

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PİROL[3,2-c]KARBAZOL TÜREVLERİNİN
SENTEZLENMESİ VE FOTOFİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ

GÖKHAN ÖZBEK
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

GEBZE
2023

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PİROL[3,2-c]KARBAZOL
TÜREVLERİNİN SENTEZLENMESİ VE
FOTOFİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ

GÖKHAN ÖZBEK
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
DOÇ. DR. İBRAHİM FAZIL ŞENGÜL
II. DANIŞMANI
DR. ESRA NUR KAYA

GEBZE
2023

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

**SYNTHESIS OF PYROL[3,2-c]
CARBAZOLE DERIVATIVES AND
INVESTIGATION OF THEIR
PHOTOPHYSICAL PROPERTIES**

GÖKHAN ÖZBEK
**A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF CHEMISTRY**

THESIS SUPERVISOR
ASSOC. PROF. DR. İBRAHİM FAZIL ŞENGÜL
II. THESIS SUPERVISOR
DR. ESRA NUR KAYA

GEBZE

2023

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 08/06/2023 tarih ve 2023/32 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 19/06/2023 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Gökhan ÖZBEK'in tez çalışması Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI)

: Doç. Dr. İbrahim Fazıl ŞENGÜL

ÜYE

: Prof. Dr. Hakan KANDEMİR

ÜYE

: Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Fatih SAĞLAM

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Bu tez çalışması kapsamında; farklı dalga boylarında ışığa gerçekleştirebilecek, belirli metal iyonlarına duyarlı, yüksek analitik performansa sahip pirol[3,2-c]karbazol temelli floresans sensör hazırlanması amaçlanmıştır. Bunun için öncelikle, araştırma grubumuz tarafından başarılı bir şekilde sentezi gerçekleştirilmiş olan 2-(6-etil-1,6-dihidropirol[3,2-c]karbazol-2-il)-1,3,4-oksadiazol bileşiklerinin spektroskopik teknik yardımı ile metal sensör özellikleri incelenmiştir. Bunun ile birlikte karbazol-3-karbaldehit bileşiğinden başlanılarak Hemetsberger indol sentezi yöntemi ile öncelikle pirol[3,2-c]karbazol-2-karboksilat iskelet yapısı sentezlendi. Daha sonra bu bileşik hidrazin hidrat ile reaksiyona sokularak karbohidrazit yapısı elde edilmiş oldu. Sentez kısmının son aşamasında ise karbazohidrazit köprülü pirol[3,2-c]karbazol bileşiği farklı benzaldehit ve *p*-bromobenzaldehit ile reaksiyona tabi tutularak yeni tür Schiff bazı ürünleri sentezlendi.

Sentezi gerçekleştirilen yeni bileşiklerin yapıları ^1H NMR, ^{13}C NMR, FT-IR ve MALDI-TOF spektroskopi yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Ayrıca uygun kristal elde edilen bileşiklerin yapıları x-ray metodu ile de aydınlatılmıştır. Sonrasında sentezlenen pirol karbazol bileşiklerinin fotofiziksel özelliklerini belirlemek için, UV-Vis ve floresans spektroskopisi ile metal iyonlarına karşı duyarlı olup olmadıkları araştırılmıştır. Bu amaç doğrultusunda moleküllerin metal iyonlarına olan absorbans ve emisyon tepkileri incelenerek, çözücü etkisi, metal türü ve diğer metallere karşı seçiciliği gibi birçok değişken incelenmiştir. Yapılan spektroskopik çalışmalar sonucunda **13**, **14** bileşiklerinin Fe^{+3} iyonuna karşı floresans sensör özelliği gösterdiği tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Floresans Sensör, Kimyasal sensör, Karbazol, Demir.

ABSTRACT

In this thesis; It is aimed to prepare pyrrole[3,2-*c*]carbazole based optical sensor with high analytical performance, sensitive to certain metal ions, capable of emitting at different wavelengths. Spectroscopic and metal sensor properties of 2-(6-ethyl-1,6-dihydropyrrolo[3,2-*c*]carbazol-2-yl)-1,3,4-oxadiazole compounds, which has been synthesized by our research group were investigated. Additionally, pyrrolo[3,2-*c*]carbazole-2-carboxylate skeleton was successfully synthesized by employing Hemetsberger indole synthesis method, starting from carbazole-3-carbaldehyde. The pyrrolo[3,2-*c*]carbazole-2-carboxylate was then reacted with hydrazine hydrate to obtain the pyrrolecarbazole based carbohydrazide. In the last step of the synthesis part, the carbazohydrazide bridged pyrrolo[3,2-*c*]carbazole compound was reacted with both benzaldehyde and *p*-bromobenzaldehyde different aldehydes in order to prepare new Schiff base products.

The structures of the new synthesized compounds were characterized using ^1H NMR, ^{13}C NMR, FT-IR and MALDI-TOF spectroscopy methods. Also, x-ray method was also utilized to identify the structures of the compounds when the suitable crystals were obtained. Afterwards, in order to determine the photophysical properties of the synthesized pyrrole carbazoles, it was investigated whether they were sensitive to metal ions by UV-Vis and fluorescence spectroscopy. For this purpose, by examining the absorbance and emission responses of molecules to metal ions, many variables such as solvent effect, metal type, detection limit, response time and selectivity against other metals were investigated. It was revealed from the spectroscopic studies that the compounds **13**, **14** showed fluorescence sensor properties against Fe^{+3} ion.

Key Words: Fluorescent Sensor, Chemical sensor, Carbazole, Iron.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmada emeği geçen herkese en içten şükranlarımı sunmak istiyorum. Öncelikle tez çalışmamda sürekli desteğini ve yönlendirmesini esirgemeyen danışmanım Doç. Dr. İbrahim Fazıl ŞENGÜL'e en içten teşekkürlerimi sunarım. Çalışmamdaki tavsiyeleri ve yapıcı eleştirisi, hedeflerime ulaşmamda gerçekten çok faydalı oldu. Deneylerim esnasında her türlü bilgisini, tecrübesini esirgemeyen, daima pozitif yaklaşımlarıyla beni ümitlendiren II. Danışmanım Dr. Esra Nur KAYA'ya teşekkür ediyorum. Çalışmamda bana her zaman bilgi ve tecrübesiye yardımcı olan Prof. Dr. Bünyemin ÇOŞUT'a teşekkür ederim. Tez çalışmasında fotofiziksel ölçümler sırasında benden desteğini esirgemeyen Arş. Gör. Burcu Topaloğlu Aksoy'a ve sentez kısmında katkılarından dolayı Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Fatih Sağlam'a teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca bana hayatımın her anında destek olan annem Gönül ÖZBEK'e ve aileme, tez sürecinde tanıdığım çalışma arkadaşlarıma ve kıymetli abim Mehmet AYDIN'a şükranlarımı sunarım. Destekleri olmasa tez çalışmamı tamamlayamazdım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Page</u>
ÖZET	v
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLolar DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği	4
2. KURAMSAL TEMELLER	6
2.1. Karbazol Bileşiği ve Özellikleri	6
2.1.1. Pirol Karbazoller	7
2.1.2. Schiff Bazı	11
2.2. Lüminesans ve Floresans	12
2.3. Ağır Metaller	13
2.4. Konu ile ilgili çalışmalar	14
3. MALZEME VE YÖNTEM	18
3.1. Kullanılan Kimyasallar ve Analiz Cihazları	18
3.2. Sentezlenen Bileşiklerin Yapı Analizleri	19
3.2.1. 6-ethyl-1,6-dihydropyrrolo[3,2-c] carbazole-2-carboxylate (21) Bileşiğinin Sentezi	19
3.2.2. 6-ethyl-1,6-dihydropyrrolo[3,2-c]carbazole-2-carbohydrazide (23) Bileşiğinin Sentezi	20
3.2.3. (E)-N'-benzylidene-6-ethyl-1,6-dihydropyrrolo[3,2-c]carbazole-2- carbohydrazide (24a) Bileşiğinin Sentezi	21
3.2.4. (E)-N'-(4-bromobenzylidene)-6-ethyl-1,6-dihydropyrrolo[3,2-c] carbazole-2-carbohydrazide (24b) Bileşiğinin Sentezi	22
3.3. Spektrumlar	23
4. FOTOFİZİKSEL ÖLÇÜMLER	29

4.1. Prol[3,2-c]karbazol Temelli 1,3,4-oksadiazol (13 ve 14) Bileşiklerinin Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi	29
4.2. Bileşik 13 ve 14 'ün Metal Sensör Özelliklerinin İncelenmesi	31
4.3. Schiff Bazı Ürünleri 24a ve 24b 'nin Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi	35
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	41
5.1. Prol[3,2-c]Karbazol Bileşiklerinin Sentez ve Karakterizasyon Çalışması	41
KAYNAKLAR	49
ÖZGEÇMİŞ	54
EKLER	55

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u>	<u>Açıklamalar</u>
<u>Kısaltmalar</u>	
μM	: Mikromolar
$^{\circ}\text{C}$	: Selsius cinsinden sıcaklık birimi
ϵ	: Epsilon (molar absorptivite)
ACN	: Asetonitril
Ag	: Gümüş
Al	: Alüminyum
Ba	: Baryum
Ca	: Kalsiyum
Cd	: Kadmiyum
Co	: Kobalt
Cr	: Krom
Cu	: Bakır
DCM	: Diklormetan
DMF	: Dimetilformamit
DMSO	: Dimetil sülfoksit
EtOH	: Etanol (etil alkol)
Fe	: Demir
FT-IR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
Hg	: Civa
K	: Potasyum
Li	: Lityum
M	: Molarite
Mg	: Magnezyum
Mn	: Mangan
Na	: Sodyum
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
THF	: Tetrahidrofuran
TLC	: İnce Tabaka Kromatografisi

UV-Vis : Morötesi-Görünür bölge
X-Ray : X-ışını kırınım spektroskopisi
Zn : Çinko



ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
1.1: Pirol[3,2-c] Karbazol.	3
1.2: Oksadiazol moleküllerinin dört farklı izomer yapısı.	4
2.1: Karbazol bileşiğinin yapısı.	6
2.2: Pirol karbazol molekülünün dört farklı izomer yapısı.	8
2.3: Pirol karbazol türevleri 2 sentezi.	8
2.4: Pirol karbazol 5 sentezi.	9
2.5: Reaksiyon şartları: a) $N_3CH_2CO_2Et$, Kuvvetli baz; b) ısı.	10
2.6: Reaksiyon Şartları: a) $POCl_3$, 1,2-diklorbenzen, DMF; b) $N_3CH_2CO_2Et$, $NaOEt$; c) toluen, azot gazı.	11
2.7: Schiff bazı oluşum mekanizması.	12
2.8: a) Kemosensörün Fe^{3+} ile önerilen bağlama mekanizması, b) Jobs grafiği, c) Kemosensörün DMF solüsyonunda Fe^{3+} ilavesi ile floresan tepkisi.	15
2.9: a) $CCS-Fe^{3+}$ bağlama modu ve mekanizması. b) L-Triptofan ve L-Histidin ile $CCS-Fe^{3+}$ bağlama mekanizması. c) Sensörün floresans görüntüleri.	16
2.10: a) CR-3 probunun Ag^+ için önerilen algılama mekanizması. b) Farklı metaller ve CR-3'ün Ag^+ iyonu ile floresan tepkisi c) Artan I^- iyonu ve $CR-3+Ag^+$ kompleksi.	17
3.1: 21 nolu bileşiğin yapısı.	19
3.2: 23 nolu bileşiğin yapısı.	20
3.3: 24a nolu bileşiğin yapısı.	21
3.4: 24b nolu bileşiğin yapısı.	22
3.5: 21 nolu bileşiğin ^1H NMR spektrumu.	23
3.6: 21 nolu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu.	23
3.7: 21 nolu bileşiğin MALDI-TOF spektrumu.	24
3.8: 23 nolu bileşiğin ^1H NMR spektrumu.	24
3.9: 23 nolu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu.	25

3.10:	23 nolu bileşiğin MALDI-TOF spektrumu.	25
3.11:	24a nolu bileşiğin ^1H NMR spektrumu.	26
3.12:	24a nolu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu.	26
3.13:	24a nolu bileşiğin MALDI-TOF spektrumu.	27
3.14:	24b nolu bileşiğin ^1H NMR spektrumu.	27
3.15:	24b nolu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu.	28
3.16:	24b nolu bileşiğin MALDI-TOF spektrumu.	28
4.1:	10 μM a) 13 b) 14 'ün farklı çözücülerdeki UV-Vis absorpsiyon spektrumları.	29
4.2:	1 μM a) 13 b) 14 'ün ($\lambda_{\text{uyr}} = 340 \text{ nm}$) farklı çözücülerdeki floresans spektrumları.	30
4.3:	a) 13 b) 14 'ün ($\lambda_{\text{uyr}} = 340 \text{ nm}$) DMSO:Su (9:1) içerisindeki floresans ve UV-Vis absorpsiyon spektrumları.	30
4.4:	a) 13 b) 14 'ün DMSO:Su (9:1) içerisinde değişen konsantrasyonlarda alınan UV-Vis spektrumları.	31
4.5:	a) 13 b) 14 'ün DMSO:Su (9:1) içerisinde değişen konsantrasyonlarda alınan floresans spektrumları.	31
4.6:	Farklı metal iyonlarının eklenmesiyle 13 'ün floresans emisyon tepkileri.	32
4.7:	Farklı metal iyonlarının eklenmesiyle 14 'ün floresans emisyon tepkileri.	32
4.8:	a) 13 b) 13-Fe³⁺ 'in 3D- floresans spektrumları. ($\lambda_{\text{uyr}} = 340\text{nm}$, DMSO/Su, 9:1 v/v).	33
4.9:	a) 14 b) 13-Fe³⁺ 'in 3D- floresans spektrumları. ($\lambda_{\text{uyr}} = 340\text{nm}$, DMSO/Su, 9:1 v/v).	33
4.10:	Bileşik 13 'ün Fe^{+3} ile DMSO:Su (9:1)'da oluşturduğu [13 – Fe^{+3}] yapısı için çizilen Job's grafiği (Bileşik 13 : 2 μM , $\lambda_{\text{uyr}} = 340 \text{ nm}$).	34
4.11:	Bileşik 14 'in Fe^{+3} ile DMSO:Su (9:1)'da oluşturduğu [14 – Fe^{+3}] yapısı için çizilen Job's grafiği (Bileşik 14 : 2 μM , $\lambda_{\text{uyr}} = 340 \text{ nm}$).	34
4.12:	Bileşik 13 ve 14 'ün DMSO:Su (9:1) içerisindeki floresans ömür grafikleri ($\lambda_{\text{uyr}} = 340 \text{ nm}$).	35

4.13:	1x10 ⁻⁵ M a) 24b b) 24a 'nın farklı çözücülerdeki UV-Vis absorpsiyon spektrumları.	36
4.14:	10 µM a) 24b b) 24a 'nın (λ_{uyr} = 310nm) farklı çözücülerdeki floresans spektrumları.	36
4.15:	a) 24b b) 24a 'nın kloroform içinde değişen konsantrasyonlarda alınan UV-Vis spektrumları.	37
4.16:	a) 24b b) 24a 'nın dioksan içinde değişen konsantrasyonlarda alınan UV-Vis spektrumları.	37
4.17:	a) Kloroform b) Dioksan çözücüsünde 24b 'nin 3D- floresans spektrumları.	38
4.18:	a) Kloroform b) Dioksan çözücüsünde 24a 'nin 3D- floresans spektrumları.	38
4.19:	Bileşik 24b ve 24a 'nın Kloroform ve Dioksanda Floresans ömür grafikleri (10 µM, λ_{uyr} = 310 nm).	39
4.20:	a) 24b b) 24a için DMSO:Su (9:1) çalışması, c) 24b d) 24a için metal ilave çalışması.	40
5.1:	Pirol[3,2-c]karbazol temelli 1,3,4 oksadiazoller.	41
5.2:	Pirol karbazol 13 bileşiğinin ortep diagramı.	42
5.3:	Pirol karbazol 14 bileşiğinin ortep diagramı.	42
5.4:	Reaksiyon şartları: a) POCl ₃ , DMF, 80 °C, 12 saat.	43
5.5:	Reaksiyon şartları: Aseton-su, oda sıcaklığı, 24 saat.	43
5.6:	Reaksiyon şartları: N ₃ CH ₂ CO ₂ Me, NaOMe, THF-MeOH, - 10 °C, 6 saat.	44
5.7:	Reaksiyon şartları: 1,2-diklorbenzen, geri soğutucu altında kaynatma.	45
5.8:	Pirol karbazolün 21 ortep diyagramı.	46
5.9:	Reaksiyon şartları: a) NH ₂ NH ₂ .H ₂ O, MeOH; b) RCHO, EtOH, AcOH.	47

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
3.1: Tez Kapsamında Kullanılan Cihazlar.	18
5.1: Tez kapsamında incelenen bileşiklere ait fotofiziksel ölçüm değerleri.	48



1. GİRİŞ

Basitlikleri, hızlı yanıt vermeleri, yüksek hassasiyetleri ve taşınabilirlikleri gibi özelliklere sahip olduklarından dolayı floresans özelliğe sahip malzemeler bilim insanları tarafından geniş ilgi görmektedir ve bu alanda yapılan akademik çalışmalar son yıllarda gittikçe artmaktadır [Du et al., 2023]. Floresans sensörler, hedef analitlere yüksek hassasiyetle bağlanabilir ve tekrarlanabilirlik avantajlarından dolayı hedeflerin gerçek zamanlı tespitini sağlayabilir [Li et al., 2023]. Modern endüstriyel teknolojinin gelişmesiyle birlikte çevre ile ilgili matrislerde kalan ağır metal iyonları insan vücudunda birikerek besin zincirine maruz kalarak insan sağlığını etkileyebileceğinden çevre ve halk sağlığı için ciddi bir tehdit oluşturmaktadır. Bu sebepten dolayı, çevre ve halk sağlığını açısından etkili bir erken uyarı mekanizması oluşturmak için ağır metal iyonlarına yönelik faydalı bir çevresel gözetim ve izlenebilirlik testi geliştirmek büyük önem taşımaktadır [Shen et al., 2023].

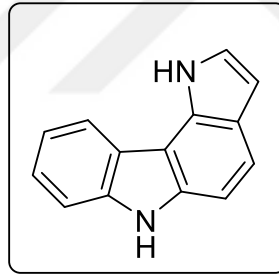
Bilindiği üzere nispeten az miktarda demir, bakır, manganez ve çinko gibi bazı ağır metaller, sağlıklı bir yaşam için beslenme açısından gereklidir. Bununla birlikte, bazı ağır metaller ise örnek olarak azot, kükürt ve oksijen atomu içeren biyolojik özellik gösteren ligandlar ile bağlanma eğilimi gösterir. Bunlara ilave olarak, bazı ağır metal iyonlarının düşük konsantrasyonları bile ciddi sağlık sorunlarına neden olabilir. Bu metal iyonları göstermiş oldukları biyolojik etkiler açısından sınıflandırılacak olursak (Hg^{2+} , Pb^{2+} , As^{3+}) merkezi sinir sistemini; (Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+}) böbrekler veya karaciğeri; (Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{2+}) deri, kemik veya dişleri etkiler [Lee et al., 2016]. Bütün bu metaller içerisinde özellikle demir (III) (Fe^{3+}) ve cıva (II) (Hg^{2+}) dikkat çekicidir çünkü bu ağır metal iyonları kimyasal, biyolojik ve çevresel sistemlerde kritik roller oynarlar ve bu nedenle bu metal iyonlar için yapılan sensör çalışmaları ilgi görmektedir. Demirin yeryüzünde en bol bulunan ağır metal iyonlarından biri olduğu ve canlılar için gerekli temel bir element olduğu iyi bilinmektedir. Fe^{3+} enzimatik süreçlerde, DNA/RNA sentezinden elektron transferine ve oksijen metabolizması süreçlerine kadar uzanan önemli hücresel metabolizmalarda kofaktör olarak hayati bir rol oynar. Öte yandan, Fe^{3+} fazlalığı canlılar üzerinde toksik etki yaparak organ fonksiyon bozuklukları, hepatit, kanser, Parkinson, Huntington ve Alzheimer gibi çeşitli hastalıklara neden olmaktadır. Fe^{3+} fazlalığı çeşitli sağlık problemlerine neden olduğu gibi, Fe^{3+} eksikliğinde anemi, erken ölüm, diyabet, kalp

hastalıkları, karaciğer ve böbrek hasarlarına neden olabilir [Savran et al., 2022]. Bütün bunlar gerekli demir miktarının saptanması için uygun yöntemler geliştirilmesini oldukça önemli bir araştırma alanı yapmaktadır. Fe^{3+} için bildirilen çoğu kemosenör çok aşamalı sentez yöntemi kullanılarak elde edilebilmesi, pahalı oluşu gibi bir takım dezavantajlarından dolayı pratik kullanım için çok uygun değildirler. Fe^{3+} için etkin ve pratik bir kemosenörün daha az sentez basamakları içerecek şekilde tasarlanması, sentezi ve geliştirilmesi hala kimyacılar için önemli bir hedeftir [Wang et al., 2013].

Ağır metallerin tipik analizleri, atomik absorpsiyon spektrometrisi (AAS) ve endüktif olarak eşleşmiş plazma optik kütle spektrometrisi (ICP-MS) gibi standard spektroskopik tekniklere yapılmaktadır. Bu zaman alıcı teknikler, operasyonel prosedürleri yürütmek için karmaşık ve pahalı araçlar kullanılmasını gerektirmektedir. Bu nedenle, yerinde izleme deneylerine uygun eser miktarda ağır metal tespiti için hızlı, düşük maliyetli ve kullanımı kolay tekniklerin geliştirilmesine yönelik devam eden bir çok araştırma vardır [Aragay and Merkoçi, 2012]. Son yıllarda yapılan akademik çalışmalar incelendiğinde, floresans bazlı yöntemin, yüksek seçiciliği, hassasiyeti, düşük maliyeti ve gerçek zamanlı izlemesi nedeniyle hızlı, oldukça hassas ve güvenilir bir analitik yöntem olarak kullanıldığı ortaya koyulmaktadır [Xi et al., 2023].

Metal sensör çalışmaları incelendiğinde floresans özelliğine sahip ligandlar için genellikle yapısında azot atomu içeren heterohalkalı aromatik bileşiklerin kullanıldığı gözlemlenmiştir. Bu heterohalkalı bileşik sınıfından en önemlilerinden bir tanesi ise yapısında azot grubu ihtiva iki benzen halkasının bir pirol halkası ile meydana getirdiği eden karbazol bileşiğidir. Karbazol temelli bileşikler fotoelektriksel işlevsel malzemeler, boyalar, organik ışık yayan cihazlar, biyolojik aktif maddeler ve kimyasal sensörler gibi bir çok uygulama alanına sahip olduğundan dolayı supramoleküler kimya, organik kimya veya ilaç kimyası alanında oldukça yaygın kullanılan bir bileşik sınıfıdır [Sengul et al., 2015]. Karbazol bileşiklerinin bir önemli özelliğide mükemmel absorpsiyon ve emisyon pikleri göstermesidir [Gupta et al., 2011]. İlgili birçok çalışma, karbazolün yaygın olarak kullanılan güçlü floresans bir malzeme olduğunu göstermektedir. Floresans özelliği, elektronca zengin aromatik halka yapısına bağlı olduğu düşünülmektedir. Ayrıca, karbazol halkası farklı konumlarda kolayca fonksiyonlandırılabilirler, bu nedenle karbazol iskelet yapısı kullanılarak organik temelli floresans malzemelerin sentezi ve tasarlanması gerçekleştirilmiştir [Zhang et al., 2023].

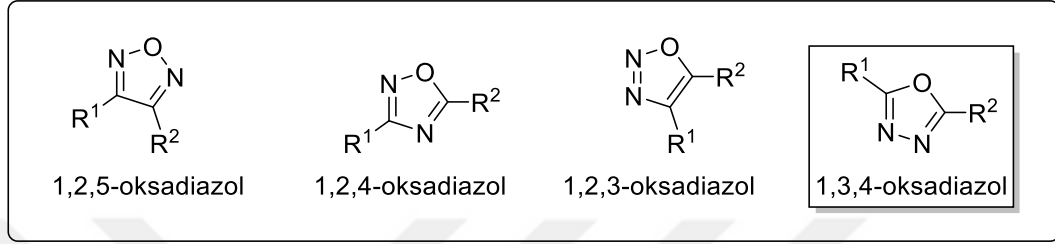
Sentetik organik kimya açısından incelendiğinde karbazol bileşiğinin C3 ve C6 pozisyonlarından kolaylıkla elektrofilik aromatik substitüsyon reaksiyonları verdiği bilinmektedir. Bu konumların elektrofilik reaksiyonlara olan yatkınlığı farklı sentez yöntemleri kullanarak karbazol temelli yeni tür hibrit bileşiklerin tasarımı ve sentezlenmesi için önemli bir avantaj sağlamaktadır. Bu karbazol temelli hibrit bileşiklerinden önemli bir tanesi ise karbazol ve pirol halkalarının kaynaşması ile oluşmuş, alkaloit ailesinin önemli üyelerinden olan pirol karbazollerdir [Sengul Erhan; Kandemir, Hakan, 2016]. Pirolkarbazol yapı iskeletleri incelendiğinde tetra veya pentasiklik yapılardan meydana geldiği görülmektedir. Karbazol ve pirol bileşiklerinin farklı şekillerde kaynaştığı halkalar üzerinde yapılan çalışmalarda bunların önemli fotofiziksel ve ümit verici biyolojik aktiviteler sergiledikleri bulunmuştur [Akué-Gédu et al., 2009]. Yapılan akademik çalışmalar sonucu bildirilen pirol-karbazol sistemlerinin bağlantı konumlarına göre farklı isomerler halinde bulunduğu gösterilmiştir ve bu isomer sistemlerinden en az çalışılanı pirol[3,2-c]karbazol türevidir (Şekil 1.1) [Bingul et al., 2019a].



Şekil 1.1: Pirol[3,2-c] Karbazol.

Önemli diğer bir heterohalkalı bileşik sınıfı ise yapısında iki karbon, iki azot ve bir oksijen atomu içeren beş halkalı bileşikler oksadiazoller olarak isimlendirilmektedir. Oksadiazoller yapısında bulunan oksijen ve azot atomlarının konumlarına göre 1,2,5-izomeri, 1,2,4-izomeri, 1,2,3-izomeri ve 1,3,4-izomeri olmak üzere toplam dört farklı izomeri bulunmaktadır (Şekil 1.2) [Boström et al., 2012]. Oksadiazol türevleri literatürde sıklıkla karşımıza çıkmasının yanında, ilgili çalışmalar sonucunda bu moleküllerden faydalı model/patent gibi çıktılar da üretilebilmektedir [Ghavami et al., 2009]. Zhou ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada molekül yapısında 1,3,4-oksadiazol kısmı bulunduran bileşiklerin metal sensör etkisine sahip olduğu tespit edilmiştir [Zhou et al., 2012]. Oksadiazol bileşikleri halkaya bağlı olan

substitüenler vasıtası ile yüksek kuantum verimliliğine sahip ilginç lüminesans özellikleri gösterirler. Bundan dolayı farklı π -konjuge sistemine sahip grupların eklenmesi ile ortaya çıkan 1,3,4-oksadiazol temelli hibrit bileşiklerin tasarlanması optoelektronik ve fotofiziksel özelliklerinden dolayı hem biyomedikal uygulamalarında hemde supramoleküler kimya alanında yapılan çalışmalarda önemli bir heterohalkalı bileşik sınıfıdır [Homocianu et al., 2018].



Şekil 1.2: Oksadiazol moleküllerinin dört farklı izomer yapısı.

Karbazol ve 1,3,4-oksadiazol yapılarının sahip olduğu özelliklerden dolayı bu iki bileşik kullanılarak karbazole temelli 1,3,4-oksadiazol hibrit bileşikleri sentezlenmesine karşın pirol[3,2-c]karbazol temelli 1,3,4-oksadiazol bileşiklerinin sentezi ilk defa araştırma grubumuz tarafından gerçekleştirilmiştir [Saglam et al., 2021].

1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

Doğal ürünlerden elde edilebildikleri gibi laboratuvar ortamında sentezi gerçekleştirilebilen pirolkarbazoller ile ilgili literatür incelendiğinde çalışmaların genellikle pirol karbazollerin biyolojik aktiviteleri üzerinde yoğunlaştığı görülmektedir. Bunun ile birlikte çok iyi bilinmektedir ki karbazol ve türevleri kimyasal sensörlerden organik ışık yayan diyotlara kadar bir çok farklı uygulama alanına sahiptirler. Bu sebepten dolayı bu tez kapsamında sentezlenecek pirol karbazoller ve türevlerinin fotofiziksel ve sensör özellikleri incelenerek literatürdeki bu eksikliğin giderilmesine katkı sağlanması hedeflenmektedir. Sunulan tez çalışması kapsamında; belirli metal iyonlara karşı duyarlı, özgün bir kimyasal yapıya sahip, farklı dalga boylarında ışıma yapabilecek, yüksek analitik performans gösterebilen pirolkarbazol bazlı floresans sensör hazırlanması amaçlanmıştır. Bunun için öncelikle, araştırma grubumuz tarafından sentezi gerçekleştirilen pirol[3,2,c]karbazolil-1,3,4-

oksadiazol bileşiklerinin yanı sıra yeni tür pirol[3,2,c]karbazol temelli Schiff bazları sentezlenmiştir. Sentezi gerçekleştirilen yeni bileşiklerin yapıları ^1H NMR, ^{13}C NMR, FT-IR ve MALDI-TOF spektroskopi yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Bunlara ilave olarak kristallenen bileşikler yapıları mevcut yöntemlere ilave olarak x-ışını tek kristal kırınım cihazı yardımı ile de aydınlatılmıştır. Daha sonra sentezlenen moleküllerin fotofiziksel özelliklerini belirlemek için, UV-Vis ve floresans spektroskopi ölçümleri yapılmış ve ölçüm sonuçlarına göre moleküllerin metal iyonlarına karşı optik özellikleri araştırılmış. Metal iyonlarına karşı duyarlılığını tespit etmek için yapılan detaylı spektroskopik çalışmaları sonrasında incelenen bileşikler arasında pirol[3,2,c]karbazolil-1,3,4-oksadiazol bileşiklerinin **13-14** Fe^{+3} iyonuna karşı optik sensör özelliği gösterdiği tespit edilmiştir.

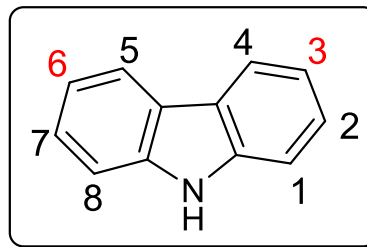


2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Karbazol Bileşigi ve Özellikleri

Üç halkalı bir yapıya sahip olan karbazol bileşiklerinde iki benzen halkası ortasında bir pirol halkası bulunmaktadır (Şekil 2.1). İlk kez 1872 yılında kömür katranından elde edilen karbazol; aromatik ve heterosiklik organik bileşikler arasında önemli bir sınıfını oluşturmaktadır [Knölker and Reddy, 2002]. Ekonomik olarak kömür katranından elde edilen ve en değerli bileşenlerinden biri olan karbazolün dünya çapındaki üretiminin %90'ı bu şekilde temin edilmektedir [Yin et al., 2020]. Bununla birlikte karbazol içeren alkaloidler ise bitkiler ve deniz canlılarından elde edilebilir. 1965 yılında Chakraborty ve arkadaşları köri ağacından (*Murraya Koenigii*) karbazol izole etmeyi başarmışlardır; *Murraya* bitkisi başta olmak üzere, *Clausena* ve *Glycosmis* bitki türleride karbazol kaynaklarındandır [Knölker and Reddy, 2002]. Karbazoller doğal ürünlerden izole edilebildikleri gibi laboratuvar ortamında organik sentez yöntemleri kullanılarak sentetik yolla da elde edilebilmektedirler [Aggarwal et al., 2019].

Oldukça zayıf baz özelliği gösteren karbazoller, suda çözünmezler ancak aseton, dimetilsulfoksit, eter ve etanol gibi solventlerde çözünür [Salam et al., 2017]. Karbazoller; iyi bir elektron donörü olmalarının yanı sıra iyi absorpsiyon ve emisyon özellikleri de gösterirler [Li et al., 2004].



Şekil 2.1: Karbazol bileşiğinin yapısı.

Karbazol ve türevleri; sert yapılı, kolay ve etkin bir şekilde türevlendirilebilmesinin yanında çok geniş bir biyolojik aktivite yelpazesine sahip olmalarından dolayı kimyacılar için oldukça ilgi çekici heterohalkalı sistemlerdir [Zhang et al., 2010]. Karbazol bileşiği ve türevlerinin kullanım alanları oldukça fazla bir yelpazede yer almaktadır. Bunlardan bazıları biyolojik aktiviteye sahip olan

türevlerdir ki bu aktiviteler arasında antimikrobiyal, antikanser, antioksidant, antiinflamatuvar ve antibakterial aktiviteler olarak sıralanabilir [Bingul et al., 2019b]. Ayrıca karbazol türevleri; yarı-iletkenlik, foto-iletkenlik, yüksek ısısal ve yük taşıma gibi özellikleri sayesinde OLED'ler, solar enerji toplayıcıları, yük transfer ajanları, nonlinear optik malzemeler gibi fotonik ve elektronik alanlarda da sıkça kullanılmaktadır [Teke and Access, 2020]. Yük transfer malzemesi olmaları nedeniyle, kimyasal sensör yapımında floresans yük taşıyıcı olarak kullanılırlar. Karbazol, çok işlevli kromofor olarak fotorefraktif malzeme üretiminde kullanılmış ve geniş dalgaboyu aralığında çok iyi şeffaflık göstermiştir. Konjuge ve yarı iletken özellik göstermesi elektrik akımını iletilmesini sağlarlar [Grazulevicius et al., 2003]. Karbazol içeren bileşiklerin birçok uygulama alanında tercih edilmesinin nedenleri incelendiğinde karşımıza şu özellikler çıkmaktadır. Karbazol bileşikleri kolay elde edilebilir ve kimyasal açıdan kararlı bir yapıya sahiptir. Bu bileşikler yüksek termal ve foto kararlılığa sahip olmakla birlikte optik elektriksel ve çözünürlük özellikleri kolayca artırılabilir. Karbazol bileşikleri kararlı radikal katyonları oluşturabilirler [Çağlı, 2014].

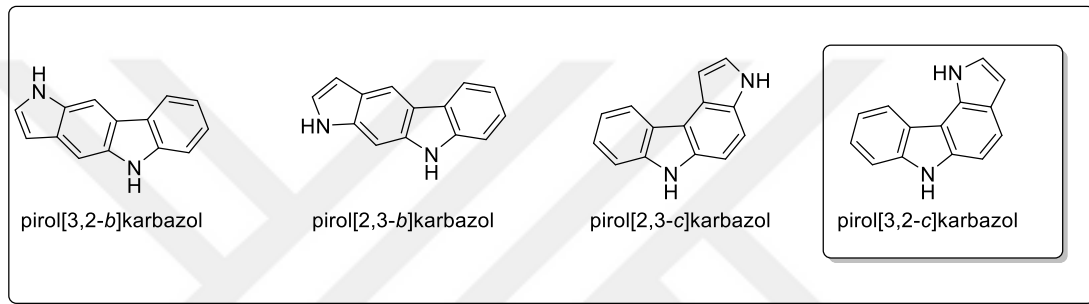
Sentetik organik kimya açısından incelendiğinde açık bir şekilde görülmektedir ki, elektrofilik yer değiştirme reaksiyonları karbazol bileşikleri için karakteristik reaksiyonlardandır. Elektrofilik yer değiştirme reaksiyonlarına karşı karbazol bileşiğinin tercih edilen en aktif pozisyonları C3 ve C6 konumlarıdır. Halojenlenme, nitrolama, acetlenme ve özellikle de Vilsmeier-Haack yöntemi kullanılarak yapılan aldehitlenme reaksiyonları karbazol çekirdeğinin C3 ve C6 pozisyonlarında gerçekleştirilen başlıca reaksiyonlardır. Bu aktif pozisyonlar sayesinde farklı grupların karbazol bileşiğine eklenmesi kolaylıkla gerçekleştirilebilir [Sengul ve Kandemir, 2016].

2.1.1. Pirol Karbazoller

Karbazol bileşiği ile heterohalkalı diğer yapıların kaynaşması sonucu oluşan hibrit yapılar sahip oldukları hem biyolojik hemde fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklerden dolayı üzerlerinde oldukça fazla çalışma yapılan bileşiklerdir. Bu tarz hetero aril halkalarından oluşmuş karbazol yapılarından birisi de karbazol ve pirol halkalarının kaynaşması ile oluşmuş, alkaloit ailesinin önemli üyelerinden olan pirol karbazollerdir. Pirol karbazoller hem doğal ürünlerden hem de sentetik yolla elde

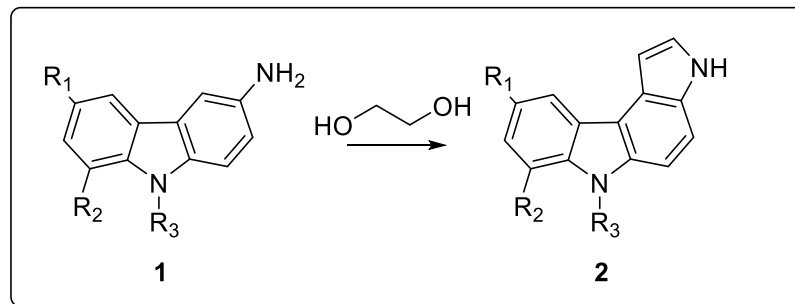
edilebilmeleri ve etkin biyolojik özelliklere sahip olmalarından dolayı önemli heterohalkalı bileşik sınıfıdır [Viji and Nagarajan, 2012].

Organik kimya açısından bakıldığında, pirol-karbazoller, karbazol ve pirol birimlerinin farklı şekillerde kaynaştığı bir tetrasiklik halkadan oluşur [Giraud et al., 2019]. Daha öncede belirtildiği üzere pirol ile kaynaşmış karbazol sistemlerinin bir dizi yapı izomeri literatürde bildirilmiştir. Bunlar pirol yapısının karbazol halkasına bağlandığı konuma göre pirolo[2,3-a]karbazol, pirolo[2,3-b]karbazol, pirolo[2,3-c]karbazol, pirolo[3,2-a]karbazol, pirolo[3,2-b]karbazol ve pirolo[3,2-c]karbazoller olarak sınıflandırılmıştır (Şekil 2.2) [Bingul et al., 2019a].



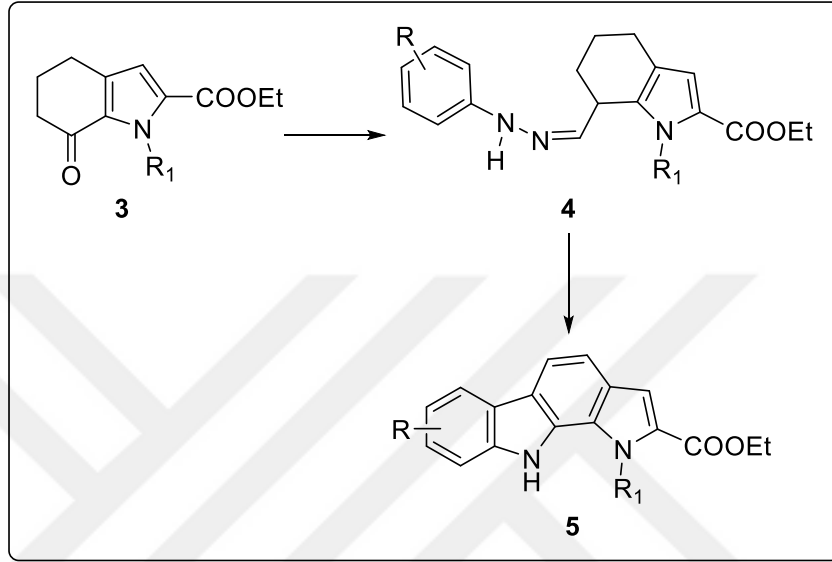
Şekil 2.2: Pirol karbazol moleküllerinin dört farklı izomer yapısı.

Pirol karbazoller çeşitli yöntemler kullanılarak sentezlenebilmektedirler. Yakın geçmişte yayınlanmış ve şekil 2.3'te gösterilen Viji ve Nagarajan (2012) tarafından yapılan çalışmada; 3-aminokarbazol türevleri **1** etilen glikol ile $\text{RuCl}_3/\text{SnCl}_2$ sistemi vasıtasıyla, dppe (1,2-Bis(difenilfosfin)etan) ligantının varlığında, toluen çözücüsü içerisinde ve yüksek sıcaklıkta etkinleştirerek pirol karbazol türevleri **2** sentezlenmiştir [Viji and Nagarajan, 2012].



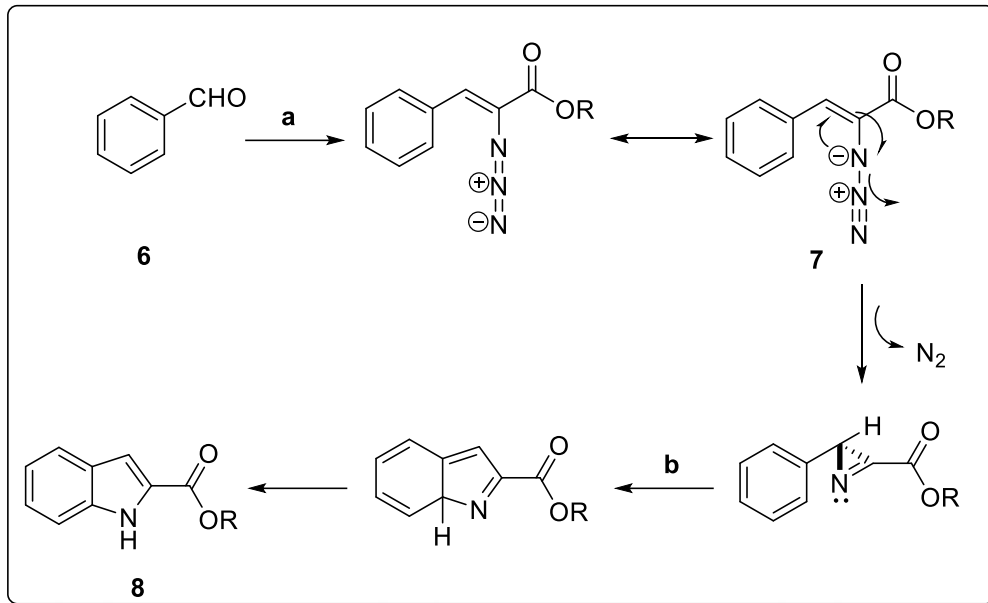
Şekil 2.3: Pirol karbazol türevleri **2** sentezi.

Fousteris ve arkadaşları (2008) tarafından yapılan başka bir akademik çalışmada ise indol ketonun **3** farklı aril hidrazinlerle reaksiyon verip aril hidrazonları **4** oluşturması ve aril hidrazonların **4** Fischer indol sentezi yöntemi kullanılarak halka kapama reaksiyonu vermesiyle pirol karbazollerin **5** sentezlenmesidir (Şekil 2.4.) [Fousteris et al., 2008].



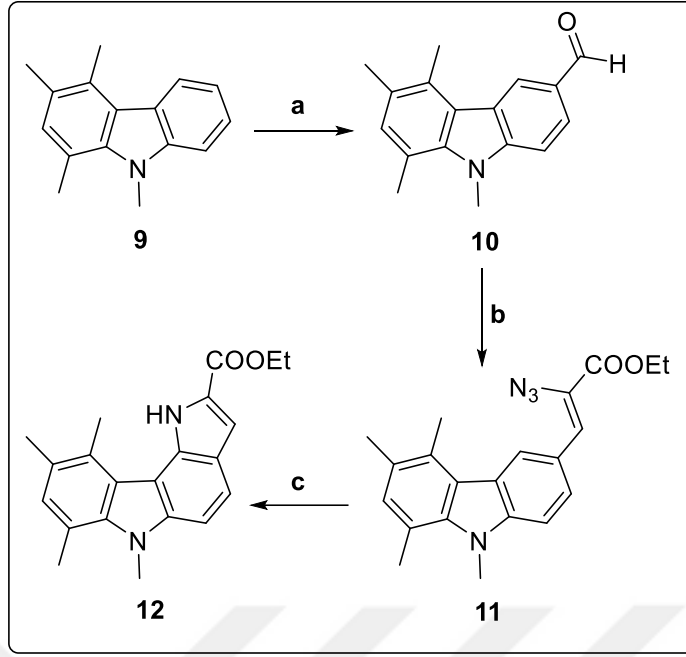
Şekil 2.4: Pirol karbazol **5** sentezi.

Hemetsberger reaksiyonu; özellikle indol türevlerinin sentezinde kullanılan en önemli reaksiyonlarından biridir. Bu yöntem; Hemetsberger ve arkadaşları tarafından 1969 yılında bulunmuş ve C4 ile C6 pozisyonlarında substitüent içeren indollerin sentezinde kullanılmıştır. Daha sonra Bolton ve arkadaşları (1987) yöntemi daha da geliştirerek; aromatik ve çok halkalı aromatik bileşiklerden 2-karboksilik indol türevlerinin sentezi için kullanmışlardır [Bolton et al., 1987]. Şekil 2.5’de gösterildiği gibi benzaldehit **6** bileşiğinden yola çıkarak indol **8** bileşiği elde edilmesi için kullanılan en yaygın yöntemlerden biridir. Bu sentez yönteminde, öncelikle aromatik karbaldehitler metil ya da etil azido asetat ile kuvvetli bir baz varlığında (sodyum metoksit) ve alkol içerisinde vinil azid **7** bileşiklerini oluştururlar. Yöntemin devamında ise ısı yardımıyla halka kapama reaksiyonu sonucu 2-karboksilik indol **8** yapısının oluşması sağlanır [Knittel et al., 1970].



Şekil 2.5: Reaksiyon şartları: a) $N_3CH_2CO_2Et$, Kuvvetli baz; b) ısı.

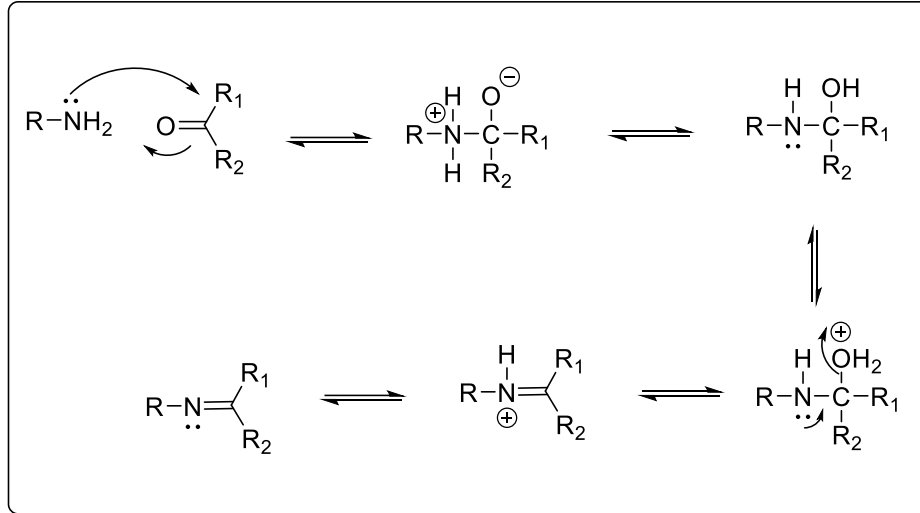
Hemetsberger indole sentez yöntemi kullanılarak pirol karbazollerin sentezlenmesi de mümkün olmaktadır. Örneğin; Rodriguez-Salvador ve arkadaşları (2000) kansere karşı etkili olup, ilaç olarak raflardaki yerini almış olan Eliptisin molekülünün sentezini yürüttükleri çalışmalar esnasında pirol[3,2-c] karbazol bileşiğini Hemetsberger indol sentez yöntemini kullanarak elde etmişlerdir (Şekil 2.6). Çıkış maddesi olarak kullandıkları aldehit bileşiğini **10**, fosfor oksiklorit ($POCl_3$) ve dimetilformamit (DMF) reaktiflerinin karbazol **9** ile 1,2-diklorbenzen içerisindeki tepkimesi sonucu elde ettikten sonra, etil azido ester ile kuvvetli baz varlığında azido propenoat **11** bileşiği sentezlenmiştir. Sonraki aşamada **11** bileşiğinin ısı yardımıyla toluen çözücüsü ve nitrojen gazı altındaki halka kapama reaksiyonu ile pirol[3,2-c]karbazol **12** bileşiğinin sentezi başarıyla gerçekleştirilmiştir [Rodriguez-Salvador et al., 2000].



Şekil 2.6: Reaksiyon Şartları: a) POCl_3 , 1,2-diklorobenzen, DMF; b) $\text{N}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$, NaOEt; c) toluen, azot gazı.

2.1.2. Schiff Bazı

Primer aminler ile aldehit veya keton fonksiyonel grubuna sahip bileşiklerin gerçekleştirmiş olduğu kondenzasyon reaksiyonları Schiff bazı reaksiyonu olarak isimlendirilir. Bu tür bileşikler ilk defa 1864 yılında İtalyan bilim insanı Hugo Schiff tarafından sentezlenmiştir [Fabbrizzi, 2020]. Schiff bazı mekanizması incelendiğinde reaksiyonların en etkin bir şekilde hafif asidik ortamda gerçekleştiği belirtilmektedir. Öncelikle nükleofilik özellik gösteren primer aminde bulunan azot atomunun karbonil grubuna katılması ile reaksiyon başlar. Daha sonra ara basamakta oluşan karbinol aminden su çıkışı ile reaksiyon tamamlanır (Şekil 2.7). Bu reaksiyon sonucu yapısında $-\text{C}=\text{N}-$ imin grubu içeren bileşikler Schiff bazı ürünleridir ve bu bileşikler medisinal kimya alanında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Örneğin imin grubuna sahip bileşiklerin antikanser, antibakterial, antifungal ve antioksidan gibi çok geniş bir biyolojik spektrumda etki göstermektedir [Saglam et al., 2020].



Şekil 2.7: Schiff bazı oluşum mekanizması.

Bununla birlikte imin fonksiyonel grubundaki azot atomu üzerinde bulunan ortaklanmamış elektron çiftinden dolayı koordinasyon kimyası alanında etkin bir şekilde kullanılırlar [Gupta and Sutar, 2008]. Yüksek hassasiyet, seçicilik ve düşük üretim maliyetleri nedeniyle ligand görevi görebilen Schiff bazları organik kemosensörler olarak kullanılmaktadırlar [Khan et al., 2021]. Kimyasal sensör uygulamalarıyla ilgili olarak, daha spesifik olarak katyonda algılamada, Schiff bazları iyi bir elektron bağışlayıcısı olan azot atomuna sahip olduğundan bu atomun elektron çifti ile metal iyonlar kolayca koordine olabilirler [Fondo et al., 2008]. Koordinasyon açısından bakıldığında, sistemin özellikleri katyon tipine ve oksidasyon durumuna göre modüle edilebilir [Lodeiro et al., 2006].

2.2. Lüminesans ve Floresans

Lüminesans veya ışıltama, elektronik olarak uyarılmış durumlar arasında gerçekleşen, herhangi bir maddeden ışığın yayılması olayı olarak tanımlanmaktadır. Işık (Lümen) anlamına gelen lüminesans ilk kez 1888 yılında fizik ve tarih bilim insanı olan Eilhardt Wiedemann tarafından tanımlanmıştır. Lüminesanslar temel olarak biyolojik kimyasal ve fiziksel temelli olarak sınıflandırılabilirler [Drummen, 2012]. Bunlardan biyolojik kökenli olanlar biyolüminesans ve kimyasal kökenli olanlar kemolüminesans olarak isimlendirilir. Bunlara ilave olarak fiziksel kökenli olanlarda fotolüminesans elektrolüminesansa kadar geniş bir yelpazede bulunmaktadır. Bir alt sınıf olarak değeriyecek olursak fotolüminesanslar fotonların absorpsiyonunu

içeren floresans ve fosforesans olarak ikiye ayrılabilir. Bu iki türde de temel haldeki elektronların absorplanarak uyarılmış hale yükseltilmesi durumu söz konusudur. Bu sadece uygun elektron ve kuantum kimyasal enerji seviyesine sahip maddelerde olur.

Floresans maddenin ışık veya farklı bir elektromanyetik dalga enerjisini absorbe ederek, elektronlarını uyarılmış elektronik enerji seviyesine çıkarttıktan sonra tekrar temel hale dönmesi sırasında yaydığı emisyon olarak tanımlanmaktadır. Fosforesans ise uzun ömürlü floresans olarak tanımlanır [Karuk Elmas, 2019].

Lüminesans özelliği gösteren sistemler üzerinde yapılan çalışmalar incelendiğinde potansiyel olarak lüminesans özelliği gösteren bileşiklerin organik, anorganik ve organometalik bileşiklerden türetildiği gözlemlenmektedir.

Floresans şiddeti birçok farklı parametereye bağlı olarak değişebilmektedir. En önemli parametrelerden bir tanesi floresans özellik gösteren bileşiğin yapısıdır. Bilindiği üzere organik bileşikler özellikle konjugasyon sistemine sahip olan aromatik bileşikler sahip oldukları $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi sebebiyle yüksek floresans etkisine sahiptirler. Sıcaklık değişimi floresans şiddetini etkileyen faktörlerden bir diğeridir. Bu etkide sıcaklık artışı moleküller arasında meydana gelen çarpışma olayını artırır bu da floresans ışımasında bir azalmaya neden olur. Kullanılan çözücünde floresans şiddeti üzerinde bir etkiye sahiptir. Örneğin, floresans özelliğe sahip olan bileşik ile kullanılan çözücü arasında hidrojen bağı oluşumu temel hale dönüşü hızlandırdığı için floresans şiddetini azaltmaktadır. Bununla birlikte, çözücü sistemi içinde ağır atomların bulunması sistemler arası geçişe sebep olacağı için floresans şiddet azalır. Bütün bu parametrelere ilave olarak viskozite, pH, çözünmüş oksijen ve yapısal rijitlik bileşiklerin floresans özelliklerini etkileyen durumlar olarak bilinmektedir [Tümay, 2020]. Floresans uygulamalarıyla kalitatif ve kantitatif analiz yapılabilir. Floresans özellik gösteren maddenin yaydığı dalga boyu ile kalitatif analiz, floresans şiddeti ve konsantrasyon özelliğinden yararlanılarak kalitatif analiz yapılabilir [Drummen, 2012].

2.3. Ağır Metaller

Ağır metaller, genel olarak bir yerlere bulaşabilen ve potansiyel olarak zehirlenmeye sebep olabilecek metal veya yarı-metaller olarak ifade edilir. Bunun dışında ağır metaller; atom numarasına, yoğunluğuna, toksik etkisine ve kimyasal özelliklerine bağlı olarak birçok tanımla ifade edilmektedir. Ağır metallere doğada

birçok yerde rastlamak mümkündür. Denizlerde, toprakta ve temiz su kaynaklarında birikerek ekolojik sistemi tehlikeye sokmaktadırlar [Güler and Can, 2017].

Ağır metallerin birikmesine sebep olan başlıca kaynaklar; Motorlu taşıtlar, fabrikalar, atık sular, kentsel atıklar, gübreler, kanalizasyon atıkları, biyositler olarak sıralanabilir. Dikkatsiz kentleşme ve sanayileşmeye bağlı olarak ekolojik dengenin bozunması hızlanmaktadır. Bunun sonucu asit yağmurları ve çevreye atılan kirlilikler sebebiyle ağır metallerin ırmak, göl ve yeraltı sularına geçişi kolaylaşır [Önder, 2012].

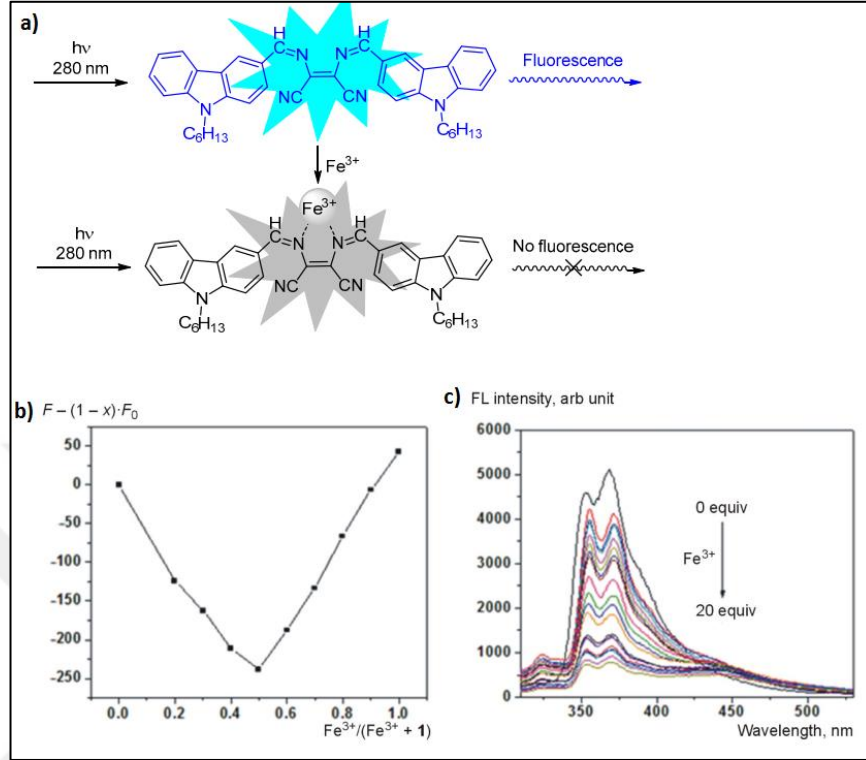
Ağır metallerin canlı metabolizmasında belirli oranlarda bulunması gerekmektedir. Eksikliğinde metabolik olarak bozukluklar ve fizyolojik sorunlara sebep olurlar. Belirtilen değerlerin geçmesi durumunda ise zahirlenmeler ve toksik etki söz konusu olmaktadır. Ayrıca ağır metaller, toprakta belirli bir değere kadar bitkiler için fayda sağlasa da bu değerün üzerine çıktığında bitkiler içinde zararlı hale gelir. Doğada ekolojik öneme sahip 20 element vardır (Fe, Mn, Zn, Cu, V, Mo, Co, Ni, Cr, Pb, Be, Cd, Tl, Sb, Se, Sn, Ag, As, Hg, Al). Bunlardan bir kısmı belirli ölçülerde bitkiler için mikro besin olabilmektedir (Fe, Cu, Zn, Mn, Mo, Ni) [Kafadar and Saygıdeğer, 2010].

Canlılarda bulunan ağır metaller genellikle ağız, burun veya deri yoluyla vücuda alınmaktadır. Vücutta bulunan ağır metallerin tekrar dışarı atılması çok yavaş gerçekleşir. Bu nedenle zamanla birikerek tehlikeli dozlara ulaşır. Tehlike sınırı aşıldığında vücudun hangi bölgesinde biriktiyse o bölgede bulunan dokunun türüne ve çeşidine göre çeşitli zararlı ve toksik etkileri olur. Ayrıca ağır metalin toksik etkisi; metalin derişimine, kimyasal yapısına, tepkime özelliklerine, iyonunun yapısına, çözünürlük değerine gibi birçok özelliğine bağlıdır [Bakar and Baba, 2009].

2.4. Konu ile ilgili çalışmalar

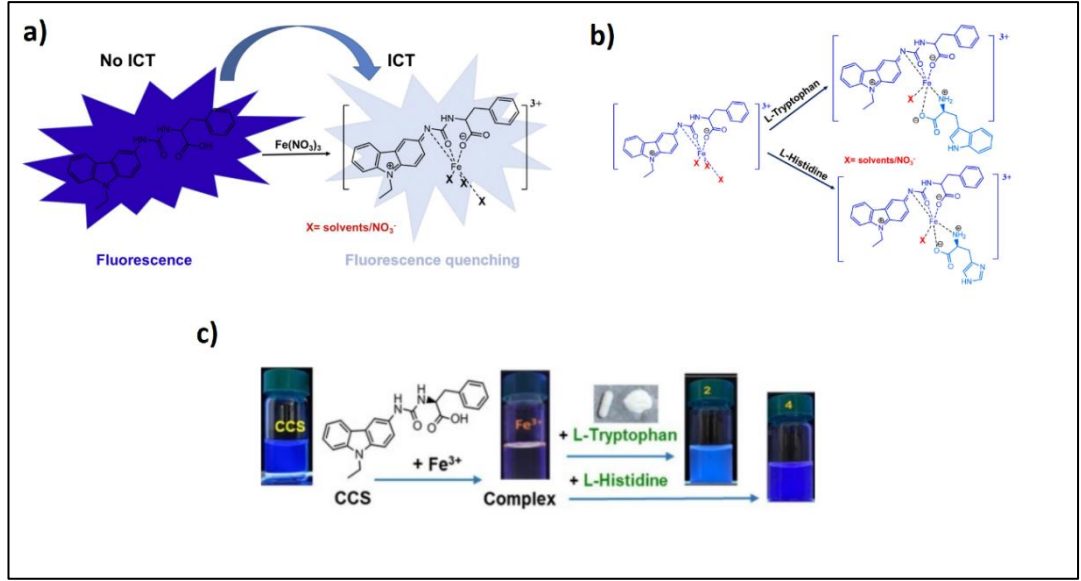
He ve arkadaşları tarafından 2018 yılında yapılan çalışmada, Fe^{3+} için yüksek hassasiyet ve seçiciliğe sahip bir kemosenör tasarlanmış ve sentezlenmiştir. Bunun için, karbazol-3-karbaldehit ile 2,3-diaminomaleonitril bileşikleri etanol çözücüsü içerisinde reaksiyona tabi tutularak yeni tür bir Schiff bazı sentezlemiştir (Şekil 2.8) Sentezlenen yeni Schiff bazı bileşiğinin DMF çözeltisine Fe^{3+} iyonlarının eklenmesiyle floresans sönümlenmesinin gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Bunun ile birlikte sentelenen kemosenör, $7.98 \times 10^{-6} M^{-1}$ 'lik yüksek bağlanma sabiti ile Fe^{3+} ile 1:1'lik bir kompleks oluşturduğu rapor edilmiştir. Yine bu çalışmada kemosenörün

Fe^{3+} 'ya karşı düşük tespit limiti ($3,75 \times 10^{-8}$ M) ve tepki süresi (15 s) olarak ifade edilmiştir [He et al., 2018].



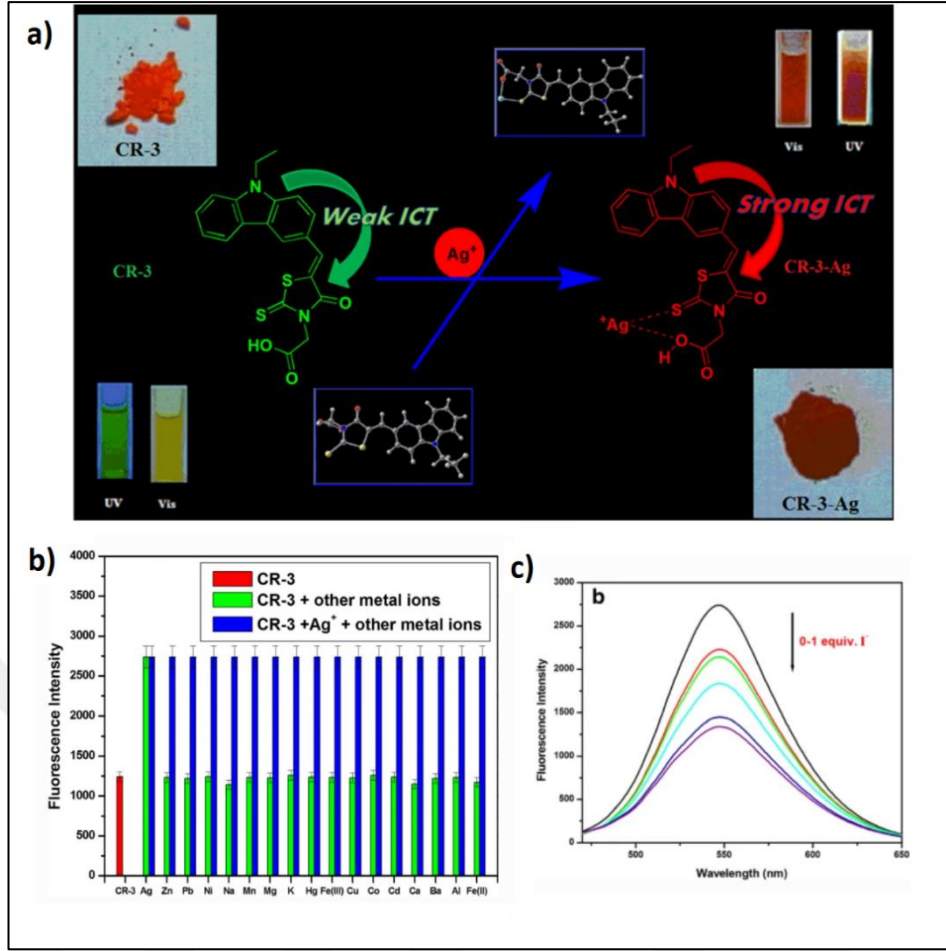
Şekil 2.8: a) Kemosensörün Fe^{3+} ile önerilen bağlama mekanizması, b) Jobs grafiği, c) Kemosensörün DMF solüsyonunda Fe^{3+} ilavesi ile floresan tepkisi.

Pundi ve arkadaşları tarafından 2020 yılında yapılan çalışmada, kiral bir “ürekarboksilik asit” bağlama bölgesine sahip kiral karbazol bazlı sensör (CCS) hazırlanmışlardır (Şekil 2.9). Bunun için karbazol-3-amin bileşiğini metil-(S)-2-izosiyano-3 fenil propiyonat ile tetrahidrofuran varlığında azot gazı altında reaksiyona tabi tutarak ester fonksiyonel grubuna sahip olan ara ürünü elde etmişlerdir. Sentez kısmının son aşamasında ise ester grubunu karboksilik asite dönüştürerek kiral merkeze sahip hedef bileşiği (CCS) sentezlemişlerdir. Sentezlenen kiral merkezli sensörün Fe^{3+} ve Fe^{2+} 'ye karşı farklı renk değişiklikleri ve floresans "turn-off" tepkisi gösterdiği bildirilmiştir. Demirin bu iki oksidasyon durumunun geliştirilen organik temelli sensör tarafından ayırt edilmesi, demirle ilgili biyolojik reaksiyonları anlamak için çok önemli bir çalışma olduğu vurgulanmıştır. Bunlara ilave olarak kiral merkeze sahip karbazol temelli sensörün CCS-Fe^{3+} kompleksi, ticari olarak satılan uyku iyileştirme kapsüllerindeki L-triptofan içeriğini ölçmek için başarılı bir şekilde kullanıldığı ifade edilmiştir [Pundi et al., 2021].



Şekil 2.9: a) CCS-Fe³⁺ bağlama modu ve mekanizması. b) L-Triptofan ve L-Histidin ile CCS-Fe³⁺ bağlama mekanizması. c) Sensörün floresans görüntüleri.

Christopher ve arkadaşları, düşük tespit limiti ve yüksek kuantum verimliliğiyle gümüş iyonuna karşı oldukça seçici bir molekül olan karbazol ve rodanin bileşiklerini içeren bir sensörü (CR-3) sentezlemişlerdir (Şekil 2.10). Sensördeki bu özelliğin bir donör olarak davranan karbazolden bir reseptör olarak davranan rodanin-3-asetik asit bileşiğine molekül içi bir yük transeri ile meydana geldiği belirtilmiştir. Yapılan bu çalışmada tespit limiti 12×10^{-9} M olarak bulunmuştur. Ayrıca karbazol ve rodaninden oluşan bu sensörün biyoyumlu olduğu, sitotoksik olmadığı ve canlı hücrelerde Ag⁺ iyonunu floresansla tespit edebildiği kanıtlanmıştır [Christopher Leslee et al., 2019].



Şekil 2.10: a) CR-3 probunun Ag^+ için önerilen algılama mekanizması. b) Farklı metaller ve CR-3'ün Ag^+ iyonu ile floresan tepkisi c) Artan I^- iyonu ve CR-3+ Ag^+ kompleksi.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasallar ve Analiz Cihazları

Tez çalışması kapsamında pirol[3,2, c] karbazol türevi olan **13**, **14**, **24a** ve **24b** bileşikleri fotofiziksel ve sensör özelliklerinin belirlenmesi için kullanıldı. Solvent olarak aseton, tetrahidrofuran (THF), dioksan, etanol (EtOH), asetonitril (ACN), dimetilformamit (DMF), dimetil sulfoksit (DMSO), kloroform ve diklormetan (DCM) kullanıldı. Ayrıca kullanılan tuzlar LiCl, NaCl, KCl, CsCl, MgCl₂, BaCl₂, CaCl₂, CrCl₃, MnCl₂, FeCl₃, CoCl₂, NiCl₂, CuCl, CuCl₂, ZnCl₂, AlCl₃, AgNO₃, CdCl₂, HgCl₂ ve PbCl₂ Sigma-Aldrich ve Merck firmalarından temin edilmiştir. Analiz çalışmasında kullanılan kimyasal maddeler, çözelti ve çözücüler analitik saflıktaydı ve herhangi bir saflaştırma yapılmadan alındığı gibi kullanılmıştır.

Floresans uyarma ve emisyon spektrumları, oda sıcaklığında 1 cm yol uzunluğundaki Hellma marka kuvarz küvet kullanılarak kaydedildi.

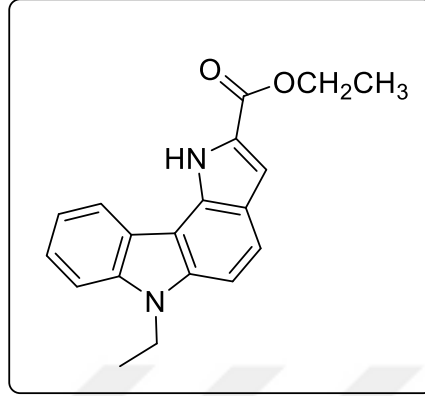
Analiz işleminde kullanılan cihaz ve modelleri Tablo 3.1’de ifade edilmiştir.

Tablo 3.1: Tez Kapsamında Kullanılan Cihazlar.

Cihaz Adı	Cihaz Modeli
Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektrometresi	Varian 500 MHz
Zaman Çözümlemeli ve Temel Hal Floresans Spektroskopisi	Horiba-Fluorolog-3
UV-Visible Spektrofotometresi	Schimadzu 2001 UVPc
Floresans Spektrofotometresi	Varian Cary Eclipse
MALDI-TOF MS	Bruker Mikroflex LT
FT-IR	Perkin Elmer Spektrum 100

3.2. Sentezlenen Bileşiklerin Yapı Analizleri

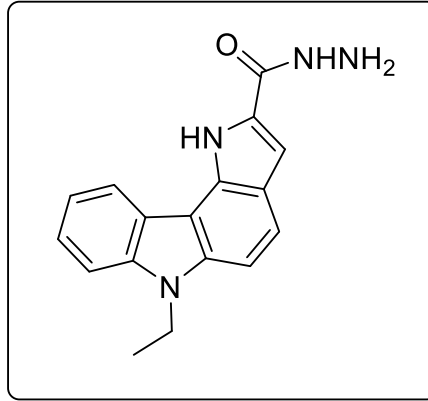
3.2.1. 6-ethyl-1,6-dihydropyrrolo[3,2-c] carbazole-2-carboxylate (21) Bileşiğinin Sentezi



Şekil 3.1: **21** nolu bileşiğin yapısı.

The azidoester 20 (1 g, 2.75 mmol) 1,2-diklorbenzen (15 mL) içerisinde çözüldü ve 3 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Daha sonra reaksiyon karışımının çözücüsü uçuruldu. Ham ürün flash kolon kromatografisi yöntemi ile diklormetan/n-hekzan (80:20) çözücü sistemi kullanılarak saflaştırıldı ve ürün **21** sarı katı olarak elde edildi (0.57 g, %68). IR (KBr): ν_{max} 3336, 1690, 1638, 1536, 1493, 1342, 1307, 1256, 1200, 1178, 1148 cm^{-1} ; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 9.37 (s, 1H), 8.20 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.77 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H), 7.58-7.47 (m, 2H), 7.45 (d, $J = 2.0$ Hz, 1H), 7.42-7.32 (m, 2H), 4.54 -4.44 (m, 4H), 1.69 (s), 1.49 (dt, $J = 9.5, 7.2$ Hz, 6H) ppm; ^{13}C NMR (126 MHz,) δ 157.4, 134.0, 133.7, 127.3, 120.5, 119.5, 116.5, 115.9, 114.7, 105.6, 104.1, 101.6, 100.1, 56.0, 33.2, 9.8, 9.45 ppm; MALDI-TOF; ($\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$) $[\text{M}]^+$ için hesaplanan: 306.13, bulunan: 306.06.

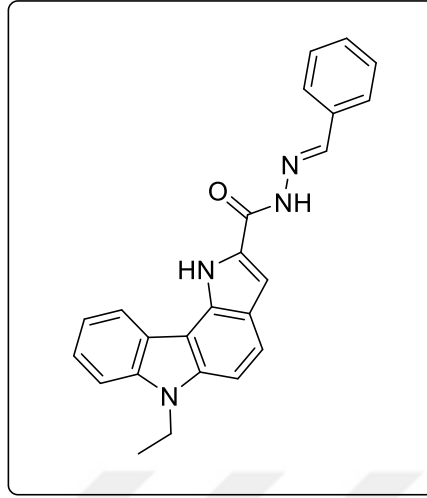
3.2.2. 6-ethyl-1,6-dihydropyrrolo[3,2-c]carbazole-2-carbohydrazide (23) Bileşığının Sentezi



Şekil 3.2: 23 nolu bileşğin yapısı.

Etanol (17 ml) içerisinde karışmakta olan bileşik 22 (0.40 g, 1.4 mmol) süspansiyonuna hidrazin hidrat (2.0 ml, 41 mmol) oda sıcaklığında eklendi. Reaksiyon karışımı ısıtılarak 20 saat boyunca reflux altında karıştırıldı. Elde edilen reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulduktan sonra filtre edildi ve hedef bileşik 23 %60 verimle (0.24 g) sarı renkli katı olarak elde edildi. ¹H NMR (500 MHz, DMSO-d₆): δ 11.87 (s, 1H), 9.91 (s, 1H), 9.00 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.69 (d, J = 8.7 Hz, 1H), 7.62 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 7.44 - 7.38 (m, 2H), 7.29 (d, J = 1.9 Hz, 1H), 7.24 (t, J = 7.4 Hz, 1H), 4.50 (q, J = 7.1 Hz, 2H), 1.32 (t, J = 7.1 Hz, 3H) ppm; ¹³C NMR (125 MHz, DMSO-d₆): δ 161.0, 138.0, 137.7, 130.6, 128.8, 123.9, 122.3, 120.7, 120.6, 119.9, 118.6, 108.7, 106.5, 106.2, 104.2, 37.2, 14.0 ppm; FT-IR: ν_{max} 3296, 2970, 1634, 1538, 1323, 1150 cm⁻¹; MALDI-TOF; C₁₇H₁₆N₄O [M+H]⁺ için hesaplanan: 292.13; bulunan [M-H]⁺: 291.10.

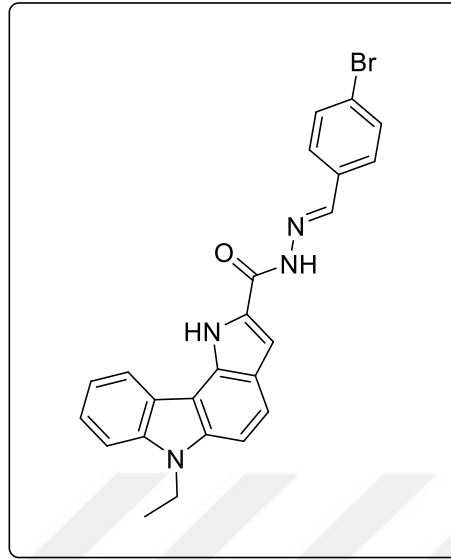
3.2.3. (E)-N'-benzylidene-6-ethyl-1,6-dihydropyrrolo[3,2-c]carbazole-2-carbohydrazide (**24a**) Bileşiğinin Sentezi



Şekil 3.3: **24a** nolu bileşiğin yapısı.

Oda sıcaklığında metanol (5 mL) içerisinde karışmakta olan **23** (100 mg, 0.34 mmol) ve benzaldehit (37 mg, 0.34 mmol) karışımına iki damla asetik asit ilave edildi. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında reflux sıcaklığına ısıtılarak 3.5 saat karıştırıldı. Elde edilen kahverengi renkli süspansiyon reaksiyon karışımından süzülerek alındı. Hedeflenen ürün kahverengi renkli olarak 97 mg (%88) verimle elde edildi. ^1H NMR (500 MHz, DMSO- d_6): δ 12.26 (s, 1H), 12.14 (s, 1H), 9.06 (s, 1H), 7.89 (dd, J = 7.3, 1.9 Hz, 1H), 7.77 (t, J = 7.9 Hz, 2H), 7.66 (dd, J = 8.2, 3.8 Hz, 1H), 7.55–7.41 (m, 5H), 7.26 (t, J = 7.4 Hz, 1H), 4.54 (q, J = 7.0 Hz, 2H), 1.35 (dd, J = 9.2, 4.9 Hz, 3H).ppm; ^{13}C NMR (125 MHz, DMSO- d_6): δ 161.9, 160.9, 138.6, 138.4, 135.0, 131.8, 130.3, 129.3, 129.0, 128.8, 127.4, 124.5, 122.9, 121.8, 120.7, 119.2, 109.6, 106.7, 105.5, 105.1, 37.7, 14.5 ppm; FT-IR: ν_{max} 3251, 3051, 2963, 1634, 1603, 1509, 1467, 1308, 1249, 1168, 1170, 1025, 967, 827 cm^{-1} ; MALDI-TOF; $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}$ $[\text{M}]^+$ için hesaplanan: 380.16; bulunan $[\text{M}]^+$: 380.06.

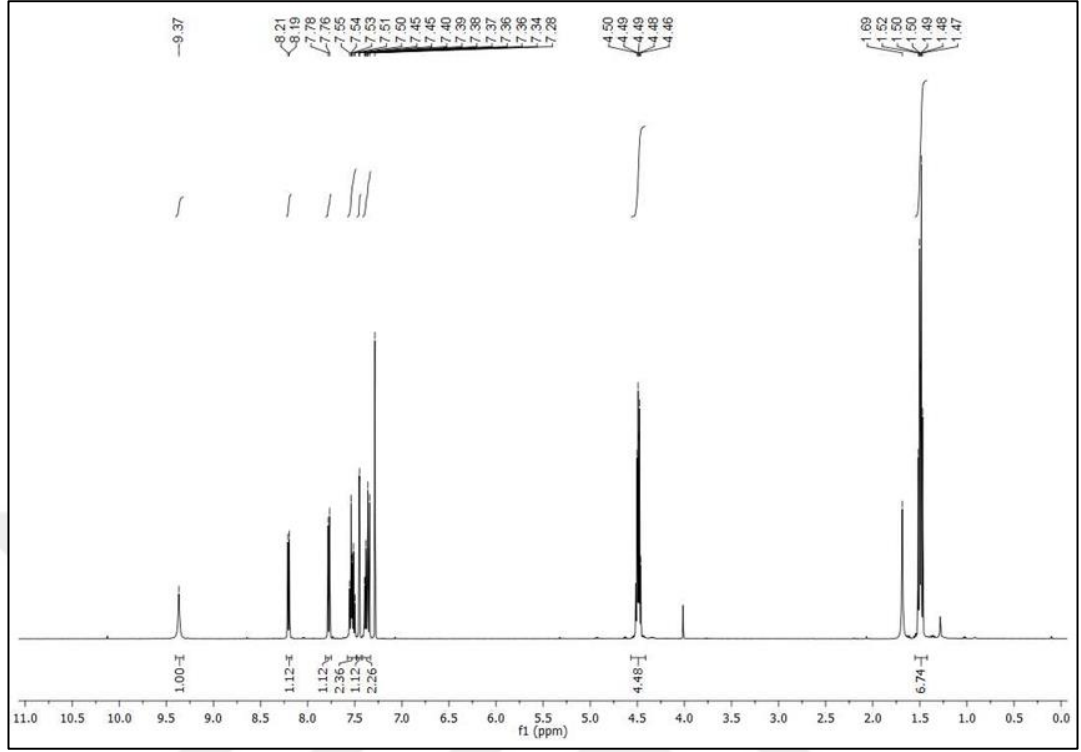
3.2.4. (E)-N'-(4-bromobenzylidene)-6-ethyl-1,6-dihydropyrrolo[3,2-c] carbazole-2-carbohydrazide (**24b**) Bileşiğinin Sentezi



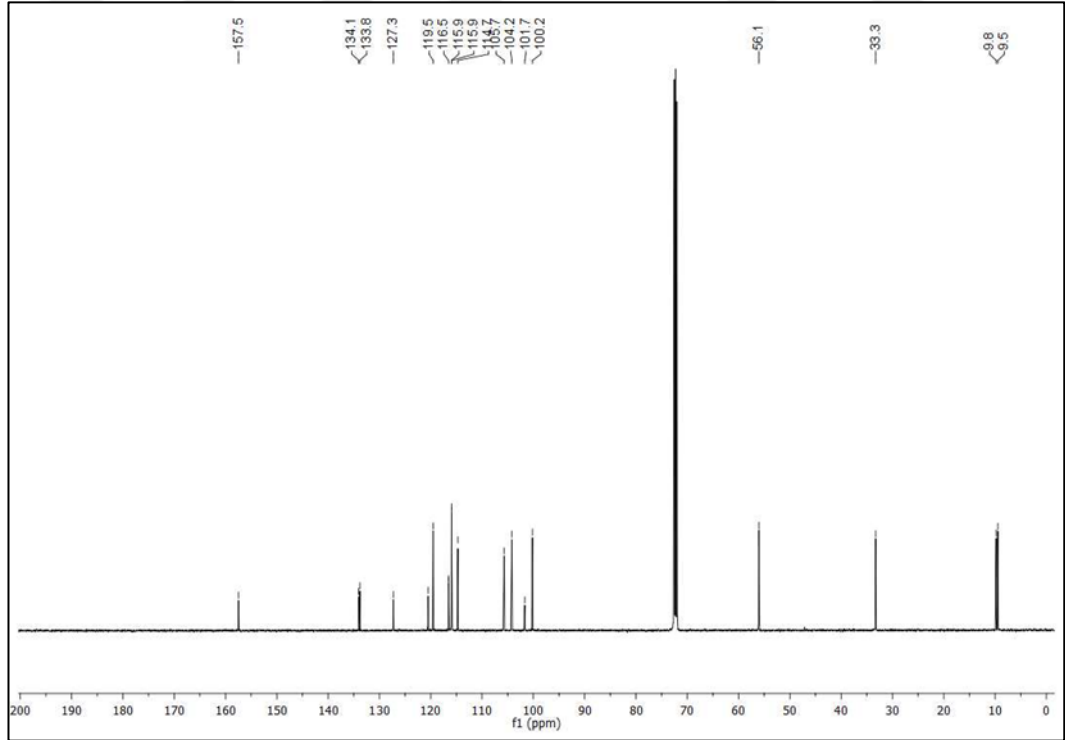
Şekil 3.4: **24b** nolu bileşiğin yapısı.

Oda sıcaklığında metanol (5 mL) içerisinde karışmakta olan **23** (100 mg, 0.34 mmol) ve p-bromobenzaldehit (61 mg, 0.34 mmol) karışımına iki damla asetik asit ilave edildi. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında reflüks sıcaklığına ısıtılarak 3,5 saat karıştırıldı. Elde edilen sarı renkli süspansiyon reaksiyon karışımından süzülerek alındı ve kolon kromatografisi (Diklorometan:Etilasetat30:70) ile saflaştırılarak hedeflenen ürün **24b** sarı renkli olarak 82 mg (%53) verimle elde edildi. ¹H NMR (500 MHz, DMSO-d₆): δ 12.08 (s, 2H), 9.03 (s, 1H), 8.50 (s, 1H), 7.80 (d, J = 24.5 Hz, 2H), 7.71 (d, J = 13.5 Hz, 4H), 7.55 (s, 1H), 7.51-7.40 (m, 2H), 7.26 (s, 1H), 4.53 (s, 2H), 1.35 (s, 3H) ppm; ¹³C NMR (125 MHz, DMSO-d₆): δ 161.2, 138.4, 134.3, 132.4, 132.0, 130.6, 129.3, 124.4, 123.4, 122.9, 121.2, 120.8, 119.2, 109.2, 106.7, 105.2, 37.714.5 ppm; FT-IR: ν_{max} 3449, 3255, 2973, 1682, 1604, 1590, 1490, 1343, 1262, 1066, 1008, 820, 742 cm⁻¹; MALDI-TOF; C₂₄H₁₉BrN₄O [M]⁺ için hesaplanan: 458.07; bulunan [M]⁺: 458.27.

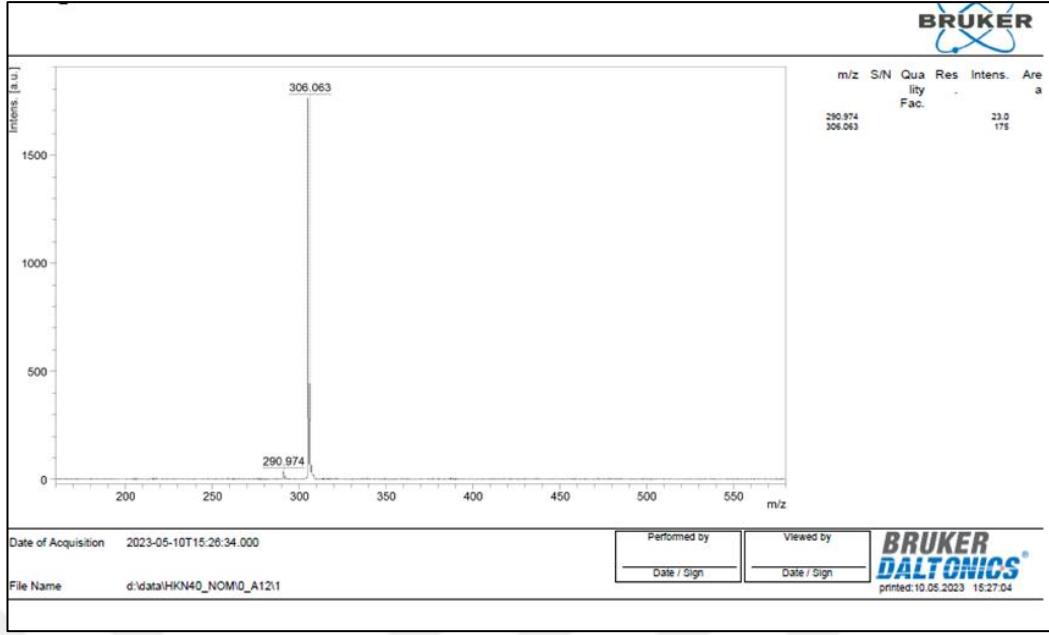
3.3. Spektrumlar



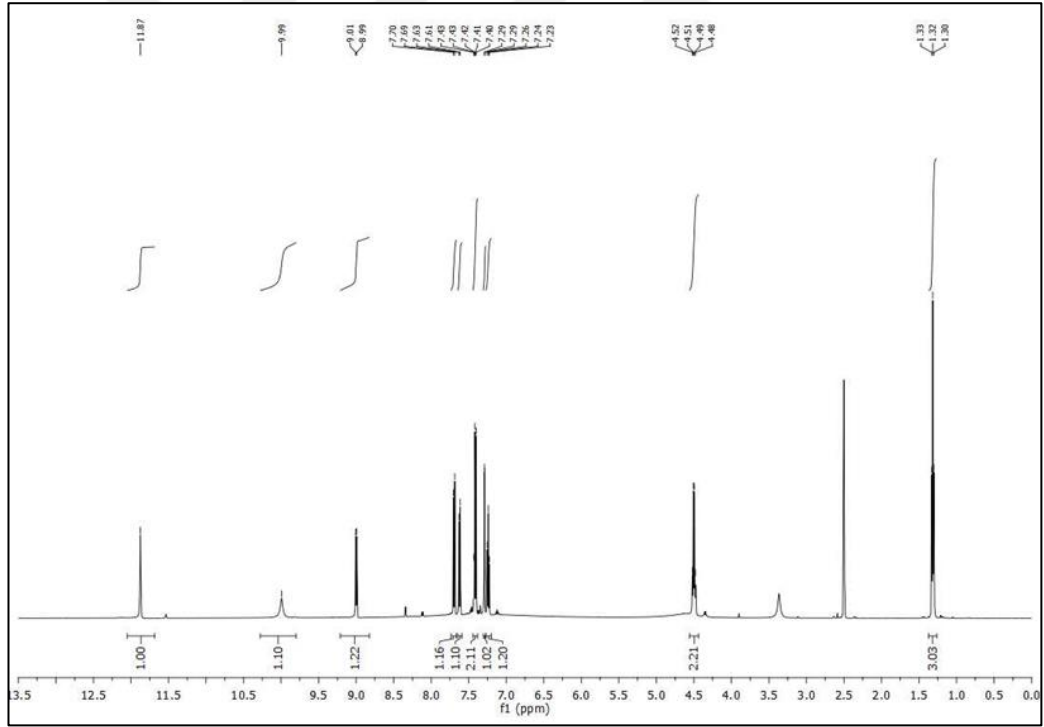
Şekil 3.5: **21** nolu bileşiğin ^1H NMR spektrumu.



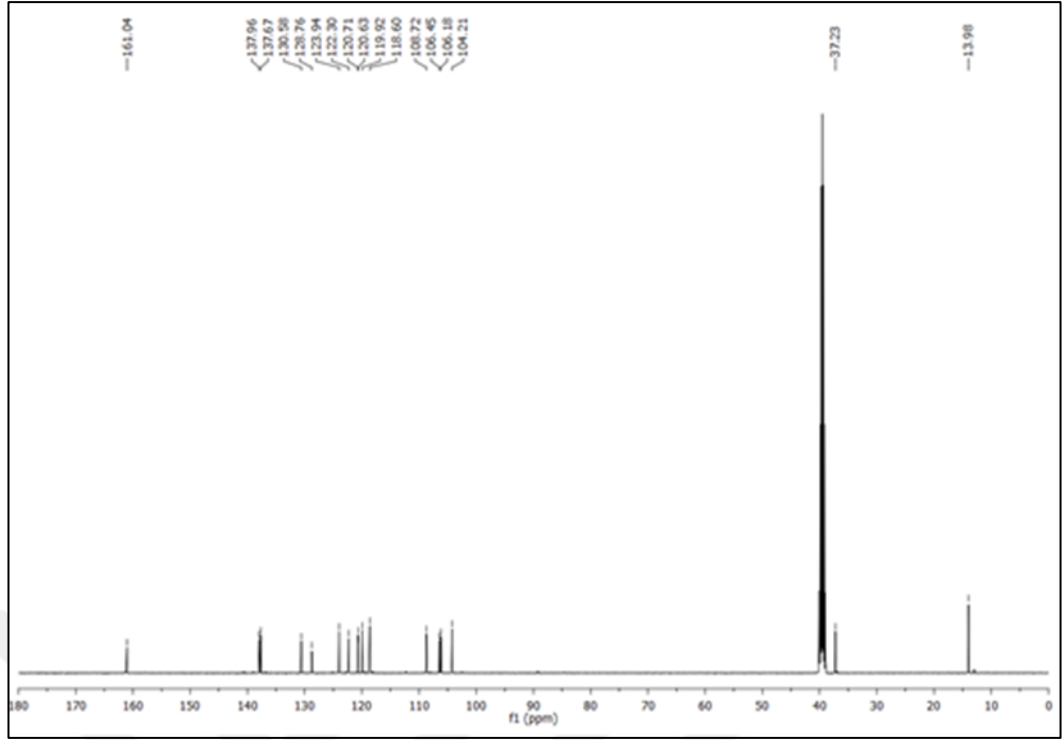
Şekil 3.6: **21** nolu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu.



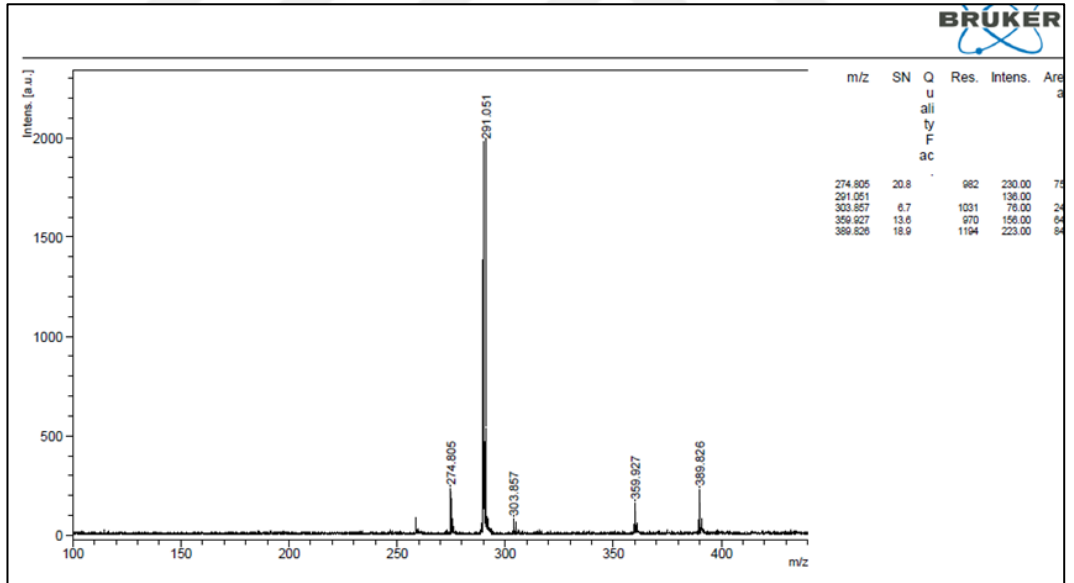
Şekil 3.7: **21** nolu bileşiğin MALDI-TOF spektrumu.



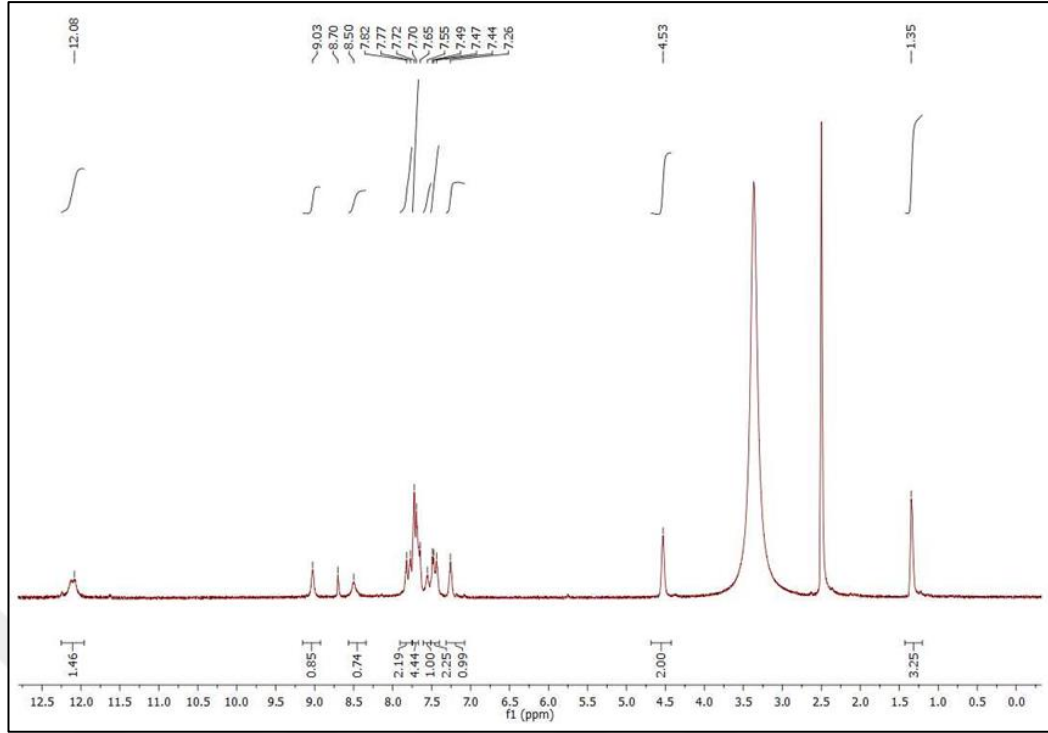
Şekil 3.8: **23** nolu bileşiğin ^1H NMR spektrumu.



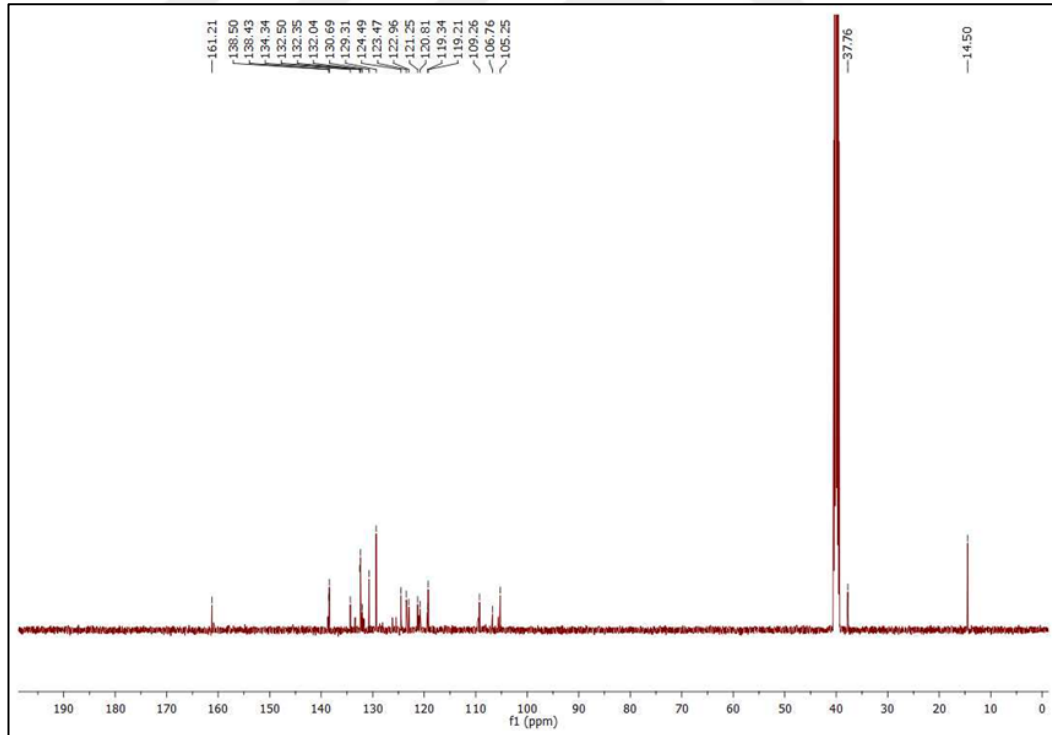
Şekil 3.9: 23 nolu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu.



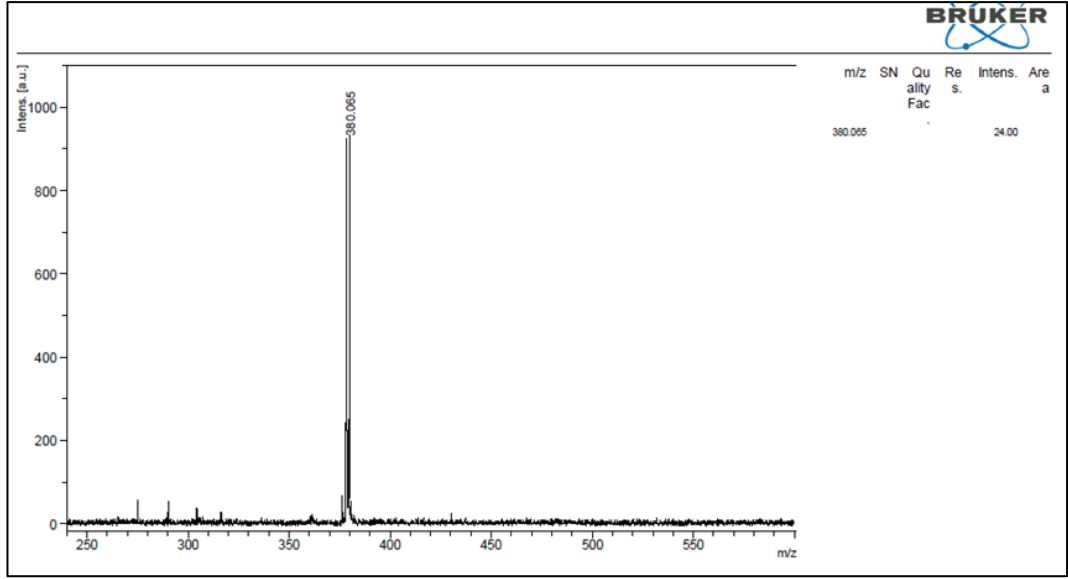
Şekil 3.10: 23 nolu bileşiğin MALDI-TOF spektrumu.



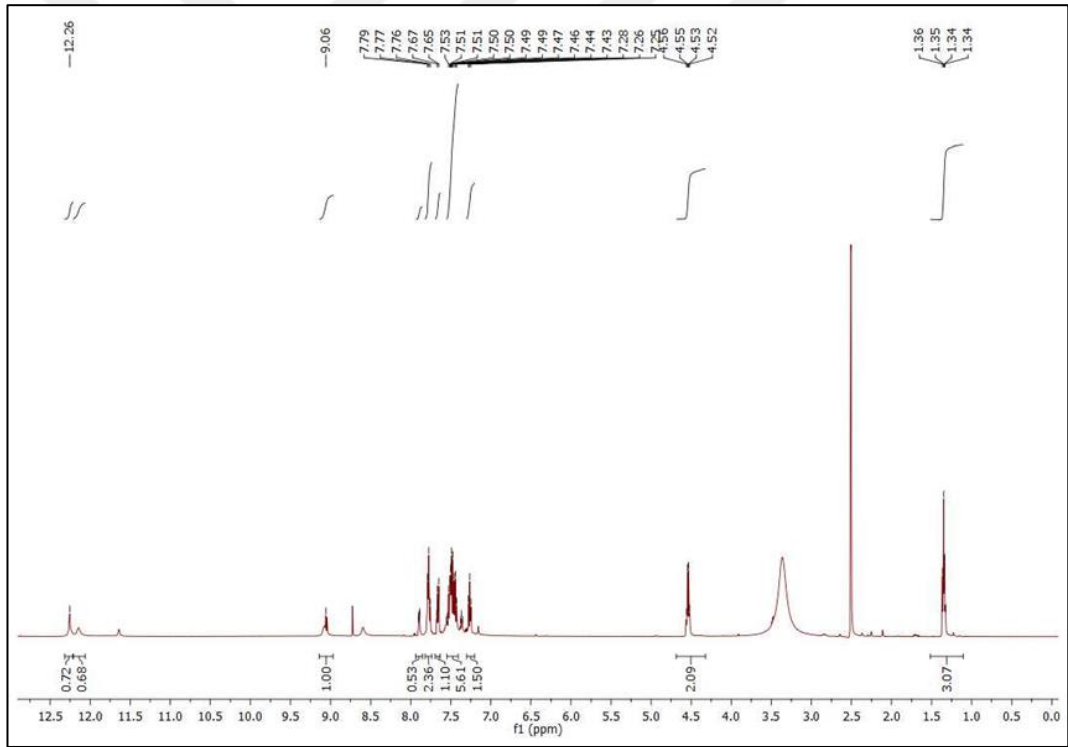
Şekil 3.11: **24a** nolu bileşiğin ¹H NMR spektrumu.



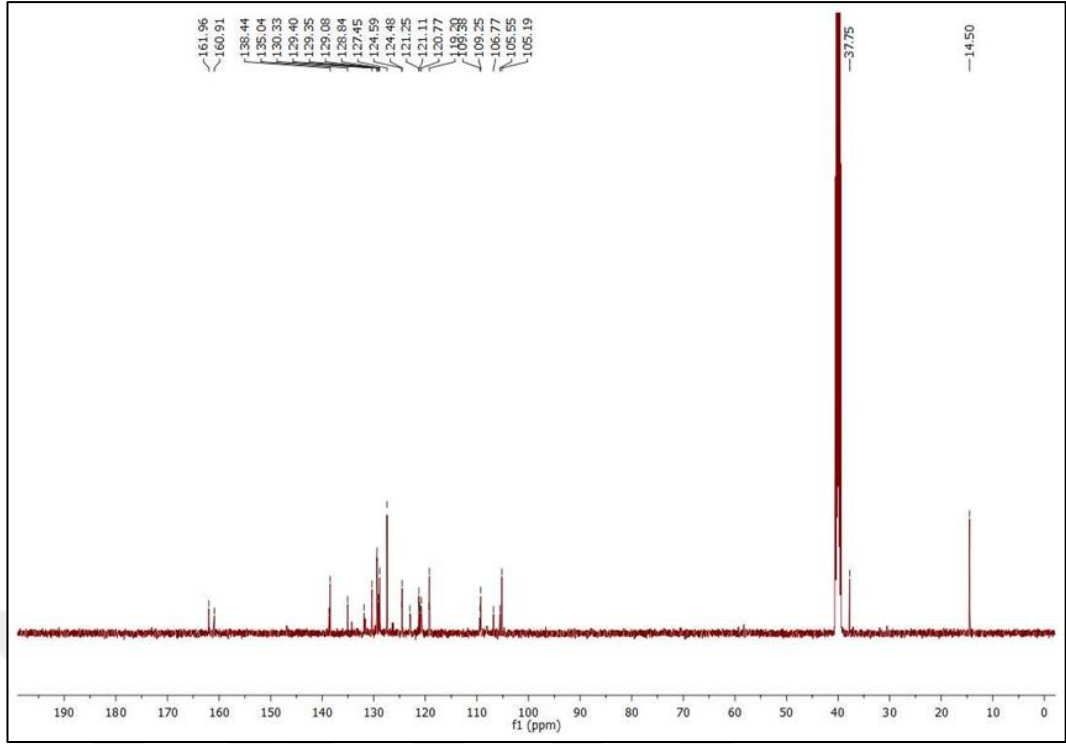
Şekil 3.12: **24a** nolu bileşiğin ¹³C NMR spektrumu.



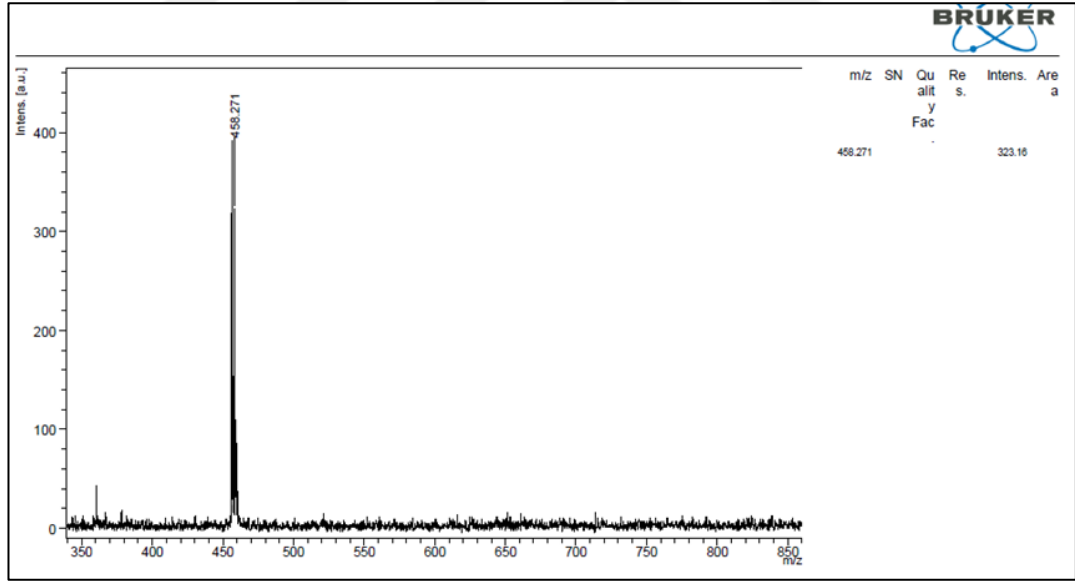
Şekil 3.13: **24a** nolu bileşiğin MALDI-TOF spektrumu.



Şekil 3.14: **24b** nolu bileşiğin ¹H NMR spektrumu.



Şekil 3.15: **24b** nolu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu.

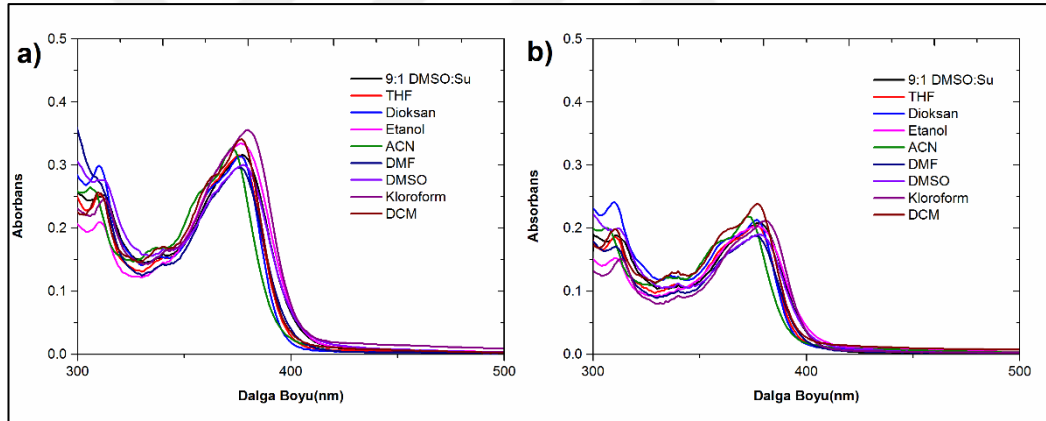


Şekil 3.16: **24b** nolu bileşiğin MALDI-TOF spektrumu.

4. FOTOFİZİKSEL ÖLÇÜMLER

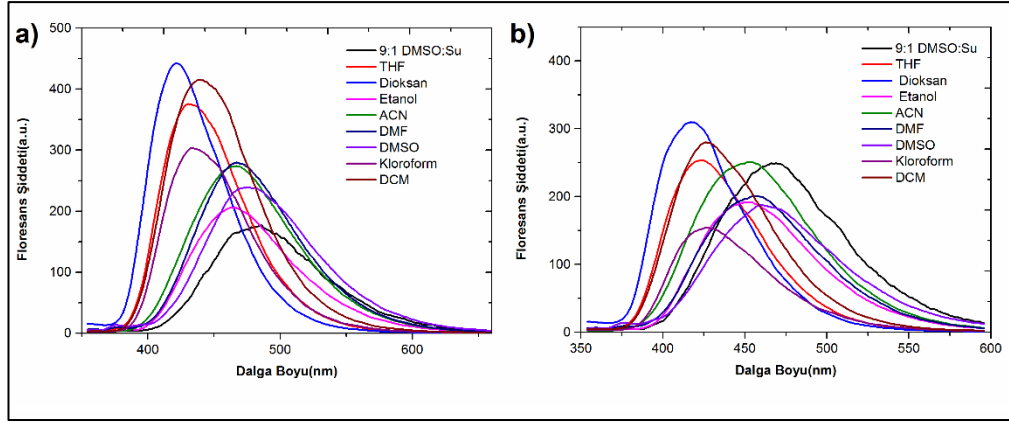
4.1. Pirol[3,2-c]karbazol Temelli 1,3,4-oksadiazol (13 ve 14) Bileşiklerinin Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi

Bu çalışmada sentezi daha önce araştırma grubumuz tarafından gerçekleştirilen tamamen konjuge yapıya sahip olan pirol[3,2-c]karbazol temelli 1,3,4-oksadiazol (**13** ve **14**) bileşiklerinin fotofiziksel ve metal sensör özellikleri UV-Vis ve floresans spektrofotometre ile incelenmiştir. Bu amaç doğrultusunda **13** ve **14** numaralı bileşiklerin 10 μ M derişimde tetrahidrofuran (THF), dioksan, etanol (EtOH), asetonitril (ACN), dimetilformamit (DMF), dimetil sulfoksit (DMSO), kloroform, diklormetan (DCM) ve DMSO:Su (9:1) çözücü sistemlerinde UV-Vis spektrumları incelendi. Ayrıca 1 μ M derişimde aynı çözücülerde floresans spektrumları incelendi.



Şekil 4.1: 10 μ M a) **13** b) **14**'ün farklı çözücülerdeki UV-Vis absorpsiyon spektrumları.

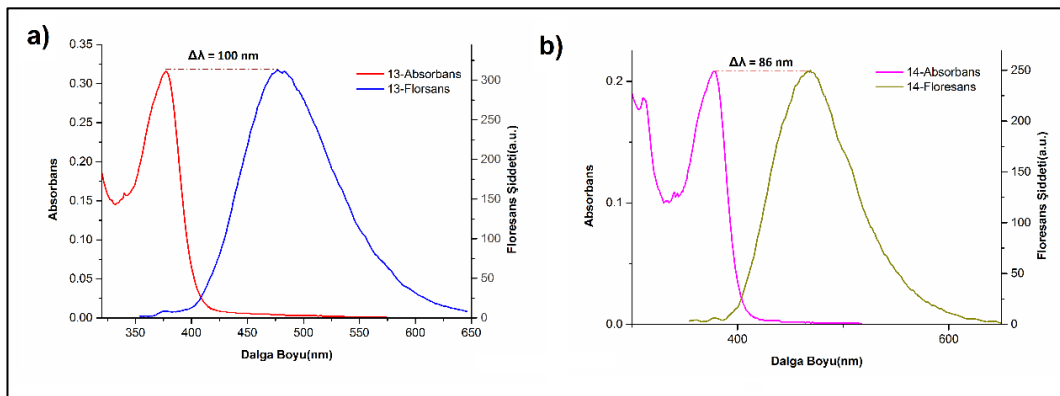
Şekil 4.1'da **13** ve **14** numaralı bileşiklerin farklı çözücüler içerisinde ki absorpsiyon dalga boylarında ciddi bir oranda maviye ya da kırmızıya kayma olmadığı görülmüştür. **13** ve **14** numaralı bileşiklerin DMSO:Su (9:1) içerisinde ki absorpsiyon dalga boyları sırasıyla 377 ve 378 nm de gözlemlenmiştir.



Şekil 4.2: 1 μ M a) **13** b) **14**'ün (λ_{uyr} = 340 nm) farklı çözücülerdeki floresans spektrumları.

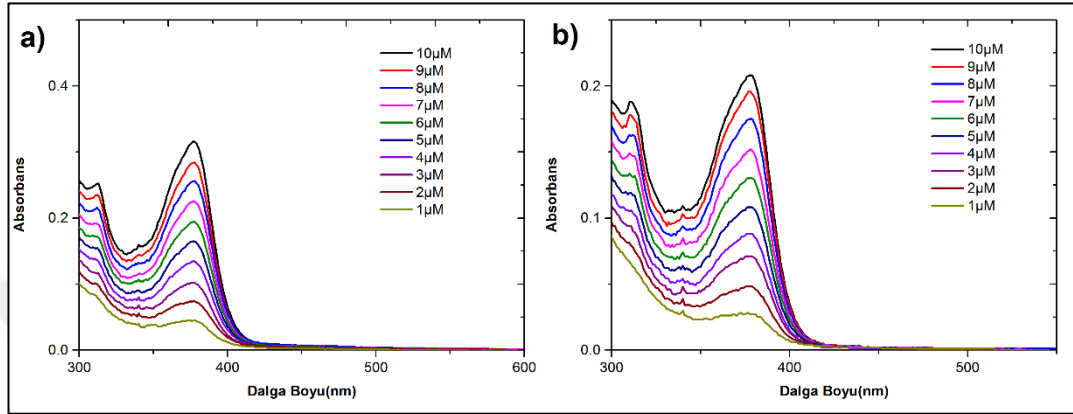
1 μ M derişime sahip **13** ve **14** numaralı bileşiklerin aynı çözücüler içerisindeki floresans spektrumları incelenmiştir (Şekil 4.2). DMSO:Su (9:1) içerisinde maksimum dalga boyları sırasıyla 477 nm ve 464 nm olduğu gözlemlenmiştir.

Sentezlenen **13** ve **14** numaralı bileşiklerin sensör özelliklerinin belirlenmesi amacıyla farklı çözücüler içerisinde alınan UV-Vis ve floresans spektrumları incelendiğinde, bu bileşiklerin metal titrasyonlarında homojen bir çözelti oluşturabilmesi ve gerçek örneklerde çalışıldığında ortam farkını en aza indirebilmek için DMSO:Su (9:1) çözücü sisteminde spektroskopik çalışmalara devam edilmesine karar verildi. Bileşik **13** ve **14**'ün bu çözücü sisteminde gözlenen stokes kaymaları sırasıyla 100 nm ve 86 nm'dir (Şekil 4.3).

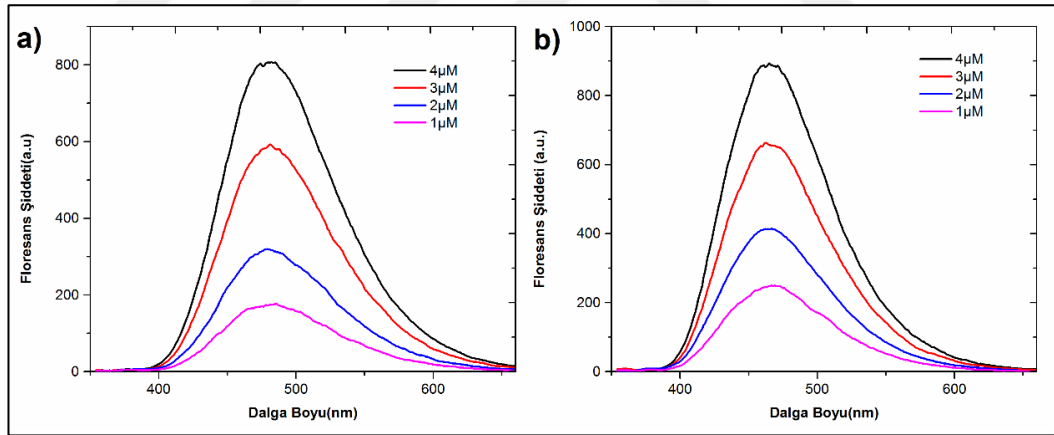


Şekil 4.3: a) **13** b) **14**'ün (λ_{uyr} = 340 nm) DMSO:Su (9:1) içerisindeki floresans ve UV-Vis absorpsiyon spektrumları.

Sensör özelliklerinin incelenmesinde çalışma konsantrasyonuna karar vermek için **13** ve **14** numaralı bileşiklerin DMSO:Su (9:1) içerisinde farklı konsantrasyonlarda UV-Vis ve floresans spektrumları incelenmiştir. Şekil 4.4 'te bileşik **13** ve **14** 'ün optik sinyallerinin, dalga boylarında herhangi bir kayma olmadan azalan konsantrasyonla doğru orantılı olarak değiştiği gözlemlenmiştir.



Şekil 4.4: a) **13** b) **14**'ün DMSO:Su (9:1) içerisinde değişen konsantrasyonlarda alınan UV-Vis spektrumları.

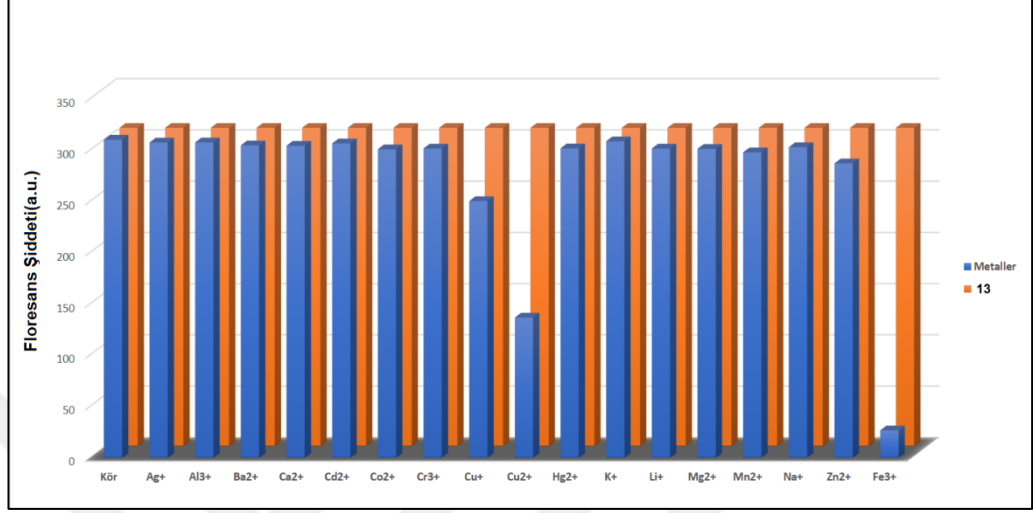


Şekil 4.5: a) **13** b) **14**'ün DMSO:Su (9:1) içerisinde değişen konsantrasyonlarda alınan floresans spektrumları.

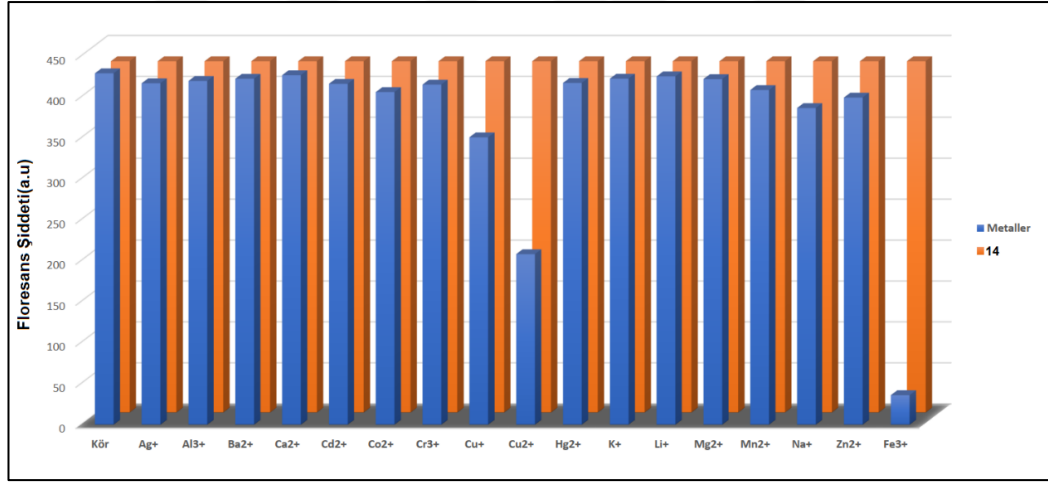
4.2. Bileşik 13 ve 14 'ün Metal Sensör Özelliklerinin İncelenmesi

13 ve **14** numaralı bileşiklerin DMSO:Su (9:1) içerisindeki 2 μM çözeltilerine, saf su içerisindeki 0.1 M değişik metal çözeltilerinin (Ag^+ , Al^{3+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^+ , Cu^{2+} , Hg^{2+} , K^+ , Li^+ , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Na^+ , Zn^{2+} , Fe^{3+}) ilavesi ile floresans spektrumlarındaki değişimler incelendi. Şekil 4.6 ve Şekil 4.7'de

gösterildiği üzere, Fe^{3+} ve Cu^{2+} metal iyonları dışındaki metallerin bileşiklerin floresans spektrumlarında önemli bir değişikliğe neden olmadığı ve bu bileşiklerin Fe^{3+} metal iyonuna karşı en duyarlı yanıtı verdiği gözlenmiştir.

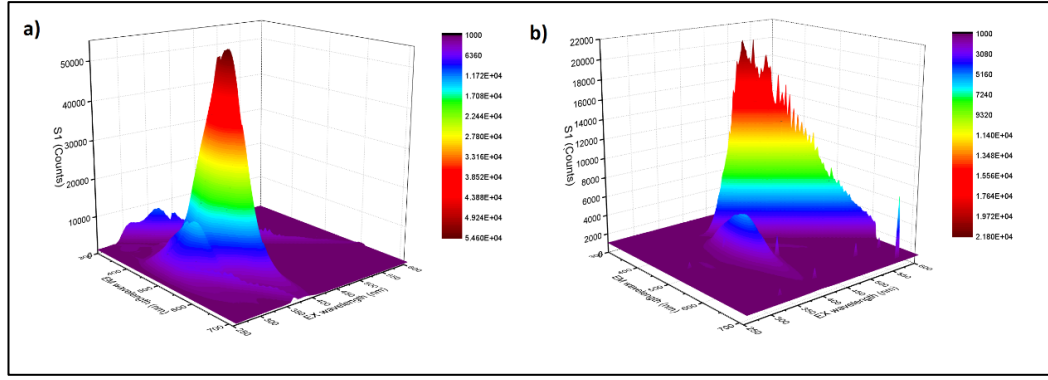


Şekil 4.6: Farklı metal iyonlarının eklenmesiyle **13** 'ün floresans emisyon tepkileri.

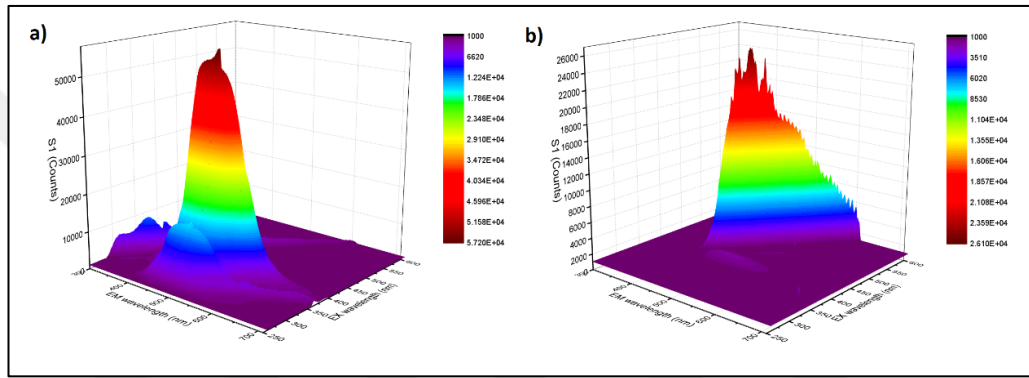


Şekil 4.7: Farklı metal iyonlarının eklenmesiyle **14** 'ün floresans emisyon tepkileri.

Üç boyutlu floresans spektroskopisi, uyarma ve emisyon dalga boyunu aynı anda değiştirerek bileşiklerin floresans özellikleri hakkında birçok bilgi vermektedir [Tümay et al., 2020]. Bileşik **13** ve **14**'ün DMSO:Su (9:1) çözücü sisteminde Fe^{3+} metal iyonları ilaveli ve ilavesiz olarak 340–650 nm arasında emisyon zirvelerine ait 3D floresans görüntüleri Şekil 4.8 ve Şekil 4.9'da görülmektedir.

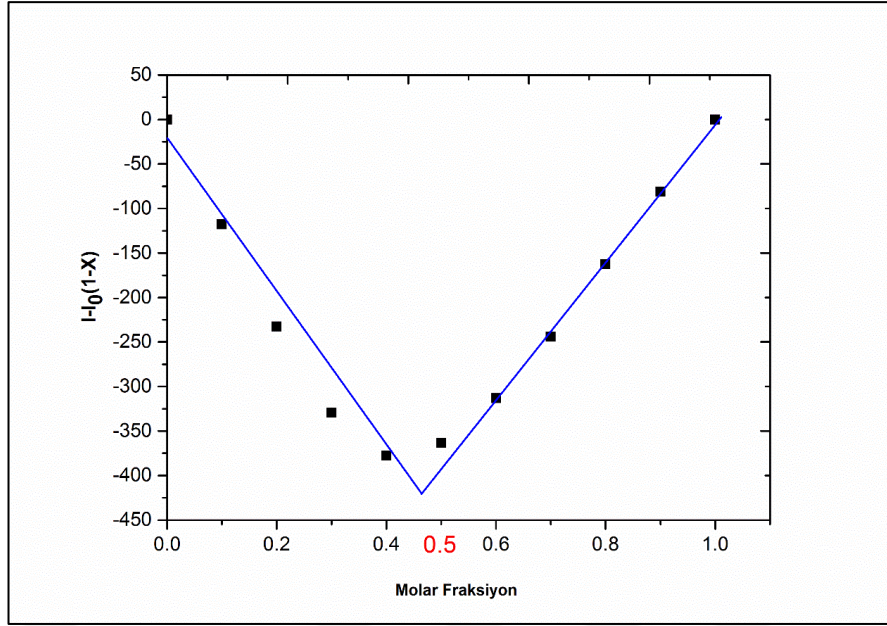


Şekil 4.8: a) **13** b) **13-Fe³⁺** 'in 3D- floresans spektrumları. (λ_{uyr} = 340nm, DMSO/Su, 9:1 v/v).

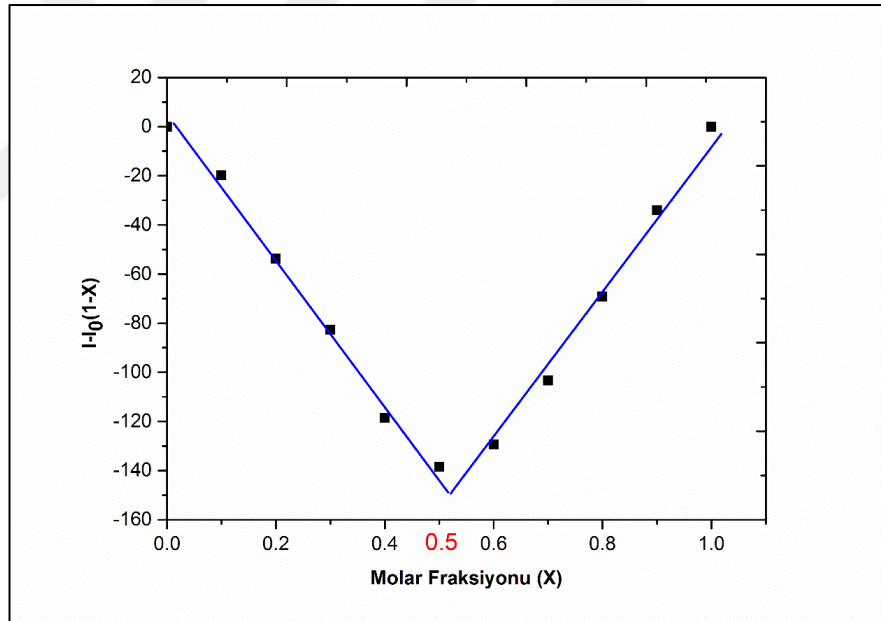


Şekil 4.9: a) **14** b) **14-Fe³⁺** 'in 3D- floresans spektrumları. (λ_{uyr} = 340nm, DMSO/Su, 9:1 v/v).

Fe^{3+} metal iyonlarına karşı hassasiyeti kanıtlanan **13** ve **14** numaralı bileşiklerin DMSO:Su (9:1) çözeltisinde kompleks stokiyometrisi denemeleri “Sürekli Değişim Yöntemi (Job’s metodu)” ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.10 ve Şekil 4.11 ‘de ki Job’s grafiklerinden mol kesri 0,5 olarak bulunmuştur. Bu durum bağlanma stokiyometrilерinin 1:1 (ligand:metal) olduğunu göstermektedir.

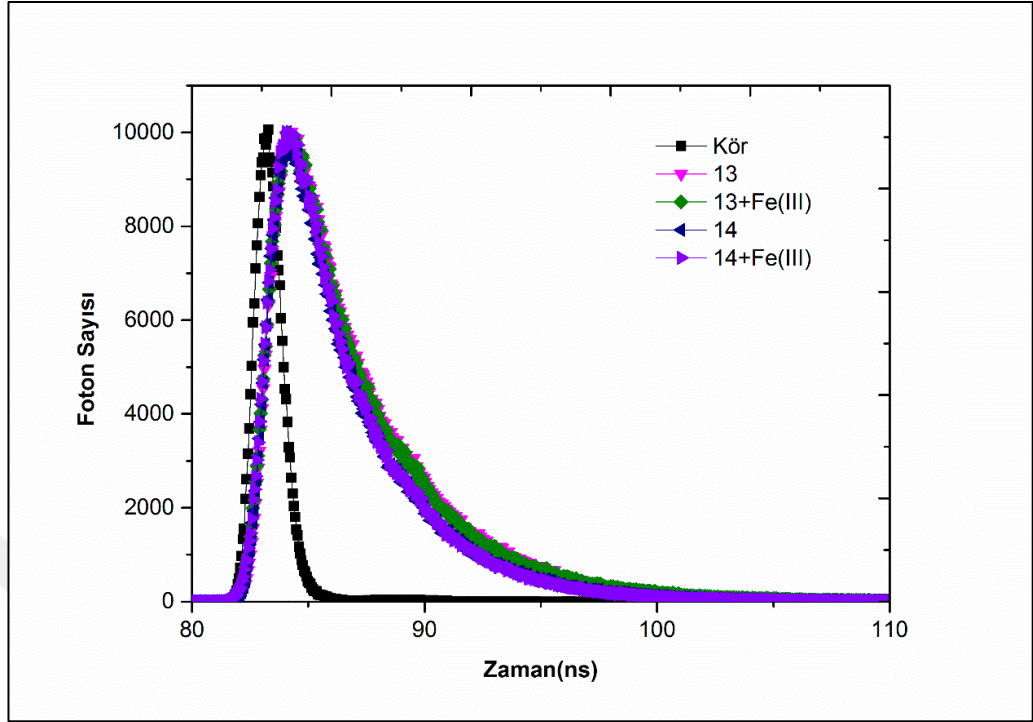


Şekil 4.10: Bileşik **13** 'ün Fe^{+3} ile DMSO:Su (9:1)'da oluşturduğu $[\text{13-Fe}^{+3}]$ yapısı için çizilen Job's grafiği (Bileşik **13**: $2 \mu\text{M}$, $\lambda_{\text{uyr}} = 340 \text{ nm}$).



Şekil 4.11: Bileşik **14** 'in Fe^{+3} ile DMSO:Su (9:1)'da oluşturduğu $[\text{14-Fe}^{+3}]$ yapısı için çizilen Job's grafiği (Bileşik **14**: $2 \mu\text{M}$, $\lambda_{\text{uyr}} = 340 \text{ nm}$).

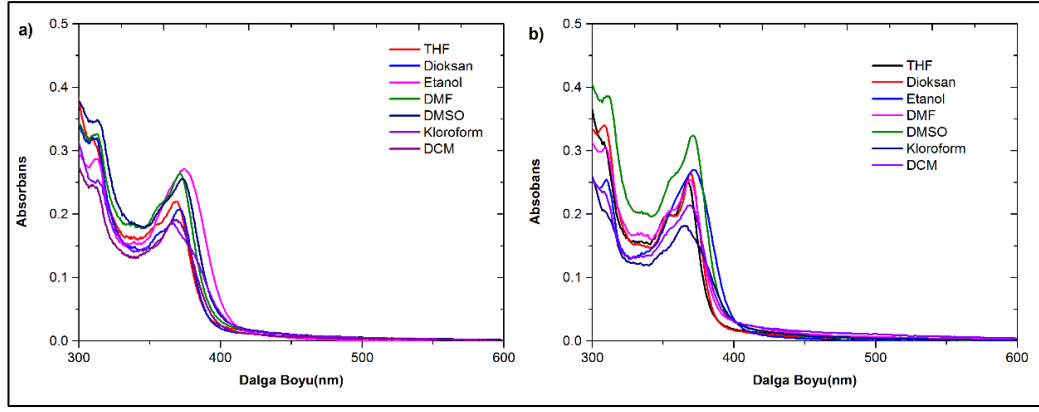
13 ve **14** numaralı bileşiklerinin DMSO:Su (9:1) çözücü sisteminde Fe^{3+} metal iyonlarının ilaveli ve ilavesiz floresans ömür (τ) grafikleri Şekil 4.12'de verilmiştir. Buna göre **13** numaralı bileşiğin floresans ömrü 3.81 ve Fe^{3+} iyonlarının ilave edilmesiyle 3.82 ns olarak bulunmuştur. Benzer şekilde **14** numaralı bileşiğin floresans ömrü 3.32 ns ve Fe^{3+} iyonlarının ilave edilmesiyle 3.34 ns olarak bulunmuştur.



Şekil 4.12: Bileşik 13 ve 14 'ün DMSO:Su (9:1) içerisindeki floresans ömür grafikleri ($\lambda_{uyr}= 340$ nm).

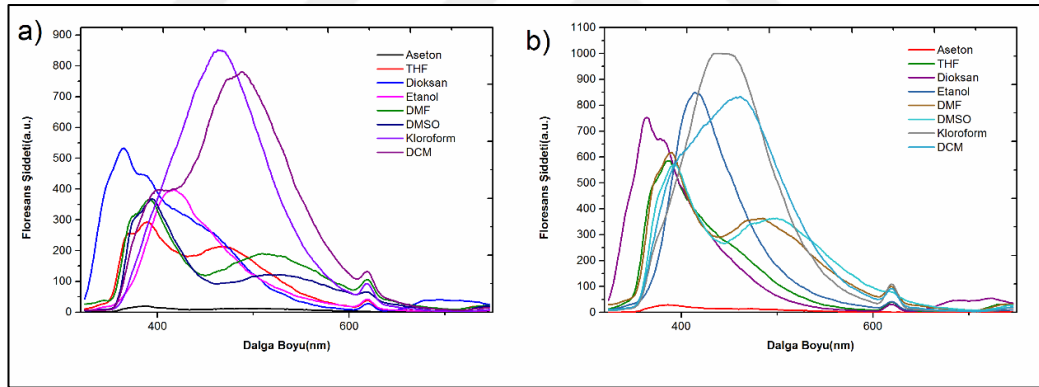
4.3. Schiff Bazı Ürünleri 24a ve 24b 'nin Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi

Sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilen yeni tür pirol[3,2,c]karbazol temelli Schiff bazlarının (24a ve 24b) fotofiziksel özellikleri UV-Vis ve floresans spektrofotometre ile incelenmiştir. Bu amaç doğrultusunda 24a ve 24b numaralı bileşiklerin 10 μ M derişimde THF, dioksan, EtOH, DMF, DMSO, kloroform, DCM içerisinde UV-Vis spektrumları incelendi. Ayrıca 10 μ M derişimde aynı çözücülerde floresans spektrumları incelendi.



Şekil 4.13: 10 μ M a) **24b** b) **24a**'nın farklı çözücülerdeki UV-Vis absorpsiyon spektrumları.

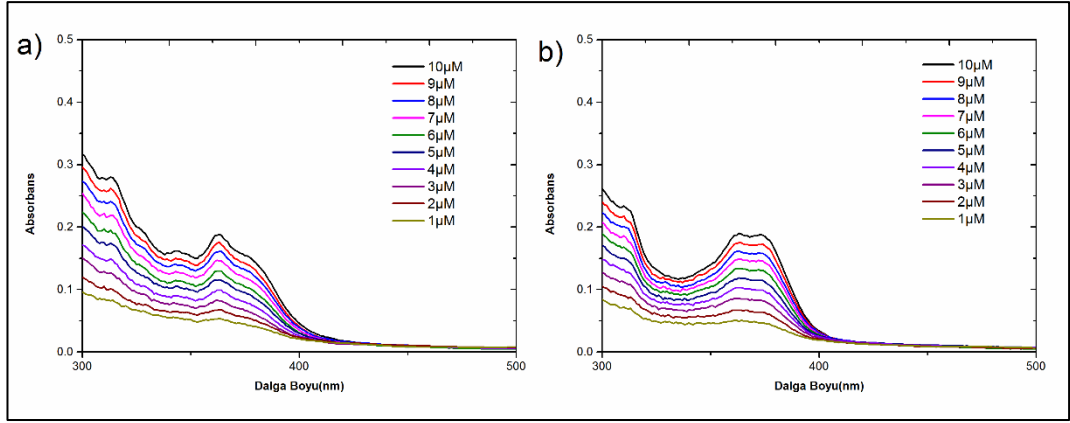
Şekil 4.13'te **24b** ve **24a** numaralı bileşiklerin farklı çözücüler içerisinde ki absorpsiyon dalga boylarında ciddi bir oranda maviye ya da kırmızıya kayma olmadığı görülmüştür. **24b** ve **24a** numaralı bileşiklerin DMSO içerisinde ki absorpsiyon dalga boyları sırasıyla 373 ve 371 nm de gözlemlenmiştir.



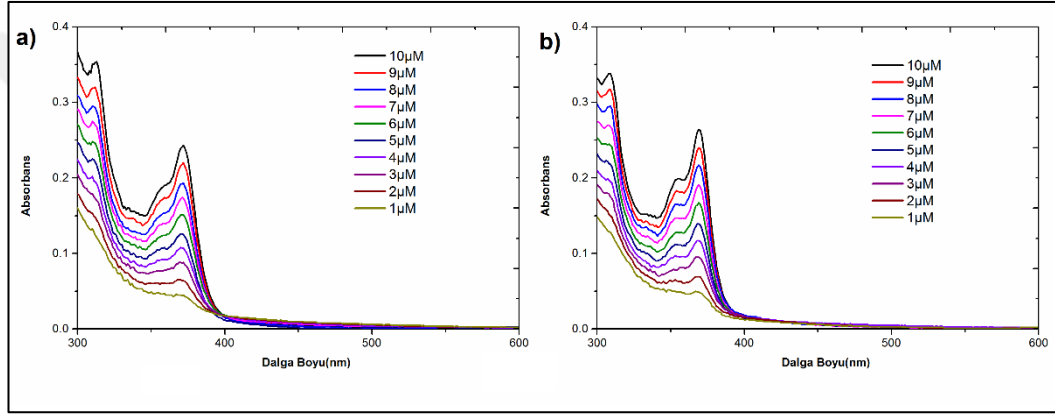
Şekil 4. 14: 10 μ M a) **24b** b) **24a**'nın ($\lambda_{uyr}= 310$ nm) farklı çözücülerdeki floresans spektrumları.

10 μ M derişime sahip **24b** ve **24a** numaralı bileşiklerin aynı çözücüler içerisinde ki floresans spektrumları incelenmiştir (Şekil 4.14). DMSO içerisinde maksimum dalga boyları sırasıyla 394 nm ve 393 nm olduğu gözlemlenmiştir.

24b ve **24a** numaralı bileşiklerin kloroform ve dioksan içerisinde değişik konsantrasyonlardaki Uv-Vis spektrumları incelendiğinde, azalan konsantrasyonla doğru orantılı olarak bileşiklerin absorpsiyon değerleri, dalga boylarında herhangi bir kayma olmadan azalmıştır (Şekil 4.15 ve 4.16).

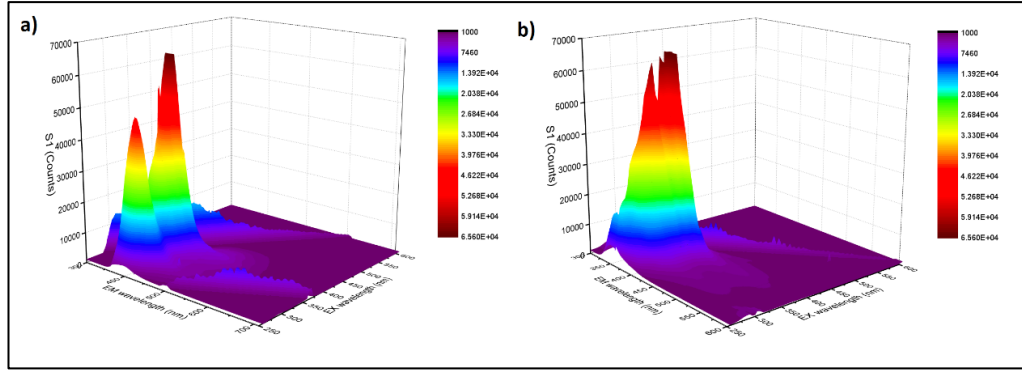


Şekil 4.15: a) **24b** b) **24a**'nın kloroform içinde değişen konsantrasyonlarda alınan UV-Vis spektrumları.

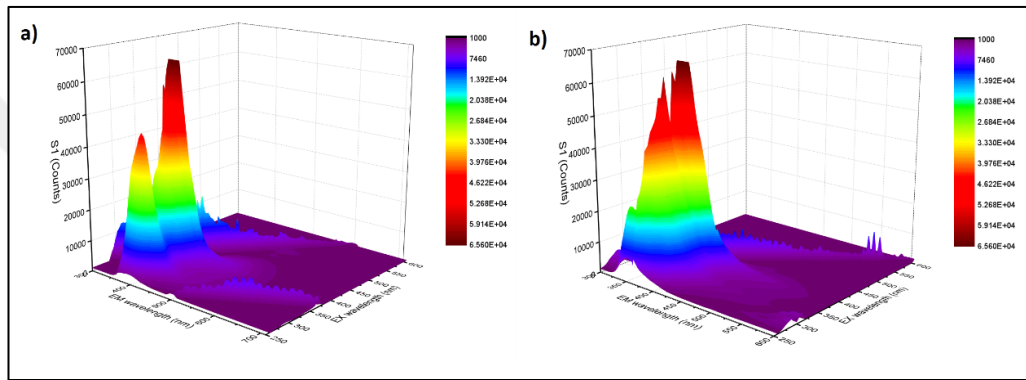


Şekil 4.16: a) **24b** b) **24a**'nın dioksan içinde değişen konsantrasyonlarda alınan UV-Vis spektrumları.

Üç boyutlu floresans spektroskopisi, uyarma ve emisyon dalga boyunu aynı anda değiştirilerek bileşiklerin floresans özellikleri hakkında birçok bilgi vermektedir [Tümay et al., 2020]. Bileşik 24b ve 24a'nın Kloroform ve Dioksan çözücülerinde, 310–750 nm arasında emisyon zirvelerine ait 3D floresans görüntüleri Şekil 4.17 ve 4.18'de verilmiştir.

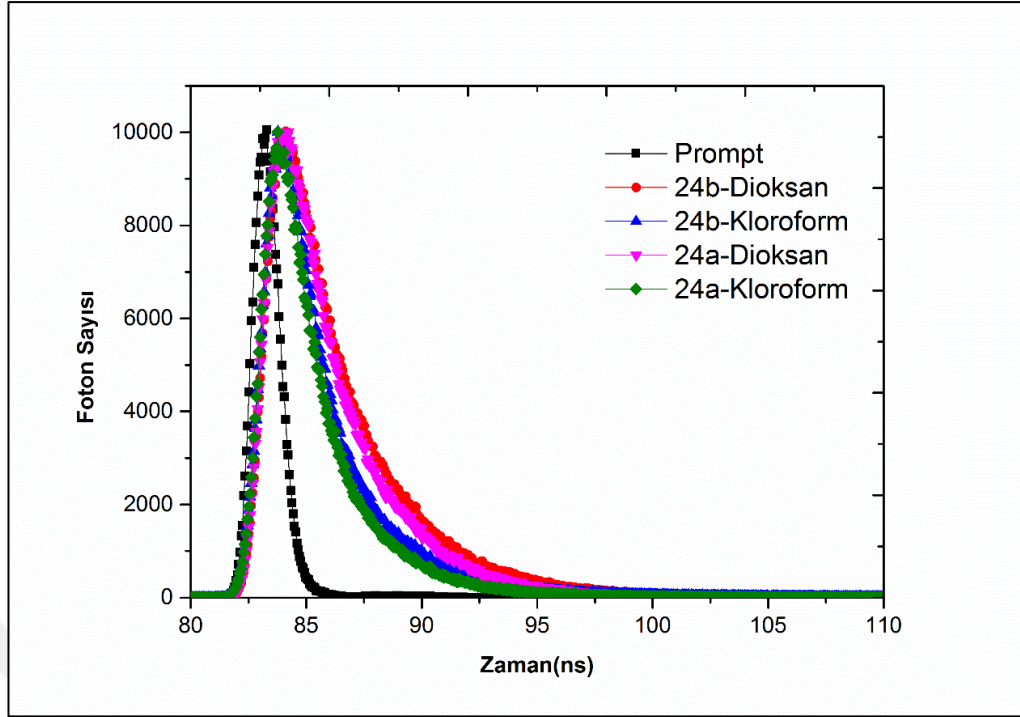


Şekil 4.17: a) Kloroform b) Dioksan çözücüsünde **24b**'nin 3D- floresans spektrumları.



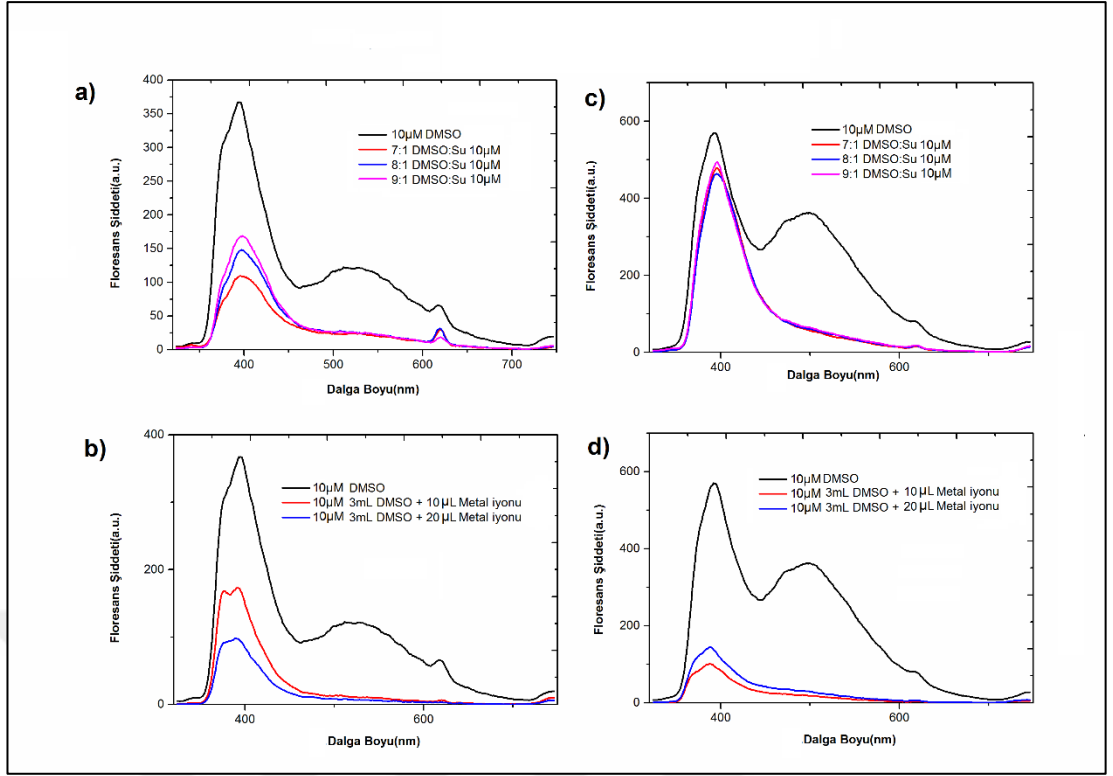
Şekil 4.18: a) Kloroform b) Dioksan çözücüsünde **24a**'nin 3D- floresans spektrumları.

24b ve **24a** numaralı bileşiklerinin kloroform ve dioksan çözücülerinde floresans ömür (τ) grafikleri Şekil 4.19'de verilmiştir. Buna göre **24b** numaralı bileşiğin floresans ömrü kloroform içerisinde 1.92 ns, dioksan içerisinde 3,06 ns olarak bulunmuştur. Benzer şekilde **24a** numaralı bileşiğin floresans ömrü kloroform içerisinde 1.59 ns, dioksan içerisinde 2.72 ns olarak bulunmuştur.



Şekil 4.19: Bileşik **24b** ve **24a** 'nın Kloroform ve Dioksanda Floresans ömür grafikleri (10 μ M, λ_{uyr} = 310 nm).

Sensör özelliklerini incelemek için bileşik **24b** ve **24a** için farklı oranlarda su bulunan DMSO:Su çözücü sistemlerinde floresans ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.20'da görüldüğü üzere **24b** numaralı bileşiğin DMSO içerisinde 394 nm de görülen maximum floresans şiddetinde su eklenmesiyle birlikte yarıyarıya düşüş gerçekleşmiştir. **24a** numaralı bileşik için de sadece DMSO içerisinde 393 nm de görülen maximum floresans şiddetinde su eklenmesinden kaynaklı düşüş gözlenmiştir. Her iki bileşiğe su eklendiğinde floresans spektrumlarında değişim gözlemlenmiştir.

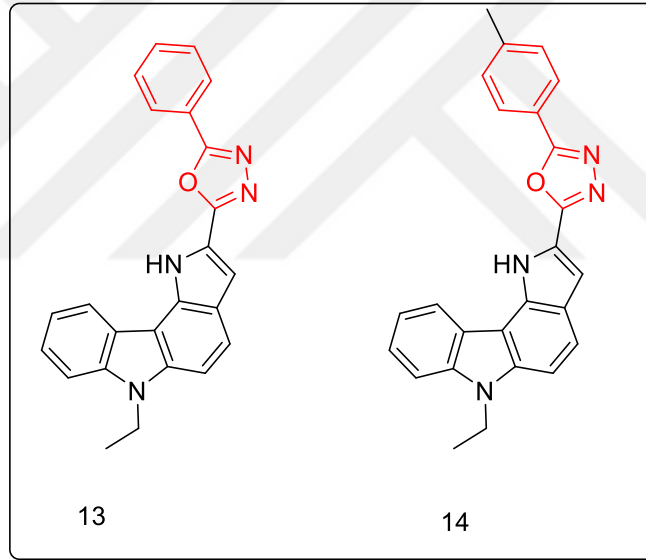


Şekil 4.20: a) **24b** b) **24a** için DMSO:Su (9:1) çalışması, c) **24b**, d) **24a** için metal ilave çalışması.

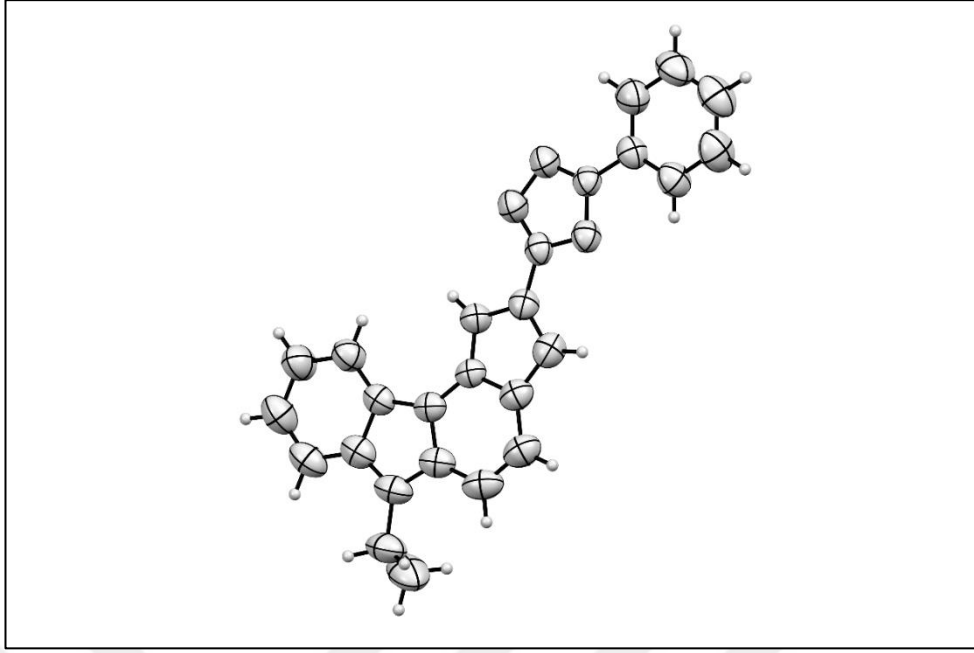
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Pirol[3,2-c]Karbazol Bileşiklerinin Sentez ve Karakterizasyon Çalışması

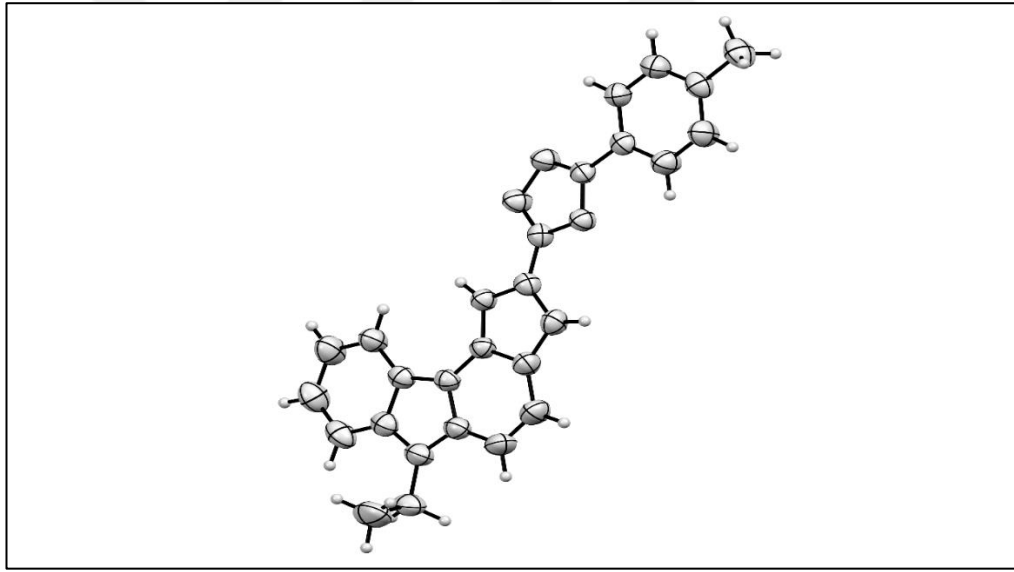
Önerilen tez çalışması kapsamında fotofiziksel ve kimyasal sensör özellikleri incelenecek olan iki tür aromatik heterosiklik organik bileşiklerden oluşmaktadır. Bu bileşik sınıfının ilki sentezi daha önce araştırma grubumuz tarafından gerçekleştirilen tamamen konjuge yapıya sahip olan pirol[3,2-c]karbazol temelli 1,3,4-oksadiazol **13** ve **14** bileşikleridir [Sağlam et. al. 2021]. Bu bileşikler üzerinde yapılan kristallendirme çalışması sonucu fenil ve tolüen fonksiyonel grubuna sahip olan **13** ve **14** nolu bileşiklerin x-ray spektrumları başarılı bir şekilde elde edilmiştir (Şekil 5.1).



Şekil 5.1: Pirol[3,2-c]karbazol temelli 1,3,4 oksadiazoller.



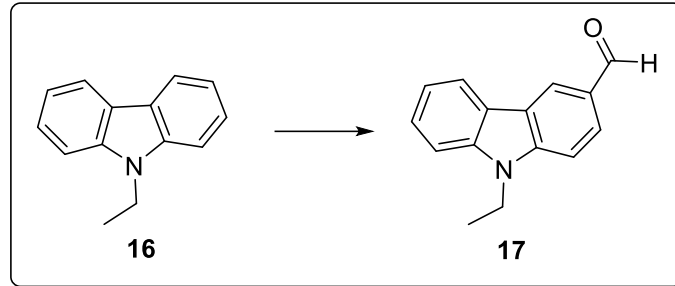
Şekil 5.2: Pirol karbazol **13** bileşiğinin ortep diagramı.



Şekil 5.3: Pirol karbazol **14** bileşiklerinin ortep diagramı.

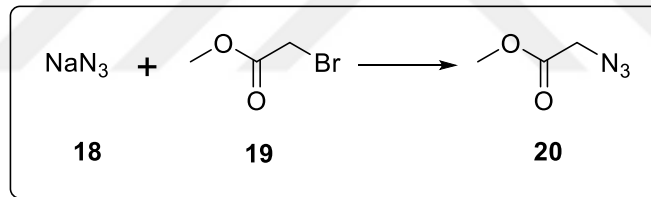
Analizleri yapılacak diğer bileşikler ise pirol[3,2-c]karbazol karbahidrazin **23** ile benzaldehit ve p-bromobenzaldehit arasında gerçekleşen reaksiyonu sonucu oluşan yeni tür Schiff bazı ürünleridir. Öncelikle Hemestsberger indol sentez yöntemi kullanılarak pirol[3,2-c]karbazol karboksilat **21** bileşiğinin sentezi hedeflenmiştir [Park, 1990]. Bu amaç doğrultusunda ticari olarak satın alınan N-etil karbazol **15** bileşiğinin Vilsmeier-Haack ajanları olan POCl_3 ve dimetilformamit ile reaksiyonundan karbazol-3-karbaldehit **16** bileşiği literatüre göre sentezlenmiş ve

kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırılmıştır (Şekil 5.4) [Sengul Erhan; Kandemir, Hakan, 2016].



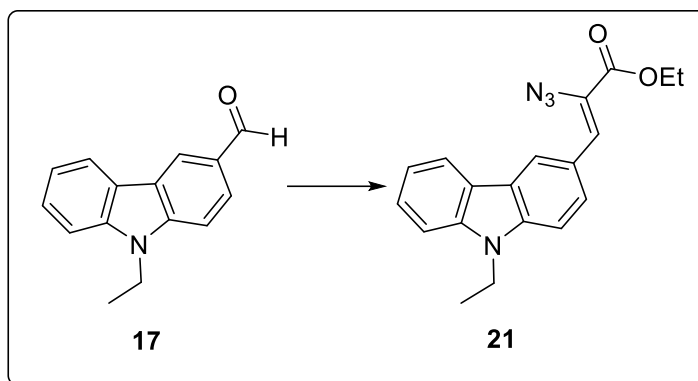
Şekil 5.4: Reaksiyon şartları: a) POCl₃, DMF, 80 °C, 12 saat.

Pirol karbazollerin Hemetsberger yöntemi ile sentezlenebilmeleri için gerekli olan karbazol-3-karbaldehit 16 sentezlendikten sonra azido asetat bileşiğinin sentezlenmesi gerçekleştirildi. Etil 2-azidoasetat 19 bileşiğini sentezlemek için sodyum azid 17 ile etil bromoasetatın 18 aseton-su çözücü karışımı içerisinde 24 saat oda sıcaklığında reaksiyon vermeleri ile sağlandı ve %83 verimle ürünün sentezi gerçekleştirildi (Şekil 5.5).



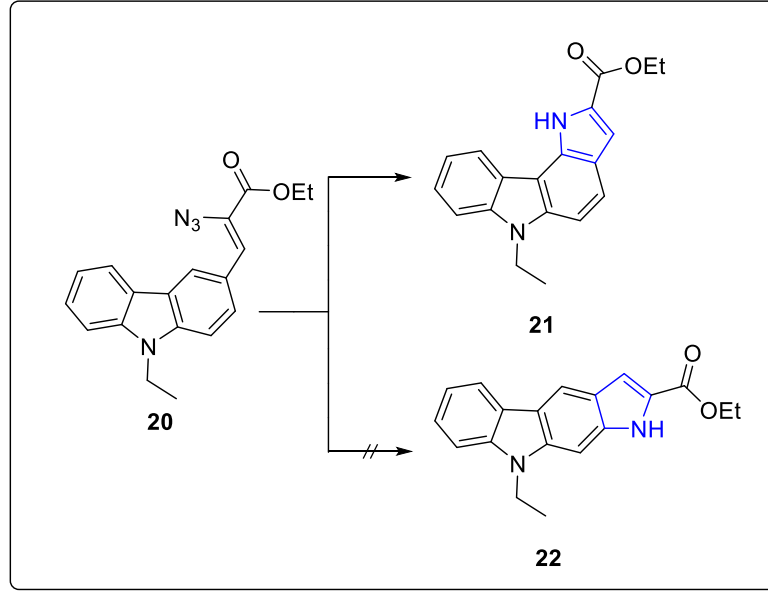
Şekil 5.5: Reaksiyon şartları: aseton-su, oda sıcaklığı, 24 saat.

Başlangıç bileşikler olan karbazol-3-karbaldehit 16 ve etil azido asetat 19 elde edildikten sonra Knoevenagel kondenzasyonu aşamasına geçildi. Bunun için ilk aşamada; etil 2-azidoasetat 19 ile karbazol-3-karbaldehitin 16 tetrahidrofuran çözücüsü ve sodyum etoksit içerisinde reaksiyon vermeleri sağlandı. Reaksiyonun ilerleyişi TLC yöntemi ile takip edildi ve reaksiyon su ilave edilerek sonlandırıldı. Ara ürün olan bileşik 20 sarı katı olarak elde edildi. Kurutma işlemi yapıldıktan sonra sonraki aşama için kullanıldı (Şekil 5.6).



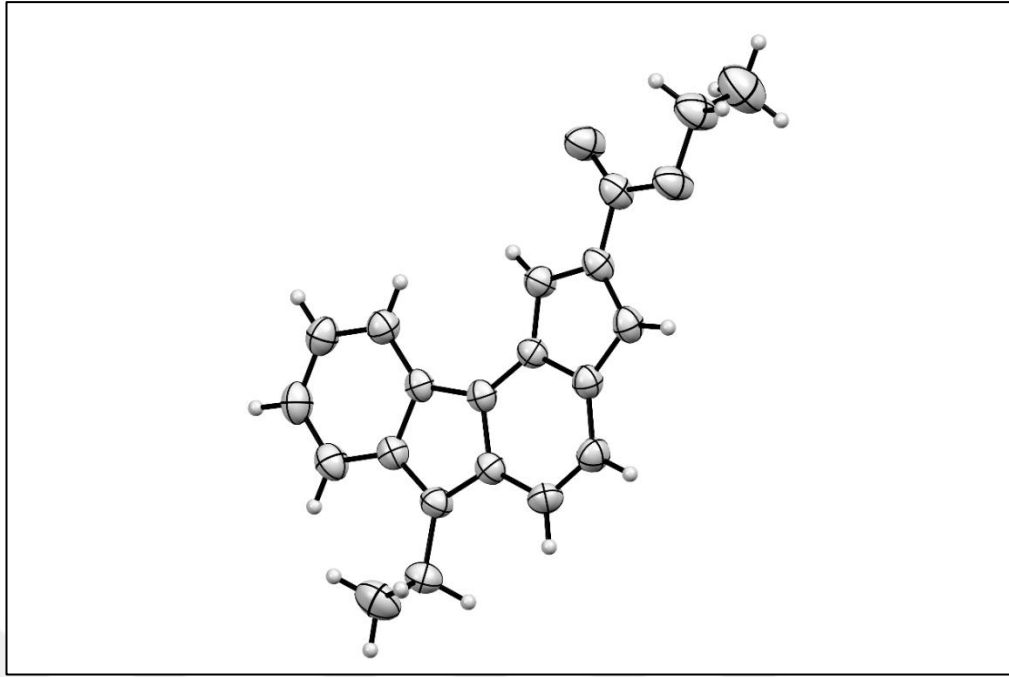
Şekil 5.6: Reaksiyon şartları: $\text{N}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}$, NaOMe , THF-MeOH , $-10\text{ }^\circ\text{C}$, 6 saat.

Vinil azid bileşiğinin oluştuğunu gösteren en önemli kanıt ise bileşiğe alınan FT-IR spektrumunda 2105 ve 1693 cm^{-1} gözlenen ve sırasıyla N_3 ve C=O gruplarına ait olan piklerdir. Sonraki aşamada halka kapama reaksiyonu gerçekleştirildi. Ara ürün olarak elde edilen vinil azid **20** bileşiğinin 1,2-diklorbenzen çözücüsü içerisinde geri soğutucu altında kaynatılması ile halka kapama reaksiyonu vermesi sağlandı. Elde edilen ham ürünün kolon kromatografisi ile saflaştırılması ile **21** bileşiği elde edildi (Şekil 3.6) [Bair, 1990]. **21** nolu bileşiğin yapısı ^1H NMR, ^{13}C NMR, FT-IR ve MALDTI-TOF kütle spektroskopisi yöntemleri ile aydınlatılmıştır. Hemetsberger indol sentez yöntemi kullanılarak gerçekleşen reaksiyonda halkalaşma ürününün elde edildiğinin en önemli kanıtlarından bir tanesi ^1H NMR spektrumunda 9.34 ppm de pirol NH grubuna karşılık gelen singlet pikidir. Aynı zamanda ^{13}C NMR spektrumuna bakıldığında N-etil ve O-etil grublarındaki CH_3 ve CH_2 piklerinin sırasıyla 9.45 , 9.80 , 33.27 ve 56.07 ppm pik verdikleri gözlemlenmektedir. Bunlara ilave **21** nolu bileşiğe ait alınan FT-IR spektrumunda başlangıç bileşiğinde 2105 cm^{-1} de gelen azit (N_3) pikinin kaybalması reaksiyonun gerçekleştiğini gösteren hususlardan bir diğeridir. MALDİ-TOF kütle spektroskopisinde 306 da gelen pik te önerilen yapıyı desteklemektedir.



Şekil 5.7: Reaksiyon şartları: 1,2-diklorbenzen, geri soğutucu altında kaynatma.

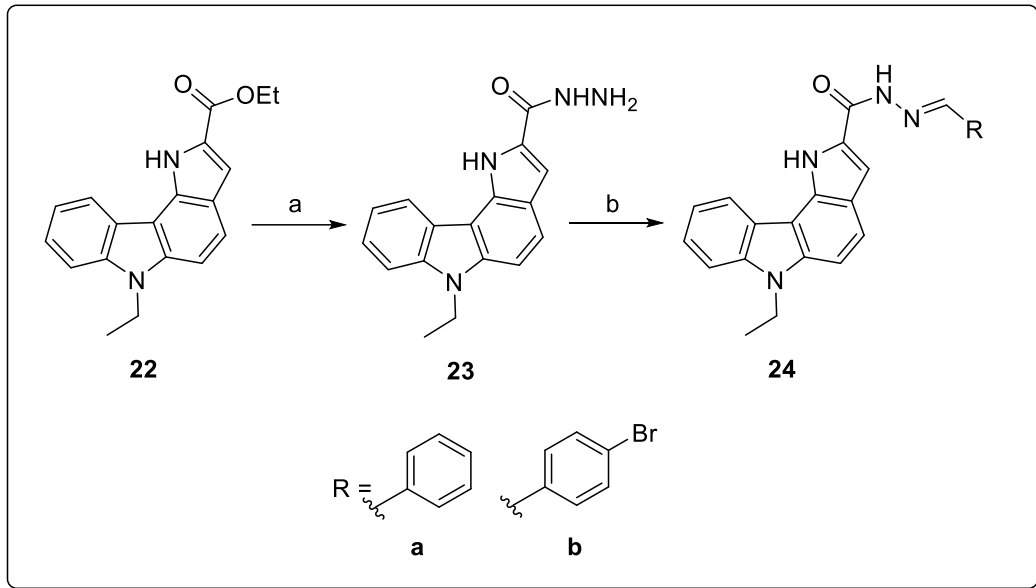
Pirol[3,2-c]karbazol **21** bileşiğine ait uygun kristalin diklormetan/n-hekzan karışımı içerisinde büyütülmesi sonucu X-ray kristal yapısının elde edilmesi sağlandı. **20** numaralı vinil azid ara ürünü üzerinde gerçekleşecek olan halkalaşma reaksiyonu sonucu iki farklı izomerin potansiyel olarak oluşabilme ihtimali mevcuttur. Bunlardan bir tanesi halkalaşmanın karbazolün C4 konuma gerçekleşmesi ve bunun sonucunda pirol[3,2-c]karbazol **21** bileşiğinin oluşması. Diğer bir olasılık ise halkalaşma reaksiyonunun karbazolün C2 konumunda gerçekleşmesi ve pirol[2,3-b]karbazol **22** izomerinin oluşabilmesi. Elde edilen x-ray analiz datası da vinil azid ara ürününün moleküliçi halkalaşma reaksiyonu sonucu karbazol bileşiğinin C4 pozisyonuna kapandığını ve pirol[3,2-c]karbazol **21** bileşiğinin oluştuğunu ortaya koymaktadır (Şekil 5.8).



Şekil 5.8: Pirol karbazolün **21** ortep diyagramı.

Karbazol-3-karbaldehit **16** uygulanan Hemetsberger indol sentezi reaksiyonu sonucu elde edilen 2 pozisyonunda etil ester grubuna sahip pirol[3-2-c karbazol **21** bileşiği hidrazin hidrat ile metanol çözücüsü içerisinde tepkimeye sokularak açilhidrazin **23** bileşiği %65 verimle sentezlendi. Sentezlenen açilhidrazit **23** bileşiğinin yapısının spektroskopik yöntemler kullanılarak tayin edildi. Bu amaç doğrultusunda, DMSO- d_6 çözüsünde alınan ^1H ve ^{13}C NMR spektrumunda öne çıkan bulgular şu şekildedir. Başlangıç bileşiğinde bulunan ester grubuna ait ($-CH_3$ ve $-OCH_2$) 1.50 ile 4.49 ppm civarında gelen proton piklerinin kaybolması bunun ile birlikte 9.91 ppm de hidrazid $-NH$ proton sinyalinin oluşması reaksiyonun başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğinin önemli bir göstergesidir. Pirol halkasında bulunan $-NH$ protonuna ait sinyal 11.87 ppm de gelmektedir bu pikin NMR spektrumunda bu kadar aşağı alana kaymasının nedeni NH protonunun karbonil grubu ile hidrojen bağı oluşturabilmesinden kaynaklanmaktadır. Bileşik **23'** ün ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde başlangıç bileşiğinde 9.30 ve 56.1 ppm de gelen $-CH_3$ ve $-OCH_2$ gözlemlenmemesi reaksiyonu gerçekleştiğini gösteren önemli bir bulgudur.

Sentez kısmının son aşması elde edilen açil hidrazin **23** bileşiği ile benzaldehit ve *p*-bromobenzaldehit bileşiklerinin metanol çözeltisine reaksiyonu sokulması sonucu Schiff bazı ürünleri **24a-b** elde edilmesidir. Sentezlenen yeni bileşiklere ait NMR, FT-IR ve kütle spektrumları yapı önerilen yapılar ile uyumludur.



Şekil 5.9: Reaksiyon şartları: a) $\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, MeOH; b) RCHO , EtOH, AcOH.

13, **14**, **24a** ve **24b** numaralı bileşiklerin fotofiziksel özellikleri UV-vis ve floresans spektrofotometresi ile incelenmiştir. Tablo 5.1’de görüldüğü üzere tez kapsamında incelenen bileşiklerin fotofiziksel özellikleride bağlı olan süstitüent gruplarına göre farklılık göstermiştir.

Bu çalışmada **13**, **14**, numaralı bileşiklerin DMSO:Su (9:1) ve **24b**, **24a** numaralı bileşiklerin kloroform ve dioksan çözücülerinde içersindeki UV-Vis spektrumları incelendiğinde konsantrasyona bağlı olarak dalga boylarında bir kayma gözlenmemiştir. Ayrıca orantılı konsantrasyon azalması ile maximum absorpsiyon değerlerinde orantısız bir azalma gözlenmemiştir.

Karbazol temelli bileşiklerin yüksek floresans özelliklerinden dolayı floresans sensör uygulamalarında sıkça kullanıldığı bilinmektedir. Bu özelliklerinden yararlanılarak dizayn edilen bu bileşiklerden **13** ve **14** numaralı bileşiklerin demir metaline karşı hassas olduğu tespit edilmiştir. **24a** ve **24b** bileşikleri ise sulu ortamda floresans şiddetlerinin aşırı düşmesi nedeniyle metal sensör çalışmaları gerçekleştirilememiştir.

Metal sensör özellikleri incelenen **13** ve **14** numaralı bileşiklerin demir metal iyonları arasında oluşan stokiyometri tayininde kullanılan “Sürekli Değişim Yöntemi (Job’s metodu)” yönteminin sonuçlarına göre mol kesri 0.5 olarak bulunmuştur. Bu durum bağlanma stokiyometrilere 1:1 (ligand:metal) olduğunu göstermektedir.

Tablo 5.1: Tez kapsamında incelenen bileşiklere ait fotofiziksel ölçüm değerleri.

Bileşik	Solvent	λ_{abs} (nm)	$\log \epsilon$	λ_{Em} (nm)
13	DMSO:Su (9:1)	377	4.49	477
14	DMSO:Su (9:1)	378	4.31	464
24a	DMSO	371	4.42	393
24b	DMSO	373	4.38	394

KAYNAKLAR

Aggarwal T., Sushmita Verma A. K., (2019), "Recent advances in the synthesis of carbazoles from indoles", *Org. Biomol. Chem.*, 17(36), 8330–8342.

Akué-Gédu R., Rossignol E., Azzaro S., Knapp S., Filippakopoulos P., Bullock A. N., Bain J., Cohen P., Prudhomme M., Anizon F., (2009), "Synthesis, kinase inhibitory potencies, and in vitro antiproliferative evaluation of new pim kinase inhibitors", *Journal of Medicinal Chemistry*, 52(20), 6369–6381.

Aragay G., Merkoçi A. (2012), "Nanomaterials application in electrochemical detection of heavy metals", *Electrochimica Acta*, 8449–61.

Bakar C., Baba A. (2009), "Metaller ve insan sağlığı: yirminci yüzyıldan bugüne ve geleceğe miras kalan çevre sağlığı sorunu", 1. Tıbbi Jeoloji Çalıştayı, 30, 162-185.

Bingul M., Şenkuytu E., Boğa M., Uslu T. N., Kandemir H., Sengul I. F., (2019), "Synthesis, photophysical and antioxidant properties of pyrrolo[3,2-c]carbazole and dipyrrolo[3,2-c:2',3'-g]carbazole compounds", *Research on Chemical Intermediates* 45(3), 997–1008.

Bingul M., Şenkuytu E., Sağlam M. F., Boga M., Kandemir H., Sengul I. F., (2019), "Synthesis, photophysical and antioxidant properties of carbazole-based bis-thiosemicarbazones", *Research on Chemical Intermediates* 45(9), 4487–4499.

Bolton R. E., Moody C. J., Rees C. W., Tojo G., (1987), "Vinyl azides in heterocyclic synthesis. Part 8. Synthesis of the naturally occurring phosphodiesterase inhibitors PDE-I and PDE-II", *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 1(0), 931–935.

Boström J., Hogner A., Llinàs A., Wellner E., Plowright A. T., (2012), "Oxadiazoles in Medicinal Chemistry", *Journal of Medicinal Chemistry* 55(5), 1817–1830.

Christopher Leslee D. B., Karuppannan S., Karmegam M. V., Gandhi S., Subramanian S., (2019), "A Fluorescent Turn-On Carbazole-Rhodanine Based Sensor for Detection of Ag⁺ Ions and Application in Ag⁺ Ions Imaging in Cancer Cells", *Journal of Fluorescence*, 29(1), 75–89.

Drummen G., (2012), "Fluorescent Probes and Fluorescence (Microscopy) Techniques — Illuminating Biological and Biomedical Research", *Molecules*, 17(12), 14067–14090.

Du X., Gu H., Liu X., Li W., Lv S., Ding H., Li L., Qiu D., Hao H., (2023), "Selective and reversible chemical sensor for methamphetamine detection using AIEgen and cucurbit[7]uril", *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 100275.

Fabrizzi L., (2020), "Beauty in Chemistry: Making Artistic Molecules with Schiff Bases", *The Journal of Organic Chemistry*, 85(19), 12212–12226.

Fondo M., García-Deibe A. M., Ocampo N., Sanmartín J., Bermejo M. R., Oliveira E., Lodeiro C., (2008), "From dinuclear to tetranuclear zinc complexes through carboxylate donors: structural and luminescence studies", *New J. Chem.*, 32(2), 247–257.

Fousteris M. A., Papakyriakou A., Koutsourea A., Manioudaki M., Lampropoulou E., Papadimitriou E., Spyroulias G. A., Nikolaropoulos S. S., (2008), "Pyrrolo[2,3-a]carbazoles as Potential Cyclin Dependent Kinase 1 (CDK1) Inhibitors. Synthesis, Biological Evaluation, and Binding Mode through Docking Simulations", *Journal of Medicinal Chemistry*, 51(4), 1048–1052.

Ghavami S., Hashemi M., Ande S. R., Yeganeh B., Xiao W., Eshraghi M., Bus C. J., Kadkhoda K., Wiechec E., Halayko A. J., (2009), "Apoptosis and cancer: mutations within caspase genes", *Journal of Medical Genetics*, 46(8), 497–510.

Giraud F., Pereira E., Anizon F., Moreau P., (2019), "Synthesis and Applications of Dihydropyrrolocarbazoles", *European Journal of Organic Chemistry*, 2019(31–32), 5025–5042.

Grazulevicius J. V., Strohriegl P., Pielichowski J., Pielichowski K., (2003), "Carbazole-containing polymers: synthesis, properties and applications", *Progress in Polymer Science*, 28(9), 1297–1353.

Güler Ü. A., Can Ö. P., (2017), "Kimyasal Kontaminantların Çevre Sağlığı ve Gıdalar Üzerine Etkileri", *Sinop Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 2(1), 170–195.

Gupta K. C., Sutar A. K., (2008), "Catalytic activities of Schiff base transition metal complexes", *Coordination Chemistry Reviews*, 252(12–14), 1420–1450.

Gupta V. D., Padalkar V. S., Phatangare K. R., Patil V. S., Umape P. G., Sekar N., (2011), "The synthesis and photo-physical properties of extended styryl fluorescent derivatives of N-ethyl carbazole", *Dyes and Pigments*, 88(3), 378–384.

He Y., Yin J., Wang G., (2018), "New selective “on-off” fluorescence chemosensor based on carbazole Schiff base for Fe³⁺ detection", *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 54(2), 146–152.

Homocianu M., Ipate A. M., Hamciuc C., Airinei A., (2018), "Photophysical Properties of some 1,3,4-Oxadiazole Derivatives Containing Phenolphthalein, Fluorene and Bisphenol A Units", *Journal of Fluorescence*, 28(5), 1217–1224.

Kafadar F. N., Saygıdeğer S., (2010), "Gaziantep İlinde Organize Sanayi Bölgesi Atık Suları İle Sulanan Bazı Tarım Bitkilerinde Kurşun (Pb) Miktarlarının Belirlenmesi.", *Ekoloji Dergisi*, 19(75).

Karuk Elmas Ş. N., (2019), "Biyotiyollerin tayini için perilen diimid temelli floresans problemlerin geliştirilmesi ve uygulamaları", *Doktora Tezi*, Karamaoğlu Mehmet Bey Üniversitesi.

Khan S., Chen X., Almahri A., Allehyani E. S., Alhumaydhi F. A., Ibrahim M. M., Ali S., (2021), "Recent developments in fluorescent and colorimetric chemosensors based on schiff bases for metallic cations detection: A review", *Journal of Environmental*

Chemical Engineering, 9(6), 106381.

Knittel D., Hemetsberger H., Weidmann H., (1970), "Enazide, 2. Mitt.: Synthese von 1,3-Diaryl-3-azido-propenenen (α -Azidochalkonen)", Monatshefte Für Chemie / Chemical Monthly, 101(1), 157–160.

Knölker H.-J., Reddy K. R., (2002), "Isolation and Synthesis of Biologically Active Carbazole Alkaloids", Chemical Reviews, 102(11), 4303–4428.

Lee S., Oh J., Kim D., Piao Y., (2016), "A sensitive electrochemical sensor using an iron oxide/graphene composite for the simultaneous detection of heavy metal ions", Talanta, 160528–536.

Li G., Liu Z., Gao W., Tang B., (2023), "Recent advancement in graphene quantum dots based fluorescent sensor: Design, construction and bio-medical applications", Coordination Chemistry Reviews, 478214966.

Li Y., Ding J., Day M., Tao Y., Lu J., D'orio M., (2004), "Synthesis and Properties of Random and Alternating Fluorene/Carbazole Copolymers for Use in Blue Light-Emitting Devices", Chemistry of Materials, 16(11), 2165–2173.

Lodeiro C., Lima J. C., Parola A. J., Seixas de Melo J. S., Capelo J. L., Covelo B., Tamayo A., Pedras B., (2006), "Intramolecular excimer formation and sensing behavior of new fluorimetric probes and their interactions with metal cations and barbituric acids", Sensors and Actuators B: Chemical, 115(1), 276–286.

Önder S., (2012), "Atıksular ile sulanan zirai alanlardaki ağır metal kirliliğinin araştırılması", Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi.

Park T. (1990), "Preparation of heteropolycyclic aromatic aminoalkanol derivatives as antitumor agents", U.S. Patent, 4,919,218.

Pundi A., Chang C. J., Chen J., Hsieh S. R., Lee M. C., (2021), "A chiral carbazole based sensor for sequential “on-off-on” fluorescence detection of Fe³⁺ and tryptophan/histidine", Sensors and Actuators B: Chemical, 328129084.

Rodriguez-Salvador L., Zaballos-Garcia E., Gonzalez-Rosende E., Testa M. L., Sepulveda-Arques J., Jones R. A., (2000), "Thermolysis of 3-(Carbazol-3-yl)-2-azidopropenoates", Tetrahedron, 56(26), 4511–4514.

Çağlı M., (2014), "Süstitüe Karbazollerin Sentezi, Karakterizasyonu Ve Hesapsal Çalışmaları", Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi.

Saglam M. F., Bingul M., Şenkuytu E., Boga M., Zorlu Y., Kandemir H., Sengul I. F., (2020), "Synthesis, characterization, UV–Vis absorption and cholinesterase inhibition properties of bis-indolyl imine ligand systems", Journal of Molecular Structure, 1215128308.

Saglam M. F., Gündogdu A., Hora M., Kandemir H., Sengul I. F., (2021), "Synthesis of pyrrolo[3,2-c]carbazole-2-carbohydrazides and pyrrolo[3,2-c]carbazol-2-yl-1,3,4-oxadiazoles and their in vitro antibacterial evaluation", Synthetic Communications, 51(20), 3164–3174.

Salam L. B., Ilori M. O., Amund O. O., (2017), "Properties, environmental fate and biodegradation of carbazole", 3 Biotech, 7(2), 111.

Savran T., Karuk Elmas S. N., Aydin D., Arslan S., Arslan F. N., Yilmaz I., (2022), "Design of multiple-target chemoprobe: "naked-eye" colorimetric recognition of Fe³⁺ and off-on fluorogenic detection for Hg²⁺ and its on-site applications", Research on Chemical Intermediates, 48(3), 1003–1023.

Sengul I. F., Okutan E., Kandemir H., Astarci E., Çoşut B., (2015), "Carbazole substituted BODIPY dyes: Synthesis, photophysical properties and antitumor activity", Dyes and Pigments, 12332–38.

Sengul Erhan; Kandemir, Hakan I. F. A., (2016), "Synthesis of Novel Pyrrolo[3,2-c]carbazole and Dipyrrolo[3,2-c:2',3'-g]carbazole Derivatives", Synlett, 27(08), 1277–1281.

Shen Y., Gao X., Lu H. J., Nie C., Wang J., (2023), "Electrochemiluminescence-based innovative sensors for monitoring the residual levels of heavy metal ions in environment-related matrices", Coordination Chemistry Reviews, 476214927.

Çiçek B., Çağlı M., Tülek R., Teke A., (2020), "Synthesis and optical characterization of bipod carbazole derivatives", Heterocyclic Communications, 148–156.

Tümay S. O. (2020), "Floresans özellik gösteren fosfazen çekirdekli bileşiklerin sentezi ve sensör özelliklerinin incelenmesi", Doktora Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi.

Tümay S. O., Haddad Irani-nezhad M., Khataee A., (2020), "Design of novel anthracene-based fluorescence sensor for sensitive and selective determination of iron in real samples", Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 402112819.

Viji M., Nagarajan R., (2012), "RuCl₃/SnCl₂ mediated synthesis of pyrrolo[2,3-c]carbazoles and consequent preparation of indolo[2,3-c]carbazoles", Tetrahedron, 68(11), 2453–2458.

Wang P., Okamura T. A., Zhou H. P., Sun W. Y., Tian Y. P., (2013), "Metal complex with terpyridine derivative ligand as highly selective colorimetric sensor for iron(III)", Chinese Chemical Letters, 24(1), 20–22.

Xi P., Zheng C., Yu X., Zhang T., Qu S., Pu S., (2023), "The interactive effect between the oxazole-containing optical switch nucleus and carbazole-containing salicylidene Schiff base: Enhancing photoreactivity and tuning the ion sensing property", Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 436114352.

Yin J., Ma Y., Li G., Peng M., Lin W., (2020), "A versatile small-molecule fluorescence scaffold: Carbazole derivatives for bioimaging", Coordination Chemistry Reviews, 412213257.

Zhang D., Xu F., Lu Q., Zhang R., Xia J., (2023), "Poly(3-amino-carbazole) derivatives containing 1,10-phenanthroline and 8-hydroxyquinoline ligands: Synthesis, properties and application as ion sensors", Spectrochimica Acta Part A:

Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 295122608.

Zhang F. F., Gan L. L., Zhou C. H., (2010), "Synthesis, antibacterial and antifungal activities of some carbazole derivatives", Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, 20(6), 1881–1884.

Zhou J.-A., Tang X.-L., Cheng J., Ju Z.-H., Yang L.-Z., Liu W.-S., Chen C.-Y., Bai D.-C., (2012), "An 1,3,4-oxadiazole-based OFF–ON fluorescent chemosensor for Zn²⁺ in aqueous solution and imaging application in living cells", Dalton Trans. 41(35), 10626–10632.



ÖZGEÇMİŞ

İlk, orta ve lise tahsilini Kırşehir in Kaman ilçesinde tamamlayan Gökhan ÖZBEK, 2010 yılında Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden mezun olmuştur. 2011 yılında Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Eğitim Fakültesi'nde Formasyon eğitimi almıştır. 2020 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimine başlamıştır. 2015 yılında M.E.B. da Kimya öğretmeni olarak göreve başlamış ve şu an Okul Md. Yrd. olarak görevine devam etmektedir.



EKLER

Ek A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayınlar

Özbek G., Kaya N. E., Şengül İ. F., (2023), “Piról [3,2-c] Karbazól Türevlerinin Sentezlenmesi ve Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi”, 7. GTÜ Lisansüstü Araştırmalar Sempozyumu, Gebze, TÜRKİYE, 31 Mayıs – 01 Haziran.

Ek B: X-Ray Data

Tablo B1.1: 13, 14 ve 21 nolu bileşiklerin X-ray verileri.

Identification code	21 Numaralı Bileşik	13 Numaralı Bileşik	14 Numaralı Bileşik
Empirical formula	C ₁₉ H ₁₈ N ₂ O ₂	C ₂₄ H ₁₈ N ₄ O	C ₂₅ H ₂₀ N ₄ O
Formula weight	306.35	378.42	392.45
Temperature/K	273.15	273.15	273.15
Crystal system	monoclinic	orthorhombic	orthorhombic
Space group	P2 ₁ /c	Pbcn	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
a/Å	15.4257(15)	18.2974(17)	8.680(2)
b/Å	4.8587(5)	17.0115(16)	14.260(4)
c/Å	20.832(2)	14.0140(12)	17.131(5)
α/°	90	90	90
β/°	99.060(2)	90	90
γ/°	90	90	90
Volume/Å ³	1541.8(3)	4362.1(7)	2120.5(10)
Z	4	8	4
ρ _{calc} /cm ³	1.320	1.152	1.229
μ/mm ⁻¹	0.087	0.073	0.078
F(000)	648.0	1584.0	824.0
Crystal size/mm ³	0.693 × 0.074 × 0.058	0.197 × 0.118 × 0.077	0.453 × 0.162 × 0.08
Radiation	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
2θ range for data collection/°	3.96 to 50.078	3.268 to 50.048	5.262 to 54.938
Index ranges	-18 ≤ h ≤ 18, -5 ≤ k ≤ 5, -24 ≤ l ≤ 24	-21 ≤ h ≤ 21, -20 ≤ k ≤ 20, -16 ≤ l ≤ 16	-11 ≤ h ≤ 11, -18 ≤ k ≤ 18, -22 ≤ l ≤ 22
Reflections collected	18640	51891	40088

Tablo B1.1: Devam.

Independent reflections	2724 [$R_{\text{int}} = 0.0593$, $R_{\text{sigma}} = 0.0401$]	3851 [$R_{\text{int}} = 0.1052$, $R_{\text{sigma}} = 0.0558$]	4851 [$R_{\text{int}} = 0.0787$, $R_{\text{sigma}} = 0.0477$]
Data/restraints/parameters	2724/0/210	3851/0/263	4851/0/273
Goodness-of-fit on F^2	1.035	0.992	1.057
Final R indexes [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0420$, $wR_2 = 0.0989$	$R_1 = 0.0626$, $wR_2 = 0.1592$	$R_1 = 0.0526$, $wR_2 = 0.1227$
Final R indexes [all data]	$R_1 = 0.0644$, $wR_2 = 0.1128$	$R_1 = 0.1329$, $wR_2 = 0.1967$	$R_1 = 0.0767$, $wR_2 = 0.1356$
Largest diff. peak/hole / $e \text{ \AA}^{-3}$	0.16/-0.16	0.18/-0.21	0.39/-0.19