

## 3,3'-[(E)-eten-1,2-diil]di(9-heksil-9H-karbazol) bileşiğinin sentezi, X-ışını yapı tayini ve teorik yapı tahmini

Erol Asker<sup>1\*</sup>, Orhan Zeybek<sup>2</sup>, Fahrettin Filiz<sup>3</sup>

26.02.2016 Geliş/Received, 09.05.2016 Kabul/Accepted

### ÖZ

3,3'-[(E)-eten-1,2-diil]di(9-heksil-9H-karbazol) bileşiği 9H-karbazoldan çıkarak üç basamakta sentezlenmiş ve yapısı spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır. Kristal yapısı monoklinik uzay grubu  $P2_1/c$ 'de çözülmüş ve geometrik özellikleri yarı-deneysel PM7 ve teorik DFT/B3LYP hesaplamalarla elde edilen verilerle karşılaştırılmıştır. DFT hesapsal sonuçlar ile X-ışını kırınımı deneysel sonuçlar arasında yüksek korelasyon belirlenmiştir. Kristal yapıdaki moleküller arası etkileşimler hesaplanan öncü orbitallerle açıklanmaya çalışılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** 1,2-dikarbazoliletan, kristal yapı, DFT ve PM7 hesaplamaları

## Synthesis, X-ray structural characterization and theoretical prediction of 3,3'-[(E)-ethene-1,2-diyl]di(9-hexyl-9H-carbazole)

### ABSTRACT

3,3'-[(E)-ethene-1,2-diyl]di(9-hexyl-9H-carbazole) compound was synthesized in three steps beginning from 9H-carbazole and its structure was characterized via spectroscopic techniques. Its crystal structure was solved in monoclinic space group  $P2_1/c$  and geometrical properties were compared with data obtained from PM7 and DFT/B3LYP theoretical calculations. High correlation between DFT computational and X-ray diffraction experimental results has been determined. Intermolecular associations in crystal structure have been attempted to be explained using the calculated frontier orbitals.

**Keywords:** 1,2-dicarbazolyethene, crystal structure, DFT and PM7 computations

\* Sorumlu Yazar / Corresponding Author

<sup>1</sup> Balıkesir Üniversitesi, Necatibey Eğitim Fakültesi, Kimya Eğitimi Anabilim Dalı, Balıkesir - asker@balikesir.edu.tr

<sup>2</sup> Balıkesir Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Balıkesir - orhanzeybek@gmail.com

<sup>3</sup> Balıkesir Üniversitesi, Necatibey Eğitim Fakültesi, Kimya Eğitimi Anabilim Dalı, Balıkesir - ffiliz@balikesir.edu.tr

## 1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Hem polimerik hem de düşük molekül kütleli amorf yapılı karbazol bileşiklerinin endüstride opto-elektronik organik ışık-yayan cihazlarda yarı -iletken olarak kullanılması bu tür bileşiklere olan ilgiyi her geçen gün artırmaktadır. Literatürde farklı karbazol tabanlı yarı-iletkenlerin sentezi ve elektronik özelliklerinin belirlenmesine yönelik çok sayıda çalışmaya rastlamak mümkündür [1-4]. Düşük molekül kütleli karbazol bileşiklerinin amorf yapıları ince filmlerinin büyütülmeleri için gerekliliktir. Ayrıca,  $\pi$ -sistemlerinin elektron yoğunluğu bu tür bileşiklerin yaydıkları floresans ve fosforesans ışığının dalga boyuna etki etmektedir. En yüksek enerjili dolu moleküler orbital (HOMO) ve en düşük enerjili boş moleküler orbital (LUMO) arasındaki enerji farkı foto-iletkenlikte birincil önemdedir. Bu yüzden araştırmacılar düşük HOMO-LUMO aralığında sahip organik iletkenler üzerine yoğunlaşmışlardır [5-7]. Bir heteroaromatik bileşik olan karbazol 14  $\pi$ -elektronu ve düzlem geometrisiyle kolay kristal oluşturabilecek bir yapıdadır. Literatürde karbazol tabanlı moleküler ve polimerik bileşiklerin sentezi, iletkenlik özelliklerinin belirlenmesi ve aygıt üretimine yönelik çok sayıda çalışmadan bir kaçını burada listelenmiştir [8-11]. Karbazol sisteminden amorf yapılar elde edebilmek için farklı pozisyonlara alkil ve aril sübstitüentler bağlanarak molekül boyutunu artırmak bir çözüm olabilir. Bu çalışmada 3,3'-[(E)-eten-1,2-diil]di(9-heksil-9H-karbazol) sentezlenerek yapısı deneysel olarak tek kristal X-ışını kırınımı ve teorik olarak yarı ampirik PM7 ve yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) hesapsal yöntemlerle incelenmiştir.

## 2. DENEYSEL BÖLÜM (EXPERIMENTAL SECTION)

### 2.1. 3,3'-[(E)-eten-1,2-diil]di(9-heksil-9H-karbazol) sentezi (Synthesis of 3,3'-[(E)-ethene-1,2-diyl]di(9-hexyl-9H-carbazole))

Yuvarlak tabanlı 500 mL'lik bir tepkime balonunda manyetik karıştırıcıyla karıştırmak suretiyle 9H-karbazol (1.67 g, 0.1 mol) 200 mL asetonda oda sıcaklığında çözüldükten sonra sıcaklık buz banyosunda yaklaşık 0 °C'ye düşürüldü ve karışıma 0.12 mol KOH ilave edildi. Tepkime karışımı bu sıcaklıkta 30 dak. karıştırıldıktan sonra üzerine 0.12 mol 1-bromoheksan damla-damla ilave edildi ve sıcaklık tekrar oda sıcaklığına yükseltilerek karıştırmaya 3 saat daha devam edildi. Bu süre sonunda karışım buz-su üzerine dökülerek tepkime sonlandırıldı. Katı, bej çökelti olarak elde edilen 9-heksil-9H-karbazol deiyonize su ile vakum

filtrasyonu ile yıkandıktan sonra açık havada kurutuldu ve heksandan kristallendirildi (e.n. 64-65°C).

Buz banyosunda, argon atmosferi altında 25 mL dimetilformamit (DMF) ve 1.84 g (12 mmol) POCl<sub>3</sub> 30 dak. karıştırılmak suretiyle kompleks oluşturuldu. Buna 2.51 g (10 mmol) 9-heksil-9H-karbazol ilave edildi ve 12 s. süreyle 80-90 °C'de karıştırıldı. Bu süre sonunda tepkime karışımı buz parçaları üzerine dökülerek ham ürün çöktürüldü, ardından vakumlu filtrasyonla süzülde, deiyonize suyla yıkandı ve açık havada kurutuldu. EtOH'dan kristallendirme yoluyla 2.15 g (%77 verim) 9-heksil-9H-karbazol-3-karbaldehit açık sarı iğne kristaller şeklinde elde edildi.

3,3'-[(E)-eten-1,2-diil]di(9-heksil-9H-karbazol) literatür yöntemine göre [12] 1.40 g (5 mmol) 9-heksil-9H-karbazol-3-karbaldehit indirgenmeli kenetlenme tepkimesiyle elde edilmiştir 55% verim, e.n. 192.23 °C (DSC); FTIR (ATR)  $\bar{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>): 3030, 2949, 2923, 2853, 1627, 1598, 1491, 1023, 875, 806; <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 8.17 (s, 2H), 8.04 (d,  $J$  = 7.24 Hz, 2H), 7.83 (d,  $J$  = 7.90 Hz, 2H), 7.40 -7.02 (m, 8H), 4.14 (t,  $J$  = 7.31 Hz, 4H), 1.72 (kuintet,  $J$  = 7.52 Hz, 4H), 1.40-1.15 (m, 12H), 0.76 (t,  $J$  = 7.30 Hz, 6H); <sup>13</sup>C NMR: (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 139.8, 138.9, 128.1, 125.9, 124.6, 123.3, 122.3, 121.7, 119.7, 119.3, 117.8, 117.3, 107.6, 42.0, 30.5, 27.9, 25.9, 21.5, 13.0; UV-Vis, (1,2-dikloroetan),  $\lambda_{max}/nm$  ( $\epsilon \times 10^{-3}$  L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>): 249 (64.1), 308 (53.3), 342 (57.8).

### 2.2. Tek Kristal X-ışını Kırınım Analizi (Single Crystal X-Ray Diffraction Analysis)

Tek kristal X-ışını kırınım analizi için uygun kristaller 1:1 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:heksan karışımından yavaş buharlaştırma yöntemiyle elde edilmiştir. X-ışını kırınım ölçümleri oda sıcaklığında CCD dedektörü ile donanmış Mo K- $\alpha$  ( $\lambda$  = 0.70926 Å) radyasyonu ile bir Bruker APEX-II difraktometre kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Veri toplanmasında Bruker APEX2 ve birim hücre arıtımında Bruker SAINT [13]; veri özleştirmede SORTAV [14]; yapı çözmeye SIR92 [15]; yapı arıtmada SHELXL-97 [16]; molekül çizimlerinde ORTEP-3 for Windows [17] ve Mercury 3.7 [18]; verilerin basıma hazırlanmasında WinGX [17] kullanılmıştır. Metil grubu hidrojenleri dışındaki tüm atomlar E-haritada bulunmuş ve anizotropiksel olarak arıtılmışlardır; metil grubu hidrojen atomları fark Fourier haritasından tespit edilmiş ve C atomu üzerine bağ uzunluğu 0.96 Å ve Uiso(H) = 1.5Ueq(C) olacak şekilde yerleştirilmişlerdir. Kristal verileri, veri toplama ve arıtma detayları Tablo 1'de verilmiştir. Bu bileşik için destekleyici veriler Cambridge Crystallographic Data Centre'de (CCDC #949714) depolanmıştır. Bu veriler

<http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html> (or from the Cambridge Crystallographic Data Centre, 12, Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: +44 1223 336033) aracılığıyla ücretsiz olarak ulaşmak mümkündür.

Tablo 1. Kristal verileri, veri toplama ve arıtma detayları (Crystal data, data collection and refinement details)

<b>Kristal verileri</b>	
Kimyasal formül	C <sub>38</sub> H <sub>42</sub> N <sub>2</sub>
M <sub>r</sub>	263.37
Kristal sistemi, uzay grubu	Monoklinik, P <sub>2</sub> <sub>1</sub> /c
Sıcaklık (K)	293
a, b, c (Å)	5.0415 (1), 14.4837 (3), 20.6157 (4)
β (°)	90.292 (1)
V (Å <sup>3</sup> )	1505.33 (5)
Z	4
Radyasyon türü	Mo Kα
μ (mm <sup>-1</sup> )	0.07
Kristal boyutu (mm)	0.29 × 0.25 × 0.21
<b>Veri toplanması</b>	
Difraktometre	Bruker APEX2
Absorpsiyon düzeltme	Yok
Ölçülen, bağımsız ve gözlemlenen [I > 2σ(I)] yansıma sayısı	28211, 3919, 3181
R <sub>int</sub>	0.032
(sin θ/λ) <sub>max</sub> (Å <sup>-1</sup> )	0.678
<b>Arıtma</b>	
R[F <sup>2</sup> > 2σ(F <sup>2</sup> )], wR(F <sup>2</sup> ), S	0.089, 0.247, 0.89
Yansıma sayısı	3919
Parametre sayısı	253
H-atomu uygulaması	H atomları bağımsız ve zorlamalı karma yöntemlerle arıtılmıştır
Δρ <sub>max</sub> , Δρ <sub>min</sub> (e Å <sup>-3</sup> )	0.96, -0.24

### 2.3. Hesapsal Analiz (Computational Analysis)

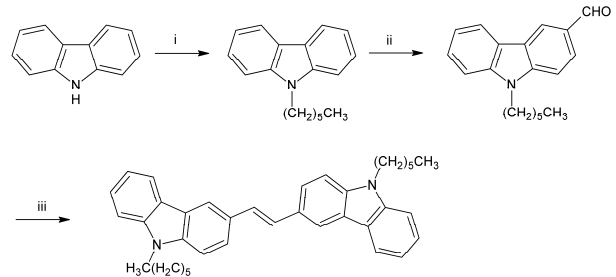
3,3'-[(E)-eten-1,2-diil]di(9-heksil-9H-karbazol) bileşiğinin yapısı teorik olarak X-ışını kırınım analizinden deneysel olarak elde edilen x, y ve z koordinatlarının Avogadro (v 1.1.1) moleküler düzenleme ve görüntüleme programına [19] aktarılmış ve buradan diğer hesaplamalar için giriş dosyaları oluşturulmuştur. Yoğunluk fonksiyonel teori (Density functional theory, DFT) ve tek nokta enerji hesaplamaları Lee, Yang ve Parr korelasyon enerjili 3 parametrelili Becke'nin melez yöntemi (B3LYP) ile 6-31G(d,p) baz seti kullanılarak [20-22] GAMESS (General Atomic and Molecular Electronic Structure System) [23,24] programında gerçekleştirilmiştir. Moleküller-arası etkileşimi

incelemek için kristal yapıdan elde edilen veriler yine aynı yöntemle Parametreleştirme Metodu 7 (PM7) Hamiltonian ve Polack Riberie minimalleştirme algoritması kullanılarak MOPAC2012 [25] yarı-deneysel hesaplama programına giriş dosyası oluşturularak yapılmıştır. Üç-boyutlu grafiksel gösterimler ve geometri analizleri için VMD (Visual Molecular Dynamics) [26] ve Mercury 3.7 [18] programları kullanılmıştır.

### 3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA (CONCLUSIONS AND DISCUSSION)

#### 3.1. Sentez (Synthesis)

3,3'-[(E)-eten-1,2-diil]di(9-heksil-9H-karbazol) üç basamakta aşağıdaki tepkime şemasına göre elde edilmiştir. İlk olarak bir aromatik amin olan karbazoldan asit-baz tepkimesine göre azota bağlı olan hidrojen, OH bazı tarafından uzaklaştırılarak karbazolür anyonu oluşmuştur. Tepkimede denge her ne kadar OH lehine olsa da oluşan düşük derişimdeki karbazolür iyonları bir sonraki tepkimenin gerçekleşmesi için yeterlidir. Zira bu tepkimede hız belirleyici basamak S<sub>N</sub>2 mekanizmasına göre gerçekleşen karbazolür anyonu ile CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>Br arasındaki nükleofilik yerdeğiştirme tepkimesidir.



Şema 1. 3,3'-[(E)-eten-1,2-diil]di(9-heksil-9H-karbazol)un sentezi ve tepkime şartları. i) KOH, CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>Br, Aseton; ii) DMF, POCl<sub>3</sub>; iii) Zn, TiCl<sub>4</sub>, piridin, THF. (Synthesis and reaction conditions of 3,3'-[(E)-ethene-1,2-diyl]di(9-hexyl-9H-carbazole). i) KOH, CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>Br, Acetone; ii) DMF, POCl<sub>3</sub>; iii) Zn, TiCl<sub>4</sub>, pyridine, THF.)

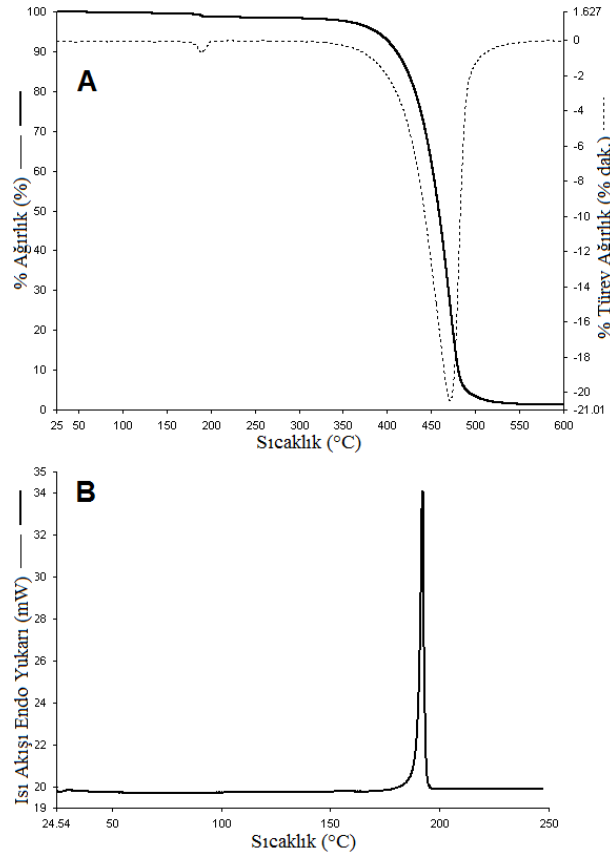
İkinci basamak klasik Vilsmeier-Haack formilleme tepkimesini içermektedir. Burada öncelikle DMF ile POCl<sub>3</sub> arasında eksotermik bir tepkimeyle kompleks oluşmuş, ardından 9-heksil-9H-karbazolün ilavesiyle aromatik yerdeğiştirme tepkimesi gerçekleşmiştir. Karbazol halkarından azot süstitüentine göre para konumundaki karbon daha fazla elektron lokalizasyonu dolayısıyla reaktif merkezdir. Az miktarda orto süstitüe ürün de elde edilmesi beklenmesine rağmen bu ürün izole edilememiştir.

Sentezin üçüncü ve son basamağı iki karbazol halkasını etenil köprüsüyle birleştiren indirgenmeli-kenetlenme tepkimesidir. Bu tepkimede öncelikle pinakol

kenetlenmesi ile Zn/TiCl<sub>4</sub> ile 1,2-diol ürünü oluşmuş, oluşan bu ürün yüksek sıcaklıkta daha ileri düzeyde indirgenerek hedeflenen bileşiği vermiştir. Bu bileşik azot üzerindeki bağ-yapmayan elektron çiftlerinin de katılımıyla toplam 30  $\pi$ -elektron sistemine sahip bir bileşiktir ve bu özelliği ile organik yarı-iletken olarak endüstriyel potansiyele sahip olduğu düşünülmektedir.

### 3.2. Termal Analiz (Thermal Analysis)

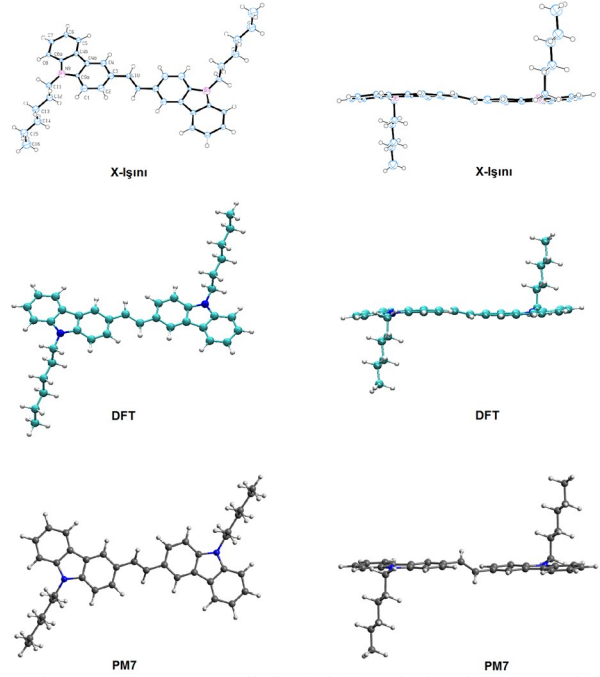
Sentezlenen bileşiğin termal özellikleri termogravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) yöntemleriyle azot atmosferi altında analiz edilmiştir. TGA ve DSC eğrileri Şekil 1'de verilmiştir. DSC eğrisinden görüleceği üzere 3,3'-[(E)-eten-1,2-diil]di(9-heksil-9H-karbazol) kristal yapılıdır ve 192.23 °C erime noktasına ( $T_m$ ) sahiptir. TGA verilerinden başlangıç kütle kaybının (%10 kütle kaybı) görüldüğü sıcaklık,  $T_b$ , 410.65 °C olduğu belirlenmiştir. Bu da sentezlenen bileşiğin inert atmosferde ısıya karşı oldukça dayanıklı olduğunu göstermektedir.



Şekil 1. 3,3'-[(E)-eten-1,2-diil]di(9-heksil-9H-karbazol)un (A) TGA ve (B) DSC eğrileri ((A) TGA and (B) DSC curves of 3,3'-[(E)-ethen-1,2-diyl]di(9-hexyl-9H-carbazole))

### 3.3. Yapı Analizi (Structural Analysis)

Sentezlenen bileğin yapısı tek-kristal X-ışını kırınım yöntemiyle ve hesapsal olarak (DFT ve PM7) analiz edilmiş, bu iki yöntemin verileri karşılaştırılarak teorik hesaplamaların benzer yapıların tahmininde kullanılabilirliği sınanmıştır. Bu üç yöntemle elde edilen koordinatlara göre çizilen yapılar Şekil 2'de verilmiştir.



Şekil 2. 3,3'-[(E)-eten-1,2-diil]di(9-heksil-9H-karbazol)un deneysel ve teorik olarak elde edilen yapılarının iki farklı görünümü (Two different views of experimentally and theoretically obtained structure of 3,3'-[(E)-ethen-1,2-diyl]di(9-hexyl-9H-carbazole))

Deneysel olarak belirlenen bağ uzunlukları ve bağ açıları literatürdeki benzer yapıları karbazol bileşiklerinkine uyumluluk göstermektedir [27,28]. Deneysel ve teorik olarak belirlenen bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2. 3,3'-[(E)-eten-1,2-diil]di(9-heksil-9H-karbazol)un deneysel ve hesapsal geometrik parametreleri (Experimental and computational geometric parameters of 3,3'-[(E)-ethen-1,2-diyl]di(9-hexyl-9H-carbazole))

Bağ uzunluğu (Å)	Deneysel		Teorik
	X-ışını	DFT	PM7
N9—C9A	1.383 (3)	1.387	1.404
N9—C8A	1.388 (3)	1.389	1.405
C1—C2	1.386 (4)	1.387	1.389
C1—C9A	1.401 (4)	1.398	1.395
C2—C3	1.421 (4)	1.418	1.407
C3—C4	1.399 (4)	1.402	1.397
C3—C10	1.468 (4)	1.461	1.461

C4—C4A	1.396 (4)	1.393	1.386
C4A—C9A	1.412 (4)	1.418	1.434
C4A—C4B	1.448 (3)	1.446	1.445
C4B—C5	1.398 (4)	1.398	1.388
C4B—C8A	1.413 (4)	1.419	1.434
C5—C6	1.391 (4)	1.392	1.392
C6—C7	1.412 (4)	1.405	1.402
C7—C8	1.389 (4)	1.392	1.390
C8—C8A	1.399 (4)	1.396	1.395
C10—C10'	1.343 (5)	1.348	1.341
<i>Bağ açısı (°)</i>			
C9A—N9—C8A	108.19 (2)	108.39	108.16
C1—C2—C3	122.22 (2)	122.32	121.78
C4—C3—C2	118.98 (2)	118.54	120.62
C4A—C4—C3	119.86 (2)	120.25	118.81
C4—C4A—C9A	119.82 (2)	119.69	119.94
C9A—C4A—C4B	106.28 (2)	106.61	106.79
C5—C4B—C8A	119.74 (2)	119.50	119.78
C8A—C4B—C4A	106.47 (2)	106.39	106.84
C6—C5—C4B	118.85 (3)	119.01	118.67
C5—C6—C7	120.59 (3)	120.76	121.10
C8—C7—C6	121.54 (3)	121.31	121.64
C7—C8—C8A	117.33 (3)	117.70	117.41
N9—C8A—C4B	109.32 (2)	109.26	108.97
C8—C8A—C4B	121.93 (2)	121.70	121.40
N9—C9A—C4A	109.65 (2)	109.25	108.99
C1—C9A—C4A	121.40 (2)	121.12	121.28
C10'—C10—C3	126.22 (3)	126.94	123.31
<i>Torsiyon açısı (°)</i>			
C1—C2—C3— C10	-175.76 (2)	-177.09	-179.64
C11—N9—C8A— C8	7.25 (4)	9.77	17.00
C11—N9—C8A— C4B	-170.86 (2)	-168.68	-165.26
C11—N9—C9A— C4A	169.80 (2)	168.44	165.32
C4—C3—C10— C10'	-168.94 (3)	-167.63	-140.18
C2—C3—C10— C10'	9.50 (5)	10.28	40.28
C9A—N9—C11— C12	-82.31 (3)	-80.43	-77.78
C8A—N9—C11— C12	83.34 (3)	82.85	79.51

Deneysel olarak belirlenen bağ uzunluklarının DFT ve PM7 yöntemleriyle belirlenenlerle korelasyonuna bakıldığında  $r = 0.991$  ve  $r = 0.905$  olduğu hesaplanmıştır (Tablo 3). Tablo 3'ten görüleceği üzere deneysel sonuçlar DFT yöntemiyle elde edilenler

arasında yüksek korelasyon vardır. PM7 yarı-ampirik yönteminin başarısının bağ uzunluklarını tahmin etmede DFT kadar başarılı olmadığı da yine bu sonuçlardan çıkarılabilir. Bağ açılarına bakıldığında deneysel veriler ile DFT yöntemiyle elde edilen teorik veriler arasında neredeyse mükemmel uyum dikkat çekmektedir ( $r = 0.999$ ), PM7 yöntemi de bağ açılarını tahminde DFT yöntemi kadar olmasa da başarılıdır ( $r = 0.990$ ). Torsiyon açıları molekül içerisindeki grupların yönelimlerini belirlemede önemlidir. Bu yönelimler aynı zamanda moleküller arası etkileşimlerin kuvvetini belirlemede de rol oynarlar. Benzer şekilde yüksek korelasyon torsiyon açıları için de belirlenmiştir.

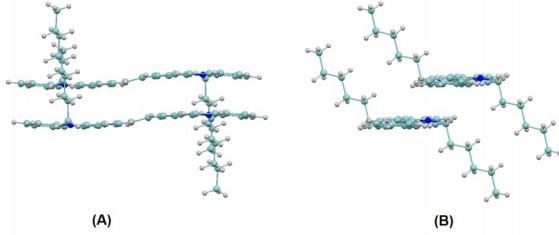
Tablo 3. Farklı yöntemlerle elde edilen bağ uzunluğu, bağ açısı ve torsiyon açısı değerleri arasındaki Pearson korelasyon katsayıları,  $r$ . (Pearson correlation coefficients,  $r$ , between bond length, bond angle and torsion angle values obtained by different methods)

<b>Bağ uzunluğu</b>			
Yöntem	Deneysel	DFT	PM7
Deneysel	1	0.991*	0.905*
DFT		1	0.941*
PM7			1
<b>Bağ açısı</b>			
Yöntem	Deneysel	DFT	PM7
Deneysel	1	0.999*	0.990*
DFT		1	0.985*
PM7			1
<b>Torsiyon Açısı</b>			
Yöntem	Deneysel	DFT	PM7
Deneysel	1	0.999*	0.994*
DFT		1	0.995*
PM7			1

\*Korelasyon 0.01 düzeyinde (2–kuyruklu) anlamlıdır.

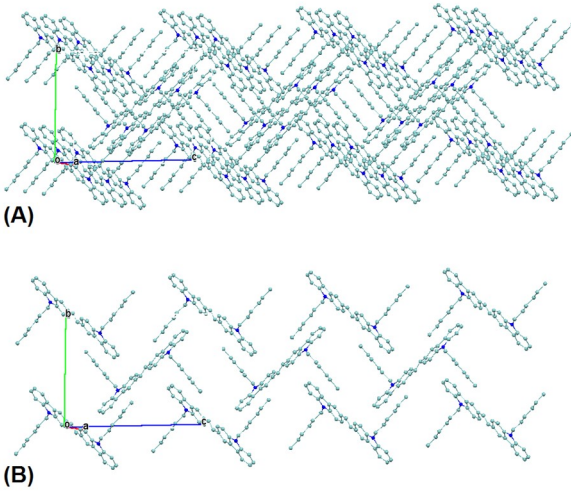
Kristal yapıda karbazol iskeleti düzlemsel geometri sergilemektedir; 13-atomun ortalama düzlemine en fazla uzaklık 0.1107 (23) Å ile C7 atomuna aittir. Her bir karbazol iskeletinin içerdiği atomların oluşturduğu düzlemler arası dihedral açı (0.48°) ve karbazol iskeleti ile H10, C10, C10', H10' atomlarınca belirlenen düzlemler arasındaki dihedral açı (13.98°) molekülün tüm  $\pi$ -sisteminin konjüge olduğunu göstermektedir. Karbazol iskeleti ile heksil grubunun C-atomlarınca (C11–C16) belirlenen düzlemler arasındaki dihedral açı da (85.81°) heksil grubunun dik açıya yakın yönelimini göstermektedir. Ayrıca heksil grubundaki her bir  $-\text{CH}_2-$  grubunun tamamının daha kararlı *çakışık* ya da *çarpık* konformasyonlara göre daha kararlı olan *anti* konformasyon sergilediği görülmektedir. Moleküller arası etkileşime bakıldığında karbazol grupları arasında kısmi  $\pi$ - $\pi$  etkileşimi dikkat çekmektedir (Şekil 3). Komşu iki molekülün karbazol grupları arasındaki mesafe 3.149 Å ve bir karbazol grubunun ağırlık merkezi ile diğer molekülün karbazol grubunun ağırlık

merkezinin bu grup üzerine yansıması arasındaki mesafe olarak tanımlanan *kayma* ise 3.937 Å bulunmuştur. Bu değerler kısmi  $\pi$ - $\pi$  etkileşimini desteklemektedir. Heksil grupları arasındaki London-dağılım etkileşiminin de moleküller arası etkileşimin kuvvetine katkıda bulunduğu gözlenmektedir.



Şekil 3. Kristal yapıda moleküller-arası etkileşim; (A) karşıdan, (B) yandan görünüm. [Intermolecular association in crystal structure: (A) front, (B) side view].

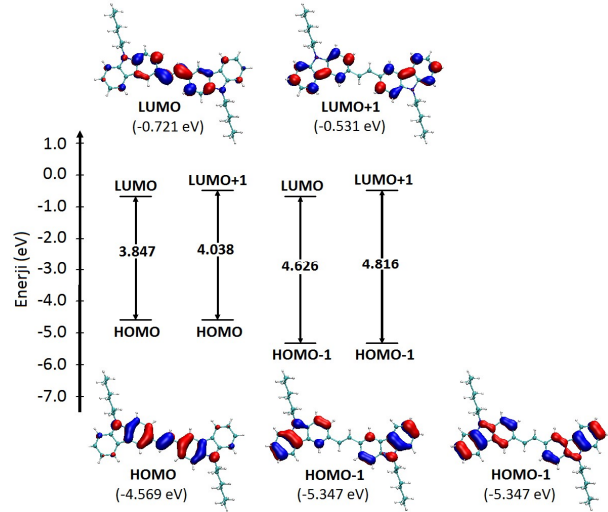
Kristal paketleme diyagramı (Şekil 4) incelendiğinde  $\pi$ - $\pi$  etkileşimine bağlı olarak *a* ekseninde boyunca bir 'merdiven-tipi' tabaka oluşumu ve heksil grupları arasındaki London dağılım etkileşimine dayalı olarak *c* ekseninde boyunca zikzak zincir uzaması görülmektedir.



Şekil 4. 3,3'-[(E)-eten-1,2-diil]di(9-heksil-9H-karbazol)un kristal paketleme görüntüleri; H-atomları gösterilmemiştir. (Crystal packing views of 3,3'-[(E)-ethen-1,2-diyl]di(9-hexyl-9H-carbazole); H-atoms are omitted)

Öncü moleküler orbitaller hem moleküller arası etkileşimlerde, hem de molekülün reaktivitesinde rol alan en önemli orbitallerdir [29]. Ayrıca karbazol türevlerinin  $\pi$ -elektron yoğunluğu sayesinde organik yarı-iletken özellik gösterdiği bilinmektedir [30]. HOMO-LUMO enerji aralığı bu tür bileşiklerin iletkenliklerini belirleyen önemli faktördür. 3,3'-[(E)-eten-1,2-diil]di(9-heksil-9H-karbazol) bileşiğinin B3LYP/6-31G(d,p) yöntemiyle hesaplanan öncü moleküler orbitallerinin gösterimleri ve enerji

diyagramları Şekil 5'te verilmiştir. LUMO orbital gösterimine bakıldığında etendiil karbonlarının p-orbitallerinin aromatik halkalardaki C3 ve C3' karbonlarının p-orbitalleriyle kısmi örtüşmesi göze çarpmaktadır. Bu da etenil grubunun kısmen konjüstasyona katıldığını ve etenil bağının normal C=C ikili bağına göre biraz daha uzun olmasına sebep olmuştur. Etenil grubu  $\pi$ -elektronlarının aromatik sisteme katılımını destekleyen bir kanıt da bu grubun karbazol gruplarıyla yaklaşık olarak aynı düzlemde bulunmasıdır. HOMO-LUMO arasındaki düşük enerji aralığı (3.847 eV) bileşiğin tepkimelerde elektron donör olarak rol alabileceğini göstermektedir.



Şekil 5. Hesaplanan (B3LYP/6-31G(d,p)) öncü moleküler orbital diyagramı (Calculated (B3LYP/6-31G(d,p)) frontier molecular orbital diagram).

#### 4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

3,3'-[(E)-eten-1,2-diil]di(9-heksil-9H-karbazol) üç basamakta sentezlendi ve yapısı UV-vis, IR, <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı. Termal analizler TGA ve DSC bileşiğin 410 °C'ye kadar ısıya dayanıklı ve kristal yapı (T<sub>m</sub>= 192.23 °C) olduğunu göstermiştir. Bileşiğin kristal yapısı tek-kristal X-ışını kırınım yöntemiyle monoklinik kristal sistemi ve P21/c uzay grubunda çözülmüştür. Bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları literatürdeki benzer yapı karbazol bileşikleriyle uyumludur [27,28]. Deneselsel olarak çözülen yapıdan elde edilen atom koordinatları kullanılarak yarı-deneselsel PM7 ve teorik B3LYP/6-31G(d,p) metodu ile hesaplamalar yapılmış ve elde edilen minimum enerji denge geometrileri deneselsel sonuçlarla karşılaştırılmıştır. X-ışını kırınım yöntemiyle çözülen yapı ile DFT yöntemiyle elde edilen yapı arasında bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları temelinde yüksek korelasyon (*r*= 0.991, 0.999 ve

0.999) adı geçen yöntemin yapı tahmininde başarılı olduğunu göstermektedir. PM7 yöntemi DFT kadar başarılı olmamakla birlikte hesaplama süresi göz önüne alındığında tercih edilebilir bir yöntemdir. Kristal yapıda molekülleri bir arada tutan kuvvetler olarak kısmi  $\pi$ - $\pi$  etkileşimi ve London dağılım kuvvetlerinin etkin olduğu görülmektedir. Bu etkileşimlerin kristal örgüyü *a* eksenini boyunca 'merdiven-tipi' ve *c* eksenini boyunca zikzak şeklinde uzatarak kararlılaştırmıştır. B3LYP/6-31G(d,p) yöntemiyle hesaplanan öncü moleküler orbital gösterimleri iki karbazol arasındaki etendiil grubu  $\pi$ -elektronlarının aromatik halkalar üzerine delokalize olduğunu göstermektedir. HOMO-LUMO enerji aralığına bakıldığında molekülün elektron donör özelliği dikkat çekmektedir.

#### TEŞEKKÜRLER (ACKNOWLEDGEMENTS)

Araştırmacılar, NMR spektrumları için Sakarya Üniversitesi'nden Mustafa Arslan'a TGA ve DSC analizleri için Balıkesir Üniversitesi'nden Yasemin Özdemir Turhan'a ve X-ışını kırınım analizi için Anadolu Üniversitesi'nden Lütfi Genç'e teşekkürü borç bilir.

#### KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1] D. F. O'Brien, M. A. Baldo, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, "Improved energy transfer in electrophosphorescent devices" *Appl. Phys. Lett.*, vol. 74, pp. 442-444, Jan. 1999.
- [2] S. Grigalevicius, G. Buika, J. V. Grazulevicius, V. Gaidelis, V. Jankauskas, and E. Montrimas, "3,6-Di(diphenylamino)-9-alkylcarbazoles: novel hole-transporting molecular glasses" *Synthetic Met.*, vol. 122, pp. 311-314, Jun. 2001.
- [3] W. Zhu, M. Hu, R. Yao, and H. Tian, "A novel family of twisted molecular luminescent materials containing carbazole unit for single-layer organic electroluminescent devices" *J. Photochem. Photobiol A: Chemistry*, vol. 154, pp. 169-177, Jan. 2003.
- [4] A. Tomkeviciene and J. V. Grazulevicius, "Glass-forming organic semiconductors for optoelectronics" *Mater. Sci.*, vol. 17, pp. 335-342, Dec. 2011.
- [5] S. Manzetti, (2013). "Alternant conjugated organic oligomers as templates for sustainable carbon nanotube-based molecular nanowire technologies," in *Nanoscience and Computational Chemistry: Research Progress*, A. G. Mercader, , E. A. Castro, A. K. Haghi, Eds. CRC Press, 2013, pp. 180.
- [6] E. Orgiu, J. George, J. A. Hutchison, E. Devaux, J. F. Dayen, B. Doudin, F. Stellacci, C. Genet, J. Schachenmayer, C. Genes, G. Pupillo, P. Samori, T. W. Ebbesen, "Conductivity in organic semiconductors hybridized with the vacuum field" *Nat. Mater.* vol. 14, pp. 1123-1129, Sept. 2015.
- [7] D. L. Crossley, I. A. Cade, E. R. Clark, A. Escande, M. J. Humphries, S. M. King, I. Vitorica-Yrezabal, M. J. Ingleson, M. L. Turner, "Enhancing electron affinity and tuning band gap in donor-acceptor organic semiconductors by benzothiadiazole directed C-H borylation" *Chemical Sci.* vol 6, pp. 5144-5151, Sept. 1995.
- [8] A. Michaleviciute, M. Degbia, A. Tomkeviciene, B. Schmaltz, E. Gurskyte, J. V. Grazulevicius, J. Boucle and F. Tran-Van, "Star-shaped carbazole derivative based efficient solid-state dye sensitized solar cell" *J. Power Sources* vol. 253, pp. 230-238, May 2014.
- [9] H. I. Kim, T. T. T. Bui, G. W. Kim, G. Kang, W. S. Shin and T. Park, "A benzodithiophene-based novel electron transport layer for a highly efficient polymer solar cell" *ACS applied materials & interfaces* vol. 6, pp. 15875-15880, Sept. 2014.
- [10] A. A. Kocaeren, "Electrochemical synthesis and electrochromic application of a novel polymer based on carbazole" *Organic Electronics*, vol. 24, pp. 219-226, Sept. 2015.
- [11] S. H. Hsiao and L. S. W. Lin, "Electrochemical synthesis of electrochromic polycarbazole films from N-phenyl-3, 6-bis (N-carbazolyl) carbazoles" *Polym. Chem.* vol. 7, pp. 198-211, Jan. 2016.
- [12] D. E. Lynch, U. Geissler, J. Kwiatkowski, and A. K. Whittaker, "An investigation into the synthesis of polycarbazole squaraine derivatives" *Polym. Bull.*, vol. 38, pp. 493-499, May 1997.
- [13] Bruker (2012). APEX2 and SAINT. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- [14] R. H. Blessing, "An empirical correction for absorption anisotropy" *Acta Crystallogr.*, vol. A 51.1, pp. 33-38, Jan. 1995.
- [15] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, "Completion and refinement of crystal structures with SIR92." *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 26, pp. 343-350, Jun. 1993.
- [16] G. M. Sheldrick, "A short history of SHELX" *Acta Crystallogr. A*, vol. A64, pp. 112-122, Jan. 2008.
- [17] L. J. Farrugia, "WinGX and ORTEP for Windows: an update" *J. Appl. Crystallogr.*, vol.

- 45, pp. 849-854, Aug. 2012.
- [18] C. F. Macrae, I. J. Bruno, J. A. Chisholm, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. van de Streek, P. A. Wood, "Mercury CSD 2.0—new features for the visualization and investigation of crystal structures" *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 41.2, pp. 466-470, Apr. 2008.
- [19] M. D. Hanwell, D. E. Curtis, D. C. Lonie, T. Vandermeersch, E. Zurek, G. R. Hutchison, "Avogadro: An advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform" *J. Cheminformatics*, vol. 4.1, pp. 17, Aug. 2012.
- [20] A. D. Becke, "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior" *Phys. rev. A*, vol. 38.6, pp. 3098-3100, Sept. 1988.
- [21] A. D. Becke, "Density-functional thermochemistry. I. The effect of the exchange-only gradient correction" *J. chem. phys.*, vol. 96.3, pp. 2155-2160, Feb. 1992.
- [22] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, "Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density" *Phys. rev. B*, vol. 37.2, pp. 785, Jan. 1988.
- [23] M. S. Gordon, W. S. Michael. "Advances in Electronic Structure Theory: Gamess A Decade Later" (2005).
- [24] M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, J. A. Montgomery, "General atomic and molecular electronic structure system" *J. Comput. Chem.*, vol. 14.11, pp. 1347-1363, Nov. 1993.
- [25] J. J. P. Stewart, "MOPAC: a semiempirical molecular orbital program." *J. computer-aided molecular design*, vol. 4, pp. 1-103, Mar. 1990.
- [26] W. Humphrey, A. Dalke, K. Schulten. "VMD: visual molecular dynamics" *J. mol. graphics*, vol. 14.1, pp. 33-38, Feb. 1996.
- [27] E. Asker, J. Masnovi, "1,3-Bis(9-ethylkarbazol-3-yl)propane" *Acta Cryst. E*, vol. E61, pp. o2781-o2783, Sept. 2005.
- [28] E. Asker, F. Filiz, "Synthesis and charge-transfer complex formations of 1,n-bis(3,6-diethylkarbazol-9-yl)alkanes with three  $\pi$ -acceptors" *J. Mol. Struct.*, vol. pp. 65-74, May 2013.
- [29] K. Fukui, *Theory of orientation and stereoselection*. Vol. 2. Springer Science & Business Media, pp. 40, 2013.
- [30] Y. Shirota, "Photo-and electroactive amorphous molecular materials-molecular design, syntheses, reactions, properties, and applications" *J. Mater. Chem.*, vol. 15, 75-93, Jan. 2005.