

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

Gurbet YERLİKAYA

**BİPİRİMİDİN İÇEREN ÇİFT METALLİ METAL FOSFİN
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

KİMYA ANABİLİM DALI

ADANA-2018

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BİPİRİMİDİN İÇEREN ÇİFT METALLİ METAL FOSFİN
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Gurbet YERLİKAYA

DOKTORA TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Bu tez 19/01/2018 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından
Oybirliği/Oyçokluğu İle Kabul Edilmiştir.

.....
Prof. Dr. Gülfeza KARDAŞ
DANIŞMAN

.....
Prof. Dr. Bilgehan GÜZEL
ÜYE

.....
Prof. Dr. Bekir ÖZÇELİK
ÜYE

.....
Prof. Dr. Gülşen AVCI
ÜYE

.....
Doç. Dr. Mustafa KELEŞ
ÜYE

Bu tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında hazırlanmıştır.
Kod No:

**Prof. Dr. Mustafa GÖK
Enstitü Müdürü**

Bu Çalışma Çukurova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (Proje No:FDK-2014-3517) ve TÜBİTAK (Proje No: 114R023) Tarafından Desteklenmiştir.

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZ

DOKTORA TEZİ

BİPİRİMİDİN İÇEREN ÇİFT METALLİ METAL FOSFİN KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Gurbet YERLİKAYA

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

Danışman : Prof. Dr. Gülfeza KARDAŞ
Yıl: 2018, Sayfa: 199
Jüri : Prof. Dr. Gülfeza KARDAŞ
: Prof. Dr. Bilgehan GÜZEL
: Prof. Dr. Bekir ÖZÇELİK
: Prof. Dr. Gülşen AVCI
: Doç. Dr. Mustafa KELEŞ

Son yıllarda fotofiziksel özelliklere sahip metal kompleksleri mikroskoplarda kullanımı yaygınlaşan ve teknolojisi hızla ilerleyen akıllı cihazlarda kullanılabilir. Fosfin ve bipirimidin ligandları ile sentezlenen metal kompleksleri optik cihazlarda kullanılabilir. Bu çalışmada aminometildifosfin-metal komplekslerinin optik özelliklere sahip bipirimidin türevi ligandlarla etkileştirilerek heteroleptik koromoforlar sentezlenmiştir. Mannich reaksiyonuyla sentezlenmiş olan aminometildifosfin (Ph_2PCH_2)₂NR (R= - (CH₂)₃CH₃) ligandının Cu(I) ve Pd(II) metal iyonları ile kompleksleri Schlenk tekniği kullanılarak sentezlendikten sonra bipirimidin türevleri ile etkileştirilerek çift çekirdekli heteroleptik metal kompleksleri elde edilmiştir. Oluşan komplekslerin FT-IR, ¹H, ¹³C ve ³¹P-NMR spektrokopisi ve X-Ray teknikleri kullanılarak yapıları aydınlatılmıştır. Bileşiklerin elektrokimyasal özellikleri dönüşümlü voltametri tekniği ile belirlenmiştir. Fotofiziksel özellikler florimetre cihazı ve UV spektrofotometre kullanılarak belirlenmiştir. Sentezlenen bakır ve palladyum komplekslerinin bir kısmının emisyon spektrumlarında gözlenen maksimum emisyon dalga boyu, enerji bant aralıkları bileşiklerin fotofiziksel özelliklere sahip olduklarını göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Aminometildifosfin, bipirimidin türevleri, çift çekirdekli metal kompleks, fotofiziksel özellik, elektrokimyasal özellik

ABSTRACT

PhD THESIS

INVESTIGATION OF PROPERTIES AND SYNTHESIS OF DOUBLE METALLIC METAL-PHOSPHINE COMPLEXES CONTAINING BIPYRIMIDINE

Gurbet YERLİKAYA

ÇUKUROVA UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

Advisor : Prof. Dr. Gülfeza KARDAŞ
Year: 2018, Pages: 199
Jury : Prof. Dr. Gülfeza KARDAŞ
: Prof. Dr. Bilgehan GÜZEL
: Prof. Dr. Bekir ÖZÇELİK
: Prof. Dr. Gülşen AVCI
: Assoc. Prof. Mustafa KELEŞ

In recent years, photophysical property of metal complexes which are being used in microscopes, and smart devices is rapidly advancing technology. Metal complexes could be synthesized using phosphine and bipyrimidine ligands in order to find applications in optical devices. In this study, aminomethyldiphosphine metal complexes have been reacted with bipyrimidine derivatives having optical properties to synthesize heteroleptic chromophore. Aminomethyldiphosphine, $(\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{NR}$ ($\text{R} = -(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), ligand has been synthesized by Mannich reaction and the resulting ligand has been treated with appropriate metal salts using Schlenk technique to prepare Cu(I), Pd(II) complexes. Finally, the metal phosphine complexes will react with bipyrimidine derivatives to give dinuclear heteroleptic metal complexes. The structure of metal complexes has been characterized by FT-IR, ^1H , ^{13}C and ^{31}P -NMR spectrometry and X-Ray techniques. The electrochemical properties of the compounds were determined by cyclic voltammetry technique. Photophysical properties were determined by spectrophotometric technique. The maximum emission wavelengths observed in emission spectra and energy band gap show that synthesized copper and some of palladium complexes have photophysical properties.

Key Words: Aminomethyldiphosphine, bipyrimidine derivatives, dinuclear heteroleptic metal complexes, photophysical properties, electrochemical property

GENİŞLETİLMİŞ ÖZET

Geçiş metal kompleksleri günümüzde biyolojik, tekstil, akıllı malzemeler, optik cihazlar gibi birçok yeni ve teknolojik malzeme üretiminde önemli bir yere sahiptir. Son yıllarda fotofiziksel özelliklere sahip metal kompleksleri mikroskoplarda kullanımı yaygınlaşan ve teknolojisi hızla ilerleyen akıllı cihazlarda kullanılabilmektedir. Yeni ve üstün özelliklere sahip malzemelerin gelişmesinde metal komplekslerinin sentezi önemli rol oynamaktadır. Komplekslerin elektrokimyasal ve fotofiziksel özellikleri dikkate alınarak güneş pilleri, organik ışık yayan diyotlar, ışık yayan elektrokimyasal piller, akıllı optik cihazların yapımı gibi alanlarda kullanılabiliirliği üzerine araştırmalar yapılmaktadır. Fosfinler kullanılarak elde edilen metal kompleksleri endüstride homojen katalizör olarak, özellikle son yıllarda antitümör, antibakteriyel, antiviral etki göstermeleri nedeniyle farmakoloji alanında yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca fosfin ve bipirimidin ligandları ile optik cihazlarda kullanılabilecek metal kompleksleri sentezlenebilmektedir. Fotofiziksel özellikler gösteren ligandlar yanında d^{10} konfigürasyonlarından dolayı daha uzun uyarma gösterdiği belirlenen fotofiziksel özellik gösteren Cu(I) metal kompleksleri tercih edilmektedir. Fotofiziksel özellikleri iyi tanımlanmış metal kompleksleri günümüzde üstün özelliklere sahip mikro ve optik cihazların üretiminde ticari öneme sahiptir. İki foton absorpsiyonu sonucu oluşan lineer olmayan optik özelliklere sahip organometalik kromoforlar üç boyutlu mikro cihazların üretiminde fotopolimerizasyonda başlatıcı olarak kullanılmaktadır.

Bu tezde aminometildifosfin ve bipirimidin türevi ligandlar kullanılarak fotofiziksel özelliklere sahip yeni metal kompleksleri sentezlenmiştir. Aminometildifosfin-metal komplekslerinin optik özelliklere sahip bipirimidin türevi ligandlarla etkileştirilerek heteroleptik koromoforların sentezlenmesi amaçlanmıştır. Metal komplekslerinin elektrokimyasal ölçümlerinden band aralığı, elektrokimyasal özellikleri belirlenmiştir. Mannich reaksiyonuyla sentezlenmiş

olan aminometildifosfin ($\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{NR}$ ($\text{R} = -(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$) ligandının Cu(I) ve Pd(II) metal iyonları ile kompleksleri Schlenk tekniği kullanılarak sentezlendikten sonra bipirimidin türevleri ile etkileştirilerek çift çekirdekli heteroleptik metal kompleksleri elde edilmiştir. Oluşan komplekslerin FT-IR, ^1H , ^{13}C ve ^{31}P -NMR spektrokopisi ve elementel analiz teknikleri kullanılarak yapıları aydınlatılmıştır. Tek kristali elde edilen ($[\text{PdCl}_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]$) bileşiğinin X-Ray ile yapı özellikleri açığa kavuşturulmuştur. Bileşiklerin elektrokimyasal özellikleri dönüşümlü voltametri tekniği ile belirlenmiştir ve fotofiziksel özellikleri ile ilişkilendirilmiştir.

Sentezlenen bileşiklerin potansiyel olarak geniş bir uygulama alanına sahip olabilecekleri düşünülmektedir. Özellikle de NLO potansiyeline sahip kompleksler mikrofabrikasyon alanında kullanılma fırsatı oluşturabilecektir. Elektrokimyasal ve NLO dalındaki çalışmalara yönelik alt yapı ve bilgi birikiminin ülkemizdeki diğer araştırmacılara yol gösterici olması düşünülmektedir.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam sırasında değerli bilgi, birikim ve tecrübeleri ile bana yol gösterici ve destek olan değerli Danışman Hocam Sayın Prof. Dr. Gülfeza KARDAŞ'a sonsuz teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarım sırasında Laboratuar imkanlarından yararlandığım Rennes 1 Üniversitesi'ne, Rennes 1 Üniversitesi'nde görev alan Doç. Dr. Huriye AKDAŞ KİLİĞ'e, Doç.Dr. Mathieu ACHARD'a ve Prof.Dr. Jean- Luc Fillaut'a her konuda ilgi ve desteğini esirgemeyip yardımcı olduğu için teşekkür eder saygılarımı sunarım. Tez çalışmam süresince bilgi ve deneyimlerimden faydalandığım değerli hocam Prof. Dr. Bilgehan GÜZEL'e destek ve katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Doktora tez programım boyunca kristallendirdiğim bileşiklerin X-Ray ile yapılarını aydınlatan Doç. Dr. Onur Şahin'e teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım sırasında Fosfin bileşikleri hakkındaki bilgi ve deneyimlerini paylaşan Öğr. Gör. Dr. Mustafa Kemal Yılmaz'a teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında desteğini gördüğüm Yrd. Doç. Dr. Murat FARSAK'a, Uzman Serkan KARACA'ya, Arş. Gör. Burak AY'a, Kimya bölümü öğretim üyelerine ve ayrıca maddi destek veren Çukurova Üniversitesi Ç.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi ve TÜBİTAK'a teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen arkadaşlarım Fatih TEZCAN, Eylül Büşra HEREYTANİ, Dr. Nur KICIR, Arş. Gör. Burcu TEZCAN ve Dr. Fatma ULUSAL'a teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında desteklerini esirgemeyen arkadaşım Hilal Gül YİĞİT'e, Melih YİĞİT'e ve Prof. Dr.Mehtap Gül ALTAŞ'a teşekkür ederim.

Hayatımın hiçbir evresinde beni yalnız bırakmayan, gerekli tüm imkanları her koşulda sağlayan Babam Nurettin YERLİKAYA ve Annem Emine YERLİKAYA'a ve kardeşlerime desteklerinden dolayı sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ.....	I
ABSTRACT	II
GENİŞLETİLMİŞ ÖZET	III
TEŞEKKÜR.....	V
İÇİNDEKİLER.....	VI
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	X
ŞEKİLLER DİZİNİ	XII
SİMGELER VE KISALTMALAR	XXVI
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Fosfin Bileşikler.....	1
1.1.1. Aminometilfosfinler	2
1.1.2. Mannich Reaksiyonu	3
1.2. Pirimidinler.....	3
1.3. Floresans ve Fosforesans	4
1.4. Voltametri.....	6
1.4.1. Voltametri Yöntemleri.....	6
1.4.2. Dönüşümlü Voltametri	7
1.5. Termal Analiz Yöntemleri.....	8
1.6. Çalışmanın Amacı	8
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	11
3. MATERYAL VE METOD	25
3.1. Materyal.....	25
3.1.1. Kullanılan Kimyasallar.....	25
3.1.2. Kullanılan Araç ve Gereçler	26
3.2. Metod.....	27
3.2.1. Fosfonyum Tuzu [$\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{OH})_2$]Cl Sentezi(1).....	27

3.2.2. Difenilfosfinoaminobutil($[(\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]$ Sentezi (dppab) (2).....	28
3.2.3. Difenilfosfinoaminobutil Cu(I), ($[\text{Cu}(\text{MeCN})_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]\text{BF}_4$), Sentezi (3).....	28
3.2.4. Difenilfosfinoaminobutil Pd(II), ($[\text{PdCl}_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]$) Sentezi (4)	29
3.2.5. [4,4',6,6'- Tetrametil-2,2'-Bipirimidin] Sentezi (bpm) (5)	30
3.2.6. [4,4',6,6'-Tetrakis(N,N-etilaminostiril)-[2,2']bipirimidin] Sentezi(L1) (6)	32
3.2.7. [4,4',6,6'-Tetrakis(N,N- fenilaminostiril)-[2,2']bipirimidin] Sentezi (L2) (7)	33
3.2.8. [4,4',6,6'-Tetrakis(4-bromobenzen)vinil)-[2,2']bipirimidin] Sentezi (L3) (8)	34
3.2.9. [4,4',6,6'-Tetrakis(N,N-etilaminostiril)-[2,2'] bipirimidin] (L1)'in Tek Çekirdekli Cu(I) Metal Kompleksi, $[\text{Cu}(\text{L1})(\text{dppab})]\text{BF}_4$, Sentezi (9)	35
3.2.10. [4,4',6,6'-Tetrakis(N,N-etilaminostiril)-[2,2'] bipirimidin] (L1) Ligandının Tek Çekirdekli Pd(II) Metal Kompleksi, $[\text{Pd}(\text{II})(\text{L1})(\text{dppab})]\text{Cl}_2$, Sentezi(10).....	36
3.2.11. [4,4',6,6'-Tetrakis(N,N-etilaminostiril)-[2,2'] bipirimidin] (L1) Ligandının Çift Çekirdekli Cu(I) Metal Kompleksi, $[\text{Cu}_2(\text{L1})(\text{dppab})_2](\text{BF}_4)_2$, Sentezi(11)	38
3.2.12. [4,4',6,6'-Tetrakis(N,N-etilaminostiril)-[2,2'] bipirimidin] (L1) Ligandının Çift Çekirdekli Pd(II) Metal Kompleksi, $[\text{Pd}_2(\text{L1})(\text{dppab})_2]\text{Cl}_4$, Sentezi (12).....	40
3.2.13. [4,4',6,6'-Tetrakis(N,N-fenilaminostiril)-[2,2']bipirimidin] (L2) Ligandının Tek Çekirdekli Cu(I) Metal Kompleksi, $[\text{Cu}(\text{L2})(\text{dppab})]\text{BF}_4$, Sentezi(13).....	42

3.2.14. [4,4',6,6'-Tetrakis(N,N-fenilaminostiril)-[2,2']bipirimidin] (L2) Ligandının Tek Çekirdekli Pd(II) Metal Kompleksi, [Pd(L2)(dppab)]Cl ₂ , Sentezi(14)	44
3.2.15. ([4,4',6,6'-Tetrakis(N,N-fenilaminostiril)-[2,2']bipirimidin]) (L2) Ligandının Çift Çekirdekli Cu(I) Metal Kompleksi, [Cu ₂ (L2)(dppab) ₂](BF ₄) ₂ , Sentezi (15)	46
3.2.16. [4,4',6,6'-Tetrakis(N,N-fenilaminostiril)-[2,2']bipirimidin] (L2) Ligandının Çift Çekirdekli Pd(II) Metal Kompleksi, [Pd ₂ (L2)(dppab) ₂]Cl ₄ , Sentezi(16)	48
3.2.17. 4,4',6,6'-Tetrakis(4-bromobenzen)vinil)-[2,2']bipirimidin] (L3) Ligandının Tek Çekirdekli Cu(I) Kompleksi,[Cu(L3)(dppab)]BF ₄ , Sentezi (17).....	50
3.2.18. [4,4',6,6'-Tetrakis(4-bromobenzen)vinil)-[2,2']bipirimidin] (L3) Ligandının Tek Çekirdekli Pd(II) Metal Kompleksi, [Pd(L3)(dppab)]Cl ₂ , Sentezi (18)	52
3.2.19. [4,4',6,6'-Tetrakis(4-bromobenzen)vinil)-[2,2']bipirimidin](L3) Ligandının Çift Çekirdekli Cu(I) Metal Kompleksi, [Cu ₂ (L3)(dppab) ₂](BF ₄) ₂ , Sentezi (19)	54
3.2.20. [4,4',6,6'-Tetrakis(4-bromobenzen)vinil)-[2,2']bipirimidin] (L3) Ligandının Çift Çekirdekli Pd(II) Metal Kompleksi, [Pd ₂ (L3)(dppab) ₂]Cl ₄ , Sentezi (20)	56
3.3. Termogravimetrik Ölçümler	58
3.4. UV Ölçümleri	58
3.5. Fotoluminesans Ölçümleri.....	59
3.6. Elektrokimyasal Ölçümler	59
3.7. X-Işını Kırınım Analizi	59
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	61
4.1. Sentezlenen Bileşiklerin Karakterizasyonları.....	61
4.2. UV ve Floresans Ölçümleri	143

4.3. Dönüşümlü Voltamogramlar	172
4.4. X-Işını Kırınım Analizi	188
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	191
KAYNAKLAR.....	193
ÖZGEÇMİŞ.....	199



ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA

Çizelge 2.1. [Ni(L)Cl ₂] and [Pd(L)Cl ₂] kompleksleri için Dönüşümlü voltametri bilgileri.....	16
Çizelge 2.2. Kompleksler için Oksidasyon ve Redüksiyon Potansiyelleri; 1,4-7 ve 9=0.3M TBABF ₄ /MeCN; 3 = 0.3M TBABF ₄ /DCM.....	19
Çizelge 4.1. [4,4',6,6'- tetrametil-2,2'-bipirimidin] (bpm) (5) için çözünürlük testi	68
Çizelge 4.2. [4,4',6,6'-Tetrakis(N,N-etilaminostiril)-[2,2']bipirimidin] (L1) (6) çözünürlük testi.....	70
Çizelge 4.3. 4-Dietilaminobenzalzetit için çözünürlük testi.....	71
Çizelge 4.4. [4,4',6,6'-Tetrakis(N,N-fenilaminostiril)-[2,2']bipirimidin] (L2) (7) için çözünürlük testi.....	74
Çizelge 4.5. 4-Difenilaminobenzaldehit için çözünürlük testi	75
Çizelge 4.6. [4,4',6,6'-Tetrakis(4-bromobenzen)vinil)-[2,2']bipirimidin] (L3) (8) için çözünürlük testi.....	78
Çizelge 4.7. 4-bromobenzaldehit için çözünürlük testi	79
Çizelge 4.8. [Cu(L1)(dppab)]BF ₄ (9) için çözünürlük testi.....	83
Çizelge 4.9. [Pd(L1)(dppab)]Cl ₂ (10) için çözünürlük testi	89
Çizelge 4.10. [Cu ₂ (L1)(dppab) ₂](BF ₄) ₂ (11) için çözünürlük testi	93
Çizelge 4.11. [Pd ₂ (L1)(dppab) ₂]Cl ₄ (12) için çözünürlük testi	99
Çizelge 4.12. [Cu(L2)(dppab)]BF ₄ (13) için çözünürlük testi.....	103
Çizelge 4.13. [Pd(L2)(dppab)]Cl ₂ (14) için çözünürlük testi	109
Çizelge 4.14. [Cu ₂ (L2)(dppab)](BF ₄) ₂ (15) için çözünürlük testi.....	112
Çizelge 4.15. [Pd ₂ (L2)(dppab) ₂]Cl ₄ (16) için çözünürlük testi.....	118
Çizelge 4.16. [Cu(L3)(dppab)]BF ₄ (17) için çözünürlük testi	123
Çizelge 4.17. [Pd(L3)(dppab)]Cl ₂ (18) için çözünürlük testi	130
Çizelge 4.18. [Cu ₂ (L3)(dppab) ₂](BF ₄) ₂ (19) için çözünürlük testi.....	134
Çizelge 4.19. [Pd ₂ (L3)(dppab) ₂]Cl ₄ (20) için çözünürlük testi	139

Çizelge 4.20. Bileşikler için belirlenen fotofiziksel özellikler	171
Çizelge 4.21. Bileşiklerin elektrokimyasal olarak hesaplanan HOMO, LUMO, bant aralığı değerleri.....	187
Çizelge 4.22. Kompleks için kristal veriler ve yapı iyileştirme parametreleri	189
Çizelge 4.23. [PdCl ₂ (dppab)] için ölçülen Bağ Uzunluğu ve Bağ Açısı (Å, °)....	189
Çizelge 4.24. [PdCl ₂ (dppab)] için C-H···π etkileşim Parametreleri (Å, °)	190



ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

Şekil 1.1.	Primer, Sekonder ve Tersiyer Fosfinler.....	1
Şekil 1.2.	Fosfinlerin genel sentez yöntemi	2
Şekil 1.3.	Bazı fosfin ligandlarının yapıları.	2
Şekil 1.4.	Aminometilfosfinin sentezlenme tepkimeleri.....	2
Şekil 1.5.	Mannich reaksiyonu.....	3
Şekil 1.6.	Pirimidinlerin genel moleküler yapıları.....	4
Şekil 1.7.	Bir UV veya görünür bölge fotonu absorplayabilen bir moleküle ait enerji düzeyi diyagram.	5
Şekil 1.8.	Uyarılmış molekülün durulma yolları moleküller arası yük transferi	6
Şekil 2.1	$Pd^{II}Cl_2(p\text{-Tol-BIAN})$ Bileşiğinin Elektron Alış Veriş Mekanizması.....	11
Şekil 2.2.	Ullman Coupling reaksiyonu	12
Şekil 2.3.	Dppam Ligandı ve Ag(I), Au(I), Cu(I) ve Co(II) Komplekslerinin Sentezi	14
Şekil 2.4.	$(Ph_2PCH_2)_2NR$ Ligandının Pd(II) Kompleksinin Sentezi	15
Şekil 2.5.	Bis(difenilfosfinometil) Amino Ligandları ve Ligandların Ni(II) ve Pd(II) Komplekslerinin Sentezi.	16
Şekil 2.6.	Bipirimidin türevlerinin sentezi.	17
Şekil 2.7.	$[CuPOP\{4,4'(R)\text{-bipiridil}\}][BF_4]$ ve $[CuPOP\{4,4',6,6'(R)\text{-bipiridil}\}][BF_4]$ Kompleksleri	18
Şekil 2.8.	Kromoforların moleküler şekli.	21
Şekil 2.9.	Kromoforların yapısı	22
Şekil 3.1.	$[Cu(MeCN)_2(Ph_2PCH_2)_2N(CH_2)_3CH_3]BF_4$ bileşiğinin mikroskop görüntüsü	29
Şekil 3.2.	$[PdCl_2(Ph_2PCH_2)_2N(CH_2)_3CH_3]$ bileşiğinin mikroskop görüntüsü	30

Şekil 3.3.	[4,4',6,6'- tetrametil-2,2'-bipirimidin] bileşiğinin mikroskop görüntüsü	31
Şekil 3.4.	[4,4',6,6'-Tetrakis(N,N-etilaminostiril)-[2,2']bipirimidin] bileşiğinin mikroskop görüntüsü	32
Şekil 3.5.	[4,4',6,6'- tetrakis(N,N-fenilaminostiril)-[2,2']bipirimidin] bileşiğinin mikroskop görüntüsü	33
Şekil 3.6.	[4, 4',6, 6'-Tetrakis (4-bromobenzen) vinil)-[2,2'] bipirimidin] bileşiğinin mikroskop görüntüsü	34
Şekil 3.7.	[Cu(L1)(dppab)]BF ₄ bileşiğinin mikroskop görüntüsü.....	36
Şekil 3.8.	[Pd(L1)(dppab)]Cl ₂ bileşiğinin mikroskop görüntüsü.....	37
Şekil 3.9.	[Cu ₂ (L1)(dppab) ₂](BF ₄) ₂ bileşiğinin mikroskop görüntüsü.....	39
Şekil 3.10.	[Pd ₂ (L1)(dppab) ₂]Cl ₄ bileşiğinin mikroskop görüntüsü.....	41
Şekil 3.11.	[Cu(L2)(dppab)]BF ₄ bileşiğinin mikroskop görüntüsü	43
Şekil 3.12.	[Pd(L2)(dppab)]Cl ₂ bileşiğinin mikroskop görüntüsü	45
Şekil 3.13.	[Cu ₂ (L2)(dppab)](BF ₄) ₂ bileşiğinin mikroskop görüntüsü.....	47
Şekil 3.14.	[Pd ₂ (L2)(dppab) ₂]Cl ₄ bileşiğinin mikroskop görüntüsü.....	49
Şekil 3.15.	[Cu(L3)(dppab)]BF ₄ bileşiğinin mikroskop görüntüsü	51
Şekil 3.16.	[Pd(L3)(dppab)]Cl ₂ bileşiğinin mikroskop görüntüsü.....	53
Şekil 3.17.	[Cu ₂ (L3)(dppab) ₂](BF ₄) ₂ bileşiğinin mikroskop görüntüsü.....	55
Şekil 3.18.	[Pd ₂ (L3)(dppab) ₂]Cl ₄ bileşiğinin mikroskop görüntüsü.....	57
Şekil 3.19.	a) Cu(I) Bileşiklerinin UV ışığı altındaki görüntüsü b) Pd(II) Bileşiklerinin UV ışığı altındaki görüntüsü	58
Şekil 4.1.	CDCl ₃ çözücüsü içerisinde [Cu(CH ₃ CN) ₂ (Ph ₂ PCH ₂) ₂ N(CH ₂) ₃ CH ₃]BF ₄ bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	61
Şekil 4.2.	CDCl ₃ çözücüsü içerisinde [Cu(CH ₃ CN) ₂ (Ph ₂ PCH ₂) ₂ N(CH ₂) ₃ CH ₃]BF ₄ bileşiğinin ³¹ P-NMR spektrumu	62

Şekil 4.3	[Cu(CH ₃ CN) ₂ (Ph ₂ PCH ₂) ₂ N(CH ₂) ₃ CH ₃]BF ₄ bileşiğinin FT-IR spektrumu.	63
Şekil 4.4.	[Cu(CH ₃ CN) ₂ (Ph ₂ PCH ₂) ₂ N(CH ₂) ₃ CH ₃]BF ₄ bileşiğinin TG ve DTG eğrileri	64
Şekil 4.5.	CD ₂ Cl ₂ çözücüsü içerisinde [PdCl ₂ (Ph ₂ PCH ₂) ₂ N(CH ₂) ₃ CH ₃] bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	64
Şekil 4.6.	CD ₂ Cl ₂ çözücüsü içerisinde [PdCl ₂ (Ph ₂ PCH ₂) ₂ N(CH ₂) ₃ CH ₃] bileşiğinin ³¹ P-NMR spektrumu	65
Şekil 4.7.	[PdCl ₂ (Ph ₂ PCH ₂) ₂ N(CH ₂) ₃ CH ₃] bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	66
Şekil 4.8.	[PdCl ₂ N(CH ₂) ₃ CH ₃] kompleksinin TG ve DTG eğrileri.....	67
Şekil 4.9.	CDCl ₃ çözücüsü içerisinde [4,4',6,6'- tetrametil-2,2'-bipirimidin] ligandının ¹ H-NMR spektrumu.....	68
Şekil 4.10.	[4,4',6,6'- tetrametil-2,2'-bipirimidin] FT-IR (KBr) spektrumu	69
Şekil 4.11.	CDCl ₃ çözücüsü içerisinde [4,4',6,6'-Tetrakis(N,N-etilaminostiril)-[2,2'] bipirimidin]'in ¹ H-NMR spektrumu	71
Şekil 4.12.	DMSO çözücüsü içerisinde [4,4',6,6'-Tetrakis(N,N-etilaminostiril) [2,2']bipirimidin] ligandının ¹³ C-NMR spektrumu....	72
Şekil 4.13.	[4,4',6,6'-Tetrakis(N,N-etilaminostiril)-[2,2']bipirimidin]'in FT-IR (KBr) spektrumu	73
Şekil 4.14.	[4,4',6,6'-Tetrakis(N,N-etilaminostiril)-[2,2']bipirimidin]'in TG ve DTG eğrileri.....	73
Şekil 4.15.	[4,4',6,6'-Tetrakis(N,N-fenilaminostiril)-[2,2']bipirimidin](L2) için UV ışığı altında alınan TLC görüntüsü.....	76
Şekil 4.16.	CDCl ₃ çözücüsü içerisinde [4,4',6,6'-Tetrakis(N,N-fenilaminostiril)-[2,2'] bipirimidin]'in ¹ H -NMR spektrumu	76
Şekil 4.17.	CDCl ₃ çözücüsü içerisinde [4,4',6,6'-tetrakis(N,N-fenilaminostiril)-[2,2']bipirimidin] ligandının ¹³ C-NMR spektrumu	77

Şekil 4.18. [4,4',6,6'-tetrakis(N,N-fenilaminostiril)-[2,2']bipirimidin]'in FT-IR (KBr) spektrumu.....	77
Şekil 4.19. [4,4',6,6'-Tetrakis(4-bromobenzen)vinil)-[2,2'] bipirimidin] bileşiğine ait UV ışığı altında alınan TLC görüntüsü	80
Şekil 4.20. CDCl ₃ çözücüsü içerisinde [4,4',6,6'-Tetrakis(4-bromobenzen)vinil)-[2,2']bipirimidin] bileşiğinin (8) ¹ H-NMR spektrumu	80
Şekil 4.21. CDCl ₃ çözücüsü içerisinde [4,4',6,6'-Tetrakis(4-bromobenzen)vinil)-[2,2'] bipirimidin] bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu.....	81
Şekil 4.22. [(4,4',6,6'-Tetrakis(4-bromobenzen)vinil)-[2,2'] bipirimidin)]'in (KBr) FT-IR spektrumu.....	82
Şekil 4.23. CDCl ₂ çözücüsü içerisinde [Cu(L1)(dppab)]BF ₄ bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	83
Şekil 4.24. CDCl ₂ çözücüsü içerisinde [Cu(L1)(dppab)]BF ₄ bileşiğinin ³¹ P-NMR spektrumu	84
Şekil 4.25. CDCl ₃ çözücüsü içerisinde [Cu(L1)(dppab)]BF ₄ bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu	85
Şekil 4.26. [Cu(L1)(dppab)]BF ₄ bileşiğinin FT-IR spektrumu	86
Şekil 4.27. [Cu(L1)(dppab)]BF ₄ bileşiğine ait UV ışığı altında alınan TLC görüntüsü	87
Şekil 4.28. [Cu(L1)(dppab)]BF ₄ bileşiğine ait TG ve DTG eğrileri	87
Şekil 4.29. [Cu(L1)(dppab)]BF ₄ bileşiğine ait kütle spektrumu	88
Şekil 4.30. CD ₂ Cl ₂ çözücüsü içerisinde [Pd(L1)(dppab)]Cl ₂ 'in ¹ H-NMR spektrumu	89
Şekil 4.31. CD ₂ Cl ₂ çözücüsü içerisinde [Pd(L1)(dppab)]Cl ₂ Kompleksinin ³¹ P-NMR spektrumu	90
Şekil 4.32. [Pd(L1)(dppab)]Cl ₂ Kompleksinin FT-IR (KBr) spektrumu.....	91

Şekil 4.33. $[\text{Pd}(\text{L1})(\text{dppab})]\text{Cl}_2$ bileşiğine ait UV ışığı altında alınan TLC görüntüsü	91
Şekil 4.34. $[\text{Pd}(\text{L1})(\text{dppab})]\text{Cl}_2$ bileşiğine ait TG ve DTG eğrileri	92
Şekil 4.35. CDCl_3 çözücüsü içerisinde $[\text{Cu}_2(\text{L1})(\text{dppab})_2](\text{BF}_4)_2$ 'in ^1H -NMR spektrumu	94
Şekil 4.36. CDCl_3 çözücüsü içerisinde $[\text{Cu}_2(\text{L1})(\text{dppab})_2](\text{BF}_4)_2$ 'in ^{31}P -NMR spektrumu	95
Şekil 4.37. CDCl_3 çözücüsü içerisinde $[\text{Cu}_2(\text{L1})(\text{dppab})_2](\text{BF}_4)_2$ 'in ^{13}C -NMR spektrumu	96
Şekil 4.38. $[\text{Cu}_2(\text{L1})(\text{dppab})_2](\text{BF}_4)_2$ kompleksinin FT-IR (KBr) spektrumu	97
Şekil 4.39. $[\text{Cu}_2(\text{L1})(\text{dppab})_2](\text{BF}_4)_2$ bileşiğine ait UV ışığı altında alınmış TLC görüntüsü.....	97
Şekil 4.40. $[\text{Cu}_2(\text{L1})(\text{dppab})_2](\text{BF}_4)_2$ bileşiğine ait TG ve DTG eğrileri.....	98
Şekil 4.41. $[\text{Cu}_2(\text{L1})(\text{dppab})_2](\text{BF}_4)_2$ bileşiğine ait kütle spektrumu.....	98
Şekil 4.42. CDCl_2 çözücüsü içerisinde $[\text{Pd}_2(\text{L1})(\text{dppab})_2]\text{Cl}_4$ 'in ^1H -NMR spektrumu	100
Şekil 4.43. CD_2Cl_2 çözücüsü içerisinde $[\text{Pd}_2(\text{L1})(\text{dppab})_2]\text{Cl}_4$ kompleksinin ^{31}P -NMR spektrumu	101
Şekil 4.44. $[\text{Pd}_2(\text{L1})(\text{dppab})_2]\text{Cl}_4$ kompleksinin FT-IR (KBr) spektrumu	101
Şekil 4.45. $[\text{Pd}_2(\text{L1})(\text{dppab})_2]\text{Cl}_4$ bileşiğinin UV ışığı altında alınan TLC görüntüsü	102
Şekil 4.46. $[\text{Pd}_2(\text{L1})(\text{dppab})_2]\text{Cl}_4$ bileşiğine ait TG ve DTG eğrileri.....	102
Şekil 4.47. CDCl_3 çözücüsü içerisinde $[\text{Cu}(\text{L2})(\text{dppab})]\text{BF}_4$ 'in ^1H -NMR spektrumu	104
Şekil 4.48. CDCl_3 Çözücüsü İçerisinde $[\text{Cu}(\text{L2})(\text{dppab})]\text{BF}_4$ kompleksinin ^{31}P -NMR spektrumu	105
Şekil 4.49. CDCl_3 çözücüsü içerisinde $[\text{Cu}(\text{L2})(\text{dppab})]\text{BF}_4$ 'in ^{13}C -NMR spektrumu	106
Şekil 4.50. $[\text{Cu}(\text{L2})(\text{dppab})]\text{BF}_4$ kompleksinin FT-IR (KBr) spektrumu.....	106

Şekil 4.51. [Cu(L2)(dppab)]BF ₄ kompleksinin UV ışığı altında alınan TLC görüntüsü	107
Şekil 4.52. [Cu(L2)(dppab)]BF ₄ bileşiğine ait TG ve DTG eğrileri	107
Şekil 4.53. [Cu(L2)(dppab)]BF ₄ bileşiğine ait kütle spektrumu	108
Şekil 4.54. CD ₂ Cl ₂ çözücüsü içerisinde [Pd(L2)(dppab)]Cl ₂ 'in ¹ H-NMR spektrumu	109
Şekil 4.55. CD ₂ Cl ₂ çözücüsü içerisinde [Pd(L2)(dppab)]Cl ₂ 'in ³¹ P-NMR spektrumu	110
Şekil 4.56. [Pd(L2)(dppab)]Cl ₂ bileşiğinin FT-IR (KBr) spektrumu.....	111
Şekil 4.57. [Pd(L2)(dppab)]Cl ₂ bileşiğine ait UV ışığı altında alınan TLC görüntüsü	111
Şekil 4.58. [Pd(L2)(dppab)]Cl ₂ bileşiğine ait TG ve DTG eğrileri.....	112
Şekil 4.59. CDCl ₃ çözücüsü içerisinde [Cu ₂ (L2)(dppab)](BF ₄) ₂ 'in ¹ H-NMR spektrumu	113
Şekil 4.60. CDCl ₃ çözücüsü içerisinde [Cu ₂ (L2)(dppab) ₂](BF ₄) ₂ kompleksinin ³¹ P-NMR spektrumu	114
Şekil 4.61. CDCl ₃ çözücüsü içerisinde [Cu ₂ (L2)(dppab)](BF ₄) ₂ 'in ¹³ C-NMR spektrumu	115
Şekil 4.62. [Cu ₂ (L2)(dppab)](BF ₄) ₂ kompleksinin FT-IR (KBr) spektrumu	116
Şekil 4.63. [Cu ₂ (L2)(dppab)](BF ₄) ₂ bileşiğine ait UV ışığı altında alınan TLC görüntüsü.....	117
Şekil 4.64. [Cu ₂ (L2)(dppab)](BF ₄) ₂ bileşiğine ait TG ve DTG eğrileri.....	117
Şekil 4.65. [Cu ₂ (L2)(dppab)](BF ₄) ₂ bileşiğine ait kütle spektrumu.....	118
Şekil 4.66. CD ₂ Cl ₂ çözücüsü içerisinde [Pd ₂ (L2)(dppab) ₂]Cl ₄ 'in ¹ H-NMR spektrumu	119
Şekil 4.67. CDCl ₂ çözücüsü içerisinde [Pd ₂ (L2)(dppab) ₂]Cl ₄ 'in ³¹ P-NMR spektrumu	120
Şekil 4.68. [Pd ₂ (L2)(dppab) ₂]Cl ₄ Kompleksinin FT-IR (KBr) Spektrumu	121

Şekil 4.69. $[\text{Pd}_2(\text{L2})(\text{dppab})_2]\text{Cl}_4$ bileşiğine ait UV ışığı altında alınan TLC görüntüsü	122
Şekil 4.70. $[\text{Pd}_2(\text{L2})(\text{dppab})_2]\text{Cl}_4$ bileşiğine ait TG ve DTG eğrileri	122
Şekil 4.71. CDCl_3 çözücüsü içerisinde $[\text{Cu}(\text{L3})(\text{dppab})]\text{BF}_4$ 'in ^1H -NMR spektrumu	124
Şekil 4.72. CDCl_3 çözücüsü içerisinde $[\text{Cu}(\text{L3})(\text{dppab})]\text{BF}_4$ 'in ^{31}P -NMR spektrumu	125
Şekil 4.73. CDCl_3 çözücüsü içerisinde $[\text{Cu}(\text{L3})(\text{dppab})]\text{BF}_4$ 'in ^{13}C -NMR spektrumu	126
Şekil 4.74. $[\text{Cu}(\text{L3})(\text{dppab})]\text{BF}_4$ kompleksinin FT-IR (KBr) spektrumu	127
Şekil 4.75. $[\text{Cu}(\text{L3})(\text{dppab})]\text{BF}_4$ bileşiğinin UV ışığı altında alınan TLC görüntüsü	128
Şekil 4. 76. $[\text{Cu}(\text{L3})(\text{dppab})]\text{BF}_4$ bileşiğine ait TG ve DTG eğrileri	128
Şekil 4.77. $[\text{Cu}(\text{L3})(\text{dppab})]\text{BF}_4$ bileşiğine ait kütle spektrumu	129
Şekil 4.78. CD_2Cl_2 çözücüsü içerisinde $[\text{Pd}(\text{L3})(\text{dppab})]\text{Cl}_2$ 'in ^1H -NMR spektrumu	130
Şekil 4.79. CDCl_3 çözücüsü içerisinde $[\text{Pd}(\text{L3})(\text{dppab})]\text{Cl}_2$ 'in ^{31}P -NMR spektrumu	131
Şekil 4.80. $[\text{Pd}(\text{L3})(\text{dppab})]\text{Cl}_2$ kompleksinin FT-IR (KBr) spektrumu	132
Şekil 4.81. $[\text{Pd}(\text{L3})(\text{dppab})]\text{Cl}_2$ bileşiğinin UV ışığı altında alınan TLC görüntüsü	133
Şekil 4.82. $[\text{Pd}(\text{L3})(\text{dppab})]\text{Cl}_2$ bileşiğine ait TG ve DTG eğrileri	133
Şekil 4.83. CDCl_3 çözücüsü içerisinde $[\text{Cu}_2(\text{L3})(\text{dppab})_2](\text{BF}_4)_2$ 'in ^1H -NMR spektrumu	135
Şekil 4.84. CDCl_3 çözücüsü içerisinde $[\text{Cu}_2(\text{L3})(\text{dppab})_2](\text{BF}_4)_2$ 'in ^{31}P -NMR spektrumu	136
Şekil 4.85. CDCl_3 çözücüsü içerisinde $[\text{Cu}_2(\text{L3})(\text{dppab})_2](\text{BF}_4)_2$ 'in ^{13}C -NMR spektrumu	136
Şekil 4.86. $[\text{Cu}_2(\text{L3})(\text{dppab})_2]2\text{BF}_4$ kompleksinin FT-IR (KBr) spektrumu	137

Şekil 4.87. $[\text{Cu}_2(\text{L3})(\text{dppab})_2](\text{BF}_4)_2$ bileşiğinin TLC görüntüsü	138
Şekil 4.88. $[\text{Cu}_2(\text{L3})(\text{dppab})_2](\text{BF}_4)_2$ bileşiğine ait TG ve DTG eğrileri.....	138
Şekil 4.89. $[\text{Cu}_2(\text{L3})(\text{dppab})_2](\text{BF}_4)_2$ bileşiğine ait kütle spektrumu	139
Şekil 4.90. CD_2Cl_2 çözücüsü içerisinde $[\text{Pd}_2(\text{L3})(\text{dppab})_2]\text{Cl}_4$ 'in ^1H -NMR spektrumu	140
Şekil 4.91. CDCl_2 çözücüsü içerisinde $[\text{Pd}_2(\text{L3})(\text{dppab})_2]\text{Cl}_4$ 'in ^{31}P -NMR spektrumu	141
Şekil 4.92. $[\text{Pd}_2(\text{L3})(\text{dppab})_2]\text{Cl}_4$ kompleksinin FT-IR (KBr) spektrumu	141
Şekil 4.93. $[\text{Pd}_2(\text{L3})(\text{dppab})_2]\text{Cl}_4$ bileşiğinin UV ışığı altında alınan TLC görüntüsü	142
Şekil 4.94. $[\text{Pd}_2(\text{L3})(\text{dppab})_2]\text{Cl}_4$ bileşiğine ait TG ve DTG eğrileri.....	142
Şekil 4.95. $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{dppab})]\text{BF}_4$ (3) bileşiğinin UV-Vis spektrumu	143
Şekil 4.96. Diklormetan içerisinde $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{dppab})]\text{BF}_4$ (3) bileşiğinin emisyon spektrumu.....	144
Şekil 4.97. $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{dppab})]\text{BF}_4$ (3) bileşiğinin $(\alpha h\nu)^2$ karşı E grafiği	145
Şekil 4.98. $[\text{PdCl}_2(\text{dppab})]$ (4) bileşiğinin UV-Vis spektrumu	145
Şekil 4.99. Diklormetan içerisinde $[\text{PdCl}_2(\text{dppab})]$ (4) bileşiğinin Emisyon spektrumu	146
Şekil 4.100. $[\text{PdCl}_2(\text{dppab})]$ (4) bileşiğinin $(\alpha h\nu)^2$ karşı E grafiği.....	146
Şekil 4.101. Diklormetan içerisinde $[4,4',6,6'\text{-Tetrakis}(\text{N,N}\text{-etilaminostiril})\text{-}[2,2']\text{bipirimidin}]$ (L1)'in (6) Emisyon spektrumu	147
Şekil 4.102. Diklormetan içerisinde $[4,4',6,6'\text{-Tetrakis}(\text{N,N}\text{-fenilaminostiril})\text{-}[2,2']\text{bipirimidin}]$ (L2)'in (7) emisyon spektrumu	147
Şekil 4.103. Diklormetan içerisinde $[(4,4',6,6'\text{-Tetrakis}(4\text{-bromobenzen})\text{vinil})\text{-}[2,2']\text{bipirimidin}]$ 'in (8) emisyon spektrumu	148
Şekil 4.104. $[\text{Cu}(\text{L1})(\text{dppab})]\text{BF}_4$ (9) bileşiğinin UV-Vis spektrumu	148
Şekil 4.105. Diklormetan içerisinde $[\text{Cu}(\text{L1})(\text{dppab})]\text{BF}_4$ (9) Emisyon spektrumu	149

Şekil 4.106. [Cu(L1)(dppab)]BF ₄ (9) bileşiğinin ($\alpha h\nu$) ² karşı $h\nu$ gösterimi.	150
Şekil 4.107. [PdL1)(dppab)]Cl ₂ (10) bileşiğinin UV-Vis Spektrumu	150
Şekil 4.108. Diklormetan içerisinde [Pd(L1)(dppab)]Cl ₂ (10) Emisyon spektrumu	151
Şekil 4.109. [Pd(L1)(dppab)]Cl ₂ (10) bileşiğinin ($\alpha h\nu$) ² karşı $h\nu$ gösterimi.	151
Şekil 4.110. [Cu ₂ (L1)(dppab) ₂](BF ₄) ₂ (11) bileşiğinin UV-Vis spektrumu	152
Şekil 4.111. Diklormetan içerisinde [Cu ₂ (L1)(dppab) ₂](BF ₄) ₂ (11) Emisyon spektrumu	153
Şekil 4.112. [Cu ₂ (L1)(dppab) ₂](BF ₄) ₂ (11) bileşiğinin ($\alpha h\nu$) ² karşı $h\nu$ gösterimi.	153
Şekil 4.113. [Pd ₂ (L1)(dppab) ₂]Cl ₄ (12) bileşiğinin UV-Vis spektrumu	154
Şekil 4.114. Diklormetan içerisinde [Pd ₂ (L1)(dppab) ₂]Cl ₄ (12) Emisyon spektrumu	155
Şekil 4.115. [Pd ₂ (L1)(dppab) ₂]Cl ₄ (12) ($\alpha h\nu$) ² karşı $h\nu$ gösterimi.	155
Şekil 4.116. [Cu(L2)(dppab)]BF ₄ (13) bileşiğinin UV-Vis spektrumu	156
Şekil 4.117. Diklormetan içerisinde [Cu(L2)(dppab)]BF ₄ bileşiğinin (13) Emisyon spektrumu	157
Şekil 4.118. [Cu(L2)(dppab)]BF ₄ bileşiğinin (13) ($\alpha h\nu$) ² karşı $h\nu$ gösterimi.....	157
Şekil 4.119. [Pd(L2)(dppab)]Cl ₂ bileşiğinin (14) UV-Vis Spektrumu	158
Şekil 4.120. Diklormetan içerisinde [Pd(L2)(dppab)]Cl ₂ bileşiğinin (14) Emisyon spektrumu	159
Şekil 4.121. [Pd(L2)(dppab)]Cl ₂ bileşiğinin (14) ($\alpha h\nu$) ² karşı $h\nu$ gösterimi.	159
Şekil 4.122. [Cu ₂ (L2)(dppab) ₂](BF ₄) ₂ bileşiğinin (15) UV-Vis Spektrumu	160
Şekil 4.123. Diklormetan içerisinde [Cu ₂ (L2)(dppab) ₂](BF ₄) ₂ bileşiğinin (15) Emisyon spektrumu	161
Şekil 4.124. [Cu ₂ (L2)(dppab)](BF ₄) ₂ bileşiğinin (15) ($\alpha h\nu$) ² karşı $h\nu$ gösterimi.	161
Şekil 4.125. [Pd ₂ (L2)(dppab) ₂]Cl ₄ bileşiğinin (16) UV-Vis spektrumu	162

Şekil 4.126. Diklormetan içerisinde $[Pd_2(L2)(dppab)_2]Cl_4$ bileşiğinin (16)	
Emisyon spektrumu	162
Şekil 4.127. $[Pd_2(L2)(dppab)]Cl_4$ bileşiğinin (16) $(\alpha h\nu)^2$ karşı $h\nu$ gösterimi.	163
Şekil 4.128. $[Cu(L3)(dppab)]BF_4$ bileşiğinin(17) UV-Vis spektrumu	164
Şekil 4.129. Diklormetan içerisinde $[Cu(L3)(dppab)]BF_4$ bileşiğinin (17)	
Emisyon spektrumu	164
Şekil 4.130. $[Cu(L3)(dppab)]BF_4$ bileşiğinin (17) $(\alpha h\nu)^2$ karşı $h\nu$ gösterimi.	165
Şekil 4.131. $[Pd(L3)(dppab)]Cl_2$ bileşiğinin(18) UV-Vis Spektrumu	165
Şekil 4.132. Diklormetan içerisinde $[Pd(L3)(dppab)]Cl_2$ bileşiğinin (18)	
Emisyon spektrumu	166
Şekil 4.133. $[Pd(L3)(dppab)]Cl_2$ bileşiğinin (18) $(\alpha h\nu)^2$ karşı $h\nu$ gösterimi.	166
Şekil 4.134. $[Cu_2(L3)(dppab)_2](BF_4)_2$ bileşiğinin (19) UV-Vis spektrumu	167
Şekil 4.135. Diklormetan içerisinde $[Cu_2(L3)(dppab)_2](BF_4)_2$ bileşiğinin (19)	
Emisyon spektrum	168
Şekil 4.136. $[Cu_2(L3)(dppab)_2](BF_4)_2$ bileşiğinin (19) $(\alpha h\nu)^2$ karşı $h\nu$	
gösterimi.	168
Şekil 4.137. $[Pd_2(L3)(dppab)_2]Cl_4$ bileşiğinin (20) UV-Vis spektrumu	169
Şekil 4.138. Diklormetan içerisinde $[Pd_2(L3)(dppab)_2]Cl_4$ bileşiğinin (20)	
Emisyon spektrumu	170
Şekil 4.139. $[Pd_2(L3)(dppab)_2]Cl_4$ bileşiğinin (20) $(\alpha h\nu)^2$ karşı $h\nu$ gösterimi.	170
Şekil 4.140. 0,01 M ferrosenin 0,1M TBAP + diklorometan çözeltisinde 25°C	
de 100 mVs ⁻¹ tarama hızı ile camı karbon elektrotta elde edilen	
dönüşümlü voltamogramı.	174
Şekil 4.141. 0,1 M TBAP + diklorometan çözeltisinde 25°C de 100 mVs ⁻¹	
tarama hızı ile camı karbon elektrotta elde edilen dönüşümlü	
voltamogramı.	174

Şekil 4.142.	0,001	M	[(4,4',6,6'-tetrakis(N,N-etilaminostiril)-[2,2']biprimidin)] (L1) (6)	0,1 M TBAP + diklorometan çözeltisinde 25 °C de 100 mVs ⁻¹ tarama hızı ile camısı karbon elektrotta elde edilen dönüşümlü voltamogramı.....	175
Şekil 4.143.	0,001	M	[(4,4',6,6'-tetrakis(N,N-fenilaminostiril)-[2,2']biprimidin)] (L2) (7)	0,1 M TBAP + diklorometan çözeltisinde 25°C de 100 mVs ⁻¹ tarama hızı ile camısı karbon elektrotta elde edilen dönüşümlü voltamogramı.....	176
Şekil 4.144.	0,001	M	[(4,4',6,6'-tetrakis(4-bromobenzen)vinil)-[2,2']biprimidin)] (L3) (8)	0,1 M TBAP + diklorometan çözeltisinde 25°C de 100 mVs ⁻¹ tarama hızı ile camısı karbon elektrotta elde edilen dönüşümlü voltamogramı.....	176
Şekil 4.145.	0,001	M	tetrakis(asetonitril)bakır(I) tetrafloroborat'ın	0,1 M TBAP+ diklorometan çözeltisinde 25°C de 100 mVs ⁻¹ tarama hızı ile camısı karbon elektrotta elde edilen dönüşümlü voltamogramı.....	177
Şekil 4.146.	0,001	M	[Cu(MeCN) ₂ (dppab)]BF ₄ 'ın (3)	0,1 M TBAP + diklorometan çözeltisinde 25°C de 100 mVs ⁻¹ tarama hızı ile camısı karbon elektrotta elde edilen dönüşümlü voltamogramı.	178
Şekil 4.147.			[Cu(L1)(dppab)]BF ₄ 'ın (9)	0,1M TBAP + diklorometan çözeltisinde 25°C de 100 mVs ⁻¹ tarama hızı ile camısı karbon elektrotta elde edilen dönüşümlü voltamogramı.....	179
Şekil 4.148.			[Cu ₂ (L1)(dppab) ₂](BF ₄) ₂ 'ın (11)	0,1 M TBAP+diklorometan çözeltisinde 25°C de 100 mVs ⁻¹ tarama hızı ile camısı karbon elektrotta elde edilen dönüşümlü voltamogramı.....	179
Şekil 4.149.			[Cu(L2)(dppab)]BF ₄ 'ın (13)	0,1 M TBAP + diklorometan çözeltisinde 25°C de 100 mVs ⁻¹ tarama hızı ile camısı karbon elektrotta elde edilen dönüşümlü voltamogramı.....	180

Şekil 4.150. $[\text{Cu}_2(\text{L2})(\text{dppab})_2](\text{BF}_4)_2$ 'in (15) 0,1 M TBAP + diklorometan çözeltisinde 25°C de 100 mVs^{-1} tarama hızı ile camısı karbon elektrota elde edilen dönüşümlü voltamogramı.....	180
Şekil 4.151. $[\text{Cu}(\text{L3})(\text{dppab})]\text{BF}_4$ 'in (17) 0,1 M TBAP + diklorometan çözeltisinde 25°C de 100 mVs^{-1} tarama hızı ile camısı karbon elektrota elde edilen dönüşümlü voltamogramı.....	181
Şekil 4.152. $[\text{Cu}_2(\text{L3})(\text{dppab})_2]2\text{BF}_4$ (19) + 0,1 M TBAP + diklorometan çözeltisinde 25°C de 100 mVs^{-1} tarama hızı ile camısı karbon elektrota elde edilen dönüşümlü voltamogramı.....	182
Şekil 4.153. $[\text{PdCl}_2(\text{dppab})]'$ in (4) 0,1 M TBAP + diklorometan çözeltisinde 25°C de 100 mVs^{-1} tarama hızı ile camısı karbon elektrota elde edilen dönüşümlü voltamogramı.	182
Şekil 4.154. $[\text{Pd}(\text{L1})(\text{dppab})]\text{Cl}_2$ 'in (10) 0,1 M TBAP + diklorometan çözeltisinde 25°C de 100 mVs^{-1} tarama hızı ile camısı karbon elektrota elde edilen dönüşümlü voltamogram.....	183
Şekil 4.155. $[\text{Pd}_2(\text{L1})(\text{dppab})_2]\text{Cl}_4$ 'in (12) 0,1 M TBAP+ diklorometan çözeltisinde 25°C de 100 mVs^{-1} tarama hızı ile camısı karbon elektrota elde edilen dönüşümlü voltamogramı.....	184
Şekil 4.156. $[\text{Pd}(\text{L2})(\text{dppab})]\text{Cl}_2$ 'in (14) 0,1 M TBAP + diklorometan çözeltisinde 25°C de 100 mVs^{-1} tarama hızı ile camısı karbon elektrota elde edilen dönüşümlü voltamogramı.....	184
Şekil 4.157. $[\text{Pd}_2(\text{L2})(\text{dppab})_2]\text{Cl}_4$ 'in (16) 0,1 M TBAP + diklorometan çözeltisinde 25°C de 100 mVs^{-1} tarama hızı ile camısı karbon elektrota elde edilen dönüşümlü voltamogramı.....	185
Şekil 4.158. $[\text{Pd}(\text{L3})(\text{dppab})]\text{Cl}_2$ 'in (18) 0,1 M TBAP + diklorometan çözeltisinde 25°C de 100 mVs^{-1} tarama hızı ile camısı karbon elektrota elde edilen dönüşümlü voltamogramı.....	186

- Şekil 4.159. $[\text{Pd}_2(\text{L3})(\text{dppab})_2]\text{Cl}_4$ 'in (20) + 0,1 M TBAP + diklorometan
çözeltisinde 25°C de 100 mVs^{-1} tarama hızı ile camı karbon
elektrota elde edilen dönüşümlü voltamogramı.....186
- Şekil 4.160. Atom numaralarının gösterildiği $[\text{PdCl}_2(\text{dppab})]$ Kompleksine ait
açık kristal yapısı (M= Pd(II)) 190
- Şekil 4.161. $[\text{PdCl}_2(\text{dppab})]$ Kompleksine ait C-H $\cdots\pi$ etkileşimleri.....190





SİMGELER VE KISALTMALAR

Dppam	:Difenilfosfinoaminometil
Dppab	:Difenilfosfinoaminobutil
Dppa ^t b	:Difenilfosfinoaminotersiyerbutil
Dppe	: [1,2-bis(difenilfosfino)etan]
Ph-BIC	:Bis(fenilimino)kamfen
[PtCl ₂ COD]	:Dikloro(1,5-siklooktadien) platin(II)
[PdCl ₂ COD]	:Dikloro(1,5-siklooktadien) palladyum(II)
CDCl ₃	:Dötero-Kloroform
FT-IR	:Fourier Dönüşümlü İnfrared spektroskopisi
¹ H-NMR	:Proton nükleer magnetik rezonans spektroskopisi
¹³ C-NMR	:Karbon-13 nükleer magnetik rezonans spektroskopisi
³¹ P-NMR	:Fosfor-31 nükleer magnetik rezonans spektroskopisi
δ	:Kimyasal kayma
ppm	:Milyonda bir birim
M _a	:Mol ağırlığı
d	:Dublet(ikili)
s	:Singlet(tekli)
z	:Zayıf
o	:Orta
TLC	:İnce tabaka kromatografisi
Δ	:Delta
TG	:Termal Gravimetri
DTG	:Diferansiyel Termal Gravimetri



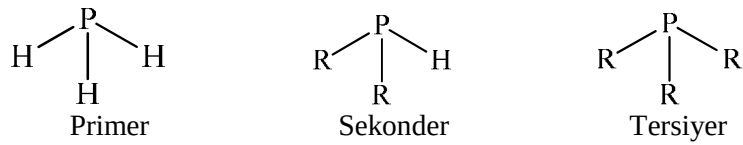
1. GİRİŞ

Metal kompleksleri geniş uygulama alanları nedeniyle ilaç sektöründen, tekstil, malzeme gibi geniş bir alanda kullanılmakta ve her geçen gün yeni bileşiklerin sentezi gerçekleştirilmektedir. Son yıllarda kullanımı yaygınlaşan ve teknolojisi hızla ilerleyen akıllı cihazlarda, optik cihazlarda ve birçok değişik alanda kullanılabilmesi açısından metal komplekslerinin sentezi önem kazanmıştır. Ayrıca bu kompleksler fotoğrafçılık, güneş pilleri, katalizör uygulamaları gibi çok geniş bir yelpazede de kullanılmaktadır.

Günümüzde Floresans özellik gösteren bileşiklerin sentezlenmesi geniş kullanım alanları nedeniyle ve piyasaya sürülen optik işleme, optik veri depolama, optik haberleşme ve görüntü işleme gibi potansiyel uygulamalara sahip olan bileşiklerin yaygınlaşması açısından önemlidir. Fosfor ve pirimidin esaslı bileşiklerinin sentezi, zengin yapısal kimyası potansiyel uygulamaları açısından ilgi çekici olmaktadır.

1.1. Fosfin Bileşikleri

Fosfinler PR_3 yapılarındaki (R = alkil, aril ve hidrojen) bileşiklerdir. (Şekil 1.1).

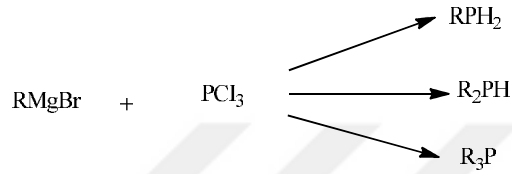


R: Alkil yada Aril.

Şekil 1.1. Primer, Sekonder ve Tersiyer Fosfinler

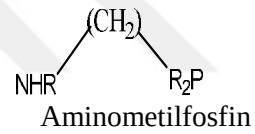
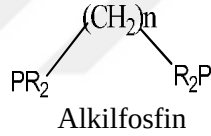
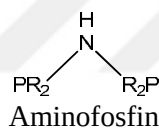
Bu tür bileşiklerin elde edilmesinde kullanılan en genel yöntem; PCl_3 'ün uygun Grignard bileşiği ile stokiyometrik oranlarda tepkimeye sokulmasıdır. Tepkime Şekil 1.2.'de gösterilmektedir. *Ter*-fosfin bileşiklerinden olan PPh_3 ,

bugün de yaygın olarak kullanılan en eski fosfin ligandlarındanıdır. PPh_3 'e ve dolayısıyla fosfin bileşiklerine bugün gösterilen önemde Wilkonson katalizörü olarak bilinen $(\text{PPh}_3)_3\text{RhCl}$ kompleksinin yeri tartışılmaz bir gerçektir (Şekil 1.2). $(\text{PPh}_3)_3\text{RhCl}$ kompleksinin hidrofilleme reaksiyonlarında sergilediği katalitik etki özellikle çift dişli fosfin ligandlarının sentezine ilgiyi arttırmıştır (Akkuş, 2009).



Şekil 1.2. Fosfinlerin genel sentez yöntemi

Geçiş metallerine fosfin bileşiklerinin bağlanabilmesi için sterik ve elektronik özelliğinin uygun olması gerekmektedir (Şekil 1.3).

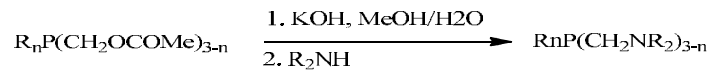
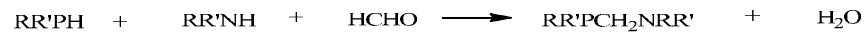


R = -CH₃, -Ph

Şekil 1.3. Bazı fosfin ligandlarının yapıları.

1.1.1. Aminometilfosfinler

Aminometilfosfinlerin mekanizması Şekil 1.4 de verilmektedir.

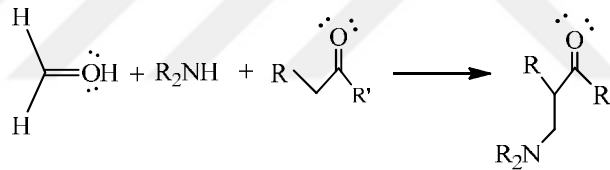


Şekil 1.4. Aminometilfosfinin sentezlenme tepkimeleri

Aminometilfosfinlerin hidrojenasyon, hidroformilasyon gibi reaksiyonlara katalitik etkisi bulunduğundan sonra çalışmalar oldukça hız kazanmıştır. Metal komplekslerin (özellikle geçiş metal komplekslerinin) sentezi arttırılmıştır. Pt(II) ve Rh(I) komplekslerinin bazıları hidroformilasyon ve hidrojenasyon katalizörleri olarak incelenmiştir (Harrison, 1989; Hoye, 1993).

Bu konuda yapılan çalışmalarda nikel ve bakır komplekslerinin antitümör etkisi bulunmuştur. Ayrıca bir başka çalışmada ise aminoasitlerin peptitleşmesi gibi reaksiyonları katalizlediği gözlenmiştir. Biyokimyasal çalışmalar hız kazandıktan sonra bu fosfinlerin özellikle nikel kompleksi insan vücudunda üreazın hidrolizini gerçekleştirdiği ve bu üreazı amonyak ve karbonik asite parçaladığı saptanmıştır (Harrison, 1989; Hoye, 1993).

1.1.2. Mannich Reaksiyonu

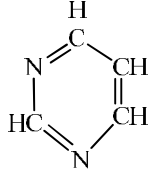


Şekil 1.5. Mannich reaksiyonu

Enol yapısı oluşturabilen bileşikler formaldehitte ve birincil veya ikincil aminlerle tepkimeye girerek Mannich bazı olarak adlandırılan bileşikler meydana getirmektedirler.

1.2. Pirimidinler

Pirimidinler düzlemsel yapıdaki moleküllerdir. Azot içeren bu heterosiklik moleküllerin açık yapısı Şekil 1.6 verilmektedir. Pirimidin bazıları hidrofobik ve nötr pH'da suda çözünemeyen bileşiklerdir. Alkali ortamda pürin ve pirimidinler yüklü halde bulunmakta ve sudaki çözünürlüğü artış göstermektedir.



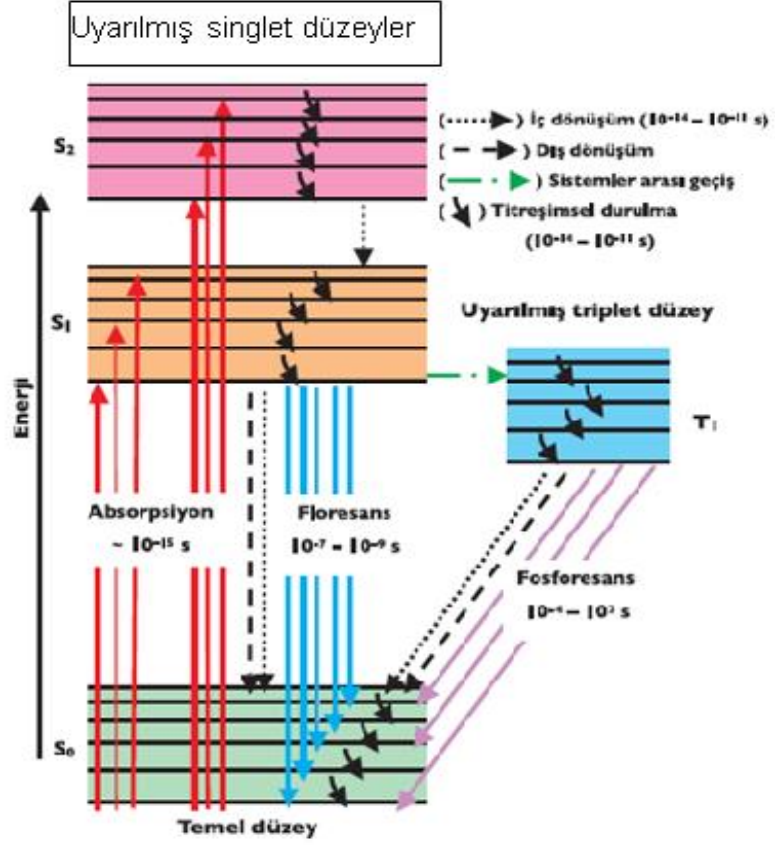
Şekil 1.6. Pirimidinlerin genel moleküler yapıları

Pirimidinin Yapısı ve Reaksiyonları: Pirimidin bileşikleri benzen halkasında ikişer tane azot atomu içeren bileşiklerdir ve birbiri ile izomer üç tane diazin vardır, Piridazin(1,2-Diazin) Pirimidin(1,3-diazin) ve Pirazin(1,4-diazin)dir (Akkuş, 2009).

1.3. Floresans ve Fosforesans

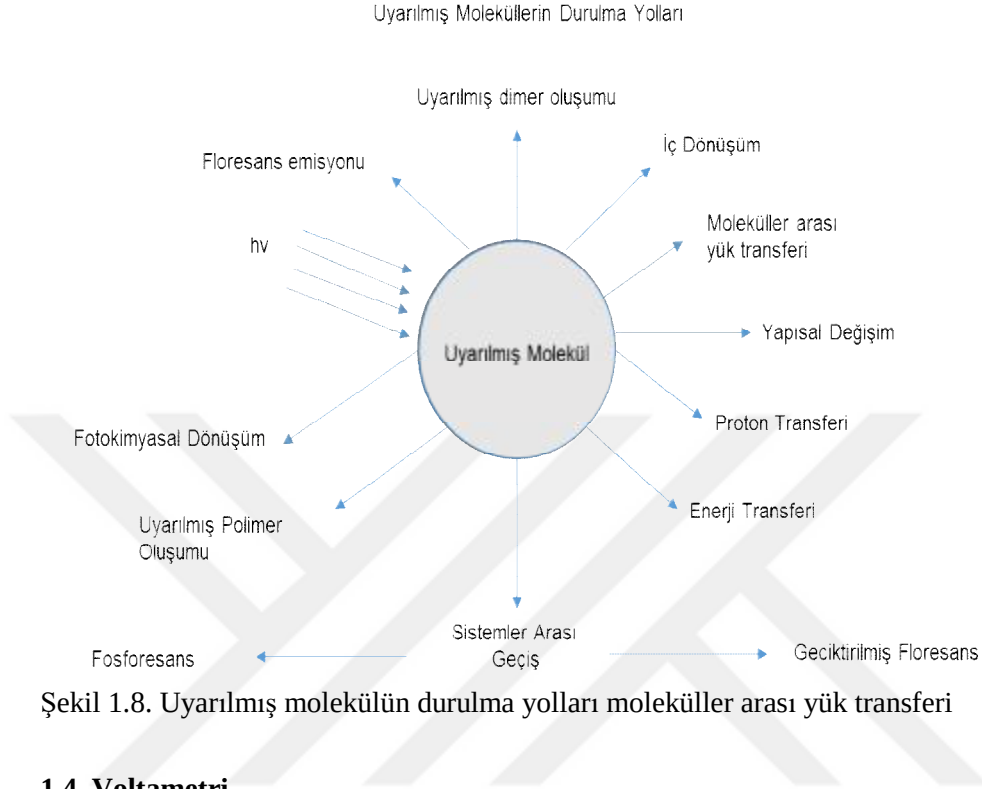
Floresans ve fosforesans, uyarılmanın fotonların absorpsiyonu ile olması bakımından benzerdirler. Floresans, floresanstan sorumlu elektronik enerji aktarımının elektronun spininde bir değişiklik oluşturmaması ile fosforesanstan ayrılır. Floresans, fosforesansa göre daha hızlıdır ve genellikle uyarılma anından sonra 10^{-5} s içinde tamamlanır. Fosforesans ışıması ise 10^{-5} s den daha uzun süreleri kapsar ve ışınlama sona erdikten sonra dakikalar va hatta saatlerce sürebilir (Skoog vd., 1998).

Uyarılmış moleküllerin elektronları tekrar temel enerji seviyelerine değişik yollardan dönebilirler (Kara, 2014). Bu durum Şekil 1.7 de verilmiştir.



Şekil 1.7. Bir UV veya görünür bölge fotonu absorplayabilen bir moleküle ait enerji düzeyi diyagramı.

Uyarılmış molekül durulurken farklı yollarla durulabilir. Bu durulma yolları Şekil 1.8 de verilmiştir (Kara, 2014).



1.4. Voltametri

Voltametri, analitin yükseltgenme veya indirgenme hızının, analitin elektrot yüzeyine kütle transfer hızı ile sınırlı olduğu tam derişim polarizasyonu şartlarında, bir elektrokimyasal hücrede oluşan akımının ölçülmesi esasına dayanır.

Voltametri; çeşitli ortamlarda meydana gelen yükseltgenme ve indirgenme işlemlerinin incelenmesi, yüzeydeki adsorpsiyon işlemlerinin araştırılması ve elektrot yüzeylerinde gerçekleşen elektron aktarım mekanizmalarının aydınlatılması birçok uygulamada kullanılır. (Skoog vd., 1998).

1.4.1. Voltametri Yöntemleri

Voltametrde; elektroda, değiştirilebilir potansiyel uyarma sinyali uygulanır ve sinyale, akım cevapları alınır. 4 tip uyarma sinyali vardır:

1. Doğrusal Taramalı
 2. Diferansiyel puls
 3. Kare dalga
 4. Üçgen (dönüşümlü, sıklık).
-
- a) **Destek Elektrolit:** Analit çözeltisine fazla miktarda ilave edilen ve analit tayininde kullanılan potansiyelde, mikroelettrotta reaksiyona girmeyen alkali metal tuzlarıdır.
 - b) **Çalışma Elektrodu (İndikatör Elektrot):** Zamanla analit derişimindeki değışimlerle potansiyeli doğrusal olarak değışen mikroelettrotlardır.
 - c) **Referans Elektrot:** Elektrot potansiyeli tam olarak bilinen bir yarı hücredir. Potansiyelin deney süresince sabit kaldığı elettrottur (Yani çalışılan çözeltide bulunan analitin veya diğer iyonların konsantrasyonundan bağımsızdır).
 - d) **Karşı Elektrot:** Helezon şeklinde sarılmış bir Pt tel ya da bir civa havuzu şeklinde olan ve elektriğin kaynaktan gelerek çözelti içinden mikroelettroda aktarılmasını sağlayan elettrottur. Karşı elektrodun çalışma elektrodundaki reaksiyona etkisi olmaz, sadece onu elektronlarla besler (Skoog vd., 1998).

1.4.2. Dönüşümlü Voltametri

Elektrot reaksiyonlarının aydınlatılması, nitel ve nicel analiz ve ayrıca teknikte çeşitli kullanılma yerleri vardır. Elde edilen eğrilerin değerlendirilmesi ile özellikle fizikokimya başta olmak üzere analitik, inorganik, organik ve biyokimyada yararlı olmaktadır (Yıldız vd., 1997).

Dönüşümlü voltametrimin temeli, karıştırılmayan bir çözeltiye daldırılmış olan elektrot potansiyelinin taranması ve bunun sonucunda ölçülen akımı içerir. Bu teknikte potansiyel, zamanla doğrusal olarak değıştirilir. Potansiyelin zaman ile değışmesi tarama hızı olarak adlandırılır. Dönüşümlü voltametrinde akımın

maksimum olduğu noktadaki pik potansiyeli E_p olarak adlandırılır. Dönüşümlü voltametrde elektrot reaksiyonlarının oluşabileceği potansiyel sınırlarını belirlemek çok önemlidir. Bunun için önce oksidasyon ve redüksiyon bölgeleri belirlenir. Bu bölgeleri en iyi belirten hızda (25-500 mV/s) belirlenmesi gerekir. Taramalar yapılırken yalnızca 1. tarama kinetik parametrelerin ölçülmesinde kullanılır (1. tarama için başlangıç şartlarını tanımlamak mümkündür), n. taramaya doğru elektrot yüzeyinde ürün birikimleri olduğundan piklerde genişlemeler görülür. Bu yüzden potansiyel sınırları ve tarama hızı önemlidir, ayrıca tepkenlerin derişimleri, pH ve sıcaklık gibi değişimleri de takip etmek gerekir.

1.5. Termal Analiz Yöntemleri

Termal analiz genel anlamda maddeye kontrollü sıcaklık programı uygulandığında, maddenin ve/veya reaksiyon ürünlerinin fiziksel özelliklerinin sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçüldüğü bir grup teknik olarak tanımlanabilir. Bu yöntemler polimerler, ilaçlar, killer ve mineraller, yağlar, metaller ve alaşımlar, inorganik maddeler ve seramikler gibi çok çeşitli endüstri ürünlerinin hem kalite kontrol hem de araştırma çalışmalarında yaygın olarak kullanılmaktadır (Fajnor vd., 1996).

Termal analiz yöntemlerini iki ana başlık altında toplayabiliriz. Bunlar, kütle kaybı ölçümüne dayalı termal analiz yöntemleri ve sıcaklık farkı ölçümüne dayalı yöntemlerdir. Kütle kaybı ölçümüne dayalı yöntem, TG (termogravimetri) iken DTA (diferansiyel termal analiz) ve DSC (diferansiyel taramalı kalorimetri) sıcaklık farkı ölçümüne dayalı yöntemlerdir.

1.6. Çalışmanın Amacı

Bu çalışmada literatürde henüz yer almayan heteroleptik metal aminometildifosfin-bipirimidin kromoforların sentezlenmesi, elektrokimyasal ve fotofiziksel özelliklerinin iyi tanımlanması ve mikro ve optik cihazların üretiminde kullanılabilir olması hedeflenmiştir. Bu amaçla; literatürde yer almayan yeni

sentezlenen aminometildifosfin bipirimidin kromoforların elektrokimyasal davranışları incelenmiş, komplekslerin indirgenme yükseltgenme davranışları/basamakları ve buradan band aralığı belirlenmiş, fotofiziksel özellikleri incelenmiştir.

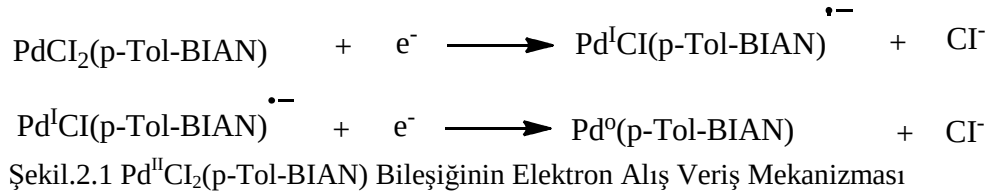




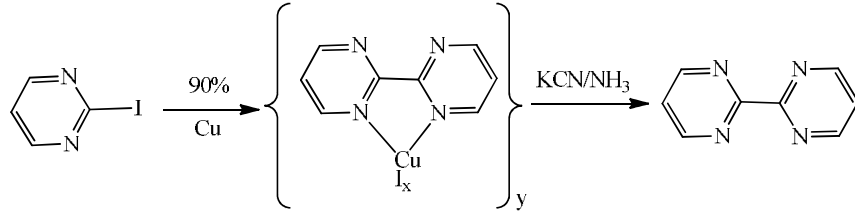
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Eaton, (1991): Os(II), Pt(II), Re(I), Cu(I), Fe(II) ve Ni(II) nin geçiş metal kompleksleri kullanılarak düşük verimli DSSc ler elde edilmiştir. Cu(I) komplekslerinin d^{10} konfigürasyonlarından dolayı daha uzun uyarma göstermesi sonucu ilk olarak homoleptik kompleksler sentezlenmiş daha sonra heteroleptik kompleksler rapor edilmiştir.

Rob Van Asselt ve ark (1997): $PdX_2(Ar-BIAN)(X= Cl, Br, I, OC(O)Me)$, $PdCl_2(Ph-BIC)$ ve $PtCl_2(Ar-BIAN)$ tipi divalent paladyum ve platin komplekslerinin sentezledikten sonra karakterize etmişlerdir. Bu kompleksler sert iki dişli azot ligantları (bis(arilimino)asetonaftin (Ar-BIAN) Ar= Ph, p-MeC₆H₄, p-MeOC₆H₄, 0,0'-i-Pr₂C₆H₃) veya bis(fenilimino) kamfen (Ph-BIC)) içermekte ve komplekslerin NMR ve IR spektrumlarından gözlenen kaymalardan ligandın metalin merkezine σ verici olarak davranmış olduğu kanısına varılmıştır. THF veya DMF de $PdCl_2(Ar-BIAN)$ bileşiklerinin elektrokimyasal olarak 2 tane 1 er e⁻ indirgenmesi ile $Pd^I Cl(Ar-BIAN)^{\bullet-}$ oluşur ve sonra $Pd^{\bullet-}(Ar-BIAN)$ kompleksi oluşur.



Vlad ve ark. (2002): 2-iyodo-pirimidin kullanılarak yüksek verimde 2,2'-bipirimidin bileşiği hazırlanmıştır. Aynı zamanda 4,4',6,6'-tetrametil-2,2'-bipirimidin ve 5,5'-dibromo-2,2'-bipirimidin hazırlamak için yeni teknikler geliştirilmiştir. 2-kloropirimidin kullanılarak sentezlenen 2,2'-bipirimidin tekrarlanabilirliği oldukça düşük olduğu için, 2-iyodo-pirimidin kullanarak yüksek verimle sentezi gerçekleştirmişlerdir.



Şekil.2.2. Ullman Coupling reaksiyonu

Williams ve ark. (2002): Bakır(I) fenantrolin(1) komplekslerinin fotofiziksel özelliklerinin geniş çaplı incelenmesi ile, trisikloheksilfosfin(Pcy₃) 2,2'-bipiridin(2) ve 4,4'-bipiridin(3) türevlerine bağlı ligantların seçici olduğu belirtilmektedir.

D.Saravanabharathi ve ark. (2002): Bu çalışmada bisfosfin monoksit, bis difenilfosfin etan monoksit(dppea) ve bis difenilfosfin metan oksit (dppmo) ligantları ve ligantların bakır(I) kompleksleri sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. DPPeo'nun Cu(I) komplekslerinden biri X-ray kristal yapısı ile karakterize edilmiştir. Çözeltideki komplekslerin kararlılığı spektroskopik ve elektrokimyasal çalışmalar ile incelenmiştir. O donör ligantlarının varlığında Cu(I) daha çabuk oksitlenir. Çözeltide, ligantlar donör O ile yer değiştirmiştir. Yumuşak ligantlar için Cu(I) yumuşak ligantları tercih etmesine rağmen ligantların varlığında oksijenin daha kararlı olduğu belirlenmiştir.

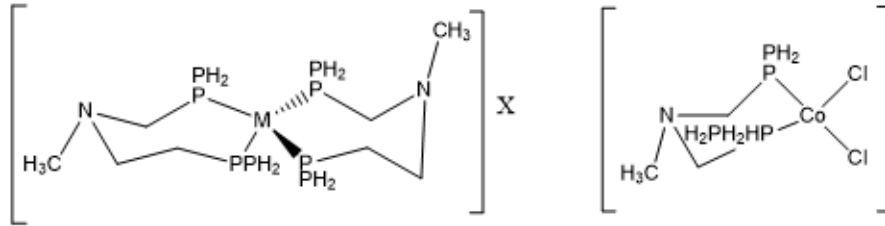
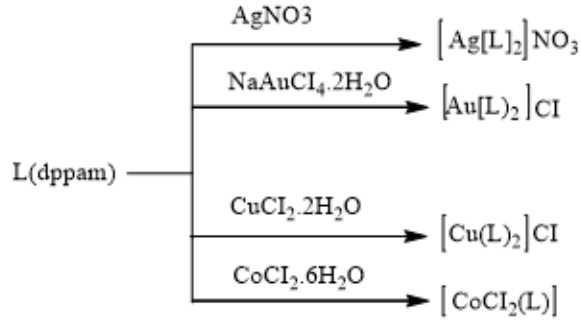
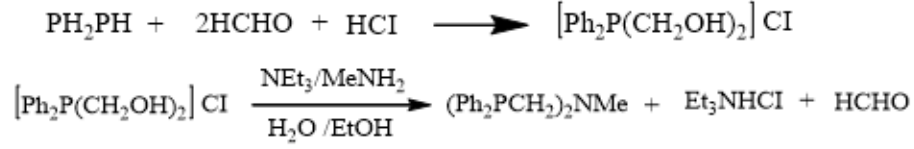
Sawyer ve ark. (2002): Elektrokimyasal yöntemler, hızlı sonuç alınması, metal komplekslerin oksidasyon redüksiyon basamaklarının belirlenerek karakterizasyonu ve potansiyel kullanım alanlarına uyarlanmasında son yıllarda sıklıkla sentez alanında kullanılmakta olduğundan dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak metal kompleksinin elektrokimyasal özellikleri belirlenmiştir.

Williams Rene M. ve ark. (2002): Bir elektrokromik bakır-2(4,4'-dimetil-6,6'-difenil-2,2'-bipiridin) kompleksinin 2 redoks formunun sentezi, çözelti ve katı hal yapı karakterizasyonu, fotofiziksel ve elektrokimyasal özellikleri verilmiştir. Tek kristaller gösteren 2 kompleks X ışını metodu ile katı durumda karakterizasyonu yapılmıştır. 2 formunda bozulmuş tetrahedral koordinasyon

yapısında olduğu görülmüştür. Çoğu Cu(II) kompleksleri gibi, kırmızı $[\text{Cu}(\text{3})_2]^+$ kompleksi de oldukça zayıf emisyon ($\tau_{\text{em}} = 2.7 \times 10^{-4}$, dikolorometan) göstermiştir. MLCT yayılma ömrü 34 ± 1 ns dir. Kısa süreli absorpsiyon spektrumu MLCT halin temel halden daha güçlü absorpladığını göstermiştir. Bu durum piridin kompleksleri için yaygın değildir. Yeşil $[(\text{3})_2\text{Cu}]_2$ kompleksi herhangi gözlenebilir emisyon ya da geçici absorpsiyon göstermemiştir. Bu tipin Cu(II) kompleksleri için yaygın bir özelliktir. Kimyasal ve elektrokimyasal olarak üretilen Cu(I/II) komplekslerinin elektronik absorpsiyon spektrumları aynıdır. Cu(I)'ın Cu(II)'ye ve Cu(II) nin Cu(I)'e tekrarlanan elektrokimyasal dönüşümü bozunuma neden olmamıştır. Bu dönüşüm siklik voltamograma göre tamamen tersinir bir Cu(I)/Cu(II) redoks çifti ile uyumludur. ($E_{1/2}(\text{Cu(I)/Cu(II)}) = + 0.68$ V vs. SCE = + 0.23 V vs. Fc/Fc⁺). Bu gözlemler elektrokimyasal zaman skalasında büyük yapısal düzenlemelerin oluşmadığını ve komplekslerin farklı oluşma yollarının 2 formun yapılarının X ışınındaki küçük farklılıklar hariç son yapılarından etkilenmediğini göstermiştir. Bu özellikler bu kompleksleri elektrokromik konfigürasyon sergilemeleri için daha uygun yapar.

Sakaki ve ark. (2002): Bu çalışmada Fenontralin ve bipirimidin bağlı Cu(I) komplekslerinin, elektrokimyasal ve fotofiziksel özelliklerinin, onların DSSCs(boyarmadde duyarlı güneş pilleri) OLED (organik ışık yayan diyotlar), LECs(ışık yayan elektrokimyasal piller) için elverişli olduğunu ortaya çıkarmıştır.

S Uruş ve ark. (2005): [N,N-bis(difenilfosfinometil)aminometan], dppam, ligandının Ag(I), Au(I), Cu(I),ve Co(II) kompleksleri azot altında sentezlenmiş ve FT-IR, NMR (¹H, ¹³C, ³¹P) spektroskopik, termogravimetrik/diferansiyel-termal analiz (TG/DTA), ve elemental analiz teknikleri ile karakterize edilmiştir.



M: Ag, X: NO₃ (1)

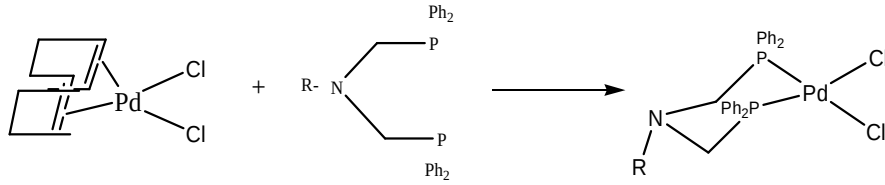
M: Au, X: Cl (2)

M: Cu, X: Cl (3)

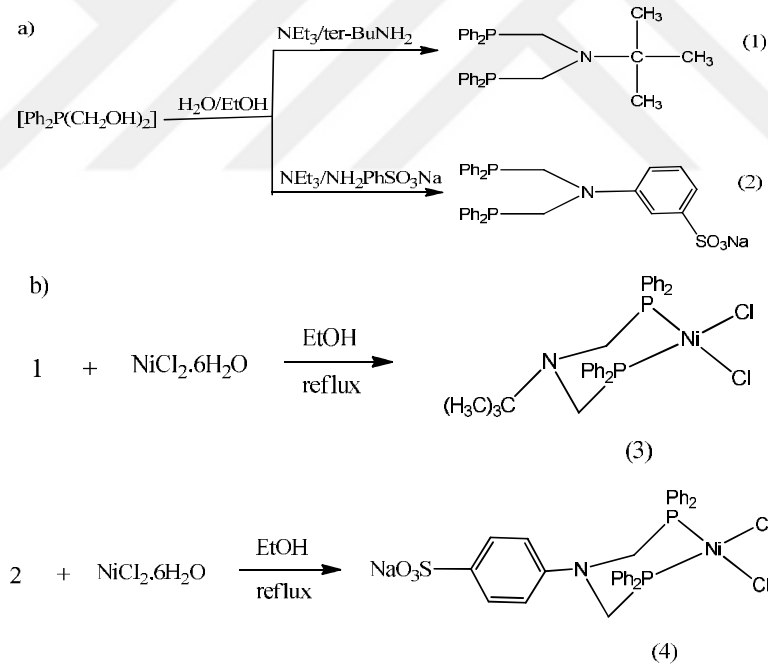
[CoCl₂(dppam)]

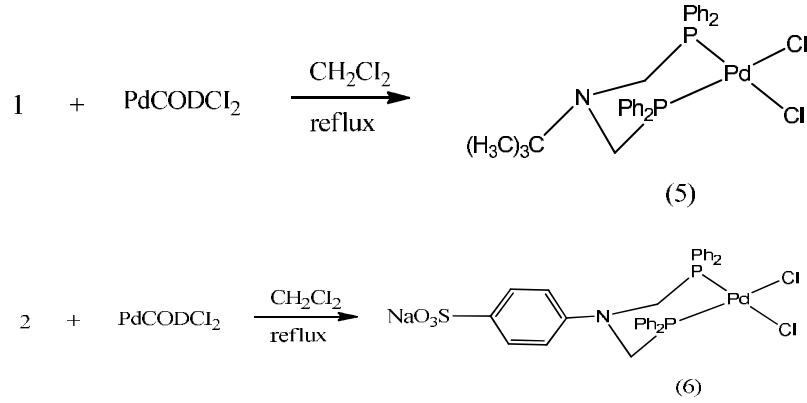
Şekil.2.3. Dppam Ligandı ve Ag(I), Au(I), Cu(I) ve Co(II) Komplekslerinin Sentezi

Mustafa Keleş ve ark. (2008): Schlenk metodu kullanılarak azot altında (Ph₂PCH₂)₂NR (R = -CH₃, C(CH₃)₃, -m-C₆H₄SO₃Na) ligandları ve bu ligandların Pd(II) kompleksleri sentezlenmiştir. Bileşikler elementel analiz ve spektroskopik teknikler (AAS, NMR(¹H, ³¹P)) ile karakterize edilmiştir. Analizlerde komplekslerin kare düzlem geometriye sahip rapor edilmiştir.

Şekil.2.4. $(\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{NR}$ Ligandının Pd(II) Kompleksinin Sentezi

M.keleş ve ark. (2008): Bis(difenilfosfinometil) amino ligandları $[(\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{NC}(\text{CH}_3)_3]$ ve $[(\text{Ph}_2\text{PCH}_2)\text{Nm-PhSO}_3]\text{Na}$ (Ph=Fenil) ile Ni(II) ve Pd(II) geçiş metallerinin komplekslerini şilenk ile azot atmosferi altında iyi bir verimle sentezlenmiş ve tüm kompleksleri elementel analiz ve atomik absorpsiyon, FT-IR ve NMR gibi spektroskopik tekniklerle karakterizasyonları yapılmış 300 mVs^{-1} hızında dönüşümlü voltamogramları alınarak yükseltgenme ve indirgenme pik potansiyelleri belirlenmiştir.





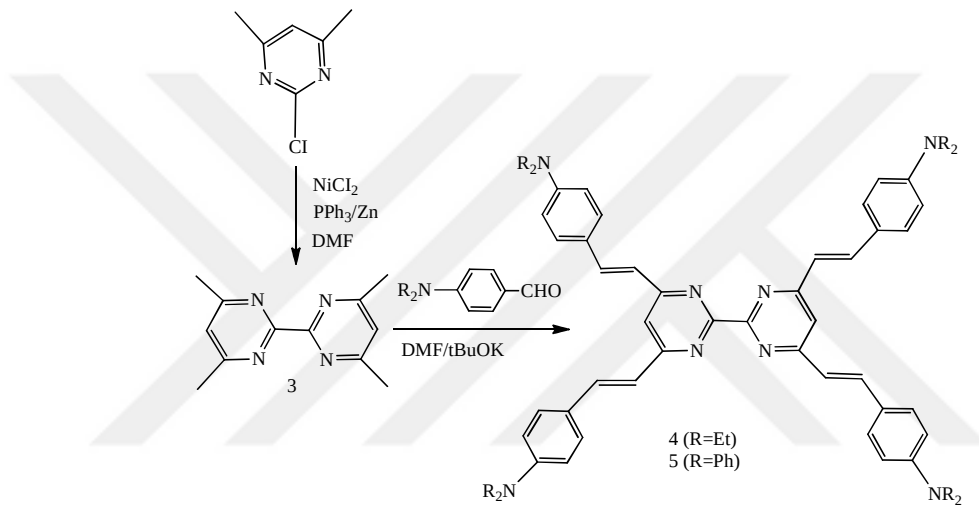
Şekil.2.5. Bis(difenilfosfinometil) Amino Ligandları ve Ligandların Ni(II) ve Pd(II) Komplekslerinin Sentezi.

Çizelge 2.1. [Ni(L)Cl₂] and [Pd(L)Cl₂] kompleksleri için Dönüşümlü voltametri bilgileri

Complexes	Epc (V)	Epa (V)	E1/2 (V)
3	-1.68	-0.61	-1.15
4	-2.11	-0.43	-1.27
5	-1.86	-0.63	-1.25
6	-1.98	-0.20	-1.09

Moreno ve ark. (2008): Bakır kompleksinin CuL₂, L: C₁₉H₂₆N₃O [1-(n-hexyl)-3-methyl-4-[1-phenylamino propylidene] -2-pyrazolin-5-one] dönüşümlü voltamogramları (CV) çalışılmıştır. CuL₂'nin CV'si bir veya iki indirgenme ve yükseltgenme dalgası göstermiştir. CuL₂'nin en yüksek dolu molekül orbital (HOMO) enerji seviyesi ve en düşük boş molekül orbitali (LUMO) enerji seviyesi deneysel olarak sırasıyla ilk oksidasyon başlangıç potansiyeli ve indirgenme başlangıç potansiyeline denk gelmiştir. Bu değerler Yoğunluk Fonksiyonel Teori (DFT) hesaplamaları ile de belirlenmiştir. Elektrokimyasal enerji aralığı bu ölçümlerden (Eg ~ 1.03 eV) elde edilmiş ve teorik sonuçlar ile uyum gösterdiği görülmüştür.

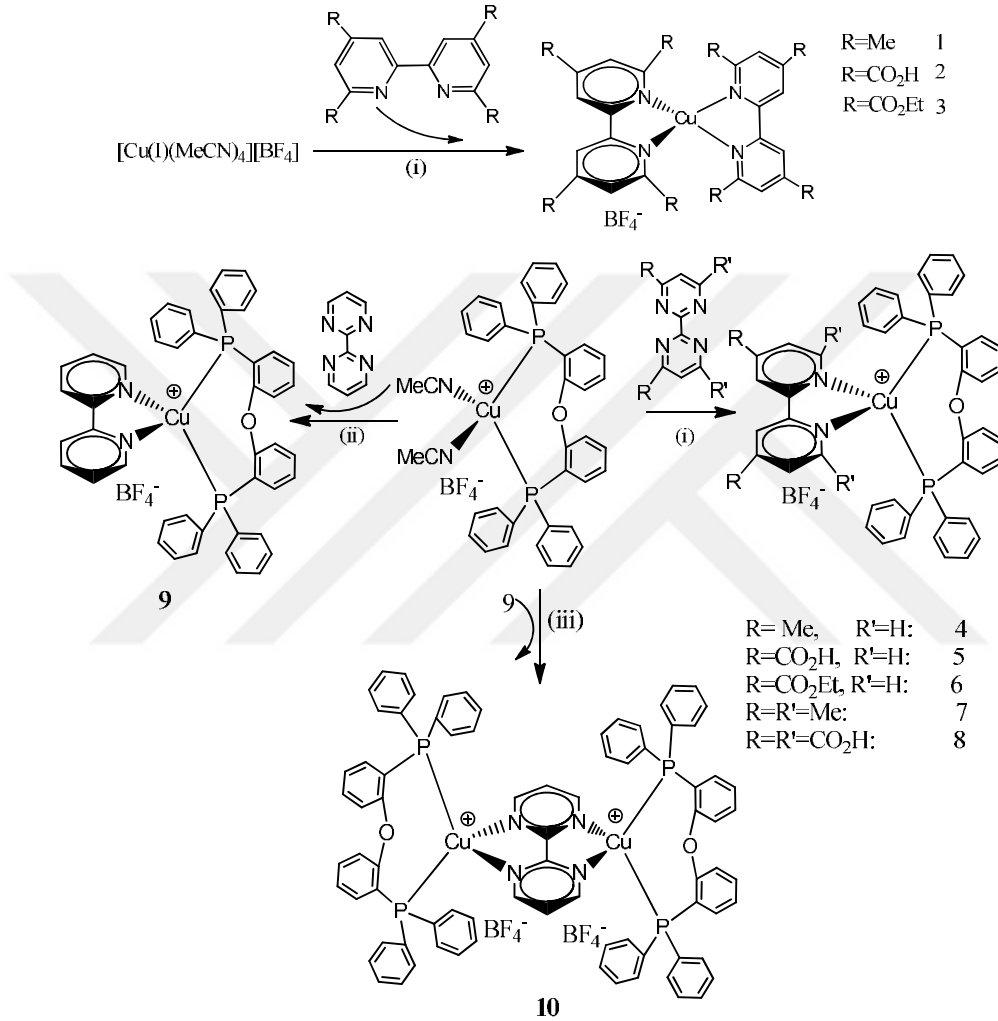
Akdas ve ark. (2009): Oktahedral (D_3 veya bozulmuş tetrahedral (D_{2d})) olmayan 4,4'- π - donor süstitüe 2,2'-bipiridin ligantlarının quadratik NLO özellikleri üzerinde çalışılmıştır. Ligant tiplerinin simetrik esnekliğine göre π -konjuge karakterde basit değişiklikler yapıldığında iyi optik özellikler sergilediği belirtilmiştir. Ayrıca Bipirimidin türevi ligantların donor- subsititüe olup parlak ve lineer olmayan optik özellik gösterdiği söylenmiştir.



Şekil.2.6. Bipirimidin türevlerinin sentezi.

C. L. Linfoot ve ark. (2010): Formülleri $[CuPOP\{4,4'(R)\text{-bipiridil}\}][BF_4]$ ve $[CuPOP\{4,4',6,6'(R)\text{-bipiridil}\}][BF_4]$ (POP = bis{2-(difenilfosfanil)fenil} eter; $R = Me, CO_2H, CO_2Et$ olan heteroleptik Cu(I) kompleksleri sentezlenmiş ve ardına spektroskopik, elektrokimyasal ve fotofiziksel karakterizasyonu yapılmıştır. POP ligandının MLCT yük aktarımı veya oksidasyonu ile kare düzlem geometriye bozulmasının engellemesi sağlanabilir ve bu piridil ligantları üzerinde değişik yerlere bağlanması keşfedilmiştir. Boya duyarlı güneş pilleri (DSSCs) için sensitizör gibi fotoelektrokimyasal ve fotofiziksel uygulamalar için uygun fonksiyonel Cu(I) sistemlerin dizaynı için yeni kapılar açmıştır.

Tüm adımlar azot altında gerçekleştirilmiştir. 1: Degaze edilmiş kloroform
2: Kuru, degaze edilmiş MeOH, 3: Kuru, degaze edilmiş DCM



Şekil.2.7. 4,5,6,8 aseton, 7 susuz asetonitril , (ii) DCM , (iii) aseton
[CuPOP{4,4'(R)-bipiridil}][BF₄] ve [CuPOP{4,4',6,6'(R)-bipiridil}][BF₄] Kompleksleri

Çizelge 2.2. Kompleksler için Oksidasyon ve Redüksiyon Potansiyelleri; 1,4-7 ve 9=0.3M TBABF₄/MeCN; 3 = 0.3M TBABF₄/DCM.
E_{1/2}(V,Ag/AgCl)

Kompleks		E _{pc4}	E _{pc3}	E _{pc2}	E _{pc1}	E _{pa1}	E _{pa2}	E _{pa3}	E _{pa4}
Cu(tmbpy) ₂	1			-1,68	-	+0,77			
					1,37				
Cu(tecby) ₂	3			-1,27	-	+0,91			
					0,87				
CuPOP(dmbpy)	4				-	+1,44	+1,73		
					1,60				
CuPOP(dcbpy)	5			-1,61	-	+1,41	+1,64		
					1,40				
CuPOP(decby)	6			-1,52	-	+1,42	+1,68		
					0,91				
CuPOP(tmbpy)	7				-	+1,41	+1,65		
					1,66				
CuPOP(bpym)	9	-	-	-1,08	-	+0,55	+1,34	+1,44	+1,75
		1,63	1,44		0,78				

Tüm potansiyeller Ag/AgCl referans elektroduna karşı 298K de alınmıştır.

Gabrielle Buscemi ve ark. (2010): N-heterosiklik dikarben Pd(II) komplekslerinin bir serisi çeşitli tekniklerle (Dönüşümlü voltametri, XPS ve ¹³C NMR spektroskopisi) metal merkezinin elektronik özelliklerinin üzerinde dikarben ligantlarının etkisini değerlendirmek üzere karakterizasyonu yapmışlardır. Anyonik grupların varlığında indirgenme piklerinin tersinmez bir proses gösterdiği belirtilmiş ve bunun Pd(II) ye yavaş e⁻ transferi ile veya indirgenmiş Pd(0) türlerinin kararsızlığı ile ilgili olabileceği vurgulanmıştır. Ayrıca [Pd(dikarben)Br₂] gibi komplekslerin Bu₄NCIO₄ gibi güçlü elektrolitlerin varlığında halojen

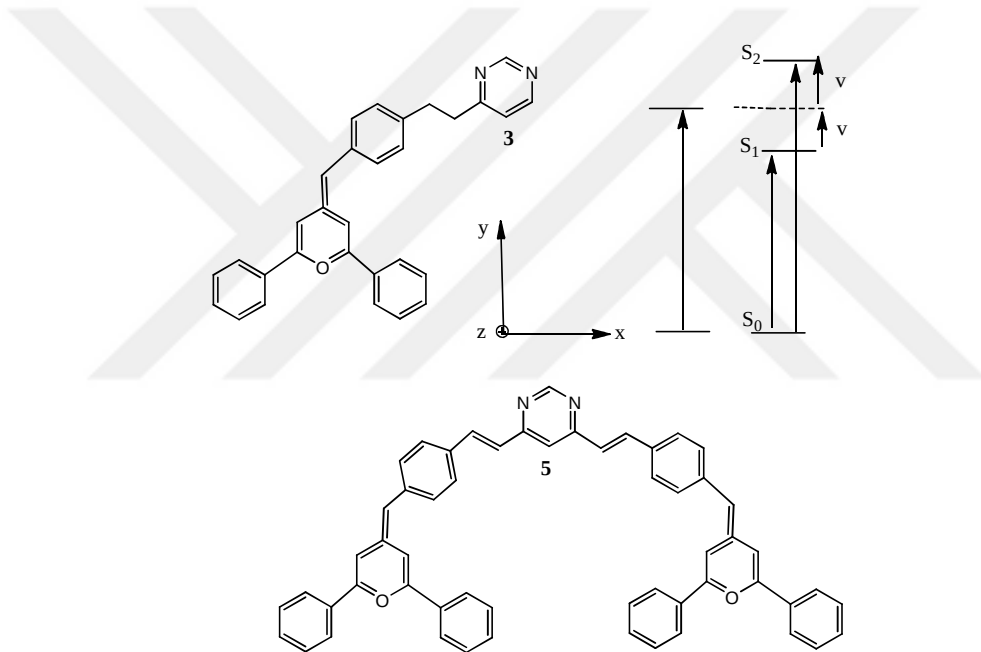
ligandların yerini çözücü moleküllerinin alabileceği ve bu durumda çözücü ile süstitüe olmuş kompleksin Pd(II) iyonları üzerindeki e- yoğunluğunun artışından dolayı daha çabuk indirgenebileceği söylenmiştir.

Leung ve ark. (2011): Bir seri çift çekirdekli iki fosfin ligand köprülü platin (I) alkinil kompleksi $[Pt_2(\mu\text{-dppm})_2\{CtCC_6H_2(OMe)_3-3,4,5\}4]$ (1), $[Pt_2(\mu\text{-dppm})_2(CtCC_6H_4\text{-Carb-9})_4]$ (2), $[Pt_2(\mu\text{-dmpm})_2\{CtC_6H_2(OMe)_3-3,4,5\}4]$ (3) ve $[Pt_2(\mu\text{-dmpm})_2(CtCC_6H_4\text{-Carb-9})_4]$ (4), ve bunun karışık metalli dört çekirdekli platin (II), gümüş(I) ve bakır (I) kompleksleri, $[Pt_2(\mu\text{-dppm})_2\{CtCC_6H_2(OMe)_3-3,4,5\}4.\{Ag(MeCN)\}_2](BF_4)_2$ (5) ve $[Pt_2(\mu\text{-dppm})_2\{CtCC_6H_2(OMe)_3-3,4,5\}4.\{Cu(MeCN)\}_2](PF_6)_2$ çalışılmıştır. Pt-Pt mesafesinin etkisi difosfin, alkinil ligandları ve metal kapsüllemenin spektroskopik ve lüminesans özellikleri üzerine etkisi araştırılmış TDDFT/CPCM hesaplamaları ile desteklenmiştir. Alkinil ligandlarının daha güçlü π -alıcı yetenekleri, difosfin köprülü ligandların P atomlarına bağlı daha büyük süstitüe π -konjugasyon derecesi ve daha küçük Pt-Pt ayrılması düşük enerjili absorpsiyon ve emisyonunda kırmızıya kayma göstereceği beklentisi TDDFT/CPCM hesaplama sonuçları ile desteklenmiştir.

Letladi L. Maisela ve ark. (2011): $Pd(dppf)Cl_2$, (dppf=1,1'-bis(difenilfosfino)ferrosen), $Pd(dippf)Cl_2$, (dippf) (1,1'-bis(diizopropilfosfino)ferrosen) ve $Pt(dppf)Cl_2$ komplekslerinin a)1,2-benzenditiyol (HSC_6H_4SH) b)3,4 toluenditiyol(HSC_6H_3MeSH) c) 3,6-dikloro-1,2-benzenditiyol ($HSC_6H_2Cl_2SH$) d)2-merkaptofenol($HSC_6H_3NCO_2H$) e)tiyosalisilik asit ($HSC_6H_4CO_2H$) ile reaksiyonundan homokalkojenid ve karışık liganlı kompleksler hazırlamışlardır. Kompleksler yarı tersinir veya tersinmez $1e^-$ redoks prosesi göstermiştir. Akseptör süstitüent taşıyan ligantların oksidasyon potansiyelleri yükselmiştir.

Achelle ve ark. (2013): İki π -konjuge kromoforlarının ve bunların elektron eksikliği olan pirimidin çekirdeği (A) ile birleştirilmesi ve γ -metilenpiran terminal donör olarak (D) gruplarının doğrusal olmayan özellikleri ve fotofiziksel davranışları ayrıntılı olarak incelenmiştir. Praliden uçların fark edilebilir

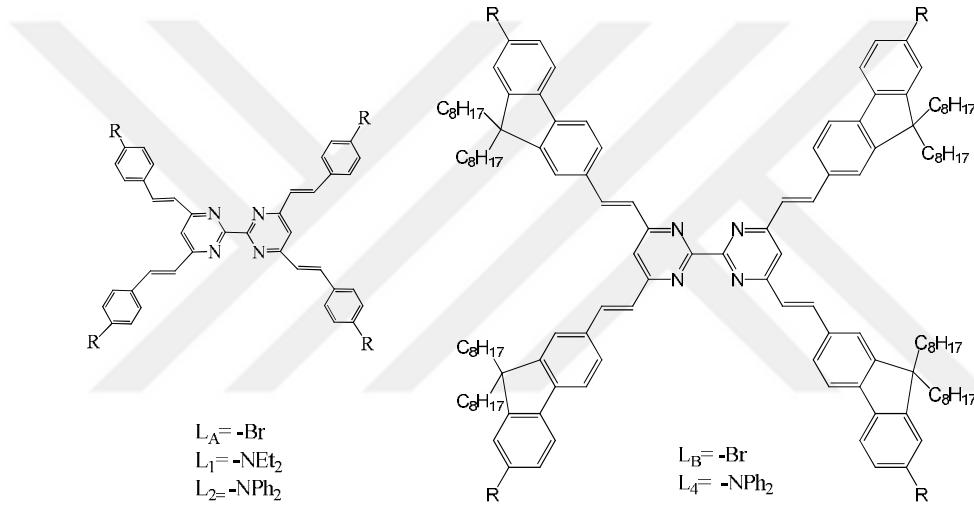
bükülebilmesi sayesinde, geometrinin düzlemsellikten sapması, boya iskelesindeki elektronik konjugasyonda bir dağılıma katkıda bulunur. Bu sonuncu yapısal parametre de uyarılmış hal dinamikleri üzerinde güçlü bir etkiye sahiptir, çok verimli bir floresansa yol açar. Metilenpiran donör grupları taşıyan stilbenzoid pirimidin esaslı boyaların içinde bükülme açısı NLO özellikleri üzerinde güçlü bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Aşağıda açık yapıları verilen 3 ve 5 nolu bileşiklerin dönüşümlü voltamoğramları alınarak elektrokimyasal özellikleri incelenmiş anodik katodik pik potansiyelleri belirlenmiştir.



Şekil.2.8. Kromoforların moleküler şekli.

Savel ve ark.(2013): Bu çalışmada fotofiziksel ve iki-fotonlu absorpsiyon (2PA) 'ın bir dizi özellikleri terminal donör grupları gibi N-süstitüe edilmiş aminler dahil octapolar bipirimidin tabanlı ligandların sentezi incelenmiştir. Fenilvinilen p-konjuge bağlayıcıların floronilvinilin olanlar ile değiştirilme etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla bipirimidin türevi ligandların Zn(II) ile oluşturduğu kompleksler kullanılmıştır. Bu bileşiklerin doğrusal absorpsiyon spektrumunda, N-

süstitüe ve p-köprüsü gibi doğaya duyarlı olan yoğun bir yük aktarma bandı hakimdir. Uyarım anizotropi spektrumu, Frenkelexciton modelinin temelinde rasyonel birden çok sayıda S_0-S_n geçişleri kapsadığını göstermiştir. 2PA spektrumu ayrıca birçok elektronik geçişlerin varlığını doğrulamaktadır. Oldukça polar ortamlarda, çözücü ile indüklenen düşük emissive mpleküler içi yük transferi(TICT) durumunun fluoresansın ciddi bir sönümüne yol açtığı gözlemlenmiştir.



Şekil.2.9 Kromoforların yapısı

Khammar ve ark. (2014): Organik π -konjuge sistemlerinin yanı sıra mükemmel kimyasal kararlılık, zengin fotokimyasal ve fotofiziksel özellikleri sergileyen geçiş metali kompleksleri optoelektronik cihazların imalatı için yaygın olarak incelenmiştir. Elektronik geçişler ligant ve metal arasında olduğundan Khammar ve arkadaşları bir bipyridin ligand olan (4-(N,N-dibutylamino)-4'-(5-ethynyl-2; 2'-bipyridine)-azobenzene (A) ve ilgili heteroleptik rutenyum kompleksini $(Ru(bpy)_2(La)(PF_6)_2$ sentezlemiş ve üçüncü mertebeden doğrusal olmayan optik duyarlılıklarını karşılaştırmalı olarak vermişlerdir. Yaptıkları

çalışmalarda organik komplekslerdeki metalin 3. dereceden nonlinear optik e karşı önemli duyarlılık gösterdiğini belirtmişlerdir.

Roy ve ark. (2014): N-[(2-piridil) metilen]-6-kumarin ve trifenilfosfin ve trifenilfosfinin heteroleptik bakır(I) ve gümüş(I) komplekslerinin $[MX(L)(PPh_3)]$ (L = N-[(2-pyridyl)methyliden]-6-coumarin; M = Cu(I), Ag(I); X = Cl, Br, I, N₃, SCN) yapısı, floresans özellikleri ve redoks özellikleri araştırılmıştır. $[CuCl(L)(PPh_3)]$ 'in X-ray yapısı CuN_2PCl (L, N olarak davranır, N şelat ajanı) bozulmuş tetrahedral koordinasyonunu göstermiştir. Cu(I) komplekslerinin emisyon gücü (d10) Ag(I) komplekslerinden daha fazladır, bu durum gümüşün atom ağırlığının daha fazla olmasından kaynaklanıyor olabileceği söylenmiştir. $[Cu(SCN)(L)(PPh_3)]$ seri içerisinde en yüksek emisyon yoğunluğunu gösterdiği belirtilmiştir. $[CuX(L)(PPh_3)]$ in dönüşümlü voltamogramı Cu(II)/Cu(I) yarı tersinir redoks çifti gösterirken $[AgX(L)(PPh_3)]$ 'ün dönüşümlü voltamogramı tersinmez ligand indirgenmesiyle birlikte elektrot yüzeyinde Ag(0) birikiminin olduğunu göstermiştir. Teorik hesaplamalar çalışılmış komplekslerin modellenmesine uygulanmış ve UV-Vis spektra simülasyonu kullanılmıştır. Komplekslerin geometrisi B3LYP seviyesinde DFT ile optimize edilmiştir. Tüm hesaplamalar Gaussian03 programı kullanılarak yürütülmüştür. GaussView görüntüleme programının yardımı ile C, H atomu 6-31G(d) ve N, O, P, Cl, S, Br atomları 6-31+G(d) temel kümesinde yer almıştır.

Savel ve ark. (2014): Fotofiziksel ve iki-fotonlu absorpsiyon (2PA) 'in bir dizi özelliklerini sergileyen terminal donör grupları gibi N-süstitüe edilmiş amin içeren octapolar bipirimidin tabanlı ligandların sentezi rapor edilmiştir. Fenilvinilen p-konjuge bağlayıcıların florovinilen olanlar ile değiştirilme etkisi araştırılmıştır. Paul Savel ve arkadaşları yaptıkları bu çalışmada bu bileşiklerin doğrusal absorpsiyon spektrumunda, N-süstitüe ve p-köprüsü gibi doğaya duyarlı olan bir yoğun bir yük aktarma bandının hakim olduğunu görmüşlerdir.

Anthony ve ark. (2015): Çinko (II), Bakır(II), Manganez(II) ve Kobalt (II)nin heteroleptik kompleksleri ve $[MLL'(H_2O)_2] \cdot nH_2O$ ve $[MLL'] \cdot nH_2O$ tipleri

sodium *N*-methyl-*N*-phenyldithiocarbamate (L) ve benzoylacetone (L') kullanılarak sentezlenmiştir. Elementel analiz, magnetik süsseptibilite, infrared (IR) ve UV-vis spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Elektriksel iletkenlik ölçümleri entezlenen komplekslerin nonelektrolitik doğası olduğunu ortaya çıkarmıştır. Elementel analiz, magnetik süsseptibilite ve elektronik spektrum sonuçlarına göre Zn(II) kompleksi dört koordinat gösterirken Co(II), Cu(II) ve Mn(II) komplekslerinin oktahedral geometri gösterdiği kabul edilmiştir. Komplekslerin geometrisi, elektronik ve termodinamik parametreleri yoğunluk fonksiyon teorisi ile hesaplanmıştır. Spin yoğunluk dağılımı H bağlarının kuvvetiyle ilişkilidir ve termodinamik parametreler $Mn < Co < Cu > Zn$ metal komplekslerinin kararlılığını göstermiştir.

Gudeiko ve ark. (2016): 1,3-indandion ve 1,3-bisdisiyanovinilinden içeren 4-dietilaminosalisilaldehite dayalı olan iki bileşik sentezlenmiş ve bileşiklerin termal, optik, fotofiziksel, elektrokimyasal, fotoelektriksel ve lineer olmayan özellikleri çalışılmıştır. Bileşiklerin çözeltilerinin fotolüminesans spektrumları çözücü polaritesinin artması ile kırmızıya kayma sergilemişlerdir ve pozitif solvatokromik etkiye neden olmuşlardır. Farklı solventlerin empirik parametreleri $E_r(30)$ ve bileşiklerin fotolüminesans pozisyonları arasında lineerlik görülmüştür. Sentezlenen materyallerin ince tabakalarının elektron fotoemisyon spektrumu 5.34-5.52 eV iyonizasyon potansiyelleri göstermişlerdir.

3. MATERYAL VE METOD**3.1. Materyal****3.1.1. Kullanılan Kimyasallar**

- Azot Gazı (N_2) : Linde firmasından temin edilmiştir (% 99,99).
- Çözücüler: Diklormetan (CH_2Cl_2), susuz diklormetan, etanol (C_2H_5OH), metanol (CH_3OH), kloroform, hekzan, izopropil alkol, aseton, asetonitril, susuz asetonitril, eter, tetrahidrofuran, pentan ligand ve metal komplekslerinin sentezinde kullanılmıştır.
- Dietileter ($(C_2H_5)_2O$): Sentezlenen kompleksleri çöktürmek için kullanılmıştır. Analitik saflıkta, Merck firmasından temin edilmiştir.
- Metanol (CH_3OH): Fosforyum tuzunu sentezlerken, tekrar kristallendirme aşamasında kullanılmıştır. Analitik saflıkta, Merck firmasından temin edilmiştir.
- Difenilfosfin (Ph_2PH): Fosforyum tuzunu sentezlerken çıkış maddesidir. Analitik saflıkta, ABCR firmasından temin edilmiştir.
- Formaldehit ($HCHO$): Fosforyum tuzunun sentezinde kullanılmıştır. Analitik saflıkta, Merck firmasından temin edilmiştir.
- Hidroklorik asit (HCl): Fosforyum tuzunu sentezinde kullanılmıştır. Analitik saflıkta, Riedel-de Haën firmasından temin edilmiştir.
- Magnezyum Sülfat (Mg_2SO_4): Kurutucu olarak kullanılmıştır. Analitik saflıkta, Merck firmasından temin edilmiştir.
- Trietilamin ($N(C_2H_5)_3$): Ligandların sentezinde baz olarak kullanılmıştır. Analitik saflıkta, Merck firmasından temin edilmiştir.
- Butilamin ($H_2NCH_2(CH_2)_2CH_3$): Dppab ligandının sentezinde kullanılmıştır. Analitik saflıkta, Merck firmasından temin edilmiştir.
- $[Cu(MeCN)_4]BF_4$: Metal komplekslerinin sentezlenmesinde kullanılmıştır.

- [PdCODCl₂]: Metal komplekslerinin sentezlenmesinde kullanılmıştır. Aldrich, 98%
- Nikel(II)klorür heksahidrat: Bipirimidin ligandı sentezinde kullanılmıştır.
- Zn tozu: Bipirimidin ligandı sentezinde kullanılmıştır.
- Trifenilfosfin: Bipirimidin ligandı sentezinde kullanılmıştır.
- 2-kloro-4,6-dimetilpirimidin Bipirimidin ligandı sentezinde kullanılmıştır.
- Sulu Amonyak: Bipirimidin ligandı sentezinde kullanılmıştır.
- 4-(dietilamino)benzaldehit: ACROS ORGANICS, 99%
- Potasyum *ter*-butilat: L1, L2 ve L3 ligandlarının sentezinde kullanılmıştır.
- 4-Difenilaminobenzaldehyt: L2 ligandının sentezinde kullanılmıştır.
- Sodyum Hidroksit: L1 ligandı sentezinde kullanılmıştır.
- Aliquat[®]336: L1 ligandı sentezinde kullanılmıştır.
- Etilasetat: Bipirimidin ligandın kristallendirilmesinde kullanılmıştır.
- Benzen: Bipirimidin Ligandının saflaştırılmasında kullanılmıştır.
- 4-bromobenzaldehyt: L3 ligandının sentezinde kullanılmıştır.

3.1.2. Kullanılan Araç ve Gereçler

- Cam malzemeler: Beher, geri soğutucu, balon, yandan boyunlu balon, Schlenk tüpü, ayırma hunisi, damlatma hunisi, glovebox, cam şırınga
- Manyetik Karıştırıcı Isıtıcı: Chiltern Hotplate Manyetik Stirrer HS 31
- Mikroskop: Leica EZ4 HE
- FT-IR(KBr): Mattson 1000 cihazı Perkin Elmer Spektrum RXIFT-IR, First Marka Satellite cihazları.
- UV/Vis Spektrofotometresi: Perkin Elmer Lamda 25
- Potansiyostat/Galvonastat / CHI 660B
- MALDİ/TOF: Gebze Teknik Üniversitesi
- TG-DTA / Perkin Elmer Pyris Diamond

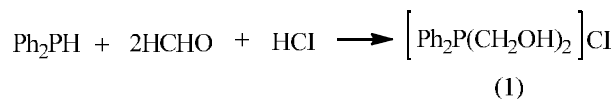
- Floresans Spektrofotometresi: LS 55 Perkin Elmer
- (^1H - ^{31}P , ^{13}C)-NMR: Mersin Üniversitesi (Bruker-Avance DPX-200), İnönü Üniversitesi (Bruker-Avance DPX-400), Rennes 1 Üniversitesi (Bruker-Avance DPX-400)
- Çukurova Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü Anorganik Kimya ve Fizikokimya Araştırma laboratuvarlarında deneyler yapılmıştır. Analizlerde Kimya Bölümü Enstrümental Analiz Laboratuvarı FTIR ve Uv/Vis kullanılmıştır. 1 ay Rennes 1 Üniversitesi Araştırma Laboratuvarı imkanları kullanılmıştır.

3.2. Metod

$[(\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]$ (dppab) ligandı ve bu ligandın Cu(I) ve Pd(II) metal kompleksleri Schlenk tekniği ile sentezlenmiştir. Daha sonra dppab, ligandını içeren Cu(I) ve Pd(II) metal komplekslerinin bipirimidin türevi ligantlar ile etkileştirilmesiyle heteroleptik metal kompleksleri elde edilmiştir. Sentezlenen komplekslerin yapıları spektrometrik teknikler kullanılarak aydınlatıldıktan sonra, elektrokimyasal özellikleri dönüşümlü voltametri tekniği ile belirlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin, floresans özellikleri ve termal kararlılıkları incelenmiştir. Ligand ve metal komplekslerinin sentezi aşağıda verilmektedir.

3.2.1. Fosfonyum Tuzu $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{OH})_2]\text{Cl}$ Sentezi(1)

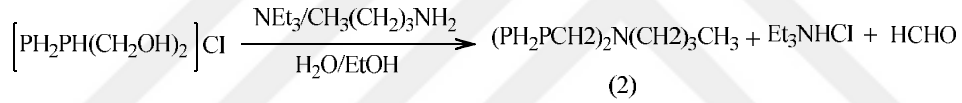
Schlenk düzeneği içerisinde azot atmosferinde karışan difenilfosfin (10 g, 54 mmol) üzerine formaldehit (9 cm³, %40) ve hidroklorik asit (5 cm³, % 36) eklenmiş ve bulanık renkte ekzotermik bir karışım elde edilmiştir. Oluşan karışım oda şartlarında soğurken oluşan beyaz katı kristaller süzülüp dietileter ile yıkanıp kurutulmuştur(15 g, verim % 80) (Serindağ ve ark. (1995))



³¹P-NMR verilerinin literatür ile uyumlu olması (d: 16.22) sentezin gerçekleştirilmiş olduğunu göstermiştir (Wei ve ark., 2003).

3.2.2. Difenilfosfinoaminobutil([Ph₂PCH₂)₂N(CH₂)₃CH₃] Sentezi (dppab) (2)

Yandan boyunlu balon içerisinde fosfonyum tuzu, [Ph₂P(CH₂OH)₂]Cl, (2.4 g, 8.52 mmol), 60 mL etilalkol-su (1:2) karışımında çözülerek bazik ortam oluşturmak için 1.2 mL trietilamin (%99) eklenmiştir. Beyaz bulanık çözeltiye azot atmosferinde 0.44 mL n-bütilamin eklenmiştir. Karışım geri soğutucu altında 2 saat kaynatıldıktan sonra oda koşullarında soğutulup 60 mL diklormetan ile ekstrakte edilmiştir. Diklorometan fazına geçen yağimsı fosfin, çözelti Mg₂SO₄ ile kurutulup vakum altında çözücü uzaklaştırılarak elde edilmiştir. (M_{Teorik}: 469 g/mol), verim (%98 1.96 g) (Wei ve ark. (2003)).



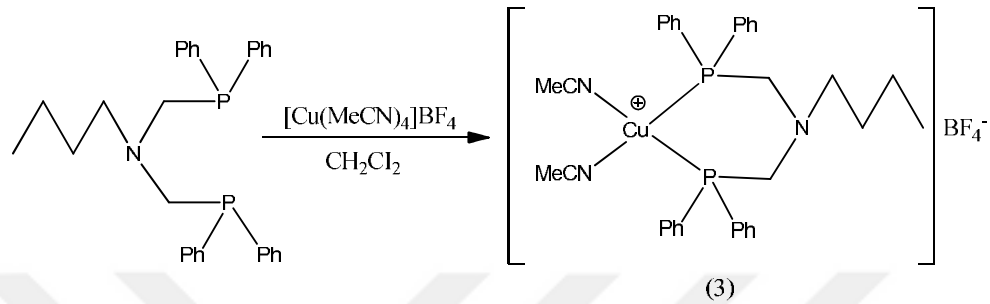
¹H-NMR ve ³¹P-NMR verilerinin literatürle uyumlu olması sentezin gerçekleştirilmiş olduğunu göstermiştir (Wei ve ark., 2003).

3.2.3. Difenilfosfinoaminobutil Cu(I),

([Cu(MeCN)₂(Ph₂PCH₂)₂N(CH₂)₃CH₃]BF₄), Sentezi (3)

Schlenk tüpündeki 10 mL CH₂Cl₂ içerisinde bulunan (0.630g, 1.34mmol) dppab çözeltisine (0.422 g 1.34 mmol) 10 mL CH₂Cl₂ [Cu(MeCN)₄]BF₄ metal tuzu çözeltisi azot atmosferi altında ilave edilmiştir. Karışım 4 saat boyunca azot atmosferinde manyetik karıştırıcı ile karıştırılıp çözücü vakum altında uzaklaştırılmıştır. Oluşan katı dietileter ile birkaç kez yıkanarak vakumda kurutulup yeşilimsi sarı renkte katı elde edilmiştir (M_{teorik}: 770.5 g/mol) (Yerlikaya, 2013). Kompleks; dietil eter ve petrol eterinde çözünmezken; diklorometan ve

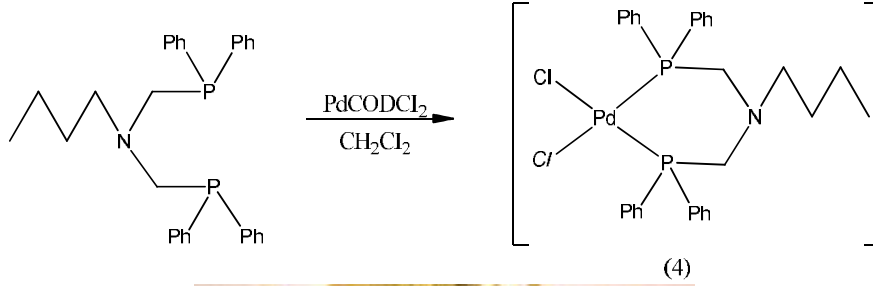
dimetilsülfoksitte çözünmüştür. Elde edilen bileşiğin mikroskop görüntüsü Şekil 3.1. de verilmektedir.



Şekil 3.1. $[\text{Cu}(\text{MeCN})_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]\text{BF}_4$ bileşiğinin mikroskop görüntüsü

3.2.4. Difenilfosfinoaminobutil Pd(II), $([\text{PdCl}_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3])$ Sentezi (4)

Schlenk tüpündeki 10 mL CH_2Cl_2 içerisinde bulunan (1.44 g ; 3.07 mmol) dppab çözeltisine (0.8701 g ; 3.05 mmol) 10 mL CH_2Cl_2 PdCODCl_2 metal tuzu çözeltisi (ışıksız ortam) azot atmosferi altında ilave edilmiştir. Karışım 5 saat boyunca azot atmosferinde manyetik karıştırıcı ile 30°C de karıştırılıp çözücü vakum altında uzaklaştırılmıştır. Oluşan katı petrol eteriyle birkaç kez yıkanarak vakumda kurutulmuştur. Sarı renkli katı elde edilip diklormetan-petrol eterinde yeniden kristallendirilmiştir (M_{teorik} : 646.42 g/mol). Kompleks; dietileter ve petrol eterinde çözünmezken; diklorometan ve dimetilsülfoksitte çözünmüştür. Elde edilen bileşiğin mikroskop görüntüsü Şekil 3.2 de verilmektedir.

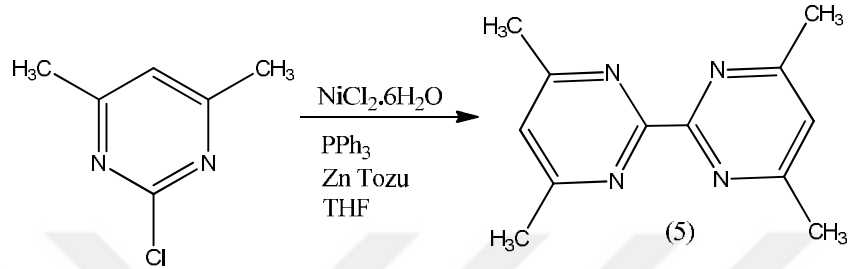


Şekil 3.2. $[\text{PdCl}_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]$ bileşiğinin mikroskop görüntüsü

3.2.5. [4,4',6,6'- Tetrametil-2,2'-Bipirimidin] Sentezi (bpm) (5)

Nikel(II)klorür heksahidrat (1.65 g, 0.007 mol) ve PPh_3 (7.28 g, 0.028 mol) 3 saat vakum altında kurutulmuştur. Üzerine çinko tozu (0.685 g, 0.0105 mol) eklendikten sonra 10 dk daha vakum altında kurutulup azot altında degaze edilmiştir. Daha sonra 25 mL tetrahidrofur içinde çözülüp sıcaklık 50°C ye ayarlanmıştır. Önce kahve daha sonra kırmızı kahve renk gözlenmiştir. Renk değişimi gözlendikten sonra (yaklaşık 30 dk sonra) 2-kloro-4,6-dimetilpirimidin (0.86 g, 0.007 mol)'in eklenmesiyle renk kahveden koyu yeşile dönmüştür. 1 gün sonra 300 mL 2.5 M sulu amonyaktan geçirilip 200 mL diklorometan ile ekstrakte edilmiştir. Organik faz su ile yıkandıktan sonra MgSO_4 ile kurutulup çözücü vakum altında uzaklaştırılmıştır. Trifenilfosfin, trifenilfosfin oksit ve ürünü içeren ayrılan sarı renkli katı benzende çözüldükten sonra üzerine 1-2 damla HCl damlatılıp karıştırılarak katının çökmesi sağlanmıştır. Elde edilen katı trifenilfosfin ve trifenilfosfin oksitlerin çözünerek ayrılması için etil asetat ile muamele edilip,

çözünmeyen kirli sarı renkteki 4,4',6,6'- tetrametil-2,2'-bipirimidin çözeltiden süzülerek alınmıştır. Ürün petrol eterinde yıkanarak kurutulmuştur (Yanni ve ark., 2009) M_{teorik} : 214.27g / mol.



[4,4',6,6'- tetrametil-2,2'-bipirimidin]'in Saflaştırılması: Safsızlıkların giderilmesi amacıyla elde edilen ürün; degaze edilmiş tetrahidrofuranda çözülmüş ve yaklaşık 50°C de ısıtılmıştır. Çözelti sıcakken süzülerek çözülmeyen safsızlıklar uzaklaştırılmıştır. Daha sonra sıcak çözelti -20°C de sıcaklık farkından yararlanarak çökmesi sağlanmıştır. Ürün vakum etüvünde 27 °C de kurutulmuştur.

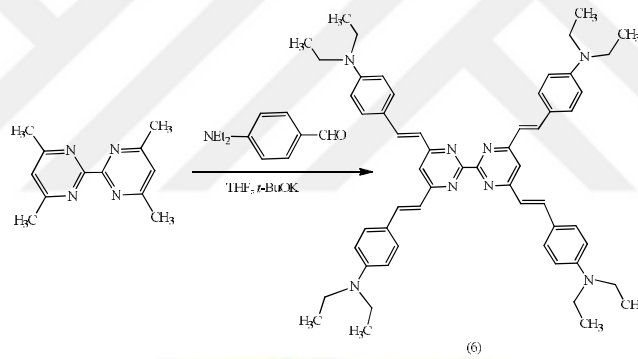
[4,4',6,6'-Tetrametil-2,2'-Bipirimidin]'in Kristallendirilmesi: Saflaştırılmış ürün küçük bir behere alınarak degaze edilmiş diklormetanda çözülüp hafifçe ısıtıldıktan sonra içine degaze edilmiş yaklaşık 20 mL etilsetat bulunan daha büyük bir behere daldırılarak ağzı kapatılıp -20 °C de 1-2 saat bekletildikten sonra oda sıcaklığına alınmıştır. Çözücü buharıyla bir gün sonra kristallerin oluştuğu gözlenmiştir. Kristalin mikroskop görüntüsü Şekil 3.3 de verilmektedir.



Şekil 3.3. [4,4',6,6'- tetrametil-2,2'-bipirimidin] bileşiğinin mikroskop görüntüsü

3.2.6. [4,4',6,6'-Tetrakis(N,N-etilaminostiril)-[2,2']bipirimidin] Sentezi(L1) (6)

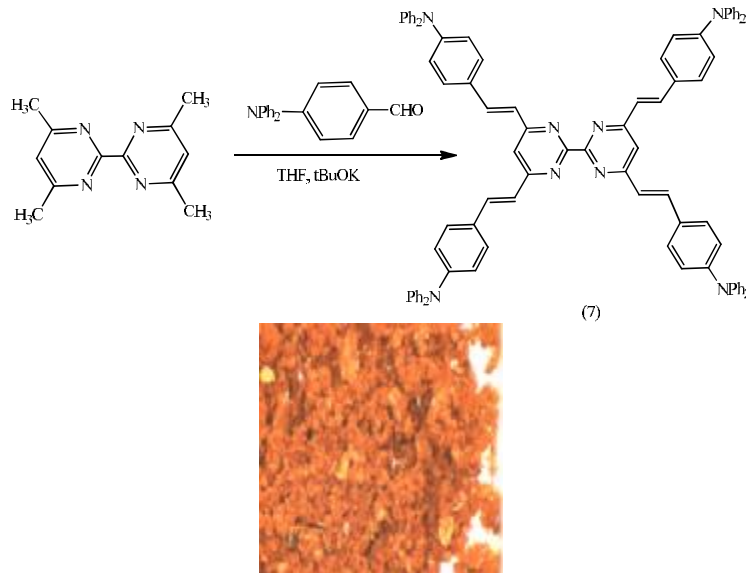
4,4',6,6'-Tetrametil-[2,2']-bipirimidin (25 mg, 0,12 mmol) ve 4-dietilaminobenzaldehyt (122.25 mg, 0.69 mmol; 1:6 oranında) 10 mL tetrahidrofuranda Schlenk tüpünde çözülmüştür. *t*-BuOK (75 mg, 0.668 mmol) oda sıcaklığında yavaşça eklendiğinde çözelti hızlı bir şekilde kahverengine dönüşmüştür. Geri soğutucu altında bir gece reflux yapıldıktan sonra 5 mL su eklenmesiyle uçuk kahverengi bir karışım oluşmuştur. Tetrahidrofuran uçurulduktan sonra ürün diklormetan fazına alınmış ve diklormetan fazı ayrılarak ve uçurularak MgSO₄ ile kurutulmuştur. Çözücü vakum altında uzaklaştırılarak diklormetan-pentan karışımında yeniden kristallendirilmiştir (Savel ve ark., 2014). Bileşiğin mikroskop görüntüsü Şekil 3.4 de verilmektedir. $M_{\text{teorik}} = 851.18 \text{ g/mol}$.



Şekil 3.4. [4,4',6,6'-Tetrakis(N,N-etilaminostiril)-[2,2']bipirimidin] bileşiğinin mikroskop görüntüsü

3.2.7. [4,4',6,6'-Tetrakis(N,N- fenilaminostiril)-[2,2']bipirimidin] Sentezi (L2) (7)

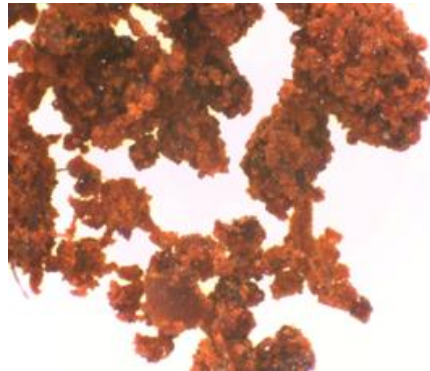
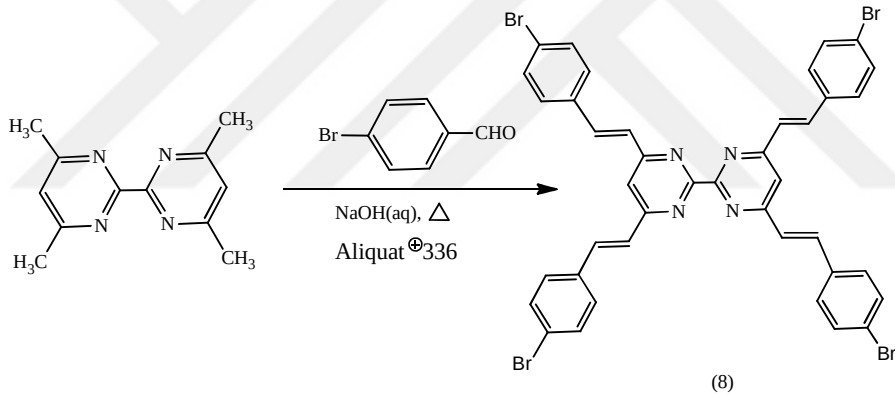
([4,4',6,6'-tetrakis (N, N- fenilaminostiril)- [2,2']bipirimidin]) (L2) ligandının saf halde edilebilmesi için öncelikle 4,4',6,6'-Tetrametil-[2,2']-bipirimidin bileşiği saflaştırılarak kristallendirilmiştir. Schlenk tüpüne alınan saf çıkış maddesi (4,4',6,6'-Tetrametil-[2,2']-bipirimidin) (25 mg, 0.115 mmol) ve 4-difenilaminobenzaldehit (188.6 mg, 0.69 mmol (1:6)) 10 mL degaze edilmiş tetrahidrofuran'da çözüldükten sonra *t*-BuOK(75 mg, 0.668 mmol) oda sıcaklığında yavaşça eklenmiştir. Çözelti hızlı bir şekilde kahve rengine dönüşmüştür. Geri soğutucu altında bir gece reflux yapıldıktan sonra su eklenmesiyle uçuk kahverengi bir karışım oluşmuştur. Tetrahidrofuran uçurulup diklormetan ile ekstrakte edilmiştir. MgSO₄ ile kurutulup çözücü vakum altında uzaklaştırılmıştır. Diklormetan-pentan karışımında yeniden kristallendirilmiştir ve çöken bileşik pentanla yıkanarak saflaştırılmış ve 27°C de vakum etüvünde kurutulmuş ve turuncu olan katı ürün elde edilmiştir (Savel ve ark., 2014). Bileşiğin mikroskop görüntüsü Şekil 3.5 de verilmektedir. M_{teorik} : 1235.52 g/mol.



Şekil 3.5. [4,4',6,6'- tetrakis(N,N-fenilaminostiril)-[2,2']bipirimidin] bileşiğinin mikroskop görüntüsü

3.2.8. [4,4',6,6'-Tetrakis(4-bromobenzen)vinil)-[2,2']bipirimidin] Sentezi (L3) (8)

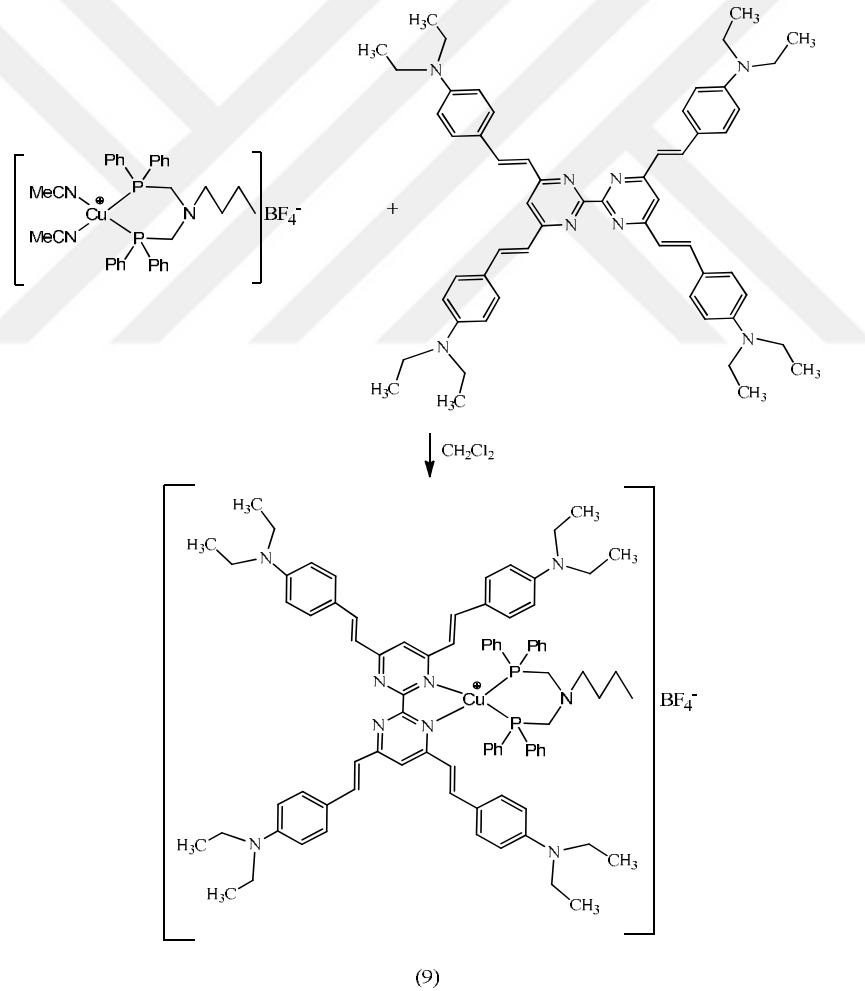
4,4',6,6'-Tetrametil-[2,2']-bipirimidin (25 mg, 0.12 mmol) ve 4-bromobenzaldehit (88.81 mg, 0.48 mmol) bir schlenk tüpüne alınıp degaze edilmiş NaOH (5 M, 15 mL) ve Aliquat[®]336 karışımı eklenmiştir. Yaklaşık 105 °C de 48 saat geri soğutucu altında kaynatılmıştır. Karışım soğumaya bırakıldıktan sonra çöken ürün süzülüp su ile yıkanmıştır. L3 ürünündeki 4-bromobenzaldehitin fazlasının uzaklaştırılması amacıyla ürün önce bol miktarda pentanla yıkanmıştır. Daha sonra ürün dietileterde çözülerek çözünmeyen bpm'nin fazlası uzaklaştırılmış diklormetan/pentan karışımında kristallendirilmiş ve ürün vakum etüvünde 26°C de kurutulmuştur (Akdas-Kilig ve ark., 2009). Elde edilen bileşiğin mikroskop görüntüsü Şekil 3.6. da verilmiştir. M_{teorik} : 882.28g/mol.

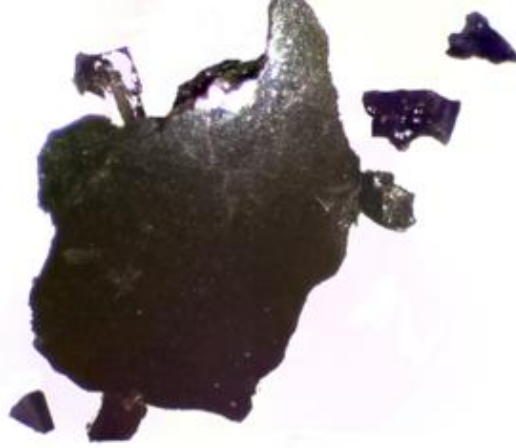


Şekil 3.6. [4, 4',6, 6'-Tetrakis (4-bromobenzen) vinil)-[2,2'] bipirimidin] bileşiğinin mikroskop görüntüsü

3.2.9. [4,4',6,6'-Tetrakis(N,N-etilaminostril)-[2,2'] bipirimidin] (L1)'in Tek Çekirdekli Cu(I) Metal Kompleksi, [Cu(L1)(dppab)]BF₄, Sentezi (9)

10 mL CH₂Cl₂ deki [(Cu(MeCN)₂(Ph₂PCH₂)₂N(CH₂)₃CH₃)]BF₄ (37,87 mg, 0.054 mmol) üzerine 10 mL L1 (50 mg, 0.058 mmol) yavaş yavaş eklenerek yaklaşık 30°C'de 5 saat karıştırıldıktan sonra çözücü vakum altında uzaklaştırılmıştır. Daha sonra katı ürün petrol eteriyle yıkanarak kurutulmuş ve diklormetan-dietileter karışımında çöktürülmüştür. Bileşiğin mikroskop görüntüsü Şekil 3.7 de verilmektedir. M_{teorik} = 1481.38 g/mol.

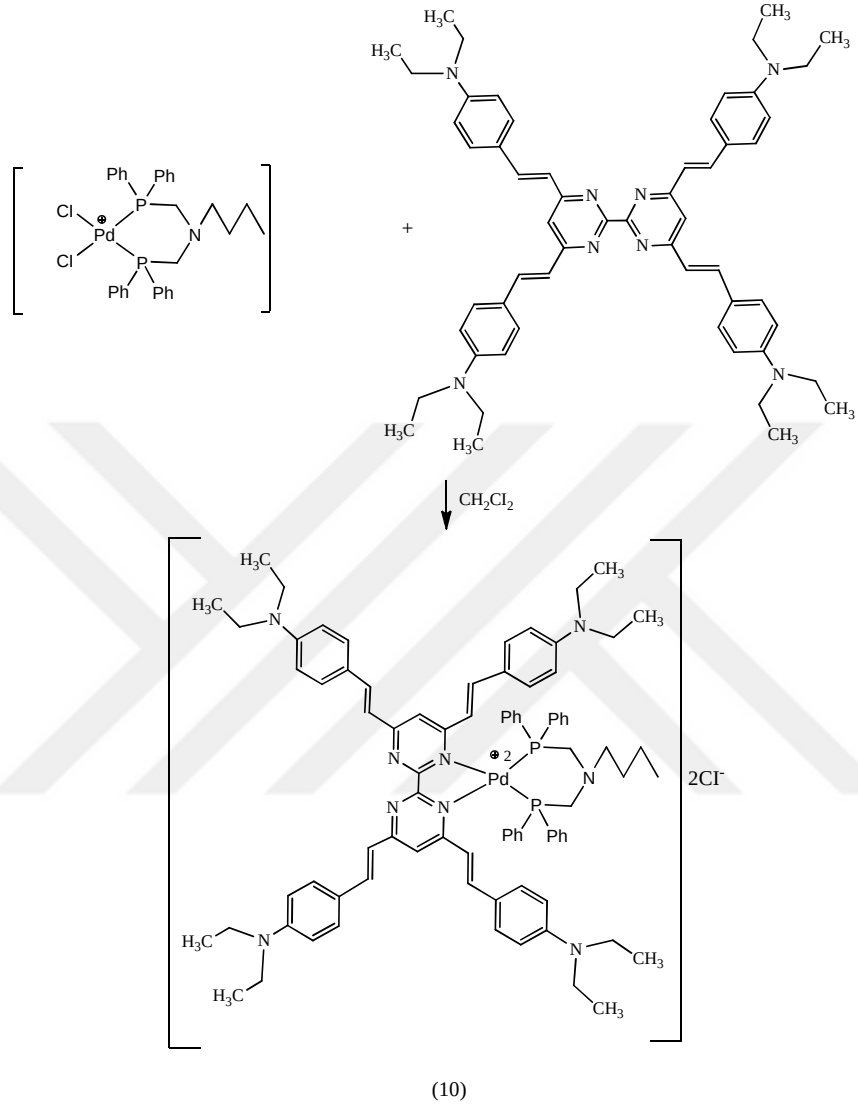




Şekil 3.7. $[\text{Cu}(\text{L1})(\text{dppab})]\text{BF}_4$ bileşiğinin mikroskop görüntüsü.

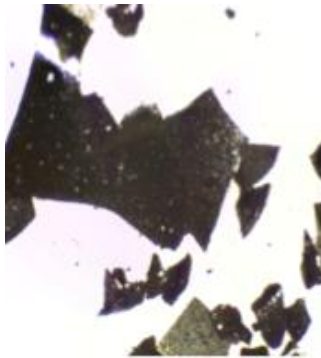
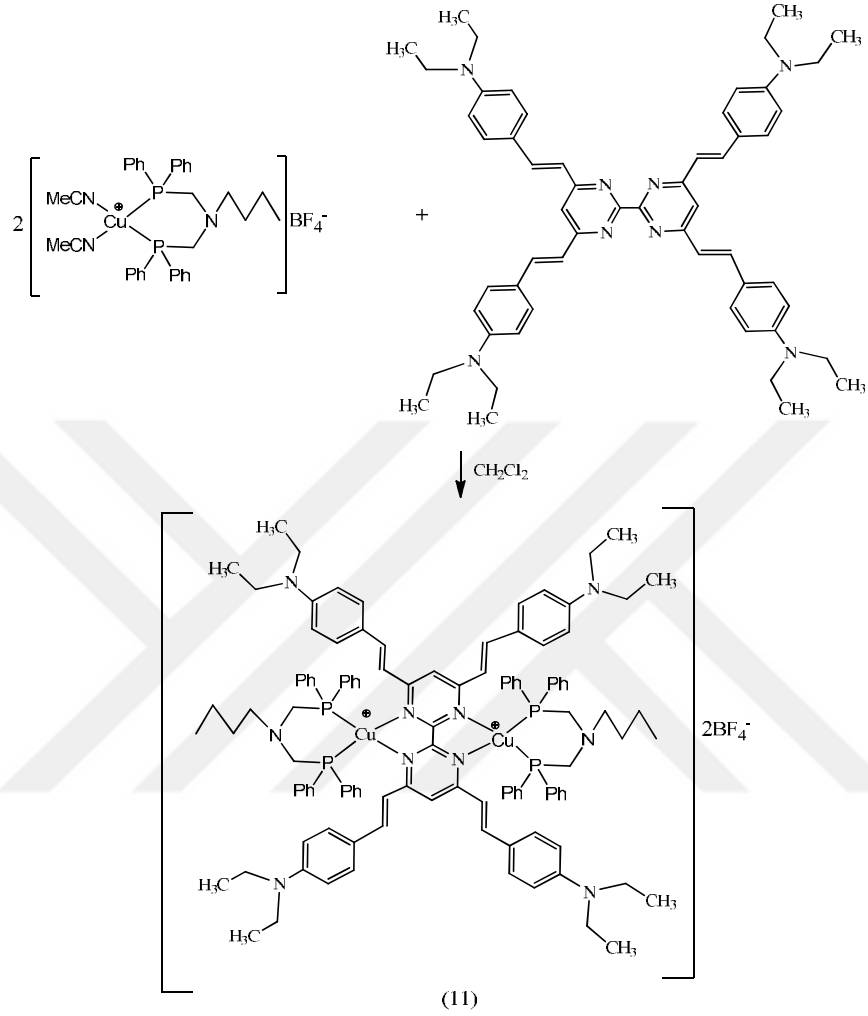
3.2.10. [4,4',6,6'-Tetrakis(N,N-etilaminostril)-[2,2'] bipirimidin] (L1) Ligandının Tek Çekirdekli Pd(II) Metal Kompleksi, $[\text{Pd}(\text{II})(\text{L1})(\text{dppab})]\text{Cl}_2$, Sentezi(10)

10 mL $[\text{PdCl}_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]$ (47.83 mg, 0.074 mmol) üzerine 10 mL L1 (50 mg, 0.078 mmol) yavaş yavaş eklenerek yaklaşık 30°C'de 5 saat karıştırılıp çözücü vakum altında uzaklaştırılmıştır. Daha sonra petrol eterinde yıkandıktan sonra kurutulmuş ve diklormetan/petrol eterinde yeniden çöktürülmüştür. Bileşiğin mikroskop görüntüsü Şekil 3.8 de verilmektedir. $M_{\text{teorik}} = 1497.6\text{g/mol}$.

Şekil 3.8. [Pd(L1)(dppab)]Cl₂ bileşiğinin mikroskop görüntüsü

3.2.11. [4,4',6,6'-Tetrakis(N,N-etilaminostril)-[2,2'] bipirimidin] (L1) Ligandının Çift Çekirdekli Cu(I) Metal Kompleksi, [Cu₂(L1)(dppab)₂](BF₄)₂, Sentezi(11)

10 mL CH₂Cl₂ deki [(Cu(MeCN)₂(Ph₂PCH₂)₂N(CH₂)₃CH₃)]BF₄ (37.87 mg, 0,054 mmol) üzerine 10 mL L1 (25 mg, 0,029 mmol) yavaş yavaş eklenerek yaklaşık 30°C de 5 saat karıştırılmış ve çözücü vakum altında uzaklaştırılmıştır. Daha sonra katı ürün petrol eterinde yıkandıktan sonra kurutulmuş ve diklormetan/dietileter karışımında çöktürülmüştür. Elde edilen bileşiğin mikroskop görüntüsü Şekil 3.9 da verilmektedir. M_{teorik} = 2191.46g/mol.

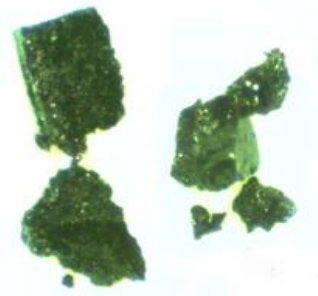
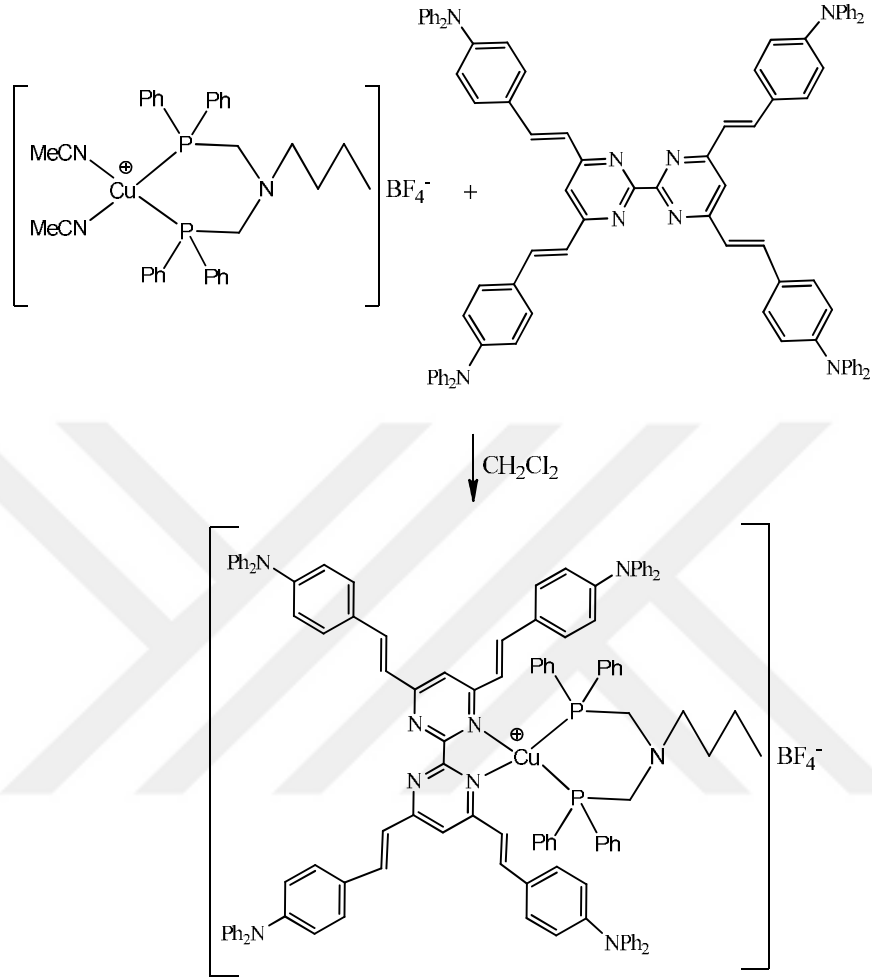
Şekil 3.9. $[\text{Cu}_2(\text{L1})(\text{dppab})_2](\text{BF}_4)_2$ bileşiğinin mikroskop görüntüsü

3.2.12. [4,4',6,6'-Tetrakis(N,N-etilaminostril)-[2,2'] bipirimidin] (L1) Ligandının Çift Çekirdekli Pd(II) Metal Kompleksi, [Pd₂(L1)(dppab)₂]Cl₄, Sentezi (12)

10 mL CH₂Cl₂ deki [PdCl₂(Ph₂PCH₂)₂N(CH₂)₃CH₃)] (64.64 mg, 0,100 mmol) üzerine 10 mL L1 (33.48 mg, 0,052 mmol) yavaş yavaş eklenerek yaklaşık 30°C de 5 saat karıştırılmış ve çözücü vakum altında uzaklaştırılmıştır. Daha sonra katı ürün petrol eterinde yıkandıktan sonra kurutulmuş ve diklormetan/dietileter karışımında çöktürülmüştür. Sentezlenen bileşiğin mikroskop görüntüsü Şekil 3.10 da verilmektedir. $M_{\text{teorik}} = 2144.02 \text{ g/mol}$.

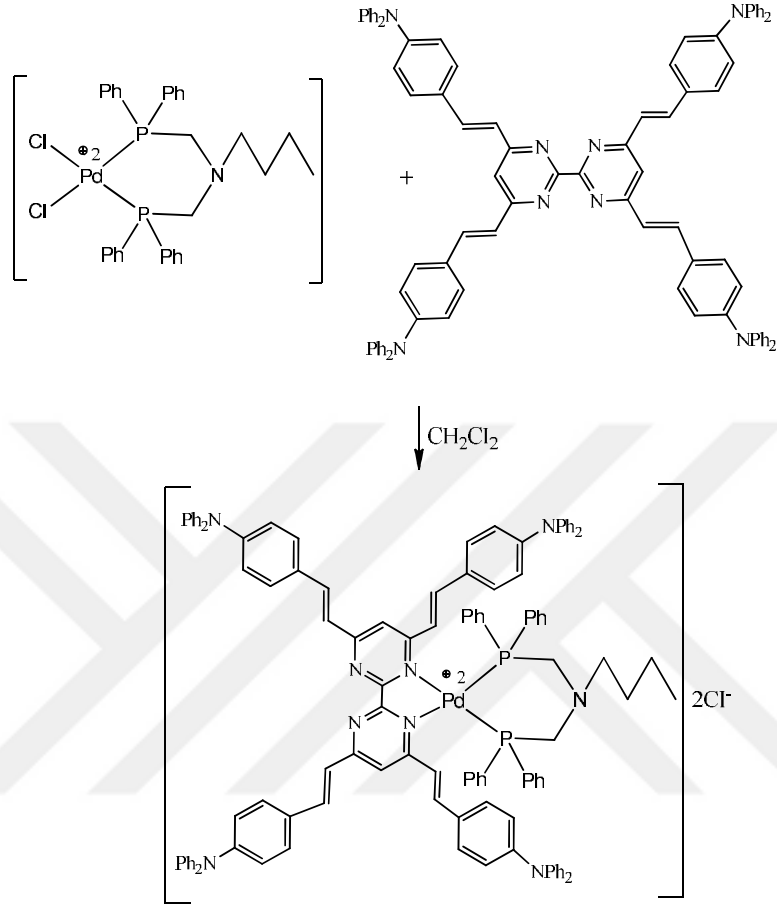
**3.2.13. [4,4',6,6'-Tetrakis(N,N-fenilaminostiril)-[2,2']bipirimidin] (L2)
Ligandının Tek Çekirdekli Cu(I) Metal Kompleksi, [Cu(L2)(dppab)]BF₄,
Sentezi(13)**

10 mL CH₂Cl₂ deki [(Cu(MeCN)₂(Ph₂PCH₂)₂N(CH₂)₃CH₃)]BF₄(25,95 mg, 0.037 mmol) üzerine 10 mL L2 (50 mg, 0.0405 mmol) yavaş yavaş eklenerek yaklaşık 30°C'de 5 saat karıştırıldıktan sonra çözücü vakum altında uzaklaştırılmıştır. Daha sonra katı ürün petrol eteriyle yıkanarak kurutulmuş ve diklormetan/dietileter karışımında çöktürülmüştür. Elde edilen bileşiğin mikroskop görüntüsü Şekil 3.11 de verilmektedir. M_{teorik} = 1856.83g/mol.

Şekil 3.11. $[\text{Cu}(\text{L2})(\text{dppab})]\text{BF}_4$ bileşiğinin mikroskop görüntüsü

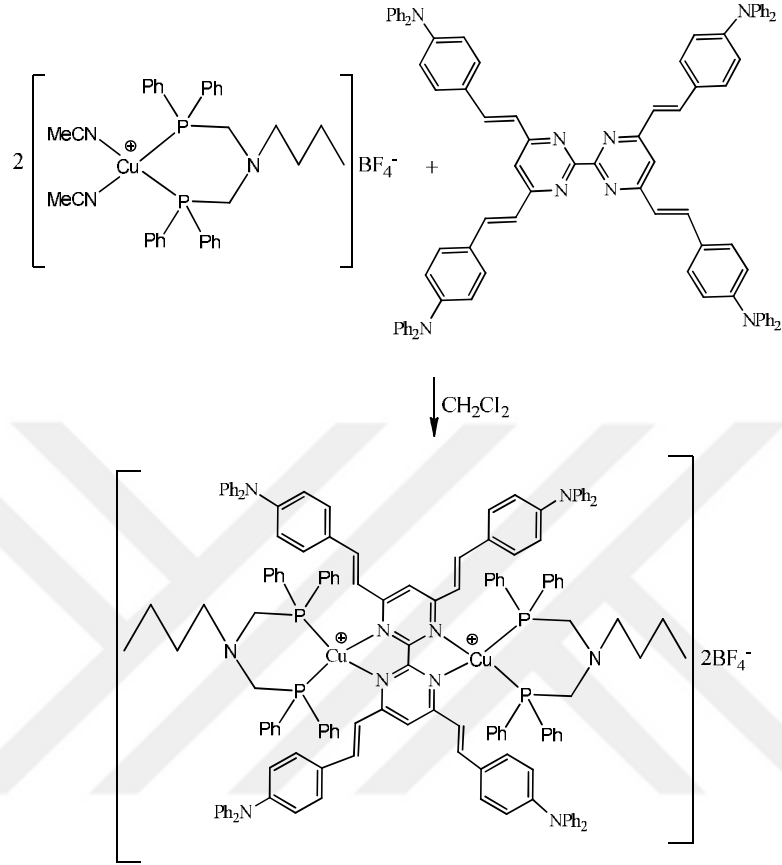
**3.2.14. [4,4',6,6'-Tetrakis(N,N-fenilaminostiril)-[2,2']bipirimidin] (L2)
Ligandının Tek Çekirdekli Pd(II) Metal Kompleksi, [Pd(L2)(dppab)]Cl₂,
Sentezi(14)**

10 mL CH₂Cl₂ deki [(PdCl₂(Ph₂PCH₂)₂N(CH₂)₃CH₃)] (21.97 mg, 0.034 mmol) üzerine 10 mL L2 (44 mg, 0.0356 mmol) yavaş yavaş eklenerek yaklaşık 30°C'de 5 saat karıştırıldıktan sonra çözücü vakum altında uzaklaştırılmıştır. Daha sonra katı ürün petrol eteriyle yıkanarak kurutulmuş ve diklormetan/dietileter karışımında çöktürülmüş ve mikroskop görüntüsü alınmıştır. Bileşiğin mikroskop görüntüsü Şekil 3.12 de verilmektedir. M_{teorik} = 1881.94 g/mol.

Şekil 3.12. $[\text{Pd}(\text{L2})(\text{dppab})]\text{Cl}_2$ bileşiğinin mikroskop görüntüsü

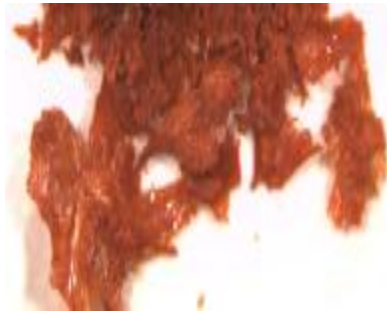
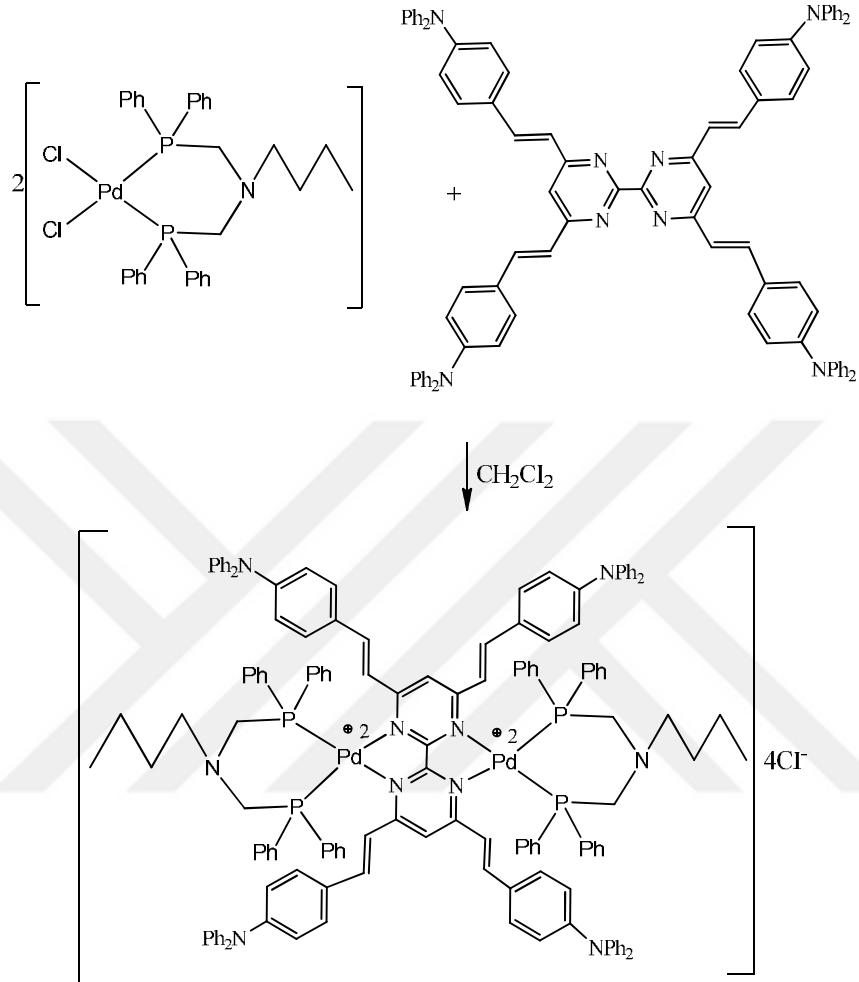
**3.2.15. ([4,4',6,6'-Tetrakis(N,N-fenilaminostiril)-[2,2']bipirimidin]) (L2)
Ligandının Çift Çekirdekli Cu(I) Metal Kompleksi, [Cu₂(L2)(dppab)₂](BF₄)₂,
Sentezi (15)**

10 mL CH₂Cl₂ deki [(Cu(MeCN)₂(Ph₂PCH₂)₂N(CH₂)₃CH₃)]BF₄ (51,9 mg, 0,074 mmol) üzerine 10 mL L2 (50 mg, 0,042 mmol) yavaş yavaş eklenerek yaklaşık 30°C de 5 saat karıştırılmış ve çözücü vakum altında uzaklaştırılmıştır. Daha sonra katı ürün petrol eterinde yıkandıktan sonra kurutulmuş ve diklormetan/dietileter karışımında çöktürülmüş ve mikroskop görüntüsü alınmıştır. Elde edilen bileşiğin mikroskop görüntüsü Şekil 3.13 de verilmektedir. M_{teorik} = 2564.91g/mol

Şekil 3.13. $[\text{Cu}_2(\text{L2})(\text{dppab})](\text{BF}_4)_2$ bileşiğinin mikroskop görüntüsü

**3.2.16. [4,4',6,6'-Tetrakis(N,N-fenilaminostiril)-[2,2']bipirimidin] (L2)
Ligandının Çift Çekirdekli Pd(II) Metal Kompleksi, [Pd₂(L2)(dppab)₂]Cl₄,
Sentezi(16)**

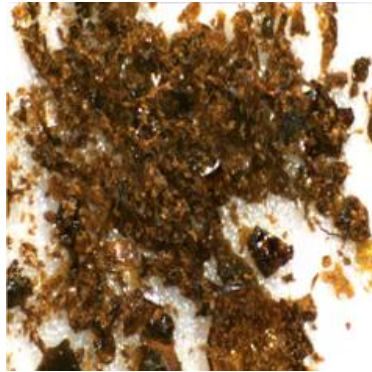
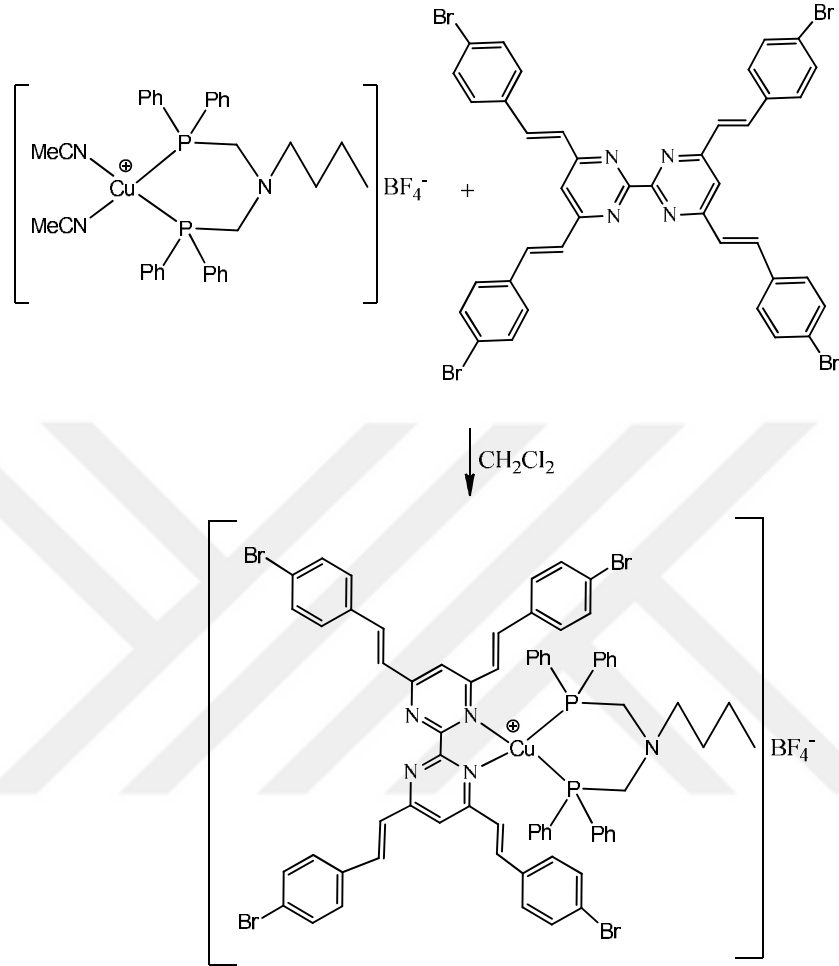
10 mL CH₂Cl₂ deki [(PdCl₂(Ph₂PCH₂)₂N(CH₂)₃CH₃)] (43.95 mg, 0,068 mmol) üzerine 10 mL L2 (44 mg, 0,0356 mmol) yavaş yavaş eklenerek yaklaşık 30°C de 5 saat karıştırılmış ve çözücü vakum altında uzaklaştırılmıştır. Daha sonra katı ürün petrol eterinde yıkandıktan sonra kurutulmuş ve diklormetan/dietileter karışımında çöktürülmüştür. Sentezlenen bileşiğin mikroskop görüntüsü Şekil 3.14 de verilmektedir. M_{teorik} = 2528,36 g/mol.



Şekil 3.14. $[\text{Pd}_2(\text{L2})(\text{dppab})_2]\text{Cl}_4$ bileşiğinin mikroskop görüntüsü

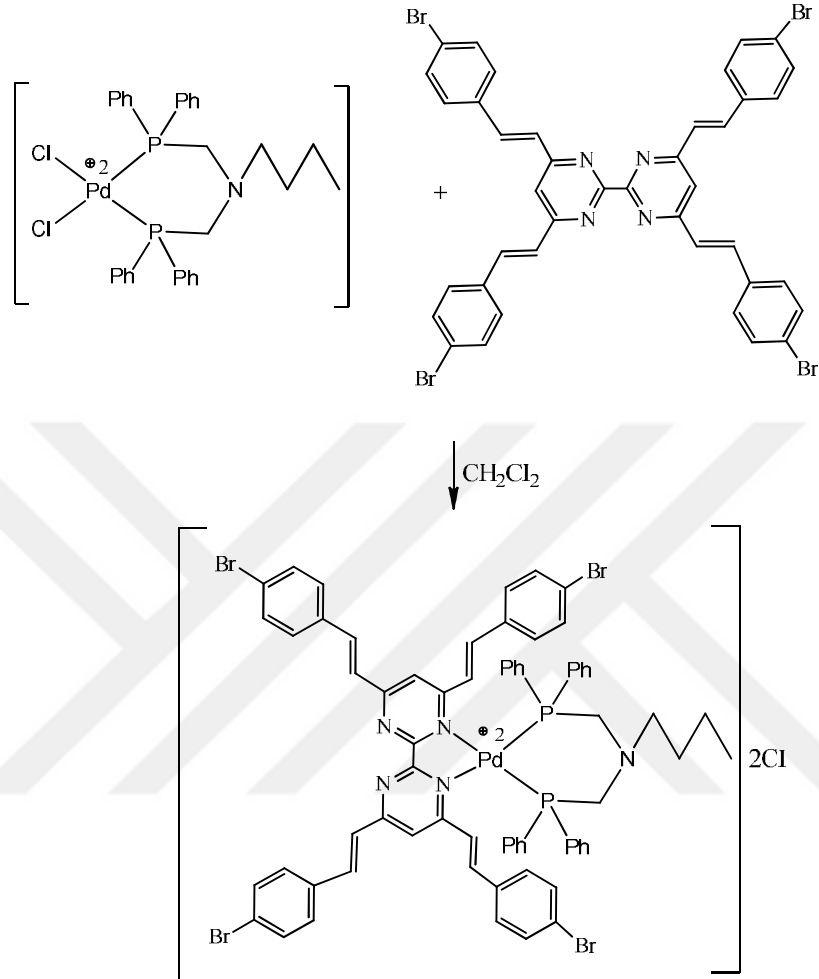
3.2.17. 4,4',6,6'-Tetrakis(4-bromobenzen)vinil)-[2,2']bipirimidin] (L3)**Ligandının Tek Çekirdekli Cu(I) Kompleksi, [Cu(L3)(dppab)]BF₄, Sentezi (17)**

10 mL CH₂Cl₂ deki [(Cu(MeCN)₂(Ph₂PCH₂)₂N(CH₂)₃CH₃)]BF₄ (53.86 mg, 0.037 mmol) üzerine 10 mL L3 (50 mg, 0.0768 mmol) yavaş yavaş eklenerek yaklaşık 30°C'de 5 saat karıştırıldıktan sonra çözücü vakum altında uzaklaştırılmıştır. Daha sonra katı ürün petrol eteriyle yıkanarak kurutulmuş ve diklormetan/dietileter karışımında çöktürülmüştür. Elde edilen bileşiğin mikroskop görüntüsü Şekil 3.15 de verilmektedir. M_{teorik} = 1503.59 g/mol.

Şekil 3.15. $[\text{Cu}(\text{L3})(\text{dppab})]\text{BF}_4$ bileşiğinin mikroskop görüntüsü

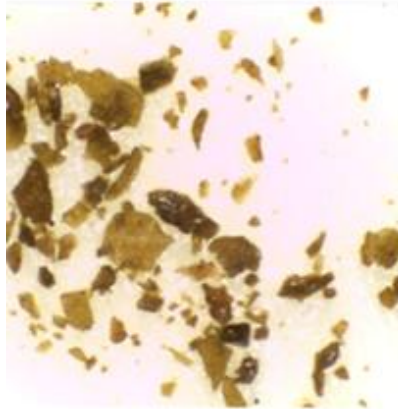
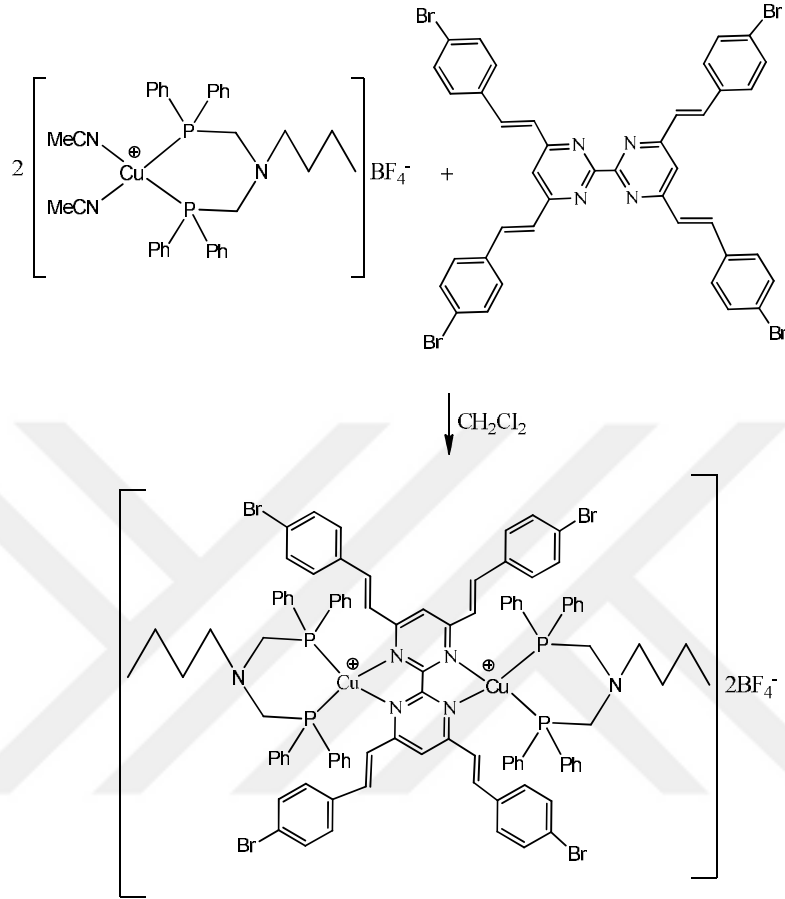
**3.2.18. [4,4',6,6'-Tetrakis(4-bromobenzen)vinil)-[2,2']bipirimidin] (L3)
Ligandının Tek Çekirdekli Pd(II) Metal Kompleksi, [Pd(L3)(dppab)]Cl₂,
Sentezi (18)**

10 mL CH₂Cl₂ deki [(PdCl₂(Ph₂PCH₂)₂N(CH₂)₃CH₃)] (20.68 mg, 0.032 mmol) üzerine 10 mL L3 (30 mg, 0.034 mmol) yavaş yavaş eklenerek yaklaşık 30°C'de 5 saat karıştırıldıktan sonra çözücü vakum altında uzaklaştırılmıştır. Daha sonra katı ürün petrol eteriyle yıkanarak kurutulmuş ve diklormetan/dietileter karışımında çöktürülmüştür. Elde edilen bileşiğin mikroskop görüntüsü Şekil 3.16 da verilmektedir. M_{teorik} = 1828.7 g/mol

Şekil 3.16. $[Pd(L3)(dppab)]Cl_2$ bileşiğinin mikroskop görüntüsü

3.2.19. [4,4',6,6'-Tetrakis(4-bromobenzen)vinil)-[2,2']bipirimidin](L3) Ligandının Çift Çekirdekli Cu(I) Metal Kompleksi, [Cu₂(L3)(dppab)₂](BF₄)₂, Sentezi (19)

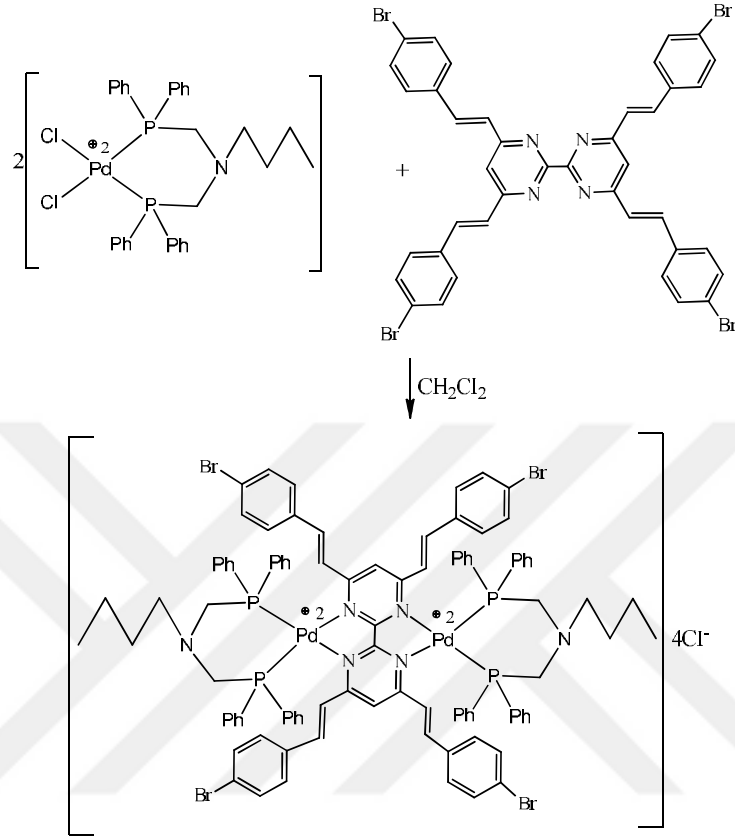
10 mL CH₂Cl₂ deki [(Cu(MeCN)₂(Ph₂PCH₂)₂N(CH₂)₃CH₃)]BF₄ (107.72 mg, 0,1536 mmol) üzerine 10 mL L3 (68.22 mg, 0,0773 mmol) yavaş yavaş eklenerek yaklaşık 30°C de 5 saat karıştırılmış ve çözücü vakum altında uzaklaştırılmıştır. Daha sonra katı ürün petrol eterinde yıkandıktan sonra kurutulmuş ve diklormetan/dietileter karışımında çöktürülmüştür. Elde edilen bileşiğin mikroskop görüntüsü Şekil 3.17 de verilmektedir. M_{teorik} = 2211.67 g/mol.



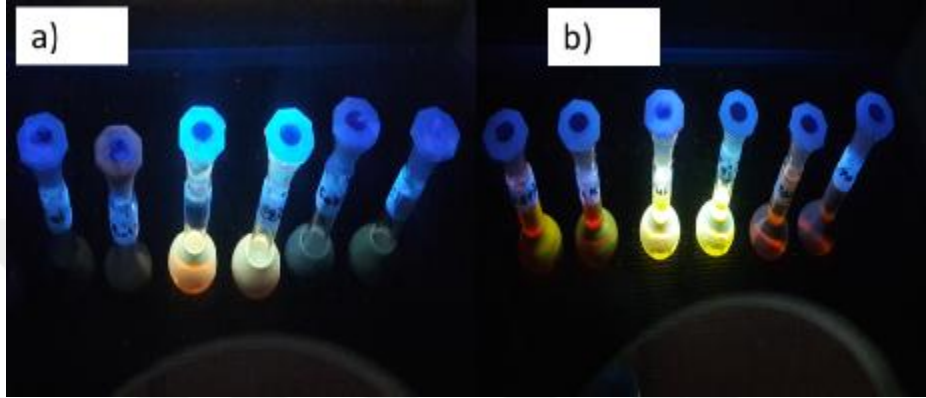
Şekil 3.17. $[\text{Cu}_2(\text{L3})(\text{dppab})_2](\text{BF}_4)_2$ bileşiğinin mikroskop görüntüsü.

**3.2.20. [4,4',6,6'-Tetrakis(4-bromobenzen)vinil)-[2,2']bipirimidin] (L3)
Ligandının Çift Çekirdekli Pd(II) Metal Kompleksi, [Pd₂(L3)(dppab)₂]Cl₄,
Sentezi (20)**

10 mL CH₂Cl₂ deki [(PdCl₂(Ph₂PCH₂)₂N(CH₂)₃CH₃)] (41.36 mg, 0,032 mmol) üzerine 10 mL L3 (30 mg, 0,034 mmol) yavaş yavaş eklenerek yaklaşık 30°C de 5 saat karıştırılmış ve çözücü vakum altında uzaklaştırılmıştır. Daha sonra katı ürün petrol eterinde yıkandıktan sonra kurutulmuş dklormetan/dietileter karışımında çöktürülmüştür. Elde edilen bileşiğin mikroskop görüntüsü Şekil 3.18 de verilmektedir. M_{teorik} = 2175.14g/mol.

Şekil 3.18. $[\text{Pd}_2(\text{L3})(\text{dppab})_2]\text{Cl}_4$ bileşiğinin mikroskop görüntüsü

Sentezlenen Cu(I) ve Pd(II) komplekslerinin UV ışığı altında çekilen fotoğrafı Şekil 3.19 verilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi sentezlenen bileşiklerin karanlıkta UV ışık altında floresans özelliklere sahip oldukları görülmektedir.



Şekil 3.19. a) Cu(I) Bileşiklerinin UV ışığı altındaki görüntüsü b) Pd(II) Bileşiklerinin UV ışığı altındaki görüntüsü

3.3. Termogravimetrik Ölçümler

Bileşiklerin 30-900°C sıcaklık aralığında 20°C/dk ısınma hızlarında termal davranışları incelenmiş, tarama yapılan aralıkta TG eğrileri alınmıştır.

3.4. UV Ölçümleri

Perkin Elmer Lamda 25 Uv/Vis Spektrofotometresinde ölçümler alınmıştır. Küvet temizliği için küvetler diklormetandan geçirildikten sonra etanol eklenip ultrasonikte bir süre bekletilmiştir. Daha sonra etanolün ölçümleri etkilememesi için ölçüm sırasında kullanılacak olan diklormetan ile yıkanmıştır. Numuneler 1×10^{-6} M lık derişimlerde hazırlanarak 200-800 nm aralıklarında taranıp uygun absorpsiyon spektrumları elde edilmiştir.

3.5. Fotolüminesans Ölçümleri

LS 55 Model Floresans Spektrofotometresi ile ölçümler alınmıştır. Küvet temizliği için küvetler diklormetandan geçirildikten sonra etanol eklenip ultrasonikte bir süre bekletilmiştir. Daha sonra etanolün ölçümleri etkilememesi için ölçüm sırasında kullanılacak olan diklormetan ile yıkanmıştır. Numuneler 1×10^{-3} M lık derişimlerde hazırlanarak 200-800 nm aralıklarında taranıp uygun absorpsiyon ve emisyon spektrumları elde edilmiştir.

3.6. Elektrokimyasal Ölçümler

Dönüşümlü voltamogramlar Gamry (İnterface 1000) potansiyostat/galvanostat ile 3 elektrot tekniği kullanılarak elde edilmiştir. Dönüşümlü voltamogram ölçümlerinde çalışma elektrotu olarak Pt/camsı karbon, karşı elektrot olarak 2 cm^2 yüzey alanına sahip platin levha ve referans elektrot olarak doygun gümüş-gümüş klorür elektrot (Ag/AgCl) kullanılmıştır. Sentezlenen ligand, metal komplekslerin 1×10^{-3} M çözeltisi hazırlanmıştır ve bu çözeltilerin iletkenliğin artırılması için destek elektrolit olarak 0,1 M tetrabütülamonyum perklorat (TBAP) kullanılarak 100 mVs^{-1} tarama hızında dönüşümlü voltamogramlar elde edilmiştir.

Çalışma elektrotları önce 320 grit zımpara kağıtları sonra 1200 grit zımpara kağıtları ile parlatılıp $0.25 \mu\text{m}$ çapındaki alümina ile temizlenmiştir. Daha sonra sırasıyla etilalkol, tetrahidrofuran ve diklormetan ile yıkanmıştır.

3.7. X-Işını Kırınım Analizi

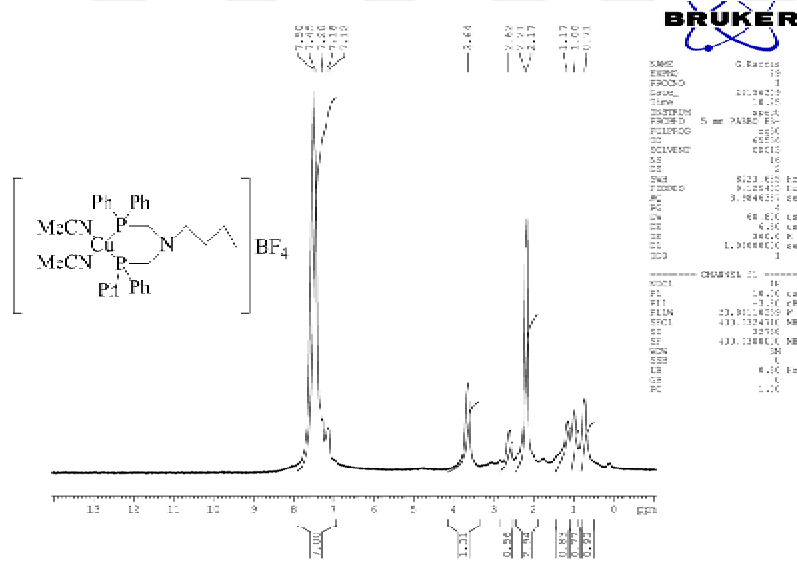
296 K'de bir grafit-monokromatik Mo-K α radyasyonu ile donatılmış bir D8-QUEST kırınım ölçeri üzerinde uygun kristaller kullanılarak veri toplanmıştır. Yapı SHELXS-97 metodu kullanılarak çözümlenmiştir (Sheldrick, 2008) ve SHELXL-2013 kullanılarak F^2 üzerinde tam matrisli en küçük kareler yöntemi kullanılarak işlenmiştir (Sheldrick, 2015). Tüm hidrojen olmayan atomlar anizotropik parametrelerle belirlenmiştir. H atomları farklı haritalardan bulunmuş

ve daha sonra 0,93-0,97 Å'lık C-H mesafeleri ile taşıyıcı atomlar olarak muamele görmüştür. Çünkü kırınım yoğunluğunun maksimum ve minimum değerleri o kadar küçüktür ki, çözücü molekülleri Fourier haritasından bulunamamıştır. Bu nedenle, bu moleküller PLATON'un SQUEEZE altprogramı aracılığıyla yapının ortaya çıkarılması için elimine edilmiştir (A. L. Spek. PLATON, 2005) ve hkl yoğunlukları buna göre değiştirilmiştir. Aşağıdaki prosedürler analizimize uygulanmıştır: veri toplama: Bruker APEX2 (Bruker AXS, 2013); moleküler grafik için kullanılan program MERCURY programıdır (Mercury, version 3.3.). Yayın için materyal hazırlamada kullanılan yazılımlar: WinGX (Farrugia, 1999).

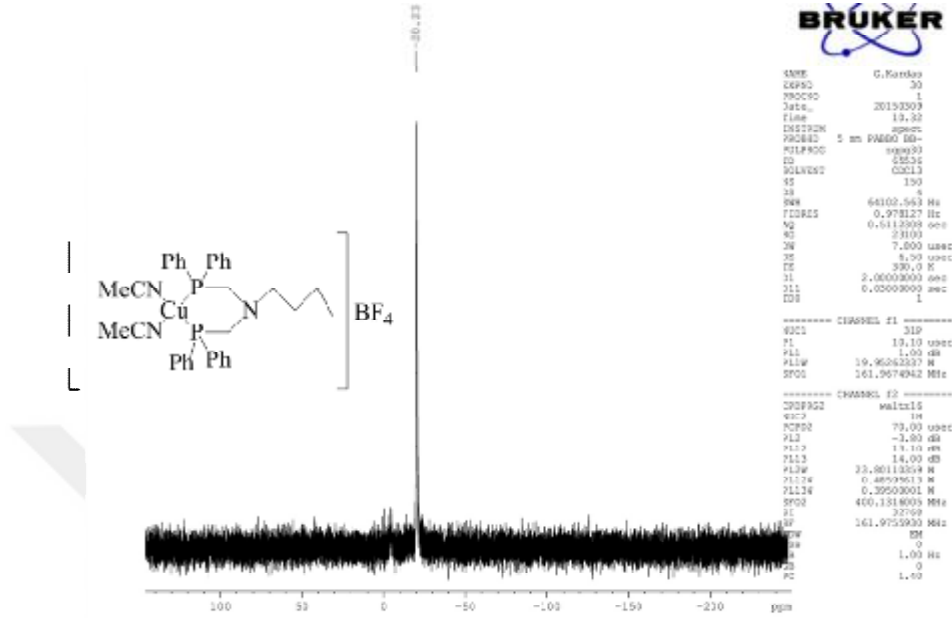
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Sentezlenen Bileşiklerin Karakterizasyonları

Sentezlenen 3 nolu $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]\text{BF}_4$ bileşiğin CDCl_3 çözücüsü kullanarak 25°C 'de alınan ^1H -NMR spektrumu Şekil 4.1 de verilmektedir. ^1H -NMR spektrumunda hesaplanan proton sayılarının integrasyon değerleriyle uyumlu olduğu bulunmuştur. Spektrumunda aril sübstitüe fosfin bileşiklerinde $\delta = 7.50\text{--}7.12$ ppm civarında beklenen monosübstitüe benzen çoklu pikleri görülmektedir. Yaklaşık 3.64 ppm civarındaki dublet varlığı $\text{P-CH}_2\text{-N}$ grubuna ait pikler olduğunun göstermiştir. Butilamin grubundaki butile ait pikler 2.62–0.71 ppm aralığında gözlenmiştir (Vlad ve ark., 2002). Hem liganda ait grupların piklerinin hemde sonradan bağlanan gruplara ait piklerin görülmesi kompleksin sentezlendiğine ait bilgi vermektedir.

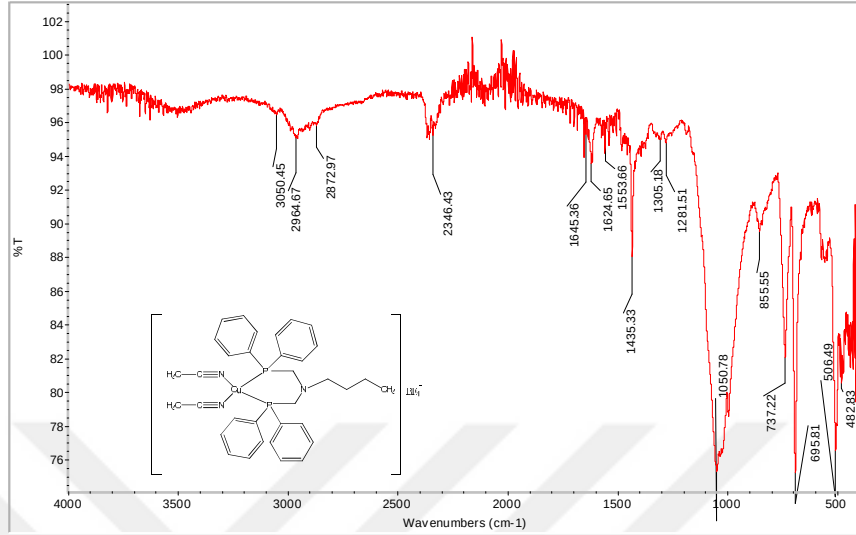


Şekil 4.1. CDCl_3 çözücüsü içerisinde $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]\text{BF}_4$ bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu



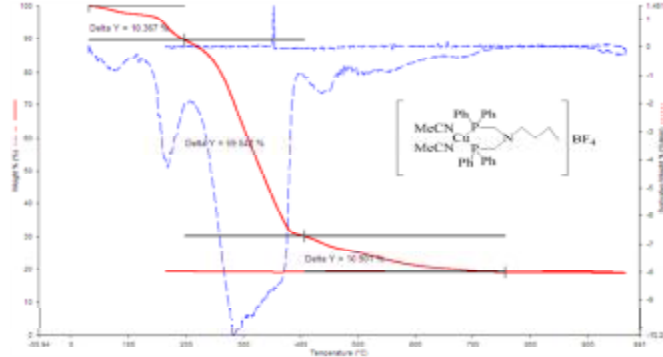
Şekil 4.2. CDCl_3 çözücüsü içerisinde $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]\text{BF}_4$ bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumu

3 nolu bileşiğin ($\delta = -20.23\text{ppm}$) ^{31}P -NMR spektrumunda 2 nolu bileşiğe ($\delta = -28.46\text{ ppm}$) göre $\Delta = +8.23\text{ ppm}$ lik kayma gözlenmiştir (Şekil 4.2). ^{31}P -NMR spektrumuna göre Δ değerinde bu kaymanın gözlenmesinden kompleksin sentezlendiğinin göstergesidir (Muettetries ve ark., 1970).



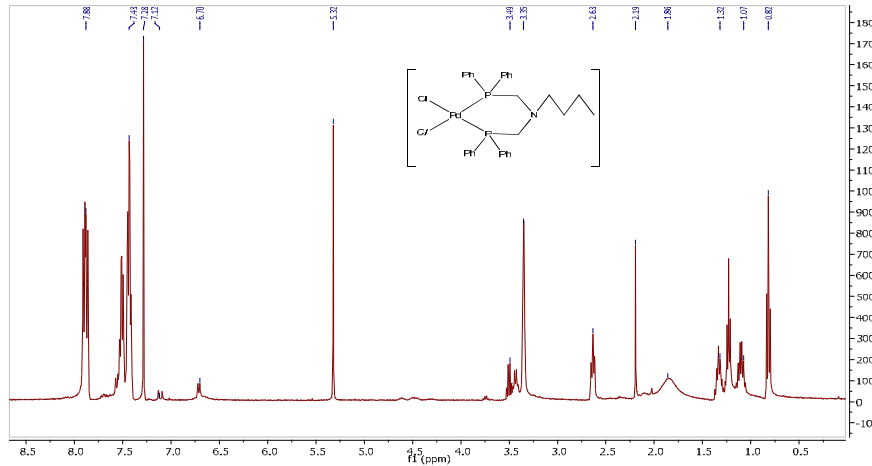
Şekil 4.3 $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]\text{BF}_4$ bileşiğinin FT-IR spektrumu.

Şekil 4.3 de verilen FT-IR spektrumu incelendiğinde dppab ligandına ait pikler görülmüştür. Bu piklerden biri aminometilfosfinler için karakteristik tersiyer amin($-(\text{CH}_2)_2\text{NR}$) pikidir. Sentezlenen kompleksin FT-IR spektrumunda komplekslerin butil grubu için C-N bağ gerilmesi $1435\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ aralığında, *t*-amindeki C-N bağ gerilmesi için $1400\text{--}1306\text{ cm}^{-1}$ aralığında olup 1049 cm^{-1} civarlarında piklerin (C-N-C gerilmesi) görülmesi ise metal kompleksinin sentezlendiğini göstermiştir (Erdik, 1998). Spektrumda diğer önemli kısım ise; fosfora ait piklerdir. Sentezlenen kompleksin FT-IR spektrumunda 1435 cm^{-1} civarlarında görülen keskin pik P-aril'in varlığını ispatlamaktadır. Fonksiyonel grup bölgesindeki; $2000\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülen zayıf pikler monosubstitüe benzen C-H düzlem dışı eğilmesinin katlı ve bileşik tonları ve $737\text{--}695\text{ cm}^{-1}$ keskin pik monosubstitüe benzendeki düzlem dışı gerilmeleridir. FT-IR spektrumundaki diğer önemli bölgeler; 3050 cm^{-1} aromatik C-H gerilmesi orta şiddette, $2964\text{--}2872\text{ cm}^{-1}$ alifatik C-H gerilmesi görülür (Erdik, 1998).

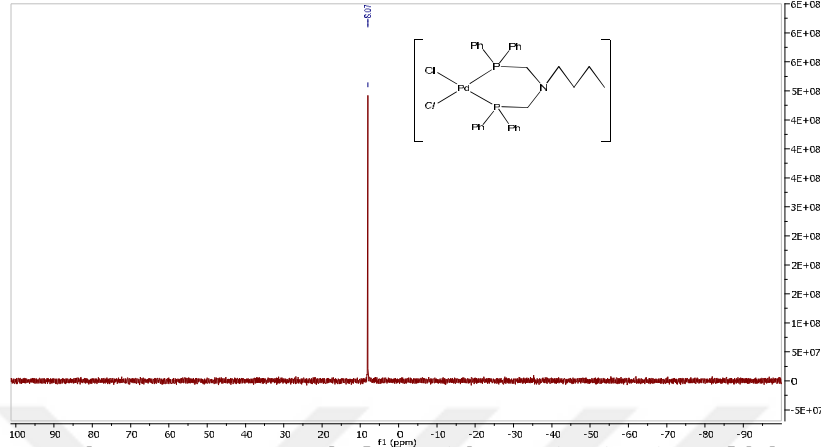


Şekil 4.4. $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]\text{BF}_4$ bileşiğinin TG ve DTG eğrileri

3 nolu bileşiğin TGA eğrisi Şekil 4.4’de verilmektedir. Termogramdan görüldüğü gibi 200 °C’ye kadar 145 °C’de maksimum verecek şekilde %10.37’lik kütle kaybı ile MeCN kopması gerçekleşmiş, 201°C’den sonra 256 °C’de maksimum verecek şekilde % 59.54 lük kütle kaybı ile (dppab) ayrılması gerçekleşmiştir. 415°C den sonra görülen %10’luk kütle kaybının BF_4^- e ait olabileceği yorumlanmıştır.



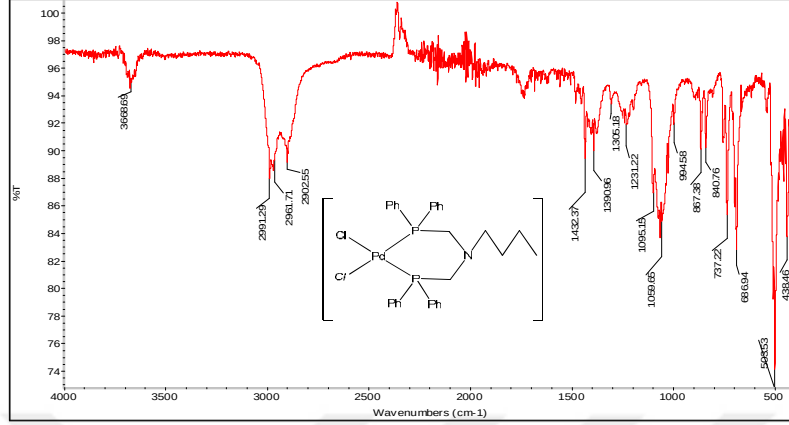
Şekil 4.5. CD_2Cl_2 çözücüsü içerisinde $[\text{PdCl}_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]$ bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu



Şekil 4.6. CD_2Cl_2 çözücüsü içerisinde $[\text{PdCl}_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]$ bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumu

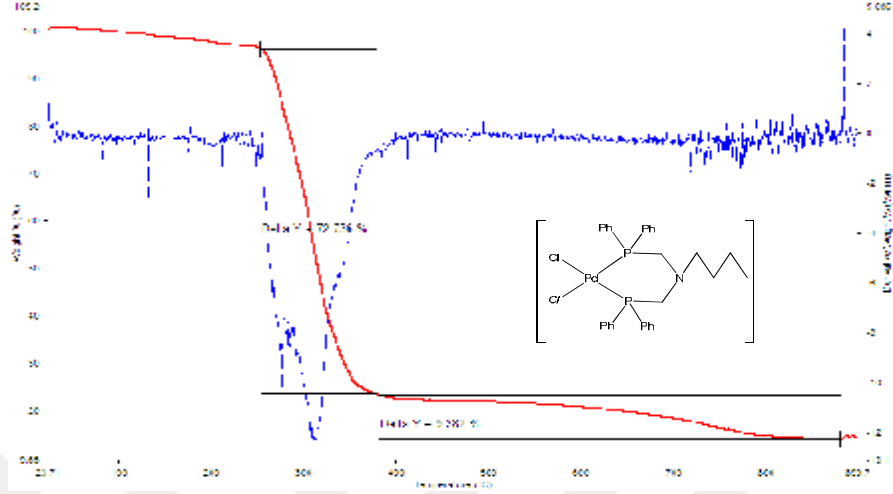
Şekil 4.5 de 4 nolu bileşiğin CDCl_3 çözücüsü kullanarak 25°C 'de alınan ^1H -NMR spektrumu görülmektedir. ^1H -NMR spektrumunda metal fosfin kompleksleri için $\delta = 7.88\text{--}7.12$ ppm civarında monosübstitüe benzen çoklu pikleri gözlenmektedir. Yaklaşık 3.35 ppm civarındaki dublet piklerin varlığı ise $\text{P-CH}_2\text{-N}$ grubuna aittir. Butilamin grubundaki butile ait pikler 2.63–0.82 ppm aralığında gözlenmektedir (Vlad vd., 2002). Komplekste liganda ait grupların pikleri ve sonradan bağlanan gruplara ait piklerin görülmesi kompleksin sentezlendiğini göstermektedir.

4 nolu bileşiğin ($\delta = 8.07$ ppm) şekil 4.6 da verilen ^{31}P -NMR spektrumunda 2 nolu bileşiğe ($\delta = -28.46$ ppm) göre $\Delta = +36.53$ ppm lik kayma gözlenmiştir (Şekil 4.2). ^{31}P -NMR spektrumuna göre Δ değerinde bu kaymanın gözlenmesinden kompleksin sentezlendiğinin göstergesidir (Muetterties ve ark., 1970).



Şekil 4.7. $[\text{PdCl}_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]$ bileşiğinin FT-IR spektrumu

Şekil 4.7 de verilen 4 nolu bileşiğin FT-IR spektrumu incelendiğinde 2 nolu bileşikteki gruplara ait pikler görülmüştür. Bu piklerden biri aminometilfosfinler için karakteristik tersiyer amin- $(\text{CH}_2)_2\text{NR}$ pikleridir. Sentezlenen 4 nolu bileşiğin FT-IR spekturumun da butil grubu için C-N bağ gerilmesi $1432\text{--}1390\text{ cm}^{-1}$ aralığında, tersiyer amindeki C-N bağ gerilmesi için 1305 cm^{-1} de olup $1059, 1065\text{ cm}^{-1}$ civarlarında piklerin (C-N-C gerilmesi) görülmesi ise bileşiğin sentezlendiğini göstermektedir (Erdik., 1998). Spektrumunda 1432 cm^{-1} civarlarında görülen keskin pik P-aril'in varlığını ispatlamaktadır. Fonksiyonel grup bölgesindeki; $737\text{--}693\text{ cm}^{-1}$ keskin pik monosubstitüe benzende düzlem dışı gerilmeleridir. FT-IR spektrumundaki diğer önemli bölgeler; 2991 cm^{-1} aromatik C-H gerilmesi orta şiddette, 2902 cm^{-1} alifatik C-H gerilmesi göstermektedir (Erdik, 1998).



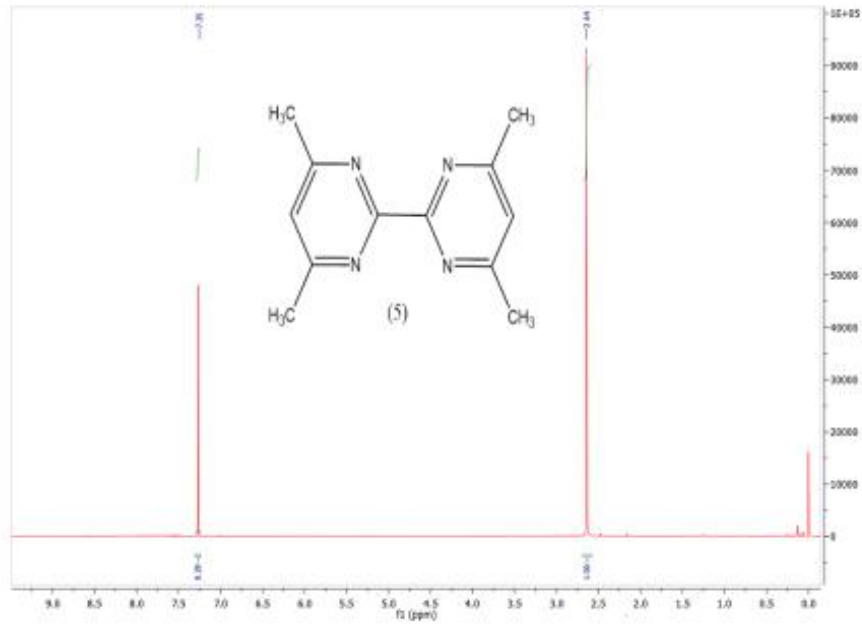
Şekil 4.8. $[\text{PdCl}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]$ kompleksinin TG ve DTG eğrileri

4 nolu bileşiğin TGA eğrisi Şekil 4.8’de verilmektedir. Termogramdan görüldüğü gibi yaklaşık 270 °C den başlayıp 310 °C de maksimum vermek üzere 380 °C’ye kadar 4 nolu bileşikten %72.73 lik kütle kaybı ile dppab kopması ve 380 °C den başlayıp 800°C de sonlanmak üzere klor kopmaları meydana gelmiştir.

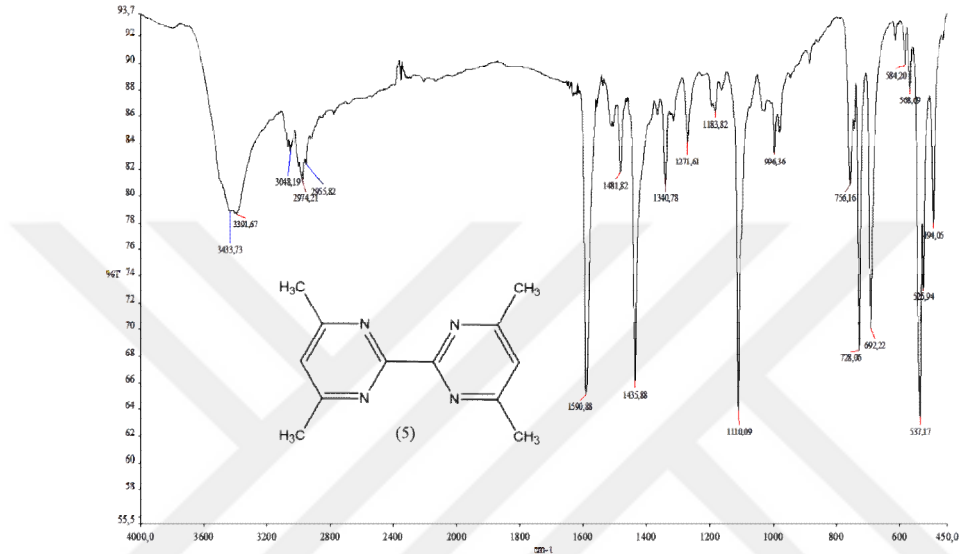
Sentezlenen bileşiklerin en iyi çözündüğü çözücüler belirlenerek saflaştırma ve karakterizasyonlarda kullanılmıştır. Sentezlenen 5 nolu bileşiğin çözünürlük testi Çizelge 4.1 de verilmektedir. Çizelgede görüldüğü gibi 5 nolu bileşik için en iyi çözücülerin diklormetan, kloroform, tetrahidrofur, asetonitril, 2-propanol ve dimetilsülfoksit olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 4.1. [4,4',6,6'- tetrametil-2,2'-bipirimidin] (bpm) (5) için çözünürlük testi

Çözücüler	Çözünmüştür	Çözünmemiştir	Kısmen Çözünmüştür
Dietileter		x	
Pentan		x	
Diklormetan	x		
Aseton			x
Petrol Eteri		x	
Kloroform	x		
Metanol			x
Tetrahidrofuran	x		
Hekzan		x	
Etilasetat		x	
Etanol		x	
Asetonitril	x		
2-propanol	x		
Su		x	
Dimetilsülfoksit	x		

Şekil 4.9. CDCl₃ çözücüsü içerisinde [4,4',6,6'- tetrametil-2,2'-bipirimidin] ligandının ¹H-NMR spektrumu

5 nolu bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 4.9 da verilmektedir. Spektrumda 7.25(s) ve 2.64(s) görülen pikler bileşiğin sentezlendiğini göstermektedir (Vlad vd., 2002; Muetteterties vd., 1970).



Şekil 4.10. [4,4',6,6'-tetrametil-2,2'-bipirimidin] FT-IR (KBr) spektrumu

5 nolu bileşiğin Şekil 4.10 de verilen FT-IR spektrumuna göre 3400 cm^{-1} civarında görülen pik aromatik N-H gerilmesine, 3048 cm^{-1} deki pik aromatik C-H gerilmesi, 2974 de görülen pik alifatik C-H gerilmesi, 1590 cm^{-1} (m, C=C), 756 , 692 , 584 cm^{-1} deki pik monosüstitüe, Ar-CH a aittir (Erdik, 1998).

5 nolu bileşiğin bozunma sıcaklığı erime noktası tayin cihazından $129\text{--}133^\circ\text{C}$ olarak belirlenmiş ve literatürle uyumlu olduğu görülmüştür (Vlad vd., 2002).

Çizelge 4.2 de sentezlenen 6 nolu bileşiğin çözünürlük testi verilmektedir. 6 nolu bileşik için en iyi çözücülerin diklormetan, kloroform, metanol, tetrahidrofuran, etanol, asetonitril ve 2-propanol olduğu Çizelge 4.2 de görülmektedir.

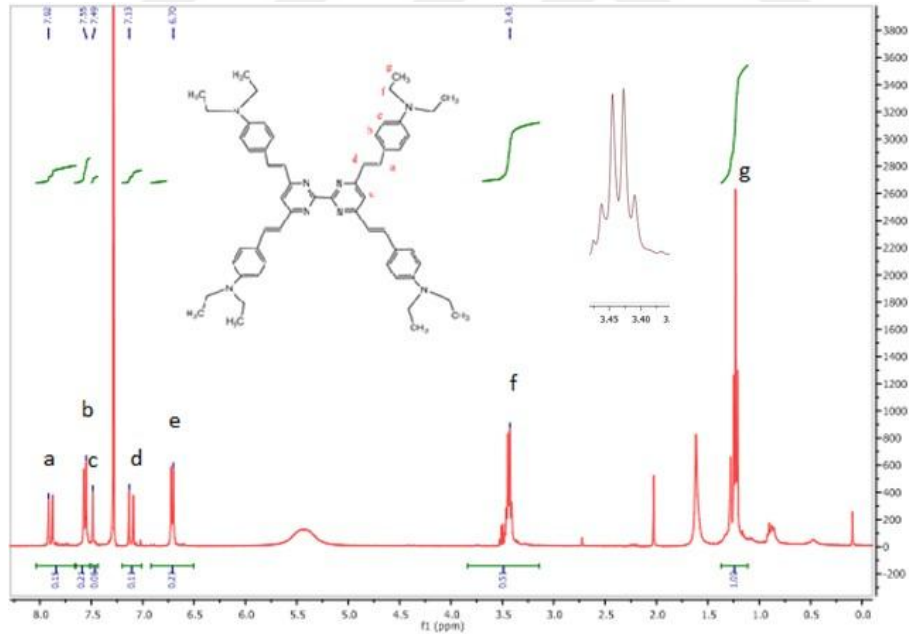
Çizelge 4.2. [4,4',6,6'-Tetrakis(N,N-etilaminostiril)-[2,2']bipirimidin] (L1) (6) çözünürlük testi.

Çözücüler	Çözünmüştür	Çözünmemiştir	Kısmen çözünmüştür
Pentan		x	
Diklormetan	x		
Kloroform	x		
Dimetilsülfoksit	x		
Hekzan			x
Aseton	x		
Petrol Eteri			x
Dietileter		x	
Metanol	x		
Tetrahidrofuran	x		
Etilasetat			x
Etanol	x		
Asetonitril	x		
2-propanol	x		

L1 ligandının sentezinde giriş maddesi olarak kullanılan 4-dietilaminobenzalzhitin sentez sonucunda ortamda kalan fazlasının uzaklaştırılması ve sentezlenen L1 ligandının ayrılabilmesi için çözünürlük testi yapılmıştır. 4-Dietilaminobenzalzhit için çözünürlük testi Çizelge 4.3 de verilmektedir. Test sonucunda 4-dietilaminobenzalzhit'in çözündüğü ve L1 ligandının çözünmediği uygun çözücünün dietil eter olduğu belirlenmiş ve gerekli saflaştırma işlemlerinde kullanılmıştır.

Çizelge 4.3. 4-Dietilaminobenzalzat için çözünürlük testi

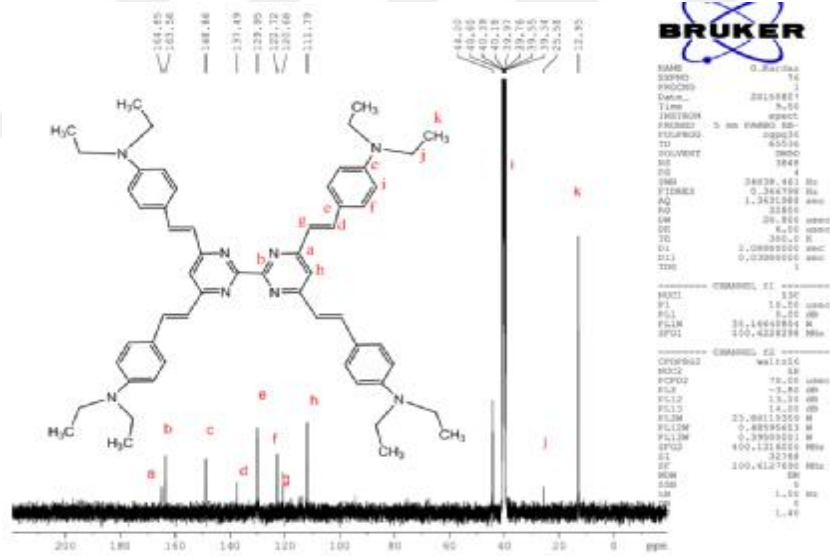
Çözücüler	Çözünmüştür	Çözünmemiştir
Dietileter	X	
Pentan	X	
Diklormetan	X	
Aseton	X	
Petrol Eteri		X
Kloroform	X	
Metanol	X	
Tetrahidrofur	X	
Hekzan	X	
Etilasetat	X	
Etanol	X	
Asetonitril	X	
2-Propanol	X	
Dimetilsülfoksit	X	

Şekil 4.11. CDCl_3 çözücüsü içerisinde [4,4',6,6'-Tetrakis(N,N-etilaminostiril)-[2,2'] bipirimidin]'in ^1H -NMR spektrumu

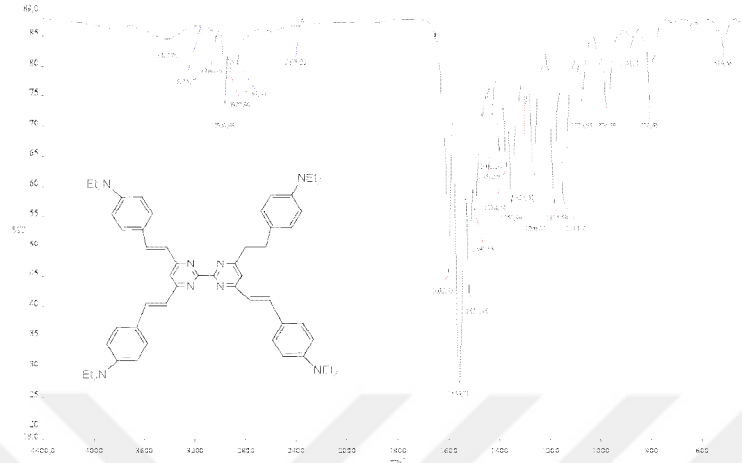
Şekil 4.11 de 6 nolu bileşiğin ^1H -NMR spektrumu görülmektedir. Spektrumda göre 7.90(a)(d, 4H), 7.55(b)(d, 8H), 7.49(c)(s, 2H), 7.13(d) (d, 4H), 6.70(e) (d, 8H), 3.44(f) (q, 16H) ve 1.23(g) (t, 24H) piklerinin gözlenmesi literatürle uyumlu ve bileşiğin sentezlenmiş olduğunu göstermektedir (Savel vd., 2014).

6 nolu bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumu Şekil 4.12 de verilmektedir. Spektruma göre 164.85(a), 163.56(b), 148.86(c), 137.49(d), 129.95(e), 122.72(f), 120.68(g), 111.79(h), 44.20(i), 25.58(j), 12.95(k) de piklerin görülmesi literatürle uyumlu olduğunu göstermiştir (Savel vd., 2014).

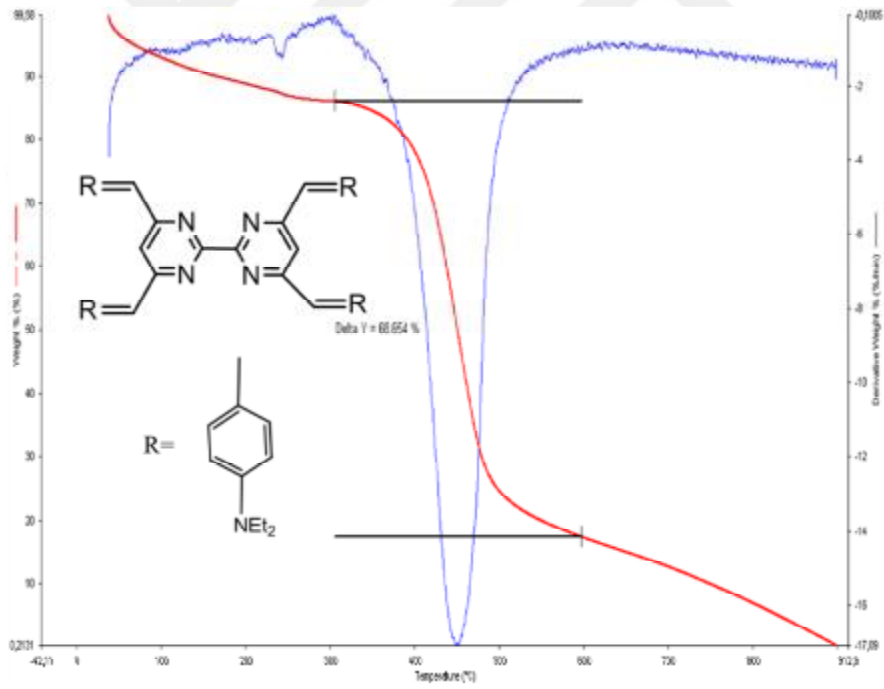
Şekil 4.13 de 6 nolu bileşiğin FT-IR spektrumu görülmektedir. Spektruma göre 3422.76 cm^{-1} (N-H bağ gerilmesi), 3036 cm^{-1} (aromatik C-H gerilmesi), 2927 cm^{-1} (alifatik C-H gerilmesi), 1559 cm^{-1} (m, C=C), 1266 cm^{-1} (C-N bağ gerilmesi) görülmesi bileşiğin sentezlenmiş olduğunu göstermiştir.



Şekil 4.12. DMSO çözücüsü içerisinde [4,4',6,6'-Tetrakis(N,N etilaminostiril) [2,2']bipirimidin] ligandının ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil 4.13. [4,4',6,6'-Tetrakis(N,N-etilaminostiril)-[2,2']bipirimidin]'in FT-IR (KBr) spektrumu



Şekil 4.14. [4,4',6,6'-Tetrakis(N,N-etilaminostiril)-[2,2']bipirimidin]'in TG ve DTG eğrileri

Şekil 4.14’de 6 nolu bileşiğin TG eğrisi verilmektedir. TG eğrisine göre 450°C’de maksimum olacak şekilde ligantda R grupları %66.654’lük bir kopma ile yapıdan ayrılmıştır. Daha sonra yapıda geriye kalan 4,4’,6,6’-Tetrametil-[2,2’]-bipirimidinde uzaklaşmıştır.

Sentezlenen 7 nolu bileşiğin çözünürlük testi Çizelge 4.4 de verilmektedir. Çizelgede en iyi çözücülerin diklormetan, kloroform, aseton, dietileter ve tetrahidrofuran olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.4. [4,4’,6,6’-Tetrakis(N,N-fenilaminostiril)-[2,2’]biprimidin] (L2) (7) için çözünürlük testi.

Çözücüler	Çözünmüştür	Çözünmemiştir	Kısmen çözünmüştür
Pentan		x	
Diklormetan	x		
Kloroform	x		
Dimetilsülfoksit			x
Hekzan		x	
Aseton	x		
Petrol Eteri		x	
Dietileter	x		
Metanol		x	
Tetrahidrofuran	x		
Etilasetat		x	
Etanol		x	
Asetonitril		x	
2-propanol		x	

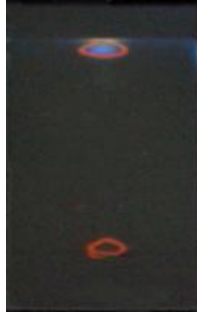
L2 ligandının sentezinde giriş maddesi olarak kullanılan 4-difenilaminobenzalzat’ın çözünürlük testi Çizelge 4.5 de verilmektedir. Test

sonucunda 4-difenilaminobenzalzetit'in çözüdüğü ve L2 ligandının çözümediğı uygun çözücünün etilasetat ve hekzan olduğı belirlenmiş ve saflaştırma işlemlerinde kullanılmıştır.

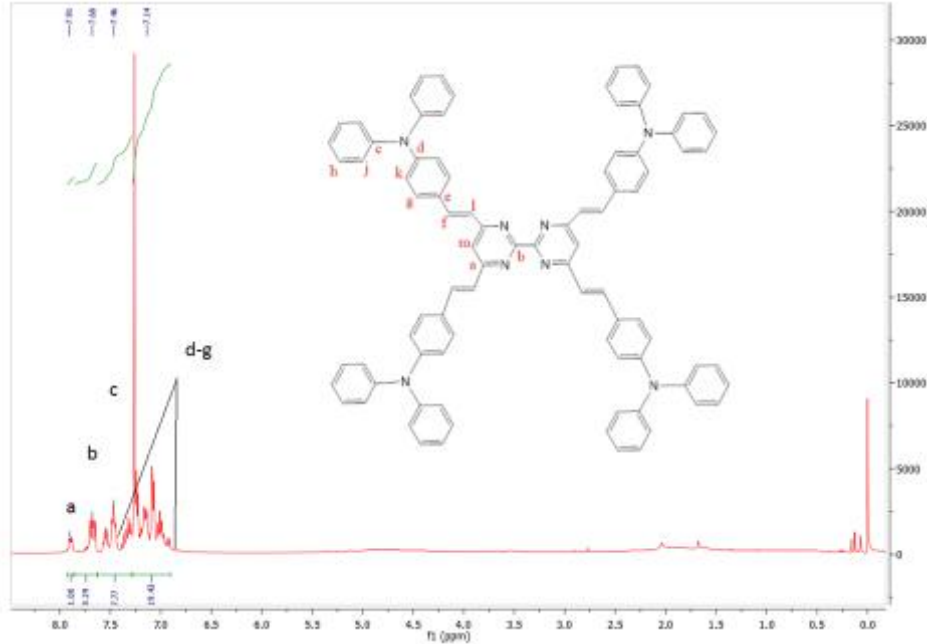
Çizelge 4.5. 4-Difenilaminobenzalzetit için çözünlülük testi

Çözücüler	Çözülmüştür	Çözülmemiştir	Kısmen Çözülmüştür
Dietileter			x
Pentan			x
Diklormetan	x		
Aseton	x		
Petrol eteri		x	
Kloroform	x		
Metanol	x		
Tetrahidrofuran	x		
Hekzan	x		
Etilasetat	x		
Etanol	x		
Asetonitril	x		
2-Propanol	x		
Dimetilsülfoksit	x		

7 nolu bileşik için saflaştırma yapıldıktan sonra ürün diklormetan/metanol (4:1) karışımı içerisinde TLC de yürütüldüğünde tek bileşen olarak (Şekil 4.15) yürüdüğü görülmüştür.

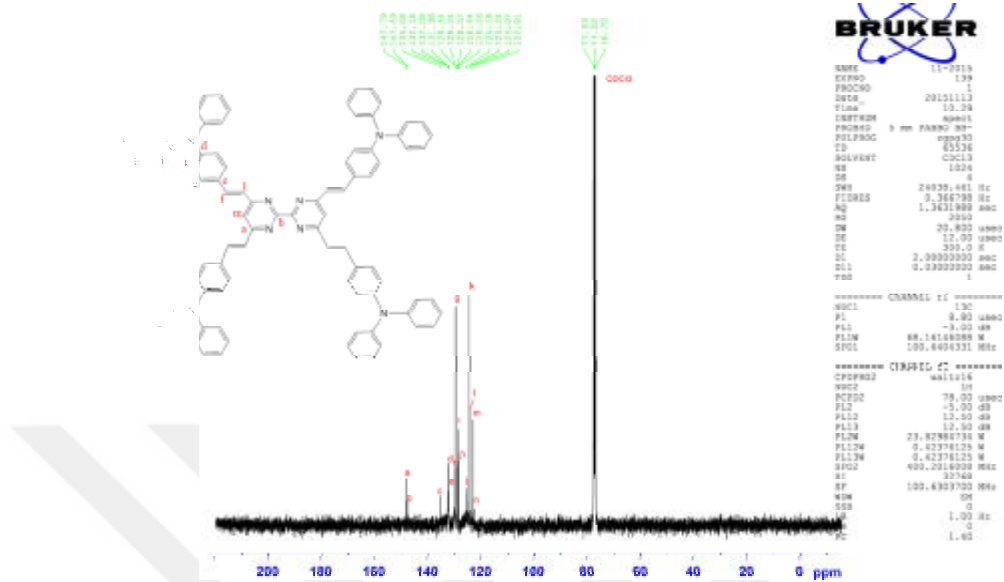


Şekil 4.15. [4,4',6,6'-Tetrakis(N,N-fenilaminostiril)-[2,2']bipirimidin](L2) için UV ışığı altında alınan TLC görüntüsü

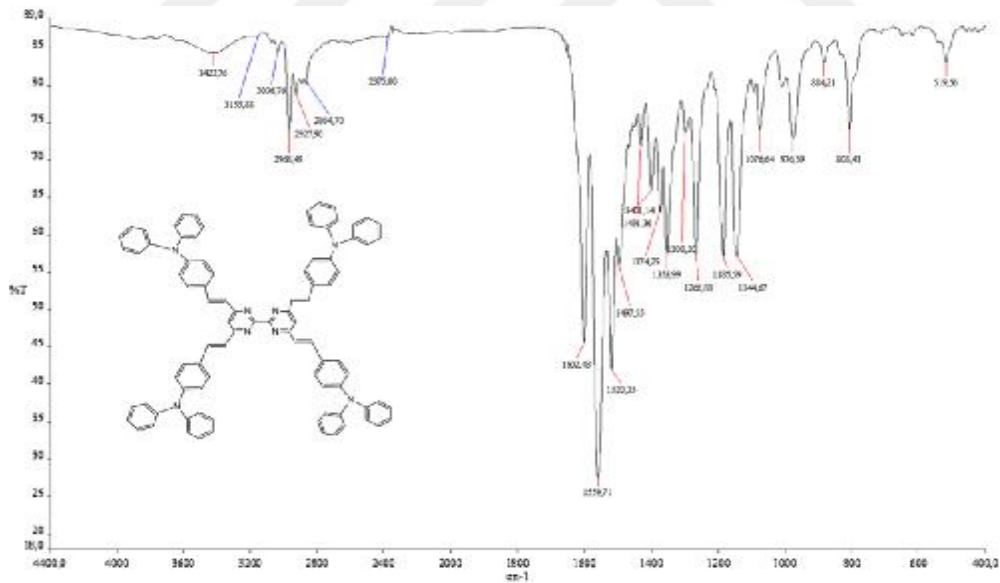


Şekil 4.16. CDCl_3 çözücüsü içerisinde [4,4',6,6'-Tetrakis(N,N-fenilaminostiril)-[2,2'] bipirimidin]'in ^1H -NMR spektrumu

7 nolu bileşiği ^1H NMR spektrumu Şekil 4.16 da verilmektedir. Spektrumunda 7.90(a) 7.68(b), 7.46 (c), 7.14–6.90 ppm (d-g) de piklerin gözlenmesi, literatürle uyumlu ve bileşiğin sentezlenmiş olduğunu göstermiştir (Akdas-Kilig vd., 2009).



Şekil 4.17. CDCl_3 çözücüsü içerisinde [4,4',6,6'-tetrakis(N,N-fenilaminostiril)-[2,2']]biprimidin) ligandının ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil 4.18. [4,4',6,6'-tetrakis(N,N-fenilaminostiril)-[2,2']biprimidin]'in FT-IR (KBr) spektrumu

Şekil 4.18 de 7 nolu bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumu görülmektedir. Spektrumda 147.79(a), 147.49(b), 135.08(c), 132.18(d), 131.96(e), 129.44(f), 129.24(g), 128.57(h), 128.26(i), 125.18(j), 124.24(k), 124.07(l), 122.81(m) ppm de C'lara ait piklerin gözlenmesi bileşiğin sentezlenmiş olduğunu göstermiştir (Akdas-Kilig vd., 2009).

7 nolu bileşiğin FT-IR spektrumu Şekil 4.18 de verilmektedir. Spektruma göre 3422 cm^{-1} civarında görülen pik aromatik N-H gerilmesine, 3036.76 cm^{-1} deki pik aromatik C-H gerilmesi, 2968 de görülen pik alifatik C-H gerilmesi, 1559 cm^{-1} (m, C=C), 808, 519 cm^{-1} deki pik monosüstitüe, Ar-CH a aittir (Xiao, 2014).

Sentezlenen 8 nolu bileşiğin çözünürlük testi Çizelge 4.6 da verilmektedir. Bileşiğin diklormetan, kloroform, dimetilsülfoksit, aseton, dietileter, methanol, tetrahidrofuran, etilasetat ve 2-propanol 'da iyi çözündüğü belirlenmiştir.

Çizelge 4.6. [4,4',6,6'-Tetrakis(4-bromobenzen)vinil)-[2,2']bipirimidin] (L3) (8) için çözünürlük testi

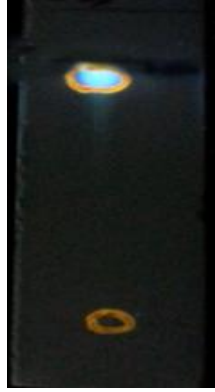
Çözücüler	Çözünmüştür	Çözünmemiştir	Kısmen çözünmüştür
Pentan		x	
Diklormetan	x		
Kloroform	x		
Dimetilsülfoksit	x		
Hekzan			x
Aseton	x		
Petrol Eteri		x	
Dietileter	x		
Metanol			x
Tetrahidrofuran	x		
Etilasetat	x		
Etanol			x
Asetonitril			x
2-propanol	x		

L3 ligandının sentezinde çıkış maddesi olarak kullanılan 4-bromobenzalzetit'in çözünürlük testi Çizelge 4.7 de verilmektedir. Test sonucunda 4-bromobenzalzetit'in çözündüğü ve L3 ligandının çözünmediği uygun çözücünün hekzan olduğu belirlenmiş ve saflaştırma işlemlerinde kullanılmıştır.

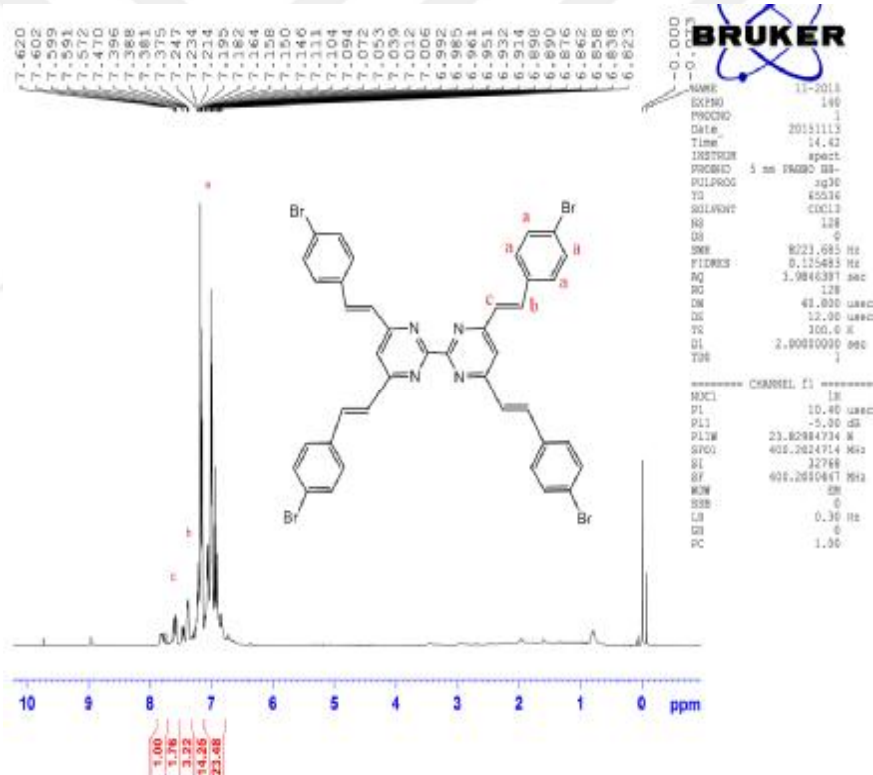
Çizelge 4.7. 4-bromobenzaldehit için çözünürlük testi

Çözücüler	Çözünmüştür	Çözünmemiştir	Kısmen Çözünmüştür
Dietileter	x		
Pentan	x		
Diklormetan	x		
Aseton	x		
Petrol eteri		x	
Kloroform		x	
Tetrahidrofur	x		
Hekzan		x	
Etilasetat			x
Etanol	x		
Asetonitril		x	
2-Propanol	x		
Dimetilsülfoksit	x		

8 nolu bileşik için saflaştırma işlemleri yapıldıktan sonra diklormetan-metanol (4:1) karışımında TLC de yürütüldüğünde tek bileşen olarak (Şekil 4.19) yürüdüğü gözlenmiştir.



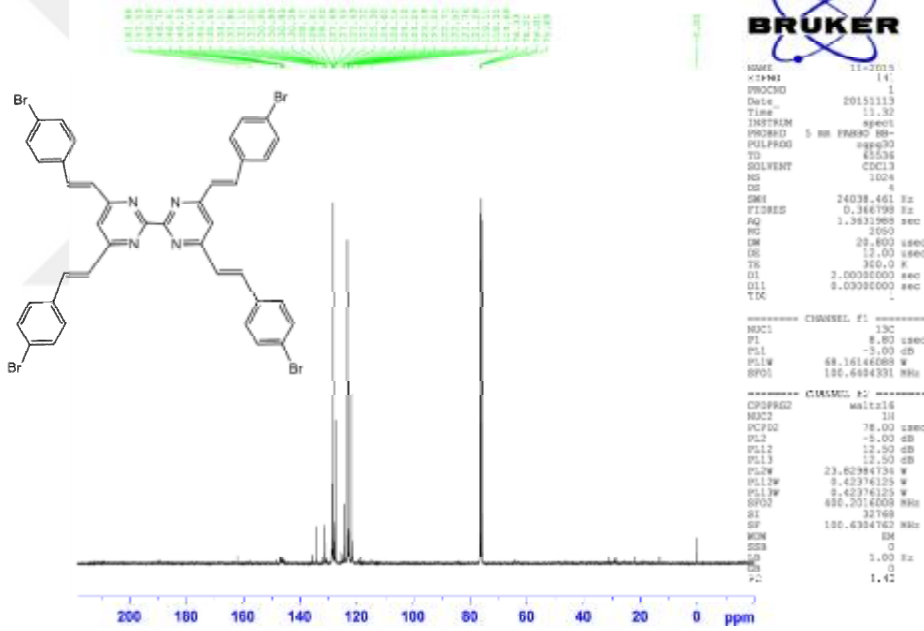
Şekil 4.19. [4,4',6,6'-Tetrakis(4-bromobenzen)vinil]-[2,2'] bipirimidin] bileşiğine ait UV ışığı altında alınan TLC görüntüsü



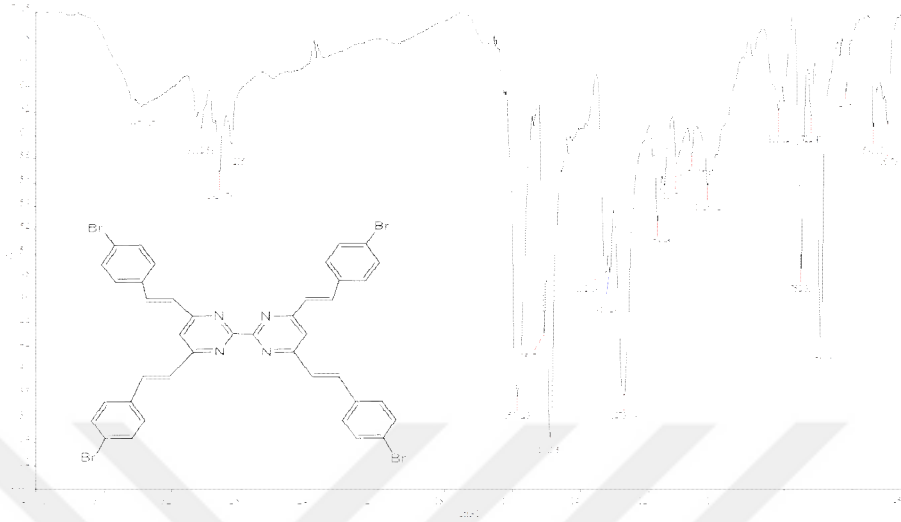
Şekil 4.20. CDCl_3 çözücüsü içerisinde [4,4',6,6'-Tetrakis(4-bromobenzen)vinil]-[2,2']bipirimidin] bileşiğinin (8) ^1H -NMR spektrumu

8 nolu bileşiğin ^1H NMR spektrumu Şekil 4.20 de verilmektedir. Spektrumunda 7.59(a) 7.39(b), 7.53 (c), 7.3– 6.80 ppm (d-g) de gözlenen piklerin literatürle uyumlu olması bileşiğin sentezlenmiş olma olasılığını göstermektedir (Akdas-Kilig vd., 2009).

Şekil 4.21 de 8 nolu bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumu görülmektedir. Spektrumda 161.88, 135.53, 134.11, 131.86, 131.05, 130.96, 130.83, 128.71, 128.20, 127.55, 125.30, 124.04 ve 122.71 ppm de C'lara ait literatürle uyumlu piklerin gözlenmesi bileşiğin sentezlenmiş olduğunu göstermiştir (Akdas-Kilig vd., 2009).



Şekil 4.21. CDCl_3 çözücüsü içerisinde [4,4',6,6'-Tetrakis(4-bromobenzen)vinil]-[2,2'] bipirimidin] bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu



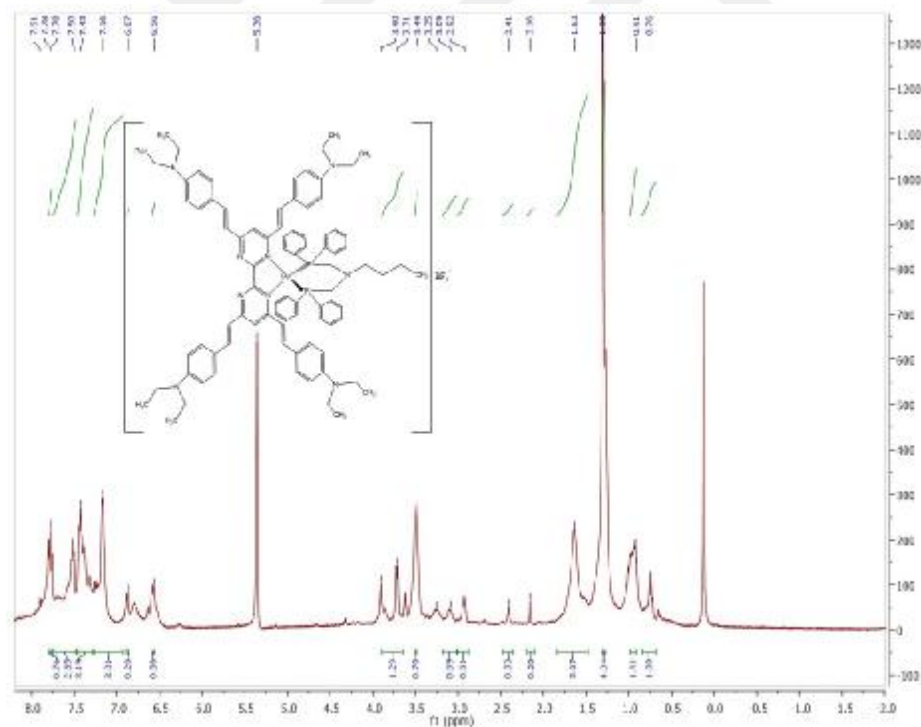
Şekil 4.22. [(4,4',6,6'-Tetrakis(4-bromobenzen)vinil)-[2,2'] bipirimidin]'in (KBr) FT-IR spektrumu

8 nolu bileşiğin FT-IR spektrumu Şekil 4.22 de verilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi 3376 cm^{-1} civarında görülen pik aromatik N-H gerilmesine, 3032 cm^{-1} deki pik aromatik C-H gerilmesi, 2920 de görülen pik alifatik C-H gerilmesi, 1586 cm^{-1} (m, C=C), 752 , 694 , 540 cm^{-1} deki pik monosüstitüe, Ar-CH a aittir (Erdik, 1998).

Sentezlenen 9 nolu bileşiğin çözünürlük testi Çizelge 4.8 de verilmektedir. Çizelgede 9 nolu bileşik için en iyi çözücülerin diklormetan, kloroform, aseton, methanol, tetrahidrofuran, asetonitril ve dimetilsülfoksit olduğu belirlenmiştir.

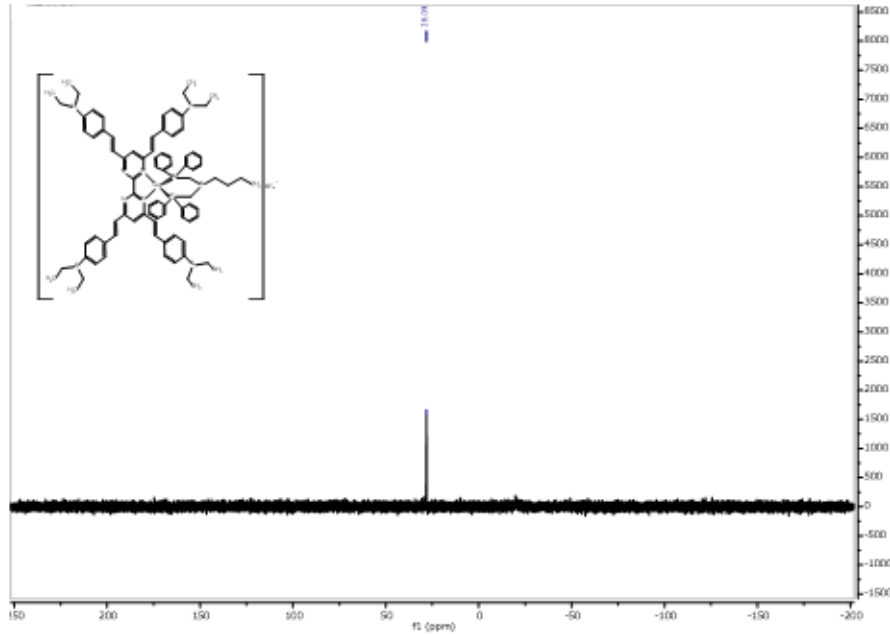
Çizelge 4.8. [Cu(L1)(dppab)]BF₄ (9) için çözünürlük testi

Çözücüler	Çözünmüştür	Çözünmemiştir	Kısmen Çözünmüştür
Dietileter		x	
Pentan		x	
Diklormetan	x		
Aseton	x		
Petrol eteri		x	
Kloroform	x		
Metanol	x		
Tetrahidrofuran	x		
Hekzan		x	
Etilasetat			x
Etanol			x
Asetonitril	x		
2-Propanol			x
Dimetilsülfoksit	x		



Şekil 4.23. CDCl_2 çözücüsü içerisinde $[\text{Cu}(\text{L1})(\text{dppab})]\text{BF}_4$ bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

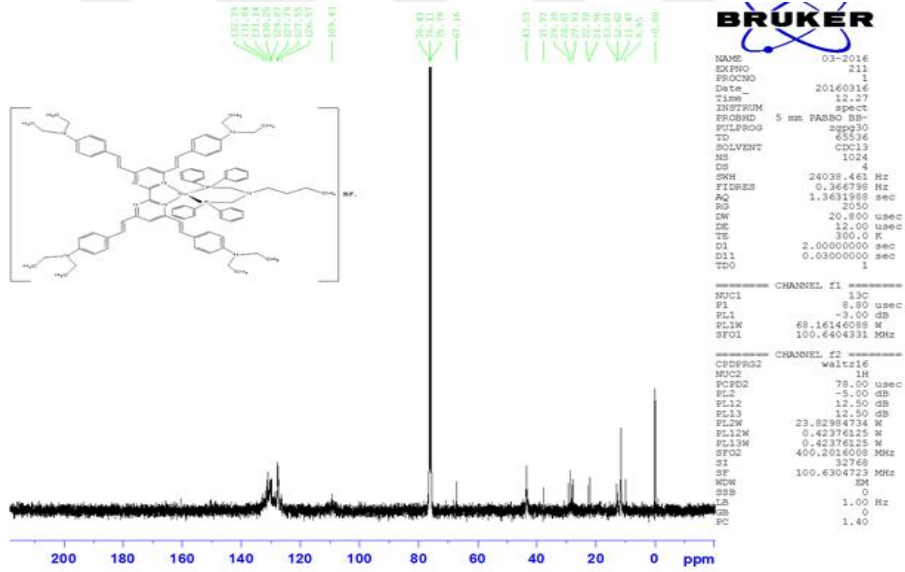
Şekil 4.23 de sentezlenen 9 nolu bileşiğin CDCl_2 çözücüsü kullanarak 25°C 'de elde edilen ^1H -NMR spektrumu verilmektedir. ^1H -NMR spektrumunda 7.91, 7.78, 7.50, 7.16, 6.87, 6.56 ve 3.90 ppm de 6 nolu bileşiğe ait piklerin gözlemlenmesi 10 nolu bileşiğe 6 nolu bileşiğin koordine olduğunu göstermiştir. ^1H -NMR spektrumunda aril sübstitüe fosfin bileşiklerinde $\delta = 7.63$ -7.24 ppm civarında beklenen monosübstitüe benzen çoklu pikleri bileşiğin spektrumunda gözlenmiştir. Yaklaşık 3.30 ppm civarındaki dublet piklerin varlığı $\text{P-CH}_2\text{-N}$ grubuna ait pikler olduğunun göstermiştir. Butilamin grubundaki butile ait pikler ise 1.2–0.81 ppm aralığında gözlenmiştir (Wei vd., 2003; Linfoot vd., 2010). Komplekste ligantlara ait grupların piklerinin ve sonradan bağlanan gruplara ait piklerin görülmesi kompleksin sentezlendiğini göstermiştir.



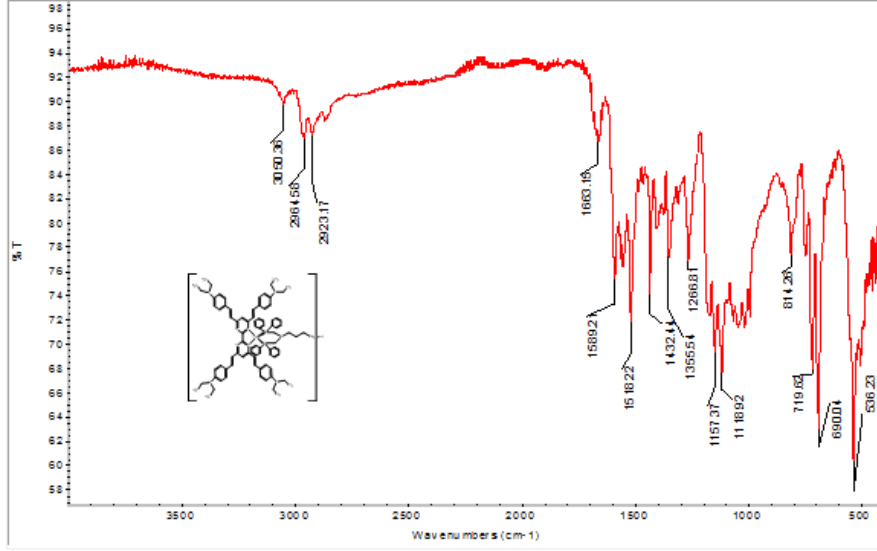
Şekil 4.24. CDCl_2 çözücüsü içerisinde $[\text{Cu}(\text{L1})(\text{dppab})]\text{BF}_4$ bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumu

Şekil 4.24 de 9 nolu bileşiğin ^{31}P -NMR spektrumu görülmektedir. Spektrumda 3 nolu bileşiğe ($\delta = -20.23$ ppm) göre 9 nolu bileşiğin ($\delta = 28.09$) spektrumunda gözlenen kayma sentezin gerçekleştirilmiş olması ile ilgilidir.

Sentezlenen 9 nolu bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumu Şekil 4.25 de verilmektedir. Spektrumda 12 ppm civarındaki pikler butilamin grubundaki $-\text{CH}_3$ 'a, 21.92 ppm deki pik butilamin grubundaki $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 'a 30 ppm deki pikler alifatik $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 'a, 43.55 ppm deki pikler alifatik $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 'a, 76 ppm deki pik kloroform'a, 110 ppm deki pik pirimidin halkasındaki 3,3' pozisyonundaki C'lara, 126-131 ppm aralığındaki pikler benzen halkalarındaki C'lara ve 132 ppm deki pik ise vinilik C'lara aittir.



Şekil 4.25. CDCl₃ çözücüsü içerisinde $[\text{Cu}(\text{L1})(\text{dppab})]\text{BF}_4$ bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu



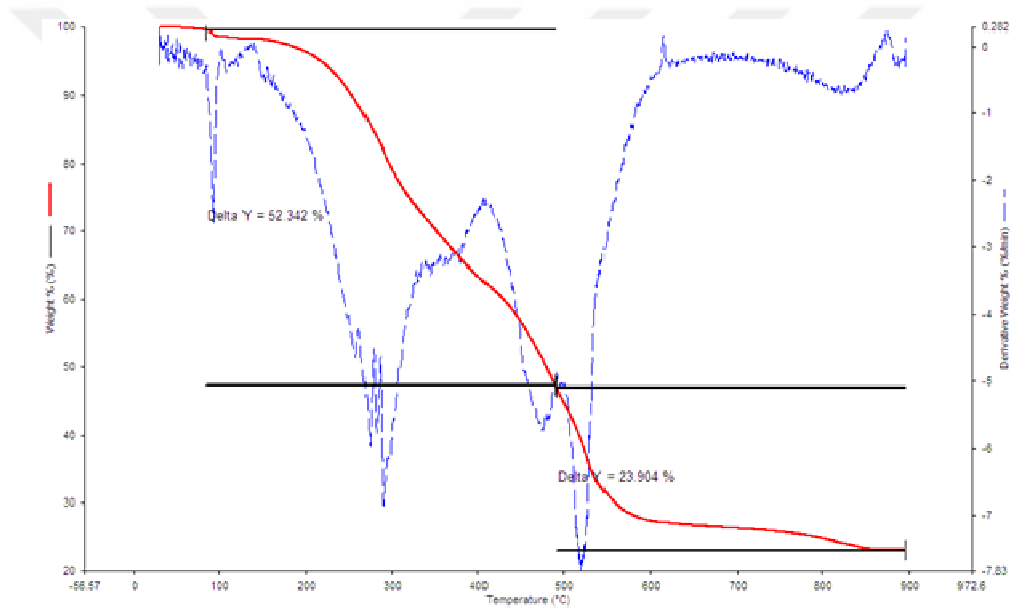
Şekil 4.26. [Cu(L1)(dppab)]BF₄ bileşiğinin FT-IR spektrumu

Şekil 4.26 da 9 nolu bileşiğin FT-IR (KBr) spektrumu görülmektedir. Spektrumda gözlenen pikler: 3050 cm⁻¹ (aromatik C-H gerilmesi), 2964 cm⁻¹ (alifatik C-H gerilmesi), 1589 cm⁻¹ (m, C=C), 1432 cm⁻¹ (m, P-Ar), 1266 cm⁻¹, 1118 cm⁻¹ (m, C-N(ter-amin)), (C-N Bağ gerilmesi) ve 690 cm⁻¹ (m, monosüstitüe, Ar-CH) (Erdik, 1998). Spektrumda elde edilen pikler 9 nolu bileşiğin sentezlendiğini göstermiştir.

9 nolu bileşik için saflaştırma işlemleri yapıldıktan sonra diklormetan-metanol (4:1) karışımında TLC de yürütüldüğünde tek bileşen olarak yürüdüğü Şekil 4.27 de gözlenmiştir.

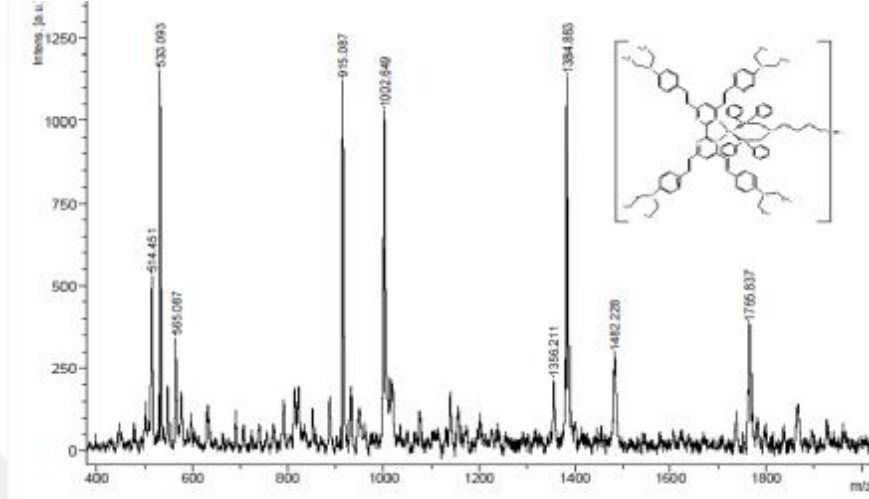


Şekil 4.27. $[\text{Cu}(\text{L1})(\text{dppab})]\text{BF}_4$ bileşiğine ait UV ışığı altında alınan TLC görüntüsü



Şekil 4.28. $[\text{Cu}(\text{L1})(\text{dppab})]\text{BF}_4$ bileşiğine ait TG ve DTG eğrileri

9 nolu bileşiğin TGA eğrisi Şekil 4.28’de verilmektedir. Termogramdan görüldüğü gibi 100 °C den başlayıp 300 °C de maksimum vermek üzere 500 °C’ye kadar 9 nolu bileşikten %52 lik kütle kaybı ile L1 kopması ve 500 °C den 900 °C ye kadar 530 °C de maksimum verecek şekilde % 23’lük kütle kaybı ile dppab bileşiğinden fenil grupları ve $(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ grupları ayrılmış ve ortamda bakır kalmıştır.



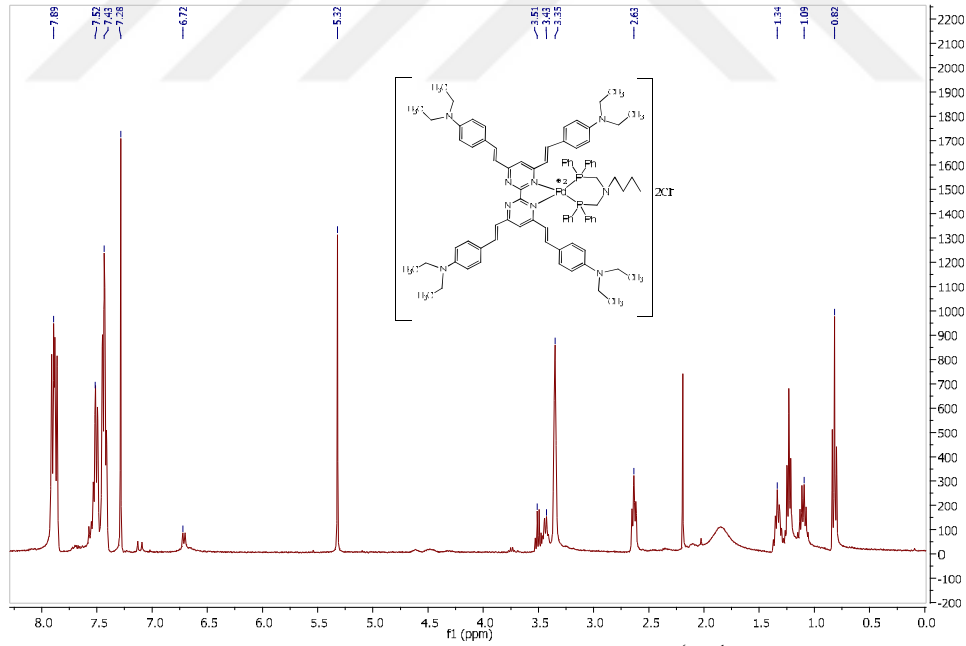
Şekil 4.29. [Cu(L1)(dppab)]BF₄ bileşiğine ait kütle spektrumu

Şekil 4.29'da 9 nolu bileşiğin kütle spektrumu verilmektedir. MALDI-TOF analizleri için matriks olarak 1,8,9 Antrasen triol kullanılmıştır. Spektrumda görülen 1482.228 piki bileşiğe ait pik olup bileşiğin sentezlenmiş olduğunu göstermektedir. 533 m/z deki pikler aminometildifosfin ligandına 915 deki pik [Cu(MeCN)₂(dppab)]BF₄ 'e 1002 m/z deki pikin L1 ligandı+Matrix ve 1765 m/z deki pikin ise [Cu(L1)(dppab)]BF₄+Matrix e ait olduğu belirlenmiştir.

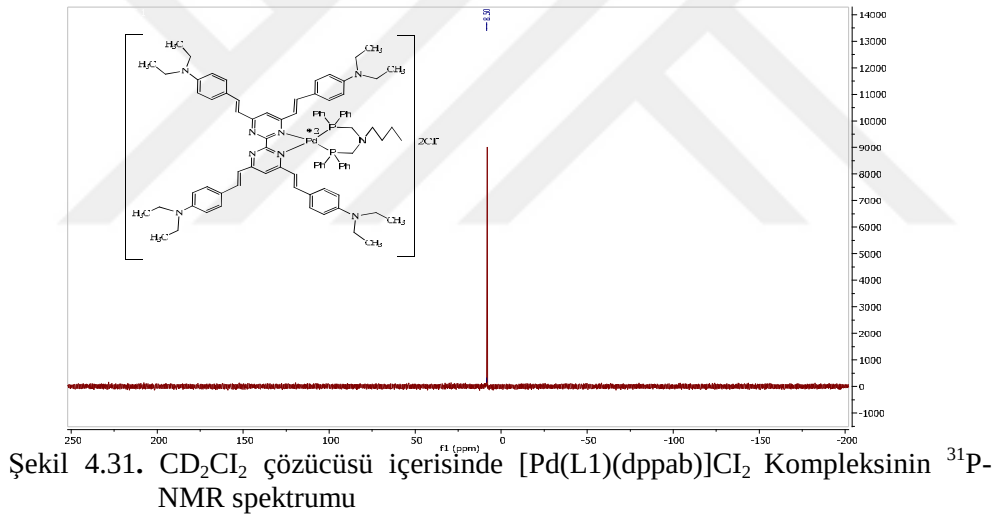
Sentezlenen 10 nolu bileşiğin çözünürlük testi Çizelge 4.9 da verilmektedir. 10 nolu bileşik için en iyi çözücülerin diklormetan, aseton, kloroform, methanol, etanol, 2-propanol ve dimetilsülfoksit olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 4.9. $[\text{Pd}(\text{L1})(\text{dppab})]\text{Cl}_2$ (10) için çözünürlük testi

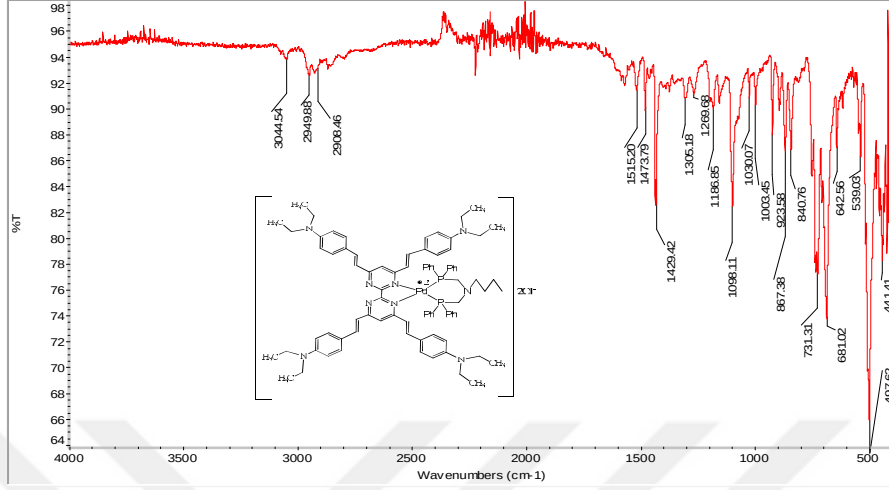
Çözücüler	Çözünmüştür	Çözünmemiştir	Kısmen Çözünmüştür
Dietileter		X	
Pentan		X	
Diklormetan	X		
Aseton	X		
Petrol eteri		X	
Kloroform	X		
Metanol	X		
Tetrahidrofuran			X
Hekzan		X	
Etilasetat			X
Etanol	X		
Asetonitril			X
2-Propanol	X		
Dimetilsülfoksit	X		

Şekil 4.30. CD_2Cl_2 çözücüsü içerisinde $[\text{Pd}(\text{L1})(\text{dppab})]\text{Cl}_2$ 'in ^1H -NMR spektrumu

Şekil 4.30 da 10 nolu bileşiğin ^1H -NMR spektrumu verilmektedir. Spektrumda 7.87, 7.59, 7.37, 7.40, 6.59 ve 3.32 ppm de 6 nolu bileşiğe ait piklerin gözlemlenmesi 11 nolu bileşiğe 6 nolu bileşiğin koordine olduğunu göstermektedir. ^1H -NMR spektrumunda aril sübstitüe fosfin bileşiklerinde $\delta=7.49$ -7.28 ppm civarında beklenen monosübstitüe benzen çoklu pikleri bileşiğin spektrumunda gözlenmiştir. Yaklaşık 3.45 ppm civarındaki dublet piklerin varlığı P-CH₂-N grubuna ait pikler olduğunu göstermiştir. Butilamin grubundaki butile ait pikler ise 2.00–0.68 ppm aralığında gözlenmiştir (Wei vd., 2003). Komplekste ligantlara ait grupların piklerinin ve sonradan bağlanan gruplara ait piklerin görülmesi kompleksin sentezlenmiş olabileceğini göstermektedir.



Sentezlenen 10 nolu bileşiğin ^{31}P -NMR spektrumu Şekil 4.31 de verilmektedir. Spektrumda (δ : 8.50 ppm), 4 nolu (δ = 8.07 ppm) bileşiğe göre Δ = 0.43 ppm lik bir kaymanın gözlemlenmesi bileşiğin sentezlenmiş olabileceğini göstermektedir (Muettetries ve ark., 1970).



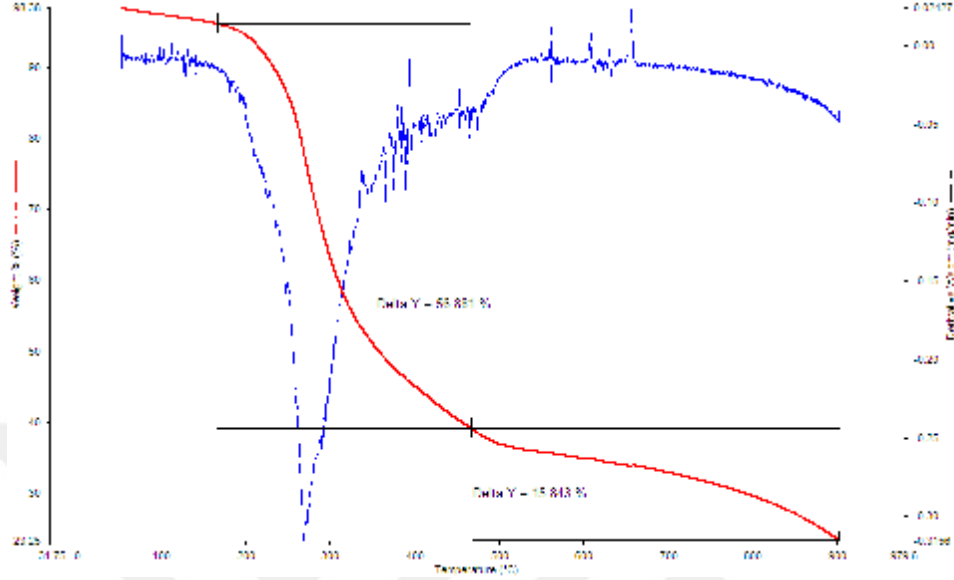
Şekil 4.32. [Pd(L1)(dppab)]Cl₂ Kompleksinin FT-IR (KBr) spektrumu

Şekil 4.32 de 10 nolu bileşiğin FT-IR spektrumu verilmektedir. Spektruma göre 3044 cm⁻¹ (aromatik C-H gerilmesi), 2948 cm⁻¹ (alifatik C-H gerilmesi), 1515 cm⁻¹ (m, C=C), 1429 cm⁻¹ (m, P-Ar), 1269 cm⁻¹, 1098 cm⁻¹ (m, C-N (ter-amin)) ve 681 cm⁻¹ (m, monosüstitüe, Ar-CH) de piklerin gözlenmesi bileşiğin sentezlenmiş olduğunu göstermektedir (Erdik, 1998).

Şekil 4.33'te görüldüğü gibi 10 nolu bileşik için saflaştırma işlemleri yapıldıktan sonra diklormetan/metanol (4:1) karışımında TLC de tek bileşen olarak yürüdüğü gözlenmiştir.



Şekil 4.33. [Pd(L1)(dppab)]Cl₂ bileşiğine ait UV ışığı altında alınan TLC görüntüsü



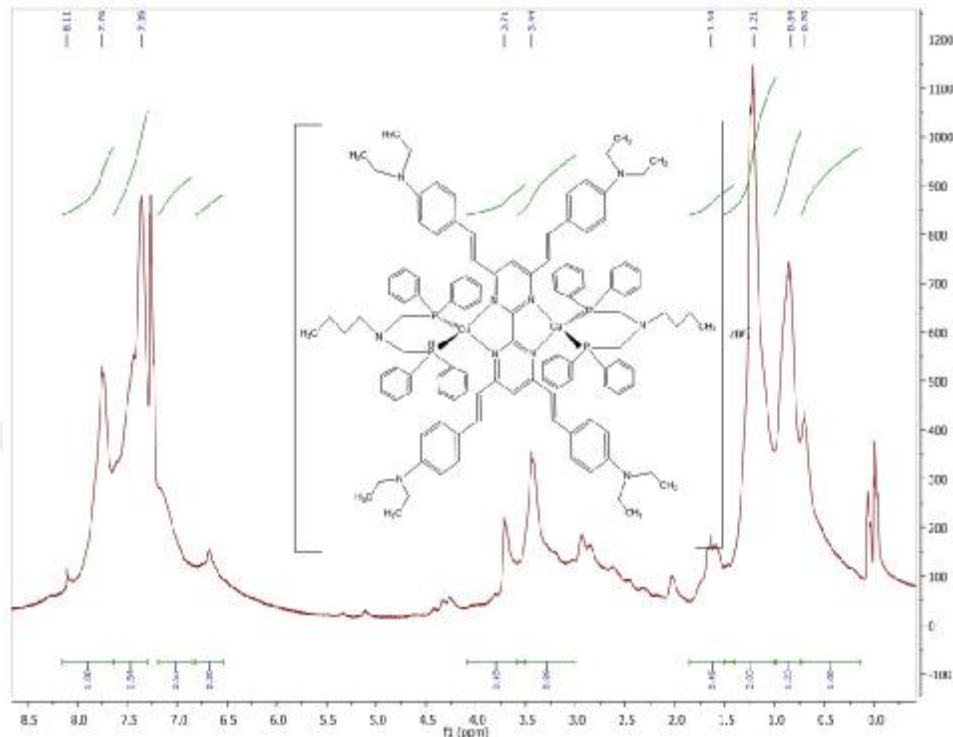
Şekil 4.34. $[Pd(L1)(dppab)]Cl_2$ bileşiğine ait TG ve DTG eğrileri

Şekil 4.34’de 10 nolu bileşiğin TGA eğrisi verilmektedir. Termogramdan görüldüğü gibi 190 °C den başlayıp 280 °C de maksimum vermek üzere 475 °C’ye kadar 10 nolu bileşikten %56.88 lik kütle kaybı ile L1 kopması ve 475 °C den 900 °C ye kadar %15.84 luk bir kütle kaybı ile dppab bileşiğinden butil grup ve fenil grupların ayrıldığı düşünülmektedir. Bileşiğin bozunma sıcaklığı yaklaşık 190 °C’dir.

Çizelge 4.10. $[\text{Cu}_2(\text{L1})(\text{dppab})_2](\text{BF}_4)_2$ (11) için çözünürlük testi

Çözücüler	Çözünmüştür	Çözünmemiştir	Kısmen Çözünmüştür
Dietileter			x
Pentan		x	
Diklormetan	x		
Aseton	x		
Petrol eteri			x
Kloroform	x		
Metanol	x		
Tetrahidrofuran	x		
Hekzan		x	
Etilasetat		x	
Etanol			x
Asetonitril			x
2-Propanol			
Dimetilsülfoksit	x		

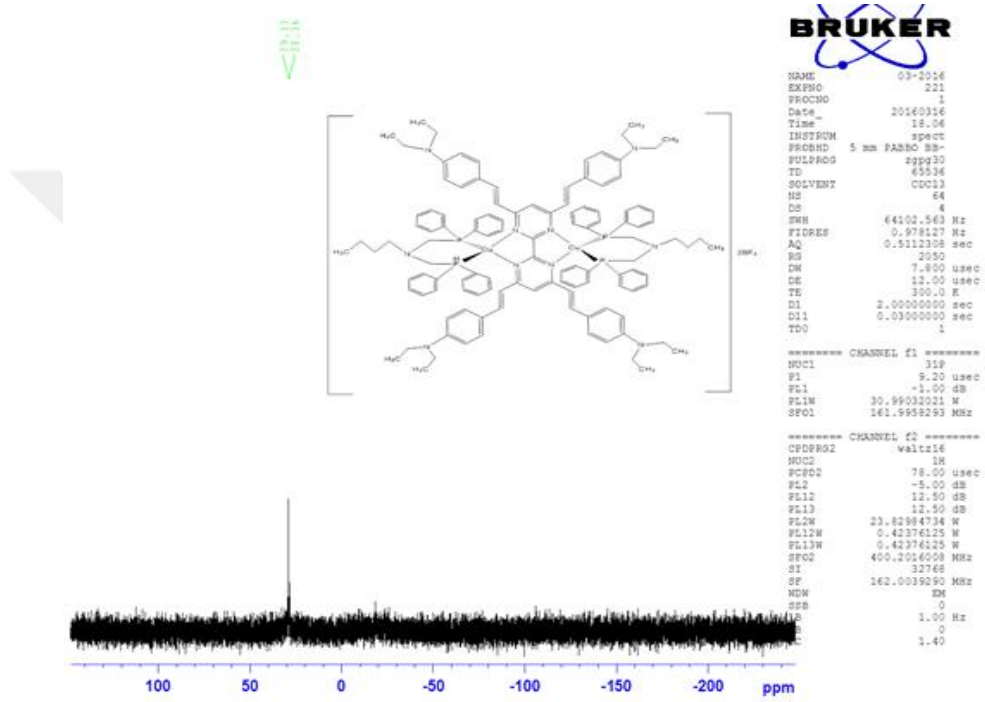
11 nolu bileşiğin çözünürlük testi Çizelge 4.10 da verilmektedir. Çizelgedan görüldüğü gibi bileşiğin diklormetan, aseton, kloroform, methanol, tetrahidrofuran ve dimetilsülfoksitte iyi çözündüğü belirlenmiştir.



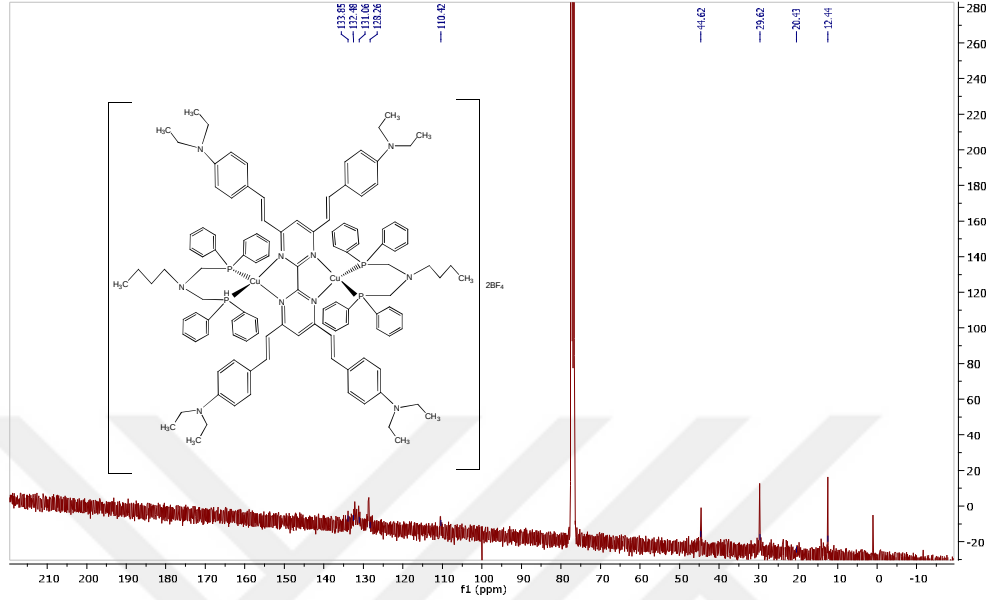
Şekil 4.35. CDCl_3 çözücüsü içerisinde $[\text{Cu}_2(\text{L1})(\text{dppab})_2](\text{BF}_4)_2$ in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

Şekil 4.35 de sentezlenen 11 nolu bileşiğin CDCl_3 çözücüsü kullanılarak 25°C 'de alınan ^1H -NMR spektrumu görülmektedir. ^1H -NMR spektrumunda 8.11, 7.76, 7.35, 7.22, 6.78 ve 3.44 ppm de 6 nolu bileşiğe ait piklerin görülmesi, 11 nolu bileşiğe 6 nolu bileşiğin koordine olması olarak yorumlanabilir. ^1H -NMR spektrumunda aril sübstitüe fosfin bileşiklerinde $\delta=7.43\text{-}7.28$ ppm civarında beklenen monosübstitüe benzen çoklu pikleri bileşiğin spektrumunda gözlenmiştir. Yaklaşık 3.43 ppm civarındaki dublet piklerin varlığı $\text{P-CH}_2\text{-N}$ grubuna ait pikler olduğunun göstermiştir. Butilamin grubundaki butile ait pikler ise 2.00–0.70 ppm aralığında gözlenmiştir(Wei vd., 2003). Komplekste ligantlara ait grupların piklerinin ve sonradan bağlanan gruplara ait piklerin görülmesi kompleksin sentezlenmiş olabileceğini göstermektedir.

11 nolu bileşiğin ^{31}P -NMR spektrumu Şekil 4.36 de verilmektedir. Spektrumda, 3 nolu bileşiğe ($\delta = -20.23$ ppm) göre 11 nolu bileşiğin ($\delta = 29.13$) spektrumunda kayma meydana gelmektedir. Spektrumda gözlenen kayma sentezin gerçekleştirilmiş olması ile ilgilidir.

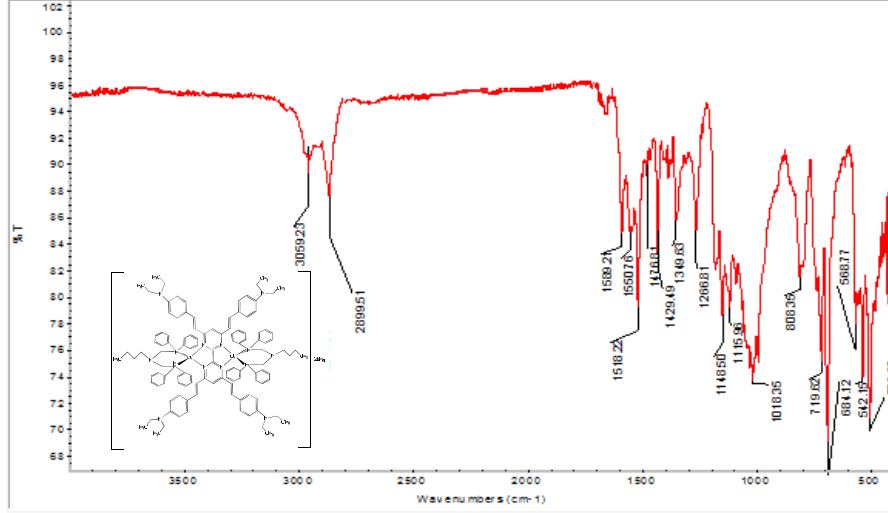


Şekil 4.36. CDCl_3 çözücüsü içerisinde $[\text{Cu}_2(\text{L1})(\text{dppab})_2](\text{BF}_4)_2$ 'in ^{31}P -NMR spektrumu



Şekil 4.37. CDCl₃ çözücüsü içerisinde [Cu₂(L1)(dppab)₂](BF₄)₂’in ¹³C-NMR spektrumu

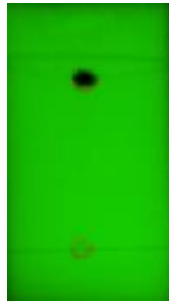
Şekil 4.37 da 11 nolu bileşiğin ¹³C-NMR spektrumu görülmektedir. Spektrumda piklerin çok zayıf olması tarama süresinin ve çözünürlüğünün yeterli olmaması ile ilgilidir. 12.44 ppm civarındaki pikler butilamin grubundaki -CH₃’a, 20.43 ppm deki pik butilamin grubundaki CH₂CH₃ ‘a, 29.62 ppm deki pikler alifatik CH₂CH₂CH₃’a, 44.62 ppm deki pikler alifatik CH₂CH₂CH₂CH₃’a, 76 ppm deki pik kloroform’a, yaklaşık 110.42 ppm deki pik pirimidin halkasındaki 3,3’ pozisyonundaki C’lara, 128-132 pmm aralığındaki pikler benzen halkalarındaki C’lara ve 133 ppm deki pik ise dallardaki vinilik C’lara aittir.



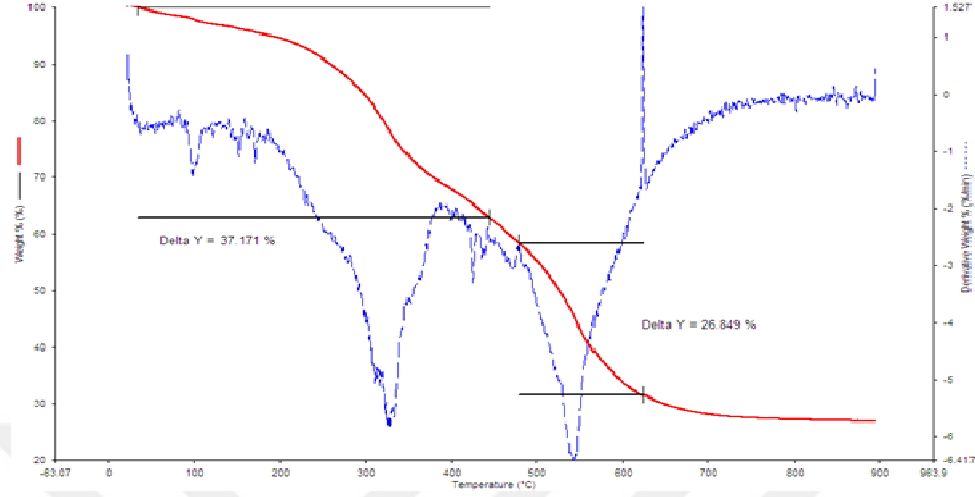
Şekil 4.38. $[\text{Cu}_2(\text{L1})(\text{dppab})_2](\text{BF}_4)_2$ kompleksinin FT-IR (KBr) spektrumu

Şekil 4.38 da 11 nolu bileşiğin FT-IR (KBr) spektrumu verilmektedir. Spektrumda 3059 cm^{-1} (Aromatik C-H gerilmesi), 2899 cm^{-1} (Alifatik C-H gerilmesi), 1589 cm^{-1} (m, C=C), 1429 cm^{-1} (m, P-Ar), 1266 cm^{-1} , 1018 cm^{-1} (m, C-N(ter-amin)), (C-N Bağ gerilmesi) ve 684 cm^{-1} (m, monosüstitüe, Ar-CH) pikler 11 nolu bileşiğin sentezlendiğini göstermiştir (Erdik, 1998).

11 nolu bileşik için saflaştırma işlemleri yapıldıktan sonra diklormetan-metanol (4:1) karışımında TLC de yürütüldüğünde tek bileşen olarak (Şekil 4.39) yürüdüğü gözlenmiştir.

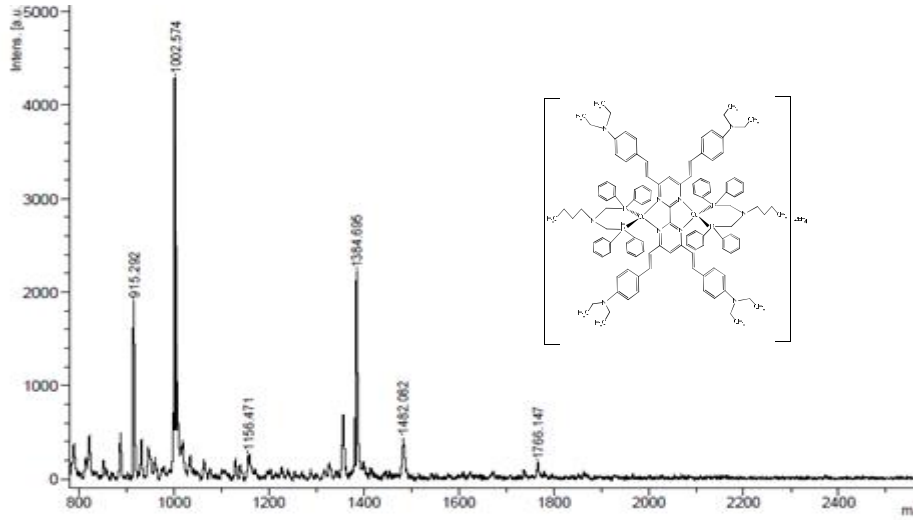


Şekil 4.39. $[\text{Cu}_2(\text{L1})(\text{dppab})_2](\text{BF}_4)_2$ bileşiğine ait UV ışığı altında alınmış TLC görüntüsü



Şekil 4.40. $[\text{Cu}_2(\text{L1})(\text{dppab})_2](\text{BF}_4)_2$ bileşiğine ait TG ve DTG eğrileri

11 nolu bileşiğin TGA eğrisi Şekil 4.40 de verilmektedir. Termogramdan görüldüğü gibi 90 °C den başlayıp 320 °C de maksimum vermek üzere 480 °C'ye kadar 11 nolu bileşikten %37 lik kütle kaybı ile L1 kopması ve 500 °C den 650 °C ye kadar 550 °C de maksimum verecek %26 luk bir kütle kaybı ile dppab ve BF_4^- kopması meydana gelmiş ve ortamda metal kalıntısı kalmıştır.



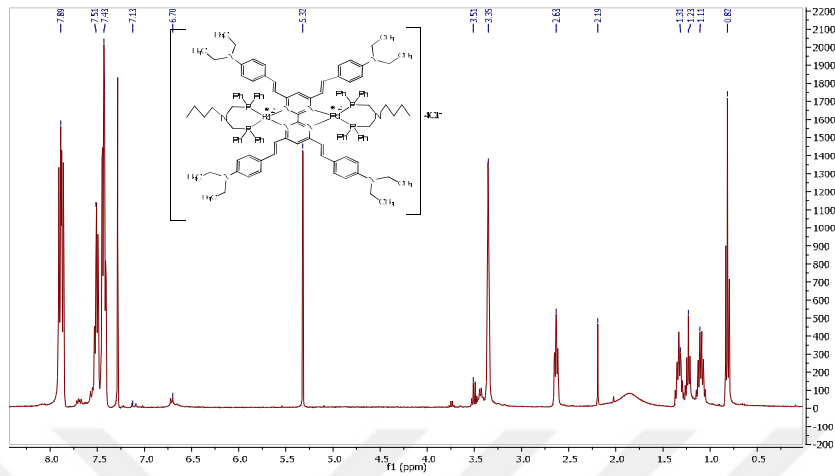
Şekil 4.41. $[\text{Cu}_2(\text{L1})(\text{dppab})_2](\text{BF}_4)_2$ bileşiğine ait kütle spektrumu

11 nolu bileşiğin kütle spektrumu Şekil 4.41’da verilmektedir. Spektrumda görülen 1482 piki bileşiğe ait pik olup bileşiğin sentezlenmiş olduğunu göstermektedir. 915 m/z deki pik $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{BF}_4$ ‘e 1002 m/z deki pikin L1 ligandı+Matrix 1765 m/z deki pikin ise $[\text{Cu}(\text{L1})(\text{dppab})]\text{BF}_4$ +Matrix e ait olduğu düşünülmektedir.

Çizelge 4.11 de 12 nolu bileşiğin çözünürlük testi verilmektedir. 12 nolu bileşik için en iyi çözücülerin diklormetan, aseton, kloroform, methanol, tetrahidrofuran, etanol ve dimetilsülfoksit olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 4.11. $[\text{Pd}_2(\text{L1})(\text{dppab})_2]\text{Cl}_4$ (12) için çözünürlük testi

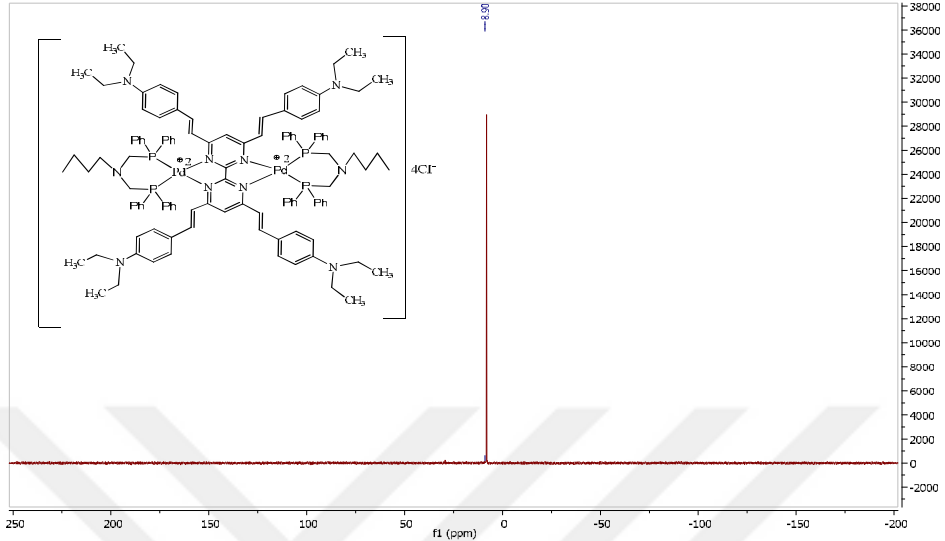
Çözücüler	Çözünmüştür	Çözünmemiştir	Kısmen Çözünmüştür
Dietileter			x
Pentan		x	
Diklormetan	x		
Aseton	x		
Petrol eteri		x	
Kloroform	x		
Metanol	x		
Tetrahidrofuran	x		
Hekzan		x	
Etilasetat			x
Etanol	x		
Asetonitril			x
2-Propanol			x
Dimetilsülfoksit	x		



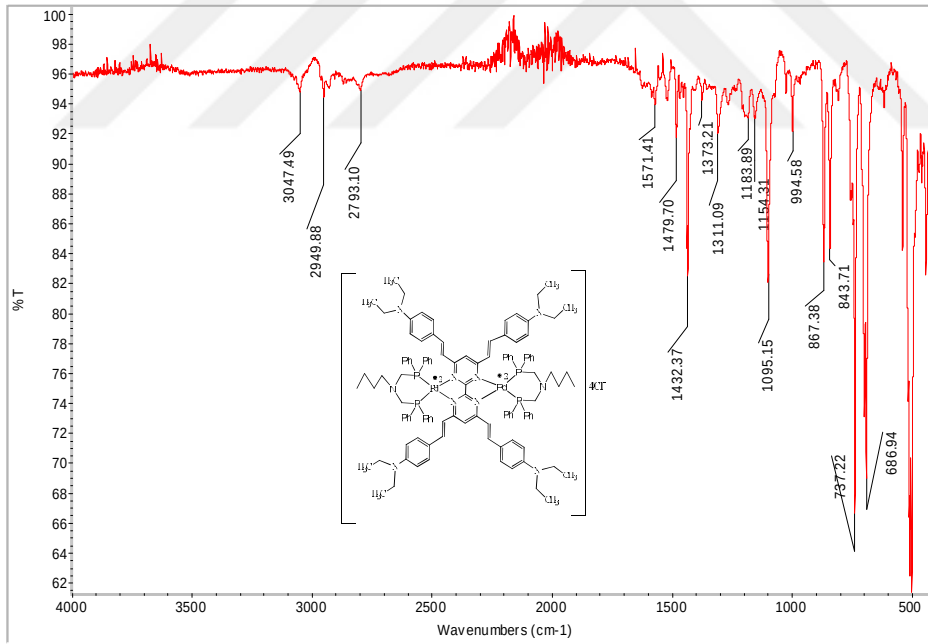
Şekil 4.42. CDCl_2 çözücüsü içerisinde $[\text{Pd}_2(\text{L1})(\text{dppab})_2]\text{Cl}_4$ in ^1H -NMR spektrumu

Sentezlenen 12 nolu bileşiğin CD_2Cl_2 çözücüsü kullanarak 25°C de alınan spektrumunda 7.13, 6.51, 6 ve 3.51 ppm de 6 nolu bileşiğe ait piklerin gözlemlenmesi 12 nolu bileşiğe 6 nolu bileşiğin koordine olduğunu göstermiştir. $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda aril sübstitüe fosfin bileşiklerinde $\delta=7.45\text{--}7.89$ ppm civarında beklenen monosübstitüe benzen çoklu pikleri bileşiğin spektrumunda gözlenmiştir. Yaklaşık 3.35 ppm civarındaki dublet piklerin varlığı $\text{P-CH}_2\text{-N}$ grubuna ait pikler olduğunu göstermiştir. Butilamin grubundaki butile ait pikler ise 2.19–0.82 ppm aralığında gözlenmiştir (Wei vd., 2003). Komplekste ligantlara ait grupların piklerinin ve sonradan bağlanan gruplara ait piklerin görülmesi kompleksin sentezlenmiş olabileceğini göstermektedir.

Sentezlenen 12 nolu bileşiğin ^{31}P -NMR spektrumu Şekil 4.43 de verilmektedir. 12 nolu bileşiğin spektrumunda ($\delta = 8.90$ ppm), 4 nolu ($\delta = 8.07$ ppm) bileşiğe göre $\Delta = 0.83$ ppm lik bir kaymanın gözlemlenmesi bileşiğin sentezlenmiş olabileceğini göstermiştir (Muetterties ve ark., 1970).



Şekil 4.43. CD_2Cl_2 çözücüsü içerisinde $[\text{Pd}_2(\text{L1})(\text{dppab})_2]\text{Cl}_4$ kompleksinin ^{31}P -NMR spektrumu



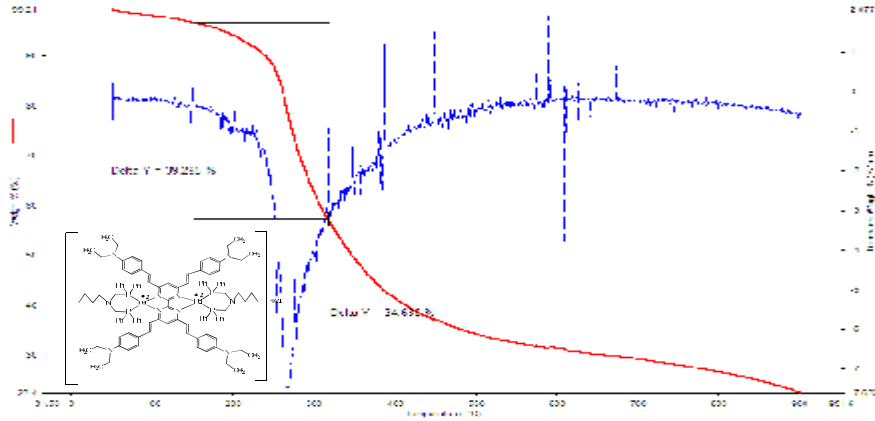
Şekil 4.44. $[\text{Pd}_2(\text{L1})(\text{dppab})_2]\text{Cl}_4$ kompleksinin FT-IR (KBr) spektrumu

Şekil 4.44 de 12 nolu bileşiğin FT-IR (KBr) spektrumu verilmektedir. Spektrumda yaklaşık 3047.49 cm^{-1} (aromatik C-H gerilmesi), 2949 cm^{-1} (alifatik C-H gerilmesi), 1571 cm^{-1} (m, C=C), 1432 cm^{-1} (m, P-Ar), 1154 cm^{-1} , 1095 cm^{-1} (m, C-N (ter-amin)), (C-N Bağ gerilmesi) ve 737 cm^{-1} , 686 cm^{-1} (m, monosüstitüe, Ar-CH) de görülen pikler 12 nolu bileşiğin sentezlendiğini göstermiştir (Erdik, 1998).

12 nolu bileşik için saflaştırma işlemleri yapıldıktan sonra diklormetan-metanol karışımında TLC de yürütüldüğünde tek bileşen olarak (Şekil 4.45) yürüdüğü gözlenmiştir.



Şekil 4.45. $[\text{Pd}_2(\text{L1})(\text{dppab})_2]\text{Cl}_4$ bileşiğinin UV ışığı altında alınan TLC görüntüsü



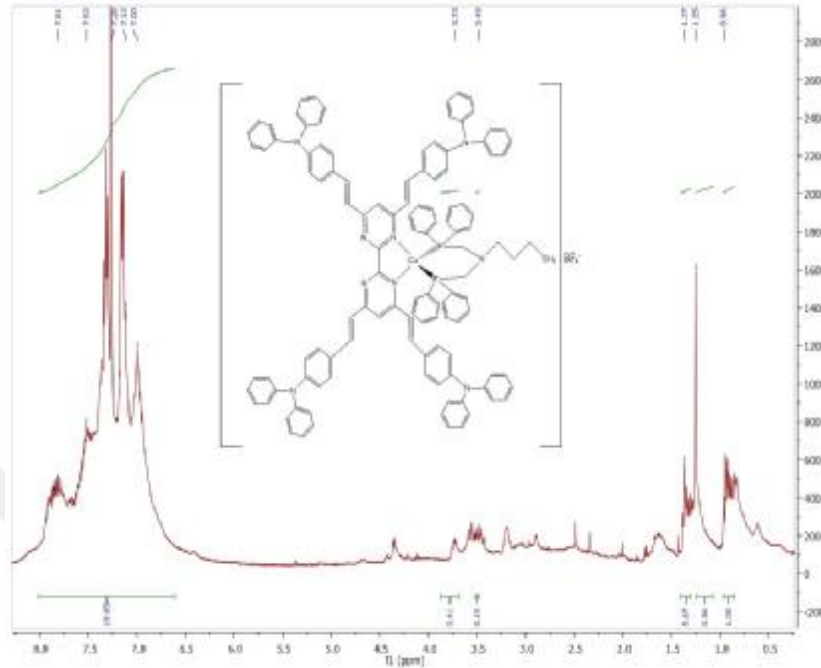
Şekil 4.46. $[\text{Pd}_2(\text{L1})(\text{dppab})_2]\text{Cl}_4$ bileşiğine ait TG ve DTG eğrileri

12 nolu bileşiğin TGA eğrisi Şekil 4.46 da verilmektedir. Termogramdan görüldüğü gibi 150 °C den başlayıp 280 °C de maksimum vermek üzere 320 °C'ye kadar 12 nolu bileşikten %39.29 lik kütle kaybı ile L1 kopması ve 320 °C den 900 °C ye kadar %34.63 luk bir kütle kaybı ile fenil gruplar ve butil grubu kopması meydana geldiği düşünülmektedir.

Sentezlenen 13 nolu bileşiğin çözünürlük testi Çizelge 4.12 de verilmektedir. Çizelgede görüldüğü gibi 13 nolu bileşik diklormetan, aseton, kloroform, metanol, tetrahidrofuran, ve dimetilsülfoksitte iyi çözünmektedir.

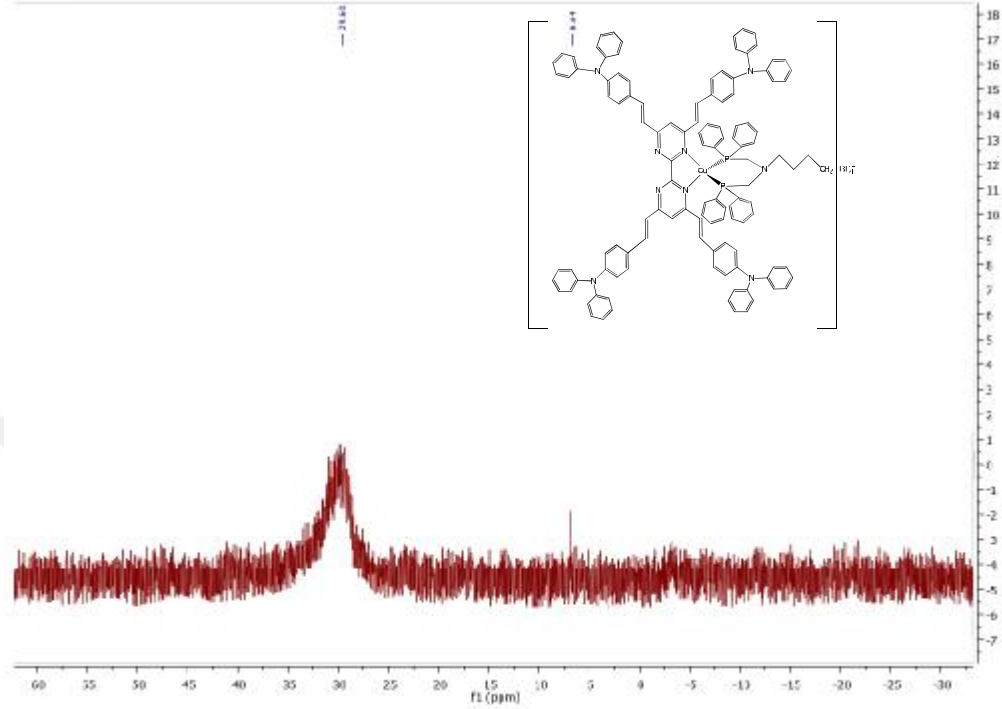
Çizelge 4.12. $[\text{Cu}(\text{L}2)(\text{dppab})]\text{BF}_4$ (13) için çözünürlük testi

Çözücüler	Çözünmüştür	Çözünmemiştir	Kısmen Çözünmüştür
Dietileter			x
Pentan		x	
Diklormetan	x		
Aseton	x		
Petrol eteri		x	
Kloroform	x		
Metanol	x		
Tetrahidrofuran	x		
Hekzan		x	
Etilasetat			x
Etanol			x
Asetonitril			x
Dimetilsülfoksit	x		



Şekil 4.47. CDCl₃ çözücüsü içerisinde [Cu(L2)(dppab)]BF₄'in ¹H -NMR spektrumu

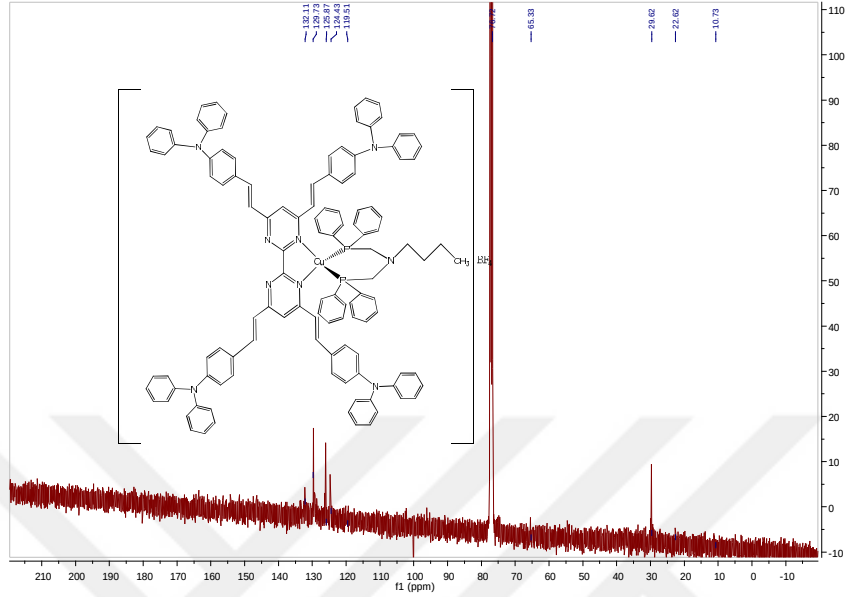
Şekil 4.47 de sentezlenen 13 nolu bileşiğin CDCl₃ çözücüsü kullanarak 25°C'de elde edilen ¹H-NMR spektrumu verilmektedir. ¹H-NMR spektrumunda 7.81, 7.52, 7.26, ve 7.20-6.91 ppm deki yayvan pikler 7 nolu bileşiğe ait piklerin gözlemlenmesi 13 nolu bileşiğe 7 nolu bileşiğin koordine olduğunu göstermiştir. ¹H-NMR spektrumunda aril sübstitüe fosfin bileşiklerinde δ=7.42-7.29 ppm civarında beklenen monosübstitüe benzen çoklu pikleri bileşiğin spektrumunda gözlenmiştir. Yaklaşık 3.43 ppm civarındaki dublet piklerin varlığı P-CH₂-N grubuna ait pikler olduğunun göstermiştir. Butilamin grubundaki -CH₃ 0.92 ppm, -CH₂CH₃ 1.29 ppm, -CH₂CH₂CH₃ e ait pik 1.37 ppm'de ve -CH₂CH₂CH₂CH₃ pik ise 2.00 ppm de gözlenmiştir. Komplekste ligantlara ait grupların piklerinin ve sonradan bağlanan gruplara ait piklerin görülmesi kompleksin sentezlenmiş olabileceğini göstermektedir.



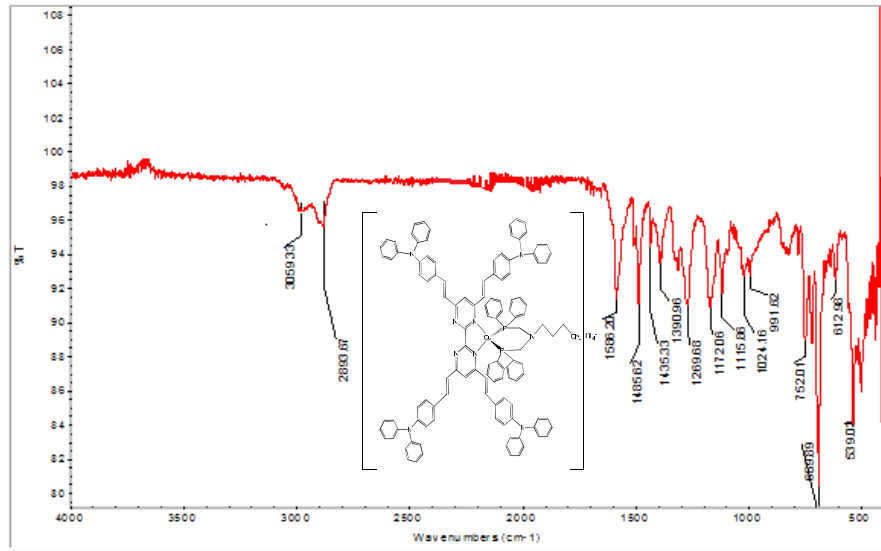
Şekil 4.48. CDCl_3 Çözücüsü İçerisinde $[\text{Cu}(\text{L2})(\text{dppab})]\text{BF}_4$ kompleksinin ^{31}P -NMR spektrumu

13 nolu bileşiğin ^{31}P -NMR spektrumu Şekil 4.48 de verilmektedir. Spektrumda, 3 nolu bileşiğe ($\delta = -20.23$ ppm) göre 13 nolu bileşiğin ($\delta = 29.60$ ppm) spektrumunda kayma meydana gelmektedir. Spektrumda gözlenen kayma, sentezin gerçekleştirilmiş olması ile ilgilidir.

Şekil 4.49 de 13 nolu bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumu görülmektedir. Spektrumda görülen 10.73 ppm civarındaki pikler butilamin grubundaki $-\text{CH}_3$ 'a, 22.62 ppm deki pik butilamin grubundaki CH_2CH_3 'a, 29.62 ppm deki pikler alifatik $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 'a, 65.33 ppm deki pikler alifatik $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 'a, 76 ppm deki pik kloroform'a, 119.51 ppm deki pik pirimidin halkasındaki 3,3' pozisyonundaki C'lara, 124-129 ppm aralığındaki pikler benzen halkalarındaki C'lara ve 132 ppm deki pik ise dallardaki vinilik C'lara aittir.



Şekil 4.49. CDCl_3 çözücüsü içerisinde $[\text{Cu}(\text{L2})(\text{dppab})]\text{BF}_4$ 'in ^{13}C -NMR spektrumu



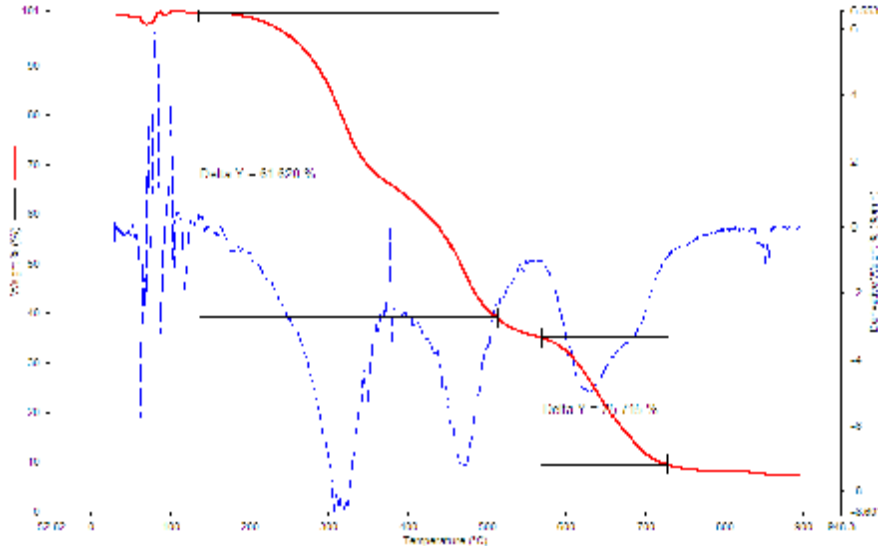
Şekil 4.50. $[\text{Cu}(\text{L2})(\text{dppab})]\text{BF}_4$ kompleksinin FT-IR (KBr) spektrumu

Şekil 4.50 de 13 nolu bileşiğin FT-IR (KBr) spektrumu verilmektedir. Spektrumda 3059 cm^{-1} (aromatik C-H gerilmesi), 2893 cm^{-1} (alifatik C-H gerilmesi), 1586 cm^{-1} (m, C=C), 1435 cm^{-1} (m, P-Ar), 1269 cm^{-1} , 1024 cm^{-1} (m, C-N (ter-amin)), (C-N Bağ gerilmesi), 689 cm^{-1} (m, monosüstitüe, Ar-CH) ların gözlenmesi 13 nolu bileşiğin sentezlendiğini göstermektedir.

13 nolu bileşik için saflaştırma işlemleri yapıldıktan sonra diklormetan-metanol karışımında TLC de yürütüldüğünde tek bileşen olarak (Şekil 4.51) yürüdüğü gözlenmiştir.

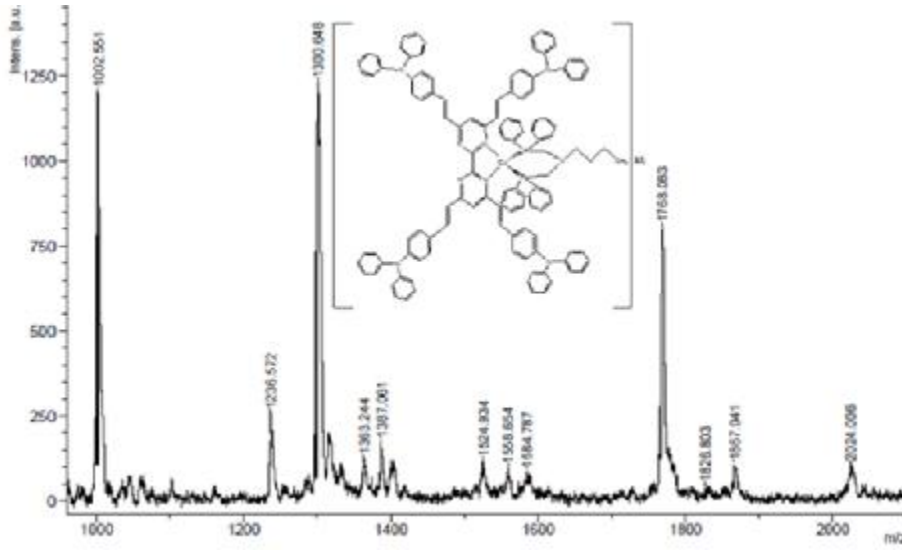


Şekil 4.51. $[\text{Cu}(\text{L2})(\text{dppab})]\text{BF}_4$ kompleksinin UV ışığı altında alınan TLC görüntüsü



Şekil 4.52. $[\text{Cu}(\text{L2})(\text{dppab})]\text{BF}_4$ bileşiğine ait TG ve DTG eğrileri

13 nolu bileşiğin TGA eğrisi Şekil 4.52 da verilmektedir. Termogramdan görüldüğü gibi 150 °C den başlayıp 320 °C de maksimum vermek üzere 510 °C'ye kadar 13 nolu bileşikten %61 lik kütle kaybı ile L2 kopması ve 580 °C den 730 °C ye kadar 650 °C de maksimum verecek %29 luk bir kütle kaybı ile dppab kopması meydana geldiği ve metal kalıntısının kaldığı düşünülmüştür.



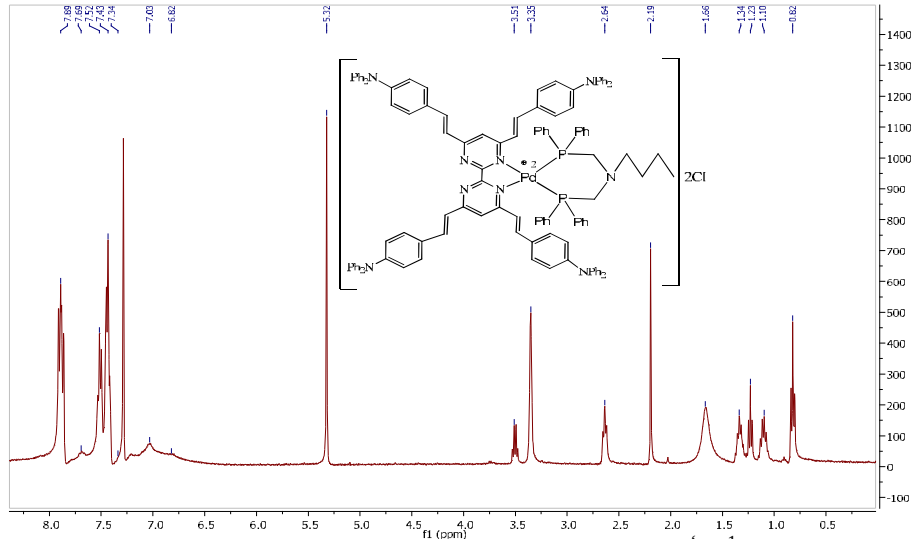
Şekil 4.53. [Cu(L2)(dppab)]BF₄ bileşiğine ait kütle spektrumu

13 nolu bileşiğin kütle spektrumu Şekil 4.53'de verilmektedir. Spektrumda görülen 1867.041 piki bileşiğe ait pik olup bileşiğin sentezlenmiş olduğunu göstermektedir. 1768 m/z deki pik [Cu(L2)(dppab)]BF₄+Matrix e aittir.

Çizelge 4.13. [Pd(L2)(dppab)]Cl₂ (14) için çözünürlük testi

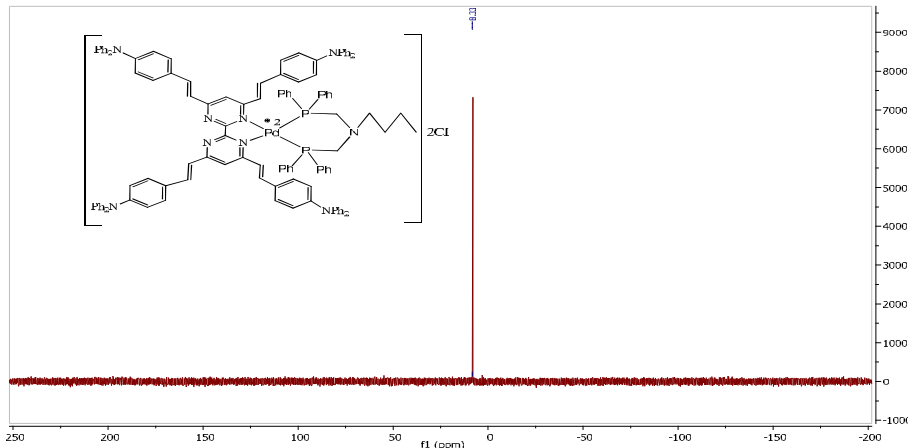
Çözücüler	Çözünmüştür	Çözünmemiştir	Kısmen Çözünmüştür
Dietileter		X	
Pentan		X	
Diklormetan	X		
Aseton	X		
Petrol eteri		X	
Kloroform	X		
Metanol			X
Tetrahidrofuran	X		
Hekzan		X	
Etilasetat			X
Etanol			X
Astonitril			X
2-Propanol			X
Dimetilsülfoksit	X		

Sentezlenen 14 nolu bileşiğin çözünürlük testi Çizelge 4.13 de verilmektedir. 14 nolu bileşiği diklormetan, aseton, kloroform, tetrahidrofuran ve dimetilsülfoksitte iyi çözündüğü belirlenmiştir.

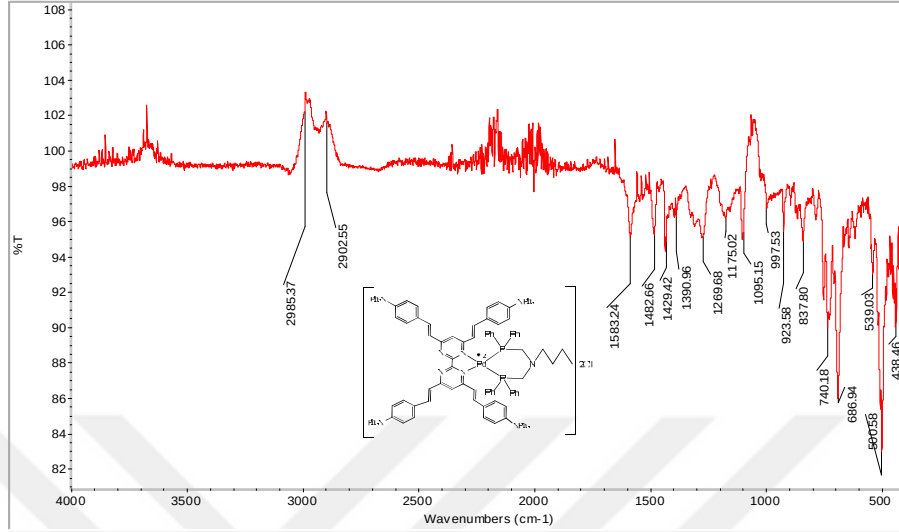
Şekil 4.54. CD₂Cl₂ çözücüsü içerisinde [Pd(L2)(dppab)]Cl₂ 'in ¹H-NMR spektrumu

Sentezlenen 14 nolu bileşiğin CD_2Cl_2 çözücüsü kullanarak 25°C 'de alınan ^1H -NMR spektrumu Şekil 4.54 de verilmektedir. ^1H -NMR spektrumunda 7.69, 7.52, 7.43, 6.82 ppm deki yayvan pikler 7 nolu bileşiğe ait olup 14 nolu bileşiğe 7 nolu bileşiğin koordine olduğunu göstermiştir. ^1H -NMR spektrumunda aril sübstitüe fosfin bileşiklerinde $\delta=7.89\text{--}7.34$ ppm civarında beklenen monosübstitüe benzen çoklu pikleri bileşiğin spektrumunda gözlenmiştir. Yaklaşık 3.35 ppm civarındaki dublet pikin varlığı $\text{P-CH}_2\text{-N}$ grubuna ait pikler olduğunu göstermiştir. Butilamin grubundaki butile ait pikler ise 2.19–0.82 ppm aralığında gözlenmiştir. Komplekste ligantlara ait grupların piklerinin ve sonradan bağlanan gruplara ait piklerin görülmesi kompleksin sentezlenmiş olabileceğini göstermektedir.

4 nolu bileşiğin ($\delta=8.07$ ppm) şekil 4.6 da verilen ^{31}P -NMR spektrumunda 2 nolu bileşiğe ($\delta=-28.46$ ppm) göre $\Delta=+36.53$ ppm lik kayma gözlenmiştir (Şekil 4.2). ^{31}P -NMR spektrumuna göre Δ değerinde bu kaymanın gözlenmesinden kompleksin sentezlendiğinin göstergesidir (Muetterties ve ark., 1970). Sentezlenen 14 nolu bileşiğin Şekil 4.55 de verilen ^{31}P -NMR spektrumunda ($\delta: 8.33$ ppm) 4 nolu ($\delta= 8.07$ ppm) bileşiğe göre $\Delta= 0.26$ ppm lik bir kaymanın gözlemlenmesi bileşiğin sentezlenmiş olabileceğini göstermiştir (Muetterties ve ark., 1970).



Şekil 4.55. CD_2Cl_2 çözücüsü içerisinde $[\text{Pd}(\text{L}2)(\text{dppab})]\text{Cl}_2$ 'in ^{31}P -NMR spektrumu



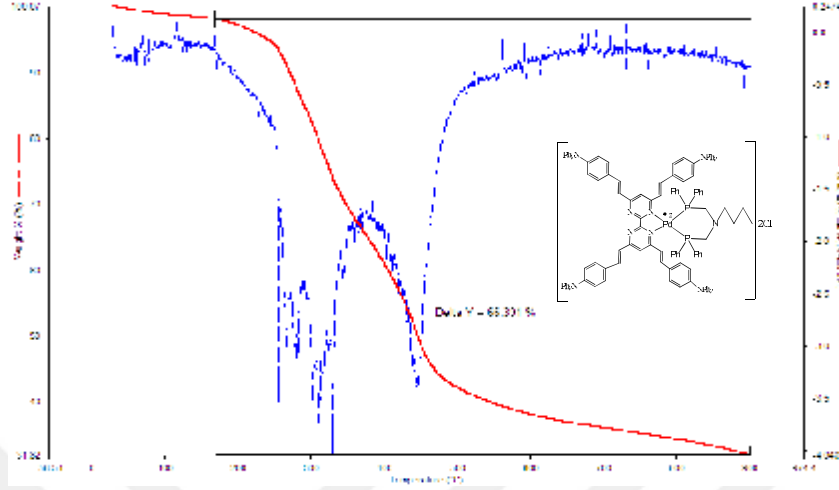
Şekil 4.56. [Pd(L2)(dppab)]Cl₂ bileşiğinin FT-IR (KBr) spektrumu

Şekil 4.56 da 14 nolu bileşiğin FT-IR(KBr) spektrumu verilmektedir. Spektrumda yaklaşık 2995 cm⁻¹ (aromatik C-H gerilmesi), 2902 cm⁻¹ (alifatik C-H gerilmesi), 1583 cm⁻¹ (m, C=C), 1429 cm⁻¹ (m, P-Ar), 1269 cm⁻¹, 1095 cm⁻¹ (m, C-N(ter-amin)), (C-N Bağ gerilmesi) ve 740 cm⁻¹, 686 cm⁻¹ (m, monosüstitüe, Ar-CH) da piklerin gözlenmesi 14 nolu bileşiğin sentezlendiğini göstermiştir.

14 nolu bileşik için saflaştırma işlemleri yapıldıktan sonra diklormetan-metanol(4:1) karışımında TLC de yürütüldüğünde tek bileşen olarak (Şekil 4.57) yürüdüğü gözlenmiştir.



Şekil 4.57. [Pd(L2)(dppab)]Cl₂ bileşiğine ait UV ışığı altında alınan TLC görüntüsü



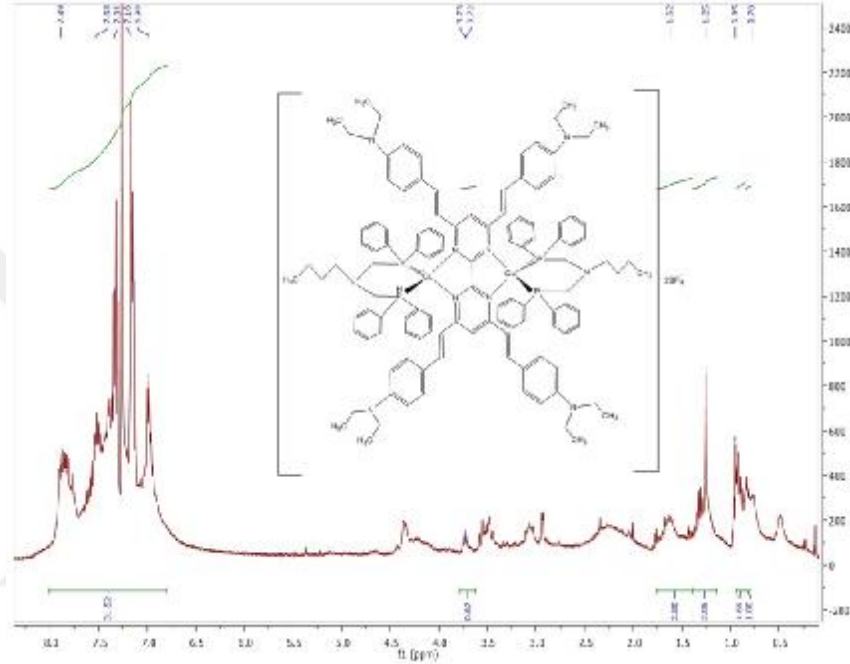
Şekil 4.58. $[Pd(L2)(dppab)]Cl_2$ bileşiğine ait TG ve DTG eğrileri

14 nolu bileşiğin TGA eğrisi Şekil 4.58 de verilmektedir. Termogramdan görüldüğü gibi 170 °C den başlayıp 320 °C de maksimum vermek üzere 900 °C'ye kadar 14 nolu bileşikten %66.39 lük kütle kaybı ile L2 kopmasının olduğu düşünülmektedir. Bileşiğin bozunmaya başlama sıcaklığı yaklaşık 170 °C'dir.

Çizelge 4.14. $[Cu_2(L2)(dppab)](BF_4)_2$ (15) için çözünürlük testi

Çözücüler	Çözünmüştür	Çözünmemiştir	Kısmen Çözünmüştür
Dietileter		X	
Pentan		X	
Diklormetan	X		
Aseton	X		
Petrol eteri		X	
Kloroform	X		
Metanol			X
Tetrahidrofuran	X		
Hekzan		X	
Etilasetat			X
Etanol			X
Asetonitril			X
2-Propanol			X
Dimetilsülfoksit	X		

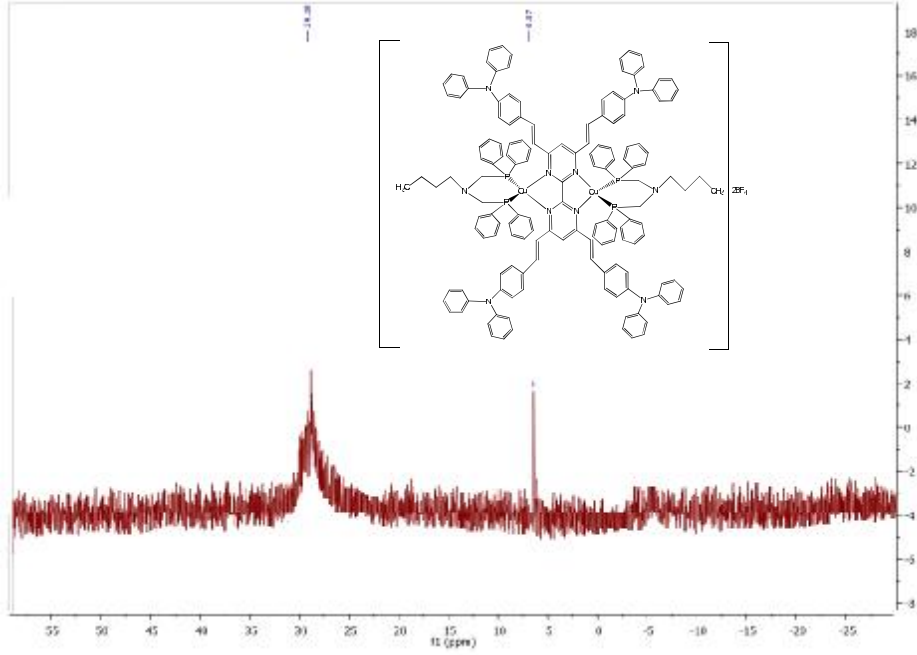
Çizelge 4.14 de 15 nolu bileşiğin çözünürlük testi verilmektedir. Çizelgede 15 nolu bileşik için en iyi çözücülerin diklormetan, aseton, kloroform, tetrahidrofur ve dimetilsülfoksit olduğu görülmektedir.



Şekil 4.59. CDCl_3 çözücüsü içerisinde $[\text{Cu}_2(\text{L2})(\text{dppab})](\text{BF}_4)_2$ 'in ^1H -NMR spektrumu

Şekil 4.59 de 15 nolu bileşiğin CDCl_3 çözücüsü kullanarak 25°C 'de alınan ^1H -NMR spektrumu görülmektedir. ^1H -NMR spektrumunda 7.89, 7.53, 7.34, 7.16 ve 7.21- 6.98 ppm de 7 nolu bileşiğe ait piklerin görülmesi 15 nolu bileşiğe 7 nolu bileşiğin koordine olduğunu göstermiştir. ^1H -NMR spektrumunda aril sübstitüe fosfin bileşiklerinde $\delta=7.49\text{-}7.21$ ppm civarında beklenen monosübstitüe benzen çoklu pikleri bileşiğin spektrumunda gözlenmiştir. Yaklaşık 3.72 ppm civarındaki dublet pikin varlığı P- CH_2 -N grubuna ait pikler olduğunun göstermiştir. Butilamin grubundaki butile ait pikler ise 2.00–0.91 ppm aralığında gözlenmiştir. Komplekste

ligantlara ait grupların piklerinin ve sonradan bağlanan gruplara ait piklerin görülmesi kompleksin sentezlenmiş olabileceğini göstermektedir.

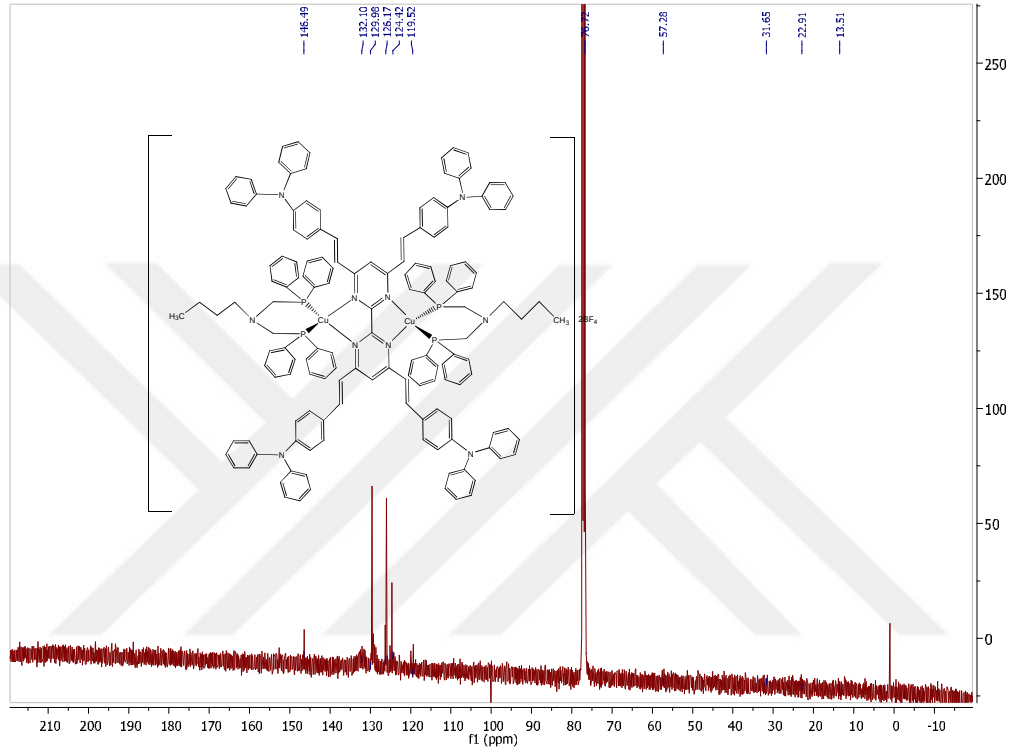


Şekil 4.60. CDCl_3 çözücüsü içerisinde $[\text{Cu}_2(\text{L2})(\text{dppab})_2](\text{BF}_4)_2$ kompleksinin ^{31}P -NMR spektrumu

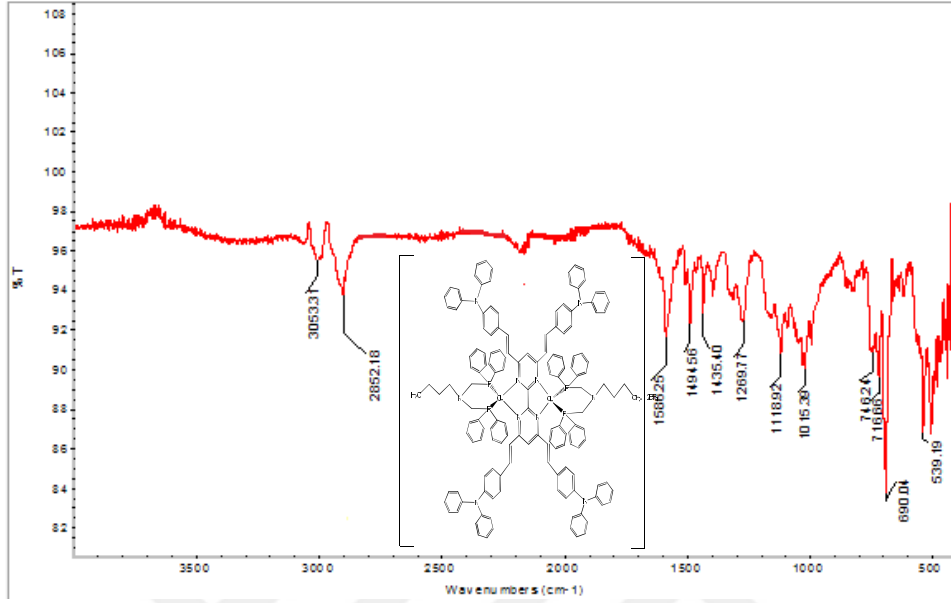
15 nolu bileşiğin ^{31}P -NMR spektrumu Şekil 4.60 da verilmektedir. Spektrumda, 3 nolu bileşiğe ($\delta = -20.23$ ppm) göre 11 nolu bileşiğin ($\delta = 29.18$ ppm) spektrumunda kayma meydana gelmektedir. Spektrumda gözlenen kayma sentezin gerçekleştirilmiş olması ile ilgilidir.

Şekil 4.61 de 15 nolu bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumu verilmektedir. Spektrumda görülen 13.51 ppm civarındaki pikler butilamin grubundaki $-\text{CH}_3$ 'a, 22.91 ppm deki pik butilamin grubundaki CH_2CH_3 'a, 31.65 ppm deki pikler alifatik $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 'a, 57.28 ppm deki pikler alifatik $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 'a, 76 ppm deki pik kloroform'a, 119.52 ppm deki pik pirimidin halkasındaki 3,3'

pozisyonundaki C'lara, 124-129 ppm aralığındaki pikler benzen halkarındaki C'lara ve 132 ppm deki pik ise dallardaki vinilik C'lara aittir.



Şekil 4.61. CDCl_3 çözücüsü içerisinde $[\text{Cu}_2(\text{L2})(\text{dppab})](\text{BF}_4)_2$ 'in ^{13}C -NMR spektrumu



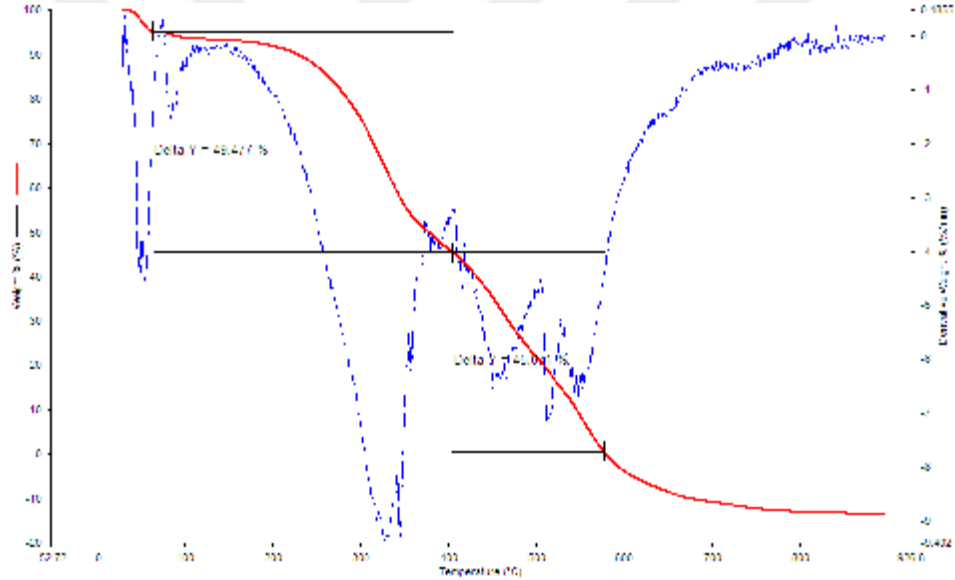
Şekil 4.62. $[\text{Cu}_2(\text{L2})(\text{dppab})](\text{BF}_4)_2$ kompleksinin FT-IR (KBr) spektrumu

Şekil 4.62 da 15 nolu bileşiğin FT-IR (KBr) spektrumu verilmektedir. Spektrumda 3053.31 cm^{-1} (aromatik C-H gerilmesi), 2852.18 cm^{-1} (alifatik C-H gerilmesi), 1588.25 cm^{-1} (m, C=C), 1435.40 cm^{-1} (m, P-Ar), 1269.71 cm^{-1} , 1015.39 cm^{-1} (m, C-N(ter-amin)), (C-N bağ gerilmesi) ve 746.24 cm^{-1} , 690.04 cm^{-1} (m, monosüstitüe, Ar-CH) de görülen pikler 15 nolu bileşiğin sentezlendiğini göstermiştir.

15 nolu bileşik için saflaştırma işlemleri yapıldıktan sonra diklormetan-metanol karışımında TLC de yürütüldüğünde tek bileşen olarak (Şekil 4.63) yürüdüğü gözlenmiştir.

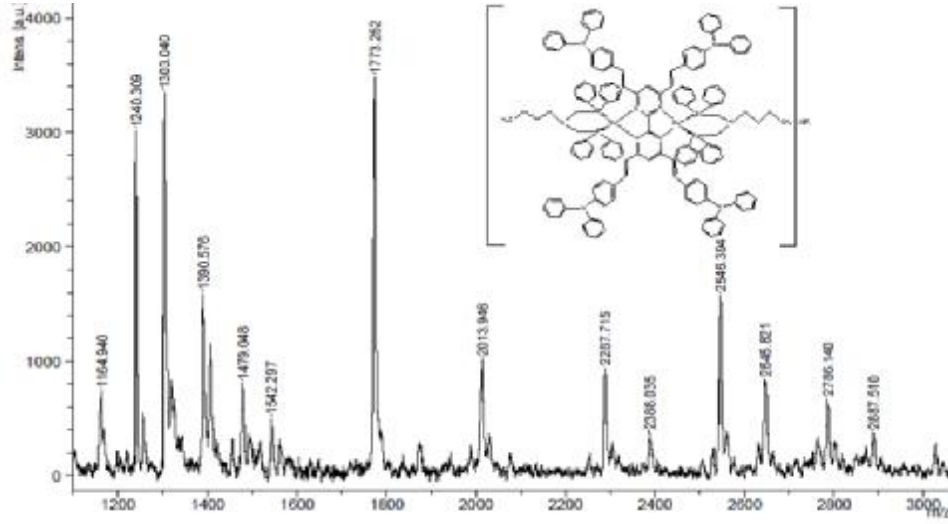


Şekil 4.63. $[\text{Cu}_2(\text{L2})(\text{dppab})](\text{BF}_4)_2$ bileşiğine ait UV ışığı altında alınan TLC görüntüsü



Şekil 4.64. $[\text{Cu}_2(\text{L2})(\text{dppab})](\text{BF}_4)_2$ bileşiğine ait TG ve DTG eğrileri

15 nolu bileşiğin TGA eğrisi Şekil 4.64 de verilmektedir. Termogramdan görüldüğü gibi 80 °C den başlayıp 320 °C de maksimum vermek üzere 400 °C'ye kadar 15 nolu bileşikten %49 lik kütle kaybı ile L2 kopması ve 400 °C den 590 °C ye kadar 520 °C de maksimum verecek %45 lik bir kütle kaybı ile dppab ve BF_4^- kopmaları meydana geldiği ve metal kalıntısının kaldığı görülmüştür.

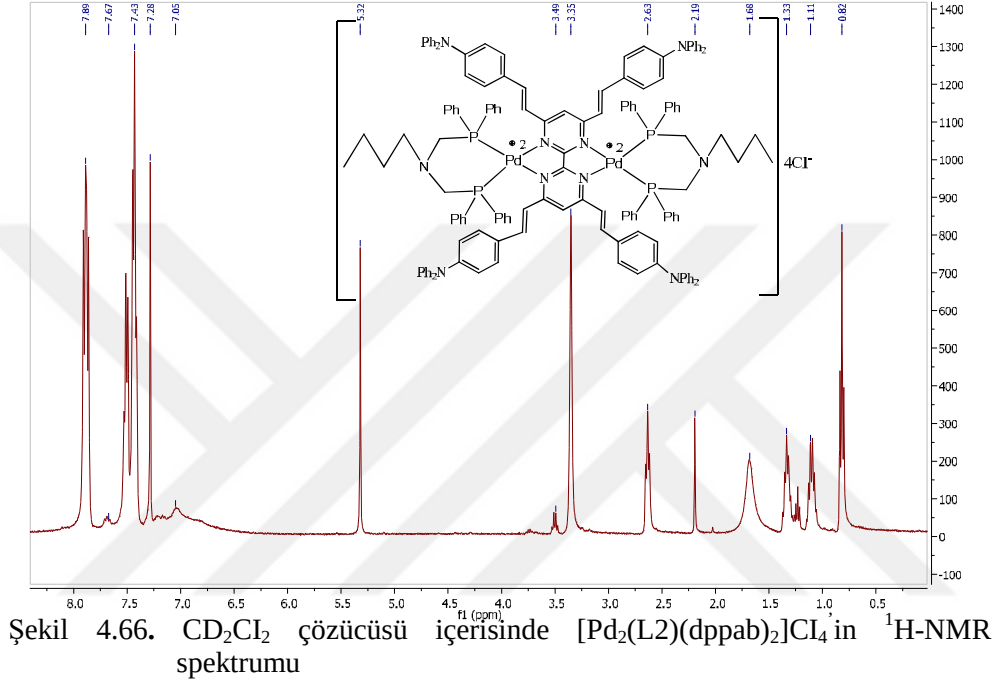
Şekil 4.65. $[\text{Cu}_2(\text{L2})(\text{dppab})](\text{BF}_4)_2$ bileşiğine ait kütle spektrumu

15 nolu bileşiğin kütle spektrumu Şekil 4.65’de verilmektedir. Spektrumda görülen 2546 m/z deki pik bileşiğe ait pik olup bileşiğin sentezlenmiş olduğunu göstermektedir. 1240 m/z deki pik L2 e aittir.

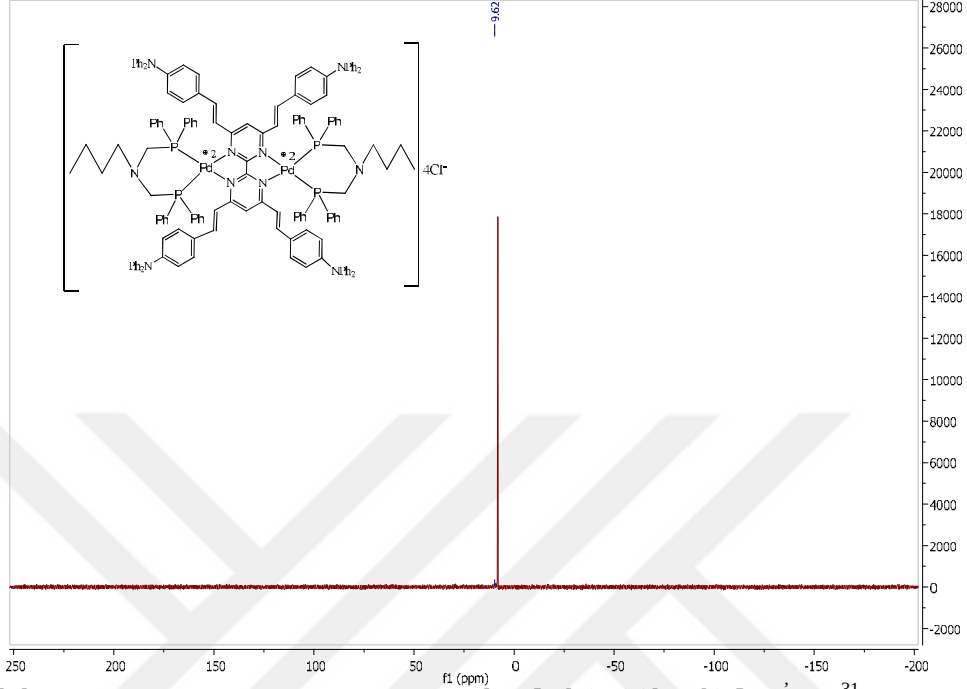
Çizelge 4.15. $[\text{Pd}_2(\text{L2})(\text{dppab})_2]\text{Cl}_4$ (16) için çözünürlük testi

Çözücüler	Çözünmüştür	Çözünmemiştir	Kısmen Çözünmüştür
Dietileter			X
Pentan		X	
Diklormetan	X		
Aseton	X		
Petrol eteri		X	
Kloroform	X		
Metanol			X
Tetrahidrofur	X		
Hekzan		X	
Etilasetat			X
Etanol			X
Astonitril			X
2-Propanol			X
Dimetilsülfoksit	X		

Sentezlenen 16 nolu bileşiğin çözünürlük testi Çizelge 4.15 de verilmektedir. 16 nolu bileşiğin en iyi çözündüğü çözücülerin diklormetan, aseton, kloroform, tetrahidrofuran ve dimetilsülfoksit olduğu belirlenmiştir.

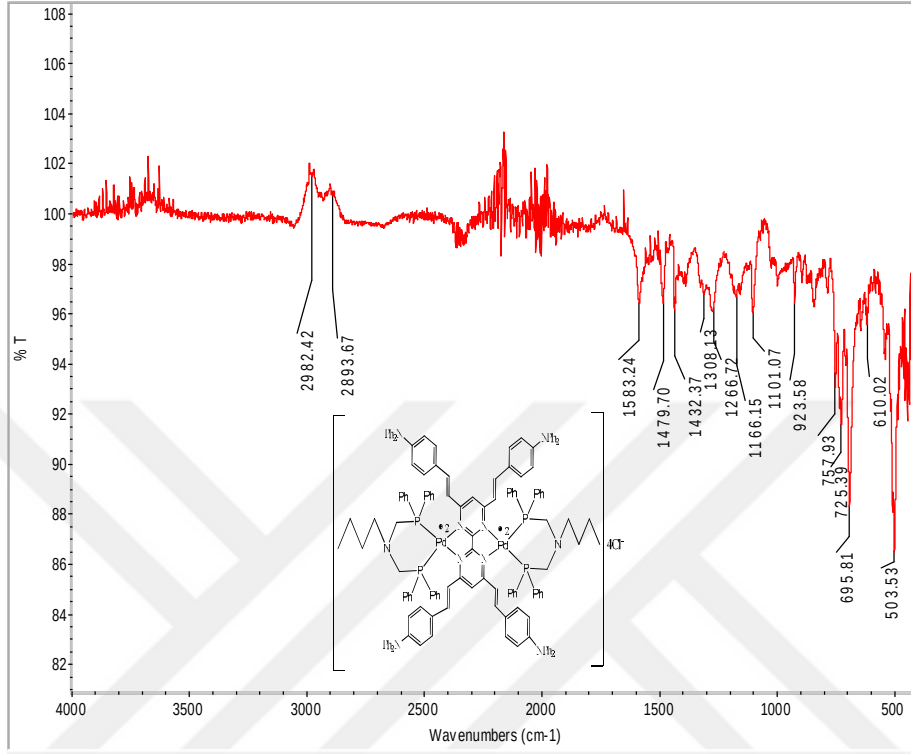


Şekil 4.66 de 16 nolu bileşiğin ^1H -NMR spektrumu verilmektedir. Spektrumda 7.89, 7.67, 7.05 ve yaklaşık 6.80 ppm deki yayvan pik 7 nolu bileşiğe ait olup 16 nolu bileşiğe 7 nolu bileşiğin koordine olduğunu göstermiştir. ^1H -NMR spektrumunda aril sübstitüe fosfin bileşiklerinde $\delta=7.43\text{-}7.89$ ppm civarında beklenen monosübstitüe benzen çoklu pikleri bileşiğin spektrumunda gözlenmiştir. 3.35 ppm civarındaki dublet piklerin varlığı P- CH_2 -N grubuna ait pikler olduğunu göstermiştir. Butilamin grubundaki butile ait pikler ise 2.19–0.82 ppm aralığında gözlenmiştir. Komplekste ligantlara ait grupların piklerinin ve sonradan bağlanan gruplara ait piklerin görülmesi kompleksin sentezlenmiş olabileceğini göstermektedir.



Şekil 4.67. CDCl_2 çözücüsü içerisinde $[\text{Pd}_2(\text{L2})(\text{dppab})_2]\text{Cl}_4$ 'in ^{31}P -NMR spektrumu

Sentezlenen 16 nolu bileşiğin ^{31}P -NMR spektrumu Şekil 4.67 de verilmektedir. 16 nolu bileşiğin spektrumunda (d:9.62 ppm), 4 nolu (d= 8.07 ppm) bileşiğe göre $\Delta = 1.55$ ppm lik bir kaymanın gözlenmesi bileşiğin sentezlenmiş olabileceğini göstermiştir (Muetterties ve ark., 1970).



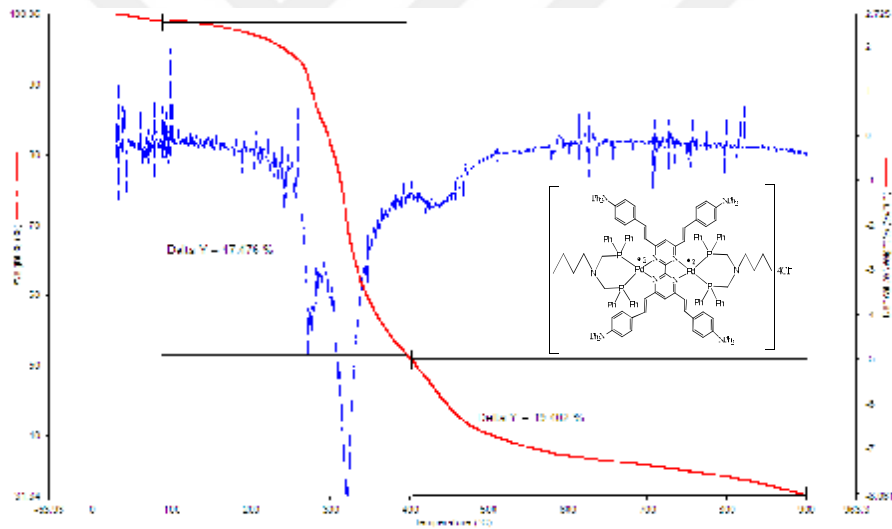
Şekil 4.68. $[Pd_2(L2)(dppab)_2]Cl_4$ Kompleksinin FT-IR (KBr) Spektrumu

Şekil 4.68 de 16 nolu bileşiğin FT-IR (KBr) spektrumu verilmektedir. Spektrumda 2982 cm^{-1} (aromatik C-H gerilmesi), 2893 cm^{-1} (alifatik C-H gerilmesi), 1583 cm^{-1} (m, C=C), 1432 cm^{-1} (m, P-Ar), 1266 cm^{-1} , 1101 cm^{-1} (m, C-N (ter-amin)), (C-N Bağ gerilmesi) ve 695 cm^{-1} (m, monosüstitüe, Ar-CH) de görülen pikler, 16 nolu bileşiğin sentezlendiğini göstermiştir (Erdik, 1998).

16 nolu bileşik için saflaştırma işlemleri yapıldıktan sonra diklormetan-metanol karışımında TLC de yürütüldüğünde tek bileşen olarak (Şekil 4.69) yürüdüğü gözlenmiştir.



Şekil 4.69. $[\text{Pd}_2(\text{L2})(\text{dppab})_2]\text{Cl}_4$ bileşiğine ait UV ışığı altında alınan TLC görüntüsü



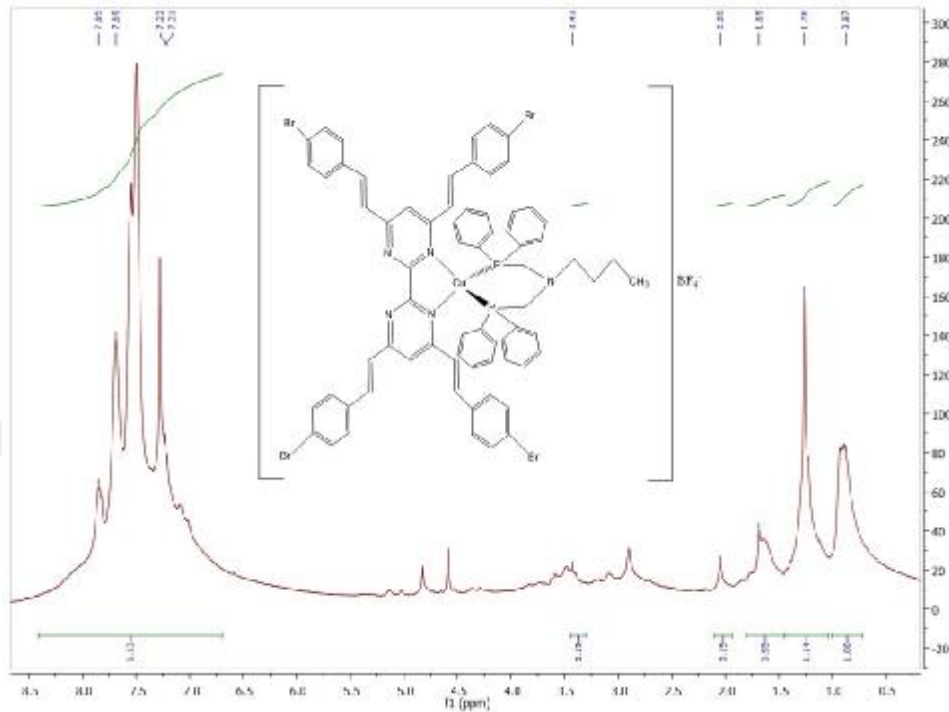
Şekil 4.70. $[\text{Pd}_2(\text{L2})(\text{dppab})_2]\text{Cl}_4$ bileşiğine ait TG ve DTG eğrileri

16 nolu bileşiğin TGA eğrisi Şekil 4.70 de verilmektedir. Termogramdan görüldüğü gibi 110 °C den başlayıp 320 °C de maksimum vermek üzere 410 °C'ye kadar 16 nolu bileşikten %47.47 lik kütle kaybı ile L2 kopması ve 410°C den 900 °C ye kadar %19.40 lik bir kütle kaybı ile dppab ligandının biri yapıdan kopmuştur.

Sentezlenen 17 nolu bileşiğin çözünürlük testi Çizelge 4.16 da verilmektedir. 17 nolu bileşik için en iyi çözücülerin diklormetan, aseton, kloroform, metanol, tetrahidrofuran, etanol, asetonitril ve dimetilsülfoksit olduğu Çizelge 4.16 da görülmektedir.

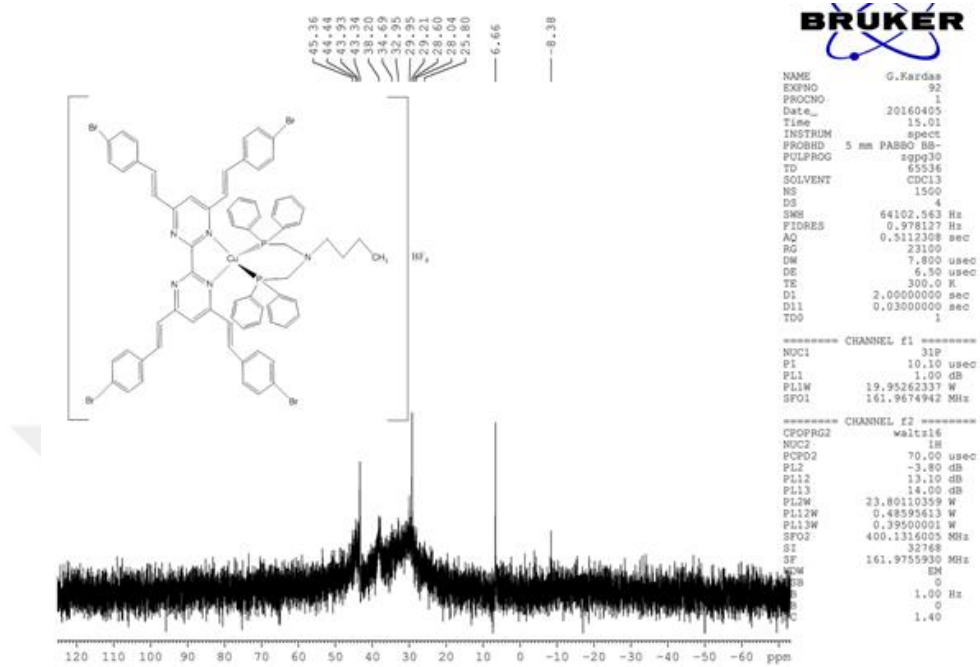
Çizelge 4.16. $[Cu(L3)(dppab)]BF_4$ (17) için çözünürlük testi

Çözücüler	Çözünmüştür	Çözünmemiştir	Kısmen Çözünmüştür
Dietileter		x	
Pentan			x
Diklormetan	x		
Aseton	x		
Petrol eteri		x	
Kloroform	x		
Metanol	x		
Tetrahidrofuran	x		
Hekzan			x
Etilasetat			x
Etanol	x		
Asetonitril	x		
2-Propanol			x
Dimetilsülfoksit	x		



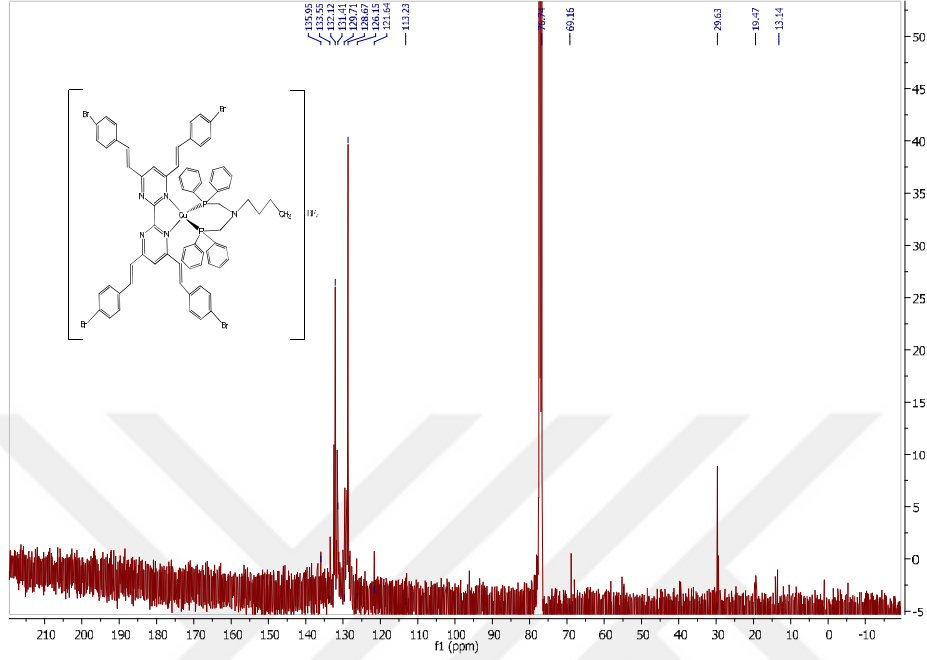
Şekil 4.71. CDCl_3 çözücüsü içerisinde $[\text{Cu}(\text{L3})(\text{dppab})]\text{BF}_4$ in ^1H -NMR spektrumu

Şekil 4.71 da 17 nolu bileşiğin CDCl_3 çözücüsü kullanılarak 25°C 'de alınan ^1H -NMR spektrumu verilmektedir. ^1H -NMR spektrumunda 7.85, 7.69 ve 7.58 ppm de 8 nolu bileşiğe ait piklerin gözlenmesi 17 nolu bileşiğe 8 nolu bileşiğin koordine olduğunu göstermiştir. ^1H -NMR spektrumunda aril sübstitüe fosfin bileşiklerinde $\delta=7.44\text{-}7.21$ ppm civarında beklenen monosübstitüe benzen çoklu pikleri bileşiğin spektrumunda gözlenmiştir. Yaklaşık 3.43 ppm civarındaki dublet piklerin varlığı $\text{P-CH}_2\text{-N}$ grubuna ait pikler olduğunun göstermiştir. Butilamin grubundaki butile ait pikler ise 2.00–0.76 ppm aralığında gözlenmiştir. Komplekste ligantlara ait grupların piklerinin ve sonradan bağlanan gruplara ait piklerin görülmesi kompleksin sentezlenmiş olabileceğini göstermektedir.



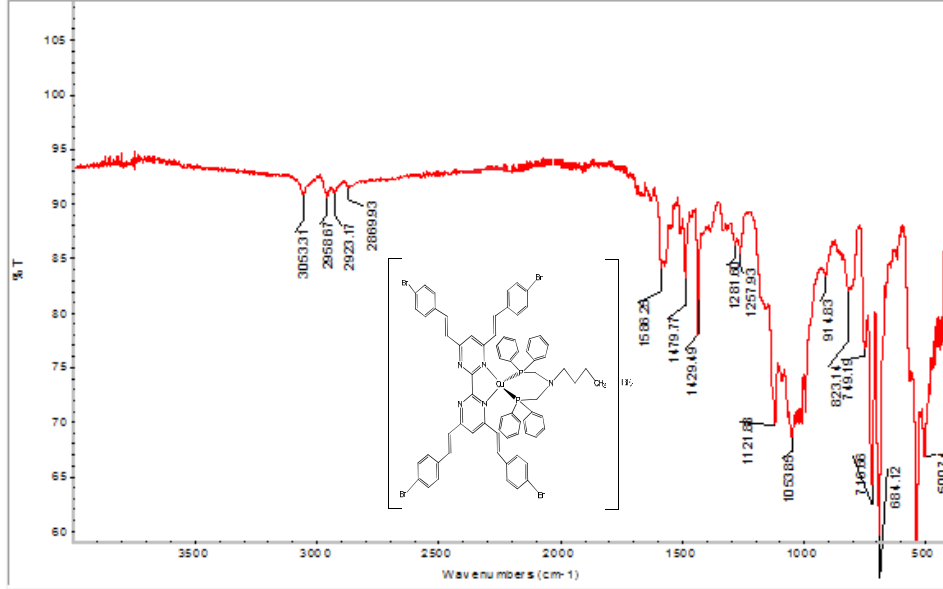
Şekil 4.72. CDCl_3 çözücüsü içerisinde $[\text{Cu}(\text{L3})(\text{dppab})]\text{BF}_4$ 'in ^{31}P -NMR spektrumu

Şekil 4.72 da 17 nolu bileşiğin ^{31}P -NMR spektrumu verilmektedir. Spektrumda 3 nolu bileşiğe ($\delta = -20.23\text{ppm}$) göre 17 nolu bileşiğin ($\delta = 29.95$) spektrumunda gözlenen kayma sentezin gerçekleştirilmiş olabileceğini göstermektedir.



Şekil 4.73. CDCl_3 çözücüsü içerisinde $[\text{Cu}(\text{L3})(\text{dppab})]\text{BF}_4$ 'in ^{13}C -NMR spektrumu

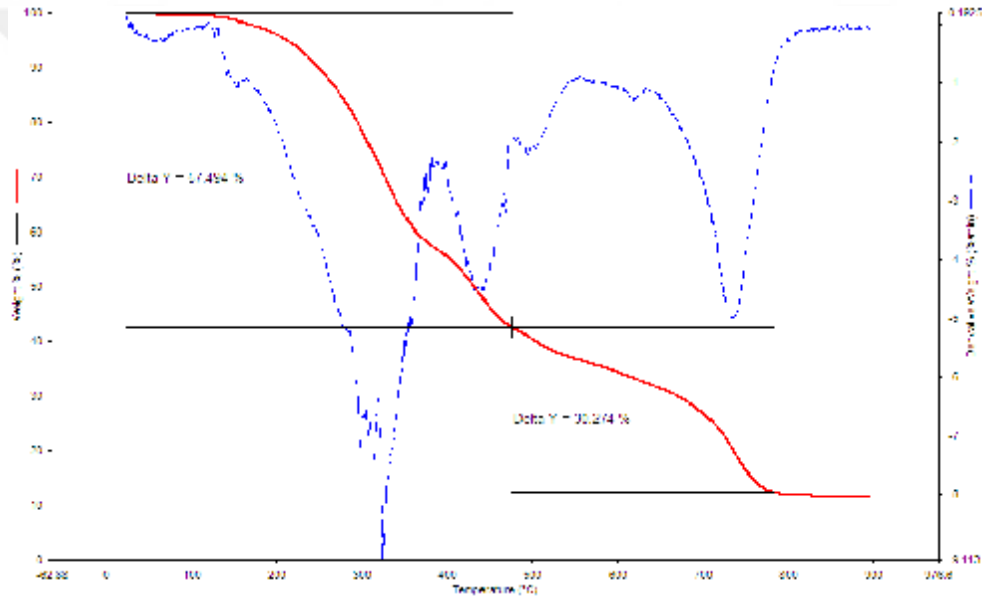
Şekil 4.73 de 17 nolu bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumu görülmektedir. Spektrumda görülen 13.14 ppm civarındaki pikler butilamin grubundaki $-\text{CH}_3$ 'a, 19.47 ppm deki pik butilamin grubundaki CH_2CH_3 'a, 29.63 ppm deki pikler alifatik $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 'a, 69.16 ppm deki pikler alifatik $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 'a, 76 ppm deki pik kloroform'a, 113.23 ppm deki pik pirimidin halkasındaki 3,3' pozisyonundaki C'lara, 121-133 pmm aralığındaki pikler benzen halkalarındaki C'lara ve 135 ppm deki pik ise dallardaki vinilik C'lara aittir.



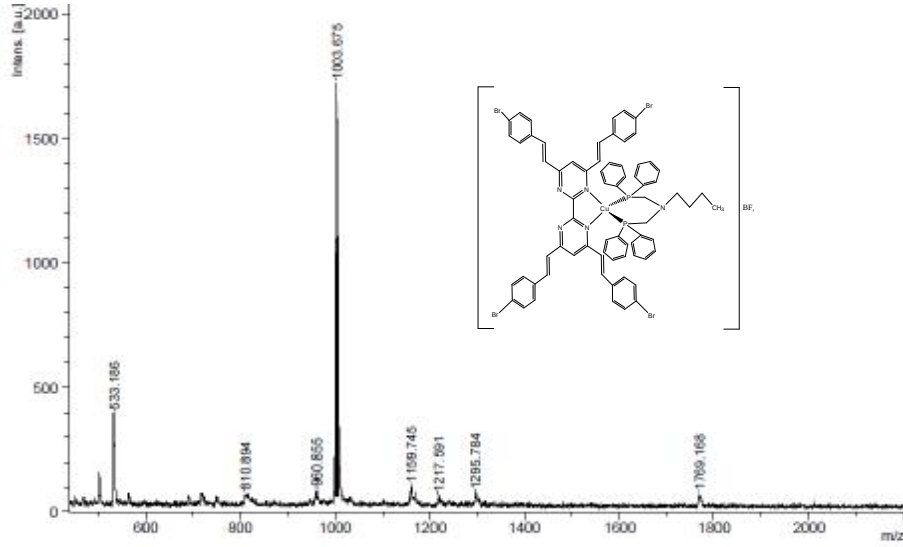
Şekil 4.74. [Cu(L3)(dppab)]BF₄ kompleksinin FT-IR (KBr) spektrumu

Şekil 4.74 de 17 nolu bileşiğin FT-IR (KBr) spektrumu verilmektedir. Spektrumda, 3053 cm⁻¹ (aromatik C-H gerilmesi), 2958 cm⁻¹ (alifatik C-H gerilmesi), 1586cm⁻¹ (m, C=C), 1429 cm⁻¹ (m, P-Ar), 1053 cm⁻¹ (m, C-N (teramin)), (C-N bağ gerilmesi), 749 cm⁻¹ ve 684 cm⁻¹ (m, monosüstitüe, Ar-CH) ların gözlenmesi 17 nolu bileşiğin sentezlendiğini göstermiştir (Erdik,1998).

17 nolu bileşik için saflaştırma işlemleri yapıldıktan sonra diklormetan-metanol karışımında TLC de yürütüldüğünde tek bileşen olarak (Şekil 4.75) yürüdüğü gözlenmiştir.

Şekil 4.75. $[\text{Cu}(\text{L3})(\text{dppab})]\text{BF}_4$ bileşiğinin UV ışığı altında alınan TLC görüntüsüŞekil 4. 76. $[\text{Cu}(\text{L3})(\text{dppab})]\text{BF}_4$ bileşiğine ait TG ve DTG eğrileri

17 nolu bileşiğin TGA eğrisi Şekil 4.76 de verilmektedir. Termogramdan görüldüğü gibi 150 °C den başlayıp 320 °C de maksimum vermek üzere 490 °C'ye kadar 17 nolu bileşikten %57 lik kütle kaybı ile L3 kopması ve 490°C den 800 °C ye kadar 770 °C de maksimum verecek %30 luk bir kütle kaybı ile dppab ve BF_4^- kopması meydana gelmiş ve ortamda metal bileşiği kaldığı düşünülmektedir.



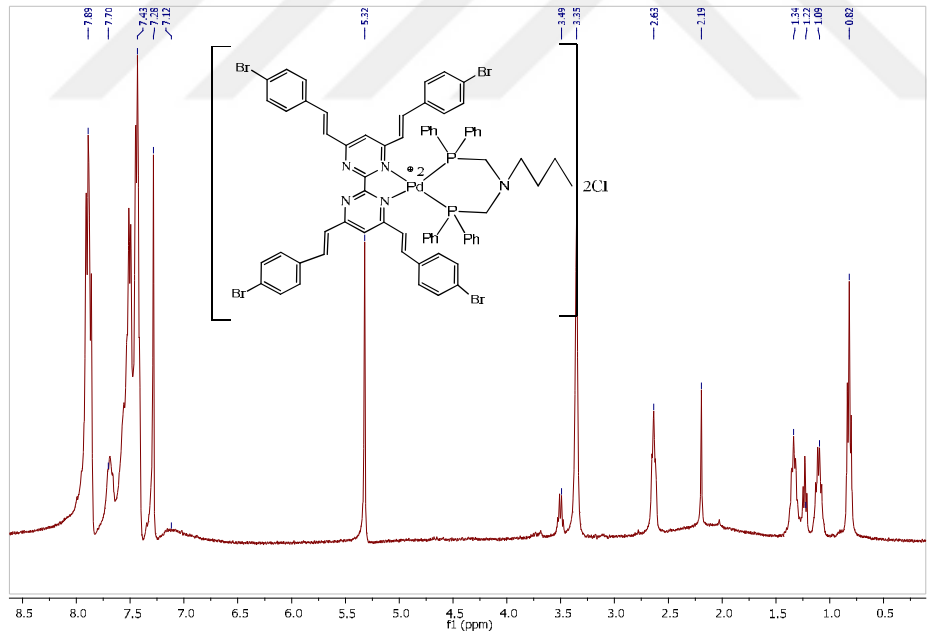
Şekil 4.77. $[Cu(L3)(dppab)]BF_4$ bileşiğine ait kütle spektrumu

17 nolu bileşiğin kütle spektrumu Şekil 4.77’de verilmektedir. Spektrumda görülen 1769 m/z deki pik $[Cu(L3)(dppab)]BF_4^+$ matrix e ait pik olup bileşiğin sentezlenmiş olduğunu göstermektedir. 533m/z deki pikler aminometildifosfin ligandına 1003 m/z deki pikin L3 ligandı+Matrix’e ait olduğu düşünülmektedir.

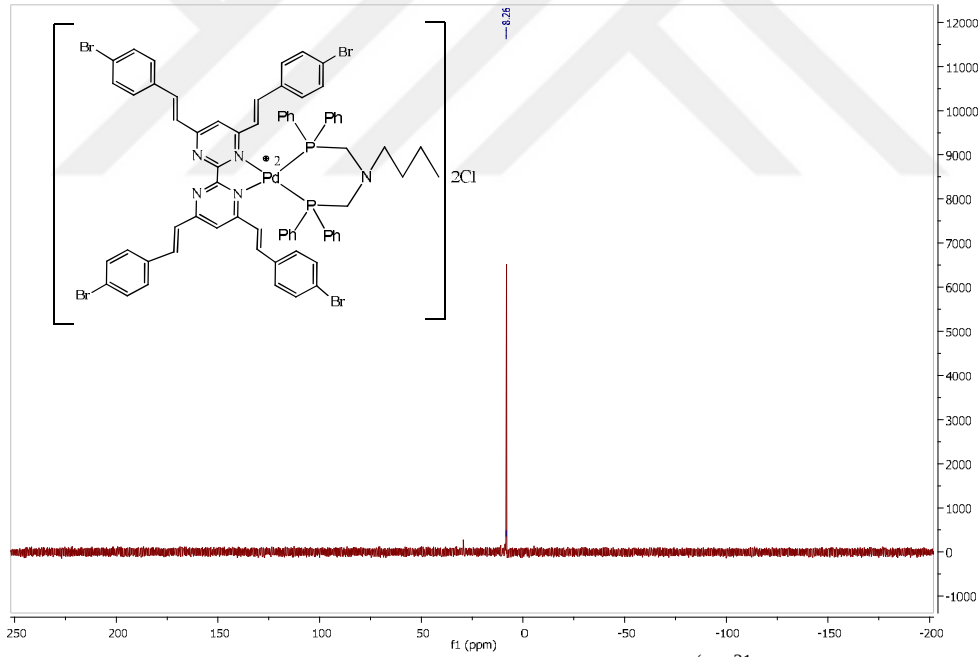
Çizelge 4.17 de 18 nolu bileşiğin çözünürlük testi verilmektedir. 18 nolu bileşik için en iyi çözücülerin diklormetan, aseton, kloroform, metanol, tetrahidrofur, etanol, asetonitril ve dimetilsülfoksit olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 4.17. $[\text{Pd}(\text{L3})(\text{dppab})]\text{Cl}_2$ (18) için çözünürlük testi

Çözücüler	Çözünmüştür	Çözünmemiştir	Kısmen Çözünmüştür
Dietileter		X	
Pentan			X
Diklormetan	X		
Aseton	X		
Petrol eteri		X	
Kloroform	X		
Metanol	X		
Tetrahidrofur	X		
Hekzan			X
Etilasetat		X	
Etanol	X		
Asetonitril	X		
2-Propanol			X
Dimetilsülfoksit	X		

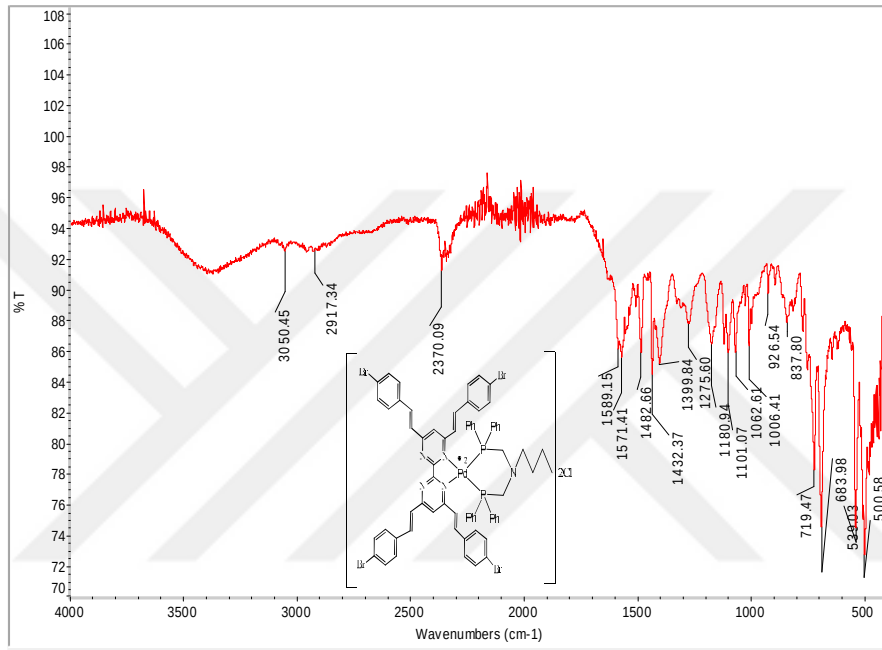
Şekil 4.78. CD_2Cl_2 çözücüsü içerisinde $[\text{Pd}(\text{L3})(\text{dppab})]\text{Cl}_2$ 'in ^1H -NMR spektrumu

Sentezlenen 18 nolu bileşiğin CD_2Cl_2 çözücüsü kullanarak 25°C 'de alınan ^1H -NMR spektrumu Şekil 4.78 de verilmektedir. ^1H -NMR spektrumunda 7.89, 7.70, 7.43 ve 7.12 ppm de 8 nolu bileşiğe ait piklerin gözlenmesi 18 nolu bileşiğe 8 nolu bileşiğin koordine olduğunu göstermiştir. ^1H -NMR spektrumunda aril süstitüe fosfin bileşiklerinde $\delta=7.43\text{--}7.89$ ppm civarında beklenen monosüstitüe benzen çoklu pikleri bileşiğin spektrumunda gözlenmiştir. Yaklaşık 3.35 ppm civarındaki dublet piklerin varlığı $\text{P-CH}_2\text{-N}$ grubuna ait pikler olduğunu göstermiştir. Butilamin grubundaki butile ait pikler ise 1.34–0.82 ppm aralığında gözlenmiştir. Komplekste ligantlara ait grupların piklerinin ve sonradan bağlanan gruplara ait piklerin görülmesi kompleksin sentezlenmiş olabileceğini göstermektedir.



Şekil 4.79. CDCl_3 çözücüsü içerisinde $[\text{Pd}(\text{L3})(\text{dppab})]\text{Cl}_2$ 'in ^{31}P -NMR spektrumu

Sentezlenen 18 nolu bileşiğin ^{31}P -NMR spektrumu Şekil 4.79 da verilmektedir. 18 nolu bileşiğin spektrumunda (d: 8.26 ppm), 4 nolu (d= 8.07 ppm) bileşiğe göre $\Delta = 0.19$ ppm lik bir kaymanın gözlenmesi bileşiğin sentezlenmiş olabileceğini göstermiştir.



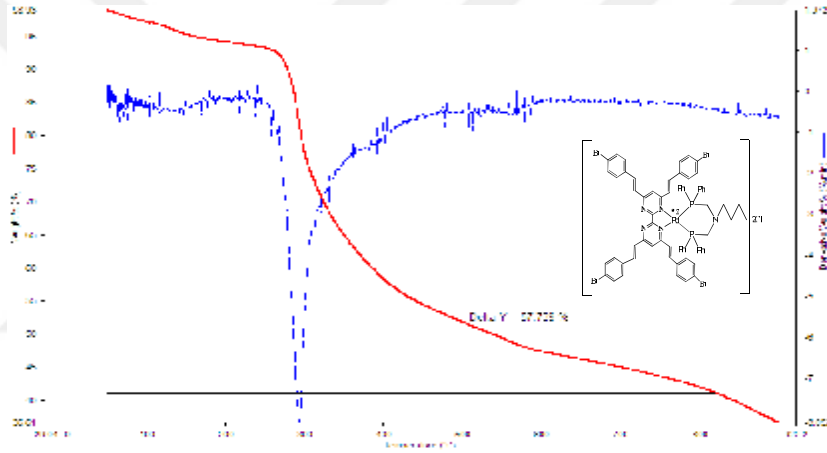
Şekil 4.80. $[\text{Pd}(\text{L3})(\text{dppab})]\text{Cl}_2$ kompleksinin FT-IR (KBr) spektrumu

Şekil 4.80 de 18 nolu bileşiğin FT-IR(KBr) spektrumu görülmektedir. Spektrumda 3050 cm^{-1} (aromatik C-H gerilmesi), 2917 cm^{-1} (alifatik C-H gerilmesi), 1589 cm^{-1} (m, C=C), 1432 cm^{-1} (m, P-Ar), 1275 cm^{-1} , 1062 cm^{-1} (m, C-N (ter-amin)), (C-N bağ gerilmesi), 719 cm^{-1} ve 683 cm^{-1} (m, monosüstitüe, Ar-CH) piklerin gözlenmesi 18 nolu bileşiğin sentezlendiğini göstermiştir.

18 nolu bileşik için saflaştırma işlemleri yapıldıktan sonra diklormetan-metanol (4:1) karışımında TLC de yürütüldüğünde tek bileşen olarak (Şekil 4.81) yürüdüğü gözlenmiştir.



Şekil 4.81. $[Pd(L3)(dppab)]Cl_2$ bileşiğinin UV ışığı altında alınan TLC görüntüsü



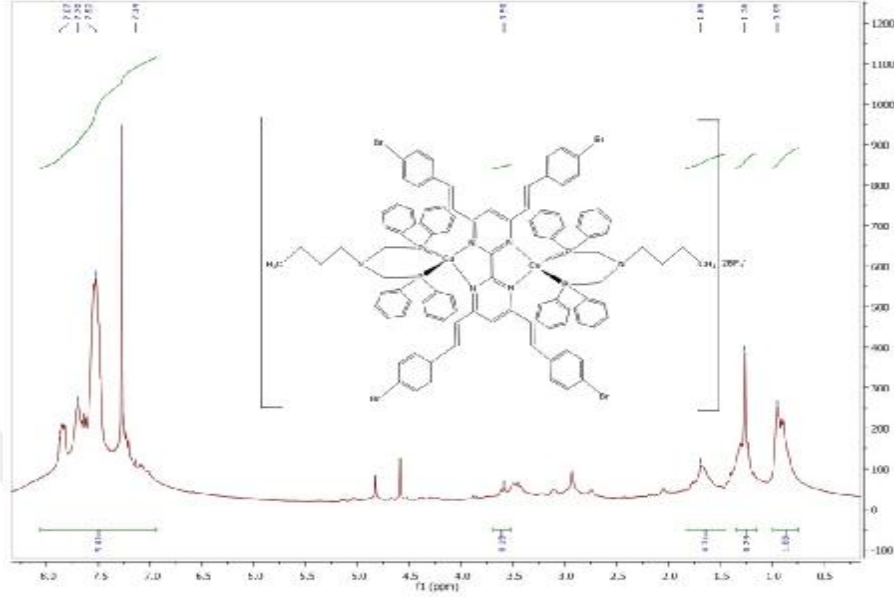
Şekil 4.82. $[Pd(L3)(dppab)]Cl_2$ bileşiğine ait TG ve DTG eğrileri

18 nolu bileşiğin TGA eğrisi Şekil 4.82 da verilmektedir. Termogramdan görüldüğü gibi 50 °C den başlayıp 300 °C de maksimum vermek üzere 900 °C'ye kadar 18 nolu bileşikten %57.73 lik kütle kaybı ile L3 kopması meydana gelmiştir.

Çizelge 4.18. $[\text{Cu}_2(\text{L3})(\text{dppab})_2](\text{BF}_4)_2$ (19) için çözünürlük testi

Çözücüler	Çözünmüştür	Çözünmemiştir	Kısmen Çözünmüştür
Dietileter		x	
Pentan			x
Diklormetan	x		
Aseton	x		
Petrol eteri		x	
Kloroform	x		
Metanol	x		
Tetrahidrofuran	x		
Hekzan			x
Etilasetat		x	
Etanol	x		
Asetonitril	x		
2-Propanol			x
Dimetilsülfoksit	x		

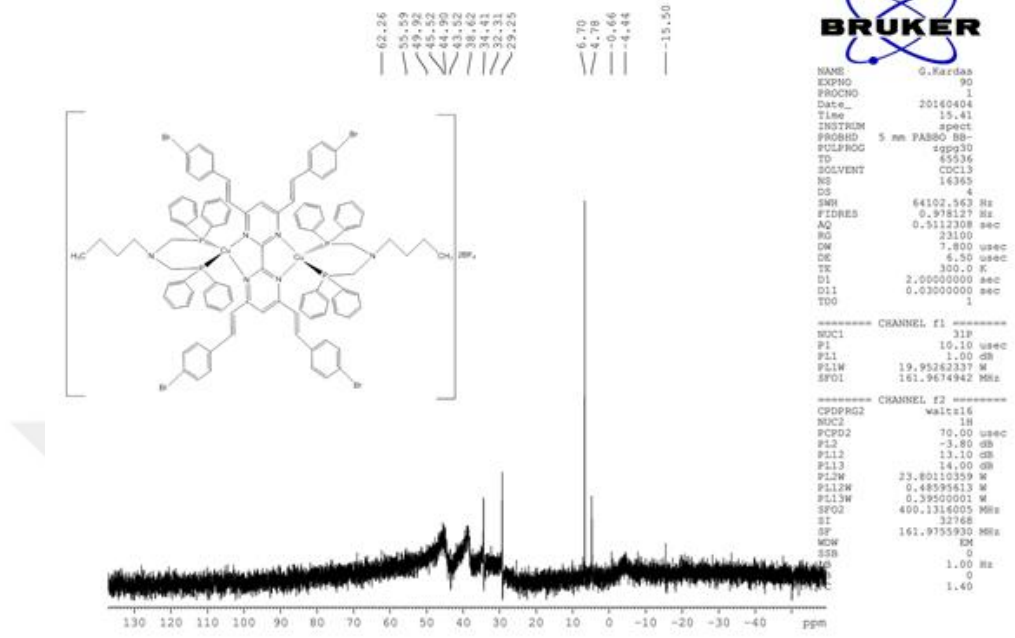
19 nolu bileşiğin çözünürlük testi Çizelge 4.18 de verilmektedir. 19 nolu bileşik için en iyi çözücülerin diklormetan, aseton, kloroform, methanol, tetrahidrofuran, etanol, asetonitril ve dimetilsülfoksit olduğu belirlenmiştir.



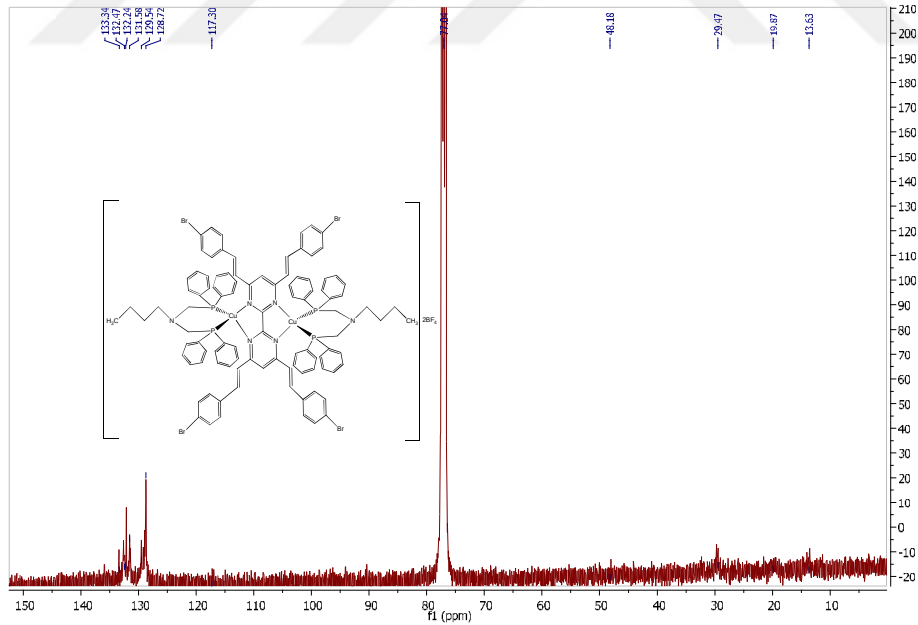
Şekil 4.83. CDCl₃ çözücüsü içerisinde [Cu₂(L3)(dppab)₂](BF₄)₂'in ¹H-NMR spektrumu

Sentezlenen 19 nolu bileşiğin CDCl₃ çözücüsü kullanarak 25°C'de alınan ¹H-NMR spektrumu Şekil 4.83 de verilmektedir. ¹H-NMR spektrumunda 7.87, 7.70, 7.52 ve 7.14, ppm de 8 nolu bileşiğe ait piklerin gözlenmesi 19 nolu bileşiğe 8 nolu bileşiğin koordine olduğunu göstermiştir. ¹H-NMR spektrumunda aril sübstitüe fosfin bileşiklerinde δ =7.50-7.24 ppm civarında beklenen monosübstitüe benzen çoklu pikleri bileşiğin spektrumunda gözlenmiştir. Yaklaşık 3.59 ppm civarındaki dublet pikin varlığı P-CH₂-N grubuna ait pikler olduğunun göstermiştir. Butilamin grubundaki butile ait pikler ise 2.00–0.90 ppm aralığında gözlenmiştir. Komplekste ligantlara ait grupların piklerinin ve sonradan bağlanan gruplara ait piklerin görülmesi kompleksin sentezlenmiş olabileceğini göstermektedir.

Şekil 4.84 de 19 nolu bileşiğin ³¹P-NMR spektrumu verilmektedir. Spektrumda 3 nolu bileşiğe (δ = -20.23 ppm) göre, 19 nolu bileşiğin (δ = 6.70 ppm) spektrumunda gözlenen kayma sentezin gerçekleştirilmiş olabileceğini göstermektedir.

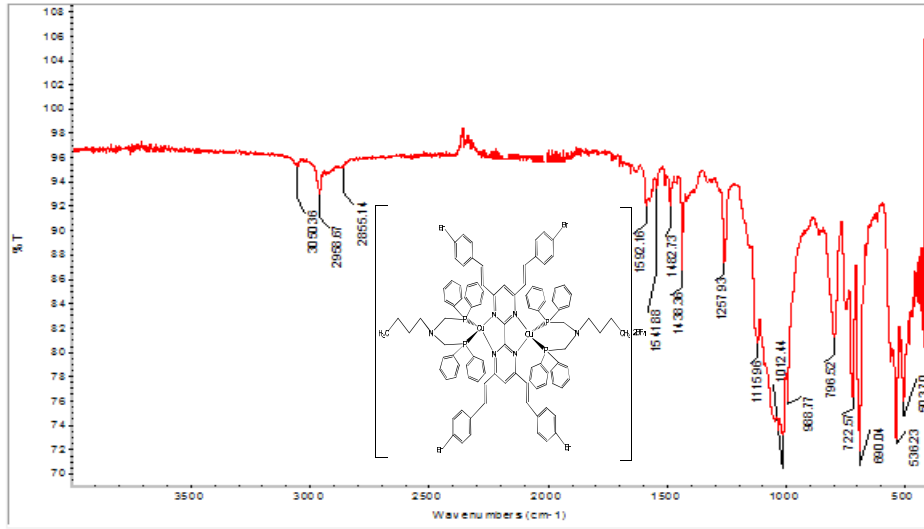


Şekil 4.84. CDCl_3 çözücüsü içerisinde $[\text{Cu}_2(\text{L3})(\text{dppab})_2](\text{BF}_4)_2$ 'in ^{31}P -NMR spektrumu



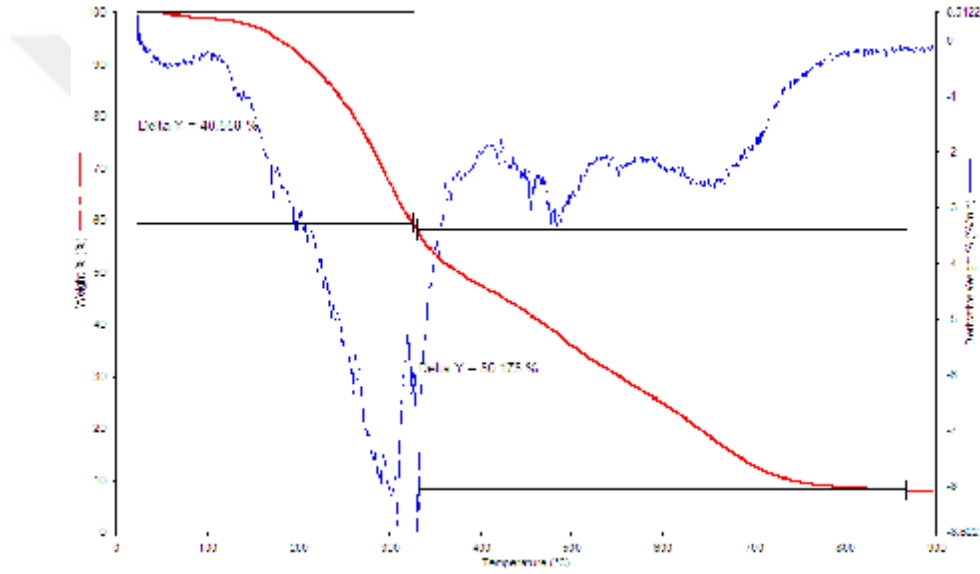
Şekil 4.85. CDCl_3 çözücüsü içerisinde $[\text{Cu}_2(\text{L3})(\text{dppab})_2](\text{BF}_4)_2$ 'in ^{13}C -NMR spektrumu

Şekil 4.85 de 19 nolu bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumu görülmektedir. Spektrumda görülen 13.63 ppm civarındaki pikler butilamin grubundaki $-\text{CH}_3$ 'a, 19.87 ppm deki pik butilamin grubundaki CH_2CH_3 'a, 29.47 ppm deki pikler alifatik $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 'a, 48.18 ppm deki pikler alifatik $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 'a, 76 ppm deki pik kloroform'a, 117.30 ppm deki pik pirimidin halkasındaki 3,3' pozisyonundaki C'lara, 128-132 ppm aralığındaki pikler benzen halkalarındaki C'lara ve 133 ppm deki pik ise dallardaki vinilik C'lara aittir.



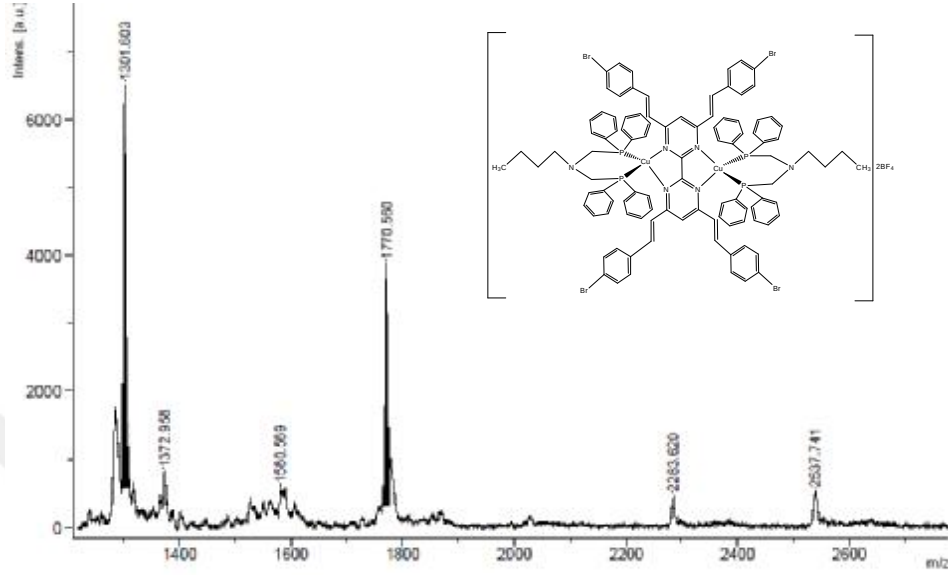
Şekil 4.86. $[\text{Cu}_2(\text{L3})(\text{dppab})_2]2\text{BF}_4$ kompleksinin FT-IR (KBr) spektrumu

Şekil 4.86 de 19 nolu bileşiğin FT-IR (KBr) spektrumu verilmektedir. Spektrumda 3050 cm^{-1} civarındaki pik (aromatik C-H gerilmesi), 2958 cm^{-1} (alifatik C-H gerilmesi), 1592 cm^{-1} (m, C=C), 1436 cm^{-1} (m, P-Ar), 1257 cm^{-1} , 1012 cm^{-1} (m, C-N (ter-amin)), (C-N Bağ gerilmesi), 722 cm^{-1} ve 690 cm^{-1} (m, monosüstitüe, Ar-CH) de gözlenen pikler 19 nolu bileşiğin sentezlendiğini göstermektedir. 19 nolu bileşik için saflaştırma işlemleri yapıldıktan sonra diklormetan/metanol (4:1) karışımında TLC de yürütüldüğünde tek bileşen olarak (Şekil 4.87) yürüdüğü gözlenmiştir.

Şekil 4.87. $[\text{Cu}_2(\text{L3})(\text{dppab})_2](\text{BF}_4)_2$ bileşiğinin TLC görüntüsüŞekil 4.88. $[\text{Cu}_2(\text{L3})(\text{dppab})_2](\text{BF}_4)_2$ bileşiğine ait TG ve DTG eğrileri

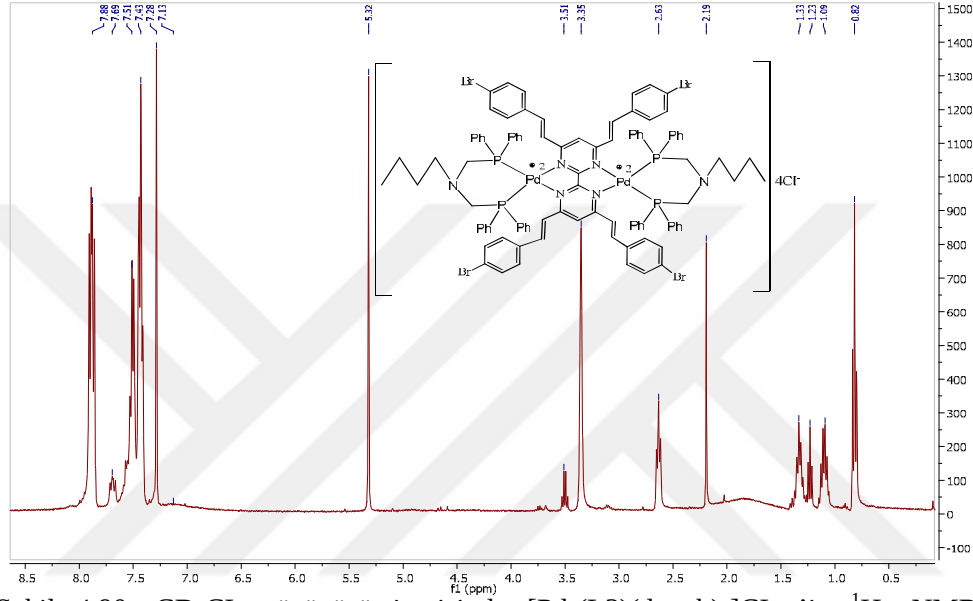
19 nolu bileşiğin TGA eğrisi Şekil 4.88 de verilmektedir. Termogramdan görüldüğü gibi 110 °C den başlayıp 310 °C de maksimum vermek üzere 320 °C'ye kadar 20 nolu bileşikten %40 lik kütle kaybı ile L3 kopması ve 320 °C den 800 °C ye kadar 490 °C de maksimum verecek %50 lik bir kütle kaybı ile dppab ve BF_4^- kopmalarının meydana gelmiş ve ortamda metal kalıntısı kalmıştır.

19 nolu bileşiğin kütle spektrumu Şekil 4.89'de verilmektedir. Spektrumda görülen 2283 m/z deki pik $[\text{Cu}_2(\text{L3})(\text{dppab})_2](\text{BF}_4)_2^+$ matrix e ait pik olup bileşiğin sentezlenmiş olduğunu göstermektedir.

Şekil 4.89. $[\text{Cu}_2(\text{L3})(\text{dppab})_2](\text{BF}_4)_2$ bileşiğine ait kütle spektrumuÇizelge 4.19. $[\text{Pd}_2(\text{L3})(\text{dppab})_2]\text{Cl}_4$ (20) için çözünürlük testi

Çözücüler	Çözünmüştür	Çözünmemiştir	Kısmen Çözünmüştür
Dietileter		X	
Pentan			X
Diklormetan	X		
Aseton	X		
Petrol eteri		X	
Kloroform	X		
Metanol	X		
Tetrahidrofur	X		
Hekzan			X
Etilasetat			X
Etanol	X		
Asetonitril	X		
2-Propanol			X
Dimetilsülfoksit	X		

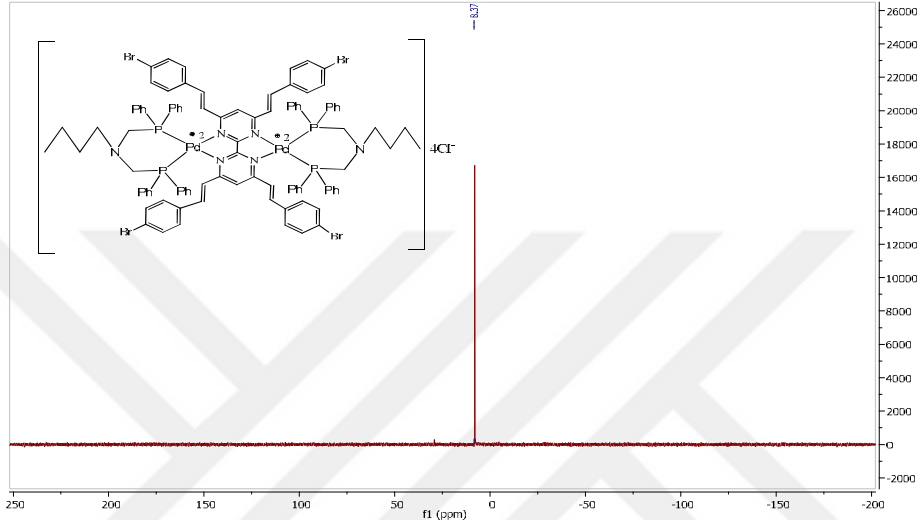
Çizelge 4.19 da 20 nolu bileşiğin çözünürlük testi verilmektedir. Bileşik için en iyi çözücülerin diklormetan, aseton, kloroform, methanol, tetrahidrofur, etanol, asetonitril ve dimetilsülfoksit olduğu belirlenmiştir.



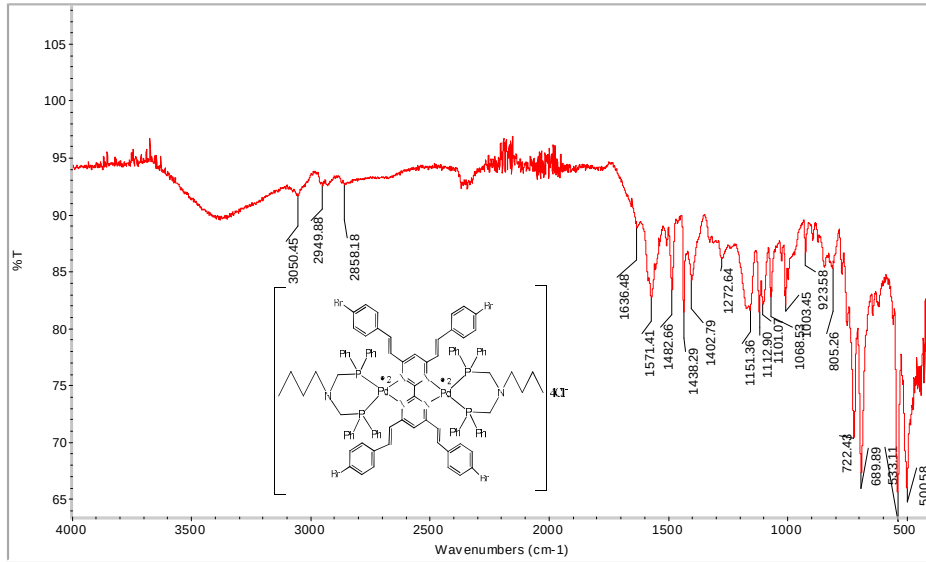
Şekil 4.90. CD₂Cl₂ çözücüsü içerisinde [Pd₂(L3)(dppab)₂]Cl₄ 'in ¹H -NMR spektrumu

Şekil 4.90 da 20 nolu bileşiğin CD₂Cl₂ çözücüsü kullanarak 25°C'de alınan ¹H-NMR spektrumu verilmektedir. ¹H-NMR spektrumunda 7.88, 7.69, 7.51 ve 7.13 ppm de 8 nolu bileşiğe ait piklerin gözlenmesi 20 nolu bileşiğe 8 nolu bileşiğin koordine olduğunu göstermiştir. ¹H-NMR spektrumunda aril sübstitüe fosfin bileşiklerinde d=7.43-7.88 ppm civarında beklenen monosübstitüe benzen çoklu pikleri bileşiğin spektrumunda gözlenmiştir. Yaklaşık 3.35 ppm civarındaki dublet piklerin varlığı P-CH₂-N grubuna ait pikler olduğunun göstermiştir. Butilamin grubundaki butile ait pikler ise 2.00–0.54 ppm aralığında gözlenmiştir. Komplekste ligantlara ait grupların piklerinin ve sonradan bağlanan gruplara ait piklerin görülmesi kompleksin sentezlenmiş olabileceğini göstermektedir.

Sentezlenen 20 nolu bileşiğin Şekil 4.91 de verilen ^{31}P -NMR spektrumunda (d:8.37 ppm) 4 nolu (d= 8.07 ppm) bileşiğe göre $\Delta = 0.30$ ppm lik bir kaymanın gözlemlenmesi bileşiğin sentezlenmiş olabileceğini göstermiştir.



Şekil 4.91. CDCl_3 çözücüsü içerisinde $[\text{Pd}_2(\text{L3})(\text{dppab})_2]\text{Cl}_4$ in ^{31}P -NMR spektrumu

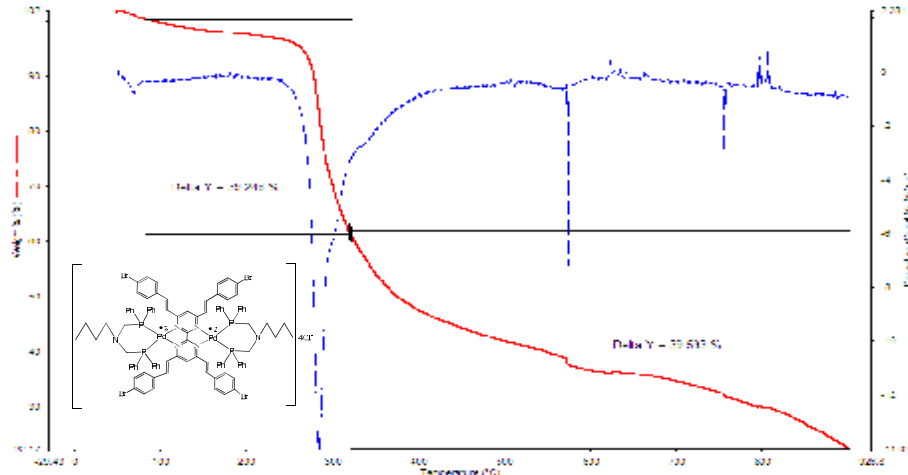


Şekil 4.92. $[\text{Pd}_2(\text{L3})(\text{dppab})_2]\text{Cl}_4$ kompleksinin FT-IR (KBr) spektrumu

Şekil 4.92 de 20 nolu bileşiğin FT-IR (KBr) spektrumu verilmektedir. Spektrumda 3050 cm^{-1} civarındaki pik (aromatik C-H gerilmesi), 2949 cm^{-1} (alifatik C-H gerilmesi), 1571 cm^{-1} (m, C=C), 1438 cm^{-1} (m, P-Ar), 1272 cm^{-1} , 1068 cm^{-1} (m, C-N (ter-amin)), (C-N bağ gerilmesi), 722 cm^{-1} ve 689 cm^{-1} (m, monosüstitüe, Ar-CH) de piklerin gözlenmesi 20 nolu bileşiğin sentezlendiğini göstermiştir. 20 nolu bileşik için saflaştırma işlemleri yapıldıktan sonra diklormetan-metanol (4:1) karışımında TLC de yürütüldüğünde tek bileşen olarak (Şekil 4.93) yürüdüğü gözlenmiştir.



Şekil 4.93. $[\text{Pd}_2(\text{L3})(\text{dppab})_2]\text{Cl}_4$ bileşiğinin UV ışığı altında alınan TLC görüntüsü

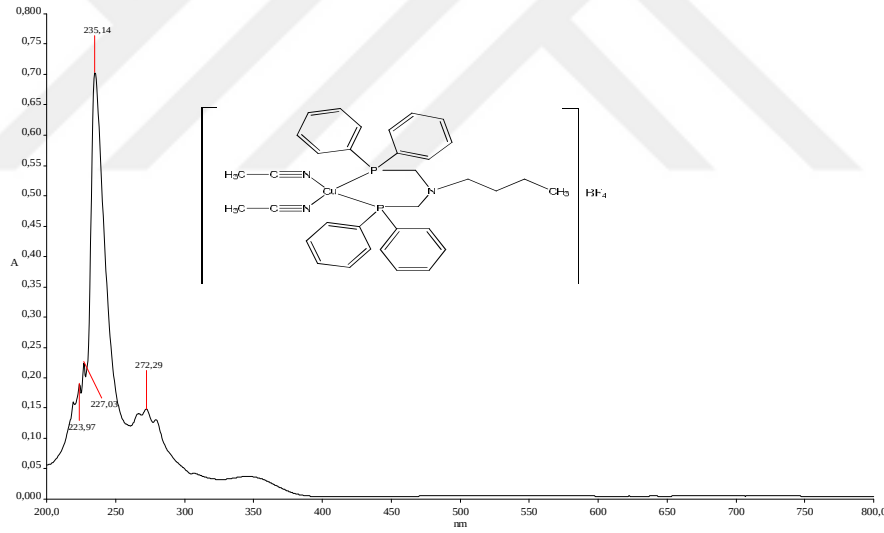


Şekil 4.94. $[\text{Pd}_2(\text{L3})(\text{dppab})_2]\text{Cl}_4$ bileşiğine ait TG ve DTG eğrileri

20 nolu bileşiğin TGA eğrisi Şekil 4.94 de verilmektedir. Termogramdan görüldüğü gibi 90 °C den başlayıp 290 °C de maksimum vermek üzere 320 °C'ye kadar 20 nolu bileşikten %39.24 lik kütle kaybı ile L3 kopması ve 320 °C den 900 °C ye kadar 580 °C de maksimum vermek üzere %39.59 lik bir kütle kaybı ile dppab kopmalarının meydana geldiği düşünülmüştür.

4.2. UV ve Floresans Ölçümleri

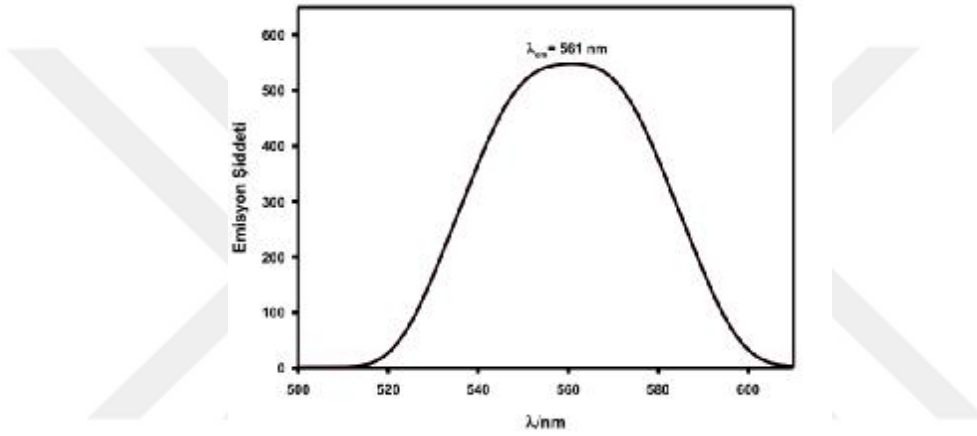
Sentezlenen bileşiklerin UV spektrumları ve fotolüminesans spektrumları alınmış ve daha sonra UV spektrumlarından da yararlanılarak optik band aralığı hesaplanmıştır. Elde edilen florimetrik ölçümlerden bileşiklerin optik özellikleri belirlenmiştir.



Şekil 4.95. [Cu(CH₃CN)₂(dppab)]BF₄ (3) bileşiğinin UV-Vis spektrumu

3 nolu bileşiğin UV-Vis Spektrumu Şekil 4.95 de verilmektedir. Bileşik için 235, 272 ve 350 nm de yoğun absorpsiyon bandları görülmektedir ve bu bandlar fosfin ligandındaki geçişlerden kaynaklıdır. 350 nm'deki düşük enerjili absorpsiyon bandı π - π^* geçişi olup metalden liganda yük aktarımı söz konusudur.

3 nolu bileşik için Şekil 4.96 de verilen emisyon spektrumuna göre emisyon dalga boyu (λ_{em})= 561 nm, absorpsiyon dalga boyu (λ_{abs}) = 547 nm olarak gözlenmiştir. Emisyon dalga boyu ve absorpsiyon dalga boyu arasındaki fark batokromik kayma olup, gözlenen Stokes kayması band aralığının artmasına neden olmuştur. Emisyon π - π^* ligand içi yük aktarımı ve metalden liganda yük aktarımından (MLCT) kaynaklıdır.



Şekil 4.96. Diklormetan içerisinde $[Cu(CH_3CN)_2(dppab)]BF_4$ (3) bileşiğinin emisyon spektrumu

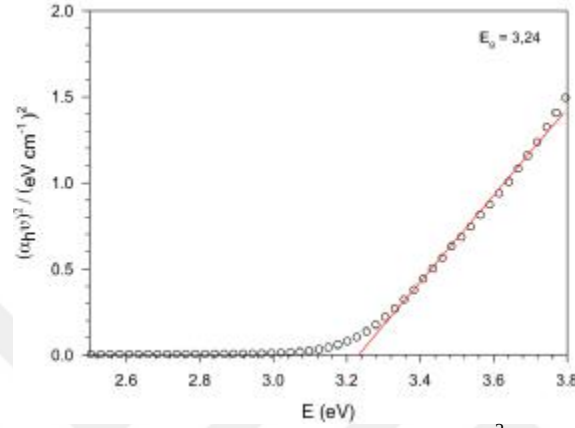
UV sonuçlarından optik band aralığının belirlenmesinde kullanılan $(\alpha h\nu)^2 - E$ eğrisi için hesaplamalar aşağıda verilen eşitliklere göre yapılır:

$$\alpha = 2.303 \frac{\text{absorbans}}{d} \quad (4.1)$$

eşitlikte α : absorpsiyon katsayısı, d: küvetin kalınlığı

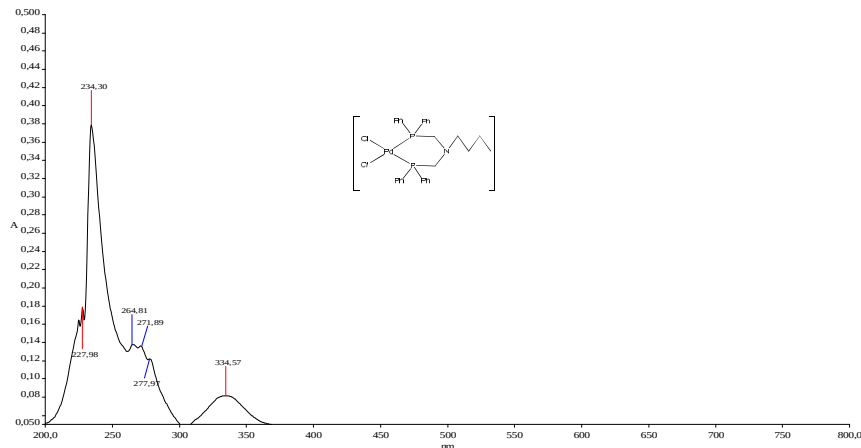
$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g) \quad (4.2)$$

İzinli geçişler için $n = \frac{1}{2}$, A: Absorbans E_g : Optik band aralığı $(\alpha h\nu)^2$ nin $h\nu$ 'ye karşı ekstrapolasyonunda x eksenini kestiği nokta E_g^{opt} 'yi vermektedir.



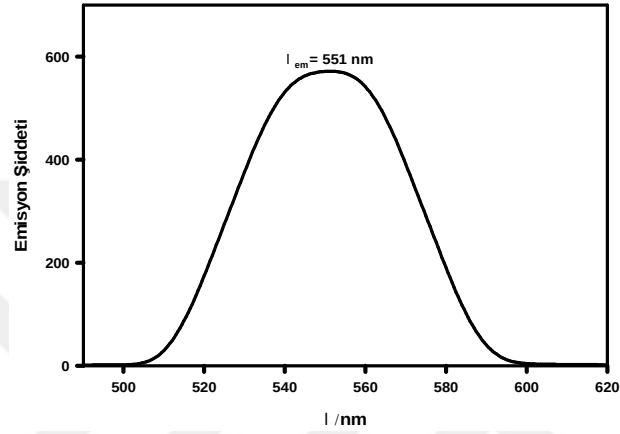
Şekil 4.97. $[Cu(CH_3CN)_2(dppab)]BF_4$ (3) bileşiğinin $(\alpha h\nu)^2$ karşı E grafiği

3 nolu bileşik için Şekil 4.97 de verilen $(\alpha h\nu)^2 / E$ eğrisi Şekil 4.108 deki UV verileri kullanılarak elde edilmiştir. UV spektrumunda uzun dalga boyu yönünde en düşük enerjili elektronik geçişlerin başladığı nokta (λ_{kenar}) optik band aralığı (E_g^{opt}) hakkında bilgi vermektedir (Shkir vd., 2017; Dalius vd., 2016). Bileşik için $E_g = 3.24$ eV olarak belirlenmiştir.



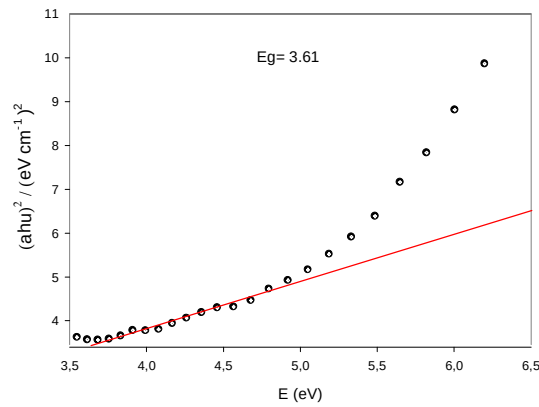
Şekil 4.98. $[PdCl_2(dppab)]$ (4) bileşiğinin UV-Vis spektrumu

4 nolu bileşiğin UV-Vis spektrumu Şekil 4.98 de verilmektedir. Bileşik için 234, 264 ve 334 nm de absorpsiyon banları görülmektedir ve bu bandlar fosfin ligandındaki geçişlerden kaynaklıdır. 334 nm'deki düşük enerjili absorpsiyon bandı $\pi-\pi^*$ geçişi olup metalden liganda yük aktarımı söz konusudur.



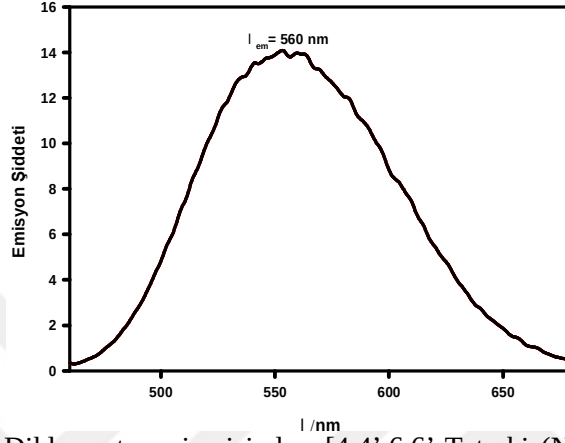
Şekil 4.99. Diklormetan içerisinde $[PdCl_2(dppab)]$ (4) bileşiğinin Emisyon spektrumu

Şekil 4.99 de verilen 6 nolu bileşiğin emisyon spektrumuna göre emisyon dalga boyu (λ_{em})= 560 nm, absorpsiyon dalga boyu (λ_{abs})= 571 nm olarak gözlenmiştir.



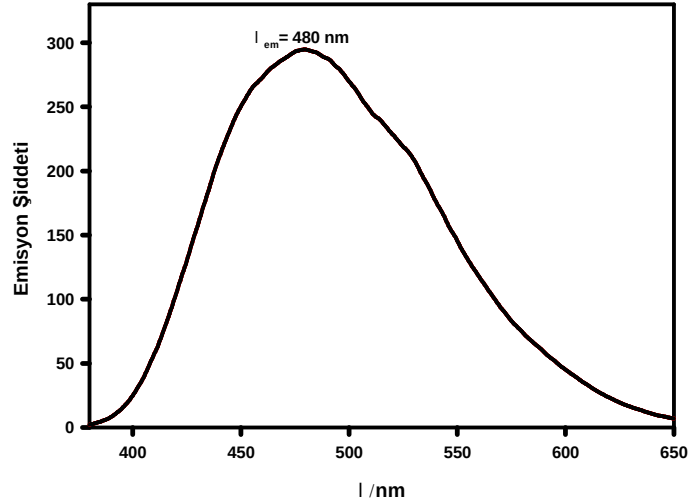
Şekil 4.100. $[PdCl_2(dppab)]$ (4) bileşiğinin $(\alpha h\nu)^2$ karşı E grafiği

4 nolu bileşik için $(\alpha h\nu)^2 / E$ eğrisi Şekil 4.100 de verilmektedir. Eğriden hesaplanan optik band aralığı $E_g=3.61\text{eV}$ olarak belirlenmiştir.



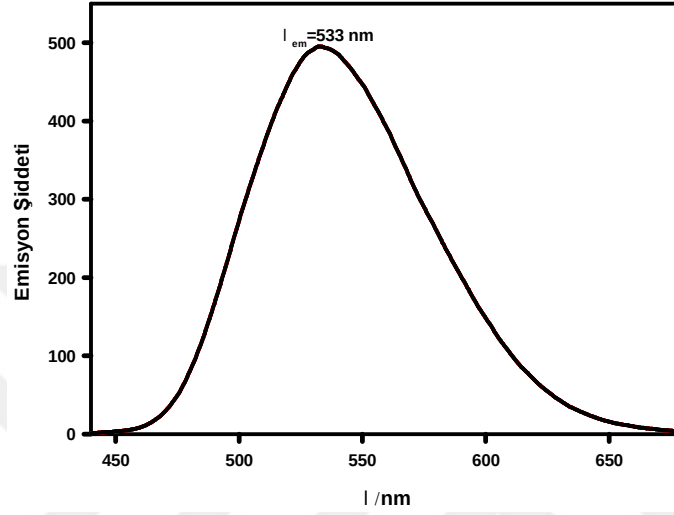
Şekil 4.101. Diklormetan içerisinde [4,4',6,6'-Tetrakis(N,N-etilaminostiril)-[2,2']biprimidin] (L1)'in (6) Emisyon spektrumu

6 nolu bileşik için Şekil 4.101 da verilen emisyon spektrumuna göre emisyon dalga boyu (λ_{em})= 560 nm, absorpsiyon dalga boyu (λ_{abs}) = 355 nm'dir.



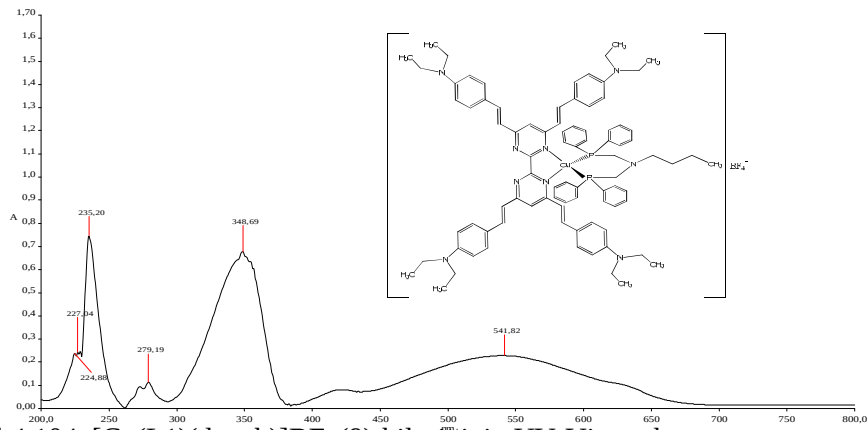
Şekil 4.102. Diklormetan içerisinde [4,4',6,6'-Tetrakis(N,N-fenilaminostiril)-[2,2']biprimidin] (L2)'in (7) emisyon spektrumu

7 nolu bileşik için Şekil 4.102 da verilen emisyon spektrumuna göre emisyon dalga boyu (λ_{em})= 480 nm, absorpsiyon dalga boyu (λ_{abs}) = 349 nm'dir.



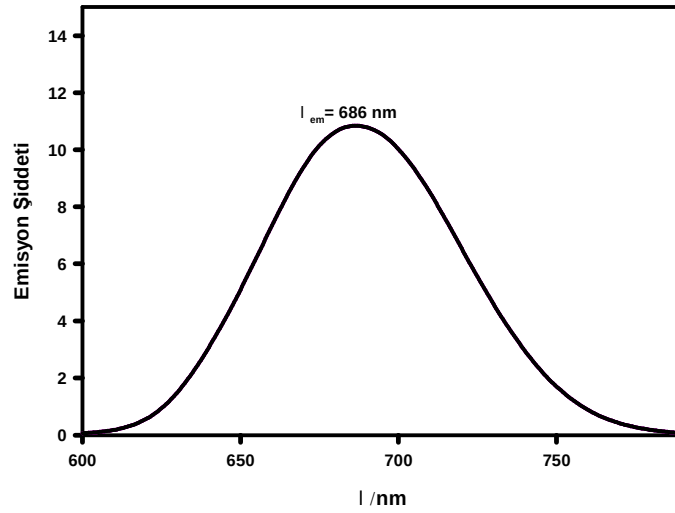
Şekil 4.103. Diklormetan içerisinde [(4,4',6,6'-Tetrakis(4-bromobenzen)vinil)-[2,2'] bipirimidin)]'in (8) emisyon spektrumu

Şekil 4.103'de verilen 8 nolu bileşiğin emisyon spektrumuna göre emisyon dalga boyu (λ_{em})= 533 nm, absorpsiyon dalga boyu (λ_{abs}) = 447 nm olarak gözlenmiştir.



Şekil 4.104. [Cu(L1)(dppab)]BF₄ (9) bileşiğinin UV-Vis spektrumu

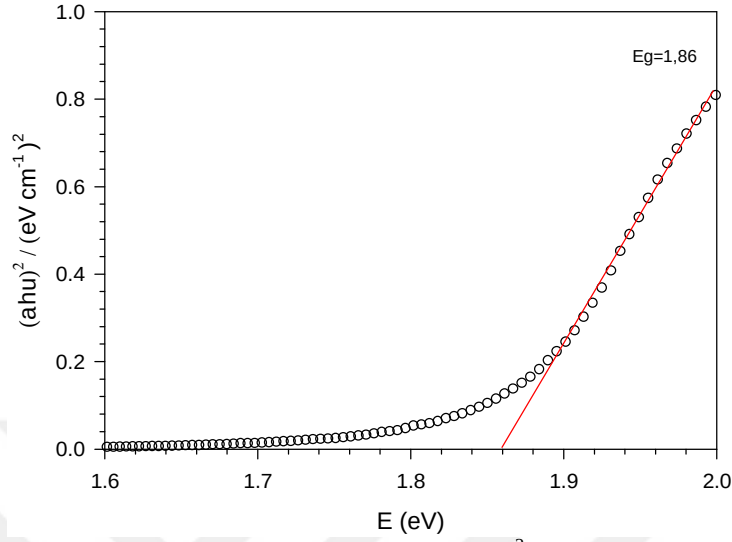
9 nolu bileşiğin UV-Vis spektrumu Şekil 4.104 de verilmektedir. Bileşik için 227, 235, 279 ve 348 nm de yoğun absorpsiyon bandları görülmektedir ve bu bandlar fosfin ligandındaki geçişleri göstermektedir. 541 nm'deki düşük enerjili absorpsiyon bandı $\pi-\pi^*$ geçişi olup metalden liganda yük aktarımı söz konusudur ve görünür bölgeye denk geldiğinden bileşiğin floresans özellik gösterdiği belirlenmiştir.



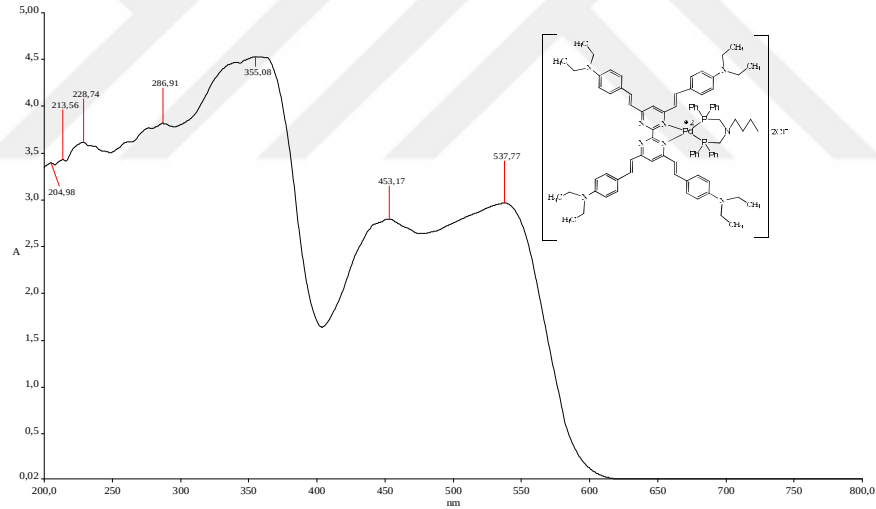
Şekil 4.105. Diklormetan içerisinde $[\text{Cu}(\text{L1})(\text{dppab})]\text{BF}_4$ (9) Emisyon spektrumu

Şekil 4.105 da verilen emisyon spektrumuna göre 9 nolu bileşik için emisyon dalga boyu (λ_{em}) = 686 nm, absorpsiyon dalga boyu (λ_{abs}) = 541 nm olarak gözlemlenmiştir. Emisyon dalga boyu ve absorpsiyon dalga boyu arasındaki fark batokromik kaymadır. Stokes kayması band aralığının artmasına neden olmuştur. Emisyon $\pi-\pi^*$ ligand içi yük aktarımı ve metalden liganda yük aktarımından (MLCT) kaynaklıdır.

9 nolu bileşik için Şekil 4.106 da verilen $(\alpha h\nu)^2 / E$ eğrisi UV verileri kullanılarak elde edilmiştir. Bileşik için $E_g = 1.86 \text{ eV}$ olarak belirlenmiştir.



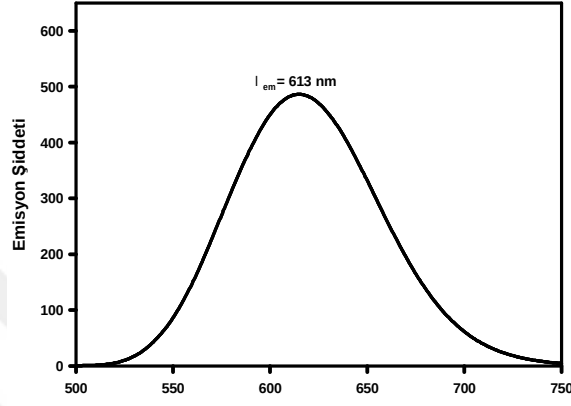
Şekil 4.106. $[\text{Cu}(\text{L1})(\text{dppab})]\text{BF}_4(9)$ bileşiğinin $(\alpha h\nu)^2$ karşı $h\nu$ gösterimi.



Şekil 4.107. $[\text{PdL1})(\text{dppab})]\text{Cl}_2(10)$ bileşiğinin UV-Vis Spektrumu

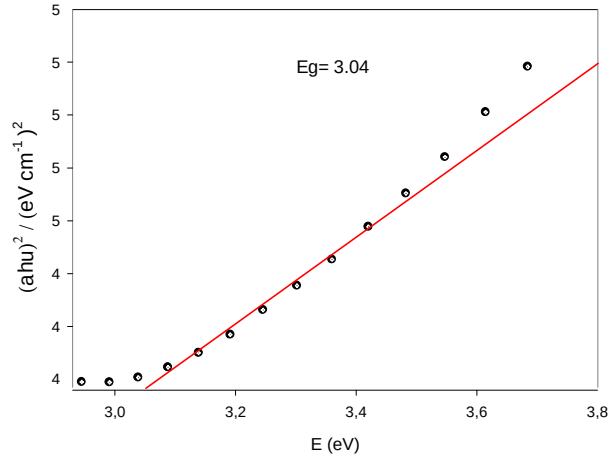
10 nolu bileşiğin UV-Vis Spektrumu Şekil 4.107 de verilmektedir. Bileşik için 228, 286, 355 ve 453 nm de yoğun absorpsiyon banları görülmektedir ve bu bandlar fosfin ligandındaki geçişlerden kaynaklıdır. 537 nm'deki düşük enerjili absorpsiyon bandı $\pi-\pi^*$ geçişi olup metalden liganda yük aktarımı söz konusudur

ve görünür bölge aralığında olduğundan bileşiğin floresans özellik gösterdiği belirlenmiştir



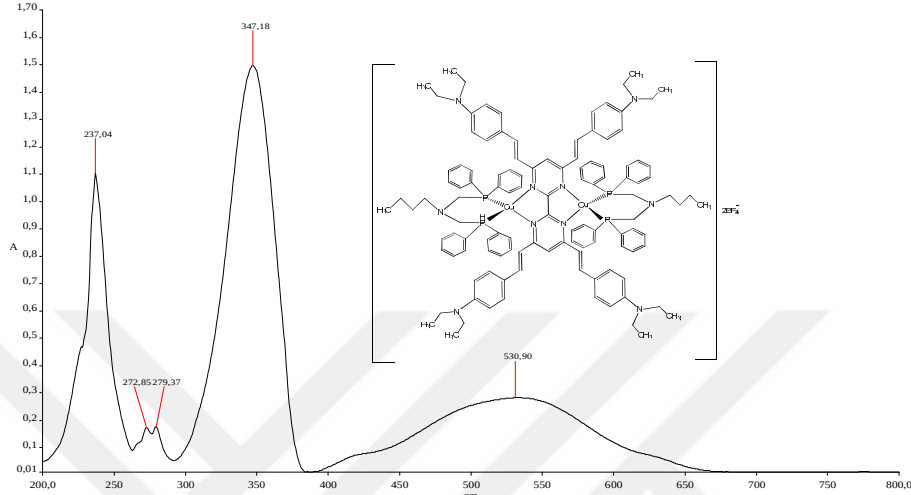
Şekil 4.108. Diklormetan içerisinde $[Pd(L1)(dppab)]Cl_2$ (10) Emisyon spektrumu

Şekil 4.108 de verilen emisyon spektrumuna göre 10 nolu bileşik için emisyon dalga boyu (λ_{em})= 613 nm, absorpsiyon dalga boyu (λ_{abs}) = 485 nm olarak gözlemlenmiştir. Emisyon dalga boyu ve absorpsiyon dalga boyu arasındaki fark hipsokromik kaymayı vermektedir. Stokes kayması band aralığını arttırmıştır.



Şekil 4.109. $[Pd(L1)(dppab)]Cl_2$ (10) bileşiğinin $(\alpha h\nu)^2$ karşı $h\nu$ gösterimi.

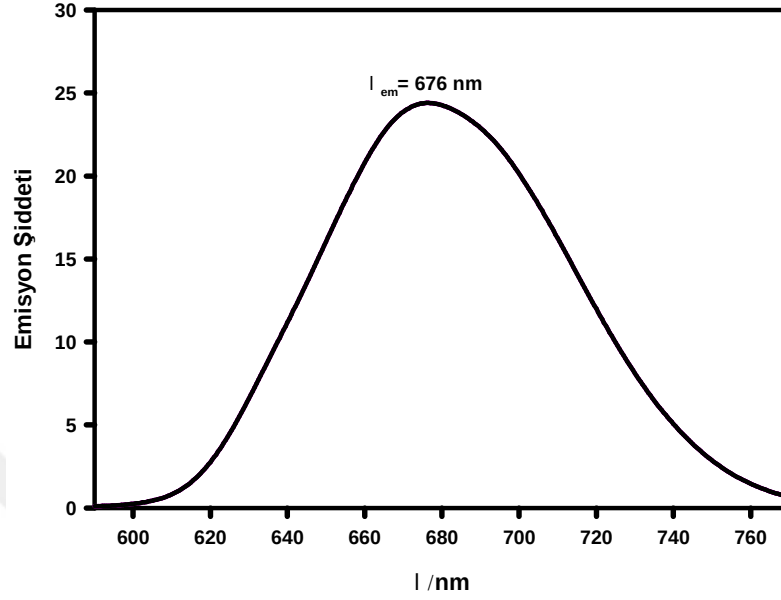
10 nolu bileşik için $(\alpha h\nu)^2 / E$ eğrisi Şekil 4.109 de verilmektedir. Eğriden hesaplanan optik band aralığı $E_g=3.04$ eV olarak belirlenmiştir.



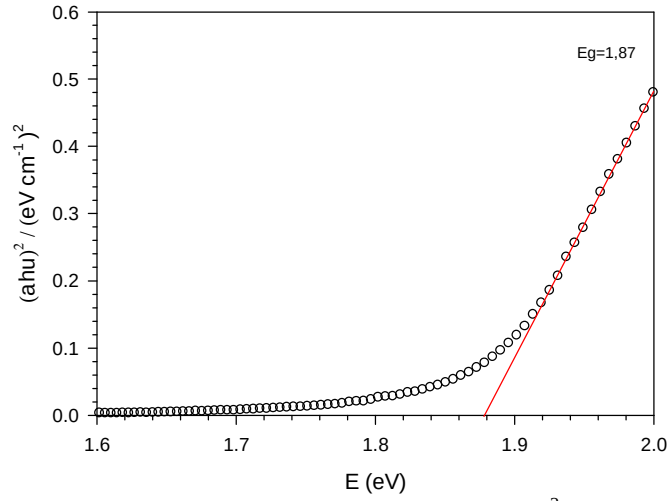
Şekil 4.110. $[\text{Cu}_2(\text{L1})(\text{dppab})_2](\text{BF}_4)_2$ (11) bileşiğinin UV-Vis spektrumu

11 nolu bileşiğin UV-Vis spektrumu Şekil 4.110 de verilmektedir. Bileşik için 227, 272, 279 ve 347 nm de yoğun absorpsiyon bandları görülmektedir ve bu bandlar fosfin ligandındaki geçişleri göstermektedir. 541 nm'deki düşük enerjili absorpsiyon bandı bileşiğin floresans özelliğe sahip olduğunu göstermektedir.

11 nolu bileşik için Şekil 4.111 de verilen emisyon spektrumuna göre emisyon dalga boyu (λ_{em})= 676 nm, absorpsiyon dalga boyu (λ_{abs}) = 24 nm olarak gözlenmiştir. Emisyon dalga boyu ve absorpsiyon dalga boyu arasındaki fark batokromik kaymadır.

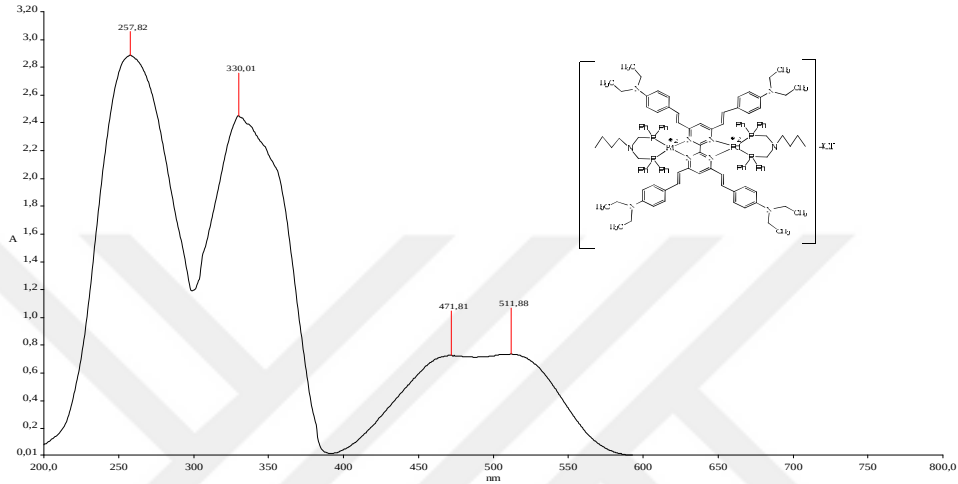


Şekil 4.111. Diklormetan içerisinde $[\text{Cu}_2(\text{L1})(\text{dppab})_2](\text{BF}_4)_2$ (11) Emisyon spektrumu



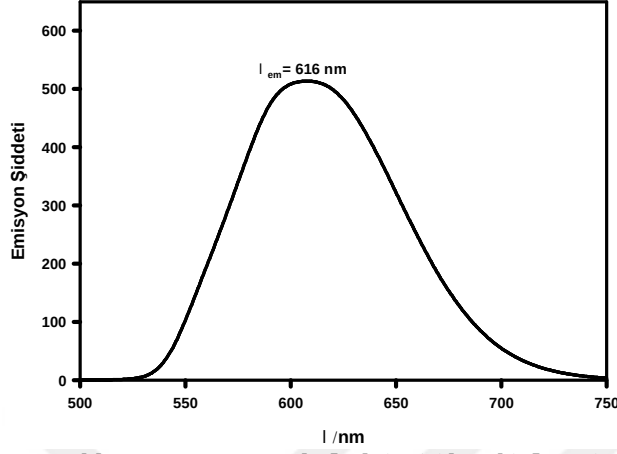
Şekil 4.112. $[\text{Cu}_2(\text{L1})(\text{dppab})_2](\text{BF}_4)_2$ (11) bileşiğinin $(\alpha h\nu)^2$ karşı $h\nu$ gösterimi.

11 nolu bileşik için UV verilerinden oluşturulan $(\alpha h\nu)^2 / E$ eğrisi Şekil 4.112 da verilmektedir. Bileşiğin optik band aralığı $E_g=1.87\text{eV}$ olarak belirlenmiştir.



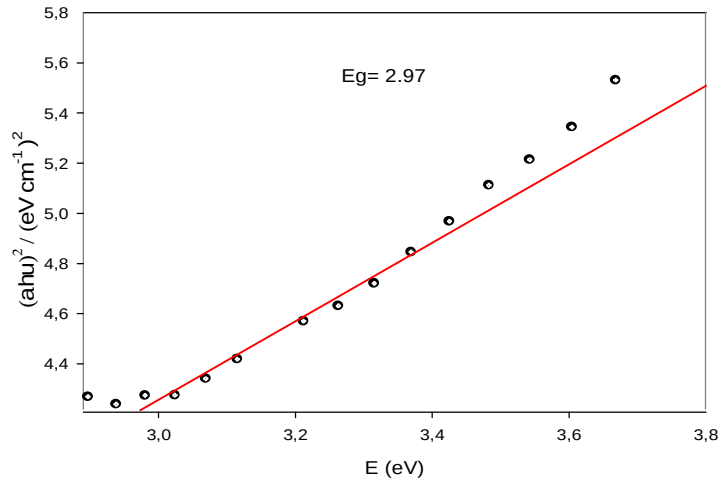
Şekil 4.113. $[\text{Pd}_2(\text{L1})(\text{dppab})_2]\text{Cl}_4$ (12) bileşiğinin UV-Vis spektrumu

UV-Vis spektrumu Şekil 4.113 de verilen 12 nolu bileşiğin 257, 330, 471 ve 511 nm de absorpsiyon bandları görülmektedir. 471 ve 511 nm'deki düşük enerjili absorpsiyon bandı $\pi-\pi^*$ geçişi olup metalden liganda yük aktarımına karşılık gelmektedir. Görünür bölgeye denk gelen band aralığı bileşiğin floresans özelliğe sahip olduğunu göstermektedir.



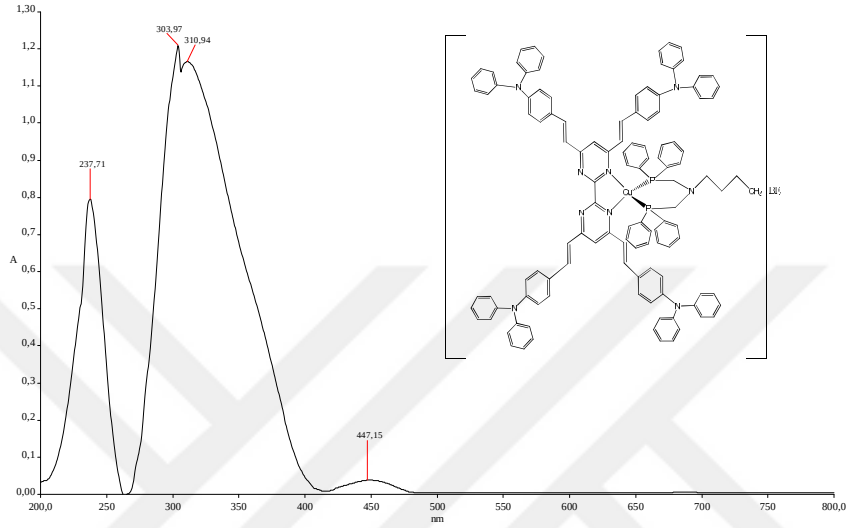
Şekil 4.114. Diklormetan içerisinde $[Pd_2(L1)(dppab)_2]Cl_4$ (12) Emisyon spektrumu

12 nolu bileşik için Şekil 4.114 de verilen emisyon spektrumuna göre emisyon dalga boyu (λ_{em})= 616 nm, absorpsiyon dalga boyu (λ_{abs}) = 507 nm olarak gözlenmiştir. Emisyon dalga boyu ve absorpsiyon dalga boyu arasındaki fark batokromik kayma olup, gözlenen stokes kayması band aralığının artırmıştır. Emisyon π - π^* ligand içi yük aktarımı ve metalden liganda yük aktarımından (MLCT) kaynaklıdır.



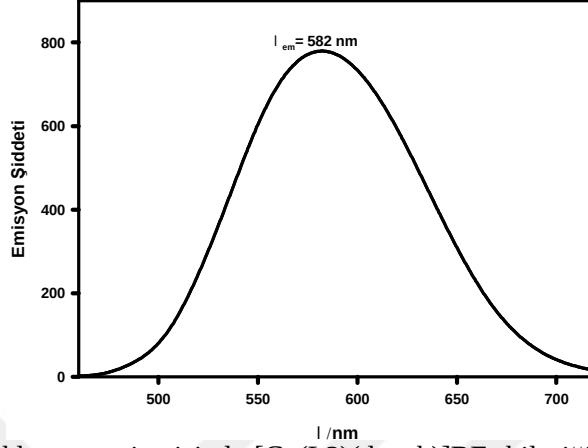
Şekil 4.115. $[Pd_2(L1)(dppab)_2]Cl_4$ (12) $(\alpha h\nu)^2$ karşı $h\nu$ gösterimi.

Şekil 4.115 da verilen UV verilerinden oluşturulan $(\alpha h\nu)^2 / E$ eğrisi 12 nolu bileşiğe ait olup optik band aralığı $E_g=2.97$ eV olarak belirlenmiştir.



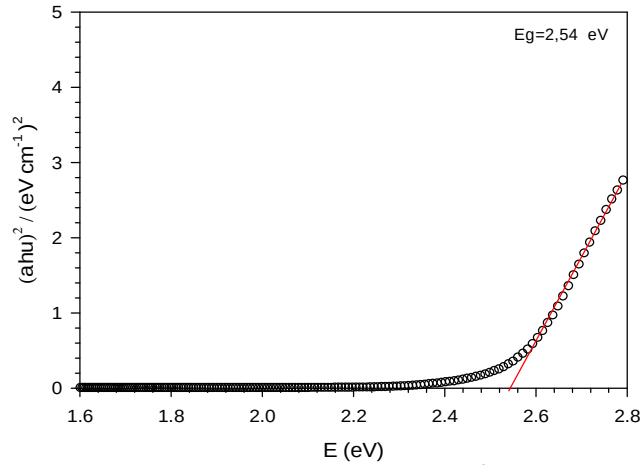
Şekil 4.116. [Cu(L2)(dppab)]BF₄ (13) bileşiğinin UV-Vis spektrumu

13 nolu bileşiğin UV-Vis spektrumu Şekil 4.116 de verilmektedir. Bileşik için 237, 303 ve 310 nm de yoğun absorpsiyon banları görülmektedir ve bu bandlar fosfin ligandındaki geçişlerden kaynaklıdır. 310 nm ve 447 nm'deki düşük enerjili absorpsiyon bandı $\pi-\pi^*$ geçişi olup metalden liganda yük aktarımı söz konusudur.



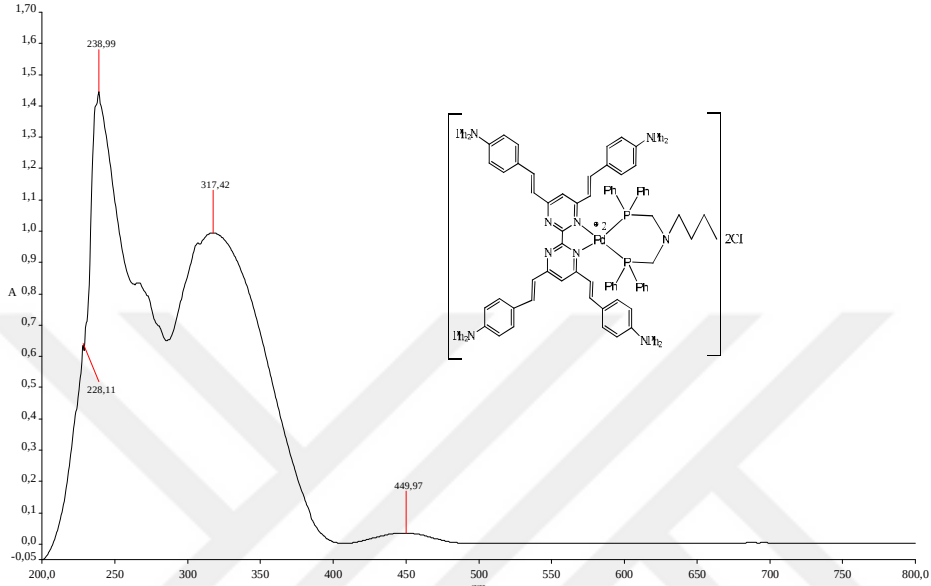
Şekil 4.117. Diklormetan içerisinde $[\text{Cu}(\text{L2})(\text{dppab})]\text{BF}_4$ bileşiğinin (13) Emisyon spektrumu

13 nolu bileşik için Şekil 4.117 de verilen emisyon spektrumuna göre emisyon dalga boyu (λ_{em})= 582 nm, absorpsiyon dalga boyu (λ_{abs}) = 779 nm olarak gözlenmiştir. Emisyon dalga boyu ve absorpsiyon dalga boyu arasındaki fark hipsokromik kayma olup, gözlenen stokes kayması band aralığının artmasına neden olmuştur. Emisyon $\pi-\pi^*$ ligand içi yük aktarımı ve metalden liganda yük aktarımından (MLCT) kaynaklıdır.



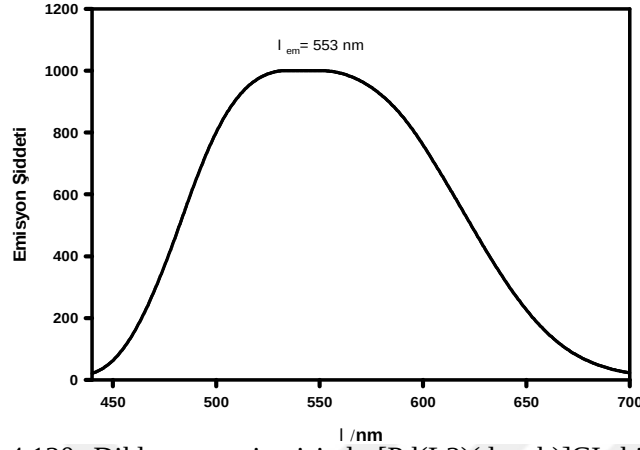
Şekil 4.118. $[\text{Cu}(\text{L2})(\text{dppab})]\text{BF}_4$ bileşiğinin (13) $(\alpha h\nu)^2$ karşı $h\nu$ gösterimi.

UV verilerinden oluşturulan Şekil 4.118 de verilen $(\alpha h\nu)^2 / E$ eğrisi 13 nolu bileşiğe ait olup bileşik için optik band aralığı $E_g = 2.54$ olarak belirlenmiştir.



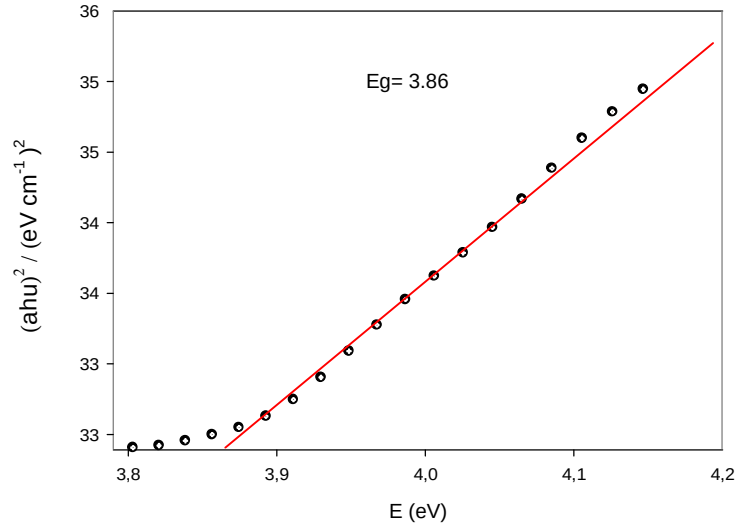
Şekil 4.119. [Pd(L2)(dppab)]Cl₂ bileşiğinin (14) UV-Vis Spektrumu

14 nolu bileşiğin UV-Vis spektrumu Şekil 4.119 de verilmektedir. Bileşik için 238 ve 317 nm de yoğun absorpsiyon banları görülmektedir ve bu bandlar fosfin ligandındaki geçişlerden kaynaklıdır. 317 nm'deki düşük enerjili absorpsiyon bandı $\pi-\pi^*$ geçişi olup metalden liganda yük aktarımı söz konusudur. 449 nm'deki düşük enerjili absorpsiyon bandı $\pi-\pi^*$ geçişi olup metalden liganda yük aktarımı söz konusudur ve görünür bölgeye denk geldiğinden bileşiğin floresans özellik gösterdiği belirlenmiştir



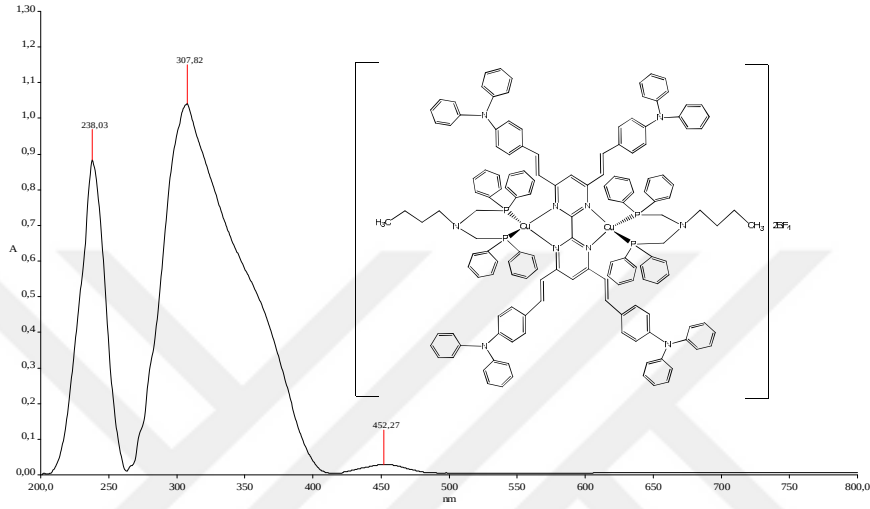
Şekil 4.120. Diklormetan içerisinde $[Pd(L2)(dppab)]Cl_2$ bileşiğinin (14) Emisyon spektrumu

14 nolu bileşik için Şekil 4.120 da verilen emisyon spektrumuna göre emisyon dalga boyu (λ_{em})= 553 nm, absorpsiyon dalga boyu (λ_{abs}) = 999 nm olarak gözlenmiştir. Emisyon dalga boyu ve absorpsiyon dalga boyu arasındaki fark hipsokromik kayma olup, gözlenen stokes kayması band aralığının artmasına neden olmuştur. Emisyon $\pi-\pi^*$ ligand içi yük aktarımı ve metalden liganda yük aktarımından (MLCT) kaynaklıdır.



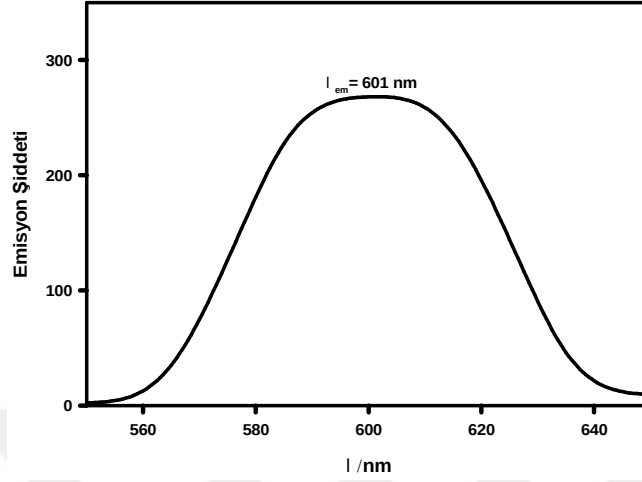
Şekil 4.121. $[Pd(L2)(dppab)]Cl_2$ bileşiğinin (14) $(ah\nu)^2$ karşı $h\nu$ gösterimi.

14 nolu bileşik için Şekil 4.121 de verilen $(\alpha h\nu)^2 / E$ eğrisi uv verileri kullanılarak oluşturulmuştur. Bileşik için optik band aralığı $E_g=3.86$ eV olarak belirlenmiştir.



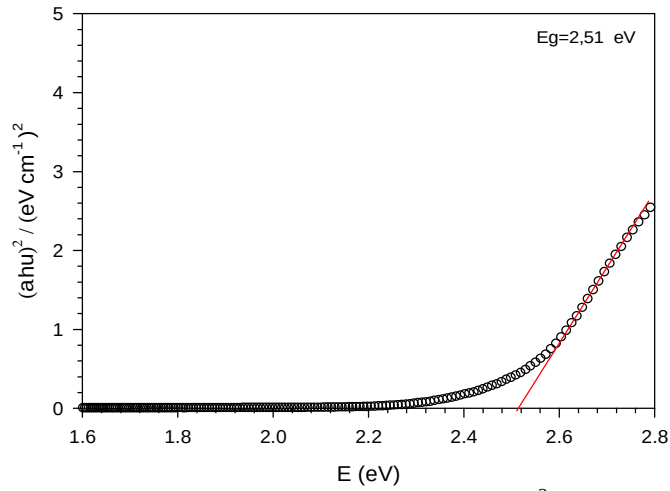
Şekil 4.122. $[Cu_2(L2)(dppab)_2](BF_4)_2$ bileşiğinin (15) UV-Vis Spektrumu

15 nolu bileşiğin UV-Vis spektrumu Şekil 4.122 de verilmektedir. Bileşik için 238 ve 307 nm de yoğun absorpsiyon banları görülmektedir ve bu bandlar fosfin ligandındaki geçişlerden dolayıdır. 432 nm'deki düşük enerjili absorpsiyon bandı $\pi - \pi^*$ geçişi olup metalden liganda yük aktarımı olduğunu göstermektedir.



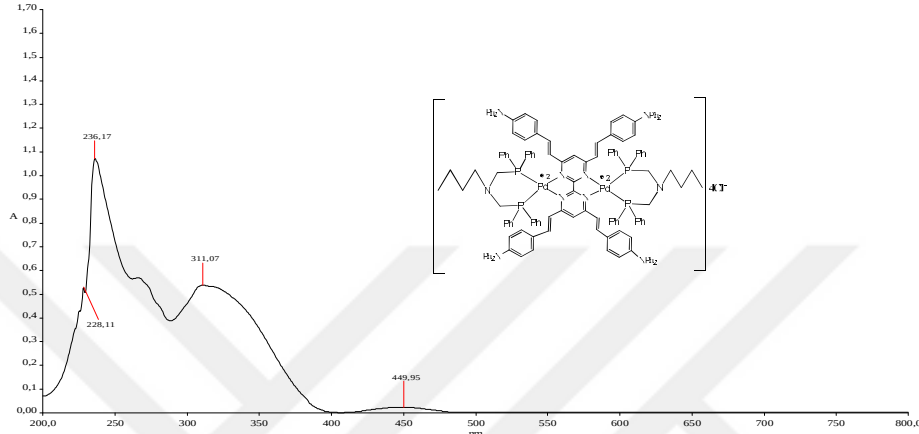
Şekil 4.123. Diklormetan içerisinde $[\text{Cu}_2(\text{L2})(\text{dppab})_2](\text{BF}_4)_2$ bileşiğinin (15) Emisyon spektrumu

15 nolu bileşik için Şekil 4.123 de verilen emisyon spektrumuna göre emisyon dalga boyu (λ_{em})= 601 nm, absorpsiyon dalga boyu (λ_{abs}) = 268 nm'dir. Emisyon dalga boyu ve absorpsiyon dalga boyu arasındaki fark batokromik kaymadır. Stokes kayması band aralığının artırmıştır. Emisyon π - π^* ligand içi yük aktarımı ve metalden liganda yük aktarımından (MLCT) kaynaklıdır.



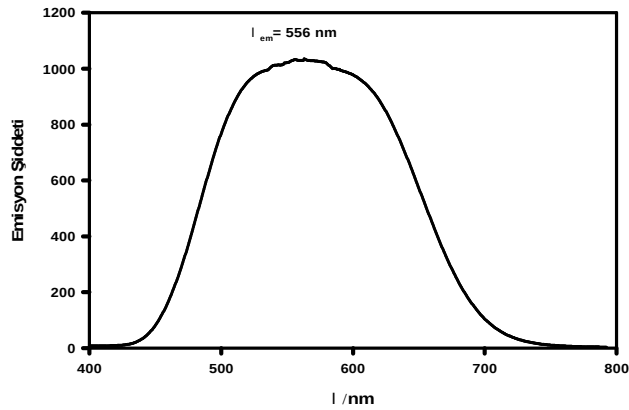
Şekil 4.124. $[\text{Cu}_2(\text{L2})(\text{dppab})_2](\text{BF}_4)_2$ bileşiğinin (15) $(\alpha h\nu)^2$ karşı $h\nu$ gösterimi.

15 nolu bileşik için Şekil 4.124 de verilen $(\alpha h\nu)^2 / E$ eğrisi UV verileri kullanılarak elde edilmiştir. Bileşik için optik band aralığı $E_g = 2.51$ olarak belirlenmiştir.



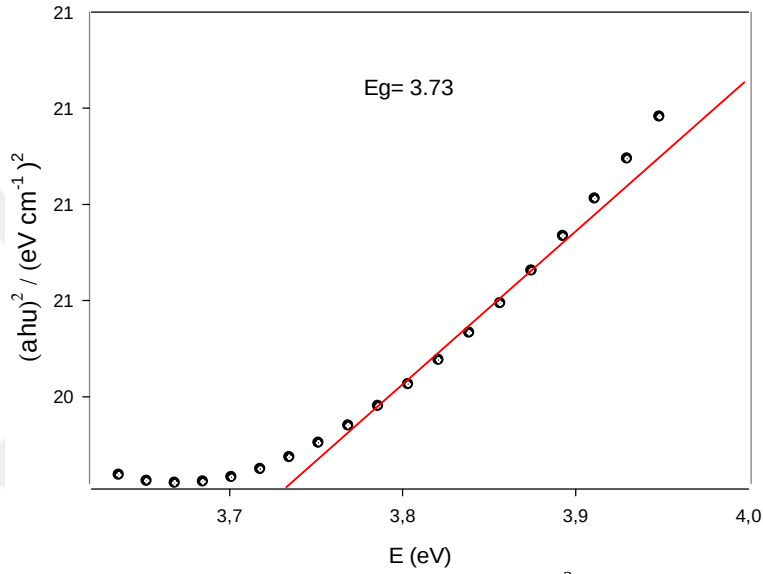
Şekil 4.125. $[\text{Pd}_2(\text{L2})(\text{dppab})_2]\text{Cl}_4$ bileşiğinin (16) UV-Vis spektrumu

16 nolu bileşiğin UV-Vis spektrumu şekil 4.125 de verilmektedir. Bileşik için 236, 311 ve 449 nm de yoğun absorpsiyon banları görülmektedir ve bu bandlar fosfin ligandındaki geçişlerden kaynaklıdır. 449 nm'deki düşük enerjili absorpsiyon bandı $\pi - \pi^*$ geçişi olup metalden liganda yük aktarımı söz konusudur.



Şekil 4.126. Diklormetan içerisinde $[\text{Pd}_2(\text{L2})(\text{dppab})_2]\text{Cl}_4$ bileşiğinin (16) Emisyon spektrumu

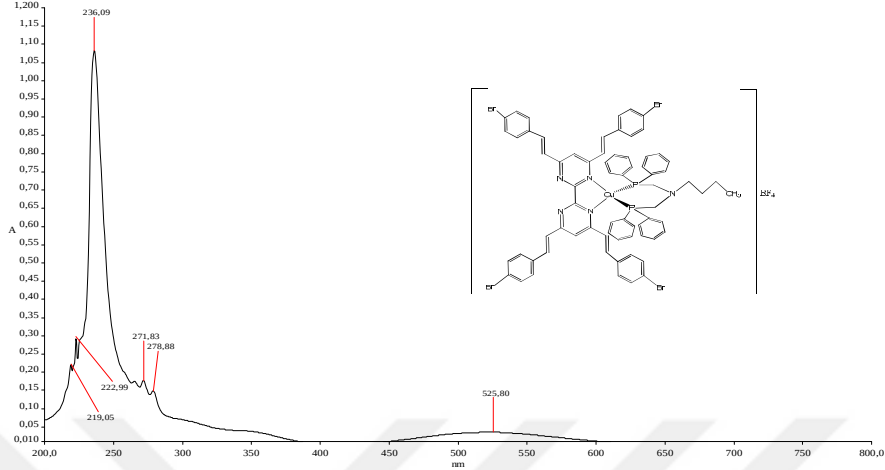
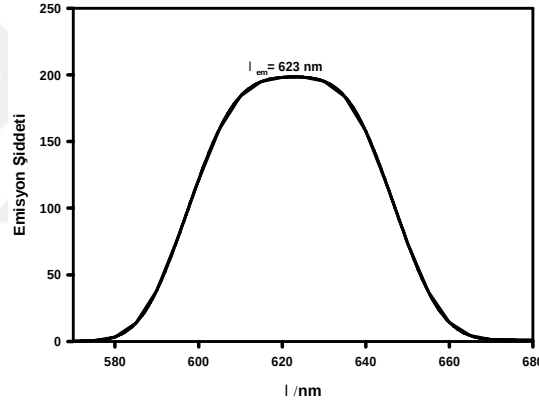
Şekil 4.126 da verilen 16 nolu bileşiğin emisyon spektrumuna göre emisyon dalga boyu (λ_{em})= 556 nm, absorpsiyon dalga boyu (λ_{abs}) = 1033 nm'dir. Emisyon dalga boyu ve absorpsiyon dalga boyu arasındaki fark hipsokromik kayma olup, gözlenen stokes kayması band aralığını arttırmıştır. Emisyon π - π^* ligand içi yük aktarımı ve metalden liganda yük aktarımından (MLCT) kaynaklıdır.



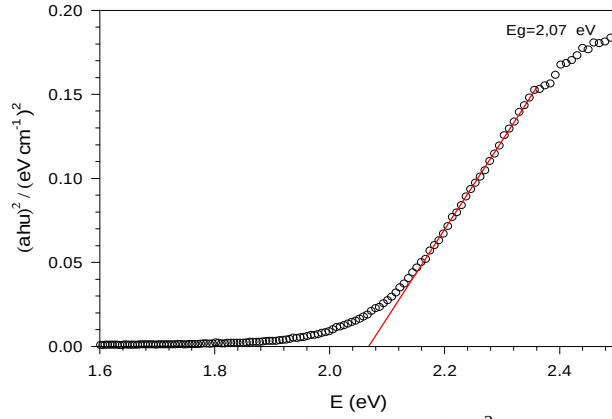
Şekil 4.127. $[Pd_2(L2)(dppab)]Cl_4$ bileşiğinin (16) $(\alpha h\nu)^2$ karşı $h\nu$ gösterimi.

16 nolu bileşik için UV verilerinden yararlanılarak oluşturulan $(\alpha h\nu)^2 / E$ eğrisi Şekil 4.127 de verilmiştir. Bileşik için optik band aralığı $E_g=3.73$ eV olarak belirlenmiştir.

17 nolu bileşiğin UV-Vis spektrumu Şekil 4.128 de verilmektedir. Bileşik için 236 ve 278 nm de yoğun absorpsiyon banları görülmektedir ve bu bandlar fosfin ligandındaki geçişleri göstermektedir. 525 nm'deki düşük enerjili absorpsiyon bandı π - π^* geçişi olup metalden liganda yük aktarımı söz konusudur ve görünür bölgeye denk geldiğinden bileşiğin floresans özellik gösterdiğini belirtir.

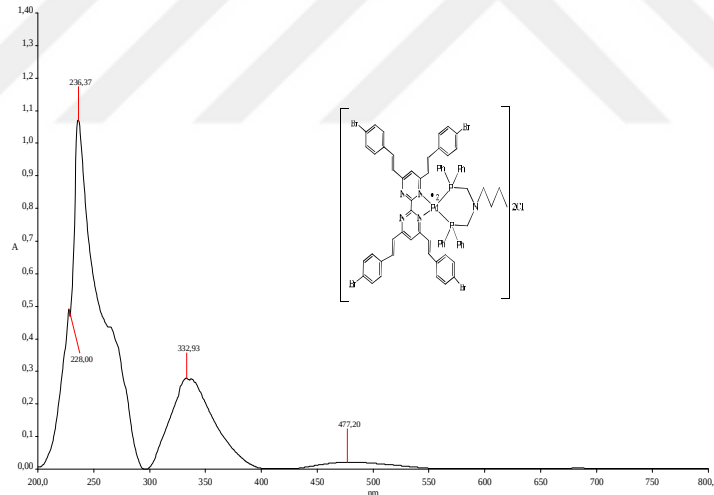
Şekil 4.128. [Cu(L3)(dppab)]BF₄ bileşiğinin(17) UV-Vis spektrumuŞekil 4.129. Diklormetan içerisinde [Cu(L3)(dppab)]BF₄ bileşiğinin (17) Emisyon spektrumu

Şekil 4.129 de verilen emisyon spektrumuna göre 17 nolu bileşik için emisyon dalga boyu (λ_{em})= 623 nm, absorpsiyon dalga boyu (λ_{abs}) = 198 nm olarak gözlenmiştir. Emisyon dalga boyu ve absorpsiyon dalga boyu arasındaki fark batokromik kaymayı vermiştir ve band aralığının artmasına neden olmuştur. Emisyon π - π^* ligand içi yük aktarımı ve metalden liganda yük aktarımından (MLCT) kaynaklıdır.



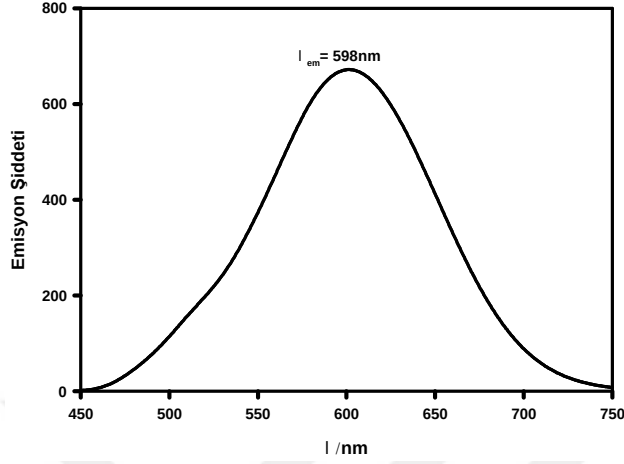
Şekil 4.130. [Cu(L3)(dppab)]BF₄ bileşiğinin (17) $(\alpha h\nu)^2$ karşı $h\nu$ gösterimi.

17 nolu bileşik için Şekil 4.130 da verilen $(\alpha h\nu)^2 / E$ eğrisi UV verileri kullanılarak elde edilmiştir. Bileşik için optik band aralığı $E_g=2.07$ eV olarak belirlenmiştir.



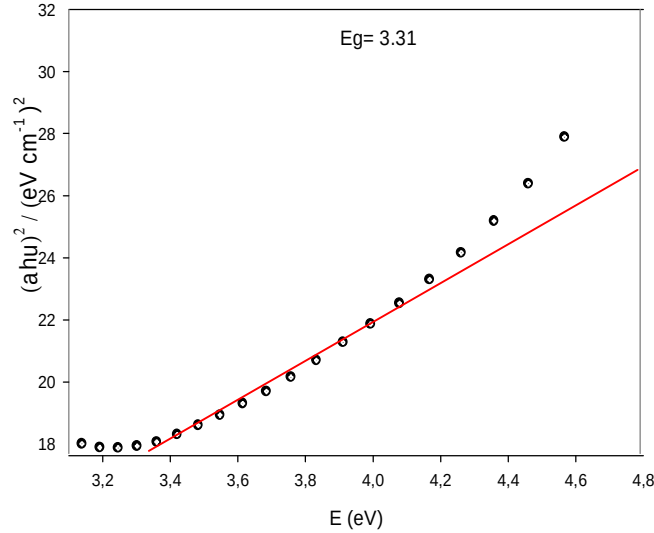
Şekil 4.131. [Pd(L3)(dppab)]Cl₂ bileşiğinin(18) UV-Vis Spektrumu

18 nolu bileşiğin UV-Vis spektrumu şekil 4.131 de verilmektedir. Bileşik için 236 ve 332 nm de yoğun absorpsiyon bandları fosfin ligandındaki geçişlerden kaynaklıdır. 477 nm'deki düşük enerjili absorpsiyon bandı $\pi - \pi^*$ geçişi olup metalden liganda yük aktarımı göstermektedir.



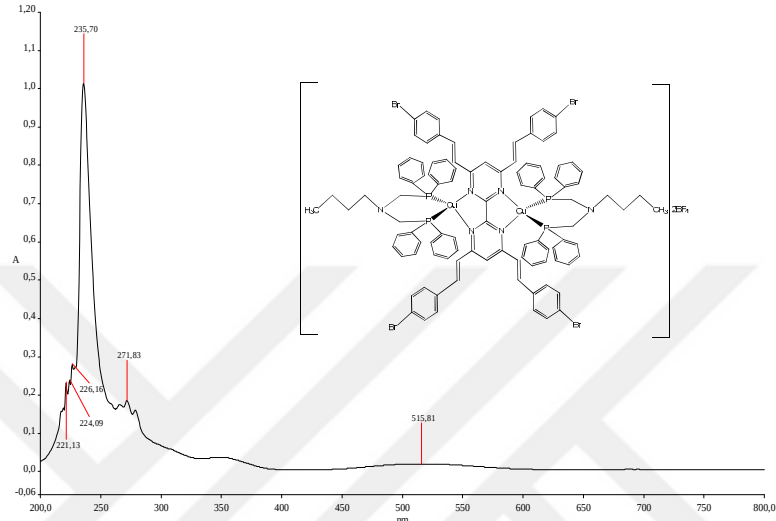
Şekil 4.132. Diklormetan içerisinde $[Pd(L3)(dppab)]Cl_2$ bileşiğinin (18) Emisyon spektrumu

Şekil 4.132 de verilen 18 nolu bileşiğin emisyon spektrumuna göre emisyon dalga boyu (λ_{em})= 598 nm, absorpsiyon dalga boyu (λ_{abs}) = 670 nm'dir. Emisyon dalga boyu ve absorpsiyon dalga boyu arasındaki fark olan hipsokromik kayma band aralığını arttırmıştır. Emisyon $\pi-\pi^*$ ligand içi yük aktarımı ve metalden liganda yük aktarımından (MLCT) kaynaklıdır.



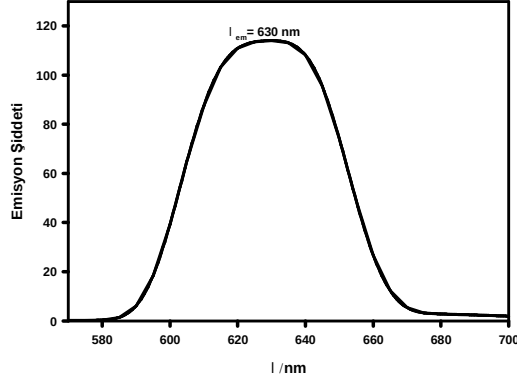
Şekil 4.133. $[Pd(L3)(dppab)]Cl_2$ bileşiğinin (18) $(\alpha h\nu)^2$ karşı $h\nu$ gösterimi.

18 nolu bileşik için UV verileri kullanılarak oluşturulan $(\alpha h\nu)^2 / E$ eğrisi Şekil 4.133 de verilmiştir. Bileşik için optik band aralığı $E_g=3.31$ eV olarak belirlenmiştir.



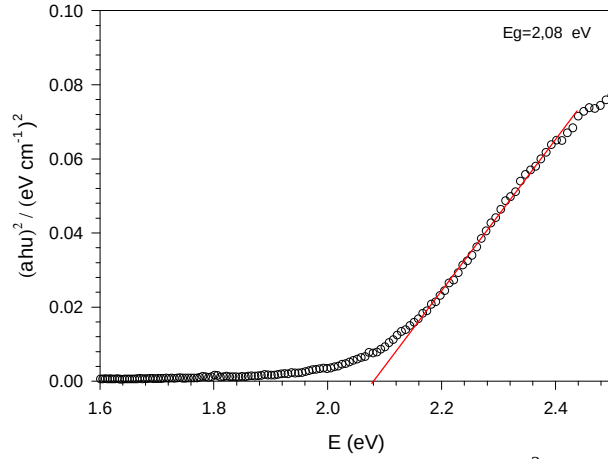
Şekil 4.134. $[\text{Cu}_2(\text{L3})(\text{dppab})_2](\text{BF}_4)_2$ bileşiğinin (19) UV-Vis spektrumu

19 nolu bileşiğin UV-Vis spektrumu şekil 4.134 de verilmektedir. Bileşik için 235 ve 271 nm de yoğun absorpsiyon banları görülmektedir ve bu bandlar fosfin ligandındaki geçişlerden kaynaklıdır. 358 nm'deki düşük enerjili absorpsiyon bandı $\pi-\pi^*$ geçişi olup metalden liganda yük aktarımı söz konusudur. 515 nm'deki düşük enerjili absorpsiyon bandı $\pi-\pi^*$ geçişi olup metalden liganda yük aktarımı söz konusudur ve görünür bölgeye denk geldiğinden bileşiğin floresans özellik gösterdiğini belirtmektedir.



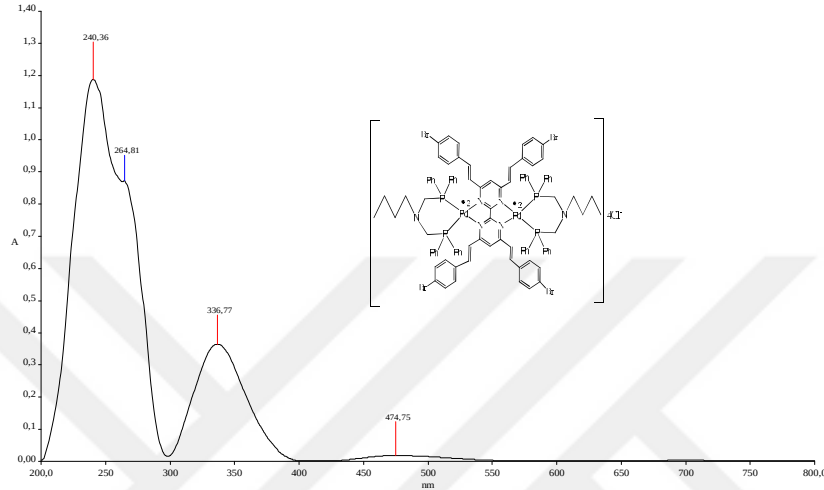
Şekil 4.135. Diklormetan içerisinde $[\text{Cu}_2(\text{L3})(\text{dppab})_2](\text{BF}_4)_2$ bileşiğinin (19) Emisyon spektrum

19 nolu bileşik için Şekil 4.135 de verilen emisyon spektrumuna göre emisyon dalga boyu (λ_{em})= 630 nm, absorpsiyon dalga boyu (λ_{abs}) = 114 nm olarak gözlenmiştir. Emisyon dalga boyu ve absorpsiyon dalga boyu arasındaki fark batokromik kayma olup, gözlenen stokes kayması band aralığının artmasına neden olmuştur. Emisyon π - π^* ligand içi yük aktarımı ve metalden liganda yük aktarımından (MLCT) kaynaklıdır.



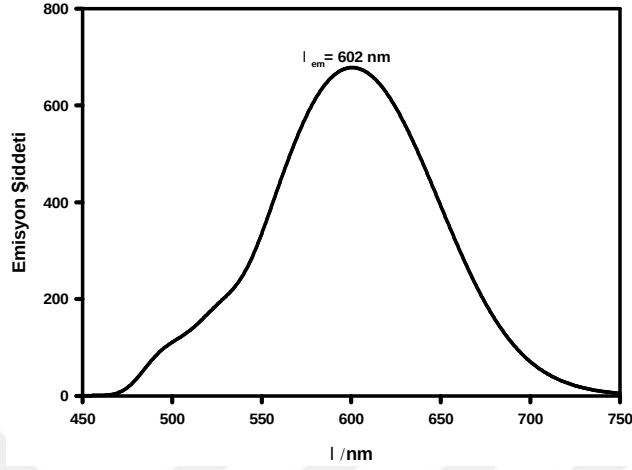
Şekil 4.136. $[\text{Cu}_2(\text{L3})(\text{dppab})_2](\text{BF}_4)_2$ bileşiğinin (19) $(\alpha h\nu)^2$ karşı $h\nu$ gösterimi.

19 nolu bileşik için Şekil 4.136 da verilen $(\alpha h\nu)^2 / E$ eğrisi UV verileri kullanılarak elde edilmiştir. Bileşik için optik band aralığı $E_g=2.08$ eV olarak belirlenmiştir.



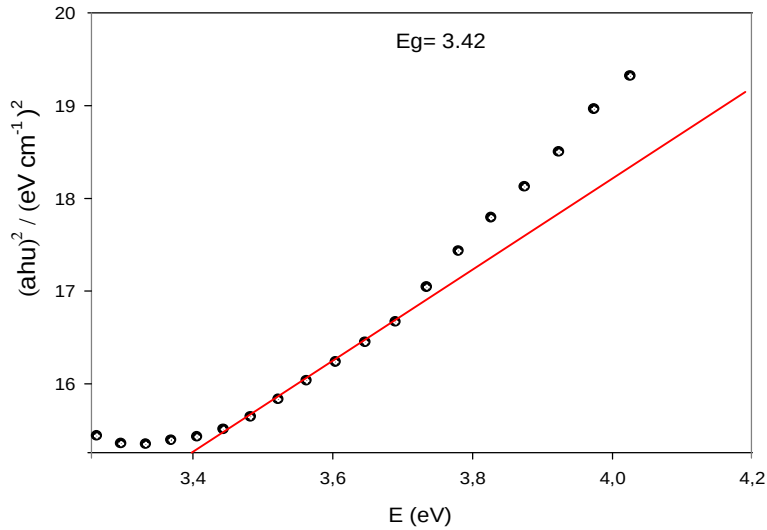
Şekil 4.137. $[Pd_2(L3)(dppab)_2]Cl_4$ bileşiğinin (20) UV-Vis spektrumu

20 nolu bileşiğin UV-Vis spektrumu Şekil 4.137 de verilmektedir. Bileşik için 240 ve 336 nm de yoğun absorpsiyon banları görülmektedir ve bu bandlar fosfin ligandındaki geçişlerden kaynaklıdır. 474 nm'deki düşük enerjili absorpsiyon bandı $\pi-\pi^*$ geçişi olup metalden liganda yük aktarımı söz konusudur.



Şekil 4.138. Diklormetan içerisinde [Pd₂(L3)(dppab)₂]Cl₄ bileşiğinin (20) Emisyon spektrumu

20 nolu bileşik için Şekil 4.138 de verilen emisyon spektrumuna göre emisyon dalga boyu (λ_{em})= 602 nm, absorpsiyon dalga boyu (λ_{abs}) = 677 nm olarak gözlenmiştir. Emisyon dalga boyu ve absorpsiyon dalga boyu arasındaki fark hipsokromik kayma olup, gözlenen Stokes kayması band aralığının arttırmıştır.



Şekil 4.139. [Pd₂(L3)(dppab)₂]Cl₄ bileşiğinin (20) $(\alpha h\nu)^2$ karşı $h\nu$ gösterimi.

20 nolu bileşik için Şekil 4.139 de verilen $(\alpha h\nu)^2 / E$ eğrisi UV verileri kullanılarak elde edilmiştir. Bileşiğin optik band aralığı (E_g^{opt}) $E_g=3.42$ eV olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.20. Bileşikler için belirlenen fotofiziksel özellikler

Bileşikler	Fotofiziksel Özellik	Emisyon (nm)	Absorpsiyon (nm)	Stokes kayması	E_g^{opt} (eV)
9	+	686	10	Batokromik	1.86
10	+	613	485	Batokromik	3.04
11	+	676	24	Batokromik	1.87
12	+	616	507	Batokromik	2.97
13	+	582	779	Hipsokromik	2.54
14	+	553	999	Hipsokromik	3.86
15	+	601	268	Batokromik	2.51
16	+	556	1033	Hipsokromik	3.73
17	+	623	198	Batokromik	2.07
18	+	598	670	Hipsokromik	3.31
19	+	630	114	Batokromik	2.08
20	+	602	677	Hipsokromik	3.42

Elde edilen bileşiklerin fotofiziksel özellikleri Çizelge 4.20 de verilmiştir. Absorpsiyon ve emisyon dalga boyu arasındaki fark stokes kaymasını vermektedir. Batokromik kayma fotofiziksel özelliklerin artmasına neden olurken hipsokromik kayma fotofiziksel özelliklerin azalmasına neden olmaktadır. Emisyon dalga boylarına bakıldığında görünür bölge aralığına denk geldiğinden tüm bileşiklerin fotofiziksel özelliğe sahip olduğu görülmüştür. Çizelge 4.20 de verilen E_g^{opt} (eV) bileşiklerin optik bant aralıklarını vermekte olup elektronik geçişlerin olması için gereken enerji hakkında bilgi vermektedir. Elektronik geçişlerin başlaması için gereken enerji azaldıkça elektronik geçişler arttığından bileşiğin sergilediği optik

özellik artmaktadır. Dolayısıyla Çizelgedan da görüldüğü gibi sentezlenen Cu(I) bileşiklerinin optik band aralıkları görünür bölge enerji aralığında olmuştur. Pd(II) bileşiklerinde ise yalnız 12 nolu bileşiğin optik band aralığı görünür bölge enerji aralığında olmuştur. En düşük optik bant aralığı Cu(I) bileşiklerinde gözlenirken en yüksek bant aralığı Pd(II) bileşiklerinde görülmüştür.

Sentezlenen Cu(I) ve Pd(II) komplekslerinde tek ve çift metal iyonu içermesi arasında emisyon dalga boyu ve optik band aralıkları arasında önemli farklılıklar oluşmamıştır. Literatürde yapılan çalışmalarda tek ve çift metal iyonu içeren kompleks bileşiklerde fotofiziksel özelliklerde metal iyonları arasındaki etkileşimlerin aradaki bağlantı grubu üzerinden olduğu belirtilmektedir (Bilakhiya vd., 2003; Chao vd., 2011; Plummer vd., 2003; Chao vd., 2011). Metal iyonları arasındaki bağlantı grupları üzerinden meydana gelen etkileşimler ile fotofiziksel özellikler tek ve çift çekirdekli metal komplekslerinde birbirine yakın veya farklı olabilmektedir. Bizim bileşiklerimizde metal iyonları arasındaki bağlantı grubu aynı olması nedeniyle önemli değişiklikler oluşmamıştır. Fotofiziksel özellikler ligandların yapısına göre değişiklik göstermiştir.

4.3. Dönüşümlü Voltamogramlar

Dönüşümlü voltametri, bileşiklerin indirgenme yükseltgenme özelliklerinden yararlanarak elektrokimyasal olarak karakterizasyon için kullanışlı bir metottur. Bazı araştırma alanlarında dönüşümlü voltametri karakterizasyon için standart teknik olarak kullanılmaktadır (Brabec vd., 2010).

Dönüşümlü voltamogramlar (DV) Gamry(Interface 1000) potansiyostat/galvanostat ile 3 elektrot tekniği kullanılarak elde edilmiştir. Ferrosenin, yükseltgenme potansiyeli (E_{ox}) ve indirgenme potansiyelini (E_{red}) belirlenerek referans olarak kullanılmıştır.

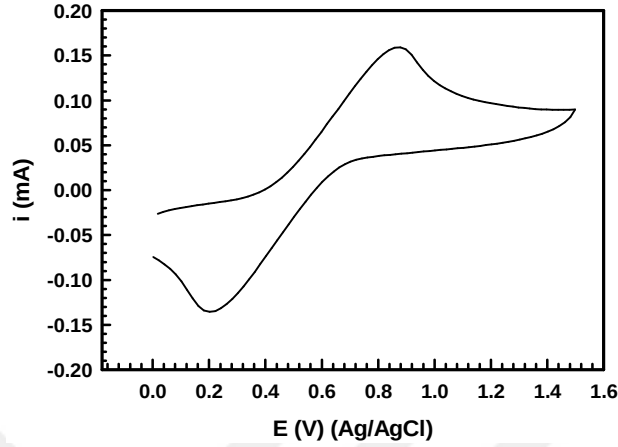
DV ölçümlerinde çalışma elektrotu olarak Pt / camsı karbon, karşı elektrot olarak 2 cm² yüzey alanına sahip platin levha ve referans elektrot olarak doygun gümüş-gümüş klorür elektrot (Ag/AgCl) kullanılmıştır. Sentezlenen ligand, metal

komplekslerin $1 \times 10^{-3} \text{M}$ çözeltisi hazırlanmıştır ve bu çözeltilerin iletkenliğin artırılması için destek elektrolit olarak 0,1M TBAP kullanılarak 100 mV s^{-1} tarama hızında dönüşümlü voltamogramlar elde edilmiştir.

Çalışma elektrotları önce 320 grit zımpara kağıtları sonra 1200 grit zımpara kağıtları ile parlatılıp $0.25 \mu\text{m}$ çapındaki alümina ile temizlenmiştir. Daha sonra sırasıyla etilalkol, tetrahidrofuran ve diklormetan ile yıkanmıştır.

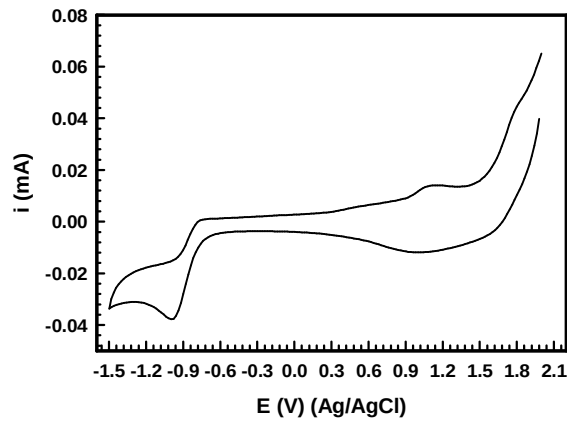
Voltamogramlarda öncelikle oksidasyon ve redüksiyon bölgeleri belirlenmelidir. Sentezlenen bileşikler için $25\text{-}500 \text{ mV s}^{-1}$ aralığında yapılan çalışmalarda en uygun tarama hızı 100 mV s^{-1} olarak belirlenmiş ve voltamogramlar bu tarama hızında elde edilmiştir. Dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak metal kompleksinin elektrokimyasal özelliklerinin belirlenebilmesi için kompleksin yanı sıra kompleksin sentezinde kullanılan metal ya da komplekste metale koordine olmuş ligandın voltamogramı da alınmıştır.

Çalışmalarda HOMO-LUMO enerjileri hesaplamasında kullanılmak üzere ferrosenin dönüşümlü voltamogramı alınarak potansiyeller belirlenmiştir. Camı karbon elektrotta 0,01M ferrosenin 0,1 M TBAP+diklorometandaki çözeltisinde 25°C de 100 mV s^{-1} tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogramı Şekil 4.140'de verilmektedir. Ferrosenin yükseltgenme ve indirgenme potansiyelleri sırasıyla 0,872 V ve 0,202 V (Ag/AgCl); yükseltgenme ve indirgenme başlangıç potansiyelleri (onset potential) 0,298 V ve 0,756 V (Ag/AgCl) olarak belirlenmiştir.



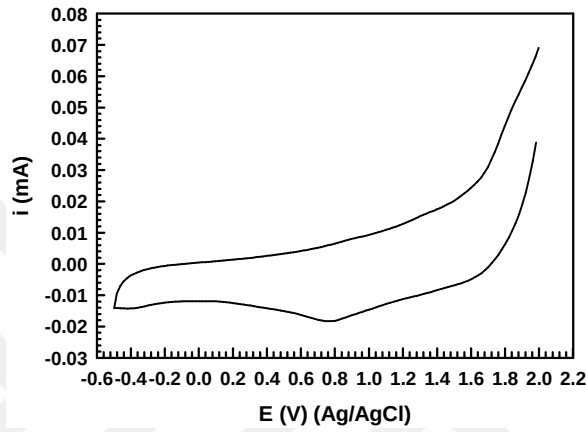
Şekil 4.140. 0,01 M ferrosenin 0,1M TBAP + diklorometan çözeltisinde 25°C de 100 mVs^{-1} tarama hızı ile camsı karbon elektrotta elde edilen dönüşümlü voltamogramı.

Camsı karbon elektrotun diklormetan ve 0,1 M TBAP destek elektroliti içerisinde 25°C de 100 mV s^{-1} tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramı Şekil 4.141’de verilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi diklorometan çözeltisinde -1.0 V -1.5 V aralığında oluşan anodik ve katodik pikler bileşiklerin elektrokimyasal özelliklerinin tanımlanmasında kullanılabilecektir. Daha pozitif ve daha negatif potansiyellerde çözelti davranışı baskın olacaktır.



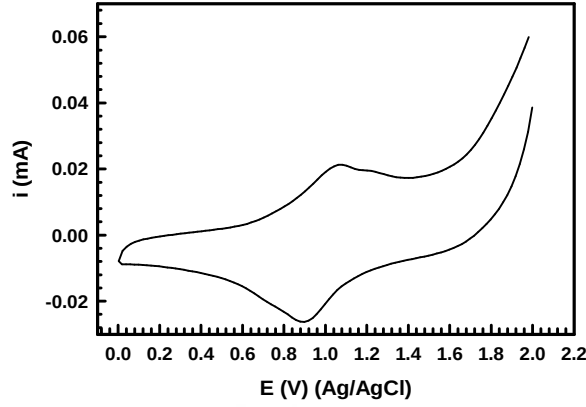
Şekil 4.141. 0,1 M TBAP + diklorometan çözeltisinde 25°C de 100 mVs^{-1} tarama hızı ile camsı karbon elektrotta elde edilen dönüşümlü voltamogramı.

Çözücü davranışından sonra metal komplekslerinin hazırlanmasında kullanılan L1(6), L2(7) ve L3(8) ligandlarının elektrokimyasal davranışları camı karbon elektrotta belirlenerek indirgenme yükseltgenme potansiyelleri belirlenmiştir.



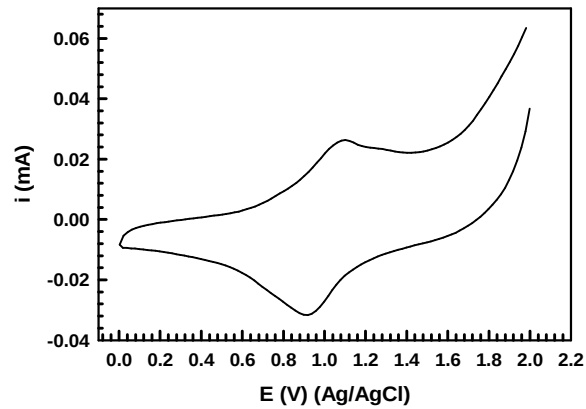
Şekil 4.142. 0,001 M ([4,4',6,6'-tetrakis(N,N-etilaminostiril)-[2,2']biprimidin]) (L1) (6) 0,1 M TBAP + diklorometan çözeltisinde 25 °C de 100 mVs⁻¹ tarama hızı ile camı karbon elektrotta elde edilen dönüşümlü voltamogramı.

Sentezlenen 6 nolu bileşiğin destek elektrolit içeren TBAP + diklorometan çözeltisinde camı karbon elektrot kullanarak elde edilen dönüşümlü voltamogramı Şekil 4.142'de verilmektedir. 6 nolu bileşiğin sırasıyla katodik ve anodik yönte pik potansiyeli 0,764 V ve 0,874 V belirlenmiştir. İndirgenme ve yükseltgenme başlangıç potansiyelleri ise sırasıyla 1,180 V ve 0,740V olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.143. 0,001 M [(4,4',6,6'-tetrakis(N,N-fenilaminostiril)-[2,2']biprimidin)] (L2) (7) 0,1 M TBAP + diklorometan çözeltisinde 25°C de 100 mVs⁻¹ tarama hızı ile camı karbon elektrotta elde edilen dönüşümlü voltamogramı.

Sentezlenen 7 nolu bileşiğin camı karbon elektrotta 0,1M TBAP + diklorometan çözeltisinde 100 mV s⁻¹ tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramı Şekil 4.143'de verilmektedir. 7 nolu bileşiğin sırasıyla negatif ve pozitif yöndeki pik potansiyelleri 0,892 V ve 1,072 V iken başlangıç potansiyelleride 1,276 V ve 0,578 V olarak belirlenmiştir.

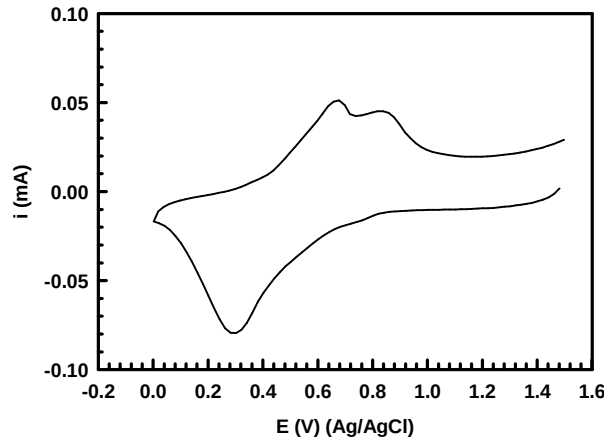


Şekil 4.144. 0,001 M [(4,4',6,6'-tetrakis(4-bromobenzen)vinil)-[2,2']biprimidin)] (L3) (8) 0,1 M TBAP + diklorometan çözeltisinde 25°C de 100 mVs⁻¹ tarama hızı ile camı karbon elektrotta elde edilen dönüşümlü voltamogramı.

8 nolu bileşiğin 0,1 M TBAP destek elektroliti içeren diklorometan çözeltisi içerisinde camı karbon elektrotta 25 °C de 100 mV s⁻¹ tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogram Şekil 4.144’de verilmektedir. 8 nolu bileşiğin indirgenme ve yükseltgenme pik potansiyelleri sırasıyla 0,912 V ve 1,102 V başlangıç potansiyelleri ise sırasıyla 0,592 V ve 1,258 V olarak belirlenmiştir.

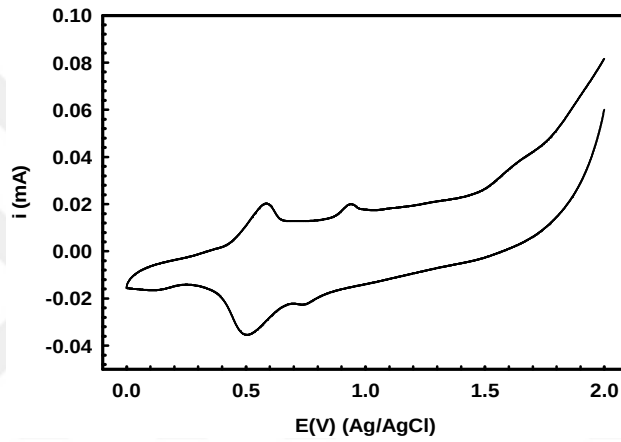
Bakır(I) komplekslerin sentezinde kullanılan, tetrakis(asetonitril) bakır(I) tetrafloroboratın 0,1 M TBAP + diklorometanda katodik yönde taranarak indirgenme yükseltgenme davranışları belirlenmiştir.

0,001 M tetrakis(asetonitril)bakır(I)tetrafloroborat’ın 0,1 M TBAP destek elektrolitinde diklorometan çözeltisi içerisinde camı karbon elektrot ile 25 °C de 100 mV s⁻¹ tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramı Şekil 4.145’da verilmektedir. Şekilde katodik yönde bakır (I) den (0)’a indirgenme 0,294V ve yükseltgenme yönünde bakır (0)dan bakır(I) 0,674V ve bakır (II) ye 0,832V olmak üzere iki adet yükseltgenme piki görülmektedir. Sentezlenen bakır(I) metal komplekslerinde tetrakis(asetonitril)bakır(I)tetrafloroborat’ın voltamogramında benzer şekilde katodik yönde koordinasyona katılan ligand gruplarının varlığı ile negatife kayan Cu(I) indirgenmesine ait tek pik elde edilmiştir.



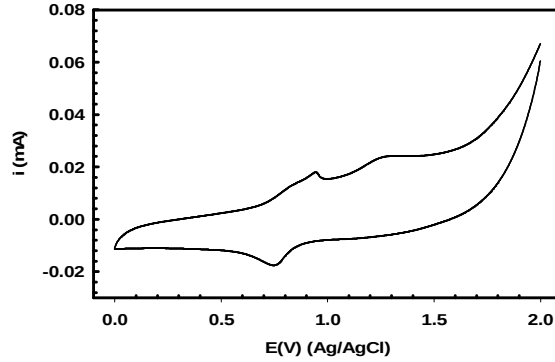
Şekil 4.145. 0,001 M tetrakis(asetonitril)bakır(I) tetrafloroborat’ın 0,1 M TBAP+ diklorometan çözeltisinde 25°C de 100 mVs⁻¹ tarama hızı ile camı karbon elektrotta elde edilen dönüşümlü voltamogramı.

Sentezlenen 3 nolu bileşiğin $[\text{Cu}(\text{MeCN})_2(\text{dppab})]\text{BF}_4$ destek elektrolit içeren TBAP + diklorometan çözeltisinde camısı karbon elektrot kullanarak elde edilen dönüşümlü voltamogramı Şekil 4.146’de verilmektedir. Şekilde verilen voltamogramda bileşiğe ait iki adet indirgenme ve iki adet oksidasyon pikleri görülmektedir. Kompleksin katodik yöndeki pik potansiyelleri 0,737V ve 0,496V anodik yöndeki pik potansiyelleri 0,583 V ve 0,943 V olarak belirlenmiştir.

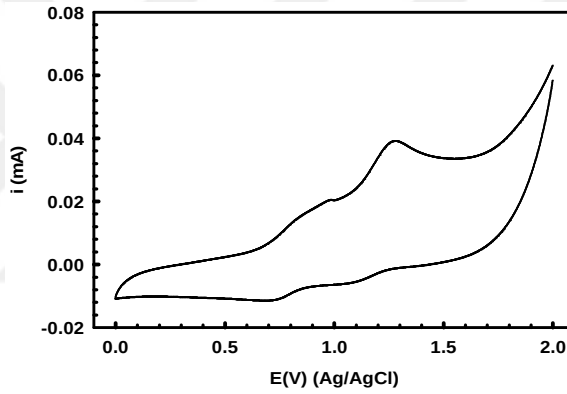


Şekil 4.146. 0,001 M $[\text{Cu}(\text{MeCN})_2(\text{dppab})]\text{BF}_4$ ’ın (3) 0,1 M TBAP + diklorometan çözeltisinde 25°C de 100 mVs^{-1} tarama hızı ile camısı karbon elektrotta elde edilen dönüşümlü voltamogramı.

Sentezlenen 9 nolu bileşiğin $[\text{Cu}(\text{L1})(\text{dppab})]\text{BF}_4$ 0,1 M TBAP destek elektroliti ile diklorometan çözeltisinde camısı karbon elektrot ile 25 °C de 100 mV s^{-1} tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramı Şekil 4.147’de verilmektedir. L1 ve dppab ligandlarının bağlanması ile Bakır(I)’e ait indirgenme ve yükseltgenme potansiyelleri tetrakis (asetonitril)bakır tetrafloroborat tuzunda elde edilen değerlere göre kaymıştır. Sırasıyla katodik ve anodik yönde elde edilen piklerin pik potansiyeli 0,747 V ve 0,943 V belirlenmiştir. Bu piklerden 0,747 V da oluşan Cu(I) indirgenme pikine karşılık gelmektedir. Katodik ve anodik başlangıç potansiyelleri ise sırasıyla 0,855 V ve 0,727 V olarak hesaplanmıştır.

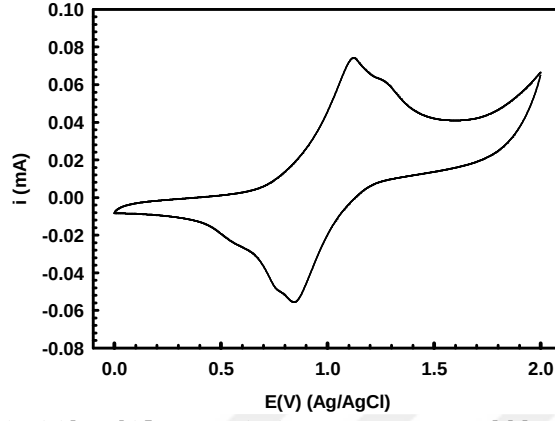


Şekil 4.147. $[\text{Cu}(\text{L1})(\text{dppab})]\text{BF}_4$ 'ın (9) 0,1M TBAP + diklorometan çözeltisinde 25°C de 100 mVs^{-1} tarama hızı ile camısı karbon elektrotta elde edilen dönüşümlü voltamogramı.



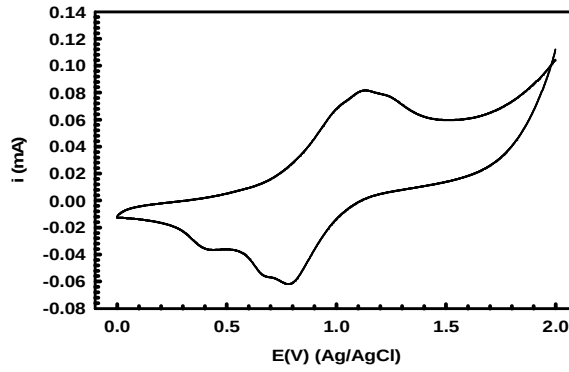
Şekil 4.148. $[\text{Cu}_2(\text{L1})(\text{dppab})_2](\text{BF}_4)_2$ 'in (11) 0,1 M TBAP+diklorometan çözeltisinde 25°C de 100 mVs^{-1} tarama hızı ile camısı karbon elektrotta elde edilen dönüşümlü voltamogramı.

Sentezlenen 11 nolu bileşiğin 0,1 M TBAP destek elektroliti ile diklorometan çözeltisinde camısı karbon elektrot ile 25°C de 100 mV s^{-1} tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramı Şekil 4.148'da verilmektedir. Çift çekirdekli Cu kompleksinin katodik yönde bakır (I) den (0)'a indirgenme 1,031V ve yükseltgenme yönünde bakır (0)'dan bakır (I) 0,970V ve bakır (II)'ye 1,265V olmak üzere iki adet yükseltgenme piki görülmektedir. Pik başlangıç potansiyelleri 1,031V ve 0,970V olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.149. $[\text{Cu}(\text{L2})(\text{dppab})]\text{BF}_4$ 'in (13) 0,1 M TBAP + diklorometan çözeltisinde 25°C de 100 mVs^{-1} tarama hızı ile camı karbon elektrotta elde edilen dönüşümlü voltamogramı.

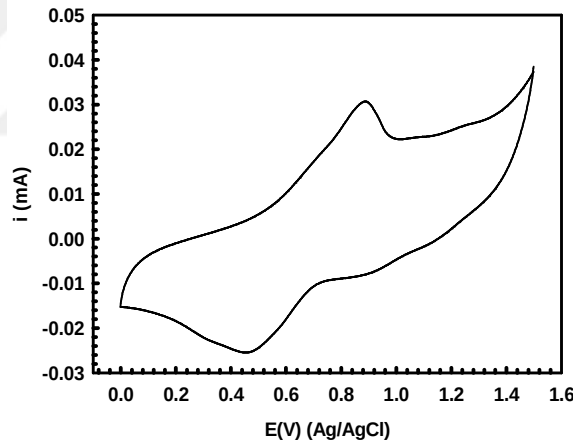
Sentezlenen 13 nolu bileşiğin destek elektrolit içeren TBAP + diklorometan çözeltisinde camı karbon elektrot kullanarak elde edilen dönüşümlü voltamogramı Şekil 4.149'de verilmektedir. Bileşiğin sırasıyla katodik ve anodik yönde pik potansiyeli 0,835 V ve 1,124 V belirlenmiştir. Pik başlangıç potansiyelleri ise sırasıyla 1,055 V ve 0,760 V olarak hesaplanmıştır.



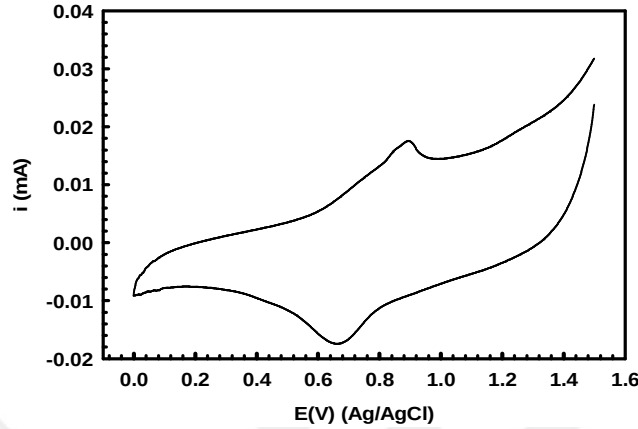
Şekil 4.150. $[\text{Cu}_2(\text{L2})(\text{dppab})_2](\text{BF}_4)_2$ 'in (15) 0,1 M TBAP + diklorometan çözeltisinde 25°C de 100 mVs^{-1} tarama hızı ile camı karbon elektrotta elde edilen dönüşümlü voltamogramı.

15 nolu bileşiğin 0,1M TBAP destek elektroliti ile diklorometan çözeltisinde camısı karbon elektrot ile 25°C’de 100mVs⁻¹ tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramı Şekil 4.150’de verilmektedir. Çift çekirdekli Cu kompleksinin katodik yönde 0,785V ve 0,665V olmak üzere iki adet indirgenme piki ve anodik yönde 1,120V yükseltgenme piki görülmektedir. Pik başlangıç potansiyelleri ise sırasıyla 1,053 V ve 0,764 V olarak belirlenmiştir.

Sentezlenen 17 nolu bileşiğin ([Cu(L3)(dppab)]BF₄) 0,1M TBAP destek elektroliti ile diklorometan çözeltisinde camısı karbon elektrot ile 25°C’de 100 mVs⁻¹ tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramı Şekil 4.151’de verilmektedir. Kompleksin sırasıyla katodik ve anodik yönde pik potansiyeli 0,450 V ve 0,890V belirlenmiştir. Pik başlangıç potansiyelleri ise sırasıyla 0,804 V ve 0,702 V olarak hesaplanmıştır.

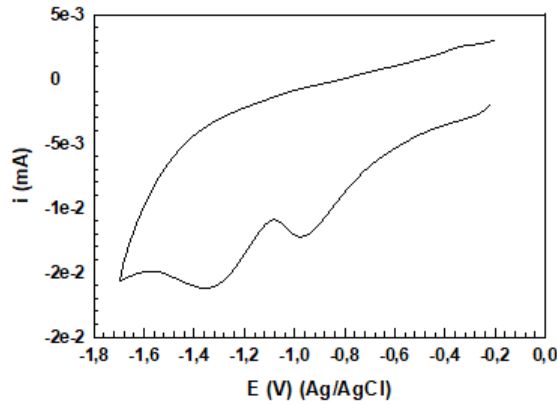


Şekil 4.151. [Cu(L3)(dppab)]BF₄’in (17) 0,1 M TBAP + diklorometan çözeltisinde 25°C de 100 mVs⁻¹ tarama hızı ile camısı karbon elektrotta elde edilen dönüşümlü voltamogramı.



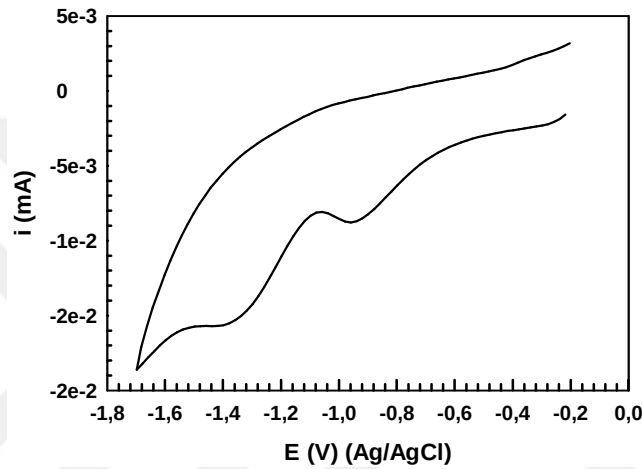
Şekil 4.152. $[\text{Cu}_2(\text{L3})(\text{dppab})_2]2\text{BF}_4$ (19) + 0,1 M TBAP + diklorometan çözeltisinde 25°C de 100 mVs^{-1} tarama hızı ile camı karbon elektrotta elde edilen dönüşümlü voltamogramı.

Şekil 4.152’da 19 nolu bileşiğin 0,1M TBAP destek elektroliti ile diklorometan çözeltisinde camı karbon elektrot ile 25°C de 100 mV s^{-1} tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramı verilmektedir. Çift çekirdekli Cu kompleksinin katodik yönde 0,660V indirgenme piki ve anodik yönde 0,896V ta yükseltgenme piki görülmektedir. Pik başlangıç potansiyelleri sırasıyla 0,806 V ve 0,606 V olarak belirlenmiştir.



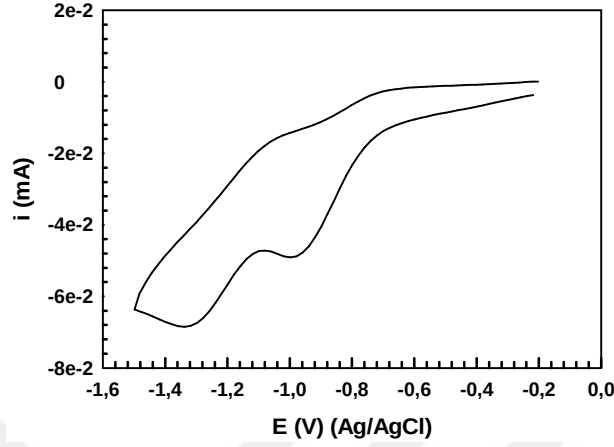
Şekil 4.153. $[\text{PdCl}_2(\text{dppab})]$ ’in (4) 0,1 M TBAP + diklorometan çözeltisinde 25°C de 100 mVs^{-1} tarama hızı ile camı karbon elektrotta elde edilen dönüşümlü voltamogramı.

Sentezlenen 4 nolu bileşiğin destek elektrolit içeren TBAP + diklorometan çözeltisinde camısı karbon elektrot kullanarak elde edilen dönüşümlü voltamogramı Şekil 4.153’de verilmektedir. Bileşiğin katodik yöndeki pik potansiyelleri sırasıyla -0,921 V ve -1,290 V olarak belirlenmiştir. İndirgenme başlangıç potansiyelleri ise sırasıyla -0657 V ve -1.099 V olarak belirlenmiştir.



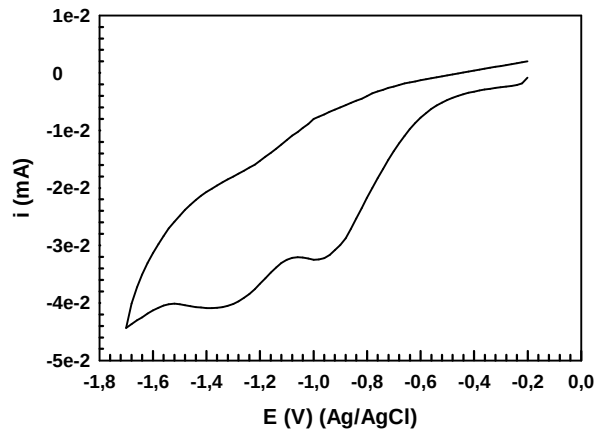
Şekil 4.154. $[Pd(L1)(dppab)]Cl_2$ 'in (10) 0,1 M TBAP + diklorometan çözeltisinde $25^\circ C$ de $100mVs^{-1}$ tarama hızı ile camısı karbon elektrotta elde edilen dönüşümlü voltamogram.

Sentezlenen 10 nolu bileşiğin destek elektrolit içeren TBAP + diklorometan çözeltisinde camısı karbon elektrot kullanarak elde edilen dönüşümlü voltamogramı Şekil 4.154’de verilmektedir. L1 ve dppab ligandlarının bağlanması ile Pd(II) e ait indirgenme ve yükseltgenme potansiyelleri $PdCOD_2$ tuzunda elde edilen değerlere göre kaymıştır. Potansiyeldeki kaymalar Pd(II)’e koordine olan grupların değişmesinden kaynaklanmaktadır. Kompleksin katodik pik potansiyeli -0.930 V ve -1.370 V belirlenmiştir. Pik başlangıç potansiyelleri ise sırasıyla -0.688 V ve -1.160 V olarak belirlenmiştir.



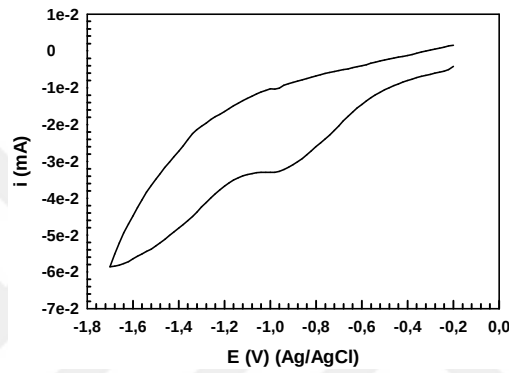
Şekil 4. 155. $[\text{Pd}_2(\text{L1})(\text{dppab})_2]\text{Cl}_4$ 'in (12) 0,1 M TBAP+ diklorometan çözeltisinde 25°C de 100 mVs^{-1} tarama hızı ile camısı karbon elektrotta elde edilen dönüşümlü voltamogramı.

12 nolu bileşiğin 0,1M TBAP destek elektroliti ile diklorometan çözeltisinde camısı karbon elektrot ile 25°C de 100 mVs^{-1} tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramı Şekil 4.155'da verilmektedir. Şekilde katodik yöndeki indirgenme pik potansiyelleri -0.997 V ve -1.356 V olarak görülmektedir. Başlangıç potansiyelleri -0.719 V ve -1.180 V olarak belirlenmiştir.



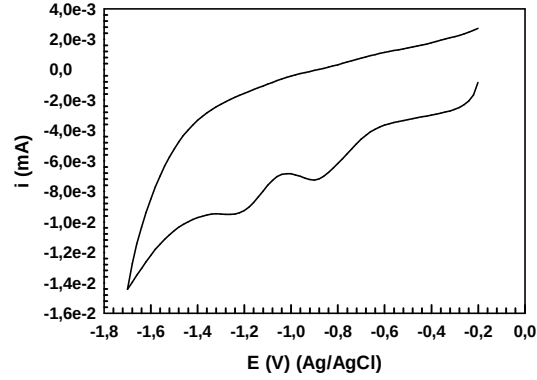
Şekil 4.156. $[\text{Pd}(\text{L2})(\text{dppab})]\text{Cl}_2$ 'in (14) 0,1 M TBAP + diklorometan çözeltisinde 25°C de 100 mVs^{-1} tarama hızı ile camısı karbon elektrotta elde edilen dönüşümlü voltamogramı.

Şekil 4.156'da 14 nolu bileşiğin 0,1M TBAP destek elektroliti ile diklorometan çözeltisinde camısı karbon elektrot ile 25°C de 100 mV s⁻¹ tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramı verilmektedir. Katodik yöndeki pik potansiyeli -0.947 V ve -1.327 V olarak görülmektedir. Başlangıç potansiyelleri -0.740 V ve -1.130V olarak belirlenmiştir.



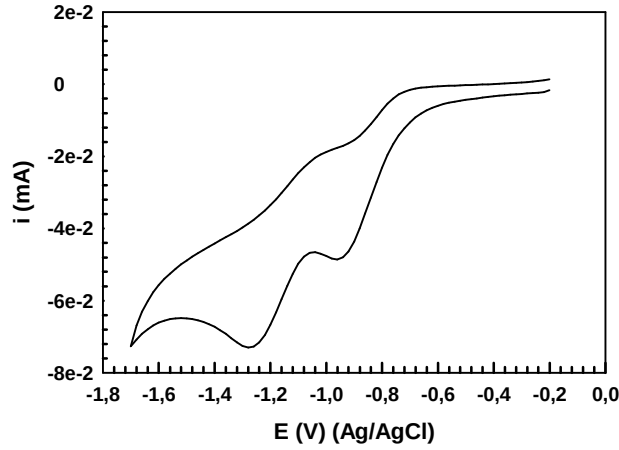
Şekil 4.157. [Pd₂(L2)(dppab)₂]Cl₄'in (16) 0,1 M TBAP + diklorometan çözeltisinde 25°C de 100 mVs⁻¹ tarama hızı ile camısı karbon elektrotta elde edilen dönüşümlü voltamogramı.

16 nolu bileşiğin 0,1M TBAP destek elektroliti ile diklorometan çözeltisinde camısı karbon elektrot ile 25°C de 100 mV s⁻¹ tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramı Şekil 4.157'de verilmektedir. Şekilde katodik yöndeki pik potansiyelleri -0.954 V ve -1.343 V olarak görülmektedir. Pik başlangıç potansiyelleri -0.756 V ve -1.150 V olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.158. $[\text{Pd}(\text{L3})(\text{dppab})]\text{Cl}_2$ 'in (18) 0,1 M TBAP + diklorometan çözeltisinde 25°C de 100 mVs^{-1} tarama hızı ile camı karbon elektrotta elde edilen dönüşümlü voltamogramı.

Sentezlenen 18 nolu bileşiğin destek elektrolit içeren TBAP + diklorometan çözeltisinde camı karbon elektrot kullanarak elde edilen dönüşümlü voltamogramı Şekil 4.158'de verilmektedir. Kompleksin katodik yöndeki pik potansiyelleri -0.920 V ve -1.210 V belirlenmiştir. Başlangıç potansiyelleri ise sırasıyla -0.710 V ve -1.114 V olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.159. $[\text{Pd}_2(\text{L3})(\text{dppab})_2]\text{Cl}_4$ 'in (20) + 0,1 M TBAP + diklorometan çözeltisinde 25°C de 100 mVs^{-1} tarama hızı ile camı karbon elektrotta elde edilen dönüşümlü voltamogramı.

Sentezlenen 20 nolu bileşiğin 0,1 M TBAP destek elektroliti ile diklorometan çözeltisinde camı karbon elektrot ile 25 °C de 100 mVs⁻¹ tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramı Şekil 4.159’de verilmektedir. Şekilde katodik yöndeki pik potansiyelleri -0.940 V ve 0-1.250 V olarak hesaplanmıştır. Başlangıç potansiyelleri -0.800 V ve -1.130 V olarak belirlenmiştir.

Dönüşümlü voltametriden belirlenen yükseltgenme ve indirgenme potansiyelleri yardımıyla E_{LUMO}, E_{HOMO}, ΔE_g^{CV} değerleri aşağıdaki formüller kullanılarak belirlenmiştir.

$$E_{LUMO} = [-e((E_{onset}^{red}(vs. Ag/AgCl) - (E_{onset}^{red}(Fc/Fc+ vs. Ag/AgCl)) - 4.8eV]$$

$$E_{HOMO} = [-e((E_{onset}^{ox}(vs. Ag/AgCl) - (E_{onset}^{ox}(Fc/Fc+ vs. Ag/AgCl)) - 4.8eV]$$

$$\Delta E_g^{CV} = HOMO-LUMO$$

Çizelge 4.21. Bileşiklerin elektrokimyasal olarak hesaplanan HOMO, LUMO, bant aralığı değerleri

Kompleks	Elektrokimyasal(DV)			
	HOMO(1) (eV)	LUMO(1) (eV)	LUMO(2) (eV)	Band Aralığı ΔE (1) (eV)
9	-4.405	-6.575		2.170
10		-3.350	-2.880	
11	-5.066	-7.053		1.987
12		-3.320	-2.860	
13	-4.495	-7.118		2.622
14		-3.304	-2.914	
15	-4.467	-6.385		2.444
16		-3.290	-2.890	
17	-4.337	-6.436		2.098
18		-3.330	-2.930	
19	-4.076	-6.442		2.365
20		-3.240	-2.930	

Çizelge 4.21’de elektrokimyasal yöntemler sonucu elde edilen HOMO, LUMO enerjilerinin ve bant aralıklarının karşılaştırılması verilmiştir. Elde edilen Cu(I) metal komplekslerinin elektrokimyasal hesaplamalar sonucunda belirlenen band aralıklarının yaklaşık olarak 1.9 – 2.9 eV aralığında olduğu Çizelge 4. 21 de görülmektedir. Sentezlenen bileşiklerin belirlenen band aralıkları görünür bölge enerji band aralığı 1.7 eV – 3.0 eV (kırmızı-mor) aralığındadır. Bileşiklerin renkli olmaları ile elde edilen sonuçlar uyumlu olduğu belirlenmiştir. Belirlenen band aralıklarına göre sentezlenen bileşikler optik cihaz uygulamalarında kullanılma potansiyeline sahiptir. Pd(II) bileşiklerinde anodik pik gözlenmediğinden HUMO enerjileri hesaplanamıştır ve dolayısıyla Pd(II) bileşiklerinin bant aralığı hesaplanamamıştır.

4.4. X-Işını Kırınım Analizi

Kristal yapıya ait toplanan veriler Çizelge 4.22 de verilmiştir. Bileşik için moleküler yapı, atom numaralandırma şemasıyla Şekil 1’de gösterilmiştir. Pd(II) iyonu simetrisinin merkezinde yer almıştır ve iki klor ve iki fosfor atomu ile koordine olmuştur, bu yüzden kare düzlem koordinasyon geometrisi sergilemiştir. Metal- Fosfor bağ uzunluğu 2.1629 Å iken, Metal-Klor bağ uzunluğu 2.1999 Å’dır. P-M-P nin bağ açısı 95.16 ° dir. Bağ uzunlukları ve bağ açısı ile ilgili ayrıntılı bilgi Çizelge 4.23 de verilmiştir. C-H... π etkileşimleri Çizelge 4.24 de verilmiştir.

Çizelge 4.22. Kompleks için kristal veriler ve yapı iyileştirme parametreleri

Kristal data	[PdCl ₂ (dppab)]
Kapalı Formül	C ₃₀ H ₃₃ Cl ₂ NP ₂ Pd
Molekül Ağırlığı	646.81
Kristal Sistem	Ortorombik
Uzay Grubu	Pnma
<i>a</i> (Å)	21.956 (3)
<i>b</i> (Å)	17.853 (2)
<i>c</i> (Å)	8.0202 (8)
<i>V</i> (Å ³)	3143.7 (6)
<i>Z</i>	4
<i>D_c</i> (g cm ⁻³)	1.367
θ alanı (°)	2.9-26.0
μ (mm ⁻¹)	0.88
Öçülen refls.	34600
Bağımsız refls.	3183
<i>R</i> _{int}	0.001
<i>S</i>	0.99
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂	0.053/0.121
<i>D_r</i> _{max} / <i>D_r</i> _{min} (eÅ ⁻³)	1.09/-0.80

Çizelge 4.23. [PdCl₂(dppab)] için ölçülen Bağ Uzunluğu ve Bağ Açısı (Å, °)

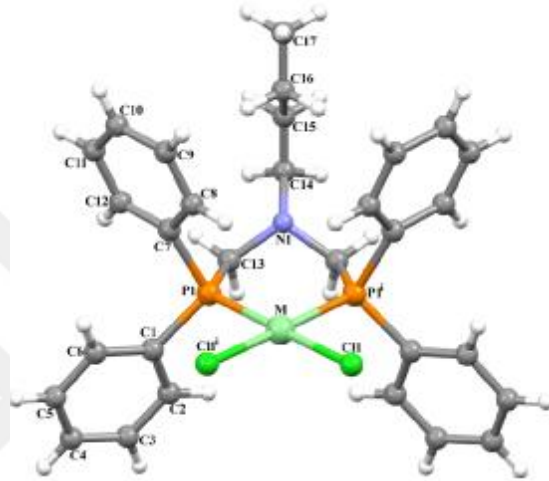
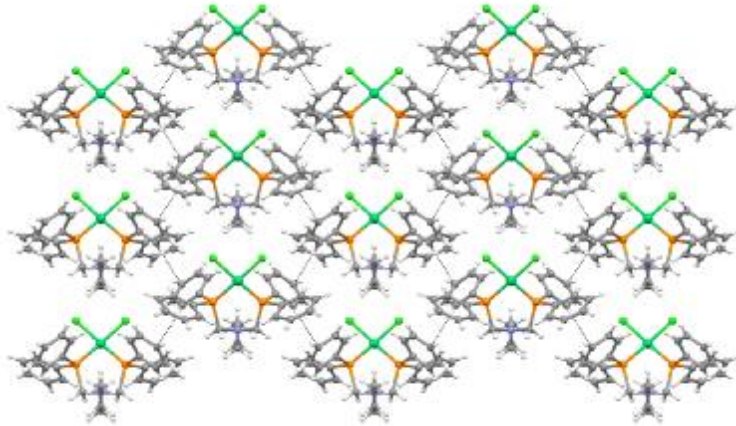
	[PdCl ₂ (dppab)]
M-P1	2.2388(13)
M-Cl1	2.3558(13)
P1-M-P1 ⁱ	94.46(7)
P1-M-Cl1	177.46(5)
P1-M-Cl1 ⁱ	87.13(5)

Simetrik Kod: (i) *x*, -*y*+1/2, *z* (M= Pd(II))

Çizelge 4.24. $[\text{PdCl}_2(\text{dppab})]$ için C-H $\cdots\pi$ etkileşim Parametreleri (Å, °)

D-H $\cdots$ A	D-H	H $\cdots$ A	D $\cdots$ A	D-H $\cdots$ A
C4—H4 $\cdots$ Cg(1) ⁱ	0.93	2.86	3.613 (7)	139

Simetrik Kodlar: (i) 3/2-x, 1-y, 1/2+z; Cg(1)=C7-C12

Şekil 4.160. Atom numaralarının gösterildiği $[\text{PdCl}_2(\text{dppab})]$ Kompleksine ait açık kristal yapısı (M= Pd(II))Şekil 4.161. $[\text{PdCl}_2(\text{dppab})]$ Kompleksine ait C-H $\cdots\pi$ etkileşimleri

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada aminometildifosfin-metal kompleksleri optik özelliklere sahip bipirimidin türevi ligandlarla etkileştirilerek heteroleptik koromoforlar sentezlenmiştir. Mannich reaksiyonuyla sentezlenmiş olan aminometildifosfin (Ph_2PCH_2)₂NR (R= $-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$) ligandının Cu(I) ve Pd(II) metal iyonları ile bileşikler sentezlenip bipirimidin türevleri ile etkileştirilerek tek ve çift çekirdekli heteroleptik metal kompleksleri elde edilmiştir. Oluşan komplekslerin FT-IR, ¹H, ¹³C ve ³¹P-NMR spektrokopisi ve elementel analiz teknikleri kullanılarak yapıları aydınlatılmıştır. Bileşiklerin elektrokimyasal özellikleri dönüşümlü voltametri tekniği ile belirlenmiştir. Fotofiziksel özellikler florimetre cihazı ve UV spektrofotometre kullanılarak belirlenmiştir.

Elde Edilen sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- Fosfin ligandın oluşumu sırasında açığa çıkan koku ve fiziksel değişimler ligandın oluştuğunu göstergesidir. Ligand ve komplekslere ait olan mikroskop görüntülerinin kıyaslanmasıyla görülen farklılıklarda sentezin gerçekleştiğini göstermektedir.
- Aminometilfosfin ligandı ³¹P-NMR spektrumunda -28 ppm’de pik vermiştir. Metal kompleksleri için bu değerlerin pozitif bölgeye kaymaları kaynaklara göre uyumluluk göstermektedir.
- Sentezlenen ligand ve komplekslerin ¹H NMR ve ¹³C NMR spektrumlarındaki kimyasal kayma değerlerinin literatürle uyumludur.
- Cu(I) bileşiklerinde Kütle spektrumları incelendiğinde liganda ve metal kompleksine ait piklerin gözlenmesi sentezlerin gerçekleştiğini göstermektedir.
- Termal kararlılıkları termogravimetrik analizle incelenmiş olup elde edilen TG eğrilerinden; sıcaklığa bağlı olarak meydana gelen kopmalar teorik hesaplarla uyumaktadır.

- ü UV-Vis absorpsiyon spektrumlarından yararlanılarak hesaplanan optik band aralıklarından en düşük optik band aralıkları Cu(I) bileşiklerinde gözlemlendiğinden bu bileşiklerde uyarmak için daha düşük enerjiye gerek olduğundan optik uygulamalar açısından Cu(I) bileşiklerinin Pd(II) bileşiklerine göre daha iyi fotofiziksel özellik gösterdiği görülmüştür.
- ü Elektrokimyasal davranışları incelenen bileşiklerin uygun tarama hızları ve uygun potansiyel aralıkları belirlenerek alınan voltamogramlar yardımıyla, anodik ve katodik pik potansiyelleri ve piklerin başlangıç potansiyelleri belirlenmiş, ΔE değerleri, HOMO-LUMO enerjileri, band aralığı hesaplanmıştır. HOMO-LUMO enerji seviyeleri arasındaki fark, bant aralıkları birçok açıdan çok önemlidir. Yapının kararlılığı, optik özellikleri, maddeden yayılan ışığın rengi, molekülün soğurma yaptığı en uzun dalga boyu ve özellikle maddenin elektronik yapısı hakkında fikir verir.

Sentezlenen Cu(I) ve Pd(II) komplekslerin optik uygulamalar için özellikle optoelektronik uygulamalara uygun özelliklere sahip oldukları belirlenmiştir. Bileşiklerin optik uygulama amaçlı potansiyelleri belirlenebilir. Sentezlenen metal komplekslerin optik uygulama dışında potansiyel uygulama alanları üzerinde çalışılabilir. Bileşiklerin UV ışığı altında karanlıkta çekilen fotoğraflarda elde edilen görüntülerde ışıldaması seramiklerde aydınlatma amaçlı katkı malzemesi olarak kullanılabileceğini göstermektedir. Çalışma sonucunda sentezlenen metal kompleksleri optik uygulamalar, boyar madde, seramiklerde katkı maddesi olmak üzere değişik alanlarda kullanılma potansiyeline sahiptir.

KAYNAKLAR

- Achelle S., Malval J.-P., Aloise S., Barsell A., Spangenberg A., Mager L., Akdas-Kilig H., Fillaut J.-L., Caro B., Guen F. R.-l., 2013. "Synthesis, Photophysics and Nonlinear Optical Properties of Stilbenoid Pyrimidine-Based Dyes Bearing Methylenepyran Donor Groups" *ChemPhysChem* 2013, 14, 2725 – 2736.
- Akdas-Kilig, H., Roisnel, T., Ledoux, I., and Le Bozec, H, 2009. "A new class of bipyrimidine-based octupolar chromophores: synthesis, fluorescent and quadratic nonlinear optical properties", *New J. Chem.*, 3, 1470-1473
- Akkuş, B., 2009. "Synthesis of transition metal complexes with mixed ligands and characterization", MSc Thesis, Department of Chemistry, University of Çukurova.
- Anthony E.C., Onwudiwe D. C., Olasunkanmi L. O., Aderoju O. A., Ebenso E., 2015. 'Synthesis, DFT Calculation, and Antimicrobial Studies of Novel Zn(II), Co(II), Cu(II), and Mn(II) Heteroleptic Complexes Containing Benzoylacetone and Dithiocarbamate' *Bioinorganic Chemistry and Applications*, Vol. 2015, Article ID 789063, 12 pages.
- Bilakhiya, A, K., Tyagi, B., Paul, P., 2002, "Di-and Tetranuclear Ruthenium(II) and/or Osmium(II) Complexes of Polypyridyl Ligands Bridged by a Fully Conjugated Aromatic Spacer: Synthesis, Characterization, and Electrochemical and Photophysical Studies" *Inorg. Chem.*, 41 (15), pp 3830–3842.
- Brabec, C.J., Gowrisanker S., Halls J.J.M, Laird D., Jia S., Williams S.P., 2010, "Polymer.-fullerene bulk-heterojunction solar cells. " *Adv. Mater.* vol. 22, pp. 3839–3856.

- Chao, H., Qiu, Z.R., Cai, L.R., Zhang, H., Li, X.Y. Wong, K.S., Ji, L.N., 2003. "Mono-, Di-, and Tetranuclear Ruthenium(II) Complexes Containing 3-(Pyridin-2-yl)-*as*-triazino[5,6-f]1,10-phenanthroline: Synthesis, Characterization, and Electrochemical and Photophysical Properties" Inorganic Chemistry, Vol. 42, No. 26.
- Coates, H., Hoye, P.A.T., 1960. Br. Patent, 854182.
- Dalius, G., Vita, Z., Juozas, V. G., Roman, L., Martins, R., and Andrey, T. 2016. "4-(Diethylamino)salicylaldehyde- based twin compounds as NLO active materials" Dyes and Pigments., 134, 244-250
- Eaton, D.F. 1991. "Nonlinear optical materials", Science 253, 281-287.
- Erdik, E., 1998. "Organik kimyada spektroskopik yöntemler", Gazi Kitabevi,
- Fajnor, V.S., Jesenak, K., 1996. Differential thermal analysis of montmorillonite. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 46(2), 489- 493.
- Gabriella, B., Marino, B., Andre, B., Armando, G., Abdirisak, A.I., Marta, m.N., Cristina, T., 2010. Journal of Organometallic Chemistry , 695, 2395-2365.
- Gudeika, D., Zilinskaite, V., Grazulevicius, J.V., Lytvyn, R., Rutkis, M, Tokmakov, A., 2016. "4-(Diethylamino)salicylaldehyde-based twin compounds as NLO active-Materials", Dyes and Pigments 134 , 244- 250
- Harrison, K.N., Hoye, P.A.T., Orpen, A.G., Pringle, P.G., Smith, M.B. 1989. "Water-Soluble, Zerovalent, Platinum-, Palladium-, and Nickel-P(CH₂OH)₃ Complexes: Catalysts for the Addition of PH₃ to CH₂O. J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1096-1097.
- Hoye, P.A.T., Pringle, P.G., Smith, M.B., Worboys, K., 1993. "Hydrophosphination of Formaldehyde Catalysed by Tris-(hydroxymethyl)phosphine Complexes of Platinum, Palladium or Nickel." J. Chem. Soc., Dalton Trans., 269-274.

- Kara, H., “ L minesans Fluoresans Spektroskopisi”.Standart Analitik Teknikler.
<http://w3.balikesir.edu.tr/~hkara/ders%20not/bolum%204.pdf>
 Son eriřim tarihi: 10 Nisan 2014.
- Keleş, M., Keleş, T., Serindağ, O., 2008. “Palladium complexes with bis(diphenylphosphinomethyl)amino ligands and their application as catalysts for the Heck reaction”, *Transition Met Chem*, 33; 717-720.
- Keleş, M., Altan, O., Serindağ, O. 2008. “ Synthesis and Characterization of Bis(diphenylphosphinomethyl)amino Ligands and their Ni(II), Pd(II) Complexes : Application to Hydrogenation of Styrene”, *Heteroatom Chemistry*, 19(2), 113-118.
- Khammar, F., Kerasidou, A. P. Iliopoulos, K., Savel, P., Akdas-Kilig, H., Hamaizi, Y., Fillaut, J.-L., Sahraoui, B. 2014. “Effect of metal complexation on the nonlinear optical response of a conjugated ligand”, *Journal of the Optical Society of America B* Vol. 31, Issue 7, pp. 1555-1560
- Letladi, L.M., Andrew, M.C., James, D., Ilia, A.G. 2001. “Bidentate aryldichalcogenide complexes of [(diphosphino)ferrocene]platinum(II). Synthesis, molecular structures and electrochemistry” *Polyhedron* 20, 3189- 3200.
- Leung, S. Y., Lam W., Zhu N., Yam W., (2011), *Republic of China Sains Malaysiana* 40(2) 173–176.
- Lewis, J.S., Zweit, J. and Blower, P.J. 1998. “ Effect of ligand and solvent on chloride ion coordination in anti-tumour copper(I) diphosphine complexes: synthesis of [Cu(dppe)₂]Cl and analogous complexes (dppe 1,2-bis(diphenylphosphino)ethane)”, *Polhedron*, 17, 513-517.
- Linfoot, C.L., Richardson P., Hewat T.E., Moudam O., Forde, M.M., Collins, A., White, F., and Robertson, N. 2010. “Substituted [Cu(I)(POP)(bipyridyl)] and related complexes: Synthesis, structure, properties and applications to dye-sensitised solar cells”, *Dalton Trans.*, 39, 8945–8956, (2010).

- Moreno, L., 2008 'Electrochemical and Computational Study of Copper (II) Alkylpyrazolone Based Enamine Complex' J. Chil. Chem. Soc., 53, N° 4.
- Muetterties, E.L., Alegranti, C.W., 1970. J. Am. Chem. Soc. 92, 4114.
- Rob.,V. A, Cornelis, J.E., Christian, A., and Anny J., 1997., " Divalent Palladium and Platinum Complexes Containig Rigid Bidentate Nitrogen Ligands and Electrochemistry of the Palladium Complexes", Organometallics, 16, 317-328.
- Roy, S., Gayen, P., Rajat Saha , Mondal T., K., Chittaranjan Sinha, (2014). Inorganica Chimica Acta 410, 202–213
- Sakaki, S., Kuroki, T. and Hamada, T. 2002. " Synthesis of a new copper(I) complex, $[\text{Cu}(\text{tmdcbpy})_2]^+$ (tmdcbpy = 4,4',6,6'-tetramethyl-2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid), and its application to solar cells", J.
- Saravanabharathi, D., Nethaji, M., Samuelson, A.G., 2002. Polyhedron 21, 2793-2800.
- Savel, P., Akdas-Kilig, H., Malval, J.P., Spangenberg, A. Roisnel, T., Fillaut, J.L., 2014. "Metal-induced dimensionality tuning in a series of bipyrimidine-based ligands: a tool to enhance two-photon absorption", J. Mater. Chem. C, 2, 295-305
- Sawyer, D.T. 2002. " Electrochemical transformations of metals, metal compounds, and metal complexes: invariably (ligand/solvent)-centered", Journal of Molecular Catalysis A :Chemical, 3804, 1-15.
- Serindag, O., 1993. "The synthesis of aminobis(methylphosphynes) and their transition metal complexes", Phd Thesis, Department of Chemistry, University of Leicester.
- Serindag, O., Kemmitt, R.D.W., Fawcett, J., Russel, D.R. 1995. "Synthesis of Sulphonated Aminomethylphosphines and Some Ni(II), Pd(II), Pt(II) and Rh(I) Complexes", Transition Met.Chem., 20, 548-551.

- Shkir, M., Patil, P.S., Arora, M., AlFaify, S., Algarni, H. 2017. ‘‘ An experimental and theoretical study on a novel donor- π -acceptor bridge type 2, 4, 5-trimethoxy-4'-chlorochalcone for optoelectronic applications: A dual approach’’, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.*, 173, 445–456.
- Skoog, D.A., Holler, F.J. and Nieman, T.A. 1998. *Principles of Instrumental Analysis*. Saunders College Publishing, Philadelphia.
- Urus, S., Serindag, O., Dıgrak, M., 2005. ‘‘Synthesis characterization and antimicrobial activities of Cu(I), Ag(I), and Co(II) complexes with ligand dppam’’, *Heteroatom Chemistry*, 16, 6.
- Yerlikaya, G., 2013. ‘‘Fosfin Metal Komplekslerinin Sentezi ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi’’, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Yıldız, A., Genç, Ö., Bektaş, S., 1997. *Enstrümental Analiz Yöntemleri*, Hacettepe Yayınları.
- Vlád, G., Horváth, I.T., 2002. ‘‘Improved Synthesis of 2,2'-Bipyrimidine’’ *J. Org. Chem.*, 2002, 67 (18), pp 6550–6552.
- Wei, X. Dub, D. Chen, Z., 2003. ‘‘Thermal analysis study of 5,10,15,20- tetrakis (methoxyphenyl) porphyrins and their nickel complexes’’. *Thermochimica Acta*, 440, 181–187.
- Williams, R.M., Cola, L.D., Hartl, F., Lagref, J.J., Planeix, J.M., Cian, A.D., Hosseini, M.W., 2002. ‘‘Photophysical, Electrochemical and Electrochromic Properties of Copper-Bis(4,4'-dimethyl,6,6'-diphenyl-2,2'-bipyridine) Complexes’’, *Coord. Chem. Rev.*, 230, 253-261.
- Xiao, D., Meng, L., Zhou, G. Liang., Y, Wang, Z., Xiao, X., 2014.’’ Synthesis and electrochemical properties of two transition metal coordination complexes based on 4,pyridyl-Substitued TTF Ligand Synthesis and Reactivity in inorganic’’, *Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry*. 46:1059-1064.



ÖZGEÇMİŞ

1987 yılında Seyhan / ADANA’da doğdu. İlköğrenimini Zeynep Erdoğan İlköğretim Okulu’nda, lise öğrenimini ise Seyhan Çukurova Lisesi’nde tamamladı. 2006 yılında Harran Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’nde lisans eğitimine başladı. 2007 yılında yatay geçiş yaparak Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’nde öğrenimine devam etti ve 2010 yılında mezun oldu. 2011 yılında ise Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans eğitimine başladı. Yüksek Lisans eğitimine devam ederken 2011 yılında Pedagojik Formasyon eğitimine başlayarak 2012 yılında Pedagojik Formasyon Sertifikası’nı aldı. 2 Mayıs- 2 Temmuz 2013 tarihleri arasında FEF2012YL23 nolu tez projesine ait çalışmaların bir kısmını tamamlamak üzere Rennes 1 Üniversitesi’nde bulundu. 23 Eylül 2013 tarihinde Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim dalında doktora eğitimine başladı. 114R023 Nolu “Yeni Bipirimidin Temelli Heteroleptik Metal Fosfin Kromoforlar: Sentezi, Elektrokimyasal, Lineer ve Lineer Olmayan Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi” başlıklı Tübitak projesindeki ve FDK-2014-3517 Nolu tez projesine ait çalışmaların bir kısmını tamamlamak üzere 7-30 Eylül 2016 tarihinde Rennes 1 Üniversitesinde bulundu. FBA-2017-7056 nolu bireysel araştırma projesinde kurum dışı tez öğrencisi olarak görev aldı. Ulusal ve uluslararası kongrede sunulmuş 15 bildiriye sahiptir. Yabancı dili İngilizcedir.