

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

Fatma MIDİK ERTOSUN

**BİPİRİMİDİN TEMELLİ HETEROLEPTİK METAL FOSFİN
KROMOFORLARIN KURAMSAL VE ELEKTROKİMYASAL
YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ**

KİMYA ANABİLİM DALI

ADANA-2018

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BİPİRİMİDİN TEMELLİ HETEROLEPTİK METAL FOSFİN
KROMOFORLARIN KURAMSAL VE ELEKTROKİMYASAL
YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ**

Fatma MIDİK ERTOSUN

DOKTORA TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Bu tez 23/11/2018 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından
Oybirliği/Oyçokluğu İle Kabul Edilmiştir.

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

.....
Prof. Dr. Birgül YAZICI
ÜYE

.....
Prof. Dr. Hamide KAVAK
ÜYE

.....
Prof. Dr. Sibel ZOR
ÜYE

.....
Prof. Dr. Ahmet Murat GİZİR
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-2015-4897) 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 TEMELLİ HETEROLEPTİK METAL FOSFİN
KROMOFORLARIN KURAMSAL VE ELEKTROKİMYASAL
YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ**

Fatma MIDİK ERTOSUN

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

Danışman : Prof. Dr. Gülfeza KARDAŞ
Yıl: 2018, Sayfa: 109
: Prof. Dr. Gülfeza KARDAŞ
: Prof. Dr. Birgül YAZICI
: Prof. Dr. Hamide KAVAK
: Prof. Dr. Sibel ZOR
: Prof. Dr. Ahmet Murat GİZİR

Bu çalışmada, bipirimidin temelli kompleksler kuramsal ve elektrokimyasal yöntemlerle incelendi. Primidin ve metal içeren bileşiklerin seçilmesinin nedeni kullanım alanlarının oldukça geniş olmasıdır. Komplekslerin teorik hesaplamaları Gaussian 09W paket programı kullanılarak yapıldı. Temel hal konformasyonları belirlenen bileşiklerin DFT (B3LYP) yöntemi ile en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) ve en düşük boş orbital (LUMO) enerjileri, bant aralıkları hesaplandı. Bileşiklerin elektrokimyasal özellikleri dönüşümlü voltametri tekniği ile belirlendi. Sonuç olarak, teorik ve deneysel olarak hesaplanan HOMO ve LUMO enerjileri birbirine yakın değerlerde olmuştur. Sentezlenen metal komplekslerinin HOMO/LUMO enerji farklarından belirlenen enerji bant aralıkları 1,7 eV ve 3,0 eV (kırmızı-mor) aralığında görünür bölgeye karşılık gelmektedir. Bileşiklerin renkli olmaları elde edilen sonuçları desteklemektedir.

Anahtar Kelimeler: Metal kompleksi, teorik hesaplama, elektrokimyasal özellik, Gaussian, voltametri

ABSTRACT

PhD THESIS

INVESTIGATION OF BIPYRIMIDINE BASED HETEROLEPTIC METAL PHOSPHINE CHROMOPHORES BY THEORETICAL AND ELECTROCHEMICAL METHODS

Fatma MIDIK ERTOSUN

ÇUKUROVA UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

Supervisor : Prof. Dr. Gülfeza KARDAŞ
Year: 2018, Pages : 109
Jury : Prof. Dr. Gülfeza KARDAŞ
: Prof. Dr. Birgül YAZICI
: Prof. Dr. Hamide KAVAK
: Prof. Dr. Sibel ZOR
: Prof. Dr. Ahmet Murat GİZİR

In this study, bipyrimidine based complexes were examined by theoretical and electrochemical methods. The choice of pyrimidine and metal-containing compounds is due to the wide range of application areas. The theoretical calculations of the complexes were performed by using Gaussian 09W package program. The highest occupation molecular orbital (HOMO) and lowest unoccupation orbital (LUMO) energies and band gaps were calculated by DFT (B3LYP) method. The electrochemical properties of the compounds were determined by cyclic voltammetry technique. As a result, HOMO and LUMO energies, which were calculated theoretically and experimentally, were close to each other. The band energies determined from the HOMO / LUMO energy differences of the synthesized metal complexes correspond to the visible region in the range of 1.7 eV and 3.0 eV (red-purple). It supports the results obtained by the color of the compounds.

Key Words: Metal complex, theoretical calculation, electrochemical properties, Gaussian, voltammetry

GENİŞLETİLMİŞ ÖZET

Fosfin içeren bileşikler günümüzde tekstil, optik cihazlar gibi birçok yeni nesil malzeme üretimi için kullanıldığından dolayı önem ihtiva etmektedir. Fotofiziksel özellik sergileyen metal kompleksleri mikroskoplarda ve hızlı bir şekilde gelişen akıllı cihaz olarak kullanım potansiyeline sahiptir. Günümüz teknolojisine hitap eden malzemelerin gelişmesinde metal kompleksleri önemli rol oynamaktadır. Komplekslerin elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi ve kuantum kimyasal hesaplamalar sonucu elde edilen veriler dikkate alınarak güneş pilleri, OLED'ler, akıllı cihazların ve ortama ışık sağlayan elektrokimyasal özellikteki pillerin üretimi gibi alanlarda kullanılabilirliği üzerine araştırmalar yapılmaktadır. Fosfin içeren metal kompleksleri endüstride homojen özellik sergileyen katalizör olarak, özellikle son yıllarda antibakteriyel, antitümör, antiviral etki göstermelerinden dolayı ecza bilimleri alanında da kullanıma sahiptir. Fotofiziksel özellikler gösteren bipirimidin yapısındaki ligandlara ek olarak araştırılan Cu(I) ve Ag(I) metal kompleksleri d10 konfigürasyonlarına sahip olduklarından dolayı daha uzun uyarma özelliğine sahiptir. Bu önemli özellikleri içermesinden dolayı fotofiziksel özellik gösteren Cu(I) ve Ag(I) metal kompleksleri tercih edilmektedir. Fotofiziksel özellikleri güzel bir şekilde belirlenmiş olan metal kompleksleri son zamanlarda üstün özelliklere sahip olan optik cihazların ve mikrocihazların üretiminde büyük bir endüstriyel özelliğe sahiptir. Fosfin çeren heteroleptik metal komplekslerinin İki foton absorpsiyonu göstermesi sonucu oluşan lineer olmayan optik özelliklere sahip organometalik boyarmaddeler üç boyutlu mikro cihazların üretiminde fotopolimerizasyonda kullanılmaktadır. bipirimidin temelli heteroleptik Cu(I) ve Ag(I) metal fosfin kromoforların elektrokimyasal ölçümlerinden bant aralığı ve elektrokimyasal özellikleri belirlenmiştir. Kuantum kimyasal hesaplamalar Density Functional Theory (DFT) metodu kullanılarak yapılmıştır. Tek ve çift çekirdekli metal komplekslerinin optimizasyonları için Lee-Yang-Parr korelasyon fonksiyonlu

Becke'nin 3 parametrelili değişim foksiyonunu (B3LYP) (Becke,1988; Lee vd., 1988) içeren DFT metodu kullanılmıştır. Bu amaçla GAUSSIAN 09 paket programında bulunan GaussView izim programında bileşiklerin üç boyutlu yaklaşık geometrileri çizilmiş gerekli giriş verileri kullanılıp temel setler uygulanarak gaz fazında ve taban durumunda hesaplamalar yapılmıştır. DFT metoduyla Moleküler orbital değerleri (HOMO-LUMO) hesaplanarak elde edilen yüzey enerjilerinde HOMO ve LUMO nodlarının molekül üzerinde nerede yoğunlaştığı belirlenmiştir. elektrokimyasal deneyler ve teorik hesaplamalar sonucunda elde edilen verilerin uyumluluğu kıyaslanarak komplekslerin sahip olduğu bant aralığı hesaplanmıştır.

TEŞEKKÜR

Doktora eğitimime başladıktan bir süre sonra kaybettiğimiz, merhume hocam, ilk danışmanım Prof. Dr. Şermin GÜL'e Allah'tan rahmet diliyorum.

Doktora eğitimimde değerli bilgilerini ve edinimlerini benimle paylaşan, tezimi gerçekleştirebilmem için gerekli olanakları sağlayan, karşılaştığım zorluklarda bana yardımcı olan kıymetli hocam Prof. Dr. Gülfeza KARDAŞ'a saygı ve şükranlarımı sunarım.

Eğitimim boyunca bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım Prof. Dr. Birgül YAZICI ve tüm Kimya bölümü öğretim üyelerine teşekkürlerimi sunarım.

Tezimin gerçekleşmesinde yardımcı olan arkadaşım Dr. Gurbet YERLİKAYA'ya teşekkür ederim.

Tezimde emeği geçen tüm Kimya bölümü çalışanlarına ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Tezimi FDK-2015-4897 nolu proje ile destekleyen "Çukurova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi" ne teşekkür ederim.

114R023 nolu TÜBİTAK 1001 projesi kapsamında bursiyer olarak destekleyen TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Hayatım boyunca maddi ve manevi olarak beni daima destekleyen dualarını hep yanımda hissettiğim, şefkat, sabır ve fedakarlıkla bugünlere gelmemde en büyük katkıya sahip, emeklerini hiçbir zaman ödeyemeyeceğim biricik aileme bilhassa abim Mehmet Ferdi MIDİK'a minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

Sevgi ve ilgiyle beni motive eden, yoğun çalışmalarım esnasında bana sabır gösteren, her konuda yardımcı olmaya çalışan kıymetli eşim Ahmet ERTOSUN'a ve canım oğullarıma en içten teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ	I
ABSTRACT.....	II
GENİŞLETİLMİŞ ÖZET	III
TEŞEKKÜR.....	V
İÇİNDEKİLER	VI
ÇİZELGELER DİZİNİ	X
ŞEKİLLER DİZİNİ	XII
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	XVIII
1. GİRİŞ	1
1.1. Fosfin Bileşikleri.....	1
1.1.1. Fosfor İçeren Metal Komplekslerinde Bağlanma	1
1.1.2. Aminometilfosfinler.....	2
1.2. Teorik Hesaplama Yöntemleri	3
1.2.1. Moleküler mekanik metotlar:.....	4
1.2.2. Kuantum mekaniksel metotlar	5
1.2.2.1. Yarı Deneysel Metotlar:	5
1.2.2.2. Ab-initio Metotları	6
1.2.2.3. Hartree Fock (HF)	7
1.2.2.4. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT)	8
1.2.2.5. B3LYP karma yoğunluk fonksiyon teorisi	10
1.2.2.6. Temel Setler	10
1.3. Voltametri	11
1.3.1. Dönüşümlü Voltametri.....	11
1.4. Çalışmanın Amacı.....	12
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	13
3. MATERYAL VE METOT	21
3.1. Materyal	21

3.2. Metot.....	29
3.2.1. Elektrokimyasal ölçümler	29
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	31
4.1. Dönüşümlü Voltamogramlar.....	31
4.2. Teorik Hesaplamalar	49
4.2.1. [Cu(MeCN) ₂ (dppab)]BF ₄ (1) Kompleksinin Teorik Hesaplamaları .	50
4.2.2. Ag(MeCN) ₂ (dppab)]BF ₄ (2) Kompleksinin Teorik Hesaplamaları ..	53
4.2.3. [4,4',6,6'-Tetrakis(N,N-etilaminostiril)-[2,2']biprimidin] (L1) (3) Ligandının Teorik Hesaplamaları.....	55
4.2.4. [4,4',6,6'-Tetrakis (N,N-fenillaminostiril)-[2,2']biprimidin] (L2) (4) Ligandının Teorik Hesaplamaları	58
4.2.5. [(4,4',6,6'-Tetrakis(4-bromobenzen)vinil)-[2,2']biprimidin)](L3) (5) Ligandının Teorik Hesaplamaları	60
4.2.6. L1 Ligandının Tek Çekirdekli Gümüş Aminometildifosfin Kompleksinin (6) Teorik Hesaplamaları	62
4.2.7. L1 Ligandının Tek Çekirdekli Bakır(I) Aminometildifosfin Kompleksi'nin (7) Teorik Hesaplamaları.....	65
4.2.8. L2 Ligandının Tek Çekirdekli Gümüş Aminometildifosfin Kompleksi'nin (8) Teorik Hesaplamaları.....	68
4.2.9. L2 Ligandının Tek Çekirdekli Bakır(I) Aminometildifosfin Kompleksi'nin (9) Kuantumsal Hesaplamaları	71
4.2.10. L3 Ligandının Tek Çekirdekli Gümüş Aminometildifosfin Kompleksi'nin (10) Kuantumsal Hesaplamaları	74
4.2.11. L3 Ligandının Tek Çekirdekli Bakır(I) Aminometildifosfin Kompleksi'nin (11) Kuantumsal Hesaplamaları	77
4.2.12. L1 Ligandının Çift Çekirdekli Gümüş Aminometildifosfin Kompleksi'nin (12) Teorik Hesaplamaları.....	80
4.2.13. L1 Ligandının Çift Çekirdekli Bakır(I) Aminometildifosfin Kompleksi'nin (13) Teorik Hesaplamaları.....	83

4.2.14. L2 Ligandının Çift Çekirdekli Gümüş(I) Aminometildifosfin Kompleksi'nin (14) Kuantumsal Hesaplamaları	86
4.2.15. L2 Ligandının Çift Çekirdekli Bakır(I) Aminometildifosfin Kompleksi'nin (15) Kuantumsal Hesaplamaları	89
4.2.16. L3 Ligandının Çift Çekirdekli Gümüş Aminometildifosfin Kompleksi'nin (16) Teorik Hesaplamaları.....	92
4.4.17. L3 Ligandının Çift Çekirdekli Bakır(I) Aminometildifosfin Kompleksi'nin (17) Kuantumsal Hesaplamaları	95
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	101
KAYNAKLAR.....	103
ÖZGEÇMİŞ	109



ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA

Çizelge 4.1. Dönüşümlü voltamogramlardan belirlenen komplekslerin bant aralığı.	49
Çizelge 4.2. Komplekslerin elektrokimyasal ve teorik olarak hesaplanan HOMO, LUMO enerjileri ve bant aralığı değerleri	98





ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

Şekil 1.1.	Primer, Sekonder ve Tersiyer Fosfinler (R: Alkil yada Aril.)	1
Şekil 1.2.	Pirimidin moleküler yapısı	2
Şekil 4.1.	Camsı karbon elektrotta 100 mV s ⁻¹ tarama hızı ile 0,01 M ferrosen + 0,1M TBAP içeren diklorometan çözeltisinde elde edilen dönüşümlü voltamogram.	32
Şekil 4.2.	Camsı karbon elektrotta 100 mV s ⁻¹ tarama hızı ile 0,1 M TBAP + diklorometan çözeltisinde elde edilen dönüşümlü voltamogram.....	32
Şekil 4.3.	0,001 M L1 ligandı içeren 0,1 M TBAP + diklorometan çözeltisinde 100 mV s ⁻¹ tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogram.....	33
Şekil 4.4.	0,001 M L2 ligandı içeren 0,1 M TBAP + diklorometan çözeltisinde 100 mV s ⁻¹ tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogram.....	34
Şekil 4.5.	0,001 M L3 ligandı içeren 0,1 M TBAP + diklorometan çözeltisinde 100 mV s ⁻¹ tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogram.....	35
Şekil 4.6.	0,001 M tetrakis(asetonitril)bakır(I) tetrafloroborat içeren 0,1 M TBAP+ diklorometan çözeltisinde camsı karbon elektrotta 100 mV s ⁻¹ tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogram.	36
Şekil 4.7.	0,001 M [Cu(MeCN) ₂ (dppab)]BF ₄ içeren 0,1 M TBAP+ diklorometan çözeltisinde 100 mV s ⁻¹ tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogram.	37
Şekil 4.8.	[Cu(L1)(dppab)]BF ₄ içeren 0,1 M TBAP+ diklorometan çözeltisinde 100 mV s ⁻¹ tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogram.....	38

Şekil 4.9. [Cu ₂ (L1)(dppab) ₂](BF ₄) ₂ içeren 0,1 M TBAP+ diklorometan çözeltisinde 100 mV s ⁻¹ tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogram.....	38
Şekil 4.10. [Cu(L2)(dppab)]BF ₄ içeren 0,1 M TBAP+ diklorometan çözeltisinde 100 mV s ⁻¹ tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogram.....	39
Şekil 4.11. [Cu ₂ (L2)(dppab) ₂](BF ₄) ₂ içeren 0,1 M TBAP+ diklorometan çözeltisinde 100 mV s ⁻¹ tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogram.....	40
Şekil 4.12. [Cu(L3)(dppab)]BF ₄ içeren 0,1 M TBAP+ diklorometan çözeltisinde 100 mV s ⁻¹ tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogram.....	41
Şekil 4.13. [Cu ₂ (L3)(dppab) ₂](BF ₄) ₂ içeren 0,1 M TBAP+ diklorometan çözeltisinde 100 mV s ⁻¹ tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogram.....	41
Şekil 4.14. [Ag(MeCN) ₂ (dppab)]BF ₄ içeren 0,1 M TBAP+ diklorometan çözeltisinde 100 mV s ⁻¹ tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogram.....	42
Şekil 4.15. [Ag(L1)(dppab)]BF ₄ içeren 0,1 M TBAP+ diklorometan çözeltisinde 100 mV s ⁻¹ tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogram.....	43
Şekil 4.16. [Ag ₂ (L1)(dppab) ₂](BF ₄) ₂ içeren 0,1 M TBAP+ diklorometan çözeltisinde 100 mV s ⁻¹ tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogram.....	44
Şekil 4.17. [Ag(L2)(dppab)]BF ₄ içeren 0,1 M TBAP+ diklorometan çözeltisinde 100 mV s ⁻¹ tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogram.....	45

Şekil 4.18. [Ag ₂ (L2)(dppab) ₂](BF ₄) ₂ içeren 0,1 M TBAP+ diklorometan çözeltisinde 100 mV s ⁻¹ tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogram.....	46
Şekil 4.19. [Ag(L3)(dppab)]BF ₄ içeren 0,1 M TBAP + diklorometan çözeltisinde 100 mV s ⁻¹ tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogram.....	47
Şekil 4.20. [Ag ₂ (L3)(dppab) ₂](BF ₄) ₂ içeren 0,1 M TBAP+ diklorometan çözeltisinde 100 mV s ⁻¹ tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogram. (20).....	48
Şekil 4.21. a) [Cu(MeCN) ₂ (dppab)]BF ₄ 'ın (1) yapısı b) optimize görüntüsü c) DFT HOMO enerji yüzeyi d) DFT LUMO enerji yüzeyi	52
Şekil 4.22. a) [Ag(MeCN) ₂ (dppab)]BF ₄ kompleksinin yapısı b) optimize görüntüsü c) DFT HOMO enerji yüzeyi d) DFT LUMO enerji yüzeyi	54
Şekil 4.23. a) [4,4',6,6'-Tetrakis(N,N-etilaminostiril)-[2,2']biprimidin] (L1) (3) Ligandının yapısı b) optimize görüntüsü c) DFT HOMO enerji yüzeyi d) DFT LUMO enerji yüzeyi.....	57
Şekil 4.24. a) [4,4',6,6'-Tetrakis(N,N-fenilaminostiril)-[2,2']biprimidin] (L2) (4) Ligandının yapısı b) optimize görüntüsü c) DFT HOMO enerji yüzeyi d) DFT LUMO enerji yüzeyi.....	59
Şekil 4.25. a) [(4,4',6,6'-Tetrakis(4-bromobenzen)vinil)-[2,2']biprimidin] (L3)(5) Ligandının yapısı b) optimize görüntüsü c) DFT HOMO enerji yüzeyi d) DFT LUMO enerji yüzeyi.....	61
Şekil 4.26. a) [Ag(L1)(dppab)](BF ₄) Kompleksi'nin (6) yapısı b) optimize görüntüsü c) DFT HOMO enerji yüzeyi d) DFT LUMO enerji yüzeyi	64
Şekil 4. 27. a) [Cu(L1)(dppab)](BF ₄) Kompleksi'nin (7) yapısı b) optimize görüntüsü c) DFT HOMO enerji yüzeyi d) DFT LUMO enerji yüzeyi	67

Şekil 4.28.	a) [Ag(L2)(dppab)](BF ₄) Kompleksi'nin (8) yapısı b) optimize görüntüsü c) DFT HOMO enerji yüzeyi d) DFT LUMO enerji yüzeyi	70
Şekil 4.29.	a) [Cu(L2)(dppab)](BF ₄) Kompleksi'nin yapısı b) optimize görüntüsü c) DFT HOMO enerji yüzeyi d) DFT LUMO enerji yüzeyi	73
Şekil 4.30.	a) [Ag(L3)(dppab)](BF ₄) Kompleksi'nin (10) yapısı b) optimize görüntüsü c) DFT HOMO enerji yüzeyi d) DFT LUMO enerji yüzeyi	76
Şekil 4.31.	a) [Cu(L3)(dppab)](BF ₄) Kompleksi'nin (11) yapısı b) optimize görüntüsü c) DFT HOMO enerji yüzeyi d) DFT LUMO enerji yüzeyi	79
Şekil 4.32.	a) [Ag ₂ (L1)(dppab) ₂](BF ₄) ₂ Kompleksinin (12) yapısı b) optimize görüntüsü c) DFT HOMO enerji yüzeyi d) DFT LUMO enerji yüzeyi	82
Şekil 4.33.	a) [Cu ₂ (L1)(dppab) ₂](BF ₄) ₂ Kompleksi'nin (13) yapısı b) optimize görüntüsü c) DFT HOMO enerji yüzeyi d) DFT LUMO enerji yüzeyi	85
Şekil 4.34.	a) [Ag ₂ (L2)(dppab) ₂](BF ₄) ₂ Kompleksi'nin (14) yapısı b) optimize görüntüsü c) DFT HOMO enerji yüzeyi d) DFT LUMO enerji yüzeyi	88
Şekil 4.35.	a) [Cu ₂ (L2)(dppab) ₂](BF ₄) ₂ Kompleksi'nin (15) yapısı b) optimize görüntüsü c) DFT HOMO enerji yüzeyi d) DFT LUMO enerji yüzeyi	91
Şekil 4.36.	a) [Ag ₂ (L3)(dppab) ₂](BF ₄) ₂ Kompleksi'nin yapısı b) optimize görüntüsü c) DFT HOMO enerji yüzeyi d) DFT LUMO enerji yüzeyi	94

Şekil 4.37. a) $[\text{Cu}_2(\text{L3})(\text{dppab})_2](\text{BF}_4)_2$ Kompleksi'nin yapısı b) optimize görüntüsü c) DFT HOMO enerji yüzeyi d) DFT LUMO enerji yüzeyi 97





SİMGELER VE KISALTMALAR

B3LYP	: Lee-Yang-Parr korelasyon fonksiyonlu Becke'nin 3 parametrelili değişim fonksiyonu
CDCl ₃	: Dötero-Kloroform
DFT	: Density Functional Theory
DV(CV)	: Dönüşümlü voltametri
Dppab	: Difenilfosfinoaminobutil
DMSO	: Dimetilsülfoksit
E _{HOMO}	: En yüksek dolu molekül orbital enerjisi
E _{LUMO}	: En düşük boş molekül orbital enerjisi
E _g	: Bant aralığı
HF	: Hartree Fock
ΔE	: Enerji (bant) aralığı
μ	: Dipol moment
χ	: Elektronegativite
A	: Elektron ilgisi
η	: Kimyasal sertlik
σ	: Yumuşaklık
I	: İyonlaşma potansiyeli
MLCT	: Metalde liganda yük transferi
ΔN	: Elektron transferi dağılımı
ω	: Kimyasal elektrofilisite
Ψ	: Dalga fonksiyonu
PR ₃	: Fosfinlerin genel formülü
TE	: Toplam enerji



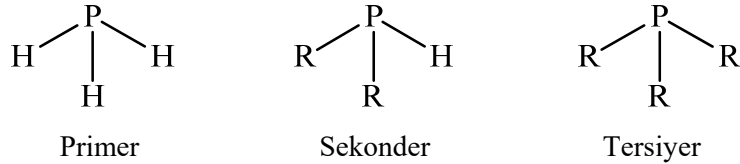
1. GİRİŞ

Metal komplekslerinin kullanım alanı oldukça geniştir. İlaç, malzeme, tekstil sektörü gibi farklı alanlarda yaygınlaşmakta ve yeni kompleksler sentezlenmektedir. Günümüzde teknolojinin gelişmesiyle birlikte akıllı cihazlarda, fotoğrafçılıkta, katalizörler, güneş pilleri ve optik cihazlarda bu bileşiklerin sentezi daha da önemli hale gelmiştir.

Floresans özellik gösteren komplekslerin sentezi optik özellik gösteren bileşiklerin yaygınlaşması açısından önem arz eder. Fosforlu ve pirimidinli bileşikler potansiyel uygulamalarda zengin kimyasal yapısından dolayı tercih edilir

1.1. Fosfin Bileşikleri

PR_3 fosfinlerin, $P(OR)_3$ ise fosfitlerin genel formülüdür. R = alkil, aril ve hidrojenidir. PH_3 (fosfin), PMe_3 (trimetilfosfin), PPh_3 (trifenilfosfin)dir. Bu yapılarda fosfordaki ortaklaşmamış bir çift elektron bulunur. Bu donör elektron çifti metale koordine olur (Şekil 1.1).



Şekil 1.1. Primer, Sekonder ve Tersiyer Fosfinler (R: Alkil yada Aril.)

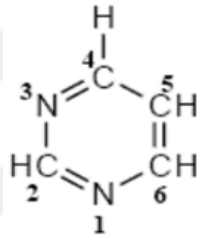
1.1.1. Fosfor İçeren Metal Komplekslerinde Bağlanma

Fosforlu metal komplekslerinin oluşumunda birinci basamakta fosfora ait donör elektron çifti metalin boş orbitaline koordine olur. İkinci basamağında ise metaldaki dolu orbitalden fosfin ligandının boş orbitaline geri bağlanma gerçekleşir. Fosfin ligandındaki boş orbital d orbitali veya karşı bağ sigma orbitalidir.

1.1.2. Aminometilfosfinler

Aminometilfosfinin sentezinde, Mannich reaksiyonuna göre diklormetan, tetrahidrofuran ya da toluen çözücüleri kullanılır. Ph_2PH , amin, formaldehitin reaksiyonuyla sentezlenir (Coates ve Hoye 1960).

Pirimidinler düzlemsel yapıdadır. Pirimidin bazları nötral pH'da hidrofobik özellik gösterir. Alkali pH'da pürin ve pirimidinler yüklü hale geçer ve sudaki çözünürlüğü artar. Heterosiklik organik yapıya sahiptir bu yüzden pirimidin bazları 260 nm'deki ışığı absorblar (Akkuş, 2009). Pirimidinin benzen halkasına benzeyen yapısında iki azot atomu arasında bir karbon atomu bulunur. Pirimidin türevleri, hayati önem taşıyan bileşiklerin yapısında bulunur.



Şekil 1.2. Pirimidin moleküler yapısı

Pirimidin ve türevleri hayati önem taşıyan bileşikleri oluşturur. Biyokimyasal ve farmakolojik açılarından oldukça önemli bileşiklerdir. Bunun nedeni hidrojen bağı yapmaları ve π bağı bulundurmalarındandır. NH_2 ve OCH_3 grupları pirimidin bileşiklerinde önemli rol oynar. Bu grupları içeren pirimidinlerle ilgili olarak, çok fazla çalışma yapılmıştır (Sundaraganesan ve ark. 2006). Yapılan araştırmalarda pirimidinlerin, antiviral ve antibakterial olarak saptanmıştır (Gossnitzer ve ark 2002, Ram ve ark. 1995). AIDS (San-Felix ve ark. 1994), epilepsi (Calis ve ark. 2001), kızamık (Saladinor ve ark. 2002), kanser (Prabakaran ve ark. 2001, Er ve ark. 2002) gibi hastalıkların tedavisinde kullanıldığı bildirilmiştir. Ayrıca hepatit B virüsü inhibitörü olarak (Kumar ve ark. 2002) hipertansiyon, aritmi ve boğaz enfeksiyonunun tedavisinde kullanıldıkları rapor

edilmiştir. Bunların dışında pirimidinler kozmetikte yaşlanma karşıtı olarak, saç köklerinin sağlamlştırılmasında, gri saçların oluşumuna engel olup sağlıklı saçlar elde edilmesinde saç derisindeki epidermis tabakasının güçlendirilmesinde kullanılır (Mobinikhaledi ve ark. 2004). Pirimidinler biyokimyasal açıdan aktiftirler. Bu sistemlerde belirleyici rol oynarlar (Er ve ark. 2002, Masterson ve ark. 1998).

Nükleik asitler pirimidin bazlarını kullanarak yakınındaki bileşiklerle hidrojen bağı yapar. En mühim görevlerinden biri hidrojen bağı vasıtasıyla proton transferinin sağlanmasıdır (Jefferey ve ark. 1991)]. Pirimidine amino asitlerin hidrojen bağıyla tutunması, pirimidin bileşiklerinin moleküler biyolojideki önemini arttırmıştır. Pirimidin bazları ve aminoasitler ile yapılmış olan çalışmalar pirimidinlerin tıpdaki önemini arttırmıştır (Arronz-Mascoris ve ark. 2000, Yadav ve ark. 1999). Pirimidinin türevleri böcek ilaçlarının yapımında kullanılmaktadır. Çoğu ağır metalin iz miktarının tayininde de başarılı bir şekilde uygulanmaktadır (Abbaspour ve ark. 2002).

1.2. Teorik Hesaplama Yöntemleri

Teorik hesaplama yöntemleri günümüze kadar sentezlenmemiş veya mevcut koşullarda sentezlenmesi çok zor olan bileşiklerde kolaylıkla uygulanabilmekte ve tatmin edici sonuçlara ulaşılmaktadır. Ayrıca daha önceden sentezlenmiş bileşiklerin de hesaplamaları yapıp deneysel ve teorik yapısal özellikleri karşılaştırılabilmektedir. Deneysel yöntemlerle açıklanamamış sonuçlar teorik hesaplama metodlarıyla aydınlatılıp yorumlanabilmektedir

Yapılan tek bir deneyle bileşiğin tüm yapısal elektronik özelliklerini içeren elektron yükleri, bağı uzunlukları bağı açıları, enerjiler, dipol moment gibi bilgiye ulaşabilmemiz mümkün değildir. Hesaplama yöntemlerinde deneysel yöntemlere kıyasla daha hassas sonuçlar elde edilebilir. Teorik çalışmalarda elde edilen verilerin güvenilirliği oldukça yüksektir. Deneysel yöntemlerde çok hassas çalışılsa bile sonuçta elde edilen bilgiler deneyi yapan araştırmacının hassasiyetine ve

gözlemine, deney yapılan koşullara göre değişiklik gösterebilir. Ayrıca deneysel çalışmalar yüksek maliyetlidir (Yılmaz, 2011).

Teorik hesaplama ile bileşiklerin tüm kimyasal özellikleri hesaplanabilir. Bu özellikler deneysel yöntemlerle de belirlenebilir ancak bilgisayar destekli teorik hesaplamaların yapılması araştırmacının yararına, birçok alanda uygulanabilir ayrıca para ve zaman kaybını engellemiş olur (Thorn ve ark. 1988).

Teorik hesaplama metodlarıyla bir bileşiğin üç boyutlu yapısına bakılabilir. Bu metodlar matematiksel metodların, molekül yapılarının çeşitliliğine bağlı olarak sınıflandırılır. Moleküler mekanik metodlar ve kuantum mekanik metodlar olmak üzere ikiye ayrılır.

1.2.1. Moleküler mekanik metodlar:

Moleküler mekanik methodda temel fizik kanunları kullanılır. Böylece molekül yapıları, atomlar arası etkileşimler ve molekülün spektroskopik özellikleri aydınlatılır. Moleküler mekanik metodlarını uygulamak için bazı bilgisayar programları mevcuttur MM+, OPLS, AMBER, BIO+ bunlardan bazılarıdır.

Atomlar arası etkileşimler iki kısma ayrılır (Çelik ve ark. 2003):

1. Kimyasal bağlarla bağlanmış atomlar arası etkileşimler
 - a. Gerilme
 - b. Açık bükülme
 - c. Burulma
 - d. Düzlem dışı açık bükülme
2. Kimyasal bağlarla birbirine bağlanmamış atomlar arası etkileşimler
 - a. Van der Waals etkileşimleri
 - b. Elektrostatik etkileşimler

1.2.2. Kuantum mekaniksel metotlar

Born-Oppenheimer yaklaşımına göre moleküllerin hareketleri kuantum mekaniksel yönden incelendiğinde elektron ve çekirdek hareketi olarak ikiye ayrılır. Çekirdek kütesinin elektronunkinden çok büyük olması sebebiyle bu hareketler birbirinden ayrı düşünülür (Atkins ve ark. 1997).

Elektronik yapı metotları kuantum mekaniğini kullanır. Bir molekülün enerji ve enerjisiyle ilişkili diğer özelliklerine Schrödinger Denklemini çözerek ulaşılabilir.

$$H\Psi=E\Psi \quad (1.1)$$

Burada Ψ dalga fonksiyonunu sistemde parçacıkların x, y, z uzamsal koordinatlarını tanımlar. E, sistemin enerjisidir bu durumda H, sistemin kinetik ve potansiyel enerjisini türeten Hamiltonian operatörüdür.

Elektronik yapı metotları genellikle 3 sınıfa ayrılır:

- a) Yarı-deneysel metotlar: deneysel verilerden elde edilen parametreleri kullanırlar. Diğer yarı-deneysel metotlar farklı parametreler ile karakterize edilirler.
- b) Ab initio metotları, Deneysel parametreler kullanılmaz.
- c) Yoğunluk Fonksiyonel metotları, sistemin toplam enerjisi sadece elektron yoğunluğuna bağlıdır.

1.2.2.1. Yarı Deneysel Metotlar:

Büyük moleküllerin hesaplamalarının ab-initio kullanılarak yapılmasının zor oluşu yarı-deneysel modellerin gelişmesinin önünü açmıştır. Yarı deneysel modellerde Schrödinger denkleminin tüm integrallerini çözmektense deneysel veri kaynaklı parametreler kullanılır. Yarı deneysel modeller değişken ve tutarlı değildir. Daha da önemlisi, yarı-deneysel metotlar doğası gereği parametre

seçimine bağlıdır. Seçilen parametrenin doğruluğundan emin olmak için önce molekülün bir kısmında test edilir. Bu parametreye bağlılık geniş ve çeşitlendirilmiş molekül parametreleri kullanılarak minimize edilebilir.(Tüzün ve ark. 2002, Bayata 2007)

1.2.2.2. Ab-initio Metotları

Ab-initio metotlarında Hamiltonian ve dalga fonksiyonu tanımlanmıştır. Varyasyonel metot kullanılarak etkin elektronik enerji bulunabilir. Varyasyonel metotta en iyi dalga fonksiyonu dalga fonksiyonundaki parametrelerle ilişkili olarak etkin elektronik enerji minimize edilerek bulunur. Ab-initio teorisinin yaygın seviyeleri Hartree-Fock metodunu içerir. Hartree-Fock bir elektron problemi ile yaygın elektron problemi çoğu elektron probleminde tek elektron problemi ile yer değiştirir.

Hartree-Fock (HF) modeli, korelasyon enerjisinin dikkate alınmadığı moleküler dalga fonksiyonuna (Ψ 'ye) bağlıdır. Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT) ise elektron yoğunluğuna (ρ 'ya) bağlıdır. Yoğunluk fonksiyon teorisinde kullanılan kavramlar aşağıda açıklanmıştır.

1. Elektron yoğunluğu $\rho(r)$: Elektronun bir bölgedeki yoğunluğudur.

2. Homojen elektron gaz modeli: Bu model sisteme düzenli dağılım gösteren n sayıda elektron ve nötrleştirecek miktarda pozitif yükten oluştuğunu kabul eden herhangi bir noktadaki yük dağılımıdır. DFT modelindeki elektron yoğunluğu eşitliğinde ($\rho=n/V$) elektron dağılımının hacmi V olan bir küp içinde olduğu ve $n, V \rightarrow \infty$ olduğu varsayılır, ρ ise sabit kabul edilir.

3. Fonksiyonel: Bu terim DFT'de sıklıkla kullanılır. Fonksiyon tanımına göre, bağımlı değişken bağımsız x değişkenine bağımlıdır, $f(x)$ ile gösterilir. Fonksiyonelde ise bir F fonksiyonu $f(x)$ 'e bağlıdır. $F[f]$ ile gösterilir (Jensen ve ark. 1999, Koch ve ark. 2000).

Kuantum mekaniksel metotlarda sonuca matematiksel yöntemlerle varılır. Bunlar ab initio ve yarı deneysel metotlardır Yarı deneysel metotlar deneylerden türetilen parametreleri kullanarak çözüme ulaşır.

Kuantum mekaniksel metotlarda çözüme matematiksel yaklaşımlarla ulaşılır. Bu metotlar; Yarı deneysel ve ab initio olmak üzere iki genel grup altında incelenir.

Yarı deneysel (semi empirical) metotlar hesaplamayı kolaylaştırmak için deneysel verilerden türetilmiş parametreleri kullanır. Araştırılmak istenen moleküler sistem için elde edilebilir Schrödinger Denkleminin yaklaşım formunu çözerler. Yarı deneysel hesaplamalar moleküler sistemlerin yapıları ve enerjileriyle ilgili olarak nitel tahminler sağlar. AM1, MINDO/3 ve PM3 gibi bazı yarı deneysel metotlar vardır. Ab initio metod ile yapılan hesaplamalarda deneysel veri kullanılmaz. Bunun yerine bütün hesaplamalar tamamen kuantum mekanik yasaları ve çok az sayıda fiziksel sabit kullanılarak yapılır (ışık hızı, Planck sabiti, elektron yükü, çekirdek yükü). Ab initio hesaplamaları daha geniş bir moleküler sistem aralığı için yüksek kalitede nicel tahminler sağlar. Ab initio hesaplamalarında matematiksel Hartree-Fock (HF) yaklaşımı kullanılır.

1.2.2.3. Hartree Fock (HF)

Hartree-Fock modelinde korelasyon eğrisi dikkate alınmaz enerji moleküler dalga fonksiyonuna (Ψ 'ye) bağlıdır. Elektronlar arası etkileşim için ortalama düzeyde potansiyel temel alınır. HF moleküllerdeki frekans hesabı ve geometrilerinin belirlenmesi için uygun bir yöntemdir. HF hesaplamalarında moleküllerin dalga fonksiyonu temel fonksiyonlarından faydalanılarak elde edilir. Hartree-Fock SCF (Self Consistent Field- Öz uyumlu alan) teorisi vasıtasıyla Schrödinger dalga denklemleri çözülür böylece enerji özdeğeri bulunmuş olur. Enerji minimizasyonu için varyasyon tekniği kullanılır. En makul frekansları tayin edilir. Hartree-Fock hesaplamalarında başlangıçta hesaplamaya dahil edilmeyen Coulomb ektron-elektron itmesini içeren merkezi alan yaklaşımlığı kullanılır. Daha

sonraki düzeltmelerde Coloumb elektron-elektron itmesinin net etkisi hesaba katılır. Bu metotta herhangi bir elektronun kendisi hariç diğer elektronların ve çekirdeğin oluşturduğu potansiyel alan içerisinde hareket edebileceği varsayılır (Haken ve ark. 2000).

1.2.2.4. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT)

DFT teorisi Hohenberg ve Kohn'un 1964'deki çalışmasına dayanan atomların ve moleküllerin elektronik yapısına bir yaklaşımdır. DFT bir sistemin temel seviyedeki tüm özelliklerinin yük yoğunluğu fonksiyonlarıdır.

DFT, Hartree-Fock metotlarından önemli ölçüde daha fazla doğruluk elde etmiştir. Sadece maliyet olarak az bir artış göstermiştir. Buna rağmen her iki metot karşı spin elektron çiftlerinin ani etkileşimlerini hesaplar. DFT metotları elektron korelasyon etkilerini içerirken (moleküler bir sistemdeki elektronlar diğer bir sistemin hareketine tepki gösterir ve yoluna girmemeye çalışır) Hartree-Fock hesaplamaları bu etkiyi ortalama duyarlılıkta görür (her bir elektron, ortalama bir elektron yoğunluğunu görür ve tepki gösterir).

Yoğunluk fonksiyonel metotlar birkaç terim içerisinde elektronik enerjinin parçalarıdır ve ayrı ayrı hesaplanır. Kohn-Sham 1965'te yaptıkları çalışmada elektronik enerjinin terimlerini açıklamışlardır (Kohn ve ark. 1965).

$$E = ET + EV + EJ + EXC \quad (1.2.)$$

ET : Elektronların hareketiyle oluşan kinetik enerji terimidir.

EV: çekirdek-elektron çekiminin ve çekirdek-çekirdek itmesinin potansiyel enerjisidir.

EJ :elektron-elektron itme terimidir (Coulomb enerjisi olarak adlandırılır).

EXC :değişim korelasyon terimidir. Geriye kalan elektronların birbiriyle olan etkileşimini temsil eder.

Çekirdeklerin birbirini itmesi haricindeki terimlerin tamamı elektron yoğunluğunun (ρ) fonksiyonudur (Yılmaz 2011).

Tüm terimler çekirdek-çekirdek itmesinin dışında kullanılmıştır. Hepsi elektron yoğunluğunun fonksiyonudur ($p(r)$). *EXC*, değişim ve korelasyon fonksiyonları olarak ayrılabilir. *EXC*, kuantum mekanik dalga fonksiyonunun artan enerji değişimini ve bireysel elektronların hareketlerindeki dinamik korelasyonu hesaplayabilir.

1964'de Hohenberg-Kohn, DFT'nin aslında maddenin elektronik davranışının tanımlanması için doğru bir teori olduğunu kanıtlamışlardır. DFT temelli metotlar özellikle 1920'lerdeki Thomas-Fermi-Dirac model kuantum mekaniği araştırmalarından türetilmiştir ve gerçek teoriye bir yaklaşım olarak kabul edilebilir. Varyasyonel prensip temel hal enerjisini ve elektron yoğunluğunun elektron yoğunluk terimlerini belirler. Daha da ötesi, temel durum elektron yoğunluğu dış potansiyeli belirler, varyasyonellik sistemin temel hal özelliklerini belirler.

DFT metotları bir korelasyon fonksiyonu ile bir değişim fonksiyon çifti ile tanımlanır. DFT geleneksel veya hibrit fonksiyonları olarak adlandırılır. Hibrit fonksiyonları değişim fonksiyonlarında gerçek terimleri içerir, oysaki geleneksel fonksiyonlar içermez.

DFT oldukça güvenilir bir yöntemdir (Xiaohong et al. 2010). Teorik hesaplamalarda DFT ağır atom ihtiva eden bileşikler için uygun bir yöntemdir. Daha da önemlisi geçiş metalli komplekslerin hesaplamalarında DFT, HF yöntemine göre deneysel sonuçlarla daha uyumluluk gösterir (Shoeib ve ark. 2009)

Son yıllarda DFT ve MP2 yöntemleri moleküller arası yük transfer komplekslerinin bir kaçını çalışmak için uygulanmıştır (Wang et al. 2008). Büyük moleküllerin elektronik yapılarının hesabı için en çok kullanılan yöntem DFT' dir (Tezcan ve Tokay 2010).

1.2.2.5. B3LYP karma yoğunluk fonksiyon teorisi

Karma yoğunluk fonksiyon, diğer bir tabirle melez teorileri hesaplamalarda tek başına HF ya da DFT ile iyi sonuç alınmadığından türetilmiştir. HF, korelasyon enerjisini ve değiş-tokuş enerjisini hesaplamaz. Fakat kinetik enerjide iyi sonuç verebilir. DFT ise bunu aksine davranır. Bu sebeple hibrit modellere ihtiyaç duyulmuştur. Böylece moleküllerin yapısal ve elektronik özellikleri daha iyi hesaplanır. (Gill ve ark. 1996, Peng ve ark. 1996)

BLYP (Becke'nin gradient düzeltilmiş değişim fonksiyonu ile Lee-Yang-Parr'ın gradient düzeltilmiş korelasyon fonksiyonu) metodu geleneksel bir fonksiyondur oysaki B3LYP (Becke stili 3 parametrelili Lee-Yang-Parr korelasyon fonksiyonu) metodu LDA, B88, Exexact ve LYP fonksiyonlarının lineer kombinasyonlarıdır. Hibrit fonksiyonlarının geleneksel fonksiyonlardan daha üstün olduğu kanıtlanmıştır.

1.2.2.6. Temel Setler

Kuantum mekanik setlerde kullanılan temel setler atomik fonksiyonlardan oluşmuştur. Moleküler orbitaller temel fonksiyonlar olarak adlandırılan önceden tanımlanmış tek elektron fonksiyonunun seti nin lineer kombinasyonu olarak ifade edilir. Atomik orbitalleri kullanmanın en uygun yolu temel fonksiyonlardır. Temel set çeşitleri arasında (minimal temel setler, split valans temel setler, polarize temel setler, yüksek açılı ivme temel setleri) en popülerleri Pople ve arkadaşları tarafından geliştirilen split valans (K-MNG. 4-31G, 5-31G, 6-31G) temel setidir. Split valans temel setlerinde her biri iç kabuk Gaussian fonksiyonu K'nın özeti olarak alınan tek bir temel fonksiyon temsil edilir. Her bir valans orbitali iki parçaya ayrılır içteki parça M Gaussianları ile tanımlanır ve dıştaki parça N Gaussianları ile tanımlanır. Split valans temel setleri orbitallerin şekillerini değil boyutlarını değiştirmeye izin verir. Polarize temel setler açıl momentumun ötesinde her bir atom için temel hal konfigürasyonu ile orbitallerin eklenmesiyle bu sınırlandırmayı kaldırır. (Tüzün ve ark., Bayata)

1.3. Voltametri

Voltametri, akımın potansiyelin fonksiyonu olarak elektroaktif türler hakkında bilgi veren elektrokimyasal bir yöntemdir. Voltametriye eldedilen sonuçlar akım potansiyel eğrisi olarak verilir. Potansiyel taramasına dayanan değişik voltametrik teknikler vardır. Elde edilen bu eğrilere voltamogram adı verilir.

Voltametri yöntemi ile elektrot ve elektrolitte gerçekleşen elektrokimyasal incelenebilir. Bir elektrot yüzeyinde gerçekleşen dönüşümler, çözeltide ayrılan türler kolaylıkla belirlenebilmektedir. Voltametrik teknikler ile elektrot yüzeyinde gerçekleşen elektrokimyasal olaylar incelenerek kalitatif ve kantitatif tayinler yapılabilmektedir. Bu yöntemde kantitatif tayinlerde mikro, utramikro elektrotlar kullanılarak düşük hassasiyet ile tayin yapılabilmektedir (Skoog vd., 1998).

Voltametriye üç elektrot tekniği kullanılır. Üç elektrot tekniğinde çalışma elektrodu, karşı elektrot ve referans elektrottan oluşur. Çözelti iletkenliği için destek elektrolit kullanılır.

Voltametri teknikleri potansiyelin zamanla değişimine göre farklı şekillerde uygulanabilmektedir. Bu uygulama çeşitleri voltametrik teknikler olarak verilmektedir. :

1. Lineer tarama voltametrisi (LSV)
2. Hidrodinamik voltametrisi
3. Dönüşümlü voltametri

1.3.1. Dönüşümlü Voltametri

Dönüşümlü voltametri (DV) potansiyelin zamanla doğrusal olarak değiştirilerek üçgen taramaya dayanan bir yöntemdir. Bu yöntemde elektrotun yüzeyine elektroaktif türlerin konveksiyon taşınması istenir ve oluşan akım ölçülür. Dönüşümlü voltametri tekniği elektrokimyasal karakterizasyonda en çok tercih edilen yöntemlerden bir tanesidir. Bu nedenle birçok alanda uygulaması vardır.

Bu yöntemde potansiyel bir başlangıç değerinden itibaren lineer olarak belirli tarama hızında değiştirilerek seçilen bir potansiyele kadar değiştirilir ve sonra tekrar geriye dönülerek başlangıç potansiyeli ya da yakınında bir potansiyele kadar taranır. Potansiyelin zaman ile değişmesi tarama hızı olarak adlandırılır. Dönüşümlü voltametri de akımın maksimum olduğu noktadaki pik potansiyeli E_p olarak adlandırılır. Dönüşümlü voltametri de potansiyel aralığını belirlemek önemli bir parametredir.

Dönüşümlü voltametri elektroaktif türlerin indirgenme yükseltgenme potansiyellerinden yararlanarak elektrokimyasal karakterizasyona olanak tanıyan bir yöntemdir. Metal komplekslerinde elektrokimyasal karakterizasyon ve ayrıca elektronik geçişler için bilgi veren HOMO LUMO enerjilerinin belirlenmesinde kullanılan bir metottur. Dönüşümlü voltametri elektrokimyasal karakterizasyon için yaygın kullanılan bir yöntem olmuştur (Brabec vd., 2010).

1.4. Çalışmanın Amacı

Bu çalışmanın amacı fosfin ve primidin içeren metal komplekslerini kuramsal ve elektrokimyasal olarak incelemek, teorik verilerle deneysel verileri karşılaştırmak. Bu amaçla GAUSSIAN 09 paket programında bulunan GaussView çizim programında bileşiklerin üç boyutlu yaklaşık geometrilerini çizmek. Gerekli giriş verilerini kullanıp temel setleri uygulayarak gaz fazında ve taban durumunda hesaplamalarını yapmak. Moleküler orbital değerlerini (HOMO-LUMO) hesaplamak. Deneysel olarak ise elektrokimya deneylerini yapmak dönüşümlü voltametri ile voltamogramlarını alıp deneysel ve kuramsal sonuçları karşılaştırmak.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Petrova, (2013): Dönüşümlü Voltametri(DV), organik komplekslerin enerji seviyelerini karakterize etmek için kullanılan standart ve uygun bir methoddur. Yeni sentezlenmiş İridyum siklometalat kompleksleri ilk kez Organik Işık Yayan Diyotlarda (OLEDs) bir fosforesans katkı maddesi olarak kullanılmıştır. Kompleksin en yüksek dolu orbital (HOMO) ve en düşük boş orbital (LUMO) enerjisi ve band aralığı asetonitrilde çözülmüş kompleksin dönüşümlü voltamogramlarından ve UV absorpsiyon ölçümlerinden elde edilmiştir. Bu çalışmada komplekslerden elde edilen HOMO/LUMO değerlerinin OLEDlerin elektrolüminesans karakterleri ile ilişkisi araştırılmıştır. Kompleksler OLEDs katkı maddesi olarak uygulanmıştır ve yayılan ışığın iyi ayarlanması için çok kullanışlı olduğu ve katkı maddesinin konsantrasyonuna bağlı olduğu belirlenmiştir.

Leung, (2010): Bir seri çift çekirdekli iki fosfin ligand köprülü platin (I) alkinil kompleksi $[Pt_2(\mu-dppm)_2\{CtCC_6H_2(OMe)_3-3,4,5\}_4]$ (1), $[Pt_2(\mu-dppm)_2(CtCC_6H_4-Carb-9)_4]$ (2), $[Pt_2(\mu-dmpm)_2\{Ct C_6H_2(OMe)_3-3,4,5\}_4]$ (3) ve $[Pt_2(\mu-dmpm)_2(CtCC_6H_4-Carb-9)_4]$ (4), ve bunun karışık metali dört çekirdekli platin (II), gümüş(I) ve bakır (I) kompleksleri, $[Pt_2(\mu-dppm)_2-\{CtCC_6H_2(OMe)_3-3,4,5\}_4 \cdot \{Ag(MeCN)\}_2](BF_4)_2$ (5) ve $[Pt_2(\mu-dppm)_2\{CtCC_6H_2(OMe)_3-3,4,5\}_4 \cdot \{Cu(MeCN)\}_2]-(PF_6)_2$ 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 gösterecektir. TDDFT/CPCM hesaplamaları bu sonuçları desteklemiştir.

Shafiee (2011): [6,6]-fenil C61-bütirik asit 3-etiltiyofen ester (*PCBE*) ve 3-oktil-tiyofen-2, 5-diyl (P3OT) bileşiğinin bir n-tipinin HOMO LUMO değerlerini elde etmek için yapılmıştır her bir madde için bant aralığı enerjisi optik

absorpsiyon spektrumu kullanılarak hesaplanmıştır. Oksidasyon potansiyeli ve enerji bant diyagramını belirlemede siklik voltametri kullanılmıştır.

Deneyler bir platin çalışma elektrodu, bir platin karşı elektrot ve SCE referans elektrot içeren üç elektrot hücresinde yürütülmüştür. P3OT enerji bant aralığını 1.83 eV ve HOMO-LUMO değerlerinin sırasıyla 5.59 eV ve 3.76 eV göstermiştir. PCBE ise enerji bant aralığını 1.96 eV ve HOMO-LUMO değerlerinin sırasıyla 5.587 eV ve 3.91 eV göstermiştir. Enerji bant diyagramı bu deneysel sonuçlardan elde edilmiştir. Bu iki madde de güneş pillerinin üretiminde ve uygulamalarında başarılı bir şekilde kullanılabilir.

Zarrouk, (2012): İki quinoxalin tipi organik bileşiğin (2Z)-2-[(3E)-3-(2-oxo-2-phenylethylidene)-3, 4-dihydroquinoxalin-2(1H)-ylidene]-1 phenylethanone (Q5) and (Z)-2-[(E)-3-(2-oxo-2-phenylethylidene)-3, 4-dihydroquinoxalin-2(1H)-ylidene]-1-phenylethanone (Q6), farklı inhibisyon etkilerini ve korozyon inhibitörü olan bu bileşiklerin reaktivite alanını belirlemek için (DFT) at the B3LYP/6-31G(d) seviyesi kullanılarak teorik çalışma yapılmıştır. Korozyon inhibitörlerinin etkisi ve en yüksek dolu molekül orbital enerjisi (EHOMO), en düşük boş molekül orbital enerjisi (ELUMO), enerji aralığı (ΔE), dipol moment (μ), elektronegativite (χ), elektron ilgisi (A), kimyasal sertlik (η), yumuşaklık (σ), ionizasyon potansiyeli (I), elektron transferi dağılımı (ΔN), kimyasal elektrofilitite (ω) ve toplam enerji (TE) hesaplanmıştır. Tüm hesaplamalar Gaussian03W paket programı kullanılarak DFT teorisi ile gerçekleştirilmiştir. Hesaplamaların sonuçları deneysel verilerle uyumludur.

Moreno, (2008): Bakır kompleksinin CuL_2 , L: $C_{19}H_{26}N_3O$ [1-(n-hexyl)-3-methyl-4-[1-phenylaminopropylidene]-2-pyrazolin-5-one] siklik voltamogramları (CV) çalışılmıştır. CuL_2 'nin CV profilleri bir veya iki indirgenme ve yükseltgenme dalgası gösterir. CuL_2 '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 gelmektedir. Bu değerler Yoğunluk Fonksiyonel

Teori (DFT) hesaplamaları ile de belirlenmiştir. Elektrokimyasal enerji aralığı bu ölçümlerden ($E_g \sim 1.03$ eV) elde edilmiştir teorik sonuçlar ile uyum göstermektedir.

Roy, (2014): N-[(2-piridil) metilen]-6-kumarin ve trifenilfosfin ve trifenilfosfinin heteroleptik bakır(I) ve gümüş(I) komplekslerinin[MX(L)(PPh₃)] (L = N-[(2-pyridyl)methyliden]-6-coumarin; M = Cu(I), Ag(I); X = Cl, Br, I, N₃, SCN) yapısı, floresans özellikleri ve redoks özelliklerini araştırmışlardır. [CuCl(L)(PPh₃)] in X-ray yapısı CuN₂PCl bozuk tetrahedral koordinasyonunu gösterir (L, N olarak davranır, N şelat ajanı). Kompleksler emisyon ve M ve X in doğasına bağlı olarak etkin emisyon gösterirler. Cu(I) komplekslerinin emisyon gücü (d10) Ag(I) komplekslerinden daha fazladır, bu durum gümüşün atom ağırlığının daha fazla olmasından kaynaklanıyor olabilir. [Cu(SCN)(L)(PPh₃)] seri içerisinde en yüksek emisyon yoğunluğunu gösterir. [CuX(L)(PPh₃)] in siklik voltamogramı Cu(II)/Cu(I)yarı tersinir redoks çifti gösterirken [AgX(L)(PPh₃)] tersinmez ligand indirgenmesiyle birlikte elektrot yüzeyinde Ag(0) birikimini gösterir. [CuX(L)(PPh₃)]in kulometrik oksidasyonu bakır (II) türevleri sentezlenmiştir. 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.

Bahçeli, (2014): Serbest dimetilfenilfosfonit, (C₈H₁₁PO₂), ve bunun metal halid kompleksinin ([Cd(DMPP)].Cl₂.H₂O) moleküler yapı analizi, spektroskopik özellikleri ve kuantum kimyasal hesaplamaları yapılmıştır. DFT/B3LYP metodu 6-311++G(d,p) temel seti ve DFT/M06-L metodu, LanL2DZ temel setleri kullanılarak HOMO-LUMO, Mep (Moleküler elektrostatik potansiyel) analizi, yapıları, titreşimsel dalga boyları Gaussian programı kullanılarak hesaplanmıştır. Gauss View programı ile yapılar görüntülenmiştir. Teorik ve deneysel sonuçlar

karşılaştırılmıştır. Yakın sonuçlar elde edilmiştir. Teorik hesaplamaların deneysel hesaplamaya göre kaydadeğer bir öneme sahip olduğu ortaya çıkmıştır.

Ekennia, (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 sentezlenen 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.

Fraser, (2013): kükürt süstitüeli 6,6'-dimetil-2,2'-bipiridine dipiridofenazin ligandlı heteroleptik Cu(I) komplekslerini sentezleyip; yapısal, elektronik ve hesaplamalı çalışmalarını gerçekleştirmişlerdir. Komplekslerin X-ray yapıları Cu(I) metal iyonunun koordine esnek olduğunu ve molekül içi π - π yığılma etkileşimlerinin güçlü olduğunu gösterir. Siklik voltametri, çözeltide komplekslerin benzer bir koordinasyon çevresi içeren Cu(I)/Cu(II) oksidasyon potansiyellerinin tüm kompleks çalışmalarında 0.83V civarında olduğunu göstermiştir. Ligand temelli indirgenme potansiyelleri kükürt süstitüenin elektronik doğası ile kararlıdır. Rezonans Raman spektroskopisi ve TD-DFT hesaplamaları 488 ve 514.5 nm de bir uyarılma ile MLCT(metalden liganda yük transferi)→bipiridin geçişi olduğunu göstermiştir.

Kompleksin geometrisi titreşim spektroskopisi ve elektronik spektroskopisi DFT teorisi kullanılarak belirlenmiş tüm hesaplamalar Gaussian09 programı kullanılarak hesaplanmıştır. Teorik Raman titreşim enerjileri için ölçek katsayısı

yaklaşık olarak 0.97 alınmıştır. Bu değer belirli sapmalar minimize edilerek bulunmuştur.

Özbek ve arkadaşları, (2018): 1,4-Piperazinediasetik asit ve 1,4-dietil esteri sentezlenmiş yapısı X-ray ile aydınlatılmıştır. Daha sonra 1,4-Piperazinediasetik asit, 1,4-dihidrazit ve bunun 2Ni(II) ve 2Cu(II) içeren metal kompleksleri sentezlenmiştir. Yapısı ve karakterizasyonu elementel analiz, ,ESI-MS ve NMR ile aydınlatılmıştır. Bileşiklerin elektrokimyasal davranışları siklik voltametri (CV) ile incelenmiştir. Geometri optimizasyonu, HOMO ve LUMO enerjileri, HOMO-LUMO enerji aralığı ve dipol moment için DFT kullanılmıştır. Komplekslerin hesaplanan bant aralıklarının ligantlardan daha küçük olduğu görülmüştür. Dahası 1 ve 2 numaralı bileşiklerin ¹³C ve ¹H NMR analizleri B3LYP/6-311++(d,p) seviyesinde hesaplanmış deneysel sonuçlarla kıyaslanmıştır. ¹³C ve ¹H NMR elde edilen kimyasal kaymalar hesaplanan kimyasal kaymalarla uyumlu bulunmuştur.

Voltametik ölçümler CHI 760d Elektrokimyasal analizör ile ölçülmüştür. Camsı karbon elektrot (BAS MF-2052). Yığın (bulk) elektroliz elektrot (BAS MF-1056) ve 11 µm-ultramikro karbon elektrotlar (BAS MF-2007) bir çalışma elektrodu olarak kullanılmıştır. Teorik Hesaplamalar, konformasyonel analizde moleküler geometri optimizasyonu için Gaussian 03W yazılımı kullanılmıştır. Geometrilere herhangi bir sınırlama olmaksızın Gaussian 03W programındaki bir analitik gradient prosedürü yardımıyla yapılmıştır. HOMO-LUMO bant aralığı moleküldeki olası yük transfer etkileşimini açıklar. Sınır orbital enerji aralığı 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak DFT B3LYP metoduyla elde edilmiştir.

Moleküllerin elektrokimyasal davranışları CV ile değerlendirilmiştir. Elektrokimyasal indirgenme mekanizması iki basamakta oluşan 2e transfer edilmiş indirgenmeyi destekler. $E_p^c - E_p/2^c$ değerleri 50-130 mV bulunmuştur. Her bir pik literatürdeki EC sistemleriyle uyumlu bulunmuştur.

Kim, (2008): Kırmızı elektrosferasan ışık emisyon diyotları için Yeni heteroleptik Tris-siklometal iridyum kompleksi ([Ir(dpq)₂(dpq-3F)](dpq=2,4-diphenylquinoline, dpq-3F = 2-(3-fluorophenyl)-4-phenyl quinoline))

sentezlenmiş ve etkin kırmızı organik ışık emisyon diyotları (OLEDs) için karakterize etmişlerdir. Sentezlenen tüm komplekslerin elektronik hesaplamaları B3LYP yoğunluk fonksiyon teorisi (DFT) ve Gaussian98 programı kullanılarak yapılmış ve birbiriyle karşılaştırılmıştır. Bu yolla komplekslerin temel geometrisi, elektronik yapısı, HOMO ve LUMO değerleri hesaplanmıştır. Komplekslerin düşük seviyedeki singlet ve triplet uyarılmış hallerinin dikey uyarılma enerjileri elde edilmiştir. Iridyum fosforları parlak kırmızı ışığı maksimum 615nm’de yaymaktadır. Heteroleptik Tris-siklometal iridyum kompleksi $[\text{Ir}(\text{dpq})_2(\text{dpq-3F})]$ homoleptik Tris-siklometal iridyum kompleksinden daha etkin elektrosfosfor olduğunu göstermiştir. $\text{Ir}(\text{dpq-3F})_3$ bileşiğinin en yüksek dolu moleküler orbital enerji seviyesi (HOMO), $\text{Ir}(\text{dpq})_3$ den daha düşüktür. Bu yüzden heteroleptik $\text{Ir}(\text{dpq})_2(\text{dpq-3F})$ kompleksinin lüminesansı (ışıması) yaygın bir şekilde dpq-3F ligandıyla oluşur çünkü $\text{Ir}(\text{dpq-3F})_3$ kompleksi daha fazla MLCT özelliğine sahiptir. Lüminesans mekanizmasını analiz etmek için bu kompleksler hesaplamalı metodlar kullanarak teorik olarak hesaplanmıştır.

Sun, (2011): Heteroleptik bis-trident Ru(II) komplekslerinin substitüent etkileri ve doğrusal olmayan optik özelliklerini incelemişlerdir. 40 farklı süstitüeli terpiridin türevli ve trident 2,6- bis(benzimidazol-2-yl)piridin ligandlı bir seri Ru(II) komplekslerinde yoğunluk fonksiyon teorisi (DFT) kullanılarak İkinci dereceden doğrusal olmayan optik özellikler (NLO) incelenmiştir. Tüm hesaplamalar Gaussian09W programı ile yürütülmüştür. Tüm komplekslerin geometrisi simetri kısıtlaması olmaksızın Lee-Yang-Parr’ın düzeltilmiş eğim korelasyon fonksiyonu (B3LYP) ile tamamlanmış Becke’nin 3-parametrelili hibrit değişim fonksiyonu ile optimize edilmiştir. LANL2DZ nin temel kümeleri RuII için 6-31G ve C, N, O ve H için uygulanmıştır. Herbir geometride en kararlı halin belirlenmesi için geometriler ve titreşim frekansları optimize edilmiştir.

Guerrero, (2010): $[\text{Cu}(\text{I})(2,2'\text{-biquinolin})(\text{L})](\text{ClO}_4)$ kompleksleri (L=bis(difenilfosfino)metan (bppm), 1,2-bis(difenilfosfino)etan (bppe), 1,4bis(diphenylphos phino)butan (bppb))’nın bir serisi sentezlenmiş ve elementel

analiz, iletkenlik, ESI-Mass, NMR ve UV-vis spektroskopisi, siklik voltametri, X-ray kırınımı ($[\text{Cu}(\text{I})(2,20\text{-biquinolin})(\text{bppe})](\text{ClO}_4)$) ve DFT hesaplamaları ile karakterize edilmiştir. Kırınım çalışmalarına göre dinükleer olarak bulunan bileşikler aksine, bozulmuş tetrahedral yapıda monometalik türlerdir. Spektroskopik özellikler doğrudan bis-difenilfosfin grupları arasındaki köprünin alkil zincirinin uzunluğu ile ilgili değildir. Bu çalışmada, bazı 2,2'-biquinolin protonları ve metalden liganda yük transferi (bakırdan 2,2'-biquinolin)'nin kimyasal kaymada $[\text{Cu}(2,2'\text{-biquinolin})(\text{bppm})](\text{ClO}_4)$, $[\text{Cu}(2,2'\text{-biquinolin})(\text{bppb})](\text{ClO}_4)$, $[\text{Cu}(2,2'\text{-biquinolin})(\text{bppe})](\text{ClO}_4)$ sırasını izler. Aynı benzerliği Cu(II)/Cu(I) potansiyelleri takip eder. Bu sonuçlar bakır üzerinde tetrahedral bozulmalar ve fosforlar arası alkan zincir uzunluğu açısından tartışılmıştır.

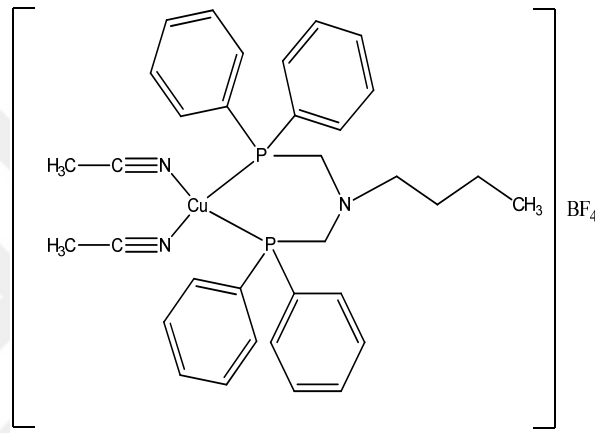
Chandra, (2005): N_2S_2 , N_4 , ve N_5 donör makrosiklik ligandlarını içeren simetrik ve asimetrik halkalı kobalt(II) ve rutenyum(III) komplekslerinin sentezi, siklik voltametri ve spektral çalışmaları yapılmıştır. Kompleksler İki değerlikli kobalt(II) ve üç değerlikli rutenyum(III) tuzları (NO_3 , SCN ve SO_4) ile N_2S_2 , N_4 ve N_5 çekirdeği içeren L^1 , L^2 , L^3 makrosiklik ligandlarının reaksiyonu ile elde edilmiştir. Yapılarını aydınlatmak için mikro analitik analizler, IR, kütle, manyetik moment, elektronik ve EPR spektral incelemeleri yapılmıştır. Siklik voltametri kullanılarak komplekslerin indirgenme ve yükseltgenme basamakları belirlenmiştir. Elektrokimyasal çalışmalar makrosiklik ligand L^1 'in rutenyuma elektron donör olarak L^2 ve L^3 'den daha etkili olduğunu göstermiştir. Ayrıca elektronik spektral özelliklerde makrosiklik ligand olan L^1 'in kükürt donör atomunun ligand alanında ligandan metale yük geçişi (MLCT) olmasından dolayı zayıfladığını gösterir.



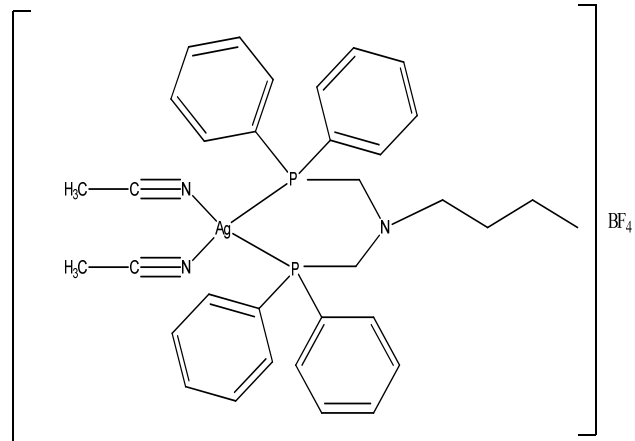
3. MATERYAL VE METOT**3.1. Materyal**

Elektrokimyasal ölçümler ve teorik hesaplamalarda kullanılan bileşikler aşağıda verilmektedir.

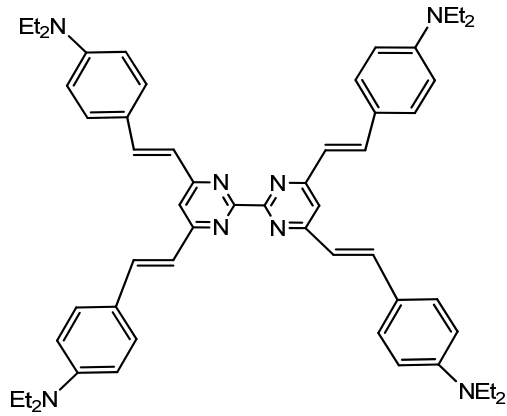
Ag ve Cu fosfin bileşikleri:



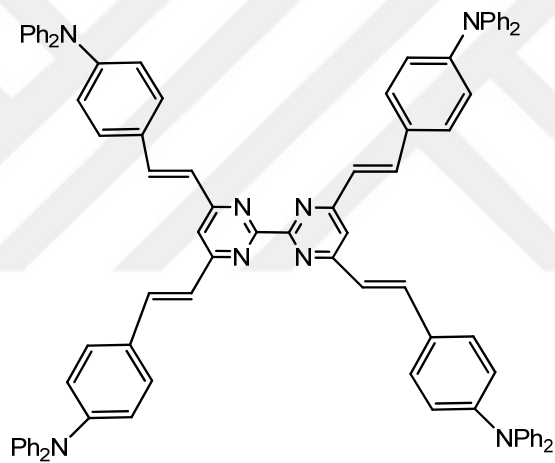
$\text{Cu}(\text{MeCN})_2(\text{difenilfosfinoaminobutil})\text{BF}_4$ (difenilfosfinoaminobutil=dppab)



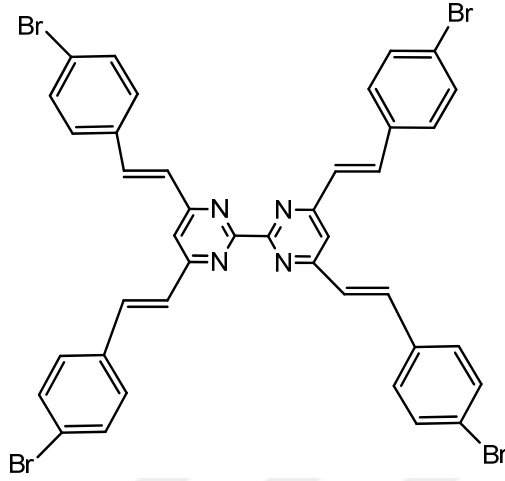
$\text{Ag}(\text{MeCN})_2(\text{dppab})\text{BF}_4$ Pirimidin türevi ligantlar



[4,4',6,6'-Tetrakis(N,N-etilaminostiril)-[2,2']biprimidin] (L1)

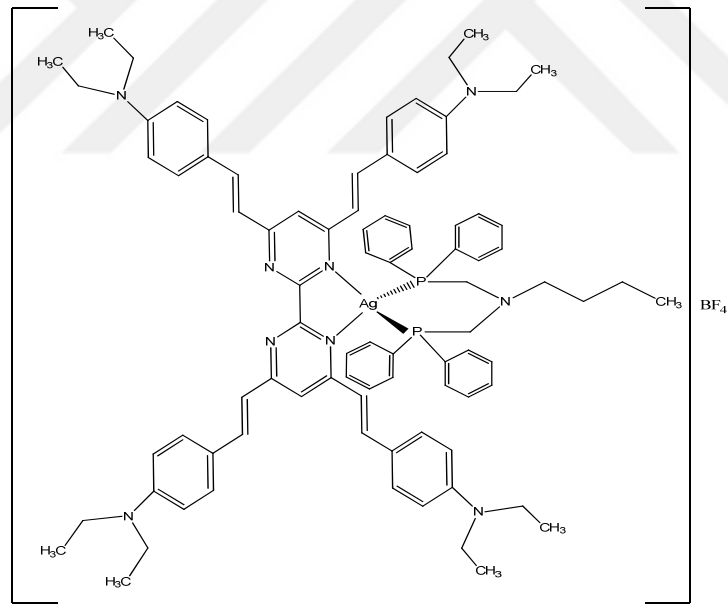


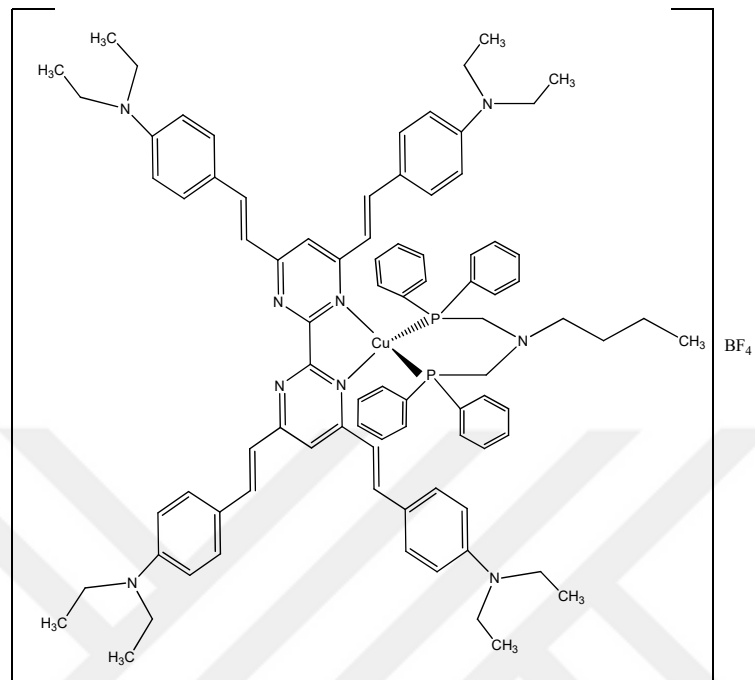
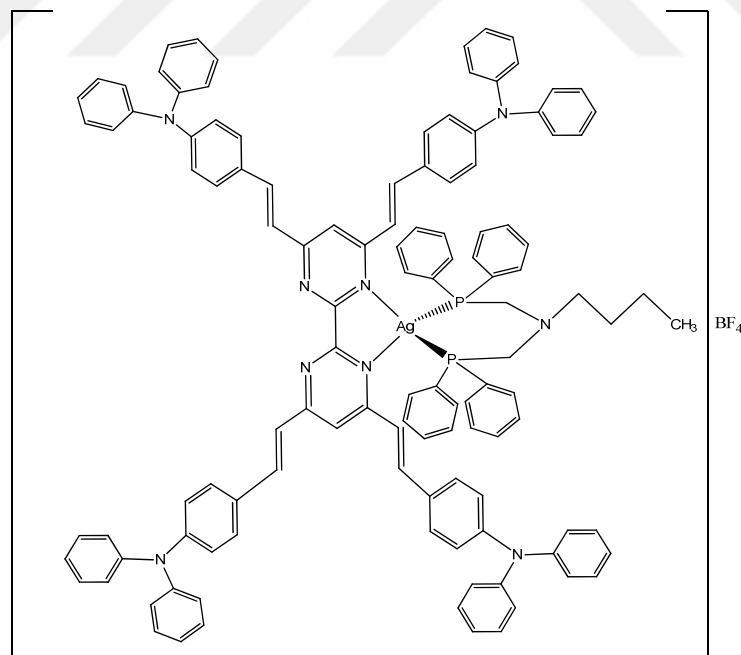
[4,4',6,6'-Tetrakis(N,N-fenillaminostiril)-[2,2']biprimidin] (L2)

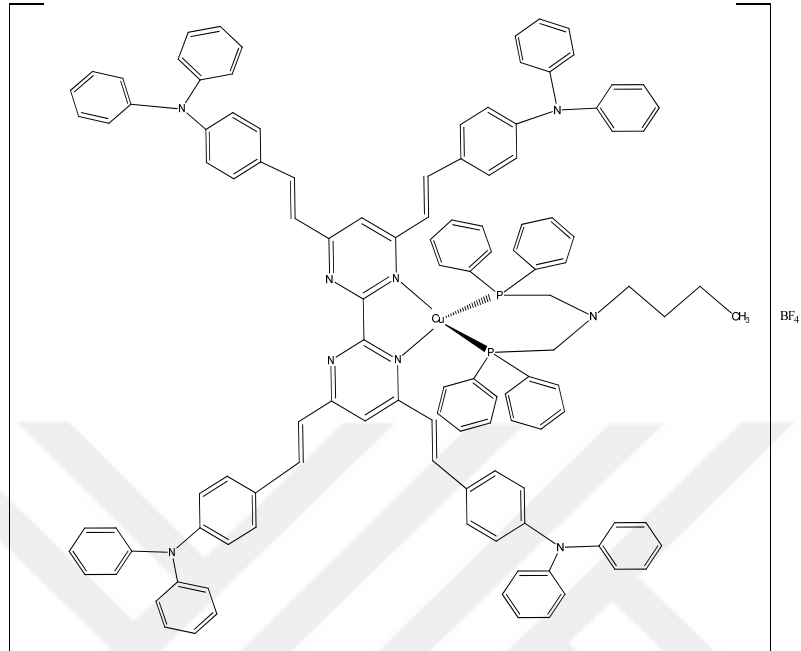
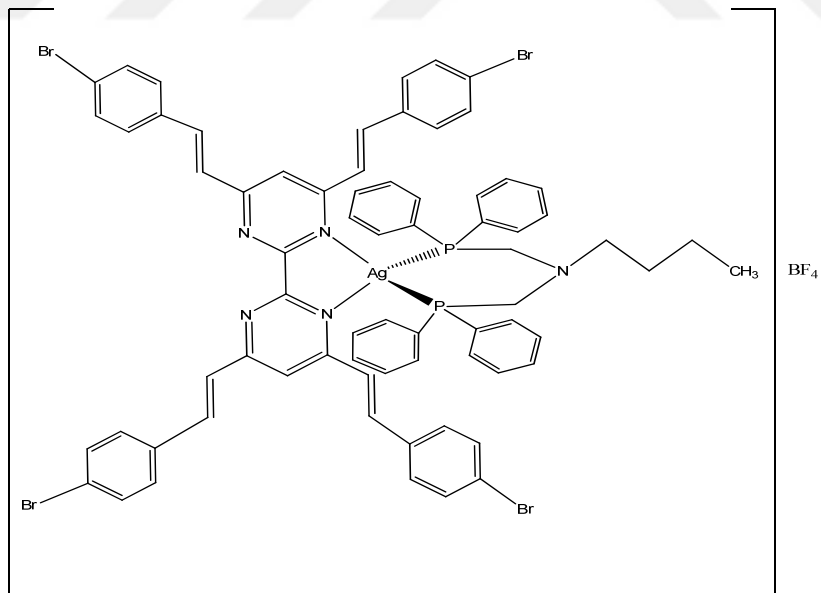


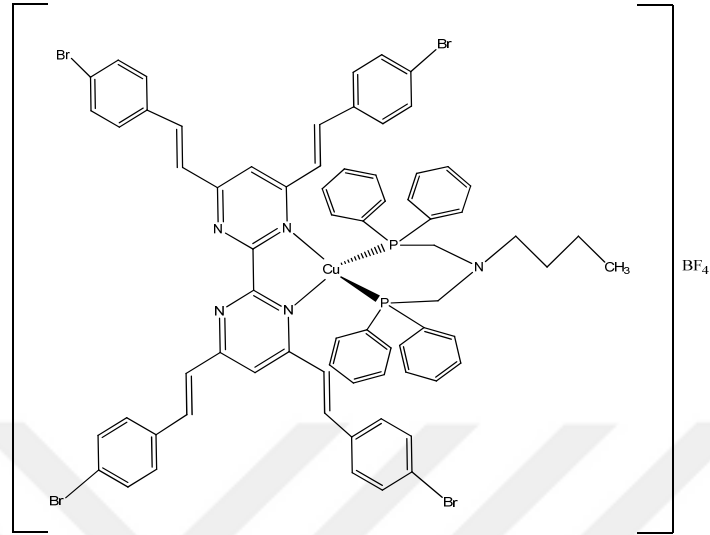
[(4,4',6,6'-Tetrakis(4-bromobenzen)vinil)-[2,2']biprimidin)](L3)

Tek çekirdekli metal kompleksleri:

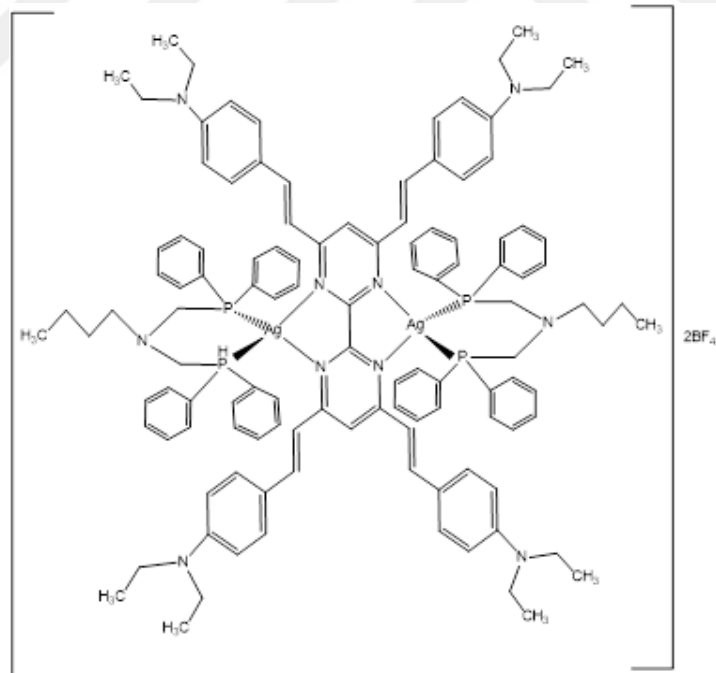
[Ag(L1)(dppab)](BF₄)

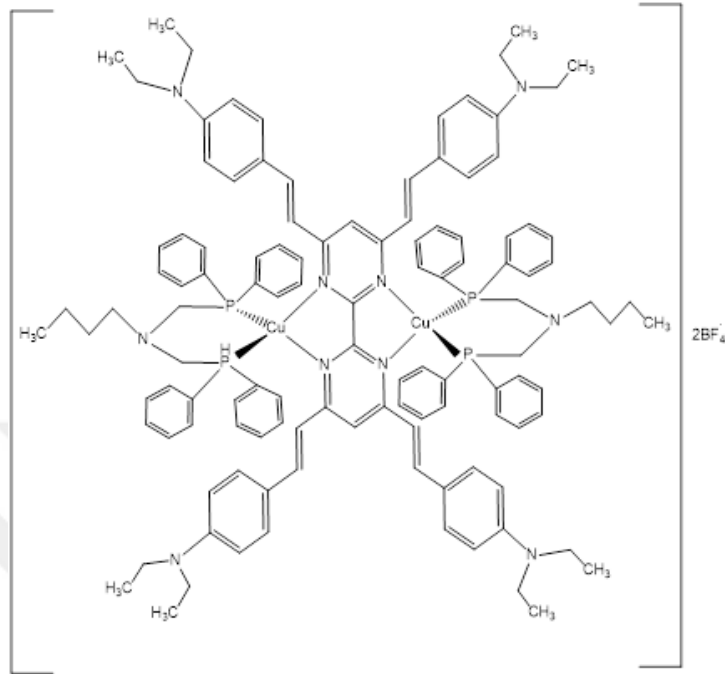
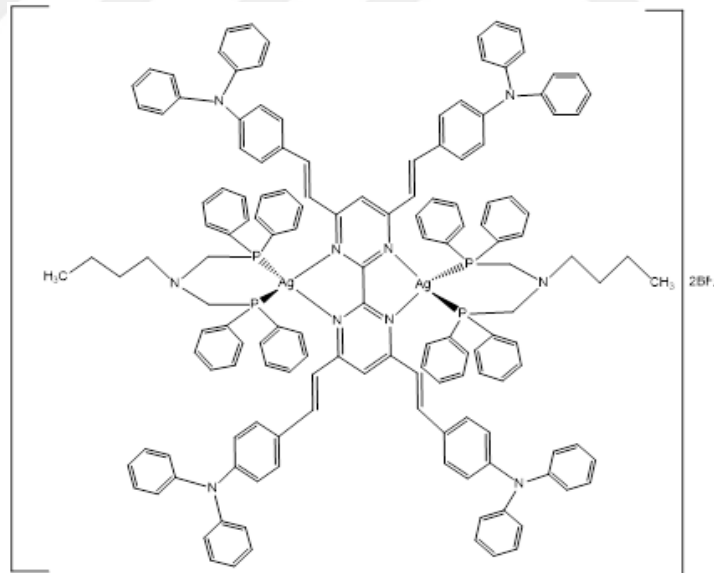
 $[Cu(L1)(dppab)](BF_4)$  $[Ag(L2)(dppab)](BF_4)$

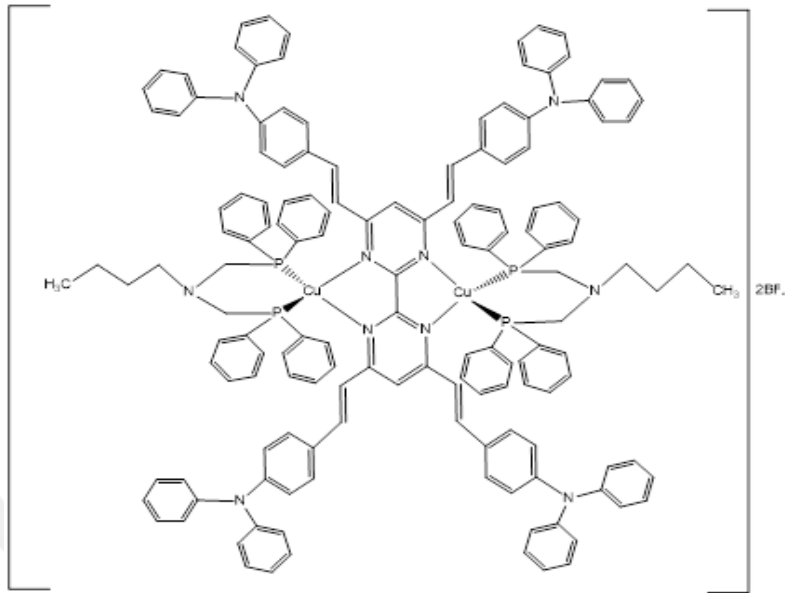
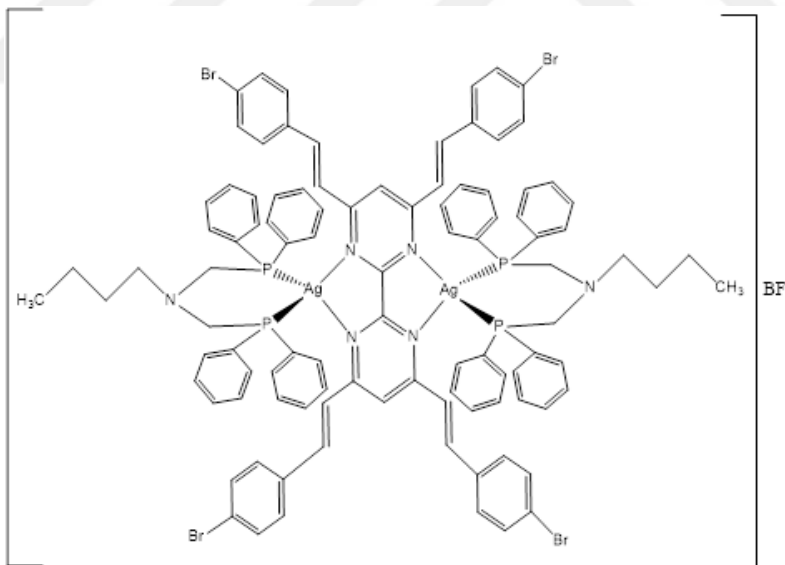
 $[Cu(L2)(dppab)](BF_4)$  $[Ag(L3)(dppab)](BF_4)$

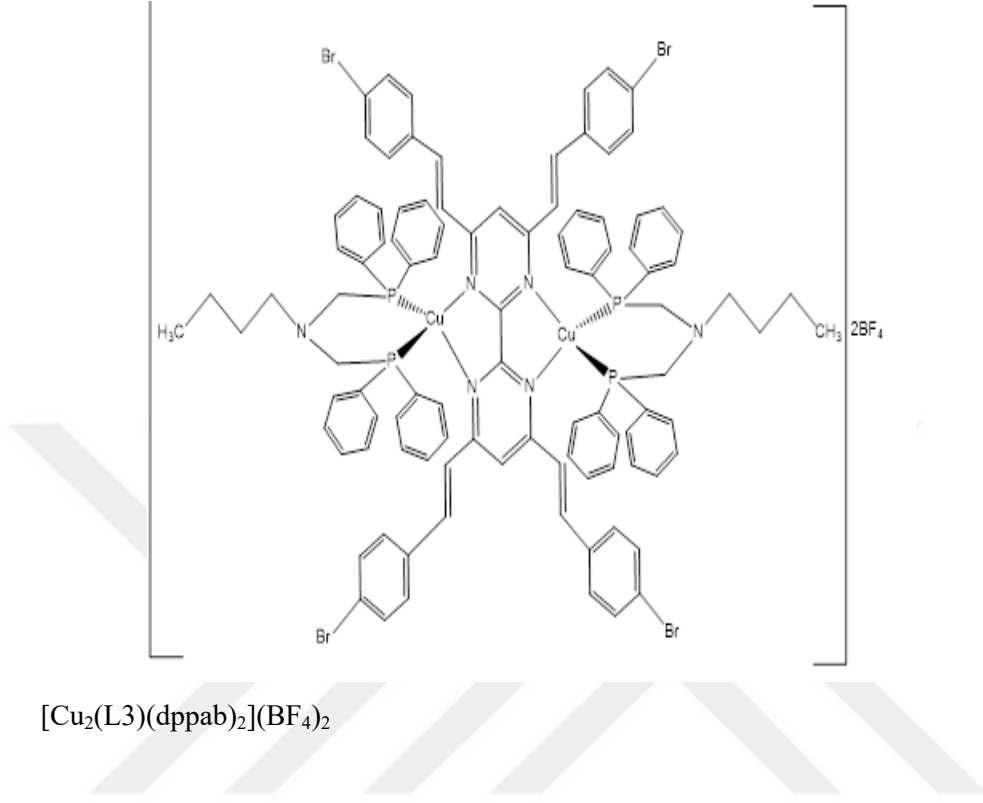
 $[Cu(L3)(dppab)](BF_4)$

Çift çekirdekli metal kompleksleri

 $[Ag_2(L1)(dppab)_2](BF_4)_2$

 $[Cu_2(L1)(dppab)_2](BF_4)_2$  $[Ag_2(L2)(dppab)_2](BF_4)_2$

 $[\text{Cu}_2(\text{L}2)(\text{dppab})_2](\text{BF}_4)_2$  $[\text{Ag}_2(\text{L}3)(\text{dppab})_2](\text{BF}_4)_2$



3.2. Metot

3.2.1. Elektrokimyasal ölçümler

Dönüşümlü voltamogramlar Gamry (İnterface 1000) potansiyostat /galvanostat ile 3 elektrot tekniği kullanılarak elde edilmiştir. DV ölçümlerinde çalışma elektrotu olarak Pt/camsı karbon, karşı elektrot olarak 2 cm² yüzey alanına sahip platin levha ve referans elektrot olarak gümüş-gümüş klorür elektrot (Ag/AgCl-3M KCl) kullanılmıştır. Sentezlenen ligand, metal komplekslerin 1x10⁻³ M çözeltisi hazırlanmıştır ve bu çözeltilerin iletkenliğin artırılması için destek elektrolit olarak 0,1 M tetrabutilamonyum perklorat (TBAP) kullanılarak 100 mV s⁻¹ tarama hızında dönüşümlü voltamogramlar elde edilmiştir.

Camsı karbon elektrot önce 320 grit zımpara kağıtları sonra 1200 grit zımpara kağıtları ile parlatılıp 0.25 µm çapındaki alümina ile temizlenmiştir. Daha sonra sırasıyla etilalkol, tetrahidrofur ve diklormetan ile yıkanmıştır.

3.2.2. Teorik Hesaplamalar

Primidin temelli metal komplekslerin teorik hesaplamaları Gaussian 09W programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Hesaplama yapılmadan önce moleküllerin ChemDraw, Avogadro ve HyperChem programlarında tek boyutlu, üç boyutlu şekilleri çizilip minimize edilmiştir. Gaussian programı tarafından okunabilir formata dönüştürülmüştür. Tüm yapıların ab initio hesaplamaları yapıldıktan sonra Gaussian paket programı içerisinde yer alan GaussView programında görüntüleme yapılmıştır.

Komplekslerin taban durumunda farklı temel setler belirlenip HF ve DFT ile B3LYP yaklaşımları kullanılarak optimizasyon hesabı yapılmıştır.

Moleküler orbital teorisine göre; moleküller meydana gelirken atomlar, gerekli bağ mesafesinde birbirlerine yaklaştıklarında molekül oluşmasını sağlayan atomik orbitaller karışarak moleküle ait orbitalleri oluşturur. Bu orbitaller moleküldeki elektronların bulunma olasılığının büyük olduğu yerler olarak düşünülebilir[16]. En yüksek dolu moleküler orbital enerjisi (E_{HOMO}) ve en düşük boş moleküler orbital enerjisi (E_{LUMO}) kimyasal reaksiyonlara katılan temel orbitallerdir. HOMO enerjisi molekülün elektron verme (π donor), LUMO enerjisi molekülün elektron alma (π acceptor) yeteneği olarak tanımlanır (Günay ve ark. 2011).

HOMO ve LUMO orbitalleri kimyasal stabiliteyi belirleyen ana orbitallerdir (Gunasekaran ve ark. 2008). Moleküler orbitaller moleküllerin doğası, reaktivitesi ve bazı yapısal ve fiziksel özellikleri hakkında fikir verebilir. HOMO enerjisi direkt olarak iyonizasyon potansiyeli ile ilişkilidir. LUMO enerjisi elektron afinitesi ile ilişkilidir. Sınır molekül orbitalleri (HOMO ve LUMO) çoğunlukla yapıdaki π -anti bağlanma moleküler orbital tipidir (Özbek ve ark. 2018)

HOMO ve LUMO orbitalleri arasındaki enerji farkı moleküler elektriksel transportu belirleyen kritik bir parametre olan enerji bant aralığı olarak adlandırılır ve elektron iletkenliğinin bir ölçümü olduğu elektronik sistemlerdir (Koopmans 1934, Roy ve ark. 1999).

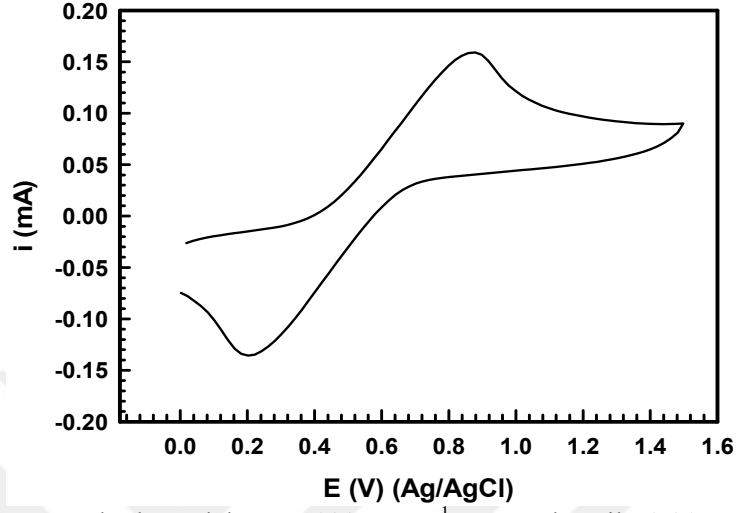
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Dönüşümlü Voltamogramlar

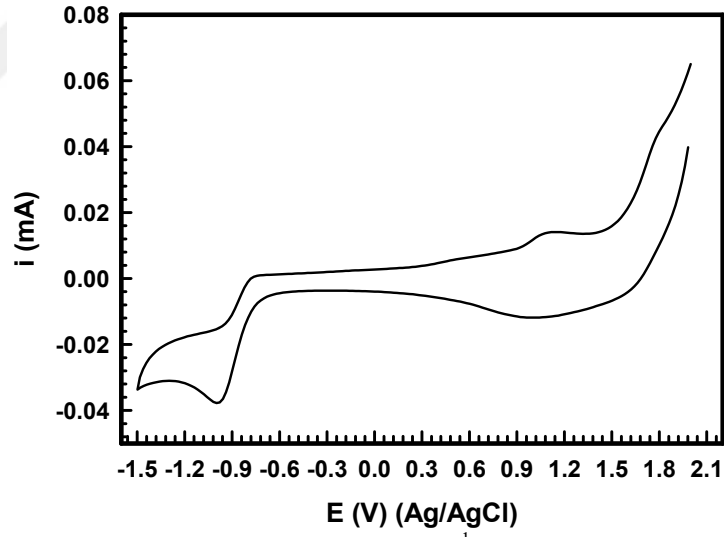
Materyal kısmında verilen metal komplekslerinin karakterizasyonu ve HOMO LUMO enerjileri, dönüşümlü voltametri tekniği ile belirlenmiştir. Öncelikle HOMO LUMO belirlenmesinde referans olarak kullanılan ferrosenin voltamogramı alınmıştır. Ferrosenin yükseltgenme potansiyeli (E_{ox}) ve indirgenme potansiyeli (E_{red}) belirlenerek çalışmada referans olarak kullanılmıştır.

Şekil 4.1.'de, 0,01M ferrosenin 0,1 M TBAP içeren diklor metan çözeltisinde 25 °C de 100 mV s⁻¹ tarama hızı ile camısı karbon elektrotta elde edilen dönüşümlü voltamogramı verilmektedir. Şekilde 0,872 V'ta (Ag/AgCl) ferrosenin yükseltgenmesine ait bir pik ve 0,202 V (Ag/AgCl) indirgenme piki görülmektedir. HOMO/LUMO hesaplamalarında elde edilen voltamogramlarda yükseltgenme ve indirgenme başlangıç potansiyelleri dikkate alınmaktadır. Ferrosene ait yükseltgenme başlangıç potansiyeli 0,298 V (Ag/AgCl) ve indirgenme başlangıç potansiyeli 0,756 V (Ag/AgCl) olarak belirlenmiştir.

Diklormetan ve 0,1 M TBAP destek elektroliti içerisinde 25 °C de 100 mV s⁻¹ tarama hızı ile elde edilen camısı karbon elektrotun dönüşümlü voltamogramı Şekil 4.2'de verilmektedir. Camısı karbon elektrotun diklormetan + TBAP destek elektroliti içerisindeki voltamogramı elektrokimyasal ölçümlerde çözücü ve elektrotun elektrokimyasal davranışını belirlemek için kullanılmıştır. Şekil 4.2'de camısı karbon elektrot ve çözelti elektrokimyasal özelliklerinin tanımlamasında kullanılmıştır.

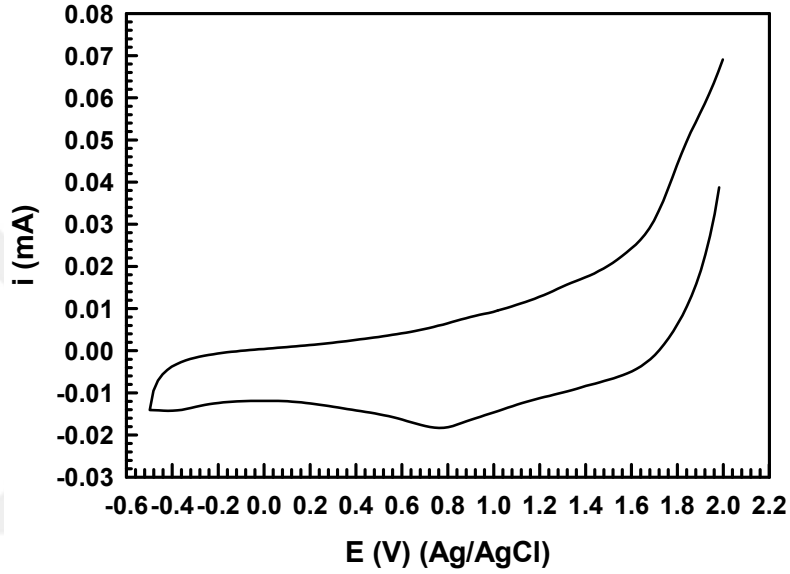


Şekil 4.1. Camşu karbon elektrotta 100 mV s^{-1} tarama hızı ile 0,01 M ferrosen + 0,1M TBAP içeren diklorometan çözeltilisinde elde edilen dönüşümlü voltamogram.



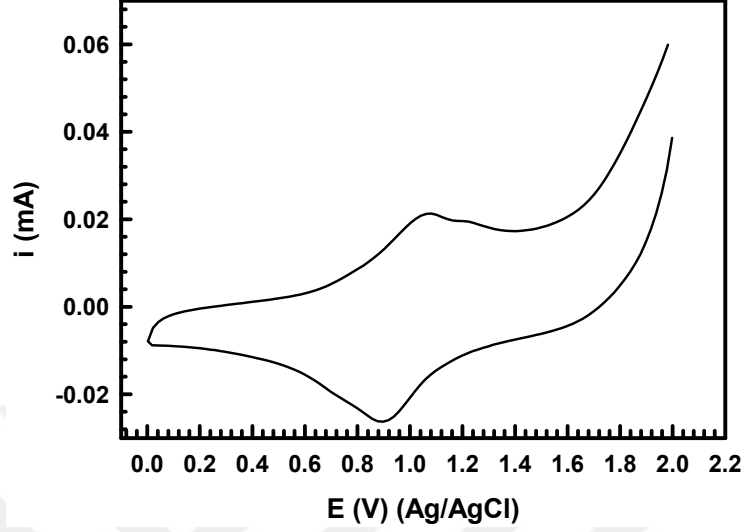
Şekil 4.2. Camşu karbon elektrotta 100 mV s^{-1} tarama hızı ile 0,1 M TBAP + diklorometan çözeltilisinde elde edilen dönüşümlü voltamogram.

0,1 M TBAP + diklorometan çözeltisinde metal kompleksi sentezinde kullanılan ligandların (L1, L2 ve L3) camısı karbon elektrotta voltamogramları alınmıştır. Diklor metan çözeltisinde ligandlarının elektrokimyasal davranışları belirlenmiştir.



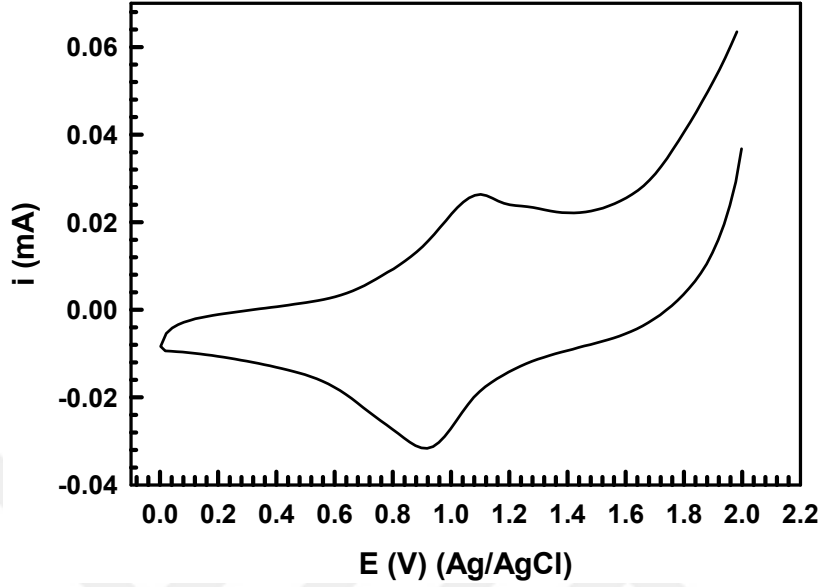
Şekil 4.3. 0,001 M L1 ligandı içeren 0,1 M TBAP + diklorometan çözeltisinde 100 mV s^{-1} tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogram.

Şekil 4.3’de TBAP + diklorometan çözeltisinde [4,4’,6,6’-tetrakis(N,N-etilaminostiril)-[2,2’]biprimidin] ligandının (L1) camısı karbon elektrotta elde edilen dönüşümlü voltamogramı görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi katodik yönde 0,764 V ta ve anodik yönde 0,874 V olarak belirlenmiştir. L1 ligandına ait eğriden belirlenen indirgenme ve yükseltgenme başlangıç potansiyelleri sırasıyla 1,180 V ve 0,740V tur.



Şekil 4.4. 0,001 M L2 ligandı içeren 0,1 M TBAP + diklorometan çözeltisinde 100 mV s^{-1} tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogram.

Şekil 4.4'de [4,4',6,6'-tetrakis(N,N-fenilaminostiril)-[2,2']biprimidin] (L2) ligandının camısı karbon elektrotta 0,1M TBAP + diklorometan çözeltisinde 100 mV s^{-1} tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramı verilmektedir. L2 ligandının şekilden de görüldüğü gibi katodik ve anodik pik potansiyelleri sırasıyla 0,892 V ve 1,072 V olarak belirlenmiştir. Bu piklere ait başlangıç potansiyelleride 1,276 V ve 0,578 V tur.

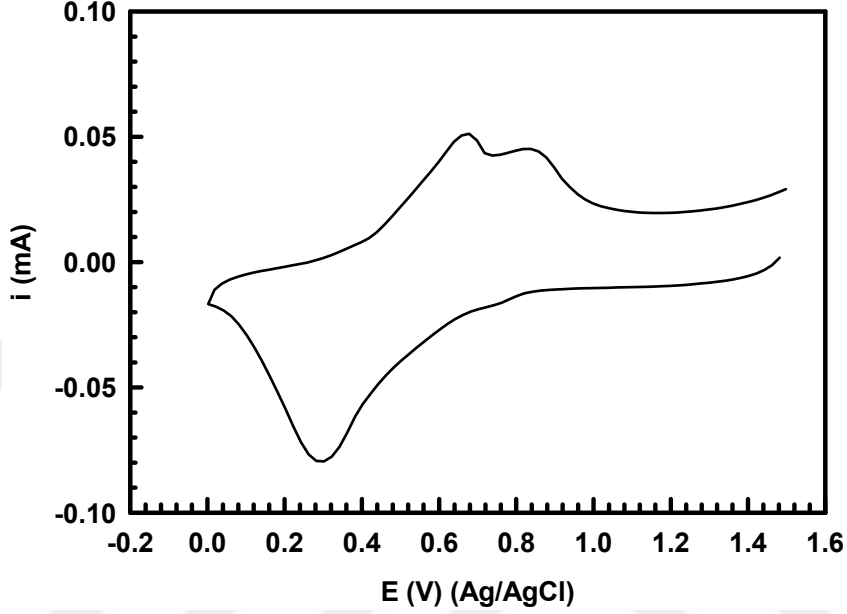


Şekil 4.5. 0,001 M L3 ligandı içeren 0,1 M TBAP + diklorometan çözeltisinde 100 mV s^{-1} tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogram.

Şekil 4.5’de [(4,4’,6,6’-tetrakis(4-bromobenzen)vinil)-[2,2’]biprimidin)] (L3) +0,1 M TBAP destek elektroliti içeren diklorometan çözeltisi içerisinde camısı karbon elektrotta 100 mV s^{-1} tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogram görülmektedir. L3 ligandına ait indirgenme ve yükseltgenme pik potansiyelleri sırasıyla 0,912 V ve 1,102 V tur. Bu piklerin başlangıç potansiyelleri 0,592 V ve 1,258 V olarak belirlenmiştir.

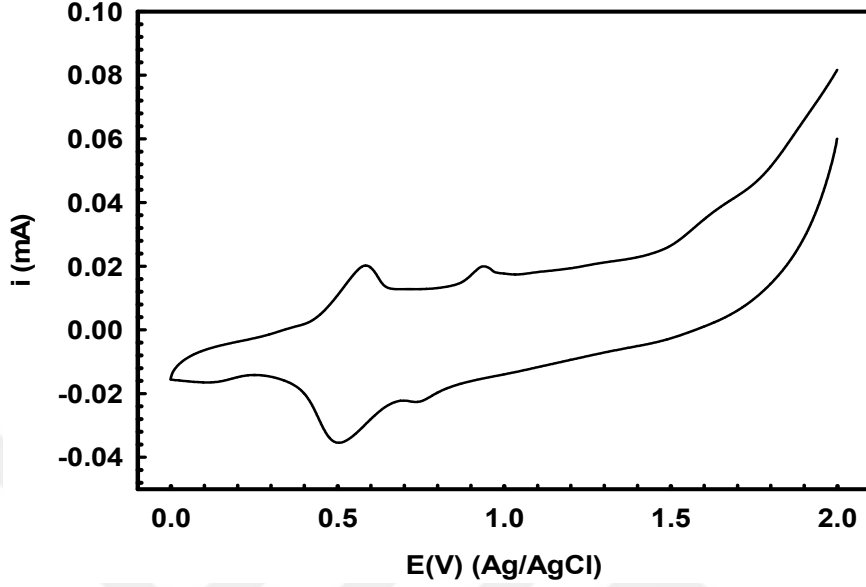
0,1 M TBAP + diklorometan çözeltisinde bakır(I) komplekslerinin sentezinde kullanılan tetrakis(asetonitril)bakır(I)tetrafloroborat’ın dönüşümlü voltamogramı alınarak elektrokimyasal davranışı camısı karbon elektrotta belirlenmiştir. Şekil 4.6’da 0,001 M tetrakis(asetonitril)bakır(I)tetrafloroborat’ın 0,1 M TBAP + diklorometan çözeltisi içerisinde 25 °C de 100 mV s^{-1} tarama hızı ile camısı karbon elektrotta elde edilen dönüşümlü voltamogramı verilmektedir. Voltamogram incelendiğinde katodik yönde bir pik ve anodik yönde iki pik olduğu görülmektedir. Katodik yönde 0,294V’ta oluşan pik bakır (I) den (0)’a indirgenme

ve ters taramada anodik yönde oluşan pikler; 0,674V'ta bakır (0)dan bakır(I)'e ve 0,832V'ta bakır (II) ye yükseltgenme pikleridir.



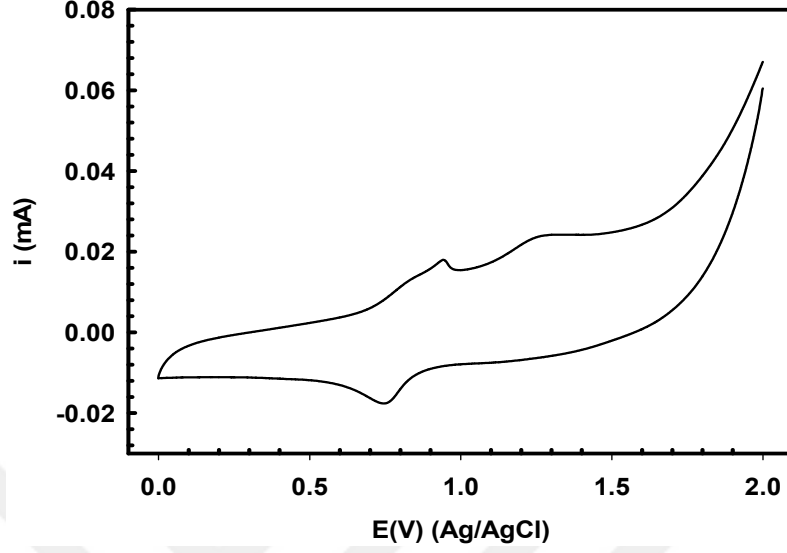
Şekil 4.6. 0,001 M tetrakis(asetonitril)bakır(I) tetrafloroborat içeren 0,1 M TBAP+ diklorometan çözeltisinde camı karbon elektrotta 100 mV s^{-1} tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogram.

Dimetil amino fosfin içeren $[\text{Cu}(\text{MeCN})_2(\text{dppab})]\text{BF}_4$ kompleksinin TBAP + diklorometan çözeltisinde camı karbon elektrotta elde edilen dönüşümlü voltamogramı Şekil 4.7'de verilmektedir. Elde edilen voltamogramda anodik ve katodik yönde ikişer adet pik oluşmaktadır. Katodik bölgede elde edilen iki adet indirgenme piklerine ait potansiyeller sırasıyla 0,737 V ve 0,496 V'tur. Anodik yönde elde edilen yükseltgenme pikleri sırasıyla 0,583 V ve 0,943 V'ta oluşmaktadır.

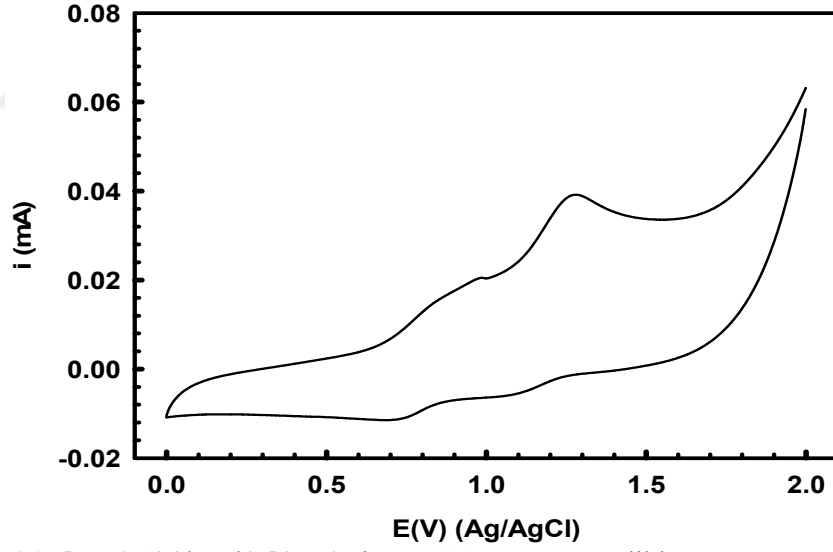


Şekil 4.7. 0,001 M $[\text{Cu}(\text{MeCN})_2(\text{dppab})]\text{BF}_4$ içeren 0,1 M TBAP+ diklorometan çözeltisinde 100 mV s^{-1} tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogram.

Şekil 4.8’de $[\text{Cu}(\text{L1})(\text{dppab})]\text{BF}_4$ kompleksi içeren 0,1 M TBAP + diklorometan çözeltisinde camı karbon elektrot ile 100 mV s^{-1} tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogram görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi L1 ligandı ve dppab ligandı bağlanmış metal kompleksinde bakır(I)’e ait indirgenme pikinin tetrakis (asetonitril)bakır tetrafloroborat tuzunda elde edilen değerlere negatif potansiyele kaymıştır. Aynı şekilde anodik yönde oluşan bakır’a ait piklerin daha pozitif potansiyele kaydığı şekilde görülmektedir. Katodik ve anodik yönde elde edilen pik potansiyelleri 0,747 V ve 0,943 V ‘tur. 0,747 V da oluşan pik Cu(I) indirgenme pikine karşılık gelmektedir. İndirgenme ve yükseltgenme piklerinin akımın artmaya başladığı başlangıç potansiyelleri sırasıyla 0,855 V ve 0,727 V olarak belirlenmiştir.



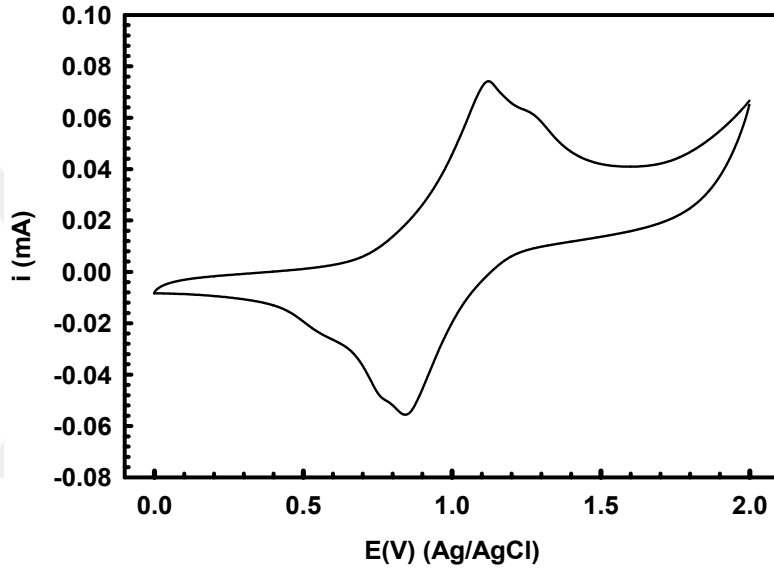
Şekil 4.8. $[\text{Cu}(\text{L1})(\text{dppab})]\text{BF}_4$ içeren 0,1 M TBAP+ diklorometan çözeltisinde 100 mV s^{-1} tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogram.



Şekil 4.9. $[\text{Cu}_2(\text{L1})(\text{dppab})_2](\text{BF}_4)_2$ içeren 0,1 M TBAP+ diklorometan çözeltisinde 100 mV s^{-1} tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogram.

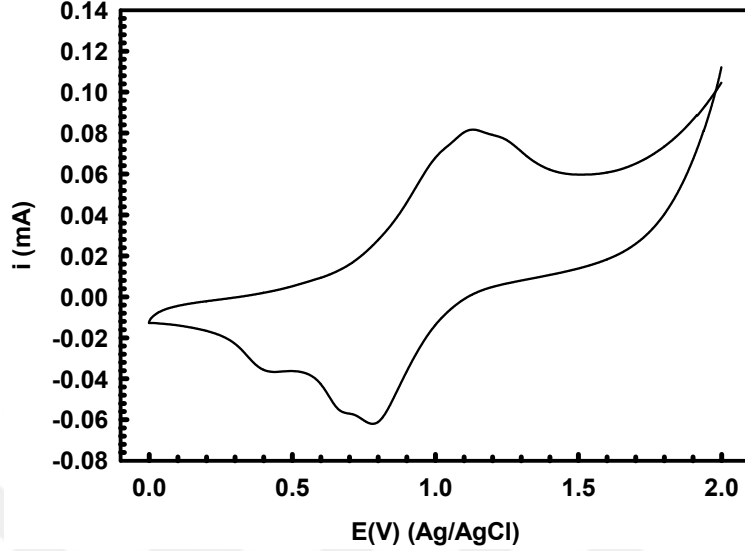
$[\text{Cu}_2(\text{L1})(\text{dppab})_2](\text{BF}_4)_2$ kompleksinin 0,1 M TBAP + diklorometan çözeltisinde camısı karbon elektrot ile $25 \text{ }^\circ\text{C}$ de 100 mV s^{-1} tarama hızında elde

edilen dönüşümlü voltamogramı Şekil 4.9’da verilmektedir. Çift çekirdekli Cu kompleksinin katodik yönde bakır (I) den (0)’a indirgenme 1,031V ve yükseltgenme yönünde bakır (0)’dan bakır (I) 0,970 V ve bakır (II)’ye 1,265V olmak üzere iki adet yükseltgenme piki görülmektedir. Pik başlangıç potansiyelleri 1,031V ve 0,970V olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.10. $[\text{Cu}(\text{L}2)(\text{dppab})]\text{BF}_4$ içeren 0,1 M TBAP+ diklorometan çözeltisinde 100 mV s^{-1} tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogram.

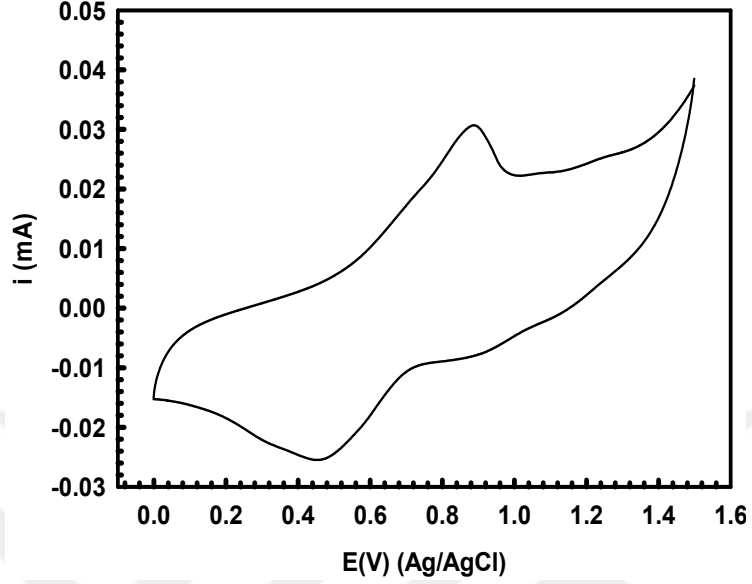
Şekil 4.10’da $[\text{Cu}(\text{L}2)(\text{dppab})]\text{BF}_4$ kompleksinin TBAP + diklorometan çözeltisinde camsi karbon elektrot kullanarak elde edilen dönüşümlü voltamogramı verilmektedir. Bileşiğin sırasıyla katodik ve anodik yönde pik potansiyeli 0,835 V ve 1,124 V belirlenmiştir. Pik başlangıç potansiyelleri ise sırasıyla 1,055 V ve 0,760 V olarak hesaplanmıştır.



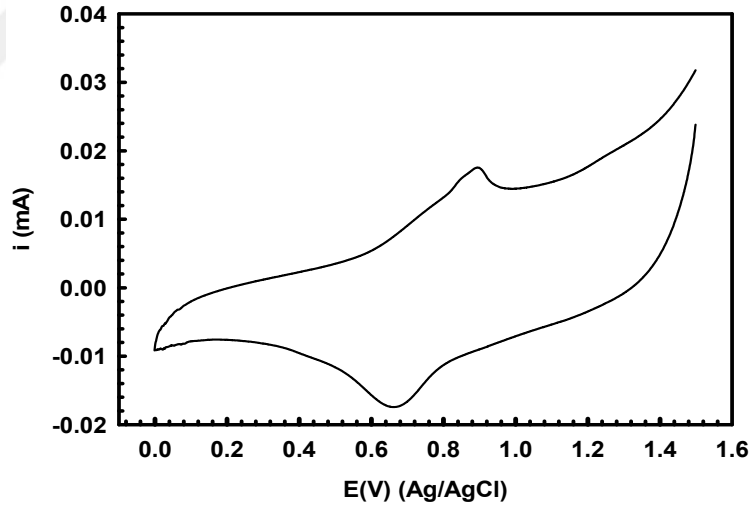
Şekil 4.11. $[\text{Cu}_2(\text{L2})(\text{dppab})_2](\text{BF}_4)_2$ içeren 0,1 M TBAP+ diklorometan çözeltisinde 100 mV s^{-1} tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogram.

$[\text{Cu}_2(\text{L2})(\text{dppab})_2](\text{BF}_4)_2$ kompleksinin 0,1M TBAP + diklorometan çözeltisinde camsi karbon elektrotta 25°C 'de 100mVs^{-1} tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramı Şekil 4.11'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.

Şekil 4.12'de $[\text{Cu}(\text{L3})(\text{dppab})]\text{BF}_4$ kompleksinin 0,1M TBAP + diklorometan çözeltisinde camsi karbon elektrot ile 25°C 'de 100 mVs^{-1} tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramı 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.

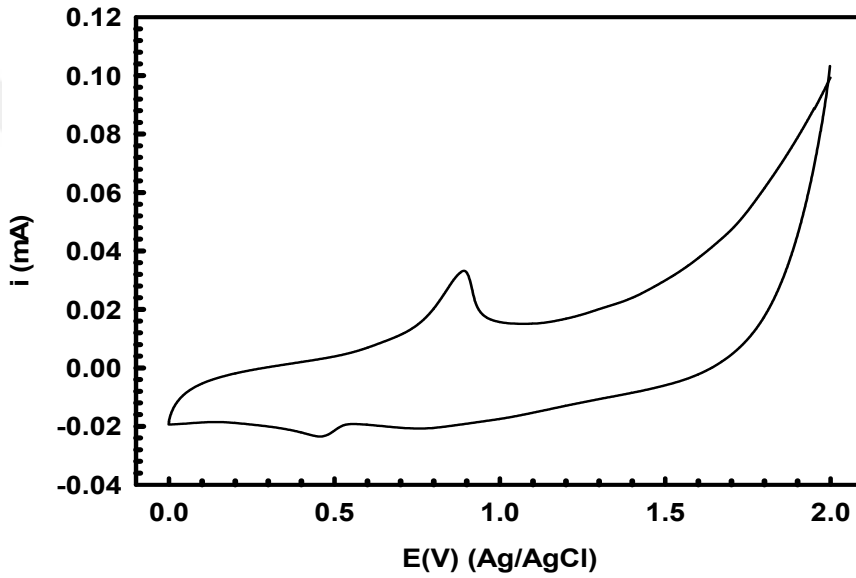


Şekil 4.12. $[\text{Cu}(\text{L3})(\text{dppab})]\text{BF}_4$ içeren 0,1 M TBAP+ diklorometan çözeltisinde 100 mV s^{-1} tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogram.



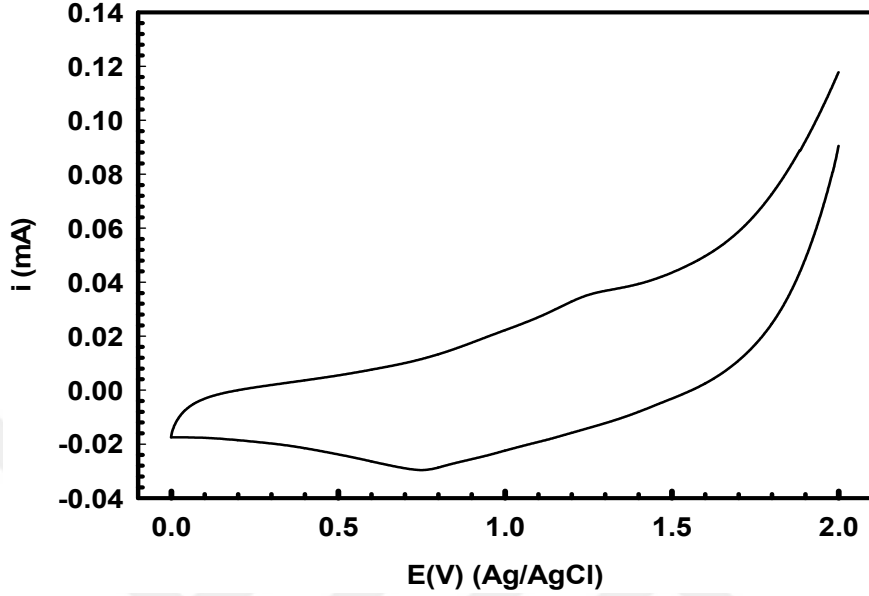
Şekil 4.13. $[\text{Cu}_2(\text{L3})(\text{dppab})_2](\text{BF}_4)_2$ içeren 0,1 M TBAP+ diklorometan çözeltisinde 100 mV s^{-1} tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogram.

Şekil 4.13’de $[\text{Cu}_2(\text{L3})(\text{dppab})_2](\text{BF}_4)_2$ kompleksinin TBAP + diklorometan çözeltisinde camısı karbon elektrot ile 25°C de 100 mV s^{-1} tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramı verilmektedir. Çift çekirdekli Cu kompleksinin katodik yönde $0,660\text{V}$ indirgenme piki ve anodik yönde $0,896\text{V}$ ta yükseltgenme piki görülmektedir. Pik başlangıç potansiyelleri sırasıyla $0,806 \text{ V}$ ve $0,606 \text{ V}$ olarak belirlenmiştir.



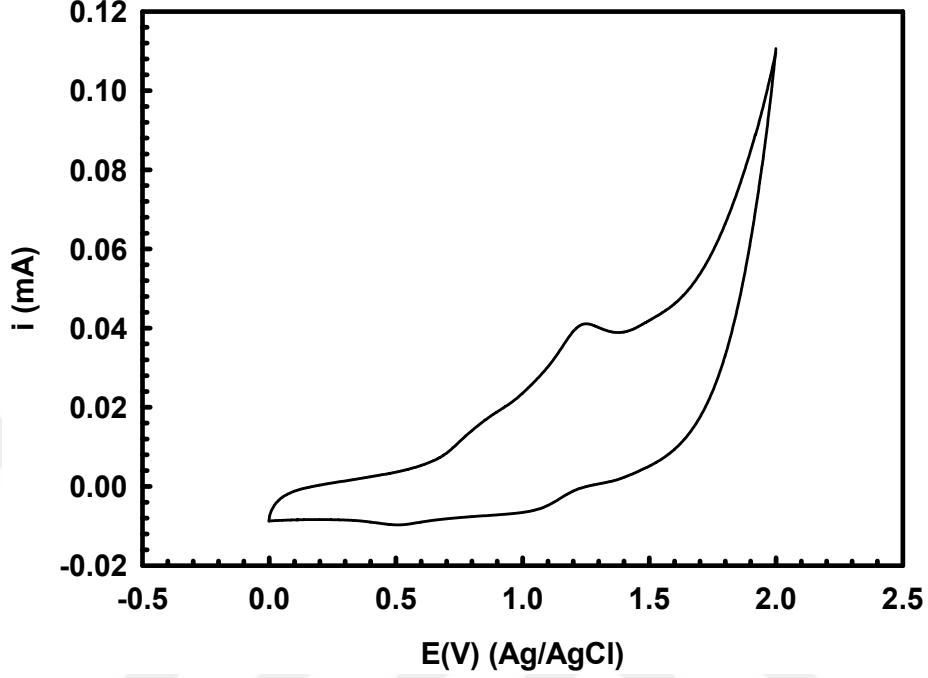
Şekil 4.14. $[\text{Ag}(\text{MeCN})_2(\text{dppab})]\text{BF}_4$ içeren $0,1 \text{ M}$ TBAP+ diklorometan çözeltisinde 100 mV s^{-1} tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogram.

Gümüş içeren komplekslerin sentezinde kullanılan $[\text{Ag}(\text{MeCN})_2(\text{dppab})]\text{BF}_4$ ‘in TBAP + diklorometan çözeltisinde camısı karbon elektrotta elde edilen dönüşümlü voltamogramı Şekil 4.14’de verilmektedir. Bileşiğin sırasıyla katodik ve anodik yönde pik potansiyelleri sırasıyla $0,456 \text{ V}$ ve $0,893 \text{ V}$ ‘tur. Katodik yönde gümüşün $\text{Ag}(\text{I})$ den $\text{Ag}(0)$ ’a indirgenmesi ve anodik yönde yükseltgenmesine ait pikler oluşmaktadır. İndirgenme ve yükseltgenme başlangıç potansiyelleri ise sırasıyla $0,538 \text{ V}$ ve $0,353 \text{ V}$ ‘tur.



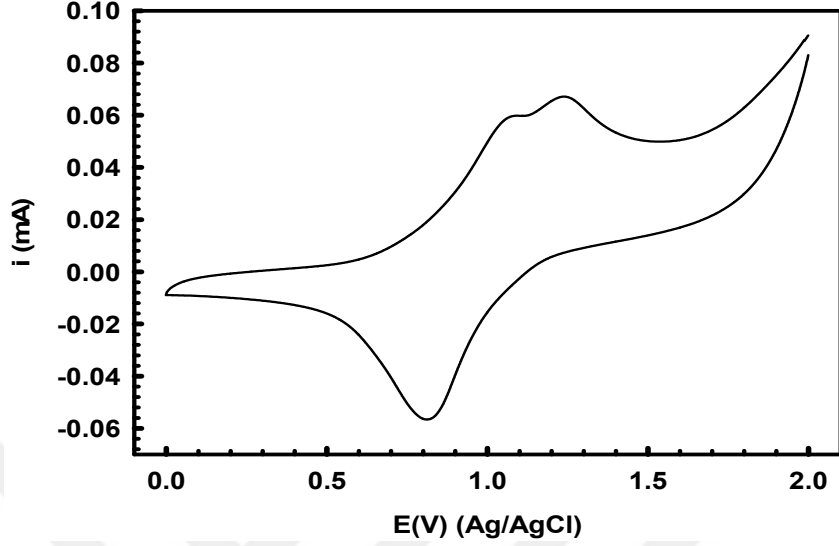
Şekil 4.15. $[Ag(L1)(dppab)]BF_4$ içeren 0,1 M TBAP+ diklorometan çözeltisinde 100 mV s^{-1} tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogram.

Şekil 4.15’de $[Ag(L1)(dppab)]BF_4$ kompleksinin TBAP + diklorometan çözeltisinde camısı karbon elektrotta elde edilen dönüşümlü voltamogram görülmektedir. Komplekse L1 ligandının bağlanması ile Ag(I) e ait indirgenme piki negatife ve yükseltgenme piki pozitif potansiyele kaymaktadır. Potansiyeldeki kaymalar gümüşe koordine olan grupların değişmesinden kaynaklanmaktadır. Kompleksin katodik pik potansiyeli 0,748 V ve anodik pik potansiyeli 1,256 V olarak belirlenmiştir. Yükseltgenme pik başlangıç potansiyeli 1,055 V ve indirgenme pik başlangıç potansiyeli 0,931 V olarak belirlenmiştir.



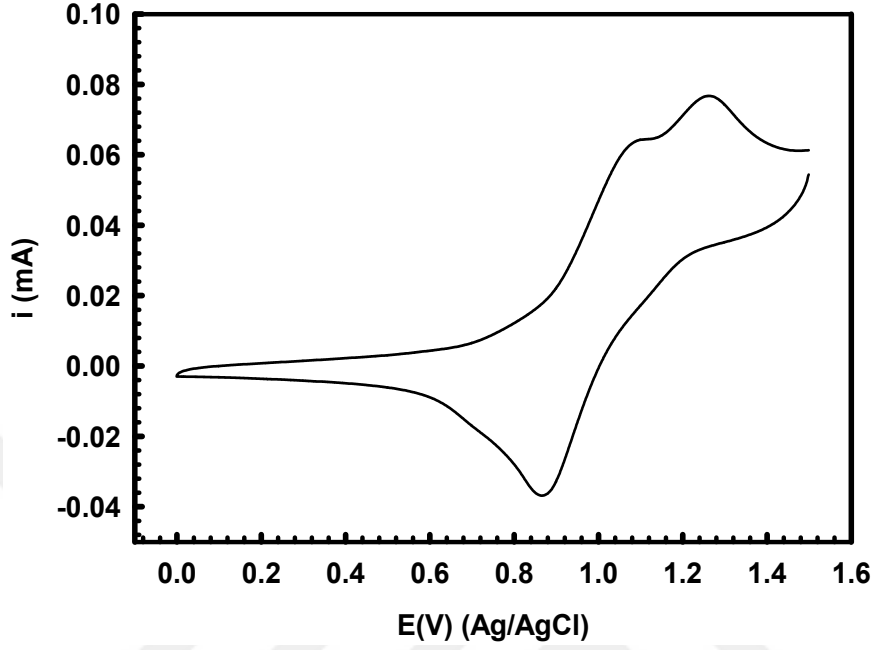
Şekil 4.16. $[\text{Ag}_2(\text{L1})(\text{dppab})_2](\text{BF}_4)_2$ içeren 0,1 M TBAP+ diklorometan çözeltisinde 100 mV s^{-1} tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogram.

Şekil 4.16'da $[\text{Ag}_2(\text{L1})(\text{dppab})_2](\text{BF}_4)_2$ kompleksinin TBAP + diklorometan çözeltisinde camısı karbon elektrotta elde edilen dönüşümlü voltamogramı verilmektedir. Voltamogramda katodik yönde 0,745 V'ta indirgenme piki ve 1,247 V'ta anodik yönde yükseltgenme piki oluşmaktadır. Pik başlangıç potansiyelleri sırasıyla 1,103 V ve 0,983 V olarak belirlenmiştir.



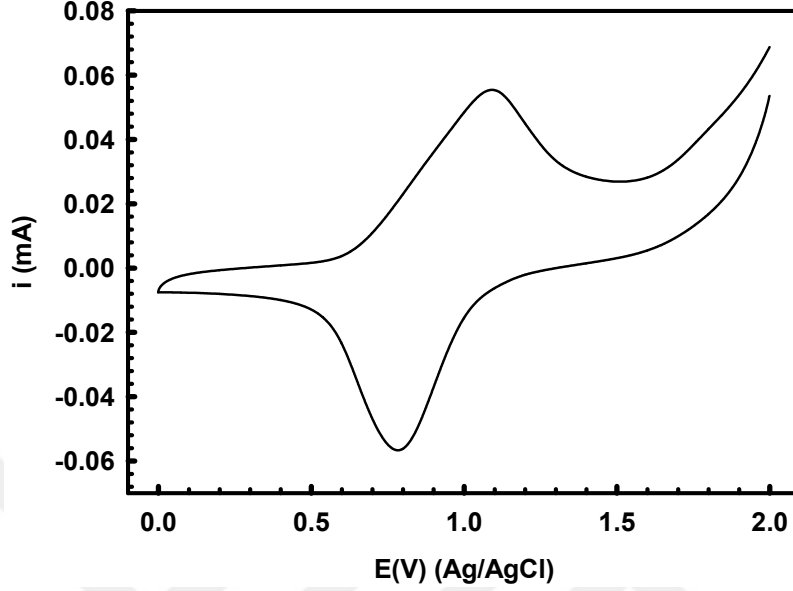
Şekil 4.17. $[\text{Ag}(\text{L}2)(\text{dppab})]\text{BF}_4$ içeren 0,1 M TBAP+ diklorometan çözeltisinde 100 mV s^{-1} tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogram.

Şekil 4.17’de $[\text{Ag}(\text{L}2)(\text{dppab})]\text{BF}_4$ kompleksinin TBAP + diklorometan çözeltisinde camı karbon elektrotta 100 mV s^{-1} tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramı görülmektedir. Katodik yönde 0,845 V’ta bir katodik pik ve anodik yönde 1,071 V bir pik oluşmaktadır. Pik başlangıç potansiyelleri 1,143V ve 0,755V olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.18. $[\text{Ag}_2(\text{L2})(\text{dppab})_2](\text{BF}_4)_2$ içeren 0,1 M TBAP+ diklorometan çözeltisinde 100 mV s^{-1} tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogram.

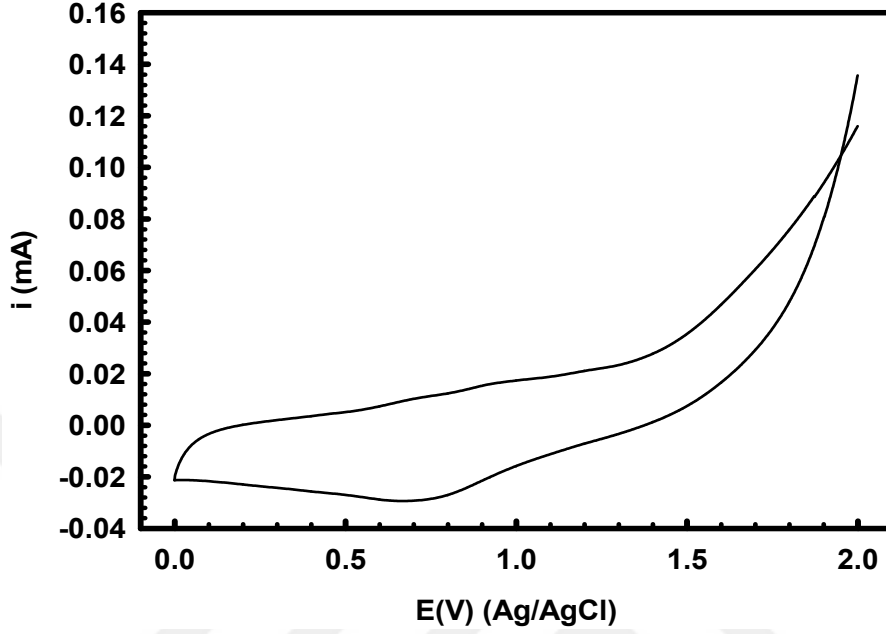
$[\text{Ag}_2(\text{L2})(\text{dppab})_2](\text{BF}_4)_2$ 0,1M TBAP destek elektroliti ile diklorometan çözeltisinde camsi karbon elektrot ile 25°C de 100 mV s^{-1} tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramı Şekil 4.18'de verilmektedir. Şekilde katodik yönde 0,865V ve anodik yönde 1,088V yükseltgenme piki görülmektedir. Pik başlangıç potansiyelleri 1,086V ve 0,741V olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.19. $[\text{Ag}(\text{L3})(\text{dppab})]\text{BF}_4$ içeren 0,1 M TBAP + diklorometan çözeltisinde 100 mV s^{-1} tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogram.

$[\text{Ag}(\text{L3})(\text{dppab})]\text{BF}_4$ kompleksinin TBAP + diklorometan çözeltisinde camı karbon elektrotta elde edilen dönüşümlü voltamogramı Şekil 4.19'da verilmektedir. Kompleksin sırasıyla katodik ve anodik yönde pik potansiyeli 0,782 V ve 1,089 V belirlenmiştir. İndirgenme ve yükseltgenme başlangıç potansiyelleri ise sırasıyla 1,224 V ve 0,566 V olarak hesaplanmıştır.

Şekil 4.20'de çift çekirdekli $[\text{Ag}_2(\text{L3})(\text{dppab})_2](\text{BF}_4)_2$ kompleksinin TBAP + diklorometan çözeltisinde camı karbon elektrotta 100 mV s^{-1} tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogram verilmektedir. Elde edilen voltamogramda katodik pik 0,662 V'ta ve anodik pik 0,924 V'ta oluşmaktadır. Anodik ve katodik piklerin başlangıç potansiyelleri sırasıyla 0,958 V ve 0,604 V olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.20. $[\text{Ag}_2(\text{L3})(\text{dppab})_2](\text{BF}_4)_2$ içeren 0,1 M TBAP+ diklorometan çözeltisinde 100 mV s^{-1} tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogram. (20)

Dönüşümlü voltametri eğrilerinden belirlenen anodik ve katodik piklerin başlangıç potansiyelleri yardımıyla E_{LUMO} , E_{HOMO} , $\Delta E_{\text{g}}^{\text{DV}}$ değerleri aşağıdaki formüller kullanılarak belirlenmiştir.

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

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

$$\Delta E_{\text{g}}^{\text{DV}} = \text{HOMO-LUMO}$$

Çizelge 4.1. Dönüşümlü voltamogramlardan belirlenen komplekslerin bant aralığı.

Kompleks	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Band Aralığı ΔE (eV)
[Cu(L1)(dppab)]BF ₄	-4.405	-6.575	2.170
[Cu ₂ (L1)(dppab) ₂](BF ₄) ₂	-5.066	-7.053	1.987
[Cu(L2)(dppab)]BF ₄	-4.495	-7.118	2.622
[Cu ₂ (L2)(dppab) ₂](BF ₄) ₂	-4.467	-6.385	2.444
[Cu(L3)(dppab)]BF ₄	-4.337	-6.436	2.098
[Cu ₂ (L3)(dppab) ₂](BF ₄) ₂	-4.076	-6.442	2.365
[Ag(L1)(dppab)]BF ₄	-4.960	-7.119	2.158
[Ag ₂ (L1)(dppab) ₂](BF ₄) ₂	-5.102	-7.249	1.940
[Ag(L2)(dppab)]BF ₄	-4.449	-7.358	2.876
[Ag ₂ (L2)(dppab) ₂](BF ₄) ₂	-4.444	-7.203	2.759
[Ag(L3)(dppab)]BF ₄	-4.196	-7.086	2.890
[Ag ₂ (L3)(dppab) ₂](BF ₄) ₂	-4.071	-6.855	2.738

Çizelge 4.1 de komplekslerin dönüşümlü voltamogramlardan belirlenen HOMO/LUMO enerjileri ve bant aralıkları verilmektedir. L1 ligandı içeren kompleksler en düşük band aralığını gösterirken L3 ligandı içerenler daha büyük bant aralığına sahiptir. Çift çekirdekli metal komplekslerinde komplekslerin bant aralığının düştüğü belirlenmiştir.

4.2. Teorik Hesaplamalar

Teorik hesaplamalar Gaussian 09w programı kullanılarak yapılmış ve görüntüleme için ise GaussView programı kullanılmıştır (Frisch vd., 2009).

Tek ve çift çekirdekli metal komplekslerinin optimizasyonları yapılarak Density Functional Theory (DFT) metodu kullanılarak hesaplamaları yapılmıştır. Tüm hesaplamalar için Lee-Yang-Parr korelasyon fonksiyonlu Becke'nin 3 parametrelili değişim fonksiyonunu (B3LYP) (Becke,1988; Lee vd., 1988) içeren DFT metodu kullanılmıştır. B3LYP fonksiyonu geçiş metal komplekslerinin

geometri optimizasyonunda başarılı bir şekilde kullanılmaktadır (Georgieva vd., 2007; Chen vd., 2010; Gorelsky vd., 2005; Niu vd., 2010).

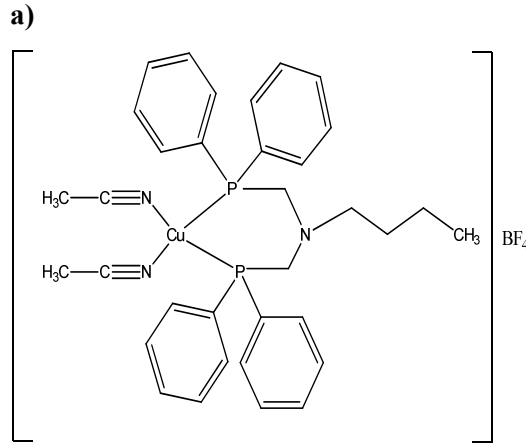
B3LYP fonksiyonu uygun maliyetle hesaplanmış bazı geçiş metal komplekslerinin kristalografik deneysel verilerle karşılaştırılabilir spektroskopik parametreler elde edilebileceğinin ve kabul edilebilir geometri optimizasyonunun yapılabileceğinin yeterli bir kanıtıdır (Gorelsky vd., 2005).

Tüm metal kompleksleri Gaussview 5.0 yazılımı ile modellenmiştir. Komplekslerin gaz faz geometri optimizasyonları simetri sınırlaması olmaksızın gerçekleştirilmiştir.

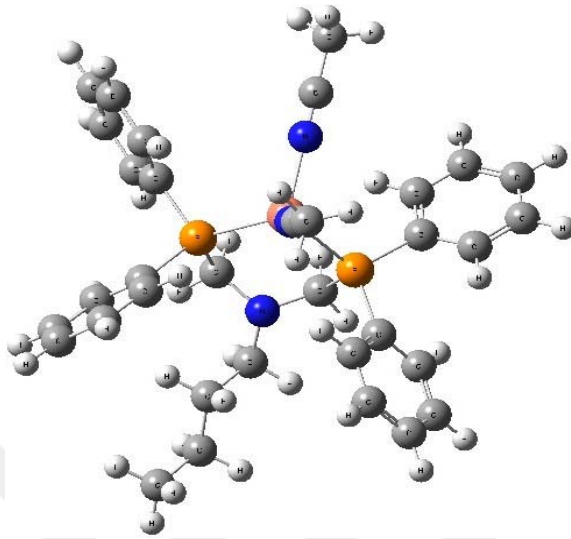
4.2.1. [Cu(MeCN)₂(dppab)]BF₄ (1) Kompleksinin Teorik Hesaplamaları

En yüksek dolu moleküler orbital enerjisi (E_{HOMO}) ve en düşük boş moleküler orbital enerjisi (E_{LUMO}) kimyasal reaksiyonlara katılan temel orbitallerdir. HOMO enerjisi molekülün elektron verme (π donor), LUMO enerjisi molekülün elektron alma (π acceptor) yeteneği olarak tanımlanır.

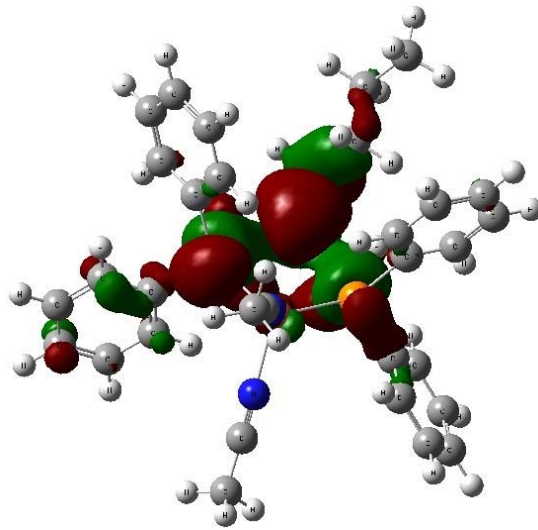
1 nolu bileşiğin teorik hesaplamaları DFT metodu ile yapılarak yapısı, optimize hali, HOMO ve LUMO enerji yüzeyleri Şekil 4.21’de verilmiştir.



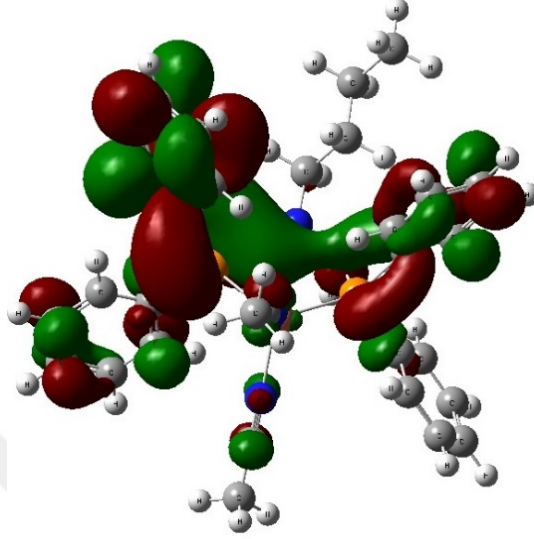
b)



c)



d)



Şekil 4.21. a) $[\text{Cu}(\text{MeCN})_2(\text{dppab})]\text{BF}_4$ 'ın (1) yapısı b) optimize görüntüsü c) DFT HOMO enerji yüzeyi d) DFT LUMO enerji yüzeyi

1 nolu bileşiğin DFT metotlarıyla elde edilen yüzey enerjilerinde HOMO ve LUMO nodlarının alkil zinciri, fenil halkaları ve Cu(I) metali üzerinde yoğunlaştığı görülmektedir.

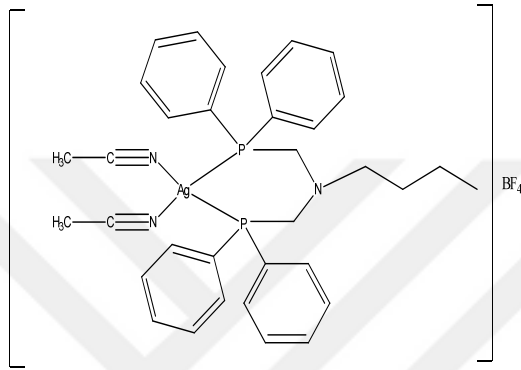
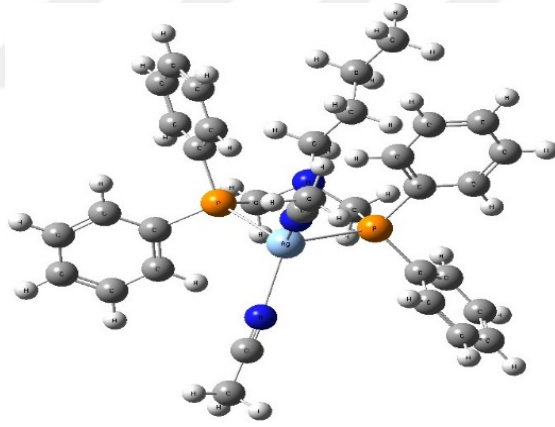
1 nolu bileşiğin DFT hesaplamaları ile belirlenen HOMO-LUMO enerjileri ve bant aralığı enerjisi değerleri:

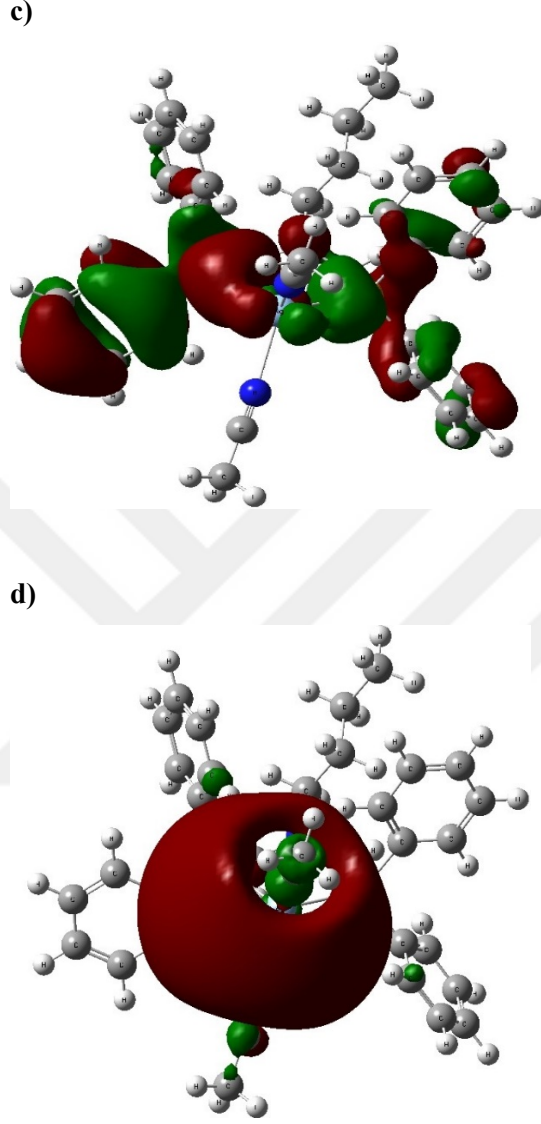
$$\begin{aligned} &\text{DFT lan12dz 3-21G} \\ &E_{\text{HOMO}} = -3.216 \text{ eV} \\ &E_{\text{LUMO}} = -7.678 \text{ eV} \\ &\Delta E = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}} = 4.461 \text{ eV} \end{aligned}$$

DFT metoduyla yapılan enerji bant aralığı (ΔE) değeri 1 nolu bileşik için 4.461 eV olarak hesaplanmıştır.

4.2.2. Ag(MeCN)₂(dppab)]BF₄ (2) Kompleksinin Teorik Hesaplamaları

2 nolu bileşiğin teorik hesaplamaları DFT metodu ile yapılarak Şekil 4.22'de verilmiştir.

a)**b)**



Şekil 4.22. **a)** $[\text{Ag}(\text{MeCN})_2(\text{dppab})]\text{BF}_4$ kompleksinin yapısı **b)** optimize görüntüsü **c)** DFT HOMO enerji yüzeyi **d)** DFT LUMO enerji yüzeyi

2 nolu bileşiğin HF ve DFT metotlarıyla elde edilen yüzey enerjileri Şekil 4.22'de verilmiştir. HOMO ve LUMO nodları fenil halkaları, alkil zinciri ve Ag metali üzerinde genel bir dağılım göstermektedir.

2 nolu bileşiğin HF ve DFT hesaplamaları ile belirlenen HOMO-LUMO enerjileri ve bant aralığı enerjisi değerleri:

DFT B3LYP/3-21G

$E_{\text{HOMO}} = -3.593 \text{ eV}$

$E_{\text{LUMO}} = -6.036 \text{ eV}$

$\Delta E = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}} = 2.442 \text{ eV}$

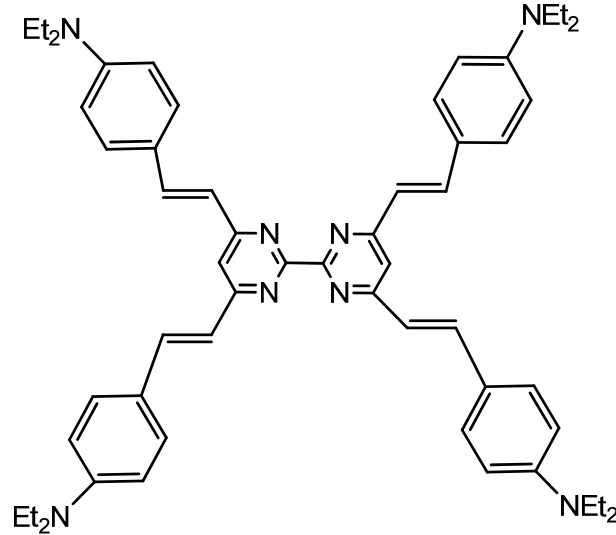
HF metoduyla ve DFT metoduyla yapılan enerji bant aralığı 2 nolu bileşik için (ΔE) sırasıyla 2.442 eV olarak hesaplanmıştır.

4.2.3. [4,4',6,6'-Tetrakis(N,N-etilaminostiril)-[2,2']biprimidin] (L1) (3)

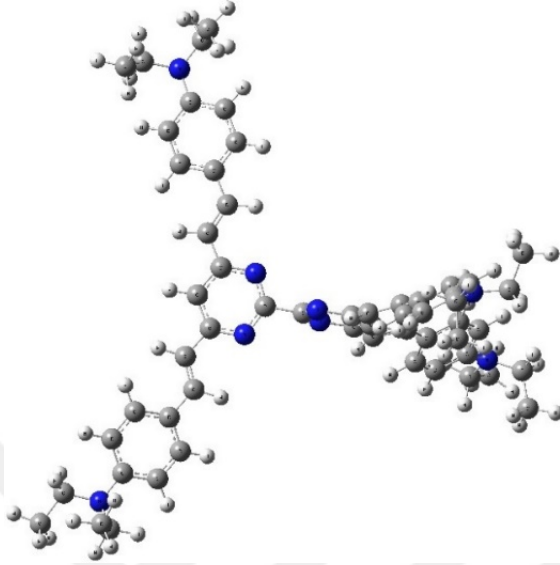
Ligandının Teorik Hesaplamaları

3 nolu bileşiğin teorik hesaplamaları DFT metodu ile yapılarak Şekil 4.23'de verilmiştir.

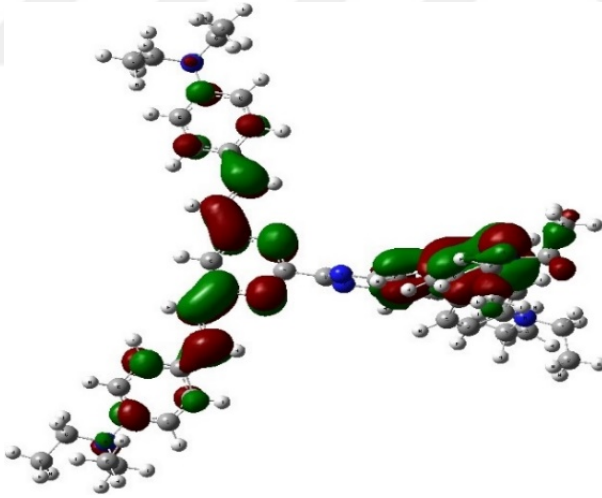
a)



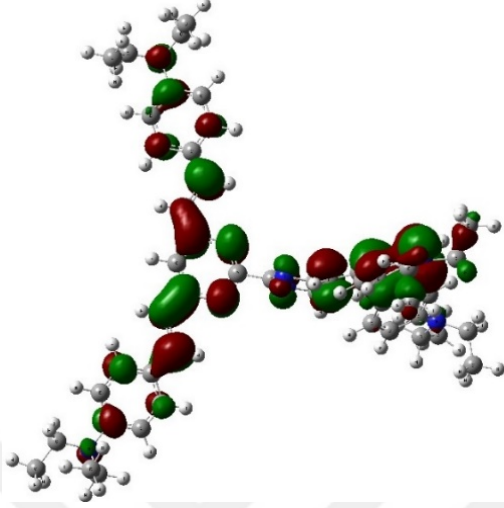
b)



c)



d)



Şekil 4.23. a) [4,4',6,6'-Tetrakis(N,N-etilaminostiril)-[2,2']biprimidin] (L1) (3) Ligandın yapısı b) optimize görüntüsü c) DFT HOMO enerji yüzeyi d) DFT LUMO enerji yüzeyi

3 nolu bileşiğin DFT metoduyla elde edilen yüzey enerjileri Şekil 4.23'de verilmiştir. HOMO ve LUMO yapı üzerinde genel bir dağılım göstermiş uçtaki dietil grupları dışında özellikle fenil halkaları ve N atomları üzerinde delokalize olmuştur.

DFT hesaplamaları ile belirlenen HOMO-LUMO enerjileri ve bant aralığı enerjisi değerleri 3 nolu bileşik için:

DFT B3LYP /6-31G(d,p)

$E_{\text{HOMO}} = -4.425 \text{ eV}$

$E_{\text{LUMO}} = -7.421 \text{ eV}$

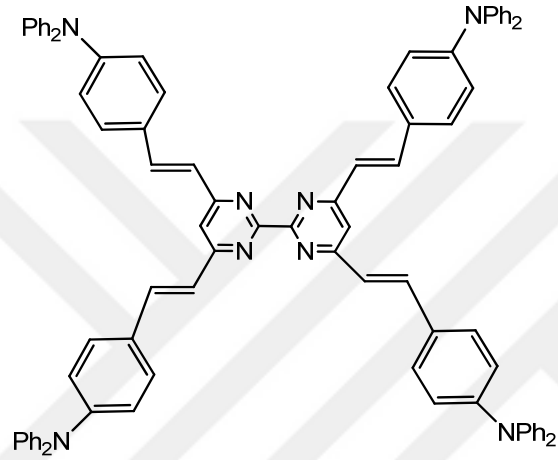
$\Delta E = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}} = 2.995 \text{ eV}$

3 nolu bileşiğin DFT metoduyla yapılan bant aralığı enerjisi (ΔE) 2.995 eV olarak hesaplanmıştır.

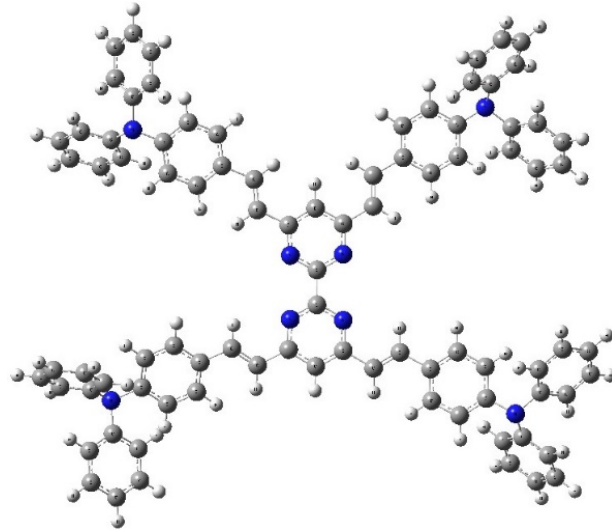
4.2.4. [4,4',6,6'-Tetrakis (N,N-fenillaminostiril)-[2,2']biprimidin] (L2) (4)**Ligandının Teorik Hesaplamaları**

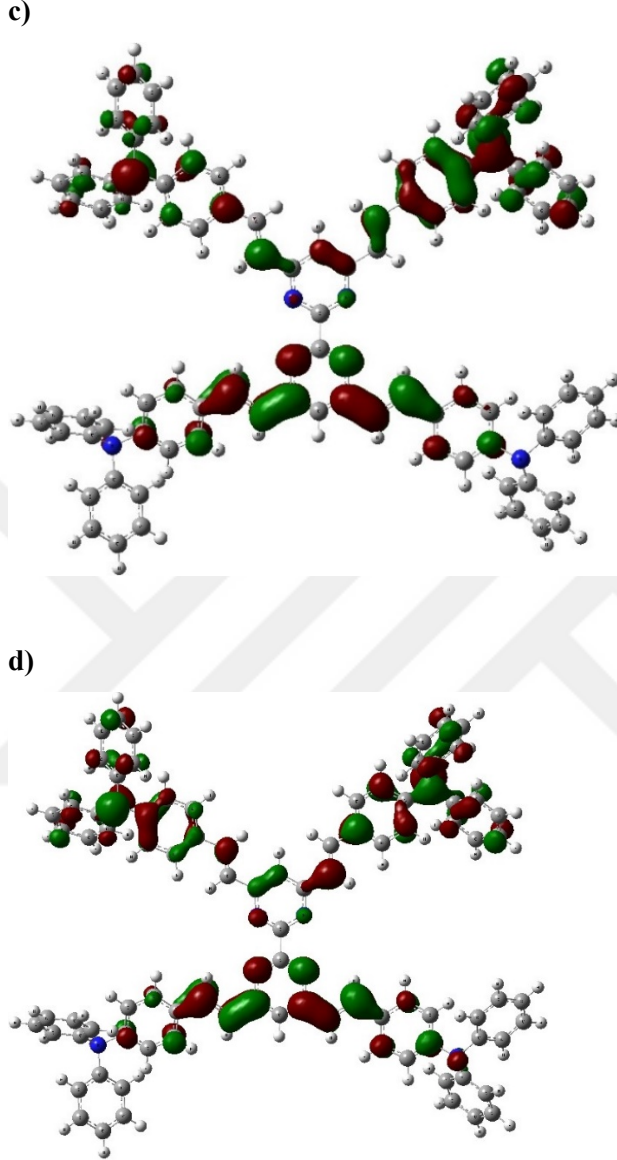
4 nolu bileşiğin teorik hesaplamaları DFT metodu ile yapılarak Şekil 4.24'de verilmiştir.

a)



b)





Şekil 4.24. a) [4,4',6,6'-Tetrakis(N,N-fenillaminostiril)-[2,2']biprimidin] (L2) (4)
Ligandının yapısı b) optimize görüntüsü c) DFT HOMO enerji yüzeyi
d) DFT LUMO enerji yüzeyi

4 nolu bileşiğin DFT metoduyla elde edilen yüzey enerjileri Şekil 4.24.'de verilmiştir. HOMO ve LUMO yapı üzerinde genel bir dağılım göstermektedir.

4 nolu bileşiğin (L2) DFT hesaplamaları ile belirlenen HOMO-LUMO enerjileri ve bant aralığı enerjisi değerleri:

DFT /6-31G++(d,p)

$E_{\text{HOMO}} = -5.271 \text{ eV}$

$E_{\text{LUMO}} = -7.543 \text{ eV}$

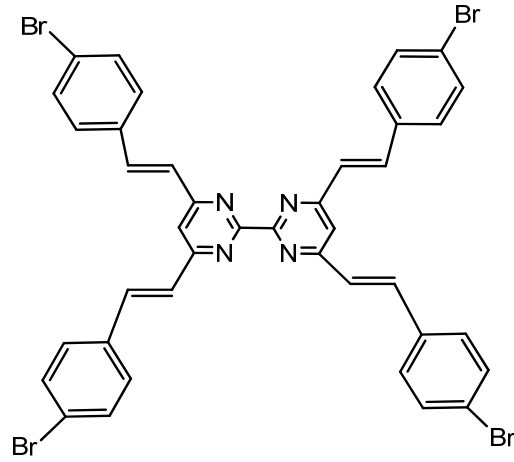
$\Delta E = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}} = 2.272 \text{ eV}$

Bileşiğin enerji bant aralığı (ΔE) 2.272 eV olarak hesaplanmıştır.

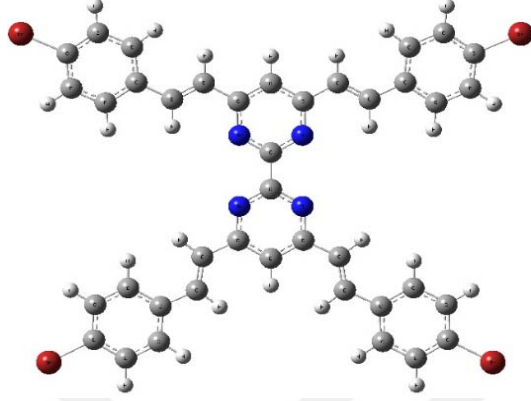
4.2.5. [(4,4',6,6'-Tetrakis(4-bromobenzen)vinil)-[2,2']biprimidin)](L3) (5) Ligandının Teorik Hesaplamaları

5 nolu bileşiğin teorik hesaplamaları DFT metodu ile yapılarak Şekil 4.25'de verilmiştir.

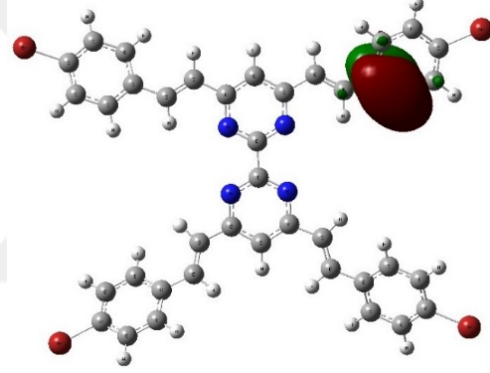
a)



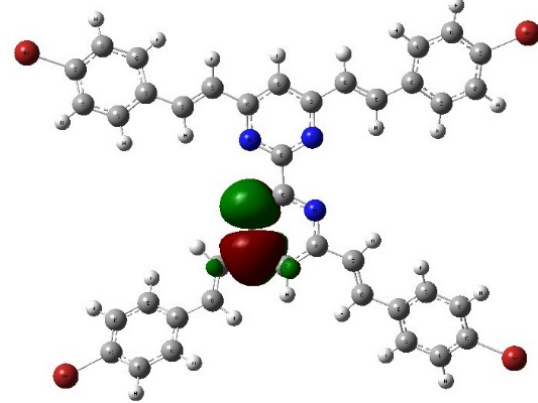
b)



c)



d)



Şekil 4.25. a) [(4,4',6,6'-Tetrakis(4-bromobenzen)vinil)-[2,2']biprimidin] (L3)(5) Ligandının yapısı b) optimize görüntüsü c) DFT HOMO enerji yüzeyi d) DFT LUMO enerji yüzeyi

5 nolu bileşiğin DFT metotlarıyla elde edilen yüzey enerjileri Şekil 4.25’de verilmiştir. HOMO ve LUMO lokalizasyonları her iki metotta da aynı bölgelerde yer almaktadır ve fenil halkaları üzerinde delokalize olmuştur.

5 nolu bileşiğin DFT hesaplamaları ile belirlenen HOMO-LUMO enerjileri ve bant aralığı enerjisi değerleri:

DFT /3-21G

$E_{\text{HOMO}} = -4.502 \text{ eV}$

$E_{\text{LUMO}} = -7.994 \text{ eV}$

$\Delta E = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}} = 3.292 \text{ eV}$

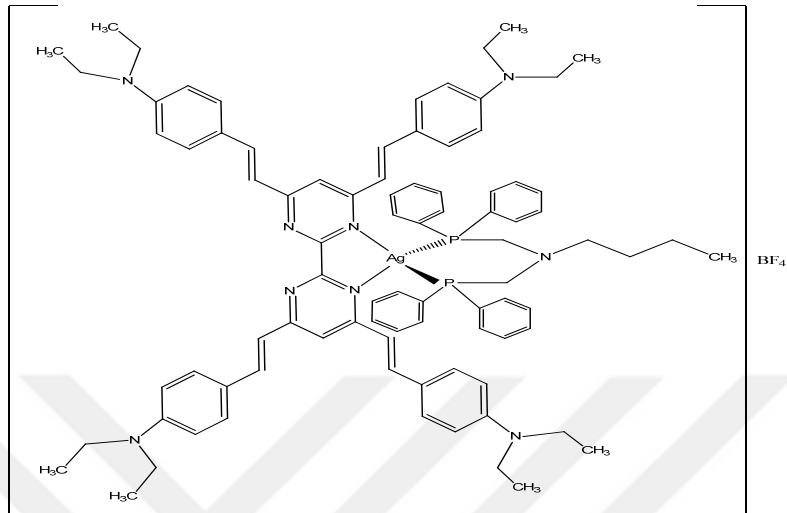
5 nolu bileşiğin DFT metoduyla yapılan enerji bant aralığı (ΔE) 3.292 eV olarak hesaplanmıştır.

4.2.6. L1 Ligandının Tek Çekirdekli Gümüş Aminometildifosfin Kompleksinin (6) Teorik Hesaplamaları

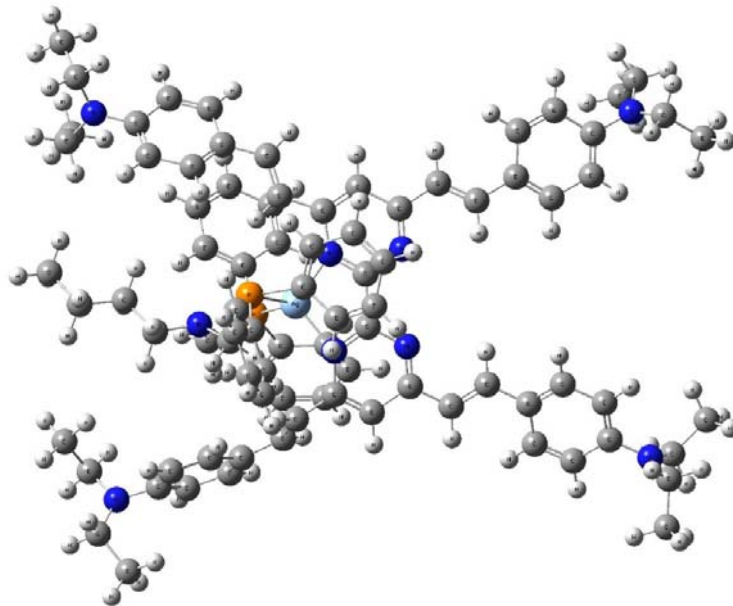
6 nolu bileşiğin teorik hesaplamaları DFT metodu ile yapılarak Şekil 4.26’da verilmiştir.

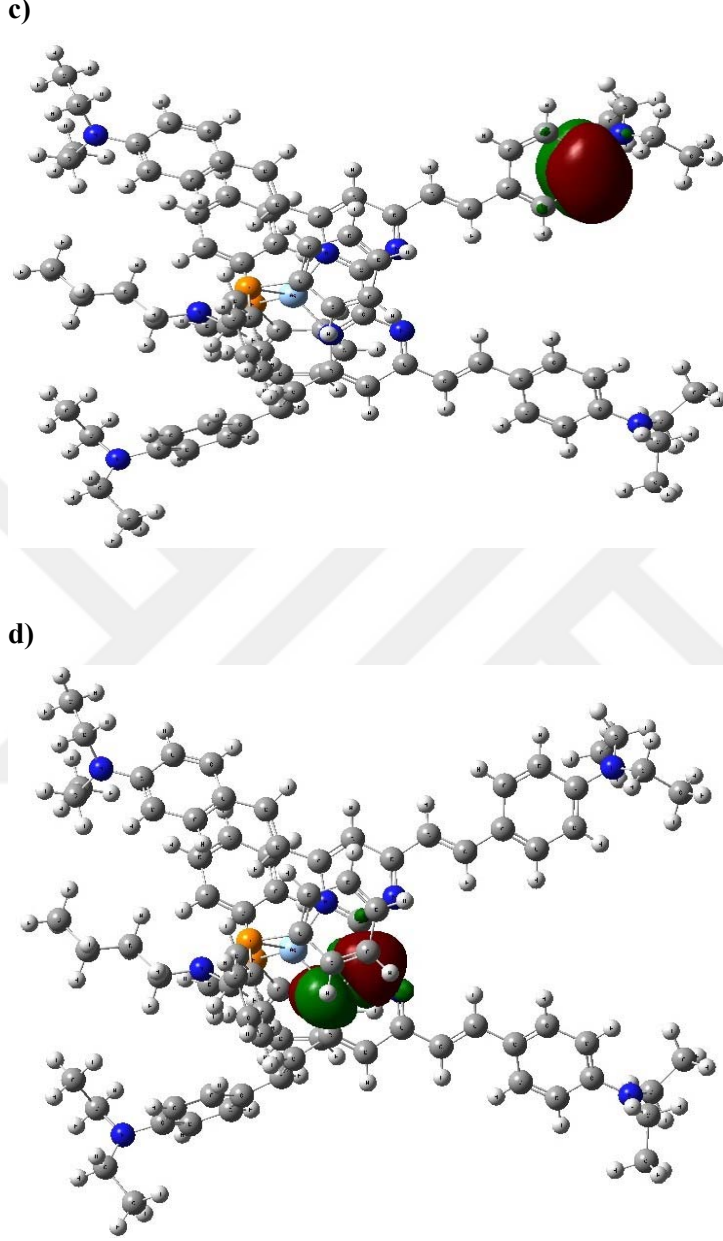
DFT ve HF metodları ile yapılan hesaplamalarda elde edilen enerji bant aralığı sonuçları yakın değerlerde bulunmuştur. Bu nedenle metal komplekslerinin hesaplamalarında tek metot kullanılmıştır.

a)



b)





Şekil 4.26. a) $[Ag(L1)(dppab)](BF_4)$ Kompleksi'nin (6) yapısı b) optimize görüntüsü c) DFT HOMO enerji yüzeyi d) DFT LUMO enerji yüzeyi

6 nolu bileşiğin DFT metoduyla elde edilen yüzey enerjileri Şekil 4.26'da verilmiştir. HOMO ve LUMO lokalizasyonları primidin yapısında belirli bölgelerde fenil üzerinde yer almaktadır.

6 nolu bileşiğin DFT hesaplaması ile belirlenen HOMO-LUMO enerjileri ve bant aralığı enerjisi:

DFT /3-21G

$E_{\text{HOMO}} = -4.727 \text{ eV}$

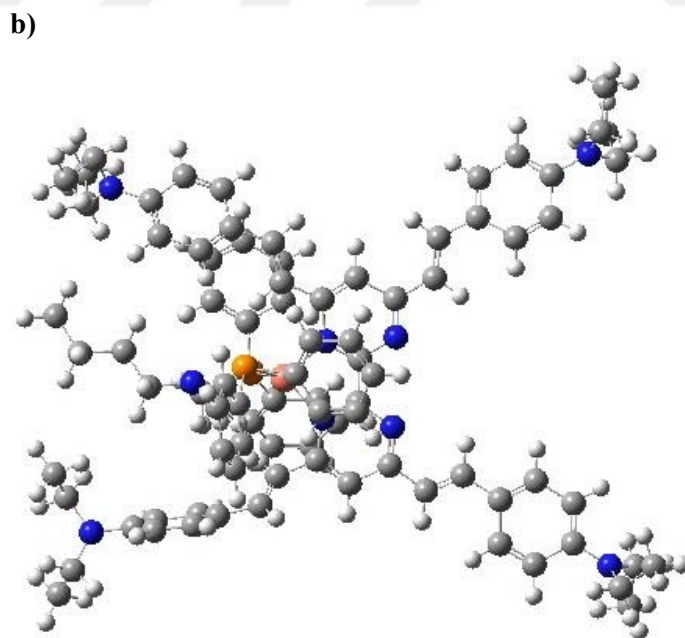
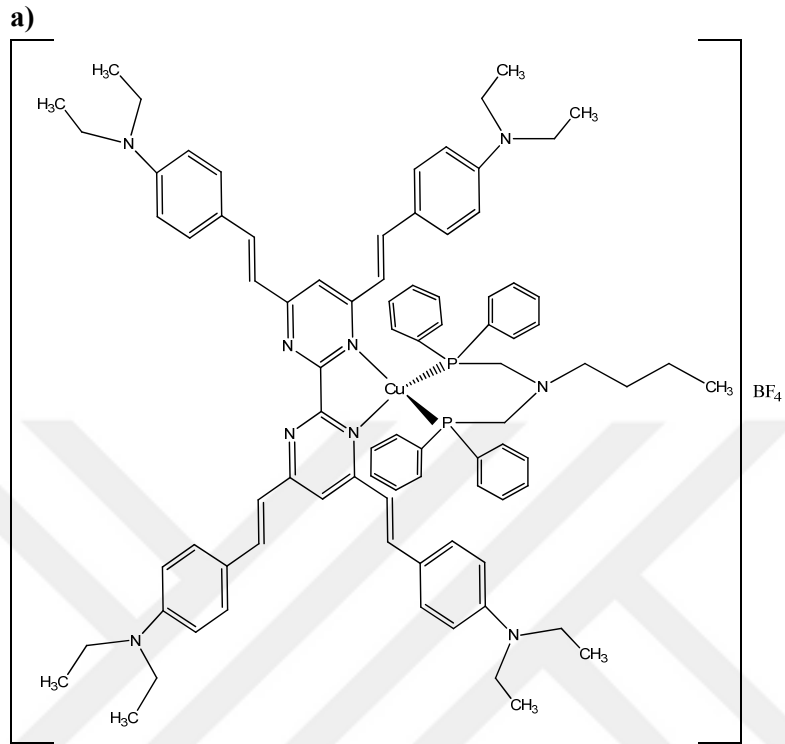
$E_{\text{LUMO}} = -6.870 \text{ eV}$

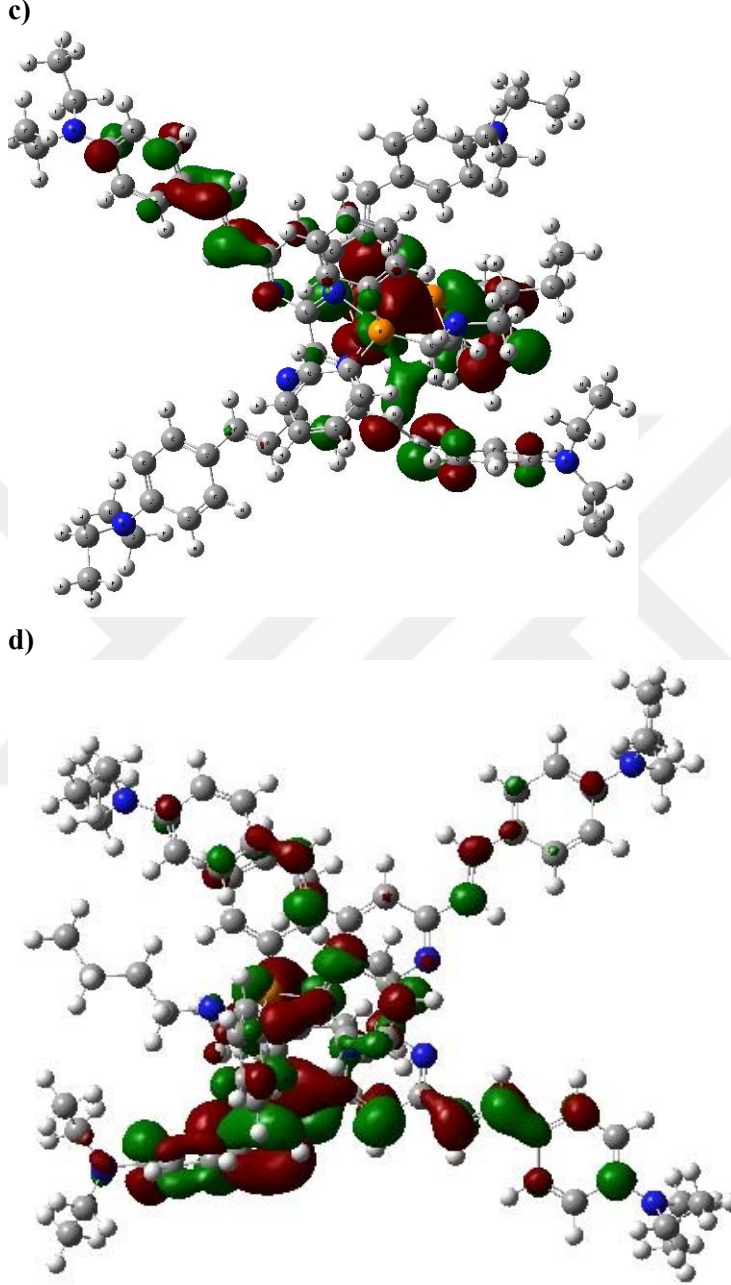
$\Delta E = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}} = 2.142 \text{ eV}$

6 nolu bileşiğin enerji bant aralığı (ΔE) 2.142 eV olarak hesaplanmıştır.

4.2.7. L1 Ligandının Tek Çekirdekli Bakır(I) Aminometildifosfin Kompleksi'nin (7) Teorik Hesaplamaları

7 nolu bileşiğin teorik hesaplamaları DFT metodu ile yapılarak Şekil 4.27'de verilmiştir.





Şekil 4. 27. a) $[\text{Cu}(\text{L1})(\text{dppab})](\text{BF}_4)$ Kompleksi'nin (7) yapısı b) optimize görüntüsü c) DFT HOMO enerji yüzeyi d) DFT LUMO enerji yüzeyi

7 nolu bileşiğin HF metoduyla elde edilen yüzey enerjileri Şekil 4.27'de verilmiştir. HOMO ve LUMO lokalizasyonları kompleks üzerinde genel bir dağılım göstermektedir.

7 nolu bileşiğin DFT hesaplaması ile belirlenen HOMO-LUMO enerjileri ve bant aralığı enerjisi:

DFT /3-21G

$E_{\text{HOMO}} = -4.636 \text{ eV}$

$E_{\text{LUMO}} = -6.705 \text{ eV}$

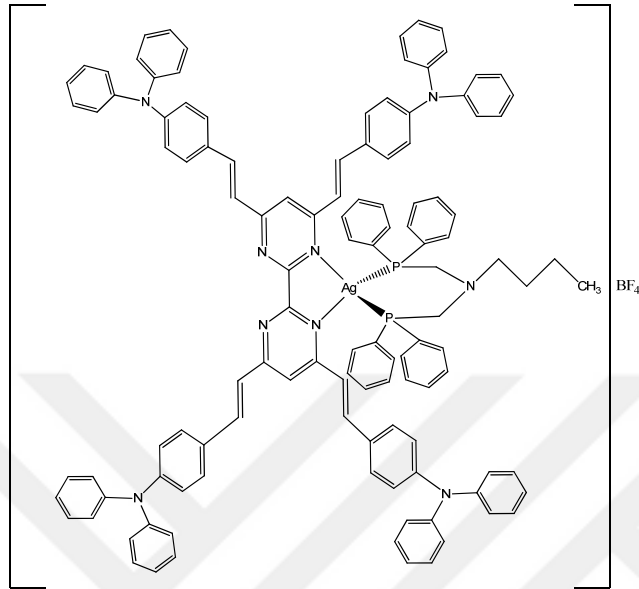
$\Delta E = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}} = 2.068 \text{ eV}$

DFT metoduyla yapılan enerji bant aralığı (ΔE) 2.068 eV olarak hesaplanmıştır.

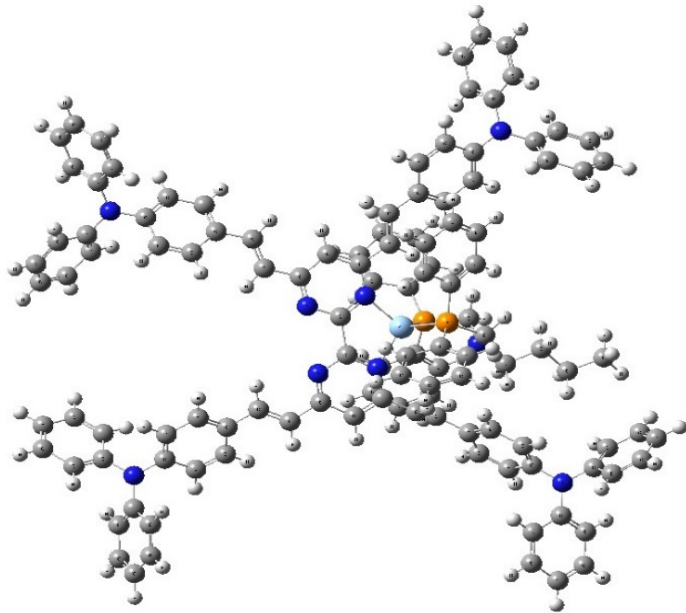
4.2.8. L2 Ligandının Tek Çekirdekli Gümüş Aminometildifosfin Kompleksi'nin (8) Teorik Hesaplamaları

8 nolu bileşiğin teorik hesaplamaları DFT metodu ile yapılarak Şekil 4.28'de verilmiştir.

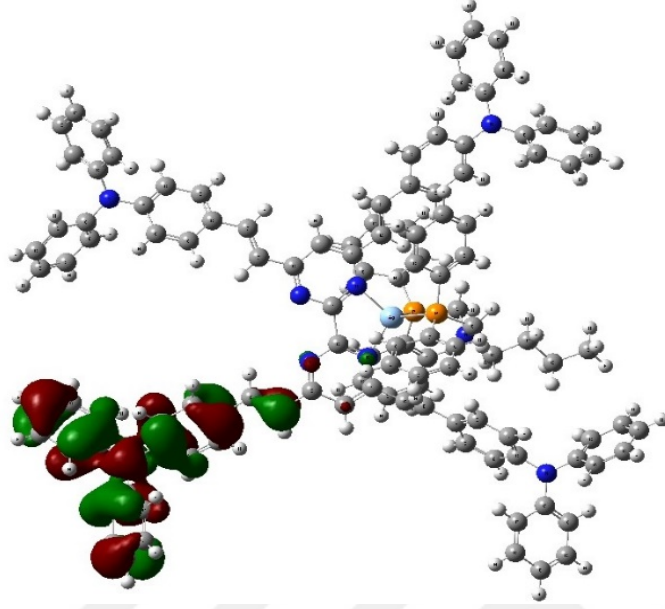
a)



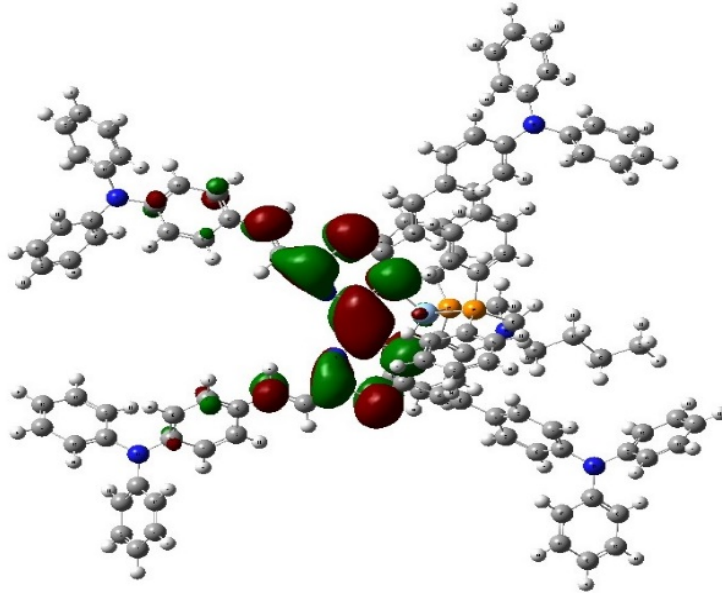
b)



c)



d)



Şekil 4.28. a) $[Ag(L2)(dppab)](BF_4)$ Kompleksi'nin (8) yapısı b) optimize görüntüsü c) DFT HOMO enerji yüzeyi d) DFT LUMO enerji yüzeyi

8 nolu bileşiğin DFT metoduyla elde edilen yüzey enerjileri Şekil 4.28'de verilmiştir. HOMO ve LUMO lokalizasyonları kompleks üzerinde bipirimidin üzerinde dağılım göstermektedir.

8 nolu bileşiğin DFT hesaplaması ile belirlenen HOMO-LUMO enerjileri ve bant aralığı enerjisi:

DFT /3-21G

$E_{\text{HOMO}} = -5.106 \text{ eV}$

$E_{\text{LUMO}} = -7.589 \text{ eV}$

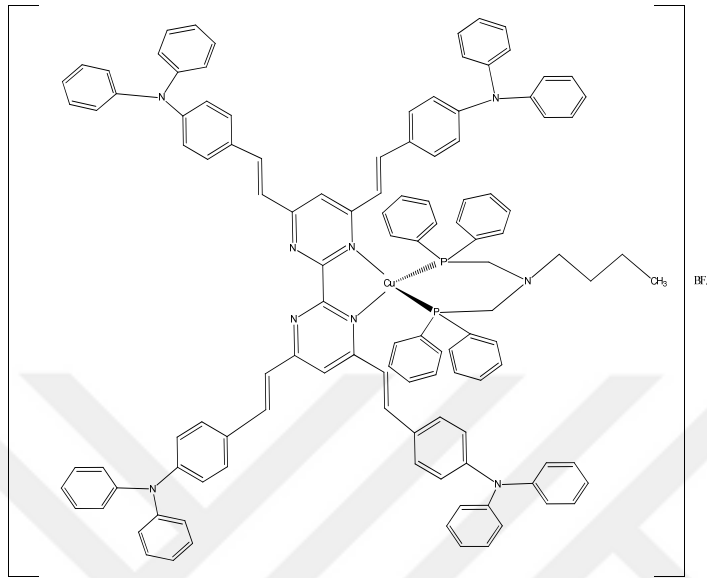
$\Delta E = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}} = 2.483 \text{ eV}$

DFT metoduyla enerji bant aralığı (ΔE) 2.483 eV olarak hesaplanmıştır.

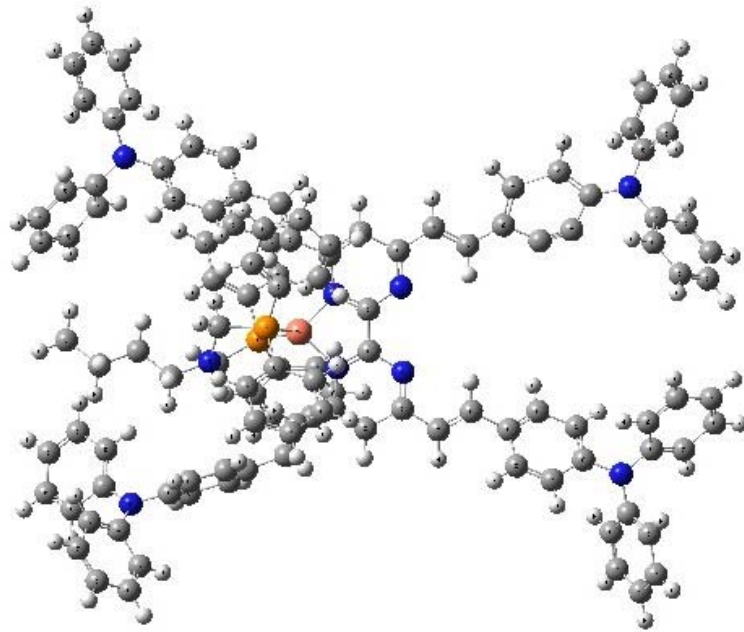
4.2.9. L2 Ligandının Tek Çekirdekli Bakır(I) Aminometildifosfin Kompleksi'nin (9) Kuantumsal Hesaplamaları

9 nolu bileşiğin teorik hesaplamaları DFT metodu ile yapılarak Şekil 4.29'da verilmiştir.

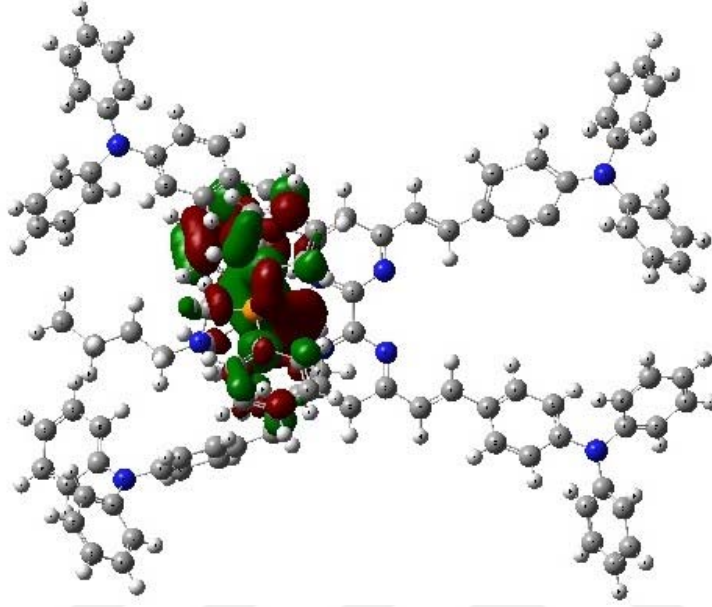
a)



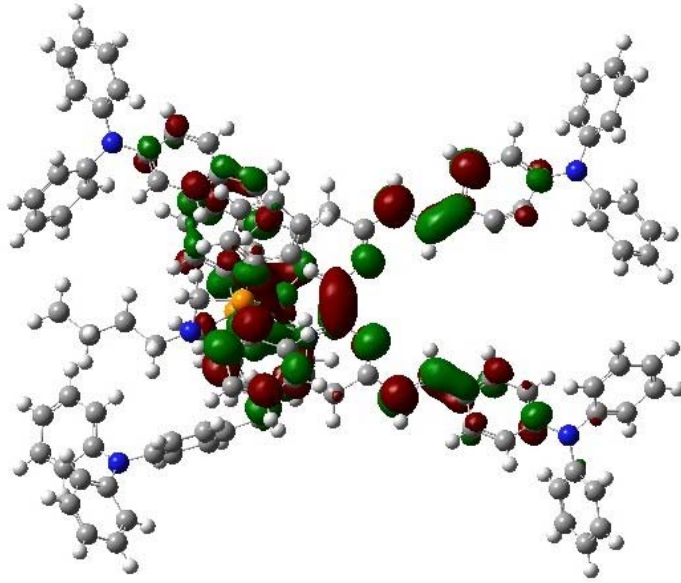
b)



c)



d)



Şekil 4.29. a) $[\text{Cu}(\text{L2})(\text{dppab})](\text{BF}_4)$ Kompleksi'nin yapısı b) optimize görüntüsü c) DFT HOMO enerji yüzeyi d) DFT LUMO enerji yüzeyi

9 nolu bileşiğin DFT metoduyla elde edilen yüzey enerjileri Şekil 4.29'da verilmiştir. HOMO ve LUMO lokalizasyonları kompleks üzerinde genel bir dağılım göstermektedir.

9 nolu bileşiğin DFT hesaplaması ile belirlenen HOMO-LUMO enerjileri ve bant aralığı enerjisi:

DFT /3-21G

$E_{\text{HOMO}} = -4.886 \text{ eV}$

$E_{\text{LUMO}} = -7.271 \text{ eV}$

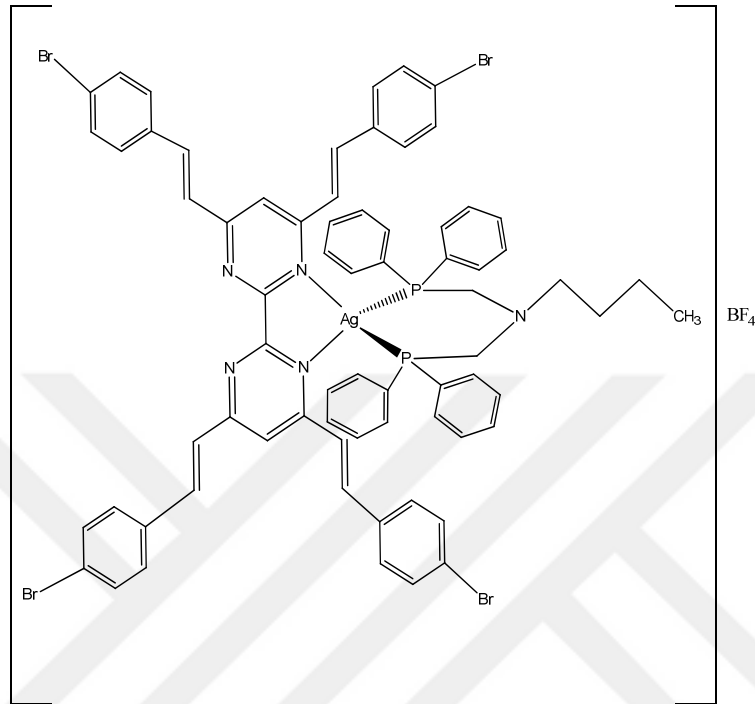
$\Delta E = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}} = 2.385 \text{ eV}$

DFT metoduyla yapılan enerji bant aralığı (ΔE) 2.385 eV olarak hesaplanmıştır.

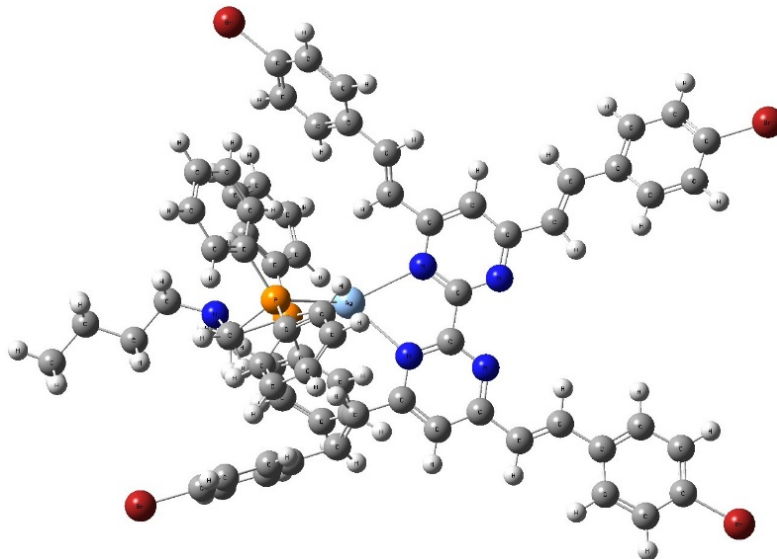
4.2.10. L3 Ligandının Tek Çekirdekli Gümüş Aminometildifosfin Kompleksi'nin (10) Kuantumsal Hesaplamaları

10 nolu bileşiğin teorik hesaplamaları DFT metodu ile yapılarak Şekil 4.30'da verilmiştir.

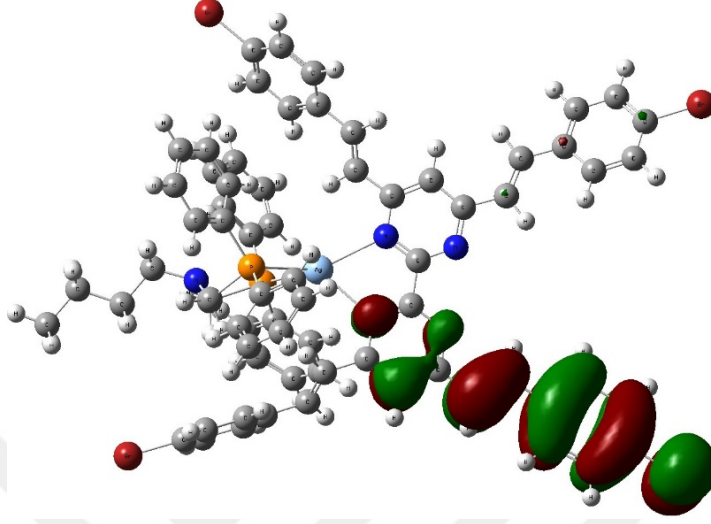
a)



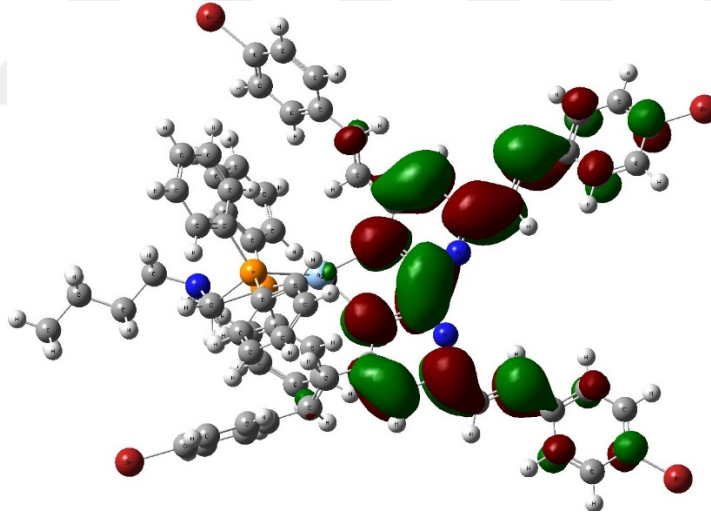
b)



c)



d)



Şekil 4.30. a) $[Ag(L3)(dppab)](BF_4)$ Kompleksi'nin (10) yapısı b) optimize görüntüsü c) DFT HOMO enerji yüzeyi d) DFT LUMO enerji yüzeyi

10 nolu bileşiğin DFT metoduyla elde edilen yüzey enerjileri Şekil 4.30'da verilmiştir. HOMO ve LUMO lokalizasyonları üzerinde genel bir dağılım göstermektedir.

10 nolu bileşiğin DFT hesaplaması ile belirlenen HOMO-LUMO enerjileri ve band aralığı enerjisi:

DFT /3-21G

$E_{\text{HOMO}} = -4.696 \text{ eV}$

$E_{\text{LUMO}} = -7.104 \text{ eV}$

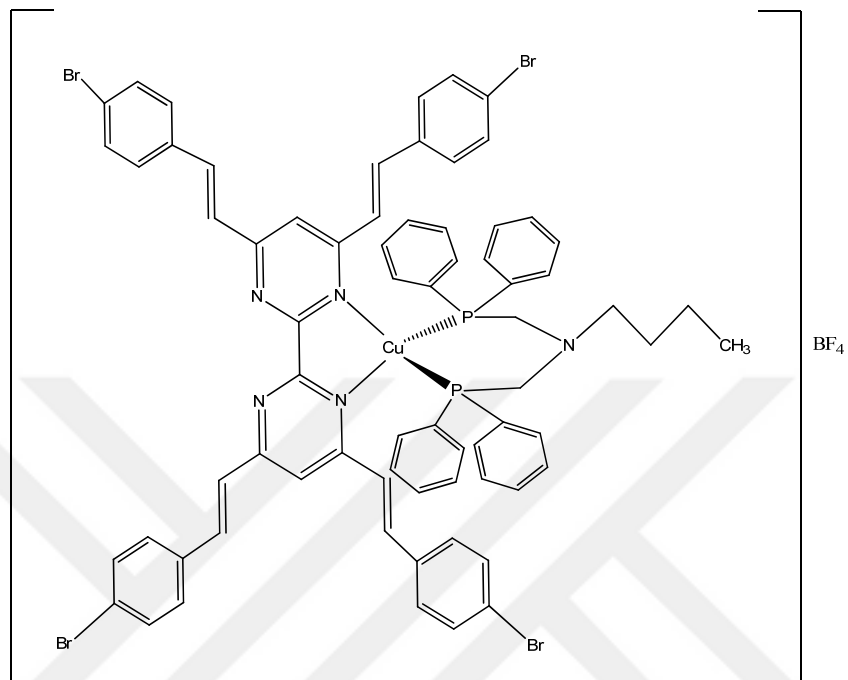
$\Delta E = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}} = 2.408 \text{ eV}$

DFT metoduyla enerji bant aralığı (ΔE) 2.408 eV olarak hesaplanmıştır.

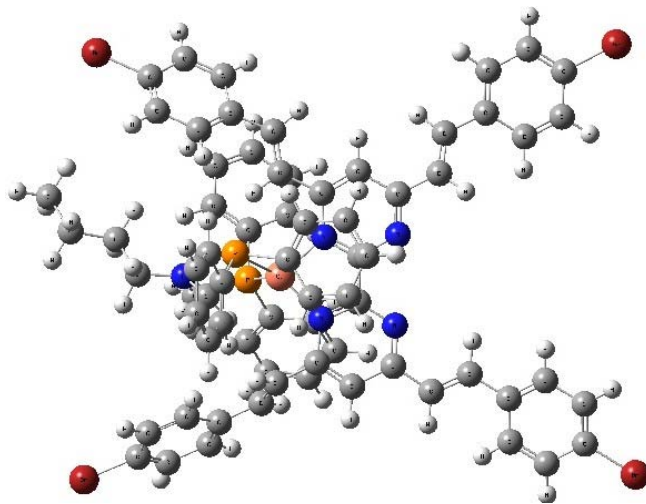
4.2.11. L3 Ligandının Tek Çekirdekli Bakır(I) Aminometildifosfin Kompleksi'nin (11) Kuantumsal Hesaplamaları

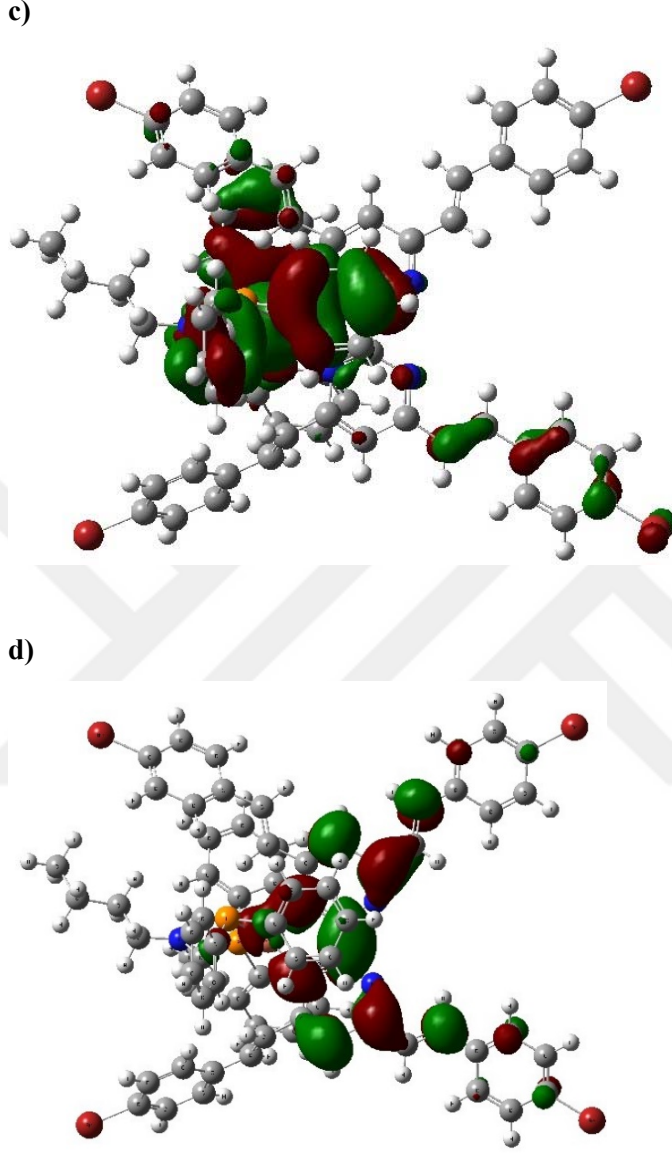
11 nolu bileşiğin teorik hesaplamaları DFT metodu ile yapılarak Şekil 4.31'de verilmiştir.

a)



b)





Şekil 4.31. a) $[\text{Cu}(\text{L3})(\text{dppab})](\text{BF}_4)$ Kompleksi'nin (11) yapısı b) optimize görüntüsü c) DFT HOMO enerji yüzeyi d) DFT LUMO enerji yüzeyi

11 nolu bileşiğin DFT metoduyla elde edilen yüzey enerjileri Şekil 4.31'de verilmiştir. HOMO ve LUMO lokalizasyonları fenil halkaları üzerinde genel bir dağılım göstermektedir.

DFT hesaplaması ile belirlenen HOMO-LUMO enerjileri ve band aralığı enerjisi:

DFT /3-21G

$E_{\text{HOMO}} = -4.182 \text{ eV}$

$E_{\text{LUMO}} = -6.312 \text{ eV}$

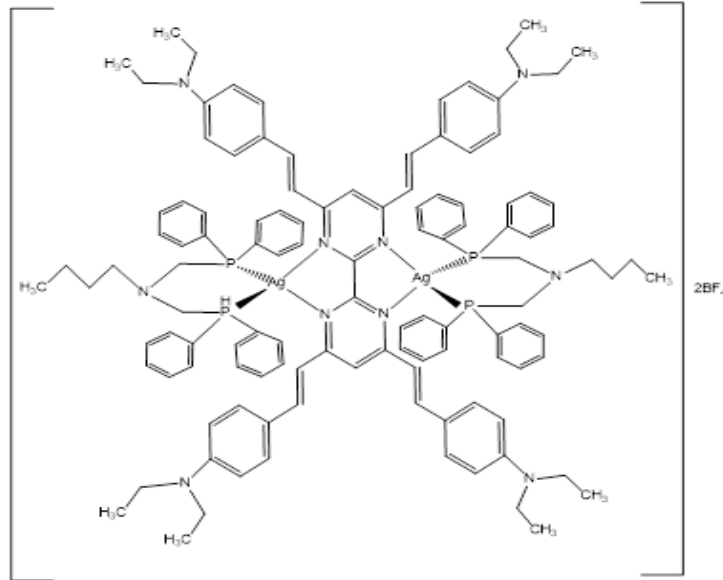
$\Delta E = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}} = 2.130 \text{ eV}$

DFT metoduyla yapılan enerji bant aralığı (ΔE) 2.130 eV olarak hesaplanmıştır.

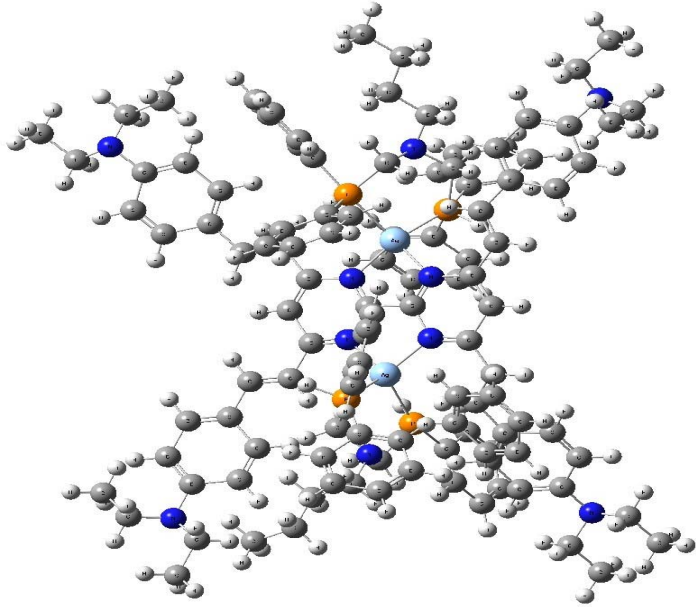
4.2.12. L1 Ligandının Çift Çekirdekli Gümüş Aminometildifosfin Kompleksi'nin (12) Teorik Hesaplamaları

12 nolu bileşiğin teorik hesaplamaları DFT ile yapılarak Şekil 4.32'de verilmiştir.

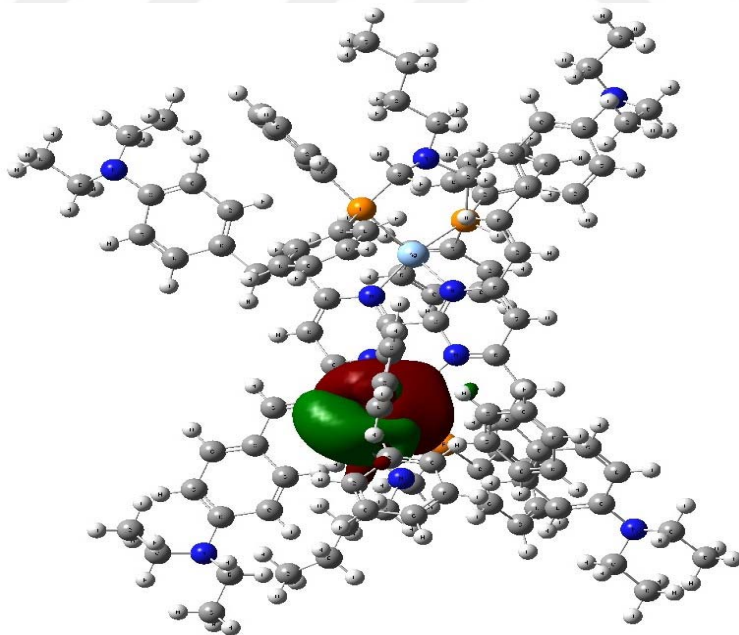
a)



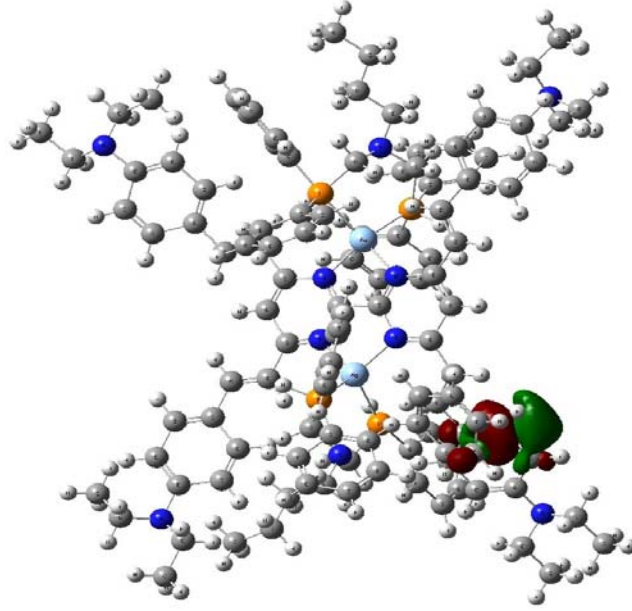
b)



c)



d)



Şekil 4.32. a) $[Ag_2(L1)(dppab)_2](BF_4)_2$ Kompleksinin (12) yapısı b) optimize görüntüsü c) DFT HOMO enerji yüzeyi d) DFT LUMO enerji yüzeyi

12 nolu bileşiğin HOMO ve LUMO enerji yüzeyleri görülmektedir. Bu orbitaller moleküldeki elektronların bulunma olasılığının fazla olduğu yerlerdir. L1 Ligandının Çift Çekirdekli Gümüş Aminometildifosfin Kompleksinde HOMO nodlarının kısmen gümüş fosfor ve fosfora bağlı fenil halkası üzerinde ve LUMO nodlarının genellikle merkeze uzak fenil halkaları üzerinde delokalize olduğu gözlemlenmiştir.

12 nolu bileşiğin DFT hesaplamaları ile belirlenen HOMO-LUMO enerjileri ve bant aralığı enerjisi değerleri:

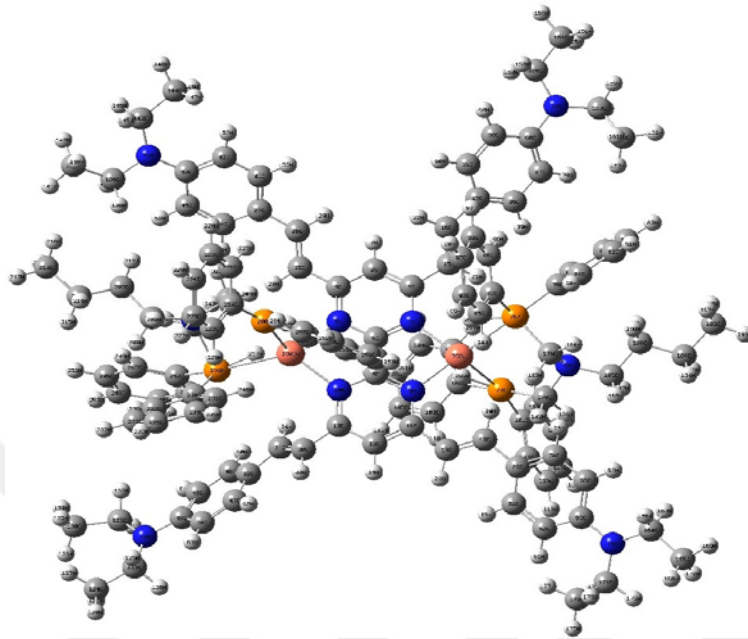
DFT B3LYP LANL2DZ

$$E_{HOMO} = -5.154 \text{ eV}$$

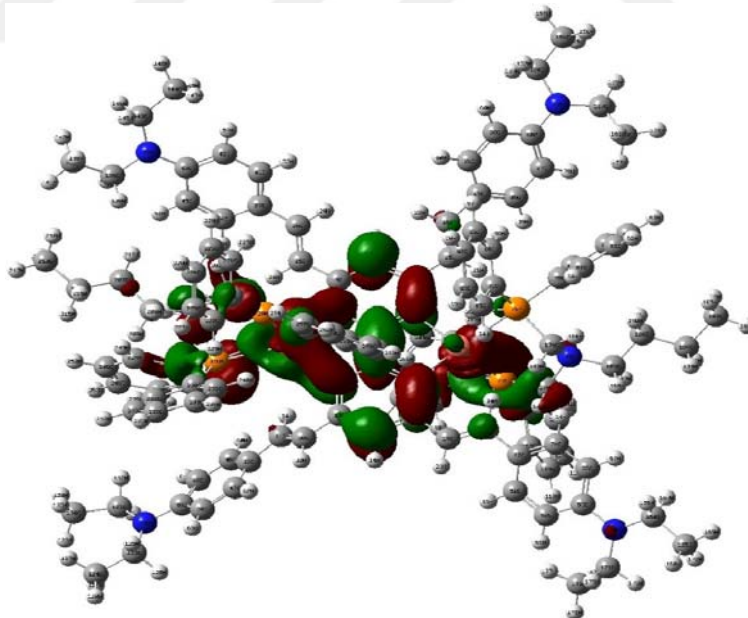
$$E_{LUMO} = -7.124 \text{ eV}$$

$$\Delta E = E_{HOMO} - E_{LUMO} = 1.970 \text{ eV}$$

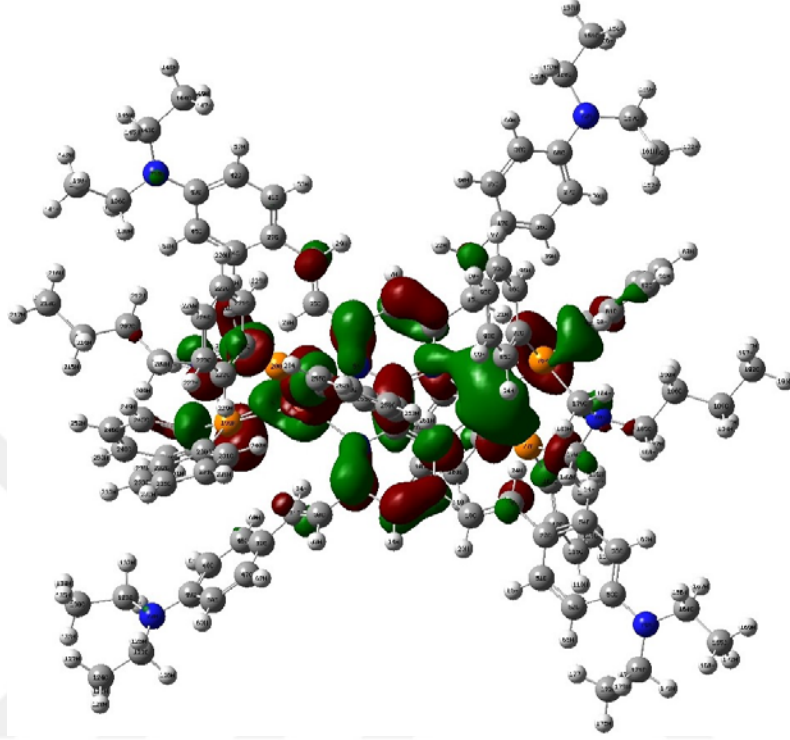
b)



c)



d)



Şekil 4.33. a) $[\text{Cu}_2(\text{L1})(\text{dppab})_2](\text{BF}_4)_2$ Kompleksi'nin (13) yapısı b) optimize görüntüsü c) DFT HOMO enerji yüzeyi d) DFT LUMO enerji yüzeyi

13 nolu bileşiğin DFT metotlarıyla yapılan hesaplamalarında HOMO ve LUMO enerji yüzeylerinin bakır çift çekirdeği etrafında ve fenil halkaları üzerinde genel bir dağılım olduğu gözlemlenmiştir.

13 nolu bileşiğin DFT hesaplamaları ile belirlenen HOMO-LUMO enerjileri ve band aralığı enerjisi değerleri:

DFT/uB3LYP/3-21G

$E_{\text{HOMO}} = -5.024 \text{ eV}$

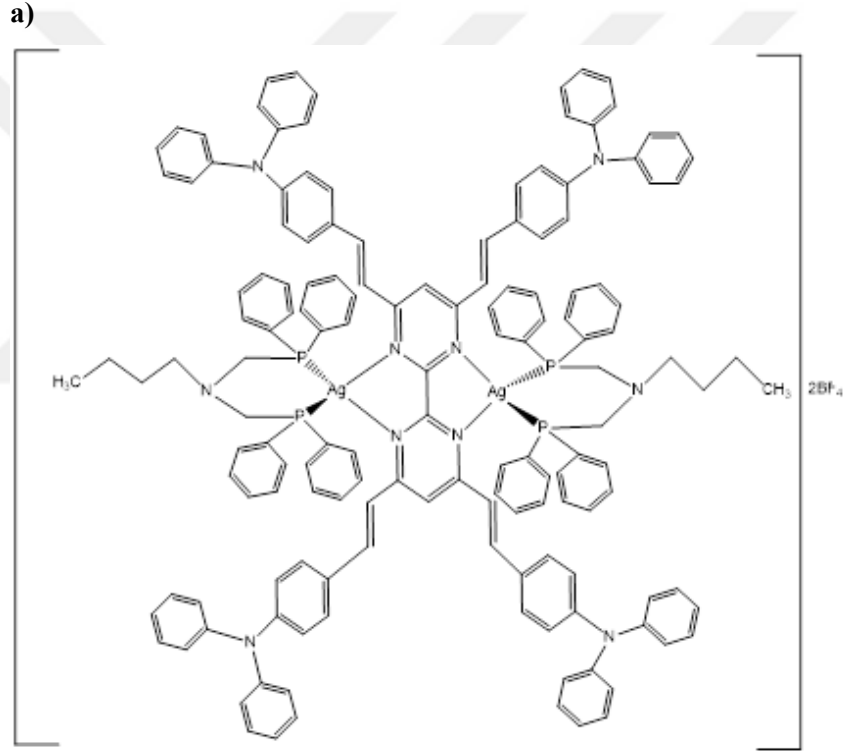
$E_{\text{LUMO}} = -7.064 \text{ eV}$

$\Delta E = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}} = 2.041 \text{ eV}$

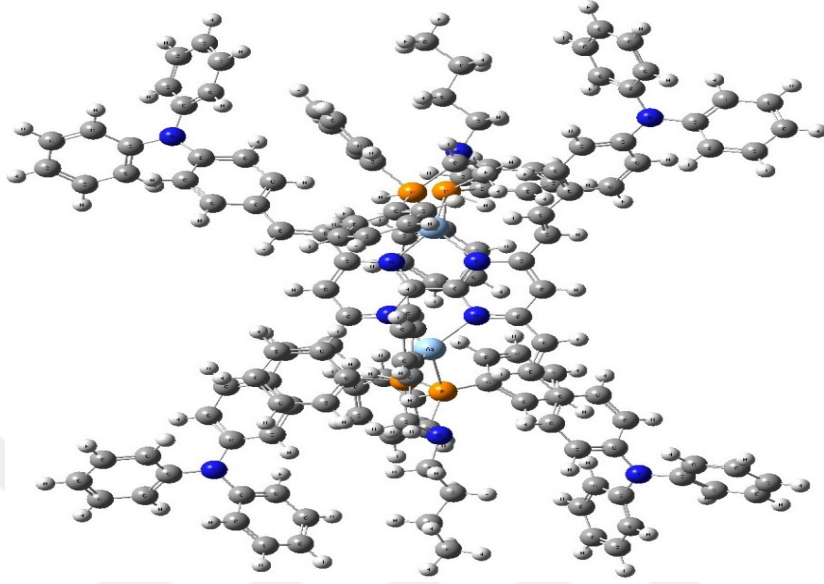
DFT metoduyla yapılan enerji bant aralığı (ΔE) değeri ise 2.041 eV olarak hesaplanmıştır.

4.2.14. L2 Ligandının Çift Çekirdekli Gümüş(I) Aminometildifosfin Kompleksi'nin (14) Kuantumsal Hesaplamaları

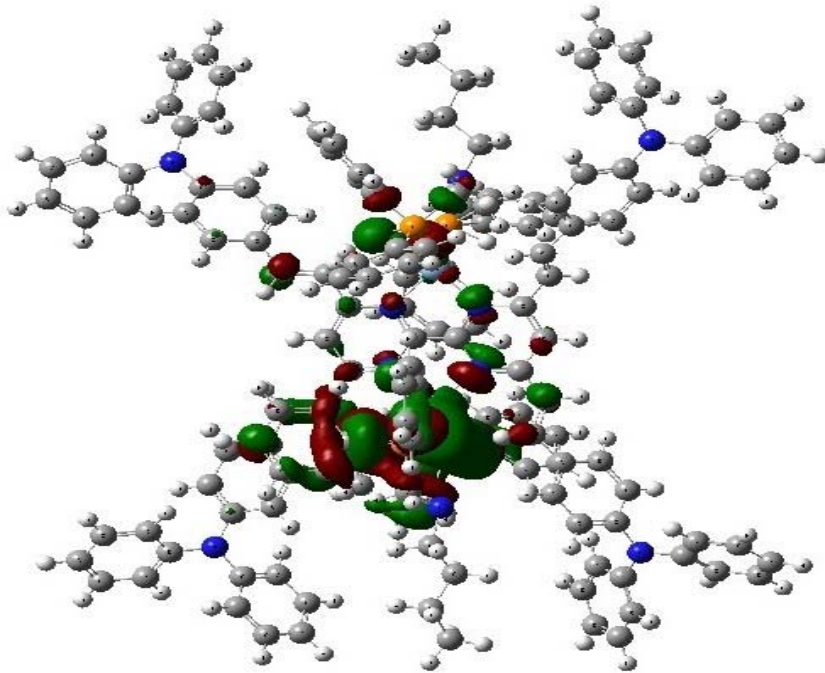
14 nolu bileşiğin teorik hesaplamaları DFT metodu ile yapılarak Şekil 4.34'de verilmiştir.



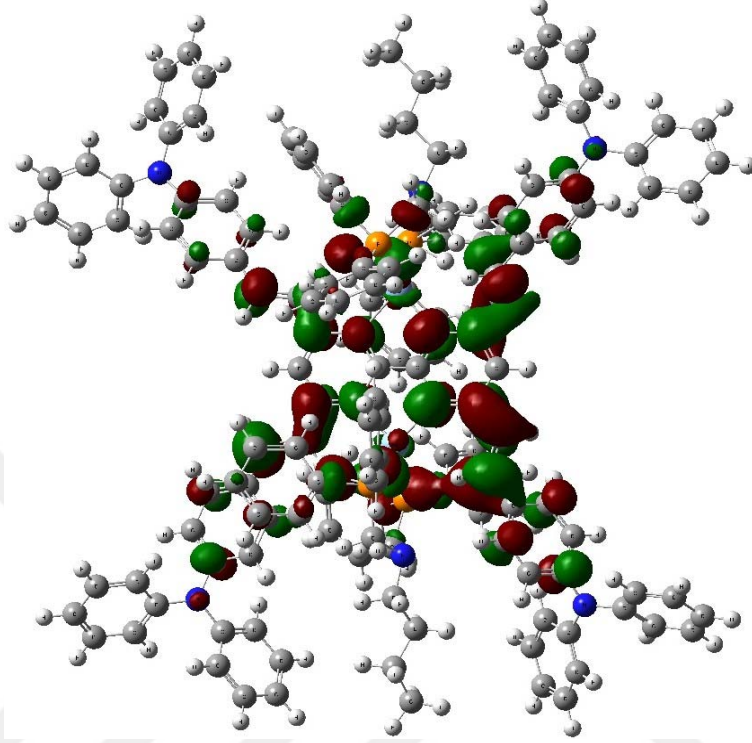
b)



c)



d)



Şekil 4.34. a) $[Ag_2(L2)(dppab)_2](BF_4)_2$ Kompleksi'nin (14) yapısı b) optimize görüntüsü c) DFT HOMO enerji yüzeyi d) DFT LUMO enerji yüzeyi

14 nolu bileşiğin DFT metotlarıyla elde edilen yüzey enerjileri Şekil 4.34'de verilmiştir. HOMO nodlarının gümüş, fosfor ve fenil halkaları üzerinde LUMO nodlarının ise gümüş metali, fosfor, azot ve fenil halkaları üzerinde yoğunlaştığı görülmektedir.

14 nolu bileşiğin DFT hesaplamaları ile belirlenen HOMO-LUMO enerjileri ve band aralığı enerjisi değerleri:

DFT uB3LYP/3-21G

$E_{HOMO} = -4.658$ eV

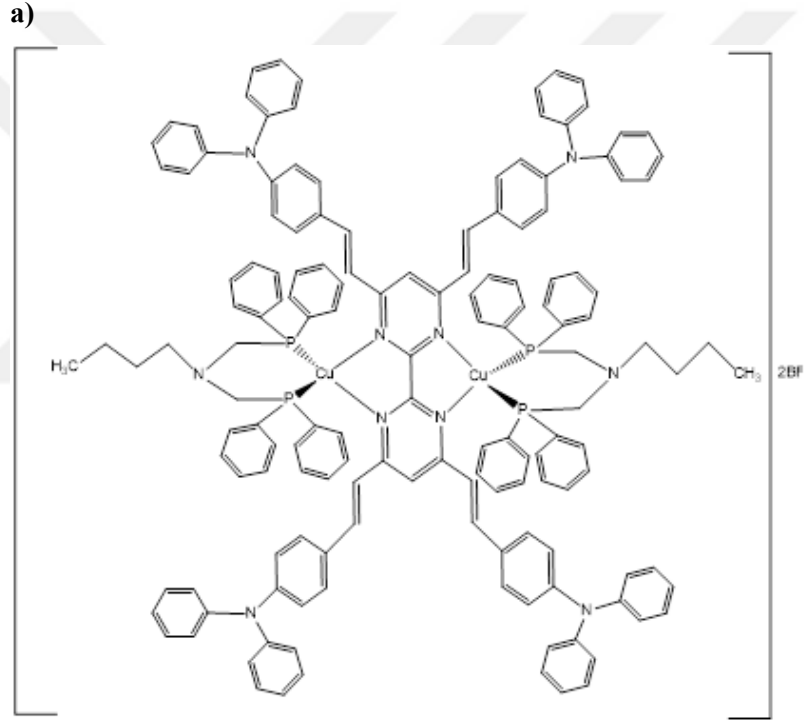
$E_{LUMO} = -7.387$ eV

$\Delta E = E_{HOMO} - E_{LUMO} = 2.729$ eV

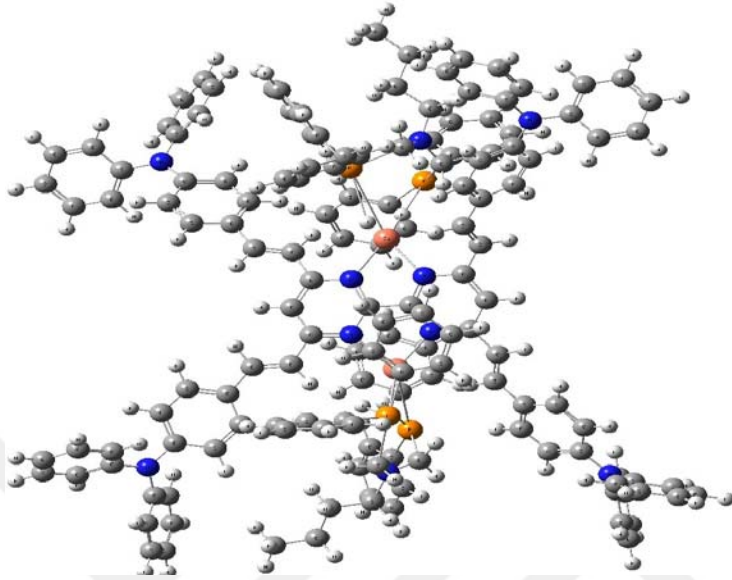
DFT metoduyla yapılan enerji bant aralığı (ΔE) değeri 2.729 eV olarak hesaplanmıştır.

4.2.15. L2 Ligandının Çift Çekirdekli Bakır(I) Aminometildifosfin Kompleksi'nin (15) Kuantumsal Hesaplamaları

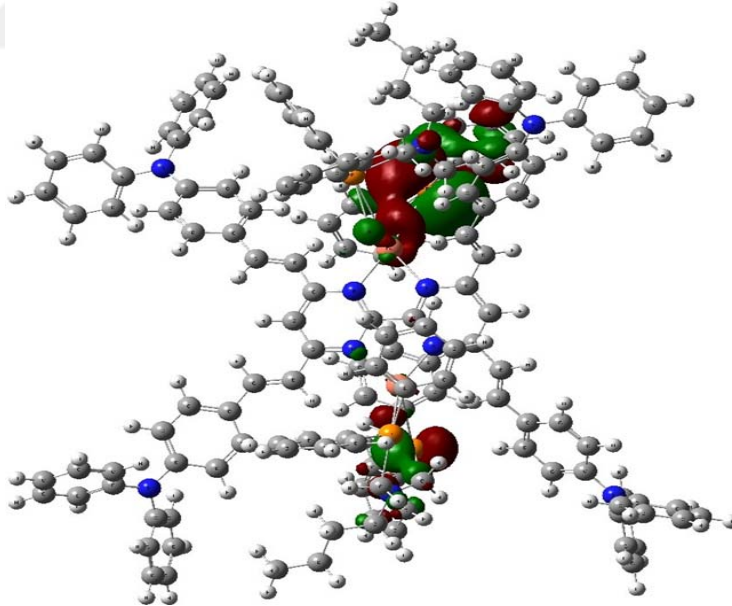
15 nolu bileşiğin teorik hesaplamaları DFT metodu ile yapılarak Şekil 4.35'de verilmiştir.



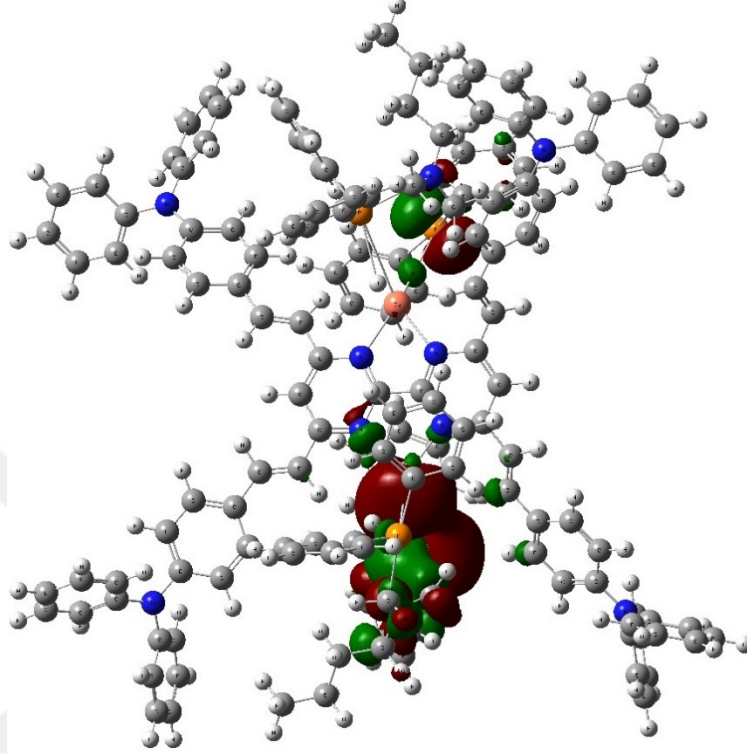
b)



c)



d)



Şekil 4.35. **a)** $[\text{Cu}_2(\text{L2})(\text{dppab})_2](\text{BF}_4)_2$ Kompleksi'nin (15) yapısı **b)** optimize görüntüsü **c)** DFT HOMO enerji yüzeyi **d)** DFT LUMO enerji yüzeyi

15 nolu bileşiğin DFT metotlarıyla elde edilen yüzey enerjileri Şekil 4.35 'de verilmiştir. HOMO ve LUMO nodları gümüş metali, fosfor ve fenil halkaları üzerinde genel bir dağılım göstermektedir.

15 nolu bileşiğin DFT hesaplamaları ile belirlenen HOMO-LUMO enerjileri ve band aralığı enerjisi değerleri:

DFT B3LYP/LANL2MB

$$E_{\text{HOMO}} = -4.820 \text{ eV}$$

$$E_{\text{LUMO}} = -7.324 \text{ eV}$$

$$\Delta E = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}} = 2.503 \text{ eV}$$

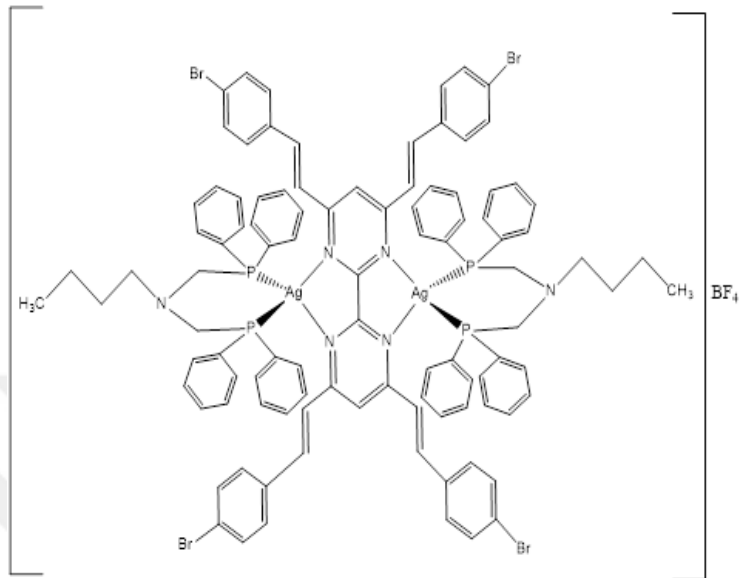
Özellikle multinükleer d^{10} metal kompleksleri metal-metal bağ etkileşiminin kontrolüyle gerçekleşen lüminesans termokromizm gibi ilginç fotolüminesansı özellik gösterirler. Çok sayıda lüminesans d^{10} metal kompleksi çalışılmış olmasına rağmen Ag metal kompleksleri potansiyel foto hassasiyetlerinden ve sınırlı lüminesans özelliklerinden dolayı çok fazla çalışılmamıştır (Lin vd., 2005; Sandroni vd., 2013). Lüminesans Ag komplekslerinin çoğu küme merkezli ve ligand merkezli uyarılmış halde olduklarından dolayı emisyon gösterirler. Bir Ag iyonu oksidasyona karşı inert olduğundan düşük enerjili MLCT (metalden liganda yük transferi) hali çok zor gerçekleşir.

15 nolu bileşiğin DFT metoduyla yapılan enerji bant aralıkları (ΔE) 2.503 eV olarak hesaplanmıştır.

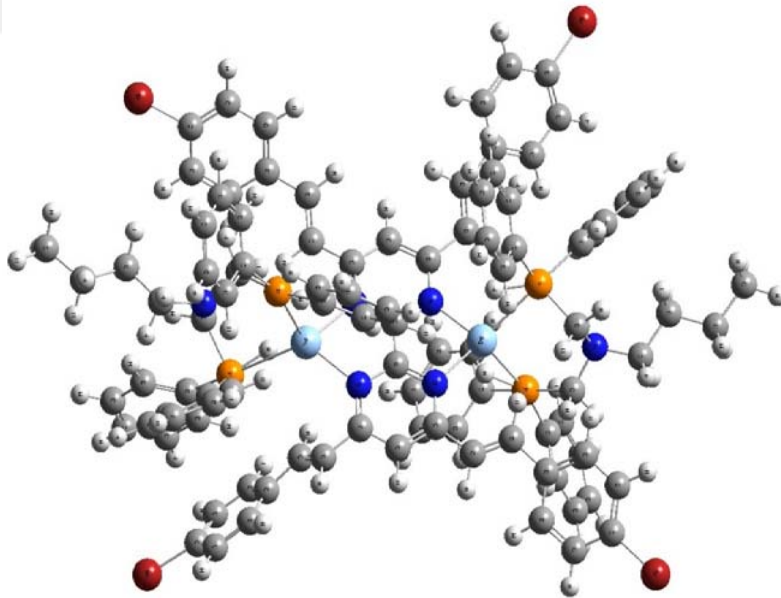
4.2.16. L3 Ligandının Çift Çekirdekli Gümüş Aminometildifosfin Kompleksi'nin (16) Teorik Hesaplamaları

16 nolu bileşiğin teorik hesaplamaları DFT metodu ile yapılarak Şekil 4.36'da verilmiştir.

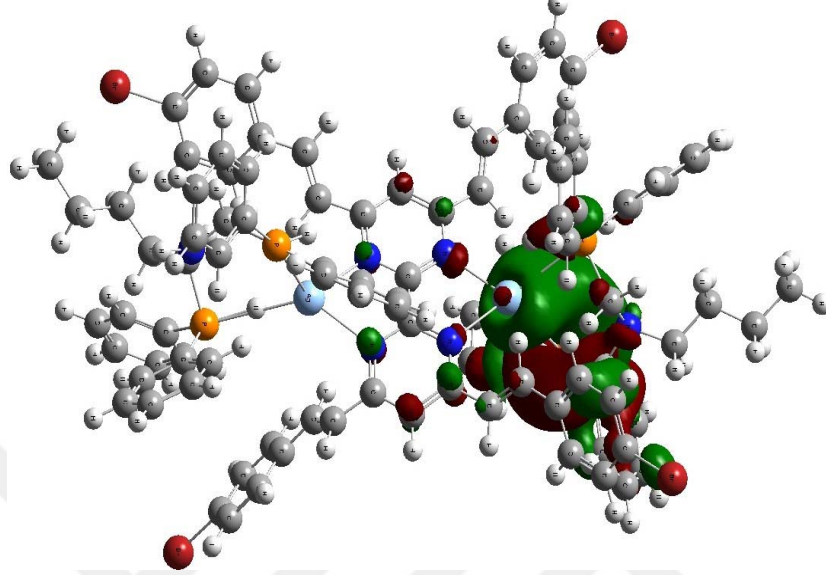
a)



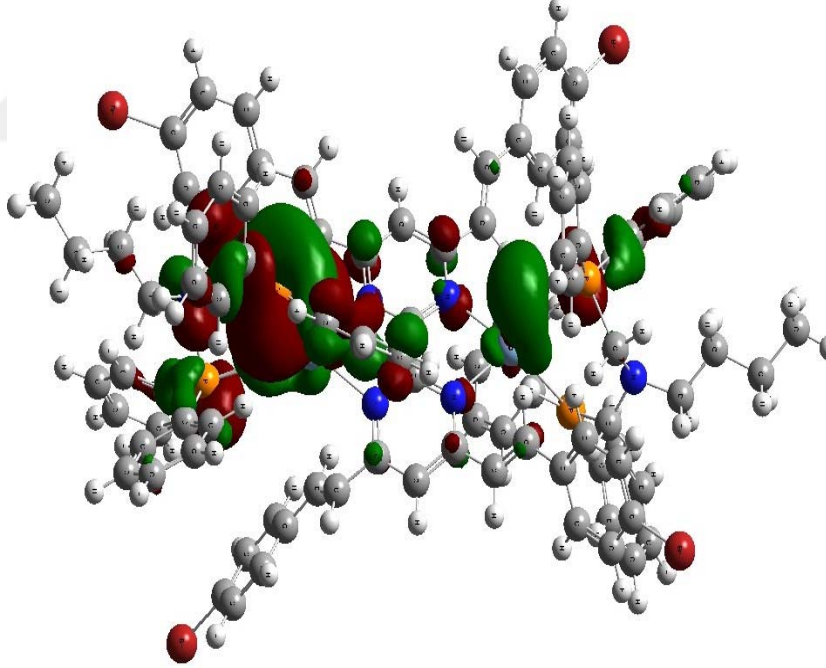
b)



c)



d)



Şekil 4.36. a) $[Ag_2(L3)(dppab)_2](BF_4)_2$ Kompleksi'nin yapısı b) optimize görüntüsü c) DFT HOMO enerji yüzeyi d) DFT LUMO enerji yüzeyi

16 nolu bileşiğin DFT metotlarıyla elde edilen yüzey enerjileri Şekil 4.36'da verilmiştir. HOMO enerjileri kısmen gümüş, fosfor ve fenil halkaları üzerinde dağılım gösterirken LUMO enerji yüzeyi gümüş, fosfor ve bunlara bağlı fenil halkaları üzerinde genel bir dağılım göstermektedir.

16 nolu bileşiğin DFT hesaplamaları ile belirlenen HOMO-LUMO enerjileri ve bant aralığı enerjisi değerleri:

DFT B3LYP/6-31++G(d,p)

$E_{\text{HOMO}} = -4.702 \text{ eV}$

$E_{\text{LUMO}} = -7.308 \text{ eV}$

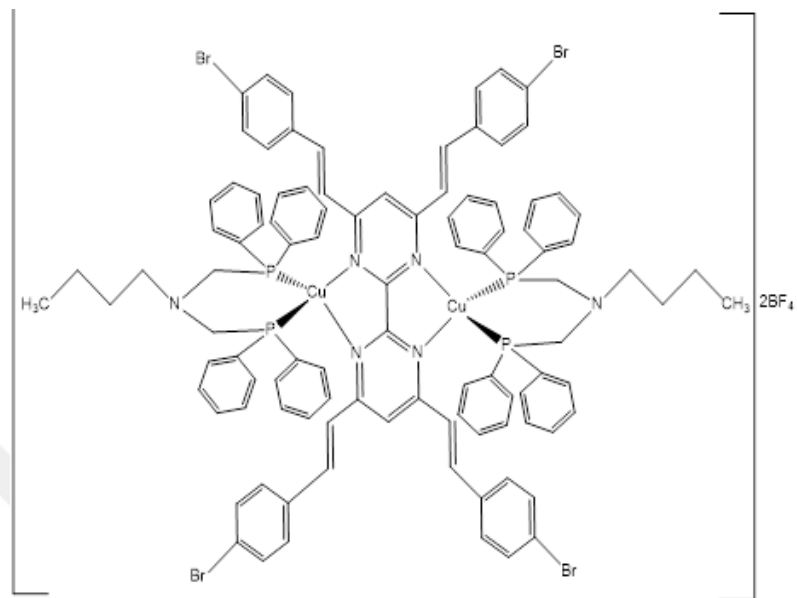
$\Delta E = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}} = 2.605 \text{ eV}$

DFT metoduyla yapılan enerji bant aralıkları (ΔE) 2.605 eV olarak hesaplanmıştır.

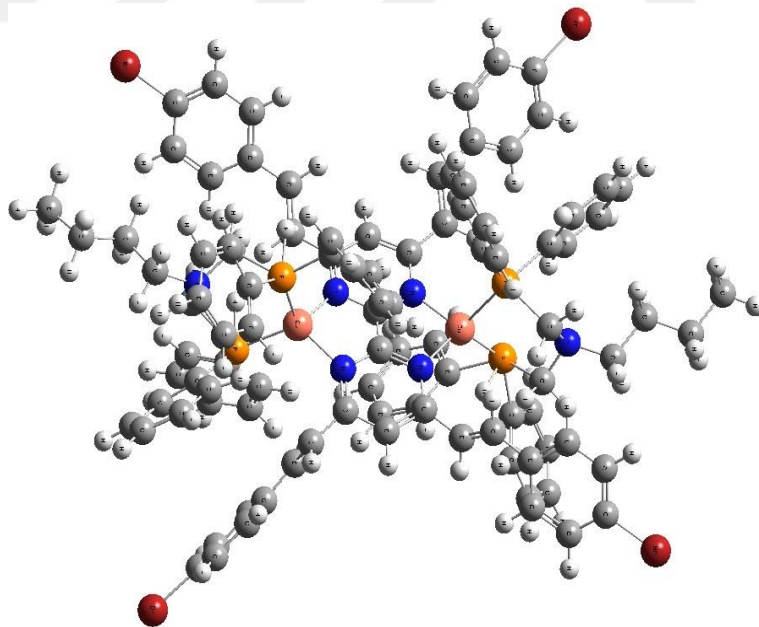
4.4.17. L3 Ligandının Çift Çekirdekli Bakır(I) Aminometildifosfin Kompleksi'nin (17) Kuantumsal Hesaplamaları

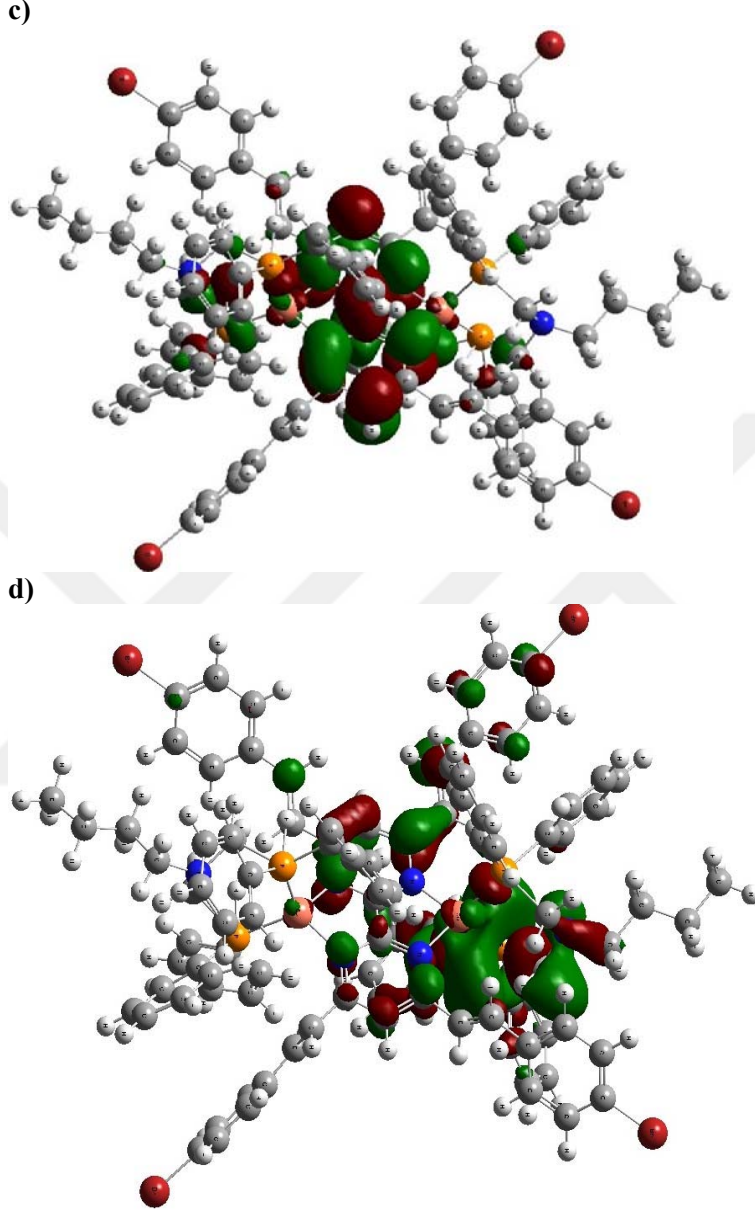
17 nolu bileşiğin teorik hesaplamaları DFT metodu ile yapılarak Şekil 4.37'de verilmiştir.

a)



b)





Şekil 4.37. a) $[\text{Cu}_2(\text{L3})(\text{dppab})_2](\text{BF}_4)_2$ Kompleksi'nin yapısı b) optimize görüntüsü c) DFT HOMO enerji yüzeyi d) DFT LUMO enerji yüzeyi

17 nolu bileşiğin DFT metotlarıyla elde edilen yüzey enerjileri Şekil 4.37'de verilmiştir. HOMO ve LUMO enerji yüzeyleri merkezde bakır metaline

bağlı halkalar üzerinde genel bir dağılım göstermiş uçtaki dietil grupları dışında özellikle fenil halkaları ve N atomları üzerinde delokalize olmuştur.

17 nolu bileşiğin DFT hesaplamaları ile belirlenen HOMO-LUMO enerjileri ve band aralığı enerjisi değerleri:

DFT B3LYP /LANL2DZ

$E_{\text{HOMO}} = -4.297 \text{ eV}$

$E_{\text{LUMO}} = -6.463 \text{ eV}$

$\Delta E = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}} = 2.165 \text{ eV}$

DFT metoduyla yapılan enerji bant aralığı (ΔE) 2.165 eV olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.2. Komplekslerin elektrokimyasal ve teorik olarak hesaplanan HOMO, LUMO enerjileri ve bant aralığı değerleri

Kompleks	Elektrokimyasal(DV)			Teorik Hesaplama		
	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Band Aralığı ΔE (eV)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Band Aralığı ΔE (eV)
[Cu(L1)(dppab)]BF ₄	-4.405	-6.575	2.170	-4.536	-7.185	2.648
[Cu ₂ (L1)(dppab) ₂](BF ₄) ₂	-5.066	-7.053	1.987	-5.025	-7.064	2.042
[Cu(L2)(dppab)]BF ₄	-4.495	-7.118	2.622	-4.886	-7.271	2.385
[Cu ₂ (L2)(dppab) ₂](BF ₄) ₂	-4.467	-6.385	2.444	-4.820	-7.324	2.503
[Cu(L3)(dppab)]BF ₄	-4.337	-6.436	2.098	-4.182	-6.312	2.13
[Cu ₂ (L3)(dppab) ₂](BF ₄) ₂	-4.076	-6.442	2.365	-4.297	-6.463	2.165
[Ag(L1)(dppab)]BF ₄	-4.960	-7.119	2.158	-4.636	-6.705	2.068
[Ag ₂ (L1)(dppab) ₂](BF ₄) ₂	-5.102	-7.249	1.940	-5.154	-7.124	1.970
[Ag(L2)(dppab)]BF ₄	-4.449	-7.358	2.876	-5.106	-7.589	2.483
[Ag ₂ (L2)(dppab) ₂](BF ₄) ₂	-4.444	-7.203	2.759	-4.658	-7.387	2.729
[Ag(L3)(dppab)]BF ₄	-4.196	-7.086	2.890	-4.696	-7.104	2.408
[Ag ₂ (L3)(dppab) ₂](BF ₄) ₂	-4.071	-6.855	2.738	-4.702	-7.308	2.605

Çizelge 4.2’de elektrokimyasal yöntemler ve teorik hesaplamalar sonucu elde edilen HOMO, LUMO enerjilerinin ve bant aralıklarının karşılaştırılması verilmiştir. Elde edilen metal komplekslerin elektrokimyasal ve teorik olarak yapılan hesaplamalar sonucunda belirlenen bant aralıklarının yaklaşık olarak 1.9 – 2.9 eV aralığında olduğu Çizelge 4. 2 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 bant aralıklarına göre sentezlenen bileşikler optik cihaz uygulamalarında kullanılma potansiyeline sahiptir.



5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada aminometildifosfin-metal kompleksleri optik özelliklere sahip bipirimidin türevi ligandlarla etkileştirilerek heteroleptik koromofor yapıları ChemDraw programında çizilmiştir. Aminometildifosfin (Ph_2PCH_2)₂NR (R= - (CH₂)₃CH₃) ligandının Cu(I) ve Ag(I) metal iyonları ile kompleksleri ve bipirimidin türevleri ile etkileştirilen tek ve çift çekirdekli heteroleptik metal kompleksleri HyperChem, Avogadro programlarında çizilip Gaussian programında görüntülenebilecek formata dönüştürülmüştür. Oluşan komplekslerin Gaussian 09W paket programı ile teorik hesaplamaları yapılarak, yapısal özellikler, HOMO-LUMO enerjileri belirlenmiştir. Bileşiklerin elektrokimyasal özellikleri dönüşümlü voltametri tekniği ile belirlenmiştir.

Elde Edilen sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- ✓ Elektrokimyasal özellikleri incelenen komplekslerin uygun tarama hızları ve uygun potansiyel aralıkları belirlenerek voltamogramları alınmış, anodik ve katodik pik potansiyelleri ve piklerin başlangıç potansiyelleri belirlendikten sonra ΔE değerleri, HOMO-LUMO enerjileri, bant 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.
- ✓ Teorik yöntemler kullanılarak sentezlenen maddelerin HOMO enerjisi (E_{HOMO}), bant aralığı (E_{gap}) ve LUMO Enerjisi (E_{LUMO}) hesaplanmıştır. Elektrokimyasal ve teorik olarak elde edilen veriler karşılaştırıldığında sonuçların birbiriyle uyum içerisinde olduğu belirlenmiştir.

Sentezlenen Cu(I) ve Ag(I) komplekslerin optik uygulamalar için özellikle optoelektronik uygulamalar için uygun özelliklere sahip oldukları belirlenmiştir. Laboratuvar imkanlarında gerçekleştirilemeyen çalışmalar bilgisayar destekli kuramsal hesaplamalar ile sağlanabilmektedir. Deneysel çalışmalara ek olarak yapılan teorik hesaplamalar ise elde edilen verileri kıyaslama imkanı sağlar. Sonuçların güvenilirliğini artırır.

Teorik hesaplamaların yapılmış olması, bileşikler deneysel olarak çalışılın ya da çalışılmasın araştırmacıya yardımcı olmaktadır. Ortaya çıkacak sonuçlar hakkında fikir verir ve maliyeti düşürmektedir.

Elektrokimyasal ve kuramsal açıdan incelenen Cu(I) ve Ag(I) kompleksleri optik uygulamalar, boyar madde ve aydınlatma amaçlı katkı maddesi olarak birçok alanda kullanılabilme potansiyelindedir.

KAYNAKLAR

- Abbaspour A., Moosavag S.M.M., Talanta, 2002; 56, 1, 91
- Akkuş, B., 2009. Synthesis of transition metal complexes with mixed ligands and characterization, MSc. Thesis, Department of Chemistry, University of Çukurova.
- Arronz-Mascoris P., Lopez-Garzon R., Gutierrez-Valeo M.D., Godino-Salido M.L., Moreno J.M., 2000. Inorganica Chimica Acta, 304, 137.
- Atkins, P. W., Freidman, R. S., 1997. Molecular Quantum Mechanics, Oxford University Press, New York, 240-254.
- Bahçeli S., Gökce H., 2014, “Analysis of Molecular Structures, Spectroscopic Properties (FT-IR, Micro-Raman and UV-vis.) and Quantum Chemical Calculations of Free and Ligand Dimethyl Phenylphosphonite in Cd(II) Halide Complex “Canadian Chemical Transactions, 2 (2), 175-189.
- Bayata, F., 2007. Quantum Mechanical And Experimental Investigation of The Electrochemical Properties Of N-Substituted Pyrrole Derivatives M.Sc. Thesis ITU.
- Calıs U., Koksals M., 2001. Synthesis and evaluation of anticonvulsant activities of some new aryl-hexahydropyrimidinesQ-2,4-diones. Arzneimittelforschung, 51, 523–528.
- Chandra, S. R. Kumar / Spectrochimica Acta Part A 62, 1050–1057, (2005).
- Chen, L., Liu T., Ma C 2010 “Metal complexation and biodegradation of EDTA and S,S-EDDS: a density functional theory study,” Journal of Physical Chemistry A, vol. 114, no. 1, pp. 443– 454.
- Coates, H., Hoye, P.A.T., 1960. Br. Patent, 854182.
- Çekirdek, P., 2005. “Investigation of electrochemical behaviour of dithiophosphonates anions by voltametric methods , PhD. Thesis, Department of Chemistry, University of Ankara.

- Çelik, İ., Akkurt, M., İde, S., Tutar, A., Çakmak, O., 2003. C₇H₈Br₄ molekülünün konformasyon analizi ve kuantum mekanik yöntemlerle optimizasyonu, elde edilen elektronik ve yapısal parametrelerin x-ışınları yapı analiz sonuçları ile karşılaştırılması”, Gazi University Journal of Science, 16(1): 27-35
- Ekennia A., Onwudiwe D., Olasunkanmi L., Osowole 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 Volume 2015, Article ID 789063, 12 pages.
- Er B., Amino Grubu İçeren Bazı Pirimidin Bileşiklerinin Asit Dissosiasyon Sabitlerinin Potansiyometrik Titrasyon Yöntemi ile Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 2002.
- Fraser, M. G., Salm, H. van der, Scott A. Cameron, Jonathan E. Barnsley, Keith C. Gordon, 2013, Polyhedron 52, 623–633.
- Georgieva, N., 2007 “Bonding analyses, formation energies, and vibrational properties of M-R₂dtc complexes (M= Ag(I), Ni(II), Cu(II), or Zn(II)),” The Journal of Physical Chemistry A, vol. 111, no. 50, pp. 13075–13087..
- Gill, P. M. W., 1996. DFT, HF and selfconsistent field, Encyclopedia of Computational Chemistry, John Wiley&Sons Ltd, New York, 80-105.
- Gorelsky S. I., Basumallick, L. Vura-Weis J. et al., 2005. “Spectroscopic and DFT investigation of [MHB(3,5-*i*Pr₂pz)₃ (SC₆F₅)] (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, and Zn) model complexes: periodic trends in metal-thiolate bonding,” Inorganic Chemistry, vol. 44, no. 14, pp. 4947–4960
- Guerrero J., Cortez L., Lemus L., Farias L., Costamagna J., Pettinari C., Rossi M., Caruso F., Inorganica Chimica Acta 363 (2010) 3809-3816
- Peng, C.; Ayala, P. Y.; Schlegel, H. B.; and Frisch, M. J., “Using Redundant Internal Coordinates to Optimize Equilibrium Geometries and Transition States”, J. Comp. Chem., 17: 49-56 ,1996.00

- Gossnitzer E., Feđerl G., Wagner U., 2002. Synthesis, structure investigations, and antimicrobial activity of selected s-tran-6-aril-4isopropyl-2-2[2-[1-phenylalkylidene]-hydrazino]-1,4-dihydropyrimidine hydrochlorides. Eur. J. Pharm. Sci., 15: 49–61.
- Gunasekaran, S., Balaji, R.A Kumerasan, S. Anand G., Srinivasan S., 2008. Experimental and theoretical investigations of spectroscopic properties of N-acetyl-5-methoxytryptamine, J. Can, Anal. Sci. Spectrosc. 53 149-160.
- Günay, N., Pir, H., Atalay, Y. 2011. L-Asparaginyum Pikrat Molekülünün Spektroskopik Özelliklerinin Teorik Olarak İncelenmesi. SAÜ Fen Edebiyat Dergisi, 1, 15-32
- Haken, H., And Wolf, H., C., 2000. Atom ve Kuantum Fiziđi, Çeviri: Okur, G., Değişim Yayınları, 345-350.
- Jefferey G.A., Seanger W., Hydrogen Bonding İn Biological Structures, New York, 1991.
- Jensen, F., 1999. Introduction to Computational Chemistry”, John Wiley and Sons Inc., NewYork, 5-67.
- Kim In J., Yong Kim, H., Young S., K., Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 313–314 426–430, (2008).
- Koch, W., 2000. Holthausen, M. C., “A Chemist’s Guide to Density Functional Theory”, Wiley-VCH, Amsterdam, 40-90.
- Kohn, W., Sham, L.J. 1965. Self consistent equations including exchange and correlation affects. Physical Review, 140 (4A), 1113-1138.
- Koopmans, T., 1934. Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den Einzelnen Elektronen Eines Atoms, Physica 1104-113.
- Kumar R., Nath M., Tyrrell D.J., Design And Synthesis Of Novel 5substituted Acyclic Pyrimidine Nucleosides As Potent And Selective İnhibitor Of Hepatitis B Virus., J. Med. Chem., 2002; 45, 2032–2040.
- Leung S. Y., Lam W., Zhu N., Yam W., (2011), Republic of China Sains Malaysiana 40(2) 173–176.

- Masterson W. L., Hurley C. N., Chemistry, Principles And Reactions, Saunders Golden Sunburst Series, New York, 1998; 980.
- Mobinikhaledi, A., Foroughifar, N., Goodarzi, F., 2004. Phosphorus, Sulfur, and Silicon. 179, 507– 512.
- Moreno Y., Belmar J., Brovelli F., Buljan A., Pena O., Moreno L., 2008 'Electrochemical and Computational Study of Copper (II) Alkylpyrazolone Based Enamine Complex' J. Chil. Chem. Soc., 53, N° 4.
- Niu, Y., S. Feng, Y. Ding, R. Qu, D. Wang, and J. Han, 1982–1993, 2010. Theoretical investigation on sulfur-containing chelating resinivalent metal complexes, International Journal of Quantum Chemistry, vol. 110, no. 10, pp.
- Özbek, N. Mamaş S., Erdoğan, T. Alyar S., Kaya, K. Karacan N., 2018. Synthesis, characterization, DFT studies of piperazine derivatives and its Ni(II), Cu(II) complexes as antimicrobial agents and glutathione reductase inhibitors, Journal of Molecular Structure doi: 10. 1016 /bj. molstruc. 2018.06.076.
- Peng, C.; Ayala, P. Y.; Schlegel, H. B.; and Frisch, M. J., 1996. Using Redundant Internal Coordinates to Optimize Equilibrium Geometries and Transition States, J. Comp. Chem., 17: 49-56.00.
- Petrova P., Ivanov P., Marcheva Y., Tomova R., 2013. Estimation of energy levels of new Iridium cyclometalated complexes via cyclic voltammetry, Bulgarian Chemical Communications, Volume 45, Special Issue B pp. 159-164.
- Prabakaran P., Robert J.J., Muthgah P.T., Bocellg G., Righi L., Aminopyrimidine-Carboxylate Interactions In Trimethoprim Maleate, An Antifolate Drug, Acta Crystallogr. C., 2001; 57, 459–461.
- Ram, V.J.; Haque N., 1995. Synthesis Of Functionalized Pyrazolo [3,4-D] Pyrimidine As Potential Leishmanicides. Indian J. Chem. 34b, 521– 524.

- Roy, S., Gayen, P., Rajat Saha, Mondal T., K., Chittaranjan Sinha, (2014).
Inorganica Chimica Acta 410 202–213
- Roy R. K., K. Choho, F. De Proft, Geerlings, P., 1999. Carbonyl compounds using density functional theory-based local and global reactivity descriptors, *J. Phys. Org. Chem.* 12 503-509.
- San-Felix, A., Velazquez, S., Perez-Perez, M.J., Balzarng, J., De Clercq, E., Canarasa, M.J., 1994. Novel Series Of Tsao-T Derivatives. Synthesis And Anti-Hiv-1 Activity Of 4-, 5- And 6- Substituted Pyrimidine Analogues, *J. Med.Chem.*, 37: 453–460.
- Saladino R., Ciambecchini U., Maga G., Mastromarino P., Conti C., Botta M., A 2002. New And Efficient synthesis of substituted 6[(2"-dialkylamino)ethyl] pyrimidine and 4, N,N-dialkyl-6-vinylcytosine derivatives and evaluation of their anti-Rubella activity. *Bioorg. Med. Chem.*, 2143–2153.
- Shafiee A., Salleh M., Yahaya M., 2011 ‘Determination of HOMO and LUMO of [6,6]-Phenyl C61-butyric Acid3-ethylthiophene Ester and Poly (3-octylthiophene-2, 5-diyl) through Voltametry Characterization’ *Sains Malaysiana* 40(2), 173–176
- Skoog, D.A., Holler, F.J. and Nieman, T.A. 1998. Principles of Instrumental Analysis. Saunders College Publishing, Philadelphia.
- Sun, X., X., Yang, G., C., Sun S., Na-Na Ma, Yong-Qing Qiu, *Journal of Organometallic Chemistry* 696 (2011) 3384-3391
- Shoeib, T. and Sharp, B.L., 2009. A structural and free energy analysis of Ag⁺ complexes to five small peptides”, *Inorganica Chimica Acta*, vol.362, pp.1925 1934.
- Sundaraganesan, N., Sathesh Kumar, K., Meganathan, C., Dominic Joshua, B., 2006. Vibrational spectroscopy investigation using ab initio and density functional theory analysis on the structure of 2-amino-4,6-dimethoxypyrimidine, *Spectrochimica Acta*, 65, 11861196.

- Tezcan, H. ve Tokay, N., 2010. Synthesis, spectroscopy, and quantum-chemical calculations on 1-substituted phenyl-3,5-diphenylformazans, *Spectrochimica Acta Part A*, vol.75, pp.54-60.
- Thorn, H. Dunning Jr., 1988. Gaussian Basis Sets For Use In Correlated Molecular Calculations. I. The Atoms Boron Through Neon And Hydrogen.
- Tüzün, N.Ş., 2002. Analysis of the Radical Polymerizability of Diallyl Monomers, *PhD Thesis*, Boğaziçi University.
- Xiaohong, L., Ruizhoua, Z., Xianzhoub Z., 2010. Computational study of imidazole derivative as high energetic materials, *Journal of Hazardous Materials* Volume 183, Issues 1–3, 622-631.
- Yadav, B.S., Singi Vir., 1999. *Spectrochimica Acta, Part A*, 55, 1267.
- Yılmaz, F., 2011. Quantum Chemical Studies On Some Imidazole Derivatives of Metal Complexes, *Msc Thesis*, University of Afyon Kocatepe

ÖZGEÇMİŞ

1983 yılında Gaziantep’te doğdum. İlk ve orta öğrenimimi Gaziantep’te tamamladım. 2007 yılında Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünden mezun oldum. 2011 yılında Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Analitik Kimya yüksek lisans programından mezun oldum. 2011 yılında Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya doktora programında eğitime başladım.

