İki Foton Soğurma Uygulamaları İçin Tetraarilazadipirometen Bileşiklerinin Dört Koordineli Geçiş Metal Komplekslerinin Dizayn Edilmesi, Sentezi ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi

Program Kodu: 3001

Proje No: 214Z192

Proje Yürütücüsü:

Prof. Dr. Mustafa Hayvalı

Araştırmacı:

Doç. Dr. Halime Gül YAĞLIOĞLU

MART 2016

ANKARA

ÖNSÖZ

Son yıllarda iki foton soğurma (TPA) özelliği gösteren malzemelere yönelik ilgi oldukça artmıştır. TPA özelliği gösteren malzemeler gözlendiği dalga boyuna bağlı olarak önemli uygulama alanlarına sahiptir. Bunlara,optik haberleşme dalga boyları olan 1300-1550 nm arası dalga boylarında optik sınırlama ve optik sinyal düzleştirilmesi, 800-900 nm dalga boylarında da biyolojik görüntüleme ve fotodinamik terapi örnek olarak verilebilir.

Proje kapsamında, iyi iki foton soğurma özelliği gösteren ve bu özelliğin arttırılması için yeni azadipirometengeçiş metali kompleksleri tasarlanmış ve sentezleri gerçekleştirilmiştir. Sistematik olarak sentezlenen azadipirometenligandları ve bunların geçiş metali komplekslerinin elektron aktarım mekanizmaları ve TPA özellikleri çalışılmıştır.

Bu projede yürütücü olarak Prof Dr. Mustafa HAYVALI, araştırmacı olarak da Doç. Dr. H. Gül YAĞLIOĞLU görev almıştır. TÜBİTAK tarafından desteklenen bu projede ödemeler ve destekler zamanında ve düzenli olarak yapılmıştır. Desteklerinden dolayı TÜBİTAK'a teşekkür ederiz.

İÇİNDEKİLER

ÖZET..... 1

ABSTRACT..... 2

1. GİRİŞ..... 3

2. GENEL BİLGİLER..... 5

2.1. Tetraarilazadipirometen Bileşikleri..... 5

2.1.1 Tetraarilazadipirometen Bileşiklerinin Sentezi 7

2.1.2 Tetraarilazadipirometen Bileşiklerinin Metal Kompleksleri..... 7

2.2. Doğrusal ve Doğrusal Olmayan Optik 10

2.2.1 Doğrusal Soğurma.....10

2.2.2.Doğrusal Olmayan Soğurma.....11

2.2.3.İki Foton Soğurma 11

2.2.4 Uyarılmış Durum Soğurması 13

2.2.5. Uyarılmış Durumların Sonlanması.....13

3. GEREÇ VE YÖNTEM.....14

3.1. Bileşiklerin Sentezi 14

3.1.1.Kullanılan Cihazlar 14

3.1.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Saflaştırılması 14

3.2. Sentez Yöntemi 14

3.2.1. 3-diaril-2-propenon (Kalkon) türevlerinin sentez yöntemi.....14

3.2.2. 1,3-diaril-4-nitro-butan-1-on (Nitrolama) türevlerinin sentez yöntemi.....15

3.2.3. Tetraarilazadipirometen türevlerinin sentez yöntemi.....15

3.2.4. Metal komplekslerinin sentez yöntemi.....16

3.3.Bileşiklerin Soğurma Spektrumlarının Ölçülmesi 16

3.4. Bileşiklerin Doğrusal Olmayan Optik Özelliklerinin Belirlenmesi 17

3.4.1. Açık Yarık Z-Tarama Deney Düzeneği.....17

3.4.2. Açık yarık Z-tarama deney sonuçlarının arıtılması.....18

3.5. Ultra hızlı pompa gözlem spektroskopisi.....18

3.5.1. Metal kompleks bileşiklerinde elektronların uyarılmış seviyede kalma ömürlerinin belirlenmesi.....19

3.5.2. Ultra hızlı pompa gözlem spektroskopi deneylerinin sonuçlarının değerlendirilmesi 20

3.6. DFT Hesaplamalarının Yapılması 21

4. DENEYSEL BÖLÜM.....22

4.1 Kalkon Türevlerinin Sentezi 23

4.1.1. 3-(4-metilfenil)-1-fenilprop-2-en-1-on (1a) 23

4.1.2 3-(4-metoksifenil)-1-fenilprop-2-en-1-on (2a).....24

4.1.3 3-(1-naftil)-1-fenil-2-propen-1-on (3a).....24

4.2 Kalkon Türevlerinin Nitrolanması 24

4.2.1 3-(4-metilfenil)-4-nitro-1-fenilbutan-1-on (1b).....24

4.2.2 3-(4-metoksifenil)-4-nitro-1-fenilbutan-1-on (2b) 25

4.2.3 3-(1- naftilfenil)-4-nitro-1-fenilbütan-1-on (3b) 25

4.3 Azadipirometen Ligandlarının Sentezi.....26

4.3.1. [3-(4-metilfenil)-5-fenil)-1H-pirol-2-il][3-(4-metilfenil)-5-fenilpirol-2-iliden]amin (L^1).....26

4.3.2. [3-(4-metoksifenil)-5-fenil)-1H-pirol-2-il][3-(4-metoksifenil)-5-fenilpirol-2-iliden]amin (L^2) 27

4.3.3. [(3-(1-naftil)-5-fenil)-1H-pirol-2-il)]-[(3-(1-naftil-5-fenilpirol-2-iliden)]amin (L^3).....27

4.4. Tetraarilazadipirometen Metal Komplekslerinin Sentezi 28

4.4.1. Bis[3,5-bis(4-metilfenil)-1H-pirol-2-il-3,5-bis(4-metilfenil)-2-ilidenamin]kobalt(II) [$Co(L^1)_2$] 28

4.4.2. Bis[3,5-bis(4-metilfenil)-1H-pirol-2-il-3,5-bis(4-metilfenil)-2-ilidenamin]nikel(II) [$Ni(L^1)_2$] 28

4.4.3. Bis[3,5-bis(4-metilfenil)-1H-pirol-2-il-3,5-bis(4-metilfenil)-2-ilidenamin]bakır(II) [$Cu(L^1)_2$] 28

4.4.4. Bis[3,5-bis(4-metilfenil)-1H-pirol-2-il-3,5-bis(4-metilfenil)-2-ilidenamin]çinko(II) [$Zn(L^1)_2$] 29

4.4.5. Bis[(3,5-(4-metoksifenil)-1H-pirol-2-il)(3,5-(4-metoksifenil)-2-iliden] amin]kobalt (II) [$Co(L^2)_2$] 29

4.4.6. Bis[(3,5-(4-metoksifenil)-1H-pirol-2-il)(3,5-(4-metoksifenil)-2-iliden] amin]nikel (II) [$Ni(L^2)_2$].....29

4.4.7. Bis[(3,5-(4-metoksifenil)-1H-pirol-2-il)(3,5-(4-metoksifenil)-2-iliden] amin]bakır (II) [$Cu(L^2)_2$] 29

4.4.8. Bis[3,5-bis(4-metoksifenil)-1H-pirol-2-il-3,5-bis(4-metoksifenil)-2-ilidenamin] çinko(II) [$Zn(L^2)_2$] 30

4.4.9. Bis[3,5-bis(1-naftil)-1H-pirol-2-il-3,5-bis(1-naftil)-2-ilidenamin]kobalt(II) [$Co(L^3)_2$] 30

4.4.10. Bis[3,5-bis(1-naftil)-1H-pirol-2-il-3,5-bis(1-naftil)-2-ilidenamin]nikel(II) [Ni(L^3)$_2$].....30
4.4.11. Bis[3,5-bis(1-naftil)-1H-pirol-2-il-3,5-bis(1-naftil)-2-ilidenamin]bakır(II)[Cu(L^3)$_2$] 30
4.4.12. Bis[3,5-bis(1-naftil)-1H-pirol-2-il-3,5-bis(1-naftil)-2-ilidenamin]çinko(II) [Zn(L^3)$_2$] 31
5. BULGULAR 31
BİLEŞİKLERİN YAPI ANALİZLERİ 31
5.1 ^{1}HNMR Spektrumları 31
5.2. ^{13}C-NMR Spektrumları 39
5.3. IR Spektrumları 43
5.4 Kütle Spektrumları 49
5.4.1 Ligandların Kütle Spektrumları 49
6. Örneklerin Doğrusal Soğurma Spektrumları.....56
7. Örneklerin Ultra Hızlı Pompa Gözlem Spektroskopi Deneyi Sonuçları 57
8. Örneklerin Açık Yarık Z-Tarama Sonuçları.....60
9. Co(L^2)$_2$ ve ZnL^2)$_2$ komplekslerinin fotofiziksel özelliklerinin DFT hesaplamaları.....62
10. TARTIŞMA/SONUÇ 63
REFERANSLAR.....68
TÜBİTAK 70
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU.....70

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1Tetraarilazadipirometen bileşiğinin sentezi 5
Şekil 2.2Tetraarilazadipirometen bileşiğinin ana iskeleti 6
Şekil 2.3 Tetraarilazadipirometen bileşiğinin kompleksleri 6
Şekil 2.4 Tetraarilazadipirometen bileşiğinin sentezi (I. Yöntem) 7
Şekil 2.5Tetraarilazadipirometen bileşiğinin sentezi (II. Yöntem) 7
Şekil 2.6 Tetraarilazadipirometen bileşiğinin üç koordineli metal kompleksleri 8
Şekil 2.7 Dört koordineli tetraariazadipirometen kompleksleri 8
Şekil 2.8 Altı koordineli Re(I) kompleksi 9
Şekil 2.9 Işığın madde içerisindeki doğrusal soğurması 10
Şekil 2.10 İki foton soğurması 12
Şekil 2.11 Jablonski diyagramı 13
Şekil 3.1 Kalkon türevlerinin sentez yöntemi 15
Şekil 3.2 Kalkon bileşiklerinin nitrolanması 15
Şekil 3.3 Tetraarilazadipirometen türevlerinin sentez yöntemi 15
Şekil 3.4 Tetraarilazadipirometen türevlerinin metal komplekslerinin genel sentezi 16
Şekil 3.5 Açık yarık Z-tarama deney düzeneği 17
Şekil 3.6 Pompa-gözlem spektroskopisi deney düzeneğinin şematik gösterimi 20
Şekil 3.7 SurfaceXplorer programının ekran görüntüsü 21
Şekil 4.1 Genel sentez şeması 22
Şekil 4.2 Tetraarilazadipirometen türevlerinin metal komplekslerinin sentezi 28
Şekil 5.1 Bileşik **L^1** in ^{1}H NMR spektrumu 35
Şekil 5.2 Bileşik **L^2** nin ^{1}H NMR spektrumu 35
Şekil 5.3 Bileşik **L^3** ün ^{1}H NMR spektrumu 36
Şekil 5.4 Bileşik Ni(L^1)$_2$ nin ^{1}H-NMR spektrumu 36
Şekil 5.5 Bileşik Zn(L^1)$_2$'nin ^{1}H-NMR spektrumu 37
Şekil 5.6 Bileşik **[Ni(L^2)$_2$]'**nin ^{1}H-NMR spektrumu 37
Şekil 5.7 Bileşik **[Zn(L^2)$_2$]'**nin ^{1}H-NMR spektrumu 38
Şekil 5.8 Bileşik [Ni(L^3)$_2$] 'nin ^{1}H-NMR spektrumu 38
Şekil 5.9 Bileşik [Zn(L^3)$_2$] 'nin ^{1}H-NMR spektrumu 39
Şekil 5.10 Bileşik **L^1** in ^{13}C NMR spektrumu 40
Şekil 5.11 Bileşik **L^2** nin ^{13}C NMR spektrumu 40
Şekil 5.12 Bileşik **L^3** ün ^{13}C NMR spektrumu 41
Şekil 5.13 Bileşik [Zn(L^1)$_2$]'nin ^{13}C NMR spektrumu 41
Şekil 5.14 Bileşik [Zn(L^2)$_2$]'nin ^{13}C NMR spektrumu 42
Şekil 5.15 Bileşik [Zn(L^3)$_2$] 'nin ^{13}C NMR spektrumu 42
Şekil 5.16 Bileşik L^1 in IR spektrumu 44
Şekil 5.17 Bileşik **$L^{2,}$**nin IR spektrumu 44
Şekil 5.18 Bileşik **L^3** ün Yapı Analizi 45
Şekil 5.19 Bileşik **Co(L^1)$_2$**'nın IR spektrumu 45
Şekil 5.20 Bileşik **Ni(L^1)$_2$**'nın IR spektrumu 45
Şekil 5.21 Bileşik Cu**(L^1)$_2$**'nın IR spektrumu 46
Şekil 5.22 Bileşik Zn**(L^1)$_2$**'nın IR spektrumu 46
Şekil 5.23 Bileşik Co**(L^2)$_2$**'nın IR spektrumu 46
Şekil 5.24 Bileşik Ni**(L^2)$_2$**'nın IR spektrumu 47
Şekil 5.25 Bileşik Cu**(L^2)$_2$**'nın IR spektrumu 47
Şekil 5.26 Bileşik Zn**(L^2)$_2$**'nın IR spektrumu 47
Şekil 5.27 Bileşik Co**(L^3)$_2$**'nın IR spektrumu 48
Şekil 5.28 Bileşik Ni**(L^3)$_2$**'nın IR spektrumu 48
Şekil 5.29 Bileşik Cu**(L^3)$_2$**'nın IR spektrumu 48

Şekil 5.30 Bileşik Zn**(L^3)$_2$**'nın IR spektrumu 49
Şekil 5.31 Bileşik **L^1**' in Kütle spektrumu 51
Şekil 5.31 Bileşik (L^3)'nin Kütle spektrumu 51
Şekil 5.32 Co(L^1)$_2$ kompleksinin yüksek çözünürlüklü kütle spektrumu 52
Şekil 5.33 Ni(L1)2 kompleksinin yüksek çözünürlüklü kütle spektrumu 52
Şekil 5.34 Cu(L^1)$_2$kompleksinin yüksek çözünürlüklü kütle spektrumu 52
Şekil 5.35 Zn(L^1)$_2$kompleksinin yüksek çözünürlüklü kütle spektrumu 53
Şekil 5.37 Ni(L^2)$_2$ kompleksinin yüksek çözünürlüklü kütle spektrumu 53
Şekil 5.39 Zn(L^2)$_2$ kompleksinin yüksek çözünürlüklü kütle spektrumu 54
Şekil 5.40 Co(L^3)$_2$ kompleksinin yüksek çözünürlüklü kütle spektrumu 54
Şekil 5.41 Ni(L^3)$_2$ kompleksinin yüksek çözünürlüklü kütle spektrumu 55
Şekil 5.42 Cu(L^3)$_2$ kompleksinin yüksek çözünürlüklü kütle spektrumu 55
Şekil 5.43 Zn(L^3)$_2$ kompleksinin yüksek çözünürlüklü kütle spektrumu 55
Şekil 6.1 Metilfenil yan grup içeren ligand ve M(L^1)$_2$metal komplekslerinin doğrusal soğurma spektrumları 56
Şekil 6.2 metoksifenil yan grup içeren ligand ve **M(L^2)$_2$**metal komplekslerinin doğrusal soğurma spektrumları 57
Şekil 6.3 Naftil yan grup içeren ligand ve M(L^3)$_2$ metal komplekslerinin doğrusal soğurma spektrumları 57
Şekil 7.1 L^2 bileşiğinin farklı zaman gecikmeleri için doğrusal olmayan soğurma grafiği 58
Şekil 7.2 M(L^2)$_2$kompleks yapılarının farklı zaman gecikmeleri için doğrusal olmayan soğurma grafikleri 59
Şekil 7.3 M(L^2)$_2$kompleksyapılarının dolu ve dolu olmayan *d* orbitallerinin zamana bağlı doğrusal olmayan soğurma üzerine etkisi 59
Şekil 7.4 Farklı elektron verici özelliğe sahip yan gruplarla oluşturulan Zn(L^{1-3})$_2$ metal komplekslerin doğrusal olmayan soğurmaya etkisi 60
Şekil 8.1 Co(L^{1-3})$_2$ metal komplekslerinin açık yarık Z-tarama grafikleri 61
Şekil 8.2 Zn(L^{1-3})$_2$metal komplekslerinin açık yarık Z-tarama grafikleri 61
Şekil 9.1 Co(L^2)$_2$ ve ZnL^2)$_2$ metal komplekslerinin moleküler orbitalleri ve baskın elektronik geçişleri 62
Şekil 10.1 Metal komplekslerinde metale ve yan gruba bağlı olarak gözlenen enerji transferleri 66

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 5.1 [Ni(L^1)$_2$], [Zn(L^1)$_2$] ve [Co(L^1)$_2$] bileşiklerinin ^{1}H-NMR spektrum verileri 32
Çizelge 5.2 [Ni(L^2)$_2$], [Zn(L^2)$_2$] komplekslerinin ^{1}H-NMR spektrum verileri 33
Çizelge 5.3 [Ni(L^3)$_2$], [Zn(L^2)$_2$] komplekslerinin ^{1}H-NMR spektrum verileri 34
Çizelge 5.4 [Zn(L^1)$_2$], [Zn(L^2)$_2$], L^3 ve [Zn(L^3)$_2$] komplekslerine ait ^{13}C-NMR spektrumları 39
Çizelge 5.5 Sentezlenen bileşiklere ait IR spektrum verileri υcm^{-1} 43
Çizelge 5.6 Ligandların kütle spektrum verileri 49
Çizelge 5.7 Komplekslerin kütle spektrum verileri 50
Çizelge 10.1 Örneklerin doğrusal soğurma dalgaboylarının maksimum değerleri 64
Çizelge 10.2Örneklerin iki foton soğurma tesir kesiti değerleri 65

ÖZET

Bu projede, yüksek iki foton soğurma (TPA) özelliği gösteren azadipirometen komplekslerinin dizayn edilmesine çalışılmıştır. Bu amaçla, farklı elektron donor özelliğe ve farklı konjugasyona sahip yan gruplar içeren bileşikler sistematik olarak sentezlenmiştir. Bu bileşiklerin TPA özellikleri femtosaniye atmalı lazer-yükselteç sisteminde, açık yarık Z-tarama tekniği kullanılarak araştırılmıştır. Sentezlenen komplekslerde, TPA özelliğinin yan grupların elektron verme gücü, konjugasyon uzunluğu ve metal katyonun özelliklerine bağlı olarak değiştiği gözlemlenmiştir. Ayrıca, bileşiklerin soğurma özelliklerindeki değişimleri anlayabilmek için ultra hızlı pompa gözlem spektroskopi tekniğinden yararlanılmıştır. Yan grupların elektron verici özellikleri ve konjugasyon arttıkça molekül için yük transferinin arttığı tespit edilmiştir. Molekül içi yük transferinin artması aynı zamanda bileşiğin TPA özelliğini de arttırmaktadır.Elde edilen bu sonuçlar sayesinde sentezlenen bileşiklerde TPA özelliği arttırılmıştır. Elde edilen kompleks yapıların, literatürdeki komplekslerden daha iyi TPA özelliği gösterdiği belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler

Azadipirometen, Azadipirometen metal kompleksleri, İki foton soğurma, Moleküler içi yük transferi, Ultra hızlı pompa gözlem spektroskopisi

ABSTRACT

In this project, novel azadipyyromethene complexes were designed and two photon absorption (TPA) properties were studied. These complexes were synthesized systematically with various side groups with different electron donor properties and conjugation length.TPA properties of compounds were investigated with femtosecond pulsed laser system and open aperture Z-scan technique. It was found that TPA propertieschange with increasing electron donor, conjugation length and properties of metal cation for studied complexes. Further, in order to understand changes on absorption properties of complexes, ultrafast pump probe spectroscopy experiments were performed.Increasing electron donating properties and conjugation provided occurrence of intramolecular charge transfer. Two photon absorption property wasincreased by intramolecular charge transfer of these complexes. It was found that designed new complexes exhibit higher TPA properties than similar complexes in literature.

Keywords:

Azadipyrromethene, Azadipyrromethene metal complexes, Two photon absorption, Intramolecular charge transfer, Ultrafast pump probe spectroscopy

1. GİRİŞ

Günümüzde güneş enerjisinin elektrik enerjisine dönüştürülmesinde fotofiziksel özelliklere sahip kimyasal bileşikler önemli bir yer tutmaktadır. Bu da gösteriyor ki, ışığın madde ile etkileşimi gelecekte birçok teknolojinin temelini oluşturacak ve günlük enerji ihtiyacımızın karşılanmasına olanak sağlayacaktır (Bessette A. ve Hanan G.S. 2014).

Işığın madde ile etkileşmesinin daha iyi anlaşılabilmesi için birçok yeni kimyasal bileşik sentezlenmekte ve bu bileşiklerin soğurma, floresans gibi özellikleri araştırılmaktadır.

Dipirometen, aza dipirometen bileşikleri ve türevleri fotofiziksel özellikleri nedeniyle ışığın madde ile olan etkileşiminin anlaşılmasında önemli kimyasal moleküllerdendir. Bu nedenle yeni bileşiklerin sentezi ve özelliklerinin aydınlatılması bu bileşiklerin ileri teknolojilerde kullanılması açısından gereklidir.

Dipirometen ve azadipirometen ligandı literatürde genellikle bor kompleksleri şeklinde yer almaktadır. Dipirometenlerin bor komplekslerine kısaca BODIPY denir. BODIPY bileşiklerinin fotokararlılığı yüksek, güçlü soğurma özelliği ve yüksek floresans kuantum verimlerine sahiptir. Bu özellikleri sayesinde ışık duyarlaştırıcı, biyofloresans probları ve lazer boyaları için pigment yapımı gibi geniş bir uygulama alanına sahiptir.

BODIPY bileşiklerinde en basit yapısında soğurma ve floresans dalga boyu 500 nm civarındadır. Aza-dipirometenlerin bor kompleksleri, BODIPY bileşikleriyle benzer fotofiziksel özelliğe sahiptir. Bu iki molekül arasındaki en keskin fark,azadipirometen bor komplekslerinin daha yakın kızıl ötesi bölgede soğurma ve floresans yapabilmesidir.

Borlu azadipirometen bileşiklerin yapılarının aydınlatılması ve kullanım alanlarının önemli araştırma konusu olmasından dolayı azadipirometenlerin metal komplekslerine de ilgi artmıştır. Özellikle çeşitli metal komplekslerinin canlı organizmadaki etkinliğinin anlaşılması bu bileşiklerin daha çok araştırılmasına olan ilgiyi artırmaktadır.

Son yapılan çalışmalarda yeni metal komplekslerinin sentezleri ve yapılarının aydınlatılması ile gelecekte bu bileşiklerin katalizör olarak ya da optik veri depolama ve elektrokromik cihazların kullanımında yer alması öngörülmektedir (Palma vd. 2009).

Proje kapsamında, iki foton soğurma özelliği uygulamaları için aromatik aldehitler (tolilaldehit, anisaldehit ve 1-naftaldehit) kullanılarak aza-dipirometen ligandları sentezlenmiştir. Daha sonra farklı elektron salıcı özelliğe sahip 4-metoksifenil, 4-metilfenil ve 1-naftil gruplarını farklı sayılarda elektron bulunduran Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) iyonları ile kompleks bileşikler hazırlanmıştır.

Bu çalışmada öncelikli amaç, literatürde ilk defa tetraarilazadipirometen bileşiklerinin metal kompleksleri sentezlenerek yük transfer özelliklerinin metalin etkisi ile modifiye edilerek iki foton soğurma özelliklerini daha da arttırmaktır. Sentezlenen bileşiklerin soğurma dalga boylarının 600-660 nm arasında değiştiği gözlenmiştir. Bu ligand ve metal kompleks bileşiklerinin doğrusal soğurma spektrumlarına göre fenil halkasının para pozisyonundaki elektron verici özelliği yüksek yan grubun soğurma spektrumunun kırmızıya kaydırdığı gözlenmiştir. 1-Naftil grubu,4-metoksifenil ve 4-metilfenil gruplara göre elektron çekici özelliği daha yüksektir. Bu nedenle 1-naftil yan gruba sahip kompleks yapıların soğurma spektrumunun mavi bölgeye kaydığı görülmektedir. Ayrıca geçiş metallerinin serbest liganda bağlanmasıyla maksimum soğurma dalga boylarına ilaveten kırmızı bölgeye kayan omuzlar mevcuttur. Bu omuzlar, ligandın π orbitalleri ile geçiş metallerin *d* orbitalleri arasında yük transferi ile olduğu düşünülmektedir (Gresser vd., 2011).

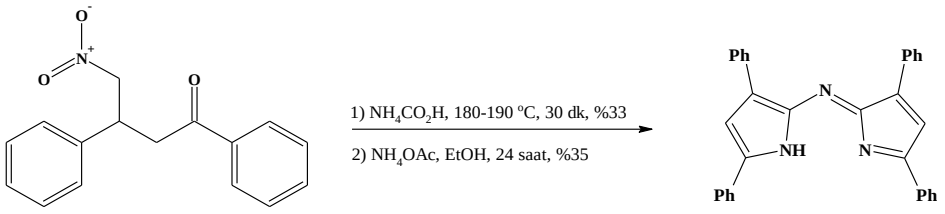
Ankara Üniversitesi Fizik Mühendisliği Bölümü ile yapılan ortak çalışmada, iki foton soğurma uygulama alanları için dört koordineli cobalt(II), nickel(II), copper(II) ve zinc(II) metallere ve elektron verici özellikleri farklı üç yan gruba sahip yeni azadipirometen kompleksleri sentezlenmiştir.Metallerin *d* orbitallerinin dolu ya da boş olmasının ve yan grupların elektron verici özelliklerinin farklı olmasının bileşiklerdeki yük transfer mekanizmalarına ve dolayısıyla iki foton soğurma özelliklerine etkileri araştırılmıştır. Bu özellikleri araştırmak için açık yarık Z-tarama ve ultra hızlı pompa gözlem spektroskopi tekniği kullanılmıştır. Proje başvurusu sırasında öngörülememiş olmasına rağmen bu deney sonuçlarını desteklemek amacı ile yoğunluk fonksiyon teori (DensityFunctionalTheory- DFT) hesaplamaları yapılmış ve deneysel sonuçların doğru olduğu kanıtlanmıştır. DFT hesaplamaları için proje araştırma grubunun daha önceden ortak bilimsel çalışmalar yaptığı Çin- Dalian Üniversitesi'nden destek alınmıştır. Ultra hızlı doğrusal olmayan soğurma spektrumları, ligand ve metal atomları arasından gerçekleşen molekül içi yük transferinin varlığını gösteren önemli kanıtlar içermektedir. Bileşiklerde gerçekleşen molekül içi yük transferi metallerin *d* orbitallerinin dolu ya da boş olmasına oldukça bağlıdır. Tetraarilazadipirometen metal kompleksleri etkin yük transferlerine sahip olduklarından

dolayı 800 nm dalga boyunda iyi iki foton soğurma özelliği göstermektedirler. En yüksek iki foton soğurma tesir kesiti değeri **$Zn(L^2)_2$**kompleksi için 2690 GM ve **$Co(L^3)_2$** kompleksi için ise 2374 GM olarak ölçülmüştür.

2. GENEL BİLGİLER

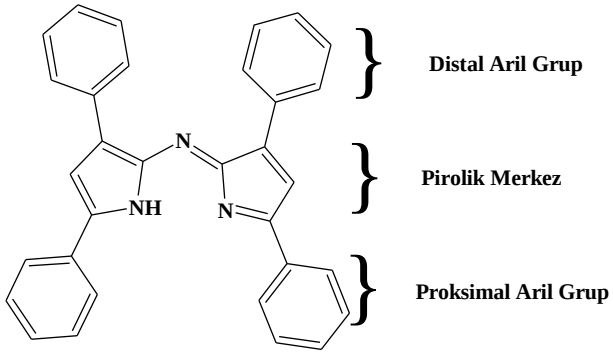
2.1. Tetraarilazadipirometen Bileşikleri

Tetraarilazadipirometenbileşiği ilk kez 1943 yılında Maurice A. ThoroldRogerstarafından sentezlenmiştir. Rogers, mavi renkli boyar maddeyi 1,3-difenil-4-nitro-butan-1-on bileşiğini amonyum format yada diğer azot ihtiva eden bileşikler ile çözücüsüz ortamda 180-190 ^oC sıcaklıklardaki reaksiyonu sonucu %33 verimle elde etmeyi başarmıştır (Rogers, 1943). Günümüzde tetraarilazadipirometen bileşikleri alkol (EtOH, MeOH, BuOH) ortamında sentezlenmektedir (Batat, 2011). Çünkü; alkol ortamında tetraarilazadipirometen bileşiklerinin çökmesi saflaştırma işlemlerini kolaylaştırırken, sentez veriminin artmasını sağlamaktadır. Ayrıca amonyak kaynağı olarak amonyum asetat kullanılması sentez verimini artıran bir başka etkendir. 2011 yılında gerçekleştirilen bir çalışmada, 1,3-difenil-4-nitro-butan-1-on bileşiği EtOH içerisinde, amonyum asetat ile 24 saat kaynatılması ile tetraarilazadipirometen bileşiği %35 verimle elde edilmiştir (Şekil 2.1) (Batat, 2011).



Şekil 0.1Tetraarilazadipirometen bileşiğinin sentezi

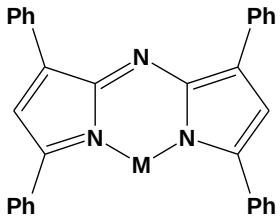
Tetraarilazadipirometen bileşiği, pirolik bir merkeze bağlı dört aril grubundan oluşmaktadır. Pirolik merkeze yakın aril gruplar “proksimal”, uzak aril gruplar ise “distal” olarak adlandırılmaktadır. Bu yapı tetraarilazadipirometen bileşiği için ana iskeleti oluşturmaktadır (Şekil 2.2) (Gao vd. 2012).



Şekil 0.2 Tetraarilazadipirometen bileşiğinin ana iskeleti

Tetraarilazadipirometen bileşikleri görünür bölge spektrumunun yakın kızıl ötesi bölgesinde yer almaktadır. Bu sayede, bileşik koyu mavi ile mor renkli bir boyar madde özelliği kazanmaktadır. Bileşiğin soğurma bandı 600 nm civarındadır ve bu değer büyük oranda aril gruplarına bağlı yan gruplarile değiştirilebilmektedir. Bu yan grupların proksimal bölgede bulunduğu tetraarilazadipirometen bileşiklerinde soğurma bandının daha fazla etkilendiği bilinmektedir (Bessette vd. 2014). Özellikle elektron salıcı gruplar bu bölgede soğurma bandını kırmızı bölgeye, elektron çekici gruplar ise mavi bölgeye kaydırmaktadır.

Günümüzde tetraarilazadipirometen bileşiklerine olan ilgi hızlı bir şekilde artmaktadır. Bu durumun nedeni büyük oranda bileşiğin BF_2 ve çeşitli metal komplekslerinin iyi fotofiziksel özellikler göstermesidir (Grossi vd. 2012).

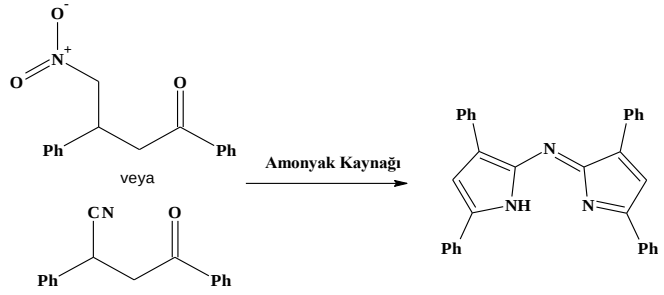


M: BF_2, $B(OR)_2$, Ni, Co, Cu, Zn, Au, Ag

Şekil 0.3 Tetraarilazadipirometen bileşiğinin kompleksleri

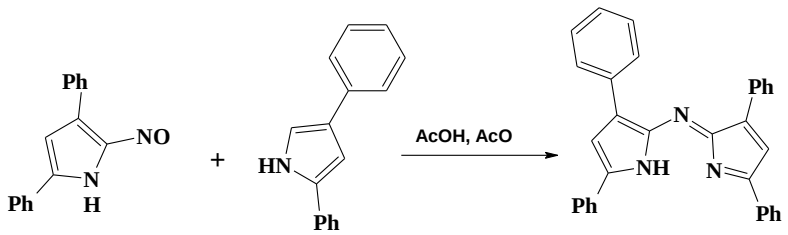
2.1.1 Tetraarilazadipirometen Bileşiklerinin Sentezi

Tetraarilazadipirometen bileşikleri iki yöntem ile sentezlenebilmektedir. İlk yöntem; diaril-γ-nitro-keton veya diaril-γ-siyano-keton türevlerinin amonyum kaynakları (amonyum asetat, amonyum format) ile reaksiyonu sonucu elde edilir (Şekil 2.4).



Şekil 0.1Tetraarilazadipirometen bileşiğinin sentezi (I. Yöntem)

İkinci yöntem; 2,4-diarilpirol ve bunun 5-nitrozo türevinin kondenzasyonu ile elde edilir (Şekil 2.5). Bu yöntem genellikle ansimetriktetraarilazadipirometen bileşiklerinin sentezinde kullanılmaktadır. Ancak bu yöntem ile simetrik yapıda tetrarailazadipirometenbileşikleride sentezlenebilmektedir (Loudett ve Burgess, 2007).



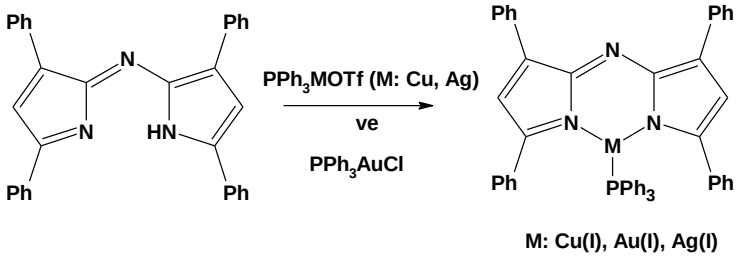
Şekil 0.2 Tetraarilazadipirometen bileşiğinin sentezi (II. Yöntem)

2.1.2 Tetraarilazadipirometen Bileşiklerinin Metal Kompleksleri

Tetraarilazadipirometen bileşikleri literatürde farklı koordinasyon sayılarına sahip metal kompleksleri yer almaktadır. Bunlar; üç koordinasyonlu bakır(I), gümüş(I), altın(I), dört koordinasyonlu kobalt(II), bakır(II), nikel(II), çinko(II) ve altı koordinasyonlu trikarbonil renyum(I)bipiridin ve fenantrolinkompleksleridir (Teets vd. 2007, Palma vd. 2009, Partyka vd. 2009, Gao vd. 2012).

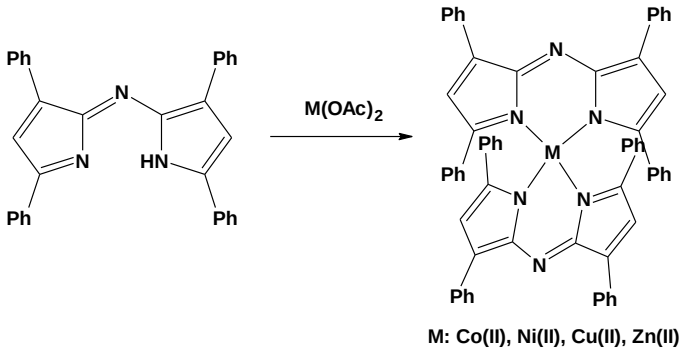
Üç koordineli tetraarilazadipirometenkompleksleri 2007 yılında Teets ve ark. tarafından 1:1 (metal:Ligand) oranında sentezlenmiştir. Sentezler diizopropiletilamin ve metallerin trifenilfosfin

tuzları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tetraarilazadipirometen bileşiğinde bulunan azot atomlarına ilave olarak üçüncü koordinasyon trifenilfosfin grubu ile sağlanmıştır (Şekil 2.6). Çalışmada Ag(I) ve Cu(I) bileşikleri beklendiği gibi üç koordinasyonlu iken, iki koordinasyon yapmaya yatkın Au(I) kompleksinin üç koordineli olduğu belirlenmiştir. Bu çalışma, tetrarilazadipirometen bileşiklerinin metal kompleksleri ile ilgili ilk fotofiziksel verileri yer almaktadır. Cu(I), Ag(I) ve Au(I) komplekslerinin soğurma bantlarının600 nm civarında, ligandlarına göre daha kırmızı bölgede olduğu ve bileşiklerin oda sıcaklığında $CHCl_3$ çözeltisi içerisinde zayıf floresans özellik gösterdikleri belirlenmiştir (Teets vd. 2007).



Şekil 0.1 Tetraarilazadipirometen bileşiğinin üç koordineli metal kompleksleri

Dört koordineli tetraarilazadipirometenkompleksleriilk kez 1943 yılında Rogers tarafından sentezlenmesine karşın, yeterli analitik veri içermemektedir. 2008 yılında O'Shea ve grubu teteraarilzadipirometen bileşiğinin Ni(II), Co(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerini 1:2 (metal:ligand) sentezlemiş, ayrıca bu komplekslerin yapı analizini ve fotofiziksel özelliklerini açıklamışlardır. Sentezler Bu-OH içerisinde ve metallerin asetat tuzları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. (Şekil 2.7).



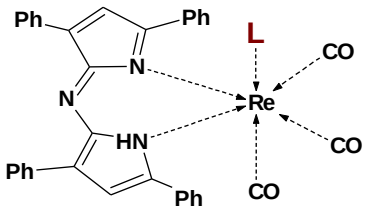
Şekil 0.2 Dört koordineli tetraariazadipirometen kompleksleri

Çalışmada, Ni(II), Zn(II) ve Co(II) komplekslerinin soğurma bandlarının 593-603 nm arasında gözlenmiştir. Cu(II) komplekslerinin ise 566 ve 640 nm dalga boylarında iki soğurma bandına

sahip olduğu bulunmuştur. Elde edilen metal komplekslerinden, diamagnetikZn(II) kompleksi için 0-10 ppmaralığında[1]HNMR spektrumu kaydedilirken, paramagnetik Cu(II) kompleksi için [1]HNMR spektrumu kaydedilememiştir. Ancak diğer paramagnetikNi(II) ve Co(II) komplekslerinin[1]HNMR spektrumlarında negatif ve pozitif bölgede sinyaller gözlenmiştir. Bu durum bileşiklerin geometrisi ile ilgilidir. Tetraarilazadipirometen bileşikleri genel olarak tetrahedral geometriye yatkındır. Ancak 1:2 (metal:ligand) komplekslerinde, yapısında yer alan fenil gruplarının sterik etkisi nedeniyle tetrahedral geometri bozulmuştur. Bu duruma ilave olarak Ni(II) metalinin kare düzlem geometriye yatkın olması, kompleksin tetrahedral ile kare düzlem geometri arasında olmasına neden olmuştur. Sonuç olarak tetraarilazadipirometen bileşiğinin Ni(II) kompleksi için -1.2 ile 61.6 ppmaralığında[1]HNMR spektrumu kaydedilebilmiştir.

Bu çalışmada O'Shea ve grubu tetraarilazadipirometen bileşiğinin +2 yüklü geçiş metalleri komplekslerinin spektral ve fotofiziksel özelliklerini araştırarak gelecekte uygulama alanlarında kullanılacak bileşiklerin tasarlanması için ön bilgileri oluşturmayı amaç edinmiştir (Palma vd. 2009).

Son olarak literatürde altı koordineli tetraarilazadipirometen bileşiğinin Rutenyum kompleksi yer almaktadır. Komplekste koordinasyon sayıları üç karbonil grubu ve L grubu ile sağlanmıştır. L grubu olarak literatürde tetrahidrofuran, piridin, tetrahidrotiyofen, N-benzilimidazol ve t-bütilizonitril grupları kullanılarak beş farklı bileşiğin sentezi gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.8) (Partyka vd. 2009).



L: tetrahidrofuan, pridin, tetrahidrotiyofen, N-benzilimidazol, t-bütilizonitril

Şekil 0.3 Altı koordineli Re(I) kompleksi

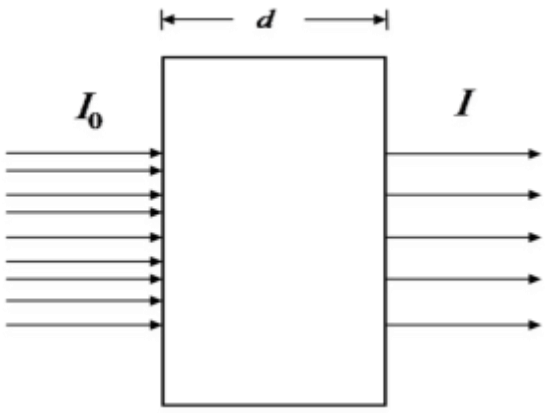
2.2. Doğrusal ve Doğrusal Olmayan Optik

2.2.1 Doğrusal Soğurma

Saydam bir ortam üzerine taban seviyesindeki elektronları birinci uyarılmış seviyeye çıkartabilecek kadar enerjiye sahip bir ışık demeti gönderildiğinde malzeme gelen ışığın bir kısmını soğurur. Bu olay doğrusal soğurmaolarak adlandırılmaktadır. Şekil 2.9'da gösterildiği gibi malzeme gelen ışığın bir kısmını soğurduğu için malzemeden geçen ışığın şiddeti malzemeye gelen ışığın şiddetinden daha küçüktür. Doğrusal soğurma Beer Lambert Yasası ile açıklanmaktadır.

$$\mathrm{I} = \mathrm{I}_0 \mathrm{e}^{-\alpha \mathrm{d}} \qquad (2.1)$$

Bu formülde; I_0 malzemeye gelen ışığın şiddetini,I malzemeden çıkan ışığın şiddetini, α doğrusal soğurma katsayısını, d malzemenin kalınlığını ifade etmektedir.



Şekil 0.1 Işığın madde içerisindeki doğrusal soğurması

Malzemelerin doğrusal olmayan soğurma özelliklerinin belirlenmesi için gerekli olan parametrelerden birisi de doğrusal soğurma katsayısıdır. Doğrusal soğurma katsayısı malzemenin düşük şiddetteki ışığa verdiği tepki olarak tanımlanabilir. Buradaki soğurma işleminde taban seviyesindeki elektronlar birinci uyarılmış seviyeye tek foton yardımıyla çıkarılırlar. Malzemeye gönderilen ışığın şiddeti doğrusal olmayan optik tepkiler için gerekli olan ışık şiddetinden çok küçük olduğunda sadece doğrusal optik olaylar gerçekleşmektedir.

Doğrusal optik;

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E} \qquad (2.2)$$

bağıntısı ile ifade edilir.Sıradan ışık kaynaklarında elektrik kutuplanma vektörü $\vec{P}$ uygulanan optik dalganın elektrik alanı $\vec{E}$ ile doğrusal olarak değişmektedir. Burada χ ortamın elektriksel alınganlığı ve ε_0 boş uzayın geçirgenliğini ifade etmektedir.

2.2.2.Doğrusal Olmayan Soğurma

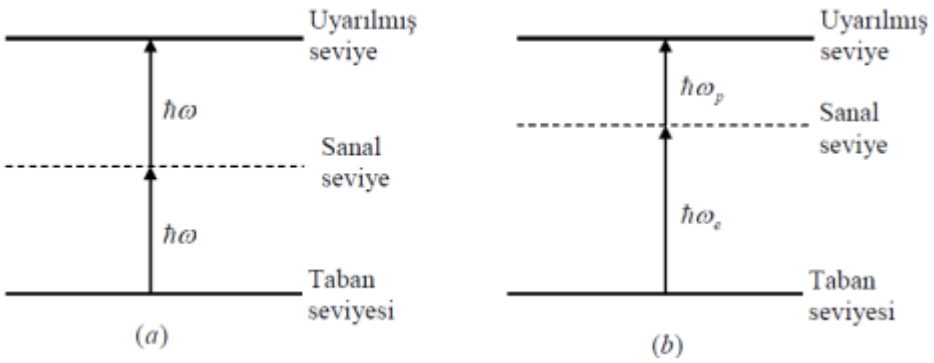
Yüksek şiddetli ışın malzeme üzerine gönderildiğinde malzemenin bazı optik özelliklerinde değişiklikler meydana gelebilir. Lazerler yardımı ile üretilen bu yüksek şiddetli ışınlar malzemenin soğurma özelliğini değiştirebilir. Yüksek şiddetlerde, bazı malzemeler birden fazla fotonu ardışık olarak soğurabilmektedir. Malzemeye gelen foton taban durumuna düşmeden ardından gelen ikinci foton yardımı ile ardışık olarak soğurulur ve bu olaya iki foton soğurması denir. Göppert-Mayer (1931) ikinci dereceden pertürbasyon teorisini kullanarak bir sistemde iki fotonlu geçiş olasılığını teorik olarak ortaya koymuştur (Sutherland, 2003).Lazerin keşfinden sonra malzemelerin geniş bir bölümünde sadece iki foton soğurması değil, ikiden çok foton soğurması (üç foton soğurması gibi) da yoğun olarak çalışılmıştır. Bu çalışmalara ek olarak, şiddetli lazer alanları tarafından indüklenen nüfuslanmanın yeniden düzenlenmesi, katılarda serbest taşıyıcıların üretilmesi, karmaşık moleküllü sistemlerde karmaşık enerji geçişleri (ardışık foton soğurması) ve uyarılmış ışıma ve soğurma da çalışılmıştır. Artan ışın şiddetine bağlı olarak geçirgenlik artıyorsa; bu olaya doyurulabilir soğurma, geçirgenlik azalıyorsa; ardışık foton soğurması, iki veya daha fazla foton soğurması, serbest taşıyıcı soğurması ve uyarılmış durum soğurması denir.

2.2.3.İki Foton Soğurma

İki foton soğurması, ilk olarak 1931 yılında Maria Göppert-Mayer tarafından doktora tezinde öne sürülmüştür (Göppert, 1931). İki fotonun ardışık olarak molekül ya da atom tarafından soğurulabileceğini öne süren bu teori 1961 yılında lazerin icadıyla ilk kez deneysel olarak doğrulanmıştır (Kaiser, 1961). 1990 yıllarında piko saniye atma süreli lazer ile kolaylıkla iki foton soğurma özelliği gözlenebilmiştir. Bunun yanı sıra, iki foton floresans mikroskobunun icadı çok fotonlu işlemlerin önemini arttırmış ve bu konudaki çalışmalara olan ilginin artmasını sağlamıştır (Marder, 2006).

Yüksek şiddetli ışık demetinden iki fotonun ardışık olarak soğurulması sonucu sistemin taban seviyesinden bir üst seviyeye geçmesi olayı iki foton soğurması olarak tanımlanır. İki foton soğurmasının gerçekleşebilmesi için malzeme üzerine gelen fotonun enerjisinin malzemenin taban durumu ile uyarılmış durumu arasındaki enerji farkının yarısına eşit ya da büyük olması gerekmektedir. İki foton soğurması şiddete bağlı bir olaydır.

İki foton soğurma iki farklı şekilde oluşabilmektedir. Birincisinde aynı ω frekansında iki fotonun ardışık olarak soğurulması sonucu taban seviyesinden rezonans seviyesine (2ω) geçiş sağlanır. İkincisinde ise ω_e ve $\omega_p$frekanslarına sahip iki foton soğurularak taban durumundan yaklaşık olarak ω_e+ $\omega_p$rezonans seviyesine geçiş sağlanır. Her iki durumda da yasak enerji aralığında sanal seviye bulunmaktadır. Bu olayın olabilmesi için de birim zamanda birim yüzeyden çok sayıda foton geçmelidir ki bu da şiddetin yeterince yüksek olması gerektiğini ifade etmektedir.Şekil 2.10'da İki foton soğurmasını açıklayan bu durumlar gösterilmiştir.



Şekil 0.1İki foton soğurması

Soğurma tesir kesiti, foton soğurulma olasılığını veren bir ifadedir. Birimi cm^2.s / foton dur. İki foton soğurma tesir kesiti (σ_2) birimi tek foton soğurma tesir kesitinden farklıdır. İki fotonsoğurmasının ilk teorisini ortaya koyması sebebiyle iki foton soğurma tesir kesiti değerleri Göppert-Mayer (GM) biriminde verilir (Göppert, 1931).

$$\sigma_2 = \frac{h\nu\beta}{(N_A d_0 \times 10^{-3})} \qquad (2.3)$$

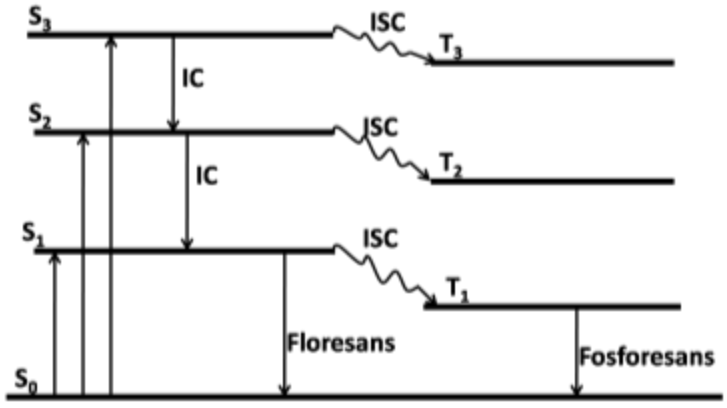
FormüldeN_AAvagadro sayısını ve d_0 molar konsantrasyonu ifade etmektedir. 1GM = 10^{-50} cm^4.s / foton dur.

2.2.4 Uyarılmış Durum Soğurması

Gelen ışığın şiddeti doyum şiddetinden çok büyük ise uyarılan seviye önemli derecede doldurulmuş olur. Çok atomlu sistemlerde enerji seviyeleri birbirlerine çok yakın bantlar halinde bulunmaktadır. Uyarılan bir elektron taban seviyesine inmeden bant içerisindeki bu seviyelerden birine hızlı bir şekilde geçiş yapabilmektedir. Ayrıca uyarılan seviyeden daha yukarıda yer alan ve elektron geçiş izinli seviyeler de bulunabilmektedir. Eğer gelen fotona yakın rezonansta olan seviyeler mevcut ise elektron taban seviyesine inmeden bir foton daha soğurarak bu daha yukarıdaki seviyelere geçiş yapabilir. Bu işlem uyarılmış durum soğurması olarak bilinir.

2.2.5. Uyarılmış Durumların Sonlanması

Uyarılmış hallerin sonlanması, ışımalı geçiş ve ışımasızgeçişolmak üzere iki farklı şekilde olabilmektedir. Elektron uyarılma enerji seviyesinden taban durumuna dönerken çevresine bir foton verir ise bu ışımalı geçiş olarak adlandırılır. Bu geçiş,floresansvefosforesansolmak üzere iki çeşittir. Daha genel bir sonlanma tipi olan ışımasızgeçişte, fazla enerji etraftaki moleküllerin titreşim, dönme ve ötelenmesine aktarılır. Bu geçiş uyarma enerjisini ısıya dönüştürür (Atkins, 1986). Uyarılmış haller ve sonlanması Jablonski diyagramı ile özetlenebilir (Şekil 2.11). S_0 ile gösterilen taban seviyesidir. S_1, S_2, S_3 ile gösterilenler ise singlet seviyelerini ifade eder. Singlet seviyeleri arasında iç dönüşüm (internal conversion- IC) ile elektron geçişleri olurken sistemler arası geçiş (intersystem crossing- ISC) ile singlet seviyelerinden T_1, T_2 ve T_3 ile gösterilen triplet seviyelerine geçişler olabilmektedir.



Şekil 0.1Jablonski diyagramı

3. GEREÇ VE YÖNTEM

3.1. Bileşiklerin Sentezi

3.1.1.Kullanılan Cihazlar

Proje kapsamında sentezlenen bileşikler silika dolgulu kolon içeren Combi Flash Rf 200 (Teledyne-Isco, Lincoln, NE) kromatografi cihazı kullanılarak saflaştırıldı. Elde edilen bileşiklerin erime noktaları, kapiler tüpler kullanılarak Gallenkamp erime noktası cihazı ile tayin edildi. IR spektrumları KBr disk üzerinden Mattson 1000 FT-IR spektrometresi ile 4000-400 cm-^{1}aralıkta kaydedildi. Bileşiklerin ^{1}H-NMRve^{13}C-NMR spektrumları Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Merkez Laboratuarından alındı. ^{1}H-NMR (400 MHz $SiMe_4$, iç standart) spektrumları ve ^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$, $SiMe_4$, iç standart) spektrumları VarianMercury 400, 400 MHz Digital FT-NMR Spektrometre cihazıı ile kaydedildi. Bileşiklerin kütle spektrumları (HRMS-TOF-ESI) Bilkent Üniversitesi Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi Laboratuvarında Agilent 6224 TOF LC/MS Spektrometre cihazı ile kaydedilmiştir.

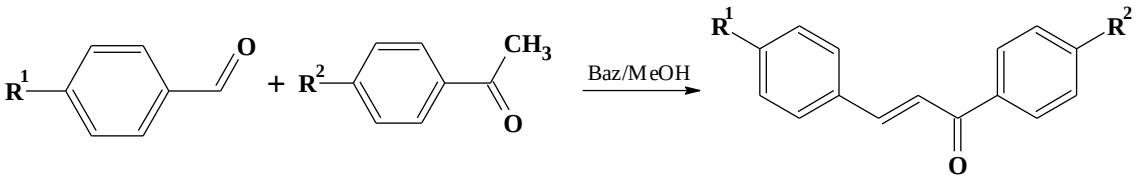
3.1.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Saflaştırılması

Tetraarilazadipirometen bileşiklerinin ve metal komplekslerinin sentezinde kullanılan kimyasal maddeler ve çözücüler Sigma-Aldrich ve Merck şirketlerinden temin edilmiştir. Kimyasal maddeler ve çözücüler kullanılmadan önce herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmamıştır.

3.2. Sentez Yöntemi

3.2.1. 3-diaril-2-propenon (Kalkon) türevlerinin sentez yöntemi

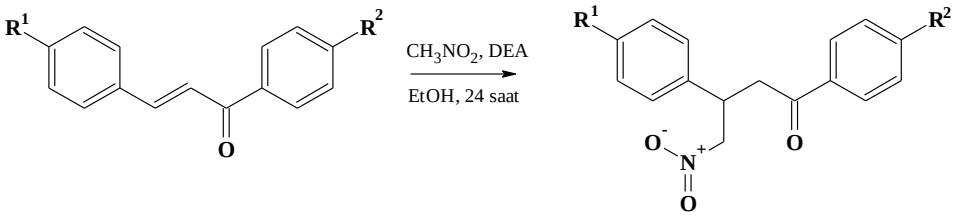
1 ekivalentaromatik aldehit ile 1 ekivalent aromatik asetofenon türevlerinin bazik ortamda kondenzasyonu ile 1,3-diaril-2-propenon ya da bilinen adı ile kalkon bileşikleri sentezlenmektedir. Bu sentez yöntemi organik kimyada Claisen-Schmidtkondensasyonu olarak bilinmektedir (Şekil 3.1).



Şekil 0.1Kalkon türevlerinin sentez yöntemi

3.2.2. 1,3-diaril-4-nitro-butan-1-on (Nitrolama) türevlerinin sentez yöntemi

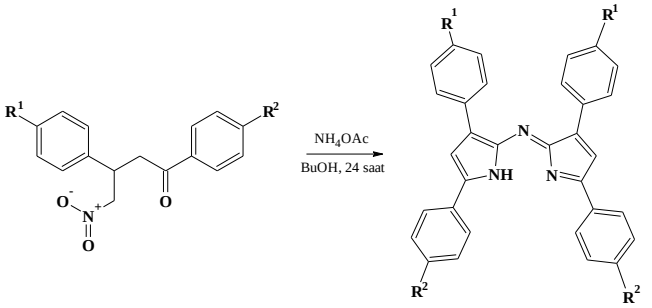
Organik kimyada α,β-doymamış esterlere nitrometanın katılma reaksiyonu Michael katılması olarak bilinmektedir. Michael katılması bilinen en eski ve en verimli karbon-karbon bağı oluşturma yöntemidir.Proje kapsamında Dietilamin bazı ve EtOH içerisinde kalkon bileşiklerinin nitrolanması gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.2).



Şekil 0.1Kalkon bileşiklerinin nitrolanması

3.2.3. Tetraarilazadipirometen türevlerinin sentez yöntemi

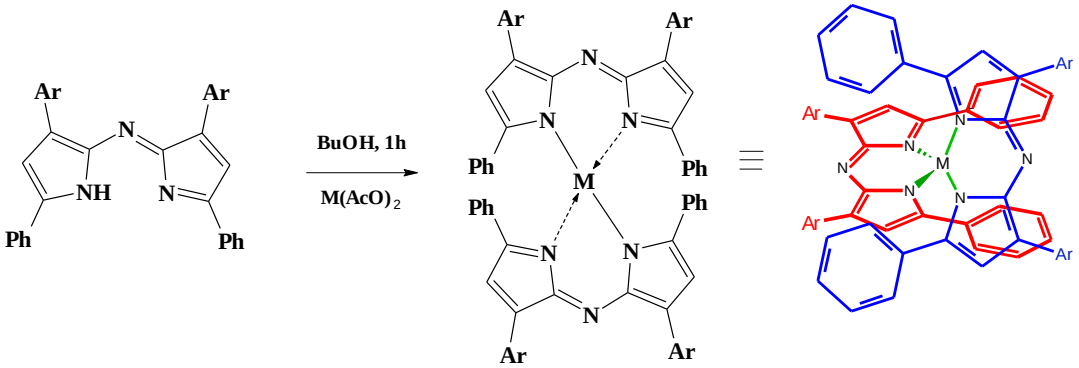
Nitrolanmış ürünler amonyak kaynağı ile çözücü veya çözücüsüz ortamda ısıtılması sonucu tetraarilazadipirometen bileşikleri sentezlenmektedir. Çözücü ortamındaki sentezlerde saflaştırma işlemlerinin kolaylığı ve verimlerin artması nedeniyle reaksiyonlar genellikle alkol içerisinde yapılmaktadır. Proje kapsamında sentezler EtOH içerisinde gerçekleştirilmiştir. Ayrıca amonyak kaynağı olarak NH_4OAc kullanılmıştır (Şekil 3.3).



Şekil 0.1Tetraarilazadipirometen türevlerinin sentez yöntemi

3.2.4.Metal komplekslerinin sentez yöntemi

Aza-dipirometen bileşiklerinin metal kompleksleri Tetraarilazadipirometenligandlarının (L^1, L^2 ve L^3)bütanol içerisinde geri soğutucu altında metal asetatlar (Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+} ve Zn^{2+} asetatları) ile reaksiyonu sonucu elde edilmiştir (Şekil 3.4). Reaksiyonlarda 1:2 (metal:ligand) stokiyometrisi kullanılmıştır. Reaksiyonun gidişatı ince tabaka kromatografisiyle takip edilmiş ve oda sıcaklığına getirilen reaksiyon karışımından metal kompleksleri süzme yoluyla ayrılmıştır. Daha ile saflaştırma için çökelek kloroform ve etil alkol karışımından kristallendirilmiştir. Proje kapsamında Ni(II), Co(II), Cu(II) ve Zn(II) metalleri, üç farklı tetraarilazadipirometen bileşiği kullanılarak toplam 12 (oniki)adet kompleksin sentezi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.4 Tetraarilazadipirometen türevlerinin metal komplekslerinin genel sentezi

3.3.Bileşiklerin Soğurma Spektrumlarının Ölçülmesi

Bu proje kapsamında sentezlenen metal kompleks bileşiklerinin doğrusal soğurma spektrumları 10 mm'likkuartz hücrelerde, Shimadzu UV-1800 spektrometresi ile alınmıştır.Bu spektrometre ile 190-1100nm arasındaki spektral bölgenin doğrusal soğurma spektrumu alınabilmektedir.

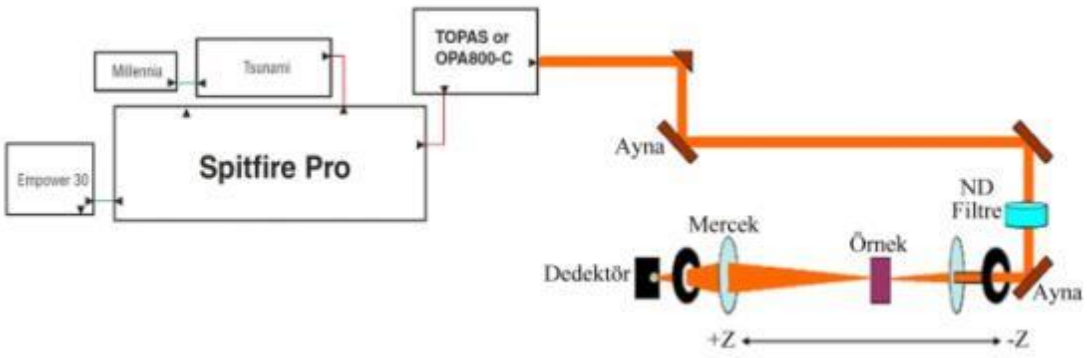
Bileşiklerin doğrusal soğurma spektrumları belirlenirken, önce referans spektrumu (baseline) almak için spektrometrenin içinde hem referans hem de malzemenin konulacağı yerlere çözücü madde dolu 10 mm kalınlığındaki kuartz hücreler konularak alınacak spektrum bölgesi taramıştır. Daha sonra malzemenin konulacağı yerden çözücü dolu hücre kaldırılıp, onun yerine aynı özelliklerde ve içerisinde örneğin çözeltisinin bulunduğu hücre konuldu ve spektrum bölgesi taranmıştır. Böylece hücreden ve çözücüden kaynaklanan soğurma spektrumuna katkıda bulunabilecek etki önlenmiş olmaktadır.

3.4. Bileşiklerin Doğrusal Olmayan Optik Özelliklerinin Belirlenmesi

3.4.1. Açık Yarık Z-Tarama Deney Düzeneği

Z-tarama tekniği doğrusal olmayan kırılma ve soğurma değişimlerini belirlemek için kullanılan yöntemlerden biridir. Bu tekniğin kolay uygulanabilir olması ve sonuçlarının rahat yorumlanabilmesi çokça tercih edilmesine neden olmaktadır. Bu teknik ilk olarak Bahae ve çalışma arkadaşları tarafından 1990 yılında keşfedilmiştir (Bahae, 1990). Bu teknikte tek ışın demeti kullanılması diğer tekniklere göre bu yöntemi daha avantajlı kılmaktadır. Açık yarık ve kapalı yarık Z-tarama tekniği olmak üzere iki çeşidi vardır. Kapalı yarık tekniğinde malzemelerin doğrusal olmayan kırılma indisleri belirlenirken, açık yarık Z- tarama tekniğinde doğrusal olmayan soğurma ve doyurulabilir soğurma etkileri belirlenebilmektedir. Doğrusal olmayan kırılma indisi değişimleri bu proje kapsamında çalışılmadığı için sadece açık yarık Z- tarama tekniğinden bahsedilecektir.

Açık yarık Z-tarama deneyi, doğrusal olmayan soğurma katsayısı (β) belirleme yöntemlerinden birisidir. Açık yarık Z-tarama tekniğinde, malzemeden geçen ışının tamamı bir mercek vasıtasıyla toplanarak detektöre gönderilir. Bu durumda farklı şiddetlere maruz bırakılan örnektedoğrusal olmayan geçirgenlik sadece doğrusal olmayan soğurma olması durumunda değişecektir. Açık yarık Z-tarama deney düzeneği Şekil 3.5'te gösterilmektedir.



Şekil 0.1 Açık yarık Z-tarama deney düzeneği

Örnek odak çevresinde hareket ettirilerek farklı şiddetlere maruz bırakılır. Odaktan uzakta iken örneğin üzerine düşen ışığın şiddeti düşük olduğundan sadece doğrusal soğurma oluşur. Malzeme doğrusal olmayan tepkinin gözleneceği şiddetin olduğu bölgeye geldiğinde (odağa yaklaştığında), doğrusal soğurmaya ek olarak doğrusal olmayan soğurma da katkıda bulunur ve

detektöre ulaşan enerjide düşüş oluşur.Bu düşüş, şiddetin en yüksek olduğu odak noktasına ulaşılıncaya kadar devam eder ve odakta detektör minimum enerjiyi ölçer. Örnek odağı geçtikten sonra şiddet tekrar azalmaya başlayacağından dolayı, detektöre ulaşan enerji giderek artmaya başlar ve tekrar doğrusal olmayan tepkinin gözlenemeyeceği bölgeye ulaşıldığında sadece doğrusal soğurma gözlenmektedir. Detektör tarafından sadece doğrusal soğurmanın olduğu anda ölçülen enerji değerleri normalize edilerek doğrusal olmayan soğurma eğrisi elde edilir.

3.4.2. Açık yarık Z-tarama deney sonuçlarının arıtılması

Bu proje kapsamında çalışılan örneklerin doğrusal olmayan optik özellikleri en küçük kareler yöntemi kullanılarak, deneysel verilerin arıtılmasıyla hesaplanmıştır. Microsoft Office Excel'de yazılan programda lazerin ω_0 odak çapı, deneyin yapıldığı dalga boyu, giriş enerjisi, atma süresi, malzemenin molar konsantrasyonu ve ışığın örnek üzerinde izlediği optik yol girilerek I_0 lazer ışınının odaktaki şiddeti hesaplanır.

$$T(I_0) = \frac{1}{1+I_0\beta l} \tag{3.1}$$

Denklem 3.1'de verilen şiddete bağlı geçirgenlik denklemiyle (Zheng, 2009) teorik ve deneysel sonuçlar en küçük kareler yöntemi kullanarak arıtılır. Arıtım sonucunda en küçük hata değerine karşılık gelen (β) doğrusal olmayan soğurma katsayısı hesaplanır. β değeri denklem 2.3'te yerine konularak iki foton soğurma tesir kesiti σ_2 hesaplanmaktadır.

3.5. Ultra hızlı pompa gözlem spektroskopisi

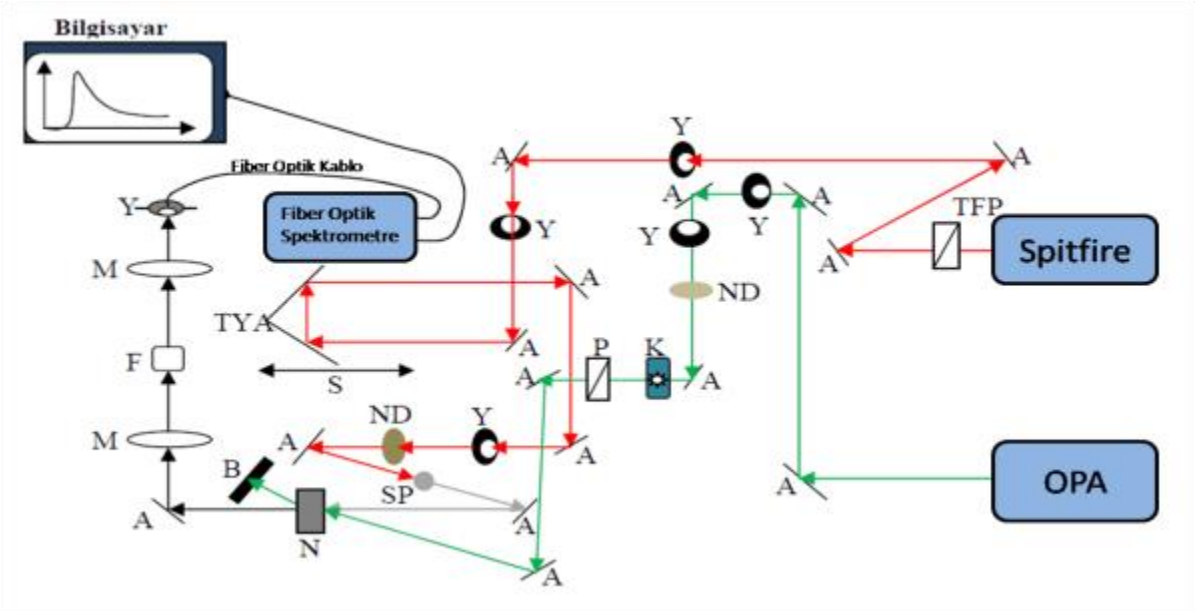
Ultra hızlı spektroskopi tekniği, malzemelerdeki elektronların uyarılabilecekleri izinli seviyeleri ve elektronların bu uyarılmış seviyede kalma sürelerini belirlemeye yardımcı olur. Ultra hızlı spektroskopi (pompa-gözlem) deney düzeneği Şekil 3.6' da gösterilmektedir.

Ultra hızlı spektroskopi tekniği ile incelenen örneklerin elektronları şiddetli ve çok hızlıbir pompa atmasıyla taban seviyesinden herhangi bir uyarılmış seviyeye uyarılırlar. Şiddetçe zayıf olan geciktirilmiş diğer ışın (genellikle beyaz ışık kullanılır ve gözlemolarak adlandırılır) elektronlar uyarılmış seviyeye uyarıldıkları andagönderilir. Pompa ve beyaz ışık atmalarının hem uzaysal hem de zamansal olarak üst üste düşürülmeler, gerekmektedir. Böylece, uyarılmış seviyedeki elektronların büyükbir kısmının daha üst uyarılmış seviyelere çıkmaları sağlanır. Bu olay zaman ekseninde sıfırnoktası olarak bilinir. Beyaz ışın spektrumundan soğurulan dalgaboyları vasıtası

ileelektronların uyarılabilecekleri izinli seviye yada seviyeler belirlenebilir. Uyarılmış seviyeye uyarılan elektronların bir kısmı da beyaz ışık atması ilekarşılaşmadan taban seviyesine inebilirler. Beyaz ışık atmaları pompa atmalarına göregeciktirilir. Bu durumda beyaz ışık ile karşılaşmadan taban seviyesine inen elektronlarınsayısında artış olacağından, daha üst uyarılmış seviyelere uyarılabilen elektronlarınsayısında üstel olarak azalma olur. Beyaz ışık atmalarının geciktirilmesi işlemi uyarılmış seviyeden daha üst seviyelere elektronlar uyarılamayana kadar, yani tüm elektronlar taban durumuna düşene kadar devam ettirilir. Beyaz ışın spektrumunun bir dalgaboyunda oluşan soğurmanın zamanla azalışı, üstel düşüş ifadesi ile arıtılarak bu dalgaboyuna karşı gelen seviyenin ömrü, yani elektronların bu seviyede kalma süreleri belirlenir. Beyaz ışın spektrumunda soğurulan dalga boyları vasıtası ile elektronların uyarılabilecekleri izinli üst enerji seviyeleri belirlenebilmektedir.

3.5.1. Metal kompleks bileşiklerinde elektronların uyarılmış seviyede kalma ömürlerinin belirlenmesi

4-Metoksifenil, 4-Metilfenil ve 1-Naftil olmak üzere üç farklı yan grup içeren tetraarilazadipirometen bileşiklerinin metal komplekslerinin elektronlarının uyarılmış durumda kalma süreleri pompa gözlem spektroskopisi yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Deney düzeneği (SpectraPhysics, Helios) Şekil 3.6'da gösterilmektedir. Bu deneyde, pompa ışınının dalga boyu kompleks bileşiklerin doğrusal soğurma spektrumu verilerinden elde edilen maksimum soğurma dalga boyuna yakın bir değerde seçilmiştir. Bunun için 1 kHz tekrarlama frekansı olan ve 42 fs atmalar üreten Ti:safir lazer yükseltecinin pompalandığı optik parametrik yükselteç sistemi kullanılmıştır. Gözlem ışığı olarak safir plakadan üretilen beyaz ışık kullanılmıştır.

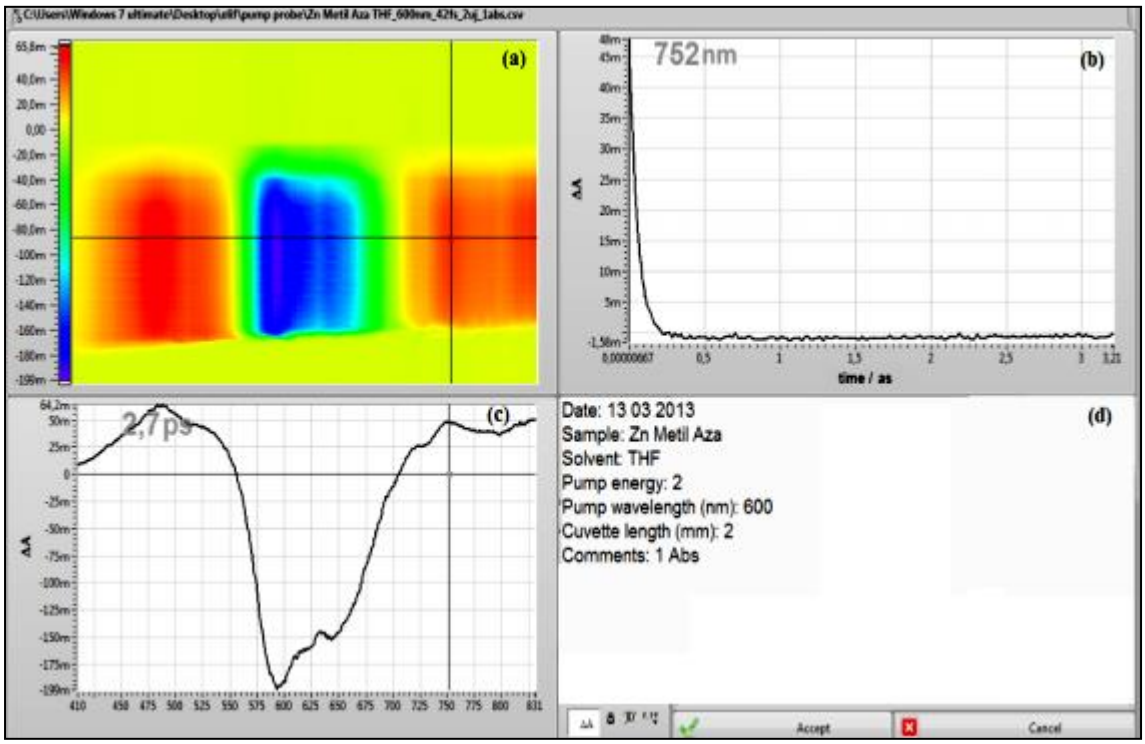


TFP : İnce Film Kutuplayıcı, A : Ayna, Y : Yarık, TYA : Ters Yansıtıcı ayna, S : Adım Motoru, ND : ND Filtre, SP : Safir Plaka, Ö : Örnek, M : Mercek, F : Filtre, OPA : Optik Parametrik Yükselteç, K : Kesici, P : Kutuplayıcı, B : Bloklayıcı

Şekil 0.1Pompa-gözlem spektroskopisi deney düzeneğinin şematik gösterimi

3.5.2. Ultra hızlı pompa gözlem spektroskopi deneylerinin sonuçlarının değerlendirilmesi

Ultra hızlı pompa gözlem spektroskopisi deneyleri, SpectraPhysics firması tarafından üretilen Helios sistemi ile yapılmış ve bu sisteme uygun olarak LabVIEW programlama dili ile yazılmış otomasyon programı kullanılmıştır.Deney verileri yine sisteme uygun olan SurfaceXplorer programı kullanılarak arıtılmıştır. SurfaceXplorer programının ekran görüntüsü Şekil 3.7'de verilmiştir. Şekil 3.7' nin (a) kısmında dalga boyuna ve zamana bağlı şiddet değişimini gösteren üç boyutlu grafik, (b) kısmında zamana bağlı (c) kısmında dalga boyuna bağlı doğrusal olmayan soğurma grafiği, (d) kısmında ise deney bitiminde deneyi kaydederken girdiğimiz bilgiler görülmektedir.



Şekil 0.1SurfaceXplorer programının ekran görüntüsü

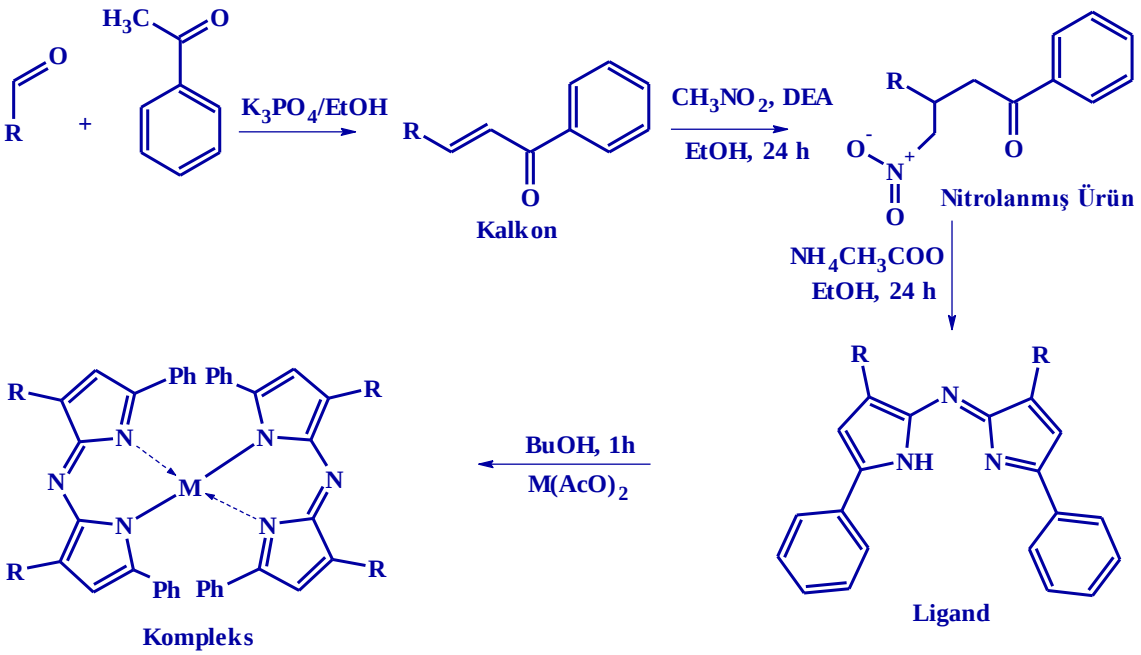
3.6. DFT Hesaplamalarının Yapılması

Bu çalışmada yapılan DFT hesaplamaları grubumuzun ortak çalışmalar yaptığı Çin'deki Dalian Üniversitesinde Kimya Bölümü'ndeki Prof. Dr. Jianzhang Zhao ve grubu tarafından yapılmıştır. DFT hesaplamaları singlet seviyelerinin optimizasyonu için kullanılmıştır. Bütün hesaplamalar Gaussian 09W ile yapılmıştır.

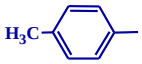
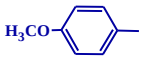
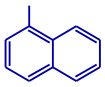
4. DENEYSEL BÖLÜM

Bu proje kapsamında aromatik aldehitler (4-metilbenzaldehit, 4-metoksibenzaldehit, 1-naftaldehit) ve asetofenon çıkış maddesi olarak kullanılarak öncelikle kalkon türevleri olan (**1a, 2a ve 3a**) bileşikleri sentezlendi, bu bileşiklerin nitrometan ile reaksiyonlarından kalkon bileşiklerinin çift bağlarına micheal katılması ile metil nitrol türevleri (**1b, 2b ve 3b**) oluşturuldu. Bu nitrolanmış bileşiklerin NH4CH3COO ile reaksiyonundan ise aza-dipirometen ligandları (**L^1, L^2 ve L^3**) sentezlendi.

Sentezlenen farklı elektron salıcı özelliğe sahip metoksi, metil ve naftil sübstitüe içeren tetraarilazadipirometen ligandları (**L^1, L^2 ve L^3**) ; *d* orbitallerinde farklı sayılarda elektron bulunduran Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) metalleri ile kompleks bileşikler **($Co(L^1)_2$, $Ni(L^1)_2$, $Cu(L^1)_2$, $Zn(L^1)_2$, $Co(L^2)_2$, $Ni(L^2)_2$, $Cu(L^2)_2$, $Zn(L^2)_2$, $Co(L^3)_2$, $Ni(L^3)_2$, $Cu(L^3)_2$, $Zn(L^3)_2$)** hazırlanmıştır.

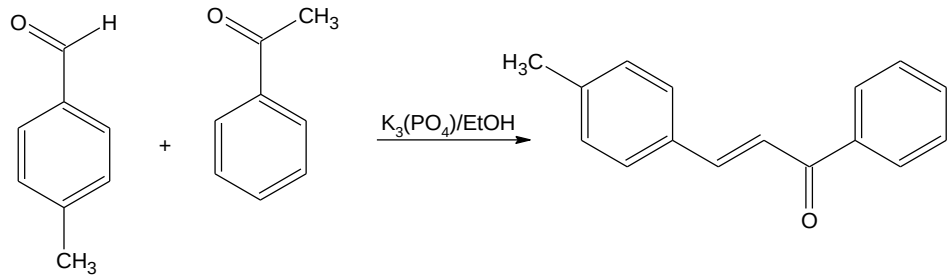


Şekil 4.1Genel sentez şeması

R	Kalkon	Nitrolanmış Ürün	Ligand	Metal	Kompleks
	1a	1b	L^1	Co^{2+}	$Co(L^1)_2$
				Ni^{2+}	$Ni(L^1)_2$
				Cu^{2+}	$Cu(L^1)_2$
				Zn^{2+}	$Zn(L^1)_2$
	2a	2b	L^2	Co^{2+}	$Co(L^2)_2$
				Ni^{2+}	$Ni(L^2)_2$
				Cu^{2+}	$Cu(L^2)_2$
				Zn^{2+}	$Zn(L^2)_2$
	3a	3b	L^3	Co^{2+}	$Co(L^3)_2$
				Ni^{2+}	$Ni(L^3)_2$
				Cu^{2+}	$Cu(L^3)_2$
				Zn^{2+}	$Zn(L^3)_2$

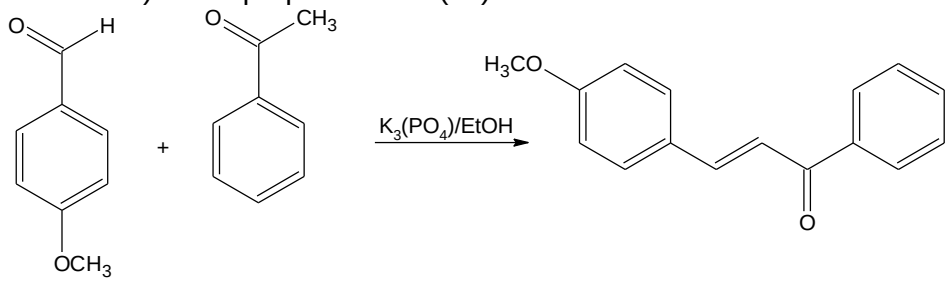
4.1 Kalkon Türevlerinin Sentezi

4.1.1. 3-(4-metilfenil)-1-fenilprop-2-en-1-on(**1a**)



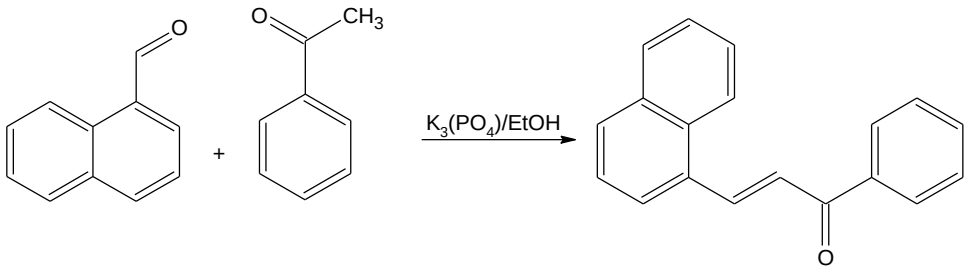
500 mL'lik tek ağızlı bir balonda 4,02 g (33,37 mmol) 4-metilbenzaldehit 50 mL etil alkolde çözüldü. Üzerine 4,02 g (33,37 mmol) asetofenon ve 1,09 g (5,01 mmol) K_3PO_4 ilave edildi. Karışım 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Oluşan sarı renkli katı süzüldü, etil alkolden kristallendirildi, verim: 6,32 g (%84), en. 95-98^oC.

4.1.2 3-(4-metoksifenil)-1-fenilprop-2-en-1-on(**2a**)



500 mL'lik tek ağızlı bir balonda 6,55 g (48 mmol) 4-metoksi benzaldehit 75 mL etil alkolde çözüldü. Üzerine 1,58 g K_3PO_4 ve 5,78 g (48 mmol) asetofenon ilave edildi. Karışım 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Oluşan çökelek süzüldü, etil alkolden kristallendirildi, verim: 6,29 g (%56), en. 52-53^oC.

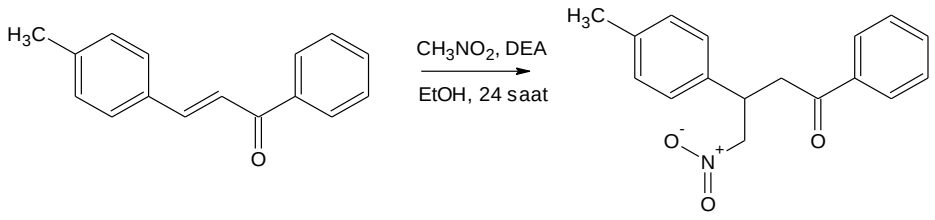
4.1.3 3-(1-naftil)-1-fenil-2-propen-1-on(**3a**)



500 mL'lik tek ağızlı bir balonda 6,32 g (40.5 mmol) 1-Naftaldehit ve 4,86 g (40.5 mmol) asetofenon 60 mL EtOH'de çözüldü. İçerisine K_3PO_4 (1,33 g, 6,1 mmol) ilave edildi. Karışım 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Oluşan katı süzüldü ve etanolde kristallendirildi. (8,95 g, %85), en 79-80 °C.

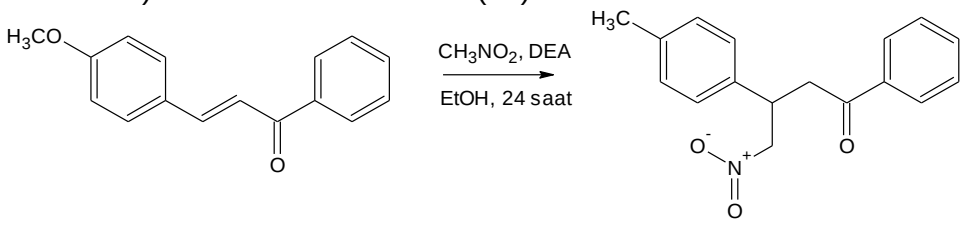
4.2 Kalkon Türevlerinin Nitrolanması

4.2.1 3-(4-metilfenil)-4-nitro-1-fenilbutan-1-on(**1b**)



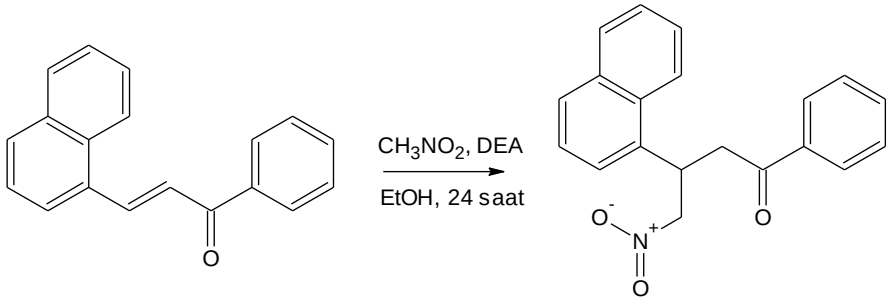
500 mL'lik tek ağızlı bir balonda 3,06 g (13,75 mmol) (2*E*)-3-(4-metilfenil)-1-fenilprop-2-en-1-on 150mL EtOH de çözüldü. Üzerine 7.7 mL (71.5 mmol) dietilamin ve 3,8 mL (68,75 mmol) nitrometan ilave edildi. Karışım 24 saat geri soğutucu altında karıştırıldı. Bu sürenin sonunda dietilaminin fazlası ve çözücü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Açık renkli yağımsı madde oluştu. Oluşan yağımsı ürün etil alkolde çözüldü üzerine bir miktar su ilave edilerek soğukta çöktürüldü, verim: 3,00 g (%77), en. 73-75^{o}C.

4.2.23-(4-metoksifenil)-4-nitro-1-fenilbutan-1-on(**2b**)



500 mL'lik tek ağızlı bir balonda 4,30 g (18 mmol) (2*E*)-3-(4-metoksifenil)-1-fenilprop-2-en-1-on 200 mL EtOH de çözüldü. Üzerine 9,4 mL (90 mmol) dietilamin ve 5,0 mL (90 mmol) nitrometan ilave edildi. Karışım 24 saat geri soğutucu altında karıştırıldı . Bu sürenin sonunda dietilaminin fazlası ve EtOH döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Açık renkli yağımsı madde oluştu. Oluşan yağımsı ürün etil alkolde çözüldü üzerine bir miktar su ilave edilerek soğukta çöktürüldü, verim: 3,89 g (%72), en. 56-58^{o}C.

4.2.3 3-(1- naftilfenil)-4-nitro-1-fenilbütan-1-on(**3b**)

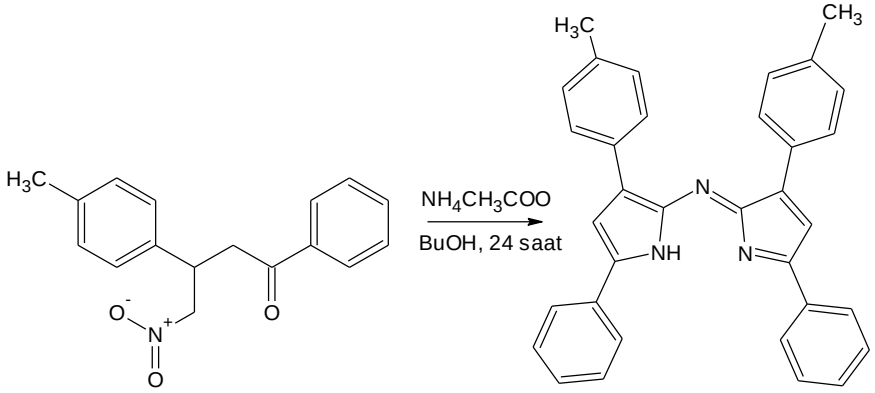


500 mL'lik tek ağızlı bir balonda 6,46 g (25 mmol) 3-(1-naftil)-1-fenil-2-propen-1-on 250 mL EtOH de çözüldü .Üzerine 13 mL (125 mmol) dietilamin ve 7 mL (125 mmol) nitrometan ilave edildi. Karışım 24 saat geri soğutucu altında karıştırıldı. Bu sürenin sonunda dietilaminin fazlası ve

çözücü rotary evaporatörde uzaklaştırıldı. Açık renkli yağımsı madde elde edildi. Oluşan yağımsı ürün etil alkolde çözüldü soğukta çöktürüldü, verim: 5,42g (% 69), en. 103-105^{o}C.

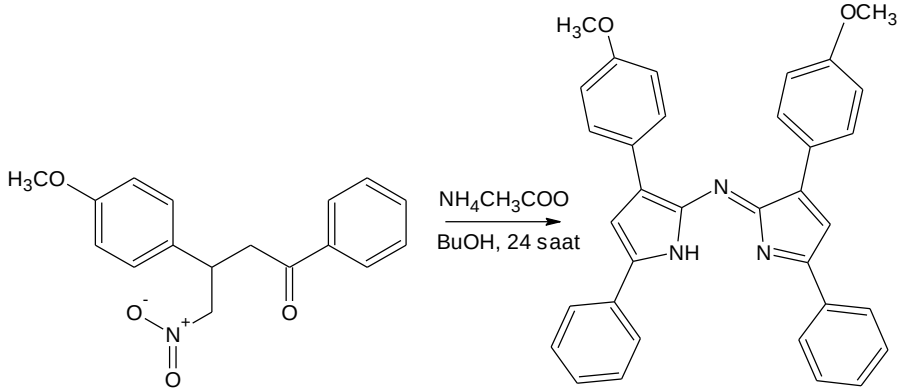
4.3 Azadipirometen Ligandlarının Sentezi

4.3.1. [3-(4-metilfenil)-5-fenil)-1H-pirol-2-il][3-(4-metilfenil)-5-fenilpirol-2-iliden]amin (**L^{1}**)



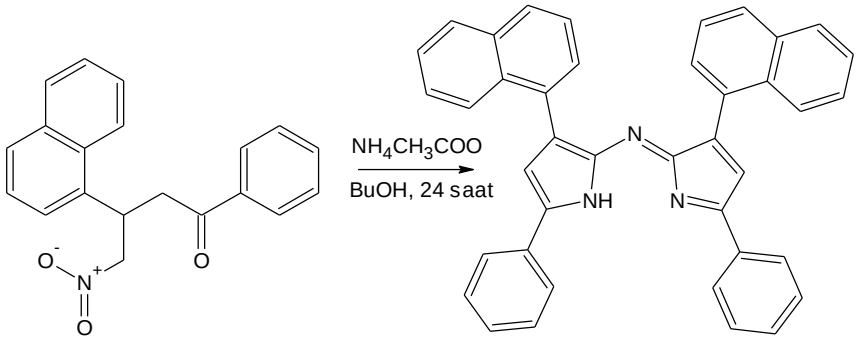
250 mL'lik tek ağızlı bir balonda 3-(4-metilfenil)-4-nitro-1-fenilbutan-1-on 2,48 g (8,75 mmol) amonyum asetat 23,62 g (0,30 mol) ve 100 mL etanol ilave edilerek geri soğutucu altında 24 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı oda sıaklığına soğutuldu, çözücünün yarısı evaporatörde uzaklaştırıldı ve süzüldü. Çökelek soğuk etil alkol ile yıkanarak saflaştırıldı, verim: 0,92 g (%22), en. 271-290^{o}C.^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ: 8.02 (d, *J* = 8.5 Hz, 4H), 7.98 (d, *J* = 8.5 Hz, 4H), 7.57-7.47 (m, 6H), 7.28 (d, *J* = 8.5 Hz, 4H), 7.20 (s, 2H), 2.47 (s, 6H) (NH not observed). ^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 100 MHz) δ: 155.0, 149.6, 142.7, 138.0, 132.3, 131.0, 130.0, 129.1, 129.0, 128.9, 126.5, 114.3, 21.4. IR (KBr disk) cm-1: 1540. ES/MS (m/z) teorik değer: 477,6. deneysel değer $[MH]^+$: 478.9Elementel analiz: $C_{34}H_{27}N_3$: hesaplanan: C, 85.50; H, 5.70; N, 8.80. bulunan: C, 85.31; H, 5.59; N, 8.83.

4.3.2.[3-(4-metoksifenil)-5-fenil)-1H-pirol-2-il][3-(4-metoksifenil)-5-fenilpirol-2-iliden]amin (**L^2**)



250 mL'lik tek ağızlı bir balonda 3-(4-metoksifenil)-4-nitro-1-fenilbutan-1-on 3,43 g (11,43 mmol), amonyum asetat 15.45 g (0.21 mol) ve 100 mL etanol ilave edilerek geri soğutucu altında 24 saat karıştırıldı .Bu süre sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu ve süzüldü. Çökelek soğuk etil alkol ile yıkanarak saflaştırıldı, verim: 0,65 g (%22), en. 281-282^{o}C.

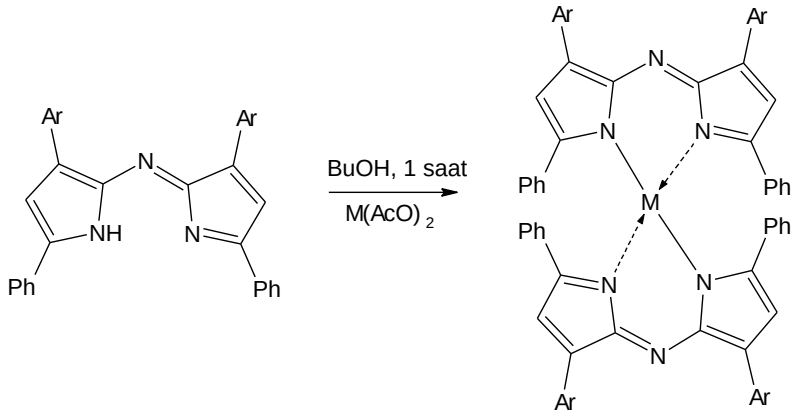
4.3.3.[(3-(1-naftil)-5-fenil)-1H-pirol-2-il)]-[(3-(1-naftil-5-fenilpirol-2-iliden)]amin (**L^3**)



(4.11 g, 18.87 mmol)3-(1- naftilfenil)-4-nitro-1-fenilbütan-1-on ve amonyum asetat (51.0 g, 0.66 mol) 200 mL etil alkolde çözüldü. Karışım 24 saaat kaynatıldı. Bu sürenin sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu, oluşan mor renkli çökelek süzüldü ve soğuk etil alkol ile yıkandı (2 x 20 mL). (1,24 g, 24%), en 281-283 °C. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$,400 MHz) δ: 8.28-8.26 (m, 2H), 7.98 (d, *J* = 6.8 Hz, 4H), 7.82-7.80 (m, 2H), 7.70 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.60-7.57 (m, 4H), 7.44 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.48-7.43 (m, 6H), 7.24-7.21 (m, 2H) 7.20 (s, 2H), (NH gözlenmedi). ^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 100 MHz) δ: 155.2, 150.6, 142.7, 134.0, 132.5, 132.1, 131.4, 130.3, 129.9, 129.4, 128.5, 128.3, 126.8, 126.5, 126.1, 125.6,125.3, 119.1. IR (KBr disk) cm-1: 1530. ES/MS (m/z) teorik değer: 549.67 deneysel değer $[MH]^+$:550.30 Elementel analiz: $C_{40}H_{29}N_3$: C, 87.02; H, 5.30; N, 7.62. bulunan: C, 86.88; H, 5.26; N, 7.69

4.4. Tetraarilazadipirometen Metal Komplekslerinin Sentezi

Proje kapsamında sentezlenen 12 adet Aza-BODIPY metal komplekslerinin genel sentezi (şekil 4.1)ve sentezlenen kompleksler (şekil 4.2) aşağıda verilmiştir.



Şekil 4.2 Tetraarilazadipirometen türevlerinin metal komplekslerinin sentezi

4.4.1. Bis[3,5-bis(4-metilfenil)-1H-pirol-2-il-3,5-bis(4-metilfenil)-2-ilidenamin]kobalt(II) **[Co(L^1)$_2$]**

L^1 bileşiği (0,21 g, 0,445 mmol) ve NH_4OAc (0,210 g, 2,7 mmol) ve $CoCl_2.6H_2O$ (0,130 g, 0,548 mmol) 10 mL n-Bütanol ilave edilerek 1 saat geri soğutucu altında karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu ve süzüldü. Çökelek kloroform ve etil alkol karışımından kristallendirildi, verim: 0,17 g (%75) en.> 300 ^oC.

4.4.2. Bis[3,5-bis(4-metilfenil)-1H-pirol-2-il-3,5-bis(4-metilfenil)-2-ilidenamin]nikel(II) **[Ni(L^1)$_2$]**

L^1 bileşiği (0,32 g, 0,668 mmol) ve $Ni(OAc)_2$ (0,16 g, 0,904 mmol) 15 mL n-Bütanol ilave edilerek 1 saat geri soğutucu altında karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu ve süzüldü. Çökelek kloroform ve etil alkol karışımından kristallendirildi, verim: 0,27 g (%78) en.> 300 ^oC.

4.4.3. Bis[3,5-bis(4-metilfenil)-1H-pirol-2-il-3,5-bis(4-metilfenil)-2-ilidenamin]bakır(II) [**Cu(L^1)$_2$**]

L^1 bileşiği (0,32 g, 0,67 mmol) ve $Cu(OAc)_2$ (0,15 g, 0,8228 mmol) 15 mL n-Bütanol ilave edilerek 1 saat geri soğutucu altında karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu ve süzüldü. Çökelek kloroform ve etil alkol karışımından kristallendirildi, 0,24 g (%72) en.> 300 ^oC.

4.4.4. Bis[3,5-bis(4-metilfenil)-1H-pirol-2-il-3,5-bis(4-metilfenil)-2-ilidenamin]çinko(II) **$[Zn(L^1)_2]$**

L^1bileşiği (0,32 g, 0,668 mmol) ve $Zn(OAc)_2$ (0,16 g, 0,869 mmol) 15 mL n-Bütanol ilave edilerek 1 saat geri soğutucu altında karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu ve süzüldü. Çökelek kloroform ve etil alkol karışımından kristallendirildi, verim: 0,23 g (%67) en.> 300 ^oC.

4.4.5. Bis[(3,5-(4-metoksifenil)-1H-pirol-2-il)(3,5-(4-metoksifenil)-2-iliden] amin]kobalt (II) **$[Co(L^2)_2]$**

L^2 bileşiği (0,22 g, 0,445 mmol) ve NH_4OAc (0,21 g, 2,7 mmol) ve $CoCl_2.6H_2O$ (0,130 g, 0,548 mmol) 10 mL n-Bütanol ilave edilerek 1 saat geri soğutucu altında karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu ve süzüldü. Çökelek kloroform ve etil alkol karışımından kristallendirildi, verim: 0,16 g (%68) en.> 300

4.4.6.Bis[(3,5-(4-metoksifenil)-1H-pirol-2-il)(3,5-(4-metoksifenil)-2-iliden] amin]nikel (II) **$[Ni(L^2)_2]$**

L^2 bileşiği (0,33 g, 0,668 mmol) ve $Ni(OAc)_2$ (0,16 g, 0,904 mmol) 15 mL n-Bütanol ilave edilerek 1 saat geri soğutucu altında karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu ve süzüldü. Çökelek kloroform ve etil alkol karışımından kristallendirildi, verim: 0,29 g (%80) en.> 300 ^oC.

4.4.7. Bis[(3,5-(4-metoksifenil)-1H-pirol-2-il)(3,5-(4-metoksifenil)-2-iliden] amin]bakır (II) **$[Cu(L^2)_2]$**

L^2 bileşiği (0,3310 g, 0,67 mmol) ve $Cu(OAc)_2$ (0,150 g, 0,8228 mmol) 15 mL n-Bütanol ilave edilerek 1 saat geri soğutucu altında karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı oda

sıcaklığına soğutuldu ve süzüldü. Çökelek kloroform ve etil alkol karışımından kristallendirildi, verim: 0,27 g (%74) en.> 300

4.4.8. Bis[3,5-bis(4-metoksifenil)-1H-pirol-2-il-3,5-bis(4-metoksifenil)-2-ilidenamin] çinko(II) **[$Zn(L^2)_2$]**

L^2 bileşiği (0,33 g, 0,668 mmol) ve $Zn(OAc)_2$ (0,16 g, 0,869 mmol) 15 mL n-Bütanol ilave edilerek 1 saat geri soğutucu altında karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu ve süzüldü. Çökelek kloroform ve etil alkol karışımından kristallendirildi, verim: 0,28 g (%76) en.> 300

4.4.9. Bis[3,5-bis(1-naftil)-1H-pirol-2-il-3,5-bis(1-naftil)-2-ilidenamin]kobalt(II) **[$Co(L^3)_2$]**

L^3 bileşiği (0,24 g, 0,44 mmol) ve NH_4OAc (0,21 g, 2,7 mmol) ve $CoCl_2.6H_2O$ (0,13 g, 0,55 mmol) 10 mL n-Bütanol ilave 1 saat geri soğutucu altında karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu ve süzüldü. Çökelek kloroform ve etil alkol karışımından kristallendirildi, verim: 0,20 g (%76) en.> 300

4.4.10. Bis[3,5-bis(1-naftil)-1H-pirol-2-il-3,5-bis(1-naftil)-2-ilidenamin]nikel(II) **[$Ni(L^3)_2$]**

L^3 bileşiği (0,37 g, 0,67 mmol) ve $Ni(OAc)_2$ (0,16 g, 0,904 mmol) 15 mL n-Bütanol ilave edilerek 1 saat geri soğutucu altında karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu ve süzüldü. Çökelek kloroform ve etil alkol karışımından kristallendirildi, verim: 0,27 g (%70) en.> 300

4.4.11. Bis[3,5-bis(1-naftil)-1H-pirol-2-il-3,5-bis(1-naftil)-2-ilidenamin]bakır(II)**[$Cu(L^3)_2$]**

L^3bileşiği (0,367 g, 0,67 mmol) ve $Cu(OAc)_2$ (0,15 g, 0,82 mmol) 15 mL n-Bütanol ilave edilerek 1 saat geri soğutucu altında karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığına

soğutuldu ve süzüldü. Çökelek kloroform ve etil alkol karışımından kristallendirildi, verim: 0,31 g (%80) en.> 300

4.4.12. Bis[3,5-bis(1-naftil)-1H-pirol-2-il-3,5-bis(1-naftil)-2-ilidenamin]çinko(II)**[Zn(L^3)$_2$]**

L^3 bileşiği (0,37 g, 0,67 mmol) ve $Zn(OAc)_2$ (0,1586 g, 0,869 mmol) 15 mL n-Bütanol ilave edilerek 1 saat geri soğutucu altında karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu ve süzüldü. Çökelek kloroform ve etil alkol karışımından kristallendirildi, verim: 0.26 g (%68) en.> 300

5. BULGULAR

BİLEŞİKLERİN YAPI ANALİZLERİ

Sentezlenen komplekslerin yapıları yapıları IR, UV-Vis, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR ve HRMS-TOF-ESI yöntemleriyle aydınlatılmıştır. Çıkış bileşikleri**1a, 1b, 1c, 2a, 2b** ve **2c** literatürlerde belirtilen sentez yöntemleri kullanılarak elde edilmiştir(Hall, 2005, Loudet, 2008, Chiaradia, 2008, Qian, 2010, Syam, 2012 ve Tekin, 2013) ve erime noktalarına göre maddelerin oluştuğuna karar verilmiştir. Buradan elde edilen veriler literatürle uyum içerisindedir. Ayrıca azadipirometenligandınınNi(II) komplekslerinin NMR spektrumları, komplekslerin paramagnetik özellik göstermesinden dolayı kaydedilememiş, Co(II) komplekslerinde de yine muhtemelen para magnetiklik nedeniyle anlamlı NMR spektrumları elde edilememiştir. Bu durum literatürdeki benzer moleküller içinde aynıdır (Palma vd. 2009). Paramagnetikkomplekslerin yapı aydınlatmalarında yüksek çözünürlüklü kütle spektrometresi (HRMS) sonuçları, yapıların doğruluğu için yeterli kanıt olarak sunulmuştur (Akhüseyin vd. 2016).

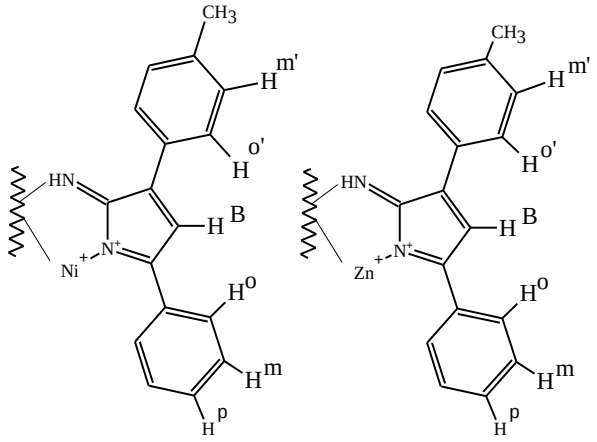
5.1 ^{1}HNMR Spektrumları

Sentezlenen 1a, 1b, 1c, 2a, 2b, 2c bileşikleri literatürde yer alan bileşikler olduğundan ^{1}H-NMR spektrumları kaydeilmemiştir. L^1, L^2 ve L^3 bileşiklerinin ^{1}H-NMR spektrumları 0-14 ppm aralığında kaydedilmiş ve aşağıda verilmiştir.

Sentezlenen Cu(II) komplekslerininparamanyetik özellik göstermesinden dolayı ^{1}H-NMR spektrumları kaydedilememiştir. Zn(II) kompleksi için ^{1}H-NMR spektrumları 0-14 ppm arasında beklenen değerler gözlenmiştir. Ancak,sentezlenen Ni(II) komplekslerinde, bilinen metal komplekslerinde çok da sık rastlanmayan bir durum ortaya çıkmıştır. Bu komplekslerde, negatif (δ: -4,43) ve çok yüksek pozitif değerlerde (δ: 62,90Ni(L^1)$_2$,61,43 Ni(L^2)$_2$, 62,33Ni(L^3)$_2$ppm) kimyasal kaymalar bulunduğu tespit edilmiştir.

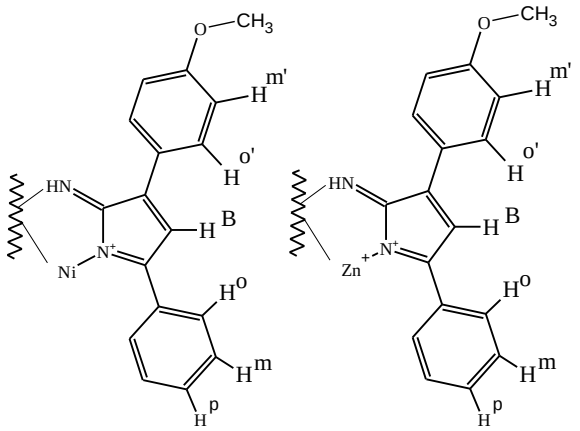
Metal atomlarına en yakın bölgede bulunan ptotonun; 35,48 ppm [Ni(L^1)$_2$], 35,08 ppm [Ni(L^2)$_2$], ve 35,46 ppm [Zn(L^3)$_2$]kimyasal kayma değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir. Bu durum literatürde sentezlenmiş azadipirometen Ni(II) komplekslerinde de görülmüştür (Palma vd. 2009)

Çizelge 5.1[Ni(L^1)$_2$], [Zn(L^1)$_2$] ve [Co(L^1)$_2$] bileşiklerinin ^{1}H-NMR spektrum verileri



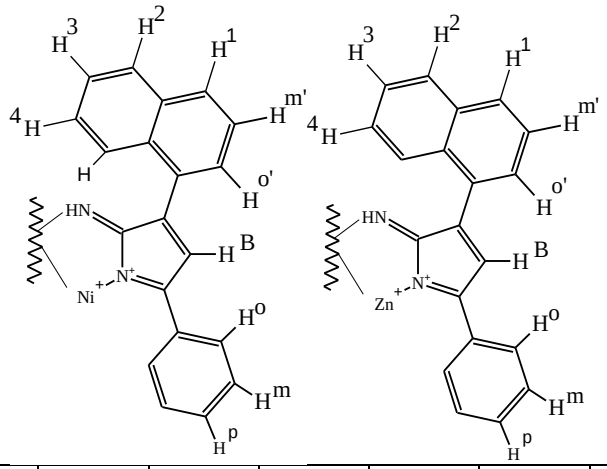
Kompleks	$H^{o'}$	$Ar-_{CH3}$	$H^{m'}$	H^m	H^p	H^o	H^β
[Co(L^1)$_2$]	^{1}H-NMR spektrumu kaydedilememiştir.						
[Ni(L^1)$_2$]	-1,74 (s, 8H)	1,54 (s, 12H)	7,24 (s, 8H)	8,66 (s, 8H)	7,14 (s, 4H)	35,48 (s, 8H)	62,90 (s, 4H)
[Cu(L^1)$_2$]	^{1}H-NMR spektrumu kaydedilememiştir.						
[Zn(L^1)$_2$]	7,47 (m, 8H) (*J*= 8,0Hz)	2,47 (s, 12H)	7,22 (d, 8H) (*J*= 8,4Hz)	7,07-7,03 (m, 12H)		7,77 (d, 8H) (*J*= 8,0Hz)	6,65 (s, 4H)

Çizelge 5.2 $[Ni(L^2)_2]$, $[Zn(L^2)_2]$ komplekslerinin ^{1}H-NMR spektrum verileri

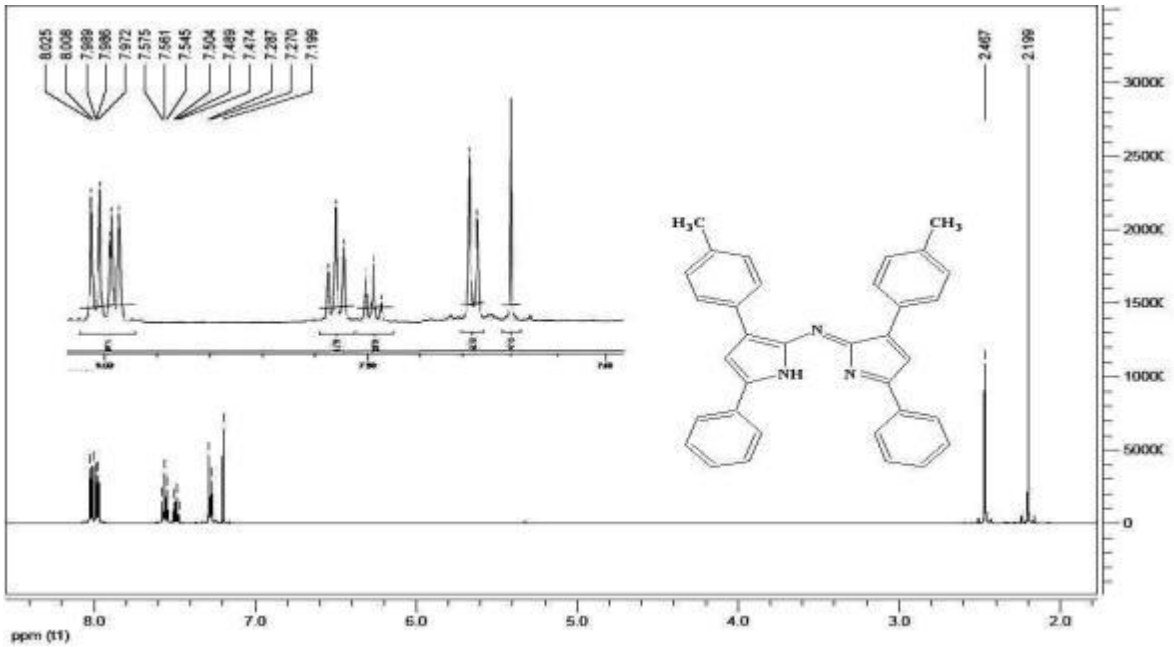


Bileşik	**$H^{o'}$**	**Ar-$_{OCH3}$**	**$H^{m'}$**	**H^m ve H^p**	**H^o**	**H^β**
$[Co(L^2)_2]$	^{1}H-NMR spektrumu kaydedilememiştir.					
$[Ni(L^2)_2]$	-1,74 (d, 7,6 Hz 8H)	3,50 (s, 12H)	8,63 (s, 8H)	6,51 (s, 8H)	35,08 (s, 8H)	61,43 (t, 4H)
$[Cu(L^2)_2]$	^{1}H-NMR spektrumu kaydedilememiştir.					
$[Zn(L^2)_2]$	7,47 (m, 8H)	3,92 (s,12H)	6,97 (d, 8H)	7,07 (m, 12H)	7,84 (d, 8H)	6,62 (s, 4H)

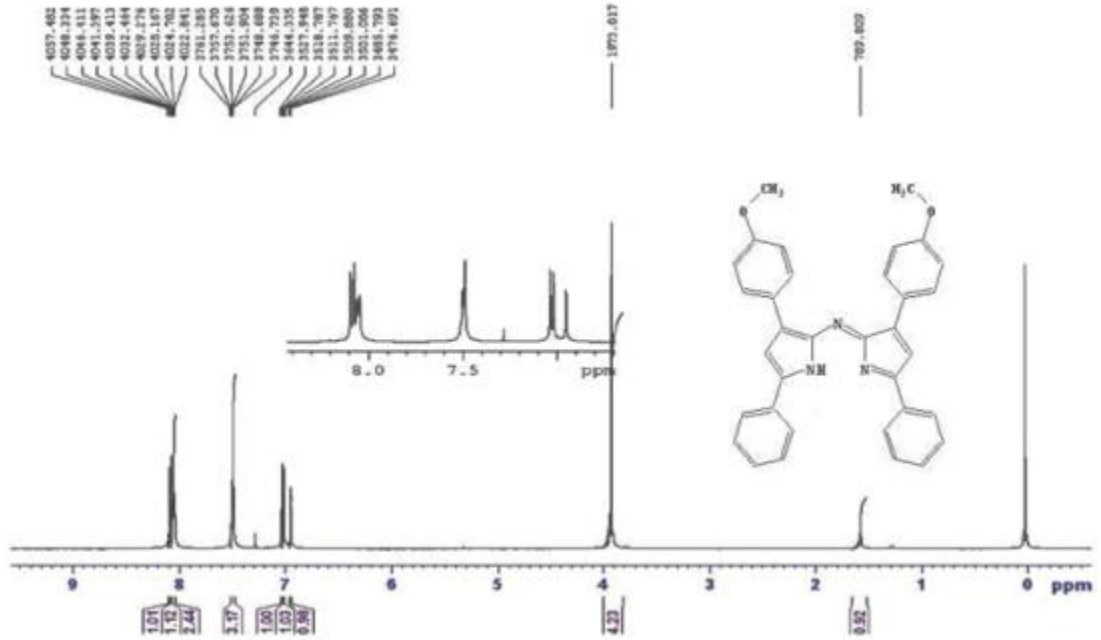
Çizelge 5.3 $[Ni(L^3)_2]$, $[Zn(L^2)_2]$ komplekslerinin ^{1}H-NMR spektrum verileri



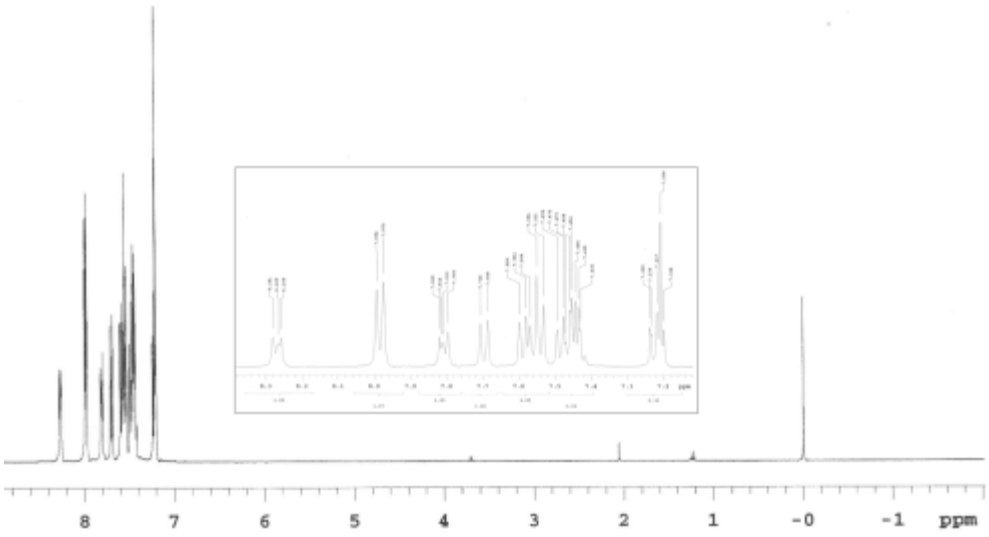
Bileşik	**$H^{o'}$**	**H^1**	**H^2**	**H^3**	**H^4**	**H^5**	**H^o**	**Ph-m'**	**Ph-^{m} ve Ph^p**	**β-pirol**
$[Co(L^3)_2]$	^{1}H-NMR spektrumu kaydedilememiştir.									
$[Ni(L^3)_2]$	-4,43 (s, 8H)	9,12 (s, 8H),	6,59 (m, 4H)	6,01 (d, *J* = 8,0 Hz, 4H)	6,45 (d, *J* = 8,0 Hz, 4H)	7,32 (m, 8H)	35,46 (s, 8H)	6,09 (m, 4H)	9,12 (s, 8H)	62,33 (s, 4H)
$[Cu(L^3)_2]$	^{1}H-NMR spektrumu kaydedilememiştir.									
$[Zn(L^3)_2]$	8,11 (d, 8H)	7,60 (m, 4H)	7,71 (m, 4H)	7,68 (m, 4H)	7,47 (m, 4H)	8,29 (d, 4H)	8,02 (d, 4H)	7,84 (m, 4H)	7,22 (m, 12H)	6,84 (s, 4H)



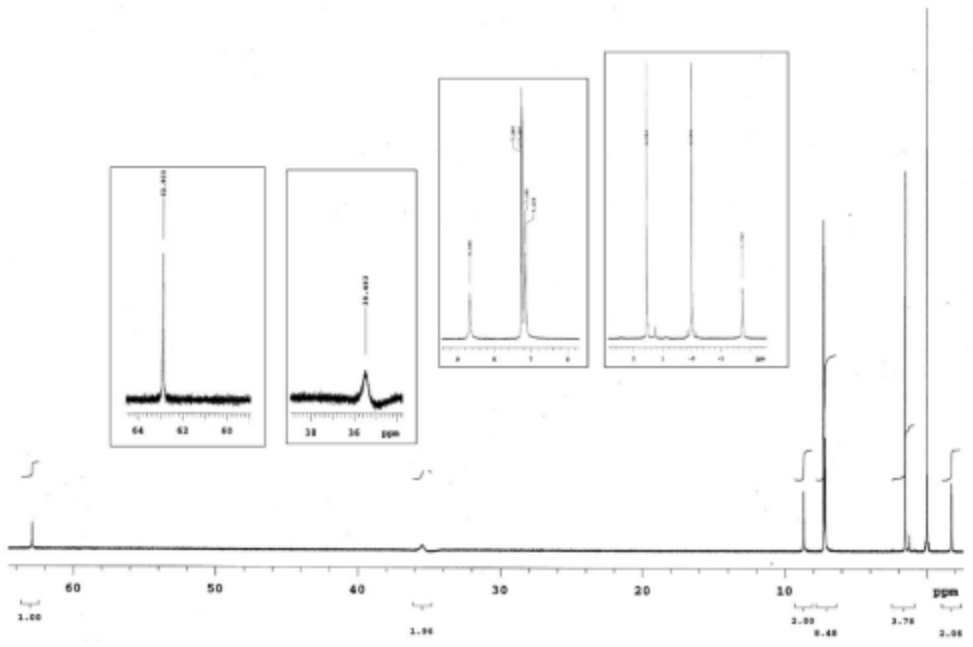
Şekil 5.1 Bileşik **L[1]** in ^{1}H NMR spektrumu



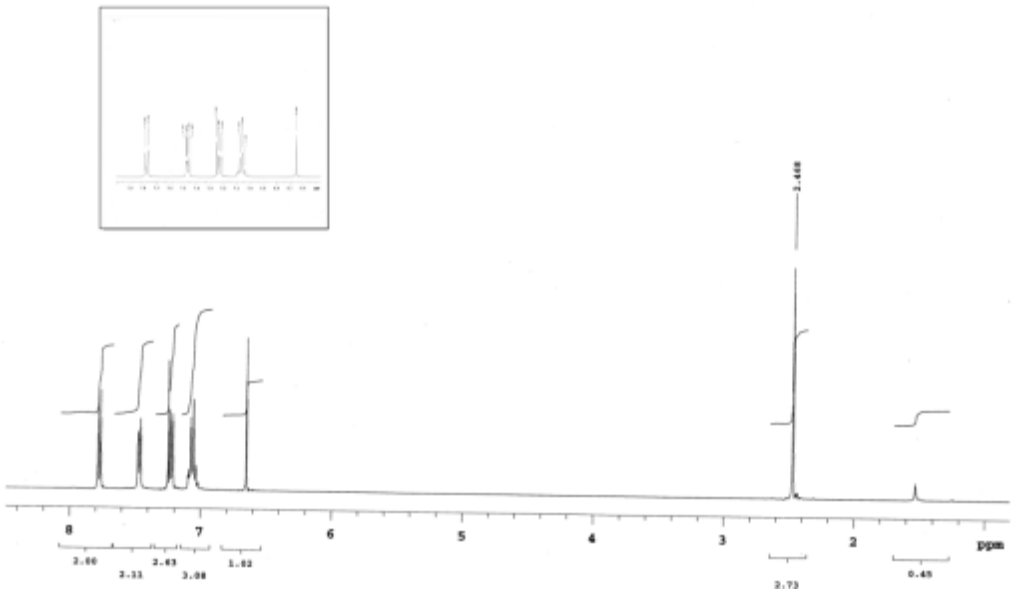
Şekil 5.2 Bileşik **L[2]** nin ^{1}H NMR spektrumu



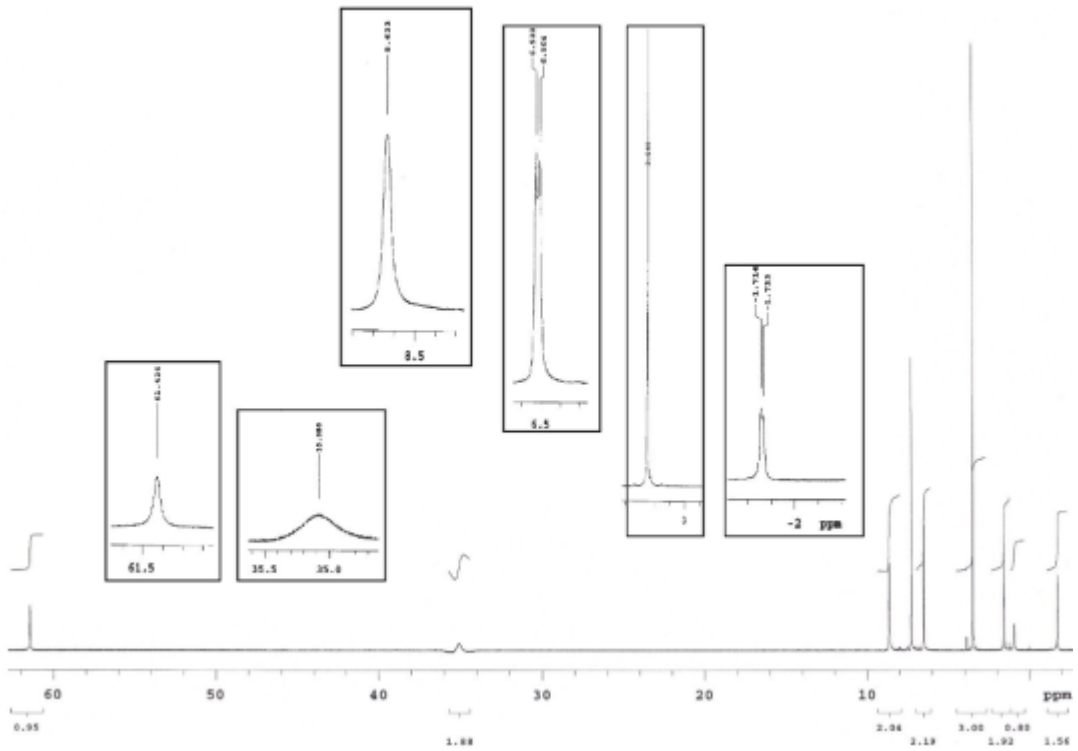
Şekil 5.3 Bileşik **L**^{3} ün ^{1}H NMR spektrumu



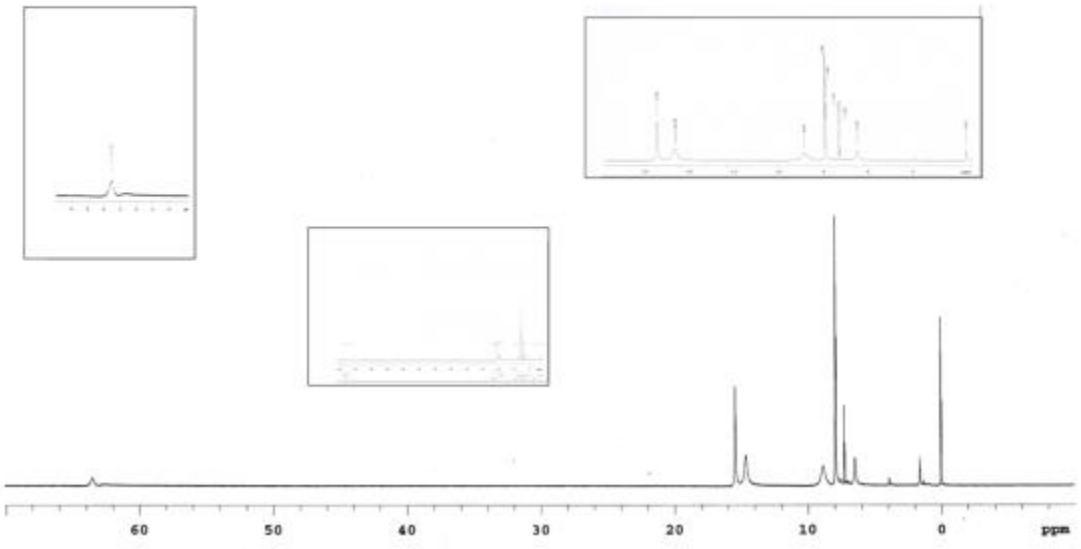
Şekil 5.4 Bileşik$Ni(L^{1})_{2}$ nin ^{1}H-NMR spektrumu



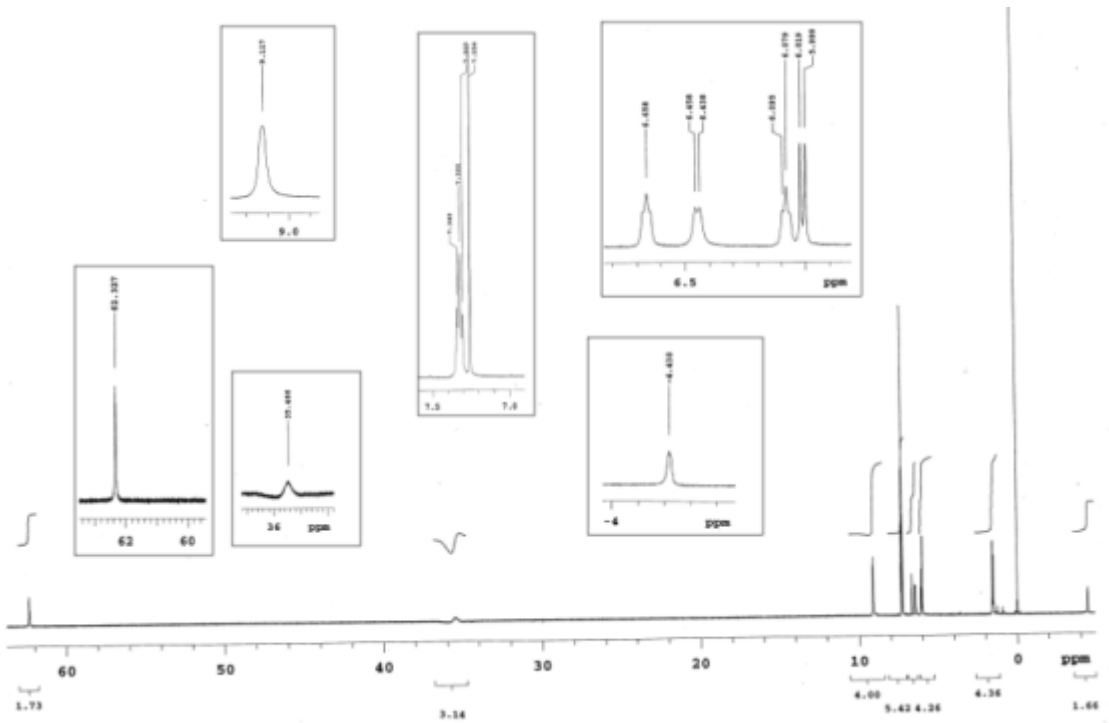
Şekil 5.5 BileşikZn(L^1)$_2$'nin ^{1}H-NMR spektrumu



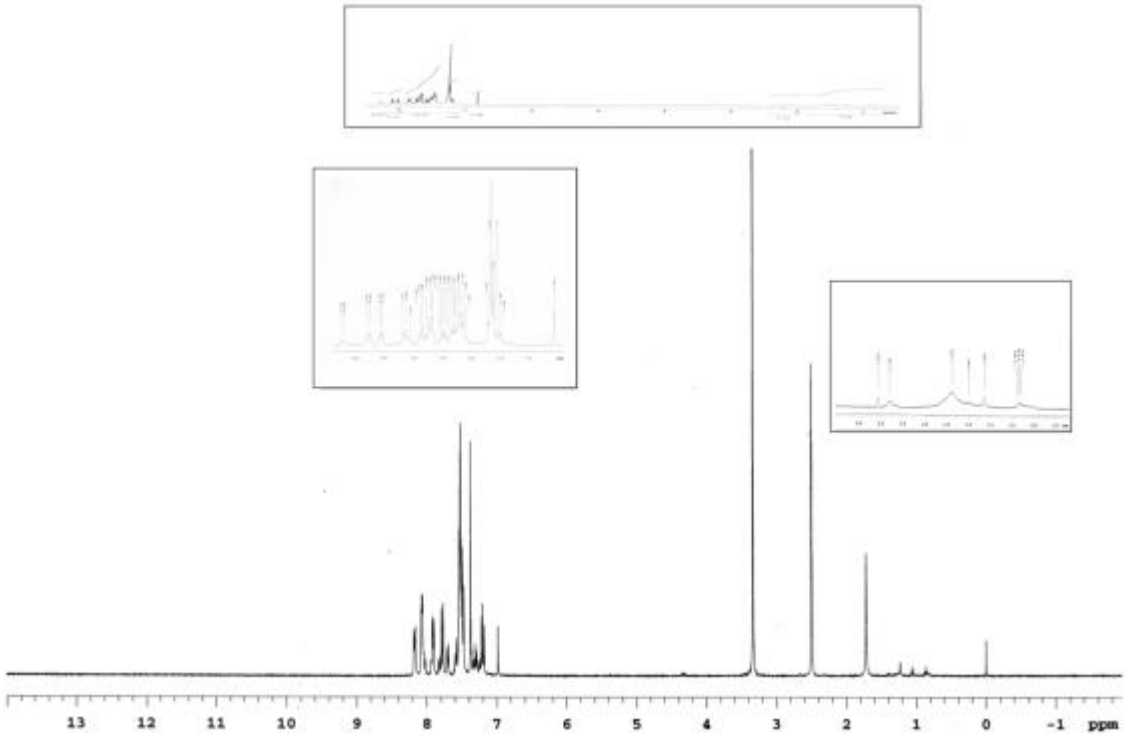
Şekil 5.6 Bileşik**[Ni(L^2)$_2$]**'nin ^{1}H-NMR spektrumu



Şekil 5.7 Bileşik **[Zn(L^2)$_2$]**'nin ^{1}H-NMR spektrumu



Şekil 5.8 Bileşik [Ni(L^3)$_2$] 'nin ^{1}H-NMR spektrumu



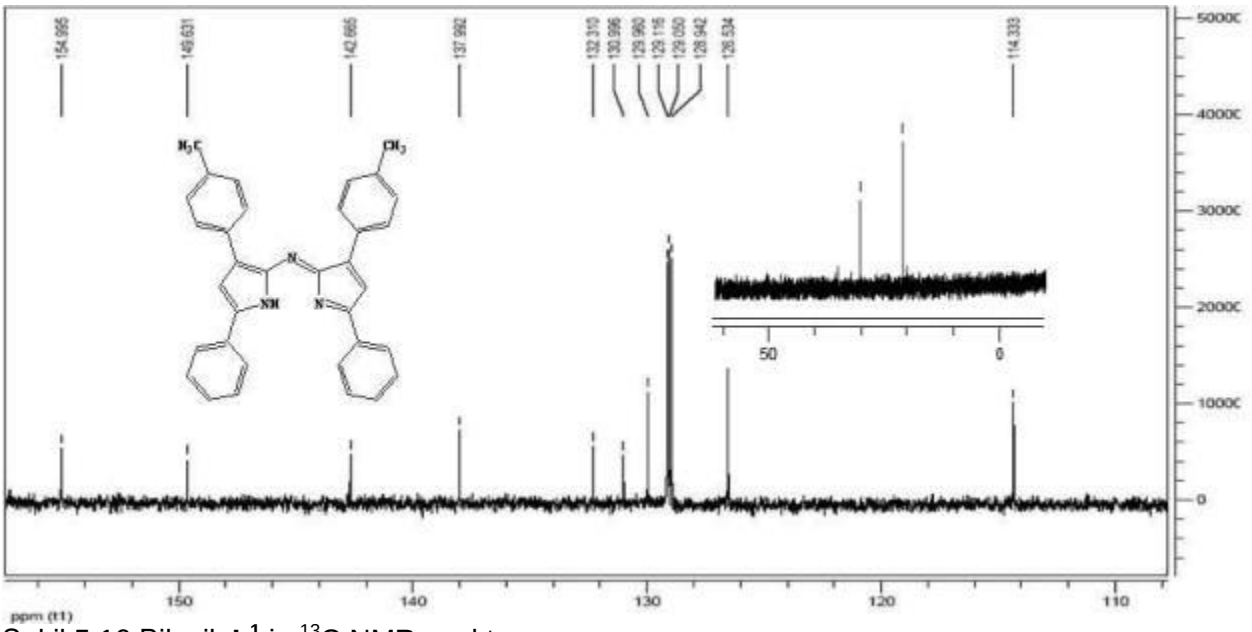
Şekil 5.9 Bileşik $[Zn(L^3)_2]$ 'nin ^{1}H-NMR spektrumu

5.2. ^{13}C-NMR Spektrumları

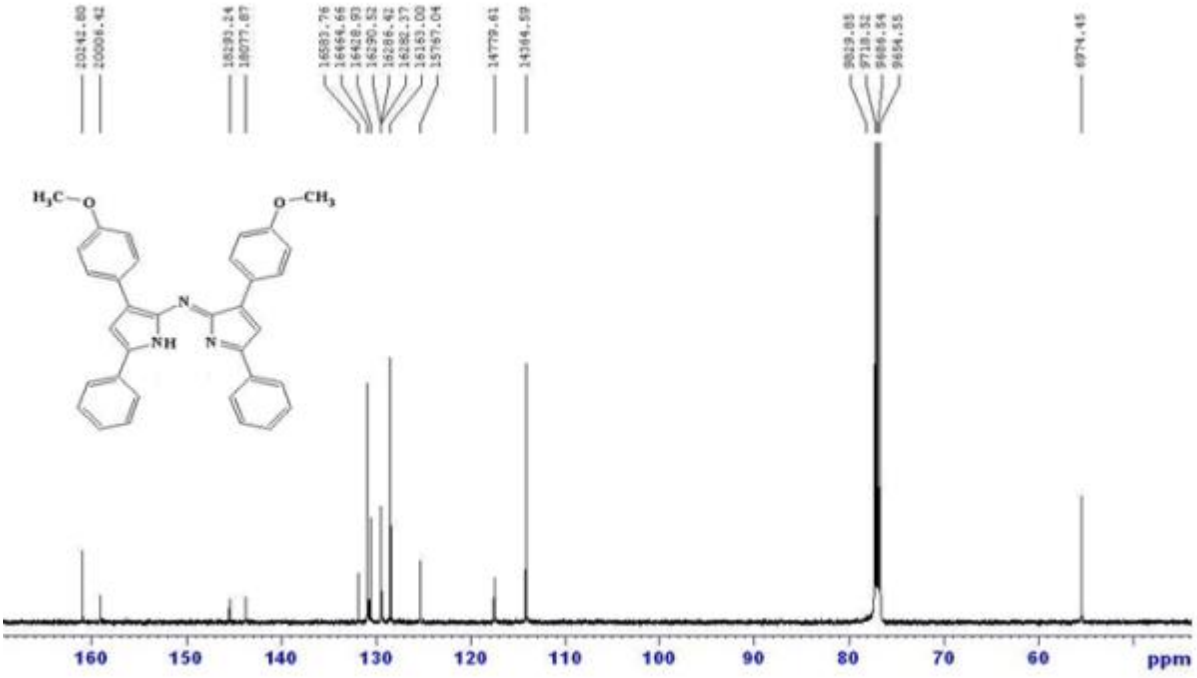
Çizelge 5.4 $[Zn(L^1)_2]$, $[Zn(L^2)_2]$, L^3 ve $[Zn(L^3)_2]$ komplekslerine ait ^{13}C-NMR spektrumları

Bileşik	Ar-$_{CH3}$	Ar-$_{OCH3}$	Naftil	C=N	Aromatik C
$[Zn(L^1)_2]$	21,71	-		160,54	116,76-148,17 arasındaki pikler
$[Zn(L^2)_2]$	-	55,60		235,0	113,80-215,90 arasındaki pikler
L^3	-	-		155,2	119,10-150,06 arasındaki pikler
$[Zn(L^3)_2]$	-		56,03-56,22	160,9	122,10-160,50 arasındaki pikler

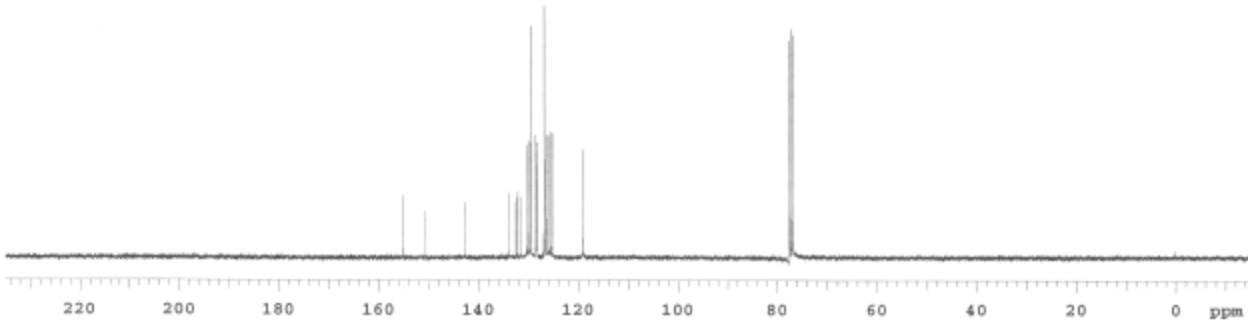
Diyamanyetik olan çinko kompleksine ait pikler yukarıda tabloda gösterilmiştir. Paramanyetik olan bakır, kobalt ve nikel komplekslerinin ^{13}C-NMR spektrumları alınamamıştır. Azadipirometen ligandları ve metal kompleksleri aromatik gruplardan oluştuğu için karbonlar pikleri birbiriyle çakışmaktadır ve 110-160 ppm arasında aromatik karbonlar gözlenmektedir. Bu bileşikler için karakteristik pikler pirol halkasında bulunan C=N'e ait karbon piki 155 ile 235 ppm arasında gözlenmektedir. Sübstitüe gruplardan ölçümleri alınabilen Zn(II) metal kompleksleri için; -CH_3 21,71 ppm, -OCH_3 55,60 ppm ve naftil pikleri 56,03-56,22 ppm civarında gözlenmiştir.



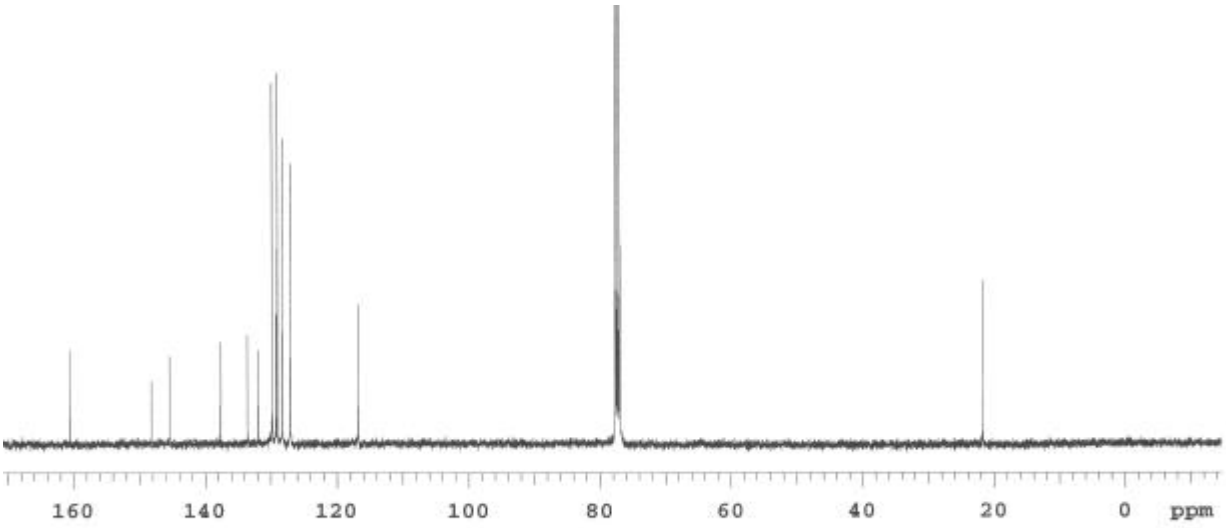
Şekil 5.10 Bileşik **L[1]** in ^{13}C NMR spektrumu



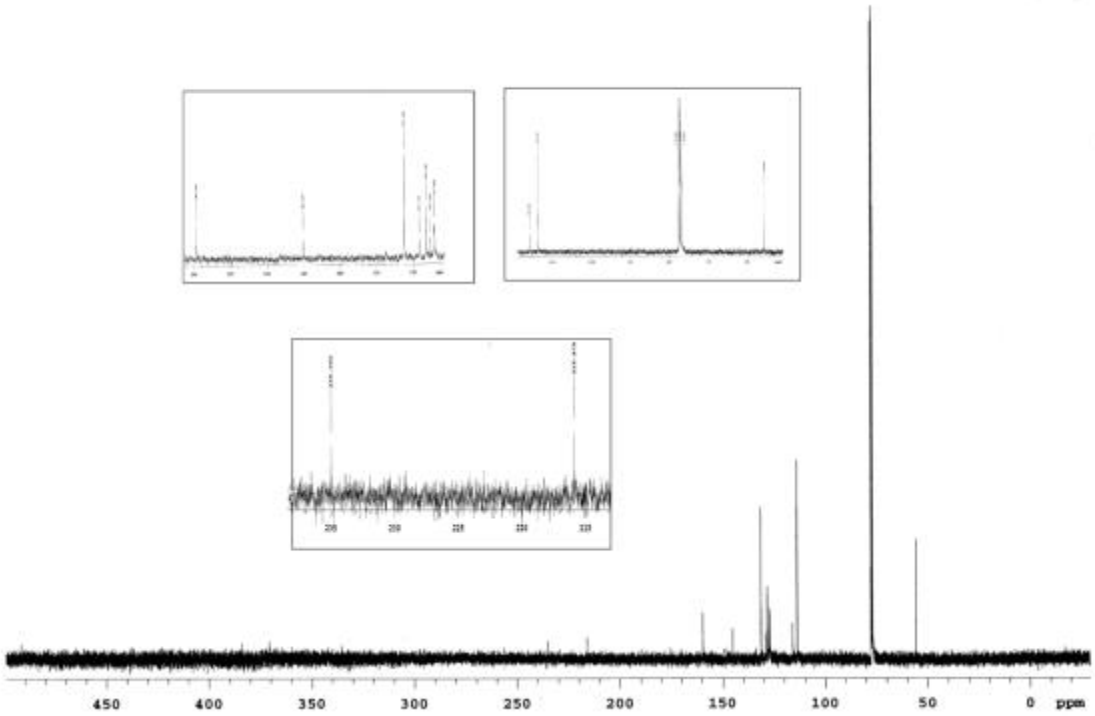
Şekil 5.11Bileşik **L[2]** nin ^{13}C NMR spektrumu



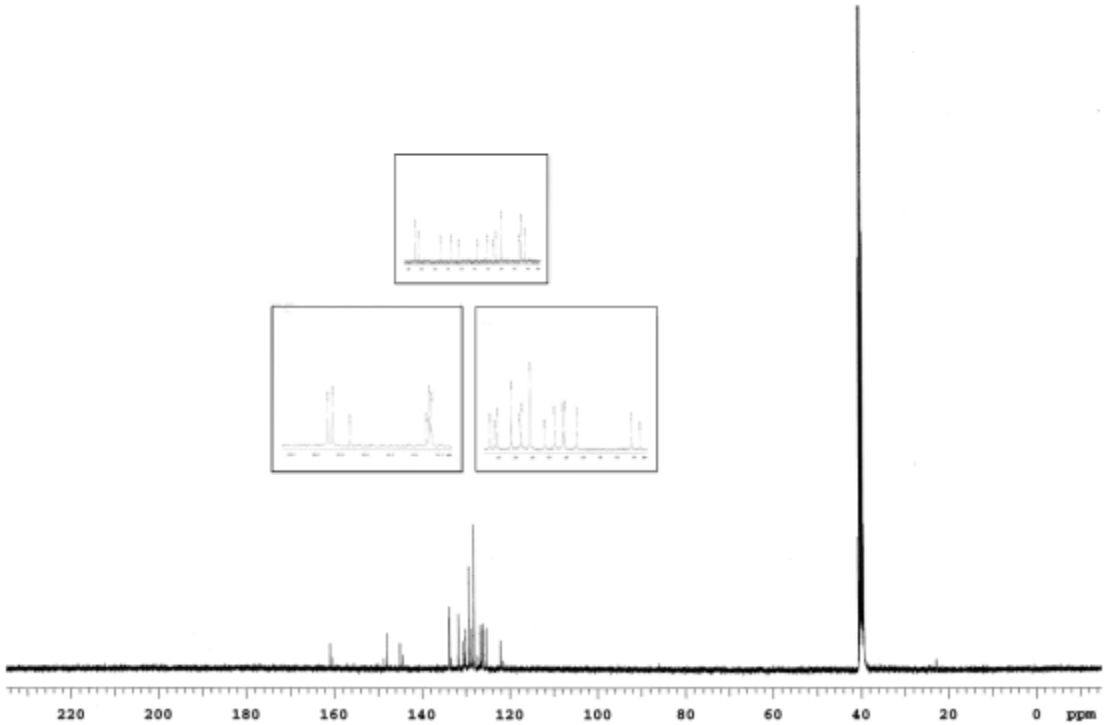
Şekil 5.12 Bileşik **L**^{3} ün ^{13}C NMR spektrumu



Şekil 5.13 Bileşik [Zn(L^1)$_2$]'nin ^{13}C NMR spektrumu



Şekil 5.14 Bileşik $[Zn(L^2)_2]$'nin ^{13}C NMR spektrumu



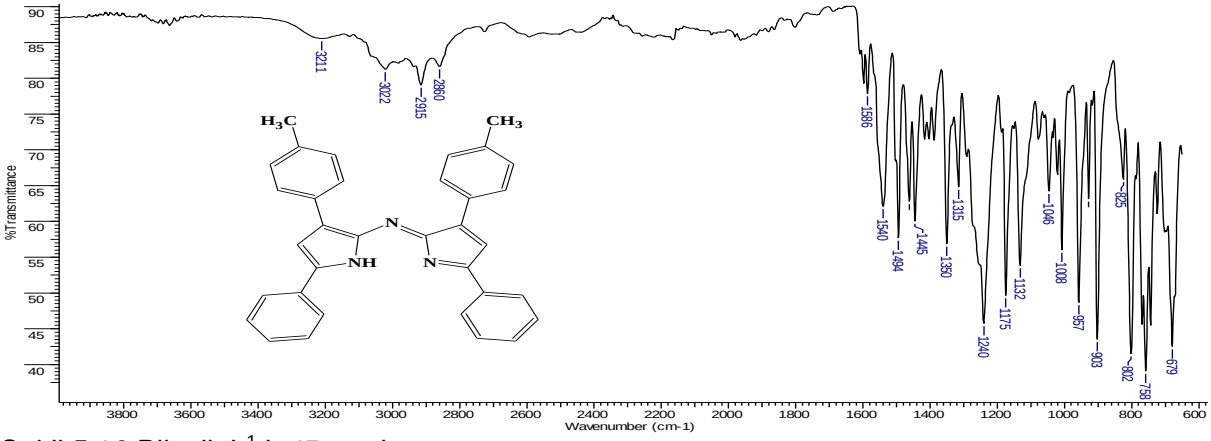
Şekil 5.15 Bileşik $[Zn(L^3)_2]$ 'nin ^{13}C NMR spektrumu

5.3. IR Spektrumları

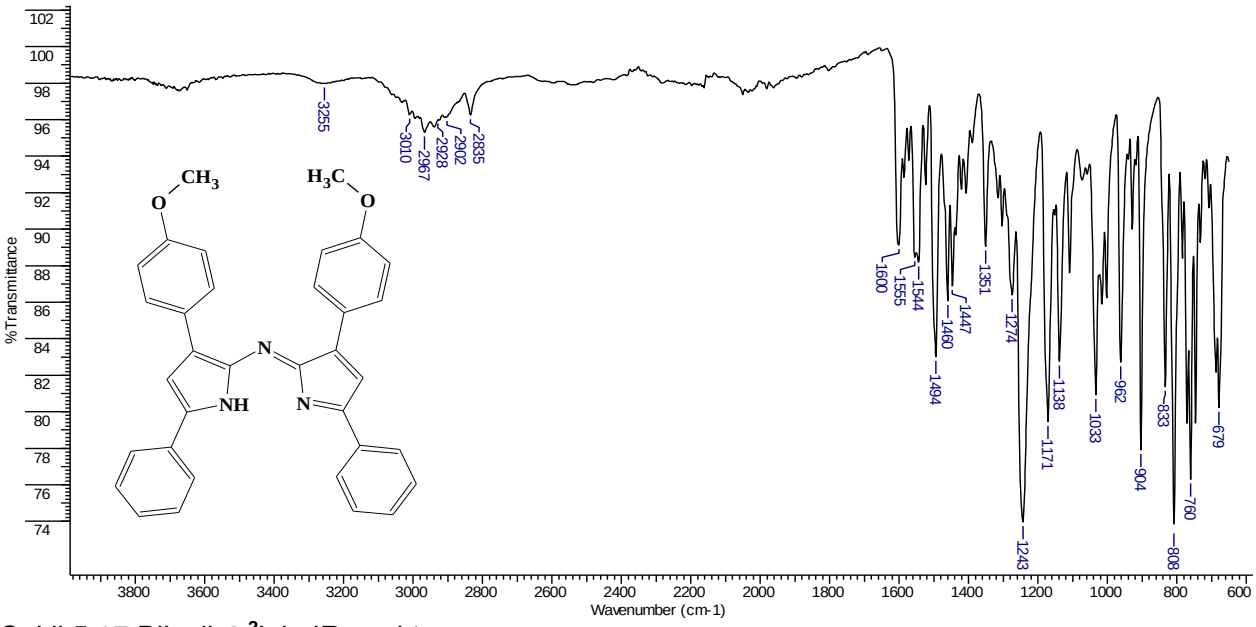
Azadipirometen bileşiklerinin karakteristik pikleri N-H titreşim gerilimi 3000 cm^{-1} civarında yayvan şekilde gözlenmiştir. Ayrıca C-N 1200-1300 cm^{-1} ve C=N 1650-1700 cm^{-1} titreşim gerilimleri azadipirometen ligandı ve metal kompleksi için karakteristik piklerdir. Sentezlenen Azadipirometen bileşikleri ve bunların metal komplekslerinde aromatik C-H gerilme titreşimleri 3050 $cm^{-1'}$ civarında, alifatik C-H gerilme titreşimleri ise 3000 cm^{-1}'in hemen altında gözlenmiştir. Sentezlenen metal komplekslerinin IR spektrumunda; azadipirometen ligandlarında bulunan N-H bağ gerilmesi için 3200 cm^{-1} civarında olan pikin kaybolmasından dolayı metal komplekslerinin sentezlendiği sonucu çıkarılmıştır. Naftil sübstitüe grubu içeren ligandın (L^3) metal kompleksleri incelendiğinde; azadipirometen ligandında 1737 cm^{-1}'de gözlenen C=N piki; metalin azometin grubundaki (C=N) azot atomuna koordine olmasıyla farklı dalga boylarına kaymıştır. Nikel, çinko, kobalt ve bakır metalinin bağlanması sonucu sırasıyla C=N pikinin sırasıyla 1521cm^{-1},1529 cm^{-1}, 1521 cm^{-1} ve 1533 cm^{-1}'e kaydığı gözlenmiştir (Çizelge 5.5). Liganda koordine olan metallerden kaynaklanan gerilme υ(M-N) titreşimleri 500-550 cm^{-1} arasında görülmüştür.

Çizelge 5.5 Sentezlenen bileşiklere ait IR spektrum verileri υcm^{-1}

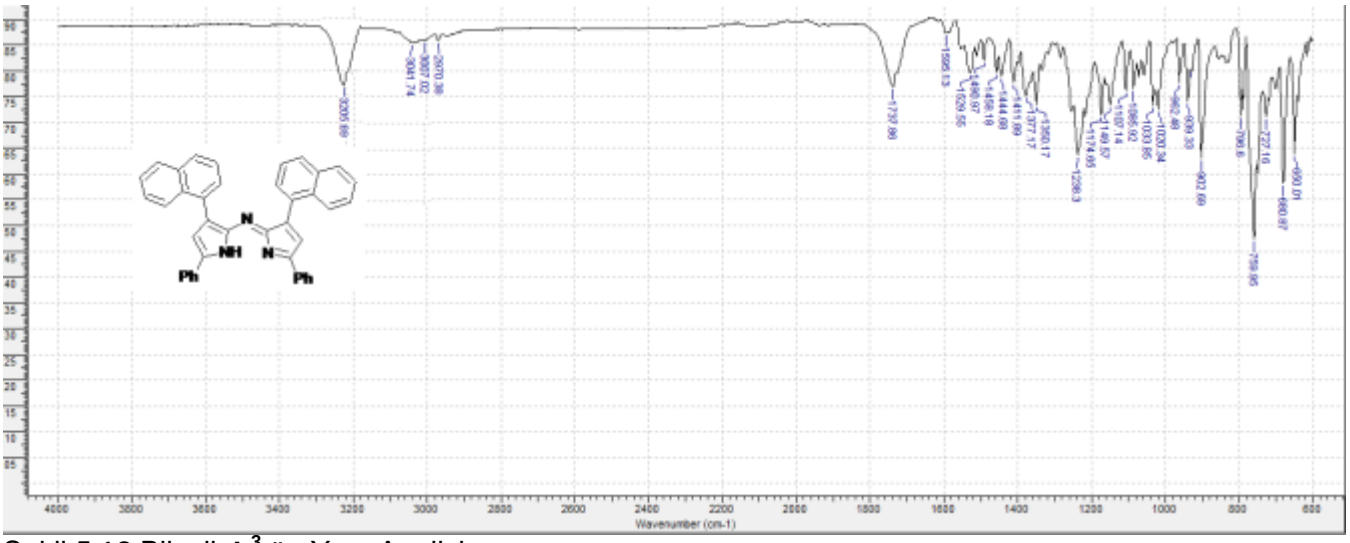
Bileşik	$\upsilon_{CH(arom)}$	$\upsilon_{CH(alif)}$	υ_{N-H}	$\upsilon_{C=N}$	υ_{C-N}	υ_{pirol}
$[Ni(L^1)_2]$	2988	2902	-	1511	1261	759
$[Zn(L^1)_2]$	3039	2915	-	1521	1243	761
$[Co(L^1)_2]$	2988	2902	-	1517	1240	760
$[Cu(L^1)_2]$	3060	2922	-	1519	1241	761
$[Ni(L^2)_2]$	3055	2961	-	1518	1241	764
$[Zn(L^2)_2]$	2988	2901	-	1530	1246	765
$[Co(L^2)_2]$	3055	2959	-	1517	1239	765
$[Cu(L^2)_2]$	2989	2902	-	1520	1243	763
$[Ni(L^3)_2]$	3043	2978	-	1521	1247	773
$[Zn(L^3)_2]$	3099	2990	-	1529	1247	767
$[Co(L^3)_2]$	3055	2970	-	1521	1240	770
$[Cu(L^3)_2]$	3049	2970	-	1533	1244	767



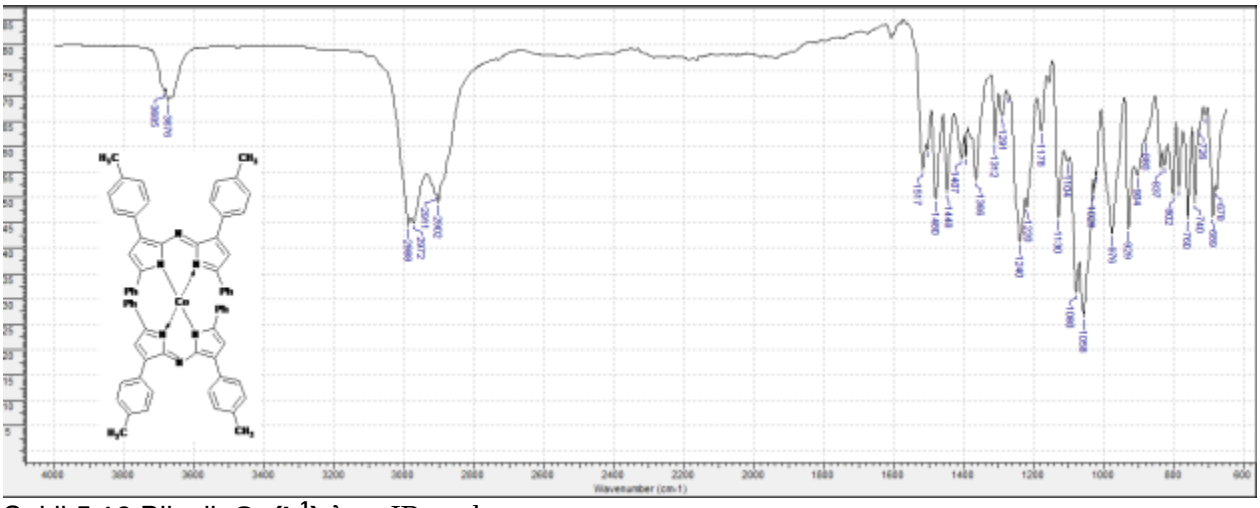
Şekil 5.16 Bileşik L^1 in IR spektrumu



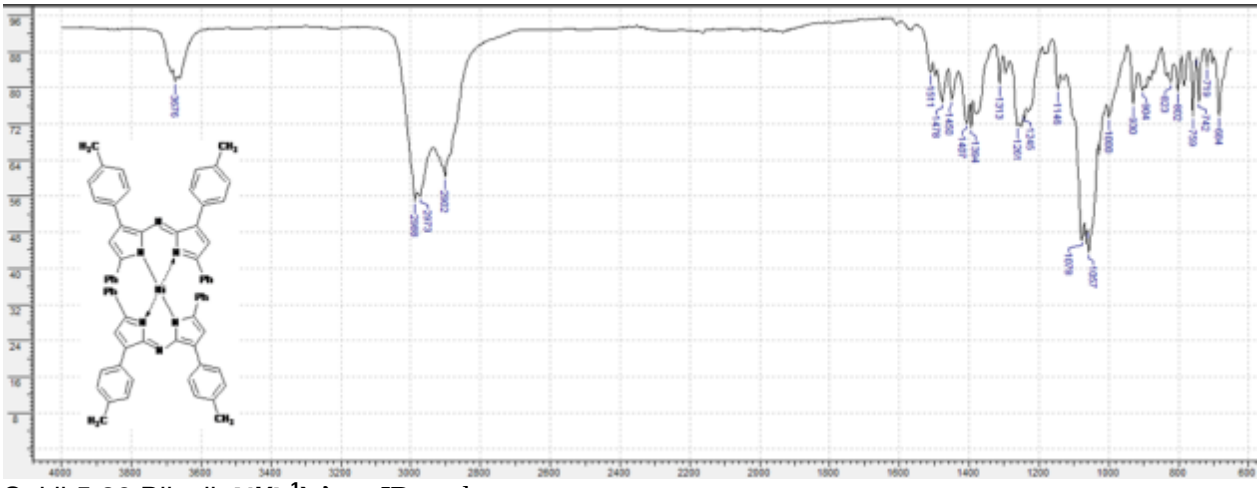
Şekil 5.17 Bileşik **L^2**'nin IR spektrumu



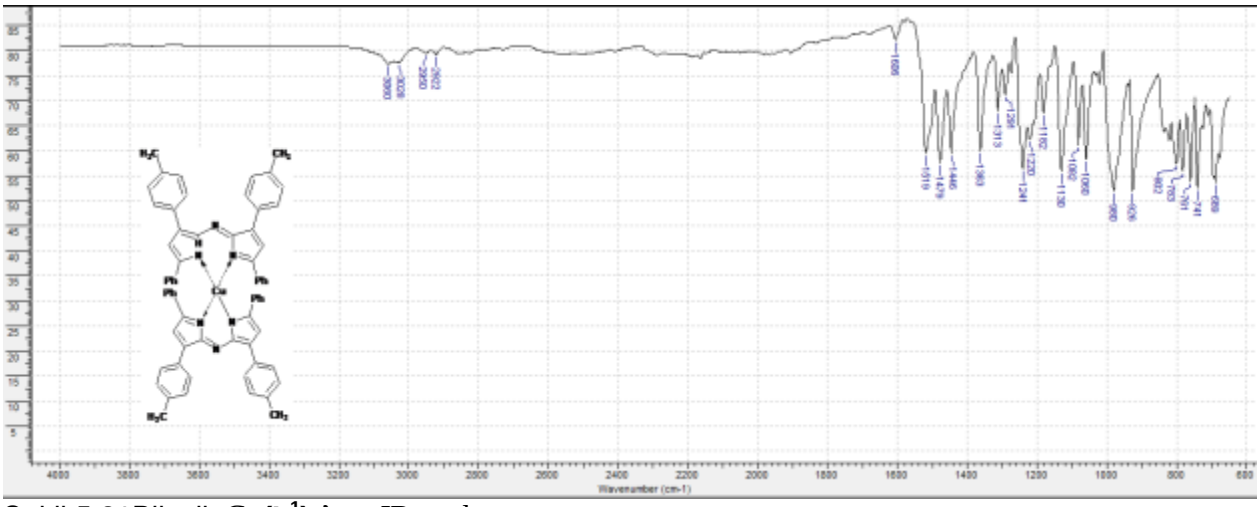
Şekil 5.18 Bileşik L^3 ün Yapı Analizi



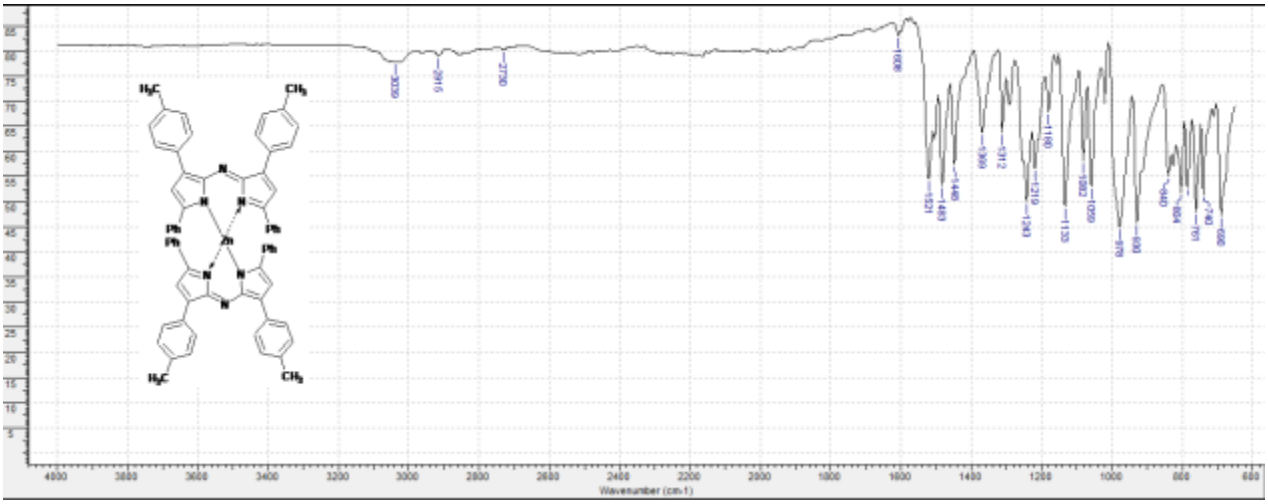
Şekil 5.19 Bileşik **$Co(L^1)_2$**'nın IR spektrumu



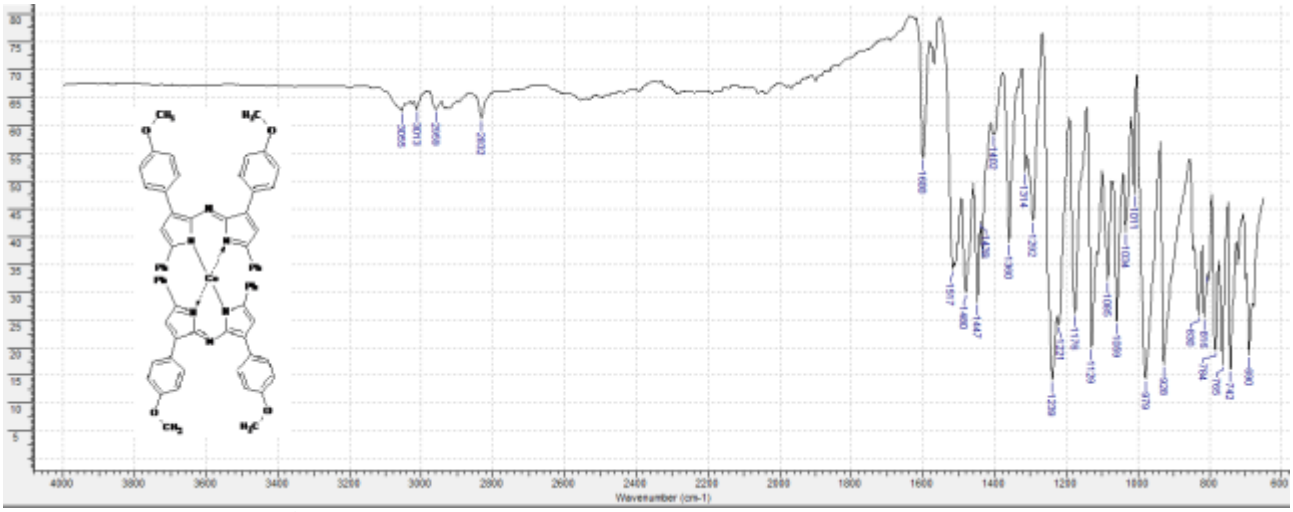
Şekil 5.20 Bileşik **$Ni(L^1)_2$**'nın IR spektrumu



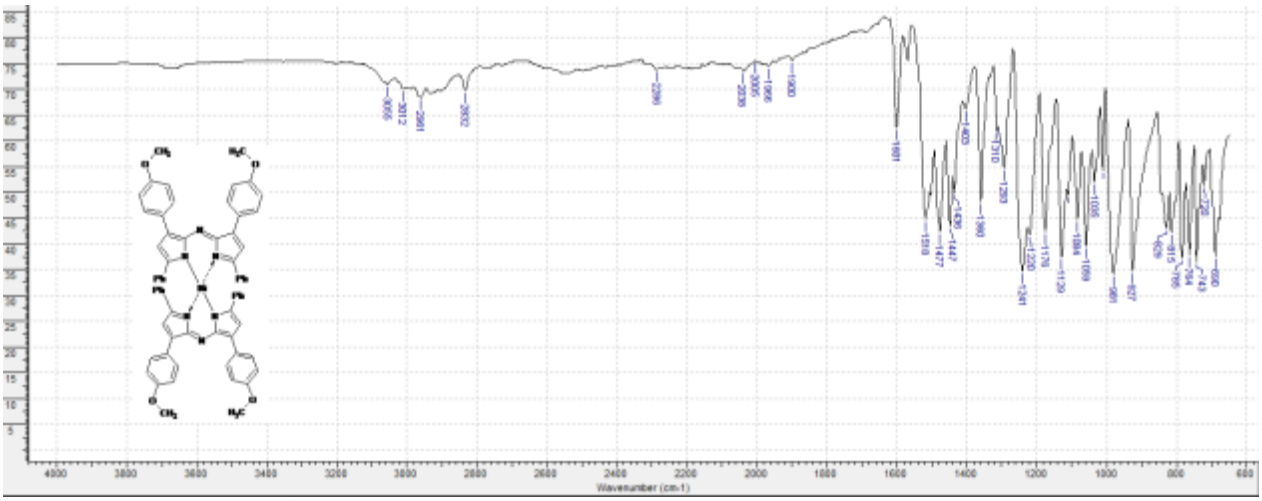
Şekil 5.21Bileşik Cu$(L^1)_2$'nın IR spektrumu



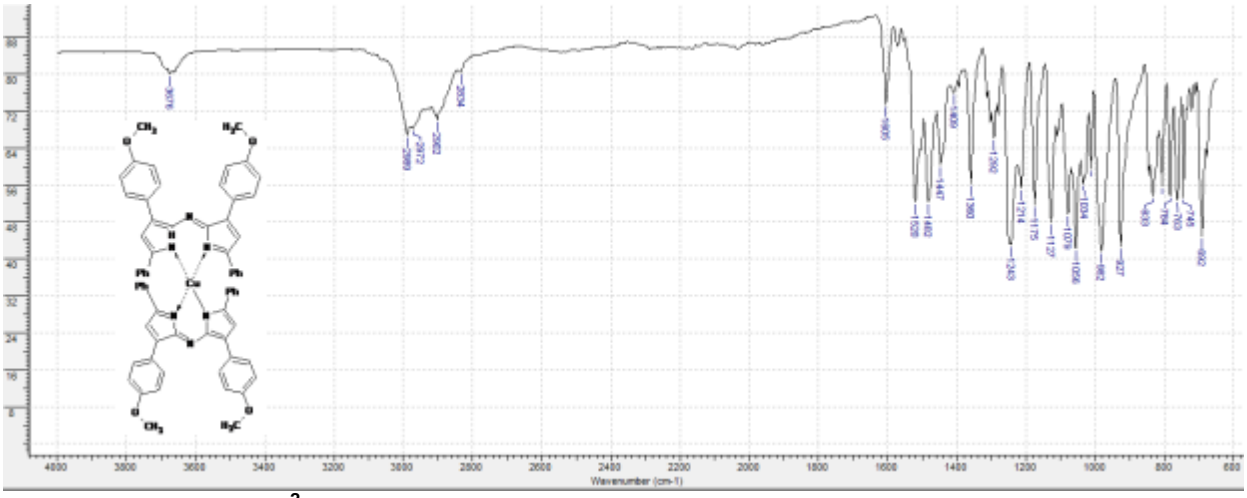
Şekil 5.22Bileşik Zn$(L^1)_2$'nın IR spektrumu



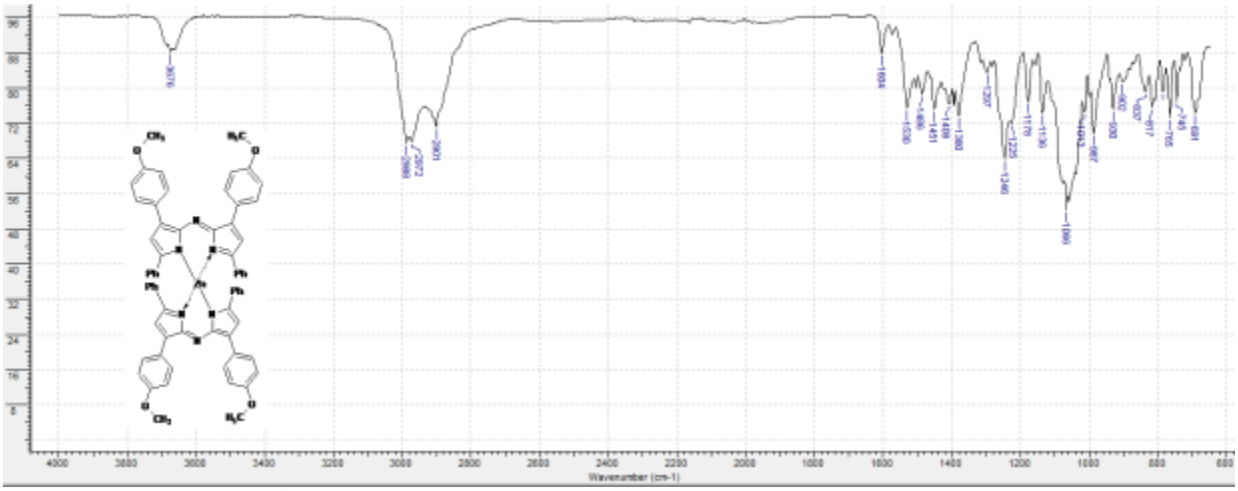
Şekil 5.23Bileşik Co$(L^2)_2$'nın IR spektrumu



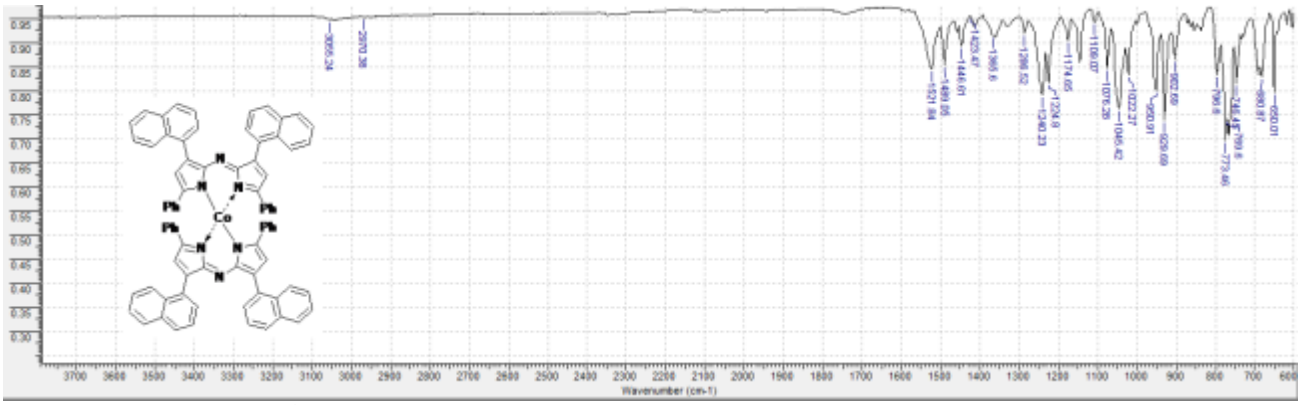
Şekil 5.24Bileşik Ni$(L^2)_2$'nın IR spektrumu



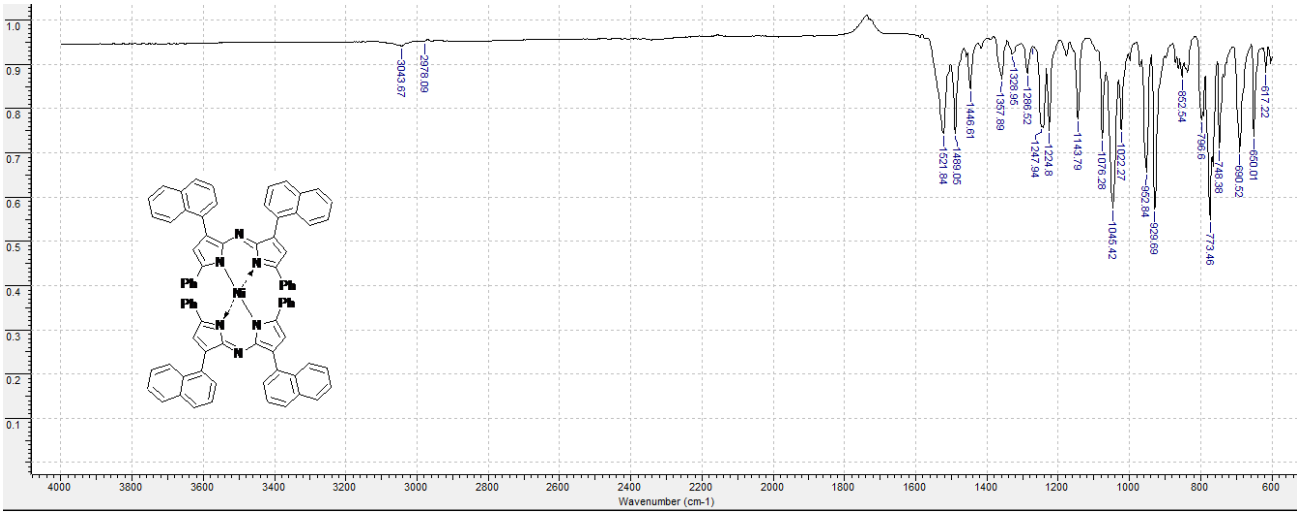
Şekil 5.25Bileşik Cu$(L^2)_2$'nın IR spektrumu



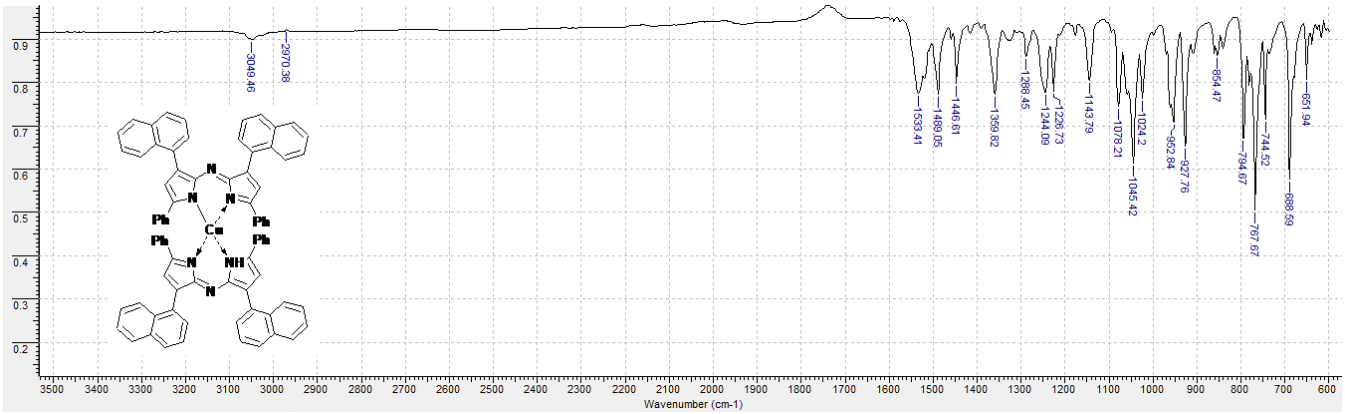
Şekil 5.26Bileşik Zn$(L^2)_2$'nın IR spektrumu



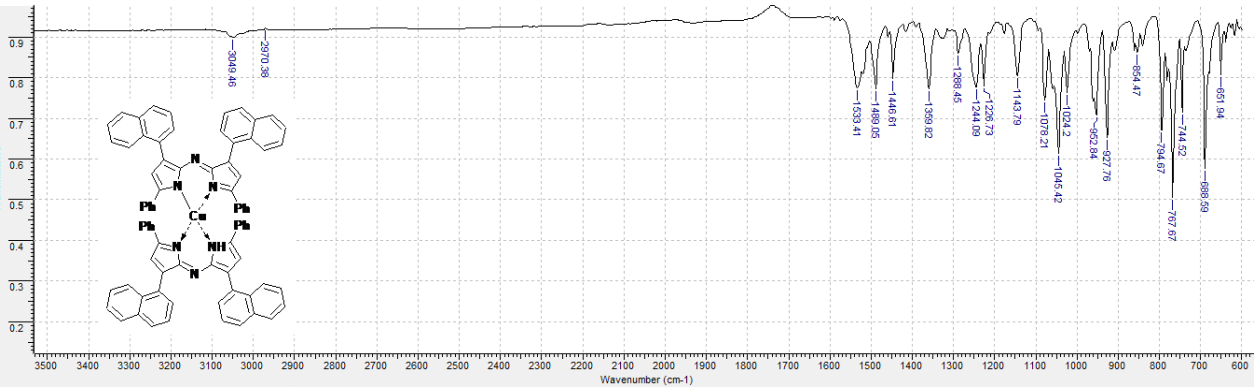
Şekil 5.27Bileşik Co$(L^3)_2$'nın IR spektrumu



Şekil 5.28Bileşik Ni$(L^3)_2$'nın IR spektrumu



Şekil 5.29Bileşik Cu$(L^3)_2$'nın IR spektrumu



Şekil 5.30Bileşik Zn$(L^3)_2$'nın IR spektrumu

5.4 Kütle Spektrumları

5.4.1 Ligandların Kütle Spektrumları

L^1, L^2 ve L^3 olarak adlandırılan tetraarilazadipirometen ligandlarının kütle spektrumları ESI-MS yöntemine göre alınmış ve bileşiklere ait molekül parçaları, en bol bulunan izotopun kütlesine göre hesaplanmıştır (Çizelge 5.6).

Çizelge 5.6 Ligandların kütle spektrum verileri

Bileşik No	Mol Kütlesi	Kütle(m/z)	İyon
L^1	477,6	478,9	$[MH]^+$
L^2	495,6	496,4	$[M]^+$
L^3	549,7	550,3	$[M]^+$

Sentezlenen bileşiklerden L^1'in kütle spektrumunda $[MH]^+$, bileşik L^2 ve L^3'ün kütle spektrumunda ise [M]+ iyon piki gözlemlenmiştir.

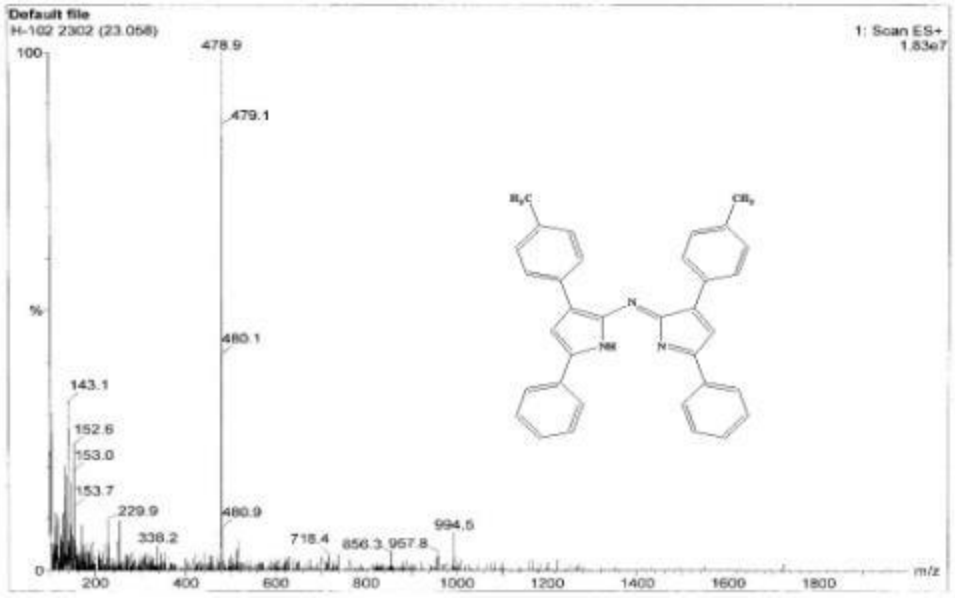
Proje kapsamında sentezlenen komplekslerin kütle spektrumları iseyüksek çözünürlüklü kütle spektroskopisi (HRMS) TOF-ESI pozitif iyon taraması yöntemi kullanılarak kaydedilmiştir. Komplekslerin teorik mol kütleleri yapılarında bulunan izotoplar (^{13}C, ^{14}C, ^{15}N, ^{16}O) dikkate alınarak hesaplanmıştır. Kütle hatası değerleri spektrumlarda bağıl bolluğu en fazla olan pik dikkate alınarak hesaplanmış ve Çizelge 5.7' de verilmiştir. Çizelge 5.7' de yer alan kütle hatası değerleri aşağıda verilen denklem kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{kütle hatası (ppm)} = \frac{\text{deneysel değer} - \text{teorik değer}}{\text{deneysel değer}} \text{x} 10^6$$

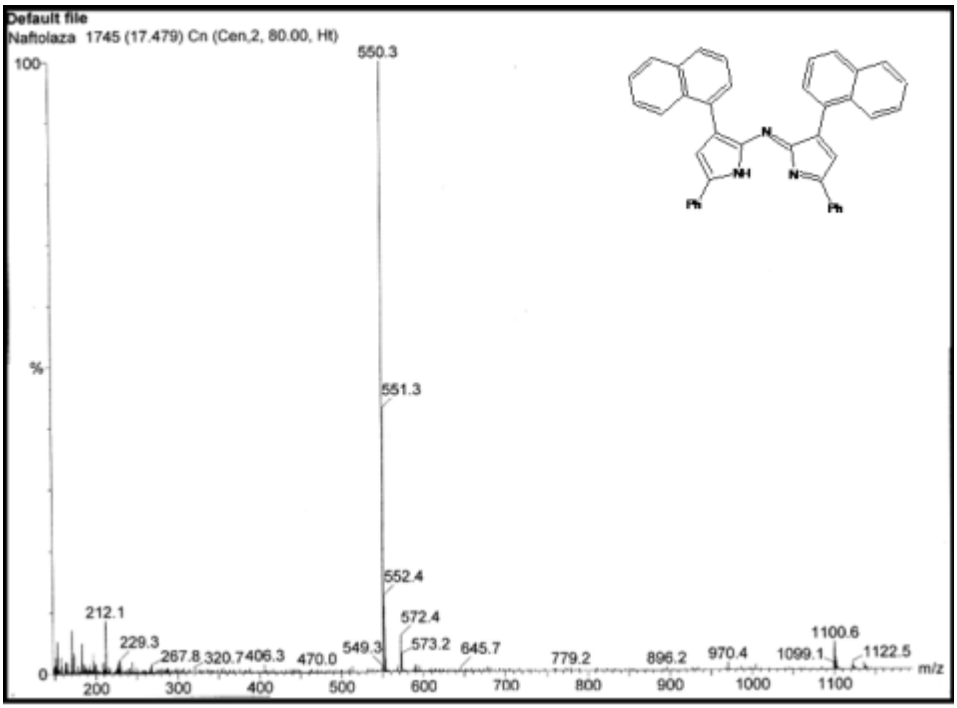
Çizelge 5.7Komplekslerin kütle spektrum verileri

Bileşik	Molekül formülü	Teorik değer(m/z)	Deneysel değer (m/z)	Kütle Hatası (ppm)	Moleküler İyon piki
$Co(L^1)_2$	$C_{68}H_{52}N_6Co$	1011.35854	1012.36326	3.07	$[MH]^+$
$Ni(L^1)_2$	$C_{68}H_{52}N_6Ni$	1010.36069	1011.36263	5.82	$[MH]^+$
$Cu(L^1)_2$	$C_{68}H_{52}N_6Cu$	1015.35494	1016.35965	3.06	$[MH]^+$
$Zn(L^1)_2$	$C_{68}H_{52}N_6Zn$	1016.35449	1017.36102	1.28	$[MH]^+$
$Co(L^2)_2$	$C_{68}H_{52}N_6O_4Co$	1075.33822	1076.34551	0.50	$[MH]^+$
$Ni(L^2)_2$	$C_{68}H_{52}N_6O_4Ni$	1074.34037	1075.34889	0.64	$[MH]^+$
$Cu(L^2)_2$	$C_{68}H_{52}N_6O_4Cu$	1079.33462	1080.34048	1.82	$[MH]^+$
$Zn(L^2)_2$	$C_{68}H_{52}N_6O_4Zn$	1080.33417	1081.33739	4.26	$[MH]^+$
$Co(L^3)_2$	$C_{80}H_{52}N_6Co$	1155.35854	1156.36231	3.51	$[MH]^+$
$Ni(L^3)_2$	$C_{80}H_{52}N_6Ni$	1154.36069	1155.36532	2.77	$[MH]^+$
$Cu(L^3)_2$	$C_{80}H_{52}N_6Cu$	1155.35494	1160.35761	4.45	$[MH]^+$
$Zn(L^3)_2$	$C_{80}H_{52}N_6Zn$	1160.35449	1161.35802	3.70	$[MH]^+$

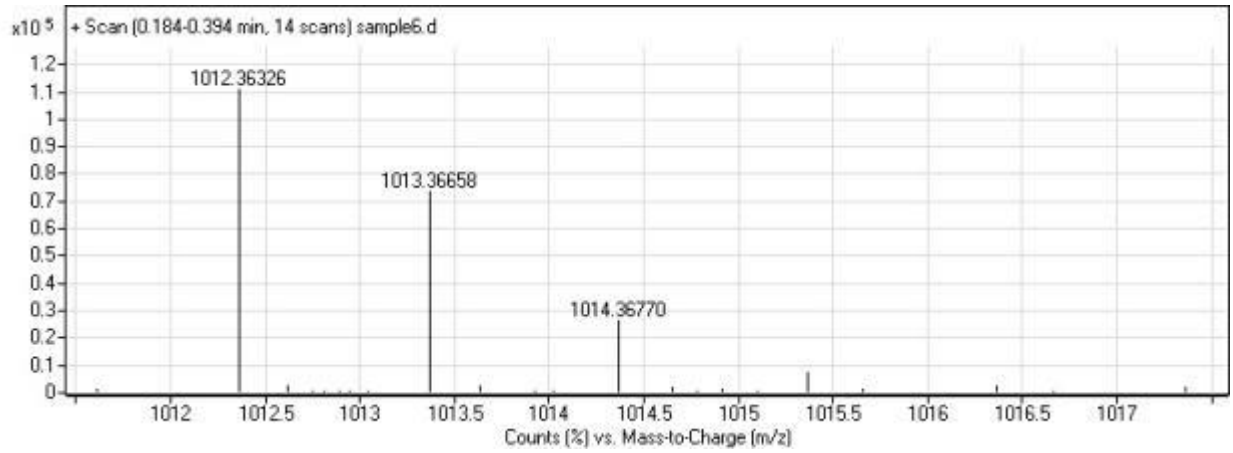
Bileşikler için hesaplanan kütle doğruluk değeri en yüksek 5.82 ppm, en düşük ise 0.50 ppm olarak bulunmuştur. Sentezlenen tüm bileşiklere ait pikler $[MH]^+$moleküler iyon pikleri şeklindedir. HRMS/TOF verileri teorik değerler ile karşılaştırıldığında tüm yapıları doğrulamaktadır.



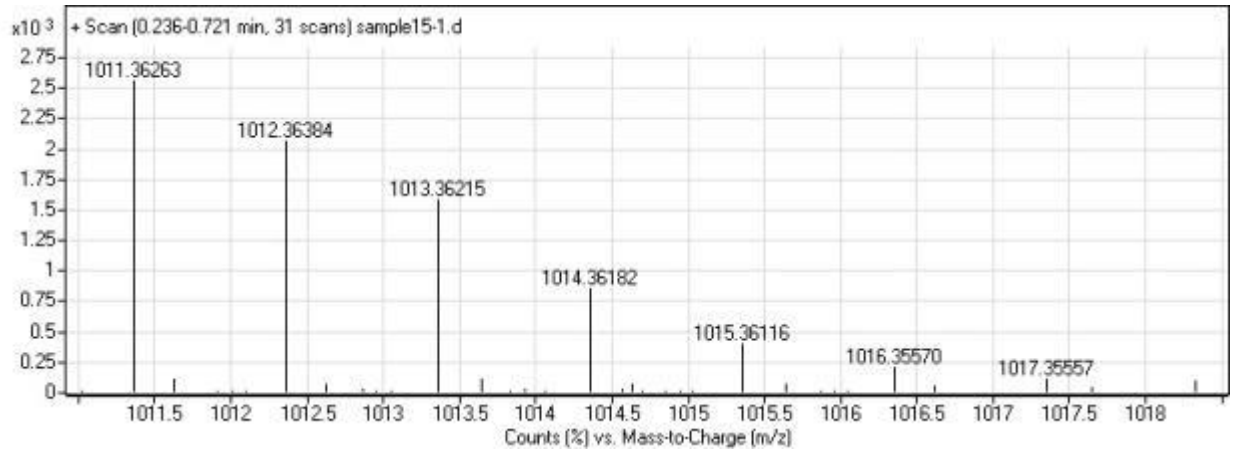
Şekil 5.31Bileşik **L**^{1,} in Kütle spektrumu



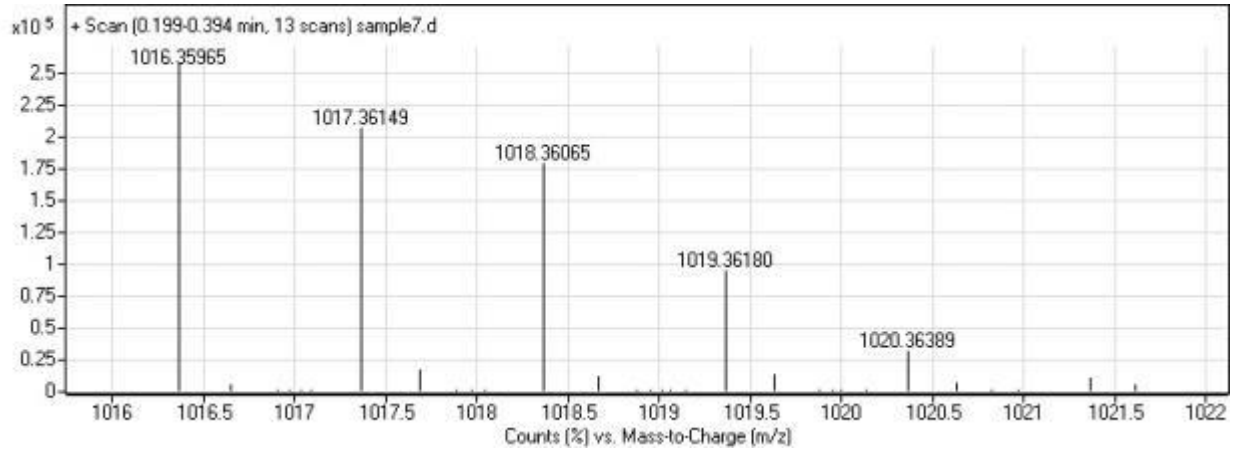
Şekil 5.31Bileşik (L^3)'nin Kütle spektrumu



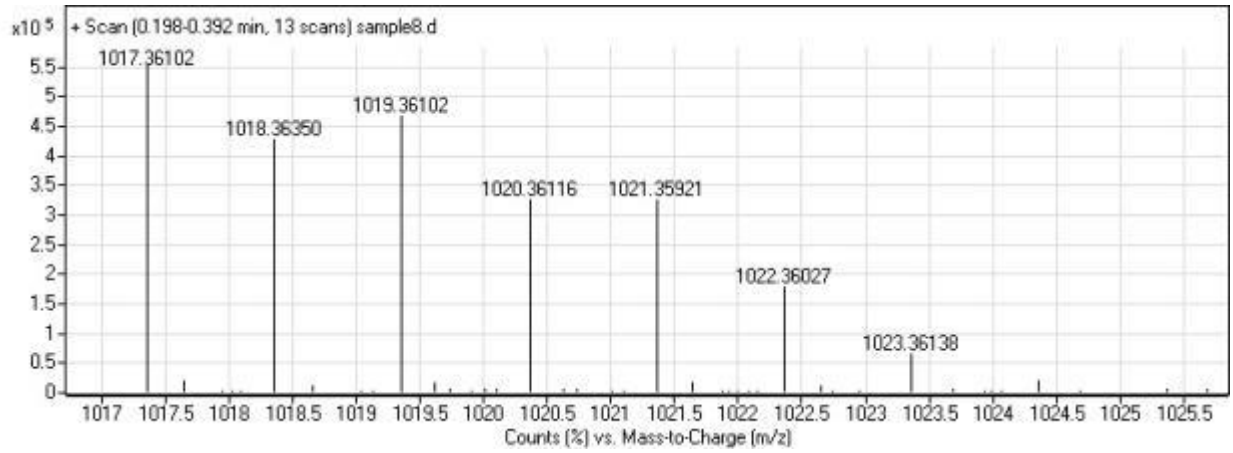
Şekil 5.32 $Co(L^1)_2$ kompleksinin yüksek çözünürlüklü kütle spektrumu



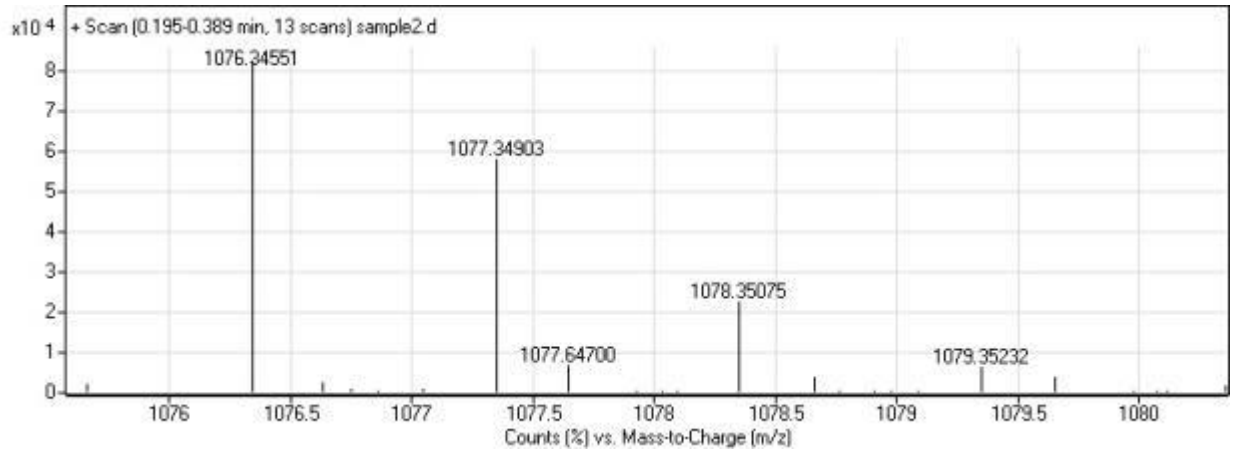
Şekil 5.33 Ni(L1)2 kompleksinin yüksek çözünürlüklü kütle spektrumu



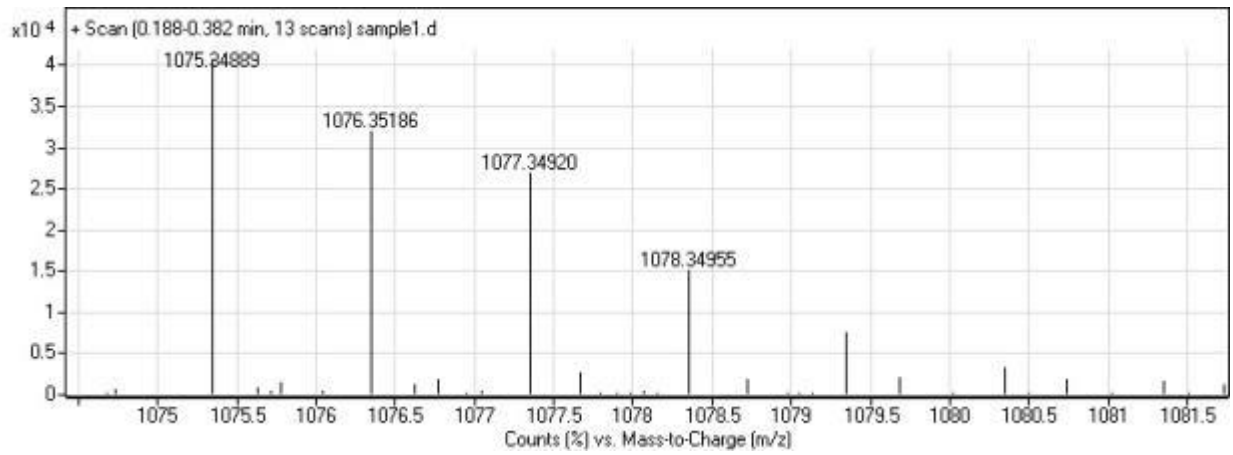
Şekil 5.34 $Cu(L^1)_2$kompleksinin yüksek çözünürlüklü kütle spektrumu



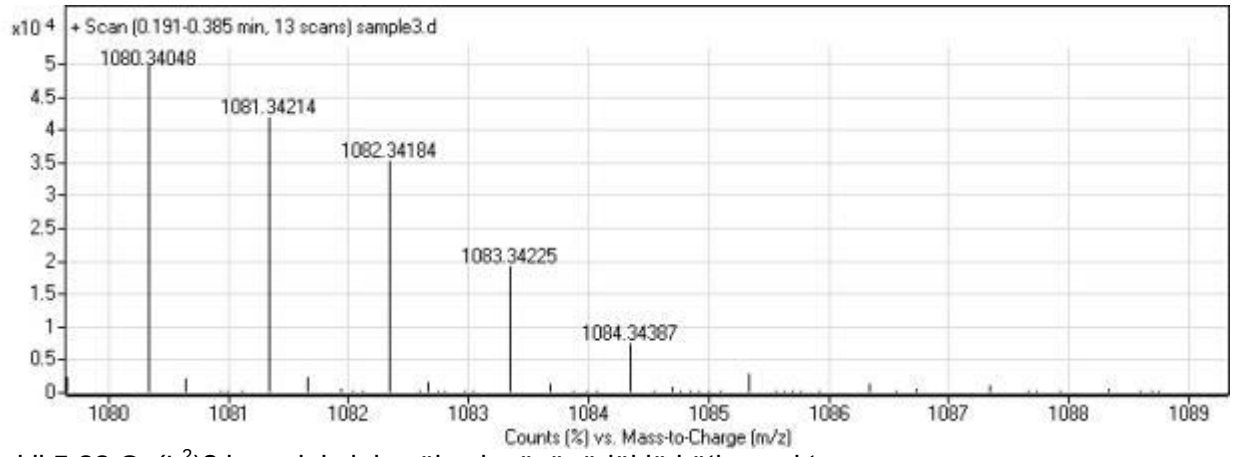
Şekil 5.35 $Zn(L^1)_2$kompleksinin yüksek çözünürlüklü kütle spektrumu



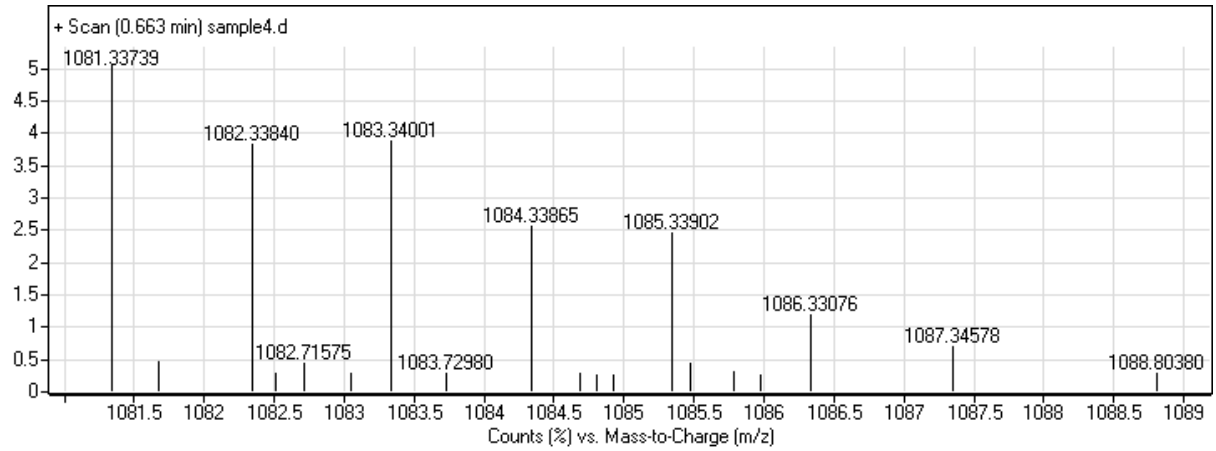
Şekil 5.36 Co(L2)2 kompleksinin yüksek çözünürlüklü kütle spektrumu



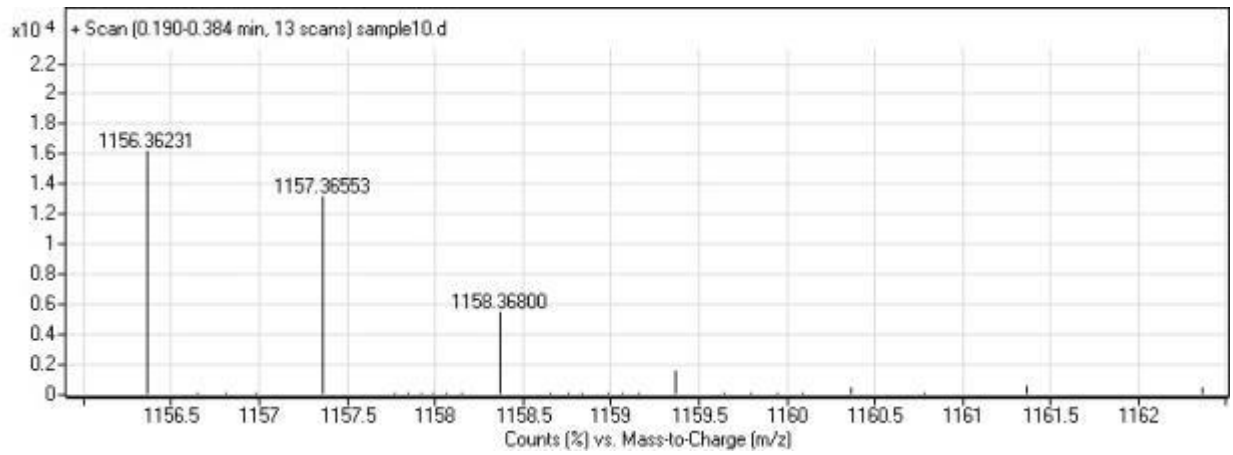
Şekil 5.37 $Ni(L^2)_2$ kompleksinin yüksek çözünürlüklü kütle spektrumu



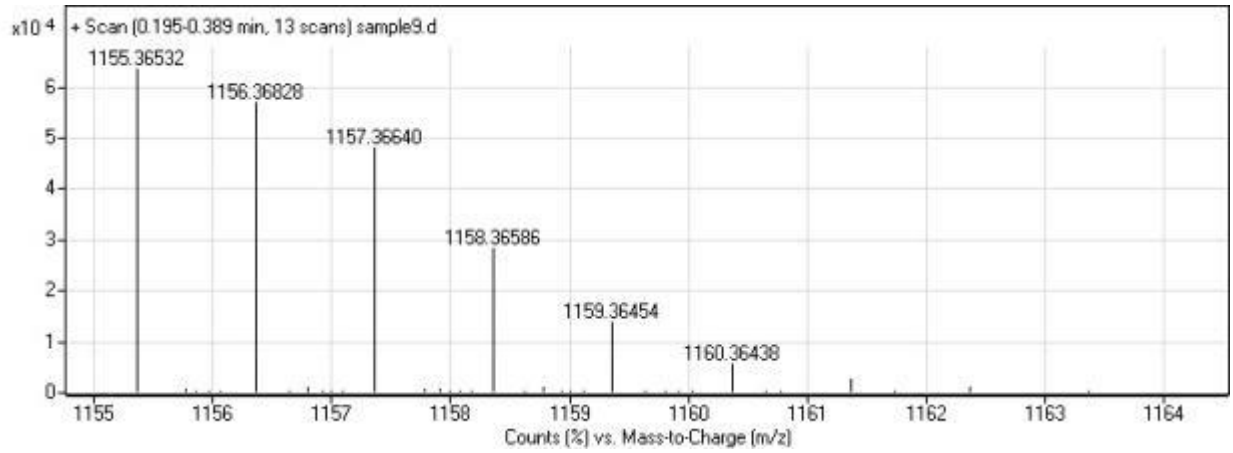
Şekil 5.38 Cu(L^2)2 kompleksinin yüksek çözünürlüklü kütle spektrumu



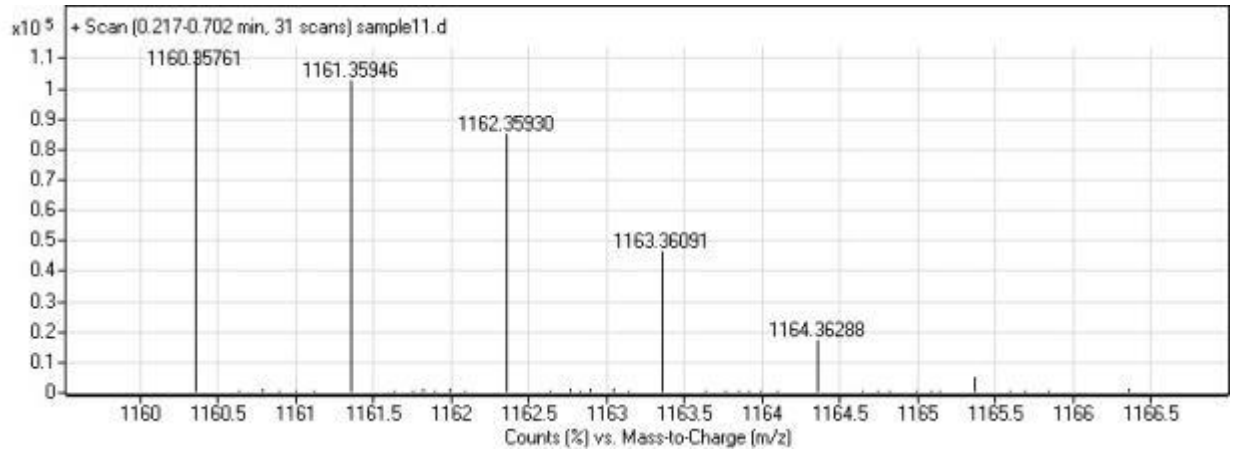
Şekil 5.39 Zn(L^2)$_2$ kompleksinin yüksek çözünürlüklü kütle spektrumu



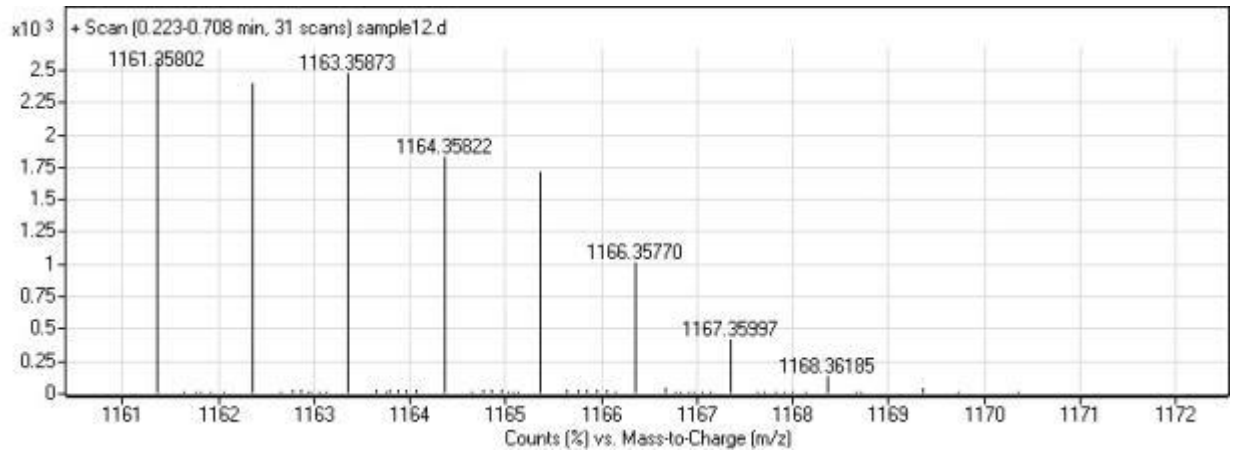
Şekil 5.40 Co(L^3)$_2$ kompleksinin yüksek çözünürlüklü kütle spektrumu



Şekil 5.41 $Ni(L^3)_2$ kompleksinin yüksek çözünürlüklü kütle spektrumu



Şekil 5.42 $Cu(L^3)_2$ kompleksinin yüksek çözünürlüklü kütle spektrumu

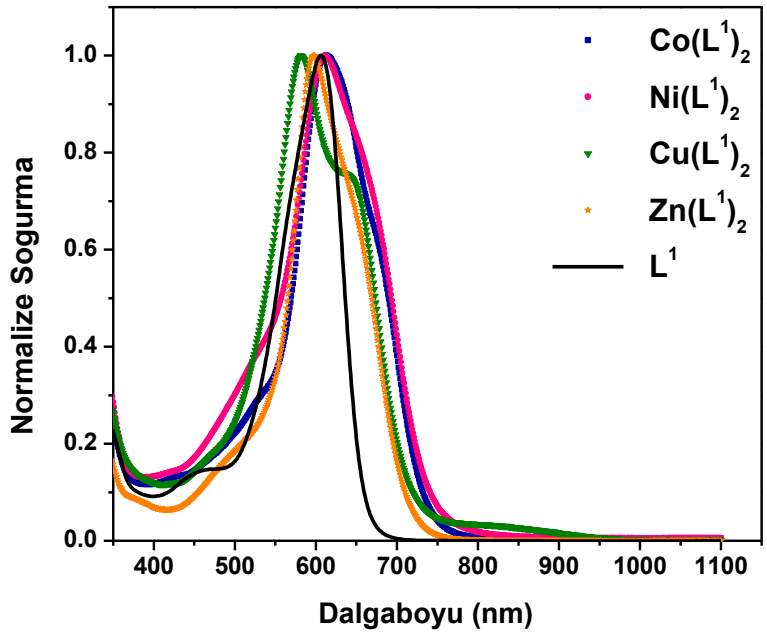


Şekil 5.43 $Zn(L^3)_2$ kompleksinin yüksek çözünürlüklü kütle spektrumu

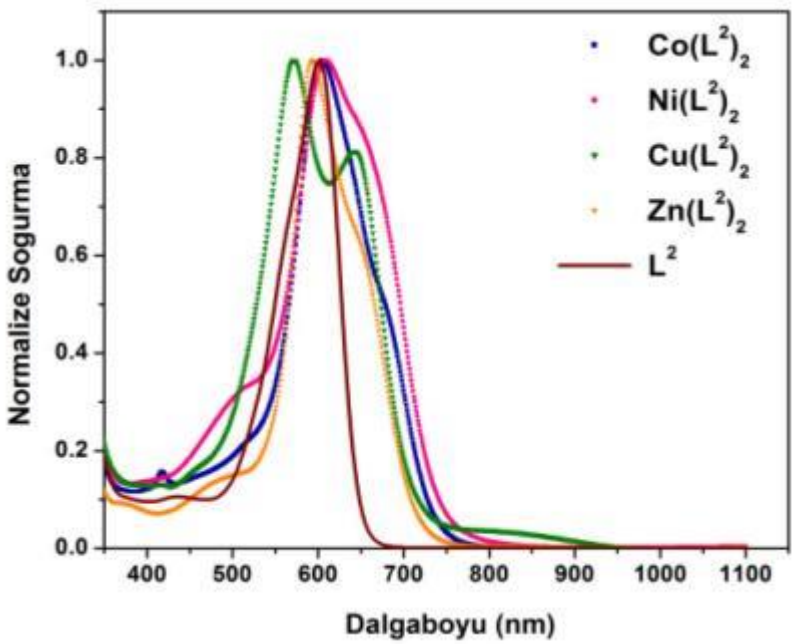
Bu proje amacı çerçevesinde;4-metilfenil,4-metoksifenil ve 1-naftil olmak üzere üç farklı yan gruba bağlı tetraarilazadipirometen bileşiklerinin Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) içeren metal komplekslerinin doğrusal soğurma spektrumlarının yanı sıra doğrusal olmayan soğurma özelliklerinin anlaşılabilmesi için açık yarık Z-tarama deneyleri ve incelenen metal komplekslerinin elektronlarının uyarılmış durumda kalma sürelerinin belirlenebilmesi için ultrahızlı pompa gözlem spektroskopisi deneyleri yapılmıştır.

6. Örneklerin Doğrusal Soğurma Spektrumları

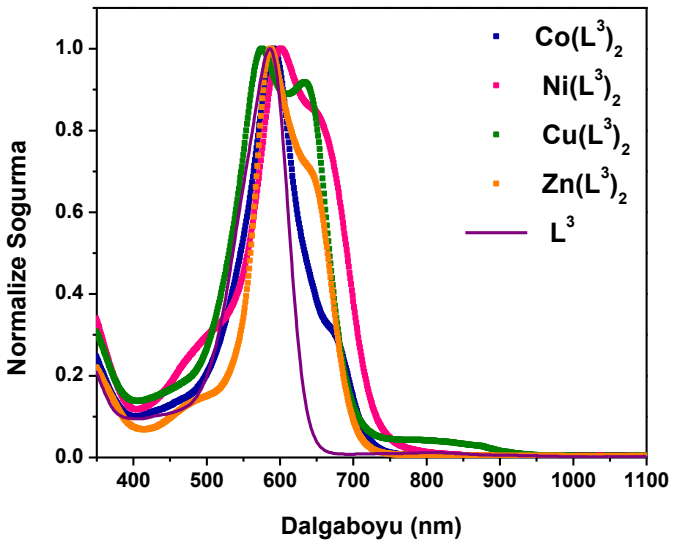
Bu proje kapsamda çalışılan üç farklı yan gruba bağlanmış (4-metilfenil, 4-metoksifenil ve 1-naftil)tetraarilazadipirometenligandlarının(Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II))komplekslerinindoğrusal soğurma spektrumları alınmış ve hem yan grupların hem de metal atomlarının doğrusal soğurmaya olan etkisi araştırılmıştır. Aynı yan gruba sahip metal komplekslerinde metal atomuna bağlı soğurma spektrumları değişimi Şekil 6.1. Şekil 6.2. ve Şekil 6.3'te gösterilmiştir.



Şekil 6.1 Metilfenil yan grup içeren ligandveM$(L^1)_2$metal komplekslerinin doğrusal soğurma spektrumları



Şekil 6.2 metoksifenilyangrupiçerenligand ve **M(L^2)$_2$**metal komplekslerinin doğrusal soğurma spektrumları



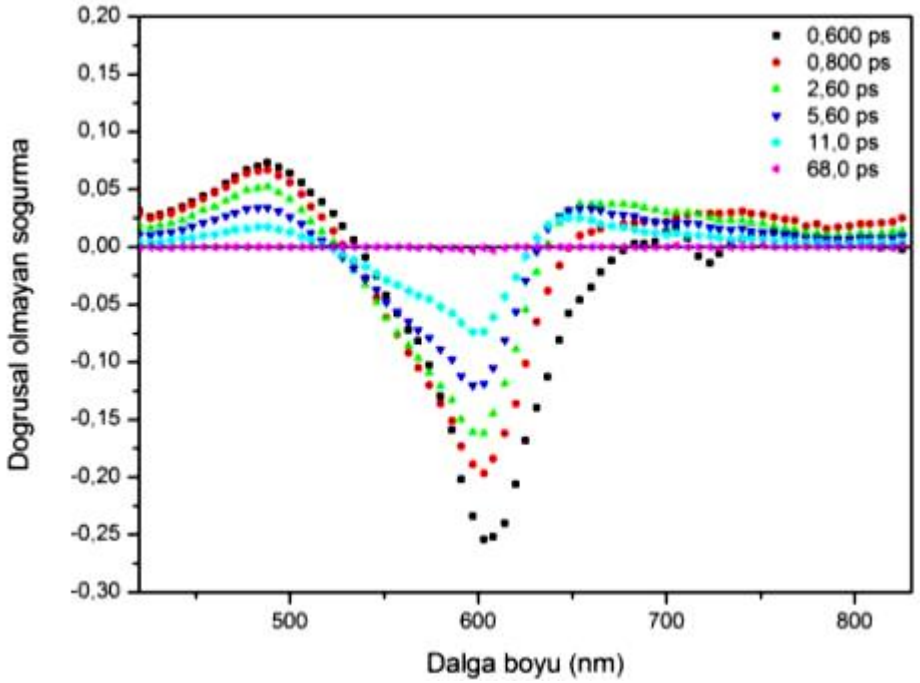
Şekil 6.3 Naftil yan grup içeren ligand ve M(L^3)$_2$ metal komplekslerinin doğrusal soğurma spektrumları

7. Örneklerin Ultra Hızlı Pompa Gözlem Spektroskopi Deneyi Sonuçları

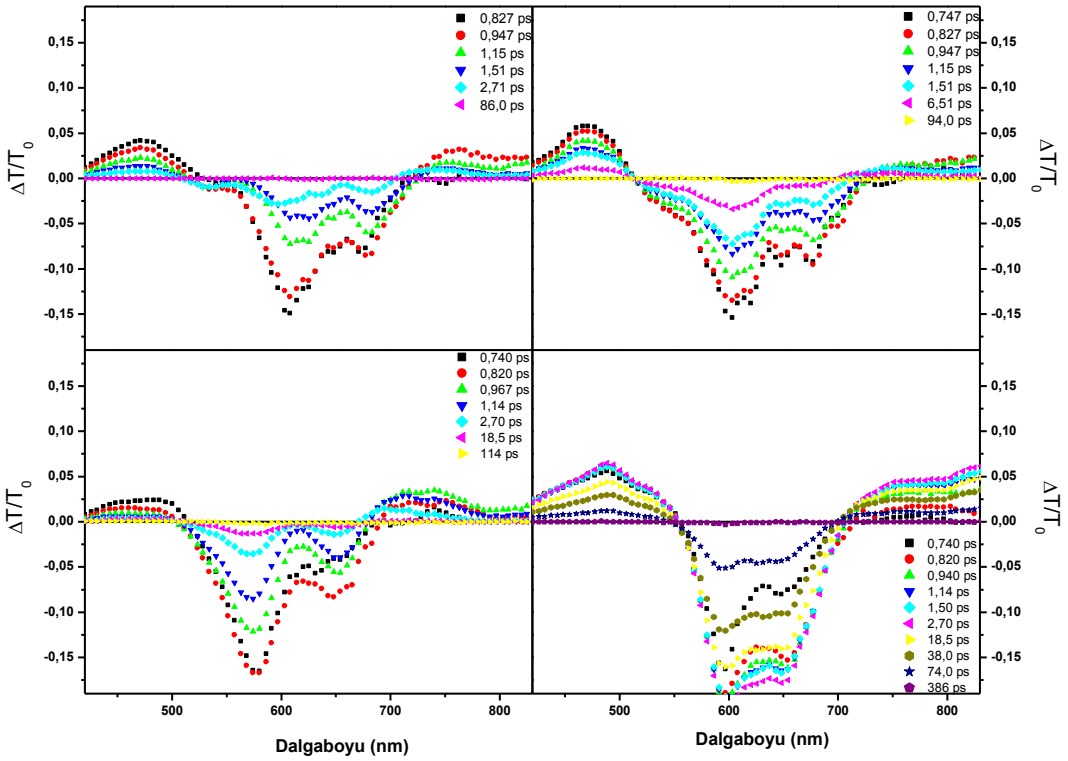
Örneklerin doğrusal soğurma spektrumlarından gözlemlenen değişimleri daha iyi anlayabilmek için ultra hızlı pompa gözlem spektroskopi tekniği kullanılmıştır. Örneklerin pompa gözlem

deneylerinde 1kHz frekansında 100 fs atma süresine sahip lazer sistemi (SpectraPhysics, Spitfire Pro XP, TOPAS) kullanılmıştır. Bu deneylerde pompa ışını olarak, kompleks yapıların doğrusal soğurma spektrumunun maksimum soğurma dalgaboyu ve gözlem ışını olarak da beyaz ışık kullanılmıştır (SpectraPhysics, Helios).

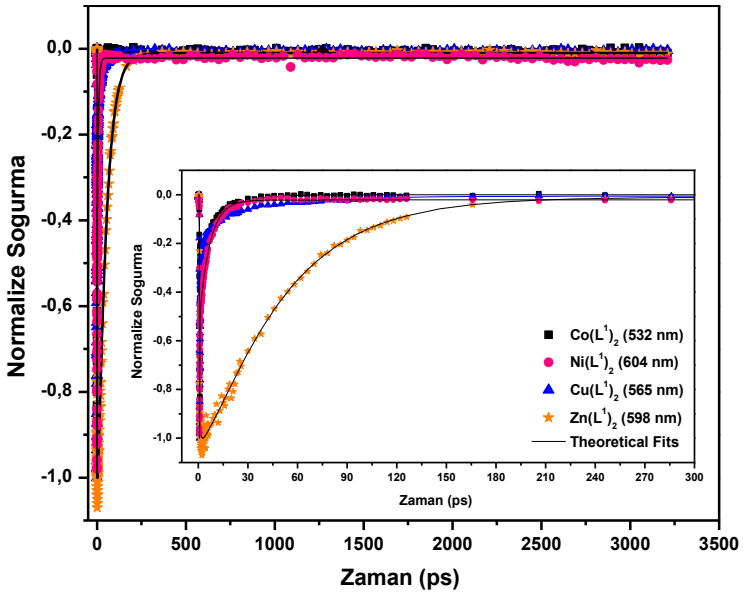
4-Metoksifenil yan grubunu içeren liganda, *d*orbitallerinde farklı sayıda elektron bulunduran geçiş metallerinin bağlanmasıyla her bir kompleks yapı için farklı doğrusal olmayan soğurma spektrumları elde edilmiştir. Bu fark bleach sinyallerinde (negatif sinyaller) ve uyarılmış durum soğurmalarının (pozitif sinyaller) şiddetlerinde net olarak görülmektedir. Serbest ligand doğrusal soğurma spektrumunda tek bir soğurma bandına sahip olduğu gibi aynı şekilde doğrusal olmayan soğurma spektrumunda da tek bir bleach sinyaline sahiptir (Şekil 7.1). Fakat geçiş metallerin ana yapıya bağlanmasıyla bleach sinyallerinde yarılmalar meydana gelmektedir. 4-Metoksifenil yan grubunu içeren ligandın farklı zaman gecikmeleri için doğrusal olmayan soğurma spektrumu Şekil 7.2'de verilmiştir.



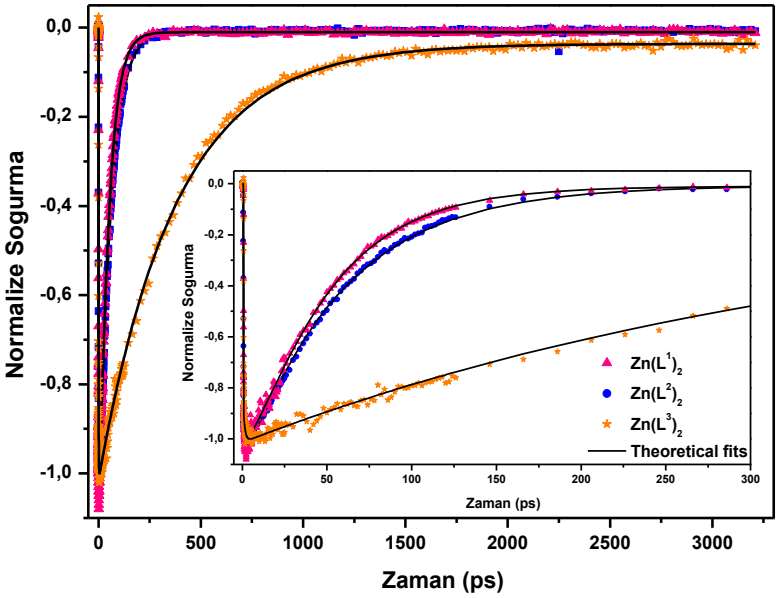
Şekil 7.1L^2bileşiğinin farklı zaman gecikmeleri için doğrusal olmayan soğurma grafiği



Şekil 7.2M(L^2)$_2$kompleks yapılarının farklı zaman gecikmeleri için doğrusal olmayan soğurma grafikleri



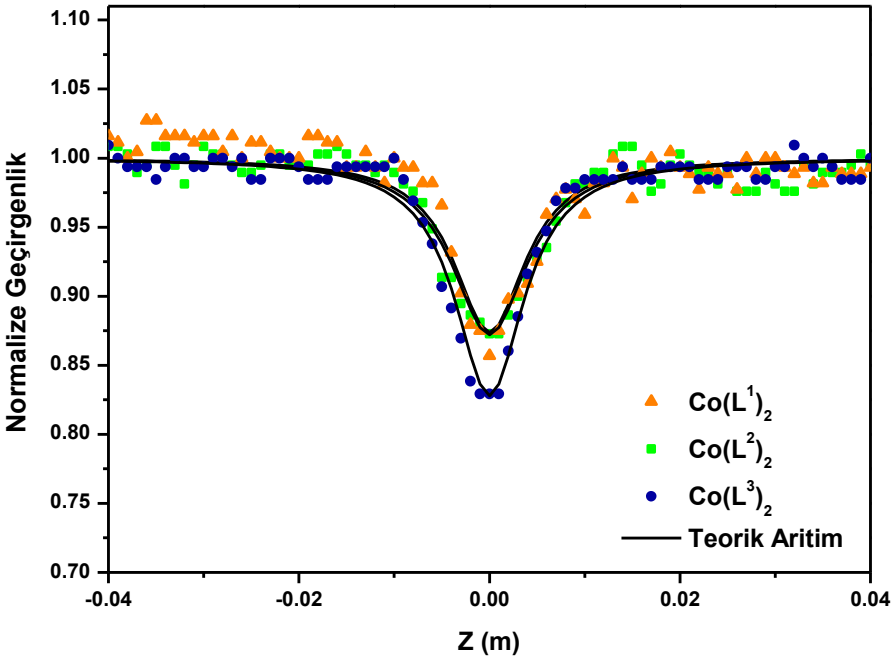
Şekil 7.3M(L^2)$_2$kompleksyapılarının dolu ve dolu olmayan *d*orbitallerinin zamana bağlı doğrusal olmayan soğurma üzerine etkisi



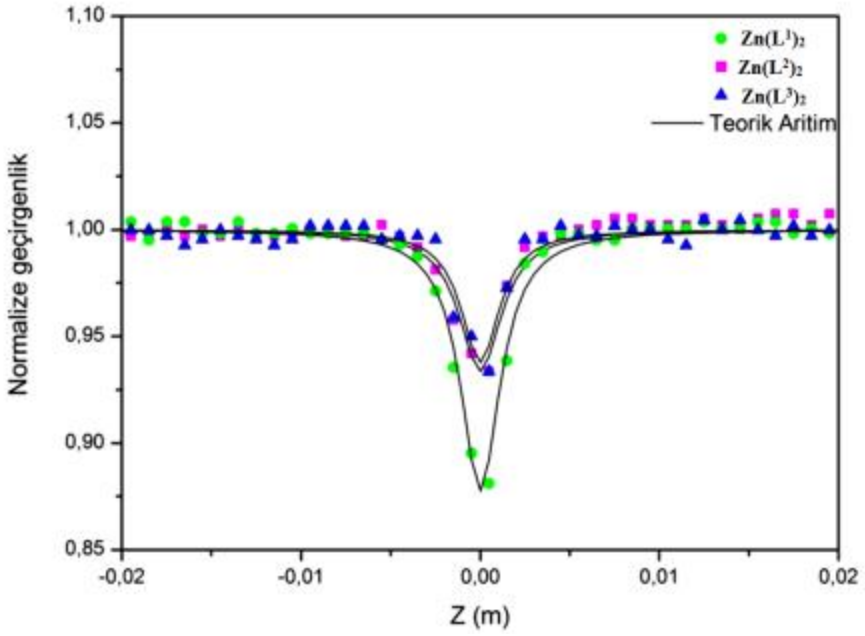
Şekil 7.4Farklı elektron verici özelliğe sahip yan gruplarla oluşturulan $Zn(L^{1-3})_2$ metal komplekslerin doğrusal olmayan soğurmaya etkisi

8. Örneklerin Açık Yarık Z-Tarama Sonuçları

4-Metilfenil, 4-metoksifenil ve 1-naftil olmak üzere üç farklı yan grup içeren tetraarilazadipirometen bileşiklerinde dolu ve dolu olmayan *d*orbitallerine sahip metal atomların doğrusal olmayan soğurmaya olan etkisini araştırmak içinZn(II) ve Co(II) komplekslerinin açık yarık Z-Tarama deneyleri yapılmıştır. 1mm kalınlığındaki kuartz hücrede 0,0011 M konsantrasyonda4-metilfenil, 4-metoksifenil ve 1-naftil yan gruplarını içeren Zn(II) ve Co(II) tetraarilazadipirometenmetal komplekslerinin THF çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözeltilerin 1 kHz frekanslı, 1 pikosaniye atma süreli, 800 nmdalgaboyuna sahip lazer kaynağı ile yapılan açık yarık Z-tarama deneyleri yapılmıştır.Şekil 8.1 ve Şekil 8.2 aynı metal atomunda farklı yan grupların etkisini göstermektedir.



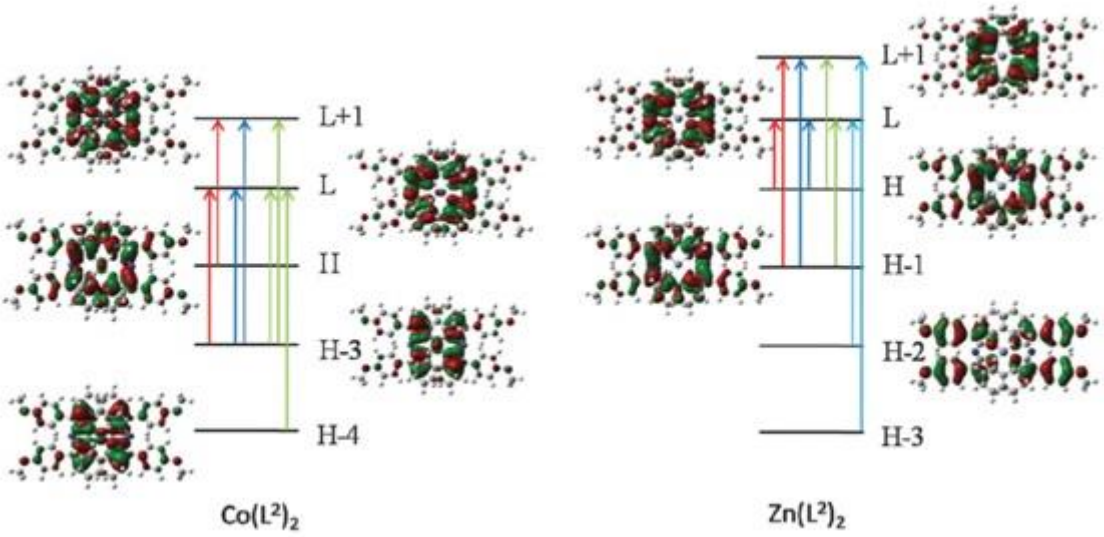
Şekil 8.1 $Co(L^{1-3})_2$ metal komplekslerinin açık yarık Z-tarama grafikleri



Şekil 8.2 $Zn(L^{1-3})_2$metal komplekslerinin açık yarık Z-tarama grafikleri

9. $Co(L^2)_2$ ve $ZnL^2)_2$ komplekslerinin fotofiziksel özelliklerinin DFT hesaplamaları

Komplekslerde metallerin dolu ya da boş olan d orbitallerinin yük transfer özelliklerine etkilerini göstermek için $Co(L^2)_2$ ve $ZnL^2)_2$ metal komplekslerinin DFT hesaplamaları yapılmıştır. Bu hesaplamalar sonucunda, bu komplekslerin baskın elektronik geçişlere sahip olduğu gösterilmiştir (Şekil 9.1). Co(II) ve Zn(II) metal komplekslerinin farklı elektronik geçişlere sahip olduklarını göstermek için bu komplekslerin taban durum ve baskın uyarılmış durum elektron yoğunlukları hesaplanmıştır. Şekil 9.1'de de görüldüğü üzere $Co(L^2)_2$komplekste elektronlar Co(II) metal atomu üzerine lokalize olurken $ZnL^2)_2$komplekste Zn(II) atomu üzerinde elektron yoğunluğu bulunmamaktadır. Bunun nedeni ise Zn(II) atomunun d orbitallerinin dolu olması olarak açıklanabilmektedir. Bu sonuçlar ligand metal arası yük transferinin (LMCT) $Co(L^2)_2$kompleksinde baskın olduğunu göstermektedir. Aynı zamanda bu sonuçlar ultrahızlı pompa-gözlem deney sonuçlarını desteklemektedir.



Şekil9.1$Co(L^2)_2$ ve $ZnL^2)_2$metal komplekslerinin moleküler orbitalleri ve baskın elektronik geçişleri

10. TARTIŞMA/SONUÇ

Projede, iki foton soğurma uygulamalarından yararlanmayı hedefleyerek dört koordineli metaller (Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II)) ve farklı özellikteki yan grupların bağlanmasıyla elde edilen tetraarilazadipirometen bileşiklerinin metal kompleksleri sentezlenmiştir. Moleküllerin dizaynındaoluşturulan yapıların elektron yoğunluğunu değiştiren 4-metilfenil, 4-metoksifenil ve 1-naftil olmak üzere elektron verici özellikleri birbirinden farklı yan grupların kullanılması ile tetraarilazadipirometen bileşikleri sentezlenerek fotofiziksel özellikleri çalışılmıştır. Tetraarilazadipirometenligandlarında $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi ile ligand içi yük transferinden kaynaklı olan 600 nm dalga boyu yakınlarında geniş bir soğurma bandı gözlenmektedir (Şekil 6.1- 6.3). Ligandlardan metal kompleksleri oluşturulduğunda bu soğurma bantlarında belirgin oranda kırmızıya kayma meydana gelmektedir. Spektrumun kırmızıya kayma nedeni ligandın elektronik yapısındaki değişimler ile açıklanabilmektedir. Proje kapsamında çalışılan özellikle Cu(II) metal komplekslerinin soğurma bantlarında yarılmalar meydana gelmektedir. Cu(II) metal komplekslerinin doğrusal soğurma bantlarında bu yarılmalar gözlemlenirken, Co(II), Ni(II) ve Zn(II) metal kompleksleri ana soğurma bantlarına ek olarak bu bantların uzun dalgaboylarındabelirgin bir biçimde kırmızıya kayan omuzlara sahip olduğu görülmektedir. Soğurma bandındaki bu omuzlar,ligand ve metalin *d*orbitali arasında meydana gelen elektron transferine karşılık gelmektedir. Zn(II) metalinin *d*orbitallerinin tamamının dolu olmasına rağmen, doğrusal soğurma spektrumunda gözlemlenen omuz, liganddan metale kısmi elektron transferine karşılık gelmektedir. Literatürden ve proje ekibinin yaptığı daha önceki çalışmalardan bilindiği üzere, elektron verici yan grupların tetraarilazadipirometenligandlarına veya bunların bor komplekslerine bağlanmasıyla soğurma spektrumlarında kırmızıya kaymalar gözlenmektedir. Bu özellik, bu proje kapsamında çalışılan bileşiklerde de aynı şekilde gözlenmektedir (Çizelge 10.1).Ayrıca, tetraarilazadipirometen ligandlarında floresans özelliği olmadığı gibi, bu ligandların metal komplekslerinde de ligand-metal elektron geçişi olduğundan floresans özelliği gözlenmemektedir.

Çizelge10.1 Örneklerin doğrusal soğurma dalgaboylarının maksimum değerleri

YAN GRUP	METAL	λ_{max} (nm)
4-Metoksifenil	Co	617
	Ni	616
	Cu	584
	Zn	601
4-Metilfenil	Co	610
	Ni	615
	Cu	575
	Zn	600
1-Naftil	Co	595
	Ni	605
	Cu	573
	Zn	592

Ligandlar ile dolu veya dolu olmayan *d*orbitaline sahip metaller arasında meydana gelen elektron transfer mekanizmasını açıklamak için örneklerin ultrahızlı pompa gözlem spektroskopi deneyleri yapılmıştır. Kontrol deneyleri olarak yapılan ligandlarınultrahızlı pompa gözlem spektroskopi deneylerinde doğrusal soğurma spektrumunda gözlendiği gibi tek bir soğurma bandına ait tek bir bleach sinyali (negatif sinyal) gözlenmiştir. Bunun yanı sıra metal komplekslerinin doğrusal soğurma spektrumunda gözlemlenen yarılmalar aynı şekilde bu deneylerde de iki spektral banda ait bleach sinyalleri olarak görülmektedir. Daha uzun dalgaboyunda ortaya çıkan bleach sinyali liganddan metale elektron transferine karşılık gelmektedir (Lo vd., 2004). Bu sinyallere ek olarak 450 nm'nin altında ve 750 nm'nin üzerinde olacak şekilde iki ayrı pozitif sinyal bulunmaktadır. Bu pozitif sinyaller ise uyarılmış durum soğurmalarını ifade etmektedir. Bu karakteristik spektral özellikler tüm ligandlara ait metal kompleksleri için hemen hemen aynıdır. Metal komplekslerinde uyarılmış durum soğurma sinyallerinin ömürleri metallerin *d*orbitallerinin dolu olup olmamasına göre değişmektedir. Dolu olmayan *d*orbitallerine sahip Co(II), Ni(II) ve Cu(II) metal komplekslerinde, *d*orbitallerine daha hızlı elektron transferinden dolayı, daha kısa ömürlü uyarılmış durum soğurmaları gözlenirken, dolu *d*orbitallere sahip Zn(II) metal komplekslerinde bu seviyelerin ömürleri daha uzun olarak ölçülmüştür.

Çizelge10.2 Örneklerin iki foton soğurma tesir kesiti değerleri

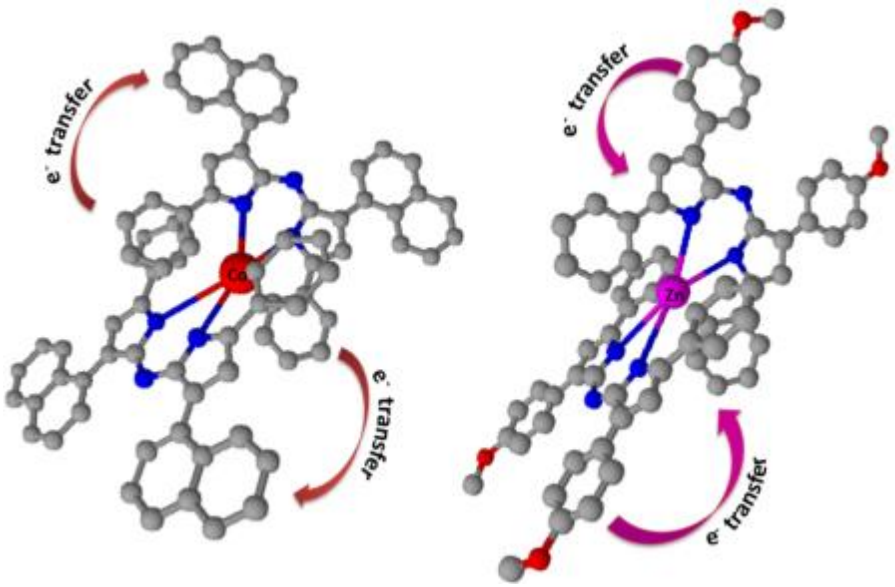
Bileşik Adı	**σ_2- İki foton soğurma tesir kesiti (GM)**
$Co(L^1)_2$	2192
$Co(L^2)_2$	2036
$Co(L^3)_2$	2374
$Zn(L^1)_2$	1631
$Zn(L^2)_2$	2690
$Zn(L^3)_2$	1565

Metallerin yanı sıra farklı elektron verici özelliğe sahip yan gruplar da uyarılmış durum soğurması ömürlerine etki etmektedir. 1-Naftil yan grubuna sahip metal komplekslerinde uyarılmış durum soğurma ömürlerinin çalışılan diğer yan gruplara göre daha uzun olduğu görülmüştür. Bunun nedeni ise 1-Naftil grubunun, 4-Metoksifenil ve 4-Metilfenil gruplara göre daha elektron çekici özelliğe sahip olması ve konjugasyon uzunluğunun daha fazla olmasıdır. Bu iki parametreyi birleştiren **$Zn(L^3)_2$**kompleksi en uzun uyarılmış durum soğurması ömrüne sahiptir (380 ps).

İki foton soğurma özelliğinin elektron transferinin artmasıyla arttığı bilinmektedir (Küçüköz vd., 2012, Tekin vd., 2013, Yılmaz vd., 2013). Proje kapsamında çalışılan bu komplekslerde de elektron transferi olduğundan bunların da iyi iki foton soğurma özelliğine sahip olabileceği düşünülmüştür. Bu nedenle 4-Metoksifenil, 4-Metilfenil ve 1-Naftil yan gruplarının Co(II) ve Zn(II) metal kompleksleri, 1 pikosaniye atma süreli, 800 nm dalga boyuna sahip lazer kaynağı kullanılarak açık yarık Z-Tarama deneyleri yapılmıştır. Ni(II) ve Cu(II) metal çekirdeklerini içeren kompleksler 800 nmdalgaboyunda lineer soğurmaya sahip olduğundan Z-tarama deneyleri yapılamamıştır.

Yapılan bu deneyler sonucunda Çizelge 10.2 de görüldüğü gibi en yüksek iki foton soğurma tesir kesiti değeri yan grubuna sahip **$Zn(L^1)_2$** metal kompleksi için hesaplanmıştır (2690 GM). Elde

edilen veriler doğrultusunda Zn(II) metal komplekslerinde yan grupların elektron verici özelliği azaldıkça TPCS değerlerini azaldığı gözlenmiştir. Bunun nedeni *d*orbitalleri dolu olan Zn(II) metalinin, bu komplekslerde elektron alıcı olarak davranmasıdır. Zn(II) metal kompleksleri D- π -A- π -D yapısına sahiptir.



Şekil 10.1Metal komplekslerinde metale ve yan gruba bağlı olarak gözlenen enerji transferleri

Co(II) geçiş metaline sahip 4-Metoksifenil, 4-Metilfenil ve 1-Naftil yan grubuna bağlı kompleks yapılar için TPCS değerleri Çizelge 10.2'de verilmiştir. Co(II) komplekslerinin uyarılmasıyla, Co(II) iyonu kuvvetli ligandlarla yaptığı komplekslerde kolaylıkla +3 iyon haline geçebildiği için ortamda bulunan yan gruplara göre kuvvetli elektron verici olarak davranmaktadır (Lacroix vd. 1996). Ayrıca 1-Naftil yan grubu, 4-Metoksifenil ve 4-Metilfenil gruplarına göre daha elektron çekici özelliğe sahiptir ve konjugasyon uzunluğu daha fazladır. Bu nedenle metalkomplekslerindeCo(II) metali elektron verici olarak davranacağından,Co(II) metal kompleksleri arasında en yüksek TPCS değeri, en kuvvetli elektron çekici özelliği olan 1-Naftil grubunasahip**Co(L^3)$_2$** için ölçülmüştür (2374 GM).Sonuç olarak çalışılan Co(II) metal kompleksleriA-π-D-π-A yapısına sahiptir.

A-π-D-π-A yapısına sahip metal komplekslerinde ölçülen en yüksek TPCS değeri 2374 GM iken (Co(L^3)$_2$için), D- π -A- π -D yapısına sahip metal komplekslerinde en yüksek 2690 GM (Zn(L^1)$_2$) olarak hesaplanmıştır. Literatürde daha önceki yapılan çalışmalarda önerildiği gibi D-π-A-π-D yapıları A-π-D-π-A yapılarına göre daha iyi iki foton soğurma özelliği göstermektedir. Bu proje

kapsamında yapılan açık yarık Z-tarama deneyleri de D-π-A-π-D konfigürasyonunun iki foton soğurma özelliği için en uygun yapı olduğunu kanıtlamaktadır.

Bu komplekslerin doğrusal ve doğrusal olmayan optik özellikleri detaylı olarak çalışılmıştır ve sonuçlar **Physical Chemistry Chemical Physics, 2016, 18, 4451-4459'**de yayınlanmıştır.

REFERANSLAR

Akhüseyin, E., Türkmen, O., Küçüköz, B., Yılmaz, H., Karatay, A., Sevinç, G., Xu, K., Hayvali, M. AndYaglioglu, H. G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18, 4451, (2016).

Atkins, P.W.,*PhysicalChemistry*, Oxford UniversityPress, New York,(1986).

Bahae, M. S., Said A. A., Wei T. H., Hagan D. J. and Stryland E. W. V., *IEEE J.Quantum Electron*. 26, 760-769, (1990).

Batat, P.,Cantuel, M., Jonusauskas, G., Palma, A., O'Shea, D. F. andMcClenaghan, N. D. J. Phys. Chem. A.115, 14034–14039, (2011).

Bessette, A.,Cibian, M., Be´langer, F., De´silets, D. andHanan, G. S. Phys. Chem. Chem. Phys.,16; 22207-22221, (2014).

Chiaradia, L. D., Mascarello, A., Purificação, M., Vernal, J., Cordeiro, M. N. S., Zenteno, M. E., Villarino, A., Nunes, R. J., Yunes, R. A. and Terenzi, H. Bioorg. Med. Chem. Lett. 18, 6227–6230, (2008).

Gao L.,Deligonul N. ve Gray T. G. Inorg. Chem. 51, 7682−7688, (2012).

Göppert, M.,ÜberElementarakte mit zweiQuantensprüngen, *Ann. Phys*. 401, 273-294, (1931).

Gresser, R., Hummert, M., Hartmann, H., Leo,K.andRiede, M., Chem. Eur. J. 2011, 17, 2939-2947

Grossi, M.,Palma, A., McDonnell, S. O., Hall, M. J., Rai, D. K., Muldoon, J. andO'Shea, D. F. *J. Org. Chem*.,77, 9304-9312, (2012).

Hall, M. J., McDonnell, S. O., Killoran, J. and O'Sheai D. F. J. Org. Chem. 70, 5571-5578, (2005).

Kaiser, W. AndGarrett, C. G. B.,Two-photonexcitation in CaF_2:$Eu^{2+,}$*Phys. Rev. Lett*. 7, 229 – 231,(1961).

Küçüköz, B.,Hayvali, M., Yılmaz, H., Uğuz, B., Kürüm, U., Yaglioglu, H. G. andElmali, A. *J. Photochem. Photobiol., A,* 247, 24, (2012).

Lacroix, P. G.,Di Bella, S., Ledoux, I. *Chem. Mater.* 8, 541-545, (1996).

Lo, W. Y., Lam, C. H., Yam, V. W. W., Zhu, N., Cheung, K.-K., Fathallah, S., Messaoudi, S., Guennic, B. L., Kahlal S. and Halet, J. F. *J. Am. Chem. Soc.,* 126, 7300, (2004).

Loudet A. and BurgessK.Chem. Rev. 107, 4891-4932, (2007).

Loudet, A., Bandichhor, R., Wu, L. and Burgess K.Tetrahedron 64, 3642-3654, (2008).

Marder, S. R.,*Chem. Commun*. 131 – 134, (2006).

Palma, A.,Gallagher J. F., Müller-Bunz H., Wolowska J., McInnes E. J. L., O'Shea D.F. Dalton Trans. 5, 273-279, (2009).

Partyka D. V.,Deligonul N., Washington M. P. andGray T. G. Organometallics. 28, 5837–5840, (2009).

Qian, Y., Ma, G-Y., Yang, Y., Cheng, K., Zheng, Q-Z., Mao, W-J., Shi, L., Zhao, J. and Zhu, H-L. Bioorg. Med. Chem., 18, 4310–4316, (2010).

Rogers, M. A. T. J. Chem. Soc..590-596, (1943).

Sutherland, R.L., McLean, D.G. and Kirkpatrick, S. *Handbook of Nonlinear Optics*. NewYork Basel,(2003).

Syam, S., Abdelwahab, S. I., Al-Mamary, M. A., and Mohan, S. Molecules, 17, 6179-6195, (2012).

Teets T. S.,Partyka D. V., Esswein A. J., Updegraff, III J. B., Zeller M., Hunter A. D., andGray T. G. InorganicChemistry. 46 (16), 6218-6220, (2007).

Tekin, S., Küçüköz, B., Yılmaz, H., Sevinc¸ G., Hayvalı, M., Yaglioglu, H. G. and Elmali, A.Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 256, 23–28, (2013).

Yılmaz, H., Küçüköz, B., Sevinç, G., Tekin, S., Yaglioglu,H. G., Hayvalı, M. AndElmali, A. *DyesPigm*., 99, 979, (2013).

Zheng, Q., He, G. S. andPrasad P. N. *Chem. Phys. Lett.*, 250-255, (2009).

TÜBİTAK

PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje No: 214Z192
Proje Başlığı:İki Foton Soğurma Uygulamaları İçin Tetraarilazadipirometen Bileşiklerinin Dört Koordineli Geçiş Metal Komplekslerinin Dizayn Edilmesi, Sentezi ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi
Proje Yürütücüsü ve Araştırmacılar: Yürütücü: Prof. Dr. Mustafa HAYVALI Araştırmacı: Doç. Dr. H. Gül YAĞLIOĞLU
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi: Ankara Üniversitesi Dögol Caddesi 06100 Tandoğan / Ankara / Türkiye
Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi: TÜBİTAK Tunus Caddesi No:80 06100 Kavaklıdere Ankara
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: 01.03.2015 – 01.03.2016
Öz: Bu projede, yüksek iki foton soğurma (TPA) özelliği gösteren azadipirometen komplekslerinin dizayn edilmesine çalışılmıştır. Bu amaçla, farklı elektron donor özelliğe ve farklı konjugasyona sahip yan gruplar içeren bileşikler sistematik olarak sentezlenmiştir. Bu bileşiklerin TPA özellikleri femtosaniye atmalı lazer sisteminde, açık yarık Z-tarama tekniği kullanılarak araştırılmıştır. Sentezlenen komplekslerde, TPA özelliğinin yan grupların elektron verme gücü, konjugasyon uzunluğu ve metal katyonun özelliklerine bağlı olarak değiştiği gözlemlenmiştir. Ayrıca, bileşiklerin soğurma özelliklerindeki değişimleri anlayabilmek için ultra hızlı pompa gözlem spektroskopi tekniğinden yararlanılmıştır. Yan grupların elektron verici özellikleri ve konjugasyon arttıkça molekül için yük transferinin arttığı tespit edilmiştir. Molekül içi yük transferinin artması aynı zamanda bileşiğin TPA özelliğini de arttırmaktadır. Elde edilen bu sonuçlar sayesinde sentezlenen bileşiklerde TPA özelliği arttırılmıştır. Elde edilen kompleks yapıların, literatürdeki komplekslerden daha iyi TPA özelliği gösterdiği belirlenmiştir.
Anahtar Kelimeler: Azadipirometen, Azadipirometen metal kompleksleri, İki foton soğurma, Moleküler içi yük transferi, Ultra hızlı pompa gözlem spektroskopisi
Fikri Ürün Bildirim Formu**Sunuldu mu?** **Evet**☐ **Gerekli Değil** ☒ Fikri Ürün Bildirim Formu'nun tesliminden sonra 3 ay içerisinde patent başvurusu yapılmalıdır.
Projeden Yapılan Yayınlar: AKHÜSEYİN, E., Türkmen, O., Küçüköz, B., Yılmaz, H., Karatay, A., Sevinç, G., Xu, K., Hayvali, M. andYaglioglu, H. G. Phys. Chem. Chem. Phys. 18, 4451, (2016).
Ekte Bulunan "ARDEB Başarı Öyküsü Formu", "Kazanımlar" Bölümünde Belirtilen Kriterlere Göre Proje Çıktılarınızın Başarı Öyküsü Niteliği Taşıdığını Düşünüyorsanız "ARDEB Başarı Öyküsü Formu"nu doldurunuz.