T.C.
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TİYO SCHİFF BAZLARI VE KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU, KATALİTİK ETKİLERİNİN İNCELENMESİ VE DİYOT UYGULAMALARI

Salih PAŞA

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

DİYARBAKIR
TEMMUZ 2010

T.C.
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TİYO SCHİFF BAZLARI VE KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU, KATALİTİK ETKİLERİNİN İNCELENMESİ VE DİYOT UYGULAMALARI

Salih PAŞA

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DANIŞMAN: Prof. Dr. Hamdi TEMEL

KİMYA ANABİLİM DALI

DİYARBAKIR
TEMMUZ 2010

T.C

DİCLE ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ

DİYARBAKIR

Salih PAŞA tarafından yapılan 'Tiyo Schiff Bazları ve Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu, Katalitik Etkilerinin İncelenmesi ve Diyot Uygulamaları' konulu bu çalışma, jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyesinin

Ünvanı	Adı Soyadı
Başkan	: Prof. Dr. Hamdi TEMEL
Üye	: Doç. Dr. Akın BAYSAL
Üye	: Yrd. Doç. Dr. Savaş KAYA

Tez Savunma Sınavı Tarihi: 22/06/2010

Yukarıdaki bilgilerin doğruluğunu onaylarım.

.../...../2010

Prof. Dr. Hamdi TEMEL

ENSTİTÜ MÜDÜRÜ

(MÜHÜR

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışmada, araştırmamın seçiminde, planlanmasında, yürütülmesinde ve hazırlanmasında bana her konuda yardımcı olan, çalışmalarım sırasında çok yakın ilgi ve desteğini gördüğüm, bilgi birikiminden, tecrübe ve hoşgörülerinden yararlandığım, bilim adamı sıfatı ve kişiliğiyle her zaman kendime örnek alacağım değerli hocam Prof. Dr. Hamdi TEMEL'e sonsuz minnet ve şükranlarımı sunarım.

Çalışma konularımdan ektrokimyasal çalışmalara yapmış olduğu katkılarından dolayı Prof. Dr. İsmail YILMAZ'a, katalitik özelliklerin araştırılmasında yardımlarından dolayı Prof. Dr. İsmail ÖZDEMİR ve Yrd. Doç. Dr. Serpil DEMİR'e, Schottky Diyot özelliğinin incelenmesinde göstermiş oldukları çabalarından dolayı Öğr. Gör. Dr. Yusuf Selim OCAK'a teşekkür ederim.

IR ve Uv-vis. Ölçümlerinin alınmasında yardımcı olan Doç. Dr. Ahmet KILIÇ ve Arş. Gör. Mustafa DURGUN hocalarıma teşekkür ederim.

TGA, DTA ve Elementel Analiz ölçümlerinin alınmasında yardımlarını esirgemeyen değerli hocalarım Prof. Dr. Mehmet ŞEKERCİ ve Arş. Gör. Zuhal ERGİN'e teşekkürü bir borç bilirim.

^{1}H NMR spektrumlarının alınmasında ilgilerini esirgemeyen uzman Dr. Cezmi KAYAN'a teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında yardımlarını gördüğüm, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım sayın hocam Doç. Dr. Salih İLHAN' a teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek Lisans tezimi 08 EF 21 nolu proje olarak destekleyen Dicle Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu'na (DÜBAP)'a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

1.GİRİŞ……1

1.1. Schiff Bazları (İminler).....1

1.2. Schiff Bazlarının Fiziksel Özellikleri.....1

1.3. Schiff Bazlarının Kimyasal Özellikleri.....2

1.4. Schiff Bazlarının Reaksiyon Mekanizması.....3

1.5. Schiff Bazlarının Sentez Yöntemleri.....4

1.6. Schiff Bazlarında Hidrojen Bağı.....6

1.7. Schiff Bazlarının Önemi.....7

1.8. Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri.....8

1.8.1. Schiff Bazlarının Metal Komplekslerinin Genel Özellikleri.....8

1.9. Schiff Bazlarında Metal-Şelat Komplekslerinin Sentezi.....9

1.10. Schiff Bazı Komplekslerinin Kullanım Alanları.....10

1.11. Suzuki Çapraz Eşleşme Reaksiyonları.....11

1.11.1. Suzuki Çapraz Eşleşme Reaksiyonlarında Palladyum Katalizörleri.....11

1.11.2. Organik Sentezde Katalizör Olarak Palladyum Metalleri.....12

1.11.2.1. Geçiş Metali Olarak Palladyum……...……12

1.11.3. Organopalladyum Bileşiklerinin Koordinasyon Geometrisi.....13

1.11.4. Pd ve Pd-C Bağlarının Karakteristik Özellikleri.....13

1.11.5. Palladyum Katalizli Çapraz Eşleşme Reakisyonları.....14

1.11.5.1. Heck Reaksiyonları……...14

1.11.5.2. Stille Reaksiyonu……..14

1.11.5.3. Suzuki Reaksiyonu……...14

1.11.5.4. Sonogashira Reaction……..….15

1.11.5.5. Tsuji-Trost Reaction…….……15

1.11.5.6. Negishi Reaction……..15

1.11.6. Suzuki Reaksiyonları.....16

1.11.7. Suzuki Eşleşme Reaksiyon Mekanizması 17

1.11.8. Oksidatif Katılma 18

1.11.9. Transmetalasyon.....19

1.11.10. Redüktif Eliminasyon.....19

1.11.11. Suzuki Reaksiyonlarını Etkileyen Koşullar 20

1.11.11.1. Substrat Etkisi…….20

1.11.11.2. Halojen Etkisi…….21

1.11.11.3. Ligand Etkisi……...21

1.11.11.4. Baz Etkisi……26

1.11.11.5. Kullanılan Kimyasal Etkisi…….27

1.11.11.6. Çözücü ve Sıcaklık Etkisi……...28

1.11.11.7. Basınç ve Mikrodalga Isıtma Etkisi……28

1.12. Elektroanalitik Yöntemlerde Bazı Önemli Kavramlar 29

1.12.1. Elektroanalitik Yöntemlere Giriş 29

1.12.2. Elektroanalitik Yöntemlerin Tipleri 31

1.12.3. Voltametri.....31

1.12.3.1. Voltametriye Giriş…….……...31

1.12.3.2. Voltametri Yöntemleri…….……32

1.12.4. Doğrusal TaramalıVoltametri (DTV) 32
1.12.5. Destek Elektrolit 33
1.12.6. Çalışma Elektrodu (İndikatör Elektrot) 33
1.12.7. Referans Elektrot 33
1.12.8. Ag/AgCl Referans Elektrodu 34
1.12.9. Karşı Elektrot 34
1.12.10. Siklik Voltametri 34
1.13. Schottky Diyotların Ve Metal Komplekslerin Teknolojik Önemi 38
1.13.1. Metal-Yarıiletken Kontakların Fiziği 40
1.13.2. Omik Kontakların Oluşturulması 40
1.13.3. Doğrultucu Kontakların Oluşturulması 42
1.13.4. Schottky Diyotlarda Akım İletim Mekanizması 46
1.14. Analiz Yöntemleri 48
1.14.1. Elementel Analiz 48
1.14.2. Manyetik Süssebtibilite Ölçümleri 48
1.14.3. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR) 49
1.14.4. İnfrared Spektroskopisi (IR) 50
1.14.5. Ultraviyole Spektroskopisi (UV) 50
1.14.6. Termal Analiz ve Uygulama Alanları 50
1.14.7. Kütle Spektroskopisi 52
1.14. Sentezlenen Maddeler ve Şekilleri 53
1.14.1. Ligandlar (L^1 ve L^2) 53
1.14.2. L^1 Kompleksleri 54
1.14.3. L^2 Kompleksleri 54

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR…….....55

3. MATERYAL VE METOT……...67

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....67

3.2. Kullanılan Cihazlar:.....67

3.3. Metod.....68

4. DENEYSEL KISIM VE BULGULAR…….……..……69

4.1. L^1 Sentezi (1,2-Bis(2-amino tiyofenol) Etan Sentezi.....69

4.2. N,N′-Bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,2-Bis(2-amino tiyofenol)etan Sentezi (L^1)……70

4.3.N,N′-Bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,2-bis(2-amino tiyofenol) etan Cu(II) Kompleksinin Sentezi (Cu-L^1).....71

4.4.N,N′-Bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,2-bis(2-amino tiyofenol) etan Co(II) Kompleksinin Sentezi (Co-L^1).....72

4.5.N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,2-bis(2-amino tiyofenol)etan Ni(II) Kompleksinin Sentezi (Ni-L^1).....73

4.6.N,N′-Bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,2-bis(2-amino tiyofenol) etan Pd(II) Kompleksinin Sentezi (Pd-L^1).....74

4.7. 1,4-Bis(2-amino tiyofenol)bütan Sentezi.....75

4.8.N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,4-bis(2-amino tiyofenol)bütan'ın Sentezi(L^2)..

……76

4.9. N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,4-bis(2-amino tiyofenol) bütan Cu(II) Sentezi (Cu-L^2).....77

4.10.N,N′-bis (2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,4-bis(2-amino tiyofenol) bütan Co (II) Kompleksinin Sentezi (Co-L^2).....78

4.11.N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,4-bis(2-amino tiyofenol) bütan Ni(II) Kompleksinin Sentezi (Ni-L^2).....79

4.12.N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,4-bis(2-amino tiyofenol)bütan Pd(II) Kompleksinin Sentezi (Pd-L^2).....80

4.13. Suzuki Eşleşme Tepkimesi.....81

4.14. Ligandların (L_1-L_2) Ve L_1-Cu Kompleksinin Elektrokimyasal Çalışmaları 82

4.15. Diyotların Oluşturulması.....82

5.SONUÇLARve TARTIŞMA……...……..84

5.1. L^1 İÇİN SPEKTROSKOPİK SONUÇLAR ve YORUMLAR.....84

5.1.1. N,N'-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,2-bis(2-amino tiyofenol)etan (L^1) için Hesaplanan Kütle Spektroskopisi Fragmantasyonları.....86

5.2. [L^1-Cu] İÇİN SPEKTROSKOPİK SONUÇLAR ve YORUMLAR 90

5.2.1.N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,2-bis(2-amino tiyofenol)etan Cu(II) Kompleksi için Hesaplanan Kütle Spektroskopisi Fragmantasyonları 92

5.3. [L^1-Co] İÇİN SPEKTROSKOPİK SONUÇLAR ve YORUMLAR 95

5.3.1.N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,2-bis(2-amino tiyofenol)etan Co(II) Kompleksi için Hesaplanan Kütle Spektroskopisi Fragmantasyonları 98

5.4. [L^1-Ni].$4H_2O$ İÇİN SPEKTROSKOPİK SONUÇLAR ve YORUMLAR.....101

5.4.1.N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,2-bis(2-amino tiyofenol)etan Ni(II) Kompleksi için Hesaplanan Kütle Spektroskopisi Fragmantasyonları 103

5.5. [L^1-Pd_2Cl_2] İÇİN SPEKTROSKOPİK SONUÇLAR ve YORUMLAR 107

5.5.1.N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,2-bis(2-amino tiyofenol)etan Pd(II) Kompleksi İçin Hesaplanan Kütle Spektroskopisi Fragmantasyonları 109

5.6. L^2 İÇİN SPEKTROSKOPİK SONUÇLAR ve YORUMLAR.....112

5.6.1. N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,4-bis(2-amino tiyofenol)bütan (L^2) için Hesaplanan Kütle Spektroskopisi Fragmantasyonları.....114

5.7. [L_2-$Cu(AcO)_2$] İÇİN SPEKTROSKOPİK SONUÇLAR ve YORUMLAR.....118

5.7.1.N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,4-bis(2-amino tiyofenol)bütan Cu(II) Kompleksi için Hesaplanan Kütle Spektroskopisi Fragmantasyonları 120

5.8. [L^2-Co]CH_3COO İÇİN SPEKTROSKOPİK SONUÇLAR ve YORUMLAR....122

5.8.1. N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,4-bis(2-amino tiyofenol)bütan Co(II) Kompleksi için Hesaplanan Kütle Spektroskopisi Fragmantasyonları 124

5.9. [L_2-Ni(AcO)2] İÇİN SPEKTROSKOPİK SONUÇLAR ve YORUMLAR.....127

5.9.1.N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,4-bis(2-amino tiyofenol)bütan Ni(II) Kompleksi için Hesaplanan Kütle Spektroskopisi Fragmantasyonları 129

5.10. [L_2-Pd_2Cl_2] İÇİN SPEKTROSKOPİK SONUÇLAR ve YORUMLAR 132

5.10.1.N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,4-bis(2-amino tiyofenol)bütan Pd(II) Kompleksi için Hesaplanan Kütle Spektroskopisi Fragmantasyonları 135

5.11.Suzuki Eşleşme Reaksiyonları Sonunda Elde Edilen Sonuçlar Ve Verimleri ...138

5.13.Ligand Ve Kompleks Aratabakaların Schottky Diyotlarının Elektriksel Özelliklerine Etkisi.....141

5.13.1. Sonuç……..……..……...146

6. KAYNAKLAR……148

7.TABLO LİSTESi……..155

8.ŞEKİL LİSTESİ……...156

9. ÖZGEÇMİŞ…….163

AMAÇ

$N_2S_2O_2$ altı dişli ve N_2S_2 dört dişli Schiff bazlarının metal şelatlarına ilgi, bu komplekslerin değişik uygulama alanlarından dolayı artmıştır. Bunun sebebi Schiff bazı metal şelatlarının molekül yapılarıdır. Ayrıca elektron çekici grup içeren ligandların metal komplekslerinin biyolojik aktiviteleri yüksektir. Tiyo Schiff bazlarının antibakteriyel aktivite gösterdiği bulunmuştur. Bazı tiyo Schiff bazı komplekslerinin değişik uygulama alanları bulunmaktadır. Schiff bazlarının lantanit komplekslerinin polimerizasyon reaksiyonlarında katalitik etki gösterdiği gözlenmiştir.

Ayrıca, organik Schottky diyotlar olarak kullanılabilmesi elektronik devrelerin daha kolay ve ucuz bir şekilde üretilebilmelerine olanak sağlayabilir. En önemli elektronik devre elamanlarından biri olan Schottky diyotları kristal Si elementine Bor veya fosfor katkılandırılarak gerçekleştirilir.

Bu çalışmada amacımız tiyo Schiff bazları ve bunların Cu(II), Co(II), Ni(II), Pd(II) komplekslerini sentezleyip karakterize etmek, Suzuki eşleşme reaksiyonlarını gerçekleştirip katalitik özelliklerini incelemek, siklik voltametri tekniğiyle elektrokimyasal davranışlarını araştırmak ve daha sonra da bunlarla Schottky diyotlarını oluşturup, elektriksel özelliklerini ilgili denklemlerle hesaplayıp literatüre katkıda bulunmaktır.

ÖZET

Bu çalışmada, tiyo Schiff bazları, N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,4-bis(2-amino tiyofenol)etan (L^1) ve N,N'-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,4-bis(2- amino tiyofenol)bütan'ın sentezi (L^2) gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen bu Schiff bazı ligandlarının Cu(II), Co(II), Ni(II) ve Pd(II) kompleksleri sentezlenmiştir. Ligandların ve komplekslerin yapıları ^{1}H NMR, IR, Uv-vis., Elemental Analiz, Magnetik Süssebtibilite, Kondüktometrik Ölçümler ve Kütle Spektrumu ile aydınlatılmıştır.

İlk olarak, L^1 ve L^2 ligandlarının Suzuki eşleşme tepkimelerindeki katalitik etkinlikleri özellikleri incelenmiştir. Bunun için ligandlar; $Pd(AcO)_2$, aril bromür ve boronik asit ile argon atmosferi altında ısıtıldı. Reaksiyon sonunda etil asetat ile ekstrakte edildi ve verim hesabı yapıldı.

Daha sonra L^1, L^2 ve L^1-Cu 'ın elektrokimyasal davranışları siklik voltametri tekniğiyle araştırılmıştır. Dimetilsülfoksit (DMSO) içinde, destek elektrolit n-tetrabütil amonyum perklorat (TBAP) varlığında ölçümler alınmıştır. Platin disk elektrot, çalışma elektrodu olarak kullanılırken, yardımcı elektrot olarak platin tel, referans elektrot olarak da Ag/AgCI (3,5 M KCl) elektrot kullanılmıştır. Ölçümler öncesinde ligand ve metal komplekslerini içeren çözeltiler yüksek saflıktaki azot gazı ile oksijenden tamamen arındırılmıştır. Bu sayede çözeltinin havadan etkilenmesi önlenmiştir. Elde edilen ölçümler grafiklerle gösterilmiştir.

Son olarak sentezlenen ligandlar ve bunların Co(II), Ni(II) ve Pd(II) komplekslerinden saçtırma yöntemi(Sputtering), daldırma (deep coating), arka kontak oluşturma(Omik kontak) gibi yöntemlerle diyotlar oluşturulup bunların elektriksel parametreleri ölçülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Tiyo Schiff Bazı ve Kompleksleri, Suzuki Eşleşme Reaksiyonları, Siklik Voltametri, Schottky Diyotları, Omik kontak.

ABSTRACT

In this study, thio Schiff bases, N,N′-bis(2-hydroxi-1-naphtaldehyde)-1,4-bis(2-amino phenylthio)ethane (L^1) and N,N′-bis(2-hydroxi-1-naphtaldehyde)-1,4-bis(2-amino phenylthio)butane (L^2) were synthesized. Cu(II), Co(II), Ni(II) and Pd(II) complexes of these Schiff base ligands were prepared. The structures of ligands and their complexes were determined by ^{1}H NMR, IR, Uv-vis., Elemental Analyses, Magnetic Susseptibility, Conductance Measurements and Mass Spectroscopy.

Firstly, the catalytic properties of L^1 and L^2 was researched by Suzuki Coupling reactions. Therefore the ligands were heated up with $Pd(AcO)_2$, aryl bromide and boronic acid. At the end of the process, the product was extracted by ethyl acetate and the yield was calculated.

Secondly, the electrochemical behaviors of L^1, L^2 and L^1-Cu were investigated by the cylic voltammetry technique. The cyclic voltammograms of the compounds were measured in the potential range 1.10–1.50 V (versus Ag/AgCl (3,5 M KCl) and for scan rates of 0.025–0.50 Vs^{-1} in DMSO solution containing 0.1 M TBAP supporting electrolyte. Platinium disk and platinium fiber were used as a supporting electrode and assistant electrode. The nitrogen gas was put into solutions before the measurements to eliminate from the oxygen. The obtained datas were shown by graphs.

Finally, there were investigated the electrical parameters of L^1, L^2 and their Palladium(II), Nickel(II) and Cobalt(II) complexes which were prepared by diot formation with these processes such deep coating, sputtering and ohmic contact constitution.

Keywords: Thio Schiff base and its Complexes, Suzuki Coupling Reactions, Cyclic Voltammetry, Schottky Diots, Ohmic Contact.

1. GİRİŞ

Schiff bazları karbonil bileşiklerinin primer aminlerle reaksiyonundan elde edilen kondensasyon ürünleridir. Reaksiyon sonunda oluşan C=N çift bağına, azometin bağı denir. Schiff bazı ligandları, yapısında bulunan donör atomlarının sayısına bağlı olarak çok dişli (polidentant) ligand olarak hareket edebilirler.

$N_2S_2O_2$ altı dişli ve N_2S_2 dört dişli schiff bazlarının metal şelatlarına ilgi bu komplekslerin değişik uygulama alanlarından dolayı artmıştır.

1.1. Schiff Bazları (İminler)

İlk defa 1864 yılında H. Schiff tarafından primer aminlerle ($R\text{-}NH_2$) aldehit ve ketonlann reaksiyonundan elde edilen ve o zamandan beri Schiff bazları (imin) (RCH=NR) adı ile bilinen azometin bileşiklerinin oluşum mekanizmaları ve bu ligandların kompleks oluşturma özellikleri epeyce incelenmiştir [1, 2]. İmin bileşikleri ile ilgili ilk çalışma, Anselmino tarafından Berichte'de yayınlanmıştır. Anselmino bu çalışmasında, Schiff bazlarının izomerisini açıklamıştır. Moore ve Gale, bu bileşikler üzerine ilk çalışmalarını yayınlamışlardır [3]. Salisilaldehit'in kullanıldığı ilk çalışmalar, etil p-aminobenzoat ile arasındaki kondensasyon reaksiyonlarının sonuçlarının Manchot ve Furlong tarafından Berichte'de yayınlanmasıyla başlamıştır. Bogert, Beal ve Amend Colombia Üniversitesinde ilk heterohalkalı imin bileşiklerini sentezlemişlerdir [4]. Bu bileşikler ile ilgili çalışmalar, Shepard ve Ticknor'un imin bileşiklerinin farmokolojik aktivitelerinden bahsettikleri çalışmanın yayınlanmasından [5] sonra güncelliğini koruyarak devam etmektedir.

1.2. Schiff Bazlarının Fiziksel Özellikleri

Karbon-azot çift bağı etrafındaki dönmenin karbon-karbon çift bağındakine göre kolay olması stereoizomerlerin birbirine dönüşebilmesini sağlar. Bunun nedeni ise; daha elektronegatif olan azotun azometin bağında polarizasyona neden olmasıdır. Fakat Schiff bazlarının stereoizomerlerinin aralarında çok az enerji farkı olması nedeniyle

birkaç istisna dışında izole edebilmek mümkün değildir. Eğer azometin grubundaki azot atomunda elektronegatif bir grup var ise (oksimler ve hidrazonlardaki gibi) elektronegatif grubun azot atomunun negatif yüklerini karbona doğru itmesi, polarizasyonun azalmasına, dolayısıyla kovalent çift bağ karakterinin artmasına neden olur. Azot atomunda elektronegatif bir grubun bulunması durumunda azometin bağı etrafındaki dönme kolaylığını azaltır ve böyle stereoizomerler izole edilebilirler [6].

Schiff bazları azot atomunda hidrojen içermedikleri için kararlıdır. Salisilaldimin bileşiğinin *o*-pozisyonundaki hidroksil grubunun protonunun ayrılması sonucu hidrojen üzerindeki yük anyonik bir uç meydana getirir. Bu fenolik oksijen, bağlı bulunduğu benzen halkasıyla kısmi bir çift bağ özelliği göstererek rezonansa girer ve halkayı elektronca zenginleştirir. Bu durum, aromatik halka üzerinde elektron veren veya çeken sübstitüentleri de rezonans nedeniyle etkiler. Bu nedenle bir elektron çifti bulunan azot üzerinde de negatif yük birikimi oluşur [7].

1.3. Schiff Bazlarının Kimyasal Özellikleri

Azot atomunda elektronegatif bir substitüent bulunduğu taktirde azometin bileşiğinin kararlılığı artmaktadır. Örnek olarak; azot atomunda hidroksil grubu taşıyan oksimler ile -NH grubu taşıyan fenilhidrazon ve semikarbazonlar, azot atomunda alkil yada aril sübstitüent taşıyan Schiff bazlarına göre hidrolize çok daha dayanıklıdırlar. Schiff bazları mutlak olarak alkalilere karşı kararlı oldukları halde özellikle düşük pH aralıklarında hidrolize olurlar ve kendisini oluşturan karbonil ve amin bileşiğine ayrılırlar. Bu reaksiyon iki yönlüdür. Eğer azot atomunda en az bir tane çiftleşmemiş elektron içeren elektronegatif atom bulunan aminler kullanılırsa reaksiyon tümüyle tamamlanır ve hidroliz gerçekleşmeyeceği için yüksek verimle izole edilebilirler.

Ayrıca azometin grubunun reaktivitesine etki eden faktörlerden biri de indüktif etkidir. Orto ve para sübstitüe diaril ketiminler hidrolize karşı daha dayanıklıdırlar. Bunun nedeni fenol↔imin, keto↔imin tautomerizmidir.

Keto-amin halindeki *o- ve p*- sübstitüe ketiminlerin hidroliz hızının yavaş olması, keto halinin hidrolize dayanıklı olmasından kaynaklanmaktadır. Orto ve para metoksi sübstitüentli diaril ketiminlerde oldukça yavaş hidrolizlenirler. Bu bileşiklerin

tautomerleşmesi mümkün değildir. Rezonans yapabildikleri için hidrolize karşı dayanıklıdırlar.

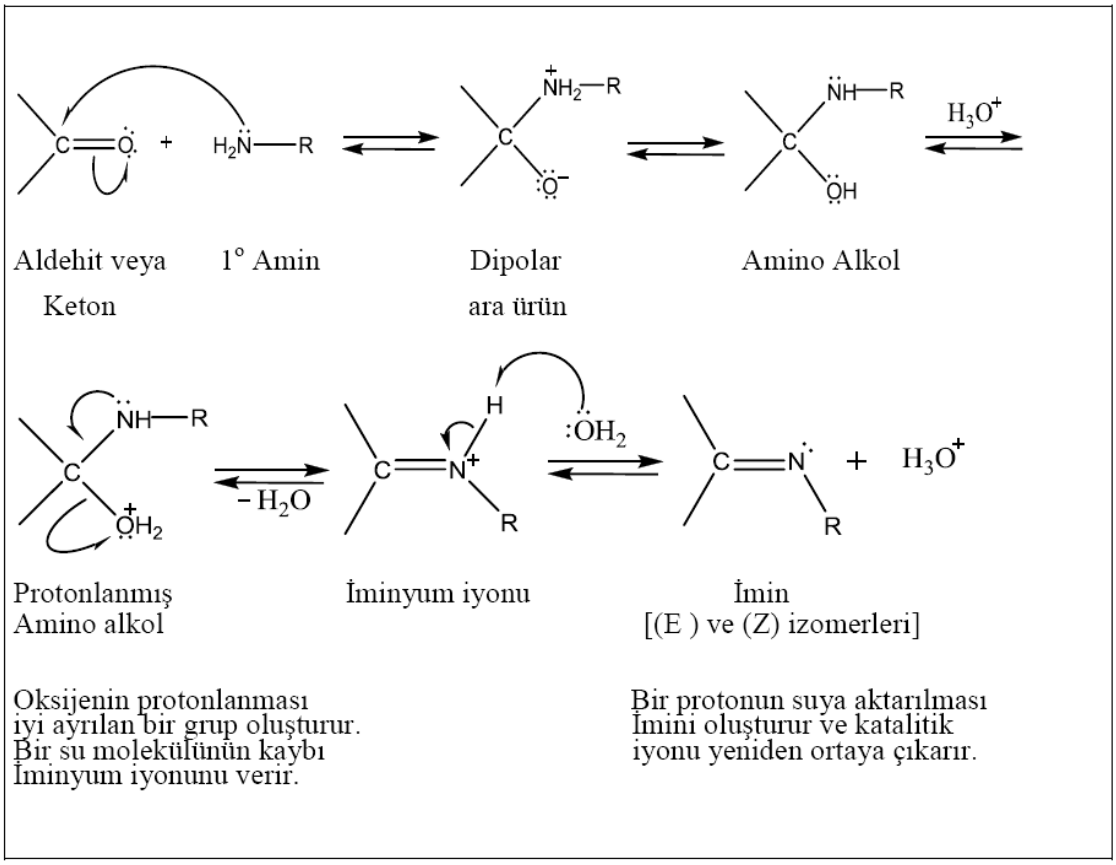
Alifatik *β*-diketonların monoazometinle türevleri, keto↔imin, keto↔enamin ve enol↔imin olmak üzere üç tautomer formülune sahiptirler.

Azometin bileşiklerinin hidrolize karşı dayanıklılıklarında sterik etkilerin de rolü vardır. Orto pozisyonundaki bir substitüent *m- ve p-* pozisyonlarında bulunduğu konumlara göre yapıyı hidrolize karşı dayanıklı kılmaktadır.

Azometin grubunun içerdiği azotun nükleofil oluşu nedeniyle Schiff bazlarında oldukça immobil bir tautomerizm ortaya çıkar. Bu tautomerleşmede bir karbondaki proton diğer karbona aktarılır. Bu şekilde tautomerizm, pridoksal ve *α*-aminoasitler arasındaki transaminasyon ile aynı olduğundan biyolojik bir öneme sahiptir [6].

1.4. Schiff Bazlarının Reaksiyon Mekanizması

İmin oluşumu çok düşük ve çok yüksek pH'da yavaştır ve genel olarak pH 4 ve 5 arasında en hızlı gerçekleşir. Eğer imin oluşumu için önerilen mekanizma (Şekil-1.1) dikkate alınırsa neden asit katalizorün gerekli olduğunu anlayabiliriz. Önemli basamak, protonlanmış alkolün bir su molekülü kaybederek iminyum iyonu haline geldiği basamaktır. Asit alkol grubunu protonlayarak, zayıf ayrılan bir grubu (-OH) iyi ayrılan bir gruba (OH_2^+) çevirir. Eğer hidronyum iyonu derişimi çok yüksekse tepkime daha yavaş ilerler, çünkü aminin kendisi önemli oranda protonlanır ve bu da ilk basamakta gerekli nükleofil derişimini azaltacak bir etkendir. Hidronyum iyon derişimi çok az ise, tepkime yine yavaşlar, çünkü protonlanmış aminoalkol derişimi azalır. pH=4-5 arasındaki bir pH en uygun olanıdır [7].



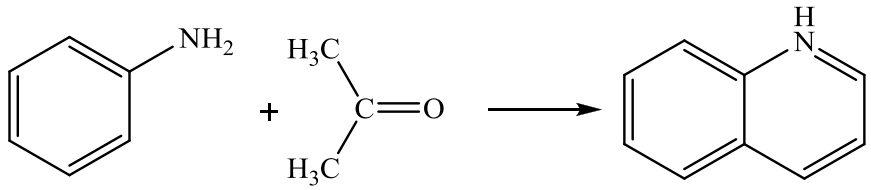
Şekil 1. 1 Schiff Bazlarının Reaksiyon Mekanizması

1.5. Schiff Bazlarının Sentez Yöntemleri

Aldehit veya ketonların aminlerle kondensasyon reaksiyonu olarak gerçekleştirilen sentezlerde H_2O ayrılması ile beraber karbon-azot çift bağı (–C=N) oluşmaktadır.

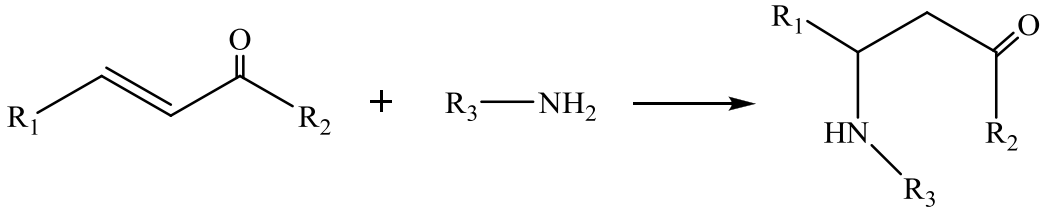
Schiff bazlarının hidrolize yatkın olmaları nedeniyle, elde edilmelerinde susuz ortamda çalışılmalıdır. Reaksiyonda meydana gelen su ise azeotrop bir karışım oluşturabileceği bir çözücü ile uzaklaştırılmalıdır. Diaril ve alkil-aril ketonlardan Schiff bazı elde edilirken reaksiyon suyunun uzaklaştırılması gerekli değildir. Ayrıca azometin bileşiklerinin hidrolize karşı dayanıklılığında sterik etkilerin de rolü vardır. Aromatik ketonlardan Schiff bazları elde edebilmek için yüksek sıcaklık, uzun reaksiyon süresi ve katalizör gereklidir. Ayrıca reaksiyon suyunun uzaklaştırılması ve uygun çözücü seçimi

problemleri ortaya çıkar. Katalizör olarak asidik katalizör kullanılır. Ancak asidik ortamda aldolize olmayan aldehit ve ketonlar, kuvvetli asidik ortamda aminlerle kondensasyon yapabilirler. Ultraviyole ışığın aldehitlerden Schiff bazı eldesinde katalizör görevi gördüğü anlaşılmıştır. Bu etki; ultraviyole ışığın eser miktardaki aldehiti, karboksilli asite yükseltgemesinden kaynaklanmaktadır [6]. Küçük moleküllü aldehitlerden oluşan Schiff bazları doymamış karakterli olduklarından polimerizasyona uğrar ve siklik trimer bileşiklerini meydana getirir [6]. Örnek olarak asetonun aromatik aminlerle sübstitue dihidrokinolin vermesi gösterilebilir.

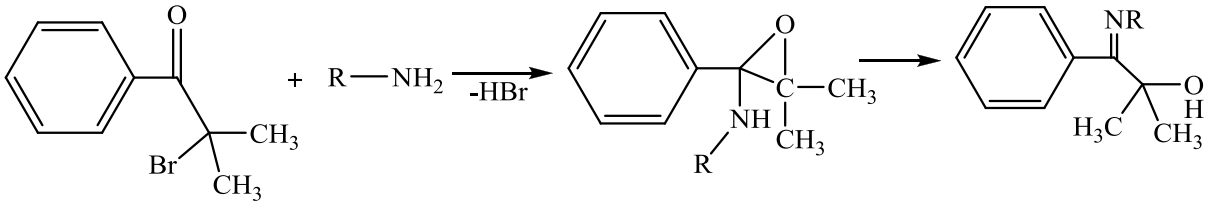


Dihidrokinolin

α-β doymamış ketonlar ise aminlerle veya amonyakla azometin bileşikleri vermezler. Fakat çiftt bağa katılma sonucu *β*-aminoketonları verirler.

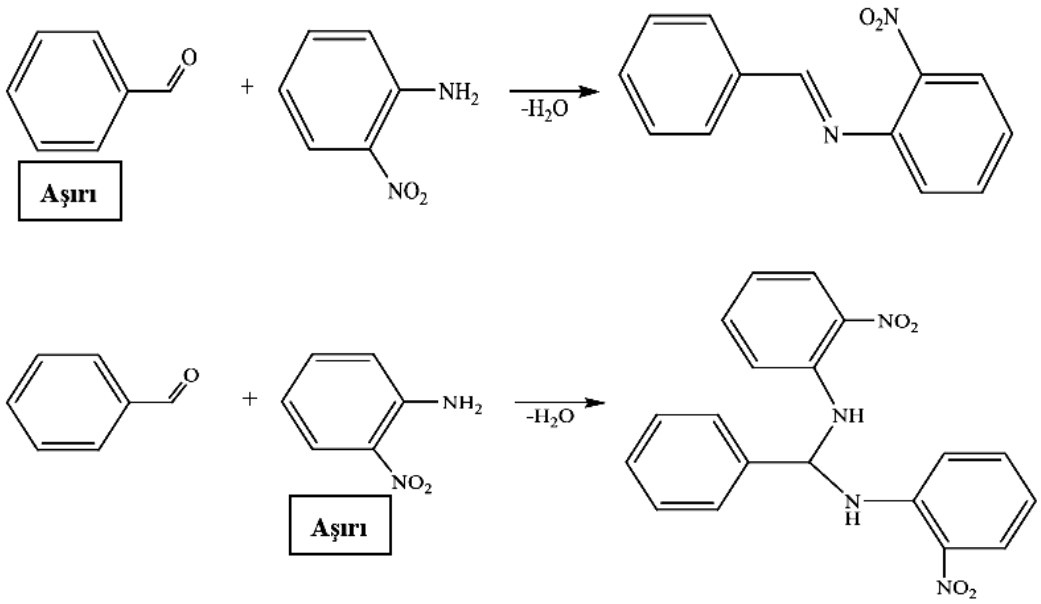


α-Bromoketonlar alkil aminlerle *α*-hidroksiiminleri vermek üzere reaksiyona girerler. Reaksiyon epoksit ara kademesi üzerinden yürümektedir.



α-aminoasitlerin oluşturdukları Schiff bazları yeteri kadar kararlı olmadıklarından izole edilemezler. Ancak *α*-aminoasitler salisilaldehit veya benzer aldehitler ile verdikleri Schiff bazları, şelat bağlar nedeniyle kararlı olduklarından izole edilebilir.

Schiff bazlarının oluşumunda reaksiyon şartlarının etkisi kadar, kullanılan aldehit oranlarının da önemli olduğu anlaşılmıştır. Örneğin; *o*-nitroanilin aşırı benzaldehitle ısıtılırsa Schiff bazı meydana gelir. Aynı reaksiyon *o*-nitroanilinin aşırısı ile yapıldığında Schiff bazı oluşmaz [6].



1.6. Schiff Bazlarında Hidrojen Bağı

Orto pozisyonunda OH grubu içeren aromatik aldehitlerden hazırlanan Schiff bazlarında iki tip molekül içi hidrojen bağı (O-H…N veya O…H-N) oluşmaktadır. Hidrojen bağının tipi molekülün stereokimyasına ve azot atomuna bağlı substitüe gruba bağlı değildir. Yalnızca kullanılan aldehitin türüne bağlıdır [7]. Salisilaldimin komplekslerinin X-ışınları kristalografisi ile yapılarının aydınlatılması konusunda pek çok çalışma yapılmasma rağmen serbest ligandları oldukça az çalışılmıştır. Benzer bileşik olan 2-hidroksi-l-naftaldimin bileşiklerinde yapılan çalışmalarda [7, 8, 9] çok kuvvetli O-H…N şeklinde (Bağ uzunluğu 1,936 A°) hidrojen bağının olduğu bulunmuştur. Bu tür hidrojen bağının sonucu olarak bileşik keto formuna kaymaktadır. *Enol*-imin formunda C-O bağının uzunluğu 1.362 A° iken *keto*-amin formunda C=O bağının uzunluğu 1.222 A° bulunmuştur. Ayrıca bu etkiden dolayı oksijenin bağlı olduğu karbona komşu C=C bağının da kısaldığı görülmüştür [7].

Hidrojen bağının varlığı IR, ^{1}H-NMR spektroskopik yöntemleri ile de bulunmuştur. IR spektrumlarında hidrojen bağı yapmamış bileşiklerde 3600 cm^{-1} de görülen OH gerilme titreşimi, hidrojen bağı oluşturmuş bileşiklerde 2300-3300 cm^{-1} arasında geniş bir bölgeye yayılmış olarak gözlenir [10]. Schiff bazlarındaki O-H…N hidrojen bağının varlığı, orto substitüe OH grubu bulunduran ve bulundurmayan bir seri Schiff bazı ligandlarının potansiyometrik titrasyonu ile baziklikleri karşılaştırılarak bulunmuştur [11]. Bu seride orto hidroksi aromatik aldehit ve orto hidroksi aromatik aminlerden hazırlanan Schiff bazlarında hidrojen bağlarının iki OH grubu arasında O-H…O şeklinde olduğu ve OH grubu bulundurmayan Schiff bazları ile aynı veya yakın bazik özelliğe sahip olduğu görülmüştür. O-H…N hidrojen bağı oluşturan tek OH grubuna sahip Schiff bazlarında ise yan nötralizasyon potansiyel değerinin buyüdüğü yani iki OH grubu bulunduran ve hiç bulundurmayan Schiff bazlarına göre bazlık kuvvetinin azaldığı gözlenmiştir.Molekül içi hidrojen bağının oluşmasıyla beşli yada altılı yalancı (pseudo) halka oluşmaktadır. Altılı halkanın, beşli olana göre daha kuvvetli olduğu sonucu spektroskopik olarak bulunmuştur [12].

1.7. Schiff Bazlarının Önemi

Schiff bazları bazı ilaçların hazırlanmasında, boyar maddelerin üretiminde, elektronik endüstrisinde, plastik sanayinde, kozmetik, polimer üretiminde, analitik kimyada ve sıvı kristal teknolojisi gibi çeşitli dallarda gittikçe artan öneme sahip maddelerdir. Schiff bazları biyolojik ve yapısal önemleri yüzünden üzerinde çok çalışılan bileşiklerdir [13-16]. Ayrıca salisilaldehit ile alkil ve aril aminlerin kondensasyonundan oluşan N-R ve N-Ar salisilidenaminler çok komplike bir sistem olan pridoksal ve B_1 vitaminlerinin yapısının anlaşılması için uygun ve faydalı bir modeldir [17].

Kemoterapik özelliği nedeniyle ilaç sanayinde ve endüstride kullanma alanının olduğu bilinmektedir. Özellikleri arasında en çok durulanı biyolojik sistemlerdeki aktiviteleridir. Biyolojik aktivitelerinin nedeni eser elementlerle yaptıkları şelatlardan kaynaklanmaktadır. Buna bağlı olarak çok geniş farmokolojik aktiviteye sahiptirler [6, 18].

Schiff bazları genelde renkli ve saydam katılardır. Bu özelliklerinden yararlanılarak boya endüstrisinde kullanılabilmektedir. Ayrıca parfüm ve ilaç endüstrisinde de oldukça fazla kullanılabilmektedir. Bunun yanında özellikle biyokimya ve analitik kimya açısından da gittikçe artan öneme sahip maddelerdir. Bu bileşiklerin sentetik oksijen taşıyıcı, enzimatik reaksiyonlarda ara ürün oluşturucu, antitümör oluşturucu gibi özelliklerinin yanında bazı metal iyonlarına karşı seçici ve spesifik reaksiyon vererek spektrofotometrik reaktif olarak analitik kimyada kullanımları da önem taşımaktadır [18, 19].

Bunun dışında elektronik gösteri sistemleri içinde sıvı kristal olarak, kauçuk hızlandırıcı olarak da kullanılabilmektedir. Schiff bazları kesin erime noktalarına sahip oldukları için karbonil bileşiklerinin tanınmasında ve metallerle kompleks verebilme özelliklerine sahip olmaları nedeniyle metal miktarlarının tayininde kullanılmaktadırlar. Ayrıca Schiff bazları fungisid ve böcek öldürücü ilaçların bileşiminde de bulunabilmektedir [6].

Salisilaldehitin etilendiamin ve propilendiamin gibi alkilen diaminlerle kondensasyonu sonucu meydana gelen Schiff bazları metal deaktivatörü olarak kullanılır. Polysiloksan ve PVC'nin kararlılığı için disalisilidenpropilendiamin kullanılmaktadır ve aynı zamanda bu Schiff bazının nikel şelatının termoplastik reçineler için ışık stabilizatörü olarak kullanılmasının uygun olduğu rapor edilmiştir [20].

1.8. Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri

1.8.1. Schiff Bazlarının Metal Komplekslerinin Genel Özellikleri

Ligandlar; merkezi atoma elektron çiftleri verebilen Lewis bazlarıdır. İmin bağındaki azot atomu çiftleşmemiş elektron bulundurduğu için elektron verici olup bazik karakterdedir. Azometin azotu olarak da tanımlanabilen bu atom bir Schiff bazı için öncelikli koordinasyon noktasıdır.

Azot atomunun bir çift bağ ile bağlanmış olduğu azometin sistemi de л orbitalleri sayesinde geri bağlanmaya uygun d-metal iyonları için koordinasyon bölgesi olabilir. Sonuçta; azot atomunun da bulunduğu bu grup hem δ donör hem de л donör akseptör

fonksiyonu gösterebilmektedir. Bu durum, Schiff bazlarının oluşturduğu metal komplekslerinin yüksek kararlılıklarının bir nedenidir.

Azometin grubunun ligand olarak kararlı kompleksler oluşturabilmesinde ikinci önemli faktör; molekülde hidrojen atomunun kolay uzaklaştırılabildiği azometin bağına yakın bir fonksiyonel grup (tercihen fenolik OH grubu) bulunmasıdır. Böylece meydana gelen beşli veya altılı şelat halkaları ortaya çıkar ki, bu kompleksler metalin kantitatif bağlandığı yapılardır [6]. Schiff bazı-metal kompleksleri ile ilgili ilk çalışmalar spektrofotometrik olarak yapılmıştır [16].

Potansiyometrik olarak incelenmesi ise Leussing ve arkadaşlarının çalışmaları ile başlamıştır. Bu çalışmalar incelendiğinde Schiff bazlarının metal iyonları ile 1:1 ve 1:2 oranlarında kompleksler oluşturduğu görülür [13]. Amin veya karbonil bileşikleri beşli veya altılı şelat halkası oluşturabilecek bir yapıya sahip iseler, metal iyonuyla kararlı bileşik yapabilirler [14].

Kompleks bileşiklerinin özellikleri kullanılan ligand ve metal iyonuna bağlı olarak değişmektedir. Kompleks oluşumunda kullanılan metal iyonunun büyüklüğü, yükü ve iyonlaşma gerilimi kompleksin kararlılığını etkilemektedir [21]. Schiff bazlarının iki değerlikli metal iyonlarıyla oluşturdukları komplekslerin yapıları düzlemsel, tetragonal, tetrahedral veya oktahedral geometrilerde olabilmektedir.

1.9. Schiff Bazlarında Metal-Şelat Komplekslerinin Sentezi

MN_2O_2 veya MN_4 koordinasyon küresini içeren metal-şelat komplekslerinin sentezinde üç yöntem kullanılabilmektedir. Bunlar:

1. Metal tuzu ile Schiff bazının direkt etkileşmesi
2. Aldehit, amin ve metal tuzunun template kondensasyonu
3. Aldehitato komplekslerinin aminlerle reaksiyonu şeklinde ifade edilebilir.

Ayrıca, metallerin susuz ortamda anodik yükseltgenme temeline dayanan elektrokimyasal yöntemle de kompleksler sentezlenebilmektedir. Bu yöntemle birçok Salisilaldiminato bis-şelat kompleksleri hazırlanmıştır. Metal asetatlar, alkoldeki

çözünürlüklerinden ve ortamda zayıf asit tuzu oluşturduklarından dolayı en uygun reaktantlardır. Metal nitrat ve klorürlerinin kullanımı, ligand çözeltisi önce NaOH veya KOH ile muamele edildikten sonra mümkün olmaktadır [12, 22]. Schiff bazlarının sentezinde genellikle çözücü olarak; mutlak alkol, aseton, asetonitril, eterler, tetrahidrofuran ve çözücü karışımları kullanılır.

1.10. Schiff Bazı Komplekslerinin Kullanım Alanları

Sübstitue *o*-hidroksi anilinin salisilaldehit ile elde edilen Schiff bazı ligandının Zr kompleksinin tekstil materyali boyayabilme özelliği incelenmiştir. Kompleksin termal kararlılığının iyi derecede olduğu görülmüştür. Polistiren reçinelerin boyanmasında sarı yada turuncu renk elde edilmiştir. Boyanmış reçine üzerindeki boyanın ISI ve ışığa karşı dayanıklılığının iyi olduğu belirlenmiştir. Salisilaldehitin etilendiamin ve propilendiamin gibi alkilen diaminlerle kondensasyonu sonucu meydana gelen Schiff bazlarının nikel şelatlarının termoplastik reçineler için ışık stabilizatörü olarak kullanılmasının uygun olduğu rapor edilmiştir [20]. Schiff bazının silisyum kompleksinin termal kararlılığının zirkonyuma göre çok daha iyi derecede olduğu görülmüştür [6]. 2-Hidroksi-l-naftaldehit ile 2-amino-5-nitrofenolün glikol yada glikoleter içerisindeki reaksiyonundan oluşan Schiff bazının Cr^{+3} kompleksi boya sanayinde çok kullanılmaktadır [23]. N-2-hidroksi-l-naftilmetiliden-2-hidroksi-5-R-sübstitüe anilinin silisyum ve titan kompleksleri (ML_2) tekstil boyası olarak kullanılır. Silisyum kompleksinin termal kararlılığı Titanyumdan çok daha iyi seviyededir [6]. Schiff bazlarının yapılarında oksokrom gruplar bulunduğu taktirde, bunlardan elde edilen metal kompleksleri renkli maddeler olduklarından boya endüstrisinde özellikle tekstilde boyar madde olarak kullanılmaktadır. Schiff bazı komplekslerinin antikanser aktivite göstermesi özelliğinden dolayı tıp dünyasındaki önemi giderek artmaktadir ve kanserle mücadelede reaktif olarak kullanılması araştırılmaktadır [24, 25]. Aromatik aminlerin Schiff bazı kompleksleri özellikle kemoterapi alanında [26-27] kullanılmaktadır. Ayrıca bunların kompleksleri tarım sahasında [28] polimer teknolojisinde polimerler için antistatik madde olarak [29] ve bazı metal komplekslerinde görülen sıvı kristal özelliğinden yararlanılarak uçak sanayiinde, televizyon ve bilgisayar ekranlarında, dijital saatlerin göstergelerinde [6] ve daha birçok sanayi dalında kullanılırlar.

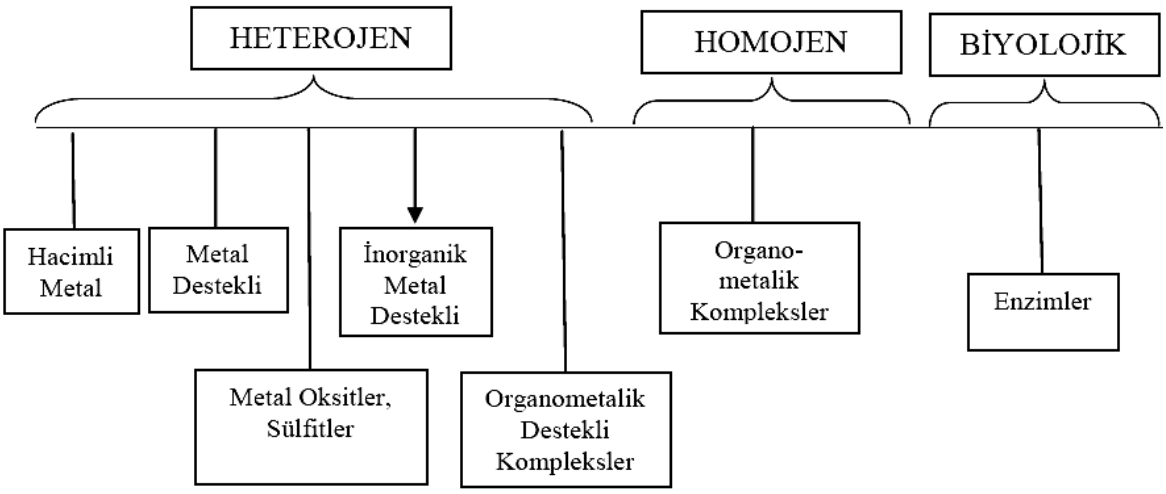
1.11. SUZUKİ ÇAPRAZ EŞLEŞME REAKSİYONLARI

1.11.1. Suzuki Çapraz Eşleşme Reaksiyonlarında Palladyum Katalizörleri

Katalizörler akademik ve endüstriyel olarak önemli bir yere sahiptir. Benzin ve plastiklerden bitki öldürücü ve gübrelemeyi sağlayıcı ürünlerin geniş bir yelpazede üretilmesinde temel rol oynarlar.

Bir katalizör, temel adımlar döngüsünün tekrarlanması ve engellenmesiyle girenlerin ürünlere dönüşmesini sağlayan ve döngü sonunda orijinal yapısına yeniden dönüşebilen kimyasal maddeler olarak tanımlanabilir [30]. Genel olarak 3 sınıf katalizör vardır; (Şekil 1.2) [31].

- ✓ Homojen
- ✓ Heterojen
- ✓ Biyolojik



Şekil 1. 2 Genel Katalizör Türleri [31]

Homojen katalizörler ürün ve girenlerin aynı fazda(genellikle sıvı ve gaz çözeltisi) olduğu katalizörler anlamına gelir. Aksine, heterojen katalizörler ise katalizörün girenlerden farklı fazda kullanımını içerir. Tipik örnekler ya sıvı ya da gaz olarak girenlerle katı bir katalizörü içerir.

Katalizör, ayıraçlardan birinin kompleksleşmesiyle aktifleşme basamağını ve geçiş halini etkileyen bir bileşiktir. Geçiş metalleri kısmen dolu orbitallerinin özelliğiyle reaksiyonun geçiş haline elektron sağlaması veya geçiş halinden elektron çekmesiyle katalizör olarak kullanılırlar. Reaksiyon esnasında geçiş metal iyonu bir reaktant(giriş maddesi) ile daha üst bir basamağa yükseltgenir ve başka bir reaktant ile de orijinal formuna indirgenir.

Katalizör çalışması 1800'lü yıllara dayanır. Faraday, platinin yükseltgenme reaksiyonlarını kolaylaştırma kabiliyetini test eden ilk bilim adamlarındandır [31]. Günümüze kadar birçok geçiş metali organik sentezde kullanılmıştır. Fakat palladyumun kataliz veya yükseltgenme reaksiyonlarında en çok etkili olması geniş bir şekilde tanımlanmıştır. Özellikle diğer geçiş metalleriyle başarılması daima kolay olmayan C-C bağı olumunda etkinliği görülmüştür [32].

1.11.2. Organik Sentezde Katalizör Olarak Palladyum Metalleri

1.11.2.1. Geçiş Metali Olarak Palladyum

Palladyum, bir d^{10} elementi olarak periyodik tablonun 8. grubundaki 9 elementten birisidir. 1803 yılında William Hyde Wollaston tarafından keşfedilmiştir.

Modern Palladyum kimyası 1960'ta endüstriyel prosesin bulunmasıyla başlamıştır. Wacker Prosesi olarak bilinen bu yöntem; $PdCl_2$ ve $CuCl_2$ katalizörlüğünde etilenin havada yükseltgenmesiyle asetaldehit oluşmasından ibarettir [32]. Palladyumun katalizör olarak kullanılmasına ek olarak birçok diğer uygulama alanları vardır.

- Beyaz altın oluşumunda,
- Isıtılmış Palladyuma Hidrojenin kolaylıkla difüzlenerek gazların saflaştırılmasında,
- Telekominikasyon sistem donanımları olarak,
- Elektriksel kontaklarda, cerrahi araçların üretiminde, uçak sanayisinde, diş hekimliğinde ve saat yapımında da kullanılır.

1.11.3. Organopalladyum Bileşiklerinin Koordinasyon Geometrisi

Organopallladyum bileşiklerinin geometrisi palladyumun yükseltgenme basamağına bağlıdır. Organopalladyum bileşiklerinde geçiş metali 0, +2, +3, +4 yükseltgenme sayısını alabilir. Tüm olası palladyum geometrileri, şekilde gösterilen yükseltgenme basamağına bağlıdır.

Tablo 1. 1 Organopalladyum Bileşiklerinin Geometrileri

Yükseltgenme Basamağı	Elektronik Konfigürasyon	Geometri
0	d^{10}	Tetrahedral
2+	d^{8}	Kare Düzlem
4+(nadir)	d^{6}	Oktahedral

1.11.4. Pd ve Pd-C Bağlarının Karakteristik Özellikleri

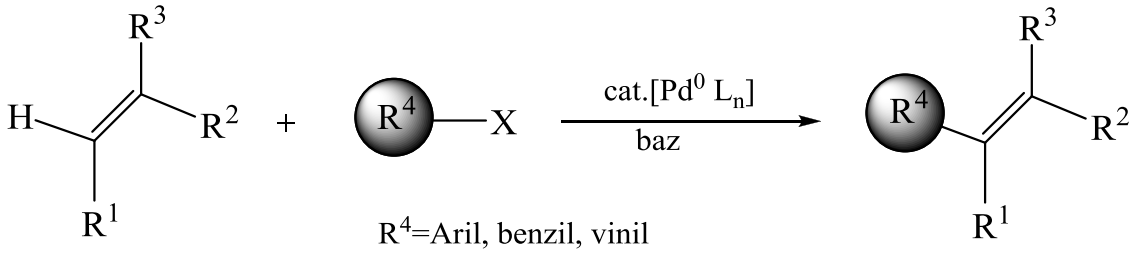
Katalitik reaksiyonların ara ürünlerinde Pd-C bağlarının en çok karakteristik özelliği reaksiyonlarında nükleofillerdir. Pd(0) nükleofillerden 2 elektron alarak elde edilir. Palladyumun aksine Mg, Al, Zn gibi metal karbon bağı içeren diğer metallere elektrofiller tarafından saldırılır ve metal, M(II)'ye yükseltgenir. Bu yüzden reaksiyon bu metallerin katalitik miktarlarıyla yürütülemez. Halbuki katalitik reaksiyon, aktif bir Pd(0) katalizörünün rejenerasyonu yoluyla mümkündür. Bu yönüyle Pd benzersizdir.

Organopalladyum türleri, yüksekçe kompleks moleküllerin sentezlenmesinde yer almaya izin veren karbonil, hidroksil gibi bir çok fonksiyonel grubu (alkenler, alkinler, sp^2 karbonlarına bağlı iyot ve brom hariç) tolere eder. Bu yüzden palladyum katalizli reaksiyonlarda fonksiyonel grupları korumaya gerek yoktur. Aynı zamanda karboksilik asitlere, alkollere ve suya karşı duyarlı da değildir. Palladyum; Rh, Pt, Ir gibi diğer metallere kıyasla daha az pahalılığa sahiptir. Toksisitesiyle de hiçbir probleme sahip değildir. P, O ve N'lu organik ligandlarla geniş çeşitlilikte Pd kompleksleri oluşturur. Bu komplekslerin çoğu benzer şekilde kolaylıkla hazırlanır ve elde edilir. Tüm bu avantajlardan dolayı palladyum metali geçiş metalleri arasında katalitik uygulamaları için en etkin bir özelliğe sahip olmuştur [32].

1.11.5. Palladyum Katalizli Çapraz Eşleşme Reakisyonları

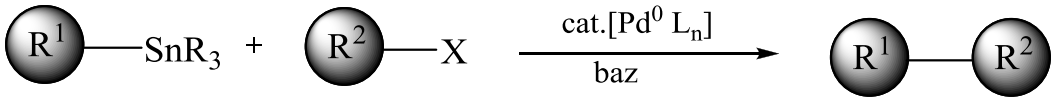
Genel olarak kullanılan palladyum katalizörlü çapraz eşleşme reaksiyonları aşağıda sıralanmıştır: [33]

1.11.5.1. Heck Reaksiyonları:



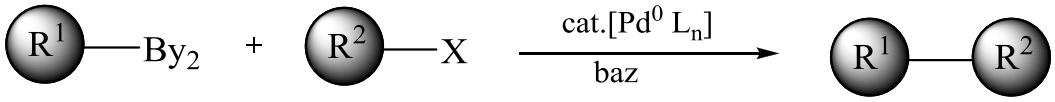
R^4=Aril, benzil, vinil
X=Cl, Br, I, OTf

1.11.5.2. Stille Reaksiyonu:



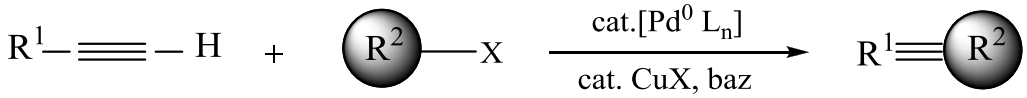
R^1=alkil, alkinil, aril, vinil
R^2=açil, alkinil, allil, aril, benzil, vinil
X=Cl, Br, I, OAc, $OP(=O)(OR)_2$, OTf

1.11.5.3. Suzuki Reaksiyonu:



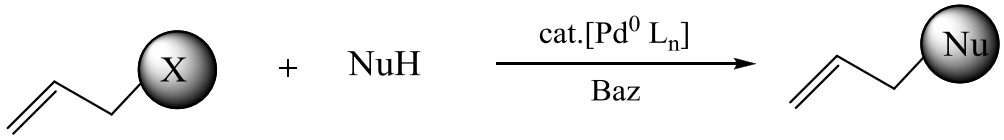
R^1=alkil, alkinil, aril, vinil
R^2=açil, alkinil, allil, aril, benzil, vinil
X=Cl, Br, I, OAc, $OP(=O)(OR)_2$, OTf, OTs

1.11.5.4. Sonogashira Reaction:



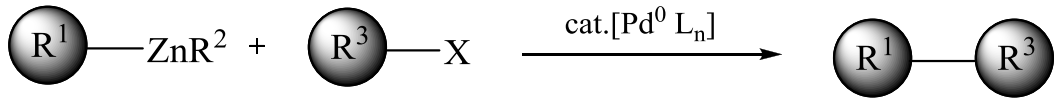
R^1=Alkil, aril, vinil
R^2=Aril, benzil, vinil
X=Cl, Br, I, OTf

1.11.5.5. Tsuji-Trost Reaction:



X=Br, Cl, OCOR, OCO_2R, OSOR, $P(=O)(OR)_2$
NuH= β-dikarbonil, β-ketosülfon, enamin, enolat

1.11.5.6. Negishi Reaction:

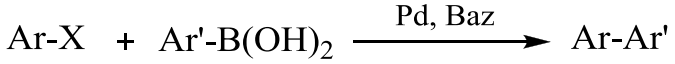


R^1=alkil, alkinil, aril, vinil
R^3=açil, aril, benzil, vinil
X=Br, I, OTf, OTs

Palladyum katalizli reaksiyonlar arasından 4 temel katalitik metot, çok sayıda tarımsal kimyasallar, farmakolojikler, doğal ürünler, polimerler, geliştirilmiş materyaller, sıvı kristaller ve ligandların yapı kısımları için önemli olan biarillerin sentezinde kullanılır. Biaril sentezinin diğer metotlarıyla karşılaştırıldığında Suzuki eşleşme reaksiyonu akademik ve endüstriyel çevrede en önemlilerden biridir.

1.11.6. Suzuki Reaksiyonları

Organoboran bileşiklerinin aril, alkenil ve alkinil halojenürlerle eşleşme reaksiyonu ilk defa Suzuki ve Miyara tarafından uygulanmıştır ve bu reaksiyonlar Suzuki veya Suzuki-Miyara reaksiyonları olarak adlandırılmıştır. Çalışmalarında, 1-iyodo veya 1-bromo-1-alkenler ile 1-alkenil boronik esterlerin çapraz eşleşme reaksiyonlarını yapmışlardır. Daha sonra bu metodoloji biaril ayıraçların sentezi için geniş bir kabul görmüştür.



Şekil 1. 3 Suzuki Reaksiyonlarının Genel Gösterimi

Suzuki eşleşme reaksiyonları birçok avantaja sahiptir [34-35]. Bunlar:

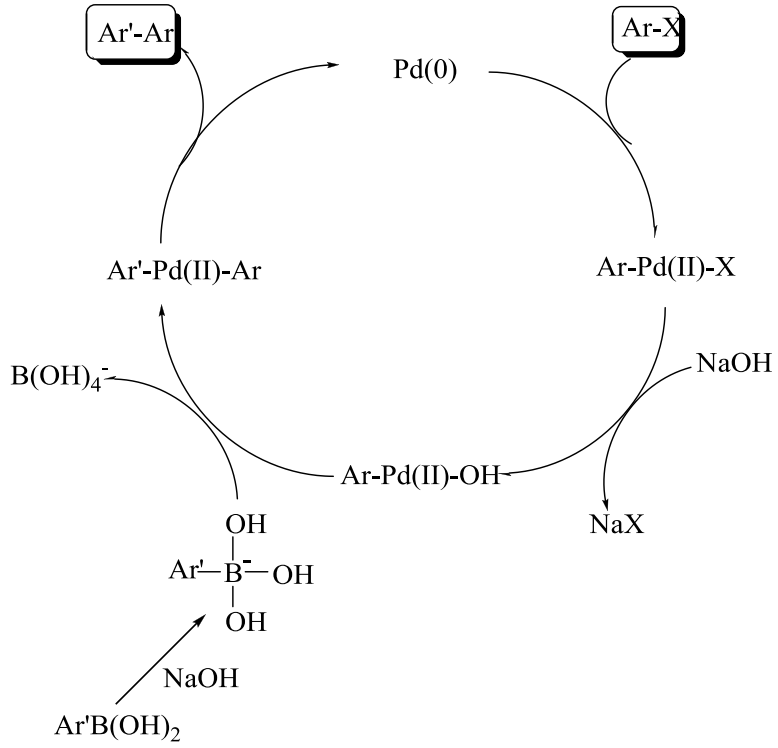
- Reaktantlar(giriş maddeleri) kolaylıkla elde edilebilir, toksik değildirler ve havada kararlıdırlar.
- Reaksiyonlar büyük ölçüde suyun varlığından etkilenmez
- Reaksiyonlar ılımlı koşullar altında gerçekleşebilir.
- Substrat destekli ve sulu çözücülerin kullanımını içeren çeşitli reaksiyon şartlarına uyumludur.
- Bor içeren yan ürünler çevresel olarak güvenli ve diğer organometalik ayıraçların yan ürünleriyle kıyaslandığında reaksiyon sonunda kolaylıkla uzaklaştırılabilir.
- Hepsinden önemlisi: Eşleşme reaksiyonu yüksek yer ve stereo seçicilikle ilerler ve sterik engel tarafından az etkilenir. Moleküldeki diğer fonksiyonel gruplardan etkilenmez.

1.11.7. Suzuki Eşleşme Reaksiyon Mekanizması

Suzuki reaksiyonlarının katalitik döngüsü 3 adım içerir:

- ✓Bir halojenin oksidatif katılması
- ✓Transmetalasyon
- ✓Palladyuma 2 karbon ligandının indirgen eliminasyonu

Suzuki eşleşme reaksiyonu için katalitik çevrim aşağıda gösterilmiştir.

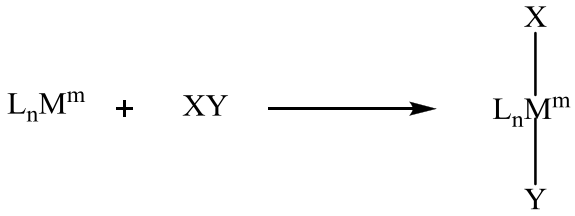


Şekil 1. 4 Suzuki eşleşme reaksiyonu için katalitik çevrim

Mekanizmanın ilk basamağında ArX, elektron sunan ya da ya da hacimli ligandlar tarafından kararlı hale gelen sıfır değerlikli palladyuma oksidatif olarak katılarak Pd(II)ArX oluşturur. Daha sonra transmetalasyonla diğer aril grubu Ar′-M, metal bileşiğinden palladyuma aktarılarak ara basamakta PdArAr′ oluşur. Redüktif eliminasyonla iki aril grubu eşleşir ve Pd(0) türü oluşur. Tepkimede kullanılan bazın rolü, hem Pd(II)ArX bileşiğindeki halojeni koparmak hem de fenil boronik asitin aktif olan türünü oluşturmaktır.

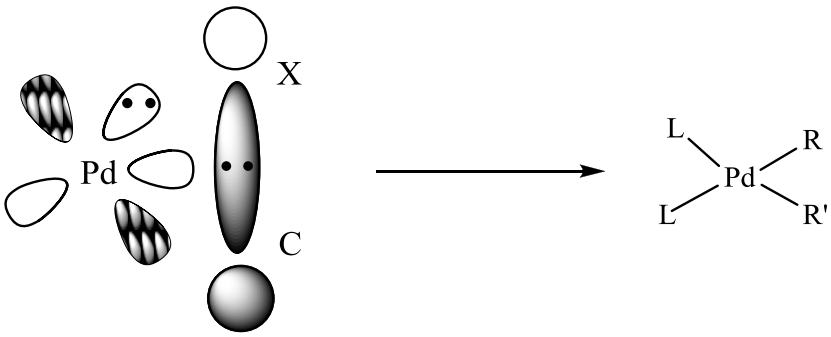
1.11.8. Oksidatif Katılma

Oksidatif katılma basamağında elektrofilik bileşik X-Y, bir metal komplekse katılır. Bu adımda X-Y bağı kırılır ve 2 bağ oluşur: M-X ve M-Y. Bu anlamda metalin yükseltgenme sayısı 2 artar. Metalin de koordinasyon sayısı da aynı zamanda 2 artar [32].



Şekil 1. 5 Oksidatif Katılma

Suzuki reaksiyonlarından oksidatif katılma palladyum metalinin bir aril halojenürün yerine girmesini içerir. Metalin boş ligand alan orbitali, karbon halojen bağ orbitaliyle etkileşir. Bağ yapmayan bir elektron çifti içeren t_{2g} orbitaliyle karşı bağlayıcı karbon halojen orbitali arsında ikinci bir orbital oluşur. Bu, karbon halojen bağ ayrılmasını ve palladyuma oksidatif katılmayı kararlı hale getirir. Reaksiyonda palladyum katalizörü 18 elektron sistemi olarak 0 yükseltgenme basamağında olmalı ve oksidatif katılmadan sonra yükseltgenme basamağı 16 elektron sistemi olarak 2 olacaktır.



Şekil 1. 6 Oksidatif Katılmada Karbon-Halojen Bağ Ayrılması

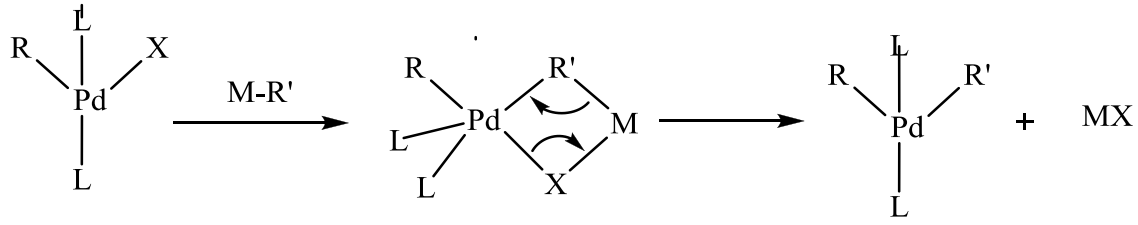
Bu adım bir katalitik çevrimde genellikle oran belirleyen adımdır. Aril halojenürlerin benzer reaktivitesi şu sırada azalır:

C-I > C-OTf > C-B r>> C-Cl >>> C-F

Elektron çeken gruplar içeren aril ve 1-alkenil halojenler elektron veren grup içerenlerden daha fazla oksidatif katılma reaktivitesine sahiptir [36].

1.11.9. Transmetalasyon

Oksidatif katılmayla oluşan Ar-Pd-X kompleksleri, oganik bileşiklerle M-R, Mg, Zn, B, Sn, Si, Hg gibi ana grup metallerinin hidrürlerinin (M-H) reaksiyonundan oluşur. Sonuç olarak, organik grup veya hidrür palladyuma transfer edilir. (Şekil 1.7) Reaksiyon için sürükleyici güç transmetalasyon olarak adlandırılır. Nedeni ise iki metalin elektronegativitesinin farklı olmasından dolayıdır [32].



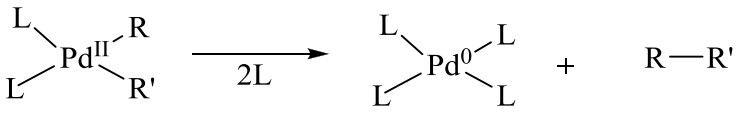
Şekil 1. 7 Transmetalasyon

Suzuki reaksiyonları, organapalladyum(II) halojenürler ve organoboran bileşikleri arasında gerçekleşmez. Nedeni bor atomu üzerindeki organik grubun nükleofilik gücünün düşük olmasından dolayıdır. Bununla birlikte bor atomu üzerindeki organik grubun nükleofilik gücü karşı komplekslere verilen bazla arttırılabilir [36].

1.11.10. Redüktif Eliminasyon

Redüktif eliminasyon basitçe osidatif katılmanın tersidir. Bu adımda 2 karbon metal bağı kırılır. Katalitik çevrim Pd^{II} türlerinin Pd^{0} türüne indirgenmesiyle tamamlanır

ve eşleşmiş ürün oluşur [64].



Şekil 1. 8 Redüktif Eliminasyon

Tekrar oluşan aktif Pd^0 oksidatif katılmaya gider ve diğer katalitik çevrim başlar. Genellikle katalitik çevrimlerdeki bu reaksiyonlar hızlıdır [32].

1.11.11. Suzuki Reaksiyonlarını Etkileyen Koşullar

Suzuki reaksiyonlarının etkinliğini arttırabilecek çeşitli parametreler vardır. Bunlar substrat tipi, ligand türü, kullanılan kimyasallar ve bazlık, sıcaklık, zaman, basınç ve mikrodalga ısıtma gibi diğer reaksiyon koşullarıdır.

1.11.11.1. Substrat Etkisi

Reaksiyon aktivitesi için en önemli parametrelerden birisi, substratın sübstitüsyon grubudur. $-OCH_3$, $-CH_3$, -OH, $-NH_2$ gibi elektron veren gruplar içeren elektronca zengin aril halojenürler, palladyum metalinin girmesiyle Ar-X bağının kırıldığı oksidatif katılmaya ilgisizdir. Nedeni ise elektron yoğunluğunun artmasıdır [37]. Elektron veren gruplardan farklı olarak aril halojenürlerin üzerinde elektron çeken $–COCH_3$, -CN, $-NO_2$, -CHO, $-CF_3$ gibi grupların olması daha kolay C-X bağının yarılmasını sağlayacaktır. Nedeni, C-X bağının zayıflamasıdır. Sonuç olarak elektron çeken gruplar oksidatif katılmaya, elektron veren gruplardan daha reaktif olarak etki gösterir [36].

Eşleşme reaksiyonlarının aktivasyonu için diğer bir önemli yön ise, aril bileşikler üzerindeki sübstitüsyon grubunun konumudur. Elektronegatif grup C-X bağı üzerindeki elektron yoğunluğunu *p*- konumda olduğu zaman oldukça azaltacaktır. *m*- konumda elektron çeken grup içeren aril halojenürler *o*- veya *p*- sübstitüe elektron çeken gruplardan daha az reaktiftir [38]. Bununla birlikte aril bileşiklerdeki sterik engelden dolayı *o*- veya *m*- konum için karşıt bir durum gözlenir.

1.11.11.2. Halojen Etkisi

Aril bromürler, iyodürler ve trifloro metan sülfonat(OTf), palladyum katalizli eşleşme reaksiyonlarının substrat olarak başarılı bir şekilde kullanıldığı tüm raporlarda gösterilmiştir. Diğer taraftan klorürlerin elde edilebilir bileşiklerinin geniş farklılıklara sahip olması ve düşük maliyetinin olmasına rağmen aril klorürlerin kullanımı diğer reaktantlarla karşılaştırıldığında çok yaygın değildir. Nedeni ise Suzuki reaksiyonlarındaki düşük reaktivitesidir.

Palladyumun karbon-halojen bağına oksidatif katılması temel olarak C-X arasındaki bağın gerilmesine dayanır. Bağ enerjileri Ph-X; Cl: 96 kcal mol^{-1}, Br: 81 kcal mol^{-1}, I: 64 kcal mol^{-1} [39]. Bağ enerjilerindeki farklılıklar halojenlerin boyutundan kaynaklanır. Halojenin boyutu periyodik cetvelde aşağı doğru inildikçe artar. F atomu en küçük, iyot ise en büyük hacimlidir. Klorürlerin düşük reaktivitesi C-Cl bağının gerilmesiyle ilişkilidir. Florür bilinen herhangi bir katalizörle unreaktiftir. Klor ve flordan farklı olarak aril iyodürler düşük aktivasyon enerjisi gerektirir. Oksidatif katılmaya uğrarken de liganda ihtiyaç yoktur. Bir önceki konuda da belirtildiği gibi çapraz eşleşme reaksiyonlarının bağıl reaktivitesi şu sırada azalır: [40]

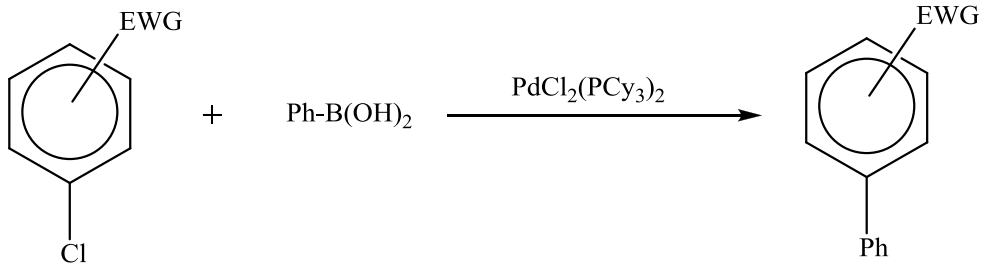
$$C\text{-}I > C\text{-}OTf > C\text{-}Br >> C\text{-}Cl >>> C\text{-}F$$

1.11.11.3. Ligand Etkisi

Aril bromürlerin ve iyodürlerin elektron çeken gruplar içermesi halinde, ligandsız palladyum katalizör başlangıç maddeleri bile yüksek oranda çapraz eşleşmeyi arttırmada yeterlidir. Bununla birlikte elektronca zengin aril bromürler ve daha az reaktif aril klorürlerin olması halinde ortama ligand eklenmesi çapraz eşleşmeyi arttırmak için gereklidir [41]. Aril iyodürler ve bromürlerin fenil boronik asit, $Pd(PPh_3)_4$ ile eşleşme reaksiyonları hakkındaki ilk raporun yayınlanmasından beri Suzuki reaksiyonları için en yaygın kullanılan kompleks olmuştur.

Yıllar sonra, Shen aril klorürlerin, Suzuki reaksiyonlarında, 100 ^oC'de, hacimli ve elektronca zengin trialkil fosfinlerin(PCy_3, Cyclohexyl) varlığında aktifleştirilebileceğini göstermiştir (Şekil 1.9) (Tablo 1.2). PCy_3'in elektronca zenginliği

Ar-Cl bağının Pd(0) 'a oksidatif katılmasını kolaylaştırabileceği tahmini yapılabilir. Ayrıca PCy_3'ün sterik büyüklüğü ligandın aktif bir monofosfin Pd kompleksini veren bir ayrılmayı tercih etmesini sağlayabilir [38]. Daha sonra, aril klorürlerin reaksiyonları için palladyumun aktifleşmesini gösteren çeşitli türden ligandlar gösterilmiştir. Bazıları aşağıda betimlenmiştir:



(EWG=3MeCO, 4-CHO, 3-CHO, 2-CHO, 3-NO_2, 3-(*E*)-CH=CHCOOMe)

Şekil 1. 9 Literatürden Aril Klorürlerin Suzuki Reaksiyonlarının Örneği

1998 yılında Fu ve arkadaşları elektronca zengin trialkil fosfinlerlerin P(*t*-Bu)$_3$ kullanımını, ligand olarak Suzuki eşleşme reaksiyonlarında, aril boronik asitlerle aril klorürlerin engellenmesi ve tekrar aktive edilmesinde tanımlamışlardır. Aynı zamanda P(*t*-Bu)$_3$:Pd oranları en etkili şekilde 1:1 ve 1.5:1 şeklinde bulunmuştur [40] (Tablo 1.2, Giriş Maddesi 2).

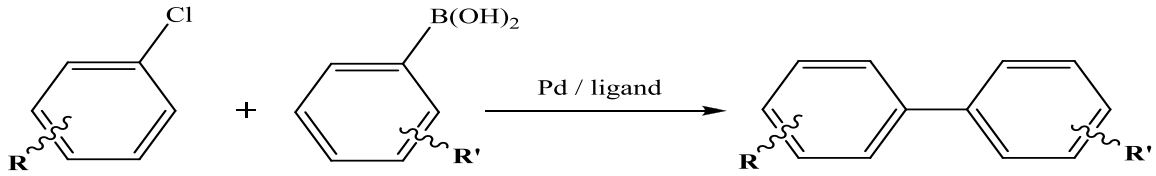
1998'lerin başlarında elektronca zengin veya nötral aril klorürlerinin palladyum katalizli Suzuki reaksiyonları üzerine hiçbir çalışması kaydedilmemişti. 1998'de Buchwald ve arkadaşları elektronca zengin veya nötral aril klorürlerinin palladyum katalizli Suzuki reaksiyonları üzerine çok etkili ligand olarak aminofosfanı **1 (**Şekil 1.10) rapor etmişlerdir (Tablo 1.2, Giriş Maddesi 2) [41].

Buchwald ve arkadaşları daha sonra bifenil ligandları, **2** ve **3** (Şekil 1.10), aril klorürlerin (Tablo 1.2, Giriş Maddesi 4) palladyum katalizli Suzuki reaksiyonlarında **1'**den daha etkin olmasıyla birlikte tespit etmişlerdir [42-43].

P-O bağı içeren çeşitli türden ligandların Heck ve Suzuki reaksiyonlarında kullanışlı olduğu ispatlanmaktadır [44]. Pd(II)-fosfat komplekslerinin Suzuki eşleşme reaksiyonlarında aril klorürlerin aktivasyonu için mükemmel kompleksler olduğu bulunmuştur. Ayrıca Li ve arkadaşları [45-46], havada kararlı fosfin oksitlerin, aril klorürlerin Suzuki eşleşme reaksiyonlarında kullanışlı olduklarını göstermişlerdir.

Çalışmalarında katalizör sistemi **4** (Şekil 1.10), engellenmiş ve elektronca aril klorürlerin Suzuki reaksiyonları için yüksek derecede etkili olduğu bulunmuştur (Tablo 1.2, Giriş Maddesi 5) [45].

Tablo 1.2 Aril Klorürlerin Suzuki Reaksiyonlarına Literatürden Örnekler



	Giriş Maddesi	Katalizör/Ligand	Reaksiyon Şartları	Verim	Referans
1	4-CHO, 3-CHO, 2-CHO, 3-MeCO	$PdCl_2(PCy_3)_2$	CsF, NMP, 100 °C	83-98	Shen 1997
2	4-COMe, 4-Me, 2-Me, 4-OMe	$[Pd_2(dba)_3]$/ $P(t\text{-}Bu)_3$	Cs_2CO_3, Dioksan, 80-90 °C	82-92	Littke and Fu 1998
3	4-OMe	$Pd(OAc)_2$/ 1	CsF, Dioksan, RT	92	Old et al. 1998
4	$-NO_2$, CN, CO_2Me 2-COMe	$Pd(OAc)_2$/ 2, 3	KF, THF, RT	88-98	Wolfe and Buchwald 1999
5	4-H, OMe, 2-OMe	$[Pd(dba)_3]$/ 4	CsF/Cs_2CO_3, Dioksan, 100 °C	83-99	Li 2001
6	4-COMe, CN, NO_2	9	K_3PO_4, DMF, 130°C	90-95	Zim et al. 2000
7	4-COMe	10	Met.A: K_2CO_3, TBAB, Su, 100 °C Met.B: KOH, TBAB Metanol/su(3:1), RT		Botella and Najera 2002
8	4-NO_2,COMe	11, 12	Cs_2CO_3, Dioksan, 100 °C		Gong et al. 2000
9	4-COMe	13	K_2CO_3, Toluen, 120 °C	60	Hermann 1998
10	4-CO_2Me, Me, OCH_3	[Pd(dba)3]/ 14	Cs_2CO_3, Dioksan, 80 °C	88-99	Zhang et al. 1999

Son zamanlarda Teo ve arkadaşları bazı yeni 1,1′-fosfin-eter fonksiyonlu ferrosenil ligandlarını, **5-8** (Şekil 1.10) sentezlediler. Bu ligandların palladyum kompleksleri aril klorür ve aril boronik asitlerin oranlarının Suzuki eşleşme reaksiyonlarında artırıcı etki gösterdiği görülmüştür. 90 °C'de 16 saat N_2 atmosferi

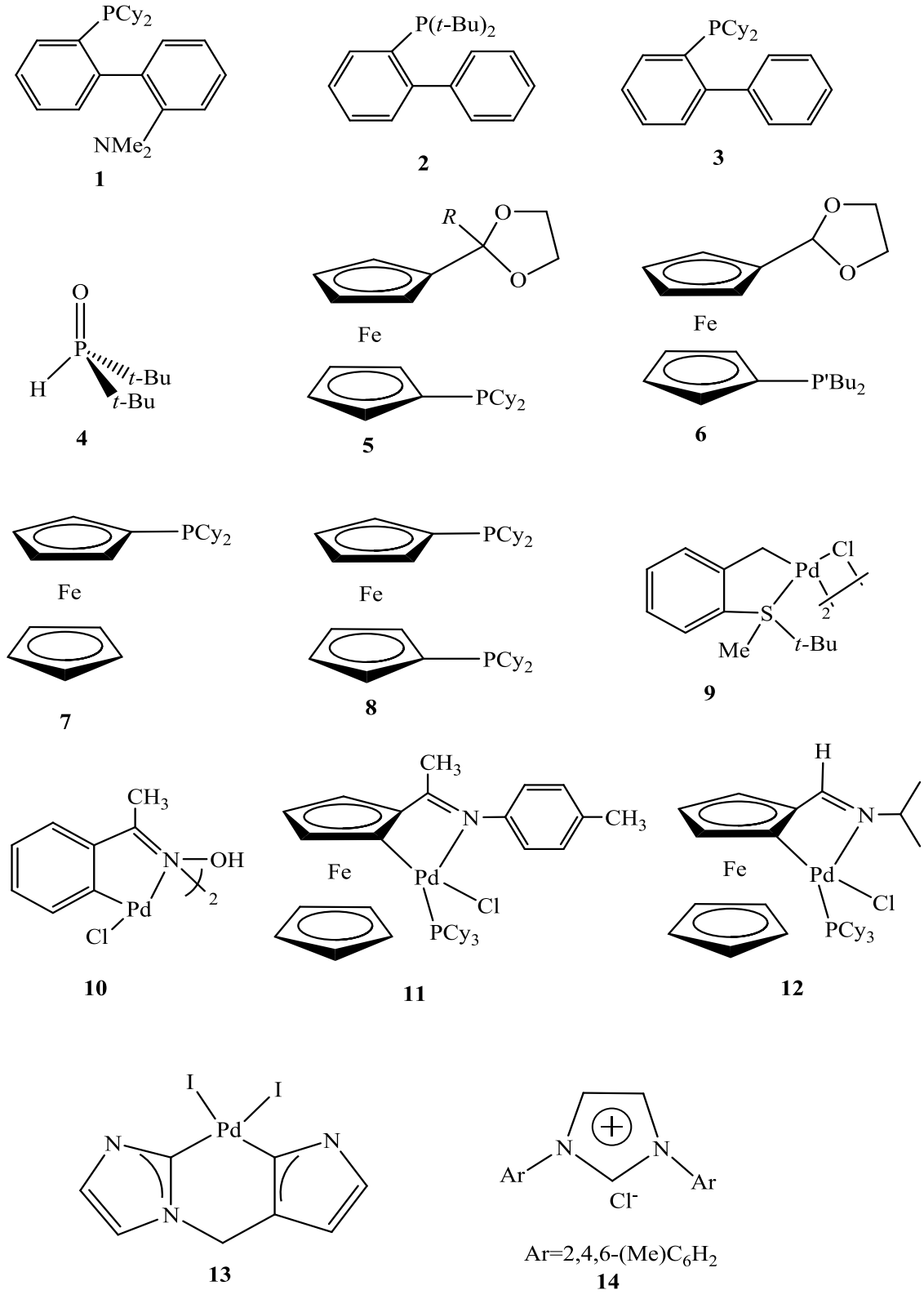
altında, 1,4-dioksan çözücüsü içerisinde ve CsF varlığında yüksek derecede izole edilmiş verimlerde istenilen biaril ürünlerini verdiği de saptanmıştır [47].

Tersiyer fosfinler homojen kataliz ve organo metalik kimyada, aktivite kontrolü ile seçicilikte etkili olmasına rağmen, oksidasyonlarının engellenmesi için havasız ortamda elde edilmesi gerekir. Ayrıca P-C bağının indirgenmesi için de yükseltilmiş sıcaklığa maruz bırakılmıştır [48].

Fosfin ligandlarına alternatif olarak, farklı palladyum çevrimleri geniş kapsamda çapraz eşleşme reaksiyonlarında da kullanılır.

Monteiro ve arkadaşları sülfür içeren palladyum çevrimlerinin, **9** (Şekil 1.10), aktif aril klorürlerin (Tablo 1.2, Giriş Maddesi 6) Suzuki reaksiyonları için etkili katalizörler olduklarını yayınlamışlardır. Tetra bütil amonyum bromür katılmasının reaksiyon oranı için yararlı olacağı bulunmuştur [49]. Uygun bir oksim-karbon palladyum döngülü, **10**-katalizlenmiş Suzuki çapraz eşleşmesinin, aktive ve deaktive edilmiş aril veya heteroaromatik klorürlerle 100 ^{o}C (Tablo 1.2, Giriş Maddesi 7) TBAB varlığında ve su ortamında benzilik klorürler kadar iyi bir performans gösterdiği belirlenmiştir [50].

2005 yılında yeni basit PCy_3'ün siklopalladyumlu ferrosenil iminlerle, **11** ve **12**, katılması sentezlenmektedir ve fenil boronik asitlerle aril klorürlerin palladyum katalizli Suzuki çapraz eşleşme reaksiyonlarında çok başarılı bir şekilde kullanılmıştır. Ayrıca bunlardan yüksek verimlerde (Tablo 1.2, Giriş Maddesi 8) eşleşmiş ürünleri sağlamıştır. 4-kloroasetofenon ve 4-kloronitrobenzen gibi aktifleşmiş klorürler için, katalizör ekleme aktivasyon kaybolmaksızın % 0,01 bir mole düşürülebilir [51].



Şekil 1. 10 Suzuki Reaksiyonlarında Kullanılan Ligandların ve Komplekslerin Farklı Türleri

Kararlı N-hetorosiklik karbenlerin (NHC) Arduengo ve arkadaşları tarafından keşfedilmesinden bu yana [52], N-heterosiklik karben kompleksleri (NHCs) literatürlerde genellikle ligand tipi olarak kullanılmaktadır; çünkü NHCs'ler yüksek elektron-donör karakteristiğine sahiptir ve oksidatif katılma basamağını arttırır [37].

NHC ligandlarının, **13** Şekil 1.10), Suziki-Miyara eşleşmesine uygulamaları 1998'de Hermann tarafından rapor edilmiştir [53] (Tablo 1.2, Giriş Maddesi 9).

1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil) imidazol-2-yılidene, **14** (Şekil 1.10) palladyum katılması, aril boronik asitlerle aril klorürlerin geniş çeşitlilikteki Suzuki çapraz eşleşme reaksiyonlarına aktif katalizörler olması şeklinde rapor edilmektedir [54] (Tablo 1.2, Giriş Maddesi 10).

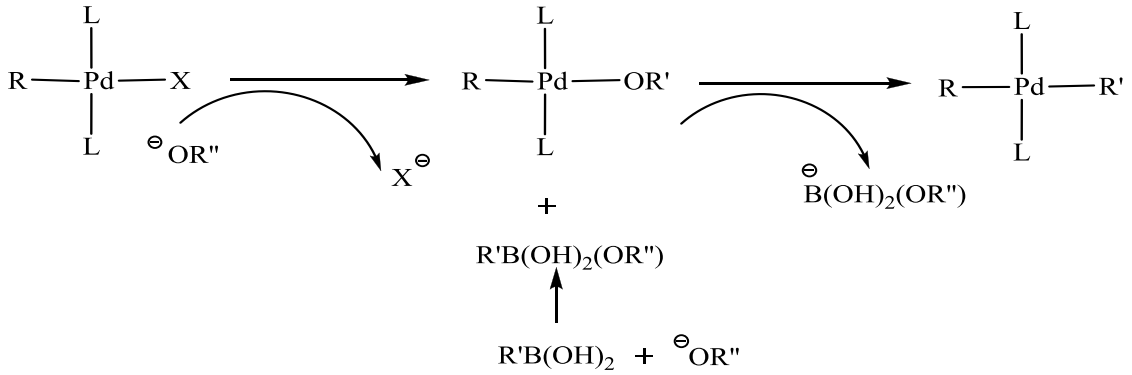
1.11.11.4. Baz Etkisi

Transmetalasyon içeren diğer çapraz eşleşme reaksiyonlarından farklı olarak, Suzuki reaksiyonları bir bazın kullanımını gerektirir [55].

Oksidatif katılma ve redüktif eliminasyonun mekanizması nedensel olarak iyi anlaşılmasına rağmen transmetalasyon adımı çok iyi bilinmemektedir; çünkü mekanizma yüksek oranda reaksiyon şartlarına özellikle de eşleşme için kullanılan baza bağlıdır [36].

Transmetelasyon esnasında bazın iki ana rolünün olduğu tespit edilmektedir:

1. Palladyum kompleksine saldıran orijinal boronik asitten daha reaktif olan ve elektronca daha zengin boronik asitli ana ürünün oluşması
2. Aril palladyum halojenürden bir alkoksi palladatın oluşması [56] (Şekil 1.11).



Şekil 1. 11 Transmetalasyonda bazın rolü

Çapraz eşleşme reaksiyonlarında en yaygın kullanılan baz Na_2CO_3'tır. Fakat bu, sterik olan substratlarla genellikle etkisizdir. Benzer durumlarda $Ba(OH)_2$ veya K_3PO_4, çapraz eşleşme reaksiyonlarının iyi bir verim elde etmek için kullanılmaktadır. $CsCO_3$, K_2CO_3, KF ve NaOH'i içeren Suzuki-Miyara eşleşme reaksiyonlarında diğer bazlardan yararlanılmıştır. Bununla birlikte bazların 1-2 molar ekivalent miktarı sık sık kullanılır. Çözücü ve baz miktarının seçiminin tek bir temel üzerinde belirlenmesi en iyi yöntemdir.

1.11.11.5. Kullanılan Kimyasal Etkisi

Kimyasalların eklenmesinin Suzuki reaksiyonlarında kritik bir rolü vardır. Faz transfer katalizi bir fazda çözünen molekül ve anyonlarla, organik fazda çözünen organik substratlar arasındaki reaksiyonları sağlar.

Tetra bütil amonyum bromür(TBAB) veya fosfonyum tuzları içeren taç eterleri, kriptatlar ve amonyum tuzları gibi faz transfer katalizörleri, önemli ölçüde çapraz eşleşme reaksiyonlarını arttırabilir.

Amonyum tuzunun rolü henüz net olmamasına rağmen iki kat olduğu düşünülmektedir. Öncelikle çözücü ortamında organik substratların çözülmesini kolaylaştırmasıdır. İkinci olarak boronik asitin boronat kompleksinin $[ArB(OH)_3]^-$ $[R_4N]^+$ [55, 57] oluşması reaksiyonuna doğru aktifleşmesiyle eşleşme reaksiyonunu arttırır [58]. Ek olarak TBAB'ın anyonik palladyum türlerine Br^- iyonu dağılması önerilebilir: [Br-Pd-Ligand]$^-$ amaç palladyumu aktive etmektir.

1.11.11.6. Çözücü ve Sıcaklık Etkisi

Aril, alil veya benzil halojenleri veya onların eşleşme ürünleri gibi çoğu tipik reaksiyon bileşenleri suda çok az(eser miktarda) çözünür. Bu yüzden bu bileşenlerin çoğu organik çözücülerde gerçekleştirilir. Suzuki-Miyara çapraz eşleşme reaksiyonları genellikle THF ve dietil eter gibi organik çözücülerde çözünebilen Pd(0) veya Pd(II) katalizörlerinin varlığında kullanılır [59-60].

Organik bileşiklerin büyük bir kısmının sudaki çözünürlüğünün düşük olmasına rağmen, çevresel ve endüstriyel açıdan reaksiyonların suda gerçekleşmesi tercih edilir. Çözücü olarak suyun kullanılması güvenli ve ucuzdur. Literatürlerde, Suzuki reaksiynlarının suda gerçekleştirildiğine dair çeşitli örnekler yer almaktadır [61-66]. Suzuki reaksiyonlarını reaksiyon sıcaklıkları oranı oda sıcaklığından 140 ^{o}C'ye kadardır.

1.11.11.7. Basınç ve Mikrodalga Isıtma Etkisi

Mikrodalga destekli sentez akademik ve endüstriyel laboratuvarların her ikisi için de artan bir ilgi alanına sahiptir. İnsanların uzun yıllardan beri mikrodalgaları evlerinde kullanmalarına rağmen, 1986'lara kadar literatürlerde görülen; organik sentezde mikrodalga ısıtmanın kullanılması ilk görülen raporlar değildir. Enerji verimi olarak iyi olması kadar mikrodalgalar, reaksiyonların hızını da arttırır ve çoğu zaman ürün verimini de geliştirir. Aynı zamanda, konveksiyonel ısıtma metodunun kullanılmasıyla başarılamayan çoğu reaksiyon da mikrodalga ısıtma yöntemiyle gerçekleştirilebilir [55].

Son zamanlarda, Arvela ve arkadaşları, çözücü olarak suyu ve mikrodalga desteğini kullanarak, aril bromürler ve iyodürlerle potasyum organo trifloro boratların Suzuki reaksiyonlarını verimli bir şekilde gerçekleştirmişlerdir [67]. Mikrodalga ısıtma etkisine ek olarak, yüksek basınçta özellikle inaktif klor arenlerin Suzuki reaksiyonlarında etkili kullanılabilir.

1.12. ELEKTROANALİTİK YÖNTEMLERDE BAZI ÖNEMLİ KAVRAMLAR

1.12.1. Elektroanalitik Yöntemlere Giriş

Elektroanalitik yöntemler; numunedeki analitin miktarı ile ilgili bir elektrik özelliğin ölçüldüğü metodlardır [68].

Elektroanalitik kimya, analitik çözelti bir elektrokimyasal hücrenin parçası olduğunda, çözeltinin elektrokimyasal özelliklerine dayanan bir grup kantitatif analitik yöntemi kapsar. Elektroanalitik yöntemler çok düşük tayin sınırlarına ulaşabilirler ve elektrokimyasal yöntemlerin uygulanabildiği sistemler hakkında ara yüzeylerdeki yük aktarımının stokiyometrisi ve hızı, kütle aktarım hızı, adsorpsiyon ve kemisorpsiyonun derecesi, kimyasal reaksiyonlarının hız ve denge sabitleri gibi bilgileri de içeren çok fazla sayıda sistemi karakterize eden bilgiler verirler [68].

Diğer yöntemlere üstünlüğü;

1) Elektrokimyasal yöntemler çoğu kez bir elementin özel bir yükseltgenme basamağı için spesifiktir, örneğin, elektrokimyasal yöntemlerin bir Se^{+3} ve Se^{+4} karışımında her bir tür için derişimin tayinini mümkün kılar. Buna karşılık diğer analitik yöntemlerin çoğu sadece, toplam seryum derişimini saptayabilir.
2) Kullanılan cihazlar ucuzdur.
3) Kimyasal türlerin derişimlerinden çok, aktiviteleri hakkında bilgi verir. Bazı çalışmalarda, bazı elementlerin aktiviteleri derişimlerinden daha fazla önemlidir.
4) Yöntemde daha çok doğru akım kullanılır.

<u>Elektroanalitik yöntemler;</u>

1) Sabit bir potansiyeldeki akımı
2) Akım sabit bir değerde tutulurken hücrenin potansiyelini ölçmeye dayanır.

Elektroanalitik yöntemler, elektrokimyasal olarak birbirinden ayrılmış ve birbirine benzemeyen bileşimdeki çözeltilerle temas halinde olan iki elektrottan ibarettir. Bir tuz köprüsü ile çözeltiler arasındaki elektriksel temas sağlanırken bir dış iletkenle elektrotlar birbirine bağlanır. Sistemde elektrik iletkenliği; çözeltide iyonlar tarafından, dış sistemde elektronların hareketi ile, elektrotların ara yüzeyinde yükseltgenme ve indirgenme (e^- alıp verme) ile gerçekleştirilir [68].

Elektrokimyasal hücreden akım geçtiğinde sistemdeki kütle aktarımı üç şekilde olur:

a) Konveksiyon

b) Göç

c) Difüzyon

Elektrokimyasal hücrede anot ve katodun elektrot potansiyelleri birbirinden farklıdır. İkisi de sistemden akım geçmeden önce çözeltileri ile dengededirler. İki elektrot bir dış iletken ile bağlandığında yükseltgenme eğilimi daha fazla olan yükseltgenirken, indirgenme eğilimi daha fazla olan ise indirgenecektir. Yükseltgenen elektrodun verdiği elektronlar dış iletken yardımı ile katoda ulaşır ve katot bu elektronları alıp indirgenecektir. Voltmetreden okunan değer, katot ve anot arasındaki potansiyel farktır. Bu potansiyel fark zamanla sıfıra düşer. Bu durumda sistemden akım geçmez. Dışarıdan bir akım uygulanarak reaksiyonlar tersine döndürülebilir (reference). Elektrotların tek tek potansiyellerinin mutlak değeri belirlenemez. Herhangi bir referans elektrot seçilerek tüm elementlerin elektrot potansiyelleri, anot olarak seçilen bu referansa göre belirlenir. En önemli referans elektrot ise SHE (standart hidrojen elektrot) dir. Doymuş kalomel elektrot, gümüş/gümüş klorür elektrotları da referans elektrot olarak yaygın bir şekilde kullanılırlar [68].

Voltmetreden okunan potansiyel, sistemin toplam potansiyelini verir. Bu elektrotlar arasındaki potansiyel farkın yanında elektrotlar üzerindeki aşırı gerilim (polarizasyon), iki elektrolit temas halinde ise sıvı-sıvı temas potansiyeli, difüzyon potansiyeli gibi diğer potansiyelleri de içerir. Bu diğer potansiyeller uygulanan yöntemlerde istenmeyen şeylerdir ve ölçümlerin kesinliğini etkiler. Tam olarak giderilemezler yalnız azaltılabilirler. Elektrot potansiyelleri; sıcaklığa, basınca, analit derişimine (aslında aktivitesine) bağlıdır. Ölçümler yapılırken bunlara kesinlikle dikkat edilmesi gerekmektedir. Ayrıca türlerin başka reaksiyon verip vermediği de oldukça önemlidir. Bunlar, kurulacak denge sabitlerinde dikkate alınarak buradan gelen hatalar en aza indirilebilir [68].

1.12.2. Elektroanalitik Yöntemlerin Tipleri

Ara yüzeyde gerçekleşen yöntemler ve tüm analiz ortamında gerçekleşen yöntemler olarak ikiye ayrılır. Ara yüzeyde gerçekleşen yöntemlerin daha genel bir kullanım alanı vardır. Ara yüzey yöntemleri elekrot yüzeyleri ve bu yüzeylere hemen bitişik olan ince çözelti tabakası arasındaki ara yüzeyde oluşan olaylara dayanmaktadır.Tüm analiz ortamı yöntemleri, çözeltinin tamamında oluşan olaylara dayalıdır ve ara yüzey etkilerinden kaçınmak için her yola başvurulur.

Ara yüzey yöntemleri, elektrokimyasal akımın varlığında veya yokluğundaki işleyişe göre statik ve dinamik olmak üzere iki ana sınıfa ayrılır. Potansiyometrik ölçümleri içeren statik yöntemlerin, hızları ve seçicilikleri nedeniyle ayrı bir önemi vardır. Dinamik ara yüzey yöntemlerinin ölçümleri yapılırken hücrenin potansiyeli kontrol edilmelidir. Genellikle bu yöntemler duyarlıdır, oldukça geniş çalışma aralığı vardır (10^{-3}-10^{-8}). Ayrıca bu analizlerin çoğu mikrolitre, hatta nanolitre seviyesindeki numune miktarı ile gerçekleştirilebilir. Gözlenebilme sınırları pikomol seviyesinde olabilir [68].

Sabit-akımlı dinamik yöntemlerde veriler toplanırken hücredeki akım sabit tutulur. Elektroanalitik yöntemlerin çoğu, çeşitli kromotografik işlemlerde dedektör olarak kullanılmaktadır [69].

1.12.3. VOLTAMETRİ

1.12.3.1. Voltametriye Giriş

Voltametri, bir indikatör ya da çalışma elektrodunun polarize olduğu şartlar altında akımın, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak ölçülmesinden faydalanarak, analit hakkında bilgi edinilen bir grup elektroanalitik metotlara verilen isimdir. Voltametri, potansiyometrik ölçümlerden farklı olarak tam konsantrasyon polarizasyon şartlarında bir elektrokimyasal hücrede oluşan akımın ölçülmesine dayanır (Potansiyometrik ölçümler, akımın sıfıra yaklaştığı ve polarizasyonun olmadığı şartlarda yapılır). Ayrıca elektrogravimetri ve kulometriden farklı olarak konsantrasyon polarizasyonunun etkilerini en aza indirmek için kullandığı tedbirler daha değişiktir. Ayrıca bu iki yönteme göre voltametride analit minimum miktarda harcanır

(Elektrogravimetride ve kulometride hemen hemen tüm madde başka bir hale dönüştürülür). Voltametri; çeşitli ortamlarda meydana gelen yükseltgenme ve indirgenme işlemlerinin incelenmesi, yüzeydeki adsorpsiyon işlemlerinin araştırılması ve elektrot yüzeylerinde gerçekleşen elektron aktarım mekanizmalarının aydınlatılması, moleküler oksijen tayini, farmasötik açıdan önemli türlerin tayini gibi birçok uygulamada kullanılır. Voltametride yüzey alanı birkaç mm^2 den daha küçük çalışma elektrotları kullanılır (mikroelektrotlar). Hatta yüzey alanı birkaç mikrometrekare veya daha küçük (ultramikroelektrotlar) elektrotlar kullanılmaktadır [69].

1.12.3.2. Voltametri Yöntemleri

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

1- Doğrusal Taramalı
2- Diferansiyel puls
3- Kare dalga
4- Üçgen (dönüşümlü, siklik).

1.12.4. Doğrusal TaramalıVoltametri (DTV)

Doğrusal tarama, klasik olan uyarma şeklidir. Elektrokimyasal hücreye uygulanan doğru akım potansiyeli 2 V ya da 3 V dan fazla olarak zamanın fonksiyonu olarak doğrusal bir şekilde artırılır. Bu sırada hücrede oluşan akım zamanın bir fonksiyonu olarak (ve dolayısıyla uygulanan potansiyelin) kaydedilir. Buna voltamogram (uygulanan potansiyele karşı akım grafiği) denir. Potansiyostat da reosta hareket ettirilerek istenen potansiyel sağlanır. Bir voltamogram, reostayı hareket ettirerek çalışma elektrodu ile referans elektrodu arasındaki potansiyelin bir fonksiyonu olarak oluşan akımı kaydederek elde edilir. Bağımsız değişkenin mikroelektrodun referans elektroda karşı potansiyeli olduğunu yani mikroelektrot ile karşı elektrot arasında potansiyel olmadığını vurgulamak önemlidir. Polografi ve hidrodinamik voltametri bu uygulamaya dayanır [69].

Doğrusal taramalı voltametri için kullanılan potansiyostada (çalışma elektrodunun potansiyelini sabit bir değerde tutan cihazdır) bağlı olan elektrokimyasal hücrede 4 bileşen bulunur [69].

1.12.5. Destek Elektrolit

Analit çözeltisine fazla miktarda ilave edilen ve analit tayininde kullanılan potansiyelde, mikroelektrotda reaksiyona girmeyen alkali metal tuzlarıdır [69-70]

1.12.6. Çalışma Elektrodu (İndikatör Elektrot)

Zamanla analit derişimindeki değişimlerle potansiyeli doğrusal olarak değişen mikroelektrottur (Bu elektrotlar esas olarak 3 sınıfa ayrılır: Metalik (Pt, Au, ...), Membran (Cam elektrot, Sıvı, Kristalin, Gaz duyarlı) ve ISFET (İyon Seçici Alan Etkili Transistörler). Ayrıca hidrojen aşırı geriliminin civada büyük olmasından dolayı büyük negatif potansiyellerde civa elektrotlar kullanılır). Analit bu elektrot üzerinde yükseltgenir veya indirgenir. Potansiyometrik ölçümlerde her zaman katot olarak işlem görür [69-70].

1.12.7. Referans Elektrot

Elektrot potansiyeli tam olarak bilinen bir yarı hücredir. Potansiyelin deney süresince sabit kaldığı elektrottur (Yani çalışılan çözeltide bulunan analitin veya diğer iyonların konsantrasyonundan bağımsızdır). Bu elektrodu içeren devrenin direnci çok yüksek olduğundan buradan hiç akım geçmez. Yani tüm akım karşı elektrottan mikroelektroda doğru akar. Potansiyometrik ölçümlerde her zaman anot olarak işlem görür (Ag/AgCl Elektrot, Hg/Hg_2Cl_2(Kalomel) Elektrot, Standart (Normal) Hidrojen Elektrot (SHE=NHE) [101-102].

1.12.8. Ag/AgCl Referans Elektrodu

Hem gümüş klorür hem de KCl yönünden doygun çözeltiye daldırılmış bir gümüş elektrotdan ibarettir. (Ag, $AgCl_{(k)}$ | $KCl_{(doygun)}$) [70].

Yarı tepkime reaksiyonu: $AgCl_{(k)} + e^- <=> Ag_{(k)} + Cl^-$ [70].

Bu elektrodun standart potansiyeli 25 ^{0}C te 0.222 V'dur. Piyasada çeşitli boyutta ve şekillerde (3.5 M, doygun Ag / AgCl) bulunması mümkündür [70].

1.12.9. Karşı Elektrot

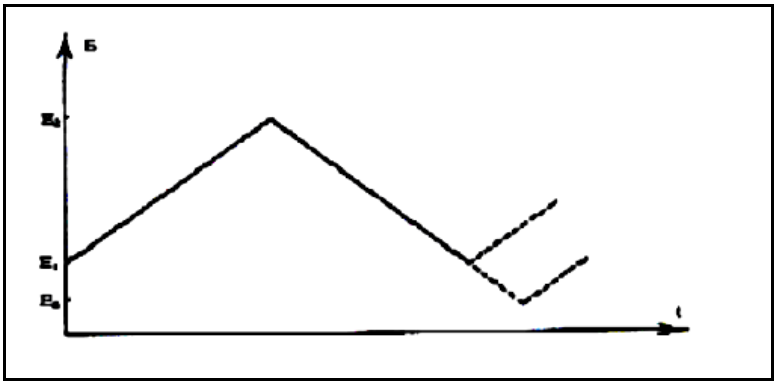
Helezon şeklinde sarılmış bir Pt tel ya da bir civa havuzu şeklinde olan ve elektriğin kaynaktan gelerek çözelti içinden mikroelektroda aktarılmasını sağlayan elektrottur. Karşı elektrodun çalışma elektrodundaki reakiyona etkisi olmaz, sadece onu elektronlarla besler [69-70].

1.12.10. Siklik Voltametri

Elektrokimyasal yöntemlerin elektrot reaksiyonlarının aydınlatılması, nitel ve nicel analiz ve ayrıca teknikte çeşitli kullanılma yerleri vardır. Bu yöntemlerin uygulama alanları çok geniş olduğu gibi, çok değişik yöntemler de söz konusudur.

20. yüzyılın ilk çeyrek yılında elektrokimyacılar için elektroanaliz, potansiyometri ve kondüktometri genel olarak araştırma konusu olmuş ve temel ilkeleri saptanmıştır. Polografi ve özellikle voltametri son zamanlarda üzerinde çok çalışılan elektrokimyasal yöntemlerdir. Bu iki yöntemde de analiz koşullarına uyan akım şiddeti-gerilim eğrilerinin çizilmesi temel koşuldur. Elde edilen eğrilerin değerlendirilmesi ile özellikle fizikokimya başta olmak üzere analitik, inorganik, organik ve biyokimyada da kullanılmaktadır [71].

Siklik voltametrinin temeli, karıştırılmayan bir çözeltiye daldırılmış olan elektrot potansiyelinin taranması ve bunun sonucunda ölçülen akımı içerir. Siklik voltametride (CV de) potansiyel-zaman grafiğinde testere dişi şeklinde üçgen dalga şekli oluşur (Şekil 1.12) [71-72].



Şekil 1. 12 CV'de kullanılan potansiyel- zaman grafiği

Siklik voltametride elektrot reaksiyonlarının oluşabileceği potansiyel sınırlarını belirlemek çok önemlidir. Bunun için önce belirlenen potansiyelden itibaren taramaya başlayarak, oksidasyon ve redüksiyon bölgeleri belirlenir. Bu bölgeleri en iyi belirten hızında (25-500 mV/s) bu esnada belirlenmesi gerekir.

Taramalar yapılırken yalnızca 1. tarama kinetik parametrelerin ölçülmesinde kullanılır (1. tarama için başlangıç şartlarını tanımlamak mümkündür). n. Taramaya doğru elektrot yüzeyinde ürün birikmeleri oluştuğundan piklerde genişlemeler görülür. Bu yüzden potansiyel sınırları ve tarama hızı önemlidir, ayrıca tepkenlerin derişimleri, pH ve sıcaklık gibi değişimleri de takip etmek gerekir.

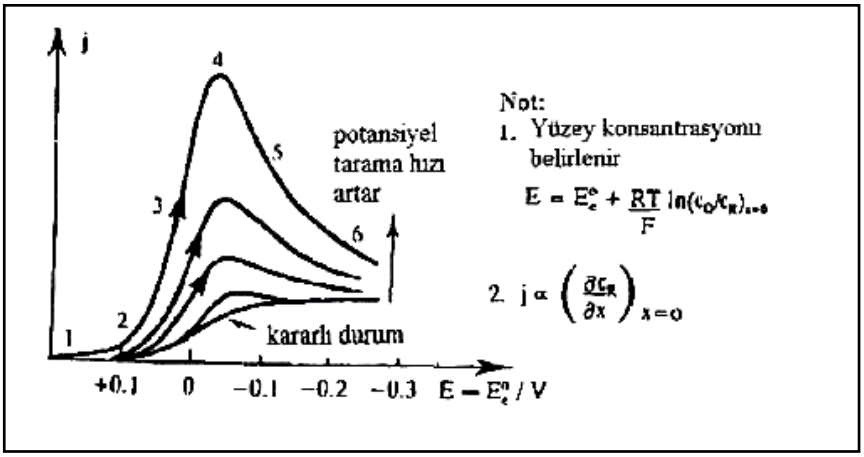
Elektrotlarda değişikliğe uğrayan maddeler göç, konveksiyon ve difüzyon hareketleri ile taşındıklarından bunlardan yalnız difüzyon etkisini inceleyebilmek için elektrolite, göçü üzerine alan, ama elektrot reaksiyonlarına katılmayan bir destek elektroliti eklenir. Kararlı hale erişmek için konveksiyonunda sabit olması gerekir, bu ise ya elektroliti sabit hızla karıştırmak ya da döner elektrotlar kullanmakla sağlanır. Siklik voltametride ise en uygun sonuçlar karıştırmadan elde edilmektedir. Bu koşullarda elektrot reaksiyonu yalnızca elektrotta değişikliğe uğrayacak iyonların elektrot yüzeyine veya elektrot yüzeyinden çözelti içine difüzyon hızına bağlı olur.

Gerek karıştırılan ve gerekse karıştırılmayan elektrolit çözeltilerinde, elektrot yüzeyinde hemen hemen hareketsiz halde bulunan bir sıvı tabakasının bulunduğu kabul edilir. Elektrot yüzeyinde elektrokimyasal olarak değişikliğe uğrayan maddeler bu sıvı tabakası arasından elektrot yüzeyine ancak difüzyonla geçebilirler [72].

Şekil 1.13'de siklik voltametri kararlı durumda ve tarama hızı artırılarak elde edilen eğriler görülmektedir. Eğrilerde kararlı kısımda akım piki hafif S şeklinde

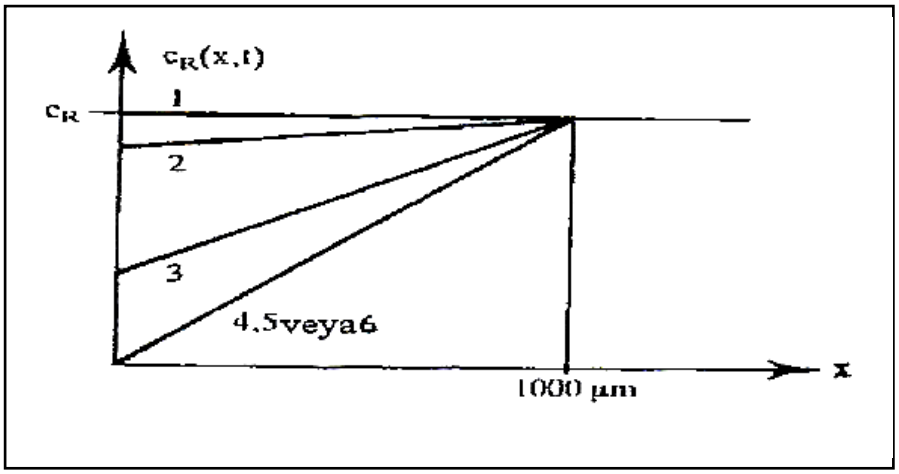
oluşmakta ve diğer eğrilerde akım yo ğunluğu yüksek ve tarama hızının artmasıyla artmaktadır [72].

Reaksiyon: $R + ne^- \longrightarrow O$ potansiyel taramasında $R \longrightarrow O$ reaksiyonu gerçekleşir ve yüzeydeki R konsantrasyonu potansiyel pozitif oldukça azalacaktır. Bu işlem yüzey konsantrasyonu sıfır olana dek devam edecek (reaksiyon difüzyon kontrollü) ve yüzey konsantrasyonu daha pozitif potansiyellerde sıfır olacaktır.



Şekil 1.13 SV'de Kararlı Durumda Tarama Hızı Artırılarak Elde Edilen Eğri

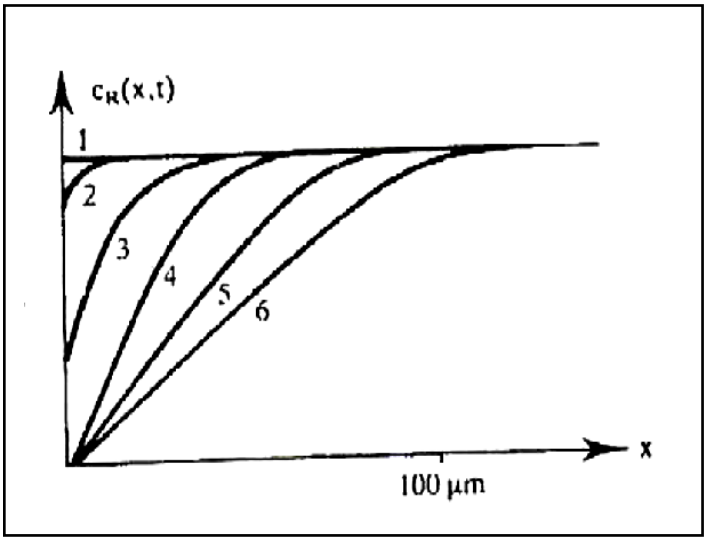
R'nin kararlı durumdaki konsantrasyon değişimi de Şekil 1.14'te gösterilmiştir. Burada konsantrasyon çizgisel değişmektedir. Akım yoğunluğu kararsız durumda, kararlı durumdakine göre daha yüksektir, çünkü difüzyon tabakası daha ince ve sonuçta maddelerin yüzeye akışı daha yüksek olacaktır. Hızlı taramada reaksiyonun gerçekleştiği potansiyel aralığı kısa zamanda taranır ve böylece difüzyon tabakası her bir potansiyelde daha incelecektir. Sonuçta reaktanların yüzeye akışı daha fazla olacağından akım yoğunluğunun tarama hızıyla artışı açıklanabilmektedir.



Şekil 1.14 R'nin Kararlı Durumdaki Konsantrasyon Değişimi

Şekil 1.15'de deney sırasındaki elektrot yüzeyine x uzaklığından konsantrasyon değişimi görülmektedir.

Siklik voltametride ters taramada yüzeyde R ve O oranı tekrar değişecek ve elektrotta ters elektron transferi O ⟶R meydana gelecektir. Ters tarama sırasında (elde edilen O kimyasal olarak kararlıdır) akım ters işaretle değişecektir. Deneyde kararlı olmayan difüzyon şartları gerçekleştiğinden katodik akım bir pik verecektir.



Şekil 1.15 Elektrot Yüzeyinden x Uzaklığındaki Konsantrasyon Değişimi

1.13. SCHOTTKY DİYOTLARIN VE METAL KOMPLEKSLERİN TEKNOLOJİK ÖNEMİ

Metal-yarıiletken kontakların elektriksel iletkenlik özelliklerinden yeterince faydalanmak, uygun kontaklar hazırlanarak uygun elektronik devrelerde kullanmak için karakteristiklerinin iyi bilinmesi gerekir [73]. Üretilen bir devre elemanının istenilen performansta çalışabilmesi, devre yapısına ait bütün özelliklerinin bilinmesi ve doğabilecek olumsuzlukların giderilmesine bağlıdır. Bu nedenle yarıiletken teknolojisinde, temel elektronik yapı elemanlarının fiziksel ve elektronik özelliklerini araştırmak önem taşımaktadır. Yıllardır çeşitli yarıiletken elemanlarından üretilen metal-yarıiletken yapıların araştırılması devam etmektedir. Araştırmaların bir bölümü yeni yarıiletken malzemelerin hazırlanması yönünde gelişirken bir bölümü de bu yarıiletkenlerin elektronik özelliklerinin belirlenmesi ve bu özelliklerden faydalanılarak yeni metal-yarıiletken devre elamanları geliştirmeyi amaçlar [74].

Günümüz teknolojisinde doğrultucu kontaklar çok önemli bir yer tutmaktadır. Diyotlardaki doğrultma özelliği potansiyel fark uygulandığında akımın bir yöne diğer yöne göre daha fazla gitmesi olarak tanımlanabilir. Doğrultucu kontakların en önemlilerinin başında Schottky (metal-yarıiletken) kontaklar gelmektedir. Yüksek anahtarlanma hızı ve doğrultma özelliklerinden dolayı Schottky diyotlar modern teknolojide çok önemli bir yere sahiptir. Elektronik devre elemanları teknolojisinde metal-yarıiletken kontaklar oldukça önemli bir yere sahiptir. Bu tür yapılardan güneş pilleri, metal-yarıiletken alan etkili transistorlar (MESFET), Schottky diyotlar (SD), yarıiletken detektörler, varaktörler ve mikro dalga devre elamanları gibi birçok elektronik devre elamanı üretilmektedir [75].

Schottky engel diyotlarda elektriksel iletkenlik, çoğunluk taşıyıcıları ile sağlandığından ve rekombinasyon olayı olmadığından bunlar yüksek frekanslarda ve düşük düz beslemde çalışabilen diyotlardır. GHz mertebesinde anahtarlama hızına sahiptirler. Bu da Schottky engel diyotların optoelektronikte, telekomünikasyon alanında ve taşınabilir telefonlarda kullanılmalarına sebep olmuştur [76]. Ayrıca, bu yapılar birçok karmaşık devre elemanının oluşturulmasında da kendilerine yer bulmaktadırlar.

Yakın geçmişte organik, polimer ve metal komplekslerinin elektriksel özelliklerine olan ilgi oldukça artmıştır. Bu çalışmaların kökeninde 1977 yılında Shirakawa ve arkadaşlarının [77] polimerlerin katkılanarak iletkenliklerinin değiştirilebileceğini göstermesi ile bulunmaktadır. Daha sonra polimerler, organik maddeler ve metal-kompleksleri üzerine çok ciddi çalışmalar yapılmıştır. Bu maddeler kullanılarak ışık yayan diyotlar (LED), güneş pilleri, Schottky diyotlar ve transistorler gibi birçok devre elemanlarının üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalara öncülük ettiklerinde dolayı, Alan Heeger, Hedeki Shakirawa ve Alan MacDiarmid 2000 yılında Nobel Kimya Ödülü ile ödüllendirilmişlerdir. Burada dikkat edilmesi gereken en önemli detaylardan biri her ne kadar Kimya Nobel Ödülü alsa da Alan Heeger'in bir fizikçi olması ve elde ettikleri ürünlerin tüm elektronikçiler tarafından günümüzde kullanılıyor olmasıdır.

1. Bu yeni bileşiklerin sentezlenmesinin ve elektronik aygıtlarda çokça kullanılma sebepleri kısaca maddeler halinde belirtilebilir.

2. Elektronikte kullanılan klasik inorganiklere göre daha kolay yolla elde edilebilirler.

3. Bu maddelerle elektronik madde üretimi daha kolaydır. Çok kompleks olmayan işlemlerle (doctor blade, spin coating, deep coating gibi) yüzeylerde ince filmleri oluşturulup kullanılabilirler.

4. Çok çeşitli ve istenilen nitelikte bileşik sentezi mümkündür.

5. Elektronik ve optik devre elemanlarında farklı şekillerde kullanılabilmektedirler. (Yarıiletken, yalıtkan ve metalik)

Günümüzde elde edilen birçok güneş pili, Schottky diyot gibi uygulamalarda metal kompleksler metal-yarıiletken yapıda ara tabaka olarak kullanılmaktadır. Böylelikle maddelerin özelliklerine göre yapıların bazı elektronik özellikleri modifiye edilmiştir. Campbell ve arkadaşları [78] organik ara tabaka kullanarak elde ettikleri metal-yarıiletken diyotların engel yüksekliklerinin arttırılıp azaltılabileceğini göstermişlerdir. Akkılıç ve arkadaşları [79] yeni sentezlenen Cu(II) komplekleri ile elde edilen Au/Cu(II) kompleks/n-Si diyotların engel

yüksekliklerinin kompleks tabakasız Au/n-Si diyotlara göre daha yüksek olduğunu rapor etmişlerdir. Ayrıca birçok Ru kompleksi ve ftalosiyaninin [80] metal kompleksleri ile güneş pilleri elde edilmiştir.

Bu çalışmada sentezlenen ligandlar ve bunların kompleksleri ara tabaka olarak kullanılarak Schottky diyotlar elde edilmeye çalışılmış ve farklı metallerle elde edilen diyotların elektriksel özellikleri karşılaştırılmıştır.

1.13.1. Metal-Yarıiletken Kontakların Fiziği

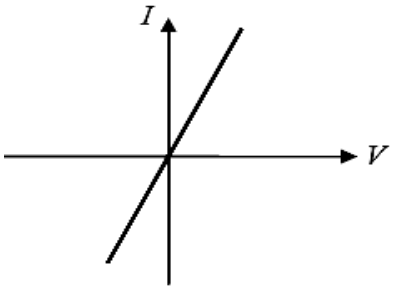
İki farklı madde kontak haline getirildiğinde maddeler arasındaki yük alışverişi ile yeni bir yük dağılımı meydana gelir. Bu yük alışverişi, iki madde arasında termal dengenin bir sonucu olarak her iki maddenin Fermi enerji seviyeleri aynı hizaya gelinceye kadar devam eder [81]. Bu durum iki metal arasında olduğu gibi, metal ile n-tipi veya p-tipi yarıiletkenler arasındaki kontaklarda da geçerlidir. Kontaklar, metalin ve yarıiletkenin iş fonksiyonlarına ($\Phi_{m,}\Phi_s$) bağlı olarak omik kontak ve doğrultucu kontak (Schottky kontak) olarak iki kısımda incelenir.

Bir metal ile bir yarıiletken, aralarında başka bir madde olmaksızın kontak durumuna getirildiklerinde meydana gelen yeni sistem, metal-yarıiletken kontak diye adlandırılır. Metal-yarıiletken kontaklar, her iki maddenin iş fonksiyonlarına bağlı olarak, omik ve doğrultucu kontak olarak iki grupta incelenir. Teorik olarak p-tipi yarıiletken kontaklarda $\Phi_m < \Phi_s$ ise, doğrultucu kontak, eğer $\Phi_m > \Phi_s$ ise, omik kontak oluşur. n-tipi yarıiletken kontaklarda ise $\Phi_m > \Phi_s$ durumunda doğrultucu kontak ve eğer $\Phi_m < \Phi_s$ durumunda ise omik kontak oluşur.

1.13.2. Omik Kontakların Oluşturulması

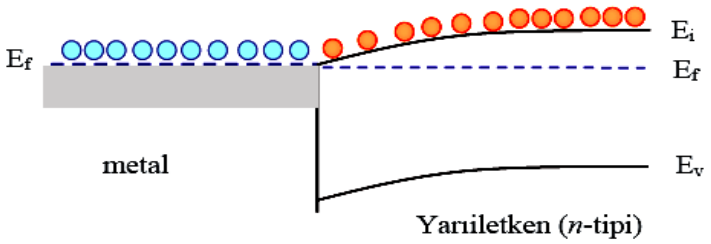
Omik kontaklar doğrultu olmayan kontaklardır. Kontakların akım-gerilim karakteristikleri hem ohm yasasına (*V=IR)* uyar ve kontak direnci mümkün olabildiğince düşüktür. Omik kontakların yarıiletkenlerde en yaygın kullanım amacı, minimum dirençle yarıiletkene akım vermek veya yarıiletkenden akım almaktır. Omik kontakların sahip olması gereken en önemli karakteristiği, devre elemanının aktif

bölgesinde düşen potansiyelle kıyaslandığında kontak üzerindeki düşmenin ihmal edilebilir mertebede olmasıdır. Ayrıca omik kontak, devre elemanının uzun zamanlı çalışma şartları altında verimini/niteliğini bozmamalı ve hiçbir azınlık taşıyıcısını enjekte etmemelidir [82]. Omik kontağın kalitesini belirleyen temel parametre kontak direncidir.



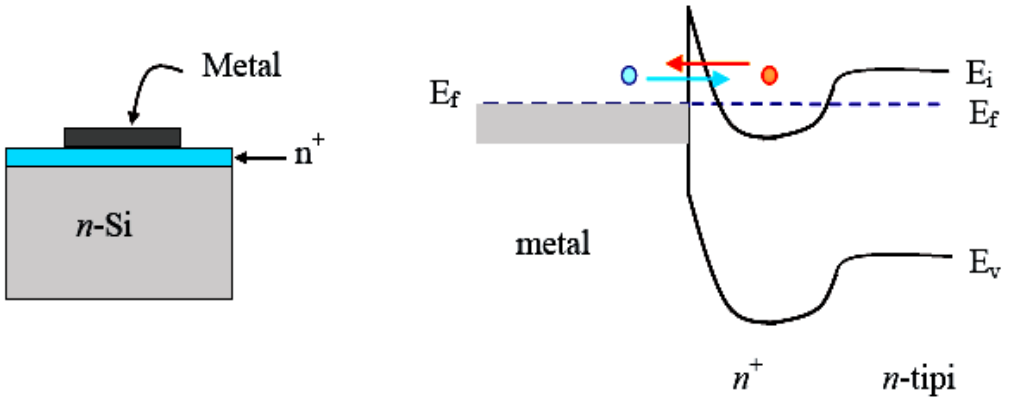
Şekil 1. 16 Omik Kontakların Akım-Gerilim Karakteristikleri

Schottky engel yüksekliği düşük olan bir eklem oluşturmak suretiyle elektronların her iki yönde de geçiş yapabileceği bir kontak (doğrultucu olmayan engel) oluşturulur.



Şekil 1. 17 Düşük Schottky Engel Yükseklikli Omik Kontak

Schottky engel yüksekliği büyük olsa dahi elektronların tünelleme yapabileceği dar potansiyel engeli oluşturmaktır (tunelling barrier). Bu tünelleme engeli, yarıiletken yüzeyini aşırı tiplilik (n^{++} veya p^{++}) gösterecek şekilde katkılamak suretiyle elde edilir (Şekil 1.18). Örnek olarak n-Si üzerine fosfor tabakası oluşturulup tavlanırsa yüzeyde aşırı n-tiplilik meydana gelir.



Şekil 1. 18 Tünelleme Tabakalı Omik Kontak

1.13.3. Doğrultucu kontakların oluşturulması

Metal/yarıiletken yapılarda doğrultma işlemi, bu yapılarda akım-gerilim ilişkisine bakılarak incelenebilir. Bu olay bir metal ve bir n-tipi yarıiletkenin kontak durumuna getirilmesi durumunda şu şekilde gerçekleşir: Metalin iş fonksiyonu Φ_m, yarıiletkenin iş fonksiyonu Φ_s, yarıiletkenin elektron ilgisi χ_s olsun ve $\Phi_m > \Phi_s$ olsun. Kontaktan önceki durumda, Şekil 1.27'de görüldüğü gibi yarıiletkenin Fermi seviyesi metalin Fermi seviyesinden $\Phi_s - \Phi_m$ kadar yukarıdadır. Fermi enerjileri farklı olan malzemeler arasında termodinamik olarak bir denge söz konusu olmadığından, iki sistem birbiriyle temas haline getirildiğinde iş fonksiyonu küçük olan sistemden iş fonksiyonu büyük olana doğru taşıyıcı geçişi olur. Bunun sonucu olarak yarıiletken yüzeyinden metale elektronlar geçerken, geride iyonize olmuş donörlar bırakırlar. Yük alışverişi tamamlandıktan sonra termodinamik denge durumunda her iki sistemin Fermi seviyeleri aynı hizaya gelir. Yani yarıiletkenin enerji seviyeleri Şekil 1.19'da görüldüğü gibi $\Phi_m - \Phi_s$ kadar alçalmıştır. Yarıiletken tarafındaki iyonize donorların oluşturduğu uzay yükü bölgesi ile metal tarafında oluşan yükü bölgesindeki zıt yükler nedeniyle, kontakta oluşan dipol tabakası eklem üzerinde bir potansiyel engeli meydana getirir. Schottky-Mott teorisine göre metal/yarıiletken Schottky kontağın engel yüksekliği, metalin iş fonksiyonu Φ_m ile yarıiletkenin elektron ilgisi χ_s arasındaki farka eşittir;

$$\Phi_b = \Phi_m - \chi_s \qquad (1.13.3.1)$$

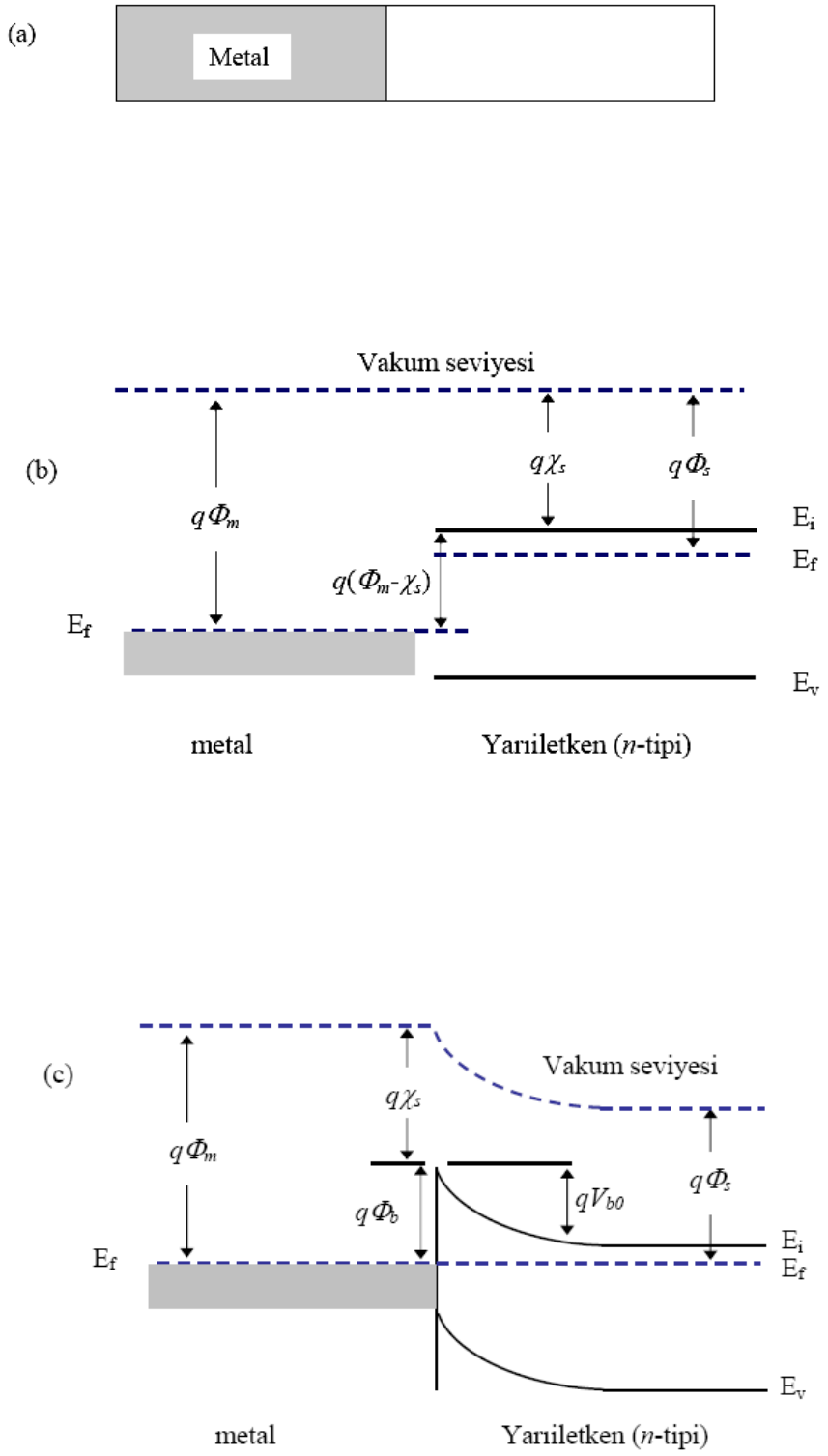
Kontağın yarıiletken tarafındaki engel yüksekliği difüzyon potansiyeli cinsinden

$$eV_{b0} = \Phi_m - \Phi_s \qquad (1.13.3.2)$$

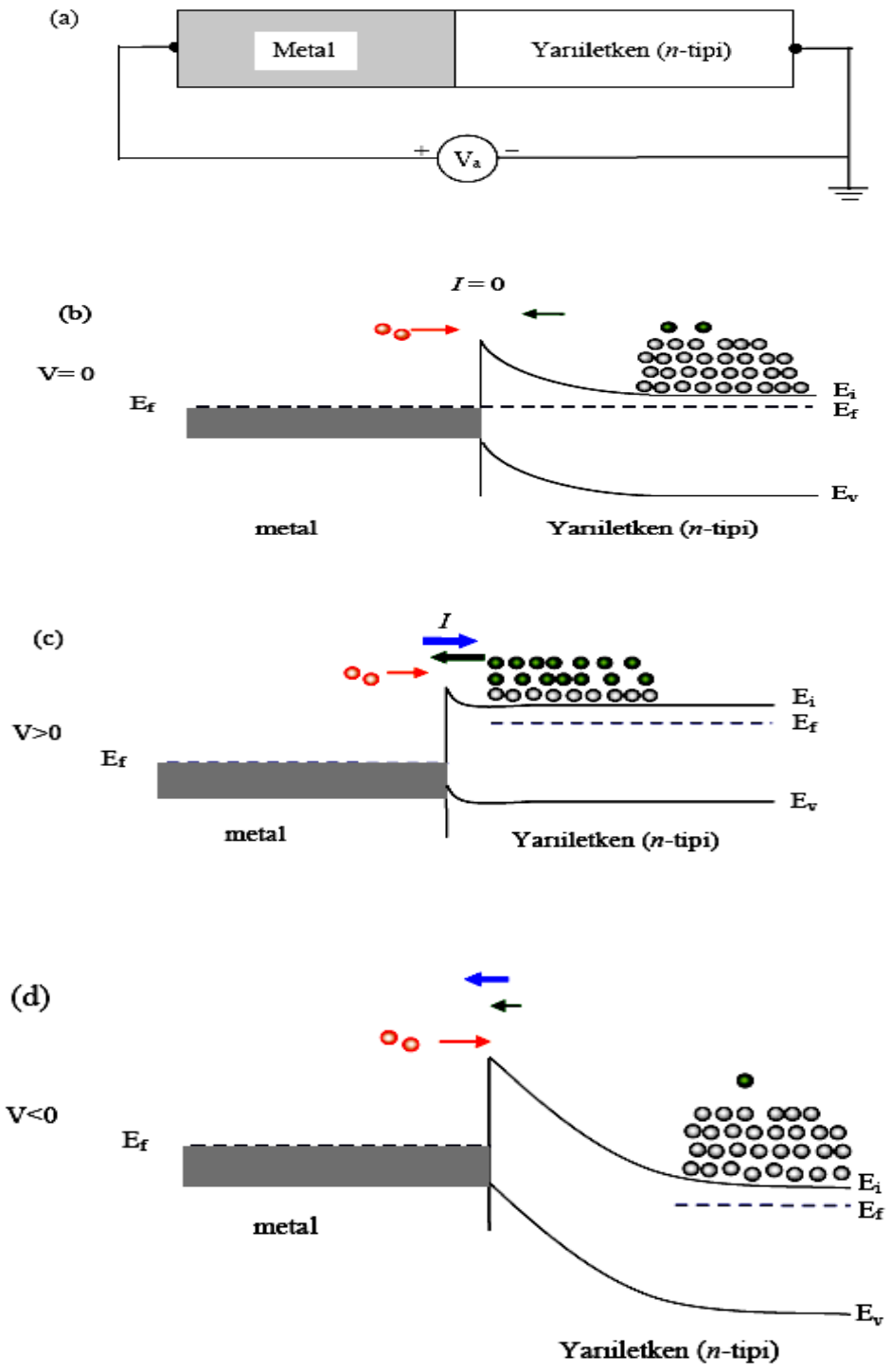
şeklinde ifade edilebilir. Yarıiletkenin iletkenlik bandındaki elektronlar metale geçerken bu engelle karşılaşırlar. Kontağın yarıiletken tarafındaki iyonize olmuş donörlar (pozitif yükler), yarıiletken içinde hareketsiz oldukları için birer uzay yüküdürler. Şekil 1.20'de görüldüğü gibi, termal denge durumunda metal ve yarıiletken içindeki bazı elektronların termal yolla kazandıkları enerji, potansiyel engelini aşmaya yetebilecek büyüklükte olduğu zaman kontaktan eşit ve zıt yönde bir I_0 sızıntı akımı geçer. Şayet yarıiletkene bir –V gerilimi uygulanırsa metalden yarıiletkene geçecek elektronlar için engel yüksekliği değişmez. Bu nedenle yarıiletkenden metale doğru olan akımın değeri sabit kalır. Fakat yarıiletken tarafında, iletkenlik bandı eV kadar yükseleceği için yarıiletkenden metale geçecek elektronlar için engel yüksekliği eV kadar azalacaktır. Dolayısıyla metalden yarıiletkene doğru akan akım exp(eV/kT) faktörü kadar artacaktır. Bu durumda oluşan net akım,

$$I = I_0\left[\exp\left(\frac{eV}{kT}\right) - 1\right] \qquad (1.13.3.3)$$

ile verilir (11). Bu ifadede I net akımı pozitiftir. Bu duruma, düz beslem durumu denir. Yarıiletken tarafına +V gerilimi uygulandığında iletkenlik bandı eV kadar alçalır ve yarıiletken tarafındaki engel yüksekliği eV kadar artar. Oluşan net akım $-I_0$ değerine yaklaşır. Bu beslem durumuna, ters beslem durumu denir.



Şekil 1. 19 a) Metal-Yarıiletken Kontak Şeması, b) Kontaktan Önceki Metal-Yarıiletken (n-Tipi) Kontağın Enerji-Bant Şeması ve c) Kontaktan Sonraki Metal-Yarıiletken (n-Tipi) Kontağın Enerji-Bant Diyagramı

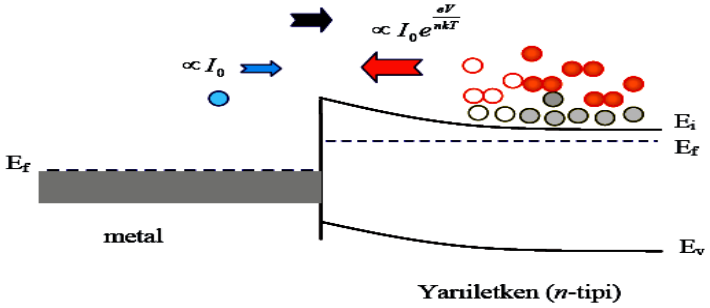


Şekil 1. 20 a) Metal-Yarıiletken Kontak Şeması, b) Termal Denge Durumu Enerji-Bant Diyagramları ve Taşıyıcı Akışı, c) Düz Beslem Durumu İçin Enerji-Bant Diyagramları ve Taşıyıcı Akışı ve d) Ters Beslem Durumu İçin Enerji-Bant Diyagramları ve Taşıyıcı Akışı

1.13.4. Schottky Diyotlarda Akım İletim Mekanizması

Metal-yarıiletken arayüzeyinde gerçekleşen akım iletimi birden fazla mekanizma ile gerçekleşir. Schottky diyotlarda en muhtemel durum, potansiyel engeli üzerinden atlama yani termoiyonik emisyondur. Bu mekanizma, Schottky engel yüksekliğini elde etmekte yaygın olarak kullanılan standart bir modeldir. Diğer mekanizmalar, alan emisyonu (FE) ve termoiyonik alan emisyonunu (TFE) içine alan engel boyunca tünelleme, deplasyon bölgesinde rekombinasyon ve nötral bölgede rekombinasyon mekanizmalarıdır [73].

Sıcak bir yüzeyden termal enerjileri nedeniyle taşıyıcıların salınması olayı termoiyonik emisyon olarak bilinir. Metal-yarıiletken kontaklarda termoiyonik emisyon teorisi, taşıyıcıların termal enerjileri nedeniyle potansiyel engelini aşarak yarıiletkenden metale veya metalden yarıiletkene geçmesidir. Orta derecede katkılanmış bir yarıiletken için bu süreç taşıyıcı iletimine önemli oranda katkıda bulunur. Metal/yarıiletken kontağa bir gerilim uygulandığında metal ve yarıiletkendeki Fermi seviyeleri artık aynı hizada olmayacak ve termal olarak uyarılmış elektronlar engelin diğer tarafına geçeceklerdir. Yarıiletken tarafındaki elektronlar için engel yüksekliği, uygulanan gerilime göre değişir. Doğru beslem altında elektronlar için engel yüksekliği azalacak ve bu sayede yarıiletkenden metale doğru olan akım artacaktır. Ters beslem durumunda ise engel artacak ve yarıiletkenden metale doğru olan akım azalacaktır. Metaldeki elektronların göreceği potansiyel engel uygulanan gerilimle önemli oranda değişmez, dolayısıyla metalden yarıiletkene doğru olan akım hemen hemen aynı kalır (Şekil 1.21).



Şekil 1. 21 Doğru Beslem Altında Bir Schottky Diyot için Taşıyıcı Geçişleri ve Akımları

Yukarıda bahsedildiği şekilde, metal-yarıiletken kontaklardaki akım mekanizmaları ilk olarak Bethe tarafından ve daha ayrıntılı olarak da Crowell ve Sze tarafından ortaya atılmıştır [75]. Bu akım aşağıdaki gibi yazılabilir [73];

$$I = I_0 \exp\left(\frac{q(V - IR_S}{nkT}\right) \qquad (1.13.4.1)$$

Bu ifadedeki, q elektron yükü, k Boltzmann sabiti, T mutlak sıcaklık, V uygulanan gerilim ve n idealite faktörüdür. Yukarıdaki denklemde yer alan I_0 ters beslem doyma akımı olup

$$I_0 = AA^{**}T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_b}{kT}\right) \qquad (1.13.4.2)$$

ile verilir (1). Bu ifadede bulunan A diyotun alanı, ϕ_b Schottky engel yüksekliği ve A^{**} Richardson sabitir.

1.14. ANALİZ YÖNTEMLERİ

Koordinasyon bileşiklerinin analiz ve karakterizasyonunda kullanılan yöntemler aşağıda özetlenmiştir.

1.14.1. Elementel Analiz

Bütün kimyasal bileşikler elementlerden oluşmuştur. Bu nedenle bir örneğin nicel ve nitel elementel analizi, bileşimini ve yapısını aydınlatmak için yaygın olarak kullanılır. Ligand ve komplekslerin incelenmesinde sentez ve karakterizasyonunda da bu analizlerden yararlanılır. Bu amaçla değişik analiz yöntem ve teknikleri geliştirilmiştir. Element ve örneğin, özelliklerine göre uygun yöntem tercih edilir.

1.14.2. Manyetik Süssebtibilite Ölçümleri

Manyetik süsseptibilite maddelerinin manyetik alanda polarlaşması olarak tanımlanabilir. Manyetik alanda maddeler paramanyetizma ve diyamanyetizma diye iki türlü özellik gösterir. Yarı dolu orbitallerde elektronların spinleri çiftleştiğinde diyamanyetizma, aksi halde paramanyetizma oluşur [83]. Manyetik süsseptibilite ölçmek için çeşitli yöntemler vardır. Gouy metodu yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu metod; homojen olmayan manyetik alanın, numuneye uyguladığı kuvvetin tartım tekniği ile ölçülmesi temeline dayanır. Manyetik alanda paramanyetik maddelerin ağırlığı atarken, diyamanyetik maddelerin ağırlığı değişmez veya azalır.

Gouy terazisi ile ölçme yaparken madde havanda toz haline getirilerek tanecik büyüklüğünde homojenlik sağlanır ve cam tüplere 1.5 cm boyunda boşluk kalmayacak şekilde numune doldurulup manyetik süsseptibilite ölçülür.

Gram başına manyetik süsseptibilite Xg,

$$X_g = \frac{C.l.(R - R_0)}{m.10^9} \qquad (1.14.2.1)$$

Bağıntısına göre hesaplanır. Burada;

m : Numunenin ağırlığı (g) ($m = m_2 - m_1$)

m_1 : Boş tüpün ağırlığı (g)

m_2 : Tüp + numunenin ağırlığı (g)

Xg : Gram manyetik süsseptibilite

C_{BAL} : Kalibrasyon sabiti

I : Örneğin uzunluğu (cm)

R : Numunenin okunan değeri

Ro : Boş tüpün okunan değeri

Gram süsseptibilite Xg, hesaplandıktan sonra molar süsseptibilite X_M,

$$X_M = X_g.M \tag{1.14.2.2}$$

bağıntısı ile bulunur. Burada M, maddenin molekül ağırlığıdır. Bohr Magneton (B.M.)cinsinden manyetik moment μ,

$$\mu = 2.84.\ \sqrt{(T.X_M)} \tag{1.14.2.3}$$

bağıntısı ile hesaplanır. Burada T, Kelvin eşeline göre sıcaklıktır.

1.14.3. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR)

Çeşitli kimyasal bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında etkili olan NMR tekniği hidrojen, karbon gibi atomların çekirdekleri üzerine kurulmuştur. Bu çekirdekler pek çok inorganik ve koordinasyon bileşiklerinin yapısında bulunur.

Bu metodla bir molekülde Hidrojen ihtiva eden grupların sayıları yanında buna komşu olan grupları da tespit edilmektedir. Az da olsa kantitatif amaçlar için de kullanılmaktadır. Kantitatif amaçlarda az kullanılmasının nedeni çok pahalı ve ancak yüzde 5-10'luk numunelere uygulanabilir olmasıdır. Metodun dezavantajı katı ve akıcılığı çok az numunelere uygulanamamasıdır.

1.14.4. İnfrared Spektroskopisi (IR)

İnfrared spektroskopisi, maddenin infrared ışınlarını absorblaması üzerine kurulmuş olan bir spektroskopi yöntemidir. Homonükleer (N_2, O_2, Cl_2 vb, gibi) moleküller hariç bütün moleküller infrared ışınlarını absorblar ve infrared spektrumu verir.

İnfrared spektroskopisi daha çok yapı analizinde kullanılır. Her maddenin kendine özgü bir infrared spektrumu vardır. Bir maddenin infrared spektrumu, ultraviole spektrumuna göre karışıktır. Bunun nedeni infrared ışınları enerjileri moleküllerin titreşim enerjileri seviyelerinde ve molekülde bir çok titreşim merkezlerinin olmasıdır. Molekül içindeki atomların titreşimleri sırasında atomlar arasındaki uzaklık devamlı büyüyüp küçüldüğünde, iki atom arasında titreşim halinde bir elektriksel alan meydana gelir. Bu titreşim infrared ışının elektriksel alanının titreşimine uyunca ışın absorblanır ve ışını absorblayan molekülün elektriksel yük dağılımı daha da asimetrik olur ve dipol momenti büyür, buna karşılık N_2, O_2, Cl_2 gibi moleküllerde dipol momenti değişmesi olmadığından bunlar infrared ışınlarını absorblamazlar.

1.14.5. Ultraviyole Spektroskopisi (UV)

UV ve görünür ışık kullanılan absorpsiyon spektrometre yapı aydınlatılmasında oldukça etkilidir. UV alandaki absorpsiyon elektronik yapı ile ilgilidir. Spektrum genel olarak dalga uzunluğu ile absorpsiyon şiddeti (T veya A) arasında çizilmiş bir grafik ise de burada spektral verilerin molar absorptivite (C veya logC) şeklinde verilmesi yaygındır. Bu veriler daha çok maksimum absorpsiyonun görüldüğü dalga boyu (λ_{max}) ve buna karşılık gelen λ_{max} (veya log λ_{max}) değerlerini içeren tablolar halinde gösterilir. λ_{max} elektronik geçiş sırasında absorplanan enerjiyi belirler. σ elektronları kararlı olup uyarılmaları güçtür. Bunlar ancak uzak UV bölgede (<200 nm) uyarılabilir. π elektronları ise daha uzun boylu dalga boyunda geçiş sağlayabilirler.

1.14.6. Termal Analiz ve Uygulama Alanları

Herhangi bir numunenin kontrollü bir sıcaklık değişimine bağlı olarak bazı fiziksel özelliklerinin tesbit edilmesini inceleyen metoda ‘Termal Analiz’ metodu denir. Termal analiz metodlarından birisi olan diferansiyel termal analiz tekniği (DTA)

organik ve anorganik maddelerin bozunması esnasında endotermik veya ekzotermik etki gösterirken bir diğer termal analiz tekniği olan termogravimetrik analiz (TG) ise bu maddelerin bozunması esnasında meydana gelen kütle kayıplarını göstermektedir. TG analizi daha ziyade kütle değişimini incelemekle reaksiyon stokiyometrisi hakkında geniş ölçüde bilgiler vermektedir. Kimyasal bir maddenin saflığının belirlenmesi ve karakterizasyonunda erime noktası tayininin önemi büyüktür. Bu nedenle DTA tekniği erime noktası tayini yapmak için kullanılan en elverişli metottur. Çok yüksek erime noktasına sahip organik veya anorganik bileşiklerin erime noktası DTA ile tam olarak tespit edilmektedir. Bunun sebebi ise bir madde eridiği zaman katı halde atomları bir arada tutan kuvveti yenmek için enerjiye ihtiyacı vardır. Bu enerji DTA'da endotermik etki olarak gözükmektedir. Kaynama ve buharlaşma olayları endotermik etki olarak değerlendirilirken, olay sırasında dışarı ısı veren donma olayı ise ekzotermik olarak değerlendirilmektedir.

Termal analiz metotlarının günümüzde en yaygın kullanım alanlarından bazıları şunlardır: İnşaat yapımında kullanılan malzemelerin termal dayanıklılıklarının incelenmesinde, seramik ve cam endüstrisinde, camsı geçiş sıcaklıklarının belirlenmesinde, polimer ve plastiklerin bazı fiziksel ve kimyasal özelliklerinin tespit edilmesinde ve yine tekstil endüstrisinde lif sağlamlığının tespiti ve su ihtiva edip etmediğinin belirlenmesinde kullanılmaktadır [84].

Termal analiz metotlarının endüstrideki bu geniş uygulamalarının yanında anorganik, organik ve biyokimya sahasında da geniş uygulamaları giderek artmaktadır. Bu alan özellikle koordinasyoncular için çok kullanışlı ve yeni bir alan sayılmaktadır. Biyolojik maddelerin termal özelliklerinin incelenmesinde ve kimyasal reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılan bileşiklerin incelenmesinde bu metot kullanılmaktadır. Anorganik bileşiklerin yapısında bulunan suyun adsorbe veya koordinasyon suyu olup olmadığının incelenmesinde bu metot koordinasyoncular için kesin sonuçlar vermektedir. Ayrıca bu bileşiklerin bozunma sıcaklığının belirlenmesi ve analiz sonunda meydana gelen yeni bileşiğin özelliklerinin incelenmesinde kullanılmaktadır. Termal analiz metoduyla bileşiklerin hangi sıcaklıklarda hangi konfigürasyon değişikliklerine uğradığının tespit edilmesi IR ve manyetik süsseptibilitenin de yardımıyla mümkün olmaktadır [85].

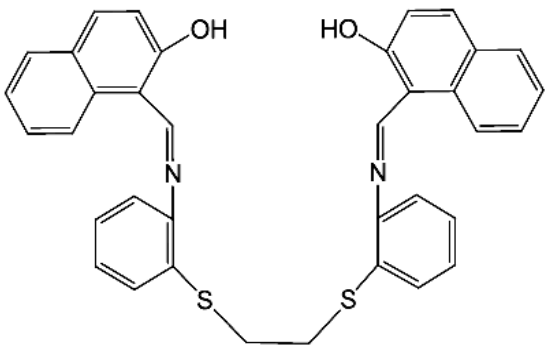
1.14.7. Kütle Spektroskopisi

Kütle spektroskopisi ölçümü için numune öncelikle gaz fazına geçirilip ondan sonra da iyonlaştırılarak yapılır. Gaz fazına geçirme katı örnekler için genelde ısıtma (piroliz) yöntemi ile yapılır. Kütle spektroskopisi cihazının içi vakumda olduğu için, gaz fazına geçen örnek iyonlaştıktan sonra bile yeteri kadar uzun süre boşlukta iyon olarak kalabilir. İyonlaştırma için en kolay yöntem elektron bombardımanıdır. Bir filamentten akım geçirilir (ampul gibi) ve filamentten saçılan elektronlar bir elektrik alanı yardımı ile örneğin yoğun olduğu bölgeden hızla geçirilir. Meydana gelen çarpışmalar sırasında kimi örnek molekülleri elektron kaybedip iyonlaşırken (+1) kimi moleküller hem parçalanıp hem iyonlaşabilirler. İyonların yanı sıra nötr parçalar ve radikaller de oluşabilir. Genelde her 1 milyon çarpışma 10-100 iyonlaşma ile sonuçlanır. İyonlar oluştuktan sonra uygulanan elektrik alanı etkisiyle çarpışma bölgesinden ayrılırlar. Elektron çarpışmasına altenatif olarak kimyasal iyonlaşma (çarpışma bölgesine bırakılan aktif gaz reaksiyona girerek örnek moleküllerinin elektronlarını çalar) veya foto iyonlaşma (lazerlerle) sayılabilir. İyon oluştuktan sonra kütle seçiminde ise; manyetik alan kullanarak iyonları saptırma yöntemi kullanılabilir. Manyetik alana giren ilk hıza sahip yüklü bir cismin üzerine bir kuvvet etki eder. Bu kuvvet sayesinde farklı kütleye sahip moleküller farklı miktarlarda saparlar. Bu metodla eldeki numunenin kütle spektrumu fragmantasyonları şeklinde bir grafik elde edilir ve bu grafikten maddenin kütlesi yorumlanır.

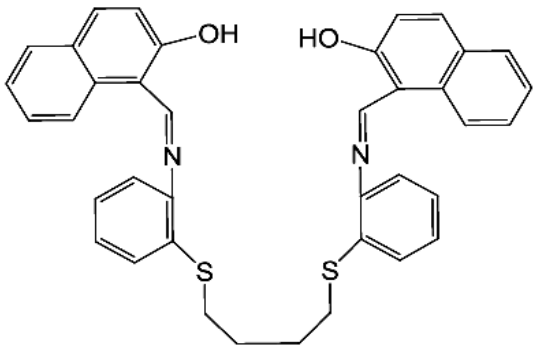
1.14. Sentezlenen Maddeler ve Şekilleri

Bileşik No	Bileşiğin Adı
L^1	N,N'-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,2-bis(*o*-amino feniltiyo) etan
L^2	N,N'-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,4-bis(*o*-amino feniltiyo) bütan
Cu-L^1	N,N'-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,2-bis(*o*-amino feniltiyo) etan Cu(II) Kompleksi
Co-L^1	N,N'-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,2-bis(*o*-amino feniltiyo) etan Co(II) Kompleksi
Ni-L^1	N,N'-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,2-bis(*o*-amino feniltiyo) etan Ni(II) Kompleksi
Pd-L^1	N,N'-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,2-bis(*o*-amino feniltiyo) etan Pd(II) Kompleksi
Cu-L^2	N,N'-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,4-bis(*o*-amino feniltiyo) bütan Cu(II) Kompleksi
Co-L^2	N,N'-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,4-bis(*o*-amino feniltiyo) bütan Co(II) Kompleksi
Ni-L^2	N,N'-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,4-bis(*o*-amino feniltiyo) bütan Ni(II) Kompleksi
Pd-L^2	N,N'-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,4-bis(*o*-amino feniltiyo) bütan Pd(II) Kompleksi

1.14.1. Ligandlar (L^1 ve L^2)

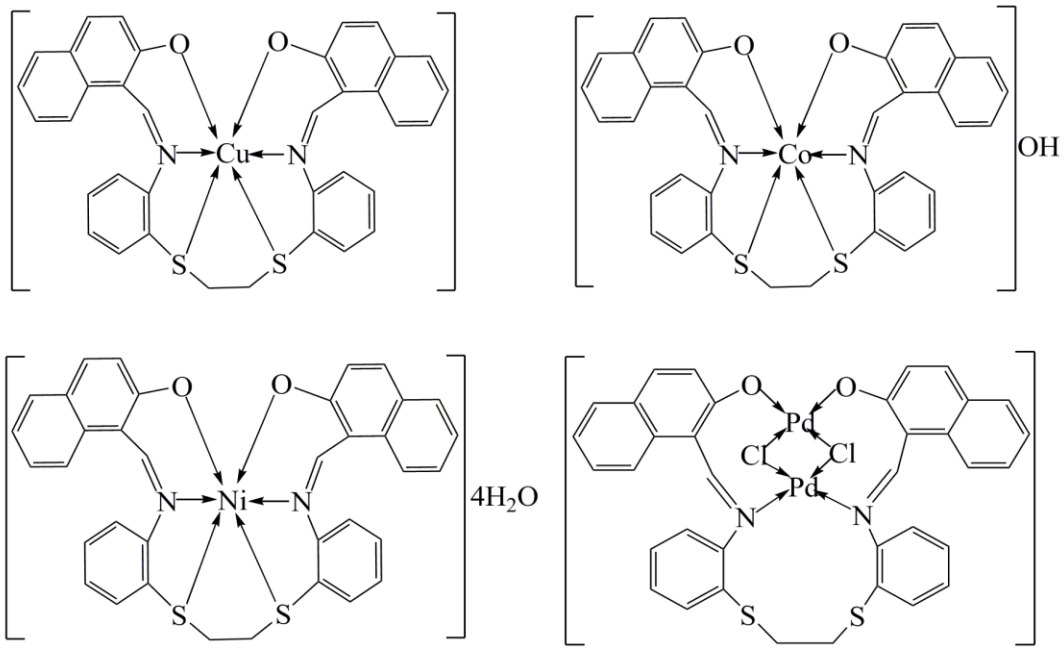


L^1

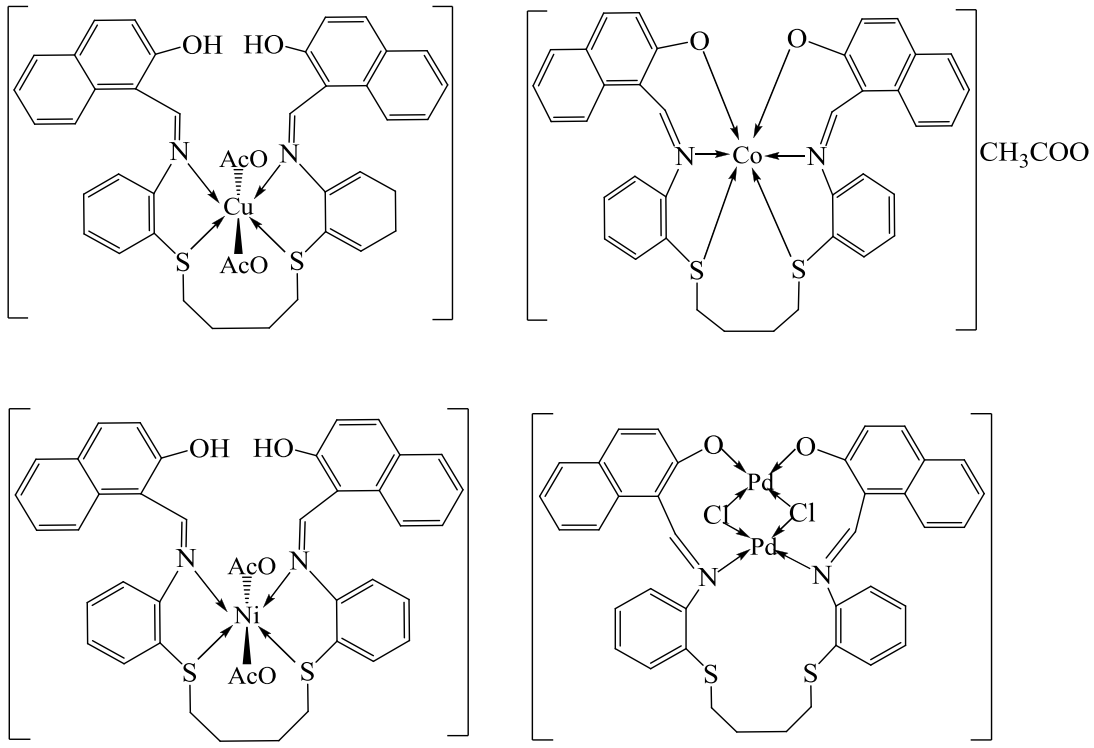


L^2

1.14.2. L^1 Kompleksleri

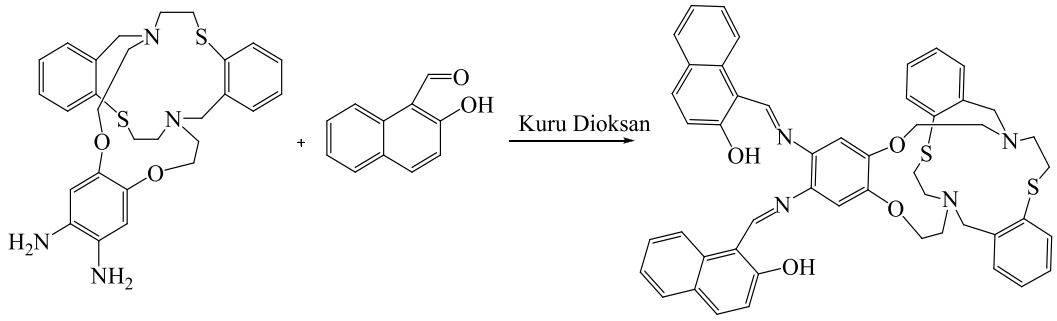


1.14.3. L^2 Kompleksleri



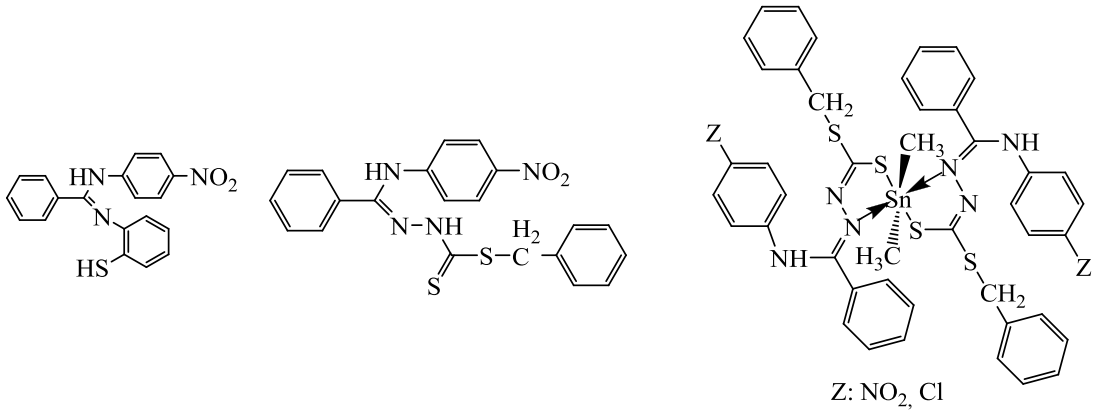
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Ümmühan Ocak ve arkadaşları $N_2S_2O_2$ donör gruplu 2-hidroksi1-1-naftaldehit ile makrobisiklik ligandın sentezini asetonitril ve diklorometanda gerçekleştirmişlerdir. Sentezledikleri bu ligandın Zn^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+},Co^{2+},Ni^{2+},Pb^{2+} geçiş metali katyonları ile kompleksleşmelerini incelemişlerdir. Ligand ve kompleksler IR, ^{1}H ve ^{13}C NMR spektroskopisi ile karakterize etmişlerdir. IR spektrumunda 1620 ve 1602 cm^{-1} de kuvvetli C=N gerilme titreşimi, ^{1}H NMR spektrumunda δ=9.35 ppm'de HC=N'deki proton piki, ^{13}C NMR spektrumunda ise δ=155.3 ppm'deki pik C=N grundaki C atomunu göstermektedir. Ligand ve komplekslerin asetonitril diklorometan çözücüsü içerisinde absorpsiyon spektroskopisi çalışmaları da yapılmıştır. Bu çalışma ile floresans ölçümleri elde edilmiştir. Spektrometrik ve spektroflorimetrik titrasyon deneyi sonuçları Zn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+} katyonlarıyla yeni ligandın kompleksleşme özellikleri açığa çıkarıldı [86].

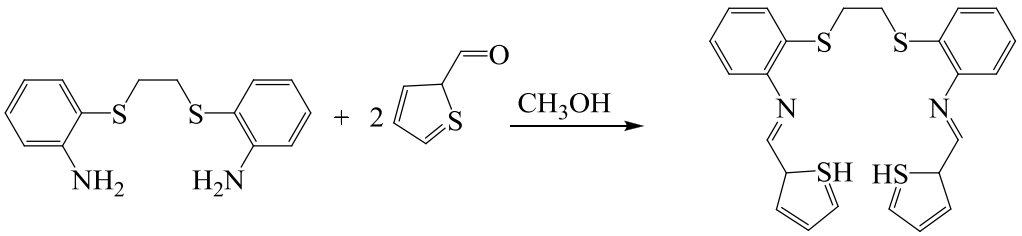


Ran Vir Singh ve arkadaşları, 4- nitro benzanilit-S-benzilditiyokarbazit, 4-kloro benzanilit-S-benzilditiyokarbazit, 4- nitro benzanilit benzoditiyoazolin ve 4-kloro benzanilit benzoditiyoazolin ile dimetil kurşun(IV) dikloritin reaksiyonunu gerçekleştirerek kurşun(IV) ün oktahedral ve üçgen bipiramit kompleks yapılarını elde etmişlerdir. Kompleksler elementel analiz, iletkenlik ölçümleri kütle spektrumu, IR, uv-visible, ^{1}H NMR ve ^{13}C NMR ile karakterize edilmişlerdir. IR spektrumunda 1622 ve 1615 cm^{-1} C=N gerilme titreşimini, ayrıca ^{13}C NMR spektrumunda 180 ve 162 ppm'de görülen titreşimler de tiyonik ve azometin grubuna ait C atomlarının titreşimlerini

göstermektedir. Ligandların ve karşılık gelen organokalay(IV) komplekslerinin antibakteriyel ve antifungal aktiviteleri bakteri ve mantarların değişik türlerine karşı denenmiştir. Schiff bazı ve komplekslerinin mantarlar üzerindeki toksikliğinin derişimlerinin azaltılmasıyla düştüğü saptanmıştır. Antibakteriyel özelliklerde ise tüm bileşikler ligandlardan daha fazla etki göstermişlerdir. Ayrıca komplekler Gram(+) türlerde Gram(-) türlerden daha fazla toksik etki göstermiştir. Bu farklılık ise hücre duvarının yapısındaki farklılıktan kaynaklanmaktadır [87].

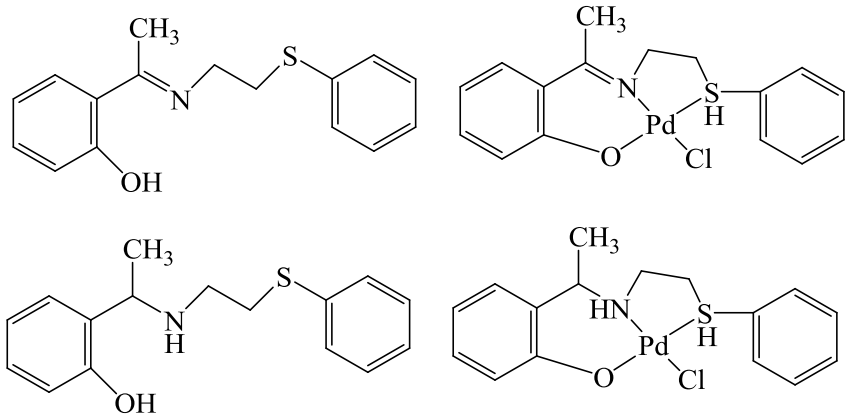


Aliakbar Dehno Khalaji ve arkadaşları yeni tek boyutlu bakır(I) koordinasyon polimerini, $(NS)_2$ Schiff bazı içeren N^1-di-(tiyofenkarbaldehit)-1,2-di(2-amino tiyofenol) etandan sentezleyip X-ray difraksiyonu, IR ve ^{1}H NMR spekroskopisi ile karakterize etmişlerdir. IR spektrumunda 1609 cm^{-1}' de görülen karakteristik pik imin grubuna aittir. ^{1}H NMR'ında görülen 8.45 ppm'deki pik ise 2 imin protonunu göstermektedir. Her Cu(I) merkez atomu bozulmuş düzgün dörtyüzlü $[CuN_2S_2]$ çevreye sahiptir. Buna ise, kristalografik olarak ekivalent $(tiyo)_2$dapte Schiff bazı ligandlarından ulaşılmıştır. Her ligand, iki tiyoeter atomları ile N_2S_2-bis-şelat ligand olarak davranır. Sentezlenen Schiff bazı ve Cu kompleksinin kristal yapısı için atomlar arası uzaklıklar ve bağ açıları hesaplanmıştır. $[Cu_2(\mu\text{-}1)_2(\mu\text{-}(tiyo)_2dapte)]$ için kristal sistemi monokliniktir [88].



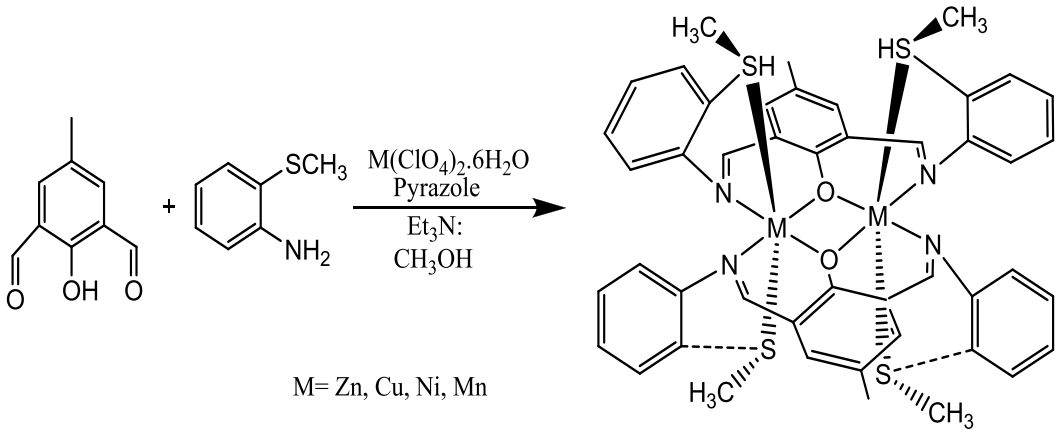
$(thio)_2dapte$

Ajai K. Singh ve arkadaşları 2-hidroksiasetofenon ile $NH_2CH_2CH_2SPh$ ve $H_2NCH_2CH_2PPh_2$'den (N,O,S) ve (N,O,P) tipi ligandları sentezlemişlerdir. Bu ligandların Ni(II) ve Pd(II) komplekslerini sentezleyip karakterize etmişlerdir. Ayrıca ligadn ve komplekslerin single kristal yapısı da elde edilmiş ve bağ uzunlukları şu şekilde bulunmuştur; Pd-N 2.005- 2.042 A^o, Pd-S 2.257-2.264 A^o,Ni-N, Ni-Cl, N-P için 1.896, 2.194, 2.132 A^o şeklindedir. Pd kompleksi bromobenzen ve sübstitüe bromobenzenlerle fenil boronik asitin Suzuki-Miyaura C-C eşleşme reaksiyonu için katalizör olarak da kullanılmıştır. Verimler %75-90 arasında bulunmuştur [89].

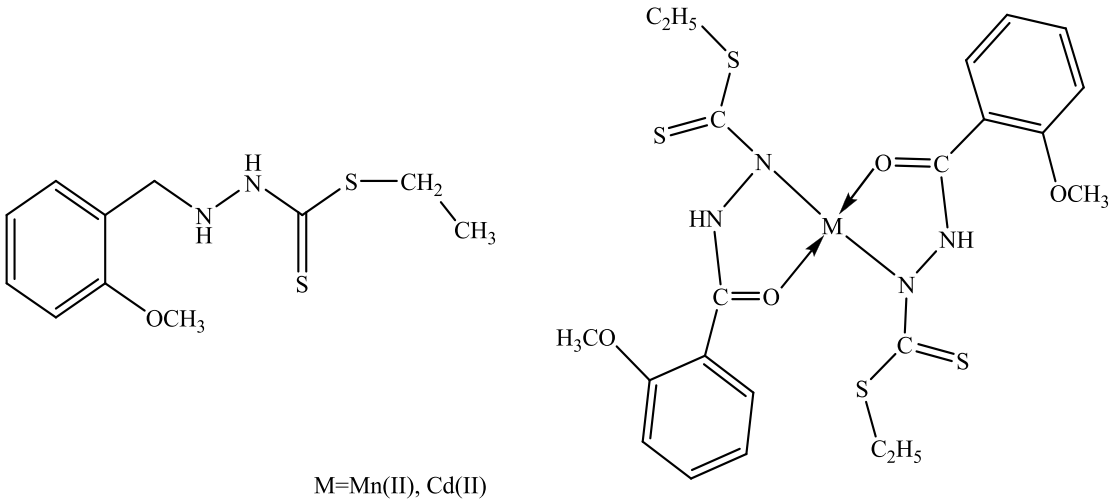


P.S. Zacharias ve arkadaşları, metal perklorat tuzları ile 2-(metilmerkapto)anilin ve 2,6-diformil-4-metilfenolün template kondensasyonuyla Zn, Mn, Cu ve Ni komplekslerini sentezlemişlerdir. Yaptıkları çalışmada Zn kompleksinin $[Zn_2L_2](ClO_4)_2$ şeklinde binüklear yapıda olduğu bulunmuştur. Kompleksler IR, ^1H NMR ve X-ray ile karakterize edilmiştir. IR spektrumunda 1622 ve 1545 cm^{-1} dalga boyunda görülen titreşim C=N grubu ile O köprülü fenolik C-O gruplarına aittir. ^1H NMR spektrumunda 8.77 ppm'de görülen simglet pik ise azometin grubuna aittir. $[Zn_2L_2](ClO_4)_2.2CO$'nun X-ray ile yapı tayini karakterize edilmiş ve kristalografik parametreler, atomlar arası

uzaklıklar ve koordinasyon küresini gösteren açılar ölçülmüştür. Kristal sistem $[Zn_2L_2](ClO_4)_2.2CO$ için trikliniktir. (Triklinik: a≠b≠c ve α, β, γ≠90^0). $[Mn_2L_2(H_2O)_2]$-$(ClO_4)_2.6.5$ O için ise kristal sistem monokliniktir. (Monoklinik: a≠b≠c ve α≠90^0, β,γ= 90^0) [90].

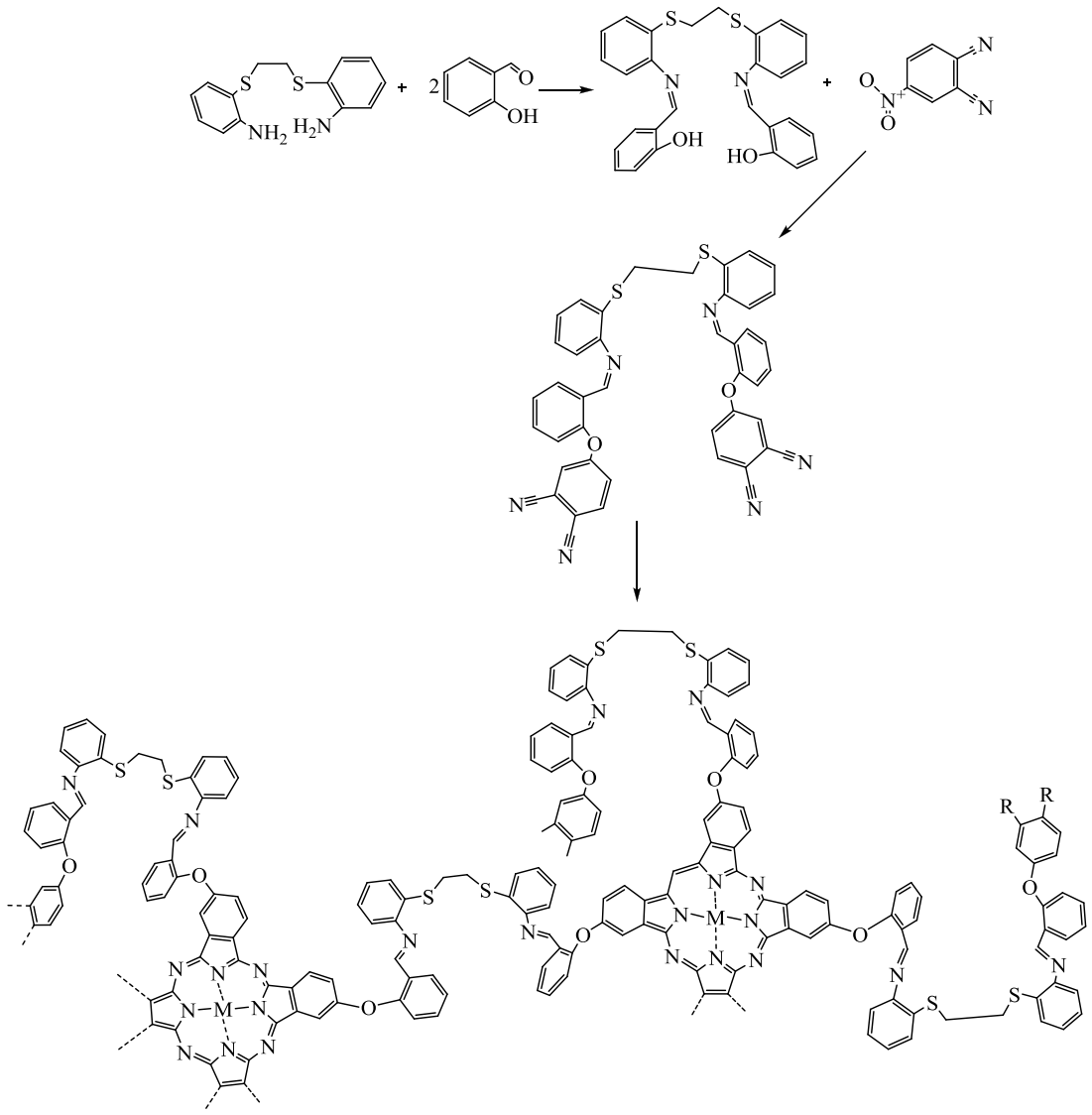


Mamata Singh ve arkadaşları; yeni bir ditiyo ligand olan [N'-(2-metoksi benzoil) hidrazin karboditiyoat]etil(H_2mbhce) esteri ve Mn(II), Cd(II) komplekslerini sentezlemişlerdir. Sentezlenen bu ligand ve kompleksleri ise IR, Uv-visible, ^{1}H NMR, ^{13}C NMR, kütle spektrumu ve X-ray ile karakterize edip yapıyı aydınlatmışlardır. IR spektrumunda, 3244 ve 3120 cm^{-1} de görülen gerilme titreşimi –NH gruplarının bağlı olduğu C=S ve C=O gruplarına aittir. 2929 ve 2873 cm^{-1}'de C-H, -CH_3 ve –CH_2 gruplarına ait titreşimler görülmektedir. Hidrazine ait N atomuna doğru olan bağlanmadan dolayı N-N tireşiminde 14-15 cm^{-1}'lik bir kayma görülmüştür. ^{1}H NMR spektrumunda ligandın(H_2mbhce) 10.49 ve 11.46 ppm'de amit -NH(CO) ve tiyoamite ait –NH(CS) pikleri görülmektedir. ^{13}C NMR spektrumunda ise C=S, C=O ve –OCH_3 karbon atomları dışında ligand(H_2mbhce)'ye ait 11 C atomu için 11 sinyal görülmketedir. Mn kompleksinin kristal sistemi monokliniktir. (Monoklinik: a≠b≠c ve α≠90^0, β,γ= 90^0) [91].



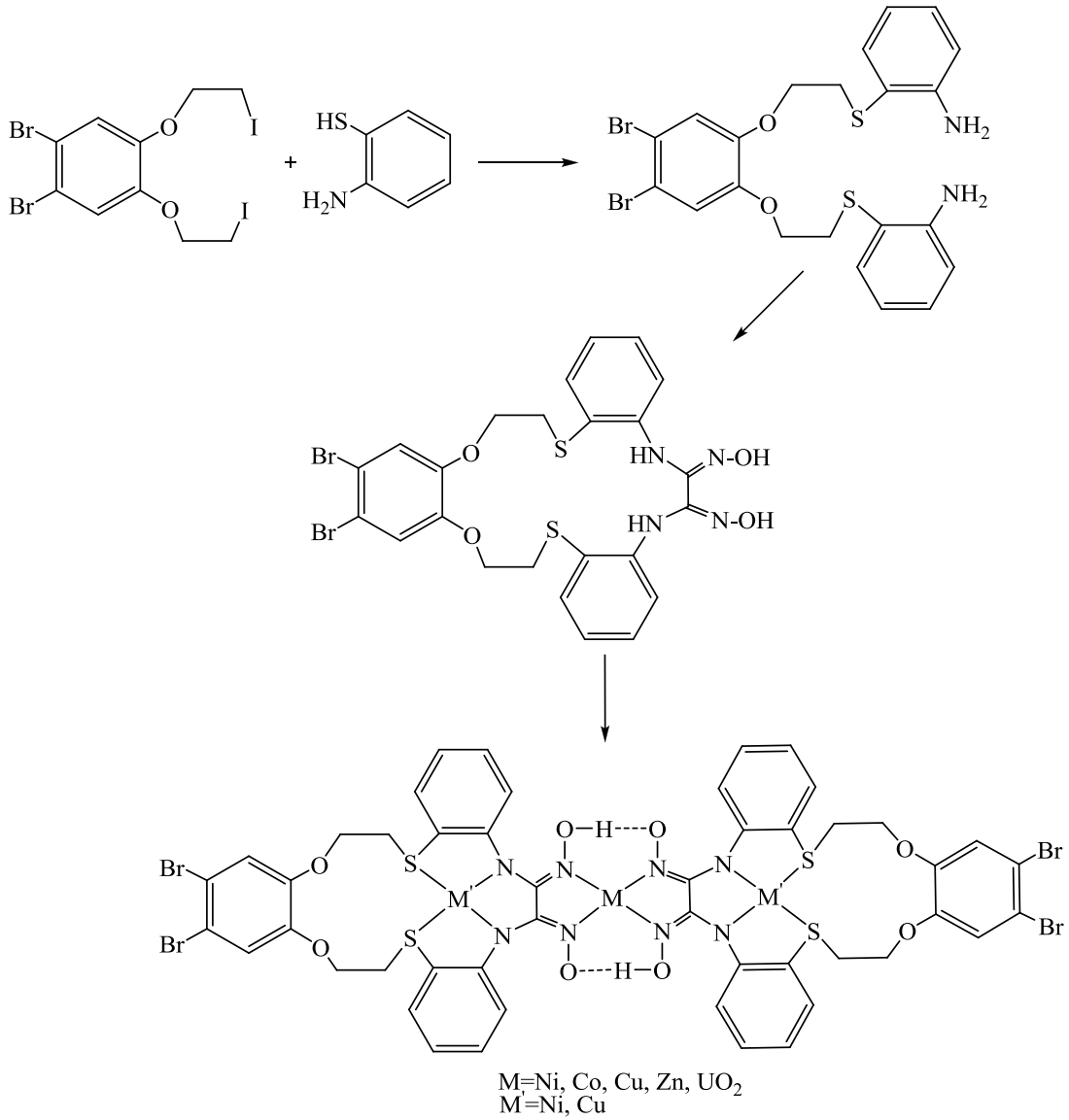
M=Mn(II), Cd(II)

İsmail Değirmencioğlu ve arkadaşları 2,2′-[etan-1,2-diilbis(tiyo) dianilin [2-({2-[(2-aminofenil) tiyo]etil}tiyo)-fenil]amin ve 4-nitro ftalonitrilden mikrodalga destekli olarak, sübstitüe tiyofenilamin schiff bazı içeren ditiya köprülü polimerik ftalosiyaninlerin Zn(II), Co(II), Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) komplekslerini de elde etmişlerdir. İlk olarak sentezlenen bu bileşikler elementel analiz, UV-visible, IR, ^{1}H NMR, ^{13}C NMR ve MS ile karakterize edilmişlerdir. Kuru metanolde salisilaldehit ve 1,2-bis(amino tiyofenol)etan karışımının 2:1 oranındaki kondensasyonu sonucu % 70'lik bir verim elde edilmiştir. $–NH_2$ grubundan ileri gelen 3388 ve 3360 cm^{-1}'deki titreşim bantları kaybolmuş ve –CH=N grubunun oluşumundan kaynaklanan 1612 cm^{-1}'deki titreşim bandı görülmüştür. 3192, 1096 ve 1037 cm^{-1} de serbest metal ftalosiyanin-NH gerilmesinden ve pirol halka titreşiminden gelen karakteristik pikler görülmüştür. ^{1}H NMR spektrumunda imin karbon atomunun protonu δ=8.61 ppm'de görülmüştür. ^{13}C NMR spektrumunda ise CH=N grubuna ait C atomunu piki 162.09 ppm'de görülmüştür. Ftalosiyanin sistemlerinin UV-vis absorpsiyon spektrumlarında karakteristik Q ve B bantları görülmüştür. Ftalosiyaninlerden birisinde yaklaşık 600-700 nm'de (Q bandı) HOMO'dan LUMO'ya л → л* geçişinden kaynaklanan güçlü bir absorpsiyon bandı gözlenmiştir. Diğer(ftalosiyanin) bantta ise UV bölgesinde yaklaşık 300-400 nm'deki band (B bandı), daha düşük seviyedeki л orbitallerinden LUMO'ya geçişten kaynaklanmıştır [92].



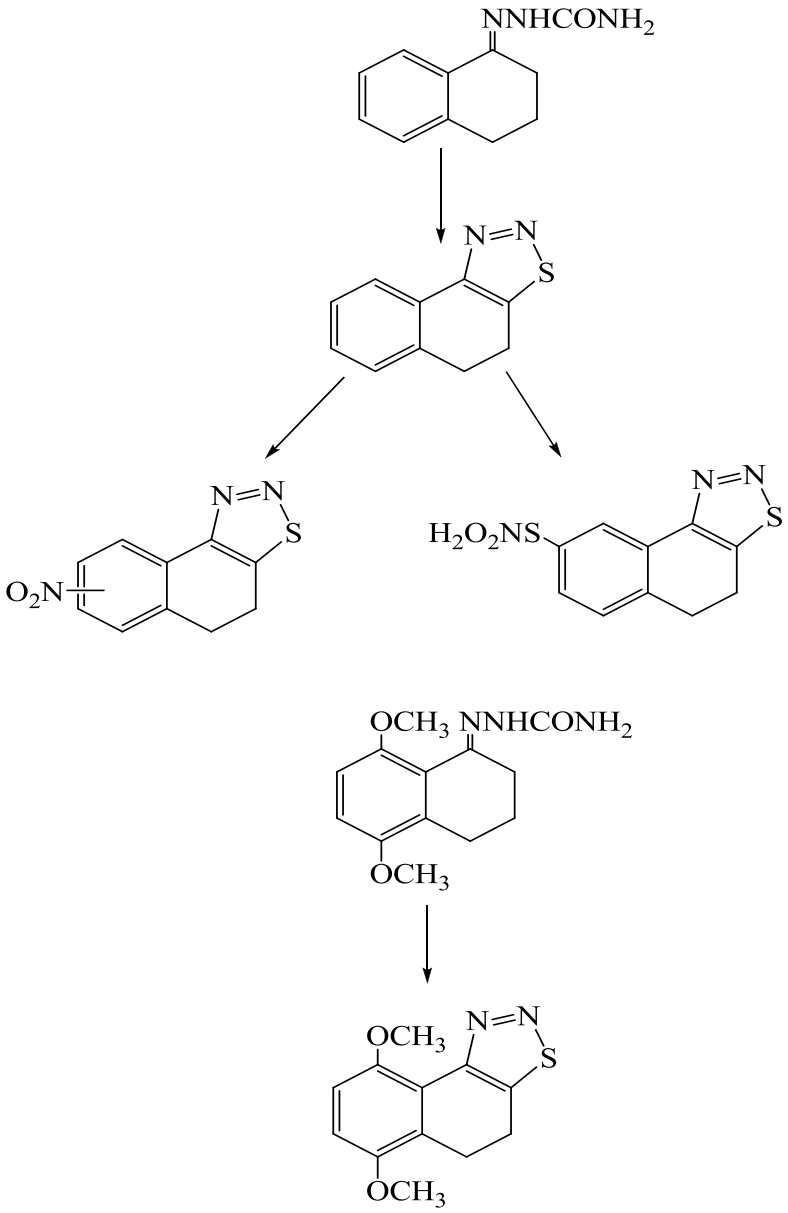
Mehmet Kandaz ve arkadaşları mono-, di-, ve trinüklear 18 üyeli $N_2O_2S_2$ makrosiklik bileşiklerin sentezi ve redoks özelliklerini çalışmışlardır. Yeni 18 üyeli ligandı (2,3-dibromo-6,7,13,14,15,16,22,23-okta hidro-14,15-bis(hidroksiimino)-tribenzo[e,k,a] [1,4,10,13,7,16] diaza dioksa ditiya siklo oktadien) (LH_4), 1,2-bis(2′-amino fenil sülfanil etoksi)-4,5-dibromobenzen ve di-N-oksit'ten sentezlemişlerdir. Mononüklear $(LH_3)_2M$ (M= Co(II), Cu(II), Ni(II), Fe(II)), binüklear $(LH)_2(UO_2)(OH)_2$ ve trinüklear $(LH)_2M_3$ (M= Co(II), Cu(II)) komplekslerini sentezlemişlerdir. Sentezlanen ligand ve kompleksler IR, ^{1}H NMR, ^{13}C NMR ve MS ile karakterize edilmişlerdir. Ayrıca siklik voltametrik ölçümlerileri de incelenmiştir. Voltametrik sonuçlarda; oksim içeren ligandların Ni(III), Fe(III), Co(III) ve Cu(III) şeklinde kararlı olduğu anlaşılmıştır. Fe(II) kompleksi farklı bir davranış göstererek hem Fe(III) hem de

Fe(I)'in oksim içeren ligandlarda kararlı olduğu görülmüştür. Ayrıca ligand temelli indirgeme de sadece Ni(II) kompleksi için kaydedilmiştir. Sentezlenen LH_4 ligandının IR spektrumunda 3220 cm^{-1} de OH gerilme titreşimi, 1640 cm^{-1}'de C=N, 1010 cm^{-1} de N-O, 640 cm^{-1} de C-Br titreşimi görülmüştür. LH_4 için ^1H NMR spektrumunda ise δ=8.65 ppm'de –NH gruplarına ait protonun piki görülmüştür. Kütle spektrumunda m/z=655 [M^+ + 1] şeklinde LH_4 ligandına ait moleküler iyon piki beklenildiği şekilde çıkmıştır. Uv-vis. Spektrum bilgilerinde oksim gruplarının n → л* absorpsiyon bantları görülmüştür [93].

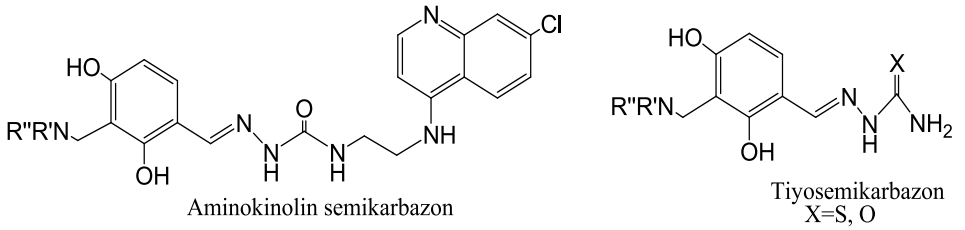


Abbas Shafiee ve arkadaşları; düşük sıcaklıkta, 5,8-dimetoksi-α-tetralon semikarbazon ve tiyonil klorürden 6,9-dimetoksi-4,5-dihidronaftol[1,2-*d*][1,2,3]

tiyadiazol türevini sentezlemişlerdir. Sentezlenen bu maddenin ^{1}H NMR ve Uv-vis spektrumları alınmıştır. Ayrıca bu bileşiğin hücre dışı antifungal ve sitotoksik değerlendirmesi yapılmıştır. 10 ppm konsantrasyonunda tüm bileşikler tuzlu su karideslerinde düşük toksik özellik göstermiştir. Bileşiklerden bazıları özellikle 8-sülfamoil-4,5-dihidronafto[1,2-*d*][1,2,3] tiyadiazol *Cryptococcus neoformans*' a karşı belirgin bir antifungal aktivite göstermiştir. 8-Sülfamoil-4,5-dihidronafto[1,2-*d*][1,2,3] tiyadiazol en aktif antifungal ajan olmasına rağmen düşük toksik özelliğe sahiptir [94].

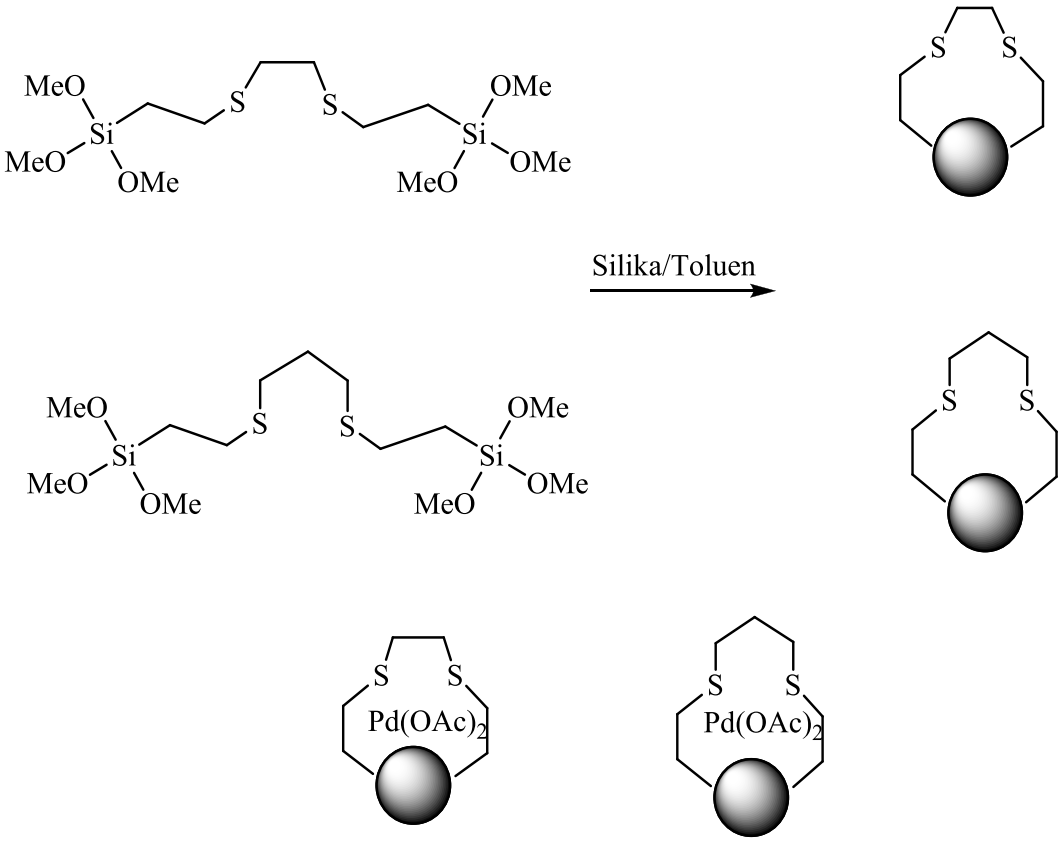


Kelly Chibale ve arkadaşları; benzaldehit ve tiyosemikarbazon türevlerinin sentezini ve biyolojik değerlendirmesini yapmışlardır. Fenolik Mannich bazlarının sentezini eşdeğer miktarda formaldehit ile 2,4-dihidroksibenzaldehiti ve ikincil bir amini metanolde reflux ederek elde etmişlerdir. Elde ettikleri bu bileşikleri IR, ^{1}H NMR ve MS ile karakterize etmişlerdir. Sentezledikleri maddenin sistein proteaz falcipain-2 ve Plasmodium falciparumun klorokin direnç zincirine karşı biyolojik aktivitesini ölçmüşlerdir. 4-Aminokinolin semikarbazonların yeni serisi falcipain-2 üzerine çok etkili bir inhibitör olduğu görülmüştür. Fenolik Mannich baz bileşimi içeren ve sentezlenmekte olan çok sayıdaki bileşik belirgin olarak antikanser ve anti malariyal(sıtma önleyici) özellik göstermektedir [95].



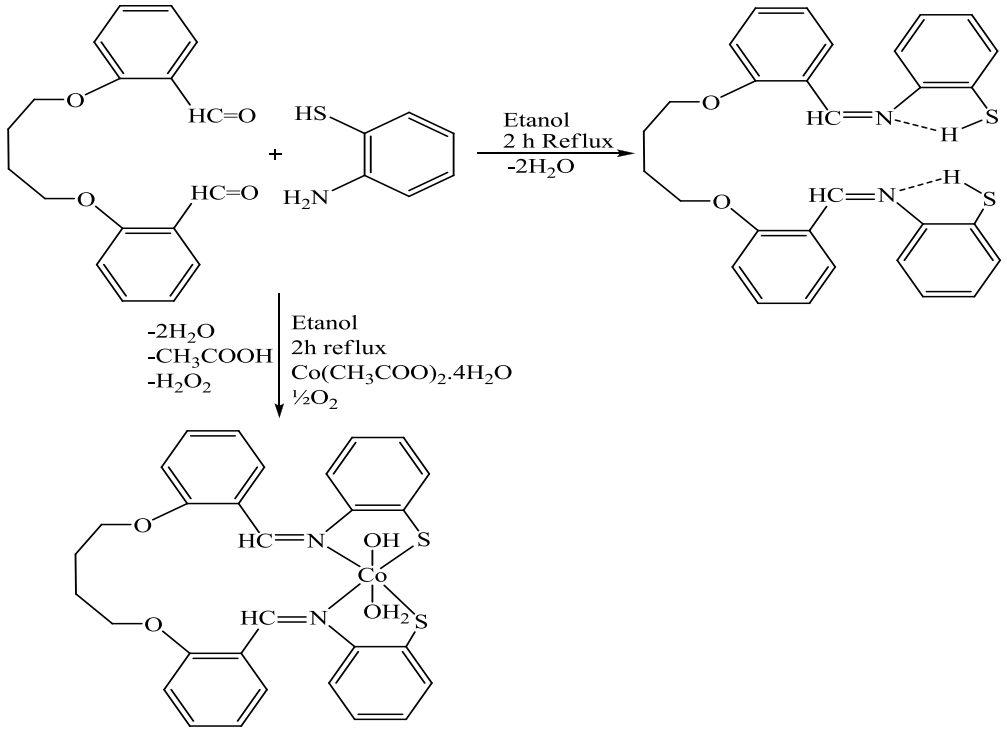
Alice C. Sullivan ve arkadaşları; ditiyo palladyumlu modifiye edilmiş silikalar üzerinde Suzuki çapraz eşleşme reaksiyonları için yeni heterojen katalizörler olarak kullanmak için çalışmışlardır. Bunun için de 1,2-bis(trimetoksi sililetiltiyo) etan ve 1,2-bis(trimetoksi sililetiltiyo) propandan bazı fonksiyonel silika materyallerini sentezleyip

karakterize etmişler ve katalitik aktivitelerini incelemişlerdir. Silika destekli türevler; silika~($CH_2CH_2S(CH_2)_2SCH_2CH_2$)~silika ve silika~($CH_2CH_2S(CH_2)_3SCH_2CH_2$)~silika; 60 Å oyuklara sahip ticari amaçlı silikaya trimetoksi silil bileşiklerinin aşılanmasıyla oluşmuştur [96].

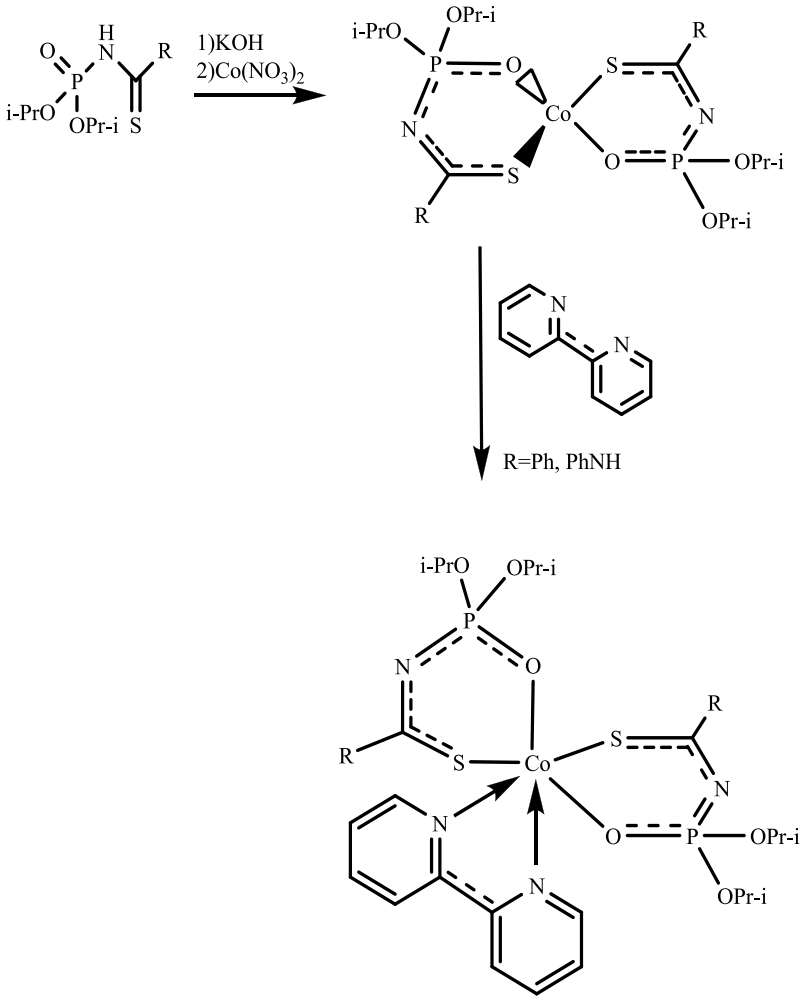


İsmail Yılmaz ve arkadaşları; 1,4-bis(karboksiliden fenoksi)bütan ve 2-aminotiyofenolün kondensasyonundan N,N′-bis(2-amino tiyofenol)-1,4-bis(karboksiliden fenoksi)bütanı sentezlemişlerdir. Sentezledikleri bu tiyo schiff bazı ligandının Co(II) kompleksini de elde etmişlerdir. IR, ^{1}H NMR ve Uv-vis spektrumları incelenmiştir. Ayrıca elektrokimyasal ve spektro elektrokimyasal özellikleri de siklik voltametri(CV) ile diferansiyel puls voltametri (DPV) yöntemleri kullanılarak değerlendirilmiştir. Co kompleksi, anodik dalgalara karşı iki iyi belirlenebilen geri dönüşümlü indirgenme yöntemi göstermiştir. Birinci ve ikinci indirgenme yöntemleri $E_{½}$=0.08 V ile $E_{½}$=-1.21 V potansiyelinde DMSO'da ve $E_{½}$=-1.24 V ile $E_{½}$=-1.32 V potansiyelinde CH_2Cl_2 içerisinde gözlenmiştir. DMSO'daki indirgenme potansiyeli

CH_2Cl_2 içerisindeki indirgenme potansiyeli ile karşılaştırıldığında; DMSO'daki potansiyelin negatif bölgeye doğru kaydığı gözlenmiştir [97].



Damir A. Safin ve arkadaşları; N-tiyoaçilamido(tiyo)fosfatlarla Co(II) kompleksleri üzerine çalışma yapmışlardır. Bunun için N-tiyoaçilamidofosfatlarının, $RC(S)NHP(O)(OPri)_2$, (**R**=Ph, PhNH, *p*-MeOPhNH, *p*-BrPHNH, *i*PrNH, *t*-BuNH, Et_2N, *c*-$C_5H_{10}N$, *c*-OC_4H_8N, *c*-$C_5H_{11}NH$) potasyum tuzlarıyla sulu etil alkolde Co(II) katyonlarının reaksiyonunu gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen bileşikler EIMS, IR, Uv-Vis spektroskopisi ve mikroanaliz ile incelenmişlerdir. $Co[PhC(S)NP(S)(OPri)_2]_2$ kompleksinin yapısı tek kristalinin X-ışınları kırınımı ile belirlenmiştir. Bileşiğin tek kristali *n*-hekzan ve diklorometan karışımında yavaş buharlaştırma metoduyla elde edilmiştir. Kristalin X-ray difraksiyon verileri kompleksin özel bir pozisyonda bulunduğunu göstermiştir. Kristal tipi prizma, kristal sistemi ise monoklinik olarak belirlenmiştir. (Monoklinik: $a\neq b\neq c$ ve $\alpha\neq 90^o$, $\beta,\gamma= 90^o$). IR spektrumunda anyonik formun P=O grubuna ait absorpsiyon bantları yaklaşık olarak 76 116 cm^{-1} e kaymıştır. N-tiyoaçilamidofosfat-anyonunda SCN kısmından ileri gelen titreşim ise 1504-1524 cm^{-1} de görülmüştür. R sübstitüentinin NH grubuna karşılık gelen titreşimi yalnızca tek bir sinyal olarak 3288-3320 cm^{-1} aralığındadır. Co(II) kompleklerinde şelat ünitesinin yapısı CH_2Cl_2 çözeltisinde UV spektroskopisiyle belirlenmiştir [98].


1)KOH
2)Co(NO3)2
R=Ph, PhNH

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

2-Aminotiyofenol (Riedel-de Haën), 2-hidroksi-1-naftaldehit(Fluka), Dimetil sülfoksit (Merck), N,N-dimetil formamid (Fluka), 1,2-dibromoetan (Merck), 1,4-dibromobütan (Merck), Kloroform (Riedel-de Haën), Diklor metan (Riedel-de Haën), Mutlak etanol (Riedel-de Haën), Metanol (Riedel-de Haën), CH_3CH_2ONa (Fluka), $Cu(CH_3COO)_2.H_2O$ (Fluka), $Co(CH_3COO)_2.4H_2O$ (Merck), $Ni(CH_3COO)_2.4H_2O$ (Fluka), $PdCl_2$ (Sigma).

3.2. Kullanılan Cihazlar:

1. FTIR-ATR (Perkin Elmer Spectrum 100), Dicle Üniversitesi Eğitim Fak. Kimya Eğitimi Bölümü.

2. UV-Visible Spektrometresi (Perkin Elmer Lambda 25), Dicle Üniversitesi Eğitim Fak. Kimya Eğitimi Bölümü.

3. Elementel Analiz Cihazı (Leco CHNS-O 932), (Leco CHNS-932) Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fak. Kimya Bölümü.

4. ^{1}H-NMR Spektrometresi (Bruker AV-400) Dicle Üniversitesi Fen-Edebiyat Fak. Kimya Bölümü.

5. Manyetik Süsseptibilite Cihazı (Sherwood Scientific Magnetic Succeptibility Balance MK1), Dicle Üniversitesi Eğitim Fak. Kimya Eğitimi Bölümü.

6. Diferansiyel Termal Analiz Cihazı (Shimadzu DTG-60 AH), Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fak. Kimya Bölümü.

7. Termogravimetrik Analiz Cihazı (Shimadzu DSC 60 A), Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fak. Kimya Bölümü.

8. Erime noktası tayin cihazı (Barnstead Electrothermal 9100), Dicle

Üniversitesi Eğitim Fak. Kimya Eğitimi Bölümü.

9. Etüv (Binder), Dicle Üniversitesi Eğitim Fak. Kimya Eğitimi Bölümü.

10. Su trompu

11. Isıtma için; yağ banyosu, manyetik ısıtıcı ve karıştırıcılar

12. Elektronik terazi (Gec Avery)

13. Kütle Spektrometresi (TUBİTAK-ATAL'da gerçekleştirilmiştir.

14. Diyot Oluşturmada Kullanılan Cihazlar (Ultrasonic Banyo, Vakum Cihazı(Vaksis Handy PVD), Tavlama Fırını)

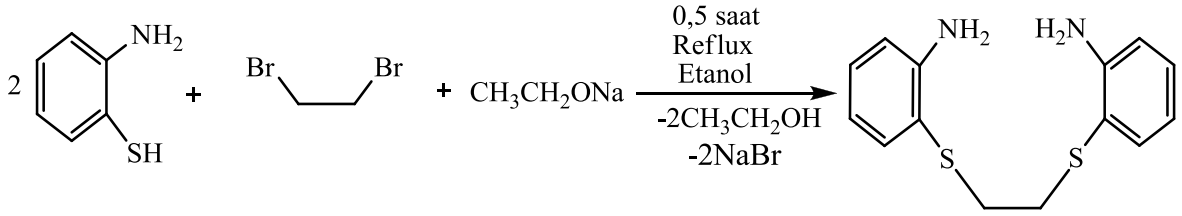
3.3. Metod

Elde edile tiyo Schiff bazlarının ve komplekslerinin sentezi, katalitik çalışmaları (Suzuki Reaksiyonu), elektrokimyasal davranışları ve bunlardan diyot oluşturma yöntemi aşağıda gösterilmiştir.

4. DENEYSEL KISIM VE BULGULAR

4.1. L^1 Sentezi (1,2-Bis(2-amino tiyofenol) Etan Sentezi

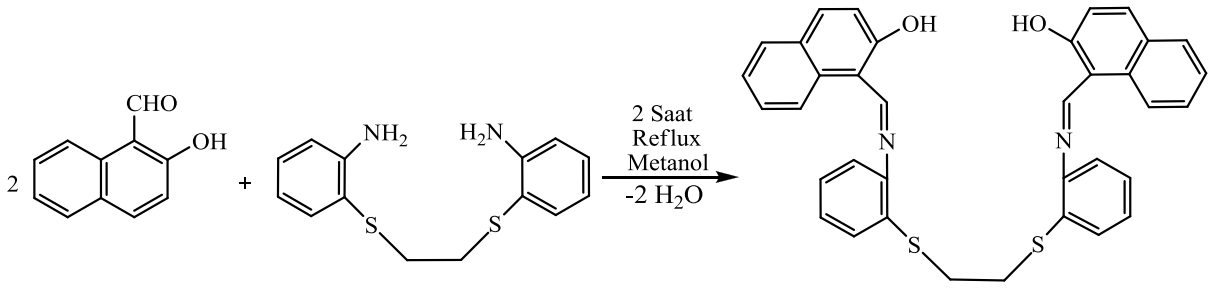
0,50 g (0,004 mol) 2-Amino tiyofenol ile 0,14 g (0,002 mol) sodyum etilat 250 mL' lik iki boyunlu bir balona aktarılır. Üzerine 30 mL mutlak etanol ilave edilip geri soğutucu altında 15 dakika kadar manyetik karıştırıcı ile 50 °C'de karıştırılır. Daha sonra 0,37 g (0,002 mol) 1,2- dibromo etan 10 ml etanol ile karıştırılıp yarım saat boyunca damla damla ilave edilir. İlave işlemi bittikten sonra reaksiyon 30 dakika daha sürdürüldü. Sonra düzenek sökülüp ürün oda sıcaklığına soğutulur. Soğuyan ürün 500 ml' lik bir behere alınıp içerisine 300 ml saf su ilave edilir ve bir gece dolapta bekletilir. Oluşan çökelek vakumda süzülüp saf su ile yıkandı ve etanolda kristallendirilir. Verim: 0.24g % 45. Renk: Açık sarı. E.N: 75°C. M_A: 276 g/mol.



Şekil 4. 1 1,2-Bis(2-amino tiyofenol)etan Sentezi

4.2. N,N′-Bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,2-Bis(2-amino tiyofenol)etan Sentezi (L^1)

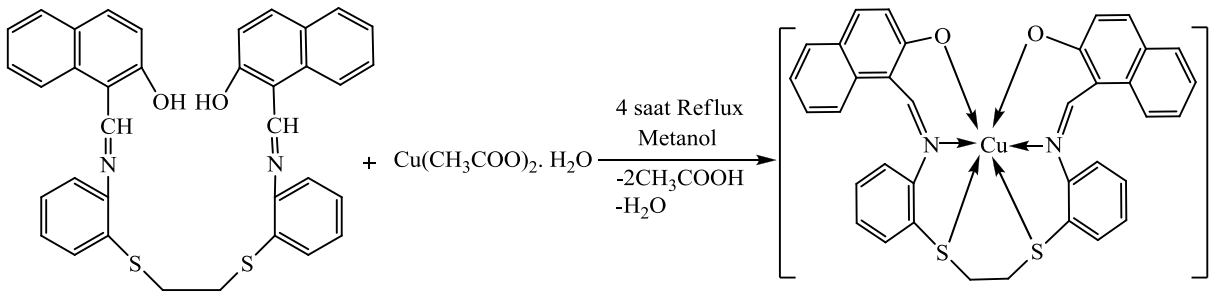
0,35 g (0,002 mol) 2-Hidroksi-1-naftaldehit 40 mL metanolde çözülür ve iki boyunlu bir balona alınır. Daha sonra 0,27 g (0,001 mol) 1,2-bis(2-amino tiyofenol) etan metanolde çözülüp denge basınçlı bir damlatma hunisi yardımıyla damla damla ilave edilir. Damlatma işlemi bittikten sonra 100 °C'de 4-5 saat kadar reaksiyona devam edilir. Daha sonra oluşan ürün vakumda süzülüp saf su ve metanol ile yıkanır. Kloroformda kristallendirilir. Verim: 1,50 g (% 65) Renk: Sarı, E.N: 216-218°C. IR(cm^{-1}): 3054 ν(Ar-CH), 1553 ν(Ar-C=C), 1621 ν(C=N), 1243 ν(Ar-O), 755-743 ν(C-S), 1584 ν(Alif-CH). ^{1}H NMR(ppm, DMSO-d_6): δ=8.6 (C**H**=N), δ=15.04 (Ar-O**H**) δ=7.1 (d, J=8.8 Hz), δ=7.2 (t, J=8.2), δ=7.4 (q, J=8 Hz), δ=7.6, δ=7.8 (d, J=8 Hz), δ=8.0 (d, J=9.2 Hz) (Ar-**H**). m/z: 581 gözlenen pik [(L^1)-3H] (M_A: 584 g/mol). UV-vis(nm): λ_1=257, λ_2=269, λ_3=327, λ_4=392 (çözücü DMF). Elemental Analiz: Deneysel (Teorik) %C 74.46 (74.41), %H 4.90 (4.79) %N 4.67 (4.78) %S 11.88 (10.95)



Şekil 4. 2 N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,2-bis(2-amino tiyofenol)etan Sentezi

4.3. N,N′-Bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,2-bis(2-amino tiyofenol)etan Cu(II) Kompleksinin Sentezi (Cu-L^1)

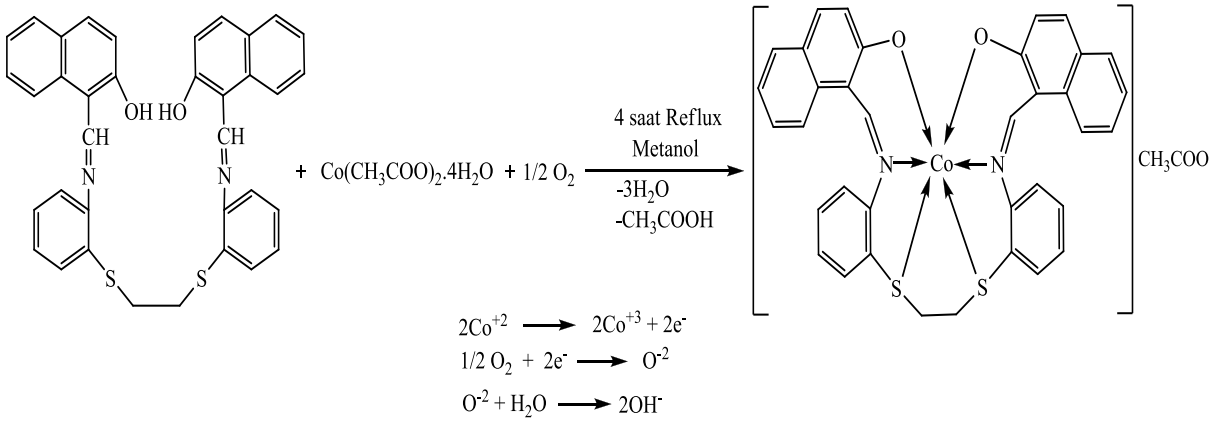
250 mL' lik ik boyunlu bir balonda 0,584 g (0,001 mol) N,N'-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,2-bis(2-amino tiyofenol) etan, 40 mL CH_2Cl_2-$CHCl_3$ (1:1) karışımında çözüldü. Sonra bu çözeltiye 20 mL mutlak alkolde çözülmüş 0,19 g (0,001 mol) $Cu(CH_3COO)_2.H_2O$ damla damla ilave edildi. İlave işlemi bittikten sonra reaksiyon 100 °C'de 4 saat kadar daha sürdürüldü. Daha sonra düzenek söküldü ve oluşan madde 250 ml'lik bir behere alındı. Daha sonra hacim yarıya düşürülür ve 2-3 gün dışarıda bekletilerek çökmenin tamamlanması sağlanır. Çöken ürün vakumda süzülür. Sonra kloroform ve metanolle yıkanır, havada kurutulur. Verim: 0,15 g (%23) Renk: Koyu yeşil, E.N: 295-298°C. IR(cm^{-1}): 3060 ν(Ar-CH), 1573 ν(Alif-CH), 1535 ν(Ar-C=C), 719 ν(C-S), 1614 ν(C=N), 1182 ν(Ar-O), 552 ν(Cu-N), 456 ν(Cu-O), 326 ν(Cu-S) m/z: 646 gözlenen pik $[(Cu)L^1]$ (M_A: 646 g/mol). UV-vis(nm): (λ_1=266, λ_2=271) λ_3=342, λ_4=426, λ_5=445 (çözücü DMF). Elemental Analiz: Deneysel (Teorik) %C 57.01 (56.46), %H 3.69 (4.69), %N 3.32 (3.65), %S 8.97 (8.35). Λ=4 $\Omega^{-1}.mol^{-1}.cm^2$. μ_{eff}=Paramanyetik.



Şekil 4. 3 N,N′-Bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,2-bis(2-amino tiyofenol)etan Cu(II) Kompleksinin Sentezi

4.4. N,N′-Bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,2-bis(2-amino tiyofenol)etan Co(II) Kompleksinin Sentezi (Co-L^1)

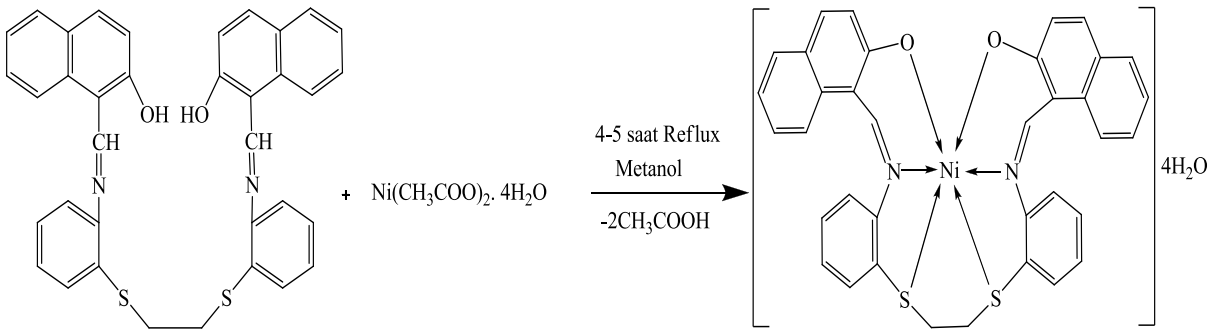
250 mL' lik iki boyunlu bir balonda 0,584 g (0,001 mol) N,N'-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,2-bis(2-amino tiyofenol) etan, 40 mL CH_2Cl_2-$CHCl_3$ (1:1) karışımında çözüldü. Sonra bu çözeltiye 20 ml mutlak alkolde çözülmüş 0,25 gr (0,001 mol) $Co(CH_3COO)_2.4H_2O$ damla damla ilave edildi. İlave işlemi bittikten sonra reaksiyon 100 °C'de 4-5 saat kadar daha sürdürüldü. Daha sonra düzenek söküldü ve oluşan madde 250 ml'lik bir behere alındı. Daha sonra hacim yarıya düşürülür ve 2-3 gün dışarıda bekletilerek çökmenin tamamlanması sağlanır. Çöken ürün vakumda süzülür. Sonra kloroform ve metanolle yıkanır, havada kurutulur. Verim: 0,25 g (% 40) Renk: Kahverengi, E.N:>300 °C. IR(cm^{-1}): 3057 ν(Ar-CH), 1532 ν(Ar-C=C), 1614-1600 ν(C=N), 1568 $\nu_{as}(CH_3COO)$, 1368 $\nu_s(CH_3COO)$, 1180 ν(Ar-O), 733 ν(C-S), 569 ν(Co-N), 504 ν(Co-O), 328 ν(Co-S). ^{1}H NMR(ppm, DMSO-d_6): δ=8.4 (C**H**=N), δ=6.9, δ=7.1 (t, J=7.4 Hz), δ=7.3, δ=7.4 (t, J=7.6 Hz), δ=7.5 (q, J=8.7 Hz), δ=7.6 (t, J=7.2 Hz), δ=7.8 (q, J=7.2 Hz), δ=8.1 (d, J=8.8 Hz), δ=8.2 (d, J=8.4 Hz) (Ar-**H**), δ=2.7 (S-C**H**$_2$). m/z: 627.5 gözlenen pik [(Co)L^1-(CH_2)-(AcO)] (M_A: 700 g/mol). UV-vis(nm): λ_1=162, λ_2=272, λ_3=424 (çözücü DMF). Elemental Analiz: Deneysel (Teorik) %C 63.23 (65.13), %H 4.26 (4.17), %N 5.03 (4.13), %S 8.14 (9.15) Λ=17 $\Omega^{-1}.mol^{-1}.cm^2$. μ_{eff}=Diamanyetik.



Şekil 4. 4 N,N′-Bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,2-bis(2-amino tiyofenol)etan Co(II) Kompleksinin Sentezi ile Co^{+2}'nin Co^{+3}'e Yükseltgenme Reaksiyonu

4.5. N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,2-bis(2-amino tiyofenol)etan Ni(II) Kompleksinin Sentezi (Ni-L^1)

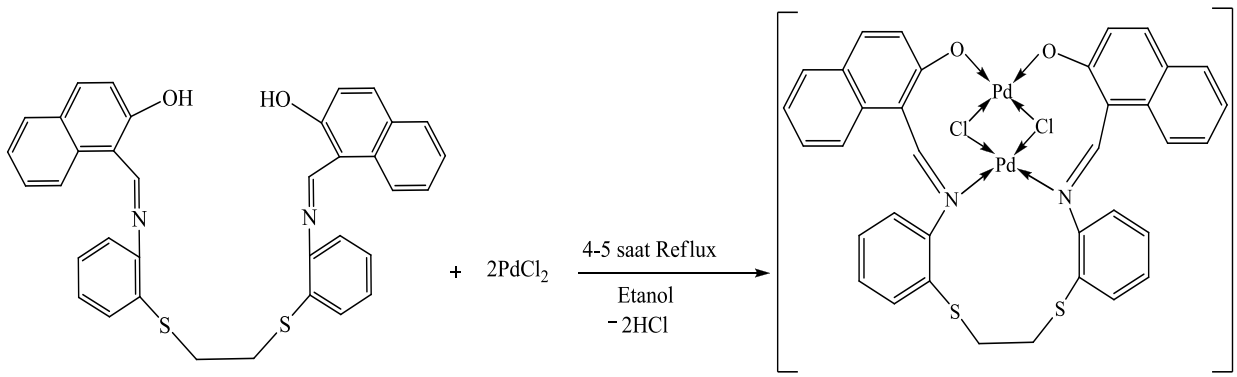
250 mL' lik iki boyunlu bir balonda 0,584 g (0,001 mol) N,N'-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,2-bis(2-amino tiyofenol) etan, 40 mL CH_2Cl_2-$CHCl_3$ (1:1) karışımında çözüldü. Sonra bu çözeltiye 20 ml mutlak etanolde çözülmüş 0,248 g (0,001 mol) $Ni(CH_3COO)_2.4H_2O$ damla damla ilave edildi. İlave işlemi bittikten sonra reaksiyon 100 °C'de 4-5 saat kadar daha sürdürüldü. Daha sonra düzenek söküldü ve oluşan madde 250 ml'lik bir behere alındı. Daha sonra hacim yarıya düşürülür ve 2-3 gün bekletilerek çökmenin tamamlanması sağlanır. Çöken ürün vakumda süzülür. Sonra kloroform ve metanolle yıkanır, havada kurutulur. Verim:0,13 g (%20) Renk: Koyu Kahverengi, E.N: >300 °C. IR(cm^{-1}): 3039 ν(Ar-CH), 1449 ν(Ar-C=C) , 1614 νC=N), 1176 ν(Ar-O), 736 ν(C-S), 562 ν(Ni-N), 414 ν(Ni-O), 376 ν(Ni-S). m/z:715.5 gözlenen pik $[(Ni)L^1].4H_2O$ (M_A:715 g/mol). UV-vis(nm): λ_1=273, λ_2=340, λ_3=430, λ_4=480 (çözücü DMF). Elemental Analiz: Deneysel (Teorik) %C 61.27 (60.38), %H 3.47 (4.70), %N 3.78 (3.91), %S 8.34 (8.94). Λ=2 $\Omega^{-1}.mol^{-1}.cm^2$. μ_{eff}=Paramanyetik.



Şekil 4. 5 N,N′-Bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,2-bis(2-amino tiyofenol)etan Ni(II) Kompleksinin Sentezi

4.6. N,N′-Bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,2-bis(2-amino tiyofenol)etan Pd(II) Kompleksinin Sentezi (Pd-L^1)

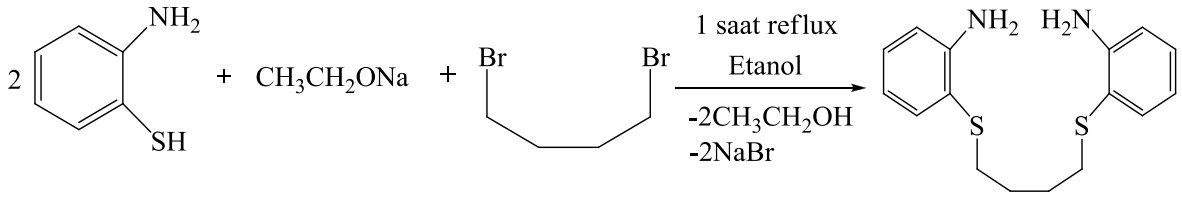
250 mL' lik iki boyunlu bir balonda 0,584 g (0,001 mol) N,N'-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,2-bis(2-amino tiyofenol) etan, 40 ml CH_2Cl_2-$CHCl_3$ (1:1) karışımında çözüldü. Sonra bu çözeltiye 15 mL mutlak etanol ve 5 ml DMF' de çözülmüş 0,17 g (0,001 mol) $PdCl_2$ damla damla ilave edildi. İlave işlemi bittikten sonra reaksiyon 4-5 saat kadar daha sürdürüldü. Daha sonra düzenek söküldü ve oluşan madde 250 ml'lik bir behere alındı. Daha sonra hacim yarıya düşürülür ve 2 gün dışarıda bekletilerek çökmenin tamamlanması sağlanır. Çöken ürün vakumda süzülür. Sonra kloroform ve metanolle yıkanır, havada kurutulur. Verim: 0,24 g (%27)Renk: Kahverengi, E.N: >300 °C. IR(cm^{-1}): 3050 ν(Ar-CH) , 1568 ν(Ar-C=C), 1600 ν(C=N), 1180 ν(Ar-O), 744 ν(C-S), 567 ν(Pd-N), 433 ν(Pd-O), 255 ν(Pd-Cl). ^{1}H NMR(ppm, DMSO-d_6)): δ=8.3 (C**H**=N), δ=6.9-8.3 (Ar-**H**), δ=2.0 (S-C**H$_2$**). m/z: 841.2 gözlenen pik [$(Pd)_2L^1Cl_2$-(CH_2CH_2)+3H] (M_A: 866 g/mol). UV-vis(nm): λ_1=259, λ_2=270, λ_3=319 (çözücü DMF). Elemental Analiz: Deneysel (Teorik) %C 46.31 (49.0), %H 3.571 (3.0), %N 3.87 (3.23), %S 14.21 (7.40). Λ=20 $\Omega^{-1}.mol^{-1}.cm^2$. μ_{eff}=Diamanyetik.



Şekil 4. 6 N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,2-bis(2-amino tiyofenol)etan Pd(II) Kompleksinin Sentezi

4.7. 1,4-Bis(2-amino tiyofenol)bütan Sentezi

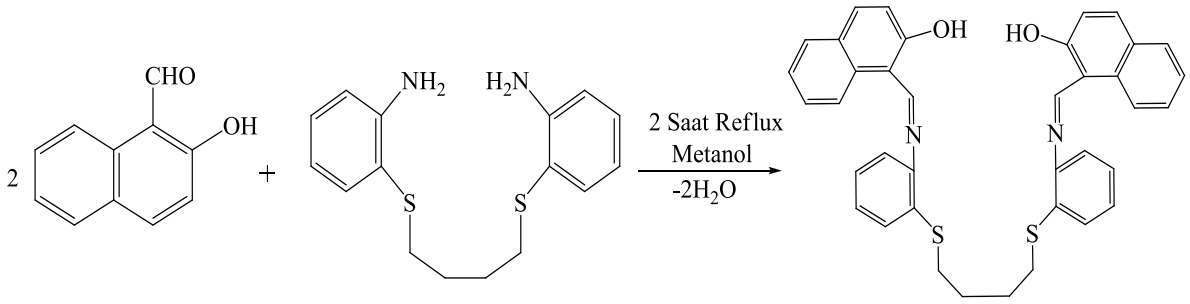
25,1 g (0,1 mol) 2-amino tiyofenol ile 7 g (0,1 mol) sodyum etilat 250 mL' lik iki boyunlu bir balona aktarılır. Üzerine 60 mL mutlak etanol ilave edilip geri soğutucu altında 15-20 dakika kadar manyetik karıştırıcı ile karıştırılır. Daha sonra 21,5 g (0,1 mol) 1,4-dibromo bütan 20 mL etanol ile karıştırılıp yarım saat boyunca damla damla ilave edilir. İlave işlemi bittikten sonra reaksiyon 60 dakika daha sürdürülür. Sonra düzenek sökülüp oluşan maddenin çözücüsü evaporatör yardımıyla uçurulur. Balonda kalan madde mutlak etanol ile çözülerek alınıp 300 mL' lik bir behere alınır ve üzerine yaklaşık 30-40 mL dietil eter ilave edilir ve bir gece soğukta bekletilir. Oluşan çökelek vakumda süzülüp etanolde kristallendirilir. Verim: 0,36 g (% 60). Renk:Açık sarı. E.N: 240-242 °C. M_A: 304 g/mol.



Şekil 4. 7 1,4-Bis(2-amino tiyofenol)bütan Sentezi

4.8. N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,4-bis(2-amino tiyofenol)bütan'ın Sentezi (L^2)

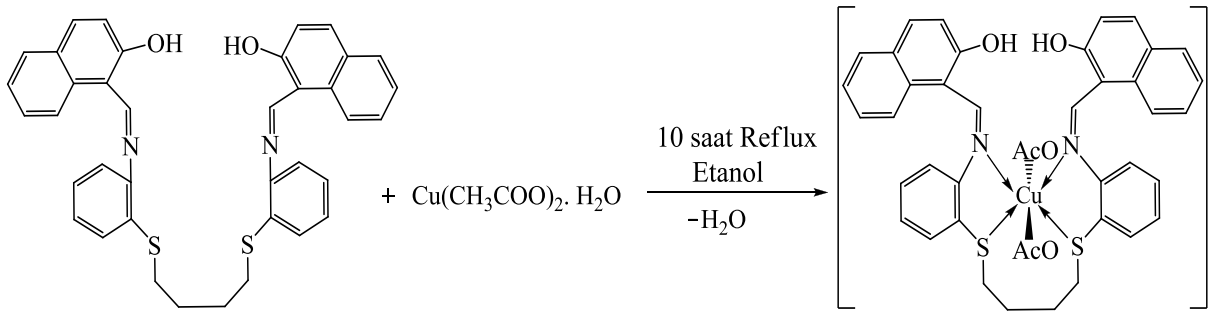
0,35 g (0,002 mol) 2-hidroksi-1-naftaldehit 40 mL metanolde çözülür ve iki boyunlu bir balona alınır. Daha sonra 0,304 g (0,001 mol) 1,4-bis(2-amino tiyofenol) bütan, 10 mL etanol ve 5 mL DMF karışımında çözülüp denge basınçlı bir damlatma hunisi yardımıyla damla damla ilave edilir. Damlatma işlemi bittikten sonra 125 °C'de 3 saat kadar daha reaksiyona devam edilir. Daha sonra oluşan ürün vakumda süzülüp saf su ve metanol ile yıkanır. Kloroformda kristallendirilir. Verim: 2,44 g (%40) Renk: Koyu Sarı. E.N: 181-183 °C. IR(cm^{-1}): 3060 ν(Ar-CH), 2917 ν(Alif-CH), 1583 ν(Ar-C=C), 1620 ν(C=N), 1243 ν(Ar-O), 740 ν(C-S). ^{1}H NMR(ppm, DMSO-d_6): δ=8,5 (C**H**=N), δ=15.31 (Ar-O**H**), δ=7.2 (d, J=7.6 Hz), δ=7.3, δ=7.4 (d, J=7.6 Hz), δ=7.5 (t, J=7.8 Hz), δ=7.7 (d, J=8 Hz), δ=7.8 (d, J=8 Hz), δ=7.9 (d, J=9.2 Hz) (Ar-**H**), δ=3.0 (S-C**H$_2$**), δ=1.7 (-C**H$_2$**-CH_2). m/z: 613.1 gözlenen pik [(L^2)] (M_A: 612 g/mol). UV-vis(nm): λ_1=270, λ_2=319, λ_3=394 çözücü DMF). Elemental Analiz: Deneysel (Teorik) %C 74.79 (74.41), %H 5.64 (5.22), %N 4.468 (4.56), %S 11.25 (10.44).



Şekil 4. 8 N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,4-bis(2-amino tiyofenol)bütan Sentezi

4.9. N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,4-bis(2-amino tiyofenol)bütan Cu(II) Sentezi (Cu-L^2)

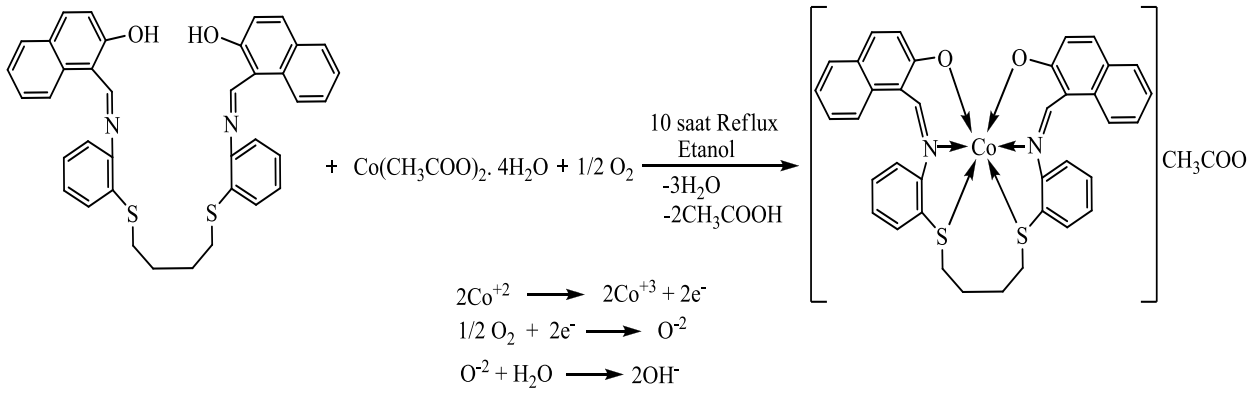
250 mL' lik ik boyunlu bir balonda 0,612 g (0,001 mol) N,N'-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,4-bis(2-amino tiyofenol) bütan, 30 mL $CHCl_3$ içerisinde çözüldü. Sonra bu çözeltiye 20 mL mutlak alkolde çözülmüş 0,19 g (0,001 mol) $Cu(CH_3COO)_2.H_2O$ damla damla ilave edildi. İlave işlemi bittikten sonra reaksiyon 10 saat kadar daha sürdürüldü. Daha sonra düzenek söküldü ve oluşan madde 250 mL'lik bir behere alındı. Daha sonra hacim yarıya düşürülür ve 2-3 gün dışarıda bekletilerek çökmenin tamamlanması sağlanır. Çöken ürün vakumda süzülür. Sonra kloroform ve etanolle yıkanır, havada kurutulur. Verim: 0,60 g (%90) Renk: Koyu yeşil, E.N: 242-244 °C. IR(cm^{-1}): 3049 ν(Ar-CH), 1531 ν(Ar-C=C), 1599 ν(C=N), 1357 $\nu_s(CH_3COO)$, 1569 $\nu_{as}(CH_3COO)$, 738 ν(C-S), 566 ν(Cu-N), 500 ν(Cu-O), 366 ν(Cu-S). m/z: 803.4 gözlenen pik [(Cu)$L^2(AcO)_2$+6H] (M_A:794 g/mol). UV-vis(nm): λ_1=269, λ_2=320 (çözücü DMF). Elemental Analiz: Deneysel (Teorik) %C 64.44 (64.06), %H 4.47 (4.77), %N 3.72 (3.93), %S 8.53 (8.90). Λ=16 $\Omega^{-1}.mol^{-1}.cm^2$ μ_{eff}=Paramanyetik.



Şekil 4. 9 N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,4-bis(2-amino tiyofenol)bütan Cu(II) Sentezi

4.10. N,N′-bis (2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,4-bis(2-amino tiyofenol)bütan Co (II) Kompleksinin Sentezi (Co-L^2)

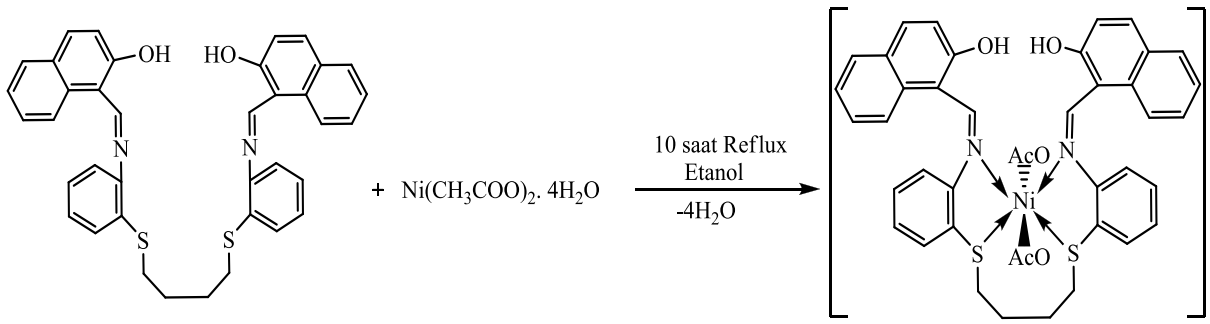
250 mL' lik ik boyunlu bir balonda 0,612 g (0,001 mol) N,N'-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,4-bis(2-amino tiyofenol) bütan, 30 mL $CHCl_3$ içerisinde çözüldü. Sonra bu çözeltiye 20 mL mutlak alkolde çözülmüş 0,24 g (0,001 mol) $Co(CH_3COO)_2.4H_2O$ damla damla ilave edildi. İlave işlemi bittikten sonra reaksiyon 10 saat kadar daha sürdürüldü. Daha sonra düzenek söküldü ve oluşan madde 250 mL'lik bir behere alındı. Daha sonra hacim yarıya düşürülür ve 3 gün bekletilerek çökmenin tamamlanması sağlanır. Çöken ürün vakumda süzülür. Sonra kloroform ve etanolle yıkanır, havada kurutulur. Verim:0,26 g (% 36) Renk:Kahverengi, E.N: 205-210 °C. IR(cm^{-1}): 3049 ν(Ar-CH), 2927 ν(Alif-CH), 1531 ν(Ar-C=C), 1613 ν(C=N), 1564 $\nu_{as}(CH_3COO)$, 1361 $\nu_s(CH_3COO)$, 1211 ν(Ar-O), 747 ν(C-S), 566 ν(Co-N), 495 ν(Co-O), 356 ν(Co-S). m/z:717 gözlenen pik [[Co(L^2)]CH_3COO-11H]. (M_A:728 g/mol). UV-vis(nm): λ_1=272, λ_2=424 (çözücü DMF). Elemental Analiz: Deneysel (Teorik) %C 58.44 (65.93), %H 4.26 (4.53), %N 3.25 (3.84), %S 6.86 (7.70). Λ=2 $\Omega^{-1}.mol^{-1}.cm^2$. μ_{eff}=Paramanyetik.



Şekil 4. 10 N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,4-bis(2-amino tiyofenol)bütan Co(II) Kompleksinin Sentezi ile Co^{+2}'nin Co^{+3}'e Yükseltgenme Reaksiyonu

4.11. N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,4-bis(2-amino tiyofenol)bütan Ni(II) Kompleksinin Sentezi (Ni-L^2)

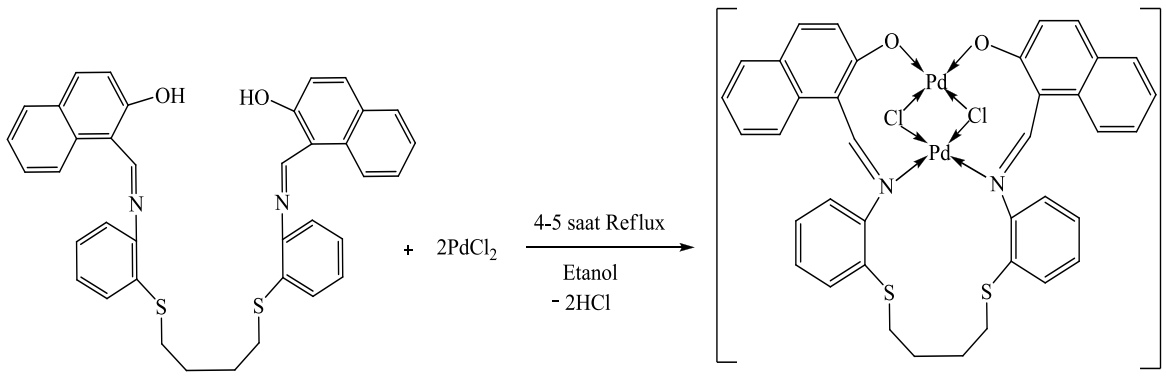
250 mL'lik ik boyunlu bir balonda 0,612 g (0,001 mol) N,N'-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,4-bis(2-amino tiyofenol) bütan, 30 ml $CHCl_3$ içerisinde çözüldü. Sonra bu çözeltiye 20 mL mutlak alkolde çözülmüş 0,248 g (0,001 mol) $Ni(CH_3COO)_2.4H_2O$ damla damla ilave edildi. İlave işlemi bittikten sonra reaksiyon 10 saat kadar daha sürdürüldü. Daha sonra düzenek söküldü ve oluşan madde 250 mL'lik bir behere alındı. Daha sonra hacim yarıya düşürülür ve 2-3 gün dışarıda bekletilerek çökmenin tamamlanması sağlanır. Çöken ürün vakumda süzülür. Sonra kloroform ve etanolle yıkanır, havada kurutulur. Verim: 0,22 g (% 28) Renk: Kahverengi, E.N: 205-210 °C. IR(cm^{-1}): 3053 ν(Ar-CH), 2928 ν(Alif-CH), 1530 ν(Ar-C=C), 1600 ν(C=N), 1210 ν(Ar-O), 1357 $\nu_s(CH_3COO)$, 1571 $\nu_{as}(CH_3COO)$, 745 ν(C-S), 566 ν(Ni-N), 495 ν(Ni-O), 448 ν(Ni-S). m/z: 771 gözlenen pik [Ni(L^2)$(AcO)_2$-(OH)-H] (M_A:789 g/mol). UV-vis(nm): λ_1=281, λ_2=333, λ_3=463 (çözücü DMF). Elemental Analiz: Deneysel (Teorik) %C 60.05 (63.7), %H 3.83 (4.80), %N 3.28 (3.54), %S 6.80 (7.10). Λ=2 $\Omega^{-1}.mol^{-1}.cm^2$. μ_{eff}=Paramanyetik.



Şekil 4. 11 N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,4-bis(2-amino tiyofenol) bütan Ni(II) Kompleksinin Sentezi

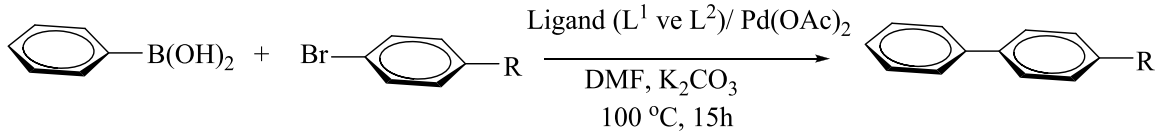
4.12. N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,4-bis(2-amino tiyofenol)bütan Pd(II) Kompleksinin Sentezi (Pd-L^2)

250 mL' lik ik boyunlu bir balonda 0,612 g (0,001 mol) N,N'-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,4-bis(2-amino tiyofenol) bütan, 30 mL $CHCl_3$ içerisinde çözüldü. Sonra bu çözeltiye 15 mL mutlak alkol ve 5 mL dimetil formamit (DMF) karışımında çözülmüş 0,177 g (0,001 mol) $PdCl_2$ damla damla ilave edildi. İlave işlemi bittikten sonra reaksiyon 10 saat kadar daha sürdürüldü. Daha sonra düzenek söküldü ve oluşan madde 250 mL'lik bir behere alındı. Daha sonra hacim yarıya düşürülür ve 3 gün dışarıda bekletilerek çökmenin tamamlanması sağlanır. Çöken ürün vakumda süzülür. Sonra kloroform ve etanolle yıkanır, havada kurutulur. Verim: 0,10 g (%12) Renk: Kiremit Kırmızısı E.N:370-372 °C. IR(cm^{-1}): 3058 ν(Ar-CH), 2922 ν(Alif-CH), 1532 ν(Ar-C=C), 1600 ν(C=N), 1184 ν(Ar-O), 746 ν(C-S), 566 ν(Pd-N), 255 ν(Pd-Cl). ^{1}H NMR(ppm, DMSO-d_6): δ=8.5 (C**H**=N), δ=6.9 (t, J=7.2 Hz), δ=7.2, δ=7.3 (q, J=6 Hz), δ=7.4 (q, J=8 Hz), δ=7.6, δ=7.8, δ=8.3 (d, J=8.4 Hz) (Ar-**H**), δ=3,2 (S-C**H$_2$**), δ=1,2 (-C**H$_2$**-CH_2). m/z: 899 gözlenen pik [$Pd_2(L^2)Cl_2$+4H] (M_A: 895 g/mol). UV-vis(nm): λ_1=328, λ_2=381, λ_3=446 (çözücü DMF). Elemental Analiz: Deneysel (Teorik) %C 51.07 (50.92), %H 3.38 (4.46), %N 3.73 (3.12), %S 9.08 (7.15). Λ= 6 $\Omega^{-1}.mol^{-1}.cm^2$. μ_{eff}=Diamanyetik.



Şekil 4. 12 N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,4-bis(2-amino tiyofenol)bütan Pd(II) Kompleksinin Sentezi

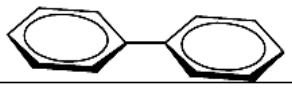
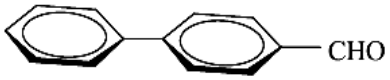
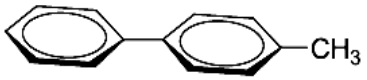
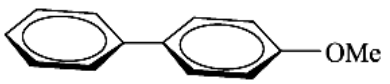
4.13. SUZUKİ EŞLEŞME TEPKİMESİ



Şekil 4. 13 Suzuki Eşleşme Reaksiyonunu

Ligand (% 1.5 mmol) ile $Pd(OAc)_2$ (% 1.5 mmol), aril bromür (1,0 mmol), fenilboronik asit (1,5 mmol), K_2CO_3 (2,0 mmol) ve DMF (3 mL) Schlenk tüpe argon gazı altında eklendi. Karışım 100 ^oC'de 15 saat ısıtıldı. Deney sonunda karışım oda sıcaklığına soğutularak etil asetat ile ekstrakte edildi. Çözelti deriştirilerek silikajel üzerinden flash kromatografisi (etil asetat 1 mL/hegzan 5 mL) ile saflaştırıldı ve gaz kromatografisi ile kontrol edildi.

Tablo 4. 1 Suzuki Eşleşme Reaksiyonları Sonunda Elde Edilen Sonuçlar ve Verimleri

Giriş Maddesi	Ligand	R	Ürün	Verim (%)
1	L^2	H		47
2	L^1	H		37
3	L^2	$COCH_3$		83
4	L^1	$COCH_3$		78
5	L^2	CHO		83
6	L^1	CHO		81
7	L^2	CH_3		30
8	L^1	CH_3		56
9	L^2	OMe		35
10	L^1	OMe		32

4.14. LİGANDLARIN (L_1-L_2) ve L_1-Cu KOMPLEKSİNİN ELEKTROKİMYASAL ÇALIŞMALARI

Elektrokimyasal çalışmalar bilgisayar kontrollü Princeton Applied Research (PAR) Model 2263 potansiyostat cihazı ile yapılmıştır. BAS model üç elektrotlu hücre kullanılarak dimetilsulfoksit (DMSO) içinde destek elektrolit, n-tetrabütil amonyum perklorat (TBAP) varlığında ölçümler alınmıştır. 2 mm yarıçapında platin disk elektrot çalışma elektrodu olarak kullanılırken, yardımcı elektrot olarak platin tel, referans elektrot olarak da Ag/AgCI (3,5 M KCl) elektrot kullanılmıştır. Referans elektrot, çözeltiden solvent destekli elektrolit karışımı içeren cam köprüsü yardımı ile ayrılmıştır. Ferrosen/ferrosenyum çifti (Fc/Fc^+) dahili standart olarak kullanılmıştır ancak çalışmadaki tüm potansiyeller Ag/AgCI referans elektroduna göre alınmıştır. Ölçümler öncesinde ligand ve metal komplekslerini içeren çözeltiler yüksek saflıktaki azot gazı ile oksijenden tamamen arındırılmıştır. Bu sayede çözeltinin havadan etkilenmesi önlenmiştir.

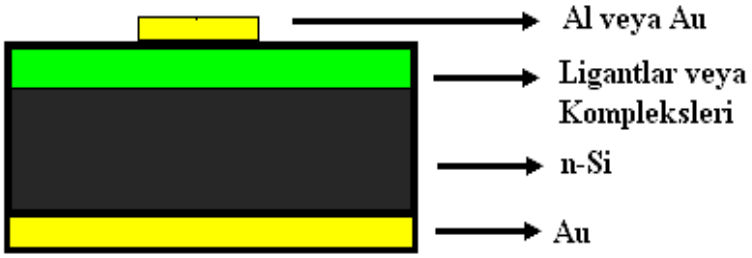
4.15. DİYOTLARIN OLUŞTURULMASI

Bu tezde (100) yönelime sahip ve 1-10 Ωcm özdirence sahip n-tipi Si yarıiletkenleri kullanılmıştır. Diyot yapımında iyi netice alınabilmesi için, kullanılacak numunenin yüzeyinin organik ve mekanik kirlerden arınmış olması gerekir. Bunun için bizim kullandığımız numunenin yüzey parlatılması fabrikasyon olarak yapıldığı da dikkate alınarak, mekanik olarak parlatılmaya gerek kalmaksızın hemen kimyasal temizleme işlemi yapıldı. Önce n-Si yarıiletken trikloroetilen içinde 5 dakika kaynatılmış ve ardından dakika ultrasonik titreşimde aseton ve izopropanol içinde 5 er dakika yıkanmıştır. Böylelikle yüzeydeki organik kirler temizlenmiştir. Bu işlemlerin her basamağında yarıiletken 18 M Ω saf su ile yıkanmıştır. Organik bileşiklerden arındırılan yarıiletkenin yüzeyinde oluşan doğal oksit tabakanın uzaklaştırılabilmesi için, n-Si yarıiletkeni 30 sn HF (1:10) içine daldırılmıştır ve saf sudan geçirilmiştir. Ardından yarıiletken azot ortamında hızlıca kurutulmuş ve arka omik kontakların yapılması için vakum odasına yerleştirilmiştir. Düşük basınç ve argon ortamında saçtırma yöntemi (Sputtering) ile 250 nm Au arka kontak

oluşturulmuştur. Omik kontak elde etmek için gerekli olan tavlama işlemi için yapı 450 ^{o}C'de, 15 dakika, içinden azot geçen fırında tutulmuştur. Elde edilen yapı 1cmx1cm boyutlarında kesilmiştir. Kompleks ve ligandların ince filmlerinin oluşturulmasında önce yarıiletken yüzeyler 30 sn HF (1:10) içine daldırılmıştır ve saf sudan geçirilmiş ve azot ortamında hızlıca kurutulmuş. Daha önce hazırlanmış 10^{-3} M kompleks ve ligand çözeltileri kullanılarak daldırma (deep coating) yöntemi ile ince filmleri oluşturulmuştur. Kompleks ve ligandlarla diyot oluşturmak için L^1 ve komplekleri ve L^2 ve komplekleri ile oluşturulan yapılar ayrı ayrı vakum ortamına alındı. 10^{-6} Torr'da L^1 ve komplekleri ile elde edilen yapılar üzerine 300nm kalınlığında Al ve L^2 ve komplekleri ile oluşturulan yapılar üzerine 300nm kalınlığında Au buharlaştırılarak aşağıda belirtilen diyotlar oluşturuldu.

Al/L^1 /n-Si/Au	Au/L^2 /n-Si/Au
Al/L^1-Pd /n-Si/Au	Au/L^2-Pd /n-Si/Au
Al/L^1-Co /n-Si/Au	Au/L^2-Co /n-Si/Au
Al/L^1-Ni /n-Si/Au	Au/L^2-Ni /n-Si/Au

Elde edilen yapıların şematik gösterimi Şekil 4.14'te gösterilmiştir.

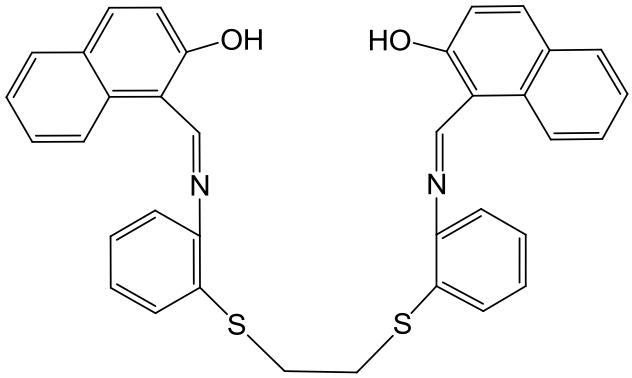


Şekil 4. 14 Elde edilen diyotların şematik gösterimi

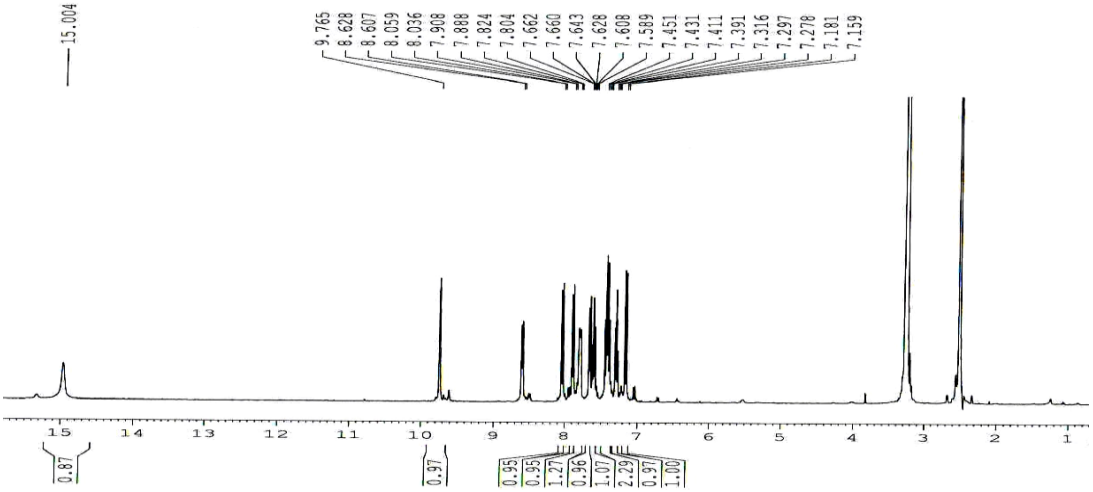
Elde edilen yapıların elektriksel özellikleri karanlıkta Keithley 617 Elektrometre kullanarak ölçülmüştür.

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

5.1. L^1 İÇİN SPEKTROSKOPİK SONUÇLAR ve YORUMLAR

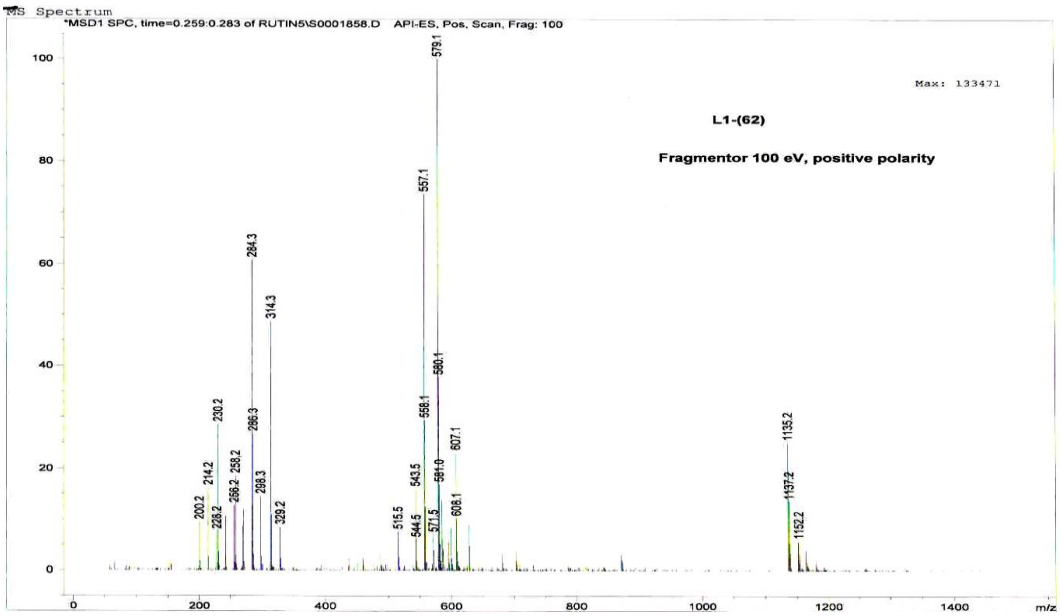


^{1}H NMR Spektrum Sonuçları: δ=2.5 ppm civarında görülen pik çözücü piki (DMSO-d_6), δ=3.3 ppm civarında ise çözücü içinde bulunan suya ait pik görülmektedir [99]. δ=8.6 ppm'de görülen pik (C**H**=N)'e ait piktir. δ=15.04 ppm'de görülen pik ise (-O**H**)'a aittir. Ligandın yapısında bulunan -OH···N moleküller arası etkileşimden dolayı pik δ=15.04 ppm'de görülmektedir [89]. Ayrıca δ=7.1 ppm (d, J=8.8 Hz), δ=7.2 ppm (t, J=8.2), δ=7.4 ppm (q, J=8 Hz), δ=7.6 ppm, δ=7.8 ppm (d, J=8 Hz), δ=8.0 ppm (d, J=9.2 Hz) değerlerinde aromatik bölgeye (Ar-**H**) ait pikler görülmektedir. Aromatik C'ların protonları; O, S atomlarıyla etkileşimleri ve *o*-, *m*- sübstitüsyondan dolayı farklı değerlerde pikler vermiştir.



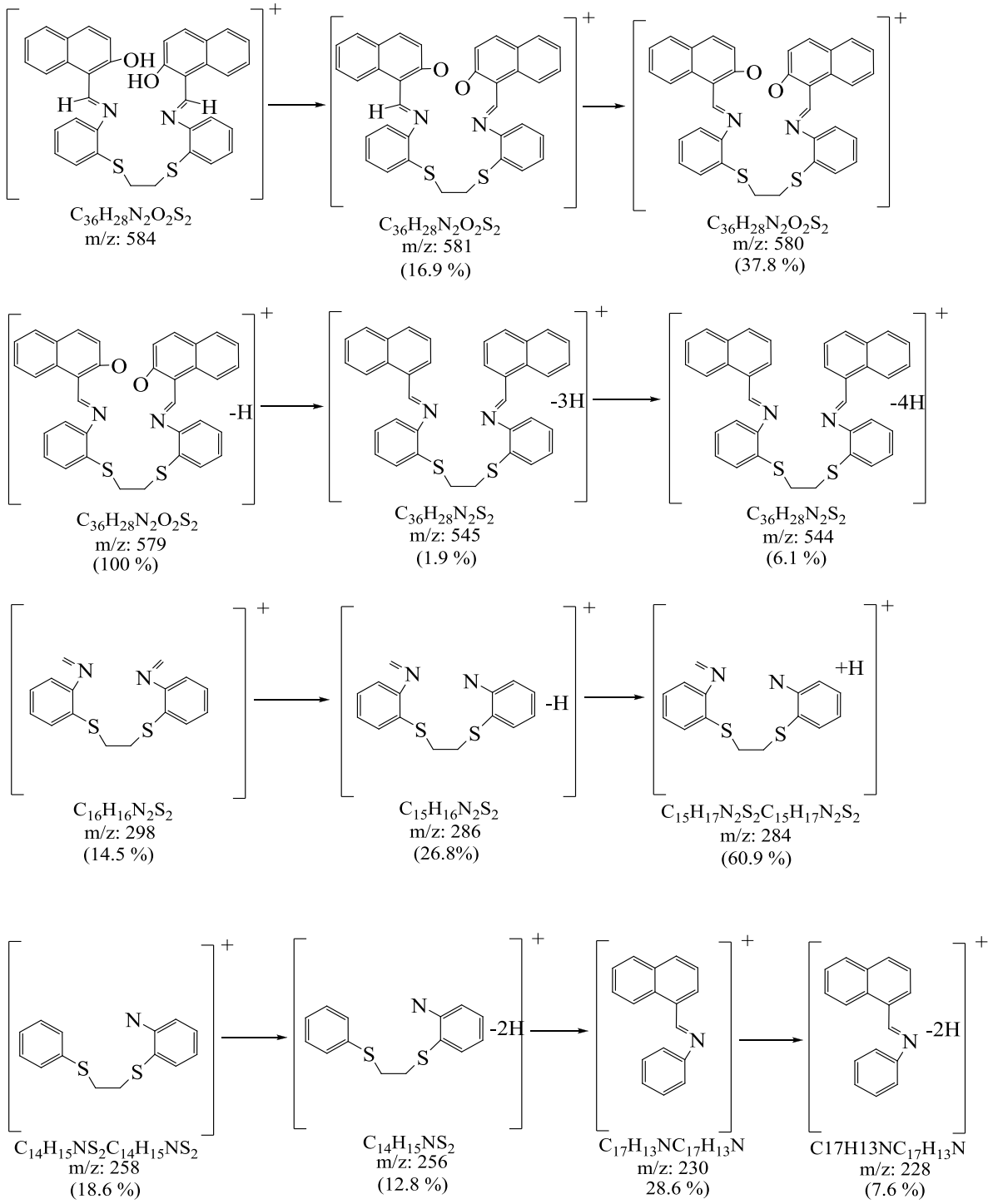
Şekil 5. 1 N,N'-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,2-bis(2-amino tiyofenol)etanın ^{1}H NMR Spektrumu

Kütle Spektrum Sonuçları: m/z: 581'de gözlenen pik [(L^1)-3H] yapısına aittir. Bileşiğin molekül ağırlığı 584 g/mol'dür.



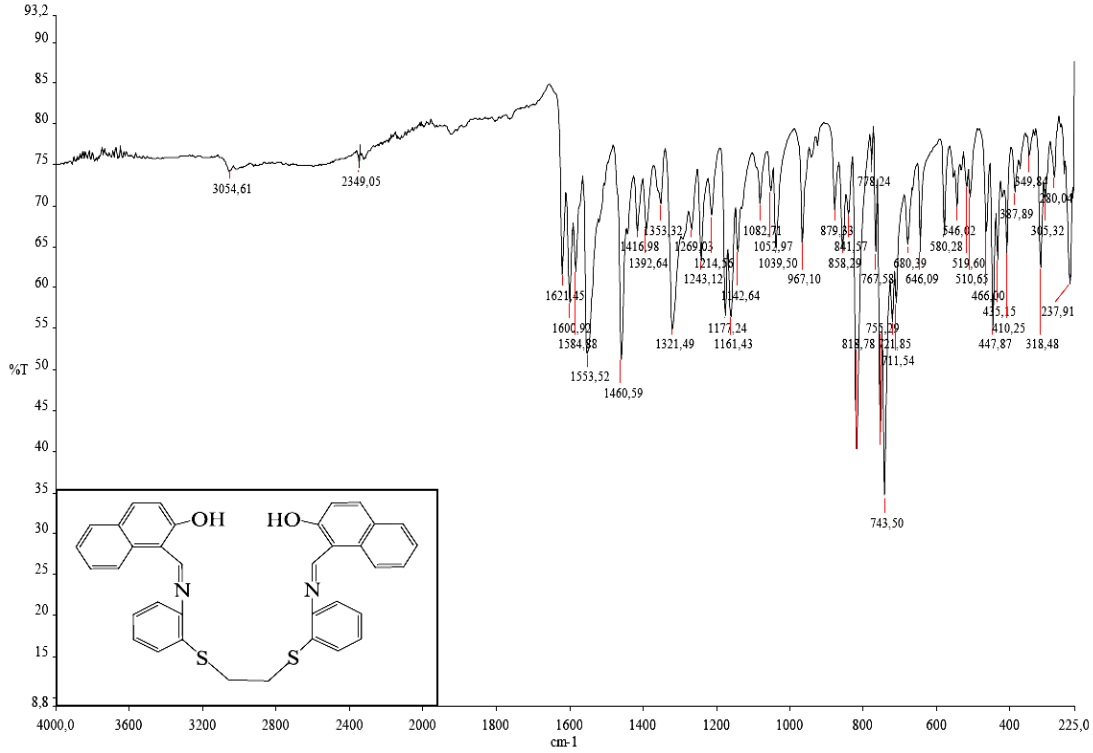
Şekil 5. 2 N,N'-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,2-bis(2-amino tiyofenol)etanın Kütle Spektrumu

5.1.1. N,N'-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,2-bis(2-amino tiyofenol)etan (L^1) için Hesaplanan Kütle Spektroskopisi Fragmantasyonları



Şekil 5. 3 N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,2-bis(2-amino tiyofenol)etan (L^1) için Hesaplanan Kütle Spektroskopisi Fragmantasyonları

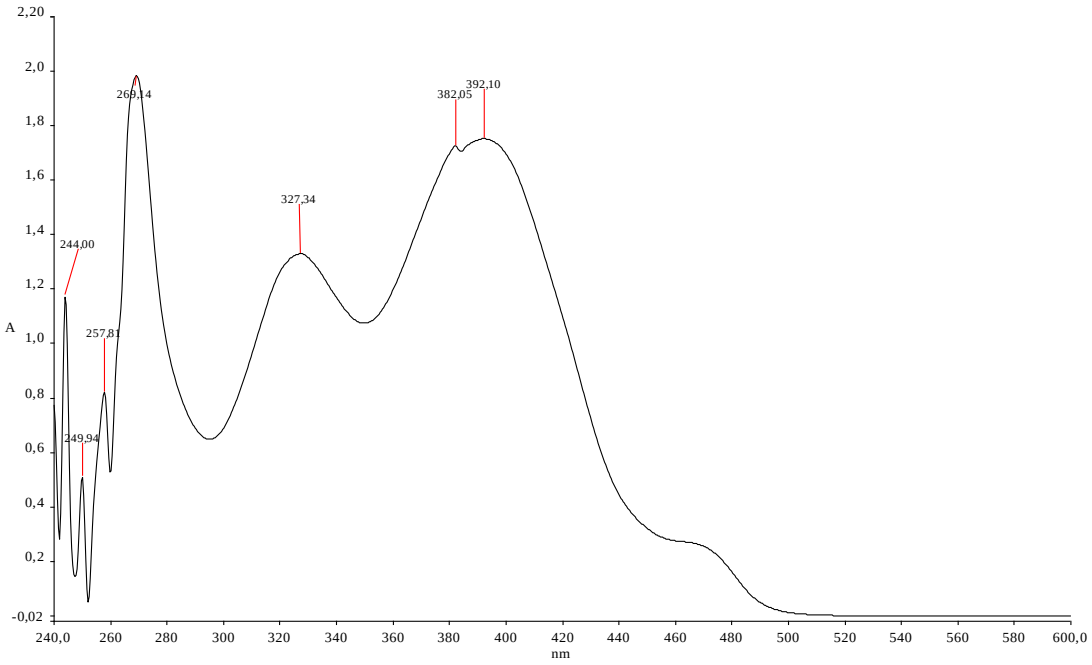
IR Spektrum Sonuçları: IR(cm^{-1}): 3054 cm^{-1} deki aromatik C-H gerilme titreşim [18, 20], 1621 cm^{-1} de C=N gerilme titreşimi [21, 100, 101], 1584 cm^{-1}'de alifatik C-H titreşimi, 1553 cm^{-1} aromatik C=C gerilmesi [102, 103], 1243 cm^{-1}'de Ar-O gerilmesi [18, 20], 1460 cm^{-1}'de C-S gerilmesine, 755 cm^{-1}'de ise C-S eğilmesine [104] ait titreşim frekansları gözlenmektedir [105, 106].



Şekil 5. 4 N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,2-bis(2-amino tiyofenol)etanın IR Spekrumu

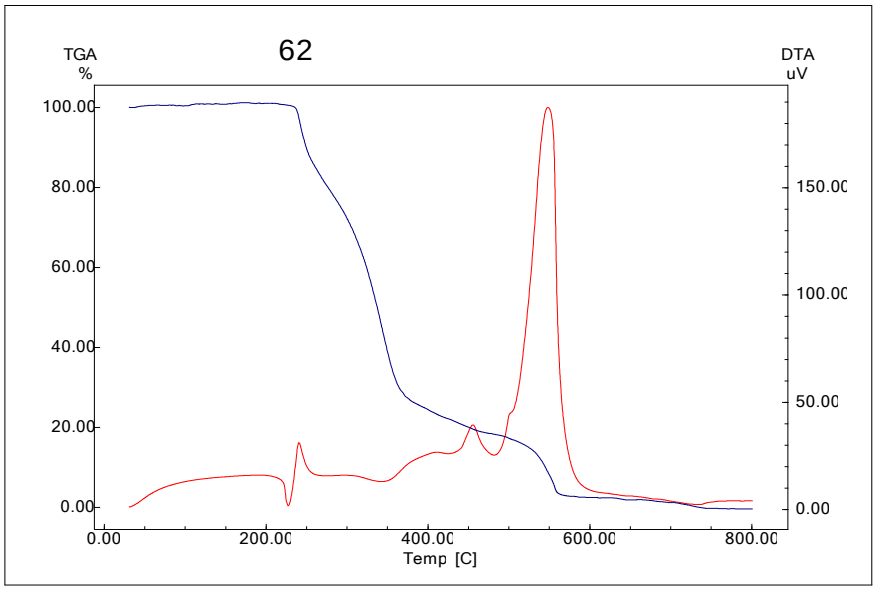
Elementel Analiz Sonuçları: %C 74.46 (74.41), %H 4.908 (4.79) %N 4.670 (4.78) %S 11.88 (11.05)

Elektronik Spektrum (U.V) Sonuçları: 269 nm (37 170 cm^{-1}) de görülen band benzen halkasındaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişine, 327 nm (30 580 cm^{-1})'deki band azometin bağındaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişine, 392 nm (25 510 cm^{-1})'deki band ise $n \rightarrow \pi^*$ geçişine karşılık gelmektedir.



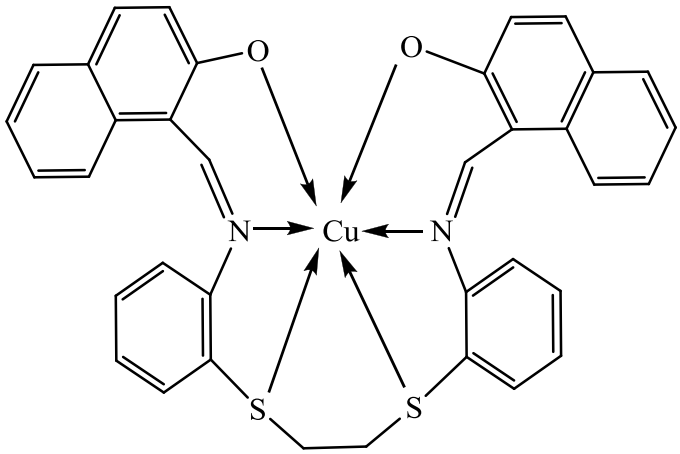
Şekil 5. 5 N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,2-bis(2-amino tiyofenol)etanın U.V Spekrumu (çözücü: DMF)

DTA ve TGA Termogramı ve Sonuçları: TGA ve DTA sonuçlar ise şu şekilde bulunmuştur: 25 °C' de ısıtmaya başlandı. 216-218 °C dolayında görülen endotermik pik ligandın erime sıcaklığı aralığını göstermektedir. Bozunma 250 °C de başlamıştır ve bozunma iki aşamada gerçekleşmektedir. Termogramda iki ekzotermik pik ile desteklenmektedir.



Şekil 5. 6 N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,2-bis(2-amino tiyofenol)etanın TGA, DTA Temogramı

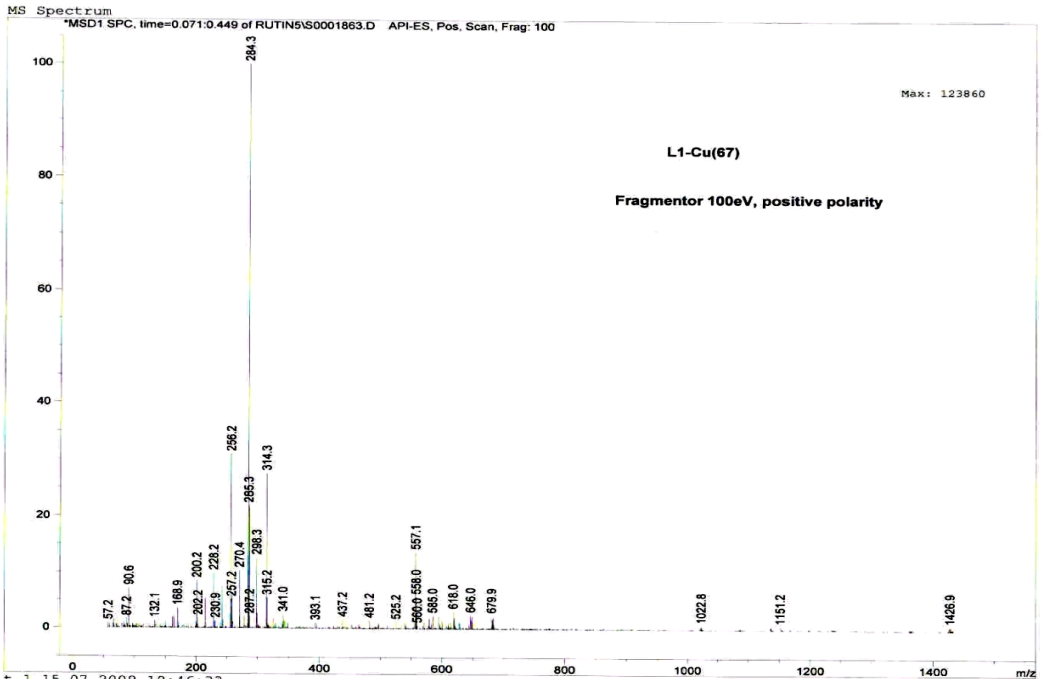
5.2. [L^1-Cu] İÇİN SPEKTROSKOPİK SONUÇLAR ve YORUMLAR



IR spektrumunda ligandta 1621 cm^{-1} de gözlenen C=N gerilme titreşiminin komplekste 1614 cm^{-1} kaydığı gözlenmiştir. Bu da bize azometin bağındaki azotun bakır atomuna bağlandığını göstermektedir [21, 47]. Spektrumda Ar-O' ya ait pikin ligandta 1243 cm^{-1} de görülen titreşimin komplekste 1182 cm^{-1}'e kayması bakırın oksijenlerden bağlandığını, liganta 755-743 cm^{-1} de görülen C-S titreşiminin komplekste 719 cm^{-1} e kayması bakırın kükürtlerden de bağlandığını doğrular. Yine IR spektrumunda 552 cm^{-1} de görülen pikler Cu-N gerilme titreşimini, 456 cm^{-1} de görülen pik Cu-O titreşimini, 326 cm^{-1} de görülen pik ise Cu-S titreşimini göstermektedir [100, 107, 108, 109]. Manyetik süsseptibilite ölçümleri sonucu kompleksin paramanyetik olduğu anlaşılmıştır. Kompleks paramanyetik olduğundan dolayı ^{13}C ve ^{1}H NMR'ları alınamamıştır. Konduktometrik ölçümler sonucu bileşiğin iletkenliği 4 $\Omega^{-1}.mol^{-1}.cm^2$ ölçülmüştür. Bileşiğin kütle spektrumunda m/z:646 da gözlenen pik $[(Cu)L^1]^+$ yapısına karşılık gelmektedir. Kompleksin UV-vis spektrumunda λ=445 nm(22 471 cm^{-1}) ve λ=426 nm (23 470 cm^{-1}) nm'deki absorpsiyon bandları $^2B_{1g}\rightarrow{}^2B_{2g}$ ($d_{x2-y2}\rightarrow d_{yz}$) ile $^2B_{1g}\rightarrow{}^2E_g$ ($d_{x2-y2}\rightarrow d_{yz}$, d_{zy}) geçişlerini [110] göstermektedir. Elemental analiz sonuçları da desteklemektedir. TGA ve DTA sonuçlar ise şu şekilde bulunmuştur: 25 °C' de ısıtmaya başlandı. 216-218 °C dolayında görülen endotermik pik ligandın erime sıcaklığı aralığını göstermektedir. Bozunma 250 °C de başlamıştır ve bozunma iki aşamada gerçekleşmektedir. Termogramda iki ekzotermik pik ile desteklenmektedir.

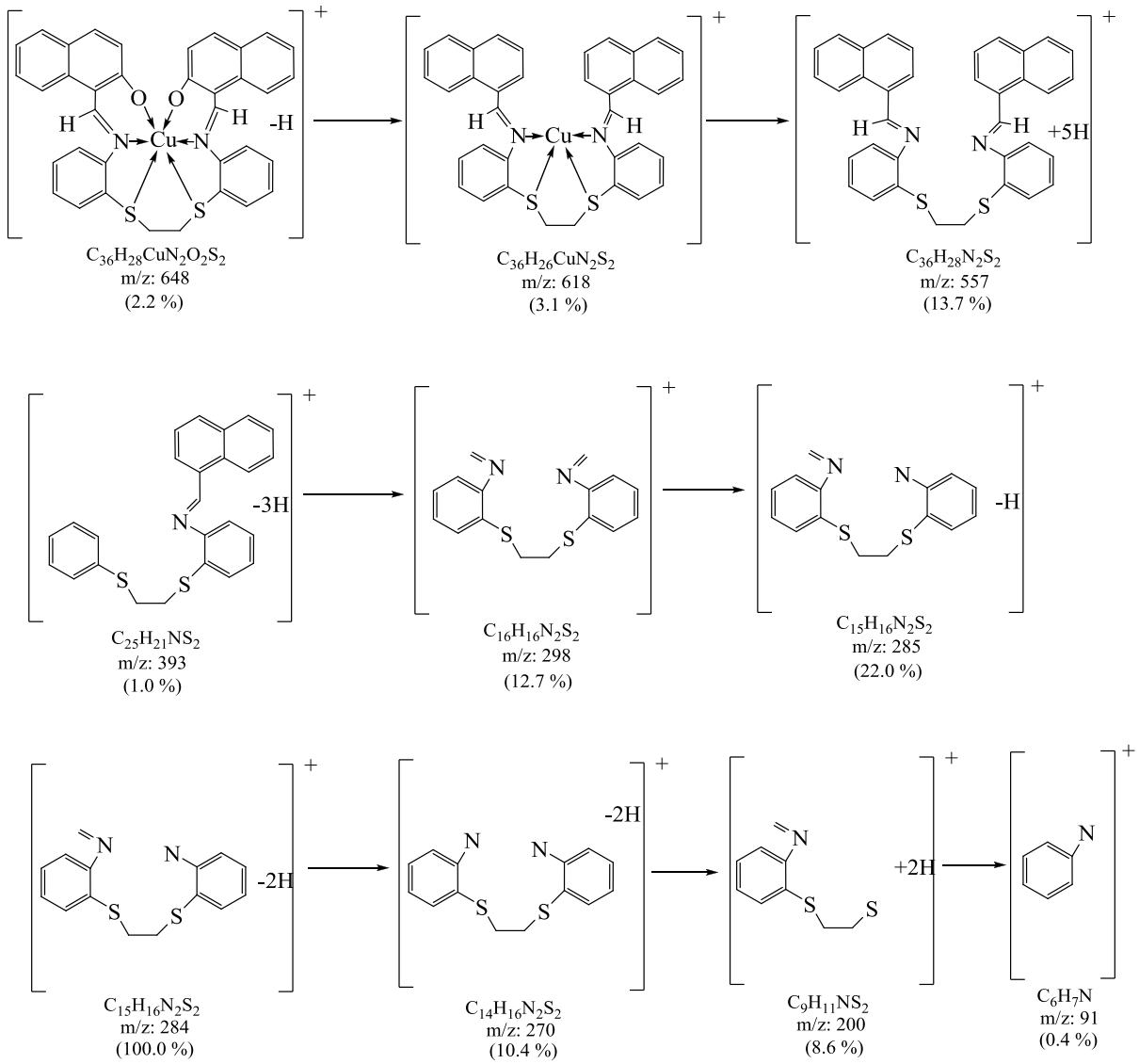
Bu veriler doğrultusunda, kompleksin oluştuğu görülmektedir ve geometrisinin ise bakırın sp^3d^2 hibritleşmesi yaparak oktahedral yapıya sahip olduğu düşünülmektedir.

Ancak, kompleksin tek kristali elde edilirse X-ışınları çalışması ile yapısı aydınlatılabilir.

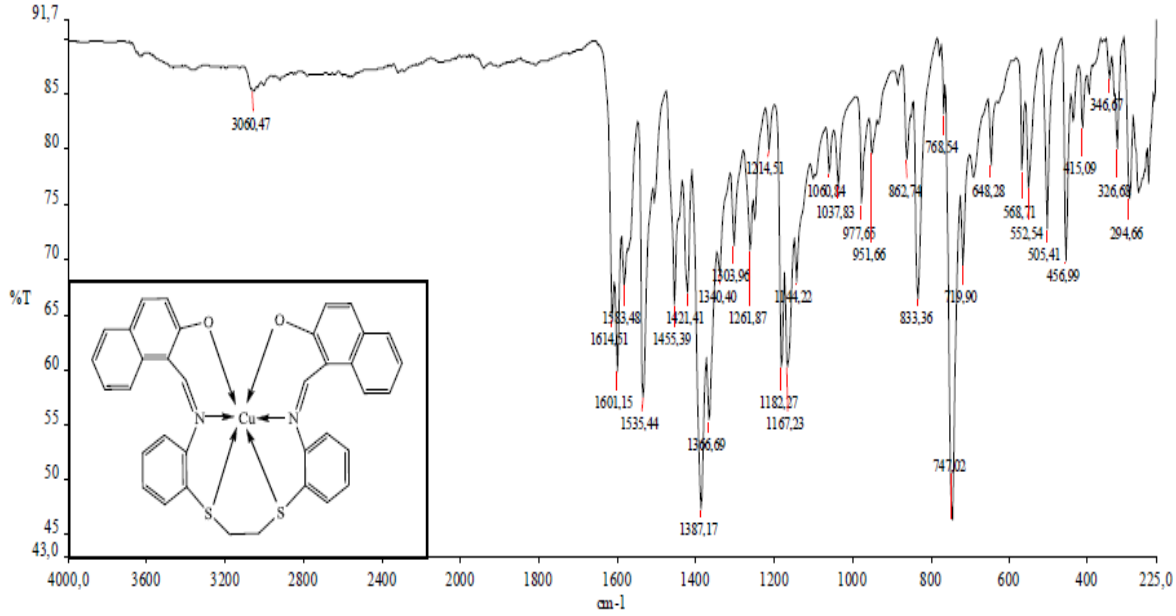


Şekil 5. 7 N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,2-bis(2-amino tiyofenol)etan Cu(II) Kompleksinin Kütle Spektrumu

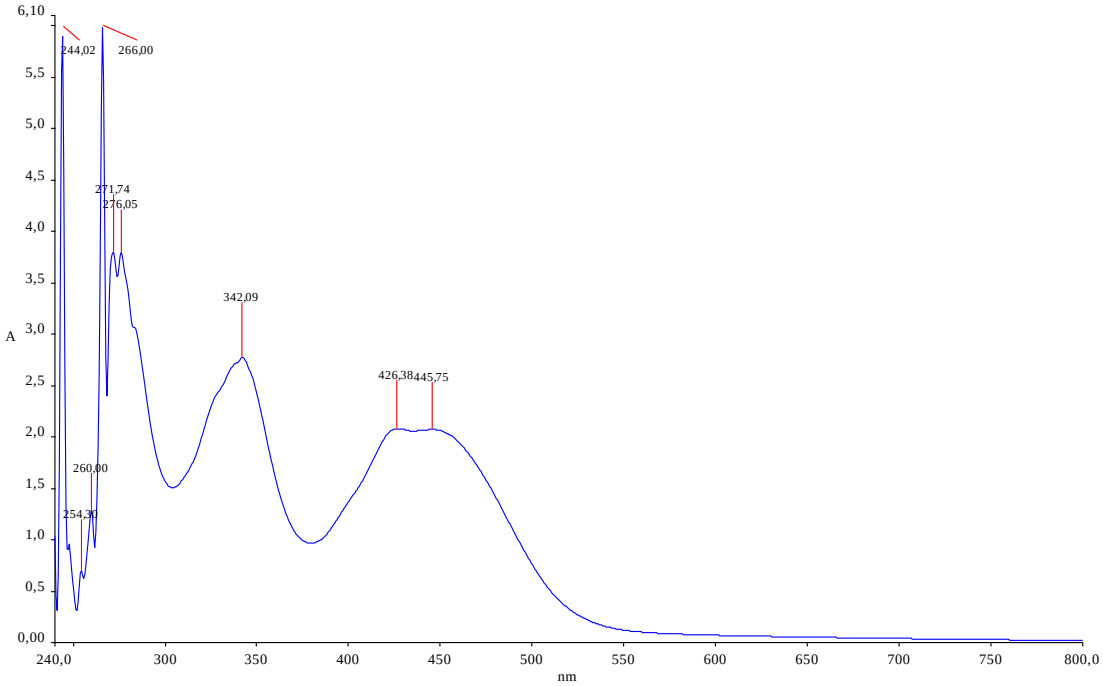
5.2.1. N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,2-bis(2-amino tiyofenol)etan Cu(II) Kompleksi için Hesaplanan Kütle Spektroskopisi Fragmantasyonları



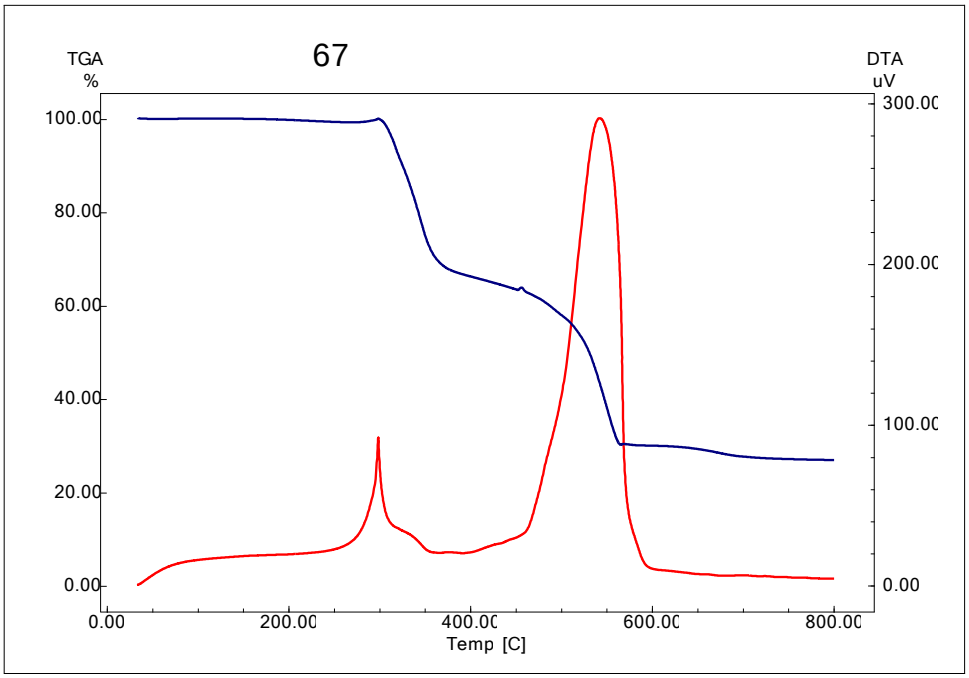
Şekil 5.8 N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,2-bis(2-amino tiyofenol)etan Cu(II) Kompleksi için Hesaplanan Kütle Spektroskopisi Fragmantasyonları



Şekil 5. 9 N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,2-bis(2-amino tiyofenol)etan Cu(II) Kompleksinin IR Spektrumu

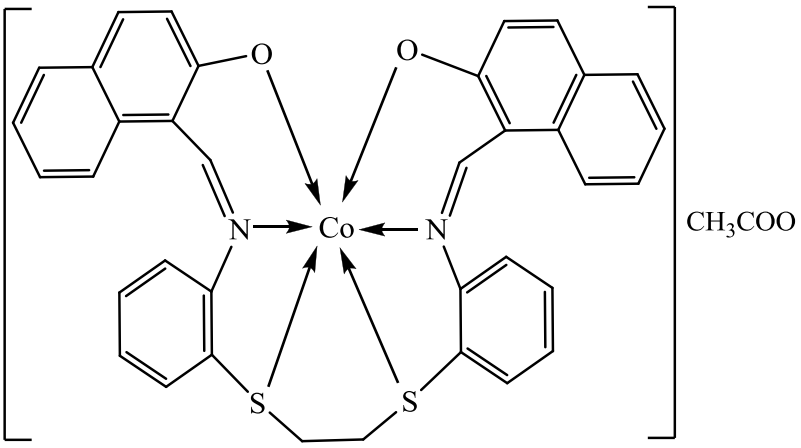


Şekil 5. 10 Şekil- N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,2-bis(2-amino tiyofenol)etan Cu(II) Kompleksinin UV Spektrumu (Çözücü: DMF)



Şekil 5. 11 N,N'-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,2-bis(2-amino tiyofenol)etan Cu(II) Kompleksinin TGA, DTA Temogramı

5.3. [L^1-Co] İÇİN SPEKTROSKOPİK SONUÇLAR ve YORUMLAR



Kompleksin çözünürlüğü az olduğu için ^{13}C NMR spektrumu alınamamıştır. ^1H NMR spektrumunda şu karakteristik pikler elde edilmiştir. δ=2.5 ppm civarında çözücü piki (DMSO-d_6), δ=3.3 ppm civarında çözücü içerisinde bulunan suya ait pik görülmektedir [17]. δ=2.7 ppm civarında S-C**H₂** ait tekli pik, δ=8.4 ppm C**H**=N protonuna ait tekli piki göstermektedir. Ayrıca δ=6.9 ppm, δ=7.1 ppm (t, J=7.4 Hz), δ=7.3 ppm, δ=7.4 ppm (t, J=7.6 Hz), δ=7.5 ppm (q, J=8.7 Hz), δ=7.6 ppm (t, J=7.2 Hz), δ=7.8 ppm (q, J=7.2 Hz), δ=8.1 ppm (d, J=8.8 Hz), δ=8.2 ppm (d, J=8.4 Hz) değerlerinde aromatik bölgeye(Ar-**H**) ait pikler görülmektedir. Aromatik C'ların protonları; O, S atomlarıyla etkileşimleri ve *o*-, *m*- sübstitüsyondan dolayı farklı değerlerde dublet, triplet ve multiplet pikler vermiştir. Bileşiğin IR spektrumunda ligandta 1621 cm^{-1} de gözlenen C=N gerilme titreşiminin komplekste 1600 ve 1614 cm^{-1}'e kaydığı gözlenmiştir. Bu da bize azometin bağındaki azotun kobalt atomuna bağlandığını göstermektedir [21, 111]. Kompleks oluşumu sonucu 743-755 cm^{-1} de gözlenen C-S gerilme titreşimi, komplekste 733 cm^{-1}'e kayması Co'ın S'lerden bağlandığını gösterir. Spektrumda Ar-O' ya ait pikin ligandta 1243 cm^{-1} de görülen titreşim komplekste 1180 cm^{-1}'e kayması bakırın oksijenlerden de bağlandığını gösterir. Yine IR spektrumunda 569 cm^{-1} de görülen pikler Co-N gerilme titreşimini, 505 cm^{-1} de görülen pik Co-O titreşimini, 328 cm^{-1} de görülen pik Co-S titreşimini göstermektedir [100, 107, 108, 109]. Manyetik süsseptibilite ölçümleri sonucu kompleksin diamanyetik olduğu anlaşılmıştır. Kompleks diamanyetik olduğundan aşağıda gösterildiği gibi kobaltın yükseltgendiği ve havadaki O_2'nin indirgenerek H_2O

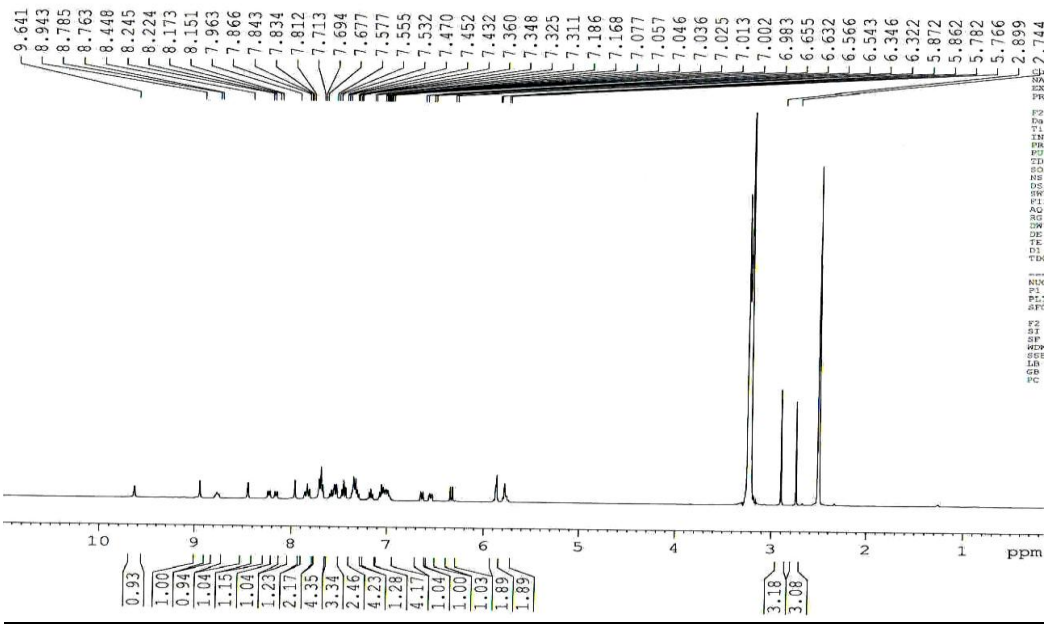
ile reaksiyona girip OH^- oluşturduğu ve reaksiyonun bu şekilde tamamlandığı düşünülmüştür [113].

$$2Co^{+2} \longrightarrow 2Co^{+3} + 2e^-$$
$$1/2\ O_2 + 2e^- \longrightarrow O^{-2}$$
$$O^{-2} + H_2O \longrightarrow 2OH^-$$

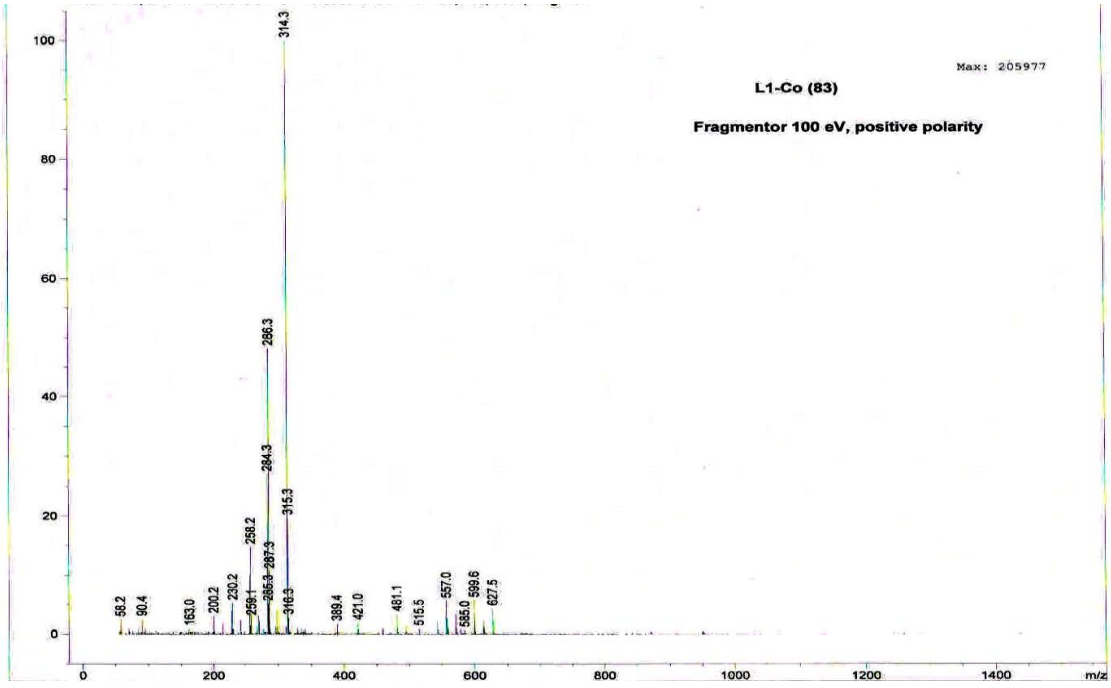
Konduktometrik ölçümler sonucu bileşiğin iletkenliği 17 $\Omega^{-1}.mol^{-1}.cm^2$ ölçülmüştür. Bileşiğin kütle spektrumunda m/z: 627.5 gözlenen pik [(Co)L^1-(CH_2)-(AcO)] yapısına karşılık gelmektedir. Bileşiğin UV-vis spektrumunda 246 ve 276 nm'de pikler gözlenmiştir. Kompleksin UV-vis spektrumunda λ=466 nm(21 460 cm^{-1})'deki absorpsiyon bandı ligandtan metale yük transferinden $L^- \rightarrow e_g(Co^{III})$ kaynaklanmaktadır [134-135]. Ayrıca yaklaşık 680 nm civarında görülen zayıf absorpsiyon bandı ise $^4T_{1g} \rightarrow {}_4T_{1g}(^4P)$ ve $^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ geçişlerini gösterir [114]. Elemental analiz sonuçları da desteklemektedir. TGA ve DTA sonuçlar ise şu şekilde bulunmuştur: 25 °C' de ısıtmaya başlandı. Bozunma 100 °C de başlamıştır ve 750 °C' ye kadar devam etmiştir. Yapıdaki -CH_2CH_2- grubunun 100-300 °C arasında bozunmaya başlayarak kütle kaybının gerçekleştiği düşünülmektedir. Ayrıca yapıdaki asetat (AcO) grubu 400-450 °C arasında ayrılmıştır. Bu ise yaklaşık 440 °C'deki zayıf endotermik pik ile desteklenmektedir. Ekzotermik piklerdeki yayvanlık ve şiddetteki büyüklük bu aralıkta organik kısımların aniden yandığını göstermektedir.

AcO kaybı (400-450 °C) T: %8,5 D: %9,2

Bu veriler doğrultusunda kompleksin oluştuğu görülmektedir ve geometrisinin ise d^2sp^3 hibritleşmesi yaparak oktahedral yapısıya sahip olduğu düşünülmektedir.

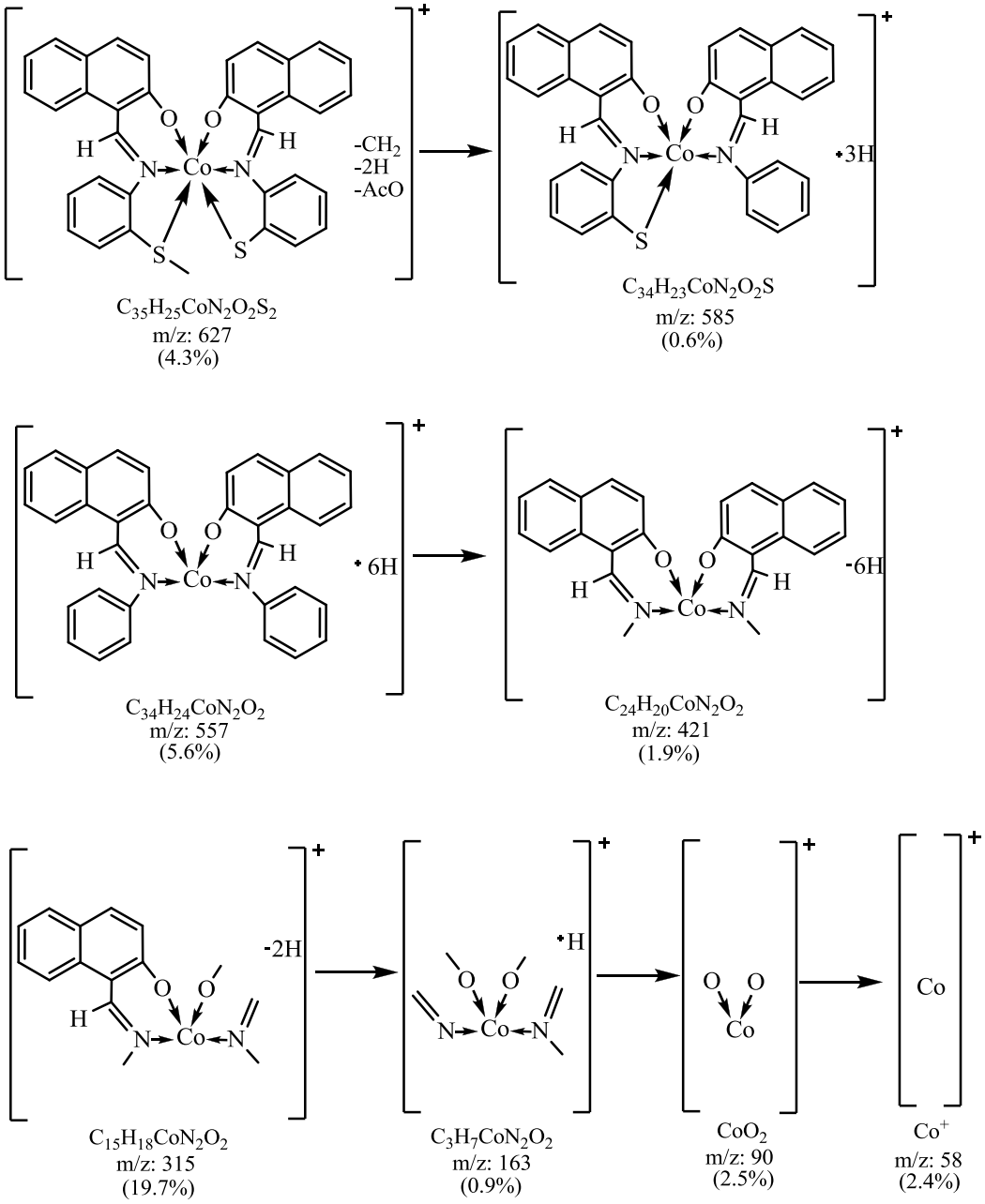


Şekil 5. 12 N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,2-bis(2-amino tiyofenol)etan Co(II) Kompleksinin ^{1}H NMR Spektrumu

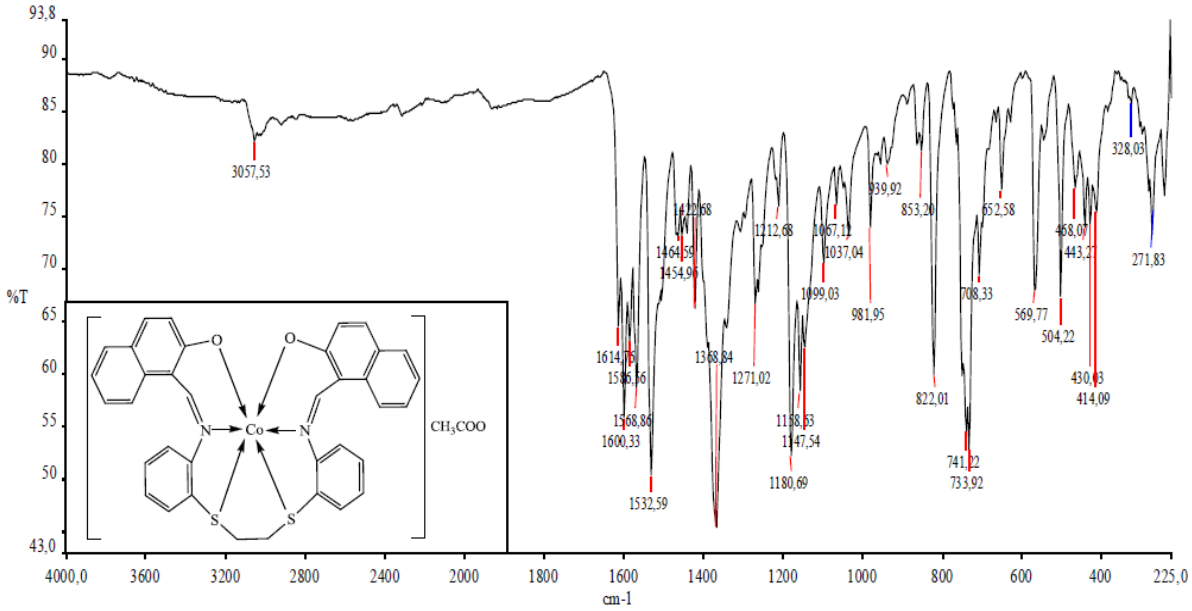


Şekil 5. 13 N,N’-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,2-bis(2-amino tiyofenol)etan Co(II) Kompleksinin Kütle Spektrumu

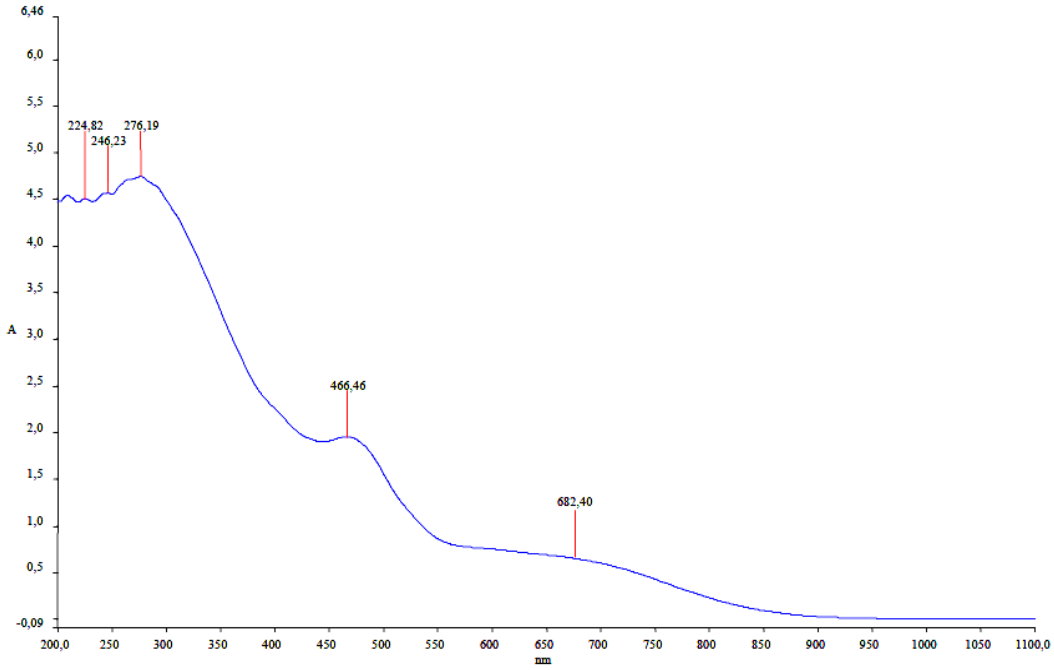
5.3.1. N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,2-bis(2-amino tiyofenol)etan Co(II) Kompleksi için Hesaplanan Kütle Spektroskopisi Fragmantasyonları



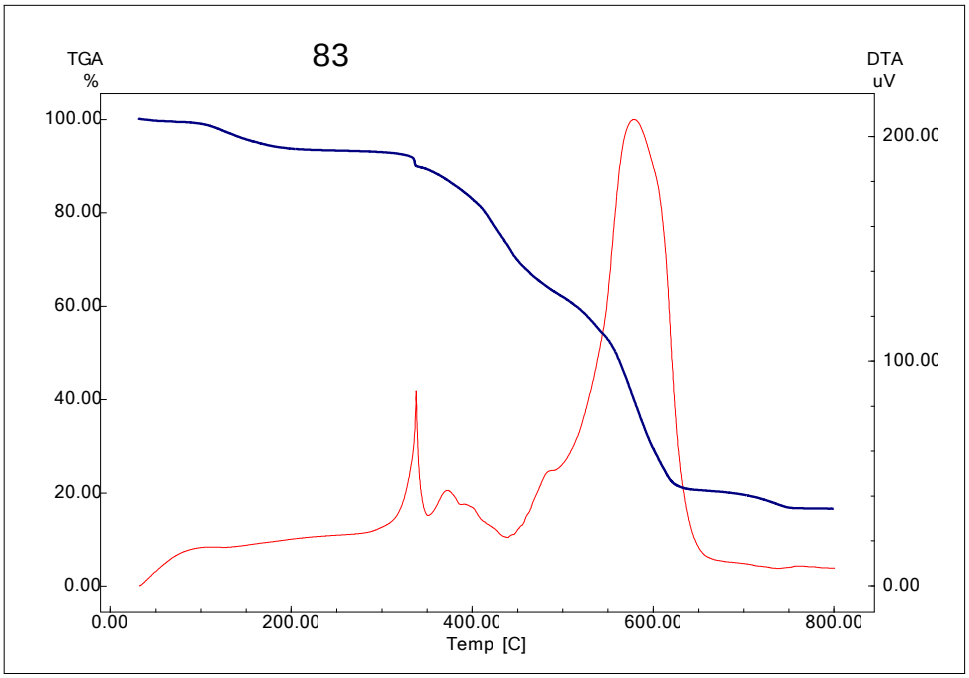
Şekil 5. 14 N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,2-bis(2-amino tiyofenol)etan Co(II) Kompleksi için Hesaplanan Kütle Spektroskopisi Fragmantasyonları



Şekil 5. 15 N,N'-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,2-bis(2-amino tiyofenol)etan Co(II) Kompleksinin IR Spektrumu

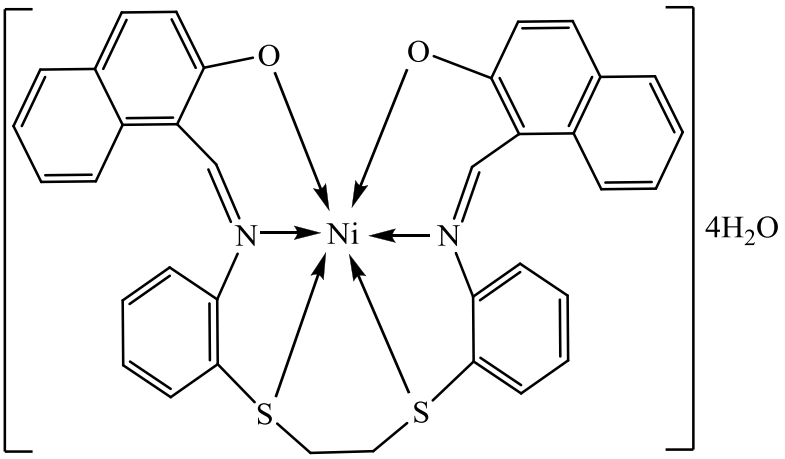


Şekil 5. 16 N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,2-bis(2-amino tiyofenol)etan Co(II) Kompleksinin UV Spektrumu (Çözücü: DMF)



Şekil 5. 17 N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,2-bis(2-amino tiyofenol)etan Co(II) Kompleksinin TGA, DTA Temogramı

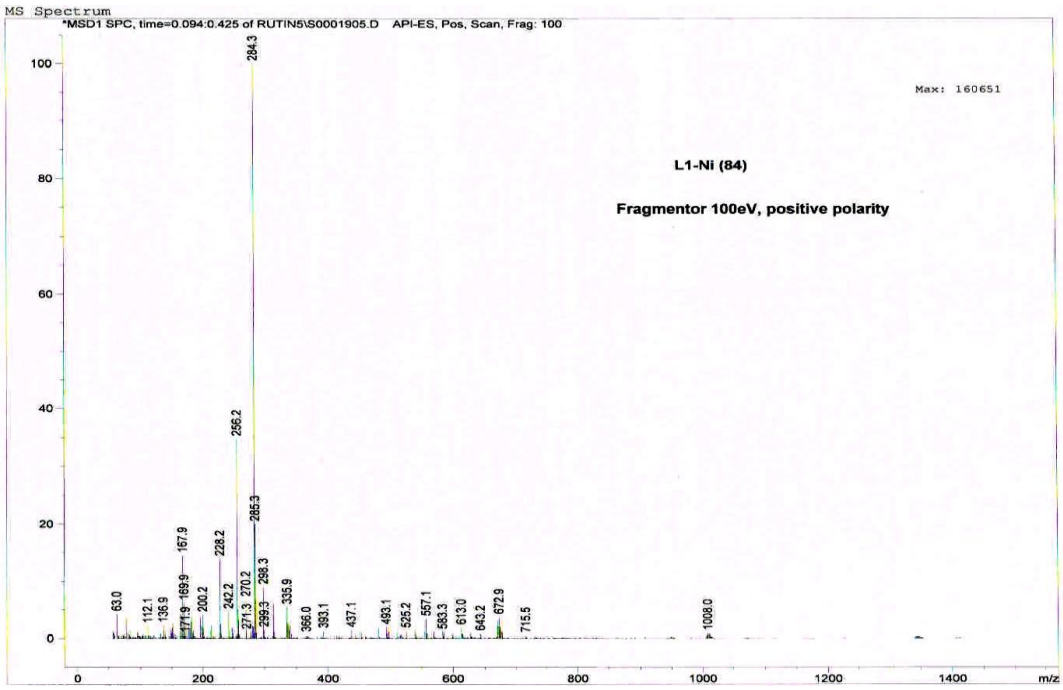
5.4. [L^1-Ni].4H_2O İÇİN SPEKTROSKOPİK SONUÇLAR ve YORUMLAR



Kompleksin manyetik süsseptibilite ölçümleri paramanyetik çıkmıştır ve dolayısıyla da ^1H ve ^{13}C NMR'ları alınamamıştır. Bileşiğin IR spektrumunda ligandta 1621 cm^{-1} de gözlenen C=N gerilme titreşiminin komplekste 1614 cm^{-1} kaydığı gözlenmiştir. Bu da bize azometin bağındaki azotun nikel atomuna bağlandığını göstermektedir [21, 111]. Spektrumda Ar-O' ya ait pikin ligandta 1243 cm^{-1} de görülen titreşim komplekste 1176 cm^{-1}'e kayması nikelin oksijenlerden de bağlandığını, yine ligandta 755-743 cm^{-1}'de görülen C-S titreşiminin komplekste 736 cm^{-1}'e kayması nikelin kükürtlerden bağlandığını gösterir. Ayrıca 817 cm^{-1}' de görülen pik ise moleküle koordine olmuş suyun salınım $\rho(H_2O)$ titreşimidir [115-116]. Yine IR spktrumunda 570 cm^{-1} de görülen pikler Ni-N gerilme titreşimini, 414 cm^{-1} de görülen pik Ni-O titreşimini, 376 cm^{-1} de görülen pik Ni-S titreşimini göstermektedir [100, 107, 108, 109]. Konduktometrik ölçümler sonucu bileşiğin iletkenliği 2 $\Omega^{-1}.mol^{-1}.cm^2$ ölçülmüştür. Bileşiğin kütle spektrumunda m/z:715.5 gözlenen pik [(Ni)L^1].4H_2O yapısına karşılık gelmektedir. Kompleksin UV-vis spektrumunda λ=273 nm(36 630 cm^{-1})'deki band aromatik halkadaki л-л* geçişini [136], λ=340 nm(29 411 cm^{-1})'deki bant ile λ=430 nm (20 833 cm^{-1}) ve λ=480 nm (23 809 cm^{-1}) aralığında kalan zayıf absorpsiyon band sırasıyla $^3A_{2g}(F)\rightarrow{}^3T_{1g}(P)$, $^3A_{2g}(F)\rightarrow{}^3T_{1g}(F)$ geçişlerini gösterir [117, 118]. Elemental analiz sonuçları da yapıyı desteklemektedir. TGA ve DTA sonuçlar ise şu şekilde bulunmuştur: 25 °C' de ısıtmaya başlandı.. Bozunma 350°C de başlamıştır ve 800 °C' ye kadar devam etmiştir. Yapıdaki suyun 400-450 °C arasında kaybolduğu düşünülmektedir [119].

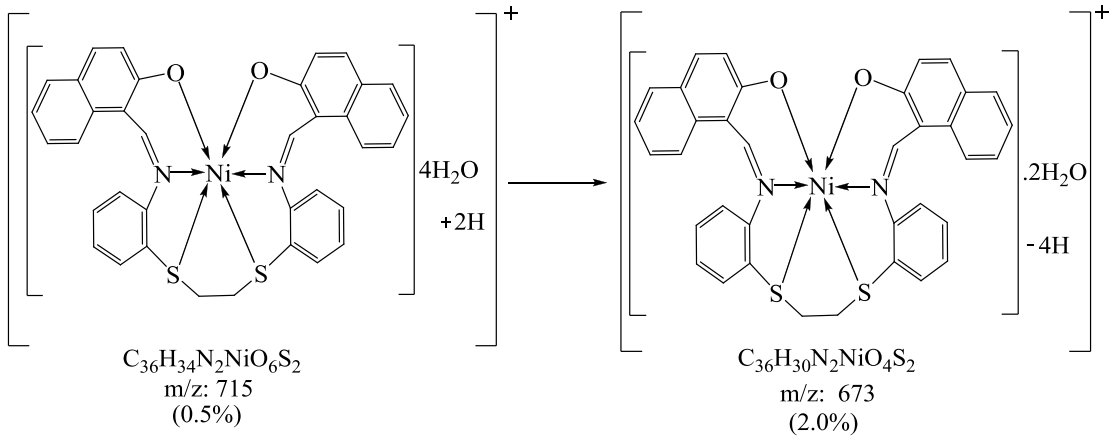
Su kaybı(400-450 °C) T: %10,06 D: %10.3

Bu veriler doğrultusunda, kompleksin oluştuğu görülmektedir ve geometrisinin ise nikelin sp^3d^2 hibritleşmesi yaparak oktahedral yapıya sahip olduğu düşünülmektedir.



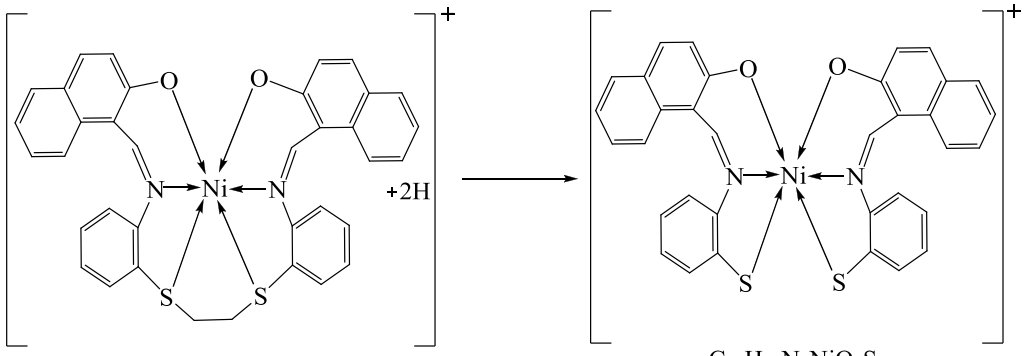
Şekil 5. 18 N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,2-bis(2-amino tiyofenol)etan Ni(II) Kompleksinin Kütle Spektrumu

5.4.1. N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,2-bis(2-amino tiyofenol)etan Ni(II) Kompleksi için Hesaplanan Kütle Spektroskopisi Fragmantasyonları



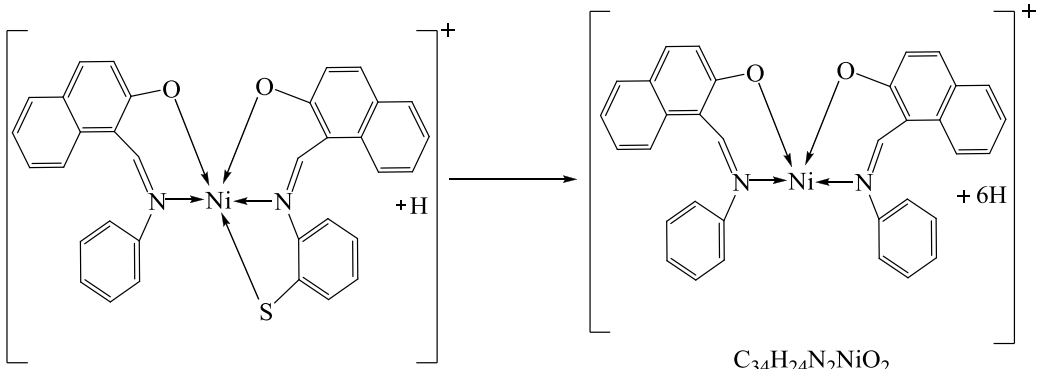
$C_{36}H_{34}N_2NiO_6S_2$
m/z: 715
(0.5%)

$C_{36}H_{30}N_2NiO_4S_2$
m/z: 673
(2.0%)



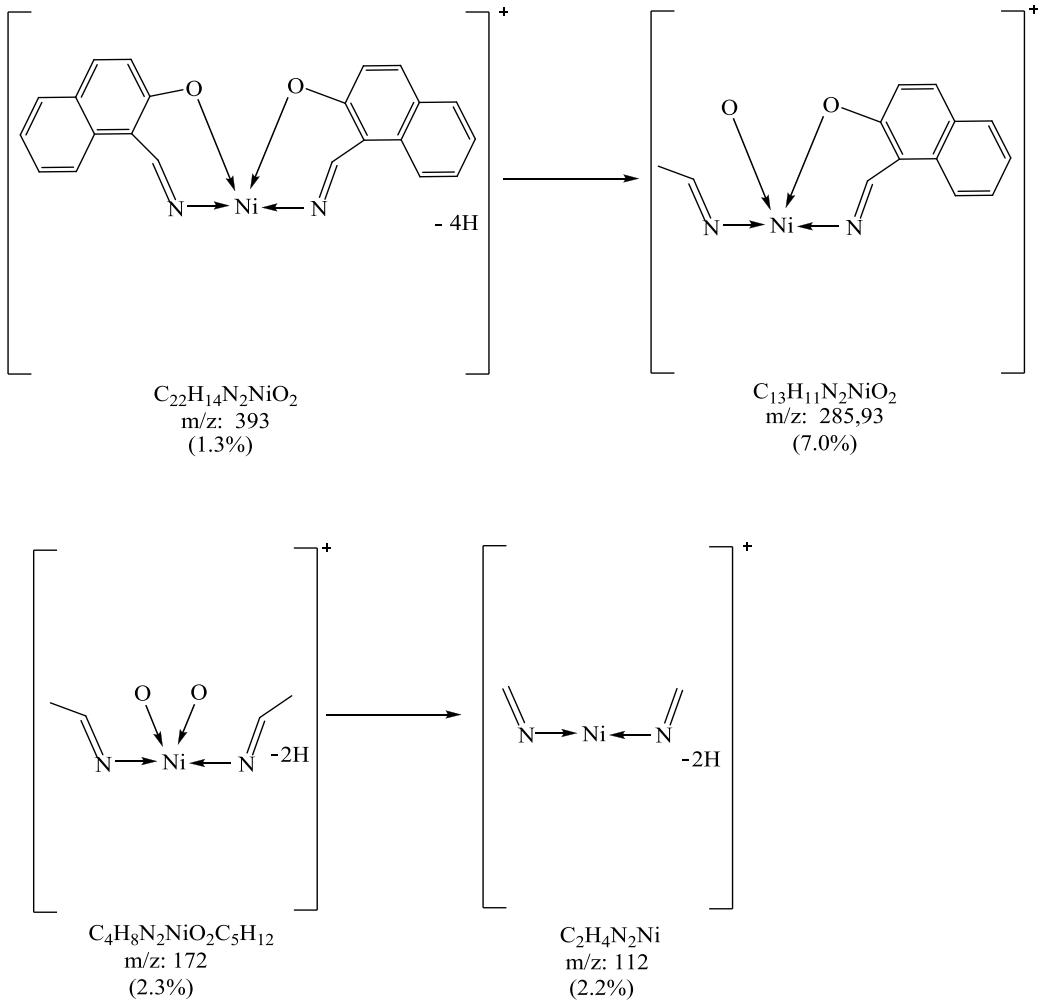
$C_{36}H_{26}N_2NiO_2S_2$
m/z: 643
(0.8%)

$C_{34}H_{22}N_2NiO_2S_2$
m/z: 613,37
(1.9%)

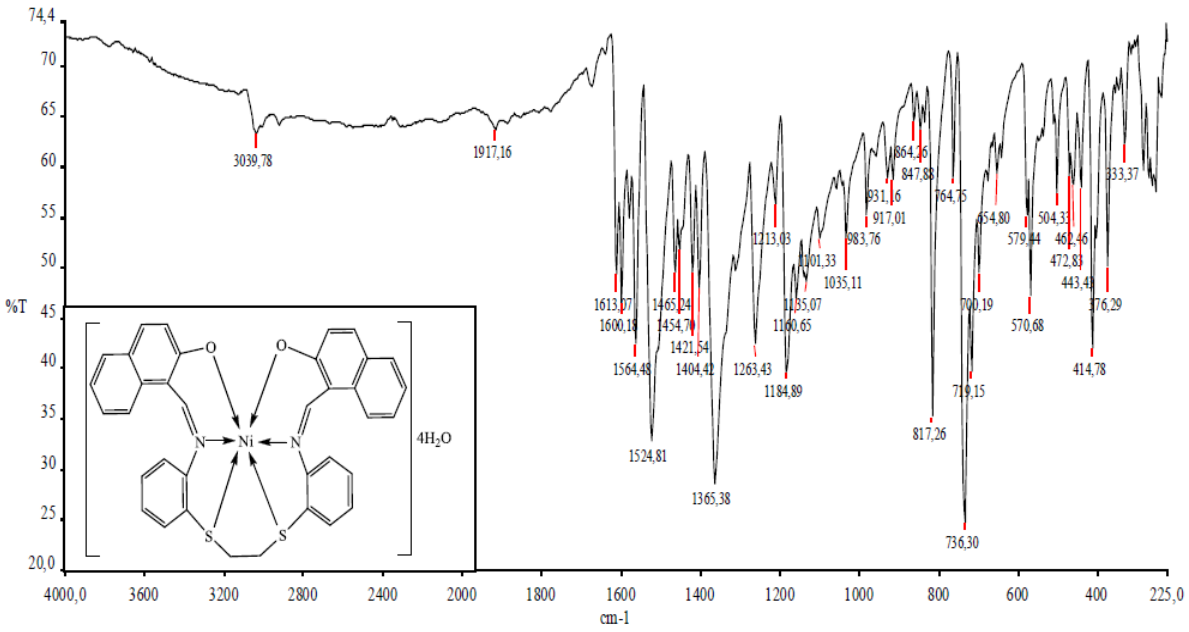


$C_{34}H_{23}N_2NiO_2S$
m/z: 582,32
(1.1%)

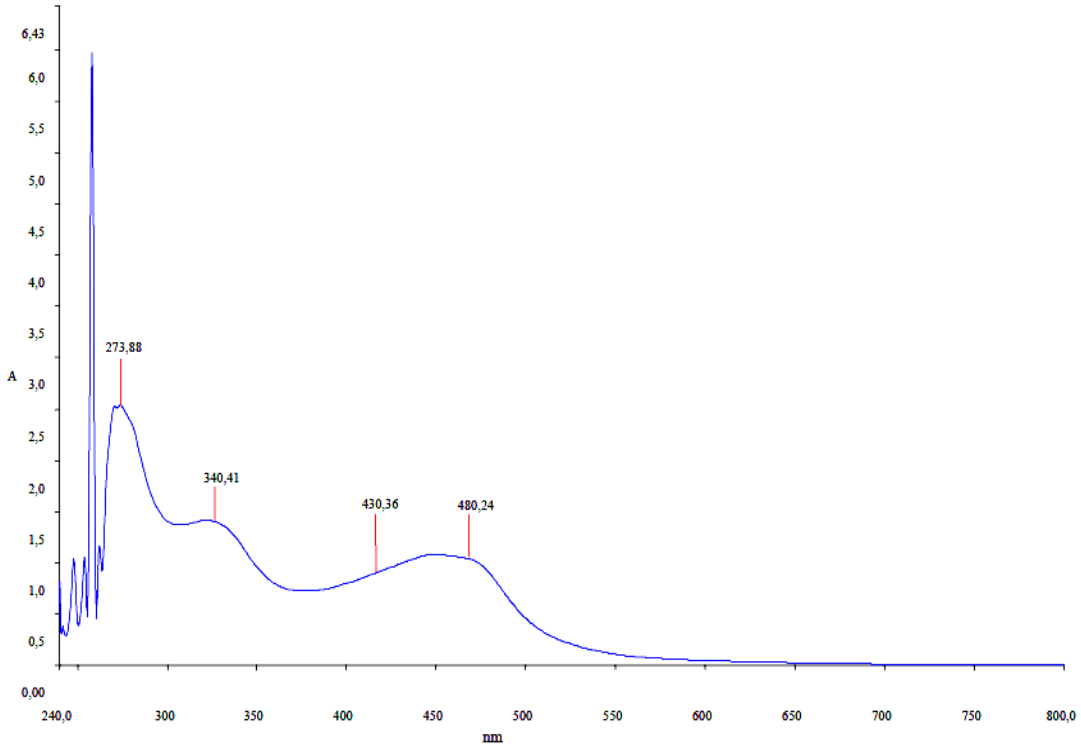
$C_{34}H_{24}N_2NiO_2$
m/z: 557
(3.4%)



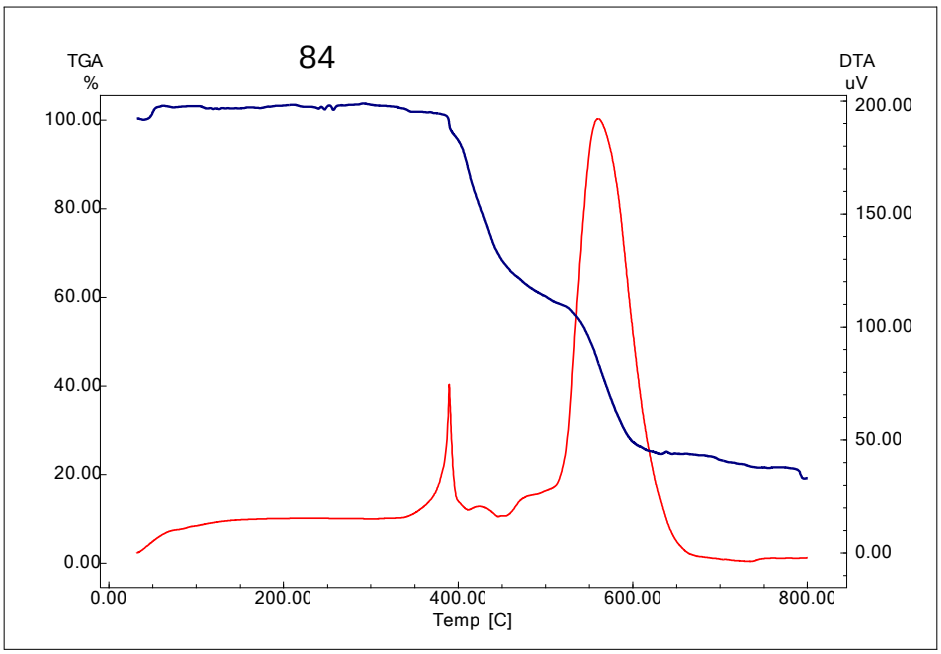
Şekil 5. 19 N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,2-bis(2-amino tiyofenol)etan Ni(II) Kompleksi için Hesaplanan Kütle Spektroskopisi Fragmantasyonları



Şekil 5. 20 N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,2-bis(2-amino tiyofenol)etan Ni(II) Kompleksinin IR Spektrumu

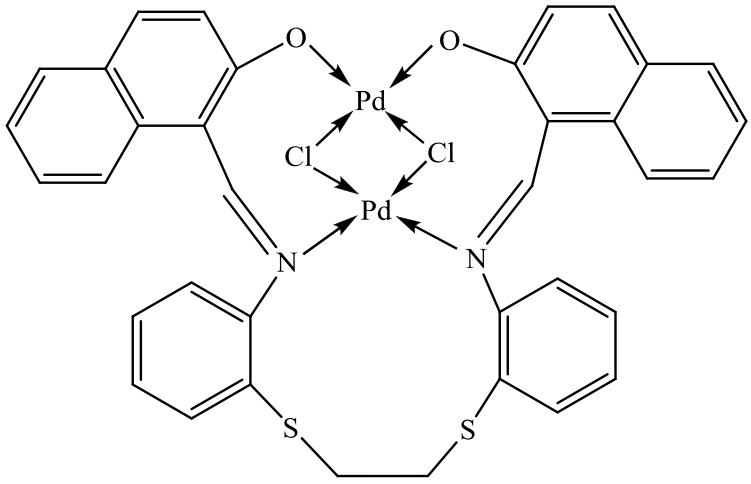


Şekil 5. 21 N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,2-bis(2-amino tiyofenol)etan Ni(II) Kompleksinin UV Spektrumu (Çözücü: DMF)



Şekil 5. 22 N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,2-bis(2-amino tiyofenol)etan Ni(II) Kompleksinin TGA, DTA Temogramı

5.5. [L^1-Pd_2Cl_2] İÇİN SPEKTROSKOPİK SONUÇLAR ve YORUMLAR

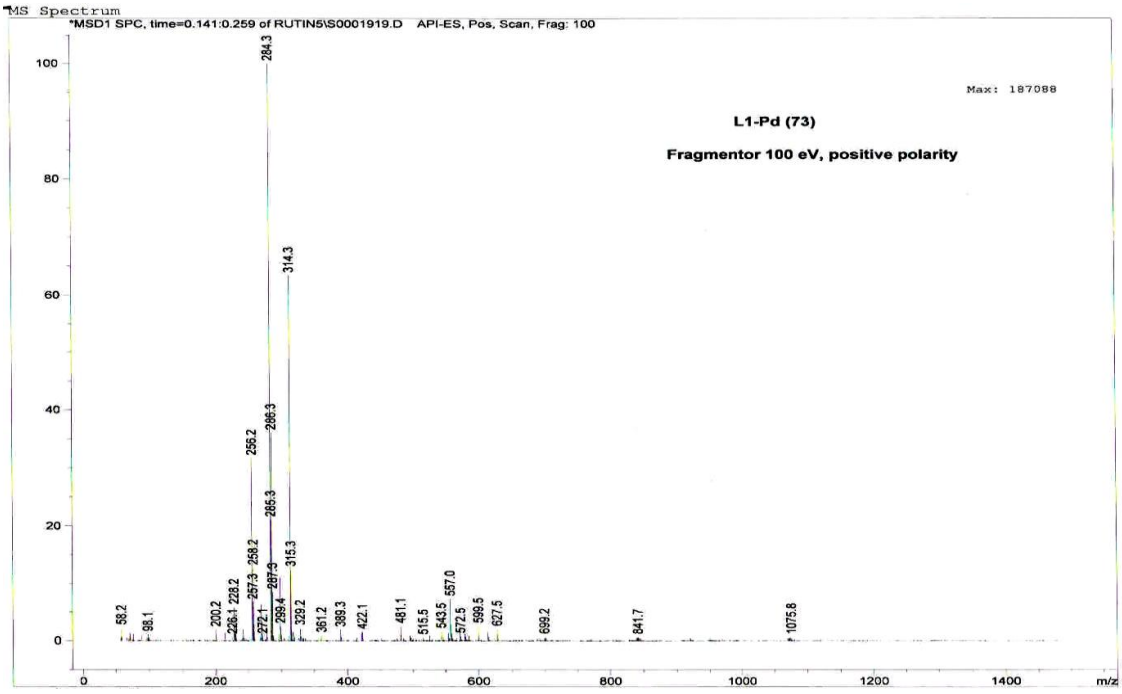


Kompleksin çözünürlüğü az olduğu için ^{13}C NMR spektrumu alınamamıştır. ^1H NMR spektrumunda şu karakteristik pikler elde edilmiştir. δ=2.5 ppm civarında çözücü piki (DMSO-d_6), δ=3.3 ppm civarında çözücü içerisinde bulunan suya ait pik görülmektedir [99]. δ=2.08 ppm civarında S-C**H_2** ait tekli pik, δ=8.3 ppm C**H**=N' ait tekli pik ve δ=6.9-8.3 ppm arası aromatik bölgeye ait pikler görülmektedir. Bileşiğin IR spektrumunda ligandta 1621 cm^{-1} de gözlenen C=N gerilme titreşiminin komplekste 1600 cm^{-1} kaydığı gözlenmiştir. Bu da bize azometin bağındaki azotun palladyum atomuna bağlandığını göstermektedir [21, 111]. Spektrumda Ar-O' ya ait titreşim pikinin ligandta 1243 cm^{-1}'de görülürken, komplekste 1180 cm^{-1}'e kayması nikelin oksijenlerden de bağlandığını gösterir. Ligandta C-S'e ait 743 cm^{-1} de görülen eğilme titreşiminin komplekste 744 cm^{-1} şeklinde görülmesi palladyumun S'lerden bağlanmadığını gösterir. Yine IR spktrumunda 567 cm^{-1} de görülen pikler Pd-N gerilme titreşimini, 433 cm^{-1}'de görülen pik Pd-O titreşimini [100, 107, 108, 109]. 255 cm^{-1}'deki pik ise Pd-Cl titreşimini [120] göstermektedir. Manyetik süsseptibilite ölçümleri sonucu kompleksin diamanyetik olduğu anlaşılmıştır. Konduktometrik ölçümler sonucu bileşiğin iletkenliği 20 $\Omega^{-1}.mol^{-1}.cm^2$ ölçülmüştür. Bileşiğin kütle spektrumunda m/z: 841.2 gözlenen pik [$(Pd)_2L^1Cl_2$-(CH_2CH_2)+3H] yapısına karşılık gelmektedir. Kompleksin UV-vis spektrumunda λ=272 nm(36 764 cm^{-1})'deki pik $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklanmıştır [140]. Yaklaşık olarak λ=460 nm(22 421 cm^{-1})'de görülen absorpsiyon bandı $^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_g$(d-d) ve S→M (yük transfer) geçişlerinin kombinasyonu olarak belirlenebilir [121-122]. Elemental analiz sonuçları

da desteklemektedir. TGA ve DTA sonuçlar ise şu şekilde bulunmuştur: 25 °C' de ısıtmaya başlandı. Bozunma 100 °C de başlamıştır ve 450 °C' ye kadar devam etmiştir. 100 °C ile 240 °C arasında Cl atomlarının bozunduğu görülmektedir.

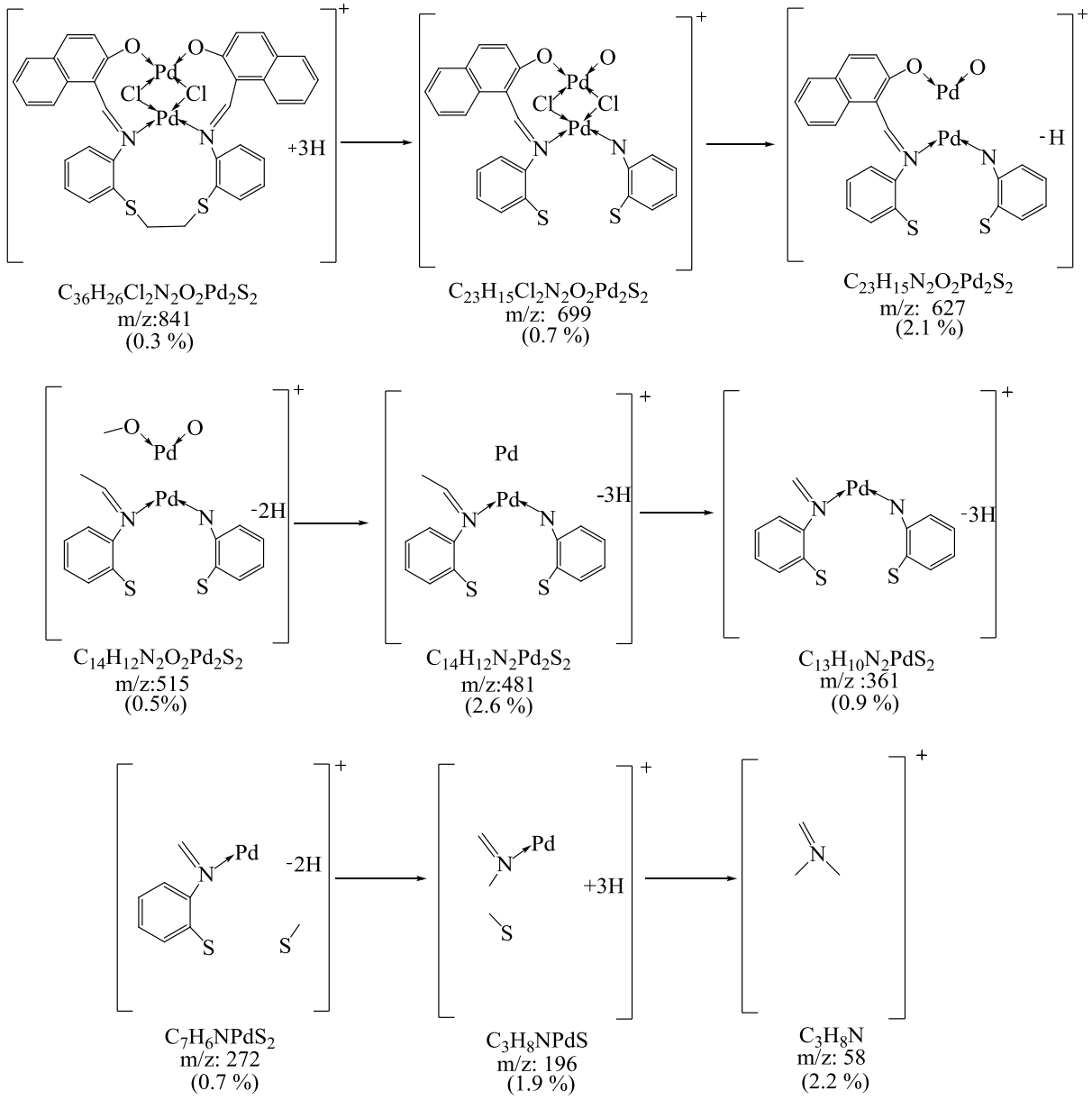
Cl kaybı(100-240 °C) T: %8,6 D: %9,3

Bu veriler doğrultusunda, kompleksin oluştuğu ve binükleer olduğu görülmektedir. Geometrisinin ise palladyumun dsp^2 hibritleşmesi yaparak kare düzlem yapısında olduğu bulunmuştur.

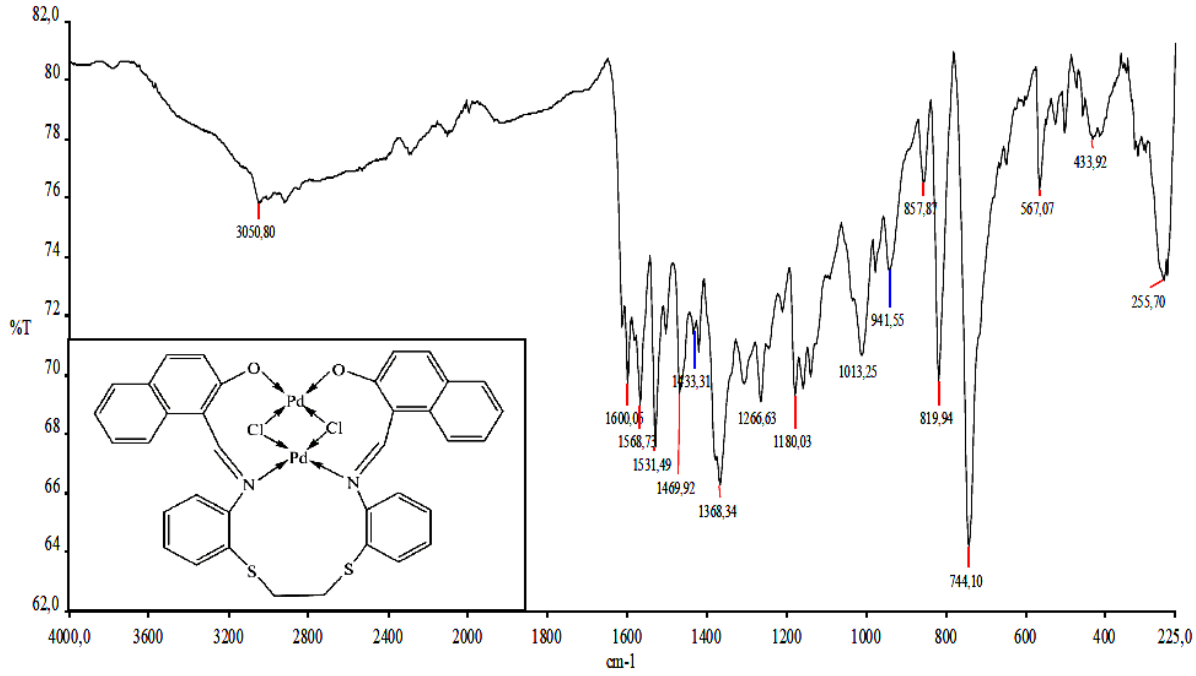


Şekil 5. 23 N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,2-bis(2-amino tiyofenol)etan Pd(II) Kompleksinin Kütle Spektrumu

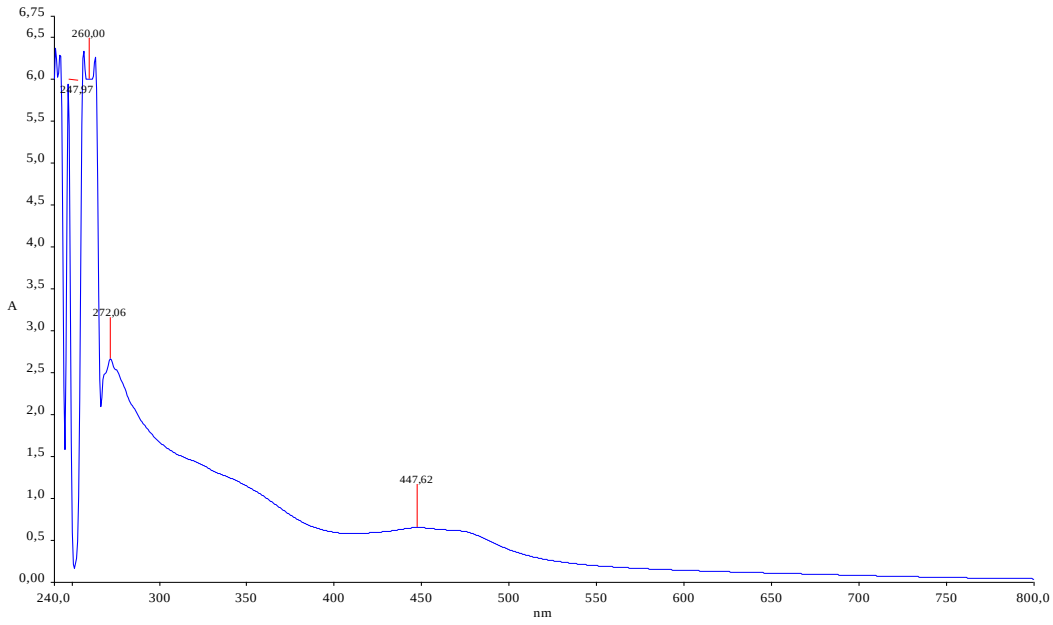
5.5.1. N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,2-bis(2-amino tiyofenol)etan Pd(II) Kompleksi İçin Hesaplanan Kütle Spektroskopisi Fragmantasyonları



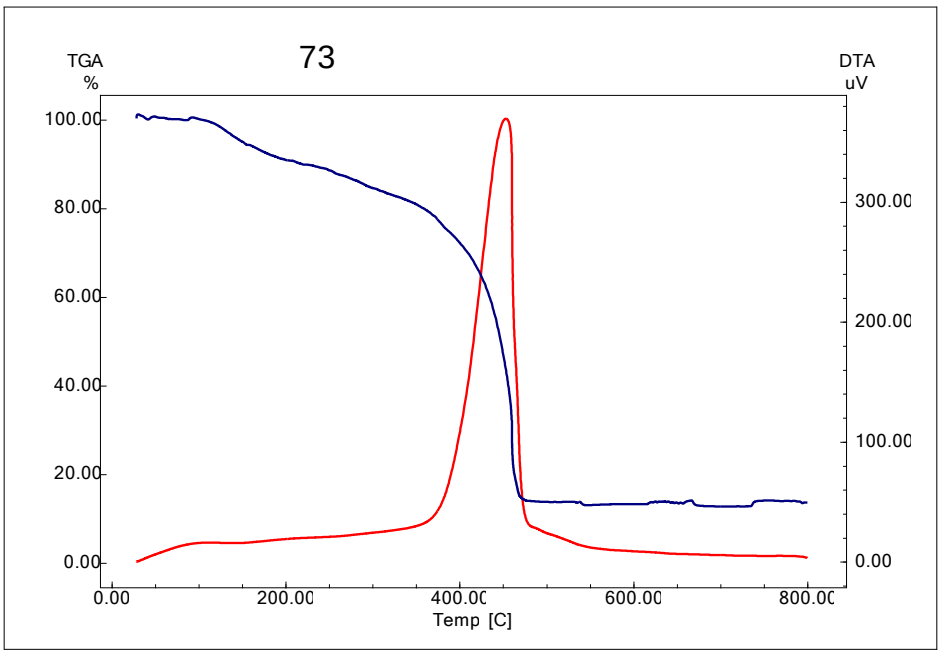
Şekil 5. 24 N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,2-bis(2-amino tiyofenol)etan Pd(II) Kompleksi için Hesaplanan Kütle Spektroskopisi Fragmantasyonları



Şekil 5. 25 N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,2-bis(2-amino tiyofenol)etan Pd(II) Kompleksinin IR Spektrumu

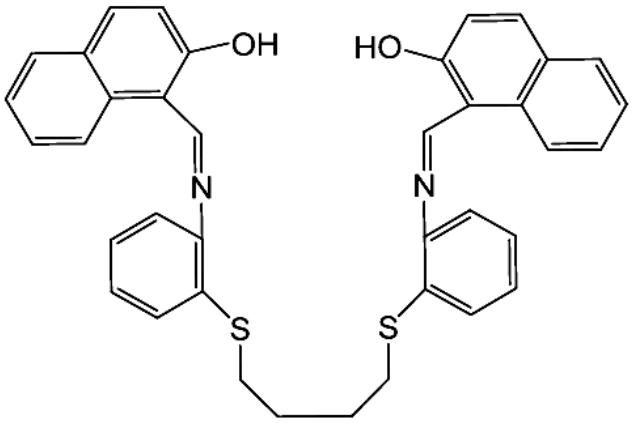


Şekil 5. 26 N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,2-bis(2-amino tiyofenol)etan Pd(II) Kompleksinin UV Spektrumu (Çözücü: DMF)

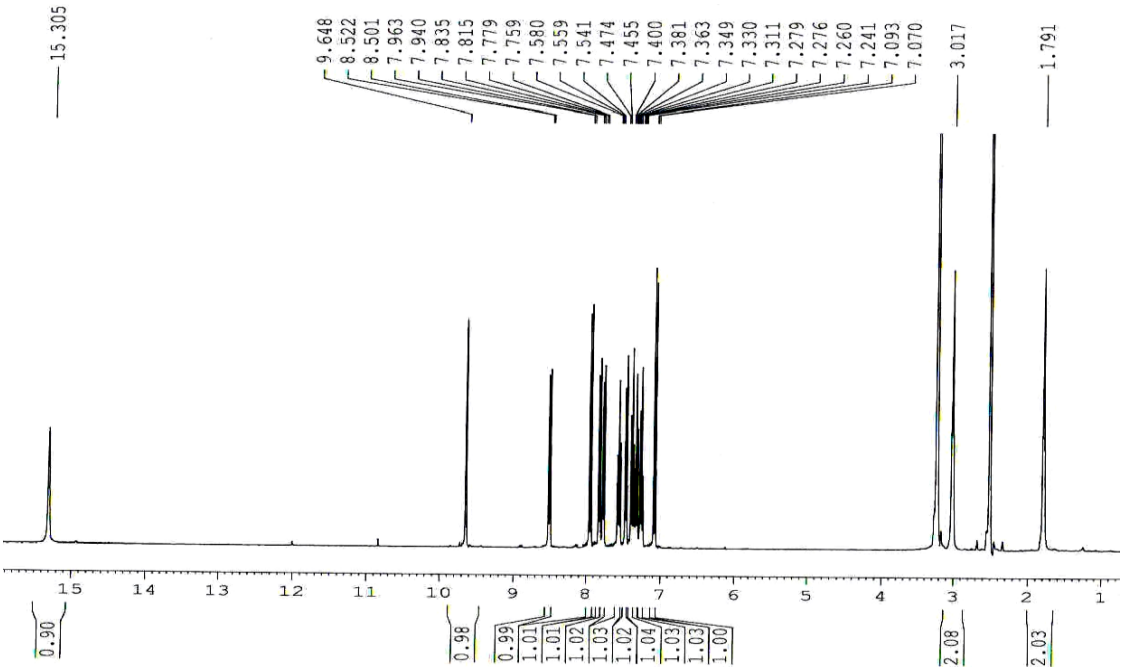


Şekil 5. 27 N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,2-bis(2-amino tiyofenol)etan Pd(II) Kompleksinin TGA, DTA Temogramı

5.6. L^2 İÇİN SPEKTROSKOPİK SONUÇLAR ve YORUMLAR

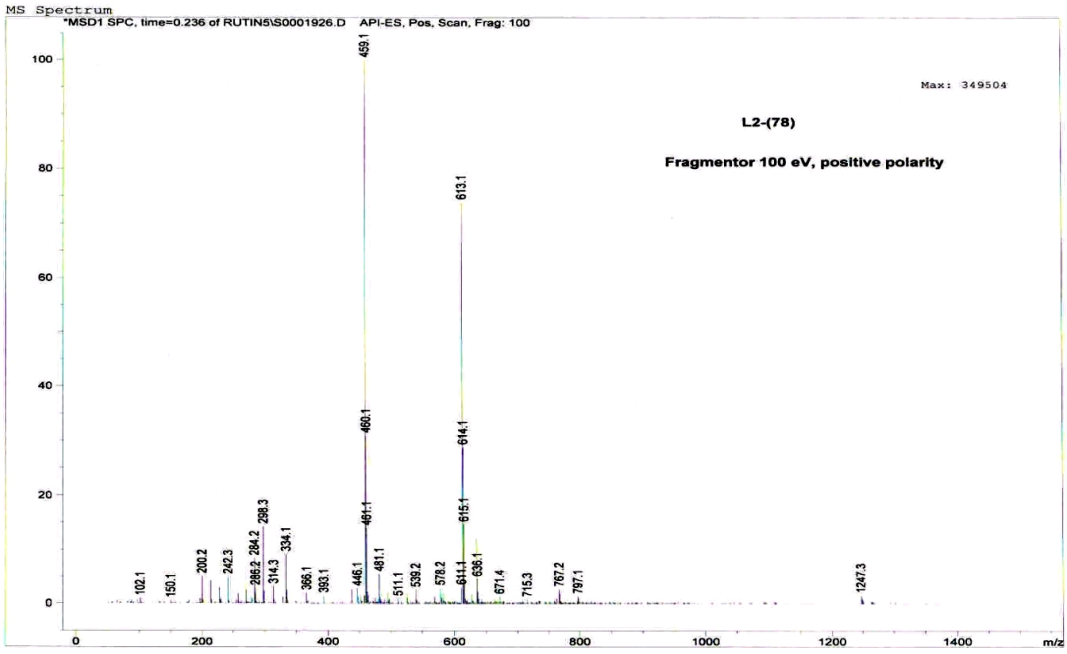


^{1}H NMR Spektrum Sonuçları: δ=1,7 ppm'de görülen pik -C**H₂**-CH_2- alifatik gruba ait pik(kimyasal eşdeğer protonlar kaymaya neden olmazlar), δ=2.5 ppm civarında görülen pik çözücü piki(DMSO-d_6), δ=3,0 ppm civarında S-C**H₂**'e ait tekli pik, δ=3.01 ppm civarında ise çözücü içinde bulunan suya ait pik görülmektedir [99], δ=8.6 ppm'de görülen pik (C**H**=N)'e ait pik, δ=15.31 ppm'de görülen pik ise (–O**H**)' ait piktir. Ligandın yapısında bulunan –OH···N moleküller arası etkileşimden dolayı pik δ=15.04 ppm'de görülmektedir [87]. Ayrıca δ=7.2 ppm (d, J=7.6 Hz), δ=7.3 ppm, δ=7.4 ppm (d, J=7.6 Hz), δ=7.5 ppm (t, J=7.8 Hz), δ=7.7 ppm (d, J=8 Hz), δ=7.8 ppm (d, J=8 Hz), δ=7.9 ppm (d, J=9.2 Hz) değerlerinde aromatik bölgeye(Ar-**H**) ait pikler görülmektedir. Aromatik C'ların protonları; O, S atomlarıyla etkileşimleri ve *o*-, *m*-sübstitüsyondan dolayı farklı değerlerde dublet, triplet ve multiplet pikler vermiştir.



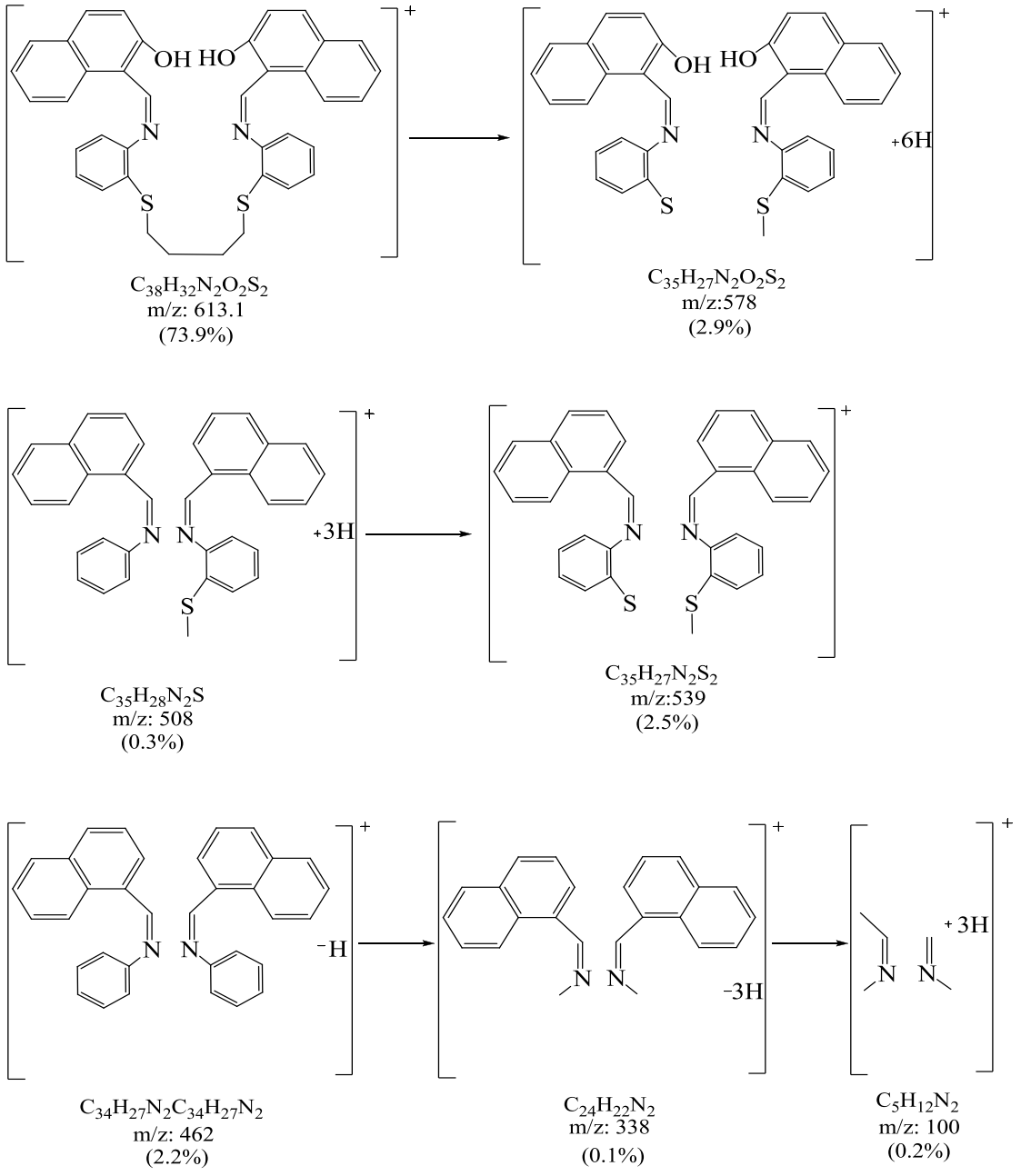
Şekil 5. 28 N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,4-bis(2-amino tiyofenol)bütanın ^{1}H NMR Spektrumu

<u>Kütle Spektrum Sonuçları:</u> m/z: 613.1 gözlenen pik [(L^2)]. Bileşiğin molekül ağırlığı 612,80 g/mol'dür.



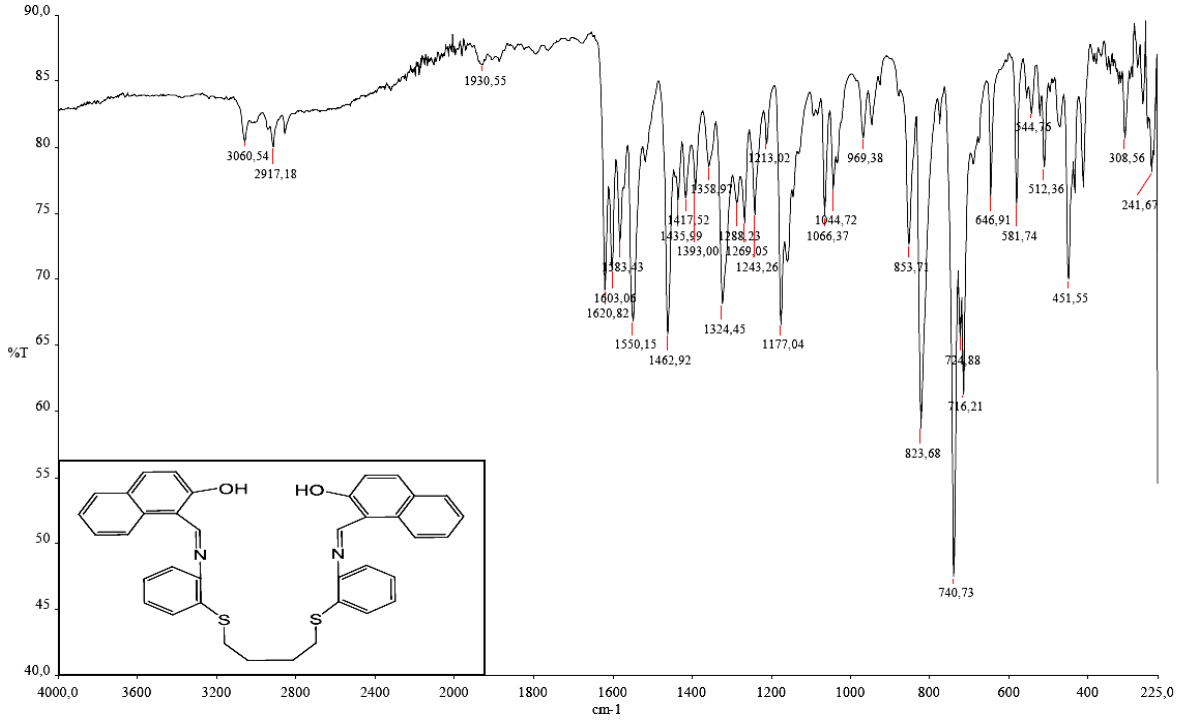
Şekil 5. 29 N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,4-bis(2-amino tiyofenol)bütanın Kütle Spektrumu

5.6.1. N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,4-bis(2-amino tiyofenol)bütan (L^2) için Hesaplanan Kütle Spektroskopisi Fragmantasyonları



Şekil 5. 30 N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,4-bis(2-amino tiyofenol)bütan (L^2) için Hesaplanan Kütle Spektroskopisi Fragmantasyonları

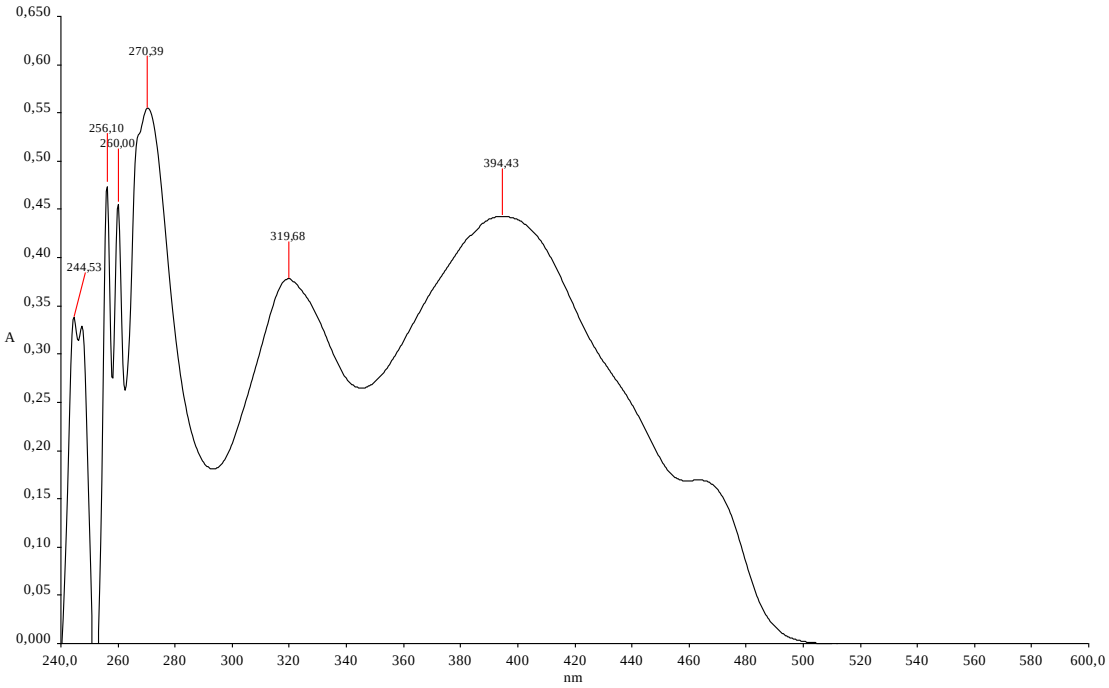
IR Spektrum Sonuçları: IR(cm^{-1}): 3060 cm^{-1} deki aromatik C-H gerilme titreşimi, 2917 cm^{-1}'deki alifatik C-H gerilme titreşimi [18, 20], 1620 cm^{-1}'de C=N gerilme titreşimi [21, 100, 101], 1583 cm^{-1} aromatik C=C gerilmesi [102, 103], 1243 cm^{-1}'de Ar-O gerilmesi [18, 20], 1462 cm^{-1}'de C-S gerilme titreşim piki, 740 cm^{-1}'de C-S eğilmesine [92] ait titreşim frekansları gözlenmektedir [105, 106].



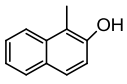
Şekil 5. 31 N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,4-bis(2-amino tiyofenol)bütanın IR Spektrumu

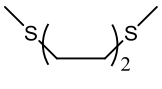
Elementel Analiz Sonuçları: Elemental Analiz: %C 74.79 (74.41), %H 5.664 (5.22), %N 4.468 (4.56), %S 11.25 (10.44).

Elektronik Spektrum (U.V) Sonuçları: 270 nm (37 040 cm^{-1})'de görülen band benzen halkasındaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişine, 319 nm (31 350 cm^{-1})'deki band azometin bağındaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişine, 394 nm (25 380 cm^{-1})'deki band ise $n \rightarrow \pi^*$ geçişine karşılık gelmektedir. 460-480 nm dalga boyları arasında görülen zayıf şiddetteki pikin ise aromatik gruptan azometin (-CH=N-) grubuna moleküller arası yük transfer etkileşiminden kaynaklandığı düşünülmektedir [123].



Şekil 5. 32 N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,4-bis(2-amino tiyofenol)bütanın U.V Spekrumu (çözücü: DMF)

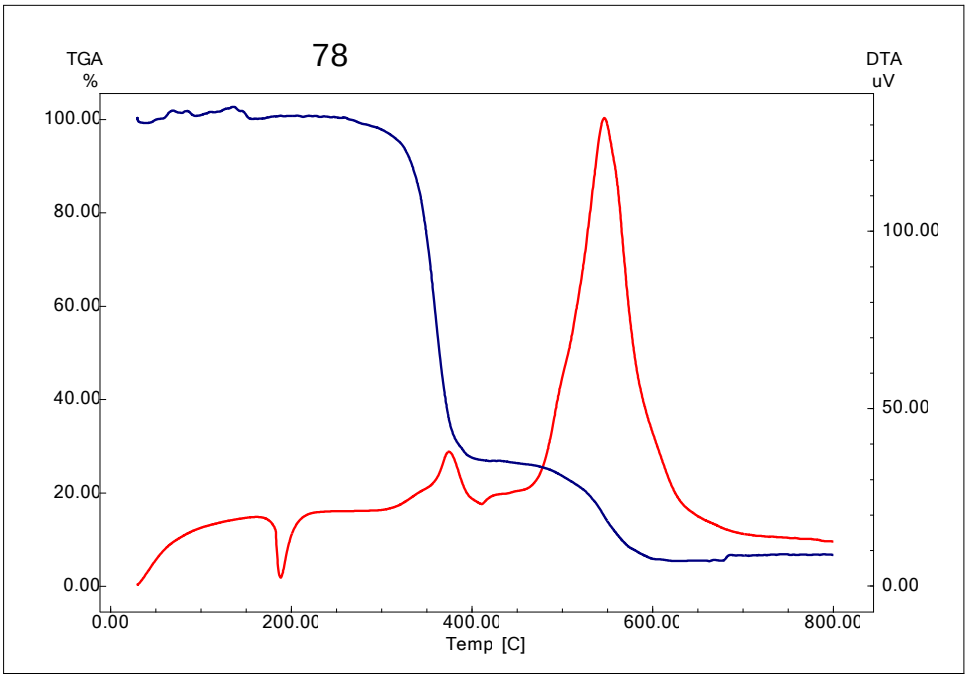
<u>DTA ve TGA Termogramı ve Sonuçları:</u> TGA ve DTA sonuçlar ise şu şekilde bulunmuştur: 25 °C' de ısıtmaya başlandı. DTA'da 180-185 °C dolaylarında görülen endotermik pik ligandın erime sıcaklığı aralığını göstermektedir. Bozunma 260 °C de başlamıştır ve bozunma iki aşamada gerçekleşmektedir. Birinci basamakta 

, 

gruplarının ayrıldığı, ikinci basamakta ise  gruplarının ayrıldığı düşünülmektedir. Bu ise termogramda iki ekzotermik pik ile desteklenmektedir. Piklerin şiddetindeki artış organik grupların aniden yandığını göstermektedir.

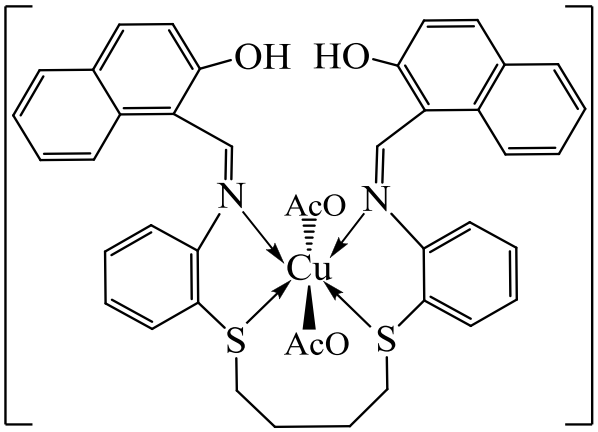
1.Basamak (250-400 °C): T: %74 D: %76

2.Basamak (400-600 °C): T: %24 D: %18



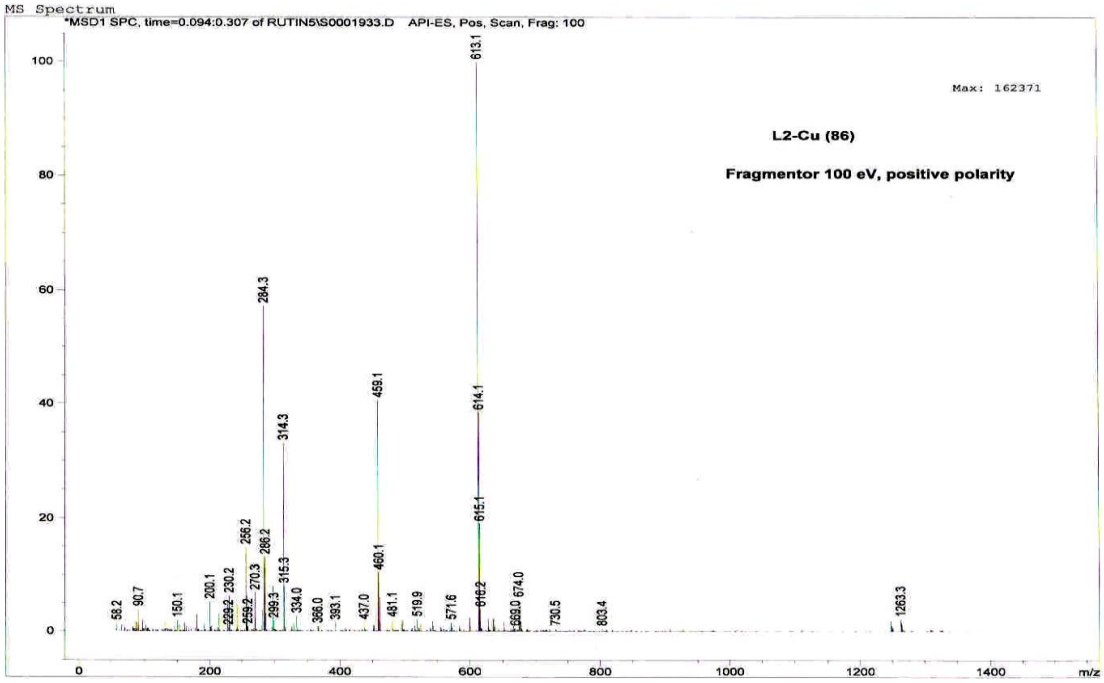
Şekil 5. 33 N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,4-bis(2-amino tiyofenol)bütanın TGA, DTA Temogramı

5.7. [L_2-Cu$(AcO)_2$] İÇİN SPEKTROSKOPİK SONUÇLAR ve YORUMLAR



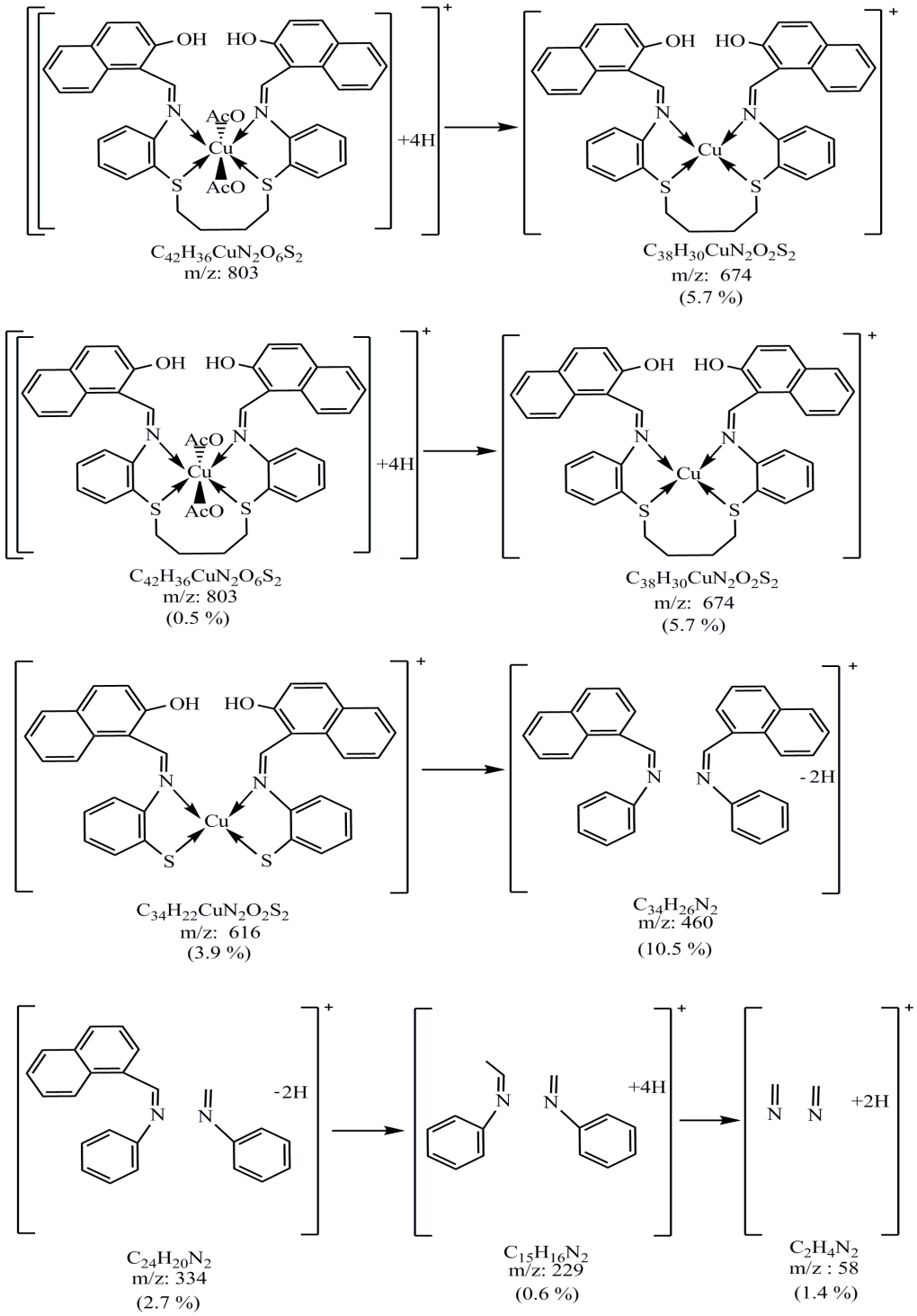
Kompleksin manyetik süsseptibilite ölçümleri sonucu paramanyetik olduğu anlaşılmıştır ve dolayısıyla ^{13}C NMR ve ^{1}H NMR spektrumu alınamamıştır. Bileşiğin IR spektrumunda ligandta 1620 cm^{-1} de gözlenen C=N gerilme titreşiminin komplekste 1599 cm^{-1} kaydığı gözlenmiştir. Bu da bize azometin bağındaki azotun bakır atomuna bağlandığını göstermektedir [21, 111]. Yine ligandta 740 cm^{-1} görülen C-S titreşiminin komplekste 738 cm^{-1}'e kayması bakırın kükürtlerden de bağlandığını gösterir. Spektrumda 566 cm^{-1} de gözlenen pik Cu-N gerilme titreşimini, 367 cm^{-1} de Cu-S gerilme titreşimini göstermektedir [100, 107, 108, 109]. Ayrıca komplekste 1158 cm^{-1}'de görülen pik, OH grubunun düzlem dışı eğilmesinden ileri gelmektedir [112]. Konduktometrik ölçümler sonucu bileşiğin iletkenliği 16 $\Omega^{-1}.mol^{-1}.cm^2$ ölçülmüştür. Bileşiğin kütle spektrumunda m/z:803.4 gözlenen pik [(Cu)$L^2(AcO)_2$+8H] yapısına karşılık gelmektedir. Kompleksin UV-vis spektrumunda λ=269 nm(37 174 cm^{-1})'deki absorpsiyon bandı L→M yük transferini gösterir [117], 320 nm(31 250 cm^{-1})'de görülen band n- л* geçişini [124] göstermektedir. 408 nm(24 509 cm^{-1})'deki band ise spin izinli geçişlerden $^2B_{1g}\rightarrow{}^2E_g$ ($d_{x2-y2}\rightarrow d_{xz}$, d_{yz}, d_{xy}) geçişini gösterir ve yapının düzgün dörtyüzlü yapıda olabileceğini gösterir [117, 125, 126]. Elemental analiz sonuçları da desteklemektedir.

Bu veriler doğrultusunda, kompleksin oluştuğu görülmektedir ve geometrisinin ise sp^3d^2 hibritleşmesi yaparak oktahedral yapıya sahip olduğu düşünülmektedir.

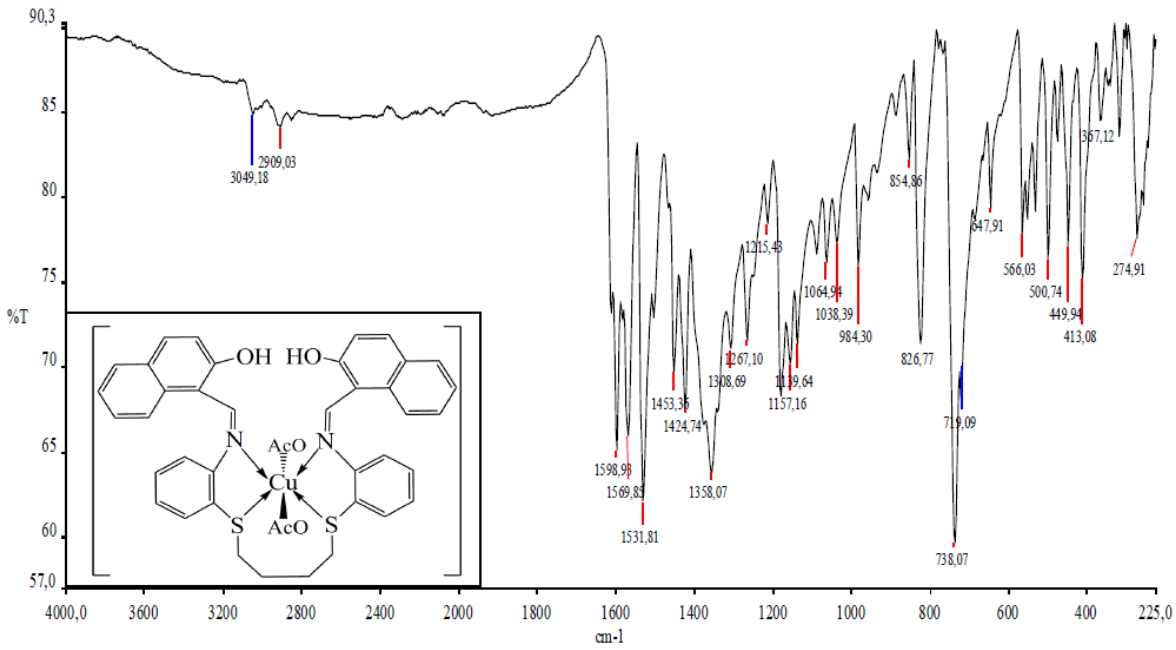


Şekil 5. 34 N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,4-bis(2-amino tiyofenol)bütan Cu(II) Kompleksinin Kütle Spektrumu

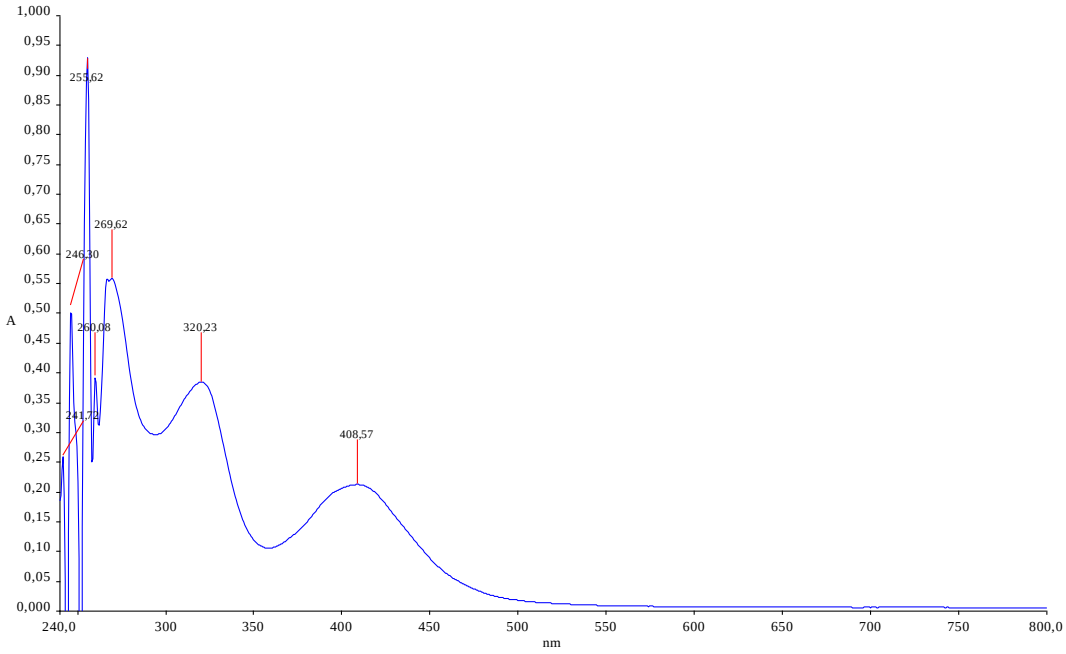
5.7.1. N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,4-bis(2-amino tiyofenol)bütan Cu(II) Kompleksi için Hesaplanan Kütle Spektroskopisi Fragmantasyonları



Şekil 5. 35 N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,4-bis(2-amino tiyofenol)bütan Cu(II) Kompleksi için Hesaplanan Kütle Spektroskopisi Fragmantasyonları

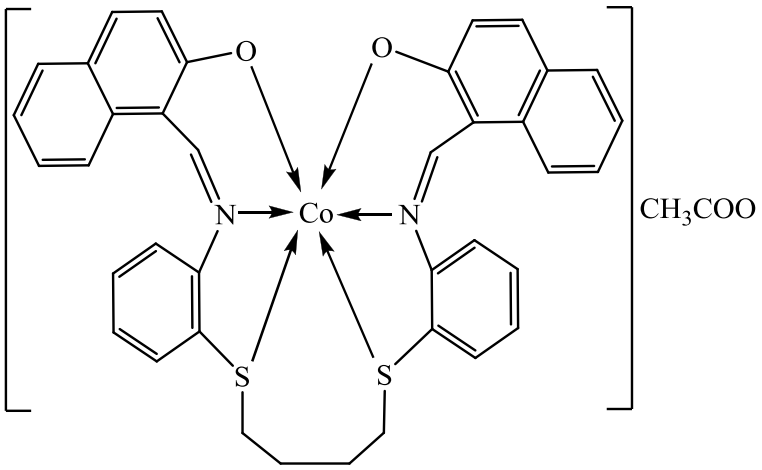


Şekil 5. 36 N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,4-bis(2-amino tiyofenol)bütan Cu(II) Kompleksinin IR Spektrumu



Şekil 5. 37 N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,4-bis(2-amino tiyofenol)bütan Cu(II) Kompleksinin UV Spektrumu (Çözücü: DMF)

5.8. [L^2-Co]CH_3COO İÇİN SPEKTROSKOPİK SONUÇLAR ve YORUMLAR



Kompleks paramanyetik olduğu için ^{13}C NMR ve ^{1}H NMR spektrumları alınamamıştır. Bileşiğin IR spektrumunda ligandta 1620 cm^{-1} de gözlenen C=N gerilme titreşiminin komplekste 1613 ve 1600 cm^{-1}'e kaydığı gözlenmiştir. Bu da bize azometin bağındaki azotun kobalt atomuna bağlandığını göstermektedir [21, 111]. Ligandta C-S'e ait 740 cm^{-1} de görülen eğilme titreşiminin komplekste 747 cm^{-1} e kayması da nikelin S'lerden bağlandığını gösterir. Spektrumda Ar-O' ya ait pikin ligandta 1243 cm^{-1} de görülen titreşimi, komplekste 1211 cm^{-1}'e kayması kobaltın oksijenlerden de bağlandığını gösterir. Yine IR spektrumunda 566 cm^{-1} de gözlenen pik Co-N gerilme titreşimini, 495 cm^{-1} de gözlenen pik Co-O ya ait gerilme titreşimini, 356 cm^{-1} de gözlenen pik ise Co-O ya ait gerilme titreşimini göstermektedir [100, 107, 108, 109]. Konduktometrik ölçümler sonucu bileşiğin iletkenliği 2 $\Omega^{-1}.mol^{-1}.cm^2$ ölçülmüştür. Bileşiğin kütle spektrumunda m/z:717 gözlenen pik [[Co(L^2)]nCH_3COO-11H] yapısına karşılık gelmektedir. Kompleksin UV-vis spektrumunda λ=272 nm(36 760 cm^{-1})'deki absorpsiyon bandı yük aktarım geçişi, λ=424 nm(23 580 cm^{-1})'deki absorpsiyon bandı ise $^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ geçişi [117] olarak yorumlanabilir. Elemental analiz sonuçları da desteklemektedir. Kobalt kompleksinin aşağıdaki reaksiyona göre yükseltgendiği ve havadaki O_2'nin indirgenerek H_2O ile reaksiyona girip OH^- oluşturduğu ve reaksiyonun bu şekilde tamamlandığı düşünülmüştür [113].

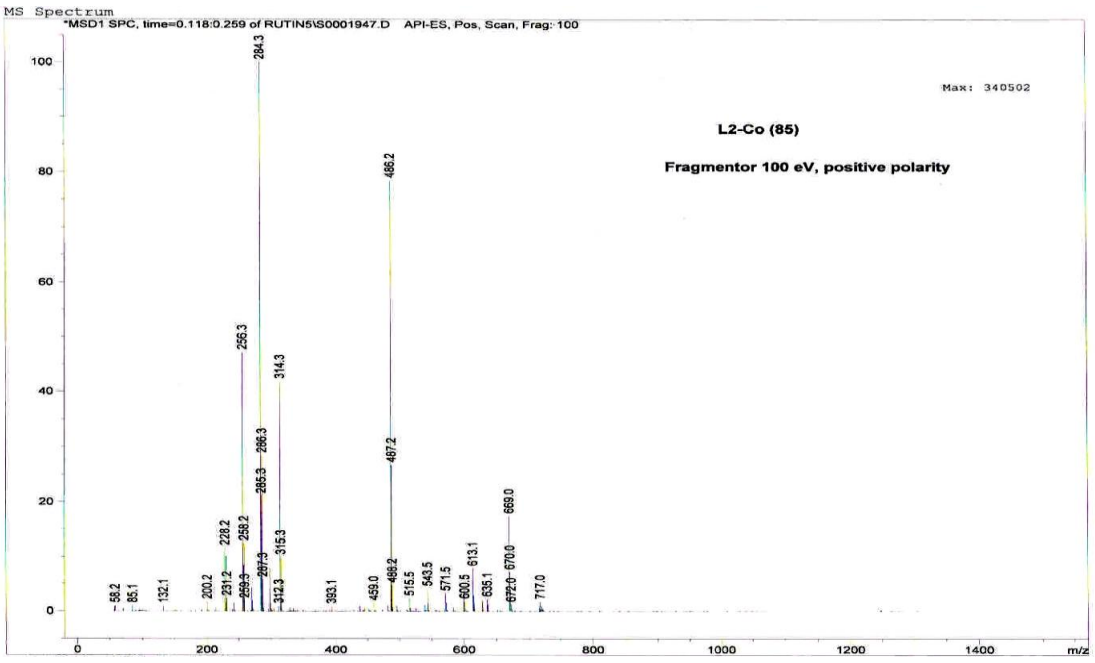
$$2Co^{+2} \longrightarrow 2Co^{+3} + 2e^-$$
$$1/2\ O_2 + 2e^- \longrightarrow O^{-2}$$
$$O^{-2} + H_2O \longrightarrow 2OH^-$$

TGA ve DTA sonuçlar ise şu şekilde bulunmuştur: 25 °C' de ısıtmaya başlandı. Bozunma 200 °C de başlamıştır ve 800 °C' ye kadar devam etmiştir. Termograndaki iki ekzotermik pik bozunmayı gösermektedir.

Yapıdaki asetat (AcO) grubu 200-300 °C arasında ayrılmıştır. Bu ise 230 °C'deki endotermik pik ile desteklenmektedir. Ekzotermik piklerdeki yayvanlık ve şiddetteki büyüklük bu aralıkta organik kısımların aniden yandığını göstermektedir.

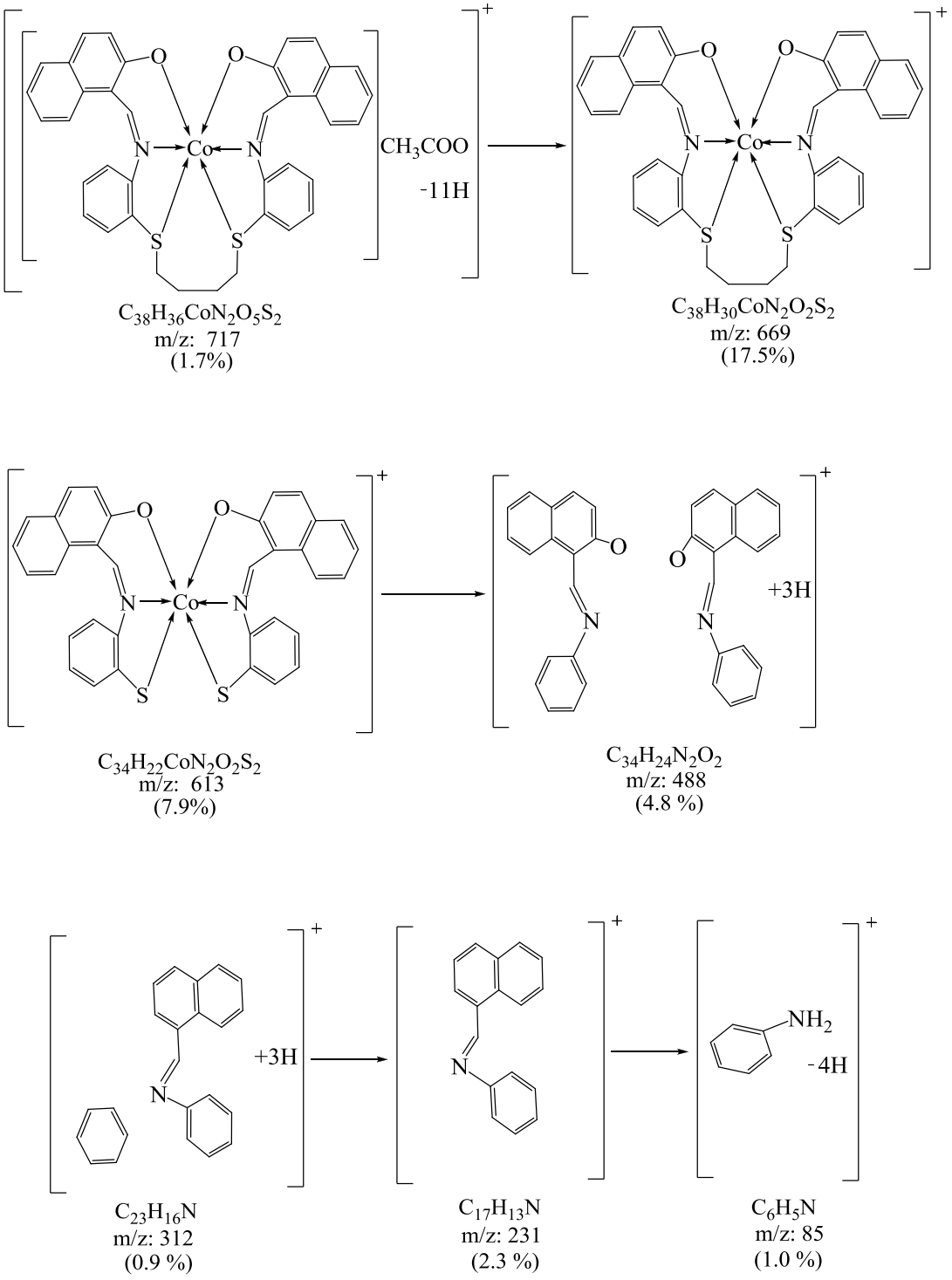
AcO kaybı (200-300 °C) T: %9,6 D: %10,2

Bu veriler doğrultusunda kompleksin oluştuğu görülmektedir ve geometrisinin ise sp^3d^2 hibritleşmesi yaparak oktahedral yapıya sahip olduğu düşünülmektedir.

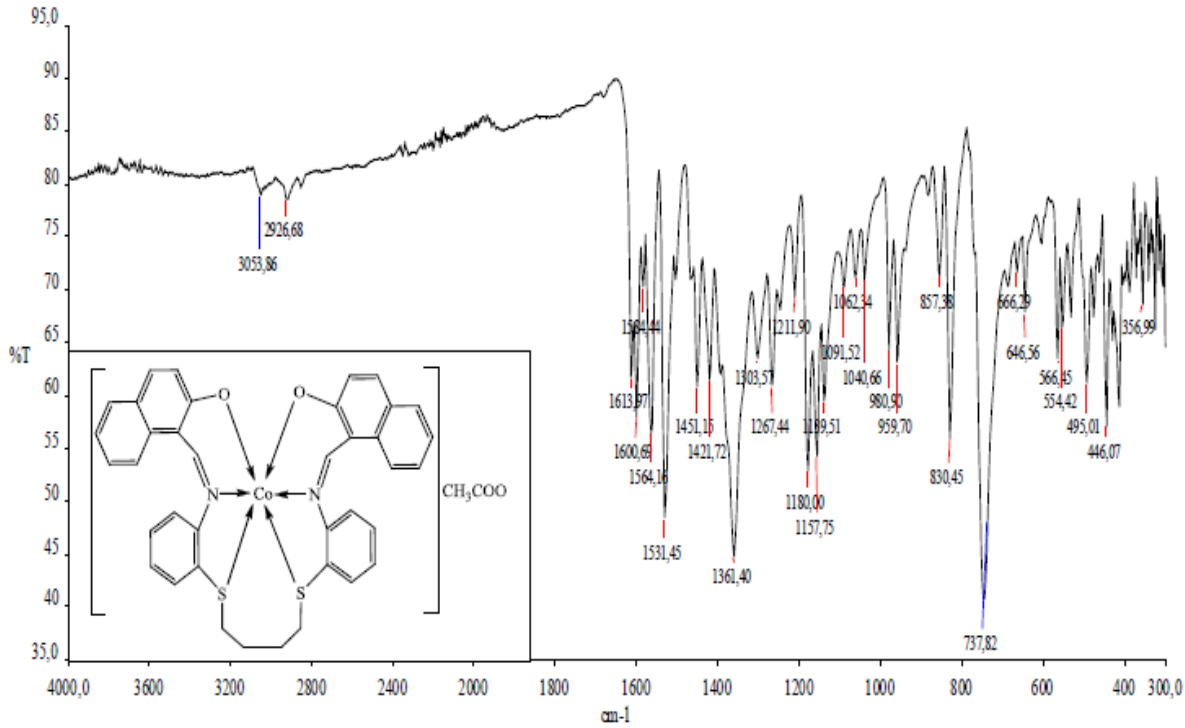


Şekil 5. 38 N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,4-bis(2-amino tiyofenol)bütan Co(II) Kompleksinin Kütle Spektrumu

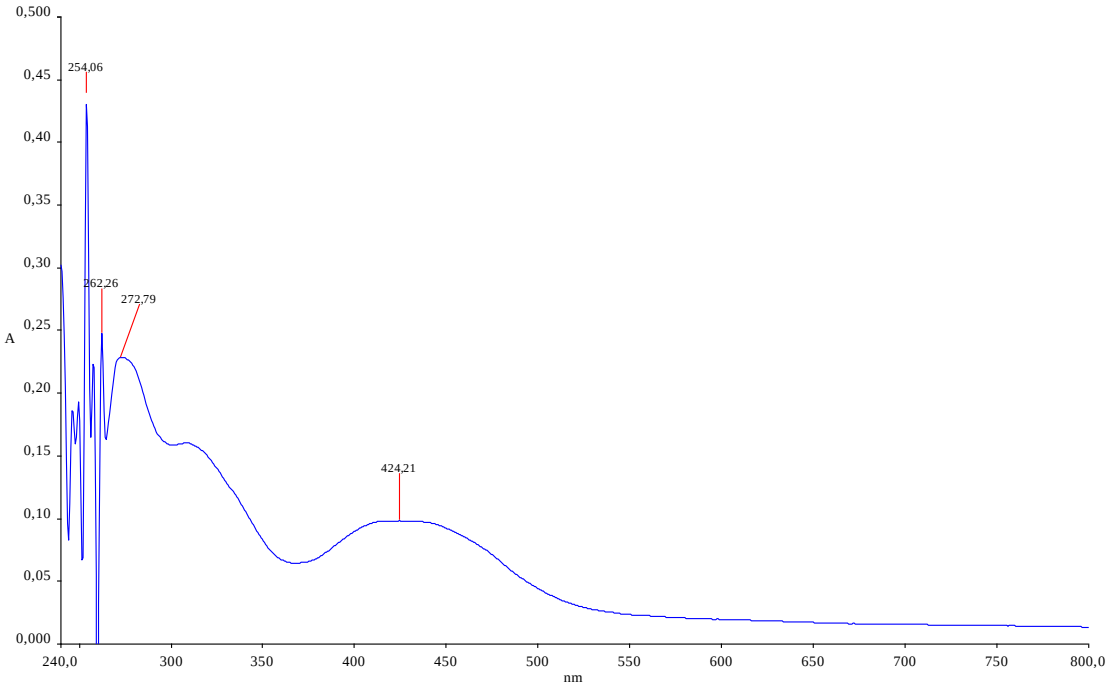
5.8.1. N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,4-bis(2-amino tiyofenol)bütan Co(II) Kompleksi için Hesaplanan Kütle Spektroskopisi Fragmantasyonları



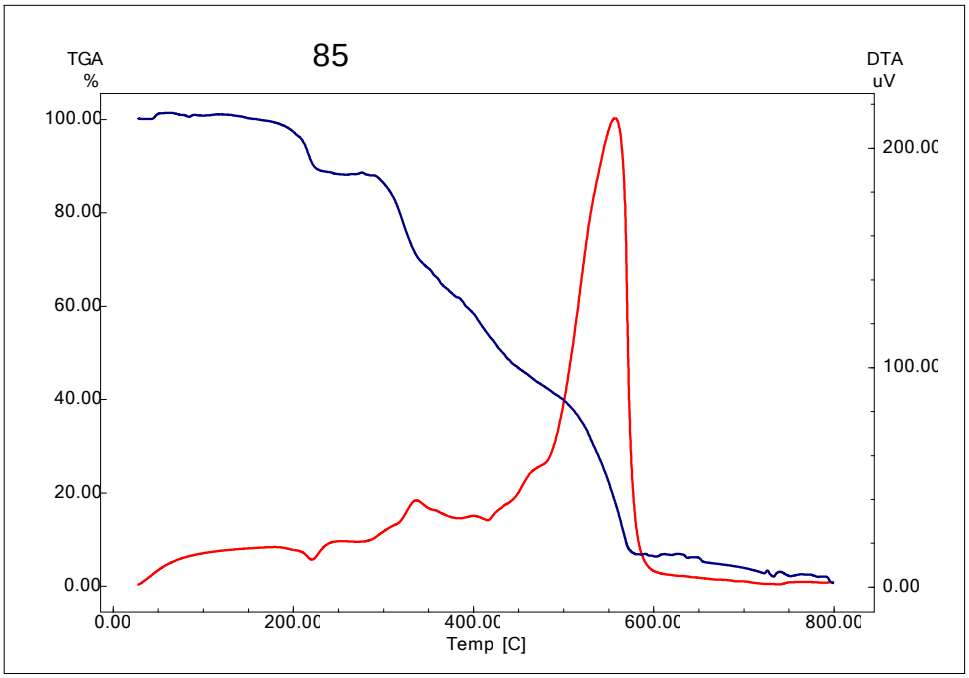
Şekil 5. 39 N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,4-bis(2-amino tiyofenol)bütan Co(II) Kompleksi için Hesaplanan Kütle Spektroskopisi Fragmantasyonları



Şekil 5. 40 N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,4-bis(2-amino tiyofenol)bütan Co(II) Kompleksinin IR Spektrumu

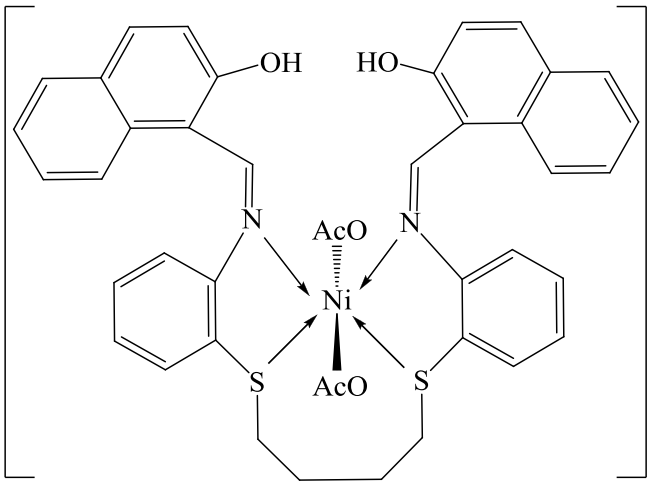


Şekil 5. 41 N,N’-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,4-bis(2-amino tiyofenol)bütan Co(II) Kompleksinin UV Spektrumu (Çözücü: DMF)



Şekil 5. 42 N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,4-bis(2-amino tiyofenol)bütan Co(II) Kompleksinin TGA, DTA Temogramı

5.9. [L_2-Ni(AcO)2] İÇİN SPEKTROSKOPİK SONUÇLAR ve YORUMLAR

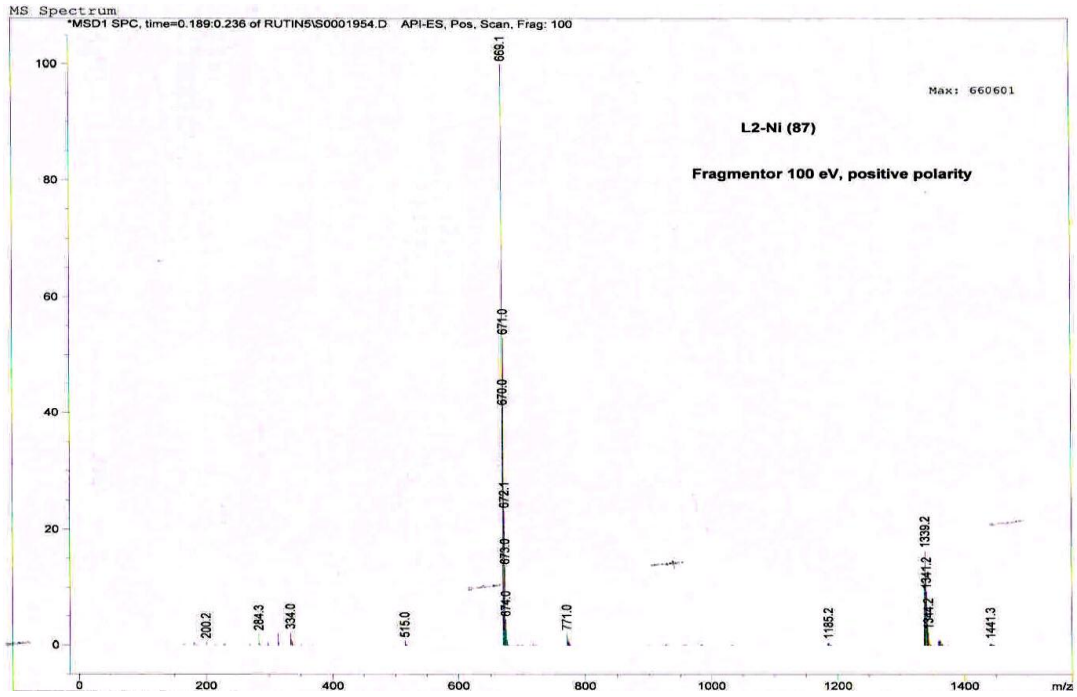


Manyetik süsseptibilite ölçümleri sonucu kompleksin paramanyetik olduğu görülmüştür ve bu yüzden ^{13}C NMR ve ^{1}H NMR spektrumları alınamamıştır. Bileşiğin IR spektrumunda ligandta 1620 cm^{-1} de gözlenen C=N gerilme titreşiminin komplekste 1600 cm^{-1} kaydığı gözlenmiştir. Bu da bize azometin bağındaki azotun nikel atomuna bağlandığını göstermektedir [21, 111]. Ligandda C-S'e ait 740 cm^{-1} de görülen eğilme titreşiminin komplekste 745 cm^{-1} e kayması da nikelin S'lerden bağlandığını gösterir. Spektrumda Ar-O' ya ait pikin ligandta 1243 cm^{-1} de görülen titreşimi, komplekste 1179 cm^{-1}'e kayması nikelin oksijenlerden de bağlandığını gösterir. Yine IR spektrumunda 566 cm^{-1} de gözlenen pik Ni-N gerilme titreşimini, 495 cm^{-1} de Ni-O gerilme titreşimini, 448 cm^{-1} de görülen pik ise Ni-S gerilmesini göstermektedir [100, 107, 108, 109]. Ayrıca komplekste 1158 cm^{-1}'de görülen pik, OH grubunun düzlem dışı eğilmesinden ileri gelmektedir [112]. Konduktometrik ölçümler sonucu bileşiğin iletkenliği 2 $\Omega^{-1}.mol^{-1}.cm^2$ ölçülmüştür. Bileşiğin kütle spektrumunda m/z:771 gözlenen pik [Ni(L^2)$(AcO)_2$-(OH)+H] yapısına karşılık gelmektedir. Kompleksin UV-vis spektrumunda λ=281 nm(35 590 cm^{-1})'deki yüksek enerjili absorpsiyon bandı yük aktarım geçişini(L→M), 333 nm(30 030 cm^{-1})'deki band $^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ geçişini [117] göstermektedir. 302-685 nm arasındaki bölgede(333-463 nm) gözlenen absorpsiyon bandları bu bölgedeki d-d geçişlerini ve LMYT geçişlerini göstermekle birlikte Ni(II) kompleksinin koordinasyon sayısının altı olduğunu ve oktahedral bir çevrede bulunduğunu göstermektedir [127]. TGA ve DTA sonuçlar ise şu şekilde bulunmuştur: Kompleksin bozunma eğrileri incelendiğinde yaklaşık 140 °C'ye kadar

termal olarak kararlılık göstermiştir. TGA eğrisinde 140°C'de bozunma başlamıştır ve %14,9 (Deneysel: % 14,4) lik bir kütle kaybı 170°C'de gerçekleşmiştir. Bu kütle kaybı kompleksteki 2 mol asetat iyonuna karşılık gelmektedir. Bozunma 4 basamakta gerçekleşmektir. DTA eğrilerindeki endotermik ve ekzotermik pikler de bu bozunmaları desteklemektedir

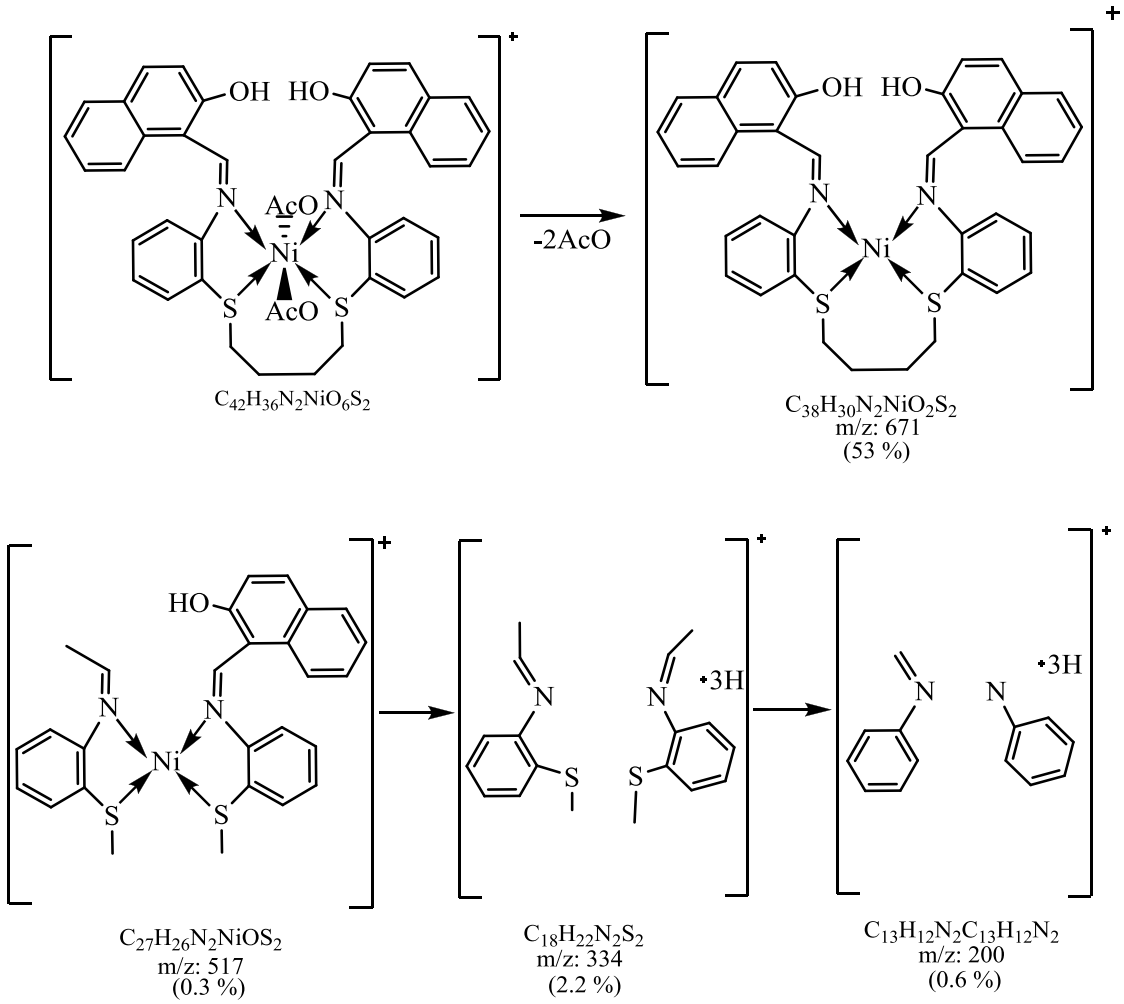
AcO kaybı(200-300 °C) T: %14,9 D: %14,4

Bu veriler doğrultusunda kompleksin oluştuğu görülmektedir ve geometrisinin ise sp^3d^2 hibritleşmesi yaparak oktahedral yapıya sahip olduğu düşünülmektedir.

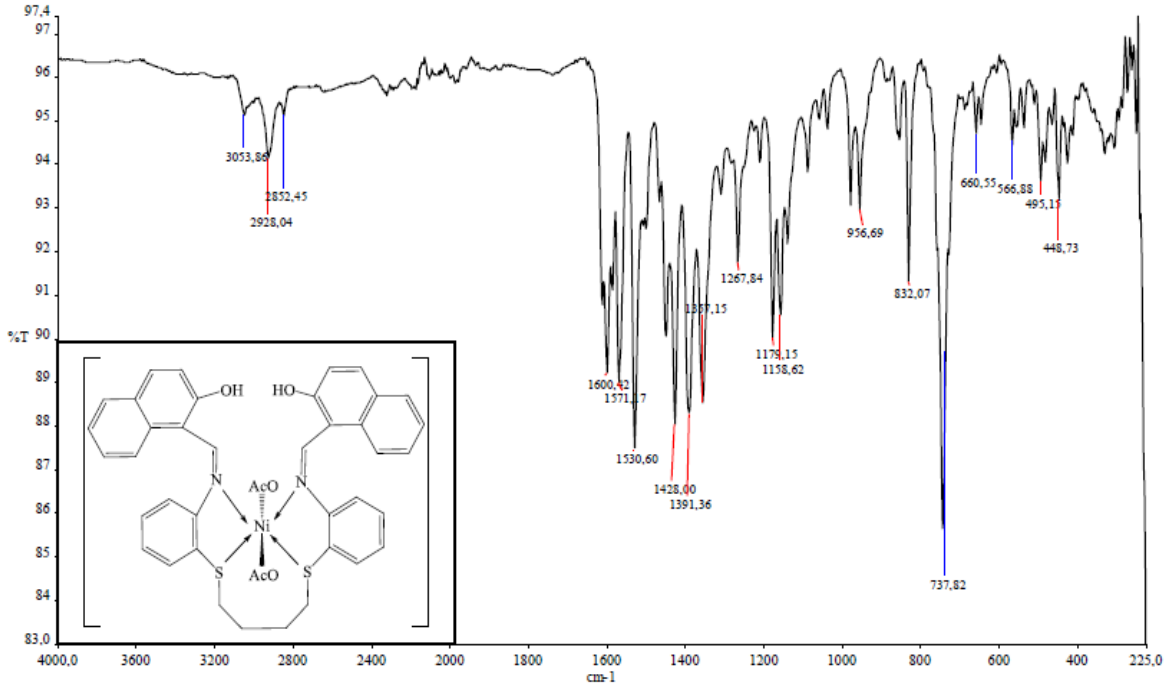


Şekil 5. 43 N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,4-bis(2-amino tiyofenol)bütan Ni(II) Kompleksinin Kütle Spektrumu

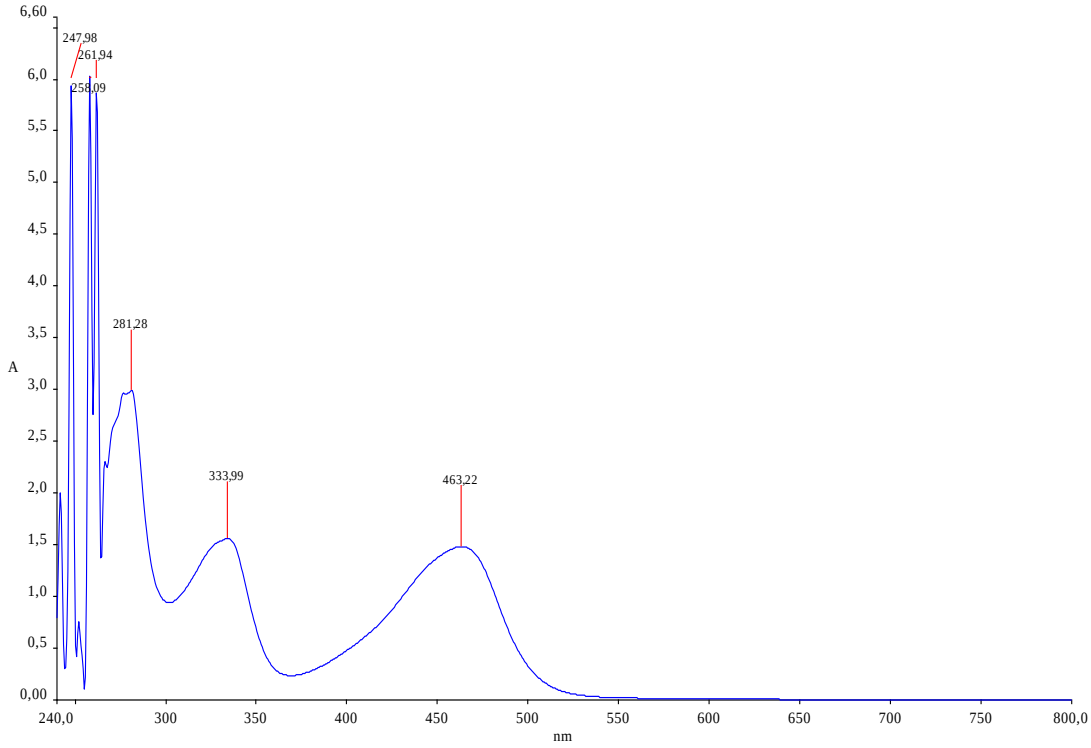
5.9.1. N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,4-bis(2-amino tiyofenol)bütan Ni(II) Kompleksi için Hesaplanan Kütle Spektroskopisi Fragmantasyonları



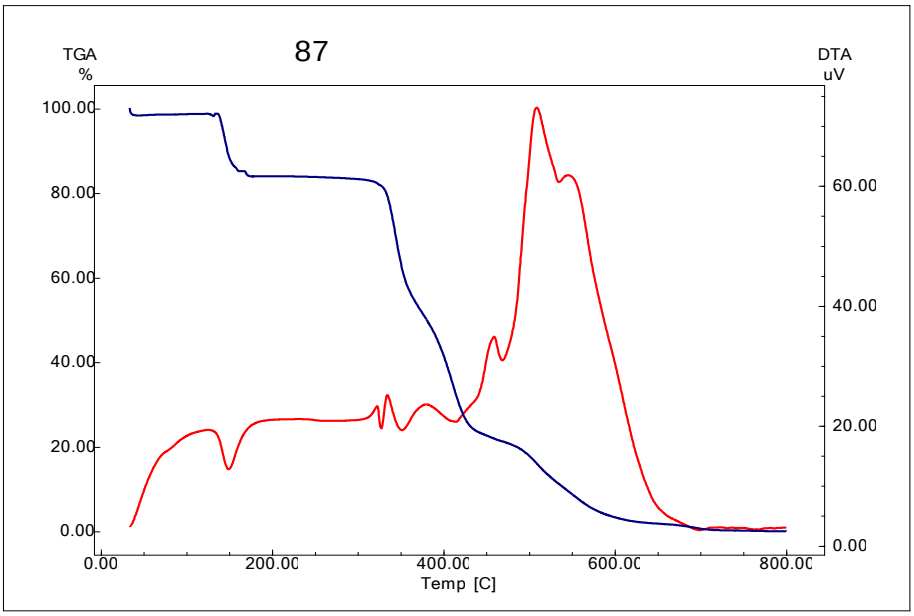
Şekil 5. 44 N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,4-bis(2-amino tiyofenol)bütan Ni(II) Kompleksi için Hesaplanan Kütle Spektroskopisi Fragmantasyonları



Şekil 5. 45 N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,4-bis(2-amino tiyofenol)bütan Ni(II) Kompleksinin IR Spektrumu

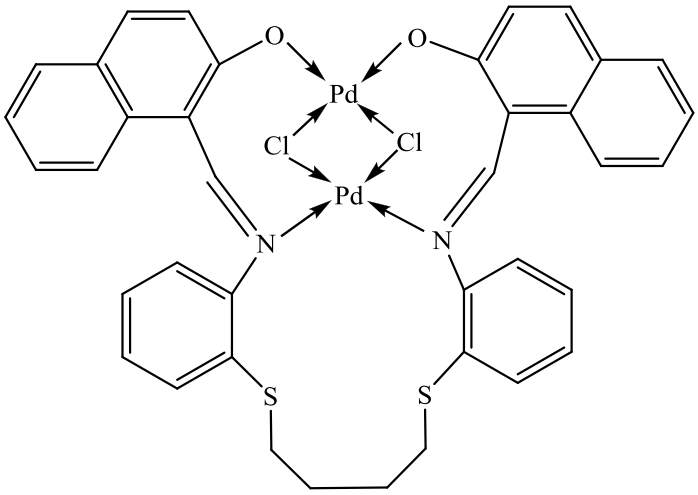


Şekil 5. 46 N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,4-bis(2-amino tiyofenol)bütan Ni(II) Kompleksinin UV Spektrumu (Çözücü: DMF)



Şekil 5. 47 N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,4-bis(2-amino tiyofenol)bütan Ni(II) Kompleksinin TGA, DTA Temogramı

5.10. [L_2-Pd_2Cl_2] İÇİN SPEKTROSKOPİK SONUÇLAR ve YORUMLAR

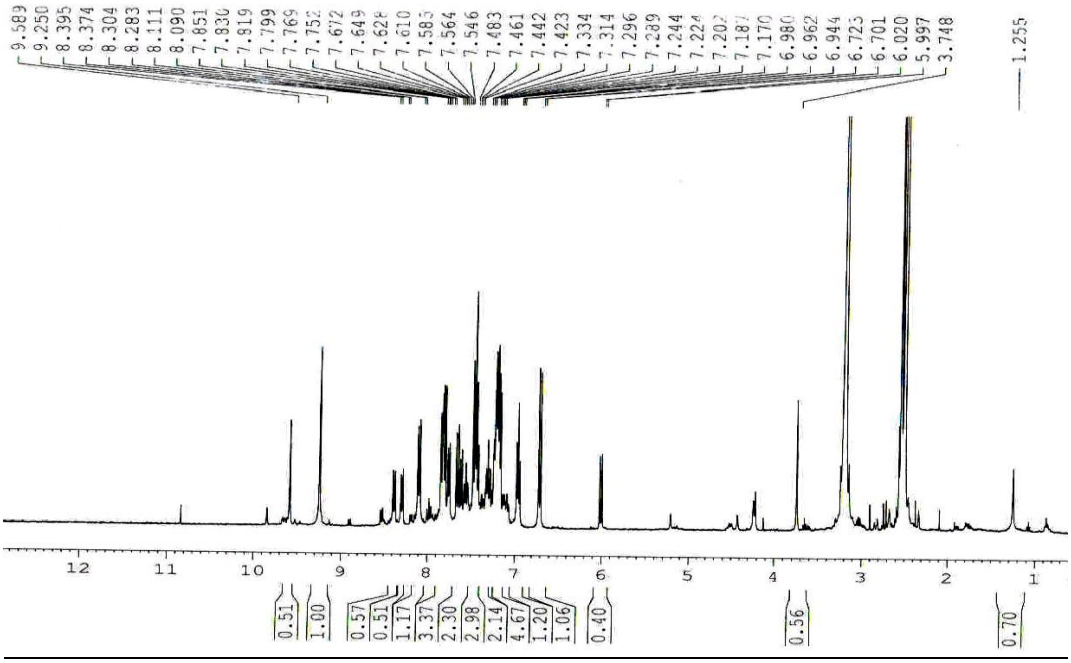


Kompleksin çözünürlüğü az olduğu için ^{13}C NMR spektrumu alınmamıştır. ^{1}H NMR spektrumunda şu karakteristik pikler elde edilmiştir. δ=1,2 ppm'de görülen pik -C**H₂**-CH_2- alifatik gruba ait pik(kimyasal eşdeğer protonlar kaymaya neden olmazlar) δ=2.5 ppm civarında çözücü piki (DMSO-d_6), δ=3.3 ppm civarında çözücü içerisinde bulunan suya ait pik görülmektedir [99]. δ=3.2 ppm civarında S-C**H₂** ait tekli pik, δ=6.9 ppm (t, J=7.2 Hz), δ=7.2 ppm, δ=7.3 ppm (q, J=6 Hz), δ=7.4 ppm (q, J=8 Hz), δ=7.6 ppm, δ=7.8 ppm, δ=8.3 ppm (d, J=8.4 Hz) değerlerinde ise aromatik bölgeye(Ar-**H**) ait pikler görülmektedir. Aromatik C'ların protonları; O, S atomlarıyla etkileşimleri ve *o*-, *m*- sübstitüsyondan dolayı farklı değerlerde dublet, triplet ve multiplet pikler vermiştir. Bileşiğin IR spektrumunda ligandta 1620 cm^{-1} de gözlenen C=N gerilme titreşiminin komplekste 1600 cm^{-1} kaydığı gözlenmiştir. Bu da bize azometin bağındaki azotun palladyum atomuna bağlandığını göstermektedir [21, 111]. Ligandta C-S'e ait 740 cm^{-1} de görülen eğilme titreşiminin komplekste 746 cm^{-1} şeklinde görülmesi palladyumun S'lerden bağlanmadığını gösterir. Spektrumda Ar-O' ya ait pikin ligandta 1243 cm^{-1} de görülen titreşimi, komplekste 1184 cm^{-1},'e kayması palladyumun oksijenlerden de bağlandığını gösterir. Yine IR spektrumunda 566 cm^{-1} de görülen pik Pd-N gerilme titreşimini, 255 cm^{-1} de görülen pik ise Pd-Cl gerilme titreşimini göstermektedir [120]. Manyetik süsseptibilite ölçümleri sonucu kompleksin bağıl momenti ligand katkısı ile hesaplanarak diamanyetik olduğu anlaşılmıştır. Konduktometrik ölçümler sonucu bileşiğin iletkenliği 6 $\Omega^{-1}.mol^{-1}.cm^2$ ölçülmüş ve iletken olmadığı görülmüştür. Bileşiğin kütle spektrumunda m/z:899 gözlenen pik [$Pd_2(L^2)Cl_2$+4H] yapısına karşılık

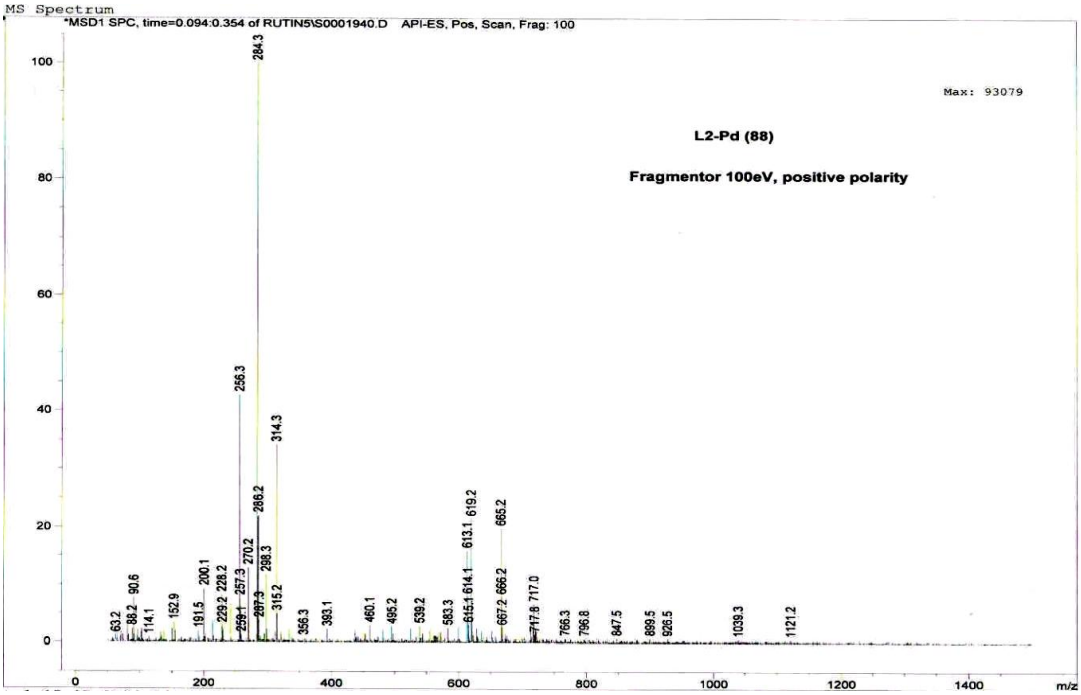
gelmektedir. Kompleksin Uv-vis spektrumunda λ=279-381 nm dalga boylarında görülen absorpsiyon bandları $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklanmaktadır. 406-462 nm arasında λ=446 nm (22 421 cm^{-1})'deki band ise metalden liganda yük transfer geçişininin (MLCT) $^1A_{1g} \rightarrow {}_1B_{1g}$ kombinasyonu olarak belirlenebilir [128]. TGA ve DTA sonuçlar ise şu şekilde bulunmuştur: 25 °C' de ısıtmaya başlandı. Bozunma 110 °C de başlamıştır ve 490 °C' ye kadar devam etmiştir. 130 °C ile 360 °C arasında Cl atomlarının bozunduğu görülmektedir [129].

Cl kaybı(130-360 °C) T: %8,8 D: %8,0

Bu veriler doğrultusunda, kompleksin oluştuğu ve binükleer olduğu görülmektedir. geometrisinin ise dsp^2 hibritleşmesi yaparak kare düzlem yapıya sahip olduğu düşünülmektedir.

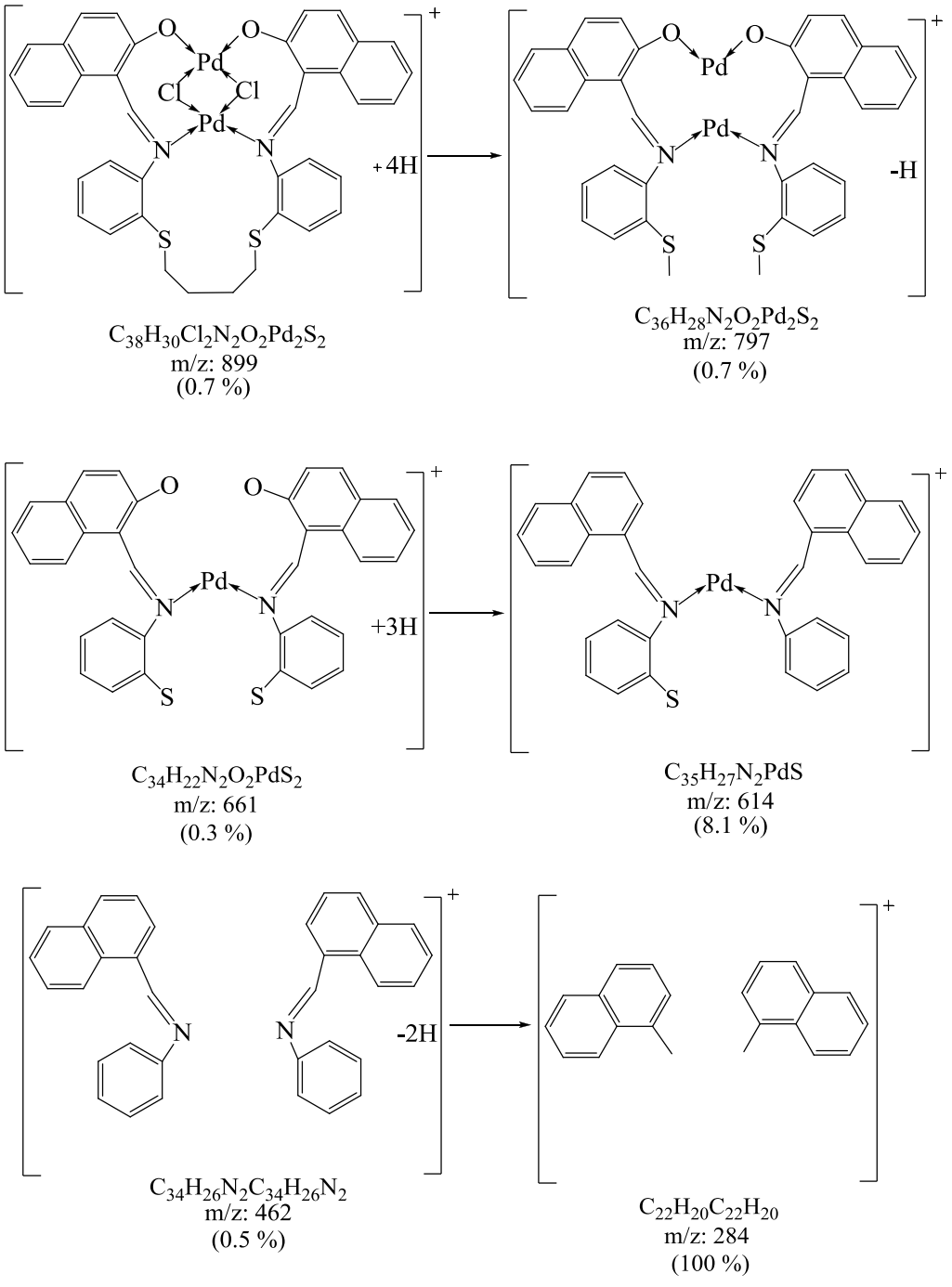


Şekil 5. 48 N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,4-bis(2-amino tiyofenol)bütan Pd(II) Kompleksinin ^1H NMR Spektrumu

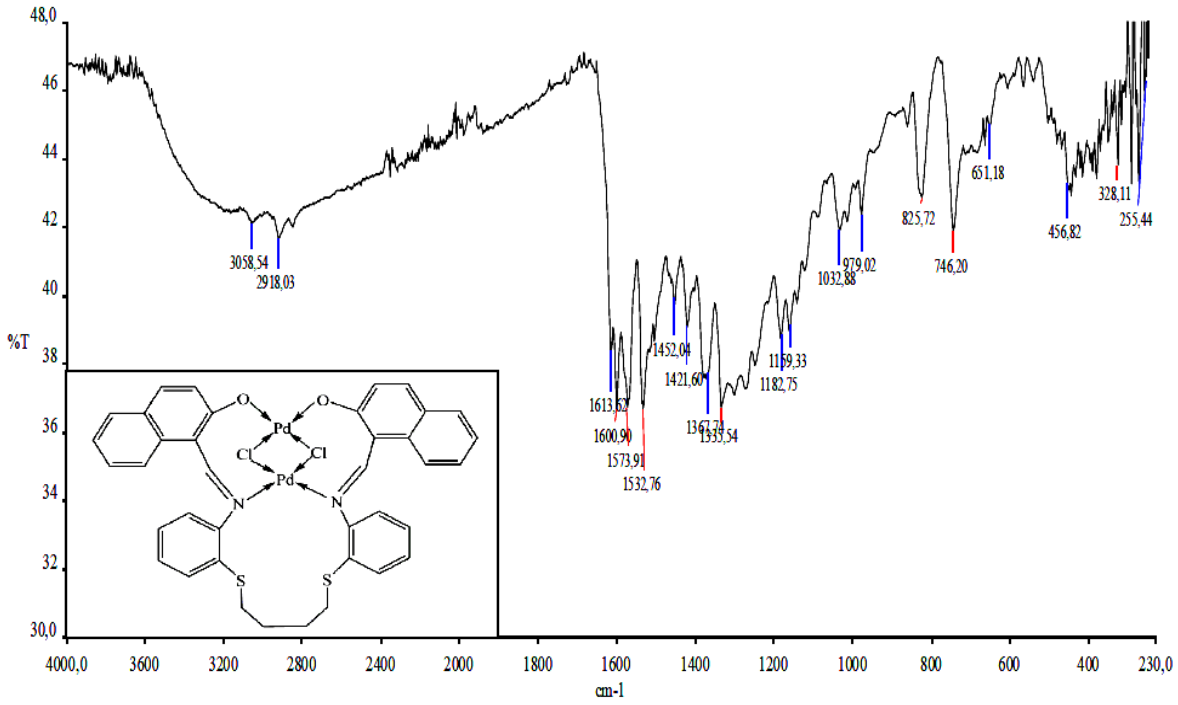


Şekil 5. 49 N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,4-bis(2-amino tiyofenol)bütan Pd(II) Kompleksinin Kütle Spektrumu

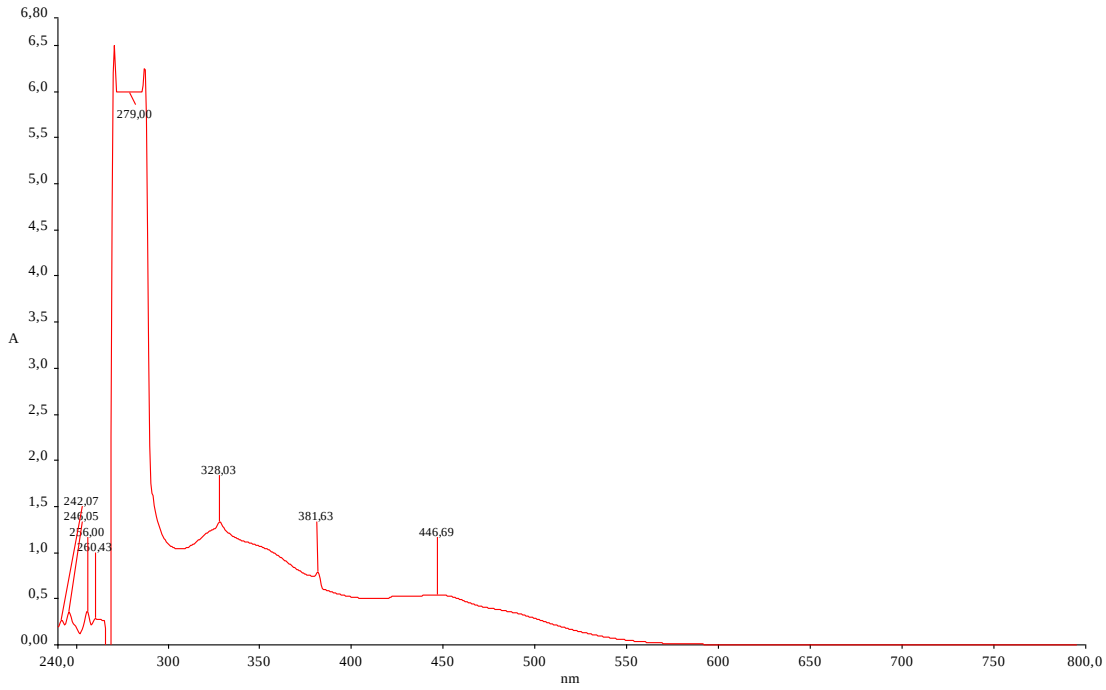
5.10.1. N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,4-bis(2-amino tiyofenol)bütan Pd(II) Kompleksi için Hesaplanan Kütle Spektroskopisi Fragmantasyonları



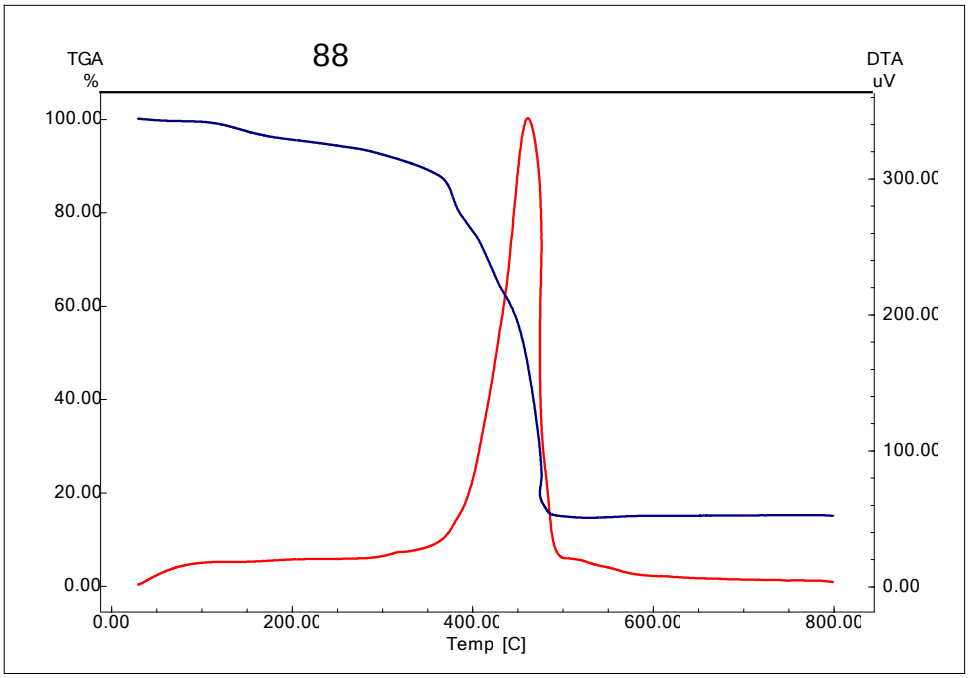
Şekil 5. 50 N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,4-bis(2-amino tiyofenol)bütan Pd(II) Kompleksi için Hesaplanan Kütle Spektroskopisi Fragmantasyonları



Şekil 5. 51 N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,4-bis(2-amino tiyofenol)bütan Pd(II) Kompleksinin IR Spektrumu



Şekil 5. 52 N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,4-bis(2-amino tiyofenol)bütan Pd(II) Kompleksinin UV Spektrumu (Çözücü: DMF)

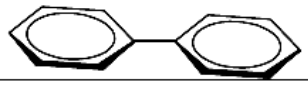
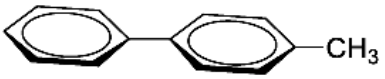


Şekil 5. 53 N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,4-bis(2-amino tiyofenol)bütan Pd(II) Kompleksinin TGA, DTA Temogramı

5.11. SUZUKİ EŞLEŞME REAKSİYONLARI SONUNDA ELDE EDİLEN SONUÇLAR VE VERİMLERİ

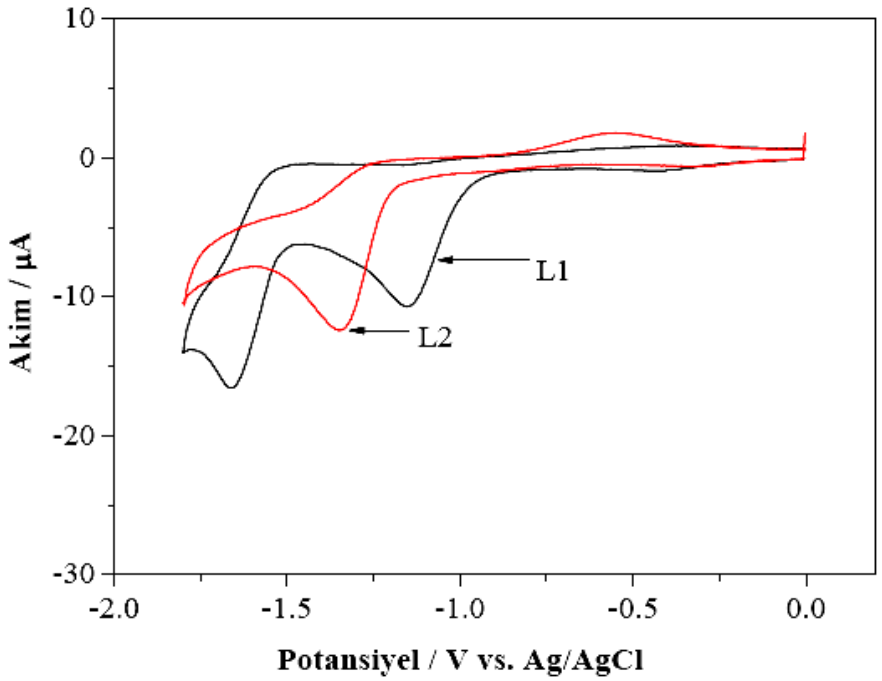
Reaksiyon sonunda elde edilen sonuçlar aşağıda tablo şeklinde gösterilmiştir. Sentezlenen tiyo schiff bazlarının (L^1 ve L^2) Suzuki eşleşme reaksiyonlarında belirli oranlarda verim gösterdikleri saptanmıştır.

Tablo 5. 1 Suzuki Eşleşme Reaksiyonları Sonunda Elde Edilen Sonuçlar ve Verimler

Giriş Maddesi	Ligand	R	Ürün	Verim (%)
1	L^2	H		47
2	L^1	H		37
3	L^2	$COCH_3$		83
4	L^1	$COCH_3$		78
5	L^2	CHO		83
6	L^1	CHO		81
7	L^2	CH_3		30
8	L^1	CH_3		56
9	L^2	OMe		35
10	L^1	OMe		32

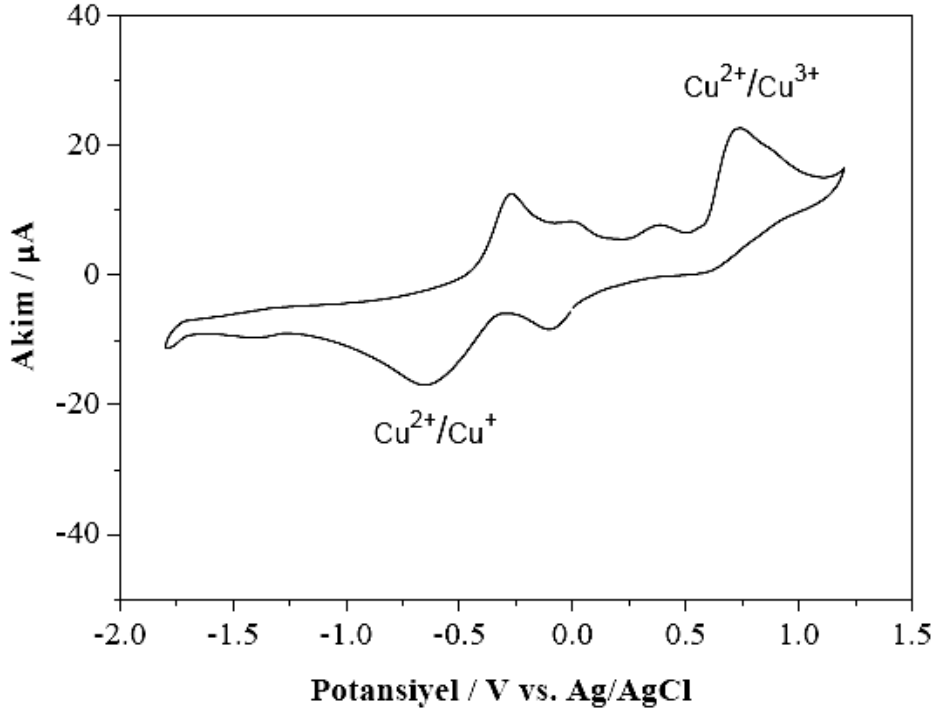
5.12. LİGANDLARIN(L_1-L_2) ve L_1-Cu KOMPLEKSİNİN ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞLARI

Şekil 5.54'de 0,1 M (TBAP) / (DMSO) destek elektrolit ortamında ve 0,100 V s^{-1} tarama hızında L_1 ve L_2 ligandlarına ait dönüşümlü voltamogramlar sunulmaktadır. Şekilden görüldüğü gibi L_1 ligandı tersinir olmayan iki indirgenme L_2 ligandı ise bir indirgenme prosesi sergilemiştir. L_1 ligandı için katodik dalga potansiyel değerleri (E_{pc}) -1,15 ve -1,66 V ve L_2 ligandı için bu değerler -1,34 V olarak tespit edildi. Ligandlarda gözlenen bu davranışlar azometin gruplarının indirgenmesine veya proton transferine bağlı olabilir. Tersinmez olan bu davranışlar Schiff-bazı ligandlarının karakteristik özelliği olup indirgenmeyle oluşan molekül içi kenetlenme ürünlerinin sonucudur. -0.57 V civarında gözlenen anodik dalga indirgenme ürünlerinin kimyasal bir değişime eşlik ettiğini göstermektedir.



Şekil 5. 54 L_1 ve L_2 ligandlarına ait dönüşümlü voltamogramlar, tarama hızı:0,100 V s^{-1}

Şekil 5.54'de 0,1 M (TBAP) / (DMSO) destek elektrolit ortamında ve 0,100 V s^{-1} tarama hızında L_1 ligandının bakır kompleksine ait dönüşümlü voltamogram sunulmaktadır.



Şekil 5. 55 Bakır kompleksine ait dönüşümlü voltamogram, tarama hızı: 0,100 V s^{-1}

Şekilden de görüldüğü gibi bakır kompleksi tek elektron sistemli tersinmez bir yükseltgenme ve bir indirgenme prosesi sergilemiştir. Cu^{2+}/Cu^{+} indirgenme dalgasına ait anodik-katodik pik potansiyel farkı (ΔE) 0.36 V olarak hesaplanmıştır. Bu geniş potansiyel farkı Cu^{2+}/Cu^{+} prosesinin tersinmez olduğuna işaret etmektedir. Cu^{2+}/Cu^{3+} anodik dalganın beklenen katodik karşılığı gözlenmemiştir. Bu davranış Cu^{2+}/Cu^{3+} prosesinin de tersinmez olduğunu göstermektedir. Cu^{2+}/Cu^{+} indirgenme dalgasınının hemen yanında gözlenen daha düşük akım değerlerini taşıyan bu dalgalar Cu^{2+}/Cu^{+} indirgenme prosesinin muhtemelen adsorpsiyon/desorpsiyon davranışına işaret etmektedir.

5.13. LİGAND VE KOMPLEKS ARATABAKALARIN SCHOTTKY DİYOTLARININ ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ

Elde edilen yapıların akım gerilim (*I-V*) grafikleri Şekil … gösterilmektedir. Grafiklerde görüldüğü gibi yapıların hepsinin doğrultma özelliğine sahip oldukları görüldü. Elde edilen yapıların elektriksel parametreleri termiyonik emisyon teorisi dikkate alınarak incelenmiştir. Termiyonik emisyon teorisine göre seri dirence sahip bir diyottaki net akım [130]

$$I = I_0 \exp\left(\frac{q(V - IR_S)}{nkT}\right) \tag{5.13.1}$$

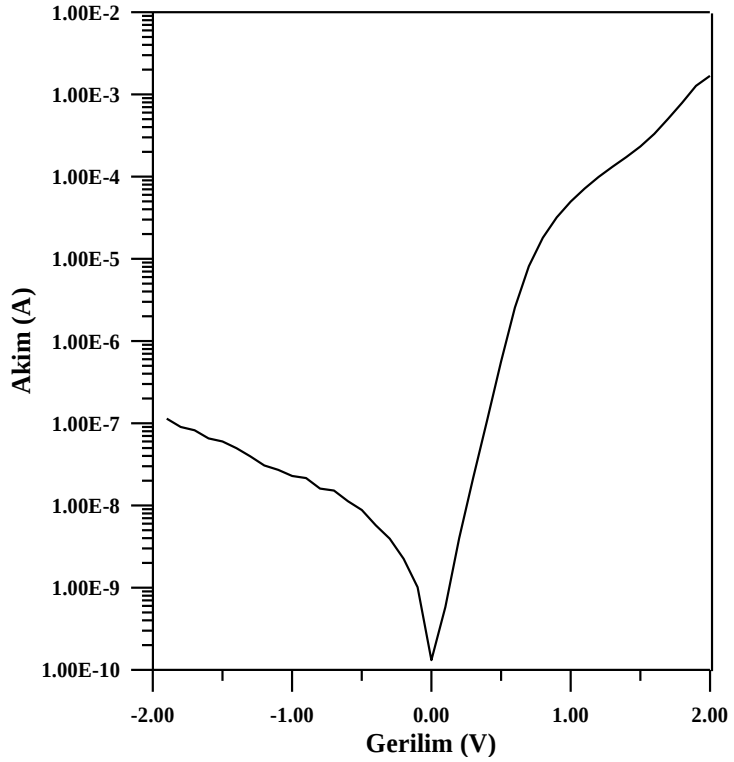
ile ifade edilir burada I_0 doyma akımıdır ve

$$I_0 = AA^{**}T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_b}{kT}\right) \tag{5.13.2}$$

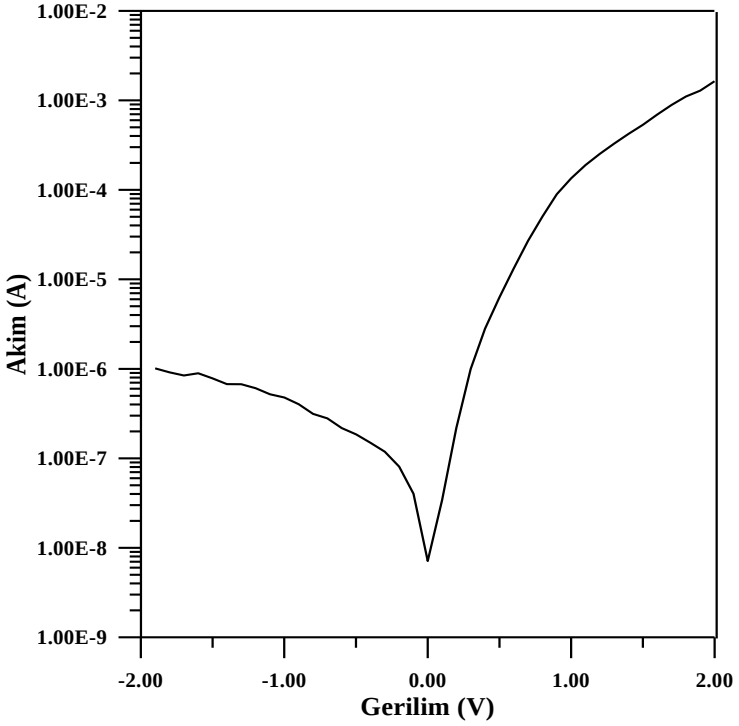
olarak yazılır. ϕ_b engel yüksekliği, q elektronik yük, A^{**} Richardson sabiti, A etkin diyot alanı, T mutlak sıcaklık, k Boltzman sabiti, R_S seri direnç, V uygulanan gerilim ve n birimsiz idealite faktörüdür. İdealite faktörü bir diyotun ideale ne kadar yakın olduğunu gösterir ve diyotun yarı logaritmik *I-V* grafiğinin lineer kısmında denklem 2.3 kullanılarak elde edilir.

$$n = \frac{q}{kT}\frac{dV}{d(\ln I)} \tag{5.13.3}$$

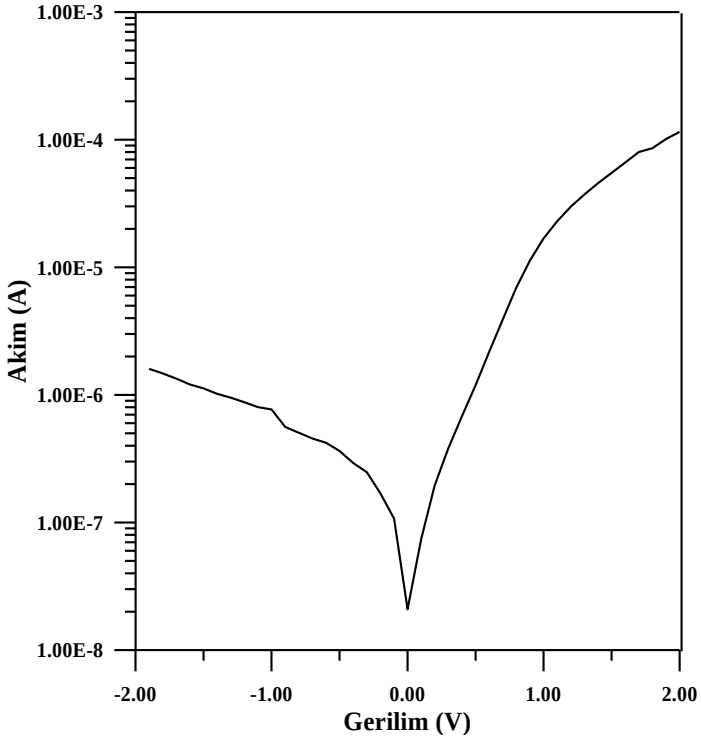
Yapılara ait engel yükseklikleri ve idealite faktörleri denklem 2.2 ve denklem 2.3 kullanılarak yarı logaritmik *I-V* grafiklerinin y-ekseni ile kestiği noktalardan ve lineer kısımlarının eğimlerinden hesaplanmıştır ve tablo 2.1 ve 2.2'de gösterilmektedir.



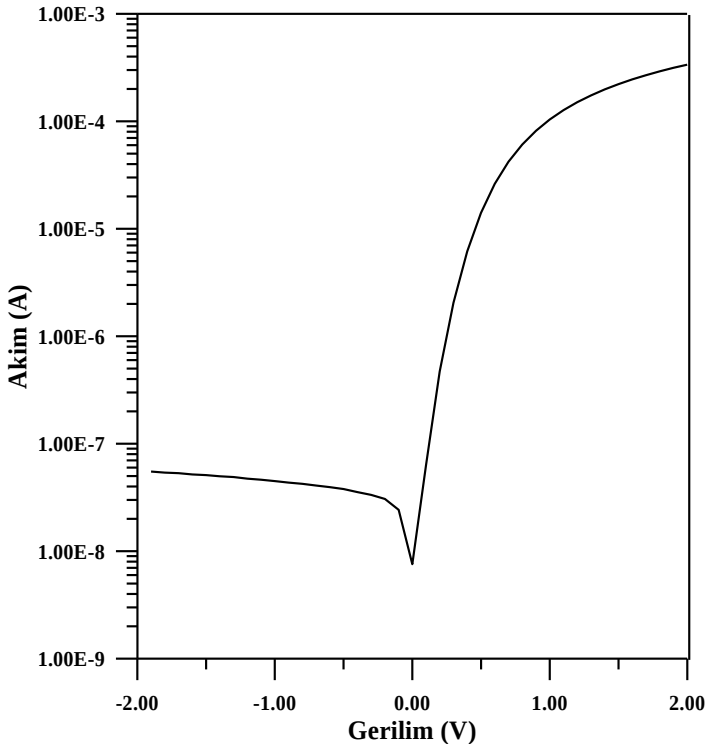
Şekil 5. 56 Al / L^1/ N-Si Diyotunun Akım Gerilim (*I-V*) Grafiği



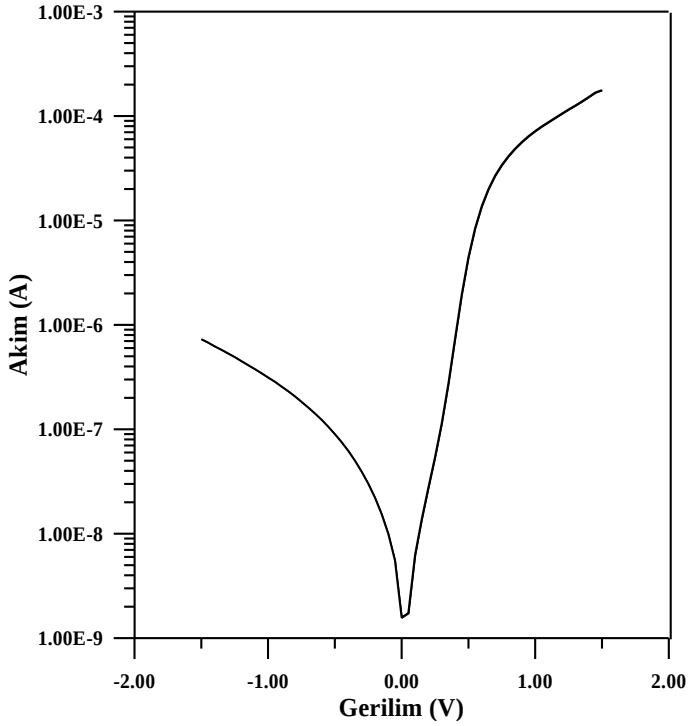
Şekil 5. 57 Al / L^1-Pd / N-Si Diyotunun Akım Gerilim (*I-V*) Grafiği



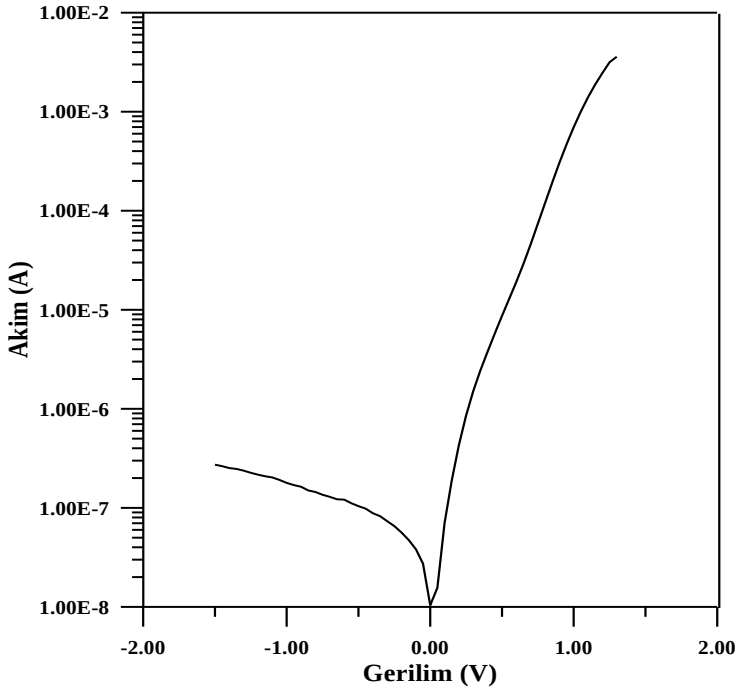
Şekil 5. 58 Al / L^1-Co/ N-Si Diyotunun Akım Gerilim (*I-V*) Grafiği



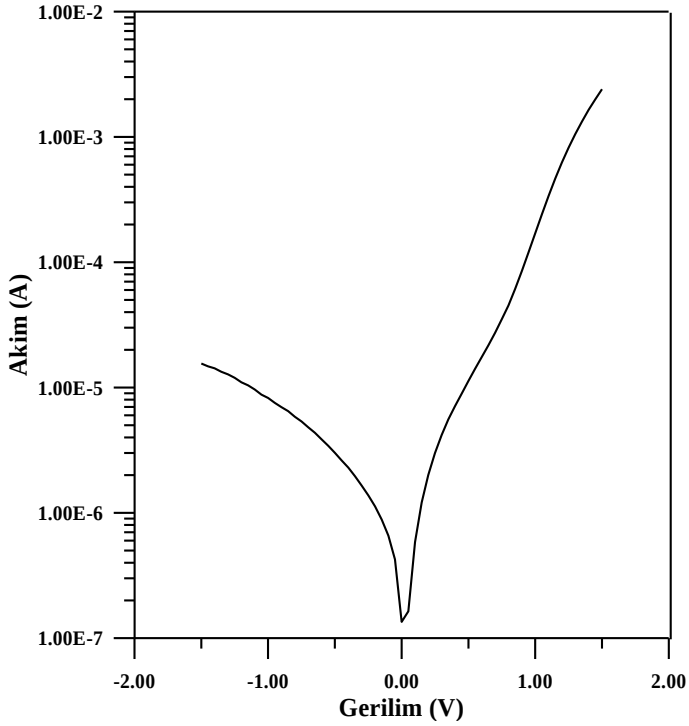
Şekil 5. 59 Al / L^1-Ni / N-Si Diyotunun Akım Gerilim (*I-V*) Grafiği



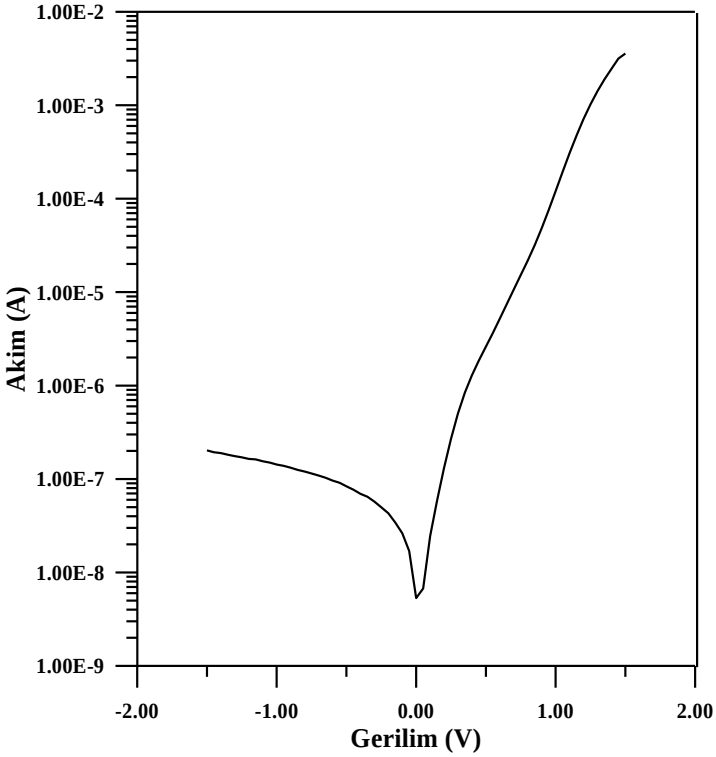
Şekil 5. 60 Au / L^2 / N-Si Diyotunun Akım Gerilim (*I-V*) Grafiği



Şekil 5. 61 Au / L^2-Co / N-Si Diyotunun Akım Gerilim (*I-V*) Grafiği



Şekil 5. 62 Au / L^2-Ni / N-Si Diyotunun Akım Gerilim (*I-V*) Grafiği



Şekil 5. 63 Au / L^2-Pd / N-Si Diyotunun Akım Gerilim (*I-V*) Grafiği

Tablo 5.2 L^1 ve Metal Kompleksleri ile Elde Edilen Diyotların Elektriksel Parametreleri

	n	ϕ_b (eV)	I_0 (A)
L^1	2,28	0,88	1,22E-10
Pd Kompleksi	2,26	0,78	6,78E-09
Co Kompleksi	3,46	0,75	2,20E-08
Ni Kompleksi	1,87	0,78	7,72E-09

Tablo 5. 3 L^2 ve metal kompleksleri ile elde edilen diyotların elektriksel parametreleri

	n	ϕ_b (eV)	I_0 (A)
L^2	2,32	0,83	9,55E-10
Pd Kompleksi	2,3	0,79	4,28E-09
Co Kompleksi	2,06	0,77	9,13E-09
Ni Kompleksi	2,85	0,70	1,24E-07

5.13.1. SONUÇ

Tablolarda görüldüğü gibi tüm yapıların idealite faktörleri 1'in üzerindedir. İdealite faktörünün değeri ideal diyot için 1 olarak verilmektedir. 1'den büyük idealite değerleri, diyotlardaki ideallikten sapmaları göstermektedir. Bu durum metal-yarıiletken kontaklarda ara tabaka olarak kullanılan ligand ve komplekslerin dipol etkisini gösterebileceği gibi, diyotların üretimleri esnasında oluşmuş ve ara yüzeyde homojen olmayan engel yüksekliklerine sebebiyet veren bozukluklar sebebiyle de oluşmuş olabilir.

Ayrıca tablolardan çok net bir şekilde görülebileceği gibi tüm kompleklerin engel yükseklikleri kendi ligandları ile oluşturulmuş olan diyotların engel yüksekliklerinden yüksektir. Bu durum daha yüksek engel yükseklikleri için

komplekslerin tercih edilebileceğini göstermektedir. Ayrıca L^1 ligandıyla elde edilen diyotun engel yüksekliği L^2 ligandıyla elde edilen diyotun engel yüksekliğinden daha büyüktür. Bu durum oluşturulan diyotlarda kullanılan metal etkisi gibi düşünülse de genelde engel yüksekliğinin kullanılan metalden bağımsız olduğu görüşü daha baskındır. Bu durumda engel yükseklikleri arasındaki farkı homojen olmayan ara yüzey etkisine, kullanılan ligandların etkisine ve ara yüzeyde homojen olmayan engel yüksekliklerine sebebiyet veren bozukluklara atfedilebilir.

6. KAYNAKLAR

1. SCHIFF, H., 1869. Ann. Chem. 150, 193-200.
2. MORLEY, J., 1977. Proc. R. Soc. Med. 7, 32.
3. MOORE, F.J., GALE, R.D., 1908. J. of Am. Chem. Soc. 30, 394-404.
4. BOGERT, M.T., BEAL, G.D., AMEND, C.G., 1910. J. of Am. Chem. Soc.32,1654-1664.
5. SHEPARD, N.A., TİCKNOR, A.A., 1916, Researches on Amines, 38, 381-387.
6. OZTURK, N.S., 1998. Doktora Tezi. İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
7. GAVRANİC, M., KAİTNER, B., MESTROVİC, E., 1996. J. Chem. Crystallogr. 26 (1), 23-28.
8. KAİTNER, B., PAVLOVİC, G.A., 1996. Acta. Crystallogr. Sec. C,52, 2573-2575.
9. HOKELEK, T., GUNDÜZ, N., HAVYALİ, Z., KÜİC, Z., 1995. Acta Crystallogr. Sec. 51, 880-884.
10. FREEDMAN, H.H., 1961. J. Am. Chem. Soc, 2900-2905.
11. GÜNDÜZ, T., GUNDÜZ, N., KİLİC, E., ATAKOL, O., KOSEOGLU, F., 1991. Anal. Chim. Acta. 249 (2), 427-431.
12. GARNOVSKÜ, A.D., NİVOROZHKİN, A.L., MİNKİN, V.I., 1993. Coord. Chem. Rev. 126(1-2), 1-69.
13. HELMUT, S., 1976. Metal Ions in Biological Systems, Marcel Dekker Inc.5, 2-50.
14. BUSH, D.H., 1967. Helv. Chem. Acta. 171.
15. PATAI, S., 1970.Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond. 238-247.
16. METZLER, CM., CAHİL, A., METZLER, D.E., 1980.J. Am. Chem. Soc. 102 (19), 6075-6082.
17. MURTHY, A.S.N., REDDY, A.R., 1981. Proc Indian Acad. Chem. Sci., 90, 519.
18. ANSELL, B.A., 1982. ADIS Healt Science Pres., 186.
19. ERTURAN, S.,YALCİN, M., CANKURTARAN, H., KUNT G., **1997.** XL Kimya Kongresi, 494.
20. ORTHMER, K., 1968. Encyclopedia of Chemical Technology. 16, 795-804.
21. ÇELİK, C,, 1999. Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
22. ISIKLAN, M., 1997. Yüksek Lisans Tezi, Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

23. SHARMA, P.K., HANDA, R.N., DUBEY, S.N., 1996. Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem., 26 (7), 1219-1230.

24. SCOVİLL, J.P., KLAYMAN, D.L., FRANCHİNO, C.F. 1982. J. Med. Chem., 25 (10), 1261-1264.

25. WEST, D.X., PANNELL, L.K., 1989.Trans. Metal Chem., 14 (6), 457-462.

26. SİNGH, D.P., RANA, V.B., 1986. Trans. Metal Chem., 11 (1), 23-26.

27. TARAFDER, M.T.H.; MİAH, M.A.L., 1986. Inorg. Chem., 25 (13), 2265-2268.

28. SMİTH, K., HAMMOND, M.E.W., JAMES, D.M., ELLİSON, L.J., HUTCHİNGS, M.G., 1990. Chem. Lett., 3, 351-354.

29. ALLAN, J.R., GARDNER, A.R., MCCLOY, B., SMİTH, W.E., 1992. Thermoch. Acta., 208, 125-131.

30. WEİTKAMP, J. AND PUPPE, L.,1999. Catalysis and Zeolites, Fundamentals and Applications, Springer: Germany.

31. SMİTH, G.V. AND NOTHEİSZ, F., 1995. Heterogeneous Catalysis in Organic Chemistry: Academic Press: California, USA.

32. TSUJİ, J. 1995. Palladium Reagents and Catalysts; Innovations in Organic Synthesis, Wiley: Chichester, U.K.

33. NİCOLAOU, K.C., BULGER, P.G. AND SARLAH, D. 2005. "Palladium-Catalyzed Cross- Coupling Reactions in Total Synthesis", Angewandte Chemie International Edition. Vol. 44, p. 4442.

34. SUZUKİ, A. 2005. "Carbon-Carbon Bonding Made Easy", *Chemical Communications.* P. 4759.

35. SUZUKİ, A. 1999. 1995-1998, Journal of Organometallic Chemistry. Vol. 576, p. 148.

36. MİYAURA, N., SUZUKİ, A. 1995. ChemicalReviews. Vol. 95, p. 2457.

37. MİURA, M. 2004. Angewandte Chemie International Edition. Vol. 43, p. 2201.

38. SHEN, W. 1997. Tetrahedron Letters. Vol. 38, p. 5575.

39. GRUSHİN, V.V., ALPER H. 1994. ChemicalReviews. Vol. 94, p. 1047.

40. LİTTKE, F., FU, G.C. 1998. Angewandte Chemie International Edition. Vol. 37, p. 3387.

41. OLD, D.W., WOLFE, J.P., BUCHWALD, S.L. 1998. Journal of American Chemical Society. Vol. 120, p. 9722.

42. WOLFE, J.P., BUCHWALD, S.L. 1999. Angewandte Chemie International Edition. Vol.38, p. 2413.

43. WOLFE, P., BUCHWALD, S.L., 1999. Angewandthe Chemie. Vol. 111, p. 2570.

44. ZAPF, A., BELLER, M. 2000. Chemistry European Journal. Vol. 6, p. 1830.

45. Lİ, G.Y., 2001. Angewandte Chemie International Edition. Vol. 40, p. 1513.

46. Lİ, G.Y., ZHENG, G., NOONAN, AF. 2001. Journal of Organic Chemistry. Vol. 66, p. 8677.

47. TEO, S., WENG, Z. 2006. Organometallics. Vol. 25, p. 1199.

48. YU, H.W., SHİ, J.C., ZHANG, H., YANG, P.Y., WANG, X.P. AND JİN, Z.L. 2006. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. Vol. 250, p. 15.

49. ZİM, D., GRUBER, A.S., EBELİNG, G., DUPONT, J., MONTEİRO, AL. 2000. Organic Letters. Vol. 2, p. 2881.

50. BOTELLA, L., NAJERA, C. 2002. Angewandte Chemie InternationalEdition. Vol. 41, p. 179.

51. GONG, J., LİU, G., DU, C., ZHU, Y. AND WU, Y. 2005. Journal of Organometallic Chemistry. Vol. 690, p. 3963.

52. ARDUENGO, A.J., DİAS, H.V.R., HARLOW, R.L., KLİNE, M. 1992. Journal of American Chemical Society. Vol. 114, p. 5530.

53. HERRMANN, W.A., REİSİNGER, C.P., SPİEGLER, M. 1998. Journal of Organometallic Chemistry. Vol. 557, p. 93.

54. ZHANG, C., HUANG, J., TRUDELL, M.L., NOLAN, S.P. 1999. Journal of Organic Chemistry. Vol. 64, p. 3804.

55. LEADBEATER, N.E. 2005. Chemical Communications. Vol. 23, p. 2881.

56. GENET, J.P., SAİGNAC, M. 1999. Journal of Organometallic Chemistry. Vol. 576, p. 305.

57. LEADBEATER, N.E., MARCO, M. 2003. Journal of Organic Chemistry. Vol. 68, p. 5660.

58. AMATORE, C., JUTAND, A. 2000. Accounts of Chemical Research. Vol. 33, p. 314.

59. KOTHA, S., LAHİRİ, K. AND KASHİNATH, D. 2002. Tetrahedron. Vol. 58, p. 9633.

60. PAETZOLD, E., OEHME, G., FUHRMANN, H., RİCHTER, M., ECKELT, R., POHL, M.M. AND KOSSLİCK H. 2001. Microporous and MesoporousMaterial. Vol.

44-45, p. 517.

61. UOZUMİ, Y., DANJO, H., HAYASHİ, T. 1999. Journal of Organic Chemistry. Vol. 64, p. 3384.

62. SAKURAİ, H., TSUKUDA, T., HİRAO, T. 2002. Journal of Organic Chemistry. Vol. 67, p. 2721.

63. BALEİZAO, C., CORMA, A., GARCİA, H., LEYVA, A. 2004. Journal of Organometallic Chemistry. Vol. 69, p. 439.

64. BALEİZAO, C., CORMA, A., GARCİA, H. AND LEYVA A. 2003. Chemical Communications. P. 606.

65. SHİMİZU, K., MARUYAMA, R., KOMAİ, S., KODAMA, T., KİTAYAMA, Y. 2004. Journal of Catalysis. Vol. 227, p. 202.

66. JANG, N., RAGAUSKAS, A.J. 2006. Tetrahedron Letters. Vol. 47, p. 197.

67. ARVELA, R.K., LEADBEATER, N.E., MACK, TL. AND KORMOS C.M. 2006. Tetrahedron Letters. Vol. 47, p. 217.

68. SKOOG, D., NİEMAN, T., HOLLER, J. 1998. Enstrümental Analiz İlkeleri, Bilim Yayıncılık, 850s.

69. SKOOG, D., WEST, D., HOLLER, J. 1996. Analitik Kimya, Bilim Yayıncılık, Ankara, 497s.

70. ERBİL, M. 2004. Fizikokimya ve Elektrokimya. Ders Notu. Ç.Ü., Balcalı-Adana.

71. YAZICI, B. 2004. Su Kimyası. Kimyasal Denge. Asitler ve Bazlar. Ders Notu. Ç.Ü., Balcalı-Adana.

72. KARDAŞ, G. 2004. Elektrokimyasal Metotlar. Ders Notu . Ç.Ü., Balcalı- Adana.

73. RHODERICK, E. H. AND WILLIAMS, R. H., 1988. Metal-Semiconductor Contacts, Claredon Pres, Second Edition, Oxford.

74. OCAK, Y.S., 2006. Yüksek Lisans Tezi, D. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.

75. SZE, S. M., 1981. Physics of Semiconductor Devices, J. W. and Sons Inc.

76. AYDIN M.E., 2003. Doktora Tezi, D. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.

77. SHİRAKAWA, H., LOUİS, E.J., MACDİARMİD A.G., CHİANG, C.K., HEEGER, A.J., Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers, Halogen Derivatives of Polyacetylene, $(CH)_x$.

78. KAMPEN, T, SCHULLER, A., ZAHN, D.R.T., BİEL, B., ORTEGA, J., PEREZ, R., FLORES F., 2004. Appl. Surf. Sci., 234- 341.

79. AKKILIÇ, K., OCAK, Y.S., İLHAN, S., KILIÇOĞLU, T., 2008. Synthetic Metals., 158 969–972.

80. YAKUPHANOĞLU, F., KANDAZ, M. B., SENKAL, F., 2008. Thin Solid Films., 516- 8793.

81. ZİEL, A.V., 1968. Solid State Physical Electronics, Prentice-Hall, Inc., New-Jersey, 97-245.

82. GÜLLÜ, Ö., 2008. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.

83. BEKAROĞLU, Ö., CAN, S., 1988. Journal of Chemical Soc. Dalton Transition, 2831.

84. CHEN, H., Lİ, Z. AND HAN, Y., 2000. J. Agric. Food Chem., 48, 5312-5315.

85. ABDİ OSKOOİE, S. H., HERAVİ, M. M., KHOSROFAR, P. AND FARİDBOD, F., 2002. Phosphorun, Sulfur and Silicon, 177, 2399-2402.

86. BAŞOĞLU, A., PARLAYAN, S., OCAK, M., ALP, H., KANTEKİN, H., ÖZDEMİR, M., OCAK, Ü., 2009. Polyhedron , 28, 1115–1120.

87. SİNGH, R. V., CHAUDHARY, P., CHAUHAN, S., SWAMİ, M., 2009. Spectrochimica Acta, 72, 260–268.

88. MORSHEDİ, M., AMİMASR, M., TRİKİ, S., KHALAJİ, A. D., 2009. Inorganica Chimica Acta, 362, 1637–1640.

89. KUMAR, P. R., UPRETİ, S., SİNGH, A. K. 2008. Polyhedron, 27, 1610-1622.

90. MANGAYARKARASİ, N., PRABHAKAR, M., ZACHARİAS, P. S., 2002. Polyhedron, 21, 925-933.

91. SİNGH, M., AGGARWAL, V., SİNGH, U. P., SİNGH, N. K. 2009. Polyhedron, 28, 107-112.

92. DEĞİRMENCİOĞLU, İ., BAYRAK, R., ER, M., SERBEST, K., 2009. Dyes and Pigments, 83, 51-58.

93. KANDAZ, M., YILMAZ, İ., KESKİN, S., KOCA, A., 2002. Polyhedron, 21, 825-834.

94. JALİLİAN, A. R., SATTARİ, S., BİNESHMARVASTİ, M., DANESHTALAB, M., SHAFİEE, A., 2003. IL Farmaco, 58, 63-68.

95. CHİPELEME, A., GUT, J., ROSENTHAL, P. R., CHİBALE, K., 2007. Bioorganic & Medicinal Chemistry, 15, 273-282.

96. AL-HASHİMİ, M., QAZİ, A., SULLİVAN, A. C., WİLSON, J. R. H., 2007. Journal of Molecular Catalysis, 278, 160-164.

97. YILMAZ, İ., TEMEL, H., ALP, H., 2008. Polyhedron, 27, 125-132.

98. SAFİN, D. A., SOKOLOV, F. D., ZABİROV, N. G., BRUSKO, V. V., KRİVALOPOV, D. B., LİTVİNOV, I. A., LUCKAY, R. C., CHERKASOV, R. A., 2006. Polyhedron, 25, 3330-3336.

99. MURTHY, A.S.N., REDDY, A.R., 1981. Proc Indian Acad. Chem. Sci., 90, 519.

100. FORMAN, S. E., 1964. Synthesis of Oximes, J. Org. Chem. 29 (11), 3323-3327.

101. ERK, B., BARAN,Y., 1990. Chim. Acta. Turc., 18.

102.NATH, M., YADAV, R., 1995. React. Inorg. Met. Org. Chem., 25 (9), 1529- 1547.

103. SYAMAL, A., SİNGHAL, O.P., 1981. J. Inorg. Nucl. Chem., 43 (11), 2821-2825.

104. DEGIRMENCIOGLU, I., BAYRAK, R., ER, M., SERBEST, K., 2009. Dyes and Pigments, 83, 51-58.

105. DUDEK, G.O., DUDEK, E.P., 1966. J.of Am. Chem. Soc. 88, 2407-2412.

106. YİLMAZ, İ., 2003. Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

107. AKKUS, G.N., 1999. Doktora Tezi. Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

108.YAZICI, A., KARABAĞ, E.T., 1988. İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Bitirme Projesi.

109. WANG, Z., WU, Z.S., YEN, Z.H., LE, Z.F., ZHU, X.D., HUANG, Q.H., 1994. React. Inorg. Met. Org. Chem., 24 (9), 1453-1460.

110. CHANDRA, S., GUPTA, K.L. 2004. Spectrochimica Acta, A 60, 1751-1761.

111. PARASHAR, R.K., SHARMA, R.C., MOHAN, G., 1990. Biolg. Trace Elem. Res., 23, 145-150.

112. SONG, Y.-L., LI, Y.-T., WU, Z.-Y., 2008. Journal of Inorganic Biochemistry, 102, 1691-1699].

113. İLHAN, S., 2006. Doktora Tezi, D. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.

114. DJEBBAR-SID, S., BENALI-BAITICH, O., DELOUME, J.P., 2000. Journal of Molecular Structure, 569, 121-128.

115. CHANDRA, S., SANGEETIKA. 2004. Spectrochimica Acta, A 60, 2153.

116. LUCCESI, P. J., GLASSON, W.A. 1956. J. Am. Chem. Soc. 78, 1347.

117. CHANDRA, S., SHARMA, A.K. 2009. Spectrochimica Acta, 72, 851-857.

118. KURDZİEL, K., GLOWIAK T., 2000. Polyhedron, 19, 2183-2188.

119. Z. ŞERBETÇİ, Yüksek lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2006, Elazığ.

120. KESSENİCH, E., SCHULZ, A., SEVERİN, K., 2001. Journal of Raman Spectroscopy, 32, 241-250.

121.WEST, D.X., CARLSON, C.S., LIBERTA, A.E., ALBERT, J.N., DANIEL, C.R. 1990. Transition Met. Chem., 15, 383–387.

122. WEST, D.X., LOCKWOOD, M.A., LIBERTA, A., CHEN, X., WILLET, R.D. 1993. Transition Met. Chem. 18, 221–227.

123. AHMED, I.S., KASSEM, M.A., 2010. Spectrochimica Acta, 1386-1425.

124. ÜNVER, H., AYVALI, Z. 2010. Spectrochimica Acta, 75, 782-788.

125. LEVER, A.B.P. 1984.Inorganic Electronic Spectroscopy, Amsterdam.

126. PAVLISHCHUK, V.V., KOLOTILOV, S.P., ADDISON, A.W., BUTCHER, R.J., SINN, E. 2000. J. Chem. Soc., Dalton Trans, 335.

127. KÖKSAL, H. 1996. K.S.Ünv. Yüksek Lisans Tezi.

128. KILIÇ, A., TAŞ, E., KILINÇ, D., YILMAZ, İ., DURGUN, M., ÖZDEMİR, İ., YAŞAR, S. 2010. Journal of Organometalic Chemistry, 695, 697-706.

129. ABDEL-LATİF, S. A., HASSİB, H. B., ISSA, Y. M. 2007. Spectrochimica Acta Part A, 67, 950-957.

130. GRUSHİN, V.V., ALPER H. 1994. Chemical Reviews. Vol. 94, p. 1047.

7.TABLO LİSTESİ

Tablo 1. 1 Organopalladyum Bileşiklerinin Geometrileri

Tablo 1.2 Aril Klorürlerin Suzuki Reaksiyonlarına Literatürden Örnekler

Tablo 4. 1 Suzuki Eşleşme Reaksiyonları Sonunda Elde Edilen Sonuçlar ve Verimleri

Tablo 5. 1 Suzuki Eşleşme Reaksiyonları Sonunda Elde Edilen Sonuçlar ve Verimler

Tablo 5.2 L^1 ve Metal Kompleksleri ile Elde Edilen Diyotların Elektriksel Parametreleri

Tablo 5. 3 L^2 ve metal kompleksleri ile elde edilen diyotların elektriksel parametreleri

8. ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1. 1 Schiff Bazlarının Reaksiyon Mekanizması

Şekil 1. 2 Genel Katalizör Türleri

Şekil 1. 3 Suzuki Reaksiyonlarının Genel Gösterimi

Şekil 1. 4 Suzuki eşleşme reaksiyonu için katalitik çevrim

Şekil 1. 5 Oksidatif Katılma

Şekil 1. 6 Oksidatif Katılmada Karbon-Halojen Bağ Ayrılması

Şekil 1. 7 Transmetalasyon

Şekil 1. 8 Redüktif Eliminasyon

Şekil 1. 9 Literatürden Aril Klorürlerin Suzuki Reaksiyonlarının Örneği

Şekil 1. 10 Suzuki Reaksiyonlarında Kullanılan Ligandların ve Komplekslerin Farklı Türleri

Şekil 1. 11 Transmetalasyonda bazın rolü

Şekil 1. 12 CV'de kullanılan potansiyel- zaman grafiği

Şekil 1. 13 SV'de Kararlı Durumda Tarama Hızı Artırılarak Elde Edilen Eğri

Şekil 1. 14 R'nin Kararlı Durumdaki Konsantrasyon Değişimi

Şekil 1. 15 Elektrot Yüzeyinden x Uzaklığındaki Konsantrasyon Değişimi

Şekil 1. 16 Omik Kontakların Akım-Gerilim Karakteristikleri

Şekil 1. 17 Düşük Schottky Engel Yükseklikli Omik Kontak

Şekil 1. 18 Tünelleme Tabakalı Omik Kontak

Şekil 1. 19 a)Metal-Yarıiletken Kontak Şeması, b)Kontaktan Önceki Metal-Yarıiletken (n-Tipi) Kontağın Enerji-Bant Şeması ve c)Kontaktan Sonraki Metal-Yarıiletken (n-Tipi) Kontağın Enerji-Bant Diyagramı

Şekil 1.20 a) Metal-Yarıiletken Kontak Şeması b)Termal Denge Durumu Enerji-Bant Diyagramları ve Taşıyıcı Akışı c)Düz Beslem Durumu için Enerji-Bant Diyagramları ve Taşıyıcı Akışı d)Ters Beslem Durumu için Enerji-Bant Diyagramları ve Taşıyıcı Akışı

Şekil 1.21 Doğru Beslem Altında Bir Schottky Diyot için Taşıyıcı Geçişleri ve Akımları

Şekil 4. 1 1,2-Bis(2-amino tiyofenol)etan Sentezi

Şekil 4. 2 N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,2-bis(2-amino tiyofenol)etan Sentezi

Şekil 4. 3 N,N′-Bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,2-bis(2-amino tiyofenol)etan Cu(II) Kompleksinin Sentezi

Şekil 4. 4 N,N′-Bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,2-bis(2-amino tiyofenol)etan Co(II) Kompleksinin Sentezi ile Co^{+2}'nin Co^{+3}'e Yükseltgenme Reaksiyonu

Şekil 4. 5 N,N′-Bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,2-bis(2-amino tiyofenol)etan Ni(II) Kompleksinin Sentezi

Şekil 4. 6 N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,2-bis(2-amino tiyofenol)etan Pd(II) Kompleksinin Sentezi

Şekil 4. 7 1,4-Di(2-amino tiyofenol)bütan Sentezi

Şekil 4. 8 N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,4-bis(2-amino tiyofenol)bütan Sentezi

Şekil 4. 9 N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,4-bis(2-amino tiyofenol)bütan Cu(II) Sentezi

Şekil 4. 10 N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,4-bis(2-amino tiyofenol)bütan Co(II) Kompleksinin Sentezi ile Co^{+2}'nin Co^{+3}'e Yükseltgenme Reaksiyonu

Şekil 4. 11 N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,4-bis(2-amino tiyofenol)bütan Ni(II) Kompleksinin Sentezi

Şekil 4. 12 N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,4-bis(2-amino tiyofenol)bütan Pd(II) Kompleksinin Sentezi

Şekil 4. 13 Suzuki Eşleşme Reaksiyonunu

Şekil 4. 14 Elde edilen diyotların şematik gösterimi

Şekil 5. 1 N,N'-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,2-bis(2-amino tiyofenol)etanın ^{1}H NMR Spektrumu

Şekil 5. 2 N,N'-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,2-bis(2-amino tiyofenol)etanın Kütle Spektrumu

Şekil 5. 3 N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,2-bis(2-amino tiyofenol)etan (L^1) için Hesaplanan Kütle Spektroskopisi Fragmantasyonları

Şekil 5. 4 N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,2-bis(2-amino tiyofenol)etanın IR Spekrumu

Şekil 5. 5 N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,2-bis(2-amino tiyofenol)etanın U.V Spekrumu (çözücü: DMF)

Şekil 5. 6 N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,2-bis(2-amino tiyofenol)etanın TGA, DTA Temogramı

Şekil 5. 7 N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,2-bis(2-amino tiyofenol)etan Cu(II) Kompleksinin Kütle Spektrumu

Şekil 5. 8 N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,2-bis(2-amino tiyofenol)etan Cu(II) Kompleksi için Hesaplanan Kütle Spektroskopisi Fragmantasyonları

Şekil 5. 9 N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,2-bis(2-amino tiyofenol)etan Cu(II) Kompleksinin IR Spektrumu

Şekil 5. 10 Şekil- N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,2-bis(2-amino tiyofenol)etan Cu(II) Kompleksinin UV Spektrumu (Çözücü: DMF)

Şekil 5. 11 N,N'-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,2-bis(2-amino tiyofenol)etan Cu(II)

Kompleksinin TGA, DTA Temogramı

Şekil 5. 12 N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,2-bis(2-amino tiyofenol)etan Co(II) Kompleksinin ^{1}H NMR Spektrumu

Şekil 5. 13 N,N'-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,2-bis(2-amino tiyofenol)etan Co(II) Kompleksinin Kütle Spektrumu

Şekil 5. 14 N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,2-bis(2-amino tiyofenol)etan Co(II) Kompleksi için Hesaplanan Kütle Spektroskopisi Fragmantasyonları

Şekil 5. 15 N,N'-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,2-bis(2-amino tiyofenol)etan Co(II) Kompleksinin IR Spektrumu

Şekil 5. 16 N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,2-bis(2-amino tiyofenol)etan Co(II) Kompleksinin UV Spektrumu (Çözücü: DMF)

Şekil 5. 17 N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,2-bis(2-amino tiyofenol)etan Co(II) Kompleksinin TGA, DTA Temogramı

Şekil 5. 18 N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,2-bis(2-amino tiyofenol)etan Ni(II) Kompleksinin Kütle Spektrumu

Şekil 5. 19 N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,2-bis(2-amino tiyofenol)etan Ni(II) Kompleksi için Hesaplanan Kütle Spektroskopisi Fragmantasyonları

Şekil 5. 20 N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,2-bis(2-amino tiyofenol)etan Ni(II) Kompleksinin IR Spektrumu

Şekil 5. 21 N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,2-bis(2-amino tiyofenol)etan Ni(II) Kompleksinin UV Spektrumu (Çözücü: DMF)

Şekil 5. 22 N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,2-bis(2-amino tiyofenol)etan Ni(II) Kompleksinin TGA, DTA Temogramı

Şekil 5. 23 N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,2-bis(2-amino tiyofenol)etan Pd(II) Kompleksinin Kütle Spektrumu

Şekil 5. 24 N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,2-bis(2-amino tiyofenol)etan Pd(II) Kompleksi için Hesaplanan Kütle Spektroskopisi Fragmantasyonları

Şekil 5. 25 N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,2-bis(2-amino tiyofenol)etan Pd(II) Kompleksinin IR Spektrumu

Şekil 5. 26 N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,2-bis(2-amino tiyofenol)etan Pd(II) Kompleksinin UV Spektrumu (Çözücü: DMF)

Şekil 5. 27 N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,2-bis(2-amino tiyofenol)etan Pd(II) Kompleksinin TGA, DTA Temogramı

Şekil 5. 28 N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,4-bis(2-amino tiyofenol)bütanın ^{1}H NMR Spektrumu

Şekil 5. 29 N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,4-bis(2-amino tiyofenol)bütanın Kütle Spektrumu

Şekil 5. 30 N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,4-bis(2-amino tiyofenol)bütan (L^2) için Hesaplanan Kütle Spektroskopisi Fragmantasyonları

Şekil 5. 31 N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,4-bis(2-amino tiyofenol)bütanın IR Spektrumu

Şekil 5. 32 N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,4-bis(2-amino tiyofenol)bütanın U.V Spekrumu (çözücü: DMF)

Şekil 5. 33 N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,4-bis(2-amino tiyofenol)bütanın TGA, DTA Temogramı

Şekil 5. 34 N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,4-bis(2-amino tiyofenol)bütan Cu(II) Kompleksinin Kütle Spektrumu

Şekil 5. 35 N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,4-bis(2-amino tiyofenol)bütan Cu(II) Kompleksi için Hesaplanan Kütle Spektroskopisi Fragmantasyonları

Şekil 5. 36 N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,4-bis(2-amino tiyofenol)bütan Cu(II) Kompleksinin IR Spektrumu

Şekil 5. 37 N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,4-bis(2-amino tiyofenol)bütan Cu(II) Kompleksinin UV Spektrumu (Çözücü: DMF)

Şekil 5. 38 N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,4-bis(2-amino tiyofenol)bütan Co(II) Kompleksinin Kütle Spektrumu

Şekil 5. 39 N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,4-bis(2-amino tiyofenol)bütan Co(II) Kompleksi için Hesaplanan Kütle Spektroskopisi Fragmantasyonları

Şekil 5. 40 N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,4-bis(2-amino tiyofenol)bütan Co(II) Kompleksinin IR Spektrumu

Şekil 5. 41 N,N’-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,4-bis(2-amino tiyofenol)bütan Co(II) Kompleksinin UV Spektrumu (Çözücü: DMF)

Şekil 5. 42 N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,4-bis(2-amino tiyofenol)bütan Co(II) Kompleksinin TGA, DTA Temogramı

Şekil 5. 43 N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,4-bis(2-amino tiyofenol)bütan Ni(II) Kompleksinin Kütle Spektrumu

Şekil 5. 44 N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,4-bis(2-amino tiyofenol)bütan Ni(II) Kompleksi için Hesaplanan Kütle Spektroskopisi Fragmantasyonları

Şekil 5. 45 N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,4-bis(2-amino tiyofenol)bütan Ni(II) Kompleksinin IR Spektrumu

Şekil 5. 46 N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,4-bis(2-amino tiyofenol)bütan Ni(II) Kompleksinin UV Spektrumu (Çözücü: DMF)

Şekil 5. 47 N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,4-bis(2-amino tiyofenol)bütan Ni(II) Kompleksinin TGA, DTA Temogramı

Şekil 5. 48 N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,4-bis(2-amino tiyofenol)bütan Pd(II) Kompleksinin ^{1}H NMR Spektrumu

Şekil 5. 49 N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,4-bis(2-amino tiyofenol)bütan Pd(II) Kompleksinin Kütle Spektrumu

Şekil 5. 50 N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,4-bis(2-amino tiyofenol)bütan Pd(II) Kompleksi için Hesaplanan Kütle Spektroskopisi Fragmantasyonları

Şekil 5. 51 N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,4-bis(2-amino tiyofenol)bütan Pd(II) Kompleksinin IR Spektrumu

Şekil 5. 52 N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,4-bis(2-amino tiyofenol)bütan Pd(II) Kompleksinin UV Spektrumu (Çözücü: DMF)

Şekil 5. 53 N,N′-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,4-bis(2-amino tiyofenol)bütan Pd(II) Kompleksinin TGA, DTA Temogramı

Şekil 5. 54 L_1 ve L_2 ligandlarına ait dönüşümlü voltamogramlar, tarama hızı:0,100 V s^{-1}

Şekil 5. 55 Bakır kompleksine ait dönüşümlü voltamogram, tarama hızı:0,100 V s^{-1}

Şekil 5. 56 Al / L^1/ N-Si Diyotunun Akım Gerilim (*I-V*) Grafiği

Şekil 5. 57 Al / L^1-Pd / N-Si Diyotunun Akım Gerilim (*I-V*) Grafiği

Şekil 5. 58 Al / L^1-Co/ N-Si Diyotunun Akım Gerilim (*I-V*) Grafiği

Şekil 5. 59 Al / L^1-Ni / N-Si Diyotunun Akım Gerilim (*I-V*) Grafiği

Şekil 5. 60 Au / L^2 / N-Si Diyotunun Akım Gerilim (*I-V*) Grafiği

Şekil 5. 61 Au / L^2-Co / N-Si Diyotunun Akım Gerilim (*I-V*) Grafiği

Şekil 5. 62 Au / L^2-Ni / N-Si Diyotunun Akım Gerilim (*I-V*) Grafiği

Şekil 5. 63 Au / L^2-Pd / N-Si Diyotunun Akım Gerilim (*I-V*) Grafiği

9. ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Salih PAŞA

Doğum Yeri: Kırıkhan/HATAY

Doğum Tarihi: 22.06.1984

Medeni Hali: Bekar

Yabancı Dili: İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl):

Lise: İskenderun İstiklal Makzume Anadolu Lisesi / 1998-2002

Lisans: Dicle üniversitesi / 2002-2007

Yüksek Lisans: Dicle üniversitesi / 2007-……

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl: Araştırma Görevlisi, Dicle Üniversitesi Ziya Gökalp Eğitim Fakültesi, Kimya Eğitimi Anabilim Dalı / 2009

Yayınları (SCI ve diğer): Synthesis and spectral studies of macrocyclic Pb(II), Zn(II), Cd(II) and La(III) complexes derived from 1,4-bis(3-aminopropoxy)butane with metal nitrate and salicylaldehyde derivatives. *Chinese Chemical Letters*, 20 (3), 339-343, (2009)