

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Filiz ÜNLÜ**

**GEÇİŞ METALİ-FOSFİN KOMPLEKSLERİNİN  
TERMAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**ADANA, 2007**

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**GEÇİŞ METALİ-FOSFİN KOMPLEKSLERİNİN  
TERMAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**Filiz ÜNLÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**Bu Tez .... / .... / 2007 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Oybirliği ile Kabul Edilmiştir.**

İmza.....	İmza.....	İmza.....
Prof. Dr. Osman SERİNDAG	Doç. Dr. Bilgehan GÜZEL	Doç. Dr. Hakan ARSLAN
DANIŞMAN	ÜYE	ÜYE

Bu Tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında Hazırlanmıştır.

**Kod No :**

**Prof. Dr. Aziz ERTUNÇ  
Enstitü Müdürü**

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

**ÖZ**  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**GEÇİŞ METALİ-FOSFİN KOMPLEKSLERİNİN**  
**TERMAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**Filiz ÜNLÜ**

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

**Danışman** : Prof. Dr. Osman SERİNDAG  
Yıl : 2007, Sayfa : 78

**Jüri** : Prof. Dr. Osman SERİNDAG  
: Doç. Dr. Bilgehan GÜZEL  
: Doç. Dr. Hakan ARSLAN

[N,N-bis(difenilfosfinometil)aminometan], dppam, ligandı ve bu ligandın Au(I), Pt(II), Pd(II), Ni(II) ve Co(II) kompleksleri Mannich Reaksiyonuyla azot atmosferinde Schlenk tekniğiyle sentezlenmiştir. Sentezlenen geçiş metali fosfin komplekslerinin termal analizleri ve kinetik hesaplamaları yapılmıştır.

Komplekslerin termal davranışlarının incelenmesi amacıyla, 10, 15, 20 ve 25 °C/dk ısınma hızları ile 30-1000 °C tarama aralığında termal bozunma ve buna bağlı kütle kayıplarını gösteren DTA ve TG eğrileri alınmıştır. Bu verilerden yararlanarak geçiş metali fosfin komplekslerinin aktivasyon enerjisi,  $E_a$ , reaksiyon derecesi,  $n$  ve entalpi değişim,  $\Delta H$  değerleri gibi kinetik parametreleri Flynn-Wall-Ozawa Metodu ile hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre komplekslerin termal özellikleri ve kararlılıkları irdelenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Difenilfosfin, Aminometilfosfin, Geçiş Metali Kompleksleri, Termal Analiz, Kinetik.

## ABSTRACT

### MSc THESIS

# INVESTIGATION OF THERMAL PROPERTIES OF TRANSITION METAL-PHOSPHINE COMPLEXES

Filiz ÜNLÜ

DEPARTMENT OF CHEMISTRY  
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES  
UNIVERSITY OF ÇUKUROVA

**Supervisor** : Prof. Dr. Osman SERİNDAĞ  
Year : 2007, Page : 78

**Jury** : Prof. Dr. Osman SERİNDAĞ  
: Doç. Dr. Bilgehan GÜZEL  
: Doç. Dr. Hakan ARSLAN

[N,N-bis(diphenylphosphinomethyl)aminomethane], dppam ligand and its Au(I), Pt(II), Pd(II), Ni(II), Co(II) complexes were synthesized according to Mannich Reaction by using Schlenk technique under nitrogen atmosphere. Thermal analysis and kinetic calculations of the synthesized transition metal phosphine complexes were carried out.

In order to investigate thermal behaviours of the complexes, TG and DTA curves were taken illustrating thermal decomposition and dependently weight loss within the 30-1000 °C scanning interval and by heating rates of 10, 15, 20, and 25 °C/min. Kinetic parameters such as activation energy,  $E_a$ , reaction order,  $n$  and enthalpy change,  $\Delta H$  by heating were estimated by using Flynn-Wall-Ozawa Method. The results obtained from the thermal analysis and calculations were investigated according to the thermal properties and stabilities of the complexes.

**Keywords:** Diphenylphosphine, Aminomethylphosphine, Transition Metal Complexes, Thermal Analysis, Kinetic

## **TEŞEKKÜR**

Tez danıőmanlıđımı üstlenen, çalıőma konusunun seçimi, yürütölmesi, değerlendirilmesi ve yazımında beni yönlendiren, çalıőma sürecinde yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Sayın Prof. Dr. Osman SERİNDAG' a içtenlikle teőekkürlerimi sunarım.

Çalıőmalarımın sentez aşamasında yardımlarını esirgemeyen Arő. Gör. Mustafa KELEŐ ve Ziya AYDIN'a, termal analizler aşamasında destek olan Arő. Gör. Göktürk AVŐAR'a ve diğer laboratuvar arkadaşlarıma teşekkür ederim. Ayrıca, kimya bölümü öğretim üyeleri ve çalıőanlarına maddi ve manevi desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Yüksek Lisans çalıőmalarım süresince beni motive eden, sabır ve özveriyle beni her açıdan destekleyen aileme en içten őükranlarımı sunarım.

## İÇİNDEKİLER

## Sayfa No

ÖZ .....	I
ABSTRACT .....	II
TEŞEKKÜR .....	III
İÇİNDEKİLER .....	IV
SİMGELER VE KISALTMALAR .....	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	IX
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	XII
1. GİRİŞ .....	1
1.1. Fosfor İçeren Metal Komplekslerinde Bağlanma .....	1
1.2. Metal Fosfin Kompleksleri.....	2
1.3. Termal Analiz Yöntemleri .....	7
1.3.1. Termogravimetri (TG).....	9
1.3.1.1. Uygulamalar.....	10
1.3.2. Diferansiyel Termal Analiz (DTA).....	12
1.3.2.1. Uygulamalar.....	13
1.3.3. TG/DTA Cihazı.....	15
1.3.4. DTA ile Kantitatif Ölçümler.....	17
1.3.5. Kinetik Analizler.....	17
1.4. Termal Analizlerin Kinetik Uygulamaları.....	18
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR .....	21
3. MATERYAL VE METOD .....	29
3.1. Materyal .....	29
3.1.1. Sentez ve Karakterizasyonda Kullanılan Materyaller.....	29
3.1.2. Kullanılan Araç ve Gereçler.....	30
3.1.3. Kinetik Hesaplamalarda Kullanılan Metod.....	30

3.2. Metod .....	30
3.2.1. Ligand ve Metal Komplekslerinin Sentezi .....	30
3.2.1.1. Fosfonyum Tuzu $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{OH})_2]\text{Cl}$ Sentezi .....	31
3.2.1.2. $(\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{NCH}_3$ (dppam) Sentezi .....	31
3.2.1.3. $[\text{CoCl}_2(\text{PPh}_2\text{CH}_2)_2\text{NMe}]$ .....	32
3.2.1.4. $[\text{AuCl}(\text{PPh}_2\text{CH}_2)_2\text{NMe}]$ .....	32
3.2.1.5. $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_2\text{CH}_2)_2\text{NMe}]$ .....	32
3.2.1.6. $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_2\text{CH}_2)_2\text{NMe}]$ .....	33
3.2.1.7. $(\text{PtCl}_2(\text{PPh}_2\text{CH}_2)_2\text{NMe})$ .....	33
3.2.2. Metal Komplekslerinin Termal Özelliklerinin İncelenmesi.....	33
3.2.2.1. Komplekslerin Termal Analizi için Kullanılan Örnek Ağırlıkları.....	34
3.2.3. Geçiş Metali Fosfin Komplekslerinin Termal Bozunma Verilerinden Kinetik Parametrelerinin Hesaplanması.....	34
3.2.3.1. Kinetik Hesaplamalar.....	34
3.2.3.2. Kinetikler Yazılımının Teorisi.....	36
3.2.3.2.(1). Hız Fonksiyonu.....	36
3.2.3.3. Kinetik Analizler için Örnek Hazırlama.....	39
3.2.3.4. Kinetik Parametrelerin Hesaplanması.....	40
3.2.3.5. Multi Lineer Regrasyon (MLR) Metodu ve Standard Metot.....	42
3.2.3.5.(1). Standart Metot.....	43
3.2.3.5.(2). MLR (Multi Lineer Regrasyon) Metodu..	43
3.2.3.6. $n$ , reaksiyon derecesi.....	44
3.2.3.7. Sıcaklığa Bağlı $\Delta H$ Entalpi Değişiminin Belirlenmesi	45

	<b><u>Sayfa No</u></b>
4. BULGULAR VE TARTIŞMA .....	46
4.1. Komplekslere Uygulanan Termal Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi .....	46
4.1.1. Au(dppam)Cl.....	49
4.1.2. Ni(dppam)Cl <sub>2</sub> .....	49
4.1.3. Co(dppam)Cl <sub>2</sub> .....	50
4.1.4. Pd(dppam)Cl <sub>2</sub> .....	50
4.1.5. Pt(dppam)Cl <sub>2</sub> .....	50
4.2. Kinetik Parametrelerin Hesaplanması .....	52
4.3. Kinetik Hesaplamaların Sonuçlarının Değerlendirilmesi .....	54
5. SONUÇ VE ÖNERİLER .....	57
KAYNAKLAR .....	58
ÖZGEÇMİŞ .....	64
EKLER .....	65



## SİMGELER VE KISALTMALAR

dppam	: N,N-bis(difenilfosfinometil)aminometan
Ar	: aril
Bu	: butil
Ph	: fenil
Et	: etil
Me	: metil
COD	: siklookta-1,5-dien
DMSO	: dimetilsülfoksit
DMSO-d <sup>6</sup>	: dötero-dimetilsülfoksit
CDCl <sub>3</sub>	: dötero-kloroform
TG	: Termogravimetri
DTG	: Diferansiyel Termogravimetri
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
FT-IR	: Fourier Transformasyonlu Infrared Spektroskopisi
<sup>1</sup> H-NMR	: Proton Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
X-ray	: X-Işını Spektroskopisi
MLR	: multi lineer regresyon, (küçük kareler metodu)
T <sub>ö</sub>	: örnek sıcaklığı
T <sub>r</sub>	: referans sıcaklığı
T <sub>f</sub>	: sıcaklık fonksiyonu
T	: mutlak sıcaklık
mL	: mililitre
mg	: miligram
g	: gram
°C	: santigrat derece
J	: joule
ppm	: milyonda bir birim

$M_A$	: mol kütlesi
$E_a$	: aktivasyon enerjisi
$t$	: zaman
s	: saat
dk	: dakika
$n$	: reaksiyon derecesi
$x$	: reaksiyona giren madde kesri
n	: avrami sabiti
$x$	: kristalizasyon kesri
$k$	: hız sabiti
$A$	: frekans faktörü
$\beta$	: ısınma hızı
$Z$	: pre-exponansiyel sabiti
$R$	: gaz sabiti
$y$	: sıcaklığa bağlı kütle dönüşüm oranı
$p(y)$	: izo-dönüşüm fonksiyonu
$k(T)$	: reaksiyonun sıcaklığa bağlı fonksiyonu
$f(x)$	: dönüşüm hızının fonksiyonu
$dx/dt$	: reaksiyona giren örneğin oranı
$\alpha$	: kütlece dönüşüm yüzdesi
$d\alpha/dt$	: dönüşüm derecesi, reaksiyona giren örnek kesri
C4, C5, C6	: sıcaklık (T) ve ısınma hızından ( $\beta$ ) bağımsız parametreler
$\Delta H$	: entalpi değişimi

## ŞEKİLLER DİZİNİ

## Sayfa No

<b>Şekil 1.1.</b>	Fosfor içeren metal komplekslerinde bağlanmayı gösteren orbital şeması.....	2
<b>Şekil 1.2.</b>	Davies ve arkadaşlarının sentezlediği kompleksler (1989, 1993).....	3
<b>Şekil 1.3.</b>	Serindağ ve arkadaşlarının sentezlediği kompleksler (1995).....	3
<b>Şekil 1.4.</b>	Kostas ve arkadaşlarının kompleksleri, 2003.....	4
<b>Şekil 1.5.</b>	{4-[bis(2-diethylaminoethyl)aminomethyl]diphenyl phosphine} ligandı.....	5
<b>Şekil 1.6.</b>	Azot içerikli bis(fosfinoksit) ligandı rodyum kompleksi sentezi.....	5
<b>Şekil 1.7.</b>	Sentezlenen bis(difenilfosfinometil)amino ligandlarının Pd(II) Kompleksleri.....	6
<b>Şekil 1.8.</b>	Altın içeren fosfin kompleksleri. (a)1,2-bis(difenilfosfino)etan-bis(altın(I)lupinilsülfidhidroklorür, (b) Bis[1,2-(difenilfosfino) etan] altın(I), (c) Tetrahedral Au(I)-İki dişli piridil-fosfin kompleksleri.....	6
<b>Şekil 1.9.</b>	Aminometilfosfin sentezi.....	7
<b>Şekil 1.10.</b>	CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O Termogramı.....	10
<b>Şekil 1.11.</b>	CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O Termogramı (düşük ısınma hızında).....	11
<b>Şekil 1.12.</b>	DTA alındığında oluşan endotermik ve ekzotermik pikler.....	12
<b>Şekil 1.13.</b>	Polimer termogramı örneği.....	13
<b>Şekil 1.14.</b>	TG/DTA Cihazı.....	15
<b>Şekil 1.15.</b>	Pyris TG/DTA Cihazı ile yapılan termal tarama sonucu elde edilen TG eğrisi (farklı ısınma hızlarında).....	18
<b>Şekil 1.16.</b>	N,N,bis(difenilfosfinometil)aminometanın (dppam: [(Ph <sub>2</sub> PCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NCH <sub>3</sub> ]) metal kompleksleri.....	19

	<b><u>Sayfa No</u></b>
<b>Şekil 1.17.</b> M(dppam) <sub>2</sub> kompleksinin model yapısı.....	20
<b>Şekil.2.1.</b> Sentez aşamasında kullanılan yapılar.....	21
<b>Şekil 2.2.</b> Spektroskopik çalışmaların sonuçlarına göre komplekslerin yapıları..	22
<b>Şekil 2.3.</b> [Pt(L) <sub>2</sub> PPh <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> ] kompleksi için TG ve DTG eğrileri.....	22
<b>Şekil.2.4.</b> Sentezlenen bir kompleksin yapısı.....	23
<b>Şekil.2.5.</b> Sentezlenen kompleksin yapısı.....	24
<b>Şekil 2.6.</b> IrCl <sub>3</sub> (Htiphos)] kompleksinin termal analiz eğrisi.....	25
<b>Şekil 2.7.</b> [RhCl <sub>3</sub> (Htiphos)] kompleksinin termal analiz eğrisi.....	25
<b>Şekil 2.8.</b> Komplekslerin yapıları.....	26
<b>Şekil 2.9.</b> 3-TMPP-Ni kompleksinin farklı ısınma hızlarında TG eğrileri.....	27
<b>Şekil 3.1.</b> Sentez aşamalarında gerçekleşen reaksiyonlar.....	31
<b>Şekil 3.2.</b> Ni(dppam)Cl <sub>2</sub> kompleksine ait 10 °C/dk ısınma hızında alınan TG/DTA tarama eğrileri.....	40
<b>Şekil 3.3.</b> [Ni(dppam)Cl <sub>2</sub> ] kompleksine ait 10 °C/dk ısınma hızında elde edilen kütle % 'ye karşılık sıcaklık (°C) grafiği.....	41
<b>Şekil 3.4.</b> [Au(dppam)Cl] kompleksi için 4 ısınma hızında yapılan analiz sonucu yüzde kütle kaybının sıcaklığa bağlı grafiği.....	41
<b>Şekil 3.5.</b> Standart metod ile kinetik parametrelerin hesaplanması.....	42
<b>Şekil 3.6.</b> [Ni(dppam)Cl <sub>2</sub> ] kompleksinin kinetik parametrelerinin standart metod ile hesaplanması.....	43
<b>Şekil 3.7.</b> [Ni(dppam)Cl <sub>2</sub> ] kompleksinin kinetik parametrelerinin MLR ile hesaplanması.....	44
<b>Şekil 3.8.</b> Ni(dppam)Cl <sub>2</sub> kompleksine ait TG/DTG ve DTA eğrileri.....	45
<b>Şekil 3.9.</b> 120-410 °C sıcaklık aralığında metal kompleksi için ΔH hesaplaması	45
<b>Şekil 4.1.</b> Geçiş metali fosfin komplekslerinin termal taramalarından elde edilen termogravimetrik (TG) eğriler.....	46
<b>Şekil 4.2.</b> Ni(dppam)Cl <sub>2</sub> için 10 °C/dk ısınma hızında elde edilen TG/DTG	

termogramı.....	47
	<b><u>Sayfa No</u></b>
<b>Şekil 4.3.</b> Komplekslere ait TG,DTG ve DTA eğrileri (Isınma hızı: 10 °C min <sup>-1</sup> ).....	48
<b>Şekil 4.4.</b> Au(dppam)Cl kompleksinde dppam kopması.....	49
<b>Şekil 4.5.</b> [Au(dppam)Cl]'nin 10, 15, 20 and 25 °C/dk ısınma hızlarında alınan termogramları (TG).....	52
<b>Şekil 4.6.</b> [Ni(dppam)Cl <sub>2</sub> ]'nin standart metod kullanılarak 3, 5, 8 ve 10'luk % dönüşüm değerleriyle kinetic parametrelerinin hesaplanması.....	53
<b>Şekil 4.7.</b> [Ni(dppam)Cl <sub>2</sub> ]'nin 10 °C/dk ısınma hızında TG/DTG eğrileri ve DTA'da ΔH hesaplaması.....	53
<b>Şekil 4.8.</b> [Pd(dppam)Cl <sub>2</sub> ] kompleksi için % dönüşüm değerleri 3, 5 ve 8 alınarak elde edilen sıcaklığa bağlı ln k grafiği .....	54

## ÇİZELGELER DİZİNİ

## Sayfa No

<b>Çizelge 2.1.</b>	Farklı dönüşüm yüzdelerinde hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri.....	28
<b>Çizelge 2.2.</b>	TMPP ve TMPP-Ni komplekslerinin havadaki termal bozunma verileri.....	28
<b>Çizelge 4.1.</b>	Komplekslere ait termal bozunma verileri.....	51
<b>Çizelge 4.2.</b>	Geçiş metali fosfin komplekslerinin kinetic parametreleri.....	51

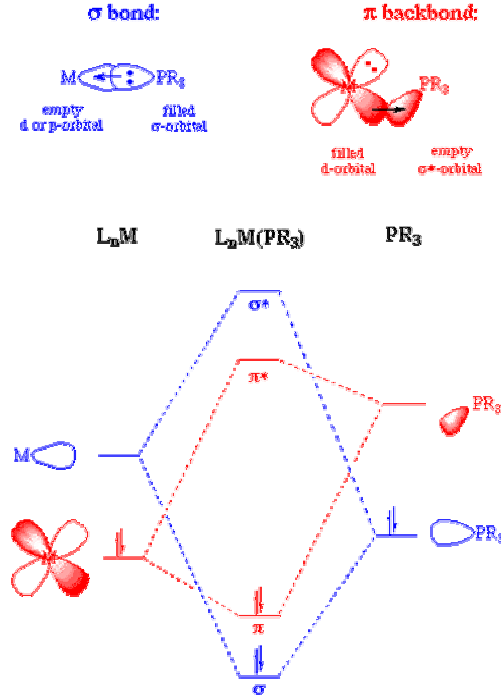
**1. GİRİŞ**

1669 yılında Hennig Brand tarafından insan idrarının ısıtılması ile hazırlanmış ve karanlıkta parlayan bir bileşik şeklinde elde edilmiş olan fosfor (P), periyodik tablonun 5A grubunda yer alır (Shriver, 1999). Fosfor insan vücudunda kalsiyumdan sonra en fazla bulunan elementtir. İnsan vücudu fosfora kemik ve diş oluşumu, hücre büyümesi ve onarımı, enerji üretimi, kalp kasının kasılması, sinir ve kas hareketleri, böbrek işlevleri açısından ihtiyaç duyar. Fosfor ayrıca vitaminlerin kullanımı ile besinlerin enerjiye dönüştürülmesinde yardımcı olarak vücuda yarar sağlar. Fosfinlerin genel formülleri ise  $PR_3$  olup R = alkil, aril ve hidrojenidir [ $PH_3$  (fosfin),  $PMe_3$  (trimetilfosfin),  $PPh_3$  (trifenilfosfin)], fosfit ligandları ise  $P(OR)_3$  genel formülüne sahiptir.

Son yıllarda fosfin ligandlarının ve komplekslerinin endüstride hidrojenasyon, hidroformülasyon ve polimerleşmede katalitik etki ve tıpta antitümör, antibakteriyal etki gösterdiği deneysel olarak saptanmıştır ve böylece fosfin komplekslerine duyulan ilgi artmıştır (Babacan, 1983).

**1.1. Fosfor İçeren Metal Komplekslerinde Bağlanma**

Fosfor içeren metal komplekslerinde bağlanmanın iki bileşeni olduğu kabul edilebilir. İlk basamakta fosfor, üzerindeki bir çift ortaklanmamış elektron ile metaldeki boş bir orbitale koordine olurken ikinci basamakta dolu bir metal orbitalinden fosfin ligandı üzerindeki boş bir orbitale geri bağlanma olur. Bu boş fosfor orbitali ya bir d orbitali veya bir karşı bağ sigma orbitalidir (Şekil 1.1). Fosfin metal kompleksleri incelendiğinde özellikle geçiş metalleri ile sentezlenen kompleksler stereogenik ve steryospesifik katalizörler olarak kullanım alanı bulmaktadır (Serindag, 1993).



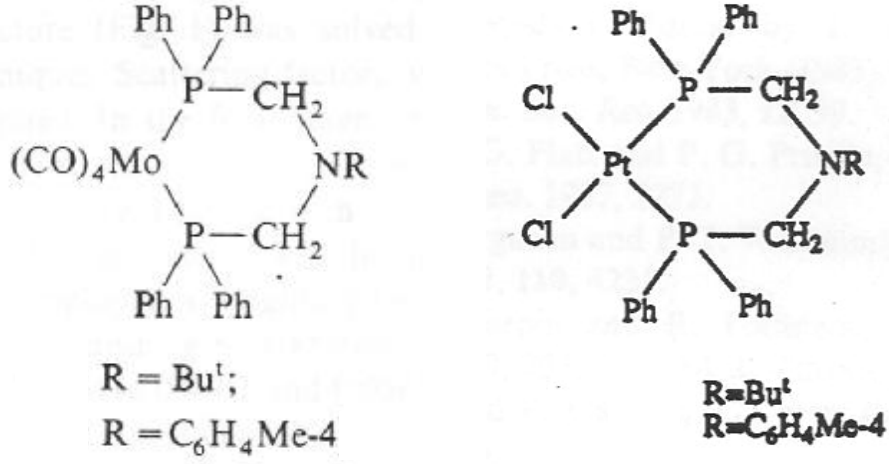
**Şekil 1.1.** Fosfor içeren metal komplekslerinde bağlanmayı gösteren orbital şeması

Bir geçiş metaline bir fosfin ligandının bağlanabilme yeteneği genellikle onun sterik ve elektronik özelliklerine bağlıdır. Sterik ve elektronik özellikleri değiştirilerek bir fosfin ligandının geçiş metalleri ile oluşturacağı komplekslerinin, katalitik reaksiyonlardaki aktivitesi ve seçiciliği artırılabilir. Ayrıca tıp alanında tedavilerde insan vücuduna kolay alınabilmesi ise yine önemli bir avantajdır (Urus, 2004).

## 1.2. Metal Fosfin Kompleksleri

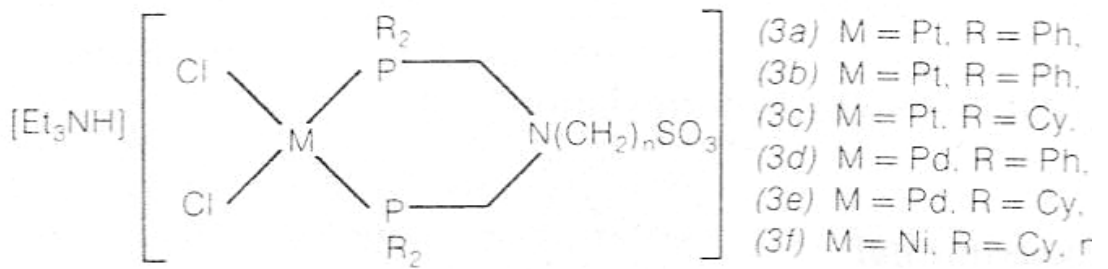
Davies ve ark., 1989 yılında aminometildifenilfosfin ligandının molibden kompleksini  $[Mo(CO)_4(Ph_2PCH_2)_2NR]$  ( $R=Bu, C_6H_4Me-4$ ) sentezlemişler ve kristal yapısını belirleyerek reaktivitesini incelemişlerdir (Şekil 1.2) (Davies, 1989). 1993 yılındaki diğer bir çalışmada ise  $(COD)PtCl_2$  ile  $(Ph_2PCH_2)_2NR$  ( $R=Bu, C_6H_4Me-4$ ) reaksiyonundan aminometildifenilfosfin türevinin platin kompleksi olan  $[PtCl_2\{Ph_2PCH_2)_2NR\}]$ , ( $R=Bu, C_6H_4Me-4$ ) komplekslerini sentezleyerek kristal yapılarını belirlemişlerdir (Davies, 1993).





**Şekil 1.2.** Davies ve arkadaşlarının sentezlediği kompleksler (1989, 1993)

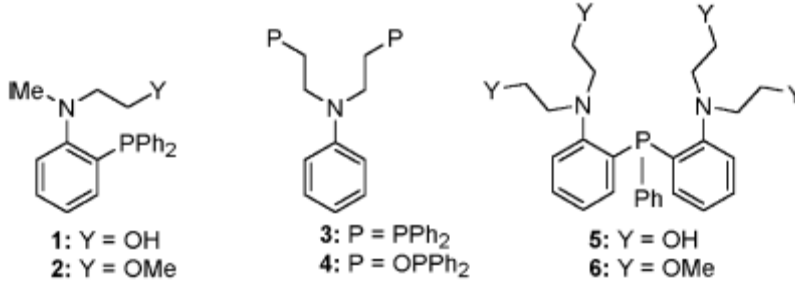
Serindag ve arkadaşları, sülfolanmış aminometilfosfinlerin Ni(II), Pd(II), Pt(II) ve Rh(II) komplekslerini sentezlemişler ve kristal yapılarını belirlemişlerdir (Şekil 1.3) (Serindag ve ark. 1995). Bu yapıların hidrojenasyon ve hidroformülasyon reaksiyonlarını katalizlediklerinin belirlenmesinden sonra birçok metal fosfin kompleksi sentezlenmiş ve katalitik özellikleri incelenmiştir.



**Şekil 1.3.** Serindag ve arkadaşlarının sentezlediği kompleksler (1995)

Kostas ve ark., 2003 yılında Heck reaksiyonlarında verimi arttırmak amacıyla kullanılmak üzere farklı katalitik sistemler için fosfin-paladyum kompleksleri sentezlemişlerdir. Sentezlemiş oldukları amino ve sülfür içerikli fosfinit ligandlarının

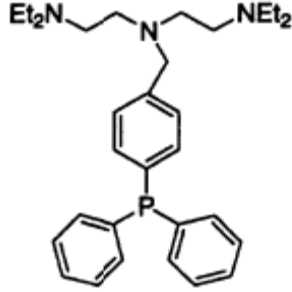
paladyum komplekslerinin kristal yapılarını belirlemişler ve aril bromürün stirenle 130 °C'de verdiği Heck reaksiyonunu katalizlediklerini göstermişlerdir (Şekil 1.4) (Kostas, 2003).



Şekil 1.4. Kostas ve arkadaşlarının kompleksleri, 2003

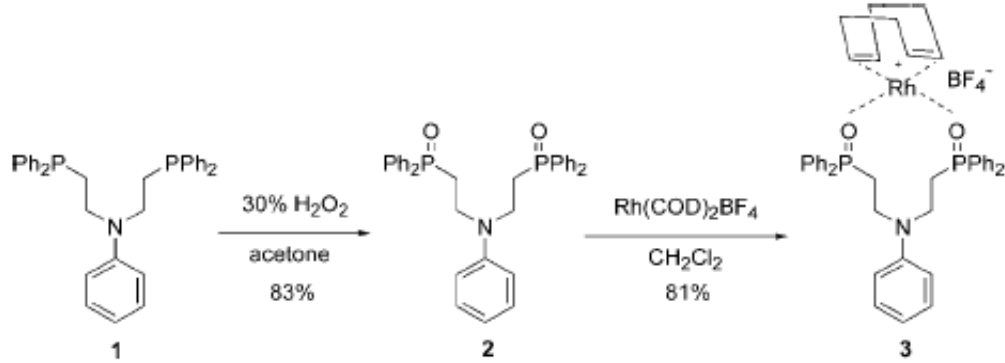
Benzer yapıların türevleri olan katı desteğe bağlı metal fosfin kompleksleri de sentezlenmiş ve katalitik etkilerinin varlığı kanıtlanmıştır. 2001 yılında {4-[bis(diethylaminoetil)aminometil]difenil} fosfin } (Şekil 1.5) ligandının,  $\alpha$ -zirkonyum fosfat ile reaksiyonundan, ligandtaki amonyum grupları ile bünyesinde bulunan protonlanmamış yüzey hidroksil gruplarının elektrostatik etkileşiminden bağ kuvvetinin oluştuğu bir yapı elde edilmiş ve bu yapının Rh(CO) ile reaksiyonundan LRh(CO)(acac) (L = yüzeye bağlı fosfin) yapısında katı desteğe bağlı bir rodyum-fosfin kompleksi sentezlenmiştir. Elde edilen kompleksin katalizör olarak gaz fazında propenin hidroformülasyonunda, sıvı fazda ise 1-hekzenin hidroformülasyonunda orta derecede aktivite ve seçicilik gösterdiği belirlenmiştir (Karlsson ve ark., 2001). Bu çalışmada yapıların kristallenme sıcaklığını ve oranını belirlemek amacıyla TGA eğrisi alınmış ve 80 °C'de dehidrasyona bağlı kütle kaybının başladığı ve dehidrasyonu etkilediği bilinen kristallenmenin bu komplekste

fazla olmadığı yapılan termal analiz ile tespit edilmiştir.



**Şekil 1.5.** {4-[bis(2-diethylaminoethyl)aminomethyl]diphenyl phosphine} ligandı

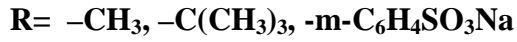
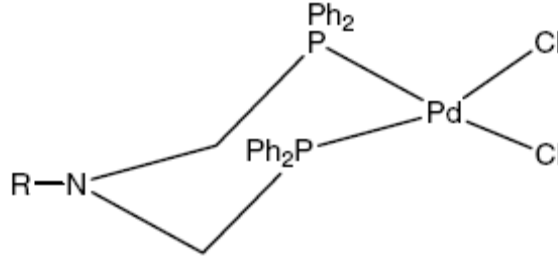
2006 yılında diğer bir çalışmada ise azot içerikli bis(fosfinoksit) ligandı ile rodyum kompleksi sentezlenmiş ve bu yapının da stirenin hidroformülasyonunda yüksek oranda aktivite ve seçicilik gösterdiği tespit edilmiştir (Şekil 1.6) (Kostas, 2006).



**Şekil 1.6.** Azot içerikli bis(fosfinoksit) ligandı rodyum kompleksi sentezi

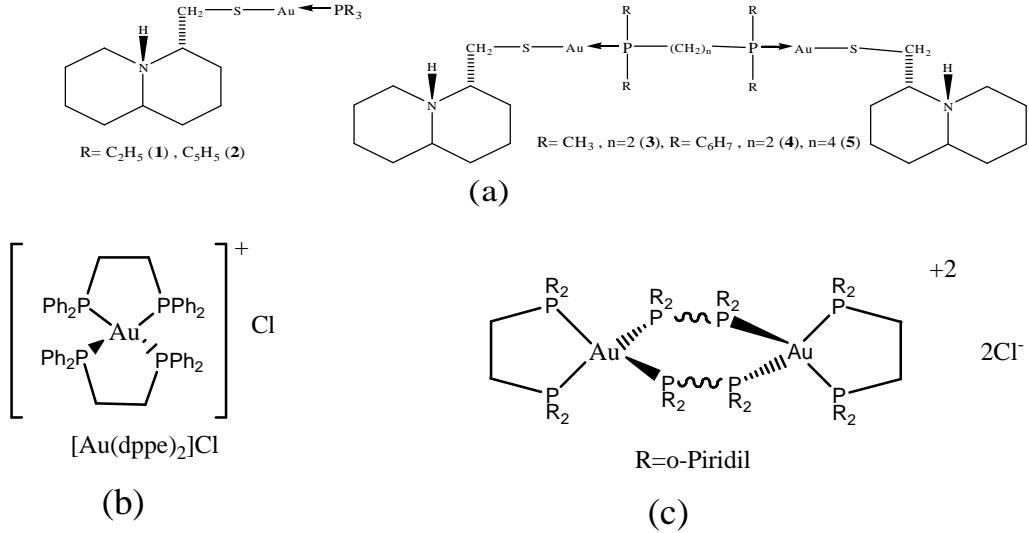
Genel anlamda metal fosfin kompleksleri incelendiğinde altın komplekslerinin antitümör ve antibakteriyel etkinliklerinden dolayı tıptaki tedavi amaçlı uygulamalarda ön plana çıktıkları görülmektedir (Urus, 2004). Urus ve arkadaşları tarafından 2005 yılında aminometilfosfin ligandının Cu(I), Ag(I), Au(I), ve Co(II) kompleksleri sentezlenmiş ve bu komplekslerin antimikrobiyal aktivitelerinin olduğu belirlenmiştir. Bu çalışmaların paralelinde Keles ve arkadaşları bis(difenilfosfinometil)amino ligandlarının Pd(II) komplekslerini (Şekil 1.7)

sentezlemişler ve bu yapıların bromobenzen ve klorobenzen ile olan Heck reaksiyonlarını katalizlediklerini kanıtlamışlardır (Keles, 2007).



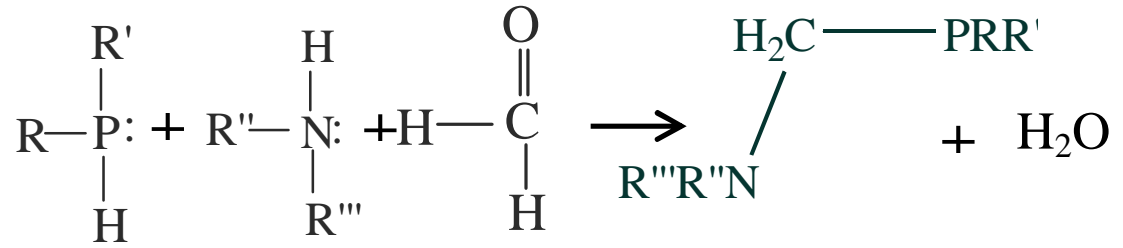
**Şekil 1.7.** Sentezlenen bis(difenilfosfinometil)amino ligandlarının Pd(II) kompleksleri

Tıpta tedavi amaçlı kullanılan metal fosfin komplekslerinden antitümör aktivite gösteren bazı altın kompleksleri Şekil 1.8’de gösterilmektedir (Dagani, 2002).

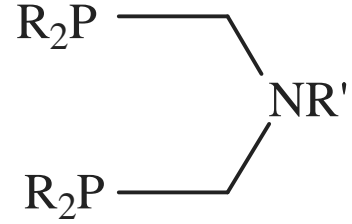


**Şekil 1.8.** Altın içeren fosfin kompleksleri. (a) 1,2-bis(difenilfosfino)etan-bis(altın(I)lupinilsülfidhidroklorür, (b) Bis[1,2-(difenilfosfino) etan] altın(I), (c) Tetrahedral Au(I)-İki dişli piridil-fosfin kompleksleri

Katalitik etkisi ve antimikrobiyal, antibakteriyal etkinliği kanıtlanmış birçok türevi bulunan aminometilfosfinlerin sentezlenmesinde ise Coates & Hoye ve Maier tarafından uygulanan Mannich reaksiyonunun kullanılmaya başlaması yeni bir kapı açmıştır (Fawcett ve ark., 1993). P-C-N bağı içeren aminometilfosfinler formaldehitin, RR'PH fosfini ve farklı aminler ile reaksiyonundan elde edilmektedir (Şekil 1.9) (Serindağ ve ark., 1993).



R = R' = R'' = R''' = H, alkyl, aryl



Şekil 1.9. Aminometilfosfin sentezi

### 1.3. Termal Analiz Yöntemleri

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

Termal analiz yöntemlerinin yüzyıldan fazla bir geçmişi vardır ve birçok alanda yapı aydınlatmada kullanılmıştır. Son yıllarda termal analiz uygulamaları

formaldehitler ve biyolojik organizmaların karakteristiğinde uygulama alanı bulmaktadır.

Termal analiz ile ilgili ilk deneyler 1887'de Le Chatelier ve ark. tarafından yapılmıştır. Bu deneyler kil mineraller için yapılmıştır ve ısıtma eğrisi metodu kullanılmıştır (Oesper, 1931). Aynı dönemlerde Tammann ve ark. da benzer termo-analitik çalışmalar yapmıştır. 1899'da termal olarak inert olan bir referans materyal kullanılarak ve ısınma eğrisi metodunda örnek ile referans materyal arasındaki sıcaklık farkı ölçülerek diferansiyel termal analiz (DTA) yöntemi geliştirilmiştir. 1915'de ise ikinci bir termal analiz yöntemi olan termogravimetri, TG Japon fizikçi Honda tarafından geliştirilmiştir ve 1925'de TG verileri Japon elektrik mühendisleri Kujirai ve Akahira tarafından ilk kez kinetik amaçlar için kullanılmış ve ilk kez doğal polimerik materyallerin termal analiz uygulamaları yapılmıştır. II. Dünya Savaşı'ndan önce üçüncü termal analiz metodu olan termo-dilatometri geliştirildi (Ozawa ve ark., 1993). O yıllarda bu üç termal analiz yöntemi kullanılırken II. Dünya Savaşı'ndan sonra otomatik kayıt ve kontrol teknolojisi geliştirildi. 1950'den sonra bu özelliklere sahip bir DTA aparatı U.S. yapımı donanımlar kullanılarak Otsuba ve Kato tarafından geliştirilmiştir. 1965'de ise Aberdeen, İskoçya'da dünyanın ilk Uluslararası Termal Analiz Konferansı düzenlendi (Ozawa., 2000). Günümüzde termal analiz yöntemleri birçok alanda kullanılmaktadır.

Termal analiz, termal davranış esnasında katıların sistematik olarak incelenmesi için bir tekniktir. Termal koşullar altında değişen karakteristik ölçümler sıcaklıkla birlikte ölçülür ve kaydedilir. Bu yolla malzemelerin termal davranışları hakkında ilave bilgiler edinilerek onların bileşimine ait neticeler ve karakteristikleri üzerinde tahminler yapılabilir. Isının emilimi ya da evrimiyle metal ve alaşımlarda faz değişimi olur. Termal analiz belirli sıcaklıktaki emilim veya evrim değerlerinin belirlenmesiyle olur. Bu ise eşit zaman aralıklarında metal veya alaşımların ısıtılıp soğutulmasıyla gerçekleştirilir (Dollimore ve ark., 1978). Sıcaklık zaman ilişkisi, soğutma ve ısıtma eğrilerinin çizimiyle anlaşılır. Kırık çizgiler ya da yatay çizgiler ve pürüzsüz eğriler evrim sıcaklığını (soğutmada) veya emilim sıcaklığını (sıcaklık yüksek derecedeyken) gösterir (Dollimore ve ark.1978).

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

Termogravimetri (TG) yönteminde programlı olarak arttırılan sıcaklık sonucunda analiz edilecek maddenin kütlede meydana gelecek olan azalmalar, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak incelenir. Sonuçta elde edilen sıcaklık kütle eğrilerine termogram veya termal bozunma eğrileri denilir. Sıcaklık artışı sonucunda meydana gelen kütle kayıpları genel olarak su gibi uçucu bileşiklerin yapıdan ayrılması veya maddenin ayrışmasıdır (Blaine ve ark., 1998).

Diferansiyel Termal Analiz (DTA) yönteminde ise numune ve termal olarak inert olan referans maddeye aynı sıcaklık programı uygulanır. Diferansiyel termal analiz çok ufak ısı etkilerinin değişimini kaydetmek için yapılır. DTA sıcaklıktaki değişimi esas parçayla diğer standart parçalar arasındaki ilişkiyi kurarak sağlar. Örnek ve referans madde aynı anda ısıtılıp soğutulduktan sonra sıcaklık farkı eğrisi – zaman eğrisi gibi diferansiyel analizin sonuçları çizilir. Değişim anında sıcaklık farkı keskin bir şekilde yükselir ve ısıtma veya soğutma durumuna bağlı değildir. İkisi arasındaki fark, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülür. Bu iki madde bir arada ısıtılır. Sıcaklık düzgün bir şekilde arttırılır. TG deki gibi sadece kütle kaybına bağımlı olmadığı için daha geniş bir kullanım alanı vardır. (Bhadeshia ve ark., 2002)

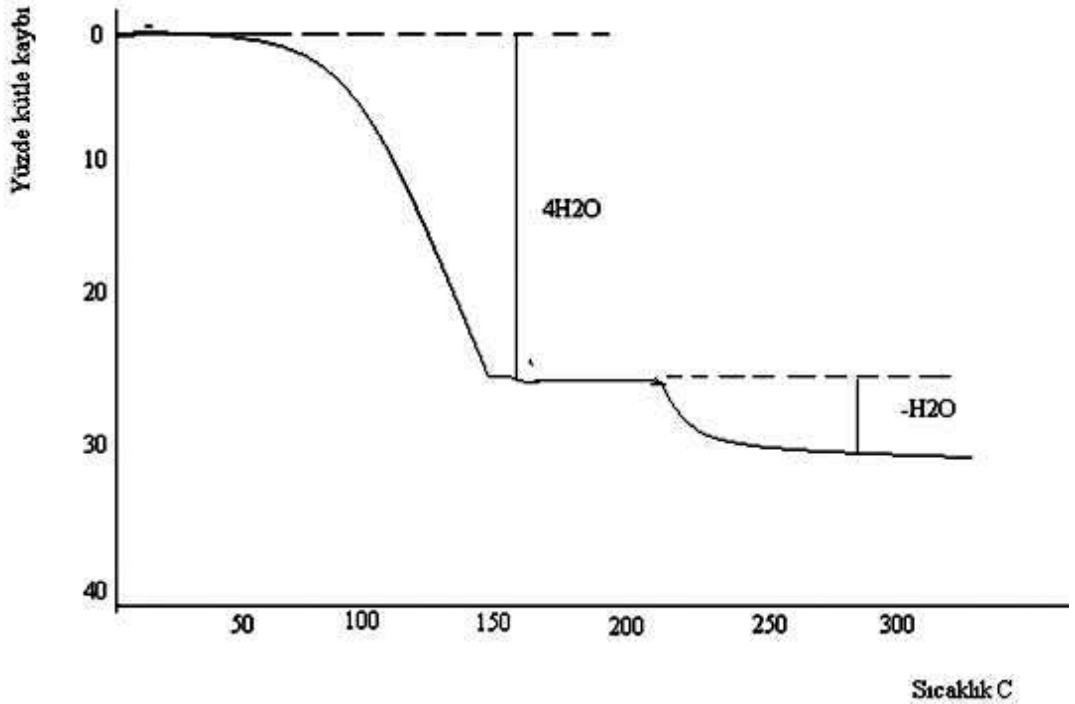
### **1.3.1. Termogravimetri (TG)**

Bu yöntemde programlı olarak arttırılan veya azaltılan sıcaklık sonucunda analiz edilecek maddenin kütlede meydana gelecek olan değişimler, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak incelenecektir. Sonuçta elde edilen sıcaklık kütle eğrilerine termogram veya termal bozunma eğrileri denilir. Sistemdeki fırın 25-1600 °C arasında, sıcaklığın istenilen sürelerde istenildiği kadar arttırılabilecek şekilde programlanabilir.

### 1.3.1.1. Uygulamalar

Bu yöntemin kullanım alanı diğer yöntemlere göre daha sınırlıdır. Sıcaklık artışı ile kütle değişimi tespit edilebilir. Bu nedenle sadece örnekte meydana gelebilecek oksitlenme, buharlaşma, süblimleşme ve desorpsiyon gibi reaksiyonları inceleyebilir. Polimer maddeler için uygun bir yöntemdir. Polimerin parçalanma mekanizması hakkında bilgi verebilir.

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  molekülünün termogramını inceleyecek olursak hızlı bir ısıtma yapıldığı takdirde alınan sonuç aşağıdaki gibidir (Şekil 1.10).

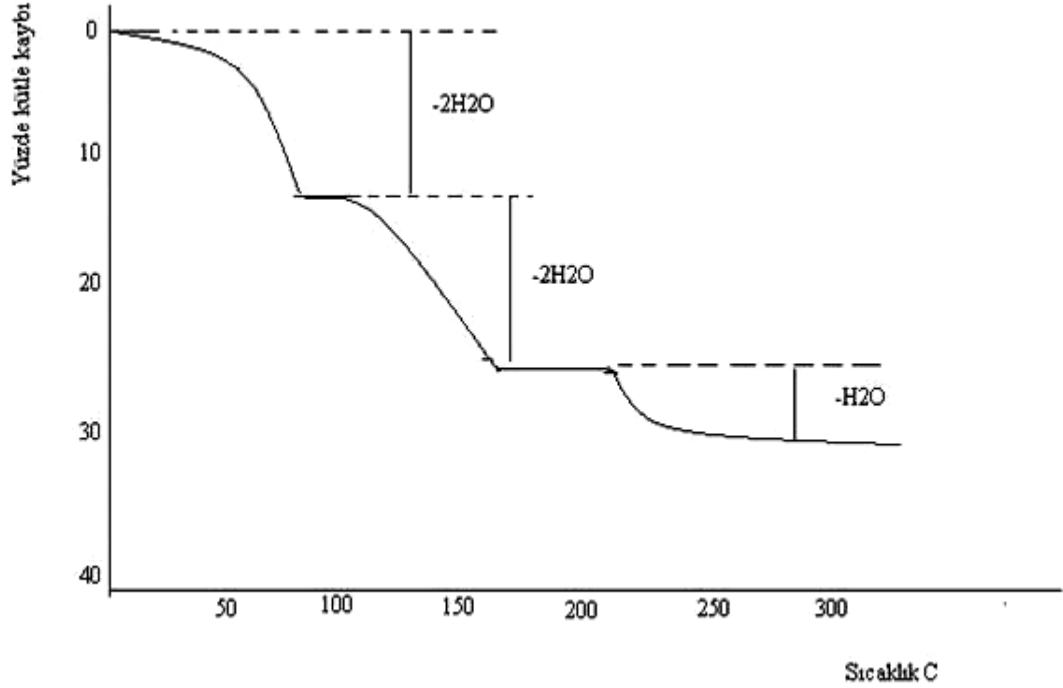


Şekil 1.10.  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  Termogramı

Burada şekilden de anlaşılacağı gibi termogramdaki ilk omuz oluşan ikinci omuzun dört katıdır. Grafikten okunan kütle kaybı hesabı da ilk etapta  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  molekülünden dört su molekülünün ayrıldığını daha sonraki sıcaklıkta ise tek su molekülünün ayrıldığı göstermektedir. Bu da bize sonuçta dört  $\text{H}_2\text{O}$  molekülü ile tek  $\text{H}_2\text{O}$  molekülünün  $\text{CuSO}_4$ 'e farklı bir şekilde bağlandığını göstermektedir.



Aynı örneğe daha düşük bir ısınma hızı uygulandığında termogramda ciddi değişiklikler gözlenmektedir. Yapıdan önce iki H<sub>2</sub>O molekülü, daha sonra tekrar iki H<sub>2</sub>O molekülü ve son olarak da bir H<sub>2</sub>O molekülünün ayrıldığını göstermektedir. Buda bize ısıtma hızının termogravimetrik analizdeki önemini göstermektedir. Çünkü bilinen bakırın koordinasyon sayısı dördtür ve her birinin birbirine eşit olması gerekmektedir (Şekil 1.11). Isınma hızı arttırıldıkça termogramdaki ayrıntılar büyük oranda kaybolmaktadır.



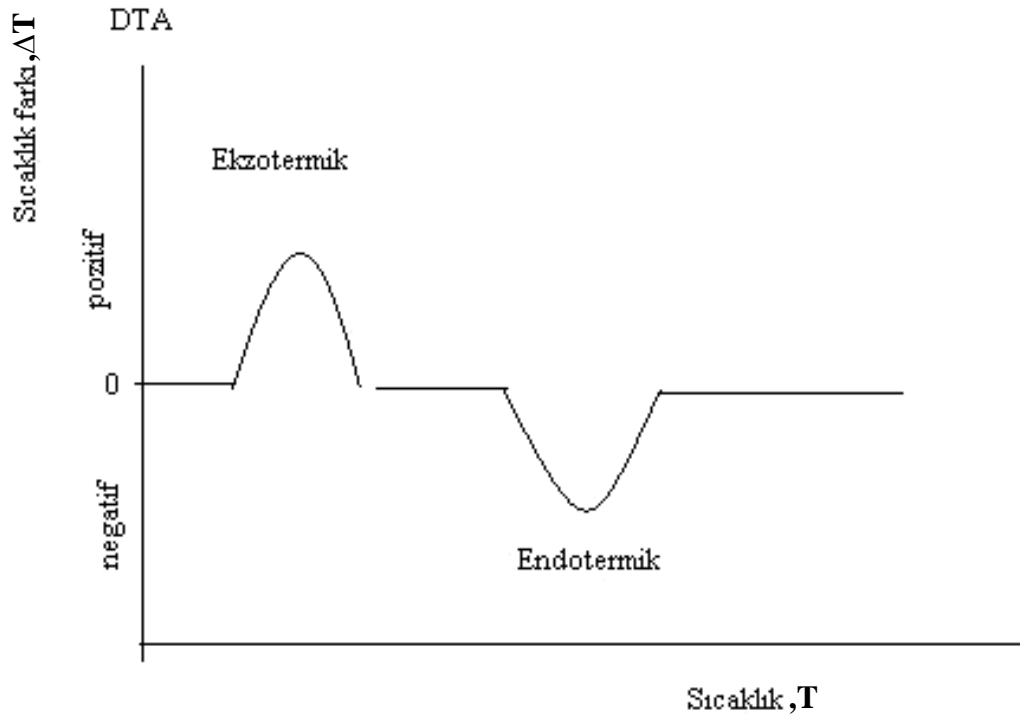
Şekil 1.11. CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O Termogramı (düşük ısınma hızında)

CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O örneğinin termogramı alınırsa 150-200 °C arasında yapıdan su molekülü ayrılır. Sıcaklık 400-500 °C arasına getirildiği zaman yapıdaki CO<sub>2</sub> ayrılarak geriye CaCO<sub>3</sub> kalır ve sıcaklık son olarak 700-850 °C'ye getirildiğinde tekrar yapıdan CO<sub>2</sub> ayrılır ve geriye sadece CaO kalır. Burada örneğin % kütle kaybı ve başlangıç miktarı dikkate alınarak yapılan hesaplamalar sonucunda yapıdan

ayrılan molekülün ne olduğuna dair bir fikir öne sürmemiz mümkün olacaktır (Anonymous, 2006) .

### 1.3.2. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

Bu yöntemde numune ve termal olarak inert olan referans maddeye aynı sıcaklık programı uygulanır. İkisi arasındaki fark, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülür. Bu iki madde bir arada ısıtılır. Sıcaklık düzgün bir şekilde artırılır. TG deki gibi sadece kütle değişimine bağımlı olmadığı için daha geniş bir kullanım alanı vardır. Isının absorblandığı veya açığa çıktığı her numuneye uygulanabilir. Fiziksel olarak absorpsiyon ve kristalizasyon olayı ekzotermik bir olaydır. Desorpsiyon, süblimleşme, erime ve buharlaşma olayları ise endotermiktir. Kimyasal olarak ise polimerleşme ve oksitlenme ekzotermik; bozunma, dehidrasyon ve indirgenme olayları ise endotermiktir (Şekil 1.12).



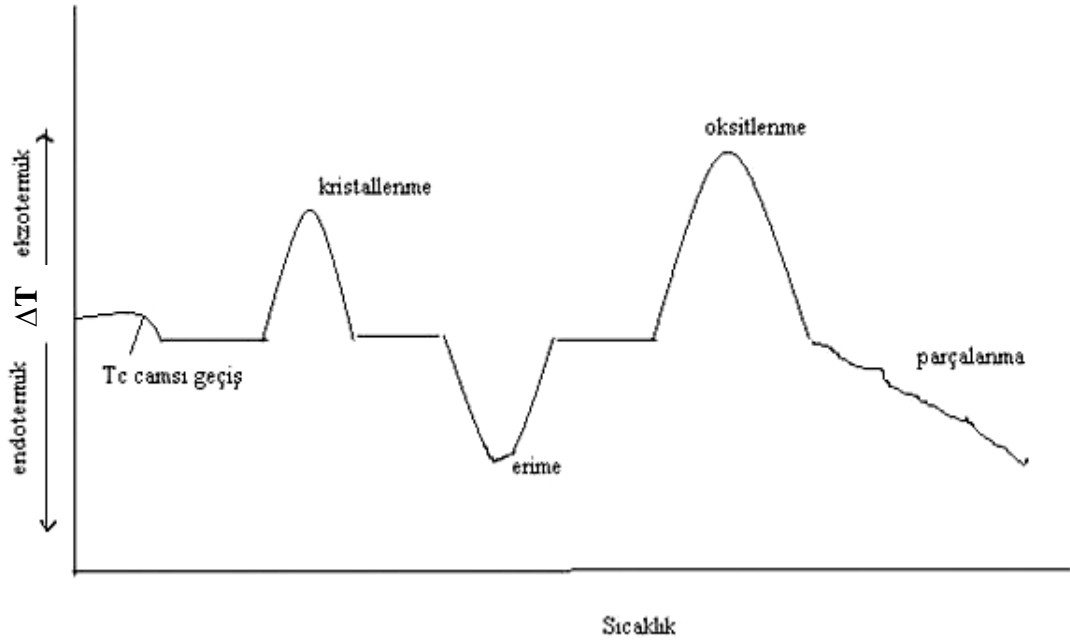
Şekil 1.12. DTA alındığında oluşan endotermik ve ekzotermik pikler

Örnekteki kimyasal tepkime, faz değişimi veya yapısal bir bozunma sonucunda örnek ile referans arasında bir sıcaklık farkı oluşturur.

DTA'da örneğin sıcaklığı ( $T_0$ ) ve referans maddesinin sıcaklığı ( $T_r$ ) arasındaki  $\Delta T$  farkı sürekli olarak kaydedilir ve DTA eğrisini oluşturur.

### 1.3.2.1. Uygulamalar

Diferansiyel termal analiz yöntemi inorganik maddelerin silikatların, killerin, oksitlerin, seramiklerin incelenmesinde; organik maddelerin erime, kaynama ve parçalanma sıcaklıklarının bulunması amacıyla ve polimerlerde meydana gelen fiziksel ve kimyasal değişikliklerin incelenmesi amacı ile kullanılmaktadır.



Şekil 1.13. Polimer termogramı örneği

Yukarıda bir polimerin bozunma ısısına kadar ısıtıldığı termogramı görülmektedir (Şekil 1.13). Termogramda ilk gözlenen sıcaklık düşmesi ( $\Delta T$ ) polimerlerde çok sık görülen camı geçiş sıcaklığıdır. Amorf ve sert olan polimer bu

sıcaklıkta lastik gibi esnek bir hal alır. Bu olayda madde ne ısı alır ne de ısı verir ama polimerin lastik halinin ısınma ısı, camsı halinin ısınma ısından daha büyük olduğu için taban çizgisi aşağıya düşer.  $\Delta H = 0$  olduğundan bir pik gözlenmez. Amorf polimerler belli bir sıcaklığa kadar ısıtıldığı zaman içinde mikro kristaller olur. Bunun sonucunda ısı verir yani ekzotermik bir olaydır. İkinci pikte ise oluşan kristaller erimeye başlar ve endotermiktir. Oksitlenme piki ise sadece ortamda oksijen olduğu durumlarda gözlenir. En sondaki aşağı doğru giden çizgi, negatif  $\Delta T$  değerleri ise yapının endotermik olarak parçalandığını gösterir.

Termogramdaki pik altında kalan alan (A), alınan numunenin kütlesine (m), fiziksel ve kimyasal olaydaki entalpi değişimine ( $\Delta H$ ), ısı değişimine ve bir takım sabitlere (K) bağlıdır.

Verilen bir örnek için ısıtma hızı ve numunenin parça büyüklüğü sabitse K değeri sabit olur (Eşitlik 1.1).

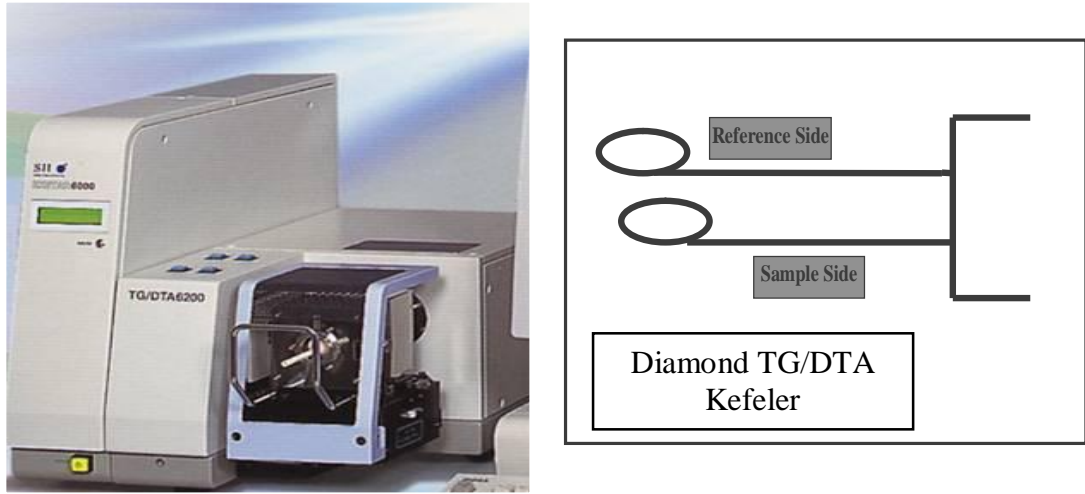
$$A = Km\Delta H \quad (\text{Eşitlik 1.1})$$

Komplekslerde ısınma ile oluşan entalpi değişimleri ( $\Delta H$ ) termal analizler sırasında oluşan sıcaklık değişimlerinin kompleksin yapısına etkisini tanımlayan termodinamik bir parametredir ve DSC cihazında bulunan standart prosedürlü bir programın kullanımı ile DTA pik alanlarından hesaplanır (Wei ve ark., 2006).

DTA, TG, termo-dilatometri ve DSC'den sonra termal analiz tekniklerinin her geçen gün geliştirilmesi ile artık sıcaklık, dalga sayısı ve absorpsiyon gibi ölçümlerin üç boyutlu olarak gösterildiği yeni teknikler kullanılmaktadır. Bunların en önemli örnekleri FT-IR termofotometre, termo-analitik X-ışını spektroskopisi ve FT-NMR ile termal analizdir. Bu önemli bir gelişmedir. Çünkü bilinen termal analiz yöntemleri ile makro ölçekteki değişimler belirlenebiliyorken bu yeni teknikler sayesinde termal analizi yapılan maddenin kimyasal özellikleri ve kristal yapısı ile ilgili olarak mikro ölçekte bilgi edinme imkânı doğmuştur (Ozawa, 2000).

### 1.3.3. TG/DTA Cihazı

Termal analizler için Phyris Diamond TG/DTA 6200 Termal Termogravimetri Cihazı (Şekil 1.14), hassas bir terazi, fırın, kütle ve sıcaklık değişimini otomatik olarak kaydeden bir bilgisayar sistemi, inert gaz geçiş düzeneği ve analiz sırasında gaz kesebilen veya değiştirebilen ekipmanlardan oluşmaktadır.



Şekil 1.14. TG/DTA Cihazı

DTA cihazında bulunan fırında numune ve referans koymak için birbirinden izole edilmiş iki kap bulunur. Kapların çok yakın bir yerine iki adet termal çift yerleştirilir. Numunenin termal çiftinin çıkışı mikrobilgisayara bağlanır. Bilgisayar numune sıcaklığını arttırırken diğer taraftan fırına giren akım şiddetini kontrol eder. Numune ve referans termal çiftleri arasında meydana gelen potansiyel farkı,  $\Delta E$  yükseltılarak sıcaklık farkına,  $\Delta T$  dönüştürülür. Bu şekilde numuneye ait termogram elde edilir (Skoog ve ark., 1992).

Ölçüm için kullanılan numune miktarı 5 mg ile 50 mg arasında değişmektedir. Örneğin konulduğu özel örnek kabı ortamda oluşacak gazları adsorplamamalıdır ve hiç bir şekilde kataliz özelliği taşımamalıdır. Bu örnek kabı terazinin içerisine yerleştirilir. Terazinin örnek koyulan kısmının dışındaki diğer bütün bölümleri fırından izole edilmiştir. Terazi kefleri elektromıknatısın kolları arasında

yerleştirilmiş bir kola tutturulmuştur. Elektromıknatıstan geçen akım elektrik sinyali olarak kaydedilir.

Örneğin oksijenle teması sonucunda oluşacak olan yanma olayını engellemek için sistemden azot veya argon gazı geçirilmelidir. Ayrıca fırın içerisinde oluşan parçalanma ürünlerinin fırın içerisinde kalması, parçalanmanın daha yüksek sıcaklıklarda oluşmasına neden olur. Bu nedenle de sistemden sürekli inert gaz geçirilerek fırının içi temizlenmelidir. Böylece parçalanma daha düşük sıcaklıklarda başlar ve biter.

Bu yöntemde sıcaklık artışı ile kütle değişimi tespit edilebilir. Bu nedenle sadece örnekte meydana gelebilecek oksitlenme, buharlaşma, süblimleşme ve desorpsiyon gibi reaksiyonları incelenebilir.

DTA cihazı ile iki temel yöntemle ölçüm yapılabilir. Bu yöntemlerden biri yakma metodu olarak nitelendirilebilir. Bu metotta oksijen veya hava ortamında çalışılarak yanma ürünleri elde edilir. Bu yöntemle oksidasyon ve kül yüzdesi miktarı belirlenir. Diğer metod ise inert bir gaz ortamında gerçekleştirilir. Ortamda yanma tepkimeleri oluşmadan yapıların sıcaklıkla bozunması incelenir. Cihazın bünyesinde iki kefe bulunmaktadır. Bu kefelere çalışılacak sıcaklık aralığı ve maddeye göre çeşitli kaplar konularak ölçümler yapılır. En çok kullanılan kaplar platin, alüminyum ve seramik kaplardır. Özel uygulamalar için farklı kaplar da kullanılabilir. Bu kapların birine sıcaklıktan etkilenmeyen referans bir madde, diğerine ise analiz yapılacak madde konur. Bu kefelere bir fırının içine yerleştirilmiştir. Bu fırın ile belirli hızlarda sıcaklık arttırılarak analizi yapılan maddenin termal davranışları incelenebilir. Bu termal davranışlardan biri de sıcaklıkla bozunmadır. Ayrılan grupların ortamdaki uzaklaştırılabilmesi için inert bir gaz akışı gereklidir.

Diferansiyel termal analiz yöntemi inorganik maddelerin silikatların, killerin, oksitlerin, seramiklerin incelenmesinde; organik maddelerin erime, kaynama ve parçalanma sıcaklıklarının bulunması amacıyla ve polimerlerde meydana gelen fiziksel ve kimyasal değişikliklerin incelenmesi amacıyla kullanılmaktadır .

**1.3.4. DTA ile Kantitatif Ölçümler**

DTA ile kantitatif ölçümler 1940'larda alınmaya başlanmıştır. Başlangıçta örnek yapısındaki sıcaklık değişimleri ihmal edilip örneğin uniform olduğu farzedilmiş ve bu şekilde kantitatif analiz mümkün olmuştur.

Termal analiz yöntemlerinden diferansiyel taramalı kalorimetrisinin (DSC) kullanımına da ilk olarak 1960'larda polimerlere uygulanması ile başlandı. Bu analizlerde de morfolojiye bağlı olarak örneklerin erime davranışları gözlenmiştir. DSC ile daha hassas ölçüm almak mümkündür. Ayrıca DTA'da sıfırın altındaki sıcaklıklarda tarama yapılamazken DSC ile 150 – 1000 C° aralığında tarama mümkün olmaktadır.

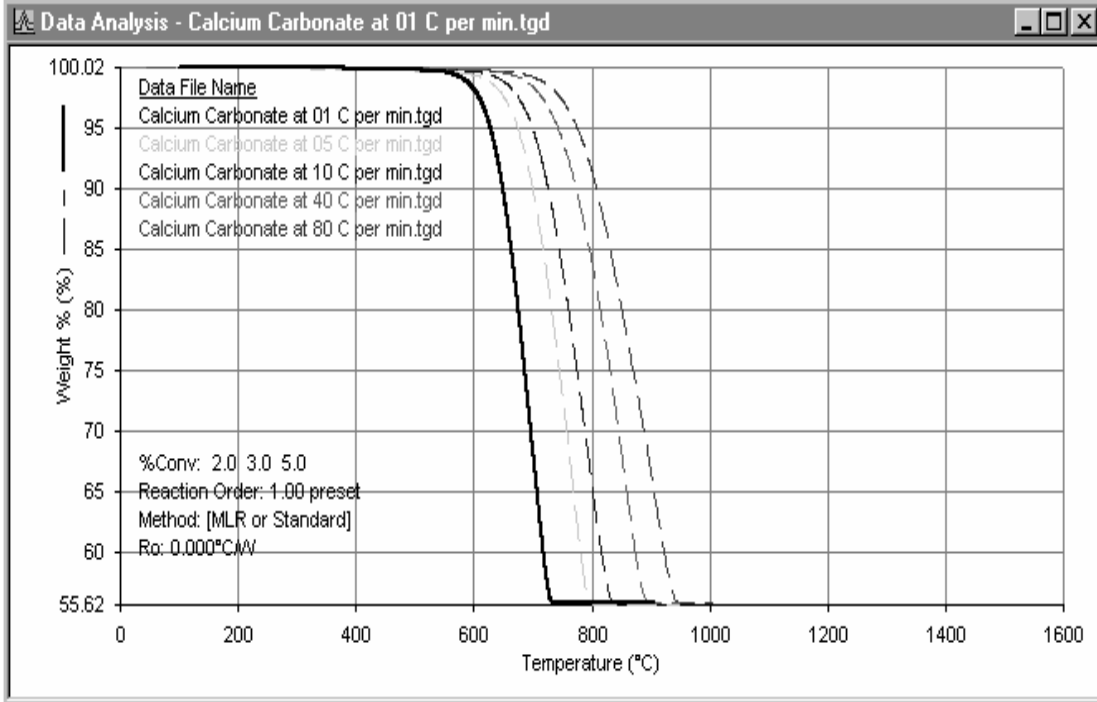
**1.3.5. Kinetik Analizler**

Kinetik hesaplamalar için kullanılan yöntemler:

- Freeman Carroll Metodu (Jerez, 1983).
- Kissinger Metodu (Elder, 1985).
- Flynn-Wall-Ozawa Metodu (Jerez, 1966).
- Coats-Redfern Metodu (Dhar ve ark., 1991).

Pyris TG/DTA cihazında kinetik hesaplamalar bilgisayar programı kullanılarak Flynn-Wall-Ozawa yöntemiyle standart metod ve/veya çoklu doğrusal regresyon (MLR) metodu kullanılarak yapılmaktadır (Flynn ve ark., 1966). Bu program ile Arrhenius bağıntısından yola çıkılarak sabit ısınma hızında aktivasyon enerjisi ve reaksiyon derecesi hesaplanmaktadır.

Çalışılan sabit bir ısınma hızında termal cihazının algıladığı sıcaklık artışı ile meydana gelen kütle kaybı verileri, kütle %'ye karşılık T(°C) grafiğine dönüştürülür (Şekil 1.15). Termal analizi yapılan maddenin aynı koşullar altında yapılmış olan en az üç adet termal tarama verileri kullanılarak kinetikler yazılımı ile parametreler hesaplatılır. Yapılan hesaplamaların güvenilirlik düzeyi yazılım tarafından belirlenmektedir.



**Şekil 1.15.** Pyris TG/DTA Cihazı ile yapılan termal tarama sonucu elde edilen TG eğrisi (farklı ısınma hızlarında)

#### 1.4. Termal Analizlerin Kinetik Uygulamaları

Kujirai ve Akahira'nın çalışmalarından sonra termal analizlerin kinetik uygulamaları 1950'lerin sonlarına kadar kullanılmamıştır (Ozawa ve ark., 1993). Daha sonra Freeman ve Carrol TG'yi termal bozunmaların kinetiğinin incelenmesinde kullanmışlardır (Jerez, 1983). Kissenger ise DTA piklerinden aktivasyon enerjisinin hesaplanmasını sağlayacak bir metot geliştirmiştir (Elder, 1985).

Günümüzde ise teknoloji son derece gelişmiştir. Taramalı mikroskop teknolojisi ile örneğin mikroskobik boyutundaki bir kesitinde termal ölçümler alınabilmektedir.

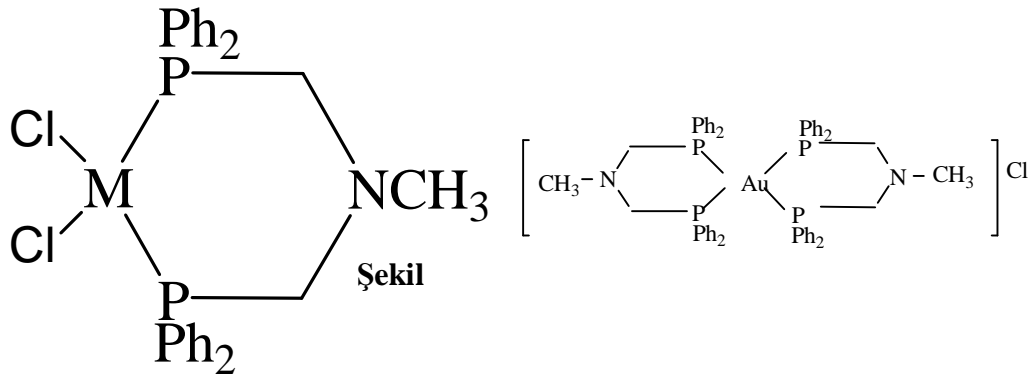
TGA verileri için kinetik hesaplamalar kütle %-sıcaklık eğrisine uygulanır. TGA cihazının yazılımı ile kinetik parametrelerin hesaplanması için farklı ısınma



hızları ile aynı cihazdan ölçüm alınarak elde edilen en az üç farklı ölçüm eğrisinin belirlenmesi gerekmektedir (Bokova, 2005).

Bu verilerin uygulanılan Flynn-Wall-Ozawa Metodu ile Arrhenius Denklemi'nde yerine konulması için bilgisayar programları kullanılmaktadır. Hesaplamalar sonucu elde edilen reaksiyon derecesi,  $n$ , aktivasyon enerjisi,  $E_a$  ve ısınma ile oluşan entalpi değişimi,  $\Delta H$  değerleri gibi kinetik parametreler termal analizi yapılan maddenin yapısı hakkında bilgi vermektedir.

Bugüne kadar yapılan çalışmalarda farklı çok dişli fosfin ligandları sentezlenmiş ve bu ligandların karakterizasyonunda  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^1\text{H}$  NMR, FT-IR, X-Ray difraksiyon teknikleri kullanılmıştır. Termal analiz ise bir karakterizasyon yöntemi değildir. Karakterizasyonu destekler ve yapıların termal özellikleri ve bozunma kinetiği verilerinin hesaplanmasına olanak sağlar.

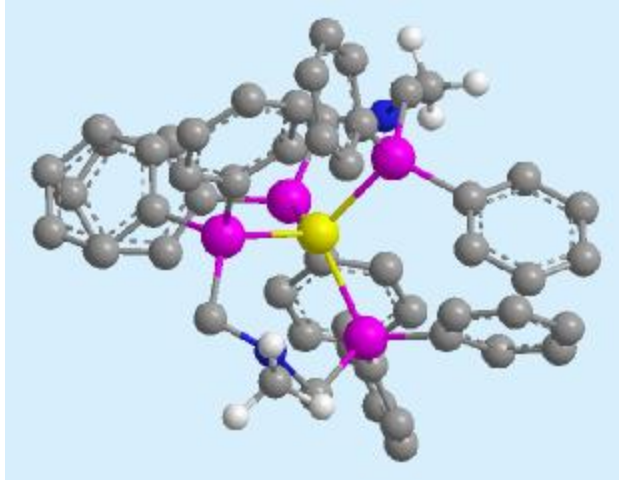


M= Co(II), Ni(II), Pd(II), Pt(II)

M= Au(I)

**Şekil 1.16.** N,N,bis(difenilfosfinometil)aminometanın (dppam:  $[(\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{NCH}_3]$ ) metal kompleksleri

Bu çalışmanın amacı, antimikrobiyal aktivitesi kanıtlanmış olan [N,N-bis(difenilfosfinometil)aminometan], dppam, ligandının sentezlenmiş olan geçiş metali fosfin komplekslerinden (Şekil 1.16) Co(II), Ni(II), Au(I), Pd(II) ve Pt(II) komplekslerinin (Şekil 1.17), 30-1000 °C sıcaklık aralığında termal taramasını yaparak komplekslerin bozunma sıcaklıklarını ve TG eğrilerini belirlemek, yapıların termal kararlılığı ile ilgili kinetik parametreleri hesaplayarak koordine olan geçiş metallerinin, fosfin komplekslerinin kararlılıklarına etkilerini ortaya koymaktır.



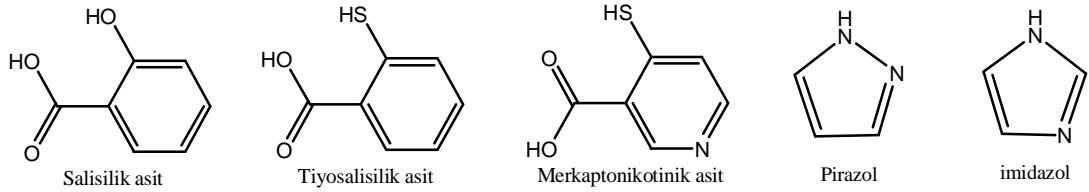
**Şekil 1.17.** M(dppam)<sub>2</sub> kompleksinin model yapısı

Geçiş metali fosfin komplekslerinin tıp alanında tedaviye yönelik etkinliğinin bulunduğunu gösteren çalışmalar olduğu için bu yapıların termal özelliklerinin bilinmesinin gelecekte yapılması olası çalışmalara ışık tutması açısından önemli olduğu düşünülmektedir.

## 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

**K. Nomiya, R. Noguchi, K. Ohsawa, K. Tsuda, M. Oda, (2000).**

Azot içeren heterosiklik izomerik Au(I) kompleksleri,  $[Au(L)(PPh_3)]$  (HL= pirazol (1), imidazol (2)), 1 renksiz kübik kristaller olarak, 2 ise renksiz plaka kristaller halinde izole edilmiştir. 1 ve 2 numaralı komplekslerin kristal yapıları X-Ray difraksiyonu ile belirlenmiştir.  $[Au(1,2,3-triz)(PPh_3)]$  (3) (Htriz= triazol),  $[Au(1,2,4-triz)(PPh_3)]_2$  (4) dimer olarak sentezlenmiş ve bir Au(I)-Au(I) bağı ve  $[Au(tetz)(PPh_3)]$  (5) (Htetz = tetrazol) karşılaştırılmıştır.  $[Au(Hmna)(PPh_3)]$  ( $H_2mna$ = merkaptonikotinic asit; AuSP merkezli) kompleksinin de sentezi yapılarak antibakteriyal etkinliği incelenmiş ve iki gram-pozitif bakteriye karşı etkili iken, gram-negatif bakterilere karşı aktif olmadığı belirlenmiştir (Şekil 2.1).



**Şekil 2.1.** Sentez aşamasında kullanılan yapılar (Nomiya ve ark., 2000)

Bu yapılara ek olarak  $[Au(Htsa)(PPh_3)]$  ( $H_2tsa$ = tiyosalisilik asit, AuSP merkezli) kompleksi sentezlenmiş ve bu kompleksin hiçbir bakteriye, küfe ve mayaya karşı aktivite göstermediği belirlenmiştir. Bu çalışmada sentezlenen kompleksler elementel analiz, FT-IR ve  $^{31}P$ ,  $^1H$ ,  $^{13}C$ -NMR spektroskopisiyle tam olarak karakterize edilirken termogravimetrik/diferansiyel termal analizlerle de (TG/DTA) karakterizasyon desteklenmiştir. Örneğin  $[Au(im)(PPh_3)]$  (2) kompleksinin termal analizinde 20-500 °C sıcaklık aralığında termal tarama yapılmış, bozunma sıcaklığı olan 185.8 °C'nin altında kütle kaybı görülmemiştir. Bu noktadan sonra 185, 204 ve 328.8 °C'de üç endotermik pik ve 333.8 °C'de ise bir ekzotermik pik oluşumu gözlenmiştir. Bu komplekslerin antimikrobiyal aktiviteleri de incelenmiştir. Bütün kompleksler suda çözünebilir olduğu için antimikrobiyal testler

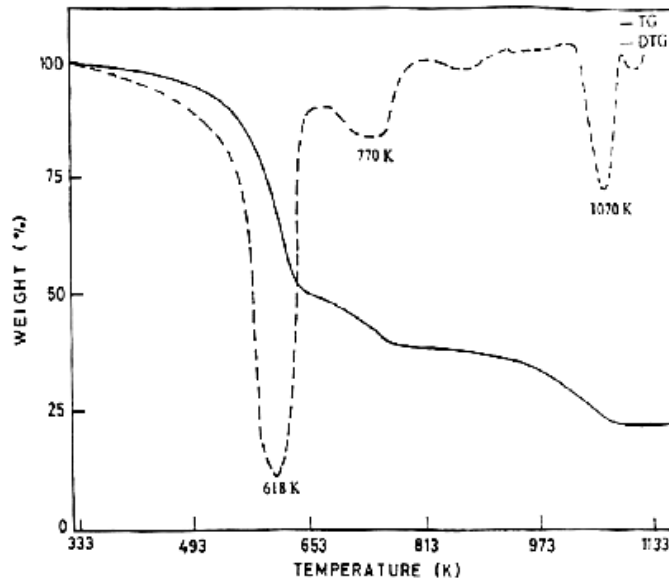
sulu ortamda yapılmıştır. Çalışmada gümüş (I) komplekslerinin zayıf aktivite gösterdiği belirlenmiştir.

**N. Manav, A.K. Mishra, N.K. Kaushik, (2004).**

[Pt(L)<sub>2</sub>PPh<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>] ve [Pd(L)<sub>2</sub>PPh<sub>3</sub>] yapısındaki trifenilfosfin içerikli ditiyokarbamatın platin(IV) ve paladyum(II) kompleksleri sentezlenmiştir. [L: morfolin ditiyokarbamat (L<sup>1</sup>), anilin ditiyokarbamat (L<sup>2</sup>) ve N-(metil, cyclohexyl) ditiyokarbamat (L<sup>3</sup>)] sentezlenmiş ve elementel analiz, elektronik IR, <sup>1</sup>H NMR ve <sup>13</sup>C NMR spektral çalışmalar ile karakterize edilmiştir. Yapıların hücre içi antitümör aktivitesi incelenmiş ve çok düşük konsantrasyonlarda bile aktivite gösterdiği belirlenmiştir.



**Şekil 2.2.** Spektroskopik çalışmaların sonuçlarına göre komplekslerin yapıları (Manav ve ark., 2004)

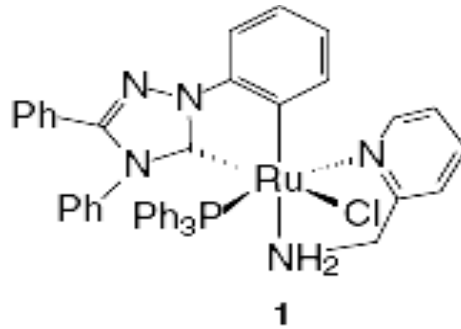


**Şekil 2.3.** [Pt(L)<sub>2</sub>PPh<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>] kompleksi için TG ve DTG eğrileri (Manav ve ark., 2004)

Komplekslere karakterizasyonu desteklemek amacıyla termal analizler uygulanmış ve Coats-Redfern Metodu ile kinetik parametreler hesaplanmıştır. Elde edilen termogramlara göre (Şekil 2.3)  $[Pt(L^1)_2PPh_3Cl_3]$  yapısındaki platin kompleksinin ilk bozunma sıcaklığı  $354\text{ }^\circ\text{C}$  iken paladyum kompleksinin,  $[Pd(L)_2PPh_3]$  ilk bozunma sıcaklığının  $396\text{ }^\circ\text{C}$  olarak belirlenmiştir. Bozunma basamakları incelendiğinde her iki komplekste de ilk bozunma basamağında bir ditiyokarbamat ligandının ve trifenilfosfin molekülünün ayrıldığı ve son ürün olarak bağlı metalin kaldığı tesbit edilmiştir.

**W. Baratta, E. Herdtweck, K. Siega, M. Toniutti, and P. Rigo (2005).**

$RuCl_2(PPh_3)_3$  ve  $RuCl_2(PPh_3)[Ph_2P(CH_2)_4PPh_2]$ 'nin 2-(aminometil)piridin (amfi) ile oda sıcaklığında reaksiyonundan  $PPh_3$  uzaklaştırılması ile *trans,cis*- $RuCl_2(PPh_3)_2(amfi)$  (**1**) ve *trans*- $RuCl_2[Ph_2P(CH_2)_4PPh_2](amfi)$  (**2**) elde edilmiştir. Bileşen 1'in toluenin özütlendiği ortamda ısıtılması, *cis,cis*- $RuCl_2(PPh_3)_2(amfi)$  izomerin elde edilmesine imkan sağlamıştır. Bu maddeden yola çıkarak uygun difosfin ile iki  $PPh_3$ 'ün ayrılması ile *cis*- $RuCl_2(PP)(amfi)$  [ $PP = (S,S)$ -Chiraphos, **4**;  $Ph_2P(CH_2)_3PPh_2$ , **5**;  $(S,S)$ -Skewphos, **6**;  $Ph_2P(CH_2)_4PPh_2$ , **7**;  $(R,R)$ -Diop, **8**] kompleksleri elde edilmiştir. Kiral yapıda olan **4**, **6**, **8**, **9**, ve **10** kompleksleri yer seçici olarak oluşmuştur.



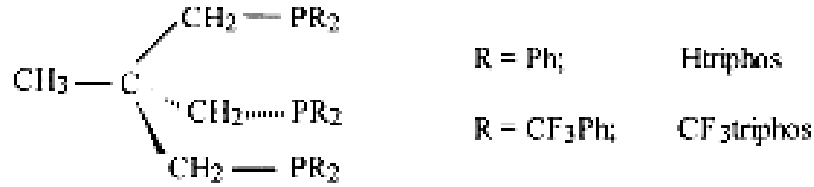
**Şekil 2.4.** Sentezlenen bir kompleksin yapısı, (Barata ve ark., 2005)

$PP$  ve  $RuCl_2(PPh_3)_3$ 'den ortama amfi monohidrit eklenerek *cis*- $RuCl_2(PP)(amfi)$  [ $PP = (R,S)$ -Josiphos, **9**;  $(R,S)$ -<sup>t</sup>Bu-Josiphos, **10**] kompleksleri

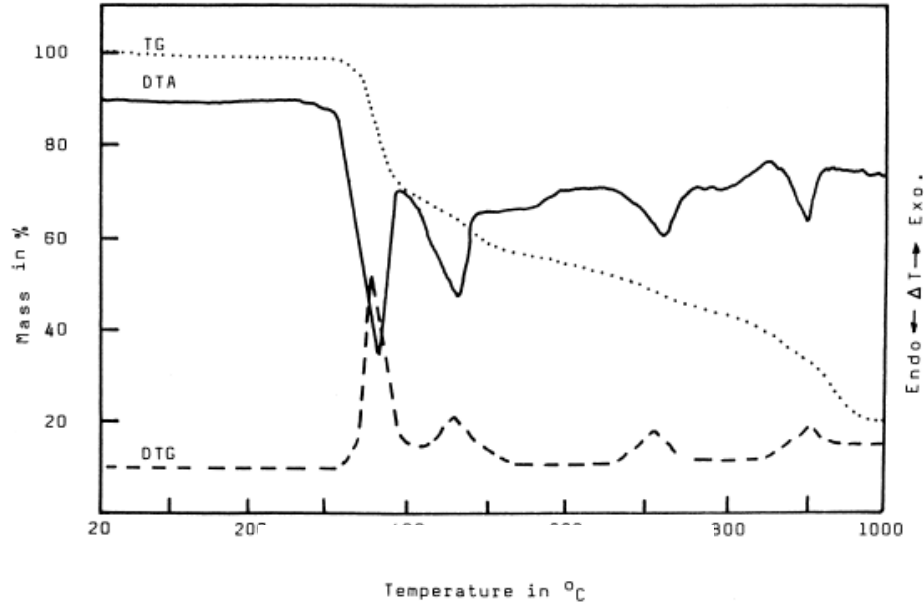
sentezlenmiştir. 7 ve 9 nolu türevlerin moleküler yapıları X-ray ölçümleriyle belirlenmiştir. Heptanda  $\text{PPh}_3$  yerine  $\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3$  ve amfi konularak *trans*, *cis*- $\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{amfi})$  (**11**) kompleksi sentezlenmiştir. **11** no'lu bileşen toluende sodyum izopropoksit ile reaksiyona girerek alkoksit yolu ile dihidrit türevi *cis*, *trans*- $\text{Ru}(\text{H})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{amfi})$  (**12**) elde edilmiştir. Tüm bu komplekslerin oldukça etkili hidrojenasyon katalizörleri oldukları tespit edilmiştir. *cis*- $\text{RuCl}_2(\text{PP})(\text{ampi})$  kompleksleri ile birçok ketonun (dialkil, diaril, ve alkil-aril) 2-propanolde ve NaOH (ketone/Ru/NaOH = 2000/1/40) varlığında alkollere indirgendikleri tespit edilmiştir.

**V.T. Yılmaz, M. Sülü, T.K. Yazıcılar, (2001).**

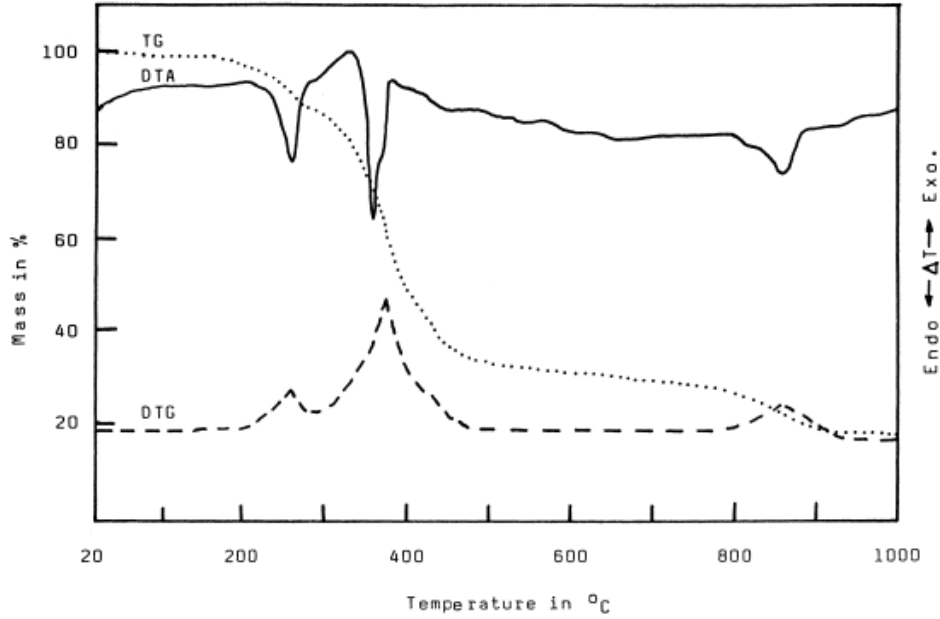
İki tripodal fosfinin,  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$  ve  $\text{CH}_3\text{C}\{\text{CH}_2\text{P}(\text{m-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\}_3$ 'ün ve bunların Cl, CO ve MeCN içeren mix-ligand komplekslerinden beş ve altı koordinasyonlu rodyum ve iridyum komplekslerinin termal davranışları dinamik azot atmosferinde TG, DTA ve DTG ile incelenmiştir.



**Şekil 2.5.** Sentezlenen kompleksin yapısı (Yılmaz ve ark., 2001)



Şekil 2.6. [IrCl<sub>3</sub>(Htiphos)] kompleksinin termal analiz eğrisi (Yılmaz, 2001)



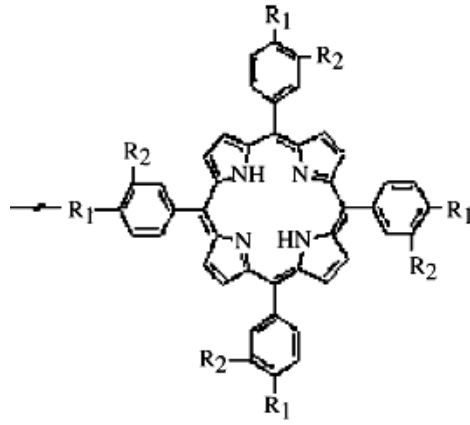
Şekil 2.7. [RhCl<sub>3</sub>(Htiphos)] kompleksinin termal analiz eğrisi (Yılmaz, 2001)

Kompleksler çok yüksek oranda termal kararlılık göstermişler ve fosfin ligandlarının bozulması kompleks bir biçimde gerçekleşmiştir. İlk aşamada mix-ligand komplekslerden CO veya MeCN ayrılmış ve fosfin ligandlarının bozunması

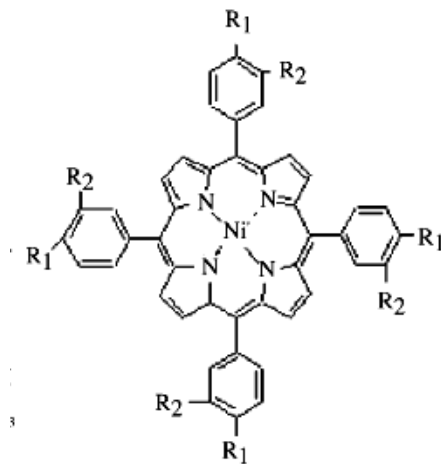
sonraki aşamada gerçekleşmiştir. Tüm kompleksler son ürün olarak metal kalacak şekilde bozunuma uğramışlardır. Çalışmada iridyum komplekslerinin rodyum komplekslerine göre termal olarak daha kararlı oldukları gözlenmiştir.

### X. Wei , X. Du, D. Chen, Z. Chen (2006)

5, 10,15, 20-tetrakis (4-metoksifenil) porfirin (4-TMPP), 5, 10, 15, 20-tetrakis (3-metoksifenil) porfirin (3-TMPP), ve bunların nikel metalo-komplekslerinin (TMPP-Ni ve 3-TMPP-Ni) havadaki termal kararlılıkları incelenmiştir.



4-TMPP  $R_1=OCH_3, R_2=H$   
3-TMPP  $R_1=H, R_2=OCH_3$

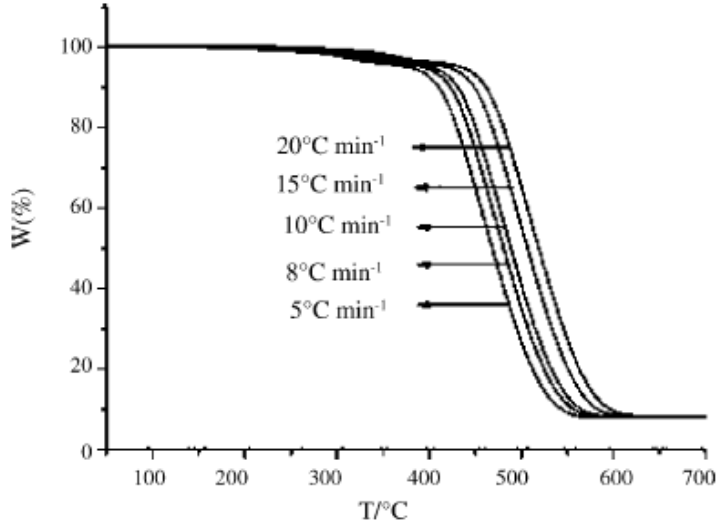


4-TMPP-Ni:  $R_1=OCH_3, R_2=H$   
3-TMPP-Ni:  $R_1=H, R_2=OCH_3$

Şekil 2.8. Komplekslerin yapıları (Wei ve ark., 2006)



Komplekslerin erime sıcaklığı ve entalpisi gibi termal davranışları diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ve infrared spekturum (IR) ile belirlenmiştir. Komplekslere 0-700 °C sıcaklık aralığında sırasıyla 5, 8, 10, 15 ve 20 °C min<sup>-1</sup> ısınma hızı ile termal tarama yapılarak TG eğrileri alınmıştır (Şekil 2.7).



Şekil 2.9. 3-TMPP-Ni kompleksinin farklı ısınma hızlarında TG eğrileri (Wei, 2006)

4-TMPP-Ni and 3-TMPP-Ni için termal bozunmaların aktivasyon enerjileri integral modelden bağımsız metot ile belirlenmiştir. Mekanizma fonksiyonları ve pre-eksponansiyel faktörler hesaplanmıştır. Kinetik model olarak Avramie-Erofeev denklemleri kullanılmıştır.

$$g(\alpha) = [-\ln(1-\alpha)]^{0.278}$$

$$g(\alpha) = [-\ln(1-\alpha)]^{0.260}$$

**Çizelge 2.1.** Farklı dönüşüm yüzdelerinde hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri (Wei ve ark., 2006)

Dönüşüm/ $\alpha$	Aktivasyon enerjisi $E_a$ (kJmol <sup>-1</sup> )	
	4-TMPP-Ni	3-TMPP-Ni
0.2	113.16	113.27
0.3	117.01	116.90
0.4	121.01	118.61
0.5	125.22	122.17
0.6	129.68	121.75
0.7	134.56	123.54
0.8	140.03	125.86
Ortalama	125.81	120.30

**Çizelge 2.2.** TMPP ve TMPP-Ni komplekslerinin havadaki termal bozunma verileri

Örnek	Basamak No	TG (C°)	DTG pik (C°)	DSC pik (C°)
		Aralığı	Max	Max
4-TMPP	I	407-465	448	450
	II	465-700	572	
3-TMPP	I	365-474	453	454
	II	474-650	597	
4-TMPP-Ni	I	130-210	180	175
	II	410-550	464	
3-TMPP-Ni	I	375-610	480	486

Kütle yüzde dönüşüm değerleri olarak  $\alpha = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7,$  and  $0.8,$  alınarak komplekslerin  $E_a$  (kJ/mol) aktivasyon enerjileri belirlenmiştir (Çizelge 2.1). 4-TMPP ligandı ve ligandın metal kompleksinin, 4-TMPP-Ni, 3-TMPP ligandı ve Ni kompleksine göre termal olarak daha kararlı olduğu tesbit edilmiştir. Koordine olan metalin termal kararlılığa etkisi incelendiğinde ise 4-TMPP ligandının termal kararlılığını Ni koordine olduktan sonra önemli ölçüde kaybettiği belirlenmiştir.

**3. MATERYAL VE METOD****3.1. Materyal****3.1.1. Sentez ve Karakterizasyonda Kullanılan Materyaller**

- **Diklorometan (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)** : Ligand ve kompleks sentezinde çözücü olarak kullanıldı. Analitik saflıkta, Merck firmasından temin edildi.
- **Dietiler [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O]** : Sentezlenen kompleksleri çöktürmek için kullanılmıştır. Analitik saflıkta, Merck firmasından temin edildi.
- **Metanol (CH<sub>3</sub>OH)** : Fosforyum tuzunu sentezlerken, tekrar kristallendirme aşamasında kullanılmıştır. Analitik saflıkta, Merck firmasından temin edildi.
- **Etanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)** : Çözücü olarak kullanılmıştır. Analitik saflıkta, Riedel-de Haën firmasından temin edildi.
- **Difenilfosfin (Ph<sub>2</sub>PH)** : Fosforyum tuzunu sentezlerken çıkış maddesidir. Analitik saflıkta, Fluka firmasından temin edildi.
- **Formaldehit (HCHO)** : Fosforyum tuzunun sentezinde kullanıldı. Analitik saflıkta, Merck firmasından temin edildi.
- **Hidroklorik asit (HCl)** : Fosforyum tuzunu sentezinde kullanıldı. Analitik saflıkta, Riedel-de Haën firmasından temin edildi.
- **Sodyum Sülfat (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)**: Kurutucu olarak kullanıldı. Analitik saflıkta, Merck firmasından temin edildi.
- **Fosforyum tuzu ([Ph<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>]Cl)** : dppam ligandının sentezinde kullanılmıştır. Laboratuvarda difenilfosfinden (Ph<sub>2</sub>PH) çıkılarak sentezlenmiştir.
- **Trietilamin (N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)** : dppam ligandının sentezinde kullanılmıştır. Analitik saflıkta, Merck firmasından temin edildi.
- **Metilamin (CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>)** : dppam ligandının sentezinde kullanılmıştır. Analitik saflıkta, Merck firmasından temin edildi.
- **Azot Gazı (N<sub>2</sub>)** : BOS firmasından temin edilmiştir (%99).

- **AgNO<sub>3</sub>, CuCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O, CoCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O:** Komplekslerin sentezinde kullanıldı. Analitik saflıkta, Merck firmasından temin edildi.
- **NaAuCl<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O :** Altın(I) kompleksinin sentezinde kullanıldı. Analitik saflıkta, Riedel-de Haën firmasından temin edildi.

### 3.1.2. Kullanılan Araç ve Gereçler

- **TG ve DTA Cihazı:** Pyris Diamond 6200 TG/DTA Perkin Elmer Termal Analiz Cihazı.
- **Örnek Kabı:** 1-10 mg kapasiteli platin ve seramik kap.

### 3.1.3. Kinetik Hesaplamalarda Kullanılan Metod

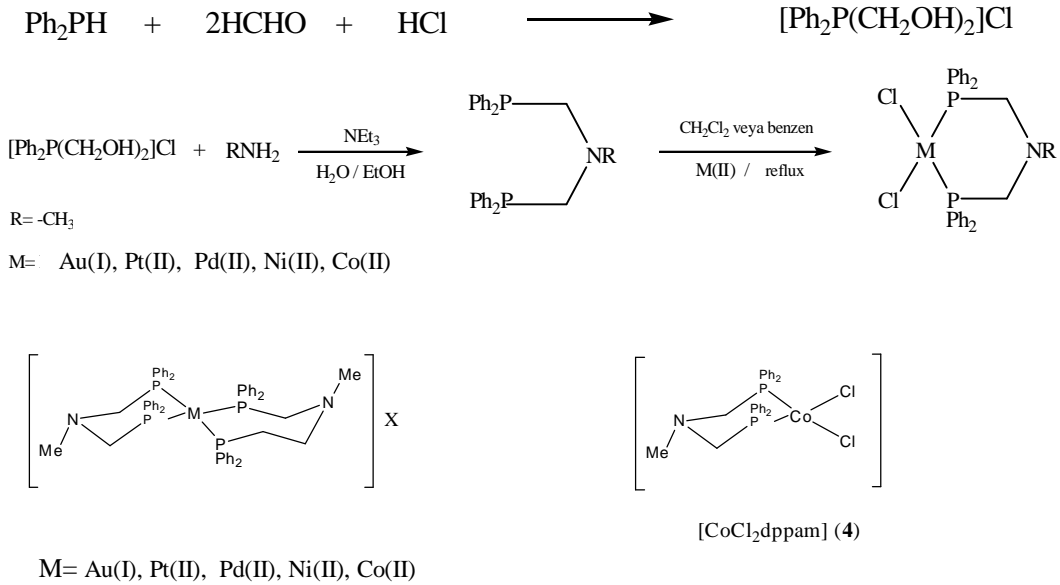
Pyris Diamond 6200 TG/DTA Perkin Elmer Termal Analiz Cihazı bilgisayar yazılımında kinetik hesaplamalar için Flynn-Wall-Ozawa modelden bağımsız izokonversiyonel metod kullanılmıştır.

Çalışmada elde edilen fosfin komplekslerinin;  $M(dppam)Cl_n$ , termal analizleri yapılmış ve aktivasyon enerjisi,  $E_a$ , reaksiyon derecesi,  $n$ , bozunma ile oluşan entalpi değişimi,  $\Delta H$  gibi kinetik parametreler hesaplanmış ve bu yolla komplekslerin termal davranışları incelenmiştir.

## 3.2. Metod

### 3.2.1 Ligand ve Metal Komplekslerinin Sentezi

Ligand ve metal kompleksleri termal özellikleri incelenmek üzere inert azot atmosferinde Schlenk tekniğiyle üç aşamada sentezlendi. N,N-bis(difenilfosfinometil)aminometan (dppam:  $[(Ph_2PCH_2)_2NCH_3]$ ) ligandının Au(I), Co(II), (Urus ve ark., 2005), Ni(II), Pd(II) ve Pt(II) (Serindag ve ark., 1995) kompleksleri elde edilerek ısı ile bozunmaları incelendi.



**Şekil 3.1.** Sentez aşamalarında gerçekleşen reaksiyonlar (Urus ve ark., 2005), (Serindag ve ark., 1995)

İlk aşama, fosfonyum tuzunun sentezi, ikinci aşama (Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NMe (dppam) formülündeki tersiyer difosfin ligandının sentezi ve üçüncü aşama ise bu liganda metal bağlanarak metal komplekslerinin sentezlenmesidir (Şekil 3.1).

### 3.2.1.1. Fosfonyum Tuzu [Ph<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>]Cl Sentezi

Başlangıç maddesi olarak analitik saflıkta (Ph<sub>2</sub>PH) difenilfosfin kullanıldı. İnert azot ortamında karışan difenilfosfin (10 g, 54 mmol) üzerine formaldehit (9 cm<sup>3</sup>, %40) ve hidroklorik asit (5 cm<sup>3</sup>, %36) eklendi. Karışım sıcak ortamda homojen hale getirildi. Soğurken beyaz katı şeklinde kristallendi ve üzerine 20 mL(0.268 mol) metanol eklenerek tekrar kristallendirildi. Metanole geçen az miktardaki fosfonyum tuzu ise dietileter ile çöktürüldü (15 g, %99).

### 3.2.1.2. (Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>3</sub> (dppam) Sentezi

CH<sub>3</sub>N(CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub> ligandı literatüre bağlı kalarak sentezlendi (Urus, 2005). 30 mL etanolde (2:1, EtOH:su) karışmakta olan 1 g (3.5 mmol) [PPh<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>]Cl

çözeltisine 1.0 mL trietilamin (99%) eklendi. Oluşan bulanık çözeltiliye 1.8 mL metilamin (40%) enjekte edildi ve karışıma 1 s süreyle geri kazanım uygulandı. Soğuduktan sonra elde edilen yağsı ürün diklorometan ile özütlendi ve Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile kurutuldu.

### 3.2.1.3. [CoCl<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NMe]

Azot atmosferinde diklorometanda çözülmüş dppam (0.192g 0.449 mmol) ligandına, etanolde çözülmüş CoCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (0.107 g 0.449 mmol) eklendi. Karışım 1 saat karıştırıldı. Çözücü 5 ml olacak şekilde uçuruldu. Üzerine dietileter eklenerek çöktürüldü ve süzüldü. Safsızlıklar giderilmek üzere birkaç defa eter ile yıkandı ve kurutuldu. Mavi katı elde edildi. Katı CHCl<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, DMSO çözücülerde çözünürken su, etanol, petrolyum eteri ve dietileterde çözünmemektedir.

### 3.2.1.4. [AuCl(PPh<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NMe]

1.44 g (3.366 mmol) dppam, 10 mL diklorometan bulunan Schlenk tüpüne kondu ve etanolde çözünmüş 0.223 g (0.561 mmol) NaAuCl<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O ile muamele edildi. Karışıma 15 dk süreyle geri kazanım uygulandı ve 2 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Sarı renkteki karışım yavaş yavaş renksiz hale dönüştü. Karışımın hacmi azaltıldı ve dietileter eklenerek çöktürüldü. Beyaz katı filtreden geçirildi, dietileter ile defalarca yıkandı ve vakum altında kurutuldu. Ürün CHCl<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, DMSO'da çözünürken, su, etanol, petrolyum eteri ve dietileter gibi çözücülerde çözünmektedir.

### 3.2.1.5. [NiCl<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NMe]

Azot atmosferinde benzende çözülmüş olan 0.192 g dppam'e (0.449 mmol), etanolde çözülmüş 0.107 g NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (0.107 g 0.449 mmol) eklendi. Karışım 1 saat süre ile karıştırıldı. Turuncu renkli madde çöktü. Çöken madde süzüldü. Eter ile safsızlıklar gitmesi için yıkandı ve vakum altında kurutuldu.

**3.2.1.6. [PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NMe]**

Bir balonda 10 mL diklorometanda çözülmüş Pd(COD)Cl<sub>2</sub> (0.245 g 1.047 mmol) üzerine dppam (0.45 g 1.047 mmol) eklendi. 1 saat karıştırıldı. Çözücü 5 mL olacak şekilde vakumda uçuruldu. Üzerine petrolyum eteri eklenerek çöktürüldü. Çöken madde süzüldü ve birkaç kez eter ile yıkanarak safsızlıklardan arındırıldı. Madde vakum altında kurutuldu. Katı suda, petrolyum eter, etanol ve dietil eterde çözünmektedir.

**3.2.1.7. [PtCl<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NMe]**

Bir balonda 10 mL diklorometanda çözülmüş Pt(COD)Cl<sub>2</sub> (0.245 g, 0.65 mmol) üzerine dppam (0.277g 0.65 mmol) eklendi. Karışım 1 saat süreyle karıştırıldı. Çözücü 5 mL olacak şekilde vakumda uçuruldu. Üzerine dietiler eklenerek çöktürüldü. Süzüldü ve birkaç kez eter ile yıkandı. Vakum altında kurutuldu. Katı madde CHCl<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, DMSO gibi çözücülerde çözülmürken suda, etanolde, petrolyum eterde ve dietilerde çözünmemektedir.

**3.2.2. Metal Komplekslerinin Termal Özelliklerinin İncelenmesi**

Bütün ölçümler Pyris Diamond 6200 TG/DTA Perkin Elmer cihazı ile azot atmosferinde, 2.5 ile 5 mg arasında örnek ağırlığı kullanılarak sırasıyla, 10, 15, 20 ve 25 °C/dk ısınma hızlarında ortalama 30-1000 °C tarama aralığında yapılmıştır.

Testlere başlamadan önce tüm kompleksler vakumlu bir etüvde, 80 °C'de en az 8 saat bekletilerek kurutuldu.

Örnekleri koymak üzere platin ve seramik kaplar kullanılmış ve platin kaplar HCl asit içinde 30 dk süreyle kaynatılarak, seramik kaplar ise ultrasonik ses banyosu kullanılarak temizlenmiştir. Daha sonra saf sudan geçirilip etüvde kurutulan örnek kabı desikatörde muhafaza edilmiştir.

**3.2.2.1. Komplekslerin Termal Analizi için Kullanılan Örnek Ağırlıkları**

[CoCl<sub>2</sub>(dppam)Cl<sub>2</sub>] kompleksinin termal analizi için 2.5, 3.32, 3.21 ve 2.89 mg, [AuCl(dppam)Cl] kompleksi için 4.63, 4.28, 4.04 ve 4.48 mg, [Ni(dppam)Cl<sub>2</sub>] için 4.78, 4.96, 5.02 ve 4.65 mg, [Pd(dppam)Cl<sub>2</sub>] için 4.46, 4.96, 4.21 ve 4.57 mg ve [Pt(dppam)]Cl<sub>2</sub> kompleksinin termal analizi için 4.33, 4.26, 4.63 ve 4.02 mg örnek tartılmış, 30-1000 °C tarama aralığında sırasıyla 10, 15, 20 ve 25 °C/dk, ısınma hızı ile termal tarama yapılmıştır.

**3.2.3. Geçiş Metali Fosfin Komplekslerinin Termal Bozunma Verilerinden Kinetik Parametrelerin Hesaplanması**

Her bir kompleksin 10, 15, 20 ve 25 °C/dk ısınma hızlarındaki sıcaklığa bağlı kütle kaybını veren TG eğrileri alındıktan sonra, elde edilen veriler sıcaklığa (°C) karşı kütle % grafiğine geçirilmiştir.

Bu grafikten elde edilen verilerden, kütlece % dönüşüm değerleri olarak  $\alpha$ : 3, 5, 8 ve 10 alınmış ve Flynn-Wall-Ozawa yöntemi kullanılarak komplekslere ait aktivasyon enerjisi,  $E_a$ , reaksiyon derecesi,  $n$ , ve entalpi değişimi,  $\Delta H$  değerleri multi lineer regresyon (küçük kareler) metodu ve standart metod ile hesaplanmıştır.

**3.2.3.1. Kinetik Hesaplamalar**

Tarama sonucu elde edilen kütle kaybı ve dönüşüm yüzdesinin sıcaklıkla değişimi ile ilgili veriler Pyris TG/DTA yazılımı ile grafiğe aktarılmaktadır. Tarama sonrasında TG analizi için yüzde kütle kaybına karşılık sıcaklık T(K) grafiği elde edilmektedir. X eksenini daima sıcaklık olmak üzere farklı parametrelerin sıcaklığa bağlı değişim eğrileri yine Pyris yazılımı kullanımı ile elde edilebilir. Kinetik hesaplamaların yapılabilmesi için aynı komplekse ait farklı ısınma hızlarında elde edilmiş en az üç tarama eğrisi kullanılmalıdır. Geçiş metali fosfin komplekslerinin kinetik hesaplamalarında 10, 15, 20 ve 25 °C/dk ısınma hızlarında olmak üzere dört adet tarama eğrisi kullanılmıştır.



Termal olarak başlayan bir reaksiyonu karakterize edecek kinetik parametreler “Pyris Kinetics” yazılımı kullanılarak belirlenmiştir. Bu program sabit bir ısınma hızında eğri üzerindeki tüm verilere uyumlu olarak çalışmak için multi lineer regresyon (en küçük kareler) yöntemini, eğri üzerindeki her bir yüzde dönüşüm verisine göre ayrı ayrı hesaplama yapmak için de standart metod kullanılmaktadır. Kullanılan programda hesaplamalar Arrhenius denklemini kullanarak yapılmakta ve termal etki ile oluşan bir reaksiyon için pre-exponansiyel faktör,  $\ln Z$ , aktivasyon enerjisi ( $Ea$ ) ve reaksiyon derecesi ( $n$ ) hesaplanmaktadır.

Reaksiyon hızı aşağıdaki bağıntıdan hesaplanmaktadır.

$$d\alpha / dt = k(1-x)^n \quad (3.1)$$

$d\alpha/dt$  : reaksiyon oranı, dönüşüm derecesi veya reaksiyona giren örnek kesri.

t: zaman

n:reaksiyon derecesi

k: Arrhenius oran sabiti

Pyris yazılımına göre, oluşan reaksiyonu karakterize edici diğer bir parametre olan aktivasyon enerjisi ( $Ea$ ) ise denklem 3.2'deki Arrhenius bağıntısı ile hesaplanır.

$$k=Z \exp(-Ea/RT) \quad (3.2)$$

Z: pre-exponansiyel sabiti,

$Ea$ : reaksiyonun aktivasyon enerjisi

R: gaz sabiti

T: mutlak sıcaklık

Termal bir olayın aktivasyon enerjisi farklı tarama hızlarında bir seri termogravimetrik veya diferansiyel taramalı kalorimetrik ölçüm ile doğrudan hesaplanabilir. Bu çalışmada da her kompleks için tarama hızları artırılarak dört ayrı tarama eğrisi elde edilmiş, bu dört eğri (aynı dönüşüm %'sinde)  $\ln k$ 'ya karşılık  $1/T$  grafiğinde toplanmıştır. Elde edilen lineer grafiğin eğiminden aktivasyon enerjisi hesaplanmaktadır. Elde edilen parametrelerde verilerin uygunluğu güvenilirlik

sınırları kontrol edilerek ve grafikte kısmi alan hesaplamaları yapılarak denetlenmiştir.

### 3.2.3.2. Kinetikler Yazılımının Teorisi

$k(T)$  and  $f(x)$ , reaksiyon veya dönüşüm hızının ( $dx/dt$ ) fonksiyonlarıdır.  $k(T)$  reaksiyonun sıcaklığa bağımlılığını verirken  $f(x)$  kalan kristalize olmamış madde miktarına bağımlılığı belirler. Reaksiyonun sıcaklığa bağlı değişimi Arrhenius Denklemi'ne dayandırılarak hesaplanmaktadır (Eşitlik 3.3).

$$k(T) = Z \exp (-E_a / RT) \quad (3.3)$$

$Z$ : pre-exponansiyel sabiti

$E_a$ : reaksiyonun aktivasyon derecesi

$R$ : gaz sabiti

$T$ : mutlak sıcaklık

Reaksiyon hızı sıcaklığa bağlı olarak artmaktadır.

#### 3.2.3.2.(1). Hız fonksiyonu

Reaksiyon derecesinin reaksiyon hızına bağımlılığını veren hız fonksiyonu Avrami Denklemi'nden elde edilmiştir. Reaksiyona giren madde miktarı azaldıkça hız azalır. Bu fonksiyon  $n$ . dereceden bir reaksiyon için,  $n$  reaksiyon derecesi ve  $x$  reaksiyona giren madde kesri olmak üzere, şu şekilde ifade edilir;

$$f(x) = (1 - x)^n \quad (3.4)$$

Bu bağıntı reaksiyon ürünlerinin reaksiyon hızına etkisini vermektedir. Belirli bir fiziksel veya kimyasal olayı karakterize eden kinetik parametrelerin belirlenmesi için çözülmesi gereken bu formüller, Flynn yönteminde kullanılan formüllerdir

(Flynn ve ark., 1966). Veriler birçok sıcaklıkta ve izotermal koşullar altında alınır. İzotermal koşullarda formüller basitleştirilir ve seçilen her sıcaklıkta  $\ln Z$  ve  $n$  değeri lineer regresyon ile belirlenebilir. Aynı veriler ile belirli bir  $x$  değeri için ve aynı reaksiyon mertebesinde her izotermal eğriden veri olarak da analiz yapılabilir. Değerlendirilen her reaksiyon derecesinde yüzde dönüşüm verilerine bağlı aktivasyon enerjisi lineer regresyon ile hesaplanabilir.

Hız fonksiyonu eşitliği kristalizasyon miktarına bağlı olarak belirlendiğinde biraz artar. Bu fonksiyon çekirdek etrafında artan kristalit miktarına bağlıdır ve Avrami Denklemi'nden türetilir.

$$f(x) = n(1 - x) [-\ln(1 - x)] [(n - 1) / n] \quad (3.5)$$

$n$  : Avrami Sabiti

$x$  : kristalizasyon kesri

Elde edilen verilerin doğruluğu güvenilirlik sınırlarında olup olmamasına göre veya elde edilen  $\ln k$ 'ya karşılık  $1/T$  grafiğinden sağlanabilir. İdeal koşullarda verilerden elde edilen grafikler birbirine paralel ve lineer olarak artacak şekilde doğrusal olmalıdır. Diğer şekilde elde edilen sonuçlar bize kinetik parametrelerin teoride olduğu gibi sabit olmadığını gösterir.

Polimer ve komplekslerin termal bozunmalarında kütle kaybı grafiklerinden elde edilen termogravimetrik verilerin kullanıldığı genel kinetik analiz eşitliği olarak;

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1-\alpha)^n \quad (3.6)$$

kullanılmaktadır. Bu bağıntı ile Arrhenius Denklemi birleşiminden aşağıdaki bağıntı elde edilir;

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) (1-\alpha)^n \quad (3.7)$$

Burada  $A$ , frekans faktörü,  $E$ , reaksiyonun aktivasyon enerjisi,  $R$  ise gaz sabitidir. Buradan ısınma hızı,  $\beta$ ,

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{-E/RT} (1-\alpha)^n \quad (3.8)$$

olarak belirlenir. Bu denklem, TG verilerine göre kinetic parametrelerin hesaplanması için kullanılan analitik metodu ifade eden bir bağıntıdır.

Bütün  $p(y)$ -izo-dönüşüm fonksiyonlu metodlar ısınma hızı ve sıklıkla sıcaklığa bağlı bir logaritmik fonksiyona karşılık  $1/T_f$  grafiği içerir. Logaritmik fonksiyon, kullanılan sıcaklık integrali için farklı  $p(y)$ -izo-dönüşüm fonksiyonlu metodlara göre farklılık gösteren yaklaşımlara bağlıdır. Bu yüzden sıcaklık integralinde kullanılan yaklaşımlar farklı metodları ayırt etmekte anahtar görevi görür (Flynn ve ark., 1966). Flynn-Wall-Ozawa metodu Doyle'un yaklaşımını kullanır. Bu yaklaşımı şu şekilde ifade edebiliriz;

$$\ln \beta = -1.0518 \frac{E}{RT_f} + C_4 \quad (3.9)$$

$$p(y) \cong \frac{\exp(-y - 0.235)}{y^{1.95}} \quad (3.10)$$

Bu metotta (aktivasyon enerjisi),  $E$ ,  $\ln(\beta/T_f)$ 'ye karşılık  $1/T_f$  grafiğine göre belirlenir. Eşitlik 3.10'u kullanarak aşağıdaki formül geliştirilmiştir.

$$\ln \frac{\beta}{T_f^{1.95}} = - \frac{E}{RT_f} + C_5 \quad (3.11)$$

Burada  $E_a$ ,  $\ln(\beta/T_f^{1.95})$  'e karşılık  $1/T_f$  grafiğinin eğiminden elde edilir. Daha ileri aşamada yapılan analizlerde eğer  $A$ 'nın 1'e eşit olması gerekmiyorsa kullanılabilir daha doğru bir yaklaşıma ulaşılmıştır:

$$p(y) \cong \frac{\exp(-1.0008y - 0.312)}{y^{1.92}} \quad (3.12)$$

Bu bağıntıyı kullanarak aşağıdaki eşitliğe ulaşılmıştır:

$$\ln \frac{\beta}{T_f^{1.92}} = -1.0008 \frac{E}{RT_f} + C_6 \quad (3.13)$$

$C_4$ ,  $C_5$ ,  $C_6$ : Sıcaklık (T) ve ısınma hızından ( $\beta$ ) bağımsız parametreler.

Bu şekilde geliştirilen metotta,  $E$ ,  $\ln(\beta/T_f^{1.92})$ 'ya karşılık  $1/T_f$  grafiğinin eğiminden belirlenmektedir.

### 3.2.3.3. Kinetik Analizler için Örnek Hazırlama

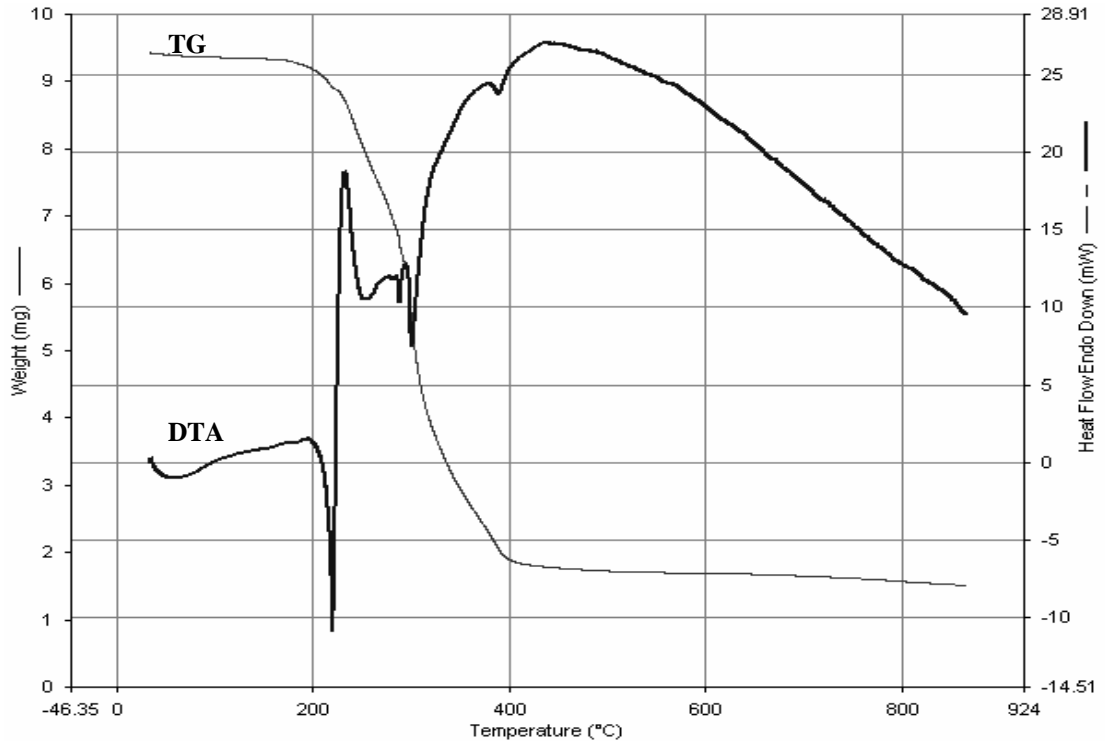
Bütün termal analizler için 2.5-5 mg aralığında örnek kullanılmıştır. Termal tarama yapmak için en uygun sıcaklık aralığını belirlemek amacıyla birkaç örnek ile tarama yapılmış, komplekslerin hangi sıcaklıklarda bozunduğu ve bozunmanın hangi sıcaklıklara kadar devam ettiği belirlenmiştir. Bu çalışmanın sonunda analizlerin yapılacağı sıcaklık aralığı 30-1000 °C olarak tespit edilmiştir.

Yazılımın bir özelliği de hesaplamada alınması gereken veri sayısını belirlemesidir. Metod Editör Programı sayfası analizi yapılacak bir izoterm için uygun olacak veri noktası sayısını verecektir. Çok az miktardaki veri sayısı hesaplamalarda hataya sebebiyet verebilir. Genellikle tavsiye edilen veri alma hızı saniyede 1 veri olarak kabul edilebilir. Fosfin komplekslerinin termal analizinde her ısınma hızında ortalama 4000-4500 veri ile çalışılmıştır.

Belirlenen koşullarda termal taramalar tamamlandıktan sonra her kompleks için kinetik hesaplamalar Phyris TG/DTA Perkin Elmer cihazının Kinetics yazılımı kullanılarak hesaplanmıştır (Perkin Elmer, 2007).

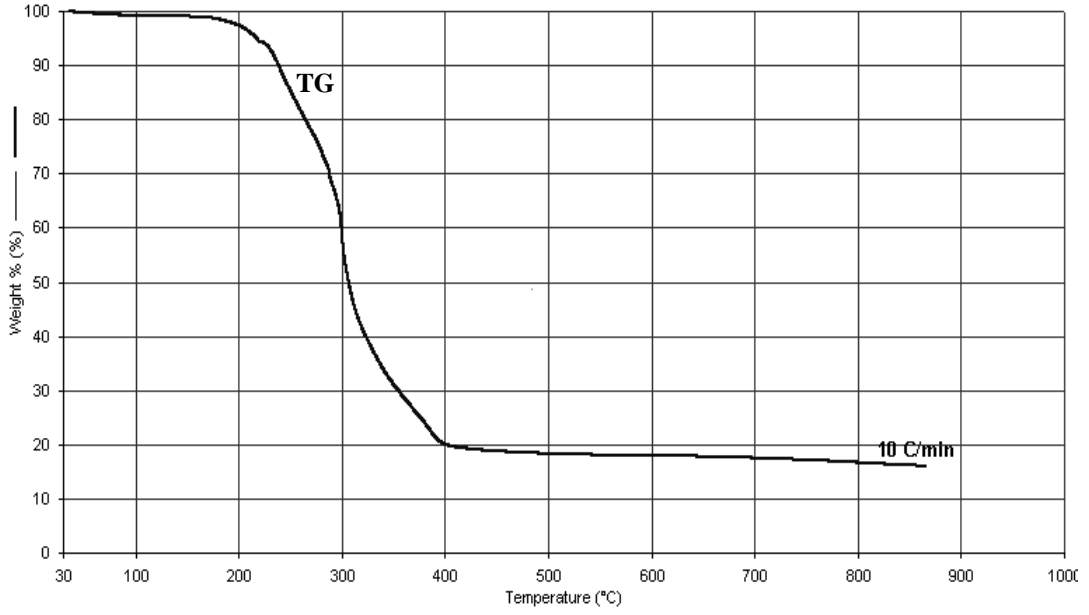
### 3.2.3.4. Kinetik Parametrelerin Hesaplanması

Kinetik hesaplamaların yapılabilmesi için her bir komplekse farklı ısınma hızlarında en az 3 tarama yapılması gerekmektedir. Bu amaçla her bir geçiş metali fosfin kompleksinden 2.5-5 mg arası örnek alınmış ve sırasıyla 10,15,20 ve 25 C°/min ısınma hızlarıyla olmak üzere 4 adet tarama yapılmıştır. Elde edilen 4 tarama eğrisi bir grafiğe aktarılmıştır. Her bir kompleksin farklı ısınma hızlarındaki sıcaklığa bağlı kütle kaybını veren TG eğrileri alınmıştır (Şekil 3.2) (Ozawa ve ark., 1965).

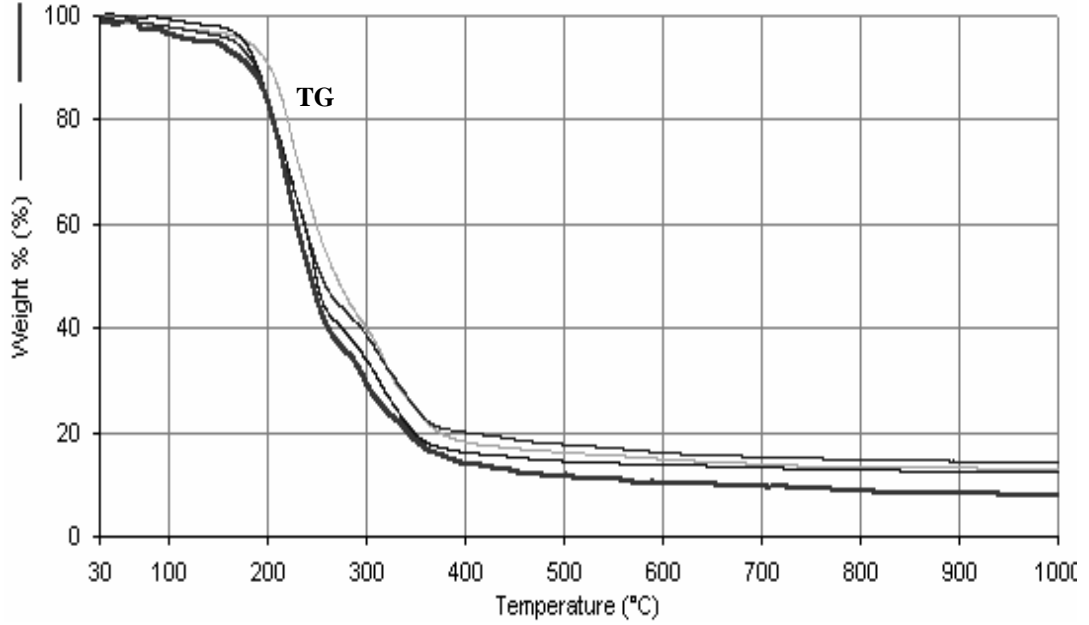


**Şekil.3.2.** [Ni(dppam)Cl<sub>2</sub>] kompleksine ait 10 °C/dk ısınma hızında alınan TG/DTA tarama eğrileri

Elde edilen TG tarama eğrileri kütle %' ye karşılık sıcaklık (°C) grafiğinde toplanmıştır (Şekil3.3).



**Şekil 3.3.** [Ni(dppam)Cl<sub>2</sub>] kompleksine ait 10 C°/dk ısıtma hızında elde edilen kütle %'ye karşılık sıcaklık (C°) grafiği



**Şekil 3.4.** [Au(dppam)Cl] kompleksi için 4 ısıtma hızında yapılan analiz sonucu yüzde kütle kaybının sıcaklığa bağlı grafiği

Dört farklı ısıtma hızından elde edilen verilerle kütlece yüzdeye karşılık sıcaklık grafiğinden kinetik hesaplamalara geçilmiştir (Şekil 3.4). Kinetik hesaplamalarda Pyris TG/DTA cihazı yazılımında bulunan Flynn-Wall-Ozawa

yöntemi kullanılmış ve komplekslere ait  $E_a$ , aktivasyon enerjisi,  $n$ , reaksiyon derecesi ve  $\Delta H$  entalpi değişimi değerleri, standart metod ve multi lineer regresyon yöntemi (en küçük kareler yöntemi) olmak üzere iki farklı metod ile hesaplanmıştır.

### 3.2.3.5. Multi Lineer Regresyon (MLR) Metodu ve Standard Metod

Kinetik hesaplamaların ilk adımında hesaplamalarda kullanılacak metod belirlenmektedir.

The image shows a software dialog box titled "Select Kinetics Inputs". It contains the following elements:

- Select Method:** A dropdown menu currently showing "Standard".
- Calculate n:** An unchecked checkbox.
- Set n:** A text input field containing the value "1".
- R0:** A text input field containing the value "0".
- Conversion Selections:** A grid of checkboxes and text input fields:
  - 1st % Conversion: 2
  - 2nd % Conversion: 3
  - 3rd % Conversion: 5
  - 4th % Conversion: 8
  - 5th % Conversion: 12
  - 6th % Conversion: 20
- Navigation Buttons:** Four buttons at the bottom: "< Back", "Next >", "Cancel", and "Help".

**Şekil 3.5.** Standart metod ile kinetik parametrelerin hesaplanması

Flynn-Wall-Ozawa Yöntemi kullanılarak önce standart metod ile daha sonra da MLR Metodu (küçük kareler metodu) ile kinetik hesaplamalar yapılmıştır.

Standart metod ile hesaplamada her % dönüşüm değeri için kinetik parametreler hesaplanır. MLR metodunda ise tüm veriler kullanılarak bir seri kinetik parametre hesaplaması yapılır.

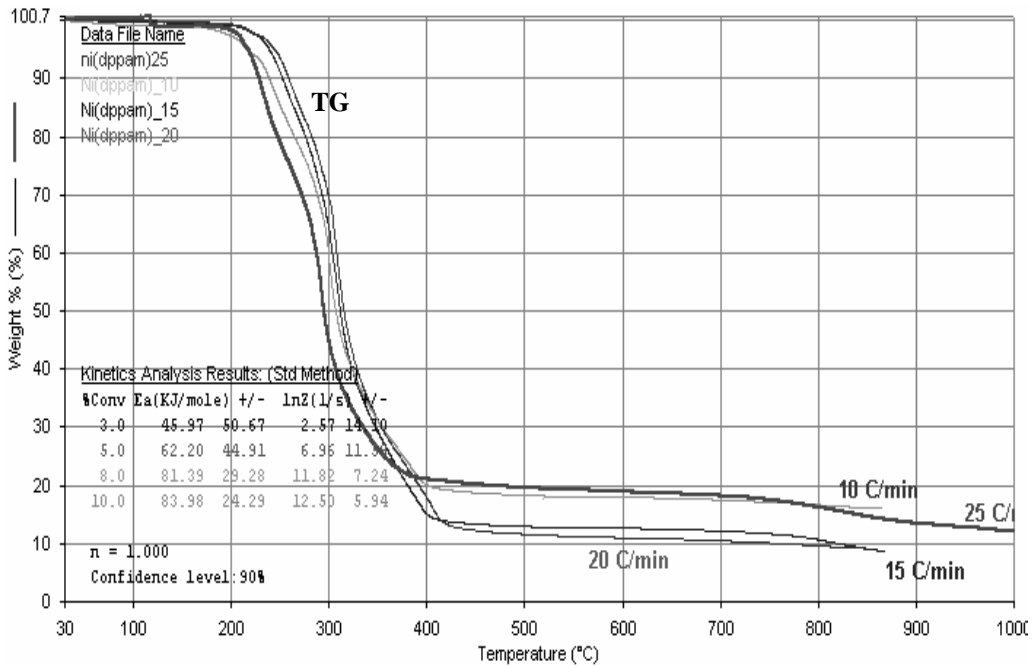


### 3.2.3.5.(1). Standart Metod

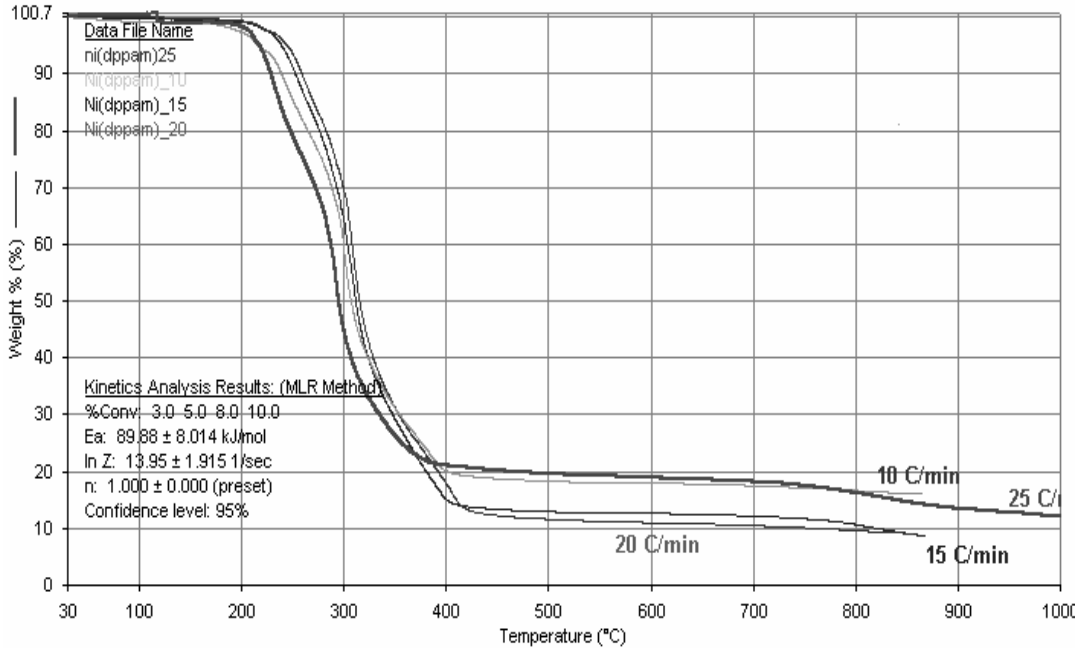
Standart metodun en büyük avantajı bu yöntemle en yüksek doğruluk mertebesinde aktivasyon enerjisi gibi kinetik parametrelerin hesaplanmasıdır. Ayrıca hesaplamalarda kullanılan katsayılar gerçek katsayılar ise hesaplamalarda standart metod çok iyi sonuçlar vermektedir. Bu yüzden öncelikle kinetik parametreler her geçiş metali fosfin kompleksi için Standart Metod ile hesaplanmıştır (Şekil 3.5). İkinci aşamada aynı hesaplamalar MLR yöntemi ile tekrarlanmış ve kıyaslanmıştır.

### 3.2.3.5.(2). MLR (Multi Linear Regresyon) Metodu:

MLR metodunun avantajı ise çok sayıda veri ile hesaplama yapılabilmesidir. Bu yüzden gürültünün fazla olduğu ölçümlerde hesaplamalar için MLR Metodu tercih edilir. Standart metod ile yapılan hesaplamalar (Şekil 3.6), MLR Metodu ile de yapılmış (Şekil 3.7) ve elde edilen sonuçlar kıyaslanmıştır. MLR metodu ile kinetik hesaplama yapıldığında yazılım  $E_a$  ile  $\ln Z$ 'yi hesaplamaktadır.



Şekil 3.6.  $[\text{Ni}(\text{dppam})\text{Cl}_2]$  kompleksinin kinetik parametrelerinin standart metod ile hesaplanması.



**Şekil 3.7.** [Ni(dppam)Cl<sub>2</sub>] kompleksinin kinetik parametrelerinin MLR ile hesaplanması

### 3.2.3.6. *n*, Reaksiyon Derecesi

Pyris yazılımı diğer bir kinetik parametre olan *n*, reaksiyon derecesini hesaplamada denklem 3.14 kullanmaktadır.

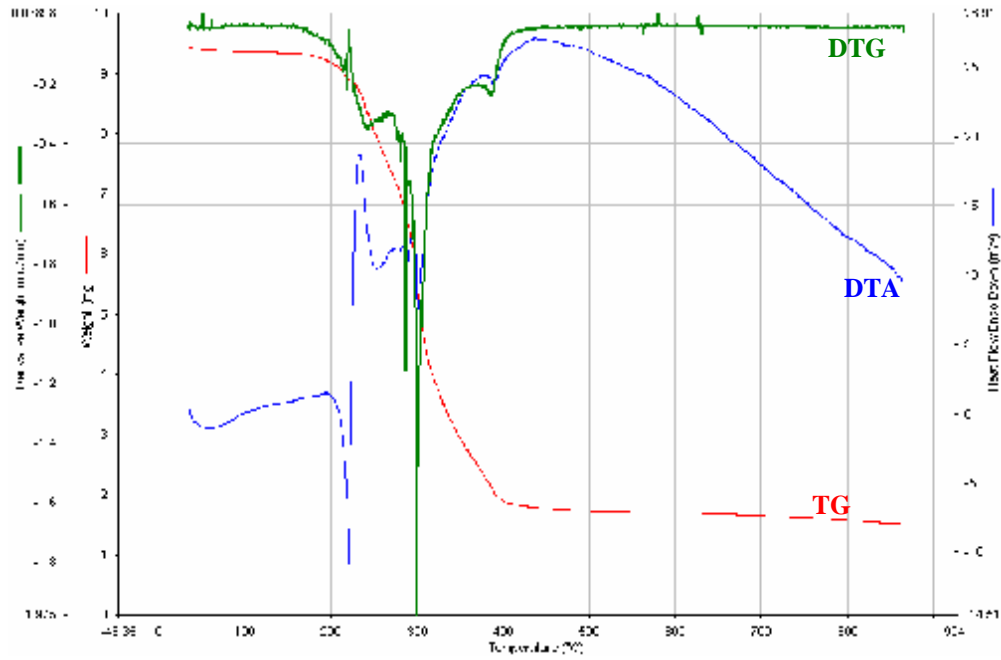
$$dx/dt = k(1 - x)^n \exp(n) \quad (3.14)$$

$dx/d$ : reaksiyona giren örneğin oranı

*t*: zaman

*n*: reaksiyon derecesi

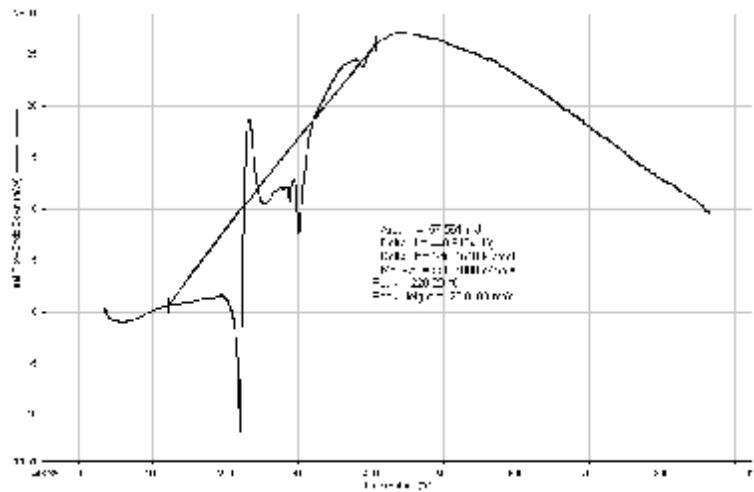
TG/DTA cihazındaki yazılım, ısıya bağlı olarak gerçekleşen reaksiyonların, kütle kayıplarının belirlenmesini sağlayan aktivasyon enerjisi, reaksiyon derecesi, belirli sıcaklık aralıklarındaki dönüşüm yüzdelerinin belirlenmesine olanak sağlar.



Şekil 3.8. [Ni(dppam)Cl<sub>2</sub>] kompleksine ait TG/DTG ve DTA eğrileri (10 °C/dk)

### 3.2.3.7. Sıcaklığa Bağlı $\Delta H$ Entalpi Değişiminin Belirlenmesi.

Geçiş metali-fosfin komplekslerinin 30-1000 °C sıcaklık aralığında yapılan termal taramalar sonucu elde edilen TG eğrileri DSC’de açılmış ve eğrilerin DTG’si ve DTA’sı alınmıştır (Şekil 3.8). Belirlenilen bir sıcaklık aralığında bulunan DTG piklerine ait pik alanı hesabından o sıcaklık aralığındaki entalpi değişimi  $\Delta H$  (kJ/mol) hesaplanmıştır (Şekil 3.9). Ara basamaklar için de  $\Delta H$  hesaplanmıştır.

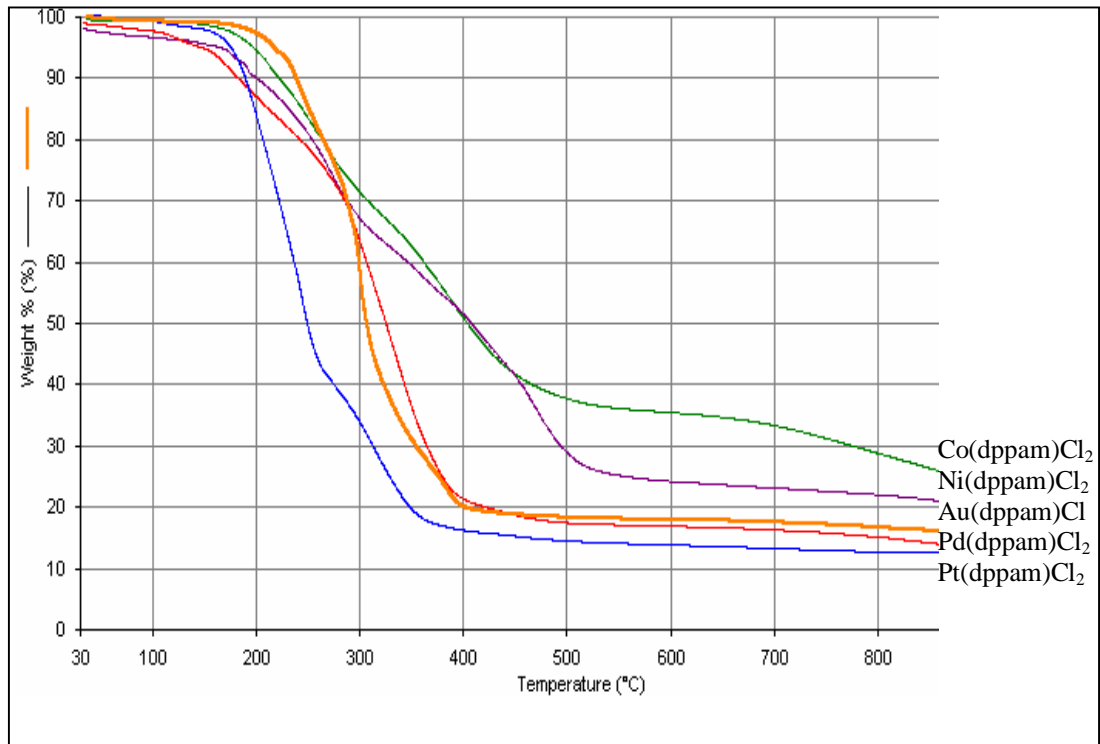


Şekil 3.9. 120-410 °C sıcaklık aralığında metal kompleksi için  $\Delta H$  hesaplaması

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

## 4.1. Komplekslere Uygulanan Termal Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

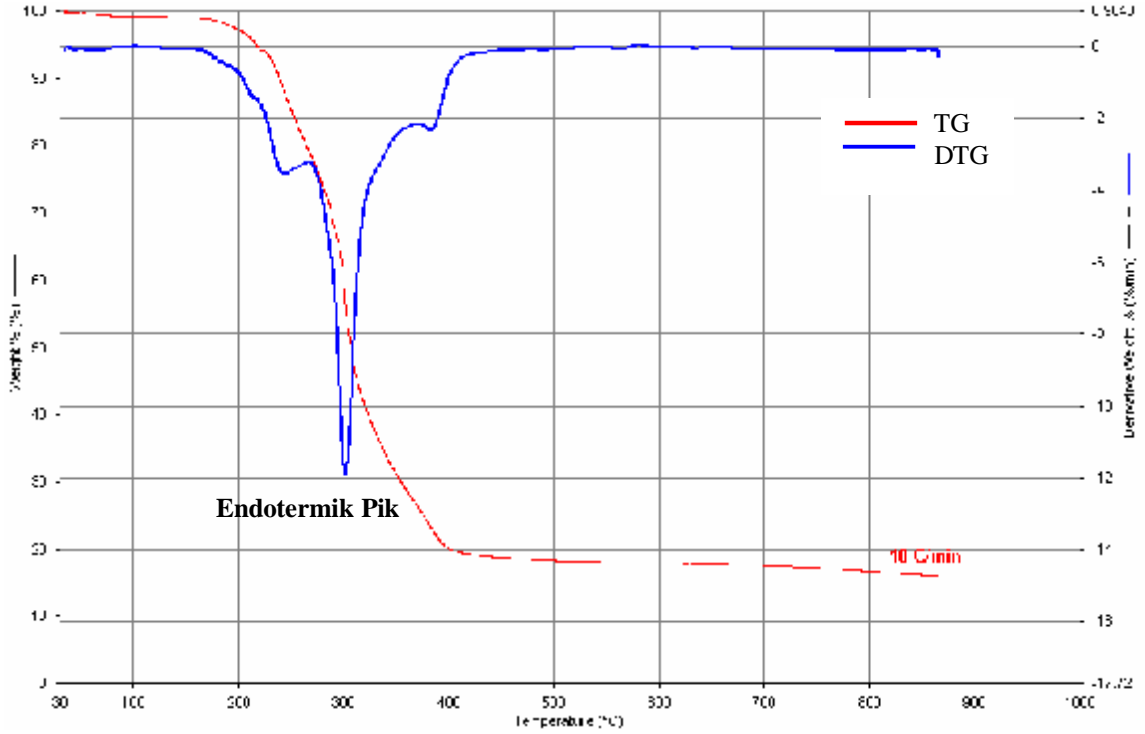
Bu çalışmada daha önce sentezlenmiş ve antimikrobiyal özellikleri incelenmiş olan geçiş metali fosfin komplekslerinin termal özellikleri incelenmiştir. Sentezlenen komplekslerin 30-1000 °C sıcaklık aralığında termal davranışları incelenmiş, tarama yapılan aralıkta TG eğrileri alınmıştır (Şekil 4.1).



**Şekil 4.1.** Geçiş metali fosfin komplekslerinin termal taramalarından elde edilen termogravimetrik (TG) eğrileri [M(dppam)Cl<sub>n</sub>], (ısınma hızı: 10 C°/dk)

Literatürde metal fosfin komplekslerinin termal özelliklerinin incelendiği bazı çalışmalar bulunmaktadır. 2006 yılında Wei ve arkadaşları, tetrakis (metoksifenil) porfirinler ve bunların nikel komplekslerinin 5, 10, 15 ve 20 °C /dk ısınma hızlarında taramalarını yaparak termal özelliklerini incelemişlerdir (Wei ve ark., 2006). Bu çalışmada ise benzer bir termal analiz yapılmıştır. Dppam ligandının Au(I), Co(II), Ni(II), Pd(II) ve Pt(II) komplekslerine 10, 15, 20 ve 25 °C /dk ısınma hızlarında

yapılan taramalar sonunda elde edilen veriler değerlendirilmiş ve geçiş metali fosfin komplekslerinin termal kararlılıkları incelenerek kinetik parametreleri hesaplatılmıştır.

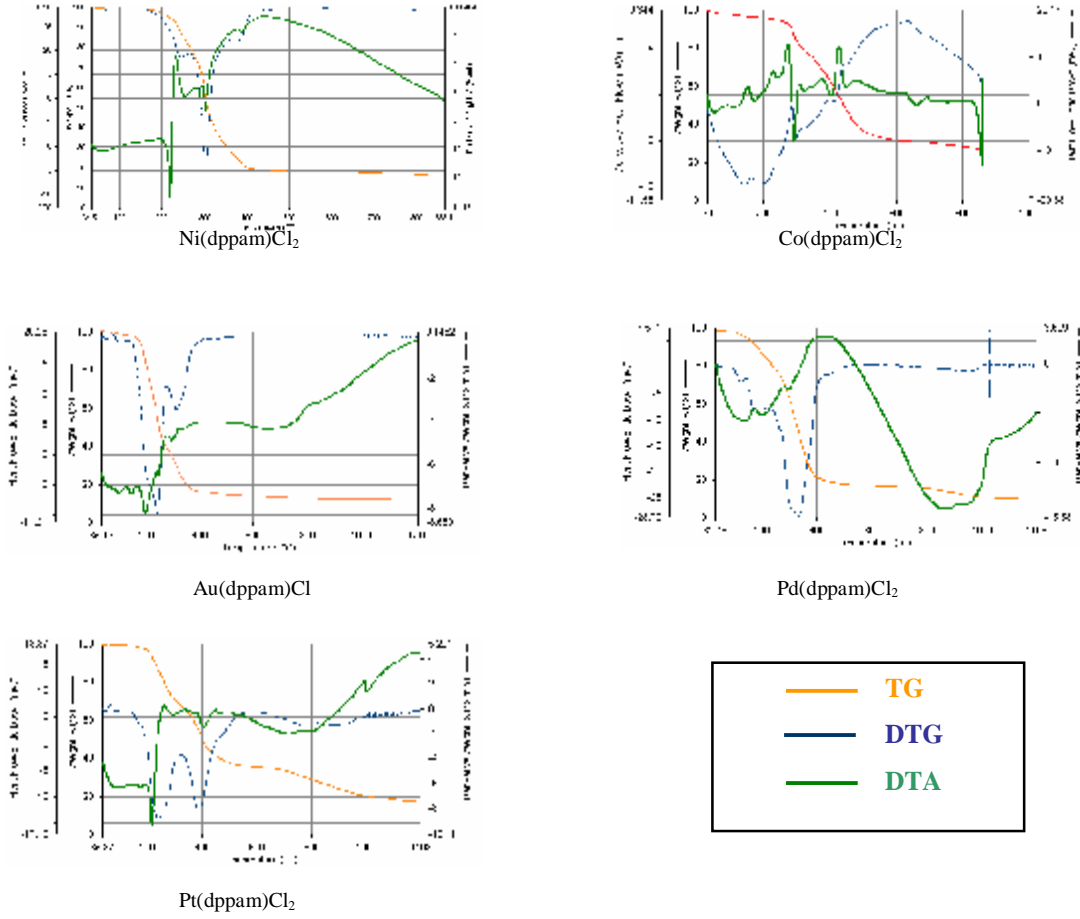


**Şekil 4.2.** [Ni(dppam)Cl<sub>2</sub>] için 10 °C/dk ısınma hızında elde edilen TG/DTG termogramı

Düşük ısınma hızları ile yapılan taramalarda elde edilen TG ve DTG eğrilerinde kopan gruplar daha ayrıntılı olarak görülebiliyorken daha yüksek tarama hızlarında birçok ayrıntı kaybolmaktadır. Bu yüzden bozunma kinetiğini incelerken tüm komplekslerin 10 °C/dk ısınma hızında yapılan taramalarından elde edilen TG/DTG eğrileri kullanılmıştır. Şekil 4.1’de çalışılan bütün komplekslerin 10 °C /dk ısınma hızında elde edilen TG eğrileri görülmektedir.

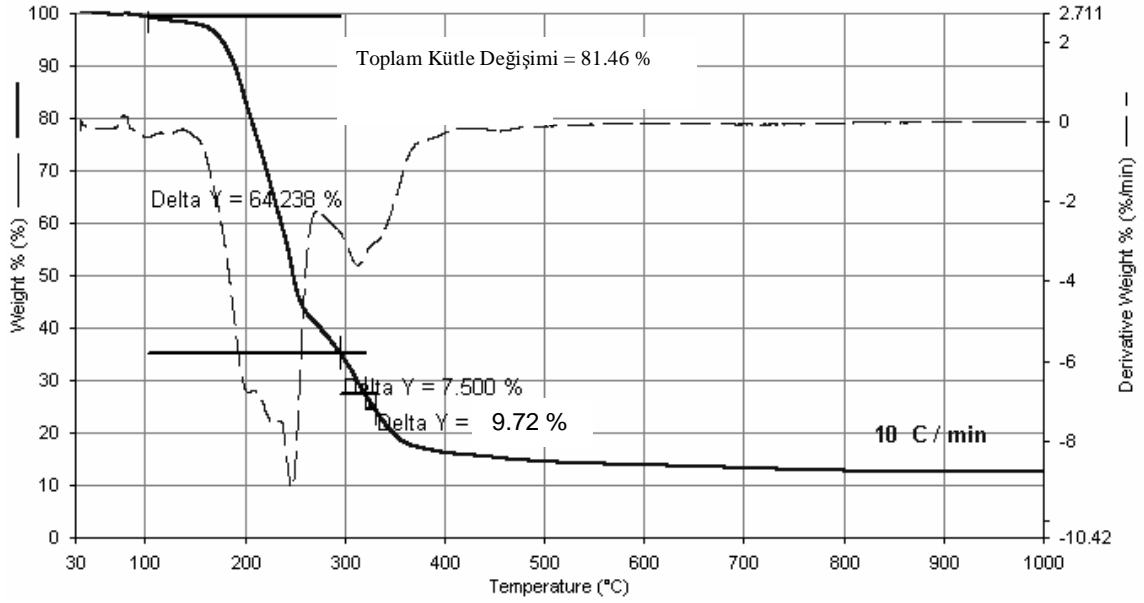
Taramalar sonunda elde edilen TG eğrilerinden komplekslerin çoğunlukla iki aşamada bozunduğu gözlenmiştir. Isınma sırasında DTG’de endotermik pikler elde edilmiştir (Şekil 4.2). Komplekslerde P-C bağı ısısal olarak C-C bağı kadar kararludur ve bu yüzden P-C bağı kırılmak normalde enerji gerektirir (Balabanovich, 2004). Bu yüzden endotermik piklerin oluşumu beklenen bir durumdur.

Termal analiz sonucunda elde edilen tüm komplekslere ait TG, DTG ve DTA eğrileri Şekil 4.3’de görülmektedir.



Şekil 4.3. Komplekslere ait TG, DTG ve DTA eğrileri (Isınma hızı: 10 °C min<sup>-1</sup>)

Komplekslerin TG eğrilerinden sıcaklık aralıklarına göre kütle kayıpları baz alınarak ayrılan gruplar tespit edilmiştir (Çizelge.4.1). Yapılan termal taramalarda tüm komplekslerde dppam ligandının yaklaşık olarak 150-400 °C sıcaklık aralığında ayrıldığı tespit edilmiştir (Şekil 4.4).



Şekil 4.4. [Au(dppam)Cl] kompleksinde dppam kopması

#### 4.1.1. [Au(dppam)Cl]

DTG eğrileri incelendiğinde [Au(dppam)Cl] kompleksinin 103 °C'ye kadar kararlı olduğu gözlenmiştir. Bu sıcaklığa kadar sadece nemden kaynaklanan düşük oranda kütle kaybı gözlenmiştir. 103-296 °C arasında 248 °C'de görülen maksimum pikle bir bozunma gerçekleşmiş ve yaklaşık 40 °C'ye kadar oluşan kütle kaybının dppam ligandının kütlesi olduğu belirlenmiştir. Komplekste metale kadar bozunma ile oluşması beklenen matematiksel kütle kaybı % 81.88 iken, bu değer Pyris yazılımının hesapladığı % 81.46'lık kütle kaybı oranı ile uyum göstermektedir (Şekil 4.4).

#### 4.1.2. [Ni(dppam)Cl<sub>2</sub>]

Ni kompleksi 128 °C'ye kadar kararlı iken bu sıcaklıktan sonra kütle kaybı gözlenmeye başlamıştır. 128 -375 °C sıcaklık aralığında iki aşamada bir grup ayrıldığı ve maksimum pik noktası 303 °C olan bu pikin dppam ligandının ayrılmasından kaynaklandığı, yaklaşık 400 °C'de oluşan endotermik pikin ise Cl

kopmasından kaynaklandığı belirlenmiştir. Bu sıcaklıktan sonra kütle kayıplarından yola çıkılarak geriye kalan maddenin metalik Ni olduğu söylenebilir.

#### **4.1.3. [Co(dppam)Cl<sub>2</sub>]**

Co kompleksinin 110 °C'ye kadar kararlı olduğu gözlenmiştir. Bu noktadan sonra kütle kaybı başlamış ve 110-333 °C sıcaklık aralığında 267 °C'de maksimum verecek şekilde iki aşamada dppam ayrılmıştır. 500 °C'den sonra görülen pikin ise Cl kopmasından kaynaklandığı belirlenmiştir. Son ürün olarak yine Co metali kalmıştır.

#### **4.1.4. [Pd(dppam)Cl<sub>2</sub>]**

Pd(dppam)Cl<sub>2</sub> ısıya karşı diğer kompleksler kadar direnç göstermemiş ve yaklaşık 98 °C'de kütle kaybı başlamıştır. 375 °C'ye kadar 336 °C'de maksimum verecek şekilde toplamda % 71.38'lik kütle kaybı ile iki aşamada dppam kopması gerçekleşmiş, 400 °C'den sonra görülen diğer bir pikte ise metalik Pd kalacak şekilde Cl ayrılmıştır.

#### **4.1.5. [Pt(dppam)Cl<sub>2</sub>]**

Termal olarak kompleks 92 °C'ye kadar kararlı iken 253 °C'de maksimum ile 324 °C'ye kadar bir grup, 391 °C'de maksimum verecek şekilde 545 °C'ye kadar % 31.02 kütle kaybı ile diğer bir grup kopmuştur.



Çizelge 4.1. Komplekslere ait termal bozunma verileri

Kompleks Adı	Basamak No.	TG	DTG	Kütle	Toplam Kütle Kaybı %		Kalan Madde
		Sıcaklık Aralığı (°C)	Maks. Pik (°C)	Kayıbı (%)	Bulunan	Hesaplanan	
[Ni(dppam)Cl <sub>2</sub> ]	I	128-269	245	20.64			
	II	269-375	303	53.29	88.23	89.43	Ni(Metal)
	III	375-954	431	14.30			
[Co(dppam)Cl <sub>2</sub> ]	I	110-333	267	34.89			
	II	333-560	467	36.99	89.21	89.41	Co(Metal)
	III	560-996	970	17.33			
[Au(dppam)Cl]	I	103-296	248	64.24			
	II	296-330	308	7.50	81.46	81.88	Au(Metal)
	III	330-850	472	9.72			
[Pd(dppam)Cl <sub>2</sub> ]	I	98-225	175	14.88			
	II	225-375	336	56.50	82.47	82.39	Pd(Metal)
	III	375-790	453	11.09			
[Pt(dppam)Cl <sub>2</sub> ]	I	92-324	253	32.21			
	II	324-545	391	31.02	71.58	71.84	Pt(Metal)
	II	545-820	745	8.36			

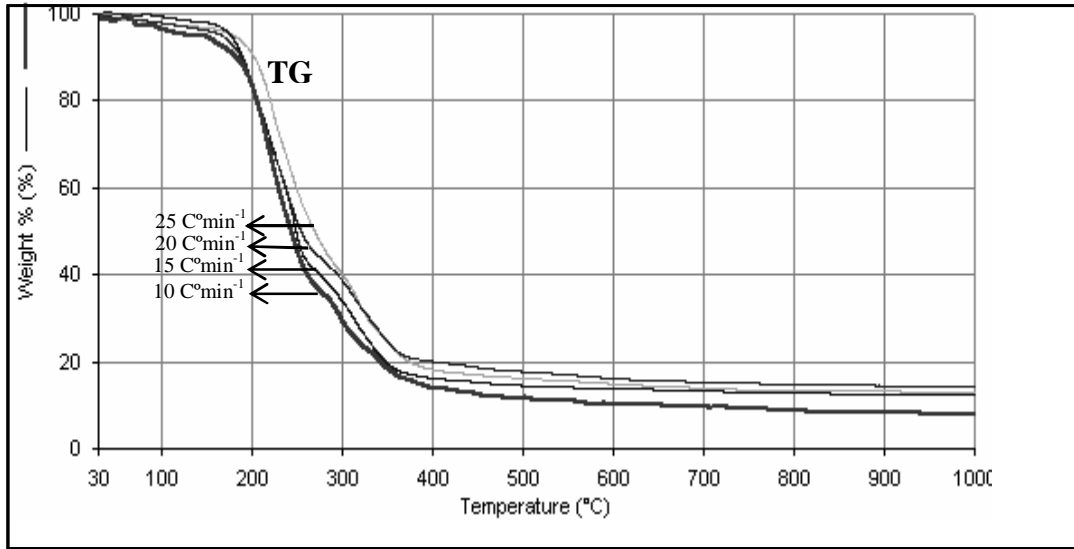
Çizelge 4.2. Geçiş metali fosfin komplekslerinin kinetic parametreleri

Kompleks Adı	n	TG		ln Z (1/s)	Δ H (J/g)
		E <sub>a</sub> (kJ mol <sup>-1</sup> )	Standart		
		MLR	Metod		
[Ni(dppam)Cl <sub>2</sub> ]	1	89.88	77.41	13.95 ± 1.91	693
[Co(dppam)Cl <sub>2</sub> ]	1	71.47	68.38	11.24 ± 2.01	674
[Au(dppam)Cl]	1	59.43	56.30	10.21 ± 2.31	666
[Pd(dppam)Cl <sub>2</sub> ]	1	48.24	47.65	9.36 ± 1.55	648
[Pt(dppam)Cl <sub>2</sub> ]	1	40.83	39.25	9.12 ± 2.43	621

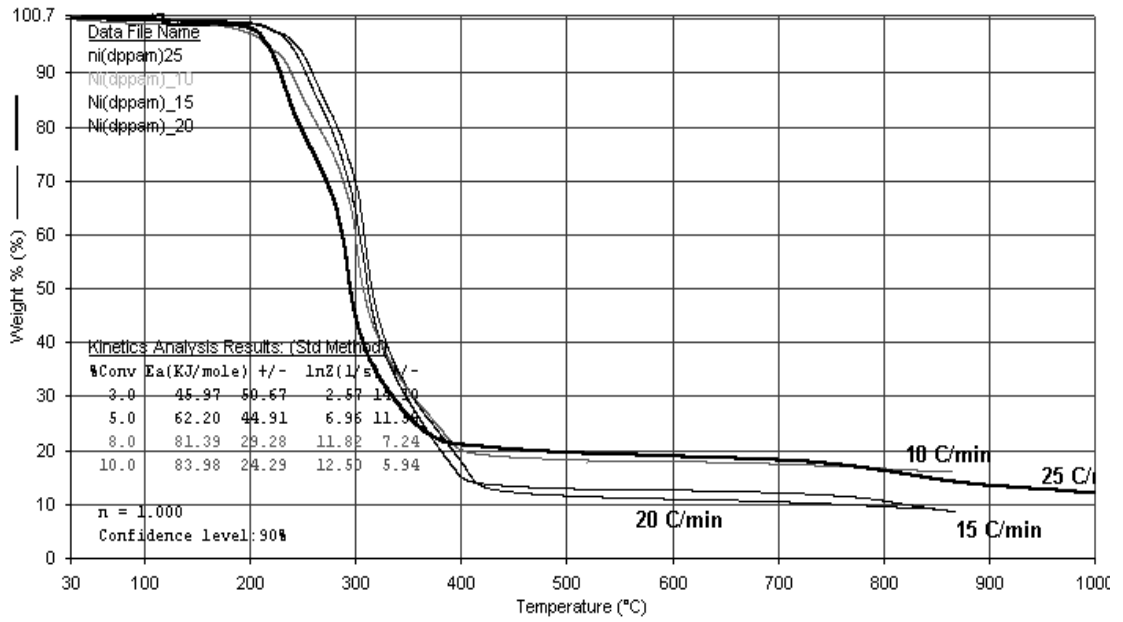
#### 4.2. Kinetik Parametrelerin Hesaplanması

Her komplekse dört ayrı ısınma hızında termal tarama yapıldıktan sonra Pyris kinetikler yazılımı kullanılarak Flynn-Wall-Ozawa metodu ile  $n$ , reaksiyon derecesi,  $E_a$ , aktivasyon enerjisi ve  $\ln Z$  değeri hesaplatılmıştır (Çizelge 4.2). Şekil 4.5’de Au kompleksi için yapılan taramalarda elde edilen TG eğrileri gösterilmiştir.

Tüm kompleksler için reaksiyon derecesi,  $n$ , 1 olarak belirlenirken termal olarak kararlı yapı gösteren  $[\text{Ni}(\text{dppam})\text{Cl}_2]$  için standart metod ve MLR ile aktivasyon enerjisi hesaplanarak sırasıyla 77.41 ve 89.88 ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) değerleri elde edilmiştir (Şekil 4.6). Diğer komplekslere ait kinetik parametreler Çizelge 4.2’de verilmiştir.

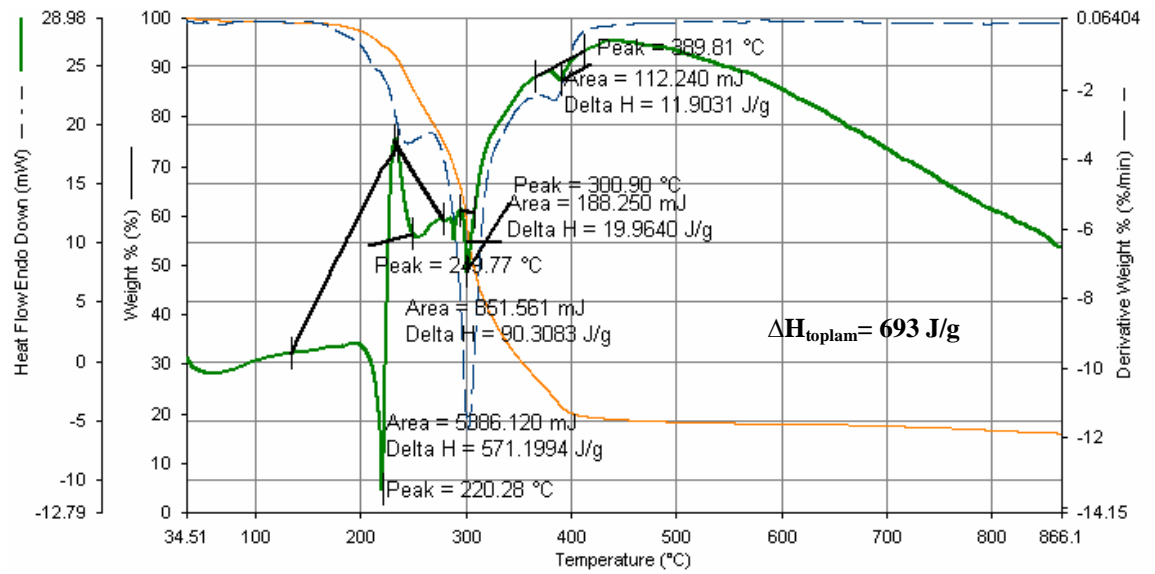


Şekil 4.5.  $[\text{Au}(\text{dppam})\text{Cl}]$ 'nin 10, 15, 20 and 25 °C/dk ısınma hızlarında alınan termogramları (TG)



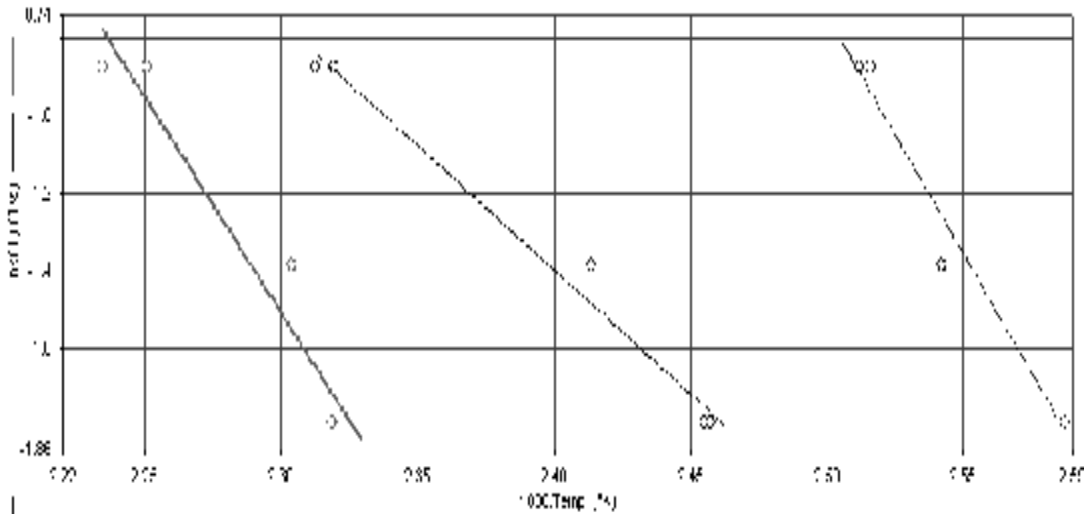
Şekil 4.6.  $[\text{Ni}(\text{dppam})\text{Cl}_2]$ 'nin standart metod kullanılarak 3, 5, 8 ve 10'luk % dönüşüm değerleriyle kinetik parametrelerinin hesaplanması

Isınma ile oluşan entalpi değişimi ( $\Delta H$ ), DTG verileri DSC'de açılarak ve DSC'de pik alanı hesabı yapılarak belirlenmiştir (Şekil 4.7).



Şekil 4.7.  $[\text{Ni}(\text{dppam})\text{Cl}_2]$ 'nin 10 °C/dk ısınma hızında TG/DTG eğrileri ve DTA'da  $\Delta H$  hesaplaması

Elde edilen verilerin doğruluğu güvenilirlik sınırlarında olup olmamasına göre veya elde edilen  $\ln k$ 'ya karşılık  $1/T$  grafiğinden sağlanmaktadır. Taramalardan elde edilen veriler  $\ln k$ 'ya karşılık  $1/T$  grafiğine geçirildiğinde grafiklerin lineer olarak artacak şekilde doğrusal olduğu ancak tüm % dönüşüm değerleri için yapılan hesaplamalardan elde edilen grafiklerin eğimleri birbirine yakın olmakla birlikte tam olarak paralel olmadığı görülmüştür. Bu bize teoride varsayıldığı gibi kullanılan tüm parametrelerin sabit olmadığını göstermektedir. Yapılan hesaplamalarda yazılımın verdiği güvenilirlik oranı %90-95 aralığında çıkmıştır (Şekil 4.8).



**Şekil 4.8.** [Pd(dppam)Cl<sub>2</sub>] kompleksi için % dönüşüm değerleri 3, 5 ve 8 alınarak elde edilen sıcaklığa bağlı  $\ln k$  grafiği

### 4.3.Kinetik Hesaplamaların Sonuçlarının Değerlendirilmesi.

[Ni(dppam)Cl<sub>2</sub>], 89.88 kJ/mol aktivasyon enerjisi ile termal olarak en kararlı yapıyı gösteren kompleks olmuştur. Termal olarak nikel kompleksinden sonra en kararlı ikinci yapının [Co(dppam)Cl<sub>2</sub>] olduğu belirlenmiştir. Co kompleksinin ilk bozunma ısısı 110 °C'dir. Sıralamada üçüncü sırada olan Au kompleksi ise 59.43 kJ/mol aktivasyon enerjisi ile 103 °C'de bozunmaya başlamıştır. Termal olarak diğerlerinden daha az kararlı olan Pd ve Pt komplekslerinin aktivasyon enerjileri de sırasıyla 48.24 kJ/mol ve 40.83 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Pd kompleksinin ilk bozunma sıcaklığı 98 °C iken Pt kompleksindeki 92 °C olarak tespit edilmiştir.

1976 yılında yapılan bir çalışmada  $PtL_2X_2$  yapısının (L = organofosfor ligandı, X = Halojen) kare düzlem platin(II) komplekslerinin termal bozunmaları incelenmiştir. Bu çalışmada yapılan termogravimetrik ölçümler ile aril fosfin komplekslerinin bozunmalarında reaksiyon derecesini belirleyen basamağın fenil grubunun ayrıldığı basamak olduğu ve bağlı fenil grubu sayısı arttıkça komplekslerin kararlılığının azaldığı belirlenmiştir (Scott ve ark. 1976). Genel anlamda kompleksler incelendiğinde *d*-bloğunun sağında bulunan elektronca zengin metaller ile yapılan kompleksler genellikle  $\pi$ -alıcı ligandlar içerir. Bu çalışmada termal davranışları incelenen dppam ligandının geçiş metali fosfin komplekslerinde de metale bağlı  $PPh_2$ ,  $\pi$ -alıcı bir ligand, Cl ise  $\sigma$ -verici bir ligandır.  $PPh_2$ ,  $\pi$ -alıcı ligand olarak metaldeki elektron yoğunluğunun bir kısmını uzaklaştırır. Bağlı fenil gruplarının artması ile fosfin komplekslerinin termal kararlılıklarının azalması da bundan dolayı beklenebilir. Bu bilgiler doğrultusunda dppam ligandının metal komplekslerinin termal olarak çok kararlı bir yapı göstermemesi beklenmekteydi. Deneysel çalışmalarda 90-130 °C sıcaklık aralığında tüm komplekslerde ilk bozunmaların gerçekleşmiş olması bu durumu desteklemektedir.

Termal olarak en kararlı kompleks  $[Ni(dppam)Cl_2]$ , iken onu sırasıyla Co, Au, Pd ve Pt kompleksleri izlemektedir. Standart ve MLR Metod ile hesaplanan aktivasyon enerjileri de bu sonuçlarla uyum göstermektedir.

Termal analizler sırasında elde edilen verilere göre çok keskin endotermik pikler elde edilmediğinden geçiş metali fosfin komplekslerinin tarama aralığında erime noktası olmadığı Çizelge 4.1'de belirtilen sıcaklık aralıklarında bozunmaların gerçekleştiği sonucuna varıldı. Isınma ile oluşan bozunmalar sonunda kopan grupların ayrılması sonucu tüm komplekslerde ligandın bağlı olduğu metalin son ürün olduğu tespit edildi. Diğer kompleksleri üç ana bozunma basamağı verirken altın kompleksi iki basamakta bozunmuştur. Bu bulgular altın kompleksinin termal reaktivitesinin diğerlerinden farklı olduğunu göstermektedir. Gerçekte de altın kompleksinde bağlanma diğer komplekslerden farklı gerçekleşmiştir. Nikel ve kobalt komplekslerinin  $E_a$ , aktivasyon enerjileri diğerlerinden daha yüksek çıkmıştır (Çizelge 4.2). İlk bozunma sıcaklığı termal kararlılığın bir ölçüsü olarak kabul edildiğinde nikel kompleksinin  $[Ni(dppam)Cl_2]$ , 128 °C'den itibaren bozunmaya

başladığı ve termal kararlılığının  $E_a$ : 89.88 kJ/mol aktivasyon enerjisi değeri ile diğerlerine göre daha yüksek olduğu tesbit edilmiştir. Termal olarak kararlı olan kobalt kompleksini sırasıyla Au, Pd ve Pt komplekslerinin izlediği görülmüştür. Aktivasyon enerjileri incelendiğinde diğer üç kompleksten [Au(dppam)C]I için hesaplanan değer ( $E_a$ : 59.43 kJ/mol), Pt ( $E_a$ : 48.24 kJ/mol) ve Pd ( $E_a$ : 40.83 kJ/mol) komplekslerinin aktivasyon enerjilerinden yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu durum metal-ligand etkileşimi ile açıklanabilir. Geçiş metallerinde d orbitalleri 3d'den 5d'ye doğru genişledikçe metal-ligand direncinin göstergesi olan ligand alan kararlılık enerjisi artar. Bu yüzden periyodik cetvelde nikelden platine doğru gidildikçe termal kararlılıkta meydana gelen azalma ligand alan kararlılık enerjisinden kaynaklanabilir (Yılmaz ve ark., 1996).

Grup içerisinde atom ve iyon yarıçapı daha küçük olan nikelin komplekslerinde metal üzerinde daha fazla elektron bulunması beklenebilir. Çünkü fosfor nikel etkileşmesi daha yakın olmaktadır bundan dolayı geri bağlanma daha etkin olacaktır. Böylelikle kompleks daha kararlı bir yapı gösterir.

**5. SONUÇ VE ÖNERİLER**

Yapılan termal taramalar ve kinetik hesaplamalarda, çalışılan geçiş metali fosfin kompleksleri içerisinde en kararlı yapıyı nikel kompleksinin gösterdiği belirlenmiştir. Nikelden sonraki termal kararlılık sıralaması Co, Au, Pt ve Pd kompleksleri şeklinde gerçekleşmiştir. Standart ve MLR Metot ile hesaplanan aktivasyon enerjileri de bu sonuçlarla uyum göstermektedir. Tüm komplekslerin reaksiyon derecesi,  $n$ , 1 olarak belirlenmiştir. Termal taramalarda tüm kompleksler, son ürün kompleksin metali olacak şekilde termal olarak bozunuma uğramıştır.

Yapılan termal analizler sonucunda dppam ligandının Au(I), Co(II), Ni(II), Pd(II) ve Pt(II) komplekslerinin termal taramalarında 90-130 °C sıcaklık aralığında ilk kopmalar gözlenmiştir. Bu sıcaklıklardan itibaren oluşan kütle kayıplarından ilk kopan grubun bir ya da iki basamakta olmak üzere dppam ligandı olduğu belirlenmiştir. Bu bozunma basamağı aynı zamanda reaksiyon derecesini belirleyen basamaktır. Yaklaşık 400 °C'den sonra Cl'un ayrıldığı gözlenmiştir.

Elde edilen verilerle yapılan hesaplamalar sonunda  $[\text{Ni}(\text{dppam})\text{Cl}_2]$ , kompleksi için hesaplanan  $\Delta H$  değeri, 693 J/g iken  $[\text{Co}(\text{dppam})\text{Cl}_2]$ 'ye ait entalpi değişimi 674 J/g olarak hesaplanmıştır. Au, Pd ve Pt komplekslerinin entalpi değişimleri de sırasıyla 666, 648 ve 621 J/g olarak bulunmuştur.

Fosfinlerin oldukça geniş kullanım alanı olmasına rağmen fosfinler ve metal kompleksleri ile ilgili kinetik hesaplamalar pek yaygın değildir. Bu çalışmada yapılmış olan hesaplamaların belirli amaçla bir yapı oluşturulmasında yarar sağlayacağı düşünülmektedir. Bu tez çalışmasında sentezlenen komplekslerin termal kararlılıklarının belirlenmesi geçiş metali fosfin komplekslerinin antimikrobiyal etkinliklerinin kanıtlanmış olmasından dolayı önemlidir. Elde edilen verilerin, bu komplekslerin canlı ortamında antimikrobiyal veya antitümoral aktivitelerinin incelenmesine ve kullanımına, ayrıca, tekstil boyalarında veya kimyasallarında, ter kokusunu ve mantarı önleyici olarak, duvar boyalarında da küflenmeyi önleyici olarak kullanılması gibi uygulamaya yönelik olan ve araştırılabilecek diğer konulara ışık tutması beklenmektedir.

## KAYNAKLAR

- ANONYMOUS, 2006. Phyris Diamond TG/DTA 6200 simultaneous thermal analysis apparatus technical data sheet, 221-268.
- BABACAN M., 1983. Klinikte Antimikrobikler, Atatürk Üniversitesi Yayınları No: 624, Erzurum, 1-21.
- BALABANOVICH A. I., 2004. Thermal decomposition study of 1,4-diisobutyl-2,3,5,6-tetrahydroxy-1,4-diphosphorinane 1,4-dioxide. *Thermochimica Acta*, 419, 31-37.
- BARATTA, W., HERDTWECK, E., 2005. 2-(aminomethyl)pyridine-phosphine ruthenium(II) complexes: novel highly active transfer hydrogenation catalysts. *Organometallics*, 24(7), 1660-1669.
- BARBIERI, R.S., ROCHA, J.C., DASILVA, E.G., 1994. Thermal analysis of coordination compounds. I: Thermodecomposition of nickel(II) triphenylphosphine complexes with halides, nitrate, and thiocyanate. *Thermochimica Acta* 235(2), 285-289.
- BENITEZ, V. G., ORTEGA, S. H., TOSCANO, R. A., MORALES, D. M., 2007. Synthesis, characterization and catalytic evaluation in the Heck coupling reactions of S–P–S pincer complexes of the type  $[Pd\{PhP(C_6H_4-2-S)_2\}(PAr_3)]$ , *Inorganica Chimica Acta*, 360(6), 2128-2138.
- BHADESHIA, H. K. D. H., 2002. Thermal Analysis Techniques, <http://www.msm.cam.ac.uk/phase-trans/2002/Thermal1.pdf>. University of Cambridge, Materials Science & Metallurgy.
- BLAINE, R.L., HAHN, B.K., 1998. Obtaining kinetic parameters by modulated temperature thermogravimetry. *Journal of Thermal Analysis*, 54, 695-704.
- BOKOVA, M.N., DECARNE, C., ABİ-AAD, E., PRYAKHIN, A.N., LUNIN, V.V., ABOUKA, A., 2005. Kinetics of catalytic carbon black oxidation. *Thermochimica Acta*, 428, 165–171.
- BUDRUGEAC, P., HOMENTCOVSCHI, D., SEGAL, E., 2001. Critical Analysis of the Isoconversional Methods for Evaluating the Activation Energy: I. Theoretical background. *Journal of Chemical Society*, 63(2), 457-463.



- CARDWELL, R.D., LUNER P, 1976. Thermogravimetric analysis of pulps part II: Kinetics for dynamic thermogravimetric analysis. *Wood Science and Technology*, 10(3), 183-198.
- DAGANI R., 2002. The Bio Side of Organometallics, 80(37), 23-29.
- DAVIES D.L., HEALEY F.I., HOWARTH J., RUSSELL D.R., SHERRY L. J. S., 1989. Synthesis and reactivity of aminomethyldiphenylphosphine complexes of molybdenum. Crystal structure of *cis*-[Mo(CO)<sub>4</sub>(Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>NHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me-*p*)<sub>2</sub>]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 376, C31-C34.
- DHAR M.L., SINGH O., 1991. Kinetics and thermal decomposition of La(III) and Yb(III) complexes with ortho-vanillin oxime [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 37, 499-506.
- DOLLIMORE, D., 1978. The use of complementary data in the application of thermal analysis techniques. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 13(3), 455-466.
- DE WOLF, E., VAN KOTEN, G., DEELMAN, B., 1999. Review on fluororous phosphanes in catalysis. *Journal of Chemical Society*, 28,37.
- EDELMANN M, GEDAN-SMOLKAAI, M., HEINRICH, G., LEHMANN, D., 2006. Thermokinetic analysis of two-step curing reactions in melt. *Thermochimica Acta*, 452(1), 59-64.
- ELDER, J.P., 1985. The general applicability of the Kissinger equation in thermal analysis. *Journal of Thermal analysis and Calorimetry*, 30(3), 657-669.
- FAWCETT, J., KEMMIT, R.D.W. , RUSSEL, D.R., SERİNDAG, O.S., 1995. Zerovalent palladium and platinum complexes of aminomethylphosphines. Crystal structure of the palladium(0) dibenzylideneacetone complexes [Pd(PhCH=CHCOCH=CHPh){((C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NMe}]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 486, 171-176.
- FAWCETT, J., HOYE, P.A.T., RAYMOND, KEMMIT, D.W., LAW, D.J., RUSSEL, D.R., 1993. Synthesis of bis(phosphinomethyl)amines via bis(hydroxymethyl)phosphonium salts. Isolation of 9,9-bis(hydroxymethyl)-9-phosphoniabicyclo[3.3.1] nonane hydrogensulfate and chloride salts and [(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>-NCHMePh. *Journal of Chemical Society*, 2563-2568.

- FAJNOR, V. S., JESENÁK, K., 1996. Differential thermal analysis of montmorillonite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 46(2), 489-493.
- FLYNN, J. H., WALL, L. A., 1966. A Quick, Direct Method for the Determination of Activation Energy from Thermogravimetric Data. *Polymer Letters*, 4, 323-328.
- FOX, D.M., GILMAN, J.W., DE LONG, H.C., TRULOVE, P.C., 2005. TGA decomposition kinetics of 1-butyl-2,3-dimethylimidazolium tetrafluoroborate and the thermal effects of contaminants. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 37(9), 900-905.
- JEREZ, A., 1983. Modification to the Freeman and Carroll method for the analysis of the kinetics of non-isothermal processes. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 26(2), 315-318.
- KARLSSON, M., ANDERSSON, C., HJORTKJAER, J., 2001. Hydroformylation of propene and 1-hexene catalysed by a  $\alpha$ -zirconium phosphate supported rhodium-phosphine complex. *Journal of Molecular Catalysis*, 166(2), 337-343.
- KELES, M., AYDIN, Z., SERINDAG, O., 2007. Synthesis of palladium complexes with bis(diphenylphosphinomethyl)amino ligands: A catalyst for the Heck reaction of aryl halide with methyl acrylate. *Journal of Organometallic Chemistry*, 692, 1951–1955.
- KOSTAS, I. D., STEELE, B.R., TERZIS, A., AMOSOVA, S. V., 2003. A palladium complex with a new hemilabile amino- and sulfur-containing phosphinite ligand as an efficient catalyst for the Heck reaction of aryl bromides with styrene. The effect of the amino group. *Tetrahedron*, 59(19), 3467-3473.
- KOSTAS, I. D., TOLIS, E. I., VALLIANATOU, K. A., ANDREADAKI, F. J., 2006. A new rhodium complex with a nitrogen-containing bis(phosphine oxide) ligand as an efficient catalyst for the hydroformylation of styrene. *Applied Organometallic Chemistry*, 20, 335-337.

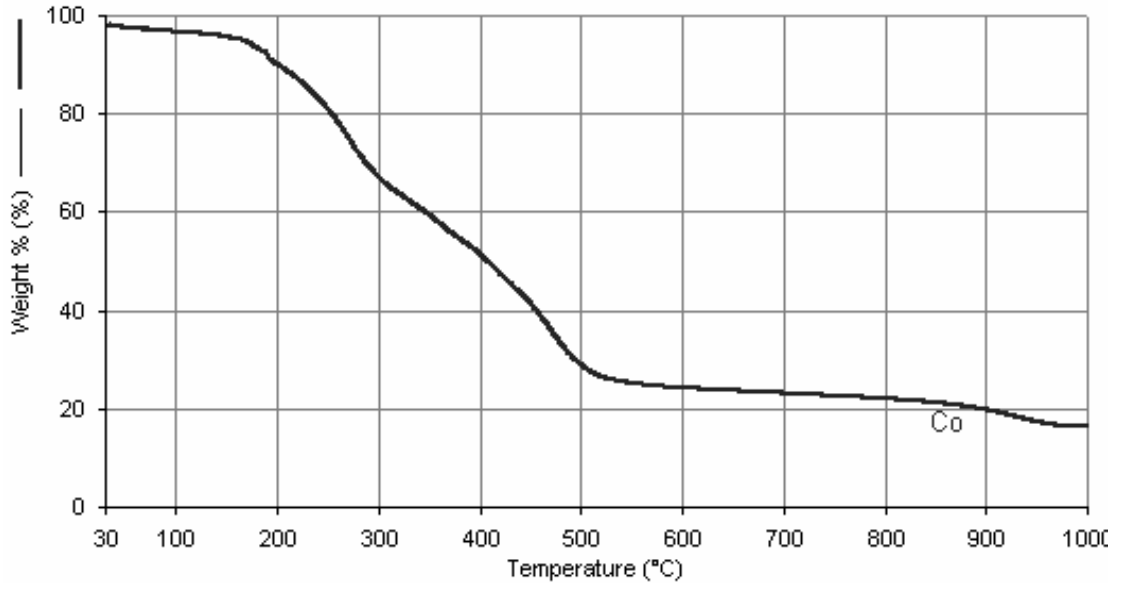
- KREITER, R., FIRET, J.J., RUTS, M.J.J., LUTZ, M., SPEK, A.L., GEBBINK, J.M.K., VAN KOTEN, G., 2006. Synthesis, coordination chemistry, and metal complex reactivity of (dimethylamino)methyl-substituted triarylphosphanes; X-ray study on  $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3\text{-nAr})]$  (Ar = 1- $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2\text{NMe}_2)_{2-3,5}$ , n=1, 3; Ar=1- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{NMe}_2)_4$ , n = 3). *Journal of Organometallic Chemistry* 691, 422–432.
- MAMLEEV, V., BOURBIGOT, S., LE BRAS, M., YVON, J., LEFEBVRE, J., 2006. Model-free method for evaluation of activation energies in modulated thermogravimetry and analysis of cellulose decomposition. *Chemical Engineering Science* 61, 1276–1292.
- MANAV, N., MISHRA, A.K., KAUSHIK, N.K., 2004. Triphenyl phosphine adducts of platinum(IV) and palladium(II) dithiocarbamates complexes: a spectral and in vitro study. *Spectrochimica Acta*, 60, 3087–3092.
- OESPER, R.E., 1931. "The Scientific Career of Henry Louis Le Chatelier". *Journal of Chemical Education*, 8, 451.
- OZAWA, T., SUNOSE, T., KANEKO, T., 1996. Historical review on research of kinetics in thermal analysis and thermal endurance of electrical insulating materials, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 47(4), 1105-1120.
- OZAWA, T., 2000. Thermal analysis, review and prospect. *Thermochimica Acta*, 355, 35-42.
- PERKIN ELMER, 2007. Technical Data Sheet. <http://las.perkinelmer.com/Catalog/default.htm.CategoryID=Thermal+Analysis>.
- POURMORTAZAVI, S.M. FATHOLLAHI, M. HAJIMIRSADEGHI, S.S., HOSEINI S.G., 2006. Thermal behavior of aluminum powder and potassium perchlorate mixtures by DTA and TG, *Journal of Thermochimica Acta*, 443, 129-131.
- RODUIT, B., BERGEAT, CH., BERGER, B., FOLLY, P., ALONSO, B., AEBISCHER, J.N., 2005. The prediction of thermal stability of self-reactive chemicals: from milligrams to tons. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 80(1), 91-102.

- SCOTT, C. E. and MASTILN, S. H., 1976. Thermal decomposition and isomerization of platinum(II) phosphine dihalide complexes. *Thermochemica Acta*, 14(2), 141-150.
- SERINDAG, O., KEMMIT, R. D. W., FAWCETT, J., RUSSEL D. R., 1995. Synthesis of sulphonated aminomethylphosphine and some nickel(II), palladium(II) and rhodium(I) complexes. Crystal structure of  $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{SO}_3]$ . *Transition Metal Chemistry*, 20, 548-551.
- SERINDAG O, 1993. "The synthesis of aminobis(methylphosphynes) and their transition metal complexes", Phd Thesis, Department of Chemistry, University of Leicester.
- SERINDAG, O., KEMMIT, R. D. W., FAWCETT, J., RUSSEL D. R., 1999. Preparation and reaction of platinum(II) complexes of n, n-bis(dicyclohexylphosphinomethyl)aminomethane. Crystal structures of  $(\text{Cy}_2\text{PCH}_2)_2\text{NMe}$  (Cy = cyclohexyl) and  $\text{PtX}_2(\text{Cy}_2\text{PCH}_2)_2\text{NMe}$ , (X = Cl and I). *Transition Metal Chemistry*, 24(4), 486-491.
- SHRIVER, D.F., ATKINS, P.W., 1999. *Anorganik Kimya*, 3. baskı, Bilim Yayıncılık, Ankara, 639s.
- SKOOG, D.A., HOLLER, F.J., NIEMAN, T.A., 1998. *Enstrumantal Analiz İlkeleri*, Özkan Matbaacılık, Ankara, 850s.
- SOYKAN, C., ILTER, Z., 2001. Alkil metakrilatların glisidilmetakrilat ile kopolimerlerinin sentezi ve karakterizasyonu. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 17 (1-2), 103-110.
- STARINK, M.J., 2007. Activation energy determination for linear heating experiments: deviations due to the low temperature end of the temperature integral. *Journal of Materials Science*, 42, 483-489.
- URUS, S., 2004. "The Bazı Metal-Fosfin Komplekslerinin Sentezi ve Antimikrobiyal Aktivitelerinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Çukurova Üniversitesi.
- URUS, S., SERINDAG, O., DIĞRAK, M., 2005. Synthesis, characterization, and antimicrobial activities of Cu(I), Ag(I), Au(I), and Co(II) complexes with  $[\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2]$ . *Heteroatom Chemistry* 16(6), 484-491.

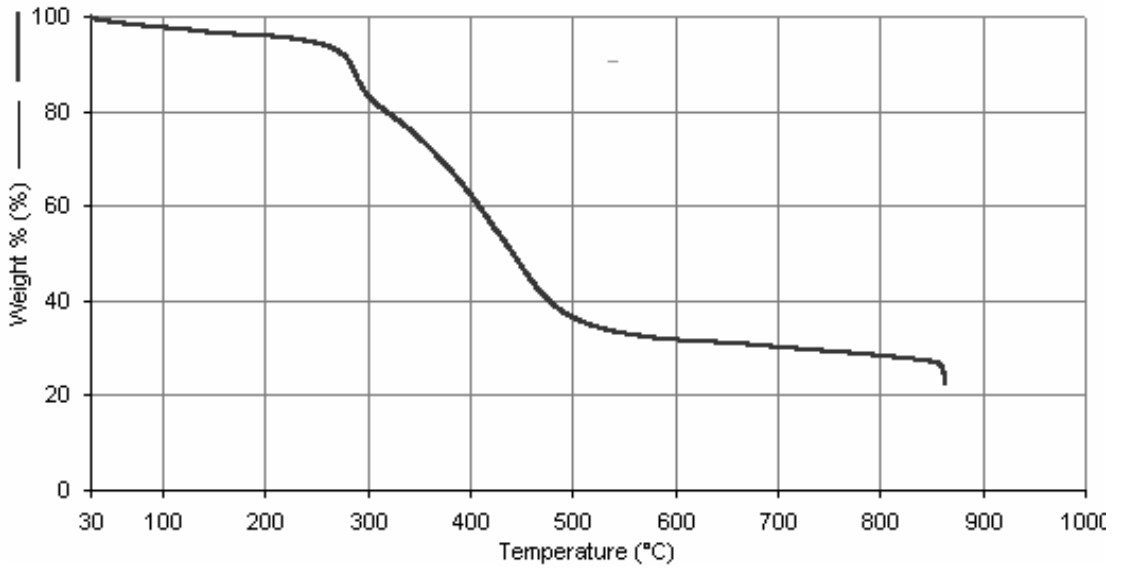
- WEI, X. DUB, D. CHEN, Z.CHEN, 2006. Thermal analysis study of 5,10,15,20-tetrakis (methoxyphenyl) porphyrins and their nickel complexes. *Thermochimica Acta*, 440, 181–187.
- YILMAZ, V. T. ICBUDAK, H., 1996. Thermal decomposition characteristics of ammonium hexachlorometallate (IV) complex salts of platinum metals. *Thermochimica Acta*, 276, 115–122.
- YILMAZ, V.T., SÜLÜ, M., YAZICILAR, T.K., 2001. Decomposition of rhodium and iridium complexes of tripodal phosphine derivatives studied by thermal analysis. *Thermochimica Acta*, 366, 71-78.
- ZHANG, Y., VYAZOVKIN, S., 2005. Curing of diglycidyl ether of 4,4-bisphenol P with nitro derivatives of amine compounds. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 206(18), 1840 – 1846.

## ÖZGEÇMİŞ

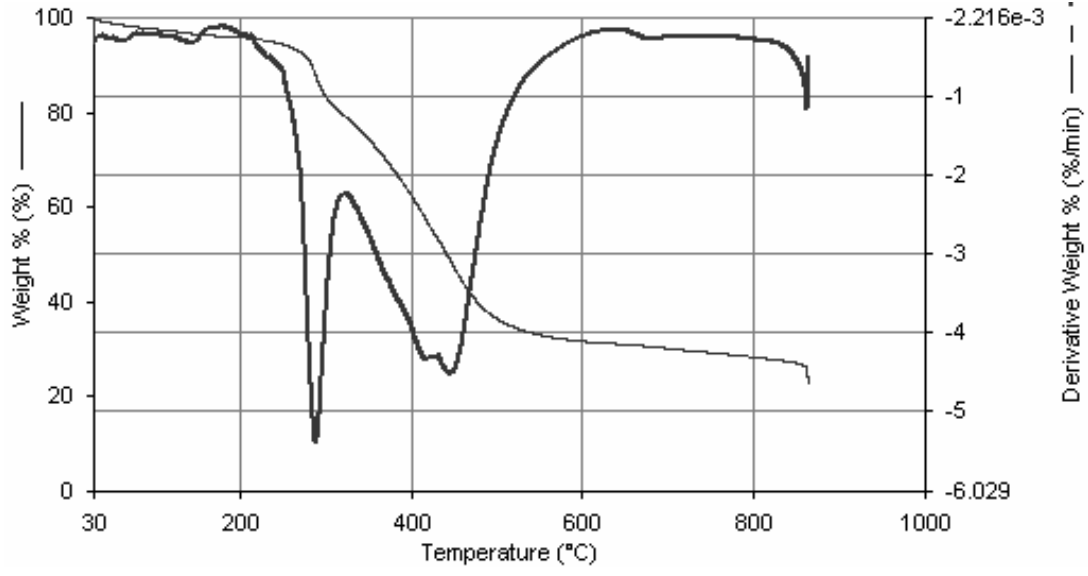
1974 yılında Niğde ili Bor İlçesi'nde doğdum. 1981-1986 yılları arasında İzmir Kocatepe İlkokulu'nda ilköğrenimimi, 1986-1989 yılları arasında Eşref Paşa Ortaokulu'nda orta öğrenimimi tamamladım. 1992 yılında Karataş Lisesi'nden mezun olduktan sonra aynı yıl içerisinde Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde Lisans eğitimime başladım. İngilizce eğitim veren fakülteden 1996 yılında mezun oldum. 1996-2000 yılları arasında İzmir Boyasan Boya ve Vernik Sanayi'nde üretim sorumlusu, 2000-2004 yılları arasında ise Adana Gizir Boya'da işletme mühendisi olarak çalıştım. 2005 yılında Çukurova Üniversitesi Fen-Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans çalışmama başladım.



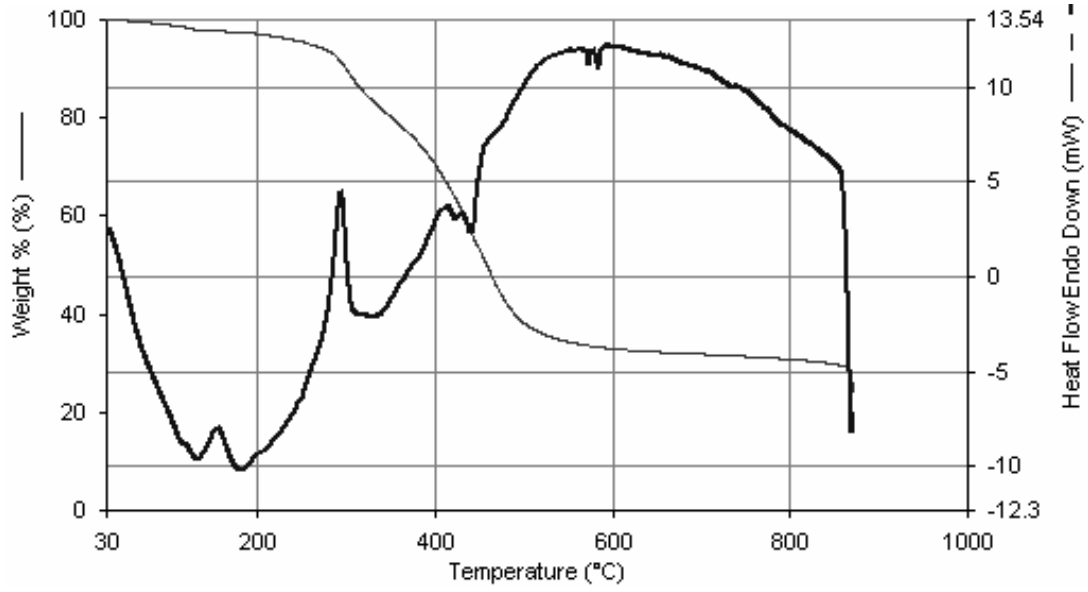
**Ek.Şekil 1.** [Co(dppam)Cl<sub>2</sub>] kompleksi 10 °C/dk ısıtma hızında TG eğrisi



**Ek.Şekil 2.** [Co(dppam)Cl<sub>2</sub>] kompleksi 15 °C/dk ısıtma hızında TG eğrisi

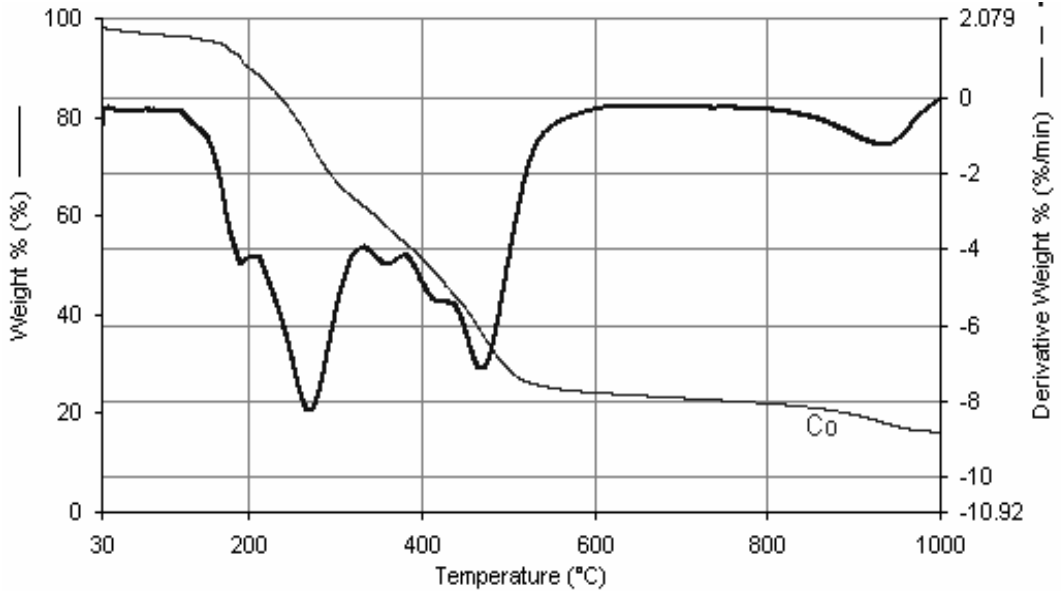


**Ek.Şekil 3.** [Co(dppam)Cl<sub>2</sub>] kompleksi 15 °C/dk ısınma hızında TG/DTG eğrisi

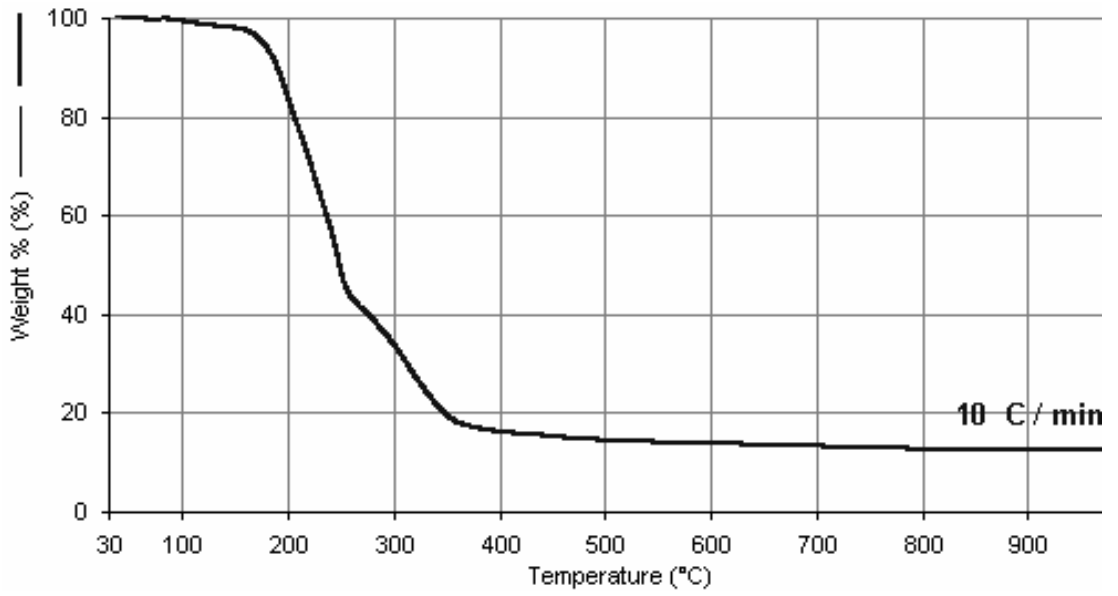


**Ek.Şekil 4.** [Co(dppam)Cl<sub>2</sub>] kompleksi 20 °C/dk ısınma hızında TG/DTG eğrisi

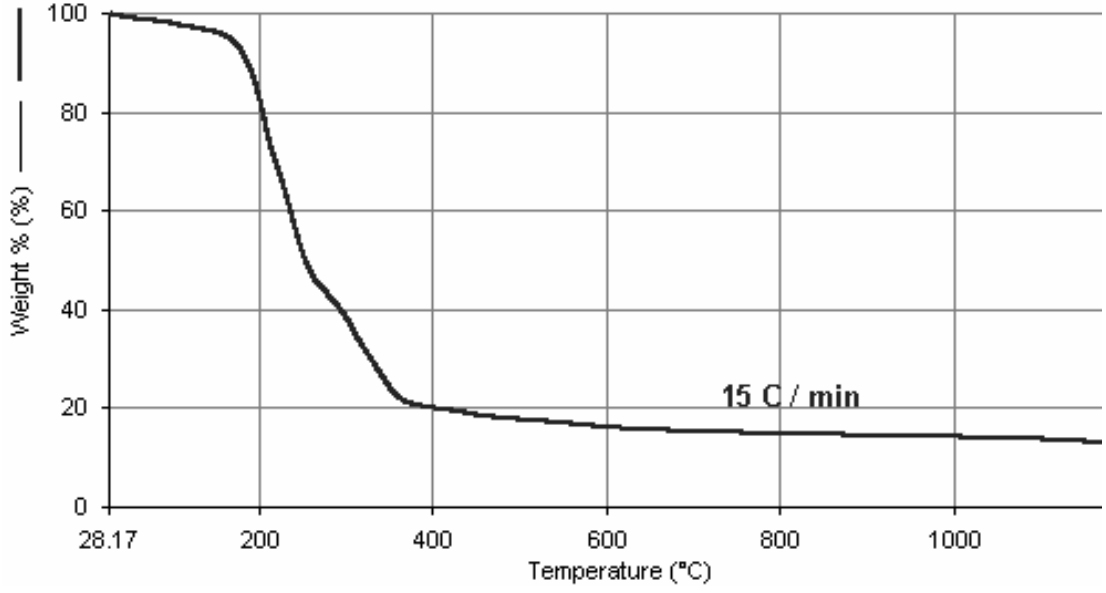




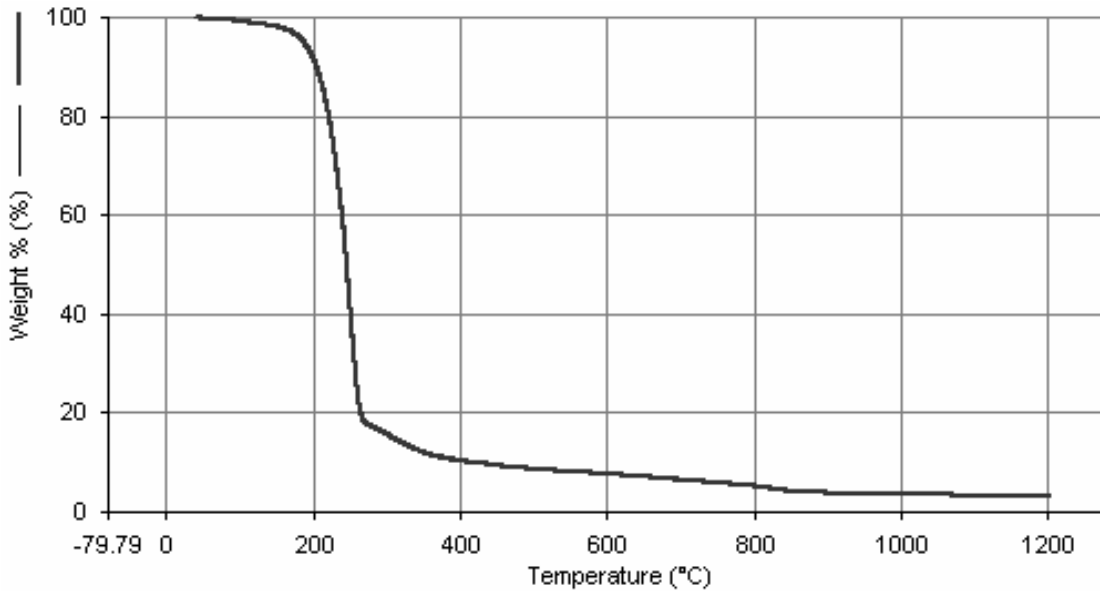
**Ek.Şekil 5.** [Co(dppam)Cl<sub>2</sub>] kompleksi 25 °C/dk ısıtma hızında TG/DTG eğrisi



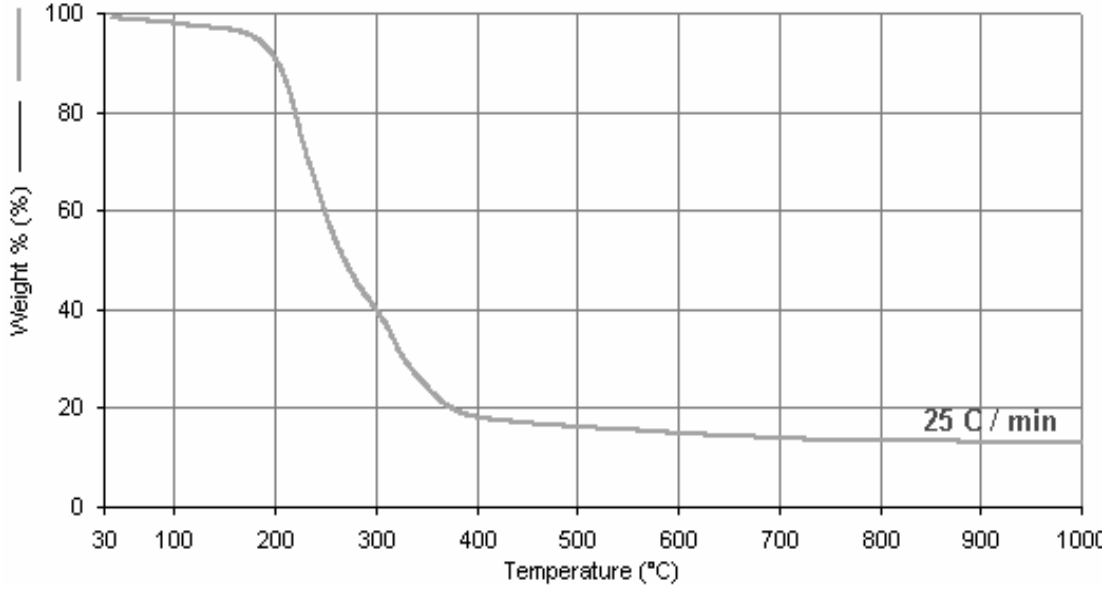
**Ek.Şekil 6.** [Au(dppam)Cl] kompleksi 10 °C/dk ısıtma hızında TG eğrisi



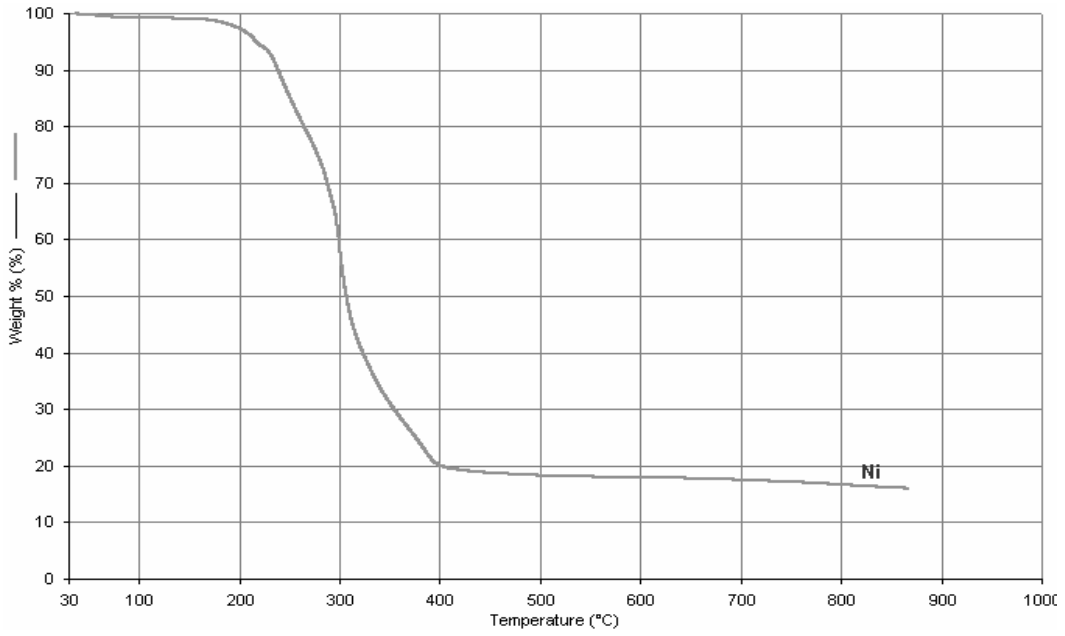
**Ek.Şekil 7.** [Au(dppam)Cl] kompleksi 15 °C/dk ısınma hızında TG eğrisi



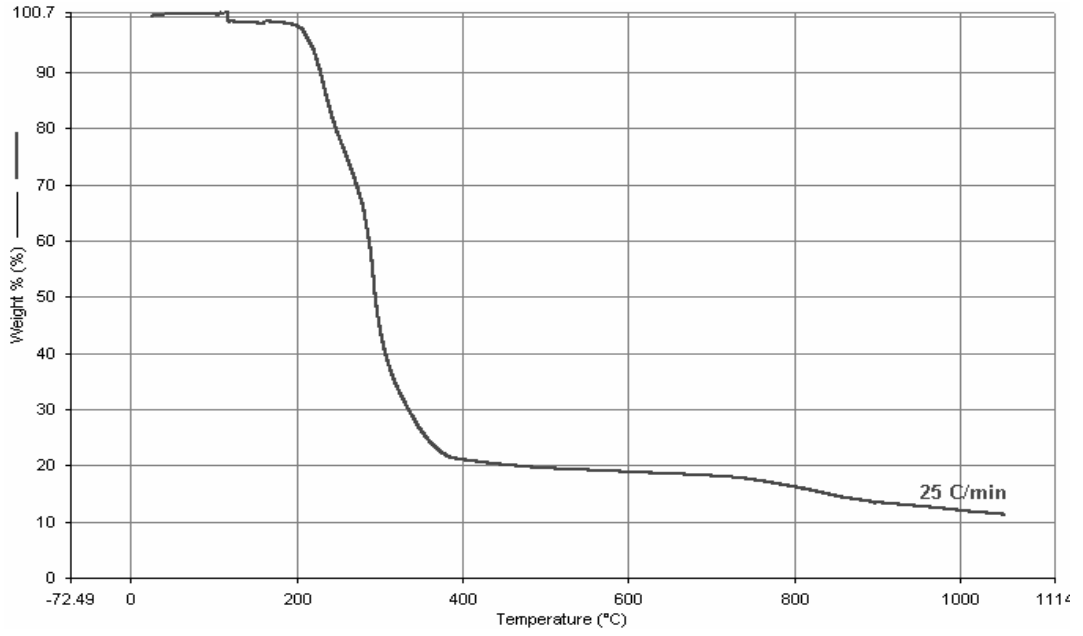
**Ek.Şekil 8.** [Au(dppam)Cl] kompleksi 20 °C/dk ısınma hızında TG eğrisi



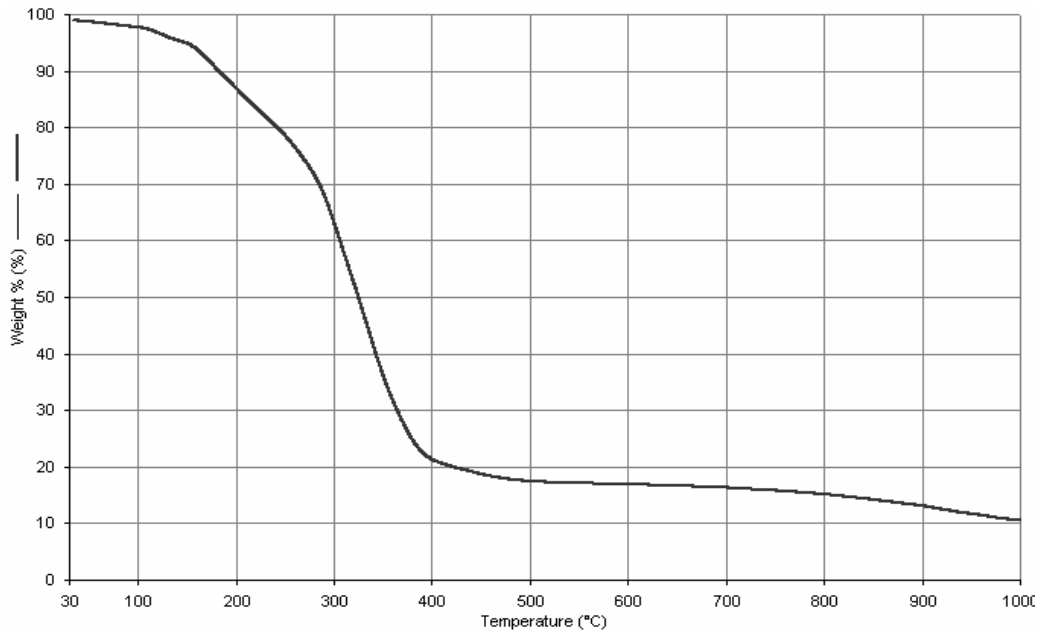
**Ek.Şekil 9.** [Au(dppam)Cl] kompleksi 25 °C/dk ısınma hızında TG eğrisi



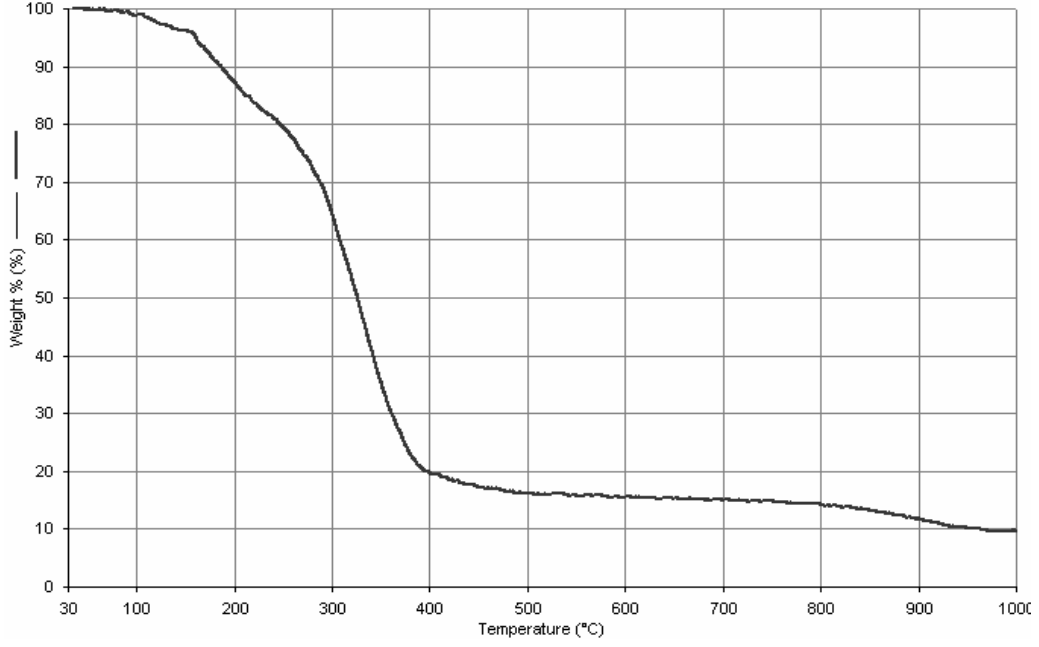
**Ek.Şekil 10.** [Ni(dppam)Cl<sub>2</sub>] kompleksi 20 °C/dk ısınma hızında TG eğrisi



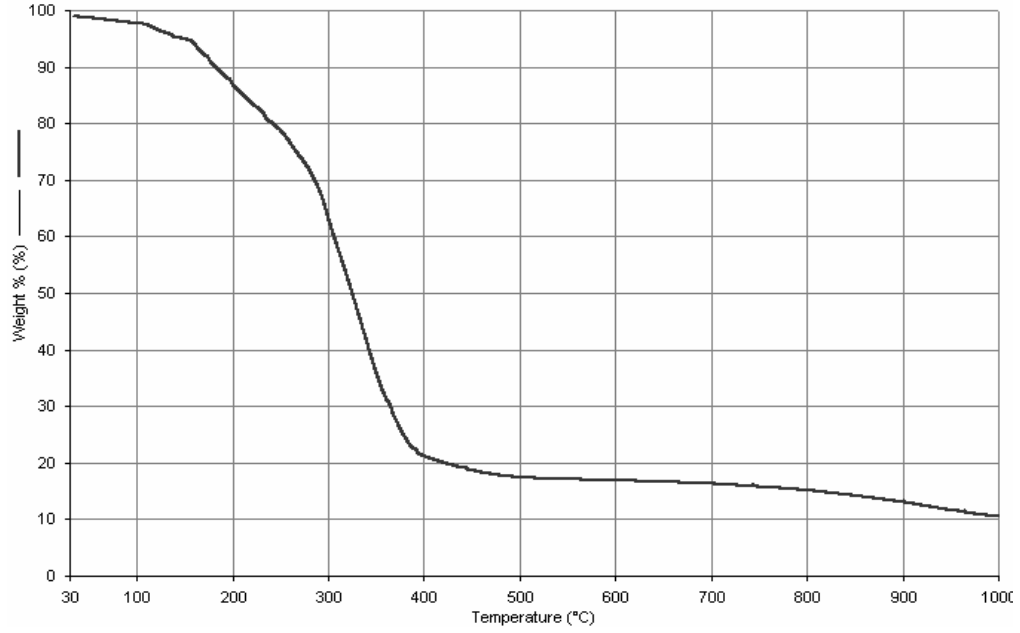
**Ek.Şekil 11.** [Ni(dppam)Cl<sub>2</sub>] kompleksi 25 °C/dk ısınma hızında TG eğrisi



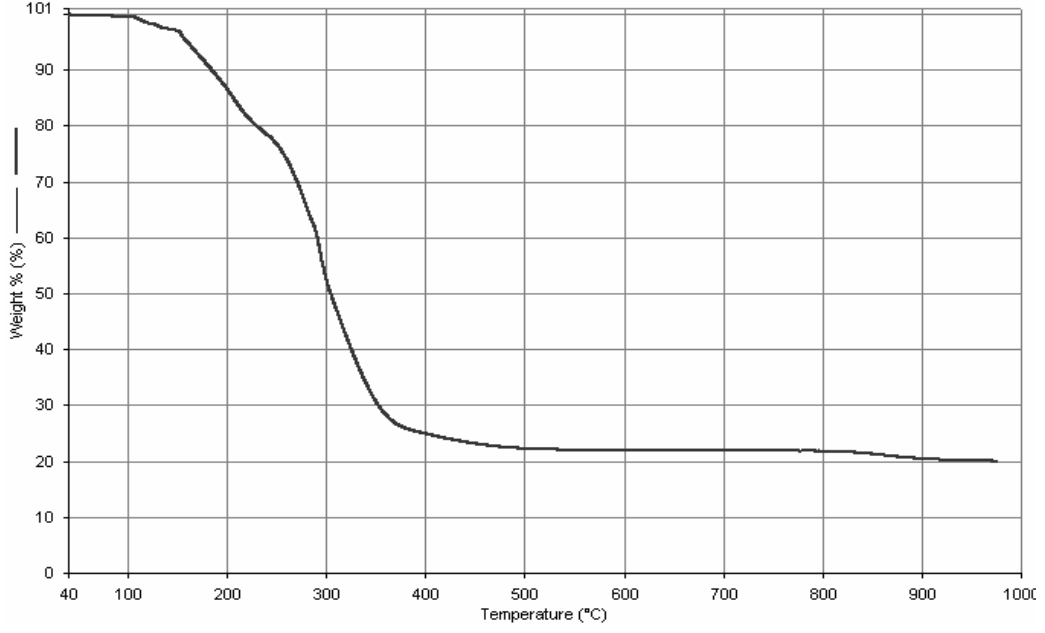
**Ek.Şekil 12.** [Pd(dppam)Cl<sub>2</sub>] kompleksi 10 °C/dk ısınma hızında TG eğrisi



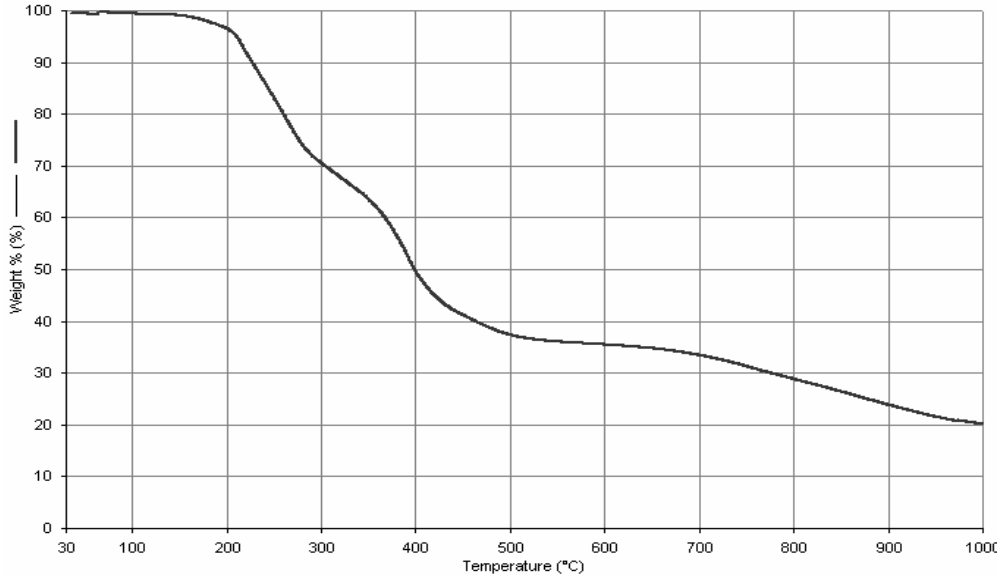
**Ek.Şekil 13.** [Pd(dppam)Cl<sub>2</sub>] kompleksi 15 °C/dk ısınma hızında TG eğrisi



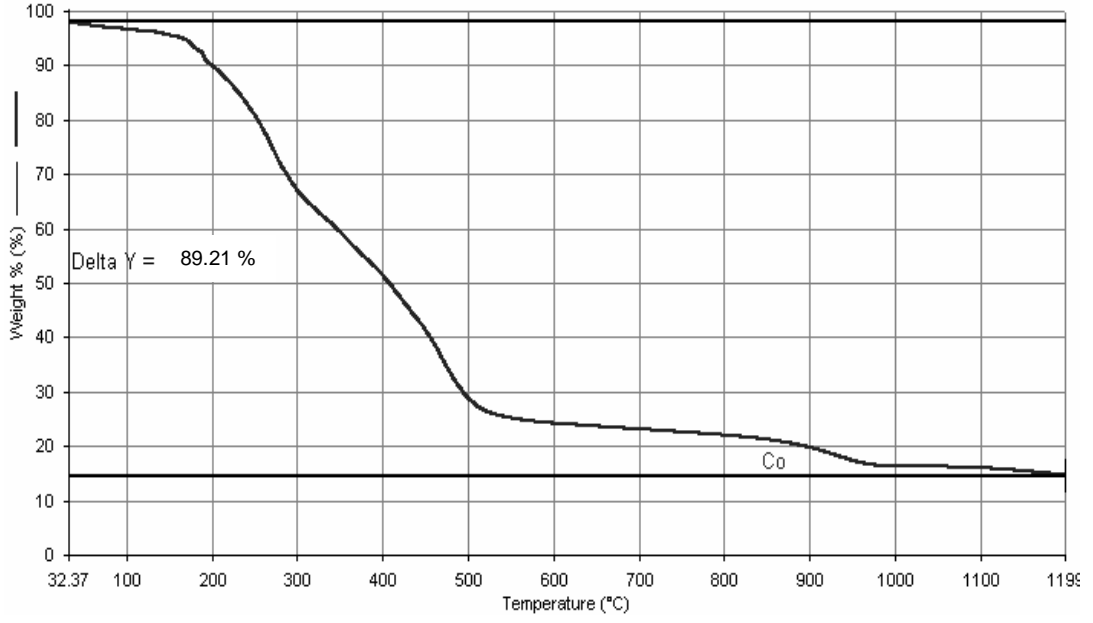
**Ek.Şekil 14.** [Pd(dppam)Cl<sub>2</sub>] kompleksi 20 °C/dk ısınma hızında TG eğrisi



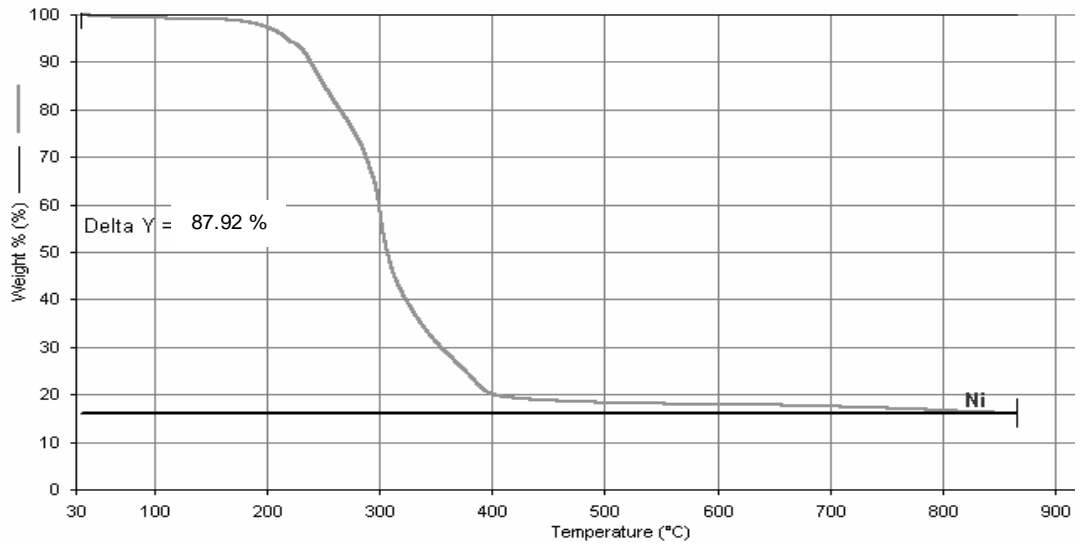
**Ek.Şekil 15.** [Pt(dppam)Cl<sub>2</sub>] kompleksi 10 °C/dk ısınma hızında TG eğrisi



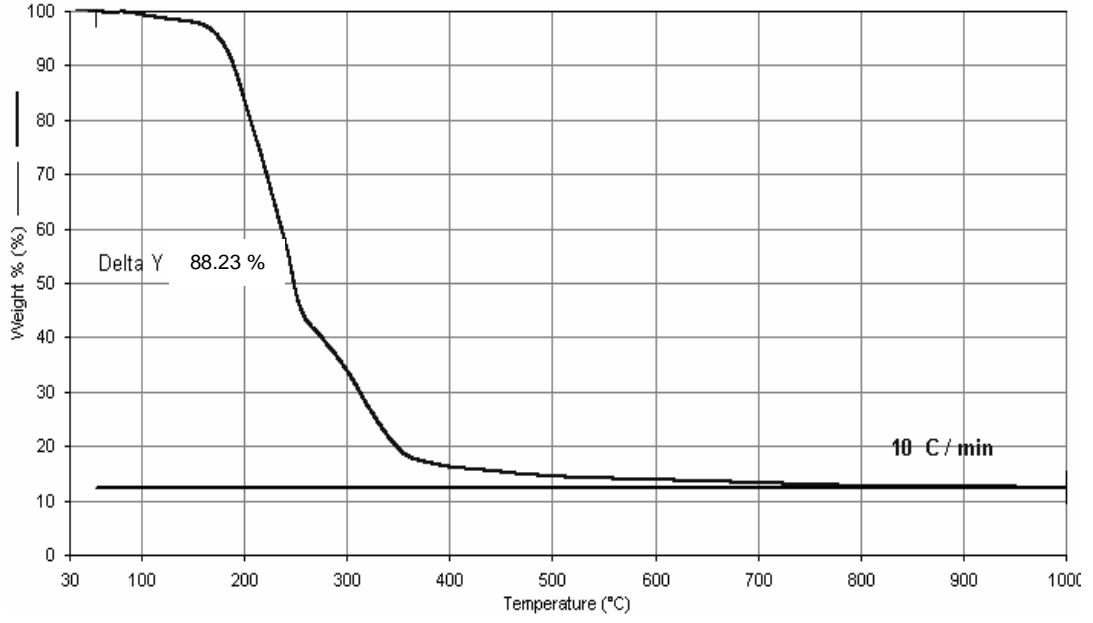
**Ek.Şekil 16.** [Pt(dppam)Cl<sub>2</sub>] kompleksi 25 °C/dk ısınma hızında TG eğrisi



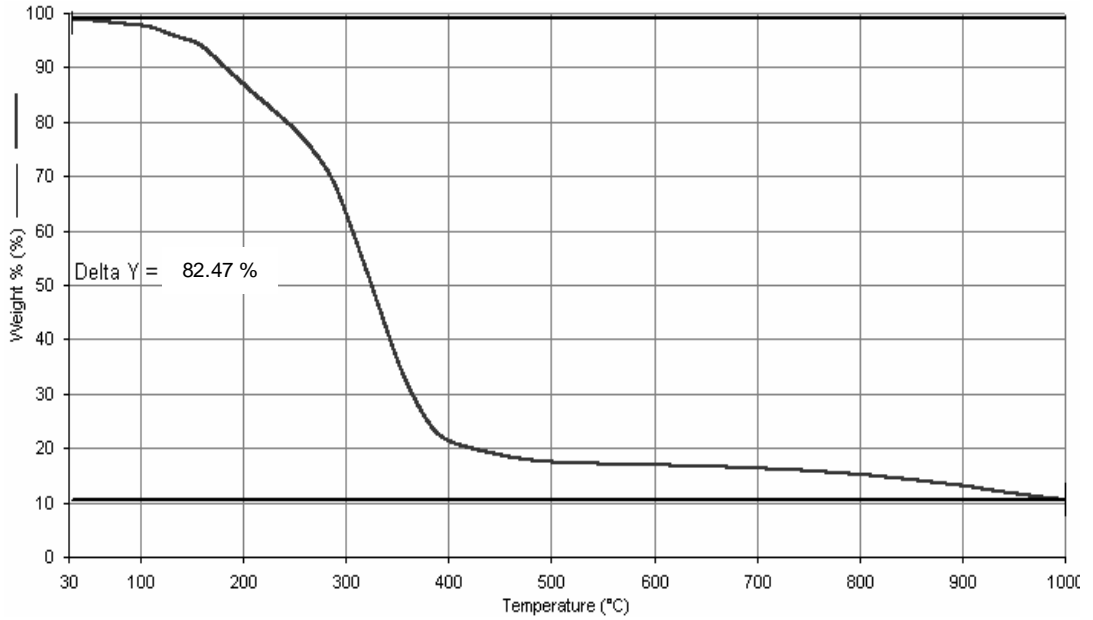
**Ek.Şekil 17.** Co(dppam)Cl<sub>2</sub> kompleksi 10 °C/dk ısınma hızında % kütle kaybı



**Ek.Şekil 18.** Ni(dppam)Cl<sub>2</sub> kompleksi 20 °C/dk ısınma hızında % kütle kaybı

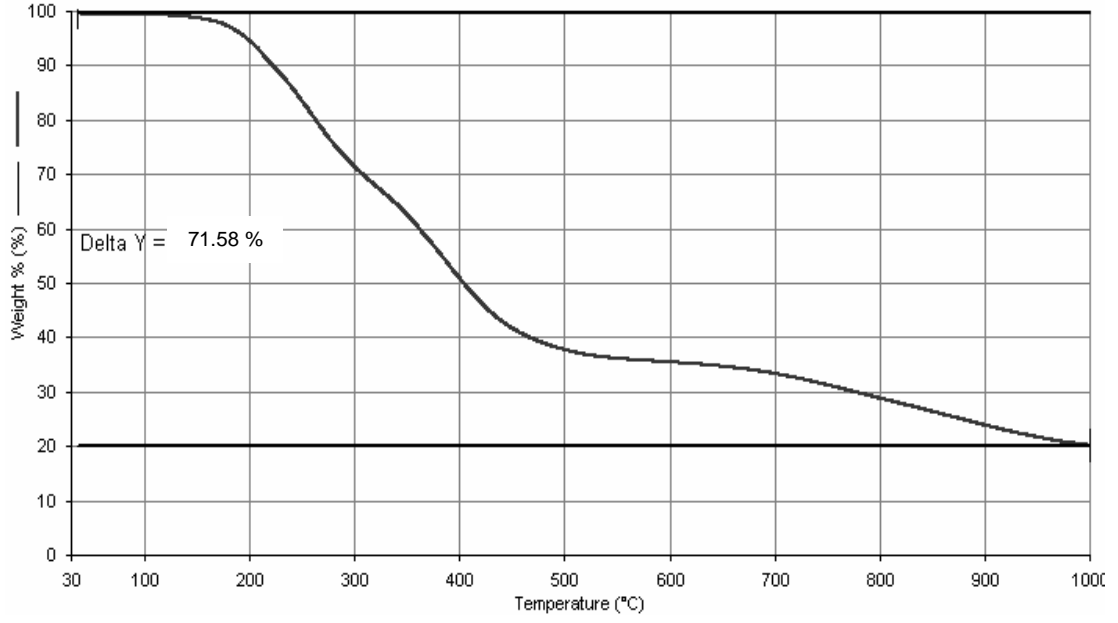


**Ek.Şekil 19.** Ni(dppam)Cl<sub>2</sub> kompleksi 10 °C/dk ısınma hızında % kütle kaybı

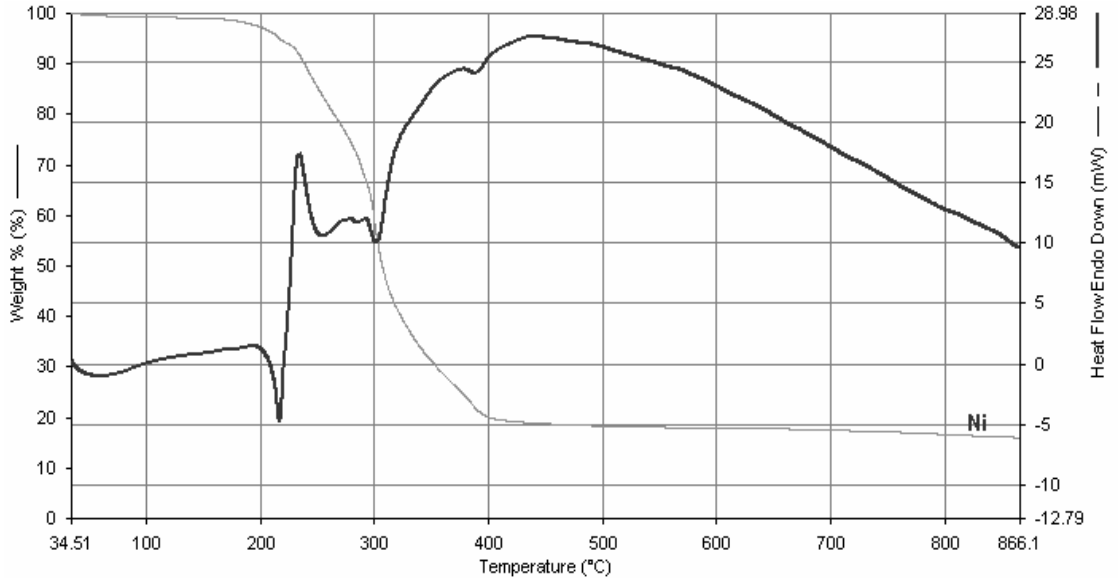


**Ek.Şekil 20.** Pd(dppam)Cl<sub>2</sub> kompleksi 10 °C/dk ısınma hızında % kütle kaybı

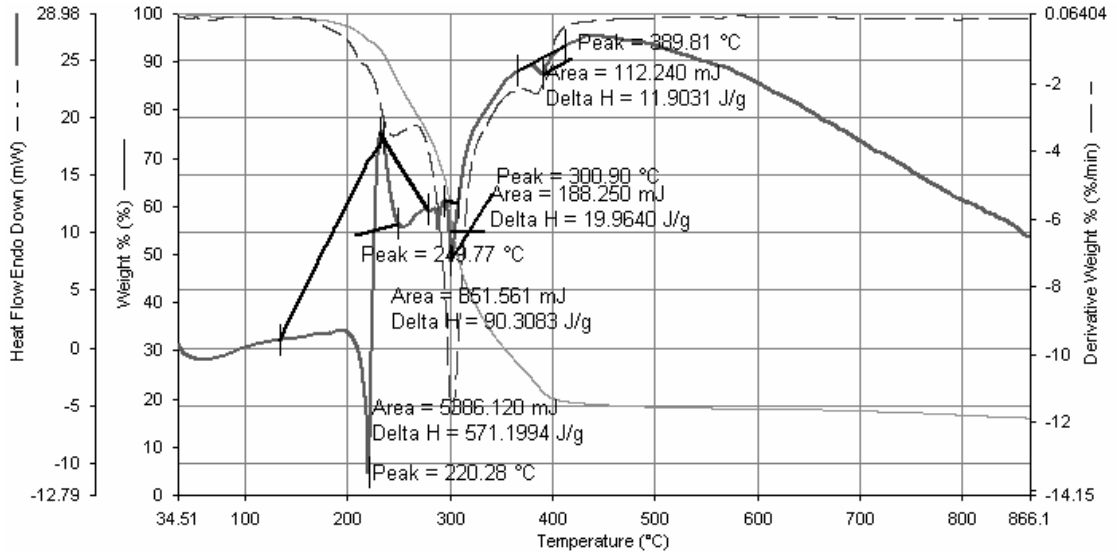




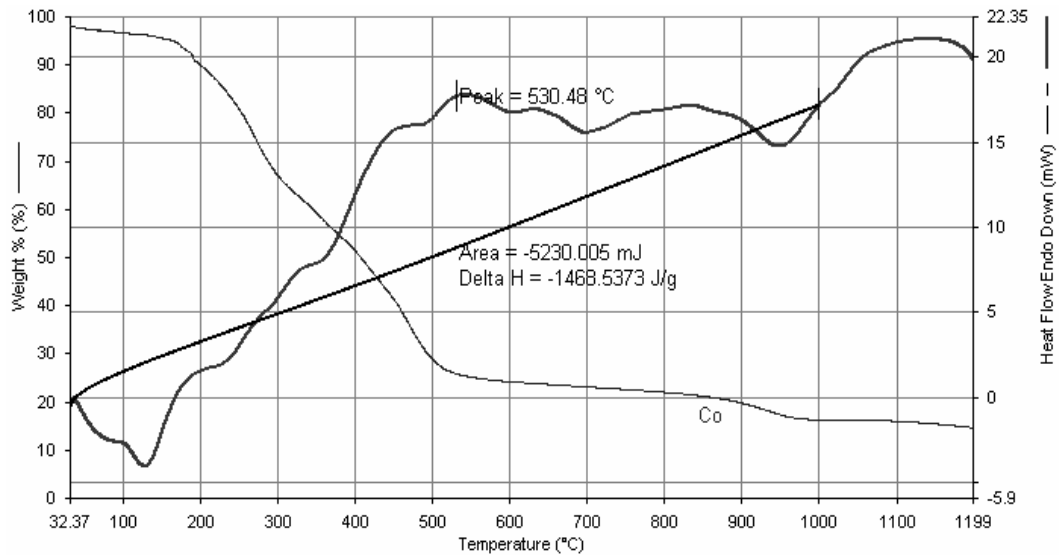
**Ek.Şekil 21.** Pt(dppam)Cl<sub>2</sub> kompleksi 10 °C/dk ısınma hızında % kütle kaybı



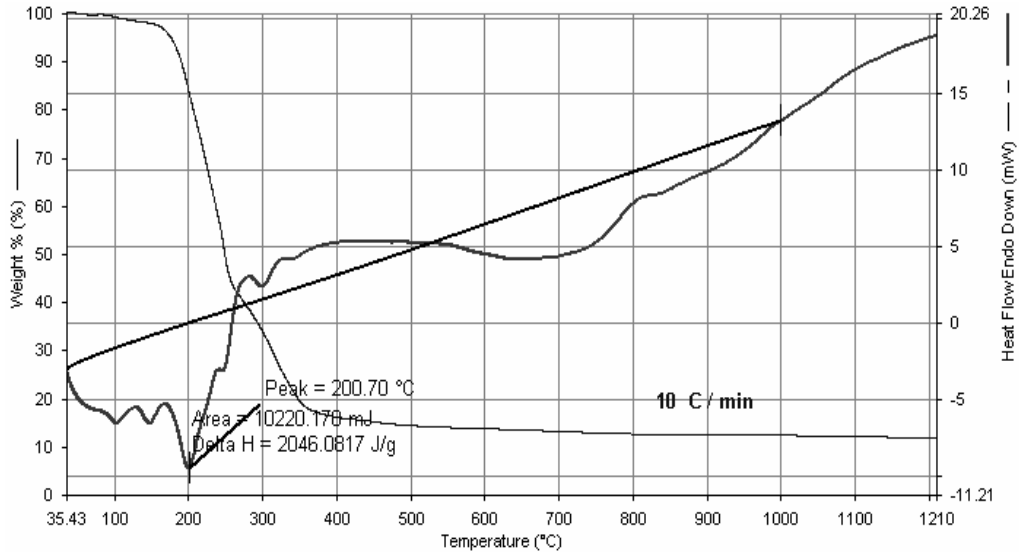
**Ek.Şekil 22.** Ni(dppam)Cl<sub>2</sub> kompleksi 10 °C/dk ısınma hızında TG/DTA eğrisi



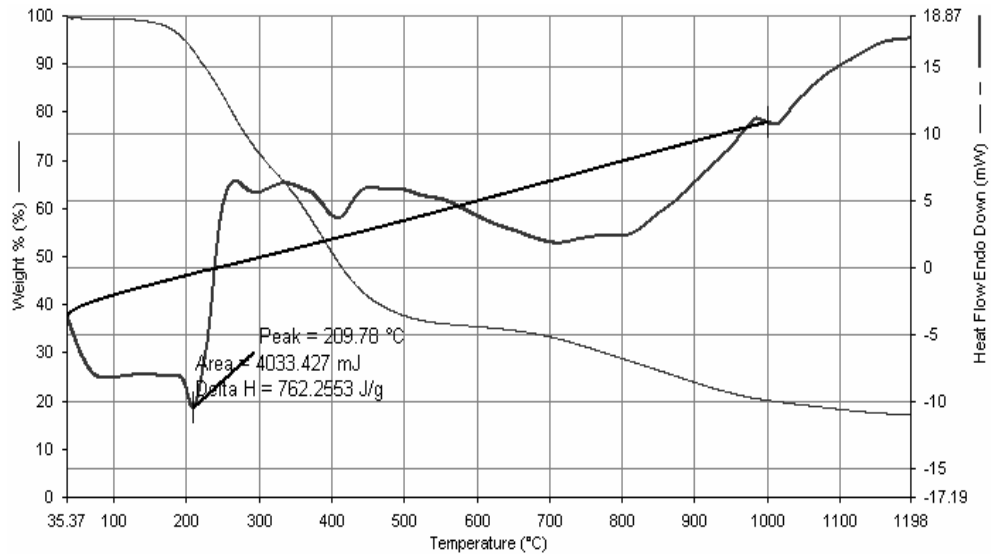
**Ek.Şekil 23.** Ni(dppam)Cl<sub>2</sub> kompleksinde her bir bozunma basamağı için pik alanından entalpi hesaplaması



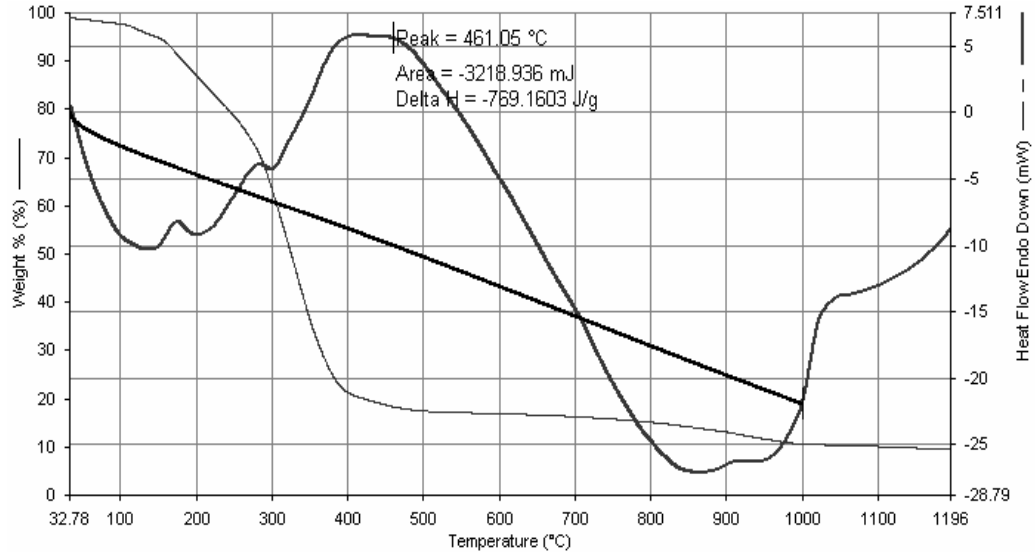
**Ek.Şekil 24.** Co(dppam)Cl<sub>2</sub> kompleksi pik alanından entalpi hesaplaması



**Ek.Şekil 25.** Au(dppam)Cl kompleksi pik alanından entalpi hesaplaması



**Ek.Şekil 26.** Pt(dppam)Cl<sub>2</sub> kompleksi pik alanından entalpi hesaplaması



**Ek.Şekil 27.** Pd(dppam)Cl<sub>2</sub> kompleksi pik alanından entalpi hesaplaması