



**T.C.
DÜZCE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KOMPARTİMENTAL SCHİFF BAZLARININ BAKIR KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZİ, BUNLARIN LANTAN(III), NEODİMYUM(III) VE
GADOLİNYUM(III) İYONLARI İLE KOMPLEKS VERME YATKINLIĞI VE
YAPILARININ KARAKTERİZASYONU**

ELİF AYDINLI

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
Prof. Dr. SEFA DURMUŞ**

DÜZCE, 2017

T.C.
DÜZCE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KOMPARTİMENTAL SCHİFF BAZLARININ BAKIR KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZİ, BUNLARIN LANTAN(III), NEODİMYUM(III) VE
GADOLİNYUM(III) İYONLARI İLE KOMPLEKS VERME YATKINLIĞI VE
YAPILARININ KARAKTERİZASYONU**

Elif AYDINLI tarafından hazırlanan tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından Düzce Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Sefa DURMUŞ

Düzce Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Sefa DURMUŞ

Düzce Üniversitesi

Prof. Dr. Kaan Cebesoy EMREGÜL

Ankara Üniversitesi

Doç. Dr. Mecit AKSU

Düzce Üniversitesi

Tez Savunma Tarihi: 01/12/2017

BEYAN

Bu tez çalışmasının kendi çalışmam olduğunu, tezin planlanmasından yazımına kadar bütün aşamalarda etik dışı davranışımın olmadığını, bu tezdeki bütün bilgileri akademik ve etik kurallar içinde elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara kaynak gösterdiğimi ve bu kaynakları da kaynaklar listesine aldığımı, yine bu tezin çalışılması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını beyan ederim.

01 Aralık 2017

Elif AYDINLI



Sevgili Aileme,

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum çalışmam boyunca araştırmamın seçiminde, planlanmasında, yürütülmesinde ve hazırlanmasında bana her konuda yardımcı olan, her türlü imkan ve olanakları sağlayan, çalışmalarım sırasında benden ilgisini, sabrını, bilgisini ve tecrübesini esirgemeyen danışmanım Prof. Dr. Sefa DURMUŞ'a sonsuz minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmam boyunca Doç. Dr. Mecit AKSU, Yrd. Doç. Dr. Alparslan ATAHAN ve Yrd. Doç. Dr. Sezen SİVRİKAYA'ya bilimsel yönüyle ve bilgileriyle deneysel, analiz ve yazım aşamalarında beni aydınlatan hocalarıma, analiz aşamalarında cihaz desteği sağlayan bölüm hocalarıma şükranlarımı sunarım.

Yüksek lisans çalışmalarımda yardımcı olan, destek veren tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Tüm eğitim hayatım boyunca sevgilerini, maddi ve manevi desteklerini benden esirgemeyen, büyük bir özveriyle beni büyüten, ideallerim doğrultusunda çıktığım bu zorlu yolda aldığım kararıma saygı duyup beni her konuda motive eden canım aileme Ayhan ve Emine AYDINLI çiftine, kardeşlerim Ebru ve E. Kısmet AYDINLI'ya sonsuz teşekkürler.

Bu tez çalışmasının hazırlanmasında BAP-2016.05.03.414 numaralı projesiyle destek sağlayan Düzce Üniversitesinin Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birim Başkanlığına teşekkür ederim.

01 Aralık 2017

Elif AYDINLI

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ŞEKİL LİSTESİ.....	IX
ÇİZELGE LİSTESİ.....	XII
KISALTMALAR	XIII
SİMGELER	XIV
ÖZET	XV
ABSTRACT	XVI
1. GİRİŞ.....	1
1.1. KOMPARTİMENTAL SCHİFF BAZLARI.....	1
1.2. KOMPARTİMENTAL SCHİFF BAZLARININ OLUŞUMUNA ETKİ EDEN BAZI FAKTÖRLER	3
1.2.1. pH Etkisi	4
1.2.2. Rezonans, Keto-Enol Tautomerisi (Prototropik Tautomerizm) ve Molekül İçi Hidrojen Etkileşimleri	4
1.2.3. Aromatik Schiff Bazlarında Bulunan Fonksiyonel Grupların Etkisi.....	6
1.3. SCHİFF BAZI METAL KOMPLEKSLERİ	7
1.4. SCHİFF BAZI BAKIR(II) KOMPLEKSLERİ	13
1.4.1. Koordinasyon Kimyasında Bakırın Önemi.....	13
1.4.2. Kompartimental Schiff Bazı Bakır Kompleksleri	16
1.4.3. Schiff Bazı Bakır Kompleksleri Kullanım Alanları.....	19
1.5. LANTANİTLERİN GENEL ÖZELLİKLERİ	21
1.6. 3d-4f METAL KOMPLEKSLERİ	28
1.6.1. İki Çekirdekli 3d-4f Kompleksleri	32
1.6.2. Üç Çekirdekli 3d-4f Kompleksleri.....	35
1.6.2.1. Doğrusal Üç Çekirdekli 3d-4f Kompleksleri	35
1.6.2.2. Doğrusal Olmayan Üç Çekirdekli 3d-4f Kompleksleri.....	37
1.6.3. Dört Çekirdekli 3d-4f Kompleksleri	39

1.6.3.1. <i>Pervane Şekli Dört Çekirdekli 3d-4f Kompleksleri</i>	39
1.6.3.2. <i>Kusurlu Diküvik Dört Çekirdekli 3d-4f Kompleksleri</i>	40
1.6.3.3. <i>Tetrahedral Dört Çekirdekli 3d-4f Kompleksleri</i>	41
1.6.3.4. <i>{M-L-Ln} Tipi Dört Çekirdekli 3d-4f Kompleksleri</i>	42
1.6.4. Beş Çekirdekli 3d-4f Kompleksleri	42
1.6.5. Altı Çekirdekli 3d-4f Kompleksleri	43
1.6.5.1. <i>Diküvik M_2Ln_4/M_4Ln_2 kompleks kümeleri</i>	43
1.6.6. Yedi Çekirdekli 3d-4f Kompleksleri	44
1.6.7. Sekiz Çekirdekli 3d-4f Kompleksleri	44
1.6.8. Yüksek Çekirdekli 3d-4f Kompleksleri	45
1.6.8.1. <i>Dokuz Çekirdekli 3d-4f Kompleksleri</i>	46
1.6.8.2. <i>On Çekirdekli 3d-4f Kompleksleri</i>	46
1.6.8.3. <i>Onbir Çekirdekli 3d-4f Kompleksleri</i>	47
1.6.8.4. <i>Oniki Çekirdekli 3d-4f Kompleksleri</i>	47
1.6.8.5. <i>Diğer Yüksek Çekirdekli 3d-4f Kompleksleri</i>	48
1.6.9. Kompleks Oluşumunu Etkileyen Faktörler	50
1.6.9.1. <i>Metal İyonlarının Seçimi ve Kompleksleşmedeki Rolü</i>	51
1.6.9.2. <i>Hidrat İzomerliği, Molekül İçi Dönüşümler ve Enkapsülasyon</i>	52
1.6.10. Komplekslerin Tasarımı ve Bazı Sentez Yöntemleri	55
2. MATERİYAL VE YÖNTEM	59
2.1. MATERİYAL	59
2.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	59
2.1.2. Kullanılan Cihazlar	60
2.2. YÖNTEM	61
2.2.1. Kompartimental Schiff Bazlarının Sentezi	61
2.2.1.1. <i>L_1 Bileşiğinin Sentezi</i>	61
2.2.1.2. <i>L_2 Bileşiğinin Sentezi</i>	61
2.2.1.3. <i>L_3 Bileşiğinin Sentezi</i>	62
2.2.2. Kompartimental Schiff Bazlarının Tek Çekirdekli Bakır(II)	
Komplekslerinin Sentezi	62
2.2.2.1. <i>CuL_1 Kompleksinin Sentezi</i>	62
2.2.2.2. <i>CuL_2 Kompleksinin Sentezi</i>	63

2.2.2.3. CuL_3 Kompleksinin Sentezi	63
2.2.3. 3d-4f Komplekslerinin Sentezi İçin Genel Yöntemler	64
2.2.3.1. CuL_1La Kompleksinin Sentezi.....	67
2.2.3.2. CuL_1Nd Kompleksinin Sentezi	67
2.2.3.3. CuL_1Gd Kompleksinin Sentezi	67
2.2.3.4. CuL_2La Kompleksinin Sentezi.....	68
2.2.3.5. CuL_2Nd Kompleksinin Sentezi	68
3. BULGULAR	69
3.1. FT-IR SPEKTRUMLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ	70
3.2. RAMAN SPEKTRUMLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ.....	75
3.3. NMR SPEKTRUMLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ.....	78
3.3.1. Ligantların 1H -NMR Spektrumlarının Değerlendirilmesi	78
3.3.2. Ligantların ^{13}C -NMR Spektrumlarının Değerlendirilmesi	79
3.4. UV-VIS ANALİZLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ.....	79
3.5. TG VE DT ANALİZLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ.....	83
3.6. ELEMENTEL ANALİZ BULGULARININ DEĞERLENDİRİLMESİ.....	86
4. TARTIŞMA	89
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	96
6. KAYNAKLAR.....	100
7. EKLER.....	119
7.1. EK 1: LİGANTLARIN VE BAZI METAL KOMPLEKSLERİN FT-IR SPEKTRUMLARI.....	119
7.2. EK 2: LİGANTLARIN VE BAZI METAL KOMPLEKSLERİN RAMAN SPEKTRUMLARI	123
7.3. EK 3: LİGANTLARIN 1H -NMR SPEKTRUMLARI.....	126
7.4. EK 4: LİGANTLARIN ^{13}C -NMR SPEKTRUMLARI.....	128
7.5. EK 5: LİGANTLARIN VE BAZI METAL KOMPLEKSLERİNİN TGA VE DTA DİYAGRAMLARI	130
ÖZGEÇMİŞ	133

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 1.1. Vanen tipi Schiff bazı sentezinin gösterimine bir örnek.	2
Şekil 1.2. Diaminlerle türevlendirilmiş kompartimental Schiff bazının genel bir gösterimi.	2
Şekil 1.3. Vanen tipi Schiff bazlarında molekül içi hidrojen bağları ve keto-enol tautomeri.	4
Şekil 1.4. o-vanilin türevli Schiff bazının tautomerik dengesinin genel gösterimi.	5
Şekil 1.5. <i>N,N'</i> -bis(salisiliden)-1,3-diaminopropan ligantı ile Ni(II) ve Zn(II) metalleriyle oluşturulan heterodinükleer kompleksinin genel gösterimi.	8
Şekil 1.6. Üç çekirdekli komplekse ait önerilen bir yapı.	8
Şekil 1.7. İki çekirdekli kompleksin genel yapısı.	9
Şekil 1.8. Heteronükleer kompleksin yapısı.	9
Şekil 1.9. (a) [Cu(L ^{OE_t} -phda)(H ₂ O)].H ₂ O kompleksi, (b) [Cu(L ^{OE_t} -ambza)].H ₂ O .EtOH kompleksi.	16
Şekil 1.10. Kapalı/Açık uçlu asiklik ve dissimetrik iki çekirdekli kompartimental Schiff bazlarına örnekler.	18
Şekil 1.11. Lantanit iyonları için bazı çokyüzlü olası koordinasyon modelleri.	25
Şekil 1.12. Schiff bazı ile Ln ³⁺ iyonunun dört farklı bağlanma şekli.	26
Şekil 1.13. Diaminlerle türevlendirilmiş Vanen tipi kompartimental Schiff bazlarına bazı örnekler.	29
Şekil 1.14. 3d-4f heterometalik kompleksleri için reaksiyon sistemlerinde, muhtemel ürünlerin bağıl enerji düzeyleri.	31
Şekil 1.15. Komplekslerin oluşumunda nitrat ve asetat gruplarının koordinasyon durumları.	33
Şekil 1.16. (a) Heterodinükleer Schiff baz komplekslerinin şematik diyagramı (b) Heterometalik 3d-4f kompleksinde bir çokyüzlü koordinasyon örneği. ..	33
Şekil 1.17. (a) (1) nolu ve (b) (2) nolu komplekslerinin molekül yapısı.	35
Şekil 1.18. Lineer üç çekirdekli M-Ln-M tipi komplekslerin topolojileri ve köprüleme modları (Renklerine göre: Ln: yeşil; M: turkuaz; O: kırmızı; N: açık mavi) 36	
Şekil 1.19. Üç çekirdekli doğrusal Ln-M-Ln (2) kompleksinin kristal yapısı (Renklerine göre: Dy(III), yeşil; M, turkuaz; O, kırmızı; N, açık mavi; C, beyaz).	36
Şekil 1.20. Üç çekirdekli doğrusal olmayan M-Ln-M (1) kompleksinin kristal yapısı.	37
Şekil 1.21. (a) Üç çekirdekli Cu(II)-Eu(III)-Cu(II) molekülünün çokyüzlü geometrisi (b) Cu(II)-Sm(III)-Cu(II) molekülün “pervane” şekilli geometrisi.	38
Şekil 1.22. Üç çekirdekli 1-3 nolu heterotrinükleer kompleksinin koordinasyon şeması.	38
Şekil 1.23. Dört çekirdekli “Pervane” şekilli M ₃ Ln-tipi metallik merkez (Renklerine göre; M, turkuaz; Ln, yeşil; O, kırmızı).	39

Şekil 1.24. Dört çekirdekli $\{M_3Ln (L^{55})\}$ kompleksinin moleküler yapısı.	40
Şekil 1.25. (a) Dört çekirdekli $M_2Ln_2O_6$ merkezlerinin “kusurlu diküçük” topolojisi (b) (1) nolu metalik merkezlerin topolojileri.....	40
Şekil 1.26. (a) (1) nolu komplekslerin (b) (2) nolu komplekslerin metalik merkezlerin topolojileri.	41
Şekil 1.27. (a) İki $\{ML^2Ln\}$ birimli komplekse ait moleküler yapının top-çubuk gösterimi (b) uzay-dolgu gösterimi.	42
Şekil 1.28. Beş çekirdekli (a) (1) nolu ve (b) (2) nolu komplekslerin metalik merkez topolojileri (Renklerine göre Cu, turkuaz; Ln, yeşil; O, kırmızı; N, mavi; C, gri)..	42
Şekil 1.29. M_2Ln_4/M_4Ln_2 tipi komplekslerde altı çekirdekli metalik merkezler (Renklerine göre; Ln, yeşil; M iyonu, turkuaz; O, kırmızı; C, gri; Cl, mor)..	43
Şekil 1.30. (a) LnM_6^- tipi bileşiklerin yedi çekirdekli molekül yapısı (b) (1) nolu kompleksin metalik merkezlerinin üçgen prizma geometrisi.....	44
Şekil 1.31. Sekiz çekirdekli (a) (1) nolu kompleksin “İççe kareler” (b) (2) nolu kompleksin metalik merkezin gösterimi (c) (3) nolu kompleksin metalik M_4Ln_4 merkez yapısına ait gösterimi.	45
Şekil 1.32. Dokuz çekirdekli kompleksin moleküler yapısına ait bir örnek.	46
Şekil 1.33. On çekirdekli kompleksin moleküler yapısına ait bir örnek.	46
Şekil 1.34. Onbir çekirdekli (1) nolu 3d-4f metal kompleksine ait molekül yapısı ve metalik merkezin topolojisi.	47
Şekil 1.35. Oniki çekirdekli kompleksin tekerlek benzeri çekirdek yapısına ait bir örnek.	48
Şekil 1.36. (a) Onüç çekirdekli kompleksin $\{Mn_{12}GdO_9\}$ (b) Onaltı çekirdekli kompleksin $\{Fe_{12}Sm_4\}$ metalik merkezlerinin yapıları.....	48
Şekil 1.37. Onsekiz çekirdekli komplekslerinin moleküler yapısına ait örnek.	49
Şekil 1.38. Otuziki çekirdekli (a) Dy_8 metalik merkezin kübik (b) Cu_{12} metalik merkezin sekizyüzlü topolojisi.	50
Şekil 1.39. Elliiki çekirdekli kompleksin top-çubuk gösterimi.	50
Şekil 1.40. 3-etoksi/-metoksi salisilaldehit türevli kompartimental Schiff bazı bakır kompleksinde olası dönüşümün şematik gösterimi.....	53
Şekil 1.41.(a) Hidratize enkapsülasyon yapı örneği (1) (b) hidratsız yapı örneği (c) hidratize yapı örneği (2).	54
Şekil 1.42. 3d-4f kompleksi için kademeli sentez reaksiyonlarına ait üç genel gösterim.	56
Şekil 1.43. “Tek adımlı” reaksiyon ait genel bir gösterim.....	57
Şekil 1.44. Heterodinükleer komplekslerin sentezinin genel gösterimi.	57
Şekil 2.1. L_1 bileşiğinin sentez reaksiyonu.	61
Şekil 2.2. L_2 bileşiğinin sentez reaksiyonu.	62
Şekil 2.3. L_3 bileşiğinin sentez reaksiyonu.	62
Şekil 2.4. CuL_1 kompleksinin sentez reaksiyonu.	63
Şekil 2.5. CuL_2 kompleksinin sentez reaksiyonu.	63
Şekil 2.6. CuL_3 kompleksinin sentez reaksiyonu.	64
Şekil 2.7. 3d-4f komplekslerinin sentezlendiği A, B, C ve D yöntemlerinin şematik gösterimi.....	66
Şekil 3.1. Vanen tipi kompartimental ligantların UV-Vis spektrumu.	80
Şekil 3.2. Tek çekirdekli bakır komplekslerinin UV-Vis spektrumu.	81
Şekil 3.3. Heterometalik 3d-4f komplekslerin UV-Vis spektrumu.	82

Şekil 7.1. L_1 bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	119
Şekil 7.2. L_2 bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	119
Şekil 7.3. L_3 bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	120
Şekil 7.4. CuL_1 bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	120
Şekil 7.5. CuL_2 bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	120
Şekil 7.6. CuL_3 bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	121
Şekil 7.7. CuL_1La bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	121
Şekil 7.8. CuL_1Nd bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	121
Şekil 7.9. CuL_1Gd bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	122
Şekil 7.10. CuL_2La bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	122
Şekil 7.11. CuL_2Nd bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	122
Şekil 7.12. L_1 bileşiğinin Raman spektrumu.....	123
Şekil 7.13. L_2 bileşiğinin Raman spektrumu.....	123
Şekil 7.14. L_3 bileşiğinin Raman spektrumu.....	123
Şekil 7.15. CuL_1 bileşiğinin Raman spektrumu.....	124
Şekil 7.16. CuL_2 bileşiğinin Raman spektrumu.....	124
Şekil 7.17. CuL_3 bileşiğinin Raman spektrumu.....	124
Şekil 7.18. CuL_1La bileşiğinin Raman spektrumu.....	125
Şekil 7.19. CuL_1Gd bileşiğinin Raman spektrumu.....	125
Şekil 7.20. L_1 bileşiğinin 1H -NMR spektrumu.....	126
Şekil 7.21. L_2 bileşiğinin 1H -NMR spektrumu.....	126
Şekil 7.22. L_3 bileşiğinin 1H -NMR spektrumu.....	127
Şekil 7.23. L_1 bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu.....	128
Şekil 7.24. L_2 bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu.....	128
Şekil 7.25. L_3 bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu.....	129
Şekil 7.26. L_1 bileşiğinin TGA diyagramı.....	130
Şekil 7.27. L_2 bileşiğinin TGA diyagramı.....	130
Şekil 7.28. L_3 bileşiğinin TGA diyagramı.....	131
Şekil 7.29. CuL_1 bileşiğinin TGA diyagramı.....	131
Şekil 7.30. CuL_2 bileşiğinin TGA diyagramı.....	131
Şekil 7.31. CuL_3 bileşiğinin TGA diyagramı.....	132
Şekil 7.32. CuL_1Nd bileşiğinin TGA diyagramı.....	132

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Çizelge 3.1. Sentezlenen bileşiklerin spesifik bazı özellikleri.....	69
Çizelge 3.2. Sentezlenen ligantların ve komplekslerin spesifik bazı FT-IR değerleri. ..	71
Çizelge 3.3. Ligantların ve komplekslerin spesifik bazı Ramam spektrum değerleri. ...	77
Çizelge 3.4. Ligantlar ve komplekslerin maksimum UV-Vis absorpsiyon dalga boyları.....	80
Çizelge 3.5. Bazı komplekslerin elementel analiz sonuçları ve önerilen kapalı formülleri.....	87
Çizelge 4.1. Ligantların ve bakır komplekslerin çeşitli çözücülerde çözünürlükleri.	90
Çizelge 4.2. Tez kapsamındaki yöntemlere göre sentezlenmiş 3d-4f kompleksleri.....	92

KISALTMALAR

ATR	Attenuated Total Reflection
¹³ C-NMR	Karbon-13 Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
¹ H-NMR	Proton Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
3d	4. Periyot Geçiş Metalleri
3d-4f	Heterometalik Geçiş Metali-Lantanit Metali
4f	6. Periyot Lantanit Metalleri
b.a.	Bozunma Aralığı
CuL	Bakır Metali Kompleksi
DFT	Diferansiyel Fonksiyonel Teori
DMF	<i>N,N'</i> -Dimetilformamit
DMSO	Dimetilsülfoksit
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
e.n.	Erime Noktası
EDTA	Etilendiamin Tetra Asetik Asit
en	Etilen Diamine
ESI-MS	Elektrosprey İyonizasyon-Kütle Spektrometresi
ESR	Elektron Spin Rezonans
EtOH	Etanol
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
HSAB	Sert Yumuşak Asit Baz
K.S.	Koordinasyon Sayısı
L	Ligant
Ln	Lantanit Metali
M	Geçiş Metali
MeCN	Asetonitril
MeOH	Metanol
MRI	Manyetik Rezonans Görüntüleme
-OMe,	Metoksi
o-vanillin	2-Hidroksi-3-Metoksibenzaldehit
Salen	<i>N,N'</i> -bis(salisiliden)etilendiamin vb.
SCMs	Tek Zincirli Mıknatıslar
SIMs	Tek İyonlu Mıknatıslar
SMMs	Tek Moleküllü Mıknatıslar
TGA	Termogravimetrik Analiz
THF	Tetrahidrofur
TLC	İnce Tabaka Kromatografisi
UV-Vis	Ultra Viyole-Görünür Bölge Spektroskopisi
Vanen	<i>N,N'</i> -Etilen-bis(3-Metoksisalisilaldimin) vb.
XPS	X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi
XRD	X-Işını Kırınımı

SİMGELER

°C	Santigrat Derece
Δ	Sıcaklık
c	Enkapsülasyon
μ	Köprü
Å	Angstrom
cm	Santimetre
d	Doublet
dd	Dubletin Dubleti
<i>J</i>	Açısal Moment, Kapling Sabiti (NMR)
K	Kelvin
m	Orta (IR), Multiplet (NMR)
mg	Milligram
mHz	Megahertz
ml	Mililitre
mmol	Milimol
Oe	Oersted
ppm	Milyonda Bir
s	Güçlü (IR), Singlet (NMR)
t	Triplet
w	Zayıf
δ	Kimyasal Kayma(NMR), Esneme (FT-IR)
λ	Dalga boyu
v	Gerilme (FT-IR, Raman)

ÖZET

KOMPARTİMENTAL SCHİFF BAZLARININ BAKIR KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, BUNLARIN LANTAN(III), NEODİMYUM(III) VE GADOLİNYUM(III) İYONLARI İLE KOMPLEKS VERME YATKINLIĞI VE YAPILARININ KARAKTERİZASYONU

Elif AYDINLI

Düzce Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Sefa DURMUŞ

Aralık 2017, 132 sayfa

Bu çalışmada ilk aşamada; diaminlerle (1,2-diaminoetan, 1,3-diaminopropan, 1,4-diaminobütan) türevlendirilen o-vanilin ile üç Vanen tipi kompartimental Schiff bazı sentezlendi. İkinci aşamada; sentezlenen bu kompartimental Schiff bazları $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ile kompleksleştirilerek tek çekirdekli Cu(II) kompleksleri (CuL_1 , CuL_2 ve CuL_3) hazırlandı. Daha sonra 3d-4f komplekslerini sentezlemek için literatürlerde yer alan dört farklı yöntem tespit edildi. Bu yöntemler kullanılarak bazı lantanit tuzlarıyla [$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] çok çekirdekli heterometalik kompleksler sentezlenerek kompleks verme yatkınlıkları incelendi. Ayrıca, heterometalik 3d-4f kompleks sentezi için yöntem C'nin kompleksleşmeye daha yatkın olduğu belirlendi. İzole edilebilen ligant ve metal komplekslerinin yapıları FT-IR, Raman, NMR, UV-Vis, TG ve elementel analiz vb. spektroskopik yöntemlerle karakterize edildi.

Anahtar sözcükler: Çok çekirdekli kompleks, Heteronükleer, Kompartimental Schiff bazı, Lantanit, Vanen.

ABSTRACT

SYNTHESIS OF COPPER COMPLEXES OF COMPARTMENTAL SCHIFF BASES, TENDENCY OF COMPLEXATION WITH LANTHANUM(III), NEODYMIUM(III) AND GADOLINIUM(III) IONS AND CHARACTERIZATION OF THEIR STRUCTURES

Elif AYDINLI

Düzce University

Graduate School of Natural and Applied Sciences, Department of Chemistry

Master's Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Sefa DURMUŞ

December 2017, 132 pages

In this study, in the first stage; the three Vanen-type compartmental Schiff bases were synthesized with o-vanillin derivatized with diamines (1,2-diaminoethane, 1,3-diaminopropane, 1,4-diaminobutane). In the second stage; these synthesized compartmental Schiff bases (CuL_1 , CuL_2 and CuL_3) were complexed with the $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ to prepare mononuclear Cu(II) complexes. Then four different methods in literatures were determined to synthesize 3d-4f complexes. Using these methods, the tendency of the complexes to synthesize polynuclear heterometallic complexes with some the lanthanide salts [$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] was investigated. Furthermore, it has been determined that method C for the synthesis of heterometallic 3d-4f complexes is in more tendency to complexation. Isolated ligand and metal complexes structures were characterized by spectroscopic methods such as FT-IR, Raman, NMR, UV-Vis, TG and elemental analysis.

Keywords: Compartmental Schiff base, Heteronuclear, Lanthanide, Polynuclear Complex, Vanen.

1. GİRİŞ

1.1. KOMPARTİMENTAL SCHIFF BAZLARI

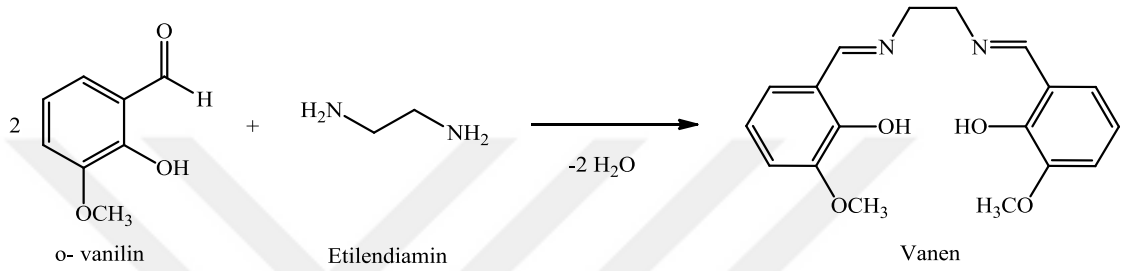
1869 yılında ünlü Alman kimyacı H. Schiff tarafından keşfedilen Schiff bazının, 1930-1940 yılları arasında P. Pfeiffer tarafından Salen tipi Schiff bazlarını metallerle kompleksleştirmesiyle birlikte diimin türevi ligantlar¹ koordinasyon kimyası alanında kendine yer bulmuştur [1], [2]. Keşfedildiği günden bu yana bilim insanları tarafından ortaya çıkartılan yeni özellikler sayesinde ilgi odağı haline gelmiş ve çok çeşitli özellikler gösteren Schiff bazları tasarlanmış ve sentezlenmiştir. Bunlardan biri de temelini Salen tipi Schiff bazlarından alan “kompartimental tipi Schiff baz” ve onların çeşitli metal iyonlarıyla oluşturdukları kompartimental tipi Schiff baz kompleksleridir.

Kompartimental ligantlar, iki veya daha fazla metal iyonunu birbirine yakın iki özdeş veya farklı kompartımana (boşluk/bölme/odacık) bağlama kabiliyetine sahip Schiff bazlarıdır. Bu koordinasyon alanı içerisinde farklı köprü gruplarının varlığı, çevresel işlevselliklerin eklenmesi ve bunların karşılıklı etkileşim türleri ve kapsamını ayarlama konusundaki ilgisi, komşu (bitişik) kompartımanlar içindeki metal iyonları arasındaki etkileşim koordinasyon kimyasında oldukça karmaşık mimarileri üretmektedir [3]. Bu özellikler çok çekirdekli kompleksler için bulunmaz bir alternatif kaynağıdır. Bu sistemlere sıklıkla uygun olarak tasarlanmış ve hazırlanmış keto- ve primer amin öncüllerinin kondensasyonu ile elde edilen Schiff bazları da dahildir [4].

Bu ligantlar uzun isimlerinden dolayı literatürde genellikle reaksiyona giren (aldehit /amin) bileşik adlarının kısaltmasıyla oluşturulmuş isimlerle anılırlar. Bunlara “Salen” ve onun bir türevi olan “Vanen” tipi Schiff baz ligantları örnek olarak verilebilir. Salen tipi Schiff bazları salisilaldehitten türetilen bileşiklerdir. Salisilaldehite bağlı ilave

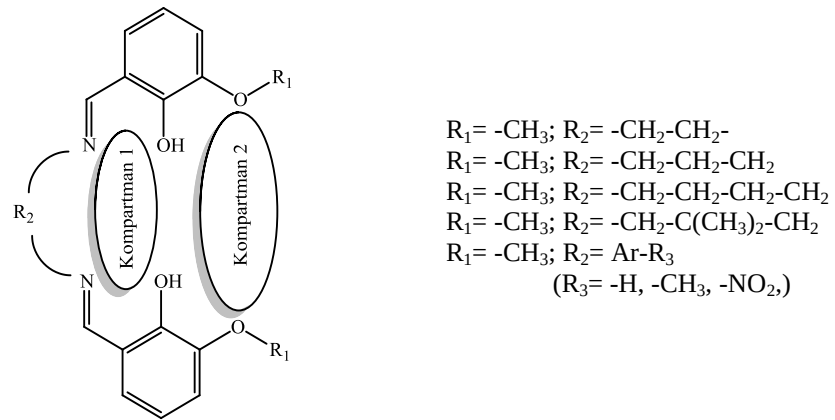
¹ Bu terim ve tez metni içerisinde geçen kimya ile ilgili terimler Türk Dil Kurum’nun güncel Türkçe sözlüğünden yararlanılarak yazılmıştır.

koordinasyon grupları yapıya yeni kompartımanların eklenmesiyle birlikte elde edilen Schiff bazlarının dişselligini arttırmakla kalmamakta ayrıca çok yönlü ve çok çekirdekli kompleks oluşturma kabiliyetini de arttırmaktadır. Bu komplekslerden biride; diaminlerin en küçük birimi olan bir etilendiamin ile iki ekivalent o-vanilinin (2-hidroksi-3-metoksi benzaldehit) kondenzasyon reaksiyonu sonucu elde edilmiş “Vanen” tipi Schiff bazıdır [*N,N'*-etilen-bis(3-metoksisalisilaldimin)] (Şekil 1.1). Vanen gibi yapısında iki tane azometin grubu bulunduran bileşikler bis-imin Schiff bazı ligantlarının bir üyesi olarak da kabul edilir [5].



Şekil 1.1. Vanen tipi Schiff bazı sentezinin gösterimine bir örnek.

Vanen tipi Schiff bazları birçok metal bağlanma bölgesine birden çok elektron çifti verebilme özelliğine sahip olduğundan dolayı çok dişli bir liganttır. Bu ligantlar metal bağlanma bölgelerinin birden fazla olması nedeniyle literatürde “kompartımental” ligant olarak da adlandırılmıştır. Şekil 1.2’de gösterilen yapı diamin içeren bir “kompartımental” Schiff bazını temsil eder.



Şekil 1.2. Diaminlerle türevlendirilmiş kompartımental Schiff bazının genel bir gösterimi.

Kompartimental Schiff bazlarında, biri 3d metal iyonları için özelleşmiş *kompartıman* (1) ile gösterilen bölmeye ev sahipliği yaparken diğeri 4f blok metal iyonları için özelleşmiş *kompartıman* (2) ile gösterilen bölmeye ev sahipliği yapabilen iki farklı metal bağlama bölgesi içerir. R_1 , R_2 , R_3 grupları farklılaştırılarak Schiff bazları türevlendirilebilir. Eğer R_2 ile gösterilen diamin alifatik ise karbon sayısı artırılıp alifatik zincir (1,2-diaminoetan, 1,3-diaminopropan, 1,4-diaminobütan vb.) uzatılırsa “Salen” veya “Vanen” türevli ligantlar, R_2 ile gösterilen diamin aromatik ise aromatik halkaya (o-fenilendiamin vb.) farklı süstitüe grupların (R_3) dahil edilmesiyle “salophen” türevli ligantlar elde edilebilir. Bu ligantlar çoğunlukla 3d-4f heterodinükleer komplekslerin sentezlenmesinde görev alan “kompartimental” Schiff bazlarıdır. Örneğin; diaminler ile 3-metoksi-salisilaldehitin (o-vanilin) reaksiyonu ile oluşan Schiff bazı, heteronükleer iki kompartımanlı (bölmeli) ligant olarak davranır. Literatürde bulunan iki azot ve iki oksijenden oluşan dördütlü ONNO Salen tipi Schiff bazı ligantlarının yanı sıra liganta, vanilin gibi yeni grupların eklenmesiyle oksijen donörleri artar ve altıtlı $N_2O_2O'_2$ tipi molekül olarak da bilinen Vanen tipi Schiff bazları elde edilebilir [6]-[12]. Özellikle son yıllarda çalışılmış, diaminlerle türevlendirilmiş $N_2O_2O'_2$ tipli ligantların, birçok örneğini literatürde bulmak mümkündür [13]-[16]. Çoktlı doğası, çoklu metal iyonları için onu mükemmel bir konukçu haline getirir. Elde edilen çok çekirdekli metal kompleksler genellikle, supramoleküler yapılar da türetir. Son yıllarda oldukça ilgi çeken bu karmaşık kompleksler ilginç manyetik, optik veya katalitik özelliklere sahiptirler.

1.2. KOMPARTİMENTAL SCHİFF BAZLARININ OLUŞUMUNA ETKİ EDEN BAZI FAKTÖRLER

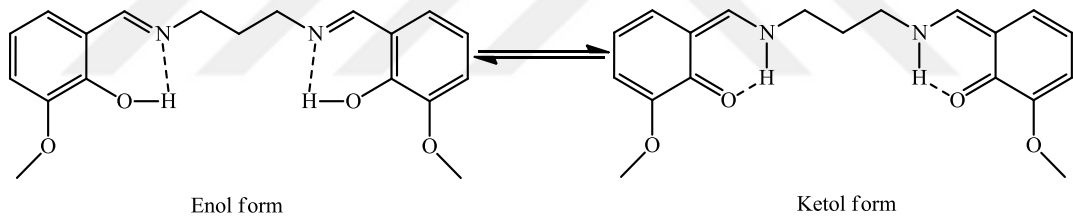
Genel olarak Schiff bazlarının oluşumuna etki eden birçok faktör vardır. Schiff bazlarının oluşumuna; ortam pH'ı, çözücü türleri, konsantrasyonlar, sıcaklık ve katalizör etkisi, fonksiyonel grupların etkisi gibi etkenlerin yanında, rezonans, keto-enol tautomerisi (Prototropik Tautomerizm) molekül içi hidrojen etkileşimleri ve reaktiflerin stokiyometrik oranı gibi etkenler önemli ölçüde etki etmektedirler. Vanen tipi kompartimental Schiff bazlarında moleküler yapıdaki spesifik durumundan dolayı etken faktörler değişkenlik göstermektedir.

1.2.1. pH Etkisi

Azometin bağı oluşumu pH'a bağlı bir tepkimedir. Çok düşük ve çok yüksek pH'da yavaştır. Genel olarak en uygun pH aralığı 4-5 civarı olmalıdır [17]. Schiff bazları bazik ortamlarda kararlı oldukları halde, asitli ortamlarda kolaylıkla hidroliz olurlar. Aromatik aminler, azot atomu üzerindeki elektron çiftinin aromatik halka orbitallerine doğru delokalizasyonundan dolayı alifatik aminlere göre daha zayıf bazlardır. Aromatik aminlerin Schiff bazları alifatik bileşiklerden oluşan ürünlerden daha kararlı ve hidrolize karşı dirençlidir [18].

1.2.2. Rezonans, Keto-Enol Tautomerisi (Prototropik Tautomerizm) ve Molekül İçi Hidrojen Etkileşimleri

Genellikle azometin bileşiklerinin meydana gelmesinde rezonans da önemli rol oynamaktadır. Özellikle orto-hidroksi grubu içeren aldehitlerden elde edilen Schiff bazlarında enol-imin ve keto-amin olmak üzere iki tip tautomerik yapı oluşabilmektedir [19]-[22] (Şekil 1.3).

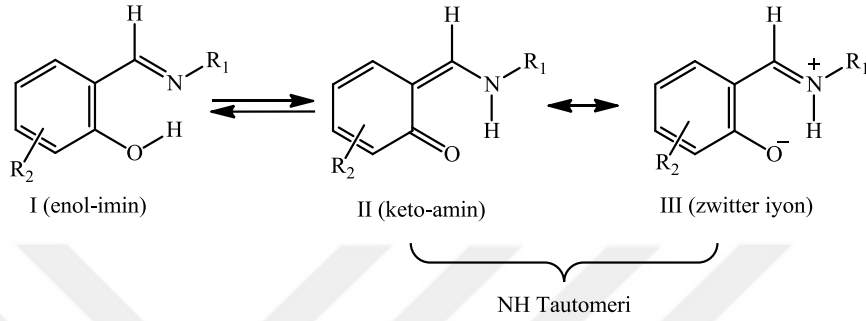


Şekil 1.3. Vanen tipi Schiff bazlarında molekül içi hidrojen bağları ve keto-enol tautomeri.

Orto pozisyonunda hidroksil grubu içeren aromatik aldehitlerden hazırlanan Schiff bazlarında iki tip molekül içi hidrojen bağı ($O-H\cdots N$ veya $O\cdots H-N$) görülebilmektedir [23], [24]. Özellikle; salisilaldimin (Salen) tipi Schiff bazları bu iki tür hidrojen bağına oluşturmaya eğilimlidir.

Ayrıca salisilaldehit veya süstitüe salisilaldehit (bu çalışmada esas çıkış maddesi olan o-vanilin türevi Schiff bazları gibi) ile aminlerin türevlerinin kondenzasyonunu sonucu elde edilen Schiff bazları; prototropik tautomerizm incelenmesinde bir model olarak kullanılmıştır. Azot atomuna yakın bulunan hidrojenden kaynaklanan enol-imin (I) ve keto-amin (II) tautomeri arasındaki denge; bileşiğin moleküler yapıda farklı π elektron

dağılımına neden olan tersinir molekül içi proton transferi ile sağlanmaktadır. Ayrıca; Şekil 1.4'te de belirtildiği gibi tautomer (II); standart zwitter formunun (III) rezonansı ile daha kararlı hale getirilebileceği Reinaldo Pis-Diez ve diğ. tarafından özellikle vurgulanmıştır. Bu iki yapı NH tautomerleri olarak bilinmektedir. Schiff bazlarında klasik tautomerizm yaklaşımına farklı bir boyut daha katarak üçüncü bir formun [standart zwitter formunun (III)] olabileceğini bu çalışma ile ifade etmişlerdir [25].



Şekil 1.4. o-vanilin türevli Schiff bazının tautomerik dengesinin genel gösterimi.

Ayrıca, $-C(H)=N-$ grubuna göre orto konumunda $-OH$ grubunun bulunması, aromatik halkanın hidroksil ile imin grubunun azot atomu arasındaki molekül içi hidrojen etkileşimini destekleyen önemli bir faktördür. Tautomeriye bağlı olarak, molekül içi (intramoleküler) farklı türlerde hidrojen etkileşimleri mümkündür [24], [26]. Şekil 1.4'te de görüldüğü gibi (I) nolu yapı için $O-H\cdots N$, (II) nolu yapı için $O\cdots H-N$, (III) nolu yapı için $O^-\cdots H-N^+$ molekül içi etkileşimler önerilmiştir [25].

Salisilaldehit türevli Schiff bazları ve onların türevleri üzerinden yapılan çalışmalar; çoğunun enol tautomerleri olarak kristallendirildiğini ortaya koymuştur. Ayrıca tautomerik kararlılıkla ilgili P. Jeslin Kanaga Inba ve diğ. yaptıkları çalışmada gaz fazındaki ölçümlerde enol-imin formunun hesaplanan toplam enerji değeri, keto-amin formundan daha düşük olduğu bulunmuştur. Bu çalışma, enol-imin formunun gaz fazında keto-amin formundan daha kararlı olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte; Şekil 1.3'teki gibi hem katı halde keto oluşumu, hemde keto/enol tautomerin her ikisinin de kristal içinde bir arada bulunduğu sistemlerin de olduğu örnekler rapor edilmiştir [20], [27]. Bir seri metoksi sübstitüent salisilaldehit Schiff bazları üzerinde yapılan kapsamlı çalışmalar ile kristal içinde her iki tautomer dengesinin, aminin ve metoksi grubunun pozisyonlarına bağlı olarak kurulduğunu ortaya koymaktadır.

Bileşikler; $O\cdots H-N$ moleküler içi hidrojen etkileşimi sayesinde enol-keto-zwitter tautomer oluşturarak dimerleri halinde, enol tautomeri veya her iki tautomerin eş molar karışımı olarak kristallenmektedirler [25].

1.2.3. Aromatik Schiff Bazlarında Bulunan Fonksiyonel Grupların Etkisi

Schiff bazı oluşumunda; nükleofilik etki gösteren amin grubunun, kısmi pozitif yük taşıyan karbonil karbonuna katılması, mekanizmanın ilk basamağıdır. Karbonil karbonunun pozitifliği tepkime hızı ile ilişkilidir ve mevcut grubun aromatik halkaya bağlı olması katılma tepkimesinin aktifliğini de azaltmaktadır. Bunun sebebi ise yapıda başka etkilerin de olmasıdır. Bu etkilerden biri ise indüktif etkidir. Aromatik halkayı pozitifleştiren karbonil grubu üzerinden elektron çekerek karbonun elektopozitifliğini daha da artırmaktadır ve ayrıca oluşacak olan rezonans etki ile de elektron gereksinimi daha da azalmaktadır. Bu sebeplerden dolayı karbonil grubunun aromatik halka ile etkileşiminde etken rol alan indüktif etki ve rezonans etki yapının kararlılığı için önemli olmaktadır.

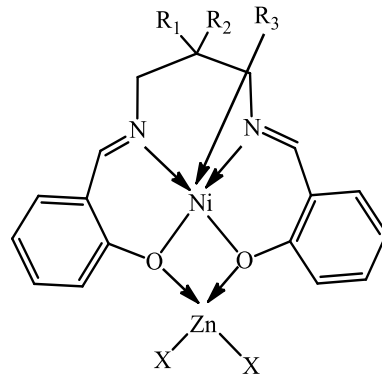
Ayrıca aromatik halkada elektron verici veya elektron alıcı grupların mevcudiyeti halka üzerindeki elektron yoğunluğunun dağılımında ve diğer fonksiyonel grupların elektron transferlerinde de önemli rol oynamaktadırlar. $-OH$, $-NH_2$, $-R$ gibi elektron sağlayıcı gruplar veya $-NO_2$ gibi elektron çekici bir grup karbonil grubunun etkinliğini değiştirici özellik taşımaktadırlar.

Bunlara ilaveten üçüncü bir etki daha vardır ki, bu da sterik etkidir. Yani hacimli grupların yapıya yaklaşmasını engellemek anlamına gelmektedir. Bu da aromatik halkada elektron dağılımında ve karbonil grubunun pozitifliğinde önemli olmaktadır. Son olarak mevcut fonksiyonel grupların yönelmeleridir. Yani orto, meta veya para yönelmelerde bulunan fonksiyonel grupların elektron alıcı veya elektron verici özelliği ile birlikte aromatik halkada elektron yönlenmesi ve buna bağlı olarak da reaksiyon hızı üzerinde etkileri olmaktadır. Örneğin $-NO_2$ gibi elektron verici aromatik halkaya elektron verirler ve halkanın elektron yoğunluğu artar bununla birlikte halkada yer alan $-OH$ gibi grupların elektron verme yatkınları da doğal olarak artar bu da reaksiyon hızının artması anlamına gelmektedir.

1.3. SCHIFF BAZI METAL KOMPLEKSLERİ

Yapısında bir veya daha fazla azot ve oksijen donörleri bulunduran Salen, Vanen, Salophen gibi ligantlar, hem geçiş metalleri için hemde nadir toprak metalleri için mevcut çalışmalarda kullanılan ligant türleridir. Liganta ait donör atomlarının sayısına, ligant ile metal tuzunun türüne ve molar oranlarına bağlı olarak, farklı yapılarda kompleksler elde etmek mümkündür. Kompleksleşmeye giren metal iyonlarının sayısı ve türüne bağlı olarak elde edilen kompleksler “mononükleer”, “dinükleer” veya “polinükleer” olarak tanımlanır. Çok çekirdekli komplekslerde, tek tür metal atomu üzerinden kompleksleşme gerçekleşmişse “homonükleer” kompleks, birden fazla ve farklı metal atomları üzerinden kompleks oluşmuşsa “heteronükleer” kompleks şeklinde tanımlar kullanılmaktadır [28].

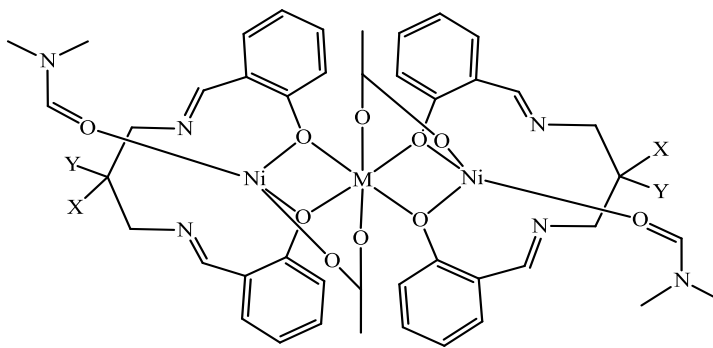
Literatürde farklı donörler barındıran diamin türevli Schiff bazlarıyla türetilmiş ve çekirdek sayısında çeşitlilik gösteren komplekslerle ilgili çalışmalardan bazıları şunlardır: Atakol ve diğ. yaptıkları bir çalışmada; bir diamin olan 1,3-diaminopropan ligantı ve türevleriyle salisilaldehitin reaksiyonu sonucunda oluşan Schiff bazlarına Ni(II) ve Zn(II) metallerini bağlayarak oluşturdukları heterodinükleer kompleksleri rapor etmişler ve bu komplekslerin yapılarını element analizi, Termogravimetrik Analiz (TGA) ve Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FT-IR) spektroskopisi ile karakterize etmişlerdir. Komplekslerin X-ışını kristalografisi analizi ile heterodinükleer komplekslerdeki Ni(II) iyonunun kare-piramidal bir koordinasyon küresine sahip ve kristal yapılarının monoklinik olduğunu ortaya koymuşlardır. Aynı zamanda oktahedral koordinasyona kıyasla, kare-piramidal koordinasyonda Ni/N [pikolin] mesafesinin daha kısa olduğunu görmüşlerdir (Şekil 1.5) [29].



$X = \text{Cl}, R_1 = R_2 = \text{H}, R_3 = 4\text{-pikolin}$
 $X = \text{Cl}, R_1 = R_2 = \text{CH}_3, R_3 = 4\text{-pikolin}$
 $X = \text{Br}, R_1 = R_2 = \text{H}, R_3 = 4\text{-pikolin}$
 $X = \text{Br}, R_1 = R_2 = \text{CH}_3, R_3 = 4\text{-pikolin}$
 $X = \text{Br}, R_1 = R_2 = \text{CH}_3, R_3 = 3\text{-pikolin}$
 $X = \text{Br}, R_1 = R_2 = \text{CH}_3, R_3 = 3,5\text{-pikolin}$
 $X = \text{I}, R_1 = R_2 = \text{H}, R_3 = 4\text{-pikolin}$

Şekil 1.5. *N,N'*-bis(salisiliden)-1,3-diaminopropan ligantı ile Ni(II) ve Zn(II) metalleriyle oluşturulan heterodinükleer kompleksinin genel gösterimi.

ONNO tipi dört dişli ligantların çok çekirdekli metal kompleks verebilme özellikleri bilinmektedir. Durmuş ve diğ. yaptıkları bir çalışmada; *N,N'*-bis(salisiliden)-2,2-dimetil-1,3-propandiamin (LDMH₂) ve *N,N'*-bis(salisiliden)-2-hidroksi-1,3-propandiamin (LOH₃), ligantları ile Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) metal iyonlarını ve bir M metal iyonunu kullanarak komplekslerini sentezlemişlerdir. İki farklı μ -köprüsünün kompleksin metal çekirdekleri arasında bulunduğunu, fenolik oksijenin ve asetat iyonlarının; Ni(II) iyonları ve merkez metal(II) iyonları arasında μ köprüleri oluşturma eğiliminde olduğunu komplekslerde koordineli olarak bağlanmış *N,N'*-dimetilformamit (DMF) moleküllerinin 160-180 °C arasındaki yapıyı terk ettiğini rapor etmişlerdir (Şekil 1.6) [12].

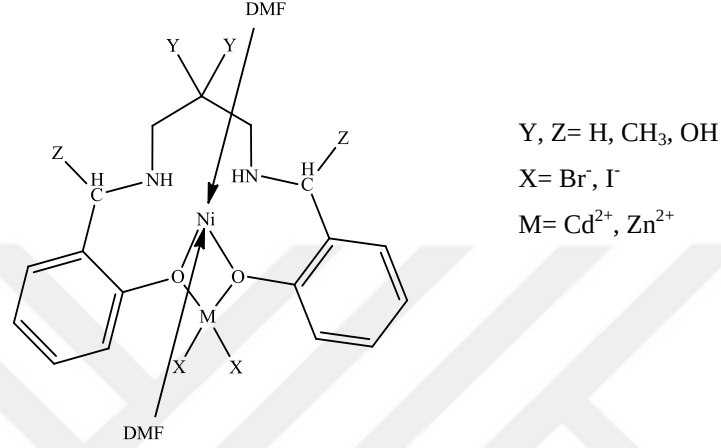


$M = \text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+},$
 $\text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$
 $X = \text{H}, Y = \text{H} (\text{L}^{2-} \text{ için});$
 $X = \text{CH}_3, Y = \text{CH}_3 (\text{L}_{\text{MD}}^{2-} \text{ için});$
 $X = \text{H}, Y = \text{OH} (\text{LOH} \text{ için})$

Şekil 1.6. Üç çekirdekli komplekse ait önerilen bir yapı.

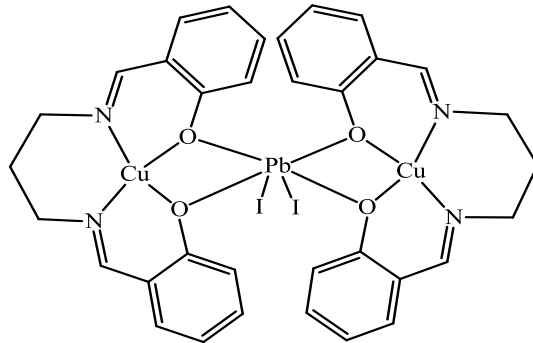
Aksu ve diğ. bir çalışmasında ise; beş ONNO tipi Schiff bazı bileşiği salisilaldehit ve çeşitli diaminler ile alkolik ortamda sodyum bor hidrür ile indirgemişlerdir. Bu ligantların Ni(II)–Zn(II) ve Ni(II)–Cd(II) kompleksleri template yöntemine göre

DMF’de hazırlamışlardır (Şekil 1.7). Tek kristal yapıya ait X-ışını verileri, Ni(II) iyonu, bir N_2O_2 koordinasyon küresi içinde organik ligantın iki oksijen ve azot donörü ile DMF moleküllerinin oksijen atomları arasında yer alırken, Cd(II) iyonunu ise bir O_2Br_2 koordinasyon alanına yerleştirdiğini göstermişlerdir. Yapılan TG analizlerine göre, koordineli olarak bağlanmış DMF moleküllerinin geri dönüşü olmayan bağ kopması ve ardından bu sıcaklıkta ayrışma gösterdiğini rapor etmişlerdir [30].



Şekil 1.7. İki çekirdekli kompleksin genel yapısı.

Bu çalışmada; bis- $[\mu-N,N'$ -bis(salisiliden)-1,3-propandiaminbakır(II)]diyyodo Pb(II), $[Cu(C_{17}H_{16}N_2O_2)]_2PbI_2$, kompleksinde kurşun atomunun bozulmuş oktahedral çevresinin dört oksijen ve iki iyot atomu tarafından düzenlendiğini ve iki organik ligantın fenolik oksijenleriyle Cu(II) ve Pb(II) iyonları arasında oluşturulan köprülerin düzenlenmesiyle oluşturulmuş yapıyı (Şekil 1.8) çeşitli metotlar kullanarak aydınlatmışlardır [31].



Şekil 1.8. Heteronükleer kompleksin yapısı.

Şenyüz tez çalışmasında, o-vanilin ve etilendiaminden oluşan LH_2 ligantının tek çekirdekli Co(II), Cu(II) ve $UO_2(VI)$ komplekslerini ve heterodinükleer Co-La, Ni-La, Cu-La komplekslerini sentezlemiştir. Aynı araştırmada o-vanilin ve 2-aminoetanolden oluşan L_2H_2 ligantının Co(II), Ni(II) ve Mn(II) komplekslerini de sentezlemiştir [32].

Jami ve diğ. o-vanilin ve trietilaminin kondenzasyonu ile türevlenen Schiff bazının Tb(III), Dy(III) ve Ho(III) gibi lantanit tuzları ile metal komplekslerini sentezlemiş ve katı kristal yapıları X-ışını kırınım yöntemiyle ile aydınlatmıştır [33].

Son yıllarda, çeşitli 3d-4f heterodinükleer kompartimental Schiff bazı komplekslerinin moleküler manyetizma göstermesi nedeniyle bu komplekslere olan ilgi artmıştır. Cristóvão ve diğ. *N,N'*-bis(2,3-dihidroksibenziliden)-1,3-diaminopropan Schiff bazının Cu(II)-La(III) iki çekirdekli 3d-4f komplekslerini $[CuDy(H_2L)(MeOH)(NO_3)_3].2MeOH$ hazırlamışlar ve kristal yapılarını X-ışınları ile aydınlatmışlardır. Sentezlenen komplekslerin manyetizmaya karşı duyarlılık çizimi, Dy(III) ve Cu(II) iyonları arasındaki ferromanyetik etkileşimlerle uyumlu olarak, düşük sahadaki mıknatıslanmada nispeten hızlı bir artış olduğunu göstermişlerdir. Molekülün düzlemsel olmayan bir konformasyona sahip olduğunu da ayrıca rapor etmişlerdir [34].

3d-4f heterodinükleer komplekslerinde manyetizmanın vurgulandığı çalışmalardan biri de Ding ve diğ. tarafından yapılmıştır. Ding ve diğ. $\{[CuL]Sm(H_2O)_3[Fe(CN)_6]\}_2 \cdot 6H_2O$ heterodinükleer 3d-4f-3d' bileşiklerini ve $\{[CuL]_2Pr(H_2O)_2[Fe(CN)_6]\}_2 \cdot 4H_2O$ komplekslerini hazırlayıp kristal yapılarını X-ışınları ile manyetik özelliklerini ise 1,8-300 K sıcaklık aralığında 100 Oe'lik manyetik alan uygulanarak belirlemişlerdir. Komplekslerin anti-ferromanyetik etkileşiminde, Cu(II) ve Sm(III)/Pr(III) iyonlarının, Fe(III) iyonundan spin katkısı esasen zayıf olduğu halde, aralarındaki kısa mesafe açısından spin etkileşimlerinden kaynaklandığını ortaya koymuşlardır [35].

Dört dişli Salen ve altı dişli Vanen türevleri çok yönlü ligantlardır ve onların lantanit kompleksleri çeşitli yapılar sergileyebilir. Bunun nedeni, yapıya esneklik katan unsurların liganta farklı koordinasyon modlarını kazandırmasıdır. Ghosh ve diğ. 2-[3-(dimetilamino)propiliminometil]-6-etoksifenol dört dişli ligantını metanolde (MeOH) izole edememiş ve bu ligantın doğrudan tek çekirdekli kobalt(II) komplekslerini hazırlamışlardır. Kobalt(II) perklorat tuzunu kullanarak, $[Co(L)_2]ClO_4$, $[Co(L)(bzan)(N_3)]$ ve $[Co(L)(bzan)(NCS)]$ şeklinde gösterilen komplekslerinin kristal

yapılarını X-ışınları ile aydınlatıp $[\text{Co}(\text{L})_2]\text{ClO}_4$ kompleksinin triklinik, diğerlerinin ise monoklinik yapıda olduğunu belirlemişlerdir. Bu etkileşimlerin enerji özelliklerini de Diferansiyel Fonksiyonel Teori (DFT) hesaplamaları ile incelemişlerdir. Ayrıca genellikle supramoleküler kimyacılar tarafından göz ardı edilen uzun menzilli etkileşimlere, bu üç kompleksin katı halinde gözlenen farklı düzenlenmelerin stabilizasyonuna da oldukça ilgi göstermişlerdir. $[\text{Co}(\text{L})_2]\text{ClO}_4$, $[\text{Co}(\text{L})(\text{bz})_2(\text{N}_3)]$ komplekslerin, fenoksazinon sintaz taklidi aktivitesi gösterdiğini bulmuşlardır [36].

Kompartimental Schiff bazlarının 3d-4f heteronükleer kompleks bileşiklerinin sentezi ve manyetik davranışlarının aksine, termal ve fotofiziksel özellikleri hakkında nispeten daha az bilgi rapor edilmiştir. Cristóvão ve diğ. heterometalik üç çekirdekli $[\text{Ni}_2\text{Ln}(\text{L})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{MeOH})_2]\text{NO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ($\text{Ln}(\text{III}) = \text{Ce}, \text{Pr}$) lantanit komplekslerini hazırlayıp, bu komplekslerin lüminesans özelliklerini inceleyen bir çalışma yayımladılar. Çalışmada, komplekslerin maksimum emisyon bandını, serbest liganta kıyasla mavi veya kırmızıya kaydırıldığını ve mononükleer $\text{Ni}(\text{II})$ bileşiğinin ligant esaslı lüminesans yoğunluğunun $\text{Ni}(\text{II})\text{-Pr}(\text{III})\text{-Ni}(\text{II})$ 'den daha büyük olduğunu bu nedenle, mononükleer $\text{Ni}(\text{II})$ kompleksinin, düşük emisyon kuantum verim değerinin 0.008 olduğu ve incelenen bileşiklerden en iyi emisyon özelliklerine sahip olduğunu bildirmişlerdir [37].

Kristal kafeslerde ve moleküler lantanit bileşikleri de oldukça sıra dışı geometrilere sahiptir. Yapıda bulunan lantanit iyonlarının çok çeşitli lüminesans özellikleri göstermesi ve son zamanlarda araştırmaya ilgi duyulan bir odak noktası haline gelmiştir. Olea-Román ve diğ. $[\text{SmZn}(\text{O}_2\text{NO})_3(\text{L})(\text{OH}_2)] \cdot \text{EtOH}$ ve $[\text{DyZn}(\text{O}_2\text{NO})_2(\text{Cl})(\text{L})(\text{EtOH})] \cdot 3\text{EtOH}$ formüllerine sahip iki çekirdekli ve $[\text{TbZn}_2(\text{L})_2(\text{Cl})_2(\text{OH}_2)](\text{NO}_3) \cdot \text{EtOH}$ üç çekirdekli komplekslerinin yapılarını ve lüminesans özelliklerini incelemişlerdir. Yapılara ait Tek kristal X-ışını verileri göre; $\text{Sm}(\text{III})$ bileşiğinin koordinasyon sayısı (K.S.) ondur ve çiftşapkalı kübik geometri göstermiştir. $\text{Dy}(\text{III})$ bileşiği, üçgen prizma geometri göstermiş ve kristal yapısı monoklinikdir. $\text{Tb}(\text{III})$ bileşiğinin ise, koordinasyon sayısı dokuz olan üçşapkalı kübik geometri göstermiş ve kristal yapısının triklinik olduğunu belirlemişlerdir [38].

Son zamanlarda, hem 3d hem de 4f metal iyonlarını bağlamak üzere tasarlanmış olan kompartiman Schiff baz ligantlarının kullanım alanlarının genişliğinden dolayı Wong ve diğ. sandviç benzeri moleküler yapılara sahip çok çekirdekli 3d-4f komplekslerini,

bis-(3-metoksisalisiliden)etilen-1,2-fenilendiamin ligantıyla sentezlemişlerdir. Ayrıca hazırlanan çok çekirdekli komplekslerin fotofiziksel özelliklerini incelenmişler ve fotofiziksel özelliklerinin komplekslerin stokiometrisine, yapılarında kullanılan Zn/Nd oranına, mevcut anyonun niteliğine (Cl^- ve NO_3^-) ve kullanılan çözücülere bağlı olduğunu belirlemişlerdir [39].

Koordinat alanlarının doğası ve büyüklüğü bakımından farklı olan iki kompartımana sahip (N_2O_2 ve $\text{O}_2\text{O}'_2$) Schiff baz ligantları, heterodinükleer 3d-4f komplekslerinin sentezi ve 3d-4f manyetik etkileşimlerin incelenmesi için büyük ilgi uyandırmıştır. Costes ve diğ. M-Gd [$\text{M}(3d) = \text{Cu(II)}, \text{Ni(II)}$] komplekslerini sentezlemişlerdir. Nitrat anyonların lantanitlere olan güçlü afinitesi iki çekirdekli kompleksleri verir ve üç çekirdekli kompleks oluşumunu engellerken, triflat gibi zayıf koordine eden anyonların kullanımı ise 3d/4f oranına bağlı olarak iki çekirdekli veya üç çekirdekli kompleksler verdiği bildirilmiştir. İki çekirdekli M-Gd komplekslerinin büyük bir çoğunluğunda iki metal iyonu arasında ferromanyetik bir etkileşim olduğunu ve ayrıca oldukça büyük $J_{\text{M-Gd}}$ değerlerini sergilediğini belirlemişlerdir [40].

1985 yılında Bencini ve diğ. iki farklı etilendiamin kullanılarak sentezlenmiş Salen Cu(II) kompleksi ile $\text{Gd}(\text{ClO}_4)_3$ 'ten türetilen iki üç çekirdekli d-f komplekslerinin X-ışını kristal yapılarını ve manyetik özelliklerini inceleyerek, keton türevli Salen bazlı bir d-f polinükleer sisteminin ilk araştırmasını bildirdiler. Bu araştırmacılar, bu komplekslerdeki Gd(III)-Cu(II) eşleşmesinin doğada büyük oranda ferromanyetik olduğunu gözlemleyen ilk kişilerdir. Bu bulgularla, nadir toprak ile geçiş metali iyonları arasındaki manyetik etkileşimler alanında yeni bir bakış açısı kazandırmışlardır [41].

Ramade ve diğ. dört farklı d-f polinükleer komplekslerinin kristal yapılarının yanı sıra aynı komplekslerin manyetik özelliklerini bildirdiler. Bu literatürde, Ramade ve diğ. Gd(III)-Cu(II) çifti arasındaki ilişkiyi daha fazla araştırıp, Gd(III) kompleksinin X-ışını kristal yapısının izole edilemediğini, ancak molekülerarası Cu(II)-Cu(II) ayrımlarının oldukça kısa olduğu, çiftlerin dimerleri ile ilişkili olduğunu gözlemlemişlerdir [42].

Reinaldo Pis-Diez ve diğ. tüberkuloz tedavisinde kullanılan izoniazid ile 3-metoksisalisilaldehitin (o-vanilin) etkileşimi sonucunda elde edilen açıl hidrazinin yapısını ve bu yapının katı halde her iki tautomer formunun bir arada bulunduğunu spektroskopik ve teorik metotlarla aydınlatmışlardır [25].

Susanta Hazra ve diğ. tarafından $H_2L^1 = N,N'$ -etilen-bis(3-etoksisilisilaldimin) ligantının bakır kompleksi $[Cu^{II}L^1 \cdot (H_2O)]$ (1) sentezlenmiş, yapısı ve karakteristik özellikleri rapor edilmiştir. Bakır kompleksi DMF’de yeniden kristallendirilirken fiziksel farklılıklar gözlemlenmiştir. Suyun enkapsülendiği $[Cu^{II}L^1 \cdot (H_2O)]$ (1), suyun bakır(II)’ye koordine olduğu $[Cu^{II}L^1(H_2O)]$ (2) ve susuz $[Cu^{II}L^1]$ (3) bileşiklerine dönüştüğü, (2) ve (3)’ün kristal yapısını karşılaştırmalı olarak 1H -Nükleer Manyetik Rezonans (1H -NMR), FT-IR, TG analizi gibi metotlarla ortaya çıkartılıp (1-3)’ün dönüşüm davranışlarını incelemişlerdir [43].

Zhang ve diğ. ONONO tipi ligantın homo iki çekirdekli Ni(II) kompleksini sentezlemişler ve kompleksin yapısını X-Işını Kırınımı (XRD) yöntemiyle aydınlatmışlardır. Kompleks ve ligantın F-TIR spektrumları incelendiğinde ligantta 1605 cm^{-1} olan C=N titreşim frekansının komplekste 1569 cm^{-1} ’e düştüğü gözlenmiştir. Buna sebep olarak, Ni(II) iyonlarının C=N üzerindeki elektron yoğunluğunu azaltması gösterilebilir. Komplekste her iki nikel atomu da kare düzlem koordinasyonuna sahiptir [44].

Fe(II) kompleksinin iki çekirdekli kompleksinin oksijen köprülü komplekslerini Frisch ve diğ. tarafından sentezlenmiş ve yapılarını aydınlatmışlardır. Tek kristal yapıya ait X-ışını verileri Fe(II) katyonları arasındaki mesafenin $3,54\text{ Å}$ olduğunu göstermektedir. Bu uzaklık iki Fe(II) iyonunun arasında μ -köprüsü vazifesi gören oksijen atomunun varlığını destekler niteliktedir [45].

1.4. SCHIFF BAZI BAKIR(II) KOMPLEKSLERİ

1.4.1. Koordinasyon Kimyasında Bakırın Önemi

Bakır, periyodik tablonun grup 11 (IB)’de bulunan birinci sıra geçiş metalinden biridir. Atom numarası 29’dur. $[Ar] 3d^{10}4s^1$ elektronik konfigürasyonuna sahiptir. Genel olarak bakır, 0, +1, +2 ve +3 (nadiren) oksidasyon durumlarında bulunur [46], [47]. Sıfır oksidasyon (elementel halde) durumunda bakır ve atomik formda mevcut olan, tipik olarak reaktif değildir. Dolayısıyla, atomik bakır doğrudan katalizör olarak kullanılmamaktadır, daha aktif haldeki Cu(I) veya Cu(II) iyonu gibi formlarına dönüştürülür [48]. Sulu çözeltilerde, bakır, Cu(II)’ye kolaylıkla yükseltgendiğinden yalnızca düşük konsantrasyonlarda Cu(I) iyonu mevcut olabilir. Cu(II) bileşiklerinin

çoğu suda çözünür ve sulu $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ kompleksini oluşturur [49]. Bu çözeltiyeye ligantlarının eklenmesiyle su molekülleri art arda yer değiştirerek komplekslerin oluşmasına neden olur [50]. Bu çalışmada, daha çok bakır iyonunun +2 oksidasyon durumunun koordinasyon kimyası hakkında bilgi verilecektir [51].

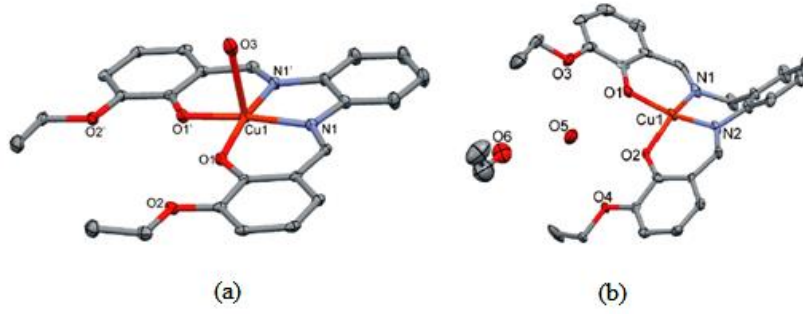
Koordinasyon bileşenlerinde bakırın, Cu(I) ve Cu(II) olmak üzere iki kararlı formu vardır [52]. Cu(II) azot ve oksijen verici ligantları ile genellikle Cu(I) komplekslerine göre daha kararlı kompleksler oluşturur [53]. Cu(II) komplekslerindeki metal-ligant etkileşimi sıklıkla iyoniktir ve belirgin Jahn-Teller bozulması yoluyla Cu(II) durumunun kararlı hale gelmesini destekler. Cu(I) iyonunu $3d^{10}$ konfigürasyonda diamagnetik özellik sergilerken Cu(II) iyonu, eşlenmemiş elektronundan ötürü paramagnetik $3d^9$ konfigürasyonuna sahiptir. Cu(II) iyonun paramagnetik özellik sergilemesinin nedeni manyetik doğasının güçlü bir Jahn-Teller etkisiyle anizotropik hale gelmesidir. Cu(II) komplekslerinde $3d^9$ konfigürasyonu, bir oktahedral veya tetrahedral geometride olduğunda Cu(II) iyonunun koordinasyonunun Jahn-Teller bozulmasına maruz kaldığı anlamına gelir. Bozulma genellikle eksenel uzama olarak görülür [50]. Bu nedenle, tipik Cu(II) komplekslerin eksenel konum(lar) da ligantlara zayıf bir şekilde bağlanan kare-düzlem veya kare-piramidal geometrilerdir. Bunun dışında Cu(II) iyonu, bakır iyonları oksidasyon durumuna göre düzenli veya bozulmuş üçgen bipiramidal, tetragonal, oktahedral geometrileri tercih eder [48], [52].

Cu(II) bileşiklerinde 600-900 nm bölgesinde tek bir geniş absorpsiyon bandı gözlemlenir. Bu komplekslerin renkleri d-d geçişinden kaynaklanmaktadır [28]. Cu(II) koordinasyon kompleksleri genellikle izinli $^2T_{2g} \leftarrow ^2E_g$ spin geçişine bağlı olarak mavi veya yeşil renkli olmasına rağmen bazı durumlarda kahverengi komplekslerde oluşabilir. Cu(II) iyonunun koordinasyon küresindeki koordinasyon durumu kompleksin rengini etkiler [51].

Schiff bazları, genellikle geçiş metalleriyle çok kararlı kompleksler oluşturabilen ikidişli, üçdişli, dördüdişli veya çokdişli ligantlardır. Aromatik aminlerden ve aromatik aldehytlerden türetilen Schiff bazları, biyolojik, anorganik ve analitik kimya gibi birçok alanda çok çeşitli uygulamalara sahiptir. Bu Schiff baz ligantları, tek çekirdekli, iki çekirdekli kompleksler veya bir boyutlu (1D), iki boyutlu (2D) ve üç boyutlu (3D) metal organik kompleksler üretmek üzere tasarlanabilen iki dişli, üç dişli, dört dişli, altıdişli ligantlar gibi davranabilirler [54]-[56]. Bazı durumlarda, iki veya daha fazla Cu(II)

iyonunun hidrokso veya başka asetat, nitrat, nitrit, klorit, perklorat, tiyosiyanat, azit gibi yardımcı ligantlarla bağlanarak köprülü bileşikler oluşur [28], [50], [57], [58]. Koordine Schiff bazların oksijen atomları, çok çekirdekli kompleksler oluşturmak için metal iyonunu köprüleme yeteneğine sahiptir ve bu ligantlar kullanılarak birçok homo-/hetero-metalik kompleks sentezlenmiştir [11], [59]-[61]. Yardımcı ligantların veya karşı anyonların doğasının, polinükleer komplekslerin çekirdek sayısı ve topolojisini belirlemede önemli bir rol oynadığı bulunmuştur [62].

Cu(II) içeren Schiff bazlı Salen kompleksleri hakkındaki literatür incelemelerine dayanarak, Schiff baz ligantı ile koordine edilen tek çekirdekli komplekslerde genellikle Cu(II) iyonu olduğu görülmektedir [63], [64]. Daha önce belirtildiği gibi, Salen tipi Schiff bazlarının N_2O_2 donörleri tipik olarak düzlemsel formda ve Cu(II) iyonunun kare düzlem formdaki yapıları genellikle bakırın doğasına daha uygun geometrilerdir. Cu(II)'nin en yaygın koordinasyon sayısı 4, 5 ve 6'dır. Kare düzlem geometri dört koordinasyonlu, üçgen bipiramidal geometri beş koordinasyonlu, oktahedral geometri altı koordinasyonlu kompleksler oluşturur. Genelde bakır kompleksleri tetragonal bozulmalar gösteren ideal düzenlenmelerden uzak durmaktadır [65]. Fakat Vanen tipi Cu(II) komplekslerinde bunun dışına çıkan örneklerde mevcuttur. Bunlardan biride Franz A. Mautner ve diğ. 2-hidroksi-3-alkoksibenzaldehit Valen tipi kompartimental ligantlarını ile birbirinden farklı diaminlerden türetilen tek çekirdekli Cu(II) ve Ni(II) kompleksleri üzerinde yapmış oldukları çalışmada, Cu(II) komplekslerini yapısal olarak single kristal X-ışını kristalografisinin yanı sıra elementel mikroanaliz, IR, UV-Vis ve Elektrosprey İyonizasyon-Kütle spektrometresi (ESI-MS) spektroskopik teknikleriyle karakterize etmişler ve yapıdaki diaminin farklılaşmasıyla N_2O_2 bağlanma bölgesindeki alkoksi gruplarına koordine olan bakır metal iyonlarının bağlanmasıyla farklı iki geometride kompleksler elde etmişlerdir. H_2L^{OEt} -ambza ligantlı $[Cu(L^{OEt}$ -ambza)]. H_2O .EtOH (b) kompleksi bozulmuş karedüzlem geometride uyum sağlarken diğer H_2L^{OEt} -phda ligantlı $[Cu(L^{OEt}$ -phda)(H_2O)]. H_2O (a) su molekülüyle bağlanmış ve kare piramit geometride olduğunu tespit etmişlerdir (Şekil 1.9) [66].



Şekil 1.9. (a) $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{OEt}}\text{-phda})(\text{H}_2\text{O})].\text{H}_2\text{O}$ kompleksi,
(b) $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{OEt}}\text{-ambza})].\text{H}_2\text{O}.\text{EtOH}$ kompleksi.

A. M. Golyakov ve diğ. salisilik ve 3-metoksisalisilaldehitten türetilen aromatik azometinler ile polimerik kompleksler sentezlemişlerdir. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), Elektron Spin Rezonans (ESR) ve F-TIR ve elementel analizler ile yapılarını karakterize etmişler ve Cu(II) kompleksinin fotovoltajik aktivite sergilediği tespit etmişlerdir. Katman kalınlığı, polimerlerin redoks durumu ve destek elektrolit çözeltisine katılan elektron verici ve elektron alıcı bileşenleri ile modifiye edilmiş elektrotların fotopotansiyeline uygulanan etkileri bu çalışmada incelenmişlerdir [67].

B. Cristóvão o zaman kadar toz formunda elde edilememiş tek çekirdekli Cu(II) ve Ni(II) $[\text{Cu}(\text{L}^1)]$ (1), $[\text{Ni}(\text{L}^1)]$ (2), $[\text{Cu}(\text{L}^2)]$ (3) ve $[\text{Cu}(\text{L}^3)\text{H}_2\text{O}]$ (4) formüllü komplekslerini $\text{L}^1 = \text{N,N'}$ -etilen-bis(4,6-dimetoksisalisilaminato), $\text{L}^2 = \text{N,N'}$ -etilen-bis(5-bromosalisilenaminato) ve $\text{L}^3 = \text{N,N'}$ -etilen-bis(5-bromo-3-metoksisalisilaminato) Salen tipi kompartimental ligantlarını kullanarak mikrokristalin tozlar halinde sentezlemeyi başarmış ve 76-303 K sıcaklık aralığında 973 K'ye ısıtma sırasında ise havadaki termal kararlılığını, FT-IR spektral karakterizasyonu ve manyetik davranışları da dahil fizikokimyasal özelliklerinden bazılarını incelemiştir [68].

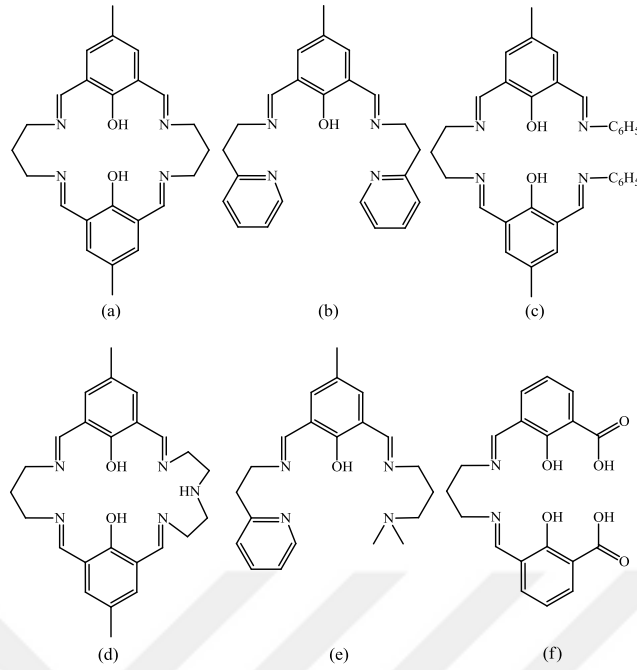
1.4.2. Kompartimental Schiff Bazı Bakır Kompleksleri

Azometin grubu elektron donörleri sayesinde ana grup metalleri, geçiş metalleri ve özellikle son yıllarda lantanit iyonları da dahil olmak üzere metal/metaller ile çeşitli kompleksler oluşturmaktadırlar [69].

1970'lerde R. Robson iki çekirdekli ligantlar olarak adlandırdığı, iki metal iyonunu uygun bir mesafede sabitlemeye çalışmış, 1933'te P. Pfeiffer ve diğ. tarafından

keşfedilen Salen türevli ligantları kullanarak, bakır(II) iyonu içeren model sistemleri üzerinde bazı ön çalışmalar yapmıştır [2]. R. Robson birbirine yakın bir yerde iki metal iyonu bağlayabilen makrosiklik çokdişli Schiff baz ligantlarını tasarlayarak aynı moleküler oluşum içindeki metal iyonlarının sayısını, doğasını ve stokiyometrisini kontrol etme ihtimalini göstermek amacıyla en ikna edici yolun iki kompartımanlı ligantları kullanmak olduğu anlamış ve çok çekirdekli komplekslerin kimyasına açıklık getirmiştir [70], [71]. Kompartımental Schiff bazları da metal iyonlarını çok yakın tutma yeteneğine sahip olduğu için o-vanilin türevli kompartımental Schiff bazlarının bu amaçla kullanımı ayrıca bir önem kazanmıştır [69]. Daha sonraları bu ligant sınıfı şu şekilde genişletilmiştir.

1. Kapalı uçlu asiklik ligantlar: Keto-/aldehit ve diamin arasında meydana gelen bir 1+2 kondenzasyonuyla elde edilir (Şekil 1.10-a ve -b).
2. Açık uçlu asiklik ligantlar: Keto-/aldehit ve diamin arasındaki 2+1 kondenzasyonundan elde edilir, ardından kalan keto-/aldehit gruplarıyla birincil aminin kondenzasyonu yapılır (Şekil 1.10-c).
3. Dissimetrik iki çekirdekli ligantlar: Farklı kompartımanlara sahip ya siklik ya da asiklik kompartımental ligantlardır (Şekil 1.10-d ve -e). Bu ligantlar özellikle heterobimetallik kompleks elde etmek için uygundur. Fakat iki metal iyonunun (öncelik sırasının karışmasını) mücadelesini önlemek için bu kompartımanlar yeterince seçici olmamaktadırlar. Keto-/aldehit grupları (o-vanilin gibi) ve diamin arasındaki 2+1 kondenzasyonuyla elde edilen farklı donör/donörlere) sahip iki çekirdekli ligantlar bu amaç için (metal iyonunun seçilmesi) daha uygundur. Bunun gibi ligantlar Şekil 1.10-f ve Şekil 1.2’de gösterilmiştir.



Şekil 1.10. Kapalı/Açık uçlu asiklik ve dissimetrik iki çekirdekli kompartimental Schiff bazlarına örnekler.

İlk olarak J. P. Costes ve diğ. tarafından *o*-vanilinden türetilen kompartimental ligantlar, 3d-4f komplekslerin sentezinde de kullanılmıştır [71], [72]. Kompartimental Schiff bazı kompleksleri, bir mol diaminin ve iki mol salisilaldehit türevi ile kondenzasyonu ve bunu takiben metal iyonu/yonları ile kompleksleştirilmesi ile elde edilmektedir. Daha önce Bölüm 1.1’de belirtildiği gibi kompartimental Schiff bazı metal iyonlarını birden fazla anyonik formda koordine edebilen, iki azometin grubunun azot atomu ve iki metoksi/etoksi vb. grubunun oksijen atomuna ve iki fenolat anyonu olmak üzere toplamda altı koordinasyon alanına sahip çokdişli bir ligandır. Ligantın dış kısmındaki $O_2O'_2$ kompartımanına (boşluğuna), büyük ve geniş oksofilik lantanit katyonlarını kolaylıkla yerleşebilirken, ligantın iç kısmındaki N_2O_2 kompartımanına (boşluğuna) 3d metal iyonu ev sahipliği yapabilir. Metaller iyonları liganttaki çeşitli boşluklarla seçici olarak etkileşime (sertlik-yumuşaklık davranışlarından dolayı) girebildiği için bu ligantlar tercih etmiştir.

1.4.3. Schiff Bazı Bakır Kompleksleri Kullanım Alanları

Koordinasyon kimyasında, 1980’li yılların başından itibaren μ -köprülü kompleksler ile ilgili yayınların sayısı belirgin şekilde artmıştır [6], [7], [12], [57]. Bu artışa sebep olarak 1980’li yılların başında ortaya çıkan enstrümental analiz yöntemlerindeki gelişmeler gösterilebilir. Kompleks yapılarında bulunan pseudo-koordinasyonlar ve katı hal polimerleri bu yıllardan sonra ortaya çıkmış sonuçlardır. Bu yapılar materyallerin manyetik, elektrokimyasal, spektral ve kimyasal özelliklerini etkilemektedir. Elektriksel ve termal iletkenlik gibi özellikler de bu yapılar sebebiyle önemli ölçüde değişmektedir [73].

Günümüzde, Schiff bazlı komplekslerin tıbbi araştırmalarda yeni bir akım haline gelmiştir ve bazı Schiff bazlı komplekslerin oldukça etkili antibakteriyel, antikanser, anti-tümör özelliklerine sahip olduğu bulunmuştur [65], [74], [75]. Araştırmalar, bazı metal iyonlarının koordine edilmesiyle bir takım ilaçların daha iyi etkiye sahip olduğunu göstermiştir. Özellikle, bakır(II) iyonu, oynadığı biyolojik rol ve ilaçların sinerjik aktivitesi nedeniyle çeşitli ilaçlarla bakır(II) kompleksleri üzerinde çok sayıda araştırma bulunmaktadır [76]-[79]. Schiff bazı kompleksleri bünyesinde bulundurduğu metallere göre, bileşiklerin fizyolojik, morfolojik ve farmakolojik aktivitelerini değiştirmektedirler [80]. N. K. Chaudhary ve P. Mishra yaptığı çalışmada Cu(II) penisilin türevli Schiff bazı kompleksinin de içinde bulunduğu bir dizi metal kompleksini, iki farklı yoğunluktaki *in vitro* antibakteriyel aktivitesi, dört bakteriyel patojene, yani *E. coli*, *P. vulgaris*, *K. pneumoniae* ve *S. aureus*’a karşı taramışlardır. Bu komplekslerin ana ilaç ve kontrol ilacı ile karşılaştırıldığında daha iyi etkinlik gösterdiklerini belirtmişlerdir [81]. Bu gibi çalışmalardan çıkan sonuçlara göre antibakteriyel dirençteki değişimler diğer çalışmalara da umut vermiştir. Çoğu Cu(II) kompleksinin, birkaç patojen mantar ve bakteri üzerinde iyi bir inhibisyon etkisi olduğu doğrulanmıştır [82]. Tıbbi araştırmalara ışık tutabilecek çalışmalardan birini de Jin-Qi Xie ve diğ. tarafından yapılmıştır. o-vanilin türevli Salen tipi Schiff baz ligantıyla $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ tuzunu kullanarak yeni bir mononükleer bakır(II) Schiff baz kompleksini $[\text{Cu}(\text{HL}) \cdot \text{NO}_3 \cdot \text{MeOH}]$ hazırlayıp kompleksin serum albüminin ilaçlarla bağlanma etkileşiminin araştırılması amacıyla yapısını tek kristal X-ışını kırınımı ile doğrulamışlardır [26].

Son yıllarda, çok çekirdekli geçiş metali kompleksleri tasarımı ve sentezi sadece ilginç yapısal özellikleri nedeniyle değil aynı zamanda kataliz, manyetizma, elektron transfer prosesleri ve sensör gibi birçok olası uygulamalar da bilim insanlarının ilgisini daha fazla çekmektedir. Bu moleküller metal organik kafes yapı ve koordinasyon polimerlerini de kapsayan geniş çalışma alanına sahiptir [83], [84]. Çok çekirdeklenme elektrik iletimi, manyetizma ve enzimatik hidrolizle ilgili olduğundan biyoinorganik kimya ve tüm temel bilimleri direkt olarak ilgilendirmektedir [85].

Geçiş metal komplekslerinin katalizleme özelliğine sahip olması nedeniyle bu kompleks bileşikler immobilize sistemlere de uyarlanarak farmasötik ve tarım endüstrisinde çok değer kazanmıştır [86], [87].

Cu(II) komplekslerinin başlıca uygulamaları katalitik kimyada bulunmaktadır. Yakın geçmişte, çeşitli bakır katalizörlerin hazırlanması ve çeşitli organik bileşiklerin oksidasyonundaki uygulamaları giderek artmaktadır. Yeni bir akım olan ve ayrıca ekonomik açıdan da önem kazanan yeşil proseslerin gelişimine katkı sağlayan oksidasyon tepkimelerinde polimer destekli katalizörler son yıllarda daha fazla dikkat çekmektedir. Geçiş metal iyonunun polimer destekli Schiff baz komplekslerinin aktivasyonu, Schiff baz ligantlarının tipi, koordinasyon yerleri, metalin cinsi ve reaksiyonun metoduna göre değişim göstermektedirler [88].

Bakır, biyolojik süreçlerde yer alan demir ve çinkodan sonra en bol bulunan geçiş metal iyonları arasında üçüncü element olarak bilinmektedir [28]. Ayrıca bakır iyonunun tipik konsantrasyonu, yerkabuğunda 50 ppm ve insan kanında 1 ppm'dir. Bu element, çeşitli biyolojik oksidasyon indirgeme tepkimelerinde ana faktör olarak işlev görür. Bakır içeren proteinler, insanlarda ve hayvanlarda kofaktör olarak bakır iyonları içeren 30'dan fazla enzimin metabolizmasına katılarak spesifik fonksiyonlar için önem taşır.

Geçiş metali olan bakır, birçok oksidaz, oksijenaz ve diğer metaloenzimlerde aktifliğinden dolayı önemli bir biyolojik element olarak kabul edilmektedir [89]. Tüm organizmaların uygun hücrel işlevleri sürdürebilmeleri için eser miktarda bakır iyonuna ihtiyaç duymaktadırlar [52], [90]. Bakır iyonu içeren proteinler veya enzimler, çeşitli organik maddelerin elektron transferi veya oksidasyonu gibi bir dizi biyolojik süreçte redoks katalizörleri olarak rol oynamaktadır [91], [48]. Bunun dışında; bakır iyonunun antimikrobiyal özelliği de bulunmaktadır.

Bakırın temel rolü ve komplekslerinin *in vitro* ve *in vivo* olarak önemli biyoaktif bileşikler olarak tanınması, bu ajanlara çeşitli hastalıklarda terapötik müdahale için potansiyel ilaçlar olarak giderek artan bir ilgi uyandırmaktadır. Biyoinorganik özellikleri ve çeşitli biyolojik sistemlerde etki biçimleri için mevcut geniş bilgi ağı, mevcut klinik araştırmalara ve uygulamalara önemli ölçüde katkıda bulunabilecek en aza indirgenmiş yan etkilere sahip, yüksek ölçüde aktif bakır kompleks ilaçların yeni bir jenerasyonunun geliştirilmesi için temel oluşturmaktadır [79].

1.5. LANTANİTLERİN GENEL ÖZELLİKLERİ

Lantandan (57) lutesyuma (71) kadar olan 15 element serisi yaygın olarak lantanitler (Ln) olarak adlandırılır. IUPAC kurallarına göre, “lantanoitler” olarak adlandırılmasına rağmen bu terim bilim adamları tarafından benimsenmekte zorluk çekmiştir. Ayrıca bu seri elektronları 4f kabuğunda kısmi bir işgale neden olduğu için 4f elementleri olarak da bilinir. Aslında III. grup elementleri (IIIB geçiş elementleri) olan Sc, Y, La ve Ac, sırasıyla 3d, 4d, 5d ve 6d elementleri d-geçiş serilerinin ilk elemanlarıdır. Seriyeye skandiyum ve itriyum eklendiğinde, “nadir toprak elementleri” adını alır. Geri kalan lantanitler (Ce-Lu), kullanışlı olması için periyodik tablonun ana çerçevesinde değil genellikle periyodik tablonun altında ayrı bir şekilde listelenir. Son zamanlarda, periyodik tabloda lantanitlerin yeri tartışmalara konu olmuş ve olmaya devam etmektedir ve lantanitlerin bazıları d ve f blok elemanları ile karıştırılmış birkaç periyodik sınıflandırma önerilmiştir [92].

İlk nadir toprak elementlerinin periyodik tabloda yer alması 1794’te J. Gadolinin günümüzde gadolinit olarak bilinen mineralde yttria bulunmasıyla başlayan zengin ve renkli geçmişi vardır. Daha ileri analizler, yttria’nın; İtريum (Y), Terbiyum (Tb), İterbiyum (Yb), Skandiyum (Sc), Holmiyum (Ho), Tulyum (Tm), Gadolinyum (Gd), Disprosyum (Dy) ve Lutesyumun (Lu) oksitlerinden oluştuğunu ortaya koydu [93]-[95]. Böylece ilk keşfedilen nadir toprak elementin doğada seskiyoksit yttria (Y_2O_3) bileşimini olarak bulunduğu anlaşılmıştır. Diğer radyoaktif olmayan nadir toprak elementleri ayırmak ve karakterize etmek 100 yıldan fazla zaman aldı [96].

1803’te M. H. Klaproth, birbirinden bağımsız olarak J. J. Berzelius ve W. Hisinger, lantan, seryum, praseodim, neodimyum ve europyumdan oluşan yeni bir oksit (ceria)

izole etti. 1839-1843 yılları arasında Henry Moseley tarafından, lantandan-lutesyuma kadar 15 nadir toprak elementinin bulunduğunu göstermek amacıyla X-ışını spektroskopisini kullandı [93]-[95]. Daha sonra 1843-1880 yılları arasında erbiyum, holmiyum, tulyum, gadolinyum keşfedildi [97].

1885 yılında praseodim ve neodimyum'u didymium'dan ayırmasıyla endüstriyel uygulamalara girmesi, Carl A. V. Welsbach'ın çeşitli metalurjik işlemlerde kullanmak üzere aydınlatma ile ilgili iki ürün olan 1891'de akkor lambalarını ve 1903'te çakmak taşlarının vazgeçilmez bir bileşeni olan ve çeşitli metalurjik işlemlerde kullanılan "mischmetal"ini icat etmesini beklemek zorundaydı. 1910'da film stüdyolarının parlaklığını arttırmak için ark lambalarının elektrotlarına lantanit fluorürler de ekledi. 1907'de lutesyumun keşfinden sonra nadir toprak serisinin sonuncusu olan radyoaktif prometyum elementi ise 1947'de sentezlenmiştir. Böylece bütün seri tamamlanmıştır [96], [98]. Lantanitler içinde Prometyum doğada bulunmayan radyoaktif bir element olup en kararlı izotopu ^{147}Pm ($t_{1/2}=2,6$ yıl) bir β yayıcısıdır ve ağır çekirdeklerin parçalanması sonucunda oluşmaktadır [97]. Hikaye uzun ve yanlış iddialarla doludur, ancak temelde keşifler için hem ayırma ve kristalleştirme tekniklerindeki hem de atomik spektroskopideki ilerlemelerden yararlanılmıştır. Nadir toprak elementlerinin erken sanayi dönemi, elektriğin gaz aydınlatmasının yerini aldığı 1930'da sona erdi. 1930 ve 1960 yılları arasındaki ikinci sanayi çağında, özellikle parlatma tozu olarak kullanılan seryum(IV)oksit, ayrıca optik camlarda ve güneş gözlüğü de dahil olmak üzere, katkı maddeleri ve katalizörler yeni uygulamalarla karakterize edildi. II. Dünya Savaşı'ndan sonra, Fischer-Tropsch sürecinde ve üretilen nükleer reaktörlerde besleme maddesi olarak, büyük miktarda toryumoksit katalizör olarak üretilirken, önemli miktarda yararsız yan ürünler olarak nadir toprak elementleri de üretildi. Durum 1960'ların başında değişti, ABD ve SSCB'deki atom programları, nükleer reaktörlerin fisyon ürünleri olarak nadir toprak elementleri ürettiğinde, önde gelen bilim insanları onların özellikleriyle ilgilenmeye başladı. Oldukça saf nadir toprak oksitler ve tuzlar üreten etkili ayırma işlemleri geliştirildi ve daha sıradışı uygulamalara dahil edildi. 1960'lı yılların ortalarında lazerlerin gelişile birlikte optik uygulamalarda katalizörlerin kullanılması da yaygınlaşmıştır. Bu çalışmaları takiben 1965 yılında Y_2O_3 : Eu tipi bileşenlerin uygulama alanları televizyon ekranlarında bile yer almıştır. Yüksek teknoloji ürünlerdeki nadir toprak elementlerinin çeşitlendirilmesi, optik

telekomünikasyon, güçlü neodimyum-demir-bor mıknatıslar ve biyomedikal alanlarında erbiyum katkılı amplifikatörün gelişiyle 1980’lerde hızlandı. XXI. yüzyılda savunma unsurları da dahil olmak üzere teknoloji, bir çok açıdan nadir toprak elementlerine bağlıdır. Bununla birlikte, mıknatıslar, bazı katalizörler veya parlatma tozları dışında, belirli bir ürünlerdeki nadir toprak element(lerin) miktarı genellikle küçük bir miktardır. Örneğin; tipik bir akıllı telefonda 200 mg kadar bulunmaktadır. Bu özellik, Çin ve Japonya arasındaki jeopolitik kargaşayı takiben 2010 yılına kadar farkedilmedi; dünya, Çin’in bu elementlerin üretimi ve teknolojisi üzerinde büyük bir tekel olduğunun farkına vardı. Askeri ve siyasi personel panikledi. Fiyatlar 20-100 kat arttı ve madencilik faaliyetleri yeniden açıldı ya da batı dünyasında onlarca maden ocakları öngörülmeğe başlanırken yenileri açıldı. Nadir toprak elementlerine ilgi arttı, birçoğu şimdi bazı hükümetler tarafından stratejik element olarak sınıflandırılıyor [96]. İronik bir şekilde, “nadir toprak elementi” terimi, Dünya kabuğundaki bolluğunu doğru olarak tanımlamaz [99]. Bugün, bilinen en büyük rezervler Çin’de (% 51), ABD’de (% 15), Avustralya’da (% 6) ve Hindistan’da (% 3) yer almaktadır [93], [100], [101].

Lantanitlerin elektronik konfigürasyonu La için $[Xe] 5d^1 6s^2$, $[Xe] 4f^m 5d^1 6s^2$ konfigürasyona göre sırasıyla Ce için; ($m= 1$), Gd için; ($m= 7$) ve Lu için; ($m= 14$), $[Xe] 4f^n 6s^2$ konfigürasyona göre Pr ile Eu arasındaki elementlerin ($n= 3-7$) ve Dy ile Yb arasındaki elementler ($n= 9-14$)’dir. İki değerlikli lantanitler $[Xe] 4f^{n-1} 5d^1$ elektronik yapısına sahipken, üç değerlikli lantanitler en kararlı $[Xe] 4f^n$ ($n= 0-14$) konfigürasyonuna sahip olabilirler [96], [102]. Elementler, Pauling’in elektronegatiflik verileriyle gösterildiği gibi oldukça elektropozitifler ve iyonizasyon enerjileri seride bazı düzensizliklerle birlikte artar.

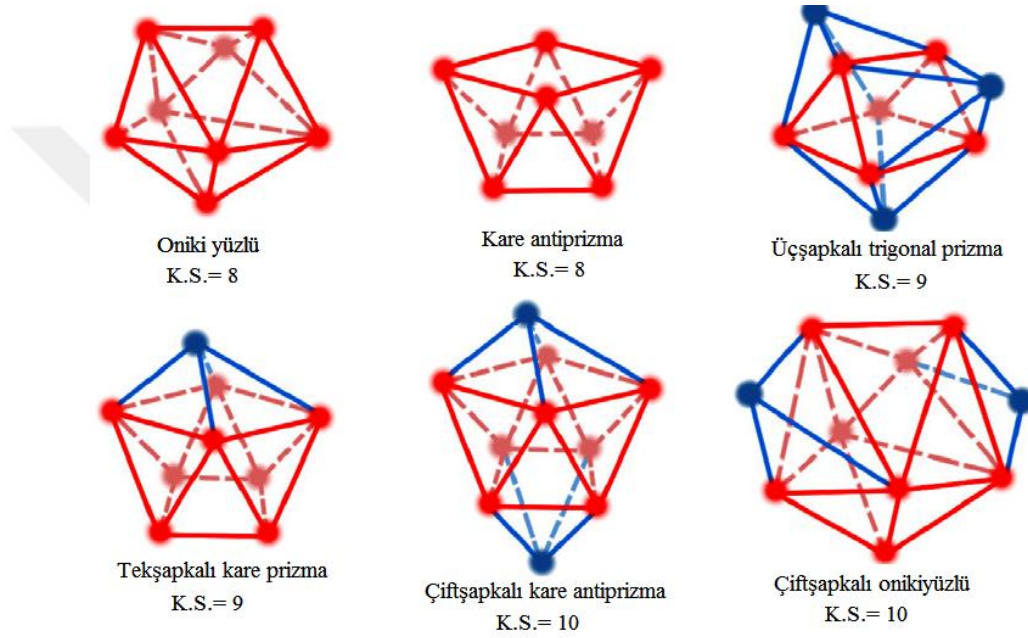
Lantanitler, onları d-blok metallerden ayıran bir dizi özellik sergilerler. İlk ve en önemlisi, cevherleri münferit metallerle ayırmada yaşanan zorluğun temeli olan +3 oksidasyon halidir. İkinci en dikkat çekici özelliği, her Ln^{3+} iyonunun iyonik yarıçapındaki azalmanın, “lantanit büzülmesi” olarak da bilinen seri boyunca soldan sağa doğru olmasıdır. Bu, 4f elektronlarının yetersiz perdelenmesi sonucu olur. 4f elektronları 5s ve 5p orbitallerinin içine nüfuz eder. Bundan dolayı çekirdek yükü artar. 5s ve 5p elektronları yetersiz perdelenir. Dolayısıyla, elektron bulutunun daralması (büzülmesi) ve etkin çekirdek yükünün artması nedeniyle iyonik yarıçapın azalması söz

konusudur. Bu küçülme “lantanit büzülmesi” olarak bilinir. Bunun bir sonucu olarak 2. ve 3. sıra geçiş elementlerinin atom ve iyon büyüklükleri hemen hemen aynı kalır. 4f elektronları çekirdek benzeri davranışlarından dolayı, bağlarını oluşturma yetenekleri, düşük ligant alan kararlılık enerjisi tarafından belirtildiği gibi önemli ölçüde azaltılır. Lantanitlerin altıdan büyük koordinasyona sahip olması ve iyonik yarıçaplarının büyük olması 4f-5f orbitallerinin kristal alan etkilerinin düşüklüğüyle açıklanabilir. Lantanitlerin 4f orbitalleri 5s ve 5p elektronları tarafından perdelenir ve lantanit serisi boyunca orbitallerde “lantanit büzülmesi” gözlenir. Ayrıca bir periyotta iyonik yarıçap atom numarası arttıkça azalır. Çok büyük iyonik yarıçapa sahip olmaları ve metal-ligant arasındaki bağların iyonik karakterlerinin yüksek olması koordinasyon sayısının artmasına sebep olduğu bildirilmiştir [103].

Üzerinde durulan iyonik karakterinin bir sonucu olarak, Ln^{3+} iyonları zayıf stereokimyasal tercihleri, değişken koordinasyon sayılarına ve geometrilere yol açan değişken koordinasyon küresine sahiptir. Geçiş metallerinin koordinasyon sayısı genellikle 4-6; olmasına rağmen lantanitler için koordinasyon sayısı genellikle 3 ile 14’tür; fakat en yaygın koordinasyon sayısı 8 ve 9’dur. Bu, Ln^{3+} iyonlarının büyüklüğünden ve spesifik geometrilere yol açan ligantlar arası itmelerin en aza indirgenmesinin gerekliliğinden kaynaklanmaktadır [101]. Kullanılan lantanitin iyon yarıçapına göre koordinasyon sayısı değişir. İyon yarıçapı azaldıkça koordinasyon sayısı da azalır [97]. Lantanit komplekslerindeki bağlanma sadece zayıf kovalenttir. Komplekslerin stereokimyası ligantların sterik özelliklerine göre yönlendirilir ve lantanitlerin kristal alan kararlılık enerjisi, geçiş metallerine kıyasla çok daha düşüktür. Yani elektronik konfigürasyonlar, d-geçiş metali iyonlarına kıyasla 20-60 kat daha düşük bir etkiye eşdeğer 500 cm^{-1} (6 kJ mol^{-1}) düzeyinde üç değerlikli iyonlar için ligant-alan etkileriyle sonuçlanmaktadır [102]. Ayrıca, geçiş metallerinin aksine, lantanit komplekslerindeki enerji seviyeleri, serbest iyondaki seviyelere çok yakındır. Bu nedenle, spektroskopik ve manyetik özellikler metal iyonunun çevresi tarafından çok az etkilenmektedir [101]. Lantanit serisinin ortasındaki elementler için iyonik yarıçap, Ca^{2+} iyonunun iyonik yarıçapıyla benzerdir ve Ca^{2+} iyonunun iyonik yarıçapıyla karşılaştırılabilir. İyonik yarıçaplar koordinasyon sayılarına bağlıdır. Koordinasyon sayıları 6 ve 12 arasında 30 pm civarında bir fark vardır. Bu da Ln^{3+} iyonlarını birçok koordinasyon ortamına oldukça uyarlanabilir hale getirir [96]. Lantanit büzülmesi,

sadece lantanit komplekslerinin kimyasal sentezini etkilemekle kalmaz, aynı zamanda biyolojik sistemleri de etkiler. Örneğin, kemik bütünlüğünü etkileyebilen Ca^{2+} kanallarını bloke edebilen sitosol içerisine akışı etkileyen dokularda Ca^{2+} 'nin yer değiştirdiği gözlemlenmiştir [102].

Katı haldeki Ln^{3+} komplekslerinin en yaygın koordinasyon geometrileri, Şekil 1.11'de gösterildiği gibi, kare antiprizma ve oniki yüzlü (dodekahedral) (K.S.; 8), üçşapkalı trigonal prizma ve tekşapkalı kare antiprizma (K.S.; 9) ve çiftşapkalı kare antiprizma ve çiftşapkalı oniki yüzlüdür (K.S.; 10).



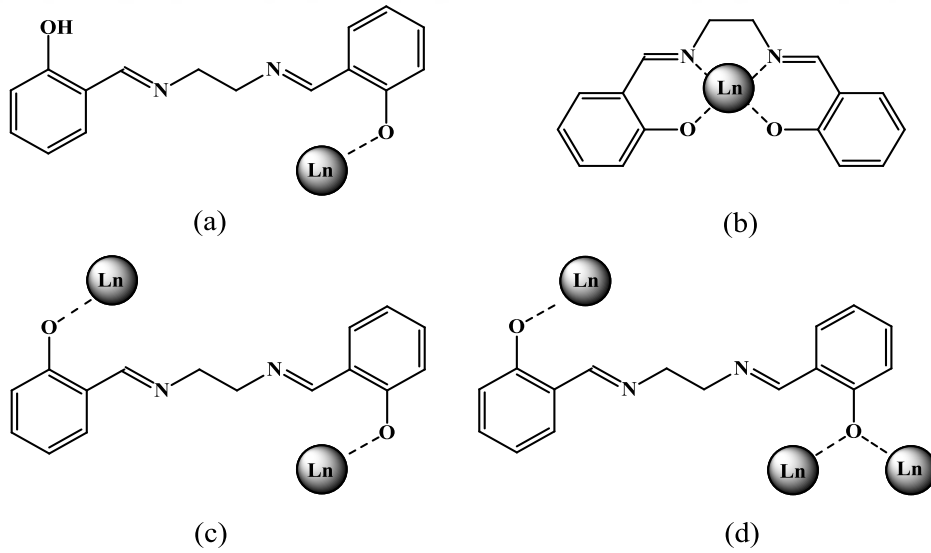
Şekil 1.11. Lantanit iyonları için bazı çokyüzlü olası koordinasyon modelleri.

Çözeltide koordinasyon sayılarının tahmin edilmesi daha zordur. Lantanit iyonunun, liganta donör atomların sayısı veya elektronik yoğunluğu çok düşükse, çözücü veya anyon molekülleri (su, klorür, hidroksit, vb.) ile koordinasyon alanını tamamladığı bilinmektedir.

Ligantların koordinasyon özellikleri donör atomların doğası ile belirlenir. Pearson sınıflandırmasına göre lantanit iyonları sert asit olarak davranır ve sert bazla bağlanmayı tercih eder. Bunun sonucunda da oksijen ve azot gibi negatif donör atomlar içeren ligantlarla güçlü bağlar oluştururlar. Ln^{3+} iyonlarının sert asidik karakteri ve bağlanma etkileşimlerinin baskın iyonik yapısı, sert bazları tercih etmeye yol açar. Böylece su molekülleri ve hidroksit iyonları özellikle güçlü ligantlardır. Sulu çözeltilerde, negatif

yüklü oksijene (karboksilatlar veya fosfonatlar) sahip koordinat kısımları taşıyan ligantlar, hidrolize dirençli, geniş termodinamik kararlılığa sahip kompleksler üretirler. Nötr oksijen veya azot atomları içeren gruplar genel olarak, aynı çok merkezli ligantın bir parçası olarak negatif yüklü oksijen atomlarına sahip diğer donör grupların varlığında (örneğin, poliaminokarboksilatların azotu, EDTA) bağlanırlar. Susuz ortamda, az miktarda su olsa bile kısmi hidrolize olmaktadır. Bu rağmen, lantanitler donör azot atomlarıyla daha güçlü koordinasyonlar yapabilmektedir [101].

Yapısal verilerde mevcut olan komplekslerin yaklaşık % 40'ında sadece Ln-O bağları bulunur ve % 75'inde en az bir Ln-O bağı bulunur, ancak donör azot atomlarına bağlanma da önemlidir. Çünkü lantanit komplekslerinin % 25'inde en az bir Ln-N bağı bulunur. Bu, donör oksijen atomlarının bu eğiliminin nadir toprak komplekslerinin kararlılığını etkileyen diğer faktörler arasında yalnızca bir tanesi olduğunu gösterir [96]. Örnek olarak Salen tipi Schiff bazlarının lantanit iyonlarıyla çeşitli şekilde düzenlenmesi Şekil 1.12'de gösterilmiştir. Salen ligantının Yb^{3+} iyonu ile dört bağlanma modeli göstermiştir. (a) Bir Yb^{3+} iyonu için tek dişli bağlanma; (b) Bir Yb^{3+} iyonu için dört dişli bağlanma; (c) İki Yb^{3+} iyonlarıyla iki dişli bağlanma; (d) İki Yb^{3+} iyonu ile dört dişli bağlanma göstermiştir [84].



Şekil 1.12. Schiff bazı ile Ln^{3+} iyonunun dört farklı bağlanma şekli.

Nitekim, alifatik amitler, sililamitler, piridin- veya benzimidazol esaslı ligantlar, porfirinler, ftalosiyeninler ve Schiff baz ligantları da komplekslerin ve belirli manyetik

ve/veya optik özelliklere sahip ilgili materyallerin tasarımı için ilginç yapı taşlarıdır [96], [104].

Eşlenmemiş 4f elektronuna sahip olan tüm lantanit iyonları paramanyetiktir (sırasıyla $4f^0$ ve $4f^{14}$ elektronik konfigürasyona sahip La^{3+} ve Lu^{3+} hariç). Bunların arasında, serinin ortasında bulunan gadolinyum iyonunda farklılık mevcuttur. Yedi eşleşmemiş elektron varlığı ($S = 7/2$) yüksek manyetik momente neden olur ve ayrıca diğer paramagnetik lantanit iyonlarına ($T_{1e} \approx 10^{-13}$ s) kıyasla elektronik relaksasyon süresi uzun ($T_{1e} > 10^{-9}$ s) (Eu^{3+} , Yb^{3+} ve Dy^{3+} için), böylece Manyetik Rezonans Görüntüleme (MRI) kontrast ajanlar olarak gadolinyum kompleksleri büyük oranda kullanılmaktadır [101].

Lantanitlerin manyetik özellikleri, f orbitallerinin iç doğasından büyük ölçüde etkilenmektedir. Örneğin, lantanit iyonlarının f orbitalleri, paralel olmayan yörünge açısal momentumuna ve etkin spin-orbital bağlanmasına sahiptir ve böylece büyük bir anizotropi meydana getirir. 3d geçiş metallerinden farklı olarak, lantanit iyonları için kristal-alan etkileri azalırken, manyetik momentin yörünge bileşeni daha önemlidir [100].

Lantanit iyonlarının 4f elektronları, dışardaki 5d ve/veya 6s elektronlarla perdelenir ve donörler ve manyetik doğasının değişmesiyle zayıf koordinasyon bağlarına yol açar. 4f iyonlarının büyük yarıçapı genellikle 4f iyonu çevresinde altıdan fazla koordinasyon bağı yapabilme imkanı sağlar ve böylece 4f iyonlarında genellikle 6 ile 13 arasında değişen koordinasyon sayılı çeşitli çokyüzlü geometrilere ulaşılabilir [52]. Bu nedenle, lantanit esaslı tek moleküllü mıknaatısların (SMMs) yüksek enerji engellerini elde etmek için farklı bir strateji, f-elektron dağılımına göre ligantları uygun konumlara yerleştirerek büyük manyetik anizotropi oluşturmaya odaklanmaktadır [100].

Lantanitler, onları ileri teknoloji (hi-tech) endüstrisinde stratejik olarak önemli kılan benzersiz ve çeşitli kimyasal, manyetik ve lüminesans özelliklere sahiptir. Geleneksel olarak, cam, seramik, otomobil motoru egzozları, mıknaatıslar, katalizörler ve metalurjideki metalik alaşımlardaki sinterleme yardımcıları, renklendirme ve cilalama için kullanılmıştır. Bununla birlikte, ulaşım, bilgi, çevre, enerji, savunma, nükleer ve havacılık endüstrileri ile ilişkili yeni ortaya çıkan birçok teknolojiye uygulamaları son yıllarda hızlı bir ivme kazanmıştır. Hibrit otomobil bileşenleri (öncelikli olarak piller ve

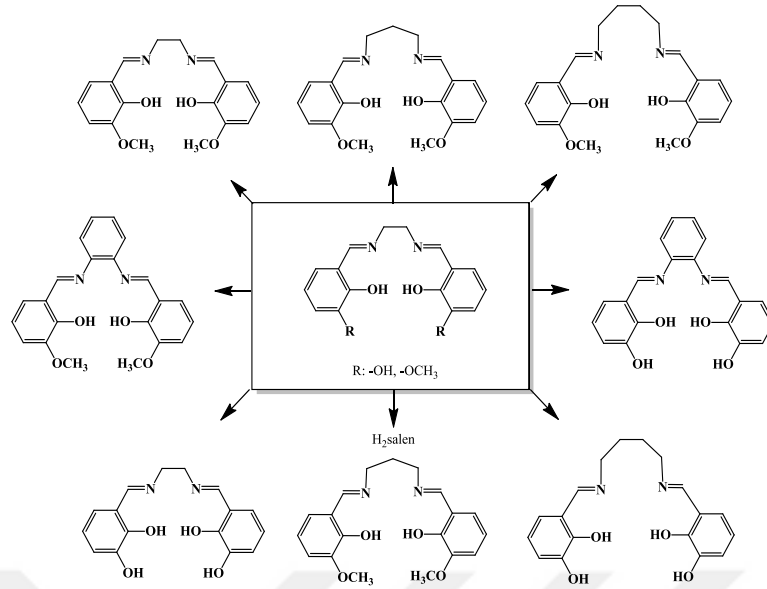
mıknatıslar), kompakt floresan ampuller, bilgisayar ve plazma ekranlarındaki fosforlar, petrol katalizörleri, süper iletkenler, hibrit otomobiller ve rüzgar türbini jeneratörleri için elektrik motorlarında kullanılan samaryum-kobalt ve neodimyum-demir-bor yüksek akışlı mıknatıslar, cam imalatı, elektronik parlatma, yakıt hücresi teknolojisi ve DVD sürücüler gibi çok katmanlı elektronik bileşenler de kullanılmaktadırlar. Lantanitlerin oksitleri son yıllarda nehir havzaları ile ilişkili jeolojik malzemeleri izlemek ve drenaj havza sistemlerinin erozyon hızlarını belirlemek için kimyasal izleyiciler olarak da kullanılmaktadır [105].

1.6. 3d-4f METAL KOMPLEKSLERİ

Heteronükleer metal kompleksleri üzerine çalışmalar, geçiş (d) ve lantanit (f) metal iyonları gibi birbirinin benzeri olmayan birbirine yakın metal iyonlarının varlığından kaynaklanan fizikokimyasal özelliklere olan ilgiden dolayı 1960'lı yılların sonunda başlamıştır. İlk çalışılan farklı metal iyonları içeren heteronükleer kompleksler Bencini ve diğ. tarafından $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Gd}^{\text{III}}$ kompleksleri için benzersiz manyetik özellikler rapor edilene (1985 yılına) kadar d-f heteronükleer komplekslerine bilim insanları çok az ilgi göstermiştir. Heterometalik d-f kompleksleri hazırlamak için yapılan ilk girişimde, dört dişli Salen tipi Schiff bazlarının bakır komplekslerinden, $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Ln}^{\text{III}}$ komplekslerinin elde edilmesinin ardından yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır [41], [106]-[108].

Komplekslerin yapılarında bulunan geçiş metallerinde olduğu gibi lantanitler serisinde de farklı elektron dizilişleri mevcuttur. Ancak +3 yükseltgenme basamaklı lantanit iyonlarının hepsinde değerlik elektronları 4f orbitalindedir. d blok geçiş metallerinin koordinasyon çevreleriyle karşılaştırıldığında; hem çok çekirdekli lantanit komplekslerinin oluşumu hem de lantanit koordinasyon polimerlerinin düzenlenmesi daha zordur. Bunun nedeni yüksek ve çeşitli koordinasyon sayısı gösteren $\text{Ln}(\text{III})$ iyonlarının koordinasyon çevresinin kontrolünün güçlüğünden kaynaklanmaktadır [84].

Diaminlerle türevlendirilen Schiff bazları da çok dişli ligant olması nedeniyle hem 3d geçiş metalleriyle hem de nadir toprak elementlerinden 4f bloğu olan lantanitlerle de kompleksler vermektedirler. En iyi bilinen çok dişli ligantlardan biri olan “ H_2Salen ” [N,N' -etilen-bis(salisilidenimin)] tipi Schiff bazlarından türetilmiş “ H_2Vanen ” [N,N' -etilen-bis(3-metoksisalisilaldimin)], (Vanen) tipi Schiff bazlarıdır (Şekil 1.13).



Şekil 1.13. Diaminlerle türevlendirilmiş Vanen tipi kompartimental Schiff bazlarına bazı örnekler.

Kompartimental Schiff baz kompleksleri, N₂O₂ iç kısımdaki kompartımanında Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ vb. 3d geçiş metallerini, dış kısımdaki O₂O'₂ kompartımanının da ise La³⁺, Nd³⁺, Gd³⁺ vb. 4f metalleri kompleks yapılarında merkez atom olarak tercih edilebilmektedir.

Metal merkez etrafındaki dört dişli ya da beş dişli koordinasyon yapabilen birçok Salen tipi ligant komplekslerine kıyasla, 3d-4f kompartimental Schiff bazı kompleksleri metal merkezlerine bağlı olarak altı ve üzeri koordinasyonlarda bozulmuş ya da kusurlu geometrilere sahip oldukça büyük moleküler yapılara ulaşabilmektedirler. Metal komplekslerin koordinasyon merkezindeki ortam, liganta değişik sübstitüentlerin bağlanmasıyla değişebilmektedirler.

Nadir toprak katyonları, güçlü oksofilik karakterli ve yüksek koordinasyon sayılı sert bir asitken, bakır(II) daha az ya da çok bozulmuş kare piramidal geometriye doğru belirgin bir eğilimi olan sınır bölge asitidir. Sonuç olarak, nadir toprak katyonları liganttaki çeşitli boşluklarla seçici olarak etkileşime girebilirler [71].

Uygun geçiş metal komplekslerini ligant olarak kullanan sentez stratejisi oksamit, oksamidat gibi çeşitli köprü oluşturuç ligantların d-f tipi komplekslerin oluşumu için tercih edilmiştir. Yapısında hem d metali iyonu hemde f metal iyonu içeren

kompartimental yapılarda çift fonksiyonlu gruplar tercih edilmektedir [108].

Bu ligantlar kullanılarak, manyetokimya (mıknatıs kimyası), çift çekirdekli reaktivitesi, kataliz ve biyoinorganik kimyada önemli sonuçları olan çok sayıda çiftçekirdekli kompleks sentezlenmiştir. Bu gibi iki çekirdekli kompleksler, uygun bağlayıcıları seçerek, çok çekirdekli yapıların veya koordinasyon polimerlerinin düzenlemek için tekton olarak kullanılabilir. Koordinasyon polimer tasarımında yaygın olarak kullanılan bu yapılar düğüm-ve-ara parça yaklaşımı, oligonükleer kompleksleri mononükleer türler yerine düğümler kullanarak genişletilebilir. Düğüm kompleks içinde iki veya daha fazla metal iyonunun bulunması, yapıya daha fazla geometrik esneklik kazandırmaktadır. Bunun dışında, metallerden kaynaklanan molekül içi ve molekül dışı metal-metal düğümler içi ve düğümler arası etkileşimler yeni redoks, elektriksel veya manyetik özelliklere yol açabilir [71].

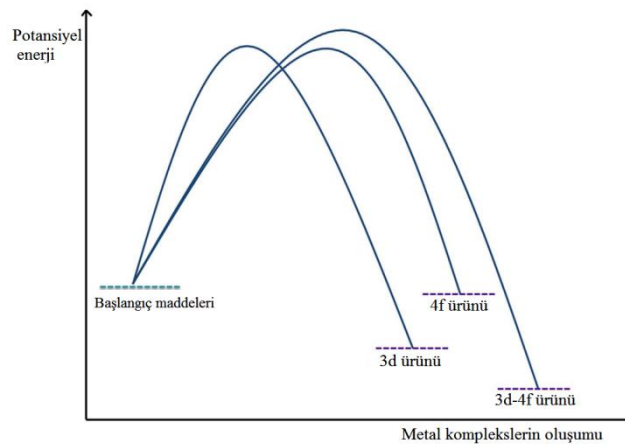
Lantanitlerin manyetik ve spektroskopik özellikleri d-blok elementlerinden önemli farklılıklar gösterir. Spektroskopik davranışında en önemli özelliklerinden biri belirli lantanit iyonlarının (Tb, Ho ve Eu) floresans ve fosforesansıdır. Paramanyetik lantanit iyonlarının birçoğu özellikle Pr^{3+} , Eu^{3+} ve Yb^{3+} NMR spektrumunda kayma belirteci olarak kullanılırlar. Kompleks NMR spektrumlu bir organik molekül bu iyonlardan biriyle koordine olduğunda, iyonların geniş manyetik momenti yer değişimi ve spektrumun yayılmasına sebep olur ve bu pikin işaretlenmesine ve yorumlanmasına yardım eder [109].

Lantanitlerin, lantandan lutesyum'a, kristal oksit ve hidroksit fazları atık-su işleme ve sudaki eser elementlerin uzaklaştırılması için kullanışlı olmasından dolayı gittikçe göz önünde bulundurulmaktadır. Lantanitler kimyasal olarak birbirlerine çok benzerler, benzer kristal-kimyasal ve çözelti-kimyasal özellikler gösterirler. Lantanit ürünlerinin yaklaşık dörtte biri metal alaşımları olarak kullanılır. Saf metaller daha çok kendi özelliklerine sahiptirler ama alaşımlar metalurjik uygulamalar için yeteri derecede kuvvetli indirgeme gücüne sahiptir. Lantanlar, sulu çözeltideki oksianyonlar (nitrat, sülfat, karbonat, arsenat, selenat) için mükemmel bir toplayıcıdır. Oksianyonlarla yüksek koordinasyonlu, toksisitelerini azaltan iki dişli yüzey kompleksleri oluştururlar [110].

1990’larda tek moleküllü mıknatıslar (SMMs) ve tek zincirli mıknatıslar (SCMs) gibi yeni keşfedilen alışılmadık moleküler nanomıknatıslar, uzun menzilli manyetik sıralamaya tabi tutulmadan mıknatıs tipi davranışlar sergilemişlerdir [111], [112]. Bu tür moleküler nanomagnetlerin kuantum doğası ve kimyasal olarak ayarlanabilen manyetik özellikler onları, moleküler manyetizmanın başlıca konuları haline getirir.

Mıknatıslanmanın bloke edilmesi, büyük spin değeri (S) durumunda ve tam tersi durumda sıfır alan yarıma parametresine (D) küçük spin-flip katkısı nedeniyle, saf 3d komplekslerinde kolayca elde edilemez [113]. 4f döndürme taşıyıcıları için geniş açısıl moment (J) ve önemli tek iyon anizotropisi onları SMM’ler için mükemmel spin taşıyıcı yapmaktadır. Bununla birlikte, lantanit iyonlarının spin olarak kullanılmasının önünde engeller vardır.

Genel durumlarda, basitçe 3d iyonlarını ya da 4f iyonlarını, organik ligantlar ile karıştırılırsa; saf 3d veya 4f kompleksleri üretmeyi tercih eder. 3d ve 4f iyonlarının farklı yüklü atomlara doğru spesifik afiniteleri nedeniyle, donör atomların metal iyonlarıyla tanınması 3d-4f komplekslerinin hazırlanmasına potansiyel bir yaklaşım sağlar. Anorganik merkezlerde oluşan ligant yerdeğiştirme reaksiyonu için karmaşıktır ve oluşum metal komplekslerinin değiştirilmesi, yerdeğiştirme reaksiyonunun ΔH ve ΔS ’sinin büyüklüğüne bağlıdır. Termodinamik açıdan, reaksiyon sistemindeki potansiyel enerji, nihai ürünlerin oluşturulmasında önemli bir faktördür [50]. Her potansiyel (3d, 4f ve 3d-4f kompleksi) kompleksin nispi enerji seviyesi, HSAB’ye göre nitel olarak varsayılmaktadır (Şekil 1.14)



Şekil 1.14. 3d-4f heterometalik kompleksleri için reaksiyon sistemlerinde, muhtemel ürünlerin bağıl enerji düzeyleri.

Bu bağlamda, hem azot hem de oksijen donörlerinden oluşan bir veya daha fazla koordinasyon bölgesi içeren organik ligantın tasarlanması mantıklıdır. Arzu edilen 3d-4f kompleksinin en düşük enerjiye sahip olacağı söylenebilir.

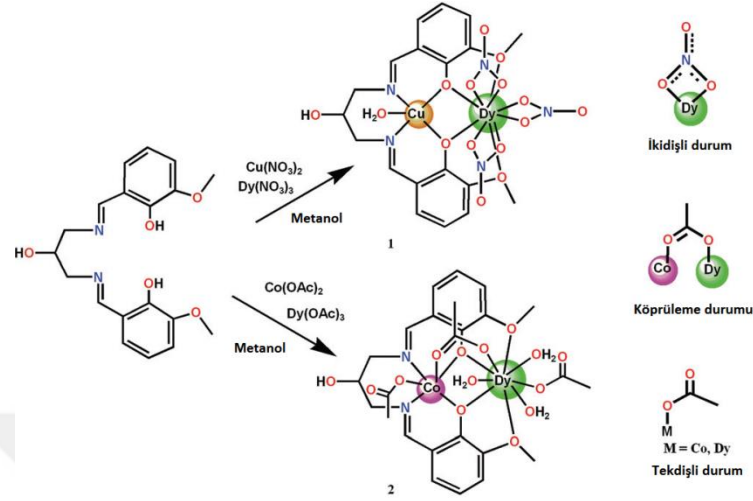
Komşu 4f iyonları benzer iyonik yarıçap ve koordinat özellikleri sergilediğinden izomorfik kompleksler, 4f elementlerinin tamamı veya bir kısmı için üretilebilir. 3d iyonlarıyla karşılaştırıldığında, 4f iyonları daha büyük boyutlara ve daha yüksek yüklere sahiptir ve bu da 4f iyonlarının genellikle altıdan fazla donör atom tarafından koordine edilmesini sağlar. Ayrıca, aynı koordinasyon sayılarıyla bile metal merkezleri etrafında çeşitli koordinasyon çokyüzlü geometrileri (polihedronları) görülebilir. Örneğin, yedi-koordinasyonlu lantanit iyonları beşgen çift piramit (D_{5h}), şapkalı sekizyüzlü (C_{3v}) ve şapkalı üçgen prizma (C_{2v}) simetrileri gösterir. Sekiz koordinasyonlu iyonlar, kare anti prizma (D_{4d}), onikiyüzlü (C_{4v}), çiftşapkalı üçgen prizma (C_{3h}), küp (O_h) simetrileri sergilerler [52].

1.6.1. İki Çekirdekli 3d-4f Kompleksleri

İki çekirdekli kompleksler en basit heterometalik komplekslerdir. Bu iki çekirdekli 3d-4f kompleksleri manyetik davranışlar arasındaki ilişkiler için önemlidir. Bu konuyla ilgili yapılan ilk araştırmalarda ferromanyetik etkileşime sahip iki farklı çekirdeği bulunan $\{Cu^{II}L^1Gd^{III}\}$ komplekslerini elde etmek için Salen tipi Schiff baz ligantları tercih edilmiştir. Benzer şekilde, iki çekirdekli Ni(II)-Gd(III), Co(III)-Gd(III) ve Fe(II)-Gd(III) kompleksleri ferromanyetik etkileşimlerle aynı sentetik prosesle yine Salen tipi Schiff baz ligantları kullanılarak izole edilmiştir [114].

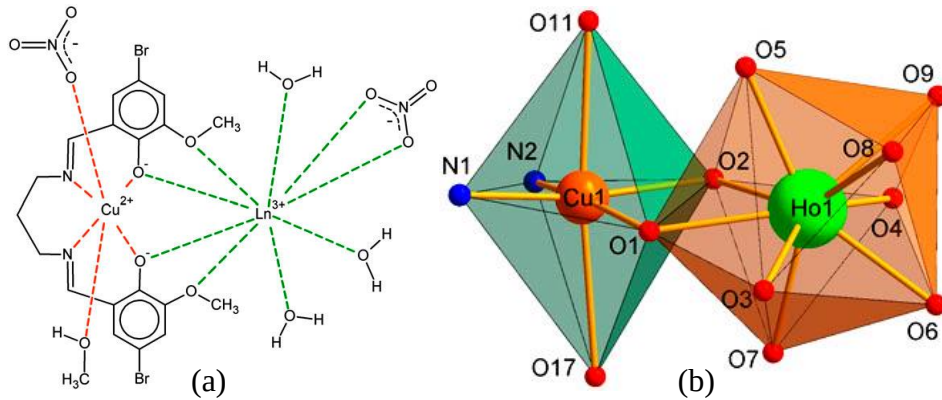
Bu durum M. Dolai ve diğ. yaptığı çalışmada da ortaya konulmuştur (Şekil 1.15). Malay kompartimental Schiff bazı kullanarak iki tane iki çekirdekli Schiff baz [(Cu(II)-Dy(III)) (1) ve (Co(III)-Dy(III)) (2)] kompleksleri sentezlenmiştir. Bunlardan ilkinin kompleksin sentezinde metallerin nitrat tuzlarıyla diğerini ise metallerin asetat tuzlarıyla yapılmış, karakterize edilmiştir. (1)'de Cu(II) merkezi, bir su molekülü ile beş koordinasyonlu bir kare piramidal geometriye oluştururken Dy(III) iyonu, ligantın O4 bölmesinin dört oksijen atomu ve üç tane bidentat nitrat ligantından altı oksijen atomu içeren bozulmuş çiftşapkalı kare antiprizmalı çokyüzlü bir kompleks oluşturduğunu diğer yandan {Co(III)-Dy(III)} kompleksinde ise; Co(III) merkezi, biri Dy(III) iyonuna koordine olmuş μ köprülü iki asetat ligantı ile birlikte altı koordinatlı bozulmuş bir

oktahedral geometri oluşturmuş Dy(III) iyonu asetat anyonu ve su ligantiyla koordine olan kompleksinin bozulmuş tekşapkaklı kare antiprizmal çokyüzlü bir kompleks oluştuğunu yapısal olarak karakterize etmiştir [115].



Şekil 1.15. Komplekslerin oluşumunda nitrat ve asetat gruplarının koordinasyon durumları.

B. Cristóvão ve diğ. Şekil 1.16 gösterilen sıra dışı geometrilere sahip Cu(II)-Ln(III) (Ln(III)= Ho, Tm, Yb, Lu) heterodinükleer kompleks sentezlemişler ve FT-IR, TG-FTIR, TG/Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC), tek kristal X-ışını kırınımı çalışmaları ve manyetik ölçümlerle ve karakterize etmişlerdir.



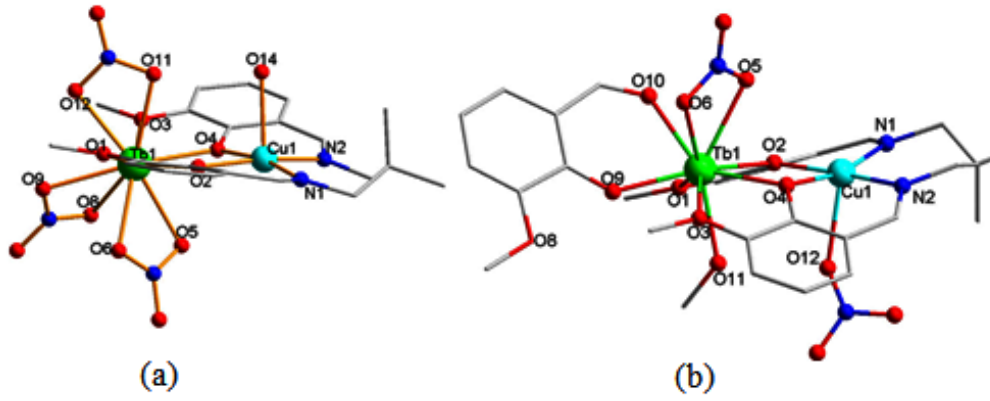
Şekil 1.16. (a) Heterodinükleer Schiff baz komplekslerinin şematik diyagramı
(b) Heterometalik 3d-4f kompleksinde bir çokyüzlü koordinasyon örneği.

Ln(III) iyonu Schiff baz ligandından (O4) ve bir şelat nitrattan (O2) oluşan koordinasyon alanı içinde üç su molekülü (O3) ile toplamda koordinasyon sayısı dokuzdur. Altı

koordinatlı Cu(II) merkezi ekvatorel düzlemde Schiff baz ligantından iki oksijen ve iki azot kullanarak bozulmuş kare düzlem ile apikal pozisyonlardaki iki oksijeni (bir tane metanol molekülü, diğeri tek dişli nitrat) kullanarak bozulmuş oktahedral geometri gösterir [116].

Birinci merteye açısal momentumu olan diğeri Ln(III) iyonları için, bunlar ile geçiş metali iyonları arasındaki manyetik etkileşimler, genellikle diamanyetik düşük-spinli Ni(II) veya Zn(II) iyonları içeren izo-yapıların izolasyonu için incelenmiştir. Schiff baz ligantlarını kullanan Ln(III)= Ce, Nd, Sm, Tm ve Yb iyonları için Cu(II)-Ln(III) iki çekirdekli kompleksleri, antiferromanyetik etkileşimler gösterirken; Ln(III)= Gd, Tb, Dy, Ho ve Er iyonları için manyetik eşleşme Cu(II) ve Ln(III) arasında ferromanyetik etkileşimler göstermektedir [117].

$M^{II}L^I Ln^{III}$ komplekslerine yüksek anizotropik Tb(III) ve Dy(III) iyonları ile muamele edilerek, 3d-Tb ve 3d-Dy'den oluşan iki çekirdekli SMM ailesi hazırlamak mümkündür. $[TbCu(L^{1-4})(NO_3)_3(H_2O)]$ (1) kompleksinde, Cu(II) iyonu $(L^{1-4})^{2-}$ (2,2-dimetil-N,N'-bis(3-metoksisalisilal)-1,3-propandiamin) ligantının aynı düzlemi içindeki N_2O_2 kompartımanına hapsolür (İdeal düzlemde maksimum sapma 0.0030(19) Å'dır). Cu(II) iyonun bulunduğu düzlemin apikal pozisyonu su molekülünün oksijen atomu tarafından işgal edilmiştir (Şekil 1.17-a). Tb(III) iyonunun koordinasyon sayısı ondur. Yani, $(L^{1-4})^{2-}$ ligantındaki dört oksijen atomu ve şelatlaşan NO_3^- ligantlarından ise altı oksijen atomu koordinasyona katılmaktadır. Bunun sonucunda da Tb(III) koordinasyon geometrisi, tekşapkalı kare antiprizmadır. $[TbCu(L^{1-4})(NO_3)_3(H_2O)]$ (1) nolu kompleksinde NO_3^- nin o-vanilat anyonuyla değiştirilmesiyle birlikte $[TbCu(L^{1-4})(o-vanilat)(NO_3)_2(MeOH)]$ (2) nolu kompleks elde edilmiştir. (1) nolu kompleks ile karşılaştırıldığında, üç yardımcı ligant tarafından sarıldığı görülmektedir (Şekil 1.17-b) [118].



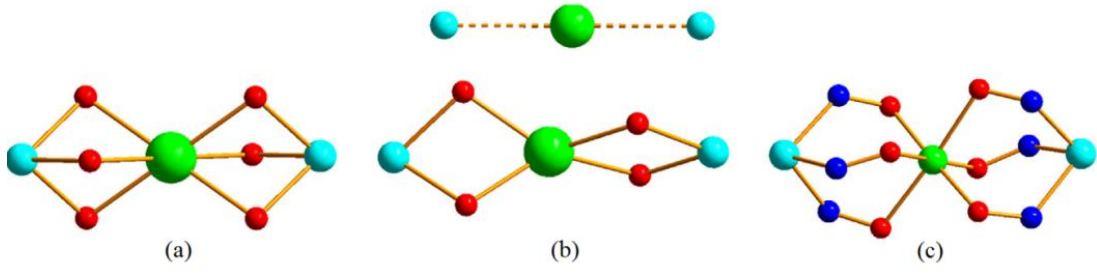
Şekil 1.17. (a) (1) nolu ve (b) (2) nolu komplekslerinin molekül yapısı.

1.6.2. Üç Çekirdekli 3d-4f Kompleksleri

Üç çekirdekli 3d-4f komplekslerindeki metal merkezleri üç modülden oluşmaktadır. Bunlar: Doğrusal M-Ln-M veya Ln-M-Ln düzenlenmeleri, doğrusal olmayan M-Ln-M düzenlenmeleri ve üçgen konfigürasyonlardır. Bildiğimiz kadarıyla üç çekirdekli 3d-4f kompleksleri arasında, iki tür metal iyonunun $\mu_3\text{-O}_2$ iyonu ile köprülendiği üç açılı üç çekirdekli kompleksleri maalesef herhangi bir SMM davranışını göstermemişlerdir [119], [120]. Bu nedenle, doğrusal ve doğrusal olmayan üç çekirdekli 3d-4f komplekslere ait iki çeşit yapı bulunmaktadır.

1.6.2.1. Doğrusal Üç Çekirdekli 3d-4f Kompleksleri

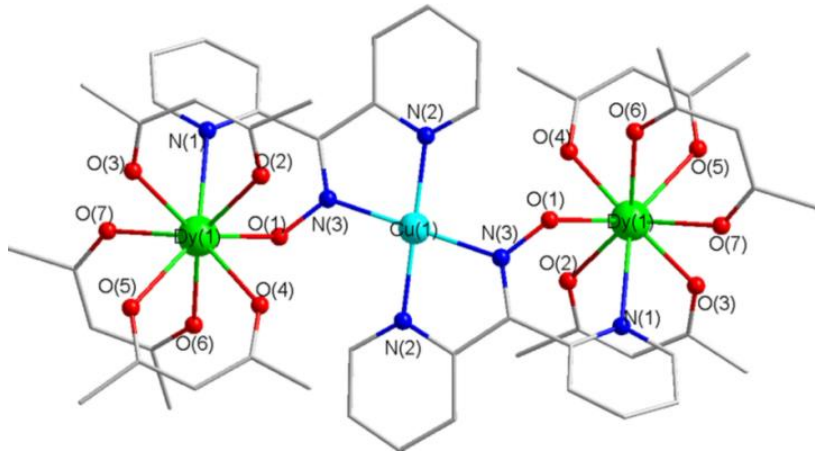
K. Liu ve diğ. tarafından yapılan çalışmada yer alan Salen temelli (H_2L^1) Schiff bazı ligantına dayanan üçlü çekirdekli 3d-4f kompleksleri, molar oranlar veya anyonların değiştirilmesi ile elde edilebilir [40], [121], [122]. Trigonal Schiff bazı (H_3L^3 ve H_3L^4 'ün) ligantlarından faydalanarak $\{\text{MLLnLMn}\}^+$ merkezi simetrik yapılar, $[\text{M}_2\text{Ln}(\text{L}^3)_2]\text{X}$ 'in genel formülünden ($\text{X} = \text{NO}_3^-$, $\text{M(II)} = \text{Co}$, $\text{Ln(III)} = \text{Gd}$, Tb , Dy , Ho ; $\text{X} = \text{ClO}_4^-$, $\text{M(II)} = \text{Ni}$, $\text{Ln(III)} = \text{Dy}$) ve $[\text{Co}^{\text{II}}_2\text{Ln}(\text{L}^4)_2]\text{NO}_3$, ($\text{Ln(III)} = \text{Gd}$, Tb , Dy) gibi kompleksler elde edilmiştir. Bu komplekslerde M(II) iyonları üçlü oksijen köprüsü vasıtasıyla merkezi Ln(III) iyonuna bağlanmıştır (Şekil 1.18-a) [123]-[127]. Diğer Mevcut bağlanma modları da Şekil 1.18 gösterilmiştir.



Şekil 1.18. Lineer üç çekirdekli M-Ln-M tipi komplekslerin topolojileri ve köprüleme modları (Renklerine göre: Ln: yeşil; M: turkuaz; O: kırmızı; N: açık mavi).

Geçiş metal iyonları bozulmuş oktahedral bir ortamda Schiff bazı ligantlardan N_3O_3 tipi atomları ile kenetlenirken, lantanit iyonu oniki oksijen atomu ile çevrelenir ve bozulmuş ikozahedral geometri gösterir. Çoğu durumda, $M(II) = Mn, Fe, Co, Ni$ ve Cu olduğunda, 3d ve 4f iyonları arasında zayıf ferromanyetik etkileşimler vardır; J değerleri genellikle 1 cm^{-1} 'den daha azdır.

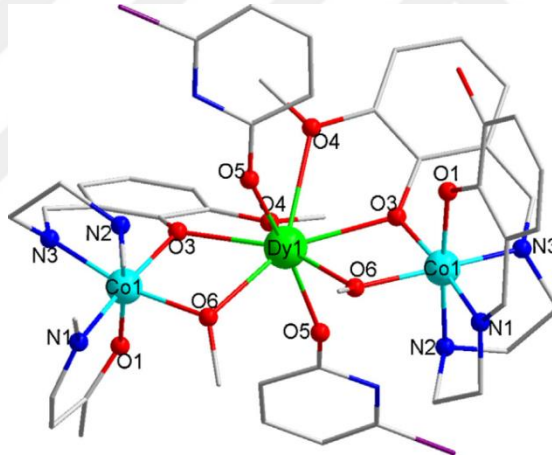
Üç çekirdekli Ln-M-Ln düzenine uyan başka türlerde vardır. Bunlar (Hdpk= di-2-piridil ketoksimat) ligantı kullanılarak $M(II) = Fe$ iyonundan $[\{Dy(hfac)_3\}_2 \{M(bpca)_2\}]$ (1) kompleksi ve $M(II) = Cu, Ni$ iyonundan $[\{Dy(hfac)_3\}_2 \{Cu(dpk)_2\}]$ (2) ve $[\{Dy(hfac)_3\}_2 \{Ni(dpk)_2(phen)\}]$ (3) kompleksi elde edilmiştir. Merkezi $M(II)$ iyonu, iki anyonla (bpca- veya dpk-) kenetlenmiş ve ligantların dış taraftaki donör bölgelerine iki $Dy(III)$ iyonu bağlanmıştır (Şekil 1.19).



Şekil 1.19. Üç çekirdekli doğrusal Ln-M-Ln (2) kompleksinin kristal yapısı (Renklerine göre: Dy(III), yeşil; M, turkuaz; O, kırmızı; N, açık mavi; C, beyaz).

1.6.2.2. Doğrusal Olmayan Üç Çekirdekli 3d-4f Kompleksleri

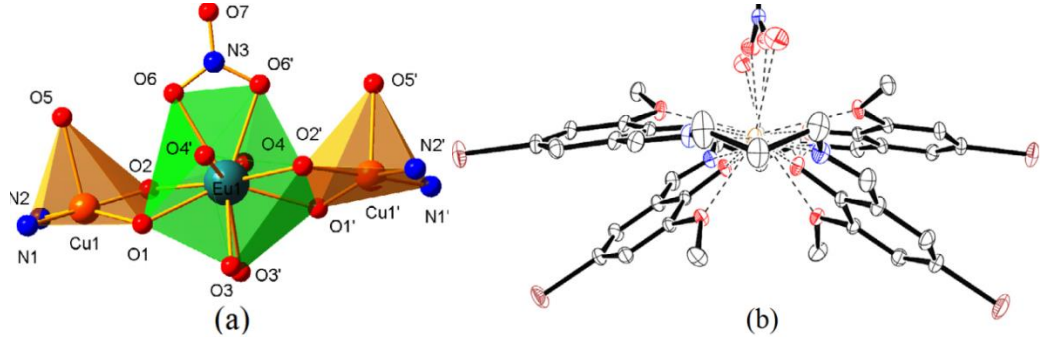
Doğrusal olmayan üç çekirdekli M-Ln-M düzenlenmelerine ait çalışmalar da mevcuttur. Bir N1,N3-bis(3-metoksisalisiliden)dietilentriamin (H₂valdien) Schiff bazı ligantı kullanılan [Co^{III}₂Ln(valdien)₂(OMe)₂(chp)₂]ClO₄, (Ln(III)= Dy (1), Tb (2)) komplekslerinden Co(III)-L(III) tipi tek iyonlu mıknatıslar (SIMs) hazırlanmış ve incelenmiştir. (1) nolu kompleksde, iki terminal uç ile oktahedral Co(III) merkez ile sekiz koordinasyona ulaşan Dy(III) merkezi arasında oluşan 149.07° açı doğrusal olmayan Co(III)-Dy(III)-Co(III) üç çekirdekli yapıyı ortaya koymaktadır. Valdien²⁻ ligantı N₂O₃ donörlerini, bir fenokso oksijen atomuyla Co(III) iyonu ve bir OMe⁻ grubu ile de Dy(III) iyonunu koordine etmek için kullanır. Dy(III) iyonu, iki tane valdien²⁻ ligantının, iki tane μ -MeO⁻ köprü grubuyla buna ek olarak iki tane chp⁻ ligantının dört oksijen atomu ile koordine olarak çiftşapkalı üçgen prizma {DyO₈} formunu almaktadır (Şekil 1.20) [128].



Şekil 1.20. Üç çekirdekli doğrusal olmayan M-Ln-M (1) kompleksinin kristal yapısı.

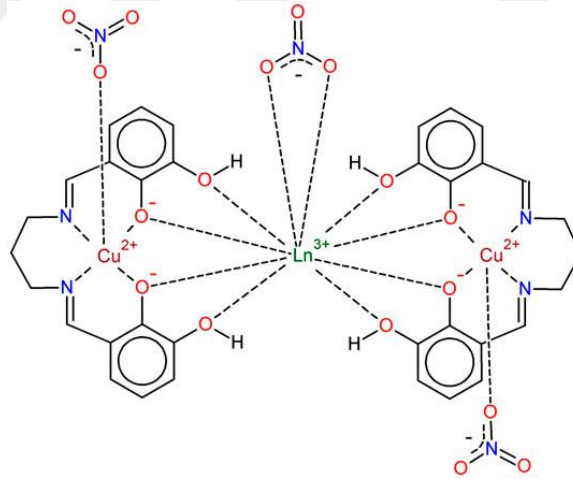
Sert yumuşak asit-baz teorisine göre, nadir toprak iyonları sert asitlerdir. Salen türevi kompartımental ligantların oksijen atomları vasıtasıyla Ln(III) iyonunu koordine etmesi ve esas olarak onun azot atomları vasıtasıyla Cu(II) iyonunu bağlaması beklenir. Beklendiği gibi de olmuştur. B. Cristóvão ve diğ. iki heterotrinükleer Cu(II)-Sm(III)-Cu(II) ve Cu(II)-Eu(III)-Cu(II) komplekslerini sentezlemişlerdir. Merkezdeki Ln(III) iyonu, dört fenolik oksijen atomundan, dört -OCH₃ grubundan ve iki tane de iki dişli (μ^2 -şelatı) nitrat iyonunu ile koordinasyonunu ona tamamladığını ve komplekslerin üç yüzlü beşgen çift piramit geometrisinde “pervane” şeklini andırdığını FT-IR, TG-FTIR,

TG/DSC ve tek kristal X-ışını analizleriyle ortaya koymuşlardır (Şekil 1.21) [129].



Şekil 1.21. (a) Üç çekirdekli Cu(II)-Eu(III)-Cu(II) molekülünün çokyüzlü geometrisi
(b) Cu(II)-Sm(III)-Cu(II) molekülünün "pervane" şekilli geometrisi.

B. Cristóvão ve B. Mirosław Ln(III) ve Cu(II)'nin tuzları ile ($H_4L = C_{17}H_{18}N_2O_4$) reaksiyonunda Cu(II)-La(III)-Cu(II) (1), Cu(II)-Nd(III)-Cu(II) (2) ve Cu(II)-Pr(III)-Cu(II) (3) nötr heterotrinükleer kompleksler sentezdiler. Şekil 1.22'de gösterildiği gibi, her iki Cu(II) katyonu ekvatoryal konumda altı dişli Schiff baz ligantlarının N_2O_2 donörlerini ve eksenel konumda ise tek dişli nitrat tarafından işgal edilen beş koordinatlı bozulmuş kare piramidal geometrisine sahiptir.



Şekil 1.22. Üç çekirdekli 1-3 nolu heterotrinükleer kompleksinin koordinasyon şeması.

Bileşik 1-3 benzer koordinasyon birimleri vardır ve Cu(II)-Ln(III)-Cu(II) kompleksleri için olağandışı olan köprülü CuO_2Ln parçasının düzlemsel derecesinde asimetri sergilemek üzere benzer koordinasyon birimlerine sahiptir. Elde edilen komplekslerin geometrisi, diğer 3d-4f-3d üç çekirdekli difenokso-köprülü komplekslerin yapısal

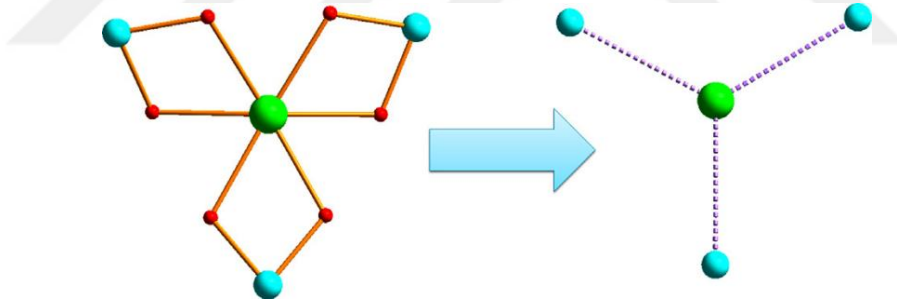
verileri ile karşılaştırılmıştır. Manyetik yatkınlığın sıcaklık ve alana bağımlı mıknatıslanmayı Cu(II) ve Ln(III) iyonları arasındaki etkileşimin Ln(III)= Pr (2) ve Nd (3) kompleksler için antiferromanyetik olduğunu (1)'in Cu(II)-La(III) kompleksi için ise La(III) için temel durumunun manyetik olmayan doğasına uygun olarak önemli bir etkileşim göstermeğini vurgulamışlardır [34].

1.6.3. Dört Çekirdekli 3d-4f Kompleksleri

Dört çekirdekli 3d-4f kompleksi bu grup içinde en çok çalışılan bileşikler arasındadır. Bugüne kadar ki çalışmalarda “pervane” şekli, “kelebek” şekli, küp benzeri vb. yapılar da olmak üzere çeşitli yapısal topolojiler mevcuttur.

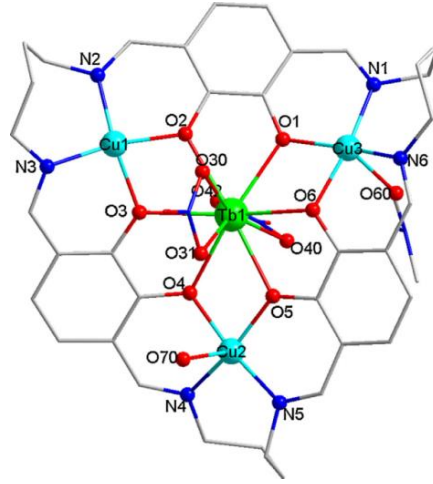
1.6.3.1. Pervane Şekilli Dört Çekirdekli 3d-4f Kompleksleri

“Pervane” şeklindeki yapılarda dördünlü M_3Ln - veya MLn_3 -tipi komplekslerden bahsetmek mümkündür. Bu komplekslerdeki bir merkezi metal iyonu üç çift köprüyle bağlanan üç terminalin oluşturduğu pervane şeklini alır (Şekil 1.23). $[Mn_3Ln(acac)_6(tea)_2][Mn(acac)_3]$ (Ln(III)= Gd, Dy); $[Fe_3Ln(acac)_6(tea)_2]$ (Ln(III)= Gd, Dy) ve $[Ni_3Gd(pyCHOPy)_6](ClO_4)_3$ bu yapılara örnek olarak verilebilir [130], [131].



Şekil 1.23. Dört çekirdekli “Pervane” şekilli M_3Ln -tipi metallik merkez
(Renklerine göre; M, turkuaz; Ln, yeşil; O, kırmızı).

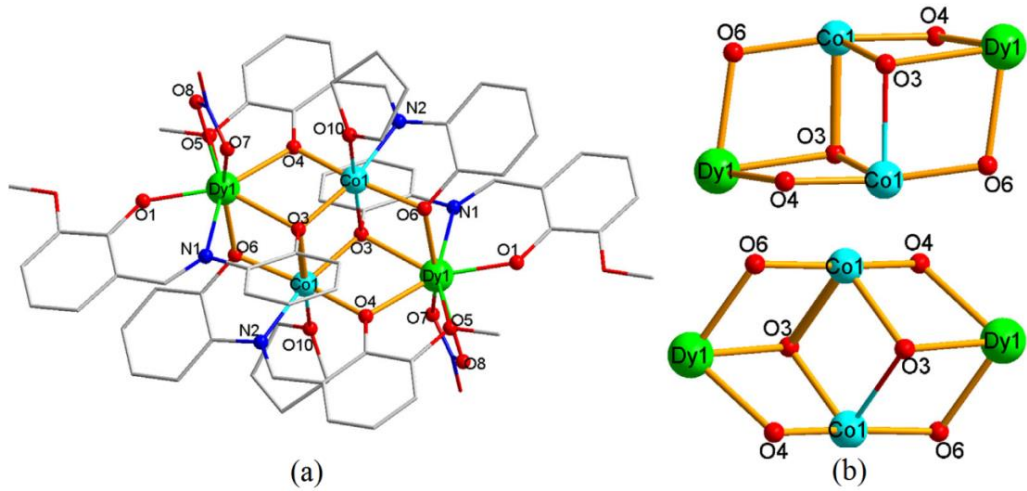
Şekil 1.24’te gösterildiği gibi $\{M_3Ln (L^{55})\}$ ’te üç M(II) metal iyonu ve bir merkezi Ln(III) iyonu, $(L^{55})^{6-}$ makrosiklik ligantının donörleri tarafından yakalanıp üç çift oksijen atomu ile köprülenerek neredeyse düzlemsel bir yapı göstermektedir. Ligantın modifikasyonu ve spin taşıyıcılarının değiştirilmesi ile benzer yapılara sahip bir dizi dört çekirdekli kompleksler, gelişmiş SMM özelliklerini incelemek üzere sentezlenmiştir [132]-[135].



Şekil 1.24. Dört çekirdekli $\{M_3Ln(L^{55})\}$ kompleksinin moleküler yapısı.

1.6.3.2. Kusurlu Diküçük Dört Çekirdekli 3d-4f Kompleksleri

M_2Ln_2 -tipi dört çekirdekli kompleksler, çok yönlü metalik topolojiler ve moleküler yapılar sergiler. Düzlemsel M_2Ln_2 -tipi düzenlemelerini içeren kompleksler arasında yer alan “kusurlu diküçük” veya “kelebek” yapıları metalik merkez topolojisinin bir türü olarak tanımlanabilir. Dört metal iyonu iki adet μ_3-O ile birbirine bağlanır ve daha sonra dört adet μ_2-O ile köprülenir ve Şekil 1.25-a’da gösterildiği gibi bir $M_2Ln_2O_6$ çekirdeği oluşturur. İki 3d iyonu ve iki 4f iyonu aynı düzlemde görülebilir ve altı oksijen atomu, düzlemin üstünde ve altında bulunabilir.

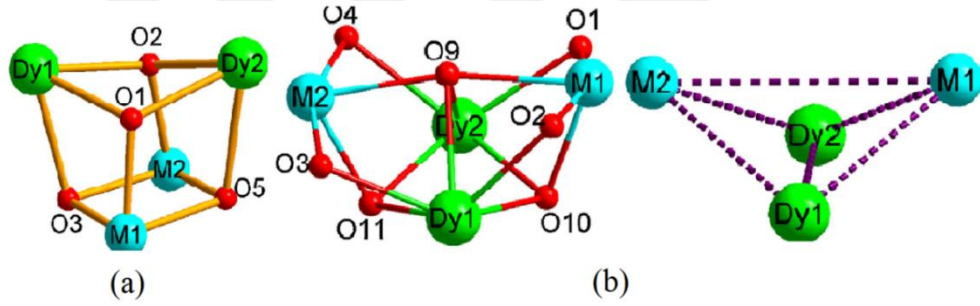


Şekil 1.25. (a) Dört çekirdekli $M_2Ln_2O_6$ merkezlerinin “kusurlu diküçük” topolojisi
(b) (1) nolu metalik merkezlerin topolojileri.

Ayrıca $[\text{Co}_2\text{Dy}_2(\text{L}^9)_4(\text{NO}_3)_2(\text{THF})_2]$ (1) kompleksi kristal yapısında iki ekivalent iki adet Co(II) ve iki adet Dy(III) iyonu içerir. Bu iki metal merkez iki adet $\mu_3\text{-O}$ fenolat ile iki ayrı $(\text{L}^9)^{2-}$ ligantını köprüleyerek birleştirir ve $\{\text{Co}_2\text{Dy}_2\text{O}_2\}$ merkez yapısını oluşturur. İki ligant Co_2Dy_2 altı yüzünün eşkenar dörtgen dış kenarları boyunca $\mu_2\text{-O}$ fenolat ile köprülenir. Dy(III) ve Co(II) koordinasyon kürelerini şelatlayıcı NO_3^- ve THF'den gelen oksijen ile tamamlanırlar (Şekil 1.25-b) [136].

1.6.3.3. Tetrahedral Dört Çekirdekli 3d-4f Kompleksleri

Çeşitli yardımcı düzenlemelerin yanı sıra, $\{\text{M}_2\text{Ln}_2\}$ kümeleri genellikle tetrahedral topolojilere sahiptir. $\text{M}_2\text{Ln}_2(\mu_3\text{-OH})_2(\text{L}^5)_2(\text{OAc})_5(\text{EtOH})(\text{H}_2\text{O})_x](\text{ClO}_4)$ (1) ((M(II)= Ni, Ln(III)= Dy, $x= 1.5$; M(II)= Zn, Ln(III)= Dy, $x= 1$) kompleksleri; iki tane altı koordinasyonlu M(II) metal iyonu ile biri sekiz koordinasyonlu Ln(III), diğeri dokuz koordinasyonlu Ln(III) iyonun merkezlerinin birleşimiyle oluşan “kübik benzeri” $\{\text{M}_2\text{Ln}_2\text{O}_4(\text{CO}_2)_3\}$ metalik merkez yapısına sahiptir (Şekil 1.26-a) [137].

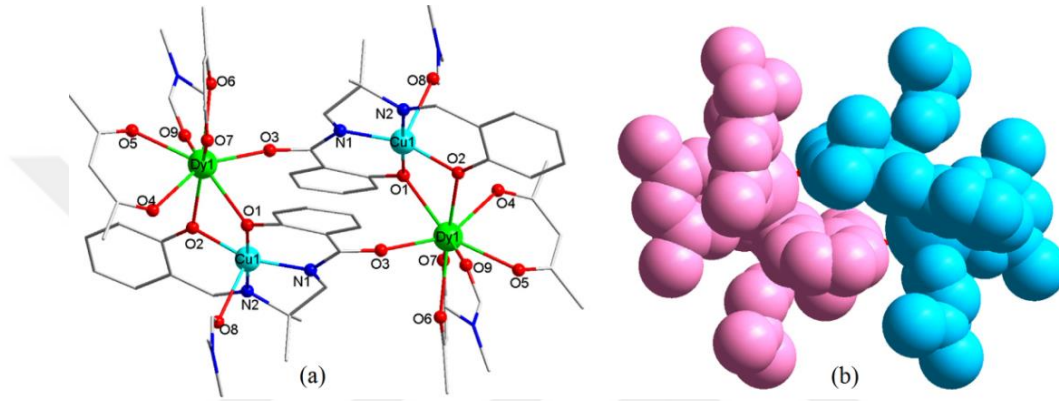


Şekil 1.26. (a) (1) nolu komplekslerin (b) (2) nolu komplekslerin metalik merkezlerin topolojileri.

$[\text{M}^{\text{II}}_2\text{Ln}_2(\text{L}^{50})_2(\mu_3\text{-OH})_2(\mu_4\text{-OH})(\text{dbm})_2(\text{MeOH})_2](\text{NO}_3)$ (2) (Hdbm= dibenzolmetan, M(II)= Zn, Ln(III)= Dy; M(II)= Ni, Ln(III)= Dy, La, Tb, Gd) kompleksleri, merkez bir tane $\mu_4\text{-OH}^-$, iki tane $\mu_3\text{-OH}^-$ grubundan ve deprotonlanmış $(\text{L}^{50})^{2-}$ ligantlarından gelen dört $\mu_2\text{-O}$ fenol atomu aracılığıyla dört metal iyonu bağlanmış bir $\{\text{M}_2\text{Ln}_2\text{O}_7\}$ merkez yapısına sahiptir. M(II) iyonları, N_2O_4 donörleriyle bozulmuş sekizyüzlü geometri göstermiştir ve iki Ln(III) iyonu ise, bozulmuş onikiyüzlü geometri gösteren sekiz oksijen donörü tarafından koordine edilmiştir (Şekil 1.26-b) [138].

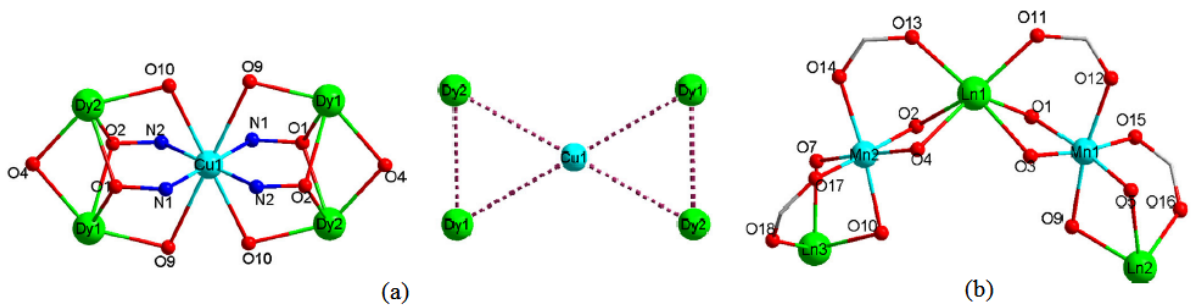
1.6.3.4. {M-L-Ln} Tipi Dört Çekirdekli 3d-4f Kompleksleri

Sıklıkla dört çekirdekli komplekslerin $[L^2CuLn(X)]_2$, ($Ln = Gd, Dy, Tb$); $X = (hfac)_2$, $(hfac)_2(MeOH)$, $(hfac)_2(DMF)_2$, $(NO_3)_2$, $(NO_3)_2(H_2O)$, $(NO_3)_2(DMF)$, $(salisilamit)_2$] gibi büyük bir seri, dissimetrik Salen tipi H_3L^2 ligantı kullanılarak sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir [139]-[141]. Tüm bu bileşiklerin yapılarında, iki $(L^2)^{3-}$ ligantının amid grupları ile iki tane iki çekirdekli $\{ML^2Ln\}$ birimlerini bağlandığı ifade edilmiştir (Şekil 1.27-a-b).



1.6.4. Beş Çekirdekli 3d-4f Kompleksleri

SMM özelliklerine sahip beş çekirdekli 3d-4f komplekslerini nadiren gözlemlenmektedir. $(Ph_4P)_2[Cu(dmg)_2\{Ln(hfac)_2\}_4(OAc)_4]$ ($Ln(III) = Gd, Nd, Dy$ (1), Ce, Pr, Sm, Eu) komplekslerinde Cu(II) iyonunu merkeze alan dikdörtgen şeklindeki dört $Ln(III)$ iyonu ile çevrelenmiştir (Şekil 1.28).



Şekil 1.28. Beş çekirdekli (a) (1) nolu ve (b) (2) nolu komplekslerin metalik merkez topolojileri (Renklerine göre Cu, turkuaz; Ln, yeşil; O, kırmızı; N, mavi; C, gri).

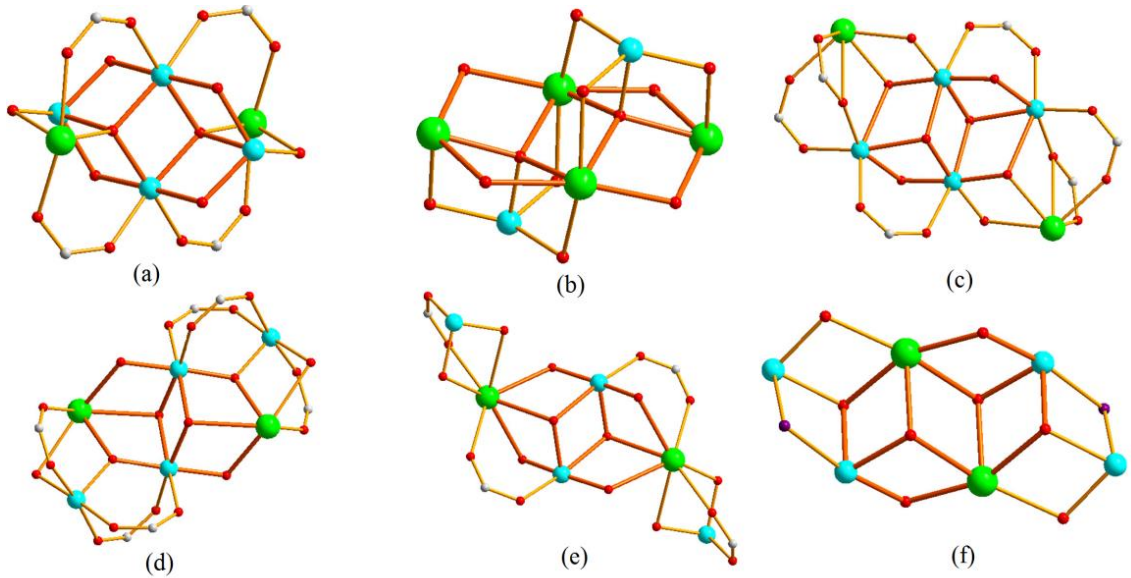
Şekil 1.28-a'da gösterildiği gibi komplekslerinin beş metal merkezi, iki karboksilat grubunun ve dmg^{2-} nin dört N-O grubu ile köprülendirilmiştir. Şekil 1.28-b ise $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Ln}_3(\text{n-bdeaH})_3(\text{n-bdea})_2(\text{piv})_8] (2)$ ($\text{Ln(III)} = \text{Y, Tb, Dy, Ho, Er}$) komplekslerinde Ln(III) 'ün koordinasyon sayısı sekiz iken iki Mn(III) iyonu uzamış oktahedral geometriye sahiptir. Merkezdeki beş metal çekirdek düzlemselliğe yakındır.

Manyetik ölçümler, hafif lantanit türevleri için ferromanyetik 3d-4f komplekslerin özellik göstermesine rağmen ve $\text{Ln(III)} = \text{Gd}$ ve Dy için antiferromanyetik özellik gösterme eğilimini araştırmak için gerçekleştirilmiştir [142], [143].

1.6.5. Altı Çekirdekli 3d-4f Kompleksleri

1.6.5.1. Dikübik $\text{M}_2\text{Ln}_4/\text{M}_4\text{Ln}_2$ kompleks kümeleri

Altı çekirdekli heterometalik 3d-4f komplekslerinde iki farklı kümeleşme mevcuttur. Bunlar dikübik kusurlu M_2Ln_4 ve dikübik kusurlu M_4Ln_2 tipidir. Merkezde oluşan birbirine bitişik kusurlu iki kübik form oluşmaktadır. 3d-4f metal komplekslerinde lantanit ve geçiş metallerinin türüne bağlı olarak dikübik yapılarda geometrik şekillerde koordinasyon eksikliği veya geometrik kusurlar Şekil 1.29'da genel gösterimlerde olduğu gibidir. Ayrıca merkezlerdeki dikübik oluşumlarda oksijen atomları köprü görevi görmektedir.

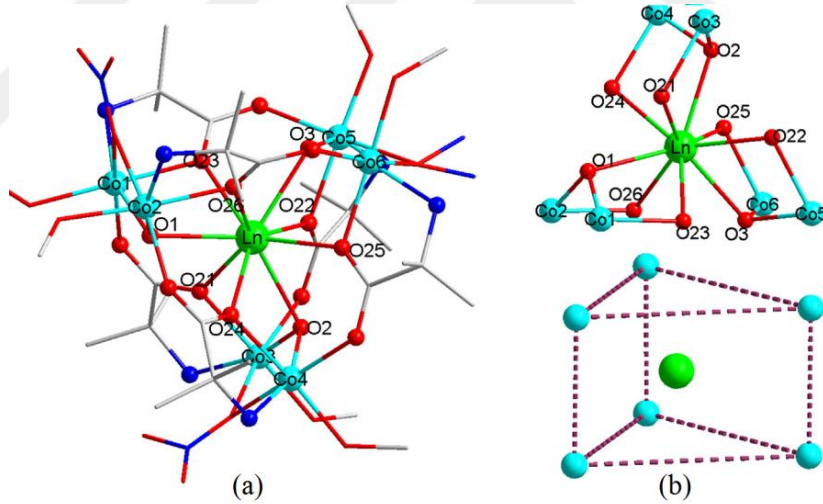


Şekil 1.29. $\text{M}_2\text{Ln}_4/\text{M}_4\text{Ln}_2$ tipi komplekslerde altı çekirdekli metalik merkezler (Renklerine göre; Ln, yeşil; M iyonu, turkuaz; O, kırmızı; C, gri; Cl, mor).

Bu yapılara örnek olarak şunlar verilebilir: Şekil 1.29-a'da $[\text{Fe}^{\text{III}}_4\text{Ln}_2(\mu_4\text{-O})_2(\text{NO}_3)_2(\text{piv})_6(\text{Hedte})_2]$, ($\text{Ln}(\text{III}) = \text{Y, Gd, Dy}$) komplekslerinin M_4Ln_2 tipi merkezine ait $\{\text{Fe}_4\text{Ln}_2\text{O}_8(\text{CO}_2)_4\}$ merkez yapısı gösterildiği gibidir [144]. Şekil 1.29-b'deki $[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Ln}_4(\text{L}^{50})_2(\mu_4\text{-O})_2(\text{N}_3)_2(\text{OMe})_2(\text{MeOH})_4(\text{NO}_3)_2]$ ($\text{Ln}(\text{III}) = \text{Y, Gd, Tb, Dy}$) kompleksleri ise M_2Ln_4 tipi komplekslerine ait örneklerdir [145]. Şekil 1.29-c-f için ise M_2Ln_4 tipi komplekslere başka literatür örnekleri de verilebilir [146]-[149].

1.6.6. Yedi Çekirdekli 3d-4f Kompleksleri

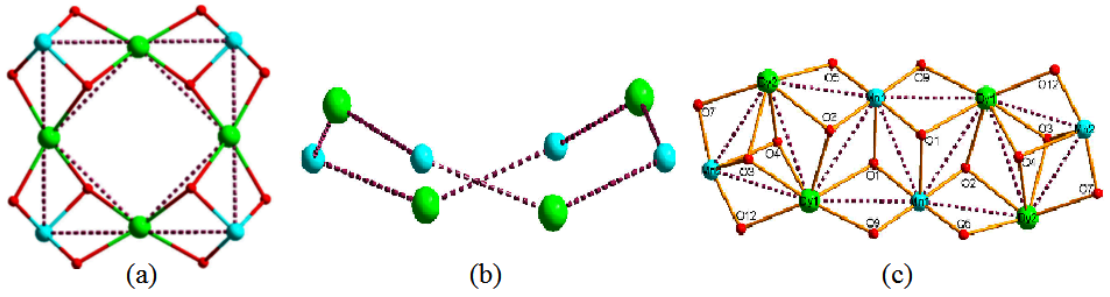
Heteronükleer kompleksler sıklıkla D_{3h} simetrikli M_6Ln -tipi çekirdekler olarak gözlemlenir. Bir altı geçiş metal merkezleri ve ortadaki lantanit merkezine doğru uzanan üçgen prizma geometrisi içinde yer almaktadır (Şekil 1.30-b). $[\text{Co}^{\text{II}}_6\text{Ln}(\text{aib})_6(\text{OH})_3(\text{NO}_3)_w(\text{MeOH})_x(\text{H}_2\text{O})_y](\text{ClO}_4)_z(\text{NO}_3)_{0.5}$ (1) ($\text{Ln}(\text{III}) = \text{La, Pr, Nd, Sm-Tm}$); $[\text{Cu}_6\text{Ln}(\text{aib})_6(\text{OH})_3(\text{OAc})_3(\text{NO}_3)_3]$, ($\text{Ln}(\text{III}) = \text{Ce, Pr, Nd, Sm-Yb}$) gibi çok sayıda yedi çekirdekli kompleksler, α -amino asitlerden türetilmiş ligantlarla benzer moleküler geometriler göstermişlerdir (Şekil 1.30) [150]-[152].



Şekil 1.30. (a) LnM_6^- tipi bileşiklerin yedi çekirdekli molekül yapısı
(b) (1) nolu kompleksin metalik merkezlerinin üçgen prizma geometrisi.

1.6.7. Sekiz Çekirdekli 3d-4f Kompleksleri

Sekiz çekirdekli 3d-4f kompleksleri genellikle M_4L_4 tipi yapılar oluşturmaktadır. Şekil 1.31'de görüldüğü gibi Bu yapılarda üç farklı topoloji gözlemlenmektedir.



Şekil 1.31. Sekiz çekirdekli (a) (1) nolu kompleksin “İç içe kareler” (b) (2) nolu kompleksin metalik merkezin gösterimi (c) (3) nolu kompleksin metalik M_4Ln_4 merkez yapısına ait gösterimi.

Şekil 1.31-a’da görüldüğü gibi “kare içinde kare” veya “iç içe kareler” olarak adlandırılan konfigürasyon söz konusudur. Burada büyük bir kare içerisinde 45° açıyla yerleşmiş küçük bir kare modülü görünmektedir. Şekil 1.31-b’de ise kare düzlem bir yapıya açısıl bir şekilde ikişerli metal atomlarının bağlanmasıyla “kayık” veya “semer” konfigürasyonu görülmektedir. Şekil 1.31-c’deki karmaşık yapı ise üç farklı bitişik kareden oluşmaktadır fakat bu üç farklı kare aynı düzlemde yer almazlar. Açısıl konfigürasyon söz konusudur. Bunlara ait örneklerde şunlardır:

Şekil 1.31-a’daki $[Cr^{III}_4Dy_4(\mu_3-OH)_4(\mu_3-N_3)_4(mdea)_4(piv)_4]$ (1) kompleksi “iç içe kareler” konfigürasyonuna ait bir örnektir. $[Mn_4Ln_4(n-bdea)_4(\mu_3-O_2CH)_4(\mu-OMe)_4(\mu-O_2CEt)_4(MeOH)_4]$ ($Ln(III) = Sm, Gd, Tb, Ho, Dy$ (2), Er, Y) sekiz çekirdekli kompleks serisi de “semer” konfigürasyonuna aittir (Şekil 1.30-b) [153], [154].

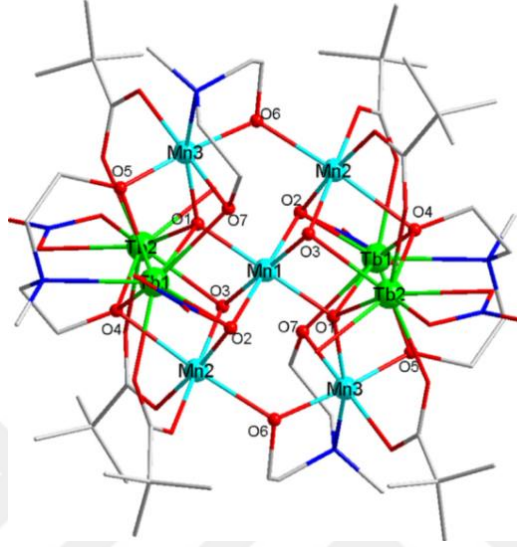
Diğer sekiz çekirdekli karmaşık yapılara $[Mn^{III}_4Ln_4(OH)_6(H_2bis-tris)_2(H_3bis-tris)_2(PhCO_2)_2(N_3)_2(MeOH)_4]Cl_{0.6}(N_3)_{0.4}(NO_3)_2$ ($Ln(III) = Gd, Tb, Dy$ (3), Ho, Er) 3d-4f kompleksin serisi de örnek verilebilir (Şekil 1.31-c) [155].

1.6.8. Yüksek Çekirdekli 3d-4f Kompleksleri

9 ile 136 arasında değişen çekirdek sayısına sahip sayısız çok çekirdekli 3d-4f kompleksi bulunmaktadır. Bu çok çekirdekli kümeler, tahmin edilip tasarlanması zor olan düzenli metalik topolojileri veya rasyonel sentez yolları göstermezler.

1.6.8.1. Dokuz Çekirdekli 3d-4f Kompleksleri

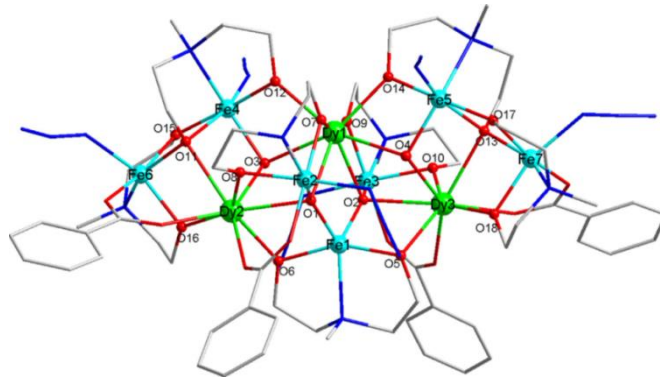
Dokuz çekirdekli komplekslere bir dizi $[\text{Mn}_5\text{Ln}_4\text{O}_6(\text{mdea})_2(\text{mdeaH})_2(\text{piv})_6(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2].2\text{MeCN}$ ($\text{Ln(III)} = \text{Tb, Dy, Ho, Y}$) bileşiği örnek olarak gösterilebilir (Şekil 1.32) [156].



Şekil 1.32. Dokuz çekirdekli kompleksin moleküler yapısına ait bir örnek.

1.6.8.2. On Çekirdekli 3d-4f Kompleksleri

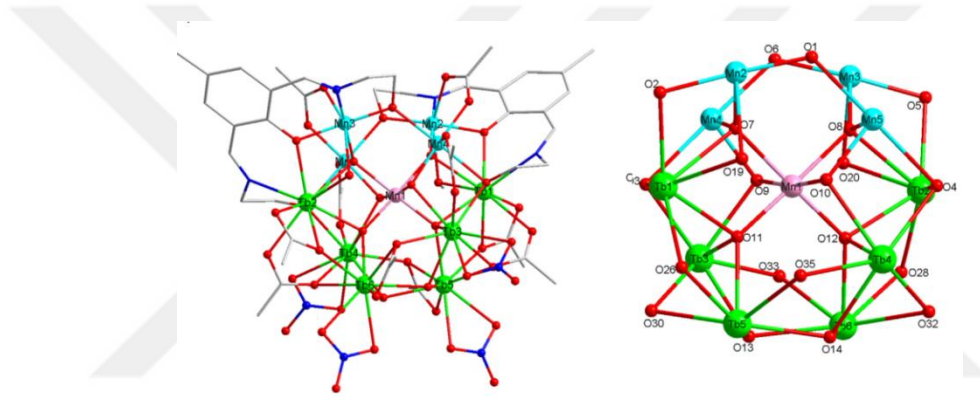
On çekirdekli yapılara $[\text{Dy}_3\text{Fe}_7(\mu_4\text{-O})_2(\mu_3\text{-OH})_2(\text{mdea})_7(\mu\text{-benzoat})_4(\text{N}_3)_6].2\text{H}_2\text{O}.7\text{MeOH}$ kompleksi örnek olarak verilebilir. Bu kompleks dietanolamin ligantı kullanılarak hazırlanmıştır [157]. Kompleksin moleküler yapısı Şekil 1.33'te gösterilmiştir. İki $\mu_4\text{-O}_2$ iyonu, her biri iki Fe(III) ve iki Dy(III) merkezine köprü yaparak iki bozulmuş tetrahedral $\{\text{Fe}_2\text{Dy}_2\text{O}\}$ birimi oluşturmaktadır.



Şekil 1.33. On çekirdekli kompleksin moleküler yapısına ait bir örnek.

1.6.8.3. Onbir Çekirdekli 3d-4f Kompleksleri

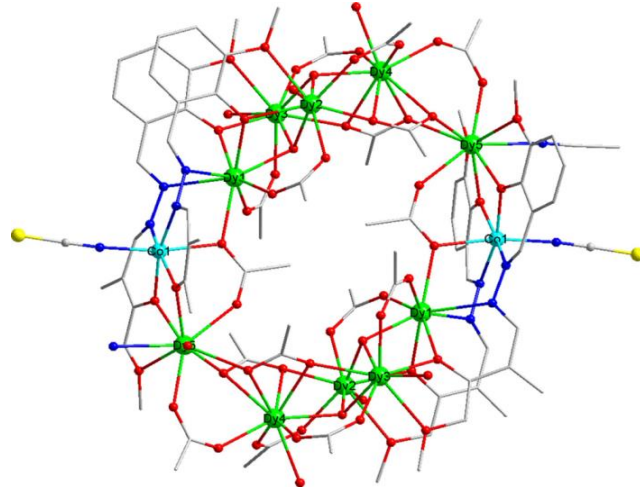
Onbir çekirdekli yapıya, $H_3bemp = 2,6\text{-bis}[N\text{-(2-hidroksietil)iminometil}]\text{-4-metilfenol}$ ligantı ve $(Ln(III) = Gd, Tb)$ (1)) metal iyonları kullanılarak sentezlenen $[Mn^{III}_4Mn^{IV}Ln_6O_4(OH)_4(OMe)_2(bemp)_2(OAc)_{10}(NO_3)_4]$ kompleksleri örnek olarak verilebilir. Bunlar dört tane Mn(III), bir tane Mn(IV) ve altı tane Ln metal iyonlarından oluşan ML_2 tipi komplekslerdir. Bu makromoleküler yapıda merkezde Mn(IV) atomu yer almaktadır. Bu merkez atomunun etrafında iki farklı konumda diğer metaller kümeleşirler ve “içiçe kübik” yapılar oluştururlar. Bu metal atomlarının koordinasyonunu sağlayan fenokso, metokso, asetat ve hidrokso gruplarında yer alan oksijen atomları köprü görevi görmektedir (Şekil 1.34) [158].



Şekil 1.34. Onbir çekirdekli (1) nolu 3d-4f metal kompleksine ait molekül yapısı ve metalik merkezin topolojisi.

1.6.8.4. Oniki Çekirdekli 3d-4f Kompleksleri

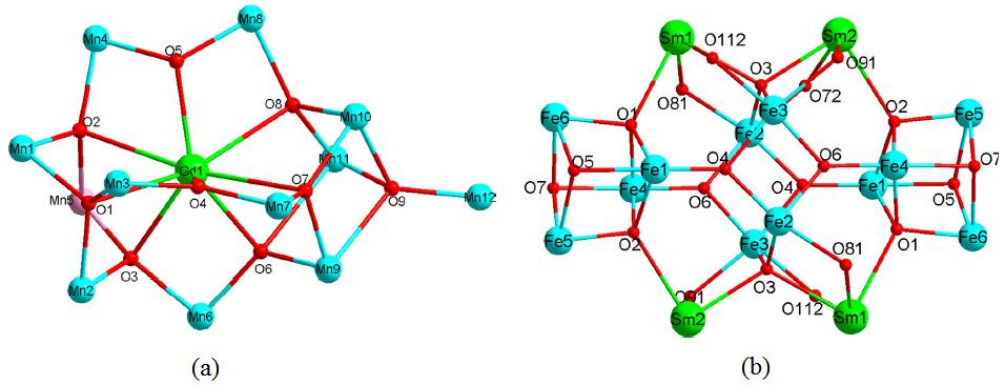
Oniki çekirdekli karmaşık yapılara, onlardan biri olan $[Co_2Dy_{10}(L^{11})_4(OAc)_{16}(SCN)_2(MeCN)_2(H_2O)_4(OH)_2(\mu_3OH)_4].2Co(SCN)_4H_2O.2MeCN.2H_2O$ kompleksi örnek olarak verilebilir. Şekil 1.35’te gösterildiği gibi tekerlek benzeri yapısı on tane Ln metal iyonu iki tane geçiş metal iyonundan oluşmaktadır. Geçiş metalleri aynı düzlem üzerinde yer almaktadır. Bu düzlemin üst ve alt bölgelerinde beşer tane Ln metal iyonu konumlanmıştır. Tüm metal iyonlarının koordinasyonunu sağlamak için ise dört $(L^{11})^{2-}$ ligant anyonu ve altı tane asetat anyonu yardımcı ligant olarak kullanılmıştır. Ayrıca ikişer tane fenokso, hidrokso grupları da yardımcı ligant olarak koordinasyona katkı sağlamaktadır [159].



Şekil 1.35. Oniki çekirdekli kompleksin tekerlek benzeri çekirdek yapısına ait bir örnek.

1.6.8.5. Diğer Yüksek Çekirdekli 3d-4f Kompleksleri

Yüksek çekirdekli 3d-4f komplekslerinden biri de Şekil 1.36-a’da gösterilen onüç çekirdekli $[Mn_{12}GdO_9(PhCO_2)_{18}(HCO_2)(PhCO_2H)]$ kompleksidir. Büyük bir iskelet yapıda merkezde tek bir Ln(III) metal iyonu etrafına 12 tane geçiş metal iyonu sıkıca hapsolmuştur. $\{Mn_{12}Gd\}$ çekirdek yapısındaki merkezler birbirlerine yedi adet μ_4-O^{2-} iyonu ve iki adet μ_3-O^{2-} iyonlarıyla bağlanmışlardır. Kümedeki tüm Mn(II)/Mn(III) iyonları altı koordinasyon yaparken, Gd(III) iyonu dokuz koordinasyon yapmıştır [160].



Şekil 1.36. (a) Onüç çekirdekli kompleksin $\{Mn_{12}GdO_9\}$

(b) Onaltı çekirdekli kompleksin $\{Fe_{12}Sm_4\}$ metalik merkezlerinin yapıları.

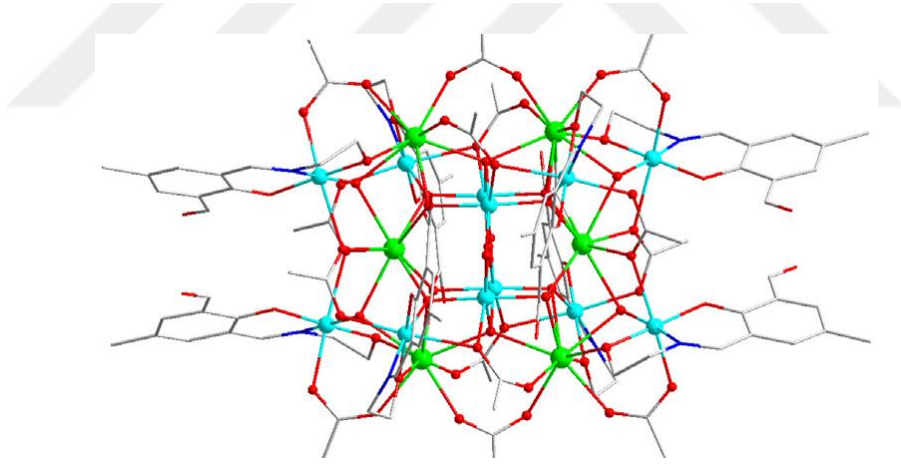
Onbeş ve yirmiiki çekirdekli kompleksleri içeren yüksek-çekirdekli iki Mn-Ln kümeleri Christou ve diğ. tarafından bildirilmiştir. Bunlardan biri onbeş çekirdekli $[Mn_{11}Dy_4O_8(OH)_6(OMe)_2(PhCO_2)_{16}(NO_3)_5(H_2O)_3].15MeCN$ kompleksi, diğeri ise

yirmiiki çekirdekli $[\text{Mn}_{21}\text{DyO}_{20}(\text{OH})_2(\text{piv})_{20}(\text{HCO}_2)_4(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_7]$ kompleksidir [161], [162].

Onaltı çekirdekli $[\text{Fe}_{12}\text{Sm}_4(\mu_4\text{-O})_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OH})_4(\text{PhCO}_2)_{24}]$ kümesi, şimdiye kadar bildirilen en geniş Fe-Ln küme komplekslerinden biridir. Ortaya çıkan $\text{Fe}_{12}\text{O}_{10}(\text{OH})_4$ kümesinde, altı $\mu_4\text{-O}^{2-}$ iyonu ile dört Ln(III) iyonuna bağlayarak $\{\text{Fe}_{12}\text{Ln}_4\}$ merkez kümesini vermiştir. Şekil 1.36-b’de gösterildiği gibi, dört Fe(III) iyonu $\{\text{Fe}_4\text{O}_2(\text{OH})_2\}$ küp birimi oluşturmak üzere iki adet $\mu_3\text{-OH-}$ ve iki adet $\mu_4\text{-O}_2$ ile köprülenir. Bu birimlerden ikisi dört $\mu_3\text{-O}^{2-}$ köprüyle dört Fe(III) merkezini “sandviç” gibi sardığı bildirilmiştir [163].

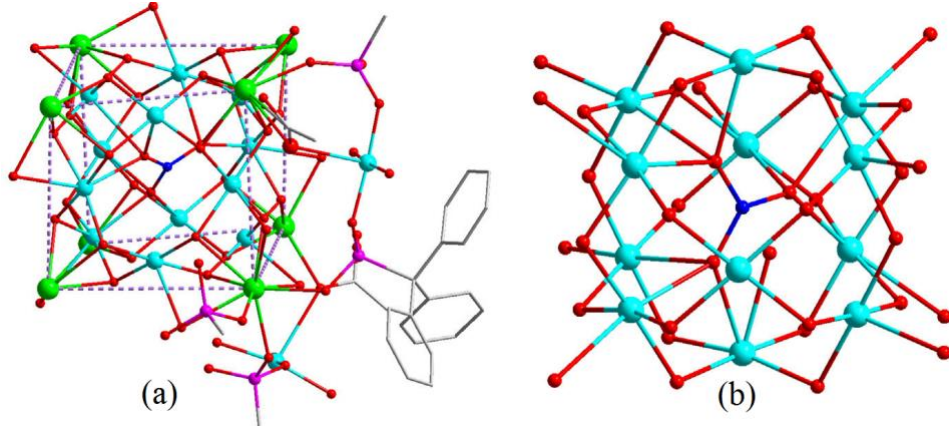
Bahsedilen çok çekirdekli d-f kompleksinin yanında daha yüksek çekirdekli daha karmaşık yapılarda literatürde yerini almıştır. Bunlardan bazıları şunlardır.

Onsekiz çekirdekli 3d-4f yüksek çekirdekli $\{\text{Ln}_6\text{Mn}_{12}\}$ nanomiknatıs ailesinden $[\text{Ln}_6\text{Mn}_{12}\text{O}_7(\text{OH})_{10}(\text{OAc})_{14}(\text{mpea})_8].13\text{H}_2\text{O}.7\text{MeOH}$, (H_2mpea = 2-hidroksi-3-[[2-hidroksietil]imino]metil]-5-metilbenzaldehit ve (Ln(III)= Tb ve Dy) izole edilmiştir (Şekil 1.37) [164], [165].



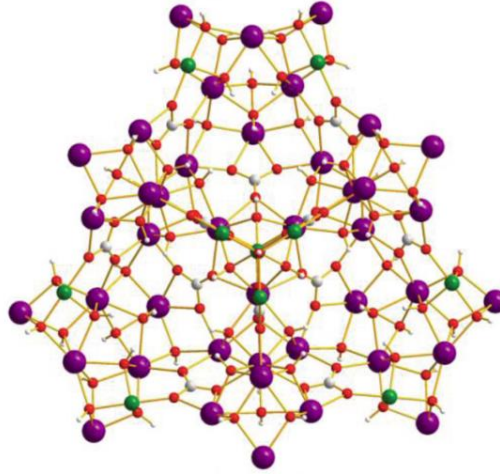
Şekil 1.37. Onsekiz çekirdekli komplekslerinin moleküler yapısına ait örnek.

Otuziki çekirdekli yüksek çekirdekli 3d-4f komplekslerinden biri olan $(\text{H}_3\text{O})[\text{Cu}_{24}\text{Dy}_8(\text{Ph}_3\text{CPO}_3)_6(\text{PhCPO}_3\text{H})_6(\text{OAc})_{12}(\text{HOAc})_6(\text{OH})_{42}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_6]$ kompleksi de 3d-4f fosfonat kümelerinin ilk örneği olan fosfonat ligantları ile hazırlanmıştır (Şekil 1.38) [166].



Şekil 1.38. Otuziki çekirdekli (a) Dy₈ metalik merkezin kübik
(b) Cu₁₂ metalik merkezin sekizyüzlü topolojisi.

Elliiki çekirdekli yüksek çekirdekli $[\text{Ln}_{42}\text{Co}_{10}(\mu_3\text{-OH})_{68}(\text{CO}_3)_{12}(\text{OAc})_{30}(\text{H}_2\text{O})_{70}](\text{ClO}_4)_{25} \cdot 70\text{H}_2\text{O}$ (Ln(III)= Dy, Gd) ve $[\text{Dy}_{42}\text{Ni}_{10}(\mu_3\text{-OH})_{68}(\text{CO}_3)_{12}(\text{OAc})_{30}(\text{H}_2\text{O})_{70}](\text{ClO}_4)_{24} \cdot 80\text{H}_2\text{O}$ (Ln(III)= Dy, Gd) dört kompleks ise ClO_4^- ve CO_3^{2-} anyonlarıyla birlikte kendi kendine montaj yaklaşımına dayanan template sentezle hazırlanmıştır (Şekil 1.39) [167].



Şekil 1.39. Elliiki çekirdekli kompleksin top-çubuk gösterimi.

1.6.9. Kompleks Oluşumunu Etkileyen Faktörler

Vanen tipi Schiff bazı ligantı çok yönlülüğü nedeniyle en yaygın kullanılan ligantlardan biridir. Lantanit-Vanen tipi komplekslerinin yapıları da diğer Schiff bazlarında olduğu gibi, lantanit iyonun yarıçapından karşı iyonun doğasına ve ortamın pH değerlerine

bağlı olarak sıklıkla etkilenmektedir. Özellikle Vanen tipi komplekslerde yardımcı ligant etkisi, reaktanların stokiyometrisi, hidrat izomerliği, molekül içi dönüşümler ve enkapsülasyon kompleks oluşumunda etkili olan diğer unsurlardır.

1.6.9.1. *Metal İyonlarının Seçimi ve Kompleksleşmedeki Rolü*

Metal iyonlarının seçimini, komplekslere kazandırdığı yapısal ve fonksiyonel ikili rolünden dolayı çeşitli özelliklere sahip moleküler materyallerin tasarımında çok önemli bir yer tutmaktadır. Metal seçiminde dikkat edilecek ilk özellik yapısal özellikleridir. Metal iyonlarının ağ yapıları ve koordinasyona, özellikle çoklu koordinasyona, yatkınlıklarından dolayı literatürlerde sıkça tercih edilmektedirler. Seçilen metal iyonu; geçiş metal iyonu ise ilgili koordinasyon bağı, metal iyonu ve ligant arasındaki orbital örtüşme tarafından yönetilir (kovalent karakterli), lantanit iyonu ise lantanit iyonu ve ligant arasındaki bağ, çoğunlukla iyonik olup, çeşitli koordinasyon geometrileri verebilmektedir [168], [169]. İkincisi ise, fonksiyonel özelliklerdir. Metallerin son yörüngelerinde elektron sayılarındaki farklılıklardan dolayı değişmekte olan manyetik özellikler, fonksiyonel grupların elektron alma veya verme yatkınlıklarından dolayı gerçekleşen optik özellikler, moleküler yapılarda iletkenlik bandı ve değerlik bandlarına bağlı olarak değişmekte olan elektriksel iletkenlikler, metal iyonlarının reaksiyona girme yatkınlıklarından dolayı katalitik özellikler gibi özellikler çalışmalarda aranan nitelik haline gelmiştir [10], [35], [170]-[174].

Koordinasyon kimyasında kompleksler tasarlanırken bu özelliklerin yanında metal iyonunun büyüklüğü, yükü ve iyonlaşma gerilimi gibi faktörlerin birlikte spesifik özellikler araştırırken metal iyonlarının elektronik yapısı, sert ve yumuşak davranışı dikkate alınması gereken önemli faktörlerdendir [28], [175]. 4f lantanit iyonları güçlü oksofilik karakterli ve yüksek koordinasyon sayılı sert bir asit gibi davranır ve azot donörleri yerine oksijen donörlerini tercih ederken, 3d blok metal iyonları hem azot hem de oksijen donörleriyle koordine edebilirler [176]. Hem metalde ve hem de Schiff bazlarında bahsedilen bu özelliklerin uyumlu olması kompleksleşmeyi verimli kılmaktadır. Sertlik ve yumuşaklık davranışları Schiff bazlarının iki donör atomu olan azot ve oksijenin içinde geçerlidir. Bu donörler, iki zıt elektronik etkiyi ortaya koyar. Fenolat oksijeni sert bir verici donör olup metal atomunun daha yüksek oksidasyon durumunu kararlı hale getirir; imin azotu ise bir sınır bölgede yer alır ve metal iyonunun daha düşük oksidasyon durumunda kararlı hale getirir [177]. Böylece kendine benzer

özellikteki metallerle koordine olabilme özelliği kazanırlar. Etoksi/metoksi vb. ile türevlendirilmiş Salen tipi kompartimental Schiff bazlarında da bu durum söz konusudur [62], [178]-[180]. Literatürde, kompartimental kompleksler, çeşitli oksidasyon durumlarında çeşitli metal katyonlarını kararlı hale getirebilir. 3d geçiş metalleri için genellikle Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} gibi 4f metalleri için ise La^{3+} , Nd^{3+} , Gd^{3+} gibi iyonların genel özellikleri ve kullanım alanlarının yaygınlığından dolayı sıkça tercih edilmişlerdir [181]-[188].

1.6.9.2. Hidrat İzomerliği, Molekül İçi Dönüşümler ve Enkapsülasyon

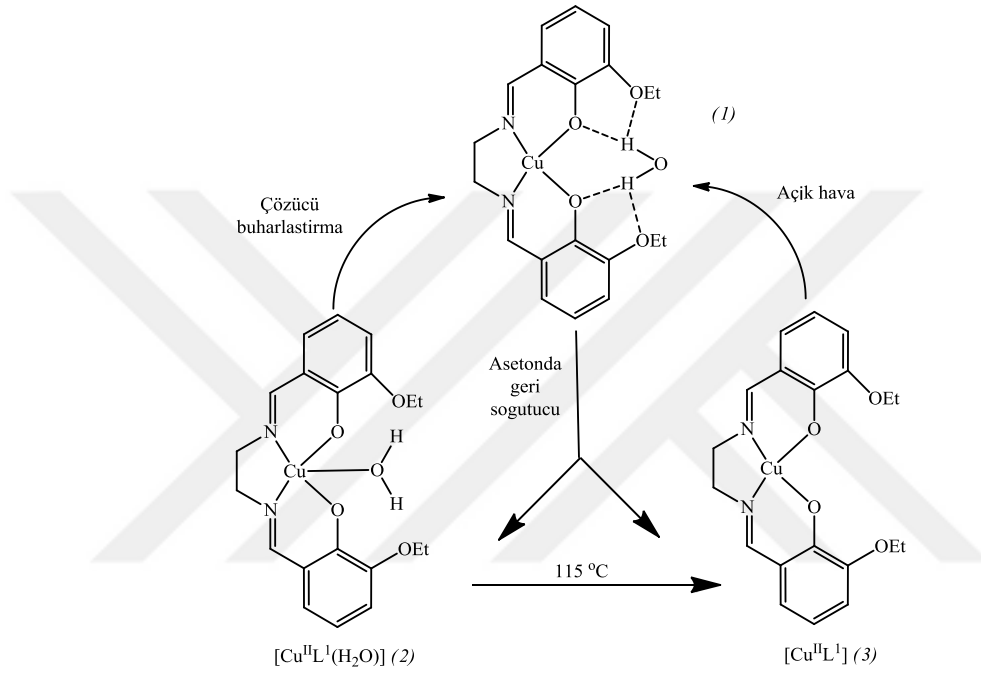
Alfred Werner, koordinasyon bileşiklerinin izomerliğine önemli bir yön vermiştir. Koordinasyon bileşikleri; yapısal izomeri (yapı izomeri; bileşikler aynı moleküler formüle fakat farklı atom dizimine sahiptir) ve stereoizomerizm olmak üzere başlıca iki dalda incelenir. Klasik izomerizm birçok yıl önce saptanmasına rağmen, izomerlerin bilinen yeni tiplerinin örnekleri bu alanda zenginleştirilmiştir. Bunun yanı sıra, izomerlerin birkaçına şunlar örnek verilebilir; son yıllarda Jahn-Teller izomeri, supramoleküler izomerliği, halka zincir izomerliği, yapı içinde absorbe olan çözücü moleküllerinin sayısının farklılığı nedeniyle moleküler izomerizm gibi benzer örnekler dikkat çekmiştir [43].

Schiff bazlarının iki veya daha fazla metal iyonunu çok yakın bir şekilde bağlama veya bu metal iyonlarını uygun şekilde koordine eden parçalara kapsülleme kabiliyeti bilinmektedir ve bu birkaç yeni makalenin konusunu oluşturmuştur [3], [4], [189].

Yapısal izomerizmin bir türü olan hidrat izomerliği ise, farklı türlerdeki izomerlerinin koordine olması ve bu yapıların su molekülleri tarafından farklı şekilde sarılmasına rağmen aynı ampirik formüllü farklı türlerdir. Kristal halindeki bazı komplekslerde su molekülü koordinasyon küresinin içinde veya dışında olabilir. Bununla birlikte, bilinen tüm durumlarda hidrat izomerleri koordine edilmiş ve sarılmış su moleküllerine göre de farklılık göstermektedir.

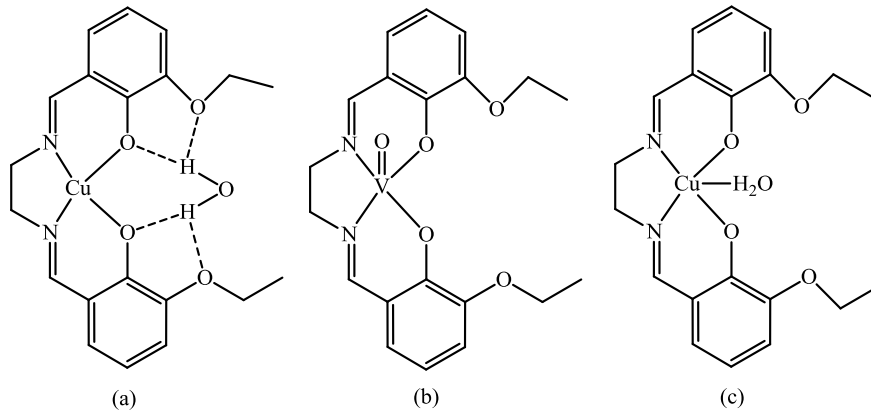
Susanta Hazra ve diğ. tarafından, $\text{H}_2\text{L}^1 = \text{N,N'}$ -etilen-bis(3-etoksisalisilaldimin) ligantını kullanılarak sentezlenen bakır kompleksinde hidrat izomerliği olduğunu ve yapıda yer alan su molekülünün koordinasyona katılarak doğrudan metal merkezi ile bağlanabileceğini $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}^1(\text{H}_2\text{O})]$ (2) veya etoksi grubu üzerinden hidrojen bağı ile bağlanabileceğini $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}^1\subset(\text{H}_2\text{O})]$ (1) ve enkapsülasyon özelliğini de vurgulamışlardır.

Ayrıca bu iki farklı izomerik oluşumun kimyasal süreç içerisinde uygulanacak işleme bağlı olarak Şekil 1.40’da görüldüğü gibi sistematik formda olduğunu da önermişlerdir. Bakır kompleksi için yeniden kristallendirmeyi hızlandırmak amacıyla kaynama noktası düşük olan aseton çözeltisi seçilmiş fakat kırmızı renkli $[Cu^{II}L^1 \cdot (H_2O)]$ (1) kompleksinin rengi geri soğutucu altındaki aseton çözeltisinde tek kristal formda yeşil renkli olan $[Cu^{II}L^1(H_2O)]$ (2) ve kahverengi olan $[Cu^{II}L^1]$ (3) bileşiklerine dönüştüğünü tespit etmişlerdir [43].



Şekil 1.40. 3-etoksi-/metoksi salisilaldehit türevli kompartimental Schiff bazı bakır kompleksinde olası dönüşümün şematik gösterimi.

Genelde 3-etoksi-/metoksi salisilaldehit ve diaminler bir araya getirilerek oluşturulan Schiff baz ligantlarından türetilen mononükleer komplekslerde; 3d metal iyonu N_2O_2 kompartımanını tercih etmektedir. Fakat bazı nikel(II), bakır(II) ve oksovanadyum(IV)'ün mononükleer kompleksleri bir su molekülünü O_4 kompartımanına enkapsüle ederek mevcut bileşiğin kapanmasına sebep olur (Şekil 1.41) [190], [191].



Şekil 1.41.(a) Hidratize enkapsülasyon yapı örneği (1) (b) hidratsız yapı örneği
(c) hidratize yapı örneği (2).

Benzer liganttan türetilmiş aynı metal iyonlarının hidratsız bileşikleride bulunmaktadır. Bununla birlikte aynı çalışmada mononükleer bileşiklerde koordine olmuş bir su molekülünün yapısal olarak karakterizasyonu da mevcuttur. Bu durum bir su molekülünün varlığı/yokluğu ve su molekülünün enkapsülasyonu veya koordinasyonun doğası bu tür mononükleer bileşikler için alışla gelmiş bir durum değildir. Bu ligant sınıfından türetilmiş bileşiklerde benzer dönüşümlerin gözlemlenmesinde, çözücü türü ve miktarı önemli bir rol oynamaktadır. Metanol, asetonitril (MeCN) ve DMF ortamında yapılan çalışmalardan elde edilen bulgulara göre dönüşümün sadece aseton ortamında mümkün olabileceği de bu çalışmada açıklanmıştır [43].

Azometin grubunun ligant olarak kararlı kompleksler oluşturabilmesi, şu faktörlere bağlıdır. İlki; azot atomunun bir çift bağ ile bağlanmış olduğu azometin sistemi π orbitalleri sayesinde geri bağlanmaya uygun d-metal iyonları için koordinasyon bölgesi olabilir. Sonuçta; azot atomunun da bulunduğu bu grup hem σ donör hem de π donör-akseptör fonksiyonu gösterebilmektedir. Bu durum, Schiff bazlarının oluşturduğu metal komplekslerinin yüksek kararlılıklarının bir nedenidir. İkinci önemli faktör; Schiff bazlarının oldukça kararlı 4, 5 veya 6 halkalı kompleksler oluşturabilmesi için, azometin grubuna mümkün olduğu kadar yakın ve yer değiştirebilir hidrojen atomuna sahip ikinci bir fonksiyonel grubun bulunması gereklidir [192]. Bu grup, tercihen hidroksil (-OH) grubudur [193]. Bunun dışında Schiff bazları, yapılarında orto- konumunda -OH, -NH₂ ve -SH gibi fonksiyonel grupları bulundurarak iyi bir ligant gibi davranıp, metal iyonuyla kararlı bileşik oluşturabilirler [194]-[197].

Genel olarak; metal iyonları, karbonil bileşikleri ile primer aminlerin kondenzasyon reaksiyonu sonucu oluşan bileşiklerle etkileşerek bir kompleks teşkil edecek şekilde bir araya getirirler [198]. Kompleks bileşiklerinin özellikleri kullanılan ligant ve metal iyonuna bağlı olarak değişmektedir. Kompleks oluşumunda kullanılan metal iyonunun büyüklüğü, yükü ve iyonlaşma gerilimi de kompleksin kararlılığını etkilemektedir [199]. Diğer yandan; diaminlerle türevlendirilmiş Schiff bazı bileşiklerinin azometin grubu asit katalizli hidrolize uğramaya eğilimlidir. Bu yapılar suyun varlığında başlangıç maddeleri olan salisilaldehit ve diamine dönüşür. Azometin grubunun kararlılığı bir metal iyonu ile Salen-metal kompleksinin oluşturulması sonucu artar. Bu sebeple Salen ligantının aksine, Salen-metal kompleksi az miktarda su bulunduran çözücülerde veya sulu ortamda hidrolize uğramadan kullanılabilir [200].

1.6.10. Komplekslerin Tasarımı ve Bazı Sentez Yöntemleri

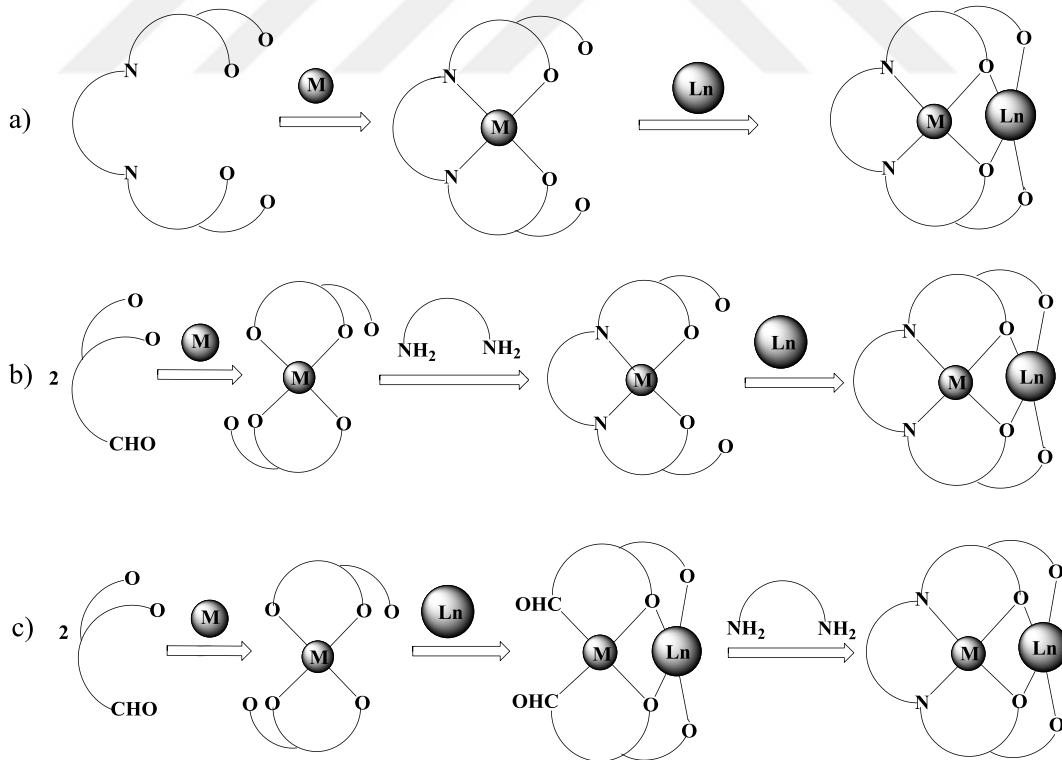
Vanen ligantlarında olduğu gibi iki ya da daha fazla koordinasyon alanı içeren bileşiklerde metallerin hangi bölgeye bağlanacağını öngörmek amacıyla bilim insanları çeşitli sentez stratejileri geliştirmişlerdir. Ligantlar açısından 3d-4f heterometal kompleksleri sentezlemek için iki ana yaklaşım yaygın şekilde kabul edilmiştir:

İlki; farklı koordinasyon kompartımanlarına sahip hem 3d hem de 4f metal iyonları için tasarlanmış ligantları kullanarak yapılan “*tasarımlı sentez*” yaklaşımı olarak adlandırılmıştır [71].

İkincisi ise, tasarlanan çokdişli ligantlar lantanit ve geçiş metal iyonları için özelleşmiş bölgeleri sayesinde metalleri seçer ve ayrıca sürecin yani metalik çekirdeklerin kendiliğinden, rastgele bir araya gelmesini sağlayan ko-ligantları yapıya dahil eder. Bu sentez yöntemi “*yardımcı kendi kendine montaj*” yaklaşımı olarak adlandırılmıştır [201], [203]. Ayrıca, bu tür konum hedefli reaksiyonlar yani 3d-4f kümelenmelerinin metalik bileşenlerinin türevlendirilmesi, ürün çeşitlendirmenin yanı sıra manyetik özelliklerin ayarlanması için umut verici bir yol olarak kabul görmektedir [204].

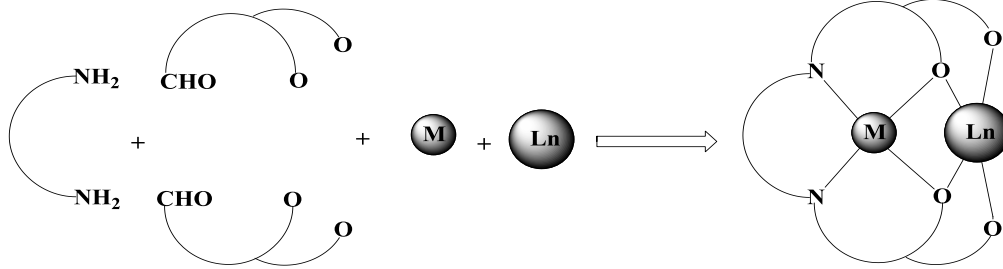
Diaminlerle türevlendirilen Schiff bazlarının metal komplekslerinin sentezinde genel sentez yaklaşımlarıyla birlikte birçok yönteme başvurulmuştur. 3d-4f komplekslerinin geniş bir bölümünü izole etmek için iki sentez yolu izlenebilir. Bunlar, “kademeli sentez” ve “tek adımlı sentez” olmak üzere ikiye ayrılabilir.

1. “Kademeli reaksiyon”da; sentez için birkaç adımdan oluşan süreç izlenmiştir. Reaktanlar reaksiyona dahil edildikleri adımlara göre çeşitlendirilmişlerdir. Bu yöntemlerden üçü Şekil 1.42’de özetlenmiştir.
- a. Liganttan yola çıkılarak hedef komplekse ulaşmayı sağlayan bir yöntemdir. Schiff bazına eklenen geçiş metal tuzlarıyla “kademeli reaksiyon” başlatılır. Schiff baz kompleksleriyle lantanit tuzları doğrudan etkileştirilir. Böylece kademeli reaksiyonun son adımı gerçekleştirilir [22], [34], [205].
- b. İlk adımda aldehit ile geçiş metal tuzu etkileştirilir. İkinci adımda aldehit-metal kompleksine amin ilavesiyle kondenzasyon reaksiyonu gerçekleştirilir. Oluşan geçiş metal kompleksi üzerine üçüncü adımda lantanit tuzu ilave edilerek 3d-4f kompleksi elde edilebilir [205], [206].
- c. İlk adımda aldehit ile geçiş metal tuzu etkileştirilir. Oluşan aldehit-metal kompleksi üzerine ikinci adımda lantanit tuzu ilave edilir. Üçüncü adımda eklenen amin ilavesi ile kondenzasyon reaksiyonu sonucu 3d-4f kompleksi elde edilebilir [205].



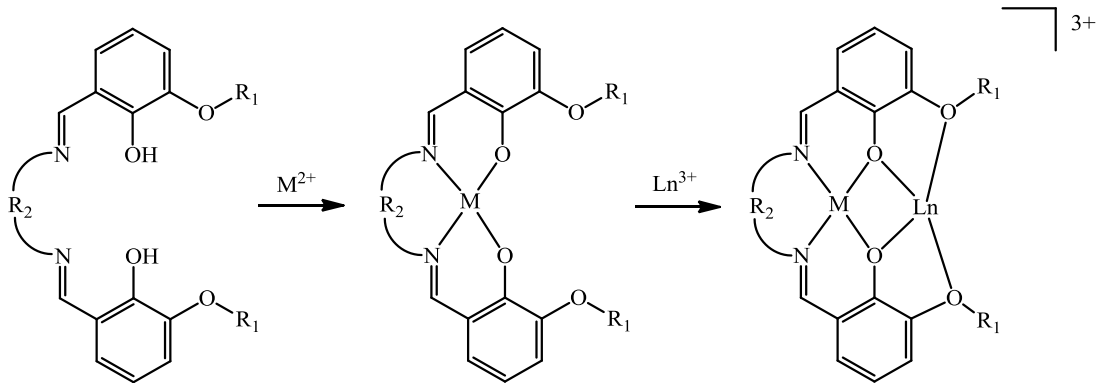
Şekil 1.42. 3d-4f kompleksi için “kademeli sentez” reaksiyonlarına ait üç genel gösterim.

2. “Tek adımlı sentez” reaksiyonda reaktanlar aynı kap içinde doğrudan etkileştirilirler. Aldehit, amin, geçiş metal tuzu ve lantanit tuzlarının çözeltilerini aynı anda birleştirilerek kondenzasyon reaksiyonu ile 3d-4f kompleksi elde edilir (Şekil 1.43) [52].



Şekil 1.43. “Tek adımlı” reaksiyon ait genel bir gösterim.

Literatürde Vanen tipi Schiff bazlarından, özellikle çiftçekirdekli heterometalik 3d-4f komplekslerinin elde edilmesi için yararlanılan yöntem kademeli sentez yaklaşımına dayanan birkaç adımdan oluşan süreçler tercih edilmiştir (Şekil 1.44) [71]. İlk adım; bir, iki değerlikli metal iyonu Cu(II), Zn(II), Ni(II) ile diamin türevi Schiff bazının tek çekirdekli kompleksi [LM] ile sonuçlanır. İkinci adım ise; tek çekirdekli kompleks ile lantanit katyonunun Ln(III) tepkimesiyle heterodinükleer komplekslerin sentezi gerçekleştirilir [175].



Şekil 1.44. Heterodinükleer komplekslerin sentezinin genel gösterimi.

Lantanit iyonu, $O_2O'_2$ kompartımanından gelen dört oksijen atomuyla, lantanit iyonlarına eşlik eden anyonlardan gelen oksijen atomlarıyla (en çok lantanit tuzlarının NO_3^- iyonları kullanılır.) ve en sonda genelde çözücü moleküllerinden gelen oksijen atomlarıyla koordine olabilir. İkinci bir [LM] birimi, lantanit iyonunu koordine edebilir

ve üç çekirdekli $[ML_nM]$ türlerin oluşmasına neden olabilir. Üç çekirdekli $[ML_nM]$ türlerinin oluşumunda koordinasyon, lantanit katyonları için güçlü bir affiniteye sahip olan NO_3^- gibi anyonlar tercih edilmemektedir. Bu durumda, çiftçekirdekli $[ML_n]$ kompleksleri oluşabilir. Aksi halde, lantanit katyonlarına triflatlar gibi zayıf koordine olan anyonlar eşlik ederse, üç çekirdekli kompleksler oluşturulabilir. Ayrıca üç çekirdekli ve yüksek çekirdekli yapıların koordinasyon polimerlerinin düzenlenmesinde kullanılmaktadır [71].



2. MATERİYAL VE YÖNTEM

2.1. MATERİYAL

2.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu çalışmada kullanılan kimyasal maddelerin temin edildikleri firmalar aşağıda verilmiştir.

<u>Adı</u>	<u>Firma</u>
2-Hidroksi-3-Metoksi Benzaldehit	Merck
1,2-Diaminoetan	Merck
1,3-Diaminopropan	Merck
1,4-Diaminobütan	Merck
Bakır(II) asetat monohidrat	Alfa Aesar
Gadolinium(III) nitrat heksahidrat	Across Organic
Lantan(III) nitrat heksahidrat	Across Organic
Neodimyum(III) nitrat heksahidrat	Alfa Aesar
Aseton	Merck
Asetonitril	Merck
Diklorometan	Merck
Dimetilformamit	Carlo Erba
Dimetilsülfoksit	Merck
Etanol	Merck
Etil asetat	Merck
Hekzan	Merck
Kloroform	Merck
Metanol	Merck
Tetrahidrofuran	Merck

Kimyasal maddelerin tamamı ek bir saflaştırma işlemi gerçekleştirilmeden doğrudan kullanılmıştır.

2.1.2. Kullanılan Cihazlar

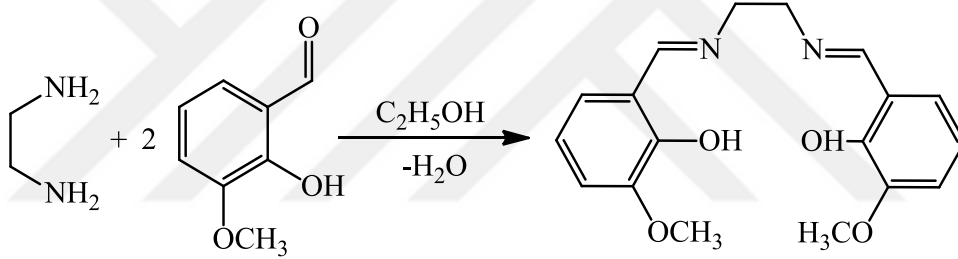
- i. FT-IR alışmalarında Shimadzu Attenuated Total Reflection (ATR) spektrometresi kullanılarak 400-4000 cm⁻¹ aralığında bileşiklerin spektrumları kaydedildi.
- ii. Raman alışmalarında Renishaw İnvia marka cihaz kullanılarak bileşiklerin spektrumları kaydedildi.
- iii. Bileşiklerin ¹H-NMR ve ¹³C-NMR analizleri sırasıyla Bruker 400 MHz NMR spektrometresi ve Bruker 100 MHz NMR spektrometresi ile yapıldı.
- iv. Kızılötesi spektrumları için, PG Instruments T80 spektrofotometre cihazı kullanıldı.
- v. Bileşikler M5040P Elektromag marka etüv kullanılarak kurutuldu.
- vi. Termogravimetrik analizler için Shimadzu DTG 60H-DSC 60 marka termal analiz cihazı kullanıldı. TGA ve DTA eğrileri eş zamanlı olarak kaydedildi.
- vii. Elementel analiz ölçümleri, Thermo Scientific Flash 2000 marka cihazı ile kaydedildi.
- viii. Stuart SMP30 marka erime noktası cihazı kullanıldı.
- ix. Bileşiklerin tartımı için RADWAG marka AS 220/C/2 model elektronik terazi kullanıldı.

2.2. YÖNTEM

2.2.1. Kompartimental Schiff Bazlarının Sentezi

2.2.1.1. *L*₁ Bileşiğinin Sentezi

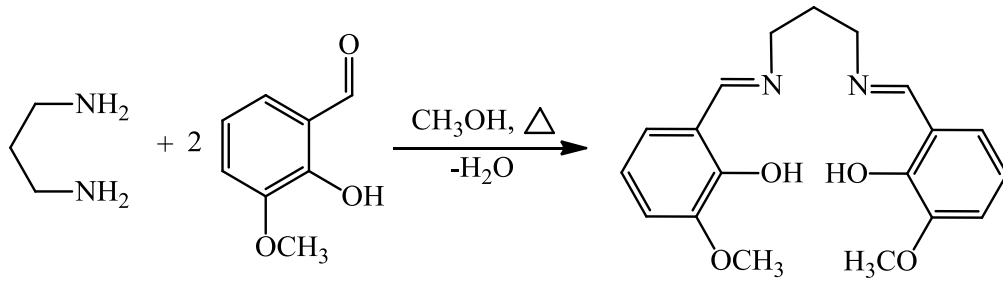
0.6010 g (10 mmol) 1,2-diaminoetan'ın 10 ml etanoldeki çözeltisinin üzerine 3.0430 g (20 mmol) 2-hidroksi-3-metoksi benzaldehit'in 15 ml etanoldeki çözeltisi karıştırılarak ilave edildi. Geri soğutucu altında manyetik karıştırıcı ile karışan çözeltide dakikalar içinde aniden parlak sarı renkli çökelek oluştu. Reaksiyonun tamamlanması için bir süre daha karıştırıldı ve reaksiyon süreci TLC yöntemi ile kontrol edildi. Oluşan ürün vakumda süzüldü. Önce soğuk etanol sonra dietileter ile birkaç kez yıkandı. Etüvde 50 °C'de bir gün boyunca kurutuldu ve etanolde yeniden kristallendirildi (e.n. 171 °C, verim: % 97).



Şekil 2.1. *L*₁ bileşiğinin sentez reaksiyonu.

2.2.1.2. *L*₂ Bileşiğinin Sentezi

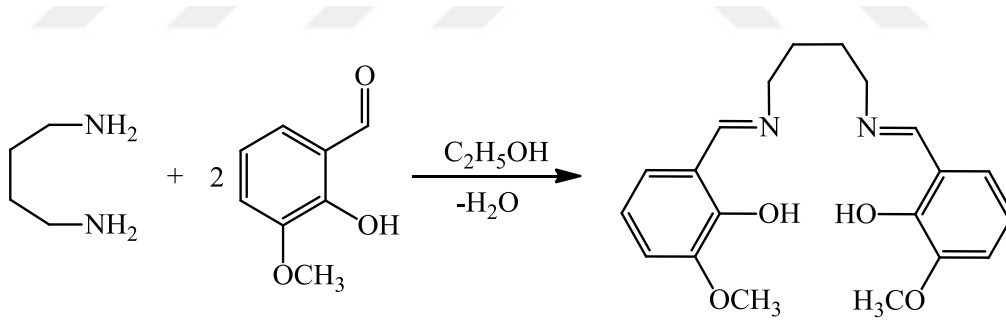
0.7412 g (10 mmol) 1,3-diaminopropan'ın 10 ml sıcak metanoldeki çözeltisinin üzerine, 3.0430 g (20 mmol) 2-hidroksi-3-metoksi benzaldehit'in 15 ml sıcak metanoldeki çözeltisi karıştırılarak ilave edildi. Reaksiyon karışımı 80 °C'de geri soğutucu altında 7 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı ve reaksiyon süreci TLC yöntemi ile kontrol edildi. Daha sonra çözelti ani soğumaya bırakıldı ve sarı renkli kristaller elde edildi. Elde edilen kristaller vakumda süzüldü. Önce soğuk metanol sonra dietileter ile birkaç kez yıkandı. Açık havada kısa süre kurutuldu. Argon atmosferinde muhafaza edildi (e.n. 104 °C, verim: % 86).



Şekil 2.2. L₂ bileşiğinin sentez reaksiyonu.

2.2.1.3. L₃ Bileşiğinin Sentezi

0.8815 g (10 mmol) 1,4-diaminobütan'ın 10 ml sıcak etanoldeki çözeltisinin üzerine, 3.0430 g (20 mmol) 2-hidroksi-3-metoksi benzaldehit'in 15 ml sıcak etanoldeki çözeltisi karıştırılarak ilave edildi. Geri soğutucu altında manyetik karıştırıcı ile karışan çözeltide dakikalar içinde aniden parlak sarı renkli çökelek oluştu. Reaksiyonun tamamlanması için bir süre daha karıştırıldı ve reaksiyon süreci TLC yöntemi ile kontrol edildi. Oluşan ürün vakumda süzüldü. Önce soğuk etanol sonra dietileter ile birkaç kez yıkandı. Etüvde 50 °C'de bir gün boyunca kurumaya bırakıldı ve etanolde yeniden kristallendirildi (e.n. 151 °C, verim: % 96).



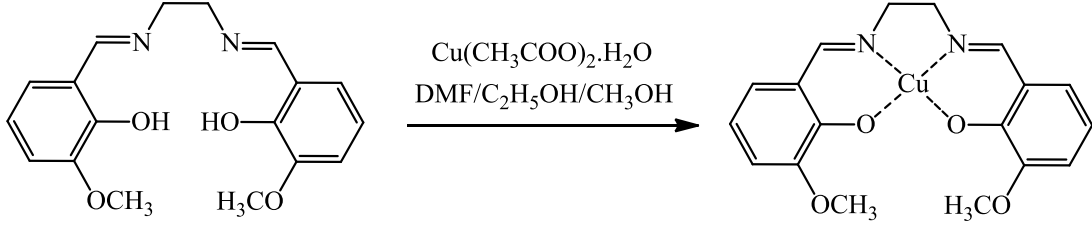
Şekil 2.3. L₃ bileşiğinin sentez reaksiyonu.

2.2.2. Kompartimental Schiff Bazlarının Tek Çekirdekli Bakır(II) Komplekslerinin Sentezi

2.2.2.1. CuL₁ Kompleksinin Sentezi

0.5989 g (3 mmol) Cu(CH₃COO)₂.H₂O 30 ml metanolde ısıtılarak çözüldü. Bu çözeltinin üzerine 20 ml sıcak DMF-EtOH (1:2) karışımında çözülmüş 0.9850 g (3 mmol) L₁ ligantı damla damla ilave edildi. Çözelti geri soğutucu altında manyetik karıştırıcı ile 75 °C'de 3 saat karıştırıldı. Oluşan parlak koyu yeşil renkli çökelek

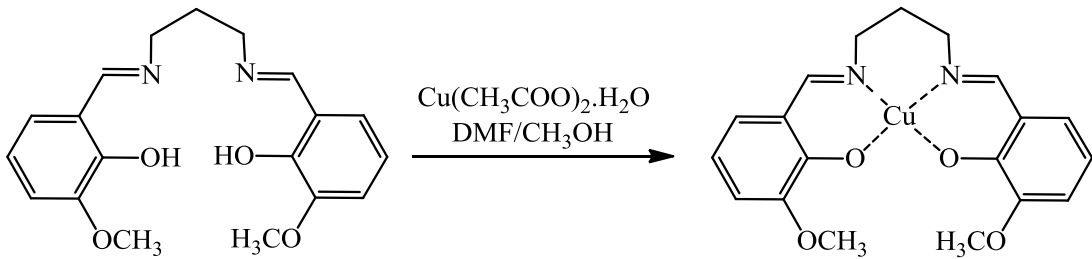
vakumda süzöldü ve kurutuldu. Ham ürün DMF-CHCl₃ karışımında ısıtılarak kristallenmeye bırakıldı. Çözeltide 5 gün sonra kristal oluşumu gözlemlendi. Oluşan kristaller önce metanol sonra dietileter ile birkaç kez yıkandı. Ürün açık havada kurutulduktan sonra etüvde 100 °C’de 24 saat kurutuldu [Bozunma Aralığı (b.a.) 270-290 °C, verim: % 87].



Şekil 2.4. CuL₁ kompleksinin sentez reaksiyonu.

2.2.2.2. CuL₂ Kompleksinin Sentezi

0.5989 g (3 mmol) Cu(CH₃COO)₂.H₂O 30 ml metanolde ısıtılarak çözüldü. Bu çözeltinin üzerine 10 ml sıcak DMF-MeOH (1:5) karışımında çözülmüş 1.0271 g (3 mmol) L₂ ligandı damla damla ilave edildi. Geri soğutucu altında karıştırılan çözeltide zamanla mat koyu yeşil renkli çökelek oluştu. Reaksiyonun tamamlanması için manyetik karıştırıcı ile 80 °C’de 3 saat karıştırıldı. Oluşan çökelek vakumda süzöldü. Önce metanol sonra dietileter ile birkaç kez yıkandı ve kurutuldu. Ürün etanolde çözümlenerek yeniden kristallendirildi. Elde edilen kristaller etüvde 80 °C’de kurutuldu (b.a. 210-255 °C, verim: % 68).

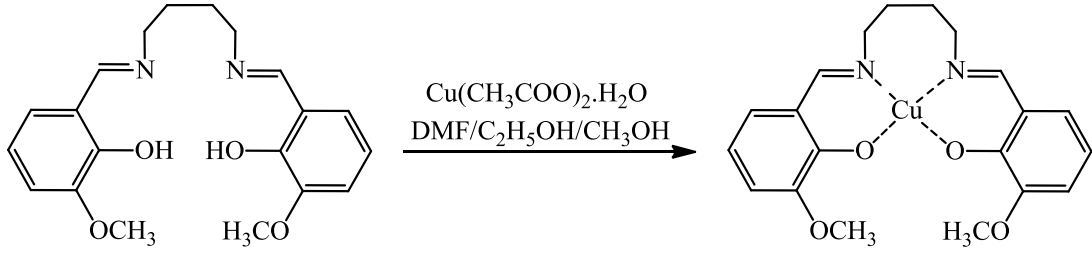


Şekil 2.5. CuL₂ kompleksinin sentez reaksiyonu.

2.2.2.3. CuL₃ Kompleksinin Sentezi

0.5989 g (3 mmol) Cu(CH₃COO)₂.H₂O 30 ml metanolde ısıtılarak çözüldü. Bu çözeltinin üzerine 20 ml DMF-EtOH (1:3) karışımında çözülmüş 1.0692 g (3 mmol) L₃ ligandı ilave edildi. Geri soğutucu altında, manyetik karıştırıcı ile 80 °C’de 3 saat karışan

çözeltide zamanla heterojen bir karışım oluştu. Oluşan kahverengi-yeşil çökelek vakumda süzüldü. Önce metanol sonra dietileter ile birkaç kez yıkandı. Ürün açık havada kurutulduktan sonra etüvde 150 °C'de 24 saat bekletildi (b.a. 280-320 °C, verim: % 94).



Şekil 2.6. CuL₃ kompleksinin sentez reaksiyonu.

2.2.3. 3d-4f Komplekslerinin Sentezi İçin Genel Yöntemler

İki ve çok çekirdekli komplekslerin sentezinde literatürlerden tespit edilen dört farklı yöntem kullanıldı [22], [34], [52], [71], [175], [205], [206]. Bunlar A, B, C ve D yöntemi olarak adlandırılmış ve Şekil 2.7'de gösterilmiştir.

i. Yöntem A: (CuL→Ln)

Bu yöntemde; önceden sentezlenen tek çekirdekli bakır kompleksi DMF-kloroform veya aseton karışımında ısıtılarak çözüldü. Sıcaklığı kontrollü bir şekilde düşürülen bu çözeltinin üzerine La(III), Nd(III) ve Gd(III) nitrat tuzlarının metanoldeki çözeltileri ilave edildi. Oda sıcaklığında, manyetik karıştırıcı ile 3 saat karıştırıldı. Reaksiyon sonucunda oluşan süspansiyon çözeltisi vakumda süzüldü ve metanol ile yıkandı. Elde edilen ürünler oda sıcaklığında kurutuldu.

ii. Yöntem B: (Cu-L-Ln)

Ligantların DMF'deki, Cu(CH₃COO)₂ tuzlarının asetonitrildeki ve La(III), Nd(III) ve Gd(III) nitrat tuzlarının metanoldeki çözeltileri aynı anda birleştirildi. Oda sıcaklığında, manyetik karıştırıcı ile 3 saat karıştırıldı. Reaksiyon sonucunda oluşan çözelti kristallenmeye bırakıldı. Yaklaşık iki hafta içinde kristal oluşumu gözlemlendi. Elde edilen kristaller yıkandı ve açık havada kurutuldu.

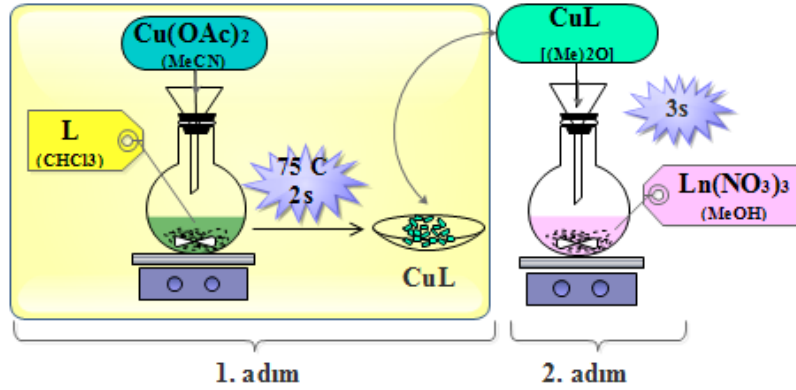
iii. Yöntem C: ($L \rightarrow Cu \rightarrow Ln$)

Bu yöntemde; ligant ve 3d metal tuzundan yola çıkılarak sentezlenen tek çekirdekli kompleksin üzerine 4f metal tuzunun ilave edildiği, iki adımdan oluşan sentez yöntemidir. Ligant ve geçiş metal tuzu uygun çözücülerde ayrı ayrı çözüldükten sonra bir araya getirilerek bir müddet karışması sağlanır. Aynı kap içinde bulunan reaksiyon karışımına lantanit tuzu ilave edilerek gerçekleştirilen sentez yöntemidir.

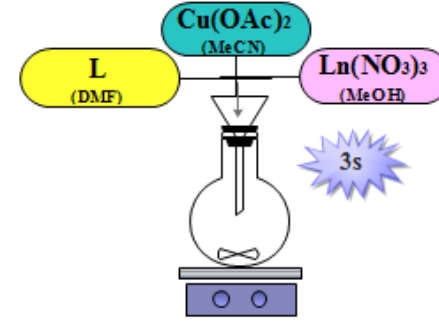
iv. Yöntem D: ($L \rightarrow Ln \rightarrow Cu$)

İlk adımda, ligantların DMF'deki çözeltileri ile lantanit nitrat tuzunun metanoldeki çözeltileri birleştirilerek bir süre karıştırıldı. İkinci adımda ise, bakır asetatın metanoldeki çözeltisi ilk adımdaki çözeltiliye ilave edildi. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında, manyetik karıştırıcı ile 5 saat karıştırıldı. Oluşan çözelti kristallenmeye bırakıldı. Fakat ürünler izole edilemedi.

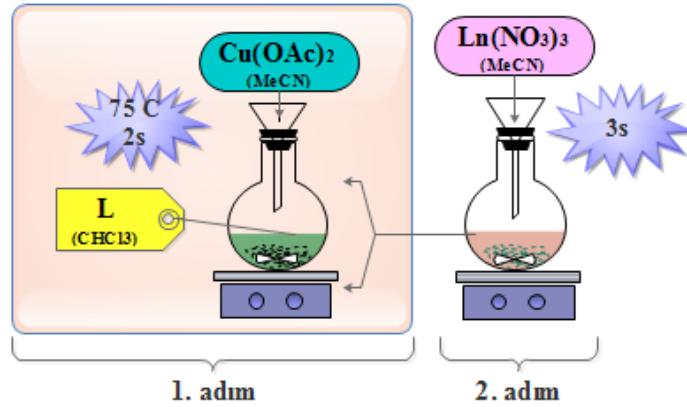
YÖNTEM A



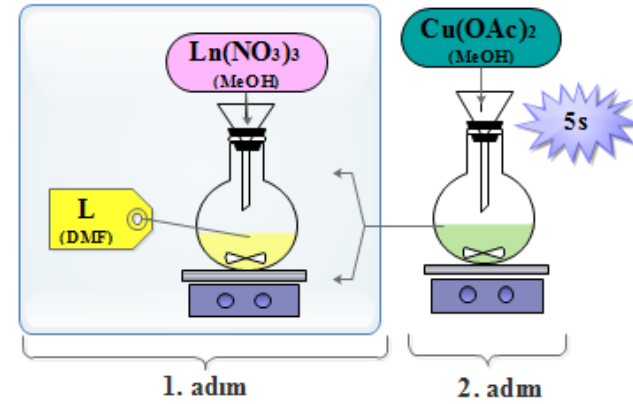
YÖNTEM B



YÖNTEM C



YÖNTEM D



Şekil 2.7. 3d-4f komplekslerinin sentezlendiği A, B, C ve D yöntemlerinin şematik gösterimi.

2.2.3.1. CuL_1La Kompleksinin Sentezi

Yöntem A: 0.0389 g (0.1 mmol) CuL_1 15 ml DMF’de ısıtılarak çözüldü. Kontrollü bir şekilde oda sıcaklığına soğutulan bakır kompleksi çözeltisi üzerine 5 ml metanolde çözülmüş 0.0433 g (0.1 mmol) $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ çözeltisi damla damla ilave edildi. Manyetik karıştırıcı ile 20 °C’de 3 saat karıştırılan bordo renkli çözeltide oluşan açık krem renkli çökelek vakumda süzüldü. Önce metanol sonra dietileter ile birkaç kez yıkandı. Açık havada kurutuldu (b.a. >320 °C).

Yöntem C: 0.1996 g (1 mmol) $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ 25 ml asetonitrilde ısıtılarak çözüldü. Sıcak çözeltinin üzerine 10 ml kloroformda çözülmüş 0.3283 g (1 mmol) L_1 ligantı damla damla ilave edildi. Koyu yeşil renkli çözelti geri soğutucu altında, manyetik karıştırıcı ile 75 °C’de 2 saat karıştırıldı. Oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımının üzerine 5 ml asetonitrilde çözülmüş 0.4330 g (1 mmol) $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ çözeltisi ilave edildi. 20 °C’de 3 saat karıştırılan bordo renkli çözeltide oluşan açık kiremit renkli çökelek vakumda süzüldü. Önce asetonitril sonra dietileter ile birkaç kez yıkandı. Açık havada kurutuldu (b.a. >320 °C).

2.2.3.2. CuL_1Nd Kompleksinin Sentezi

Yöntem C: 0.1996 g (1 mmol) $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ 25 ml asetonitrilde ısıtılarak çözüldü. Sıcak çözeltinin üzerine 10 ml kloroformda çözülmüş 0.3283 g (1 mmol) L_1 ligantı damla damla ilave edildi. Koyu yeşil renkli çözelti geri soğutucu altında, manyetik karıştırıcı ile 75 °C’de iki saat karıştırıldı. Oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımının üzerine 15 ml asetonitrilde çözülmüş 0.4383 g (1 mmol) $Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ çözeltisi ilave edildi. 20 °C’de 3 saat karıştırılan bordo renkli çözeltide oluşan parlak kiremit renkli çökelek vakumda süzüldü. Önce asetonitril sonra dietileter ile birkaç kez yıkandı. Açık havada kurutuldu (b.a. >330 °C).

2.2.3.3. CuL_1Gd Kompleksinin Sentezi

Yöntem C: 0.1996 g (1 mmol) $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ 25 ml asetonitrilde ısıtılarak çözüldü. Bu çözeltinin üzerine 10 ml kloroformda çözülmüş 0.3283 g (1 mmol) L_1 ligantı damla damla ilave edildi. Koyu yeşil renkli çözelti geri soğutucu altında, manyetik karıştırıcı ile 75 °C’de 1.5 saat karıştırıldı. Oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımının üzerine 5 ml asetonitrilde çözülmüş 0.4514 g (1 mmol)

Gd(NO₃)₃.6H₂O çözeltisi ilave edildi. 20 °C’de 2 saat karıştırılan bordo renkli çözeltide oluşan parlak pembe renkli çökelek vakumda süzüldü. Önce asetonitril sonra dietileter ile birkaç kez yıkandı. Açık havada kurutuldu (b.a. >350 °C).

2.2.3.4. CuL₂La Kompleksinin Sentezi

Yöntem A: 0.0403 g (0.1 mmol) CuL₂ 15 ml DMF’de ısıtılarak çözüldü. Kontrollü bir şekilde oda sıcaklığına soğutulan bakır kompleksinin çözeltisi üzerine 5 ml metanolde çözülmüş 0.0433 g (0.1 mmol) La(NO₃)₃.6H₂O çözeltisi damla damla ilave edildi. Manyetik karıştırıcı ile 20 °C’de 3 saat karıştırılan açık yeşil renkli çözeltide oluşan yeşil renkli çökelek vakumda süzüldü. Önce metanol sonra dietileter ile birkaç kez yıkandı. Açık havada kurutuldu (b.a. >330 °C).

Yöntem C: 0.1996 g (1 mmol) Cu(CH₃COO)₂.H₂O 25 ml asetonitrilde ısıtılarak çözüldü. Bu çözeltinin üzerine 10 ml kloroformda çözülmüş 0.3423 g (1 mmol) L₂ ligantı damla damla ilave edildi. Mat koyu yeşil renkli çözelti geri soğutucu altında, manyetik karıştırıcı ile 75 °C’de 2 saat karıştırıldı. Oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımının üzerine 5 ml asetonitrilde çözülmüş 0.4330 g (1 mmol) La(NO₃)₃.6H₂O çözeltisi ilave edildi. 20 °C’de 3 saat karıştırılan yeşil renkli çözelti kristallenmeye bırakıldı. 5 gün sonra oluşan koyu yeşil renkli kristaller vakumda süzüldü. Önce asetonitril sonra dietileter ile birkaç kez yıkandı. Açık havada kurutuldu (b.a. >330 °C).

2.2.3.5. CuL₂Nd Kompleksinin Sentezi

Yöntem C: 0.1996 g (1 mmol) Cu(CH₃COO)₂.H₂O 25 ml asetonitrilde ısıtılarak çözüldü. Bu çözeltinin üzerine 10 ml kloroformda çözülmüş 0.3423 g (1 mmol) L₂ ligantı damla damla ilave edildi. Mat koyu yeşil renkli çözelti geri soğutucu altında, manyetik karıştırıcı ile 75 °C’de 2 saat karıştırıldı. Oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımının üzerine 15 ml asetonitrilde çözülmüş 0.4383 g (1 mmol) Nd(NO₃)₃.6H₂O çözeltisi ilave edildi. 20 °C’de 3 saat karıştırılan parlak koyu yeşil renkli çözeltide oluşan koyu yeşil renkli çökelek vakumda süzüldü. Önce asetonitril sonra dietileter ile birkaç kez yıkandı. Açık havada kurutuldu (b.a. >330 °C)

3. BULGULAR

Sentezlenen bileşiklerin kapalı formülü/önerilen kapalı formülleri, renkleri, verimleri, (Schiff bazlarının) erime noktaları, (3d-4f komplekslerin ve bakır komplekslerin) bozunma aralıkları, Çizelge 3.1’de verilmiştir. Çizelge 3.1’deki e.n. ve b.a.’ları bileşiklerin erime noktası cihazından elde edilen verilerdendir.

Çizelge 3.1. Sentezlenen bileşiklerin spesifik bazı özellikleri.

Bileşiğin Kodu	Bileşiğin Kapalı Formülü/Önerilen Kapalı Formül	Bileşiğin Rengi	Bileşiğin		Bileşiğin Verimi (%)
			e.n. (°C)	b.a. (°C)	
L ₁	C ₁₈ H ₂₀ N ₂ O ₄	Parlak sarı	171	-	97
L ₂	C ₁₉ H ₂₂ N ₂ O ₄	Sarı	104	-	86
L ₃	C ₂₀ H ₂₄ N ₂ O ₄	Parlak sarı	151	-	96
CuL ₁	C ₃₆ H ₄₁ Cu ₂ N ₄ O _{10.5}	Parlak koyu yeşil	-	270-290	87
CuL ₂	C ₃₈ H ₅₀ Cu ₂ N ₄ O ₁₃	Mat koyu yeşil	-	210-255	68
CuL ₃	C ₂₀ H ₂₈ CuN ₂ O ₇	Kahverengi yeşil	-	280-320	94
CuL ₁ La	C ₇₆ H ₉₂ Cu ₄ N ₂₀ La ₄ O ₅₈ *	Açık kremit rengi	-	>320	62**
CuL ₁ Nd	C ₂₀ H ₂₃ CuN ₆ NdO ₁₄ *	Parlak kremit rengi	-	>330	76**
CuL ₁ Gd	C ₇₆ H ₈₀ Cu ₄ N ₂₂ Gd ₄ O ₅₃ *	Parlak pembe	-	>350	47**
CuL ₂ La	C ₁₉ H ₂₈ CuN ₅ LaO ₁₇ *	Açık yeşil	-	>330	47**
CuL ₂ Nd	C ₇₈ H ₉₁ Cu ₄ N ₂₁ Nd ₄ O ₅₆ *	Koyu yeşil	-	>330	44**

*Spektral analiz sonuçlarına göre önerilen yapılar.

**C yöntemine göre heterometalik lantanit komplekslerin verimleri.

3.1. FT-IR SPEKTRUMLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

Ligantların ve çok çekirdekli komplekslerin FT-IR (ATR) spektrometresi kullanılarak 600–4000 cm^{-1} aralığında kaydedilirken ve tek çekirdekli komplekslerin FT-IR spektrumları 400–4000 cm^{-1} aralığında kaydedilmiştir. Sentezlenen ligantların, bazı geçiş metal ve lantanit metal komplekslerinin FT-IR spektrumları Ek 1’de yer almaktadır. Bu bileşiklerin FT-IR spektrumlarında bulunan karakteristik pikler de Çizelge 3.2’de verilmiştir. Ligantların ve komplekslerin FT-IR spektrumları literatürde bulunan benzer bileşiklerin spektrumlarıyla karşılaştırılıp karakteristik titreşim frekansları belirlenerek yapıları aydınlatılmaya çalışılmıştır.

Bileşiklerin FT-IR spektrumları incelendiğinde göze çarpan en önemli frekans şiddetli $\text{C}=\text{N}$ gerilme (1593-1643 cm^{-1}) titreşimleridir. Bunun dışında; liganta ve komplekslerde ortak olarak gözlenen orta şiddetli fenolik $\text{C}-\text{O}$ gerilme titreşimi (1220-1251 cm^{-1}), metoksi sübsitüentine ait zayıf asimetric ve simetric $\text{C}-\text{H}$ gerilme titreşimleri (2825-2868 cm^{-1} ve 2910-2951 cm^{-1}) ve yine metoksi grubuna ait orta şiddetli $\text{C}-\text{O}$ gerilme titreşimi (1064-1080 cm^{-1}) öne çıkan diğer piklerdir. Komplekslerde orta şiddetli fenolik $\text{O}-\text{H}$ gerilme titreşimleri (3145-3589 cm^{-1}), 3d-4f komplekslerinde NO_3^- gerilme pikleri (852-1469 cm^{-1}) ve tek çekirdekli bakır komplekslerinde de düşük frekanslı bölgede yeni orta şiddetli koordine olmuş metallere ait $\text{M}-\text{O}$ ($\sim 540 \text{ cm}^{-1}$) ve $\text{M}-\text{N}$ ($\sim 450 \text{ cm}^{-1}$) pikleri yapılarıdaki fonksiyonel gruplar hakkında ipuçları vermektedir.

Ayrıca 3150–3450 cm^{-1} ’deki primer aminine ait $\text{N}-\text{H}$ gerilme titreşimleri ve 1660 cm^{-1} civarında aldehite ait $\text{C}=\text{O}$ titreşiminin spektrumlarda ortaya çıkmaması, tüm aldehit ve amin gruplarının kondenzasyon reaksiyonuna katılarak ligantı oluşturduğunu kanıtlamaktadır [207], [208].

Çizelge 3.2. Sentezlenen ligantların ve komplekslerin spesifik bazı FT-IR değerleri.

Bileşik	ν (OH)	ν (C-H)aromatik	ν (CH)metoksi	ν (C=N)	ν (CO)fenol	ν (CO)metoksi	ν (NO)nitrat				ν (M-O)	ν (M-N)
L ₁	-	3088	2931, 2846	1631	1246	1080	-	-	-	-	-	-
L ₂	-	3059	2941, 2868	1624	1247	1078	-	-	-	-	-	-
L ₃	-	3057	2929, 2850	1626	1251	1080	-	-	-	-	-	-
CuL ₁ *	3489, 3454	3055	2910, 2825	1633, 1600	1240	1078	-	-	-	-	538	455
CuL ₂ *	3566	3051	2945, 2827	1627, 1593	1238	1080	-	-	-	-	553	422
CuL ₃ *	3361, 3145	3053	2927, 2825	1620, 1600	1242	1080	-	-	-	-	536	472
CuL ₁ La	3562	3078	2939, 2845	1635	1224	1078	1456	1286	1029	854	-	-
CuL ₁ Nd	3394, 3219	3032	2945, 2848	1643	1222	1076	1454	1276	1026	852	-	-
CuL ₁ Gd	3589	3078	2947, 2846	1629	1220	1076	1456	1276	1029	856	-	-
CuL ₂ La	3420	3060	2945, 2848	1622	1226	1076	1456	1288	1031	852	-	-
CuL ₂ Nd	3568, 3462	3078	2951, 2852	1624	1228	1064	1469	1273	1028	852	-	-

*Komplekslerin FT-IR spektrumları 400–4000 cm⁻¹ aralığında kaydedilmiştir.

Genel olarak ligantla kompleksleri karşılaştırdığımızda, ligantların $-C=N-$ grubundaki azot atomları aracılığıyla metale koordine olması sonucunda, titreşimler farklılaşmış ve frekanslarda kaymalar tespit edilmiştir. L_1 , L_2 ve L_3 ligantlarında sırasıyla ortaya çıkan 1631 , 1624 ve 1626 cm^{-1} 'deki değerler; heterometalik CuL_1La , CuL_1Nd , CuL_1Gd , CuL_2La , CuL_2Nd komplekslerinde ise sırasıyla 1635 , 1643 , 1629 , 1622 , 1624 cm^{-1} 'e kaydığı gözlenmiştir. Schiff baz ligantlarının, $-C=N-$ grubuna ait azot atomlarının, halkaya bağlı hidroksil ve metoksi sübstituentlerin, koordinasyon alanına katılan metal iyonu/ionlarıyla etkileşerek arasındaki elektron yoğunluğunun metalin cinsine ve koordinasyona katılan diğer grupların (H_2O , NO_3^-) etkisiyle farklılaştığı ve $-C=N-$ gerilme frekansında artışa yada azalmaya neden olduğu gözlenmiştir. Özellikle tek çekirdekli CuL_1 , CuL_2 , CuL_3 komplekslerinde ligantlarına göre sırasıyla 1633 ve 1600 cm^{-1} , 1627 ve 1593 cm^{-1} , 1620 ve 1600 cm^{-1} 'de biri artan diğeri azalan dalga boyunda iki farklı kayma gözlenmiştir. Böylece, metalin $-C=N-$ gruplarındaki azot atomlarına farklı güçlerde bağlanmış olabileceği sonucuna varılabilir. Ayrıca azometin gruplarının etrafındaki alan farklı ise dipollerde değişme gözlemlendiği bildirilmiştir. Yani heterometalik lantanit kompleksler için nitrat grubunun ($-C=N-$) azometine koordine olmasına (tek ya da ikidışli) bağlı olarak mevcut bölgenin dipol karakterini değiştirmiş ve frekansı kaydırmıştır [97], [209].

Literatür verilerine göre; aromatik $-CH$ gerilme titreşimi, alifatik $-CH$ gerilmeleri, metoksi grubuna ait $-CH$ gerilmeler ($2840-2940\text{ cm}^{-1}$ aralığında) ve ayrıca ligantın ($\sim 2847\text{ cm}^{-1}$) $-OH$ gerilme titreşimlerini, $2800-3100\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki bölgede ipuçları vermektedir [37], [64], [116], [129], [210], [211]. Ayrıca liganta ait birden fazla fonksiyonel grup bu bölgede ortaya çıktığı için birbirleriyle etkileştikleri ve örtüştükleri düşünülmektedir [25]. Sentezlenen Schiff bazlarında ve komplekslerinde ise $2825-3088\text{ cm}^{-1}$ aralığında bir seri zayıf pik kaydedilmiştir. Bu aralık içinde $2825-2868\text{ cm}^{-1}$ ve $2910-2951\text{ cm}^{-1}$ aralıklarındaki iki pikin metoksi sübstitüentinin $-CH$ 'a ait zayıf asimetric ve simetric gerilmelerine ait olabileceği, $3032-3088\text{ cm}^{-1}$ aralığında ortaya çıkan pikin ise aromatik $-CH$ ait zayıf gerilme titreşimine ait olabileceği düşünülmektedir [20], [191], [212]-[214].

Sentezlenen ligantlar birden fazla metal bağlanma bölgesi içerdiği için tek çekirdekli komplekslerde metalin hangi kompartımanına bağlanacağını öngörüsü hidroksil ve

metoksi grubunun gerilim titreşimlerine bakılarak belirlenebilir. Sentezlenen bileşiklerde koordinasyonla birlikte, L_1 , L_2 , L_3 ligantlarının fenolik $-CO$ kuvvetli gerilme titreşimi sırasıyla 1246, 1247 ve 1251 cm^{-1} 'de kaydedilirken, tek çekirdekli CuL_1 , CuL_2 , CuL_3 komplekslerinde sırasıyla 1240, 1238 ve 1242 cm^{-1} 'deki yüksek dalga boylu bölgeye kaymıştır. Bu kayma değerleri ligantın metali bağlamada fenolik oksijeni kullandığının bir delili olarak kabul edilebilir [34], [37], [68], [215]. Heterometalik CuL_1La , CuL_1Nd , CuL_1Gd , CuL_2La , CuL_2Nd komplekslerinde ise bu bantlar fenolik oksijen atomu yoluyla koordinasyona katılarak sırasıyla 1224, 1222, 1220, 1226, 1228 cm^{-1} 'deki daha düşük bir frekansa kaymıştır [210]. Ayrıca, sentezlenen ligantların yanısıra tek çekirdekli bakır komplekslerinde metoksi gruplarına ait 1078-1080 cm^{-1} aralığında kaydedilmiş $-CO-$ gerilme titreşimlerinde neredeyse hiç frekans kayması olmamıştır. Bundan yola çıkılarak tek çekirdekli komplekslerde metallerin (ligantın fenolik grubun oksijenine koordine olduğu) metoksi gruplarındaki oksijen atomlarıyla koordine olmadığı sonucuna varılabilir [25].

Sentezlenen tek çekirdekli bakır komplekslerin spektrumlarında ligantların spektrumlarında olmayan düşük frekanslı bölgede iki yeni orta şiddetli $-M..O-$ ve $-M..N-$ bantları tespit edilmiştir. CuL_1 , CuL_2 , CuL_3 komplekslerinde sırasıyla $-M..O-$ bantları 538, 553 ve 536 cm^{-1} ve $-M..N-$ bantları 455, 422, 472 cm^{-1} 'dir. Bu bantlar azometin azotunun ve fenolik oksijenin metal iyonu ile kompleksleşme reaksiyonu sonucu koordine olduğunun açık bir şekilde kanıtıdır [34], [68], [216].

Heterometalik 3d-4f komplekslerinde metaller koordinasyon sayısını tamamlamak için su, metanol, etanol, asetonitril gibi çözücü kaynaklı şelatları koordine edebildiği gibi metal tuzundan kaynaklanan asetat ve nitrat anyonlarını da koordine edebilmektedir. Literatürdeki benzer komplekslerde nitrat iyonu metalle tek dişli, iki dişli şelat (iki dişli köprü ligantı) olarak koordine olabilmekte ve her iki koordinasyon tipi için 1020-1510 cm^{-1} bölgesinde üç ayrı bant görülmektedir [129]. Bununla birlikte; 812-972 cm^{-1} bölgesindeki bant da literatürlerin bazılarında mevcuttur [38], [116]. Literatürlere göre; bu tip bileşikler için iki en yüksek frekans arasındaki fark $\sim 180-200$ cm^{-1} olduğunda NO_3^- iyonunun iki dişli ligant gibi davranması beklenirken, yaklaşık 100-115 cm^{-1} 'lik bir fark ile NO_3^- 'ün tek dişli ligant olarak bağlandığına işaret edilmektedir [34], [38], [116], [129], [175], [211], [215]-[221]. Bu bilgilerden yola çıkarak sentezlenen heterometalik 3d-4f komplekslerine koordine olan tek ve iki dişli

nitratın karakteristik frekanslarının $1454-1469\text{ cm}^{-1}$, $1273-1288\text{ cm}^{-1}$, $1026-1031\text{ cm}^{-1}$ ve $852-856\text{ cm}^{-1}$ aralığında ortaya çıktığı düşünülmektedir. Belirlenen frekans farkı CuL_1La , CuL_1Nd , CuL_1Gd , CuL_2La , CuL_2Nd kompleksleri için sırasıyla 170, 178, 180, 168, 196 cm^{-1} 'dir ve bu da nitratın koordinasyona daha çok iki dişli şelat olarak katıldığına işaret olarak gösterilebilir.

Komplekslere koordine olabilen bir diğer yardımcı ligant ise su molekülüdür. Sentezlenen komplekslerin spektrumlarında $3145-3589\text{ cm}^{-1}$ aralığında kaydedilen geniş orta şiddetli bant su moleküllerinin $-\text{OH}$ gerilme titreşimlerine ait piklerdir. Bu pikler tek çekirdekli CuL_1 , CuL_2 , CuL_3 komplekslerde sırasıyla $3454-3489\text{ cm}^{-1}$, 3566 cm^{-1} , $3361-3145\text{ cm}^{-1}$ ve heterometalik CuL_2La , CuL_2Nd komplekslerinde sırasıyla 3420 ve $3473-3568\text{ cm}^{-1}$ 'de tespit edilmiştir. Diğerlerinden farklı olarak CuL_1 'in FT-IR spektrumunda su moleküllerinin $-\text{OH}$ gerilme titreşimleri ve su moleküllerinin eğilme titreşimine $\delta_{(\text{H}_2\text{O})}$ karşılık gelen 1600 cm^{-1} 'de bir orta şiddetteki bandına bağlı olarak 3489 ve 3454 cm^{-1} 'de iki keskin bant sergilemektedir. Benzer değerler literatürde de mevcuttur [64]. Hidrat kristallerde asimetrik ve simetrik $-\text{OH}$ titreşimleri önemli miktarda enerjiyi geniş bir alana yayar ve normal olarak geniş bir bant olarak gözlemlenir. Fakat “enkapsülasyon” nedeniyle su molekülünün bu hareketi kısıtlanır ve asimetrik ve simetrik gerilme bantları ayrı olarak görünür. Aynı zamanda bu yapılarla benzerlik gösteren komplekslerin literatürdeki kristal yapı analizlerinde, su molekülünün fenokso ve metoksi oksijen atomlarıyla güçlü bir $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ hidrojen bağları aracılığıyla $\text{O}_2\text{O}'_2$ kompartımanına (bölmesinde) kapsüllendiği ortaya koyulmuştur [190], [191], [210], [214].

L_1 'in $-\text{C}=\text{N}-$ güçlü gerilme titreşimi tek pik olarak 1631 cm^{-1} kaydedilirken, bu değer tek çekirdekli CuL_1 kompleksinde 1633 cm^{-1} 'e, heterometalik CuL_1La , CuL_1Nd , CuL_1Gd komplekslerinde ise sırasıyla 1635, 1643, 1629 cm^{-1} 'e kaydığı tespit edilmiştir. L_1 tek çekirdekli CuL_1 kompleksleriyle kıyaslandığında $-\text{C}=\text{N}-$ gerilme titreşiminde 2 cm^{-1} 'lik bir farkla düşük frekanslı bölgeye kaymış olduğu belirlenmiştir. Heterometalik 3d-4f komplekslerinde $-\text{C}=\text{N}-$ gerilme titreşimleri liganta göre kıyaslandığında ise CuL_1La kompleksinde 4 cm^{-1} 'lik bir farkla düşük dalga boylu bölgeye kaymasına rağmen CuL_1Nd kompleksinde 12 cm^{-1} ve CuL_1Gd kompleksinde 2 cm^{-1} 'lik bir farkla yüksek dalga boylu bölgeye kaydığı belirlenmiştir. L_1 'in fenolik $-\text{CO}-$ şiddetli gerilme titreşimi 1246 cm^{-1} 'de kaydedilirken, tek çekirdekli CuL_1

komplekslerinde ise 1240 cm^{-1} 'deki bölgede liganta göre 6 cm^{-1} 'lik bir farkla yüksek dalga boyuna kaymıştır. L_1 'in heterometalik CuL_1La , CuL_1Nd , CuL_1Gd komplekslerinde hidroksil grubuna ait fenolik $-\text{CO}-$ gerilme titreşim değerlerinde (sırasıyla 1224 , 1222 , 1220 cm^{-1}) liganta göre kaymalar belirlenmiştir. Bu kaymalar CuL_1La kompleksinde 22 cm^{-1} , CuL_1Nd kompleksinde 24 cm^{-1} ve CuL_1Gd kompleksi 26 cm^{-1} 'lik bir farkla yüksek dalga boyuna karşılık gelmektedir.

L_2 'nin $-\text{C}=\text{N}-$ gerilme titreşimi güçlü ve tek pik olarak 1624 cm^{-1} kaydedilirken, tek çekirdekli CuL_2 kompleksinde 1627 cm^{-1} , heterometalik CuL_2La , CuL_2Nd komplekslerinde ise 1622 , 1624 cm^{-1} 'e kaydığı tespit edilmiştir. L_2 , tek çekirdekli CuL_2 kompleksleriyle kıyaslandığında $-\text{C}=\text{N}-$ gerilme titreşiminde 3 cm^{-1} düşük frekanslı bölgeye kayma olduğu belirlenmiştir. L_2 'nin fenolik $-\text{CO}-$ şiddetli gerilme titreşimi 1247 cm^{-1} 'de kaydedilirken, tek çekirdekli CuL_2 komplekslerinde ise 1238 cm^{-1} 'deki bölgede ortaya çıkarak liganta göre 9 cm^{-1} 'lik bir farkla yüksek dalga boyuna kaymıştır. L_2 'nin heterometalik CuL_2La , CuL_2Nd komplekslerinde hidroksil grubuna ait fenolik $-\text{CO}-$ gerilme titreşimlerinin (sırasıyla 1226 , 1228 cm^{-1}) değerlerinde liganta (1247 cm^{-1}) göre kaymalar belirlenmiştir. Bu kaymalar CuL_2La kompleksinde 21 cm^{-1} , CuL_2Nd kompleksinde 19 cm^{-1} bir farkla yüksek dalga boyuna kaymıştır.

L_3 'ün $-\text{C}=\text{N}-$ güçlü gerilme titreşimi ve tek pik olarak 1626 cm^{-1} 'de kaydedilirken, tek çekirdekli CuL_3 kompleksinde 1620 cm^{-1} 'de kaydedilmiştir. L_3 , tek çekirdekli CuL_3 kompleksleriyle kıyaslandığında $-\text{C}=\text{N}-$ gerilme titreşiminde 6 cm^{-1} düşük frekanslı bölgeye kayma olduğu tespit edilmiştir. L_3 'ün fenolik $-\text{CO}-$ şiddetli gerilme titreşimi 1251 cm^{-1} 'de kaydedilirken, tek çekirdekli CuL_3 kompleksinde 1242 cm^{-1} 'de ortaya çıkarak liganta göre 9 cm^{-1} 'lik bir farkla yüksek dalga boyuna kaymıştır.

L_1 , L_2 ve L_3 'ün tek çekirdekli CuL_1 , CuL_2 , CuL_3 komplekslerinin spektrumlarında yüksek dalga boyunda (düşük frekansta) ortaya çıkan $-\text{M}..\text{O}-$ ve $-\text{M}..\text{N}-$ gerilme titreşimleri Çizelge 3.2'de verilmiştir. Komplekslerin piklerinde kaymaya neden olan unsur koordine olan metalin türüne bağlı olarak da değişmiştir.

3.2. RAMAN SPEKTRUMLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

Çalışmalar kapsamında; L_1 , L_2 , L_3 Vanen tipi Schiff bazlarının ve bunların tek çekirdekli ve heterometalik bazı komplekslerinin FT-IR spektrumlarının tamamlayıcısı

olan Raman Spektrumları da kaydedildi. Çizelge 3.3'te görüldüğü gibi Raman frekanslarının FT-IR frekanslarıyla benzer olduğu tespit edildi.

FT-IR spektrumlarında olduğu gibi Raman spektrumlarında da en şiddetli pik tüm ligantlar için; 1634 cm^{-1} 'deki --C=N-- gerilme titreşimidir. Bileşiklerin FT-IR verilerinden yola çıkılarak yapılan karşılaştırmayla Raman spektrumlarında tespit edilen $2909\text{--}2941\text{ cm}^{-1}$ ve $2822\text{--}2856\text{ cm}^{-1}$ aralıklarındaki piklerin metoksi --C--H' 'a ait olabileceğini ve aynı zamanda sözü geçen pik aralığını da içine alan $2834\text{--}3070\text{ cm}^{-1}$ 'de tespit edilen zayıf absorpsiyon serisinin; yapıdaki alifatik, aromatik, --C--H gerilme titreşimlerine de ait olduğu düşünülmektedir [38], [222]. Ayrıca L_1 , L_2 ve L_3 ligantlarının Raman spektrumunda göze çarpan sırasıyla; 1208 , 1231 , 1231 cm^{-1} 'deki orta şiddetli absorbans fenolik --OH' 'a ve yine sırasıyla 1071 , 1084 ve 1086 cm^{-1} 'deki absorbans halkadaki --OCH_3 gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir.

Sentezlenen tek çekirdekli komplekslerde, CuL_1 'in 1657 cm^{-1} 'deki --C=N-- azometin pikleri ligantına kıyasla; düşük dalga boyuna kaydığı görülmektedir. Ancak CuL_2 'nin 1626 cm^{-1} 'deki ve CuL_3 'ün 1628 cm^{-1} 'deki --C=N-- azometin pikleri, ligantlarıyla karşılaştırıldıklarında ise CuL_1 'den farklı olarak yüksek dalga boyuna kaydığı görülmüştür. Raman spektrumunda ortaya çıkan CuL_1 'in 537 cm^{-1} 'deki, CuL_2 'nin ve CuL_3 'ün 559 cm^{-1} 'deki --M..O-- pikleri ve CuL_1 'in 439 cm^{-1} 'deki, CuL_2 'nin 436 cm^{-1} 'deki ve CuL_3 'ün 463 cm^{-1} 'deki --M..N-- pikleri (FT-IR spektrumunda da olan benzer pikler) bakır iyonun ligantlara koordine olduğunu ve kompleks teşekkülünü desteklemektedir.

Heterometalik CuL_1La ve CuL_1Gd kompleksleri sırasıyla 1651 , 1652 cm^{-1} 'deki --C=N-- azometin pikleri ligantlarına kıyasla; yüksek dalga boyuna kaydığı görülmektedir. Raman spektrumunda yüksek dalga boyunda (yaklaşık $100\text{--}300\text{ cm}^{-1}$ aralığında) ortaya çıkan orta şiddetli pikler yapıya koordine olan La^{3+} , Nd^{3+} ve Gd^{3+} iyonlarının varlığına dair ip uçları vermektedir [223].

Sonuç olarak; kompleksin FT-IR spektrumlarında tespit edildiği gibi Raman spektrumunda da ligantlar bakır(II) ile koordine edildiğinde ligant-metal etkileşimlerine bağlı olarak spektrumda, metalin bağlandığı fenolik --CO-- piklerinde değişimler meydana gelmiştir. Ayrıca tek çekirdekli bakır kompleksleri için iyonunun beklendiği gibi metoksiye ait oksijen atomlarıyla koordine olmadığı sonucuna varılabilir.

Çizelge 3.3. Ligantların ve komplekslerin spesifik bazı Ramam spektrum değerleri.

Bileşik	$\nu(\text{C-H})_{\text{aromatik}}$	$\nu(\text{CH})_{\text{metoksi}}$	$\nu(\text{C=N})_{\text{azometin}}$	$\nu(\text{CO})_{\text{fenol}}$	$\nu(\text{CO})_{\text{metoksi}}$	$\nu(\text{M-O})$	$\nu(\text{M-N})$
L ₁	*	2933, 2834	1634	1208	1071	-	-
L ₂	3050	2909, 2847	1634	1231	1084	-	-
L ₃	3070	2909, 2847	1634	1231	1086	-	-
CuL ₁	3065	2933, 2835	1657	1216	1085	537	439
CuL ₂	3066	2941, 2822	1626	1218	1088	559	436
CuL ₃	3059	* , 2827	1628	1222	1082	559	463
CuL ₁ La	*	2928, 2856	1651	1227	1075	*	*
CuL ₁ Gd	*	2939, *	1652	1226	1091	*	*

* Tespit edilemedi.

3.3. NMR SPEKTRUMLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

3.3.1. Ligantların ¹H-NMR Spektrumlarının Değerlendirilmesi

L₁: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃); δ 13.61 (s, 2H), 8.29 (s, 2H), 6.88 (dd, *J* = 8.0, 1.6 Hz, 2H), 6.82 (dd, *J* = 8.0, 1.6 Hz, 2H), 6.76 (t, *J* = 8.0, Hz, 2H), 3.91 (s, 4H), 3.86 (s, 6H).

L₂: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃); δ 13.95 (s, 2H), 8.37 (s, 2H), 6.93 (dd, *J* = 8.0, 1.6 Hz, 2H), 6.88 (dd, *J* = 8.0, 1.6 Hz, 2H), 6.81 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H), 3.91 (s, 6H), 3.73 (t, *J* = 6.5 Hz, 4H), 2.12–2.08 (m, 2H).

L₃: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃); δ 14.06 (s, 2H), 8.32 (s, 2H), 6.91 (dd, *J* = 7.8, 1.5 Hz, 2H), 6.87 (dd, *J* = 7.8, 1.6 Hz, 2H), 6.79 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H), 3.90 (s, 6H), 3.64 (s, 4H), 1.81 (s, 4H)

Ligantların ¹H-NMR spektrumu CDCl₃ çözücüsü kullanılarak alınmıştır. L₁, L₂ ve L₃ ligantlarının ¹H-NMR spektrumları incelendiğinde sırasıyla 13.61, 13.95 ve 14.06 ppm'deki protonlar singlet olarak gözlenen kimyasal kaymalardır. Bunlar yapılarıdaki fenolik OH grubuna ait olan protonlardır. Düşük alanda görülen bu singletler, molekül içi hidrojen bağının varlığını göstermektedir. Hidrojen bağının varlığı, bu protonların üstündeki elektron yoğunluğunu azalttığından daha aşağı alanda rezonans olmaktadır. Ayrıca bu molekül içi hidrojen bağı, imin grubunun azot atomu ile fenolik grup arasında olup sinyallerin genişlemesine ve yoğunluğunun azalmasına neden olur [48], [224]. L₁, L₂ ve L₃ ligantlarının yapısında bulunan –CH=N– grubuna ait olan proton sinyalleri sırasıyla 8.29, 8.37 ve 8.32 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Ayrıca L₁, L₂ ve L₃ ligantları için karakteristik olan metoksi –OCH₃ grubu protonları ise sırasıyla 3.86, 3.91 ve 3.90 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Molekül içindeki diğer aromatik protonlar ise 6.76-6.93 ppm aralığında görülürken, alifatik protonlar da 3.91-1.81 ppm aralığında singlet (L₁, L₃), triplet (L₂) ve multipllet (L₂) şeklinde rezonans olmaktadır [20], [22], [63], [69], [187], [207], [225].

3.3.2. Ligantların ¹³C-NMR Spektrumlarının Değerlendirilmesi

L₁: ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃); δ 166.65 (2C), 151.44 (2C), 148.26 (2C), 123.15 (2C), 118.41 (2C), 118.04 (2C), 114.08 (2C), 59.37 (2C), 56.02 (2C).

L₂: ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃); δ 165.58 (2C), 151.86 (2C), 148.45 (2C), 122.91 (2C), 118.49 (2C), 117.96 (2C), 113.95 (2C), 56.08 (4C), 31.62 (1C).

L₃: ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃); δ 165.00 (2C), 152.27 (2C), 148.53 (2C), 122.85 (2C), 118.42 (2C), 117.73 (2C), 113.88 (2C), 58.50 (2C), 56.06 (2C), 28.36 (2C).

L₁, L₂ ve L₃ Ligantlarının ¹³C-NMR spektrumlarında ise, azometin grubu karbonuna ait kimyasal kaymalar sırasıyla 166.65, 165.58 ve 165.00 ppm’de gözlenirken, fenolik OH grubuna bağlı karbona ait kimyasal kaymalar ise sırasıyla, 151.44, 151.86 ve 152.27 ppm’de gözlenmiştir. Ligantların (L₁, L₂, L₃), –OCH₃ grubunun bağlı olduğu karbona ait pikler sırasıyla 148.26, 148.45, 148.53 ppm’de görülürken, –OCH₃ grubuna ait olan karbonlar ise sırasıyla 59.37, 56.08 ve 58.50 ppm’de gözlenmektedir. Tüm ligantlarda aromatik halka karbonlarına ait pikler 113.87-123.15 ppm aralığında gözlenirken alifatik karbonlara ait pikler ise 56.02 (L₁), 31.62 (L₂), 28.36 (L₃) gözlenmektedir [20], [219], [225].

Tek çekirdekli komplekslerin ve heterometalik lantanit komplekslerinin mevcut çözücülerde kısmen çözünmesi veya çözünmemesi gibi nedenlerden dolayı istenilen ölçüde NMR verileri sağlanamamıştır.

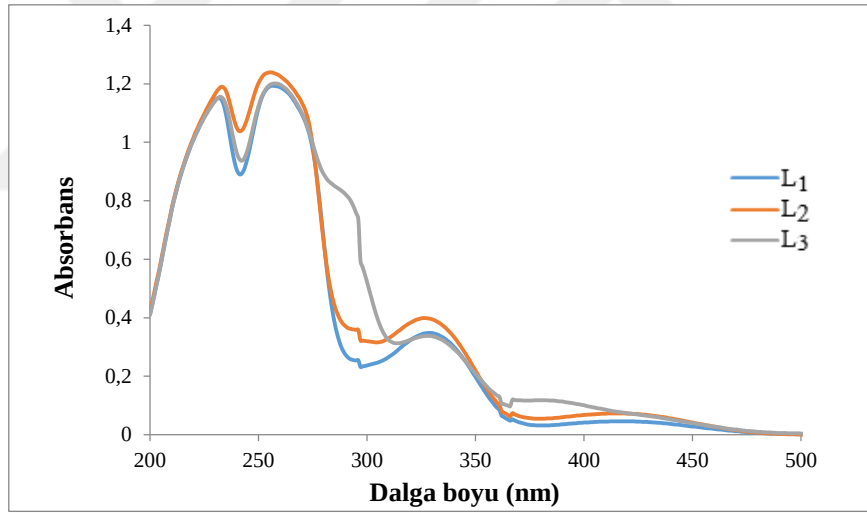
3.4. UV-Vis ANALİZLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ

Sentezlenen L₁, L₂, L₃ Vanen tipi ligantların ve CuL₁La, CuL₁Nd, CuL₁Gd, CuL₂La, CuL₂Nd heterometalik lantanit komplekslerinin 1x10⁻³ mol/l’lik ve 1x10⁻⁴ mol/l’lik çözeltileri asetonitril ortamında hazırlanarak UV-Vis absorpsiyon spektrumları oda sıcaklığında kaydedildi. Bileşiklerin absorpsiyon spektrumları 200-500 nm (ligant) ve 200-800 nm dalga boyu aralığında kaydedilerek önemli absorpsiyon değerleri Çizelge 3.4’te verildi. Bu veriler kullanılarak ligantların ve komplekslerin absorpsiyon-dalga boyu eğrileri belirlendi (Şekil 3.1, Şekil 3.2 ve Şekil 3.3). Çizelge 3.4’te görüldüğü gibi ligantlar farklı absorpsiyon bandları sergilemektedir.

Çizelge 3.4. Ligantlar ve komplekslerin maksimum UV-Vis absorpsiyon dalga boyları.

UV-Vis Bölge Absorpsiyonu										
λ_{max} , nm										
Ligantlar			Tek çekirdekli bakır kompleksleri			Heterometalik 3d-4f kompleksleri				
L_1	L_2	L_3	CuL_1	CuL_2	CuL_3	CuL_1La	CuL_1Nd	CuL_1Gd	CuL_2La	CuL_2Nd
418	415	401	574*	610*						
329	326	328	422*	428*	414*	338	338	336	338	338
257	255	258	378	386	378	288	291	292	285	285
232	233	232	244*	244*	244*	228	228	228	228	228

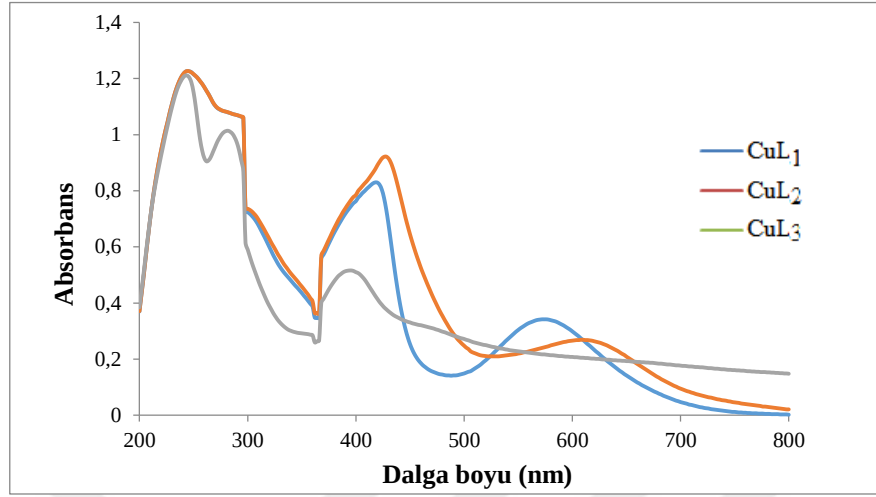
* Tek çekirdekli komplekslerin 1×10^{-3} mol/l'lik asetonitril ortamında kaydedilen değerleri. (Diğer bileşiklerin 1×10^{-4} mol/l'lik asetonitril ortamında kaydedilen değerleri).



Şekil 3.1. Vanen tipi kompartimental ligantların UV-Vis spektrumu.

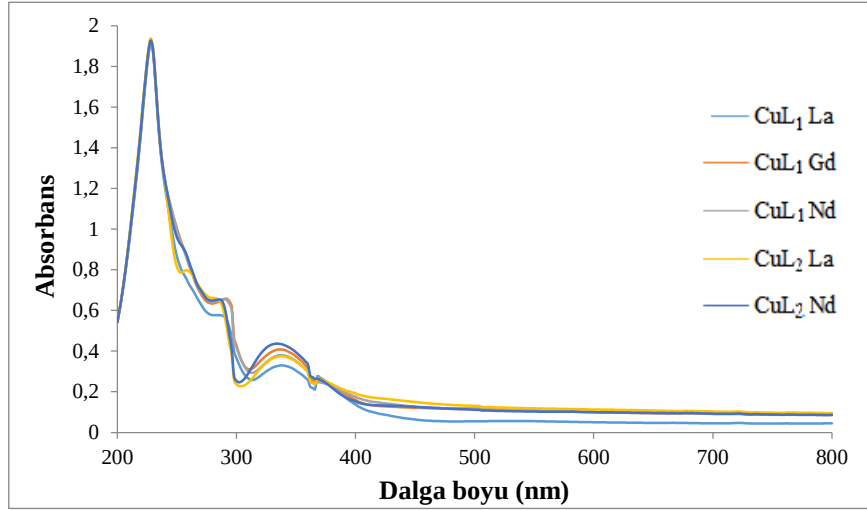
L_1 , L_2 , L_3 ligantları için, sırasıyla 232, 233, 232 ve 257, 255, 258 nm dalga boyunda ortaya çıkan o-vaniline ait aromatik halkanın güçlü absorpsiyonları ve ligantlarda sırasıyla 329, 326, 328 nm'deki azometin ($C=N$) kromoforuna ait nisbeten daha zayıf absorpsiyonlar $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri olarak tespit edilmiştir. 418, 415, 401 nm'deki zayıf absorpsiyonlar ise sırasıyla L_1 , L_2 , L_3 'ün azometine ($C=N$) ait $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerini göstermektedir. Ayrıca spektrumda L_3 ligantı 290 nm'de, L_1 ve L_2 ligantları ise 298 nm'de omuz şeklinde pik vermektedir. Bu durum halkadaki -OH grubunun hidrojen

atomu vasıtasıyla keto-enol formuna dönüşmesine bağlı olarak ortaya çıktığı literatürlerde desteklenmektedir (Şekil 3.1) [20], [178], [208].



Şekil 3.2. Tek çekirdekli bakır komplekslerinin UV-Vis spektrumu.

Tek çekirdekli bakır komplekslerinin spektrumlarında CuL₁, CuL₂ için üç, CuL₃ için iki ana pik öne çıkmaktadır. Tek çekirdekli CuL₁, CuL₂ kompleks spektrumlarında ligantlarınkinden farklı olarak; sırasıyla 574-610 nm civarındaki geniş ve yayvan bir band tespit edilmiştir [226]. Bu band, bakır(II) için tipik bir *d-d* bandıdır. Bunun yanı sıra ultraviyole bölgede CuL₁, CuL₂, CuL₃'ün sırasıyla 422, 428, 414 nm'de kaydedilen bandları, (C=N) azometinin $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleridir. Aynı zamanda bu bantlar ile liganttan metale yük transfer geçişlerinin olduğu (LMCT) elektronların ağırlıklı olarak ligant merkezli bir orbitalden metal merkezli bir orbitale uyarıldığı gösteren bandlar (CuL₃ için) çakışmıştır. Literatürler de bunu desteklenmektedir [47], [48]. CuL₃ kompleksinin (10^{-3} mol/l'lik çözeltisi) spektrumunda *d-d* geçişleri gözlenmemesine rağmen ligant-metal yük transfer geçişlerinin olduğu bölgede tespit edilen 414 nm'deki pik, L₃'ün bakır(II) iyonu ile koordine olduğunu destekler niteliktedir. CuL₁, CuL₂, CuL₃ kompleksleri, intra-ligant $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerini 244 nm'de, $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerini de 378, 386, 378 nm'de (CuL₁, CuL₂, CuL₃'ün 1×10^{-4} mol/l'lik asetonitril ortamında) sergilemektedir (Şekil 3.2) [64], [214].



Şekil 3.3. Heterometalik 3d-4f komplekslerin UV-Vis spektrumu.

UV-Vis bölgede heterometalik CuL_1La , CuL_1Nd , CuL_1Gd , CuL_2La , CuL_2Nd komplekslerinde benzer pikler tespit edilmiştir. Bu komplekslerin spektrumları incelendiğinde pikler sırasıyla 228 nm’de şiddetli, 285-292 nm aralığında ise yayvan ve çok şiddetli olmayan ve 336-338 nm aralığında ise oldukça yayvan üçüncül pikte ligantlarınkine benzer absorpsiyon spektrumları gözlemlenmiştir [227], [228]. Lantanit içerikli heterometalik kompleksler ile Vanen tipi Schiff bazı ligantlarının absorpsiyonları kıyaslandığında lantanit komplekslerinde Ln^{3+} iyonlarının koordinasyonuna bağlı olarak 4-12 nm aralığında mavi bölgeye kaydığı tespit edilmiştir (Şekil 3.3) [180], [211], [219], [229].

Heterometalik lantanit komplekslerinde bulunan Ln^{3+} iyonlarının f-f geçişleri birkaç nedenden dolayı tespit edilemediği düşünülmektedir. Bunlar biri f-f geçişleri yasaklı geçiş olduğundan molar absorpsiyon katsayıları normal olarak çok düşüktür ve emisyon hızı yavaştır. Bir diğeri organik ligantların güçlü absorpsanslarından dolayı f-f geçişleri maskelenerek tespit edilememiş olabilir. Diğerleri ise; yapıdaki metal iyonlarının elektron konfigürasyonlarına bağlı olarak f-f geçişlerini kısıtlıyor olabilir. Örneğin; Gd^{3+} ve La^{3+} iyonları: Gd^{3+} iyonun 4f kabuğundaki elektronların yarı dolu ($4f^7$) olmasından dolayı bu geçişler gözlemlenemeyebilir. La^{3+} iyonunda ise f kabuğunda elektron olmadığı için ($4f^0$) f-f geçişleri gözlenmez [230].

3.5. TG ve DT ANALİZLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ

Ligantların ve tek çekirdekli bakır komplekslerinin termal özellikleri, Termogravimetrik (TG) Analizleri ve Diferansiyel Termal Analizleri (DTA) eş zamanlı olarak ölçüldü. L_1 , L_2 , L_3 ligantlarının ve Schiff bazından türetilen CuL_1 , CuL_2 , CuL_3 ve CuL_1Nd komplekslerinin TG ve DT eğrileri azot atmosferinde tek seferde 25-1200 °C'lik sıcaklık aralığında kaydedilmiştir. Bileşiklerin TG eğrilerinden artan sıcaklıkla bozunmaya başladığı ve kademeli bir kütle kaybına uğradığı tespit edilmiştir.

L_1 'in Termogramı incelendiğinde, DT eğrisinde öne çıkan bir endotermik ve bir ekzotermik pik ile birlikte termal bozunmanın TG eğrisinde tek aşamada gerçekleştiği görüldü. Ligant kütlelerini yaklaşık 265 °C'ye kadar koruyarak yapının kararlı kaldığı söylenebilir. DT eğrisinde merkezi 171 °C olan şiddetli bir endotermik pik 160-225 °C aralığında kaydedilirken burada bir faz değişiminden söz edilebilir. Bu nokta aynı zamanda erime noktası cihazında ölçülen değerle de örtüşmektedir. Sıcaklık arttıkça L_1 'in TG eğrisinde 265-410 °C aralığında keskin bir kütle kaybı görülmektedir (% 54). Bununla birlikte 300-630 °C aralığında bileşikteki yapısal bozunmaya ait iki ekzotermik ve ardışık olarak iki endotermik pik tespit edildi. Yaklaşık 630 °C'den sonra meydana gelen termal olaylar ise liganta ait son parçalanmaları ve oksidasyon aşamasını barındırmaktadır.

L_2 ligantının TG eğrisi incelendiğinde sıcaklık artışıyla ligantın tek aşamada bozunduğu ve kütle kaybının olduğu görüldü. Diğer yandan L_2 'nin DT eğrisinde öne çıkan iki endotermik ve bir ekzotermik pik kaydedildi. Termogramda, L_2 'nin termal kararlılığını yaklaşık 265 °C'ye kadar koruduğu görülmektedir. DT eğrisinde 91-153 °C aralığında merkezi 104 °C olan şiddetli bir endotermik pik kaydedilirken burada bir faz değişiminden söz edilebilir. Bu nokta aynı zamanda erime noktası cihazında ölçülen değerle de örtüşmektedir. L_2 'nin % 54'lük kütle kaybı tek aşamada 265-490 °C sıcaklık aralığında tespit edildi. Ardından ısıtmaya devam edildiğinde TG eğrisindeki kütle kaybıyla birlikte 328 °C'de bir ekzotermik pik ve 459 °C'de bir endotermik pik ligantın parçalanma sürecinde kaydedilmiştir. Yaklaşık 625 °C'den sonra meydana gelen termal olaylar ise liganta ait son parçalanmaları ve oksidasyon aşamasını barındırmaktadır.

L₃'ün TG eğrisi incelendiğinde, DT eğrisinde öne çıkan üç endotermik pik termal bozunmaya eşlik ederek iki aşamada gerçekleştiği görülmektedir. DT eğrisinde ilk aşamada 120-180 °C aralığında merkezi 151 °C olan endotermik pik ile birlikte 26-180 °C aralığında % 1.4'lük kademeli bir kütle kaybı tespit edildi. Literatürlerinde desteklediği gibi meydana gelen kütle kaybının liganta adsorbe edilmiş çözücü moleküllerinin yapıdan ayrılmasına bağlı olduğu ileri sürülmektedir [228]. Ayrıca burada bir faz değişiminden söz edilebilir. Bu nokta aynı zamanda erime noktası (151 °C) cihazında ölçülen değerle de örtüşmektedir. Isıtılmaya devam edilen ligantın DT eğrileri üzerinde yaklaşık 325 ve 415 °C'deki zayıf ekzotermik pikler ligantın parçalanma sürecinde kaydedilmiştir. L₃'ün ikinci esas kütle kaybı, bu zayıf ekzotermik pikleri de kapsayan 260-430 °C aralığındadır. Ligantın % 67'lik büyük bir kısmı bu aşamada kütle kaybına uğrayarak parçalanmaya devam etmiştir. Yaklaşık 680 °C'den sonra meydana gelen termal olaylar ise liganta ait son parçalanmaları ve oksidasyon aşamasını içermektedir.

Termal kütle kaybının ilk başlangıç noktası esas alındığında Schiff bazlarındaki termal kararlılık sırası ise L₁ (265 °C) $\cong$ L₂ (265 °C) > L₃ (260 °C) bulgular arasında yer almaktadır [22], [68].

Kompleks CuL₁'in termal bozunması, öne çıkan iki endotermik ve bir ekzotermik DT piklerini vererek iki aşamada gerçekleşmektedir. İlk aşamada DT eğrisinde, 107-217 °C aralığında merkezi 175 °C yayvan bir endotermik pikle birlikte yaklaşık % 5'lik kademeli bir kütle kaybı olduğu tespit edilmiştir (hesaplanan değer yaklaşık % 5). Bu durum bize koordine olmuş su, metanol veya etanol gibi çözücü moleküllerinin yapıyı ilk aşamada terk ettiğini göstermektedir. Koordinasyona katılan su, metanol veya etanolün yapıdan kaynama noktalarına kıyasla daha yüksek sıcaklıkta ayrıldığı görülmektedir [231]. Ayrıca FT-IR spektrumunda gözlenen hidroksil (su, metanol vb.) pik/pikleri bu bilgiyi doğrulamaktadır. TG eğrisinde susuz kompleksin yaklaşık 310 °C'ye kadar kararlı olduğu söylenebilir. DT eğrisinde 270-388 °C aralığında merkezi 286 °C olan şiddetli endotermik pik ve buna ardışık merkezi 339 °C olan güçlü bir ekzotermik pikin varlığı, yapıdaki faz değişiminin ve parçalanmanın peş peşe gerçekleştiğini göstermektedir. Aynı zamanda parçalanmanın olduğu ikinci kısmı da kapsamaktadır. CuL₁'in diğer parçalanma aşamaları, yaklaşık 388 °C'dan sonra beklenildiği gibi devam etmiştir. Kompleksin DT eğrisi de göz önüne alındığında ilk

bozunma aralığı yaklaşık 300-388 °C aralığı olarak kabul edilebilir. Daha sonra aşamalı olarak Schiff bazının parçalandığı görülmektedir. DT eğrisinde 582 °C'den sonra kaydedilen yayvan pik yapıda oksitlenme aşamasına geçildiğini işaret etmektedir. Kompleksteki bakır(II)'nin oksitine kadar dönüştüğü düşünülmektedir. İkinci basamakla birlikte TG eğrisinden hesaplanan toplam kütle kaybı % 76'dır (Teorik kütle kaybı: % 82).

CuL₂ kompleksinin TG eğrisi incelendiğinde sıcaklık artışıyla kompleks tek aşamada bozunarak kütle kaybına uğradığı görülmektedir. CuL₂'nin TG eğrisinde kompleksin 286 °C'ye kadar kararlı olduğu söylenebilir. Fakat DT eğrisinde 210-286 °C sıcaklık aralığında yapının faz değiştirdiği ilki 226 °C ikincisi 263 °C merkezli iki endotermik pik kaydedilmiştir. Ardından ısıtmaya devam edildiğinde TG eğrisinde 286-386 °C aralığında DT eğrisinde ise merkezi 336 °C olan güçlü bir ekzotermik pik ile birlikte yapıdaki Schiff bazının kısmen parçalanmasıyla % 34'lük bir kütle kaybı meydana geldiği düşünülmektedir. DT eğrisinde 532 °C'den sonra kaydedilen yayvan pik yapıda oksitlenmenin varlığını gösterir. Kompleksteki bakır(II)'nin oksitine kadar dönüştüğü düşünülmektedir. Oksitlenme aşamasına kadar TG eğrisinden hesaplanan toplam kütle kaybı yaklaşık % 82'dir (Teorik kütle kaybı: % 85).

CuL₃, yaklaşık 327 °C'ye kadar aşamalı bir şekilde olmayan fakat sabit bir şekilde % 4'lük kütle kaybetmiştir. DT eğrisinde 250-308 °C aralığındaki zayıf şiddetli yayvan pikin de varlığından dolayı burada yapıyı terk eden adsorbe olmuş çözücü molekülünden kaynaklanan bir kütle kaybından söz edilebilir. Bu kütle kaybının nedeni ise yapıya koordine olan suyun varlığını da göstermektedir. CuL₃'ün FT-IR spektrumu da bu bilgiyi doğrulamaktadır. DT eğrisinde 327 ile 492 °C aralığında merkezi 338 °C olan şiddetli endotermik pik ve buna ardışık merkezi 393 °C ve 448 °C olan orta şiddetli endotermik iki pik yapıdaki faz değişiminin ve parçalanmanın peş peşe gerçekleştiğini göstermektedir. Bu aşamada tespit edilen % 47'lik kütle kaybının yapıdaki Schiff bazının parçalanmasına bağlı olarak meydana geldiği düşünülmektedir. CuL₃'ün DT eğrisinde 560 °C'ye kadar meydana gelen termal olayların ardından kaydedilen yayvan pik yapıda oksitlenmenin varlığını gösterir. Oksitlenme aşamasına kadar TG eğrisinden hesaplanan toplam kütle kaybı yaklaşık % 79'dur (Teorik kütle kaybı: % 86) [207], [213].

Tek çekirdekli bakır komplekslerinde yapıdaki liganın bozunmaya başladığı sıcaklık esas alındığında Termal kütle kaybının sırası ise CuL_3 (327 °C) > CuL_1 (310 °C) > CuL_2 (286 °C) olarak bulunmuştur. Genellikle sentezlenen bakır komplekslerinde yaklaşık 210-582 °C aralığında meydana gelen parçalanmanın muhtemel sebebi Schiff bazının bozunmasından kaynaklanmaktadır. Literatürlerdeki verilerde bu bulguyu desteklemektedir [22], [68]. Komplekslerde oksitlenme aşamasından sonra hesaplanan kütle kaybı TG eğrisinde yaklaşık % 76-82 aralığındadır.

Heterometalik 3d-4f CuL_1Nd kompleksinin termal bozunması, öne çıkan iki endotermik ve bir ekzotermik DT piklerini vererek iki aşamada gerçekleşmektedir. Kompleks oda sıcaklığında kararlıdır. DT eğrisinde çözücü kaynaklı olarak 30 °C’de zayıf bir endotermik pik kaydedilmiştir. CuL_1Nd için kaydedilen TG eğrisindeki kütle değişimi 65-146 °C aralığında merkezi 105 °C olan, kompleksin yapısına koordine olan çözücü (asetonitril) molekülünün yaklaşık % 4.8’lik bir kütle kaybına karşılık geldiği düşünülmektedir (bir mol asetonitril molekülü için teorik kayıp yaklaşık % 5.2) [64]. Bu işleme, DT eğrisinde görülen orta şiddetli bir endotermik pik eşlik eder. Sıcaklık arttıkça, heterometalik bileşiğin TG eğrisinde 286-320 °C aralığında, merkezi 319 °C olan DT eğrisi üzerinde görülen keskin ekzotermik bir pik ile birlikte, keskin bir kütle kaybı sergilemiştir. Bu kütle kaybı, Schiff bazı liganının parçalanmasına bağlı olduğu öngörülmektedir. $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Ln}^{\text{III}}$ bileşiklerinin ayrışma süreci karmaşıktır ve ara katı ürünleri ayırt etmek zordur. Literatürdeki sonuçlara dayanarak kalıntının Cu^{II} ve Ln^{III} oksitlerinden oluşan $n\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ ve CuO ’in bir karışımı olduğu tahmin edilmektedir. [116], [188], [210], [232].

3.6. ELEMENTEL ANALİZ BULGULARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

CuL_1 , CuL_2 ve CuL_3 tek çekirdekli bakır kompleksleri ile CuL_1La , CuL_1Nd , CuL_1Gd , CuL_2La , CuL_2Nd çok çekirdekli lantanit komplekslerinin C, H ve N miktarlarının teorik ve bulunan değerleri Çizelge 3.5’te verilmiştir. Kompleksler için teorik değerler ile bulunan değerler birbirlerine yakındır. Bu değerlerde belirlenen sapma teorik olarak düşünülen yapının sentezinin gerçekleştiğine dair karakterizasyon ölçütlerinden biridir.

C, H ve N elementlerinin oranları doğrultusunda, metal iyonları koordinasyonu sağlarken birden fazla birimi bir araya getirerek kompleks oluşmasına neden olmuş

olabilir. Bu komplekslerin açık formüllerini öngörmeyi zorlaştırmaktadır. Ancak FT-IR, Raman, TG analiz sonuçları elementel analiz ile karşılaştırılarak bileşiklerin önerilen kapalı formülleri verilmiştir. Tek çekirdekli bakır komplekslerinde koordinasyon çözücü molekülleriyle, çok çekirdekli 3d-4f komplekslerinde ise çözücü (metanol, etanol, asetonitril vb.) moleküllerinin yanında nitrat gibi yardımcı ligantlarla sağlanmıştır [64], [233].

Çizelge 3.5. Bazı komplekslerin elementel analiz sonuçları ve önerilen kapalı formülleri.

Elementel Analiz							
Bileşik	Önerilen Kapalı Formül	% C		% H		% N	
		Bul.	Teo.	Bul.	Teo.	Bul.	Teo.
CuL ₁	C ₃₆ H ₄₁ Cu ₂ N ₄ O _{10.5} *	52.19	52.43	4.99	5.01	7.05	6.79
CuL ₂	C ₃₈ H ₅₀ Cu ₂ N ₄ O ₁₃ *	50.52	50.83	4.67	5.61	6.50	6.24
CuL ₃	C ₂₀ H ₂₈ CuN ₂ O ₇ *	50.23	50.90	6.23	5.98	6.98	5.94
CuL ₁ La	C ₇₆ H ₉₂ Cu ₄ N ₂₀ La ₄ O ₅₈ **	30.49	30.19	3.46	3.07	9.13	9.27
CuL ₁ Nd	C ₂₀ H ₂₃ CuN ₆ NdO ₁₄ **	30.86	30.83	3.62	2.98	9.86	10.79
CuL ₁ Gd	C ₇₆ H ₈₀ Cu ₄ N ₂₂ Gd ₄ O ₅₃ **	31.01	30.11	3.02	2.66	9.45	10.16
CuL ₂ La	C ₁₉ H ₂₈ CuN ₅ LaO ₁₇ *	28.59	28.53	3.43	3.53	8.21	8.75
CuL ₂ Nd	C ₇₈ H ₉₁ Cu ₄ N ₂₁ Nd ₄ O ₅₆ **	30.93	30.73	3.82	3.01	8.53	9.65

* Kristal suyu barındıran yapılar.

** Çözücü molekülü de barındıran yapılar.

CuL₁La 3d-4f kompleksinin FT-IR analizinde yapıda, Cu²⁺ veya La³⁺ iyonlarına koordine olduğu düşünülen nitratların ve kristal suyunun varlığı tespit edilmiştir. Bunu elementel analiz sonuçları da desteklemektedir. Elementel analizine göre yapının dört CuLaL₁ birimi, oniki nitrat, iki su ve dört metanol vb. içerdiği ve yapının sekiz çekirdekli bir 3d-4f kompleksi olduğu sonucuna varılabilir. Yapı da [CuL₁La(NO₃)₃]₄.4CH₃OH.2H₂O şeklinde önerilebilir.

CuL₁Nd 3d-4f kompleksinin FT-IR ve TG analizlerinde, yapıda Cu²⁺ veya Nd³⁺ iyonlarına koordine olduğu düşünülen nitrat, asetonitril ve kristal suyunun varlığı tespit edilmiştir. Bunu elementel analiz sonuçları da desteklemektedir. Elementel analizine göre bir CuL₁Nd biriminin üç nitrat, bir asetonitril ve bir su aracılığıyla koordinasyona

katıldığı ve yapının iki çekirdekli bir 3d-4f kompleksi olduğu sonucuna varılabilir [211], [219]. Yapı da $[\text{CuL}_1\text{Nd}(\text{NO}_3)_3]\cdot\text{CH}_3\text{CN}\cdot\text{H}_2\text{O}$ şeklinde önerilebilir.

CuL_1Gd 3d-4f kompleksinin FT-IR analizinde, yapıda Cu^{2+} veya Gd^{3+} iyonlarına koordine olduğu düşünülen, asetonitril ve kristal suyunun varlığı tespit edilmiştir. Bunu elementel analiz sonuçları da desteklemektedir. Elementel analizine göre yapının dört CuL_1Gd birimi, oniki nitrat, iki asetonitril ve bir su vb. içerdiği ve yapının sekiz çekirdekli bir 3d-4f kompleksi olduğu sonucuna varılabilir [228]. Yapı da $[\text{CuL}_1\text{Gd}(\text{NO}_3)_3]_4\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}\cdot\text{H}_2\text{O}$ şeklinde önerilebilir.

CuL_2La 3d-4f kompleksinin FT-IR analizinde, yapıda Cu^{2+} veya La^{3+} iyonlarına koordine olduğu düşünülen kristal suyunun varlığı tespit edilmiştir. Bunu elementel analiz sonuçları da desteklemektedir. Elementel analize göre bir CuLaL_1 biriminin üç nitrat ve dört su aracılığıyla koordinasyona katıldığı ve yapının iki çekirdekli bir 3d-4f kompleksi olduğu sonucuna varılabilir [210], [187]. Yapı da $[\text{CuL}_2\text{La}(\text{NO}_3)_3]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ şeklinde önerilebilir.

CuL_2Nd 3d-4f kompleksinin FT-IR analizinde, yapıda Cu^{2+} veya Nd^{3+} iyonlarına koordine olduğu düşünülen nitratin, asetonitril ve hidrat suyunun varlığı tespit edilmiştir. Bunu elementel analiz sonuçları da desteklemektedir. Elementel analizine göre yapının CuL_1Nd dört birimi, oniki nitrat, iki asetonitril ve bir su vb. içerdiği ve yapının sekiz çekirdekli bir 3d-4f kompleksi olduğu sonucuna varılabilir [187]. Yapı da $[\text{CuL}_2\text{Nd}(\text{NO}_3)_3]_4\cdot\text{CH}_3\text{CN}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ şeklinde önerilebilir.

4. TARTIŞMA

Bu tez kapsamında; kompartıman tipi Schiff bazlarından yola çıkarak bazı heterometalik lantanit komplekslerinin reaksiyona girme yatkınlıkları çeşitli sentez yöntemleri kullanılarak tespit edilmeye çalışılmıştır. Literatürlerdeki çalışmalar da göz önünde bulundurularak ortam şartları optimize edilmiştir. Ligantlar için ideal çözücü/çözücü karışımları, reaksiyon süresi, ortam sıcaklığı kontrol edilerek kompleksler için ise ayrıca reaktanların (ligant, geçiş metal tuzu ve lantanit metal tuzu) reaksiyona ilave edilme sürecinde değişiklikler yapılarak sentezler gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışmada ilk olarak; L_1 , L_2 , L_3 olarak simgelenen birbirinden farklı üç diamin (1,2-diaminoetan, 1,3-diaminopropan, 1,4-diaminobütan) kullanılarak kompartımental Schiff bazları sentezlenmiştir. L_1 ve L_3 ligantları için metanolde, etanolde, asetonitrilde çözücü miktarlarında göz önünde bulundurularak farklı reaksiyon sürelerinde, oda şartlarında, düşük ve daha yüksek sıcaklıklarda farklı parametreler değiştirerek denemeler yapılmıştır. Bu şartlara ek olarak L_2 ligantı için, etanol, asetonitril/etanol, kloroform, n-hekzan, kloroform/n-hekzan karışımlarında da sentez denemeleri yapılmıştır. L_1 ve L_3 etanolde oda şartlarında kısa süre içinde yüksek verimle elde edilirken L_2 metanolde 80 °C'de yaklaşık 7 saattin ardından ani soğumaya maruz bırakılarak kristal olarak elde edilmiştir. Dikkat edilmelidir ki L_2 'yi ortam sıcaklığı, çözücü ve kristallendirme yöntemi diğer ligantların sentez şartlarından ayırmıştır. L_2 , ancak bu koşullar dikkate alınarak izole edilebilmiştir. Literatürlerde ise izole edilmede karşılaşılan sorunlar nedeniyle L_2 birçok kompleksleşme aşamalarında doğrudan reaksiyonlara dahil edilmiş olsa bile bu çalışmada izole edilerek kullanılmıştır [234]. Sentezlenen L_1 , L_2 ve L_3 ligantları altı dişli $N_2O_2O'_2$ tipi ligantlardır. Birden fazla kompartıman (metal bağlanma bölgesini) barındıran çok çekirdekli kompleks oluşturma eğilimindeki bu ligantların bilhassa magnetik özellikleri ilgi çekicidir. Ayrıca karbon sayısı ardışık olarak artan alifatik diaminler ile iki ekivalent aldehitin kondenzasyon reaksiyonu sonucunda oluşan Vanen tipi kompartımental Schiff bazları esnek ve esnek olmayan (rijit) özellikler göstermektedir. Bu tarz özellikler kompleksleşmeyi

etkilemektedir [84], [176]. Literatür verileri ile kıyaslandığında sentezlenen (L_1 , L_2 ve L_3) üç farklı Schiff bazı sırasıyla % 97, % 86 ve % 96'lık iyi bir verimle elde edilmişlerdir. Sentezlenen tüm Schiff bazı ligantları etanol, metanol, asetonitril, dimetilformamit, n-hekzan ve kloroform gibi çözücülerde çözünürlükleri test edilmiştir (Çizelge 4.1). En iyi kristalin elde edildiği çözücüler saptanmıştır. Genellikle, L_1 ve L_3 'ün etanoldeki çözeltilerinden diğer çözücülere kıyasla daha güzel kristaller elde edilmiştir. Metanol ortamında sentezlenen L_2 'den ham kristal elde edilmesine rağmen Çizelge 4.1'deki çözücülerini kullanılarak yeniden kristallendirme işlemi gerçekleştirilmemiştir. Bundan sonraki süreçlerde ligantlar kompleksleşme reaksiyonları için önceden hazırlanıp kullanılmıştır.

Çizelge 4.1. Ligantların ve bakır komplekslerin çeşitli çözücülerde çözünürlükleri.

Çözünürlük Tablosu*						
Bileşik	EtOH	MeOH	MeCN	DMF	n-Hekzan	Kloroform
L_1	6	4	7	8	1	10
L_2	3	4	6	9	1	10
L_3	4	5	6	8	1	10
CuL_1	6	7	9	10	1	8
CuL_2	3	5	9	8	1	10
CuL_3	3	2	8	6	1	10

*(1-2) çok düşük çözünürlük, (3-4) kısmen çözünürlük, (5-6) orta derece çözünürlük, (7-8) iyi derecede çözünürlük, (9-10) çok iyi derecede çözünürlük.

Deneylerin ikinci aşamasının belirlemek amacıyla tek çekirdekli geçiş metal kompleksleri için Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} 'nin asetat tuzları ile aynı şartlar altında denemeler yapılmıştır. NiL_1 , NiL_2 , NiL_3 , ZnL_1 , ZnL_2 , CuL_1 , CuL_2 , CuL_3 istenilen nitelikte uygun olarak izole edilebilmişlerdir. Sentezlenen bileşiklerin verimleri nikel komplekslerinde NiL_1 ; % 50, NiL_2 ; % 37, NiL_3 ; % 36; çinko komplekslerinde ZnL_1 ; % 68, ZnL_2 ; % 65, (ZnL_3 ; izole edilememiştir.) ve bakır komplekslerinde ise CuL_1 ; % 87, CuL_2 ; % 68, CuL_3 ; % 94'tür. Verimle birlikte diğer parametreler de göz önünde bulundurulduğunda kompleks vermeye en yatkın olanın Cu^{2+} iyonu olduğu tespit edilmiştir. Birinci sıra geçiş metallerinden olan Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} iyonlarından en fazla kompleks vermeye yatkın olan bakır komplekslerinin olduğu açıkça görülmüştür. Elde edilen bu bilgiyi literatürler de desteklemektedir [235].

İkinci olarak; hazırlanan bu Vanen tipi kompartımental Schiff bazlarıyla geçiş metal iyonlarından bakırın asetat tuzu kullanılarak aynı şartlar altında denemeler yapılmış ve CuL_1 , CuL_2 ve CuL_3 izole edilmiştir. Bu komplekslerin yapıları çeşitli spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır. Aynı zamanda sentezlenen bu kompleksler geçiş metalleri içinde birinci sırada yer aldıkları için literatürlerde tek çekirdekli 3d kompleksleri olarak adlandırılmaktadır. CuL_3 kompleksi izelge 4.1'deki çözeltelerde ve bunların dışındaki DMSO, diklorometan gibi organik çözücüler içinde zayıf çözünürlük sergilerken CuL_1 , CuL_2 kompleksleri ise metanol, etanol, kloroform, asetonitril, DMF, DMSO, diklorometan gibi çözücüler içinde daha iyi çözündüğü tespit edilmiştir (izelge 4.1).

Bu çalışmaların üçüncü aşamasını oluşturan süreçte ise heteronükleer 3d-4f komplekslerinin sentezlemek amacıyla üç Ln(III) metal iyonu (La^{3+} , Nd^{3+} , Gd^{3+}) seçilerek kompleks verme yatkınlıklarını incelenmiştir. 3d-4f komplekslerin sentezinde literatürlerde en sık karşılaşılan yöntemler araştırılmıştır. Bunlardan bazıları daha önce Bölüm 1.6.10'da da bahsi geçen “kademeli” ve/veya “tek adımlı” sentez yöntemlerindendir. Bu tez çalışmasında ise Bölüm 2.2.3'te bahsi geçen kısaca A, B, C ve D olarak tanımlanmış dört farklı yöntem kullanılarak en iyi metodun hangisi olabileceği üzerine odaklanılmıştır. Sentez yöntemleri karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Heterometalik kompleksler denemelerinde, tek çekirdekli komplekslerde (zellikle CuL_3) yaşanılan çözünürlük sorunlarının yanı sıra literatürlerde bahsedilen “kademeli” ve “tek adımlı” isimleriyle anılan sentezler, yöntemlerin belirlenmesinde rol oynamıştır. Çizelge 4.2'de gösterilen tüm kompleksler için A, B, C ve D yöntemlerine göre sentezler yapılmış fakat sadece ham ya da kristal elde edilebilen kompleksler “x” ile gösterilmiştir. C yöntemiyle sentezlenen heterometalik lantanit komplekslerinde CuL_1La ; % 62, CuL_1Nd ; % 76, CuL_1Gd ; % 47, CuL_2La ; % 47, CuL_2Nd ; % 44 verimlerle elde edilmiştir. Diğer yöntemlerde verimler daha düşük, çoğu katı heterojen karışım şeklinde elde edilmiştir. Tüm bu sonuçlara göre C yönteminde elde edilen ürünlerde daha başarılı sonuçlar alınmıştır.

Çizelge 4.2. Mevcut yöntemlere göre izole edilebilen 3d-4f metal kompleksleri.

		Kompleksler*								
		CuL ₁ La	CuL ₁ Nd	CuL ₁ Gd	CuL ₂ La	CuL ₂ Nd	CuL ₂ Gd	CuL ₃ La	CuL ₃ Nd	CuL ₃ Gd
Yöntem	A	x			x			x		
	B	x					x			
	C	x	x	x	x	x	x	x	x	x

* (ML:Ln) 1:1 veya (M:L:Ln) 1:1:1 stokiyometrik oranla izole edilebilen kompleksler.

A yönteminde; önceden hazırlanıp izole edilen tek çekirdekli bakır(II) kompleksleri ile lantanit(III) nitrat hekzahidrat tuzu doğrudan etkileştirilerek 3d-4f kompleksleri elde edilmiştir. Fakat bu yöntemde 3d-4f kompleksleri sentezleme aşamasında tek çekirdekli bakır(II) komplekslerde özellikle de CuL₃ kompleksinde gözlenen mevcut çözücülerde karşılaşılan çözünme sorunları nedeniyle olarak CuL₁La, CuL₂La, CuL₃La kompleksleri izole edilebilmiştir [stokiyometrik oran: (ML:Ln) 1:1].

B yönteminde reaktantlar (ligant ve metal tuzları) aynı anda bir kompleks vermek üzere birleştirilirler. Metal iyonları, ligantları kompleks oluşturacak şekilde bir araya getirerek, reaksiyonda kilit rol oynamaktadır. Ayrıca metal iyonları reaksiyonlarda; reaktantların stereokimyasal seçiliminde rol oynayarak reaksiyonu yön vermektedir [236]. Bu yöntemle stokiyometrik oran (M:L:Ln) 1:1:1 olarak çalışılmış CuL₁La, CuL₂Gd kompleksleri izole edilebilmiştir.

C yönteminde ilk adım olarak tek çekirdekli 3d metal kompleksi (ML: CuL₁, CuL₂, CuL₃), ikinci adımda ise aynı düzenek içinde kompleksler reaksiyon ortamından izole edilmeden doğrudan 4f metal tuzuyla etkileştirilerek çok çekirdekli 3d-4f komplekslerin sentezlenmesi gerçekleştirilmiştir [237]. Çizelge 4.2’de görüldüğü gibi C yöntemiyle stokiyometrik oranı (M:L:Ln) 1:1:1 olarak sentezlenmesi hedeflenen tüm kompleksler izole edilebilmiştir. C yöntemiyle sentezlenen bu komplekslerden CuL₃La kompleksinde tek kristal X-ışını analizlerine göre 3d ve 4f metal iyonlarıyla koordinasyonlar görülmesine rağmen düzenli bir istiflenme olmadığı için yapı aydınlatılamamaktadır. Benzer şekilde C yöntemiyle sentezlenen CuL₁Nd mikro kristal

formda elde edilmiş komplekslerden bir tanesi olmasına rağmen kristalin boyutundan dolayı tek kristal X-ışını analiz verileri mevcut şartlarda toplanamamıştır.

D yönteminde ise ilk adım olarak tek çekirdekli 4f metal kompleksi (LnL) sentezlenmiştir. ikinci adımda ise aynı düzenek içinde kompleksler reaksiyon ortamından izole edilmeden doğrudan 3d metal tuzuyla etkileştirilerek çok çekirdekli 3d-4f komplekslerin sentez denemesi yapılmıştır. Fakat istenilen sonuca ulaşılamamıştır.

Ayrıca A ve C yöntemiyle heterometalik komplekslerin oluşumuna yönelik farklı stokiometrik oranlarda kompleks verme yatkınlıkları incelenmiştir. Her iki yöntem kullanılarak CuL_1La , CuL_2La ve CuL_3La heterometalik kompleksleri sentezlenmiştir. Bununla birlikte A yöntemiyle üç çekirdekli kompleks sentezlemeye yönelik [stokiometrik oran; $(\text{CuL}:\text{Ln}) 1:0.5$]; $\text{Gd}(\text{CuL}_1)_2$, $\text{Gd}(\text{CuL}_2)_2$, $\text{Gd}(\text{CuL}_3)_2$, $\text{Nd}(\text{CuL}_3)_2$ çok çekirdekli komplekslerin sentezleri gerçekleştirilmiştir. C yönteminde ise CuL_1La , CuL_1Nd , CuL_1Gd , CuL_2La , CuL_2Nd , CuL_2Gd , CuL_3La , CuL_3Nd , CuL_3Gd iki çekirdekli ve $\text{La}(\text{CuL}_2)_2$ çok çekirdekli kompleksler sentezlenmiş fakat yapılan spektral analizlerle yapıları tam olarak aydınlatılan bileşikler CuL_1La , CuL_1Nd , CuL_1Gd , CuL_2La , CuL_2Nd kompleksleridir (Çizelge 4.2). B yöntemiyle yalnız üç çekirdekli komplekslerin oluşumuna yönelik [stokiometrik oranda; $(\text{Cu}:\text{L}:\text{Ln}) 1:1:1$] denemeleri yapılarak $\text{La}(\text{CuL}_1)_2$ ve $\text{La}(\text{CuL}_3)_2$ çok çekirdekli kompleksleri sentezlenmiştir. D yöntemiyle ise sadece iki çekirdekli komplekslerin oluşumuna yönelik farklı stokiometrik oranlarda sentez denemeleri yapılmıştır. Fakat kompleksler izole edilememiştir.

Lantanit içerikli çok çekirdekli komplekslerin yapılarının aydınlatılmasında sorunlarla karşılaşmıştır. Mevcut kristallerin mikro yapıda olması ve mevcut çözücülerde çözünmemesi gibi nedenlerden dolayı tam yapı analizleri gerçekleştirilememektedir. Denemesi yapılan bazı çok çekirdekli heterometalik lantanit komplekslerin, tek çekirdekli bakır komplekslerinin analizleriyle uyumlu olduğu tespit edilmiştir. C yöntemi dışındaki yöntem denemelerinde çoğu ürünün karışım olarak elde edildiği görülmüştür. Farklı stokiometrik oranlarda denenen komplekslerin, stokiometrik orandan bağımsız iki çekirdekli kompleks oluşturma eğiliminde olduğu düşünülmektedir.

Çalışma süresince elde edilen veya kullanılan ligant ve komplekslerin FT-IR, Raman, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, UV-Vis, Termal analiz ve elementel analiz verileri karşılaştırılarak yapıları aydınlatılmaya çalışıldı. Ayrıca yapı aydınlatmada X-ışınları kırınımı yöntemi ile elde edilen tek kristallerin yapılarının çözülmesi için çalışıldı fakat sentezlenen komplekslerin yapılarının mikro kristaller olmalarından dolayı yapılar bu yöntemle aydınlatılamamıştır.

Ligantların FT-IR spektrumlarında azometin grubuna ait pik değeri komplekslerdekine göre koordine olan metal iyonun kimyasal çevresine bağlı olarak (yüksek ya da düşük) frekanslarda kaymalar olmuştur. Bu durum azometin grubundaki azotun koordinasyona katılarak kompleksleşmenin gerçekleştiğini kanıtlamaktadır. Heterometalik lantanit komplekslerinde Cu(II) ve Ln(III) iyonlarının koordinasyon çevresini tamamlamak için nitrat vb. iyonunlarını ve çözücü moleküllerini kullandığını gösteren FT-IR ve Raman spektrumlarındaki karakteristik pikler literatür verileriyle de uyumaktadır.

Bu çalışmada ligantlar ve tek çekirdekli kompleksler için hidrojen bağının mevcudiyeti dikkati çekmektedir. Ligantta azometin grubuna ait azot atomuna yakın bulunan hidrojen atomundan kaynaklanan ve azometin grubundaki azot ve aromatik halkanın hidroksil grubu arasındaki etkileşim ile molekül içi hidrojen bağıyla beraber enol-imin ve keto-amin tautomeri dengesi kurulmuştur. $^1\text{H-NMR}$ 'da $\delta 13\text{-}\delta 14$ civarında ortaya çıkan pikler ve UV-Vis'de 290 nm civarında tespit edilen omuzlar yapıdaki hidrojen bağının varlığını destekleyici niteliktedir. Tek çekirdekli komplekslerde ise ligantın fenokso ve metoksi oksijen atomlarıyla, su molekülü arasında güçlü $\text{O-H}\cdots\text{O}$ hidrojen bağları oluşur ve böylece bu durum suyun $\text{O}_2\text{O}'_2$ kompartımanına hapsolmasına (enkapsülasyon) neden olmaktadır.

Ligantların Termal analizlerinde genel olarak hal değişim noktası gözlenirken tek çekirdekli bakır komplekslerinde ise hal değiştirmenin hemen ardından yapısal bozunmaya uğradıkları tespit edilmiştir. Yapısında çözücü molekülü olan komplekslerde kütle kaybı gözlenmiştir. L_1 , L_2 ligantları ve CuL_2 kompleksi tek basamakta bozunurken, diğer ligant, tek çekirdekli bakır kompleksleri ve heterometalik lantanit kompleksi (CuL_1Nd) iki veya daha fazla basamakta bozunmaktadır.

UV-Vis bölgede ligantlara kıyasla metal iyonlarının koordinasyonu ile birlikte absorbanlarda kaymalar olmuştur. Ligantların aksine, tek çekirdekli bakır

komplekslerinin spektrumları, ligant orbitallerinin enerji seviyelerindeki değişiklikler ile birlikte π ile π^* arasındaki enerji farkı azalmakta ve spektrumda kaymaya neden olabilmektedir. Sonuç olarak, ligantlar metal ile koordine edildiğinde, maksimum UV-Vis görünür absorpsiyon dalga boylarının kırmızı bölgeye kaydığı tespit edilmiştir [69], [238]. Ln^{3+} iyonlarının koordinasyonu ile birlikte absorbands değeri mavi bölgeye kaymıştır. En düşük enerji bantlarındaki absorpsiyon değerlerinin, lantanitlerin yapıya katılmasıyla ligantlara göre büyüdüğü ve şiddetinin arttığı tespit edilmiştir.

Elementel analiz verileri diğer spektrumlarla birlikte komplekslerin yapısı hakkında destekleyici bilgiler vermektedir. Bu yöntemle yapılardaki C, N ve H miktarları ve teorik değerlerle karşılaştırılarak komplekslerin tahmini yapıları belirlenmiştir. Yapıdaki küçük sapmalar koordinasyona katılan nitrat iyonlarının yanında koordinasyon içinde veya dışında asetonitril, metanol gibi çözücü ve su moleküllerinin olabileceğini düşündürmektedir. Bu gibi faktörler göz önüne alındığında hesaplanan değerlerle teorik değerlerin uyuşum göstermesi öngörülerini de doğrulamaktadır. Ayrıca IR ve TG'den elde edilen veriler yapıda başta su molekülleri gibi çözücüler olduğunu göstermektedir. IR spektrumunda ve TG analizinde kaydedilen ilk kütle kayıpları bunu desteklemektedir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez kapsamında ilk aşamada o-vanilin, belirlenen üç farklı diamin ile kondenzasyon reaksiyonu sonucunda Vanen tipi kompartimental Schiff bazlarını sentezlemek için uygun ortamların tespit edilmesi ve bu bileşiklerin laboratuvar şartlarında literatür bilgileri ışığı altında tekrarlanabilir bir şekilde sentezlenmesi amaçlandı. Oda şartlarında en yüksek verimin elde edildiği çözücü, çözücü miktarı, reaksiyon sıcaklığı ve süresi tespit edildi. İkinci aşamada ise elde edilen bir seri kompartimental Schiff bazları daha öncede detaylı bir şekilde açıklandığı gibi bakırın asetat tuzu ile yine uygun şartlar altında kompleksleştirildi. Sentez sürelerinin kısa olması, yüksek verimle elde edilmeleri ve izole edilebilirlikleri değerlendirme aşamasında göz önünde bulunduruldu. Üçüncü aşamada ise bu kompartimental bakır komplekslerinin La(III), Nd(III) ve Gd(III)'nin nitrat tuzları ile etkileştirilerek çok çekirdekli kompleks verme yatkınlıkları incelendi. Literatürler detaylı bir şekilde incelendiğinde bu aşamada birçok farklı yöntem önerilse de en çok denenmiş dört yöntem seçilmiştir. A, B, C ve D'ye göre sentez denemeleri yapılmış ve heterometalik lantanit komplekslerinin oluşum eğilimleri incelenmiştir. Yapmış olduğumuz çalışmalar yöntem C'nin daha uygun bir yöntem olduğunu göstermiştir. Uygun yöntem tespitinde reaksiyon süreleri, verim, sentezleme sürecindeki olaylar, izole edilebilirlik, reaksiyonların tekrarlanabilirliği gibi parametreler göz önünde bulundurulmuştur. Analiz bulguları ve literatür bilgileri dikkate alınarak Schiff bazları ve kompleksler için yapısal formüller önerilmiştir.

Lantanitlerin doğası gereği yüksek koordinasyonlu yapılar oluşturdıkları bilinmektedir. Nitekim sentezlenen bileşiklerde de bu yüksek koordinasyonlar gözlemlendi (tek kristal X-ışını ile yapılan analiz tam olarak aydınlatılamasada yapıda metal iyonlarının çok koordinasyonlu yapıları kısmende olsa görülmektedir). Yapıların analizinde kullanılan spektral yöntemler ile koordinasyonların sağlanması için merkez atomların çözücü moleküllerini de koordine ettiği tespit edildi. Özellikle su moleküllerinin koordinasyon içinde ve dışında olması IR, TG sonuçları ile de örtüşmektedir. Ayrıca element analiz sonuçları da bu bilgiyi kuvvetlendirmektedir.

Bu tez kapsamında yer alan bakır(II) içerikli kompleksler yaygın bir çalışma alanına sahiptirler. Fakat bu bakır(II) içerikli kompartımental Schiff bazı komplekslerinin lantanit içerikli çok çekirdekli komplekslerine ait çalışmalar çok yenidir. Bu alanda diaminlerin tercih edilmesinin en önemli sebebi şelat yapılı kompleksleşme yapımları, o-vanilin tercih edilmesinin sebebi ise kompartımental Schiff bazlarını oluşturma yatkınlıkları ve özellikle lantanitlerin tercih edilmesinin sebebi ise çoklu koordinasyonlar sağlayarak çok çeşitli fotofiziksel, lüminesans ve manyetik özellikler göstermesidir.

Bu tezde, 3d-4f sistemi özellikle ilgi çekicidir. Bu tip supramoleküler yapılarda yer alan boşlukların istenilen farklı metaller ile koordinasyonunun sağlanması metal kimyası ve uygulama alanının artmasına neden olmuştur. Son yıllarda heterometalik 3d-4f komplekslerin ferro/antiferromagnetik doğasını etkileyen faktörleri incelemek için faydalı örnekler olan bu moleküller, son yörüngesinde 3d ve 4f barındıran metal iyonlarının kombinasyonu ile başarılı bir şekilde tek molekül mıknatısları ve manyetik soğutucu akışkanların elde edilebildiği gösterilmiştir. Barındırdıkları lantanit çekirdekler yapıya optik, elektrik, katalitik gibi yeni özellikler sağlamaktadır. Kimyasal sensörler ve selektif ayırıcı maddeler (örneğin; sıvı-sıvı ekstraksiyonları) olarak umut verici uygulamalara sahiptir. Ayrıca hibrit organik ve inorganik materyallerin tasarımında kristal mühendisliğinde oldukça ilgi çekmektedir. Elde edilen kompleksler, manyetizma, optik, elektrik lüminesans, kiralite, kataliz, sitotoksiste ve ferroelektrik olmak üzere ilginç özellikler göstermektedir. Katı hal kimyasında da bir fenomen haline gelmiş bu bileşiklere özgü izomerik yapılar son zamanlarda çok ilginç bir araştırma alanı olmuştur. Ayrıca hem biyosistemlerde hem de materyal bilimlerinde parlak problemler olarak önerilmiş uygulama alanlarına sahiptir. Lüminesans özellik gösteren lantanit kompleksleri bağışıklık sistemi üzerindeki çalışmalarda yer bulmaktadır. Bu kompleksler biyoinorganik kimya, kataliz ve mıknatıs kimyasının ilgi alanı içindedir. Bununla birlikte, serbest lantanit iyonları biyolojik sistemler için toksik olmasına rağmen, bu tezde kullanılan uygun ligantlar sayesinde çevreci kompleksler haline getirilmiştir. Ayrıca sentezlenen bileşiklerin çoğu istenildiğinde geri dönüşümü sağlanabilecek yeşil kimya (greenchemistry) proseslerine uyumlu bileşiklerdir. Tüm bunlar göz önünde bulundurulduğunda nadir geçiş metallerinin üzerinde yapılan çalışmalar uygulamalı bilimlerde ve farklı disiplinlerde gelecek vaat etmektedir.

Özellikle yapısında pek çok metali hapsetme özelliği gösteren bu bileşikler teknoloji ve endüstri sektöründe aranan bir özellik olması nedeniyle bu alanda yapılabilecek daha pek çok çalışmanın sinyallerini vermektedir.

Saf olarak izole edilen bileşiklerin yapılarının aydınlatılması için X-Işınları Kırınımı, Yüksek Rezolüsyonlu ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR, Raman, IR Spektrofotometresi, Termal Analiz, UV-Vis, elementel analiz gibi yöntemleri kullanılmıştır. Bu cihazlardan ilk dördü üniversitemiz merkezi Araştırma laboratuvarında olmadığı için bazı üniversitelerin Araştırma Merkezlerinden destek alınmıştır. Diğer analizler ise Üniversitemiz Merkezi Araştırma Laboratuvarları bünyesinde bulunan cihazlarla gerçekleştirilmiştir.

Sonuç olarak; çalışmada kompartımental Schiff bazı ligantları, kompartımental Schiff bazı bakır kompleksleri (3d orbitali içeren tek çekirdekli) izole edilmiş ve kompartımental Schiff bazı bakır komplekslerinin La(III), Nd(III) ve Gd(III) 4f orbitali içeren komplekslerinin bazı türevlerinin kompleks verme yatkınlıkları literatür verileriyle ve yöntemleriyle kıyaslanmıştır. Sonuçların uyum içinde olduğu görülmektedir. Fakat literatürlerde en sık karşılaşılan durum ise sentez yöntemlerindeki farklılıklardır. Bu çalışmada en yaygın sentez yöntemleri ile planlanan kompleksler teker teker izole edilmeye çalışılmış ve literatür verileri ile mukayese edilmiştir. Özellikle izole edilebilirlik ve ürünlerin verimi gibi durumlar farklılık göstermiştir. Çalışmada yöntem C olarak ifade edilen yöntemin bu tip çok çekirdekli lantanit ve bakır içerikli yapılar için daha uygun olduğu kanısına varılmıştır. Elde edilen 3d-4f komplekslerde oluşan tek kristallerin mikro boyutta olmalarından ve hızlı bir şekilde fiziksel bozunmaya maruz kaldıklarından dolayı X-ışınları ile çalışmalar yapılsa da yeterli bir sonuca ulaşılammıştır.

Bu çalışmanın, bilimsel etkinlik çerçevesinde ülkemizin uluslararası düzeyde tanıtılması adına fayda sağlayacağından şüphe duyulmamaktadır. Çünkü literatürdeki yöntemlere göre tekrar sentezlenen bu tip yapılar için uygun yöntem tespit edilmiş ve çevreci bir yöntem ile sentezlenen bu tip bileşiklerin sağlık, ilaç, nanoteknoloji, kompozit, malzeme, materyal ve korozyon gibi alanlarda çalışanlara yeni bir kapı açacağı şüphe götürmemektedir. Elde edilen pozitif sonuçlara göre sağlık, farmakoloji, lazer teknolojisi, teknoloji ve sanayinin pek çok farklı alanlarında da yeni bir uygulama alanı daha doğmuştur. Nadir geçiş metalleri üzerine yapılan çalışmaların her geçen gün

artmakta olduğu da dikkate alındığında ise daha çok lazer, televizyon ve mobil iletişim araçları içinde uygulamalarının öne çıktıkları görölmektedir.

Özellikle bu tip supramoleküler yapılarda yer alan boşlukların istenilen farklı metaller ile koordinasyonunun sağlanması metal kimyası ve uygulama alanının fazla olmasını gerektirmektedir. Bu şekilde yapısında pek çok metali hapsedme özelliği nedeniyle özellikle sağlık alanında ve metal sektöründe çok aranan bir özellik olması bu alanda da çalışmaların devamının olabileceği anlamına gelmektedir.

Bu çalışmada sentezler oda şartlarında, çözücü, sıcaklık, stokiyometri, reaksiyon süresi kontrol edilerek ligantlar ve tek çekirdekli bakır kompleksleri için tekrarlanabilirlikleri, heterometalik lantanit kompleksleri için ise kompleks verme yatkınlıkları araştırılmıştır. Metal kompleks oluşturma denemeleri için sentezlenen ligantların farklı çözücülerde ve farklı şartlarda metal iyonları ile kombinasyonları yapılabilmektedir. İnert atmosferde, inkibatörde ya da basınç ve sıcaklığın daha titizlikle izlenebileceği özel reaktör kullanılarak bu parametreler değiştirilebilir ve özellikle heterometalik lantanit komplekslerin optimizasyonu sağlanabilir.



6. KAYNAKLAR

- [1] H. Schiff, "Über die aldehyd und amin reaktionen," *Annalen der Chemie*, vol.150, pp. 193-200, 1869.
- [2] P. Pfeiffer, E. Breith, and T. Tsumaki, "Tricyclische ortho kondensierte nebenvolenzringe," *Annalen Der Chemie*, vol. 503, pp. 84–130, 1933.
- [3] P. A. Vigato, V. Peruzzo, and S. Tamburiniand, "Acyclic and cyclic compartmental ligands: Recent results and perspectives," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 256, pp. 953–1114, 2012.
- [4] P. A. Vigato, and S. Tamburini, "Advances in acyclic compartmental ligands and related complexes," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 252, pp. 1871–1995, 2008.
- [5] C. Baleizao, and H. Garcia, "Chiral Salen complexes: An overview to recoverable and reusable homogeneous and heterogeneous catalysts," *Chemical Review*, vol. 106 no. 9, pp. 3987–4043, 2006.
- [6] C. Chan, X. Yang, R. A. Jones, and et al., "{ μ -6,6'-Dimethoxy-2,2'-[butane-1,4-diylbis(nitrilomethylidyne)]diphenolato-1:2 κ O6,O1, O1',O6':O1,N,N',O1'}tris-(nitrato-1 κ 2O,O')copper(II)gadolinium(III)," *Acta Crystallographica*, E66, m576–m577, 2010.
- [7] W.-B. Sun, T. Gao, P.-F. Yan, G.-M. Li and G.-F. Hou, "Acetone[μ -N,N'-bis(3-methoxy-2-oxidobenzylidene)-1,2-propanediamine]trinitratocopper(II) praseodymium(III)," *Acta Crystallographica*, E63, m2192, 2007.
- [8] Y. Sui, J.-H. Zhang, R.-H. Hu and L.-Y. Yin, "{ μ -6,6'-Diethoxy-2,2'-[ethane-1,2-diylbis(nitrilomethylidyne)]diphenolato}trinitratocerium(III)zinc(II)," *Acta Crystallographica*, E63, m2089–m2090, 2007.
- [9] J.-C. Xing, Y.-M. Xu, X.-G. Cui and W.-Z. Li, "{ μ -6,60-Dimethoxy-2,20-[propane-1,3-diylbis(nitrilomethylidyne)]diphenolato}-trinitratocopper(II)lutetium (III)acetone solvate," *Acta Crystallographica*, E65, m443, 2009.
- [10] J. Cheng, X. Ma, Y. Zhang and et al., "Optical chemosensors based on transmetalation of Salen-based Schiff base complexes," *Inorganic Chemistry*, vol. 53, pp. 3210–3219, 2014.
- [11] S. Durmus, B. M. Ates, O. Atakol, and et al., "Synthesis and crystal structure of a homotrinnuclear Ni(II) complex," *Zeitschrift für Kristallographie*, vol. 220, pp. 973–976, 2005.
- [12] S. Durmus, Ü. Ergun, J. C. Jaud, and et. al., "Thermal decomposition of some linear trinuclear Schiff base complexes with acetate bridges," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 862, pp. 337–346, 2006.

- [13] L. Chuanhua, J. Jianhong, L. Xu, and et al., "Synthesis and bioactivity of a novel Bismuthoxide Schiff-base complex derived from Salen-like ligand and Bismuth(III) nitrate," *Chemical Research in Chinese Universities*, vol. 32 no.2, pp. 207–211, 2016.
- [14] T. A. Ivanova, L.V. Mingalieva, I. V. Ovchinnikov, and et. al., "Lability of spin state of Fe(III) complexes with tetradentate Schiff's Bases," *Russian Journal Of General Chemistry*, vol. 86, no. 7, pp. 1170–1176, 2016.
- [15] P. Bhowmik, S. Chatterjee, and S. Chattopadhyay, "Heterometallic inorg.–org. fram. of Sodium–Nickel (Vanen): Cation– μ interaction, trigonal dodecahedral Na^+ and unprecedented heptadentate coordination mode of Vanen2-," *Polyhedron*, vol. 63, pp. 214–221, 2013.
- [16] C. Lia, X. Songa, J.-H. Jiang, and et al., "Synthesis, crystal structure and thermodynamic properties of a new praseodymium Schiff-base complex," *Thermochimica Acta*, vol. 581, pp. 118–122, 2014.
- [17] T. W. G. Solomons, ve C. B. Fryhle, *Organik Kimya*, 7. Baskı, İstanbul, Türkiye: Literatür Yayıncılık, 2002, böl. 16, ss.738-739.
- [18] A. Yardan, "Çok dişli Schiff bazlarının sentezi ve bazı geçiş metalleri ($\text{M}=\text{Ni}^{2+}$, Zn^{2+} , Cd^{2+} ve Cu^{2+}) ile yaptığı koordinasyon bileşiklerinin hazırlanması, yapılarının aydınlatılması ve termal davranışlarının incelenmesi," Doktora Tezi, Kimya Bölümü, Balıkesir Üniversitesi, Balıkesir, Türkiye, 2010.
- [19] M. Çiftçi, "ONNO tipi Schiff bazı metal (Cd, Hg) komplekslerinin sentezlenmesi," Yüksek Lisans Tezi, Kimya bölümü, Bozok Üniversitesi, Yozgat, Türkiye, 2010.
- [20] P. Jeslin Kanaga Inba, B. Annaraj, S. Thalamuthu, and M.A. Neelakantan, "Salen, reduced Salen and n-alkylated Salen type compounds: Spectral characterization, theoretical investigation and biological studies," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 104 pp. 300–309, 2013.
- [21] G. Condorelli, I. Fragalas, S. Giuffrida, and A. Cassol, "Lanthanide compounds with Schiff bases and with Copper(II) Schiff Base complexes as ligand," *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, vol. 412, pp. 251–257, 1975.
- [22] O. V. Kotova, S. V. Eliseeva, A. S. Averjushkin and et al., "Zinc(II) complexes with Schiff bases derived from ethylenediamine and salicylaldehyde: The synthesis and photoluminescent properties," *Russian Chemical Bulletin, International Edition*, vol. 57 no. 9, pp. 1880–1889, 2008.
- [23] A. Başoğlu, S. Parlayan, M. Ocak and et al., "Complexation of metal ions with the novel 2-Hydroxy-1-Naphthaldehyde-derived diamine Schiff base carrying a macrobicyclic moiety with $\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$ mixed donor in acetonitrile-dichloromethane," *Polyhedron*, vol. 28, pp. 1115–1120. 2009.
- [24] L. Wing-Kit, W. Wai-Kwok, J. Guo, and et al., "Synthesis, structures and luminescent properties of new heterobimetallic Zn–4f Schiff base complexes", *Inorganica Chimica Acta*, vol 357, pp. 4510–4521. 2004.
- [25] R. Pis-Diez, G. A. Echeverri, O. E. Piro and et al., "A structural, spectroscopic and theoretical study of an o-vanillin Schiff base derivative involved in enol-imine and keto-amine tautomerism," *New Journal of Chemistry*, vol. 40, pp. 2730, 2016.

- [26] J.-Q. Xie, C.-H. Li, J.-X. Dong and et al., "The standard molar enthalpy of formation of a new Copper(II) Schiff-base complex and its interaction with bovine serum albumin," *Thermochimica Acta*, vol. 598, pp.7–15, 2014.
- [27] N. Galic, Z. Cimerman, and V. Tomisic, "Spectrometric study of tautomeric and protonation equilibria of o-vanillin Schiff base derivatives and their complexes with Cu(II)," *Spectrochimica Acta Part A*, vol. 71, pp. 1274–1280, 2008.
- [28] M. Bayram, "Beş koordinasyonlu Galyum(III) komplekslerinin sentezi ve spektroskopik özelliklerinin incelenmesi," Yüksek Lisans Tezi, Kimya Bölümü, Selçuk Üniversitesi, Konya, Türkiye, 2005.
- [29] O. Atakol, H. Nazir, C. Arici, and et al., "Some new Ni/Zn heterodinuclear complexes: Square-pyramidal Nickel(II) coordination," *Inorganica Chimica Acta*, vol. 342, pp. 295–300, 2003.
- [30] M. Aksu, S. Durmuş, M. Sari and et al., "Investigation on the thermal decomposition some heterodinuclear $\text{Ni}^{\text{II}}\text{--M}^{\text{II}}$ complexes prepared from ONNO type reduced Schiff base compounds ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Zn}^{\text{II}}, \text{Cd}^{\text{II}}$)," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 90, pp. 541–547, 2007.
- [31] M. Sari, S. Durmuş, O. Atakol, and et al., "Bis($\mu\text{-N,N'}$ -bis(salicylidene)-1,3-propanediamine-copper(II))diiodolead(II)," *Acta Crystallographica Section E*, vol. E57, pp. m201–m203, 2001.
- [32] N. Şenyüz, "Yeni Schiff baz ligantları ve bunların bazı metal komplekslerinin sentezlenerek yapılarının aydınlatılması," Yüksek Lisans Tezi, Kimya Bölümü, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, İzmir, Türkiye, 2008.
- [33] A. K. Jami, V. Baskar, and E. Carolina Sañudo, "New structural form of a tetranuclear lanthanide hydroxo cluster: Dy-4 analogue display slow magnetic relaxation," *Inorganic Chemistry*, vol. 52, pp. 2432–2438, 2013.
- [34] B. Cristóvão, and B. Mirosław, "Asymmetry in propeller-like trinuclear diphenoxo-bridged $\text{Cu}^{\text{II}}\text{--Ln}^{\text{III}}\text{--Cu}^{\text{II}}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) Schiff base complexes—synthesis, structure and magnetic properties," *Journal of Coordination Chemistry*, vol. 68 no.9, pp. 1602–1615, 2015.
- [35] D.-D. Ding, T. Gao, O. Sun, and et al., "Heteropolynuclear Schiff-base complexes Cu--Ln--Fe ($\text{Ln} = \text{Sm} \& \text{Pr}$) with magnetic property," *Inorganic Chemistry Communications*, vol. 51, pp. 21–25, 2015.
- [36] K. Ghosh, S. Roy, A. Ghosh, and et al., "Three mononuclear octahedral Cobalt(III) complexes with salicylalimine Schiff bases: Synthesis, characterization, phenoxazinone synthase mimicking activity and DFT study on supramolecular interactions," *Polyhedron*, vol. 112, pp. 6–17, 2016.
- [37] B. Cristóvão, J. Kłak, R. Pełka, and et al., "Heterometallic trinuclear 3d–4f–3d compounds based on a hexadentate Schiff base ligand," *Polyhedron*, vol. 68, pp. 180–190, 2014.
- [38] D. Olea-Román, N. Bélanger-Desmarais, M. Flores-Álamo, and et al., "Spectroscopic studies of lanthanide complexes of varying nuclearity based on a compartmentalised ligand," *Dalton Transactions*, vol. 44, pp. 17175–17188, 2015.

- [39] W.-K. Wong, X. Yang, R. A. Jones and et al., "Multinuclear luminescent Schiff-base Zn-Nd sandwich complexes," *Inorganic Chemistry*, vol. 45, pp. 4340–4345, 2006.
- [40] J.-P. Costes, B. Donnadieu, R. Gheorghe, and et al., "Di- or trinuclear 3d–4f Schiff base complexes: The role of anion," *European Journal of Inorganic Chemistry*, pp. 5235–5244. 2008.
- [41] A. Bencini, C. Benelli, A. Caneschi, and et al., "Crystal and molecular structure of magnetic coupling in two complexes Gadolinium(III) and Copper(II)," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 107, pp. 8128–8136, 1985.
- [42] I. Ramade, O. Kahn, Y. Jeannin, and F. Robert, "Design and magnetic properties of a magnetically isolated Gd^{III} - Cu^{II} pair. Crsytal structure of $[Gd(hfa)_3Cu(Salen)]$, $[Y(hfa)_3Cu(Salen)]$, $[Gd(hfa)_3Cu(Salen)(Meim)]$, and $[La(hfa)_3H_2O CuSalen]$ [hfa= hexafloro acetylacetonato, Salen= N,N'-ethylenbis(salicylideneaminato), Meim= 1-Methyl imidazole]," *Inorganic Chemistry*, vol. 36, pp. 930–936, 1997.
- [43] S. Hazra, R. Koner, and M. Nayak, and et al., "Role of water and solvent in the formation of three mononuclear Copper(II) crystals: A new type of hydrate isomerism in coordination chemistry," *European Journal of Inorganic Chemistry*, pp. 4887–4894, 2009.
- [44] Q. Zhang, B. Zhu, L. F. Lindoy, and G. Wei, "Dinuclear Nickel(II) complex of a N_2O_3 -donor Schiff base derived from acetylacetone and 1,3-diamino-2-hydroxypropane," *Inorganic Chemistry Communications*, vol. 11, no. 6, pp. 678–680, 2008.
- [45] J. R. Frisch, V. V. Vu, M. Martinho, and et al., "Characterization of two distinct adducts in the reaction of a nonheme diiron(II) complex with O_2 ," *Inorganic Chemistry*, vol. 48, pp. 8325–8336, 2009.
- [46] A. Kotschy, and G. Timári, *Heterocycles from Transition Metal Catalysis: Formation and Functionalization*, Budapest, Hungary, Dordrecht. The Netherlands: Springer Verlag, 2005.
- [47] C. R. Jacob, S. P. Varkey and P. Ratnasamy, "Selective oxidation over Copper and Manganese Salens encapsulated in zeolites," *Microporous and Mesoporous Materials, Elsevier.*, vol. 22, pp. 465–474, 1998.
- [48] C. T. Kae, "Oxidative coupling of *ortho*-aminophenol over mesoporous silica containing Copper(II) diethylamino-substituted Salen complex," M.S. thesis, Department of Chemistry, Faculty of Science University Teknologi, Johor, Malaysia, 2010.
- [49] D. T. Richens, "Ligand substitution reactions at inorganic centers," *Chemical Reviews.*, vol. 105, pp. 1961, 2005.
- [50] H. Korpi, "Copper di-imine complexes: Structures and catalytic activity in the oxidation of alcohols by dioxygen," M.S. thesis, Department of Chemistry, University of Helsinki, Helsinki, Finland, 2005.
- [51] J. M. D. Walsh, "Novel Schiff-base and benzamide N,O-donor ligands for development as fluorionophores and selective metal ion binders," Ph.D. dissertation, Department of Chemistry, Faculty of Science and Engineering,

- National University of Ireland, Maynooth, Co. Kildare, Irlanda, 2010.
- [52] K. Liu, W. Shia, and P. Chenga, "Toward heterometallic single-molecule magnets: Synthetic strategy, structures and properties of 3d-4f discrete complexes," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 289-290 pp.74–122, 2015.
- [53] G. Sisay, "Synthesis and characterization of some transition metal complexes with O,N,O and O,O donor ligands," M.S. thesis, Department of Chemistry, Addis Ababa University, Ethiopia, 2011.
- [54] A. Y. Robin, and K. M. Fromm, "Coordination polymer networks with O- and N-donors: What they are, why and how they are made," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 250, pp. 2127–2157, 2006.
- [55] M. Andruh, J.-P. Costes, C. Diaz and S. Gao, "3d-4f combined chemistry: Synthetic strategies and magnetic properties," *Inorganic Chemistry*, vol. 48, pp. 3342–3359, 2009.
- [56] http://shodhganga.inflibnet.ac.in/bitstream/10603/8812/6/06_chapter%201.pdf, Haziran 2017.
- [57] S. Durmuş, "Heteronükleer geçiş metalleri komplekslerinin hazırlanması ve yapılarının incelenmesi," Doktora Tezi, Kimya Bölümü, Ankara Üniversitesi, Ankara, Türkiye, 2001.
- [58] S. Biswas, and A. Ghosh, "Structural variations in polynuclear Copper(II) complexes based on salicylaldimine type ligands along with dicyanamido co-ligand," *Polyhedron*, vol. 39, pp. 31–37, 2012.
- [59] A. Waheed, "Synthesis, and characterization of 3d-4f heteronuclear Schiff base complexes," Ph.D. dissertation, Department of Chemistry, The University of Texas, Austin, ABD, 2005.
- [60] R. Chen, T. Gao, W.-B. Sun, and et al., "Salen homonuclear and heteronuclear Lanthanide(III) complexes with near-infrared (NIR) luminescence," *Inorganic Chemistry Communications*, vol. 56, pp. 79–82, 2015.
- [61] F. Liu, F. Yang, H. Chen, Q. Chenand, and et al., "Salen type homo-multinuclear Yb₃ and Yb₄ complexes and their NIR luminescence," *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, vol. 24 pp. 259-266, 2014.
- [62] X. Yang, C. Chan, D. Lam, and et al., "Anion-dependent construction of two hexanuclear 3d–4f complexes with a flexible Schiff base ligand," *Dalton Transactions*, vol. 41, pp. 11449, 2012.
- [63] H. Khanmohammadia, M. Salehifarda and M. H. Abnosib, "Synthesis, characterization, biological and thermal studies of Cu(II) complexes of Salen and tetrahydrosalen ligands," *Journal of the Iranian Chemical Society*, vol. 6, no. 2, pp. 300–309, 2009.
- [64] S. Thakurta, J. Chakraborty, G. Rosair, and et al., "The interplay of O–H...O hydrogen bonding in the generation of three new supramolecular complexes of Cu^{II}, Ni^{II} and Co^{III}: Syntheses, characterization and structural aspects," *Inorganica Chimica Acta*, vol. 362 pp. 2828–2836, 2009.

- [65] C. Marzano, M. Pellei, F. Tisato and C. Santini, "Copper complexes as anticancer agents," *Anti-Cancer Agents in Medicinal Chemistry*, vol. 9, pp. 185–211, 2009.
- [66] F. A. Mautner, R. C. Fischer, M. Spell and et al., "Metal(II) Complexes of compartmental polynuclear Schiff bases containing phenolate and alkoxy groups," *Crystals*, vol. 6, pp. 91, 2016.
- [67] A. M. Golyakov, L. P. Ardasheva, and A. N. Borisov, "Photovoltaic properties of polymeric Cu(II) complexes with N₂O₂-Type aromatic azomethines," *Russian Journal of Applied Chemistry*, vol. 86, No. 7, pp. 1094–1098, 2013.
- [68] B. Cristóvão, "Spectral, thermal and magnetic properties of Cu(II) and Ni(II) complexes with Schiff base ligands," *Journal of Serbian Chemical Society* vol. 76 no. 12, pp. 1639–1648, 2011.
- [69] C. Mui, "Photophysics of Schiff base complexes," M.S. thesis, Department of Chemistry, Hong Kong Baptist University, Kowloon Tong, Hong Kong, 2006.
- [70] R. Robson, "Complexes of binucleating ligands," *Australian Journal of Chemistry*, vol. 23, pp. 2217–2224, 1970.
- [71] M. Andruh, "Compartmental Schiff-base ligands-a rich library of tectons in designing magnetic and luminescent materials," *Chemical Communications*, vol. 47, pp. 3025–3042, 2011.
- [72] J.-P. Costes, F. Dahan, A. Dupuis, and J.-P. Laurent, "A genuine example of a discrete bimetallic (Cu, Gd) complex: Structural determination and magnetic properties," *Inorganic Chemistry*, vol. 35, pp. 2400. 1996.
- [73] R. Kurtaran, "Azit anyonu yardımı ile çok çekirdekli koordinasyon bileşiklerinin hazırlanması ve analitik amaçla kullanılabilirliklerinin araştırılması," Doktora Tezi, Kimya Bölümü, Ankara Üniversitesi, Ankara, Türkiye, 2002.
- [74] S. A. Musavi, M. Montazerzohori, A. Masoudiasl, and et al., "Crystal structure, DNA interaction and thermal analysis data of two new antimicrobial active binuclear Cadmium and Mercury complexes," *Journal of Molecular Structure*, vol. 1145, pp. 65–75, 2017.
- [75] K. Zhao, D. Li, W. Xu, and et al., "Targeted hydroxyethyl starch prodrug for inhibiting the growth and metastasis of prostate cancer," *Biomaterials*, vol. 116, pp. 82–94, 2017.
- [76] M. Amina, M. Tariq, MR. Elsegood, and GW. Weaver, "Synthesis and characterization of new Schiff base transition metal complexes derived from drug together with biological potential study," *Journal of Nuclear Medicine & Radiation Therapy*, vol. 7, pp. 6, 2016.
- [77] A. A. Warra, "Transition metal complexes and their application in drugs and cosmetics—A Review," *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, vol. 3, no. 4 pp. 951–958, 2011.
- [78] I. Iakovidis, I. Delimaris, and S. M. Piperakis, "Copper and Its complexes in medicine: A biochemical approach," *SAGE-Hindawi Access to Research Molecular Biology International*, vol. 2011, Article ID 594529, pp.13.

- [79] E. Hejchman, B. Sowirka, M. Tomczyk, and D. Maciejewska, "Copper(II) Complexes of Schiff base ligands as promising anticancer agents," *PeerJ Preprints*, 2016.
- [80] M. Özdiğer, "Tiyo Schiff bazlarında yapısal dönüşümler, metal kompleks verme yatkınlıkları, yapılarının aydınlatılması ve biyolojik aktivitelerinin incelenmesi," Yüksek Lisans Tezi, Kimya Bölümü, Düzce, Türkiye, 2014.
- [81] N. K. Chaudhary and P. Mishra, "Metal complexes of a novel Schiff Base based on penicillin: Characterization, molecular modeling, and antibacterial activity study," *Bioinorganic Chemistry and Applications*, vol. 2017, pp. 13, 2017.
- [82] S. Shukla, "Synthesis and anti-bacterial application of Copper(II) salicylaldehyde Schiff base complex," *Austin Journal of Analytical and Pharmaceutical Chemistry*, vol. 3, no. 4, 2016.
- [83] S. Aryanejad, G. Bagherzade and A. Farrokhi, "A nanoscale Cu-metal organic framework with Schiff base ligand: Synthesis, characterization and investigation catalytic activity in the oxidation of alcohols," *Inorganic Chemistry Communications*, 2017.
- [84] X. Yanga, R. A. Jonesb and S. Huang, "Luminescent 4f and d-4f polynuclear complexes and coordination polymers with flexible Salen-type ligands," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 273–274, pp. 63–75, 2014.
- [85] K. H. Reddy, P. S. Reddy, and P. R. Babu, "Nuclease activity of mixed ligand complexes of Copper(II) with heteroaromatic derivatives and picoline," *Transition Metal Chemistry*, vol. 25, no. 5, pp. 505–510, 2000.
- [86] D. M. C. Maria, R. Silva, J. M. Gonçalves, and et al., "Molecular thermochemical study of Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes with *N,N'*-bis(salicylaldehyde)ethylenediamine," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 224, pp.207–212, 2004.
- [87] X. S. Zhao, X. Y. Bao, W. Guo, and F. Y. Lee, "Immobilizing catalysts on porous materials," *Materialstoday*, vol. 9, no. 3, pp. 32–39, 2006.
- [88] K. C. Gupta, A. K. Sutara, and C. Lin, "Polymer-supported Schiff base complexes in oxidation reactions," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 253 pp. 1926–1946, 2009.
- [89] A. J. Abdulghani, and A. N. Khaleel, "Preparation and characterization of di-, tri-, and tetranuclear Schiff base complexes derived from diamines and 3,4-dihydroxybenzaldehyde," *Hindawi Publishing Corporation Bioinorganic Chemistry and Applications*, vol. 2013 Article ID 219356, pp. 14, 2013.
- [90] T. Horváth, J. Kaizer, and G. Speier, "Functional phenoxazinone synthase models: Kinetic studies on the Copper-catalyzed oxygenation of 2- aminophenol," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 215, pp. 9–15, 2004.
- [91] I. A. Koval, P. Gamez, and J. Reedijk, "Mimicking Nature: Bio-inspired Models of Copper Proteins," *Tomorrow's Chemistry Today: Concepts in Nanoscience, Organic Materials and Environmental Chemistry*, pp. 101–127, 2008.
- [92] P. Thyssen, K. Binnemans, K. A. Gschneidner, J.-C. G. Bünzli, and V. K. Pecharsky, Eds., *In Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*,

- Elsevier Science B.V., Amsterdam, Netherland: 2011, ch. 248, pp. 1–94.
- [93] A. Charles, “The study of lanthanides for organometallic and separations chemistry,” Ph.D. dissertation, Department of Chemistry, The University of Toledo Behrle, United States, 2012.
- [94] T. Moeller, *The Chemistry of the Lanthanides*, New York, USA: Reinhold Publishing Corporation, 1963.
- [95] N. Kaltsoyannis and P. Scott, *The f-Elements*, London, England: Oxford University Press, 1999.
- [96] J.-C. G. Bünzli, “Lanthanide coordination chemistry: From old concepts to coordination polymers,” *Journal of Coordination Chemistry*, vol. 67, pp. 3706–3733, 2014.
- [97] T. Arslan, “Schiff bazları ve Schiff bazlarının Lantanit kompleksler üzerinde deneysel ve teorik çalışmalar,” Doktora Tezi, Kimya Bölümü, Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir, Türkiye, 2005.
- [98] J.-C. G. Bünzli, *In Lanthanides, Kirk-Othmer Encyclopedia Of Chemical Technology*, Wiley Online Library, 2013, pp. 1–43.
- [99] S. Cotton, *Lanthanide and Actinide Chemistry*, West Sussex, England: John Wiley & Sons, Ltd, 2006, pp. 2–3.
- [100] Y. T. Jiang, “The Synthesis, structure and magnetic properties of o-vanillin-derived Schiff base polynuclear lanthanide single-molecule magnets,” M.S. thesis, Department of Chemistry, University of Ottawa, Ottawa, Canada, 2015.
- [101] E. S. Andreiadis, “Luminescent lanthanide architectures for applications in optoelectronics,” Ph.D. dissertation, Chemical Sciences, Université de Joseph-Fourier, Grenoble, France, 2009.
- [102] N. C. Martinez-Gomez, H. N. Vu, and E. Skovran, “Lanthanide chemistry: From coordination in chemical complexes shaping our technology to coordination in enzymes shaping bacterial metabolism,” *Inorganic Chemistry*, vol. 55 no. 20, pp. 10083–10089, 2016.
- [103] G. Wilkinson, R. D. Gillard, and J. A. McCleverty, *Comprehensive Coordination Chemistry*, Eds., Oxford, England: Pergamon Press, 1987.
- [104] X. Zhang, and J. Jiang, *In Rare Earth Coordination Chemistry, Fundamentals and Applications*, C. Huang (Ed), John Wiley & Sons, Asia, Singapore, 2010, pp. 137–192.
- [105] D. M. Hoatson, S. Jaireth, and Y. Miezitis, *The Major Rare-Earth-Element Deposits Of Australia: Geological Setting, Exploration, and Resources*, Geoscience Australia, Commonwealth of Australia: 2011, pp. 204.
- [106] A. Bencini, C. Benelli, A. Caneschi, and et al., “Crystal and molecular structure and magnetic properties of a trinuclear complex containing exchange-coupled GdCu₂ species,” *Inorganic Chemistry*, pp. 572–575, 1986.
- [107] C. Benelli, A. Caneschi, D. Gatteschi and et al., “Synthesis, crystal structure and magnetic properties of tetranuclear complexes containing exchange-coupled Ln₂Cu₂,” *Inorganic Chemistry*, vol. 29, no. 9, pp 1750–1755, 1990.

- [108] G. Yavuz, "Syntheses of Schiff base complexes formed by first series transition metals and lanthanides and investigation of their magnetic properties," M.S. thesis, Chemistry Department, Ege University, Izmir, Turkey, 2006.
- [109] F. A. Cotton, and G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 6th ed., New York, USA: Wiley, 1999, pp. 1114–1115.
- [110] A. J. Ragavan, "Linear free energy relationship applied to trivalent cations with Lanthanum and actinium oxide and hydroxide structure," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 358, no. 1, pp. 47–51, 2006.
- [111] R. Sessoli, H. L. Tsai, A. R. Schake and et al., "High-spin molecules: $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CR})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 115, pp. 1804, 1993.
- [112] R. Clérac, M. Yamashita, and C. Coulon, "Evidence for single-chain magnet behavior in a $\text{Mn}^{\text{III}}\text{--Ni}^{\text{II}}$ chain designed with high spin magnetic units: A route to high temperature metastable magnets," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 124, pp. 12837, 2002.
- [113] E. Ruiz, J. Cirera, J. Cano, and et al., "Can large magnetic anisotropy and high spin really coexist," *Chemical Communications*, vol. 44, pp. 52-54, 2008.
- [114] A. Figuerola, C. Diaz, J. Ribas, and et al., "Magnetism of cyano-bridged hetero-one-dimensional $\text{Ln}^{3+}\text{--M}^{3+}$ complexes ($\text{Ln}^{3+} = \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Yb}$; $\text{M}^{3+} = \text{FeLS}, \text{Co}$)," *Inorganic Chemistry*, vol. 42, pp. 5274–5281, 2003.
- [115] M. Dolai, M. Ali, J. Titiš, and R. Boča, "Cu(II)–Dy(III) and Co(III)–Dy(III) based single molecule magnets with multiple slow magnetic relaxation processes in the Cu(II)–Dy(III) complex," *Dalton Transactions*, vol. 44, pp. 13242, 2015.
- [116] B. Cristóvão, J. Kłak and B. Mirosław, "Synthesis and characterization of $\text{Cu}^{\text{II}}\text{--Ln}^{\text{III}}$ ($\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Tm}, \text{Yb}$ or Lu) complexes with N_2O_4 -donor Schiff base ligand," *Journal of Coordination Chemistry*, vol. 67 no.16, pp. 2728-2746, 2014.
- [117] R. Koner, HH. Lin, HH. Wei, and S. Mohanta, "Syntheses, structures, and magnetic properties of diphenoxo-bridged $\text{M}(\text{II})\text{Ln}(\text{III})$ complexes derived from N,N' -Ethylenebis(3-ethoxysalicylaldimine) ($\text{M} = \text{Cu}$ or Ni ; $\text{Ln} = \text{Ce--Yb}$): Observation of surprisingly strong exchange interactions," *Inorganic Chemistry*, vol. 44, pp. 3524, 2005.
- [118] T. Kajiwar, K. Takahashi, T. Hiraizumi and et al., "Coordination enhancement of single-molecule magnet behavior of $\text{Tb}(\text{III})\text{--Cu}(\text{II})$ dinuclear systems," *Polyhedron*, vol. 28, 1860, 2009.
- [119] A. N. Georgopoulou, C. G. Efthymiou, C. G. Efthymiou and et al., "Triangular $\text{Ni}_2^{\text{II}}\text{Ln}^{\text{III}}$ and $\text{Ni}_2^{\text{II}}\text{Y}^{\text{III}}$ complexes derived from di-2-pyridyl ketone: Synthesis, structures and magnetic properties," *Polyhedron*, vol. 30, pp.2978, 2011.
- [120] J.-P. Costes, L. Vendier and W. Wernsdorfer, "Structural and magnetic studies of original tetranuclear $\text{Co}^{\text{II}}\text{--Ln}^{\text{III}}$ complexes ($\text{Ln}^{\text{III}} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Y}$)," *Dalton Transactions*, vol. 40, pp. 1700, 2011.
- [121] M. Towatari, K. Nishi, T. Fujinami, and et al., "Syntheses, structures, and magnetic properties of acetato- and diphenolato-bridged 3d–4f binuclear complexes $[\text{M}(\text{3-MeOsalt})_x(\text{MeOH})_x(\text{ac})\text{Ln}(\text{hfac})_2]$ ($\text{M} = \text{Zn}^{\text{II}}, \text{Cu}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Co}^{\text{II}}$; $\text{Ln} =$

- La^{III}, Gd^{III}, Tb^{III}, Dy^{III}; 3-MeOsalt_n = *N,N'*-Bis(3-methoxy-2-oxybenzylidene)-1,3-propan ediaminato; ac= acetato; hfac = Hexafluoroacetylacetonato; x= 0 or 1),” *Inorganic Chemistry*, vol. 52, pp. 6160–6178, 2013.
- [122] L. Xu, Q. Zhang, G. Hou, G. Houand, and et al., “Syntheses, structures, and magnetic properties of Salen type Cu–Gd dimer and hexamer complexes with strong ferromagnetic interactions,” *Polyhedron*, vol. 52, pp. 91, 2013.
- [123] V. Chandrasekhar, B. M. Pandian, R. Boomishankar, and et al., “Synthesis, structure and magnetic properties of linear heterobimetallic trinuclear Mn₂Ln (Ln= Eu, Gd, Dy) complexes,” *Dalton Transactions*, vol. 37, pp. 5143, 2008.
- [124] V. Chandrasekhar, B. M. Pandian, R. Boomishankar, and et al., “Trinuclear heterobimetallic Ni₂Ln complexes [L₂Ni₂Ln][ClO₄] (Ln= La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, and Er; LH₃= (S)P[N(Me)N= CH–C₆H₃-2-OH-3-OMe]₃): From simple paramagnetic complexes to single-molecule magnet behavior,” *Inorganic Chemistry*, vol. 47, pp. 4918, 2008.
- [125] V. Chandrasekhar, B. M. Pandian, J. J. Vittal, and et al., “Synthesis, structure, and magnetism of heterobimetallic trinuclear complexes {[L₂Co₂Ln][X]} [Ln= Eu, X= Cl; Ln= Tb, Dy, Ho, X= NO₃; LH₃= (S)P[N(Me)N= CH–C₆H₃-2-OH-3-OMe]₃]: A 3d–4f family of single-molecule magnets,” *Inorganic Chemistry*, vol. 48, pp. 1148, 2009.
- [126] V. Chandrasekhar, B. M. Pandian, R. Azhakar, and et al., “Linear trinuclear mixed-metal Co^{II}–Gd^{III}–Co^{II} single-molecule magnet: [L₂Co₂Gd][NO₃].2CHCl₃ (LH₃= (S)P[N (Me)NCH–C₆H₃-2-OH-3-OMe]₃),” *Inorganic Chemistry*, vol. 46, pp. 5140, 2007.
- [127] T. Yamaguchi, J.-P. Costes, Y. Kisima, and et al., “Face-sharing heterotrinuclear M^{II}–Ln^{III}–M^{II} (M = Mn, Fe, Co, Zn; Ln= La, Gd, Tb, Dy) Complexes: Synthesis, structures, and magnetic properties,” *Inorganic Chemistry*, vol. 49, pp. 9125, 2010.
- [128] C.-M. Liu, D.-Q. Zhang, X. Hao, and D.-B. Zhu, “Trinuclear [Co^{III}₂–Ln^{III}] (Ln= Tb, Dy) single-ion magnets with mixed 6-chloro-2-hydroxypyridine and Schiff base ligands,” *Chemistry–An Asian Journal*, vol. 9, pp. 1847, 2014.
- [129] B. Cristóvão and B. Miroslaw, “Propeller-like heterotrinuclear Cu^{II}–Ln^{III}–Cu^{II} compounds–physicochemical properties,” *Inorganica Chimica Acta*, vol. 401, pp. 50–57, 2013.
- [130] N. F. Chilton, S. K. Langley, B. Moubaraki, and et al., “Synthesis, structural and magnetic studies of an isostructural family of mixed 3d/4f tetranuclear ‘star’ clusters,” *Chemical Communications*, vol. 46, pp. 7787, 2010.
- [131] C. G. Efthymiou, T. C. Stamatatos, C. Papatriantafyllopoulou, and et al., “Nickel/Lanthanide single-molecule magnets: {Ni₃Ln} “Stars” with a ligand derived from the metal-promoted reduction of di-2-pyridyl ketone under solvothermal conditions,” *Inorganic Chemistry*, vol. 49, pp. 9737, 2010.
- [132] H. L. C. Feltham, R. Clérac, A. K. Powell, and S. Brooker, “A tetranuclear, macrocyclic 3d–4f complex showing single-molecule magnet behavior,” *Inorganic Chemistry*, vol. 50, pp. 4232, 2011.

- [133] H. L. C. Feltham, R. Clérac, L. Ungur, L. F. Chibotaru, and et al., "By Design: A macrocyclic 3d–4f single-molecule magnet with quantifiable zero-field slow relaxation of magnetization," *Inorganic Chemistry*, vol. 52 , 3236, 2013.
- [134] H. L. C. Feltham, Y. Lan, F. Klęwer, and et al., "A non-sandwiched macrocyclic monolanthanide single-molecule magnet: The key role of axiality," *Chemistry-A European Journal*, vol. 17, pp. 4362, 2011.
- [135] H. L. C. Feltham, R. Clérac, L. Ungur and et al., "Synthesis and magnetic properties of a new family of macrocyclic $M^{II}_3Ln^{III}$ complexes: Insights into the effect of subtle chemical modification on single-molecule magnet behavior," *Inorganic Chemistry*, vol. 51 pp. 10603, 2012.
- [136] K. C. Mondal, A. Sundt, Y. Lan, and et al., "Coexistence of distinct single-ion and exchange-based mechanisms for blocking of magnetization in a $Co^{II}_2Dy^{III}_2$ single-molecule magnet," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 51, pp. 7550, 2012.
- [137] Z.-S. Meng, F.-S. Guo, J.-L. Liu, and M.-L. Tong, "Heterometallic cubane-like $\{M_2Ln_2\}$ ($M= Ni, Zn$; $Ln= Gd, Dy$) and $\{Ni_2Y_2\}$ aggregates. Synthesis, structures and magnetic properties," *Dalton Transactions*, vol. 41, pp. 2320, 2012.
- [138] S. M. T. Abtab, M. Maity, K. Bhattacharya, and et al., "Syntheses, structures, and magnetic properties of a family of tetranuclear hydroxido-bridged $Ni^{II}_2Ln^{III}_2$ ($Ln= La, Gd, Tb, \text{ and } Dy$) complexes: Display of slow magnetic relaxation by the Zinc(II)-Dysprosium(III) analogue," *Inorganic Chemistry*, vol. 51, pp. 10211, 2012.
- [139] J.-P. Costes, S. Shova, and W. Wernsdorfer, "Tetranuclear $[Cu-Ln]_2$ single molecule magnets: Synthesis, structural and magnetic studies," *Dalton Transactions*, vol. 37, pp. 1843, 2008.
- [140] J.-P. Costes, M. Auchel, F. Dahan, and et al., "Synthesis, structures, and magnetic properties of tetranuclear $Cu^{II}-Ln^{III}$ Complexes," *Inorganic Chemistry*, vol. 45, pp. 1924, 2006.
- [141] S. Osa, T. Kido, N. Matsumoto, N. Re, A. Pochaba, and J. Mrozinski, "A tetranuclear 3d–4f single molecule magnet: $[Cu^{II}LTb^{III}(hfac)_2]_2$," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 126, pp. 420, 2004.
- [142] K. Fujiwara, A. Okazawa, N. Kojima, and et al., "Oximate-bridged light-lanthanide Ln_4Cu complexes showing ferromagnetic $Ln-Cu$ exchange coupling," *Chemical Physics Letters*, vol. 530, pp. 49, 2012.
- [143] M. N. Akhtar, Y.-Z. Zheng, Y. Lan, and et al., "Family of heterometallic semicircular $Mn^{III}_2Ln^{III}_3$ strands," *Inorganic Chemistry*, vol. 48, pp. 3502, 2009.
- [144] M. N. Akhtar, V. Mereacre, G. Novitchi and et al., "Probing lanthanide anisotropy in Fe–Ln aggregates by using magnetic susceptibility measurements and ^{57}Fe mössbauer spectroscopy," *Chemistry - A European Journal*, vol. 15, pp. 7278, 2009.
- [145] Q.-W. Xie, A.-L. Cui, J. Tao, and et al., "Syntheses, structure, and magnetic properties of hexanuclear $Mn^{III}_2M^{III}_4$ ($M= Y, Gd, Tb, Dy$) complexes," *Dalton Transactions*, vol. 41, pp. 10589, 2012.

- [146] J. Liu, C. Ma, H. Chen, and et al., "Syntheses, structures and magnetic properties of a family of heterometallic $[\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Ln}^{\text{III}}_2]$ clusters," *Dalton Transactions*, vol. 42, pp. 2423, 2013.
- [147] T. Shiga, N. Hoshino, M. Nakano, and et al., "Syntheses, structures, and magnetic properties of Manganese–Lanthanide hexanuclear complexes," *Inorganica Chimica Acta*, vol. 361, pp. 4113, 2008.
- [148] H. Ke, L. Zhao, Y. Guo, and et al., "Heterobimetallic hexanuclear $[\text{Mn}^{\text{III}}_4\text{Ln}^{\text{III}}_2]$ clusters: A rare $\text{Mn}^{\text{III}}_4\text{Nd}^{\text{III}}_2$ example exhibiting slow relaxation of magnetization," *Dalton Transactions*, vol. 41, pp. 2314, 2012.
- [149] L. Zhao, J. Wu, H. Ke, and et al., "Family of defect-dicubane Ni_4Ln_2 (Ln= Gd, Tb, Dy, Ho) and Ni_4Y_2 complexes: Rare Tb(III) and Ho(III) examples showing SMM Behavior," *Inorganic Chemistry*, vol. 53, pp. 3519, 2014.
- [150] T. Peristeraki, M. Samios, M. Samios, and et al., "Artificial amino acids in Nickel(II) and Nickel(II)/Lanthanide(III) Chemistry," *Inorganic Chemistry*, vol. 50, pp. 5175, 2011.
- [151] A. Baniodeh, I. J. Hewitt, V. Mereacre, and et al., "Heterometallic 20-membered $\{\text{Fe}_{16}\text{Ln}_4\}$ (Ln= Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho) metallo-ring aggregates," *Dalton Transactions*, vol. 40, pp. 4080, 2011.
- [152] G. J. Sopasis, M. Orfanoudaki, P. Zampas, and et al., "2-aminoisobutyric acid in Co(II) and Co(II)/Ln(III) chemistry: Homometallic and Heterometallic Clusters," *Inorganic Chemistry*, vol. 51, pp. 1170, 2012.
- [153] M. Li, A. M. Ako, Y. Lan, and et al., "New heterometallic $[\text{Mn}^{\text{III}}_4\text{Ln}^{\text{III}}_4]$ wheels incorporating formate ligands," *Dalton Transactions*, vol. 39, pp. 3375, 2010.
- [154] M. Li, Y. Lan, A. M. Ako, and et al., "A family of 3d-4f Octa-Nuclear $[\text{Mn}^{\text{III}}_4\text{Ln}^{\text{III}}_4]$ wheels (Ln= Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, and Y): Synthesis, structure, and magnetism," *Inorganic Chemistry*, vol. 49, pp. 11587, 2010.
- [155] A. Khan, Y. Lan, G. E. Kostakis, and et al., "Using the flexible ligand bis(2-hydroxyethyl)amino–tris (hydroxymethyl)methane ("bis–tris") to access a family of 3d–4f $\text{Mn}^{\text{III}}_4\text{Ln}_4$ complexes," *Dalton Transactions*, vol. 41, pp. 8333, 2012.
- [156] V. Mereacre, A. M. Ako, R. Clérac, and et al., "Heterometallic $[\text{Mn}_5\text{-Ln}_4]$ single-molecule magnets with high anisotropy barriers," *Chemistry-A European Journal*, vol. 14, pp. 3577, 2008.
- [157] G. Abbas, Y. Lan, V. Mereacre, and et al., "Magnetic and ^{57}Fe Mössbauer study of the single molecule magnet behavior of a Dy_3Fe_7 coordination cluster," *Inorganic Chemistry*, vol. 48, pp. 9345, 2009.
- [158] T. Shiga, T. Onuki, T. Matsumoto, and et al., "Undecanuclear mixed-valence 3d–4f bimetallic clusters," *Chemical Communications*, vol. 45, pp. 3568, 2009.
- [159] L.-F. Zou, L. Zhao, Y.-N. Guo, and et al., "A dodecanuclear heterometallic Dysprosium-Cobalt wheel exhibiting single-molecule magnet behaviour," *Chemical Communications*, vol. 47, pp. 8659, 2011.
- [160] T.C. Stamatatos, S.J. Teat, W. Wernsdorfer and et al., "Enhancing the quantum properties of Manganese–Lanthanide single-molecule magnets: Observation of

- quantum tunneling steps in the hysteresis loops of a $\{\text{Mn}_{12}\text{Gd}\}$ Cluster,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 48, pp. 521, 2009.
- [161] A. Mishra, W. Wernsdorfer, K.A. Abboud, and G. Christou, “Initial observation of magnetization hysteresis and quantum tunneling in mixed Manganese–Lanthanide single-molecule magnets,” *Journal of the American Chemical Society*, vol.126, pp. 15648, 2004.
- [162] C. Papatriantafyllopoulou, W. Wernsdorfer, K.A. Abboud, and G. Christou, “ Mn_{21}Dy cluster with a record magnetization reversal barrier for a mixed 3d/4f single-molecule magnet,” *Inorganic Chemistry*, vol. 50 pp. 421, 2011.
- [163] Y.-F. Zeng, G.-C. Xu, X. Hu, Z. Chen, and et al., “Single-molecule-magnet behavior in a $\text{Fe}_{12}\text{Sm}_4$ cluster,” *Inorganic Chemistry*, vol. 49, pp. 9734, 2010.
- [164] J.-L. Liu, F.-S. Guo, Z.-S. Meng, and et al., “Exploration and practice on process assessment in computer course,” *Chemical Science*, vol. 2, pp. 1268, 2011.
- [165] J.-L. Liu, W.-Q. Lin, Y.-C. Chen, and et al., “Symmetry-related $[\text{Ln}^{\text{III}}_6\text{Mn}^{\text{III}}_{12}]$ clusters toward single-molecule magnets and cryogenic magnetic refrigerants,” *Inorganic Chemistry*, vol. 52, pp. 457, 2013.
- [166] V. Baskar, K. Gopal, M. Helliwell, and et al., “3d–4f clusters with large spin ground states and SMM behaviour,” *Dalton Transactions*, vol. 39, pp. 4747, 2010.
- [167] J.-B. Peng, Q.-C. Zhang, X.-J. Kong, and et al., “High-nuclearity 3d–4f clusters as enhanced magnetic coolers and molecular magnets,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 134, pp. 3314, 2012
- [168] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th ed., New York, USA: Wiley, 1988.
- [169] S. R. Batten, S. M. Neville, and D. R. Turner, *Coordination Polymers: Design, Analysis and Application*, Cambridge, England: Rsc publishing, 2009.
- [170] B. Cristóvão, R. Pelka, B. Mirosław, and J. Kłak, “A heterometallic Ni_2Gd_2 complex: Synthesis, structure and magnetic properties,” *Inorganic Chemistry Communications*, vol. 46, pp. 94–97, 2014.
- [171] M.-G. Alexandru, D. Visinescu, M. Andruh, and et al., “Heterotrimetallic coordination polymers: $\{\text{Cu}^{\text{II}}\text{Ln}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}\}$ chains and $\{\text{Ni}^{\text{II}}\text{Ln}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}\}$ layers: Synthesis, crystal structures, and magnetic properties,” *Chemistry-A European Journal*, 21, pp. 5429–5446, 2015.
- [172] A. K. Sutar, Y. Das, S. Pattnaik and et al., “Novel polystyrene-anchored Zinc complex: Efficient catalyst for phenol oxidation,” *Chinese Journal of Catalysis*, vol. 35, pp. 1701–1708, 2014.
- [173] A. K. Sutar, T. Maharana, A. Das, and P. Rath and et al., “Polymer supported Nickel complex: Synthesis, structure and catalytic application,” *Journal of Chemical Sciences*, vol. 126, no. 6, pp. 1695–1705, 2014.
- [174] C. Takehara, P. L. Then, Y. Kataokaand, and et al., “Slow magnetic relaxation of light lanthanide based linear LnZn_2 trinuclear complexes,” *Dalton Transactions*, vol. 44, pp. 18276, 2015.

- [175] M. Andruh, D. G. Branzea, R. Gheorghe and A. M. Madalanand, "Crystal engineering of hybrid inorganic–organic systems based upon complexes with dissymmetric compartmental ligands," *CrystEngComm*, vol. 11, no. 12, pp. 2555–2810, 2009.
- [176] X. Yang, D. Lam, C. Chan, and et al., "Construction of 1-D 4f and 3d–4f coordination polymers with flexible Schiff base ligands," *Dalton Transactions*, vol. 40, pp. 9795, 2011.
- [177] M. Sebastian, "Transition metal complexes of quinoxaline based Schiff base ligands: Synthesis, characterization and catalytic activity study," Ph.D. dissertation, Department of Applied Chemistry, Cochin University of Science and Technology, Kochi, India, 2010.
- [178] J.-H. Wang, P.-F. Yan, J.-W. Zhang, and et al., "*N,N'*-bis(2-hydroxy-3-methoxybenzylidene)-1,3-diaminopropane dimeric 4f and 3d–4f heterodinuclear complexes: Syntheses, crystal structures and magnetic properties," *Inorganica Chimica Acta*, vol. 363, pp. 3706–3713, 2010.
- [179] A. Biswas, L. Mandal, S. Mondal, and et al., "More surprising differences between two closely similar compartmental ligand families and another dinuclear synthon to stabilize dinuclear–mononuclear cocrystals," *CrystEngComm*, vol. 15, pp. 5888, 2013.
- [180] H. J. Im and S. W. Lee, "Compartment compounds as secondary building units for the preparation of 3d–4f coordination polymers: Preparation, structures, and properties of $[\text{NiLn}(\text{L})(\text{NO}_3)_2(4\text{-pyp})(\text{EtOH})]$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Eu}$; $\text{H}_2\text{L} = 1,3\text{-bis}((3\text{-methoxysalicylidene})\text{amino})\text{propane}$; 4-Hpyp = 4-pyridinepropionic acid)," *Polyhedron*, vol. 101, pp. 48–55, 2015.
- [181] W. Feng, Y. Hui, G.-X. Shi, and et al., "Synthesis, structure and near-infrared (NIR) luminescence of series of Zn_2Ln ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Yb}$ or Er) complexes based on the Salen-type Schiff-base ligand with the flexible linker," *Inorganic Chemistry Communications*, vol. 20 pp. 33–36, 2012.
- [182] J. Lee, S. Y. Im, and S. W. Lee, "1D and 2D Zn–Ln coordination polymers based on compartment compounds: $[\text{ZnLn}(\text{L})(\text{NO}_3)_2(4\text{-ppa})(\text{EtOH})]$ and $[\text{ZnLn}(\text{L})(\text{NO}_3)_2(4\text{-pca})(\text{H}_2\text{O})]$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$; $\text{H}_2\text{L} = 1,3\text{-bis}((3\text{-methoxysalicylidene})\text{ amino})\text{propane}$; 4-Hppa = 4-pyridinepropionic acid; 4-Hpca = 4-pyridinecarboxylic acid)," *Polyhedron*, vol. 118, pp. 125–132, 2016.
- [183] A. Routaray, S. Mantri, N. Nath, and et al., "Nickel(II) complex catalyzed ring-opening polymerization of lactide," *Polyhedron*, vol. 119, pp. 335–341, 2016.
- [184] P. L. Then, C. Takehara, Yumiko Kataoka, and et al., "Structural switching from paramagnetic to single-molecule magnet behaviour of LnZn_2 trinuclear complexes," *Dalton Transactions*, vol. 44, pp. 18038, 2015.
- [185] F. Z. C. Fellah, S. Boulefred, A. C. Fellah, and et al., "Binuclear CuLn complexes ($\text{Ln}^{\text{III}} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$) of alcohol-functionalized bicompartamental Schiff-base ligand," *Inorganica Chimica Acta*, vol. 439, pp. 24–29, 2016.
- [186] L. Zhao, J. Wu, H. Ke, and J. Tang, "Family of defect-dicubane Ni_4Ln_2 ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$) and Ni_4Y_2 complexes: Rare Tb(III) and Ho(III) examples showing SMM behavior," *Inorganic Chemistry*, vol. 53, pp. 3519–3525, 2014.

- [187] B. Cristóvão, B. Mirosław, and J. Kłak, "*N,N'*-bis(5-bromo-2-hydroxy-3-methoxybenzylidene)-1,3-diaminopropane Cu–4f–Cu and Cu–4f complexes: Synthesis, crystal structures and magnetic properties," *Polyhedron*, vol. 34, pp. 121–128, 2012.
- [188] B. Cristovao, B. Mirosław, and A. Bartyzel, "Hexanuclear $[Cu_4^{II}Ln_2^{III}]$ compounds incorporating N,O-donor ligands—Synthesis, crystal structures and physicochemical properties," *Inorganica Chimica Acta*, vol. 466, pp. 160–165, 2017.
- [189] P. A. Vigato, S. Tamburini, and L. Bertolo, "The development of compartmental macrocyclic Schiff bases and related polyamine derivatives," *Chemical Review*, vol. 251, pp. 1311, 2007.
- [190] A. Jana, S. Majumder, L. Carrella, and et al., "Syntheses, structures, and magnetic properties of diphenoxo-bridged $Cu^{II}Ln^{III}$ and $Ni^{II}(\text{low-spin})Ln^{III}$ compounds derived from a compartmental ligand ($Ln = Ce\text{--}Yb$)," *Inorganic Chemistry*, vol. 49, pp. 9012–9025, 2010.
- [191] A. Biswas, M. Ghosh, P. Lemoine, and et al., "Syntheses, structures and magnetic properties of trinuclear $Cu^{II}M^{II}Cu^{II}$ ($M = Cu, Ni, Co$ and Fe) and tetranuclear $[2 \times 1 + 1 \times 2] Cu^{II}Mn^{II}-2Cu^{II}$ complexes derived from a compartmental ligand: The Schiff base 3-methoxysalicylaldehyde diamine can also stabilize a cocrystal," *European Journal of Inorganic Chemistry*, pp. 3125–3134, 2010.
- [192] T. Eren, "Yeni N, O tipi bidentate azo-Schiff bazı ve metal kompleksinin sentezi ve kristal yapısı," Yüksek Lisans Tezi, Kimya Bölümü, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Kahramanmaraş, Türkiye, 2013.
- [193] S. Patai, *Chemistry of The Carbon-Nitrogen Double Bond*, New York, USA: Wiley, 1970, pp. 238–247.
- [194] D. H. Busch, "Transition metal complexes of the new synthetic macrocyclic ligands," *Helvetica Chimica Acta*, vol. 50, pp. 174–206, 1967.
- [195] S. Us, "Çok dişli ligantların yeni koordinasyon bileşiklerinin sentezi, yapılarının aydınlatılması ve bazı fiziksel özelliklerinin incelenmesi," Yüksek Lisans Tezi, Kimya Bölümü, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Kahramanmaraş, Türkiye, 2006.
- [196] C. Li-Juan, M. Fu-Ming, and L. Guang-Xing, "Co(II) Schiff base complexes on silica by sol–gel method as heterogeneous catalysts for oxidative carbonylation of aniline," *Catalysis Communication*, vol. 10, pp. 981–985, 2009.
- [197] M. Dolaz, V. Mckee, S. Uruş and et al., "Synthesis, structural characterization, catalytic, thermal and electrochemical investigations of bidentate Schiff base ligand and its metal complexes," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 76, pp. 174–181, 2010.
- [198] T. Hökelek, Z. Kılıç, and M. Yıldız, "Intramolecular hydrogen bonding and tautomerism in Schiff Bases. Part II. structures of 1-[N-(2-pyrdyl)aminomethylidene]-2(1H)-naphthalenone(1) and bis[2-hydroxy-kO-N-(2-pyridyl)-1-naphth aldi iminato-kN]zinc(II)," *Journal of Molecular Structure*, vol. 523, pp. 61–69, 2000.

- [199] S. Paşa, “Tiyo Schiff bazları ve komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu, katalitik etkilerinin incelenmesi ve diyot uygulamaları,” Yüksek Lisans Tezi, Kimya Bölümü, Dicle Üniversitesi, Diyarbakır, Türkiye, 2010.
- [200] H. Nazır, M. Yıldız, H. Yılmaz, and et al., “Intramolecular hydrogen bonding and tautomerism in Schiff bases. Structure of N-(2-pyridil)-2-oxo-1-naphthylidene methylamine,” *Journal of Molecular Structure*, vol. 524, pp. 241-250, 2000.
- [201] G. Christou, “Manganese carboxylate chemistry and its biological relevance,” *Accounts of Chemical Research*, vol. 22, pp. 328, 1989.
- [202] G. Christou, “Single-molecule magnets: A molecular approach to nanoscale magnetic materials,” *Polyhedron*, vol. 24, pp. 2065, 2005.
- [203] C. J. Milios, P. A. Wood, S. Parsons, and et al., “The use of methylsalicyloxime in Manganese chemistry: A $[\text{Mn}_3^{\text{III}}]$ triangle and its oxidation to a $[\text{Mn}_4^{\text{IV}}\text{Ce}^{\text{III}}]$ rod,” *Inorganica Chimica Acta*, vol. 360, pp. 3932, 2007.
- [204] R. Sessoli, and A. K. Powell, “Strategies towards single molecule magnets based on Lanthanide ions,” *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 253, pp. 2328, 2009.
- [205] J.-P. Costes, F. Dahan, A. Dupuis, and J.-P. Laurent, “A general route to strictly dinuclear Cu(II)/Ln(III) complexes. Structural determination and magnetic behavior of two Cu(II)/Gd(III) complexes,” *Inorganic Chemistry*, vol. 36, pp. 3429-3433, 1997.
- [206] T. M. Krygowski, K. A. Wozniak, R. Anulewicz and et al., “Through-resonance assisted ionic hydrogen bonding in 5-nitro-N-salicylideneethylamine,” *Journal of Physical Chemistry*, vol. 101, pp. 9399–9404, 1997.
- [207] M. Maiti, S. Thakurta, D. Sadhukhan, and et al., “Thermally stable luminescent zinc–Schiff base complexes: A thiocyanato bridged 1D coordination polymer and a supramolecular 1D polymer,” *Polyhedron*, vol. 65pp. 6–15, 2013.
- [208] D. Majumdar, S. Das, J. K. Biswas, and M. Mondal, “Synthesis, structure, fluorescent property, and antibacterial activity of new Cd(II) metal complex based on multidentate Schiff base ligand *N,N'*-Bis(3-methoxy salicylidenimino)-1,3-diaminopropane,” *Journal of Molecular Structure*, vol. 1134, pp. 617–624, 2017.
- [209] E. Erdik, *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*, Ankara, Türkiye: Duygu Ofset, 1993.
- [210] B. Cristovao, B. Miroslaw, and J. Klak, “New mononuclear Cu^{II} and tetranuclear $\text{Cu}^{\text{II}}_2\text{--La}^{\text{III}}_2$ Schiff base complexes–physicochemical properties,” *Polyhedron* vol. 62 pp. 218–226, 2013.
- [211] T. Gao, P. Yan, G.-F. Hou, and J.-S. Gao, “*N,N'*-Ethylene-bis(3-methoxysalicylidene imine) mononuclear (4f) and heterodinuclear (3d–4f) metal complexes: Synthesis, crystal structure and luminescent properties,” *Inorganica Chimica Acta*, Vol. 361, pp. 2051–2058, 2008.
- [212] W. Sun, P. Yan, G.-M. Li, and et al., “*N,N'*-Bis(3-methoxysalicylidene) propane-1,2-diamine mononuclear 4f and heterodinuclear Cu-4f complexes: Synthesis, crystal structure and electrochemical properties. *Inorganica Chimica Acta*, vol. 362, pp. 1761–1766. 2009.

- [213] S. Thakurta, R. J. Butcher, G. Pilet, and S. Mitra, "Synthesis of octahedral Cobalt(III) complexes with mono- and di-condensed Schiff base ligands: A template-directed approach for the isolation of a rare kind of mixed-ligand complex," *Journal of Molecular Structure*, vol. 929, pp.112–119, 2009.
- [214] S. Thakurta, C. Rizzoli, R. J. Butcherand, and et al., "Sterically-controlled nuclearity in new Copper(II) complexes with di-compartmental ligands: Formation of antiferromagnetically coupled angular trimer and mononuclear inclusion complex," *Inorganica Chimica Acta*, vol. 363, pp.1395–1403, 2010.
- [215] A. S. Amarasekara and A. Razzaq, "Vanillin-based polymers-part II: Synthesis of Schiff base polymers of divanillin and their chelation with metal ions," *International Scholarly Research Network ISRN Polymer Science*, vol. 2012, Article ID 532171, pp. 5, 2012.
- [216] S. O. Bahaffi, A. A. A. Aziz, and M. M. El-Naggar, "Synthesis, spectral characterization, DNA binding ability and antibacterial screening of Copper(II) complexes of symmetrical NOON tetradentate Schiff bases bearing different bridges," *Journal of Molecular Structure*, vol.1020, pp. 188–196, 2012.
- [217] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Toronto, Canada: Wiley, 1997.
- [218] J. Costes, G. Novitchi, S. Shova, and et al., "Synthesis, structure, and magnetic properties of heterometallic dicyanamide-bridged Cu-Na and Cu-Gd one-dimensional polymers," *Inorganic Chemistry*, vol. 43, pp.7792–7799, 2004.
- [219] T. Mortier, "Synthesis, luminescence and structural analysis of Vis and NIR emitting Schiff base Salen-type d-4f complexes for RNA and DNA hydrolytic cleavage," M.S. thesis, Department of Inorganic and Physical Chemistry, Xstruct, Ghent University, Krijgslaan, Belgium, 2014–2015.
- [220] L. J. Singh, and R. H. Singh, "Synthesis and characterization of heteronuclear Copper(II)-Lanthanide(III) complexes of *N,N'*-1,3-propylenebis (Salicylaldiminato) where Lanthanide(III)= Gd or Eu," *Hindawi Publishing Corporation International Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 2013, pp. 9, 2013.
- [221] M. Rajendiran, "A novel discrete dinuclear Copper(II)–Gadolinium(III) complex derived from a Schiff base ligand [Cu(Salbn)Gd(NO₃)₃.H₂O] (salbn): *N,N'*-butylene bis(salicylideaminato)," *Transition Metal Chemistry*, vol. 28, pp. 644–649, 2003.
- [222] T. A. de Toledo, P. S. Pizani, L. E. da Silva, and et al., "Spectroscopy studies on Schiff base *N,N'*-bis(salicylidene)-1,2-phenylenediamine by NMR, infrared, Raman and DFT calculations," *Journal of Molecular Structure*, vol. 1097, pp. 106–111, 2015.
- [223] Y. Suffren, F.-G. Rollet, C. Reber, and et al., "Raman spectroscopy of transition metal complexes: Molecular vibrational frequencies, phase transitions, isomers, and electronic structure," *Comments on Inorganic Chemistry: A Journal of Critical Discussion of the Current Literature*, vol. 32, pp. 246–276, 2011.
- [224] G. Wojciechowski, Z. Rozwadowski, T. Dziembowska, and B. Brzeziski, "¹H-NMR study of proton motion in hydrogen-bonded chain in mannich base of 5,5'-dibromo-3-diethylaminomethyl-2,2'-biphenol," *Journal of Molecular Structure*, vol. 559, pp. 379–389, 2001.

- [225] U. Casellato, P. Guerriero, S. Tamburini, and et al., "From compounds to materials: heterodinuclear complexes as precursors in the synthesis of mixed oxides; Crystal structures of $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}_\text{A})]$ and $[\{\text{CuY}(\text{L}_\text{A})(\text{NO}_3)(\text{DMSO})\}_2]\cdot 2\text{DMSO}$ [$\text{H}_4\text{L}_\text{A} = N,N'$ -ethylenebis(3-hydroxysalicylideneimine), $\text{DMSO} =$ dimethyl sulphoxide]," *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, vol. 1, pp. 2145, 1991.
- [226] P. Chakraborty, A. Jana, and S. Mohanta, "Surprising difference between two closely similar $\text{O}(\text{phenoxo})_2\text{O}(\text{ether})_2$ compartments as hosts for an aquated proton and a novel type of host-guest system," *Polyhedron*, vol. 77, pp. 39–46, 2014.
- [227] T. Miao, Z. Zhang, W. Feng, and et al., "Temperature-dependent self-assembly of near-infrared (NIR) luminescent Zn_2Ln and Zn_2Ln_3 ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Yb}$ or Er) complexes from the flexible Salen-type Schiff-base ligand," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 132, pp. 205–214, 2014.
- [228] T. Gao, P.-F. Yan, G.-M. Li, and et al., "Correlations between structure and magnetism of three N,N' -ethylene-bis(3-methoxysalicylideneimine) Gadolinium complexes," *Solid State Sciences*, vol. 12 pp. 597–604, 2010.
- [229] O. Margeat, P. G. Lacroix, J. P. Costes and et al., "Synthesis, structures, and physical properties of Copper(II)-Gadolinium(III) complexes combining ferromagnetic coupling and quadratic nonlinear optical properties," *Inorganic Chemistry*, vol. 43, pp. 4743–4750, 2004.
- [230] M. Sarwar, "Homometallic and heterometallic complexes of compartmental and non-compartmental Schiff-base ligands and their magnetic and luminescent properties," Ph.D. dissertation, Faculty of Chemistry Doctoral School In Chemistry, University of Bucharest, Romania, 2011.
- [231] S. Durmus, O. Atakol, Z. Durmus, and et al., "Investigations on some hetero-trinuclear complexes of Nickel(II) and Copper(II)," *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, vol. 31, pp. 1689–1704, 2001.
- [232] A. J. Blake, V. A. Cherepanov, A. A. Dunlop and et al., "Synthesis, crystal structures and thermal decomposition studies of a series of Copper-Lanthanoid complexes of 6-methyl-2-pyridone," *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, pp. 2719–2727, 1994.
- [233] H. Zhon, C. Chen, Y. Liu, and et al., "Construction of Copper(II)–Dysprosium(III)–Iron(III) trinuclear cluster based on Schiff base ligand: Synthesis, structure and magnetism," *Inorganica Chimica Acta*, vol. 437, pp. 188–194, 2015.
- [234] A. Bhattacharyya, S. Roy, J. Chakraborty, and S. Chattopadhyay, "Two new hetero-dinuclear Nickel(II)/Zinc(II) complexes with compartmental Schiff bases: Synthesis, characterization and self Assembly," *Polyhedron*, vol. 112, pp. 109–117, 2016.
- [235] F. Özel, "Bazı izomerik Schiff bazları ve metal komplekslerinin sentezi, yapılarının aydınlatılması ve biyolojik aktivitelerinin incelenmesi," Yüksek Lisans Tezi, Kimya Bölümü, Düzce Üniversitesi, Düzce, Türkiye, 2012.
- [236] T. Öneş, "Aromatik amin içeren yeni Schiff bazı ligantlarının sentezi, karakterizasyonu ve bazı metal komplekslerinin incelenmesi," Yüksek Lisans Tezi, Kimya Bölümü, Erzincan Üniversitesi, Erzincan, Türkiye, 2014.

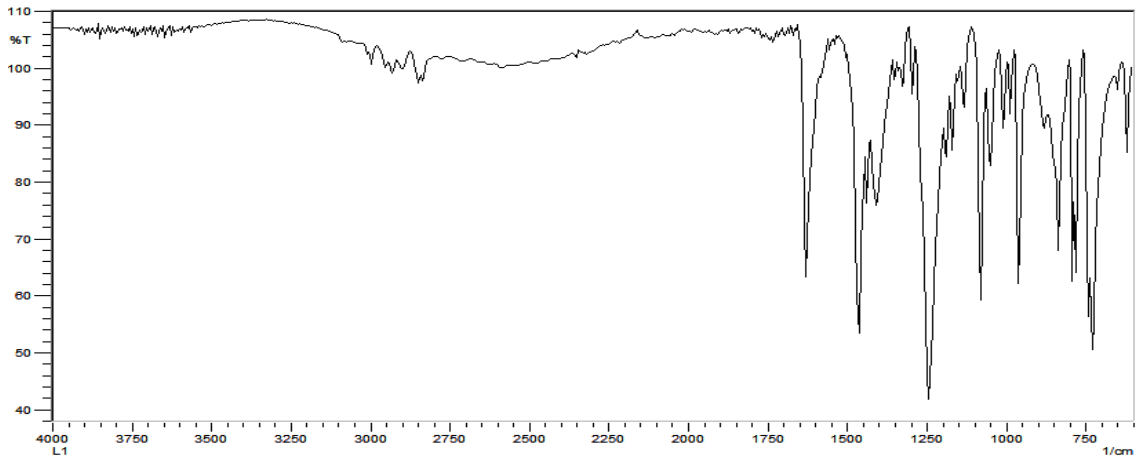
- [237] L. Dyers Jr., “The synthesis of New-3d-4f Acyclic Salen metallic complexes and the rapid microwave-assisted synthesis of imidazor[1,5-a] Pyridines,” Ph.D. dissertation, Department of Chemistry, Clark Atlanta University Atlanta, Georgia, 2007.
- [238] F. Liu, Q. Zhang, Guangfeng Hou, and et al., “Synthesis, structures of Salen-Type 3d–4f heteronuclear metal complexes,” *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, vol. 23, pp. 1097–1103, 2013.



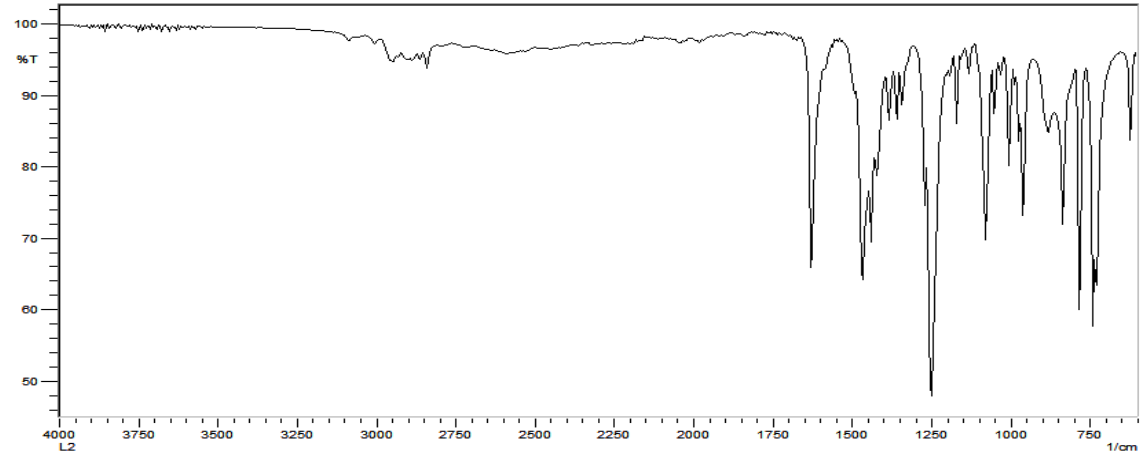
7. EKLER

Bu bölümde sentezlenen ligant ve bazı metal komplekslerin FT-IR, Raman spektrumları, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR spektrumları ve TGA diyagramları verilmiştir.

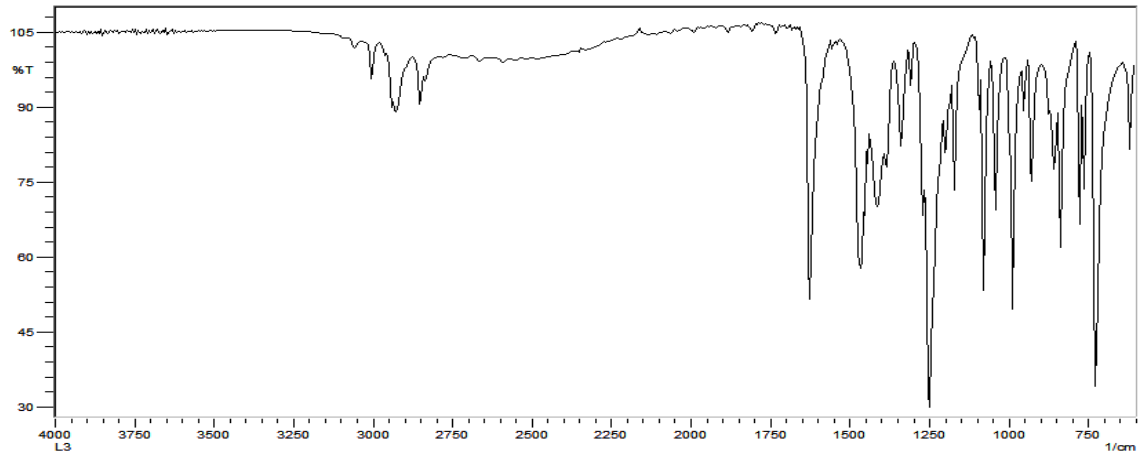
7.1. EK 1: LİGANTLARIN ve BAZI METAL KOMPLEKSLERİN FT-IR SPEKTRUMLARI



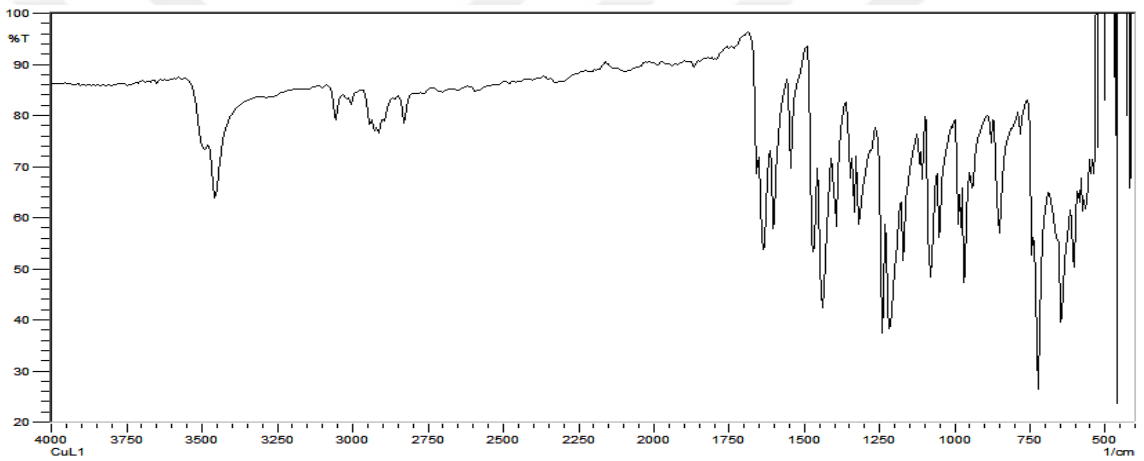
Şekil 7.1. L_1 bileşiğinin FT-IR spektrumu.



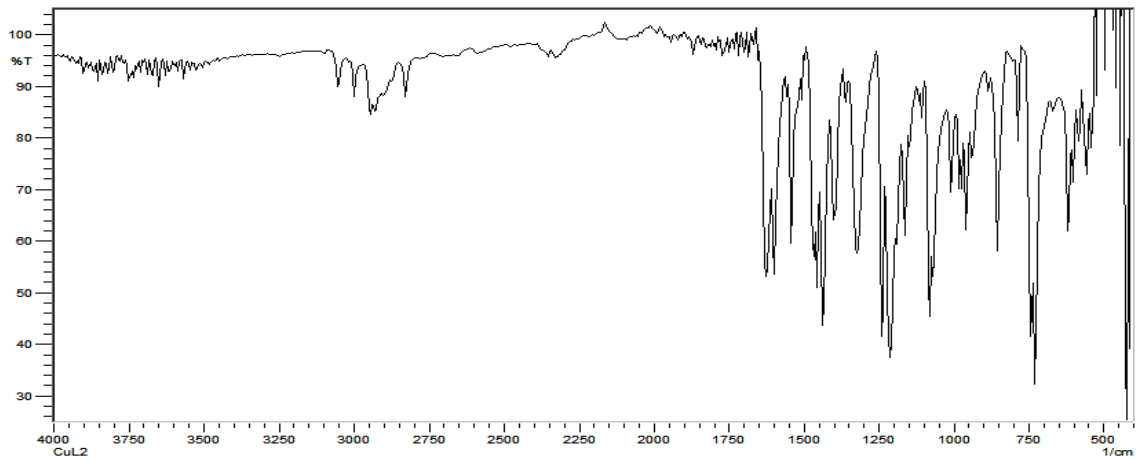
Şekil 7.2. L_2 bileşiğinin FT-IR spektrumu.



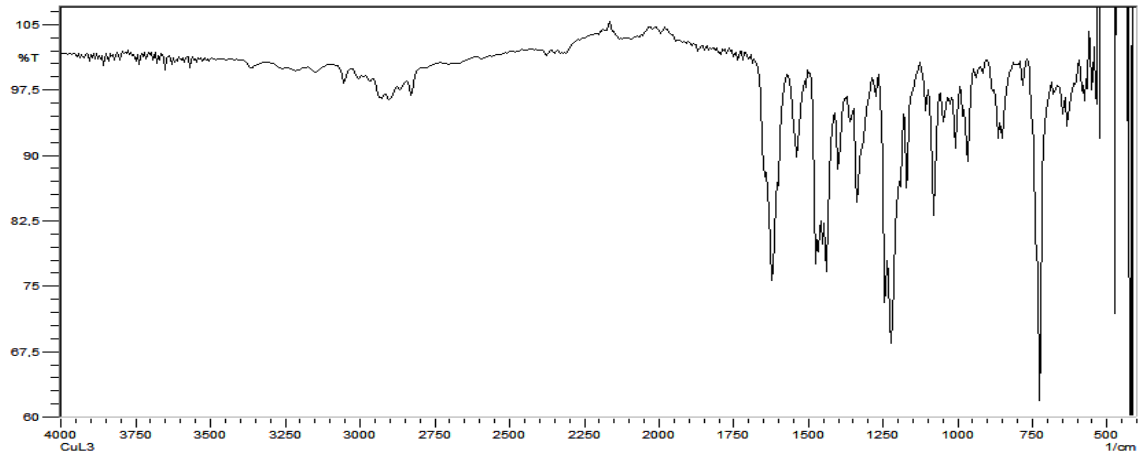
Şekil 7.3. L₃ bileşiğinin FT-IR spektrumu.



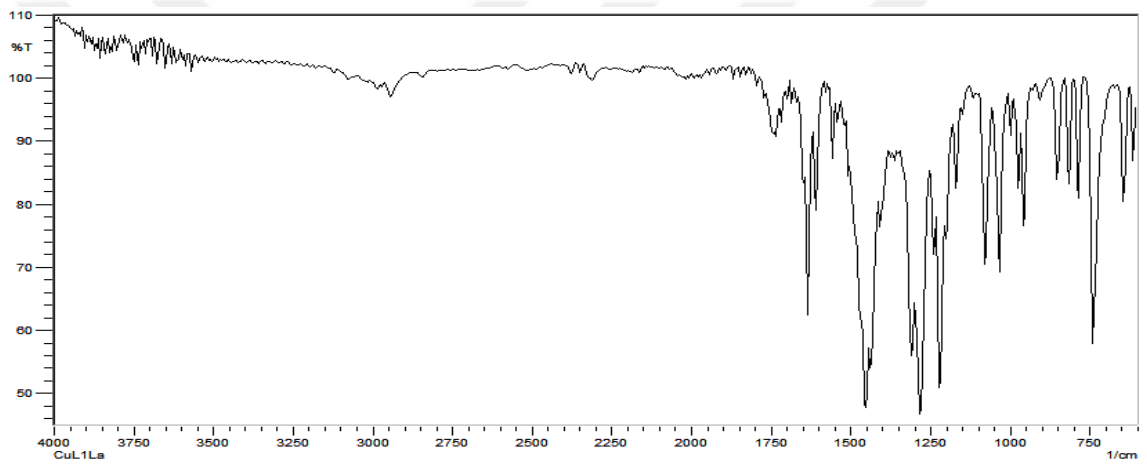
Şekil 7.4. CuL₁ bileşiğinin FT-IR spektrumu.



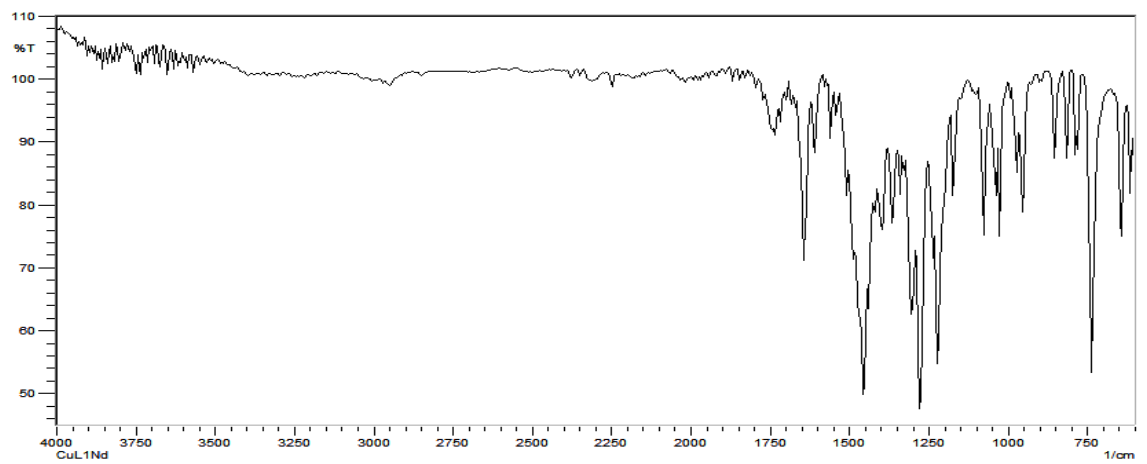
Şekil 7.5. CuL₂ bileşiğinin FT-IR spektrumu.



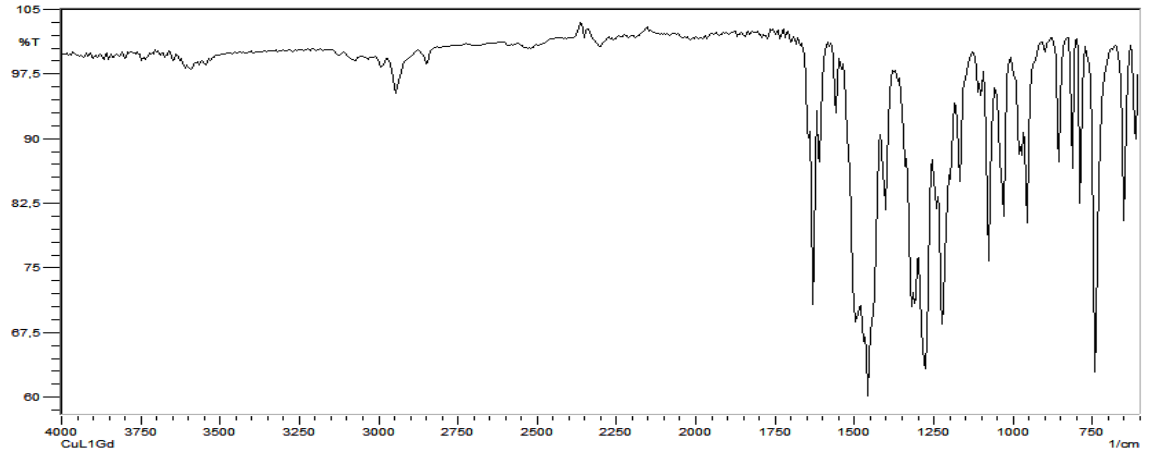
Şekil 7.6. CuL_3 bileşiğinin FT-IR spektrumu.



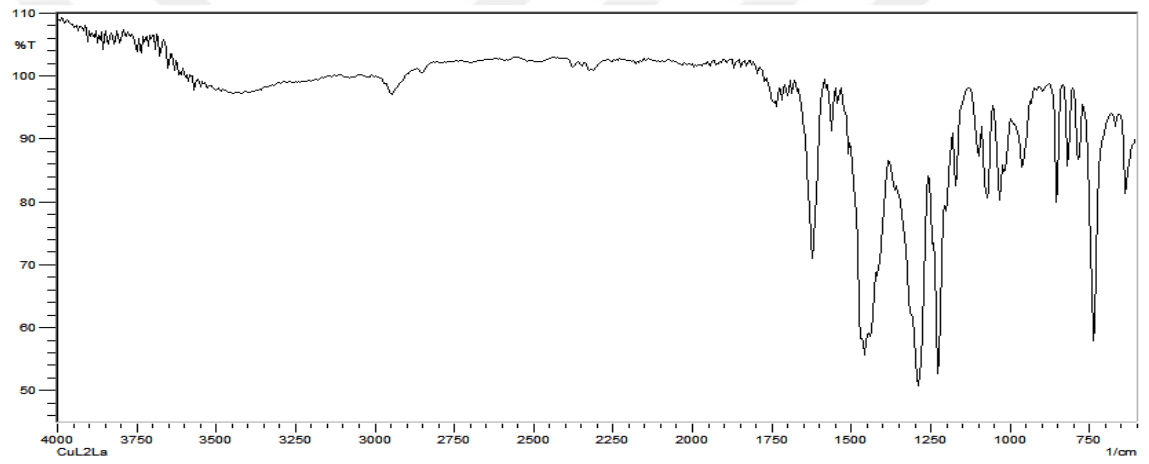
Şekil 7.7. CuL_1La bileşiğinin FT-IR spektrumu.



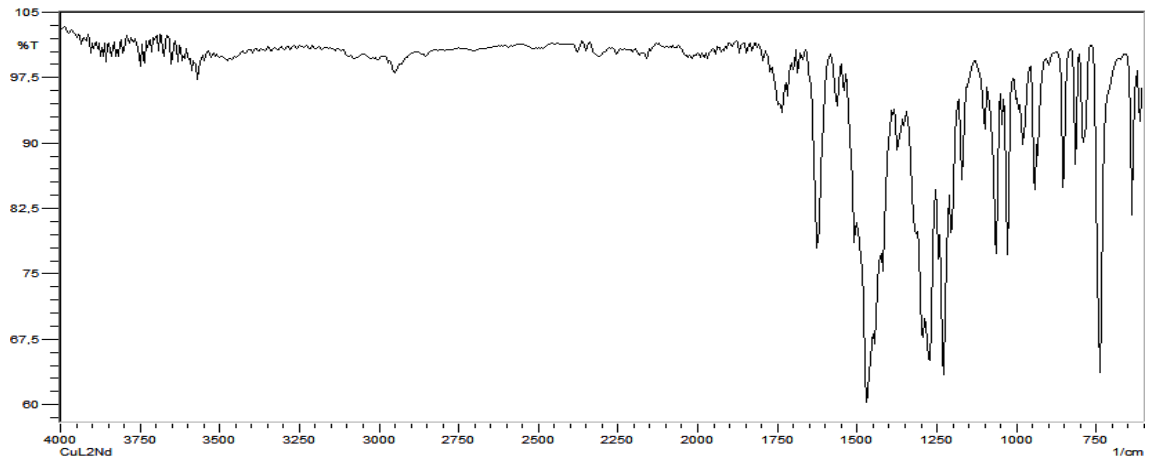
Şekil 7.8. CuL_1Nd bileşiğinin FT-IR spektrumu.



Şekil 7.9. CuL₁Gd bileşiğinin FT-IR spektrumu.

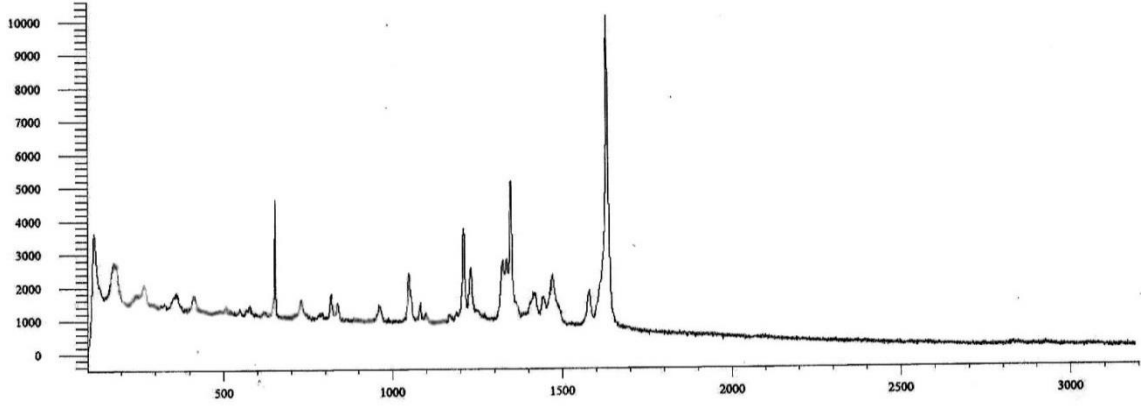


Şekil 7.10. CuL₂La bileşiğinin FT-IR spektrumu.

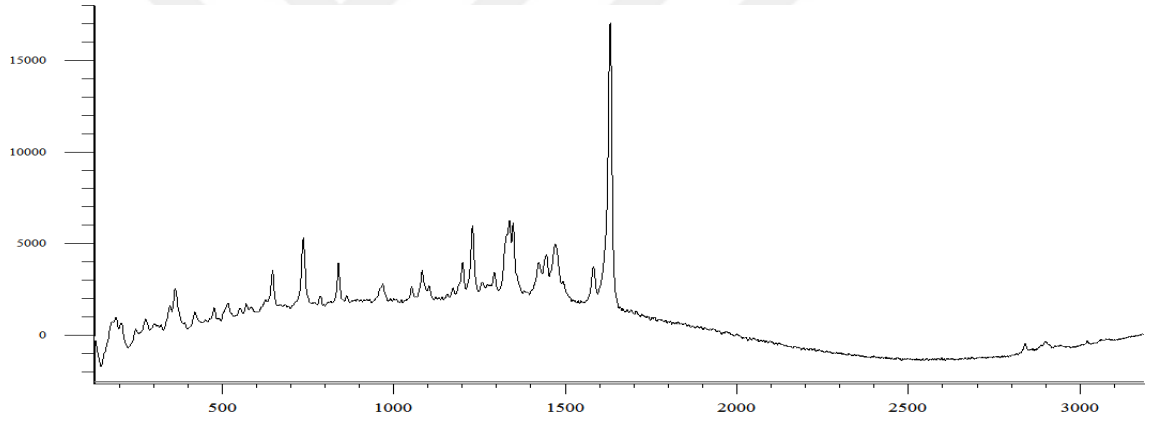


Şekil 7.11. CuL₂Nd bileşiğinin FT-IR spektrumu.

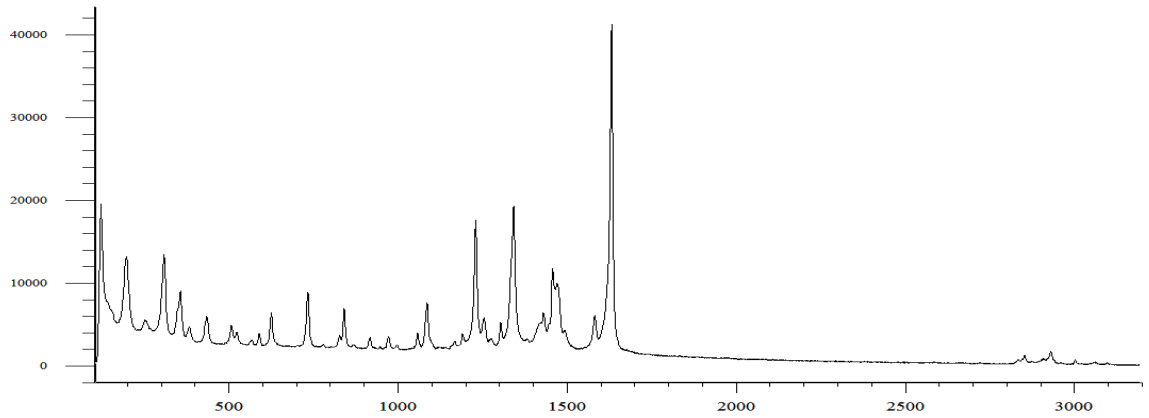
7.2. EK 2: LİGANTLARIN ve BAZI METAL KOMPLEKSLERİN RAMAN SPEKTRUMLARI



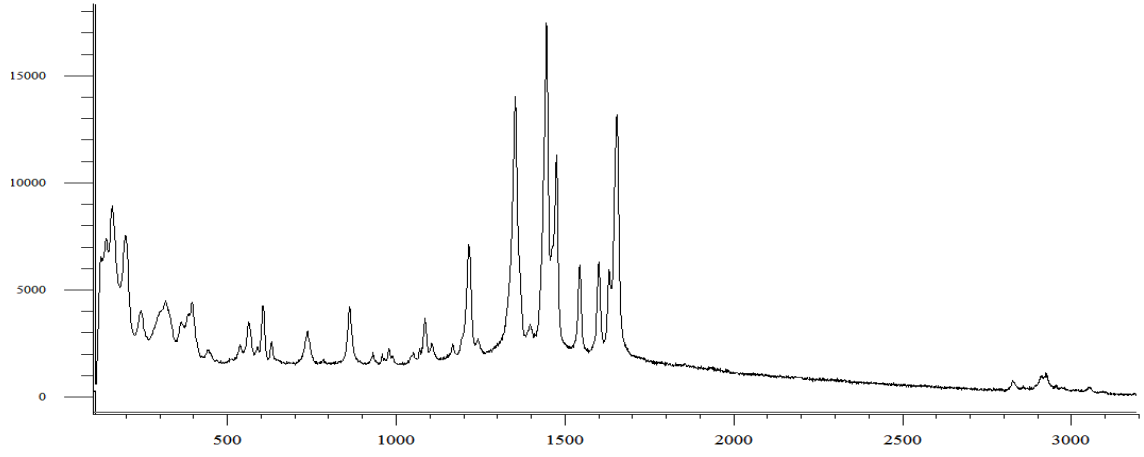
Şekil 7.12. L₁ bileşiğinin Raman spektrumu.



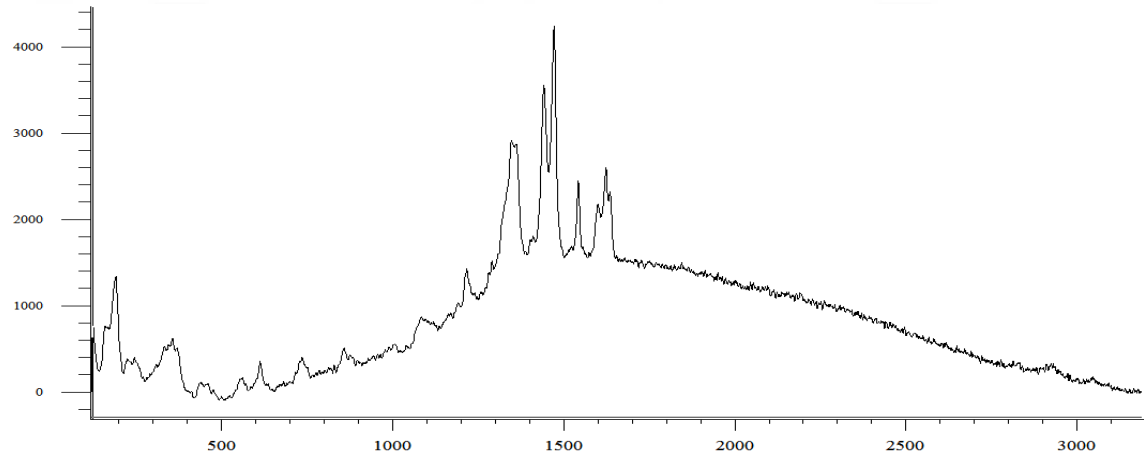
Şekil 7.13. L₂ bileşiğinin Raman spektrumu.



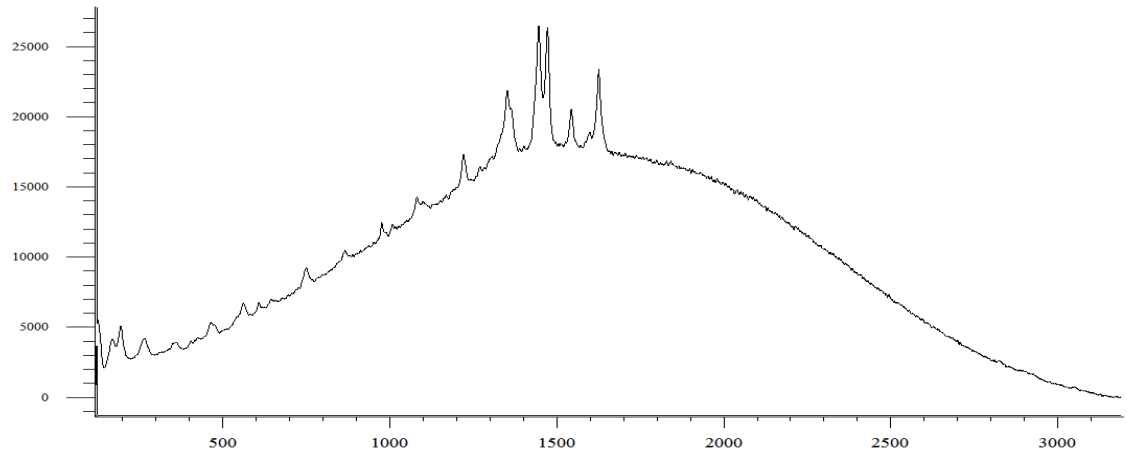
Şekil 7.14. L₃ bileşiğinin Raman spektrumu.



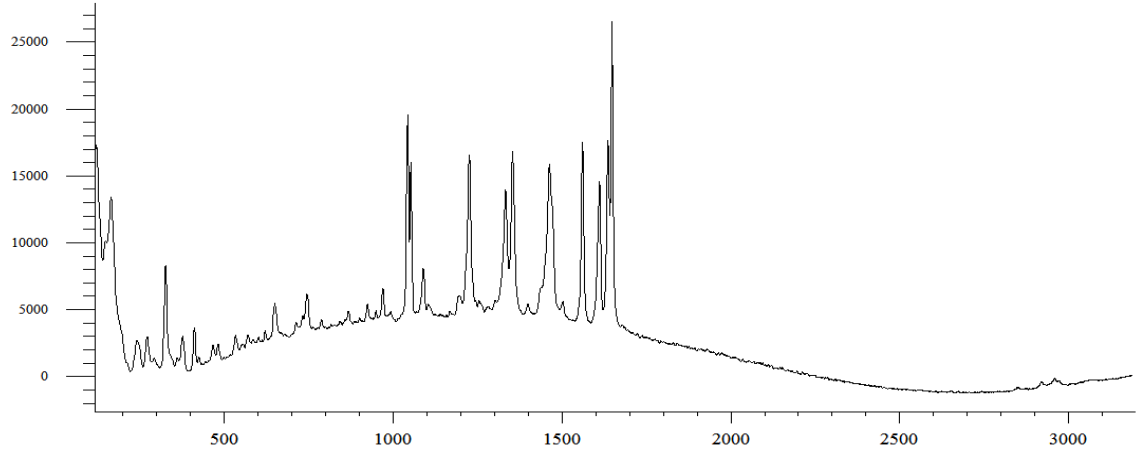
Şekil 7.15. CuL₁ bileşiğinin Raman spektrumu.



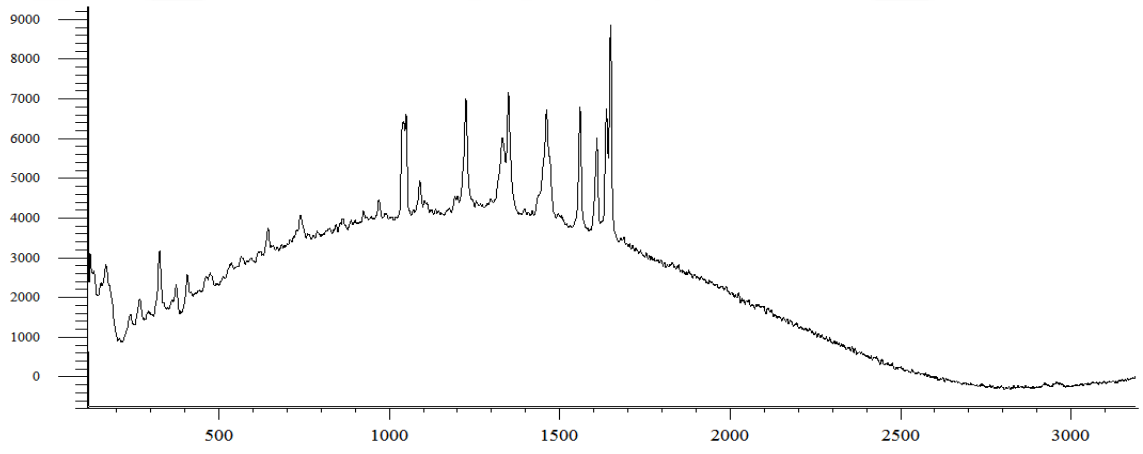
Şekil 7.16. CuL₂ bileşiğinin Raman spektrumu.



Şekil 7.17. CuL₃ bileşiğinin Raman spektrumu.

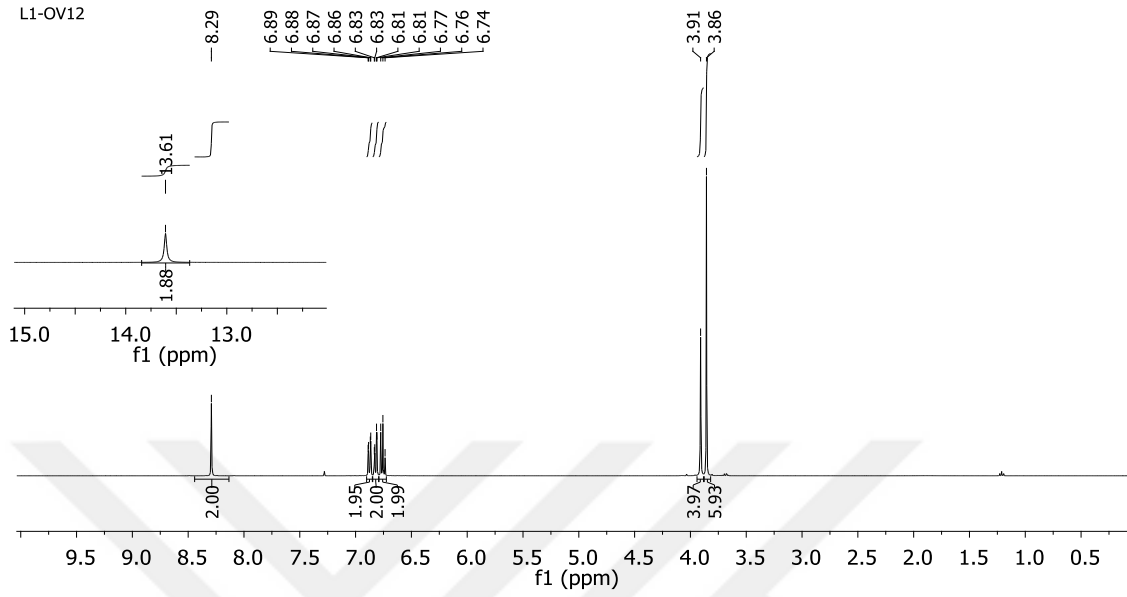


Şekil 7.18. CuL_1La bileşiğinin Raman spektrumu.

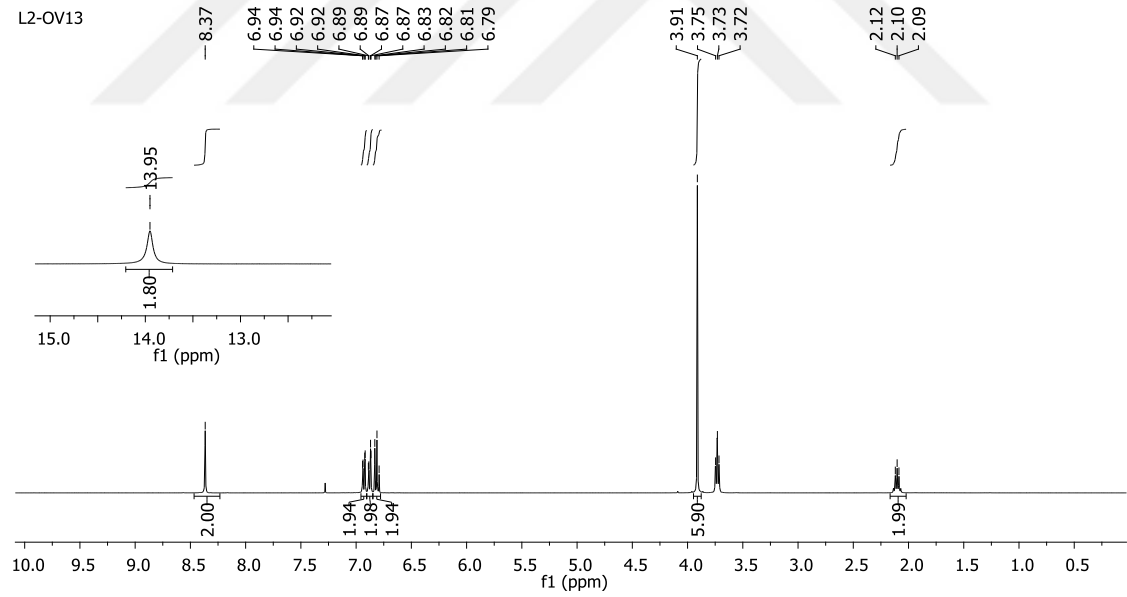


Şekil 7.19. CuL_1Gd bileşiğinin Raman spektrumu.

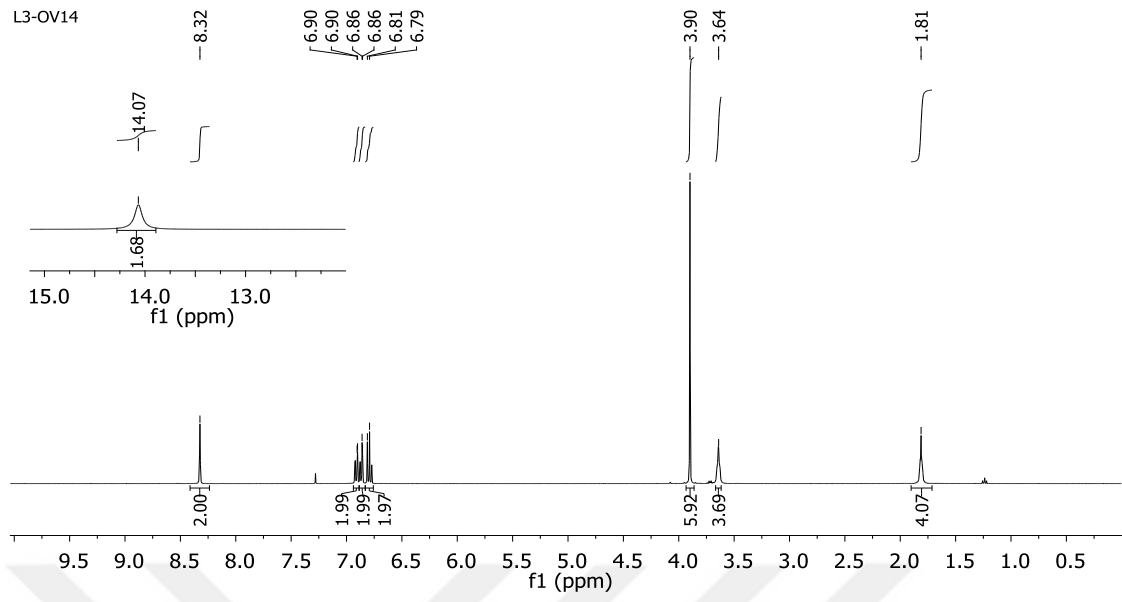
7.3. EK 3: LİGANTLARIN ^1H -NMR SPEKTRUMLARI



Şekil 7.20. L_1 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu.



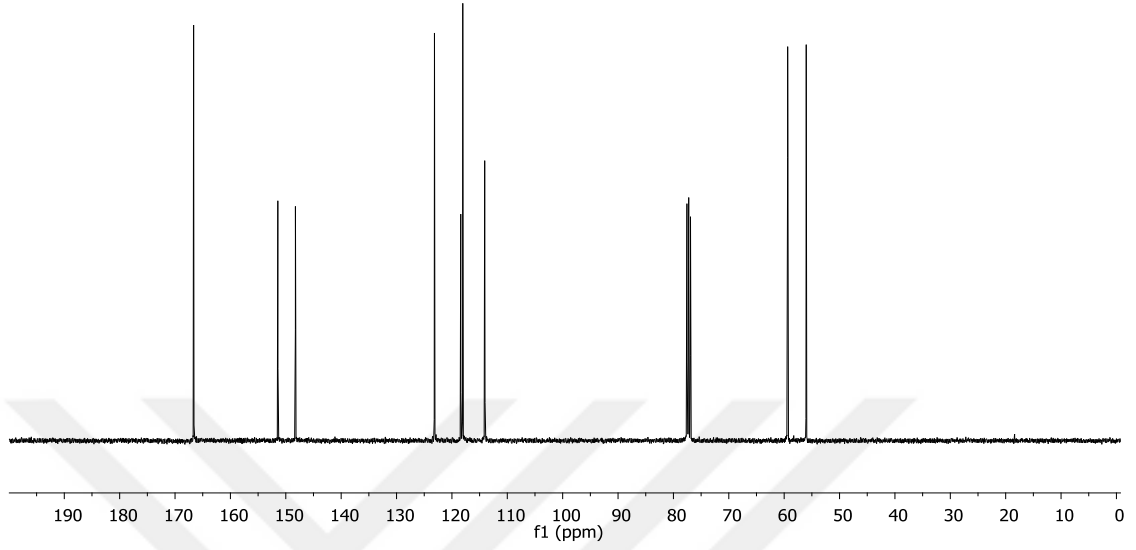
Şekil 7.21. L_2 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu.



Şekil 7.22. L₃ bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu.

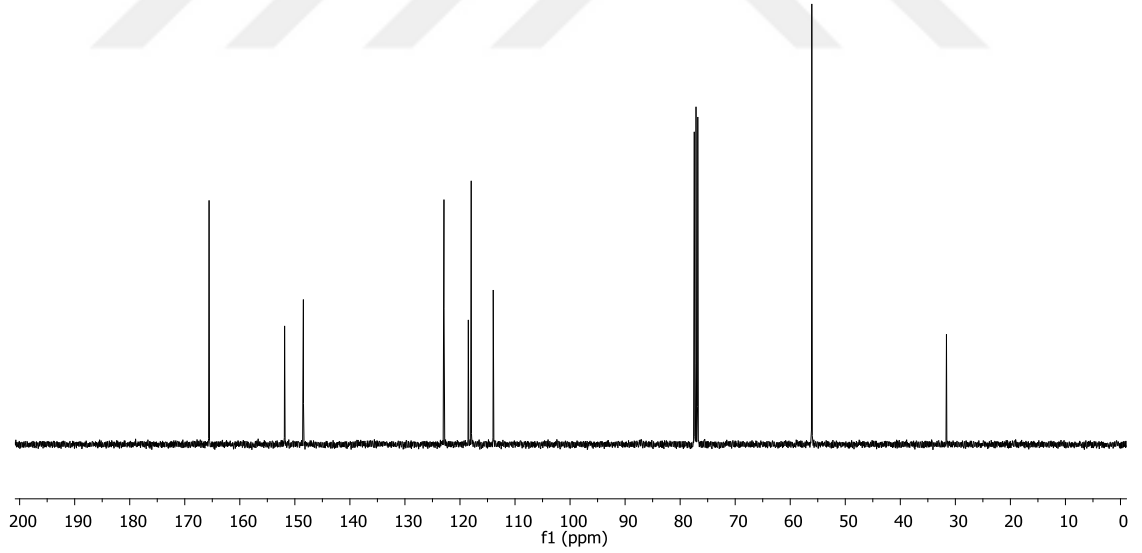
7.4. EK 4: LİGANTLARIN ^{13}C -NMR SPEKTRUMLARI

L1-OV12



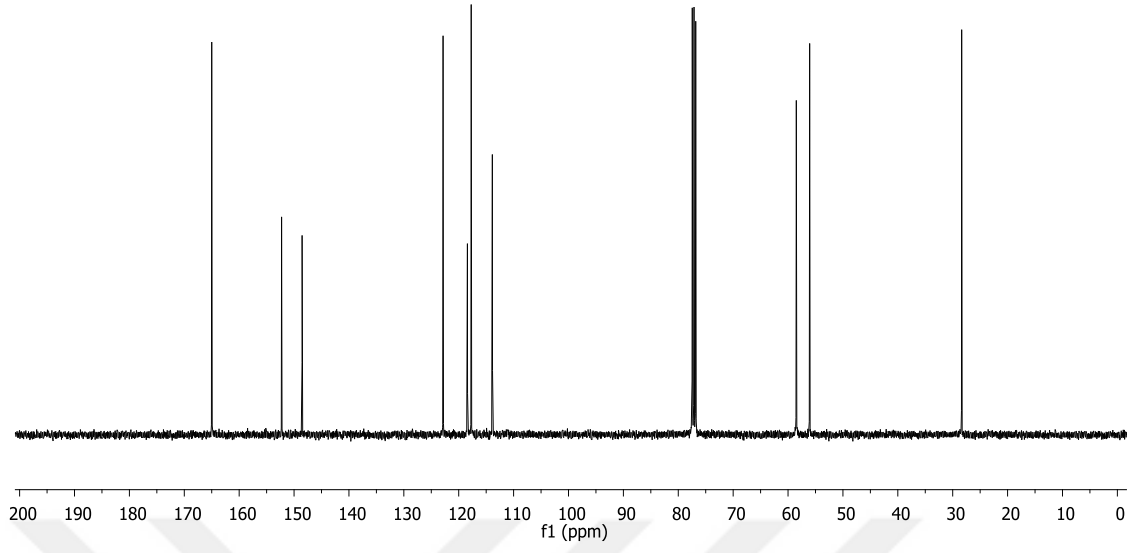
Şekil 7.23. L_1 bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu.

L2-OV13



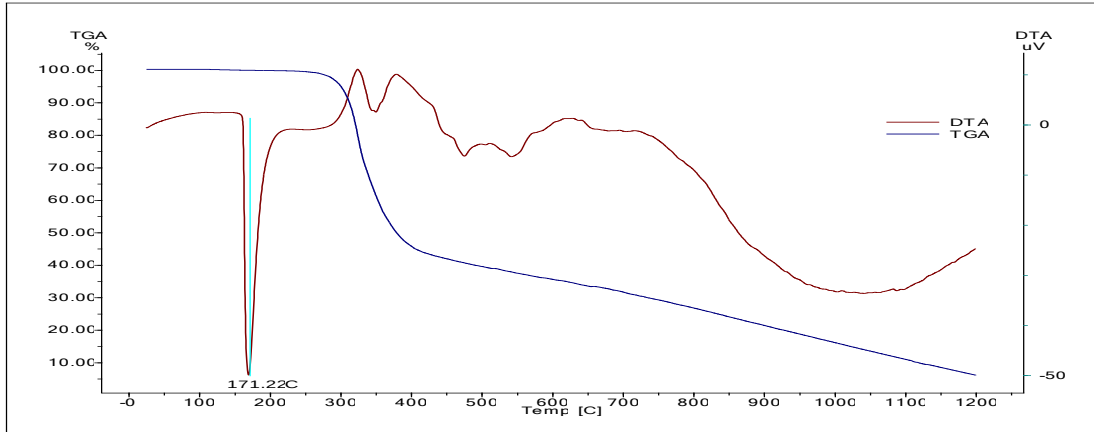
Şekil 7.24. L_2 bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu.

L3-OV14

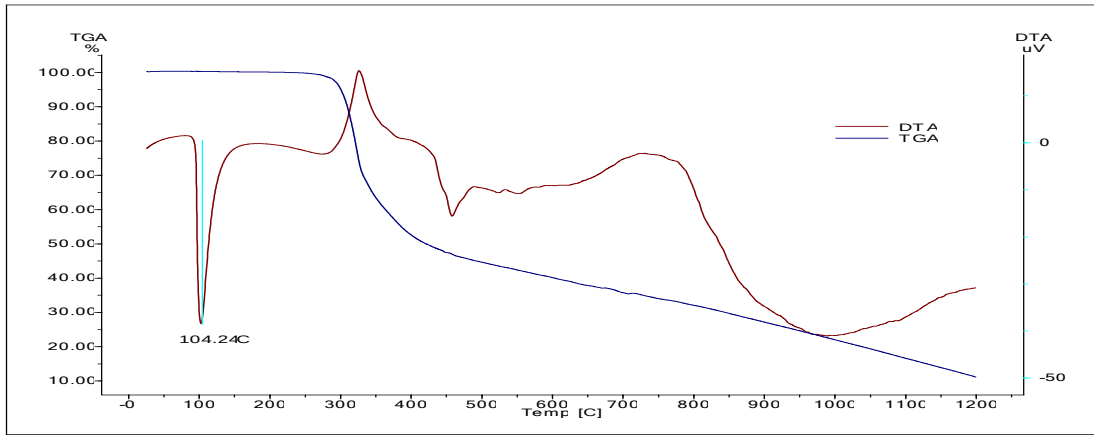


Şekil 7.25. L₃ bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu.

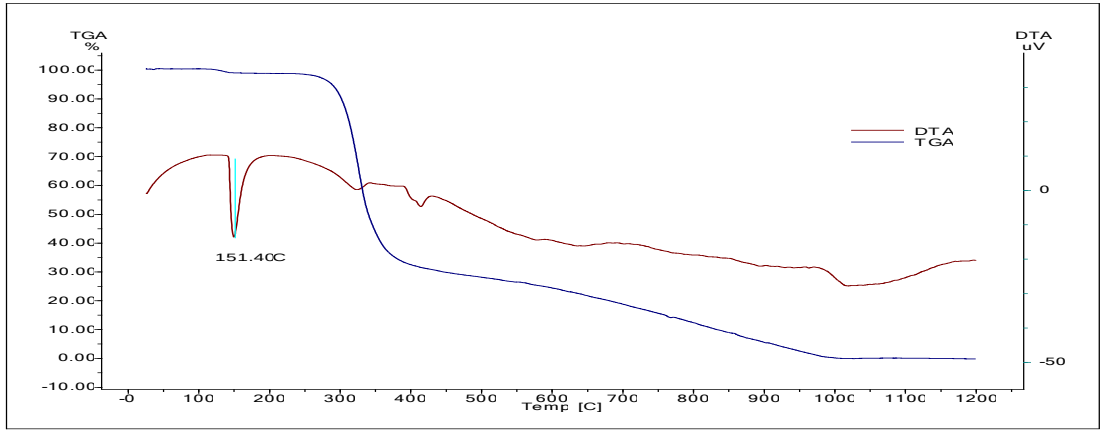
7.5. EK 5: LİGANTLARIN ve BAZI METAL KOMPLEKSLERİNİN TGA ve DTA DİYAGRAMLARI



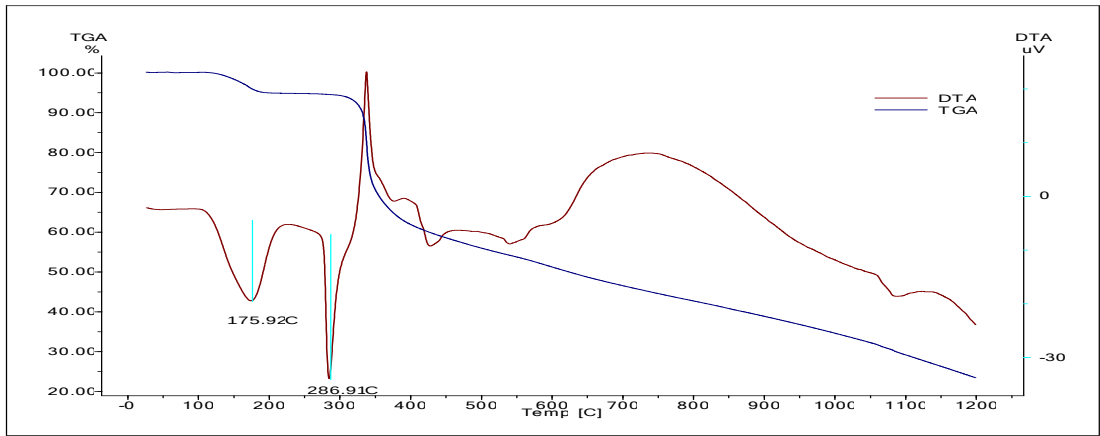
Şekil 7.26. L₁ bileşiğinin TGA diyagramı.



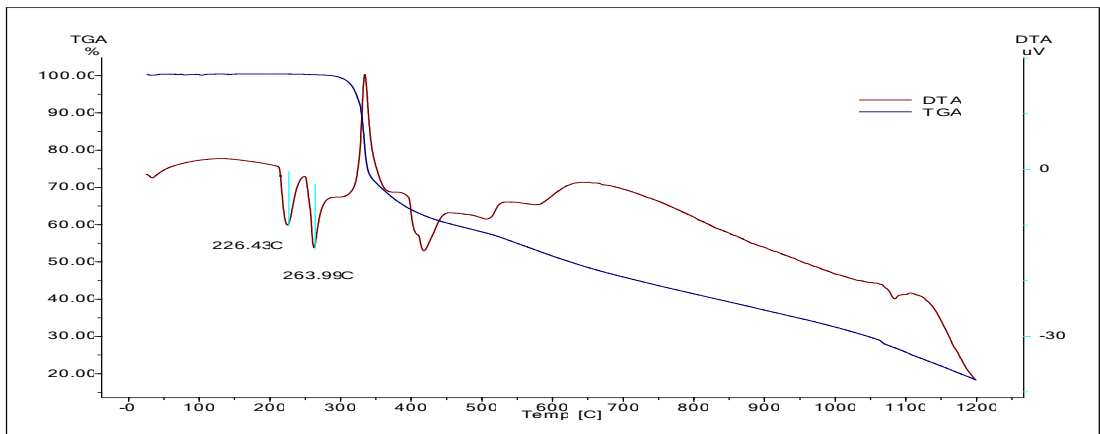
Şekil 7.27. L₂ bileşiğinin TGA diyagramı.



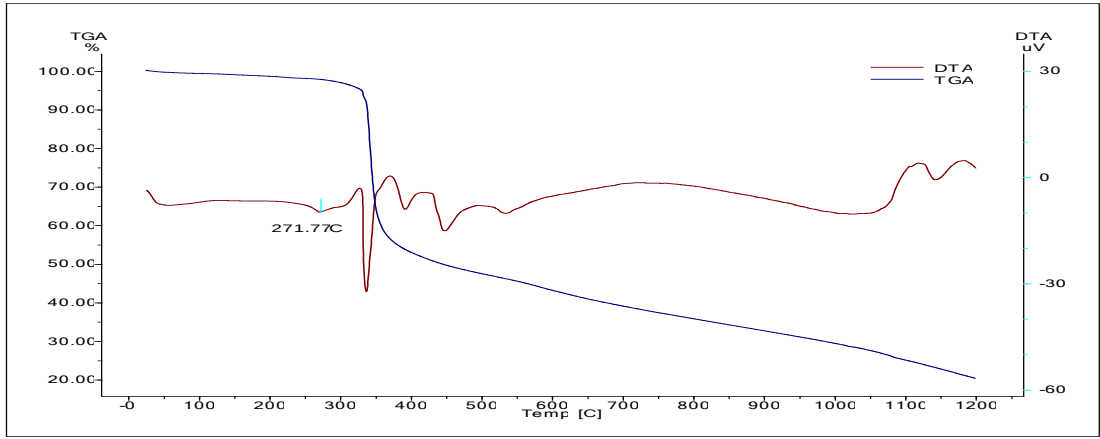
Şekil 7.28. L_3 bileşiğinin TGA diyagramı.



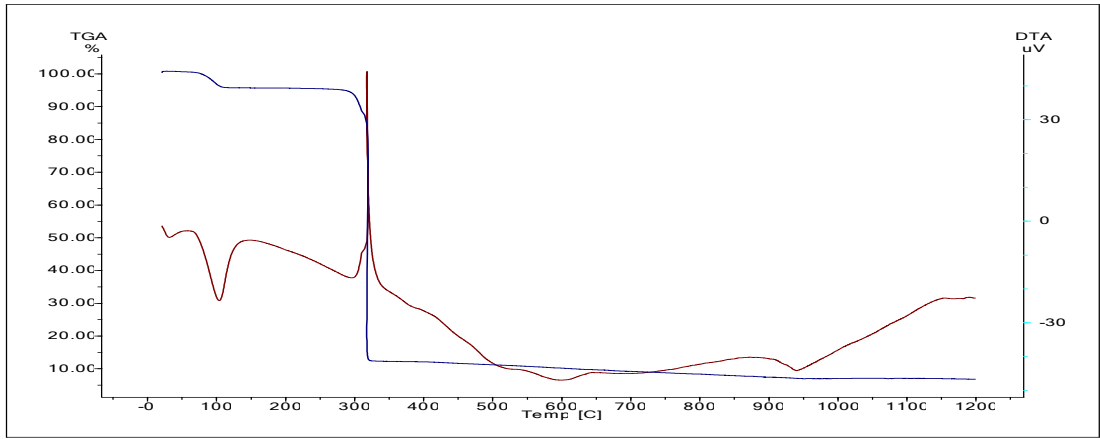
Şekil 7.29. CuL_1 bileşiğinin TGA diyagramı.



Şekil 7.30. CuL_2 bileşiğinin TGA diyagramı.



Şekil 7.31. CuL_3 bileşiğinin TGA diyagramı.



Şekil 7.32. CuL_1Nd bileşiğinin TGA diyagramı.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Elif AYDINLI
Doğum Tarihi ve Yeri : 14.02.1987-Düzce
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : lfydnl@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Kimya	Düzce Üniversitesi	2017
Lisans	Kimya	Karadeniz Teknik Üniversitesi	2011
Lise	Fen Bilimleri	Düzce Lisesi (Y. D. A. L)	2005

Görevler:

Görev	Yer	Yıl
Kimya Öğretmenliği	Düzce Özel Uğur Temel Lisesi	2016
Kalite Güvence Sorumlusu	Simetri Tank Ltd. Şti.	2013-2014
Kimyager (Stajyer)	Pak Gıda Üretim ve Pazarlama A.Ş	2010

Projelerde Yaptığı Görevler

1. Proje Araştırmacısı (Proje No: BAP- 2016.05.03.414)

Proje Adı: Diamin türevli Schiff bazlarının bazı geçiş metallerle komplekslerinin sentezi, bunların bazı lantanitlerle çok çekirdekli kompleks verme yatkınlığı ve yapılarının karakterizasyonu, Düzce Üniversitesi BAP (2017).

ESERLER

A. Uluslararası hakemli dergilerde yayımlanan makaleler:

B. Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitabında (Proceedings) basılan bildiriler:

B1. Dalmaz A., Özdiğer M., **Aydinli E.**, Durmuş S., “Metal Oxide Nanoparticles: An Effective Heterogenous, Recyclable Catalyst for Synthesis of Thio Schiff Bases” International Turkic World Conference On Chemical Sciences and Technologies (ITWCCST), Sarajevo Bosnia-Herzegovina, 2015.

B2. Dalmaz A., Özdiğer M., **Aydinli E.**, Durmuş S., “Comparative Studies on Conventional & Microwave Synthesis of 2-Aryl Benzothiazoles and Their Antibacterial Activities,” International Turkic World Conference On Chemical Sciences and Technologies (ITWCCST), Sarajevo Bosnia-Herzegovina, 2015.

B3. Durmuş S., **Aydinli E.**, Aksu M., Dalmaz A., Özdiğer M., “Synthesis of Diamine Derivative Salen Type Schiff Bases with Some Metals, Characterization and Tendency of Their Complexes” International Turkic World Conference On Chemical Sciences and Technologies (ITWCCST), Skopje Macedonia, 2016.

D. Ulusal hakemli dergilerde yayımlanan makaleler:

E. Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitaplarında basılan bildiriler:

E1. **Aydinli E.**, Durmuş S., Aksu M., Dalmaz A., Özdiğer M., Sivrikaya S., “Diamin Türevli Salen Tipi Schiff Bazlarının Sentezi, Kompleks Verme Yatkınlığı ve Yapılarının Karakterizasyonu” EsAn-2016 IV. Eser Analiz Kongresi, Sakarya, 2016.