

GAZIANTEP ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

EYLÜL 2016

DOKTORA-KİMYA BÖLÜMÜ

AHMET ORAL SARIOĞLU

**β -DİKETONDAN TÜRETİLEN LİGANDLARIN Cu(II),
Eu(III) VE Tb(III) KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE FOTOLÜMİNESANS
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

KİMYA BÖLÜMÜ
DOKTORA TEZİ

AHMET ORAL SARIOĞLU
EYLÜL 2016

**β -Diketondan Türetilen Ligandların Cu(II), Eu(III) ve
Tb(III) Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve
Fotoluminesans Özelliklerinin İncelenmesi**

Gaziantep Üniversitesi

Kimya Bölümü

Doktora Tezi

Danışman

Prof. Dr. Mehmet SÖNMEZ

Ahmet Oral SARIOĞLU

Eylül 2016



© 2016 [Ahmet Oral SARIOĞLU]

T.C.
GAZIANTEP ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANA BİLİM DALI

Tezin Adı: β -Diketondan Türetilen Ligandların Cu(II), Eu(III) ve Tb(III) Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Fotolüminesans Özelliklerinin İncelenmesi

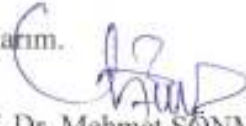
Öğrencinin, Adı Soyadı: Ahmet Oral SARIOĞLU

Tez Savunma Tarihi: 05.09.2016

Fen Bilimleri Enstitüsü onayı


Prof. Dr. Ahmet Necmeddin YAZICI
FBE Müdürü

Bu tezin Doktora tezi olarak gerekli şartları sağladığını onaylarım.


Prof. Dr. Mehmet SÖNMEZ
Enstitü ABD Başkanı

Bu tez tarafımda okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.


Prof. Dr. Mehmet SÖNMEZ
Tez Danışmanı

Bu tez tarafımızca okunmuş, kapsam ve niteliği açısından bir Doktora tezi olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri:

Prof. Dr. Mehmet SÖNMEZ

Prof. Dr. Emine Elçin EMRE

Doç. Dr. Muhammet KÖSE

Doç. Dr. Tuğba TAŞKIN TOK

Yrd. Doç. Dr. Gökhan CEYHAN


İmzası

İlgili tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin referans gösterilerek ilgili tezde yer aldığını beyan ederim.

Ahmet Oral SARIOĞLU

ÖZET

β -DİKETONDAN TÜRETİLEN LİGANDLARIN Cu(II), Eu(III) VE Tb(III) KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE FOTOLÜMINESANS ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

SARIOĞLU, Ahmet Oral

Doktora Tezi, Kimya Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mehmet SÖNMEZ

Eylül 2016

222 sayfa

Avobenzen bir diketon benzen türevidir. β -diketonlar çözücü içerisinde genellikle enol formda gözlenmektedir. Keto form genellikle UVB bölgesinde absorbands gösterirken, enol tautomer formu UVA bölgesinde güçlü absorbands gerçekleştirmektedir. Avobenzen, güneş kremlerinde UV ışığı engellemek için temel bileşiklerden bir tanesidir.

Bu çalışmada, β -diketon yapısında olan bazı avobenzen türevlerinin *p*-fenilendiamin ile tepkimesinden yeni dört dişli Schiff bazları (**L₁H₂**, **L₂H₂** ve **L₃H₂**) sentezlenmiştir. Elde edilen bu ligandlar ile Cu(II) asetat tuzu kullanılarak oktahedral ve kare düzlem yapısında binükleer kompleksler sentezlenmiştir. Ayrıca β -diketon türevi bileşikler ile 1,10-fenantrolin tepkimesinden Eu(III) ve Tb(III) tuzları ile lantanit kompleksleri elde edilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları FT-IR, ¹H ve ¹³C NMR, UV-Vis, LC-MS/MS gibi spektroskopik ve TGA/DTA gibi termal yöntemlerle belirlenmiştir. Spektral tekniklerin yanı sıra elementel analiz, manyetik duyarlılık ve elektrolitik iletkenlik tekniği de kullanılmıştır. Ayrıca **L₂H₂** ligandının ve bazı lantanit komplekslerinin kesin yapılarının belirlenmesinde X-ışını tek kristal kırınım yöntemi kullanılmıştır. Sentezlenen bütün bileşiklerin fotolüminesans özellikleri, katı halde alınarak uyarılma ve yayılım değerleri belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Schiff bazı, Avobenzen, Metal kompleks, Lantanit, Fotolüminesans.

ABSTRACT

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND INVESTIGATION PHOTOLUMINESCENCE PROPERTIES OF Cu(II), Eu(III) AND Tb(III) COMPLEXES DERIVED FROM β -DIKETONE LIGANDS

SARIOĞLU, Ahmet Oral

Ph.D. Thesis, Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Mehmet SÖNMEZ

September 2016

222 pages

Avobenzene is a diketone benzene derivative. Generally the enol form is observed in solution for β -diketones. The enol tautomer of these forms absorbs strongly in the UVA region whilst the keto forms generally absorb in the UVB region. To block UV light of avobenzene is one of the fundamental compounds in sunscreen.

In this study, new tetradentate Schiff base ligands (**L₁H₂**, **L₂H₂** and **L₃H₂**) were synthesized with the reaction of *p*-phenylenediamine and some avobenzene derivative containing β -diketone structure. The square planar and octahedral structural binuclear complexes have been synthesized by using the acetate salt of Cu(II) and the obtained ligands. Also, lanthanide complexes including Eu(III) and Tb(III) salts, 1,10-phenanthroline and compounds of β -diketone derivatives were obtained. The structures of synthesized compounds were determined using spectroscopic techniques such as FT-IR, ¹H and ¹³C NMR, UV-Vis, LC-MS/MS and by thermal method such as TGA/DTA. In addition to spectroscopy techniques elemental analysis, magnetic susceptibility and electrolytic conductivity were used. X-ray diffraction method have been used for exact structures of **L₂H₂** ligand and some of lanthanide complexes. All of the compounds synthesized by the method of solid-state photoluminescence excitation and emission values were determined.

Key Words: Schiff base, Avobenzene, Metal complex, Lanthanide, Photoluminescence.



Ailem'e...

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans ve Doktora öğrenimim süresince tez çalışmalarımın planlanmasında, araştırılmasında, yürütülmesinde ve oluşumunda ilgi ve desteğini esirgemeyen,engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, yönlendirme ve bilgilendirmeleriyle çalışmamı bilimsel temeller ışığında şekillendiren, zor durumlarımda yanımda olan ve aynı zamanda kişilik olarak da bana çok şey katan danışman hocam, Sayın Prof. Dr. Mehmet SÖNMEZ'e sonsuz minnet ve saygılarımı sunarım.

Tez savunma jürimde yer alan çok değerli hocalarım, Sayın Prof. Dr. Emine Elçin ORUÇ EMRE, Sayın Doç. Dr. Tuğba TAŞKIN TOK ve Sayın Doç. Dr. Muhammet KÖSE'ye ayrıca yüksek lisans ve doktora öğrenimim boyunca bilgi ve birikimlerini benden esirgemeyen Gaziantep Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya bölümü öğretim üyeleri Sayın Doç. Dr. Ayşegül KARAKÜÇÜK İYİDOĞAN, Doç. Dr. Hidayet MAZI'ya, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya bölümü öğretim üyesi Sayın Doç. Dr. Mehmet GÜLCAN'a ve tezimin bir bölümünü oluşturan fotoluminesans ölçümlerini yapan ve savunma jürimde yer alan Sayın Yrd. Doç. Dr. Gökhan CEYHAN ile tez makalesinin X-ray çalışmalarında çok büyük emekleri olan değerli hocalarım, Sayın Doç. Dr. Şerife Pınar YALÇIN ve Yrd. Doç. Dr. Ümit CEYLAN'a katkılarından dolayı teşekkürlerimi sunarım. Özellikle maddi ve manevi desteğini esirgemeyen Sayın Yrd. Doç. Dr. Önder YUMRUTAŞ'a teşekkür ederim.

Doktora çalışmalarım sırasında yardımlarını ve manevi desteklerini hiç esirgemeyen çok değerli arkadaşlarım; Arş. Gör. Dr. Dilek BÜYÜKBEŞE'ye, Arş. Gör. Nurcan URAL KARAMAN'a, Arş. Gör. Hatice Gamze SOĞUKÖMEROĞULLARI'na, Yrd. Doç. Dr. Yusuf YILMAZ'a ve Öğr. Gör. Dr. Mehmet Emin HACIYUSUFOĞLU'na sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Her anlamda beni destekleyen değerli arkadaşlarım Öğr. Gör. Erdem ERGAN, Uzm. Dr. Demet TAŞDEMİR, Arş. Gör. Hakan ÇANDAR, Öğr. Gör. Ali ÇAPAN, Öğr. Gör. Yusuf SICAK, Emrullah GÜNENÇ, Ayhan ARSLAN, Erman TEZCAN, Gül

ÇİÇEK TEZCAN, Semih GÜLER, Durdu İLGÜN, Ökkeş ÇELİK'e; lisans öğrenimim ve sonrasında beni yalnız bırakmayan ve hiçbir zaman desteklerini esirgemeyen dostlarım Umut KAYA, Kamil KANDEMİR, Ümit BAYHAN ve Sait KATRANCI'ya teşekkür ederim.

Tez proje kapsamında desteklenen bu çalışmamızın yapılmasındaki her türlü kimyasal, sarf ve analiz safhasında maddi destek sağlayan TÜBİTAK'a (Proje No: 115Z840) ve Gaziantep Üniversitesi BAP Yönetim Birimi'ne (Proje No: FEF 14.02) teşekkürlerimi sunarım.

Maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman üzerimden eksik etmeyen sevgili annem Şenel SARIOĞLU ve hakkını hiçbir zaman ödeyemeyeceğim babam Hüseyin SARIOĞLU'na sabırlarından ötürü şükranlarımı ve saygılarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER LİSTESİ

	Sayfa
ÖZET	v
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER LİSTESİ	x
ŞEKİLLER LİSTESİ	xv
TABLolar LİSTESİ	xxii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	xxiii
BÖLÜM 1	1
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2	3
KAYNAK ÖZETLERİ	3
2.1. SCHIFF BAZLARI.....	3
2.1.1. Schiff Bazları Hakkında Genel Bilgiler.....	3
2.1.2. β -Diketon Yapılar.....	4
2.1.3. β -Diketon Yapılarının UV Filtre Özelliği.....	4
2.1.4. β -Diketon Yapılı Schiff Baz Metal Kompleksler.....	8
2.2. LANTANİTLER.....	11
2.2.1. Lantanitlerin Kullanım Alanları.....	12
2.2.2. β -Diketon Lantanit Kompleksleri.....	13
BÖLÜM 3	20
MATERYAL VE METOT	20
3.1. MATERYAL	20
3.1.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	20

3.1.2. Deneyleerde Kullanılan Araç ve Cihazlar.....	21
3.2. METOTLAR	22
3.2.1. Schiff Baz Ligandlarının Sentezi:	23
3.2.1.1. [3,3'-(1,4-fenilimino)-bis(3-(4- <i>t</i> -bütilfenil)-1-(4-metoksifenil)propan-1-on)] Sentezi (L ₁ H ₂).....	23
3.2.1.2. [3,3'-(1,4-fenilimino)-bis-[1,3-bis-(4-metoksifenil)propan-1-on)] Sentezi (L ₂ H ₂)	23
3.2.1.3. [3,3'-(1,4-fenilimino)-bis(1,3-bis(4-klorofenil)propan-1-on)] Sentezi (L ₃ H ₂).....	24
3.2.2. Schiff Baz Ligandların Metal Komplekslerinin Sentezi	25
3.2.2.1. L ₁ H ₂ Ligandının [Cu ₂ (L ₁) ₂ (H ₂ O) ₄]·4H ₂ O Metal Kompleksinin Sentezi.....	25
3.2.2.2. L ₂ H ₂ Ligandının [Cu ₂ (L ₂) ₂ (H ₂ O) ₄] Metal Kompleksinin Sentezi.....	26
3.2.2.3. L ₃ H ₂ Ligandının [Cu ₂ (L ₃) ₂] Metal Kompleksinin Sentezi.....	27
3.2.3. β-Diketon ve Karışık Ligand Lantanit (Eu(III) ve Tb(III)) Komplekslerinin Sentezi	29
3.2.3.1. 1-(4-metoksifenil)-3-(4- <i>t</i> -bütilfenil)-1,3-propandion ile EuCl ₃ Kompleksinin Sentezi: [Eu(BMDBM) ₃]·4H ₂ O	29
3.2.3.2. 1-(4-metoksifenil)-3-(4- <i>t</i> -bütilfenil)-1,3-propandion ile TbCl ₃ Kompleksinin Sentezi: [Tb(BMDBM) ₃]·5H ₂ O	30
3.2.3.3. 1,3-bis(4-metoksifenil)-1,3-propandion ile EuCl ₃ Kompleksinin Sentezi: [Eu(PMDBM) ₃]·H ₂ O	31
3.2.3.4. 1,3-bis(4-metoksifenil)-1,3-propandion ile TbCl ₃ Kompleksinin Sentezi: [Tb(PMDBM) ₃]·H ₂ O	32
3.2.3.5. 1,3-bis(4-klorofenil)-1,3-propandion ile EuCl ₃ Kompleksinin Sentezi: [Eu(PKDBM) ₃]·2H ₂ O.....	33
3.2.3.6. 1,3-bis(4-klorofenil)-1,3-propandion ile TbCl ₃ Kompleksinin Sentezi: [Tb(PKDBM) ₃]·2H ₂ O.....	34

3.2.3.7. 1-(5-kloro-2-hidroksifenil)-3-fenil-1,3-propandion ile EuCl_3 Kompleksinin Sentezi: $[\text{Eu}(\text{KHDBM})_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	35
3.2.3.8. 1-(5-kloro-2-hidroksifenil)-3-fenil-1,3-propandion ile TbCl_3 Kompleksinin Sentezi: $[\text{Tb}(\text{KHDBM})_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	36
3.2.3.9. 1-(4-metoksifenil)-3-(4- <i>t</i> -bütilfenil)-1,3-propandion ile 1,10-fenantrolin Karışık Ligand EuCl_3 Kompleksinin Sentezi: $[\text{Eu}(\text{BMDBM})_3(\text{Phen})]$	37
3.2.3.10. 1-(4-metoksifenil)-3-(4- <i>t</i> -bütilfenil)-1,3-propandion ile 1,10-fenantrolin Karışık Ligand TbCl_3 Kompleksinin Sentezi: $[\text{Tb}(\text{BMDBM})_3(\text{Phen})]$	38
3.2.3.11. 1,3-bis(4-metoksifenil)-1,3-propandion ile 1,10-fenantrolin Karışık Ligand EuCl_3 Kompleksinin Sentezi: $[\text{Eu}(\text{PMDBM})_3(\text{Phen})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	39
3.2.3.12. 1,3-bis(4-metoksifenil)-1,3-propandion ile 1,10-fenantrolin Karışık Ligand TbCl_3 Kompleksinin Sentezi: $[\text{Tb}(\text{PMDBM})_3(\text{Phen})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	40
3.2.3.13. 1,3-bis(4-klorofenil)-1,3-propandion ile 1,10-fenantrolin Karışık Ligand EuCl_3 Kompleksinin Sentezi: $[\text{Eu}(\text{PKDBM})_3(\text{Phen})]$	41
3.2.3.14. 1,3-bis(4-klorofenil)-1,3-propandion ile 1,10-fenantrolin Karışık Ligand TbCl_3 Kompleksinin Sentezi: $[\text{Tb}(\text{PKDBM})_3(\text{Phen})]$	42
3.2.3.15. 1-(5-kloro-2-hidroksifenil)-3-fenil-1,3-propandion ile 1,10-fenantrolin Karışık Ligand EuCl_3 Kompleksinin Sentezi: $[\text{Eu}(\text{KHDBM})_3(\text{Phen})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	43
3.2.3.16. 1-(5-kloro-2-hidroksifenil)-3-fenil-1,3-propandion ile 1,10-fenantrolin Karışık Ligand TbCl_3 Kompleksinin Sentezi: $[\text{Tb}(\text{KHDBM})_3(\text{Phen})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	44
BÖLÜM 4	45
BULGULAR	45
4.1. Sentezlenen Bileşiklerin Spektrel ve Diğer Analiz Değerleri	45
4.1.1. (L_1H_2) Ligand ve $\text{Cu}(\text{II})$ Kompleksinin Analiz Verileri	46
4.1.2. (L_2H_2) Ligand ve $\text{Cu}(\text{II})$ Kompleksinin Analiz Verileri	55
4.1.3. (L_3H_2) Ligand ve $\text{Cu}(\text{II})$ Kompleksinin Analiz Verileri	65

4.1.4. [Eu(BMDBM) ₃]·4H ₂ O Kompleksinin Analiz Verileri	74
4.1.5. [Tb(BMDBM) ₃]·5H ₂ O Kompleksinin Analiz Verileri	77
4.1.6. [Eu(PMDBM) ₃]·H ₂ O Kompleksinin Analiz Verileri.....	80
4.1.7. [Tb(PMDBM) ₃]·H ₂ O Kompleksinin Analiz Verileri.....	83
4.1.8. [Eu(PKDBM) ₃]·2H ₂ O Kompleksinin Analiz Verileri	86
4.1.9. [Tb(PKDBM) ₃]·2H ₂ O Kompleksinin Analiz Verileri	89
4.1.10. [Eu(KHDBM) ₃]·5H ₂ O Kompleksinin Analiz Verileri.....	92
4.1.11. [Tb(KHDBM) ₃]·6H ₂ O Kompleksinin Analiz Verileri.....	95
4.1.12. [Eu(BMDBM) ₃ (Phen)] Kompleksinin Analiz Verileri	98
4.1.13. [Tb(BMDBM) ₃ (Phen)] Kompleksinin Analiz Verileri	101
4.1.14. [Eu(PMDBM) ₃ (Phen)]·3H ₂ O Kompleksinin Analiz Verileri	104
4.1.15. [Tb(PMDBM) ₃ (Phen)]·3H ₂ O Kompleksinin Analiz Verileri	107
4.1.16. [Eu(PKDBM) ₃ (Phen)] Kompleksinin Analiz Verileri	110
4.1.17. [Tb(PKDBM) ₃ (Phen)] Kompleksinin Analiz Verileri	114
4.1.18. [Eu(KHDBM) ₃ (Phen)]·2H ₂ O Kompleksinin Analiz Verileri	118
4.1.19. [Tb(KHDBM) ₃ (Phen)]·3H ₂ O Kompleksinin Analiz Verileri	121
BÖLÜM 5.....	125
TARTIŞMA SONUÇ	125
5.1. L ₁ H ₂ , L ₂ H ₂ , L ₃ H ₂ Ligandlarına ve Cu(II) Komplekslerine Ait Değerlendirmeler.....	126
5.1.1. L ₁ H ₂ Ligandına ve Cu(II) Kompleksine Ait Değerlendirmeler	126
5.1.2. L ₂ H ₂ Ligandına ve Cu(II) Kompleksine Ait Değerlendirmeler	129
5.1.3. L ₃ H ₂ Ligandına ve Cu(II) Kompleksine Ait Değerlendirmeler	131
5.2. β-Diketon ve Karışık Ligand Eu(III) ve Tb(III) Komplekslerine Ait Değerlendirmeler.....	135
5.2.1. [Eu(BMDBM) ₃]·4H ₂ O, [Tb(BMDBM) ₃]·5H ₂ O, [Eu(BMDBM) ₃ (Phen)] ve [Tb(BMDBM) ₃ (Phen)] Komplekslerine Ait Değerlendirmeler	135
5.2.2. [Eu(PMDBM) ₃]·H ₂ O, [Tb(PMDBM) ₃]·H ₂ O, [Eu(PMDBM) ₃ (Phen)]·3H ₂ O ve [Tb(PMDBM) ₃ (Phen)]·3H ₂ O Komplekslerine Ait Değerlendirmeler	142

5.2.3. [Eu(PKDBM) ₃] \cdot 2H ₂ O, [Tb(PKDBM) ₃] \cdot 2H ₂ O, [Eu(PKDBM) ₃ (Phen)] ve [Tb(PKDBM) ₃ (Phen)] Komplekslerine Ait Değerlendirmeler	148
5.2.4. [Eu(KHDBM) ₃] \cdot 5H ₂ O, [Tb(KHDBM) ₃] \cdot 6H ₂ O, [Eu(KHDBM) ₃ (Phen)] \cdot 2H ₂ O ve [Tb(KHDBM) ₃ (Phen)] \cdot 3H ₂ O Komplekslerine Ait Değerlendirmeler	154
5.3. Tüm Bileşiklere Ait Kütle Spektrumların ve Fiziksel Özelliklerin Değerlendirilmesi	160
KAYNAKLAR	166
ÖZGEÇMİŞ	194



ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1. Morötesi (UV) Işığın Bölümleri ve Elektromanyetik spectrum	5
Şekil 2.2. UVA ve UVB Radyasyonunun İnsan Derisinde Tanımlanan Yüzde Geçirgenliğinin Şematik Diyagramı	6
Şekil 2.3. Enol Form için, λ_{max} , Maksimum Absorpsiyon Dalga Boyları ve Güneş Kremlerinde Kullanım İçin Kabul Edilmiş Dibenzoilmetan Türevlerinin Keto-Enol Dengesi.....	7
Şekil 2.4. β -Diketon Keto-Enol Formu.....	8
Şekil 2.5. Schiff Baz Temelli Bakır (II) İyonları İçin Yeni Bir Kolorimetrik Prob Belirleme	8
Şekil 2.6. Sentezlenen β -diketon Schiff Baz Ligandı	9
Şekil 2.7. Sentezlenen β -diketon Schiff Baz Ligandı	9
Şekil 2.8. Fonksiyonlu β -Diketonların Hazırlanması ve Metal (II) Komplekslerinin Sentezi	10
Şekil 2.9. β -Diketon'dan Türeyen Schiff Baz Sentezi (R=H; <i>p</i> -F; <i>p</i> -Cl; <i>p</i> -Br; <i>p</i> -OCH ₃ ; <i>p</i> -NO ₂ ; <i>p</i> -(CH ₃) ₂ N; <i>o</i> -NO ₂ ; <i>o</i> -Cl; <i>m</i> -OCH ₃).....	11
Şekil 2.10. β -Diketon ve Eu(III) Kompleks Sentezi	14
Şekil 2.11. Sm(TTA) ₃ Phen ve Eu(TTA) ₃ Phen'in Molekül Yapısı.....	15
Şekil 2.12. β -Diketon ve Eu(III) Kompleks Sentezi	16
Şekil 2.13. a) Ligandın Molekül Yapısı; b) Eu(III) Kompleksi.....	16
Şekil 2.14. Komplekslerin Kimyasal Yapısı.....	17
Şekil 2.15. Lantanit β -diketonat bileşikleri (a) 1,10-fenantrolin ile L ₃ LnX, X= fenantrolin ve (b) alkil substitüe 2,2'-bipiridin ile L ₃ LnX, X=2,2'-bipiridin.....	19
Şekil 3.1. [3,3'-(1,4-fenilimino)-bis(3-(4- <i>t</i> -bütilfenil)-1-(4-metoksifenil)propan-1-on)] (L ₁ H ₂) Sentezi.....	23
Şekil 3.2. [3,3'-(1,4-fenilimino)-bis-[1,3-bis-(4-metoksifenil)propan-1-on)] (L ₂ H ₂) Sentezi	24
Şekil 3.3. [3,3'-(1,4-fenilimino)-bis(1,3-bis(4-klorofenil)propan-1-on)] (L ₃ H ₂) Sentezi	25

Şekil 3.4. $[\text{Cu}_2(\text{L}_1)_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin Muhtemel Yapısı.....	26
Şekil 3.5. $[\text{Cu}_2(\text{L}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ Kompleksinin Muhtemel Yapısı	27
Şekil 3.6. $[\text{Cu}_2(\text{L}_3)_2]$ Kompleksinin Muhtemel Yapısı	28
Şekil 3.7. $[\text{Eu}(\text{BMDBM})_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin Muhtemel Yapısı.....	29
Şekil 3.8. $[\text{Tb}(\text{BMDBM})_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin Muhtemel Yapısı.....	30
Şekil 3.9. $[\text{Eu}(\text{PMDBM})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin Muhtemel Yapısı	31
Şekil 3.10. $[\text{Tb}(\text{PMDBM})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin Muhtemel Yapısı	32
Şekil 3.11. $[\text{Eu}(\text{PKDBM})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin Muhtemel Yapısı.....	33
Şekil 3.12. $[\text{Tb}(\text{PKDBM})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin Muhtemel Yapısı.....	34
Şekil 3.13. $[\text{Eu}(\text{KHDBM})_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin Muhtemel Yapısı	35
Şekil 3.14. $[\text{Tb}(\text{KHDBM})_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin Muhtemel Yapısı	36
Şekil 3.15. $[\text{Eu}(\text{BMDBM})_3(\text{Phen})]$ Kompleksinin Muhtemel Yapısı.....	37
Şekil 3.16. $[\text{Tb}(\text{BMDBM})_3(\text{Phen})]$ Kompleksinin Muhtemel Yapısı.....	38
Şekil 3.17. $[\text{Eu}(\text{PMDBM})_3(\text{Phen})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin Muhtemel Yapısı.....	39
Şekil 3.18. $[\text{Tb}(\text{PMDBM})_3(\text{Phen})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin Muhtemel Yapısı.....	40
Şekil 3.19. $[\text{Eu}(\text{PKDBM})_3(\text{Phen})]$ Kompleksinin Yapısı	41
Şekil 3.20. $[\text{Tb}(\text{PKDBM})_3(\text{Phen})]$ Kompleksinin Yapısı	42
Şekil 3.21. $[\text{Eu}(\text{KHDBM})_3(\text{Phen})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin Muhtemel Yapısı.....	43
Şekil 3.22. $[\text{Tb}(\text{KHDBM})_3(\text{Phen})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin Muhtemel Yapısı.....	44
Şekil 4.1. L_1H_2 Liganda Ait Numaralandırılmış ^1H ve ^{13}C NMR Gösterimi	46
Şekil 4.2. L_1H_2 Ligandının FT-IR Spektrumu	48
Şekil 4.3. L_1H_2 Ligandının ^1H NMR Spektrumu.....	49
Şekil 4.4. L_1H_2 Ligandının ^{13}C NMR Spektrumu.....	50
Şekil 4.5. L_1H_2 Ligandının UV-Vis Spektrumu.....	51
Şekil 4.6. L_1H_2 Ligandının Çözücüsüz Ortamdaki Maksimum Uyarılma ve Yayınım Spektrumları.....	51
Şekil 4.7. L_1H_2 Ligandının LC-MS/MS Kütle Spektrumu	52
Şekil 4.8. $[\text{Cu}_2(\text{L}_1)_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin FT-IR Spektrumu	53
Şekil 4.9. $[\text{Cu}_2(\text{L}_1)_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin UV-Vis Spektrumu	54
Şekil 4.10. $[\text{Cu}_2(\text{L}_1)_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin Çözücüsüz Ortamdaki Maksimum Uyarılma ve Yayınım Spektrumları.....	54
Şekil 4.11. $[\text{Cu}_2(\text{L}_1)_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin TGA/DTA Eğrisi	55
Şekil 4.12. L_2H_2 Liganda Ait Numaralandırılmış ^1H ve ^{13}C NMR Gösterimi	56
Şekil 4.13. L_2H_2 Ligandının FT-IR Spektrumu	57

Şekil 4.14. L ₂ H ₂ Ligandının ¹ H NMR Spektrumu.....	58
Şekil 4.15. L ₂ H ₂ Ligandının ¹³ C NMR Spektrumu.....	59
Şekil 4.16. L ₂ H ₂ Ligandının UV-Vis Spektrumu.....	60
Şekil 4.17. L ₂ H ₂ Ligandının Çözücüsüz Ortamdaki Maksimum Uyarılma ve Yayınım Spektrumları.....	60
Şekil 4.18. L ₂ H ₂ Ligandının LC-MS/MS Kütle Spektrumu	61
Şekil 4.19. L ₂ H ₂ Ligandının X-Ray Diyagramı	61
Şekil 4.20. [Cu ₂ (L ₂) ₂ (H ₂ O) ₄] Kompleksinin FT-IR Spektrumu	63
Şekil 4.21. [Cu ₂ (L ₂) ₂ (H ₂ O) ₄] Kompleksinin UV-Vis Spektrumu.....	64
Şekil 4.22. [Cu ₂ (L ₂) ₂ (H ₂ O) ₄] Kompleksinin Çözücüsüz Ortamdaki Maksimum Uyarılma ve Yayınım Spektrumları.....	64
Şekil 4.23. [Cu ₂ (L ₂) ₂ (H ₂ O) ₄] Kompleksinin TGA/DTA Eğrisi.....	65
Şekil 4.24. L ₃ H ₂ Liganda Ait Numaralandırılmış ¹ H ve ¹³ C NMR Gösterimi	66
Şekil 4.25. L ₃ H ₂ Ligandının FT-IR Spektrumu	67
Şekil 4.26. L ₃ H ₂ Ligandının ¹ H NMR Spektrumu.....	68
Şekil 4.27. L ₃ H ₂ Ligandının ¹³ C NMR Spektrumu.....	69
Şekil 4.28. L ₃ H ₂ Ligandının UV-Vis Spektrumu.....	70
Şekil 4.29. L ₃ H ₂ Ligandının Çözücüsüz Ortamdaki Maksimum Uyarılma ve Yayınım Spektrumları.....	70
Şekil 4.30. L ₃ H ₂ Ligandının LC-MS/MS Kütle Spektrumu	71
Şekil 4.31. [Cu ₂ (L ₃) ₂] Kompleksinin FT-IR Spektrumu.....	72
Şekil 4.32. [Cu ₂ (L ₃) ₂] Kompleksinin UV-Vis Spektrumu.....	73
Şekil 4.33. [Cu ₂ (L ₃) ₂] Kompleksinin Çözücüsüz Ortamdaki Maksimum Uyarılma ve Yayınım Spektrumları	73
Şekil 4.34. [Cu ₂ (L ₃) ₂] Kompleksinin TGA/DTA Eğrisi	74
Şekil 4.35. [Eu(BMDBM) ₃]-4H ₂ O Kompleksinin FT-IR Spektrumu	75
Şekil 4.36. [Eu(BMDBM) ₃]-4H ₂ O Kompleksinin UV-Vis Spektrumu	76
Şekil 4.37. [Eu(BMDBM) ₃]-4H ₂ O Kompleksinin Çözücüsüz Ortamdaki Maksimum Uyarılma ve Yayınım Spektrumları.....	76
Şekil 4.38. [Eu(BMDBM) ₃]-4H ₂ O Kompleksinin TGA/DTA Eğrisi.....	77
Şekil 4.39. [Tb(BMDBM) ₃]-5H ₂ O Kompleksinin FT-IR Spektrumu	78
Şekil 4.40. [Tb(BMDBM) ₃]-5H ₂ O Kompleksinin UV-Vis Spektrumu	79
Şekil 4.41. [Tb(BMDBM) ₃]-5H ₂ O Kompleksinin Çözücüsüz Ortamdaki Maksimum Uyarılma ve Yayınım Spektrumları.....	79

Şekil 4.42. [Tb(BMDBM) ₃]·5H ₂ O Kompleksinin TGA/DTA Eğrisi.....	80
Şekil 4.43. [Eu(PMDBM) ₃]·H ₂ O Kompleksinin FT-IR Spektrumu.....	81
Şekil 4.44. [Eu(PMDBM) ₃]·H ₂ O Kompleksinin UV-Vis Spektrumu.....	82
Şekil 4.45. [Eu(PMDBM) ₃]·H ₂ O Kompleksinin Çözücüsüz Ortamdaki Maksimum Uyarılma ve Yayınım Spektrumları.....	82
Şekil 4.46. [Eu(PMDBM) ₃]·H ₂ O Kompleksinin TGA/DTA Eğrisi	83
Şekil 4.47. [Tb(PMDBM) ₃]·H ₂ O Kompleksinin FT-IR Spektrumu.....	84
Şekil 4.48. [Tb(PMDBM) ₃]·H ₂ O Kompleksinin UV-Vis Spektrumu.....	85
Şekil 4.49. [Tb(PMDBM) ₃]·H ₂ O Kompleksinin Çözücüsüz Ortamdaki Maksimum Uyarılma ve Yayınım Spektrumları.....	85
Şekil 4.50. [Tb(PMDBM) ₃]·H ₂ O Kompleksinin TGA/DTA Eğrisi	86
Şekil 4.51. [Eu(PKDBM) ₃]·2H ₂ O Kompleksinin FT-IR Spektrumu	87
Şekil 4.52. [Eu(PKDBM) ₃]·2H ₂ O Kompleksinin UV-Vis Spektrumu.....	88
Şekil 4.53. [Eu(PKDBM) ₃]·2H ₂ O Kompleksinin Çözücüsüz Ortamdaki Maksimum Uyarılma ve Yayınım Spektrumları.....	88
Şekil 4.54. [Eu(PKDBM) ₃]·2H ₂ O Kompleksinin TGA/DTA Eğrisi.....	89
Şekil 4.55. [Tb(PKDBM) ₃]·2H ₂ O Kompleksinin FT-IR Spektrumu	90
Şekil 4.56. [Tb(PKDBM) ₃]·2H ₂ O Kompleksinin UV-Vis Spektrumu.....	91
Şekil 4.57. [Tb(PKDBM) ₃]·2H ₂ O Kompleksinin Çözücüsüz Ortamdaki Maksimum Uyarılma ve Yayınım Spektrumları.....	91
Şekil 4.58. [Tb(PKDBM) ₃]·2H ₂ O Kompleksinin TGA/DTA Eğrisi.....	92
Şekil 4.59. [Eu(KHDBM) ₃]·5H ₂ O Kompleksinin FT-IR Spektrumu.....	93
Şekil 4.60. [Eu(KHDBM) ₃]·5H ₂ O Kompleksinin UV-Vis Spektrumu.....	94
Şekil 4.61. [Eu(KHDBM) ₃]·5H ₂ O Kompleksinin Çözücüsüz Ortamdaki Maksimum Uyarılma ve Yayınım Spektrumları.....	94
Şekil 4.62. [Eu(KHDBM) ₃]·5H ₂ O Kompleksinin TGA/DTA Eğrisi	95
Şekil 4.63. [Tb(KHDBM) ₃]·6H ₂ O Kompleksinin FT-IR Spektrumu.....	96
Şekil 4.64. [Tb(KHDBM) ₃]·6H ₂ O Kompleksinin UV-Vis Spektrumu.....	97
Şekil 4.65. [Tb(KHDBM) ₃]·6H ₂ O Kompleksinin Çözücüsüz Ortamdaki Maksimum Uyarılma ve Yayınım Spektrumları.....	97
Şekil 4.66. [Tb(KHDBM) ₃]·6H ₂ O Kompleksinin TGA/DTA Eğrisi	98
Şekil 4.67. [Eu(BMDBM) ₃ (Phen)] Kompleksinin FT-IR Spektrumu.....	99
Şekil 4.68. [Eu(BMDBM) ₃ (Phen)] Kompleksinin UV-Vis Spektrumu	100

Şekil 4.69. [Eu(BMDBM) ₃ (Phen)] Kompleksinin Çözücüsüz Ortamdaki Maksimum Uyarılma ve Yayınım Spektrumları.....	100
Şekil 4.70. [Eu(BMDBM) ₃ (Phen)] Kompleksinin TGA/DTA Eğrisi	101
Şekil 4.71. [Tb(BMDBM) ₃ (Phen)] Kompleksinin FT-IR Spektrumu	102
Şekil 4.72. [Tb(BMDBM) ₃ (Phen)] Kompleksinin UV-Vis Spektrumu	103
Şekil 4.73. [Tb(BMDBM) ₃ (Phen)] Kompleksinin Çözücüsüz Ortamdaki Maksimum Uyarılma ve Yayınım Spektrumları.....	103
Şekil 4.74. [Tb(BMDBM) ₃ (Phen)] Kompleksinin TGA/DTA Eğrisi	104
Şekil 4.75. [Eu(PMDBM) ₃ (Phen)]·3H ₂ O Kompleksinin FT-IR Spektrumu	105
Şekil 4.76. [Eu(PMDBM) ₃ (Phen)]·3H ₂ O Kompleksinin UV-Vis Spektrumu	106
Şekil 4.77. [Eu(PMDBM) ₃ (Phen)]·3H ₂ O Kompleksinin Çözücüsüz Ortamdaki Maksimum Uyarılma ve Yayınım Spektrumları.....	106
Şekil 4.78. [Eu(PMDBM) ₃ (Phen)]·3H ₂ O Kompleksinin TGA/DTA Eğrisi	107
Şekil 4.79. [Tb(PMDBM) ₃ (Phen)]·3H ₂ O Kompleksinin FT-IR Spektrumu	108
Şekil 4.80. [Tb(PMDBM) ₃ (Phen)]·3H ₂ O Kompleksinin UV-Vis Spektrumu	109
Şekil 4.81. [Tb(PMDBM) ₃ (Phen)]·3H ₂ O Kompleksinin Çözücüsüz Ortamdaki Maksimum Uyarılma ve Yayınım Spektrumları.....	109
Şekil 4.82. [Tb(PMDBM) ₃ (Phen)]·3H ₂ O Kompleksinin TGA/DTA Eğrisi	110
Şekil 4.83. [Eu(PKDBM) ₃ (Phen)] Kompleksinin FT-IR Spektrumu	111
Şekil 4.84. [Eu(PKDBM) ₃ (Phen)] Ligandının X-Ray Diyagramı	112
Şekil 4.85. [Eu(PKDBM) ₃ (Phen)] Kompleksinin UV-Vis Spektrumu	112
Şekil 4.86. [Eu(PKDBM) ₃ (Phen)] Kompleksinin Çözücüsüz Ortamdaki Maksimum Uyarılma ve Yayınım Spektrumları.....	113
Şekil 4.87. [Eu(PKDBM) ₃ (Phen)] Kompleksinin TGA/DTA Eğrisi	113
Şekil 4.88. [Tb(PKDBM) ₃ (Phen)] Kompleksinin FT-IR Spektrumu	115
Şekil 4.89. [Tb(PKDBM) ₃ (Phen)] Ligandının X-Ray Diyagramı	116
Şekil 4.90. [Tb(PKDBM) ₃ (Phen)] Kompleksinin UV-Vis Spektrumu	116
Şekil 4.91. [Tb(PKDBM) ₃ (Phen)] Kompleksinin Çözücüsüz Ortamdaki Maksimum Uyarılma ve Yayınım Spektrumları.....	117
Şekil 4.92. [Tb(PKDBM) ₃ (Phen)] Kompleksinin TGA/DTA Eğrisi	117
Şekil 4.93. [Eu(KHDBM) ₃ (Phen)]·2H ₂ O Kompleksinin FT-IR Spektrumu	119
Şekil 4.94. [Eu(KHDBM) ₃ (Phen)]·2H ₂ O Kompleksinin UV-Vis Spektrumu	120
Şekil 4.95. [Eu(KHDBM) ₃ (Phen)]·2H ₂ O Kompleksinin Çözücüsüz Ortamdaki Maksimum Uyarılma ve Yayınım Spektrumları.....	120

Şekil 4.96. [Eu(KHDBM) ₃ (Phen)]·2H ₂ O Kompleksinin TGA/DTA Eğrisi	121
Şekil 4.97. [Tb(KHDBM) ₃ (Phen)]·3H ₂ O Kompleksinin FT-IR Spektrum	122
Şekil 4.98. [Tb(KHDBM) ₃ (Phen)]·3H ₂ O Kompleksinin UV-Vis Spektrumu	123
Şekil 4.99. [Tb(KHDBM) ₃ (Phen)]·3H ₂ O Kompleksinin Çözücüsüz Ortamdaki Maksimum Uyarılma ve Yayınım Spektrumları	123
Şekil 4.100. [Tb(KHDBM) ₃ (Phen)]·3H ₂ O Kompleksinin TGA/DTA Eğrisi	124
Şekil 5.1. BMDBM (Avobenzen), Schiff Baz Ligand (L ₁ H ₂) ve Cu(II) Kompleksine Ait Standart UV-Vis Spektrumu	128
Şekil 5.2. PMDBM, Schiff baz Ligand (L ₂ H ₂) ve Cu(II) Kompleksine Ait Standart UV-Vis Spektrumu	131
Şekil 5.3. PKDBM, Schiff Baz Ligand (L ₃ H ₂) ve Cu(II) Kompleksine Ait Standart UV-Vis Spektrumu	133
Şekil 5.4. BMDBM, [Eu(BMDBM) ₃]·4H ₂ O, [Tb(BMDBM) ₃]·5H ₂ O Komplekslerinin UV-Vis Karşılaştırması	137
Şekil 5.5. BMDBM, [Eu(BMDBM) ₃ (Phen)], [Tb(BMDBM) ₃ (Phen)] Komplekslerinin UV-Vis Karşılaştırması	138
Şekil 5.6. BMDBM Ligandının Çözücüsüz Ortamdaki Maksimum Uyarılma ve Yayınım Spektrumu	141
Şekil 5.7. PMDBM, [Eu(PMDBM) ₃]·H ₂ O, [Tb(PMDBM) ₃]·H ₂ O Komplekslerinin UV-Vis Karşılaştırması	143
Şekil 5.8. PMDBM, [Eu(PMDBM) ₃ (Phen)]·3H ₂ O, [Tb(PMDBM) ₃ (Phen)]·3H ₂ O Komplekslerinin UV-Vis Karşılaştırması	144
Şekil 5.9. PMDBM Ligandının Çözücüsüz Ortamdaki Maksimum Uyarılma ve Yayınım Spektrumu	147
Şekil 5.10. PKDBM, [Eu(PKDBM) ₃]·2H ₂ O, [Tb(PKDBM) ₃]·2H ₂ O Komplekslerinin UV-Vis Karşılaştırması	149
Şekil 5.11. PKDBM, [Eu(PKDBM) ₃ (Phen)], [Tb(PKDBM) ₃ (Phen)] Komplekslerinin UV-Vis Karşılaştırması	150
Şekil 5.12. PKDBM Ligandının Çözücüsüz Ortamdaki Maksimum Uyarılma ve Yayınım Spektrumu	153
Şekil 5.13. KHDBM, [Eu(KHDBM) ₃]·5H ₂ O, [Tb(KHDBM) ₃]·6H ₂ O Komplekslerinin UV-Vis Karşılaştırması	155
Şekil 5.14. KHDBM, [Eu(KHDBM) ₃ (Phen)]·2H ₂ O, [Tb(KHDBM) ₃ (Phen)]·3H ₂ O Komplekslerinin UV-Vis Karşılaştırması	156

Şekil 5.15. KHDBM Ligandının Çözücüsüz Ortamdaki Maksimum Uyarılma ve Yayınım Spektrumu	159
Şekil 5.16. Lantanit İyonlarının Enerji Seviyesi Diyagramı.....	160



TABLULAR LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	20
Tablo 2. L ₂ H ₂ Ligandının Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımına Ait Bilgiler	62
Tablo 3. Schiff Baz, Lantanit Komplekslerinin ve Başlangıç Maddelerinin Uyarılma, Yayınım ve UV-Vis Değerleri	161
Tablo 4. Lantanit Komplekslerinin Uyarılma, Yayınım ve Geçiş Türleri	162
Tablo 5. Tüm Bileşiklere Ait Kapalı Formül ve Elementel Analiz Verileri	163
Tablo 6. Tüm Bileşiklere Ait Fiziksel Veriler	164
Tablo 7. Sentezlenen Tüm Bileşiklerin Fonksiyonel Gruplara Ait FT-IR Sonuçları	165

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

BMDBM	1-(4-metoksifenil)-3-(4- <i>t</i> -bütilfenil)-1,3-propandion
PMDBM	1,3-bis(4-metoksifenil)-1,3-propandion
PKDBM	1,3-bis(4-klorofenil)-1,3-propandion
KHDBM	1-(5-kloro-2-hidroksifenil)-3-fenil-1,3-propandion
L _(n) H ₂	Ligand
¹³ C NMR	Karbon 13 nükleer manyetik rezonans
¹ H-NMR	Proton nükleer manyetik rezonans
DMF	Dimetilformamit
DMSO	Dimetilsülfoksit
FT-IR	Fourier transform Infrared
TGA	Termogravimetrik analiz
DTA	Diferansiyel termal analiz
UV-Vis	Ultraviyole Görünür Bölge
LC-MS	Kütle Spektroskopisi
ESR	Elektron spin rezonans
CD	Kompakt disk
DNA	Deoksiribo Nükleik asit
MA	Molekül ağırlığı
Ln	Lantanit
Phen	1,10-fenantrolin
OLED	Organik ışık yayan aygıt
SMLED	Küçük moleküllü organik ışık yayan aygıt
EL	Elektrolüminesans
MHz	Megahertz
B.M	Bohr magneton
°C	Santigrad
δ	Kimyasal kayma
μS/cm	İletkenlik birimi

λ_{\max}	Dalga boyu
nm	Nanometre
π	Elektronik geçiş türü
n	Elektronik geçiş türü
gr	Gram
g.b	Gerilme bandı
İTK	İnce tabaka kromatografisi
M	Metal
mg	Miligram
mL	Mililitre
mmol	Milimol
ppm	Milyonda bir (NMR spektrumlarında ölçü birimi)
s	Singlet
m	Multiplet
t	Triplet
d	Dublet

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Koordinasyon kimyasında çok sık kullanılan Schiff bazları farklı özellikler göstermesinden dolayı bu alanda önemli yer edinmiş; birçok çalışma yapılmış ve halen bu alanda araştırmalar sürmektedir. İlk olarak Schiff tarafından sentezlenen ve adını da buradan alan Schiff bazları, imin (azometin) grubu taşıyan bileşikler olarak da bilinir. Karbon-Azot (C=N) çift bağı içeren fonksiyonel grubundaki azot atomu iyi bir donör atom özelliği taşıması ve metal iyonları ile kolay ve kararlı kompleksler oluşturması nedeniyle ilgi odağı olmuştur. İlk defa Pfeiffer tarafından ligand olarak kullanılan Schiff bazları üzerine 1930'lu yıllardan sonra çalışmalar giderek artmıştır. Schiff bazlarının metal kompleksleri yalnızca sentetik çalışmalardan tutunda, fiziksel ve biyokimyasal olarak modern çalışmaların birçoğunda rapor edilmiştir ve koordinasyon kimyasının gelişmesinde kilit rol oynamıştır. Ayrıca Schiff bazlar metal iyonlarının belirlenmesinde analitik amaçlı ve metallerin çözücü ekstraksiyonunda kullanılmaktadır. Schiff bazı ve metal kompleksleri üzerine kimya, tıp, biyoloji, fizik ve diğer uygulamalı alanlardaki çalışmaların ilgi odağı olmuştur.

Weissman'ın keşfinden beri lantanit komplekslerinin uyarılması bileşikteki bazı bileşenlerin enerji transfer mekanizması ve ışık enerjisi absorpsiyonundan dolayı uygun şartlar altında başarılabilir. Birçok alanda lantanit komplekslerinin pek çok uygulaması gerçekleştirilmiştir. β -diketon ligandları ile nadir bulunan toprak elementlerinin kompleksleri, yüksek ve hızlı floresans yayılım etkisi, uzun dayanma ömrü olduğundan dolayı oldukça ilgi çekmektedir.

Bu çalışmada, β -diketon yapısında olan başlangıç maddeleri olarak kullanılan, avobenzen ve türevleri (1,3-bis(metoksifenil)-1,3-propandion, 1,3-bis(klorofenil)-1,3-propandion) ile *p*-fenilendiamin'in kondenzasyonundan yeni Schiff baz ligandları ve Cu(II) iyonu ile M_2L_2 yapısında metal kompleksleri sentezlenmiştir. Ayrıca avobenzen ve türevleri ile 1,10-fenantrolin'in Eu(III) ve Tb(III) lantanit tuzları ile diketon yapısında ve karışık ligand kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen bu bileşiklerin

yapıları elementel analiz, elektrolitik iletkenlik, manyetik duyarlılık ölçümleri ile FT-IR, ^1H ve ^{13}C NMR, UV-Vis, LC-MS/MS, TGA/DTA gibi spektral yöntemlerle karakterize edilmiştir. Ayrıca sentezlenmiş olan bu bileşiklerin fotoluminesans özellikleri incelenmiştir.



BÖLÜM 2

KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. SCHIFF BAZLARI

2.1.1. Schiff Bazları Hakkında Genel Bilgiler

Koordinasyon kimyasının temelleri atılmadan önce Hugo Schiff tarafından ilk kez sentezlenen ve ismini buradan alarak kaynakçaya Schiff bazı olarak geçen bu bileşiklerin [1], Pfeiffer tarafından ligand olarak kullanılması [2] ve bunlar üzerine kompleks çalışmaların yapılması koordinasyon kimyasına hız kazandırmıştır. Primer aminlerin, aldehit veya ketonlar ile kondenzasyon tepkimesi sonucu elde edilen Schiff bazları, karbon azot çift bağından ($RCH=NR$) oluşur ki bu bileşikler imin veya azometin bileşikleri olarak da adlandırılmaktadır. Bu grupların elektron çifti bulundurmasından ve metal iyonlarıyla çok iyi koordine olabilme özelliğinden dolayı [3] Schiff bazlarıyla ilgili kompleks çalışmaları gün geçtikçe artmaktadır. Koordine kovalent bağ yapabilecek grupların çok sayıda olması ve elektron yoğunluğunun fazla olması kompleks kararlılığını artıran en büyük faktörlerden birisidir [4]. Azometin (imin) grubu üzerinde bulunan π -orbitalleri sayesinde uygun metal iyonlarına ait d-orbitalleriyle geri bağlanma neticesinde bir koordinasyon oluşur ve bu grup hem σ -donör hem de π -akseptör görevi göstermektedir [5]. Ligandlar, σ bağları yoluyla merkez atomuna elektron vererek Lewis bazı olarak davranır. Merkez atomda yoğunlaşan elektronlar bir şekilde dağılmalıdır. Pauling, σ bağı yoluyla ligandların merkez atomuna verdiği elektronların merkez atomunun dolu d orbitali ile boş bağa karşı π^* orbitali arasında oluşan π bağı yoluyla liganda geri dönebileceğini söylemiştir. Bu yüzden Schiff bazlarda bulunan azometin gruplarının iyi bir donör atom olması komplekslerin kararlı bir yapı oluşmasını sağlamaktadır. Benzer şekilde azometin gruplarının yanı sıra fonksiyonel bir grubun (OH, SH, NH) bulunması komplekslerin daha kararlı bir yapı oluşturmasını sağlamaktadır [6]. Schiff bazları ve metal kompleksleri koordinasyon kimyasında geniş uygulama alanına sahip olmasından dolayı giderek artan öneme sahip maddeler arasına girmektedir. Özellikle tıp ve farmakolojide, kanser çalışmalarında ve DNA ile etkileşimleri sonucunda antitumor

ve antikanser ajanı olarak kullanıldığı belirtilmiştir [7]. Antikanser etkinlik [8-17] göstermesi, kemoterapide [18-23] kullanılması, kanserle mücadelede reaktif olarak [8, 24, 25] kullanılmasıyla önemi gittikçe artmaktadır. Tarım alanında herbisit, insektisit uygulamalarında [26-29], endüstride boya [30-37], plastik, polimer [33, 34, 38-41] ve tekstil sanayide [31, 42, 43] yerini almıştır. Biyolojik etkinlik olarak; antibakteriyel, antifungal, antiviral, antitümör, antikonsülvan [44-51] gibi özellikler göstermesinden dolayı bu konuda sayısız çalışma yapılmaktadır. Ayrıca DNA ile etkileşimi ve biyolojik etkinlik üzerinde etkileri incelenmektedir [7,5 1-55, 56, 57]. Nanometre boyutundaki parçacıkların fiziksel ve kimyasal özellikleri oldukça farklı olduğundan dolayı bu tür parçacıklar dökme malzemede büyük ilgi çekmiştir [58]. Bu malzemeler arasında metal oksit nanopartiküllerden oluşan güneş pili, kimyasal sensör ve sıvı kristal ekran gibi teknolojik açıdan kullanımları önem taşımaktadır [59]. Son yıllarda, nanoyapılı materyallerin hızlı gelişmesi ve nanoboyutlu manyetik parçacıkların, tıp ve biyoteknoloji gibi alanlarda dikkatleri üzerine çekmiştir [60]. Bu sonuçlar doğrultusunda Schiff bazı nanopartikül çalışmaları hızlı bir şekilde artmıştır.

2.1.2. β -Diketon Yapılar

β -diketonlar biyolojik olarak aktif bileşiklerin, örneğin; diazepinler, benzodiazepinler, pirazoller, izoksazoller, imidazol ve benzimidazol türevleri gibi bileşiklerin sentezinde son yıllarda büyük ilgi çekmektedirler [61, 62].

Ayrıca β -diketonlar antibakteriyel, antiviral ve sistematik böcek öldürücü ilaçlar ve potansiyel antioksidant ve antitümör gibi çeşitli farmakolojik etkinlik sergilemektedir [63]. Aynı şekilde, geçiş metal komplekslerinin tasarımında [64], alifatik ve aromatik diaminlerle mono-kondensasyonu [65-67] ile karbonil oksijeni, imin ve amin azot atomları yoluyla asimetrik tridentat (üç dişli) Schiff baz ligandlarının sentezinde geniş bir şekilde kullanımından dolayı bu sınıfın öncüsüdür. β -diketonların çoğunda, akiral [68] ve kiral organometalik gruplar olmasına rağmen [69,70] merkez atomu üzerinde klasik organik gruplar [61,71] ve hidrojen atomları olduğu bilinmektedir [69,70].

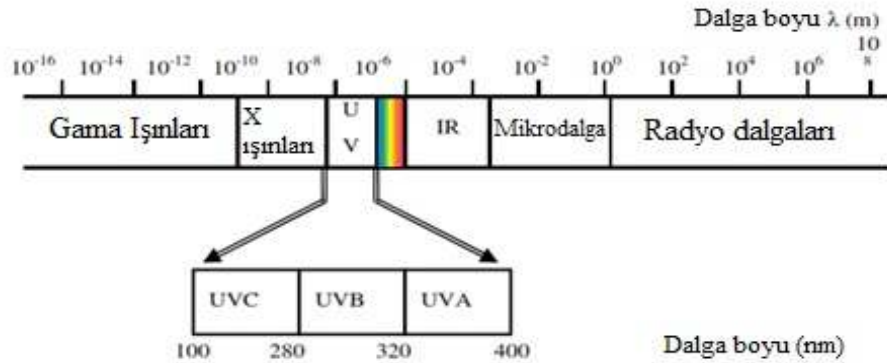
2.1.3. β -Diketon Yapılarının UV Filtre Özelliği

Güneş ışığı, morötesi radyasyon geçişleri hayatı sürdürmek için gerekli enerjiyi sağlar. Morötesi radyasyon (UVR) 100-400 nm dalga boyları arasındaki güneş spektrumu geçişlerinin görünmeyen bölümüdür. Spektrumun morötesi bölgesindeki dalga boyları UVA, UVB ve UVC içerisinde bölünmektedir. UVR için fizyolojik tepkiler hem

yararlı hem de zararlı olabilir. UV'nin az dozu D vitamini üretimi ve bazı durumlarda deri hastalıklarında gözlenen iyileştirici gelişimler için gereklidir. Ancak, uzun ve kısa vadede maruz kalma insanlarda zararlı biyolojik etkilerin bir çeşidine sebep olabilir.

UVB'nin biyolojik etkileri yoğun olarak araştırılmış ve büyük ölçüde anlaşılmıştır. Günümüze kadar, UVA, UVR'in zararlı etkilerinde hiçbir rolü olmadığı veya çok az rol oynadığı görülmekteydi ve genellikle çalışmalarda ihmal edilirdi. Ancak, UVA uyarılmış güneş ışığında önemli bir rol oynamaktadır. UVA'ya maruz kalma seviyesi UVB'den önemli ölçüde daha büyüktür ve bu etkilerin birçoğu sık sık tekrarlanan toplanmış maruz kalmanın sonucudur.

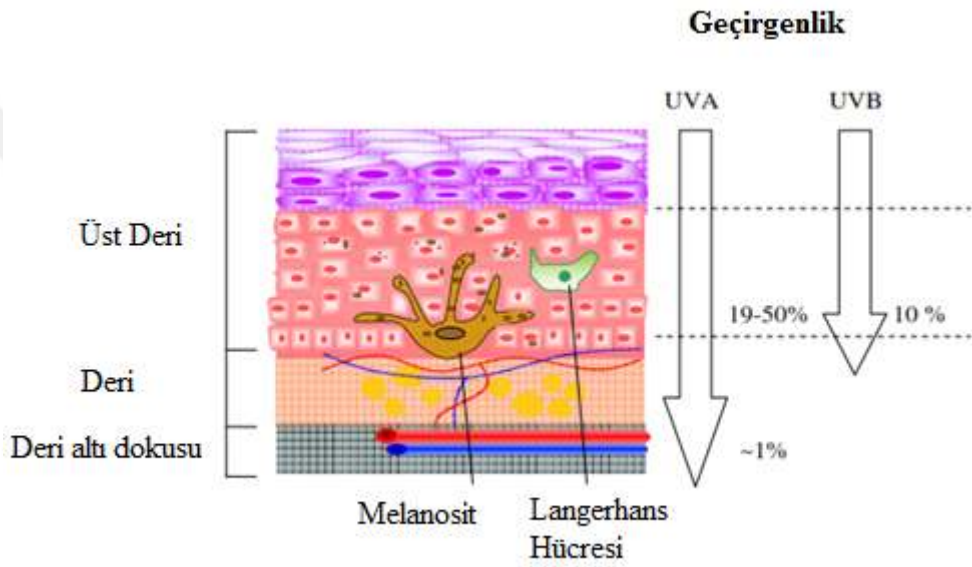
Güneş radyasyonu, elektromanyetik spektrumu kapsayan geniş bölgede çoğunlukla optik radyasyondur. **Şekil 2.1**'de gösterildiği gibi yüksek enerjili solar radyasyon, toplanmış iyonlaştırıcı radyasyon ($\lambda < 10$ nm), morötesi (UV), görünür (ışık) ve kızılötesi radyasyondan daha kısa yayılmaktadır. Radyo radyasyonunun dalga boyu daha uzundur ($\lambda > 1$ mm) [72].



Şekil 2.1. Morötesi (UV) Işığın Bölümleri ve Elektromanyetik Spektrum

Dünyanın yüzeyine ulaşan solar spektrum 290 ve 300 nm arasındaki iyonlaştırıcı olmayan dalga boylarını kapsayan, morötesi (~ %10), görünür ışık (~%40) ve kızılötesi radyasyon (%50)'den meydana gelmektedir. Güneş ışığının UV bileşenleri üç spektral bölge içerisinde bölünmüştür bunlar; daha kısa morötesi-C (UVC) ışınları (100-280 nm), morötesi-B (UVB) ışınları (280-320 nm) ve morötesi-A radyasyonunun daha uzun dalga boyu (320-400 nm). Ayrıca UVA spektrumu biyolojik etkinliğe uygun olarak genellikle iki bölge içerisinde bölünmüştür; UVAI (340-400 nm) ve daha kısa dalga boyları UVAIL (320-340 nm) [73, 74].

Morötesi radyasyon ciltte mevcut olan moleküller tarafından iletilmiş, yansıtılmış veya absorbe edilmiş olabilir. UVR'ın biyolojik etkisi ciltteki belirli moleküller tarafından spesifik enerjinin dalga boylarının absorpsiyonundan kaynaklanmaktadır. Enerjiyi absorplayan molekülün bir bölümü veya molekül kromofor olarak adlandırılmaktadır. Bu süreç için, ilgili UVR dalga boyları uygun kromofora cilt yolu ile iletilmiş olmalıdır. Kromofor tarafından absorpsiyondan sonra ve cilt yolu ile UVR'ın geçişi her iki dalga boyuna bağlı bir süreçtir. UVB ve UVA dalga boyları tarafından etki seviyesinde farklılıklara yol açar ve ayrıca kromoforda bu dalga boyları ile etkileşmektedir.

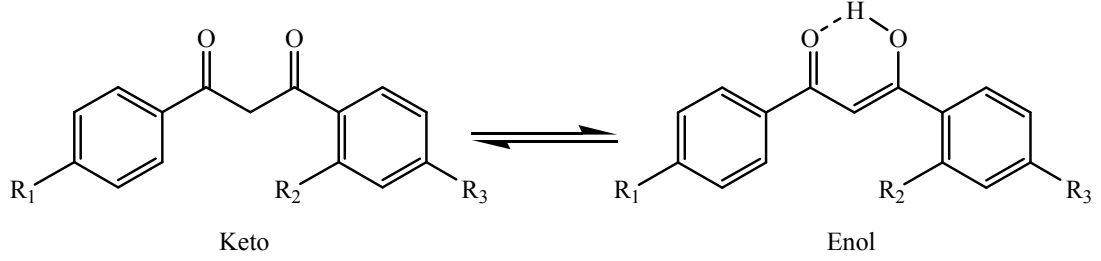


Şekil 2.2. UVA ve UVB Radyasyonunun İnsan Derisinde Tanımlanan Yüzde Geçirgenliğinin Şematik Diyagramı [205]

Dibenzoilmetan (1,3-difenil-1,3-propandion) türevleri, genel yapısı **Şekil 2.3**'de gösterilmiştir. β -diketonlar enol form ile tautomerik bir denge sergilemektedir. UVB bölgesinde genellikle keto formları absorblanırken, UVA bölgesinde enol tautomeri formları güçlü absorpsiyon sergiler. Bu yüzden, β -diketonların bir çoğu yaygın güneş kremlerindeki kullanım için onaylanmış düzenleyici kabul edilmiştir. Fakat fotobozunmaya yatkın olduğundan koruma kaybına neden olmaktadır [75].

β -diketon 4-ter-butil-4'-metoksidibenzoilmetan (BMDBM, ticari adı: Avobenzen, Parsol 1789) yapısı **Şekil 2.3**'de gösterilmektedir. BMDBM'in enol formu kozmetik ürünlerde olduğu kadar güneş kremlerinin hazırlanmasında UVA güneş kremi filtresi kullanımında yaygın olanlardan bir tanesidir. Avrupa, USA, Japonya ve

Avustralya'daki güneş kremi ajanları yetkililerinin listesinde yer almaktadır. UVAI (340-400 nm) 380 nm'ye yükselmesinin yanı sıra, UVAIL (320-340 nm) aralığındaki dalga boylarında güçlü absorpsiyon göstermektedir [75-77].



R ₁	R ₂	R ₃	λ_{\max} (enol)
<i>t</i> -C ₄ H ₉	H	OCH ₃	355 nm
<i>i</i> -C ₃ H ₇	H	H	345 nm
OCH ₃	H	OCH ₃	363 nm

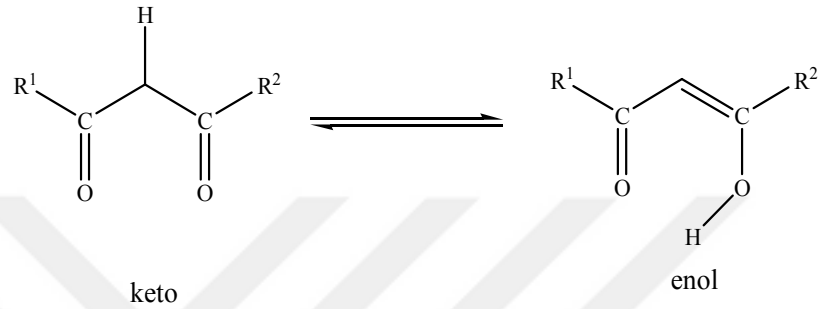
Şekil 2.3 Enol Form İçin, λ_{\max} , Maksimum Absorpsiyon Dalga Boyları ve Güneş Kremlerinde Kullanım İçin Kabul Edilmiş Dibenzoilmetan Türevlerinin Keto-Enol Dengesi

Fotokimyasal kararlılık kimyasal güneş kremi filtre etkisi için gereklidir. Fotobozunma sadece fotokorumayı azaltmak değil aynı zamanda bu ürünlerin insan cildi üzerindeki fotoalerjik tepkimeleri düzenleyebilir olmasıdır. BMDBM'nin fotobozunması çeşitli şartlar altında araştırılmıştır [78-80].

β -Diketonat metal kompleks şeklindeki β -diketonun kabiliyeti literatürde yoğun bir şekilde belgelenmiştir [81,82]. β -Diketonatın enol formundaki hidroksil protonu zayıf asidik ve β -diketonat oluşturmaktadır. Bu yüzden bazen enolat anyonu olarak adlandırılmaktadır. İki değerlikli metal iyonu varlığında, bu enolat anyonu bidentat ligand işlevi görerek mono- veya bis- β -diketonat metal kompleksleri şeklinde metal iyonuna koordine olmaktadır. β -Diketonat metal kompleksleri oluşumu keto form ile ilgili enol tautomeri yolu ile BMDBM'nin fotokararlılığını geliştirmek için potansiyel oluşturmaktadır.

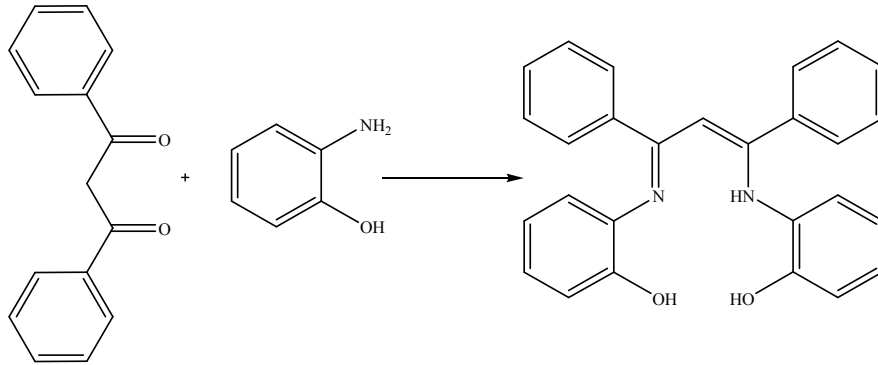
2.1.4. β -Diketon Yapılı Schiff Baz Metal Kompleksler

Beta-diketonlar genellikle keto ve enol formlarında bulunurlar. En ilginç özelliklerinden biri, iki form arasındaki izomerizasyon tautomerizm olarak adlandırılır. β -diketonların çoğu, çözücü içerisinde enol formu şeklindedir. β -diketonların keto-enol tautomerisi çeşitli faktörler ile etkilenmektedir. Örneğin, yer değiştirme grupları, çözücü polaritesi ve çevresel uyarılma örneğin pH değerleri ve UV ışık yayılması gibi [83].



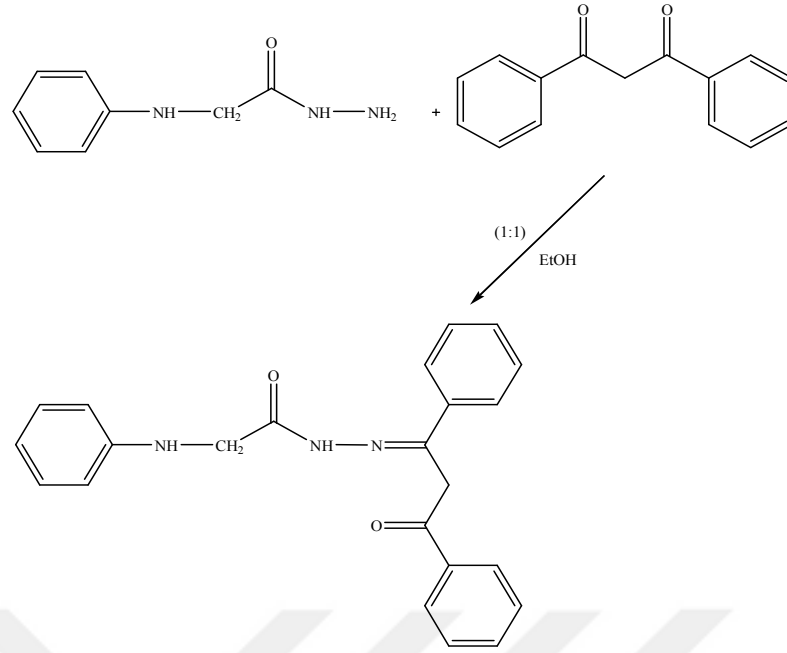
Şekil 2.4. β -diketon Keto-Enol formu

Aşağıdaki çalışmada 2-(3-(2-hidroksifenilamino)-1,3-difenilalliliden)amino)fenol Schiff bazı sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Methanol içerisinde Cu(II)'ye karşılık tersinir, duyarlı ve seçici kolorimetrik yapılar araştırılmıştır [84].



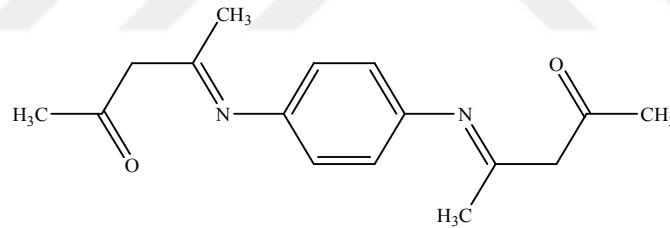
Şekil 2.5. Schiff Baz Temelli Bakır (II) İyonları İçin Yeni Bir Kolorimetrik Prob Belirleme

Fenilaminobenzoilhidrazon Mn(III), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), La(III), Ru(III), Hf(IV), ZrO(II) ve UO₂(II) yeni mono ve binükleer kompleks serileri sentezlenmiş ve elementel analiz, IR, UV-vis, manyetik duyarlılık, iletkenlik, termal analiz (DTA ve TGA) ve elektron spin rezonans (ESR) ölçümleri ile karakterize edilmiştir [85].



Şekil 2.6. Sentezlenen β -diketon Schiff Baz Ligandı

Asetilaseton ile 1,4-fenilendiamin tepkimesinden 4,4-[1,4-fenilendi(nitrilo)]dipenten-2-on sentezlenmiş ve $\text{CuX}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{ClO}_4, \text{NO}_3$ ve OAc ; $n:1-6$) metal kompleksleri sentezlenerek ve farklı fiziksel yöntemlerle karakterize edilmiştir [86].



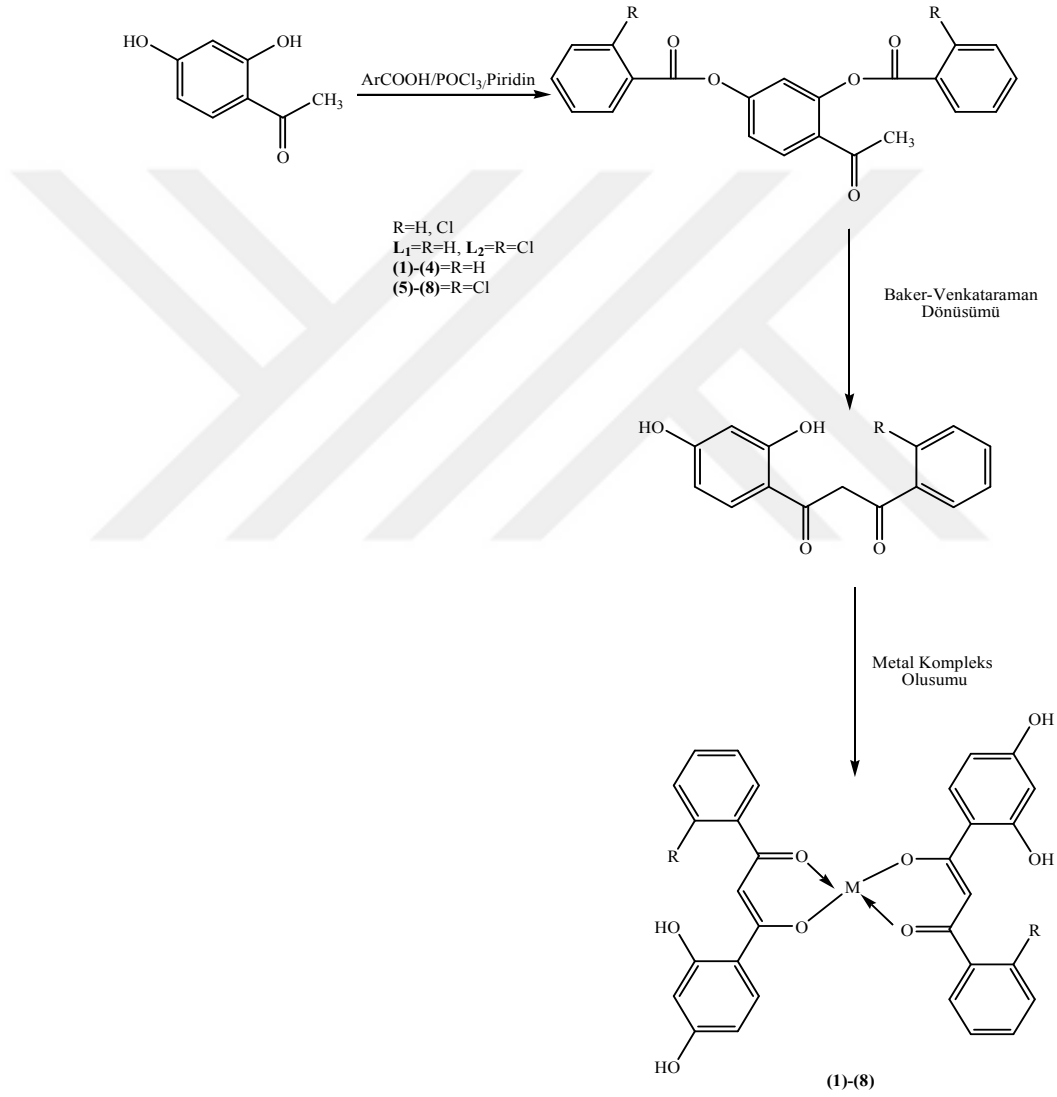
Şekil 2.7. Sentezlenen β -diketon Schiff Baz Ligandı

Fonksiyonlu beta-diketonlar klinik olarak önemli moleküllerdir. Güneş koruyucu krem, potansiyel antitümör, antioksidant, böcek öldürücü, antiviral, antibakteriyel ve en önemlisi HIV-1 için önemli bir farmakofor olduğu ispatlanmıştır [87].

Kullanışlı beta-diketonlar kliniksel olarak önemli moleküllerdir ki antibakteriyel [88-90], antiviral [91], böcek öldürücü [92], antioksidant [93], antitümör engelleyici [94], aktif güneş koruyucu [95] özelliği gösterip daha önemlisi HIV-1'in önemli bir farmakofor integras inhibitörü olduğu ispat edilmiştir [96].

Aktif biyolojik ilaç olarak kullanılan birçok bileşiğin metal temelli formlarının farmakolojik ve toksikolojik olarak potansiyel oluşturduğu gözlenmiştir [97-100].

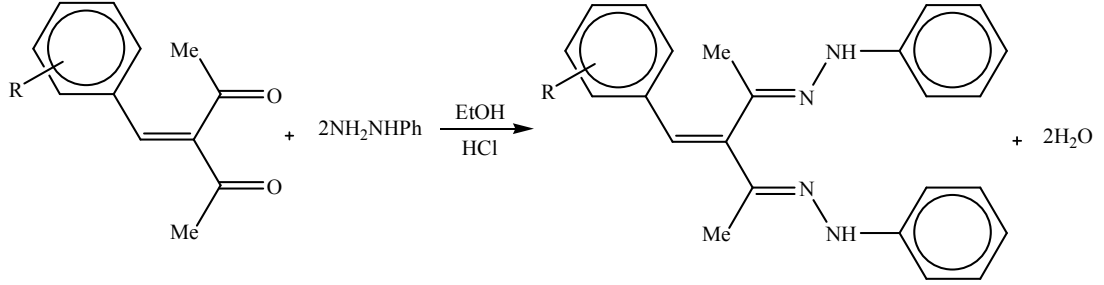
Canlı sistemlerde birçok metal elementler önemli rol oynar. Metallerin bilinen karakteristik bir özelliği kolaylıkla elektron kaybederek pozitif yüklü iyonlara dönüşerek biyolojik sıvılarda çözünmesidir. Biyolojide katyonik şekilde rol oynarlar. Hâlbuki metal iyonlar elektronca yetersiz olmasına karşın protein ve DNA gibi biyolojik moleküller elektron zengindir. Bu karşıt yüklerin çekimi biyolojik moleküller ile etkileşimi ve bağlı metal iyonları için genel bir eğilime sebep olmaktadır. Aynı prensip yaşam için önemli iyonlar ve birçok küçük moleküller (örneğin; O₂) için metal iyonlarının duyarlılığına uygulanır.



Şekil 2.8. Fonksiyonlu β -Diketonların Hazırlanması ve Metal (II) Komplekslerinin Sentezi

Fenilhidrazinle substitüe 3-aryliden-2,4-pentandion türevlerinin kondenzasyonu ile yeni β -diketon fenilhidrazonlar hazırlanmış, elemental analiz, IR, ¹H-NMR ve kütle

spektrometresi ile karakterize edilmiştir. Co(II), Ni(II) ve Cu(II) iyonları ile Schiff baz kompleksleri sentezlenmiş ve yapıları manyetik duyarlılık ve termogravimetrik ölçümlerle aydınlatılmıştır [101].



Şekil 2.9. β -Diketon'dan Türeyen Schiff Baz Sentezi (R=H; *p*-F; *p*-Cl; *p*-Br; *p*-OCH₃; *p*-NO₂; *p*-(CH₃)₂N; *o*-NO₂; *o*-Cl; *m*-OCH₃)

2.2. LANTANİTLER

Periyodik cetvelde IIIB grubu elementlerinin üçüncüsü olan Lantan ile başlayan ve kendisinden sonra gelen 14 tane f bloku elementinden oluşan gruba Lantanitler denir. Lantanitler, geçiş metallerinin bir alt serisini oluştururlar. 51 ile 71 atom numaraları arasındaki elementleri kapsar. 17 nadir toprak elementinin 15 tanesi lantanit grubundandır. "Nadir", çünkü lantanitler ilk keşfedildiklerinde yer kabuğunun sadece küçük bir kısmında olduğu düşünülüyordu. "Toprak", çünkü oksitleri toprak görünümündeydi. Bu nedenle lantanitler, nadir toprak elementleri olarak da isimlendirilmiştir.

En önemli ortak özellikleri, elektron değişiminin yalnızca 4f orbitaline elektron katılımıyla gerçekleşmesidir. Özellikle +3 değerlikli hallerinde, birbirlerine çok benzeyen özellikler gösterirler. Kuvvetli elektropozitif olmaları nedeniyle, üretilmeleri zordur. Çoğunun iyon hallerinin karakteristik renkleri vardır.

Grup	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Lantanitler	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
	<u>La</u>	<u>Ce</u>	<u>Pr</u>	<u>Nd</u>	<u>Pm</u>	<u>Sm</u>	<u>Eu</u>	<u>Gd</u>	<u>Tb</u>	<u>Dy</u>	<u>Ho</u>	<u>Er</u>	<u>Tm</u>	<u>Yb</u>	<u>Lu</u>

63	Eu	Evropiyum	Kırmızı ve mavi fosfor üretiminde, lazerlerde, civa buharlı lambalarda, florasan lambalarda
65	Tb	Terbiyum	Yeşil fosfor üretiminde, lazerlerde, florasan lambalarda, Terfenol-D

Lantanit metalleri gümüş-beyaz renkli ve çok reaktiftir. Hepsi soğuk su ile yavaş, sıcak su ile hızlı bir şekilde hidrojen salarak direkt tepkimeye girerler. Yüksek potansiyelleri elektropozitif karakterlerini göstermektedir. Ayrıca metaller, halojenler ve diğer metal olmayanlarla yüksek sıcaklıkta kolaylıkla tepkimeye girerler.

Lantanitlerin spektroskopik ve manyetik özellikleri yönünden d-blok elementlerinden önemli farklılıklar göstermektedir. Spektroskopik olarak en önemli farkı belirli lantanit iyonlarının (Tb, Ho ve Eu) floresans ve fosforesans özelliği göstermesidir. Paramanyetik lantanit iyonlarının birçoğu (Örnek; Pr^{+3} , Eu^{+3} ve Yb^{+3}) NMR değişim (dönüşüm) ayırıcı olarak kullanılırlar. Lantanit kompleksi, NMR spektrumlu bir organik molekül ile bu iyonlardan biriyle koordine olduğunda, iyonların geniş manyetik momentinin yer değişimine ve spektrumun yayılmasına (geniş spektrum) sebep olmakta ve bu pikin işaretlenmesine ve yorumlanmasına yardım eder [102].

Nadir toprak bileşikleri Förster enerji transfer sürecinin doğru ve dinamik ölçümler sağlaması, birkaç milisaniyeye kadar kullanım ömrü ve mükemmel floresans monokromatikliği (tek renklilik), yarı yükseklikte dar pik genişliği ile keskin yayılım pikinin yanı sıra, yüksek kuantum etkisiyle yoğun floresans yayılımı sağladığından dolayı büyük öneme sahiptir [103,104].

2.2.1. Lantanitlerin Kullanım Alanları

- ✓ % 35'i ham petrolün rafinasyonunda katalizör olarak kullanılır.
- ✓ Yaklaşık %30'u cam-seramik sanayinde, cam parlatici bileşik, dekolorize ajan, UV absorplayıcısı ve antıkarartıcı ajan, cam ve seramik renklendirici ajan olarak ve optik lenslerde ve camlarda kullanılır.

- ✓ %30 kadarı metalurjide, çeliği desülfürize etmek için, süper alaşımlar ve magnezyum, alüminyum ve titanyum alaşımlarının özelliklerini geliştirmek için alaşım ajanı olarak kullanılırlar.
- ✓ Hızlı bir şekilde gelişen uygulaması da pillerde kullanılmasıdır. Karışım metali (mischmetal), diz üstü bilgisayarları ve mobil telefonları gibi gücü taşınabilir elektronik ekipmanlarda kullanılan pilleriyle yer değiştiren nikel metal hidrür pillerinin bir parçasıdır.
- ✓ Bir diğer gelişen uygulaması ise sürekli mıknatıs üretimidir. Neodiyum-demir-bor ($Nd_2Fe_{14}B$) mıknatısı kompakt disk çaralarında, bilgisayar disk sürücülerinde, kamera motorlarında, medikal manyetik görüntüleme ve endüstriyel motorlarda kullanılır [105].
- ✓ Diğer endüstriyel kullanım alanları: renkli televizyonlarda fosfor ve floresan ışık sağlayıcı olarak, oksijen sensörlerinde, fiber optiklerde, sentetik kristal lazerlerde (özellikle Nd), Lantan-Nikel alaşımı hidrojen depolamada kullanılır. Gelecekte önemli bir yeri olacak uygulamalar: yüksek saflıktaki lantanit oksitleri ve metalleri sürekli mıknatıs üretiminde, otokatalizörleri ve süper iletkenlerde, ısı depolama ve dağıtımında, polimerizasyonda kullanılmasıdır [106].

Yeni bir uygulama alanı ise boya ve plastik pigmentleri olarak kullanılan ağır metal pigmentlerin (krom, kadmiyum, civa) yerine geçmesidir [106].

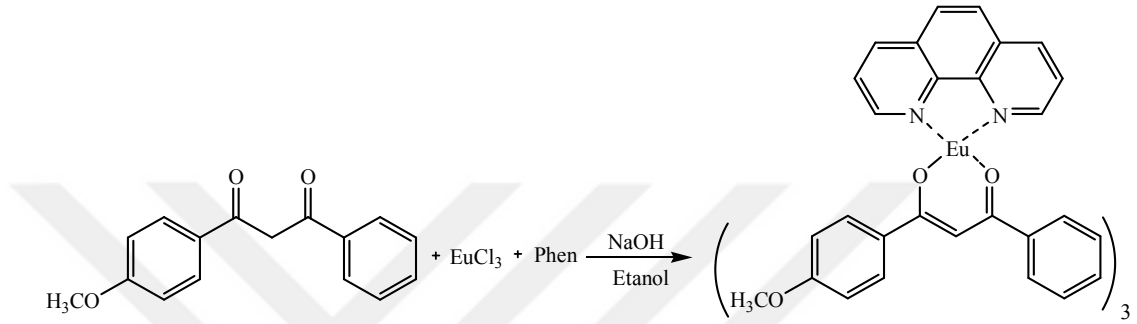
2.2.2. β -Diketon Lantanit Kompleksleri

Weissman'ın keşfinden beri lantanit komplekslerinin uyarılması, bileşikteki bazı bileşenlerin enerji transfer mekanizması, ışık enerjisi absorpsiyonundan dolayı uygun şartlar altında başarılılabilmektedir. Birçok alanda lantanit komplekslerinin pek çok uygulaması gerçekleştirilmiştir [107-110].

Belirli organik ligandlar örneğin β -diketonlar, aromatik karboksilik asitler, kaliks[4]aren ve heterosiklik türevleri, karakteristik dar yayılım (anten etkisi) sergilemesi ve çapraz kesit ışık absorpsiyonunun artışı, hidroksil gruplarının titreşimsel eşleşmesi ile uyarılmış sönmü etkisinden merkez iyonu korumak amacıyla lantanit kompleksleri şeklinde nadir toprak iyonlarına koordine olarak kullanılmaktadır [111-116].

Yüksek kuantum etkisi ve keskin yayınım piklerinden dolayı β -diketon lantanit kompleksleri yoğun olarak çalışılmaktadır [117, 118]. Organik ışık yayan aygıtlar (OLEDs) ve etkili moleküler ışık dönüşüm cihazlarında potansiyel uygulamalarından bazıları kanıtlanmıştır [119-121].

Çok sayıda organik ligandlar arasında, β -diketon ligandları görünür Ln^{+3} (Örneğin; Eu^{+3} , Tb^{3+} ve Sm^{3+}) yayınımları ile luminesans özellikli lantanid komplekslerinin geliştirilmesinde faydanılmaktadır [122].

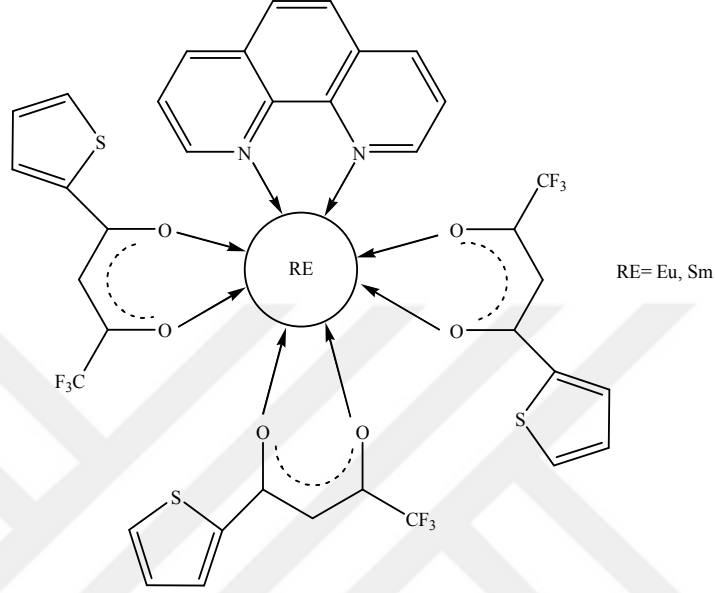


Şekil 2.10. β -Diketon ve Eu(III) Kompleks Sentezi

β -diketon ligandları ile nadir bulunan toprak elementlerinin kompleksleri, yüksek ve hızlı floresans yayınım etkisi, uzun dayanma ömrü olduğundan dolayı oldukça ilgi çekmektedir [123].

Evropiyum kompleksinin fotoluminesans özelliği ilk olarak 1942’de Weissman [107] tarafından rapor edilmiş, nadir toprak elementi organik kompleksleri mükemmel yayınım özellikleri örneğin dar yayınım aralığı ve geniş Stoke’s kayması, uzun yayınım ömründen dolayı oldukça ilgi çekmektedir. Örneğin; tıbbi teşhisler için luminesans probalar [124,125], sensörler [126], sıvı kristalin malzemeler [127] gibi uygulamalarda müthiş potansiyel göstermektedir. Son zamanlarda, organik ışık-yayan aygıtlar büyük tam renkli düz panel ekranların gelecek nesilde potansiyel uygulamalarından dolayı yoğun olarak çalışılmaktadır [128-130]. Özellikle, Eu(III) kompleksler hem temel hem de teknolojik olarak ilginçtir. Çünkü teorik olarak %100 kuantum etkisi sağlaması ve yüksek derecede kırmızı ışık yaymaktadır [131,132]. Ancak, birçok kompleksin kuantum verimi maalesef oldukça yetersizdir. Pratik uygulamaları ciddi ölçüde sınırlıdır. Organik “anten” ligantlardan merkez lantanit katyonlarına molekül içi enerji transferinin etkisi ile çoğunlukla etkilenmektedir. Bu nedenle, birçok deneme uygun ligandların tasarımına bağlıdır. Kolaylaştırılmış ışık dönüşüm süreci ile lantanitlerin luminesans özellikleri etkili bir şekilde optimize

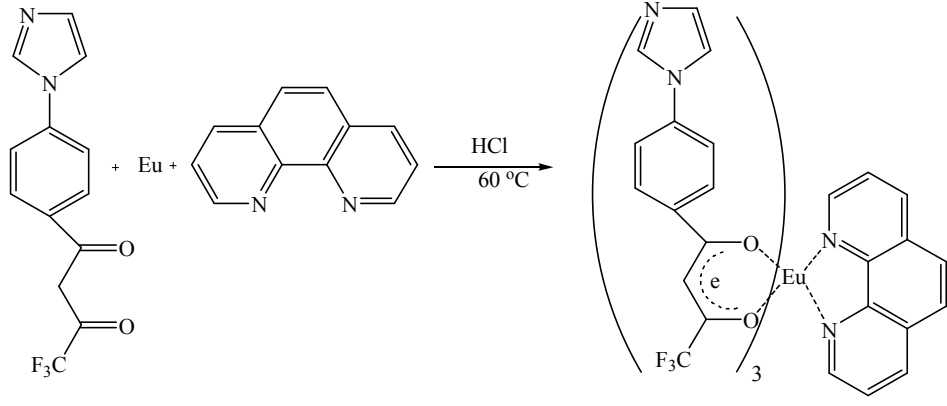
edilebilir. Örneğin; β -diketon π -konjuge ligandlarla Eu(III) ve Tb(III) iyonlarının kompleksleri Okamoto ve arkadaşları [133] tarafından rapor edildikten sonra OLEDs için ışık saçan malzemeler olarak araştırılmaktadır. İkili 1,10-fenantrolin ligandının sinerjistik (diğerinin etkisini arttıran) etkisi ile yüksek floresans yayılım etkisinden dolayı Eu(TTA)₃Phen'in üçlü kompleksi oldukça ilgi çekmektedir [134].



Şekil 2.11. Sm(TTA)₃Phen ve Eu(TTA)₃Phen'in Molekül Yapısı

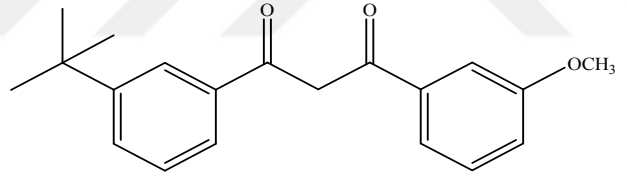
Nadir toprak elementleri ile β -diketon komplekslerinin floresans özelliklerinden dolayı prob (sonda) [135, 136] ve lazer malzemeler olarak [137-143] kullanılmaktadır. Yüksek kuantum verimi, bağlı olan ligandın yüksek absorpsiyon katsayısı ve moleküller arası etkili enerji transferi (örneğin; Eu⁺³ iyonu) olarak tanımlanır [107, 144-149].

Evropiyum(III) organik β -diketon kompleksleri, organik ışık yayan diyotlarda potansiyel uygulamalarından dolayı oldukça dikkat çekmektedir. Birçok avantajları vardır: mükemmel fotoluminesans özelliği, çevreden bağımsız dalga boyu yayılımı, yüksek renk saflığı ve teorik olarak yüksek iç kuantum etkisi gibi [150].

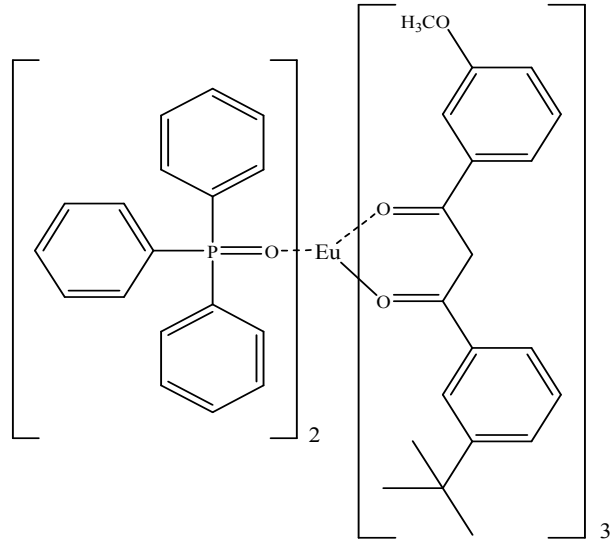


Şekil 2.12. β -Diketon ve Eu(III) Kompleks Sentezi

Son on yıl içinde, fotonik ve kompakt optielektronik aygıtların üretimi ve minyatürize edilmiş katı hal ışık kaynaklarının geliştirilmesi için geniş bir araştırma etkinliği sunmaktadır. Şu anda, yayma tabakaları gibi küçük moleküller (SMLEDs) içeren OLEDs çalışmalarında büyük ilgi vardır. OLEDs'lerin uygulamalarına ek olarak bu moleküller örneğin, floresans ışık ve kimyasal türler için luminesans sensörler, biyomedikal ölçümlerde luminesans probalar ve optik aygıtların uygulamalarında kullanışlı olması için temel oluşturmaktadır [151].



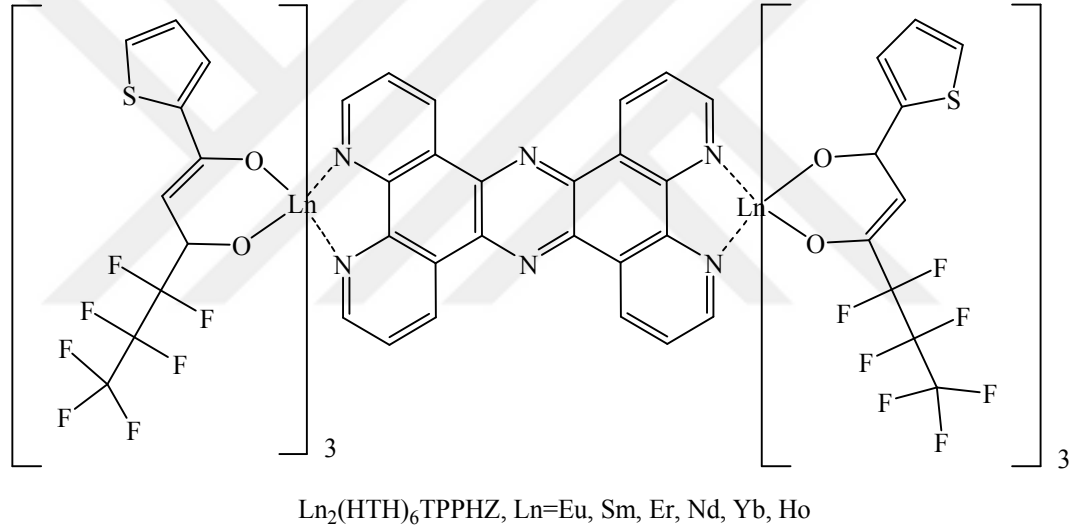
(a)



(b)

Şekil 2.13. a) Ligandın Molekül Yapısı; b) Eu(III) Kompleksi

$\text{Ln}_2(\text{HTH})_6\text{TPPHZ}$ farklı dinükleer lantanit kompleksleri ($\text{Ln}=\text{Eu}, \text{Sm}, \text{Er}, \text{Nd}, \text{Yb}, \text{Ho}$; TPPHZ=Tetrapirido (3,2-a:2',3'-c:3',2"-h:2"',3'''-j) fenazin; HTH=4,5,5,6,6,6-heptafloro-1-(2-tienil)heksan-1,3-dion sentezi ve fotoluminesans özellikleri incelenmiştir. Tüm kompleksler görünür Ln(III) iyonlarına karşılık gelen karakteristik luminesanslarını ve NIR bölgelerinde metal merkezinden ligandlara doğru enerji transfer akışı olduğu görülmüştür. $\text{Eu}_2(\text{HTH})_6\text{TPPHZ}$ kompleksi için, kuantum verimi $\Phi = T_{\text{obs}}/T_{\text{R}}$ eşitliği ile temel $^5\text{D}_0$ ömrü (477.86 μm) ile % 9,6 hesaplanmış olup, eşitlikte T_{obs} luminesans ömrü ve T_{R} ışınımsal (veya doğal) ömrü (5ms) olduğu gözlenmiş ve oda sıcaklığında CH_2Cl_2 çözeltilisinde standart örnek olarak % 14.9 hava ile dengelenmiş $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{(\text{II})} \cdot 2\text{Cl}^-$ sulu çözeltisi ($\Phi_{\text{std}} = \% 2.8$) ile hesaplanmıştır [152].



Şekil 2.14. Komplekslerin Kimyasal Yapısı

Lüminesans organik lantanit kompleksleri manyetik rezonans görüntüleme için kontrast ajanı [153], biyolojide lüminesans probolar, elektroluminesans (EL) aygıtlarda ışık yayan tabakalar [154] ve optik malzemelerde ışık çevirmede [155] kullanıldığından büyük öneme sahiptirler. Bu tür koordinasyon bileşiklerini hem lantanit iyonlarının seçimi hem de organik ligandların karakterlerini değiştirmesi ile spektroskopik özelliklerini değiştirmek için kimyasal kararlılık ve çok yönlülük sağlar. Örneğin, uygun substitüentler/atomlar veya konjüge olmuş π -elektron bölümleri gibi [156].

Lantanitler yoğun yayılım özelliği sergilerler. Mesela; görünür bölgedeki Eu(III) ve Tb(III) kompleksleri uygulamaların geliştirilmesini tetiklemiştir. Bunun aksine, Yb(III), Nd(III), Ho(III), Pr(III) ve Er(III) komplekslerinin, yakın kızılötesi (NIR) bölgesindeki ışık saçımı yeterli bir biçimde araştırılmamıştır [157-160]. Lantanit iyonları telekomünikasyon ağında, örneğin optik sinyal yükseltici potansiyel uygulamalara sahip olduğundan [161,162] lüminesans sondalardaki gibi tanısal değerlerde çözüm sağladığı görülmüştür [163]. Çeşitli analitik ve kimyasal sensör uygulamaları için Yb(III) iyonunun lüminesans özelliğinin geliştirilmesi umut vericidir. Çünkü yaklaşık olarak 1000 nm'deki Yb(III) iyonunun biyolojik dokular ve sıvılarda (kan gibi) yayılımı nispeten geçirgendir [164,165].

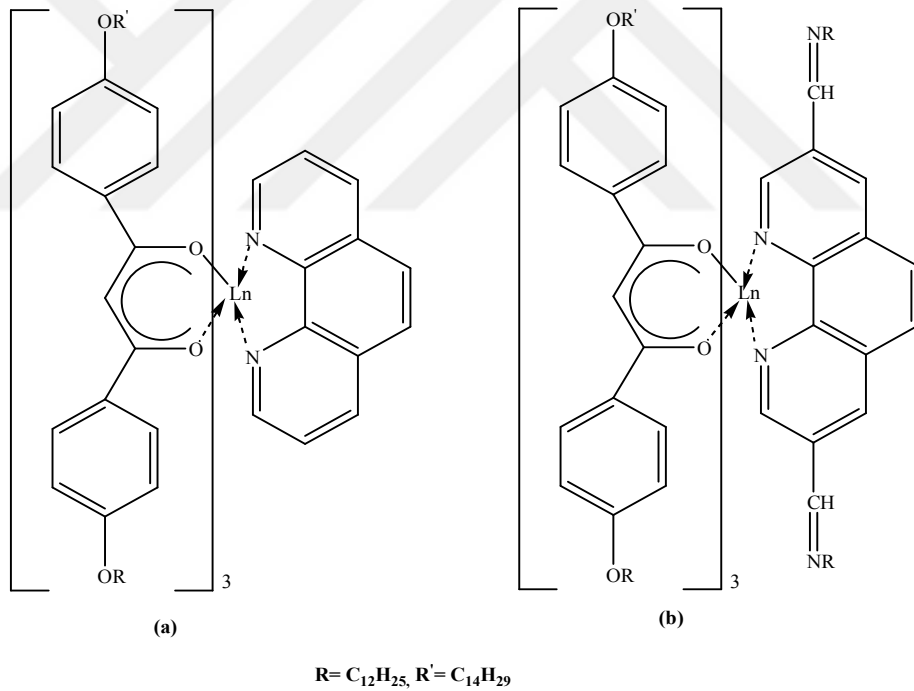
Buna ek olarak, çoğu lantanit kompleksleri EL çalışmalarında ve diğer mononükleer olan alanlarda kullanılmaktadır [166-169]. Son on yılda, dinükleer lantanit komplekslerin keşfi büyük ilgi görmektedir. Çeşitli gruplar içeren dimerik lantanit β -diketonatların lüminesans özellikleri ve sentezleri rapor edilmiştir [170-176].

Benzersiz fotofiziksel özelliklere sahip olan lantanit koordinasyon bileşikleri; 4f enerji geçişleri, dar yayılım bandları, uzun süreli yayılım ve maviden kırmızıya yayılım spektrumları arasında ki elektron geçişlerinin neden olduğu yüksek luminesans özelliklere sahiptirlerdir [177]. Son yıllarda fotonik alanında lantanit içeren luminesans özellikte nesnelere üzerine yapılan çalışmalar gittikçe artmıştır [178].

Son yıllarda optik esnek ekran materyali olarak kullanılması hedeflenen yarı geçirgen özellikte ki lantanit β -diketonlar ile konjuge polimerler elde edilmiştir. Sonuçlar oldukça umut vericidir, özellikle ışığa karşı duyarlılığın artışı ve polimerden lantanit iyonuna enerji transferinde ki artışın olduğu gözlemlenmiştir. Özellikle yeterli enerji transferi için lantanit iyonun polimerin absorpsiyon bandları ile yayılım bandlarının örtüşüğünden emin olunması gerekmektedir [179]. Çözülemeyen bir sorun olarak ise supramolekül ile fotoaktif ortam hazırlanmasının foton cihazları ile ilişkilendirilememesidir. Bu amaçla sıvı kristal yapılar düşünülmüştür [180]. Daha öncelerde de Schiff bazları ile sıvı kristal lantanit komplekslerinin supramoleküller ile soğuk manyetik alanda mezofaz içinde yönlendirilmiştir. Bunun sonucu olarak düzlemsel floresan polimerizasyonu gözlemlenmiştir [181,182]. Bu nedenle mezomorfik özellikteki lantanitler ile lüminesansların kombinasyonu düşünülmüştür. Böylelikle supramoleküller ile yeterli fotoaktif ortam sağlanabilecektir [183].

Bu çalışmada, bazı bazlar ile β -diketon içeren sıvı kristal lantanitler sentezlenmiştir. Ligant olarak uzun alkil grupları ile nonmezomorfik özellikteki β -diketonlar $L=C_{12}H_{25}O-C_6H_4-C(O)-CH_2-C(O)-C_6H_4-OC_{14}H_{29}$ seçildi.

Lantanit β -diketon ile 1,10-fenantrolin ve yine lantanit β -diketon ile 2,2-bipiridin tepkimesi sonucu iki seri bileşik sentezlenmiştir. Bileşikler sentezlenirken lantanit klorür veya nitrat çözeltisi damla damla etanol içerisine eklenerek bir süre karıştırılmıştır. Sıcak solüsyona β -diketon ile 2,2-bipiridin veya ile 1,10-fenantrolin az miktarda NaOH varlığında ilave edilmiştir. Çöken ürünler süzülüp etanol ile birkaç kez yıkanmış ve bütün bileşiklerin farklı tonlarda sarı renklerde olduğu gözlemlenmiştir. Çözünürlük testi sonucu bileşiklerin kloroform ve benzende çözünürken etanol veya heksanda çözünmediği görülmüştür. Yapı karakterizasyon analizleri elementel analiz, IR ve NMR spektroskopileri kullanılarak belirlenmiştir [184].



Şekil 2.15. Lantanit β -diketonat bileşikleri (a) 1,10-fenantrolin ile L_3LnX , X =fenantrolin ve (b) alkil substitüe 2,2'-bipiridin ile L_3LnX , X =2,2'-bipiridin

BÖLÜM 3

MATERYAL VE METOT

3.1. MATERYAL

3.1.1. Deneyleerde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneysel çalışmalarımızda kullanılan kimyasal maddeler, analitik saflıkta olup Merck, Fluka, Sigma Aldrich ve Acros gibi firmaların ürünleridir. Schiff bazlarının ve β -diketon lantanit komplekslerinin sentezi için 1-(4-metoksifenil)-3-(4-*t*-bütilfenil)-1,3-propandion (avobenzen), 1,3-bis(4-metoksifenil)-1,3-propandion, 1,3-bis(4-klorofenil)-1,3-propandion, 1-(5-kloro-2-hidroksifenil)-3-fenil-1,3-propandion kullanılmıştır. Bu Schiff bazı ligandlarının kompleksleri için Cu(II) asetat tuzu ve lantanit komplekslerin sentezinde ise Eu(III), Tb(III) klor tuzları kullanılmıştır.

Ayrıca saflaştırma işlemlerinde ve organik tepkimelerin hazırlanmasında, kurutulmasında birçok organik çözücü, kurutucu denenmiş ve kullanılmıştır. Kullanılan temel kimyasallar ile çözücüler ve metal tuzları **Tablo 1**'de özetlenmiştir.

Tablo 1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Kimyasal Maddeler	Firma Adı	Katalog No
1-(4-metoksifenil)-3-(4- <i>t</i> -bütilfenil)-1,3-propandion	Fluka	49858
1,3-bis(4-metoksifenil)-1,3-propandion	Aldrich	480495
1,3-bis(4-klorofenil)-1,3-propandion	Aldrich	S683450
1-(5-kloro-2-hidroksifenil)-3-fenil-1,3-propandion	Acros	372960050
1,10-fenantrolin monohidrat	Aldrich	P9375
<i>p</i> -fenilendiamin	Aldrich	695106
Etil alkol	Merck	1009832500
Metanol	Aldrich	1060092500
Dietil Eter	Aldrich	1009265000
Kloroform	Merck	1024452500
Cu(AcO) ₂ .H ₂ O	Aldrich	C5893
EuCl ₃	Aldrich	429732
TbCl ₃	Aldrich	451304

3.1.2. DeneYlerde Kullanılan Araç ve Cihazlar

DeneYlerde kullanılan cam malzemeler ve temel gereçler dışında diğEr araç ve cihazlar aşağıda sıralanmıştır.

Erime noktası tayin cihazı: EZ-Melt Automated Melting Point Apparatus (SRS) marka cihaz ile katı bileşiklerin erime noktaları tayin edilmiştir.

Evaporatör: Heidolph laborota 4011 digital marka evaporator, sıvı bileşiklerin (çözücülerin) veya suyun buharlaştırılması amacıyla kullanılmıştır.

Etüv: Nüve FN 300 marka etüv (0-2500C) bileşiklerin ve deneYlerde kullanılan cam malzemelerin kurutulmasında kullanılmıştır.

İTK Levha: DC Alufolien kieselgen 60 F 254 Merck İTK levhalar ile sentezlenen tüm bileşiklerin saflıkları tespit edilmiş ve tepkime takipleri yapılmıştır.

Isıtıcı: Heidolph MR 3002 marka manyetik ısıtıcılar ile termal tepkimelerde ihtiyaç duyulan ısı için kullanılmıştır.

Sentezlenen tüm ligandların ve komplekslerin analizleri aşağıdaki cihazlarla gerçEkleştirilmiştir.

Elementel Analiz: Thermo Scientific Flash 2000 model elementel analiz cihazı ile (C, H, N, S) tayin edilmiştir. Bu analizler Gaziantep Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Araştırma Laboratuvarı'nda yapılmıştır.

FT-IR: Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR Spectrometer Universal ATR Sampling Accessory Spektrometresi ile 30-4000 cm⁻¹ dalga sayısı aralığına karşılık spektrumlar alınarak sentezlenen bileşiklerdeki fonksiyonel gruplar tespit edilmiştir. Bu analizler Gaziantep Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Araştırma Laboratuvarı'nda yapılmıştır.

Ultraviole-Visible (UV-Vis): PG Instruments T80+UV/Vis. Spectrophotometer ile 190-800 nm dalga boyu aralığındaki elektronik geçişler tespit edilmiştir. Bu analizler Gaziantep Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Araştırma Laboratuvarı'nda yapılmıştır.

¹H ve ¹³C NMR: Bruker Avance 400 MHz spektroskopi ile ppm cinsinde kimyasal kayma değerleri tespit edilmiştir. Bu analizler Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi Kimya Bölümü'nde gerçekleştirilmiştir.

Magnetik Duyarlılık: Sherwood Scientific cihaz ile Hg[Co(SCN)₄] standart kullanılarak Bohr Magneton (B.M.) cinsinden μ_{eff} değerleri tespit edilmiştir. Bu analizler Gaziantep Üniversitesi Fen Edebiyat Fakóltesi Kimya Araştırma Laboratuvarı'nda yapılmıştır.

LC-MS/MS: Sentezlenen tüm ligand ve metal komplekslerinin molekül ağrlıklarını belirlemek amacıyla Ab-SciEx 3200 Q-Trap cihazı kullanılmıştır. Bu analizler de Gaziantep Üniversitesi Fen Edebiyat Fakóltesi Kimya Araştırma Laboratuvarı'nda yapılmıştır.

Elektrolitik İletkenlik: Thermo Scientific Electron Corporation cihaz ile $\mu\text{S/cm}$ cinsinden iletkenlik değerleri ölçülmüştür. Bu analizler Gaziantep Üniversitesi Fen Edebiyat Fakóltesi Kimya Araştırma Laboratuvarı'nda yapılmıştır.

TGA/DTA Analiz: Perkin Elmer STA 6000 TGA/DTA cihaz ile termogravimetrik analizler yapılmıştır. Bu analizler Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi ÜSKİM Laboratuvarı bünyesinde gerçekleştirilmiştir.

Fotolüminesans ölçümü: Perkin Elmer LS 55 Fluorescence Spectrometer cihaz ile bileşiklerin fotolüminesans ölçümleri yapılmıştır. Bu analizler Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi ÜSKİM Laboratuvarı bünyesinde gerçekleştirilmiştir.

3.2. METOTLAR

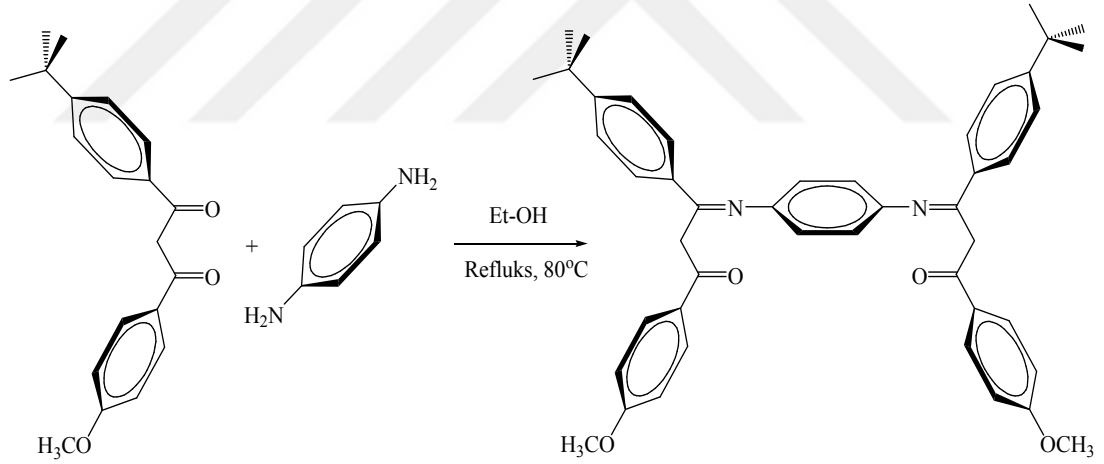
Schiff bazı sentezlerinde kullanılan genel yöntemler esas alınarak çalışmalar bu doğrultuda gerçekleştirilmiştir. Sentezlenmesi düşünölen Schiff baz ligandları ve β -diketon lantanit kompleksleri için en uygun tepkime şartları belirlenmiştir. Bunun için gerekli olan sıcaklık, pH, tepkime süresi ve çözücü gibi etkenler dikkate alınmıştır. Sentez tepkimelerinde başlangıçtan sonraki süreçte İTK ile tepkimeler takip edilmiş ve böylece elde edilen bileşiklerin saflıkları kontrol edilmiştir. Schiff baz ligandlarının Cu (II) metal tuzu ile kompleksleri ve Eu(III), Tb(III) lantanit tuzları, 1,10-fenantrolin ile diketon kompleks çalışmaları yapılmıştır. Bu bileşiklerin yapısal ve analitik olarak aydınlatılmasında ve karakterize edilmesinde elementel analiz, elektrolitik iletkenlik

ve FT-IR, ^1H ve ^{13}C NMR, UV-Vis, LC-MS/MS, TGA/DTA gibi spektroskopik ve termal ölçümlerden faydalanılmıştır.

3.2.1. Schiff Baz Ligandlarının Sentezi:

3.2.1.1. [3,3'-(1,4-fenilimino)-bis(3-(4-*t*-bütilfenil)-1-(4-metoksifenil)propan-1-on)] Sentezi (L_1H_2)

0,310 gr (1 mmol) 1-(4-metoksifenil)-3-(4-*ter*-bütilfenil)-1,3-propandion kaynama sıcaklığında, 30 ml etanolde çözüldü. Bu çözelti üzerine 0,054 gr (1 mmol) *p*-fenilendiamin ilave edildi. Çözelti geri soğutucu altında kaynama sıcaklığında tepkimeye tabi tutuldu. Tepkime aşamasında çözeltinin sarı renkte olduğu gözlemlendi. Tepkime süresince İTK alınarak 1 hafta boyunca geri soğutucu altında kaynatıldı. Tepkime boyunca oluşan sarı katılar filtre edilerek soğuk etanolde yıkandı. P_2O_5 ortamında desikatörde kurutuldu. Elde edilen Schiff bazı ligandı (L_1H_2)'nin saflığı İTK ile kontrol edilerek erime noktasına bakıldı. E.N: 265-267 °C, Kapalı Formül: $\text{C}_{46}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_4$, M_A : 692,88 g/mol, verim % 35.

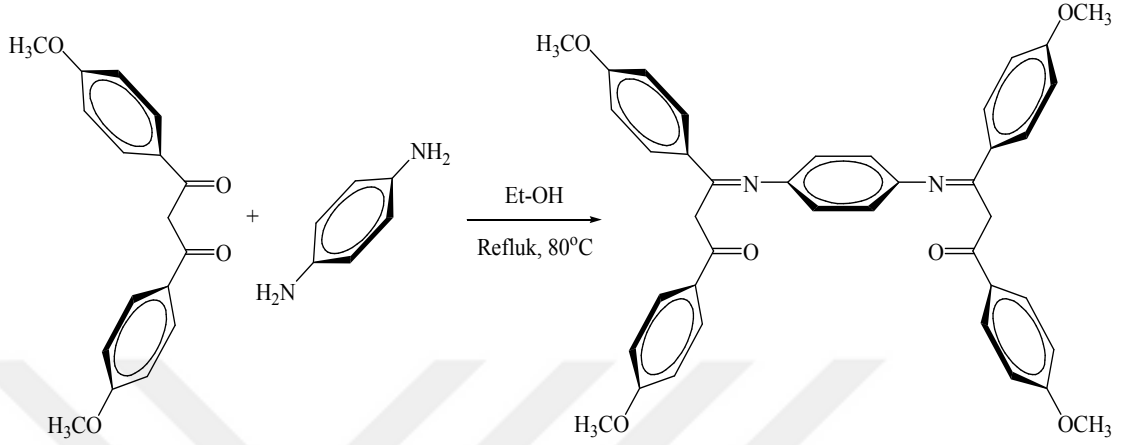


Şekil 3.1. [3,3'-(1,4-fenilimino)-bis(3-(4-*t*-bütilfenil)-1-(4-metoksifenil)propan-1-on)] (L_1H_2) Sentezi

3.2.1.2. [3,3'-(1,4-fenilimino)-bis-[1,3-bis-(4-metoksifenil)propan-1-on)] Sentezi (L_2H_2)

0,142 gr (0,5 mmol) 1,3-bis(4-metoksifenil)-1,3-propandion kaynama sıcaklığında, 30 ml etanolde çözüldü. Bu çözelti üzerine 0,027 gr (0,25 mmol) *p*-fenilendiamin ilave edildi. Çözelti geri soğutucu altında kaynama sıcaklığında tepkimeye tabi tutuldu. Tepkime aşamasında çözeltinin sarı renkte olduğu gözlemlendi. Tepkime süresince İTK alınarak 5 gün boyunca geri soğutucu altında kaynatıldı. Tepkime boyunca oluşan

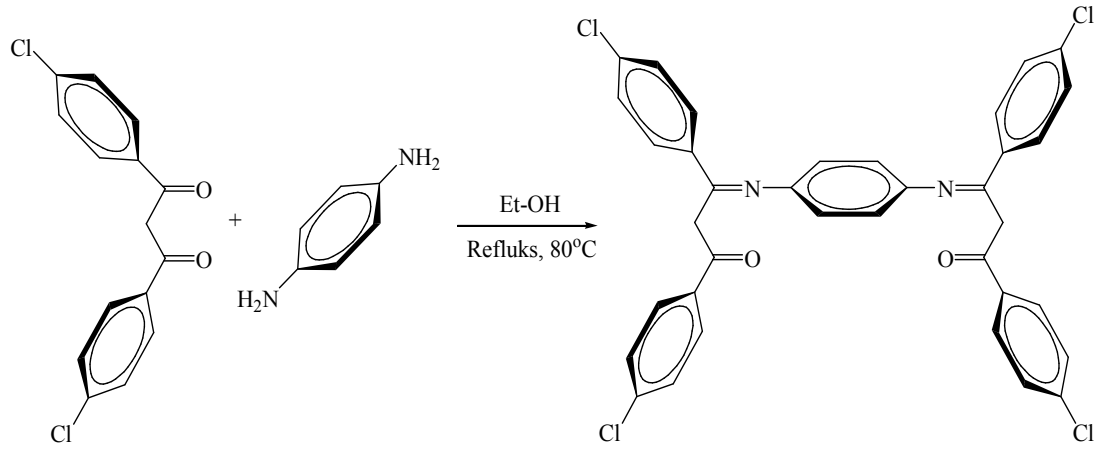
sarı katılar filtre edilerek soğuk etanolde yıkandı. P₂O₅ ortamında desikatörde kurutuldu. Elde edilen Schiff bazı ligandı (L₂H₂)'nin saflığı İTK ile kontrol edilerek erime noktasına bakıldı. E.N: 217-220 °C, Kapalı Formül: C₄₀H₃₆N₂O₆, M_A: 640,72 g/mol, verim % 40.



Şekil 3.2. [3,3'-(1,4-fenilimino)-bis-[1,3-bis-(4-metoksifenil)propan-1-on)] (L₂H₂) Sentezi

3.2.1.3. [3,3'-(1,4-fenilimino)-bis(1,3-bis(4-klorofenil)propan-1-on)] Sentezi (L₃H₂)

0,147 gr (0,5 mmol) 1,3-bis(4-klorofenil)-1,3-propandion kaynama sıcaklığında, 30 ml etanolde çözüldü. Bu çözelti üzerine 0,027 gr (0,25 mmol) *p*-fenilendiamin ilave edildi. Çözelti geri soğutucu altında kaynama sıcaklığında tepkimeye tabi tutuldu. Tepkime aşamasında çözeltinin sarı renkte olduğu gözlemlendi. Tepkime süresince İTK alınarak 48 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatıldı. Tepkime boyunca oluşan sarı katılar filtre edilerek soğuk etanolde yıkandı. P₂O₅ ortamında desikatörde kurutuldu. Elde edilen Schiff bazı ligandı (L₃H₂)'nin saflığı İTK ile kontrol edilerek erime noktasına bakıldı. E.N: 288-292 °C, Kapalı Formül: C₃₆H₂₄Cl₄N₂O₂, M_A: 658,4 g/mol, verim % 60.

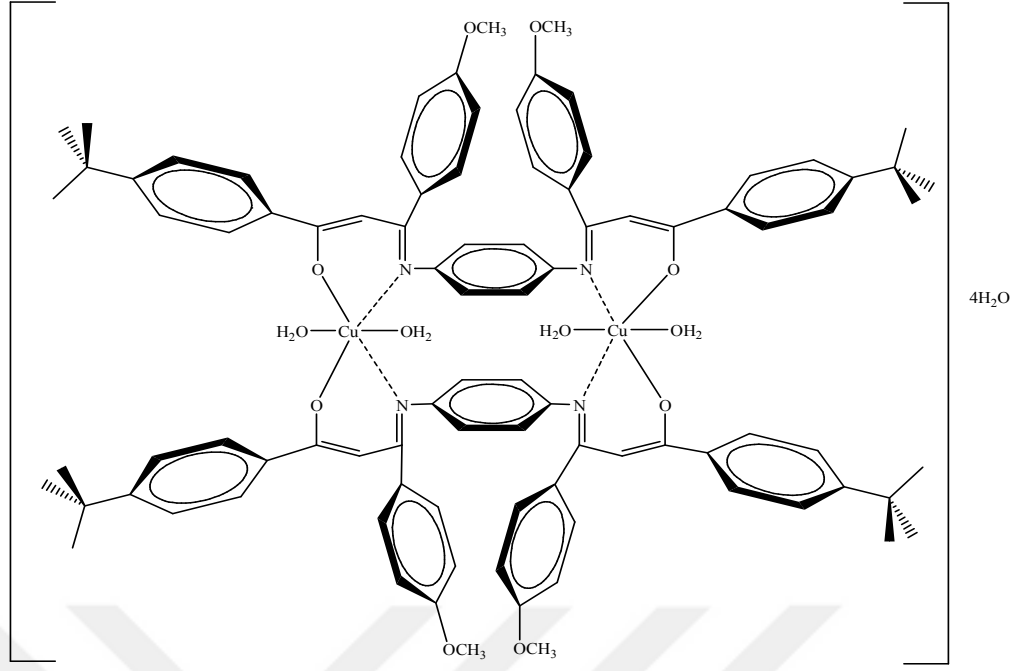


Şekil 3.3. [3,3'-(1,4-fenilimino)-bis(1,3-bis(4-klorofenil)propan-1-on)] (L_3H_2) Sentezi

3.2.2. Schiff Baz Ligandların Metal Komplekslerinin Sentezi

3.2.2.1. L_1H_2 Ligandının $[Cu_2(L_1)_2(H_2O)_4] \cdot 4H_2O$ Metal Kompleksinin Sentezi

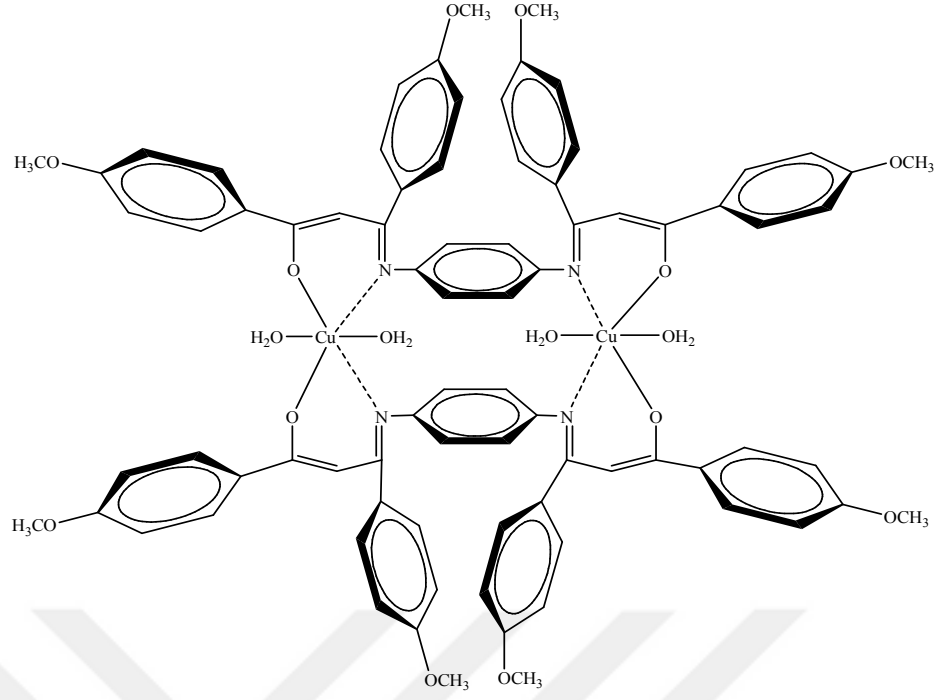
0,25 mmol (173 mg) L_1H ligandı kaynama sıcaklığında 10 ml kloroformda çözüldü, daha sonra üzerine 10 ml metanol ile seyreltildi. 0.25 mmol (50 mg) $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ kaynama sıcaklığında 10 ml metanolde çözüldü. Tepkime ligand:metal (1:1) oranında olacak şekilde hazırlandı. Bu şekilde hazırlanmış olan metal çözeltisi yavaş yavaş ligand çözeltisine ilave edildi. Çözelti koyu kahverengi bir hal aldı ve hafif çökelti meydana geldi. 60 °C'de 1 saat karıştırıldıktan sonra soğukta 1 saat karıştırıldı. Oluşan koyu kahverengi çökelek filtre edilerek alındı. Metanol ve eter ile yıkayıp desikatörde kurutuldu. E.N: bozunma >288 °C sıcaklığı, Kapalı Formül: $C_{92}H_{108}N_4O_{16}Cu_2$, M_A : 1652,95 g/mol, verim % 20.



Şekil 3.4. $[Cu_2(L_1)_2(H_2O)_4] \cdot 4H_2O$ Kompleksinin Muhtemel Yapısı

3.2.2.2. L_2H_2 Ligandının $[Cu_2(L_2)_2(H_2O)_4]$ Metal Kompleksinin Sentezi

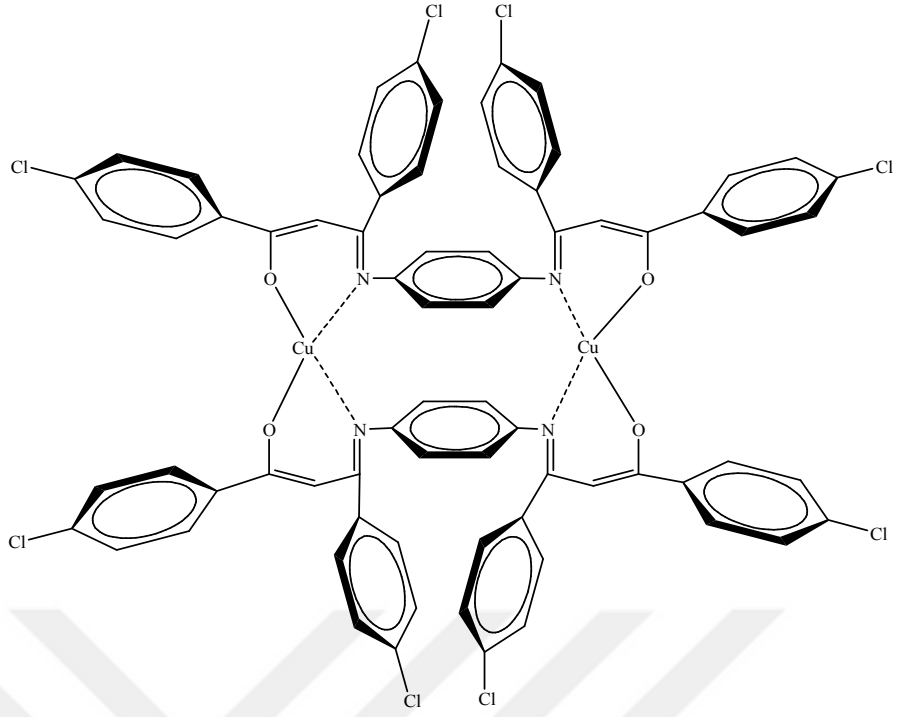
0,25 mmol (160 mg) L_2H ligandı kaynama sıcaklığında 10 ml kloroformda çözüldü, daha sonra üzerine 10 ml metanol ile seyreltildi. 0.25 mmol (50 mg) $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ kaynama sıcaklığında 10 ml metanolde çözüldü. Tepkime ligand:metal (1:1) oranında olacak şekilde hazırlandı. Bu şekilde hazırlanmış olan metal çözeltisi yavaş yavaş ligand çözeltisine ilave edildi. Çözelti koyu kahverengi bir hal aldı ve hafif çökelti meyfana geldi. 60 °C’de 1 saat karıştırıldıktan sonra soğukta 1 saat karıştırıldı. Oluşan koyu kahverengi renkli çökelek filtre edilerek alındı. Metanol ve eter ile yıkanıp desikatörde kurutuldu. E.N: bozunma >275 °C sıcaklığı, Kapalı Formül: $C_{80}H_{78}N_4O_{17}Cu_2$, M_A : 1494,58 g/mol, verim % 25.



Şekil 3.5. $[Cu_2(L_2)_2(H_2O)_4]$ Kompleksinin Muhtemel Yapısı

3.2.2.3. L_3H_2 Ligandının $[Cu_2(L_3)_2]$ Metal Kompleksinin Sentezi

0,25 mmol (165 mg) L_3H ligandı kaynama sıcaklığında 10 ml kloroformda çözüldü, daha sonra üzerine 10 ml metanol ile seyreltildi. 0.25 mmol (50 mg) $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ kaynama sıcaklığında 10 ml metanolde çözüldü. Tepkime ligand:metal (1:1) oranında olacak şekilde hazırlandı. Bu şekilde hazırlanmış olan metal çözeltisi yavaş yavaş ligand çözeltisine ilave edildi. Çözelti koyu kahverengi bir hal aldı ve hafif çökelti meydana geldi. $60\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 1 saat karıştırıldıktan sonra soğukta 1 saat karıştırıldı. Oluşan kahverengi renkli çökelek filtre edilerek alındı. Metanol ve eter ile yıkanıp desikatörde kurutuldu. E.N: bozunma $>250\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklığı, Kapalı Formül: $C_{74}H_{44}Cl_8N_4O_4Cu_2$, M_A : 1439,86 g/mol, verim % 40.

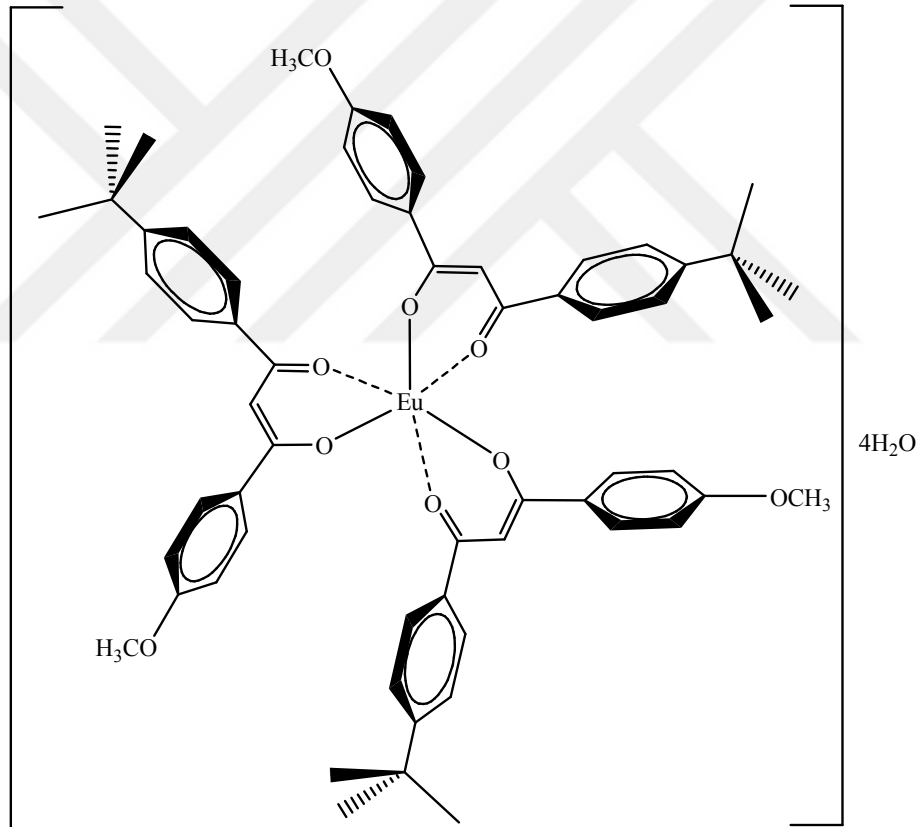


Şekil 3.6. $[Cu_2(L_3)_2]$ Kompleksinin Muhtemel Yapısı

3.2.3. β -diketon ve Karışık Ligand Lantanit (Eu(III) ve Tb(III)) Komplekslerinin Sentezi

3.2.3.1. 1-(4-metoksifenil)-3-(4-*t*-bütilfenil)-1,3-propandion ile EuCl_3 Kompleksinin Sentezi: $[\text{Eu}(\text{BMDBM})_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

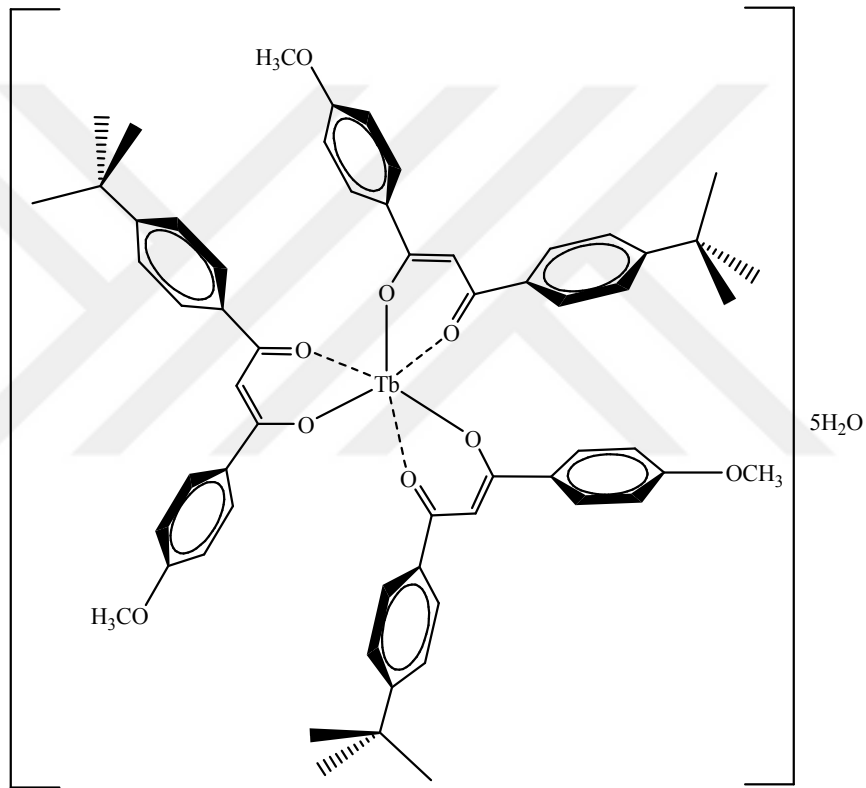
0,75 mmol (232 mg) BMDBM 20 ml etanolde çözüldü. Bu çözelti üzerine 0,25 mmol (65 mg) EuCl_3 10 ml etanolde çözünerek damla damla eklendi. Tepkime hafif sarı rengini aldı. Tepkimeden 90 dakika sonra 0,75 mmol (30 mg) NaOH 5 ml saf suda çözünerek damla damla eklenmeye başlandığı zaman çökelti oluşmaya başladı. Toplam 5 saat sonra oluşan hafif sarı renkli çökelek filtre edilerek alındı. Etanol ile yıkayıp desikatörde kurutuldu. E.N: 203-207 °C, Kapalı Formül: $\text{C}_{60}\text{H}_{71}\text{O}_{13}\text{Eu}$, M_A : 1152,16 g/mol, verim % 43.



Şekil 3.7. $[\text{Eu}(\text{BMDBM})_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin Muhtemel Yapısı

3.2.3.2. 1-(4-metoksifenil)-3-(4-*t*-bütilfenil)-1,3-propandion ile TbCl₃ Kompleksinin Sentezi: [Tb(BMDBM)₃] \cdot 5H₂O

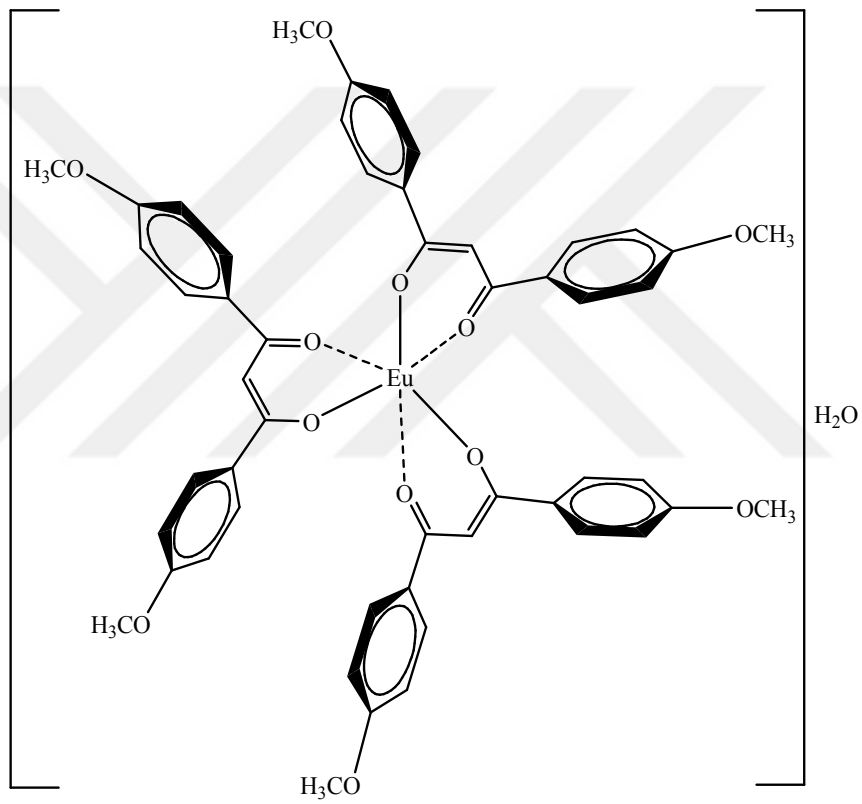
0,75 mmol (232 mg) BMDBM 20 ml etanolde çözüldü. Bu çözelti üzerine 0,25 mmol (66 mg) TbCl₃ 10 ml etanolde çözünerek damla damla eklendi. Tepkime hafif sarı rengini aldı. Tepkimedan 90 dakika sonra 0,75 mmol (30 mg) NaOH 5 ml saf suda çözünerek damla damla eklenmeye başlandığı zaman çökelti oluşmaya başladı. Toplam 5 saat sonra oluşan hafif sarı renkli çökelek filtre edilerek alındı. Etanol ile yıkayıp desikatörde kurutuldu. E.N: 256-259 °C, Kapalı Formül: C₆₀H₇₃O₁₄Tb, M_A: 1177,14 g/mol, verim % 55.



Şekil 3.8. [Tb(BMDBM)₃] \cdot 5H₂O Kompleksinin Muhtemel Yapısı

**3.2.3.3. 1,3-bis(4-metoksifenil)-1,3-propandion ile EuCl₃ Kompleksinin Sentezi:
[Eu(PMDBM)₃]·H₂O**

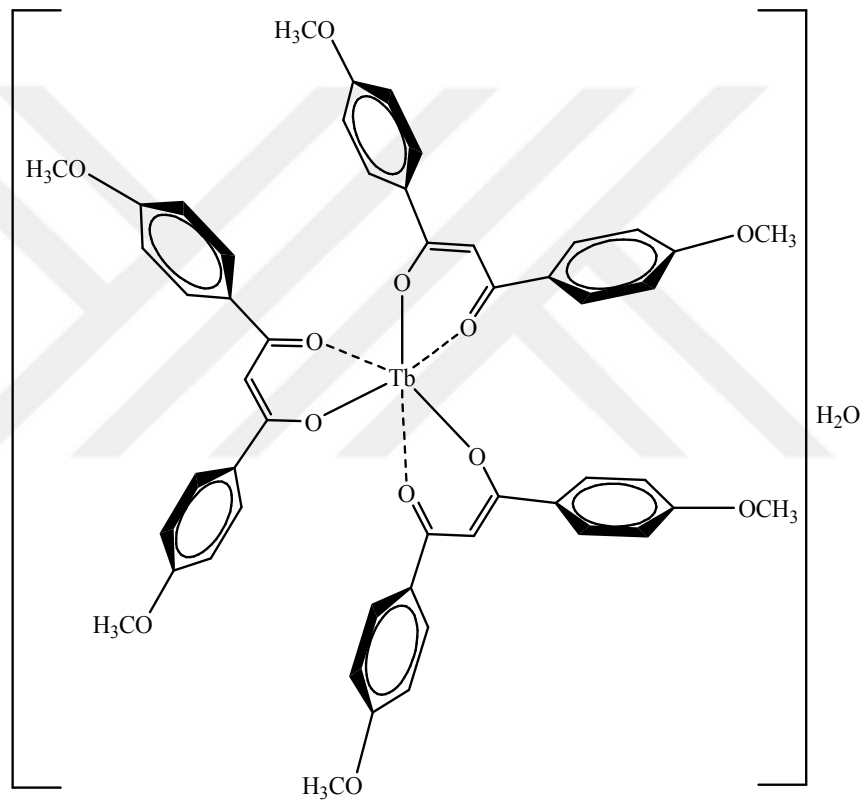
0,75 mmol (213 mg) PMDBM 20 ml etanolde çözüldü. Bu çözelti üzerine 0,25 mmol (65 mg) EuCl₃ 10 ml etanolde çözünerek damla damla eklendi. Tepkime hafif sarı rengini aldı. Tepkimedan 90 dakika sonra 0,75 mmol (30 mg) NaOH 5 ml saf suda çözünerek damla damla eklenmeye başlandığı zaman çökelti oluşmaya başladı. Toplam 5 saat sonra oluşan hafif sarı renkli çökelek filtre edilerek alındı. Etanol ile yıkayıp desikatörde kurutuldu. E.N: 235-240 °C, Kapalı Formül: C₅₁H₄₇O₁₃Eu, M_A: 1019,88 g/mol, verim % 73



Şekil 3.9. [Eu(PMDBM)₃]·H₂O Kompleksinin Muhtemel Yapısı

3.2.3.4. 1,3-bis(4-metoksifenil)-1,3-propandion ile TbCl₃ Kompleksinin Sentezi: [Tb(PMDBM)₃·H₂O

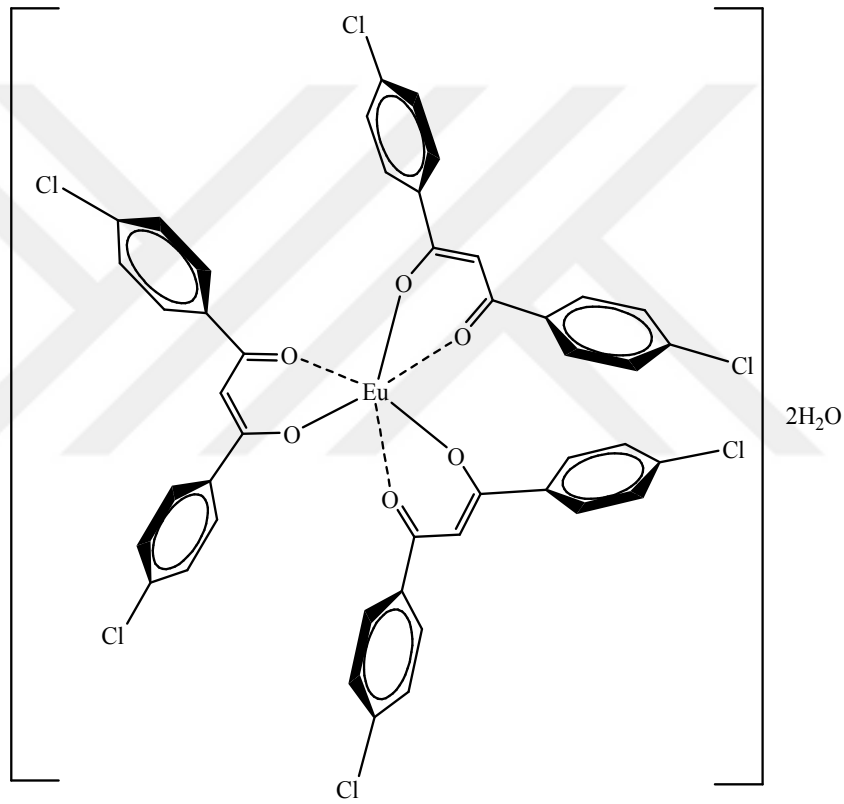
0,75 mmol (213 mg) PMDBM 20 ml etanolde çözüldü. Bu çözelti üzerine 0,25 mmol (66 mg) TbCl₃ 10 ml etanolde çözünerek damla damla eklendi. Tepkime hafif sarı rengini aldı. Tepkimedan 90 dakika sonra 0,75 mmol (30 mg) NaOH 5 ml saf suda çözünerek damla damla eklenmeye başlandığı zaman çökelti oluşmaya başladı. Toplam 5 saat sonra oluşan hafif sarı renkli çökelek filtre edilerek alındı. Etanol ile yıkayıp desikatörde kurutuldu. E.N: 277-280 °C, Kapalı Formül: C₅₁H₄₇O₁₃Tb, M_A: 1026,84 g/mol, verim % 75.



Şekil 3.10. [Tb(PMDBM)₃·H₂O] Kompleksinin Muhtemel Yapısı

**3.2.3.5. 1,3-bis(4-klorofenil)-1,3-propandion ile EuCl₃ Kompleksinin Sentezi:
[Eu(PKDBM)₃]·2H₂O**

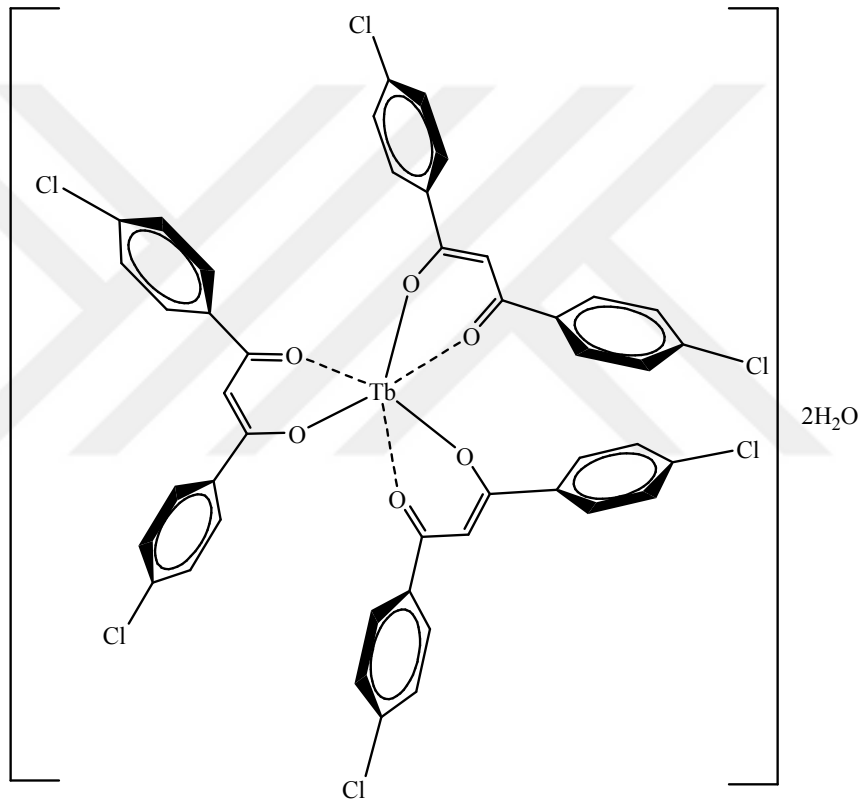
0,75 mmol (220 mg) PKDBM 20 ml etanolde çözüldü. Bu çözelti üzerine 0,25 mmol (65 mg) EuCl₃ 10 ml etanolde çözünerek damla damla eklendi. Tepkime hafif sarı rengini aldı. Tepkimedden 90 dakika 0,75 mmol (30 mg) NaOH 5 ml saf suda çözünerek damla damla eklenmeye başlandığı an yavaş yavaş çökelti oluşmaya başladı. Toplam 5 saat sonra oluşan hafif sarı renkli çökelek filtre edilerek alındı. Etanol ile yıkayıp desikatörde kurutuldu. E.N: 275-280 °C, Kapalı Formül: C₄₅H₃₁Cl₆O₈Eu, M_A: 1064,4 g/mol, verim % 63.



Şekil 3.11. [Eu(PKDBM)₃]·2H₂O Kompleksinin Muhtemel Yapısı

3.2.3.6. 1,3-bis(4-klorofenil)-1,3-propandion ile TbCl₃ Kompleksinin Sentezi: [Tb(PKDBM)₃] \cdot 2H₂O

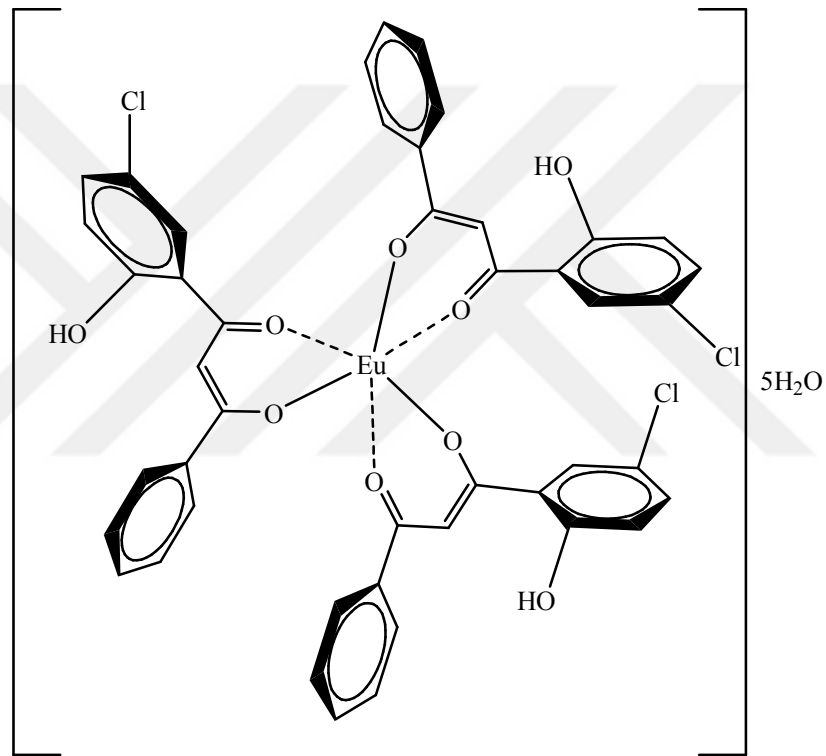
0,75 mmol (220 mg) PKDBM 20 ml etanolde çözüldü. Bu çözelti üzerine 0,25 mmol (66 mg) TbCl₃ 10 ml etanolde çözünerek damla damla eklendi. Tepkime hafif sarı rengini aldı. Tepkimedan 90 dakika sonra 0,75 mmol (30 mg) NaOH 5 ml saf suda çözünerek damla damla eklenmeye başlandığı zaman çökelti oluşmaya başladı. Toplam 5 saat sonra oluşan hafif sarı renkli çökelek filtre edilerek alındı. Etanol ile yıkayıp desikatörde kurutuldu. E.N: 276-280 °C, Kapalı Formül: C₄₅H₃₁Cl₆O₈Tb, M_A: 1071,37 g/mol, verim % 52.



Şekil 3.12. [Tb(PKDBM)₃] \cdot 2H₂O Kompleksinin Muhtemel Yapısı

3.2.3.7. 1-(5-kloro-2-hidroksifenil)-3-fenil-1,3-propandion ile EuCl_3 Kompleksinin Sentezi: $[\text{Eu}(\text{KHDBM})_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

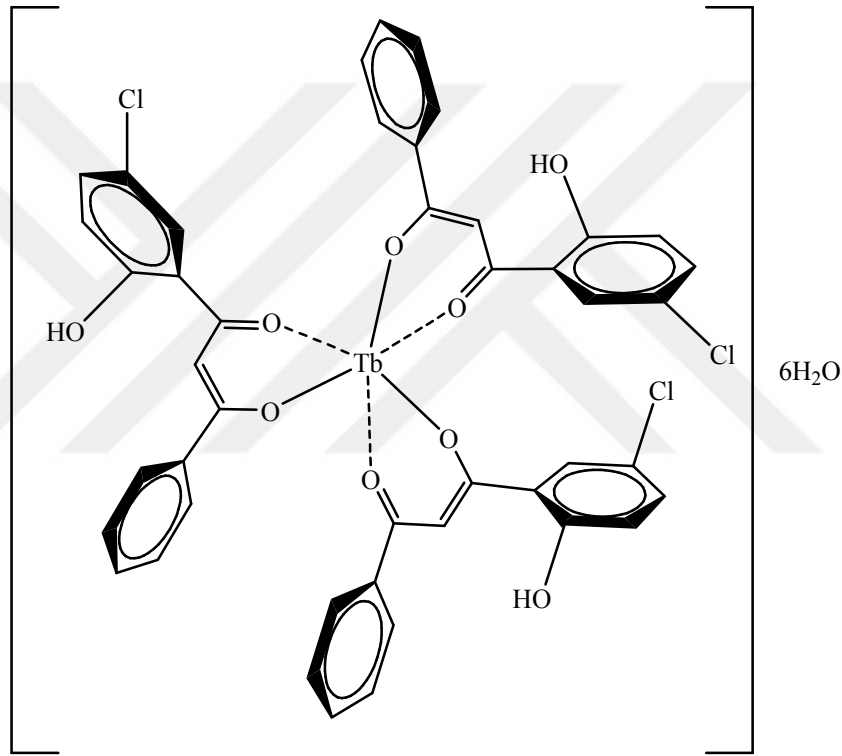
0,75 mmol (206 mg) KHDBM 20 ml etanolde çözüldü. Bu çözelti üzerine 0,25 mmol (65 mg) EuCl_3 10 ml etanolde çözünerek damla damla eklendi. Tepkime hafif sarı rengini aldı. Tepkimedan 90 dakika sonra 0,75 mmol (30 mg) NaOH 5 ml saf suda çözünerek damla damla eklenmeye başlandığı zaman çökelti oluşmaya başladı. Toplam 5 saat sonra oluşan hafif sarı renkli çökelek filtre edilerek alındı. Etanol ile yıkayıp desikatörde kurutuldu. E.N: >350 °C, Kapalı Formül: $\text{C}_{45}\text{H}_{40}\text{Cl}_3\text{O}_{14}\text{Eu}$, M_A : 1063,11 g/mol, verim % 20.



Şekil 3.13. $[\text{Eu}(\text{KHDBM})_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin Muhtemel Yapısı

3.2.3.8. 1-(5-kloro-2-hidroksifenil)-3-fenil-1,3-propandion ile TbCl₃ Kompleksinin Sentezi: [Tb(KHDBM)₃]₃·6H₂O

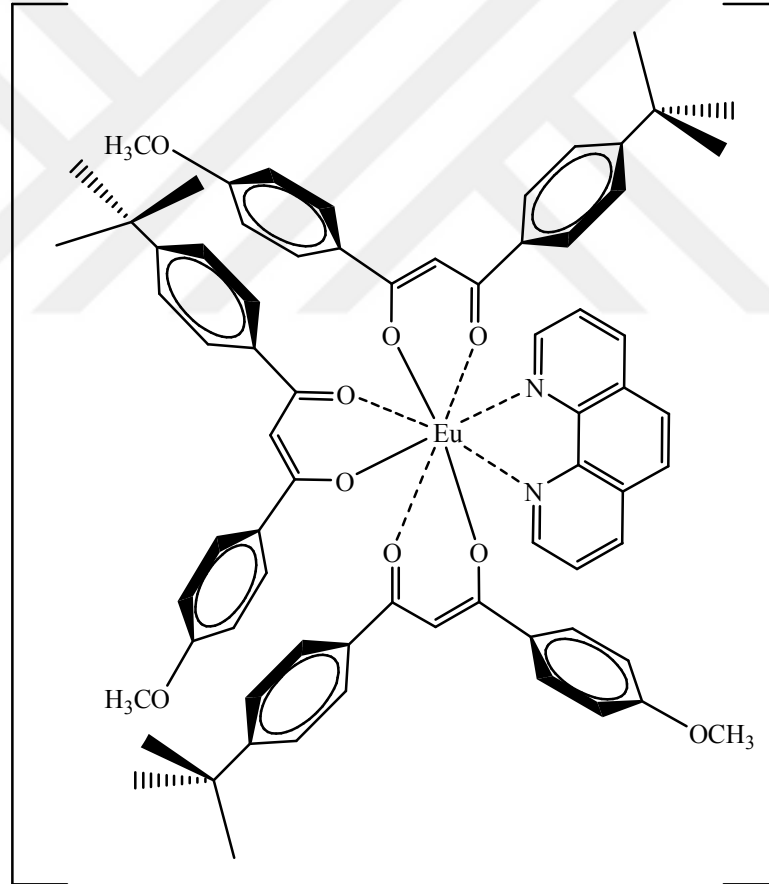
0,75 mmol (206 mg) KHDBM 20 ml etanolde çözüldü. Bu çözelti üzerine 0,25 mmol (66 mg) TbCl₃ 10 ml etanolde çözünerek damla damla eklendi. Tepkime hafif sarı rengini aldı. Tepkimedan 90 dakika sonra 0,75 mmol (30 mg) NaOH 5 ml saf suda çözünerek damla damla eklenmeye başlandığı zaman çökelti oluşmaya başladı. Toplam 5 saat sonra oluşan hafif sarı renkli çökelek filtre edilerek alındı. Etanol ile yıkayıp desikatörde kurutuldu. E.N: >350 °C, Kapalı Formül: C₄₅H₄₂Cl₃O₁₅Tb, M_A: 1088,09 g/mol, verim % 36.



Şekil 3.14. [Tb(KHDBM)₃]₃·6H₂O Kompleksinin Muhtemel Yapısı

3.2.3.9. 1-(4-metoksifenil)-3-(4-*t*-bütilfenil)-1,3-propandion ile 1,10-fenantrolin Karışık Ligand EuCl₃ Kompleksinin Sentezi: [Eu(BMDBM)₃(Phen)]

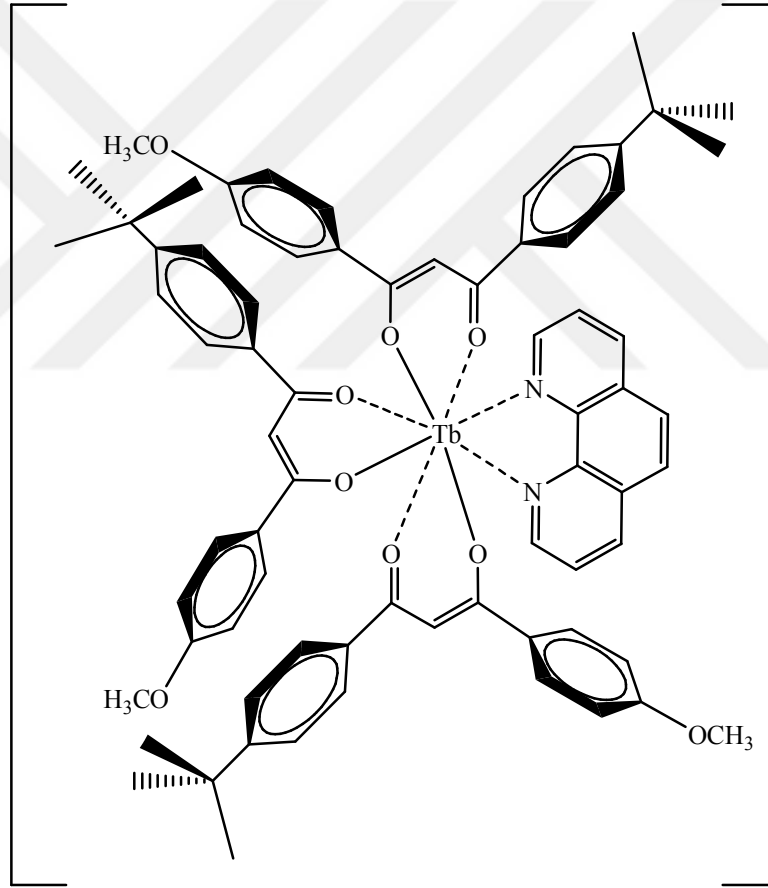
0,75 mmol (232 mg) BMDBM ve 0,25 mmol (50 mg) 1,10-fenantrolin monohidrat 20 ml etanolde çözüldü. Bu çözelti üzerine 0,25 mmol (65 mg) EuCl₃ 10 ml etanolde çözünerek damla damla eklendi. Tepkime hafif sarı rengini aldı. Tepkimeden 90 dakika sonra 0,75 mmol (30 mg) NaOH 5 ml saf suda çözünerek damla damla eklenmeye başlandığı an yavaş yavaş çökelti oluşmaya başladı. Toplam 5 saat sonra oluşan hafif sarı renkli çökelek filtre edilerek alındı. Etanol ile yıkayıp desikatörde kurutuldu. E.N: 210-212 °C, Kapalı Formül: C₇₂H₇₁N₂O₉Eu, M_A: 1260,31 g/mol, verim % 78.



Şekil 3.15. [Eu(BMDBM)₃(Phen)] Kompleksinin Muhtemel Yapısı

3.2.3.10. 1-(4-metoksifenil)-3-(4-*t*-bütilfenil)-1,3-propandion ile 1,10-fenantrolin Karışık Ligand TbCl₃ Kompleksinin Sentezi: [Tb(BMDBM)₃(Phen)]

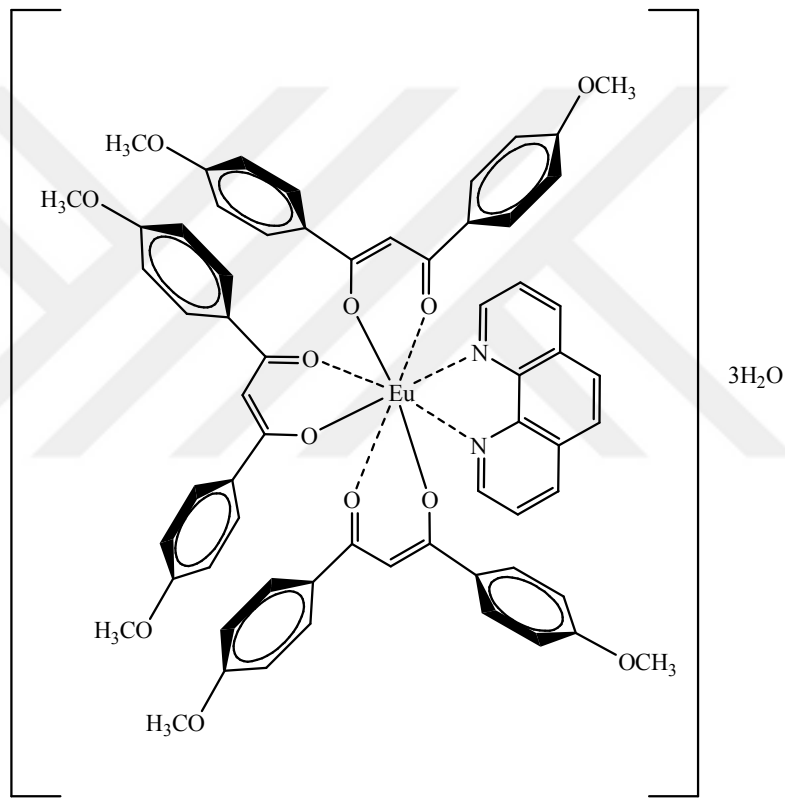
0,75 mmol (232 mg) BMDBM ve 0,25 mmol (50 mg) 1,10-fenantrolin monohidrat 20 ml etanolde çözüldü. Bu çözelti üzerine 0,25 mmol (66 mg) TbCl₃ 10 ml etanolde çözünerek damla damla eklendi. Tepkime hafif sarı rengini aldı. Tepkimeden 90 dakika sonra 0,75 mmol (30 mg) NaOH 5 ml saf suda çözünerek damla damla eklenmeye başlandığı zaman çökelti oluşmaya başladı. Toplam 5 saat sonra oluşan hafif sarı renkli çökelek filtre edilerek alındı. Etanol ile yıkanıp desikatörde kurutuldu. E.N: 205-208 °C, Kapalı Formül: C₇₂H₇₁N₂O₉Tb, M_A: 1267,27 g/mol, verim % 57.



Şekil 3.16. [Tb(BMDBM)₃(Phen)] Kompleksinin Muhtemel Yapısı

3.2.3.11. 1,3-bis(4-metoksifenil)-1,3-propandion ile 1,10-fenantrolin Karışık Ligand EuCl_3 Kompleksinin Sentezi: $[\text{Eu}(\text{PMDBM})_3(\text{Phen})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

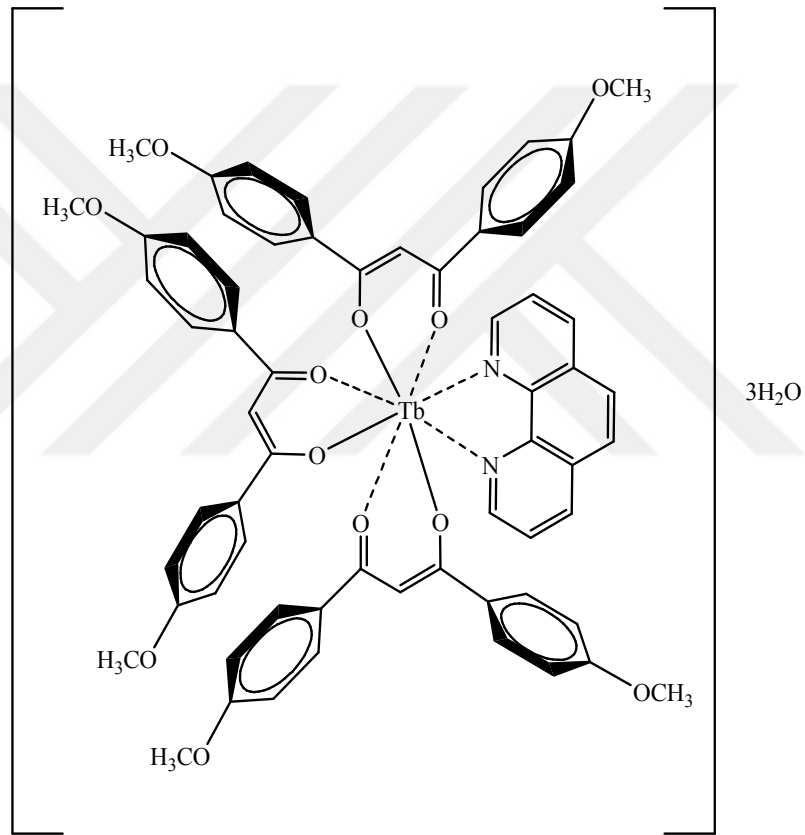
0,75 mmol (213 mg) PMDBM ve 0,25 mmol (50 mg) 1,10-fenantrolin monohidrat 20 ml etanolde çözüldü. Bu çözelti üzerine 0,25 mmol (65 mg) EuCl_3 10 ml etanolde çözünerek damla damla eklendi. Tepkime hafif sarı rengini aldı. Tepkimeden 90 dakika sonra 0,75 mmol (30 mg) NaOH 5 ml saf suda çözünerek damla damla eklenmeye başlandığı zaman çökelti oluşmaya başladı. Toplam 5 saat sonra oluşan hafif sarı renkli çökelek filtre edilerek alındı. Etanol ile yıkanıp desikatörde kurutuldu. E.N: 247-250 °C, Kapalı Formül: $\text{C}_{63}\text{H}_{59}\text{N}_2\text{O}_{15}\text{Eu}$, M_A : 1236,11 g/mol, verim % 74.



Şekil 3.17. $[\text{Eu}(\text{PMDBM})_3(\text{Phen})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin Muhtemel Yapısı

3.2.3.12. 1,3-bis(4-metoksifenil)-1,3-propandion ile 1,10-fenantrolin Karışık Ligand TbCl₃ Kompleksinin Sentezi: [Tb(PMDBM)₃(Phen)]·3H₂O

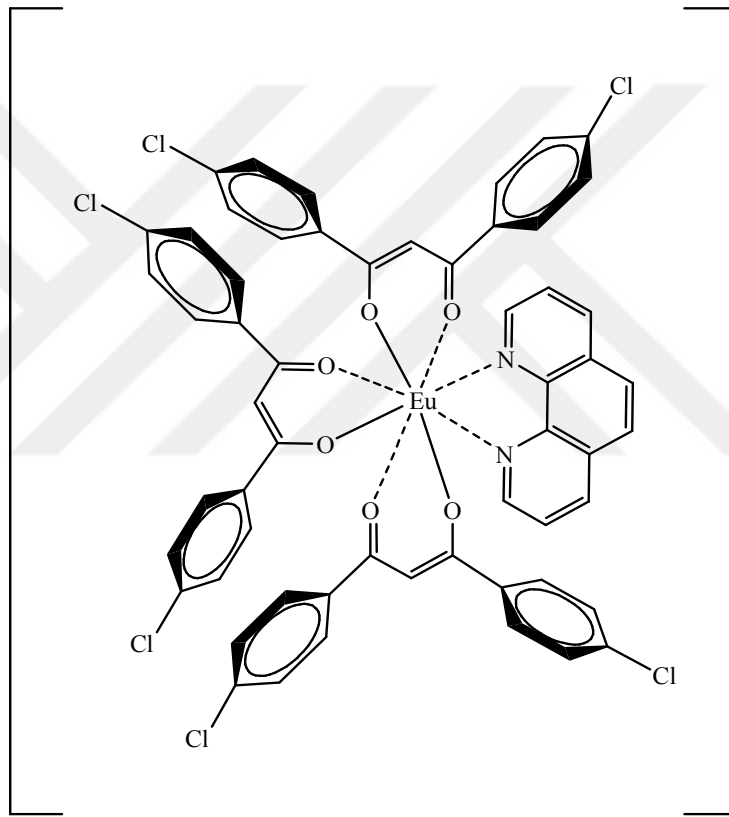
0,75 mmol (213 mg) PMDBM ve 0,25 mmol (50 mg) 1,10-fenantrolin monohidrat 20 ml etanolde çözüldü. Bu çözelti üzerine 0,25 mmol (66 mg) TbCl₃ 10 ml etanolde çözünerek damla damla eklendi. Tepkime hafif sarı rengini aldı. Tepkimeden 90 dakika sonra 0,75 mmol (30 mg) NaOH 5 ml saf suda çözünerek damla damla eklenmeye başlandığı zaman çökelti oluşmaya başladı. Toplam 5 saat sonra oluşan hafif sarı renkli çökelek filtre edilerek alındı. Etanol ile yıkanıp desikatörde kurutuldu. E.N: 249-254 °C, Kapalı Formül: C₆₃H₅₉N₂O₁₅Tb, M_A: 1243,07 g/mol, verim % 68.



Şekil 3.18. [Tb(PMDBM)₃(Phen)]·3H₂O Kompleksinin Muhtemel Yapısı

3.2.3.13. 1,3-bis(4-klorofenil)-1,3-propandion ile 1,10-fenantrolin Karışık Ligand EuCl₃ Kompleksinin Sentezi: [Eu(PKDBM)₃(Phen)]

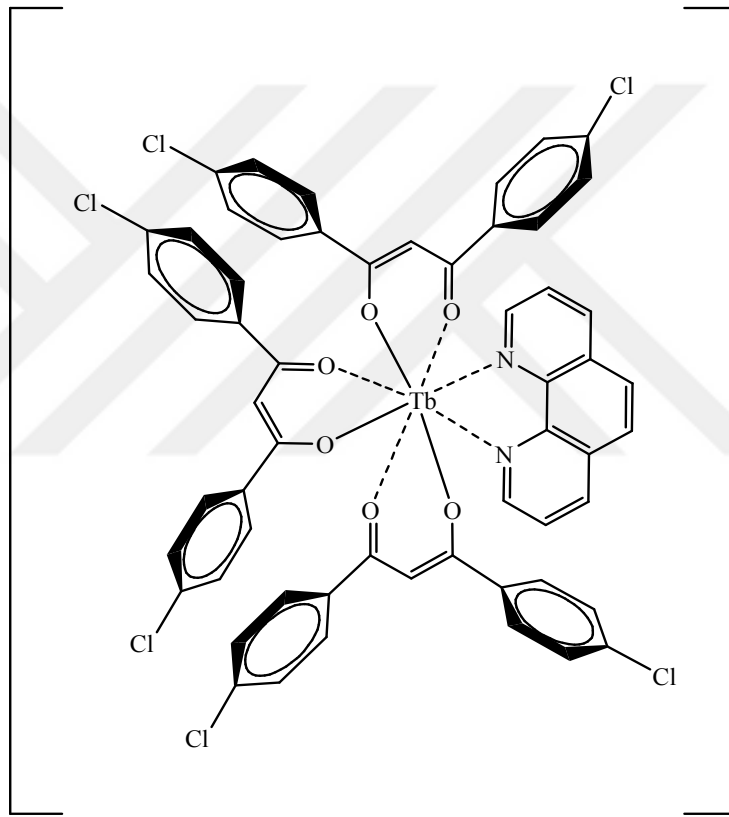
0,75 mmol (220 mg) PKDBM ve 0,25 mmol (50 mg) 1,10-fenantrolin monohidrat 20 ml etanolde çözüldü. Bu çözelti üzerine 0,25 mmol (65 mg) EuCl₃ 10 ml etanolde çözünerek damla damla eklendi. Tepkime hafif sarı rengini aldı. Tepkimeden 90 dakika sonra 0,75 mmol (30 mg) NaOH 5 ml saf suda çözünerek damla damla eklenmeye başlandığı zaman çökelti oluşmaya başladı. Toplam 5 saat sonra oluşan hafif sarı renkli çökelek filtre edilerek alındı. Etanol ile yıkanıp desikatörde kurutuldu. E.N: 305-310 °C, Kapalı Formül: C₅₇H₃₅Cl₆N₂O₆Eu, M_A: 1208,58 g/mol, verim % 63.



Şekil 3.19. [Eu(PKDBM)₃(Phen)] Kompleksinin Yapısı

3.2.3.14. 1,3-bis(4-klorofenil)-1,3-propandion ile 1,10-fenantrolin Karışık Ligand TbCl₃ Kompleksinin Sentezi: [Tb(PKDBM)₃(Phen)]

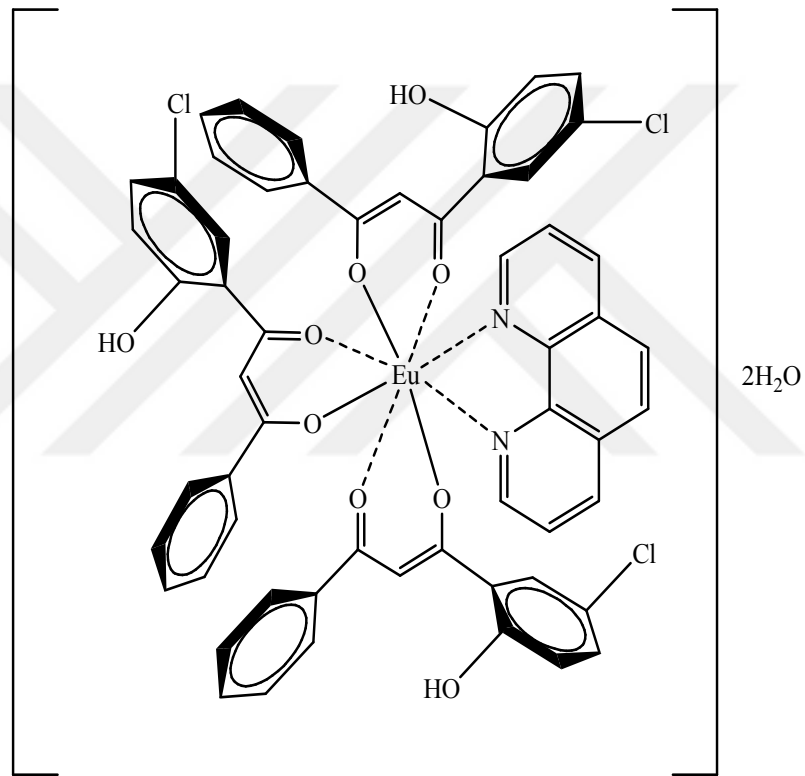
0,75 mmol (220 mg) PKDBM ve 0,25 mmol (50 mg) 1,10-fenantrolin monohidrat 20 ml etanolde çözüldü. Bu çözelti üzerine 0,25 mmol (66 mg) TbCl₃ 10 ml etanolde çözünerek damla damla eklendi. Tepkime hafif sarı rengini aldı. Tepkimeden 90 dakika sonra 0,75 mmol (30 mg) NaOH 5 ml saf suda çözünerek damla damla eklenmeye başlandığı zaman çökelti oluşmaya başladı. Toplam 5 saat sonra oluşan hafif sarı renkli çökelek filtre edilerek alındı. Etanol ile yıkanıp desikatörde kurutuldu. E.N: 295-300 °C, Kapalı Formül: C₅₇H₃₅Cl₆N₂O₆Tb, M_A: 1215,54 g/mol, verim % 64.



Şekil 3.20. [Tb(PKDBM)₃(Phen)] Kompleksinin Yapısı

3.2.3.15. 1-(5-kloro-2-hidroksifenil)-3-fenil-1,3-propandion ile 1,10-fenantrolin Karışık Ligand EuCl₃ Kompleksinin Sentezi: [Eu(KHDBM)₃(Phen)]·2H₂O

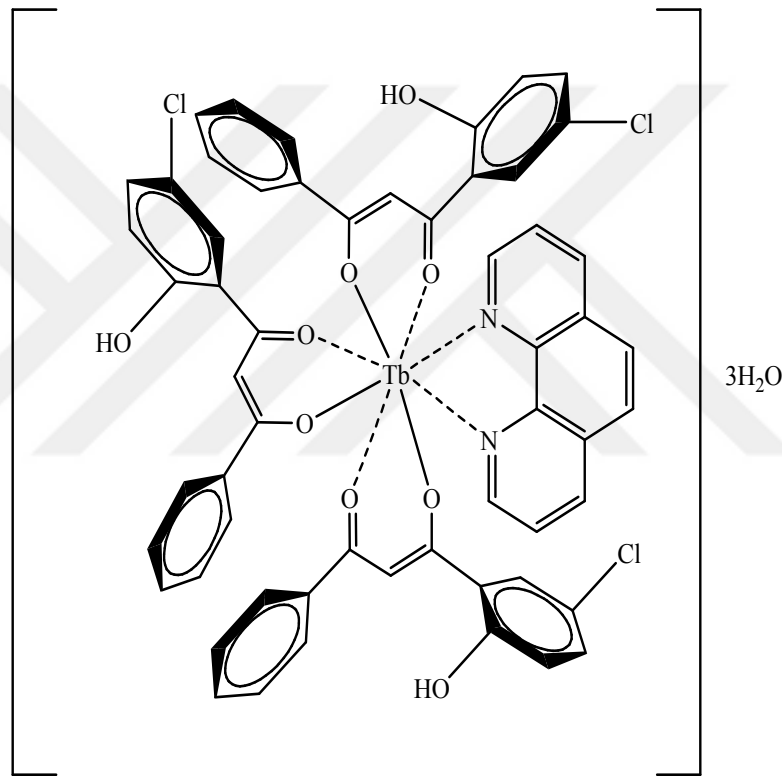
0,75 mmol (206 mg) KHDBM ve 0,25 mmol (50 mg) 1,10-fenantrolin monohidrat 20 ml etanolde çözüldü. Bu çözelti üzerine 0,25 mmol (65 mg) EuCl₃ 10 ml etanolde çözünerek damla damla eklendi. Tepkime hafif sarı rengini aldı. Tepkimeden 90 dakika sonra 0,75 mmol (30 mg) NaOH 5 ml saf suda çözünerek damla damla eklenmeye başlandığı zaman çökelti oluşmaya başladı. Toplam 5 saat sonra oluşan sarı renkli çökelek filtre edilerek alındı. Etanol ile yıkanıp desikatörde kurutuldu. E.N: 180-185 °C, Kapalı Formül: C₅₇H₄₂Cl₃N₂O₁₁Eu, M_A: 1187,27 g/mol, verim % 53.



Şekil 3.21. [Eu(KHDBM)₃(Phen)]·2H₂O Kompleksinin Muhtemel Yapısı

3.2.3.16. 1-(5-kloro-2-hidroksifenil)-3-fenil-1,3-propandion ile 1,10-fenantrolin Karışık Ligand TbCl₃ Kompleksinin Sentezi: [Tb(KHDBM)₃(Phen)]·3H₂O

0,75 mmol (206 mg) KHDBM ve 0,25 mmol (50 mg) 1,10-fenantrolin monohidrat 20 ml etanolde çözüldü. Bu çözelti üzerine 0,25 mmol (66 mg) TbCl₃ 10 ml etanolde çözünerek damla damla eklendi. Tepkime hafif sarı rengini aldı. Tepkimeden 90 dakika sonra 0,75 mmol (30 mg) NaOH 5 ml saf suda çözünerek damla damla eklenmeye başlandığı zaman çökelti oluşmaya başladı. Toplam 5 saat sonra oluşan sarı renkli çökelek filtre edilerek alındı. Etanol ile yıkanıp desikatörde kurutuldu. E.N: 195-199 °C, Kapalı Formül: C₅₇H₄₄Cl₃N₂O₁₂Tb, M_A: 1214,25 g/mol, verim % 50.



Şekil 3.22. [Tb(KHDBM)₃(Phen)]·3H₂O Kompleksinin Muhtemel Yapısı

BÖLÜM 4

BULGULAR

Başlangıç maddesi olarak Avobenzen (1-(4-metoksifenil)-3-(4-*t*-bütilfenil)-1,3-propandion), 1,3-bis(4-metoksifenil)-1,3-propandion, 1,3-bis(4-klorofenil)-1,3-propandion ve 1-(5-kloro-2-hidroksifenil)-3-fenil-1,3-propandion bileşikleri ile kondenzasyon tepkimelerinden 3 tane yeni Schiff bazı sentezlenmiştir. Schiff bazı ligandların Cu (II) geçiş metal tuzu ile kloroform/methanol (2:1) ortamındaki tepkimelerinden binükleer metal kompleksleri elde edilmiştir. Ayrıca bu bileşiklerden yola çıkarak β -diketon ve 1,10-fenantrolin karışık ligand yapılı Eu(III) ve Tb(III) lantanit kompleksleri sentezlenmiştir. Tüm bileşikler katı olup, oda sıcaklığında kararlıdır. Elde edilen Schiff bazı ligandlarının yapıları elementel analiz, FT-IR, ^1H ve ^{13}C NMR, UV-Vis, LC-MS/MS, X-ışınları kırınımı ((L_2H) bileşiği için) yöntemleriyle aydınlatılırken, geçiş metal ve lantanit komplekslerinin yapı analizlerinde bu yöntemlere ilaveten TGA/DTA ve iletkenlik ölçümleri kullanılmıştır. Ayrıca bu bileşiklerin fotoluminesans özellikleri de incelenmiştir. Sentezlenen L_2H_2 yeni Schiff bazının ve bazı lantanit komplekslerinin uygun kristali elde edilmiş ve tek kristal X-ışınları çalışmaları da yapılarak kesin yapıları ortaya konulmuştur.

4.1. Sentezlenen Bileşiklerin Spektral ve Diğer Analiz Değerleri

Sentezlenmiş L_1H_2 , L_2H_2 ve L_3H_2 ligandlarının ve Cu(II) metal komplekslerinin FT-IR spektrumları $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ aralığında ATR yöntemi kullanılarak alınmıştır. Ligandların ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları CDCl_3 çözücüsünde alınmıştır. Tüm bileşiklerin 1.10^{-3} M DMF çözeltileri hazırlanarak $190\text{-}600\text{ nm}$ dalga boyu aralığında UV-Vis spektrumları ve molar iletkenlik ölçümleri alınmıştır. Ligandların kütle ölçümleri LC-MS/MS cihazında elektro sprey yöntemiyle kloroform/metanol çözücüsünde alınmıştır. Fotoluminesans ölçümleri katı aparat yardımıyla çözücüsüz ortamda alınmıştır. Tüm bileşiklere ait fiziksel ve analitik verileri **Tablo 4** ve **5**'de verilmiştir. Tespit edilen veriler ile literatür verileri karşılaştırılmıştır. Ayrıca TGA/DTA ölçümleri alınarak organik maddelerin parçalanmasıyla yapıdaki kristal/hidrat su ve organik bozunmalar tespit edilmiştir.

4.1.1. (L₁H₂) Ligand ve Cu(II) Kompleksinin Analiz Verileri

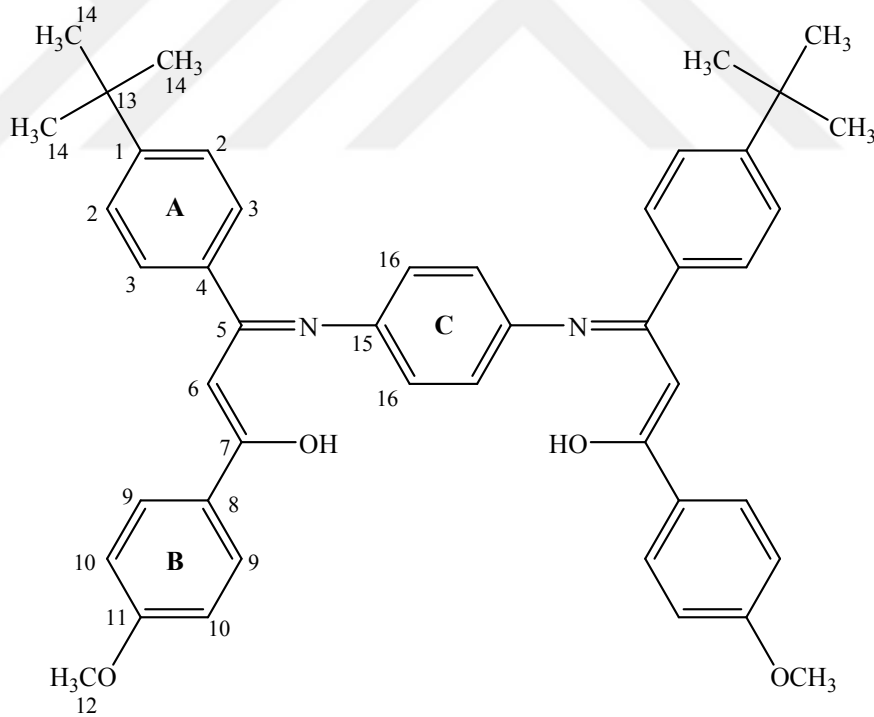
(L₁H₂) Ligandına Ait;

FT-IR $\nu(\text{cm}^{-1})$:

L₁H Ligandının FT-IR spektrumunda 3043 cm^{-1} 'de aromatik halkaya ait (C-H), 2958 cm^{-1} 'de alfa karbonuna ait (C-H), 2835 cm^{-1} 'de metoksi gruplarına ait (C-H), 1581 cm^{-1} 'de karbonil grubu (C=O) ve imin grubuna (C=N) ait, 1551 cm^{-1} 'de enolik (C=C) gerilme titreşim bantları görülmektedir.

¹H NMR (δ ppm):

12.77 (s, 2H, enolik proton (CH=C-OH)); 6.57-7.97 (m, 20H, Ar-H, C_(2,3,9,10,16) aromatik halkaya ait protonlar); 6.05 (s, 2H, C₍₆₎ karbonuna ait alifatik -CH piki); 3.89 (s, 6H, C₍₁₂₎ karbonuna ait protonlar (-Ph-OCH₃)); 1.34 (s, 18H, C₍₁₄₎ karbonuna ait protonlar (C-(CH₃)₃).



Şekil 4.1. L₁H₂ Liganda Ait Numaralandırılmış ¹H ve ¹³C NMR Gösterimi

¹³C NMR (δ ppm):

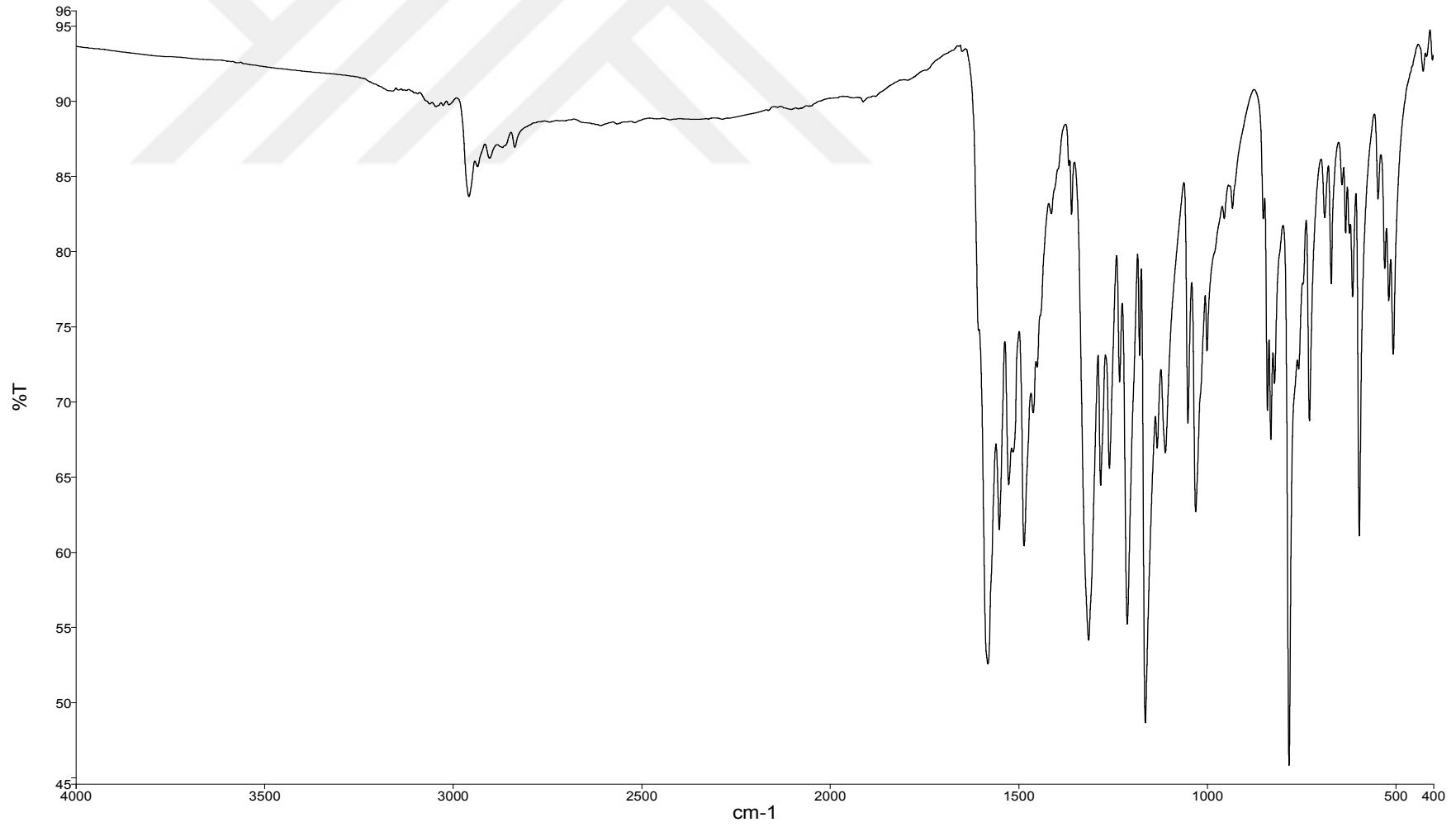
26.49 (A aromatik halkasında ki C₍₁₄₎ karbonları); 30.07 (A aromatik halkasında ki C₍₁₃₎ karbonları); 50.64 (B aromatik halkasında ki C₍₁₂₎ karbonları); 72.27 (alifatik C₍₆₎

karbonları); 91.70 (B aromatik halkalarında ki C₍₁₀₎ karbonları); 108.81 (C aromatik halkasında ki C₍₁₆₎ karbonları); 118.69 (A aromatik halkasında ki C₍₂₎ karbonları); 120.70 (B aromatik halkasında ki C₍₈₎ karbonları); 123.36 (A aromatik halkasında ki C₍₃₎ karbonları); 124.43 (B aromatik halkasında ki C₍₉₎ karbonları); 127.98 (A aromatik halkasında ki C₍₄₎ karbonu); 131.07 (C aromatik halkasında ki C₍₁₅₎ karbonu); 148.42 (A aromatik halkasında ki C₍₁₎ karbonu); 156.13 (B aromatik halkasında ki C₍₁₁₎ karbonu); 157.46 ((HC=N, C₍₅₎ karbonu); 183.77 ((-HC=C-), C₍₇₎ karbonu).

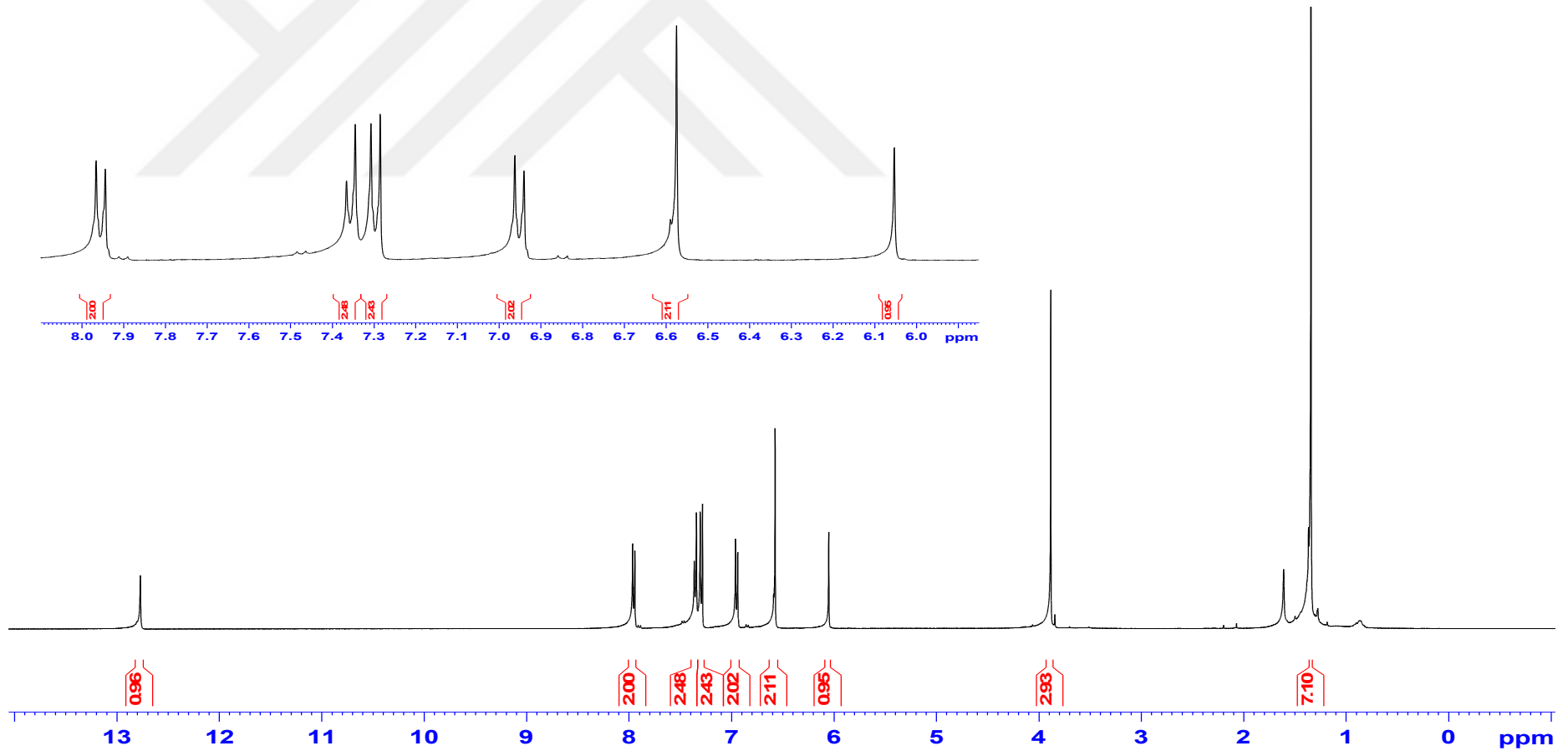
UV-Vis (λ_{max} nm, (Abs.)): 410 (0.442), 292 (0.234), 266 (0.376).

Elementel Analiz (C, H, N Hesaplanan (Bulunan)): C % 79.74 (79.12), H % 6.98 (6.92), N % 4.04 (4.13).

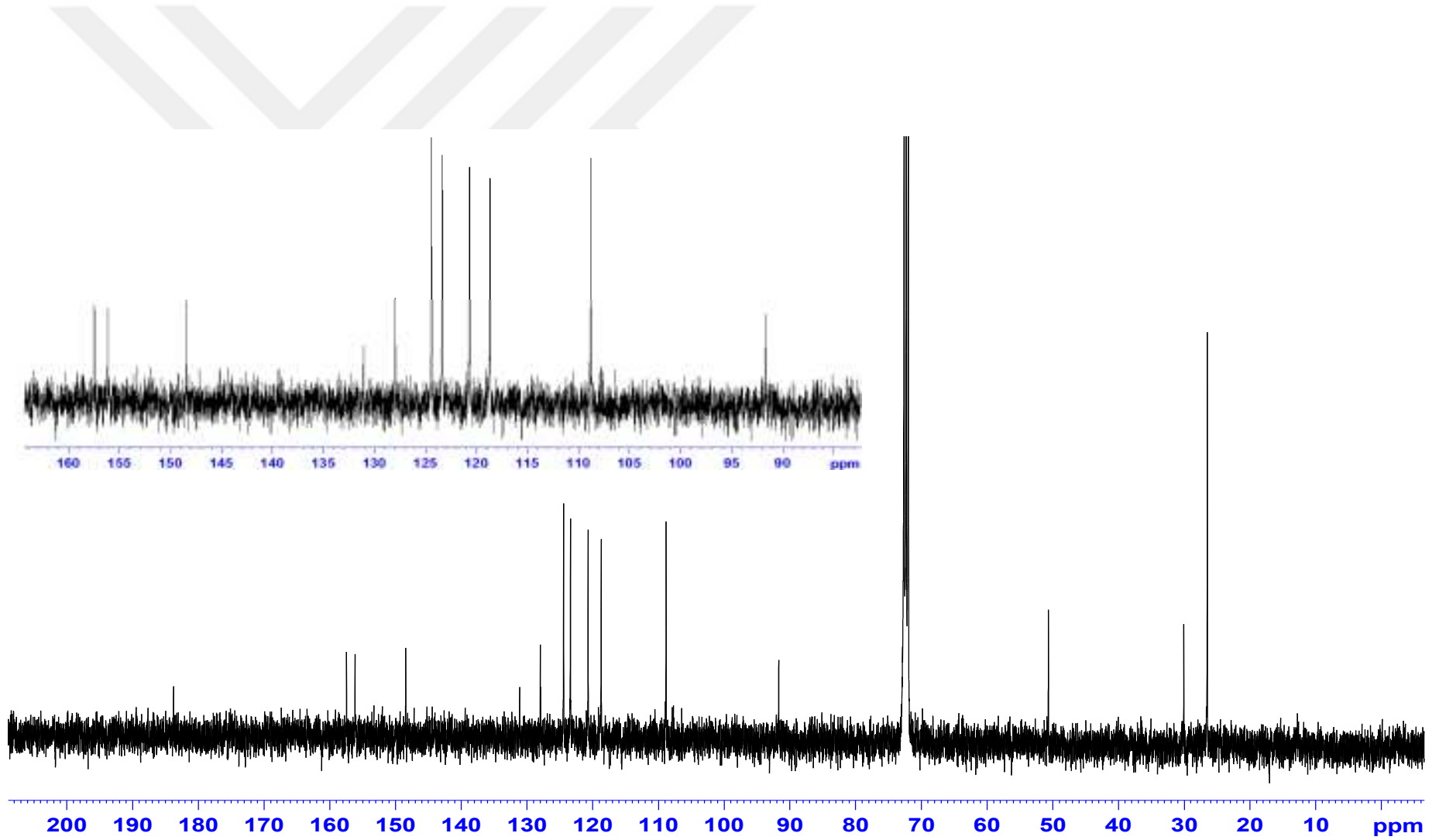
Fotoluminesans Ölçümü (Katı) (λ_{max} (nm)): Uyarılma: 339, Yayınım: 618



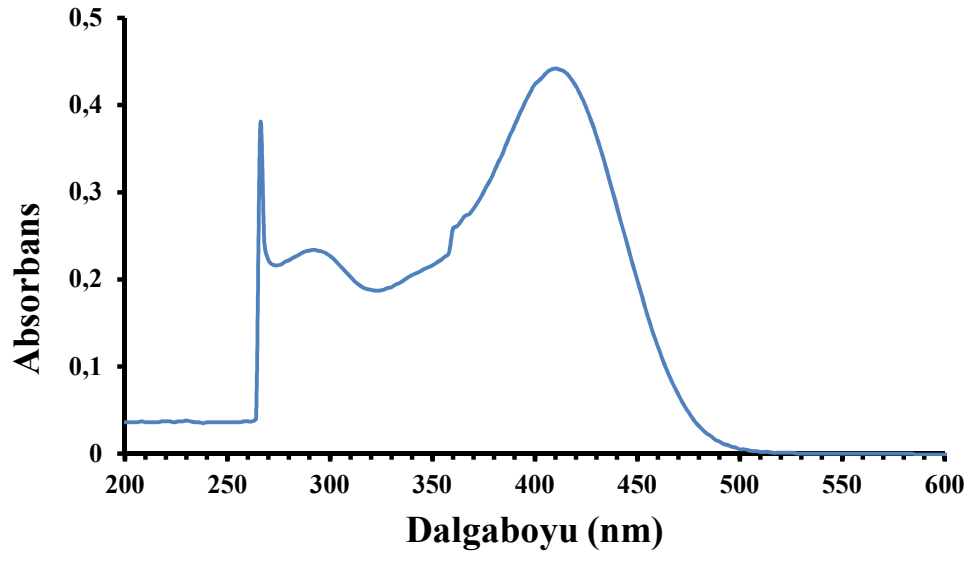
Şekil 4.2. L₁H₂ Ligandının FT-IR Spektrumu



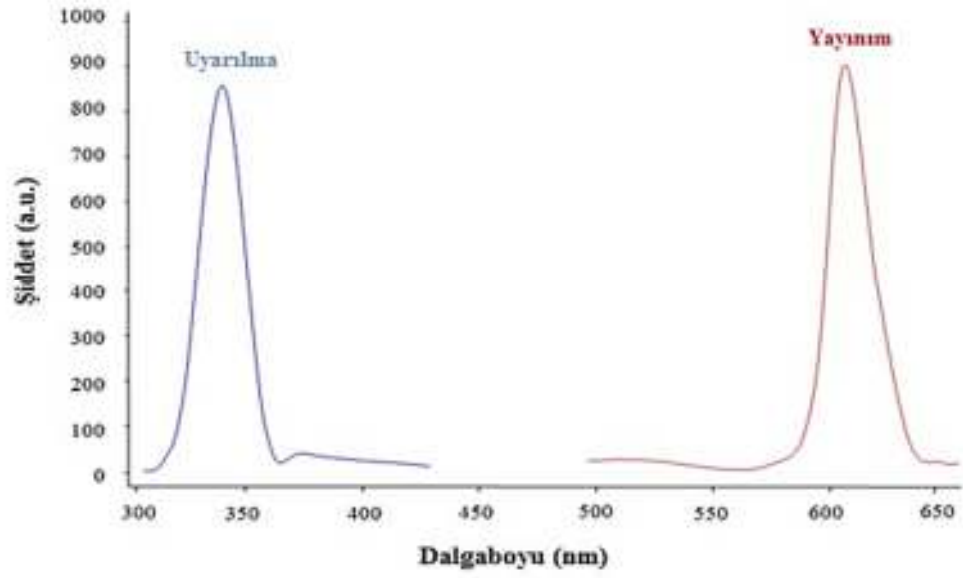
Şekil 4.3. L₁H₂ Ligandının ¹H NMR Spektrumu



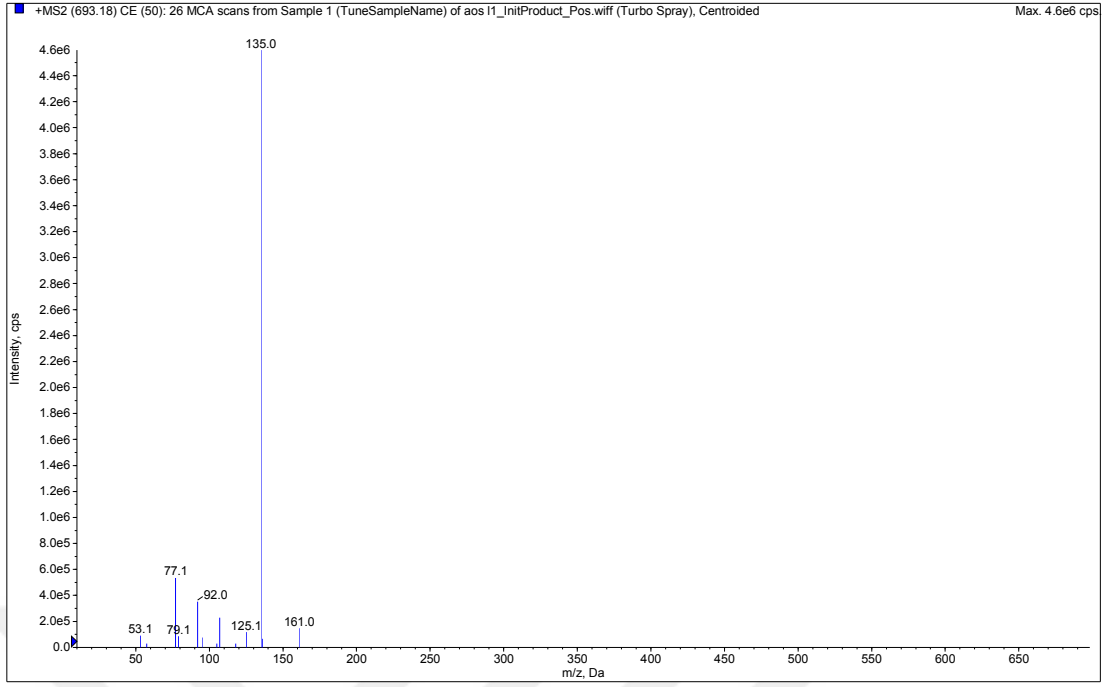
Şekil 4.4. L_1H_2 Ligandının ^{13}C NMR Spektrumu



Şekil 4.5. L_1H_2 Ligandının UV-Vis Spektrumu



Şekil 4.6. L_1H_2 Ligandının Çözücüsüz Ortamdaki Maksimum Uyarılma ve Yayınım Spektrumları



Şekil 4.7. L_1H_2 Ligandının LC-MS/MS Kütle Spektrumu

[Cu₂(L₁)₂(H₂O)₄]·4H₂O Kompleksine Ait;

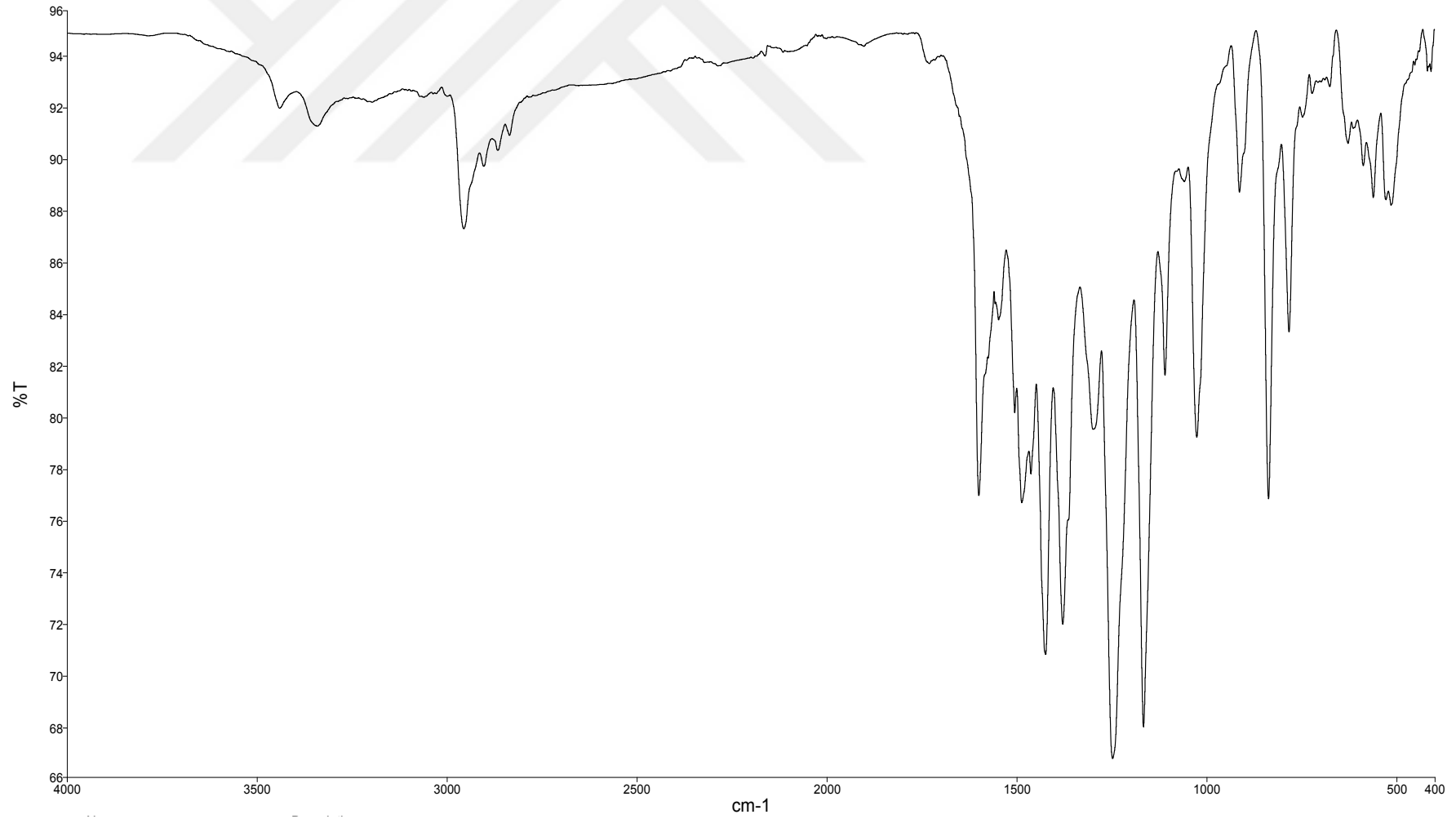
FT-IR ν (cm⁻¹):

[Cu₂(L₁)₂(H₂O)₄]·4H₂O Kompleksinin FT-IR spektrumunda 3043 cm⁻¹'de aromatik halkaya ait (C-H), 2956 cm⁻¹'de alfa karbonuna ait (C-H), 2835 cm⁻¹'de metoksi gruplarına ait (C-H), 1600 cm⁻¹'de imin (C=N) grubuna ait gerilme titreşim bantları görülmektedir.

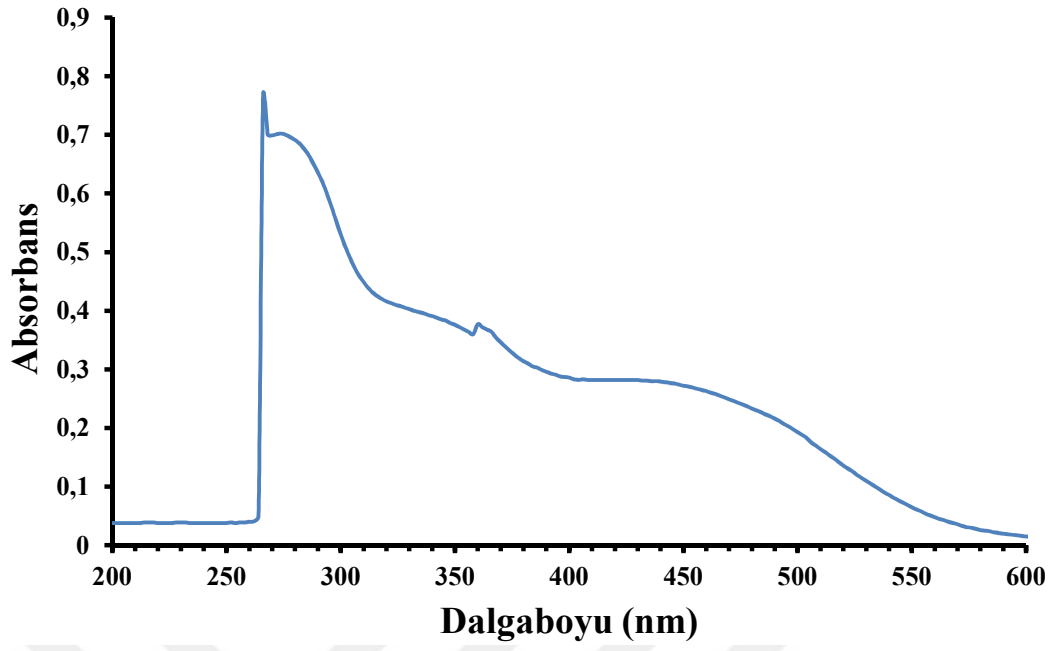
UV-Vis (λ_{max} nm, (Abs.)): 360 (0.377), 266 (0.766).

Elementel Analiz (C, H, N Hesaplanan (Bulunan)): C % 66.85 (66.39), H % 6.59 (5.56), N % 3.39 (3.29).

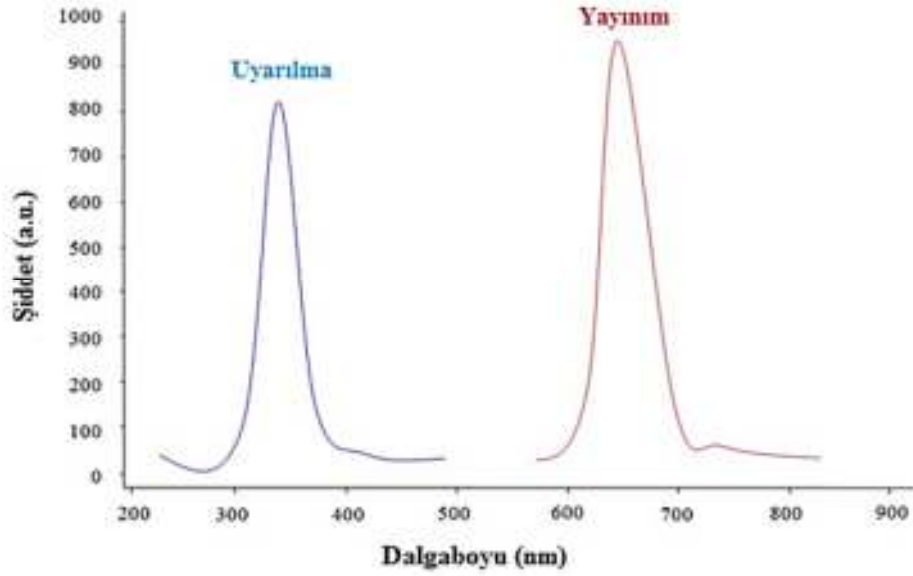
Fotoluminesans Ölçümü (Katı) (λ_{max} (nm)): Uyarılma: 340, Yayınım: 635



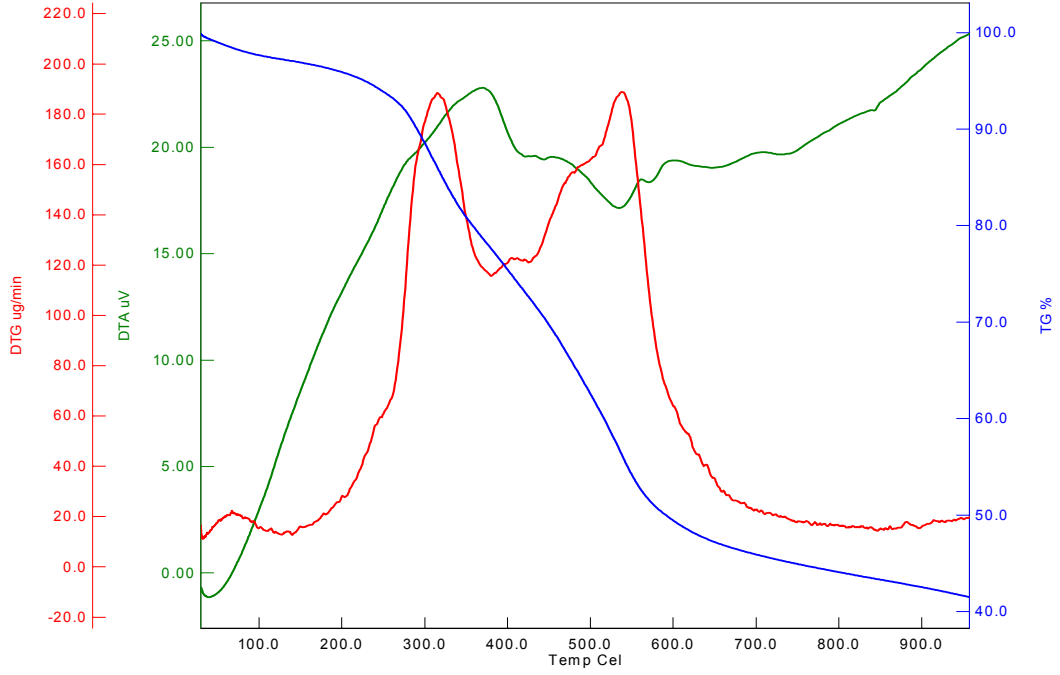
Şekil 4.8. $[\text{Cu}_2(\text{L}_1)_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin FT-IR Spektrumu



Şekil 4.9. [Cu₂(L₁)₂(H₂O)₄]·4H₂O Kompleksinin UV-Vis Spektrumu



Şekil 4.10. [Cu₂(L₁)₂(H₂O)₄]·4H₂O Kompleksinin Çözücüsüz Ortamdaki Maksimum Uyarılma ve Yayınım Spektrumları



Şekil 4.11. $[\text{Cu}_2(\text{L}_1)_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin TGA/DTA Eğrisi

4.1.2. (L_2H_2) Ligand ve Cu(II) Kompleksinin Analiz Verileri

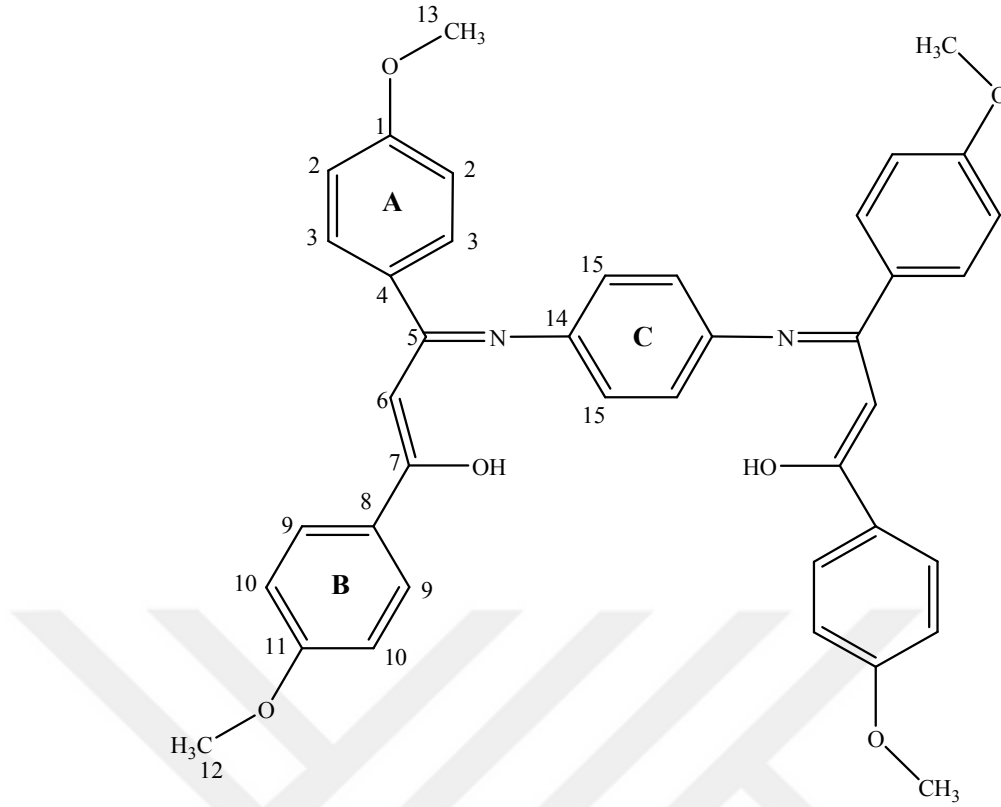
(L_2H_2) Ligandına Ait;

FT-IR $\nu(\text{cm}^{-1})$:

L_2H_2 Ligandının FT-IR spektrumunda 3040 cm^{-1} 'de aromatik halkaya ait (C-H), 2960 cm^{-1} 'de alfa karbonuna ait (C-H), 2835 cm^{-1} 'de metoksi gruplarına ait (C-H), 1585 cm^{-1} 'de karbonil grubu (C=O) ve imin grubuna ait (C=N), 1565 cm^{-1} 'de enolik (C=C) gerilme titreşim bantları görülmektedir.

$^1\text{H NMR}$ ($\delta \text{ ppm}$):

12.75 (s, 2H, OH), 7.96 (d, 4H, $J=8.8 \text{ Hz}$, B halkasında ki $\text{C}_{(9)}$ -ArH), 7.3 (d, 4H, $J=7.6 \text{ Hz}$, A halkasında ki $\text{C}_{(3)}$ -ArH), 6.96 (d, 4H, $J=8.8 \text{ Hz}$, A halkasında ki $\text{C}_{(2)}$ -ArH), 6.85 (d, 4H, $J=8.8 \text{ Hz}$, B halkasında ki $\text{C}_{(10)}$ -ArH), 6.59 (s, 4H, C halkasında ki $\text{C}_{(15)}$ -ArH), 6.03 (s, 2H, alifatik C-H), 3.89 (s, 6H, $\text{C}_{(12)}$ -OCH₃), 3.85 (s, 6H, $\text{C}_{(13)}$ -OCH₃).



Şekil 4.12. L₂H₂ Liganda Ait Numaralandırılmış ¹H ve ¹³C NMR Gösterimi

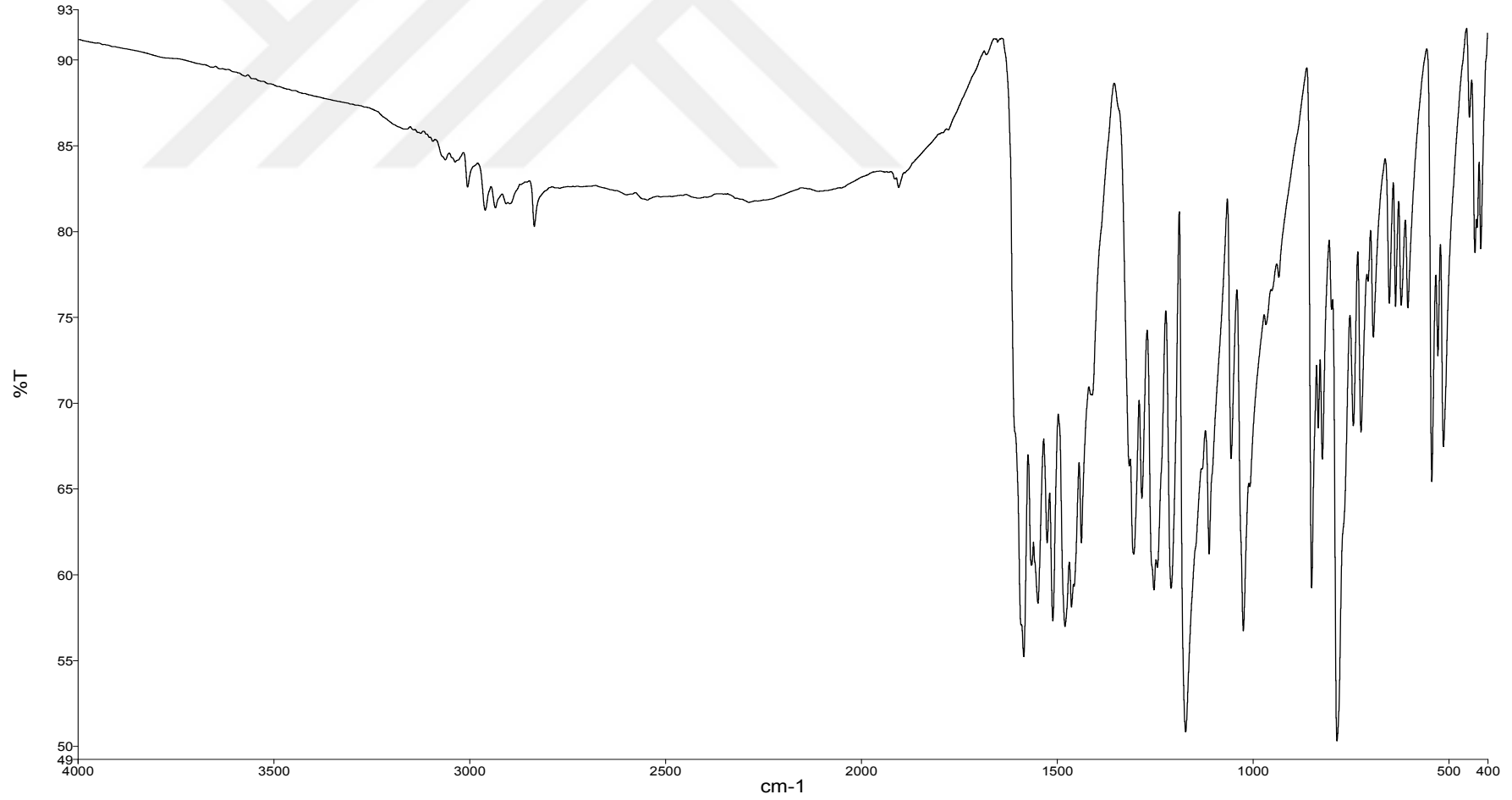
¹³C NMR (δ ppm):

55.4 (metoksi karbonu C₍₁₃₎); 55.31 (metoksi karbonu C₍₁₂₎); 96.13 (alifatik metil karbonları C₍₆₎); 113.56 (B aromatik halkasında ki C₍₁₀₎ karbonları); 113.87 (A aromatik halkasında ki C₍₂₎ karbonları); 123.57 (B aromatik halkasında ki C₍₈₎ karbonları); 127.86 (C aromatik halkasında ki C₍₁₅₎ karbonları); 129.17 (A aromatik halkasında ki C₍₄₎ karbonları); 129.93 (B aromatik halkasında ki C₍₉₎ karbonları); 132.7 (A aromatik halkasında ki C₍₃₎ karbonları); 135.92 (C aromatik halkasında ki C₍₁₄₎ karbonları); 160.60 (B aromatik halkasında ki C₍₁₁₎ karbonları); 160.73 (A aromatik halkasında ki C₍₁₎ karbonları); 162.19 (azometine ait (C=N) C₍₅₎ karbonları); 188.45 ((-HC=C-), C₍₇₎ karbonu).

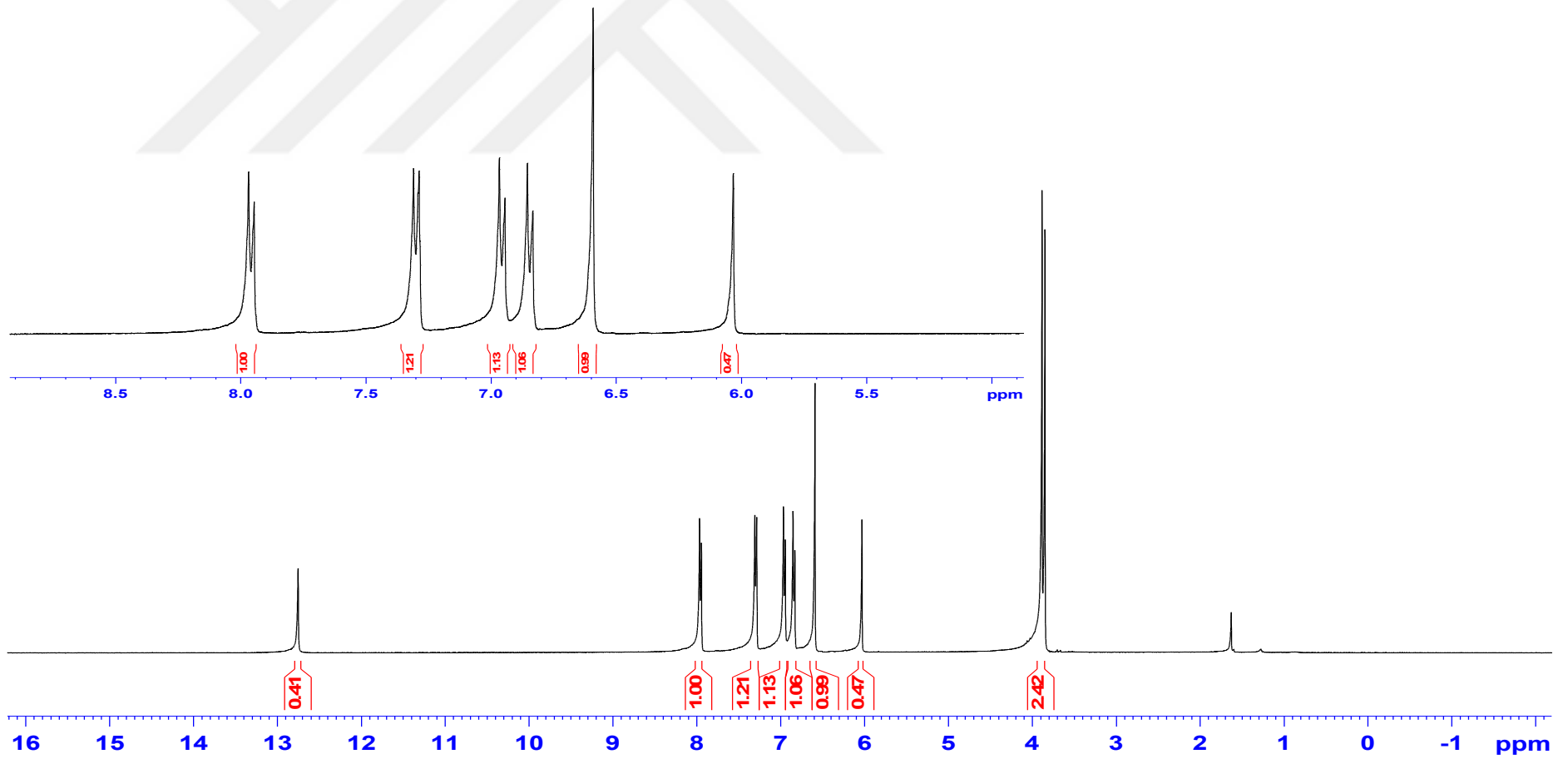
UV-Vis (λ_{max} nm, (Abs.)): 400 (1.67), 290 (0.75).

Elementel Analiz (C, H, N Hesaplanan (Bulunan)): C % 74.98 (74.68), H % 5.66 (5.72), N % 4.37 (4.43).

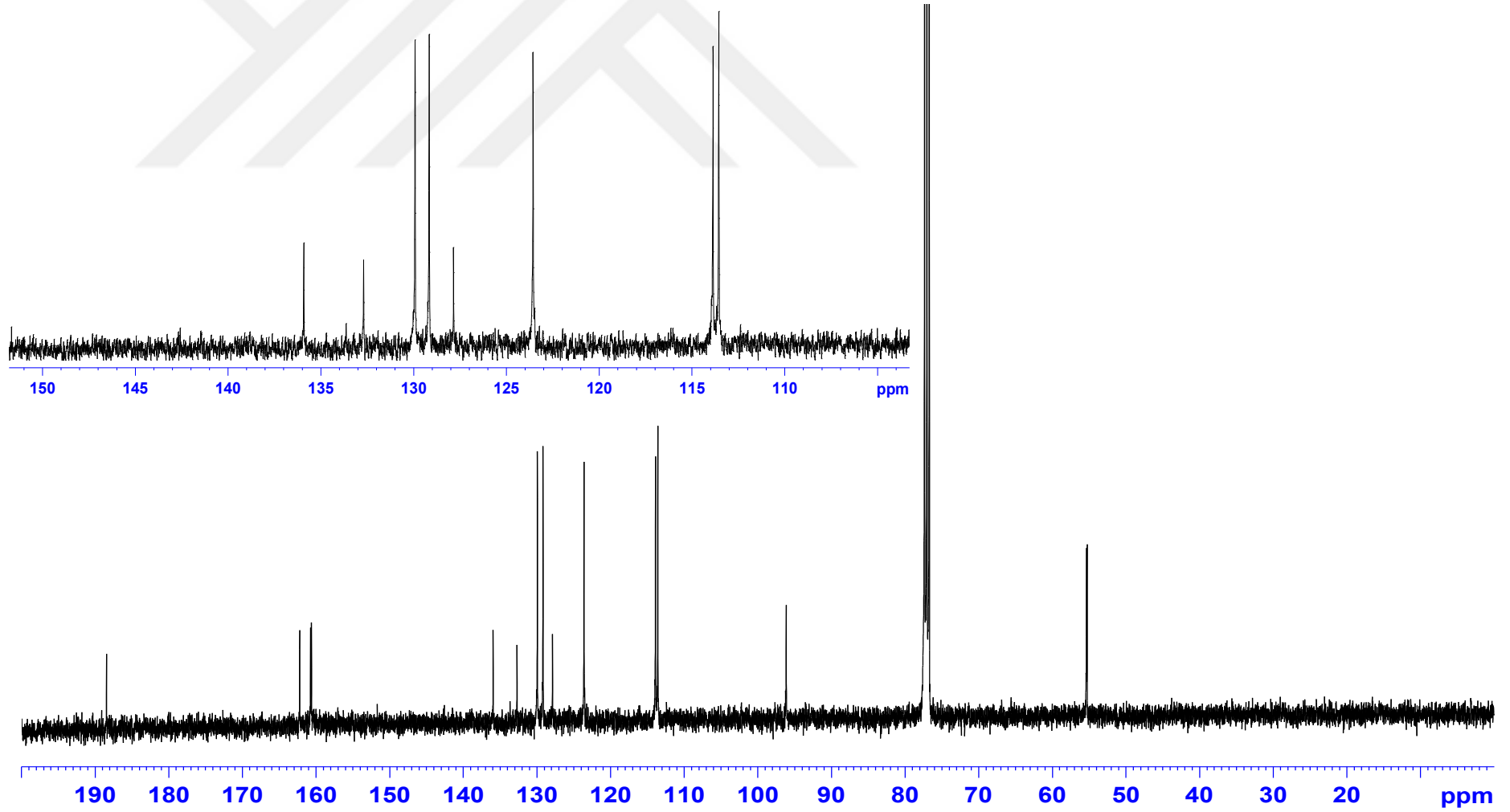
Fotoluminesans Ölçümü (Katı) (λ_{max} (nm)): Uyarılma: 365, Yayınım: 565



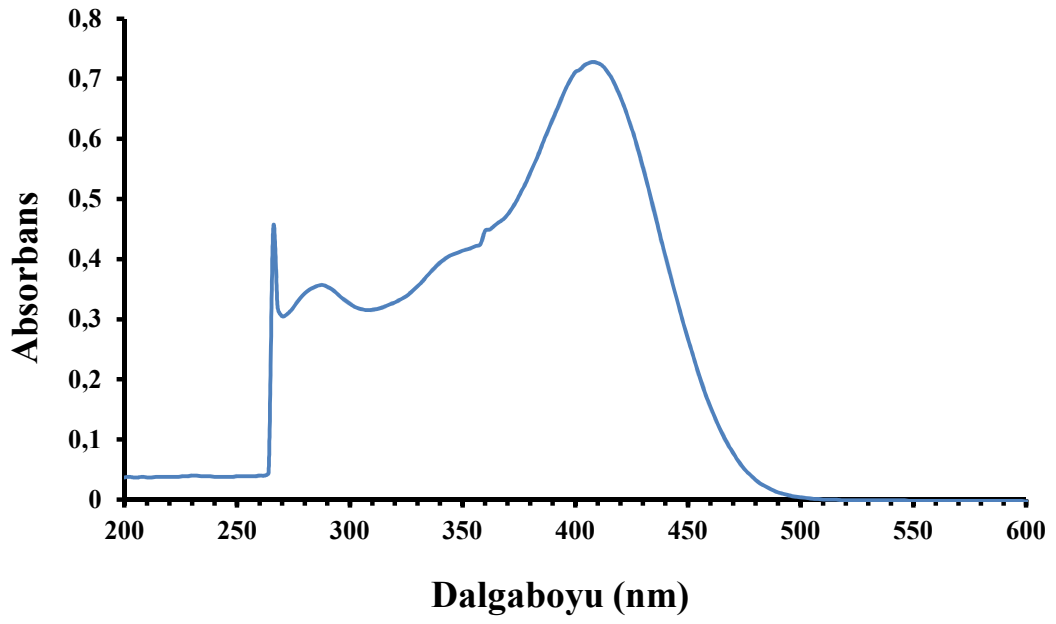
Şekil 4.13. L₂H₂ Ligandının FT-IR Spektrumu



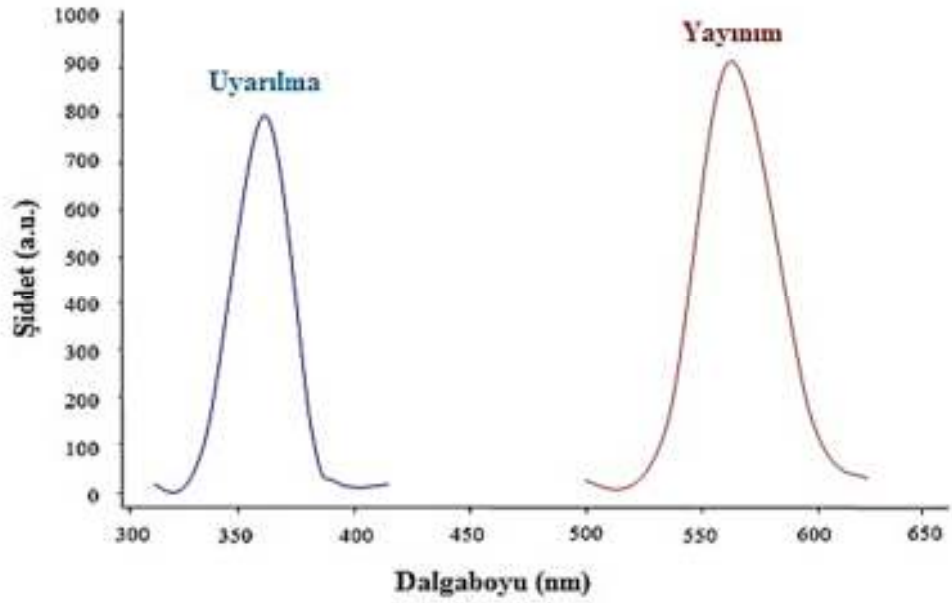
Şekil 4.14. L_2H_2 Ligandının ^1H NMR Spektrumu



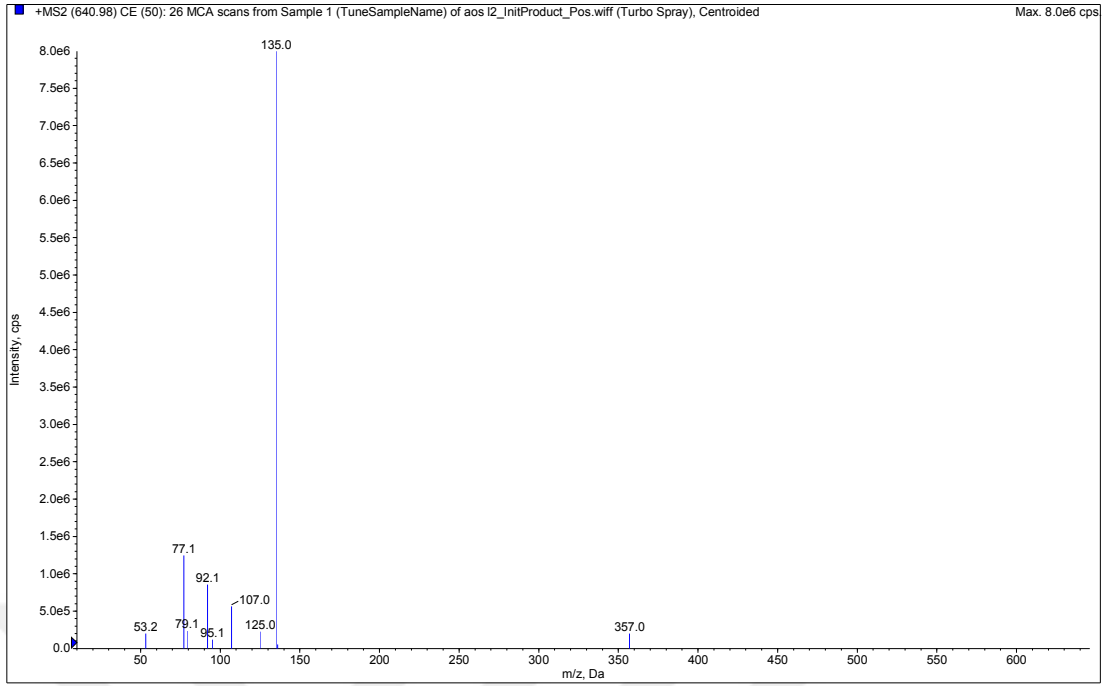
Şekil 4.15. L_2H_2 Ligandının ^{13}C NMR Spektrumu



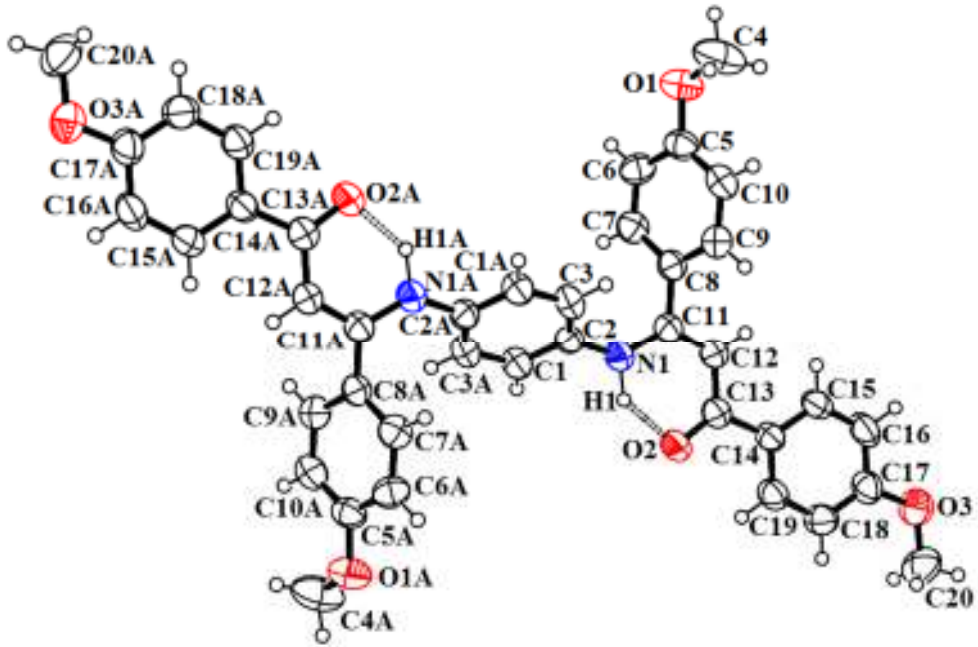
Şekil 4.16. L₂H₂ Ligandının UV-Vis Spektrumu



Şekil 4.17. L₂H₂ Ligandının Çözücüsüz Ortamdaki Maksimum Uyarılma ve Yayınım Spektrumları



Şekil 4.18. L₂H₂ Ligandının LC-MS/MS Kütle Spektrumu



Şekil 4.19. L₂H₂ Ligandının X-Ray Diyagramı

Tablo 2. L₂H₂ Ligandının Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımına Ait Bilgiler

Molekül	C ₄₀ H ₃₆ N ₂ O ₆
Kristal sistemi	Triklinik
Uzay grubu	P-1
Molekül ağırlığı (a.k.b)	640.71
λ (Å)	0.71073
Sıcaklık (°K)	293(2)
Birim hücre hacmi V(Å ³)	820.96(16)
Z	1
a, b, c (Å)	6.1710(6), 11.5926(13), 11.7400(13)
α, β, γ (°)	94.952(9), 100.572(9), 92.544(9)
Kristal yoğunluğu (D _x) (Mg/m ³)	1.296
μ (mm ⁻¹)	0.087
F(000)	338
Kristal boyutları (mm)	0.3734 × 0.1956 × 0.1375
$\theta_{\min.}, \theta_{\max.}$ aralığı (°)	6.72-52.74
Arıtım metodu	Full-matrix least-squares on F ²
Absorpsiyon doğrulaması	analytical
Kısıtlama indeksi	-5 ≤ h ≤ 7, -11 ≤ k ≤ 14, -14 ≤ l ≤ 14
Ölçülen yansıma	5901
Bağımsız yansımalar	3360
Uyumluluk değeri (F ²)	0.981
Arıtım değeri (R _{int})	0.0330
R[F ² >2σ(F ²)], wR(F ²)	0.0563, 0.1471

[Cu₂(L₂)₂(H₂O)₄] Kompleksine Ait;

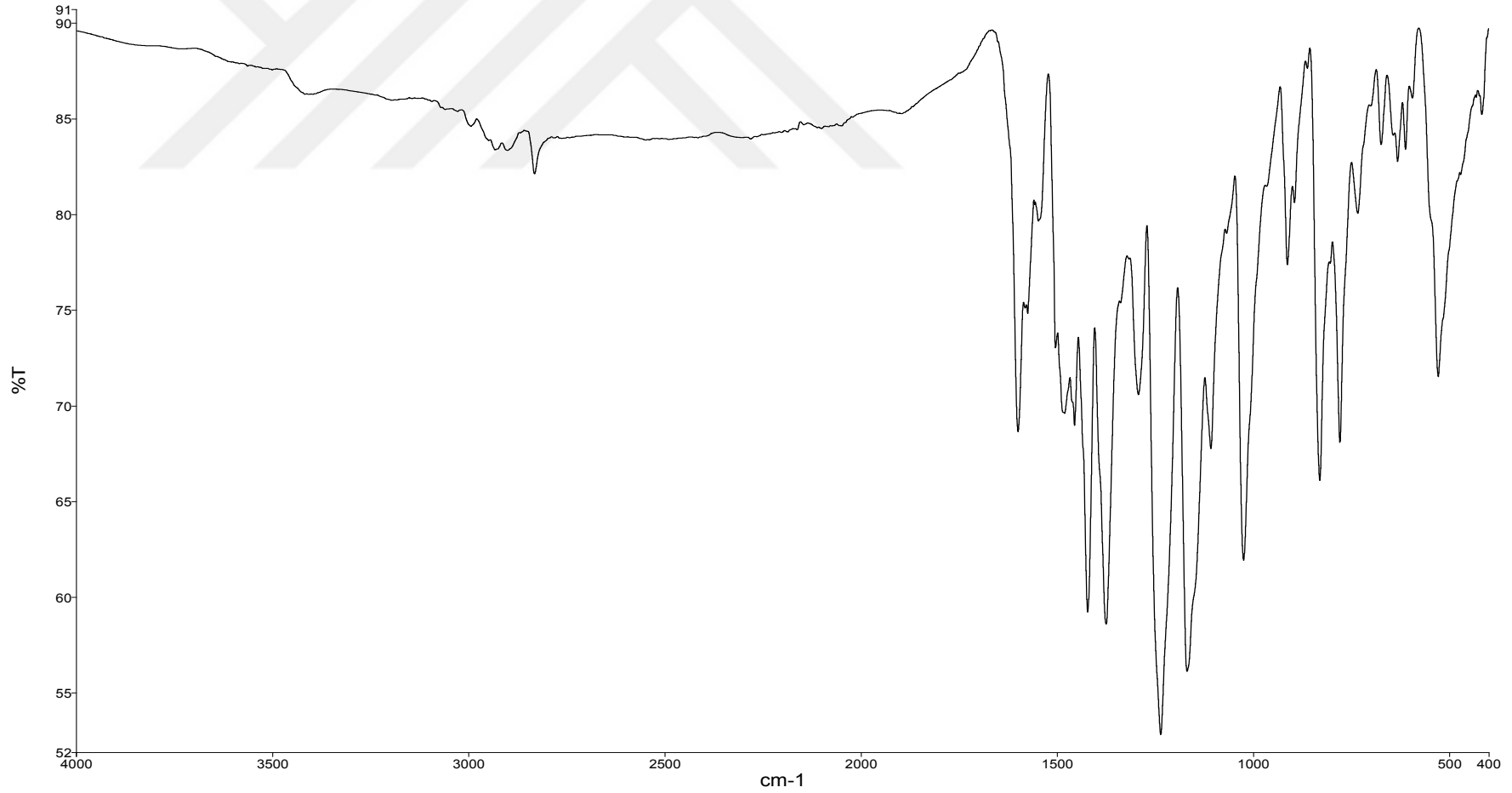
FT-IR ν (cm⁻¹):

[Cu₂(L₂)₂(H₂O)₄] Kompleksinin FT-IR spektrumunda 3044 cm⁻¹'de aromatik halkaya ait (C-H), 2967 cm⁻¹'de alfa karbonuna ait (C-H), 2832 cm⁻¹'de metoksi gruplarına ait (C-H), 1599 cm⁻¹'de imin (C=N) grubuna ait, 1575 cm⁻¹'de enolik (C=C) gerilme titreşim bantları görülmektedir.

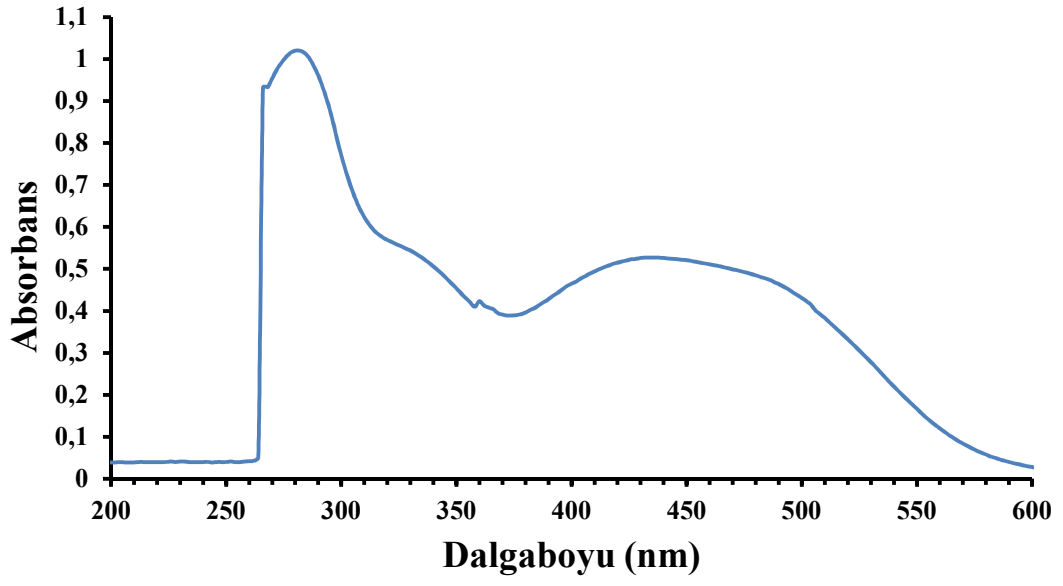
UV-Vis (λ_{\max} nm, (Abs.)): 438 (0.527), 360 (0.423), 280 (1.02).

Elementel Analiz (C, H, N Hesaplanan (Bulunan)): C % 64.29 (65.28), H % 5.26 (4.38), N % 3.75 (4.16).

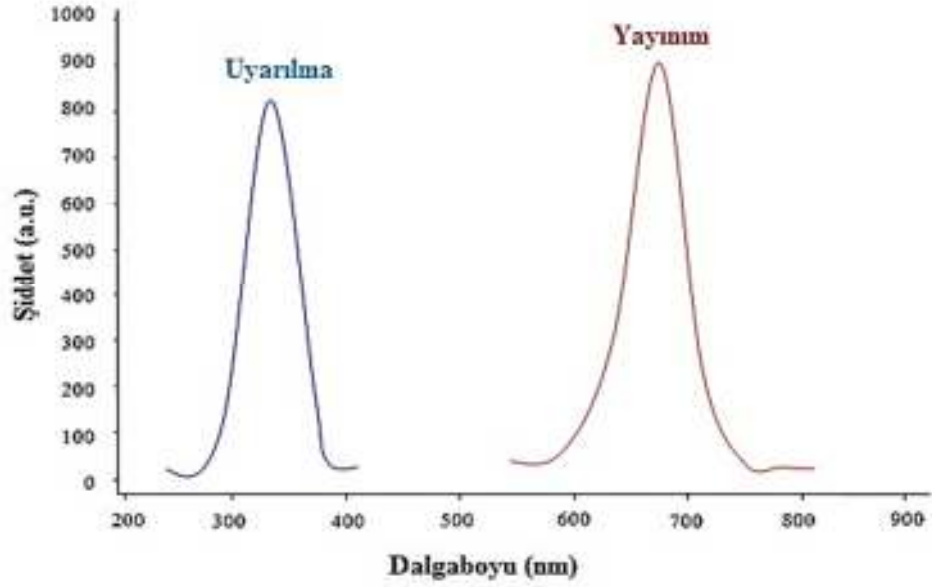
Fotoluminesans Ölçümü (Katı) (λ_{\max} (nm)): Uyarılma: 335, Yayınım: 680



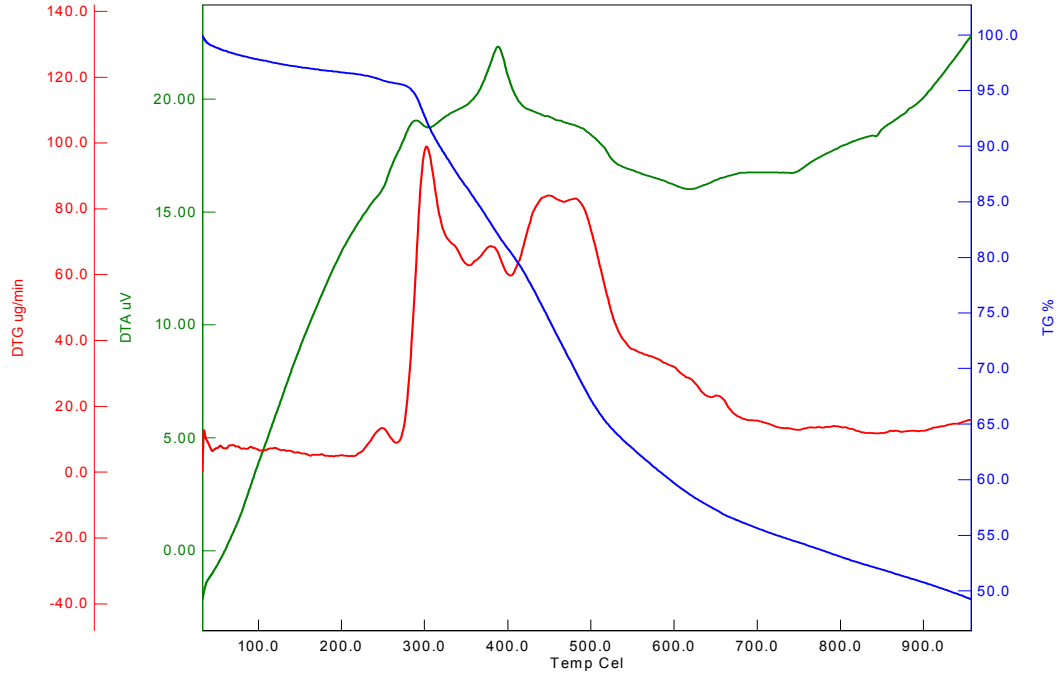
Şekil 4.20. [Cu₂(L₂)₂(H₂O)₄] Kompleksinin FT-IR Spektrumu



Şekil 4.21. [Cu₂(L₂)₂(H₂O)₄] Kompleksinin UV-Vis Spektrumu



Şekil 4.22. [Cu₂(L₂)₂(H₂O)₄] Kompleksinin Çözücüsüz Ortamdaki Maksimum Uyarılma ve Yayınım Spektrumları



Şekil 4.23. $[\text{Cu}_2(\text{L}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ Kompleksinin TGA/DTA Eğrisi

4.1.3. (L_3H_2) Ligand ve $\text{Cu}(\text{II})$ Kompleksinin Analiz Verileri

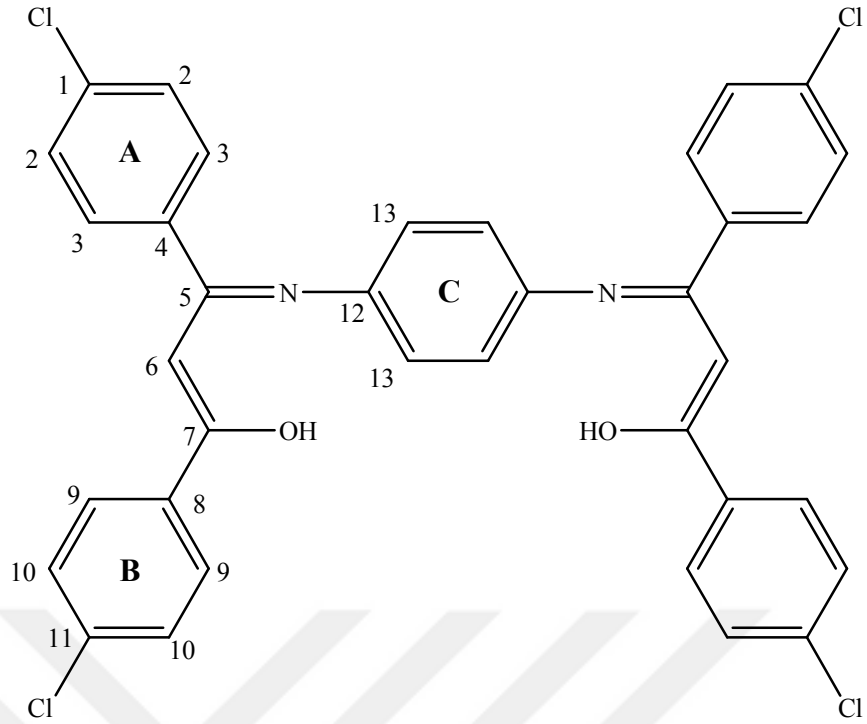
(L_3H_2) Ligandına Ait;

FT-IR $\nu(\text{cm}^{-1})$:

L_3H_2 Ligandının FT-IR spektrumunda 3055 cm^{-1} 'de aromatik halkaya ait (C-H), 2974 cm^{-1} 'de alfa karbonuna ait (C-H), 1590 cm^{-1} 'de karbonil grubu (C=O), 1578 cm^{-1} imin grubuna ait (C=N), 1551 cm^{-1} 'de enolik karbona ait (C=C), 786 cm^{-1} 'de Ph-Cl gerilme titreşim bantları görülmektedir.

$^1\text{H NMR}$ (δ ppm):

12.75 (s, 2H, OH), 7.89 (d, 4H, $J=8$ Hz, B halkasında ki $\text{C}_{(9)}$ -ArH), 7.43 (d, 4H, $J=8$ Hz, A halkasında ki $\text{C}_{(3)}$ -ArH), 7.36 (d, 4H, $J=8$ Hz, A halkasındaki $\text{C}_{(2)}$ -ArH), 7.27 (d, 4H, $J=8$ Hz, B halkasında ki $\text{C}_{(10)}$ -ArH), 6.60 (s, 4H, C halkasında ki $\text{C}_{(13)}$ -ArH), 6.00 (s, 2H, alifatik C-H).



Şekil 4.24. L₃H₂ Liganda Ait Numaralandırılmış ¹H ve ¹³C NMR Gösterimi

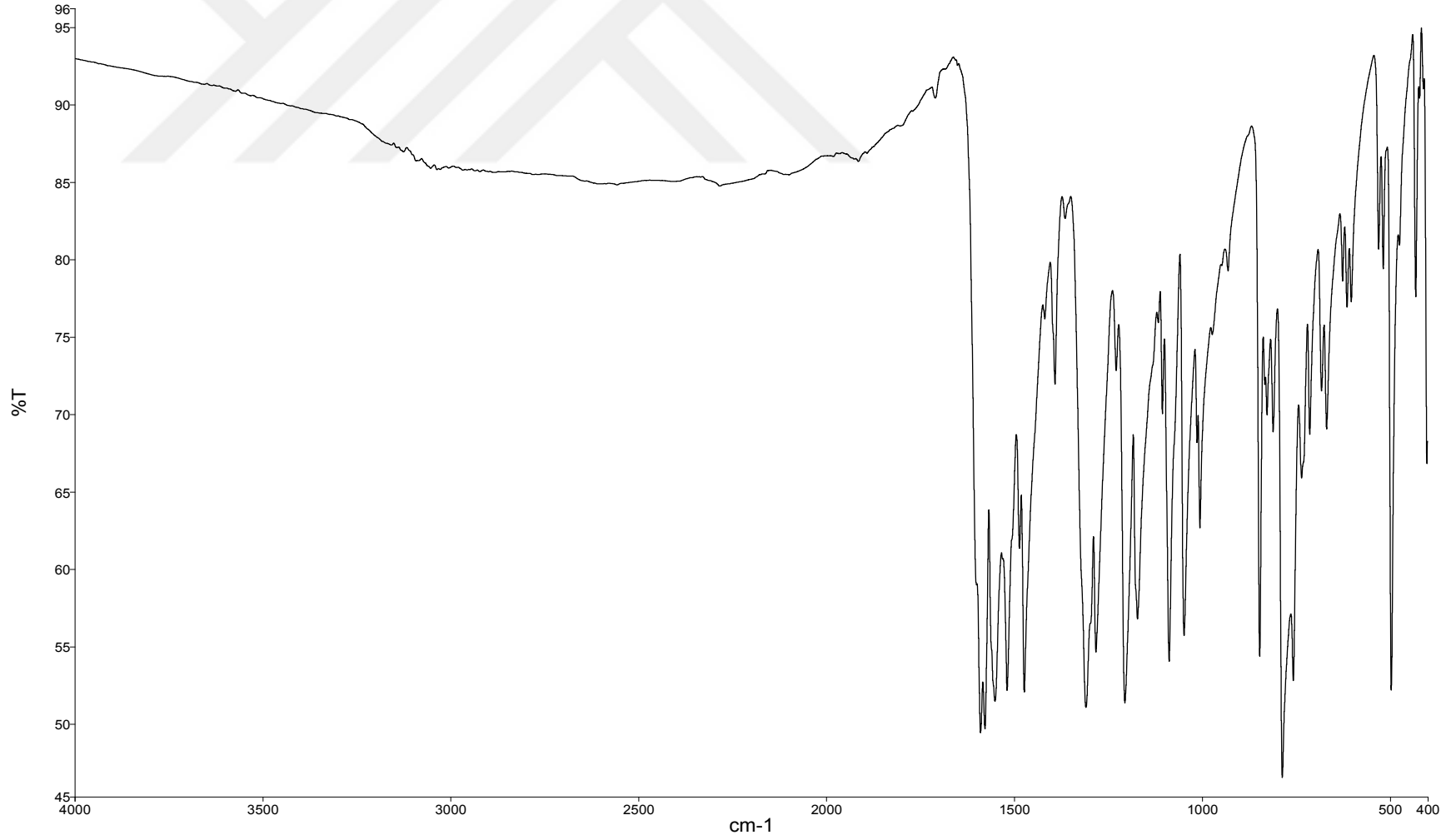
¹³C NMR (δ ppm):

96.81 (alifatik metil karbonları C₍₆₎); 123.94 (C aromatik halkasında ki C₍₁₃₎ karbonları); 128.67 (B aromatik halkasında ki C₍₁₀₎ karbonları); 128.69 (A aromatik halkasında ki C₍₂₎ karbonları); 128.94 (B aromatik halkasında ki C₍₉₎ karbonları); 129.70 (A aromatik halkasında ki C₍₃₎ karbonları); 133.76 (A aromatik halkasında ki C₍₄₎ karbonları); 135.68 (B aromatik halkasında ki C₍₈₎ karbonları); 136.10 (B aromatik halkasında ki C₍₁₁₎ karbonları); 137.74 (A aromatik halkasında ki C₍₁₎ karbonları); 137.91 (C aromatik halkasında ki C₍₁₂₎ karbonları); 160.29 (azometine ait (C=N) C₍₅₎ karbonları); 188.33 ((-HC=C-), C₍₇₎ karbonu).

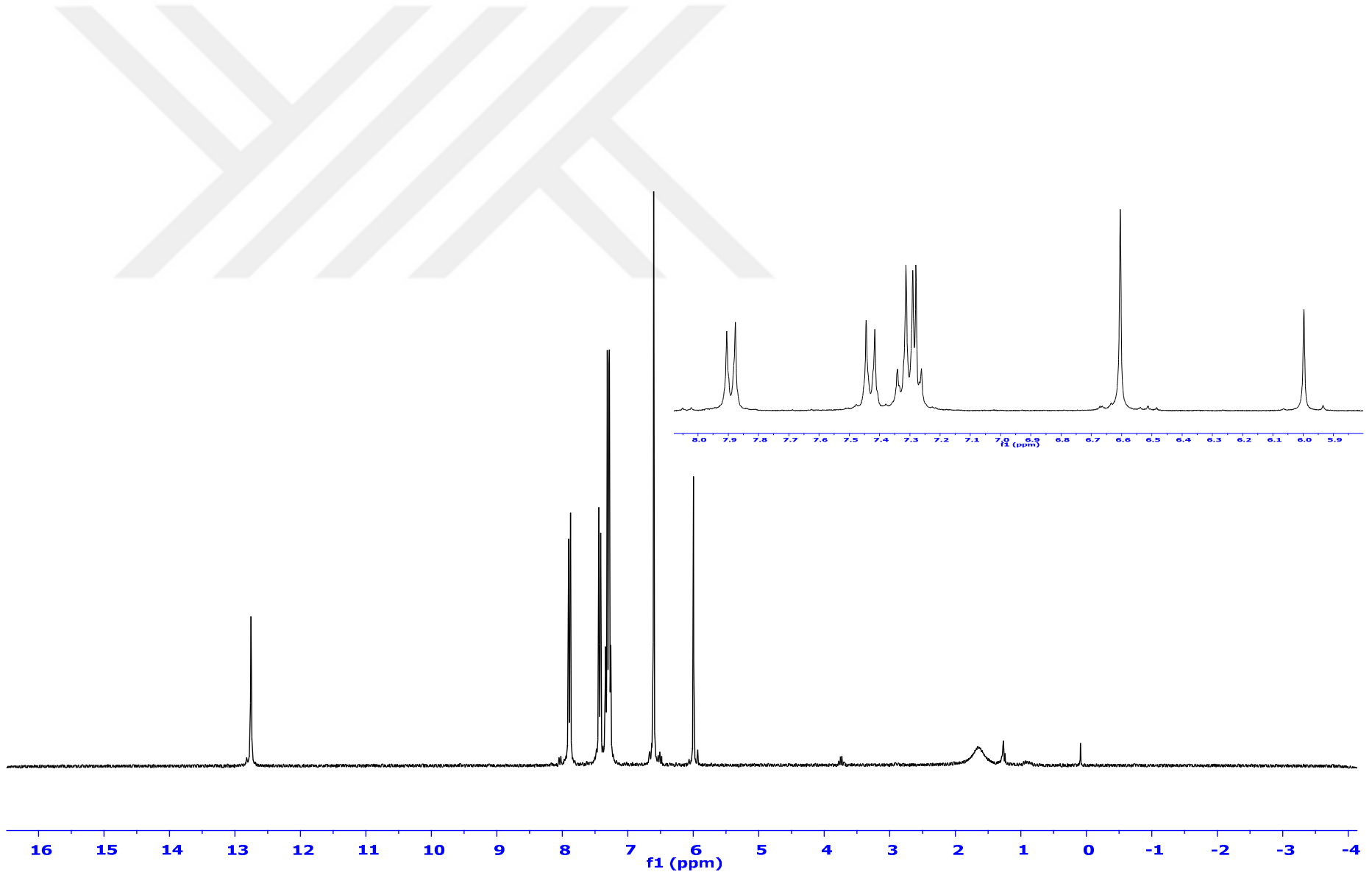
UV-Vis (λ_{max} nm, (Abs.)): 410 (0.299), 266 (1.595).

Elementel Analiz (C, H, N Hesaplanan (Bulunan)): C % 65.67 (65.02), H % 3.67 (3.68), N % 4.25 (4.29).

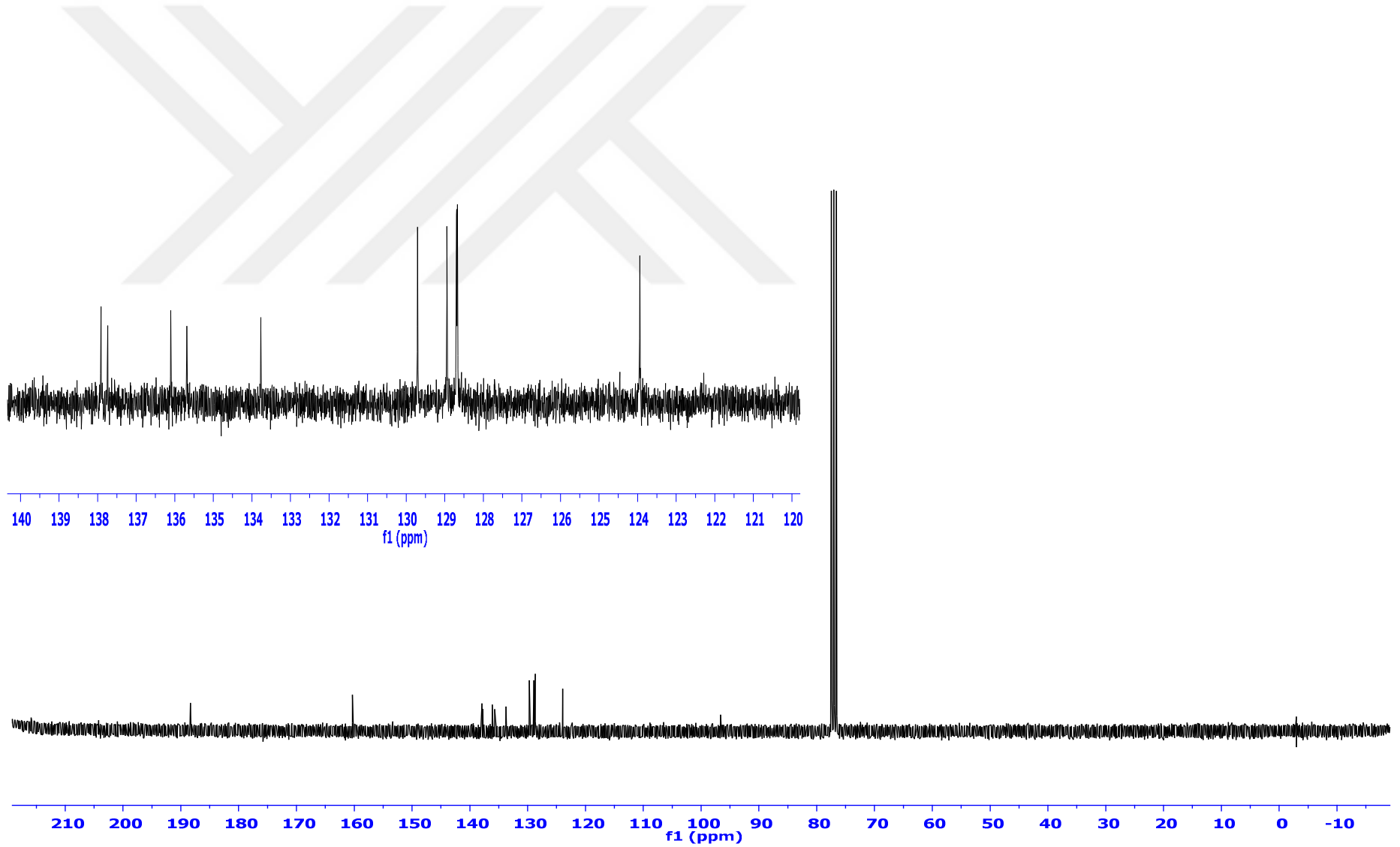
Fotoluminesans Ölçümü (Katı) (λ_{max} (nm)): Uyarılma: 260, Yayınım: 620



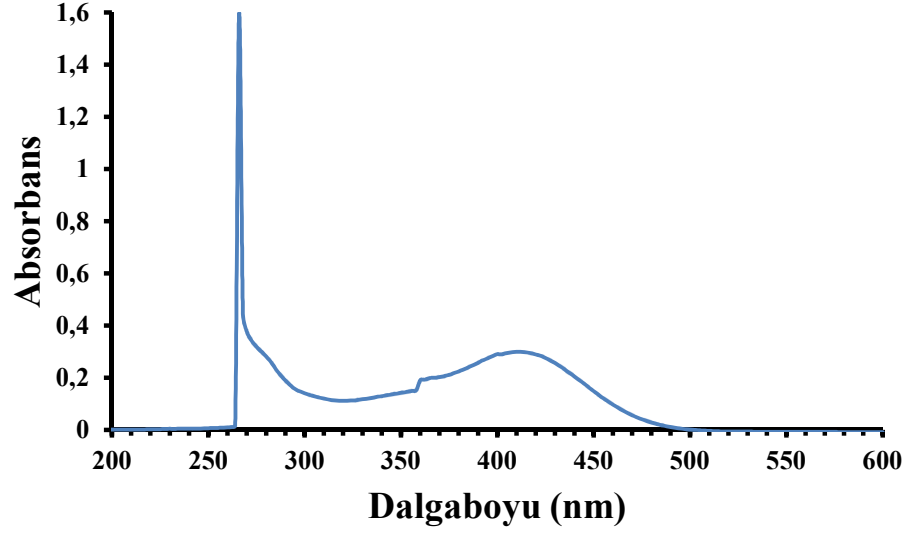
Şekil 4.25. L₃H₂ Ligandının FT-IR Spektrumu



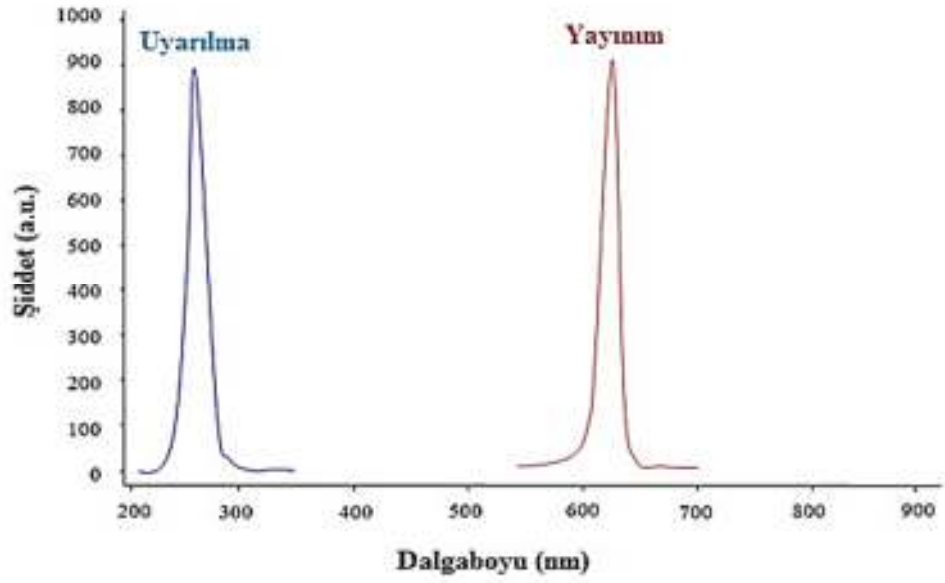
Şekil 4.26. L_3H_2 Ligandının ^1H NMR Spektrumu



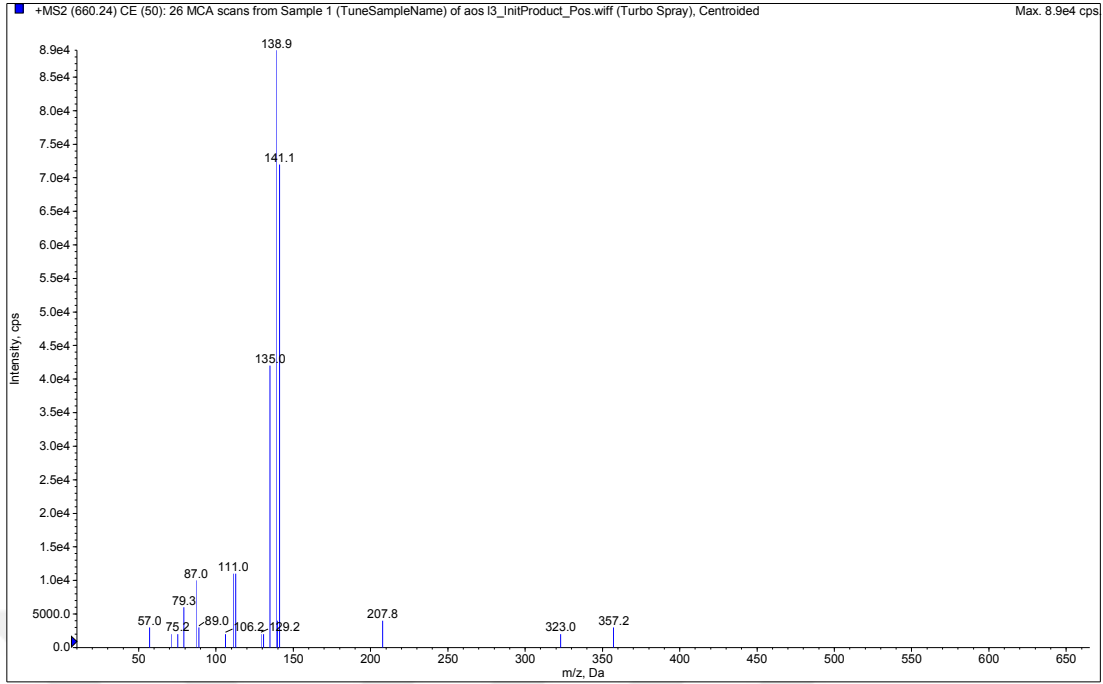
Şekil 4.27. L_3H_2 Ligandının ^{13}C NMR Spektrumu



Şekil 4.28. L₃H₂ Ligandının UV-Vis Spektrumu



Şekil 4.29. L₃H₂ Ligandının Çözücüsüz Ortamdaki Maksimum Uyarılma ve Yayınım Spektrumları



Şekil 4.30. L₃H₂ Ligandının LC-MS/MS Kütle Spektrumu

[Cu₂(L₃)₂] Kompleksine Ait;

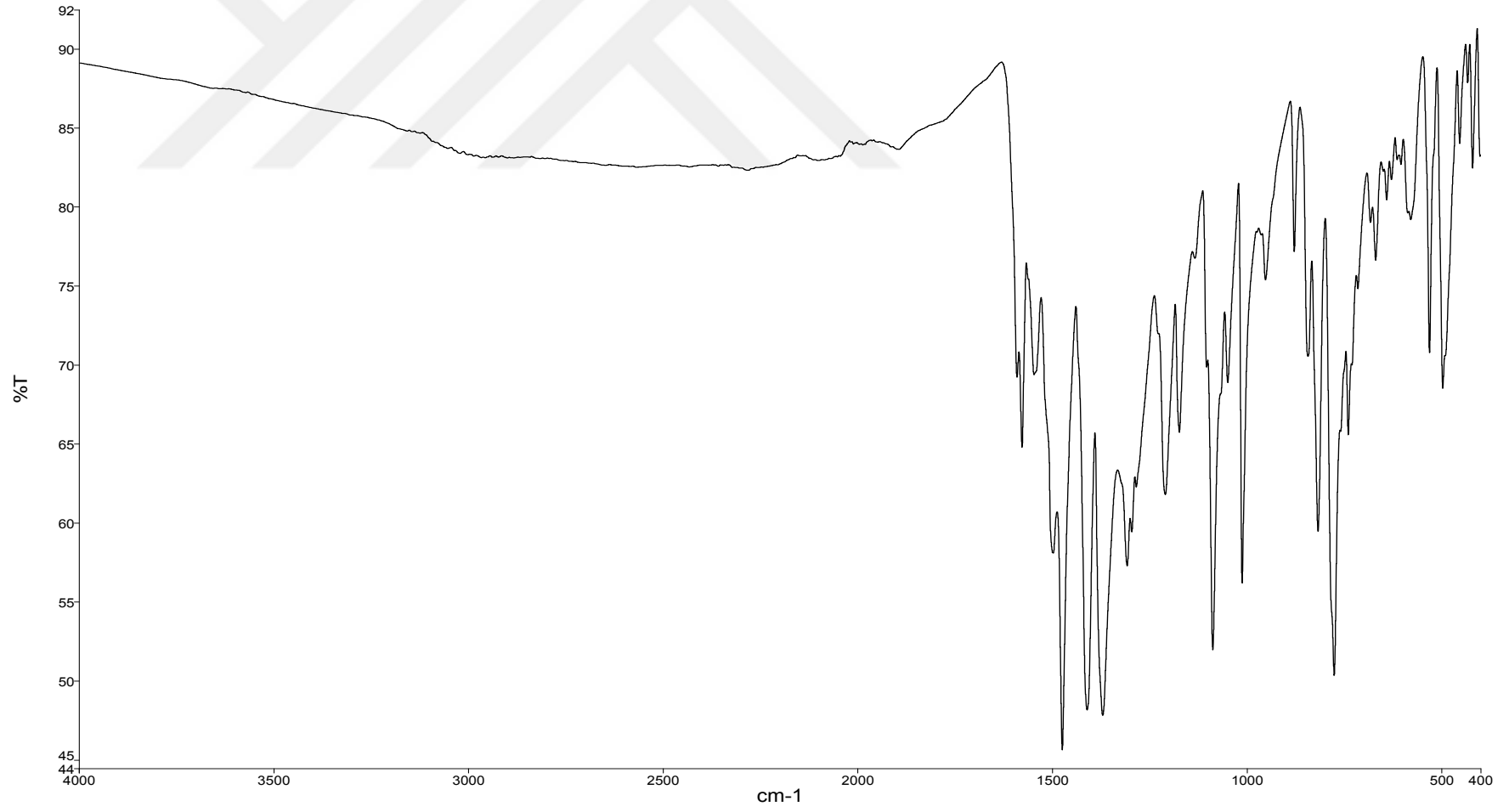
FT-IR ν (cm⁻¹):

[Cu₂(L₃)₂] Kompleksinin FT-IR spektrumunda 3065 cm⁻¹'de aromatik halkaya ait (C-H), 2983 cm⁻¹'de alfa karbonuna ait (C-H), 1590 cm⁻¹'de karbonil grubu (C=O), 1577 cm⁻¹ imin grubuna ait (C=N), 1546 cm⁻¹'de enolik karbona ait (C=C), 775 cm⁻¹'de Ph-Cl gerilme titreşim bantları görülmektedir.

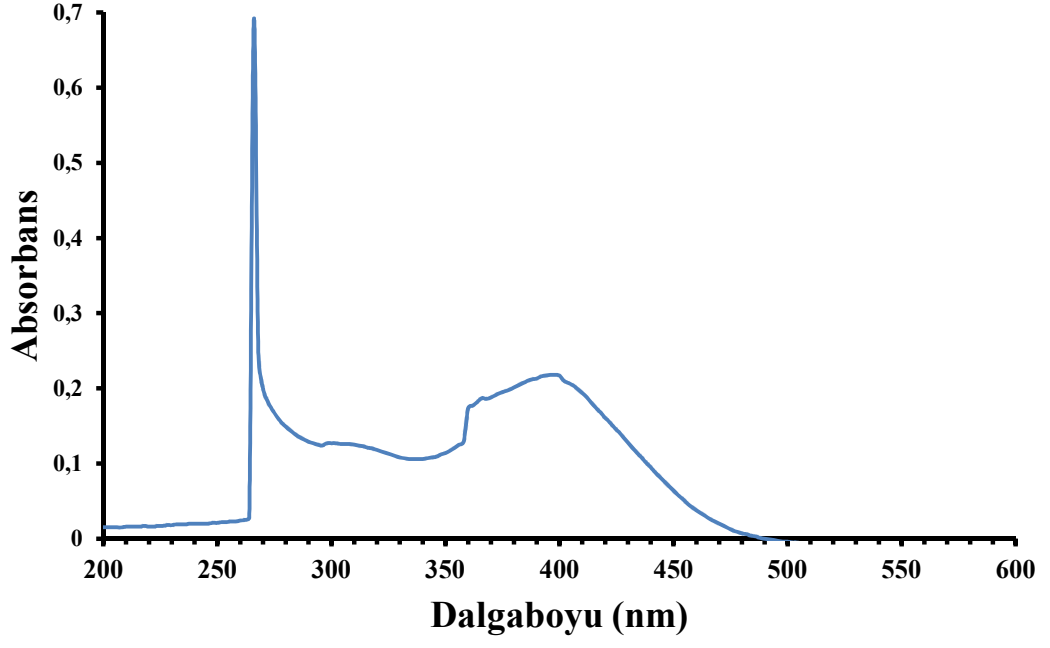
UV-Vis (λ_{max} nm, (Abs.)): 398 (0.218), 266 (0.69).

Elementel Analiz (C, H, N Hesaplanan (Bulunan)): C % 60.06 (60.83), H % 3.08 (3.08), N % 3.89 (4.04).

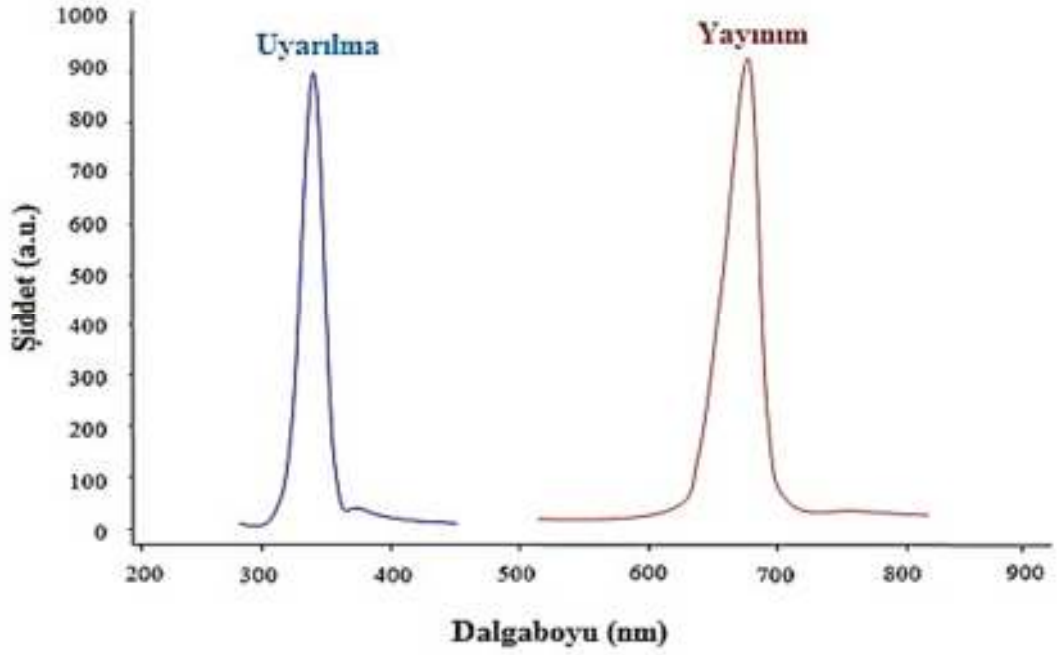
Fotoluminesans Ölçümü (Katı) (λ_{max} (nm)): Uyarılma: 338, Yayınım: 674



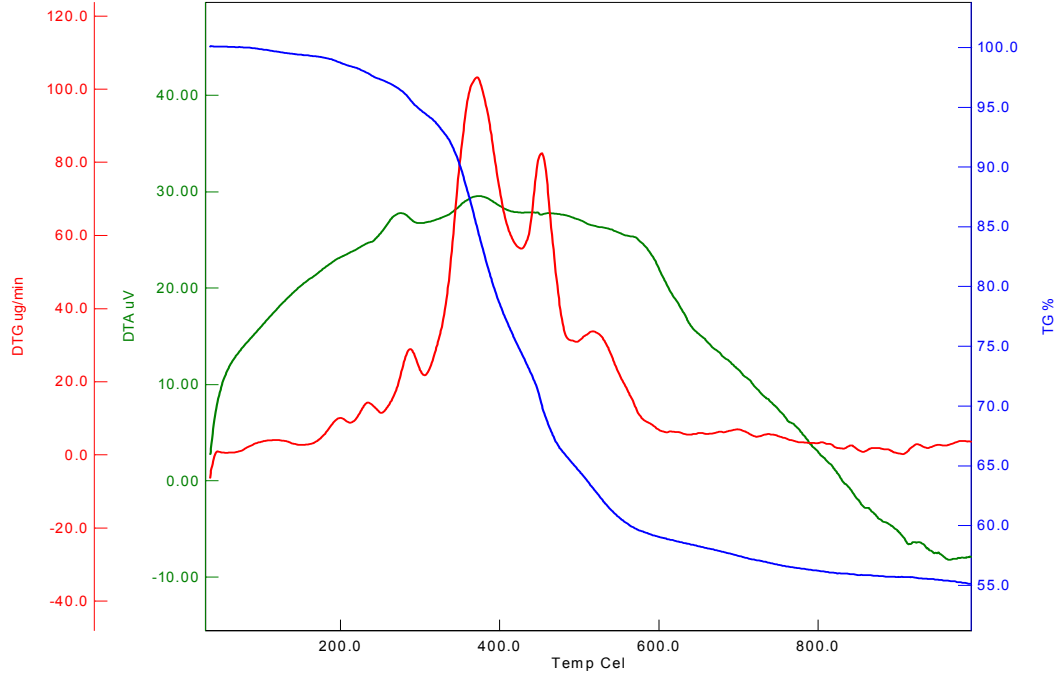
Şekil 4.31. [Cu₂(L₃)₂] Kompleksinin FT-IR Spektrumu



Şekil 4.32. [Cu₂(L₃)₂] Kompleksinin UV-Vis Spektrumu



Şekil 4.33. [Cu₂(L₃)₂] Kompleksinin Çözücüsüz Ortamdaki Maksimum Uyarılma ve Yayınım Spektrumları



Şekil 4.34. $[\text{Cu}_2(\text{L}_3)_2]$ Kompleksinin TGA/DTA Eğrisi

4.1.4. $[\text{Eu}(\text{BMDBM})_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin Analiz Verileri

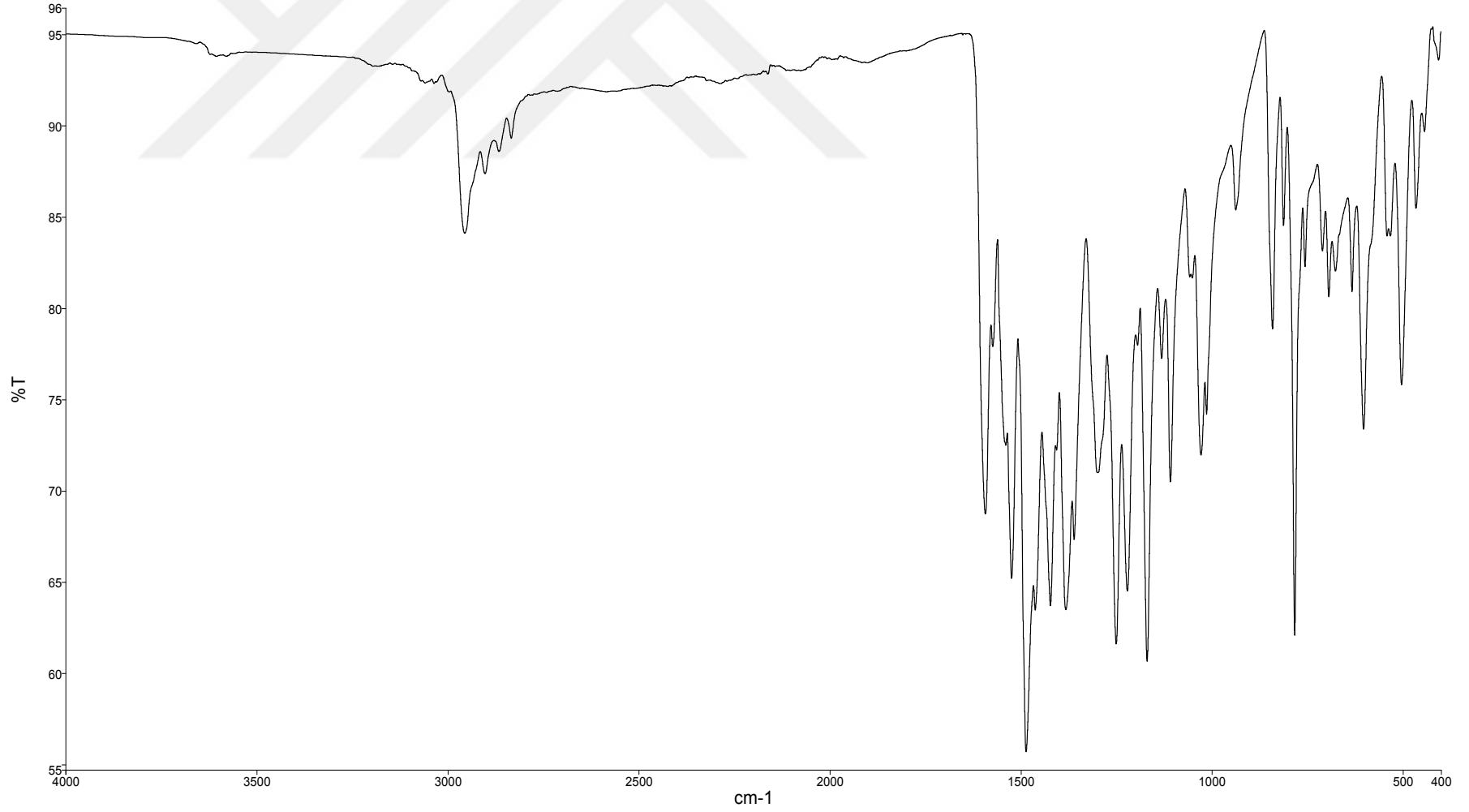
FT-IR $\nu(\text{cm}^{-1})$:

$[\text{Eu}(\text{BMDBM})_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin FT-IR spektrumunda 3043 cm^{-1} 'de aromatik halkaya ait (C-H), 2956 cm^{-1} 'de alifatik karbonlara ait (C-H), 2832 cm^{-1} 'de metoksi gruplarına ait (C-H), 1593 cm^{-1} 'de karbonil grubuna ait (C=O), 1524 cm^{-1} 'de enolik karbona ait (C=C), 1250 cm^{-1} metoksi grubuna ait (C-O-C), 465 cm^{-1} (Eu-O) gerilme titreşim bantları görülmektedir.

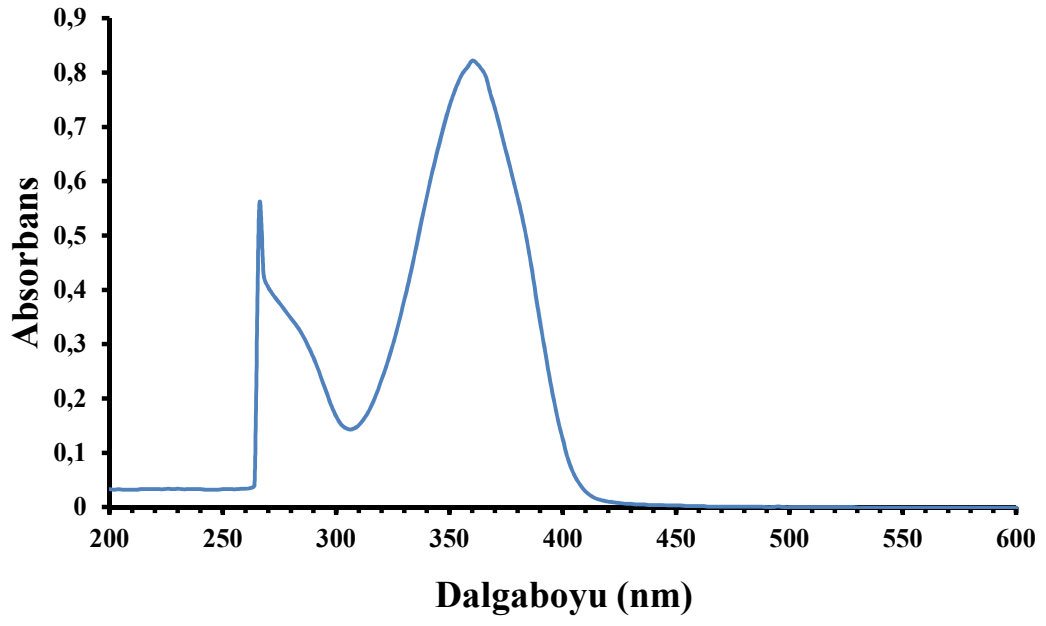
UV-Vis (λ_{max} nm, (Abs.)): 360 (0.822), 266 (0.549).

Elementel Analiz (C, H, N Hesaplanan (Bulunan)): C % 62.55 (62.64), H % 6.21 (5.66).

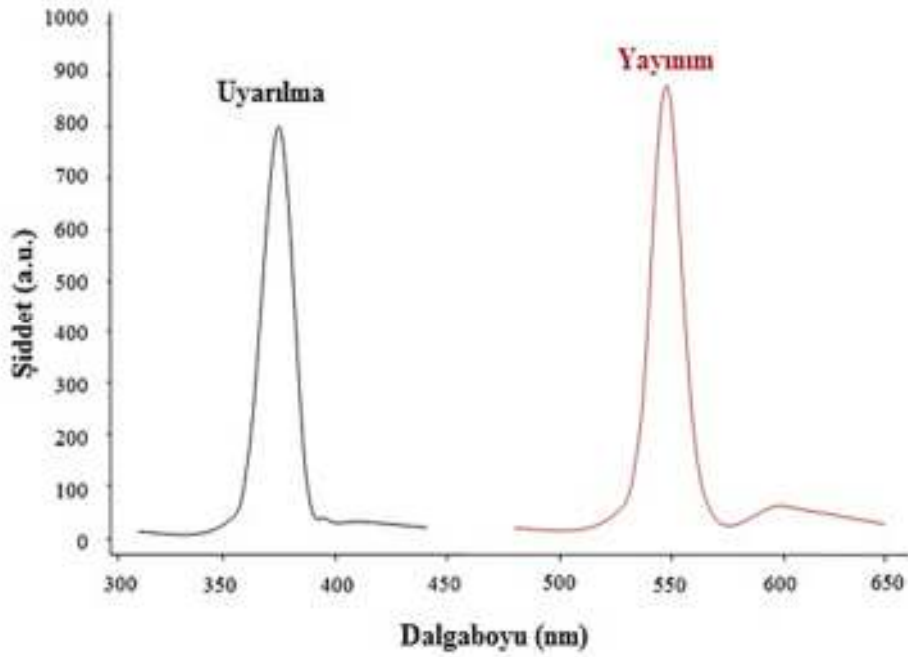
Fotoluminesans Ölçümü (Katı) (λ_{max} (nm)): Uyarılma: 375, Yayınım: 550



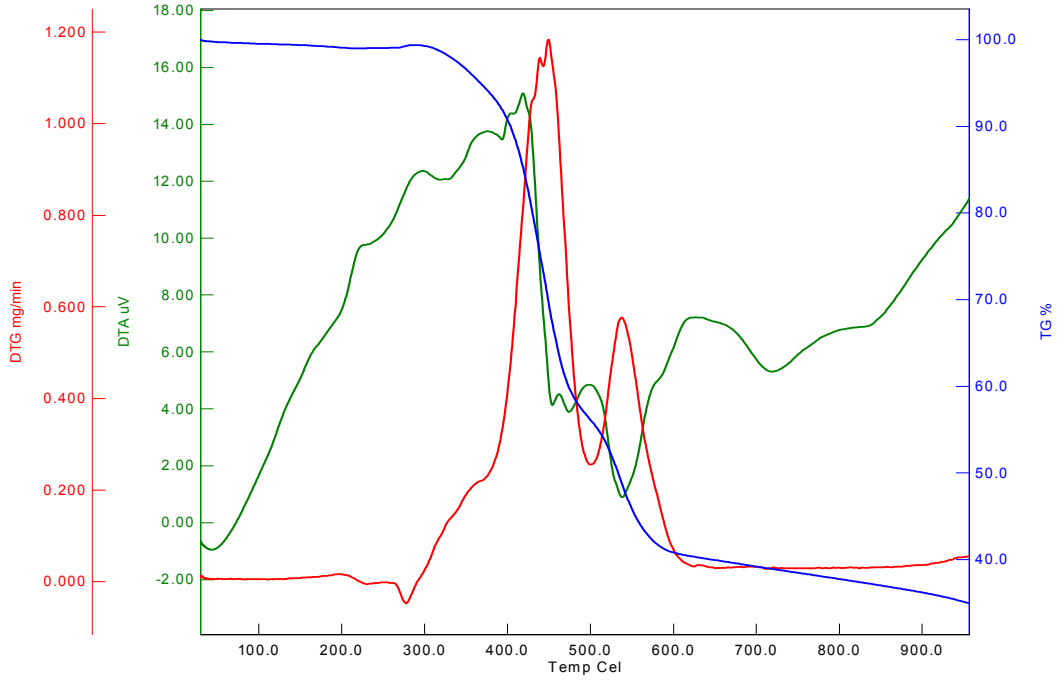
Şekil 4.35. [Eu(BMDBM)₃] \cdot 4H₂O Kompleksinin FT-IR Spektrumu



Şekil 4.36. [Eu(BMDBM)₃] \cdot 4H₂O Kompleksinin UV-Vis Spektrumu



Şekil 4.37. [Eu(BMDBM)₃] \cdot 4H₂O Kompleksinin Çözücüsüz Ortamdaki Maksimum Uyarılma ve Yayınım Spektrumları



Şekil 4.38. [Eu(BMDBM)₃] \cdot 4H₂O Kompleksinin TGA/DTA Eğrisi

4.1.5. [Tb(BMDBM)₃] \cdot 5H₂O Kompleksinin Analiz Verileri

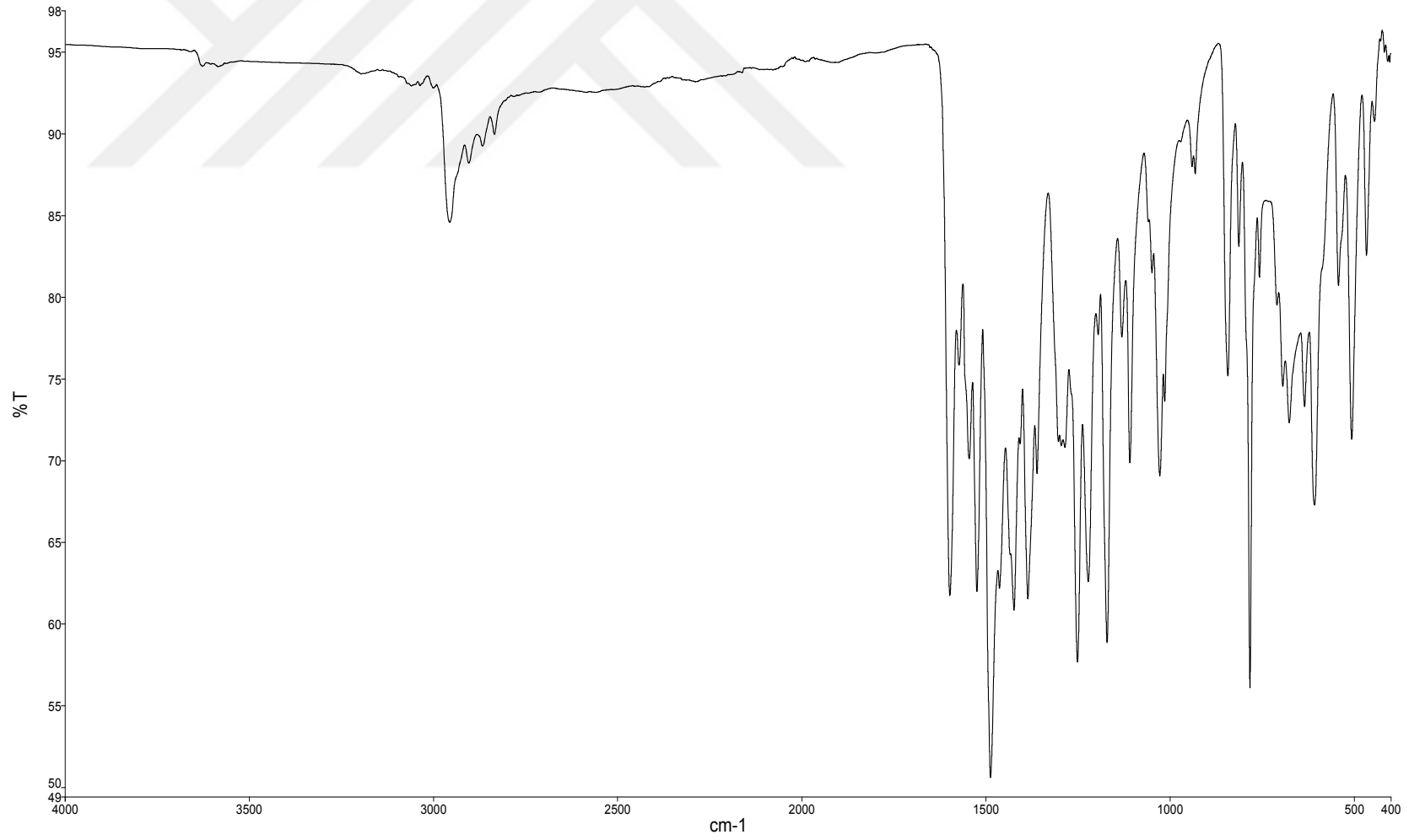
FT-IR ν (cm^{-1}):

[Tb(BMDBM)₃] \cdot 5H₂O Kompleksinin FT-IR spektrumunda 3042 cm^{-1} 'de aromatik halkaya ait (C-H), 2956 cm^{-1} 'de alifatik karbonlara ait (C-H), 2835 cm^{-1} 'de metoksi gruplarına ait (C-H), 1597 cm^{-1} 'de karbonil grubuna ait (C=O), 1524 cm^{-1} 'de enolik karbona ait (C=C), 1250 cm^{-1} metoksi grubuna ait (C-O-C), 465 cm^{-1} (Tb-O) gerilme titreşim bantları görülmektedir.

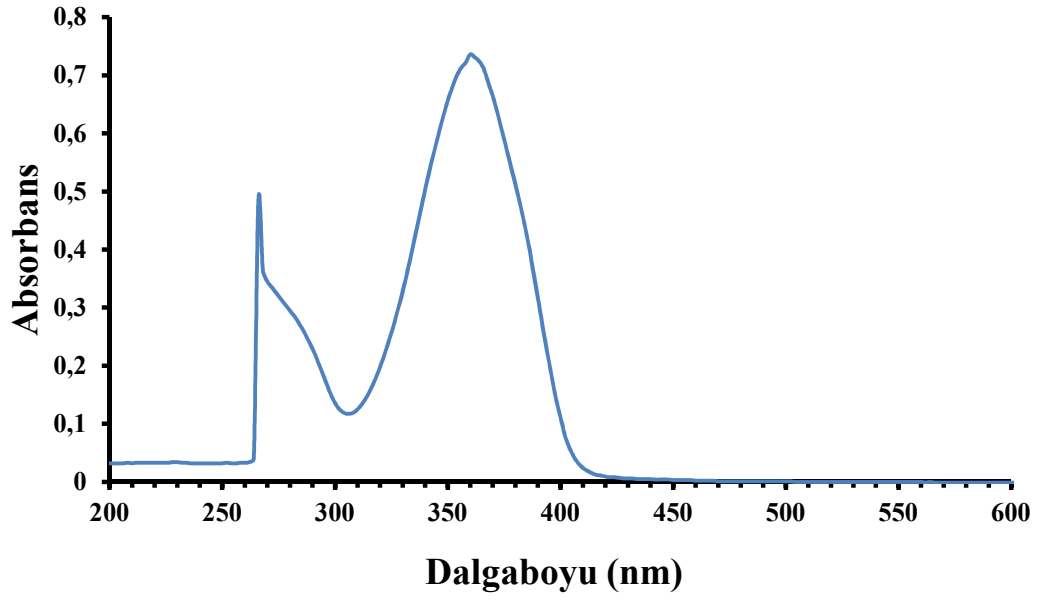
UV-Vis (λ_{max} nm, (Abs.)): 360 (0.736), 266 (0.484).

Elementel Analiz (C, H, N Hesaplanan (Bulunan)): C % 61.22 (60.65), H % 6.25 (5.52).

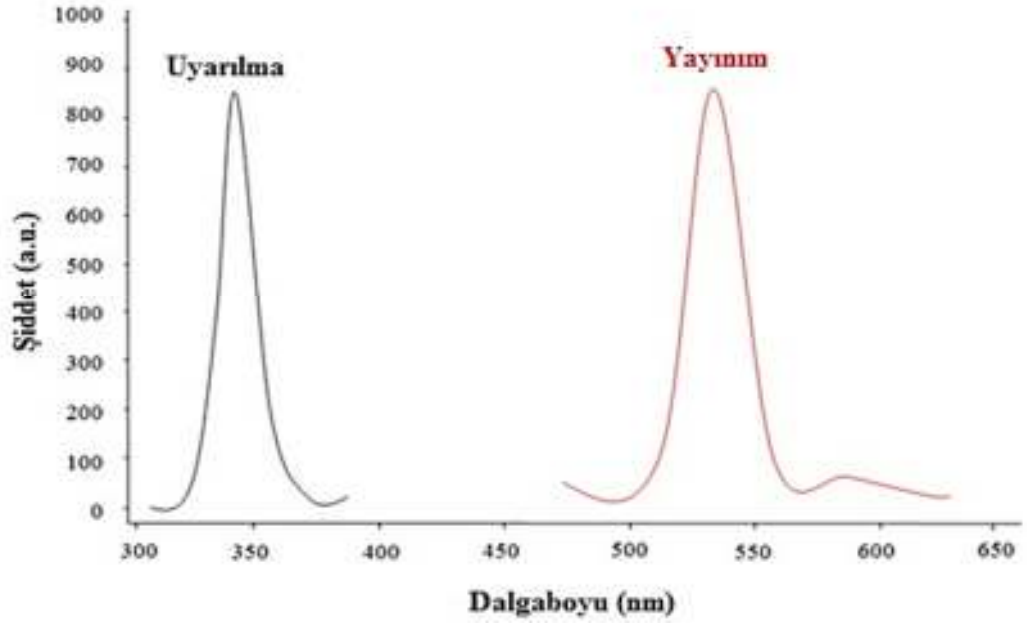
Fotoluminesans Ölçümü (Katı) (λ_{max} (nm)): Uyarılma: 342, Yayınım: 538



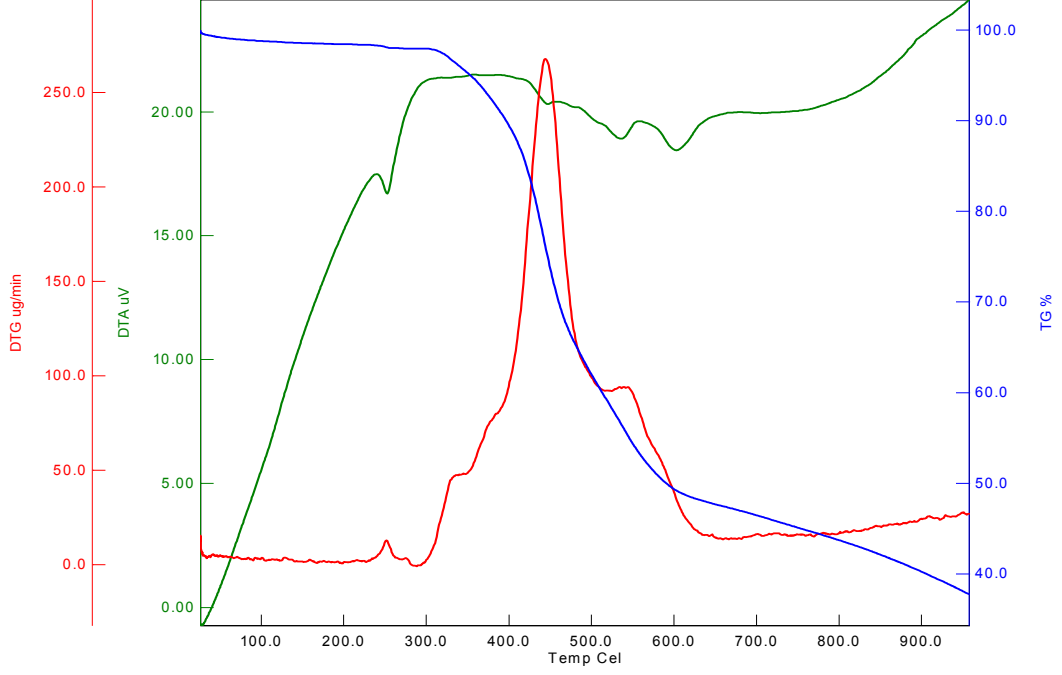
Şekil 4.39. [Tb(BMDBM)₃]·5H₂O Kompleksinin FT-IR Spektrumu



Şekil 4.40. [Tb(BMDBM)₃]·5H₂O Kompleksinin UV-Vis Spektrumu



Şekil 4.41. [Tb(BMDBM)₃]·5H₂O Kompleksinin Çözücüsüz Ortamdaki Maksimum Uyarılma ve Yayınım Spektrumları



Şekil 4.42. [Tb(BMDBM)₃] \cdot 5H₂O Kompleksinin TGA/DTA Eğrisi

4.1.6. [Eu(PMDBM)₃] \cdot H₂O Kompleksinin Analiz Verileri

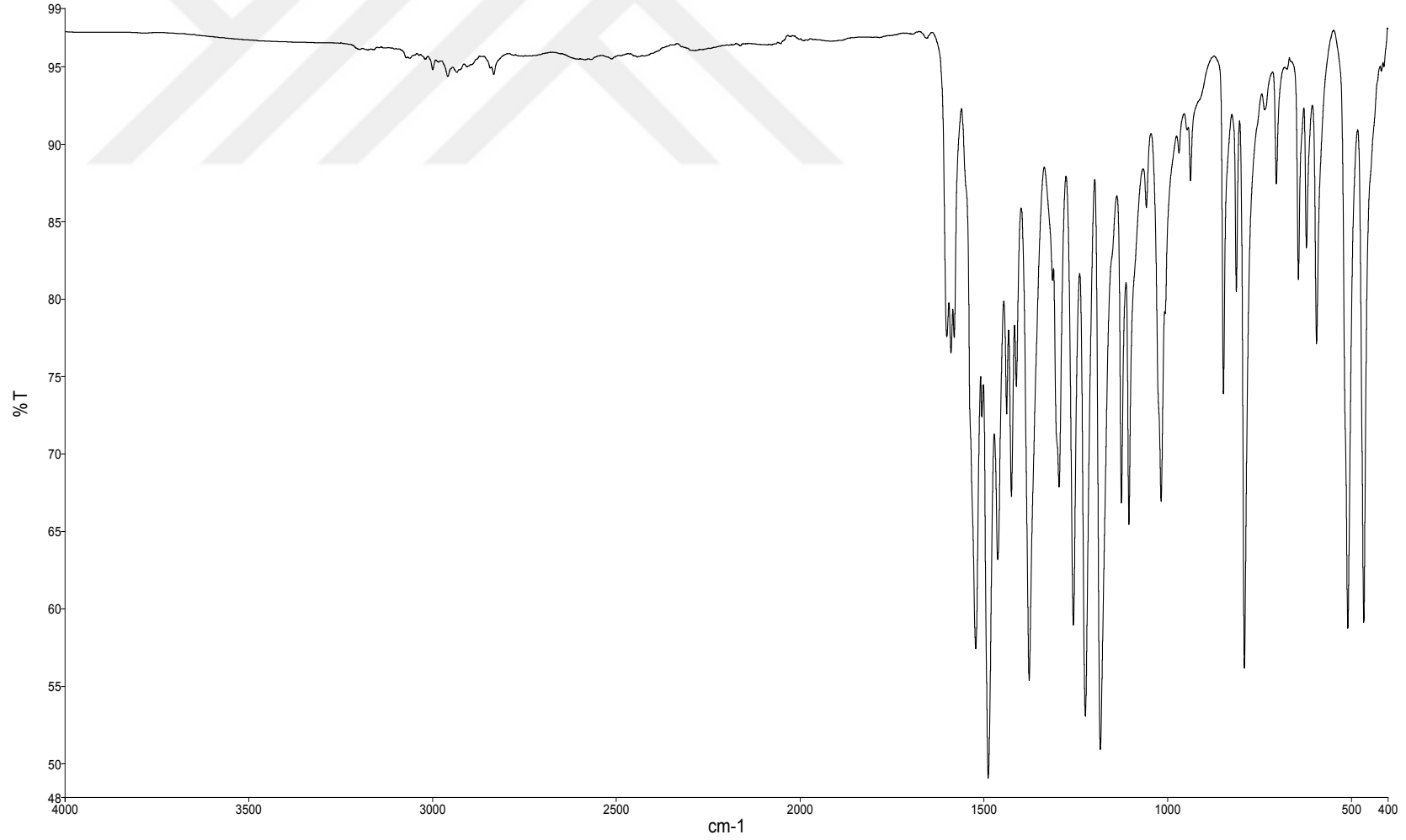
FT-IR ν (cm^{-1}):

[Eu(PMDBM)₃] \cdot H₂O Kompleksinin FT-IR spektrumunda 3040 cm^{-1} 'de aromatik halkaya ait (C-H), 2959 cm^{-1} 'de alfa karbonuna ait (C-H), 2832 cm^{-1} 'de metoksi gruplarına ait (C-H), 1600 cm^{-1} 'de karbonil grubuna ait (C=O), 1521 cm^{-1} 'de enolik karbona ait (C=C), 1255 cm^{-1} metoksi grubuna ait (C-O-C), 465 cm^{-1} (Eu-O) gerilme titreşim bantları görülmektedir.

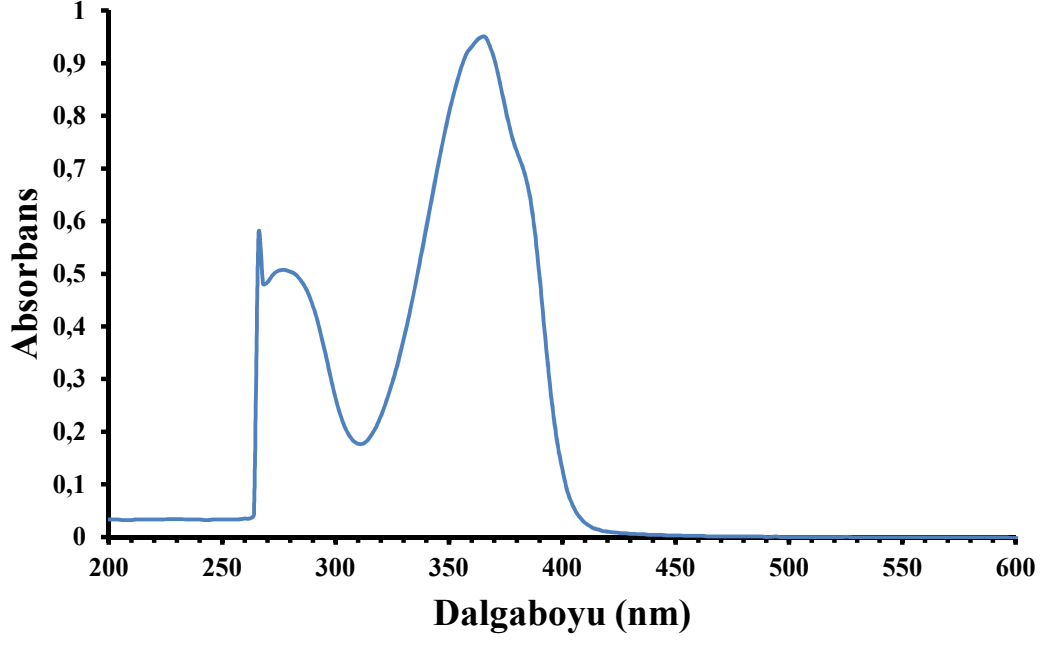
UV-Vis (λ_{max} nm, (Abs.)): 366 (0.95), 266 (0.572).

Elementel Analiz (C, H, N Hesaplanan (Bulunan)): C % 60.06 (59.77), H % 4.64 (4.49).

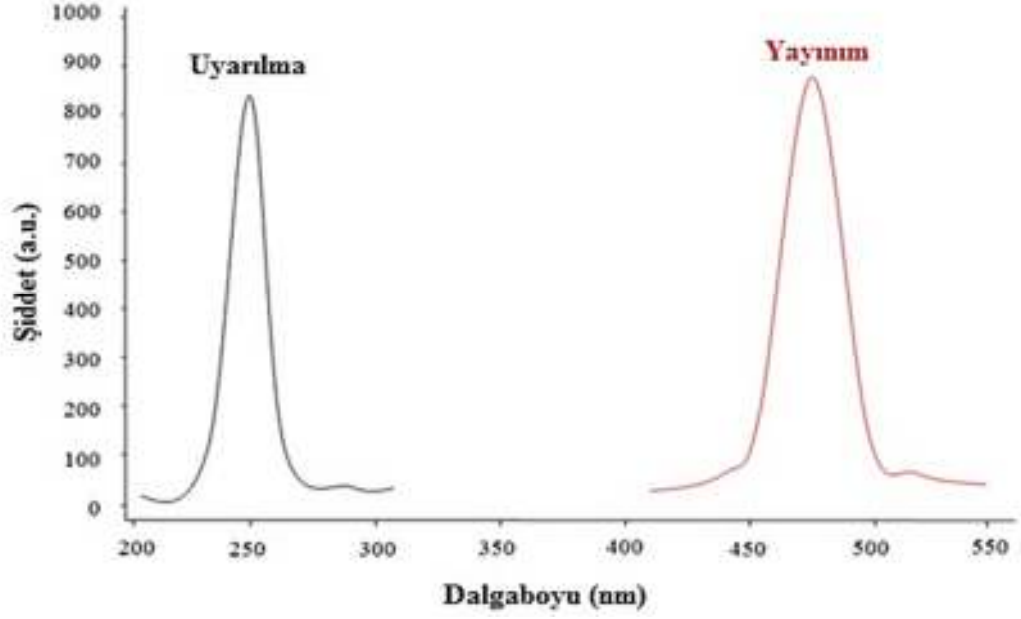
Fotoluminesans Ölçümü (Katı) (λ_{max} (nm)): Uyarılma: 248, Yayınım: 472



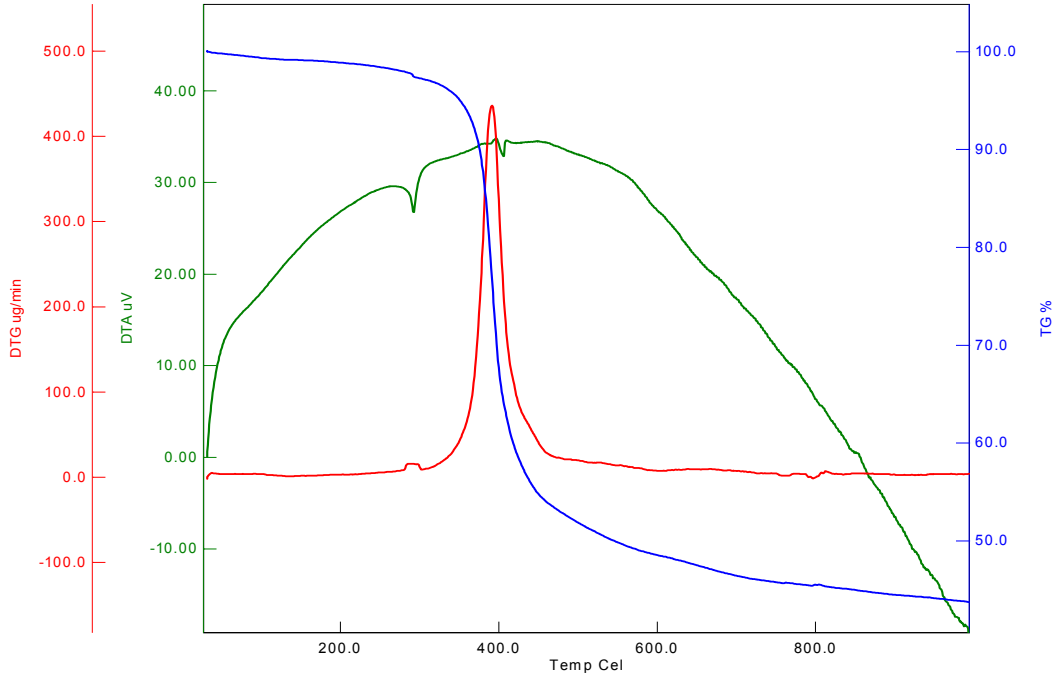
Şekil 4.43. [Eu(PMDBM)₃]·H₂O Kompleksinin FT-IR Spektrumu



Şekil 4.44. [Eu(PMDBM)₃]·H₂O Kompleksinin UV-Vis Spektrumu



Şekil 4.45. [Eu(PMDBM)₃]·H₂O Kompleksinin Çözücüsüz Ortamdaki Maksimum Uyarılma ve Yayınım Spektrumları



Şekil 4.46. [Eu(PMDBM)₃]·H₂O Kompleksinin TGA/DTA Eğrisi

4.1.7. [Tb(PMDBM)₃]·H₂O Kompleksinin Analiz Verileri

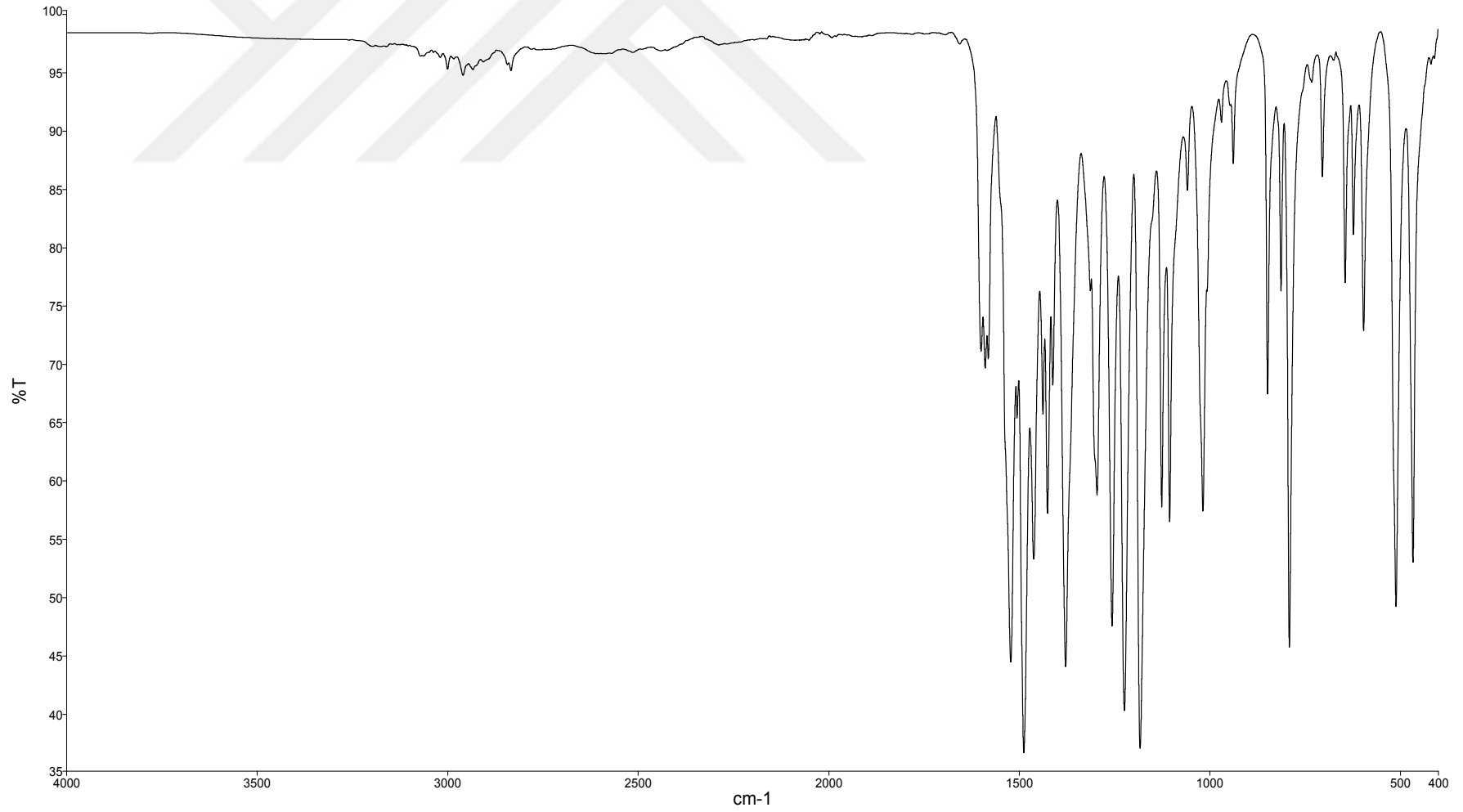
FT-IR $\nu(\text{cm}^{-1})$:

[Tb(PMDBM)₃]·H₂O Kompleksinin FT-IR spektrumunda 3041 cm^{-1} 'de aromatik halkaya ait (C-H), 2960 cm^{-1} 'de alfa karbonuna ait (C-H), 2838 cm^{-1} 'de metoksi gruplarına ait (C-H), 1599 cm^{-1} 'de karbonil grubuna ait (C=O), 1521 cm^{-1} 'de enolik karbona ait (C=C), 1255 cm^{-1} metoksi grubuna ait (C-O-C), 465 cm^{-1} (Tb-O) gerilme titreşim bantları görülmektedir.

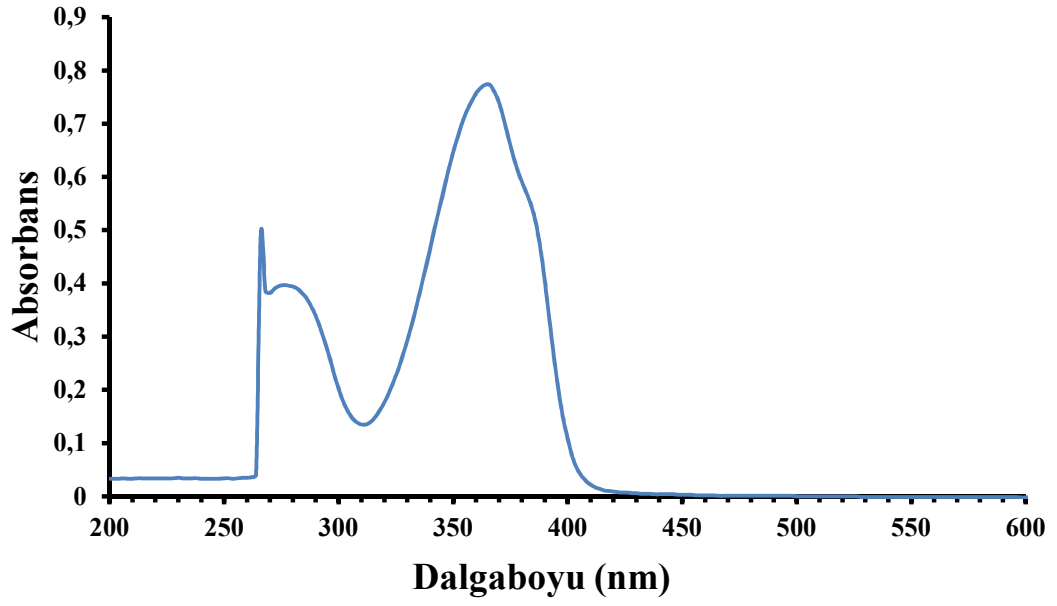
UV-Vis (λ_{max} nm, (Abs.)): 366 (0.773), 266 (0.491).

Elementel Analiz (C, H, N Hesaplanan (Bulunan)): C % 59.65 (59.35), H % 4.61 (4.44).

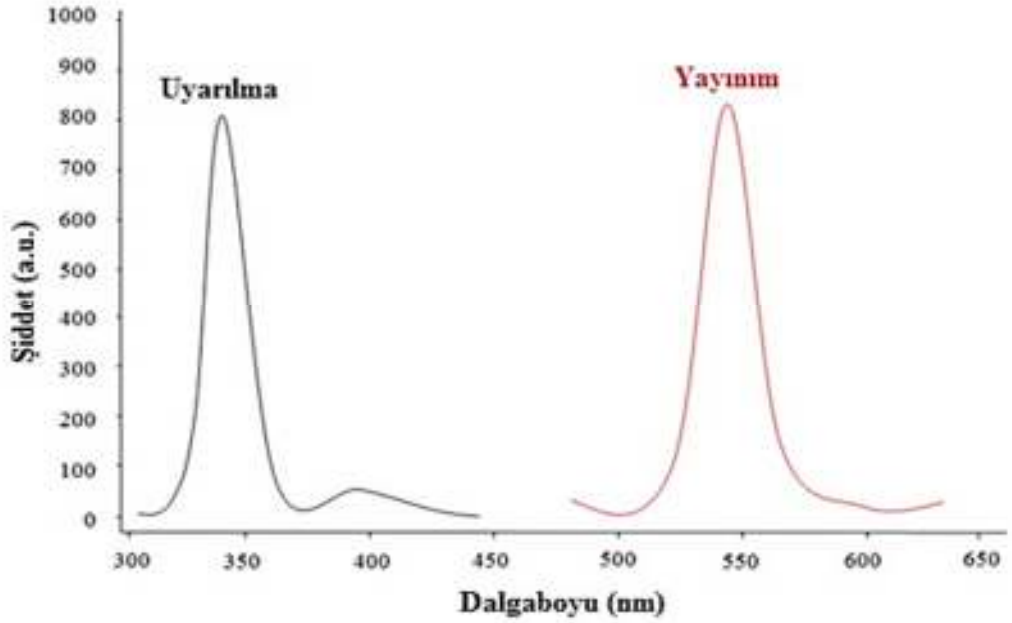
Fotoluminesans Ölçümü (Katı) (λ_{max} (nm)): Uyarılma: 340, Yayınım: 540



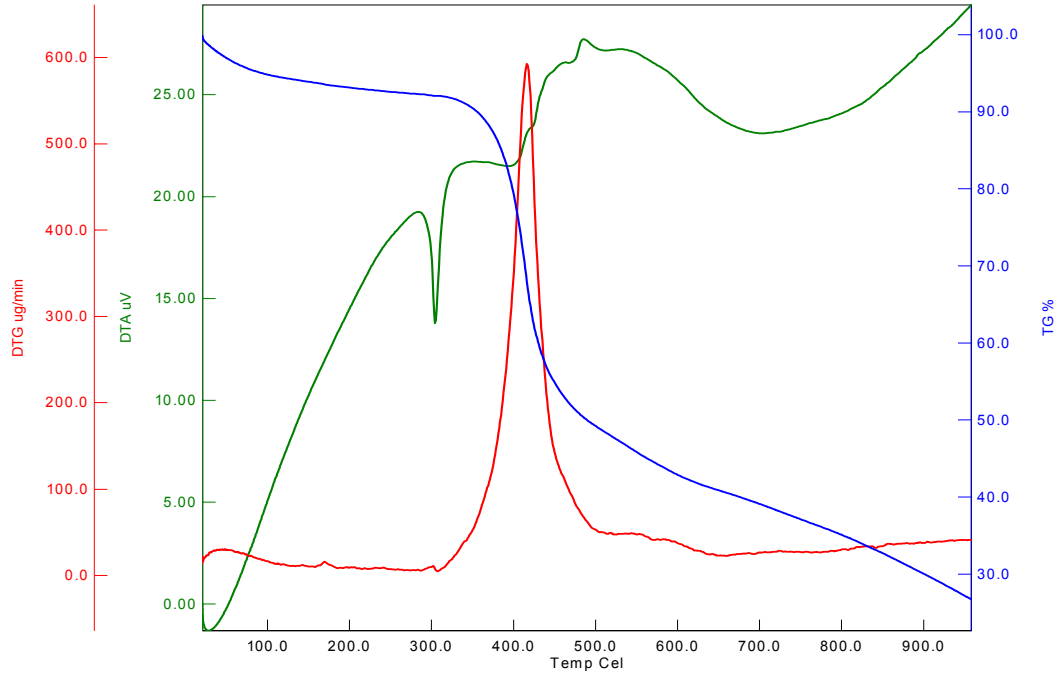
Şekil 4.47. [Tb(PMDBM)₃]·H₂O Kompleksinin FT-IR Spektrumu



Şekil 4.48. [Tb(PMDBM)₃]·H₂O Kompleksinin UV-Vis Spektrumu



Şekil 4.49. [Tb(PMDBM)₃]·H₂O Kompleksinin Çözücüsüz Ortamdaki Maksimum Uyarılma ve Yayınım Spektrumları



Şekil 4.50. [Tb(PMDBM)₃]·H₂O Kompleksinin TGA/DTA Eğrisi

4.1.8. [Eu(PKDBM)₃]·2H₂O Kompleksinin Analiz Verileri

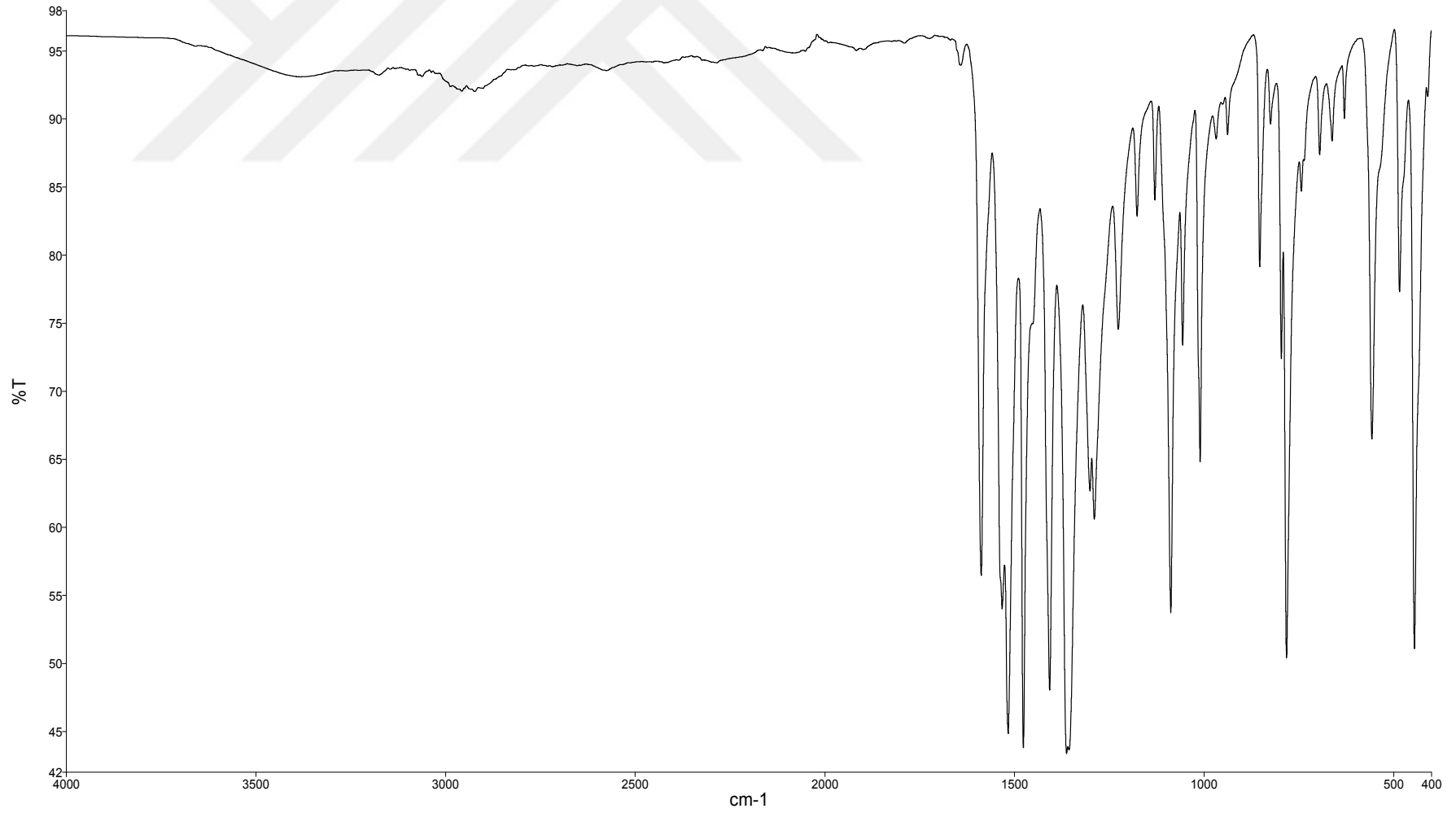
FT-IR $\nu(\text{cm}^{-1})$:

[Eu(PKDBM)₃]·2H₂O Kompleksinin FT-IR spektrumunda 3045 cm^{-1} 'de aromatik halkaya ait (C-H), 2923 cm^{-1} 'de alfa karbonuna ait (C-H), 1587 cm^{-1} 'de karbonil grubuna ait (C=O), 1531 cm^{-1} 'de enolik karbona ait (C=C), 444 cm^{-1} (Eu-O) gerilme titreşim bantları görülmektedir.

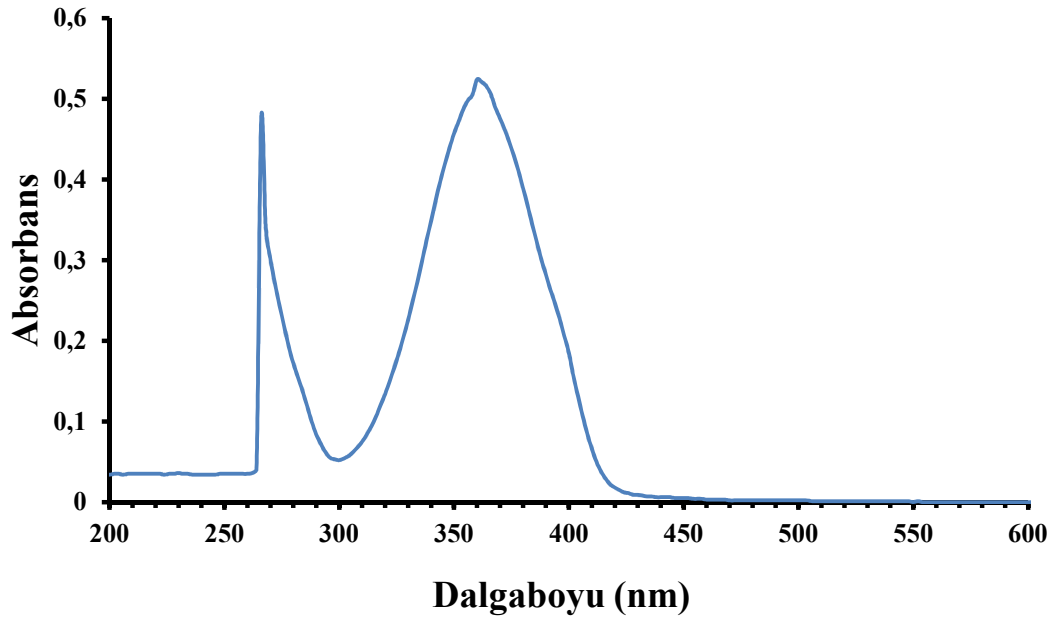
UV-Vis (λ_{max} nm, (Abs.)): 360 (0.524), 266 (0.473).

Elementel Analiz (C, H, N Hesaplanan (Bulunan)): C % 50.78 (50.14), H % 2.94 (2.80).

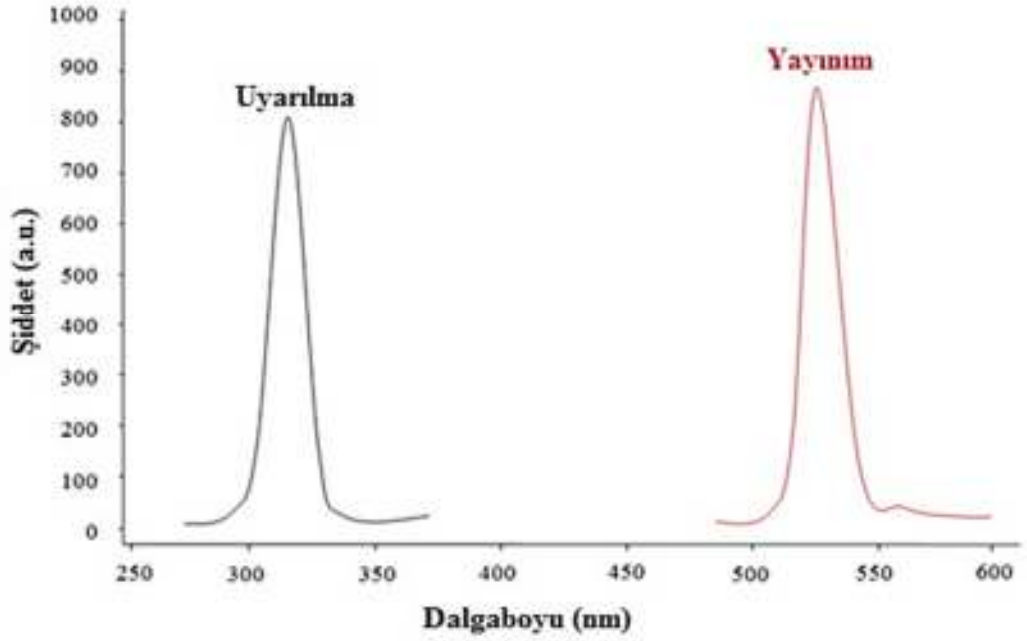
Fotoluminesans Ölçümü (Katı) (λ_{max} (nm)): Uyarılma: 336, Yayınım: 524



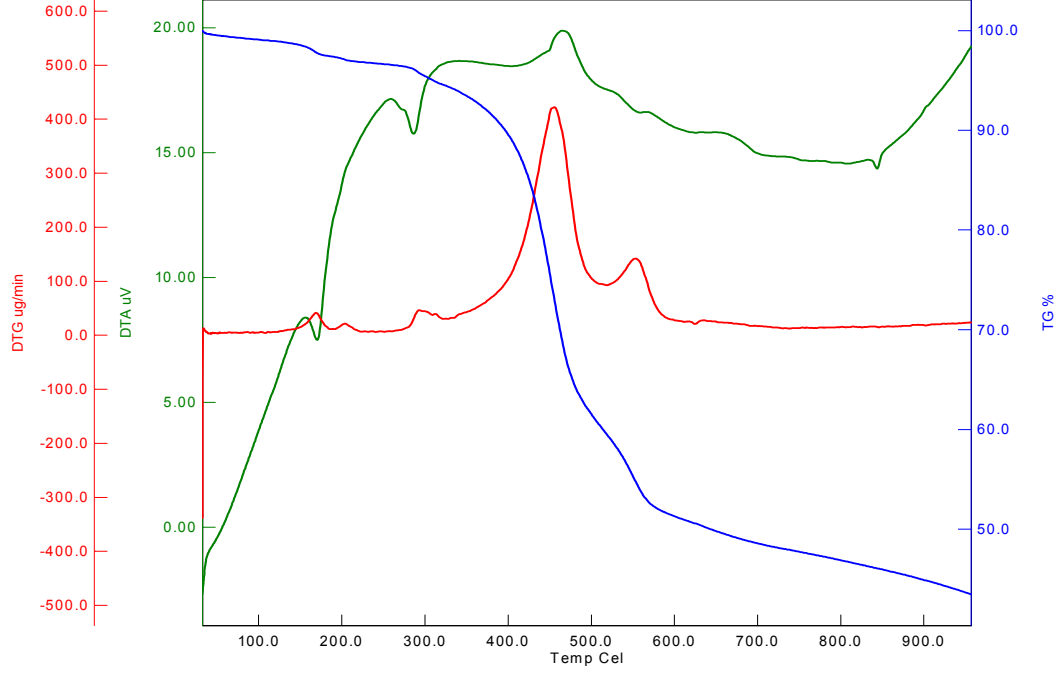
Şekil 4.51. [Eu(PKDBM)₃]·2H₂O Kompleksinin FT-IR Spektrumu



Şekil 4.52. [Eu(PKDBM)₃] \cdot 2H₂O Kompleksinin UV-Vis Spektrumu



Şekil 4.53. [Eu(PKDBM)₃] \cdot 2H₂O Kompleksinin Çözücüsüz Ortamdaki Maksimum Uyarılma ve Yayınım Spektrumları



Şekil 4.54. [Eu(PKDBM)₃]·2H₂O Kompleksinin TGA/DTA Eğrisi

4.1.9. [Tb(PKDBM)₃]·2H₂O Kompleksinin Analiz Verileri

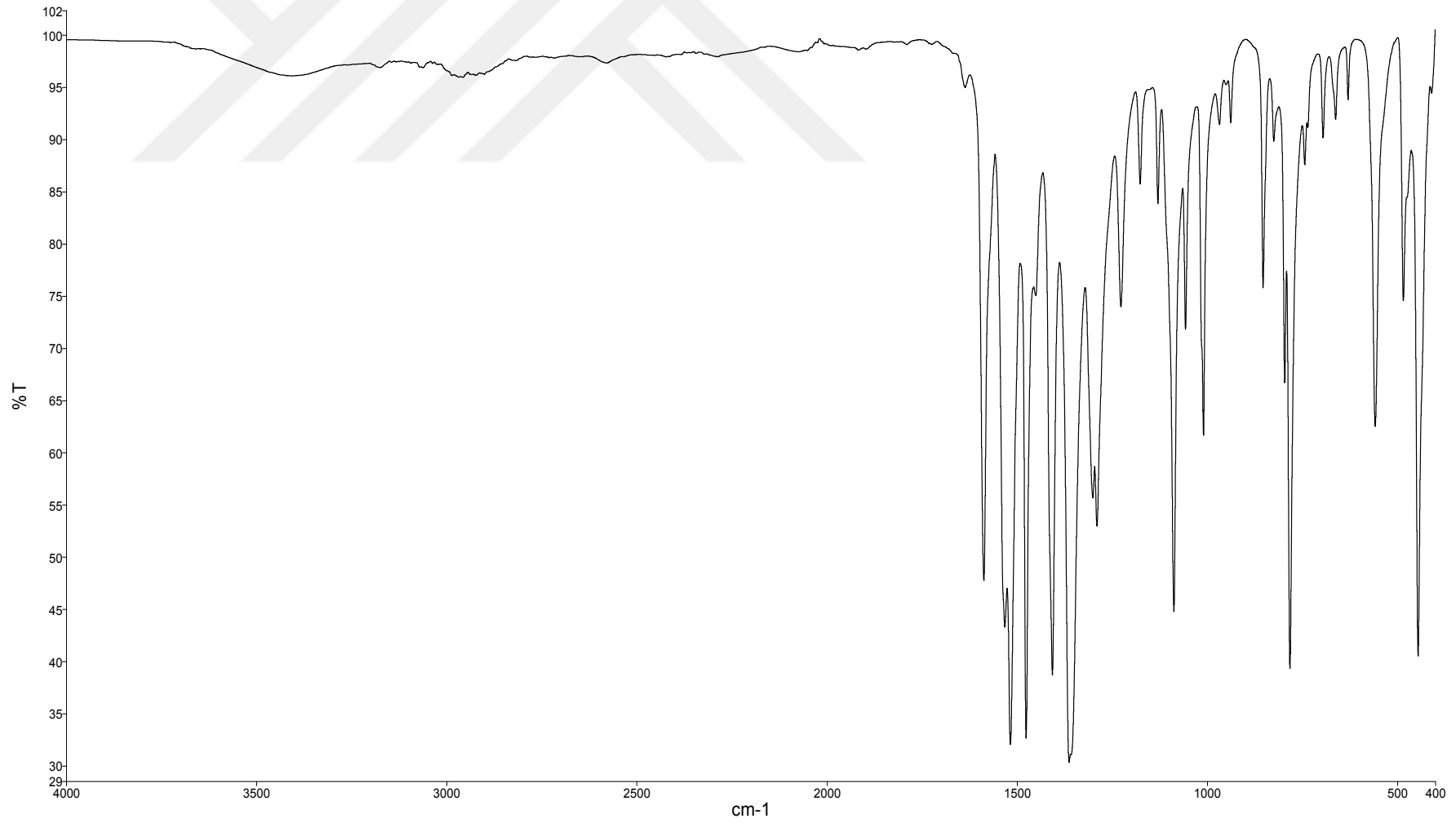
FT-IR $\nu(\text{cm}^{-1})$:

[Tb(PKDBM)₃]·2H₂O Kompleksinin FT-IR spektrumunda 3064 cm^{-1} 'de aromatik halkaya ait (C-H), 2958 cm^{-1} 'de alfa karbonuna ait (C-H), 1587 cm^{-1} 'de karbonil grubuna ait (C=O), 1532 cm^{-1} 'de enolik karbona ait (C=C), 444 cm^{-1} (Tb-O) gerilme titreşim bantları görülmektedir.

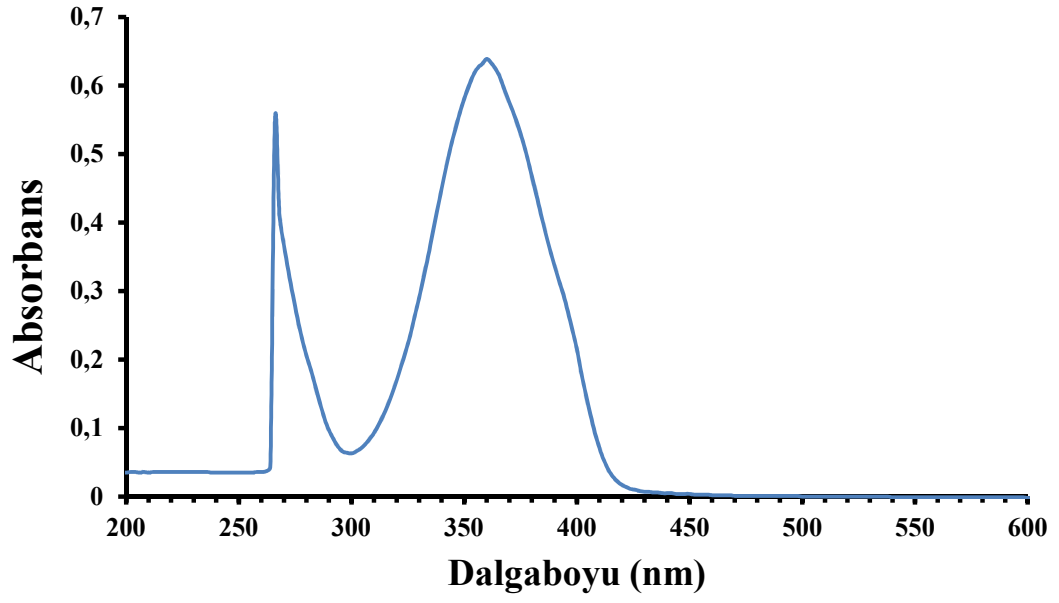
UV-Vis (λ_{max} nm, (Abs.)): 360 (0.639), 266 (0.546).

Elementel Analiz (C, H, N Hesaplanan (Bulunan)): C % 50.45 (50.94), H % 2.92 (2.73).

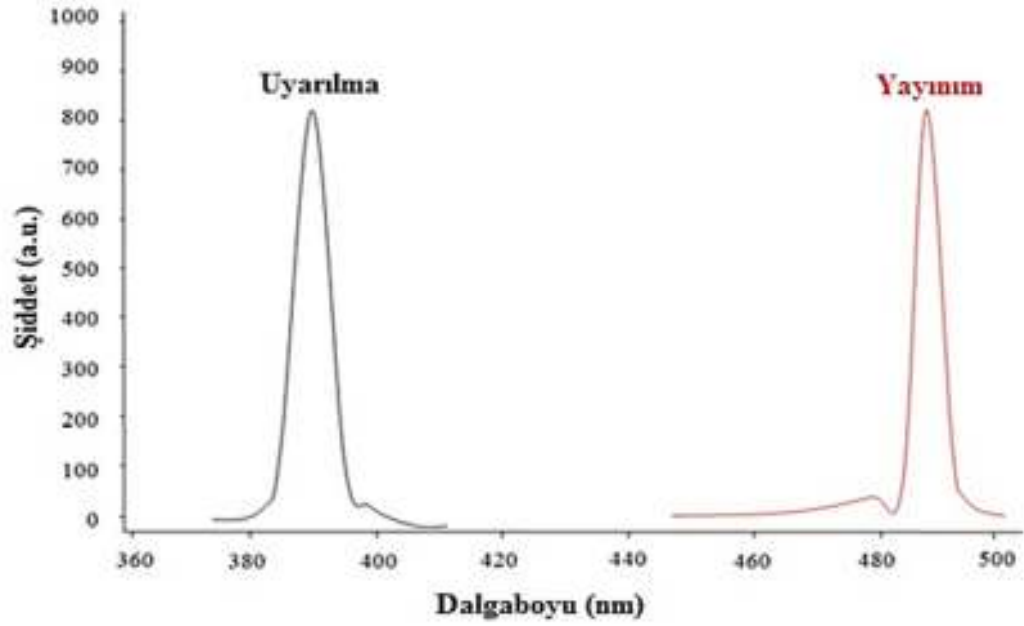
Fotoluminesans Ölçümü (Katı) (λ_{max} (nm)): Uyarılma: 390, Yayınım: 486



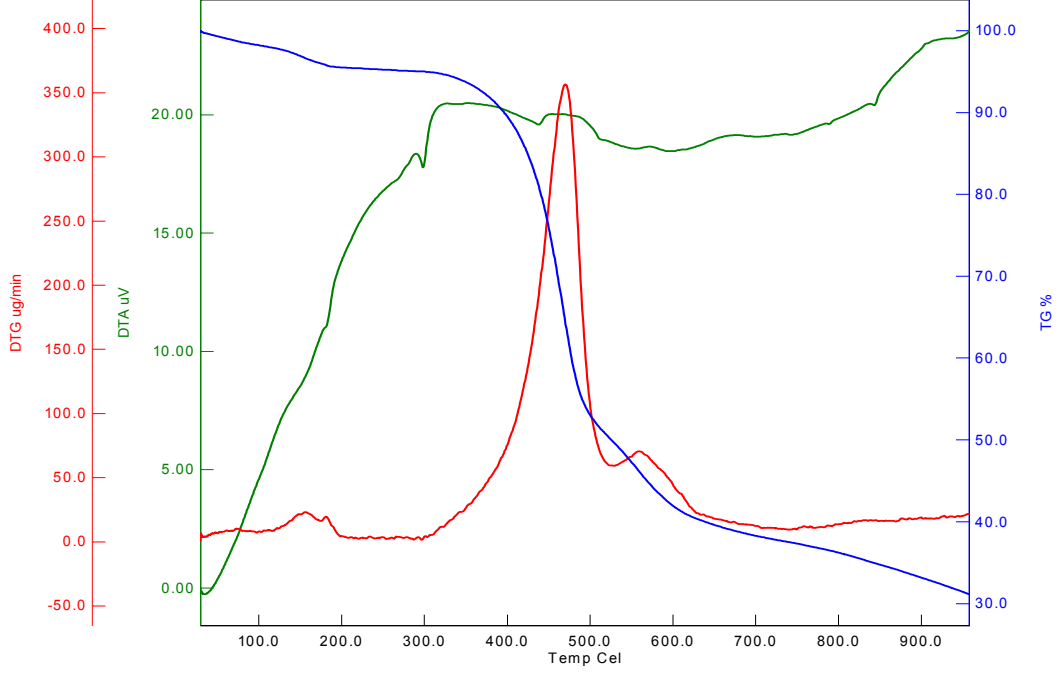
Şekil 4.55. [Tb(PKDBM)₃]·2H₂O Kompleksinin FT-IR Spektrumu



Şekil 4.56. [Tb(PKDBM)₃] \cdot 2H₂O Kompleksinin UV-Vis Spektrumu



Şekil 4.57. [Tb(PKDBM)₃] \cdot 2H₂O Kompleksinin Çözücüsüz Ortamdaki Maksimum Uyarılma ve Yayınım Spektrumları



Şekil 4.58. [Tb(PKDBM)₃]·2H₂O Kompleksinin TGA/DTA Eğrisi

4.1.10. [Eu(KHDBM)₃]·5H₂O Kompleksinin Analiz Verileri

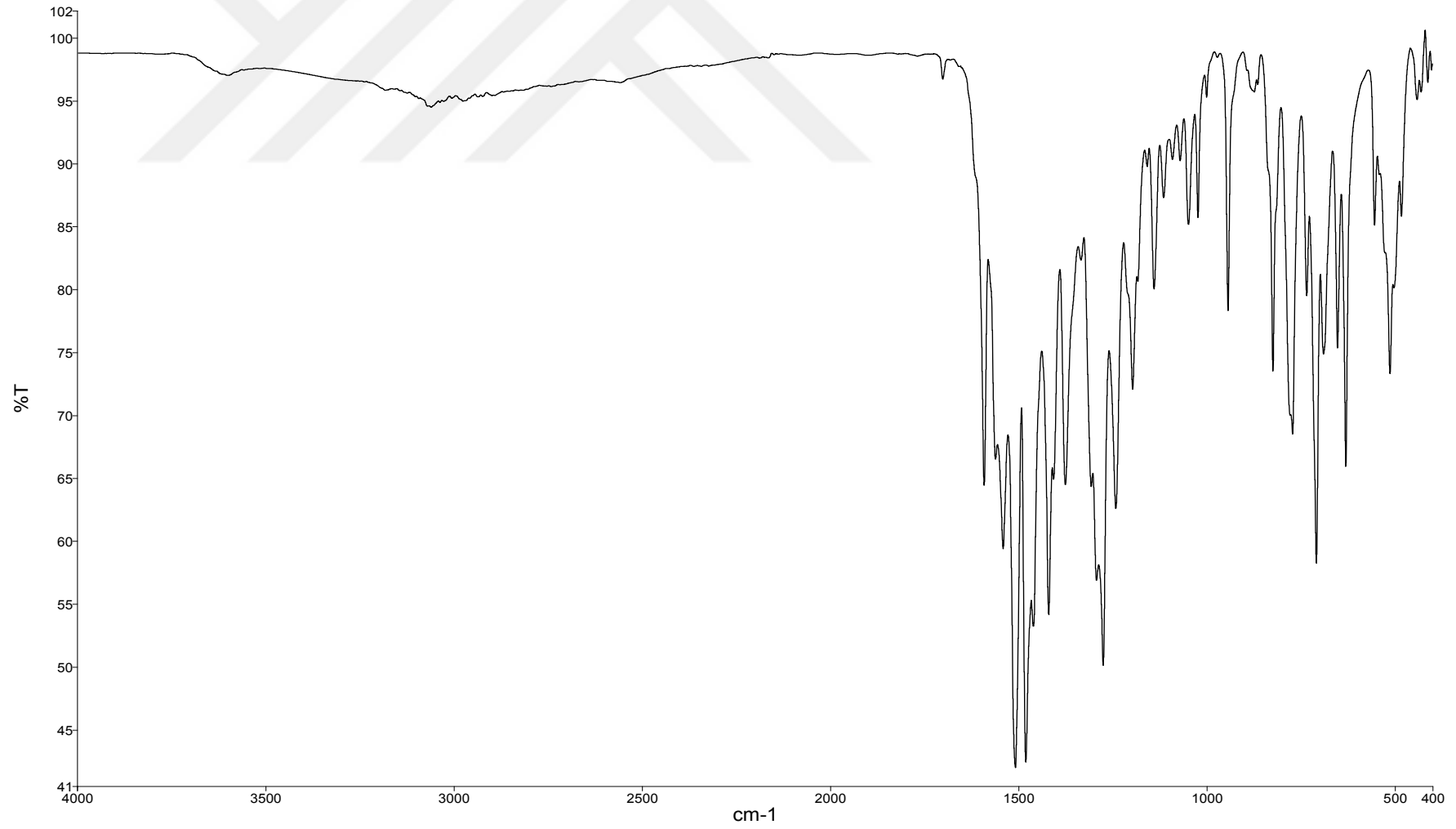
FT-IR $\nu(\text{cm}^{-1})$:

[Eu(KHDBM)₃]·5H₂O Kompleksinin FT-IR spektrumunda 3061 cm^{-1} 'de aromatik halkaya ait (C-H), 2971 cm^{-1} 'de alifatik karbonlara ait (C-H), 1591 cm^{-1} 'de karbonil grubuna ait (C=O), 1508 cm^{-1} 'de enolik karbona ait (C=C), 482 cm^{-1} 'de (Eu-O) gerilme titreşim bantları görülmektedir.

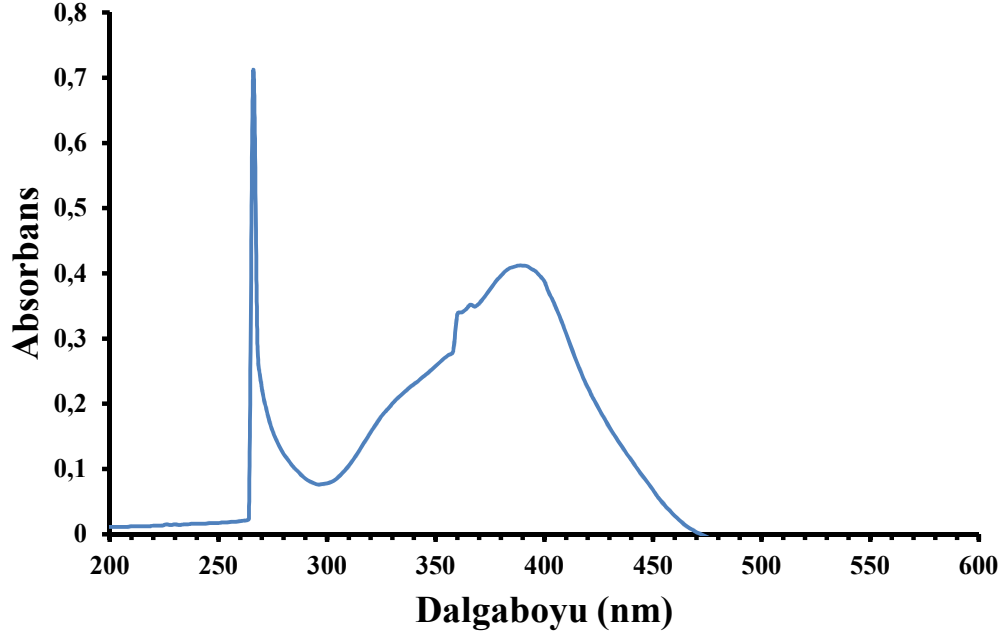
UV-Vis (λ_{max} nm, (Abs.)): 390 (0.412), 266 (0.709).

Elementel Analiz (C, H, N Hesaplanan (Bulunan)): C % 50.84 (49.02), H % 3.79 (3.01).

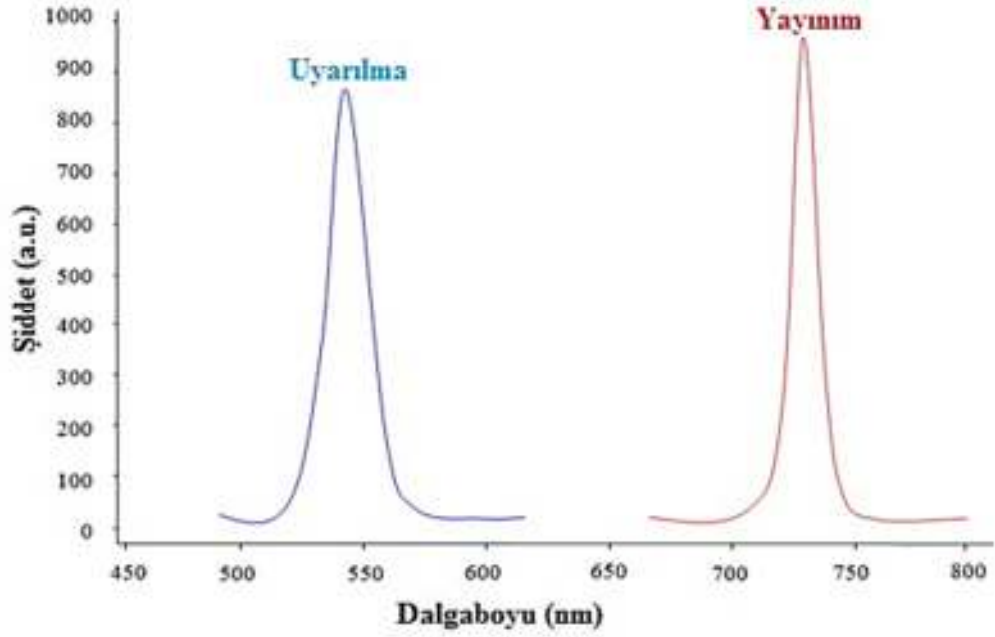
Fotoluminesans Ölçümü (Katı) (λ_{max} (nm)): Uyarılma: 540, Yayınım: 728



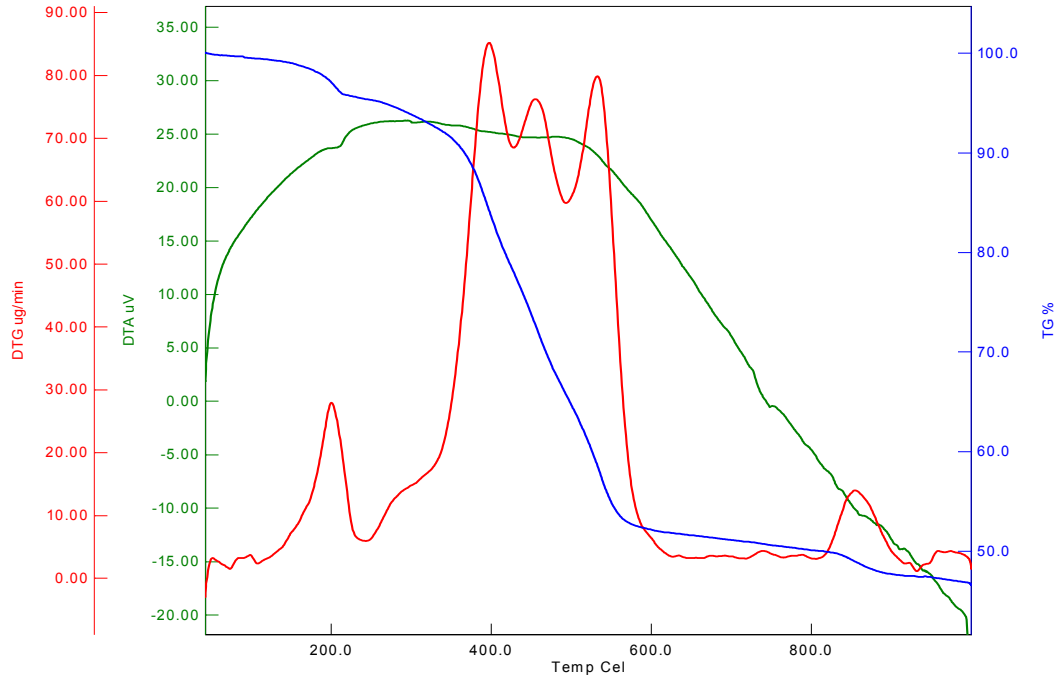
Şekil 4.59. [Eu(KHDBM)₃]·5H₂O Kompleksinin FT-IR Spektrumu



Şekil 4.60. [Eu(KHDBM)₃] \cdot 5H₂O Kompleksinin UV-Vis Spektrumu



Şekil 4.61. [Eu(KHDBM)₃] \cdot 5H₂O Kompleksinin Çözücüsüz Ortamdaki Maksimum Uyarılma ve Yayınım Spektrumları



Şekil 4.62. [Eu(KHDBM)₃] \cdot 5H₂O Kompleksinin TGA/DTA Eğrisi

4.1.11. [Tb(KHDBM)₃] \cdot 6H₂O Kompleksinin Analiz Verileri

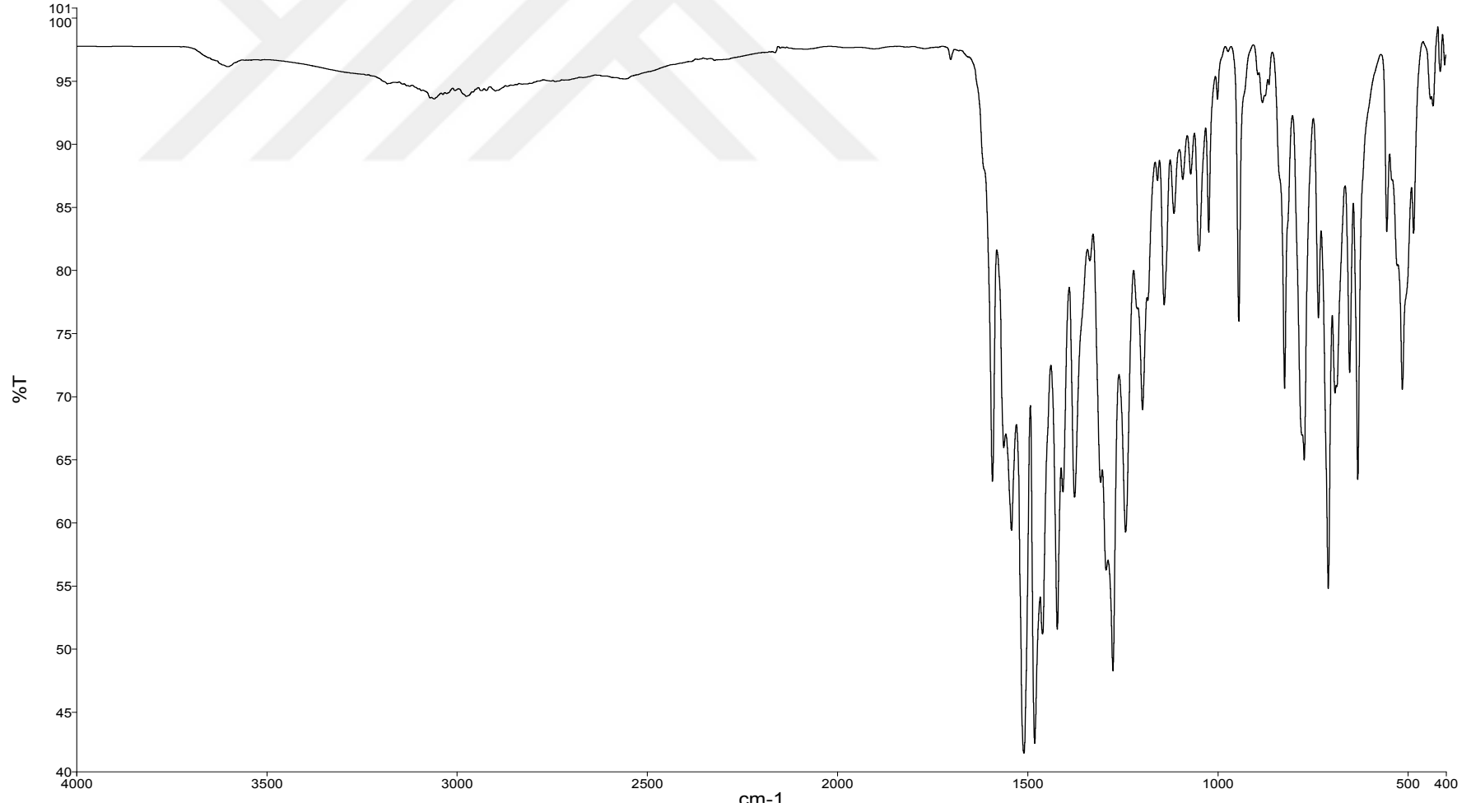
FT-IR ν (cm^{-1}):

[Tb(KHDBM)₃] \cdot 6H₂O Kompleksinin FT-IR spektrumunda 3060 cm^{-1} 'de aromatik halkaya ait (C-H), 2977 cm^{-1} 'de alifatik karbonlara ait (C-H), 1592 cm^{-1} 'de karbonil grubuna ait (C=O), 1509 cm^{-1} 'de enolik karbona ait (C=C), 484 cm^{-1} 'de (Tb-O) gerilme titreşim bantları görülmektedir.

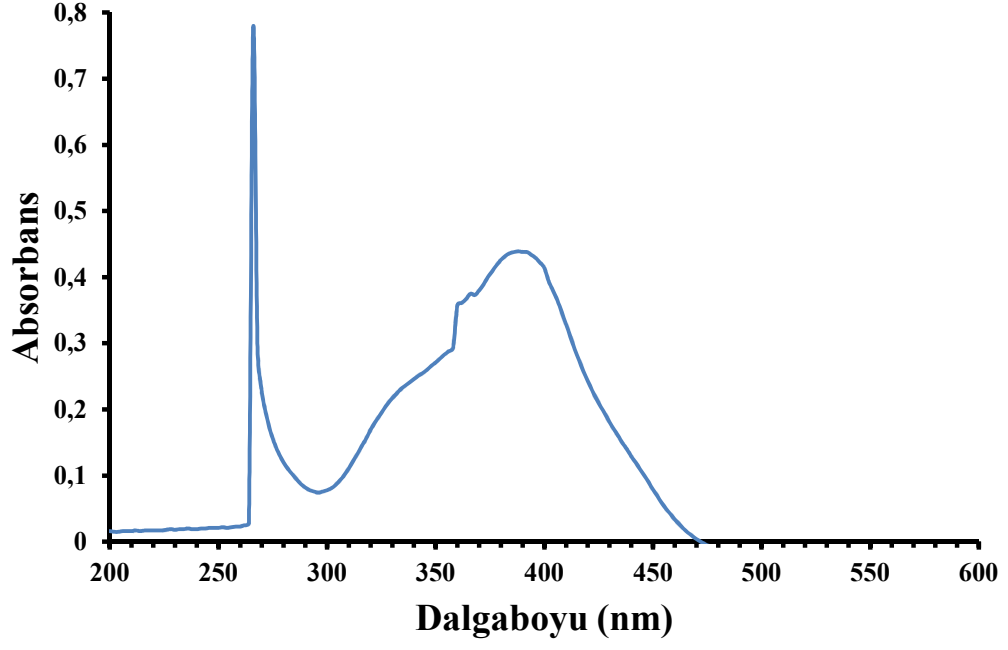
UV-Vis (λ_{max} nm, (Abs.)): 392 (0.438), 266 (0.777).

Elementel Analiz (C, H, N Hesaplanan (Bulunan)): C % 49.67 (48.73), H % 3.89 (3.00).

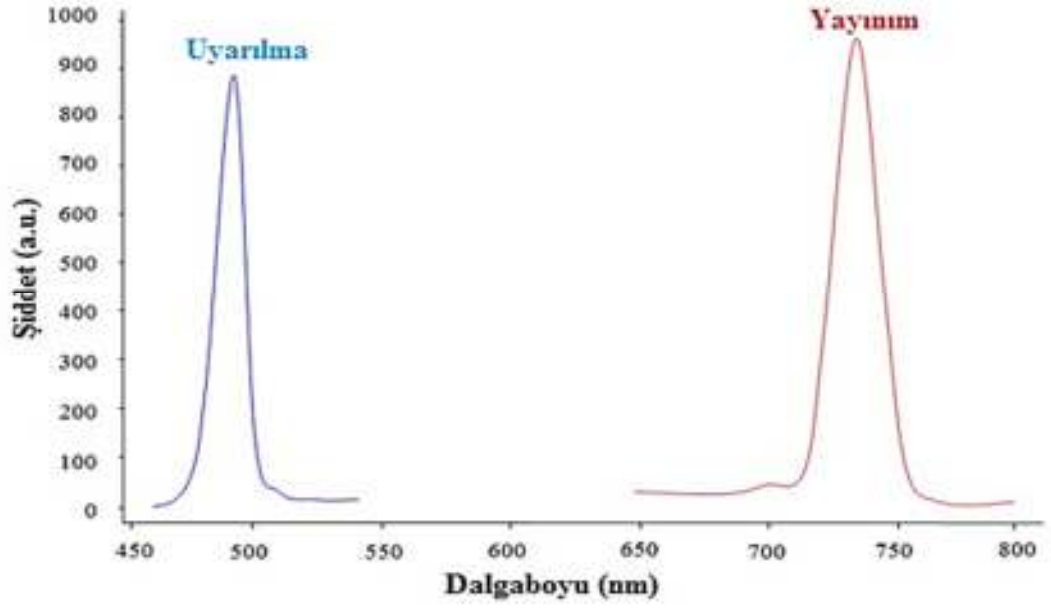
Fotoluminesans Ölçümü (Katı) (λ_{max} (nm)): Uyarılma: 490, Yayınım: 735



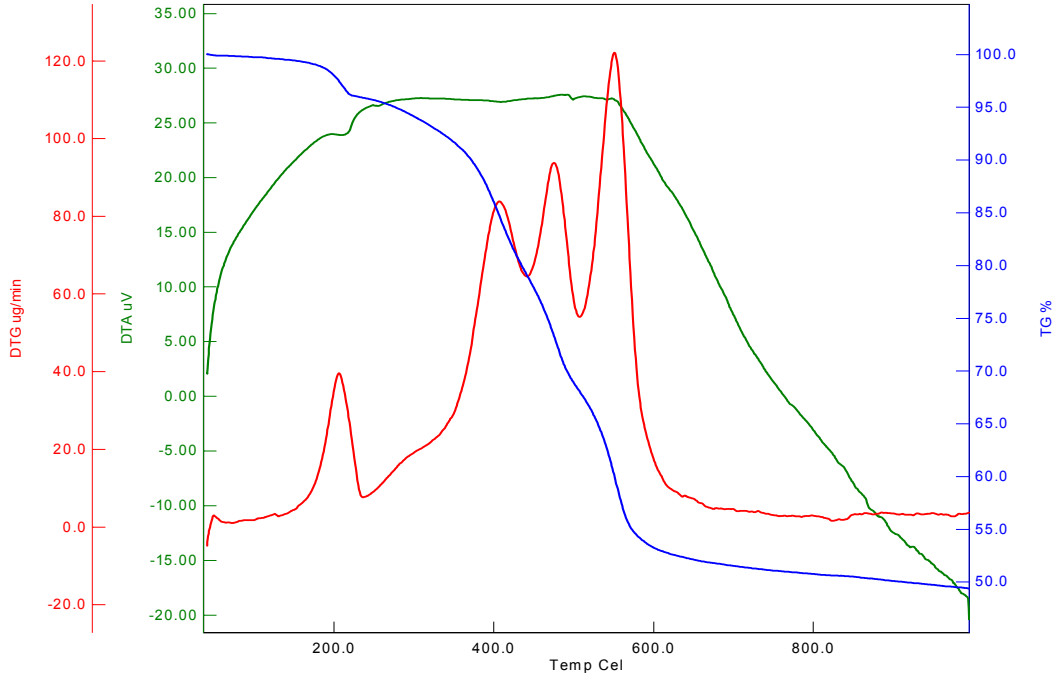
Şekil 4.63. [Tb(KHDBM)₃]·6H₂O Kompleksinin FT-IR Spektrumu



Şekil 4.64. [Tb(KHDBM)₃] \cdot 6H₂O Kompleksinin UV-Vis Spektrumu



Şekil 4.65. [Tb(KHDBM)₃] \cdot 6H₂O Kompleksinin Çözücüsüz Ortamdaki Maksimum Uyarılma ve Yayınım Spektrumları



Şekil 4.66. [Tb(KHDBM)₃]·6H₂O Kompleksinin TGA/DTA Eğrisi

4.1.12. [Eu(BMDBM)₃(Phen)] Kompleksinin Analiz Verileri

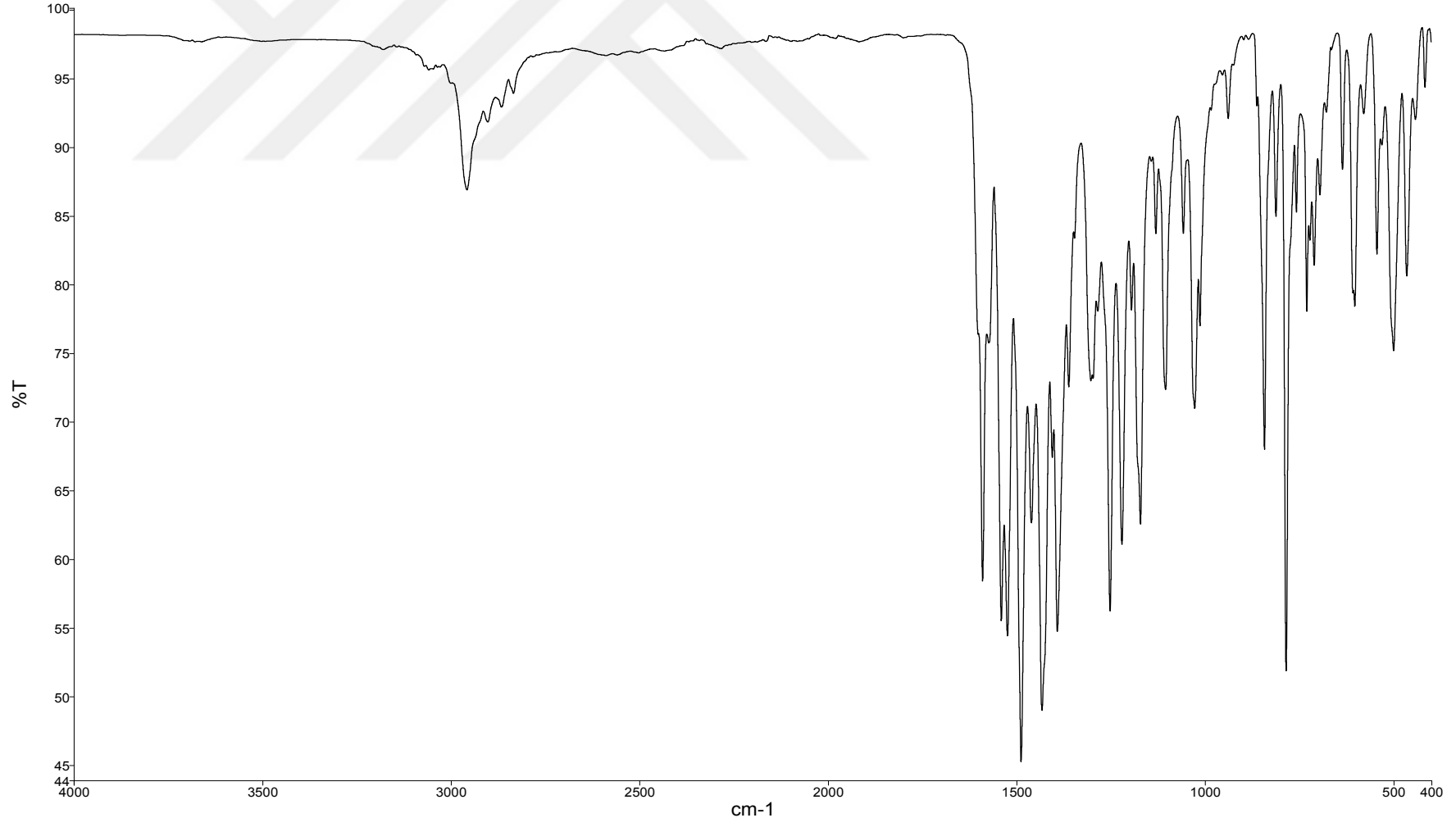
FT-IR $\nu(\text{cm}^{-1})$:

[Eu(BMDBM)₃(Phen)] Kompleksinin FT-IR spektrumunda 3043 cm^{-1} 'de aromatik halkaya ait (C-H), 2959 cm^{-1} 'de alifatik karbonlara ait (C-H), 2835 cm^{-1} 'de metoksi gruplarına ait (C-H), 1590 cm^{-1} 'de karbonil grubuna ait (C=O), 1540 cm^{-1} 'de fenantrolin halkasına ait (C=N), 1524 cm^{-1} 'de enolik karbona ait (C=C), 1252 cm^{-1} metoksi grubuna ait (C-O-C), 499 cm^{-1} (Eu-N) ve 464 cm^{-1} 'de (Eu-O) gerilme titreşim bantları görülmektedir.

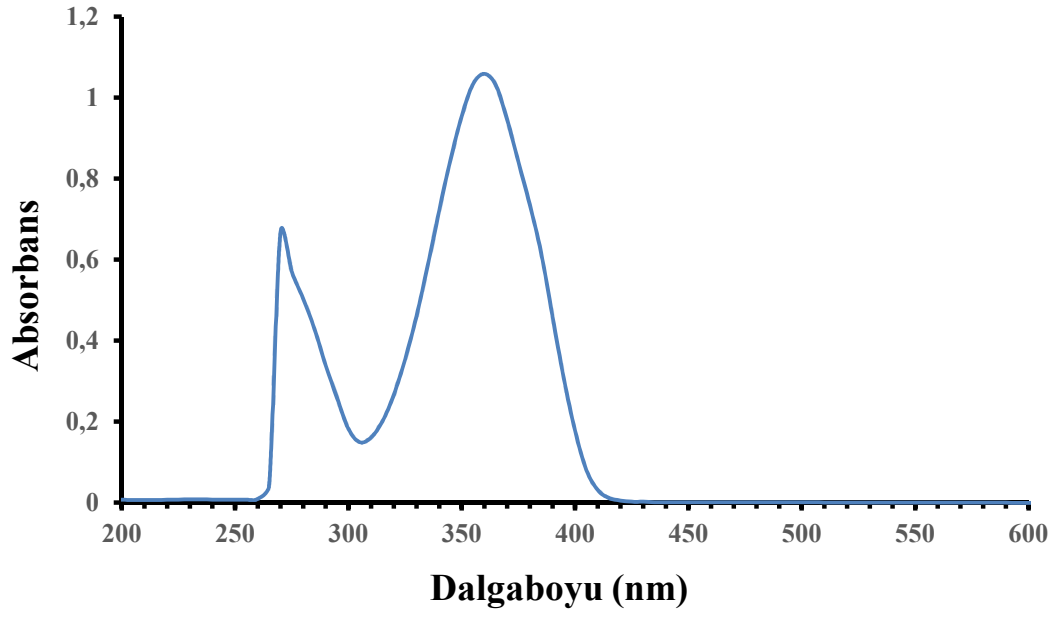
UV-Vis (λ_{max} nm, (Abs.)): 360 (1.059), 270 (0.667).

Elementel Analiz (C, H, N Hesaplanan (Bulunan)): C % 68.62 (67.69), H % 5.68 (5.64), N % 2.22 (2.32).

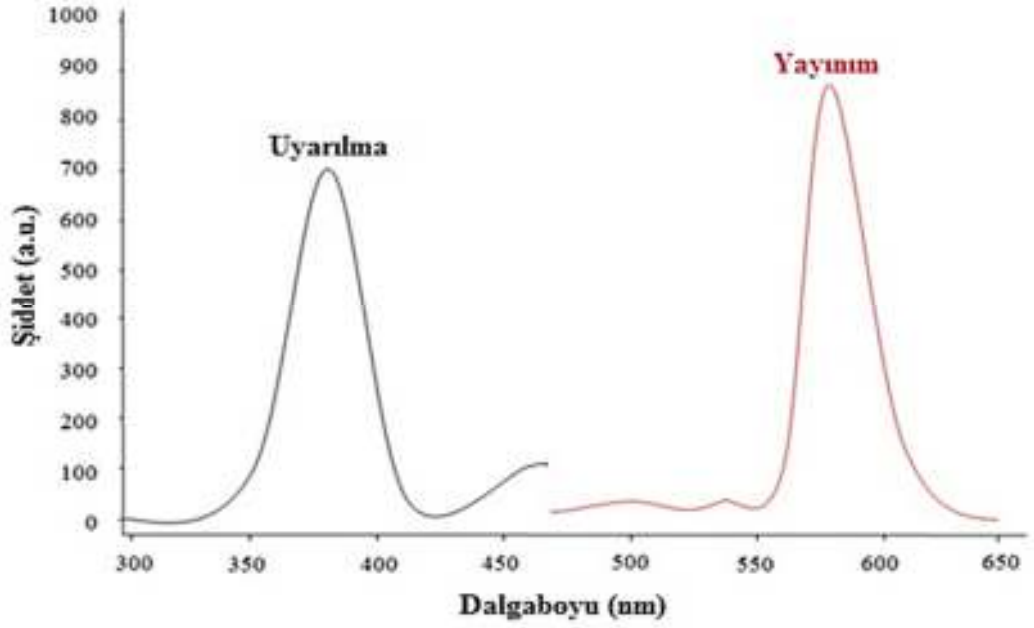
Fotolüminesans Ölçümü (Katı) (λ_{max} (nm)): Uyarılma: 375, Yayınım: 575



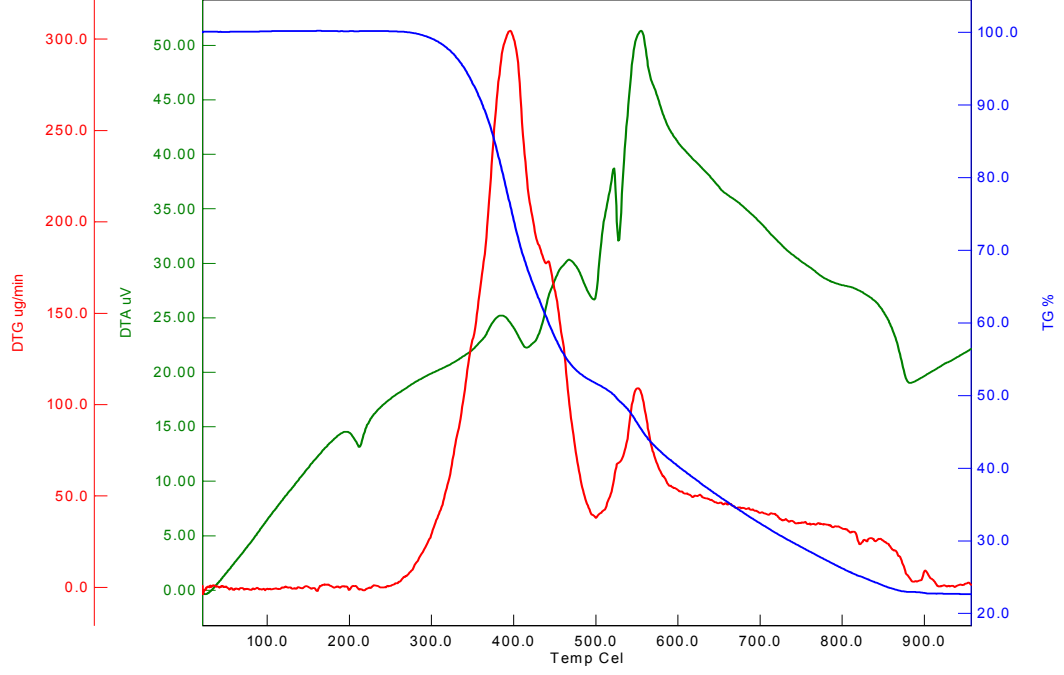
Şekil 4.67. [Eu(BMDBM)₃(Phen)] Kompleksinin FT-IR Spektrumu



Şekil 4.68. [Eu(BMDBM)₃(Phen)] Kompleksinin UV-Vis Spektrumu



Şekil 4.69. [Eu(BMDBM)₃(Phen)] Kompleksinin Çözücüsüz Ortamdaki Maksimum Uyarılma ve Yayınım Spektrumları



Şekil 4.70. [Eu(BMDBM)₃(Phen)] Kompleksinin TGA/DTA Eğrisi

4.1.13. [Tb(BMDBM)₃(Phen)] Kompleksinin Analiz Verileri

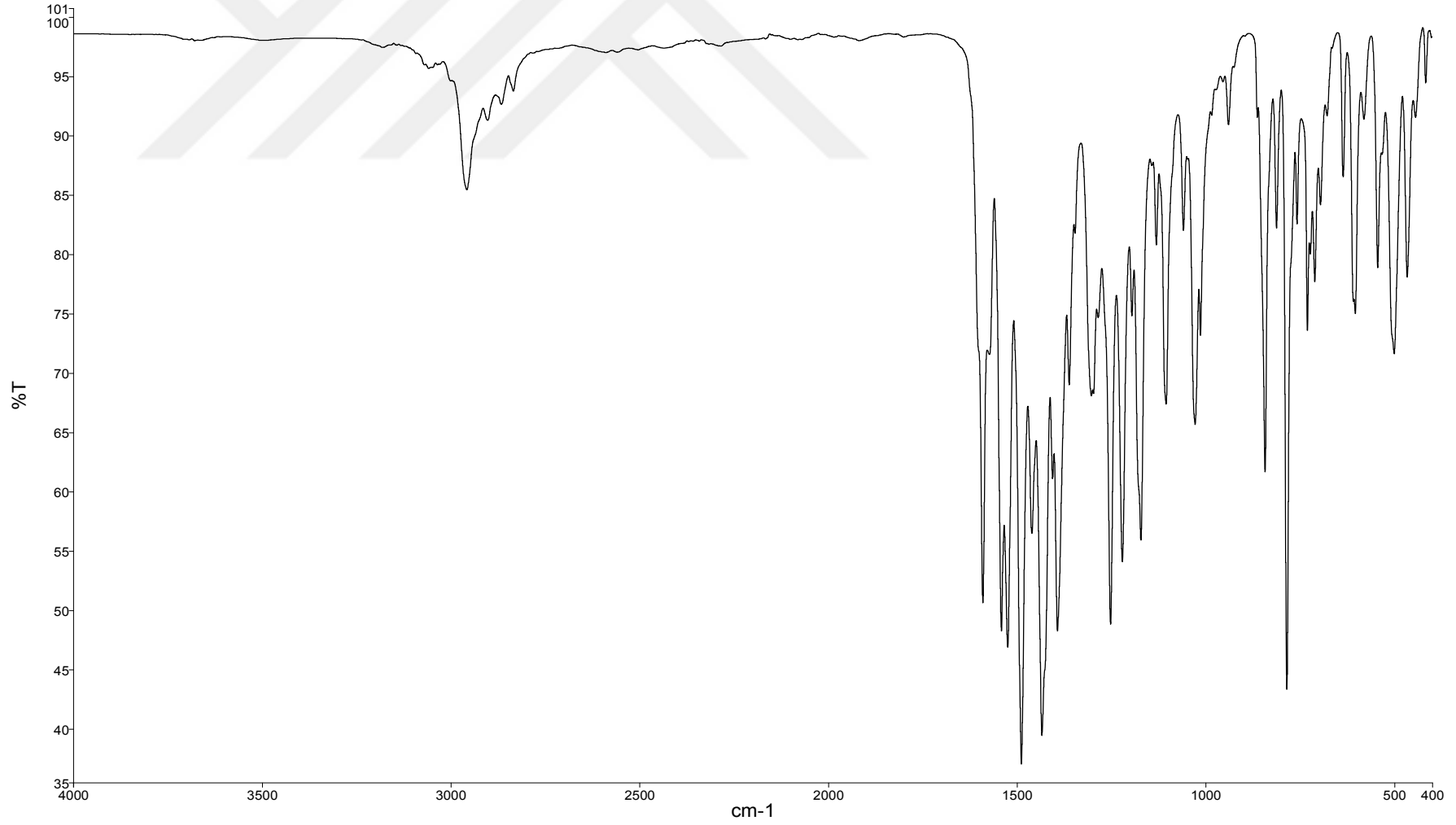
FT-IR $\nu(\text{cm}^{-1})$:

[Tb(BMDBM)₃(Phen)] Kompleksinin FT-IR spektrumunda 3043 cm^{-1} 'de aromatik halkaya ait (C-H), 2959 cm^{-1} 'de alifatik karbonlara ait (C-H), 2836 cm^{-1} 'de metoksi gruplarına ait (C-H), 1590 cm^{-1} 'de karbonil grubuna ait (C=O), 1541 cm^{-1} 'de fenantrolin halkasına ait (C=N), 1524 cm^{-1} 'de enolik karbona ait (C=C), 1252 cm^{-1} metoksi grubuna ait (C-O-C), 500 cm^{-1} (Tb-N) ve 465 cm^{-1} 'de (Tb-O) gerilme titreşim bantları görülmektedir.

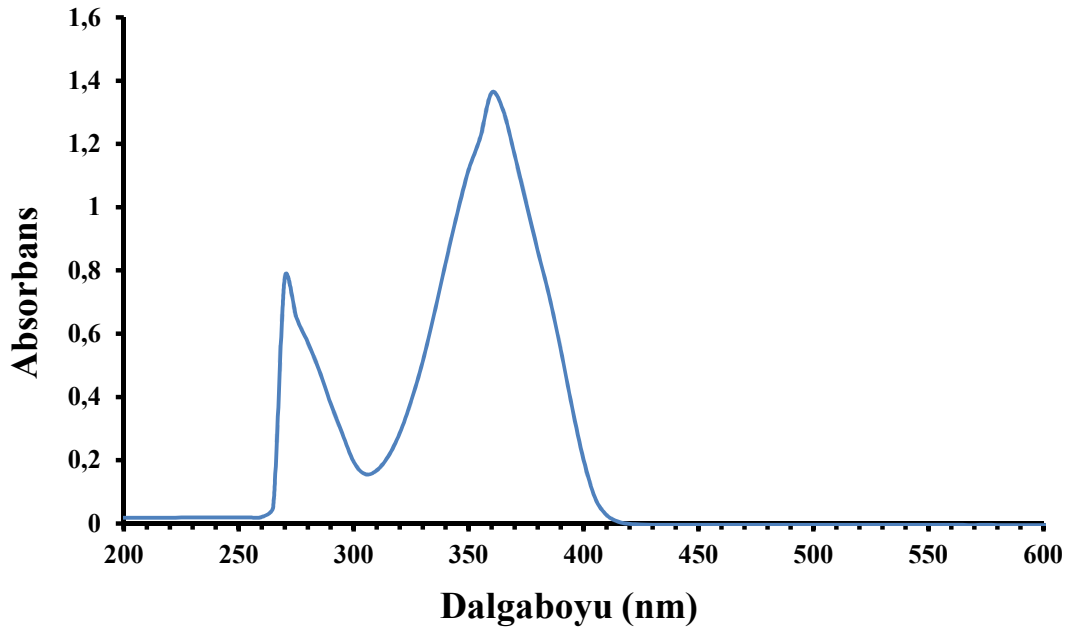
UV-Vis (λ_{max} nm, (Abs.)): 360 (1.362), 270 (0.776).

Elementel Analiz (C, H, N Hesaplanan (Bulunan)): C % 68.24 (67.50), H % 5.65 (5.65), N % 2.21 (2.30).

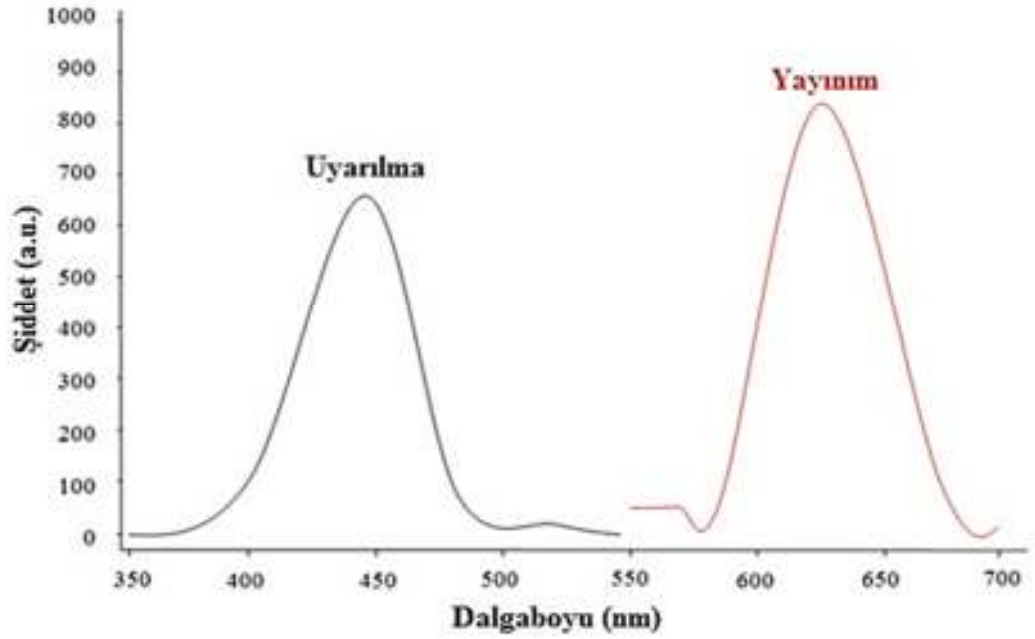
Fotolüminesans Ölçümü (Katı) (λ_{max} (nm)): Uyarılma: 445, Yayınım: 628



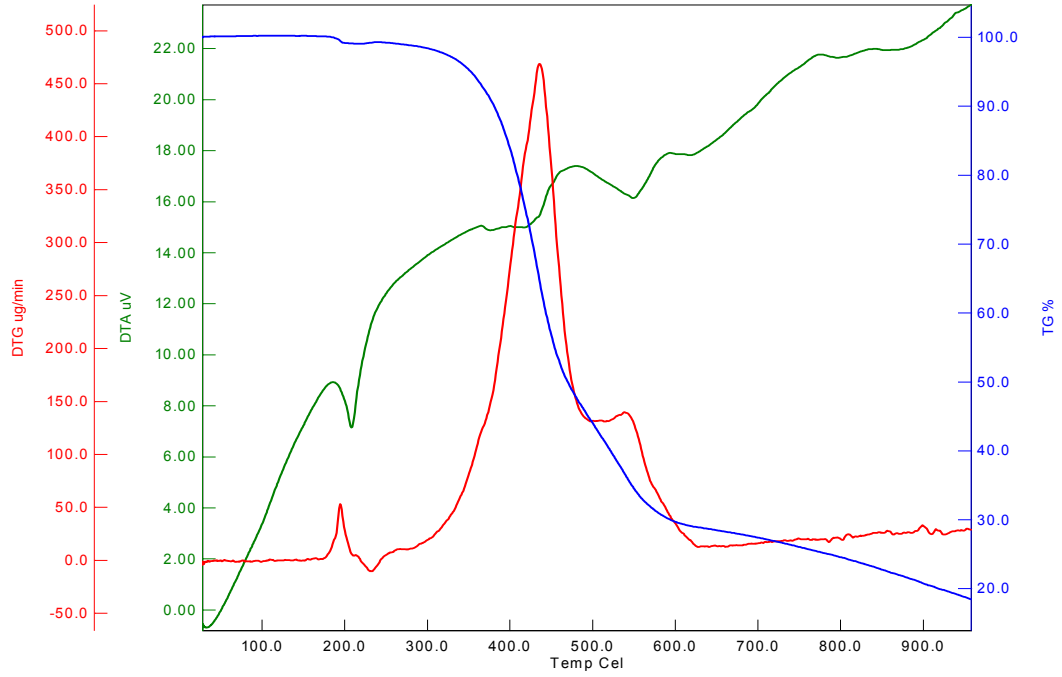
Şekil 4.71. [Tb(BMDBM)₃(Phen)] Kompleksinin FT-IR Spektrumu



Şekil 4.72. [Tb(BMDBM)₃(Phen)] Kompleksinin UV-Vis Spektrumu



Şekil 4.73. [Tb(BMDBM)₃(Phen)] Kompleksinin Çözücüsüz Ortamdaki Maksimum Uyarılma ve Yayınım Spektrumları



Şekil 4.74. [Tb(BMDBM)₃(Phen)] Kompleksinin TGA/DTA Eğrisi

4.1.14. [Eu(PMDBM)₃(Phen)]·3H₂O Kompleksinin Analiz Verileri

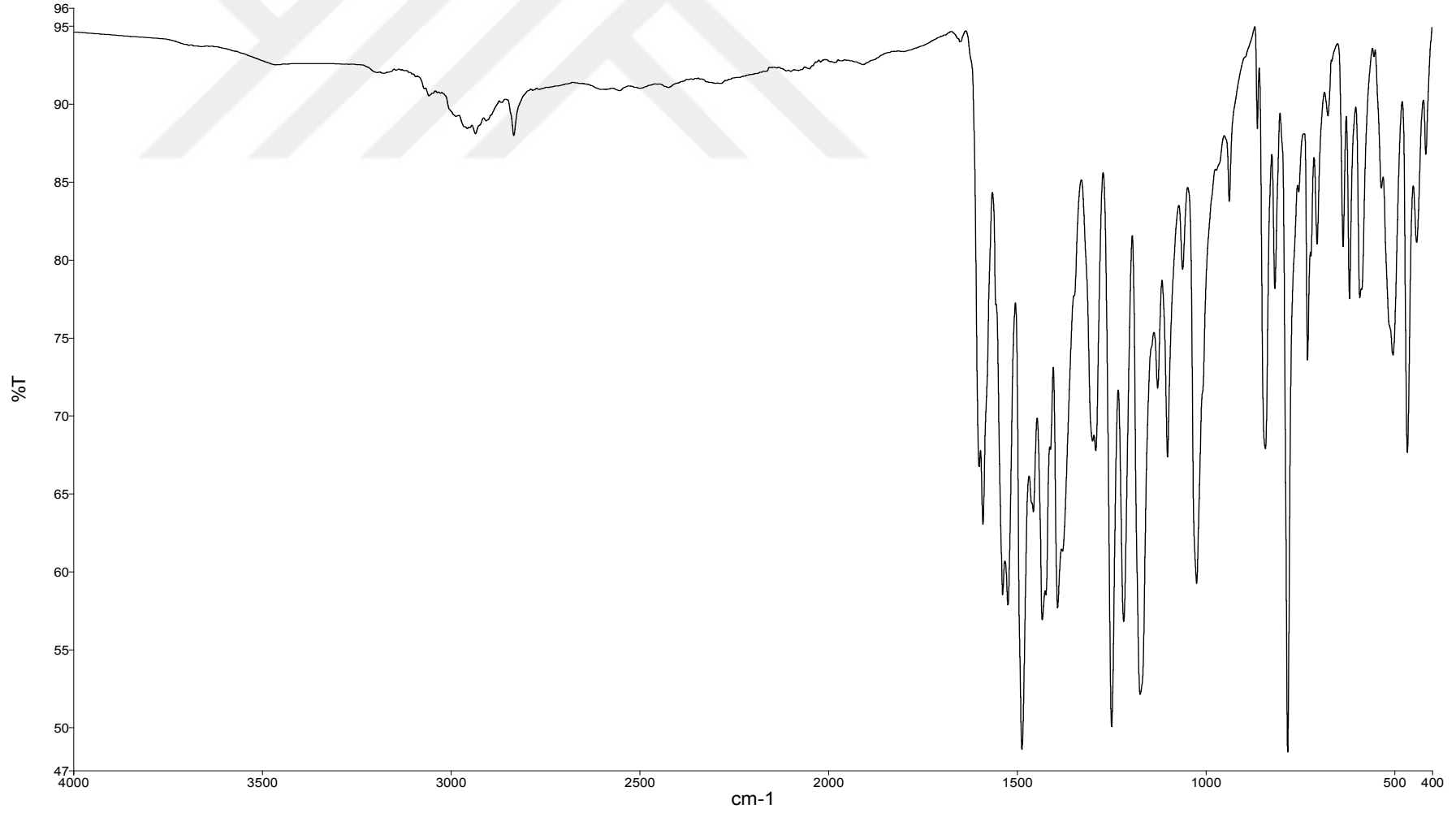
FT-IR $\nu(\text{cm}^{-1})$:

[Eu(PMDBM)₃(Phen)]·3H₂O Kompleksinin FT-IR spektrumunda 3045 cm^{-1} 'de aromatik halkaya ait (C-H), 2936 cm^{-1} 'de alfa karbonuna ait (C-H), 2834 cm^{-1} 'de metoksi gruplarına ait (C-H), 1590 cm^{-1} 'de karbonil grubuna ait (C=O), 1538 cm^{-1} 'de fenantrolin halkasına ait (C=N), 1524 cm^{-1} 'de enolik karbona ait (C=C), 1249 cm^{-1} metoksi grubuna ait (C-O-C), 503 cm^{-1} (Eu-N) ve 465 cm^{-1} 'de (Eu-O) gerilme titreşim bantları görülmektedir.

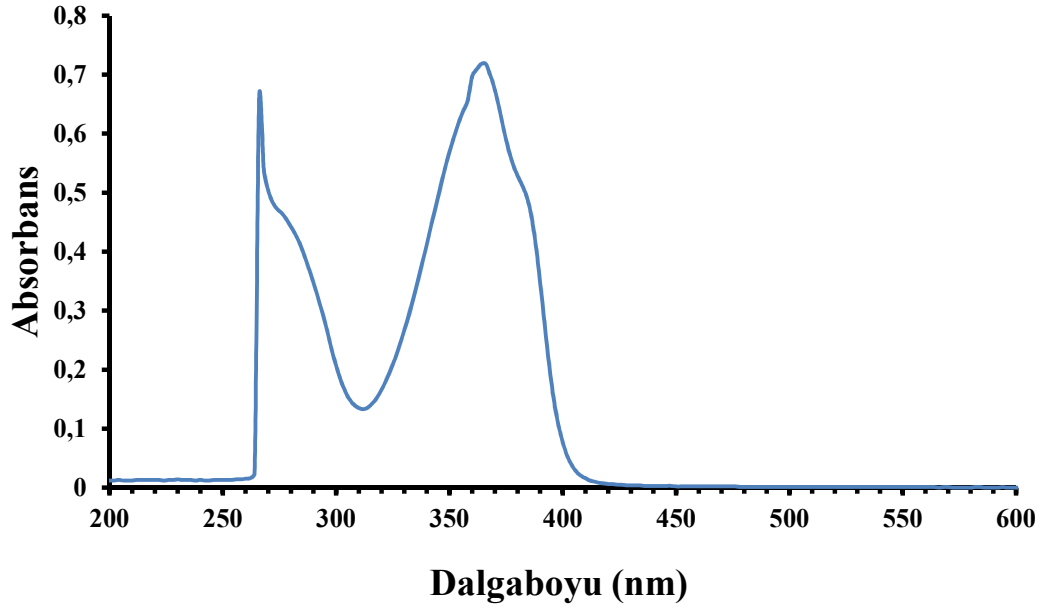
UV-Vis (λ_{max} nm, (Abs.)): 366 (0.718), 266 (0.659).

Elementel Analiz (C, H, N Hesaplanan (Bulunan)): C % 61.21 (61.37), H % 4.81 (4.45), N % 2.27 (2.28).

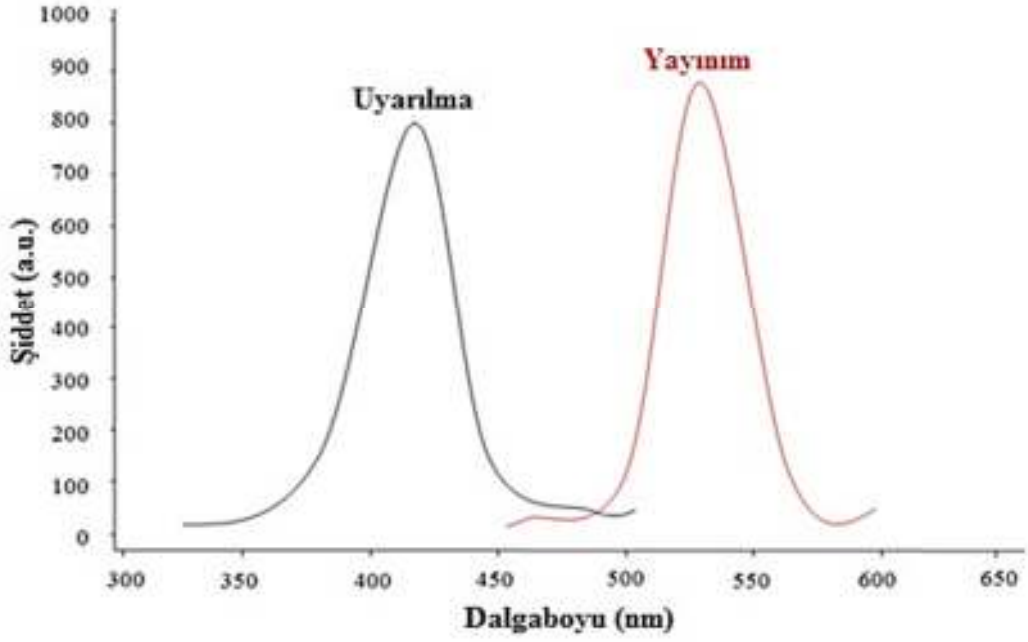
Fotolüminesans Ölçümü (Katı) (λ_{max} (nm)): Uyarılma: 419, Yayınım: 530



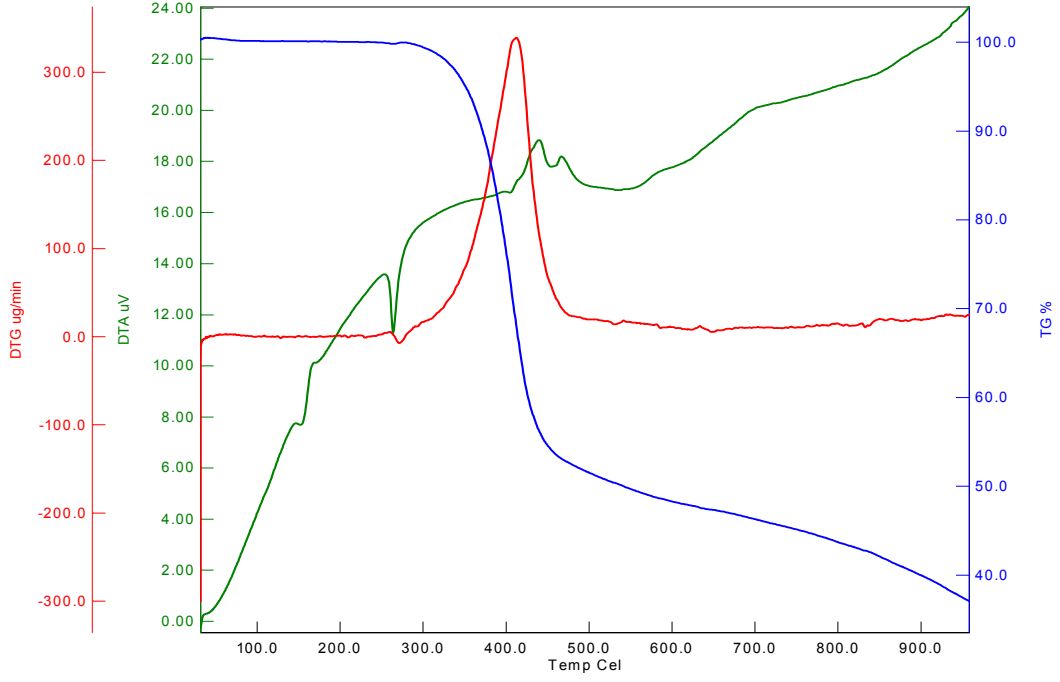
Şekil 4.75. [Eu(PMDBM)₃(Phen)]·3H₂O Kompleksinin FT-IR Spektrumu



Şekil 4.76. [Eu(PMDBM)₃(Phen)]·3H₂O Kompleksinin UV-Vis Spektrumu



Şekil 4.77. [Eu(PMDBM)₃(Phen)]·3H₂O Kompleksinin Çözücüsüz Ortamdaki Maksimum Uyarılma ve Yayınım Spektrumları



Şekil 4.78. [Eu(PMDBM)₃(Phen)]·3H₂O Kompleksinin TGA/DTA Eğrisi

4.1.15. [Tb(PMDBM)₃(Phen)]·3H₂O Kompleksinin Analiz Verileri

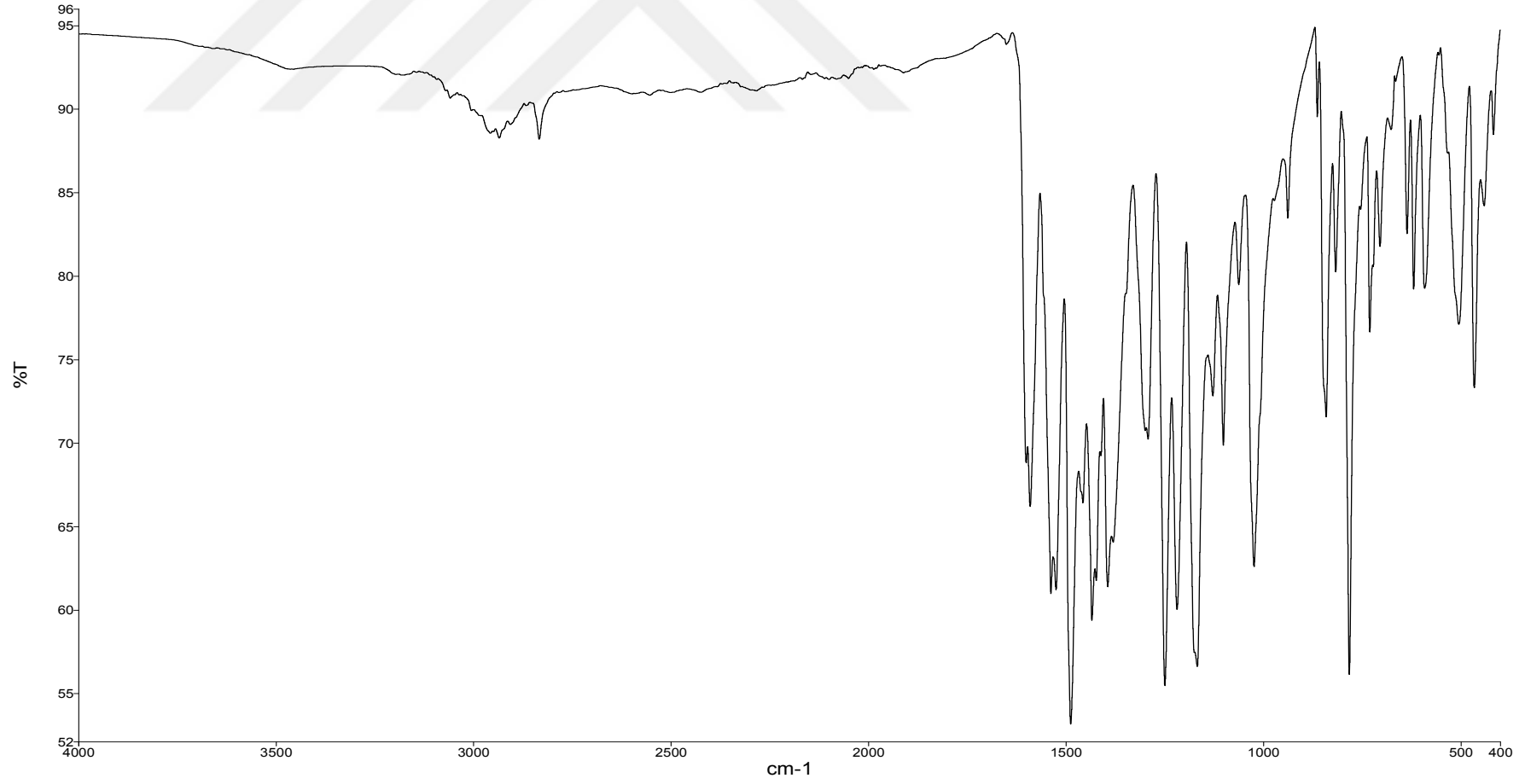
FT-IR $\nu(\text{cm}^{-1})$:

[Tb(PMDBM)₃(Phen)]·3H₂O Kompleksinin FT-IR spektrumunda 3048 cm^{-1} 'de aromatik halkaya ait (C-H), 2935 cm^{-1} 'de alfa karbonuna ait (C-H), 2834 cm^{-1} 'de metoksi gruplarına ait (C-H), 1590 cm^{-1} 'de karbonil grubuna ait (C=O), 1538 cm^{-1} 'de fenantrolin halkasına ait (C=N), 1525 cm^{-1} 'de enolik karbona ait (C=C), 1249 cm^{-1} metoksi grubuna ait (C-O-C), 504 cm^{-1} (Tb-N) ve 465 cm^{-1} 'de (Tb-O) gerilme titreşim bantları görülmektedir.

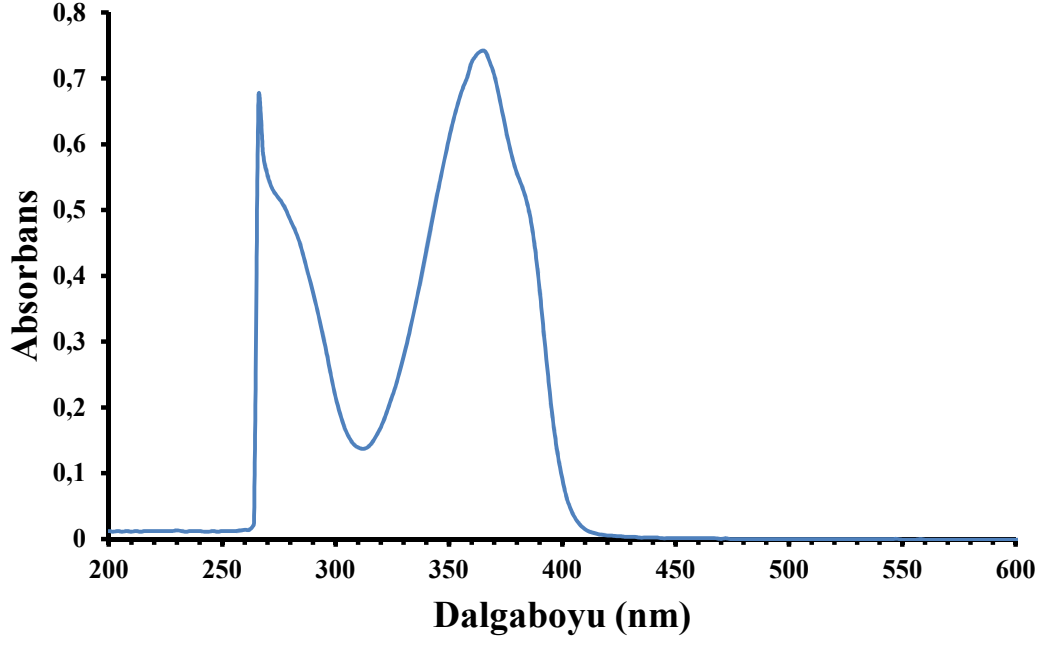
UV-Vis (λ_{max} nm, (Abs.)): 366 (0.741), 266 (0.669).

Elementel Analiz (C, H, N Hesaplanan (Bulunan)): C % 60.87 (60.85), H % 4.78 (4.40), N % 2.25 (2.23).

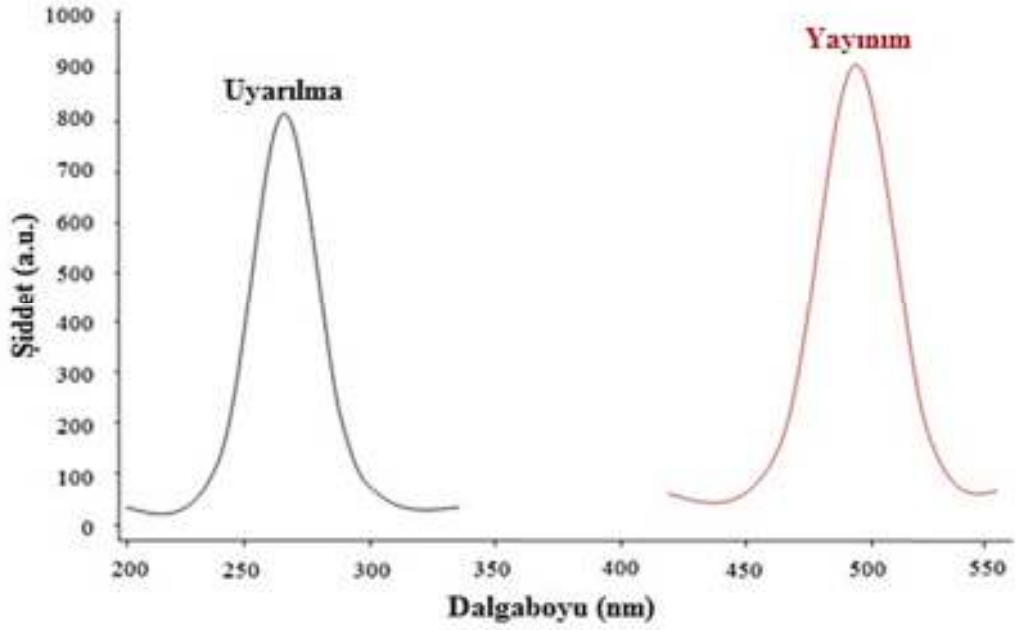
Fotolüminesans Ölçümü (Katı) (λ_{max} (nm)): Uyarılma: 260, Yayınım: 495



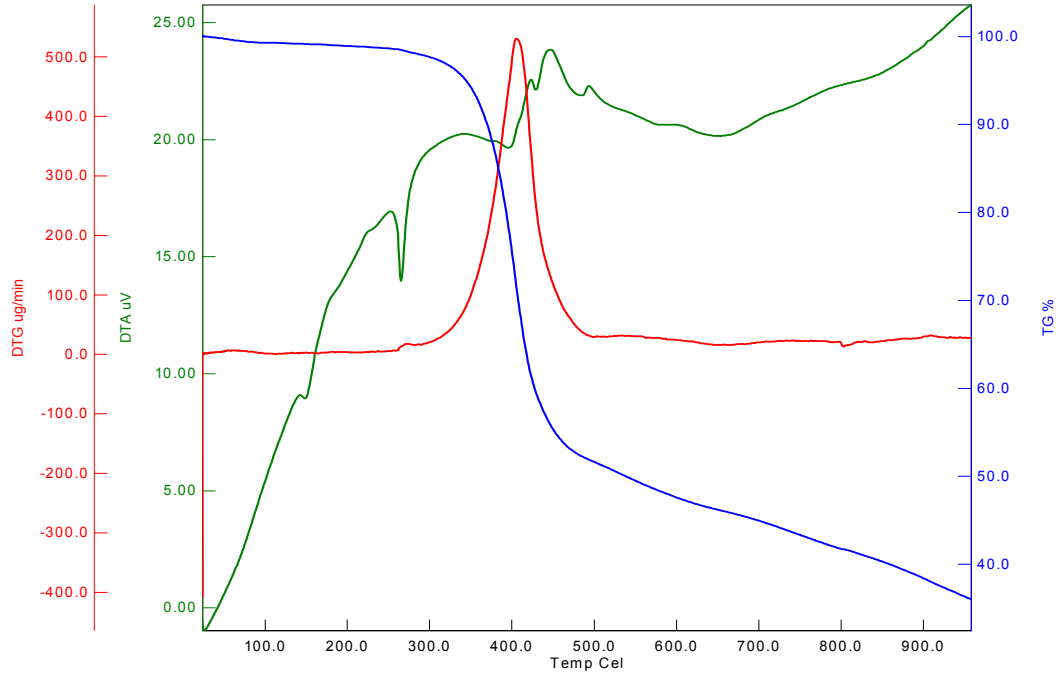
Şekil 4.79. [Tb(PMDBM)₃(Phen)]·3H₂O Kompleksinin FT-IR Spektrumu



Şekil 4.80. [Tb(PMDBM)₃(Phen)]·3H₂O Kompleksinin UV-Vis Spektrumu



Şekil 4.81. [Tb(PMDBM)₃(Phen)]·3H₂O Kompleksinin Çözücüsüz Ortamdaki Maksimum Uyarılma ve Yayınım Spektrumları



Şekil 4.82. [Tb(PMDBM)₃(Phen)]·3H₂O Kompleksinin TGA/DTA Eğrisi

4.1.16. [Eu(PKDBM)₃(Phen)] Kompleksinin Analiz Verileri

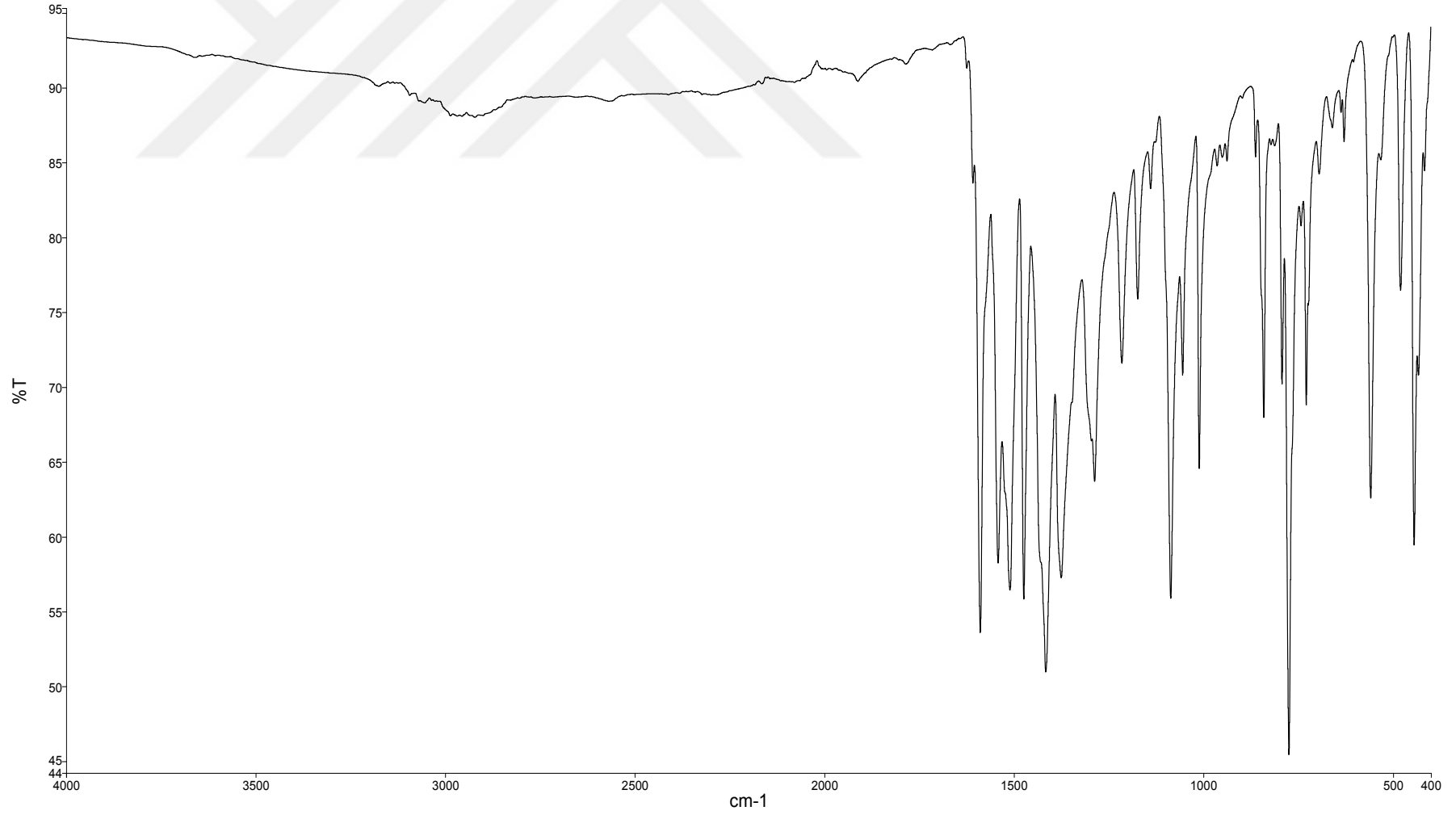
FT-IR $\nu(\text{cm}^{-1})$:

[Eu(PKDBM)₃(Phen)] Kompleksinin FT-IR spektrumunda 3068 cm^{-1} 'de aromatik halkaya ait (C-H), 2923 cm^{-1} 'de alfa karbonuna ait (C-H), 1589 cm^{-1} 'de karbonil grubuna ait (C=O), 1542 cm^{-1} 'de fenantrolin halkasına ait (C=N), 1510 cm^{-1} 'de enolik karbona ait (C=C), 479 cm^{-1} (Eu-N) ve 443 cm^{-1} 'de (Eu-O) gerilme titreşim bantları görülmektedir.

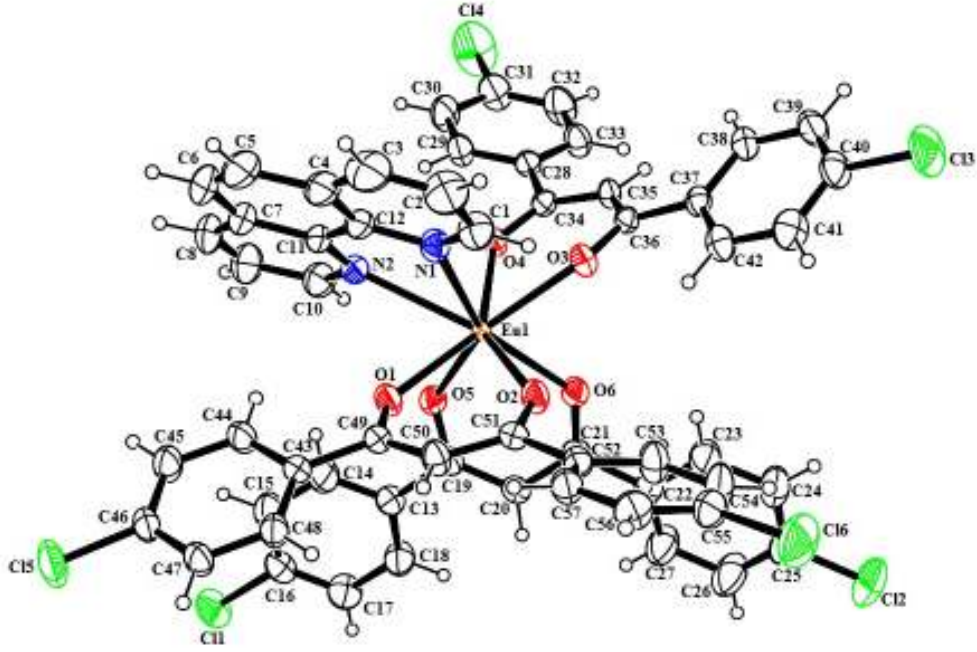
UV-Vis (λ_{max} nm, (Abs.)): 360 (0.57), 266 (0.74).

Elementel Analiz (C, H, N Hesaplanan (Bulunan)): C % 56.65 (55.5), H % 2.92 (2.85), N % 2.32 (2.36).

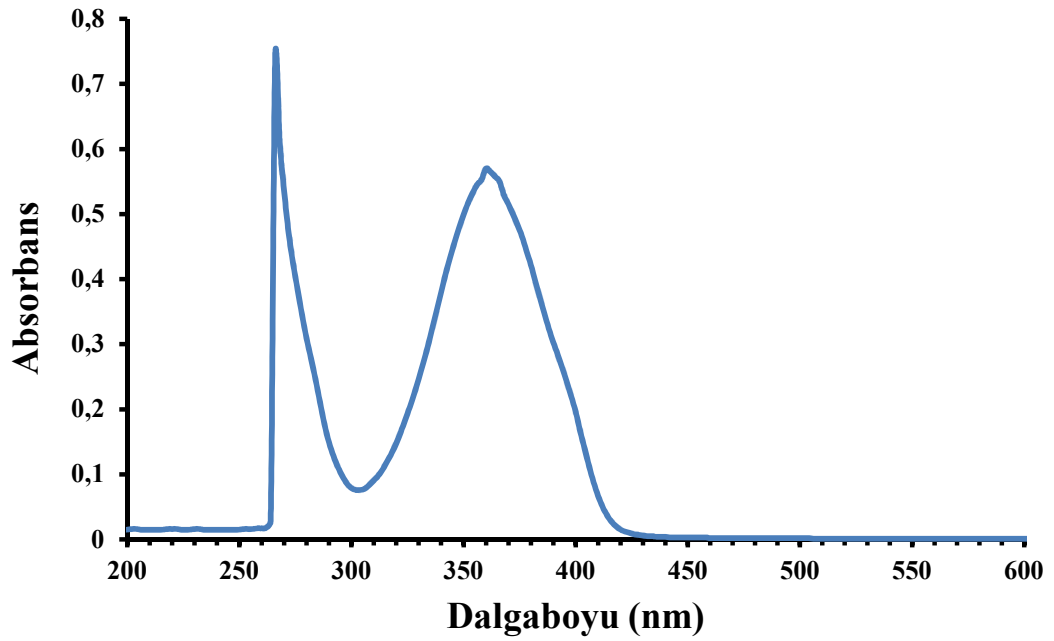
Fotoluminesans Ölçümü (Katı) (λ_{max} (nm)): Uyarılma: 415, Yayınım: 540



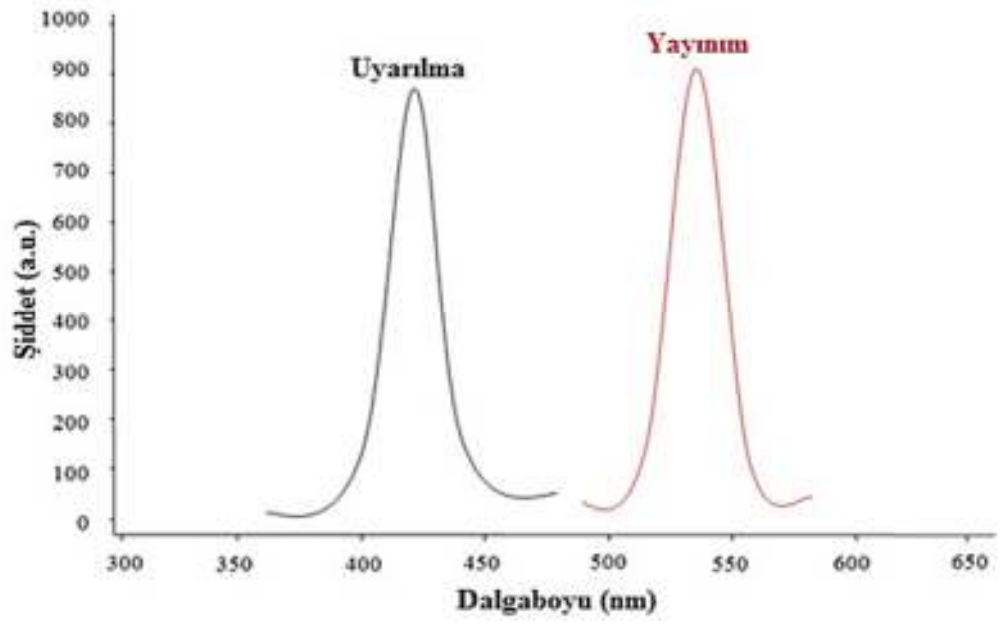
Şekil 4.83. [Eu(PKDBM)₃(Phen)] Kompleksinin FT-IR Spektrumu



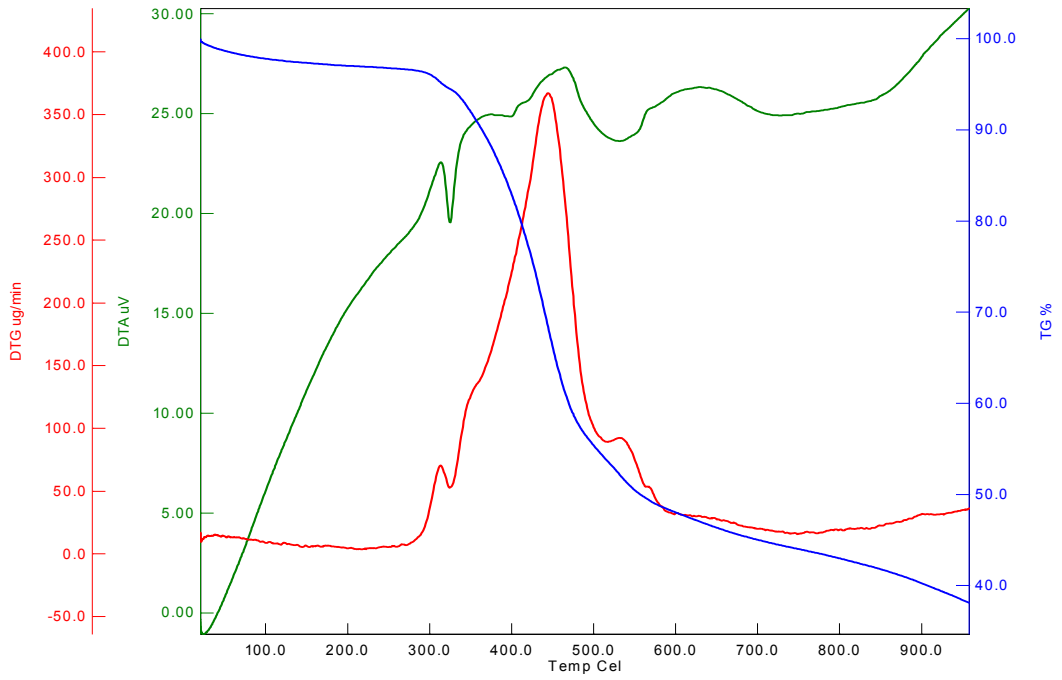
Şekil 4.84. [Eu(PKDBM)₃(Phen)] Kompleksinin X-Ray Diyagramı



Şekil 4.85. [Eu(PKDBM)₃(Phen)] Kompleksinin UV-Vis Spektrumu



Şekil 4.86. [Eu(PKDBM)₃(Phen)] Kompleksinin Çözücüsüz Ortamdaki Maksimum Uyarılma ve Yayınım Spektrumları



Şekil 4.87. [Eu(PKDBM)₃(Phen)] Kompleksinin TGA/DTA Eğrisi

4.1.17. [Tb(PKDBM)₃(Phen)] Kompleksinin Analiz Verileri

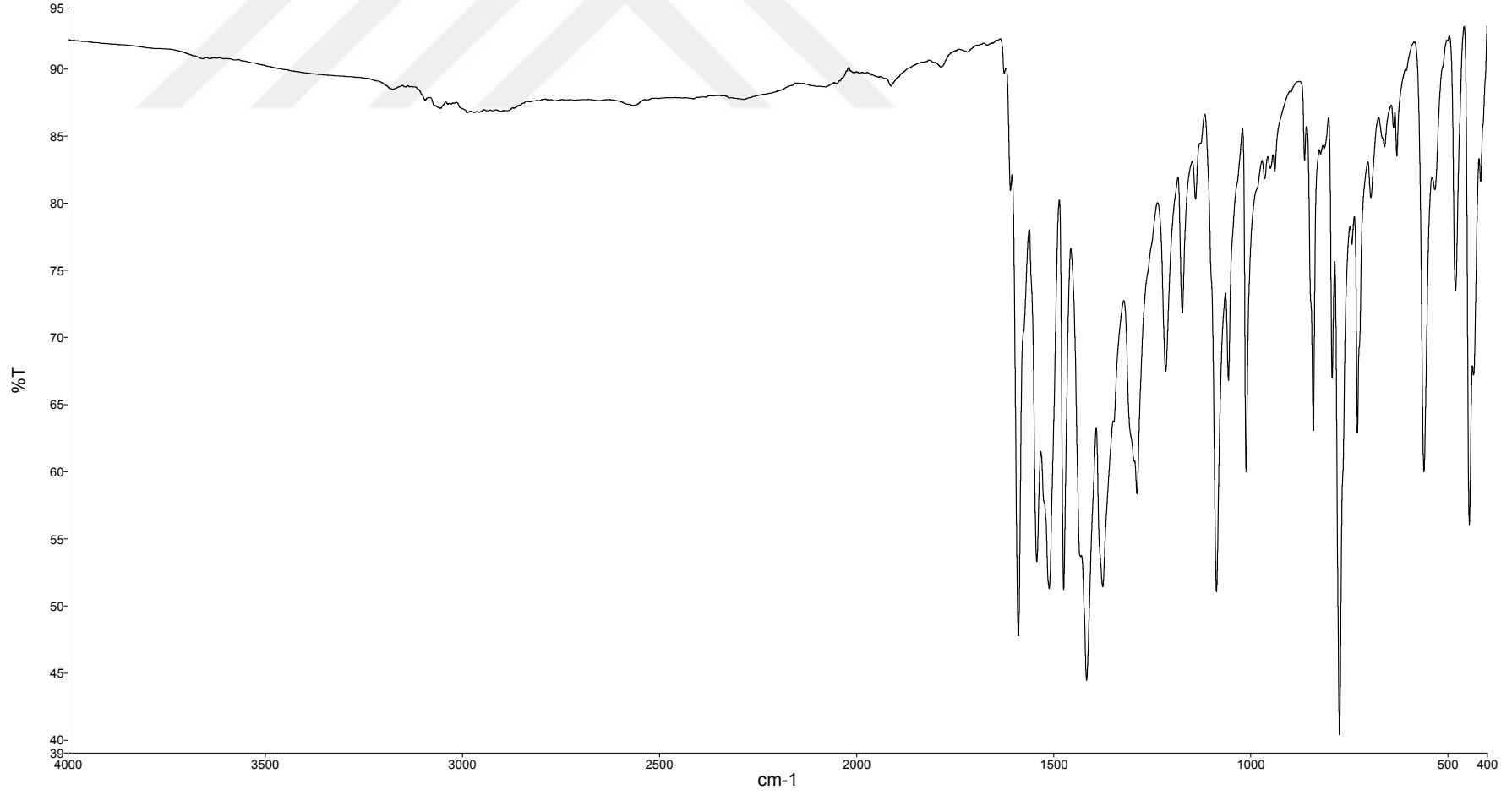
FT-IR $\nu(\text{cm}^{-1})$:

[Tb(PKDBM)₃(Phen)] Kompleksinin FT-IR spektrumunda 3058 cm^{-1} 'de aromatik halkaya ait (C-H), 2988 cm^{-1} 'de alfa karbonuna ait (C-H), 1589 cm^{-1} 'de karbonil grubuna ait (C=O), 1542 cm^{-1} 'de fenantrolin halkasına ait (C=N), 1511 cm^{-1} 'de enolik karbona ait (C=C), 479 cm^{-1} (Tb-N) ve 444 cm^{-1} 'de (Tb-O) gerilme titreşim bantları görülmektedir.

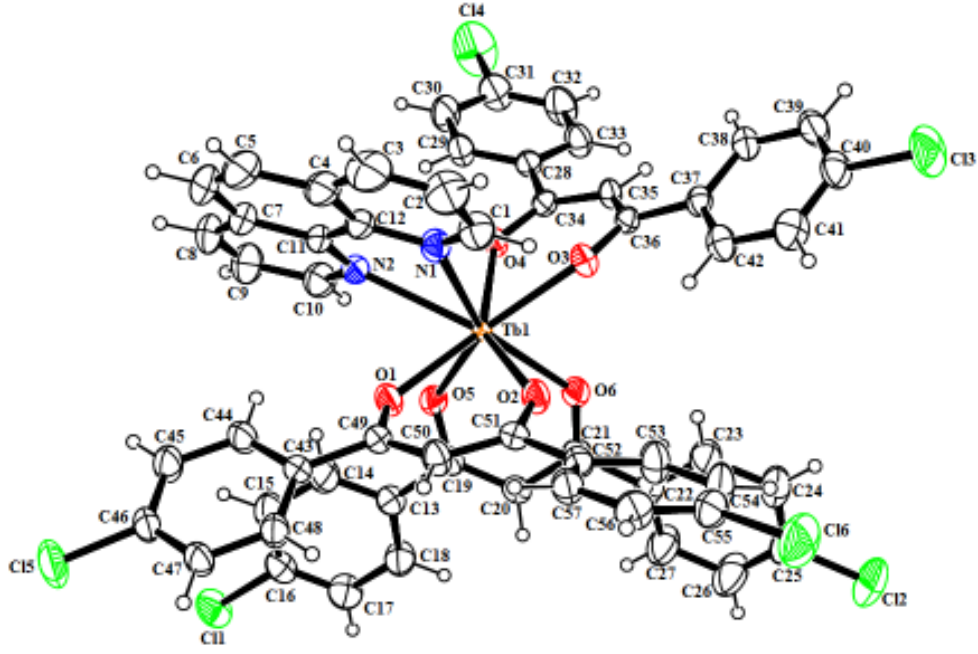
UV-Vis (λ_{max} nm, (Abs.)): 360 (0.382), 266 (0.558).

Elementel Analiz (C, H, N Hesaplanan (Bulunan)): C % 56.32 (54.83), H % 2.90 (2.84), N % 2.30 (2.32).

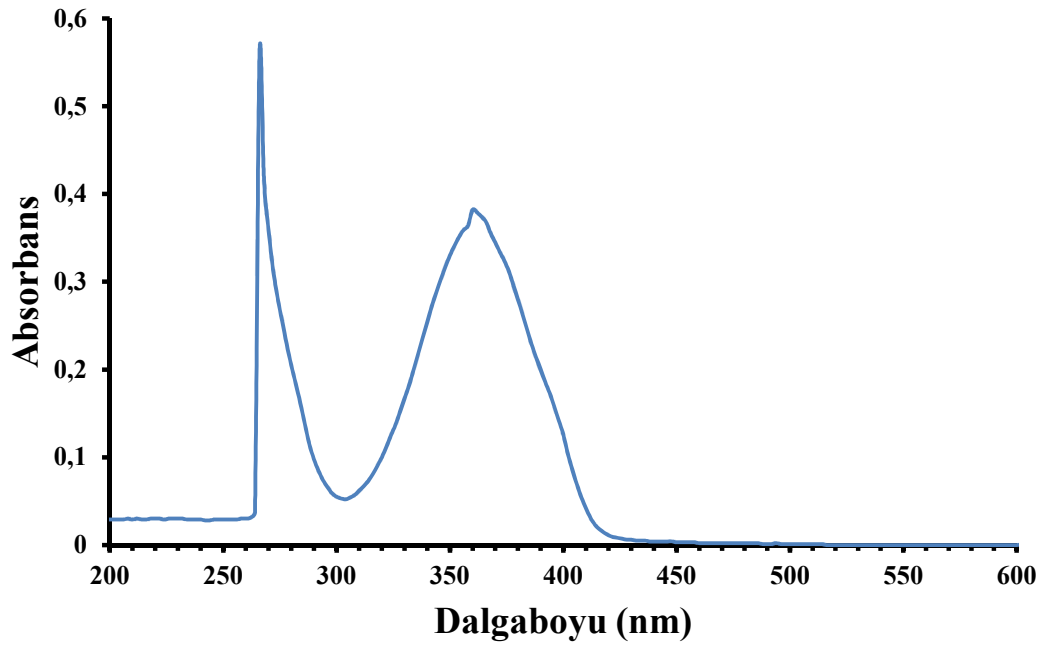
Fotoluminesans Ölçümü (Katı) (λ_{max} (nm)): Uyarılma: 396, Yayınım: 520



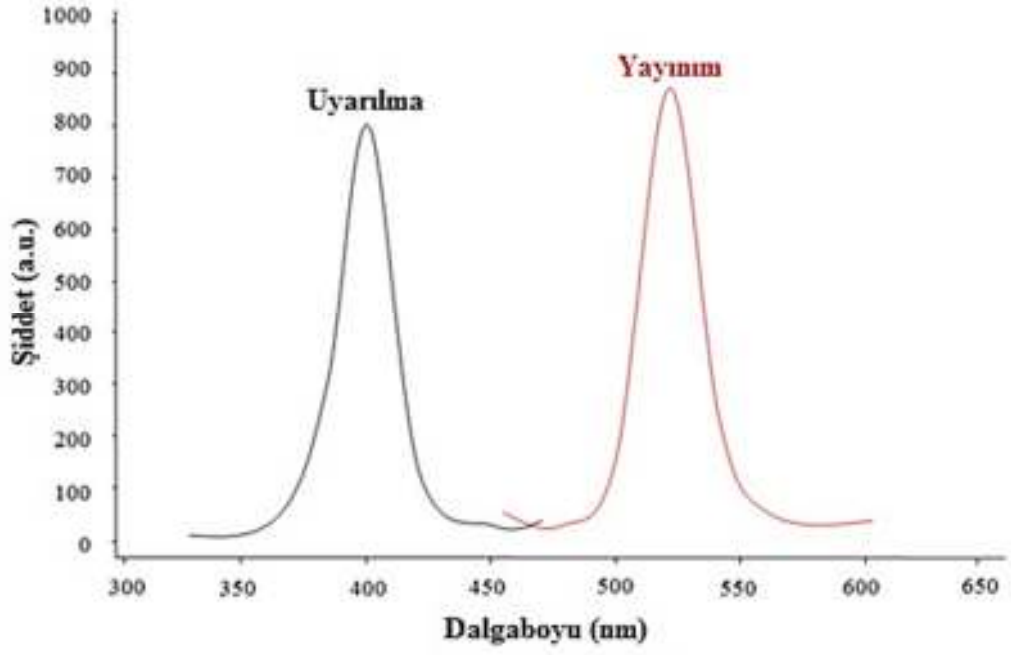
Şekil 4.88. [Tb(PKDBM)₃(Phen)] Kompleksinin FT-IR Spektrumu



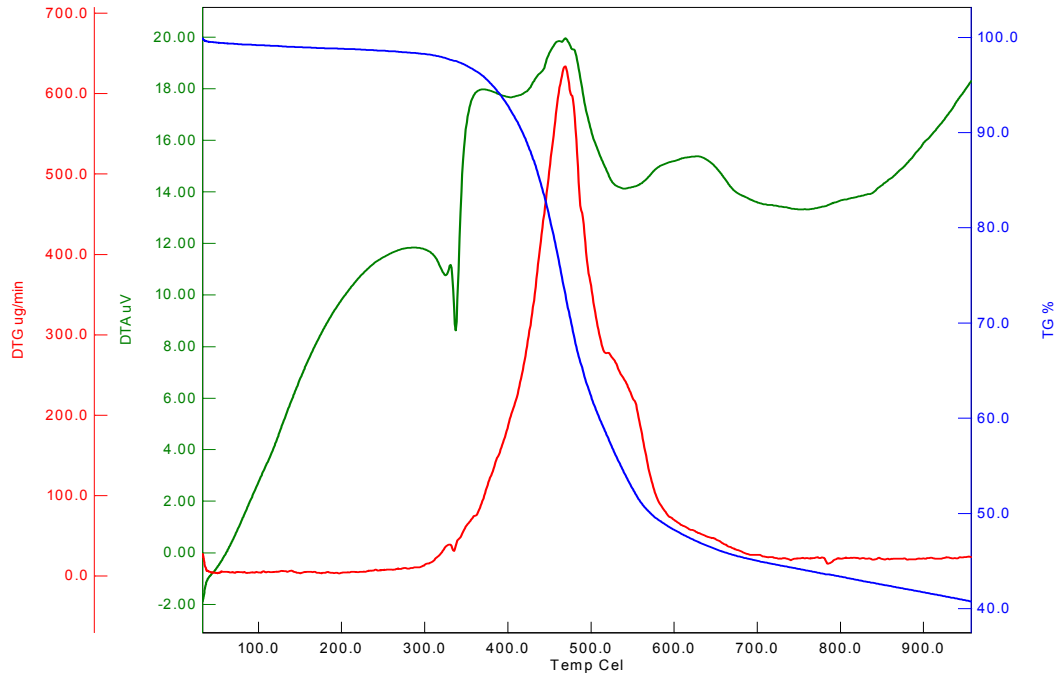
Şekil 4.89. [Tb(PKDBM)₃(Phen)] Kompleksinin X-Ray Diyagramı



Şekil 4.90. [Tb(PKDBM)₃(Phen)] Kompleksinin UV-Vis Spektrumu



Şekil 4.91. [Tb(PKDBM)₃(Phen)] Kompleksinin Çözücüsüz Ortamdaki Maksimum Uyarılma ve Yayınım Spektrumları



Şekil 4.92. [Tb(PKDBM)₃(Phen)] Kompleksinin TGA/DTA Eğrisi

4.1.18. [Eu(KHDBM)₃(Phen)]·2H₂O Kompleksinin Analiz Verileri

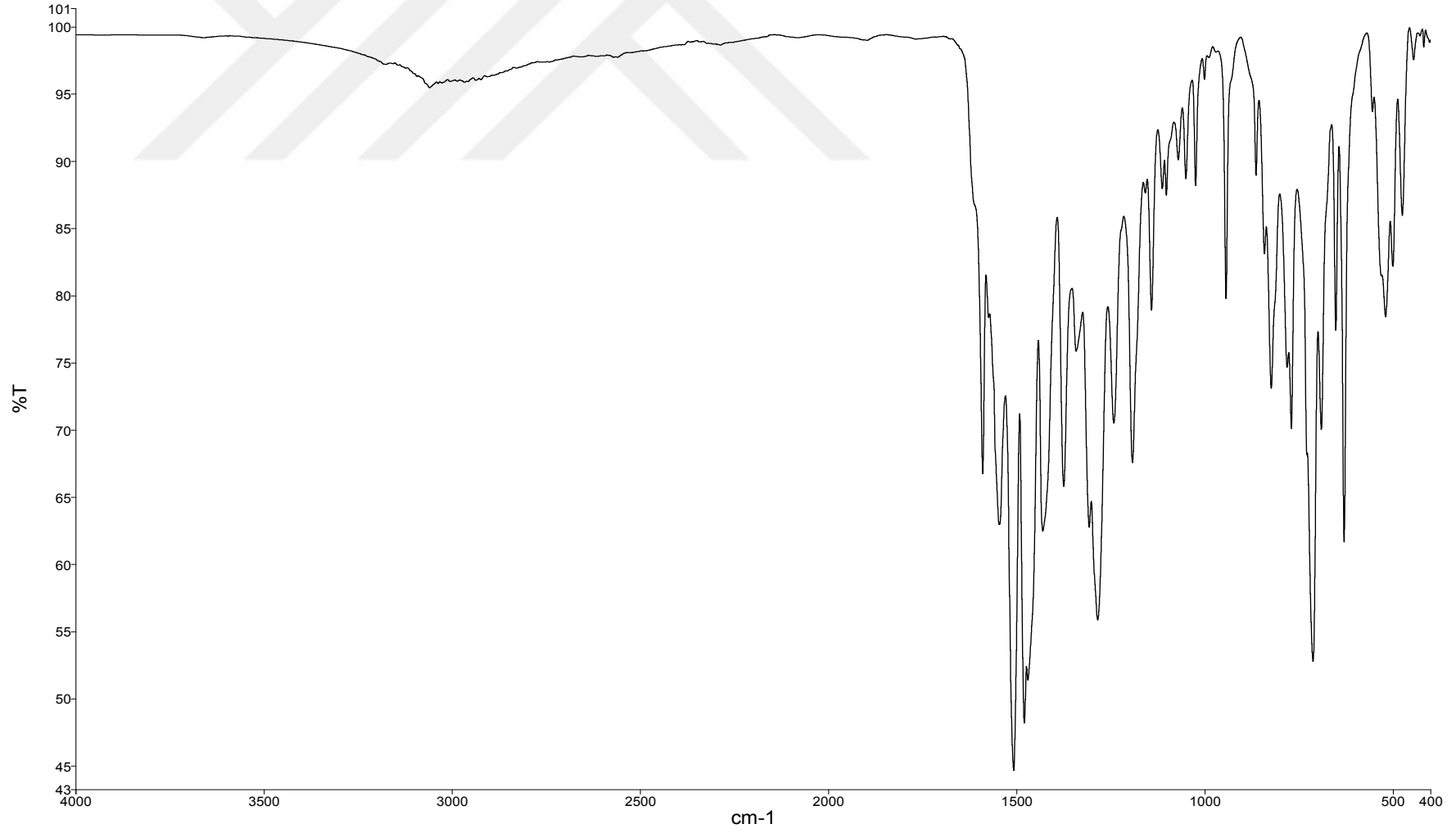
FT-IR $\nu(\text{cm}^{-1})$:

[Eu(KHDBM)₃(Phen)]·2H₂O Kompleksinin FT-IR spektrumunda 3060 cm^{-1} 'de aromatik halkaya ait (C-H), 2959 cm^{-1} 'de alfa karbonuna ait (C-H), 1590 cm^{-1} 'de karbonil grubuna ait (C=O), 1546 cm^{-1} 'de fenantrolin halkasına ait (C=N), 1507 cm^{-1} 'de enolik karbona ait (C=C), 518 cm^{-1} (Eu-N) ve 499 cm^{-1} 'de (Eu-O) gerilme titreşim bantları görülmektedir.

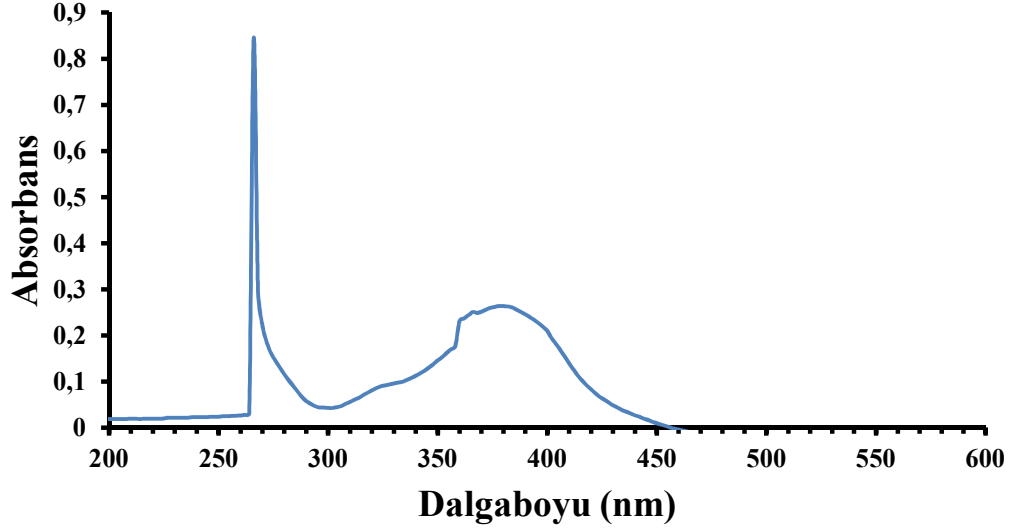
UV-Vis (λ_{max} nm, (Abs.)): 380 (0.264), 266 (0.843).

Elementel Analiz (C, H, N Hesaplanan (Bulunan)): C % 57.57 (57.66), H % 3.56 (3.12), N % 2.36 (2.32).

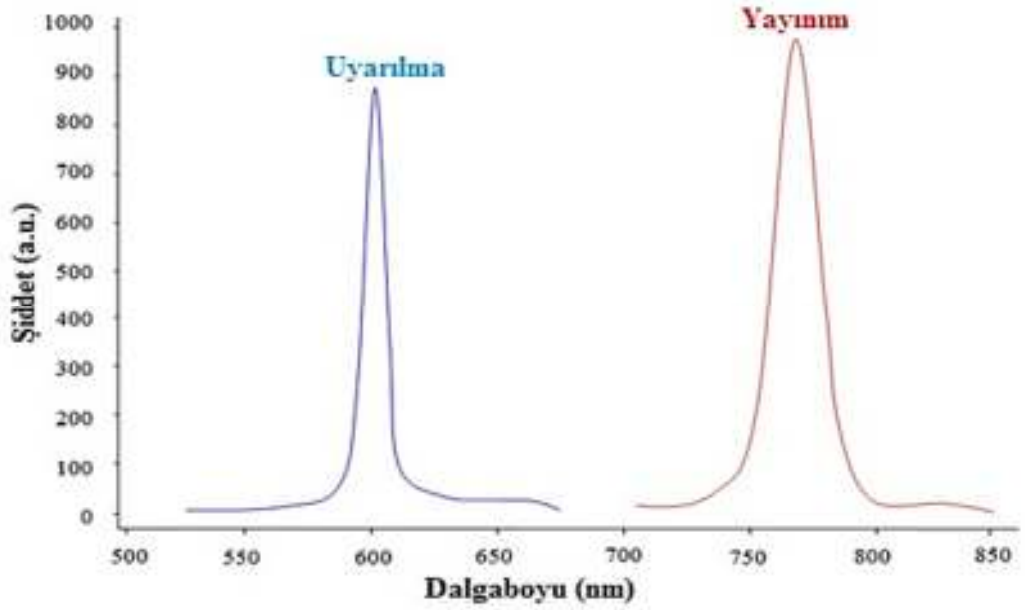
Fotoluminesans Ölçümü (Katı) (λ_{max} (nm)): Uyarılma: 600, Yayınım: 760



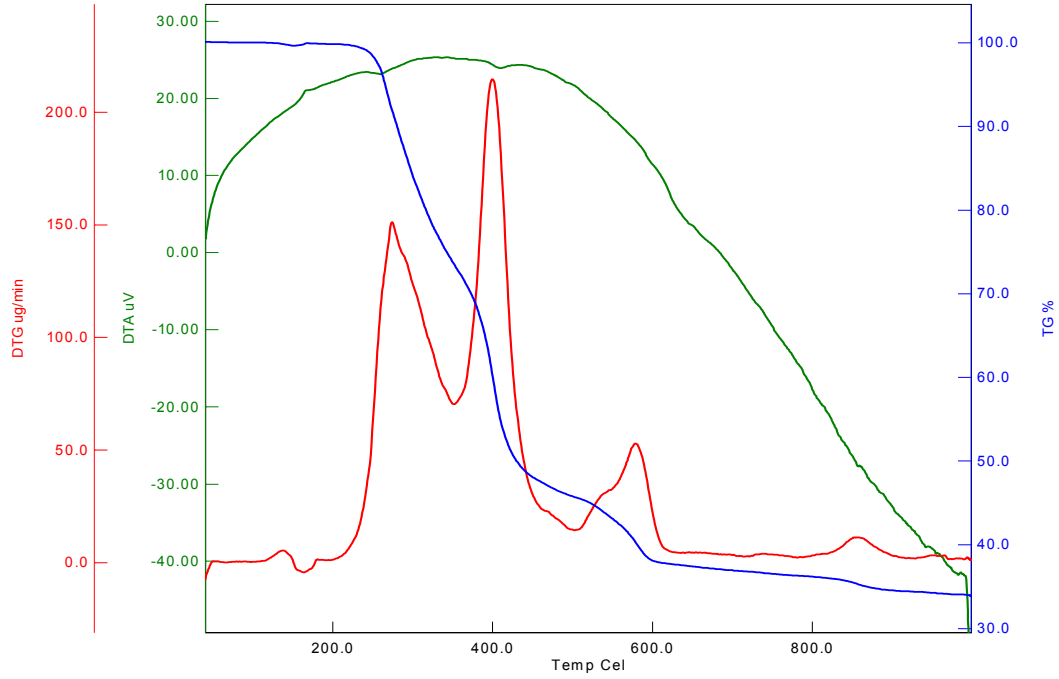
Şekil 4.93. [Eu(KHDBM)₃(Phen)]·2H₂O Kompleksinin FT-IR Spektrumu



Şekil 4.94. [Eu(KHDBM)₃(Phen)]·2H₂O Kompleksinin UV-Vis Spektrumu



Şekil 4.95. [Eu(KHDBM)₃(Phen)]·2H₂O Kompleksinin Çözücüsüz Ortamdaki Maksimum Uyarılma ve Yayınım Spektrumları



Şekil 4.96. [Eu(KHDBM)₃(Phen)]·2H₂O Kompleksinin TGA/DTA Eğrisi

4.1.19. [Tb(KHDBM)₃(Phen)]·3H₂O Kompleksinin Analiz Verileri

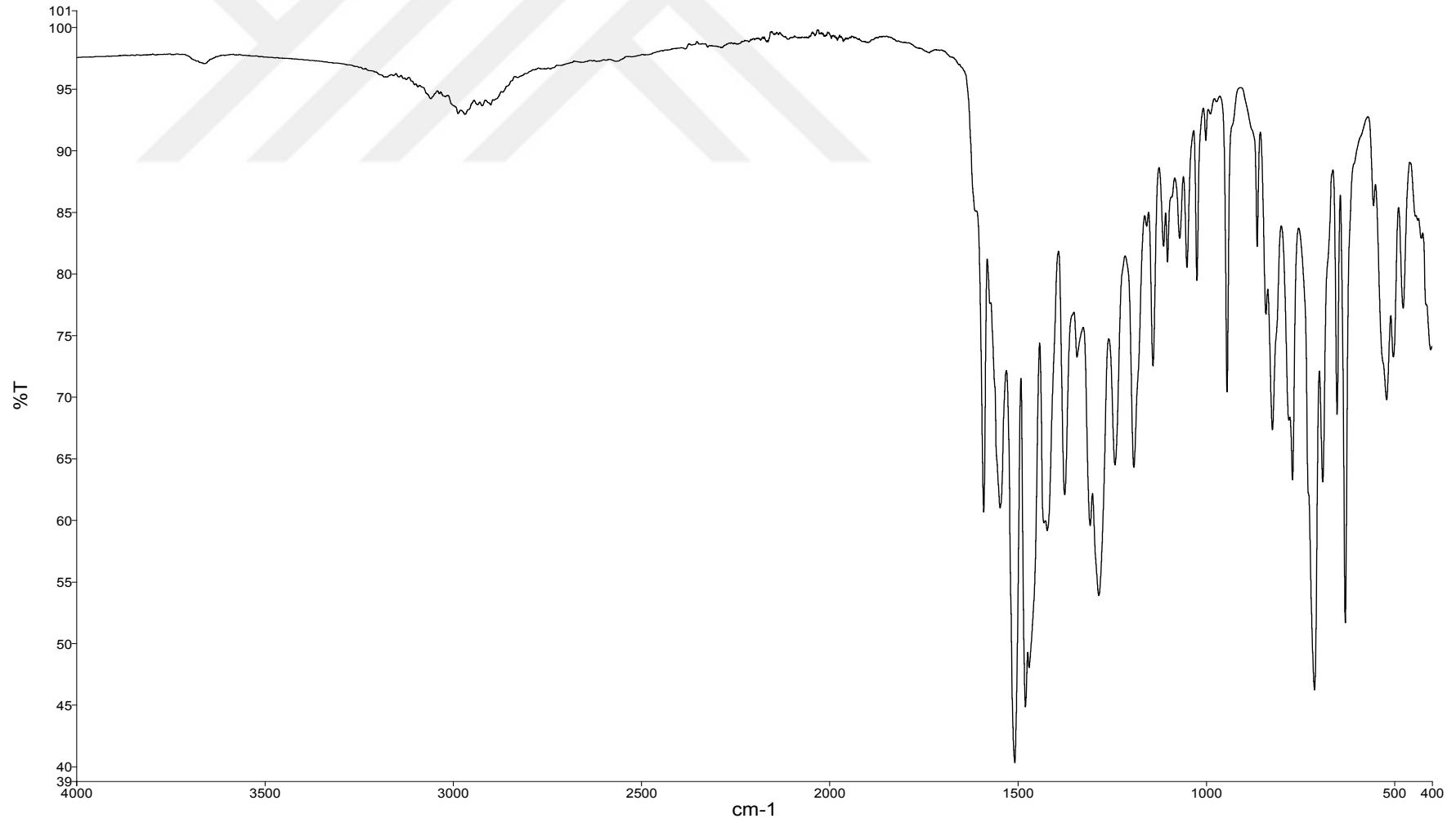
FT-IR $\nu(\text{cm}^{-1})$:

[Tb(KHDBM)₃(Phen)]·3H₂O Kompleksinin FT-IR spektrumunda 3061 cm^{-1} 'de aromatik halkaya ait (C-H), 2969 cm^{-1} 'de alfa karbonuna ait (C-H), 1590 cm^{-1} 'de karbonil grubuna ait (C=O), 1547 cm^{-1} 'de fenantrolin halkasına ait (C=N), 1508 cm^{-1} 'de enolik karbona ait (C=C), 520 cm^{-1} (Tb-N) ve 502 cm^{-1} 'de (Tb-O) gerilme titreşim bantları görülmektedir.

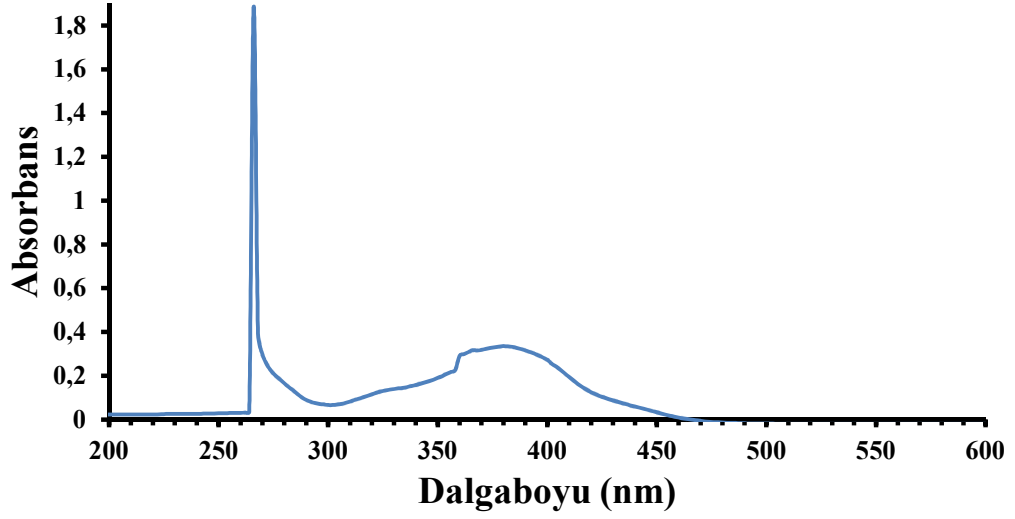
UV-Vis (λ_{max} nm, (Abs.)): 380 (0.335), 266 (1.885).

Elementel Analiz (C, H, N Hesaplanan (Bulunan)): C % 56.38 (56.68), H % 3.65 (3.06), N % 2.31 (2.28).

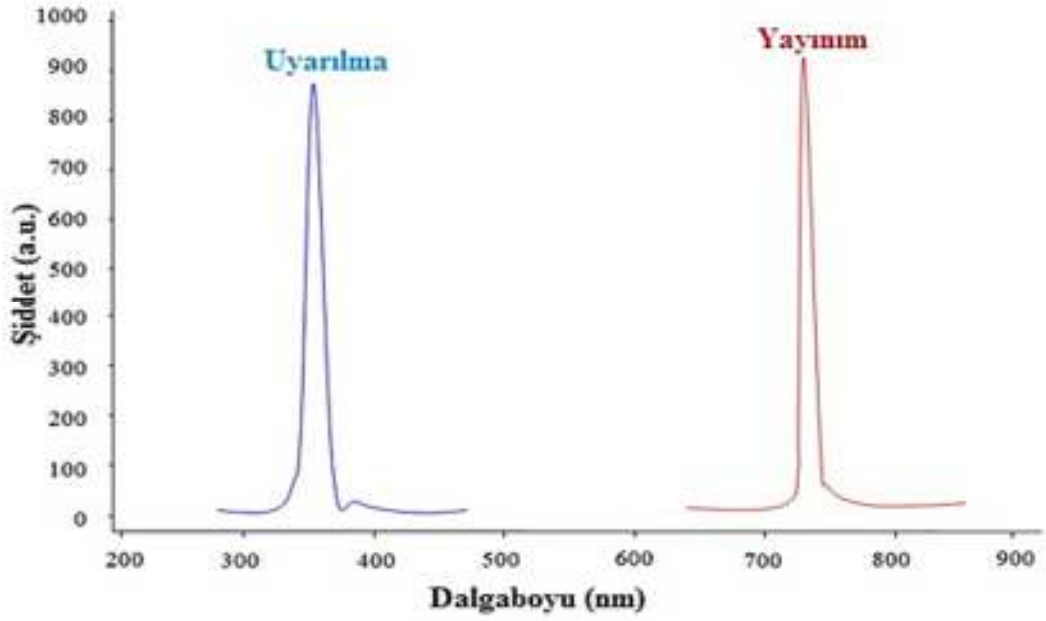
Fotoluminesans Ölçümü (Katı) (λ_{max} (nm)): Uyarılma: 350, Yayınım: 730



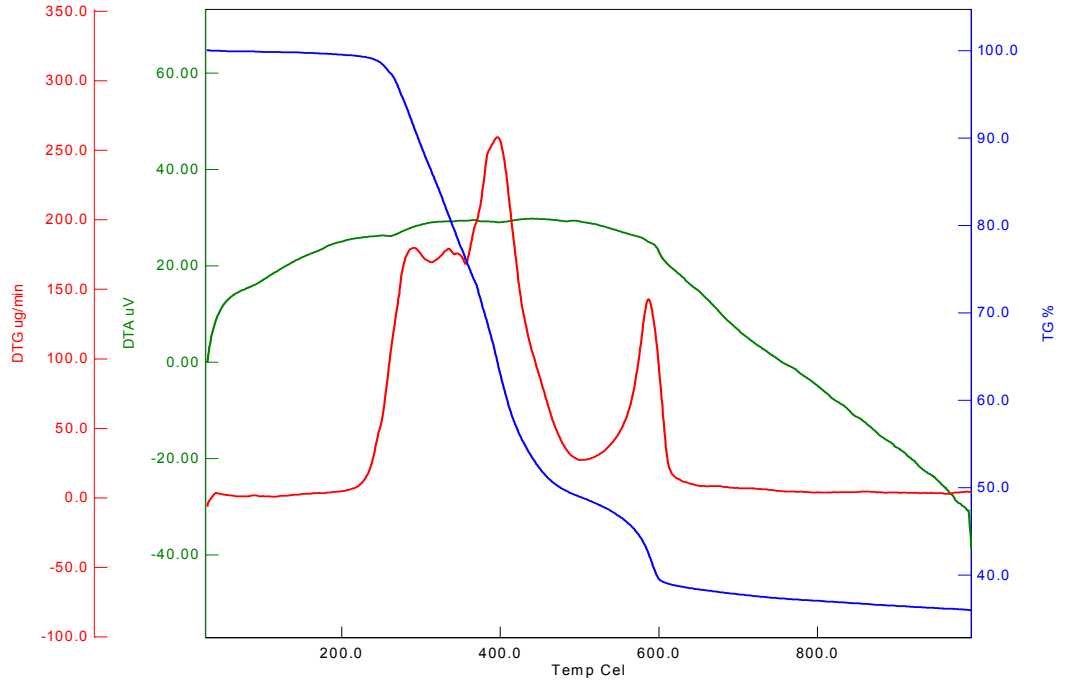
Şekil 4.97. [Tb(KHDBM)₃(Phen)]·3H₂O Kompleksinin FT-IR Spektrum



Şekil 4.98. [Tb(KHDBM)₃(Phen)]·3H₂O Kompleksinin UV-Vis Spektrumu



Şekil 4.99. [Tb(KHDBM)₃(Phen)]·3H₂O Kompleksinin Çözücüsüz Ortamdaki Maksimum Uyarılma ve Yayınım Spektrumları



Şekil 4.100. $[Tb(KHDBM)_3(Phen)] \cdot 3H_2O$ Kompleksinin TGA/DTA Eğrisi

BÖLÜM 5

TARTIŞMA SONUÇ

1-(4-metoksifenil)-3-(4-*t*-bütilfenil)-1,3-propandion (Avobenzen), 1,3-bis(4-metoksifenil)-1,3-propandion, 1,3-bis(4-klorofenil)-1,3-propandion, 1-(5-kloro-2-hidroksifenil)-3-fenil-1,3-propandion bileşikleri ile kondenzasyon tepkimelerinden yeni L₁H₂, L₂H₂ ve L₃H₂ Schiff bazı türevleri ve β-diketon ve 1,10-fenantrolin ile lantanit (Eu(III) ve Tb(III)) kompleksleri sentezlenerek karakterize edilmiştir. Schiff bazı ligandların geçiş metali olan Cu(II) tuzu ile binükleer yapıda, lantanit kompleksleri koordinasyon sayısı 6 ve 8 şeklinde kompleksler elde edilerek karakterize edilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin karakterizasyonu için FT-IR, ¹H ve ¹³C NMR, UV-Vis, LC-MS/MS, TGA/DTA, elementel analiz, erime noktası, iletkenlik ölçümleri gibi spektral ve analitik yöntemler kullanılmıştır.

Sentezlenen tüm bileşikler oda sıcaklığında kararlı ve katı fazdadır. Schiff bazları; kloroform, aseton, DMSO, DMF gibi çözücülerde oda sıcaklığında bile çözünürken, metanol ve etanol gibi çözücülerde ise çözünmemektedir. Kompleksler ise DMF ve DMSO da tamamen çözünmektedirler. Sentezlenen tüm bileşikler FT-IR, ¹H ve ¹³C NMR, UV-Vis, LC-MS/MS, TGA/DTA, elementel analiz, erime noktası ve iletkenlik ölçümleri ile karakterize edilmiş ve spektrumlarda meydana gelen değişimlerden ligandın hangi donör atomlar üzerinden koordinasyona girdiği belirlenmeye çalışılmış ve elde edilen sonuçların literatür ile uygunluğu tartışılmıştır. Sentezlenen tüm ligandların Cu(II) kompleksleri paramanyetik özellik gösterdiğinden NMR spektrumları alınamamıştır. Sentezlenmiş olan Schiff baz ligand ve Cu(II) kompleksleri ile β-diketon yapılı ve fenantrolin bağlı karışık ligand lantanit komplekslerinin fotoluminesans ölçümleri katı aparat yardımı ile çözücüsüz ortamda alınarak uyarılma ve yayılım pikleri literatür verileriyle karşılaştırılarak yorumlanmıştır.

5.1. L₁H₂, L₂H₂, L₃H₂ Ligandlarına ve Cu(II) Komplekslerine Ait Değerlendirmeler

5.1.1. L₁H₂ Ligandına ve Cu(II) Kompleksine Ait Değerlendirmeler

FT-IR $\nu(\text{cm}^{-1})$:

Ligand sentezinde başlangıç maddesi olan 1-(4-metoksifenil)-3-(4-*t*-bütilfenil)-1,3-propandion bileşiğine ait 1603 ve 1583 cm^{-1} 'de karbonil (C=O) gerilme titreşimlerinden bir tanesinin görülmemesi ve Schiff bazları için karakteristik olan C=N gerilme titreşiminin 1581 cm^{-1} 'de gözlenmesi Schiff bazı kondenzasyonun gerçekleştiğini göstermektedir [13, 15, 44-48, 185, 193]. Liganda ait bu gerilme titreşiminin Cu(II) kompleksinin spektrumunda 1600 cm^{-1} 'e kaydığı gözlenmiştir. Bu durum, kompleksleşmenin C=N grubu üzerinden metal iyonuna koordine olduğunu göstermektedir. Ayrıca kompleks oluşumu sırasında yapının çözücü içerisinde keto-enol tautomeri sergilemesinden dolayı gözükmesi gereken diğer karbonil grubunun yerine OH grubu oluşturup kompleksleşmenin bu grup üzerinden gerçekleştiği düşünülmektedir. Ligand üzerinde bulunan alifatik ve metoksi gruplarına ait C-H gruplarının gerilme titreşimleri sırasıyla 2935 ve 2832 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. Komplekse bakıldığında bu grupların 2956 ve 2835 cm^{-1} 'de gözlendiği kompleks oluşumunu desteklemektedir [186]. Komplekse ait parmak izi bölgesi spektrumda sırasıyla 517 cm^{-1} ve 506 cm^{-1} 'de gözlenen titreşim pikleri Cu-N ve Cu-O ait olduğu düşünülmekte ve literatürle uyumlu olduğu görülmektedir [44,47]. Sonuç olarak, ligand ve Cu(II) kompleksine ait fonksiyonel grupların gerilme titreşimleri incelendiğinde, komplekslerin liganda göre $\pm 9-21 \text{ cm}^{-1}$ kadarlık bir kayma gözlenmiştir. Bu da kompleksleşmenin azometin (C=N) ve enolik (O-H) gruplar üzerinden gerçekleştiğini düşündürmektedir.

¹H NMR ($\delta \text{ ppm}$):

12.77 ppm (s, 2H, enolik proton (CH=C-OH))'deki pikin enolik protona , 6.57-7.97 (m, 20H, Ar-H, C_(2,3,9,10,16) aromatik halkaya ait protonlar)'deki multiplet piklerin aromatik halkadaki protonlara, 6.05 ppm (s, 2H, C₍₆₎)'deki singlet pikin diketon grupları arasında kalan alifatik C-H protonlara, 3.89 ppm (s, 6H, C₍₁₂₎)'deki pikin fenil halkasına bağlı metoksi protonlara, 1.34 ppm (s, 18H, C₍₁₄₎)'deki pikin fenil halkasına bağlı tersiyer bütil protonlara karşılık geldiği düşünülmektedir. Bu kayma değerlerinin literatür [38, 49, 185, 186] ile uyumlu olduğu görülmektedir. Ligand yapısına

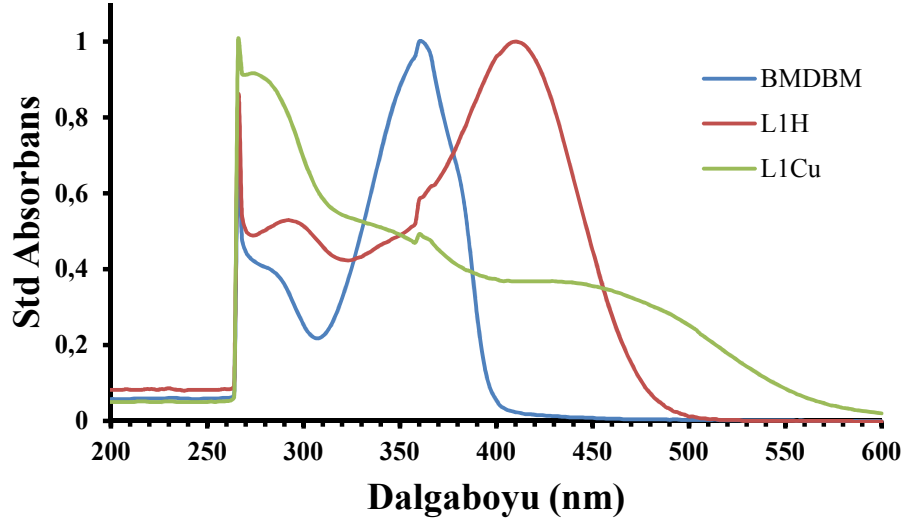
bakıldığında normalde spektrumda gözükmemesi gereken OH pikinin görünmesi ve diketon grupları arasında kalan C-H gruplarının proton sayısı yapının keto-enol tautomeri sergilediğini kanıtlamaktadır. L₁H₂ ligandına ait ¹H NMR'daki hidrojen atom sayısı **Şekil 4.1**'de belirtilen karbon atom sayısını doğrulamaktadır.

¹³C NMR (δ ppm):

¹³C NMR spektrumunda spesifik olan azometin grubuna ait (C=N) C₍₅₎ δ 157.46 ppm, enolik gruba ait (CH=C-OH) C₍₇₎ δ 183.77 ppm'e karşılık geldiği düşünülmektedir. Tüm karbonlara karşılık gelen kaymalar, bulgular kısmında belirtilmiştir ve literatürle [50, 55, 57] uyumlu olduğu gözlenmiştir. L₁H₂ ligandına ait ¹³C NMR'daki karbon atom sayısı **Şekil 4.1**'de belirtilen karbon atom sayısını doğrulamaktadır.

UV-Vis (λ_{max} nm, (Abs.)):

L₁H₂ ligand ve Cu(II) kompleks bileşiğinin UV-Vis spektrumları DMF içerisinde 190-800 nm tarama aralığında kaydedilmiştir. L₁H₂ liganda ait gözlenen 410, 292, 266 nm'deki bantlar azometin ve fenil gruplarına ait n- π^* ve π - π^* geçişlerine karşılık gelmektedir. L₁H₂ ligandına ait Cu(II) kompleksinde yaklaşık 360-266 nm arasındaki geçişler yine azometin ve fenil gruplarına ait n- π^* ve π - π^* geçişlerine karşılık geldiği düşünülmektedir. Cu(II) kompleksinde 420-510 nm aralığındaki zayıf ve orta şiddette d-d geçişleri görülmektedir. Ayrıca, **Şekil 5.1**'de gösterilen UV-Vis spektrumuna bakıldığında Schiff bazı için başlangıç maddesi olan Avobenzen (BMDBM) ve sentezlenen Schiff baz ile Cu(II) kompleksinin spektrumları karşılaştırılmıştır. Avobenzen güneş kremlerinde aktif güneş koruyucu olarak kullanılmakta ve 360 nm dalgaboyunda ki absorpsiyon değeri **Şekil 2.1**'de ki mor ötesi diyagramına göre UVA bölgesi içerisindeki UVAI bölgesine denk gelmektedir. Bu nedenle güneşten gelen ışınları kromofor (C=O, C=C gibi) gruplar sayesinde absorplayarak tekrar yayılımını gerçekleştirmektedir. Sentezlenen L₁H₂ Schiff bazına bakıldığında bu değer oksokrom grupların bağlanması ile kırmızı bölgeye yani daha uzun dalgaboyuna kaydığı gözlenmektedir. L₁H₂ ligand ve Cu(II) kompleksine ait absorpsiyon dalga boyları ve molar absorblama katsayıları bulgular bölümünde sunulmuş ve literatürle [40,42, 44, 45, 187-189] uyumlu olduğu görülmüştür.



Şekil 5.1. BMDDBM (Avobenzen), Schiff baz ligand (L₁H₂) ve Cu(II) Kompleksine ait standart UV-Vis Spektrumu

TGA/DTA:

L₁H₂ ligandına ve Cu(II) kompleksinin termal özellikleri N₂ atmosferi altında 30–1000 °C sıcaklık aralığında sürekli 2 bar N₂ gazı geçirilerek dakikada 10 °C sıcaklık artışıyla TGA/DTA ölçümleri incelenmiştir. Cu(II) kompleksinin TGA/DTA eğrisi incelendiğinde 25-100 °C sıcaklık aralığında ki %4.35'lik kütle kaybı 4 mol koordinasyon suyu (H₂O) ve 100-245 °C sıcaklık aralığındaki % 4.35'lik kütle kaybı ise Cu(II) metallerine bağlı 4 mol kristal suyu (H₂O) ayrılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. 245 °C'den sonra organik parçalanmaların üç kademe olduğu görülmektedir. 245-340 °C sıcaklık aralığında ki % 13'lük kayıp 4 mol tersiyer bütül - (-C(CH₃)₃) grubunun ayrılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. 340-580 °C sıcaklık aralığında ki % 28'lik büyük kütle kaybı organik grupların ayrılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. 580 °C'den sonraki % 50'lik büyük kayıp geriye kalan organik yapıların parçalanarak ayrılması ve metal oksit oluşumundan kaynaklandığı düşünülmektedir.

5.1.2. L₂H₂ Ligandına ve Cu(II) Kompleksine Ait Değerlendirmeler

FT-IR $\nu(\text{cm}^{-1})$:

Ligand sentezinde başlangıç maddesi olan 1,3-bis(4-metoksifenil)-1,3-propandion bileşiğine ait karbonil (C=O) gerilme titreşimlerinden bir tanesinin görülmemesi ve Schiff bazları için karakteristik olan C=N gerilme titreşiminin 1582 cm^{-1} 'de gözlenmesi Schiff bazı kondenzasyonun gerçekleştiğini göstermektedir. Liganda ait bu gerilme titreşiminin Cu(II) kompleksinin spektrumunda 1599 cm^{-1} 'e kaydığı gözlenmiştir. Bu durum, kompleksleşmenin C=N grubu üzerinden metal iyonuna koordine olduğunu göstermektedir. Ayrıca kompleks oluşumu sırasında yapının çözücü içerisinde keto-enol tautomeri sergilemesinden dolayı gözükmesi gereken diğer karbonil grubunun yerine OH grubu oluşması ve kompleksleşmenin bu grup üzerinden gerçekleştiği görülmektedir. Ligand üzerinde bulunan alifatik ve metoksi gruplarına ait C-H gruplarının gerilme titreşimleri sırasıyla 2960 ve 2835 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. Komplekse bakıldığında bu grupların 2967 ve 2832 cm^{-1} 'de gözlendiği kompleks oluşumunu desteklemektedir. Komplekse ait parmak izi bölgesi spektrumunda sırasıyla 527 cm^{-1} ve 430 cm^{-1} 'de gözlenen titreşim pikleri Cu-N ve Cu-O ait olduğu düşünülmekte ve literatürle uyumlu olduğu görülmektedir [44,47]. Sonuç olarak, ligand ve Cu(II) kompleksine ait fonksiyonel grupların gerilme titreşimleri incelendiğinde, komplekslerin liganda göre $\pm 7-17 \text{ cm}^{-1}$ kadarlık bir kayma gözlenmiştir. Buda kompleksleşmenin azometin (C=N) ve enolik (O-H) grupları üzerinden gerçekleştiğini düşündürmektedir. Ayrıca sentezlenmiş olan L₂H₂ ve Cu(II) kompleks bileşiği Journal of Luminescence dergisinde yayın olarak sunulmuştur [186].

¹H NMR ($\delta \text{ ppm}$):

12.75 ppm (s, 2H, enolik proton (CH=C-OH))'deki pikin enolik protona, 6.59-7.96 (20H, Ar-H aromatik halkalara ait protonlar)'deki dublet piklerin aromatik halkadaki protonlara, 6.03 ppm (s, 2H, C₍₆₎)'deki singlet pikin diketon grupları arasında kalan alifatik C-H protonlara, 3.89 ppm (s, 6H, C₍₁₂₎)'deki pikin fenil halkasına bağlı metoksi protonlara, 3.85 ppm (s, 18H, C₍₁₃₎)'deki pikin fenil halkasına bağlı metoksi protonlara karşılık geldiği düşünülmektedir. Ligand yapısına bakıldığında normalde spektrumda gözükmemesi gereken OH pikinin görünmesi ve diketon grupları arasında kalan C-H gruplarının proton sayısı yapının keto-enol tautomeri sergilediğini

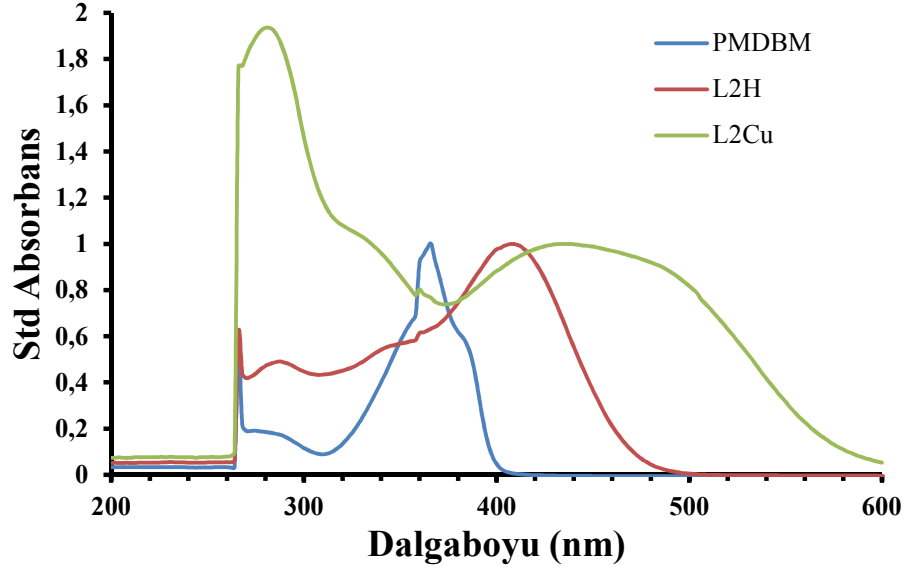
kanıtlamaktadır. L₂H₂ ligandına ait ¹H NMR'daki hidrojen atom sayısı **Şekil 4.12**'de belirtilen hidrojen atom sayısını doğrulamaktadır.

¹³C NMR (δ ppm):

¹³C NMR spektrumunda spesifik olan azometin grubuna ait (C=N) C₍₅₎ δ 162.19 ppm, enolik gruba ait (CH=C-OH) C₍₇₎ δ 188.45 ppm'e karşılık geldiği düşünülmektedir. Tüm karbonlara karşılık gelen kaymalar, bulgular kısmında belirtilmiştir. ¹³C NMR'daki karbon atom sayısı L₂H₂ ligandına ait **Şekil 4.12**'de belirtilen karbon atomu sayısını doğrulamaktadır.

UV-Vis (λ_{max} nm, (Abs.)):

L₂H₂ ligand ve Cu(II) kompleks bileşiğinin UV-Vis spektrumları DMF içerisinde 190-800 nm tarama aralığında kaydedilmiştir. L₂H ligandına ait gözlenen 400 ve 290 nm'deki bantlar azometin ve fenil gruplarına ait n- π^* ve π - π^* geçişlerine karşılık gelmektedir. L₂H ligandına ait Cu(II) kompleksinde yaklaşık 438-280 nm arasındaki geçişler yine azometin ve fenil gruplarına ait n- π^* ve π - π^* geçişlerine karşılık geldiği düşünülmektedir. Cu(II) kompleksinde 450-550 nm aralığındaki zayıf ve orta şiddette d-d geçişleri görülmektedir. Ayrıca, **Şekil 5.2**'de gösterilen UV-Vis spektrumuna bakıldığında Schiff bazı için başlangıç maddesi olan PMDBM ve sentezlenen Schiff baz ile Cu(II) kompleksinin spektrumları karşılaştırılmıştır. PMDBM avobenzen türevi bir bileşik olup 366 nm dalgaboyunda ki absorpsiyon değeri **Şekil 2.1**'de ki mor ötesi diyagramına göre UVA bölgesi içerisindeki UVAI bölgesine denk gelmektedir. Bu nedenle güneşten gelen ışınları kromofor (C=O, C=C gibi) gruplar sayesinde absorplayarak tekrar yayınımlarını gerçekleştirmektedir. Sentezlenen L₂H₂ Schiff bazına bakıldığında bu değer oksokrom grupların bağlanması ile kırmızı bölgeye yani daha uzun dalgaboyuna kaydığı gözlenmektedir. L₂H₂ ligand ve Cu(II) kompleksine ait absorpsiyon dalga boyları ve molar absorblama katsayıları bulgular bölümünde sunulmuş ve literatürle [40, 42, 44, 45, 187-189] uyumlu olduğu görülmüştür.



Şekil 5.2. PMDBM, Schiff Baz Ligand (L₂H₂) ve Cu(II) Kompleksine Ait Standart UV-Vis Spektrumu

TGA/DTA:

L₂H₂ ligandına ve Cu(II) kompleksinin termal özellikleri N₂ atmosferi altında 30–1000 °C sıcaklık aralığında sürekli 2 bar N₂ gazı geçirilerek dakikada 10 °C sıcaklık artışıyla TGA/DTA ölçümleri incelenmiştir. Cu(II) kompleksinin TGA/DTA eğrisi incelendiğinde 100-300 °C sıcaklık aralığında ki % 4.8’lik kütle kaybı Cu(II) metallerine bağlı 4 mol kristal suyu (H₂O) ayrılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. 300 °C’den sonra organik parçalanmaların üç kademede olduğu görülmektedir. 300-420 °C sıcaklık aralığında ki % 15’lik kayıp 8 mol metoksi (-OCH₃) grubunun ayrılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. 420-580 °C sıcaklık aralığında ki % 13’lük kütle kaybı organik grupların ayrılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. 580 °C’den sonraki % 60’dan büyük kayıp geriye kalan organik yapıların parçalanarak ayrılması ve metal oksit oluşumundan kaynaklandığı düşünülmektedir.

5.1.3. L₃H₂ Ligandına ve Cu(II) Kompleksine Ait Değerlendirmeler

FT-IR ν (cm⁻¹):

Ligand sentezinde başlangıç maddesi olan 1,3-bis(4-klorofenil)-1,3-propandion bileşiğine ait karbonil (C=O) gerilme titreşimlerinden bir tanesinin görülmemesi ve Schiff bazları için karakteristik olan C=N gerilme titreşiminin 1578 cm⁻¹’de

gözlenmesi Schiff bazı kondenzasyonun gerçekleştiğini göstermektedir[13, 15, 44-48, 185, 193]. Liganda ait bu gerilme titreşiminin Cu(II) kompleksinin spektrumunda 1577 cm⁻¹'e kaydığı gözlenmiştir. Bu durum, kompleksleşmenin C=N grubu üzerinden metal iyonuna koordine olduğunu göstermektedir. Ayrıca kompleks oluşumu sırasında yapının çözücü içerisinde keto-enol tautomeri sergilemesinden dolayı gözükmesi gereken diğer karbonil grubunun yerine OH grubu oluşması ve kompleksleşmenin bu grup üzerinden gerçekleştiği görülmektedir. Ligand üzerinde bulunan alifatik C-H gruplarının gerilme titreşimi 2974 cm⁻¹'de gözlenmektedir. Komplekse bakıldığında bu grupların 2983 cm⁻¹'de gözlendiği kompleks oluşumunu desteklemektedir [186]. Komplekse ait parmak izi bölgesi spektrumda sırasıyla 530 cm⁻¹ ve 496 cm⁻¹'de gözlenen titreşim pikleri Cu-N ve Cu-O ait olduğu düşünülmekte ve literatürle uyumlu olduğu görülmektedir [44,47]. Sonuç olarak, ligand ve Cu(II) kompleksine ait fonksiyonel grupların gerilme titreşimleri incelendiğinde, komplekslerin liganda göre $\pm 1-9$ cm⁻¹ kadarlık bir kayma gözlenmiştir. Buda kompleksleşmenin azometin (C=N) ve enolik (O-H) grupları üzerinden gerçekleştiğini düşündürmektedir.

¹H NMR (δ ppm):

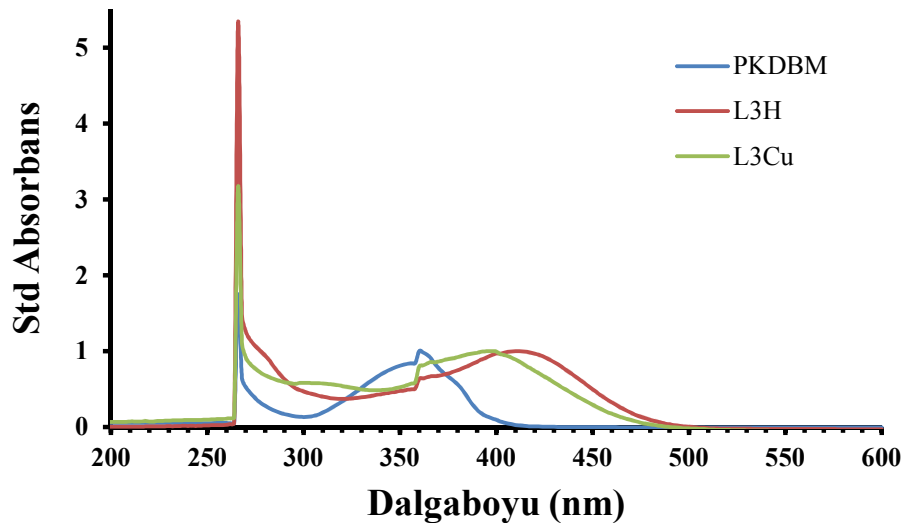
12.75 ppm (s, 2H, enolik proton (CH=C-OH))'deki pikin enolik protona, 6.60-7.89 (20H, Ar-H aromatik halkalara ait protonlar)'deki dublet piklerin aromatik halkadaki protonlara, 6.00 ppm (s, 2H, C₍₆₎)'deki singlet pikin diketon grupları arasında kalan alifatik C-H protonlara karşılık geldiği düşünülmektedir. Bu kayma değerlerinin literatür [38, 49, 185, 186] ile uyumlu olduğu görülmektedir. Ligand yapısına bakıldığında normalde spektrumda gözükmemesi gereken OH pikinin görünmesi ve diketon grupları arasında kalan C-H gruplarının proton sayısı yapının keto-enol tautomeri sergilediğini kanıtlamaktadır. L₃H₂ ligandına ait ¹H NMR'daki hidrojen atom sayısı **Şekil 4.24**'de belirtilen hidrojen atom sayısını doğrulamaktadır.

¹³C NMR (δ ppm):

¹³C NMR spektrumunda spesifik olan azometin grubuna ait (C=N) C₍₅₎ δ 160.29 ppm, enolik gruba ait (CH=C-OH) C₍₇₎ δ 188.33 ppm'e karşılık geldiği düşünülmektedir. Tüm karbonlara karşılık gelen kaymalar, bulgular kısmında belirtilmiştir ve literatürle [50, 55, 57, 186] uyumlu olduğu gözlenmiştir. ¹³C NMR'daki karbon atom sayısı L₃H₂ ligandına ait **Şekil 4.24**'de belirtilen karbon atom sayısını doğrulamaktadır.

UV-Vis (λ_{max} nm, (Abs.)):

L₃H₂ ligand ve Cu(II) kompleks bileşiğinin UV-Vis spektrumları DMF içerisinde 190-800 nm tarama aralığında kaydedilmiştir. L₃H₂ liganda ait gözlenen 410, 266 nm'deki bantlar azometin ve fenil gruplarına ait n- π^* ve π - π^* geçişlerine karşılık gelmektedir. L₃H₂ ligandına ait Cu(II) kompleksinde yaklaşık 398-266 nm arasındaki geçişler yine azometin ve fenil gruplarına ait n- π^* ve π - π^* geçişlerine karşılık geldiği düşünülmektedir. Cu(II) kompleksinde 400-470 nm aralığındaki zayıf ve orta şiddette d-d geçişleri görülmektedir. Ayrıca, **Şekil 5.3**'de gösterilen UV-Vis spektrumuna bakıldığında Schiff bazı için başlangıç maddesi olan PKDBM ve sentezlenen Schiff baz ile Cu(II) kompleksinin spektrumları karşılaştırılmıştır. PKDBM avobenzen türevi bir bileşik olup 360 nm dalgaboyunda ki absorpsiyon değeri **Şekil 2.1**'de ki mor ötesi diyagramına göre UVA bölgesi içerisindeki UVAI bölgesine denk gelmektedir. Bu nedenle güneşten gelen ışınları kromofor (C=O, C=C gibi) gruplar sayesinde absorplayarak tekrar yayınımlarını gerçekleştirmektedir. Sentezlenen L₃H₂ Schiff bazına bakıldığında bu değer oksokrom grupların bağlanması ile kırmızı bölgeye yani daha uzun dalgaboyuna kaydığı gözlenmektedir. L₃H₂ ligand ve Cu(II) kompleksine ait absorpsiyon dalga boyları ve molar absorblama katsayıları bulgular bölümünde sunulmuş ve literatürle [40,42, 44, 45, 187-189] uyumlu olduğu görülmüştür.



Şekil 5.3. PKDBM, Schiff Baz Ligand (L₃H₂) ve Cu(II) Kompleksine Ait Standart UV-Vis Spektrumu

TGA/DTA:

L_3H_2 ligandına ve Cu(II) kompleksinin termal özellikleri N₂ atmosferi altında 30–1000 °C sıcaklık aralığında sürekli 2 bar N₂ gazı geçirilerek dakikada 10 °C sıcaklık artışıyla TGA/DTA ölçümleri incelenmiştir. Cu(II) kompleksinin TGA/DTA eğrisi incelendiğinde 25-235 °C sıcaklık aralığında ki % 2,5'luk kütle kaybı 1 mol HCl grubunun ayrılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. 235 °C'den sonra organik parçalanmaların iki kademede olduğu görülmektedir. 235-580 °C sıcaklık aralığında ki % 39,1'lik büyük kütle kaybı 7 mol HCl ve 4 mol fenil halkasının ayrılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. 580 °C'den sonraki % 4,8'lik kayıp geriye kalan organik yapıların parçalanarak ayrılması ve metal oksit oluşumundan kaynaklandığı düşünülmektedir.

L_1H_2 , L_2H_2 , L_3H_2 ve Cu(II) Komplekslerinin Fotoluminesans Ölçümlerinin Değerlendirilmesi:

L_1H_2 ligandı ve Cu(II) kompleksinin çözücüsüz ortamda peletleri hazırlanarak katı olarak fotoluminesans ölçümleri alınmıştır. L_1H_2 ve Cu(II) kompleks bileşiğine ait yayılım ve uyarılma spektrumları **Şekil 4.6** ve **Şekil 4.10**'da verilmiştir. Spektrumlar incelendiğinde ligand için uyarılma 339 nm ve şiddetin 852 olduğu, yayılımın 618 nm ve şiddet ise 914 olduğu gözlenmiştir. Cu(II) kompleksi incelendiğinde uyarılma 340 nm ve şiddetin ise 825 olduğu, yayılımın 635 nm ve şiddetin 950 olduğu gözlenmiştir. Bu değerler gözönüne alındığında uyarılma, yayılım ve şiddet değerlerinin genel olarak arttığı görülmüştür.

L_2H_2 ligandı ve Cu(II) kompleksinin çözücüsüz ortamda peletleri hazırlanarak katı olarak fotoluminesans ölçümleri alınmıştır. L_2H_2 ve Cu(II) kompleks bileşiğine ait yayılım ve uyarılma spektrumları **Şekil 4.17** ve **Şekil 4.22**'de verilmiştir. Spektrumlar incelendiğinde ligand için uyarılma 365 nm ve şiddetin 800 olduğu, yayılımın 565 nm ve şiddetin ise 918 olduğu gözlenmiştir. Cu(II) kompleksi incelendiğinde uyarılma 335 nm ve şiddetin 815 olduğu, yayılımın 680 nm ve şiddetin ise 910 olduğu gözlenmiştir. Bu değerler gözönüne alındığında uyarılma ve yayılım değerlerinin gözle görülür bir değişkenlik gösterdiği belirlenmiştir [186].

L_3H_2 ligandı ve Cu(II) kompleksinin çözücüsüz ortamda peletleri hazırlanarak katı olarak fotoluminesans ölçümleri alınmıştır. L_3H_2 ve Cu(II) kompleks bileşiğine ait

yayınım ve uyarılma spektrumları **Şekil 4.29** ve **Şekil 4.33**'de verilmiştir. Spektrumlar incelendiğinde ligand için uyarılma 260 nm ve şiddetin 895 olduğu, yayınının 620 nm ve şiddetin ise 915 olduğu gözlenmiştir. Cu(II) kompleksi incelendiğinde uyarılma 338 nm ve şiddetin 905 olduğu, yayınının 674 nm ve şiddetin ise 926 olduğu gözlenmiştir. Bu değerler gözönüne alındığında uyarılma ve yayınım değerlerinin gözle görülür değişkenlik gösterdiği belirlenmiştir.

Sonuç olarak; L₁H₂, L₂H₂ ve L₃H₂ ligandlarına bakıldığında uyarılma değerlerini karşılaştırdığımızda en yüksek uyarılma pikini L₂H₂ ligandının verdiği belirlenmektedir. Bu değerlerin fazla olmasının nedeni bağlı olan metoksi gruplarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ligandların yayınım değerleri karşılaştırıldığında ise en yüksek değer L₃H₂ ligandına ait olduğu ve bağlı klor atomlarının enerji akışı sırasında katkıda bulunduğu düşünülmektedir. Sentezlenmiş olan Cu(II) kompleksleri incelendiğinde uyarılma değerinin en yüksek olduğu bileşik L₁H₂ ligandına ait Cu(II) kompleksidir. Komplekslerin yayınım değerleri karşılaştırıldığında ise en yüksek L₂H₂ ligandına ait Cu(II) kompleksidir. L₂H₂ kompleksine bağlı olan metoksi gruplarının enerji akışına katkıda bulunduğu düşünülmektedir.

5.2. β-Diketon ve Karışık Ligand Eu(III) ve Tb(III) Komplekslerine Ait Değerlendirmeler

5.2.1. [Eu(BMDBM)₃].4H₂O, [Tb(BMDBM)₃].5H₂O, [Eu(BMDBM)₃(Phen)] ve [Tb(BMDBM)₃(Phen)] Komplekslerine Ait Değerlendirmeler

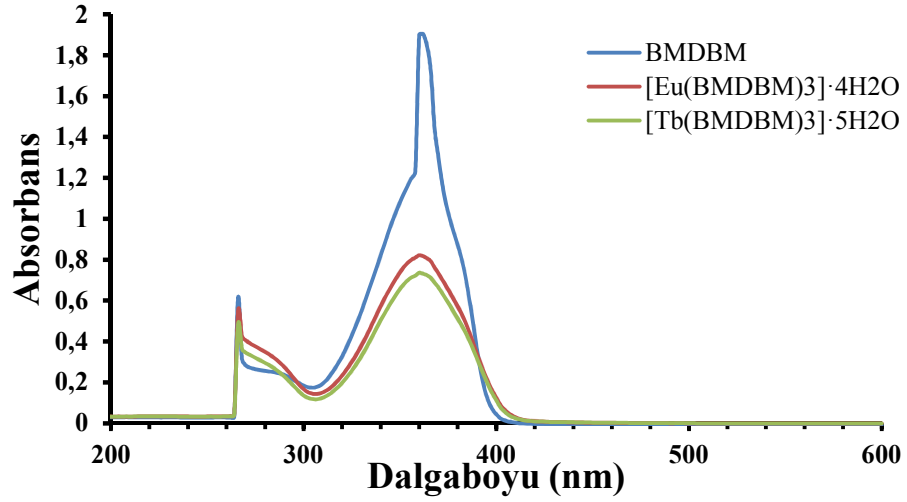
FT-IR $\nu(\text{cm}^{-1})$:

[Eu(BMDBM)₃].4H₂O, [Tb(BMDBM)₃].5H₂O, [Eu(BMDBM)₃(Phen)], [Tb(BMDBM)₃(Phen)] lantanit komplekslerinde bulunan aromatik –CH gruplarının titreşim bandları 3042-3043 cm⁻¹ aralığında gözlenmiştir [186-190]. Diketon grupları arasında kalan alifatik –CH gerilme titreşimleri ise sırasıyla 2956-2959 cm⁻¹ aralığında olduğu saptanmıştır. Bu komplekslere ait metoksi (-OCH₃) gruplarında bulunan –CH gruplarına ait gerilme bandları 2832-2836 cm⁻¹ aralığında gözlenmiştir. Bu değerlerin literatür [122, 123, 186, 192, 194] verileriyle uyumlu olduğu görülmüştür. Ayrıca lantanit komplekslerine ait karbonil (C=O) gerilme titreşimlerinden bir tanesinin görülmemesi ve diğer karbonil grubunun keto-enol tautomeri gerçekleştirdiği FT IR spektrumlarında görülmektedir. Diğer karbonil (C=O) gruplarına ait titreşim bandları

1590-1597 cm^{-1} aralığındadır [186, 191, 194, 196, 197]. [Eu(BMDBM)₃(Phen)], [Tb(BMDBM)₃(Phen)] komplekslerinde 1,10-fenantrolin bağlı olduğundan fenantrolin heterosiklik halkasında bulunan piridin (C=N) titreşim frekansları 1540 ve 1541 cm^{-1} olarak gözlenmiştir [150, 194, 198, 199, 200]. BMDBM ve 1,10-fenantrolin ligandlarına bağlı Eu(III) ve Tb(III) komplekslerine ait parmak izi bölgesi spektrumunda sırasıyla [Eu(BMDBM)₃] \cdot 4H₂O ve [Tb(BMDBM)₃] \cdot 5H₂O kompleksleri için 465 cm^{-1} (Eu-O) ve 465 cm^{-1} (Tb-O); 1,10-fenantrolin ligandının koordine olması ile bu değerlerin sırasıyla [Eu(BMDBM)₃(Phen)] kompleksi için 464 cm^{-1} (Eu-O) ve 499 cm^{-1} (Eu-N); [Tb(BMDBM)₃(Phen)] kompleksi için 465 cm^{-1} (Tb-O) ve 500 cm^{-1} (Tb-N) titreşim bantları Ln-O ve Ln-N ait olduğu düşünülmekte ve literatürle uyumlu olduğu gözlenmektedir [123, 194, 196]. 1,10-fenantrolin koordine olması ile aromatik -CH gruplarında değişiklik olmamış, alifatik -CH gruplarında $\pm 3 \text{ cm}^{-1}$ ve karbonil (C=O) gruplarının değerlerinde ise $\pm 4-7 \text{ cm}^{-1}$ kaydı gözlenmiştir. Sonuç olarak, diketon ve karışık ligand Eu(III) ve Tb(III) komplekslerine ait fonksiyonel grupların gerilme titreşimleri incelendiğinde kompleksleşmenin hem diketonda bulunan keto-enol grubu üzerinden (HO-C=C-C=O), hem de 1,10-fenantrolin heterosiklik halkasında bulunan imin (C=N) grupları üzerinden gerçekleştiğini düşündürmektedir. Bu verilere ait tüm değerler **Tablo 6'** da sunulmuştur.

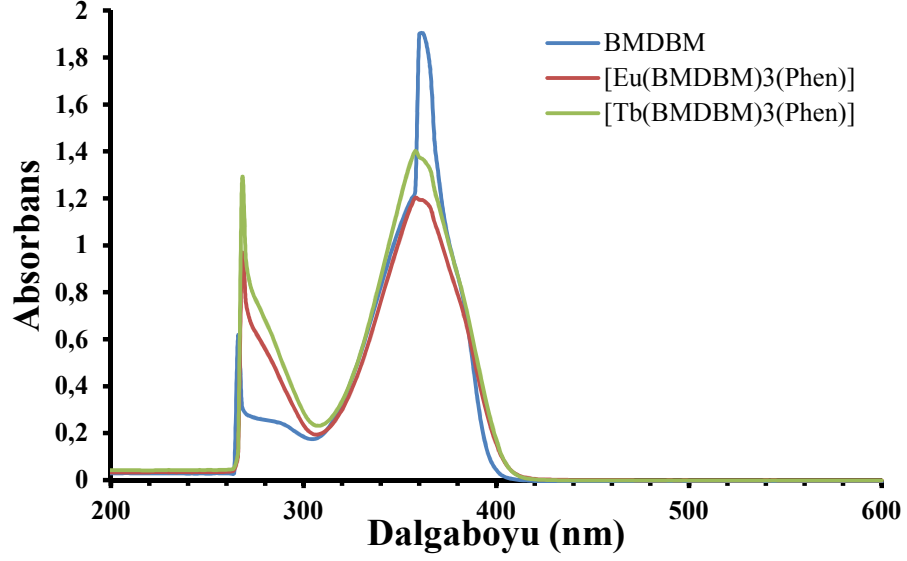
UV-Vis (λ_{max} nm, (Abs.)):

[Eu(BMDBM)₃] \cdot 4H₂O, [Tb(BMDBM)₃] \cdot 5H₂O başlangıç maddesi BMDBM ile Eu(III), Tb(III) lantanit komplekslerinin UV-Vis spektrumları DMF içerisinde 190-800 nm tarama aralığında kaydedilmiştir. **Şekil 5.4'**de başlangıç maddesi olan BMDBM, Eu(III) ve Tb(III) komplekslerinin UV-Vis spektrumları karşılaştırılmıştır. Lantanit komplekslerinin sentezinde kullanılan başlangıç maddesi BMDBM ligandının 266 ve 362 nm'deki bantlar fenil halkaları ve karbonil (C=O) gruplarına ait $\pi-\pi^*$ ve $n-\pi^*$ geçişlerine karşılık gelmektedir. Eu(III) ve Tb(III) komplekslerinde ki 266, 360 nm'deki geçişler yine fenil halkaları ve karbonil (C=O) gruplarına ait $\pi-\pi^*$ ve $n-\pi^*$ geçişlerine karşılık geldiği düşünülmektedir. Eu(III) ve Tb(III) komplekslerine ait dalga boyları ve absorbanları bulgular bölümünde sunulmuş ve literatürle uyumlu olduğu görülmüştür [195, 200, 201, 202].



Şekil 5.4. BMDBM, [Eu(BMDBM)₃]·4H₂O, [Tb(BMDBM)₃]·5H₂O Komplekslerinin UV-Vis Karşılaştırması

[Eu(BMDBM)₃(Phen)], [Tb(BMDBM)₃(Phen)] başlangıç maddesi BMDBM ve 1,10-fenantrolin karışık ligand Eu(III), Tb(III) lantanit komplekslerinin UV-Vis spektrumları DMF içerisinde 190-800 nm tarama aralığında kaydedilmiştir. **Şekil 5.5**'de başlangıç maddesi olan BMDBM, karışık ligand Eu(III) ve Tb(III) komplekslerinin UV-Vis spektrumları karşılaştırılmıştır. Lantanit komplekslerinin sentezinde kullanılan başlangıç maddesi BMDBM ligandının 266 ve 362 nm'deki bantlar fenil halkaları ve karbonil (C=O) gruplarına ait $\pi-\pi^*$ ve $n-\pi^*$ geçişlerine karşılık gelmektedir. 1,10-fenantrolin bağlandıktan sonra sırasıyla Eu(III) ve Tb(III) komplekslerine ait gözlenen 266, 360 ve 268, 358 nm'deki bantlar fenantrolin halkasında bulunan C=N, fenil halkaları ve karbonil (C=O) gruplarına ait $\pi-\pi^*$ ve $n-\pi^*$ geçişlerine karşılık gelmektedir. Karışık ligand Eu(III) ve Tb(III) komplekslerine ait dalga boyları ve absorbanları bulgular bölümünde sunulmuş ve literatürle uyumlu olduğu görülmüştür [195, 200, 201, 202].



Şekil 5.5. BMDBM, [Eu(BMDBM)₃(Phen)], [Tb(BMDBM)₃(Phen)] Komplekslerinin UV-Vis Karşılaştırması

TGA/DTA:

[Eu(BMDBM)₃].4H₂O kompleksinin termal özellikleri N₂ atmosferi altında 30–1000 °C sıcaklık aralığında sürekli 2 bar N₂ gazı geçirilerek dakikada 10 °C sıcaklık artışıyla TGA/DTA ölçümleri incelenmiştir. TGA/DTA eğrisi incelendiğinde 25-390 °C sıcaklık aralığında ki % 8’lik kütle kaybı 4 mol H₂O ve 1 mol -OCH₃, 390-430 °C sıcaklık aralığında ki % 15’lik kütle kaybı ise 2 mol OCH₃ ve 2 mol -C(CH₃)₃, 430-490 °C sıcaklık aralığında ki % 18’lik kütle kaybı ise 3 mol fenil halkasının ayrılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. 490-520 °C sıcaklık aralığında ki % 4,6’lık kütle kaybı ise 1 mol -C(CH₃)₃ ayrılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. 520-600 °C aralığında ki % 12,5’lük kayıp 2 mol fenil halkasının ayrılmasından kaynaklanmaktadır. 600 °C’den sonraki % 6’lık kütle kaybı geriye kalan organik yapıların parçalanarak ayrılması ve metal oksit oluşumundan kaynaklandığı düşünülmektedir.

[Tb(BMDBM)₃].5H₂O kompleksinin termal özellikleri N₂ atmosferi altında 30–1000 °C sıcaklık aralığında sürekli 2 bar N₂ gazı geçirilerek dakikada 10 °C sıcaklık artışıyla TGA/DTA ölçümleri incelenmiştir. TGA/DTA eğrisi incelendiğinde 25-320 °C sıcaklık aralığında ki % 3’lük kütle kaybı 2 mol H₂O, 320-415 °C sıcaklık aralığında ki % 10’lük kütle kaybı 3 mol H₂O ve 2 mol -OCH₃, 415-500 °C sıcaklık aralığında ki % 24’lük kütle kaybı 1 mol -OCH₃, 3 mol -C(CH₃)₃ ve 1 mol fenil halkasının

ayrılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. 500-600 °C sıcaklık aralığında ki % 19,5'lik kütle kaybı ise 3 mol fenil halkasının ayrılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. 600 °C'den sonraki % 11'lik kütle kaybı geriye kalan organik yapıların parçalanarak ayrılması ve metal oksit oluşumundan kaynaklandığı düşünülmektedir.

[Eu(BMDBM)₃(Phen)] kompleksinin termal özellikleri N₂ atmosferi altında 30–1000 °C sıcaklık aralığında sürekli 2 bar N₂ gazı geçirilerek dakikada 10 °C sıcaklık artışıyla TGA/DTA ölçümleri incelenmiştir. TGA/DTA eğrisi incelendiğinde 25-380 °C sıcaklık aralığında ki % 13,7'lik kütle kaybı 3 mol -C(CH₃)₃ ve 3 mol -OCH₃, 380-460 °C sıcaklık aralığında ki % 31,8'lik büyük kütle kaybı ise 5 mol fenil halkasının ayrılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. 460-540 °C sıcaklık aralığında ise 1 mol fenil halkasının ayrılmasından sonra organik parçalanmaların olduğu görülmektedir. 540 °C'den sonraki % 25'lik kayıp organik yapıların parçalanarak ayrılması ve metal oksit oluşumundan kaynaklandığı düşünülmektedir.

[Tb(BMDBM)₃(Phen)] kompleksinin termal özellikleri N₂ atmosferi altında 30–1000 °C sıcaklık aralığında sürekli 2 bar N₂ gazı geçirilerek dakikada 10 °C sıcaklık artışıyla TGA/DTA ölçümleri incelenmiştir. TGA/DTA eğrisi incelendiğinde 25-470 °C sıcaklık aralığında ki % 50'lik büyük kütle kaybı ise 3 mol -C(CH₃)₃, 3 mol -OCH₃ ve 5 mol fenil halkasının ayrılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. 470-600 °C sıcaklık aralığında ki % 20 kütle kaybı ise 1 mol fenil halkası ve 1 mol fenantrolin ayrılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. 600 °C'den sonar ki % 12'lik kayıp geriye kalan organik yapıların parçalanarak ayrılması ve metal oksit oluşumundan kaynaklandığı düşünülmektedir.

Fotoluminesans Ölçümlerinin Değerlendirilmesi:

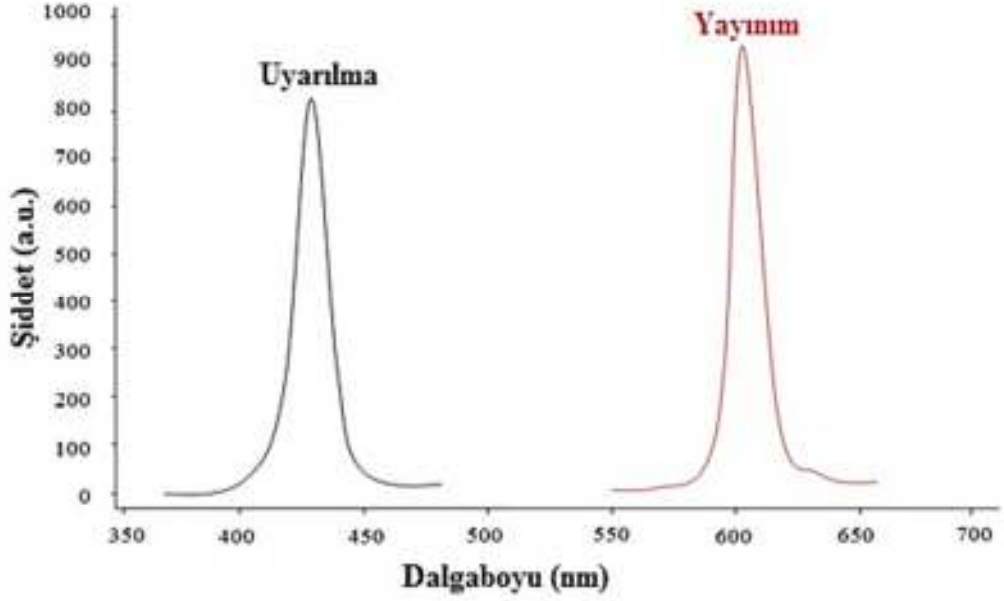
[Eu(BMDBM)₃]·4H₂O, [Tb(BMDBM)₃]·5H₂O Karşılaştırması;

[Eu(BMDBM)₃]·4H₂O kompleksinin çözücüsüz ortamda peletleri hazırlanarak katı olarak fotoluminesans ölçümleri alınmıştır. Başlangıç maddesi BMDBM ve Eu(III) kompleks bileşiğine ait yayılım ve uyarılma spektrumları **Şekil 5.6** ve **Şekil 4.37**'de verilmiştir. Spektrumlar incelendiğinde başlangıç maddesi olan BMDBM ligandı için uyarılma 427 nm ve şiddetin 820 olduğu, yayılımın 604 nm ve şiddetin 950 olduğu gözlenmiştir. Eu(III) kompleksi incelendiğinde uyarılma 375 nm ve şiddetin 805

olduğu, yayınının 550 nm ve Şiddetin 870 olduğu gözlenmiştir. $[Tb(BMDBM)_3] \cdot 5H_2O$ kompleksine ait fotolüminesans spektrumu **Şekil 4.41**'de verilmiştir. Tb(III) kompleksi incelendiğinde uyarılma 342 nm ve Şiddetin 855 olduğu, yayınının 538 nm ve Şiddetin 850 olduğu gözlenmiştir. Bu değerler gözönüne alındığında uyarılma, yayınım ve Şiddet değerlerinin bağlı olan diketon ligandına göre genel olarak azaldığı grlmŐtir.

[Eu(BMDBM)₃(Phen)], [Tb(BMDBM)₃(Phen)] KarŐılaŐtırmastı;

[Eu(BMDBM)₃(Phen)] kompleksinin zcsz ortamda peletleri hazırlanarak katı olarak fotolüminesans ölümleri alınmıştır. Başlangıç maddesi BMDBM ve 1,10-fenantrolin bağlı karışık ligand Eu(III) kompleks bileşiğine ait yayınım ve uyarılma spektrumları **Şekil 5.6** ve **Şekil 4.69**'da verilmiştir. Spektrumlar incelendiğinde başlangıç maddesi olan BMDBM ligandı için uyarılma 427 nm ve Şiddetin 820 olduğu, yayınının 604 nm ve Şiddetin 950 olduğu gözlenmiştir. Karışık ligand Eu(III) kompleksi incelendiğinde uyarılma 375 nm ve Şiddetin 700 olduğu, yayınının 575 nm ve Şiddetin 870 olduğu gözlenmiştir. $[Tb(BMDBM)_3(Phen)]$ karışık ligand kompleksine ait fotolüminesans spektrumu **Şekil 4.73**'de verilmiştir. Karışık ligand Tb(III) kompleksi incelendiğinde uyarılma 445 nm ve Şiddetin 650 olduğu, yayınının 628 nm ve Şiddetin 840 olduğu gözlenmiştir. Bu değerler gözönüne alındığında uyarılma, yayınım ve Şiddet değerlerinin bağlı olan diketon ligandına göre karışık ligand Eu (III) kompleksinde azaldığı gözlenmiştir. Fakat karışık ligand Tb(III) kompleksinde uyarılma ve yayınım değerlerinin yükseldiği, Şiddet değerlerinin düştüğü grlmŐtir.



Şekil 5.6. BMDDBM Ligandının Çözücüsüz Ortamdaki Maksimum Uyarılma ve Yayınım Spektrumu

Sonuç olarak; $[\text{Eu}(\text{BMDDBM})_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Tb}(\text{BMDDBM})_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Eu}(\text{BMDDBM})_3(\text{Phen})]$, $[\text{Tb}(\text{BMDDBM})_3(\text{Phen})]$ lantanit komplekslerine bakıldığında uyarılma değerlerini karşılaştırdığımızda en yüksek uyarılma bandını $[\text{Tb}(\text{BMDDBM})_3(\text{Phen})]$ kompleksinin verdiği belirlenmektedir. Bu değerlerin fazla olmasının nedeni bağlı olan metoksi gruplarından ve 1,10-fenantrolinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Çünkü bağlı olan 1,10-fenantrolin enerji kanalı oluşturduğu düşünülmekte ve bu etki literatürde “anten” etkisi olarak adlandırılmaktadır. Yayınım değerleri karşılaştırıldığında ise en yüksek değer yine $[\text{Tb}(\text{BMDDBM})_3(\text{Phen})]$ kompleksine ait olduğu ve bağlı metoksi gruplarının ve 1,10-fenantrolinin enerji akışı sırasında katkıda bulunduğu düşünülmektedir. Ayrıca spektrumlar incelendiğinde mevcut dar bandlar; $\text{Eu}(\text{III})$ kompleksleri için 550 ve 575 nm’deki yayınım değerleri ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, $\text{Tb}(\text{III})$ kompleksleri için 538 nm ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ geçişi, 628 nm ise ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ elektriksel dipol geçişleri temsil etmektedir. $\text{Eu}(\text{III})$ ve $\text{Tb}(\text{III})$ komplekslerine ait uyarılma ve yayınım değerleri bulgular bölümünde sunulmuş ve literatürle uyumlu olduğu görülmüştür [123, 194, 195, 198-200, 202].

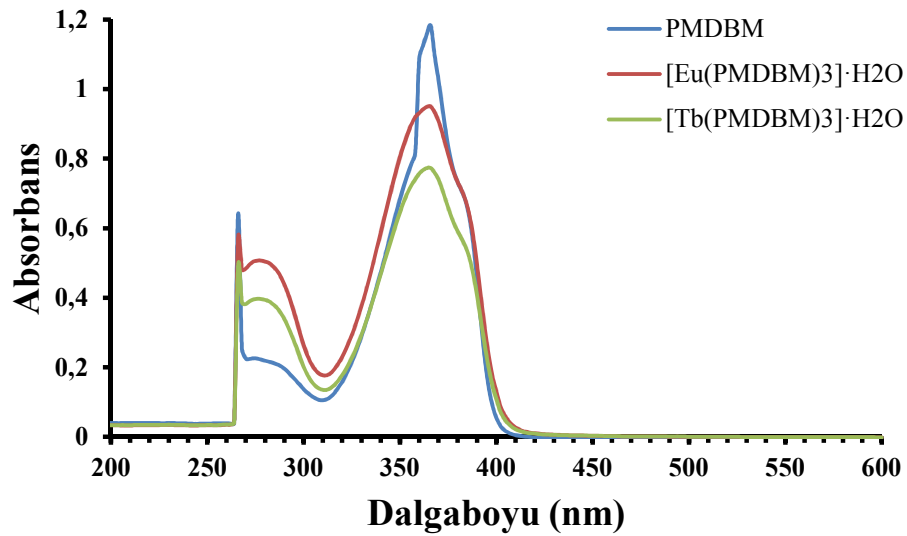
5.2.2. [Eu(PMDBM)₃·H₂O, [Tb(PMDBM)₃·H₂O, [Eu(PMDBM)₃(Phen)]·3H₂O ve [Tb(PMDBM)₃(Phen)]·3H₂O Komplekslerine Ait Değerlendirmeler

FT-IR $\nu(\text{cm}^{-1})$:

[Eu(PMDBM)₃·H₂O, [Tb(PMDBM)₃·H₂O, [Eu(PMDBM)₃(Phen)]·3H₂O, [Tb(PMDBM)₃(Phen)]·3H₂O lantanit komplekslerinde bulunan aromatik –CH gruplarının titreşim bandları 3040-3043 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir [186-190]. Diketon grupları arasında kalan alifatik –CH gruplarına ait gerilme titreşimleri ise sırasıyla 2959, 2960, 2936 ve 2935 cm^{-1} olduğu saptanmıştır. Bu komplekslere ait metoksi (-OCH₃) gruplarında bulunan –CH gerilme bandları 2832-2838 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir. Bu değerlerin literatür [122, 123, 186, 192, 194] verileriyle uyumlu olduğu görülmüştür. Ayrıca lantanit komplekslerine ait karbonil (C=O) gerilme titreşimlerinden bir tanesinin görülmemesi ve diğer karbonil grubunun keto-enol tautomeri gerçekleştirdiği FT IR spektrumlarında görülmektedir. Diğer karbonil (C=O) gruplarına ait titreşim bandları 1590-1600 cm^{-1} aralığındadır [186, 191, 194, 196, 197]. [Eu(PMDBM)₃(Phen)]·3H₂O [194], [Tb(PMDBM)₃(Phen)]·3H₂O komplekslerinde 1,10-fenantrolin bağlı olduğundan fenantrolin heterosiklik halkasında bulunan piridin (C=N) titreşim frekansları iki kompleks için de 1538 cm^{-1} olarak gözlenmiştir [150, 194, 198-200]. PMDBM ve 1,10-fenantrolin ligandlarına bağlı Eu(III) ve Tb(III) komplekslerine ait parmak izi bölgesi spektrumunda sırasıyla [Eu(PMDBM)₃·H₂O ve [Tb(PMDBM)₃·H₂O kompleksleri için 465 cm^{-1} (Eu-O) ve 465 cm^{-1} (Tb-O); 1,10-fenantrolin ligandının koordine olması ile bu değerlerin sırasıyla [Eu(PMDBM)₃(Phen)]·3H₂O kompleksi için 465 cm^{-1} (Eu-O) ve 503 cm^{-1} (Eu-N); [Tb(PMDBM)₃(Phen)]·3H₂O kompleksi için 465 cm^{-1} (Tb-O) ve 504 cm^{-1} (Tb-N) titreşim bantları Ln-O ve Ln-N ait olduğu düşünülmekte ve literatürle uyumlu olduğu gözlenmektedir [123, 194, 196]. 1,10-fenantrolinin koordine olması ile aromatik –CH gruplarında $\pm 1-3 \text{ cm}^{-1}$, alifatik –CH gruplarında $\pm 1-25 \text{ cm}^{-1}$ ve karbonil (C=O) gruplarının değerlerinde ise $\pm 1-10 \text{ cm}^{-1}$ kaydığı gözlenmiştir. Sonuç olarak, diketon ve karışık ligand Eu(III) ve Tb(III) komplekslerine ait fonksiyonel grupların gerilme titreşimleri incelendiğinde kompleksleşmenin hem diketonda bulunan keto-enol grubu üzerinden (HO-C=C-C=O), hem de 1,10-fenantrolin heterosiklik halkasında bulunan imin (C=N) grupları üzerinden gerçekleştiğini düşündürmektedir. Bu verilere ait tüm değerler **Tablo 6**'da sunulmuştur.

UV-Vis (λ_{max} nm, (Abs.)):

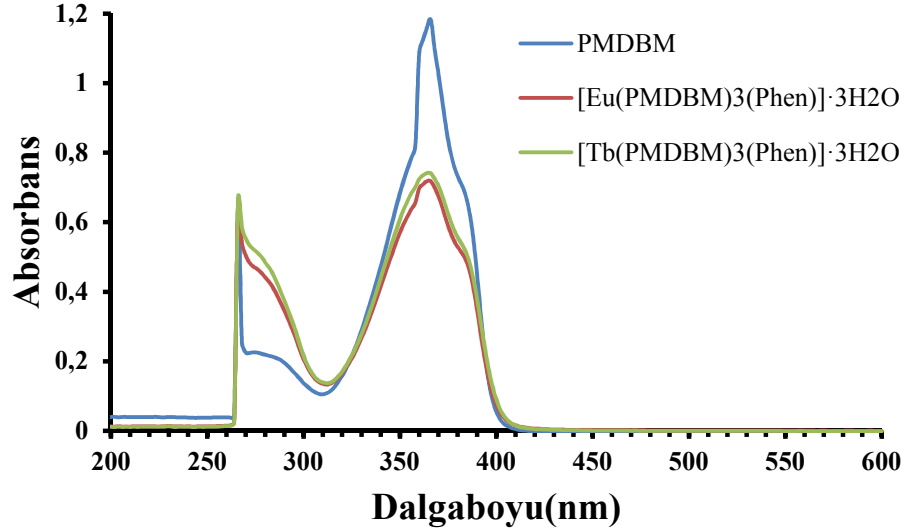
[Eu(PMDBM)₃] \cdot H₂O, [Tb(PMDBM)₃] \cdot H₂O başlangıç maddesi PMDBM ile Eu(III), Tb(III) lantanit komplekslerinin UV-Vis spektrumları DMF içerisinde 190-800 nm tarama aralığında kaydedilmiştir. **Şekil 5.7**'de başlangıç maddesi olan PMDBM, Eu(III) ve Tb(III) komplekslerinin UV-Vis spektrumları karşılaştırılmıştır. Lantanit komplekslerinin sentezinde kullanılan başlangıç maddesi PMDBM ligandının 266 ve 366 nm'deki bantlar fenil halkaları ve karbonil (C=O) gruplarına ait π - π^* ve n- π^* geçişlerine karşılık gelmektedir. Eu(III) ve Tb(III) komplekslerinde ki 266, 366 nm'deki geçişler yine fenil halkaları ve karbonil (C=O) gruplarına ait π - π^* ve n- π^* geçişlerine karşılık geldiği düşünülmektedir. Eu(III) ve Tb(III) komplekslerine ait dalga boyları ve absorbansları bulgular bölümünde sunulmuş ve literatürle uyumlu olduğu görülmüştür [195, 200-202].



Şekil 5.7. PMDBM, [Eu(PMDBM)₃] \cdot H₂O, [Tb(PMDBM)₃] \cdot H₂O Komplekslerinin UV-Vis Karşılaştırması

[Eu(PMDBM)₃(Phen)] \cdot 3H₂O, [Tb(PMDBM)₃(Phen)] \cdot 3H₂O başlangıç maddesi PMDBM ve 1,10-fenantrolin karışık ligand Eu(III), Tb(III) lantanit komplekslerinin UV-Vis spektrumları DMF içerisinde 190-800 nm tarama aralığında kaydedilmiştir. **Şekil 5.8**'de başlangıç maddesi olan PMDBM, karışık ligand Eu(III) ve Tb(III) komplekslerinin UV-Vis spektrumları karşılaştırılmıştır. Lantanit komplekslerinin sentezinde kullanılan başlangıç maddesi PMDBM ligandının 266 ve 366 nm'deki bantlar fenil halkaları ve karbonil (C=O) gruplarına ait π - π^* ve n- π^* geçişlerine

karşılık gelmektedir. 1,10-fenantrolin bağlandıktan sonra sırasıyla Eu(III) ve Tb(III) komplekslerine ait gözlenen 266, 360 ve 266, 358 nm'deki bantlar fenantrolin halkasında bulunan C=N, fenil halkaları ve karbonil (C=O) gruplarına ait $\pi-\pi^*$ ve $n-\pi^*$ geçişlerine karşılık gelmektedir. Karışık ligand Eu(III) ve Tb(III) komplekslerine ait dalga boyları ve absorpsiyonları bulgular bölümünde sunulmuş ve literatürle uyumlu olduğu görülmüştür [195, 200-202].



Şekil 5.8. PMDBM, $[\text{Eu}(\text{PMDBM})_3(\text{Phen})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Tb}(\text{PMDBM})_3(\text{Phen})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Komplekslerinin UV-Vis Karşılaştırması

TGA/DTA:

$[\text{Eu}(\text{PMDBM})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin termal özellikleri N_2 atmosferi altında 30–1000 °C sıcaklık aralığında sürekli 2 bar N_2 gazı geçirilerek dakikada 10 °C sıcaklık artışıyla TGA/DTA ölçümleri incelenmiştir. Eu(III) kompleksinin TGA/DTA eğrileri incelendiğinde 25-350 °C sıcaklık aralığında ki % 4,8'lik kütle kaybı 1 mol H_2O ve 1 mol $-\text{OCH}_3$, 350-450 °C sıcaklık aralığında ki % 38'lik büyük kütle kaybı ise 5 mol $-\text{OCH}_3$ ve 3 mol fenil, 450 °C'den sonraki % 11'lik kütle kaybı geriye kalan organik yapıların parçalanarak ayrılması ve metal oksit oluşumundan kaynaklandığı düşünülmektedir.

$[\text{Tb}(\text{PMDBM})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin termal özellikleri N_2 atmosferi altında 30–1000 °C sıcaklık aralığında sürekli 2 bar N_2 gazı geçirilerek dakikada 10 °C sıcaklık artışıyla TGA/DTA ölçümleri incelenmiştir. Tb(III) kompleksinin TGA/DTA eğrileri

incelendiğinde 25-330 °C sıcaklık aralığında ki % 7,8'lik kütle kaybı 1 mol H₂O ve 2 mol -OCH₃, 320-515 °C sıcaklık aralığında ki % 43'lük büyük kütle kaybı ise 4 mol -OCH₃ ve 4 mol fenil, 515 °C'den sonraki % 18'lik kütle kaybı geriye kalan organik yapıların parçalanarak ayrılması ve metal oksit oluşumundan kaynaklandığı düşünülmektedir.

[Eu(PMDBM)₃(Phen)]·3H₂O kompleksinin termal özellikleri N₂ atmosferi altında 30–1000 °C sıcaklık aralığında sürekli 2 bar N₂ gazı geçirilerek dakikada 10 °C sıcaklık artışıyla TGA/DTA ölçümleri incelenmiştir. Tb(III) kompleksinin TGA/DTA eğrileri incelendiğinde 25-300 °C sıcaklık aralığında ki % 4'lük kütle kaybı 3 mol H₂O, 300-390 °C sıcaklık aralığında ki % 10'luk kütle kaybı ise 4 mol -OCH₃ ayrılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. 390-480 °C sıcaklık aralığında ki % 36'luk büyük kütle kaybı ise 2 mol -OCH₃ ve 5 mol fenil halkasının ayrılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. 480 °C'den sonraki % 13'lük kayıp geriye kalan organik yapıların parçalanarak ayrılması ve metal oksit oluşumundan kaynaklandığı düşünülmektedir.

[Tb(PMDBM)₃(Phen)]·3H₂O kompleksinin termal özellikleri N₂ atmosferi altında 30–1000 °C sıcaklık aralığında sürekli 2 bar N₂ gazı geçirilerek dakikada 10 °C sıcaklık artışıyla TGA/DTA ölçümleri incelenmiştir. Tb(III) kompleksinin TGA/DTA eğrileri incelendiğinde 25-280 °C sıcaklık aralığında ki % 4'lük kütle kaybı 3 mol H₂O çıkışı, 280-390 °C sıcaklık aralığında ki % 10'luk ise 4 mol -OCH₃ ayrılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. 390-480 °C sıcaklık aralığında ki % 36'luk büyük kütle kaybı ise 2 mol -OCH₃ ve 5 mol fenil halkasının ayrılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. 480 °C'den sonraki % 13'lük kayıp geriye kalan organik yapıların parçalanarak ayrılması ve metal oksit oluşumundan kaynaklandığı düşünülmektedir.

Fotoluminesans Ölçümlerinin Değerlendirilmesi:

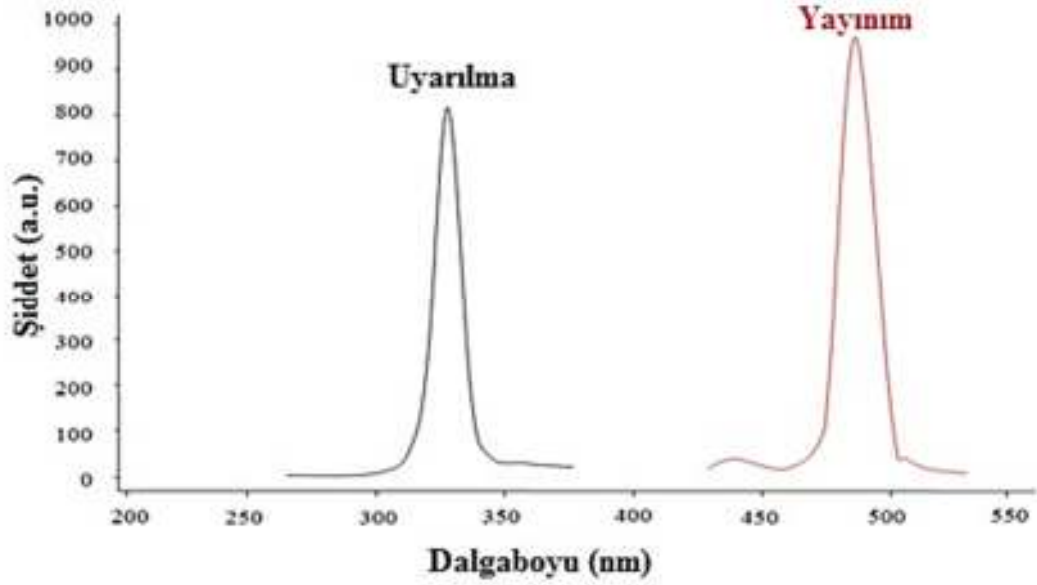
[Eu(PMDBM)₃]·H₂O, [Tb(PMDBM)₃]·H₂O Karşılaştırması;

[Eu(PMDBM)₃]·H₂O kompleksinin çözücüsüz ortamda peletleri hazırlanarak katı olarak fotoluminesans ölçümleri alınmıştır. Başlangıç maddesi PMDBM ve Eu(III) kompleks bileşiğine ait yayılım ve uyarılma spektrumları **Şekil 5.9** ve **Şekil 4.45**'de verilmiştir. Spektrumlar incelendiğinde başlangıç maddesi olan PMDBM ligandı için uyarılma 325 nm ve şiddetin 806 olduğu, yayılımın 490 nm ve şiddetin 960 olduğu gözlenmiştir. Eu(III) kompleksi incelendiğinde uyarılma 248 nm ve şiddetin 826

olduğu, yayınının 472 nm ve şiddetin 868 olduğu gözlenmiştir. $[Tb(PMDBM)_3] \cdot H_2O$ kompleksine ait fotolüminesans spektrumu **Şekil 4.49**'da verilmiştir. Tb(III) kompleksi incelendiğinde uyarılma 340 nm ve şiddetin 800 olduğu, yayınının 540 nm ve şiddetin 820 olduğu gözlenmiştir. Bu değerler gözönüne alındığında uyarılma, yayınım ve şiddet değerlerinin bağlı olan diketon ligandına göre genel olarak azaldığı görülmüştür.

$[Eu(PMDBM)_3(Phen)] \cdot 3H_2O$, $[Tb(PMDBM)_3(Phen)] \cdot 3H_2O$ Karşılaştırması;

$[Eu(PMDBM)_3(Phen)] \cdot 3H_2O$ kompleksinin çözücüsüz ortamda pelletleri hazırlanarak katı olarak fotolüminesans ölçümleri alınmıştır. Başlangıç maddesi PMDBM ve 1,10-fenantrolin bağlı karışık ligand Eu(III) kompleks bileşiğine ait yayınım ve uyarılma spektrumları **Şekil 5.9** ve **Şekil 4.77**'de verilmiştir. Spektrumlar incelendiğinde başlangıç maddesi olan PKDBM ligandı için uyarılma 325 nm ve şiddetin 806 olduğu, yayınının 490 nm ve şiddetin 960 olduğu gözlenmiştir. Karışık ligand Eu(III) kompleksi incelendiğinde uyarılma 419 nm ve şiddetin 795 olduğu, yayınının 530 nm ve şiddetin 860 olduğu gözlenmiştir. $[Tb(PMDBM)_3(Phen)] \cdot 3H_2O$ karışık ligand kompleksine ait fotolüminesans spektrumu **Şekil 4.81**'de verilmiştir. Karışık ligand Tb(III) kompleksi incelendiğinde uyarılma 260 nm ve şiddetin 810 olduğu, yayınının 495 nm ve şiddetin 920 olduğu gözlenmiştir. Bu değerler gözönüne alındığında bağlı olan diketon ligandına göre karışık ligand Eu(III) kompleksinde uyarılma ve yayınım değerlerinin yükseldiği, şiddet değerlerinin azaldığı gözlenmiştir. Fakat karışık ligand Tb(III) kompleksinde uyarılma değerinin düştüğü, şiddetin yükseldiği, yayınım değerinin yükseldiği, şiddet değerlerinin ise düştüğü görülmüştür.



Şekil 5.9. PMDBM Ligandının Çözücüsüz Ortamdaki Maksimum Uyarılma ve Yayınım Spektrumu

Sonuç olarak; $[\text{Eu}(\text{PMDBM})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Tb}(\text{PMDBM})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Eu}(\text{PMDBM})_3(\text{Phen})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Tb}(\text{PMDBM})_3(\text{Phen})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ lantanit kompleksleri incelendiğinde uyarılma değerlerini karşılaştırdığımızda en yüksek uyarılma bandını $[\text{Eu}(\text{PMDBM})_3(\text{Phen})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin verdiği belirlenmektedir. Bu değerlerin fazla olmasının nedeni bağlı olan metoksi gruplarından ve 1,10-fenantrolinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Çünkü bağlı olan 1,10-fenantrolin enerji kanalı oluşturduğu düşünülmekte ve bu etki literatürde “anten” etkisi olarak adlandırılmaktadır. Yayınım değerleri karşılaştırıldığında ise en yüksek değer yine $[\text{Tb}(\text{PMDBM})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait olduğu ve bağlı metoksi gruplarının enerji akışı sırasında katkıda bulunduğu düşünülmektedir. Ayrıca spektrumlar incelendiğinde mevcut dar bandlar; Eu(III) kompleksleri için 472 ve 530 nm’deki yayınım değerleri ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, Tb(III) kompleksleri için 540 nm ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ geçişi, 495 nm ise ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_6$ elektriksel dipol geçişleri temsil etmektedir. Eu(III) ve Tb(III) komplekslerine ait uyarılma ve yayınım değerleri bulgular bölümünde sunulmuş ve literatürle uyumlu olduğu görülmüştür [123, 194, 195, 198-200, 202].

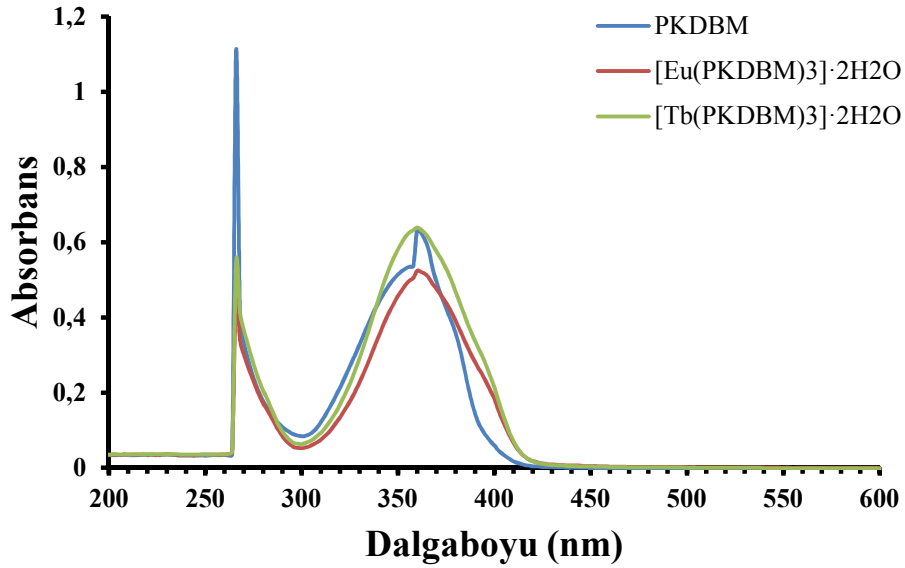
5.2.3. [Eu(PKDBM)₃] \cdot 2H₂O, [Tb(PKDBM)₃] \cdot 2H₂O, [Eu(PKDBM)₃(Phen)] ve [Tb(PKDBM)₃(Phen)] Komplekslerine Ait Değerlendirmeler

FT-IR ν (cm^{-1}):

[Eu(PKDBM)₃] \cdot 2H₂O, [Tb(PKDBM)₃] \cdot 2H₂O, [Eu(PKDBM)₃(Phen)] ve [Tb(PKDBM)₃(Phen)] lantanit komplekslerinde bulunan aromatik –CH gruplarının titreşim bandları 3045-3058 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir [186-190]. Diketon grupları arasında kalan alifatik –CH gruplarına ait gerilme titreşimleri ise 2923-2988 cm^{-1} aralığında olduğu saptanmıştır. Bu değerlerin literatür [122, 123, 186, 192, 194] verileriyle uyumlu olduğu görülmüştür. Ayrıca lantanit komplekslerine ait karbonil (C=O) gerilme titreşimlerinden bir tanesinin görülmemesi ve diğer karbonil grubunun keto-enol tautomeri gerçekleştirdiği FT IR spektrumlarında görülmektedir. Diğer karbonil (C=O) gruplarına ait titreşim bandları 1587-1589 cm^{-1} aralığındadır [186, 191, 194, 196, 197]. [Eu(PKDBM)₃(Phen)], [Tb(PKDBM)₃(Phen)] komplekslerinde 1,10-fenantrolin bağlı olduğundan fenantrolin heterosiklik halkasında bulunan piridin (C=N) titreşim frekansları iki kompleks için de 1589 cm^{-1} olarak gözlenmiştir [150, 194, 198-200]. PKDBM ve 1,10-fenantrolin ligandlarına bağlı Eu(III) ve Tb(III) komplekslerine ait parmak izi bölgesi spektrumunda sırasıyla [Eu(PKDBM)₃] \cdot 2H₂O ve [Tb(PKDBM)₃] \cdot 2H₂O kompleksleri için 444 cm^{-1} (Eu-O) ve 444 cm^{-1} (Tb-O); 1,10-fenantrolin ligandının koordine olması ile bu değerlerin sırasıyla [Eu(PKDBM)₃(Phen)] kompleksi için 443 cm^{-1} (Eu-O) ve 479 cm^{-1} (Eu-N); [Tb(PKDBM)₃(Phen)] kompleksi için 444 cm^{-1} (Tb-O) ve 479 cm^{-1} (Tb-N) titreşim bantları Ln-O ve Ln-N ait olduğu düşünülmekte ve literatürle uyumlu olduğu gözlenmektedir [123, 194, 196]. 1,10-fenantrolinin koordine olması ile aromatik –CH gruplarında \pm 13-19 cm^{-1} , alifatik –CH gruplarında \pm 35-45 cm^{-1} ve karbonil (C=O) gruplarının değerlerinde ise \pm 2 cm^{-1} kaydığı gözlenmiştir. Sonuç olarak, diketon ve karışık ligand Eu(III) ve Tb(III) komplekslerine ait fonksiyonel grupların gerilme titreşimleri incelendiğinde kompleksleşmenin hem diketonda bulunan keto-enol grubu üzerinden (HO-C=C-C=O), hem de 1,10-fenantrolin heterosiklik halkasında bulunan imin (C=N) grupları üzerinden gerçekleştiğini düşündürmektedir. Bu verilere ait tüm değerler **Tablo 6**'da sunulmuştur.

UV-Vis (λ_{max} nm, (Abs.)):

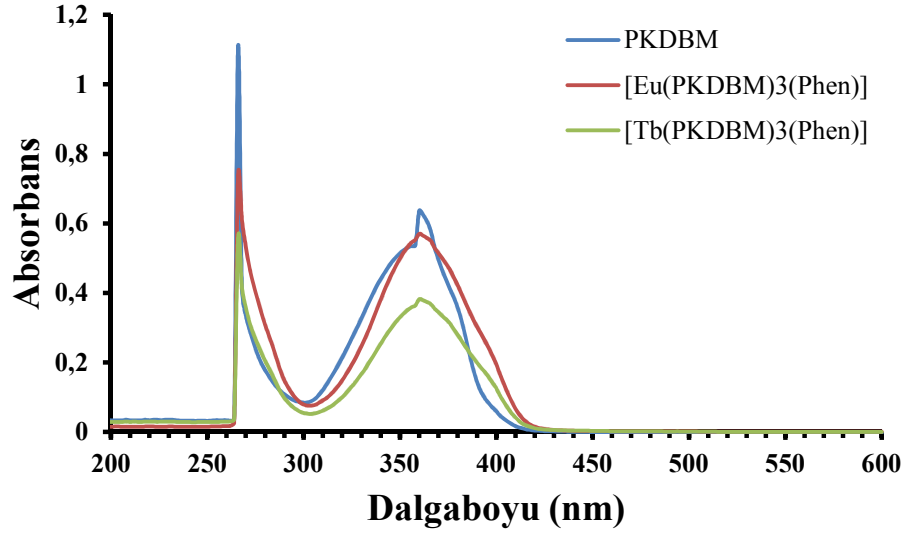
[Eu(PKDBM)₃] \cdot 2H₂O, [Tb(PKDBM)₃] \cdot 2H₂O başlangıç maddesi PKDBM ile Eu(III), Tb(III) lantanit komplekslerinin UV-Vis spektrumları DMF içerisinde 190-800 nm tarama aralığında kaydedilmiştir. **Şekil 5.10**'da başlangıç maddesi olan PKDBM, Eu(III) ve Tb(III) komplekslerinin UV-Vis spektrumları karşılaştırılmıştır. Lantanit komplekslerinin sentezinde kullanılan başlangıç maddesi PKDBM ligandının 266 ve 360 nm'deki bantlar fenil halkaları ve karbonil (C=O) gruplarına ait π - π^* ve n- π^* geçişlerine karşılık gelmektedir. Eu(III) ve Tb(III) komplekslerindeki 266, 360 nm'deki geçişler yine fenil halkaları ve karbonil (C=O) gruplarına ait π - π^* ve n- π^* geçişlerine karşılık geldiği düşünülmektedir. Eu(III) ve Tb(III) komplekslerine ait dalga boyları ve absorpsanları bulgular bölümünde sunulmuş ve literatürle uyumlu olduğu görülmüştür [195, 200-202].



Şekil 5.10. PKDBM, [Eu(PKDBM)₃] \cdot 2H₂O, [Tb(PKDBM)₃] \cdot 2H₂O Komplekslerinin UV-Vis Karşılaştırması

[Eu(PKDBM)₃(Phen)], [Tb(PKDBM)₃(Phen)] başlangıç maddesi PKDBM ve 1,10-fenantrolin karışık ligand Eu(III), Tb(III) lantanit komplekslerinin UV-Vis spektrumları DMF içerisinde 190-800 nm tarama aralığında kaydedilmiştir. **Şekil 5.11**'de başlangıç maddesi olan PKDBM, karışık ligand Eu(III) ve Tb(III) komplekslerinin UV-Vis spektrumları karşılaştırılmıştır. Lantanit komplekslerinin sentezinde kullanılan başlangıç maddesi PKDBM ligandının 266 ve 360 nm'deki

bantlar fenil halkaları ve karbonil (C=O) gruplarına ait $\pi-\pi^*$ ve $n-\pi^*$ geçişlerine karşılık gelmektedir. 1,10-fenantrolin bağlandıktan sonra sırasıyla Eu(III) ve Tb(III) komplekslerine ait gözlenen 266, 360 ve 266, 360 nm'deki bantlar fenantrolin halkasında bulunan C=N, fenil halkaları ve karbonil (C=O) gruplarına ait $\pi-\pi^*$ ve $n-\pi^*$ geçişlerine karşılık gelmektedir. Karışık ligand Eu(III) ve Tb(III) komplekslerine ait dalga boyları ve absorbanları bulgular bölümünde sunulmuş ve literatürle uyumlu olduğu görülmüştür [195, 200-202].



Şekil 5.11. PKDBM, [Eu(PKDBM)₃(Phen)], [Tb(PKDBM)₃(Phen)] Komplekslerinin UV-Vis Karşılaştırması

TGA/DTA:

[Eu(PKDBM)₃] \cdot 2H₂O kompleksinin termal özellikleri N₂ atmosferi altında 30–1000 °C sıcaklık aralığında sürekli 2 bar N₂ gazı geçirilerek dakikada 10 °C sıcaklık artışıyla TGA/DTA ölçümleri incelenmiştir. Eu(III) kompleksinin TGA/DTA eğrisi incelendiğinde 25-290 °C sıcaklık aralığında ki % 6,8'lik kütle kaybı 2 mol H₂O ve 1 mol HCl, 290-475 °C sıcaklık aralığında ki % 31,5'lik büyük kütle kaybı ise 5 mol HCl ve 2 mol fenil, 475-560 °C sıcaklık aralığında ki % 21,7'lik kütle kaybı ise 3 mol fenil halkasının ayrılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. 560 °C'den sonraki % 10'luk kütle kaybı geriye kalan organik yapıların parçalanarak ayrılması ve metal oksit oluşumundan kaynaklandığı düşünülmektedir.

[Tb(PKDBM)₃·2H₂O] kompleksinin termal özellikleri N₂ atmosferi altında 30–1000 °C sıcaklık aralığında sürekli 2 bar N₂ gazı geçirilerek dakikada 10 °C sıcaklık artışıyla TGA/DTA ölçümleri incelenmiştir. Tb(III) kompleksinin TGA/DTA eğrisi incelendiğinde 25-160 °C sıcaklık aralığında ki % 3,4'lük kütle kaybı 2 mol H₂O, 160-360 °C sıcaklık aralığında ki % 3,3'lük kütle kaybı ise 1 mol HCl, 360-500 °C sıcaklık aralığında ki % 38,5'lik büyük kütle kaybı ise 5 mol HCl ve 3 mol fenil halkası, 500-625 °C sıcaklık aralığında ki % 13,5'lik kütle kaybı 2 mol fenil halkasının ayrılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. 625 °C'den sonraki % 8'lik kütle kaybı geriye kalan organik yapıların parçalanarak ayrılması ve metal oksit oluşumundan kaynaklandığı düşünülmektedir.

[Eu(PKDBM)₃(Phen)] kompleksinin termal özellikleri N₂ atmosferi altında 30–1000 °C sıcaklık aralığında sürekli 2 bar N₂ gazı geçirilerek dakikada 10 °C sıcaklık artışıyla TGA/DTA ölçümleri incelenmiştir. Eu(III) kompleksinin TGA/DTA eğrisi incelendiğinde 25-300 °C sıcaklık aralığında ki % 3'lük kütle kaybı 1 mol HCl, 300-320 °C sıcaklık aralığında ki % 2,9'lük kütle kaybı ise 1 mol HCl, 320-360 °C sıcaklık aralığında ki % 2,9'lük kütle kaybı ise 1 mol HCl ayrılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. 360-415 °C sıcaklık aralığında ki % 9'lük kütle kaybı ise 3 mol HCl ayrılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. 415-590 °C aralığındaki % 37,5'lük kayıp 6 mol fenil halkasının ayrılmasından kaynaklanmaktadır. 590 °C'den sonraki % 10'lük kütle kaybı geriye kalan organik yapıların parçalanarak ayrılması ve metal oksit oluşumundan kaynaklandığı düşünülmektedir.

[Tb(PKDBM)₃(Phen)] kompleksinin termal özellikleri N₂ atmosferi altında 30–1000 °C sıcaklık aralığında sürekli 2 bar N₂ gazı geçirilerek dakikada 10 °C sıcaklık artışıyla TGA/DTA ölçümleri incelenmiştir. Tb(III) kompleksinin TGA/DTA eğrisi incelendiğinde 25-390 °C sıcaklık aralığında ki % 3'lük kütle kaybı 1 mol HCl, 390-450 °C sıcaklık aralığında ki % 11'lik kütle kaybı ise 4 mol HCl, 450-550 °C sıcaklık aralığında ki % 28'lik kütle kaybı ise 1 mol HCl ve 4 mol fenil halkasının ayrılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. 550 °C'den sonraki % 13'lük kütle kaybı geriye kalan organik yapıların parçalanarak ayrılması ve metal oksit oluşumundan kaynaklandığı düşünülmektedir.

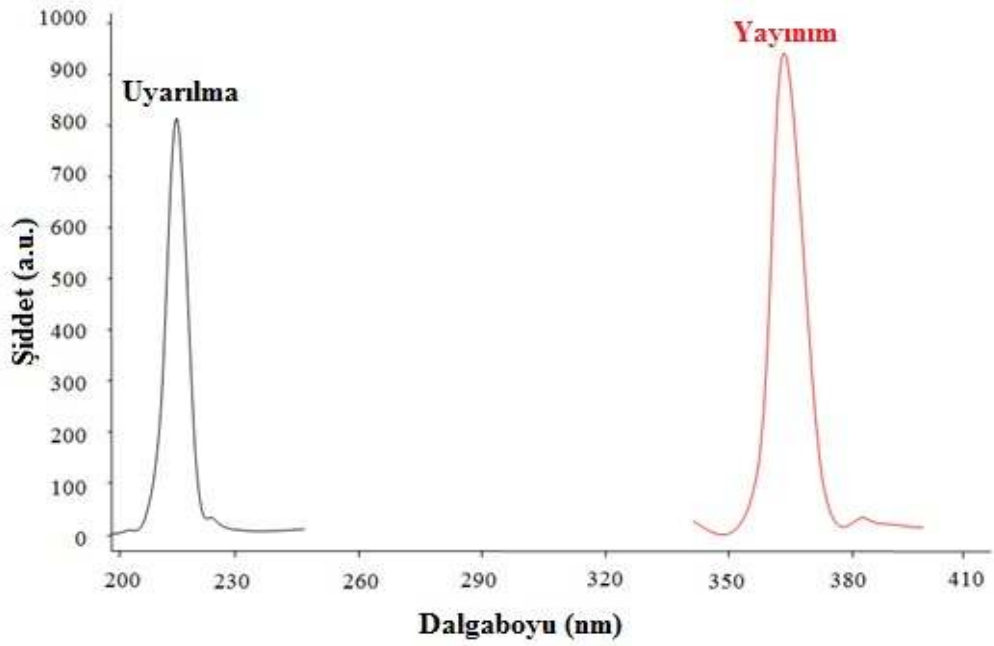
Fotolüminesans Ölçümlerinin Değerlendirilmesi:

[Eu(PKDBM)₃] \cdot 2H₂O, [Tb(PKDBM)₃] \cdot 2H₂O Karşılaştırması;

[Eu(PKDBM)₃] \cdot 2H₂O kompleksinin çözücüsüz ortamda peletleri hazırlanarak katı olarak fotolüminesans ölçümleri alınmıştır. Başlangıç maddesi PKDBM ve Eu(III) kompleks bileşiğine ait yayılım ve uyarılma spektrumları **Şekil 5.12** ve **Şekil 4.53**'de verilmiştir. Spektrumlar incelendiğinde başlangıç maddesi olan PKDBM ligandı için uyarılma 213 nm ve şiddetin 800 olduğu, yayılımın 368 nm ve şiddetin 950 olduğu gözlenmiştir. Eu(III) kompleksi incelendiğinde uyarılma 336 nm ve şiddetin 816 olduğu, yayılımın 524 nm ve şiddetin 866 olduğu gözlenmiştir. [Tb(PKDBM)₃] \cdot 2H₂O kompleksine ait fotolüminesans spektrumu **Şekil 4.57**'de verilmiştir. Tb(III) kompleksi incelendiğinde uyarılma 390 nm ve şiddetin 815 olduğu, yayılımın 486 nm ve şiddetin 825 olduğu gözlenmiştir. Bu değerler gözönüne alındığında uyarılma ve yayılım arttığı, yayılım şiddet değerlerinin bağlı olan diketon ligandına göre arttığı gözlenmiştir. Fakat uyarılma şiddet değerlerinin azaldığı görülmüştür.

[Eu(PKDBM)₃(Phen)], [Tb(PKDBM)₃(Phen)] Karşılaştırması;

[Eu(PKDBM)₃(Phen)] kompleksinin çözücüsüz ortamda peletleri hazırlanarak katı olarak fotolüminesans ölçümleri alınmıştır. Başlangıç maddesi PKDBM ve 1,10-fenantrolin bağlı karışık ligand Eu(III) kompleks bileşiğine ait yayılım ve uyarılma spektrumları **Şekil 5.12** ve **Şekil 4.86**'da verilmiştir. Spektrumlar incelendiğinde başlangıç maddesi olan PKDBM ligandı için uyarılma 213 nm ve şiddetin 800 olduğu, yayılımın 368 nm ve şiddetin 950 olduğu gözlenmiştir. Karışık ligand Eu(III) kompleksi incelendiğinde uyarılma 415 nm ve şiddetin 860 olduğu, yayılımın 540 nm ve şiddetin 900 olduğu gözlenmiştir. [Tb(PKDBM)₃(Phen)] karışık ligand kompleksine ait fotolüminesans spektrumu **Şekil 4.91**'de verilmiştir. Karışık ligand Tb(III) kompleksi incelendiğinde uyarılma 396 nm ve şiddetin 796 olduğu, yayılımın 520 nm ve şiddetin 840 olduğu gözlenmiştir. Bu değerler gözönüne alındığında bağlı olan diketon ligandına göre karışık ligand Eu(III) kompleksinde uyarılma ve yayılım değerlerinin yükseldiği, uyarılma şiddet değerinin azaldığı gözlenmiştir. Tb(III) kompleksinde uyarılma ve yayılım değerlerinin arttığı, şiddet değerlerinin genel olarak düştüğü görülmüştür.



Şekil 5.12. PKDBM Ligandının Çözücüsüz Ortamdaki Maksimum Uyarılma ve Yayınım Spektrumu

Sonuç olarak; $[\text{Eu}(\text{PKDBM})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Tb}(\text{PKDBM})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Eu}(\text{PKDBM})_3(\text{Phen})]$, $[\text{Tb}(\text{PKDBM})_3(\text{Phen})]$ lantanit kompleksleri incelendiğinde uyarılma değerlerini karşılaştırdığımızda en yüksek uyarılma bandını $[\text{Eu}(\text{PKDBM})_3(\text{Phen})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin verdiği belirlenmektedir. Bu değerlerin fazla olmasının nedeni bağlı olan klor gruplarından ve 1,10-fenantrolinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Çünkü bağlı olan 1,10-fenantrolin enerji kanalı oluşturduğu düşünülmekte ve bu etki literatürde “anten” etkisi olarak adlandırılmaktadır. Yayınım değerleri karşılaştırıldığında ise en yüksek değerlerin yine $[\text{Eu}(\text{PKDBM})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait olduğu ve bağlı klor gruplarının enerji akışı sırasında katkıda bulunduğu düşünülmektedir. Ayrıca spektrumlar incelendiğinde mevcut dar bandlar; Eu(III) kompleksleri için 524 ve 540 nm’deki yayınım değerleri ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, Tb(III) kompleksleri için 486 nm ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_6$ geçişi, 520 nm ise ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ elektriksel dipol geçişleri temsil etmektedir. Eu(III) ve Tb(III) komplekslerine ait uyarılma ve yayınım değerleri bulgular bölümünde sunulmuş ve literatürle uyumlu olduğu görülmüştür [123, 194, 195, 198-200, 202].

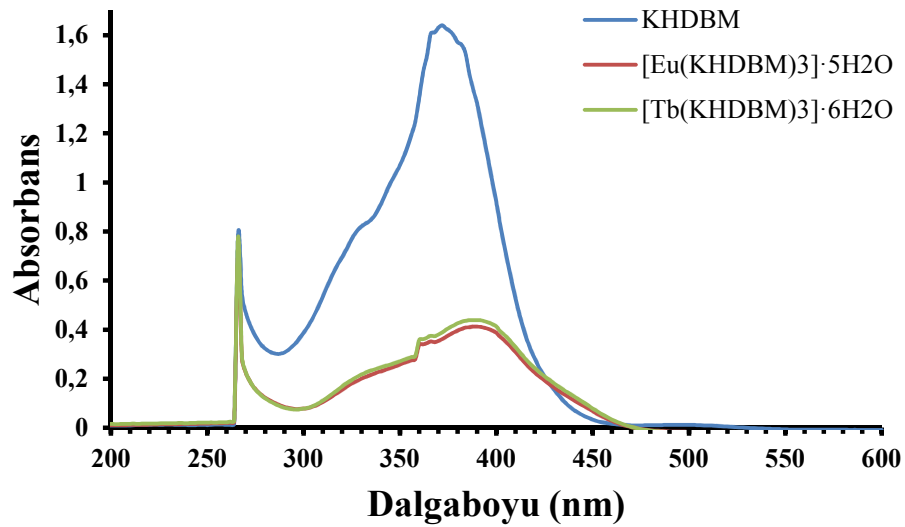
5.2.4. [Eu(KHDBM)₃] \cdot 5H₂O, [Tb(KHDBM)₃] \cdot 6H₂O, [Eu(KHDBM)₃(Phen)] \cdot 2H₂O ve [Tb(KHDBM)₃(Phen)] \cdot 3H₂O Komplekslerine Ait Değerlendirmeler

FT-IR ν (cm^{-1}):

[Eu(KHDBM)₃] \cdot 5H₂O, [Tb(KHDBM)₃] \cdot 6H₂O, [Eu(KHDBM)₃(Phen)] \cdot 2H₂O ve [Tb(KHDBM)₃(Phen)] \cdot 3H₂O lantanit komplekslerinde bulunan aromatik –CH gruplarının titreşim bandları 3060-3061 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir [186-190]. Diketon grupları arasında kalan alifatik –CH gruplarına ait gerilme titreşimleri ise 2959 ve 2977 cm^{-1} aralığında olduğu saptanmıştır. Bu değerlerin literatür [122, 123, 186, 192, 194] verileriyle uyumlu olduğu görülmüştür. Ayrıca lantanit komplekslerine ait karbonil (C=O) gerilme titreşimlerinden bir tanesinin görülmemesi ve diğer karbonil grubunun keto-enol tautomeri gerçekleştirdiği FT IR spektrumlarında görülmektedir. Diğer karbonil (C=O) gruplarına ait titreşim bandları sırasıyla 1590-1592 cm^{-1} aralığındadır [186, 191, 194, 196, 197]. [Eu(KHDBM)₃(Phen)] \cdot 2H₂O, [Tb(KHDBM)₃(Phen)] \cdot 3H₂O komplekslerinde 1,10-fenantrolin bağlı olduğundan fenantrolin heterosiklik halkasında bulunan piridin (C=N) titreşim frekansları sırayla 1546 ve 1547 cm^{-1} olarak gözlenmiştir [150, 194, 198-200]. KHDBM ve 1,10-fenantrolin ligandlarına bağlı Eu(III) ve Tb(III) komplekslerine ait parmak izi bölgesi spektrumunda sırasıyla [Eu(KHDBM)₃] \cdot 5H₂O ve [Tb(KHDBM)₃] \cdot 6H₂O kompleksleri için 482 cm^{-1} (Eu-O) ve 484 cm^{-1} (Tb-O); 1,10-fenantrolin ligandının koordine olması ile bu değerlerin sırasıyla [Eu(KHDBM)₃(Phen)] \cdot 2H₂O kompleksi için 499 cm^{-1} (Eu-O) ve 518 cm^{-1} (Eu-N); [Tb(KHDBM)₃(Phen)] \cdot 3H₂O kompleksi için 502 cm^{-1} (Tb-O) ve 520 cm^{-1} (Tb-N) titreşim bantları Ln-O ve Ln-N ait olduğu düşünülmekte ve literatürle uyumlu olduğu gözlenmektedir [123, 194, 196]. 1,10-fenantrolinin koordine olması ile aromatik –CH gruplarında ± 1 cm^{-1} , alifatik –CH gruplarında $\pm 10-18$ cm^{-1} ve karbonil (C=O) gruplarının değerlerinde ise ± 1 cm^{-1} kaydığı gözlenmiştir. Sonuç olarak, diketon ve karışık ligand Eu(III) ve Tb(III) komplekslerine ait fonksiyonel grupların gerilme titreşimleri incelendiğinde kompleksleşmenin hem diketonda bulunan keto-enol grubu üzerinden (HO-C=C-C=O), hem de 1,10-fenantrolin heterosiklik halkasında bulunan imin (C=N) grupları üzerinden gerçekleştiğini düşündürmektedir. Bu verilere ait tüm değerler **Tablo 6**'da sunulmuştur.

UV-Vis (λ_{max} nm, (Abs.)):

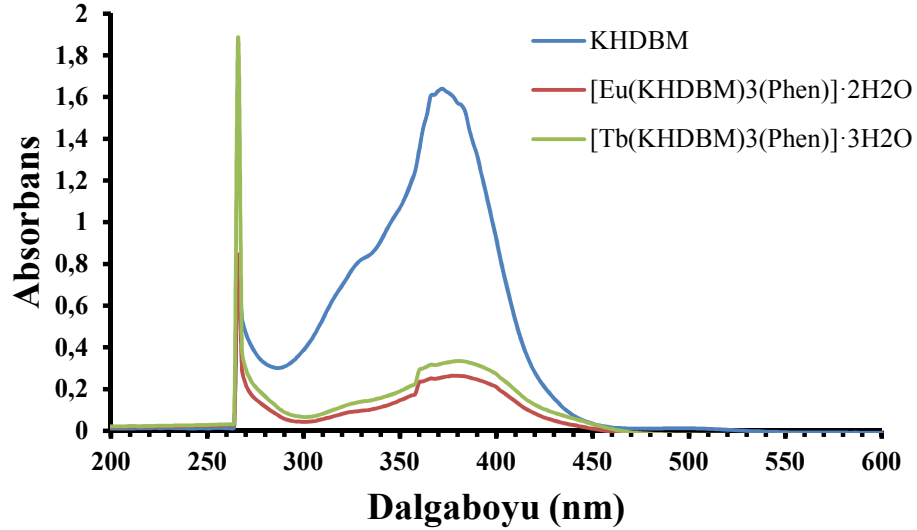
[Eu(KHDBM)₃] \cdot 5H₂O, [Tb(KHDBM)₃] \cdot 6H₂O başlangıç maddesi KHDBM ile Eu(III), Tb(III) lantanit komplekslerinin UV-Vis spektrumları DMF içerisinde 190-800 nm tarama aralığında kaydedilmiştir. **Şekil 5.13**'de başlangıç maddesi olan KHDBM, Eu(III) ve Tb(III) komplekslerinin UV-Vis spektrumları karşılaştırılmıştır. Lantanit komplekslerinin sentezinde kullanılan başlangıç maddesi KHDBM ligandının 266 ve 372 nm'deki bantlar fenil halkaları ve karbonil (C=O) gruplarına ait π - π^* ve n- π^* geçişlerine karşılık gelmektedir. Eu(III) ve Tb(III) komplekslerindeki 266, 360 nm'deki geçişler yine fenil halkaları ve karbonil (C=O) gruplarına ait π - π^* ve n- π^* geçişlerine karşılık geldiği düşünülmektedir. Eu(III) ve Tb(III) komplekslerine ait dalga boyları ve absorbansları bulgular bölümünde sunulmuş ve literatürle uyumlu olduğu görülmüştür [195, 200-202].



Şekil 5.13. KHDBM, [Eu(KHDBM)₃] \cdot 5H₂O, [Tb(KHDBM)₃] \cdot 6H₂O Komplekslerinin UV-Vis Karşılaştırması

[Eu(KHDBM)₃(Phen)] \cdot 2H₂O, [Tb(KHDBM)₃(Phen)] \cdot 3H₂O başlangıç maddesi KHDBM ve 1,10-fenantrolin karışık ligand Eu(III), Tb(III) lantanit komplekslerinin UV-Vis spektrumları DMF içerisinde 190-800 nm tarama aralığında kaydedilmiştir. **Şekil 5.14**'de başlangıç maddesi olan KHDBM, karışık ligand Eu(III) ve Tb(III) komplekslerinin UV-Vis spektrumları karşılaştırılmıştır. Lantanit komplekslerinin sentezinde kullanılan başlangıç maddesi KHDBM ligandının 266 ve 372 nm'deki bantlar fenil halkaları ve karbonil (C=O) gruplarına ait π - π^* ve n- π^* geçişlerine

karşılık gelmektedir. 1,10-fenantrolin bağlandıktan sonra sırasıyla Eu(III) ve Tb(III) komplekslerine ait gözlenen 266, 380 ve 266, 380 nm'deki bantlar fenantrolin halkasında bulunan C=N, fenil halkaları ve karbonil (C=O) gruplarına ait π - π^* ve n- π^* geçişlerine karşılık gelmektedir. Karışık ligand Eu(III) ve Tb(III) komplekslerine ait dalga boyları ve absorpsanları bulgular bölümünde sunulmuş ve literatürle uyumlu olduğu görülmüştür [195, 200-202].



Şekil 5.14. KHDBM, $[\text{Eu}(\text{KHDBM})_3(\text{Phen})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Tb}(\text{KHDBM})_3(\text{Phen})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Komplekslerinin UV-Vis Karşılaştırması

TGA/DTA:

$[\text{Eu}(\text{KHDBM})_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin termal özellikleri N_2 atmosferi altında 30–1000 °C sıcaklık aralığında sürekli 2 bar N_2 gazı geçirilerek dakikada 10 °C sıcaklık artışıyla TGA/DTA ölçümleri incelenmiştir. Eu(III) kompleksinin TGA/DTA eğrisi incelendiğinde 25-215 °C sıcaklık aralığında ki % 5'lik kütle kaybı 3 mol H_2O , 215-565 °C sıcaklık aralığında ki % 40'lık büyük kütle kaybı 2 mol H_2O , 3 mol HCl, 3 mol OH ve 3 mol fenil, 565 °C'den sonraki % 6'lık kütle kaybı geriye kalan organik yapıların parçalanarak ayrılması ve metal oksit oluşumundan kaynaklandığı düşünülmektedir.

$[\text{Tb}(\text{KHDBM})_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin termal özellikleri N_2 atmosferi altında 30–1000 °C sıcaklık aralığında sürekli 2 bar N_2 gazı geçirilerek dakikada 10 °C sıcaklık artışıyla TGA/DTA ölçümleri incelenmiştir. Tb(III) kompleksinin TGA/DTA eğrisi

incelendiğinde 25-215 °C sıcaklık aralığında ki % 4,9'luk kütle kaybı 3 mol H₂O, 215-600 °C sıcaklık aralığında ki % 44,7'lik büyük kütle kaybı 3 mol H₂O, 3 mol HCl, 3 mol OH ve 4 mol fenil, 600 °C'den sonraki % 3,6'luk kütle kaybı geriye kalan organik yapıların parçalanarak ayrılması ve metal oksit oluşumundan kaynaklandığı düşünülmektedir.

[Eu(KHDBM)₃(Phen)]·2H₂O kompleksinin termal özellikleri N₂ atmosferi altında 30–1000 °C sıcaklık aralığında sürekli 2 bar N₂ gazı geçirilerek dakikada 10 °C sıcaklık artışıyla TGA/DTA ölçümleri incelenmiştir. Eu(III) kompleksinin TGA/DTA eğrisi incelendiğinde 25-245 °C sıcaklık aralığında ki % 1,5'luk kütle kaybı 1 mol H₂O, 245-450 °C sıcaklık aralığında ki % 47,4'lük büyük kütle kaybı ise 1 mol H₂O, 3 mol HCl, 3 mol OH ve 5 mol fenil, 450-600 °C sıcaklık aralığında ki % 12'lik kütle kaybı ise 2 mol fenil halkasının ayrılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. 600 °C'den sonraki % 3,8'lik kütle kaybı geriye kalan organik yapıların parçalanarak ayrılması ve metal oksit oluşumundan kaynaklandığı düşünülmektedir.

[Tb(KHDBM)₃(Phen)]·3H₂O kompleksinin termal özellikleri N₂ atmosferi altında 30–1000 °C sıcaklık aralığında sürekli 2 bar N₂ gazı geçirilerek dakikada 10 °C sıcaklık artışıyla TGA/DTA ölçümleri incelenmiştir. Tb(III) kompleksinin TGA/DTA eğrisi incelendiğinde 25-250 °C sıcaklık aralığında ki % 1,5'luk kütle kaybı 1 mol H₂O, 250-470 °C sıcaklık aralığında ki % 48'lik büyük kütle kaybı ise 2 mol H₂O, 3 mol HCl, 3 mol OH ve 5 mol fenil halkası, 470-600 °C sıcaklık aralığında ki % 11,8'lik kütle kaybı ise 2 mol fenil halkasının ayrılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. 600 °C'den sonraki % 2,7'lik kütle kaybı geriye kalan organik yapıların parçalanarak ayrılması ve metal oksit oluşumundan kaynaklandığı düşünülmektedir.

Fotoluminesans Ölçümlerinin Değerlendirilmesi:

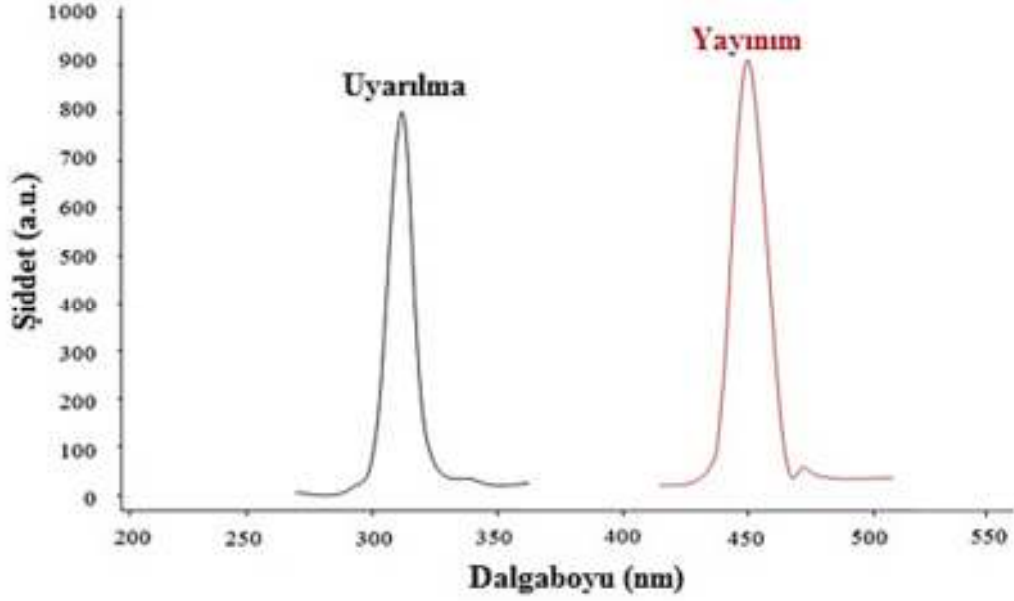
[Eu(KHDBM)₃]·5H₂O, [Tb(KHDBM)₃]·6H₂O Karşılaştırması;

[Eu(KHDBM)₃]·5H₂O kompleksinin çözücüsüz ortamda peletleri hazırlanarak katı olarak fotoluminesans ölçümleri alınmıştır. Başlangıç maddesi KHDBM ve Eu(III) kompleks bileşiğine ait yayılım ve uyarılma spektrumları **Şekil 5.15** ve **Şekil 4.61**'de verilmiştir. Spektrumlar incelendiğinde başlangıç maddesi olan KHDBM ligandı için uyarılma 328 nm ve şiddetin 803 olduğu, yayılımın 454 nm ve şiddetin 906 olduğu gözlenmiştir. Eu(III) kompleksi incelendiğinde uyarılma 540 nm ve şiddetin 880

olduğu, yayınının 728 nm ve Şiddetin 950 olduğu gözlenmiştir. $[Tb(KHDBM)_3] \cdot 6H_2O$ kompleksine ait fotolüminesans spektrumu **Şekil 4.65**'de verilmiştir. Tb(III) kompleksi incelendiğinde uyarılma 490 nm ve Şiddetin 890 olduğu, yayınının 735 nm ve Şiddetin 975 olduğu gözlenmiştir. Bu değerler gözönüne alındığında Eu(III) ve Tb(III) komplekslerinin uyarılma ve yayınım değerlerinin bağlı olan diketon ligandına göre arttığı grlmŐtir.

$[Eu(KHDBM)_3(Phen)] \cdot 2H_2O$, $[Tb(KHDBM)_3(Phen)] \cdot 3H_2O$ Karşılaştırması;

$[Eu(KHDBM)_3(Phen)] \cdot 2H_2O$ kompleksinin zcsz ortamda pelletleri hazırlanarak katı olarak fotolüminesans ölçümleri alınmıştır. Başlangıç maddesi KHDBM ve 1,10-fenantrolin bağlı karışık ligand Eu(III) kompleks bileşiğine ait yayınım ve uyarılma spektrumları **Şekil 5.2** ve **Şekil 4.95**'de verilmiştir. Spektrumlar incelendiğinde başlangıç maddesi olan KHDBM ligandı için uyarılma 328 nm ve Şiddetin 803 olduğu, yayınının 454 nm ve Şiddetin 906 olduğu gözlenmiştir. Karışık ligand Eu(III) kompleksi incelendiğinde uyarılma 600 nm ve Şiddetin 880 olduğu, yayınının 760 nm ve Şiddetin 980 olduğu gözlenmiştir. $[Tb(KHDBM)_3(Phen)] \cdot 3H_2O$ karışık ligand kompleksine ait fotolüminesans spektrumu **Şekil 4.99**'da verilmiştir. Karışık ligand Tb(III) kompleksi incelendiğinde uyarılma 350 nm ve Şiddetin 875 olduğu, yayınının 730 nm ve Şiddetin 920 olduğu gözlenmiştir. Bu değerler gözönüne alındığında bağlı olan diketon ligandına göre karışık ligand Eu(III) ve Tb(III) komplekslerinde uyarılma ve yayınım değerlerinin yükseldiği grlmŐtir.

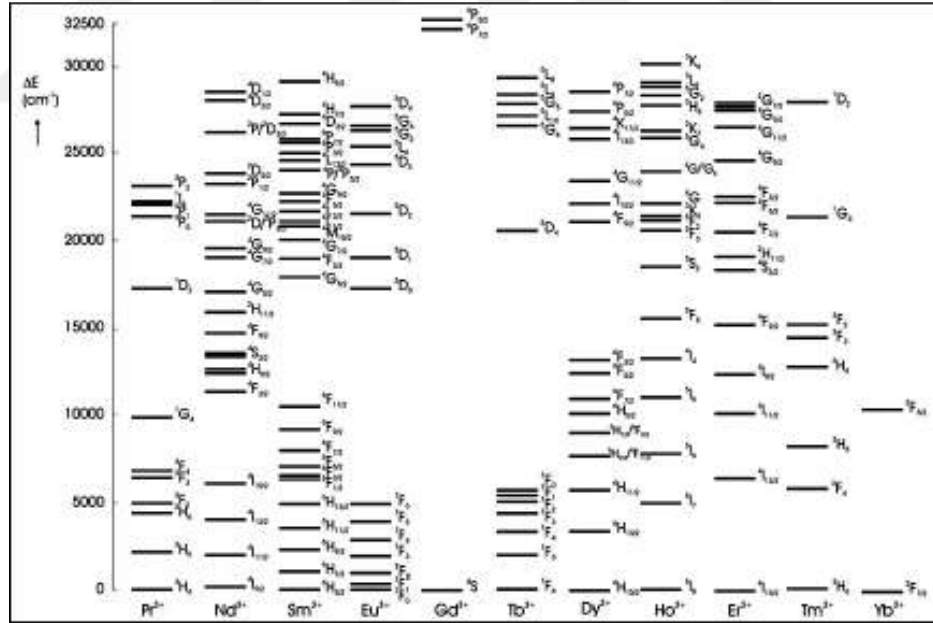


Şekil 5.15. KHDBM Ligandının Çözücüsüz Ortamdaki Maksimum Uyarılma ve Yayınım Spektrumu

Sonuç olarak; $[\text{Eu}(\text{KHDBM})_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Tb}(\text{KHDBM})_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Eu}(\text{KHDBM})_3(\text{Phen})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Tb}(\text{KHDBM})_3(\text{Phen})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ lantanit komplekslerine bakıldığında uyarılma değerlerini karşılaştırdığımızda en yüksek uyarılma bandını $[\text{Eu}(\text{KHDBM})_3(\text{Phen})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin verdiği belirlenmektedir. Bu değer fazla olmasının nedeni bağlı olan klor, hidroksil gruplarından ve 1,10-fenantrolinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Çünkü bağlı olan 1,10-fenantrolin enerji kanalı oluşturduğu düşünülmekte ve bu etki literatürde “anten” etkisi olarak adlandırılmaktadır. Yayınım değerleri karşılaştırıldığında ise en yüksek değer yine $[\text{Eu}(\text{KHDBM})_3(\text{Phen})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait olduğu ve bağlı klor, hidroksil gruplarının enerji akışı sırasında katkıda bulunduğu düşünülmektedir. Ayrıca spektrumlar incelendiğinde mevcut dar bandlar; Eu(III) kompleksleri için 728 ve 760 nm deki yayınım değerleri ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ geçişi, Tb(III) kompleksleri için 735 ve 730 nm’deki ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ elektriksel dipol geçişleri temsil etmektedir. Eu(III) ve Tb(III) komplekslerine ait uyarılma ve yayınım değerleri bulgular bölümünde sunulmuş ve literatürle uyumlu olduğu görülmüştür [123, 194, 195, 198-200, 202].

5.3. Tüm Bileşiklere Ait Kütle Spektrumların ve Fiziksel Özelliklerin Değerlendirilmesi

L_1H_2 , L_2H_2 ve L_3H_2 ligandlarına ait LC-MS/MS kütle spektrumunda sırasıyla m/z 693.18 $[M+H]^+$ m/z 640.98 $[M]^+$ ve m/z 660.24 $[M-2H]^+$ moleküler iyon piklerinin bağlı bolluğu düşük olduğu için moleküler iyon pikleri spektrumlarda gözlenmemiştir. Elementel analiz sonuçları incelendiğinde sentezlenen tüm bileşikler için önerilen yapı ile uyumlu olduğu gözlenmiştir. Ayrıca bütün bileşikler elektrolitik özellik göstermediğinden yapıların iyonik olmadığı tespit edilmiştir. Schiff baz Cu(II) komplekslerinin manyetik duyarlılıkları sırasıyla incelendiğinde 3.5, 2.45 ve 2.49 BM olan magnetik moment değerleri, $[Cu_2(L_1)_2(H_2O)_4] \cdot 4H_2O$ ve $[Cu_2(L_2)_2(H_2O)_4]$ binükleer komplekslerin yapılarının oktahedral yapıda olduğu, $[Cu_2(L_3)_2]$ kompleks bileşiğinin ise kare düzlem yapıda olduğunu doğrulamaktadır [185, 202]. $[Cu_2(L_1)_2(H_2O)_4] \cdot 4H_2O$ kompleksinin magnetik moment değerinin literatüre göre yüksek çıkması kısmi ferromanyetik özellik göstermesi olarak düşünülmektedir.



Şekil 5.16. Lantanit İyonlarının Enerji Seviyesi Diyagramı [204]

Tablo 3. Schiff Baz, Lantanit Komplekslerinin ve Başlangıç Maddelerinin Uyarılma, Yayınım ve UV-Vis Değerleri

<i>Sentezlenen Maddeler</i>	<i>Uyarılma λ_{max}, (nm)</i>	<i>Şiddet</i>	<i>Yayınım λ_{max}, (nm)</i>	<i>Şiddet</i>	<i>Absorbans (λ_{max} (nm), DMF)</i>
L_1H_2	339	852	618	914	410 (0.442)
$[Cu_2(L_1)_2(H_2O)_4] \cdot 4H_2O$	340	825	635	950	360 (0.377)
L_2H_2	365	800	565	918	400 (1.67)
$[Cu_2(L_2)_2(H_2O)_4] \cdot H_2O$	335	815	680	910	438 (0.527)
L_3H_2	260	895	620	915	410 (0.299)
$[Cu_2(L_3)_2]$	338	905	674	926	398 (0.218)
$[Eu(BMDBM)_3] \cdot 4H_2O$	375	805	550	870	360 (0.822)
$[Tb(BMDBM)_3] \cdot 5H_2O$	342	855	538	850	360 (0.736)
$[Eu(PMDBM)_3] \cdot H_2O$	248	826	472	868	366 (0.95)
$[Tb(PMDBM)_3] \cdot H_2O$	340	800	540	820	366 (0.773)
$[Eu(PKDBM)_3] \cdot 2H_2O$	336	816	524	866	360 (0.524)
$[Tb(PKDBM)_3] \cdot 2H_2O$	390	815	486	825	360 (0.639)
$[Eu(KHDBM)_3] \cdot 5H_2O$	540	880	728	950	390 (0.412)
$[Tb(KHDBM)_3] \cdot 6H_2O$	490	890	735	975	392 (0.438)
$[Eu(BMDBM)_3(Phen)]$	375	700	575	870	360 (1.203)
$[Tb(BMDBM)_3(Phen)]$	445	650	628	840	358 (1.402)
$[Eu(PMDBM)_3(Phen)] \cdot 3H_2O$	419	795	530	860	366 (0.718)

$[Tb(PMDBM)_3(Phen)] \cdot 3H_2O$	260	810	495	920	366 (0.741)
$[Eu(PKDBM)_3(Phen)]$	415	860	540	900	360 (0.57)
$[Tb(PKDBM)_3(Phen)]$	396	796	520	840	360 (0.382)
$[Eu(KHDBM)_3(Phen)] \cdot 2H_2O$	600	880	760	980	380 (0.264)
$[Tb(KHDBM)_3(Phen)] \cdot 3H_2O$	350	875	730	920	380 (0.335)
<i>BMDBM</i>	427	820	604	950	362 (1.904)
<i>PMDBM</i>	325	806	490	960	366 (1.182)
<i>PKDBM</i>	213	800	368	950	360 (0.636)
<i>KHDBM</i>	328	803	454	906	372 (1.64)

Tablo 4. Lantanit Komplekslerinin Uyarılma, Yayınım ve Geçiş Türleri

<i>Sentezlenen Lantanit Kompleksleri</i>	<i>Uyarılma λ_{max} (nm)</i>	<i>Şiddet</i>	<i>Yayınım λ_{max} (nm)</i>	<i>Şiddet</i>	<i>Geçiş Türü</i>
$[Eu(BMDBM)_3] \cdot 4H_2O$	375	805	550	870	$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$
$[Tb(BMDBM)_3] \cdot 5H_2O$	342	855	538	850	$^5D_4 \rightarrow ^7F_5$
$[Eu(PMDBM)_3] \cdot H_2O$	248	826	472	868	$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$
$[Tb(PMDBM)_3] \cdot H_2O$	340	800	540	820	$^5D_4 \rightarrow ^7F_5$
$[Eu(PKDBM)_3] \cdot 2H_2O$	336	816	524	866	$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$
$[Tb(PKDBM)_3] \cdot 2H_2O$	390	815	486	825	$^5D_4 \rightarrow ^7F_6$
$[Eu(KHDBM)_3] \cdot 5H_2O$	540	880	728	950	$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$
$[Tb(KHDBM)_3] \cdot 6H_2O$	490	890	735	975	$^5D_4 \rightarrow ^7F_2$
$[Eu(BMDBM)_3(Phen)]$	375	700	575	870	$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$
$[Tb(BMDBM)_3(Phen)]$	445	650	628	840	$^5D_4 \rightarrow ^7F_3$
$[Eu(PMDBM)_3(Phen)] \cdot 3H_2O$	419	795	530	860	$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$
$[Tb(PMDBM)_3(Phen)] \cdot 3H_2O$	260	810	495	920	$^5D_4 \rightarrow ^7F_6$

$[Eu(PKDBM)_3(Phen)]$	415	860	540	900	$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$
$[Tb(PKDBM)_3(Phen)]$	396	796	520	840	$^5D_4 \rightarrow ^7F_5$
$[Eu(KHDBM)_3(Phen)] \cdot 2H_2O$	600	880	760	980	$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$
$[Tb(KHDBM)_3(Phen)] \cdot 3H_2O$	350	875	730	920	$^5D_4 \rightarrow ^7F_2$

Tablo 5. Tüm Bileşiklere Ait Kapalı Formül ve Elementel Analiz Verileri

Sentezlenen Maddeler	Kapalı Formül ve Mol Kütleleri (g/mol)	Elementel Analiz % Hesaplanan (% Bulunan)		
		C	H	N
L_1H_2	$C_{46}H_{48}N_2O_4$ (692,88 g/mol)	79.74 (79.12)	6.98 (6.92)	4.04 (4.13)
$[Cu_2(L_1)_2(H_2O)_4] \cdot 4H_2O$	$C_{92}H_{108}N_4O_{16}Cu_2$ (1652,95 g/mol)	66.85 (66.39)	6.59 (5.56)	3.39 (3.29)
L_2H	$C_{40}H_{36}N_2O_6$ (640,72 g/mol)	74.98 (74.68)	5.66 (5.72)	4.37 (4.43)
$[Cu_2(L_2)_2(H_2O)_4] \cdot H_2O$	$C_{80}H_{78}N_4O_{17}Cu_2$ (1494,58 g/mol)	64.29 (65.28)	5.26 (4.38)	3.75 (4.16)
L_3H_2	$C_{36}H_{24}Cl_4N_2O_2$ (658,4 g/mol)	65.67 (65.02)	3.67 (3.68)	4.25 (4.29)
$[Cu_2(L_3)_2]$	$C_{72}H_{44}Cl_8N_4O_4Cu_2$ (1439,86 g/mol)	60.06 (60.83)	3.08 (3.08)	3.89 (4.04)
$[Eu(BMDBM)_3] \cdot 4H_2O$	$C_{60}H_{71}O_{13}Eu$ (1152,16 g/mol)	62.55 (62.64)	6.21 (5.66)	
$[Tb(BMDBM)_3] \cdot 5H_2O$	$C_{60}H_{73}O_{14}Tb$ (1177,14 g/mol)	61.22 (60.65)	6.25 (5.52)	
$[Eu(PMDBM)_3] \cdot H_2O$	$C_{51}H_{47}O_{13}Eu$ (1019,88 g/mol)	60.06 (59.77)	4.64 (4.49)	
$[Tb(PMDBM)_3] \cdot H_2O$	$C_{51}H_{47}O_{13}Tb$ (1026,84 g/mol)	59.65 (59.35)	4.61 (4.44)	
$[Eu(PKDBM)_3] \cdot 2H_2O$	$C_{45}H_{31}Cl_6O_8Eu$ (1064,4 g/mol)	50.78 (50.14)	2.94 (2.80)	
$[Tb(PKDBM)_3] \cdot 2H_2O$	$C_{45}H_{31}Cl_6O_8Tb$ (1071,37 g/mol)	50.45 (50.94)	2.92 (2.73)	
$[Eu(KHDBM)_3] \cdot 5H_2O$	$C_{45}H_{40}Cl_3O_{14}Eu$ (1063,11 g/mol)	50.84 (49.02)	3.79 (3.01)	
$[Tb(KHDBM)_3] \cdot 6H_2O$	$C_{45}H_{42}Cl_3O_{15}Tb$ (1088,09 g/mol)	49.67 (48.73)	3.89 (3.00)	
$[Eu(BMDBM)_3(Phen)]$	$C_{72}H_{71}N_2O_9Eu$ (1260,31 g/mol)	68.62 (67.69)	5.68 (5.64)	2.22 (2.32)
$[Tb(BMDBM)_3(Phen)]$	$C_{72}H_{71}N_2O_9Tb$ (1285,28 g/mol)	68.24 (67.50)	5.65 (5.65)	2.21 (2.30)
$[Eu(PMDBM)_3(Phen)] \cdot 3H_2O$	$C_{63}H_{59}N_2O_{15}Eu$ (1236,11 g/mol)	61.21 (61.37)	4.81 (4.45)	2.27 (2.28)
$[Tb(PMDBM)_3(Phen)] \cdot 3H_2O$	$C_{63}H_{59}N_2O_{15}Tb$ (1243,07 g/mol)	60.87 (60.85)	4.78 (4.40)	2.25 (2.23)

$[Eu(PKDBM)_3(Phen)]$	$C_{57}H_{35}Cl_6N_2O_6Eu$ (1208,58 g/mol)	56.65 (55.5)	2.92 (2.85)	2.32 (2.36)
$[Tb(PKDBM)_3(Phen)]$	$C_{57}H_{35}Cl_6N_2O_6Tb$ (1251,57 g/mol)	56.32 (54.83)	2.90 (2.84)	2.30 (2.32)
$[Eu(KHDBM)_3(Phen)] \cdot 2H_2O$	$C_{57}H_{42}Cl_3N_2O_{11}Eu$ (1187,27 g/mol)	57.57 (57.66)	3.56 (3.12)	2.36 (2.32)
$[Tb(KHDBM)_3(Phen)] \cdot 3H_2O$	$C_{57}H_{44}Cl_3N_2O_{12}Tb$ (1214,25 g/mol)	56.38 (56.68)	3.65 (3.06)	2.31 (2.28)

Tablo 6. Tüm Bileşiklere Ait Fiziksel Veriler

<i>Sentezlenen Maddeler</i>	<i>Verim %</i>	<i>Erime Noktası (°C)</i>	<i>Renk</i>
L_1H_2	35	265-267	Sarı
$[Cu_2(L_1)_2(H_2O)_4] \cdot 4H_2O$	20	bozunma>288	Koyu kahverengi
L_2H_2	40	217-220	Sarı
$[Cu_2(L_2)_2(H_2O)_4] \cdot H_2O$	25	bozunma>275	Koyu kahverengi
L_3H_2	60	288-292	Sarı
$[Cu_2(L_3)_2]$	40	bozunma>250	Kahverengi
$[Eu(BMDBM)_3] \cdot 4H_2O$	43	203-207	Sarı
$[Tb(BMDBM)_3] \cdot 5H_2O$	55	256-259	Sarı
$[Eu(PMDBM)_3] \cdot H_2O$	73	235-240	Sarı
$[Tb(PMDBM)_3] \cdot H_2O$	75	277-280	Sarı
$[Eu(PKDBM)_3] \cdot 2H_2O$	63	275-280	Sarı
$[Tb(PKDBM)_3] \cdot 2H_2O$	52	276-280	Sarı
$[Eu(KHDBM)_3] \cdot 5H_2O$	20	>350	Sarı
$[Tb(KHDBM)_3] \cdot 6H_2O$	36	>350	Sarı
$[Eu(BMDBM)_3(Phen)]$	78	210-212	Sarı
$[Tb(BMDBM)_3(Phen)]$	57	205-208	Sarı
$[Eu(PMDBM)_3(Phen)] \cdot 3H_2O$	74	247-250	Sarı
$[Tb(PMDBM)_3(Phen)] \cdot 3H_2O$	68	249-254	Sarı
$[Eu(PKDBM)_3(Phen)]$	63	305-310	Sarı
$[Tb(PKDBM)_3(Phen)]$	64	295-300	Sarı
$[Eu(KHDBM)_3(Phen)] \cdot 2H_2O$	53	180-185	Sarı
$[Tb(KHDBM)_3(Phen)] \cdot 3H_2O$	50	195-199	Sarı

Tablo 7. Sentezlenen Tüm Bileşiklerin Fonksiyonel Gruplara Ait FT-IR Sonuçları

<i>Sentezlenen Maddeler</i>	<i>C-H (Ar g.b)</i>	<i>C-H (Alf g.b)</i>	<i>C-H (- OCH₃ g.b)</i>	<i>C=O (g.b)</i>	<i>C=N (g.b.)</i>	<i>C=C (enolik g.b)</i>	<i>M-N (Cu, Eu, Tb)</i>	<i>M-O (Cu, Eu, Tb)</i>
<i>L₁H₂</i>	3043	2958	2835	1581	1581	1551		
<i>[Cu₂(L₁)₂(H₂O)₄]·4H₂O</i>	3043	2956	2835		1600			
<i>L₂H₂</i>	3040	2960	2835	1585	1585	1560		
<i>[Cu₂(L₂)₂(H₂O)₄]·H₂O</i>	3044	2967	2832		1599	1575		
<i>L₃H₂</i>	3055	2974		1590	1578	1551		
<i>[Cu₂(L₃)₂]</i>	3065	2983		1590	1577	1546		
<i>[Eu(BMDBM)₃]·4H₂O</i>	3043	2956	2832	1593		1524		465 (Eu)
<i>[Tb(BMDBM)₃]·5H₂O</i>	3042	2956	2835	1597		1524		465 (Tb)
<i>[Eu(PMDBM)₃]·H₂O</i>	3040	2959	2832	1600		1521		465 (Eu)
<i>[Tb(PMDBM)₃]·H₂O</i>	3041	2960	2838	1599		1521		465 (Tb)
<i>[Eu(PKDBM)₃]·2H₂O</i>	3045	2923		1587		1531		444 (Eu)
<i>[Tb(PKDBM)₃]·2H₂O</i>	3064	2958		1587		1532		444 (Tb)
<i>[Eu(KHDBM)₃]·5H₂O</i>	3061	2971		1591		1508		482 (Eu)
<i>[Tb(KHDBM)₃]·6H₂O</i>	3060	2977		1592		1509		484 (Tb)
<i>[Eu(BMDBM)₃(Phen)]</i>	3043	2959	2835	1590	1540	1524	499	464 (Eu)
<i>[Tb(BMDBM)₃(Phen)]</i>	3043	2959	2836	1590	1541	1524	500	465 (Tb)
<i>[Eu(PMDBM)₃(Phen)]·3H₂O</i>	3045	2936	2834	1590	1538	1524	503	465 (Eu)
<i>[Tb(PMDBM)₃(Phen)]·3H₂O</i>	3048	2935	2834	1590	1538	1525	504	465 (Tb)
<i>[Eu(PKDBM)₃(Phen)]</i>	3068	2923		1589	1542	1510	479	443 (Eu)
<i>[Tb(PKDBM)₃(Phen)]</i>	3058	2988		1589	1542	1511	479	444 (Tb)
<i>[Eu(KHDBM)₃(Phen)]·2H₂O</i>	3060	2959		1590	1546	1507	518	499 (Eu)
<i>[Tb(KHDBM)₃(Phen)]·3H₂O</i>	3061	2969		1590	1547	1508	520	502 (Tb)

KAYNAKLAR

- [1] Schiff H. (1869). Untersuchungen Über salicinderivate Berlin: Annalen Der Chemie.193-200 s.
- [2] Pfeiffer A. (1932). Tricyclische Orthokondensierte Nebenvalevzringe. Berlin: Liebigs Annalen Der Chemie. 492, 81-127.
- [3] Tunalı, N. K, Özkar S. (1999). Anorganik Kimya. Ankara: Gazi Kitapevi.
- [4] Martell, A. E, Calvin M. (1958). GMBH. Weinheim, Germany: Die Chemie der Metallchelate Verbindungen. Verlag Chemie. 576 s.
- [5] Canpolat, E. (2003). İmin ve Oksim içeren Ligandların Sentezi, Karakterizasyonu ve Bu Ligandların Bazı Metal Komplekslerinin İncelenmesi. Fırat Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü. Doktora Tezi, Elazığ.
- [6] Patai, S. (1970). Chemistry of The Carbon- Nitrogen Double Bound. New York: Wiley. 47s.
- [7] Li, Z. L., Chen, J. H., Zhang, K. C., Li, M. L., Yu, R. G. (1993). Preliminary Screening of Nonplatinum Complexes of Schiff-Bases as Antitumor Agents Using Fluorometry. *Science in China Series B-Chemistry*. **36**, 214-224.
- [8] Scovill, J. P., Klayman, D. L., Franchino, C. F. (1982). 2-Acetylpyridine Thiosemicarbazones 4. Complexes with Transition Metals as Antimalarial and Antileukemic Agents. *J. Med. Chem.* **25**, 1261-1264.
- [9] West, D. X., Pannell, L. K. (1989). Transition Metal Ion Complexes of Thiosemicarbazones Derived from 2-Acetylpyridine N-Oxide II. the N-4-Dimethyl Derivate, *Trans. Metal Chem.* **14**, 457-462.

- [10] Anderson, O. P., Cour, A., Findeisen, M., Henning, L., Simonsen, O., Taylor, L. F., Toftlund, H. (1997). Zinc(II) schiff base complexes incorporating pyrazole; syntheses, characterization, tautomeric equilibria and racemization kinetics. *Journal of Chemical Society Dalton Trans.* 111-120
- [11] Zishen, W., Zhiping, L., Zhenhuan, Y. (1993). Synthesis, characterization and antifungal activity of glycyglycine Schiff base complexes of 3d transition metal ions. *Trans. Met. Chem.* **18**, 291-294.
- [12] Nirmal, R., Prakash, C. R., Meenakshi, K., Shanmugapandiyam, P. (2010). Synthesis and Pharmacological Evaluation of Novel Schiff Base Analogues of 3-(4-amino) phenylimino) 5-fluoroindolin-2-one. *Journal of Young Pharmacists.* **2**, 162-168.
- [13] Patil, M., Hunoor, R., Gudasi, K. (2010). Transition metal complexes of a new hexadentate macrocyclic N₂O₄-donor Schiff base: Inhibitory activity against bacteria and fungi. *European Journal of Medicinal Chemistry.* **45**, 2981-2986.
- [14] Pandeya, S. N., Sriram, D., Nath, G., De Clercq, E. (1999). Synthesis, Antibacterial, Antifungal and Anti-HIV Activities of Schiff and Mannich Bases Derived From Isatin Derivatives and N-[4-(4'-chlorophenyl)thiazol-2-yl] Thiosemicarbazide. *European Journal of Pharmaceutical Sciences.* **9**, 25-31.
- [15] Panneerselvam, P., Nair, R. R., Vijayalakshmi, G., Subramanian, E. H., Sridhar, S. K. (2005). Synthesis of Schiff bases of 4-(4-aminophenyl)-morpholine as potential antimicrobial agents. *European Journal of Medicinal Chemistry.* **40**, 225-229.
- [16] Ismail, Z. K., El-Dissouky, A., Shehata, A. Z. (1997). Spectroscopic and magnetic studies on some Copper (II) complexes of antipyrine schiff base derivatives. *Polyhedron.* **16**, 2909-2916.
- [17] Osowole, A. A., Ott, I., Ogunlana, O. M. (2012). Synthesis, Spectroscopic, Anticancer, and Antimicrobial Properties of Some Metal(II) Complexes of

- (Substituted) Nitrophenol Schiff Base. Hindawi Publishing Corporation. *International Journal of Inorganic Chemistry*. **6**, 206417.
- [18] Gabaric, Z., Lazarevic, Z., Koprivanac, N. (1993). Simultaneous 1st-Derivate Spectrophotometric Determination of Nickel and Manganese Complexes with 2-(2-Pyridylmethyleneamino)Phenol. *Anal. Lett.* **26**, 2455-2471.
- [19] Singh, D. P., Rana, V. B. (1986). Dinuclear Trivalent Chromium, Manganese, Iron and Cobalt Complexes Bridges by Aromatic Diamines. *Transition Met. Chem.* **11**, 23-26.
- [20] Patra, A. K., Gupta, T., Roy, S., Chakravarty, A. R. (2008). Synthesis, structure, DNA-binding and photocleavage activity of a binuclear copper(II) complex. *Indian Journal of Chemistry* **47**, 643.
- [21] Richards, A. D., Rodgers, A. (2007). Synthetic metallomolecules as agents for the control of DNA structure. *Chemical Society Reviews*. **36**, 471-483.
- [22] Tarafder, M. T. H., Mihail, M. A. L. (1986). Novel peroxo complexes of zirconium containing organic ligands. *Inorganic Chemistry*. **25**, 2265-2268.
- [23] Tümen, F. (2013). Sterik Engelli Fenol Türevli Schiff Bazlarının Kanser Hücreleri Üzerine Sitotoksik Etkilerinin Araştırılması. Harran Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi. Şanlıurfa
- [24] West, D. X., Pannell, L. K. (1989). Transition metal ion complexes of thiosemicarbazones derived from 2-acetylpyridine. Part 2. The 4 N-dimethyl derivative. *Trans. Metal Chem.* **14**, 457-462.
- [25] Ghassemzadeh, M., Fallahnedjad, L., Heravi, M. M., Neumuller, B. (2008). Synthesis, characterization and crystal structure of new silver (I) and palladium(II) complexes containing 1,2,4-triazole moieties. *Polyhedron*. **27**, 1655–1664.

- [26] Siddiqi, K.S., Kureshy, R.I., Khan, N.H., Tabassum. S., Zaidi, S. (1988). Characterization and toxicity of lanthanide complexes with nitrogen- and sulphur-containing Schiff bases. *Inorg Chem Acta*. **151**, 95-100.
- [27] Wang, X, Yin J., Shi, L., Zhang G., Song, B. (2014). Design, synthesis, and antibacterial activity of novel Schiff base derivatives of quinazolin-4(3H)-one *European Journal of Medicinal Chemistry*. **77**, 65-74.
- [28] Liu, Q., Yang, Y., Hao, W., Xu, Z., Zhu, L. (2013). Synthesis Characterization and Biological Activity of Cis-Dioxomolybdenum(VI) Schiff base Complex [MoO₂(L)₂]. *IERI Procedia*. **5**, 178.
- [29] Banerjee, S., Adhikary, C., Rizzoli, C., Single, R. P. (2014). End to end azido bridged adduct of a tridentate schiff base copper(II) complex: Synthesis, structure, magnetism and catalytic studies. *Inorganica Chimica Acta*. **409**, 202–207.
- [30] Sharma, P. K., Handa, R. N., Dubey, S. N. (1996) Synthesis and Characterization of Some Transition Metal Complexes of N-(2-Hydroxy-1-Naphtylidene) Amino Acids. *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem*. **26**, 1219-1230.
- [31] Serin, S., Gök, Y. (1988). Hidroksi Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Tekstil Boyamacılığında Kullanılabilirliğinin İncelenmesi. *Doğa*. **12**, 325-331.
- [32] Naeimi, H., Rabiei, K., Salimi, F. (2007). Rapid, Efficient and Facile Synthesis and Characterization of Novel Schiff Bases and Their Complexes with Transition Metal Ions. *Dyes and Pigments*. **75**, 294-297.
- [33] Riberio da Silva, M. A. V., Riberio da Silva, M. D. M. C., Monte, M. J. S., Gonçalves, J. M., Fernandes, E. M. R. (1997). Energetics of metal-ligand binding in copper(II) and nickel(II) complexes of two Schiff bases. *J.Chem.Soc.,Dalton Trans*. 1257-1262.

- [34] Küçükdumlu, A. (2010). Bazı Oksim ve Schiff Bazları ile Metal Komplekslerinin İncelenmesi. Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Doktora Tezi, Trabzon.
- [35] Yuan, C., Kuwata, O., Liang, J., Misra, S., Sergei, P. B., Thomas, G. (1999). Ebrey “Chloride Binding Regulates the Schiff Base pK in Gecko P521 Cone-Type Visual Pigment”. *Biochemistry*. **38**, 4649-4660.
- [36] Papic, S., Koprivanac, N., Grabaric, Z., Paracosterman, D. (1994). Metal Complex Dyes of Nickel with Schiff Bases. *Dyes Pigment*. **25**, 240-299.
- [37] Hadi, M. M., Abdullah M. A., Salman, A. (2014). Khan. Spectrophotometric and spectrofluorimetric studies of novel heterocyclic Schiff base dyes. *Arabian Journal of Chemistry*. **7**, 609-614.
- [38] Dede B. (2007). Çok Disli Dioksimler ve Bunların Bazı Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü. Doktora Tezi, Isparta.
- [39] Kumar, S., Dhar, D. N., Saxena, P. N. (2009). Applications of metal complexes of Schiff bases-a review. *Journal of Scientific and Industrial Research*. **68**, 181–187.
- [40] Kumar Naik, K. H., Selvaraj, S., Naik, N. (2014). Metal complexes of ONO donor Schiff base ligand as a new class of bioactive compounds; Synthesis, characterization and biological evolution. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. **131**, 599–605.
- [41] Erdemir, S. (2007). Schiff Bazı Ve Polimerlerinin Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi Karakterizasyonu Ve Oksidasyon Katalizörü Olarak Etkilerinin İncelenmesi. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü. Doktora Tezi, Adana.

- [42] Odabaşioğlu, M., Albayrak, Ç., Özkanca, R., Aykan, F. Z., Lonecke, P. (2007). Some Polyhydroxy Azo–azomethine Derivatives of Salicylaldehyde: Synthesis, characterization, Spectroscopic, Molecular Structure and Antimicrobial Activity Studies. *Journal of Molecular Structure*. **840**, 71-89.
- [43] Tuna, M. (2011). Poli Hidroksi Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Polimerleşebilme Özelliklerinin Araştırılması. Sakarya Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü. Doktora Tezi, Sakarya.
- [44] Gülcan, M., Sönmez M., Berber, I. (2012). Synthesis, characterization, and antimicrobial activity of a new pyrimidine Schiff base and its Cu(II), Ni(II), Co(II), Pt(II), and Pd(II) complexes. *Turk J Chem*. **36**, 189–200.
- [45] Sönmez, M., Çelebi M., Levent A., Berber, I., Şentürk, Z. (2010). A new pyrimidine-derived ligand, N-pyrimidine oxalamic acid, and its Cu(II), Co(II), Mn(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), and Pd(II) complexes: synthesis, characterization, electrochemical properties, and biological activity. *Journal of Coordination Chemistry*. **63**, 848–860.
- [46] Sönmez, M., Çelebi M., Levent A., Berber, I., Şentürk, Z. (2010). Synthesis, characterization, cyclic voltammetry, and antimicrobial properties of N-(5-benzoyl-2-oxo-4-phenyl-2H-pyrimidine-1-yl)-malonamic acid and its metal complexes. *Journal of Coordination Chemistry*. **63**, 1986–2001.
- [47] Gülcan, M., Sönmez, M. (2010). Synthesis, characterisation and antimicrobial activity 1-aminopyrimidine-2(1H)-thione and its Co(II), Ni(II), Pd(II) and Pt(II) complexes. *Journal of Chemical Research*. 274–277.
- [48] Sönmez, M., Çelebi, M., Berber. I. (2010). Synthesis, spectroscopic and biological studies on the new symmetric Schiff base derived from 2,6-diformyl-4-methylphenol with N-aminopyrimidine. *European Journal of Medicinal Chemistry*. **45**, 1935–1940.

- [49] Rosu, T., Pahontu, E., Maxim, C., Georgescu, R., Stanica, N., Gulea, A. (2011). Some new Cu(II) complexes containing an ON donor Schiff base: Synthesis, characterization and antibacterial activity. *Polyhedron*. **30**, 154–162.
- [50] Anacona, J. R., Noriega, N., Camus, J. (2015). Synthesis, characterization and antibacterial activity of a tridentate Schiff base derived from cephalothin and sulfadiazine, and its transition metal complexes. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. **137**, 16–22.
- [51] Patil, S. A., Prabhakara, C. T., Halasangi, B. M., Toragalmath, S. S. (2015). DNA cleavage, antibacterial, antifungal and anthelmintic studies of Co(II), Ni(II) and Cu(II) complexes of coumarin Schiff bases: Synthesis and spectral approach. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. **137**, 641–651.
- [52] Ebeada, Y. H., Salman, H. M. A., Shebany, Y. M., Abdellah, M. A. (2012). Synthesis, Spectroscopic and Biological Investigations of the Ternary Metal Complexes of Schiff Bases Derived From 2-hydroxy-1-naphthaldehyde and Some Amino Acids. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*.
- [53] Pradeepa, S. M., Bhojya Naik, H. S., Vinay Kumar, B., Indira Priyadarsini, K., Barik, A., Prabhakara, M. C. (2015). DNA binding, photoactivated DNA cleavage and cytotoxic activity of Cu(II) and Co(II) based Schiff-base azo photosensitizers. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. **141**, 34–42.
- [54] Sujarani, S., Ramu, A. (2015). Docking of ethanamine Schiff base imines & metal (II) complexes, cytotoxicity & DNA interaction studies. *Journal of Molecular Structure*. **1079**, 353–362.
- [55] Hosny, N. M., Hussien, M. A., Radwan, F. M., Nawar, N. (2014). Synthesis, spectral characterization and DNA binding of Schiff-base metal complexes derived from 2-amino-3-hydroxypropanoic acid and acetylacetone.

Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. **132**, 121–129.

- [56] Nagesh, G. Y., Mruthyunjayaswamy, B. H. M. (2015) Synthesis, characterization and biological relevance of some metal (II) complexes with oxygen, nitrogen and oxygen (ONO) donor Schiff base ligand derived from thiazole and 2-hydroxy-1-naphthaldehyde. *Journal of Molecular Structure.* **1085**, 198–206.
- [57] Sönmez, M., Çelebi, M., Yardım, Y., Şentürk, Z. (2010). Palladium(II) and platinum(II) complexes of a symmetric Schiff base derived from 2,6-diformyl-4-methylphenol with N-aminopyrimidine: Synthesis, characterization and detection of DNA interaction by voltammetry. *European Journal of Medicinal Chemistry.* **45**, 4215-4220.
- [58] Gao, X., Li, J., Gao, W. (2009). Study on Preparation of Modified Lubricant Containing Nano-Schiff Base and Schiff Base Copper Complexin W/O Microemulsion Reactor. *Colloid Journal.* **71**, 302–307.
- [59] Saghatforoush, L. A., Mehdizadeh, R., Chalabian, F. (2010). Hydrothermal and sonochemical synthesis of a nano-sized nickel(II) Schiff base complex as a precursor for nano-sized nickel(II) oxide; spectroscopic, catalytic and antibacterial properties. *Transition Met Chem.* **35**, 903–910.
- [60] Behpour, M., Ghoreishi, S. M., Meshki, M., Naemi, H. (2014). Electrochemical Determination of Acetaminophen in the Presence of Propranolol Using an Electrode Modified with a Schiff Base from 2-Hydroxy-1-Naphthaldehyde and Ethylenediamine and MultiWalled Carbon Nanotubes. *Journal of Analytical Chemistr.* **69**, 982–989.
- [61] Shchegol'kov, E. V., Burgart, Y. V., Khudina, O. G., Saloutin, V. I., Chupakhin, O. N. (2010). 2-(Het)arylhydrazono-1,3-dicarbonyl compounds in organic synthesis. *Russian Chemical Reviews.* **79**, 31-61.

- [62] (a) Baumstark, A. L., Choudhary, A., Vasquez, P. C., Dotrong, M. (1990). Synthesis of 4,4-dimethyl-3,4-dihydro-3,3,5-trisubstituted-2*H*-pyrazoles and *N*-benzoyl derivatives: Method for "Hydrolysis" of unreactive amides and carbamates. *Journal of Heterocyclic Chemistry*. **27**, 291-294; (b) West Jr, A. P., Van Engen, D., Pascal Jr, R. A. (1992). Attempted synthesis of 1,2,3,4-tetraphenylfluoreno[1,9-*gh*]quinolone. *Journal of Organic Chemistry*. **57**, 784-786; (c) Felix, C. P., Khatimi, N., Laurent, A. J. (1995). Reduction of 5-(Trifluoromethyl)isoxazoles with Lithium Aluminum Hydride: Synthesis of (2,2,2-Trifluoroethyl)aziridines. *Journal of Organic Chemistry*. **60**, 3907-3909; (d) Kumar, D., Singh, S. P. (2004). Structural Revision in Pyrazole Chemistry. *Heterocycles*. **63**, 145-173; (e) Martins, M. A. P., Brondani, S., Leidens, V. L., Flores, D. C., Moura, S., Zanatta, N., Horner, M., Flores, A. F. C. (2005). Synthesis and structure of new trichloromethyl- β -diketones 5-Trichloromethylisoxazole and 5-isoxazolecarboxylic acid derivatives. *Canadian Journal of Chemistry*. **83**, 1171-1177.
- [63] (a) Diana, G. D., Carabateas, P. M., Johnson, R. E., Williams, G. L., Pancic, F., Collins, J. C. (1978). Antiviral activity of some beta-diketones. 4. Benzyl diketones. In vitro activity against both RNA and DNA viruses. *Journal of Medicinal Chemistry*. **21**, 889-894; (b) Kel'in, A. V. (2003). Recent Advances in the Synthesis of 1,3-Diketones. *Current Organic Chemistry*. **7**, 1691-1711; (c) Kel'in, A. V., Maioli, A. (2003). Recent Advances in the Chemistry of 1,3-Diketones: Structural Modifications and Synthetic Applications. *Current Organic Chemistry*. **7**, 1855-1886.
- [64] Kopylovich, M. N., Gajewska, M. J., Mahmudov, K. T., Kirillova, M. V., Figiel, P. J., Guedes da Silva, M. F. C., Gil-Hernández, B., Sanchiz, J., Pombeiro, A. J. L. (2012). Copper(II) complexes with a new carboxylic-functionalized arylhydrazone of β -diketone as effective catalysts for acid-free oxidations. *New Journal of Chemistry*. **36**, 1646-1654.
- [65] (a) G. Cros, J. P. Costes, C. R. (1982). *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIC – Chemistry*. **294**, 173-175; (b) Bett, G., Fenton, D. E., Tate, J. R. (1981). The preparation of novel schiff bases from o-aceto-

- acetylphenol and 1, 2-propanediamine. *Inorganica Chimica Acta*. **54**, L101-L102; (c) Costes, J. P., Fenton, D. E. (1983). Compartmental ligands. Part 6. Transition-metal complexes of a non-symmetric, acyclic, Schiff base derived from heptane-2,4,6-trione,1-(*o*-hydroxyphenyl)butane-1,3-dione, and 1,2-diaminoethane. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. **10**, 2235-2239; (d) Costes, J. P. (1987). Synthetic possibilities of the 2,4-pentanedione-1,2-diaminoethane system: An overall view. *Polyhedron*. **6**, 2169-2178.
- [66] (a) Hu, P., Zhang, L., Zhu, X., Liu, X., Ji, L., Chen, Y. (1989). Mono-condensed product of ferrocenylformyl acetone with ethylenediamine and its complexes of lanthanide chlorides. *Polyhedron*. **8**, 2459-2462; (b) Garnovskii, A. D., Kharixov, B. I., Blanco, L. M., Garnovskii, D. A., Burlov, A. S., Vasilchenko, I. S., Bondarenko, G. I. (1999). SOME ASPECTS OF COMPETITIVE COORDINATION OF β -DIKETONES AND NITROGEN-CONTAINING LIGANDS. *Journal of Coordination Chemistry*. **46**, 365-395.
- [67] (a) Fuentealba, M., Trujillo, A., Hamon, J. R., Carrillo, D., Manzur, C. (2008). Synthesis, characterization and crystal structure of the tridentate metalloligand formed from mono-condensation of ferrocenoylacetone and 1, 2-phenylenediamine. *Journal of Molecular Structure*. **881**, 76-82; (b) Fuentealba, M., Hamon, J. R., Carrillo, D., Manzur, C. Trinuclear π -conjugated chromophores formed by a neutral ferrocenyl group and a cationic mixed ruthenium sandwich linked through an unsymmetrical Schiff-base complex spacer. (2007). *New Journal of Chemistry*. **31**, 1815-1825; (c) Celedon, S., Fuentealba, M., Roisnel, T., Hamon, J. R., Carrillo, D., Manzur, C. (2012). Stepwise construction of a 4-hydroxyphenyl functionalized O,N,N-tridentate ferrocene-containing enaminoone: Spectral, analytical and structural studies. *Inorganica Chimica Acta*. **390**, 184-189.
- [68] (a) Zakaria, C. M., Morrison, C. A., McAndrew, D., Bell, W., Glidewell, C. (1995). Ferrocenyl salts as synthons: new ferrocenyl-1,3-diketones. *Journal of Organometallic Chemistry*. **485**, 201-207; (b) González, A., López, C., Solans, X., Font-Bardía, M., Molins, E. (2008). Cyclopalladation of *N*-phenyl-4-ferrocenylmethylpyrazoles: Crystal structure of [Pd{ κ^2 -C,N-C₆H₄-1-[(3,5-Me₂-

- C_3N_2 –CH₂–(η^5 -C₅H₄)Fe(η^5 -C₅H₅)]}Cl(PPh₃)] · CH₂Cl₂. *Journal of Organometallic Chemistry*. **693**, 2119-2131; (c) Klimova, E. I., Klimova, T., Méndez Stivalet, J. M., Alvarez Toledano, C., Alfredo Toscano, R., Hernández Ortega, S., Ruíz Ramírez, L., Bakinovskiy, L. V., Martínez García, M. (2004). Synthesis and Some Chemical Transformations of (*Z*)- and (*E*)-2-Acetyl-1-ferrocenyl-3-methylbuta-1,3-dienes—A New Type of Cationic Cycloaddition. *European Journal of Organic Chemistry*. **2004**, 1714-1723.
- [69] Cozzi, P. G., Zoli, L. (2008). A Rational Approach towards the Nucleophilic Substitutions of Alcohols “on Water”. *Angewandte Chemie International Edition*. **47**, 4162-4166.
- [70] Xu, X., Jiang, R., Zhou, X., Liu, Y., Ji, S., Zhang, Y. (2009). Cerium ammonium nitrate: an efficient catalyst for carbon–carbon bond formation from ferrocenyl alcohol substrate. *Tetrahedron*. **65**, 877-882.
- [71] (a) Kalaitzakis, D., Rozzell, J. D., Smonou, I., Kambourakis, S. (2006). Synthesis of Valuable Chiral Intermediates by Isolated Ketoreductases: Application in the Synthesis of α -Alkyl- β -hydroxy Ketones and 1,3-Diols. *Advanced Synthesis & Catalysis*. **348**, 1958-1969; (b) Li, Z. N., Liu, X. M., Zheng, Z., Chen, H. L., Han, X. W. (2000). *Chinese Chemical Letters*. **11**, 259.
- [72] Band, Y.B. 2006. Light and matter: Electromagnetism, optics, Spectroscopy and Lasers, John Wiley & Sons, Chichester, England.
- [73] Epstein, J.H. 1997. In Sunscreens: Development, Evaluation and Regulatory Aspects; Lowe, N.J., Shaath, N. A., Pathak, M. A., Eds.; Marcel Dekker Inc.: New York, p 83-100.
- [74] Diffey, B. L. (2002). Sources and measurement of ultraviolet radiation. *Methods*. **28**, 4-13.

- [75] Shaath, N. A. 1997. In Sunscreens. Development, Evaluation and Regulatory Aspects; 2nd ed.; Lowe, N. J., Shaath, N. A., Pethak, M. A., Eds.; Marcel Dekker: New York, p 263-283.
- [76] Australian regulatory guidelines for OTC medicines (ARGOM). <http://www.tga.gov.au/html/argom.htm> (accessed Nov. 14 2008).
- [77] US Food and Drug Administration Federal Register. 1999. Sunscreen Drug Products For Over-The-Counter Human Use; Final Monograph. **64**, 27666-27693.
- [78] Schwack, W., Rudolph, T. J. (1995). Photochemistry of dibenzoylmethane UVA filters Part 1. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. **28**, 229-234.
- [79] Andrea, I., Bringham, A., Böhm, F., Gonzenbach, H., Hill, T., Mulroy, L., Truscott, T.G. (1997). A UVA filter (4-*tert*-butyl-4'-methoxydibenzoylmethane): photoprotection reflects photophysical properties. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. **37**, 147-150.
- [80] Cantrell, A., McGarvey, D. J. (2001). Photochemical studies of 4-*tert*-butyl-4'-methoxydibenzoylmethane (BM-DBM). *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. **64**, 117-122.
- [81] Kawaguchi, S. (1986). Variety in the coordination modes of β -dicarbonyl compounds in metal complexes. *Coordination Chemistry Reviews*. **70**, 51-84.
- [82] Thornton, D. A. (1990). Infrared spectra of metal β -ketoenolates and related complexes. *Coordination Chemistry Reviews*. **104**, 173-249.
- [83] Zhang, X., Li, Z-C., Lao, C-F., Zou, D-C., Lu F-Z., Chen G-Q., Du, F-S., Li, F-M. (2006). New β -diketone-containing styrenic monomers and their polymers: Synthesis, keto-enol tautomerism and related fluorescence behavior. *Polymer*. **47**, 3390-3400.

- [84] Mergu, N., Gupta, V. K. (2015). A novel colorimetric detection probe for copper(II) ions based on a Schiff base. *Sensors and actuators B: Chemical*. **210**, 408-417.
- [85] El-Tabl, A. S., El-Saied, F. A., Plass, W., Al-Hakimi, A. N. (2008). Synthesis, spectroscopic characterization and biological activity of the metal complexes of the Schiff base derived from phenylaminoacetohyrazide and dibenzoylmethane. *Spectro chimica Acta Part A*. **71**, 90-99.
- [86] Shauib, N. M., Elassar, A. A-Z., El-Dissouky, A. (2006). Synthesis and spectroscopic characterization of copper(II) complexes with the polydentate chelating ligand 4,4'-[1,4-phenylenedi(nitrilo)dipente-2-one. *Spectro chimica Acta Part A*. **63**, 714-722.
- [87] Sheikh, J., Juneja, H., Ingle, V., Parvez, A., Hadda, T. B. (2011). Synthesis and in vitro biology of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zinc(II) complexes of functionalized beta-diketone bearing energy buried potential antibacterial and antiviral O,O pharmacophore sites. *Journal of Saudi Chemical Society*. **17**, 269-276.
- [88] Bennett, I., Broom, N. J. P., Cassels, R., Elder, J. S., Masson, N. D., O'Hanlon, P. J. (1999). Synthesis and antibacterial properties of β -diketone acrylate bioisosteres of pseudomonic acid. *A. Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*. **9**, 1847-1852.
- [89] Sheikh, J. I., Ingle, V. N., Juneja, H. D. (2009). Synthesis of novel antibacterial agents 1-(2',4'-dihydroxy-5'-chlorophenyl)-3-aryl-propane-1,3-diones. *E-Journal of Chemistry*. **6(3)**, 705-712.
- [90] Sheikh, J. I., Ingle, V. N., Juneja, H. D., Munne, S. L. (2009). Synthesis of heterocyclic β -diketones. *Indian Journal of Heterocyclic Chemistry*. **18**, 333-336.
- [91] Diana, G. D., Carabateas, P. M., Johnson, R. E., Williams, G. L., Pancic, F., Collins, J. C. (1978). Antiviral activity of some bdiketones. 4. Benzyldiketones.

- In Vitro activity against both RNA and DNA viruses. *Journal of Medicinal Chemistry*. **21**, 889–894.
- [92] Crouse, G. D., McGowan, M. J., Boisvenue, R. J. (1989). Polyfluoro 1,3-diketones as systemic insecticides. *Journal of Medicinal Chemistry*. **32**, 2148–2151.
- [93] Nishiyama, T., Shiotsu, S., Tsujita, H. (2002). Antioxidative activity and active site of 1,3-indanediones with the β -diketone moiety. *Polymer Degradation and Stability*. **76**, 435–439.
- [94] Acton, N., Brossi, A., Newton, D. L., Sporn, M. B. (1980). Potential prophylactic antitumor activity of retinylidene 1,3-diketones. *Journal of Medicinal Chemistry*. **23**, 805–809.
- [95] Andrae, I., Bringham, A., Bohm, F., Gonzenbach, H., Hill, T., Mulroy, L., Truscott, T. A. (1997). A UVA filter (4-tert-butyl-4-methoxydibenzoylmethane): photoprotection reflects photophysical properties. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. **37**, 147–150.
- [96] Tchertanov, L., Mouscadet, J.-F. (2007). Target recognition by catechols and β -ketoenols: Potential contribution of hydrogen bonding and Mn/Mg chelation to HIV-1 Integrase inhibition. *Journal of Medicinal Chemistry*. **50**, 1133–1145.
- [97] Timerbaev, A. R., Hartinger, C. G., Aleksenko, S. S., Keppler, B. K. (2006). Interactions of antitumor metallodrugs with serum proteins: Advances in characterization using modern analytical methodology. *Chemical Reviews*. **106**, 2224–2248.
- [98] Louie, A.Y., Meade, T.J. (1999). Metal complexes as enzyme inhibitors. *Chemical Reviews*. **99**, 2711–2734.

- [99] Ming, L. J. (2003). Structure and Function of “Metalloantibiotics”. *Medicinal Research Reviews*. **23**, 697–762.
- [100] Ming, L. J., Epperson, J. D. (2002). Metal binding and structure–activity relationship of the metalloantibiotic peptide bacitracin. *Journal of Inorganic Biochemistry*. **91**, 46–58.
- [101] Weal H. Hegazy. (2001). Synthesis and Structural Studies of Some β -Diketone Phenylhydrazones and their Complexes with Co(II), Ni(II), and Cu(II). *Monatshefte für Chemie*. **132**, 639-650.
- [102] Cotton, F. A., Wilkinson, G. 1988. *Advanced Inorganic Chemistry*, Wiley, 5 Edition.
- [103] Förster, T. (1948). Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz. *Annalen der Physik*. **437**, 55-75.
- [104] Andrew, P., Barnes, W. L. (2000). Förster energy transfer in an optical microcavity. *Science*. **290**, 785-788.
- [105] Büchner, O. (2005). PhD Thesis, Münzmetalle mit und in komplexen Anionen: Synthese, Struktur und Eigenschaften. Carl von Ossietzky Universitaet Oldenburg, Aralık, Oldenburg.
- [106] Taşçı, A. (2007). Lantanit Tetrakloroaurat Bileşiklerinin Sentezi ve Termal Özelliklerinin İncelenmesi. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Yüksek Lisans Tezi, Adana.
- [107] Weissman, S. I. (1942). Intramolecular energy transfer and the fluorescence of complexes of europium. *The Journal of Chemical Physics*. **10**, 214–217.

- [108] Melby, L. R., Rose, N. J., Abramson, E., Caris, J. C. (1964). Synthesis and fluorescence of some trivalent lanthanide complexes. *Journal of the American Chemical Society*. **86**, 5117–5125.
- [109] Binnemans, K., Lenaerts, P., Driesen, K., Gorller-Walrand, C. (2004). A luminescent tris(2-thenoyltrifluoroacetato) europium(III) complex covalently linked to a 1,10-phenanthroline-functionalised sol-gel glass. *Journal of Materials Chemistry*. **14**, 191–195.
- [110] Carlos, L. D., Sá Ferreira, R. A., Rainho, J. P., de Zea Bermudez, V. (2002). Fine-tuning of the chromaticity of the emission color of organic-inorganic hybrids co-doped with Eu^{III} , Tb^{III} , and Tm^{III} . *Advanced Functional Materials*. **23**, 819–823.
- [111] Matthews, L. R., Knobbe, E. T. Luminescence behavior of europium complexes in sol-gel derived host materials. *Chemistry of Materials*. **5**, 1697–1700.
- [112] Casalboni, M., Senesi, R., Propositio, P., de Matteis, F., Pizzoferrato, R. (1997). Rigid-cage effects on the optical properties of the dye 3,3-diethyloxadiazocyanine incorporated in silica-gel glasses. *Applied Physics Letters*. **70**, 2969–2971.
- [113] Lebeau, B., Fowler, C. E., Hall, S. R., Mann, S. (1999). Transparent thin films and monoliths prepared from dye-functionalized ordered silica mesostructures. *Journal of Materials Chemistry*. **9**, 2279–2281.
- [114] Tanner, P. A., Yan, B., Zhang, H. J. (2000). Preparation and luminescence properties of sol-gel hybrid materials incorporated with europium complexes. *Journal of Materials Science*. **35**, 4325–4328.
- [115] Zhang, H. J., Fu, L. S., Wang, S. B., Meng, Q. G., Yang, J. Y., Ni, J. Z. (1999). Luminescence characteristics of europium and terbium complexes with 1,10-

phenanthroline in-situ synthesized in a silica matrix by a two-step sol–gel process. *Materials Letters*. **38**, 260–264.

- [116] Yan, B., Zhang, H. J., Wang, S.B., Ni, J. Z. (1997). Luminescence properties of the ternary rare earth complexes with β -diketones and 1,10-phenanthroline incorporated in silica matrix by a sol–gel method. *Materials Chemistry and Physics*. **51**, 92–96.
- [117] Robinson, M, R., Bazan, G. C., O’Regan, M. B. (2000). Synthesis, morphology and optoelectronic properties of tris[(N-ethylcarbazolyl)(3,5-hexyloxybenzoyl)methane] (phenanthroline) europium. *Chemical Communications*. **17**, 1645–1646.
- [118] Carlos, L. D., De Mello Donega, C., Albuquerque, R. Q., Alves Jr, S., Menezes J. F. S., Malta, O. L. (2003). Highly luminescent europium (III) complexes with naphtoiltrifluoroacetone and dimethyl sulphoxide. *Molecular Physics*. **101**, 1037–1045.
- [119] Lehn, J. M. (1990). Perspectives in supramolecular chemistry – from molecular recognition towards molecular information processing and selforganization. *Angewandte Chemie International Edition*. **29**, 1304–1319.
- [120] Hu, W. P., Matsumura, M., Wang, M. Z., Jin, L. P. (2000). Efficient red electroluminescence from devices having multilayers of a europium complex. *Applied Physics Letters*. **77**, 4271–4273.
- [121] Zheng, Y. X., Fu, L. S., Zhou, Y. H., Yu, J. B., Yu, Y. N., Wang, S. B. (2002). Electroluminescence based on a β -diketonate ternary samarium complex. *Journal of Materials Chemistry*. **12**, 919–923.
- [122] Wang, D., Zheng, C., Fan, L., Zheng, J., Wei, X. (2012). Preparation and fluorescent properties of europium (III) complexes with β -diketone ligand and 2,2-dipyridine or 1,10-phenanthroline. *Synthetic Metals*. **162**, 2063–2068.

- [123] Luo, Y-M., Li, Jun., Xiao, L-X, Tang, R-R, Tang, X-C. (2009). Synthesis characterization and fluorescence properties of Eu(III) and Tb(III) complexes with mono-substituted β -diketone ligands and 1,10-phenanthroline. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. **72**, 703-708.
- [124] Yoshimoto, S., Sawaguchi, T., Su, W., Jiang, J., Kobayashi, N. (2007). Superstructure formation and rearrangement in the adlayer of a rare-earth-metal triple-decker sandwich complex at the electrochemical interface. *Angewandte Chemie International Edition*. **46**(7):1071.
- [125] Wang, B. D., Yang, Z. Y., Qin, D. D., Chen, Z. N. (2008). Synthesis, characterization, cytotoxic activity and DNA-binding properties of The Ln(III) complexes with ethylenediiminobi (6-hydroxychromone-3-carbaldehyde) schiff-base. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. **194**(1):49.
- [126] Katagiri, S., Hasegawa, Y., Wada, Y., Mitsuo, K., Yanagida, S. (2006). Temperature-dependent energy transfer in photo-sensitized luminescence of rare earth complexes. *Journal of Alloys and Compounds*. **809**, 408-412.
- [127] Nozary, H., Piguet, C., Rivera, J. P., Tissot, P., Morgantini, P. Y., Weber, J., Bernardinelli, G., Bunzli, J. C. G., Deschenaux, R., Donnio, B., Guillon, D. (2002). Aromatic bent-core liquid crystals: an opportunity for introducing terdentate binding units into mesophases. *Chemistry of Materials*. **14**(3): 1075.
- [128] Kido, J., Hagase, H, Hongawa, K., Nagai, K. (1994). Bright red light-emitting organic electroluminescent devices having a europium complex as an emitter. *Applied Physics Letters*. **65**(17): 2124.
- [129] McGehee, M. D., Bergstedt, T., Zhang, C., Saab, A. P., O'Regan, M. B., Bazan, G. C., Srdanov, V. I., Heeger, A. J. (1999). Narrow bandwidth luminescence from blends with energy transfer from semiconducting conjugated polymers to europium complexes. *Advanced Materials*. **11**(16): 1349.

- [130] Zheng, Y. X., Zhou, Y. H., Yu, J. B., Yu, Y. N., Zhang, H. J., Gillin, W. P. (2004). Electroluminescence from $5D_0 \rightarrow ^7F_J$ and $^5D_1 \rightarrow ^7F_J (J=0-4)$ transitions with a europium complex as emitter. *Journal of Physics D: Applied Physics*. **37**(4): 531.
- [131] Kido, J., Okamoto, Y. (2002). Organo lanthanide metal complexes for electroluminescent materials. *Chemical Reviews*. **102**(6): 2357.
- [132] Gao, X. C., Cao, H., Huang, C. H., Li, B. G., Umitani, S. (1998). Electroluminescence of a novel terbium complex. *Applied Physics Letters*. **72**(18): 2217.
- [133] Kido, J., Nagai, K., Okamoto, Y. (1990). Electroluminescence in a terbium complex. *Chemistry Letters*. **19**(4): 657.
- [134] Wang, Q. M., Yan, B., Zhang, X. H. (2005). Photophysical properties of novel lanthanide complexes with long chain mono-eicosyl cis-butene dicarboxylate. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. **174**(2): 119.
- [135] Ci, Y. X., Yang, X. D., Chang, W. B. (1995). Fluorescence labelling with europium chelate of β -diketones and application in time-resolved fluoroimmunoassays (TR-FIA). *Journal of Immunological Methods*. **179**, 233-241.
- [136] Yuan, J., Matsumoto, K., Kimura, H. (1998). A New Tetradentate β -Diketonate-Europium Chelate That Can Be Covalently Bound to Proteins for Time-Resolved Fluoroimmunoassay. *Analytical Chemistry*. **70**, 596-601.
- [137] Winston, H., Marsh, O. J., Telk, C. L., Suzuki, C. K. (1963). Fluorescence of Europium Thenoyltrifluoroacetate. I. Evaluation of Laser Threshold Parameters. *The Journal of Chemical Physics*. **39**, 267.
- [138] Brecher, C., Lempicki, A., Samelson, H. (1964). Evidence for Eightfold Coordination in Europium Chelates. *The Journal of Chemical Physics*. **41**, 279.

- [139] Lempicki, A., Brecher, C., Samelson, H. (1964). Laser Phenomena in Europium Chelates. IV. Characteristics of the Europium Benzoylacetate Laser. *The Journal of Chemical Physics*. **41**, 1214.
- [140] Nehrich, R. B., Schimitschek, E. J., Trias, J. A. (1964). Laser action in europium chelates prepared with ammonia. *Physics Letters*. **12**, 198-199.
- [141] Samelson, H., Brecher, C., Lempicki, A., Brophy, V. (1964). Room-Temperature Operation of a Europium Chelate Liquid Laser. *Applied Physics Letters*. **5**, 173.
- [142] Samelson, H., Brophy, V. A., Brecher, C., Lempicki, A. (1964). Shift of the Laser Emission of Europium Benzoylacetate by Inorganic Ions. *The Journal of Chemical Physics*. **41**, 3998.
- [143] Samelson, H., Brecher, C., Lempicki, A. (1967). *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*. **64**, 165.
- [144] Crosby, G. A., Alire, R. M., Whan, R. E. (1961). Intramolecular Energy Transfer in Rare Earth Chelates. Role of the Triplet State. *The Journal of Chemical Physics*. **34**, 743.
- [145] Crosby, G. A., Whan, R. E. (1962). Selective Excitation of Trivalent Thulium via Intramolecular Energy Transfer. *The Journal of Chemical Physics*. **36**, 863.
- [146] Whan, R. E., Crosby, G. A. (1962). Luminescence studies of rare earth complexes: Benzoylacetate and dibenzoylmethide chelates. *Journal of Molecular Spectroscopy*. **8**, 315-327.
- [147] Filipescu, N., Sager, W. F., Serafin, F. A. (1964). Substituent effects on intramolecular energy transfer. II. Fluorescence spectra of europium and terbium b-diketone chelates. *Journal of Physical Chemistry*. **68**, 3324-3346.

- [148] Sager, W. F., Filipescu, N., Serafin, F. A. (1965). Substituent Effects on Intramolecular Energy Transfer. I. Absorption and Phosphorescence Spectra of Rare Earth β -Diketone Chelates. *Journal of Physical Chemistry*. **69**, 1092-1100.
- [149] Sato, S., Wada, M. (1970). Relations between Intramolecular Energy Transfer Efficiencies and Triplet State Energies in Rare Earth β -diketone Chelates. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 43, 1955-1962.
- [150] Wang, H., He, P., Yan, H., Shi, J., Gong, M. (2011). A novel europium(III)-imidazol-diketonate-phenantroline complex as a red phosphor applied in led. *Inorganic Chemistry Communications*. **14**, 1183-1185.
- [151] Quirino, W. G., Adati, R. D., Lima, S. A. M., Legnani, C., Jafelicci Jr, M., Davolos, M. R., Cremona, M. (2006). Electroluminescence of a device based on europium β -diketonate with phosphine oxide complex. *Thin Solid Films*. **515**, 927-931.
- [152] Yonghui, Z., Mindong, C., Shengli, G., Jianqiang, X., Guizhi, G., Qinggang, K., Gang, H., Jun, L., Yan, M., Yan, G., Youxuan, Z. (2010). Photoluminescence properties of dinuclear lanthanide complexes in visible and near-infrared region. *Journal of Rare Earths*. **28**(5), 660-665.
- [153] Kido, J., Okamoto, Y. (2002). Organo lanthanide metal complexes for electroluminescent materials. *Chemical Reviews*. **102**, 2357-2368.
- [154] Faulkner, S., Pope, S. J. A., Burton-Pye, B. P. (2005). Lanthanide probes for optical imaging applications. *Applied Spectroscopy Reviews*. **40**, 1.
- [155] Yam, V. W. W., Lo, K. K. W. (1999). Recent advances in utilization of transition metal complexes and lanthanides as diagnostic tools. *Coordination Chemistry Reviews*. **184**, 157.

- [156] Binnemans, K. (2005). Rare-earth beta-diketonates. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, edited by Gschneidner Jr K A, Bünzli J-C G, Pecharsky V K. Amsterdam: Elsevier. **35**, 225.
- [157] Shavaleev, N. M., Accorsi, G., Virgili, D., Bell, Z. R., Lazarides, T., Calogero, G., Armaroli, N., Ward, M. D. (2005). Syntheses and crystal structures of dinuclear complexes containing d-block and f-block luminophores. Sensitization of NIR luminescence from Yb(III), Nd(III), and Er(III) centers by energy transfer from Re(I)- and Pt(II)-Bipyrimidine metal centers. *Inorganic Chemistry*. **44**, 61-72.
- [158] Davies, G. M., Pope, S. J. A., Adams, H., Faulkner, S., Ward, M. D. (2005). Structural and photophysical properties of coordination networks combining $[\text{Ru}(\text{bipy})(\text{CN})_4]^{2-}$ anions and lanthanide(III) cations: Rates of photoinduced Ru-to-lanthanide energy transfer and sensitized near-infrared luminescence. *Inorganic Chemistry*. **44**, 4656-4365.
- [159] Puntus, L. N., Schenk, K. J., Bünzli, J. C. G. (2005). Intense near-infrared luminescence of a mesomorphic ionic liquid doped with lanthanide -diketonate ternary complexes. *European Journal of Inorganic Chemistry*. **2005**, 4739-4744.
- [160] Sun, L. N., Yu, J. B., Zheng, G. L., Zhang, H. J., Meng, Q. G., Peng, C. Y., Fu, L. S., Liu, F. Y., Yu, Y. N. (2006). Syntheses, structures and near-IR luminescent studies on ternary lanthanide (Er^{III} , Ho^{III} , Yb^{III} , Nd^{III}) complexes containing 4,4,5,5,6,6,6-Heptafluoro-1-(2-thienyl)hexane-1,3-dionate. *European Journal of Inorganic Chemistry*. **2006**, 3962-3973.
- [161] Klink, S. I., Alink, P. O., Grave, L., Peters, F. G. A., Hofstraat, J. W., Geurts, F., van Veggel, F. C. J. M. (2001). Fluorescent dyes as efficient photosensitizers for near-infrared Nd^{3+} emission. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions*. **2**, 363-372.

- [162] Quici, S., Cavazzini, M., Marzanni, G., Accorsi, G., Armaroli, N., Ventura, B., Barigelletti, F. (2005). Visible and near-infrared intense luminescence from water-soluble lanthanide [Tb(III), Eu(III), Sm(III), Dy(III), Pr(III), Ho(III), Yb(III), Nd(III), Er(III)] complexes. *Inorganic Chemistry*. **44**, 529-537.
- [163] Davies, G. M., Aarons, R. J., Motson, G. R., Jeffery, J. C., Adams, H., Faulkner, S., Ward, M. D. (2004). Structural and near-IR photophysical studies on ternary lanthanide complexes containing poly(pyrazolyl)borate and 1,3-diketonate ligands. *Dalton Transactions*. **8**, 1136-1144.
- [164] Foley, T. J., Harrison, B. S., Knefely, A. S., Abboud, K. A., Reynolds, J. R., Schanze, K. S., Boncella, J. M. (2003). Facile preparation and photophysics of near-infrared luminescent lanthanide(III) monoporphyrinate complexes. *Inorganic Chemistry*. **42**, 5023-5032.
- [165] Zang, F. X., Li, W. L., Hong, Z. R., Wei, H. Z., Li, M. T., Sun, X. Y., Lee, C. S. (2004). Observation of 1.5 μm photoluminescence and electroluminescence from a holmium organic complex. *Applied Physics Letters*. **84**, 5115.
- [166] Yu, G., Liu, Y. Q., Wu, X., Zhu, D. B., Li, H., Jin, L., Wang, M. (2000). Soluble europium complexes for light-emitting diodes. *Chemistry of Materials*. **12**, 2537-2541.
- [167] Sun, M., Xin, H., Wang, K. Z., Zhang, Y. A., Jin, L. P., Huang, C. H. (2003). Bright and monochromic red light-emitting electroluminescence devices based on a new multifunctional europium ternary complex. *Chemical Communications*. **6**, 702-703.
- [168] Liang, F. S., Zhou, Q., Cheng, Y., Wang, L. X., Ma, D. G., Jing, X. B., Wang, F. S. (2003). Oxadiazole-functionalized europium(III) β -diketonate complex for efficient red electroluminescence. *Chemistry of Materials*. **15**, 1935-1937.
- [169] Sun, P. P., Duan, J. P., Shih, H. T., Cheng, C. H. (2002). Europium complex as a highly efficient red emitter in electroluminescent devices. *Applied Physics Letters*. **81**, 792.

- [170] Wang, R. Y., Song, D., Seward, C., Tao, Y., Wang, S. N. (2002). Syntheses, structures, and electroluminescence of $\text{Ln}_2(\text{acac-azain})(-\text{acac-azain})_4[\mu\text{-acac-azain=1-(N-7-azaindoly)-1,3-butanedionato, Ln=Tb(III) and Y(III)}]$. *Inorganic Chemistry*. **41**, 5187-5192.
- [171] Jang, H., Shin, C. H., Jung, B. J., Kim, D. H., Shim, H. K., Do, Y. (2006). Synthesis and characterization of dinuclear europium complexes showing pure red electroluminescence. *European Journal of Inorganic Chemistry*. **2006**, 718-725.
- [172] Eliseeva, S. V., Ryazanov, M., Gumy, F., Troyanov, S. I., Lepnev, L. S., Bünzli, J. C. G., Kuzmina, N. P. (2006). Dimeric complexes of lanthanide(III) hexafluoroacetylacetonates with 4-cyanopyridine N-oxide: Synthesis, crystal structure, magnetic and photoluminescent properties. *European Journal of Inorganic Chemistry*. **2006**, 4809-4820.
- [173] Legendziewicz, J., Cybinska, J., Thompson, L. C., Pan, L., Brennessel, W. (2008). Structure and photophysics of a europium dimeric system, $\text{Eu}_2(\text{HFAA})_2(\text{Dipy})_2(\text{TFOAc})_2(\text{OAc})_2$, in the solid state and solution. *Journal of Alloys Compounds*. **451**, 88-93.
- [174] Sultan, R., Gadamssetti, K., Swavey, S. (2006). Synthesis electrochemistry and spectroscopy of lanthanide(III) homodinuclear complexes bridged by polyazine ligands. *Inorganica Chimica Acta*. **359**, 1233-1238.
- [175] Fratinia, A., Swavey, S. (2007). Luminescent and structural properties of a Eu(III) complex: Formation of a one-dimensional array bridged by 2,2'-bipyrimidine. *Inorganic Chemistry Communications*. **10**, 636-638.
- [176] Watanabe, M., Nankawa, T., Yamada, T., Kimura, T., Namiki, K., Murata, M., Nishihara, H., Tachimori, S. (2003). Photoluminescent dinuclear lanthanide complexes with Tris(2-pyridyl)carbinol acting as a new tetradentate bridging ligand. *Inorganic Chemistry*. **42**, 6977-6979.

- [177] Hufner, S. 1978. *Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds*, New York: Academic.
- [178] Barland, D.M., Miller, R.D., Walsh, C.A. (1994). Second-order nonlinearity in poled-polymer systems. *Chemical Reviews*. **94**, 31–75.
- [179] McGehee, M. D., Bergstedt, T., Zhang, C., Saab, A. P., O'Regan, M. B., Bazan, G. C., Srdanov, V. I., Heeger, A. J. (1999). Narrow Bandwidth Luminescence from Blends with Energy Transfer from Semiconducting Conjugated Polymers to Europium Complexes. *Advanced Materials*. **11**, 1349–1354.
- [180] Edrington, A. C., Urbas, A. M., DeRege, P., Chen, C. X., Swager, T. M., Hadjichristidis, N., Xenidou, M., Fetters, L. J., Joannopoulos, J. D., Fink, Y., Thomas, E. L. (2001). Polymer-Based Photonic Crystals. *Advanced Materials*. **13**, 421–425.
- [181] Galyametdinov, Yu., Athanassopoulou, M., Griesar, K., Charitonova, O., Soto-Bustamante, E., Tinchurina, L., Ovchinnikov, I., Haase, W. (1996). Synthesis and Magnetic Investigations on Rare-Earth-Containing Liquid Crystals with Large Magnetic Anisotropy *Chemistry of Materials*. **8**, 922–926.
- [182] Binnemans, K., Malykhina, L., Mironov, V. S., Haase, W., Driesen, K., Van Deun, R., Fluyt, L., Gorller-Walrand, C., Galyametdinov, Yu. G. (2001). Probing the Magnetic Anisotropy of Lanthanide-Containing Metallomesogens by Luminescence Spectroscopy. *ChemPhysChem*. **2**, 680–683.
- [183] Abbate, G., Oton, J. M. (2000). Liquid Crystal–Based Photonic Devices: LC Photonet. *Advanced Materials*. **12**, 459–467.
- [184] Yu. G. Galyametdinov, O. A. Turanova, Ven Van, A. A. Knyazev, and W. Haase. (2002). Synthesis of Liquid-Crystalline Adducts of Lanthanide β -Diketonates with Some Lewis Acids. *Doklady Chemistry*. **384**, 144–146.

- [185] Nadia, M. S, Abdel-Zaher A. E., El-Dissouky, A. (2006). Synthesis and spectroscopic characterization of copper(II) complexes with the polydentate chelating ligand 4,4'-[1,4-phenylenedi(nitrilo)dipente-2-one. *Spectrochimica Acta Part A*. **63**,714–722.
- [186] Sarioğlu, A. O., Ceylan, Ü., Yalçın, Ş. P., Sönmez, M., Ceyhan, G., Aygün, M. (2016). Synthesis of a new ONNO donor tetradentate schiff base ligand and binuclear Cu(II) complex: Quantum chemical, spectroscopic and photoluminescence investigations. *Journal of Luminescence*. **176**, 193–201.
- [187] Yalçın, Ş. P., Ceylan, Ü., Sarioğlu, A. O., Sönmez, M., Aygün, M. (2015). Synthesis, structural, spectral (FT-IR, ¹H and ¹³C NMR and UV-Vis), NBO and first order hyperpolarizability analysis of N-(4-nitrophenyl)-2,2-dibenzoylacetamide by density functional theory. *Journal of Molecular Structure*. **1098**, 400-407.
- [188] Sarioğlu, A. O., Taşkın-Tok, T., AKKURT, M., Tahir, M. N., Sönmez, M. (2016). Synthesis and structural properties of N-3,4-(dichlorophenyl)-3-oxo-3-phenyl-2-(phenylcarbonyl)propanamide and its Cu(II) complex. *Turkish Journal of Chemistry*. **40**, 76-92.
- [189] Demir, S., Sarioğlu, A. O., Güler, S., Dege, N., Sönmez, M. (2016). Synthesis, crystal structure analysis, spectral IR, NMR UV-Vis investigations, NBO and NLO of 2-benzoyl-N-(4-chlorophenyl)-3-oxo-3-phenylpropanamide with use of X-ray diffractions studies along with DFT calculations. *Journal of Molecular Structure*. **1118**, 316-324.
- [190] Akkurt, M., Sarioğlu, A. O., Tahir, M. N., Sönmez, M. (2013). Ethyl N-(2-benzoyl-3-oxo-3-phenylpropanoyl)carbamate. *Acta Crystallographica Section E*. **E69**, o220.
- [191] Ruiren, T., Wei, Z., Yiming, L., Jun, L. (2009). Synthesis, fluorescence properties of Eu(III) complexes with novel carbazole functionalized β -diketone ligand. *Journal of Rare Earths*. **27**, 362-367.

- [192] Qiao, X-F., Yan, B. (2009). Luminescent polymeric hybrids functionalized by β -diketone with silicon-oxygen networks and carbon chains: Assembly and characterization. *European Polymer Journal*. **45**, 2002-2010.
- [193] Bhowmik, P., Drew, M. G. B., Chattopadhyay, S. (2011). Synthesis and characterization of nickel(II) and copper(II) complexes with tetradentate Schiff base ligands. *Inorganica Chimica Acta*. **366**, 62-67.
- [194] Hongfang, J., Guode, L., Zhijing, Z., Yuehua, F., Jianchao, C., Tao, F., Lixin, Z. (2011). Fluorescence enhancement of Tb(III) complex with a new β -diketone ligand by 1,10-phenanthroline. *Journal of Rare Earths*. **29**, 741-745.
- [195] Bünzli, G. J. C., Moret, E., Foiret, V., Schenk, K. J., Mingzhao, W., Linpei, J. (1994). Structural and photophysical properties of europium(III) mixed complexes with β -diketonates and o-phenanthroline. *Journal of Alloys and Compounds*. **207/208**, 107-111.
- [196] Yiming, L., Shifeng, L., Jun, L., Xuejuan, C., Ruiren, T. (2010). Synthesis, fluorescence properties of Tb(III) complexes with novel mono-substituted β -diketone ligands. *Journal of Rare Earths*. **28**, 5, 672-675.
- [197] Li, H-F., Li, G-M., Chen, P., Sun, W-B., Yan, P-F. (2012). Highly luminescent lanthanide complexes with novel bis- β -diketone ligand: Synthesis, characterization and photoluminescent properties. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. **97**, 197-201.
- [198] Xingwang, L., Jiadong, J., Shengli, Y., Yuwei, G., Kun, Y., Li, W. (2012). Synthesis and fluorescence properties of Eu(III), Tb(III) and Sm(III) with β -diketone and 2,2'-bipyridine. *Journal of Rare Earths*. **30**, 6, 520-523.
- [199] Xingwang, L., Na, W., Quanling, S. (2008). Synthesis and luminescence properties of rare earth ternary complexes consisting of Eu(III), β -diketones and 1,10-phenanthroline. *Journal of Rare Earths*. **26**, 778-782.

- [200] Liu, S-G., Su, W-Y., Pan, R-K., Zhou, X-P., Wen, X-L., Chen, Y-Z., Wang, S., Shi, X-B. (2013). The synthesis and luminescence of europium (III) complex based on deprotonated 1-(4-ethyl-4H-thieno[3,2-b]indol-6-yl)-4,4,4-trifluorobutane-1,3-dionate and 1,10-phenanthroline. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. **103**, 417-422.
- [201] Wang, H., He, P., Yan, H., Gong, M. (2011). Synthesis, characteristics and luminescent properties of a new europium(III) organic complex applied in near UV LED. *Sensors and Actuators B*. **156**, 6–11.
- [202] Xiang, N-J., Leung, L.M., So, S-K., Gong, M-L. (2006). Preparation and photoluminescence of a novel β -diketone ligand containing electro-transporting group and its europium(III) ternary complex. *Spectrochimica Acta Part A*. **65**, 907–911.
- [203] Youngme, S., van Albada, G. A., Chaichit, N., Gunnasoot, P., Kongsaree, P., Mutikainen, I., Roubeau, O., Reedijk, J., Turpeinen, U. (2003). Synthesis, spectroscopic characterization, X-ray crystal structure and magnetic properties of oxalato-bridged copper(II) dinuclear complexes with di-2-pyridylamine. *Inorganica Chimica Acta*. **353**, 119-128.
- [204] Šakirzanovas, S. (2011). Novel Sm^{2+/3+} Phosphors as Luminescence Converter for Near UV Radiation. Doctoral Dissertation Physical Sciences, Chemistry, Vilnius University.
- [205] Cawthray, F. J. (2009). PhD Thesis, UVA Chemical Filters: A Systematic Study. The University Adelaide. Šubat, Australia.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı ve Soyadı : Ahmet Oral SARIOĞLU
Uyruğu : TC
Doğum yeri ve Tarihi : Gaziantep 14.07.1984
Evlilik Durumu : Bekar
Telefon : 05365419392
Email : aoralsarioglu@gmail.com

EĞİTİM BİLGİLERİ

	Mezun olduğu okul	Mezuniyet yılı
Yüksek Lisans	Gaziantep Üniversitesi	2011
Lisans	Mustafa Kemal Üniversitesi	2008
Lise	İnci Konukoğlu Lisesi	2001

İŞ TECRÜBESİ

- 2007 Zafer Tekstil San. Ve Ticaret A.Ş Boyahane laboratuvarı (staj)
- Araştırmacı; “4-Nitroanilin ile Dibenzoilasetikasit-*N*-karboksietilamid Reaksiyonundan Türeyen *N*-karboksamid Yapılı Ligand ve Metal Komplekslerinin Sentezi”, isimli, FEF 10.08 nolu, BAP Projesi, 2010-2011, Gaziantep Üniversitesi.
- Araştırmacı; “β-Diketondan Türetilen Yeni Schiff Baz Ligand ve Bazı Metal Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Fotoluminesans özelliklerinin İncelenmesi”, isimli, FEF 14.02 nolu, BAP Projesi, 2014-2015, Gaziantep Üniversitesi.
- Bursiyer; TÜBİTAK 1002 HIZLI DESTEK PROJESİ (115Z840) “Avobenzen ve Bazı Türevlerinden Türetilen Yeni Schiff Baz Ligandlarının Lantanit (Eu³⁺, Tb³⁺, Sm³⁺) Komplekslerinin Sentezi ve Fotoluminesans Özelliklerinin İncelenmesi” Kasım-2015- **Devam Ediyor**.

YAYINLAR

Uluslararası Yayınlar

- **Y.1.** Mehmet Akkurt, **Ahmet Oral Sarıoğlu**, Mehmet Sönmez and M.Nawaz Tahir. (2013). “Ethyl N-(2-benzoyl-3-oxo-3-phenylpropanoyl)carbamate” *Acta Crystallographica Section E*, **E69**, o220.
- **Y.2.** Şerife Pınar Yalçın, Ümit Ceylan, **Ahmet Oral Sarıoğlu**, Mehmet Sönmez, Muhittin Aygün. (2015). “Synthesis, structural, spectral (FT-IR, 1H and 13C NMR and UV-Vis), NBO and first order hyperpolarizability analysis of N-(4-nitrophenyl)-2,2-dibenzoylacetamide by density functional theory” *Journal of Molecular Structure*, **1098**, 400-407.
- **Y.3.** **Ahmet Oral Sarıoğlu**, Tuğba Taskın-Tok, Mehmet Akkurt, Muhammed Nawa Tahir, Mehmet Sönmez. (2016). “Synthesis and structural properties of N-(3,4-dichlorophenyl)-3-oxo-3-phenyl-2-(phenyl carbonyl)propanamide and its Cu(II) complex” *Turkish Journal of Chemistry*, **40**, 76-92.
- **Y.4.** **Ahmet Oral Sarıoğlu**, Ümit Ceylan, Şerife Pınar Yalçın, Mehmet Sönmez, Gökhan Ceyhan, Muhittin Aygün. (2016). “Synthesis of a new ONNO donor Tetradentate Schiff base Ligand and binuclear Cu(II) Complex: Quantum chemical, spectroscopic and photoluminescence investigations” *Journal of Luminescence*, **176**, 193-201.
- **Y.5.** Sibel Demir, **Ahmet Oral Sarıoğlu**, Semih Güler, Necmi Dege, Mehmet Sönmez. (2016). “2-benzoyl-N-(4-chlorophenyl)-3-oxo-3-phenylpropanamide: Spectroscopic and X-ray Diffraction Studies of with use DFT calculations” *Journal of Molecular Structure*, **1118**, 316-324.

Uluslararası Bildiriler

- **P.1.** **Ahmet Oral Sarıoğlu**, Mehmet Emin Hacıyusufoğlu, Mehmet Sönmez and İsmet Berber “Synthesis, characterization and biological activity of derivatives aniline of structure bis-/N-carboxamide” *10th International Symposium on Pharmaceutical Sciences (ISOPS-10)* in Ankara, June 26-29, 2012.
- **P.2.** **Ahmet Oral Sarıoğlu**, Yusuf Yılmaz, Mehmet Sönmez and İbrahim Halil Kılıç “Synthesis and investigation biological activity of bis-N-carboxamide ligand and its metal complexes” *10th International Symposium on Pharmaceutical Sciences (ISOPS-10)* in Ankara, June 26-29, 2012.

- **P.3.** Şerife P. Yalçın, Ümit Ceylan, **Ahmet Oral Sarioğlu**, Mehmet Sönmez, Muhittin Aygün “Synthesis, molecular structure and spectroscopic characterization of *N*-(4-nitrophenyl)-2,2-dibenzoylacetamide (NPDBA): with experimental (X-Ray, FT IR, ¹H and ¹³C-NMR and UV-Vis) techniques and theoretical calculations” Conference: European Crystallographic Meeting, At Croatia, August 23-28, 2015.
- **P.4.** Mehmet Sönmez and **Ahmet Oral Sarioğlu** “Synthesis of a new ONNO donor Tetradentate Schiff base Ligand and binuclear Cu(II) Complex: Spectroscopic and photoluminescence investigations” *2nd International Conference on New Trends in Chemistry*, At Croatia, April 19-22, 2016.

Ulusal Bildiriler

- **P.5.** **Ahmet Oral Sarioğlu** ve Mehmet Sönmez “*N*-karboksamid yapılı ligand ve metal komplekslerinin sentezi” *III. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi*, 2011, Çanakkale, Türkiye.
- **P.6.** Yusuf Yılmaz, **Ahmet Oral Sarioğlu** ve Mehmet Sönmez. “Diyamanyetik Metaller İçeren Yüksek Çözünürlüğe Sahip Bazı Yeni Ftalosiyaninler” 2013, *IV. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi*, Tokat, Türkiye.
- **P.7.** **Ahmet Oral Sarioğlu**, Mehmet Akkurt, Muhammed Nawaz Tahir ve Mehmet Sönmez “Klor süstitüe yeni *N*-karboksamid yapılı ligand ve Cu(II), Zn(II) metal komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu” 2013, *IV. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi*, Tokat, Türkiye.
- **P.8.** **Ahmet Oral Sarioğlu**, Semih Güler ve Mehmet Sönmez “4-kloroanilin ile dibenzoilasetikasit-*N*-karboksimetilamid reaksiyonundan türeyen yeni *N*-karboksamid yapılı ligand ve metal komplekslerinin sentezi” 2015, *V. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi*, Mersin, Türkiye.
- **P.9.** **Ahmet Oral Sarioğlu**, Mehmet Sönmez, Esvet Akbaş ve Mehmet Gülcan “Karışık ligand Eu(III) ve Tb(III) Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu” 2015, *V. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi*, Mersin, Türkiye.
- **P.10.** Semih Güler, **Ahmet Oral Sarioğlu**, Hatice Gamze Soğukömeroğulları, Mehmet Sönmez “Sülfonamid Grup Taşıyan Yeni *N*-Karboksamid Sentezi ve Karakterizasyonu” 2015, ARGETİ (Araştırma-Geliştirme-Ticarileştirme), Gaziantep Üniversitesi.

YABANCI DİL BİLGİSİ

Yabancı Dil	Sınav Türü	Puan
İngilizce	ÜDS	66.25

