

T.C.
MUĞLA SITKI KOÇMAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI

SAMARYUM (III) / PMMA NANOLİFLERİN
ELEKTROEĞİRME YÖNTEMİYLE HAZIRLANMASI
VE İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SİMGE BURUCUOĞLU AKBABA

OCAK 2022
MUĞLA

MUĞLA SITKI KOÇMAN ÜNİVERSİTESİ

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEZ ONAYI

Simge BURUCUOĞLU AKBABA tarafından hazırlanan **SAMARYUM (III) / PMMA NANOLİFLERİN ELEKTROEĞİRME YÖNTEMİYLE HAZIRLANMASI VE İNCELENMESİ** başlıklı tezinin, 11/01/2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Fizik Anabilim Dalı'nda yüksek lisans derecesi için gerekli şartları sağladığı oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

TEZ SINAV JURİSİ

Doç. Dr. Metin BİLGE (**Jüri Başkanı**)

İmza:

Fizik Anabilim Dalı,
Ege Üniversitesi, İzmir

Doç. Dr. Görkem OYLUMLUOĞLU (**Danışman**)

İmza:

Fizik Anabilim Dalı,
Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla

Doç. Dr. Üyesi Cahit KARANFİL (**Üye**)

İmza:

Fizik Anabilim Dalı,
Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla

ANA BİLİM DALI BAŞKANLIĞI ONAYI

Prof. Dr. Atilla COŞKUN

İmza:

Fizik Ana Bilim Dalı Başkanı,
Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla

Doç. Dr. Görkem OYLUMLUOĞLU (**Danışman**)

İmza:

Fizik Anabilim Dalı,
Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla

Savunma Tarihi: 11/01/2022

Tez çalışmalarım sırasında elde ettiğim ve sunduğum tüm sonuç, doküman, bilgi ve belgelerin tarafımdan bizzat ve bu tez çalışması kapsamında elde edildiğini; akademik ve bilimsel etik kurallarına uygun olduğunu beyan ederim. Ayrıca, akademik ve bilimsel etik kuralları gereği bu tez çalışması sırasında elde edilmemiş başkalarına ait tüm orijinal bilgi ve sonuçlara atıf yapıldığını da beyan ederim.

Simge BURUCUOğLU AKBABA

11/01/2022

ÖZET

SAMARYUM (III) / PMMA NANOLİFLERİN ELEKTROEĞİRME YÖNTEMİYLE HAZIRLANMASI VE İNCELENMESİ

Simge BURUCUOĞLU AKBABA

Yüksek Lisans Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Gökem OYLUMLUOĞLU

Ocak 2022, 56 sayfa

Bu tez çalışması kapsamında, Sm(III) küme tabanlı 2D koordinasyon polimeri $\{[\text{Sm}(\text{2-stp}).3(\text{H}_2\text{O})].(\text{H}_2\text{O})\}_n$, (2-Stp = 2-sülfotereftalat), hidrotermal olarak sentezlenmiş ve yeni bir 1D ışıldayan kompozit liflerden olan Sm/PMMA'yı elde etmek için elektroegirme tekniği ile polimetil metakrilat (PMMA) liflerine katkılanmıştır. Sm(III) kompleksinin kristal yapısı, tek kristal X-ışını kırınım ölçümleri ile belirlenmiştir. Sm/PMMA kompozit lifleri, saf Sm(III) kompleksine kıyasla alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FESEM), Fourier transform kızılötesi spektroskopisi (FTIR), fotoluminesans spektroskopisi (PL) ve termogravimetrik analiz (TGA) ile karakterize edilmiştir. Kompozit nanoliflerin (Sm/PMMA) ışıldayan spektrumları, Sm(III) iyonlarının güçlü karakteristik ışımasını göstermiş ve ayrıca saf Sm(III) kompleksinden çok daha iyi termal stabiliteye sahip olduğunu işaret etmiştir.

Anahtar Kelimeler: Elektroegirme, Lüminesan nanolifler, Sm(III) kompleksi.

ABSTRACT

PREPARATION AND EXAMINATION OF SAMARIUM (III) / PMMA NANOFIBERS BY ELECTROSPINNING METHOD

Simge BURUCUOĞLU AKBABA

Master of Science (M.Sc.)

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Physics

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Gökem OYLUMLUOĞLU

January 2022, 56 pages

In this study, a Sm(III) cluster-based 2D coordination polymer $\{[\text{Sm}(\text{2-stp})_3(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})\}_n$, (where 2-stp = 2-sulfoterephthalate), 1 has been synthesized hydrothermally and doped into poly(methyl methacrylate (PMMA) fibers through electrospinning technique to get a new 1D luminescent composite fibers, Sm/PMMA. The crystal structure of Sm(III) complex has been determined by single crystal X-ray diffraction measurements. Sm/PMMA composite fibers have been characterized by field emission scanning electron microscopy (FESEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), photoluminescence spectroscopy (PL), and thermogravimetric analysis (TGA) in comparison to that of the pure Sm(III) complex. The luminescent spectra of the composite nanofibers (Sm/PMMA) have demonstrated strong characteristic emission of Sm(III) ions and have also pointed out much better thermal stability than the pure Sm(III) complex.

Keywords: Electrospinning, Luminescent nanofibers, Sm(III) complex.

ÖNSÖZ

Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesinde öğrenim gördüğüm süre içerisinde akademik çalışmalarında ve tezimin her aşamasında büyük özverisi ve emeği bulunan, sahip olduğu ve bana kazandırdığı akademik eğitimni yanı sıra manevi teşvik ve desteklerini hiçbir zaman unutamayacağım, prensiplerini her zaman örnek alacağım değerli hocam ve tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Görkem OYLUMLUOĞLU'na şükranlarımı sunarım.

Kristallerin sentezlenmesinde ve verilerinin elde edilmesinde Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü bünyesinde kurulan *Moleküler Nano Malzeme Laboratuvarı* araştırmacısı Umut GÜZEL'e teşekkür ederim.

Fizik Anabilim Dalı Öğretim Üyelerine eğitimime vermiş oldukları katkıdan dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Ve bu süreçte hep yanımda olup desteğini hiç esirgemeyen eşim ve benimle hep gurur duyduğunu gözlerinden anladığım canım anne, babama sonsuz şükranlarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	1
1. GİRİŞ	3
1.1. Kaynak Özetleri	4
2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE	8
2.1. Kristalografi	8
2.1.1. X Işınları	8
2.1.2. Sürekli ve Kesikli X-Işınları	10
2.1.3. Bragg Kırınım Yasası.....	11
2.1.4. X-Işınlarının Bir Kristalden Saçılması.....	12
2.2. Kristal Yapı Arıtım Yöntemleri	14
2.2.1. En Küçük Kareler Yöntemi.....	15
2.2.2. Fark Fourier Yöntemi.....	16
2.3. Kristal Yapıların Çözümü	17
2.4. Kırınım metreler	19
2.4.1. Xcalibur Eos Kırınım metresi	19
2.5. Kristal Yapı Faktörü.....	20
2.6. Hidrotermal Sentez.....	21
2.7. Nanolifler	24
2.7.1 Nanoliflerin özellikleri	25
2.7.2 Nanoliflerin üretildiği malzemeler	26
2.8 Elektroeğirme Metodu ile Nanolif Üretimi.....	26

2.8.1 Elektroğirme yönteminin aşamaları	28
2.2.1.1. Damlacık oluşumu.....	229
2.2.1.2. Taylor konisi oluşumu	30
2.2.1.3. Jetin oluşumu	331
2.2.1.4. Kararlı bölgede jetin uzanması.....	31
2.2.1.5. Kararsız bölge oluşumu	31
2.2.1.6. Lif formunda katılaşma	32
2.8.2 Elektroğirme metodu ile nanolif üretimine etki eden parametreler	32
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	34
3.1. Kompleksin Sentezlenmesi	34
3.2. Sm / PMMA Kompozit Liflerinin Hazırlanması	35
3.3. Kristal Yapı Çözümü ve Arıtımı	35
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	37
4.1. Sm (III) Kompleksinin Kristal Yapısı.....	37
4.2. FTIR analizi	42
4.3. Sm / PMMA Kompozit Liflerin Morfolojisi.....	43
4.4. Termal Özellikler	44
5. TARTIŞMA VE SONUÇLAR	48
KAYNAKLAR	49

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Elektroelme metodeyla nanolif üretimine etki eden parametreler.	33
Çizelge 4.1. Sm(III) kompleksine ait Hidrojen bağı geometrisi (Å, °).....	40
Çizelge 4.2. Sm(III) kompleksinden seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).	41



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. 1, 2 ve 3 boyutlu Gözenekli Koordinasyon Polimeri Modellemesi	4
Şekil 2.1. Sürekli X-ışınları.	9
Şekil 2.2. Kesikli X-ışınları.	10
Şekil 2.3. X-ışınlarının bir düzlemden yansıması.	11
Şekil 2.4. X-ışınlarının bir kristalden geçtikten sonra oluşturduğu kırınım deseni.	12
Şekil 2.5. Yapı faktörlerinin vektörel faz diyagramı üzerindeki gösterimi.	13
Şekil 2.6. XCalibur Eos kırınım metresinin bileşenleri: (1) Molibden X-ışını kaynağı, (2) Eos CCD dedektör, (3) 4 eksenli kapa gonyometre, (4) Kolimatör, (5) Gonyometre başlığı, (6) Video kamera, (7) Video kameranın monitörü, (8) Kurşun eşdeğeri ışınım geçirmeyen cam, (9) Demet durdurucu, (10) Gonyometre hareket kumandası, (11) Kabin aydınlatma lambası.	20
Şekil 2.7. Hidrotermal Sentez İllustrasyonu.	22
Şekil 2.8. Deneysel aşamaların gösterimi. (a) pH ayarı yapılan pH metre, (b) parr asit sindirme reaktörü, (c) reaksiyonun gerçekleştiği fırın, (d) elde edilen tek kristalin görünümü.	23
Şekil 2.9. Parr asit sindirme reaktörü ve parçaları. (1) paslanmaz çelikten yapılmış reaktörün dış kabı, (2) korozyon diski, (3) patlama diski, (4) düşük basınç plakası, (5) düşük ve yüksek basınç plakalarını dengeleyici yay, (6) yüksek basınç plakası, (7) reaktörün dış kapağı, (8) Çözeltinin konulduğu teflon kap ve (9) teflon kabın kapağı.	23
Şekil 2.10. Süresinin programlandığı ATMO Control programı ve Etüvün çalışma grafiği ve Reaksiyon sıcaklığı.	24
Şekil 2. 11. İnsan saçı ve nanolif boyut karşılaştırması.	25
Şekil 2. 12. Elektroegirme metodu ile nanolif üretimi.	28
Şekil 2. 13. Elektroegirme aşamaları (He, 2017).	29
Şekil 2.14. Damlacık oluşumu.	30
Şekil 2.15 Taylor konisi oluşumu.	30
Şekil 3.1. SHELXTL Programının görünümü.	36
Şekil 4.1. Sm(III) kompleksi ve Sm/PMMA kompozit fiber gösterimi.	37
Şekil 4.2. Sm(III) kompleksinin moleküler yapısı.	38
Şekil 4.3. Sm(III) 2D koordinasyon polimerik yapısının ac düzlemindeki görünümü ve Sm(III) iyonlarının koordinasyon polihedronu.	39

Şekil 4.4. Kompleksin ligandlar ile koordinasyon bağlantılarının şematik gösterimi .	39
Şekil 4.5. PMMA liflerinin, Sm (III)/PMMA liflerinin, Sm(III) kompleksinin ve 2-stp organik ligandının FT-IR spektrumu.....	42
Şekil 4.6. Sm (III) / PMMA liflerinin ve Lifin FESEM şekilleri.	43
Şekil 4.7. PMMA fiberleri, Sm (III) / PMMA fiberleri ve Sm (III) kompleksinin TGA eğrileri.	44
Şekil 4.8. 2-stp ligandının oda sıcaklığında katı-hal fotoluminesans spektrumu.	46
Şekil 4.9. PMMA'nın katı-hal fotoluminesans spektrumu.....	46
Şekil 4.10. Sm(III) kompleksinin ve Sm / PMMA kompozit lifinin katı-hal fotoluminesans spektrumu.	47



1. GİRİŞ

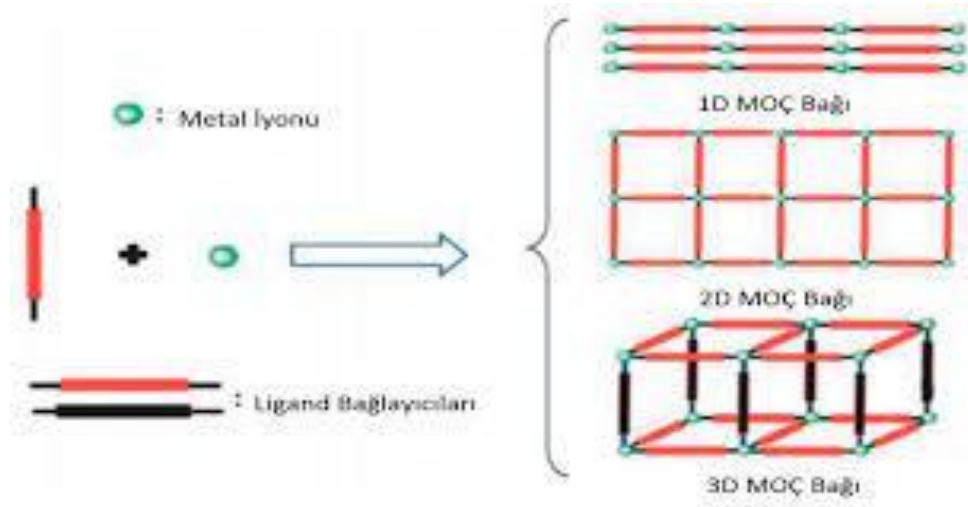
Lantanit tabanlı kompleksler ile üretilen çok fonksiyonlu malzemeler geçen yirmi yıl boyunca sensör olabilme, bilgi depolama, gaz depolama, gaz ayırma, katalizleme, biyoisimlendirme, lüminesans problemleri, katı-hal lazerleri, moleküler manyetizma ve fotolüminesans gibi birçok teknolojik alanda kendine yer edinmiştir (Çoban, 2017).

En az iki farklı fiziksel özellik içeren çok fonksiyonlu moleküler malzemeler, sadece temel bilimsel motivasyonla değil, aynı zamanda potansiyel teknolojik uygulamaları nedeniyle de son yıllarda yoğun araştırma konularından birisi olmuştur. Manyeto-optik sensörlerden lazer endüstrisine, optoelektronik aygıtlardan biyolojik ve medikal teknolojilere kadar çeşitli uygulamalar için kullanılabilecek moleküler malzemelerin hem manyetik hem de lüminesans özellik göstermeleri konu ile ilgili araştırmaların yoğunlaşmasına ve belirli bir sinerji oluşumuna yol açmıştır (Çoban, 2017).

Araştırmalar küme bazlı polimerlere lantanit kompleksleri eklemek için yaptıkları çalışmalar sonucunda lantanit komplekslerine kıyasla termal stabilite, mekanik esneklik ve ışıltama özellikleri elde etti. PMMA, termal ve kimyasal stabilite, esneklik, çok yönlülük ve biyoyumluluk gibi organometalik veya supramoleküler malzemeler açısından pek çok avantaj sağlamaya adaydır. Bununla birlikte, polimerlere lantanit kompleksleri eklemek, yüksek dispersiyonlu kompozit nanoliflerin üretimi için zordur.

Lifler, borular, teller, halkalar, kayışlar ve çubuklar vb. şeklindeki nano yapısal malzemeler üretmek için birçok yöntem uygulanmaktadır. 1 Boyutlu nanoliflerin üretimi için diğer tekniklerle karşılaştırıldığında, elektrospinning yöntemi daha basit ve uygun maliyetlidir. Bu yöntemle homojen çapta ve farklı bileşimde lifler elde edilebilir.

Metal Organik Çerçeveler, metal iyonları/yığınları ve (ligand içeren) organik köprü molekülleri tarafından oluşturulan, kristal yapıya sahip malzemelerdir. Metal iyonları veya yığınları, yalnızca MOÇ'larda (Metal Organik Çerçeve) iki boyutlu (2D) veya üç boyutlu (3D) gözenekli ağlara koordinasyon yoluyla organik moleküller (veya ligandlar) ile köprülenmesi gerektiğinden, bir koordinasyon polimerleri alt sınıfı olarak kabul edilebilir ve yapılarından dolayı "Gözenekli koordinasyon polimerleri" olarak da adlandırılabilirler (Chen vd., 2014).



Şekil 1.1. 1, 2 ve 3 boyutlu Gözenekli Koordinasyon Polimeri Modellemesi.

Sm (III), genellikle güçlü bir yayma merkezi görevi gören önemli bir nadir toprak üyesidir. Çok ince bir yapıda malzemelerin maksimum potansiyelini ortaya çıkarabilir ve ultraviyole ve kısa dalga radyasyonunu emmeye yardımcı olabilir, böylece yeni optik özellikler uyandırılır. Sonuç olarak, Sm / PMMA nanoliflerini elektrospinning yoluyla hazırlamak önemlidir. Bu çalışmada, elektrospinning avantajlarıyla birleştirildiğinde, {[Sm (2-stp) 'nin parlak kompozit lifleri {[Sm(2-stp).3(H₂O)].(H₂O)}_n, (2-Stp = 2-sülfotereftalat ve PMMA) hazırlanmıştır. Tek boyutlu (1D) kompozit fiberlerin luminesans özellikleri saf olanlara kıyasla kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır.

1.1. Kaynak Özetleri

Nanolifler, en genel olarak çapı 1 mikron (1000nm) ve altında olup ipliksi görünüme sahip nano boyuttaki yapılar olarak tanımlanır. Mikroskop altında olmadığında çıplak gözle görülemezler. Nanoliflerin, optik, elektrik, biyomedikal, uzay, tekstil, tarım ve savunma gibi birçok alanda uygulamaları olduğu gibi bu liflerin cilt bakım ürünleri, yara örtücüler, enzim taşıyıcılar olarak kullanılması da sürekli artan bir ilgiye sahip olmasına sebep olmuştur.

İnsan saçından çok daha ince bir yapıya sahip olan nanolifler büyük yüzey/hacim oranına sahip, farklı yarıçaplarda, çok katlı ve çok kararlı yapılar oluşturabilmektedirler. Nanoliflerden elde edilen malzemelerin daha dayanıklı, daha hafif ve daha hızlı yapılar olması, daha az malzeme ve daha az enerji kullanılması bu tür malzemelerin geliştirilmesi ve incelenmesi üzerine yapılan çalışmaları oldukça popüler hale getirmiştir. Örneğin tekstil sektöründe nanolifler kullanılarak elde edilen su geçirmez, leke tutmaz ve kırıılmaz kumaşlar günümüzün kumaş performans özelliklerindeki artışı simgelemektedir (Lyons vd., 2004). Lifler tekstillerin yapı taşlarıdır ve bu liflerin yapı içindeki düzenlenme ve dağılımı tekstil ürünlerine son özelliklerini kazandırdığı için oldukça önemli bir çalışma sahası oluşturmaktadır. Liflerin yapısal düzenlemelerinde meydana gelecek değişiklikler üretilen kumaşlar ve bunlardan elde edilen giysilerin özelliklerini etkilemektedir. Tekstil malzemeleri günlük giysilerden özel nitelikli askeri amaçlı, tıbbi amaçlı giysilere kadar birçok alanda artan bir uygulama sahası bulmaktadır. Bu da lif teknolojileri üzerine yapılan çalışmaları oldukça önemli kılmaktadır (Fidan vd., 2018).

Fiziksel bir büyüklüğün bir milyarda biri olan "nano" ölçeklerde yapılan bilimsel çalışmalar nanobilim olarak nitelendirilirken uygulamaya dönük çalışmalar nanoteknoloji alanına girmektedir. Nanoteknoloji, nano boyut mertebesinde yeni malzemeleri tasarlayıp üretmeyi ya da halihazırda mevcut nano yapıları veya parçacıkları daha işlevsel hale getirip onların kazandıkları olağanüstü özellikleri yeni uygulamalarda kullanmayı amaçlayan bir bilim dalıdır. Nanoteknolojinin fizik, kimya, biyoloji, tekstil, makine, elektrik ve doku mühendisliği, tıp, ilaç sanayi, savunma sanayi, uzay araştırmaları gibi bilimin neredeyse her alanında uygulamaları bulunmaktadır (Bai vd., 2018).

Makro boyuttan nano boyuta doğru gidildikçe üretilen malzemelerin yüzey alanı/hacim oranı artmaktadır ve bu artış da malzemelerin daha farklı mekaniksel ve elektriksel özellikler kazanmasına sebep olmaktadır (Wang vd., 2009). Bu nedenle nanobilim ve nanoteknoloji alanındaki gelişmelerden faydalanarak çok daha hızlı çalışan bilgisayarlar, vücuda adapte olabilen giysiler, kendini oluşturan ve yenileyen sistemler, hastalıklı hücreleri bulup yok eden nanorobotlar, moleküler gıda sentezleri ve savaş

donanımları gibi tüm alanlarda özellikleri arttırılmış malzemeler üretilmeye ve gösterdikleri üstün özellikler incelenmeye başlanmıştır (Lin vd., 2008).

Nanolifler; nanomalzeme sınıfında yer alan ve boyutları 100 nm'den (bazı kaynaklara göre 1000 nm) daha küçük ipliksi yapılar olarak tanımlanır. Nanolifler, yüksek yüzey/hacim oranlarına ve küçük gözenek boyutlarına sahip olmalarının yanı sıra diğer birçok malzemeye kıyaslandığında daha üstün bir mekanik performans gösterir. Nanolifler, tıp ve eczacılık alanlarında, ilaç ve gen taşıyıcı sistemler, yara-yanık örtücü, yapay kan damarları, yapay organlar-dokular gibi medikal uygulamalarda kullanılmaktadırlar (Sahay vd., 2012).

Günümüzde, faz seperasyonu, kendiliğinden düzenlenme, lif çekme, eriyik fibrilasyonu, şablon sentezi, ara yüzey polimerizasyonu, solüsyon eğirme ve elektroegirme gibi çok çeşitli teknikler kullanılarak birçok seramik ve polimer malzemelerden nanolif üretimi yapılabilmektedir (Shawki vd., 2010). Bu yöntemler arasında, çözeltilerden veya eriyiklerden lifler üretmek ve eğirme işlemini gerçekleştirmek için elektrik kuvveti uygulayan bir teknik olan elektroegirme yöntemi, çeşitli ebat ve kompozisyonlara sahip parçacıkların, uzun ve düzgün nanoliflerinin üretimi için oldukça umut verici bir tekniktir (Zhang vd., 2010). Dokumasız iplik üretimi, kompozit takviye elemanı, sensör yapımı, iletken polimer üretimi, filtreleme sistemleri, katalizör destek yapısı, fonksiyonel nanotüplerin hazırlanması için şablon üretimi gibi pek çok uygulama alanında elektroegirilmiş nanolifler kullanılmaktadır (Kidoaki vd., 2005).

Literatür taraması yapıldığında geçiş metali olarak Cu(I) iyonlarıyla yapılan çalışmaların haricinde tek bir çalışmada iki-çekirdekli bakır (II) kompleksinin polietilen oksit (PEO) ile elektroegirme yöntemi kullanılarak polimer nanofiber elde edildiği, yapısal ve morfolojik özelliklerinin incelenerek rapor edildiği görülmektedir (Hamilton vd., 2019). Önerilen araştırma projesinde de iki veya daha fazla çekirdekli bakır (II) kompleksi, Cu_xL (L:Schiff baz ligandı, $x \geq 2$) içeren Poliakrilonitril (PAN) nanolif malzemeler (Cu-PAN) elektroegirme yöntemi kullanılarak üretilcektir. Elde edilen nanoliflerin özelliklerini çözelti değişkenleri, çekim parametreleri (voltaj, mesafe, akış hızı v.b.), çevresel koşullar belirler. Üretilcek Cu-PAN nanolifleri, elektroegirme parametrelerine bağlı olarak lif çapında değişiklik gösterir. Bu parametreler uygun koşullarda ayarlanarak istenilen çapta ve özellikte lifler elde edilebilir. Farklı ve üstün

fiziksel özellikler göstermelerinden dolayı nanomalzeme sınıfındaki Cu-PAN nanoliflerin üretilmesi ve yapısal özelliklerinin araştırılmasıyla elde edilecek sonuçların literatürdeki boşluğu dolduracağı ve bununla birlikte günümüz bilim ve teknolojinin gelişmesine de katkıda bulunulacağı düşünülmektedir.

Günümüzde sanayide kullanılan gözenekli malzemeler genelde inorganik ya da katı karbon esaslıdır (Kitagawa ve Matsuda, 2007). Araştırmacılar bunların dışında farklı malzemeler üzerine çalışırken 1990'larda Omar Yaghi, metal oksitleri ve organik grupları birlikte moleküler yapıtaşı olarak kullanarak metal organik çerçeveleri (MOÇ) (Metal Organic Frameworks - MOF) ortaya koymuştur (Sanderson, 2007). Keşfin ardından sayısız çeşitlilikte MOÇ türü sentezlenmiş ve özellikleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar o denli çarpıcıdır ki bugün yüzey alanı, yoğunluk/gözeneklilik, adsorpsiyon etkinliği vb. birçok bakımdan MOÇ'ler mevcut gözenekli malzemelere kıyasla rekor denebilecek nitelikler sunmaktadır (Sanderson, 2007).

Lantanitler ayrıca keskin yayma bantları, düşük toksin olmaları ve yaydıkları dalga boylarındaki yüksek seçicilik, nispeten yüksek kuantum verimlilikleri (% 61 den fazla), ve uzun lüminesans ömürleri (birkaç mikrosaniye kadar) ile renk merkezi elementlerinin uygun seçilmesiyle alternatif biyolojik floresans etiketleme için idealdirler (Çoban, 2017). Örneğin, Eu tabanlı malzemeler çeşitli optik görüntüleme uygulamalarında kırmızı fosfor renkte ışık yayımlaması nedeniyle yaygın olarak kullanılmıştır. Böylece, bu yaklaşım, düşük toksin etkisi, manyetik izleme yeteneği ve yüksek hassasiyet ile yüksek çözünürlüklü hücre ve doku görüntüleme olanağı sağlar (Çoban, 2017).

2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE

2.1. Kristalografi

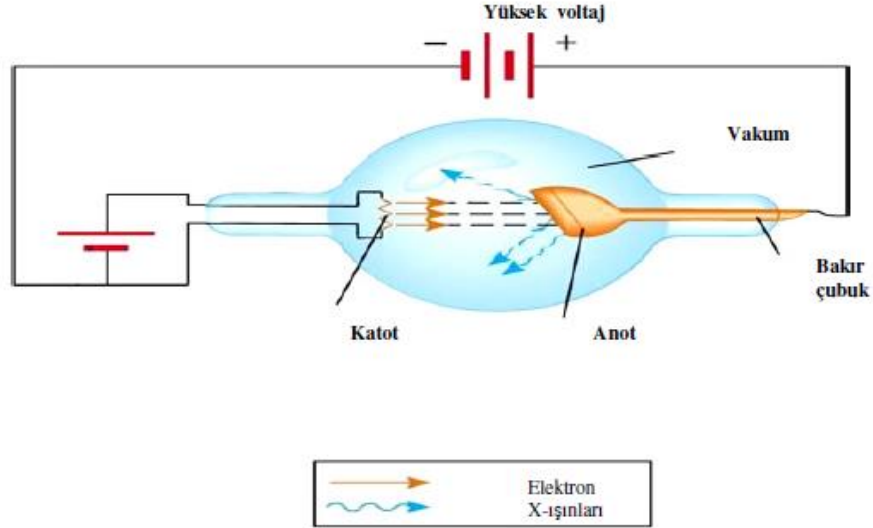
Belirli bir düzende bir araya gelen atomların, ortaya koydukları yerleşim düzeninin kendisini üç boyutta tekrarlaması ile oluşan periyodik yapıya kristal denir.

Kristalografi, kristal halindeki maddelerin fiziksel ve kimyasal yapılarını inceleyen bilim dalıdır. Kristalin yapısının nasıl bir düzende olduğunu, bu düzen ile maddenin özellikleri ve atomun yapısı arasındaki ilişkiyi anlamlandırır.

Kristal yapının anlaşılması W. K. Röntgen tarafından X-ışınlarının keşfedilmesinden sonra, Walther Friedrich, Paul Knipping ve Max von Laue'nin 1912'de X-ışınlarının kristal tarafından kırınıma uğradığını bulması sonucu gerçekleşmiştir. Daha sonra Sir Laurence Bragg 1913'te ilk kez X-ışınlarından yararlanarak kaya tuzu kristalinin yapısını analiz etmiş ve kristalin atomik yapısı ile ilgili önemli bir adım atmıştır. Kristali oluşturan en küçük birim olan birim hücreyi ve uzayda yayılarak ne şekilde kristali oluşturduğu anlaşılmıştır. İlk başlarda X-ışınları ile başlatılan bu çalışmalar daha sonra nötron ve elektron kırınımı çalışmaları ile devam ettirilmiştir. Böylece minerallerin, metallerin, besin maddelerinin, ilaçların, fiber ve plastik türü maddelerin ve birçok organik ve inorganik malzemenin atomik yapısı ortaya çıkarılmıştır.

2.1.1. X Işınları

Çok hızlı elektronların bir metale çarpıp madde içinde ivmelenmeleri sonucunda X-ışınları oluşurlar. Metal hedefe çarpan serbest elektronlar enerjisinin bir kısmını veya tamamını metal atomlarına aktarır ve var olan atomların denge durumlarında bozulmaya yol açar. Böylelikle küçük dalga boyuna sahip elektromanyetik ışınlara salınmaya başlar. Anoda çarpan elektronların enerjilerinin % 98-99 kadarı ısı enerjisine, % 1-2 kadarı da X-ışınlarına dönüşür.



Şekil 2.1. Sürekli X-ışınları.

X-ışınları, Alman fizikçi Wilhelm Conrad Röntgen tarafından 8 Kasım 1895'de keşfedilmiştir. Bu tarihte Würzburg'da fizik profesörü olan W.C.Röntgen (1845- 1923) tümüyle havası boşaltılmış vakum tüp kullanarak gazlarda elektriğin iletilmesi konusunda deneyler yaparken rastlantı sonucu; Baryum platin siyanür kaplı bir kağıt yaprağının, yakınında duran tamamen siyah karton kaplı bir katot ışını tüpünü açtığı anda ışıldamaya başladığını fark etmiş, bu tür ışıldamaya neden olan ışınlara,

"X-ışınları" adını vermiştir.

Elektronlar enerjilerinin tamamını katot ile anot arasına uygulanan yüksek voltajdan alırlar. Katot ile anot arasına uygulanan voltajın büyüklüğü oluşan X ışınlarının dalga boyu ve şiddetinin belirleyicisidir.

X-Işınlarının Temel Özellikleri:

1. X-ışınlarının dalga boyları ($0,1\text{\AA} - 100\text{\AA}$) arasındadır.
2. Dalga boyları çok küçük olduğu için girişkenlikleri yüksektir.
3. Kırınım, girişim ve kutuplanma gibi özellikleri vardır.
4. Elektrik ve manyetik alanlardan etkilenmezler.
5. Floresans etki gösterirler ve fotoelektrik olay oluştururlar.

6. Kurşun levhalar tarafından durdurulabilirler.
7. Canlı hücrelerde zarar verici etkileri vardır.
8. Duyu organlarımız tarafından hissedilmezler.
9. Yayılım doğrultusu doğrusaldır.

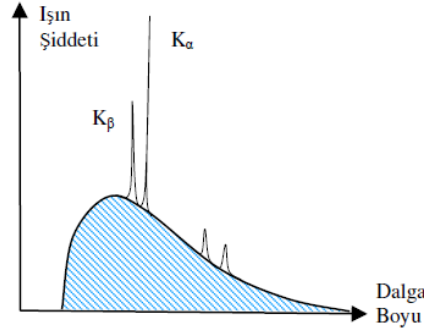
X-ışınları sürekli ve kesikli olmak üzere iki şekilde ortaya çıkar.

2.1.2. Sürekli ve Kesikli X-Işınları

Anoda çarpan elektronlar enerjilerini çok sayıda çarpışma sonunda bitirirlerse çok farklı dalga boylarında X-ışınlarının oluştuğu görülür. Bu ışınlara sürekli X-ışınları denir, birçok dalga boyunu içinde barındırdığı için Beyaz X-ışınları olarak da adlandırılır.

$$E = eV = \frac{hc}{\lambda_1} + \frac{hc}{\lambda_2} + \frac{hc}{\lambda_3} + \dots \quad (2.1)$$

Ayrıca beyaz X-ışınları bir atomda üst tabakalardan en iç tabakalara elektron geçişleri sırasında açığa çıkan ışınlardır. Bu ışınlar atomların yapısı hakkında bilgi verir. Bir atomdan yayılan X-ışınında hem sürekli hem de kesikli X-ışınları vardır.

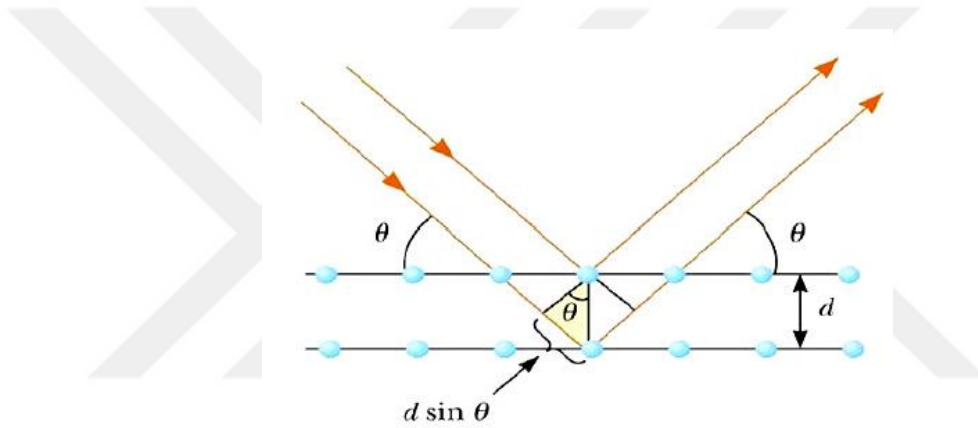


Şekil 2.2. Kesikli X-ışınları.

Burada K_α ve K_β çizgileri molibden atomunun karakteristik X ışını çizgileri, geri kalanı ise sürekli X-ışını spektrumunu vermektedir. Karakteristik X-ışınları α , β , γ ve δ gibi bir seri olarak adlandırılırlar. Karakteristik X-ışınının oluşabilmesi için en içteki kabukta elektron boşluklarının olması ve bu boşluklara elektron geçişlerinin olması önemlidir.

2.1.3. Bragg Kırınım Yasası

X-ışınlarının kristallerden kırınımını 1912’ de keşfeden von Laue, Friedrich ve Knipping, kırınım ağı teorisinin üç boyutta genişletilmesi olarak yorumlamışlardır. Laue’nin bu deneyleri, W. H. Bragg ve oğlu W. L. Bragg tarafından büyük ilgi görmüştür. İlk kristal yapıları çalışan Bragg’ lar saçılan ışınının açısal dağılımını, kırınıma uğramış ışın demetinin kristal örgü düzlemlerinden yansıyormuş gibi davrandığını düşünmüşlerdir. Bu yansıma aynadan yansıma gibidir. Gelen ışının açısı yansıyan ışının açısına eşittir. W. L. Bragg, Laue’nin deneyini analiz ederek kırınım için gerekli olan şartları, Laue’nin kullandığından daha basit bir formda ifade etmiştir.



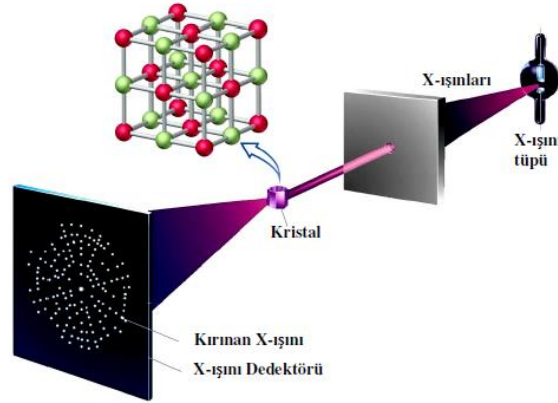
Şekil 2.3. X-ışınlarının bir düzlemden yansıması.

Belirli bir açıyla kristale gelen elektromanyetik dalga kristale çarptığı anda ışınanın bir kısmı atomdan saçılır. Şekil 2.3. ‘te ardışık iki düzlemden yansıyan iki dalga arası yol farkı; $2d\sin\theta$ ‘dır. Kırınıma uğrayan dalgaların aynı fazda olabilmesi için yol farkı λ dalga boyunun, tam katları olmalıdır.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad \text{Bragg Yasası} \quad (2.2)$$

İncelenen kristaldeki düzlemlere gelen X-ışınlarının kırınıma uğrayabilmesi için $\sin\theta$ birden daha büyük olamayacağı için kullanılacak ışığın dalga boyu, kristalin düzlemler arası mesafesinin 2 katından daha küçük olması gerekir. O halde $\lambda \leq 2d$ koşulu

sağlanmalıdır. Bu koşul bize görünür ışığın kırınım olayında neden kullanılamadığını açıklar.



Şekil 2.4. X-ışınlarının bir kristalden geçtikten sonra oluşturduğu kırınım deseni.

2.1.4. X-Işınlarnn Bir Kristalden Saçılması

Z tane elektrona sahip bir atomdan Z tane saçılma olması beklenir. X-ışını dalga boyu ile bir atomun elektronları arasındaki uzaklık orantılıdır.

Elektronların her biri dalgalara engel olur ve saçılma gözlenir. Bir atomun, X ışını belli bir yönde saçma yeteneği atomik saçılma faktörü olarak bilinir ve bir atomun saçtığı dalga genliğinin E_a , bir elektronun saçtığı dalga genliği E_e oranına eşittir.

$$f = \frac{E_a}{E_e} \quad (2.3)$$

Saçılma faktörü en fazla elektron sayısı Z 'ye eşittir. Bu durumda bütün elektronların fazı aynıdır. Atomik saçılma faktörü gelen ışının dalga boyuna, saçılma açısına, atomdaki elektronların sayısına ve atomdaki elektronların dağılımına bağlı olarak değişmektedir.

Saçılan dalgaların toplamını vektörel faz diyagram yardımıyla gösterebiliriz. N atomlu bir kristalde X-ışınlarının kırınımına uğradığını düşünürsek saçılan dalgaların toplamı;

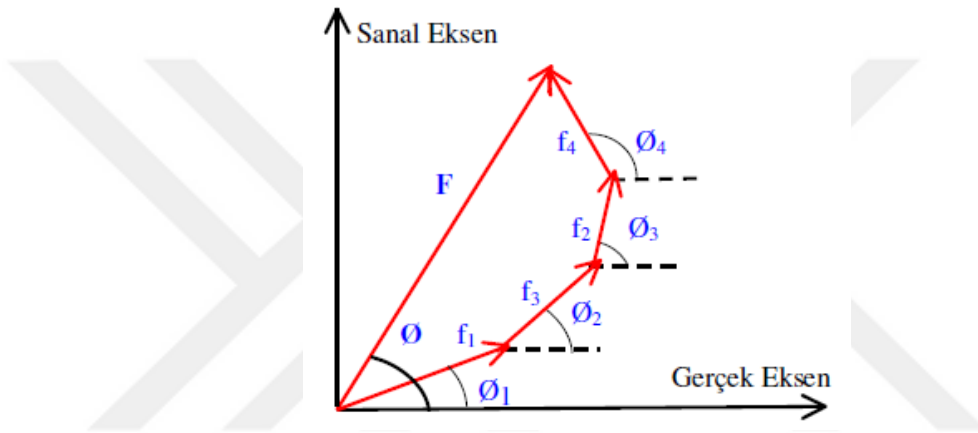
$$F = f_1 e^{i\phi_1} + f_2 e^{i\phi_2} + \dots + f_j e^{ij} + \dots + f_N e^{i\phi_N} \quad (2.4)$$

olacaktır. Burada f_j , atomik saçılma faktörüdür.

Saçılan dalgaların toplamının vektörel faz diyagramı üzerindeki gösterimi Şekil 2.5 de verilmiştir. Vektörel faz diyagramında toplam ifadesi;

$$F = |F_0| e^{i\phi} \quad (2.5)$$

olarak bilinir.



Şekil 2.5. Yapı faktörlerinin vektörel faz diyagramı üzerindeki gösterimi.

Yapı faktörünün büyüklüğü;

$$|F|^2 = F_0 F_0^* \quad (2.7)$$

$$F^* = |F_0| e^{-i\phi} \quad (2.8)$$

ile ifade edilir.

Burada A yapı faktörünün gerçel kısmını B sanal kısmını ve ϕ faz açısını belirtir. Buna göre;

$$|F| = (A^2 + B^2)^{1/2} \quad (2.9)$$

$$A = \sum_{j=1}^N f_j \cos \phi_j \quad \text{ve} \quad B = \sum_{j=1}^N f_j \sin \phi_j \quad (2.10)$$

şeklinde ifade edilir.

Kesirsel koordinatları x_j, y_j, z_j ($j=1,2,3,\dots,N$) olan bir kristalin birim hücresinin içinde, genel bir yapı göz önüne alırsak, j . atomdan saçılan dalgaların toplam yol farkı,

$$S_j = \lambda(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (2.11)$$

ile ifade edilir. Faz farkı ise;

$$\phi_j = \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right) S_j \quad \text{veya} \quad \phi_j = 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (2.12)$$

olur.

2.2. Kristal Yapı Arıtım Yöntemleri

Kristal yapı, farklı yöntemlerle çözülüp atomik koordinatları kabaca belirlendikten sonra atomik parametrelerin daha duyarlı hale getirilmesi gerekir. Deneysel olarak elde edilen elektron yoğunluklarıyla hesaplanan moleküler modele karşılık gelen elektron yoğunluklarının birbiriyle uyumunu sağlamak için hesaplanan yapı modeline karşılık gelen parametrelerin değiştirilip daha duyarlı hale getirilmesi işlemine yapı arıtımı adı verilir. Yapı arıtımıyla yapı çözümünde bulunamayan hidrojen atomları da bulunur. Kristal yapı arıtımında en küçük kareler ve fark-Fourier yöntemleri kullanılır.

2.2.1. En Küçük Kareler Yöntemi

Bu yöntemde atomik parametrelerin duyarlılığını artırmak için, deneysel ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki farkın karesinin minimum olmasına çalışılır. Yapı arıtımında sıcaklık, mutlak skala faktörlerinde ve atom parametrelerinde değişikliklerle, hesaplanan yapı faktörüyle, ölçülen yapı faktörü değerlerinin birbirlerine yaklaştırılmasına çalışılır. Kristal yapıdaki tüm atomların yerleri belirlendikten sonra

$$D = \sum_{hkl} [|F_{ölç}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)|]^2 \quad (2.13)$$

D fonksiyonu minimize edilerek kristal yapı parametrelerinin en iyi değerleri bulunur. Saçılma şiddet verilerinin hepsi aynı duyarlılıkta toplanamaz bu yüzden ölçümdeki duyarlılık derecesine göre ölçülen şiddetler bir ağırlık çarpanıyla $w(hkl)$ çarpılır.

$$D = \sum_{hkl} w(hkl) [|F_{ölç}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)|]^2 \quad (2.14)$$

fonksiyonu en küçük yapılmaya çalışılır. Arıttımdan sonra çözülen yapının doğruluğunu ortaya koyan bazı kriterler vardır. Bunlar:

Güvenirlilik Çarpanı (R): Ölçülen ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki uyumu gösteren en önemli faktörlerden biridir.

$$R = \frac{\sum_{hkl} w [|F_{ölç}(hkl) - F_{hes}(hkl)|]}{\sum_{hkl} w |F_{ölç}(hkl)|} \quad (2.15)$$

R değerinin 0.10 'den küçük olması istenir. Fakat yapıda bir uyumsuzluk varsa yada veri kalitesi kötüyse bu değer biraz büyük çıkabilir.

Ağırlıklı Güvenirlilik Çarpanı (R_w): Yapının doğruluğunu ortaya koyan diğer bir kriterdir. Bu çarpanla hatası olan yansımaların arıtımda daha az kullanılması bu sayede gerçek yapıya iyi bir yakınlığın sağlanması amaçlanır.

Ağırlıklı Güvenirlilik Çarpanı,

$$R_w = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w \left(|F_{ölç}(hkl)|^2 - |F_{hes}(hkl)|^2 \right)^2}{\sum_{hkl} w \left(|F_{ölç}(hkl)|^2 \right)^2}} \quad (2.16)$$

w ; ağırlık fonksiyonudur.

Yerleştirme Çarpanı (S):

$$Goof = S = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w \left(|F_{ölç}(hkl)|^2 - |F_{hes}(hkl)|^2 \right)^2}{n - m}} \quad (2.17)$$

Burada n : arıtımda kullanılan yansıma sayısı

m : arıtılan toplam parametre sayısı

Arıtım sonunda S değerinin 1'e yaklaşması istenir. S değerinin 1'den sapması yapıdaki uyumsuzluğu gösterir.

Elektron yoğunluğu haritasındaki artık yük değerlerinin küçük değerlerde olması, arıtım işlem sonucunda çözülen yapının doğru belirlendiğini gösteren bir başka faktördür. Koordinatlarda 0.001 Å, bağ uzunluklarında 0.01 Å ve açılarda 1° den daha küçük standart sapmalar, yapının duyarlı biçimde çözüldüğünün göstergesidir.

2.2.2. Fark Fourier Yöntemi

Fark Fourier yönteminde, üç boyutlu elektron yoğunluğu haritaları oluşturularak ölçülen ve hesaplanan elektron yoğunlukları arasındaki fark incelenir. Ölçülen elektron yoğunluğu

$$\rho_{ölç}(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{ölç}(hkl)| e^{-2\pi i(hx + ky + lz)} \quad (2.18)$$

ile verilirken, hesaplanan elektron yoğunluğu ise;

$$\rho_{hes}(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h^{\infty} \sum_k^{\infty} \sum_l^{\infty} |F_{hes}(hkl)| e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (2.19)$$

eşitliği ile ifade edilir. Bu iki değer arasındaki fark;

$$\begin{aligned} \Delta\rho(x, y, z) &= \rho_{ölç} - \rho_{hes} \\ &= \frac{1}{V} \sum_h^{\infty} \sum_k^{\infty} \sum_l^{\infty} [F_{ölç}(hkl) \\ &\quad - F_{hes}(hkl)] e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \end{aligned} \quad (2.20)$$

olacaktır. Hesaplanan ve ölçülen elektron yoğunlukları birbirine eşitse $\Delta\rho$ 'un o konumlardaki değeri sıfırdır. Bu yüzden fark-Fourier haritasında şiddetli bir pik gözlenmez. Çözülen bir yapıda mevcut olmayan herhangi bir atom, fark-Fourier haritasında şiddetli bir pik olarak gözlenecektir. Bu yöntemle yapı çözüm işleminin daha duyarlı hale getirilmesi sağlanır.

2.3. Kristal Yapıların Çözümü

Kırınım verileri yardımıyla bir kristale ait atomların konumlarını diğer bir ifadeyle elektron yoğunluğu dağılımını elde edebiliriz, bu durum kristal yapı analizinin temelini oluşturmaktadır. Kristal içerisinde bulunan atomlar periyodik bir düzene sahiptirler. Atomik konumların bir göstergesi olan elektron yoğunluğu fonksiyonu, $\rho(\vec{r})$, yine periyodik bir fonksiyon olan Fourier serisi ile üç boyutta denklem 2.13 deki gibi gösterilir.

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F_{hkl} e^{-2\pi i \vec{s} \cdot \vec{r}} \quad (2.21)$$

Burada V birim hücrenin hacmini, $\vec{r}$ gerçek örgü baz vektörü, $\vec{s}$ ters örgü baz vektörünü belirtir.

$$\vec{r} = x\vec{a} + y\vec{b} + z\vec{c} \quad (2.22)$$

$$\vec{s} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \quad (2.23)$$

ile temsil edilir. F_{hkl} yapı faktörüdür.

$$F_{hkl} = A_{hkl} + iB_{hkl} \quad (2.24)$$

$$A_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \cos 2\pi \vec{r}_j \cdot \vec{s} = \sum_{j=1}^N f_j \cos 2\pi (hx_j + ky_j + lz_j) \quad (2.25)$$

$$B_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \sin 2\pi \vec{r}_j \cdot \vec{s} = \sum_{j=1}^N f_j \sin 2\pi (hx_j + ky_j + lz_j) \quad (2.26)$$

ile temsil edilir.

Herhangi bir F_{hkl} yapı faktörünün faz açısı ϕ_{hkl} 'dir.

$$\phi_{hkl} = \tan^{-1} \left(\frac{B_{hkl}}{A_{hkl}} \right) \quad (2.27)$$

ile temsil edilir. A_{hkl} ve B_{hkl} 'yi ϕ_{hkl} cinsinden yazarsak;

$$A_{hkl} = |F_{hkl}| \cos \phi_{hkl} \quad (2.28)$$

$$B_{hkl} = |F_{hkl}| \sin \phi_{hkl} \quad (2.29)$$

elde edilir. Böylece yapı faktörü;

$$F_{hkl} = |F_{hkl}|(\cos\phi_{hkl} + i\sin\phi_{hkl}) = |F_{hkl}|e^{i\phi_{hkl}} \quad (2.30)$$

şeklinde yazılabilir. ϕ_{hkl} cinsinden elektron yoğunluğu;

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F_{hkl} e^{-[2\pi i(hx+ky+lz)-\phi_{hkl}]} \quad (2.31)$$

Bu ifade elektron yoğunluğu fonksiyonunun pozitif olacağının bir göstergesidir.

2.4. Kırınım metreler

Bragg şiddetlerini, kırınım verilerini toplamak için kullanılan cihazlardan biri tek kristal kırınım metreleridir. Günümüzde bu cihazlar, küçük molekül yapılarının çözümü için gerekli olan kırınım verilerinin toplanmasının yanı sıra, makro moleküllerin yapılarının aydınlatılmasında da kullanılmaktadır.

Bir tek kristal kırınım metresi; bir X-ışını kaynağı, dedektör, örneği tutan ve yönlendiren bir gonyometre ve bu cihazların bağlı olduğu kristalin konumlarını ayarlayan bir bilgisayardan oluşur. Bu tez çalışmasında kristal yapısı belirlenen AEF1 tek kristalinin kırınım verileri XCalibur Eos kırınım metresinden elde edilmiştir.

2.4.1. Xcalibur Eos Kırınım metresi

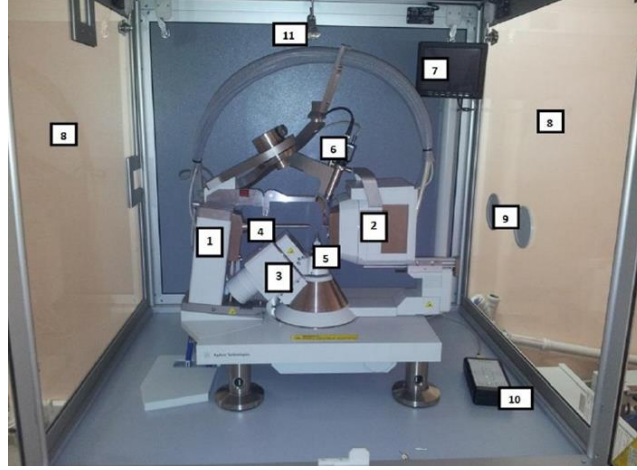
Küçük moleküller için kristal yapı belirlenmesinde, yüksek çözünürlüklü elektron yoğunluğu çalışmalarında yararlanılan, tek dalga boyu kullanılan bir sistemdir. İyi odaklanmış molibden X-ışını kaynağına ve Eos CCD dedektöre, bunun yanında kolay kullanıma sahip ara yüzüne sahiptir. Bileşenleri kısaca şöyledir:

Tek dalga boyulu X-ışını üreten molibden X-ışını kaynağı.

Hızlı ve yüksek duyarlılığa sahip Eos CCD dedektör.

4 eksenli kappa gonyometre.

CrysAlis Pro yazılımı.



Şekil 2.6. XCalibur Eos kırınım metresinin bileşenleri: (1) Molibden X-ışını kaynağı, (2) Eos CCD dedektör, (3) 4 eksenli kappa gonyometre, (4) Kolimatör, (5) Gonyometre başlığı, (6) Video kamera, (7) Video kameranın monitörü, (8) Kurşun eşdeğeri ışıını geçirmeyen cam, (9) Demet durdurucu, (10) Gonyometre hareket kumandası, (11) Kabin aydınlatma lambası.

Bu tez çalışmasında tek krıstal X-ışınları kırınım verileri İzmir Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümünde bulunan ve Doç. Dr. Muhittin Aygün tarafından, Agilent Xcalibur Eos kırınım metresi kullanılarak elde edildi.

2.5. Kristal Yapı Faktörü

Kristal tarafından saçılan x-ışınları Bragg yasasına uygun şekilde kırınıma uğrarlar. Herbir dönme işleminde x-ışınları kristalin yeni bir (hkl) düzlem takımına gelir ve kırınıma uğrar. Kristalin herbir yönelimi için elde edilen kırınım noktalarından saçılan x-ışınlarının şiddetleri (I_{hkl}) ölçülerek kaydedilir ve kristale ait şiddet verileri oluşturulur. Elde edilen şiddet verilerinin değerlendirilmesi ile kristal yapı çözümlenebilmektedir. Kristal yapının çözümlenmesinin anlamı atomların birim hücre içindeki konumlarının ve her bir atomun yapmış olduğu ısısal titreşimlerinin belirlenmesi demektir.

Bir tek kristalden kırınıma uğramış x-ışınları demetinin şiddeti atomların elektron sayısına ve birim hücre içinde yer aldığı konumlarına bağlıdır. X-ışınları kristalde

kırınımına uğrarken çeşitli fiziksel ve geometrik düzeltmeler yapılır. Düzeltmelerin uygulanması sonucunda yapı faktörleri (F_{hkl}) elde edilir.

$$F_{hkl} = \sum_j^N f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (2.32)$$

olur. Burada;

f_j : j. atomun atomik saçılma faktörü

hkl : Miller indisleri

$(x_j, y_j \text{ ve } z_j)$: j. atomun koordinatları

N : Birim hücredeki atom sayısıdır.

Kristalden Bragg şartına uyan saçılmış X-ışınları şiddeti kristalin yapı faktörünün karesiyle orantılıdır ($I_{hkl} \sim |F_{hkl}|^2$)

Tek kristal yapı analizi dört adımdan oluşur.

- 1- Birim hücre geometrisi, birim hücre parametreleri ve şiddet verileri toplanır.
- 2- Elde edilen şiddet verilerine gerekli geometrik ve fiziksel düzeltmeleri uygulanır.
- 3- Uygun yöntemle tek kristal içindeki atomların yaklaşık konumları belirlenir.
- 4- Atomsal parametrelerin en küçük kareler yöntemine göre arıtılır.

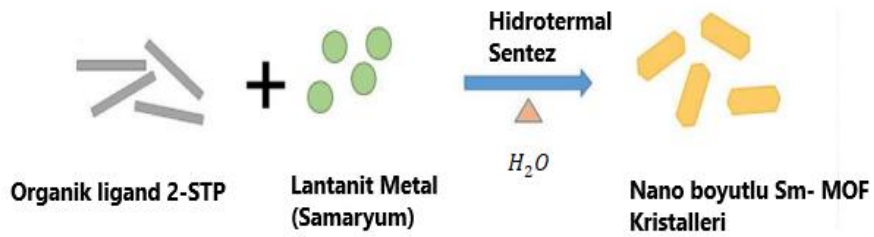
2.6. Hidrotermal Sentez

Hidrotermal terimi genel anlamıyla sulu çözelti içinde herhangi bir heterojen reaksiyonun yüksek basınç ve sıcaklık altında çözünmesi ve kristal malzemelerin elde edilmesi işlemidir (Çoban, 2017).

Hidrotermal yöntem Şekil 2.7’ de, Hidrotermal yöntem ile tek kristal elde etmek için deneysel aşamalar Şekil 2.8’ de, deneylerin gerçekleştiği parr asit sindirme reaktörü ve parçaları Şekil 2.9’ de ve sıcaklık kontrolünün yapıldığı programın görüntüsü ise Şekil 2.10’ de verilmiştir.

Hidrotermal yöntem ile tek kristal elde etmenin en önemli koşullardan biri pH ayarının yapılmasıdır. Uygun pH değerinde ligand ile metal arasında gerçekleşecek olan bağlanma eğilimi artacak ve ligand-metal koordinasyonunun oluşumu kolaylaşacaktır. Bu çalışmada hazırlanan çözeltilerin pH değerlerinin ayarlanması için NaOH çözeltisi kullanılmıştır.

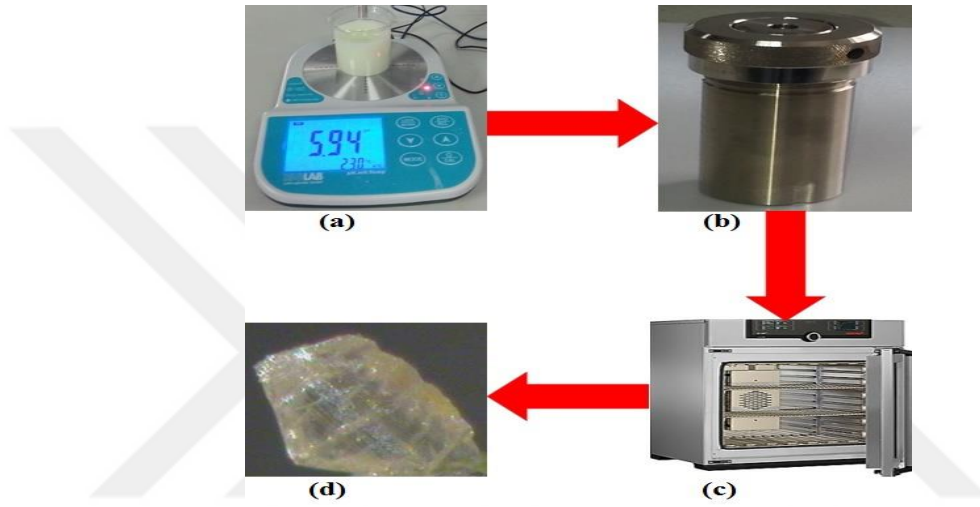
Tek kristal elde etmek için önemli koşullardan bir diğeri ise reaksiyon sıcaklığı ve süresidir. Kristallenme işlemi belirlenen uygun bir sıcaklığa kadar yavaş ısınma, bu sıcaklıkta bir süre bekleme ve oda sıcaklığına kadar yavaş soğuma şeklinde gerçekleşmektedir. Bu sürenin uzun olması kristallenme işleminin olmasını sağlamaktadır. Reaksiyon sıcaklığı ve süresinin programlanması için Şekil 2.10’ da gösterilen ATMO Control programı kullanılarak fırın belirlenen koşullara uygun olarak ayarlanır.



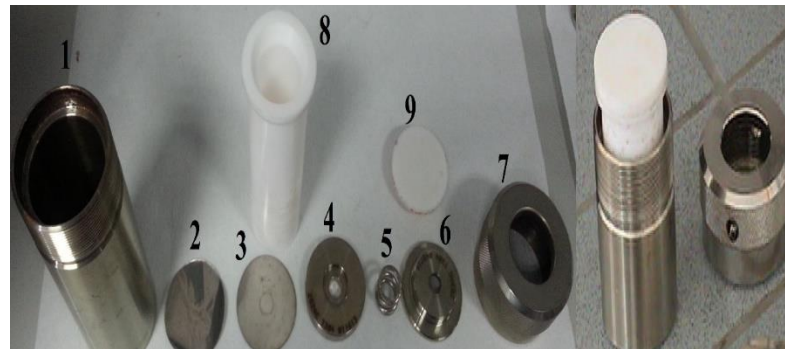
Şekil 2.7. Hidrotermal Sentez İllustrasyonu.

Hidrotermal tekniğin inanılmaz bir ilerleme kaydetmesine rağmen, tanımı hakkında oybirliği yoktur. Alkol ya da başka bir organik çözücü kullanılırsa ‘Solvothermal’, ancak çözücü olarak su kullanılırsa ‘Hidrotermal Yöntem’ olarak adlandırılır (Esen, 2011).

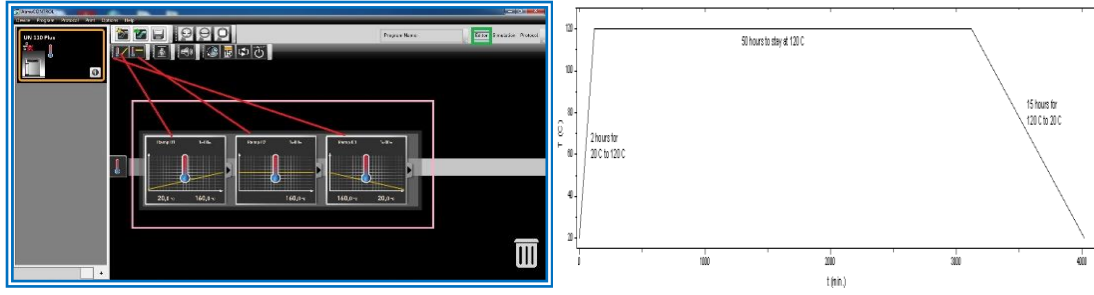
Hidrotermal terimi, genellikle, normal koşullar altında çözünemeyen malzemeleri eritmek ve yeniden kristalleştirmek (geri kazanmak) için yüksek basınç ve sıcaklık koşulları altında, sulu çözücüler veya mineralleştiricilerin varlığında gerçekleşen herhangi bir heterojen tepkimeyi belirtir. (Byrappa ve Yoshimura, 2001).



Şekil 2.8. Deneysel aşamaların gösterimi. (a) pH ayarı yapılan pH metre, (b) parr asit sindirme reaktörü, (c) reaksiyonun gerçekleştiği fırın, (d) elde edilen tek kristalin görünümü.



Şekil 2.9. Parr asit sindirme reaktörü ve parçaları. (1) paslanmaz çelikten yapılmış reaktörün dış kabı, (2) korozyon disk, (3) patlama disk, (4) düşük basınç plakası, (5) düşük ve yüksek basınç plakalarını dengeleyici yay, (6) yüksek basınç plakası, (7) reaktörün dış kapağı, (8) Çözeltinin konulduğu teflon kap ve (9) teflon kabın kapağı.



Şekil 2.10. Süresinin programlandığı ATMO Control programı ve Etüvün çalışma grafiği ve Reaksiyon sıcaklığı.

Hidrotermal yöntemin kimyasal yönünün kontrol edilebilmesi, düşük sıcaklıkların üretim için yeterli olabilmesi, hammaddelere göre homojenliğinin daha iyi olması, yeni fonksiyonel malzemelerin üretilmesi ve yeni özellikler elde edilebilmesi gibi avantajları vardır. Bununla birlikte kalsinasyon ve mekanik öğütmeye ihtiyaç duyulmaması araştırmacıların Hidrotermal yöntemle daha çok ilgilenmelerini sağlamıştır. Ancak en büyük dezavantajı proses sırasında kullanılan ve pahalı olan otoklav (Parr asit sindirme kapları) sistemine gereksinim duyulmasıdır (Esen, 2011).

2.7. Nonolifler

Elektrostatik eğirme yöntemi, özellikle son yıllarda nanoliflerin üretiminde sıkça kullanılan etkili bir yöntemdir. Bu yöntemde kısaca elektrostatik yükleri kullanarak ince lifler elde edilmektedir.

Bu yöntemi diğer tekniklerden ayıran temel özellik, üretilen liflerin çaplarının mikron metre mertebelerinin altında olmasıyla beraber diğer tekniklerde kullanılan tüm polimerlerin bu teknikte hem eriyik hem de çözelti şeklinde kullanılmasıdır (LiN vd., 2008). Elektroegirme yöntemiyle nanolif üretimi bir polimer çözeltisi veya eriyiğinin yüksek potansiyelde elektrik alanı verilerek küçük liflere inceltilmesi esasına dayanır.

Nanolifler, üretimine uzun yıllar önce başlanan ve son yıllarda da teknolojinin gelişmesiyle birlikte daha fazla popülerlik kazanan malzemelerdir. Nanoliflerin ölçü birimi nanometredir (10^{-9}). Nanoliflerin boyutu kullanılan malzemeye bağlı olarak değişim göstermektedir, ama genellikle 100-800 nm arası olduklarını söylenebilir. 100 nm olan bir nanolif, insan saçından binlerce kez küçüktür.



Şekil 2. 11. İnsan saçı ve nanolif boyut karşılaştırması.

2.7.1 Nanoliflerin özellikleri

Nanoliflerin sahip olduğu en önemli özelliklerin yüksek yüzey alanı, yüksek gözeneklilik, iyi mekanik özellikler, düşük ısı iletkenliği, düşük gözenek çapı olduğu söylenebilir. Sahip olduğu bu avantajlar nedeniyle de ister filtre, isterse de diğer alanlarda büyük rağbet görmektedir.

Yukarıda da belirttiğimiz gibi lif çapı filtre performansında büyük öneme sahiptir. Nanolifler de küçük lif çapına sahip olduğu için filtrasyon alanında bize bir çok avantajlar sağlamaktadır. Örneğin yapılan bir araştırmada, PAN polimerinden üretilen nanoliflerin, lif çapının 1000 nm-den 200-nm ye düşmesiyle birlikte filtrasyon performansını %48.21-den %98.11-e kadar yükseldiği gözlemlenmiştir (Liu vd., 2015). Bunun yanı sıra lif çapı 300 nanometreye kadar nanoliflerin NaCl partiküllerinin yakalanmasında %99-luk verim sağlayabileceği sonucuna varılmıştır (Kadam vd., 2018). Nanoliflerin diğer pozitif özelliği olan yüksek gözeneklilik de filtrasyon başta

olmakla bir çok alanda yüksek performans alınmasına olanak sağlamaktadır. Bunun yanı sıra, nanoliflere bazı katkı malzemelerinin eklenmesi gözenek çapını düşürmektedir. Bir araştırmada PVDF nanoliflerinin gözenek boyutunun düşürülmesi için Al_2O_3 kullanılmış ve gözenek boyutu 0.56 mikrometreden 0.36-ya inmiştir (Vanangamudi vd., 2015). Bir diğer araştırmada PVC/PU solüsyonundaki PU oranı yükseltilmiş ve bu gözenek çapının düşmesine neden olmuştur (Wang vd., 2013). Filtrasyon performansının yükselmesinde önemli olan diğer bir etken yüzey alanıdır ve nanolifler de yüksek yüzey alanına sahip malzemelerdir.

Filtrelerin performansına pozitif etki eden diğer bir nanolif özelliği de mekanik özelliklerin iyi olmasıdır. Bazı nanoliflerin (PAN polimerinden üretilenler) ısı direncinin de yüksek olması, onların bir çok farklı ortamlarda kullanımına olanak sağlamaktadır. Ek olarak, gözenekliliğin düşürülmesinde olduğu gibi mekanik özelliklerin geliştirilmesi amacıyla da nanoliflerle farklı katkı malzemeleri eklenebilmektedir.

2.7.2 Nanoliflerin üretildiği malzemeler

Nanolifler geniş ham malzeme çeşitliliğine sahiptir. Genellikle ise nanolifler sentetik polimer veya biopolimerlerden üretilmektedir. Nanolif üretiminde kullanılacak olan polimerler ve biopolimerler her biri farklı özelliklere sahiptir ve hangisinin kullanılacağı kullanım alanına göre belirlenmektedir. Nanolif üretiminde sıkça kullanılan sentetik polimerler şunlardır: PAN, PMMA, PE, PP, PVC, PS, TPU, Pİ, ve.b. Biyopolimerlere örnek olarak ise kitosan (katyonik polisakkaritler), jelatin (polipeptid), aljinat (aniyonik polisakkaritler), lignin (polifenollar), selüloz (nötr polisakkaritler) gösterebilmektedir.

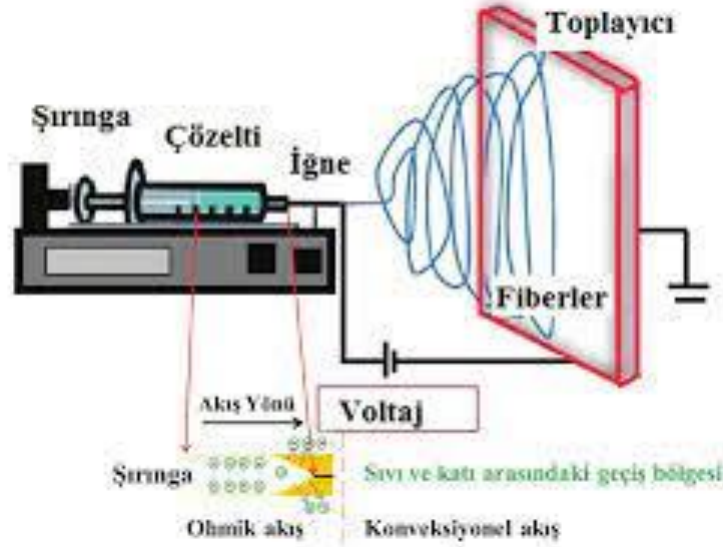
2.8 Elektroğirme Metodu ile Nanolif Üretimi

Elektroğirme yönteminde, cam bir pipet ya da ucunda iğne bulunan bir şırıngaya yerleştirilen polimer çözeltisi veya eriyiği ile toplayıcı levha arasına gerilim uygulanır. Uygulanan gerilim 1-50 kV arasındadır. Yüzey gerilim kuvvetlerinin etkisi ile besleyici

ünitedeki iğnenin ucunda bulunan polimer damlası başlangıçta küresel bir biçimdedir. Polimer çözeltisine yüksek voltaj uygulandığında damlanın yüzeyinde oluşan yükler, birbirlerini iterek yüzey gerilimine zıt yönde radyal elektrik kuvvetler oluştururlar. Polimer damlaya uygulanan voltaj kritik değerine ulaştığı anda, elektrostatik kuvvetler ile yüzey gerilimi kuvvetleri eşitlenir ve polimer damlası Taylor Konisi adı verilen koni şeklini alır (Şekil 2) (Mondragón vd., 2017).

Elektroegirme, farklı malzemeler (polimerler, biopolimerler, metaller, çözücüler) kullanılarak hazırlanan çözeltiden, yüksek gerilim altında nanolif üretme metodudur. Bu yöntem yardımıyla üretilen nanoliflerin çapı 2 nm-den bir kaç mikrometreye kadar değişmektedir (Bhardwaj ve Kundu, 2010). Elektroegirme aslında çok eski bir tekniktir. Bu yöntemle ilgili ilk araştırmanın 1897 yılında Rayleigh tarafından yapıldığı bilinmektedir. Bu teknikle ilgili en önemli araştırmalara imza atan ve tekniğin gelişmesinde büyük role sahip bilim adamı ise Taylordur. Taylorun elektrikleşmiş sıvılar üzerine olan bu araştırması, gelecekte alanda yapılan bütün araştırmalara ön ayak olmuştur. Bu teoride Taylor, elektriksel alandaki sıvıdan nanoliflerin oluşmasına, elektriksel kuvvetlerin sıvının yüzeyinde oluşturduğu kararsızlıkların neden olduğunu göstermiştir. Sıvı, iğne ucundan çıktığında, jet oluşmadan önce bir koni oluşturuyor ve bu koni de literatüre Taylor konisi olarak geçmiştir. Elektroegirme doğru gitmesi için bu koninin oluşması şarttır.

Elektrospinning terimini 1994 yılından itibaren sıkca kullanıldı ve ingilizcesi “electrostatic spinning” olan kelimenin kısaltmasıdır. Bunun yanı sıra kelime kökeninin 60 yıl öncesine dayandığını savunan bir çok bilim adamı var. Bu alandaki ilk patent 1934 yılında Antonin Formhals tarafından alınmıştır. Ona patent kazandıran çalışma elektrosspinning yöntemiyle selüloz asetattan (çözücü olarak aseton ve etilen glikolün monometil eteri kullanılmış) tekstil iplikleri ürettiği çalışmasıdır (Bhardwaj ve Kundu, 2010).



Şekil 2. 12. Elektroeğirme metodu ile nanolif üretimi.

Bu yöntemle nanolif üretimi son yıllarda büyük hız kazanmıştır. Bu metodun kullanılmasının en büyük nedenlerinden biri de diğer üretim metotlarına nazaran pratik ve verimli olmasıdır (Sun vd., 2016). Bunun yanı sıra, bu yöntem, küçük gözenekli, düşük çaplı, iyi mekanik özellikleri olan nanolifler üretilmesine olanak sağlamaktadır. Yöntemin kazandırdığı bu avantajlar da üretilen malzemelerin bir çok farklı alanda kullanılmasına neden olmaktadır.

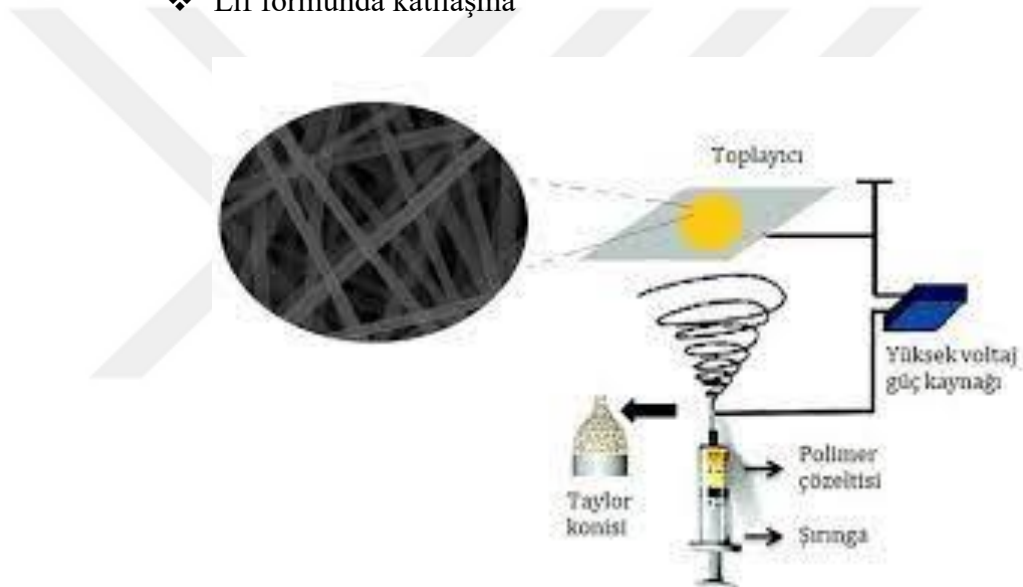
2.8.1 Elektroeğirme yönteminin aşamaları

Polimer damlası Taylor Konisi halini aldıktan sonra uygulanan voltajdaki çok küçük bir artışla jet haline döner ve toplayıcıya doğru fıskırır. Bu polimer jetinin oluşması eğirme ve sistem parametrelerine bağlıdır. Jet besleme ünitesi ucundan çıktıktan sonra bir süre yükün çekme etkisiyle sabit bir düzlemde incelerek uzar ve spiral bir yol izlemeye başlar. Ancak bir süre sonra polimer çözeltisine, özelliğine ve sistem değişkenlerine bağlı olarak değişen bir kararsızlık hali gösterir. Bu ince jeti yeterince kararlı kılabilirdiğimiz takdirde jetin toplayıcıya doğru ilerlerken bükülmesi ve gerilip uzamasıyla toplayıcıda 100 nm den mikron boyutlarına kadar bir aralıktaki çaplara sahip lifleri toplayabilmek mümkündür (Li vd., 2004).

Elektroeğirme tekniği ile farklı yapılarda lifler elde etmek mümkündür. Bunun için işleme etki eden faktörler amaca göre ayarlanabilir. İstenen özelliklerde lifler elde edebilmek için işleme etki eden bu faktörlerin kontrol edilebilmesi gerekmektedir. Bu faktörler genel olarak üç başlık altında toplanabilir:

Elektroeğirme yönteminin aşamaları aşağıdaki şekilde sıralanabilmektedir.

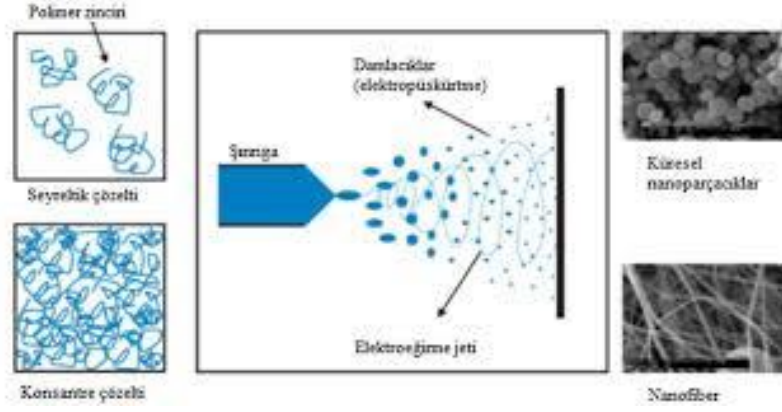
- ❖ Damlacık oluşumu
- ❖ Taylor konisi oluşumu
- ❖ Jetin oluşumu
- ❖ Kararlı bölgede jetin uzanması
- ❖ Kararsız bölge oluşumu
- ❖ Lif formunda katılaşma



Şekil 2. 13. Elektroeğirme aşamaları.

2.8.1.1. Damlacık oluşumu

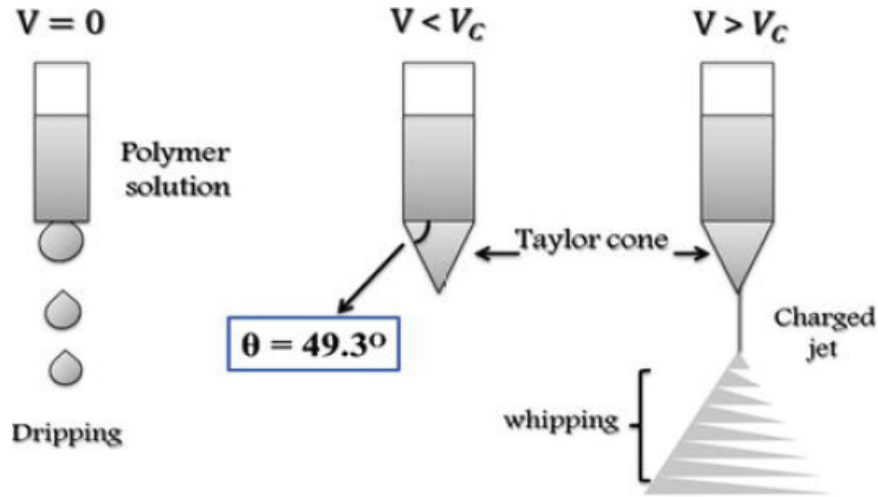
Elektroeğirme prosesine geçmeden önce polimer, çözücü ve kullanılacak olan diğer malzemelerden çözelti hazırlanmaktadır. Hazırlanan çözelti tüm pürüzlerden arındırıldıktan sonra şırıngaya çekilmekte ve daha sonra pompaya yerleştirilmektedir. Bu pompa vasıtasıyla beslenme hızı ayarlanmaktadır. Hiç bir elektrik alanının etki etmediği durumda iğne ucunda damlacık oluşumu görülecektir. Bu durumda damlacığa yer çekim kuvveti ve sıvının yüzey gerilim kuvveti etki edecektir (Andrady, 2007).



Şekil 2.14. Damlacık oluşumu.

2.8.1.2. Taylor konisi oluşumu

Damlacık oluşumundan sonraki aşama Taylor konisi oluşumudur. Bu aşamada, damlacık uygun bir voltaj değerine kadar (kritik voltaj değeri) kendi küresel formunu korumaktadır. Kritik voltaj değerine ulaşıldıkta ise alandaki elektrostatik kuvvetler yerçekim ve yüzey gerilimi kuvvetlerine eşitlenmektedir. Bu elektrostatik alan, damlacığın koni şeklini almasına neden olmaktadır. Bu koninin açısı 50° dir. Taylor konisinin oluşması her zaman aynı voltaj değerinde görülmemektedir. Koninin hangi voltaj altında oluşacağı malzemeye ve çözelti parametrelerine bağlıdır.



Formation of Taylor cone

Şekil 2.15 Taylor konisi oluşumu.

2.8.1.3. Jetin oluşumu

Polimer çözeltisi damlacık halinden koni haline geçtikten sonra, voltajın küçük değerlerde yükseltilmesi jetin oluşmasına neden olur. Jet oluşumu aşağıdaki şekilde görülebilir.

2.8.1.4. Kararlı bölgede jetin uzanması

Jet oluşumu görüldükten sonra, jetin yüzeyindeki yüklerin coulomb itme kuvvetleri, jeti toplayıcıya doğru uzatmaya başlayacaktır. İğne ucu ile toplayıcı levha arasındaki kararlı jet oluşumu kolaylıkla gözlemlenebilmektedir. Taylor konisinden uzaklaştıkça jet hızında artış yaşanmaktadır. Yapılan akışkan hızı ölçümleri jet hızının yanı sıra, jet hızının değişiminin de artış gösterdiğini kanıtlamıştır. Kısaca, jet gittikçe hızlanarak çizgisel bir ilerleme kaydeder ve daha sonra jet çapı, jetteki uzama ve çözücünün buharlaşmaya başlamasına bağlı olarak hızla düşüşe geçer (Andrady, 2007).

2.8.1.5. Kararsız bölge oluşumu

Elektroegirme zamanı jetin izlediği kararlı yoldan sapmasına ve kararsız bölgeye girmesine kararsız bölge oluşumu denmektedir. Kararsız bölge oluşumunun diğer bir ismi ise Whipping kararsızlığıdır. Üç kararsızlık tipi vardır ve bunlar polimer çözeltisinin özelliklerine sistemdeki değişikliklere bağlı olarak farklılıklar göstermektedir. Bu kararsızlık hallerinden biri veya her üçü aynı anda gözlemlenebilir. Kararsızlık tipleri aşağıdakilerdir:

- Rayleigh kararsızlığı
- Eksenel simetrik elektrik alan akımı
- Whipping kararsızlığı

Bu kararsızlık halleri arasında en çok gözlemlenen Whipping kararsızlığıdır. Elektroegirme sırasında Whipping oluşmasının nedeni jette merkez kısmından bir burulmanın gözlemlenmesidir. Bu burulma jetin yüzeyindeki yüklerin birbirilerini itmesi ve yüklerin bir arada olamamaları sebebi ile yaranmaktadır. Jet ve toplayıcı arasındaki mesafe kısaldıkça küçük jetler oluşmaktadır. Buna, radyal yüklerin birbirilerini itmesi sonucu ana jetten ayrılımları neden olmaktadır.

Polimer jetine kararsız bölgede altı farklı kuvvet etki etmektedir. Bu kuvvetlerin bazıları damlacık oluşumuna engel olmaktadır. Diğer bazı kuvvetler ise jetin oluşmasını

ve damlacık oluşumunu desteklemektedir. Polimer jetine kararsız bölgede etki eden kuvvetler Elektroegirme esnasında dengede olmaktadır.

Yer çekim kuvveti dışında tüm kuvvetlerin yeri sabittir. Elektroegirmenin yapılma metoduna (aşağıya, yukarıya veya yatay) bağlı olarak denklemin sağında veya solunda olabilmektedir. Hatta Elektroegirmenin yatay yapıldığı durumlarda denklemde yer almaz. Zira yatay elektroegirme zamanı yer çekimine karşı bir kuvvet gerekmemektedir.

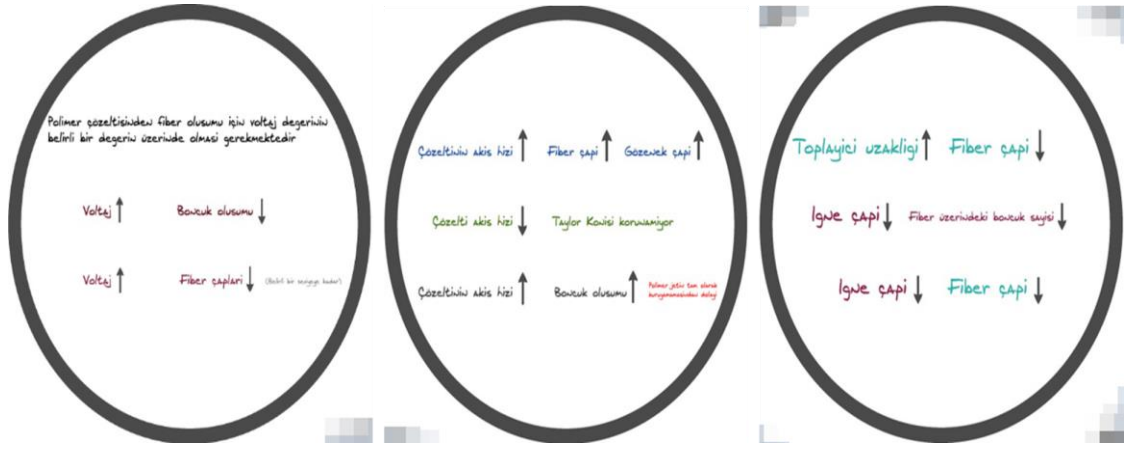
2.8.1.6. Lif formunda katılaşma

Jet kararsız bölgede ilerlerken jet alanında büyük artış yaşanmaktadır. Bu artış kütle hızlarının artmasına ve polimer çözelti içindeki çözücünün buharlaşmasına neden olmaktadır. Çözücünün buharlaşma hızı burada çok büyük bir öneme sahiptir. Eğer buharlaşma hızı çok yüksek olursa, jetin uzama viskozitesi de çok yüksek olacak ve defarmasyon oluşmayacaktır. Bunun yanı sıra, yüksek buharlaşma hızı, whipping kararsızlığının kısa sürmesine ve kalın nanoliflerin oluşmasına neden olacaktır. Kısaca, polimer çözeltisindeki çözücünün yüksek elektrik alanının etkisi ile buharlaşması sonucunda, topraklanmış toplayıcı levha üzerinde katılaşmış nanolifler oluşmaktadır.

2.8.2 Elektroegirme metodu ile nanolif üretimine etki eden parametreler

Elektroegirme metodu gelişmiş özelliklere sahip malzeme üretimine olanak sağlamaktadır, ama tam olarak arzulanan malzemeyi üretmek için bazı parametreleri de göz önünde bulundurmak gerekmektedir. Bu parametreler hazırlanan çözeltinin özellikleri, proses parametreleri ve çevresel etkilemektedir. Elektroegirme yöntemi ile nanolif üretimi zamanı çevresel (nem, sıcaklık) ve deneysel (şırınga ve toplayıcı arası mesafe, voltaj, akım hızı) faktörlerin nanolif morfolojisini etkilediği gösterilmiştir (Göktepe vd., 2008).

Çizelge 2.1 Elektroğirme metoduyla nanolif üretimine etki eden parametreler.



3. MATERYAL VE YÖNTEM

Biri oksijen donör tabanlı yapı taşı olan ligand (2-stp=2-sülfotereftalat) ve lantanit elementlerinden samaryum (Sm), $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ tuzları formunda kullanılarak $\{[\text{Sm}(2\text{-stp}) \cdot 3(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{H}_2\text{O})\}$, (2-stp = 2-sulfoterephthalate)} yeni, Sm^{+3} metal organik çerçeve içeren Sm-MOF kompleksi elde edilmiş ve hidrotermal yöntem kullanılarak başarılı bir şekilde kompleksin tek kristalleri sentezlenmiştir (Güzel, 2019).

3.1. Kompleksin Sentezlenmesi

Kompleksin sentezlenmesinde kullanılan kimyasal malzemeler Sigma & Aldrich ve TCI America firmasından % 99 saflıkta, çözücü olarak ise ultra saf su kullanılmıştır. İlk aşamada Sm(III)-MOF kompleksi çevreci bir yöntem olan hidrotermal teknik ile elde edilmiştir.

Bileşiği oluşturacak malzemeden kaç gram koyulacağı $n = \frac{m}{M_A}$ bağıntısından, organik ligandımız olan 2-sülfotereftalik asit (2-stp, $M_A = 0,0268$ g) ve lantanitimiz olan Sm'nin tuz formu Sm^{+3} , $[\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ ($M_A = 0,0444$ g), 1:1 (1'er mmol) olacak şekilde hesaplanmış, malzemeler hassas terazide, ayrı tartım kaplarında tartılmıştır. Tartım kaplarında kalan maddeler, distile su ile yıkanarak, ligant ve samaryum tuzu ayrı konacak şekilde beherlere aktarılmıştır.

Asit sindirme kabına (otoklav) konulan çözelti sentezlenmek üzere, önceden ATMO Programı ile programlanmış ve 120°'ye ayarlanmış etüve yerleştirildiğinde Şekil 3.4'teki grafikte görüldüğü gibi sıcaklığın 20° den 120° ye kadar 2 saatte çıktığı gözlemlenmiş, 50 saat 120° de bekletildikten sonra 15 saatte 20°'ye düşmesi beklenmiş ve kristalleşme sürecinden sonra, 1mm'lik parşömen kâğıdı ile süzülüp,

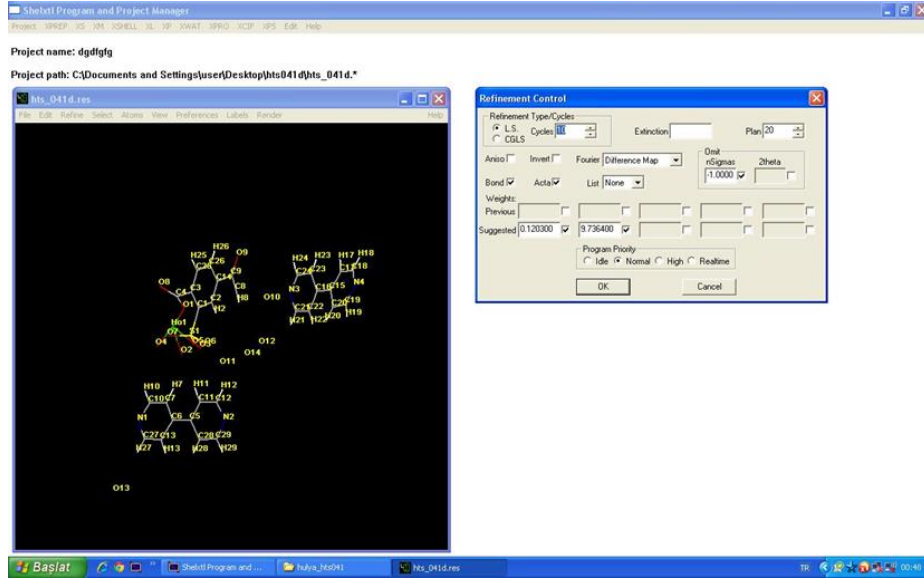
etanol ile yıkanarak, tek kristaller, hidrotermal yöntemle, başarılı bir şekilde elde edilmiştir.

3.2. Sm (III) / PMMA Kompozit Liflerinin Hazırlanması

PMMA, ağırlıkça% 15'lik bir çözelti hazırlamak için DMF içinde çözündürüldü. Ardından, ağırlıkça % 9 PMMA'ya karşılık gelen çözeltiye Sm (III) kompleksi ilave edildi. Elde edilen çözelti homojenlik ve şeffaflık için oda sıcaklığında 12 saat karıştırıldı. Elektrospinning için hazırlanan çözelti, iç çapı 0.37 mm kılcal olan 5 ml'lik plastik bir şırıngaya çekildi. Elektrospinning işlemi sırasında, çözelti, 1 ml / saat akış hızında bir şırınga pompası kullanılarak enjekte edildi. Elektrospinning işleminin sonunda, dokumasız membranlar, karakterizasyondan önce kalan herhangi bir organik solventi çıkarmak için 12 saat boyunca oda sıcaklığında vakumlu bir fırında kurutuldu.

3.3. Kristal Yapı Çözümü ve Arıtımı

Bu tez çalışmasında elde edilen tek kristalin x-ışını kırınımı şiddet verileri, İzmir Dokuz Eylül Üniversitesi'nde bulunan Agilent Xcalibur Eos kırınımometresi ile toplanmıştır. Kristallerin yapıları SHELXTL ve OLEX2 bilgisayar programı ve Patterson yöntemi kullanılarak çözülmüştür. SHELXL programı, SHELXS programında elde edilen parametrelerin en küçük kareler yöntemine göre arıtılması için yazılmış bir paket programdır. Bu programın çalışabilmesi için düzlemlere ait miller indislerini, yapı faktörlerini ve standart sapmaları içeren .hkl uzantılı bir dosya ile talimat deyimlerini içeren .ins uzantılı bir dosya input dosyası olarak girilir. SHELXS.ins dosyası kristalografik, atomik ve diğer bilgileri içerir.



Şekil 3.1. SHELXL Programının görünümü.

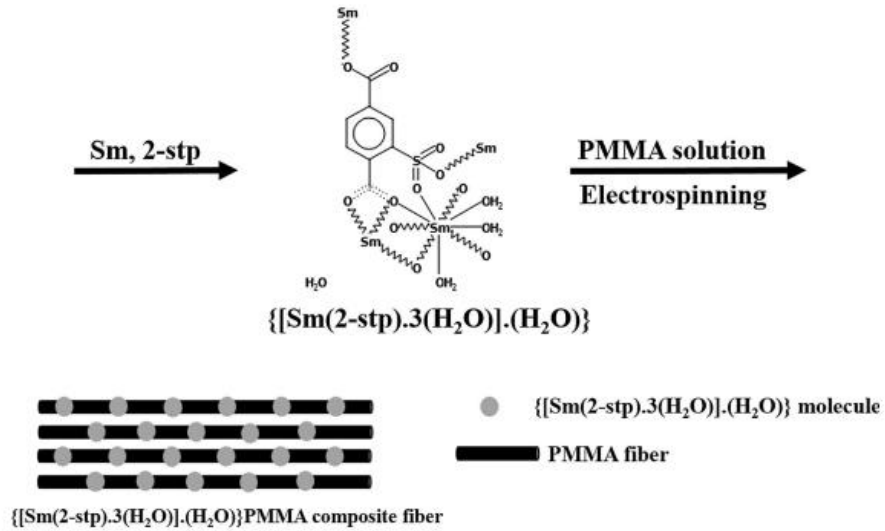
Kristal yapının Patterson yöntemi ile çözülmesi ile atomların yaklaşık konumları elde edilir. Verilerin daha duyarlı hale getirilmesi amacıyla SHELXL programı kullanılarak en küçük kareler yöntemi ile arıtılıp, atomların konumsal koordinatları, bağ uzunlukları, bağ açıları ve termal titreşim parametreleri elde edilmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

Bu tez çalışmasında sentezlenen polimerik kompleksin şiddet verileri X-Işını Kırınım Tekniği kullanılarak toplanmıştır. SHELXTL ve OLEX2 bilgisayar programları ile kompleksin yapı çözümleri yapılmıştır. Kompleksin yapı çözümü sonucunda elde edilen bilgiler aşağıda özetlenmiştir.

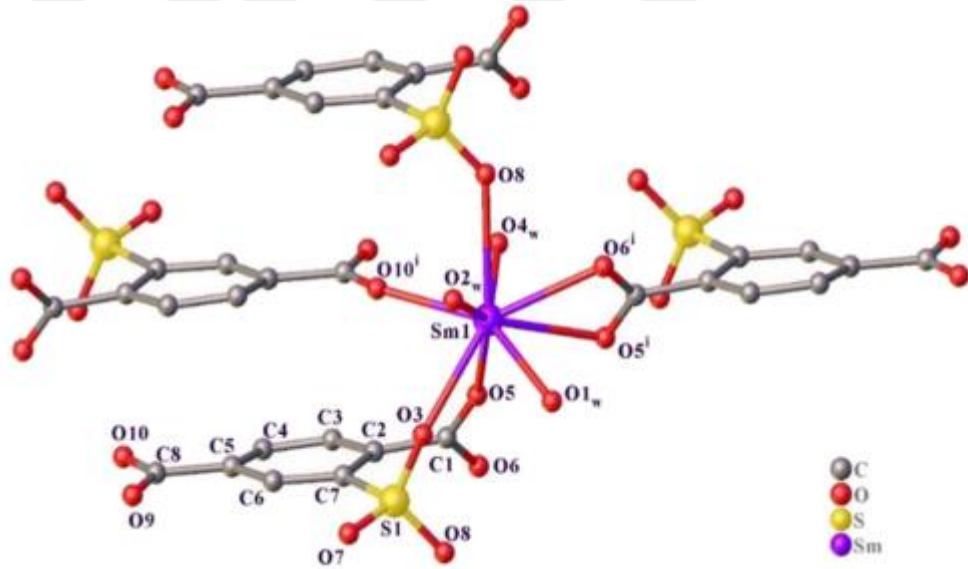
4.1. Sm (III) Kompleksinin Kristal Yapısı

Benzer kristal yapı, $[\text{Sm}(\text{TPSO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (TPSO_3 = sülfonatotereftalat) daha önce çalışılmıştı (Güzel, 2019). Fotolüminesansın uygun bağlarını açıklamak için $\{[\text{Sm}(2\text{-stp}).3(\text{H}_2\text{O})].(\text{H}_2\text{O})\}_n$, Sm (III) kompleksi ve kompozit fiber $\{[\text{Sm}(2\text{-stp}).3(\text{H}_2\text{O})].(\text{H}_2\text{O})\}_n$. PMMA, (2-stp=2-sülfotereftalat) ve PMMA=Poli(metil metakrilat), Sm/PMMA, kompleksini sentezledik ve kristal yapısını yeniden belirledik. Tek kristal veri daha önce bildirilen yapının % 100'ü triklinik boşluk grubu (P_{-1}) ile toplanmış, bu çalışmanın kristalografik analizi ise oda sıcaklığında monoklinik boşluk grubu ($P_{21/n}$) ile gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma daha önce yapılan çalışmadan farklıdır (Kara vd., 2019).

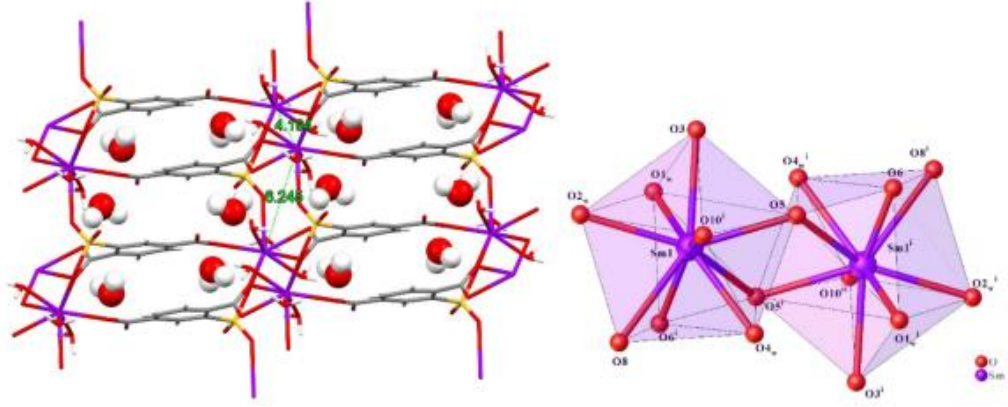


Şekil 4.1. Sm(III) kompleksi ve Sm/PMMA kompozit fiber gösterimi.

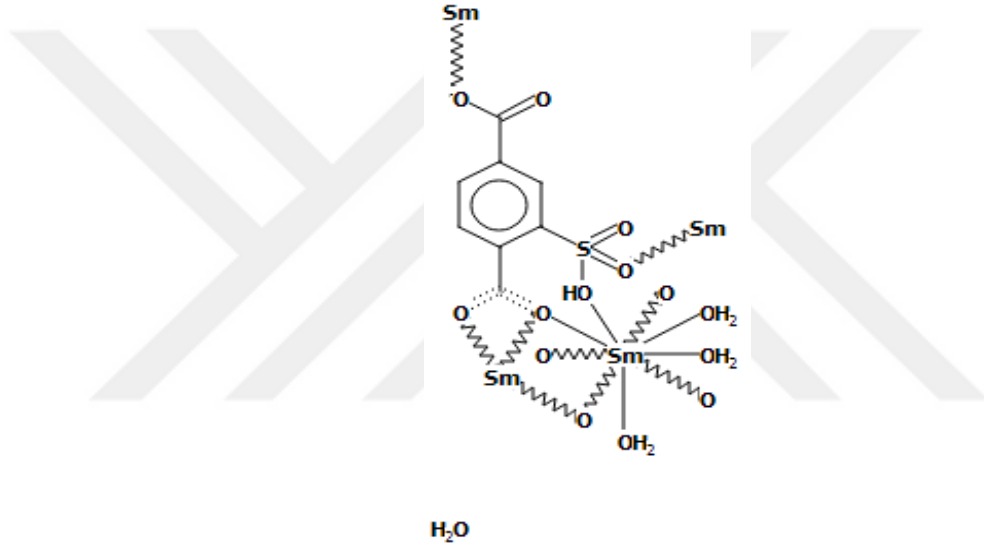
Sm (III) kompleksi için, atomik numaralandırma şemasına sahip moleküler yapı ve paketleme diyagramı Şekil 4.2’de sırasıyla verilmiştir. Tek kristal X-ışını yapısı asimetrik birimin bir Sm (III) iyonu, bir 2-stp ligand, üç koordineli ve bir kafes su molekülünden oluştuğu analizi gösterilmiştir. Merkezi Sm (III), simetri ile ilgili dört 2-stp ligandından altı oksijen atomu tarafından düzenlenmiştir ve dokuz koordinelidir. Sm-O bağı uzunluğuna sahip (13) 2.702 (15), Å° ve arasında Sm-O bağı uzunluklarına sahip uyumlu su moleküllerinden üç oksijen atomu 2.419 (14) ila 2.467 (14) Å°, yani her Sm atomu, bozuk bir monokaplı kare antiprizmatik geometri benimser. Bağ uzunlukları ve açıları Tablo 2’de verildiği gibidir, benzer samaryum komplekslerinin bağ uzunlukları ve açıları için bildirilen değerler aralığı içinde yer almaktadır. 2-stp ligandı μ_4 köprüsü oluşturur karboksilat çift dişli bir kenetleme köprüleyen modu, sülfonat çift dişli bir köprü modunda ve karboksilat grubunun bir tek dişli modu ile dörtlü Sm (III) bağlanmak için kullanılır.



Şekil 4.2. Sm(III) kompleksinin moleküler yapısı.



Şekil 4.3. Sm(III) 2D koordinasyon polimerik yapısının *ac* düzlemindeki görünümü ve Sm(III) iyonlarının koordinasyon polihedronu.



Şekil 4.4. Kompleksin ligandlar ile koordinasyon bağlantılarının şematik gösterimi.

Kompleksin şematik gösterimi Şekil 4.4’de, birim hücre içinde paketlenmiş görüntüsü Şekil 4.2’de, Mercury programı ile çizilmiş görünümü Şekil 4.3’de, polimerik *ac*-düzlemindeki görüntüsü Şekil 4.4’ de, 3D Hidrojen bağlı yapının *ab* düzleminde *c* düzlemine doğru kümelenmesi ise Şekil 4.4’te verilmiştir.

Komplekse ait kristalografik veriler Çizelge 4.1’ de, Sm(III) kompleksinden seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları Çizelge 4.2’de, Sm(III) kompleksine ait Hidrojen bağı geometrisi Çizelge 4.3’ de verilmiştir. Kompleks $P2_1/n$ monoklinik uzay grubuna sahiptir. Kompleksin asimetric birimi bir adet Sm(III) iyonu bir adet 2-stp ligandı, 6 adet koordine su molekülü ve 3 adet örgü su molekülünden oluşmaktadır. Şekil 4.3’

de görüldüğü gibi her bir Sm(III) iyonu için O5, O6ⁱ, O10ⁱ, O5ⁱ atomları 2-stp ligandının CO₂ grubundan, O3 ve O8 atomları 2-stp ligandının SO₃ grubundan ve O1, O2 ve O4 atomları ise koordine olmuş su moleküllerinden gelmek üzere toplam dokuz koordinasyona sahip, bozulmuş üç şapkalı anti-prizmatik kare düzlemdir.

Yapıdaki tüm bağ uzunlukları ve bağ açıları değerlendirildiğinde, iki farklı 2-stp ligandından gelen oksijen atomları için Sm-O bağ uzunlukları 2.388(13)-2.702(15) Å bağ açıları 66.5 (4)-143.2(5)° koordine olmuş su molekülünden gelen oksijen atomu için bağ uzunluğu 2.419 (14)- 2.467 (14) Å, bağ açıları 66.9 (5)- 146.3 (5)° şeklindedir. Ayrıca dört adet Sm^{III} iyonu altı koordinasyon moduna sahip 2-stp ligandı ile bağlanarak iki boyutlu metal organik çerçeveler oluşturmaktadır (Şekil 4.1.). 2-stp ligandının 1 adet karboksilat bidentate şelat köprü modu, 1 adet sulfonat bidentate köprü modu ve 1 adet karboksilat grubun monodentate modu olmak üzere 4 adet Sm(III) iyonuna μ_4 -köprü bağlantısıyla koordinasyon kurduğu görülmüştür. Bütün bağ uzunlukları ve bağ açıları göz önüne alındığında literatürde yer alan benzer yapılar ile uyumlu olduğu görülmüştür. Sonuç olarak, Sm(III), küme bazlı 2D koordinasyon polimeri oluşmuş, 2D çerçevede moleküler arası en kısa Sm-Sm uzaklıkları 4.194-6.245 Å arasındadır.

Çizelge 4.1. Sm(III) kompleksine ait Hidrojen bağı geometrisi (Å, °).

D-H...A*	D-H	H...A	D...A	D-H...A	Symmetry
O1-H1A...O7	0.86	2.21	2.8388(5)	130	1/2+x,1/2-y,-1/2+z
O2-H2A...O9	0.87	2.29	2.7930(5)	117	1/2+x,1/2-y,-1/2+z
O2-H2B...O11	0.87	2.33	3.1612(6)	161	
O4-H4A...O8	0.87	2.30	3.0610(6)	146	1-x,1-y,-z
O4-H4B...O6	0.87	2.15	2.8791(6)	140	1+x,y,z
O11-H11A...O3	0.85	2.21	3.0476(6)	170	
O11-H11B...O6	0.85	2.04	2.8463(5)	159	1/2-x,-1/2+y,1/2-z
Cg(I)... Cg(J)			Cg... Cg		
Cg(1)... Cg(1)			4.6565(9)		-x,1-y,1-z
Cg(1)... Cg(1)			3.9437(8)		1-x,1-y,1-z

* D: Donör, A: Akseptör, Cg(I): Düzlem numarası I (=halka numarası (i) içinde gösterilmiştir.), Cg-Cg: Halka merkezleri arasındaki uzaklık (Å), Cg (1): C2-C3-C4-C5-C6-C7

Çizelge 4.2. Sm(III) kompleksinden seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).

Sm1—O1	2.419 (14)	Sm1—O5 ⁱ	2.651 (13)
Sm1—O2	2.467 (14)	Sm1—O6 ⁱ	2.508 (13)
Sm1—O3	2.509 (15)	Sm1—O8 ⁱⁱ	2.702 (15)
Sm1—O4	2.426 (15)	Sm1—O10 ⁱⁱⁱ	2.349 (14)
Sm1—O5	2.388 (13)		
O1—Sm1—O2	70.3 (6)	O5—Sm1—O2	146.3 (5)
O1—Sm1—O3	68.2 (5)	O5—Sm1—O3	70.3 (5)
O1—Sm1—O4	142.8 (5)	O5—Sm1—O4	70.2 (5)
O1—Sm1—O5 ⁱ	76.4 (5)	O5—Sm1—O5 ⁱ	67.5 (5)
O1—Sm1—O6 ⁱ	69.8 (5)	O5—Sm1—O6 ⁱ	116.7 (5)
O1—Sm1—O8 ⁱⁱ	117.4 (5)	O5—Sm1—O8 ⁱⁱ	138.1 (5)
O2—Sm1—O3	76.4 (5)	O5 ⁱ —Sm1—O8 ⁱⁱ	104.4 (4)
O2—Sm1—O5 ⁱ	135.8 (5)	O6 ⁱ —Sm1—O3	138.0 (5)
O2—Sm1—O6 ⁱ	91.5 (5)	O6 ⁱ —Sm1—O5 ⁱ	49.3 (4)
O2—Sm1—O8 ⁱⁱ	68.4 (5)	O6 ⁱ —Sm1—O8 ⁱⁱ	66.5 (4)
O3—Sm1—O5 ⁱ	116.8 (5)	O10 ⁱⁱⁱ —Sm1—O1	142.3 (5)
O3—Sm1—O8 ⁱⁱ	138.0 (5)	O10 ⁱⁱⁱ —Sm1—O2	87.7 (6)
O4—Sm1—O2	135.9 (6)	O10 ⁱⁱⁱ —Sm1—O3	77.3 (5)
O4—Sm1—O3	133.9 (5)	O10 ⁱⁱⁱ —Sm1—O4	73.6 (5)
O4—Sm1—O5 ⁱ	66.9 (5)	O10 ⁱⁱⁱ —Sm1—O5 ⁱ	135.2 (5)
O4—Sm1—O6 ⁱ	81.9 (5)	O10 ⁱⁱⁱ —Sm1—O5	80.4 (5)
O4—Sm1—O8 ⁱⁱ	69.0 (5)	O10 ⁱⁱⁱ —Sm1—O6 ⁱ	143.2 (5)
O5—Sm1—O1	101.0 (5)	O10 ⁱⁱⁱ —Sm1—O8 ⁱⁱ	79.1 (5)

Simetri kodları: (i) $-x+1, -y+1, -z$; (ii) $x+1, y, z$; (iii) $-x+1, -y+1, -z+1$.

Çizelge 4.3. Sm(III) kompleksine ait Hidrojen bağı geometrisi (Å, °).

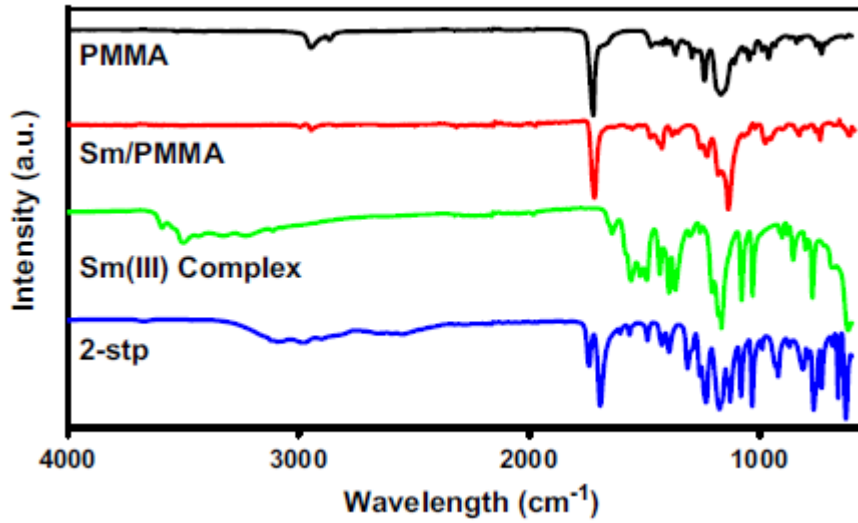
D-H...A*	D-H	H...A	D...A	D-H...A	Symmetry
O1-H1A...O7	0.86	2.21	2.8388(5)	130	1/2+x, 1/2-y, -1/2+z
O2-H2A...O9	0.87	2.29	2.7930(5)	117	1/2+x, 1/2-y, -1/2+z
O2-H2B...O11	0.87	2.33	3.1612(6)	161	
O4-H4A...O8	0.87	2.30	3.0610(6)	146	1-x, 1-y, -z
O4-H4B...O6	0.87	2.15	2.8791(6)	140	1+x, y, z
O11-H11A...O3	0.85	2.21	3.0476(6)	170	
O11-H11B...O6	0.85	2.04	2.8463(5)	159	1/2-x, -1/2+y, 1/2-z
Cg(I)... Cg(J)			Cg... Cg		
Cg(1)... Cg(1)			4.6565(9)		-x, 1-y, 1-z
Cg(1)... Cg(1)			3.9437(8)		1-x, 1-y, 1-z

* D: Donör, A: Akseptör, Cg(I): Düzlem numarası I (=halka numarası (içinde gösterilmiştir.)), Cg-Cg: Halka merkezleri arasındaki uzaklık (Å), Cg (1): C2-C3-C4-C5-C6-C7.

4.2. FTIR analizi

PMMA, Sm (III) / PMMA lifleri, Sm (III) kompleksi ve 2-stp ligandının FTIR spektrumları Şekil 4.6'daki grafikte verilen FTIR spektrumu incelendiğinde, kompleksin ve 2 Stp ligandının 4000–600 cm^{-1} aralığında performans gösterdiği ve kompleks ile ligandın karakteristik emilim piklerinin neredeyse aynı bölgede olduğu görülmüştür. 2 Stp ligandının 1740 ve 1691 cm^{-1} 'de yaptığı güçlü karakteristik titreşim pikleri, içerdiği karboksilat $\nu(\text{COOH})$ ve sulfonat $\nu(\text{SO}_3\text{H})$ titreşim frekanslarıyla ilişkilendirilebilir.

O – H titreşimleri, COOH ve SO_3H gruplarının Sm (III) kompleksinde yoktu, bu da karboksil ve sülfonat gruplarının protonsuzlaştırıldığını ve bunun X-ışını yapısıyla uyumlu olduğunu gösteriyor. $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ ve $\nu_s(\text{COO}^-)$, 1557 ve 1397 cm^{-1} 'de görüldü kompleks Sm (III) 'ün, karboksil gruplarının asimetrik ve simetrik germe titreşim arasındaki fark değerleri 160 cm^{-1} etrafında önemli ölçüde daha küçük olan, 200 cm^{-1} , Sm(III) 'ün koordine edilir karboksil grupları gösterir.



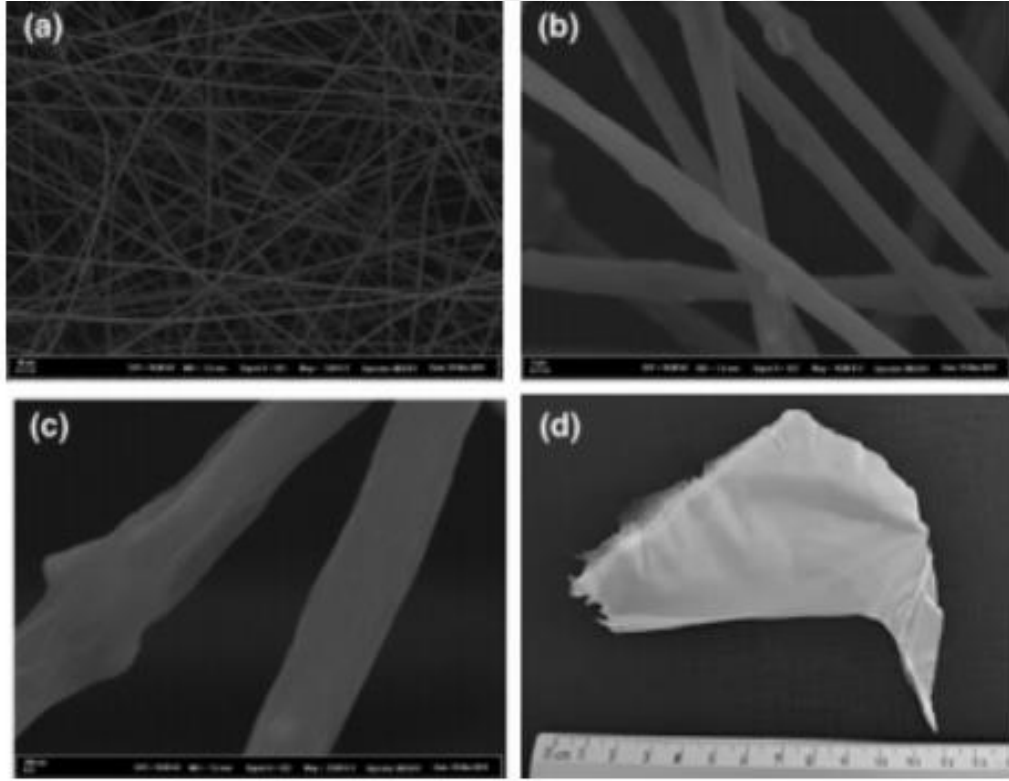
Şekil 4.5. PMMA liflerinin, Sm (III)/PMMA liflerinin, Sm(III) kompleksinin ve 2-stp organik ligandının FT-IR spektrumu.

Sm (III) kompleksi için 3501 cm^{-1} civarındaki orta tepe noktaları, sırasıyla koordine edilmiş su moleküllerinin $\nu(\text{O-H})$ germe frekanslarının varlığını gösterir. Sırasıyla

1210, 1166 ve 1078 cm^{-1} 'deki güçlü titreşim pikleri, Sm (III) kompleksi için SO_3 gruplarının özgün germe titreşimleridir. Tüm FT-IR karakteristik titreşim tepelerinin, kristal yapılarıyla uyumlu olduğu görülmektedir.

4.3. Sm (III) / PMMA Kompozit Liflerin Morfolojisi

Bu tez çalışmasında elektroğirme, çeşitli malzemelerden yapılmış tekdüze ve ultra ince lifleri üretmek için uygun, basit ve farklı bir yöntem olarak etkili bir şekilde kullanılmıştır.



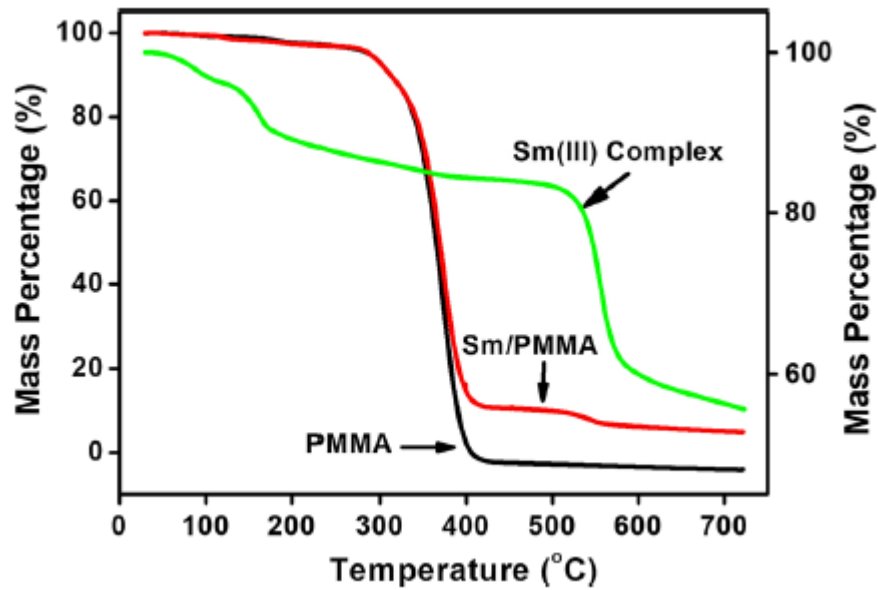
Şekil 4.6. Sm (III) / PMMA liflerinin ve Lifin FESEM şekilleri.

Çözelti iletkenliği, çözelti konsantrasyonu, polimer moleküler ağırlığı, viskozite ve uygulanan stres gibi parametrelere bağlıdır. Tek tip PMMA, Sm / PMMA kompozit lif hazırlanarak bunlara ait morfoloji leri Şekil 4.6'da gösterilmektedir. Sm (III) kompleksinin lifler içine tek biçimde dağılabileceğini gösteren, kompozit liflerin

yüzeyinin tanımlanabilir parçacıklar olmaksızın pürüzsüz olduğu gözlemlenmiştir. Saf PMMA ve Sm (III) / PMMA lifleri için ortalama çapları yaklaşık $1.4\mu\text{m}$ 'dir.

4.4. Termal Özellikler

Sm (III) / PMMA kompozit fiberin termal stabilitesini belirlemek için, N_2 altındaki TGA deneyleri atmo küresinde karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Saf Sm (III) kompleksi ve PMMA'nın ki ile ilgili sonuçlar Şekil 4.7'de gösterilmektedir.



Şekil 4.7. PMMA fiberleri, Sm (III) / PMMA fiberleri ve Sm (III) kompleksinin TGA eğrileri.

Saf Sm (III) kompleksi için, $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ün altında ağırlık kaybının üç adımı olduğu görülebilir. $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ün altında ağırlık vermenin ilk adımı, su molekülünün kaybindan kaynaklanır ve bunu $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de bir ağırlık kaybı zirvesi izler (yaklaşık % 30) ve $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de Sm (III) kompleksinin termal ayrışmasına izler (yaklaşık % 40). Ayrıca katkısız PMMA polimer lifin tek aşamalı bir olayda ayrıştığı ve bozulmasının $285\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'te başladığı görülmektedir. Benzer şekilde, Sm (III) / PMMA kompozit fiberlerin termal ayrışması 285°C civarında başlar. Sm (III) / PMMA kompozit nanofiberin ağırlık kaybı geniş bir sıcaklık aralığında ($285\text{--}555^{\circ}\text{C}$) yaklaşık $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ artış gösteren katkısız

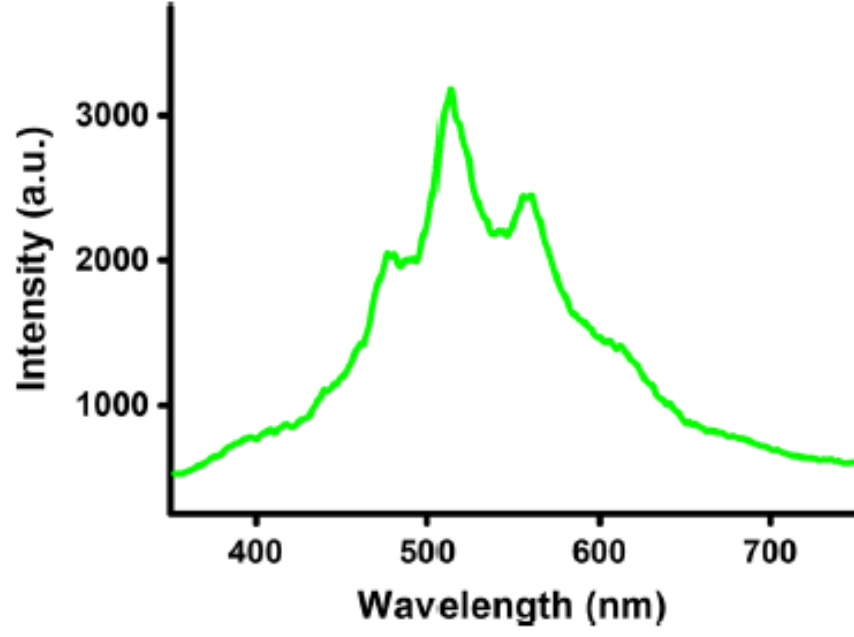
PMMA polimer fiber ile karşılaştırılmıştır. Sm (III) / PMMA kompozit fiberlerin termal stabilitesinin Sm (III) komplekslerinininkinden çok daha iyi olduğu açıktır. Daha iyi termal stabilite, Sm (III) kompleksi için katı ortam sağlayan PMMA matrislerine dayanabilir, bu da Sm (III) kompleksini daha stabil hale getirir.

4.5. PMMA fiberleri, Sm/ PMMA fiberleri ve Sm (III) kompleksinin Fotoluminesans Özellikleri

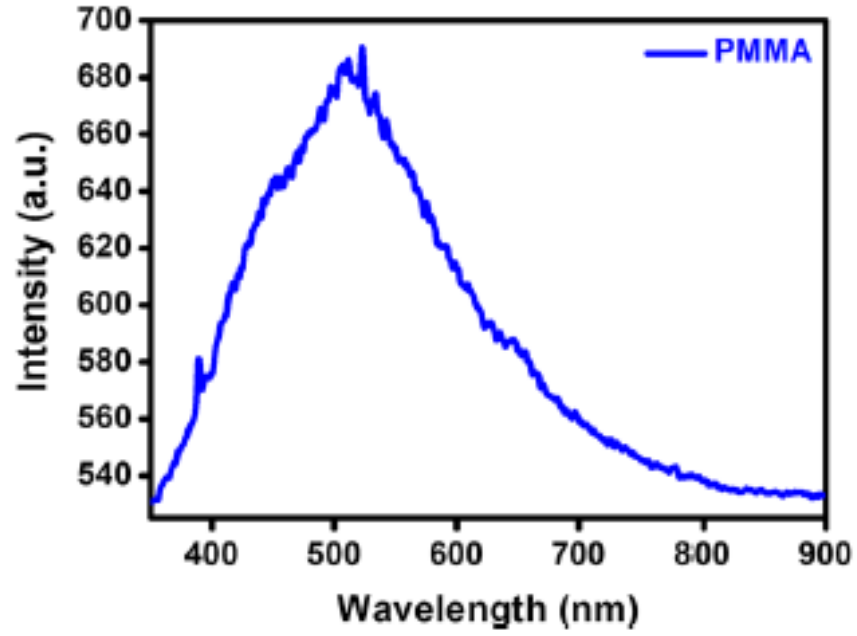
$\lambda=349$ nm lazer uyarması Sm (III) kompleksi ve PMMA fiberlerinin Serbest 2-stp ligandı, geniş emisyon bantları gösterir. Serbest 2-Stp ligandının $\lambda_{\max} = 480$ nm, 510 nm ile 558 nm aralığında olmak üzere, $n \rightarrow \pi^*$ veya $\pi \rightarrow \pi^*$ elektron geçişlerine denk gelen, ligand içi (ILCT) yük transferi olarak bilinen geniş emisyon bandına sahip olduğu görülmüştür. Sm / PMMA kompozit fiber ile Sm (III) kompozit fiberin katı hal fotoluminesans yoğunluğu arasındaki dikkat çekici fark araştırılmaya değerdir.

Sm (III) kompleksi ve Sm / PMMA kompozit fiberlerin PL spektrumları üç karakteristik, $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$ (561 nm), $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$ (manyetik-dipol geçişi; 596 nm) ve $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ (elektrik-dipol geçişi; 642 nm) tepe gösterir. Üç geçiştten elektriksel çift kutup geçişi en yoğun olanıdır ve bunu manyetik çift kutup geçişi izler. 642 nm'deki hiper duyarlı geçiştteki turuncu emisyon bandı, 596 nm'deki saf sarı emisyon bandından çok daha yoğundur, bu nedenle Sm (III) kompleksi turuncu ışık yayar. Bununla birlikte, Sm (III) kompleksi PMMA'ya katıldığında, lüminesans yoğunluğu artar ve yaklaşık 2–5 nm'lik kırmızı bir kayma gözlenir. Sm / PMMA'nın emisyon spektrumu, PMMA emisyonuna karşılık gelen 522 nm'de maksimum ile geniş bir bant (450-570 nm) göstermektedir.

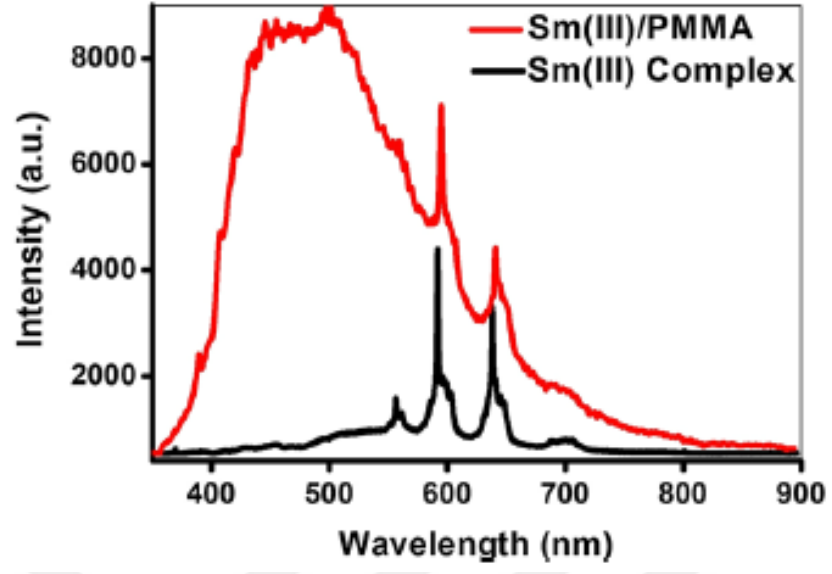
2-stp ligandının 20.900 triplet cm^{-1} 'deki triplet enerji seviyesi Sm(III) kompleksinin $^4G_{5/2}$ emisyon seviyesinin (17.900 cm^{-1}) çok üstündedir. Aralarındaki enerji seviye farkı ($\Delta E = 3000 \text{ cm}^{-1}$), liganttan Sm(III)'e verimli enerji transferi için çok uygundur. Ligandın da emisyon yapmasına rağmen Sm(III)'ün gözlemlenen baskın karakteristik emisyonu, sergilediği keskin pikler, 2-stp ligandından Sm(III) kompleksine etkili bir enerji transferi olduğunu açıkça göstermektedir.



Şekil 4.8. 2-stp ligandının oda sıcaklığında katı-hal fotoluminesans spektrumu.



Şekil 4.9. PMMA'nın katı-hal fotoluminesans spektrumu.



Şekil 4.10. Sm(III) kompleksinin ve Sm / PMMA kompozit lifinin katı-hal fotoluminesans spektrumu.

5. TARTIŞMA VE SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında; $\{[\text{Sm}(\text{2-stp}).3(\text{H}_2\text{O})].(\text{H}_2\text{O})\}_n/\text{PMMA}$, Sm/PMMA yeni ısıldayan kompozit lif elektroegirme yöntemiyle başarıyla üretilmiştir.

$\text{Sm}(\text{III})/\text{PMMA}$ kompozit liflerde, lüminesansın sıcaklık stabilitesi ve fotostabilitesi, PMMA matrisinin modifikasyonu nedeniyle saf $\text{Sm}(\text{III})$ kompleksine kıyasla daha iyi hale getirilmiştir. PMMA polimeri, saf $\text{Sm}(\text{III})$ kompleksinin UV ışınlanması ve yüksek sıcaklık altında ayrışmasını önlemek için sert bir ortam sağlamıştır.

FESEM ile elde edilen Sm/PMMA kompozit liflerin mikro-homojen morfolojisi ve ortalama çapa sahip sürekli lifler yaklaşık $1.4\mu\text{m}$ 'dir. Kompozit lifler (Sm / PMMA) lüminesans spektrumu $\text{Sm}(\text{III})$ yoğun karakteristik emisyon gösterdikleri bulunmuştur.

Bu çalışma, ışık yayan malzemeler ve lüminesans problemlerde potansiyel uygulama ile lüminesans $\text{Sm}(\text{III})$ kompleksi içeren yenilikçi 1D kompozit malzemenin tasarımı ve üretimi için yeni ve kullanışlı bir yaklaşım sunmaktadır.

KAYNAKLAR

- Anonim, *Crystallography in South-Eastern*, IUCr, IUCr Newsletter Volume 19 Number 3, (2011).
- Baldoví, J. J., Coronado, E., Gaita-Arino, A., Gamer, C., Gimenez-Marques, M. and Minguez, G. (2014) A SIM-MOF: Three-Dimensional Organisation of Single-Ion Magnets with Anion-Exchange Capabilities”, *Chem, Eur. J.*, 10695– 10702.
- Bai, J., Y. Liu, Y. Hou, S. Wang, Electrospinning preparation and luminescence properties of Eu₂(PBT)₃(NO₃)₃/PMMA composite nanofibers, *Mater. Chem. Phys.* 217 (2018) 486--492.
- Belirgen M. Z. (2014) *Doğal Ve Yapay Mezokristaller Üzerine Bir Çalışma: Sentez, Yapısal Karakterizasyon Ve Fiziksel Özellik Araştırmaları*, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Nanoteknoloji ve Nanotıp Anabilim Dalı, Ankara, 105s.
- Bütün, M. Ö. (2017) Sensitization of Pr(III) Ions in Porous Material Via an Antenna Effect, *Araştırma Makalesi*, Balıkesir Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, *BAUN Fen Bil. Enst. Dergisi*, 19(3) Özel Sayı, 50- 57.
- Byrappa K and Yoshimura M. (2001) *Handbook of Hydrothermal Technology, Technology for Crystal Growth and Materials Processing, United States: William Andrew Publishing, LLC.*
- Calderone, P. J., Plonka, A. M., Banerjee, D., Nizami, Q. A. and Parise, J.B., (2013) Lanthanide metal-organic frameworks based on a thiophenedicarboxylate linker: Characterization and luminescence, *Solid State Sci.*, 15, 36–41.
- Chen, B., Qian G. (2014) *Metal-Organic Frameworks for Photonics Applications*, Springer, Verlag Berlin Heidelberg, 189s.
- Cheng-Hui, Z., Jing-Ling, W., Yang-Yi, Y., Tian-Shu, C., Sheng-Liang, Z., Seik Weng N., Wing-Tak W. (2014) Lanthanide CPs: the guest-tunable drastic changes of luminescent quantum yields, and two photon Luminescence†) *J. Mater. Chem. C*, 2, 2235.

- Coban, M. B., Erkarıslan U., Oylumluoglu G., Aygun M., Kara H., Hydrothermal synthesis, crystal structure and Photoluminescent properties; 3D Holmium(III) coordination polymer, *Elsevier Inorganica Chimica Acta*, 447, 87–91.
- Coban, M. B. (2017) Synthesis and Photophysical Properties of New Eu(III), Araştırma makalesi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, *BAUN Fen Bil. Enst. Dergisi*, 19(3) Özel Sayı, 7-15.
- Çoban, M. B. (2016) *Bazı Lantanit İçeren Metal Organik Çerçevelerin Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu*, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- Cotton, S.(1991) *Lanthanide and Actinide Chemistry*, 2006 John Wiley & Sons, England, 263s.
- Çetinay, H. A. (2012) *Lantanit Katkılı SrAO :Eu/Ln(Ln:Dy,Nd,Y,Gd) Nano Taneciklerinin Sentezi ve Lüminesans Özellikleri*, Yüksek lisans tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 63s.
- Dang, S., Min, X., Yang, W., Yi, F.-Y., You, H., & Sun, Z.-M. (2013), Lanthanide Metal-Organic Frameworks Showing Luminescence in the Visible and Near-infrared Regions with Potential for Acetone Sensing. *Chemistry – A European Journal*, 19(50), 17172–17179.
- Dannenbauer, N., Kuzmanoski, A., Feldmann, C. and Müller-Buschbaum, K. (2014) 1,3-thiazole as suitable antenna ligand for lanthanide photoluminescence in [LnCl₃(thz)₄].0.5thz, Ln = Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, *Z. Naturforsch. Pt B*, 69, 255–262.
- Dexter, D. L. (1953), A Theory of Sensitized Luminescence in Solids, *J. Chem. Phys.*, 21,836–850.
- Düz, M. (2012) *Vanadyumun Karboksil ve Amin Grupları İçeren Ligantlarla Oluşturduğu Yeni Koordinasyon Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu*, M.Sc. Thesis, Afyon Kocatepe University, Afyon, 75s.
- Erdem, M. (2011) *Neodiyum (Nd³⁺) Katkılı Yitriyumsilikat ((Nd³⁺):YSO) Nanofosfor Sentezi, Optiksel Ve Yapısal Özellikleri*, Doktora tezi, Marmara Üniversitesi, İstanbul, 132s.

Ersöz, A. (2010). *Aletli Analiz, Anadolu Üniversitesi Yayınları*, Eskişehir, 378s.

Esen, B. (2011) *Hidrotermal Yöntemle Sentezlenen Nano Metal Oksitlerin Fotokatalitik Özelliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 73s.

Fidan, G., Kireççi, A. *Comparison of quality parameters of single, Plied and sirospun yarns and fabrics Woven by these yarns, Tekstil ve Konfeksiyon (2018) 28(2) 98-106.*

Fordham, S., Wang, X., Bosch, M., & Zhou, H.-C. (2014) Lanthanide Metal-Organic Frameworks: Syntheses, Properties, and Potential Applications. *Structure and Bonding*, 1–27.

Gündüz, S. (2013) *Hidroksiflavon Temelli Organik Ve Polimerik Floresans Sensörlerin Geliştirilmesi*, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 228s.

Güzel, U. (2019) Samaryum (III) Koordinasyon Polimerinin Etkin Yük Transfer Mekanizmasıyla Görünür Bölge ve Yakın Kızıl Ötesi Lüminesansı , Yüksek Lisans Tezi, Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Muğla.

Hamilton, J. A.G., Ozarowski, A., Archibong, E., Thomas, S., Serrano-Garcia, W., Stoian, S. A., Weider, C., Mateeva, N., Synthesis and characterization of novel polyethylene oxide--dinuclear Cu(II) complex electrospun nanofibers, *Materials Letters*, 238 (2019) 58-61.

Heine, J., Müller-Buschbaum, K. (2013) Engineering metal-based luminescence in coordination polymers and metal–organic frameworks, *Chem. Soc. Rev.*, 42,9232–9242.

Huxford R.C., Rocca J.D., Lin W. (2010) Metal–organic frameworks as potential drug carriers, *Elsevier Chemical Biology*, 14:262–268.

Janiak, C. (2003) Engineering coordination polymers towards applications. *Juornal of The Chemical Society-Dalton Transactions*, 2781-2804.

James, S.L. (2003) Metal-organic frameworks. *Chemical Society Review*, 32: 276-288.

- Kara, H., Coban, M. B., Oylumluoglu G. (2019), Photoluminescence Properties of a New Sm(III) Complex/PMMA Electrospun Composite Fibers”, Journal of Cluster Science, <https://doi.org/10.1007/s10876-019-01677-7>.
- Karraker, D. G., (1970) Coordination of trivalent lanthanide ions, *J. Chem. Edu.*, 47, 424-430.
- Karraker, D. G. (1967) Hypersensitive transitions of six-, seven-, and eight-coordinate neodymium, holmium, and erbium chelates. *Inorganic Chemistry*, 6(10), 1863–1868.
- Kartal M., *Koordinasyon Kimyası*, PDF Ders notu, 9 Eylül Üniversitesi, İzmir. http://debis.deu.edu.tr/userweb//mehmet.kartal/dosyalar/Koordinasyon_kimyasi.pdf.
- Kaya, A. (2016) *Nadir Toprak İyonları İle Katkilendirilmiş Çinko Oksit Tellürit (Teo₂-Zno) Camlarda Beyaz Işık Üretimi Ve Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 140s.
- Kidoaki, S., S., Kwon, I. K., Matsuda, T., *Biomaterials*, 26, 37-46, 2005.
- Kitagawa, S., Kitaura, R., Noro, S. (2004) Functional Porous Coordination Polymers. *Angewandte Chemie International Edition*, 43(18), 2334–2375.
- Kitagawa, S., Matsuda, R. (2007) Chemistry of coordination space of porous coordination polymers, *Coordination Chemistry Reviews*, 251(21-24), 2490–2509.
- Lee, L. (2008) *Design of porous solids from 2-D and 3-D coordination frameworks utilizing imidazolylbenzoic acids and esters*. MSc Thesis, Department of Chemistry & Biochemistry, Worcester Polytechnic Institute, Worcester, USA.
- Li, D., Xia, Y. Electrospinning of Nanofibers: Reinventing the Wheel, *Adv. Mater.* 2004; 16: 1151--1170.
- Li, C., Peng, Y., Wang, S., Zhang, X., Li, L., Dou, J. and Li, D. (2011). pH and metal dependent structural diversity from mononuclear to two-dimensional polymers

based on a flexible tricarboxylate ligand. *Journal of Solid State Chemistry*, 184:1581–1590.

Li, J-J., Fan, T-T., Qu, X-L., Han, H-L. and Li, X., (2016) “Temperature-induced 1D lanthanide polymeric frameworks based on Ln_n (n = 2, 2,4, 6) cores: synthesis, crystal structures and luminescence properties, *Dalton Trans.*, 45, 2924–2935.

Li, Z-Y., Zhang, C., Zhang, F-F., Zhang, F-F., Zhang, X., Li, S., et al. (2016) Two novel 2D lanthanide sulfate frameworks : Syntheses, structures, and luminescence properties, *J. Mol. Struct.*, 1108, 516–520.

Lin, S., Q. Cai, J. Ji, G. Sui, Y. Yu, X. Yang, Q. Ma, Y. Wei, X. Deng, Electrospun nanofiber reinforced and toughened composites through in situ nanointerface formation, *Composites Science and Technology* (2008) 68, 3322–3329.

Lucky, M. V., Sivakumar, S., Reddy, M. L. P., Paul, A. K., & Natarajan, S. (2011) Lanthanide Luminescent Coordination Polymer Constructed from Unsymmetrical Dinuclear Building Blocks Based on 4-((1H-Benzo[d]imidazol-1-yl)methyl)benzoic Acid, *Crystal Growth & Design*, 11(3), 857–864.

Lyons, J. M., Melt Electrospinning of Thermoplastic Polymers: An Experimental and Theoretical Analysis, PhD Thesis, The Faculty Of Drexel University, 2004.

Merey, G., *Aletli Analiz Yöntemleri Floresans ve Fosforesans Spektroskopileri*, Açık erişim (2015), 8s
http://web.hitit.edu.tr/dersnotlari/gokcemerey_13.10.2015_0Z7K.pdf

Mondragón, M., E. Arias, L.E. Elizalde, M.E. Castañeda, I. Moggio, Luminescence properties of aligned-electrospun fibers of poly(9-vinylcarbazole) doped with a europium (III) complex, *J. Lumin.* 192 (2017) 745–751.

Moore, E.G., Samuel, APS, Raymond KN (2009) From antenna to assay: lessons learned in lanthanide luminescence. *Acc Chem Res* 42:542–552.

Rowell, J.L.C., Yaghi, O.M. (2005). Strategies for Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks. *Angewandte Chemie International Edition*, 44: 4670–4679.

Shawki, M. M., A. M. Hereba, A. Ghazal, Formation and characterisation of antimicrobial dextran nanofibers, *Romanian J. Biophys.* (2010) 20, 335-346.

Sanderson, K. (2007) Space invaders, *Nature*, 448(7155), 746–748.

Sahay, R., P. S. Kumar, R. Sridhar, J. Sundaramurthy, J. Venugopal, S. G. Mhaisalkar, S. Ramakrishna, Electrospun composite nanofibers and their multifaceted applications, *Journal of Materials Chemistry* (2012) 22, 12953-12971.

Su, Y., Yu, J., Li, Y., Phua, S.F.Z., Liu, G., Lim, Q.W., Yang., X., Ganguly, R., Dang, C., Yang, C., Zhao, Y., (2018) Versatile bimetallic lanthanide metal-organic frameworks for tunable emission and efficient fluorescence sensing, *Commschem*, 1-12.

Sotman, T. (2011) Functional Materials The Syntheses of Schiff-base Ligands and their Lanthanide Metal Complexes , *academia.edu*. CH369K, 7s.

Sözerli, Ş. E. (2013) Kurşun(II) Asetat Koordinasyon Polimerleri, *Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 9.2, 1 – 7.

Şahiner, M., Akgök, Y. Z., Arslan, M., Ergin, M. H., “*Dünyada Ve Türkiye’de Nadir Toprak Elementleri (NTE)*”, Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, Açık Erişim.

Taşpolat, A. (2015) *Lantanit Grubu Bileşiklerde Kimyasal Etkinin Dalga Boyu Ayırımı X-Işını Spektrometresi Kullanılarak İncelenmesi*”, Yüksek Lisans Tezi, Erzincan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzincan, 94 s.

Uyanık, C. (2011) X-Işınları Kristalografisi, *Academia.edu*, Trakya Üniversitesi, Edirne, 141 s.

Zafer, C., Ocakoğlu, K., Ozsoy, C., İçli, S. (2013) Yeni Nesil Organik Fotovoltaik Teknolojileri, 6. *Güneş Enerjisi Sistemleri Sempozyumu ve Sergisi*, (2013), Mersin, 57s.

Zhang, X., S. Wen, S. Hu, L. Zhang, L. Liu, Electrospinning preparation and luminescence properties of Eu(TTA)₃phen/polystyrene composite nanofibers, *Journal of Rare Earths* (2010) 28:3, 333-339.

Zhao, S. N., Wang C., Poelman, D., Vandervoort P. (2018) Luminescent Lanthanide MOFs: A Unique Platform for Chemical Sensing, *Materials* 11, 572.

H. Wang, Q. Yang, L. Sun, C. Zhang, Y. Li, S. Wang, Y. Li, "Improved photoluminescence properties of europium complex/polyacrylonitrile composite fibers prepared by electrospinning" *Journal of Alloys and Compounds* 488 (2009) 414--419.



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Ad, Soyad : S***e B*****U A****A
Uyruk : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : S*****i/İ*****L 2*.0*.1**1
Medeni Hali : Evli
Telefon : 05*2 1*8 *8 *9
E-posta : s***e.b*****u@g***l.c*m

Eğitim

Alınan Derece	Aldığı Kurum/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lise	Silivri Lisesi	2010
Lisans	Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi	2017

Yabancı Diller

Yabancı Dil (İngilizce)		Başlangıç	Orta	İleri
Yazma		X		
Konuşma		X		
Okuma				
Anlama		X		

Bilimsel Faaliyetler

- ✓ **S. Burucuoğlu**, G. Oylumluoglu, “*Holmiyum İçeren Malzemelerin Hidrotermal Yöntem ile Elde Edilmesi ve Yapısal Analizlerinin Yapılması*” Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, IV. Fen Bilimleri Araştırma Sempozyumu, 21 Aralık 2016, Muğla-Türkiye.