

**T.C.**  
**MUĞLA SITKI KOÇMAN ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FİZİK ANABİLİM DALI**

**SAMARYUM (III) KOORDİNASYON POLİMERİNİN**  
**ETKİN YÜK TRANSFER MEKANİZMASIYLA**  
**GÖRÜNÜR BÖLGE VE YAKIN KIZIL ÖTESİ**  
**LÜMİNESANSI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**UMUT GÜZEL**

**HAZİRAN 2019**  
**MUĞLA**

**MUĞLA SITKI KOÇMAN ÜNİVERSİTESİ**

**Fen Bilimleri Enstitüsü**

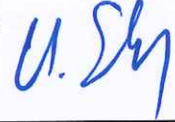
**TEZ ONAYI**

**Umut GÜZEL** tarafından hazırlanan **SAMARYUM (III) KOORDİNASYON POLİMERİNİN ETKİN YÜK TRANSFER MEKANİZMASIYLA GÖRÜNÜR BÖLGE VE YAKIN KIZIL ÖTESİ LÜMİNESANSI** başlıklı tezinin, 28 / 06 / 2019 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. Uğur ERKARSLAN (**Jüri Başkanı**)

İmza:



Fizik Anabilim Dalı,  
Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla

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

İmza:



Fizik Anabilim Dalı,  
Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla

Dr. Öğr. Üyesi Eren ÖNER (**Üye**)

İmza:



Mühendislik Fakültesi Tekstil Bilimleri Anabilim Dalı,  
Uşak Üniversitesi, Uşak

**ANA BİLİM DALI BAŞKANLIĞI ONAYI**

Prof. Dr. Selçuk AKTÜRK

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: 28/06/2019

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.

Umut GÜZEL

28/06/2019

## ÖZET

### **SAMARYUM (III) KOORDİNASYON POLİMERİNİN ETKİN YÜK TRANSFER MEKANİZMASIYLA GÖRÜNÜR BÖLGE VE YAKIN KIZIL ÖTESİ LÜMİNESANSI**

Umut GÜZEL

Yüksek Lisans Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Gökem OYLUMLUOĞLU

Haziran 2019, 73 sayfa

Bu tez çalışması kapsamında 2-sulfotereftalik asit (2-stp) içeren ligand kullanılarak özgün samaryum lantanit metal-organik kafes (Sm-MOF) yapısı, çevreci bir yöntem olan hidrotermal yöntem ile sentezlenerek, bu komplekslerin kristal yapısı, görünür ve NIR bölge lüminesans özellikleri kullanılan liganddan Sm (III) iyonlarına enerji aktarım mekanizmaları incelenmiştir. Lantanit metal-organik kafes yapıları, lantanit iyonları ve organik köprü ligandları içeren gözenekli yapılardır. Yeni Ln-MOF ların tasarımı ve sentezi, yalnızca Ln iyonlarının karakteristik koordinasyon tercihleri nedeniyle MOF araştırma alanında değil, aynı zamanda eşsiz lüminesans ve manyetik özellikleri, Ln-MOF' ların ayarlanabilir gözenek boyutlarıyla birlikte, yeni malzemeler olarak yoğun araştırma konularından birisi olmuştur.

Günümüzde fosforesans maddeler olarak bilinen ve nadir toprak elementi olarak adlandırdığımız lantanitlerle, hazırlanan uzun ışımalı nano parçacıklar yaygın bir kullanıma sahiptir. Sentezlenen fosforesans özellikli parçacıklar yeni bir tür olarak yeşil-çevreci ve enerji tasarruflu fonksiyonel malzemeler olarak büyük bir uygulamaya potansiyeline sahiptir.

Gözenekli, Sm-MOF kompleksin sentezlenmesinde çevreci bir yöntem olan hidrotermal teknik kullanılmıştır. Tek kristalleri elde edilen kompleksin XRD kristal yapı analizleri detaylı olarak yapılmış, SHELX, OLEX, Mercury programları kullanılarak veriler elde edilmiştir. Kristal yapıları belirlenen yeni Sm-MOF

kompleksin, katı halde ve UV bölgede (349 nm) lazer ile uyarılarak, kompleksin içindeki Sm(III) metalinin verdiği görünür, FTIR ve NIR bölgedeki karakteristik luminesans ışımaları araştırılmıştır. Ardından ligandların soğurma ve Sm-MOF kompleksinin uyarma spektrumları UV ve görünür bölgede incelenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Samaryum, Hidrotermal, Sm-MOF, Lüminesans, NIR.



## **ABSTRACT**

### **LUMINESCENCE IN VISIBLE AND NEAR INFRARED REGION BY EFFECTIVE CHARGE TRANSFER MECHANISM IN SAMARIUM (III) COORDINATION POLYMER**

Umut GÜZEL

Master of Science (M.Sc.)

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Physics

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Görkem OYLUMLUOĞLU

June 2019, 73 pages

In this thesis study, the original samarium lanthanide metal-organic frame (Sm-MOF) structure was synthesized by hydrothermal method which is an environmental method by using ligand, containing 2-sulfoterephthalic acid (2-stp). Crystal structure of this complex and by using visible and NIR region luminescence properties of ligand, energy transfer mechanisms from ligand to Sm (III) ions have investigated. Lanthanide metal organic frame structures (Ln-MOFs) are porous structures which are contained lanthanide ions and organic bridge ligands. The design and synthesis of the new Ln-MOFs, due to the characteristic coordination preferences of Ln ions, has not only been one of the major research topics in the field of MOF research, it has been one of the intensive investigation area as novel materials also due to its unique luminescence, magnetic properties and adjustable pore sizes.

Nowadays, the long-lived nano particles which are known as phosphorescent materials are obtained from lanthanides which are also called rare earth elements have widely usage areas. The synthesized phosphorescence particles have a great potential as a new type of green-environmentalist and energy-efficient functional materials. In the synthesis of porous Sm-MOF complex, hydrothermal technique which is an environmentalist method was used. The XRD crystal structure analyzes of the single crystals complex were made in detail, data were obtained by using SHELX, OLEX, Mercury programs. The new SM-MOF complex, where crystal structures of its are

determined, has stimulated by laser (349 Nm) in the solid state and UV region. And the characteristic luminescence radiation of SM-III metals in the complex, has researched in the FTIR, NIR and visible region. Afterwards the spectrum of absorption and stimulation of ligands of Sm-MOF complex has analyzed in UV and visible regions.

**Keywords:** Samarium, Hydrothermal, Sm-MOF, Luminescence, NIR.



## ÖNSÖZ

Benim için büyüü bir yolculuk olan bilim yolculuğumda tanımaktan onur duyduğum, başarılarından feyz aldığım, desteğini hep hissettiğim, çalışkanlığı, bilgi birikimi, sabrı, inovatif yönü ile her daim bana ve diğer öğrencilerine rol model olan, her zaman yol gösteren ve gösterdiği yolları ışııyla aydınlatan saygıdeğer hocam Sayın Doç. Dr. Görkem Oylumluoğlu'na sonsuz şükranlarımı sunarım.

Kristallerin sentezlenmesinde ve verilerinin elde edilmesinde Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü bünyesinde kurulan *Moleküler Nano Malzeme Laboratuvarı* araştırmacılarına, yaptığım deneylerde yardımlarını esirgemeyen Araş. Gör. Çağdaş Koçak'a teşekkür ederim.

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

Bu çalışmayı 18/067 numaralı proje ile maddi olarak destekleyen Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi Rektörlüğü Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine teşekkür ederim.

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



## İÇİNDEKİLER

|                                                       |      |
|-------------------------------------------------------|------|
| ÖNSÖZ.....                                            | viii |
| İÇİNDEKİLER .....                                     | ix   |
| ÇİZELGELER DİZİNİ .....                               | xi   |
| ŞEKİLLER DİZİNİ .....                                 | xii  |
| SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....                 | xv   |
| 1. GİRİŞ .....                                        | 1    |
| 1.1. Kaynak Özetleri .....                            | 3    |
| 2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE .....                            | 8    |
| 2.1. Hidrotermal Sentez .....                         | 8    |
| 2.2. Metal Organik Çerçeve (MOÇ) .....                | 12   |
| 2.3. Lantanitler .....                                | 17   |
| 2.4. X-Işını Kristalografisi .....                    | 24   |
| 2.4.1. X Işınları ve özellikleri.....                 | 24   |
| 2.4.2. X-Işınları difraksiyonu (Kırınımı) (XRD) ..... | 26   |
| 2.4.3. Kristalografi ve kırınım metreler .....        | 27   |
| 2.4.4. Xcalibur Eos Difraktometresi .....             | 31   |
| 2.5. Lüminesans Kavramı .....                         | 32   |
| 2.5.1. Floresans .....                                | 35   |
| 2.5.2. Fosforesans.....                               | 36   |
| 2.5.3. Lantanitlerde lüminesans uygulamaları .....    | 37   |
| 2.5.4. Lüminesans oluşum mekanizmaları.....           | 42   |
| 2.5.5. Ligand tabanlı lüminesans.....                 | 44   |
| 2.5.6. Metal tabanlı lüminesans.....                  | 45   |
| 2.5.7. Anten etkisi .....                             | 45   |

|                                                                         |           |
|-------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>3. MATERYAL VE YÖNTEM.....</b>                                       | <b>47</b> |
| 3.1. Kompleksin Sentezlenmesi .....                                     | 47        |
| 3.2. UG (Sm) kompleksinin sentezlenmesi.....                            | 48        |
| 3.3. Kristal Yapı Çözümü ve Arıtımı .....                               | 51        |
| <b>4. ARAŞTIRMA BULGULARI.....</b>                                      | <b>52</b> |
| 4.1. UG (Sm) Kompleksinin Kristal Yapısı .....                          | 52        |
| 4.2. Komplekslerin Toz Kristal Ölçümleri.....                           | 58        |
| 4.3. FTIR analizi .....                                                 | 59        |
| 4.4. NIR (Near Infrared Region-Yakın Kızıl Ötesi Bölgesi) Analizi ..... | 61        |
| 5. TARTIŞMA VE SONUÇLAR .....                                           | 66        |
| <b>KAYNAKLAR .....</b>                                                  | <b>67</b> |
| <b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>                                                    | <b>72</b> |

## ÇİZELGELER DİZİNİ

|                                                                                             |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Çizelge 1. 1. Lantanitlerin Kullanım Alanları (Şahiner vd., 2017).....                      | 5  |
| Çizelge 2. 1 Ağır ve Hafif Lantanitler (Yıldız, 2016).....                                  | 19 |
| Çizelge 2. 2 Lantanit ve ortak iyonlarının elektron konfigürasyonu ( Cotton,<br>1991) ..... | 21 |
| Çizelge 2. 3 Lantanitlerde elektronik dizilim ve yarıçap sıralaması. ....                   | 22 |
| Çizelge 2. 4 Kristal sistemlerinde simetri elemanları (Uyanık, 2011).....                   | 28 |
| Çizelge 2. 5 İnorganik camların en yüksek titreşim enerjileri. ....                         | 39 |
| Çizelge 2. 6 Fosforesans maddelerin karşılaştırması. ....                                   | 41 |
| Çizelge 4.1. UG kompleksine ait kristalografik bilgiler. ....                               | 57 |
| Çizelge 4.2. Sm(III) kompleksinden seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları<br>(°). .... | 57 |
| Çizelge 4.3. Sm(III) kompleksine ait Hidrojen bağı geometrisi (Å, °).....                   | 58 |

## ŞEKİLLER DİZİNİ

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 1.1. 1, 2 ve 3 boyutlu Gözenekli Koordinasyon Polimeri Modellemesi (Henke S., 2011). .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 1  |
| Şekil 1.2 Metal Organik Çerçeve de Organik Ligandların Anten Etkisi (Bütün M. Ö., 2017) .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 7  |
| Şekil 2.1 Hidrotermal Sentez İllustrasyonu .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 8  |
| Şekil 2.2 Hidrotermal Sentez İllustrasyonu Hidrotermal yöntemiyle tek kristal elde etmenin deneysel aşamaları. a) Hassas ölçüm terazisi ile Lantanit(III) ve organik ligand malzemelerinin tartılarak çözeltilerinin hazırlanması. b) çözeltinin pH ayarının pH metre ile yapılması. c) Çözeltinin manyetik karıştırıcıda karıştırılması. d) Hazırlanan çözeltinin Parr asit sindirme reaktörüne konulması. e) ATMO kontrollü fırında reaksiyonun gerçekleşmesi. f) Süzdürme işleminin yapılması. g) Tek kristalin elde edilmesi. .... | 10 |
| Şekil 2.3 Parr Asit Reaktörü Parçaları, 1) Dış koruyucu çelik kap, 2) Korozyon diski, 3) Patlama diski. 4) Alçak basınç diski, 5) Spiral yay, 6) Yüksek basınç diski, 7) Dış koruyucu çelik kapak, 8) Teflon kap (Reaksiyon kabı), 9) Teflon kabın kapağı.....                                                                                                                                                                                                                                                                         | 10 |
| Şekil 2.4 Etüvün çalışma grafiği. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 11 |
| Şekil 2.5 Reaksiyon sıcaklığı ve süresinin programlandığı ATMO Control programı.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 11 |
| Şekil 2.6 Moleküler motif ve periyodik oluşumun gösterimi. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 13 |
| Şekil 2.7 MOÇ'lerin kullanım alanları.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 13 |
| Şekil 2.8 2D (iki boyutlu) ya da 3D (üç boyutlu) MOÇ (Metal Organik Çerçeveler).....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 15 |
| Şekil 2.9 (a) Metal Organik Çerçevelerin (MOÇ) bileşenleri (b) 1D, 2D ve 3D malzemelerin elde edilmesinde kullanılan yapı taşlarının gösterimi (c) Metal Organik Çerçevenin kristal yapısının gösterimi.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 16 |
| Şekil 2.10 Nadir toprak elementleri kimyasal olarak birbirlerine benzerler ve bu yüzden ayırt edilmeleri çoğunlukla güçtür. Bileşik, alaşım veya metal halinde kullanılır (Yıldız N., 2016).....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 17 |
| Şekil 2.11 Lantanitlerin Kullanım Alanlarına Örnekler (Yıldız N. , 2016) .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 18 |
| Şekil 2.12 Nadir Toprak Elementlerinin Periyodik Tabloda Görünümü (Yıldız N., 2016) .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 18 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 2.13 Lantanitlerde 4f, 5d ve 6s yörüngeleri için hidrojenik dalga fonksiyonlarının radyal kısmı (Coban M. B., 2016 ; Cotton, S.,1991) .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 20 |
| Şekil 2.14 Lantanit iyonları çevresindeki koordinasyon sayıları ve şekiller .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 23 |
| Şekil 2.15 X Işını Spektrumu .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 24 |
| Şekil 2.16 X ışını tüpünde x ışını oluşumu (Uyanık C. , 2011) .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 25 |
| Şekil 2.17 Bir kristalde X ışını kırınımı (Taşpolat A. , 2015).....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 27 |
| Şekil 2.18 3 boyutlu kristal yapısının gösterimi (Uyanık C. , 2011) .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 28 |
| Şekil 2.19 Bravais Örgüsü (Uyanık C. , 2011) .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 29 |
| Şekil 2.20 (a) Tek kristal kırınım metre cihazının çalışma şeması (b) Aydınlik nokta dizisi (Laue deseni) .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 30 |
| Şekil 2.21 Debye Scherrer metodu ile kristal yapı analiz şeması ( Ersöz A., 2010) ...                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 31 |
| Şekil 2.22 (a) Xcalibur Eos Difraktometresini oluşturan parçalar: 1) Molibden X-ışını tüpü 2) Dört eksenli Kappa Gonyometre dedektör, 3) X-ışını tüpü kapağı, 4) Video mikroskop 5) Işın demeti durdurucusu, 6) Işınım geçirmeyen, kurşuna eşdeğer Berilyum cam, (b) Tipik bir difraktometrede Gonyometre phi, kappa, omega ve theta eksenleri. Bu eksenler, devir başına 12.800 mikro adımlı mikroişlemci kontrollü step motorlarıyla çalıştırılır. (Xcalibur User Manual)..... | 32 |
| Şekil 2.23 Temel ve Uyarılmış hallerin gösterimi .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 34 |
| Şekil 2.24 Floresans ve Fosforesans şematik gösterimi (Ersöz, A. , 2010) .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 34 |
| Şekil 2.25 Floresans mekanizmasının gösterimi (Coban M. B. , 2016).....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 36 |
| Şekil 2.26 Fosforesans mekanizmasının gösterimi (Coban M. B. , 2016).....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 37 |
| Şekil 2.27 Europium ve Terbium iyonlarında floresans, f orbitallerinin elektronik geçişi (Gündüz S , 2013).....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 39 |
| Şekil 2.28 Fenolftalein ve floreseinin kimyasal yapıları.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 40 |
| Şekil 2.29 Fenolftalein ve floreseinin kimyasal yapıları.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 41 |
| Şekil 2.30 Yük Transfer Geçişlerinin Genel Gösterimi .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 43 |
| Şekil 2.31 Metal Organik Kafes yapıda Ligand- Metal yük transferinin dolayısıyla enerji aktarımının gösterimi. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 44 |
| Şekil 2.32 Standart laboratuvar UV lambasıyla uyarılan (365 nm) ve IAM ligandı ile duyarlılaştırılan Ln(III) katyonlarının gözlemlenen ışımaları. Soldan sağa sırasıyla, sadece ligand, Tb <sup>+3</sup> , Eu <sup>+3</sup> , Dy <sup>+3</sup> , Sm <sup>+3</sup> .....                                                                                                                                                                                                          | 46 |
| Şekil 3.1 Çözeltinin hazırlanma aşamaları.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 48 |
| Şekil 3.2 Çözeltinin pH Ayarının Yapılması ve asit sindirme kabına (otoklav)aktarılması .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 49 |
| Şekil 3.3 Çözeltinin Fırına Yerleştirilmesi ve oluşan tek kristalin görünümü.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 49 |

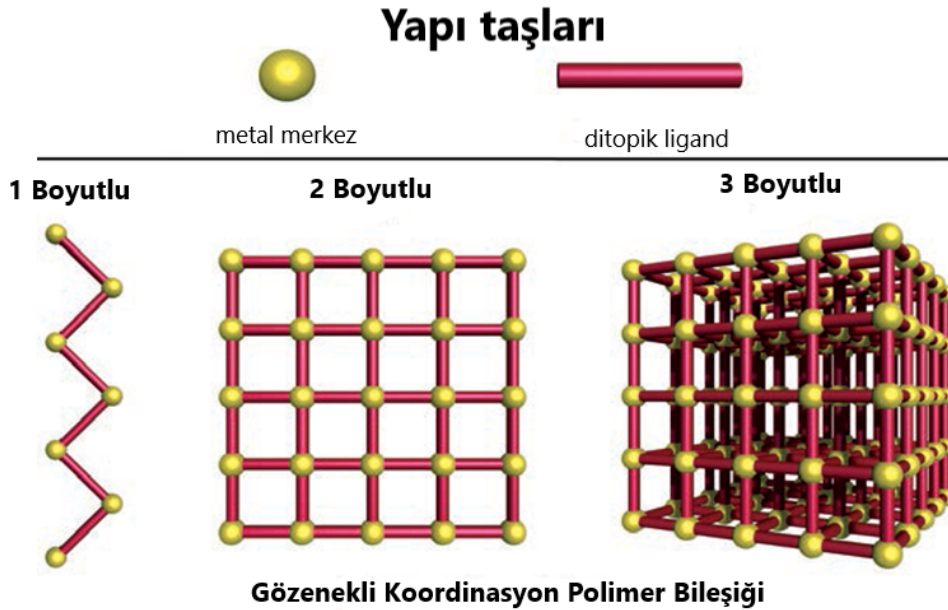
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 3.4 ATMO Kontrol Programı Grafiği.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 50 |
| Şekil 3.5 UG (Sm) kompleksinin oluşum sürecinin şematik gösterimi.....                                                                                                                                                                                                                                                                      | 50 |
| Şekil 3.6. SHELXTL Programının görünümü .....                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 51 |
| Şekil 4.1. UG kompleksinin ligandlar ile koordinasyon bağlantılarının şematik gösterimi .....                                                                                                                                                                                                                                               | 53 |
| Şekil 4.2. UG kompleksinin birim hücre içinde paketlenmiş görüntüsü .....                                                                                                                                                                                                                                                                   | 53 |
| Şekil 4.3. Sm(III) kompleksinin moleküler yapısı. Hidrojen atomları ve kafes su molekülü netlik sağlamak için ihmal edilmiştir.....                                                                                                                                                                                                         | 54 |
| Şekil 4.4. (a) ac düzlemindeki Sm (III) küme bazlı 2D koordinasyon polimerik yapısının bir görünümü (b) Sm (III) iyonlarının koordinasyon polihedronu. İki bozulmuş üç başlıklı kare anti-prizma, her iki Sm (III) iyonuna koordine olan, Sm <sub>2</sub> O <sub>16</sub> -polihedra inşa eden iki O5 atomundan oluşan kenarı paylaşır..... | 54 |
| Şekil 4.5. 3D hidrojen bağlı yapı ab düzleminde uzanır ve c eksenine doğru paketlenir. Noktalı çizgiler, O – H... O hidrojen bağlarını göstermektedir.....                                                                                                                                                                                  | 55 |
| Şekil 4.6. UG kompleksinin 2θ açısına bağlı şiddet grafiği.....                                                                                                                                                                                                                                                                             | 59 |
| Şekil 4.6. Sm(III) kompleksinin ve 2-stp organik ligandının FT-IR spektrumu.....                                                                                                                                                                                                                                                            | 60 |
| Şekil 4.7. 2-stp ligandının oda sıcaklığında katı-hal fotoluminesans spektrumu. Sol üstteki fotoğraf, 2-stp ligandının 349 nm'de uyarılırken alınan fotoluminesans görüntüsüdür.....                                                                                                                                                        | 62 |
| Şekil 4.8. Sm (III) kompleksinin görünür bölgesine karşılık gelen emisyon spektrumları. ....                                                                                                                                                                                                                                                | 63 |
| Şekil 4.9. UG kompleksine ait enerji diyagramı .....                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 63 |
| Şekil 4.10. LnIII iyonlarının lüminesans özelliği kazanmalarının şematik gösterimi .....                                                                                                                                                                                                                                                    | 64 |
| Şekil 4.11. UG kompleksi için anten etkisi ile enerji aktarımı. ....                                                                                                                                                                                                                                                                        | 65 |

## SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ

|                        |   |                                 |
|------------------------|---|---------------------------------|
| <b>d</b>               | : | Düzlemler arası mesafe          |
| <b>F<sub>hkl</sub></b> | : | Yapı faktörü                    |
| <b>f<sub>j</sub></b>   | : | Atomik saçılma faktörü          |
| <b>N</b>               | : | Birim hücredeki atom sayısı     |
| <b>μ</b>               | : | Soğurma katsayısı               |
| <b>d'</b>              | : | Kristal yoğunluğu               |
| <b>ρ(x,y,z)</b>        | : | Elektron yoğunluğu fonksiyonu   |
| <b>φ</b>               | : | Faz farkı                       |
| <b>w<sub>R</sub></b>   | : | Ağırlıklı güvenilirlik faktörü  |
| <b>GOF</b>             | : | Yerleştirme faktörü             |
| <b>C</b>               | : | Curie sabiti                    |
| <b>TC</b>              | : | Curie sıcaklığı                 |
| <b>g</b>               | : | Lange g faktörü                 |
| <b>M</b>               | : | Mıknatıslanma                   |
| <b>J</b>               | : | Değiş – tokuş sabiti            |
| <b>μ<sub>0</sub></b>   | : | Serbest uzayın geçirgenliği     |
| <b>CP</b>              | : | Koordinasyon polimeri           |
| <b>PCP</b>             | : | Gözenekli koordinasyon polimeri |
| <b>MOÇ</b>             | : | Metal organik çerçeve           |
| <b>K</b>               | : | Skala faktörü                   |
| <b>L</b>               | : | Lorentz faktörü                 |
| <b>P</b>               | : | Kutuplanma faktörü              |
| <b>T</b>               | : | Debye – Waller sıcaklık faktörü |
| <b>A</b>               | : | Soğurma faktörü                 |

## 1. GİRİŞ

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

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.



Ümit veren bir gözenekli malzeme sınıfı olan, nadir toprak elementleri olarak da bilinen ve periyodik cetvelde 57-71 aralığındaki atom numaralarına sahip lantanitler ile katkılanan lantanit metal organik çerçeveler (Ln-MOÇ), temel nitelikleri sayesinde geliştirilen lüminesans özelliklerinden dolayı bilim çevresi tarafından giderek artan ilgiye sahiptir. Ln-MOÇ'ler, uygun organik kromoforik ligantlarla katkıldığında, 'anten etkisi' olarak da adlandırılan,  $\text{Ln}^{+3}$  iyonlarının ışık absorpsiyon yeteneklerini, dolayısıyla lüminesans emisyonlarını artırabilir. Bu nedenle, metal iyonlarının duyarlılaştırılması, donör- aktivatör etkileşimine göre, 'anten'den  $\text{Ln}^{+3}$  iyonlarına enerji aktarım veriminin ayarlanmasıyla gerçekleştirilebilir. Konuk moleküllere duyarlı optik özelliklere sahip ışıldayan Ln-MOÇ'ler geliştirilmiştir (Su vd., 2018). Bu tür etkileşimler genellikle çözücüye, hidrojen bağlama kabiliyetine,  $\pi \rightarrow \pi$  bağları ve elektrostatik etkileşimlere bağlıdır.

Ln-MOÇ'ler, anten etkisi sayesinde geniş Stokes kaymaları, yüksek renk saflığı, f-f geçişlerinden kaynaklanan "uzun süreli ışık ömrü" gibi benzersiz optik özelliklere ve yüksek koordinasyon sayılarına ve dolayısıyla ayarlanabilen bir mimariye sahiptir (Dang vd., 2013). Geleneksel ışıldayan malzemeler, ışık, görüntü, algılama ve optik cihazlardaki uygulamalar için kapsamlı bir şekilde araştırılıp kullanılmıştır. Ancak eşsiz ışıldama, nadir toprak iyonlarından kaynaklanan dar emisyonu ve yüksek renk saflığına bağlıdır. Çeşitli elektronik geçişler, iç kabuk 4f-4f geçişleri, 4f-5d yük transferi ve diğer yük transfer geçişleri, örneğin liganttan metale yük transferi (LMCT) ve metalden liganda yük transferi (MLCT), dahil olmak üzere, gözlenen ışıldama (lüminesans) özelliklerine katkıda bulunur. Bazı  $\text{Ln}^{+3}$  iyonlarının lüminesans emisyonları,  $\text{Eu}^{+3}$  kırmızı,  $\text{Tb}^{+3}$  yeşil,  $\text{Sm}^{+3}$  turuncu,  $\text{Tm}^{+3}$  mavi,  $\text{Yb}^{+3}$ ,  $\text{Nd}^{+3}$  ve  $\text{Er}^{+3}$  yakın kızılötesi (Near-Infrared-NIR) olarak bilinmektedir.  $\text{La}^{+3}$  ve  $\text{Lu}^{+3}$ 'ün ışımaya emisyonları yoktur. MOÇ'lerde, çerçevenin tüm bileşenleri ve hatta konuk moleküller de ışıldamaya katkıda bulunabilir (Fordham vd., 2014).

Bu tez çalışmasının ilk kısmında; atom numarası 62, atom ağırlığı 150.4 olan, aydınlatma, sinema ve sağlık sektörlerinde, kanser tedavisinde ve nötron yakalayıcı olarak kullanılan, nadir toprak elementlerinden Samaryum(III) lantanitin, metal organik çerçeveler (MOÇ) içeren 3 boyutlu koordinasyon polimeri,  $\{[\text{Ln}(2\text{-stp}).(\text{H}_2\text{O})]\}$  [ $\text{Ln} = \text{Sm}$  (UG), 2-stp=2-sülfotereftalat], çevreci bir yöntem olan hidrotermal teknik kullanılarak elde edilmiştir. Sm-MOF kompleksinin sentezlenmesinde çevreci bir

yöntem olan hidrotermal teknik kullanılmıştır. İkinci aşamada tek kristalleri elde edilen kompleksin kristal yapı analizleri detaylı olarak yapılmıştır. Üçüncü aşamada ise kristal yapıları belirlenen yeni Sm-MOF kompleksin, katı halde ve UV bölgede (349 nm) lazer ile uyarılarak, kompleksteki Sm(III) metallerinin verdiği görünür, FTIR ve NIR bölgedeki karakteristik lüminesans ışımları analiz edilmiştir. Son aşamada ise ligandin soğurma ve Sm-MOF kompleksinin uyarma spektrumları UV ve görünür bölgede alınmış ve liganttan Sm-III metal iyonlarına enerji aktarım mekanizmaları ayrıntılı olarak incelenmiştir.

### 1.1. Kaynak Özetleri

Son yıllarda lantanit ve ligandlar içeren metal koordinasyon polimerleri ile ilgili yapılan çalışmalar, koordinasyon polimerlerinin sahip oldukları fiziksel ve kimyasal özellikler ile yapısal çeşitlilikleri sayesinde yoğun bir artış göstermiştir. Özellikle eşsiz fotofiziksel özellikleri, karakteristik keskin emisyonları ve fosforesans özellikleri ile lantanit bazlı koordinasyon polimerleri, ışık yayan diyot ve sensörlerin gelişimi için mükemmel adaylardır (Lucky vd., 2011). “Koordinasyon polimeri” terimi, geniş anlamda kullanılmakla birlikte boşluklu yapıya sahip olmaları halinde “Metal Organik Çerçeve (MOF)” olarak adlandırılmaktadırlar (Çoban, 2016; Sözerli, 2013).

Metal-organik çerçeveler, son derece periyodik, çeşitli ve tasarlanabilir yapılar, yüksek gözeneklilik, benzersiz ve modifiye edilebilir gözenek yüzeyi ve ayrıca çerçeve esnekliği gibi birçok önemli özelliğe sahip yeni gelişmiş gözenekli bir malzeme sınıfıdır (Chen vd., 2014). Aromatik asitlerle kullanılmaları halinde Lantanit bileşiklerinin yüksek çekim kuvvetine sahip karboksil grupları ile sonsuz sayıda dizilim yaptıkları gözlenmiştir. Bu durum, lantanit komplekslerinin birinden diğerine optik, yapısal ve manyetik özelliklerinde değişiklikler gözlenmesini sağlamaktadır

(Sözerli, 2013; Çoban, 2016). Aromatik karboksilik ligandlar, iyi lantanit kromoforlardır ve bu lantanit iyonlarının yoğun bir şekilde ışıldamasını mümkün kılmaktadır (Coban, 2017).

Literatürde 2,2'-Bipiridin, 1,10'-Phen ve 4,4'-Bipiridin gibi ikinci dereceden organik ligandların yapıya, koordinasyon polimerlerin sentezi sırasında da eklendiği görülmektedir (Çoban, 2016).

Lantanitler, periyodik tabloda sırasıyla lantan, seryum, prasedmiyum, neodimyum, prometyum, samaryum, evropiyum, gadolinyum, terbiyum, disprosyum, holmiyum, erbiyum, tulyum, iterbiyum ve lutesyum elementleri olarak, atom numaralarına göre 57-71 aralığında dizilmişlerdir.

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).

**Çizelge 1. 1. Lantanitlerin Kullanım Alanları (Şahiner vd., 2017)**

| Sembol | İsim        | Kullanım Alanları                                            | Atom no | Atom Ağırlığı | Formülü                             | Yoğunluk (gr/cm <sup>3</sup> ) | Erime Noktası (°C) |
|--------|-------------|--------------------------------------------------------------|---------|---------------|-------------------------------------|--------------------------------|--------------------|
| Sc     | Skandiyum   | Havacılık bileşenleri, Mercury buhar lambaları               | 21      | 44,96         | <b>Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>  | 3.0                            | 15.41              |
| Y      | İttriyum    | Lazerler, mikrodalga filtreleri                              | 39      | 88,91         | <b>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>   | 6.9                            | 15.22              |
| La     | Lantan      | Kamera lensleri, pil elektrotları                            | 57      | 138,91        | <b>La<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>  | 6.1                            | 918                |
| Ce     | Seryum      | Petrol rafineleri için akışkan, katalitik çatlama katalizörü | 58      | 140,12        | <b>Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>  | 6.8                            | 789                |
| Pr     | Prasedmiyum | Mıknatıslar, lazerler, karbon ark aydınlatma                 | 59      | 140,91        | <b>Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub></b> | 6.8                            | 931                |
| Nd     | Neodimyum   | Mıknatıslar, lazerler, seramik kapasitörler                  | 60      | 144,24        | <b>Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>  | 7.1                            | 1021               |
| Pm     | Prometyum   | Nükleer Piller                                               | 61      | 147           | <b>Yok</b>                          | 7.3                            | 1042               |
| Sm     | Samaryum    | Mıknatıslar, lazerler, nötron yakalama                       | 62      | 150,35        | <b>Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>  | 7.5                            | 1074               |
| Eu     | Evropiyum   | Fosfor, lazerler, NMR rahatlatma üniteleri                   | 63      | 152           | <b>Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>  | 5.3                            | 822                |
| Gd     | Gadolinyum  | Bilgisayar hafızaları, mıknatıslar, lazerler                 | 64      | 157,25        | <b>Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>  | 7.9                            | 1313               |
| Tb     | Terbiyum    | Fosfor, lazerler, floresan lambalar                          | 65      | 158,92        | <b>Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub></b>  | 8.2                            | 1356               |
| Dy     | Disprosyum  | Mıknatıslar, lazerler                                        | 66      | 162,50        | <b>Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>  | 8.5                            | 1412               |
| Ho     | Holmiyum    | Lazerler                                                     | 67      | 164,93        | <b>Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>  | 8.8                            | 1474               |
| Er     | Erbium      | Lazerler, Vanadyum çelik                                     | 68      | 167,26        | <b>Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>  | 9.1                            | 1529               |
| Tm     | Tuliyum     | Portatif X-ray makine                                        | 69      | 168,93        | <b>Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>  | 9.3                            | 1545               |
| Yb     | İterbiyum   | Kızıl ötesi lazer, kimyasal indirgenler                      | 70      | 173,04        | <b>Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>  | 6.9                            | 819                |
| Lu     | Lutesyum    | PET arama dedektörleri, yüksek kırılma endeksli camlar       | 71      | 174,47        | <b>Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>  | 9.8                            | 1663               |

Lantanit tabanlı metal organik çerçeveler (Ln-MOF) günümüzde kendine çok geniş alanda, örneğin katı hal lazerlerinde, gaz depolama-ayırma, katalizlemede, sensör olarak, fotoluminesans alanlarında (örneğin uzun ışımalı fosforesans maddeler, UV lambalarda, ışıklı ilan panolarında, x ışınlarının kullanıldığı uygulamalarda, düşük ve yüksek basınçlı cıva lambalarında, ürün etiketlemeleri gibi alanlarda, luminesans

problarda, bilgi depolamada kullanım alanı bulmuştur (Çetinay, 2012; Şahiner vd., 2017). Yoğun geçiş metali içeren MOF'lar genellikle ilginç manyetik özelliklere sahiptir (Calderone vd., 2013).

Uzun ömürlü ve kararlı yayma bantları sayesinde yoğun luminesans özelliği gösteren Ln iyonları, aynı zamanda kuvvetli manyetik anizotropi ve yüksek spin yapma özelliği ile (Çoban, 2016; Li vd., 2016), “Tek Molekül Magnet” (Single Molecule Magnet-SSM) (Baldoví vd., 2014; Çoban, 2016), “Tek İyon Magnet” (Single Ion Magnet-SIM) gibi manyetik malzemelerin eldesinde kullanılır

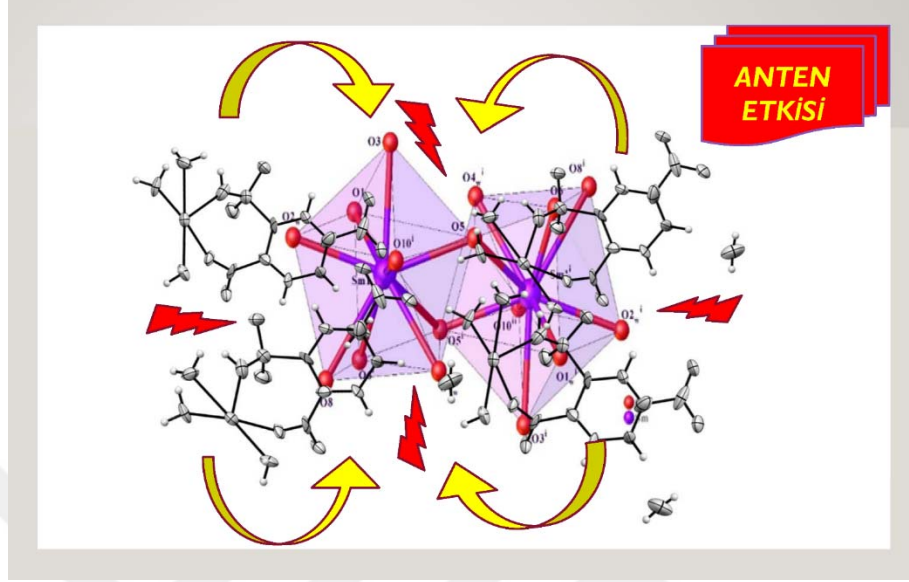
(Çoban, 2016; Baldoví vd., 2014).

Son zamanlarda gerek bilimsel araştırmalarda gerek teknolojik uygulamalarda kullanılan çok fonksiyonlu moleküler malzemeler arasında, lantanit tabanlı metal organik çerçeveler (Ln-MOÇ), Optoelektronik, Manyeto-optik, Fotonik, medikal teknoloji gibi alanlarda, hem manyetik hem de luminesans özellikler göstermeleri nedeniyle, kendilerine ayrı ve özel bir yer edinmiştir (Coban, 2016; Fernández vd., 2016). Günümüzde lantanitlerin fotoluminesans özellikleri araştırılırken,  $\text{Eu}^{+3}$ ,  $\text{Tb}^{+3}$ ,  $\text{Dy}^{+3}$  ve  $\text{Sm}^{+3}$  kompleksleri üzerinde yoğunlaşmıştır (Coban vd., 2016).

Lantanit (III) iyonlarının doğrudan uyarılması, iyonların düşük absorpsiyonunu sağlayan Parite (Laporte) seçim kurallarıyla yasaklanmış f-f geçişleri nedeniyle neredeyse imkansızdır.

Araştırmacılar bu yüzden lantanit komplekslerinde, UV bölgesinde ışığı güçlü bir şekilde emen, uyarma enerjisini ligandlardan lantanit iyonlarına anten etkisi yoluyla aktaran, uygun kromoforlar içeren, organik ligandların kullanılmasını önermişlerdir (Coban vd., 2016). Stoke's Kanunu'ndan bilindiği üzere radyasyon, madde üzerine düştüğünde, ya enerjisinin bir kısmı absorbe edilir ya da daha uzun dalga boylarında tekrar yayınlanır yani luminesans yapar. Floresans hemen yok olan ( $10^{-5}$ s) kısa süreli bir ışımadır. Fosforesans ise uyarılmanın bitmesinin ardından birkaç saniye ya da daha uzun süreli ışıma ile floresanstan ayrılır. Genellikle floresans ya da fosforesans olarak bilinen fotoluminesans emisyonunun dalga boyu, uyarıldığı ışımının dalga boyundan daha uzundur. (Çetinay, 2012) Lantanitlerdeki uzun dalga boylu ışıma, “anten” etkisiyle

oluşan f-f geçişleri ve sahip oldukları yüksek duyarlılık sayesinde fosforesans özellikli olup uzun ışıma ömrüne sahiptirler (Şekil 1.2) (Coban, 2016 ; Dannenbauer vd., 2014).

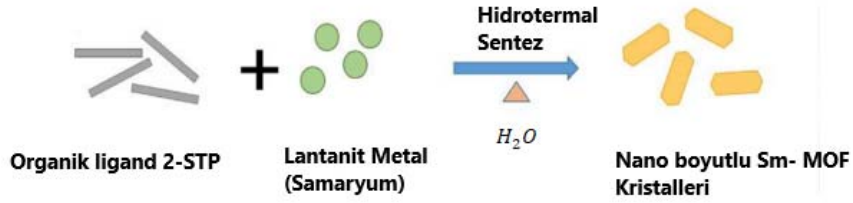


Şekil 1.2 Metal Organik Çerçeve de organik ligandların anten etkisi

## 2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE

### 2.1. Hidrotermal Sentez

Son yıllarda, hem optimum enerji kullanımı hem de çevre güvenliği bilincinin oluşması, tehlikesiz, doğa dostu malzemelerin geliştirilmesi için çalışmalar yapılmasının önünü açmıştır. Bu malzemeler insan hayatı ile uyumlu olduğu kadar öteki türler ve yaşam biçimleri ile de uyumlu olmalı, aynı zamanda yeniden kullanım, imalat, atık malzemelerin geri dönüşümü, arıtma ve işleme yöntemleri ile çevre dostu da olmalıdır. Hidrotermal teknik bu açıdan modern bilim ve teknolojiye çok önemli bir yer kaplar (Byrappa ve Yoshimura, 2001).



Şekil 2.1 Hidrotermal Sentez İllustrasyonu

Hidrotermal tekniğin inanılmaz bir ilerleme kaydetmesine rağmen, tanımı hakkında oybirliği yoktur. Alkol ya da başka bir organik çözücü kullanılırsa ‘Solvotermal’, 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).

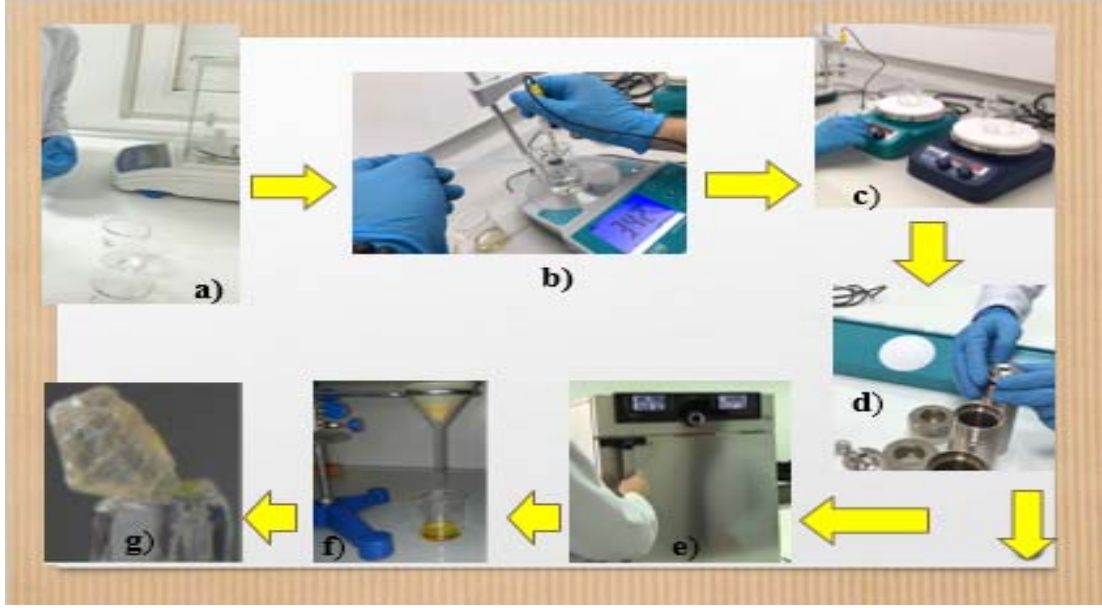
Hidrotermal sentez ile tek kristal elde etmek için koşullar sırası ile;

- Kullandığımız metalin ve ligandların mol oranları,
- pH ayarının yapılması, [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. (pH=4).]
- Reaksiyon sıcaklığı,
- Reaksiyon süresidir.

Hidrotermal sentezleme yönteminde pH ayarının yapılması, metal ile ligand arasındaki bağlanma eğilimini artırır ve ligand-metal koordinasyonunun daha kolay oluşmasını sağlar. Hazırlanan çözeltinin uygun pH ayarının yapılması, Hidrotermal yöntemle tek kristal elde etmenin en önemli şartlarından biridir. (Coban, 2016).

Hidrotermal yöntemiyle tek kristal eldesinin deneysel aşamaları Şekil 2.2.'de, deney kabı olan Parr asit (Asit sindirme kabı) reaktörünün parçaları Şekil 2.3.'te verilmiştir.



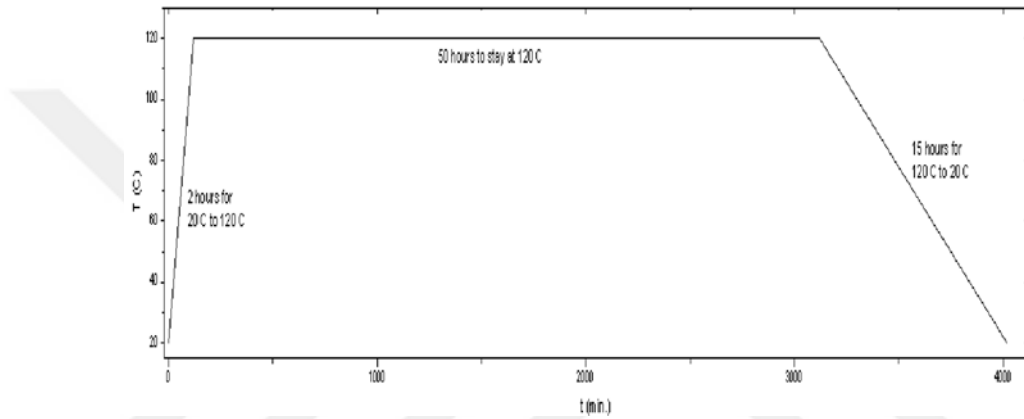


Şekil 2.2 Hidrotermal yöntemiyle tek kristal elde etmenin deneysel aşamaları. a) Hassas ölçüm terazisi ile Lantanit(III) ve organik ligand malzemelerinin tartılarak çözeltilerinin hazırlanması. b) çözeltilerin pH ayarının pH metre ile yapılması. c) Çözeltinin manyetik karıştırıcıda karıştırılması. d) Hazırlanan çözeltinin Parr asit sindirme reaktörüne konulması. e) ATMO kontrollü fırında reaksiyonun gerçekleşmesi. f) Süzdürme işleminin yapılması. g) Tek kristalin elde edilmesi.

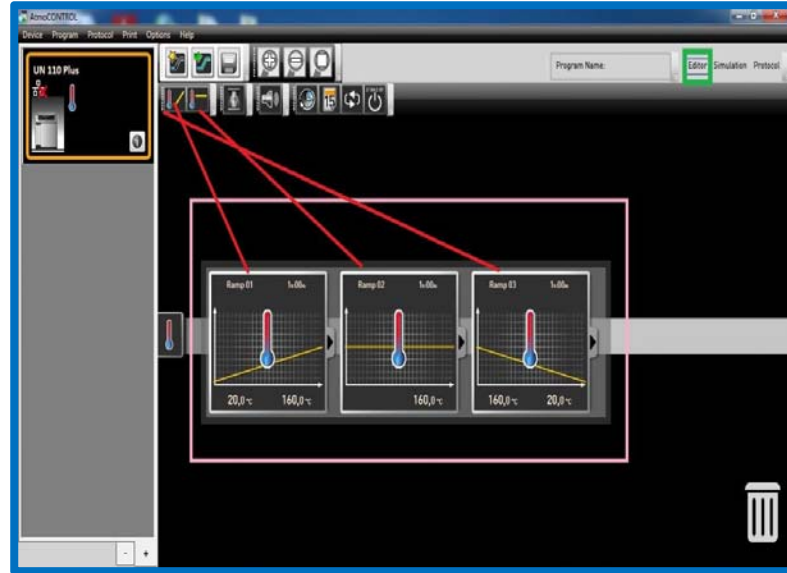


Şekil 2.3 Parr Asit Reaktörü Parçaları, 1) Dış koruyucu çelik kap, 2) Korozyon disk, 3) Patlama disk, 4) Alçak basınç disk, 5) Spiral yay, 6) Yüksek basınç disk, 7) Dış koruyucu çelik kapak, 8) Teflon kap (Reaksiyon kabı), 9) Teflon kabın kapağı.

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. Etüvün çalışması grafikteki gibi programlanmaktadır (Şekil 2.5). Grafikte sıcaklık 20 dereceden 120 dereceye kadar 2 saatte çıkmakta, 50 saat 120 derecede bekletildikten sonra tekrar 15 saatte 20 dereceye düşmektedir. Bu sürenin uzun olması kristallenme işleminin olmasını sağlamaktadır. Reaksiyon sıcaklığı ve süresinin programlanması için ATMO Control programı kullanılarak fırın (etüv) belirlenen koşullara uygun olarak ayarlanır (Şekil 2.4.) (Coban, 2016).



Şekil 2.4 Etüvün çalışma grafiği.



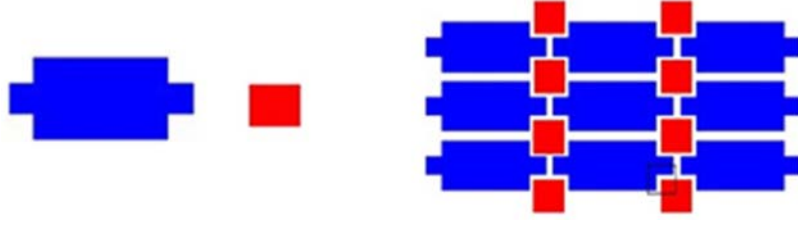
Şekil 2.5 Reaksiyon sıcaklığı ve süresinin programlandığı ATMO Control programı

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).

## **2.2. Metal Organik Çerçeve (MOÇ)**

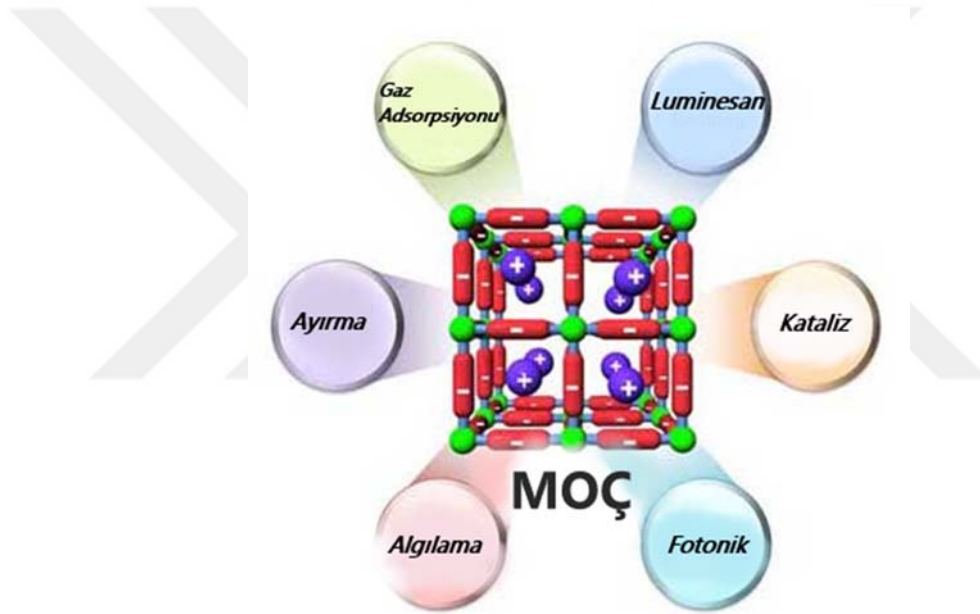
Metal-organik çerçeveler, metal bağlantı noktalarından ve organik köprü ligandlarından sentezlenmiş ayarlanabilir bir yeni nesil hibrit malzemedir. Genellikle, hafif koşullar altında koordinasyon odaklı olarak kendi kendine montaj işlemleri yoluyla sentezlenirler ve “Koordinasyon polimerleri” veya “Koordinasyon ağları” olarak adlandırılır (Huxford, 2010).

“Koordinasyon polimeri” sonsuz dizide koordine olabilen, metal iyonlarına köprü şeklinde bağlanan organik ligandlardan oluşmakta olup gözenekli yapı gösterdiğinde “Metal organik çerçeve (MOÇ) ”(Metal Organic Frameworks, MOF’s) olarak isimlendirilirler (Sözerli, 2013). Koordinasyon polimerlerinde köprü ligandları inorganik veya organik olabilmektedir. MOÇ’ler aynı zamanda hem inorganik hem de organik malzemelerin avantajlarına sahip olabilirler ancak fiziksel ve kimyasal stabiliteleri, sırasıyla yalnızca karbon-karbon ve metal-oksit bağlarından oluşan karbonlu malzemeler ve inorganik zeolitlerden nispeten düşüktür. Metal iyonları (veya kümelerinin) ve organik köprü ligandlarının koordinasyon davranışının yanında geometride de çeşitlendirildiği iyi bilindiği gibi, metal iyonları (veya kümelerinin) ve organik ligandların kombinasyonunun, koordinasyon etkileşimleri ile köprülenmesi neredeyse sonsuzdur (Şekil2.6).



Şekil 2.6 Moleküler motif ve periyodik oluşumun gösterimi.

Gaz adsorpsiyonu, ayırma, algılama, kataliz ve lüminesans gibi farklı işlevlere sahip çok sayıda MOÇ tasarlanmıştır ( Şekil 2.7 )(Chen vd., 2014).



Şekil 2.7 MOÇ'lerin kullanım alanları.

Köprüleyici ligantlar en az 1 bağ yapmamış elektron çifti içerirler. Doğrudan metal katyonuna bağlı köprüleyici ligantlar(bağlayıcılar) katyonun ilk koordinasyon küresini meydana getirirler. İlk koordinasyon küresinde kaç tane ligand varsa bileşiğin koordinasyon sayısı o kadar olur ve 1-12 arası değişen koordinasyon sayı değerleri alabilir. Bu sayıların çeşitliliği, komplekslerin kimyasal ve yapısal çeşitliliğine olanak tanır (Kartal, Açık erişim pdf). Bu sayılar, bağlanma noktalarının eğilimi ile birlikte

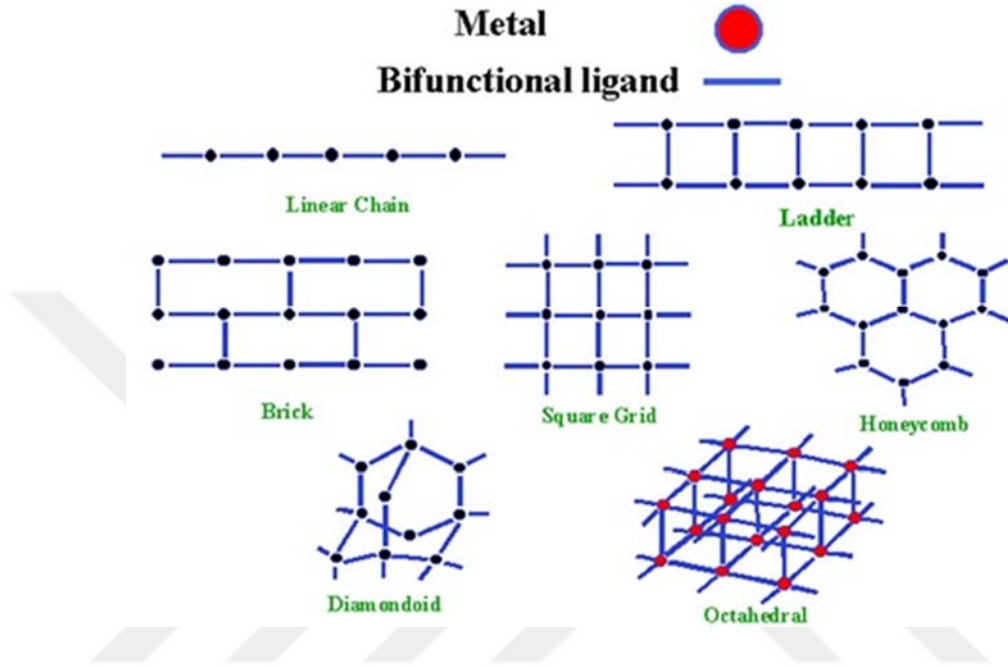
bağlantı parçaları ve bağlayıcıların önemli özelliklerindendir. Köprüleyici ligantlar bağlanma noktalarına göre metale birden çok, farklı bağlarla bağlanabilirler (Lee, 2008). Bağlayıcılar, ayarlanabilir bağlanma mukavemeti ve çeşitliliğine sahip geniş koordinasyon olanakları sağlar (Kitagawa vd., 2004).

Gözenekli kompleksler, gözenek yapılarına göre dört farklı boyutta oluşum gösterebilirler. Etrafı moleküler duvarlarla çevrelenen ve nokta şeklinde olan, rijit yapı içerisinde dağınık bir biçimde bulunabilen nano ölçekteki sıfır boyutlu boşluklar (0D) şeklinde olabildikleri gibi, genellikle kanallar şeklinde olan 1 boyutlu yapılar (1D) , tabaka şeklinde iki boyutlu (2D) ve kesişen kanallar şeklinde dizilim gösteren üç boyutlu (3D) yapılar şeklinde de oluşum gösterebilirler (Şekil 2.8). Bu yapıdaki boşluklar misafir moleküllerin yerleşmesine veya yer değiştirmesine olanak sağlar. (Kitagawa vd., 2004) Ayrıca bir boyutlu yapılarda moleküllerin arasındaki mevcut zayıf hidrojen bağları ve aromatik  $\pi$ - $\pi$  bağları ile yapı 3 boyutlu oluşum gösterebilir, bunun yanı sıra bu yapılardaki dizilim sonsuz yapıda kendini tekrar edebilir (Coban, 2016; Li vd., 2016).

MOÇ'lerde yapının dizilimi ve uzaysal boyutu prosesin uygulama alanlarında etkilidir. 2D MOÇ yapılar muhtemel katalitik uygulamalarda kullanılırken, 3D yapılar moleküler ayırma-taşıma-depolama ve 1D, 2D, 3D yapılar da optik ve manyetik niteliklerinden herhangi birine uygun alanlarda kullanılabilmektedir (Şekil 2.8).

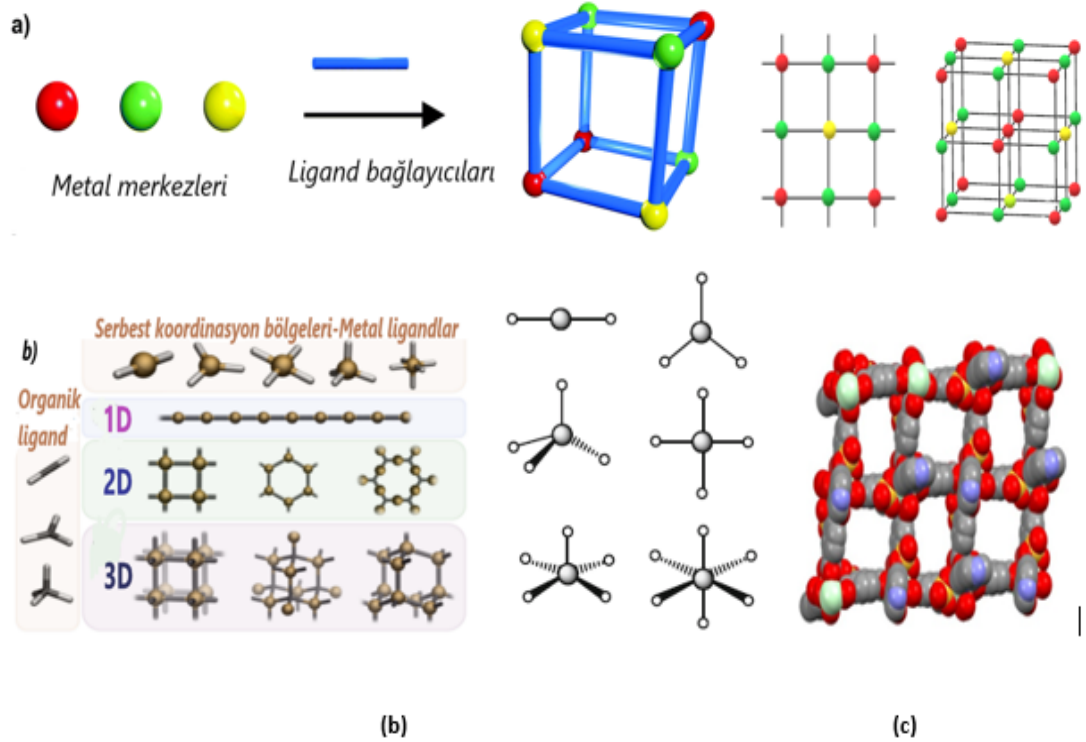
MOÇ sentezinde köprü ligandının özellikleri olduğu kadar metal koordinasyonu da koordinasyon yapısının dizilimini tasarlamada önemli yer tutmaktadır. Ligand seçimi bu sebeple çok önem arz etmektedir. Uygun ligandların, kullanılmasıyla, köprü uzunlukları, fonksiyonel grup çeşitlilikleri gibi özellikler değiştirilip denendiğinde, hedeflenen çok çeşitli MOÇ ürünleri dizayn edilebilir (Rowell ve Yaghi 2004). Organik köprü ligantları MOÇ'lerin fiziksel özelliklerini belirler. Dikkatlice seçilen organik ligand, kompleksin ayarlanabilir fiziksel özelliklere sahip olmasını, böylelikle, elektriksel iletkenlik, lüminesans, kataliz, zeolitik davranış, non-lineer optik, manyetik gibi birçok uygulamayı gerçekleştirmeye imkan verir. Ligand seçiminde, ligandların koordinasyon sayısı, uzunluk gibi parametreler çok önemlidir. (Janiak 2003). Esnek ligandlar, geometrik sınırlamaları ve sterik engellemeyi azaltmak için farklı biçimler benimseyebilir, bu nedenle önceden öngörülemeyen, merak uyandıran topolojiler ve

özellikler oluşturabilir. Ayrıca çeşitli moleküller arası etkileşimler, O-H...O (N) Hidrojen bağları, zayıf C-H...X (X=O, N,  $\pi$ ) ve  $\pi$ ... $\pi$  paketleme etkileşimleri her zaman gözlemlenir ve metal-ligand bağ koordinasyonu ile ilginç supramoleküler mimariye öncülük edebilirler (Li vd., 2011).



Şekil 2.8 2D (iki boyutlu) ya da 3D (üç boyutlu) MOÇ (Metal Organik Çerçeveseler).

Elektriksel olarak organik köprü ligantları anyonik, katyonik ve nötr olmak üzere üç grupta incelenebilir. Akademik çalışmalarda en çok kullanılan nötral ligantlar pirazin ve 4,4-bipirindir. Eşlenmemiş elektronların serbest dönmesi sınırlandığından dolayı 4,4-bipiridin gibi rijit yapıdaki ligantlar genellikle çok tercih edilen ligantlardır (Düz, 2012; James, 2003). Metal iyonlarına bağlanmak istemediklerinden dolayı katyonik organik bağlayıcılar genellikle tercih edilmemektedir. Buna karşılık metal iyonlarıyla genellikle çok kolay etkileşime girip nötral ve iyonik MOÇ'ler oluşturduklarından dolayı anyonik ligantların akademik çalışmalarda çok kullanıldığına rastlanmaktadır (Düz, 2012).



Şekil 2.9 (a) Metal Organik Çerçevelerin (MOC) bileşenleri (b) 1D, 2D ve 3D malzemelerin elde edilmesinde kullanılan yapı taşlarının gösterimi (c) Metal Organik Çerçevenin kristal yapısının gösterimi.

MOÇ'ler 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. Lantanit iyonları içeren gözenekli koordinasyon polimerleri, lantanit iyonlarının sahip oldukları özgün fiziksel özelliklerden dolayı çok fonksiyonlu (örneğin manyeto-lüminesans) özellikte malzemeler arasında en umut verici malzeme gruplarından birini oluşturmaktadır (Zhou vd., 2008).



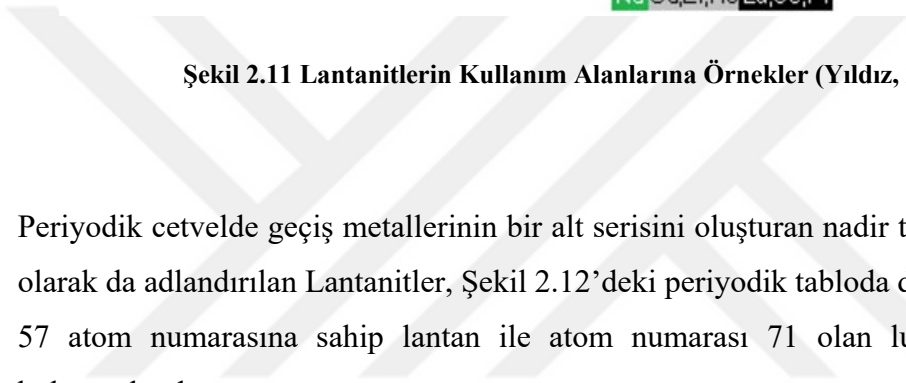
### 2.3. Lantanitler

Elektronik minyatürizasyonunu mümkün kılan, ABD'nin teknolojik metal olarak isimlendirdiği, Japonya'nın ise elementlerini teknolojinin tohumları olarak nitelendirdiği Nadir Toprak Elementleri ailesinin (NTE) en önemli üyesi olan Lantanitler, günümüz dünyasını yüksek teknolojiye taşımaya adaydır (Şekil 2.10). Savunma sanayiinden medikal sanayiye, iletişim teknolojilerinden yenilenebilir, yeşil enerjiye kadar birçok alanda, teknolojik devrimi mümkün kılacak araştırma ve uygulamalarda kullanılmaktadır (Şahiner vd., 2017) (Şekil 2.11).



Şekil 2.10 Nadir toprak elementleri kimyasal olarak birbirlerine benzerler ve bu yüzden ayırt edilmeleri çoğunlukla güçtür. Bileşik, alaşım veya metal halinde kullanılır (Yıldız, 2016)





Periyodik cetvelde geçiş metallerinin bir alt serisini oluşturan nadir toprak elementleri olarak da adlandırılan Lantanitler, Şekil 2.12’deki periyodik tabloda da görüldüğü gibi, 57 atom numarasına sahip lantan ile atom numarası 71 olan lutesyum arasında bulunmaktadır.

[illegible]

18

Sırasıyla lantan, seryum, prasedmiyum, neodimyum, prometyum, samaryum, evropiyum, gadolinyum, terbiyum, disprosyum, holmiyum, erbiyum, tulyum, iterbiyum ve lütesyum olarak yerleşmişlerdir (Şahiner vd., 2017) Atom numarası 39 olan yitriyum ile 21 olan skandiyum adlı geçiş metalleri de kimyasal yapı açısından lantanitlerle benzediğinden nadir toprak elementleri arasında yer almaktadır. (Yıldız, 2016) Aktinyum ve sonraki 14 element de yapay radyoaktif elementler ya da aktinitler olarak literatüre geçmiştir.

Z=57 ile Z=71 arasındaki lantan ve lütesyum arasında yer alan bir element grubu olan lantanitlerde, atom numaralarıyla ters orantılı olarak iyonik ve atomik yarıçap, lantandan lütesyuma doğru azalma eğilimi göstermektedir. Çizelge 2.1’de görüldüğü üzere nadir toprak elementleri hafif ve ağır olmak üzere iki kategoriye ayrılır. 57-64 atom numarası aralığındaki lantanitler hafif, 65-71 arasındakiler ise ağır elementlerdir.

**Çizelge 2. 1 Ağır ve Hafif Lantanitler (Yıldız, 2016)**

| Grubu                        |              | Sembolü | Atom numarası | Yoğunluğu g/cm <sup>3</sup> | Ergime noktası, °C |
|------------------------------|--------------|---------|---------------|-----------------------------|--------------------|
| Seryum Grubu, hafif NTE'ler  |              |         |               |                             |                    |
| Skandiyum                    | Scandium     | Sc      | 21            | 3.0                         | 1541               |
| Lantanyum                    | Lanthanum    | La      | 57            | 6.1                         | 918                |
| Seryum                       | Cerium       | Ce      | 58            | 6.8                         | 789                |
| Praseodimiyum                | Praseodymium | Pr      | 59            | 6.8                         | 931                |
| Neodimiyum                   | Neodymium    | Nd      | 60            | 7.1                         | 1021               |
| Prometiyum                   | Promethium   | Pm      | 61            | 7.3                         | 1042               |
| Samaryum                     | Samarium     | Sm      | 62            | 7.5                         | 1074               |
| Europiyum                    | Europium     | Eu      | 63            | 5.3                         | 822                |
| Gadoliniyum                  | Gadolinium   | Gd      | 64            | 7.9                         | 1313               |
| Yitriyum Grubu, ağır NTE'ler |              |         |               |                             |                    |
| Terbiyum                     | Terbium      | Tb      | 65            | 8.2                         | 1356               |
| Disprosiyum                  | Dysprosium   | Dy      | 66            | 8.5                         | 1412               |
| Holmiyum                     | Holmium      | Ho      | 67            | 8.8                         | 1474               |
| Erbiyum                      | Erbium       | Er      | 68            | 9.1                         | 1529               |
| Tulyum                       | Thulium      | Tm      | 69            | 9.3                         | 1545               |
| Ytterbiyum                   | Ytterbium    | Yb      | 70            | 6.9                         | 819                |
| Lutetiyum                    | Lutetium     | Lu      | 71            | 9.8                         | 1663               |
| Yitriyum                     | Yttrium      | Y       | 39            | 6.9                         | 1522               |



oluşmasına en dış katmandaki elektronlar neden olur ( Çizelge 2.2) (Cotton, 1991; Coban, 2016).

**Çizelge 2. 2 Lantanit ve ortak iyonlarının elektron konfigürasyonu ( Cotton, 1991)**

|    | Atom                     | $Ln^{3+}$      | $Ln^{4+}$   | $Ln^{2+}$      |
|----|--------------------------|----------------|-------------|----------------|
| La | $[Xe] 5d^1 6s^2$         | $[Xe]$         |             |                |
| Ce | $[Xe] 4f^1 5d^1 6s^2$    | $[Xe] 4f^1$    | $[Xe]$      |                |
| Pr | $[Xe] 4f^3 6s^2$         | $[Xe] 4f^2$    | $[Xe] 4f^1$ |                |
| Nd | $[Xe] 4f^4 6s^2$         | $[Xe] 4f^3$    | $[Xe] 4f^2$ | $[Xe] 4f^4$    |
| Pm | $[Xe] 4f^5 6s^2$         | $[Xe] 4f^4$    |             |                |
| Sm | $[Xe] 4f^6 6s^2$         | $[Xe] 4f^5$    |             | $[Xe] 4f^6$    |
| Eu | $[Xe] 4f^7 6s^2$         | $[Xe] 4f^6$    |             | $[Xe] 4f^7$    |
| Gd | $[Xe] 4f^7 5d^1 6s^2$    | $[Xe] 4f^7$    |             |                |
| Tb | $[Xe] 4f^9 6s^2$         | $[Xe] 4f^8$    | $[Xe] 4f^7$ |                |
| Dy | $[Xe] 4f^{10} 6s^2$      | $[Xe] 4f^9$    | $[Xe] 4f^8$ | $[Xe] 4f^{10}$ |
| Ho | $[Xe] 4f^{11} 6s^2$      | $[Xe] 4f^{10}$ |             |                |
| Er | $[Xe] 4f^{12} 6s^2$      | $[Xe] 4f^{11}$ |             |                |
| Tm | $[Xe] 4f^{13} 6s^2$      | $[Xe] 4f^{12}$ |             | $[Xe] 4f^{13}$ |
| Yb | $[Xe] 4f^{14} 6s^2$      | $[Xe] 4f^{13}$ |             | $[Xe] 4f^{14}$ |
| Lu | $[Xe] 4f^{14} 5d^1 6s^2$ | $[Xe] 4f^{14}$ |             |                |
| Y  | $[Kr] 4d^1 5s^2$         | $[Kr]$         |             |                |

Lantanit ve aktinitlerin 4f ve 5f yörüngeleri kademeli olarak doldurulmuştur. Lantan elementinde 5d kabuğundaki enerji seviyesi 4f dekinden daha küçüktür, bu yüzden  $[Xe] 6s^2 5d^2$  elektron dizilimine sahiptir. Çekirdeğe daha çok proton eklendiğinde 4f orbitalleri hızla büzüşüp küçülerek 5d yörüngesinden daha kararlı hale gelirler. 4f, xenon çekirdeğine daha çok nüfuz eder. Bu şekilde Ce,  $[Xe] 6s^2 5d^1 4f^1$  elektron dizilimine sahip olur ve bu yönelim prasedmiyumun (Pr)  $[Xe] 6s^2 4f^3$  dizilimine sahip olması ile devam eder.

Bu örüntü Nd-Eu arasındaki metaller için,  $[Xe] 6s^2 4f^n$  ( $n= 4-7$ ) şeklinde sürer. Europium'dan sonra yarı dolu f kabuğunun kararlılığı, bir sonraki elektronun 5d yörüngesine eklenmesi şeklinde olur. Çizelge 2.3'de elektron dizilimlerinin görüldüğü üzere, Gd'nin dizilimi de  $[Xe] 6s^2 5d^1 4f^7$  şeklinde olacaktır.

Önceki örüntü tekrar edildiğinde terbiyum  $[Xe] 6s^2 4f^9$  dizilimine sahip olur ve iterbiyuma kadar olan elementlerde elektron dizilimi  $[Xe] 6s^2 4f^n$  ( $n= 10-14$ ) şeklinde sürer. Bu şekilde, 4f kabuğunun dolduğu son lantanit olan lütesyumun dizilimi tahmin edileceği gibi  $[Xe] 6s^2 5d^1 4f^{14}$  biçiminde olacaktır.

Ayrıca yine Çizelge 2.2’de görüldüğü gibi, genel olarak lantanitlerin elektron dizilimleri [Xe] 4f<sup>n</sup> 5d<sup>0</sup> 6s<sup>2</sup> şeklindedir. Lantan ve seryum istisnaları dışında, 4f orbitalleri, 4f elektronlarının enerji seviyesini 5d elektronlarının seviyesine getirebilmek için yeterince daralamaz. Gd’da yarı dolu 4f kabuğu baskın olmakla birlikte Lu ve Yb tam dolu 4f kabuğuna sahiptir. İyon oluşumu esnasında elektronlar en başta 6s ve sonra 5d yörüngelerinden uzaklaştırılır ki bu durum geçiş metallerindeki 3d’ye alınmadan önce 4s’ten uzaklaştırma durumunu andırmaktadır. Bu sayede tüm Ln<sup>+3</sup> iyonları [Xe] 4f<sup>n</sup> dizilimine sahiptir.

Aufbau kuralı, lantanitlerdeki elektron diziliminde elektronların düşük enerjiye sahip orbitallerden, daha yüksek enerji mertebeli orbitallere yerleşeceğini öngörmektedir. Elektronlar, baş kuantum sayısı (n) ve kuantum sayısı (l) ve toplamı (n+l) aynıysa, baş kuantum sayısı daha az olan orbitale, artan enerji sırasına göre yerleşirler. Aufbau metodu seryumun elektronik diziliminin [Xe] 4f<sup>2</sup> 6s<sup>2</sup> şeklinde olmasını öngörür. Lantanitlerde elektronik dizilim ve yarıçap sıralaması Çizelge 2.3’te verilmiştir.

**Çizelge 2. 3 Lantanitlerde elektronik dizilim ve yarıçap sıralaması.**

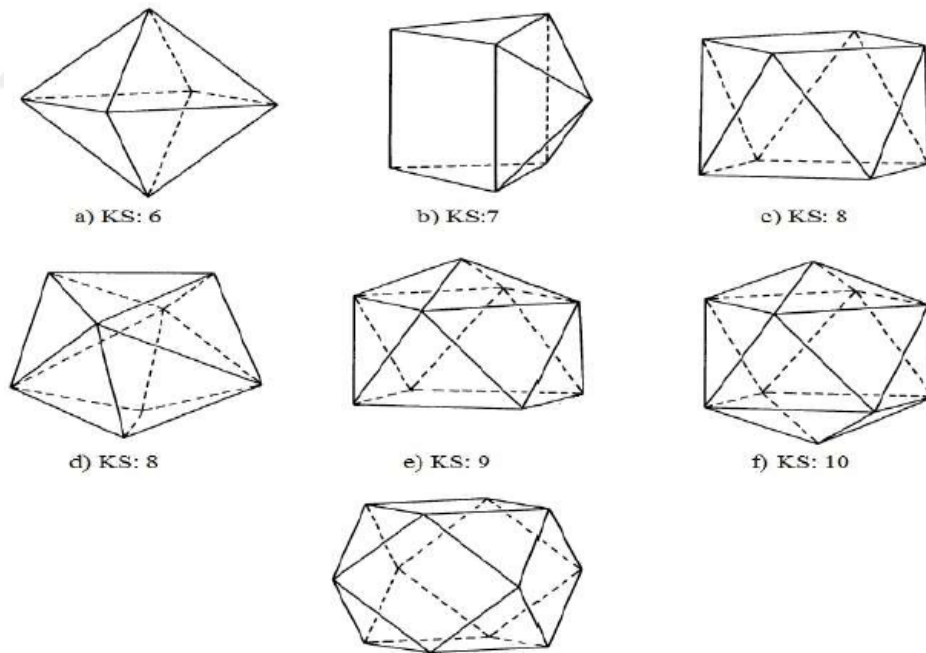
| Element                                                | La                              | Ce                                              | Pr                              | Nd                              | Pm                              | Sm                              | Eu                              | Gd                                              | Tb                              | Dy                               | Ho                               | Er                               | Tm                               | Yb                               | Lu                                               |
|--------------------------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|--------------------------------------------------|
| Atomic electron configuration<br>(all begin with [Xe]) | 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup> | 4f <sup>1</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup> | 4f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup> | 4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup> | 4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup> | 4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup> | 4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup> | 4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup> | 4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup> | 4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> | 4f <sup>11</sup> 6s <sup>2</sup> | 4f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup> | 4f <sup>13</sup> 6s <sup>2</sup> | 4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup> | 4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup> |
| Ln <sup>3+</sup> electron configuration                | 4f <sup>0</sup>                 | 4f <sup>1</sup>                                 | 4f <sup>2</sup>                 | 4f <sup>3</sup>                 | 4f <sup>4</sup>                 | 4f <sup>5</sup>                 | 4f <sup>6</sup>                 | 4f <sup>7</sup>                                 | 4f <sup>8</sup>                 | 4f <sup>9</sup>                  | 4f <sup>10</sup>                 | 4f <sup>11</sup>                 | 4f <sup>12</sup>                 | 4f <sup>13</sup>                 | 4f <sup>14</sup>                                 |
| Ln <sup>3+</sup> radius (pm) (6-coordinate)            | 103                             | 102                                             | 99                              | 98.3                            | 97                              | 95.8                            | 94.7                            | 93.8                                            | 92.3                            | 91.2                             | 90.1                             | 89                               | 88                               | 86.8                             | 86.1                                             |

Lantanit iyonlarının koordinasyon sayısındaki değişikliklerin, yoğunluk, parlaklık ve ince yapı farklılıkları için olası bir neden olduğu belirtilmiştir (Karraker, 1967). Valans kabuklarında 6s, 5d ve 4f elektronları bulunan lantanitler, genellikle 6s ve 5d elektronlarını kaybederler. Olağan dışı kimyalarının arkasında yatan neden, iyonizasyon sonucu kaybedilmeyen 4f elektronlarının doğasıdır. Lantanit metalleri, 4f orbitallerinin neredeyse küresel şekli sayesinde bağlandıkları geometrilere oldukça esnek yapılırlar ve bunun bir sonucu olarak ligand molekülleri ile ilginç koordinasyon bileşikler meydana getirir. Yörüngenin şeklinin etkisinden başka lantanitin boyutu da komplekslerin geometrisinde önemli bir etkidir. Daha büyük lantanitler, daha büyük koordinasyon

sayısına sahiptir. Genellikle 6-12 arasında değişen bir koordinasyon sayısı, bileşikteki ligand bağlanma b6lgelerinin sayısına karşılık gelir. Birçok ligand, iki dişli veya çok dişlidir, yani ligand başına iki veya daha fazla bağlanma b6lgesi vardır.

Bir bileşiğin koordinasyon sayısı (KS), merkez metal iyonu etrafına kaç ligandın toplanabileceği ile belirlenir. Geometrilere, elektron çifti itme modellerinden tahmin edilebilecek olan basit polihedraya karşılık gelenlerdir: tetrahedral (KS4), trigonal bipiramidal (KS5), oktahedral (KS6) ( Sotman, 2011).

Lantanitler,  $F^-$ ,  $H_2O$ ,  $Cl^-$  gibi tek dişli ligantlarla sentezlenen koordinasyonda 9 koordinasyon sayısına, iki dişli şelatlarda genellikle 6,7 ve 8 koordinasyon sayısına sahip olurlar. Tek dişli ligantlar tarafından çevrelendiğinde koordinasyon polihedrası ya  k6şeli prizma ya da sekiz yüzlü ve 6 koordinasyon sayısına sahip olur. Koordinasyon sayısı, ligandların, sekiz yüzlünün kapak tarafı ya da üç k6şeli prizmanın kare olan yüzüne eklenmesi durumunda ise şekil 2.14'te g6rldğ üzere 7, 8 veya 9'a kadar çıkabilmektedir (Karraker, 1970; Coban, 2016).



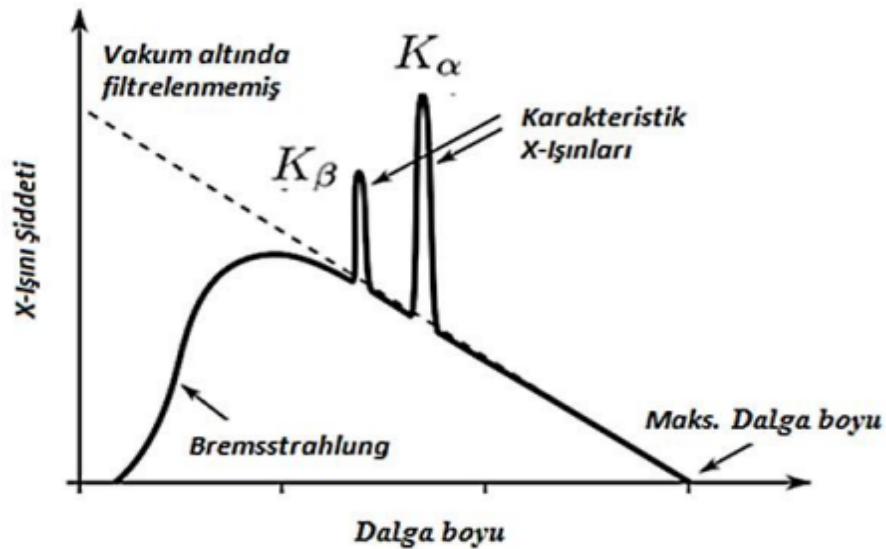
şekil 2.14 Lantanit iyonları çevresindeki koordinasyon sayıları ve şekiller

## 2.4. X-Işını Kristalografisi

### 2.4.1. X Işınları ve özellikleri

X ışınları, dalga boyları 0,1-100 Å aralığında ve 100 eV ile 10 MeV enerji seviyesindeki elektromanyetik dalgalardır. Kısa dalga boyunda ve yüksek enerji seviyesine sahip olmaları dolayısıyla önem kazanmıştır. Vakumlanmış sıcak katottan çıkan ve yüksek gerilim altında 40 kV ya da daha yüksek gerilim altında hızlandırılan elektronların, bakır, kobalt ya da molibden vb. maddelerinden yapılan ve anot adı verilen metale çarptırılması ile meydana gelir. X ışını kristalografisinde genellikle 0.7-1.5 Å dalga boyu seviyesindeki x ışınları kullanılmaktadır.

X ışınları ile yapı analizinde x ışınlarının kullanımı öncesinde madde ile etkileşimleri ve özelliklerinin bilinmesi önemlidir çünkü x ışınları ile birçok fiziksel olay gerçekleştirilebilmektedir. Şekil 2.15'te görülen x ışını spektrum grafiğinde görüldüğü üzere spektrumda geniş dağılıma sahip kısım 'sürekli x ışını spektrumu' ve piklerin olduğu bölgeler 'karakteristik spektrumlar' olarak isimlendirilir. Yeterince yüksek enerji elde edilemediğinde beyaz ışık halinde sürekli bir dağılım gösteren x ışınları Bremsstrahlung ismi ile de bilinen sürekli spektrum bölgesini oluşturur.

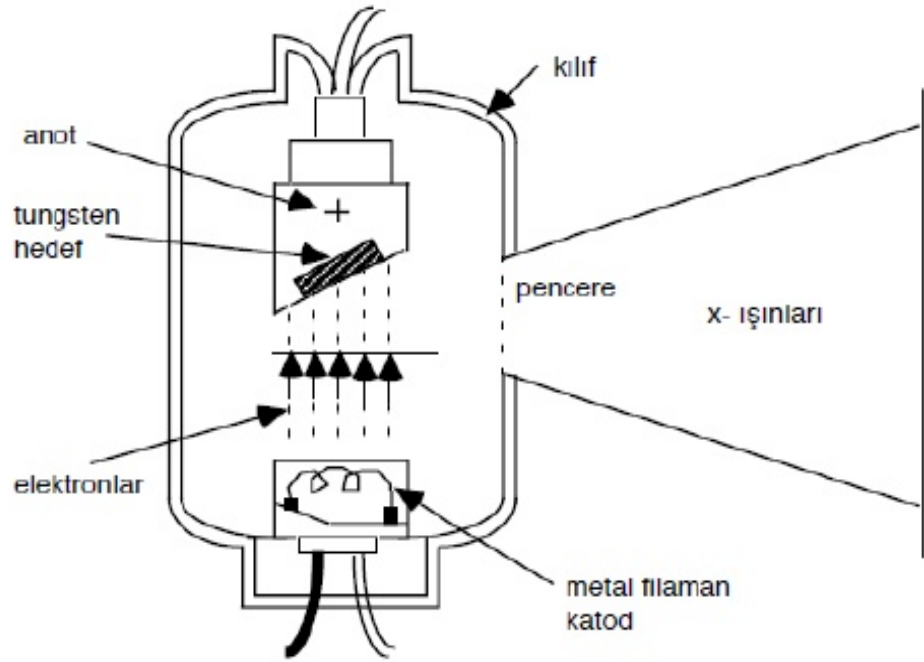


Şekil 2.15 X Işını Spektrumu



Hızlandırıcı gerilim arttığında ise x ışını şiddeti artıp, eğri, kısa dalga boylarına kayarak  $K_{\alpha}$  ve  $K_{\beta}$  bölgelerinde pikler oluşturarak karakteristik x ışınlarını meydana getirirler.  $K_{\alpha}$  ve  $K_{\beta}$  ışınları, L ve M seviyesinden K kabuğu seviyesine geçişlerde oluşur.  $K_{\alpha}$  geçişi karakteristik dalga boyundaki geçişi içerir. Spektral saflığın difraksiyon uygulamalarındaki önemi çok büyüktür bu yüzden  $K_{\beta}$  karakteristik piki tek dalga boyu kullanmak ve ikincil kırınım etkilerinden uzaklaşmak için filtrelendir, çoklu dalga boylarını elimine etmek için monokromatik yöntemler uygulanır. Ve böylece eş kristal düzlem setlerinden çoklu Bragg pikleri oluşturulur (Belirgen, 2014; Coban, 2016).

Yüksek bir hıza ve kinetik enerjiye sahip bir elektron, bir tungsten atomuna çarpınca durdurulana kadar diğer tungsten atomlarına çarpışmak zorunda kalabilir (Şekil 2.16). Oluşan çarpışmaların % 10'u kristalografi için uygun olup geri kalan kısmı ısı enerjisine dönüşür.



Şekil 2.16 X ışını tüpünde x ışını oluşumu (Uyanık, 2011)



#### 2.4.2. X-Işınları difraksiyonu (Kırınımı) (XRD)

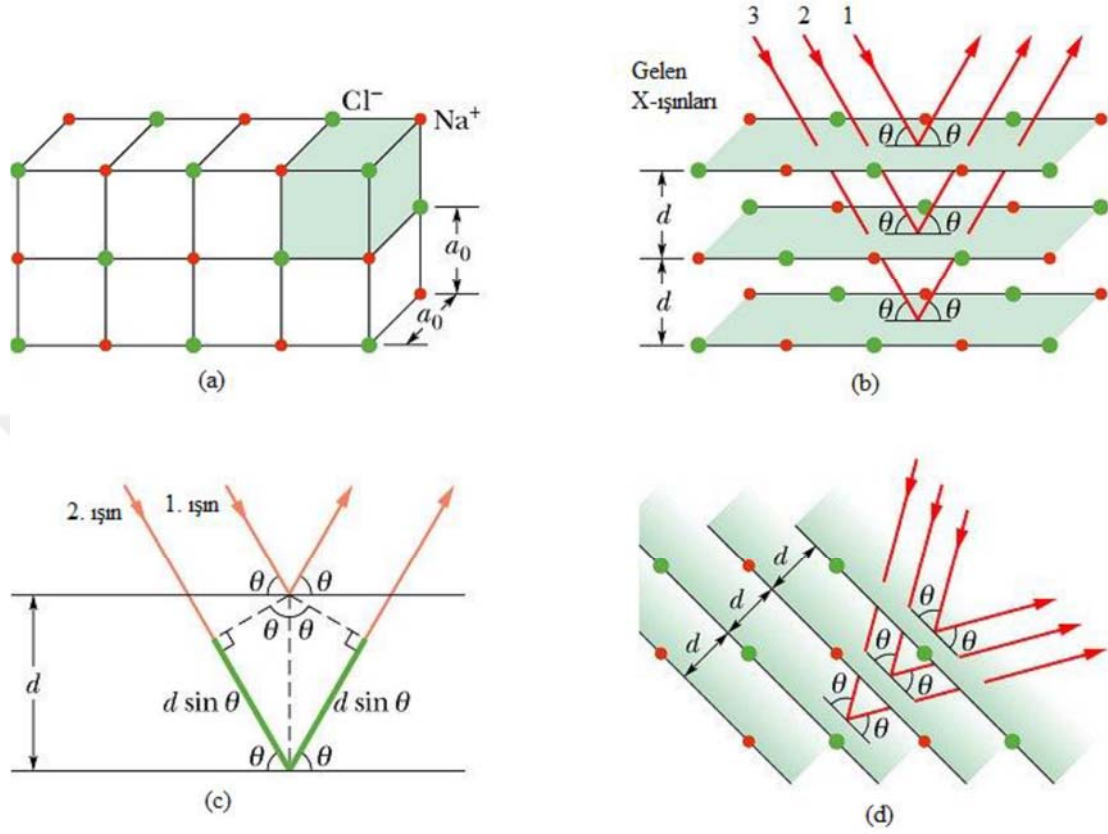
Kristal yapı, kendini 3 boyutlu uzayda tekrar eden bir desenin olduğu atomik yapıdır. Katıların kristal yapısı da bu yüzden, katıya özgü atomların belirli bir geometrik düzende dizilimi ile oluşur. X ışınları kırınım deseni ile kristal yapı ve atomların kristal yapıdaki düzeninin incelenmesi ilk kez Max van Laue tarafından yapılmıştır.

Yüksek çözünürlüklü elektron mikroskobu ile de atomun kristal yapısı görüntülenebilir ancak yapısal parametreleri ve bilinmeyen yapıları belirlemek, ancak kırınım teknikleri ile mümkün olabilir. Katıların kristal yapı analizi yapılırken de en çok x ışını kırınım tekniği kullanılmaktadır. Bu teknik, yoğunlaştırılmış maddelerin atomları arasındaki mesafenin X ışınının dalga boyunun ölçüsünde olması ve x ışını saçılım tekniklerinin incelenecek numuneye zarar vermeyecek, değişiklik oluşturmayacak olması sebebiyle ince film analizi için uygundur (Uyanık, 2011). Uygulanacak yöntemde göre anot metali olarak, toz kırınım için bakır, tek kristal ölçümü için de molibden hedef seçilmelidir (Coban, 2016).

X ışınları kristal bir yapıya gönderildiğinde, küçük bir açı ile gelen ışınlar tam yansıma yaparak yansır ve kristaldeki atomların paralel düzlemleri tarafından kırınım adı verilen saçılıma uğratılırlar. Her paralel düzlem x ışın demetinin küçük bir kısmını yansıtır, gelme açısı uygun değerde olduğunda, (örgü sabiti ve x ışınlarının dalga boyu ile) yansıma gerçekleşebilir (Şekil 2.17). Aynı fazda tek bir saçılım, kırınım oluşması için yeterli değildir. Birden çok paralel düzlemdeki saçılmaların arasındaki yol farkı dalga boylarının tam katı ile orantılı olabilir. Fazla miktardaki atomun saçılması ile oluşan x ışınlarının kristal yapılarıdaki kırınımı “Bragg Yasası” ile açıklanmıştır. Gelen X-ışınlarının kırınımına uğrayabilmesi için  $\sin\theta$ , “1” değerinden daha büyük olamayacağından ışığın dalga boyu, kristalin düzlemler arası mesafesinin 2 katından daha küçük olması gerekir.  $\lambda \leq 2d$  şartının sağlanması gerekliliği, görünür ışığın neden kırınım tekniğinde kullanılmadığının açıklaması olmaktadır.

Saçılma olabilmesi için gerekli geometrik şart olan “Bragg Yasası:  $n\lambda=2d \sin\theta$ ” şeklinde ifade edilir. ( $n= 1,2,3,\dots$ ). Burada,  $\theta$  yansıyan ışınlar arasındaki açı,  $\lambda$  gelen X-ışınlarının dalga boyu,  $n$  ise kırınım mertebesini gösteren tam bir sayıdır

(Coban, 2016). Zemin şiddetine ve örgü üzerindeki pik genişliklerine bakılmak suretiyle malzemenin kristalleşmesi ile ilgili bilgi edinilebilir (Uyanık, 2011).

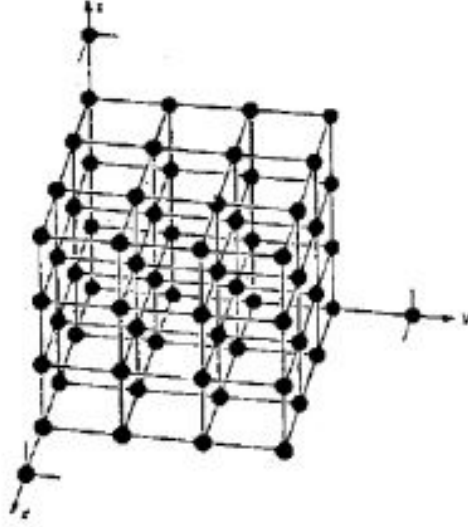


Şekil 2.17 Bir kristalde X ışını kırınımı (Taşpolat, 2015)

### 2.4.3. Kristalografi ve kırınım metreler

Kristalografi, billurlaşmış maddenin dış şeklini, atom ve moleküllerinin uzamsal yapılanmasını, Kimya ile olan ilişkisini inceleyen bilim dalıdır. 1969’da Nicolaus Steno’nun, farklı Kuvars kristallerinin karşılıklı yüzeyleri arasındaki açılarının hep aynı olduğunu göstermesi Kristalografi biliminin başlangıcı olarak kabul edilir. “Düzgün bir dış yüzeye sahip olmasa da düzenli bir içyapı sergileyen katılar” tanımı kristal terimini ifade eder. Valans bağları kristallerde her atom için belirli açıda ve sayıda komşu atomu bir araya getirir ve bu da lineer polimer boyunca moleküllerde uygun yapıda bir tekrar

sağlar. Mühendislikte materyallerin birçoğunda atomik yapı düzeyinde yinelenen üç boyutlu bir düzen gösteren kristal yapılara rastlanmaktadır (Şekil 2.18).



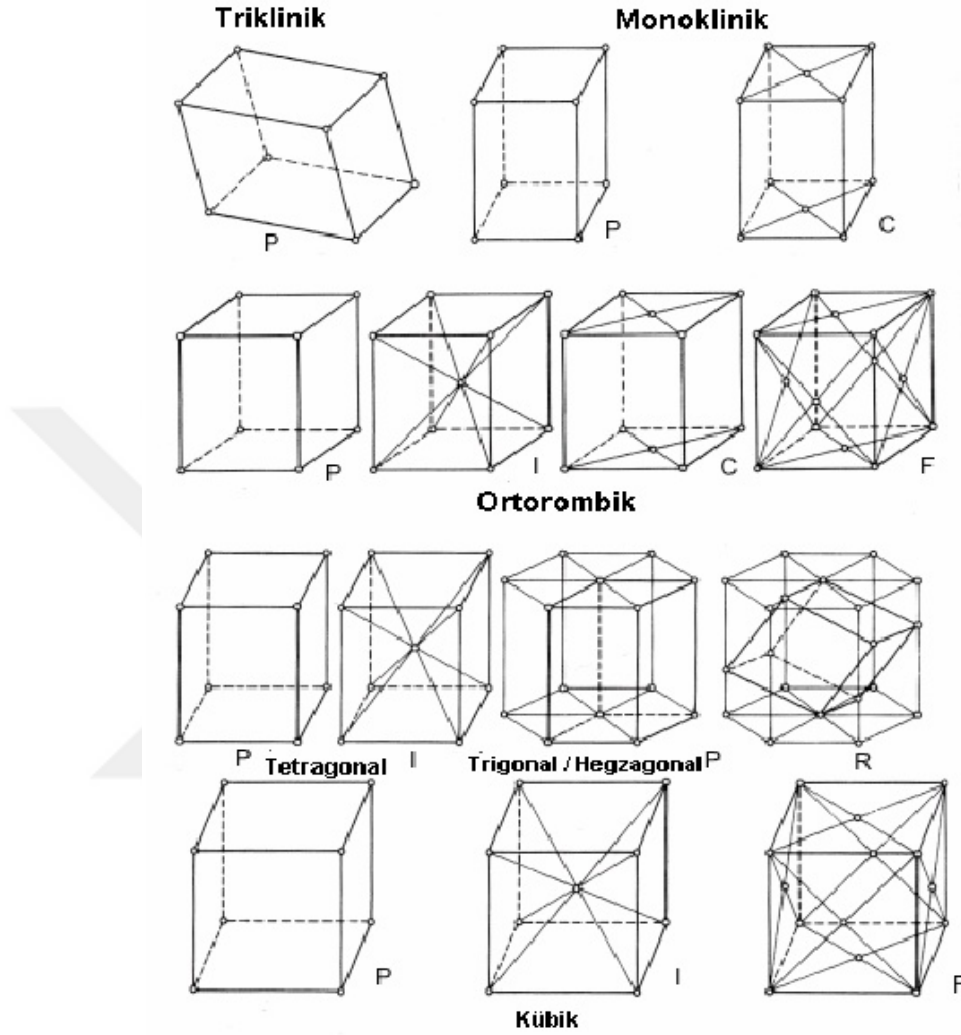
Şekil 2.18 3 boyutlu kristal yapısının gösterimi (Uyanık, 2011)

Bu periyodik düzeni oluşturan diziye ‘örgü (uzay örgüsü, kafes)’ denir (İng. Space Lattice). 3 boyutlu noktasal simetri grubunda 14 farklı uzay örgüsü bulunur. 13 tane özel örgü bulunmaktadır ve bunlardan en geneli triklinikdir (Çizelge 2.4).

Çizelge 2. 4 Kristal sistemlerinde simetri elemanları (Uyanık, 2011)

| Kristal Sistemleri | Simetri Elemanları                                               |
|--------------------|------------------------------------------------------------------|
| <b>Triklinik</b>   | Yok                                                              |
| <b>Monoklinik</b>  | Bir tek ikili dönme eksenini veya düzlem                         |
| <b>Ortorombik</b>  | İkili düzlem veya üç karşılıklı, dik ikili dönme eksenini        |
| <b>Tetragonal</b>  | Bir tek dörtlü dönme eksenini veya dönme yansıma eksenini        |
| <b>Rombohedral</b> | Bir tek üçlü dönme eksenini veya dönme yansıma eksenini          |
| <b>Hekzagonal</b>  | Bir tek altılı dönme eksenini veya dönme yansıma eksenini        |
| <b>Kübik</b>       | Dörtlü üçlü dönme eksenini<br>(küpün diagonal eksenleri boyunca) |

Şekil 2.19’da da görüldüğü üzere Auguste Bravais’in modellediği uzay örgüsünde atomlar, merkezleri ile çakışan noktalar uzayında dizilmişlerdir.

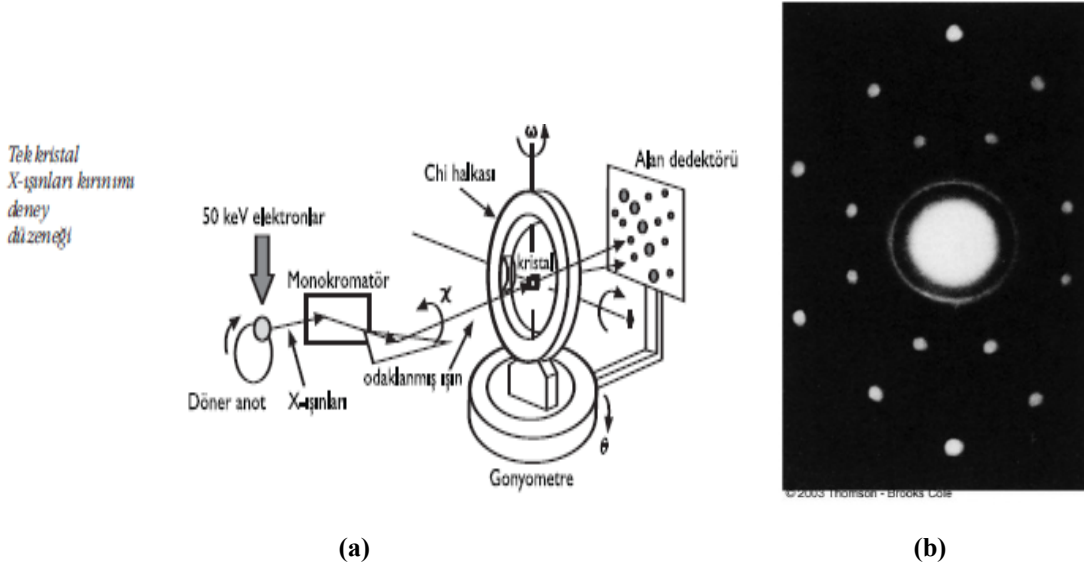


Şekil 2.19 Bravais Örgüsü (Uyanık, 2011)

1960’lı yıllara kadar ülkemizde gerçek manada kendini gösteremeyen, bağımsız bir disiplin olan Kristalografi, bu tarihten itibaren üniversitelerin bazı bölümlerinde, ayrıca Maden Tetkik Arama (MTA) Enstitüsü’nde az sayıda mevcut olan X-ışını toz kırınım metrelerinin kullanılması ile numunelerin kristal yapı analizi yapılarak, Fizik ve Kimya bölümlerinde kristallerin fiziksel ve kimyasal özellikleri, kristal simetri konularında dersler verilip daha ayrıntılı yapı incelemelerine geçiş yapılarak gelişim

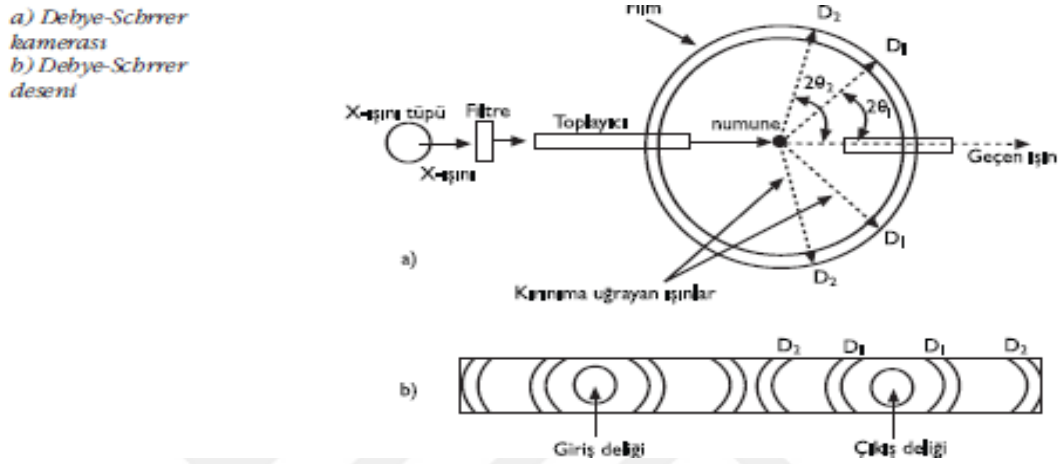
göstermiştir. 1960'ların ortasında Ankara Üniversitesi'nde tek kristal fotografik veri toplama tekniğinin kullanıldığı bir X-ışını laboratuvarı kurulmuş, teknolojinin ilerlemesine paralel olarak bu konuda ilerleme kaydedilmiştir. İlk deneysel ekipman ise 5kW gücünde, X-ışını jeneratörlü, çift tüplü GE-SPG2 Spektrogonyometre olup, toz kırınım deneyleri ile ilgili veriler orantılı sintilasyon sayacı kullanılarak, tek kristal kırınım deneyleri ile ilgili veriler ise Wiessenberg ve Buerger kameraları ile fotografik olarak kaydedilmekteydi. 1992'de ekipmanlar arasına yeni 4-çemberli (CAD-4) kırınım metre katılmış, laboratuvarlarda gelişmiş veri toplama imkanına erişilmişti (Anonim, 2011).

Kristal yapı analizi yöntemleri Laue ve Debye Scherrer olmak üzere ikiye ayrılır. Laue metodunda, alınan örneğin tek kristal yapısında olması gerekmektedir. X-ışınları, incelenecek olan numuneden Bragg eşitliğine uygun bir şekilde kırınıma uğrayan kısımların dedektör olarak kullanıldığı fotoğraf filmi formundaki ekran üzerine Laue noktalarını biriktirir. Kristalin katmanları elde edilen kırınım verileri ile ayrı ayrı incelenerek, bilgisayar programları kullanılarak aydınlatılır. Şekil 2.20.'de (a) ve (b) kısımlarında tek kristal kırınım metresini çalışma çalışma şeması ve oluşturulan Laue aydınlık nokta dizisi gösterilmiştir.



**Şekil 2.20 (a) Tek kristal kırınım metre cihazının çalışma şeması (b) Aydınlık nokta dizisi (Laue deseni)**

Debye Scherrer metodunda örneğin tek kristal yapıda olması gerekmekte, toz haline getirilmiş numune de kullanılabilir. Bu yöntemle çalışmak bu yüzden daha kolay olsa da tek kristal çalışmasına göre daha sınırlı bilgiler verdiği için daha az tercih edilen bir metottur. Toz haline getirilen numunenin gönderilen X-ışınları ile etkileşime girdiği bu yöntemde kullanılan cihaz şekil 2.21’de görülmektedir ( Ersöz, 2010).



Şekil 2.21 Debye Scherrer metodu ile kristal yapı analiz şeması ( Ersöz, 2010)

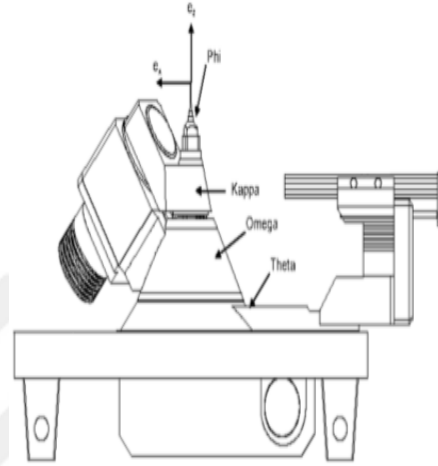
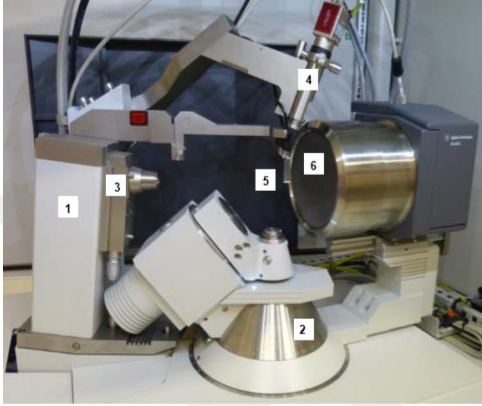
Tek kristal kırınım metreleri küçük molekül yapı analizi yanında günümüzde makro moleküllerin araştırılmasında da kullanılmaktadır. Bir CCD dedektör, monokromatik X-ışını kaynağı, numuneyi yönlendiren, tutan 4 eksenli gonyometre, kumanda eden ve uygun yazılım içeren bir bilgisayardan oluşmaktadır.

Bu yüksek lisans tez çalışmasında kristal yapısı belirlenen UG tek kristal XRD verileri Agilent XCalibur Eos Difraktometresinden elde edilmiştir.

#### 2.4.4. Xcalibur Eos Difraktometresi

Monokromatik dalga boyunda, molibden X- ışınlarının ve *CrysAlis<sup>Pro</sup>* adlı kullanımı kolay ara yüzün kullanıldığı bir sistem olan Agilent Xcalibur Eos Difraktometresi küçük

moleküllerin yüksek çözünürlük, duyarlılık ve hızda tek kristal yapılarını inceleyen bir cihazdır. Şekil 2.22’de bileşenleri gösterilmiş olan difraktometreye, kristal yapısı hakkında bir bilgiye sahip olunmayan numune yerleştirilir ve yüksek hassasiyet ve çözünürlükle istenen verilere ulaşılır.



**Şekil 2.22 (a) Xcalibur Eos Difraktometresini oluşturan parçalar: 1) Molibden X-ışını tüpü 2) Dört eksenli Kappa Gonyometre dedektör, 3) X-ışını tüpü kapağı, 4) Video mikroskop 5) Işın demeti durdurucusu, 6) Işınım geçirmeyen, kurşuna eşdeğer Berilyum cam, (b) Tipik bir difraktometrede Gonyometre phi, kappa, omega ve theta eksenleri. Bu eksenler, devir başına 12.800 mikro adımlı mikroişlemci kontrollü step motorlarıyla çalıştırılır. (Xcalibur User Manual)**

Bu yüksek lisans tez çalışmasında, tek kristal X-ışınları kırınım verileri, Agilent Xcalibur Eos Difraktometresi kullanılarak İzmir Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü’nden Doç. Dr. Muhittin Aygün tarafından elde edilmiştir.

## 2.5. Lüminesans Kavramı

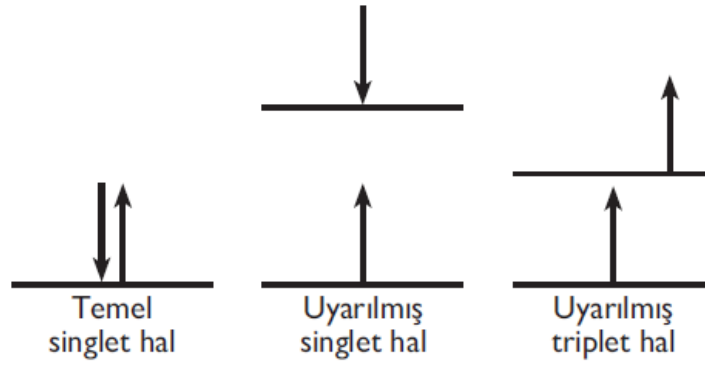
Lüminesans genel olarak uyarılmış bir molekülün, enerjiyi çeşitli şekillerde absorbe edip fazla enerjisinden kurtulmak için, enerjisinin bir kısmını ya da tamamını ışıma

olarak yayması olayına denir. Çevremizde rastladığımız ateş böcekleri, ışık saçan denizanaları, floresan lambalar, ışıklı demir yolu kurtçukları, denizde yakamoz oluşumu gibi olaylar lüminesansın sonucudur. Hatta denizanalarının yapılarında bulunan yeşil floresan proteinleri sayesinde floresans özellik kazanıp biyolüminesans (biyoişıldama) yapması ile ilgili çalışma 2007 yılında Nobel Kimya ödülü ile ödüllendirilmiştir.

Uyarılan bir atom ya da molekül fazla enerjisini atıp temel seviyesine dönmek istediğinden dolayı kararsızdır. Temel enerji seviyesine dönerken enerji fazlalığının bir kısmını ya da tümünü ışık formunda atabilir. Bu esnada sistemden ışık yayılması (ışık emisyonu) durumu da lüminesans olayıdır. Foton kaynaklı olan uyarma enerjisi genellikle iyonize radyasyon ve elektrik alan tarafından oluşturulur. Atom veya molekülde, UV veya görünür bölgeden foton absorbe etmesi sonucunda uyarılma durumu oluşuyor ve enerjisinin bir kısmı ya da tamamı ışımaya dönüşüyorsa, gözlemlenen ışımaya “Fotolüminesans” adı verilir. Foton yerine kimyasal bir tepkime sonunda elektronik uyarılma gerçekleşiyorsa bu ışıma “Kemilüminesans”, kimyasal tepkime eğer bir canlı bünyesinde gerçekleşirse gerçekleşen ışıma “Biyolüminesans”, elektrokimyasal olarak elektrot yüzeyinde oluşursa “Elektrokemilüminesans” ismini alır ( Ersöz, 2010).

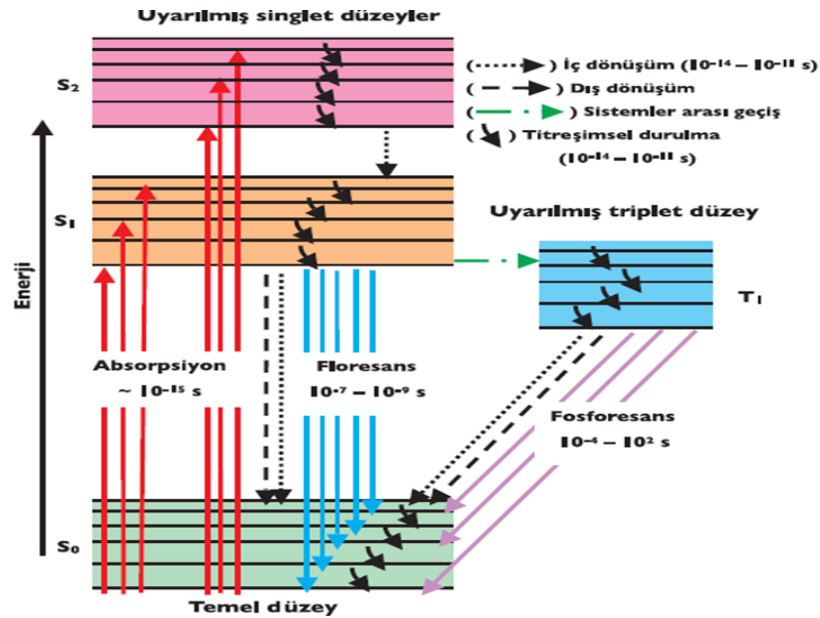
Genel olarak lüminesans mekanizması değerlik bandındaki elektronun stimüle edilmesiyle başlatılır. Şekil 2.23’te gösterildiği gibi bir yörüngede zıt spinlerde en fazla iki elektronun eşlenmiş halde bulunması durumuna singlet hal denir. Singlet haldeki bir molekül spinini değiştirmeden, enerji absorplayarak üst seviyedeki enerji düzeylerine uyarıldığında ‘uyarılmış singlet hal’ durumu gözlemlenir. Uyarılmış singlet haldeki elektronun spininde değişim gözlenirse uyarılmış triplet hale geçmiş olur.





Şekil 2.23 Temel ve Uyarılmış hallerin gösterimi

Lüminesans mekanizmasının oluşma sürelerine göre fotolüminesans floresans ve fosforesans olarak ikiye ayrılır. Floresans elektronik olarak stimüle edilmiş bir molekülün uyarılmış singlet halden temel seviyeye ışıma yaparak dönmesidir. Spin-izinli, hemen yok olan, nano saniyeler seviyesinde ( $< 10^{-5}$ s) ve kısa ömürlü bir lüminesanstır. Fosforesans ise spin-yasaklı, birkaç saniye veya daha uzun sürebilen, elektronik olarak uyarılmış molekülün, triplet bir düzeyden, temel singlet hale dönerken yaptığı ışımadır (Merey, 2008; Ersöz, 2010; Coban, 2016).



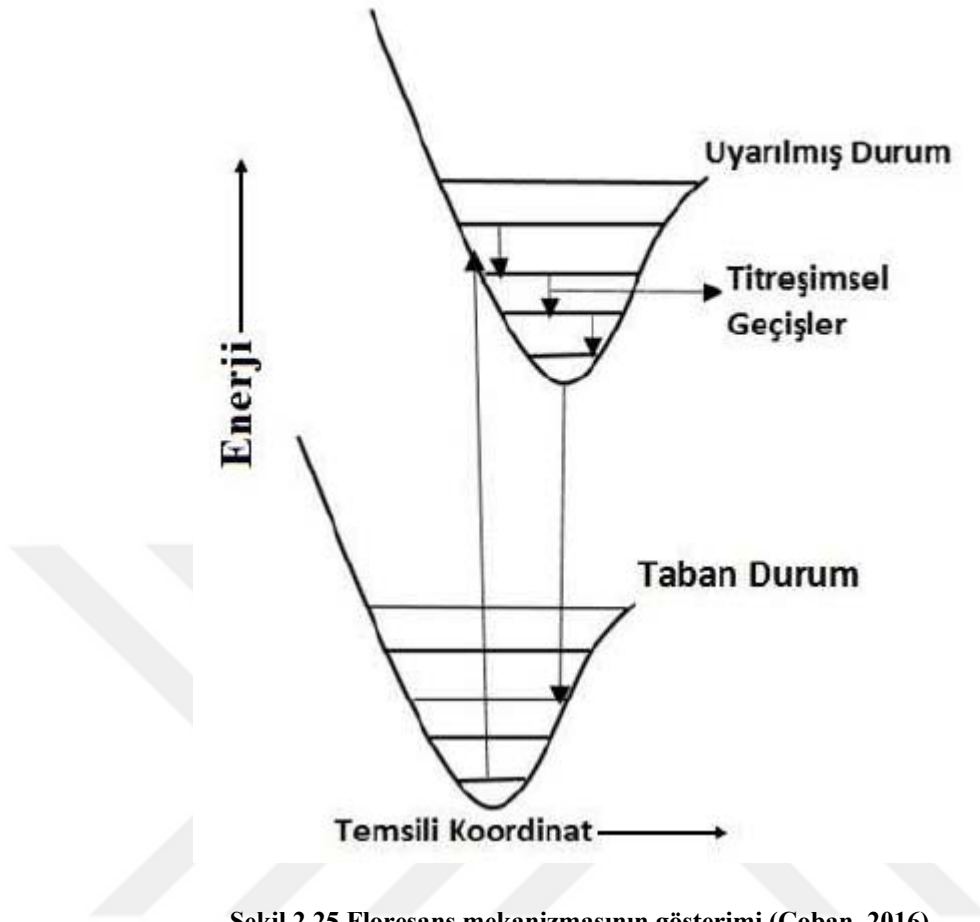
Şekil 2.24 Floresans ve Fosforesans şematik gösterimi (Ersöz, A. , 2010)

Şekil 2.24'te tabandaki koyu yatay çizgiler temel durumdaki molekülü temsil etmekte ve  $S_0$  olarak isimlendirilmektedir. Temel seviye kendi içerisinde çeşitli enerji seviyelerini içerir. Uygun dalga boyundaki bir ışımayı absorbe eden temel haldeki bir elektron, boş olan daha yüksek enerji seviyeleri  $S_1$  veya  $S_2$ 'den birine geçiş yapabilir ve aynı cins moleküller bu sırada  $S_1$  veya  $S_2$  seviyelerinin farklı titreşim enerji düzeylerine uyarılabilir, sonrasında enerjilerinin bir bölümünü titreşimsel durulma ile kaybedip  $S_1$  veya  $S_2$  enerji seviyelerinin en düşük enerjili durumuna geçiş yapabilirler. UV ya da görünür bölge ışımasının absorbe edilmesiyle uyarılan bir molekülün, farklı titreşim enerji seviyelerinden, enerjisinin fazla olan bölümünü veya tamamını titreşerek kaybetmesi, bu yolla aynı elektronik seviyedeki titreşim enerji düzeyine geçiş yapması “titreşimsel durulma” olarak adlandırılır (Ersöz, 2010).

### 2.5.1. Floresans

Bir molekül yeterli enerjide ışıkla uyarıldığında, temel singlet halden, uyarılmış singlet hale geçiş yapar ancak uyarılmış tüm durumlar kararsızdır ve bu yüzden molekül birinci uyarılmış elektronik durumun  $S_2$  taban titreşimsel düzeyine, titreşimsel durulma yaparak gelir ve daha sonra spin çokluğu aynı olan  $S_1$  singlet enerji seviyesine iç dönüşüm yaparak geçer ve burdan  $S_0$  temel enerji düzeyine inerken floresans ışıma yayar. Spin izinli bir geçiş olan floresans, bundan dolayı spin çokluğu bulunan sistemler arasında gerçekleşir. Triplet- triplet ve singlet- singlet geçişleri izinli olup elektronik dipol etkileşiminde aranan  $\Delta S=0$  koşulunu sağlar. Floresans kısa ömürlü bir lüminesans olup  $10^{-5}$  saniyeden daha az sürelerde hemen yok olmasına rağmen, fosforesans ışıması ile etkileşimli elektronun spinindeki değişiklik, ışınlamanın bitmesinden sonra, belirenebilir bir zaman diliminde (birkaç saniye veya biraz daha uzun süre) lüminesansın devam etmesini sağlar (Çetinay, 2012).

Floresans, titreşim yapabilmek için ihtiyacı olan süre, bozunma ya da ortalama yaşam süresinden kısa olduğu için fosforesanstan daha uzun dalga boyu ve daha düşük enerji seviyesindedir. Titreşimsel enerjisi arttıkça, titreşimsel durulma yoluyla enerjisinin çoğu etrafa yayılacak ve molekül taban seviyesine inecektir (Şekil 2.25).



Şekil 2.25 Floresans mekanizmasının gösterimi (Coban, 2016)

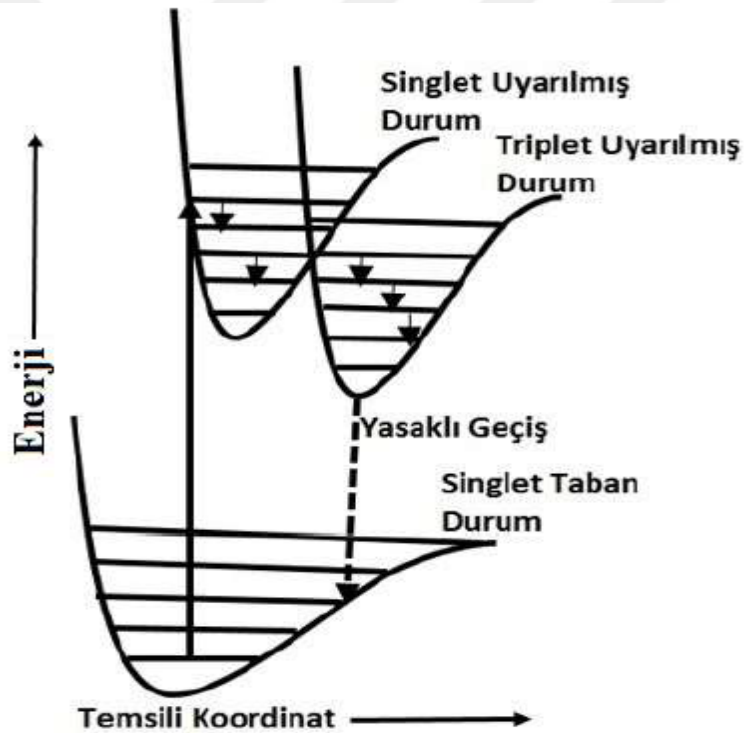
### 2.5.2. Fosforesans

Titreşimsel enerji seviyeleri arasındaki farklı spin çokluklarından kaynaklanan, foton emisyonu sayesinde ışımalı geçiş türüne fosforesans denir. Geçiş yasaklı bir ışıma türü olduğu için molekülün uzun süre uyarılmış kalmasını sağlar. Fosforesansın ömrü  $10^{-3}$  saniyeden birkaç dakikaya kadar uzarken floresansın ömrü  $10^{-6}$ - $10^{-9}$  saniye arasındadır. Moleküler birçok tür, rezonans floresansı da yayımlar. Ayrıca moleküler fosforesans ya da floresans bantları da çoğunlukla rezonans çizgisinden daha uzun dalga boylarında merkezlenmişlerdir. Bu şekildeki uzun dalga boylarına ve düşük enerjiye kayma durumuna Stokes Kayması adı verilir. Uyarılmış elektronik durumun enerji kaybetmesi

fosforesans ile de mümkün olmakla birlikte triplet halde sistemler arası geçişten sonra iç ya da dış dönüşüm ya da fosforesans ile sönüm daha fazla olabilir.

Bir triplet  $\rightarrow$  singlet geçişi, singlet  $\rightarrow$  singlet geçişine oranla daha az olasıdır. Bundan dolayı emisyonu göre, uyarılmış triplet durumun yaşam süresi  $10^{-4}$  'den  $10^{-10}$  saniyeye kadar veya daha uzun süre olabilir. Böylelikle ışınlanma kesildikten sonra bile emisyon biraz daha devam edebilir. Fosforesans mekanizmasında gözlemlenen dalga boyları floresanstakilerden daha uzundur (Çetinay, 2012).

Fosforesansta ışıma yarı kararlı seviyeden temel seviyeye geçişte gözlemlenir. Uyarılmış seviyelere S ve T denirse, ışımalı geçişlerde S-S geçişi izlenir. S ve T'nin potansiyel enerjilerinin kesişmeleri durumunda ise molekül, birbirlerini kestikleri noktanın yakınında ışımasız geçiş gerçekleştirebilir (Şekil 2.26).



Şekil 2.26 Fosforesans mekanizmasının gösterimi (Coban, 2016)

### 2.5.3. Lantanitlerde lüminesans uygulamaları

Teknolojinin de ilerlemesiyle, bilim dünyasında nadir toprak elementleri olarak isimlendirilen ve günümüzde ayrıca fosforesans maddeler olarak da bilinen lantanitlerle

sentezlenen uzun ışımalı nano taneciklerin kullanım alanları oldukça genişlemekte, yapılan çalışmalarla genişlemeye de devam etmektedir. Lantanitlerle sentezlenen, fosforesans özellik gösteren bu nano parçacıklar, enerjiden tasarruf eden, çevreci, yeşil ve fonksiyonel malzemeler olarak oldukça büyük uygulama potansiyeline sahip olmaları sebebiyle umut vaad etmektedir. Askeri tesislerde, özel uyarı sistemlerinde, yön işaretlerinde, ışıldayan film gibi baskı mürekkep içeriklerinde, seramik, dekorasyon, düşük aydınlatmalarda, trafik, ölçüm aletleri, bina ve yer döşemeleri gibi uygulama alanlarında kullanıldığı gibi günlük yaşamda ışıklı ilan panolarında, televizyon gibi katot ışını tüplerinde, düşük ve yüksek basınçlı civa lambalarında, UV lambalarda aydınlatma amacıyla ve ürün kodlamaları gibi çoğu alanda da kullanım alanı bulabilmektedir (Çetinay, 2012).

Gittikçe gelişen fotonik teknolojisinde kullanılmak üzere yeni ve fonksiyonel malzeme arayışları artarak devam etmektedir.  $Nd^{+3}$ ,  $Eu^{+3}$ ,  $Er^{+3}$ ,  $Tm^{+3}$  gibi üç değerlikli lantanit katkılı nanoboyutlu toz kristaller, cam, kristal gibi farklı türden fosforesans malzemeler fotonikte duyulan malzeme gereksinimini sağlamaya aday olabilecek malzemelerdendir. Yapılan çalışmalar sonucunda nano boyutlara indirgenen fosfor malzemelerin termal ve optik özelliklerinin tek kristallere göre farklılık gösterdiği görülmüştür. Bundan dolayı nano boyutlu fosfor malzemelerin üretimi ve lüminesans özelliklerinin incelenmesi, geliştirilmesi çok önem kazanmıştır (Erdem, 2011).

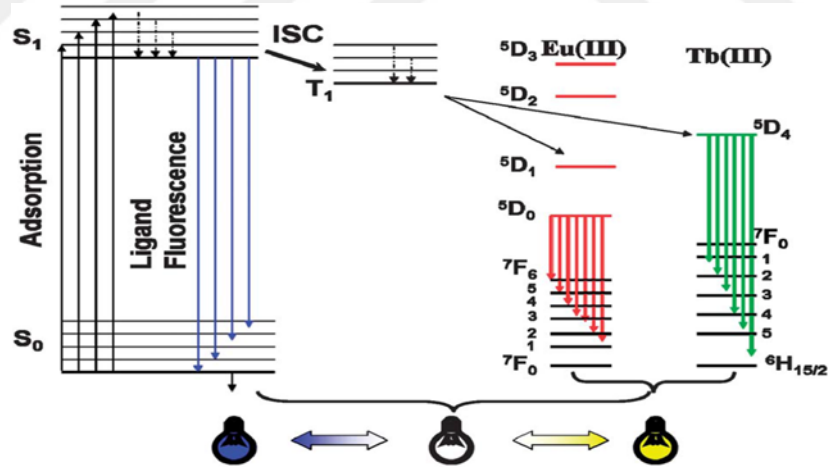
Lantanit serilerinin iyonları, lazer uygulamalarında en çok kullanılan aktif iyonlardan olup bu iyonların arasında 4f elektron dizilimleri arasından seçim yapmaya imkan veren dalga boyları ve ışımaya düzeyleri bulunmaktadır. Lantanit iyonlarının kullanımını sınırlandıran sebepler arasında ışımasız sönmelenmeler ve iyonun matris titreşim enerjilerine ve yerleşim çevresine bağımlı, uyarılmış kısa ömürlü durumlarıdır. Çizelge 2.5’de de görüldüğü gibi diğer inorganik camların titreşim enerjileri ile ‘La’ katkılı inorganik camın en yüksek titreşim enerjileri kıyaslandığında yukardaki sebeplerden kaynaklanan kullanımı sınırlandıran sebepler gözlenebilmektedir.

Çizelge 2. 5 İnorganik camların en yüksek titreşim enerjileri.

İnorganik camların en yüksek titreşim enerjileri

| Camlar       | $h\nu$ (cm <sup>-1</sup> ) |
|--------------|----------------------------|
| Silicate     | 1000-1100                  |
| Germanate    | 800-975                    |
| Tellurite    | 600-850                    |
| Fluoride     | 500-600                    |
| Chalcogenide | 200-300                    |
| LaBr3        | 175                        |

Lazer geçişlerindeki olumlu özelliklere sahip olması nedeniyle Er<sup>+3</sup> iyonları nadir toprak iyonları arasında bu konuda tercih edilmektedir. Er<sup>+3</sup> iyonları <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> yarı kararlı seviyesi ile <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> taban düzeyi arasında herhangi bir ara seviyeye sahip değildir. Er<sup>+3</sup> iyonları <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> - <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> geçişinde üç düzeyli sistem olarak çalışmaktadırlar (Kaya, 2016). Yoğunlaşmış durumdaki atomlar aromatik organik moleküllerin aksine, çoğunlukla floresans özellik sergilemezler. Ancak evropiyum ve terbiyum lantanitlerinin iyonlarında istisnai olarak f geçişleri sonucunda floresans gözlemlenir (Şekil 2.27) (Gündüz, 2013).



Şekil 2.27 Europium ve Terbium iyonlarında floresans, f orbitallerinin elektronik geçişi (Gündüz, 2013)

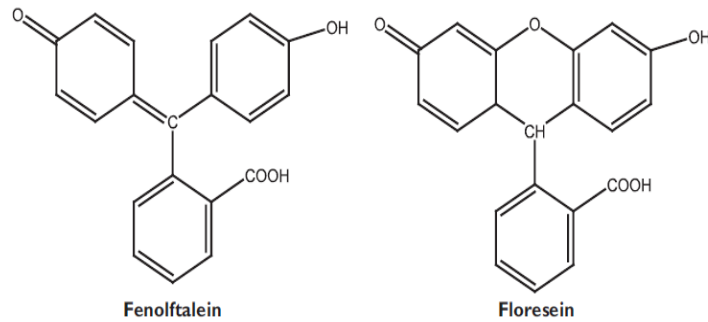
Kuantum verimi ya da kuantum verimi oranı, floresans veya fosforesans için basitçe ışığa yapan moleküllerin sayısının uyarılmış tüm moleküllerin sayısına oranı olarak hesaplanabilir. Örneğin floresein gibi yoğun floresans özellik gösteren bir molekülün

kuantum verimliliği neredeyse bir değerinde olup floresans yapmayan kimyasal türlerde bu değer sıfıra yaklaşır (Çetinay, 2012).

Nanoboyuttaki fosfor materyallerin fotonik endüstrisi ve görüntüleme araştırmalarında, lantanitlerin kuantum verimliliğini artırarak etki alanlarını geliştirmek ve bu sayede ışımsız geçişleri en aza indirmek için düşük enerjili fononlara sahip konak malzemeleri seçmek günümüzde önem arz etmektedir (Erdem, 2011).

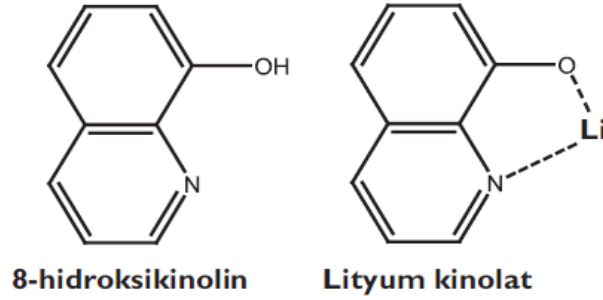
Floresans özellik gösteren gruplar arasında genellikle aromatik organik moleküller bulunur. Halkalı bileşiklerde daha baskın olan floresans verimi, halka sayısının ve molekül konjugasyonunun artmasıyla artış gösterir.  $n \rightarrow \pi^*$  geçişleri baskın olduğunda molekülde fosforesans özellik hakim iken  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerinin daha olası olduğu moleküllerde ise floresans özellik sergilenir. Floresans özellik sergilemezken fosforesans özellik gösteren bileşiklere pirol, piridin, furan ve tiyofen gibi basit heterosiklik bileşikler örnek olarak gösterilebilir (Ersöz, 2010).

Floresans özelliklerini etkileyen bir diğer etken de aromatik moleküllerin yapısal rijiditesidir. Yapısal rijiditesi yüksek olan moleküller, düşük olan benzer türlere göre daha yoğun floresan özellik sergilerler. Yapısal rijidite organik bileşiklerin içinde birbirlerine bağımlı olmadan hareket etme yetenekleri bulunan fonksiyonel grupların bu hareketinin moleküllerin içindeki bağlarla kısıtlandırılmasıdır. Yoğun floresans özellik gösteren floresein ve yapısal olarak ona çok benzeyen ancak floresans özellik göstermeyen fenolftalein buna en iyi örnektir (Şekil 2.28).



**Şekil 2.28 Fenolftalein ve floreseinin kimyasal yapıları**

Organik ligandlar serbest halde yapısal rijiditeleri sebebiyle zayıf floresans özellik sergilerken, metal iyonları ile şelat oluşturdıklarında kuvvetli floresans özellik sergilerler. 8-hidroksikinolin'in lityum iyonu ile oluşturduğu şelat buna verilebilecek iyi bir örnektir (Şekil 2.29) (Ersöz, 2010).



**Şekil 2.29 8-hidroksikinolin'in lityum iyonu ile oluşturduğu şelat.**

Günümüzde hızla gelişen elektronik sektöründe fosforesans malzemelerin parlaklık, kararlılık ve daha pek çok özelliklerinin endüstriyel bakımdan kazandığı önem gittikçe artmaktadır. Aktivatörler arasındaki karmaşık bağlantılara, ana yapıya ve aktivatörlerin cinsine bağlı olan özellikleri, bu malzemeler hakkında yapılan araştırmaların sayısını artırmıştır.

**Çizelge 2. 6 Fosforesans maddelerin karşılaştırması.**

| Adı                     | Yeni yöntem                | Geleneksel                       |
|-------------------------|----------------------------|----------------------------------|
| Kimyasal Bileşik        | Nadir Toprak Elementleri   | ZnS:Cu                           |
| Renk                    | Kırmızı, mavi, Yeşil, sarı | Sarı-yeşil                       |
| Uyarım Enerjisi (nm)    | 200-450                    | 200-450                          |
| Emisyon Dalga Boyu (nm) | 520                        | 530                              |
| Işıma Parlaklık(mcd/m2) | 320-340                    | 16                               |
| Işıma Süresi (dak.)     | 2000                       | Max 200                          |
| Uyarım zamanı (dak.)    | 10                         | 10                               |
| Işık hashğı             | >1000 hr                   | 100 hr %65 azalma, 1000 hr sıfır |
| Kimyasal kararlılık     | Mükemmel                   | Zayıf-iyi                        |



Çizelge 2.6’da görülen ZnS:Cu fosfor maddesinin 20. yüzyıldan beri uzun süreli yeşil ışık yayan bir malzeme olduğu bilinmektedir. Ancak yine tabloda görüldüğü üzere kullanıldığı uygulamalarda yaydığı parlaklık ve ışıma süresi sınırlı değerler göstermektedir. Görülebilen fosfor etkisi maksimum 200 dakikadan uzun sürmemekte ve fosforesans ışıma parlaklığı bozulmaktadır. Ayrıca radyoaktif elementlerin doğadan uzaklaştırılması ve işlenmesi çok kolay olmamakla birlikte problemleri bir yöntemdir. Neticede bu şekildeki fosforesans maddelerin özellikleri kısıtlı olup bu konuda gün geçtikçe yeni nesil malzemelere doğru bir eğilim olduğu görülmektedir. Sülfür, oksisülfür, borat, gallat, arsenat, fosfat gibi iyonlara sahip anorganik tuzları içeren kristalin maddeleri uzun süren ışıma yapan fosforesans maddelerdir. Düşük derişimde aktivatör atomların yerleştirilmesiyle yasaklı geçişlere ek enerji seviyeleri eklenebilir.

Aktivatör atomları yüksek derişimde katkılanırsa, atomlar söndürücü merkezi gibi davrandığından ışıma söner. Işımaların uzun süreli olabilmesi için aktivatörün yanında yardımcı aktivatör atomları kullanılır. Bu atomlara genelde ‘vericiler’, aktivatörlere ise ‘alıcılar’ denilir ve bu ikili etkili bir ışıma için gerekli değişkenler arasında yer alır. Aktivatör atomları ile katkılanmış lüminesans maddelerin fiziksel özellikleri, diğerlerine göre değişir.

Işımayı konut kristalin 4f alt kabukları arasındaki geçiş sağlar. Bu şekildeki fosforesans maddelerin dar bir bant spektrumu bulunur. Keskin ve değişik bantlar yüksek derişimde ışıma renklerini oluşturur. Kuantum verimleri, aktivatörlerle katkılanmış uzun ışımaya sahip fosforesans maddelerde çoğunlukla yüksektir. Terbiyum, seryum, evropiyum, neodimyum en fazla kullanılan aktivatörlerden olup prasedmiyum, terbiyum ve iterbiyum da duyarlılığı artırıcı yardımcı aktivatör olarak katkılanmaktadır (Çetinay, 2012).

#### **2.5.4. Lüminesans oluşum mekanizmaları**

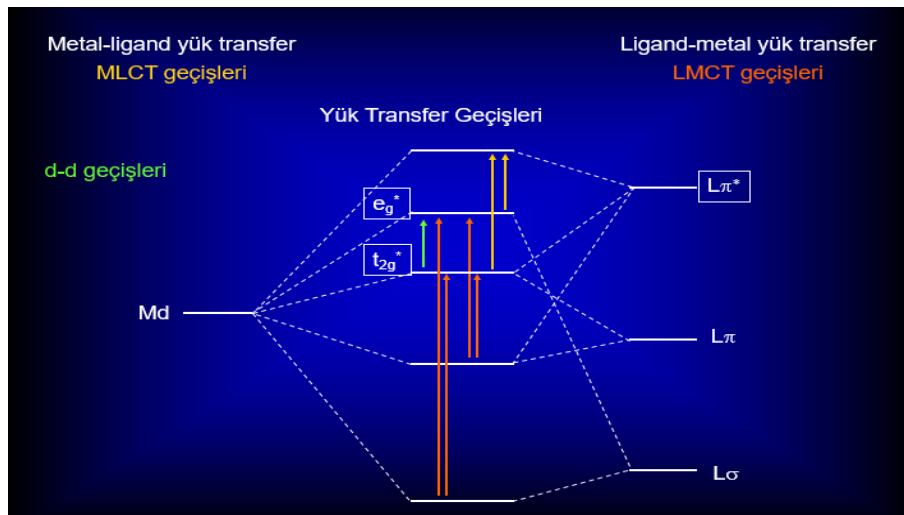
Lüminesans duyarlılaştırıcıları ya da bilinen isimleriyle organik ligandlar, yük transfer mekanizmalarında, lantanit içeren Metal Organik Çerçeveler (MOÇ) için özellikle önemlidir. Lantanit temelli lüminesanslar zayıf ışımalar olduğu için enerji aktarımı ve anten etkisi için organik moleküllerle katkılanır. Lüminesans işleminin gerçekleşmesi

ve veriminin artması için iki başlık altında incelenecek olan mekanizmalar oluşturulmuştur.

**Lüminesans Duyarlılaştırıcılar:** Organik ligandların da içinde bulunduğu organik kompleksler ışığı görünür ve UV bölgede kuvvetli bir şekilde absorbe ederler. Işıma, yük transferi ile ya da direkt metal iyon ya da katmanlarına organik ligandlardan aktarılır.

**Metal İyon Çerçeveleri:** Çiftlenmemiş elektronlarından dolayı geçiş metal iyonları sönmüleyici gibi davranırlar. Ln(III) iyonları ise f-f geçiş parite yasaklı olduğu için ancak etkin yük transfer mekanizması ile ışıma pikleri elde edilebilir. Uygun bir ligand kullanılarak, ligandın absorbe ettiği enerjinin anten görevi görerek metale iletilmesiyle etkin bir ışıma şiddeti sağlanır. Organik ligantlar, singlet temel hal simetrisi ve singlet temel halin simetrisi dolayısıyla spin, orbital etkileşiminden çok az etkilendikleri için kuvvetli bir lüminesans potansiyelleri bulunur. En düşük singlet halden temel singlet hale geçerken oluşan doğal  $\pi \rightarrow \pi^*$  ya da  $n \rightarrow \pi$  geçişleri sayesinde kuvvetli bir ışıma yayarlar.

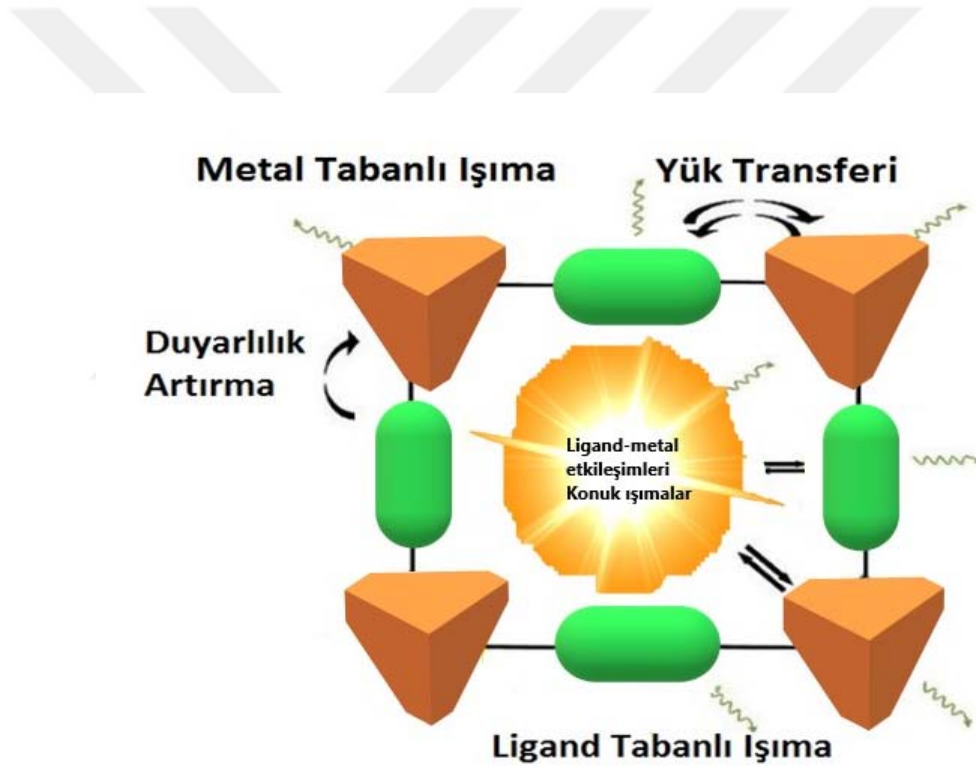
Metal organik kompleksler, ligand tabanlı, ligantten metale yük transferi (LMYT) ya da metal tabanlı, metalden liganda yük transferi (MLYT) lüminesans mekanizmalarıyla lüminesans özelliği edinebilirler (Şekil 2.30) (Coban, 2016). Yük aktarım geçişleri izinli geçişlerdir. Bu yüzden olasılığı çoktur ve denk gelen ışık soğurması çok şiddetli olur.



Şekil 2.30 Yük Transfer Geçişlerinin Genel Gösterimi

### 2.5.5. Ligand tabanlı lüminesans

Duyarlılaştırıcı görevindeki ligand, UV ve görünür bölgede absorbe ettiği enerjiyi metal iyonuna ileterek liganttan metale yük transfer (LMYT) işlemini gerçekleştirir. Metalin uyarılmış enerji düzeyi ligandın aktarmak istediği enerji düzeyinden çok fazla ise, geri aktarım mekanizması devreye girer ve metalden liganda yük transfer (MLYT) edilir. Geri aktarım işlemi ligand tarafından ışımalı bir geçişin ve geniş bir bant spektrumunun elde edilmesini sağlar. Bu mekanizmada yalnızca ligand yoluyla elde edilen ışıma sağlanır.



Şekil 2.31 Metal Organik Kafes yapıda Ligand- Metal yük transferinin dolayısıyla enerji aktarımının gösterimi.

Ligandlar güçlü “anten” etkisi ile uyarma enerjisini Ln(III) metaline aktarır. Böylece liganddan metale enerji aktarımı kompleksler için gözlenir. Genellikle kristal yapıdaki

koordine su molekülleri Ln(III) iyonlarının lüminesanslarını sönmüleyebilirler ancak çoğu metal organik komplekslerde kullanılan ligandlardan dolayı bu sönmüleme etkisi de gözlenmez. Bu kompleksler şiddetli ve karakteristik lüminesans ışıma yaptıkları için etkin lüminesans malzemeler olarak teknolojik uygulamalarda iyi birer aday olmaktadır (Coban, 2016).

#### **2.5.6. Metal tabanlı lüminesans**

Lantanit katkılı MOÇ'lerde görülen metal tabanlı lüminesans liganttan metale yük transfer mekanizması ile meydana gelir. Organik ligand sistemde anten etkisi göstererek ligand tarafından absorbe edilen uyarılma enerjisini liganttan metale aktararak metal iyonuna etkin lüminesans etkisi sağlar. Lantanit içeren bileşiklerde gözlemlenen lüminesans etkisinde ligand etkisi spektrumda geniş bantlarda kendini gösterirken, ligand etkisinin yokluğu keskin ve dar piklerle gözlemlenir (Heine vd., 2012; Coban, 2016).

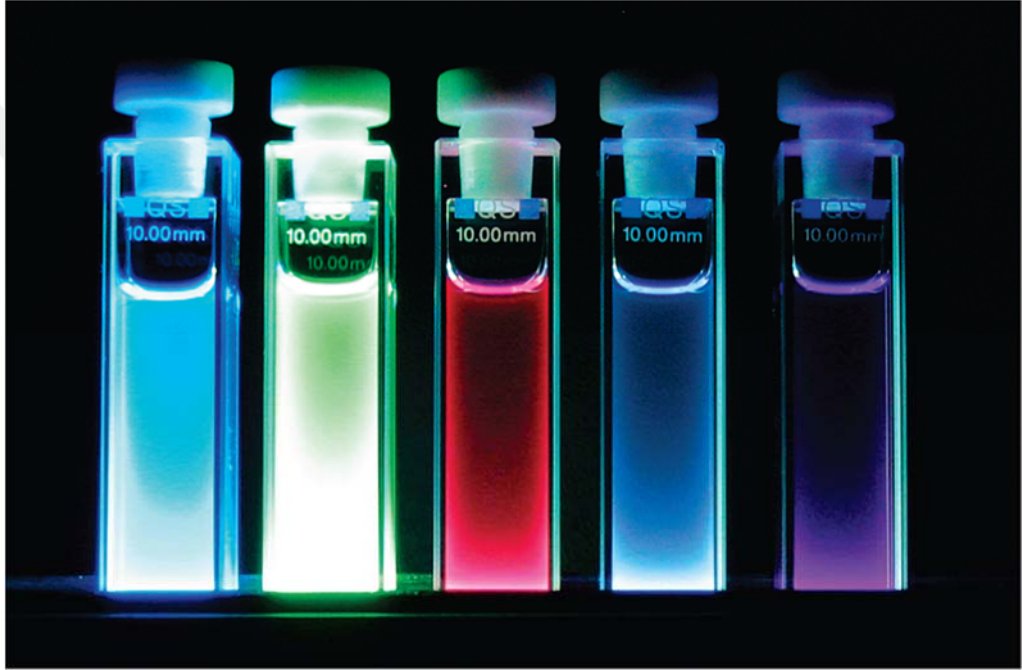
#### **2.5.7. Anten etkisi**

Lüminesans özellikler Ln(III) katyonlarında elektronik 4f kabuğu geçişleri ile, seçim kurallarına bağlı olarak belirlenmektedir. Elektrik dipol geçişleri Laporte yasaklı olup manyetik dipol geçişleri zayıf ve izinlidir. Ancak elektrik dipol geçişlerinde zayıf geçişli olduğu durumlar da vardır, simetri oluşumları dikkate alındığında spin çokluklarında zayıf geçişler oluşabilmektedir.

Lüminesans, floresan veya fosforesan Ln (III) katyonları için önemli parametrelerden biridir. Yüksek kuantum verimine sahip Lantanid kompleksleri hazırlanırken çözülmesi gereken üç problem vardır. İlki, lantanid iyonlarında f-f geçişleri parite yasaklıdır ve absorpsiyon katsayısı genellikle çok düşüktür. Bu nedenle uygun anten etkisi yapabilecek aromatik ligandlar veya diketonlar ile katkılanmalı ve bu sayede lantanit iyonlarını bağlayıp enerjiyi emip lantanide aktarması sağlanmalıdır (Şekil 2.31.).

Şekil 2.32'de bazı  $\text{Ln}^{+3}$  katyonlarının UV ışını uyarımı altında gözlenen ışımaları görülmektedir. İkinci olarak antenlerin uyarılmış triplet seviyeleri,  $\text{Ln}^{+3}$ 'ün enerji yayılım seviyeleriyle eşleşebilmek için uygun bir enerji seviyesinde olmalıdır, yani

uygun ligandlar seçilmelidir. Fakat aynı ligandın farklı  $\text{Ln}^{+3}$ 'le eşleşmesi pek de muhtemel değildir. Uygun enerji geçişleri olduğu takdirde  $\text{Ln}^{+3}$  'te karakteristik ışıma pikleri görülebilmektedir. Üçüncü olarak, O-H, N-H veya C-H grupları 20 Å yarıçapında olduğunda Lantanit iyonlarındaki enerji kolayca uyarılabilir. Robertson bu problemlerin üstesinden gelebilmiş ve çok yüksek parlaklıkta kuantum verimliliği % 80 olan bazı Europium kompleksleri sunmuştur. Raymond da 2012'de yüksek lüminesansa sahip % 47.2'lik, % 48'lik kuantum verimliliği bulunan yeni Erbium kompleksleri sunmuştur (Zafer vd., 2013; Cheng-Hui vd., 2014).



Şekil 2.32 Standart laboratuvar UV lambasıyla uyarılan (365 nm) ve IAM ligandı ile duyarlılaştırılan  $\text{Ln}(\text{III})$  katyonlarının gözlemlenen ışımaları. Soldan sağa sırasıyla, sadece ligand,  $\text{Tb}^{+3}$ ,  $\text{Eu}^{+3}$ ,  $\text{Dy}^{+3}$ ,  $\text{Sm}^{+3}$

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu tez çalışmasında 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  $\{[\text{Sm}(\text{2-stp})_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{H}_2\text{O})\}$ , (2-stp = 2-sülfoterephthalate)} yeni,  $\text{Sm}^{+3}$  metal organik çerçeve içeren Sm-MOF kompleksi elde edilmiş ve hidrotermal yöntem kullanılarak başarılı bir şekilde kompleksin tek kristalleri sentezlenmiştir. İlerleyen kısımlarda Sm-MOF kompleksinden ‘UG’ olarak bahsedilecektir.

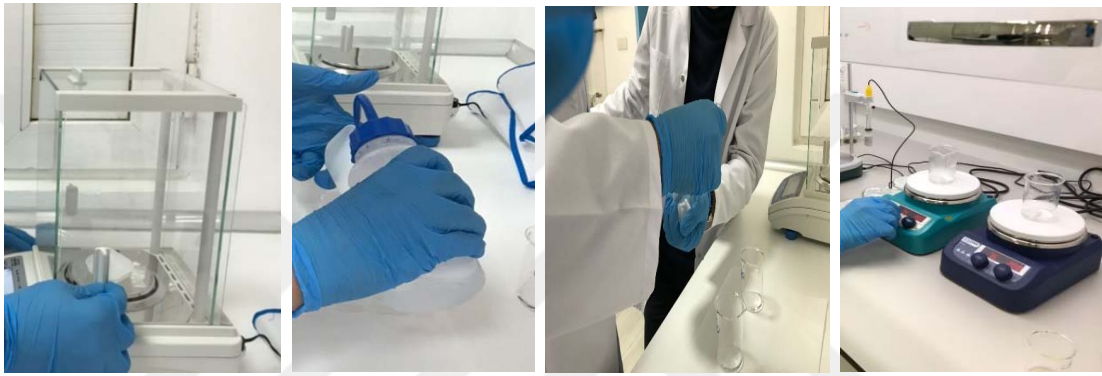
#### 3.1. Kompleksin Sentezlenmesi

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.
- İkinci aşamada tek kristali elde edilen kompleksin kristal yapı analizi detaylı olarak yapılmıştır.
- Üçüncü aşamada ise, kristal yapısı belirlenen Sm-MOF kompleksi, katı halde ve UV bölgede (349 nm) lazer ile uyarılarak, kompleksteki  $\text{Sm}^{\text{III}}$  metalinin verdiği görünür, FTIR ve NIR bölgedeki karakteristik luminesans ışımaları analiz edilmiştir.
- Dördüncü aşamada ligandların soğurma ve Sm-MOF komplekslerinin uyarma spektrumları UV ve görünür bölgede alınmış ve enerji aktarım mekanizmaları ayrıntılı olarak incelenmiştir.

### 3.2. UG (Sm) kompleksinin sentezlenmesi

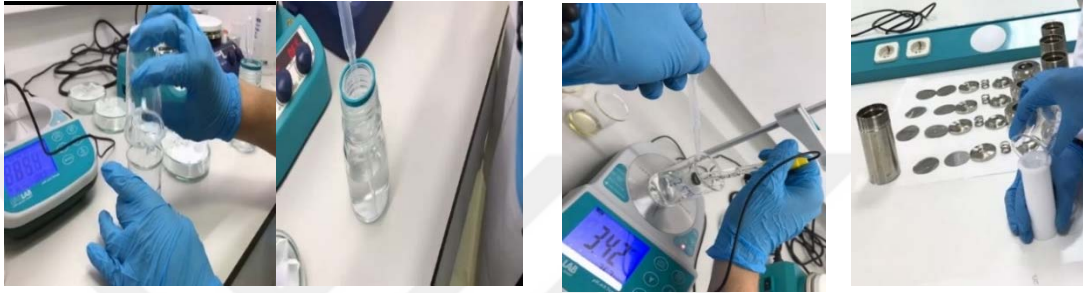
Bileşiği oluşturacak malzemeden kaçar gram koyulacağı  $n = \frac{m}{M_A}$  bağıntısından, organik ligandımız olan 2-sülfotereftalik asit (2-stp,  $M_A = 0,0268$  g) ve lantanitimiz olan Sm'nin tuz formu  $\text{Sm}^{+3}$ ,  $[\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  ( $M_A = 0,0444$  g), 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 (Şekil 3.1).



Şekil 3.1 Çözeltinin hazırlanma aşamaları

Ligant ve samaryum çözeltilerinin beherlerine manyetik balık atılıp 170-200 rpm frekansa ayarlanmış ve çözelti manyetik karıştırıcı yardımıyla erimeye bırakılmıştır. 2-Stp'nin bulunduğu beher kabı Samaryum çözeltisinin bulunduğu beher kabına aktarılmış ve çözeltinin tamamı 30 ml.'yi tamamlayacak şekilde distile su ilave edilmiştir. pH metrenin sensörlü ucu çözeltiye daldırılarak ilk pH'ı ölçülüp, not edilmiş, pH'ı 4'e ayarlamak için pastör pipeti yardımıyla damla damla NaOH çözeltisi ilave edilmiştir. pH ayarının yapılması ile uygun pH değerinde ligand ile metal arasında gerçekleşecek olan bağlanma eğiliminin (Elektronegatiflik) artması ve ligand-metal koordinasyonunun oluşumunun kolaylaşması amaçlanmıştır. Bu çalışmada hazırlanan çözeltilerin pH değerlerinin ayarlanması için NaOH çözeltisi kullanılmıştır. Hazırlanan çözelti "Otoklav" adı da verilen ve yüksek basınç ve

sıcaklıkta sentezi sağlayan, 45 ml'lik Parr marka, basınca dayanıklı teflon reaktör (Asit sindirim bombası), içi teflon asit sindirme kabına aktarılıp, Şekil 3.2'de sıralanan vida ve kapaklar kaba sırasıyla yerleştirilerek, yüksek basınç ve sıcaklık altında verimli sentez yapması için kapağı sıkıca kapatılarak Şekil 3.3'te görüldüğü üzere Memert marka sıcaklık kontrollü etüve yerleştirilmiştir. Kristalleşme işleminin oluşabilmesi için özellikle çözeltinin pH değeri, giriş maddelerinin oranları, sıcaklık ve süre ayarlanması önemli parametrelerdir (pH yaklaşık 4 civarı).



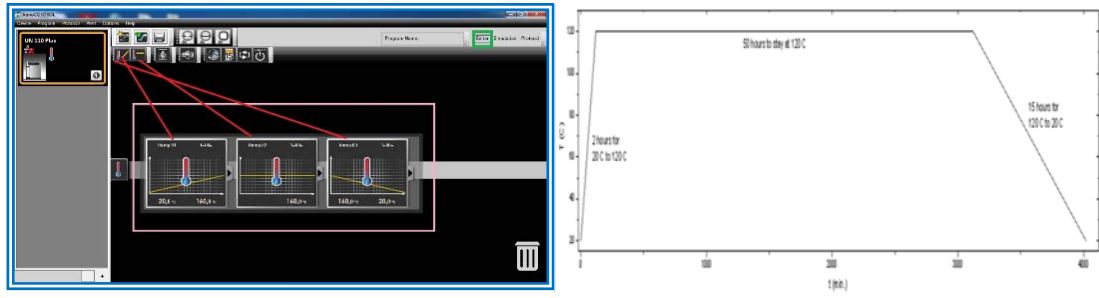
Şekil 3.2 Çözeltinin pH Ayarının Yapılması ve asit sindirme kabına (otoklav)aktarılması

Hazırlanılan çözelti etüvün içine yerleştirilerek etüv grafikte görüldüğü gibi programlanmıştır. Sıcaklık 20°'den 120°'ye kadar 2 saatte çıkmakta ve 50 saat 120°'de bekletildikten sonra 15 saatte 20°'ye tekrar düşmektedir. 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 gerçekleşmesini sağlamaktadır. Reaksiyon sıcaklığı ve süresinin programlanması için ATMO Control programı kullanılarak fırın belirlenen koşullara uygun olarak ayarlanmaktadır (Şekil 3.4).



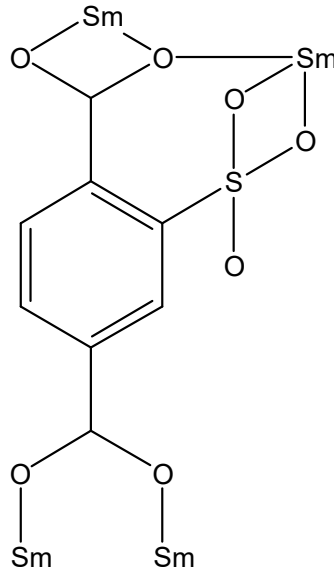
Şekil 3.3 Çözeltinin Fırına Yerleştirilmesi ve oluşan tek kristalin görünümü





**Şekil 3.4 ATMO Kontrol Programı Grafiği**

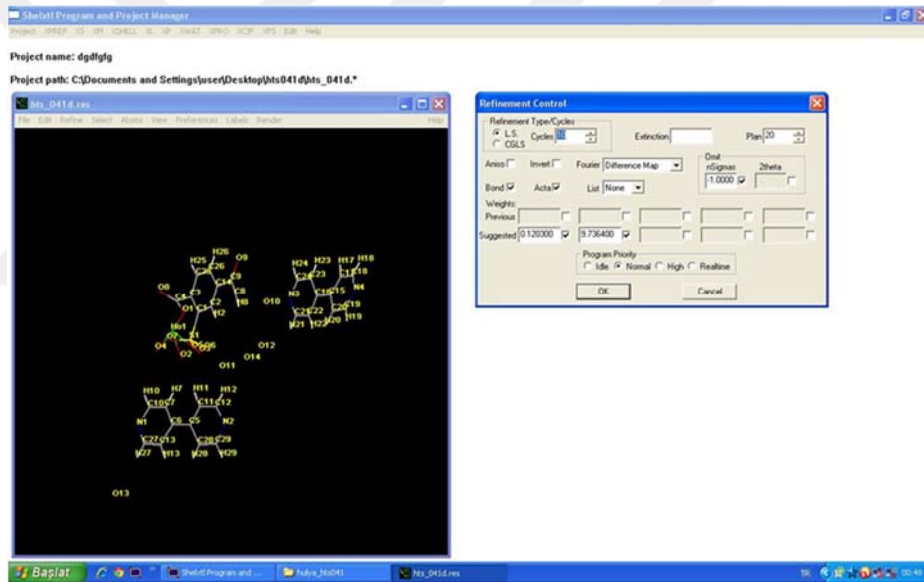
Asit sindirme kabına (otoklav) konulan çözelti sentezlenmek üzere, önceden ATMO Programı ile programlanmış ve 120°'ye ayarlanmış etüve yerleştirildiğinde Şekil 3.4'teki grafikte görüldüğü gibi sıcaklığın 20° den 120° ye kadar 2 saatte çıktığı gözlemlenmiş, 50 saat 120° de bekletildikten sonra 15 saatte 20°'ye düşmesi beklenmiş ve kristalleşme sürecinden sonra, 1mm'lik parşömen kâğıdı ile süzülüp, etanol ile yıkanarak, tek kristaller, UG kompleksinden, Hidrotermal yöntemle, başarılı bir şekilde elde edilmiştir. Şekil 3.5'te UG kompleksinin oluşum sürecinin şematik gösterimi verilmiştir.



**Şekil 3.5 UG (Sm) kompleksinin oluşum sürecinin şematik gösterimi**

### 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 kırınım metresi 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 3.6. SHELXTL Programının görünümü

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

## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI

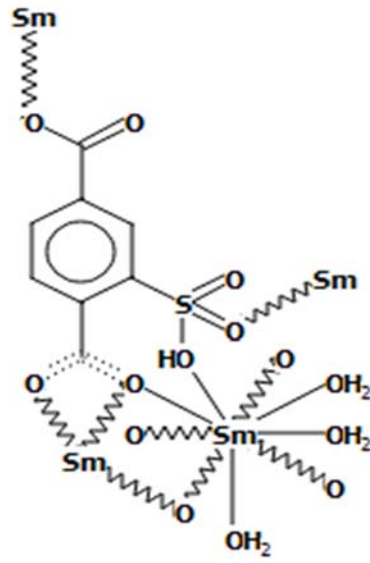
Bu tez çalışmasında sentezlenen polimerik kompleksin şiddet verileri X-Işını Kırınım Tekniği kullanılarak toplanmıştır. SHELXTL ve OLEX2 bilgisayar programları ile kompleksin yapı çözümleri yapılmıştır. Kompleksin yapı çözümü sonucunda elde edilen bilgiler aşağıda özetlenmiştir.

### 4.1. UG (Sm) Kompleksinin Kristal Yapısı

Elde edilen tek kristal XRD analiz verilerinde  $[C_8H_{10}O_{10}SSm \cdot H_2O]$  biçiminde formüle edilen kompleksin kristal yapı analizi, tek kristal X-ışını difraksiyonu ile incelenerek, monoklinik sistemde  $P2_1/n$  uzay grubu ile kristalize olup iki boyutlu koordinasyon polimeri oluşturan bir kristal yapı oluşturduğunu göstermektedir. Kristal yapı analizi sonucunda Şekil 3.7’de kompleksin Mercury programı ile elde edilen görünümü verilmiştir. 3 örgü, 6 koordine su molekülünden oluşan asimetrik her bir  $Sm^{III}$  iyonu, toplam 9 koordinasyondan oluşmuştur. Farklı 2 adet 2-stp ligandından olmak üzere, karboksil grubu şelattan dört oksijen atomu, üç adedi koordine su molekülünden, iki adedi yine diğer 2-stp ligandından, sülfonat grubundan gelmektedir (Şekil 4.3.).

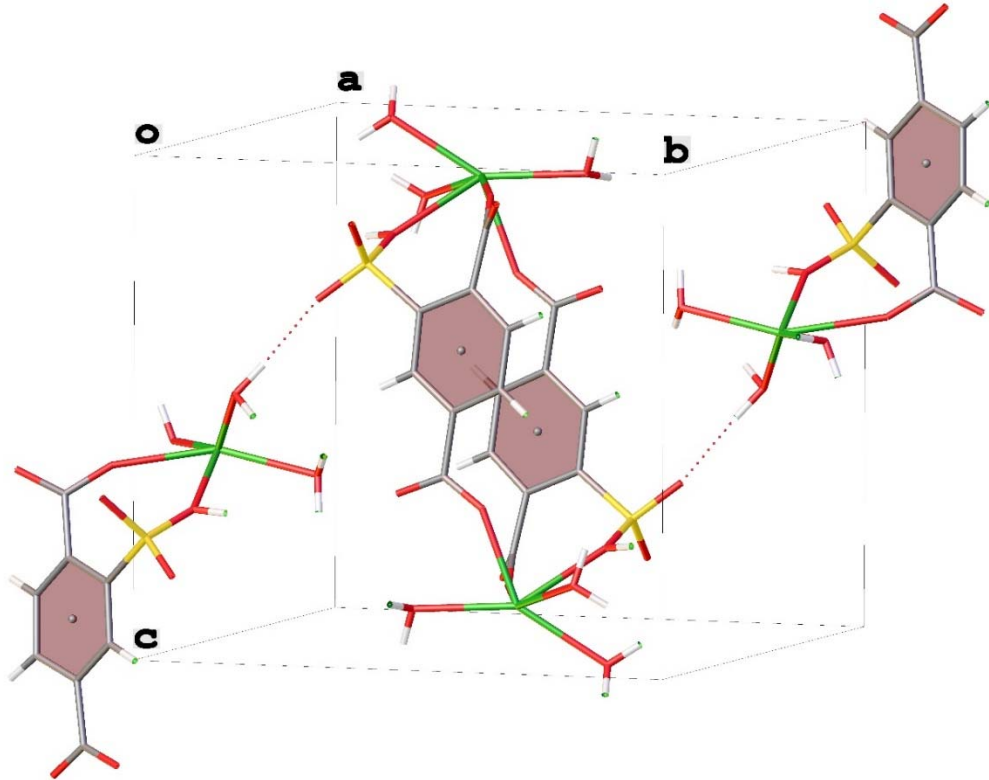
Polihedron yapısı analiz edildiğinde, hafifçe bozulmuş üç başlı üçgen şapka piramit diziliminde olduğu görülmüştür.

2-stp aromatik ligandının, dört bağlantı ile  $Sm^{III}$  iyonuna hegzadentate modunda, 3D çerçevesinde koordinasyon kurduğu ve kompleksin gözlenen üç boyutlu yapısı ve içerdiği zayıf hidrojen bağının, kristalin şekillenmesinde kilit rol oynadığı görülmüştür. Ayrıca  $\pi-\pi$  etkileşimleri ve zayıf hidrojen bağının yapının kararlılığını artırdığı da gözlemlenmiştir (Şekil 4.5. ve Şekil 4.6.).

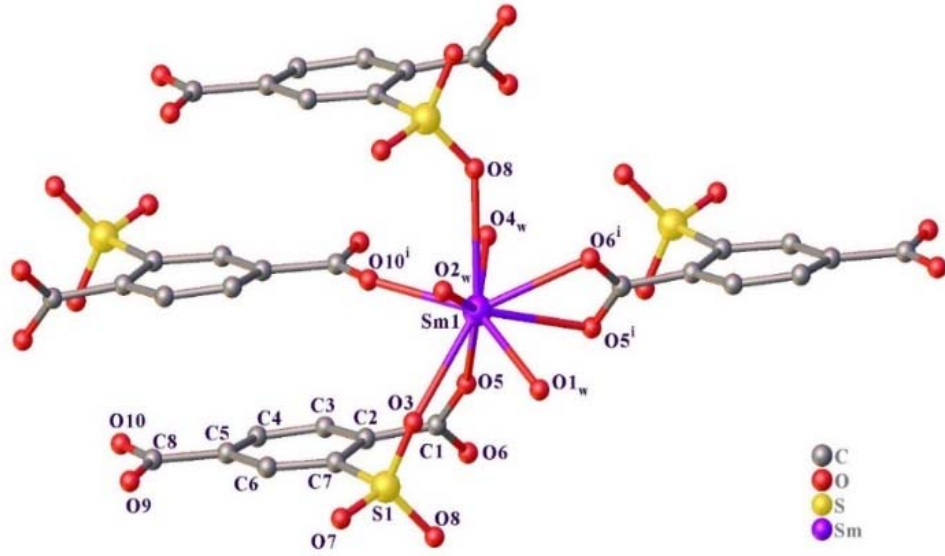


H<sub>2</sub>O

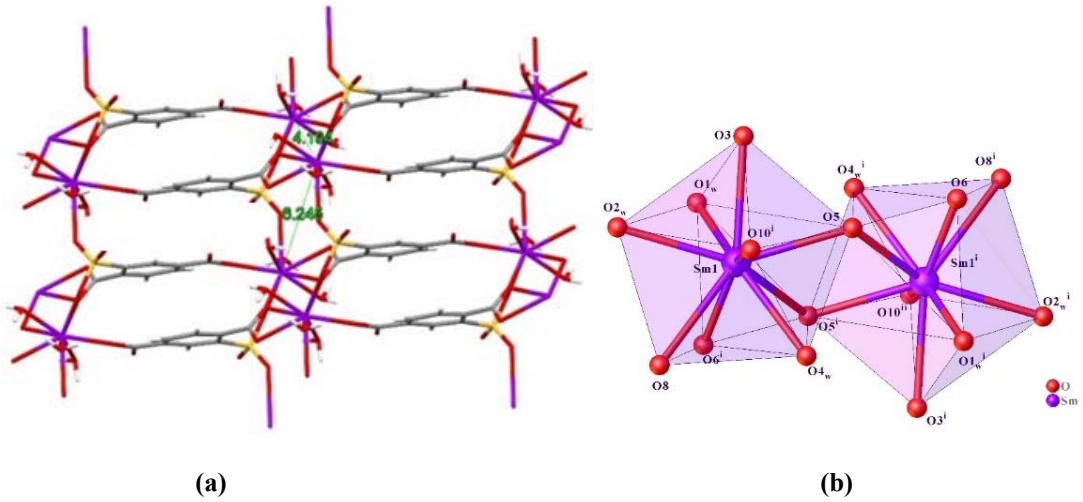
Şekil 4.1. UG kompleksinin ligandlar ile koordinasyon bağlantılarının şematik gösterimi



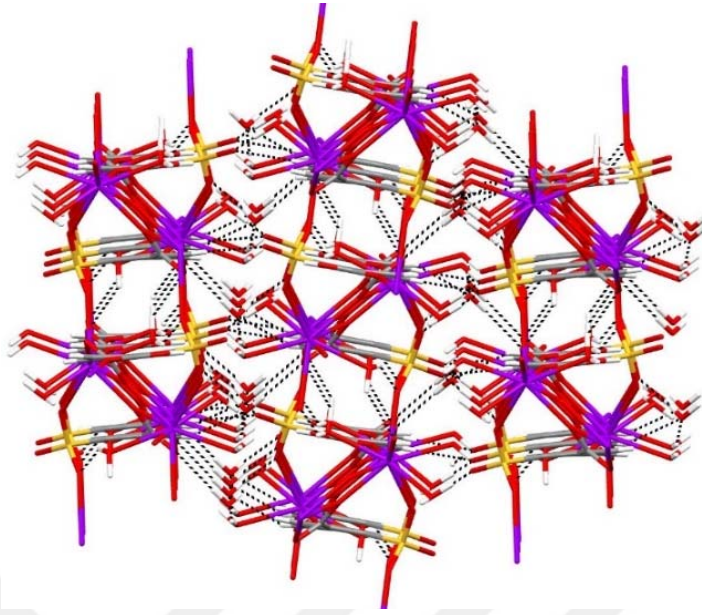
Şekil 4.2. UG kompleksinin birim hücre içinde paketlenmiş görüntüsü



Şekil 4.3. Sm(III) kompleksinin moleküler yapısı. Hidrojen atomları ve kafes su molekülü netlik sağlamak için ihmal edilmiştir.



Şekil 4.4. (a) ac düzlemindeki Sm (III) küme bazlı 2D koordinasyon polimerik yapısının bir görünümü (b) Sm (III) iyonlarının koordinasyon polihedronu. İki bozulmuş üç başlıklı kare anti-prizma, her iki Sm (III) iyonuna koordine olan,  $\text{Sm}_2\text{O}_{16}$ -polihedra inşa eden iki O5 atomundan oluşan kenarı paylaşır.



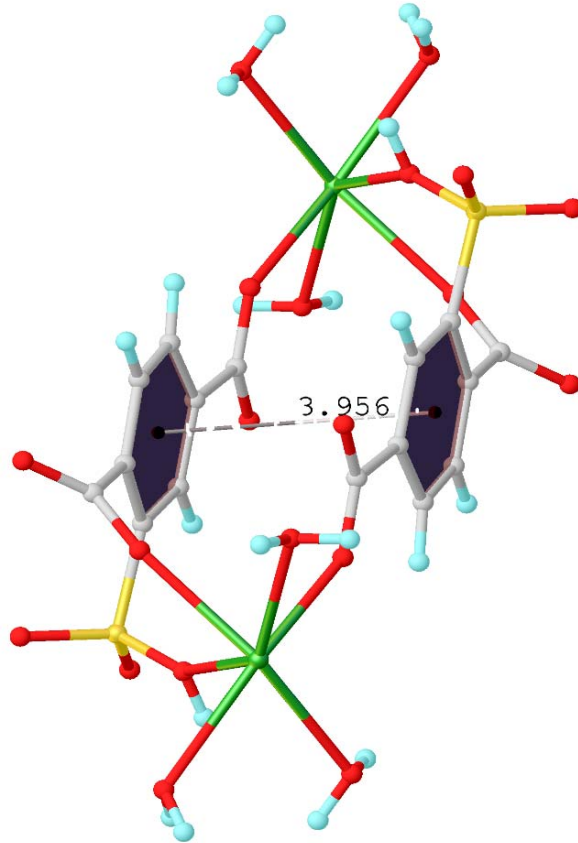
**Şekil 4.5. 3D hidrojen bağı yapı ab düzleminde uzanır ve c eksenine doğru paketlenir. Noktalı çizgiler, O – H... O hidrojen bağlarını göstermektedir.**

UG kompleksinin şematik gösterimi şekil 4.1’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 bağı yapının ab düzleminden c düzlemine doğru kümelenmesi ise Şekil 4.5’te verilmiştir.

UG kompleksine 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. UG kompleksi  $P2_1/n$  monoklinik uzay grubuna sahiptir. Kompleksin asimetrik birimi bir adet  $Sm^{III}$  iyonu bir adet 2-stp ligandı, 6 adet koordine su molekülü ve 3 adet örgü su molekülünden oluşmaktadır. Şekil 4.2’ de görüldüğü gibi her bir  $Sm^{III}$  iyonu için O5, O6<sup>i</sup>, O10<sup>i</sup>, O5<sup>i</sup> atomları 2-stp ligandının CO<sub>2</sub> grubundan, O3 ve O8 atomları 2-stp ligandının SO<sub>3</sub> 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<sup>III</sup> 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  $\mu_4$ -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.



Şekil 4.6.  $\pi$ - $\pi$  bağı gösterimi

**Çizelge 4.1. UG kompleksine ait kristalografik bilgiler.**

|                                           |                                                                                |
|-------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|
| Kırınım metre                             | Xcalibur Eos                                                                   |
| X-ışını ve dalgaboyu (MoK $\alpha$ ), (Å) | 0.71073                                                                        |
| Kristalin şekli                           | Blok                                                                           |
| Kristalin boyutları mm <sup>3</sup>       | 0.167×0.154×0.028                                                              |
| Kristalin rengi                           | Sarı-turuncu                                                                   |
| Molekülün kapalı formülü                  | C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> O <sub>10</sub> SSmH <sub>2</sub> O              |
| Molekülün kütlesi (g.mol <sup>-1</sup> )  | 465.58                                                                         |
| Kristal sistemi                           | Monoklinik                                                                     |
| Uzay grubu                                | P2 <sub>1</sub> /n                                                             |
| Birim hücre parametreleri                 | a= 6.9717(13) Å<br>b= 15.554994(3) Å $\beta$ = 98.371(17)°<br>c= 11.4807(16) Å |
| Birim hücre hacmi (Å <sup>3</sup> )       | 1232.0(4)                                                                      |
| Birim hücredeki molekül sayısı            | 4                                                                              |
| Kristalin yoğunluğu (g.cm <sup>-3</sup> ) | 2.510                                                                          |
| $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )                 | 5.00                                                                           |
| $\theta_{\min}$ - $\theta_{\max}$         | 6.37°-52.742°                                                                  |
| h, k, l aralığı                           | -8≤h≤8, -17≤k≤19, -14≤l≤7                                                      |
| Ölçülen yansıma sayısı                    | 7309                                                                           |
| Bağımsız yansıma sayısı                   | 2337 [R <sub>int</sub> =0.0366]                                                |
| Gözlenen yansıma sayısı                   | 2337 [I>2 $\sigma$ (I)]                                                        |
| İncelenen parametre sayısı                | 196280                                                                         |
| S                                         | 0.96                                                                           |
| R <sub>1</sub>                            | 0.09                                                                           |
| wR <sub>2</sub>                           | 0.026                                                                          |

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

|                        |            |                        |            |
|------------------------|------------|------------------------|------------|
| Sm1—O1                 | 2.419 (14) | Sm1—O5 <sup>i</sup>    | 2.651 (13) |
| Sm1—O2                 | 2.467 (14) | Sm1—O6 <sup>i</sup>    | 2.508 (13) |
| Sm1—O3                 | 2.509 (15) | Sm1—O8 <sup>ii</sup>   | 2.702 (15) |
| Sm1—O4                 | 2.426 (15) | Sm1—O10 <sup>iii</sup> | 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 <sup>i</sup> | 76.4 (5)   | O5—Sm1—O5 <sup>i</sup> | 67.5 (5)   |



|                         |           |                                          |           |
|-------------------------|-----------|------------------------------------------|-----------|
| O1—Sm1—O6 <sup>i</sup>  | 69.8 (5)  | O5—Sm1—O6 <sup>i</sup>                   | 116.7 (5) |
| O1—Sm1—O8 <sup>ii</sup> | 117.4 (5) | O5—Sm1—O8 <sup>ii</sup>                  | 138.1 (5) |
| O2—Sm1—O3               | 76.4 (5)  | O5 <sup>i</sup> —Sm1—O8 <sup>ii</sup>    | 104.4 (4) |
| O2—Sm1—O5 <sup>i</sup>  | 135.8 (5) | O6 <sup>i</sup> —Sm1—O3                  | 138.0 (5) |
| O2—Sm1—O6 <sup>i</sup>  | 91.5 (5)  | O6 <sup>i</sup> —Sm1—O5 <sup>i</sup>     | 49.3 (4)  |
| O2—Sm1—O8 <sup>ii</sup> | 68.4 (5)  | O6 <sup>i</sup> —Sm1—O8 <sup>ii</sup>    | 66.5 (4)  |
| O3—Sm1—O5 <sup>i</sup>  | 116.8 (5) | O10 <sup>iii</sup> —Sm1—O1               | 142.3 (5) |
| O3—Sm1—O8 <sup>ii</sup> | 138.0 (5) | O10 <sup>iii</sup> —Sm1—O2               | 87.7 (6)  |
| O4—Sm1—O2               | 135.9 (6) | O10 <sup>iii</sup> —Sm1—O3               | 77.3 (5)  |
| O4—Sm1—O3               | 133.9 (5) | O10 <sup>iii</sup> —Sm1—O4               | 73.6 (5)  |
| O4—Sm1—O5 <sup>i</sup>  | 66.9 (5)  | O10 <sup>iii</sup> —Sm1—O5 <sup>i</sup>  | 135.2 (5) |
| O4—Sm1—O6 <sup>i</sup>  | 81.9 (5)  | O10 <sup>iii</sup> —Sm1—O5               | 80.4 (5)  |
| O4—Sm1—O8 <sup>ii</sup> | 69.0 (5)  | O10 <sup>iii</sup> —Sm1—O6 <sup>i</sup>  | 143.2 (5) |
| O5—Sm1—O1               | 101.0 (5) | O10 <sup>iii</sup> —Sm1—O8 <sup>ii</sup> | 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, °)**

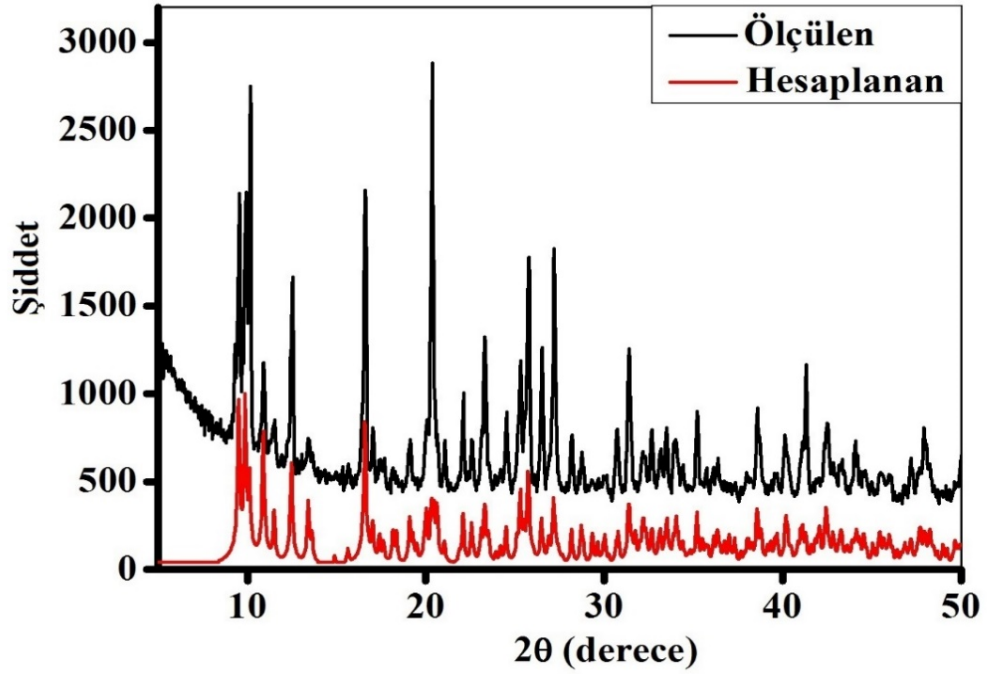
| D-H...A*       | D-H  | H...A | D...A     | D-H...A | Symmetry             |
|----------------|------|-------|-----------|---------|----------------------|
| O1-H1A...O7    | 0.86 | 2.21  | 2.8388(5) | 130     | 1/2+x, 1/2-y, -1/2+z |
| O2-H2A...O9    | 0.87 | 2.29  | 2.7930(5) | 117     | 1/2+x, 1/2-y, -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. Komplekslerin Toz Kristal Ölçümleri

Toz kristal x-ışınları kırınımı ölçümleri sentezlenen malzemelerin saf olup olmadığını kontrol etmek amacı ile yapılmıştır. Toz kristal ölçümünden elde edilen grafikler, “ölçülen” olarak ve Mercury bilgisayar programı kullanılarak tek kristal yapı

özümünden elde edilen grafikler, “hesaplanan” olarak isimlendirilmiştir. Grafikler karşılaştırmalı olarak aşağıda verilmiştir.



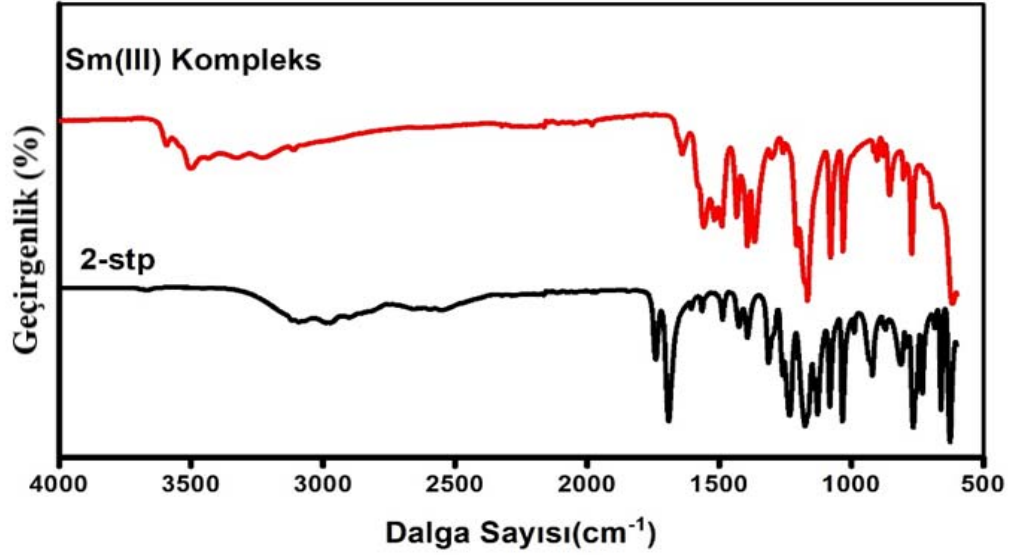
Şekil 4.7. UG kompleksinin 2θ açısına bağlı şiddet grafiğı.

Grafik incelendiğinde; komplekste ölçülen ve hesaplanan piklerin uyumlu olduğu görülmektedir. Gözlenen piklerin uyumlu olması incelenen komplekslerin saf olduğunu göstermektedir.

#### 4.3. FTIR analizi

Sm(III) kompleksinin Şekil 4.6’daki grafikte verilen FTIR spektrumu incelendiğinde, kompleksin ve 2 Stp ligandının 4000–600  $\text{cm}^{-1}$  aralığında performans gösterdiği ve kompleks ile ligandın karakteristik emilim piklerinin neredeyse aynı bölgede oluştuğı görülmüştür. 2 Stp ligandının 1740 ve 1691  $\text{cm}^{-1}$ ’de yaptığı güçlü karakteristik titreşim

pikleri, içerdği karboksilat  $\nu(\text{COOH})$  ve sulfonat  $\nu(\text{SO}_3\text{H})$  titreşim frekanslarıyla ilişkilendirilebilir.



Şekil 4.8. Sm(III) kompleksinin ve 2-stp organik ligandının FT-IR spektrumu.

Karboksil ve sulfonat gruplarının O–H titreşimlerinin piklerinin Sm(III) kompleksinde gözlemlenememiş olması karboksil ve sulfonat gruplarının X-ışını yapısal analizine uygunluğu kabul edilmiş olan deprotonat (protondan arındırılmış) olduğunu göstermektedir. Sm(III) kompleks için  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  ve  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$  karakteristik pikleri, 1557 ve 1397  $\text{cm}^{-1}$  aralığında gözlemlenmiştir. Karboksilat grubunun simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleri arasındaki fark 160  $\text{cm}^{-1}$  civarındadır. Bu değerin 200  $\text{cm}^{-1}$  'den oldukça az olması karboksil grubun Sm(III) iyonlarına şelat modunda bağlandığını göstermektedir. Sm(III) kompleksi için 3501  $\text{cm}^{-1}$  civarındaki orta tepe noktaları, sırasıyla koordine edilmiş su moleküllerinin  $\nu(\text{O-H})$  germe frekanslarının varlığını gösterir. Sırasıyla 1210, 1166 ve 1078  $\text{cm}^{-1}$  'deki güçlü titreşim pikleri, Sm (III) kompleksi için  $\text{SO}_3$  gruplarının özgün germe titreşimleridir. Tüm FT-IR karakteristik titreşim tepelerinin, kristal yapılarıyla uyumlu olduğu görülmektedir.

#### 4.4. NIR (Near Infrared Region-Yakın Kızıl Ötesi Bölgesi) Analizi

Kızıl ötesi spektroskopisinde (IR) çoğunlukla kalitatif (nitel) analiz yapılmakla birlikte kantitatif analiz de yapılabilmektedir. Ancak yakın kızıl ötesi (NIR) spektroskopisi aksine, çoğunlukla kantitatif (nicel) analiz için kullanılmaktadır. Karışımları oluşturan maddelerin, birbirlerine göre uygunluk göstermeyen piklerinden yararlanılarak analizler gerçekleştirilir. Bu metod, hidrojen bağı yapabilmiş olan C ve N karışımlarının nicel analizlerinde de kullanılmaktadır (Ersöz, 2010).

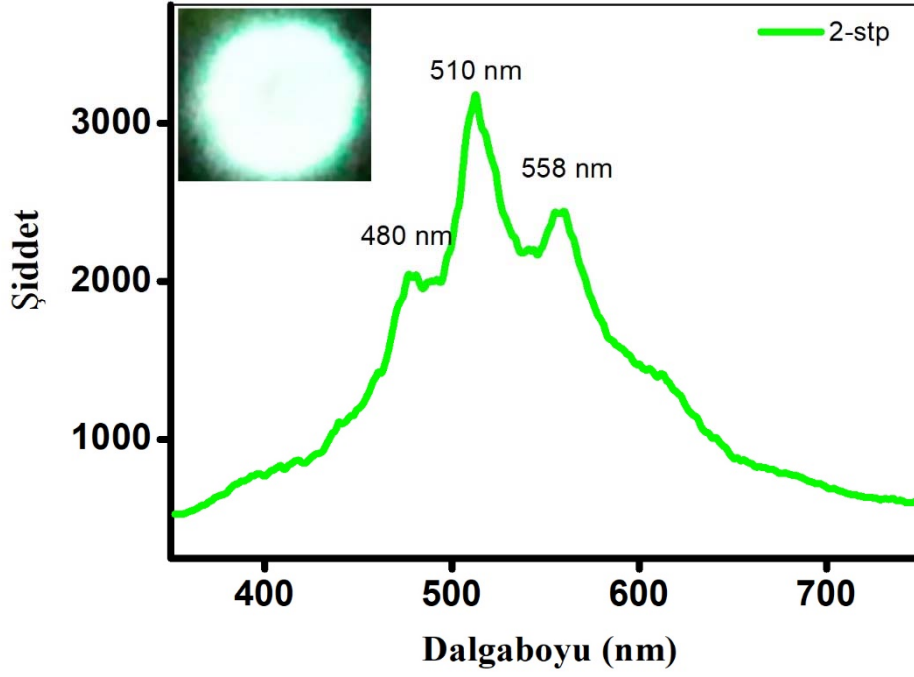
Bu tez araştırmasında, katı halde ve UV bölgede (349 nm) lazer ile uyarılan Sm-MOF kompleksin, NIR bölgede herhangi karakteristik lüminesans ışıması gözlenmemiştir.

#### 4.5. Fotoluminesans Özellikler

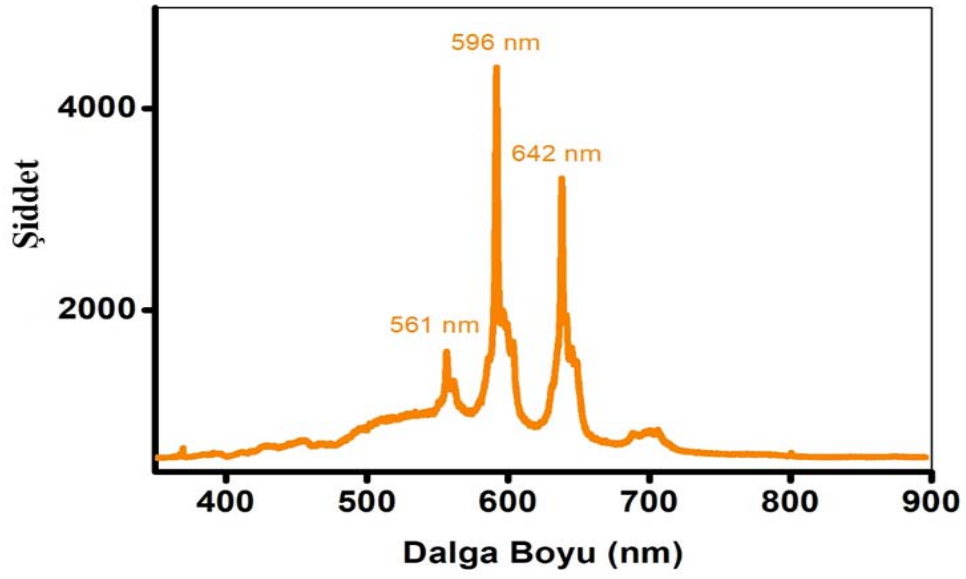
Hidrotermal yöntemle elde edilen saf Sm (III) kompleksinin ve serbest ligandın fotoluminesans ölçümleri toz fazda, görünür ve NIR bölgede, oda sıcaklığında  $\lambda=349$  nm lazer uyarması ile ve hava soğutmalı CCD detektöre sahip, 1.3 mJ enerjili, 5 ns pulse genişliğinde Nd:YLF lazere sahip *ANDOR SR500i-BL* marka Fotoluminesans Spektrometre ile yapılmıştır. 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 yük transferi olarak bilinen geniş emisyon bandına sahip olduğu görülmüştür. Katı haldeki Sm(III) kompleksinin PL spektrumunda,  $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$  (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) geçişlerine denk gelen üç karakteristik pik gözlemlenmiştir. Bu üç geçiş arasından elektrik dipol  $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$  geçişi aşırı duyarlı ve onu takip eden manyetik dipol geçişi olan  $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$  geçişinden de yoğun ve en şiddetli geçiştir.

642 nm'deki aşırı duyarlı turuncu emisyon bandı ( $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ ), 596 nm bandındaki ( $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$ ) geçişine sahip sarı emisyon bandından çok daha şiddetlidir, dolayısıyla Sm(III) kompleksinde sarımsı- turuncu ışıma gözlenir. 2-stp ligandının 20.900 triplet  $\text{cm}^{-1}$ 'deki triplet enerji seviyesi Sm(III) kompleksinin  $^4G_{5/2}$  emisyon seviyesinin ( $17.900 \text{ cm}^{-1}$ ) çok üstündedir. Aralarındaki enerji seviye farkı ( $\Delta E = 3000 \text{ cm}^{-1}$ ), liganttan Sm(III)'e verimli enerji transferi için çok uygundur.

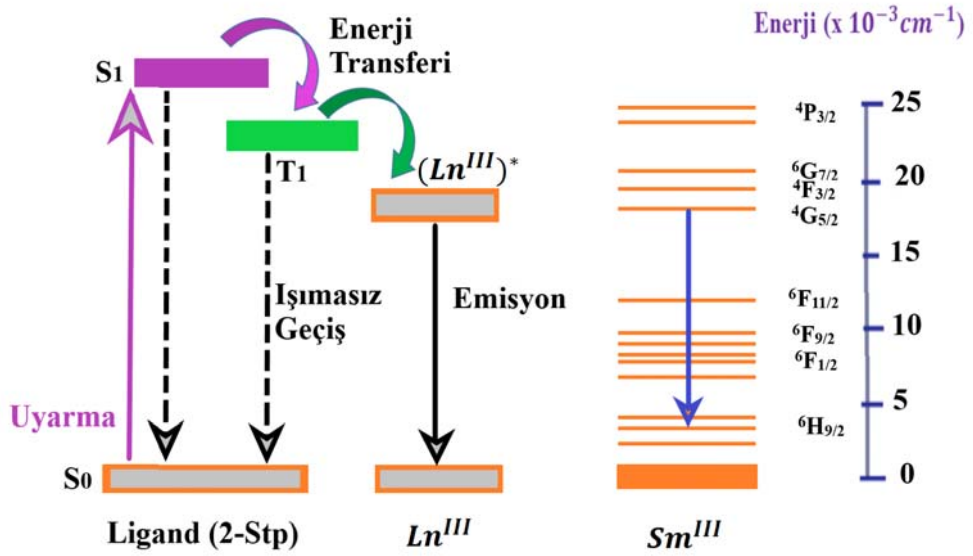
Ligandın da emisyon yapmasına rağmen Sm(III)'ün gözlemlenen baskın karakteristik emisyonu, sergilediği keskin pikler, 2-stp ligandından Sm(III) kompleksine etkili bir enerji transferi olduğunu açıkça göstermektedir.



Şekil 4.9. 2-stp ligandının oda sıcaklığında katı-hal fotoluminesans spektrumu. Sol üstteki fotoğraf, 2-stp ligandının 349 nm'de uyarılırken alınan fotoluminesans görüntüsüdür.



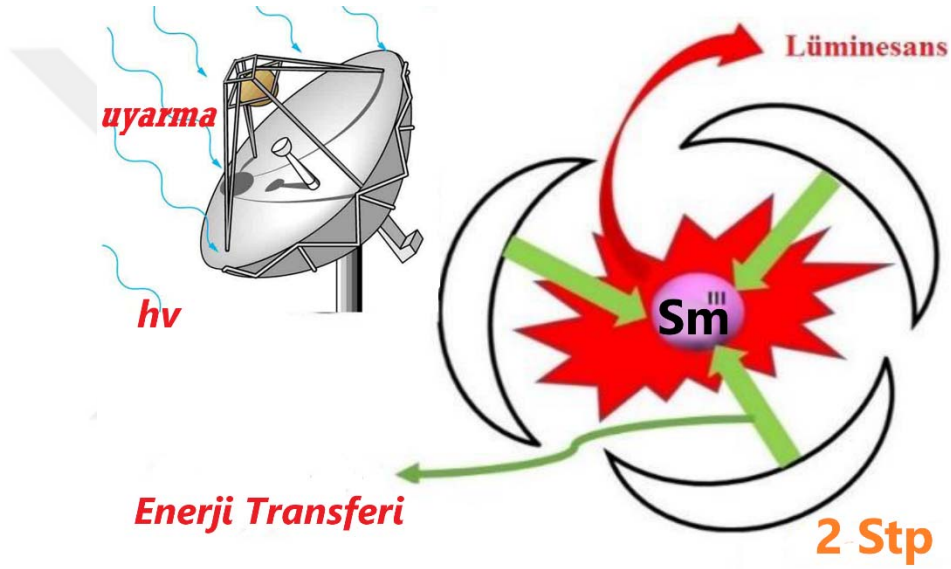
Şekil 4.10. Sm (III) kompleksinin görünür bölgesine karşılık gelen emisyon spektrumları. Sm(III) kompleksinde sarımsı- turuncu ışıma gözlenir.



Şekil 4.11. UG kompleksine ait Jablonski enerji diyagramı

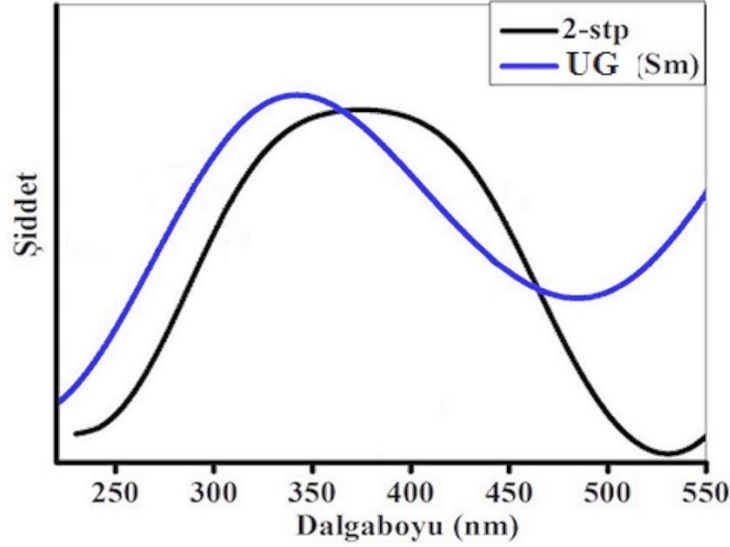
#### 4.6. Komplekslerde Gözlenen “Anten” Etkisi

$\text{Ln}^{\text{III}}$  iyonlarından şiddetli lüminesans elde edebilmek için araştırmacılar lantanit komplekslerinde güçlü birer ışık soğurucu olan organik ligand kullanmayı önermişlerdir.  $\text{Ln}^{\text{III}}$  iyonlarının direk uyarılması Laporte parite seçim kurallarından gelen sınırlama ile  $f-f$  geçişlerinin yasak olması nedeniyle neredeyse imkansızdır. Bu nedenle Anten etkisi; organik ligandların UV bölgede ışığı soğurup liganddan lantanit iyonunun  $4f$  rezonans seviyelerine uyarma enerjisini aktarması ile gözlenir.



Şekil 4.12. Sm(III) iyonlarının lüminesans özelliği kazanmalarının şematik gösterimi

Anten etkisi ligandın soğurma ve kompleksin uyarma spektrumları birlikte çizildiğinde, spektrumdaki örtüşmelerden gözlenebilir.



Şekil 4.13. UG kompleksi için anten etkisi ile enerji aktarımı.

Yukarıdaki şekilden görüldüğü gibi 2-stp serbest ligandının soğurma spektrumu ile  $\text{Ln}^{\text{III}}$  kompleksinin uyarma spektrumları örtüşmektedir, böylece UG kompleksinde ligandan metale enerji aktarımı “anten” etkisi ile gerçekleşmiştir ve  $\text{Ln}^{\text{III}}$  iyonları şiddetli lüminesans özellik göstermişlerdir.

Enerji aktarım mekanizması ile  $\text{Ln}^{\text{III}}$  iyonlarının etkin lüminesans özellik kazanmaları üç adımda gerçekleşir. (i) güçlü ışık soğurucu olan organik ligandlar uyarma enerjisini soğurarak  $S_0$  taban enerji seviyesinden  $S_1$  uyarılmış singlet titreşim seviyesine çıkarlar, (ii)  $S_1$  titreşim seviyesinden sistemler arası enerji aktarımı ile  $T_1$  triplet titreşim seviyesine geçerler, (iii)  $T_1$  titreşim seviyesinden  $\text{Ln}^{\text{III}}$  iyonunun 4f seviyelerine enerji aktarırlar.

Dexter (1953) teorisine göre ligand ve  $\text{Ln}^{\text{III}}$  iyonunun stimüle edilmiş enerji düzeylerinin triplet hali arasındaki fark, verimi yüksek enerji aktarımı sağlar. İlgili iki durum arasındaki enerji seviye farkının çok olması halinde, ligand ve  $\text{Ln}^{\text{III}}$ ’ün triplet düzeylerinin birbiriyle çakışma miktarı azalacak, dolayısıyla enerji transferi, keskin pikler yaparak azalacaktır. Triplet düzeyler arasındaki seviye farkı çok az olursa, bu sefer de lantanitten liganda geri enerji aktarımı başlayacaktır. 2-stp organik ligandının triplet enerji düzeyleri,  $\text{Sm}^{\text{III}}$ ’ün 4f düzeylerine enerji transferi için kıyaslanabilir durumdadır. Dolayısıyla ligandan – metale yüksek verimli enerji transfer edilmiştir.



## 5. TARTIŞMA VE SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında; Lantanit Metal Organik Çerçeveler içeren 3 boyutlu polimer malzeme (Sm-MOÇ) hidrotermal yöntem ile sentezlenmiş ve yapısal özellikleri belirlenmiştir.

UG kompleksi  $P2_1/n$  monoklinik uzay grubu kristal yapıya sahip ve asimetrik biriminde bir adet  $Sm^{III}$  iyonu bir adet 2-stp ligandı, 6 adet koordine su molekülü ve 3 adet örgü su molekülünden oluşmaktadır. Kristal yapısındaki  $Sm^{III}$  iyonu dokuz koordinasyonlu bozulmuş üç şapkalı anti-prizmatik kare geometriye sahiptir. UG kompleksinde Sm iyonları dokuz farklı yönelimde 2-stp ligandı ile köprü oluşturarak merkezi simetrik şekilde dimerik bir yapı oluşturmaktadır. Ayrıca dört  $Sm^{III}$  iyonu altı koordinasyon moduna sahip 2-stp ligandı ile bağlanarak iki boyutlu metal organik çerçeve şekillenimine sahip olmaktadır.

Katı halde ve UV bölgede (349 nm) lazer ile uyarılan Sm-MOF kompleksin, görünür, FTIR bölgedeki luminesans özellikleri incelenmiş ancak NIR bölgede herhangi karakteristik luminesans ışıma gözlenmemiştir.

Sm kompleksleri karakteristik luminesans ışıma özelliklerinden dolayı, etkin luminesans malzemeler olarak optik, haberleşme, medikal teşhis, aydınlatma, sinema, sağlık sektörlerinde, kanser tedavisinde ve nötron yakalayıcı olarak ve daha birçok teknolojik alanda potansiyel uygulamalara sahiptirler.

Bu tez çalışması; ilginç fiziksel özelliklere sahip malzemelerin sentezlenmesi ve karakterizasyonları ile halen aktif araştırma konusu olan lantanit metal organik Çerçeveler içeren malzemelere alternatif malzemeler geliştirilmiş olup bilim dünyasına ve mümkün teknolojik uygulamalara katkıda bulunacaktır.

## 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.
- 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, 163s.
- 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 [LnCl<sub>3</sub>(thz)<sub>4</sub>].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 (Nd<sup>+3</sup>) Katkılı Yitriyumsilikat ((Nd<sup>+3</sup>):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.
- 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.
- 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. *Journal of The Chemical Society-Dalton Transactions*, 2781-2804.
- James, S.L. (2003) Metal-organic frameworks. *Chemical Society Review*, 32: 276-288.
- 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\\_kimyası.pdf](http://debis.deu.edu.tr/userweb//mehmet.kartal/dosyalar/Koordinasyon_kimyası.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.

- 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, 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<sub>n</sub> (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.
- 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.
- 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](http://web.hitit.edu.tr/dersnotlari/gokcemerey_13.10.2015_0Z7K.pdf)
- Moore, E.G., Samuel, APS, Raymond KN (2009) From antenna to assay: lessons learned in lanthanide luminescence. *Acc Chem Res* 42:542–552.
- Rowsell, J.L.C., Yaghi, O.M. (2005). Strategies for Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks. *Angewandte Chemie International Edition*, 44: 4670–4679.

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

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 Ayırmalı 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.

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

## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Ad, Soyad : Umut GÜZEL  
Uyruk : T.C.  
Doğum Yeri ve Tarihi : Antakya / HATAY 05.01.1977  
Medeni Hali : Evli  
Telefon : 0 543 357 29 82  
E-posta : [umut\\_guzel@gmail.com](mailto:umut_guzel@gmail.com)

### Eğitim

| Alınan Derece | Aldığı Kurum/Üniversite              | Mezuniyet Yılı |
|---------------|--------------------------------------|----------------|
| Lise          | Hatay Necmi Asfuroğlu Anadolu Lisesi | 1993           |
| Lisans        | Gaziantep Üniversitesi               | 2016           |

### Yabancı Diller

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

### Bilimsel Faaliyetler

- ✓ **U. Güzel**, S. Aksoy, G. Oylumluoglu, “*Synthesis And Crystal Structure Analysis Of 3d Coordination Polymer Containing Sm(III) And 2-Sulfotereftalate*” Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, VII. Fen Bilimleri Araştırma Sempozyumu, 15 Mayıs 2018, Muğla-Türkiye.
- ✓ **U. Güzel**, M. B. Çoban, G. Oylumluoglu, Ç. Koçak, M. Aygün, H. Kara Subaşı (2017). *Crystal Structure Of Yb(III)-MOFs Via Hydrothermal*

*Synthesis*. III.International Turkish Congress On Molecular Spectroscopy (TURCMOS-2017)(Özet Bildiri/Sözlü Sunum)

(Yayın No:3613859)

- ✓ **U. Guzel**, Ç. Koçak, G. Oylumluoglu, U. Erkarslan, M. Aygün, H. Kara, “Structural Diversity of 3D Coordination Polymer Incorporating Sm(III) and 2-Sulfoterephthalate Ligand”, 2nd International Conference on Advances in Natural and Applied Sciences, 18-21 April 2017, Antalya-Turkey
- ✓ G. Arıkan, **U. Güzel**, M. Koçali, A. Erözyürek, Ü. Saper, Ö. Eren, “*Investigation of High School Students STEM Attitudes To Various Variables*” (2019), 28. International Conference On Educational Sciences (ICES-UEBK), (Özet Bildiri/Sözlü Sunum)

