

T.C.
MUĞLA SITKI KOÇMAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI

ÇİFT LİGAND İLE SENTEZLENMİŞ YENİ
HOMODİNÜKLEER LANTANİT KOMPLEKSLERİN
KRİSTAL YAPI ANALİZLERİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FATMA KURU ALPASLAN

TEMMUZ 2019

MUĞLA

MUĞLA SITKI KOÇMAN ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü

TEZ ONAYI

Fatma KURU ALPASLAN tarafından hazırlanan **ÇİFT LİGAND İLE SENTEZLENMİŞ YENİ HOMODİNÜKLEER LANTANİT KOMPLEKSLERİN KRİSTAL YAPI ANALİZLERİ** başlıklı tezinin, 24/06/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Fizik Anabilim Dalı'nda yüksek lisans derecesi için gerekli şartları sağladığı oybirliği ile kabul edilmiştir.

TEZ SINAV JURİSİ

Prof. Dr. Hülya KARA SUBAŞAT (Jüri Başkanı)

Fizik Anabilim Dalı,
Muğla Üniversitesi, Muğla

İmza:

Prof. Dr. Bahadır BOYACIOĞLU (Üye)

Sağlık Hizmetleri MYO, Radyoterapi Bölümü
Ankara Üniversitesi, Ankara

İmza:

Doç. Dr. Uğur ERKARSLAN (Danışman)

Fizik Anabilim Dalı,
Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla

İmza:

ANA BİLİM DALI BAŞKANLIĞI ONAYI

Prof. Dr. Selçuk AKTÜRK

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

İmza:

Doç. Dr. Uğur ERKARSLAN (Danışman)

Fizik Anabilim Dalı,
Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla

İmza:

Savunma Tarihi: 24 / 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.

Fatma KURU ALPASLAN

24/06/2019



ÖZET

ÇİFT LİGAND İLE SENTEZLENMİŞ YENİ HOMODİNÜKLEER LANTANİT KOMPLEKSLERİN KRİSTAL YAPI ANALİZLERİ

FATMA KURU ALPASLAN

Yüksek Lisans Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Uğur ERKARSLAN

Temmuz 2019, 60 sayfa

Büyük spin momentleri, geniş yörüngesel katkıları ve f-f etkileşimlerinin doğası nedeniyle lantanit iyonları zengin özelliklere ve potansiyel uygulama alanlarına sahip moleküler materyaller için önemli bileşenlerden biridir. Nadir toprak elementleri içeren elde edilen bu kompleksler, çok fonksiyonlu malzemeler olarak adlandırılır ve eşsiz fizikokimyasal özelliklere sahiptirler. Bu özelliklerinden dolayı teknolojinin birçok alanında, tıptan bilişim teknolojilerine geniş bir alanda uygulanabilme kapasiteleri vardır. Bu çalışmada, yeni iki lantanid kompleksi ($[\text{Ho}_2(4\text{-cba})_6(\text{Phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$; $[\text{Yb}_2(4\text{-cba})_6(\text{Phen})_2]$), 4-cba ve Phen (4-cba = 4-siyanobenzoik asit; Phen = fenantrolin) ligandlarının karışımı kullanılarak solvotermal yöntemle sentezlenmiştir. Deneysel olarak $[\text{C}_{72}\text{H}_{44}\text{Ho}_2\text{N}_{10}\text{O}_{14}]$ ve $[\text{C}_{72}\text{H}_{40}\text{N}_{10}\text{O}_{12}\text{Yb}_2]$ şeklinde formüle edilen komplekslerin kristal yapıları tek kristal X ışını kırınımı ile incelenmiştir. Kompleksler triklinik sistemde ve P-1 uzay grubu da kristalleşmiştir. Moleküller, yel değirmeni benzeri bir merkezi simetrik dimerden oluşur. Kompleks 1'in asimetrik grubundaki Ho^3 atomu dört 4-cba ligandından dört ve bir tek dişli 4-cba ligandından gelen O atomu, şelat yapan fen molekülünden iki azot atomu ve bir koordineli su molekülünden gelen bir oksijen ile sekiz koordinasyona sahiptir. Kompleks 2'nin her bir asimetrik grubunda ise dört köprülü 4-cba ligandından dört ve şelat yapan bir 4-cba'dan iki O atomu, şelat yapan fen molekülünden iki azot atomu ile sekiz koordinasyona sahiptir. Sekiz koordinasyon atomu, bozulmuş tek şapkalı kare antiprizmatik koordinasyon geometrisini oluşturur.

Anahtar Kelimeler: Holmiyum, Dimer, Homodinükleer, Siyanobenzoik Asit

ABSTRACT

CRYSTAL STRUCTURES ANALYSIS OF NEW HOMODINUCLEAR LANTHANIDE COMPLEXES WITH DOUBLE LIGAND

FATMA KURU ALPASLAN

Master of Science (M.Sc.)

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Physics

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Uğur ERKARSLAN

July 2019, 60 pages

Due to the large spin moments, wide orbital contributions and the nature of f-f interactions, lanthanide ions are important components for molecular materials with rich properties and potential applications. These ions, called rare earth elements, are called multifunctional materials and have unique physicochemical properties. Due to these features, they have potential to be used in many fields of technology from medicine to information technologies. Two novel lanthanide complex has been synthesized by utilizing solvothermal method with mixed ligands including 4-cba and Phen $[\text{Ho}_2(4\text{-cba})_6(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2]=\text{FKA-1}$, (4-cba = 4-cyanobenzoic acid; phen = phenanthroline) formulated as $[\text{C}_{72}\text{H}_{44}\text{Ho}_2\text{N}_{10}\text{O}_{14}]$ and $[\text{C}_{72}\text{H}_{40}\text{N}_{10}\text{O}_{12}\text{Yb}_2]$ The crystal structures of the complexes empirically have been studied by employing single crystal X-ray diffraction. The complex crystallizes are in triclinic system and P-1 space group. The molecule is formed as a paddle-wheel-like center symmetrical dimer. Each Ho^3 atom has eight coordination with four O atoms from four bridging 4-cba ligands, one O atom from a monodentate 4-cba, two nitrogen atoms from one chelating phen molecule and one coordinated water molecules. Eight coordination atoms form a distorted monocapped square antiprismatic coordination geometry.

Keywords: Holmium, Dimer, Homodinuclear, Cyanobenzoic Acid

ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasında, yönlendirme ve rehberliği ile tezin oluşmasında önemli katkıları olan tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Uğur ERKARSLAN'a, gerek tez konusunun belirlenmesi gerekse de deneysel süreç boyunca değerli fikirlerinden yararlandığım saygı değer hocam Prof. Dr. Hülya KARA SUBAŞAT'a, tezin ilerlemesinde yardımlarından dolayı Sayın Doç. Dr. Görkem OYLUMLUOĞLU'na, X-ışını kırınım verilerini toplayarak tezin oluşmasında büyük katkısı olan saygı değer hocam Doç. Dr. Muhittin AYGÜN'e sonsuz teşekkür ederim.

Ayrıca, kristallerin sentezlenmesinde ve verilerinin elde edilmesinde Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü bünyesinde kurulan *Moleküler Nano Malzeme Laboratuvarı* araştırmacılarına sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmayı 17-295 Nolu Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi Bilimsel Araştırma Koordinasyonu Birimine(BAP Muğla Araştırma Projesi) teşekkür ederim.

Ayrıca bu çalışmamın başarı ile sonuçlanacağı konusunda şüphe duymadan manevi desteğini daima yanımda hissettiren annem Ayşe KURU'ya ,babam Yaşar KURU'ya, eşim M. Mustafa ALPASLAN'a ve yoğun çalışma tempoma gösterdiği sabır için oğlum Erdem Batu ALPASLAN'a çalışmamın geleceği için fikirleriyle beni aydınlatan kuzenim Dr. Recep BÖLÜKBAŞI'na, motivasyonumun yüksek olmasını sağlayan arkadaşım Elif Ayva ÖZSOY'a teşekkür ederim.

‘τώρα όλα είναι πια για σένα και τον γιό μου’

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
1.1. Kaynak Özetleri	2
2. MALZEMELER VE DENEYSEL YÖNTEMLER	4
2.1. Ligandlar	5
2.2. Lantanitler	5
2.3. Kristal	8
2.4. Kristal Yapı Analiz Yöntemi: Tek Kristal X-ışını Kırınımı	12
2.5. Kristal Yapı Arıtım Yöntemleri	17
2.6. Solvotermal Yöntem	19
3. DENEYSEL BULGULAR	24
3.1. FKA-1 (Ho) Kompleksinin Sentezlenmesi	24
3.1. FKA-2 (Yb) Kompleksinin Sentezlenmesi	25
Yapı Çözümü ve Arıtımı	26
3.3. FKA-1 Kompleksinin Kristal Yapısı	27
3.4. FKA-2 Kompleksinin Kristal Yapısı	40
4. TARTIŞMA VE SONUÇLAR	53
KAYNAKLAR	54
ÖZGEÇMİŞ	59

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2. 1. İterbiyum ve Holmiyum tarihçesi	7
Çizelge 2. 2. Lantanit elementlerinin elektron dağılımı.....	8
Çizelge 2. 3. Yedi temel kristal sınıfları ve geometrik görünümü	9
Çizelge 2. 4. Ondört Bravais örgü türleri	11
Çizelge 2. 5. D-uzayı ve örgü parametreleri arasındaki bağıntının kristal sınıflarına bağlı ifadeleri	12
Çizelge 3. 1. FKA-1 kompleksine ait kristalografik bilgiler.....	35
Çizelge 3. 2. FKA-1 kompleksinin seçilmiş hidrojen bağı parametreleri.....	36
Çizelge 3. 3. FKA-1 kompleksinin seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°). 36	
Çizelge 3. 4. FKA-1 kompleksinin hidrojen fraksiyonel atom koordinatları ($\times 104$) ve eşdeğer izotropik yer değiştirme parametreleri ($\text{Å}^2 \times 103$) U_{ij}	37
Çizelge 3. 5. FKA-1 kompleksinin kesirli atom koordinatları ($\times 104$) ve eşdeğer izotropik yer değiştirme parametreleri ($\text{Å}^2 \times 103$). Ueq, ortogonalize olmuş U_{ij} 'in izinin 1 / 3'ü olarak tanımlanır	38
Çizelge 3. 6. FKA-1 kompleksinin Anizotropik ısısal titreşim yer değiştirme parametrelerinin elemanları ($\text{Å}^2 \times 103$): Anizotropik yer değiştirme faktörü şu şekli alır: $-2 \square 2[h2a^*2 \times U11+ ..+2hka^* \times b^* \times U12]$	39
Çizelge 3. 7. FKA-2 kompleksine ait kristalografik bilgiler.....	47
Çizelge 3. 8. FKA-2 kompleksinin seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°). 48	
Çizelge 3. 9. FKA-2 kompleksinin için kesirli atom koordinatları ($\times 104$) ve eşdeğer izotropik yer değiştirme parametreleri ($\text{Å}^2 \times 103$). Ueq: ortogonalize U_{ij} nin izinin 1 / 3'ü olarak tanımlanır	49
Çizelge 3. 10. FKA-2 Anizotropik ısısal titreşim yer değiştirme parametrelerinin elemanları ($\text{Å}^2 \times 103$): Anizotropik yer değiştirme faktörü şu şekli alır: $-2 \square 2[h2a^*2 \times U11+ ..+2hka^* \times b^* \times U12]$	50
Çizelge 3. 11. FKA-2 kompleksinin seçilmiş bazı bağ açıları (°).....	51

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2. 1. Su molekülü	5
Şekil 2. 2. Lantanoidlerin (lantanitler) ve nadir toprakların Periyodik Tablodaki yerleri, itriyum oksidin izole edildiği Ytterby kara taşının ve Johan Gadolin'in portresinin resmi ile birlikte. LREE, HREE ve MREE tanımları için metne bakınız.	6
Şekil 2. 3. Birim hücre	8
Şekil 2. 4. Birim hücre parametreleri	9
Şekil 2. 5. X-ışınlarının bir düzlemden yansımaları	13
Şekil 2. 6. Atomik düzeylerden Bragg yansımaları	14
Şekil 2. 7. XCalibur Eos kırınım metresinin bileşenleri: (1) Molibden X-ışını kaynağı, (2) 4 eksenli kapa gonyometre, (3) Gonyometre başlığı, (4) Kolimatör, (5) Eos CCD dedektör, (6) Video kamera.	15
Şekil 2. 8. Güvenlik önlemleri	20
Şekil 2. 9. Malzemelerin tartılması	21
Şekil 2. 10. Ön madde çözeltisinin hazırlanması	21
Şekil 2. 11. Manyetik karıştırıcı ve pH ölçer	22
Şekil 2. 12. Teflon kaplı okotlav (asit sindirim bombası)	22
Şekil 2. 13. Etüv	23
Şekil 3. 1. FKA-1 kompleksinin oluşum sürecinin şematik Gösterimi	25
Şekil 3. 2. FKA-1 kompleksinin mikroskop görüntüsü	25
Şekil 3. 3. FKA-2 kompleksinin oluşum sürecinin şematik gösterimi	26
Şekil 3. 4. FKA-2 kompleksinin mikroskop görüntüsü	26
Şekil 3. 5. FKA-1 kompleksinin ligandlar ile koordinasyon modlarının şematik gösterimi	28
Şekil 3. 6. FKA-1 kompleksinin atomlarının isimlerinin belirtilmiş hali	28
Şekil 3. 7. FKA-1 kompleksinin tamamlanmış hali	29
Şekil 3. 8. FKA-1 kompleksinin antiprizmatik kübik görünümü	29
Şekil 3. 9. FKA-1 kompleksinin atomlarının görünümü	30

Şekil 3. 10. FKA-1 kompleksinin polihedron görünümü.....	30
Şekil 3. 11. FKA-1 kompleksinin 10 kat paketlenmiş hali	31
Şekil 3. 12. FKA-1 kompleksinin 20 kat paketlenmiş hali	32
Şekil 3. 13. FKA-1 kompleksinin pi-pi etkileşim analizi	33
Şekil 3. 14. FKA-1 kompleksinin birim hücredeki gösterimi.....	34
Şekil 3. 15. FKA-2 kompleksinin ligandlar ile koordinasyon modlarının şematik gösterimi	41
Şekil 3. 16. FKA-2 kompleksinin atomlarının isimlerinin belirtilmiş hali	41
Şekil 3. 17. FKA-2 kompleksinin tamamlanmış hali.....	42
Şekil 3. 18. FKA-2 kompleksinin antiprizmatik kübik görünümü	42
Şekil 3. 19. FKA-2 kompleksinin atomlarının görünümü	43
Şekil 3. 20. FKA-2 kompleksinin polihedron görünümü.....	43
Şekil 3. 21. FKA-2 kompleksinin 10 kat paketlenmiş hali	44
Şekil 3. 22. FKA-2 kompleksinin 20 kat paketlenmiş hali	45
Şekil 3. 23. FKA-2 kompleksinin pi-pi etkileşim analizi	46
Şekil 3. 24. FKA-2 kompleksinin birim hücredeki gösterimi.....	46

SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ

d	:	Düzlemler arası mesafe
F_{hkl}	:	Yapı faktörü
f_j	:	Atomik saçılma faktörü
N	:	Birim hücredeki atom sayısı
μ	:	Soğurma katsayısı
ρ(x,y,z)	:	Elektron yoğunluğu fonksiyonu
φ	:	Faz farkı
w_R	:	Ağırlıklı güvenilirlik faktörü
4-cba	:	4-siyanobenzoik asit
Fen(phen)	:	1,10-fenantrolin
Ho	:	Holmiyum
Yb	:	İterbiyum
REE	:	Rear Earth Elements : Nadir Dünya Elementleri
HREE	:	Heavy Rear Earth Elements : Ağır Nadir Dünya Elementleri
LREE	:	Light Rear Earth Elements : Hafif Nadir Dünya Elementleri
MREE	:	Middle Rear Earth Elements : Orta Nadir Dünya Elementleri

1. GİRİŞ

Lantanit komplekslerinin kimyası, benzersiz fizikokimyasal özellikleri ve fonksiyonel materyaller gibi çeşitli uygulamalarından dolayı büyük ilgi görmektedir. Özellikle, lantanit komplekslerinin manyetik ve ışıltama özellikleri uzun yıllardır çok dikkat çekmiştir. Manyetizma alanında, büyük spin momentleri olan lantanit iyonları moleküler manyetik materyaller için doğal seçimlerdir. Buna ek olarak, lantanit iyonlarının çoğunun geniş yörüngesel katkıları ve f-f etkileşimlerinin doğası nadir toprak elementler ile elde edilmiş bileşiklerin özelliklerini zenginleştirmektedir.

Aromatik karboksilat ligandlarının komplekslerde, lanthanid (III) iyonları arasındaki güçlü manyetik etkileşimleri ve kuvvetli lantanit (III) merkezli lüminesans emisyonunu desteklediği bilinmektedir. Manyetik ve optik özelliklere sahip olabilecek yeni bileşikler üretmek için aromatik karboksilat gruplarını kullanmak, yeni multi fonksiyonlu malzemelerin üretilmesinde önemli bileşenlerdir. Bu nedenle, Lantanitlerin aromatik karboksilat içeren bileşikleri, kendine has fiziksel ve ilgi çekici yapısal özellikleri nedeniyle bu alanda yapılan çalışmalarda öne çıkan konuların başında gelmektedir. Bu bağlamda, koordinasyon grubu (holmium ve iterbium) ile 4-siyanobenzoik asit ve 1,10-fenantrolin seçilerek, homodinükler lantanid kompleksleri sentezlenmiştir.

Holmium, havadaki nispeten stabil olan orta derecede sert, gümüşü beyaz bir metaldir. Seyreltilmiş asitlerle kolayca reaksiyona girer. Holmium, 133 K'nin üzerinde (-140°C veya -220°F) çok güçlü bir paramanyetiktir. Holmium, bütün elementler arasında en yüksek manyetik geçirgenliğe sahip elementtir. Bu özelliği sebebiyle kalıcı mıknatısların kutup başları için ideal bir maddedir. Holmium lazerler; böbrek taşları, mesane taşları, prostat ve idrar yolları tümörlerinde yaygın olarak kullanılır. Holmium, bileşikleri ve alaşımlarının kullanıldığı bazı ürün ve alanlar şunlardır; lazerler, cam renklendirme uygulamaları, gama ışını spektrometreleri, nükleer fizik deneyleri, fiber optik uygulamaları, elektronik cihazlar ve benzeri.

İterbiyum ise gümüş renginde parlaklık gösteren oldukça yumuşak ve eğrilebilir bir elemandır. Nadir toprak elementlerinden olan iterbiyum mineral asitlerle kolayca tepkimeye girerek çözünür. İterbiyum, nadir toprak metallerrinin en düşük kaynama noktasına sahip elementidir. Diğer nadir toprak elementleri gibi, seramik kondansatörler ve diğer elektronik cihazlar için kullanılabilir ve hatta endüstriyel katalizör olarak hareket edebilir. Bazı mekanik özelliklerini geliştirmek ve fiber optik kabloda bir doping maddesi olarak kullanılmak üzere paslanmaz çelikle alaşımlana bilir.

Yukarıda bahsi geçen nedenlerle seçilen ligand ve lantanitler kullanılarak iki adet kompleksin tek kristalleri sentezlenmiştir. Elde edilen malzemeler tamamen orijinal olup yapılan geniş literatür taramasında bu komplekslere rastlanmamıştır. Solvotermal yöntem kullanılarak sentezlenen komplekslerin, tek kristal x-ışınım yöntemi kullanılarak fiziksel özellikleri, atomların konum ve sıcaklık parametreleri incelenerek atomları arası bağ uzunlukları ve bağ açıları, düzlem oluşturan atom grupları, bu düzlemler arası açılar bulunarak kristal yapı duyarlı bir şekilde tanımlanmıştır.

1.1. Kaynak Özetleri

Lantanit komplekslerinin kimyası, benzersiz fizikokimyasal özellikleri ve fonksiyonel materyaller gibi çeşitli uygulamalarından dolayı büyük ilgi görmektedir (de Sa ve diğerleri, 2000; Kido ve Okamoto, 2002; Vicentini ve diğerleri, 2000; Yan ve diğerleri, 1998). Özellikle, lantanit komplekslerinin manyetik (Caneschi ve diğerleri, 2000; Figuerola ve diğerleri, 2003; Hatscher ve diğerleri, 2003; Ishikawa ve diğerleri, 2005; Kido ve diğerleri, 2003; Zhao ve diğerleri, 2003) ve ışıltama özellikleri (Fu ve diğerleri, 2005; Liu ve diğerleri, 2004; Pope ve diğerleri, 2004; Yang ve diğerleri, 2004) onlarca yıldır çok dikkat çekmiştir. Manyetizma alanında, büyük spin momentleri olan lantanit iyonları moleküler manyetik materyaller için doğal seçimler olmalıdır. Ancak, bu sistemlerin çoğunda küçük bağlanma sabitleri problemlidir (Costes, ve Nicode`me, 2002; Ishikawa, Iino ve Kaizu, 2002): bu, 4f orbitallerinin tam dolu 5s ve 5p orbitalleri tarafından çok iyi bir şekilde korunmasının sonucudur ve bunun sonucu olarak komşu lantanit iyonları arasındaki bağlarda neredeyse hiç

çözülmemiştir. Buna ek olarak, lantanit iyonlarının çoğunun geniş yörüngesel katkıları ve f-f etkileşimlerinin doğası ve büyüklüğünün açıklamasını çok zorlaştıran kristal alanın etkileri, lantanit manyetik özelliklerinin bir şekilde çalışmasını engeller. Son zamanlarda, Ishikawa ve meslektaşları bir dizi dinükleer ftalosiyanın lantanit kompleksi (bileşiği) için kristal alan parametrelerini belirlemek için önerdikleri yeni yöntem (Ishikawa ve diğerleri, 2002; Ishikawa ve diğerleri, 2003), bu alana ışık tutmuştur. Bununla birlikte, geçiş metali iyonları için ferro veya antiferromanyetik değişimin ortaya çıkmasıyla ilgili açıklamanın aksine (Kahn, 2003), lantanit iyonları için durum daha az gelişmiş ve f-f etkileşimleri daha az araştırılmıştır (Costes, Clemente-Juan, Dahan, Nicode`me, ve Verelst, 2002; Costes, Dahan, Nicode`me, 2001; Costes, ve Nicode`me, 2002; Liu vd. 1992; Ma vd. 2000; Panagiotopoulos vd. 1995).

Özel fiziksel özelliklere ve ilgi uyandıran yapısal özelliklere sahip olan aromatik karboksilat içeren bileşikler, büyük ilgi görmüştür (Eddaudi ve diğerleri, 2001; Eddaudi ve diğerleri, 2002; Pan ve diğerleri, 2004). Bildirilen komplekslerde, lantanit(III) iyonları arasındaki güçlü manyetik etkileşimleri destekleyen (Costes ve diğerleri, 2002; Costes ve diğerleri, 2003) ve kuvvetli lantanit (III) merkezli lüminesan emisyonunu destekleyen aromatik karboksilat ligandları tarafından kanıtlanmıştır (Dias ve Viswanathan, 2004; Reineke ve diğerleri, 1999). Yukarıdaki bağlamda, yeni manyetikler ve optik özelliklere sahip olabilecek yeni bileşikler üretmek için koordinasyon grubu ile 4-siyanobenzoik asit (4-cba) ve 1,10-fenantrolini kullanılacak ve homodinükleer lantanit kompleksler sentezlenecektir (Cueto ve diğerleri, 1992; Keys ve diğerleri, 1998; Ma ve diğerleri, 1998; Schiavo ve diğerleri, 2003; Yuan ve diğerleri, 2001). 4-cba ligandı ile bazı lantanit kompleksler literatürde yer almasına karşın (Li ve diğerleri, 2005; Wang ve diğerleri, 2003; Zheng ve diğerleri, 2005), holmiyum ve iterbiyum elementlerine sahip kompleksler çalışılmamıştır.

2. MALZEMELER VE DENEYSEL YÖNTEMLER

Lantanit komplekslerinin kimyası, benzersiz fizikokimyasal özellikleri ve fonksiyonel materyaller gibi çeşitli uygulamalarından dolayı büyük ilgi görmektedir. Özellikle lantanit komplekslerinin manyetik ve ışıldaama özellikleri uzun yıllardır çok dikkat çekmiştir. Manyetizma alanında büyük spin momentleri olan lantanit iyonları moleküler manyetik materyaller için doğal seçimler olmalıdır, fakat bu sistemlerin çoğunda küçük değişim bağ sabitleri problemlidir: bu 4f orbitallerinin 5s ve 5p orbitallerini işgal ederek komşu lantanit iyonları arasındaki bağlarda neredeyse hiç çözülmemesi ile tamamen verimli bir şekilde korunmuş olmasının sonucudur. Buna ek olarak, lantanit iyonlarının çoğunun geniş yörüngesel katkıları ve f-f etkileşimlerinin doğası ve büyüklüğünün açıklamasını çok zorlaştıran kristal alanın etkileri, lantanitin manyetik özelliklerinin çalışmasını bir şekilde geciktirmektedir. Son zamanlarda, İshikawa ve meslektaşları, bir dizi dinükleer lantanit kompleksinin kristal alan parametrelerini belirlemek için yeni bir yöntem önermişler ve bu alana ışık tutabilmişlerdir. Bununla birlikte, geçiş metali iyonları için ferromanyetik veya antiferromanyetik değişimin ortaya çıkması ile ilgili açıklamanın aksine, lantanit iyonları için durum daha az gelişmiş ve f-f etkileşimleri daha az araştırılmıştır. f-f manyetik değişimi ile ilgili değerli bilgiler sağlayabildiğinden bu alanı daha da araştırmak için iyi bir seçenek olarak homodinükleer kompleksleri seçmektedir.

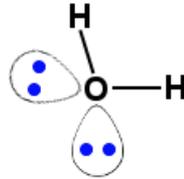
Bunun yanısıra özel fiziksel özelliklere ve ilgi çekici yapısal özelliklere sahip olan aromatik karboksilat koordinasyon komplekslerine de ilgi artmıştır. Bildirilen komplekslerde, lantanit (III) iyonları arasındaki güçlü manyetik etkileşimleri destekleyen ve güçlü lantanit (III) merkezli ışıldaayan emisyonu destekleyen aromatik karboksilat ligantları tarafından kanıtlanmıştır. Yukarıdaki bağlamda, iki koordinasyon grubu , 4-siyanobenzoik asit (4-Hcba) , 3-siyanobenzoik asit (3-Hcba) ile yeni manyetik ve optik özelliklere sahip olabilen yeni kompleksler üretmek için yani metal atomları bağlamak için bir elektron çifti sistem seçilmiştir. Diğer korboksilik asitlere kıyasla, Hcba'nın kimyası şimdiye kadar sınırlı bir şekilde incelenmiştir. Bu çalışmamızda karışık ligantlar olarak 4-Hcba ve 1,10-fenantrolin

kullanılmıştır ve iki adet homodinükleer lantanit kompleksini solvotermal sentezleme yöntemi kullanarak sentezlenerek yapılarının özellikleri X ışını kırınım yöntemi ile belirlenmiştir.

2.1.Ligandlar

Ligandlar genellikle kompleksin merkezindeki metale çekilen elektron donörleri olarak düşünülür. Metaller elektron alıcısıdır. Ligandlar, elektron çiftleri mevcut olan nötr veya negatif yüklü türler olabilir. Ligand olarak kullanılan atomlar ve moleküller, hemen hemen her zaman metal atomu ile oluşturulan elektron çifti bağında (bir koordinat kovalent bağı) elektron çifti vericisi olarak işlev görebilecek olanlardır. Su ortak bir ligandır.

Şekil 2.1’de iki yalnız elektron çifti ile bir su molekülü gösterilmektedir. Tek dişli ligandlar, bir merkezi metal atomuna veya iyonuna bağlanabilen sadece bir atom içermektedir. Birden fazla verici atomlu bir ligand molekülü, çok dişli ligand olarak adlandırılır. Bunlara kaç verici atom içerdiğine bağlı olarak belirli isimler verilir. Çift dişli ligandlar, bir merkezi metal atomuna veya iyonuna bağlanabilen iki atoma sahiptir.



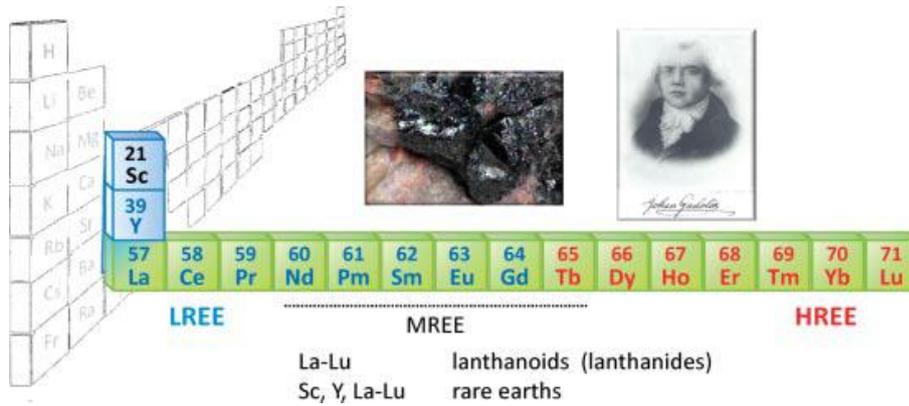
Şekil 2. 1. Su molekülü

2.2. Lantanitler

Lantanit elementleri (Ln: La-Lu; 57-71), nadir bulunan toprak elementleri serisine (REE:Rear Earth Elements) (Sc, Y ve Ln) aittir. Özel elektronik yapılarının bir sonucu olan spesifik kimyasal, optik ve manyetik özellikleri sunarlar. Her ne kadar küçük miktarlarda kullanılsa da (dünya çapında yaklaşık olarak 120.000 ton nadir toprak

oksidi), modernizasyonun hemen hemen tüm yönleri için gerekli hale gelmiştir; yağ kırma katalizörlerinde çekirdeğin aktif edilmesi, aydınlatma cihazları, motorizasyonda kullanılan mıknatısları (elektrikli arabalar, rüzgar türbinleri, sabit disk sürücüler) veya ses uygulamaları, lazerler ve telekomünikasyonlar, biyomedikal ana sistemler, görüntüleme, tarım vs.

Nadir toprak elementleri (REE'ler), 17 elementin homojen bir grubudur. Uluslar arası isimlendirme kurallarına göre, 21 (Sc), 39 (Y) ve 57-71 (Ln¼La-Lu) elementlerine karşılık gelirler. İkinci alt gruba "lantanoidler" denilmeli, ancak "lantanidler" (Ce-Lu) metalik elementler 57-71 ve bunların bileşikleri için hala en çok kullanılan isimdir (Şekil 2.2). Lantanitleri alt bölümlere ayırmak söz konusu olduğunda, büyük bir karışıklık söz konusudur. LnIII: Işık lantanitler (LREE : Light Rear Earth Elements : Hafif Nadir Dünya Elementleri), eşleştirilmiş 4f elektronu olmayanlar (La-Gd) iken, ağır lantanitler (HREE : Heavy Rear Earth Elements : Ağır Nadir Dünya Elementleri) Dy-Lu'ya karşılık gelir. Ayrıca Nd'den Tb'ye kadar olan bir grup orta lantanit (MREE : Middle Rear Earth Elements : Orta Nadir Dünya Elementleri) tanımlanır. Metalurji ve endüstride, LREE'ler La-Nd'ye (aynı zamanda seric nadir topraklar olarak da bilinir), MREE'lerin Sm-Gd'ye veya Sm-Dy'ye ve HREE'nin Dy-Lu veya Ho-Lu'ya; Sonunda, yttric nadir topraklar, Y dahil Sm'den Lu'ya kadardır. İterbiyum, Dy-Ho'ya çok benzer kimyasal özelliklere sahiptir, bu nedenle HREE'ye dahil edilir. Elektropozitif yapıları nedeniyle, nadir topraklar doğada elementler olarak görünmezler, daha çok tuz ve minerallerde oksitlenmiş formları altında görünürler.



Şekil 2. 2. Lantanoidlerin (lantanitler) ve nadir toprakların Periyodik Tablodaki yerleri, itriyum oksidin izole edildiği Ytterby kara taşının ve Johan Gadolin'in portresinin resmi ile birlikte. LREE, HREE ve MREE tanımları için metne bakınız.

İlk nadir toprak elementi, itriyum (aslında itriya), 1794'te Fin kimyager Johan Gadolin tarafından şimdi gadolinit adlı bir mineralden izole edildi ve Ytterby (İsveç) yakınlarında keşfedilmiştir. Radyoaktif Pm 1947'de sentezlenirken, doğal olarak oluşan elementleri dolaşmış karışımlar olarak görüldüğü minerallerden tanımlamak 100 yıldan (1803-1907) daha uzun sürmüştür.

Endüstriyel kullanım 1891 yılında Carl Auer von Welsbach 'ın toryumdan oluşan gaz aydınlatması için lüks gömleği (parlayan örtü) üretmesiyle başladı.

Çizelge 2. 1. İterbiyum ve Holmiyum tarihçesi

Sembol	Atom Numarası	Adı	Yıl	Keşfeden	Keşfedildiği Yer	Orijinal Adı
Yb	70	İterbium	1878	J. C. Galissard de Marignac	Geneva, Switzerland	Ytterby
Ho	67	holmium	1879	P. T. Cleve	Uppsala, Sweden	Holmia

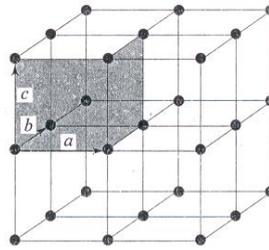
Sulu çözelti içindeki üç değerlikli lantan iyonlarının bir başka belirgin özelliği, GdIII için $8.3 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ 'den YbIII için $4.7 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ 'ye düşerken, daha hafif lantanit için 5×10^8 ila 10^9 s^{-1} arasında olduğu tahmin edilen yüksek su değişim oranlarıdır.

Çizelge 2. 2. Lantanit elementlerinin elektron dağılımı

Element	Sembol	Atom No (Z)	Elektron Dağılımı			
			0	+2	+3	+4
Lantan	La	57	$5d^1 6s^2$		$4f^0$	
Seryum	Ce	58	$4f^2 6s^2$	$4f^2$	$4f^1$	$4f^0$
Prasedyum	Pr	59	$4f^3 6s^2$		$4f^2$	$4f^1$
Neodyum	Nd	60	$4f^4 6s^2$	$4f^4$	$4f^3$	$4f^2$
Prometyum	Pm	61	$4f^5 6s^2$		$4f^4$	
Samaryum	Sm	62	$4f^6 6s^2$	$4f^6$	$4f^5$	
Yuropyum	Eu	63	$4f^7 6s^2$	$4f^7$	$4f^6$	
Gadolinyum	Gd	64	$4f^7 5d^1 6s^2$		$4f^7$	
Terbiyum	Tb	65	$4f^9 6s^2$		$4f^8$	$4f^7$
Disprosyum	Dy	66	$4f^{10} 6s^2$		$4f^9$	$4f^8$
Holmiyum	Ho	67	$4f^{11} 6s^2$		$4f^{10}$	
Erbiyum	Er	68	$4f^{12} 6s^2$		$4f^{11}$	
Tulyum	Tm	69	$4f^{13} 6s^2$	$4f^{13}$	$4f^{12}$	
İterbiyum	Yb	70	$4f^{14} 6s^2$	$4f^{14}$	$4f^{13}$	
Lütesyum	Lu	71	$4f^{14} 5d^1 6s^2$		$4f^{14}$	

2.3. Kristal

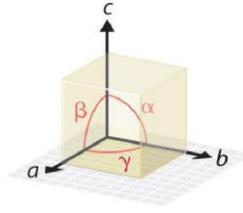
Bir malzemenin kristal olması maddenin birimlerinin yani kabaca atom veya iyonlarının üç boyutlu belirli bir düzen ile sıralanmasıdır denilebilir. Bir kristal malzeme, yön özelliklerine sahip olduğundan anizotropik madde olarak adlandırılır. Kristal belirli bir erime noktasına ve düzenli bir şekle sahiptir. Parçalara ayrıldığında parçaların hepsi aynı düzenli yapıya sahiptir. Bu düzenli yapının en basit temsili, tekrarlandığında tüm yapıyı veren birim hücrelerdir. Bu birim hücre Şekil 2.3.'te gösterilmiştir.



Şekil 2. 3. Birim hücre

Kristalimsi malzeme tek (mono) kristal ve ya bir polikristal olabilir. Tek kristal bir kristali içerirken, polikristal iyi tanımlanmış birçok kristali içerir.

Birim hücre parametreleri a , b , c kenar uzunlukları ve α , β , γ iç açılarıyla ifade edilir.

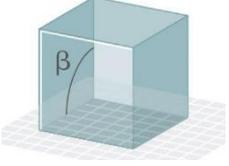
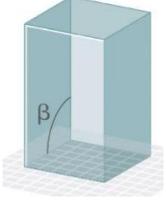
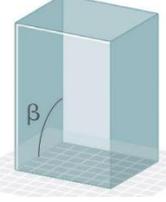


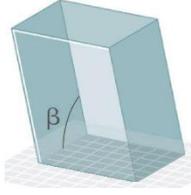
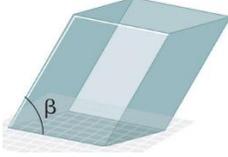
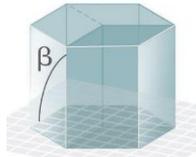
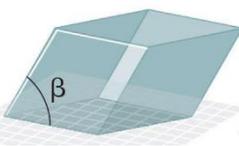
Şekil 2. 4. Birim hücre parametreleri

Kristal örgüleri öteleme, dönme ve diğer simetri işlemleriyle büyütülebilir. Örgü, atomların veya moleküllerin gerçek konumları hakkında bilgi içermez, yalnızca malzemenin uzayda öteleme simetrisini gösterir. Örgü noktasındaki yerleşen atomun çevresi diğer eşdeğer noktadaki atomunkine özdeştir.

Üç temel örgü türü vardır: basit kübik (SC : Simple Cubic) , hacim merkezli kübik (BCC: Body Centered Cubic) ve yüzey merkezli kübik(FCC: Face Centered Cubic). Kristaller, birim hücrenin şekli farkıyla yedi sistem altında gruplandırılmıştır.

Çizelge 2. 3. Yedi temel kristal sınıfları ve geometrik görünümü

Kristal Sınıfları	Bağ uzunlukları	Bağ Açıları	
Kübik	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Ortorombik	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	

Monoklinik	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ,$ $\beta \neq 90^\circ$	
Triklinik	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	
Hegzagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ,$ $\gamma = 120^\circ$	
Trigonal/Rom bohedral	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	

Birim hücreler tarafından oluşturulan uzay kafesleri aşağıdaki sembollerle işaretlenmiştir.

İlkel kafes (P: Primitive) : Örgü noktaları sadece ünite hücrenin köşelerinde bulunur.

Gövde merkezli kafes (I: Body-Centered) : Örgü noktaları köşelerde ve ayrıca birim hücrenin gövde merkezinde bulunur.

Yüz merkezli kafes (F: Face-Centered): Örgü noktaları köşelerde ve ayrıca birim hücrenin yüz merkezlerinde bulunur.

Taban merkezli kafes (C: Side-Centered) : Örgü noktaları birim hücrenin üst ve alt taban merkezlerinde olduğu gibi köşelerde de bulunur.

1948'de Bravais, yedi kristal sistemi altında 14 tip birim hücrenin mümkün olduğunu göstermiştir. Genellikle “Bravais Örgüleri” olarak bilinirler.

Çizelge 2. 4. Ondört Bravais örgü türleri

Kristal Sınıfları	Bravais örgüleri
Kübik	P, I, F
Tetragonal	P, I
Ortorombik	P, C, I, F
Monoklinik	P, C
Triklinik	P
Hegzagonal	P
Trigonal/Rombohedral	P

Birim hücredeki bir noktanın konumu kartezyen koordinat sisteminde $\vec{r}_j = (x_j\vec{a}_1 + y_j\vec{a}_2 + z_j\vec{a}_3)$ öteleme vektörü ile verilir. Koordinat sisteminin orijini birim hücrenin bir köşesinden alınması durumunda birim hücrenin hacim merkezinin koordinatları kesirli koordinatlar $(1/2, 1/2, 1/2)$ ile yüzey merkezinin koordinatları ise $(1/2, 1/2, 0)$ $(0, 1/2, 1/2)$ $(1/2, 0, 1/2)$ şeklindedir. Bu örgü gruplarının kombinasyonundan yedi kristal sınıf ortaya çıkar ve tüm olası varyasyonları Bravais örgüsü olarak bilinir, 14 olasılığı vardır ve bunlar Çizelge 2.3. ve Çizelge 2.4.'te yer almaktadır.

Dönme ve ayna simetrisi gibi ek simetriler uygulandığında 230 farklı Bravais örgüsü üretilebilir. Bunlar uzay gurubu olarak da bilinirler. Bir kristal düzleminin konumu aynı doğru üzerinde olmamak şartıyla üç nokta ile belirlenebilir (Kittel, 2014). Yapı analizi açısından bu düzlemlerden saçılma şiddeti önemli olduğundan daha faydalı bir yöntem olan miller indislerini kullanılmaktadır. Hkl olarak adlandırılan bu indisleri bulmak için eksen üzerindeki kesme noktalarını veren örgü sabitleri bulunarak bu sayıların tersi alınıp tamsayıya indirgenir ve bunlar düzlemin indisleri olarak adlandırılırlar. Örgü düzlemleri arasındaki fark d-uzayı olarak adlandırılıp genel

olarak d_{hkl} şeklinde gösterilir (Munn, 2013). D-uzayı ve örgü parametreleri arasındaki bağıntı kristal sınıflarına bağlı olarak verilmiştir (Çizelge 2.5.).

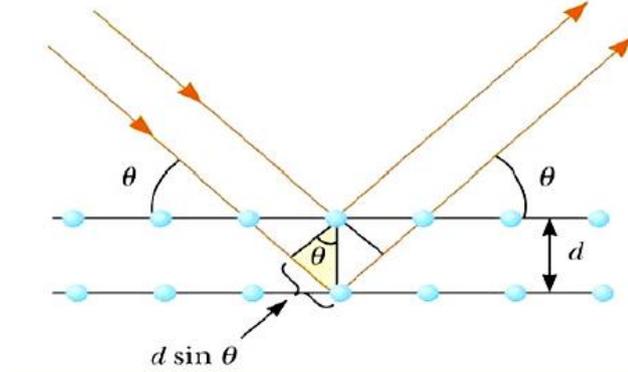
Çizelge 2. 5. D-uzayı ve örgü parametreleri arasındaki bağıntının kristal sınıflarına bağlı ifadeleri

Kristal Sınıfları	Hücre parametreleri ve Miller indisleri cinsinden d_{hkl}
Kübik	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$
Tetragonal	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Ortorombik	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Hegzagonal	$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$
Monoklinik	$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{\sin^2\beta} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2\beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos\beta}{ac} \right)$
Triklinik	$\frac{1}{d^2} = \left[\frac{h^2}{a^2 \sin^2\alpha} + \frac{2kl}{bc} (\cos\beta \cos\gamma - \cos\alpha) + \frac{k^2}{b^2 \sin^2\beta} + \frac{2hl}{ac} (\cos\alpha \cos\gamma - \cos\beta) + \frac{k^2}{b^2 \sin^2\beta} + \frac{2hl}{ac} (\cos\alpha \cos\gamma - \cos\beta) \right] /$ $1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2\cos\alpha \cos\beta \cos\gamma$

2.4. Kristal Yapı Analiz Yöntemi: Tek Kristal X-ışını Kırınımı

Katıda bulunan iyon veya atomlar arasındaki uzaklık, x ışınlarının dalgaboyu ile karşılaştırılabilecek düzeyde olup birkaç angströmdür (Å). Böylece X-ışınları katı materyale çarptığında atomun elektronları ile etkileşeceğinden ışınlar farklı yönlere saçılırlar. Düzlemler arası uzaklık X-ışınlarının dalga boyu ile karşılaştırılabilir olması sebebiyle bu yüzeylerden saçılan ışınlar girişime uğrarlar. Uğradıkları girişimden elde edilen girişim deseni katı kristalin yapısının analiz edilmesinde önemli bir yöntemdir.

Kristal düzlemlerinden kırınımına uğrayan demetler Bragg yasası'na uygun olarak yansılırlar. Şekil 2.5. te birbirinden d uzaklığına sahip örgü düzlemlerinden kırınımın temsili gösterimi verilmektedir.



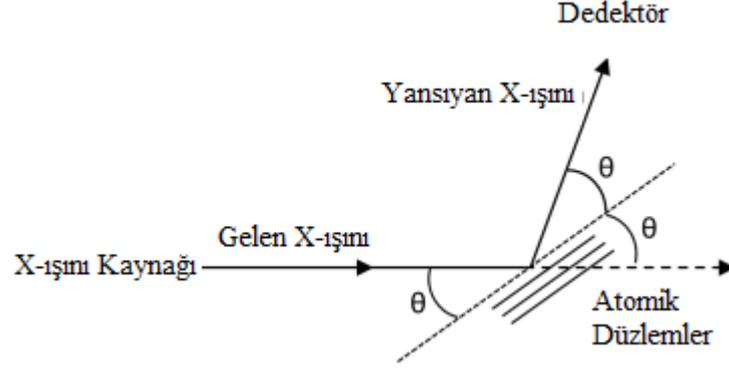
Şekil 2. 5. X-ışınlarının bir düzlemden yansıması.

Komşu düzlemlerden yansıyan ışınlar arasındaki yol farkı $2d \sin \theta$ olduğu kolayca bulunur. Bu yol farkı $n\lambda$ olduğunda yapıcı girişim gerçekleşir ve bu sadece $2d$ den büyük dalga boyları için girişimin olacağını söyleyen Bragg Yasası'dır.

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

Periyodik düzlemlerden yansımaların aynı fazda olması θ 'nin sadece bazı değerleri için mümkündür.

Kristalin örgü düzlemlerinden kırınımına uğrayan veriler X-ışını Difraktometresiyle toplanır. Bir X-ışını Difraktometresi; radyasyon kaynağı, detektör ve goniometre gibi üç ana parçadan oluşur. Kaynak, örnek ve detektör içeren böyle bir sistemin temsili resmi Şekil 2.6.'de verilmiştir.



Şekil 2. 6. Atomik düzeylerden Bragg yansıması

Kırınım sonucunda x-ışınlarının şiddet verileri detektör açısı 2θ nın bir fonksiyonu olarak toplanır. X-ışını kırınım yöntemi hem toz hem de tek kristal analiz yöntemidir. Toplanan X-ışını şiddet verileri (hkl) düzlem takımına karşılık gelir ve x-ışınlarının şiddetleri (I_{hkl}) ölçülerek kaydedilir. Elde edilen bu şiddet verilerinin değerlendirilmesi ile atomların birim hücre içindeki konumları ve her bir atomun yapmış olduğu ısısal titreşimlerinin belirlenmesi mümkündür. Yapılan bu işlemlere kristal yapının analizi yani çözümlenmesi adı verilir.

2.4.1 Kırınım verileri toplama

Tek kristal malzeme araştırmalarında kompleksin elde edilmesinden sonraki aşama X-ışını kırınım verilerinin toplanmasıdır. X-ışını kırınım verileri ise tek kristal kırınım metre adı verilen cihazlar yardımıyla toplanır. Kırınım metrelerin ana bileşenleri X-ışını kaynağı, detektör, örneği sabit tutarak yönlendiren goniometre ve bilgisayardan meydana gelir. Mikro ve makro moleküllerin yapılarının aydınlatılmasında kullanılan bu cihazlar, malzeme araştırmalarının vazgeçilmezidir.

Bu tez çalışmasında XCalibur Eos kırınım metresi kullanılmıştır. Ana bileşenleri Şekil 2.7'de verilen bu kırınım metre İzmir Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümünde bulunmaktadır ve tezde kullanılan FKA-1 ve FKA-2 komplekslerinin kırınım verileri Dr. Öğr. Üyesi Muhittin Aygün tarafından toplanmıştır.

Bu verilerin toplanmasında, kristal X-ışını demetinin önüne yerleştirilir ve her kırınım noktasının yoğunlukları kristalin döndürülmesiyle kaydedilir. Ancak çoğu durumda kristalin görünüşü güzel olsa dahi veriler bulanık veya çift olabilir. Bazı aksi durumlarda ise kötü görünümlü kristallerden mükemmel kırınım deseni elde edilebilir. Elde edilen verilerin analizleri ileri yazılım uygulamaları yardımıyla yapılır. Eğer kristal problemlidir ise kristal mümkünse veri toplama kullanılmamalıdır. Eğer iyi bir kristal alındıysa X-ışını yapı analizinin yüzde sekseni veri toplama esnasında tamamlanmış olur (Hasegawa, 2012).



Şekil 2. 7. XCalibur Eos kırınım metresinin bileşenleri: (1) Molibden X-ışını kaynağı, (2) 4 eksenli kappa gonyometre, (3) Gonyometre başlığı, (4) Kolimatör, (5) Eos CCD dedektör, (6) Video kamera.

2.4.2 Kristal Yapıların Çözümü

Atomların elektron sayısı ve birim hücre içindeki konumları, kristal düzlemlerinden saçılan X-ışınları demetinin şiddetinde değişikliklere neden olur. Kristal üzerinde X-ışınları kırınımına uğrarken çeşitli fiziksel ve geometrik düzeltmeler yapılır. Düzeltmelerin uygulanması sonucunda yapı faktörleri (F_{hkl}) elde edilir.

$$F_{hkl} = \sum_j^N f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (2.1)$$

Burada f_j , (x_j , y_j ve z_j) sırasıyla j . atomun, atomik saçılma faktörü ve koordinatlarıdır. (hkl) Miller indisleridir ve N birim hücredeki atom sayısıdır. Saçılan x-ışınları şiddeti I_{hkl} bu yapı faktörünün ($\sim |F_{hkl}|^2$) karesiyle orantılıdır. Dolayısıyla kırınım verileri kullanılarak kristale ait atomların konumlarını veren elektron yoğunlukları bulunabilir. V birim hücre hacmi, \vec{r} gerçek ve \vec{s} ters örgü baz vektörleri olmak üzere atomların konumunu veren elektron yoğunluk fonksiyonu

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F_{hkl} e^{-2\pi i \vec{s} \cdot \vec{r}} \quad (2.2)$$

şekindedir. Burada $\vec{r} = x\vec{a} + y\vec{b} + z\vec{c}$ ve $\vec{s} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$ dir. ϕ_{hkl} yapı faktörünün fazı açısı olmak üzere bu açı cinsinden

$$F_{hkl} = |F_{hkl}|(\cos\phi_{hkl} + i\sin\phi_{hkl}) = |F_{hkl}|e^{i\phi_{hkl}} \quad (2.3)$$

şeklinde yazılabilir ve ϕ_{hkl} cinsinden elektron yoğunluğu;

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F_{hkl} e^{-[2\pi i(hx+ky+lz)-\phi_{hkl}]} \quad (2.4)$$

Olur. Elde edilen bu elektron yoğunluğu dağılımı kristal yapı analizinin temelini oluşturmaktadır. Bu eşitlikte yapı faktörü kırınım verilerinden elde edilebilirken ϕ_{hkl} faz deneysel olarak elde edilememektedir. Bu fazın bulunması için çeşitli metodlar geliştirilmiştir. Bu tez çalışmasında lantanit komplekslere en uygun direkt yöntemlerden olan Patterson yöntemi kullanılmıştır (Çoban, 2016).

2.5. Kristal Yapı Arıtım Yöntemleri

Başlangıç modelini elde ettikten sonra, kristal yapısını tamamlamak için daha etkili bir yöntem gereklidir. Bu yöntem ise atom pozisyonları, doluluk ve atomik yer değiştirme gibi parametrelerin en küçük kareleri veya Fark-Fourier yöntemidir. Yapı arıtımıyla yapı analizinde bulunamayan hidrojen atomları da bulunur.

2.5.1 En küçük kareler yöntemi

Bu yöntem deneysel olarak toplanan verileri modelleyen bir fonksiyonu bulmaya çalışılır. Regrasyon analizi olarak da ifade edilen bu süreç sonucunda verilere tam olarak uyan bir fonksiyon bulmak çoğu zaman hiç kolay değildir. Bulunan fonksiyondan elde edilen veriler ile deneysel veriler arasındaki farkın karesini minimum yapma sürecine en küçük kareler yöntemi denir. Bunun sonucunda atomların yaklaşık konumlarındaki hata payları en aza indirilmiş olur.

En küçük kareler yöntemi yansımaların bir kısmı veya tamamı üzerinden toplanan yapı faktörleri ile

$$D = \sum_{hkl} w(hkl) [|F_{ölç}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)|]^2 \quad (2.5)$$

şeklinde verilir. Burada $w(hkl)$ ağırlık çarpanı olup bu çarpan saçılma şiddet verilerinin hepsinin aynı hassasiyette toplamamasından kaynaklanır. Yapı arıtımı sonucunda çözülen yapının doğruluğunu test etmek için güvenilirlik çarpanı denilen R hesaplanır.

$$R = \frac{\sum_{hkl} w [|F_{ölç}(hkl) - F_{hes}(hkl)|]}{\sum_{hkl} w |F_{ölç}(hkl)|} \quad (2.6)$$

Yapıda uyumsuzluk olması durumunda bu değer büyük çıkar. R değerinin 0.10 değerinden küçük olması araştırmacılar tarafından kabul edilebilir bir orandır. Yapının doğruluğu ile ilgili diğer bir kriter ise ağırlık güvenilirlik çarpanı denilen R_w dur ve

$$R_w = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w \left(|F_{ölç}(hkl)|^2 - |F_{hes}(hkl)|^2 \right)^2}{\sum_{hkl} w \left(|F_{ölç}(hkl)|^2 \right)^2}} \quad (2.7)$$

denklemiyle verilir. Ağırlıklı güvenilirlik faktörü R faktöründen daha büyük çıkabilir. Bu faktör R nin birkaç katı büyüklükte olabilir.

Yapını güvenilirliğini gösteren üçüncü bir parametre ise yerleştirme çarpanı olarak isimlendirilen

$$Goof = S = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w \left(|F_{ölç}(hkl)|^2 - |F_{hes}(hkl)|^2 \right)^2}{n - m}} \quad (2.8)$$

ifadedir. Burada n, arıtmada kullanılan yansıma sayısı ve m, arıtılan toplam parametre sayısıdır.

2.5.2 Fark Fourier yöntemi

DeneySEL (ölçülen) elektron yoğunlukları ile hesaplanan elektron yoğunlukları karşılaştıran yöntemdir. Ölçülen ve hesaplanan elektron yoğunlukları ifadesi Denklem 2.9 ve 2.10 da verilmiştir

$$\rho_{ölç}(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h^{\infty} \sum_k^{\infty} \sum_l^{\infty} |F_{ölç}(hkl)| e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (2.9)$$

$$\rho_{hes}(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h^{\infty} \sum_k^{\infty} \sum_l^{\infty} |F_{hes}(hkl)| e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (2.10)$$

Yoğunluklar arasındaki fark alınır ise,

$$\begin{aligned}\Delta\rho(x, y, z) &= \rho_{ölç} - \rho_{hes} \\ &= \frac{1}{V} \sum_h^{\infty} \sum_k^{\infty} \sum_l^{\infty} [F_{ölç}(hkl) - F_{hes}(hkl)] e^{-2\pi i(hx+ky+lz)}\end{aligned}\quad (2.11)$$

sonucu elde edilir. Ölçülen elektron yoğunluk değeri hesaplanan değer ile tam olarak örtüşür ise $\Delta\rho$ 'nin o konumlardaki değeri sıfır verecektir. Dolayısıyla, bu durumda Fark-Fourier haritasında normalde şiddetli pikler gözlenmezken, mevcut olmayan herhangi bir atom için şiddetli pik gözlenecektir.

2.6. Solvotermal Yöntem

Solvotermal / hidrotermal işlemin ortaya çıkışı ve gelişimi, nanomalzemelerin gelişmesiyle yakından bağlantılıdır. Hidrotermal işleme ilgili ilk rapor, mikrometre ile nanometre büyüklüğünde kuvars partiküllerinin kullanıldığı on dokuzuncu yüzyılın ortasına kadar izlenebilir. Bununla birlikte, hidrotermal sürecin materyaller sentezindeki araştırılması ve uygulanması 1840'lardan 1990'ların başlarına kalmıştır, çünkü nano ölçekli ürünleri karakterize eden teknikler mevcut değildi ve bir dereceye kadar hidrotermal çözelti kimyası bilgisi, kristal büyümesinin kontrolünü başarılı bir şekilde gerçekleştirme konusunda yetersiz olmuştur. Hidrotermal teknikler 1990'larda nano ölçekli malzemelerin devrimi ve 1980'lerden yüksek çözünürlüklü mikroskopların ortaya çıkmasıyla birlikte ortaya çıkmıştı. Aynı zamanda, solvotermal sürecin gelişmesine yol açan hidrotermal sistemlerin kimyasal ve fiziksel özelliklerini anlama konusunda büyük ilerlemeler kaydedilmiştir. Yirminci yüzyılda, hidrotermal / solvotermal yöntem, düşük işlem sıcaklığı, sıvı ortamlardaki reaksiyonların performansı, düşük enerji tüketimi ve düşük işlem sıcaklığı gibi üstün avantajları nedeniyle kristalli, kristal fazlı, morfoloji ve boyut kontrolüne sahip imalat sanayilerinde büyük başarılar kazanmıştır.

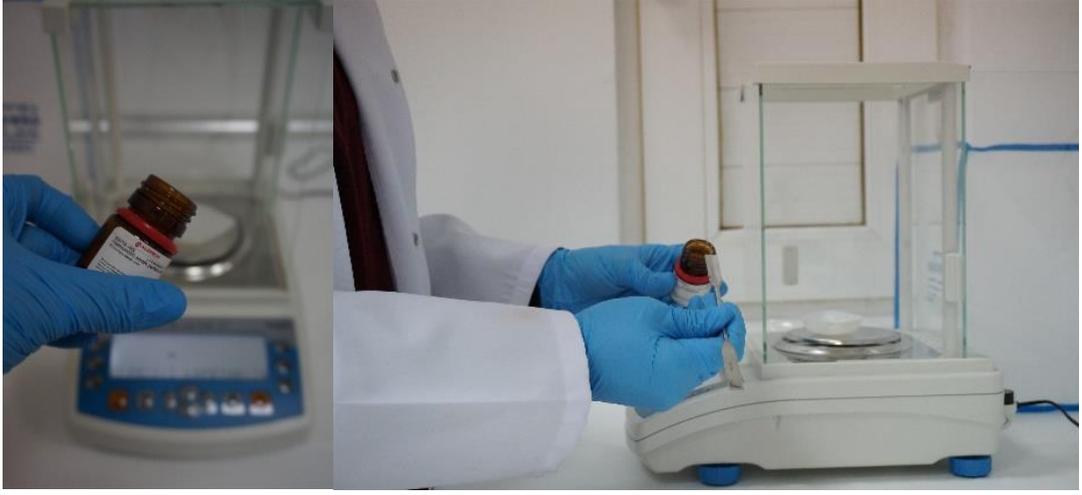
Solvotermal yöntem, nanomalzemeyi çeşitli morfolojilerle imal etmek için en yaygın ve etkili sentetik yollardan biridir. Hidrotermal yola çok benzemektedir (sentezin bir paslanmaz çelik otoklav içinde gerçekleştirildiği), tek fark, ön madde çözeltisinin

genellikle sulu olmamasıdır. Solvotermal yolun kullanılması, hem sol-jelin hem de hidrotermal yolların yararlarını kazanır. Bu yöntem, reaksiyona girenler arasında reaksiyonu kolaylaştırabilir ve hızlandırabilir, hidrolizi teşvik eder, ardından kristal büyümesini takip ederek çözeltideki nanomalzemelerin kendiliğinden birleşmesini sağlar. Ayrıca, nanomalzemelerin özellikleri, morfolojisi, büyüklüğü, yapısı, reaksiyon süresi, sıcaklık, reaksiyon ortamı, basıncı, pH'ı, reaksiyona giren maddelerin konsantrasyonu ve doldurulmuş otoklav hacmi gibi farklı reaksiyon parametrelerini değiştirerek kolayca uyarlanabilir. Böylece solvotermal sentez, metal oksit nano tanecikleri veya nanoyapıların boyutu, şekil dağılımı ve kristallliği üzerinde hassas kontrol sağlar.

Bu yöntemde tepkenler yüksek sıcaklık ve basınç koşulları altında tepkimeyi gerçekleştirmek için su veya organik bileşik ile doldurulmuş malzeme teflon okotlava yerleştirilir. Farklı okotlav çeşitleri ve işlevleri derinlemesine tartışılmaktadır (Hakuta ve diğerleri, 2005; Rabenau, 1985). Genellikle, teflon kaplı okotlavlar yüksek sıcaklık ve basınçta çalışabilir. Ek olarak, alkaline ortamını korur, cam ve kuvars okotlavlarına kıyasla hidroflorik aside karşı güçlü bir direnç gösterir. Bu nedenle, teflon kaplı okotlav reaksiyonu istenen koşullar altında gerçekleştirmek için ideal bir kap olarak seçilmiştir (Cushing ve diğerleri, 2004; Wu ve diğerleri, 2002). Ardından okotlavlar belirlenen sıcaklığa ayarlanmış etüve konularak kristalin oluşumu sağlanmıştır.



Şekil 2. 8. Güvenlik önlemleri



Şekil 2. 9. Malzemelerin tartılması



Şekil 2. 10. Ön madde çözeltisinin hazırlanması



Şekil 2. 11. Manyetik karıştırıcı ve ph ölçer



Şekil 2. 12. Teflon kaplı okotlav (asit sindirim bombası)



Şekil 2. 13. Etüv



3. DENEYSEL BULGULAR

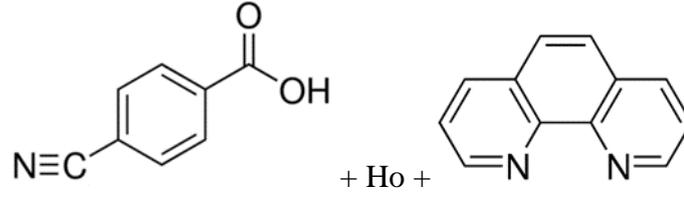
Bu tez çalışmasında, Ho ve Yb lantanilerini içeren iki adet homodinükleer kompleks solvotermal yöntem kullanılarak başarılı bir şekilde tek kristalleri sentezlenmiştir. Bu sentezleme işleminde biri siyanobenzoik asit diğeri fenantrolin olmak üzere çift ligand kullanılmıştır. Sentezlenen bu komplekslerin $[Ho_2(4-cba)_6(Phen)_2(H_2O)_2]$ ve $[Yb_2(4-cba)_6(Phen)_2]$ (4-cba = 4-siyanobenzoik asit; Phen = fenantrolin) şeklinde olduğu yapılan tek kristal X-ışını verilerinden anlaşılmaktadır. Bu kompleksler FKA-1 (Ho kompleks) ve FKA-2 (Yb kompleks) olarak isimlendirilmiştir ve bu bölümden sonra kompleksler konu edilirken bu isimler kullanılacaktır.

Bu bölümde ilk önce bu komplekslerin sentezlenme süreçleri anlatılacak ve ardından X-ışını kırınım analizleri detaylı olarak verilecektir.

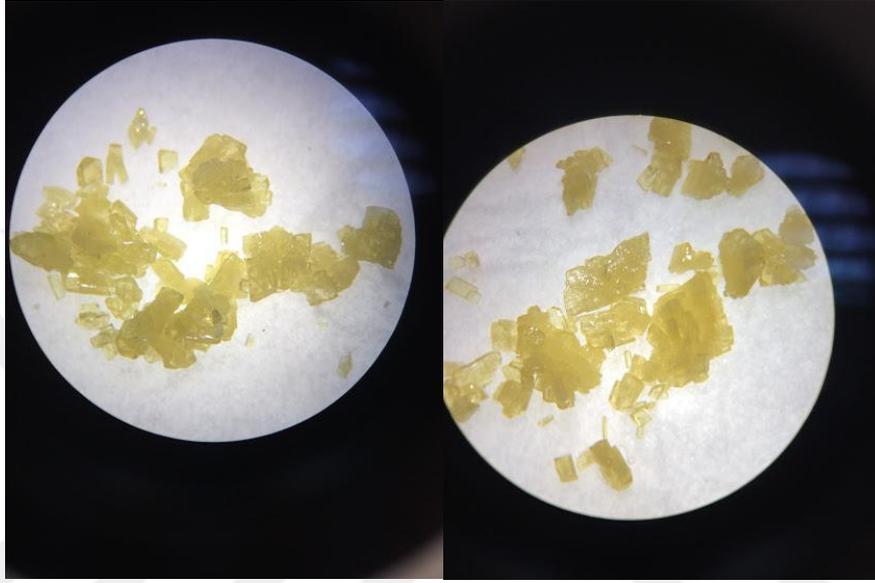
3.1. FKA-1 (Ho) Kompleksinin Sentezlenmesi

Holmiyum(III) klor hekzahidrat, siyanobenzoik asit (cyanobenzoic acid) ile fenantroline (phenanthroline) gibi kimyasallar ticari firmalardan sağlanmış ve herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmamıştır. Kompleksleri sentezlemek için solvotermal yöntem kullanılmıştır. 5 ml saf su içerisine holmiyum (1mmol), 10 ml etanol içerisine siyanobenzoik asit (4-cba) (1mmol) ve fenantrolin (1mmol) konularak (Şekil 2.9 ve Şekil 2.10) 10 dakika kadar manyetik karıştırıcı yardımıyla çözünmeleri sağlanmıştır (Şekil 2.11). İki ayrı beherde hazırlanan çözeltiler birleştirilmiş ve 15 dakika daha karıştırılarak homojen çözelti elde edilmiştir. Elde edilen karışımın Ph değeri 5 olarak ayarlanarak teflon kaplar aracılığıyla asit sindirim bombasının (otoklav) (Şekil 2.12) içerisine yerleştirilmiş ve etüve (Şekil 2.13) konulmuştur. Etüve konulan karışım 3 gün boyunca 100°C'de tutulmuş ve 1 gün boyunca yavaş soğumaya bırakılarak tek kristal elde edilmiştir (Şekil 3.2). En son olarak 1mm'lik süzme kâğıdı yardımıyla süzölmüş ve etanol ile defalarca yıkanmıştır.

Kompleksin oluşum sürecinin şematik gösterimi Şekil 3. 1'de verilmiştir.



Şekil 3. 1. FKA-1 kompleksinin oluşum sürecinin şematik Gösterimi

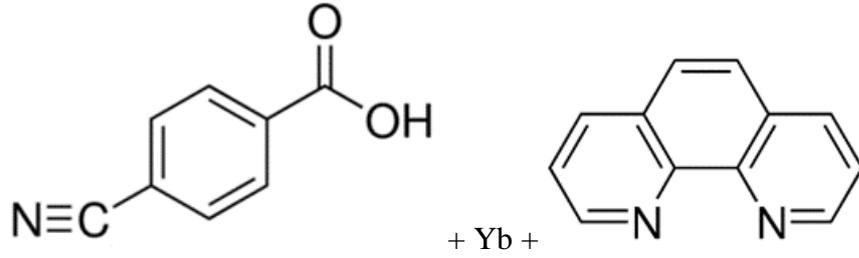


Şekil 3. 2. FKA-1 kompleksinin mikroskop görüntüsü

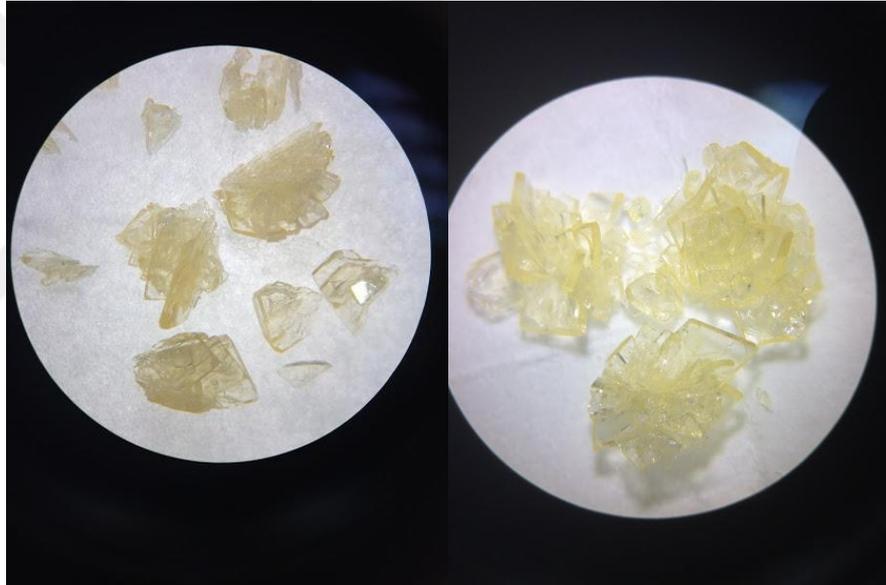
3.1. FKA-2 (Yb) Kompleksinin Sentezlenmesi

Herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmayan İterbiyum nitrat, siyanobenzoik asit (cyanobenzoic acid) ile fenantrolin (phenanthroline) gibi kimyasallar ticari firmalardan sağlanmıştır. Solvotermal yöntem kullanılarak kompleksleri sentezlenmiştir. 5 ml saf su içerisine iterbiyum (1mmol), 10 ml etanol içerisine siyanobenzoik asit (4-cba) (1mmol) ve fenantrolin (1mmol) konularak (Şekil 2.9 ve Şekil 2.10) 20 dk kadar manyetik karıştırıcı yardımıyla çözünmesi sağlanmıştır (Şekil 2.11). İki ayrı beherde hazırlanan çözeltiler birleştirilerek 20 dakika daha karıştırılarak homojen çözelti elde edilmiştir. Elde edilen karışımın Ph değeri Ph-metre yardımıyla 5 olarak ayarlanarak teflon kaplar aracılığıyla asit sindirim bombasının (otoklav)

(Şekil 2.12) içerisine yerleştirilmiş ve etüve (Şekil 2.13) konulmuştur. Tek kristal, etüve konulan karışımın 3 gün boyunca 100°C’de ve 1 gün boyunca yavaş soğumaya bırakılarak elde edilmiştir (Şekil 3.4). Son işlem olarak 1mm’lik süzme kâğıdı yardımıyla süzölmüş ve etanol ile defalarca yıkanmıştır.



Şekil 3. 3. FKA-2 kompleksinin oluşum sürecinin şematik gösterimi



Şekil 3. 4. FKA-2 kompleksinin mikroskop görüntüsü

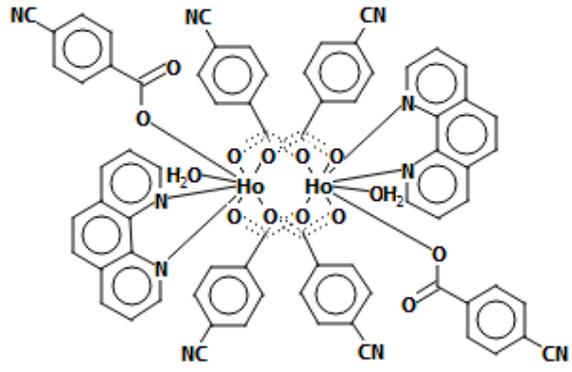
Yapı Çözümü ve Arıtımı

İzmir Dokuz Eylül Üniversitesi’nde kompleks 1 için X-ışını tek kristal verileri, oda sıcaklığında (293 K) MoKa radyasyonu kullanılarak bir Xcalibur, Eos difraktometre üzerinde toplanmıştır. Veriler Lorentz, polarizasyon ve absorpsiyon etkileri için

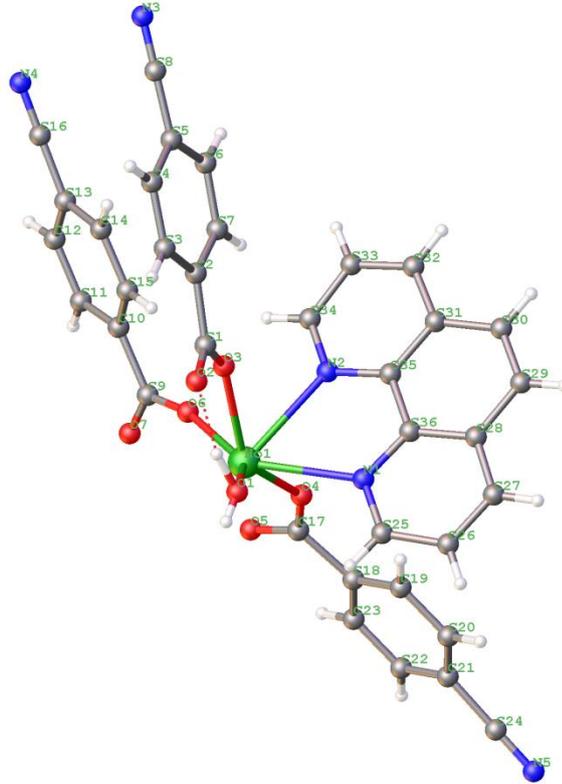
analitik sayısal absorpsiyon düzeltme tekniği uygulanarak toplanmıştır (Clark vd.,1995). Yapıları SHELXS kullanarak doğrudan yöntemlerle çözülmüş ve SHELXL (Sheldrick vd., 2007) kullanılarak $|F_{obs}|^2$ temelli tam matris en küçük kareler ile rafine edilmiştir. Hidrojen olmayan atomlar, anizotropik olarak rafine edilirken, idealize edilmiş geometri kullanılarak üretilen hidrojen atomları, ana atomları üzerine bindirilmiş ve yapı faktörü hesaplamalarında kullanılmıştır. Supramoleküler π -etkileşimlerin detayı PLATON 1.17 programı (Spek vd., 2009) ile hesaplanmıştır. OLEX2 yazılımı kullanılarak kristalografik tablolar elde edilmiştir (Dolomanov vd., 2009).

3.3. FKA-1 Kompleksinin Kristal Yapısı

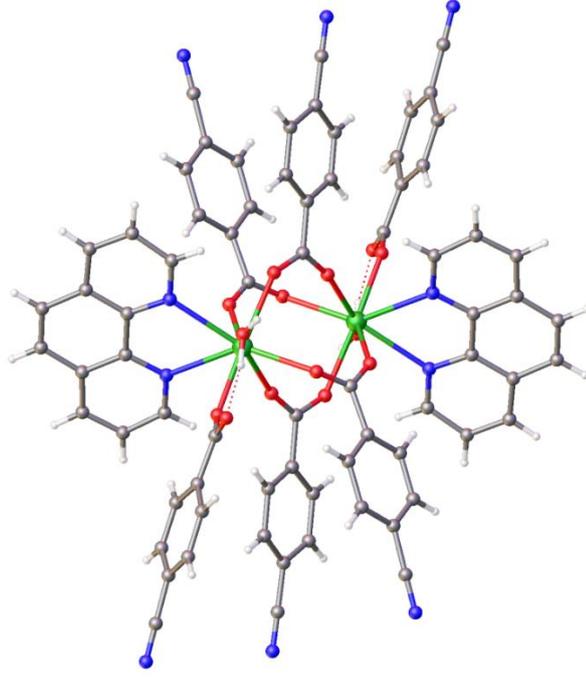
Tek kristal X ışını kırınım analizi, deneysel olarak $[C_{72}H_{44}Ho_2N_{10}O_{14}]$ ve şeklinde formüle edilen komplekslerin kristal yapıları tek kristal X ışını kırınımı ile incelenmiş ve kompleksin triklinik sistemde $P1$ uzay grubu ile kristalize olduğunu ve iki boyutlu bir koordinasyon polimerini oluşturduğunu ortaya koymaktadır. FKA-1'in asimetrik birimi, bir Ho katyonu, bir sülfosalisilat üçgeni ve iki koordineli su molekülü ve bir kafesli su molekülünden oluşur. Moleküler yapısı, Şekil 3. 5.- 13.'te gösterilmekte olup, mevcut çalışmada kullanılan bazı atomik numaralandırma ile metal atom koordinasyon ortamını göstermektedir. Kompleks 1'in asimetrik grubundaki Ho^3 atomu dört 4-cba ligandından dört ve bir tek dişli 4-cba ligandından gelen O atomu, şelat yapan fen molekülünden iki azot atomu ve bir koordineli su molekülünden gelen bir oksijen ile sekiz koordinasyona sahiptir (4-cba = 4-siyanobenzoik asit; Fen = fenantrolin). Ho-O bağlantı mesafeleri 2.278 - 2.370Å ve O – Ho – O açıları ise 72.83 - 145.56° aralığındadır. Tüm bağ mesafesi ve açıları daha önceki yapılarda bildirilenlere benzerdir (Rui-Sha, 2008; Zhenda, 2006).



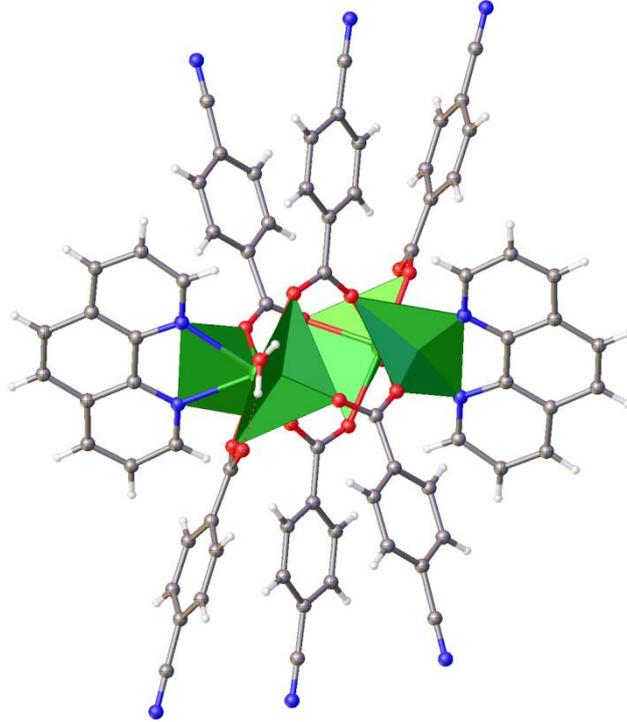
Şekil 3. 5. FKA-1 kompleksinin ligandlar ile koordinasyon modlarının şematik gösterimi



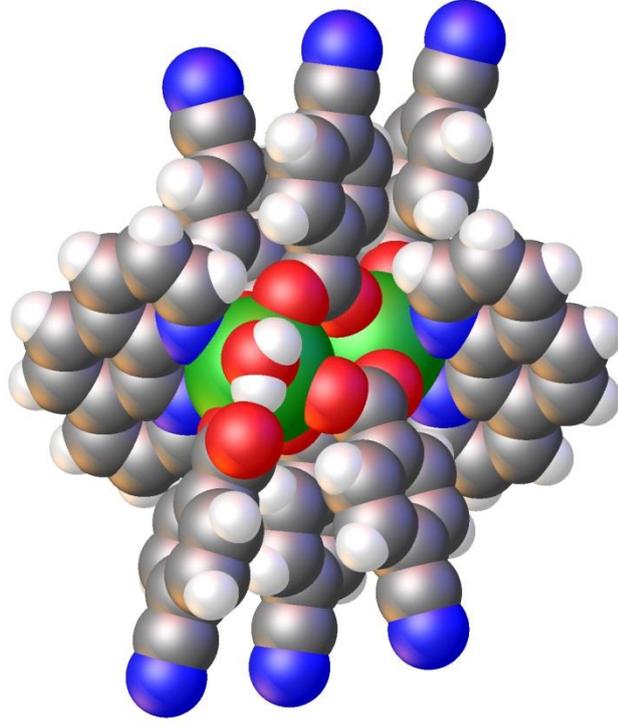
Şekil 3. 6. FKA-1 kompleksinin atomlarının isimlerinin belirtilmiş hali



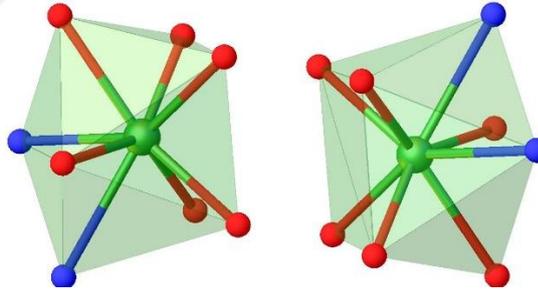
Şekil 3. 7. FKA-1 kompleksinin tamamlanmış hali



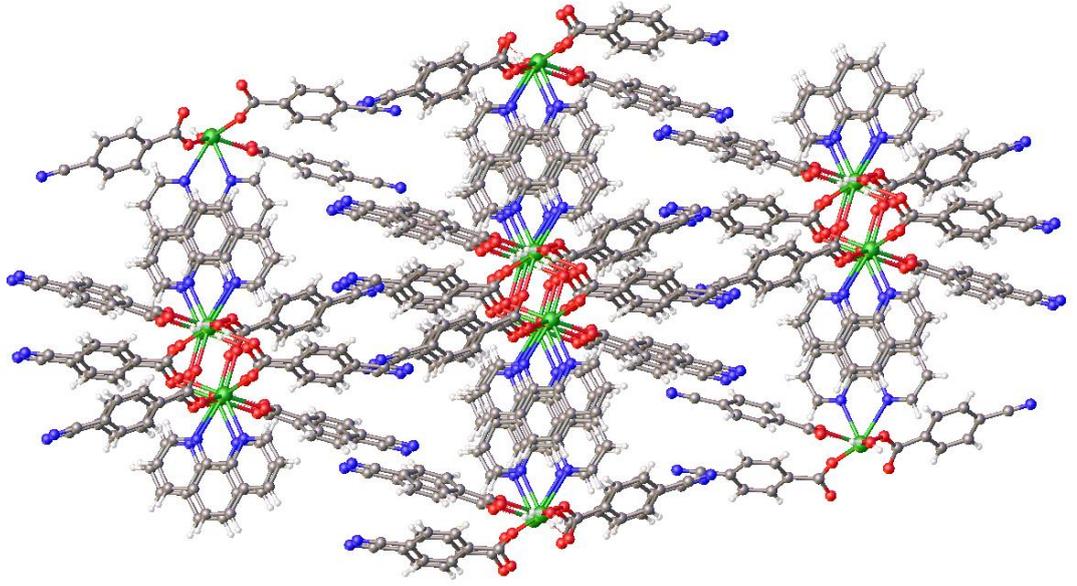
Şekil 3. 8. FKA-1 kompleksinin antiprizmatik kübik görünümü



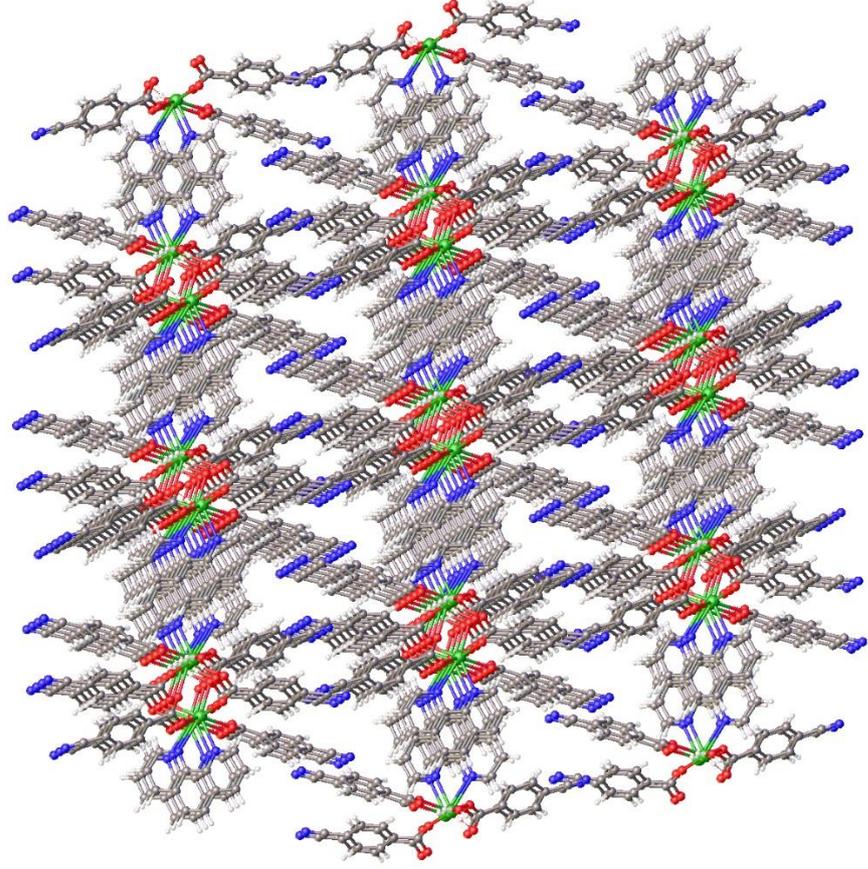
Şekil 3. 9. FKA-1 kompleksinin atomlarının görünümü



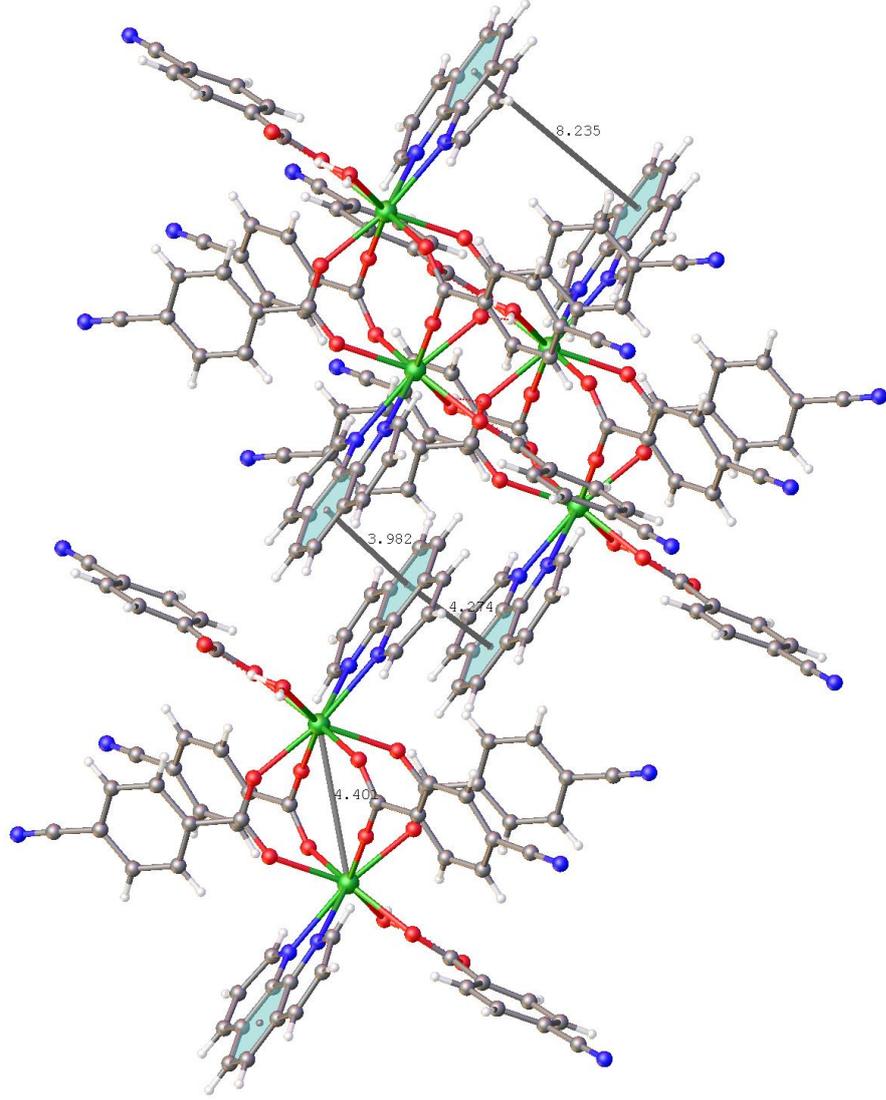
Şekil 3. 10. FKA-1 kompleksinin polihedron görünümü



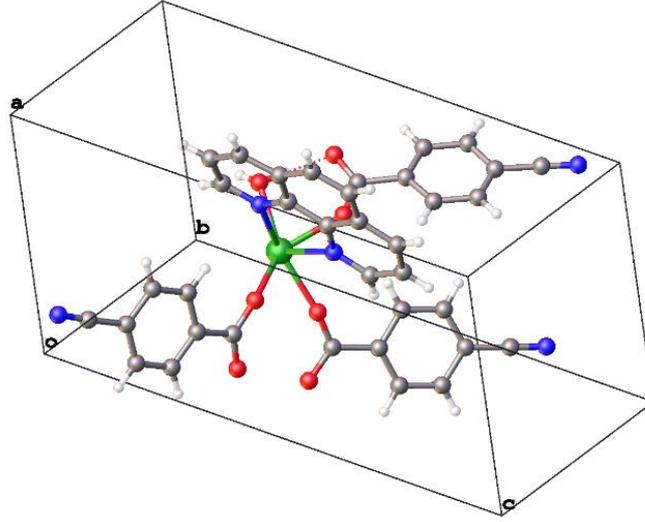
Şekil 3. 11. FKA-1 kompleksinin 10 kat paketlenmiş hali



Şekil 3. 12. FKA-1 kompleksinin 20 kat paketlenmiş hali



Şekil 3. 133. FKA-1 kompleksinin pi-pi etkileşim analizi



Şekil 3. 144. FKA-1 kompleksinin birim hücredeki gösterimi

OLEX2 yazılımı kullanılarak kompleks için elde edilmiş kristal verileri oluşturulmuştur (Çizelge 3.1.). Moleküller arası hidrojen bağı geometrisi (D-H:0.73-0.95Å, D-H_A açısı 154-168° olarak gözlemlenmiştir.) ve halka merkezler arasındaki mesafe (D-H mesafesi 1.66-2.14Å ve D-A mesafesi 2.598-2.815 Å) listelenmiştir (Çizelge 3.2.). Hol-O arasındaki bağı uzunlukları 2.278-2.370 Å arasında, O-Hol-O arasındaki bağı açıları da 72.83-145.56° arasında değişmektedir. Seçilen bazı bağı uzunlukları ve açıları verilmiştir (Çizelge 3.3.). O-Hol-N bağlarının açıları 68.83-147.63° arasında ve Hol-N arası bağı uzunlukları 2.546-2.566 Å değerler almıştır. Bu bağı yapılarında gözlenebileceği FKA-1 kompleksinin ligandlar ile koordinasyon modlarının şematik gösterimi Şekil 3.5.'de gösterilmiştir. Kompleksin birim hücre içerisindeki görünümü ise Şekil 3.14.'te yer almaktadır. Hidrojen atomunun eşdeğer izotropik yer değiştirme parametreleri 58-107 Å²×10³ aralığındadır. FKA-1 kompleksindeki, hidrojen atomları yerleşimleri ve eşdeğer izotropik yer değiştirme parametrelerinin 40-107 Å²×10³ aralığında olduğu Çizelge 3.4.'de, C atomunun eşdeğer izotropik yer değiştirme parametrelerinin 33.7-134 Å²×10³ aralığında gözlemlendiği, kompleksin yapısındaki atomların koordinatları ve izotropik yer değiştirme parametrelerini veren tablo Çizelge 3.5.'de, anizotropik ısısal titreşim yer değiştirme parametrelerinin elemanları ise Çizelge 3.6.'da verilmiştir.

Çizelge 3. 1. FKA-1 kompleksine ait kristalografik bilgiler

Kırınım metre	Xcalibur Eos	
X-ışını ve dalgaboyu (MoK α), (Å)	0.71073	
Kristalin boyutları mm ³	0.42 × 0.26 × 0.18	
Molekülün kapalı formülü	C ₇₂ H ₄₄ Ho ₂ N ₁₀ O ₁₄	
Molekülün kütlesi (g.mol ⁻¹)	1603.03	
Kristal sistemi	Triclinic	
Uzay grubu	P ⁻ 1	
Birim hücre parametreleri	a= 8.2353 (4) Å	α = 98.033 (4)°
	b= 12.7637 (6) Å	β = 101.999 (4)
	c= 16.3563 (8) Å	γ = 100.032 (4)°
Birim hücre hacmi (Å ³)	1628.11 (14)	
μ (mm ⁻¹)	2.49	
T_{\min} , T_{\max}	0.544, 0.734	
$\Delta\rho_{\max}$, $\Delta\rho_{\min}$ (e Å ⁻³)	0.66, -0.68	
<i>Ölçülen yansıma sayısı</i>	8913	
Bağımsız yansıma sayısı	5337	
Gözlenen yansıma sayısı	6105	
İncelenen parametre sayısı	450	
S	1.03	
R ₁	0.037	
wR ₂	0.063	

Çizelge 3. 2. FKA-1 kompleksinin seçilmiş hidrojen bağı parametreleri

$D-H\cdots A$	$D-H$ (Å)	$H\cdots A$ (Å)	$D\cdots A$ (Å)	$D-H\cdots A$ (°)
O1—H1A \cdots O2	0.95 (5)	1.66 (5)	2.598 (5)	168 (5)
O1—H1B \cdots O5 ⁱ	0.73 (4)	2.14 (4)	2.815 (5)	154 (5)

Çizelge 3. 3. FKA-1 kompleksinin seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

Bağ uzunlukları (Å)			
Ho1—O1	2.370 (3)	Ho1—O6	2.278 (3)
Ho1—O3	2.320 (3)	Ho1—O7 ⁱ	2.351 (3)
Ho1—O4	2.324 (3)	Ho1—N1	2.546 (3)
Ho1—O5 ⁱ	2.341 (3)	Ho1—N2	2.566 (4)
Bağ açıları (°)			
O1—Ho1—N1	73.61 (12)	O5 ⁱ —Ho1—O7 ⁱ	83.54 (10)
Ho1—O1—H1A	103 (3)	H1A—O1—H1B	110 (5)
Ho1—O1—H1B	132 (4)	O7 ⁱ —Ho1—N1	78.05 (11)
O1—Ho1—N2	117.34 (12)	O5 ⁱ —Ho1—N1	147.63 (11)
O3—Ho1—O1	72.97 (12)	O5 ⁱ —Ho1—N2	142.45 (11)
O3—Ho1—O4	138.48 (11)	O6—Ho1—O1	143.23 (12)
O3—Ho1—O5 ⁱ	83.77 (10)	O6—Ho1—O3	85.20 (10)
O3—Ho1—O7 ⁱ	145.56 (10)	O6—Ho1—O4	76.45 (10)
O3—Ho1—N1	96.61 (11)	O6—Ho1—O5 ⁱ	72.83 (9)
O3—Ho1—N2	68.83 (11)	O6—Ho1—O7 ⁱ	120.93 (10)
O4—Ho1—O1	138.49 (12)	O6—Ho1—N1	139.54 (12)
O4—Ho1—O5 ⁱ	124.00 (9)	O6—Ho1—N2	79.53 (11)
O4—Ho1—O7 ⁱ	73.80 (10)	O7 ⁱ —Ho1—O1	72.91 (12)
O4—Ho1—N1	75.85 (10)	O4—Ho1—N2	71.36 (11)
O5 ⁱ —Ho1—O1	75.64 (10)	O7 ⁱ —Ho1—N2	133.24 (11)

Ho1—O6—C9—C10	126.1 (11)	N1—Ho1—N2	63.96 (13)
Ho1—O3—C1—O2	7.0 (7)	Ho1 ⁱ —O7—C9—O6	20.7 (6)
Ho1—O3—C1—C2	-174.8 (3)	Ho1 ⁱ —O7—C9—C10	-156.7 (3)
Ho1—O4—C17—O5	50.6 (7)	Ho1—N1—C25—C26	178.0 (3)
Ho1—O4—C17—C18	-125.5 (4)	Ho1—N1—C36—C28	178.1 (3)
Ho1 ⁱ —O5—C17—O4	-57.1 (6)	Ho1—N1—C36—C35	-1.2 (5)
Ho1 ⁱ —O5—C17—C18	119.0 (4)	Ho1—N2—C34—C33	170.6 (4)
Ho1—O6—C9—O7	-51.3 (14)	Ho1—N2—C35—C31	-172.5 (3)
Ho1—N2—C35—C36	7.8 (5)		

Burada (i) $-x+1$, $-y$, $-z+1$. ifadeleri simetri kodlarını göstermektedir.

Çizelge 3. 4. FKA-1 kompleksinin hidrojen fraksiyonel atom koordinatları ($\times 10^4$) ve eşdeğer izotropik yer değiştirme parametreleri ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) U_{ij}

Atom	x	y	z	U_{eq}
H1A	10640(60)	1470(40)	5570(30)	78(19)
H1B	10250(50)	910(40)	4740(30)	40(16)
H3	13545.89	2628.55	8019.24	84
H4	14352.39	3480.34	9416.8	107
H6	9938.57	4443.2	9146.86	107
H7	9136.96	3562.9	7758.23	77
H11	2813.16	-79.44	7665.96	72
H12	3585.45	416.82	9113.78	89
H14	8025.82	2087.75	8957.16	78
H15	7258.91	1606.86	7519.45	63
H19	4664.43	2155.7	3152.54	58
H20	3888.09	2329.74	1743.21	70
H22	-532.1	301.26	1488.27	105
H23	229.34	134.46	2897.79	74
H25	8521.01	1901.87	3476.55	66
H26	8997.27	3205.89	2639.6	90
H27	8774.85	4952.8	3120.26	94
H29	8220.23	6317.25	4247.05	95
H30	7407.01	6653.72	5461.09	99
H32	6350.97	5973.01	6672.23	91
H33	5533.98	4547.1	7301.18	88
H34	5654.08	2827.79	6688.27	71

Çizelge 3. 5. FKA-1 kompleksinin kesirli atom koordinatları ($\times 10^4$) ve eşdeğer izotropik yer değiştirme parametreleri ($\text{Å}^2 \times 10^3$). U_{eq} , ortogonalize olmuş U_{ij} 'in izinin 1/3'ü olarak tanımlanır

Atom	x	y	z	U_{eq}
Ho1	7201.2(2)	1349.8(2)	5231.0(2)	30.12(7)
O1	9940(4)	1298(3)	5006(3)	43.3(9)
O2	11792(4)	2026(3)	6540(2)	62.9(10)
O3	9149(4)	2215(2)	6484.6(19)	44.7(8)
O4	4556(3)	1474(2)	4458.6(18)	41.5(8)
O5	2187(3)	225(2)	4308.7(18)	38.5(7)
O6	5438(3)	893(2)	6087.0(18)	38.6(7)
O7	3183(3)	-317(2)	6128.4(18)	41.9(8)
N1	7866(4)	2806(3)	4362(2)	42.8(10)
N2	6623(4)	3208(3)	5755(2)	42.7(9)
N3	13029(10)	4895(8)	11010(5)	207(5)
N4	6693(8)	1968(6)	10817(4)	132(3)
N5	870(7)	1452(6)	-109(4)	131(3)
C1	10696(6)	2351(4)	6866(3)	41.2(11)
C2	11223(6)	2964(4)	7749(3)	45.5(12)
C3	12800(7)	2977(5)	8252(4)	69.6(17)
C4	13292(8)	3490(6)	9086(4)	89(2)
C5	12206(9)	4015(6)	9425(4)	86(2)
C6	10656(8)	4059(5)	8923(4)	89(2)
C7	10183(6)	3533(4)	8094(4)	64.4(16)
C8	12687(9)	4510(8)	10310(6)	134(3)
C9	4469(5)	422(3)	6488(3)	34.4(10)
C10	4934(5)	737(3)	7437(3)	36.0(10)
C11	3862(6)	373(4)	7926(3)	59.9(15)
C12	4325(7)	671(5)	8792(3)	73.9(18)
C13	5870(7)	1340(4)	9196(3)	60.4(15)
C14	6956(6)	1662(5)	8698(3)	65.3(16)
C15	6503(6)	1373(4)	7839(3)	52.6(14)
C16	6319(8)	1685(6)	10098(4)	86(2)
C17	3122(5)	940(3)	4047(3)	33.7(10)
C18	2523(5)	1120(3)	3156(3)	34.1(10)
C19	3615(6)	1780(4)	2815(3)	48.3(13)
C20	3157(6)	1883(4)	1974(3)	58.2(15)
C21	1615(7)	1321(5)	1483(3)	68.0(17)
C22	520(6)	673(6)	1826(4)	87(2)
C23	972(6)	572(5)	2666(3)	61.6(16)
C24	1168(7)	1388(6)	589(4)	90(2)
C25	8372(5)	2597(4)	3652(3)	55.1(14)
C26	8695(6)	3382(5)	3151(4)	74.6(19)
C27	8549(7)	4418(5)	3438(4)	78.1(19)
C28	8076(6)	4677(4)	4186(4)	63.5(16)
C29	7949(7)	5752(5)	4530(5)	79(2)
C30	7451(7)	5948(5)	5246(5)	82(2)

Atom	x	y	z	U_{eq}
C31	6981(6)	5113(4)	5697(4)	58.6(15)
C32	6405(7)	5278(5)	6434(4)	75.9(19)
C33	5925(7)	4440(5)	6808(4)	73.0(17)
C34	6026(6)	3408(4)	6440(3)	58.8(14)
C35	7084(5)	4050(4)	5374(3)	44.2(12)
C36	7682(5)	3834(4)	4623(3)	45.3(13)

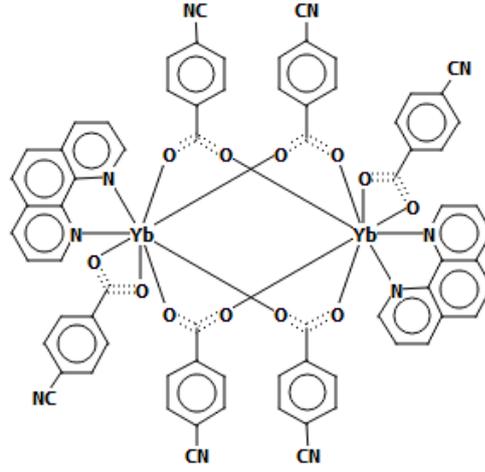
Çizelge 3. 6. FKA-1 kompleksinin Anizotropik ısısal titreşim yer değiştirme parametrelerinin elemanları ($\text{\AA}^2 \times 10^3$): Anizotropik yer değiştirme faktörü şu şekli alır: $-2[h^2a^*2 \times U_{11} + \dots + 2hka^* \times b^* \times U_{12}]$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ho1	34.69(12)	29.18(11)	27.78(13)	4.71(9)	11.37(8)	5.78(8)
O1	42(2)	48(2)	43(2)	-0.7(19)	18.5(18)	11.9(17)
O2	43(2)	88(3)	54(3)	-1(2)	6.1(18)	23.1(19)
O3	40.2(19)	50(2)	39(2)	-4.5(16)	6.7(15)	10.3(14)
O4	46.3(19)	40.2(18)	35(2)	6.9(15)	2.9(15)	7.5(14)
O5	38.7(17)	41.9(18)	42(2)	14.5(16)	18.5(14)	12.7(13)
O6	42.7(18)	43.8(19)	36.0(19)	13.6(15)	18.6(14)	10.9(14)
O7	43.2(18)	43.9(19)	35(2)	-0.7(15)	12.7(14)	2.1(14)
N1	45(2)	41(2)	40(3)	11(2)	10.3(18)	-2.5(17)
N2	54(2)	38(2)	34(3)	1.2(19)	3.6(19)	12.9(18)
N3	147(7)	336(13)	79(6)	-84(7)	16(5)	0(7)
N4	171(6)	166(7)	38(4)	0(4)	25(4)	-5(5)
N5	123(5)	198(8)	57(4)	56(5)	0(4)	-10(4)
C1	46(3)	40(3)	39(3)	11(2)	10(2)	8(2)
C2	51(3)	42(3)	41(3)	9(2)	10(2)	3(2)
C3	61(4)	83(4)	54(4)	-5(3)	-2(3)	17(3)
C4	62(4)	118(6)	66(5)	-7(4)	-6(4)	12(4)
C5	84(5)	114(6)	39(4)	-12(4)	9(4)	-9(4)
C6	74(4)	108(6)	72(5)	-24(4)	19(4)	14(4)
C7	54(3)	72(4)	54(4)	-13(3)	6(3)	8(3)
C8	97(6)	200(10)	73(6)	-46(6)	18(5)	3(6)
C9	37(3)	37(3)	34(3)	7(2)	12(2)	15(2)
C10	43(3)	41(3)	26(3)	7(2)	12(2)	12(2)
C11	60(3)	77(4)	37(3)	1(3)	23(3)	-6(3)
C12	83(4)	96(5)	37(4)	6(3)	29(3)	-10(4)
C13	68(4)	75(4)	30(3)	1(3)	10(3)	1(3)
C14	53(3)	95(5)	39(4)	15(3)	3(3)	-1(3)
C15	50(3)	71(4)	33(3)	8(3)	12(2)	1(3)
C16	94(5)	117(6)	36(4)	5(4)	14(3)	1(4)
C17	39(3)	34(2)	32(3)	2(2)	12(2)	17(2)
C18	37(3)	38(3)	30(3)	8(2)	8(2)	13.9(19)
C19	53(3)	49(3)	39(3)	14(3)	5(2)	3(2)
C20	62(4)	69(4)	46(4)	27(3)	15(3)	4(3)

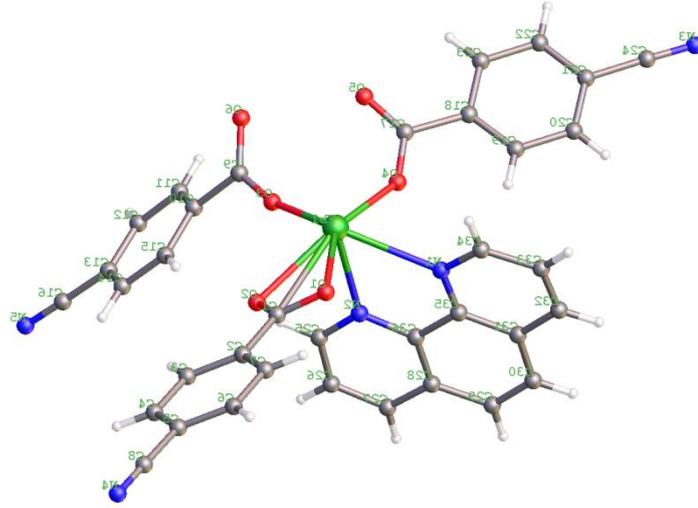
Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C21	61(4)	103(5)	38(4)	30(3)	7(3)	5(3)
C22	48(4)	148(7)	48(4)	26(4)	-4(3)	-13(4)
C23	41(3)	98(5)	45(4)	26(3)	12(2)	1(3)
C24	74(4)	135(6)	48(4)	32(4)	1(3)	-9(4)
C25	53(3)	61(4)	51(4)	18(3)	17(3)	-4(3)
C26	69(4)	103(5)	58(4)	45(4)	23(3)	1(4)
C27	78(4)	69(4)	89(5)	50(4)	14(3)	-2(3)
C28	48(3)	56(4)	80(4)	39(3)	-1(3)	-5(2)
C29	68(4)	35(3)	124(6)	34(4)	-8(4)	4(3)
C30	72(4)	38(3)	122(6)	14(4)	-3(4)	5(3)
C31	45(3)	30(3)	88(5)	1(3)	-4(3)	7(2)
C32	72(4)	42(3)	96(6)	-17(4)	-7(4)	22(3)
C33	93(4)	61(4)	62(4)	-9(3)	7(3)	38(3)
C34	77(4)	52(3)	47(4)	2(3)	7(3)	29(3)
C35	37(3)	35(3)	49(3)	6(2)	-10(2)	2(2)
C36	34(3)	35(3)	61(4)	17(3)	-4(2)	2(2)

3.4. FKA-2 Kompleksinin Kristal Yapısı

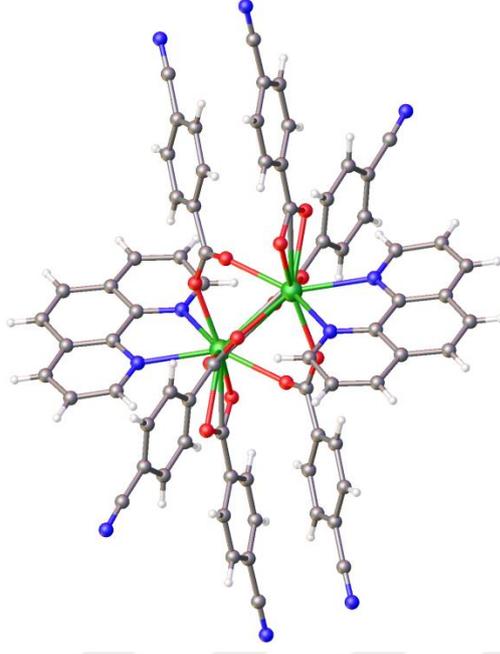
DeneySEL olarak $[C_{72}H_{40}N_{10}O_{12}Yb_2]$ şeklinde formüle edilen kompleksin kristal yapısı tek kristal X ışını kırınımı ile incelendiğinde kompleks triklinik sistemde ve P-1 uzay grubunda kristalleşmiştir. FKA-2'nin her bir asimetrik grubunda ise dört köprülü 4-cba ligandından dört ve şelat yapan bir 4-cba'dan iki O atomu, şelat yapan fen molekülünden iki azot atomu ile sekiz koordinasyona sahiptir. Sekiz koordinasyon atomu, bozulmuş tek şapkalı kare antiprizmatik koordinasyon geometrisini oluşturur.



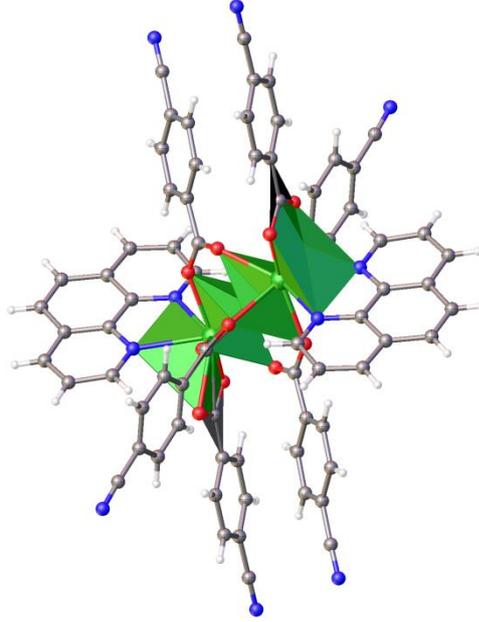
Şekil 3. 15. FKA-2 kompleksinin ligandlar ile koordinasyon modlarının şematik gösterimi



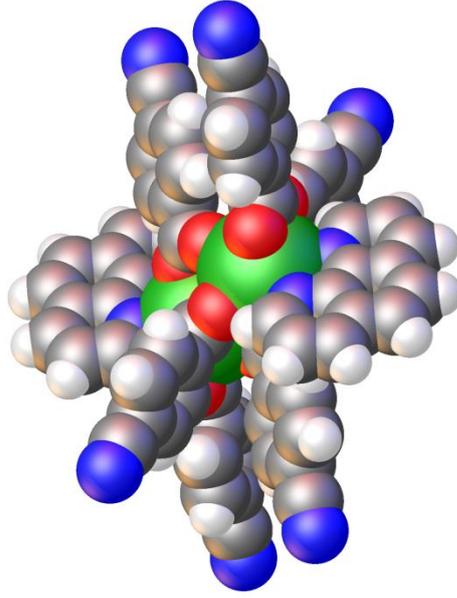
Şekil 3. 16. FKA-2 kompleksinin atomlarının isimlerinin belirtilmiş hali



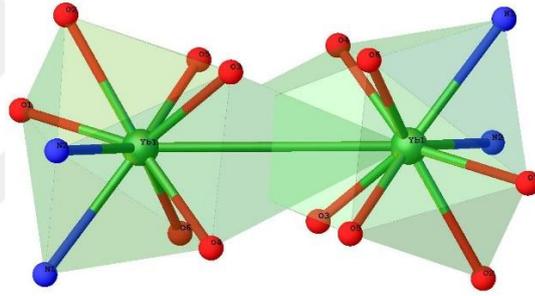
Şekil 3. 17. FKA-2 kompleksinin tamamlanmış hali



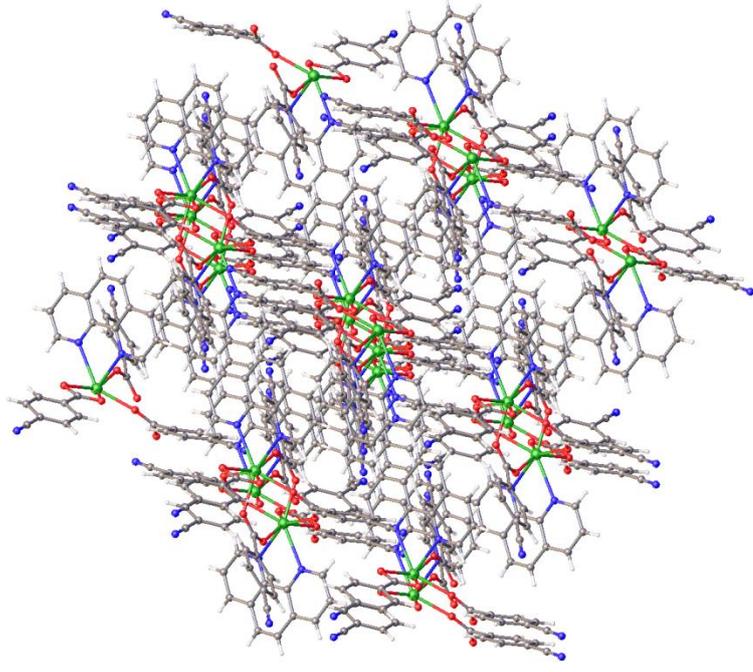
Şekil 3. 18. FKA-2 kompleksinin antiprizmatik kübik görünümü



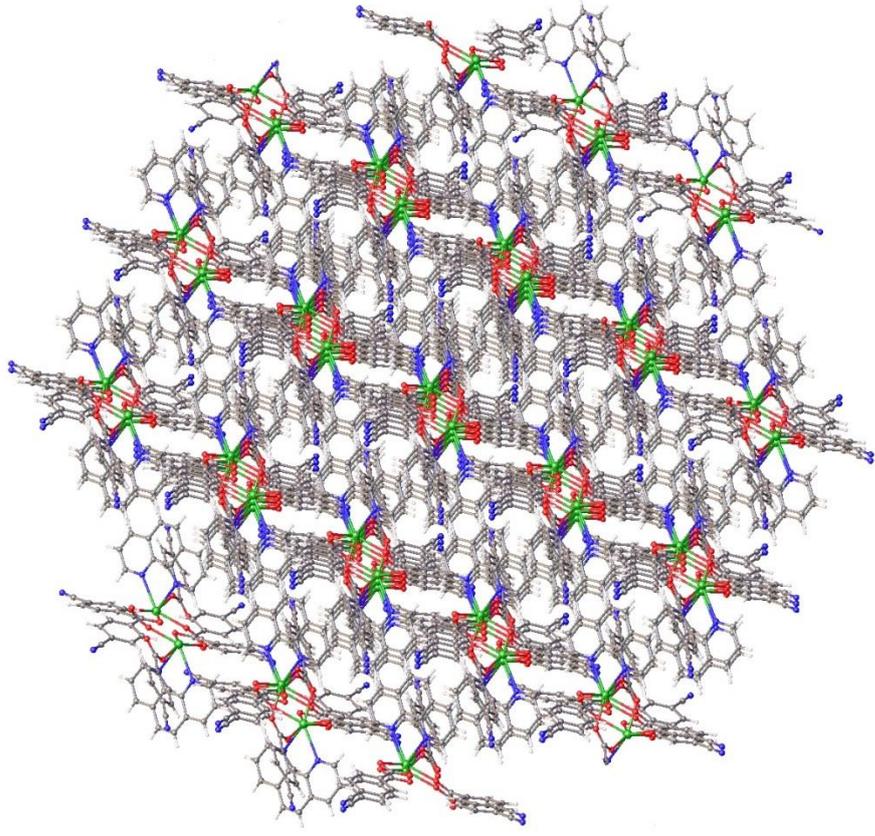
Şekil 3. 19. FKA-2 kompleksinin atomlarının görünümü



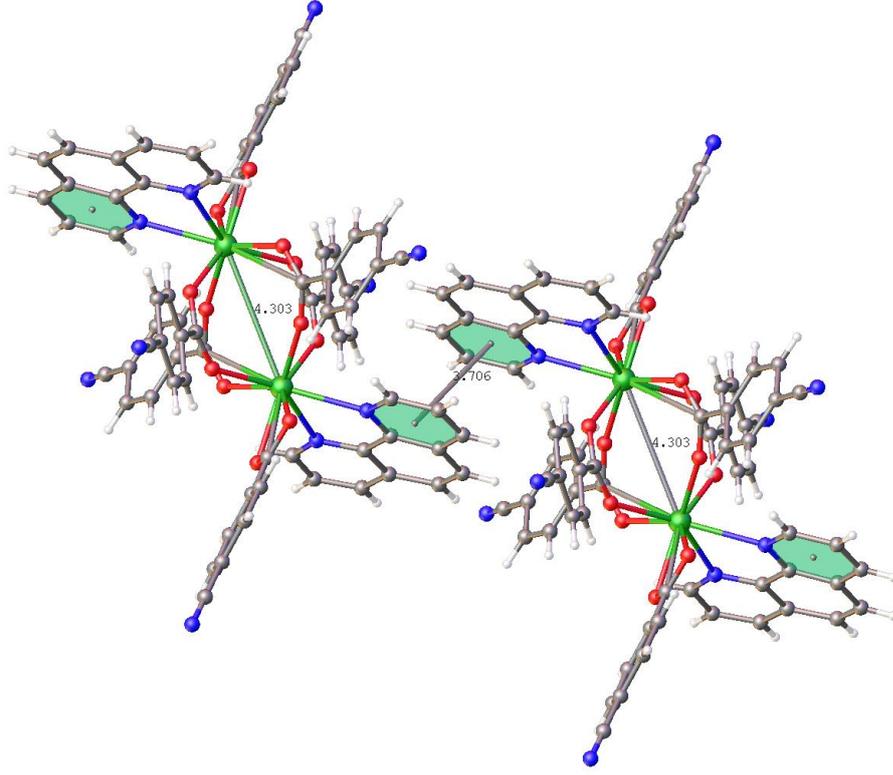
Şekil 3. 20. FKA-2 kompleksinin polihedron görünümü



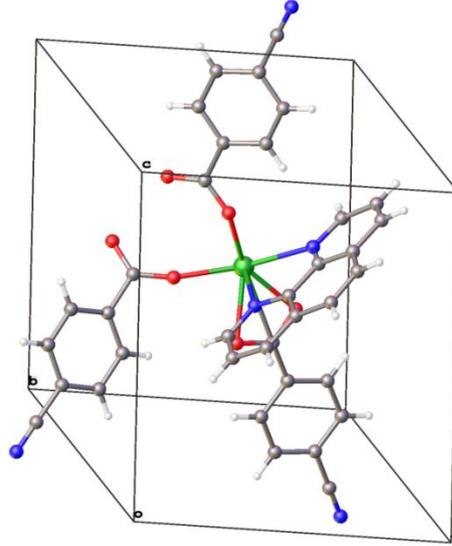
Şekil 3. 21. FKA-2 kompleksinin 10 kat paketlenmiş hali



Şekil 3. 22. FKA-2 kompleksinin 20 kat paketlenmiş hali



Şekil 3. 23. FKA-2 kompleksinin pi-pi etkileşim analizi



Şekil 3. 24. FKA-2 kompleksinin birim hücredeki gösterimi

OLEX2 yazılımı kullanılarak Molekülün kütlesi $1583.22 \text{ g.mol}^{-1}$ ve kapalı formülü $\text{C}_{72}\text{H}_{40}\text{N}_{10}\text{O}_{12}\text{Yb}_2$ olan FKA-2 kompleksinin kristal verileri oluşturulmuştur (Çizelge 3.7.). Yb-O arası bağ uzunlukları $2.231\text{-}2.446 \text{ \AA}$ arasında, O-Yb-N arasındaki bağ

açılarının değerleri 71.25-143.38° arasında değişmektedir. Moleküller arası seçilmiş bazı bağ uzunlukları ve açıları (Å, °) listelenmiştir (Çizelge 3.8.). Yb-N arasındaki bağ uzunlukları 2.492-2.558 Å aralığında değişmekte olduğunun gözlenebileceği, FKA-2 kompleksinin ligandlar ile koordinasyon modlarının şematik gösterimi Şekil 3.15.'te gösterilmiştir. Kompleksin birim hücre içerisindeki görünümü ise Şekil 3.24.'te yer almaktadır. C atomunun eşdeğer izotropik yer değiştirme parametresi 26.6-75.01 Å²×10³ aralığında değişmekte olup FKA-1 kompleksinin yapısındaki atomların koordinatları ve izotropik yer değiştirme parametreleri Çizelge 3.9.'da, anizotropik ısısal titreşim parametrelerinin elemanları Çizelge 3.10.'da verilmiştir.

Çizelge 3. 7. FKA-2 kompleksine ait kristalografik bilgiler

Kırınım metre	Xcalibur Eos	
X-ışını ve dalgaboyu (MoK α), (Å)	0.71073	
Kristalin boyutları mm ³	0.59 × 0.40 × 0.28	
Molekülün kapalı formülü	C ₇₂ H ₄₀ N ₁₀ O ₁₂ Yb ₂	
Molekülün kütlesi (g.mol ⁻¹)	1583.22	
Kristal sistemi	Triclinic	
Uzay grubu	P ⁻ 1	
Birim hücre parametreleri	a= 9.8939 (3)Å	α = 111.396 (4) Å
	b= 11.7425 (5)Å	β = 96.416 (3) Å
	c= 15.0486 (6)Å	γ = 101.250 (3)Å
Birim hücre hacmi (Å ³)	1564.20 (11)	
μ (mm ⁻¹)	3.05	
T_{\min} , T_{\max}	0.520, 0.724	
$\Delta\rho_{\max}$, $\Delta\rho_{\min}$ (e Å ⁻³)	0.51, -0.73	
Ölçülen yansıma sayısı	18532	
Bağımsız yansıma sayısı	5708	
Gözlenen yansıma sayısı	6386	
İncelenen parametre sayısı	433	
S	1.04	
R ₁	0.030	
wR ₂	0.059	

Çizelge 3. 8. FKA-2 kompleksinin seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

Bağ uzunlukları (Å)			
Yb1—O1	2.313 (2)	Yb1—O5 ⁱ	2.286 (2)
Yb1—O2	2.446 (2)	Yb1—O6 ⁱ	2.290 (2)
Yb1—O3	2.231 (2)	Yb1—N1	2.558 (3)
Yb1—O4	2.267 (2)	Yb1—N2	2.492 (3)
Bağ açıları (°)			
O1—Yb1—N1	76.60 (8)	O4—Yb1—N1	71.25 (8)
O1—Yb1—N2	89.78 (9)	O4—Yb1—N2	80.39 (9)
O2—Yb1—N1	113.30 (8)	O5 ⁱ —Yb1—N1	143.38 (9)
O2—Yb1—N2	71.59 (9)	O5 ⁱ —Yb1—N2	143.21 (9)
O3—Yb1—N1	139.79 (10)	O6 ⁱ —Yb1—N1	76.17 (9)
O3—Yb1—N2	84.61 (9)	O6 ⁱ —Yb1—N2	140.17 (9)
Yb1—O1—C1—O2	-7.7 (4)	Yb1 ⁱ —O5—C17—C18	123.5 (3)
Yb1—O1—C1—C2	170.1 (3)	Yb1 ⁱ —O6—C9—O3	14.1 (5)
Yb1—O2—C1—O1	7.2 (3)	Yb1 ⁱ —O6—C9—C10	-164.4 (2)
Yb1—O2—C1—C2	-170.5 (3)	Yb1—N1—C34—C33	171.3 (3)
Yb1—O3—C9—Yb1 ⁱ	-5.9 (9)	Yb1—N1—C35—C31	-172.6 (2)
Yb1—O3—C9—O6	-13.9 (12)	Yb1—N1—C35—C36	8.4 (4)

Yb1—O3—C9—C10	164.6 (7)	Yb1—N2—C25—C26	-178.6 (3)
Yb1—O4—C17—O5	33.0 (6)	Yb1—N2—C36—C28	178.0 (3)
Yb1—O4—C17—C18	-146.2 (3)	Yb1—N2—C36—C35	-3.0 (4)
Yb1 ⁱ —O5—C17—O4	-55.8 (5)		

Burada (i) $-x+1$, $-y$, $-z+1$. ifadeleri simetri kodlarını göstermektedir.

Çizelge 3. 9. FKA-2 kompleksinin için kesirli atom koordinatları ($\times 10^4$) ve eşdeğer izotropik yer değiştirme parametreleri ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). Ueq: ortogonalize Uij nin izinin 1 / 3'ü olarak tanımlanır

Atom	x	y	z	U_{eq}
Yb1	6263.8(2)	8743.9(2)	4353.8(2)	24.18(6)
O1	7849(2)	8506(2)	3321.2(18)	35.2(6)
O2	5668(3)	7485(2)	2596.9(18)	38.7(6)
O3	3922(2)	8330(3)	4057.5(19)	41.9(7)
O4	5788(3)	8847(2)	5816.3(17)	35.7(6)
O5	4204(3)	9916(2)	6354.8(17)	36.2(6)
O6	2306(3)	9321(2)	4620.8(18)	36.5(6)
N1	8248(3)	8204(3)	5239(2)	25.1(7)
N2	5863(3)	6467(3)	4074(2)	30.4(7)
N3	8247(6)	10693(5)	11160(3)	114(2)
N4	8800(5)	6726(4)	-1873(3)	75.0(13)
N5	-2461(6)	3767(5)	422(4)	122(2)
C1	6921(4)	7861(3)	2553(3)	31.2(9)
C2	7333(4)	7593(4)	1586(3)	34.2(9)
C3	6311(4)	6967(4)	738(3)	49.4(11)
C4	6689(5)	6739(5)	-166(3)	60.3(14)
C5	8084(5)	7120(4)	-206(3)	47.9(11)
C6	9101(5)	7730(4)	638(3)	47.8(11)
C7	8718(4)	7969(4)	1527(3)	42.9(10)
C8	8483(5)	6899(5)	-1145(3)	59.0(13)
C9	2674(4)	8416(3)	4043(3)	29.5(8)
C10	1558(3)	7374(3)	3264(3)	27.4(8)
C11	254(4)	6979(4)	3442(3)	34.9(9)
C12	-770(4)	6021(4)	2728(3)	45.2(11)
C13	-498(5)	5464(4)	1804(3)	47.9(11)
C14	815(5)	5868(4)	1613(3)	51.8(12)
C15	1842(4)	6802(4)	2347(3)	41.4(10)
C16	-1604(6)	4501(5)	1040(4)	74.9(17)
C17	5224(4)	9464(3)	6478(3)	28.1(8)
C18	5854(4)	9684(3)	7505(3)	31.8(9)
C19	7078(4)	9334(4)	7695(3)	43.1(10)

Atom	x	y	z	U_{eq}
C20	7688(5)	9597(4)	8638(3)	56.0(13)
C21	7117(5)	10232(4)	9399(3)	54.0(12)
C22	5899(5)	10595(5)	9219(3)	59.5(13)
C23	5267(5)	10317(4)	8272(3)	48.1(12)
C24	7750(6)	10506(5)	10389(4)	75.1(16)
C25	4744(4)	5596(4)	3463(3)	41.9(10)
C26	4476(5)	4333(4)	3307(3)	52.3(12)
C27	5393(5)	3941(4)	3801(3)	54.0(12)
C28	6590(4)	4814(4)	4454(3)	37.7(10)
C29	7579(5)	4480(4)	5022(3)	47.6(11)
C30	8685(5)	5350(4)	5650(3)	46.8(11)
C31	8968(4)	6633(4)	5747(3)	34.4(9)
C32	10162(4)	7565(4)	6359(3)	43.5(11)
C33	10406(4)	8759(4)	6388(3)	41.8(10)
C34	9415(4)	9039(4)	5809(3)	32.9(9)
C35	8022(4)	7009(3)	5198(2)	26.6(8)
C36	6793(4)	6079(3)	4564(3)	28.5(8)

Çizelge 3. 10. FKA-2 Anizotropik ısısal titreşim yer değiştirme parametrelerinin elemanları (Å²×10³): Anizotropik yer değiştirme faktörü şu şekli alır: $-2\sigma^2[h2a^2 \times U_{11} + \dots + 2hka^* \times b^* \times U_{12}]$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Yb1	23.71(9)	23.43(9)	24.83(10)	8.73(7)	3.25(6)	7.32(7)
O1	33.0(14)	44.4(16)	28.4(15)	11.4(13)	6.0(12)	16.4(13)
O2	38.9(16)	39.9(16)	35.2(16)	14.1(13)	9.3(13)	6.1(13)
O3	21.9(14)	58.0(19)	46.3(17)	23.0(15)	3.8(12)	7.9(13)
O4	40.5(15)	40.7(16)	30.3(15)	13.5(13)	10.4(12)	19.1(13)
O5	43.0(16)	39.0(16)	33.9(15)	17.6(13)	5.7(12)	21.5(13)
O6	34.9(15)	27.5(14)	41.3(17)	10.4(13)	-2.1(12)	7.0(12)
N1	26.4(16)	23.8(16)	26.9(17)	10.7(14)	4.8(13)	9.4(13)
N2	29.2(16)	26.0(17)	33.5(18)	11.1(15)	2.4(14)	5.3(14)
N3	148(5)	117(5)	49(3)	30(3)	-35(3)	10(4)
N4	100(4)	92(4)	51(3)	35(3)	35(3)	38(3)
N5	113(4)	88(4)	89(4)	-9(3)	-45(3)	-20(3)
C1	43(2)	29(2)	29(2)	13.9(18)	12.2(18)	17.0(19)
C2	43(2)	32(2)	29(2)	10.4(18)	8.4(18)	16.5(19)
C3	44(3)	61(3)	37(3)	14(2)	9(2)	10(2)
C4	60(3)	78(4)	28(3)	8(2)	1(2)	14(3)
C5	59(3)	60(3)	31(2)	18(2)	17(2)	27(3)
C6	50(3)	57(3)	43(3)	22(2)	19(2)	19(2)
C7	48(3)	52(3)	32(2)	16(2)	8.9(19)	18(2)
C8	69(3)	68(3)	47(3)	22(3)	17(3)	30(3)
C9	31(2)	33(2)	29(2)	17.9(18)	4.8(16)	7.7(17)
C10	24.5(18)	24.8(19)	32(2)	9.8(17)	2.4(16)	10.1(16)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C11	27(2)	34(2)	39(2)	10.5(19)	4.8(17)	9.7(17)
C12	27(2)	37(2)	65(3)	22(2)	-6(2)	-0.5(18)
C13	54(3)	32(2)	44(3)	4(2)	-7(2)	9(2)
C14	60(3)	50(3)	33(3)	1(2)	4(2)	20(2)
C15	31(2)	46(3)	42(3)	11(2)	6.3(19)	13(2)
C16	69(4)	56(3)	70(4)	6(3)	-20(3)	4(3)
C17	34(2)	21.1(19)	32(2)	14.9(17)	7.2(17)	3.2(16)
C18	35(2)	28(2)	32(2)	13.7(18)	3.5(17)	6.4(17)
C19	43(2)	48(3)	42(3)	20(2)	5(2)	19(2)
C20	50(3)	65(3)	54(3)	28(3)	-9(2)	19(3)
C21	70(3)	48(3)	37(3)	18(2)	-11(2)	7(2)
C22	84(4)	66(3)	31(3)	18(2)	10(2)	29(3)
C23	62(3)	59(3)	34(2)	19(2)	11(2)	36(3)
C24	89(4)	72(4)	49(3)	27(3)	-19(3)	3(3)
C25	37(2)	33(2)	45(3)	11(2)	-2.1(19)	1.0(19)
C26	51(3)	35(3)	58(3)	16(2)	-4(2)	-5(2)
C27	67(3)	27(2)	62(3)	15(2)	10(3)	4(2)
C28	44(2)	29(2)	42(3)	15(2)	14(2)	11.1(19)
C29	57(3)	34(2)	62(3)	27(2)	15(2)	18(2)
C30	52(3)	49(3)	56(3)	35(2)	9(2)	23(2)
C31	39(2)	39(2)	34(2)	19.9(19)	10.7(18)	16.4(19)
C32	39(2)	56(3)	44(3)	27(2)	2(2)	20(2)
C33	33(2)	42(3)	45(3)	17(2)	-5.4(19)	4.5(19)
C34	32(2)	31(2)	35(2)	13.6(18)	4.9(17)	7.4(17)
C35	29.3(19)	28(2)	26(2)	11.6(17)	12.4(16)	10.4(16)
C36	32(2)	25(2)	28(2)	8.5(17)	9.3(16)	8.7(17)

Çizelge 3. 11. FKA-2 kompleksinin seçilmiş bazı bağ açıları (°)

Atom	Atom	Atom	Atom	Angle(°)
Yb1	O1	C1	O2	-7.7(4)
Yb1	O1	C1	C2	170.1(3)
Yb1	O2	C1	O1	7.2(3)
Yb1	O2	C1	C2	-170.5(3)
Yb1	O3	C9	Yb1 ¹	-5.9(9)
Yb1	O3	C9	O6	-13.9(12)
Yb1	O3	C9	C10	164.6(7)
Yb1	O4	C17	O5	33.0(6)
Yb1	O4	C17	C18	-146.2(3)
Yb1 ¹	O5	C17	O4	-55.8(5)
Yb1 ¹	O5	C17	C18	123.5(3)
Yb1 ¹	O6	C9	O3	14.1(5)
Yb1 ¹	O6	C9	C10	-164.4(2)
Yb1	N1	C34	C33	171.3(3)
Yb1	N1	C35	C31	-172.6(2)

Atom	Atom	Atom	Atom	Angle(°)
Yb1	N1	C35	C36	8.4(4)
Yb1	N2	C25	C26	-178.6(3)
Yb1	N2	C36	C28	178.0(3)
Yb1	N2	C36	C35	-3.0(4)
Yb1 ¹	C9	C10	C11	-55.5(6)
Yb1 ¹	C9	C10	C15	124.2(4)



4. TARTIŞMA VE SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında; yeni iki lantanid kompleksi ($[\text{Ho}_2(4\text{-cba})_6(\text{Phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$; $[\text{Yb}_2(4\text{-cba})_6(\text{Phen})_2]$), 4-cba ve Phen (4-cba = 4-siyanobenzoik asit; Phen = fenantrolin)] ligandlarının karışımı kullanılarak solvotermal yöntemle sentezlenmiştir. Deneysel olarak $[\text{C}_{72}\text{H}_{44}\text{Ho}_2\text{N}_{10}\text{O}_{14}]$ ve $[\text{C}_{72}\text{H}_{40}\text{N}_{10}\text{O}_{12}\text{Yb}_2]$ şeklinde formüle edilen komplekslerin kristal yapıları tek kristal X ışını kırınımı ile incelenmiştir. Kompleksler triklinik sistemde ve P-1 uzay grubunda kristallenmiştir. Moleküller, yel değirmeni benzeri bir merkezi simetrik dimerden oluşur. Kompleks 1'in asimetrik grubundaki Ho3 atomu dört 4-cba ligandından dört ve bir tek dişli 4-cba ligandından gelen O atomu, şelat yapan fen molekülünden iki azot atomu ve bir koordineli su molekülünden gelen bir oksijen ile sekiz koordinasyona sahiptir. Kompleks 2'nin her bir asimetrik grubunda ise dört köprülü 4-cba ligandından dört ve şelat yapan bir 4-cba'dan iki O atomu, şelat yapan fen molekülünden iki azot atomu ile sekiz koordinasyona sahiptir. Sekiz koordinasyon atomu, bozulmuş tek şapkalı kare antiprizmatik koordinasyon geometrisini oluşturur. Kompleks 1 ve 2 lüminesans özellik göstermesi nedeniyle çok fonksiyonlu malzemelerdir. Kompleksler karakteristik şiddetli görünür ve kızılötesi bölgede lüminesans ışımaya yaptıkları için etkin lüminesans malzemeler olarak optik haberleşme, medikal teşhis ve birçok teknolojik alanda potansiyel uygulamalara sahiptirler.

KAYNAKLAR

- Caneschi, A., Dei, A., Gatteschi, D., Sorace, L., ve Vostrikova, K. (2000). Antiferromagnetic coupling in a gadolinium(III) semiquinonato complex. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 39, 246-248.
- Clark, R. C. ve Reid, J. S. (1995). The analytical calculation of absorption in multifaceted crystals, *Acta Crystallogr Section A*, 51, 887–897.
- Costes, J. P. ve Nicode`me F. (2002) Unequivocal Synthetic Pathway to Heterodinuclear (4f,4f') Complexes: Magnetic Study of Relevant (LnIII, GdIII) and (GdIII, LnIII) Complexes, *Chem. Eur. J.*, 8, 3442-3447.
- Costes, J. P., Clemente-Juan, J. M., Dahan, F., Nicode`me, F. ve Verelst, M. (2002). Unprecedented ferromagnetic interaction in homobinuclear erbium and gadolinium complexes: structural and magnetic studies *Angew. Chem., Int. Ed.*, 41, 323-325.
- Costes, J. P., Clemente Juan, J. M., Dahan, F., ve Nicode`me, F. J. (2003) Ferromagnetic interaction in a polynuclear gadolinium complex: structure and magnetic studies. *Dalton Transactions*, 7, 1272-1275.
- Costes, J. P., Dahan, F. ve Nicode`me, F. (2001) A Trinuclear Gadolinium Complex: Structure and Magnetic Properties *Inorg. Chem*, 40, 5285-5287.
- Cueto, S., Rys, P. ve Straumann, H. P. (1992). Structure of copper(II) 3-cyanobenzoate, *Acta Crystallographica*, C48, 2122-2124.
- Cushing, B. L., Kolesnichenko, V. L., ve O'Connor, C. J., (2004). Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles. *Chemical Reviews*, 104, 3893–3946.
- Çoban M. B. (2016), *Bazı lantanit içeren metal organik çerçevelerin sentezlenmesi ve karakterizasyonu*, Yayınlanmamış Doktora, Balıkesir Üniversitesi: Balıkesir.
- de Sa', G. F., Malta, O. L., de Mello Donega', C., Simas, A. M., Longo, R. L., Santa-Cruz, P. A., ve da Silva, E. F., (2000) Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes, *Coordination Chemistry Reviews*, 196, 165-195.
- Dias, A. B. ve Viswanathan, S. (2004). Luminescent Ln³⁺ nitrobenzoato complexes: first examples of sensitization of green and red emission. *Chemical Communications*, 10, 1024-1025.
- Dolomanov, O. V., Bourhis, L. J., Gildea, R. J., Howard, J. A. K. ve Puschmann, H. (2009), OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program, *Journal of Applied Crystallography*, 42, 339–341.
- Eddaoudi, M., Kim, J., Wachter, J. B., Chae, H. K., O'Keeffe, M., ve Yaghi, O. M. (2001). Porous Metal–Organic Polyhedra: 25 Å Cuboctahedron Constructed from 12 Cu₂(CO₂)₄ paddle-wheel building blocks, *Journal of American Chemical Society*, 123, 4368-4369.

- Eddaoudi, M., Kim, J., Rosi, N., Vodak, D., Wachter, J., O'Keeffe, M., ve Yaghi, O. M. (2002). Systematic design of pore size and functionality in isorecticular MOFs and their application in methane storage, *Science*, 295, 469-472.
- Hasegawa K., (2012), Introduction to single crystal X-ray analysis, *The Rigaku Journal*, 28, 14-18.
- Figuerola, A., Diaz, C., Ribas, J., Tangoulis, V. Granell, J., Lloret, F., Mahí'a, J. ve Maestro, M. (2003) Synthesis and Characterization of Heterodinuclear Ln 3+ -Fe 3+ and Ln 3+ -Co 3+ Complexes, Bridged by Cyanide Ligand (Ln 3+ = Lanthanide Ions). Nature of the Magnetic Interaction in the Ln 3+ -Fe 3+ Complexes *Inorg. Chem.*, 42, 641-649.
- Fu, L. M., Wen, X. F., Ai, X. C., Sun, Y., Wu, Y. S., Zhang, J. P., Wang, Y. (2005) Efficient two-photon-sensitized luminescence of a europium(III) complex, *Angew. Chem., Int. Ed.* 44, 747-750.
- Hakuta, Y., Ura, H., Hayashi, H., Arai, K., (2005). Continuous production of BaTiO₃ nanoparticles by hydrothermal synthesis. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, 840-846.
- Hatscher, S. T. ve Urland, W. (2003) Unexpected appearance of molecular ferromagnetism in the ordinary acetate [[Gd(OAc)₃(H₂O)₂]₂].4 H₂O, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 42, 2862-2864.
- Ishikawa, N., Otsuka, S. ve Kaizu, Y. (2005) The effect of the f-f interaction on the dynamic magnetism of a coupled 4f⁸ system in a dinuclear terbium complex with phthalocyanines. *Angew Chem., Int. Ed.*, 44, 731-733.
- Ishikawa, N., Iino, T. ve Kaizu, Y. (2002) Interaction between f-Electronic Systems in Dinuclear Lanthanide Complexes with Phthalocyanines *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 11440-11447.
- Ishikawa, N., Iino, T. ve Kaizu, Y. (2002). Determination of Ligand-Field Parameters and f-Electronic Structures of Hetero-Dinuclear Phthalocyanine Complexes with a Diamagnetic Yttrium(III) and a Paramagnetic Trivalent Lanthanide Ion *J. Phys. Chem. A*, 106, 9543-9550.
- Ishikawa, N., Iino, T. ve Kaizu, Y. (2003) Study of ¹H NMR spectra of dinuclear complexes of heavy lanthanides with phthalocyanines based on separation of the effects of two paramagnetic centers, *J. Phys. Chem. A*, 107, 7879-7884.
- Ishikawa, N., Sugita, M., Okubo, T., Tanaka, N., Iino, T. ve Kaizu, Y. (2003) Determination of ligand-field parameters and f-electronic structures of double-decker bis(phthalocyaninato)lanthanide complexes. *Inorg. Chem.*, 42, 2440-2446.
- Ishikawa, N., Iino, T. ve Kaizu, Y. (2002) Interaction between f-Electronic Systems in Dinuclear Lanthanide Complexes with Phthalocyanines *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 11440-11447.
- Kahn, O. (1993) *Molecular Magnetism*; VCH: New York.
- Keys, A., Bott, S. G. ve Barron, A. R. (1998) Molecular structures of (tBu)Ga(S₂CNnPr₂)₂ and (iPrO)Ga(S₂CNEt₂)₂: An example of an unusual ligand pseudorotation. *Polyhedron*, 17, 3121.

- Kido, J. ve Okamoto, Y. (2002). Organo lanthanide metal complexes for electroluminescent materials *Chem. Rev.* 102, 2357-2368.
- Kido, T., Ikuta, Y., Sunatsuki, Y., Ogawa, Y. ve Matsumoto, N. (2003) Nature of copper(II)-lanthanide(III) magnetic interactions and generation of a large magnetic moment with magnetic anisotropy of 3d-4f cyclic cylindrical tetranuclear complexes [CuII LnIII(hfac)2]2, (H3L = 1-(2-hydroxybenzamido)-2-(2-hydroxy-3-methoxybenzylideneamino)ethane and Hhfac = hexafluoroacetylacetone, LnIII = Eu, Gd, Tb, Dy) *Inorg. Chem.*, 42, 398-408.
- Kittel C. (2014), *Katı Hal Fiziğine Giriş*, 8. Baskı, Palme Yayıncılık, Ankara, 680.
- Li, J., Wu, Q. ve Wu, J. (2016) Synthesis of Nanoparticles via Solvothermal and Hydrothermal Methods, M. Aliofkhazraei (Ed.), *Handbook of Nanoparticles*, Springer International Publishing, pp. 295-328.
- Li, Y., Wu, A. Q., Zheng, F. K., Guo, G. C., Lu, C. Z. ve Huang, J. S., (2005a) Synthesis and Crystal Structure of a New Copper(II) Complex with 4-Cyanobenzoic Acid, *Chinese J. Struct. Chem.* 24, 1281-1285.
- Li, Y., Wu, A. Q., Zheng, F. K., Fu, M. L., Guo, G. C., ve Huang, J. S. (2005). Syntheses, crystal structures, and magnetic properties of two new 3-cyanobenzoate coordination complexes. *Inorg Chem Commun*, 8, 708-712.
- Liu, S., Celmini, L., Rettig, S. J., Thompson, R. C. ve Orvig, C. J. (1992) Synthesis and characterization of lanthanide [Ln(L)]2 complexes of N4O3 amine phenol ligands with phenolate oxygen bridges: evidence for very weak magnetic exchange between lanthanide ions, *Am. Chem. Soc.*, 114, 6081-6087.
- Liu, W. S.; Jiao, T. Q.; Li, Y. Z.; Liu, Q. Z.; Tan, M. Y.; Wang, H.; Wang, L. F. J. (2004) Lanthanide Coordination Polymers and Their Ag+-Modulated Fluorescence *Am. Chem. Soc.*, 126, 2280-2281.
- Lu, Z. Wen, L. , Yao, J., Zhu, H. ve Meng Q. (2006). Two types of novel layer framework structures assembled from 5-sulfosalicylic acid and lanthanide ions, *Cryst. Eng. Comm.*, 8, 847-853.
- Ma, B. Q., Gao, S., Wang, Z. M., Yi, T., Yan, C. H. ve Xu, G. H. (1998) catena-Poly[[diaqua(3-cyanobenzoato-O,O')erbium]-bis-[mu]-(3-cyanobenzoato-O:O')] *Acta Crystallogr*, C55, 1420-1422.
- Ma, B. Q., Zhang, O. S., Gao, S., Jin, T. Z., Yan, C. H. ve Xu, G. X. (2000) From Cubane to Supercubane: The Design, Synthesis, and Structure of a Three-Dimensional Open Framework Based on a Ln4O4 Cluster, *Angew. Chem., Int. Ed*, 39, 3644-3646.
- Munn A. S. (2013), *Synthesis and characterization of metal-organic framework materials with carboxylate ligands*, Yayınlanmamış Doktora Tezi, University of Warwick, Coventry, 353s.
- Pan, L., Sander, M. B., Huang, X., Li, J., Smith, M., Bittner, E., Bockrath, B. ve Johnson, J. K. J. (2004) Microporous Metal Organic Materials: Promising Candidates as Sorbents for Hydrogen Storage *Am. Chem. Soc.* 126, 1308-1309.

- Panagiotopoulos, A. Zafiroopoulos, T. F. Perlepes. S. P., Bakalbassis, E., Masson-Ramade, I., Kahn, O., Terzis, A., Raptopoulou, C. P. (1995) Molecular Structure and Magnetic Properties of Acetato-Bridged Lanthanide(III) Dimers *Inorg. Chem.*, *34*, 4, 4918.
- Pope, S. J. A., Coe, B. J., Faulkner, S., Bichenkova, E. V., Yu, X. ve Douglas, K. T. J. (2004) Self-Assembly of Heterobimetallic d-f Hybrid Complexes: Sensitization of Lanthanide Luminescence by d-Block Metal-to-Ligand Charge-Transfer Excited States. *Am. Chem. Soc.* *124*, 9490-9491.
- Rabenau, A. (1985) The role of hydrothermal synthesis in preparative chemistry. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* *24*, 1026–1040.
- Rao, B.G., Mukherjee, D., ve Reddy, B. M. (2017) Novel approaches for preparation of nanoparticles D. Fikai, A.M. Grumezescu (Eds.), *Nanostructures for Novel Therapy Synthesis, Characterization and Applications*, Elsevier; London, pp. 1-36.
- Reineke, T. M., Eddaoudi, M., Fehr, M. ve Yaghi, O. M. J. (1999) From Condensed Lanthanide Coordination Solids to Microporous Frameworks Having Accessible Metal Sites *Am. Chem. Soc.*, *121*, 1651-1657.
- Rui-Sha Zhou, Ling Ye, Hong Ding, Jiang-Feng Song, Xiao-Yu Xu, Ji-Qing Xu (2008). Syntheses, structures, luminescence, and magnetism of four 3D lanthanide 5-sulfosalicylates, *Journal of Solid State Chemistry*, *181*, 567–575.
- Schiavo, S. L., Nicolo , F., Tresoldi, G. ve Piraino, P. (2003) New dirhodium(II,II) species as building corner connectors for square molecular boxes. *Inorg. Chim. Acta.* *343*, 351-356.
- Spek A. L. (2009). Structure validation in chemical crystallography, *Biol. Crystallog.* *65*, 148–155.
- Sheldrick G.M. (2007). A short history of SHELX, *Acta Crystallogr. Sect. A*, *64*, 112–122.
- Shi, W., Song, S., Zhang, H., (2013). Hydrothermal synthetic strategies of inorganic semiconducting nanostructures. *Chem. Soc. Rev.* *42*, 5714–5743.
- Vicentini, G., Zinner, L. B., Zukerman-Schpector, J. ve Zinner, K. (2000) Luminescence and structure of europium compounds *Coord. Chem. Rev.*, *196*, 353-382.
- Wang, M. S., Cai, L. Z., Zhou, G. W., Guo, G. C., ve Huang, J. S. (2003) Synthesis and crystal structure of [Cu(4-OOCC6H4CN)2(4-HOCC6H4CN)(H2O)2]·2(4-HOCC6H4CN): a hydrogen bonded assembly of the first transition metal complex of 4-cyanobenzoic acid, *Inorg. Chem. Commun.* *6*, 855-858.
- Wang, Z.L. (2003) New Developments in Transmission Electron Microscopy for Nanotechnology, *Adv. Mater.* *15*, 1497-1514.
- Wu, M., Lin, G., Chen, D., Wang, G., He, D., Feng, S., Xu, R., (2002) Sol-hydrothermal synthesis and hydrothermally structural evolution of nanocrystal titanium dioxide. *Chem. Mater.* *14*, 1974–1980.
- Yan, L., Yu, R., Chen, J., ve Xing, X., (2008). Template-free hydrothermal synthesis of CeO₂ nano-octahedrons and nanorods: investigation of the morphology evolution. *Cryst. Growth Des.* *8*, 1474–1477.

- Yan, B., Zhang, H. J., Wang, S. B. ve Ni, J. Z. (1998) Luminescence Properties of Rare Earth (Eu³⁺ and Tb³⁺) Complexes with Aromatic Acids and 1,10-Phenanthroline Incorporated in Silica Matrix by a Sol-Gel Method, *Mater. Res. Bull.* 33, 1517-1525.
- Yang, C., Fu, L. M., Wang, Y., Zhang, J. P., Wong, W. T., Ai, X. C., Qiao, Y. F., Zou, B. S. ve Gui, L. L. (2004) A highly luminescent europium complex showing visible-light-sensitized red emission: direct observation of the singlet pathway. *Angew Chem., Int. Ed.*, 43, 5010-3.
- Yan, B., Zhang, H. ve Wang, S. (1998) Luminescence properties of rare-earth (Eu³⁺ and Tb³⁺) complexes with paraaminobenzoic acid and 1,10-phenanthroline incorporated into a silica matrix by sol-gel method, *Materials Research Bulletin* 33, 1517-1525.
- Zhao, H., Bazile, M. J., Galas-Mascaros, J. R. ve Dunbar, K. R. (2003) A Rare-Earth Metal TCNQ Magnet: Synthesis, Structure, and Magnetic Properties of {[Gd₂(TCNQ)₅(H₂O)₉][Gd(TCNQ)₄(H₂O)₃]}·4 H₂O, *Angew Chem., Int. Ed.* 2003, 42, 1015-1018.
- Yuan, R. X., Xiong, R. G., Chen, Z. F., You, X. Z., Peng, S. M. ve Lee, G. H. (2001) Preparation, characterization, and X-ray crystal structure of a one-dimensional calcium-based coordination polymer with strong blue fluorescent emission, *Inorg. Chem. Commun.* 4, 430-433.
- Zheng, F. K., Wu, A. Q., Li, Y., Guo, G. C., Wang, M. S., Li, Q. ve Huang, J. S. (2005) Copper(II), nickel(II) and cobalt(II) complexes of 4-cyanobenzoic acid: syntheses, crystal structures and spectral properties *J. Mol. Struct.*, 740, 147-151.
- Zheng, F. K., Zhang X., Guo, G. C. ve Huang, J. S. (2001) Synthesis and Crystal Structure of a Tetranuclear Carboxylate-bridged Lanthanum(III)-Zinc(II) Complex [La₂Zn₂(m-CNC₆H₄COO)₁₀(Py)₂(C₂H₅OH)₂], *Chinese J. Struct. Chem.*, 20, 391-395.
- Zili, W., Li, M., Overbury, S.H., (2012). On the structure dependence of CO oxidation over CeO₂ nanocrystals with well-defined surface planes. *J. Catalysis* 285, 61–73.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Ad, Soyad : Fatma KURU ALPASLAN
Yuruk : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : Osmangazi 18.06.1989
E-posta : fatmalp89@gmail.com

Eğitim

Alınan Derece	Aldığı Kurum/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lise	BURSA Cinar Lisesi	2005
Lisans	Karadeniz Teknik Üniversitesi	2012
Pedagojik Formasyon	Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi	2016

Bilimsel Faaliyetler

- ✓ **Hülya KARA SUBAŞAT, Fatma KURU ALPASLAN, TÜBİTAK 4007 “ MUĞLA BİLİM İLE ELELE ” ŞENLİĞİ NANOLİF MALZEMELER ATÖLYESİ** 10-12 Nisan 2019, Muğla- Türkiye.
- ✓ **Fatma KURU ALPASLAN, Uğur ERKARSLAN, “Solvotermal Yöntemi ile Sentezlenen Yeni Holmiyum-Homodinükleer Kompleksinin Kristal Yapısı.”**, Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, VII. Fen Bilimleri Araştırma Sempozyumu, 5 Mayıs 2018, Muğla-Türkiye.

Uluslararası Kongrelerde Yazılı/Sozlu Bildiriler

Alpaslan, M. M., & **Alpaslan, F.** (2015). *Examining the Relationship between Personal Epistemology and Self-regulation among Turkish Elementary School Students*. Paper presentation at the 2015 Annual Meeting of the American Educational Research Association (AERA), Chicago, IL: April 16 – 20, 2015.

Alpaslan, M. M., Isık, H., & **Alpaslan, F.** (2015). Personal epistemology as predictors of physics achievement in Turkish high school students. Paper presentation at the 2015 Annual Meeting of the International Conference on Education in Mathematics, Science and Technology (ICEMST). Antalya, Turkey: April 23-26, 2015.

Alpaslan, M. M., Yalvac, B., & **Alpaslan, F.** (2014). *Epistemological beliefs and motivational factors on high school students' achievement in physics*. National

Association for Research in Science Teaching (NARST), Pittsburg, PA: April 2 -5, 2014 (Poster presentation).

Sertifikalar:

İngilizce, Barbara Bush Parental School, Texas, USA (Seviye 3 ve 4)

