

T.C.
MUĞLA SITKI KOÇMAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI

**2-AMİNOTEREFTALİK BAĞLAYICISI TARAFINDAN
KÖPRÜLENMİŞ DİSPROSYUMLU YENİ ÜÇ BOYUTLU
KOORDİNASYON POLİMERİNİN YAPISAL
ÖZELLİKLERİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ERDİ GÜLSÜN

HAZİRAN 2019

MUĞLA

MUĞLA SITKI KOÇMAN ÜNİVERSİTESİ

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEZ ONAYI

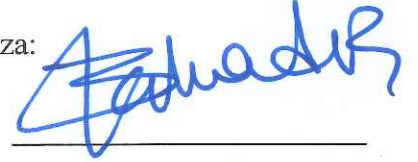
Erdi GÜLSÜN tarafından hazırlanan 2-AMİNOTEREFTALİK BAĞLAYICISI TARAFINDAN KÖPRÜLENMİŞ DİSPROSYUMLU YENİ ÜÇ BOYUTLU KOORDİNASYON POLİMERİNİN YAPISAL ÖZELLİKLERİ başlıklı tezinin, 24/06/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Fizik Anabilim Dalı'nda yüksek lisans derecesi için gerekli şartları sağladığı oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

TEZ SINAV JURİSİ

Prof. Dr. Bahadır BOYACIOĞLU (Jüri Başkanı)

Sağlık Hizmetleri MYO, Radyoterapi Bölümü
Ankara Üniversitesi, Ankara

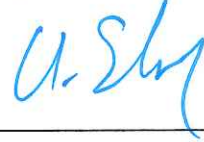
İmza:



Doç. Dr. Uğur ERKARSLAN (Danışman)

Fizik Anabilim Dalı,
Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla

İmza:



Doç. Dr. Görkem OYLUMLUOĞLU (Üye)

Fizik Anabilim Dalı,
Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla

İmza:



ANA BİLİM DALI BAŞKANLIĞI ONAYI

Prof. Dr. Selçuk AKTÜRK

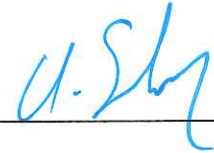
Fizik Ana Bilim Dalı Başkanı,
Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla

İmza:

Doç. Dr. Uğur ERKARSLAN (Danışman)

Fizik Anabilim Dalı,
Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla

İmza:



Savunma Tarihi: 24/06/2019

Tez hazırlamada yakaladığım ve paylaştığım tüm veri; bilgi ve belgelerin tarafımdan 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 bulunmamış ve başka bilim insanlarının sahip olduğu tüm bilgi ve sonuçlara atıf yapılmıştır.

Erdi GÜLSÜN

24/06/2019



ÖZET

2-AMİNOTEREFTALİK BAĞLAYICISI TARAFINDAN KÖPRÜLENMİŞ DİSPROSYUMLU YENİ ÜÇ BOYUTLU KOORDİNASYON POLİMERİNİN YAPISAL ÖZELLİKLERİ

ERDİ GÜLSÜN

Yüksek Lisans Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Uğur ERKARSLAN

Haziran 2019, 32 sayfa

Metal-organik çerçeveler (MOF'ler), metal iyonlarının veya kümelenmelerinin uygun köprülü organik ligandlar birbirine montajı ile elde edilmektedir. Diğer ismiyle koordinasyon polimerleri olarak bilinen bu melez malzemeler, öne çıkan malzeme araştırma konularından biridir. Bu yeni malzemeler, gaz depolama, gaz yakalama, ayırma, kimyasal kataliz, lüminesans, manyetizma ve ilaç dağıtımı gibi birçok konuda çok çeşitli potansiyel uygulamalar sunmaktadır. Uygun metal iyonlar ve organik bağlayıcılar kolayca monte edilebilirler. Benzersiz bir metal grubu olarak, lantanit iyonları, değişken ve yüksek koordinasyon sayılarıyla yüksek boyutlu koordinasyon polimeri oluşturabilen farklı modüler koordinasyon durumları sergiler. Lantanit bazlı polimerlerin, hem inorganik hem de organik kısımlara sahip olması, büyüleyici mimarileri ve zengin optik ve manyetik özellikleri nedeniyle çok ümit verici fonksiyonel materyallerdir.

Tez çalışmasında, 2-aminoterfitalik asit köprülü Dy elementi içeren 3D-Koordinasyon polimeri solvotermal yöntem kullanılarak sentezlenmiş ve tek kristal yapı $[(Dy_2(H_2atpa)_5(DMF)_2(H_2O))]$, ($H_2atpa=2$ - Aminoterfitalik asit ve $DMF=N,N$ -dimethylformamid) elde edilmiştir. Sentezlenen bu MOÇ malzeme kristal yapısı tek kristal x-ışını tekniği kullanılarak arıtılmıştır. Kompleks triklinik sistemde ve P-1 uzay grubunda kristalleşmiştir. Molekülün asimetric grubundaki Dy^3 atomu, şelat yapan iki H_2atpa ligandından dört ve bir DMF 'den 2, bir tek dişli DMF den bir ve koordineli su molekülünden gelen bir oksijen ile merkezi dimerik yapıda sekiz koordinasyona sahiptir. Sekiz koordinasyon atomu, bozulmuş tek şapkalı kare antiprizmatik koordinasyon geometrisini oluşturur.

Anahtar Kelimeler: Solvotermal Yöntem, Metal Organik Çerçeve, Koordinasyon polimeri, Disprosyum.

ABSTRACT

STRUCTURAL CHARACTERISATION OF THE NEW THREE-DIMENSIONAL DISPROSIUM-COORDINATION POLYMER BRIDGED WITH 2-AMINOTEREFTALIC

Erdi GÜLSÜN

Master of Science (M.Sc.)

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Physics

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Uğur ERKARSLAN

June 2019, 32 pages

Metal-organic frameworks (MOFs) are obtained by assembling metal ions or clusters with appropriate bridging organic ligands. These hybrid materials, also known as coordination polymers, are one of the outstanding materials to research. These new materials offer a wide range of potential applications for gas storage, gas capture, separation, chemical catalysis, luminescence, magnetism and drug delivery. Suitable metal ions and organic binders can be easily assembled. As a unique metal group, lanthanide ions exhibit different modular coordination states that can create high-dimensional coordination polymers with variable and high coordination numbers. Lanthanide based polymers are highly promising functional materials due to their both inorganic and organic fractions, and also due to their fascinating architectures and their rich optical and magnetic properties.

In this thesis, a 3D-coordination polymer containing Dy element having 2-aminotereftalic acid bridge has been synthesized using solvothermal method and the single crystal, $[(Dy_2 (H_2atpa)_5 (DMF)_2(H_2O))]$, ($H_2atpa=2$ -aminotereftalic and $DMF=N,N$ -dimethylformamid), has been obtained. The crystal structure of the mentioned synthesized MOF is purified using the single crystal x-ray technique. This complex is crystallized in the triclinic system and P-1 space group. The Dy^3 atom in the asymmetric group of the molecule has eight coordinated forms with oxygen in central dimeric structure; four from two H_2atpa ligand forming chelating, two from DMF, one from a monodentate DMF, and one from coordinated water molecule. These eight coordinated atoms form distorted monocapped square antiprismatic coordination geometry.

Keywords: Solvothermal Method, Metal Organic Frameworks, Coordination Polimer, Dysprosium.

ÖNSÖZ

Bilgilerinden ve tecrübelerinden faydalandığım, danışman hocam Doç. Dr. Uğur ERKARSLAN'na ve Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü bünyesinde bulunan *Moleküler Nano Malzeme Laboratuvarı* araştırmacılarına sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca verdiği öneriler ve yol göstericiliği ile tezin oluşmasında değerli fikirlerinden faydalandığım Prof. Dr. Hülya KARA SUBAŞAT'a ve elde ettiğimiz kristallerin tek kristal X-ışını ölçümlerini yapan değerli hocam Doç. Muhittin AYGÜN'e şükranlarımı sunuyorum.

Bu çalışmayı 18-068 numaralı proje ile desteklemiş olan Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinasyonu Birimine teşekkür ederim.

Ayrıca bu çalışmamın devam etme sürecinde maddi ve manevi desteğini esirgemeyen aileme ve her türlü desteğini aldığım arkadaşım Yavuz Selim Ak'a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Kaynak Tarama Sonuçları	2
2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE	5
2.1. Metal Organik Çerçeveler ve Avantajları	5
2.2. Lantanitler	7
2.3. Kristal	9
2.4. Tek Kristal X-ışını Kırınımı	11
2.5. Solvotermal Yöntem	15
3. MATERYAL VE YÖNTEM	17
3.1. Dy Kompleksinin Sentezlenmesi	17
3.2. Kristal Yapı Çözümü ve Arıtımı	19
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	20
4.1. Dy Kompleksinin Kristal Yapısı	20
5. TARTIŞMA VE SONUÇLAR	29
KAYNAKLAR	30
ÖZGEÇMİŞ	32

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çiz. 2. 1 Lantanitlerin elektron dizini	8
Çiz. 2. 2. Ondört Bravais örgü türleri	10
Çiz. 2. 3. Üç boyutlu Bravais örgü türlerinin özellikleri.....	11
Çizelge 4. 1 Dy kompleksine ait kristalografik bilgiler.(Belge1den alıntı)	26
Çizelge 4. 2 Seçilmiş bağ boyutları (Å) ve bağ açıları(Belge2den alıntı)	26
Çizelge 4. 3 Hidrojen bağ geometrisi (Å °) ve halka merkezleri arasındaki mesafeler [Å].	27
Çizelge 4. 4 Hidrojen atomları (Åx10 ⁴) yerleşimleri ve izotropik parametreleri(Å ² x10 ³).	28

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2. 1. İki boyutlu beş temel örgü; a) kare örgü, b) altıgensel örgü c) dikdörtgensel örgü ve d) merkezlenmiş dikdörtgensel örgüdür.	9
Şekil 2. 2. Kübik uzay örgüleri; basit (P), hacim merkezli (I), taban merkezli (F) ve yüzey merkezli kübikler (C).....	10
Şekil 2. 3. X-ışını kırınım tekniğinin özeti (Hasegawa, 2012).....	12
Şekil 2. 4 X-ışınlarının düzlemden belirli açıyla yansımaları.	13
Şekil 2. 5 Atomik katlarda Bragg yansımaları.....	13
Şekil 2. 6 XCalibur Eos kırınım metrenin kısımları: (1) Molibden X-ışını , (2) Eos CCD dedektör, (3) 4 eksenli kapa gonyometre, (4) Kolimatör, (5) Gonyometre başlığı, (6) Video kamera, (7) Video kameranın monitörü, (8) Kurşun eşdeğeri ışınım geçirmeyen cam, (9) Demet durdurucu, (10) Gonyometre hareket kumandası, (11) Kabin aydınlatma lambası.	15
Şekil 2. 7 Sindirme reaktörü ve parçaları. (1) reaktörün dış kabı, (2) korozyon diski, (3) patlama diski, (4) düşük basınç plakası, (5) basınç plakalarını dengeleyici yay, (6) yüksek basınç plakası, (7) reaktörün dış kapağı, (8) teflon kap ve (9) teflon kapak	16
Şekil 3. 1. Sentezlenen kristalin deneysel aşamaları.....	18
Şekil 4. 1 Dy kompleksinin H ₂ atpa ligand ile koordinasyon modlarının şematik gösterimi	21
Şekil 4. 2 Kompleksin asimetrik görünümü.....	21
Şekil 4. 3 Molekülün birim hücre yapısının ac düzleminden görünüm	22
Şekil 4. 4 Kompleksin ac düzleminde polihedron görüntüsünün paketlenmiş hali ...	22
Şekil 4. 5 3B ağının bir polihedron görünümü.....	23
Şekil 4. 6 3B ağının bir 9 paketlenmiş görünümü.....	23
Şekil 4. 7 3B ağının bir 20 paketlenmiş görünümü.....	24
Şekil 4. 8 Ligandların 3D oluşumları sonucundaki Oksijen ile etkileşimleri	24

SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ

d	:	Düzlemler arası mesafe
N	:	Birim hücredeki atom sayısı
CP	:	Koordinasyon polimeri
PCP	:	Gözenekli koordinasyon polimeri
MOÇ	:	Metal organik çerçeve
Dy	:	Disporsiyum
Tb	:	Terbiyum
C	:	Karbon
O	:	Oksijen
H	:	Hidrojen
Atpa	:	Aminoterefitalik asit
H₂atpa	:	2- Aminoterefitalik asit
DMF	:	N,N-dimethylformamid
Ln	:	Lantanit

1. GİRİŞ

Metal-organik çerçeveler (MOÇ'ler), metal iyonlarının veya kümelenmelerinin uygun köprülü organik ligandlar birbirine montajı ile elde edilmektedir. Diğer ismiyle koordinasyon polimerleri olarak bilinen bu melez malzemeler, öne çıkan malzeme araştırma konularından biridir. Bu yeni malzemeler, gaz depolama, gaz yakalama, ayırma, kimyasal kataliz, lüminesans, manyetizma ve ilaç dağıtım konusunda çok çeşitli potansiyel uygulamalar sunmaktadır.

Uygun metal iyonlar ve organik bağlayıcılar kolayca monte edilebilirler. Benzersiz bir metal grubu olarak, lantanit iyonları, değişken ve yüksek koordinasyon sayılarıyla yüksek boyutlu koordinasyon polimeri oluşturabilen farklı modüler koordinasyon durumları sergiler. Lantanit bazlı polimerlerin, hem inorganik hem de organik kısımlara sahip olması, büyüleyici mimarileri ve zengin optik ve manyetik özellikleri nedeniyle çok ümit verici fonksiyonel materyallerdir. Modüle edilebilir işlevsel hale getirilmiş organik parçaların (karboksilatlar, fosfonatlar...) nadir toprak metalleri ile ilişkisi, boyutlara ve bazen benzersiz fiziksel özelliklere sahip çok sayıda bileşiğin oluşturulmasına izin verir.

Lantanit iyonlarından, büyük manyetik momentleri ve spin-yörünge kuplajı ve kristal alan etkisinden türetilen önemli tekil anizotropi nedeniyle tek molekül miknatıslar (SMM'ler) oluşturmak için büyüleyici manyetik merkezler olarak, disprosyum iyonları yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Orijinal olarak, karboksil gruplarının, iki boyutlu bir ağ moleküler katı için farklı şekilde (şelatlı veya köprülü) Dy (III) iyonlarını bağlaması beklenir.

Solvotermal sentez, kimyasal bileşiklerin üretilmesi için bir yöntemdir. Hidrotermal sentezle eşdeğerdir fakat tek fark, ön madde çözeltisinde su olmamasıdır. Solvotermal sentez, metal oksit nano tanecikleri veya nanoyapıların atom dizinleri, şekil dağılımı ve kristal kalitesinde düzenleme olanağı oluşturur. Bu özellikler reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi, çözücü tipi, yüzey aktif madde tipi ve öncü tipi dahil olmak üzere belirli deneysel parametreler ile değiştirilebilir.

Tez çalışmasında, ilk kısmında karboksilik asit köprülü Dy elementi içeren 2D-Koordinasyon polimeri solvotermal yöntem kullanılarak sentezlenmiştir ve tek kristal yapı elde edilmiştir. Sentezlenen bu MOÇ malzemeler kristal yapıları Yapıları SHELXS kullanarak doğrudan yöntemlerle çözülmüş ve SHELXL (Sheldrick, 2007) kullanılarak $|F_{obs}|_2$ temelli tam matris en küçük kareler ile rafine edilmiştir. OLEX2 yazılımı kullanılarak kristalografik tablolar elde edilmiştir (Dolomanov,2009). Atomların konumları, atomlar arası bağ açıları ve bağ uzunlukları, düzlem oluşturan atom grupları, bu düzlemler arası dihedral açıları bulunmuştur.

1.1. Kaynak Tarama Sonuçları

Koordinasyon polimeri olarak da bilinen metal-organik çerçeveler (MOÇ) çok önemli melez malzemeler olarak ortaya çıkan; gaz depolama, gaz yakalama, ayırma, kimyasal kataliz, lüminesans, manyetizma ve ilaç dağıtımını konusunda çok çeşitli potansiyel uygulamaları olan malzeme araştırma alanıdır. Uygun metal iyonları veya metal kümeleri organik bağlayıcılarla kolayca monte edilebilirler. Metal iyonlarının ve organik bağlayıcıların farklı kombinasyonları vasıtasıyla sistematik olarak ayarlanabilmesi nedeniyle bazı gözenekli MOÇ'ler, gözenekli doğası bakımından zeolitler ve karbon bazlı malzemeler gibi geleneksel gözenekli malzemelere göre daha üstündürler. MOÇ'ler konusundaki araştırmalar, başlangıçta gaz depolama, ayırma ve heterojen kataliz için işlevsel koordinasyon polimerleri üzerine yoğunlaşmışken, hem inorganik hem de organik kısımların, lüminesans oluşturmak için platformlar sağlayabileceği gerçeği göz önüne alındığında, bu komplekslerin lüminesans özellikleri üzerine araştırmalar yoğunlaşmıştır. İçindeki metal-ligand

yük aktarımı gözlenen lüminesans ile lüminesans-MOÇ'ler kesinlikle çok ümit verici fonksiyonel malzemelerdir (Cui vd. 2014).

Lantanit lüminesansının avantajları, çoğunlukla görünür ve yakın kızıl ötesi spektral bölgelerdeki karakteristik dar emisyon bantları, uzun ömürler (ms'den ms'ye) ve yüksek kuantum verimleridir. Bazı Ln(III) iyonları için büyük anizotropik manyetik moment onları manyetik materyallerin hazırlanması için çok çekici kılar (örneğin, Tb(III) ve Dy(III)). Modüle edilebilir işlevselleştirilmiş (karboksilatlar, fosfonatlar...) organik parçaların nadir toprak metalleri ile ilişkisi, boyutlara ve bazen benzersiz fiziksel özelliklere sahip çok sayıda bileşiğin oluşturulmasına izin verir (Yang vd. 2013).

Koordinasyon polimerleri, zincir, merdiven, ızgara, tuğla duvar, bal peteği, elmasoid gibi pek çok büyüleyici topolojiler bildirilmiştir (Xua vd. 2003). Bununla birlikte metal iyonu ve ligandın rasyonel seçimi ile yeni istenilen topolojilerin keşfetmeye odaklanmış önemli çabalar hala devam etmektedir. Benzersiz bir element grubu olarak lantanit iyonları, değişken ve yüksek koordinasyon sayılarıyla yeni MOÇ'in tasarlanmasında önemlidirler (Li vd. 2003).

Son yıllarda, büyük manyetik momentleri ve spin – yörünge kuplajı ve kristal alan etkisinden türetilen önemli tekil anizotropi nedeniyle tek moleküllü mıknatıslar (SMM'ler) oluşturmak için büyüleyici manyetik merkezler olarak disprosyum iyonları yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Yakın zamanda, bu metal iyonuna dayanarak manyetizasyonun yavaş bir şekilde gevşetilmesi ve manyetik özelliklerin iyileştirilmesi amacıyla farklı materyal türleri oluşturulmaktadır. Bu metal iyonu kullanılarak elde edilen koordinasyon polimerleri üzerinde yapılan araştırmalar çok üretken olmuştur ve çeşitli uygulamaları geniş çapta araştırılmıştır. Bununla birlikte, disprosyum iyonlarına, ilginç özellikler verebilecek farklı ligandlara dayanan yeni MOÇ'lerin tasarımı ve hazırlanmasına büyük bir ilgi vardır(Oyarzabal vd., 2016).

Solvothermal sentez, kimyasal bileşiklerin üretilmesi için bir yöntemdir. Hidrotermal yola çok benzemektedir (sentezin bir paslanmaz çelik otoklav içinde gerçekleştirildiği), tek fark, ön madde çözeltisinin genellikle sulu olmamasıdır (Oliveira vd.2003).

Solvothermal sentez, metal oksit nano tanecikleri veya nanoyapıların boyutu, şekil dağılımı ve kristalliği üzerinde hassas kontrol sağlar. Bu özellikler reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi, çözücü tipi, yüzey aktif madde tipi ve öncü tipi dahil olmak üzere belirli deneysel parametreler değiştirilerek geliştirilebilir. (Anders vd., 2002).

Tereftalik asit, beyaz katı, özellikle giyim ve plastik şişeler yapmak için kullanılan polyester PET'in bir öncüsü olarak kullanılan bir emtia kimyasalıdır. Yılda birkaç milyon ton üretilmektedir. Ortak isim, terpentin üreten ağaç Pistacia terebinthus ve ftalik asitten elde edilir. Amoco prosesinde tereftalik asit, p-ksilenin havadaki oksijen ile oksitlenmesiyle üretilir. İşlem bir kobalt-manganez-bromür katalizörü kullanır. Bromür kaynağı, bromin serbest radikallerin rejeneratif bir kaynağı olarak işlev gördüğü sodyum bromür, hidrojen bromür veya tetrabromoetan olabilir. Bu işlemde asetik asit çözücüdür ve basınçlı havadaki oksijen oksidandır. Tereftalik asit, su ve alkollerde zayıf çözünürdür; sonuç olarak, yaklaşık 1970'e kadar tereftalik asit, dimetil ester olarak saflaştırılmıştır. Isındığında süblimleşir (Baude vd.1955).

2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE

2.1. Metal Organik Çerçeveler ve Avantajları

Metal Organik çerçeveler, metal iyonları ile organik moleküller bir araya gelerek ortaya çıkan tek, iki ve üç boyutlu bileşikler/hibrid malzemelerdir. Bu hibrid yapıların, gözenekli veya gözeneksiz ve manifold işlevleri sunabilirler. MOÇ'ler tipik olarak karmaşık ağları oluşturmak için sekonder yapı birimleri organik bağlayıcılar ile metallerin montaj ile oluşturulmaktadır. Organik bağlayıcılar veya metalik bağlantılar, gözenek büyüklüğünü kontrol etmek ve çok fonksiyonlu özelliklerini arttırmak için değiştirilebilir ve yeni bileşikler/kompleksler tasarlanabilir. Metal-organik kafes (MOÇ) yapıları bileşikler, tekrar eden birimlerden oluşan koordinasyon bileşikleridirler. Ayrıca yüksek poroziteye sahip ve 400°C sıcaklıklara kadar bozunmadan kalabilmektedirler. MOÇ'ler solvotermal yöntem kullanılarak etkili olarak üretilmektedir. Bu kompleksler, sensör tasarımı ve ilaç dağıtımı olarak, adsorban olarak, gaz saklama, tutma/ayırma, katalizde kullanılacak yüksek potansiyele sahip gözenekli malzeme kategorisine girmektedir.

Kristal koordinasyon polimerleri üzerinde yapılan araştırmalar çok üretken olmuştur ve çeşitli uygulamalar geniş çapta araştırılmıştır. MOÇ'ler, metal iyonlarının veya kümelenmelerin uygun köprülü organik ligandlarla kendi kendine montajı ile elde edilmektedir. Lantanit bazlı MOÇ'lerin incelenmesi, lüminesans, gaz adsorpsiyonu, optik depolama ve manyetizma gibi alanlarda büyük ölçüde gelişmiştir.

Bis-köprüleme ligandlarına ek olarak, bu iki çekirdekli varlıklar içindeki disprosyum atomları, bis-şelatlama intradinükleer koordinasyon modunu (B) gösteren iki ant2 bağlayıcı ile daha da köprülenir. Çift çekirdekli birimlerin birleşimi, kristalleştirme DMF molekülleri ile c ekseni boyunca kanallar ile üç boyutlu bir ağ üretir.

Gaz depolama, ayırma ve heterojen kataliz için işlevsel MOÇ'ler üzerindeki konular halen önemli malzeme araştırma alanı olarak sıcaklığını korumakta, ayrıca inorganik ve organik kısımlarının lüminesans oluşturmak için platformlar sağlayabildiği

gerçeği nedeniyle bir başka boyutsal ışıldama fonksiyonlitesi ekleyebildiği için, ışıldayan MO'lar, çok mit verici fonksiyonel malzemelerdir. Eşsiz ışıldama özellikleri, bazı ışıldayan konuk moleküllerin MO materyallerine dahil edilmesiyle de sunulabilir. Bir zel tip lüminesans MO, lantanide MO'leri, yüksek lüminesans kuantum verimi, uzun ömürlü emisyon, büyük Stokes vardiyaları ve karakteristik keskin hat emisyonları gibi eşsiz lminesanslık özellikleri nedeniyle yoğun ilgi görmüştür. (Cui vd. 2014)

Genişlemiş aromatiklikleri göz önüne alındığında, bu bağlayıcılar prensip olarak farklı kimyasal ortamlara sahip disprosiye eşgüdümle ayarlanabilen salımsal özelliklerin geliştirilmesi için iyi adaylardır. Bu organik ligandlar, enerjiyi etkin bir şekilde lantanid iyonlarına absorbe eden ve aktaran sensitizrler olarak işlev görebilir ve bu da lüminesans yoğunluğunun gelişmesine neden olur.(Oryanzabal vd. 2009)

Organik bileşenler, prensip olarak, manyetik ve ışıldayan metal iyonları / kümeleri gibi fonksiyonel inorganik ve organik bileşenlerin uygulanması ve organik bağlayıcıların yapılması yoluyla fonksiyonel özellikleri gerçekleştirilebilen sonsuz sayıda MO hibrit malzeme sağlayabilir.

Uygun metal iyonları / metal kümelerinden ve organik bağlayıcılardan kolayca monte edilebilirler. Bazı gözenekli MO'ların gözenekli doğası bakımından, zeolitler ve karbon bazlı malzemeler gibi geleneksel gözenekli malzemelere göre daha üstündürler, nk MO'ler içindeki gözenekler / kanallar, metal iyonlarının ve organik bağlayıcıların farklı kombinasyonları vasıtasıyla sistematik olarak ayarlanabilirler. Fonksiyonel alanlar moleküllerin spesifik olarak tanınmaları için gözenek yüzeylerine kolayca sabitlenebilir.

MO'lerde lantanit iyonunun emisyonu da, organik bağlayıcıların en düşük l seviyesine duyarlıdır; bu da, bağlayıcılar ve analitler arasındaki etkileşimleri kontrol ederek lüminesans yoğunluğunu ayarlamamıza izin verir.

Örneğin, test araçlarında bir MO metan yakıt deposu uygulanmış olup, asetilen, etilen ve etan gibi kk hidrokarbonların endüstriyel olarak çok önemli bir şekilde ayrılması için birkaç MO hedeflenmiştir.

Dahası, hem inorganik (metal iyonları / metal kümeleri) hem de organik bileşenlerin zenginliği, prensip olarak, manyetik ve ışıldayan metal iyonları olarak fonksiyonel inorganik ve organik bileşenlerin uygulanmasıyla fonksiyonel özellikleri gerçekleştirilebilen sonsuz sayıda MOÇ hibrid malzeme sağlayabilir. . (Cui vd. 2014)

Son zamanlarda, bu iskelet malzemelerinin küçültülmesi, nano-MOÇ olarak bilinen, nanomateryallerin apaçık avantajları ile çok çeşitli kompozisyonlar, yapılar ve dökme MOÇ'lerin özelliklerinin kombinasyonunu sergileyen nano-MOÇ'ler olarak bilinen heyecan verici yeni bir malzeme sınıfı sağlamıştır.

2.2. Lantanitler

Lantandan (57) lütesyuma (71) 15 kimyasal element serisinin oluşturduğu gurup lantanitler (Ln) veya 4f elementleri olarak adlandırılır. Lantanitler, atom numarası 57 ila 71 olan 15 kimyasal element grubudur. Bu elementler, kimyasal olarak benzer skandiyum ve itriyum elementler ile birlikte, genellikle nadir toprak elementleri ismiyle anılırlar.

Çiz. 2. 1 Lantanitlerin elektron dizini

The image shows a periodic table of elements with a legend and a blue box highlighting the lanthanide series (elements 57-71). The legend includes categories for element types and physical states. The lanthanide series is shown in a separate row below the main table, with element Dy (Dysprosium) circled in black.

Note: The subgroup numbers 1-10 were adopted in 1984 by the International Union of Pure and Applied Chemistry. The names of elements 112-118 are the Latin equivalents of those numbers.

Lantanitlerin gösterdikleri eşsiz optik ve manyetik özelliklerinden dolayı, olağanüstü özelliklere sahip yeni çok fonksiyonlu malzeme üretimi ile ileri teknolojik uygulamaları verdiği ivme nedeniyle büyük ilgi görmektedir. Bu elementlerin, optik camlar ve lazerler, telekomünikasyon, aydınlatma ve göstergeler, manyetik malzemeler, sabit disk sürücüler, güvenlik mürekkepleri ve sahtecilik etiketleri, kataliz, biyobilim ve tıp gibi birçok alanda stratejik uygulamalara sahiptir. Ayrıca bu elementlerin yüksek koordinasyon kabiliyetleri nedeniyle organik parçalar (karboksilatlar, fosfonatlar...) kullanılarak işlevsel hale getirilmiş farklı özelliklere sahip yada bu elementlerin özelliklerini belirginleştiren sayısız kompleks yapılar tasarlamayı mümkün kılmaktadır (Yang,2013).

Ağır lantanitlerin büyük içsel manyetik anizotropiye sahip olmaları, spin yörünge kuplajı ve kristal alan etkisi nedeniyle tek molekülü mıknatıslar oluşturmak (SMM'ler) tasarlanan moleküller için tercih edilen bileşenlerdir. Lantanitlerin bir üyesi olan dispersiyum bu alanda koordinasyon polimeri tasarlamakta üzerinde sıkça durulan elementlerin başında gelmektedir.

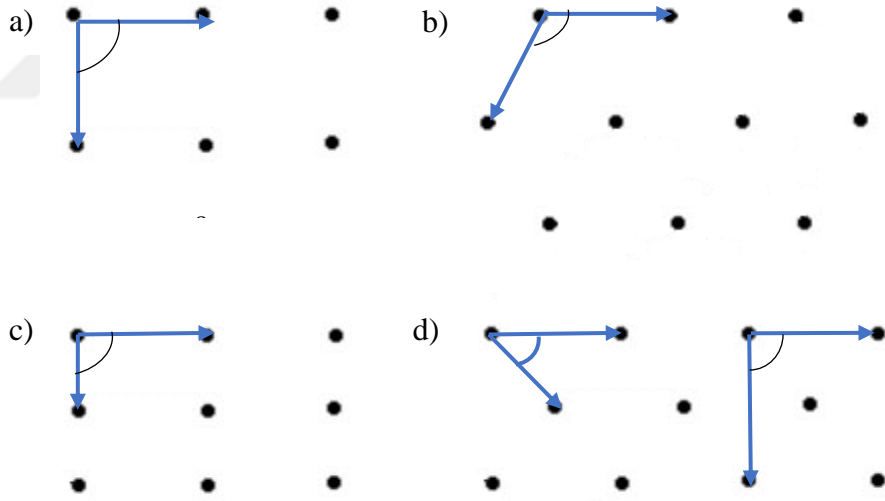
2.3. Kristal

Atom veya atom gruplarının kararlı bir ortamda bir araya gelmesiyle kristal büyümeye başladığında belli bir düzene sahip üç boyutlu yapılar oluşturabilirler. Kristal olarak adlandırılan bu yapılar “atom gruplarından oluşan bir örgüdür” (Kittel 1996). Örgünün her düğüm noktasındaki atom gruplarından oluşan bazların uzayda tekrarlanmasıyla kristal adı verilen yapı oluşur. Kristal örgüleri öteleme ve dönme gibi simetriler uygulandığında kendi üzerlerine katlanabilirler. Bazı oluşturan j atomunun ait olduğu örgü noktasına göre konumu kartezyen koordinat sisteminde

$$\vec{r}_j = (x_j\vec{a} + y_j\vec{b} + z_j\vec{c})$$

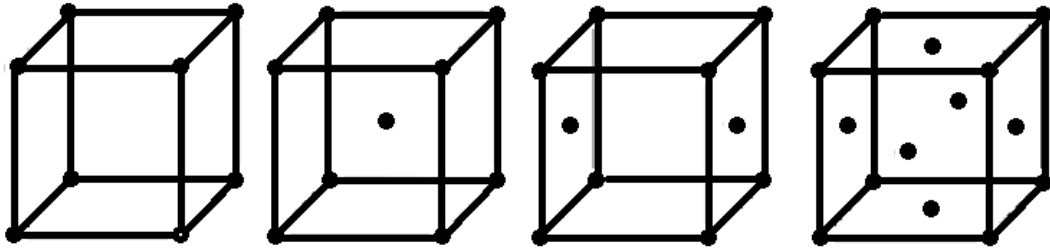
vektörü ile gösterilir.

İki boyutta Bravais örgüsü de denilen temel 5 farklı örgü türü Şekil 2.1’de verilmiştir.



Şekil 2. 1. İki boyutlu beş temel örgü; a) kare örgü, b) altıgensel örgü c) dikdörtgensel örgü ve d) merkezlenmiş dikdörtgensel örgüdür.

Kenar uzunlukları a , b , c ve iç açıları α , β , γ ile ifade edilen üç boyutlu uzay örgüleri Şekil 2.2.'de verilmiştir. Örgü, malzemenin yalnızca uzayda öteleme simetrisi hakkında bilgi verir. Dört temel örgü türü vardır: basit kübik, hacim merkezli kübik ve yüzey merkezli kübik



Şekil 2. 2. Kübik uzay örgüleri; basit (P), hacim merkezli (I), taban merkezli (F) ve yüzey merkezli kübikler (C).

Temel örgü guruplarının birleşiminden üç boyutlu Bravais örgüsü olarak adlandırılan yedi kristal sınıf oluşur ve bu sınıfların çeşitlendirilmesi sonucunda 14 olası örgü meydana gelebilir ve bunlar Çizelge 2.2'de ve özellikleri Çizelge 2.3'de yer almaktadır.

Çiz. 2. 2. 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

Çiz. 2. 3. Üç boyutlu Bravais örgü türlerinin özellikleri

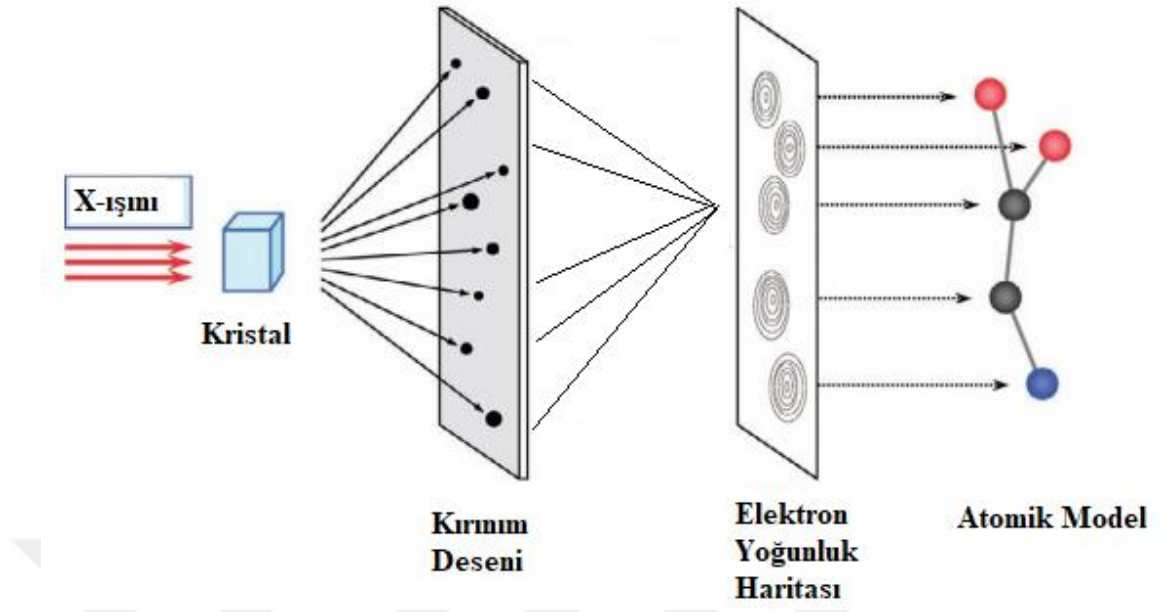
Kübik	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Ortorombik	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Monoklinik	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$
Triklirik	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
Hegzagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Trigonal/Rombohedral	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$

2.4. Tek Kristal X-ışını Kırınımı

Atomların üç boyutlu düzenlenmeleri malzemelerin özelliklerini ve fonksiyonelliğini belirlerler. Bu malzemeler yarı iletken, elektronik, gıda ve ilaç sanayi gibi birçok alanda kullanılmakta olup moleküler yapılarının ve doğasının anlaşılması önemli bir araştırma konusudur. Moleküler yapıların aydınlatılması için kullanılan X-ışını kırınım tekniğinden başka teknikler örnek olarak: Nükleer Manyetik Rezonans, Kütle Spektrometresi ve IR verilebilir. Bununla birlikte bu spektroskopi teknikleri yapının tamamının aydınlatılmasından çok molekülün bazı bölümlerinin listesini verir. Diğer yandan, tek kristal x-ışını analizi moleküler yapının tamamı hakkında bilgi verir.

X-ışını kristalografisi bilgilerinden atomların türleri, atomların yerleri, bağ uzunlukları ve bağ açıları bulunabilir. Dolayısıyla, bu teknik molekülün üç yapısının belirlenmesinde kullanılan en popüler metottur.

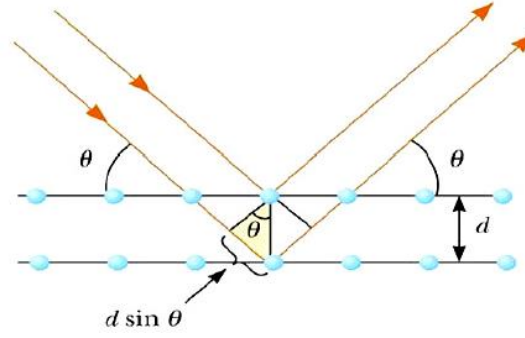
X-ışını kırınım tekniğini şematik olarak Şekil 2.4'te gösterilmiştir. Burada e



Şekil 2. 3. X-ışını kırınım tekniğinin özeti (Hasegawa, 2012)

Katıda bulunan atomların arasındaki uzaklık X-ışınlarının dalga boyu ile mukayese edilebilir seviyelerdedir. Böylece X-ışını, katı cisme çarptığında atomun elektronları üzerinde etki oluşturur ve farklı yönlerde saçılmalarına sebep olur. Bu yüzden yüzeylerden saçılan ışınlar bir girişim yaşarlar. Meydana gelen bu girişim deseni kristalin yapısının analiz edilmesinde yardımcı olur.

Kırınıma uğrayan demetler için verilen bu açıklamaya Bragg Kanunu denir. Şekil 2.5'te birbirinden d uzaklığına bulunan örgü düzlemlerinden kırınıma eşdeğer hali verilmiştir.



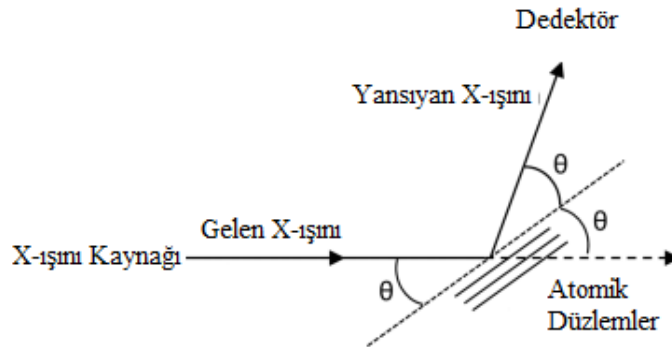
Şekil 2. 4 X-ışınlarının düzlemlen belirli açıyla yansıması.

Düzlem üzerinden yansıyan ışınlar arasındaki yolun farkı $2d\sin\theta$ olduğu belirgindir. Bu yol farkı $n\lambda$ olduğunda yapıcı girişimdir olup

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

ile ifade edilir. Sadece $2d$ değerinden büyük dalga boyları için girişimin yaşanabileceğini ifaden yasa Bragg yasasıdır. θ açısı bazı değerlerde periyodik düzlemler üzerinden yansımaları aynı fazda olup bütün düzlemlerin yüzde yüz yansıtıcı olamayacağından ışınım 10^{-3} - 10^{-5} 'nin yansıma meydana getirmesi sebebiyle yansımış demetin oluşmasına 10^3 - 10^5 düzlem etki eder.

Kırınım verileri X-ışını difraktometresi yardımıyla bulunur. X-ışını difraktometresi radyasyon kaynağı, detektör ve goniometre kısımlarından oluşur. Kaynak, örnek ve detektör ile oluşan sistemin temsili resmi Şekil 2.4.'deki gibidir.



Şekil 2. 5 Atomik katlarda Bragg yansıması

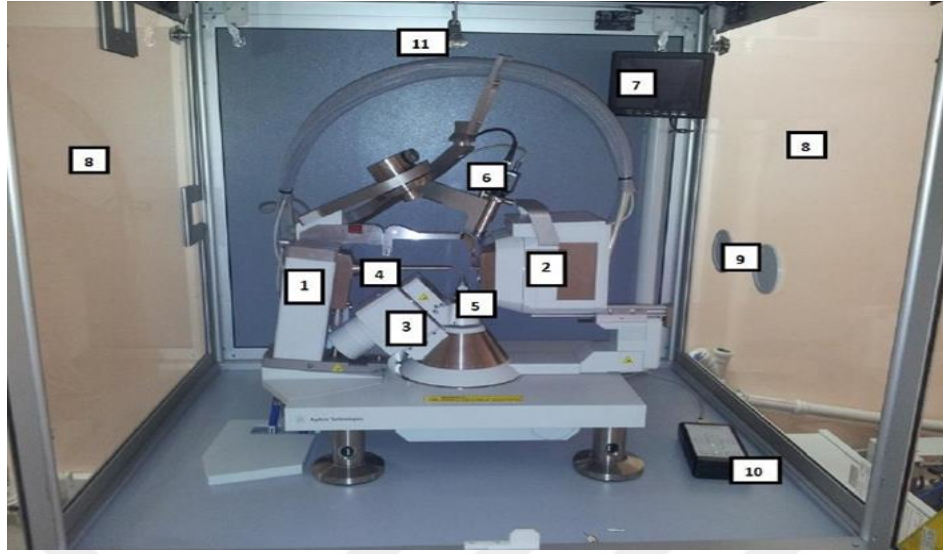
X-ışınlarının şiddet verisi, kırınım sonucu dedektör açısı 2θ açısının bir fonksiyonu elde edilir. X-ışını kırınım yöntemi hem toz hem de tek kristal analiz yöntemidir.

Elde edilen tüm X-ışını şiddet verileri (hkl) düzlem takımına karşılık gelir ve ölçülüp detaylı şekilde kaydedilir. Bulunan veriler sayesinde atomların birim hücre içindeki yerleri ve ısısal titreşimleri gözlenir. Bu işleme kristal yapının analiz edilmesi denir.

Tek kristal malzeme incelemelerinde kompleksin meydana getirilmesinden sonra analizin ikinci aşaması olan X-ışını kırınım verileri, gözlem altına alınır. Bu veriler tek kristal kırınım metresi adı verilen aygıt yardımıyla bulunur. X-ışını kaynağı, dedektör, örneği tutan ve yönlendiren gonyometre ve bir bilgisayardan kırınım metre meydana gelir. Bu cihaz mikro ve makro moleküllerin incelenmesinde kullanılır ve malzeme biliminin vazgeçilmez ögesidir.

Bu tez çalışması XCalibur Eos kırınım metresi ile meydana getirilmiştir. Şekil 2.5’de kısımları görülen bu kırınım metre İzmir Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümündedir.

Kristal X-ışını demetinin önüne konulup kırınım noktalarının yoğunlukları, açı değerleri değiştirilerek X-ışınının kırınım doneleri kaydedilir. İleri yazılım uygulamaları yardımıyla bu veriler analiz edilir. X-ışını yapı analizinin yüzde sekseni iyi bir kristal elde edilmesiyle oluşmuş olur (Hasegawa, 2012).



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

2.5. Solvotermal Yöntem

Solvotermal yöntem, moleküler yapıların elde edilmesine kullanılan etkin yöntemlerden biridir. Hidrotermal tekniğe benzeyen bu yöntemde sudan farklı çözeltiler kullanılmaktadır. Teknik paslanmaz basınçlı kaplar (Şekil) içerisinde yük sek 300 dereceye kadar ulaşabilen fırınlar gerektirmektedir. Laboratuvar ortamında kimyasal çözeltiler içerisinde hazırlanan örnekler, yüksek basınca dayanıklı otoklav içerisinde fırına yerleştirilir. Fırın kontrollü olarak ısıtılıp soğutulularak kristalin oluşması beklenir.

Solvotermal yöntemi kullanmak, sol-jel ve hidrotermal yolların faydalarını kazandırır. Solvotermal yöntem, metal oksit nano taneciklerin ya da nano yapıların boyutu, şekil dağılımı ve kristallliği üzerinde değişim sağlar. Bu özellikler ise reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi, çözücü tipi, yüzey aktif madde tipi ve öncü tipi

dahil olmak üzere belirli deneysel parametreler üzerinde düzenlemeler yapılarak değiştirilebilir (Kuru, 2019).



Şekil 2. 7 Sindirme reaktörü ve parçaları. (1) reaktörün dış kabı, (2) korozyon diski, (3) patlama diski, (4) düşük basınç plakası, (5) basınç plakalarını dengeleyici yay, (6) yüksek basınç plakası, (7) reaktörün dış kapağı, (8) teflon kap ve (9) teflon kapak

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu tez çalışması iki ana süreçten oluşmaktadır: İlki kompleksin solvotermal yöntem kullanılarak sentezlenmesi, ikincisi ise üretilen malzemenin yapısal analizinin yapılmıştır. 2-aminoterfatalet ligandı ve disporsiyum lantaniti ile solvotermal yöntem kullanılarak bir adet metal organik çerçevenin tek kristali başarıyla sentezlenmiştir. Tek kristalin yapısı tek kristal X-ışını tekniği kullanılarak arıtılmıştır.

3.1. Dy Kompleksinin Sentezlenmesi

Kristalin sentezlenmesinde, hiçbir saflaştırma işlemi yapılmadan Sigma & Aldrich firmasından alınan % 99 saflıktaki malzemeler; $Dy(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ lantanit tuzu ve H_2atpa ligandı kullanılmıştır. 10 mL Ultra saf su içerisinde 0.1 mmol (0.0449 g) disporsiyum tuzu ve 10 mL DMF içerisinde 0.1 mmol (0.0249 g) H_2atpa ayrı beherlerde manyetik karıştırıcı üzerinde bir saat karıştırılarak çözülmüştür. Daha sonra elde edilen çözeltiler tek bir beher içinde manyetik karıştırıcıda yaklaşık iki saat karıştırılmıştır. Karışımın PH değeri NaOH (0.0100 g, 0.25 mmol) yardımıyla 7.0'a yakın değere getirilmiştir. 20 mL miktarındaki karışım, bir Teflon astarı (45 mL) ile donatılmış bir otoklav içine konarak ve 3 gün boyunca $140^\circ C$ 'de, mikro sıcaklık kontrollü etüv fırında bekletilmiştir. Reaktan karışımı yavaşça oda sıcaklığına kadar 24 saat boyunca soğutulduktan sonra elde edilen tek kristaller damıtılmış su yardımıyla yıkanmış ve süzölmüştür. Bu sürecin tüm aşamaları Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3. 1. Sentezlenen kristalin deneysel aşamaları

3.2. Kristal Yapı Çözümü ve Arıtımı

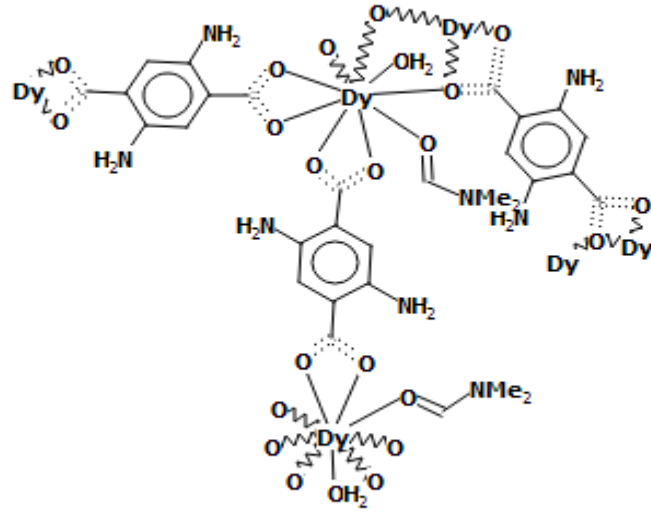
Bu tez çalışmasında elde ettiğimiz tek kristal kompleksin X-ışını kırınım verileri, İzmir Dokuz Eylül Üniversitesinde oda sıcaklığında (293 K) Agilent Xcalibur Oes kırınım metresinde toplanmıştır. Kristalin yapı verileri SHELXS (Sheldrick, 2007) ve OLEX2 (Dolomanov,2009) paket programları yardımıyla en küçük kareler yöntemi ve Patterson yöntemi kullanılarak bulunmuştur. SHELXS programını çalıştırmak için tüm ölçülen yansıma verilerini (düzlemlere ait miller indislerini, yapı faktörlerini ve standart sapmaları) içeren hkl uzantılı başlangıç dosyası ve.ins uzantılı deyimleri içeren talimat dosyası gereklidir. Atomların yaklaşık Patterson yöntemi ile ve verilerin daha duyarlı hale getirilmesi SHELXTL programı kullanılarak elde edilir. Bu süreçlerin sonunda atomların konumları bağ uzunlukları bağ açıları ve termal titreşim parametreleri bulunur.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

Sentezlenen 2-Aminotereftalik Bağlayıcısı Tarafından Köprülenmiş Disprosyum içeren Koordinasyon Polimerinin X-Işını Kırınım Tekniği kullanılarak toplanmış verilerinin arıtımından sonra yapının parametreleri Mercury ve OLEX² bilgisayar programları ile incelenmiştir. Yapılan analiz sonucunda kristal formülü C₃₀H₃₀Dy₂N₅O₁₆ şeklindedir.

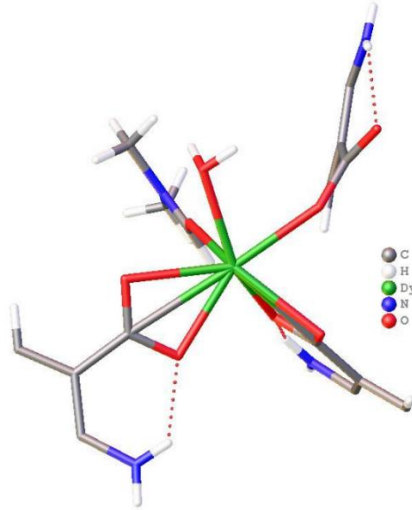
4.1. Dy Kompleksinin Kristal Yapısı

Tek kristalin triklinik sistemde içerisinde P-1 uzay grubunda kristalize olduğu bulunmuştur. Kompleks dimerleşip polimerleşerek iki boyutlu bir metal organik çerçeve haline gelmiştir. Kompleksin asimetric birimi, bir Dy katyonu, bir H₂atpa ve iki DMF ve bir koordineli su molekülünden oluşur. Moleküler yapısı, Şekil 4.1'de gösterilmekte olup, mevcut çalışmada kullanılan bazı atomik numaralandırma ile metal atom koordinasyon ortamını göstermektedir. Her bir Disprosyum atomu, iki simetriye bağlı atpa ligandları ve bozulmuş bir kare antiprismatik geometriyi bozmak için iki koordineli su molekülü ile sekiz oksijen atomuna koordine edilir. Dy-O bağlantı mesafeleri 2.38 (2) - 2.47 (2) Å ve O – Dy – O açıları ise 53.8 (7) - 155.2 (3) aralığındadır. Tüm bağ mesafesi ve açıları daha önceki yapılarda bildirilenlere benzer (Zhenda, 2006; Rui-Sha 2008).

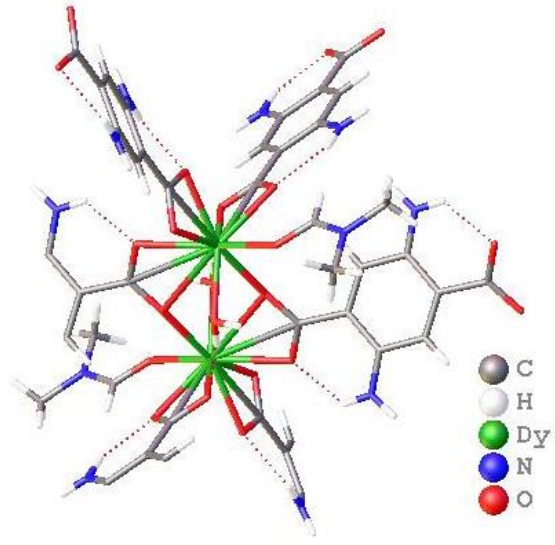


Şekil 4. 1 Dy kompleksinin H₂tpa ligand ile koordinasyon modlarının şematik gösterimi

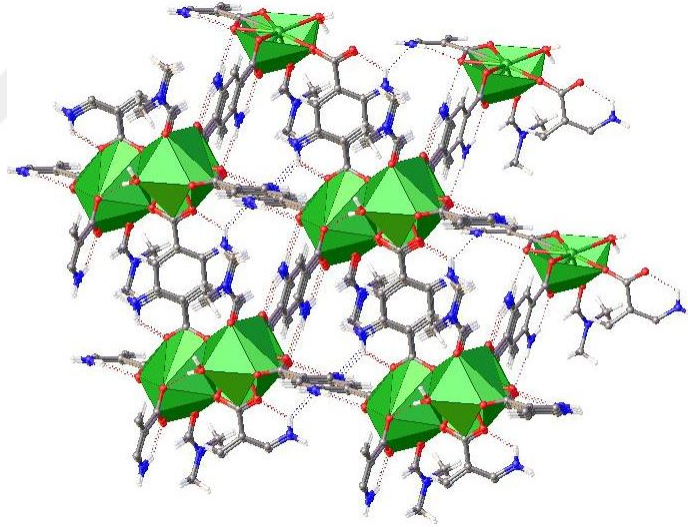
Kristal paketleme, kompleksin üç boyutlu bir yapı olduğunu ve ayrıca geniş bir hidrojen bağı içerdiği görülmektedir.



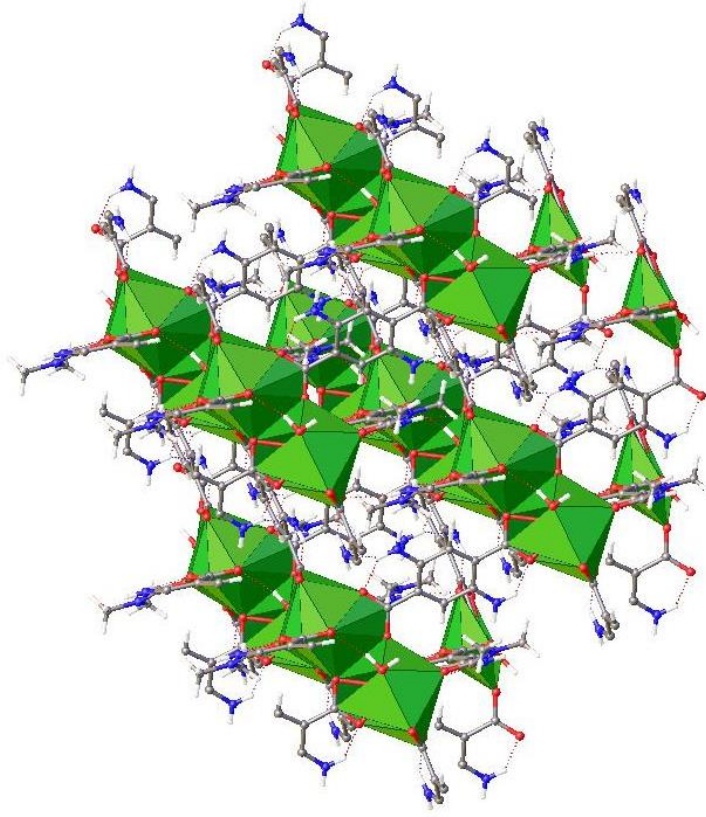
Şekil 4. 2 Kompleksin asimetric görünümü



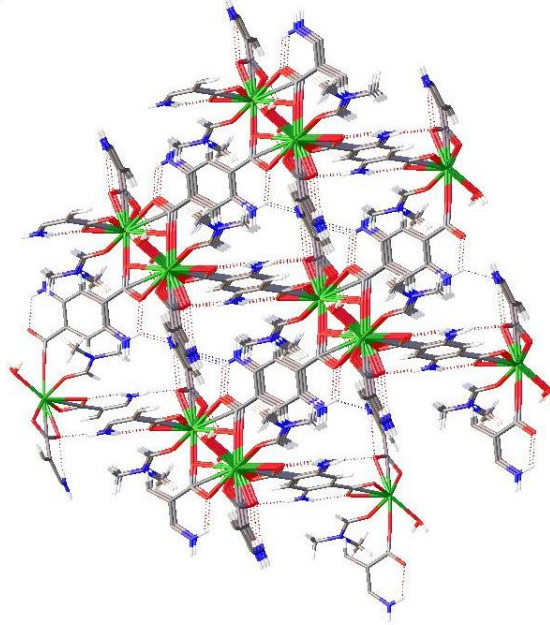
Şekil 4. 3 Molekülün birim hücre yapısının ac düzleminde görünüm



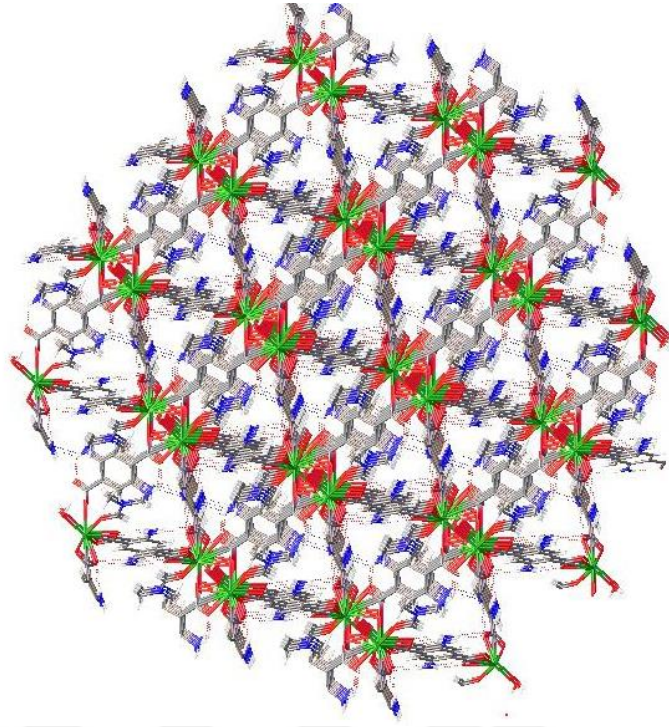
Şekil 4. 4 Kompleksin ac düzleminde polihedron görüntüsünün paketlenmiş hali



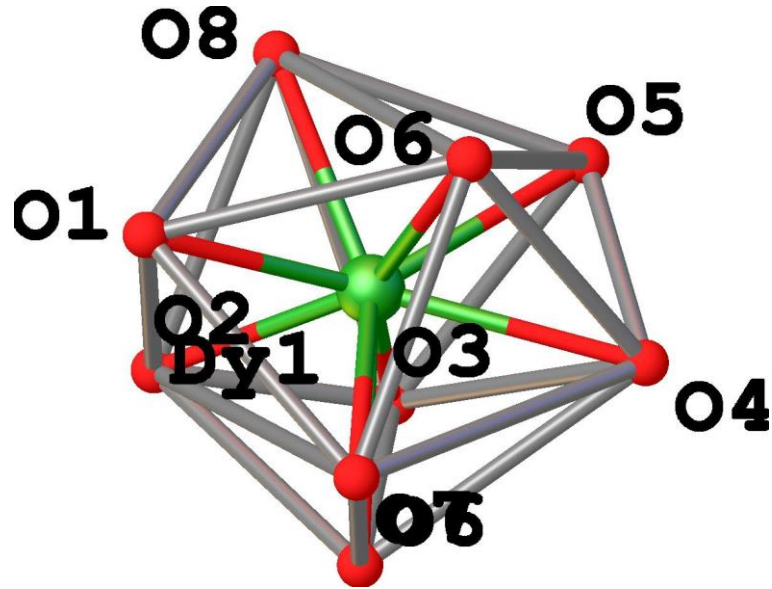
Şekil 4. 5 3B ağının bir polihedron görünümü



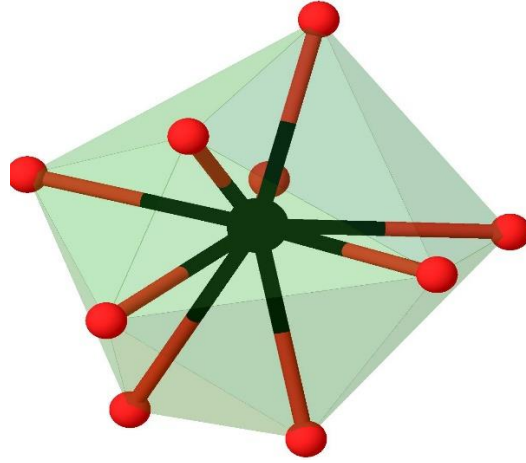
Şekil 4. 6 3B ağının bir 9 paketlenmiş görünümü



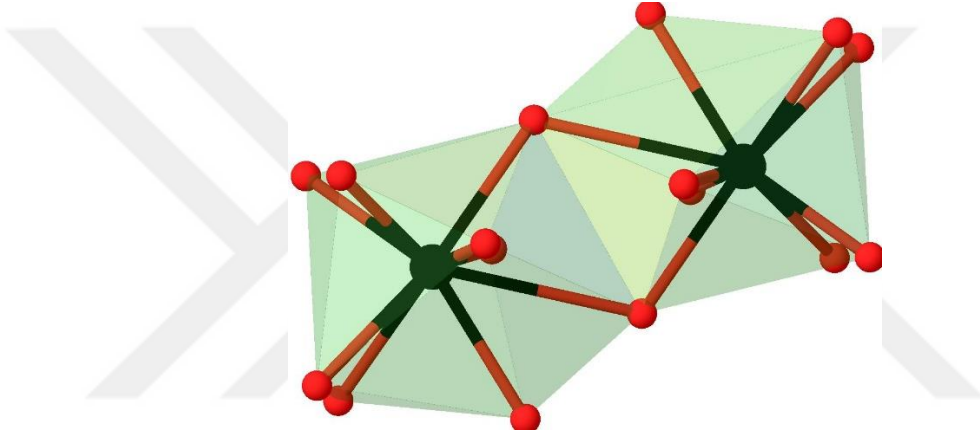
Şekil 4. 7 3B ağının bir 20 paketlenmiş görünümü



Şekil 4. 8 Ligandların 3D oluşumları sonucundaki Oksijen ile etkileşimleri



Şekil 4.8. Dy(III) atomunu çevreleyen bozulmuş antiprismatik görüntü



Şekil 4-9. Dimerik yapının polihedronik görüntüsü

OLEX² yazılımını kullanarak elde edilmiş kristal verileri ve yapı arıtma detayları Çizelge 4.1'de listelenmiştir. Seçilen bağ uzunlukları ve açıları Çizelge 4.2'de verilmiştir. Moleküller arası hidrojen bağı geometrisi (\AA °) ve halka merkezler arasındaki mesafe (\AA) Çizelge 4.2'te listelenmiştir. Atpa ligandının kompleks için koordinasyon modları Şekil 4.3'de gösterilmiştir. Dy kompleksindeki, hidrojen atomları yerleşimleri ve izotropik parametreleri Çizelge 4.3.'de, Kompleksin yapısındaki atomların koordinatları ve izotropik yer değiştirme parametreleri, sırasıyla Çizelge 4.4.'de verilmiştir.

Çizelge 4. 1 Dy kompleksine ait kristalografik bilgiler.(Belge1 den alıntı)

Kırınım metre	Xcalibur Eos	
X-ışını ve dalga boyu (MoK α), (Å)	1041.59	
Kristalin şekli	Blok	
Kristalin boyutları mm ³	0.43 × 0.32 × 0.19	
Kristalin rengi	Açık Pembe	
Molekülün kapalı formülü	C ₃₀ H ₃₀ Dy ₂ N ₅ O ₁₆	
Molekülün kütlesi (g.mol ⁻¹)	436.46	
Kristal sistemi	Triklinik	
Uzay grubu	P ⁻ 1	
Birim hücre parametreleri	a= 8.1742 Å	α = 114.373°
	b=10.218Å	β =98.657°
	c=11.6481Å	γ =99.713°
Birim hücre hacmi (Å ³)	1041.59	
T _{min} , T _{max}	0.251, 0.537	

Çizelge 4. 2 Seçilmiş bağ boyutları (Å) ve bağ açıları(Belge2den alıntı)

Dy1—O1	2.381 (3)	Dy1—O6ⁱ	2.832 (4)
Dy1—O2	2.479 (3)	Dy1—O6	2.352 (4)
Dy1—O3	2.367 (3)	Dy1—O7 ⁱ	2.387 (4)
Dy1—O4	2.464 (3)	Dy1—O8	2.326 (3)
Dy1—O5	2.398 (3)		

Symmetry code(s): (i) $-x+1, -y+2, -z+1$.

Çizelge 4. 3 Hidrojen bağ geometrisi (Å °) ve halka merkezleri arasındaki mesafeler [Å].

D-H...A*	D-H	H...A	D...A	D-H...A	Symmetry
O1-H1A...O7	0.87	2.38	3.04	142	-1/2+x,3/2-y,-1/2+z
O1-H1A...O8	0.87	2.47	2.93	113	-1/2+x,3/2-y,-1/2+z
O1-H1B...O5	0.76	2.39	2.72	110	-1+x,y,z
O1-H1B...O6	0.47	2.36	2.85	135	1-x,1-y,1-z
O2-H2A...O9	0.85	2.45	3.22	151	3/2-x,1/2+y,1/2-z
O2-H3A...O8	0.59	2.55	2.89	105	-1/2+x,3/2-y,-1/2+z
O2-H2B...O4	0.53	2.54	2.85	103	1/2-x,-1/2+y,1/2-z
O2-H3B...O6	0.58	1.80	2.62	158	-1/2+x,1/2-y,-1/2+z
O9-H4A...O8	0.28	2.19	2.96	151	x, -1+y, z
O9-H4B...O1	0.38	2.14	2.80	134	1/2-x,-1/2+y,1/2-z
Cg(I)...Cg(J)			Cg...Cg		
Cg(1)...Cg(1)			3.69		1-x,1-y,1-z
Cg(1)...Cg(1)			4.07		2-x,1-y,1-z

* D: Donor, A: Akseptör, Cg(I): Uzay numarası I (=ring number in () above), Cg-Cg: halka merkezleri arasındaki mesafeler (Å), Cg (1): C2-C3-C4-C5-C6-C7

Çizelge 4. 4 Hidrojen atomları ($\text{\AA} \times 10^4$) yerleşimleri ve izotropik parametreleri ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

Atom	X	Y	Z	U(eq)
H1A	-200(300)	6250(160)	1870(160)	42
H1B	-800(300)	5400(300)	2460(30)	42
H2A	4767.75	3605.42	1199.71	42
H2B	4113.03	2202.46	1538.62	42
H4	8452.52	3152.1	5270.76	39
H5	7277.54	3807.79	3995.57	39
H7	6245.67	8013.29	4753.85	39
H9A	8259.41	277.94	4861.6	84
H9B	7120.47	455.48	4179.74	84

5. TARTIŞMA VE SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında; üç boyutlu koordinasyon polimeri tek kristal olarak solvotermal yöntem kullanılarak başarıyla sentezlenmiştir. Yapılan tek kristal X-ışını kırınım ölçümleri neticesinde kompleksin, disprosyum, 2-aminoterfitalik asit, DMF ve su molekülünden meydana $([Dy_2 (H_2atpa)_5 (DMF)_2(H_2O)])$ geldiği tespit edilmiştir. Kompleksimizin kimyasal formülünün $C_{30}H_{30}Dy_2N_5O_{16}$ şeklinde bulunmuştur.

Kompleks kristalik özelliklerine bakıldığında triklinik sistemde ve P-1 uzay grubunda kristalleştiği görülmüştür. Kompleks oksijenle sekiz koordinasyon yapmaktadır. Bu oksijenlerden dördü şelat yapan iki adet 2-aminoterfitalik asit ten gelmekte, dördü ise kullandığımız çözücülerin yapıya girmesi sonucunda geldiği bulunmuştur. Çözücü olarak DMF ve su kullanılmıştır. Yapıya iki DMF ve bir su molekülü girmiştir. DMF biri şelat olmak üzere yapıya üç oksijen verirken su molekülünden bir oksijen katkısı olmuştur. Bu sekiz koordinasyon atomu, disprosyumun merkezde bulunduğu bozulmuş tek şapkalı kare antiprizmatik koordinasyon geometrisini oluşturur. Dy-O bağlantı mesafeleri 2.38 (2) - 2.47 (2) Å ve O – Dy – O açıları ise 53.8 (7) - 155.2 (3) aralığında olduğu sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

- Andersson, M, Österlund, L. Ljungström, S. and Palmqvist, A. (2002);
Preparation of Nanosize Anatase and Rutile TiO₂ by Hydrothermal Treatment of Microemulsions and Their Activity for Photocatalytic Wet Oxidation of Phenol. The Journal of Physical Chemistry B. 106 (41): 10674–10679
- Allendorf, M. D. Bauer C. A. Bhakta R. K. and Houk, R. J. T. (2009).
Luminescent metal–organic frameworks, Chemical Society Reviews, 38, 1330–1352.
- Baude, E. A. And Nachod, F.C. Press (1955); *Determination of Organic Structure by Physical Methods*, New York NY:Academic Press, 480s
- Clark R.C and Reid J.S. (1995). The analytical calculation of absorption in multifaceted crystals, *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* 51, 887–897.
- Cui, Y. Chen, B. and Qian, G. (2014); Lanthanide metal-organic frameworks for luminescent sensing and light-emitting applications, *Coordination Chemistry Reviews* 273–274; 76–86
- Çoban M. B. (2016), *Bazı Lantanit İçeren Metal Organik Çerçevelerin Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu*, Doktora, Balıkesir Üniversitesi, Balıkesir, 163s.
- Dolomanov, O. V. Bourhis, L. J., Gildea, R. J., Howard, J. A. K. And Puschmann H. (2009), *OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program*, *J. Appl. Crystallogr.* 42, 339–341.
- Hasegawa K. (2012), *Intruduction to single crystal X-ray Analysis*, The Rigaku Journal, 28, 14
- Kittel C (2014), *Katı Hal Fiziğine Giriş*, 8. Baskı, Palme Yayıncılık, Ankara, 680s
- Kuru F.(2019) *Çift ligand ile sentezlenmiş yeni homodinükleer lantanit komplekslerin kristal yapı analizleri*, Muğla
- Li, J, Kuppler, R.J. and Zhou, H. (2009) *Selective gas adsorption and separation in metal–organic frameworks*, Chemical Society Reviews, 38, 1477–1504.

- Liu, Y. Pan, M.; Yang, Q. Y.; Fu, L.; Li, K.; Wei, S. C.; Su, C. Y. *Chem. Mater.* 2012, 24, 1954-1960.
- Munn A. S. (2013), *Synthesis and characterisation of metal-organic framework materials with carboxylate ligands*, Doktora, University of Warwick, Coventry, 353s
- Oliveira, M. M., Schnitzler, D. C. and Zarbin, A. J. G. (2003) (Ti,Sn) *O₂ Mixed Oxides Nanoparticles Obtained by the Sol-Gel Route. Chemistry of Materials.* 15 (9), 1903-1909
- Oyarzabal, I. Fernández, B. Cepeda, J. Gómez-Ruiz, S. Calahorra, A. J. Seco, J. M. and Rodríguez-Dieguez, A. (2016) *Slow Relaxation of Magnetization on 3D-MOFs Based on Dysprosium Dinuclear Entities Bridged by Dicarboxylic Linkers. CrystEngComm* 3055 1-9
- Sheldrick M. (2007) *Department of Structural Chemistry, University of Goettingen, Tammannstrasse 4, D-37077 Goettingen, Germany.*
- Wei Xu, Chang-Juan Zhang and Hua Wang (2017). *Two Novel Two-Dimensional Lanthanide (III) Coordination Polymers Constructed from Isonicotinic Acid and Iminodiacetic Acid: Synthesis, Structure, and Luminescence Properties, J Clust Sci* 28, 2005-2015
- Xu, H. T. Zheng, N. W. Jin, X. L. Yanga, R. Y. and Li Z. Q. (2003) *Channel structure of diaquasesqui (2-aminoterephthalato) dysprosium(III) dehydrate, Journal of Molecular Structure,* 646:197-199
- Yoon M. Srirambalaji R, and Kim K. (2011). *Chem. Rev.* 112, 1196.
- Zhenda Lu, Lili Wen, Jing Yao, Huizhen Zhu and Qingjin Meng (2006). *Two types of novel layer framework structures assembled from 5-sulfosalicylic acid and lanthanide, ions CrystEngComm,* 8, 847-853 | 847

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Ad, Soyad : Erdi GÜLSÜN
Uyruk : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : Nazilli/15.08.1991
Medeni Hali : Bekar
Telefon : 0 5512291166
E-posta : erdigulsun@gmail.com

Eğitim

Alınan Derece	Aldığı Kurum/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lise	Nazilli Anadolu Teknik Lisesi	2009
Lisans	Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi	2017

Yabancı Diller

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

Bilimsel Faaliyetler

- ✓ **Erdi GÜLSÜN**, Uğur ERKARSLAN, 2-Aminoterephthalic Bazlı Yeni Bir 2D Dy-Koordinasyon Polimerinin Solvotermal Yöntemle Sentezi, Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, IX. Fen Bilimleri Araştırma Sempozyumu, 16 Mayıs 2019, Muğla-Türkiye