

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

FİZİK ANABİLİM DALI

**LANTANİT VE GEÇİŞ METALİ BİLEŞİKLERİNİN
ELDE EDİLMESİ VE FOTOLÜMİNESANS
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

ÇAĞDAŞ KOÇAK

**ARALIK 2019
MUĞLA**

MUĞLA SITKI KOÇMAN ÜNİVERSİTESİ

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEZ ONAYI

ÇAĞDAŞ KOÇAK tarafından hazırlanan LANTANİT ve GEÇİŞ METALİ BİLEŞİKLERİNİN ELDE EDİLMESİ VE LÜMİNESANS ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ başlıklı tezinin, 13 /12 / 2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Fizik Anabilim Dalı'nda doktora derecesi için gerekli şartları sağladığı oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

TEZ SINAV JURİSİ

Prof. Dr. Ceylan ZAFER (Jüri Başkanı)

İmza:

Enerji Teknolojisi Anabilim Dalı, Ege Üniversitesi, İzmir

Doç. Dr. Görkem OYLUMLUOĞLU (Danışman)

İmza:

Fizik Anabilim Dalı, Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla

Prof. Dr. Habibe BAYHAN (Üye)

İmza:

Fizik Anabilim Dalı, Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla

Prof. Dr. Hülya KARA SUBAŞAT (Üye)

İmza:

Enerji Anabilim Dalı, Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla

Doç. Dr. Muhittin AYGÜN (Üye)

İmza:

Fizik Anabilim Dalı, Dokuz Eylül Koçman Üniversitesi, İzmir

ANA BİLİM DALI BAŞKANLIĞI ONAYI

Prof. Dr. Selçuk AKTÜRK

İmza:

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

Doç. Dr. Görkem OYLUMLUOĞLU

İmza:

Danışman, Fizik Anabilim Dalı, Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla

Savunma Tarihi: 13/12/2019

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.

Çağdaş KOÇAK

13/12/2019



ÖZET
LANTANİT VE GEÇİŞ METALİ BİLEŞİKLERİNİN ELDE EDİLMESİ VE
FOTOLÜMINESANS ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Çağdaş KOÇAK

Doktora Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Görkem OYLUMLUOĞLU

Aralık 2019, 79 sayfa

Bu tez çalışmasında iki yeni lantanit tabanlı koordinasyon bileşikleri $[Dy(2-Stp).2(H_2O)]_n$ (**1**) ve $\{[Ho(2-Stp).3(H_2O)].(H_2O)\}_n$ (**2**) [2-Stp = 2-sülfotereftalik asit] hidrotermal reaksiyon ile ve iki yeni monomerik Cu(II) bileşikleri, bakır(II)asetatmonohidrat'ın 3-[[3-hidroksipropil)imino] metil]-4-nitrofenol (H_2L) reaksiyonu ile **3**; 2-((E)-(2-hidroksipropilimino) metil)-4-nitrofenol (H_2L) reaksiyonu ile **4** sentezlendi. Yapısal analizler katı hal UV-Vis ve FTIR spektroskopileri, tek ve toz kristal X-Işını kırınımı analizleri ve fotolüminesans çalışmaları ile karakterize edildi. Bileşik **1**'de Dy atomları iki boyutlu katman oluşturan dört tane köprü 2-Stp ligandıyla koordinasyon yaparken Ho atomları **2**'de bir boyutlu çift zincir oluşturan üç tane köprü 2-Stp ligandıyla koordinasyon yaparlar. **3** ve **4** bileşikler kristalde moleküller arası $O - H \cdots O$ hidrojen bağları molekülleri tek boyutlu bir zincir yapısı oluşturmak için bağlar ve $\pi \cdots \pi$ bağları da molekülleri üç boyutlu bir yapı oluşturmak için bağlar. Bileşikler ve serbest ligandların katı hal fotolüminesans özellikleri, görünür bölgede ve yakın kırmızı altı bölgede oda sıcaklığında 349 nm'de UV ışığı uyarması altında incelenmiştir. 2-Stp ligandı yeşil ışığa sergilerken, **1** ve **2** bileşikler sırasıyla yoğun bir şekilde sarı ve sarı-turuncu ışığa sergilerler. **1** ve **2** bileşiklerinde gözlenen fotolüminesans 2-Stp ligandından sırasıyla Dy(III) ve Ho(III) iyonlarına "anten etkisi" ile verimli enerji transferinden kaynaklanır ve bu iyonların karakteristik ışımalarını gösterir. Bileşikler uyarıldıklarında **3**, güçlü yeşil bir ışığa ve **4** ise güçlü lacivert bir ışığa sergilerken; onların ligandları mavi ışığa gösterirler. Mükemmel lüminesans performansları, bu dört bileşiğin de potansiyel ışığa yapan malzemeler için çok iyi adaylar olmasını sağlar.

Anahtar kelimeler: Lantanit, Koordinasyon Bileşikleri, Dy, Ho, 2-Sülfotereftalik Asit, Cu(II), Yapısal Analiz, Fotolüminesans, Anten Etkisi.

ABSTRACT

SYNTHESIS OF LANTHANIDE AND TRANSITION METAL COMPLEXES AND INVESTIGATION OF PHOTOLUMINESCENCE PROPERTIES

Çağdaş KOÇAK

Doctor of Philosophy, PhD Thesis

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Physics

Supervisor: Assoc. Dr. Görkem OYLUMLUOĞLU

December 2019, 79 pages

Two new lanthanide-based coordination compounds, $[\text{Dy}(\text{2-Stp})_2(\text{H}_2\text{O})_n]$ (**1**) and $\{[\text{Ho}(\text{2-Stp})_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{H}_2\text{O})\}_n$ (**2**) [2-Stp = 2-sulfoterephthalic acid] were synthesized by hydrothermal reaction. Two novel monomeric Cu(II) complexes have been synthesized by the reaction of copper(II) acetate monohydrate and 3-[[3-hydroxypropyl)imino]methyl]-4-nitrophenol (H_2L) for **3** and $[\text{H}_2\text{L} = 2\text{-(E)-(2-hydroxypropylimino)methyl)-4-nitrophenol}]$ for **4**. The structural analysis was performed by UV-Vis and FTIR spectroscopy techniques, single crystal and powder X-ray diffraction and solid state photoluminescence. In compound **1**, Dy atoms are coordinated by four bridging 2-Stp ligands forming two-dimensional (2D) layer, while Ho atoms by three bridging 2-Stp ligands creating one dimensional (1D) double chains in **2**. In the crystals of **3** and **4**, intermolecular O—H \cdots O hydrogen bonds link the molecules to form a one-dimensional chain structure and $\pi\cdots\pi$ contacts also connect the molecules to form a three-dimensional structure. The photoluminescence of the complexes and the free ligands were measured under UV light at 349 nm wavelength at room temperature. The complexes **1** and **2** display in the solid state and at room temperature an intense yellow and yellow-orange emission, respectively whereas the free ligand shows green emission. This photoluminescence is achieved by efficient energy transfer by antenna effect from ligand to metal ions Dy(III) and Ho(III). The complexes display a strong green emission for **3** and a strong navy-blue emission for **4** while their ligands display blue emission. The excellent luminescent performances make these all four complexes very good candidates for potential luminescence materials.

Keywords: Lanthanide, Coordination Compounds, Dy, Ho, 2-Sulfoterephthalic Acid, Cu(II), Structural Analysis, Photoluminescence, Antenna Effect.



Babam Malik KOÇAK'a

ÖNSÖZ

İnsanoğlu, varoluşunun başından beri merakıyla ve birşeyler üretme başarısından duyduğu hazla taş ve sopyla başlayan teknolojisini ateşten verimli yarıiletken aygıtlara ulaştırmayı başarmıştır. İşte bu noktada sahip olduğumuz bilgi birikimi ve edindiğimiz deneyimlerle bir sonraki nesil teknolojiyi belirlemede çok büyük bir heves göstermekteyiz. Öncelerde elementel metallerin kullanımı yerini yarıiletkenlere bırakmıştı; şimdilerde ise kompozit/fonksiyonel malzemeler veya koordinasyon bileşikleri olarak anılan malzemeler tahtı almak için oldukça rekabetçi duruma geliyorlar.

Bu tezde de bu koordinasyon bileşiklerinin nasıl elde edileceği ve hangi yöntemlerle karakterize edilerek anlaşılacağı, **özgün** fototoluminesans yapan koordinasyon bileşikleri üzerinden araştırılmıştır ve anlatılmıştır. Tez çalışmam boyunca desteğiyle ve yüreklendirmesiyle akademik gelişimde önemli katkıları bulunan danışmanım Doç. Dr. Görkem Oylumluoğlu'na teşekkürlerimi sunuyorum. Ayrıca çalışmalarımın her döneminde bir çok değerli bilim insanının bilgi ve birikiminden faydalanma imkanı buldum. Bunlardan en önemli üç tanesini şöyle sıralayacağım. Çok çalışkan ve çok üretken olarak nitelediğim Prof. Dr. Hülya Kara Subaşat Hocamla mükemmel bir etkileşimle, aynı kafanın içinde yaşıyormuş gibi deneyler gerçekleştirdik ve sonuçta bu tezin ortaya çıkması mümkün hale geldi, çok teşekkür ediyorum. Wuppertal Üniversitesi, Polimer Teknoloji Enstitüsü Müdürü Prof. Dr. Thomas Riedl, yarıiletken aygıt üretme teknolojisi, katman karakterizasyonu ve belki de en önemlisi bilim insanı için pazarlama alanlarında farklı ufuklar keşfimde yardımcı oldu, teşekkürler. Prof. Dr. Habibe Bayhan çalışmalarımın başlangıcında merhum eşi Prof. Dr. Murat Bayhan ile birlikte hem sağladıkları güneş pilleri hem de numune hazırlama ve ölçüm teknikleri bilgilerini aktarmaları yaklaşım tarzıma katkıda bulunmuştur, teşekkür ediyorum. Akademik yönden ne tür olursa olsun desteklerini gördüğüm ve tecrübelerini paylaşarak çalışmalarımın çıktı kalitesine dolaylı katkıları olan değerli hocalarıma ve çalışma arkadaşlarıma isimlerini anarak tek tek teşekkür ediyorum: Prof. Dr. Mehmet Güneş, Doç Dr. Uğur Erkarlan, Doç. Dr. Muhittin Aygün, Doç. Dr. Mustafa Burak Çoban, Dr. Hamza Cansever, Dr. Atilla Eren Mamuk, Dr. Şadan Özden, Dr. Nejmettin Avcı, M.Sc. Yasemin Altınay, Dr. Junjie He, M.Sc. Neda Pourdavoud, M.Sc. Manuel Theisen, M.Sc. Tobias Haeger, M.Sc. Kai Oliver Brinkmann, M.Sc. Christian Tückmantel ve Prof. Dr. Mahmut Kuş'a teşekkür ediyorum. Değerli yorumlarıyla tezime yaptığı katkılardan dolayı Prof. Dr. Ceylan Zafer'e ve araştırma faaliyetlerim için yaptığı katkılardan ve sıcak dostluğundan dolayı Dr. Duygu Akın Kara'ya teşekkür ediyorum.

Son olarak değerli ve sevgili Eşim Sunay'a gösterdiği destek, beraberlik, sabır ve saygı için minnet duygularımı sunuyorum. Bıcır bıcır kızım İdil'i, bize getirdiği hareketten

ve Őanstan dolayı ve çokbilmiŐ kızım Zeynep'i, gösterdiği sabırdan ve bu tezi yazarkenki arkadaŐlıĐından dolayı sevgiyle anıyorum. Annem, babam ve kardeŐime varlıkları ve sonsuz destekleri için teşekkür ediyorum. Sizleri çok seviyorum çekirdek ve geniş ailem.

Bu tez alıŐması Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi 17/035 no'lu araştırma projesi ve TÜBİTAK 2214-A - Yurt DıŐı Doktora Sırası Araştırma Burs Programı tarafından desteklenmiŐtir.



İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
SEMBOLLER DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ	1
2. METAL – ORGANİK BİLEŞİKLERDE FOTOLÜMİNESANS	4
2.1. Kimyasal Bağlar.....	4
2.1.1. Moleküler bağlar	5
2.2. Moleküllerin Enerji Durumları	6
2.2.1. Moleküllerin Dönme Enerjileri	7
2.2.2. Moleküllerin Titreşim Enerjileri	7
2.2.3. Moleküllerin Elektronik Enerjileri.....	8
2.2.4. Işıma.....	8
2.2.4.1. Çizgi spektrumları.....	9
2.2.4.2. Band spektrumları.....	9
2.2.4.3. Sürekli spektrum.....	10
2.2.5. Soğurma	11
2.2.5.1. Atomik soğurma	11
2.2.5.2. Moleküler soğurma	12
2.2.5.3. Moleküler yörüngelerde soğurma	14
2.2.5.4. Yük transferi.....	15
2.2.6. Sönümlenme Süreçleri	16
2.2.6.1. Işımasız sönümlenme.....	16
2.2.6.2. Işımalı sönümlenme (floresans ve fosforesans).....	16
2.3. Lüminesans (Işıma).....	17
2.3.1. Lüminesans oluşum mekanizması	17
2.3.2. Fotolüminesans	18
2.3.3. Ömür sürelerine göre fotolüminesans türleri	20
2.3.3.1. Floresans.....	21

2.3.3.2. Fosforesans	21
2.4. Lantanit Elementlerinin Lüminesansı	23
2.4.1. Lantanitlerin elektronik dizilimleri	23
2.4.2. Lantanitlerde sönümlenme	24
2.4.3. Lantanit ışınım spektrumu	25
2.4.4. Lantanitlerin organik bileşiklerle duyarlılaştırılması	26
2.5. Cu(II) Bileşiklerinin Fotolüminesans Özellikleri.....	27
3. MALZEME VE YÖNTEM	28
3.1. Bileşiklerin Sentezlenmesi	28
3.1.1. Bileşik 1'in (Dy) sentezlenmesi	29
3.1.2. Bileşik 2'nin (Ho) sentezlenmesi	29
3.1.3. Bileşik 3'ün 3 (Cu) sentezlenmesi	30
3.1.4. Bileşik 4'ün 4 (Cu) sentezlenmesi	31
3.2. Tek Kristal Ölçümleri ve Yapı Çözümü	31
3.3. Toz Kırınım Ölçümleri.....	32
3.4. Kırmızı Altı (IR) Spektrumu Ölçümleri.....	33
3.5. UV-Vis Spektrumu Ölçümleri	34
3.6. Fotolüminesans Spektrumu Ölçümleri.....	35
4. DENEYSEL BULGULAR VE ANALİZLER	38
4.1. Bileşiklerin Tek Kristal Ölçümleri.....	38
4.1.1. Bileşik 1'in (Dy) kristal yapısı	38
4.1.2. Bileşik 2'nin (Ho) Kristal Yapısı	40
4.1.3. Bileşik 3'ün (Cu) Kristal Yapısı	43
4.1.4. Bileşik 4'ün (Cu) Kristal Yapısı	45
4.2. Bileşiklerin Toz Kristal Ölçümleri.....	48
4.3. Ligandların ve Bileşiklerin IR Spektrumu Ölçümleri.....	49
4.4. Ligandların ve Bileşiklerin UV-Vis Spektrumu Ölçümleri	52
4.5. Ligandların ve Bileşiklerin Fotolüminesans Özelliklerinin İncelenmesi.....	54
4.5.1. Ligand 1'in fotolüminesans özellikleri	55
4.5.2. Bileşik 1'in (Dy) fotolüminesans özellikleri.....	55
4.5.3. Bileşik 2'nin (Ho) fotolüminesans özellikleri.....	57
4.5.4. Ligand 2'nin fotolüminesans özellikleri	58
4.5.5. Bileşik 3'ün (Cu) fotolüminesans özellikleri.....	59

4.5.6. Bileşik 4'ün (Cu) fotolüminesans özellikleri	60
4.6. Ln Bileşiklerinde (1 ve 2) Gözlenen “Anten” Etkisi	60
5. SONUÇ TARTIŞMA	64
KAYNAKÇA	66
ÖZGEÇMİŞ.....	76



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Dy ve Ho lantanit elementlerinin elektron dizilimleri.	24
Çizelge 2.2. Dy ^{III} ve Ho ^{III} iyonları için elektronik dizilimi, temel durum terim simgeleri ve ilk uyarılmış durum simgeleri	24
Çizelge 2.3. Cu geçiş elementinin ve Cu ²⁺ iyonunun elektron dizilimleri.....	27
Çizelge 4.1. Bileşik 1 için kristal yapı ve tanımlama detayları.....	38
Çizelge 4.2. Bileşik 1 için seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).....	39
Çizelge 4.3. Bileşik 1 için Hidrojen bağ geometrisi (Å, °).	39
Çizelge 4.4. Bileşik 2 için kristal yapı ve tanımlama detayları.....	41
Çizelge 4.5. Bileşik 2 için seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).....	41
Çizelge 4.6. Bileşik 2 için Hidrojen bağ geometrisi (Å, °).	41
Çizelge 4.7. Bileşik 3'ün deneysel yapı arıtım detayları	44
Çizelge 4.8. Bileşik 3'ün seçilmiş bağ parametreleri (Å, °).....	44
Çizelge 4.9. Bileşik 3'ün hidrojen bağı ve kısa-kontakt geometrileri (Å, °)	45
Çizelge 4.10. Bileşik 4'ün Kristal yapısı ve yapı arıtımı.	46
Çizelge 4.11. Bileşik 4 için bazı bağ uzunlukları [Å] ve açıları [°].	46
Çizelge 4.12. Serbest ligand (2-Stp) 1 ve bileşikler 1 ve 2'ye ait IR ölçüm verileri (cm ⁻¹).....	49
Çizelge 4.13. Serbest Ligand (H ₂ L) 2 ve 3 ve 4 bileşiklerine ait IR ölçüm verileri. .	50
Çizelge 4.14. 2-Stp ve 1 ve 2 bileşiklerine ait UV-Vis ölçüm verileri.	52
Çizelge 4.15. Serbest ligand 2 ve 3 ve 4 bileşiklerine ait UV-Vis ölçüm verileri.	54
Çizelge 4.16. Bileşik 1'in görünür bölge fotoluminesans geçişleri.	57
Çizelge 4.17. Bileşik 1'in yakın kırmızı altı bölgesi fotoluminesans geçişleri.....	57
Çizelge 4.18. Bileşik2'nin lüminesans geçişleri.	58

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Basit NO (nitrik oksit) molekülü için sigma (σ) ve pi (π) bağları şematik gösterimi [Atkins ve de Paula, 2006]	5
Şekil 2.2. Gerilme titreşimlerinin temsili gösterimi a) simetrik b) asimetrik gerilme titreşimleri.	8
Şekil 2.3. Eğilme titreşimlerinin temsili gösterimi a) öne arkaya b) makaslama eğilme titreşimleri.....	8
Şekil 2.4. Bir atomik (a) ve moleküler (b) uyarma ve ışıma için Jablonski diyagramı	10
Şekil 2.5. UV soğurma için bazı spektrumlar (Skoog vd., 2016)	11
Şekil 2.6. Bir molekül için dönme, titreşim ve elektronik enerjiseviyelerini gösteren Jablonki diyagramı a) soğurma, b) ışımasız sönümlenme ve c) floresans.....	13
Şekil 2.7. Formaldehitin moleküler yörüngeleri σ , π ve n	14
Şekil 2.8. σ , π moleküler yörüngelerinin atomik s ve p yörünlerinden oluşumunu gösteren görsel (Beiser, 2003).	15
Şekil 2.9. Moleküler yörüngeler arası geçişler.....	15
Şekil 2.10. Temel singlet, uyarılmış singlet ve triplet haller	17
Şekil 2.11. Uyarma şekillerine göre lüminesans türleri.	18
Şekil 2.12. Bir UV veya görünür bölge fotonu absorplayabilen bir moleküle ait Jablonski diyagramı.....	19
Şekil 2.13. Floresans ve Fosforesans süreçleri.....	19
Şekil 2.14. Fosforesans özellik gösteren bir futbol topu.....	20
Şekil 2.15. Fosforesans özellik gösteren şekildeki toz yığınının görünür ışıktaki, UV ışık altındaki ve karanlıktaki görünümü.	20
Şekil 2.16. (a) Floresans ve (b) fosforesans için uyarılmış durumdan taban duruma geçişin şematik gösterimi.	22
Şekil 2.17. Organik moleküllerde geniş band ışıması ve lantanitlerde keskin 4f ışıması (kesikli ok uyarma, çizgi ok ışımadır.).....	25
Şekil 2.18. Lantanitlerin duyarlılaştırılmasını gösteren Jablonski diyagramı.....	26
Şekil 3.1. Bileşiklerin şematik olarak gösterilmesi.....	28
Şekil 3.2. Bileşik 1'in kristalinin fotoğrafı (solda), Bileşik 1 molekülünün şematik gösterimi (sağda).	29
Şekil 3.3. Bileşik 2'nin kristalinin fotoğrafı (solda), Bileşik 2 molekülünün şematik gösterimi (sağda).....	29

Şekil 3.4. Ligand 2 (üstte) ve Bileşik 3'ün (sağ altta) şematik gösterimi ve Bileşik 3'ün kristallerinin fotoğrafı (sol altta).	30
Şekil 3.5. Ligand 2 (üstte) ve Bileşik 4'ün (sağ altta) şematik gösterimi ve Bileşik 4'ün kristallerinin fotoğrafı (sol altta).	31
Şekil 3.6. SHELXL programının görünümü.	32
Şekil 3.7 Bruker-AXS D8-Advance X-Işını kırınım metresi cihazı.	33
Şekil 3.8. FTIR spektrometresi.	34
Şekil 3.9. UV spektrometre.	34
Şekil 3.10. Perkin Elmer LS-55 florometre cihazı.	35
Şekil 3.11. Fotolüminesans ölçüm sistemi.	35
Şekil 3.12. Fotolüminesans spektrometrenin iç görünümü.	36
Şekil 3.13. Fotolüminesans sisteminde ışık yolunun şeması.	36
Şekil 3.14. Andor-Solis yazılımının ekran görüntüsü.	37
Şekil 4.1. (a) Bileşik 1'in moleküler yapısı. (b) Bileşik 1'nin Bozuk kare-antiprizmatik geometrisi.	40
Şekil 4.2. (a) Bileşik 1'in 2B katmanlı çerçeve yapısı (çokyüzlü ve başlıklı çubuklar) (Tüm hidrojen atomları ve su molekülleri görünümde netlik olması için ihmal edilmiştir.) (b) bc düzleminde bileşik 1'in 3B hidrojen bağ ağının görünümü.	40
Şekil 4.3. (a) Bileşik 2'in moleküler yapısı. (b) Bileşik 2'nin Bozuk kare-antiprizmatik geometrisi.	42
Şekil 4.4. (a) Bileşik 2'nin <i>ac</i> düzleminde 3B hidrojen bağlı ağ görünümü. (b) Bileşik 2'nin <i>a</i> eksenine boyunca 1B zincir yapısı.	42
Şekil 4.5. Bileşik 3'ün [100] yönü boyunca oluşan 1 boyutlu zincir yapısı.	44
Şekil 4.6. Atomların boşlukları doldurduğu görünüm.	44
Şekil 4.7. Hidrojen bağlarıyla birbirlerine bağlanan 2 Boyutlu örgü (010) - <i>ac</i> - düzleminde uzanır ve [010] - <i>b</i> eksenine- boyunca paketlenir.	45
Şekil 4.8. Bileşik 4'ün atom isimlendirmeli ORTEP çizimi.	46
Şekil 4.9. Moleküller arası O-H...O hidrojen (kesikli çizgiler) bağlarını gösteren tek boyutlu zincir yapısı görünümü.	47
Şekil 4.10. (a) Bileşik 4'ün <i>bc</i> düzleminde kristal paketlenme görüntüsü, (b) Bileşik 4'teki halka merkezlerinin birbirlerine göre mesafelerini gösteren görsel.	47
Şekil 4.11. Bileşikler 1 (mavi) ve 2 (kırmızı) için toz kristal X-Işını kırınımı ölçümleri ve CIF dosyalarından simülasyon (siyah) verileri.	48
Şekil 4.12. Bileşik 3'ün toz kristal X-Işını kırınımı ölçümleri (yeşil) ve CIF dosyasından simülasyon (siyah) verileri.	49

Şekil 4.13. Bileşik 4'ün toz kristal X-Işını kırınımı ölçümleri (mavi) ve CIF dosyasından simülasyon (siyah) verileri.....	49
Şekil 4.14. Serbest ligand 1 ile 1 ve 2 bileşiklerinin karşılaştırmalı olarak IR spektrumları.	50
Şekil 4.15. Bileşik 3'ün ve ligand 2'nin (H ₂ L) karşılaştırmalı olarak IR spektrumları.	51
Şekil 4.16. Bileşik 4'ün ve ligand 2'nin (H ₂ L) karşılaştırmalı olarak IR spektrumları.	52
Şekil 4.17. Serbest ligand 1 ile 1 ve 2 bileşiklerinin karşılaştırmalı UV-Vis spektrumu.	53
Şekil 4.18. Ligand 2 ve bileşik 3'ün karşılaştırmalı UV-Vis Spektrumu	53
Şekil 4.19. Ligand 2 ve Bileşik 4'ün UV-Vis spektrumları.....	54
Şekil 4.20. Ligand 1'in oda sıcaklığında katı hal fotolüminesans spektrumu. Üstteki iç fotoğraf 349 nm uyarma altında ligand 1'in ışımaya anındaki fotoğrafıdır.....	55
Şekil 4.21. a) Bileşik 1'in oda sıcaklığında katı hal fotolüminesans spektrumu. (iç grafiklerden üstteki 510 – 550 nm aralığında; alttaki 600 – 800 nm aralığında büyütülerek gösterilmiştir.) Üstteki iç fotoğraf 349 nm uyarma altında Bileşik 1'in ışımaya anındaki fotoğrafıdır. b) Bileşik 1'in NIR bölgesindeki fotolüminesansı.	56
Şekil 4.22. Bileşik 1'e ait enerji diyagramı.....	56
Şekil 4.23. Bileşik 2'nin oda sıcaklığında katı hal fotolüminesans spektrumu. Üstteki iç fotoğraf 349 nm uyarma altında Bileşik 2'nin ışımaya fotoğrafıdır.....	57
Şekil 4.24. Bileşik 2'ye ait enerji diyagramı.....	58
Şekil 4.25. Ligand 2'nin oda sıcaklığında katı hal fotolüminesans spektrumu. Üstteki iç fotoğraf 349 nm uyarma altında ligand 2'nin ışımaya anındaki fotoğrafıdır.....	59
Şekil 4.26. Ligand 2 ve Bileşik 3'ün oda sıcaklığında katı hal fotolüminesans spektrumu	59
Şekil 4.27. Ligand 2 ve Bileşik 4'ün oda sıcaklığında katı hal fotolüminesans spektrumu	60
Şekil 4.28. Anten etkisi ile Ln ^{III} iyonlarının lüminesans özelliği kazanmalarının şematik gösterimi.....	61
Şekil 4.29. Bileşikler 1 ve 2'nin uyarma spektrumları ve serbest ligand 1'in soğurma spektrumu.....	62

SEMBOLLER DİZİNİ

MOÇ	Metal organik çerçeveler
Ln	Lantanit
Dy	Disprozyum
Ho	Holmiyum
Eu	Evropiyum
Sm	Samaryum
Cu	Bakır
Fe	Demir
Co	Kobalt
Ni	Nikel
Xe	Ksenon
2-Stp	monosodium 2-sulfoterephthalic acid
EM	Elektromanyetik
UV	Ultraviyole, Mor ötesi bölge
Vis	Görünür bölge
IR	Kırmızı altı bölge
FTIR	Fouirer Transform Infrared Spektrofotometre
NIR	Yakın kırmızı altı
CCDC	The Cambridge Crystallographic Data Centre
<i>s, p, d, f</i>	Elektronik yörüngeler
E	Işığın enerjisi
λ	Işığın dalga boyu
ν	Işığın frekansı
c	Işık hızı
h	Planck sabiti
k	Dalga sayısı
<i>J</i>	Dönme kuvantum sayısı
ν	Titreşim kuvantum sayısı
$\nu(\dots)$	Gerilme titreşimi
pH	Asitlik derecesi

mm	Milimetre
cm	Santimetre
μm	Mikrometre
nm	Nanometre
pm	Pikometre
Å	Angström
°C	Derece santigrat
K	Kelvin
g	Gram
mol	Madde miktarı
mmol	Milimol
ml	Mililitre
cm^3	Santimetre küp
V	Hacim
s	Saniye
ns	Nanosaniye
ac	Alternatif akım
S_0	Temel enerji seviyesi, Temel durum
S_1, S_2	Singlet uyarılmış enerji seviyeleri
T_1	Triplet uyarılmış enerji seviyeleri
τ	Sönümlenme süresi
S	Toplam spin açısai momentum kuvantum sayısı
L	Açısai momentum kuvantum sayısı
J	Toplam açısai momentum kuvantum sayısı
<i>I</i>	Eylemsizlik momenti
ω	Açısai hız
H, I	Spektroskopik terimler
Δ	<i>3d</i> yörüngeleri arasındaki enerji farkları
H	Hidrojen
C	Karbon
N	Azot
O	Oksijen
S	Kükürt

σ	Moleküler sigma bağ enerji seviyesi
π	Moleküler pi bağ enerji seviyesi
δ	Moleküler delta bağ enerji seviyesi
σ^*	Moleküler sigma anti-bağ enerji seviyesi
π^*	Moleküler pi anti-bağ enerji seviyesi
δ	Moleküler delta anti-bağ enerji seviyesi
n	Moleküler bağlı olmayan enerji seviyesi
CIF	Crystallographic information file
PXRD	Toz X-Işını kırınımı
Mo-K $_{\alpha}$	Molibden K $_{\alpha}$ X-Işını
Cu-K $_{\alpha}$	Bakır K $_{\alpha}$ X-Işını
a, b, c	Kristal örgü parametreleri, birim hücre ayırıt uzunlukları
a, b, c	Kristal örgü parametreleri, eksenler
α, β, γ	Kristal örgü parametreleri, birim hücre açıları
°	Derece (açı)
CCD	Charge Coupled Device

1. GİRİŞ

Bu tez kapsamında lantanit ve geçiş metali içeren dört tane özgün koordinasyon bileşikleri sentezlenmiştir. Bunların yapısal özellikleri katı hal UV ve IR spektroskopileri, tek ve toz kristal X-Işını kırınım analizleri ve fotoluminesans çalışması ile karakterize edildi.

Son yıllarda, koordinasyon bileşiklerinin (Robson ve Hoskins, 1989) tasarımı ve inşası, ilginç ağ topolojileri ve optik, manyetik, gaz depolanması/ayrılması ve katalitik özellikleri nedeniyle çok çeşitli alanlardaki potansiyel uygulamalarıyla bilimsel çevrelerde büyük ilgi çekmektedir (Bibi vd., 2017; Son vd., 2015; Otgonbaatar vd., 2015; Surati vd., 2010; Safaei vd., 2017; Gungor, 2017a; Gungor, 2017b; Erkarlan vd., 2016; Yahşi vd., 2016a; Yahsi vd., 2016b; Yahsi, 2016). Metal-organik çerçeveler (MOÇ), inorganik merkezlerden ve organik bağlayıcılardan oluşan kovalent bağlarla koordinasyon kuran inorganik-organik hibrit malzemelerdir (James, 2003). İnorganik kısımlar, metal iyonları (Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Eu^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} ...) veya metal kümeler olabilir. Metal Organik Çerçeveler, metallerle koordine olabilecek çok sayıdaki ve çeşitli fiziksel özelliklerdeki ligandlar kullanılarak sonsuz sayıda kombinasyonla üretilebilirler. Metal Organik Çerçevelerden oluşan yapılar sıfır boyutlu (0B) moleküler bileşikler veya sonsuz bir boyutlu (1B), iki boyutlu (2B) veya üç boyutlu (3B) mimariler oluşturabilirler.

Schiff bazları C=N koordinasyon grubuna sahip olan ve koordinasyon bileşiklerinin ve metal komplekslerinin sentezinde yaygın bir şekilde ligand olarak kullanılmaktadırlar (Güngör, 2011). Bu ligandlar koordinasyon bileşiğinin oluşumu sırasında metal iyonuna bir veya daha çok elektron çifti vermektedirler. Schiff bazlı bileşikler yapısal, elektronik ve manyetik özelliklerinden dolayı ilgi çekerler ve endüstriyel amaçlar için yaygın olarak kullanılmalarından dolayı çok önemli bir bileşik sınıfı olarak kabul edilirler (Karahan vd., 2016; Safak vd., 2015; Kang vd., 2013; Bang vd., 2016; Abu-Dief ve Mohamed 2015, Brodowska ve Łodyga, 2014). Bazı uygulama ve kullanım alanları, lineer olmayan optik, tek molekül mıknatıslar (SMM), ışık algılayıcıları, DNA ve RNA gibi belirli biyolojik bileşenler için bölünme reaksiyonlarında katalizör ve fotovoltaik cihazlarda soğurucu veya tampon tabakasının performans artırıcısı olarak görev alabilirler (Elmehdawi vd., 2017; Amjad vd., 2016; Cucos vd., 2014; Sow vd., 2013; Haase, 1994; Caneschi vd., 2015; Yam ve Lo, 1999; Reddy vd., 2004; Freitag, 2016; Zheng vd., 2016). Salisilaldehit ve türevlerinden türetilen özgün olarak tasarlanmış Schiff bazlı geçiş metali bileşiklerinin kristal yapısı ve fotoluminesans özellikleri üzerindeki yararlı etkisi, keşfedilmesinden bu yana büyük ilgi görmektedir (Abu-Dief vd., 2015). Schiff baz bileşiklerinin, OLED'lerin

(Sasabe ve Kido, 2011; Petrova ve Tamova, 2009; Kelley vd., 2004) fabrikasyonu sırasında kullanıldığı ve lüminesans özelliğe sahip olması nedeniyle bazı metal iyonlarının tespitinde (Zhou vd., 2010) floresan sensörler olarak kullanıldığı görülebilir. Bu tür bileşiklerin en umut verici adaylarından biri, Schiff bazlı bakır bileşikleridir (Gungor ve Kara, 2012; Yahsi ve Kara, 2013; Keypour vd., 2015, Gungor, 2017). Bakır(II) ışıldamayı söndürdüğünden dolayı bakır(I,II) ve bakır(II) ışıldayan bileşik örnekleri oldukça azdır (Li vd., 2009; Delgado vd., 2010; Wu vd., 2010) ancak yine de fotolüminesans özelliklerinin araştırılmasına ve daha fazla özelliğe sahip yeni bileşiklerin sentezlenmesine ihtiyaç duyulmaktadır.

Ln(III) bazlı koordinasyon bileşikleri, eşsiz lüminesans özellikleri, analitik sensör, floro-immünoesseyler, OLED teknolojisi ve fiber amplifikatörleri gibi potansiyel uygulamalarda avantajlı olduklarından hızlı bir şekilde gelişmektedirler (Lazarides vd., 2007; Zhang vd., 2006; Kapadia vd., 2009; Zhou vd., 2014). Tüm Ln^{III} iyonları içinde Dy^{III} ve Ho^{III} iyonlarının her ikisi de önemli ışıldayan aktivatörlerdir, çünkü görünür bölgede Dy^{III} 480 nm (mavi) ve 570 nm (sarı-turuncu); Ho^{III} 520 nm (yeşil) ve 578 nm'de (sarı-turuncu) olan iki güçlü ışımaya bandı gösterirler. Bunlarla kırmızı, yeşil ve mavi kaynakları karıştırarak beyaza yakın ışımaya oluşturmak da mümkündür. Sonuç olarak, Dy^{III} ve Ho^{III} ile aktive edilmiş ışıldayan malzemeler, yüksek renk saflığı ile tüm görünür spektrumda ışık yayan tek fazlı beyaz fosforlar olarak potansiyel uygulamalarına dikkat çekmektedir (Biju, 2013). Ln^{III} iyonları, yüksek ışımaya şiddeti gerektiren pratik uygulamalarını sınırlayan doğal olarak düşük soğurma katsayılarına sahiptir. Ln^{III} iyonlarını, UV-ışınım altında verimli bir şekilde soğurma gerçekleştiren ve enerjisini merkezi Ln^{III} iyonlarının uyarılmış durumlarına aktaran bir organik kromofor (anten veya duyarlılaştırıcılar) ile birleştirerek bu dezavantajı aşmak mümkündür (Chi, 2013; Dang vd., 2011). Bu nedenle, uygun organik ligandların seçimi çok önemlidir. Önceki çalışmalarımızda, Ln^{III} [Ln = Dy, Eu, Ho ve Sm] lüminesans performansı açısından 4,4-bipiridin'den (4,4-bipy) daha verimli duyarlılaştırıcı olduğunu gösteren 2-sülfotereftalik asit'e (2-Stp) dayalı yeni lantanit bileşikleri tasarlandı, çünkü yüksek şiddetli ışımaya için Ln^{III} iyonlarının triplet seviyeleri yeterli enerjiye sahiptirler (Coban vd., 2016; Coban vd., 2017a; Coban vd., 2017b). Bu nedenle, Dy^{III} ve Ho^{III} iyonlarının yüksek verimli görünür (Vis) ve yakın kırmızı altı (NIR) ışımaları ligand 2-Stp ile duyarlılaştırılabilir ve böylece, elde edilen lantanit bileşiklerinde ayarlanabilir renk ve tek fazlı beyaz ışık yayılımı da kolayca elde edilebilir. Ayrıca literatürde Dy^{III} ve Ho^{III} bileşiklerinin NIR lüminesans özellikleri hakkında sınırlı sayıda çalışma vardır (Coban vd., 2016; Coban vd., 2017a; Coban vd., 2017b; Sun vd., 2013; Pan vd., 2016; Eliseeva vd., 2017).

2-sülfotereftalik asit (2-Stp) ligandı farklı lantanit bileşiklerinde çeşitli koordinasyon modları sergilemesini sağlayan potansiyel olarak iki -COOH (karboksilat grubu) ve bir -SO₃H (sülfat grubu) koordinasyon gruplarına sahiptir (Lu vd., 2006). Sülfat grubu karboksilat ile karşılaştırıldığında çok farklı bir koordinasyon yeteneğine sahiptir, bu nedenle yeni farklı ağlar oluşturmak için ligand olarak 2-Stp seçilmiştir (Coban vd., 2016; Coban vd., 2017a; Coban vd., 2017b). Şaşırtıcı bir şekilde, tüm lantanit

bileşiklerindeki 2-Stp koordinasyon modlarından sadece beşi Cambridge Yapısal Veritabanında gözlenmiştir (CSD sürüm 5.38, Kasım 2016 güncellemeleri). (Xiao vd., 2008; Xiao vd., 2010; Ren vd., 2014; Ren vd., 2015; Coban vd., 2016; Coban vd., 2017a; Coban vd., 2017b). Bu iki faktörü bir araya getirerek, hedefleri ve sorunları göz önünde bulundurarak, duyarlılaştırılmış görünür ve NIR ışınları yakalayabilecek verimli anten ligandı ile tasarlanan yeni lantanit bileşiklerini tanımlanması üzerine araştırmalar yapılmaktadır.

Bu tez çalışmasının ilk kısmında; iki yeni lantanit tabanlı koordinasyon bileşikleri, $[\text{Dy}(\text{2-Stp})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ (**1**) ve $\{[\text{Ho}(\text{2-Stp})_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{H}_2\text{O})\}_n$ (**2**) ve iki yeni monomerik Cu(II) bileşikleri, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L})_2]$, **3**, $[\text{H}_2\text{L} = 3\text{-}(5\text{-nitrosalicylideneamino}) \text{propanol}]$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L})_2]$, **4**, $[\text{H}_2\text{L} = 2\text{-}((\text{E})\text{-}(2\text{-hydroxypropylimino)methyl)\text{-}4\text{-nitro-phenol}]$ elde edilmiştir. İkinci kısımda ise bu malzemelerin yapısal analizleri, katı hal UV-Vis ve FTIR spektroskopileri ve toz ve tek kristal X-Işını kırınımı ölçümleri ile karakterize edilmiştir. Son kısımda ise malzemelerin fotoluminesans özellikleri oda sıcaklığında görünür bölge ve NIR bölgelerde incelenmiş ve **1** ve **2** bileşiklerindeki 2-Stp ligandının “anten etkisi” ve Dy(III) ve Ho(III) iyonlarına enerji aktarımı mekanizmaları detaylı olarak tartışılmıştır.

2. METAL – ORGANİK BİLEŞİKLERDE FOTOLÜMINESANS

Fotolüminesans bir kaynaktan yayımlanan enerjinin başka bir madde –kimyasal tür- tarafından soğurulmasını takiben *ışık* halinde enerji yayımıdır. Metal-organik bileşikler, floresans veya fosferesans şekillerinde fotolüminesans yaparlar. Bu süreçler moleküller enerji seviyeleri arasında gerçekleşir. Moleküler enerji seviyeleri atomların moleküler bağlar kurması sonucu oluşurlar. Metal – Organik bileşiklerde bu seviyeler arasında organik ligandan metal iyonuna enerji transferi yoluyla metal iyonunun fotolüminesans göstermesi mümkün hale gelir.

2.1. Kimyasal Bağlar

Bir molekül tek bir parçacık gibi davranacak kadar sıkı bir biçimde bir arada tutulan nötr bir atomlar topluluğudur. Her bir ayrı molekül her zaman belli bir bileşime ve bağ yapısına sahiptir. Eğer bir atom her zaman olması gereken yerinde değilse veya onun yerinde bir başka atom yerleşirse ortaya tamamen farklı bir molekül çıkar: farklı bir bileşim farklı özellikler doğurur. Atomlar (özelde iki atom) birbirlerine yaklaştırıldıklarında üç farklı bağlanma özelliği ortaya çıkar.

- i) Bir veya daha fazla elektron çiftinin iki atom tarafından paylaşılabilir, böylece *kovalent bağ* oluşur (Kittel, 2005). Elektronlar yüksek olasılıkla bu iki atom arasında bulunurlar.
- ii) Elektronegatifliği fazla olan bir atom ile başka bir atom (elektron verme isteği fazla olan bir atom olabilir) yeterince bir birlerine yaklaştıklarında bir ya da daha fazla elektron bir atomdan diğerine geçebilir. Böylece pozitif ve negatif yüklü iyonlar oluşarak birbirlerine basitçe Coulomb kuvveti uygulayarak birbirlerini çekerler (Gautreau ve Savin, 1999). Bu olay sonucunda atomlar *iyonik bağ* kurarlar.
- iii) Bir araya gelen iki atomun elektronik yapıları üst üste geldiğinde tek bir sistem oluştururlar. *Pauli'nin dışarlama ilkesine* göre iki elektron aynı elektronik seviyede aynı kuantum sayılarıyla bulunamazlar (Beiser, 2003). Dolayısıyla elektronlardan birisi farklı bir elektronik seviyeye yerleşmek zorunda kalır. Eğer bu seviyenin enerjisi sistemin enerjisini öncekinden daha büyük enerjiye taşırırsa, sistem kararsızlaşır ve yapı bozulur. Bu da her hangi bir bağın oluşmaması demektir.

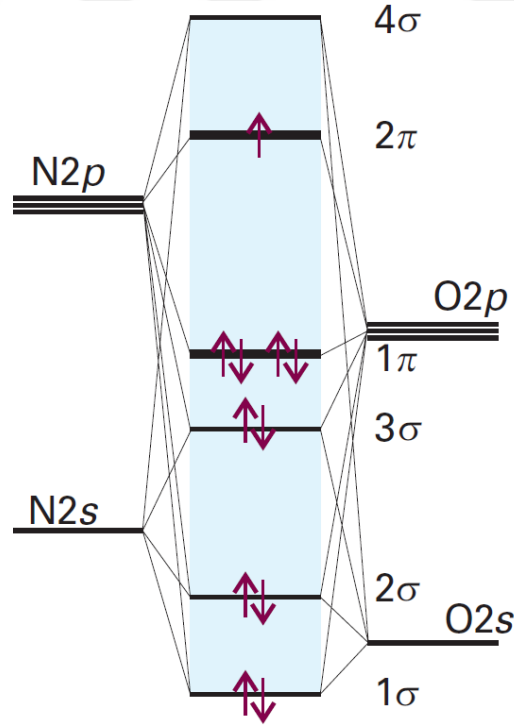
2.1.1. Moleküler bağlar

Molekül oluşumunda rol alan atomların elektron yapısındaki diğer bir atomun yakınında olduğunda meydana gelen değişiklikler o atomun (atomların) dış yörünge elektronları ile ilişkilendirilmiş, kısıtlanmıştır. Aksi durum geçerli olsaydı kimyasal bağ yapma öyküsü çok karmaşık olacaktı. Bu durum, iki önermeyle açıklanmaktadır:

- i) İç elektronlar çok daha sıkı bağlı oldukları için dış etkilerden perdelenmişlerdir.
- ii) Bir molekülü oluşturan atomların iç kabukları hala birbirlerinden nispeten uzakken bile atomlar arası itici kuvvetler baskın hale gelebilir.

Molekül oluşumunda basitçe, iki atom bir araya geldiğinde moleküler yörüngeler oluşturmak için reaksiyona girerler. Reaksiyon sonucunda, molekülün oluşması için aşağıdaki şartların sağlanması gerekmektedir:

- Atomik yörüngeler karşılaştırılabilir enerji seviyelerine sahip olmalıdırlar.
- Bu enerji seviyeleri uygun bir şekilde iç içe geçmelidirler.
- Atomlar aynı simetride olmalıdırlar.
- Bağ yapımına katkıda bulunan atomik yörüngeler aynı zamanda antibağ yörüngeleri de oluşturmalıdırlar.
- Her bir atomik yörünge, aynı simetrideki moleküler yörüngelerin tümüne az ya da çok katkı vermelidirler.



Şekil 2.1. Basit NO (nitrik oksit) molekülü için sigma (σ) ve pi (π) bağları şematik gösterimi [Atkins ve de Paula, 2006]

Bütün şartlar sağlandıktan sonra s, p, d (ve diğer yörüngeler) yörüngelerinin muhtemel çiftler halindeki kombinasyonları sonucu σ, π ve δ olarak adlandırılan moleküler yörüngeleri meydana gelir; bu yörüngeler Şekil 2.1’de NO molekülü ile örneklendirilmiştir. σ, π ve δ yörüngeleri, bağ (bağlı olma durumu) yörüngelerini temsil ettikleri gibi antibağ yörüngelerini de temsil ederler: σ^*, π^* ve δ^* . Atomik orbitallerin her bir çifti, tek bir değil, her zaman iki moleküler yörünge verirler. Bağ ve antibağ yörüngeleri bu iki enerji seviyelerini (moleküler yörüngeleri) tanımlar: Daha düşük olan enerji seviyesi bağ, daha yüksek enerji seviyesi antibağ seviyelerine karşılık gelir. Bir molekül için terim sembolleri $^{2S+1}\Lambda = 0, 1, 2, \dots = \Sigma, \Pi, \Delta, \dots$ şeklinde düzenlenmiştir. Temel durumda bağ yörüngeleri tamamen doludur, ancak antibağ yörüngeleri boş ya da dış yörünge elektronlarıyla kısmen doludur.

2.2. Moleküllerin Enerji Durumları

Kuantum teorisi ilk olarak ısıtılan cisimlerden yayılan fotonun özelliklerini açıklamak için 1900’de Alman Fizikçi Max Planck tarafından önerilmiştir. Daha sonra bu teori diğer tip ışımaya ve soğurma süreçlerini açıklamak için genişletilmiştir. Kuantum teorisinin iki önemli *şartı* şunlardır:

1. Atomlar, iyonlar veya moleküller, ancak belli enerjiye sahip belli **kesikli** enerjilerde (durumlarda) bulunabilir. Bir madde bu durumunu değiştirdiğinde, *tam olarak* iki enerji durumu arasındaki *enerji farkı kadar* enerjiyi soğurur ya da yayar.
2. Atomlar, iyonlar veya moleküller bir enerji durumundan ikinci bir duruma geçişi sağlamak üzere foton soğurur veya yayarsa, bu fotonu frekansı ν ve dalga boyu λ , bu iki durum arasındaki enerji farkıyla aşağıdaki Denklem 2.1’de verilen şekilde ilişkilidir:

$$E_1 - E_0 = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.1)$$

Burada E_1 daha yüksek enerji durumunun, E_0 ise daha düşük enerji durumunun enerjisidir. c , ışık hızı ve h , Planck sabiti’dir (Leverenz, 1950; Skoog vd., 2016).

Element olarak atomların veya iyonların buldukları kesikli durumlar **elektronik durumlar** (Beiser, 2003) olarak tanımlanmaktadır. Elektronik durumlara ek olarak, moleküllerde atomlar arası titreşim enerjilerine bağlı olarak kuvantalaşmış **titreşim durumları** (Beiser, 2003), moleküllerin kendi ağırlık merkezi etrafındaki dönüşlerinin bir sonucu olarak kuvantalaşmış **dönme durumları** (Beiser, 2003) vardır. Bir atom veya bir molekül için en düşük enerjili durum **temel durum**’dur (Chang ve Goldsby, 2016). Daha yüksek enerjili durum **uyarılmış durum** (Tro, 2017) olarak tanımlanır.

Bütün bu enerji durumları Jablonski diyagramı kullanılarak gösterilmektedir (Skoog vd., 2016).

2.2.1. Moleküllerin Dönme Enerjileri

Moleküllerin en düşük enerji seviyeleri, moleküllerin kütle merkezi etrafındaki dönme hareketlerinden kaynaklanır. Bu dönme hareketinden kaynaklanan açısız momentum $L=I\omega$ (I bağ eksenine dik bir eksen etrafındaki dönmelerin eylemsizlik momenti; ω açısız hızdır.) ile verilir. Aynı zamanda açısız momentum her zaman kuvantumlanmıştır ve dönme kuvantum sayısı J ile tanımlanırsa açısız momentum L Denklem 2.2'deki gibi,

$$L = \sqrt{J(J + 1)}\hbar; J = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (2.2)$$

olarak yazılır. Dönme enerji seviyeleri Denklem 2.3'teki gibi,

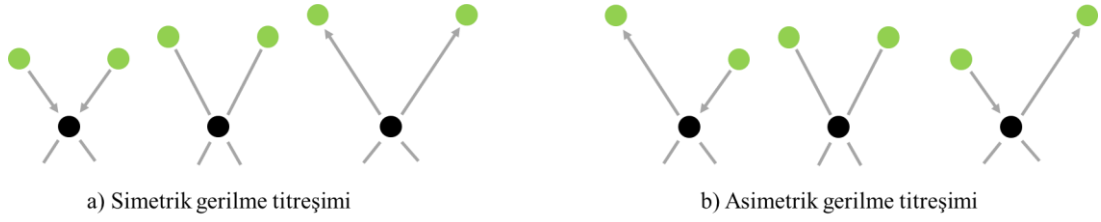
$$E = \frac{1}{2}I\omega^2 = \frac{1}{2} \frac{L^2}{I} = \frac{J(J + 1)\hbar^2}{2I} \quad (2.3)$$

olarak bulunur, burada J dönme kuvantum sayısı, $\hbar = h/2\pi$ 'dir. Dönme spektrumunun geçişleri, Elektromanyetik spektrumun (EM spektrum) dalga boyu 0,1 mm ile 10,0 mm'ye kadar olan mikro dalga bölgesinde yer alır. Elektronik geçişlerde olduğu gibi dönme durumları için de belli enerji seviyeleri arası geçişler *izinli*; diğerleri için *izinsiz*dir. Dönme seviyeleri için seçme kuralları $\Delta J = \pm 1$ olarak verilir.

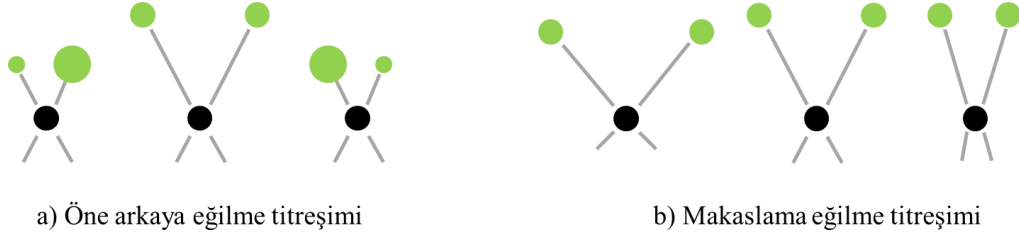
2.2.2. Moleküllerin Titreşim Enerjileri

Bir molekülü oluşturan atomlar oluşturdukları bağlar civarında denge konumları etrafında titreşim yaparlar. Titreşimler iki grupta sınıflandırılırlar. Gerilme titreşimleri bağ eksenini boyunca atomların, atom gruplarının birbirlerine yaklaşip uzaklaşmasıyla bağ uzunluklarının değiştiği simetrik ve asimetrik titreşimleri içerir. Gerilme titreşimleri temsili olarak Şekil 2.2'de gösterilmiştir.

Eğilme titreşimleri atomların bağ eksenlerine göre eğilerek bağ açılarının değişmesiyle gerçekleşir. Bu titreşimler makaslama, sallanma, salınma ve burulma şekillerinde oluşabilirler (Şekil 2.3). Titreşim frekansları, enerji seviyeleri basit harmonik salınıcı yaklaşımıyla bulunur ve titreşim kuvantum sayısı (ν) ile kuvantumlanmıştır. Her bir enerji seviyesinin enerjisi Denklem 2.4 ile bulunur.



Şekil 2.2. Gerilme titreşimlerinin temsili gösterimi a) simetrik b) asimetric gerilme titreşimleri.



Şekil 2.3. Eğilme titreşimlerinin temsili gösterimi a) öne arkaya b) makaslama eğilme titreşimleri

$$E = \left(v + \frac{1}{2} \right) h\nu; v = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (2.4)$$

Burada v titreşim kuvantum sayısıdır. Titreşim seviyelerinden geçişler, titreşim seviyeleri seçme kuralları ile sınırlandırılmıştır. Bu seçme kuralları, $\Delta v = \pm 1$ olarak verilmektedir.

2.2.3. Moleküllerin Elektronik Enerjileri

Moleküllerin dönme ve titreşim olayları molekülün içerdiği atomların tümü (kütleleri) ile ilgili olaylardır. Dönme ve titreşimden başka elektronların dâhil olduğu uyarma ve sönmelenme olaylarının rol oynadığı moleküler elektronik enerji seviyeleri arası elektronik geçişler de gerçekleşmektedir. Elektronik enerji seviyeleri, dönme ve titreşim seviyelerinin enerjilerine göre çok çok büyüktür.

2.2.4. Işıma

Uyarılmış parçacıkların (atom, iyon veya molekül) daha düşük enerji düzeylerine doğru sönmelenirken fazla enerjilerini fotonlar şeklinde vermesiyle elektromanyetik (EM) foton oluşur. Uyarma çeşitli şekillerde oluşabilir: Genellikle X-Işınlarmın yayılması elektronlarla veya diğer temel parçacıklarla bombardıman sonucu; ultra viyole, görünür veya kırmızı altı fotonlar bir alev, ark veya fırının ısısına veya ac

elektrik akımının kıvılcımına maruz kalma şeklinde; kemilüminesans ısı veren bir kimyasal reaksiyon şeklinde gerçekleşebilir.

Uyarılmış bir kaynaktan gelen foton, genellikle yayılan fotonun gücünün, frekansın veya dalga boyunun bir fonksiyonu olarak verildiği bir grafik olan ışınma spektrumu ile tanımlanır. Işınma spektrumunda üç tip spektrum özelliği bulunmaktadır.

- i) Çizgi spektrumu, element olarak atomların uyarılmalarıyla ve sönmülmeleriyle elde edilen bir dizi keskin, iyi tanımlanmış piklerden oluşmaktadır.
- ii) Band spektrumu, birbirlerine çok yakın olduğu için tam olarak ayırt edilemeyen bir dizi çizgi spektrumundan oluşmaktadır. Band spektrumunun kaynağı küçük moleküller veya radikallerdir.
- iii) Sürekli spektrum, çok sayıda atom veya molekülün ısısal olarak uyarılması sonucu oluşur. Çok sayıda ve farklı dalga boylarında (frekanslarda) ışınmalı geçiş görülür.

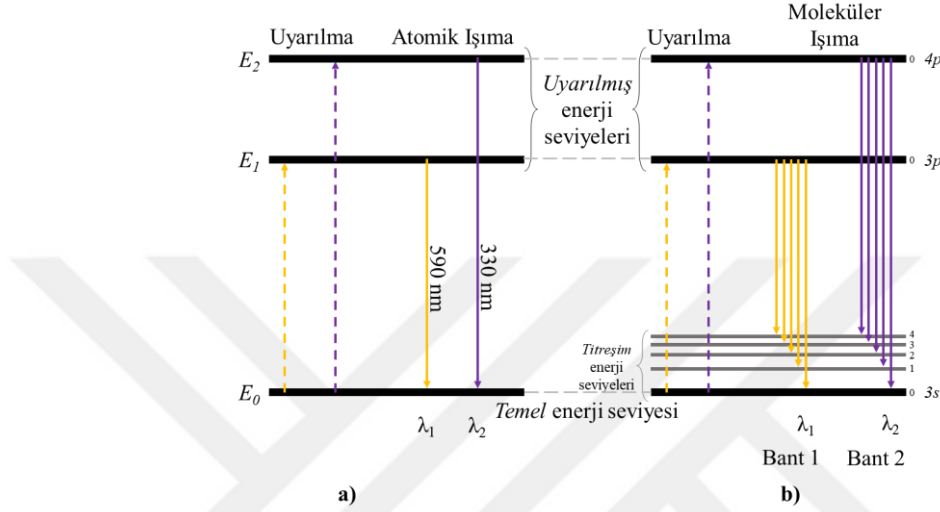
2.2.4.1. Çizgi spektrumları

Şekil 2.4a'daki Jablonski diyagramı, bir elementin tipik ışınma spektrumundaki çizgilerden ikisinin kaynağını göstermektedir. E_0 olarak verilen yatay seviye atomun en düşük enerji seviyesini (temel durum) temsil etmektedir. E_1 ve E_2 olarak verilen yatay seviyeler ise aynı atomun daha yüksek enerjili iki enerji seviyelerini göstermektedir. Örneğin, sodyum atomunda E_0 temel durumda en dıştaki tek elektron $3s$ orbitalinde bulunmaktadır. Bu elektron ısı, ışık veya elektrik enerjisinin soğurulmasıyla $3p$ orbitaline çıkarsa E_1 atomun yeni enerji seviyesini gösterir. Üst orbitale çıkış Şekil 2.4a'da solda daha kısa ve kesikli olan okla gösterilmiştir. Yaklaşık 10^{-8} s sonra atom Denklem 2.1'de verilen, Şekil 2.4(a)'da sağda kısa düz ok ile gösterilen fotonu yayarak $\nu_1 = (E_1 - E_0)/h$ veya $\lambda_1 = hc/(E_1 - E_0)$ temel duruma döner. Eğer bu sodyum atomu Şekil 2.4a'da solda daha uzun ve kesikli olan okla gösterilen daha yüksek enerjili $4p$ orbitaline uyarılıyorsa, şeklin sağında daha uzun düz okla gösterilen daha kısa dalga boylu $\lambda_2 = hc/(E_2 - E_0)$ ve daha yüksek frekanslı $\nu_2 = (E_2 - E_0)/h$ ışınmayı yapar. Böylece bu geçiş 330 nm dalga boyundaki geçişin bir sonucu ortaya çıkmıştır. $3p$ 'den $3s$ 'ye geçişte ise 590 nm dalga boylu ışınma (çizgi spektrumu) gerçekleşir.

2.2.4.2. Band spektrumları

Band spektrumları moleküllerin elektronik enerji seviyeleri üzerinde kuvantalaşmış çok sayıda titreşim enerji seviyelerini içerirler. Şekil 2.4(b) bir molekülün enerji seviyelerinin bir bölümü olup, E_0 temel durumu, E_1 ve E_2 ise uyarılmış elektronik durumları temsil etmektedir. Ayrıca temel duruma bağlı çok sayıda bazı titreşim enerji seviyeleri de gösterilmiştir. İki uyarılmış enerji seviyesi için titreşim düzeyleri ihmal

edilmiştir. Çünkü uyarılmış titreşim düzeyi için 10^{-15} s olan ömür süresi uyarılmış elektronik düzeyin ömür süresi olan 10^{-8} s'ye göre çok daha kısadır ve uyarılmış titreşim seviyesine uyarılan bir elektron temel duruma sönmülmmeden çok önce uyarılmış elektronik seviyenin en alt seviyesine sönmünecektir. Bu nedenle çok atomlu türlerde elektrik ve ısı enerjisiyle oluşan ışımada, daima *uyarılmış elektronik duruma ait en alttaki titreşim seviye*'sinden temel durumdaki titreşim enerji seviyelerinden herhangi birine geçiş ile oluşur.



Şekil 2.4. Bir atomik (a) ve moleküler (b) uyarılma ve ışımada için Jablonski diyagramı

Şekil 2.4b'deki Jablonski diyagramı, ısı veya elektrik enerjisi ile uyarılmış bir molekülün birbirine yakın beşer çizgiden oluşan iki ışımada bantını temsil etmektedir. Gerçek bir molekül için bu çizgilerin sayısı çok daha fazla olabilir. Çünkü çok sayıdaki titreşim enerji seviyelerine ek olarak her birisinin üzerine binmiş çok sayıda dönme enerji seviyeleri bulunmaktadır. Dönme enerji seviyeleri arasındaki fark, titreşim enerji seviyeleri arasındaki farktan yaklaşık olarak 10 kat daha azdır; bu nedenle gerçek bir molekül bantı Şekil 2.4b'de gösterilenden daha fazla sayıda seviye içermekle birlikte bu seviyeler birbirlerine çok daha yakındır.

2.2.4.3. Sürekli spektrum

Sürekli spektrum, katılar ışımada yapınca kadar ısıtıldığında oluşur. Böyle bir termal ışımada siyah cisim ışımada olarak adlandırılır ve yüzeyi oluşturan maddenin özelliklerine bağlı değil fakat ışık yayan maddenin sıcaklığına bağlıdır. Siyah cisim ışımada, yoğunlaşmış katı içerisinde çok büyük sayıda atomik ve moleküler geçişlerin ısı enerjisi uyarılmasıyla oluşur. Ortam sıcaklığı arttıkça dolayısıyla maddenin sahip olduğu toplam ısı enerjisi arttıkça ışımada pikleri daha kısa dalga boylarına (daha yüksek frekanslara) kayar. Buradan da anlaşılacağı üzere ısı ile üretilmiş ışımada enerjisinin büyük bir bölümünün UV bölgede olabilmesi için çok yüksek sıcaklıklar gereklidir.

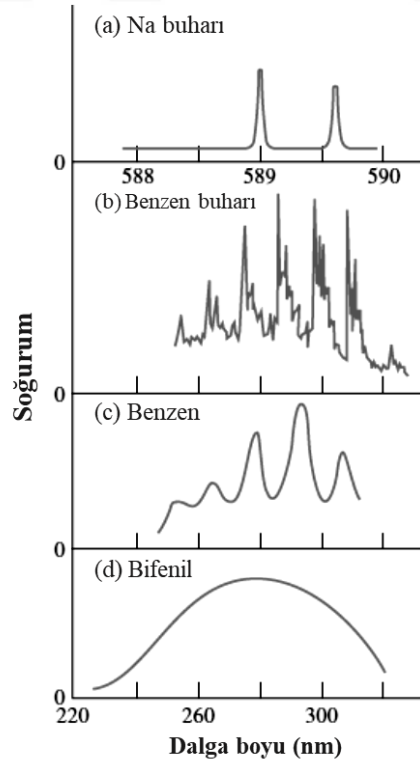
2.2.5. Soğurma

Fotonlar katı, sıvı veya gaz ortamlardan geçtiklerinde bazı frekanslar *seçici* olarak soğurma olayı ile ortamdaki alınırlar. Bu süreçte foton enerjisi numuneyi oluşturan atom, iyon veya moleküllere aktarılır. Soğurma, bu parçacıkları oda sıcaklığı halinden (temel durumdan) bir veya fazla sayıdaki yüksek enerjili uyarılmış duruma çıkarır.

Kuantum teorisine göre atomlar, iyonlar veya moleküller yalnız belli değer ve sayıda enerji düzeyinde bulunabilir; fotonun soğurulabilmesi için uyarıcı foton enerjisinin tam olarak soğurma yapan maddenin temel durumu ile uyarılmış durumlarından biri arasındaki enerji farkına eşit (ya da büyük) olmalıdır.

2.2.5.1. Atomik soğurma

Çok renkli ultra viyole veya görünür bölge fotonu tek atomlu bir ortamdan geçerken az sayıda fakat iyi tanımlanmış frekanslarda soğurma oluşturur (Şekil 2.5a). Bu spektrumların oldukça basit oluşu soğurma yapan parçacıkların muhtemelen az sayıda enerji seviyesine (yalnızca elektronik enerji seviyeleri) sahip olmasındandır. Uyarma yalnızca atomda bir veya birden çok elektronun üst enerji seviyelerine yükseltildiği bir süreçle meydana gelir. Sodyum buharı 3s elektronunun ondan daha üst seviyede yer alan 3p seviyesine uyarılmasıyla görünür bölgede sarı renkli birbirine çok yakın ve keskin iki adet soğurma piki (589,0 ve 589,6 nm) gözlenir.



Şekil 2.5. UV soğurma için bazı spektrumlar (Skoog vd., 2016)

Ayrıca izin verilen diğer uyarma geçişlerine ait soğurma çizgileri de gözlenir. Görünür veya UV bölgedeki bir foton, yalnızca en dış orbitaldeki veya bağ yapan elektronda geçişlere neden olacak kadar enerjiye sahiptir. Daha içteki elektronları uyararak için enerjisi daha yüksek olan X-Işınları ile uyarma gereklidir. Bu yüzden bu tür soğurma pikleri X-Işını bölgesinde yer alırlar.

2.2.5.2. Moleküler soğurma

Çok atomlu moleküllerin soğurma spektrumları, moleküllerin enerji seviyesi türlerinin çeşitliliğinden ve sayısından ötürü oldukça karmaşıktır. Moleküllerin enerji seviyeleri üç enerji seviyelerinin kombinasyonu ile bulunur:

$$E = E_{elektronik} + E_{titreşim} + E_{dönme} \quad (2.5)$$

Burada $E_{elektronik}$, moleküle bağ yapan birkaç elektrona ait enerji seviyesinden kaynaklanan elektronik enerjidir. $E_{titreşim}$, moleküllerde çok sayıda bulunan atomlar arası titreşimlerin toplam enerjisini gösterir. Genel olarak bir moleküldeki kuvantalaşmış titreşim seviyelerinin sayısı elektronik seviye sayısından çok daha fazladır. $E_{dönme}$, molekül içindeki çeşitli dönme durumlarından oluşan enerjidir. Dönme seviyelerinin sayısı da titreşim seviyelerinin sayısından oldukça fazladır. Böylece bir moleküldeki her elektronik enerji durumu için doğal olarak mümkün birkaç titreşim durumu ve bu titreşim durumlarının her biri için de birçok dönme durumu vardır (Şekil 2.6).

Şekil 2.6'da bir molekül için bazı elektronik ve onların üzerine eklenmiş titreşim enerji seviyeleri (v_0, v_1, \dots, v_n) gösterilmiştir. Bir molekülde temel durum ile uyarılmış durum arasındaki enerji farkı, bir elektronik duruma ait titreşim seviyeleri arasındaki farklara kıyasla 10 – 100 kat daha büyüktür. Şekil 2.3a'da oklarla ışığın soğrulmasıyla oluşan geçişlerden bazıları temsili olarak verilmiştir. Görünür bölgedeki bir foton, E_0 seviyesindeki bir elektronun E_1 ile ilgili n titreşim seviyelerinden birine uyarılmasını sağlar. Olası soğurma frekanslarının her biri alttaki bağıntıyla verilen n adet denklemlerle bulunabilir:

$$v_i = \frac{1}{h} (E_1 + v'_i + E_0); \quad i = 1, 2, 3, \dots, n \quad (2.6)$$

Benzer şekilde ikinci uyarılmış seviye için m adet titreşim seviyesi varsa olası soğurma frekansları da aşağıdaki m adet denklem ile verilebilir:

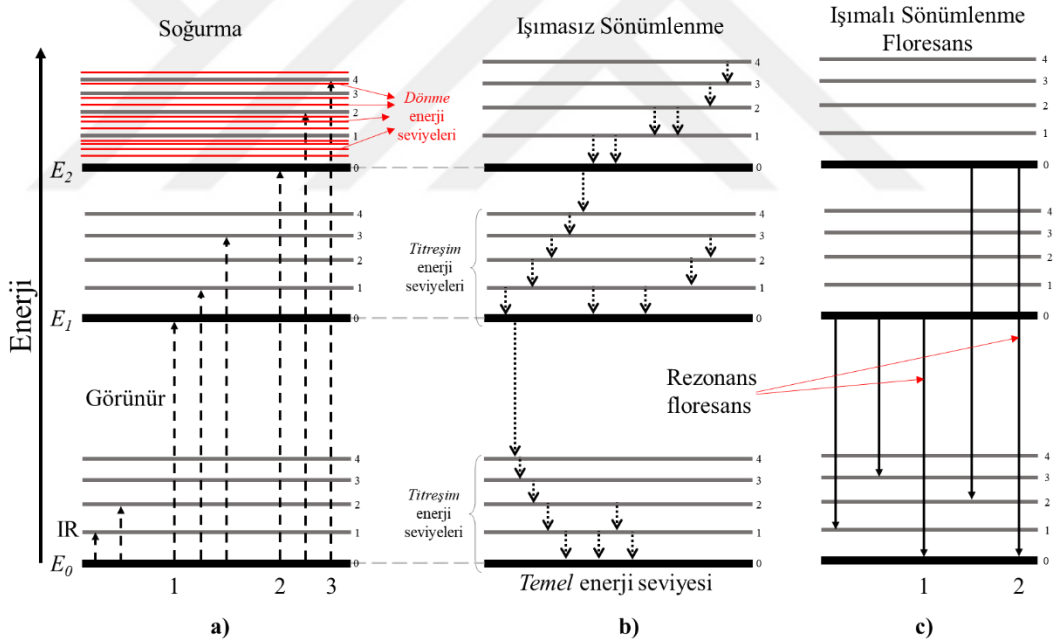
$$v_i = \frac{1}{h} (E_2 + v''_i + E_0); \quad i = 1, 2, 3, \dots, m \quad (2.7)$$

Son olarak Şekil 2.6a’da gösterildiği gibi, enerjisi daha az olan yakın ve orta kırmızı altı fotonu ise yalnız temel durumdaki k adet titreşim seviyeleri arasında geçişler oluşturabilir ve k adet denklemle aşağıdaki gibi verilir:

$$v_i = \frac{1}{h}(v_i + v_0); i = 1, 2, 3, \dots, k \quad (2.8)$$

Her titreşim seviyesinin üzerine binmiş dönme enerji seviyeleri bulunmaktadır. Dönme enerjisi için temel ve uyarılmış seviyeler arası geçişler 0,01 – 0,1 cm arası dalga boylu fotonlar ile oluşabilir, bu enerjiler uzak kırmızı altı ile mikrodalga bölgesinde yer alırlar.

Bir dizi keskin, iyi tanımlanmış çizgiden oluşan atomik soğurma spektrumlarının tersine, morötesi ve görünür bölgedeki molekül spektrumları, her biri önemli bir dalga boyu aralığı içeren soğurma bölgelerinden oluşur (Şekil 2.5b ve c). Bu soğurma bölgelerinde birbirlerine çok yakın ve çok sayıda soğurma çizgileri bulunmaktadır. Sonuç olarak bir molekül için spektrum, *soğurma bandı* oluşturacak şekilde çok sayıda soğurma çizgisinden meydana gelmektedir.



Şekil 2.6. Bir molekül için dönme, titreşim ve elektronik enerjiseviyelerini gösteren Jablonki diyagramı a) soğurma, b) ışısız sönümlenme ve c) floresans

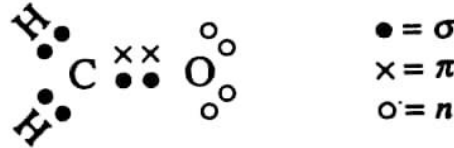
Saf titreşim soğurma spektrumu, foton enerjisinin elektronik geçişleri uyardırmaya yetmediği kırmızı altı bölgesinde görülür. Bu tür spektrumlar, çeşitli titreşim kuvantum seviyeleri arasındaki geçişlerden oluşan dar ve birbirine yakın soğurma pikleri içerir (Şekil 2.6a’da titreşim seviyeleri arasında geçişleri gösteren kısa kesikli oklar.). Her titreşim seviyesi için dönme seviyeleri bir dizi pik oluşturabilir. Ancak sıvı

ve katı numunelerde dönme hareketleri o kadar kısıtlanır ki, bu küçük enerji farklarının etkisi gözlenmez. Saf dönme spektrumu gaz fazı için mikrodalga bölgesinde gözlenebilir.

2.2.5.3. Moleküler yörüngelerde soğurma

Organik bir molekülün soğurması sırasında molekül oluşumuna katkısı olan bağ elektronları kadar bağ oluşumuna katılmayan elektronların da katkısı vardır. Kovalent bağın oluşumu bağ oluşturan elektronların molekülü oluşturan atomların -Burada iki atom örneğini kullanalım.- merkezleri etrafındaki alanda, bu merkezler arasındaki itme kuvvetini en aza indirecek şekilde bulunmalarıyla gerçekleşir. Molekülü oluşturan atomların yörüngelerinin çakışmasıyla bağ elektronlarının işgal ettiği moleküler yörüngeler meydana gelir: düşük enerjili bir *bağ moleküler yörünge* ve daha yüksek enerjili bir *antibağ moleküler yörünge* oluşur.

Organik moleküllerde bir çift elektronun ortak kullanıldığı tek bağlı moleküler yörünge σ , *sigma* moleküler yörünge olarak tanımlanır. Benzer şekilde iki çift elektronun ortak kullanıldığı çift bağlı moleküler yörüngelerden bir çifti σ , *sigma* moleküler yörüngesinde diğer bir çifti ise π , *pi* moleküler yörünge olarak tanımlanan yörüngede bulunur. Ayrıca moleküler yörüngelerde σ ve π yörüngelerine ek olarak bağ oluşumuna katkısı olmayan elektronların yerleştiği *n*, *bağ yapmayan yörünge* olarak tanımlanan başka bir enerji seviyesi de bulunmaktadır. σ , π ve *n* molekül yörüngeleri Şekil 2.7’de formaldehit molekülü üzerinden örneklendirilmiştir.

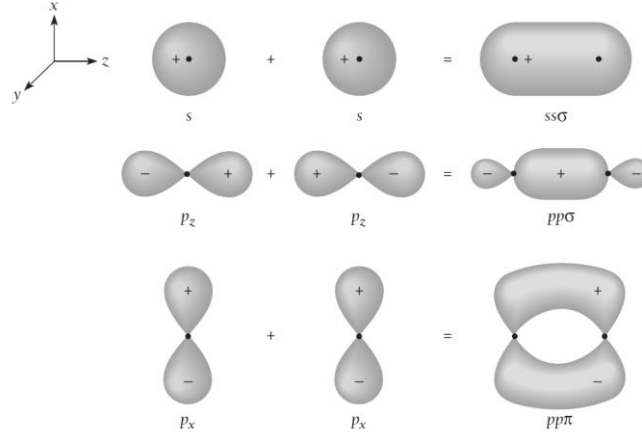


Şekil 2.7. Formaldehitin moleküler yörüngeleri σ , π ve *n*.

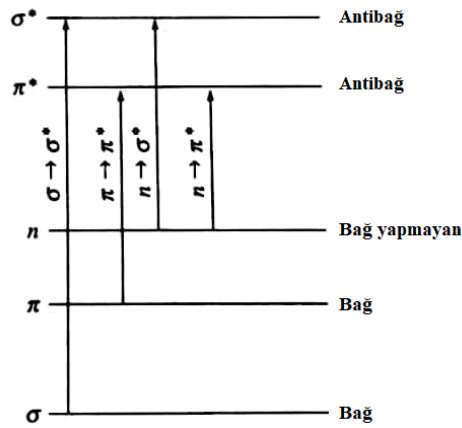
Şekil 2.8, *s* ve *p* atom yörüngelerinden σ ve π molekül bağlanma yörüngelerinin nasıl meydana geldiğini göstermektedir. Bu molekülde *s* ve p_z yörüngeleri σ moleküler yörüngesini, p_x ve p_y yörüngeleri π moleküler yörüngesini oluşturmaktadır.

Moleküler soğurma bu moleküler yörüngeler arasında $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri gerçekleşir. $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişi, σ bağ yörüngesinden enerji (örneğin, EM foton) soğuran elektronun σ^* antibağ yörüngesine geçişi ile gerçekleşir. Bu geçişin sağlanması için gereken enerji oldukça yüksek olmakla birlikte uzak UV bölgesine karşılık gelen bölgedeki fotonlar bu geçişe enerji sağlayabilirler. Örnek olarak metan (CH_4) $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişindeki fotonun dalga boyu 124 nm’dedir. $n \rightarrow \sigma^*$ geçişi bağ oluşumuna katkısı olmayan *n* yörüngesindeki elektronun σ^* antibağ yörüngesine geçişi ile gerçekleşir. Bu geçiş, $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişine nazaran daha az enerji gerektirir ancak yine de UV bölgeye karşılık gelen fotonlarla uyarma sonucu

gerçekleşebilir. $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi, π bağ yörüngesinde bulunan bir elektronun π^* antibağ yörüngesine geçişi ile gerçekleşir. Son olarak, $n \rightarrow \pi^*$ geçişi, bağ yapmayan n yörüngesindeki elektronun π^* anti bağ yörüngesine geçişi ile gerçekleşir. $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin ikisi de σ^* yörüngesine geçişlere kıyasla düşük enerjili fotonlarla sağlanabilir ve bu fotonlar yakın UV ve görünür bölgeleri kapsarlar. Şekil 2.9'da bu yörüngeler arası gerçekleşmesi muhtemel geçişler gösterilmiştir (Skoog vd., 2016).



Şekil 2.8. σ , π moleküler yörüngelerinin atomik s ve p yörünlerinden oluşumunu gösteren görsel (Beiser, 2003).



Şekil 2.9. Moleküler yörüngeler arası geçişler.

2.2.5.4. Yük transferi

Yük transfer spektrumu gözlenmesi için molekülün bileşenlerinden birinin elektron verici diğeri elektron alıcı olması gerekir. Bir elektronun vericiden (donör) elektron alıcı (akseptör) olduğu kabul edilen bir yörüngeye geçmesi ile yük transferi gerçekleşir. Böylesi bir uyarılmış durum, bir indirgenme/yükseltgenme ürünüdür. Metal iyonları çoğu Metal-Organik bileşiklerde elektron alıcı olarak işlev görür.

2.2.6. Sönümlenme Süreçleri

Olağan koşullarda foton soğurarak uyarılmış bir atom veya molekülün ömür süresi çok kısadır. Çünkü temel duruma dönüş için birkaç sönümlenme süreci bulunmaktadır.

2.2.6.1. Işımasız sönümlenme

Şekil 2.6b’de kesikli çizgilerle gösterilen geçişler enerjinin kaybedildiği adımlar içerir ve *ışınmasız sönümlenme* olarak tanımlanır. Bu adımlarda uyarma enerjisi, diğer moleküllerle çarpışma sonucu kinetik enerjiye dönüşür. Bunun sonunda ise küçük bir sıcaklık artışı gerçekleşir. Üç tür ışınmasız geçiş vardır: İç dönüşüm, dış dönüşüm ve sistemler arası geçiş sırasında ışınma gerçekleşmez.

İç Dönüşüm: Bir molekülün ışınma yapmadan daha düşük bir enerji seviyesine geçmesi iç dönüşüm olarak tanımlanır.

Dış Dönüşüm: Bir molekülde uyarılmış durumun enerjisinin ışınma gerçekleşmeksizin çarpışmalarla yitirilmesi dış dönüşüm olarak tanımlanır.

Sistemler Arası Geçiş: Uyarılmış bir elektronun spininin ters döndüğü durumlar sistemler arası geçiş olarak tanımlanır. Böyle durumlarda molekülün dejenere durumlarında değişiklik olur. Eğer iki sistemin titreşim seviyeleri örtüşüyorsa sistemler arası geçiş olasılığı artar. Sistemler arası geçiş, atom numarası büyük (ağır) atomlar barındıran moleküllerde spin yörünge etkileşmesinin daha büyük olmasından dolayı spin değişimi yoluyla gerçekleşir (Robinson vd., 2005; Skoog vd., 2016).

2.2.6.2. Işımalı sönümlenme (floresans ve fosforesans)

EM spektrumdan foton soğurarak atomların veya moleküllerin uyarılması sonucu temel duruma dönerlerken floresans ve fosforesans ışınması oluştururlar. Floresans, fosforesansa göre daha hızlıdır ve uyardıktan sonra 10^{-6} s içinde tamamlanır. Fosforesans ise 10^{-6} s’den daha uzun süreleri kapsar ve uyarma tamamlandıktan sonra saatlerce sürebilir.

Rezonans floresans, yayılan fotonun uyardıktan kullanılan foton frekansına eşit olduğu süreç olarak tanımlanır. Şekil 2.6a ve c’de 1 ve 2 ile gösterilen geçişler *rezonans floresansı* temsil eder. Burada enerjisi $E_1 - E_0$ veya $E_2 - E_0$ fotonla E_1 veya E_2 seviyesine uyarılırlar. 10^{-6} s gibi kısa bir süre içinde aynı miktarda enerjinin foton olarak yayılmasıyla sönümlenme gerçekleşir. Rezonans floresans genellikle elektronik seviyelerin üzerine binmiş *titreşim seviyesi olmayan* gaz fazındaki atomlarda gözlenir.

Rezonanssız floresans, çözelti veya gaz fazındaki moleküllerin uyarılmalarıyla meydana gelir. Şekil 2.3a’da görüldüğü gibi uyarma sonucu molekül iki elektronik enerji seviyesinin üzerine binen titreşim seviyelerinden birinde bulunur. Uyarmanın hemen sonrasında, titreşim seviyelerinde ömür süresinin 10^{-15} s kadar olmasından

dolayı molekülün titreşim seviyeleri arasında *iç dönüşüm*le elektronik uyarılmış enerji seviyesine geçiş (geçişler) gerçekleşir. Şekil 2.3a'da 3 ile gösterilen soğurma enerjisi ($E_2 - E_0 + v_4'' - v_0''$) iken, floresans ışımalarının enerjisi ($E_2 - E_0$)'dır. Böylece yayılan foton, daha küçük frekansta (daha uzun dalga boyunda) olur. Daha düşük frekansa kayma ile gerçekleşen böyle kaymalara *Stokes* kayması adı verilir.

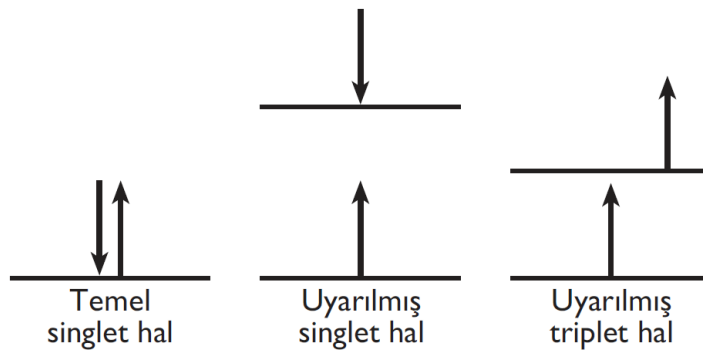
Uyarılmış bir molekülde sistemler arası geçişe uğramış ve *triplet* adı verilen orta kararlılıkta ve ortalama ömrü 10^{-6} s'den fazla olan bir enerji seviyesinde bulunan bir elektron sönümlenme gerçekleştirirse *fosforesans* ışımı oluşur.

2.3. Lüminesans (Işıma)

Lüminesans (Işıma) çeşitli şekillerde **enerji soğurarak elektronik olarak uyarılmış** durumda bulunan bir molekülün fazla enerjisinden kurtulurken **bu enerjinin tamamını veya bir kısmını bir ışımaya olarak vermesi** olayıdır (Valeur, 2001; Robinson vd., 2005; Skoog vd., 2016).

2.3.1. Lüminesans oluşum mekanizması

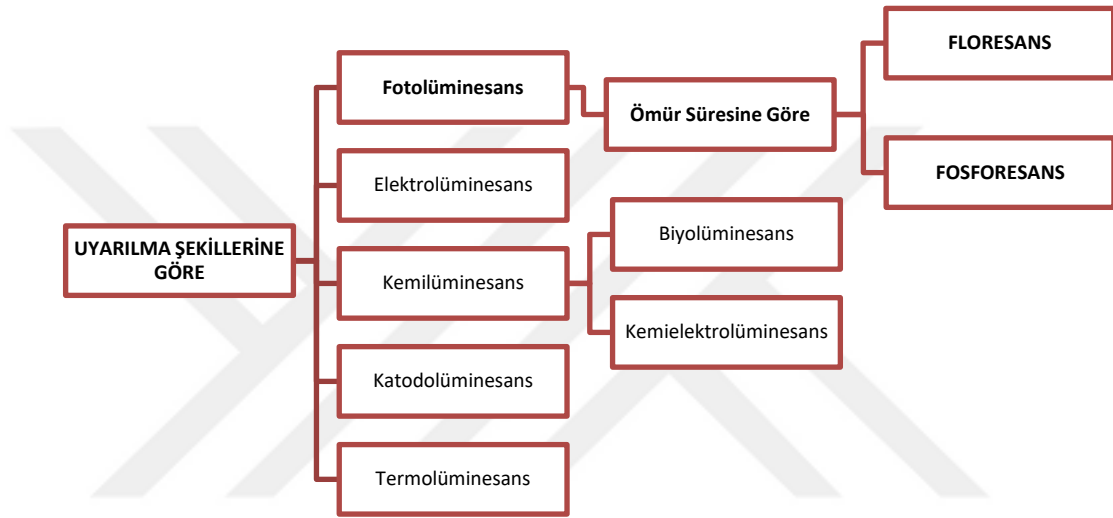
Lüminesans olayı genel olarak moleküllerin değerlik yörüngelerinde bulunan bir elektronun bir etken tarafından uyarılması sonucunda başlatılır. Bir orbitalde en fazla iki elektron ters spinlerde eşleşmiş olarak bulunabilir. Bu duruma spektroskopide *temel singlet hal* adı verilir. Temel singlet haldeki bir molekül enerji soğurarak spinini değiştirmeden üst enerji düzeylerine uyarılırsa bu duruma da *uyarılmış singlet hal* denir. Bazı durumlarda uyarılmış singlet haldeki elektronun spininde değişim gözlenir, bu durum ise *uyarılmış triplet hal* olarak adlandırılır. Şekil 2.10'da uyarılmış singlet ve triplet düzeyler gösterilmiştir.



Şekil 2.10. Temel singlet, uyarılmış singlet ve triplet haller

Uyarılmış singlet ve triplet seviyeler birbirlerinden spinlerinin farklı olması yanında enerjilerinin ve ömürlerinin de farklı olması ile ayrılırlar. Uyarılmış triplet halin enerjisi genellikle uyarılmış singlet halden dönüşüm sonucu oluştuğu için uyarılmış singlet hale göre daha düşüktür. Uyarılmış singlet halin ömrü yaklaşık 10^{-5} - 10^{-8} s aralığında iken uyarılmış triplet halin ömrü ise nispeten daha büyük ve yaklaşık 10^{-4} - 10^2 s aralığındadır.

Lüminesans çeşitli formlardaki enerjiyi soğurarak elektronik olarak uyarılmış duruma geçen moleküllerin fazla enerjilerinden kurtulmaları esnasında bir ışıma yapmaları sonucunda oluşur. Lüminesans, uyarma esnasında kullanılan enerjinin kaynağına göre sınıflandırılır (Şekil 2.11).



Şekil 2.11. Uyarma şekillerine göre lüminesans türleri.

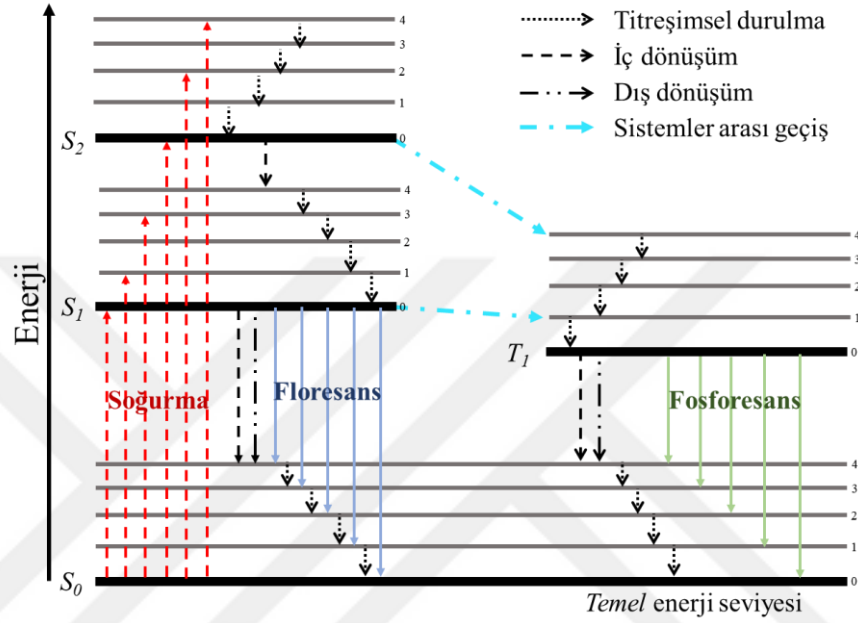
2.3.2. Fotolüminesans

Bir malzeme enerji kaynağı olarak UV veya görünür bölgeden bir ışıma ile uyarılırsa gözlenen lüminesans, **fotolüminesans** olarak adlandırılır. Fotolüminesans, ışıma (lüminesans) olayının gerçekleşme süresinin uzunluğuna göre floresans ve fosforesans olmak üzere ikiye ayrılır.

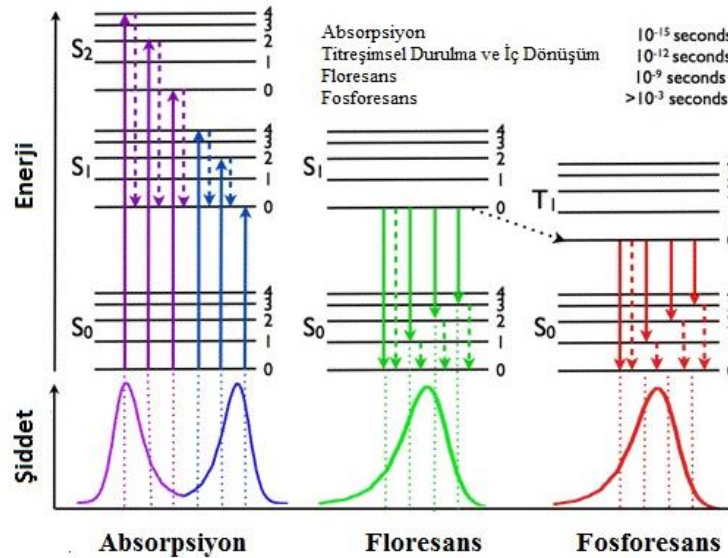
Floresans ve fosforesans oluşum mekanizmalarını açıklayabilmek için; bir kaynaktan gelen bir UV veya görünür bölge fotonunun bir molekül ile etkileşimi sonucunda neler olduğunu enerji düzeyi diyagramı Şekil 2.12 yardımıyla anlamak gerekir.

Şekil 2.12’de en altta görülen koyu yatay çizgiler molekülün temel durumunu simgeler ve S_0 olarak adlandırılır. Temel enerji seviyesi kendi içinde farklı titreşim enerji seviyelerine sahiptir. Temel durumdaki bir elektron uygun dalga boyundaki ışımayı soğurarak daha yüksek enerjili boş enerji seviyeleri olan S_1 veya S_2 ’den herhangi birisine geçebilir. Bu geçiş sırasında aynı türdeki moleküller S_1 veya S_2 enerji düzeylerinin farklı titreşim enerji düzeylerine uyarılabilir. Bu durumdaki moleküller

fazla enerjilerinin bir kısmını *titreşimsel sönümlenme* yoluyla kaybederek S_1 veya S_2 enerji düzeylerinin en düşük enerjili konumuna gelirler. Elektron S_2 düzeyinin en düşük enerjili konumuna geldiğinde *iç dönüşüm* yoluyla S_1 düzeyinin uygun bir titreşim enerji düzeyine geçebilir. Daha sonra da titreşimsel sönümlenme ile S_1 düzeyinin en düşük enerjili konumuna gelir. Bu durumdaki moleküller fazla enerjilerini *iç dönüşüm*, *dış dönüşüm*, *floresans* ışınması, *sistemler arası geçiş* veya *fosforesans* yollarından herhangi birisi ile kaybedebilirler.



Şekil 2.12. Bir UV veya görünür bölge fotonu absorplayabilen bir moleküle ait Jablonski diyagramı.



Şekil 2.13. Floresans ve Fosforesans süreçleri.

Şekil 2.12 ve 13'te gösterildiği gibi triplet durum singlet durumdan enerjice daha düşük bir seviyeye yerleşmiştir. Daha düşük enerjide yerleşen triplet seviyeden gerçekleşen geçiş, singletten gerçekleşene göre daha düşük enerjiye sahip olan fotonların yayılımı ile sonlanır. Daha düşük enerjili fotonların yayılımı Şekil 2.13'te temsil edildiği gibi kırmızıya kayma olarak bilinir.

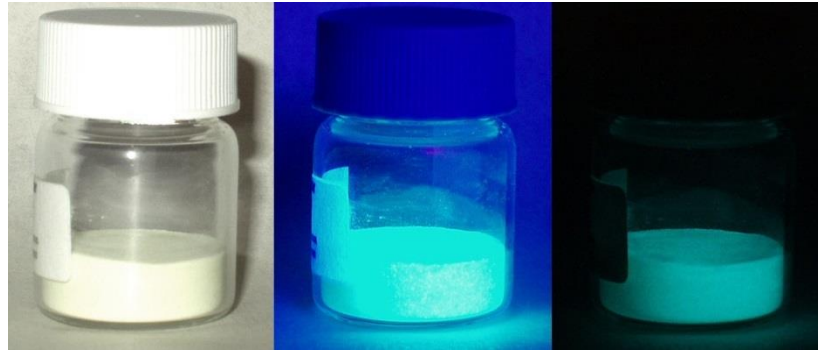
2.3.3. Ömür sürelerine göre fotoluminesans türleri

Enerji kaynağı olarak UV veya görünür bölgeden bir ışıma kullanılırsa gözlenen luminesans, *fotoluminesans* olarak adlandırılır. Fotoluminesans ise kendi arasında luminesans olayının gerçekleşme süresinin uzunluğuna göre floresans ve fosforesans olmak üzere ikiye ayrılır.

Luminesans yayımlanması, uyarma ardından sönmelenme ömrü olarak bilinen bir sürede (τ) meydana gelir ve malzemeye özgüdür. Bu parametreye göre luminesans iki alt sınıfa ayrılabilir: $\tau \leq 10^{-8}$ s ise floresans, $\tau \gg 10^{-8}$ s ise fosforesans olmaktadır.



Şekil 2.14. Fosforesans özellik gösteren bir futbol topu.



Şekil 2.15. Fosforesans özellik gösteren şekildeki toz yığınının görünür ışıktaki, UV ışık altındaki ve karanlıktaki görünümü.

2.3.3.1. Floresans

Molekül uygun frekanslı ışıkla Şekil 2.16a'daki gibi soğurma yaptığında taban durumundan ilk uyarılmış S_1 durumuna çıkar. Bu uyarılmış elektronik seviyenin çeşitli titreşimsel seviyelerinde bulunabilir. Bütün bu uyarılmış durumlar kararsızdır. Molekül titreşimsel sönümlenme(ler) ile 1. uyarılmış elektronik durumun (S_1) taban titreşimsel seviyesine gelir. Buradan da (S_0) taban elektronik duruma geçmesiyle *floresans* spektrumu gözlenir.

Bu bir **izinli** geçiştir: $\Delta S = 0$ şartına uygundur. **Moleküllerde elektronik dipol etkileşiminde $\Delta S = 0$ şartı ışımali geçişlerde geçerlidir.** Singlet - singlet veya triplet - triplet geçişleri **izinlidir**. Floresans süresi fosforesansla kıyaslandığında kısadır ($10^{-6} - 10^{-9}$ s). Floresans olayını soğurma olayının tersi gibi düşünmek mümkündür. Aynı bileşiğin soğurma ve floresans spektrumları karşılaştırıldığında, beklendiği gibi birbirinin üstüne binmiş bir spektrum gözlenmez. Onlar birbirinin ayna görüntüleridir. Yayınım spektrumu daha uzun dalga boyuna sahiptir. Buna sebep bir titreşim yapmak için gereken zaman ($10^{-12} - 10^{-13}$ s); bozunma veya ortalama ömür süresinden ($10^{-8} - 10^{-9}$ s) daha kısadır. Artan titreşimsel enerjinin çoğu etrafa dağılacak ve uyarılmış molekül taban duruma inecektir.

2.3.3.2. Fosforesans

Şekil 2.16b'deki gibi S_1 durumuna uyarılan ve **Sistemler arası geçiş** yapan bir molekülde uyarılmış elektron S_1 enerji düzeyinden daha düşük enerjili T_1 düzeyine geçerken spini yön değiştirir (Şekil 2.10). T_1 düzeyindeki moleküller de fazla enerjilerinden *iç dönüşüm*, *dış dönüşüm* veya *fosforesans* ışıması yoluyla kurtulabilirler. Görüldüğü gibi bir foton absorpsiyonu sonucunda elektronik olarak uyarılan bir molekülün fazla enerjisinden kurtulması için floresans veya fosforesans haricinde farklı yollar da mevcuttur. Bu nedenle bir molekülün floresans veya fosforesans özellik gösterebilmesi için floresans veya fosforesans yoluyla *sönümlenme* hızının diğer yollarla olan sönümlenme hızlarıyla kıyaslanabilir olması gerekir.

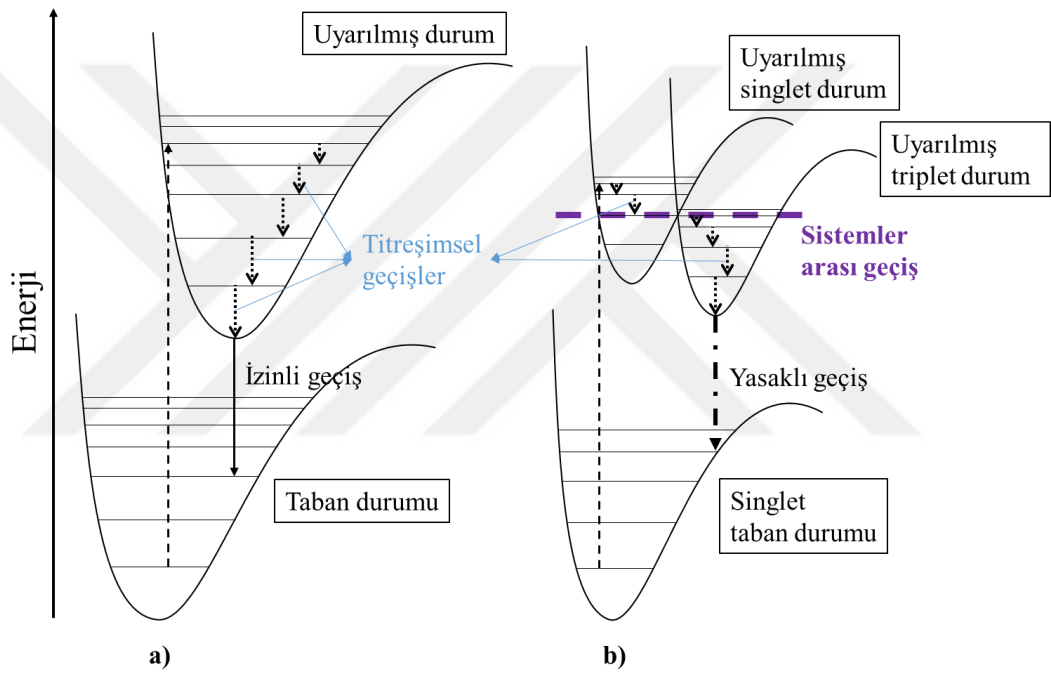
Triplet seviyeden singlet temel duruma geçiş, foton yayarak sönümlenme olduğu için ışımali bir geçiştir. $T_1 \rightarrow S_0$; veya $T_n \rightarrow S_0$ geçişidir. Geçiş yasak olduğundan molekül uzun süre uyarılmış düzeyde kalır. Bu nedenle floresansın ömrü $\sim 10^{-6} - 10^{-9}$ s olmasına karşın, fosforesansın ömrü 10^{-3} s veya birkaç saat olabilir.

- Elektriksel dipol geçişlerinde $T \leftrightarrow S$ geçişi yasaktır.
- Elektriksel dipol geçişinde belirli kurallar vardır. Bu kurallar açısai momentum korunumundan ortaya çıkar. Elektriksel dipol fotonunun açısai momentumu $1 \hbar$ 'dır. O halde bir foton çıkıyorsa iki düzeyin açısai momentumu ± 1 birim kadar değişmelidir. Pratikte, daima bazı spin-yörünge etkileşmeleri vardır.

Böylece triplet- singlet geçişler (singlet-singlet) geçişlerinden daha kuvvetsiz beklenmelerine karşın **izinli** olabilir.

Ayrıca **elektriksel dipol geçişi yasaksa, manyetik dipol veya kuadropol geçişi** de yapılabilir. Bu nedenle geçiş yasaksa, geçiş gerçekte hiç olmaz demek değildir, fakat düşük ihtimalle ve yavaş olur. Çünkü **en olası geçiş elektriksel dipol geçiştir**; sonra manyetik dipol daha sonra ise kuadropol geçişleri gelir.

Fosforesans yarı kararlı düzeyden taban duruma geçişte oluşur. Fosforesans özelliği gösteren maddelerin çoğunun taban durumu singlettir. Uyarılmış düzeyler S ve T olsun. Işımalı geçişte S-S geçişi **izinlidir**. Eğer Singlet ve Triplet'in potansiyel eğrileri keşişiyorsa, Singlet ve Triplet'in kesim noktası civarında molekül ışımaz geçiş yapabilir.



Şekil 2.16. (a) Floresans ve (b) fosforesans için uyarılmış durumdan taban duruma geçişin şematik gösterimi.

Uyarılmış triplet hal ömrünün uzun olması sebebiyle fazla enerjinin ışımaz yoldan ısı şeklinde kaybedilmesi daha kolay olur. Sıcaklık artışı daima moleküllerin kinetik enerjisini artıracığından moleküllerin birbirleri ve çözücü molekülleri ile çarpışma olasılığı da artar. Çarpışma olasılığın artması demek ışımaz yoldan fazla enerjilerinden kurtulan uyarılmış moleküllerin sayısının artması demek olduğu için fotoluminesans verimi azalır. Bunun sonucunda da fotoluminesans verimi düşer.

Aromatik fonksiyonel gruplar içeren organik moleküller genellikle floresans özellik gösterirler. Bu özellik halkalı bileşiklerde daha da baskındır (Gündüz, 2002). Halka sayısının ve moleküldeki konjugasyonun artması floresans verimini artırır. $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin daha muhtemel olduğu bileşikler floresans özellik gösterirken, $n \rightarrow \pi^*$

geçişlerinin baskın olduğu moleküllerde ise fosforesans (Gündüz, 2002) özellik görülmektedir. Tiyofen, pirol, piridin ve furan gibi basit heterosiklik bileşikler floresans özellik göstermezken fosforesans özellik gösterirler (Gündüz, 2002). Bu moleküller aromatik bir halka sistemiyle birleştiği zaman kuvvetli floresans özellik gösterirler. Örneğin; piridin floresans özellik göstermezken kinolin çok şiddetli bir floresans özellik gösterir. Aromatik bir bileşiğin floresans özelliği, sahip olduğu içeriklerden etkilenir. Bu etki genellikle floresansın daha uzun dalga boylarına kayması ve/veya floresans şiddetinin artması ya da azalması şeklinde görülür. Örneğin aromatik halkadan elektron çeken $-\text{NO}_2$, $-\text{COOH}$ ve $-\text{I}$ gibi grupların süstitüsüyonu molekülün floresans şiddetini azaltırken elektron itici $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$ ve $-\text{OCH}_3$ gibi grupların süstitüsüyonu floresans şiddetini artırır.

Aromatik moleküllerin floresans özelliklerini etkileyen yapısal etmenlerden bir tanesi de **rijidite**leridir. Rijit olmayan bir molekülün bir tarafı moleülün diğer taraflarına göre farklı frekanslarda titreşimler ortaya koyabilir böylece ışımaz geçişlerle enerji kaybı meydana gelir (Skoog vd., 2016). Yapısal rijiditesi yüksek olan moleküller yapısal rijiditesi düşük olan benzer moleküllere göre daha şiddetli floresans özellik gösterirler (Gündüz, 2002). Bu duruma örnek olarak kuvvetli floresans özellik gösteren floresein ve yapısal olarak çok benzer olmasına karşılık floresans özellik göstermeyen fenoltalein molekülleri verilebilir. Yapısal rijiditenin etkisi serbest halde zayıf floresans özellik göstermelerine karşın metal iyonları ile şelat oluşturduklarında kuvvetli floresans özellik gösteren organik ligandlarda da görülmektedir (Skoog vd., 2016). Ayrıca floresans özellik gösteren moleküllerin bir yüzeyde tutunmaları (hapsolmaları) da floresans özelliklerini artırır.

2.4. Lantanit Elementlerinin Lüminesansı

Lantanit elementlerinin spektrumları organik bileşiklerle karşılaştırıldığında belirgin olarak farklı, iyi tanımlanmış, dar ve şiddetli karakteristik piklerden oluşmaktadır. Bu pikler lantanit metali ile bileşik oluşturan ligandan yalıtılmışlardır. Lantanitlerin geçişlerinden 4f yörünge elektronları sorumludur. Bu yörünge daha üst yörüngeler tarafından dış etkilere karşı perdelenmişlerdir.

2.4.1. Lantanitlerin elektronik dizilimleri

Taban durumdaki bir Ln(III) (Ln^{+3} , Ln^{III}) iyonu, $[\text{Xe}]4f^n$ ($n: 0 - 14$) elektron dizilimine sahiptir. Dy ve Ho için elektron dizilimleri Çizelge 2.1'de verilmiştir. $[\text{Xe}]4f^{n-1}5d^1$ diziliminden enerji olarak $\Delta E \sim 32000 \text{ cm}^{-1}$ kadar bir enerjiyle çok belirgin bir şekilde ayrılmaktadır. Bir başka önemli nokta $[\text{Xe}]$ elektron dizilimindeki 54 iç yörünge elektronlarının 4f elektronlarını korumasıdır.

Çizelge 2.1. Dy ve Ho lantanit elementlerinin elektron dizilimleri.

Element	Elektron dizilimi	+3 değerlikli iyon elektron dizilimi
⁶⁶ Dy	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ²	[Xe] 4f ⁹ = ...4f ⁹ 5s ² 5p ⁶
⁶⁷ Ho	[Xe] 4f ¹¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁰ = ...4f ¹⁰ 5s ² 5p ⁶
Not:	[Xe]: 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁶ 5s ² 4d ¹⁰ 5p ⁶	

4fⁿ elektronlarından her bir elektron 4fⁿ'nin yedi yörüngesinden birine yerleşir. Her yörünge ±½ spine ayrılır ve ikişer elektron alabilir. Elektron dizilimleri Hund kuralları ile belirlenir. Dejenere yörüngeler elektronlarla tamamen dolmadan önce yarı dolar ve sonra ikinci elektronları kabul ederler. Spektroskopik terim simgeleri yörünge açısai momentum (**L**) ve spin açısai momentum (**S**) kuvantum sayılarının kombinasyonu şeklinde verilir: ^(2S+1)Γ_J. Burada Γ, bulunulan enerji seviyesinin (temel veya uyarılmış) hangi yörüngeye ait olduğunu; **S**, toplam spini; **J** toplam açısai momentumu ifade eder, sistem 2**J**+1 dejenere duruma sahiptir. **S**, 4f yörüngelerindeki toplam elektron sayısının ½ spin değeri ile çarpılmalarıyla bulunur. **J**, **L** – **S** ile **L** + **S** arasında değerler alır. **L**, toplam açısai momentumdur ve her bir yörüngede bulunan elektronların açısai momentumlarının toplamı ile bulunur. Temel durumda, $n < (2l + 1) \Rightarrow \mathbf{J} = \mathbf{J}_{min}$; $n > (2l + 1) \Rightarrow \mathbf{J} = \mathbf{J}_{maks}$ ile ifade edilir. Hund kurallarına göre, **S** değeri büyük olan durum en kararlıdır; aynı **S** değerine sahip durumlardan **L** değeri büyük olan durum en kararlıdır; aynı **S** ve **L** değerlerine sahip durumlardan yörüngeler yarı doludan az ise en küçük **J** en kararlıdır aksi halde yarı doludan fazla ise en büyük **J** en kararlıdır (Beiser, 2003).

Dy elementi periyodik tabloda 66 atom numarasıyla ve Ho elementi 67 atom numarasıyla lantanitler grubunda yer almaktadır. Temel durum spektroskopik terimleri ise sırasıyla ⁶H_{15/2} ve ⁵I₈ olarak bulunur. +3 değerlikli iyonları ise sırasıyla ⁶H_{13/2} ve ⁵I₇ terim sembollerine sahiplerdir (Çizelge 2.2).

Çizelge 2.2. Dy^{III} ve Ho^{III} iyonları için elektronik dizilimi, temel durum terim simgeleri ve ilk uyarılmış durum simgeleri

Ln ^{III}	[Xe] 4f ⁿ	Taban Durumu	İlk Uyarılmış Durum
Dy ^{III}	f ⁹	⁶ H _{15/2}	⁶ H _{13/2}
Ho ^{III}	f ¹⁰	⁵ I ₈	⁵ I ₇

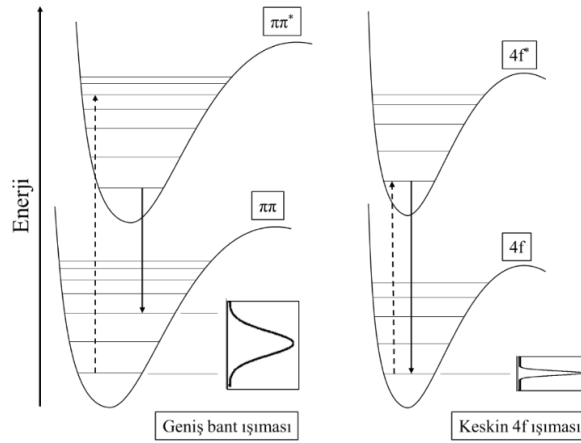
2.4.2. Lantanitlerde sönümlenme

Lantanit elementlerinde üç tür soğurma gözlenmektedir. 4f – 4f elektronik seviyeler arası karakteristik dar pik geçişler, 4f - 5d elektronik seviyeler arası geniş band geçişler ve geniş band Metal-Ligand veya Ligand-Metal geçişleri bu üç soğurmadan sorumlu olan mekanizmalardır. Bütün geçişler gerçekleşmezler bunun için seçim kuralları belirleyici rol oynar. İlk olarak *Laporte parite seçim kurallarında* elektrik dipol mekanizmasına göre molekülün dipol momentinde değişiklik oluyorsa geçiş

gerçekleşir. $d - s$ ve $p - f$ yörüngeleri arasında ve kendi içlerinde geçişler yasaklıdır ancak bu iki grup arasında düşük olasılıklı da olsa geçişler gerçekleşebilir. Ayrıca merkezi simetrik olmayan ligand alanı etkisi altındaki Ln^{III} iyonları $4f$ yörüngeleri arasında geçiş gösterirler: Bu, *zorlanmış* veya *indüklenmiş elektrik dipol geçişi* olarak anılır. Manyetik dipol geçişleri $4f$ yörüngesi için izinlidir ancak zayıf bir şiddette gerçekleşir; benzer şekilde kuadrupol geçişleri de izinli olmasına rağmen çok zayıftır ve neredeyse gözlenmezler. İkinci olarak *spin seçim kuralı* geçişlerde önemli bir rol oynar: $\Delta S = 0$ izinli, $\Delta S = \pm 1$ yasaklı geçişleri tanımlar. $\Delta S = 0$ spin değişiminin olmadığı singlet durumlar arasında olan geçişleri, $\Delta S = \pm 1$ ($\Delta S \neq 0$) spin değişimi gerçekleşen triplet durumların arasında olan geçişleri tanımlamaktadır. Spin seçim kuralı için de yasaklı geçişler tam olarak yasaklı olmamakla birlikte yasaklı olarak adlandırılan geçişler düşük ihtimale gerçekleşmektedirler.

2.4.3. Lantanit ışımaya spektrumu

Lantanitlerin ışımaya spektrumları UV bölgeden görünür ve yakın IR bölgeye kadar olan EM spektrumu kapsayacak şekilde ışımaya yapabilirler. Bunlardan bazıları spin seçim kuralına uyararak ($\Delta S = 0$) floresans yaparlar; bazıları spin seçim kuralının aksine ($\Delta S \neq 0$) fosforesans yaparlar; bazıları ise her iki özelliği de gösterirler. $f - f$ geçişleri çok keskin piklerle gerçekleşir ve lantanitlerin molekül içerisinde yer alması bu durumu çok da etkilemez çünkü $4f$ yörüngesindeki elektronlar bağ yapımına pek katılmazlar. Bağ yapımına katılmayan $4f$ elektronlarının geçişleri böylece neredeyse aynı kalır ve çok küçük Stokes kayması göstererek ışımaya gerçekleştirirler. Aksine organik moleküllerde soğurma, bağ uzunluğunda artışa neden olarak titreşim seviyelerinden birisine geçişi kolaylaştırarak büyük derecede Stokes kaymasına neden olur ve bunun sonucunda organik moleküller geniş band spektrumu verirler (Şekil 2.17).



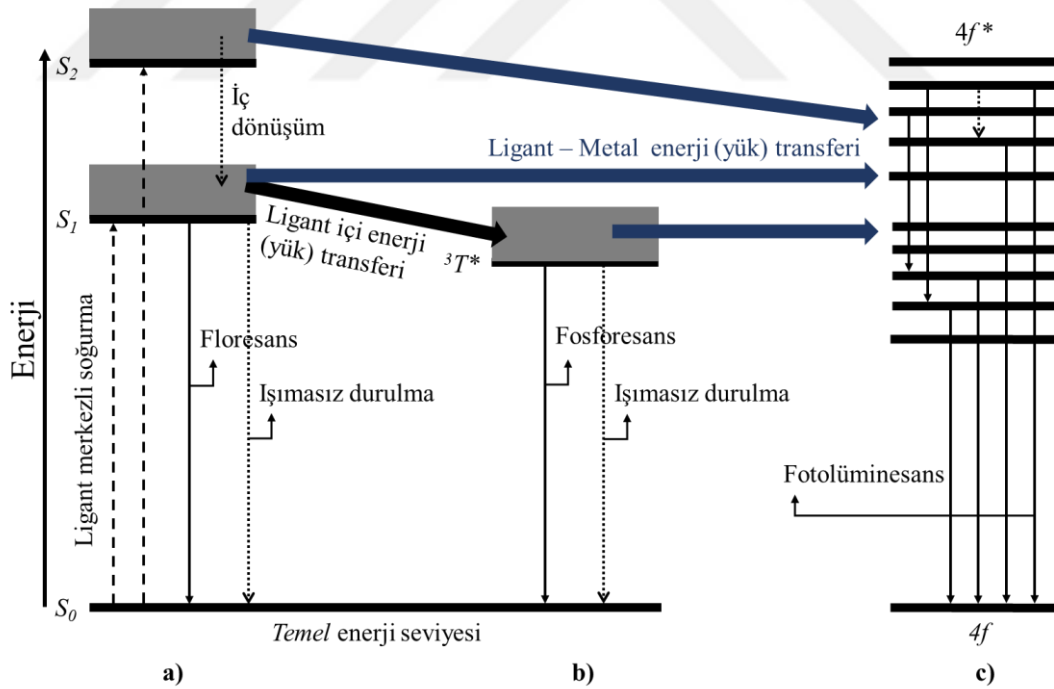
Şekil 2.17. Organik moleküllerde geniş band ışımaya ve lantanitlerde keskin 4f ışımaya (kesikli ok uyarıma, çizgi ok ışımaya).

Şekil 2.17’de gösterilen $4f$ ışınması çok küçük Stokes kayması gösterdiğinden dolayı bu ışınma keskin pikler halinde gerçekleşir.

2.4.4. Lantanitlerin organik bileşiklerle duyarlılaştırılması

$4f$ yörüngelerinde elektrik dipol geçişleri düşük ihtimalle gerçekleştiğinden $f-f$ geçişlerinin doğrudan uyarılması nadiren gerçekleşir. Bu nedenden dolayı, eğer $f-f$ geçişleri daha etkin bir biçimde elde edilmek isteniyorsa, duyarlılaştırma veya anten etkisi olarak anılan başka bir yolla bu geçişler ortaya çıkarılabilir ve yükseltilebilir. $f-f$ geçişi veren bir lantanit elementi iyi bir ışık soğurucu organik molekülle bileşik yapılabilir. Böylece soğurulan ışığın enerjisi organik molekülün uyarılmış enerji seviyesinden lantanit iyonunun çok sayıdaki $4f$ enerji seviyelerinden birine aktarılacağı durumu ortaya çıkar. Lantanit iyonu ise aldığı enerji sonucu kendi uyarılmış seviyelerinden birisinde uyarılmış halde bulunur ve kısa bir süre içerisinde bir ışınma yaparak temel duruma geri döner.

$4f$ yörüngelerinin zayıf erimlerinin bir sonucu olarak ligand – metal bağları elektrostatik temele dayanır. Bu yüzden, lantanit bileşiklerinde ligandın ve lantanitin uyarılmış enerji seviyelerinin ayrı ayrı yazılması tatminkâr görünmektedir. Şekil 2.18’deki Jablonski diyagramı bunu görselleştirmektedir.



Şekil 2.18. Lantanitlerin duyarlılaştırılmasını gösteren Jablonski diyagramı.

İç kabuk elektrik dipol $4f-4f$ elektronik geçişleri Laporte seçim kuralları yönünden yasaklı olduğundan verimli foton soğurması $\pi \rightarrow \pi^*$ aromatik veya $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri

gösteren, büyük foton soğurma kesit alanı sergileyen ligandlar tarafından gerçekleştirilir. Alternatif olarak; ligand içi yük transferi (sistem içi sönmelenme) veya ligand – metal yük transferi seviyeleri $f-f$ seviyelerinden geçişlere olanak tanır.

Elektron çifti değiş tokuş mekanizması (Dexter, 1953) ve elektrostatik çok kutuplu mekanizma (Förster, 1960) ligand – lantanit enerji transferini açıklamaktadır. Dexter mekanizması, yörüngelerin çakışmasının belirgin olduğu kısa mesafe (30 – 50 pm) etkileşmelerinde etkinken, Förster mekanizması daha uzun (1000 pm'ye kadar) erimlidir. Ancak dipol ve kuadrupol mekanizmaları kısa mesafe etkileşmelerinde (d^8 ile orantılı olarak) etkin olabilirler. dipol-dipol mekanizması 300 pm mesafelere kadar etkin olabilmektedir.

Lantanit bileşiklerinde esas enerji transfer mekanizmalarından birisi spin ve Laporte izinli ligand merkezli soğurmadır. Bu soğurmadan sonra elektron, ligandın daha uzun yaşam süresi olan triplet duruma $^1\pi\pi^* \rightarrow ^3\pi\pi^*$ geçerek sonunda ligand – metal enerji transferi ($\pi\pi^* \rightarrow R^*$) ile lantanitin çok sayıdaki uyarılmış seviyelerinden birisine geçer. Kendiliğinden, metal merkezli durumlardan gerçekleşen ışımali geçişle fotolüminesans süreci tamamlanır. İşte bu, ligandan metale ve sonucunda lüminesans gerçekleştiren süreç anten etkisi –antenna effect- (Sabbatini, 1996) veya duyarlılaştırma (Bünzli ve Piquet, 2005) olarak adlandırılır.

2.5. Cu(II) Bileşiklerinin Fotolüminesans Özellikleri

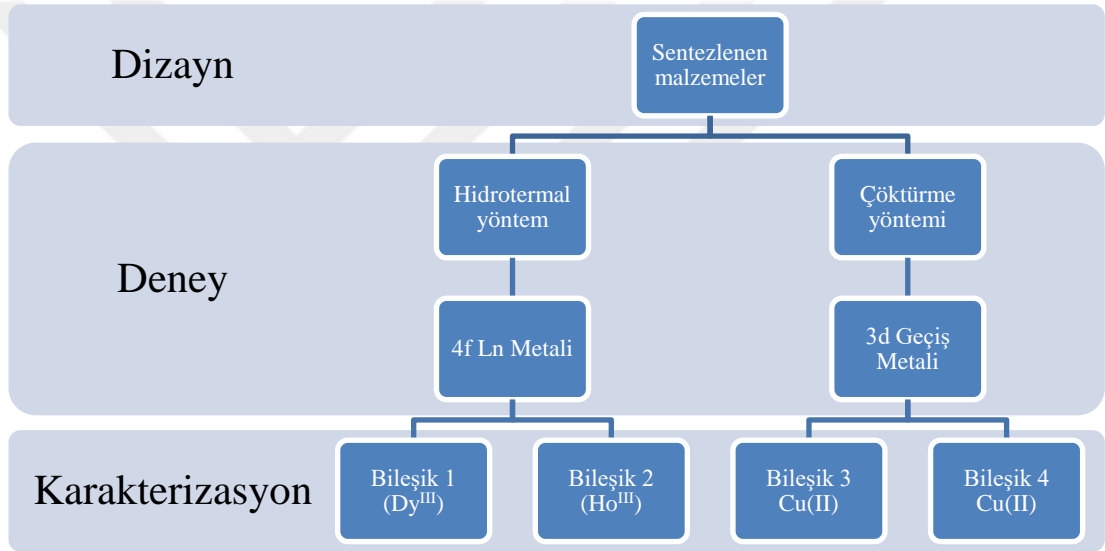
Cu(II) (Cu^{2+} , Cu^{II}) iyonu tam dolu olmayan d yörüngesine; $3d^9$ elektron dizilimine sahiptir ve Çizelge 2.3'te verilmiştir. Metal – Organik bileşiklerin fotolüminesans özellikler gösterir. d^9 elektron dizilimi d-d metal-merkezli geçişlere olanak verir ve bu soğurma bandları genellikle geniştir. EM spektrumun görünür bölgesinde şiddetli soğurma sergilerler (Armaroli vd., 2007). Cu(II)'nin spektral özellikleri d yörüngesinin çeşitli enerji seviyeleri arasındaki geçişlerle belirlidir. Tüm d yörüngelerinin enerjilerinin bir ligand alanında arttığını ancak ek olarak d yörüngelerinin enerjileri Δ kadar olan farklı enerji seviyelerine ayrılmaktadır. Ligand alan kuvveti d elektronlarının ne derece ayrılabilir olduğunun bir ölçüsüdür. Yüksek ligand alan kuvveti, büyük ayrılma enerjisine neden olur. Cu(II) ligand bileşiklerinin ışım spektrumlarında bağ kurmadan kaynaklanan maviye veya kırmızıya kayma gözlenir (Skoog vd., 2016).

Çizelge 2.3. Cu geçiş elementinin ve Cu^{2+} iyonunun elektron dizilimleri.

Element	Elektron dizilimi	+2 değerlikli iyon elektron dizilimi
^{29}Cu	$[1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6] 4s^1 3d^{10}$	$[1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6] 3d^9$

3. MALZEME VE YÖNTEM

Bu tez çalışmasında, iki adet lantanit tabanlı polimerik bileşik: $[\text{Dy}(2\text{-Stp})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ (**1**) ve $\{[\text{Ho}(2\text{-Stp})_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{H}_2\text{O})\}_n$ (**2**) [2-Stp=2-sülfotereftalat=(monosodium 2-sülfotereftalik asit)], hidrotermal yöntem ile ve iki adet geçiş metali tabanlı monomerik bileşik: $[\text{Cu}(\text{HL})_2]$, **3**, [HL= 3-(5-nitrosalicilideneamino)propanol], $[\text{Cu}(\text{HL})_2]$, **4**, $[\text{H}_2\text{L}= 2\text{-}((\text{E})\text{-}(2\text{-hidroxypropyl-imino)methyl)\text{-}4\text{-nitrophenol}]$ çöktürme yöntemi ile sentezlenmiştir. Elde edilen bileşiklerin gruplandırılması Şekil 3.1’de verilmiştir.



Şekil 3.1. Bileşiklerin şematik olarak gösterilmesi.

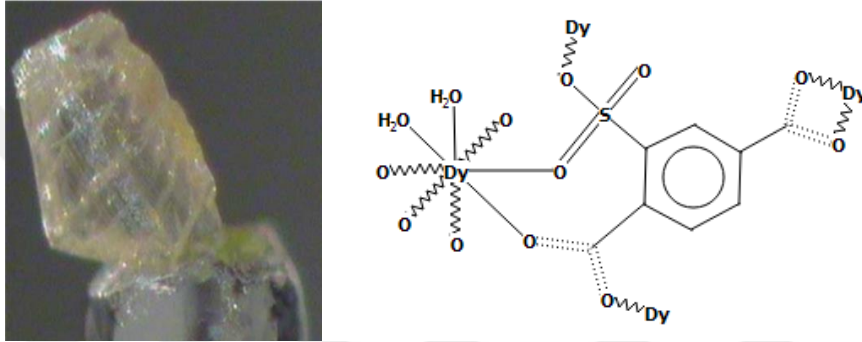
3.1. Bileşiklerin Sentezlenmesi

Bileşiklerin sentezlenmesinde kullanılan kimyasal malzemeler Sigma & Aldrich ve TCI America firmasından % 99 saflıkta, çözücü olarak ise ultra saf su kullanılmıştır.

Deneylerde masa üstü pH metre, Parr asit reaktör ve mikro sıcaklık kontrollü fırın kullanılmıştır. Hidrotermal yöntem ile tek kristal elde edebilmek için farklı pH, sıcaklık ve süre ile çok sayıda deney yapılmış ve tek kristaller üretilmeye çalışılmıştır. Yapılan denemeler sonucunda en uygun pH derecesi 4.0 civarında, en uygun sıcaklık 120°C ve süre ise 3 gün olarak belirlenmiştir.

3.1.1. Bileşik 1'in (Dy) sentezlenmesi

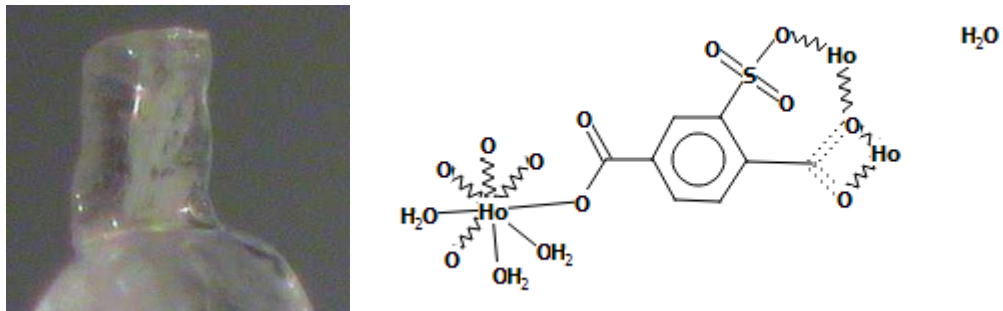
Dy(NO₃)₃•6H₂O (0,1 mmol, 0,0349 g) ve 2-sülfotereftalik asit 1-sodyum (ligand 1, 2-Stp) tuzları (0,1 mmol, 0,0268 g) 10 ml saf su içerisinde çözülerek 1 saat oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Çözeltinin pH derecesi çözelti hazırlanması sırasında NaOH çözeltisi ile ayarlanarak son değerin 4,0 olması sağlanmıştır. Çözelti, teflon hazneli (45 ml) otoklava alınıp 120 °C'de 3 gün boyunca tepkimeye sokularak (Coban, 2016; Oylumluoglu vd., 2017) [Dy(2-Stp)₂•(H₂O)]_n (1) (Şekil 3.2) tek kristaller elde edilmiştir. Tepkimenin sonunda ortaya çıkan açık sarı renkli kristaller süzülerek ve saf suyla yıkanarak toplanmıştır. Bileşik 1'in şematik gösterimi Şekil 3.2'de verilmiştir. C₈H₇DyO₉S için Analitik Hesaplamalar: Hesapl.: C, 21,75; H, 1,60%; Bulunan: C, 21,59; H, 1,62%, Verim: 63%.



Şekil 3.2. Bileşik 1'in kristalinin fotoğrafı (solda), Bileşik 1 molekülünün şematik gösterimi (sağda).

3.1.2. Bileşik 2'nin (Ho) sentezlenmesi

HoCl₃•6H₂O (0,1 mmol, 0,0379 g) ve 2-2-sülfotereftalik asit 1-sodyum (ligand 1, 2-Stp) tuzlarının (0,1 mmol, 0,0268 g) 10 ml saf su içerisinde çözülerek hazırlanan çözeltisi 1 saat oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Çözeltinin pH derecesi çözelti hazırlanması sırasında NaOH çözeltisi ile ayarlanarak son değerin 4,0 olması



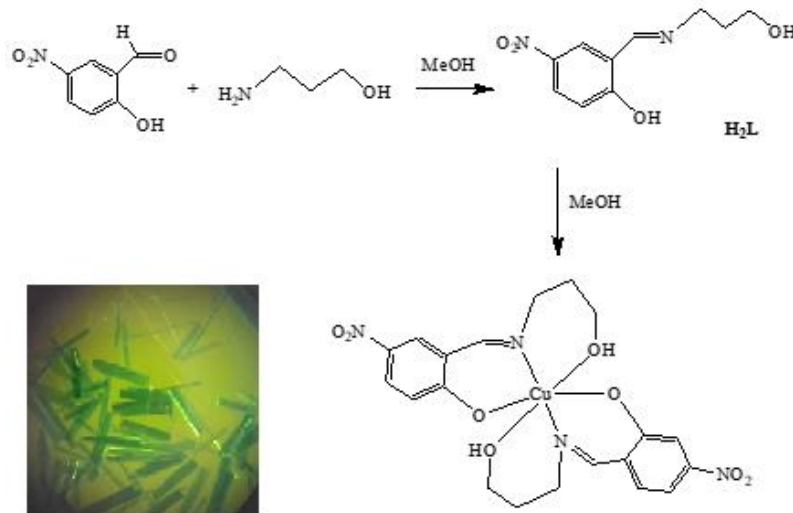
Şekil 3.3. Bileşik 2'nin kristalinin fotoğrafı (solda), Bileşik 2 molekülünün şematik gösterimi (sağda).

sağlanmıştır. Çözelti, teflon hazneli (45 ml) otoklava alınıp 120 °C’de 3 gün boyunca tepkimeye sokularak (Coban, 2016; Oylumluoglu vd., 2017) {[Ho(2-Stp)₃•(H₂O)](H₂O)}_n (2) (Şekil 3.3) tek kristalleri elde edilmiştir. Tepkimenin sonunda ortaya çıkan turuncu kristaller süzülerek ve saf suyla yıkanarak toplanmıştır. Bileşik 2’nin şematik gösterimi Şekil 3.3’te verilmiştir. C₈H₁₁HoO₁₁S için Analitik Hesaplamalar: Hesapl.: C, 20,01; H, 2,31%; Bulunan: C, 20,10; H, 2,33%. Verim: 60%.

3.1.3. Bileşik 3’ün 3 (Cu) sentezlenmesi

Üç dişli Schiff bazlı ligand 2, [H₂L = 2–((E)–(2–hydroxypropylimino)methyl)–4–nitrophenol], 5-nitrobenzaldehyde (1 mmol) ve 3-amino-1-propanol (1 mmol)’ün 50 ml sıcak metanolde karıştırılması ve çözeltinin soğuyarak çökmesi (sarı-turuncu) ile; literatürde tarif edilen şekilde (Gungor vd., 2012; Celen vd., 2013) elde edilmiştir (Şekil 3.4). H₂L: Sarı kristaller, verim %85. Hes.: C₁₀H₁₂N₂O₄; C, 53,57; H, 5,39; N, 12,49%. Bulunan: C, 53,59; H, 5,38; N, 12,48%.

Bileşik 3’ü elde etmek için öncelikle 30 ml’lik sıcak metanol içerisinde hazırlanan copper(II) acetate monohydrate (1 mmol) çözeltisi 30 ml’lik sıcak metanol içerisinde hazırlanan ligand 2 (H₂L) (1 mmol) çözeltisine eklenerek bir çözelti hazırlanır. Bu çözelti 1 saat boyunca 338 K’de tutularak karıştırılır ve son olarak çözelti çabucak süzülüp oda sıcaklığında soğumaya bırakılır. Birkaç hafta sonunda tek kristal X-Işını kırınımı analizi için uygun olan yeşil renkli Cu(II) bileşiğinin kristalleri elde edilmiştir (Şekil 3.4). Bileşik 3: Yeşil kristaller, %75 verim. Anal. Hes.: C₂₀H₂₂CuN₄O₈; C, 47,10; H, 4,35; N, 10,99. Bulunan: C, 47,11; H, 4,37; N, 10,98 %.

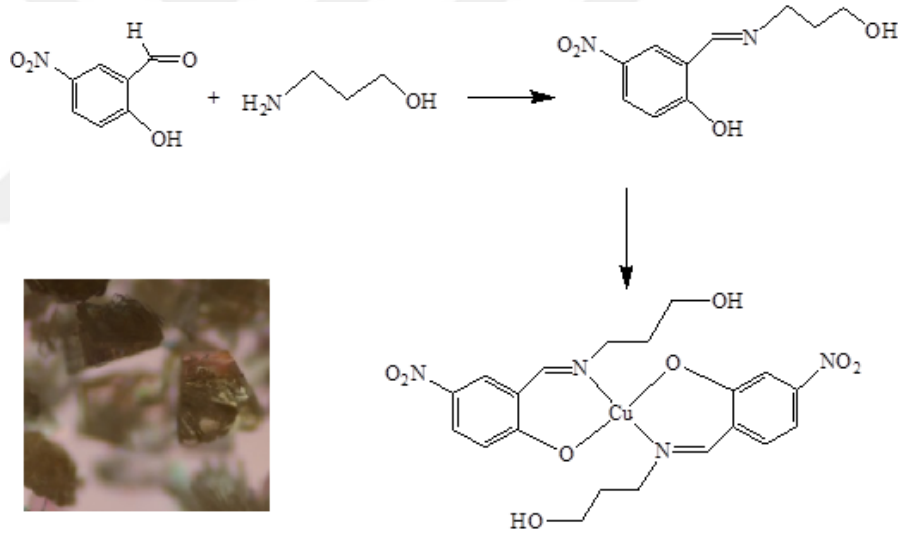


Şekil 3.4. Ligand 2 (üstte) ve Bileşik 3’ün (sağ altta) şematik gösterimi ve Bileşik 3’ün kristallerinin fotoğrafı (sol altta).

3.1.4. Bileşik 4'ün 4 (Cu) sentezlenmesi

Schiff bazlı ligand 2, 2-hidroksi-5-nitrobenzaldehit'in (1 mmol, 0.167 g), sıcak metanol (50 ml) içindeki 3-amino-1-propanol (1 mmol, 0,075 g) ile reaksiyonu ile sentezlendi (Donmez vd., 2017). Çözelti, 65 °C'de 30 dakika süreyle karıştırıldı. Sarı renkli Ligand 2 soğutularak çöktürüldü. H₂L: Sarı renkli bileşik, % 80 verim; C₁₀H₁₂N₂O₄ Anal. Hesaplanan (%): C, 53.57; H, 5.39; N, 12.49; Bulunan (%): C, 53,54; H, 5.37; N, 12,46.

Bileşik 4, sıcak metanol (30 ml) içindeki bakır (II) asetat monohidrat (0,199 g, 1 mmol)'ün sıcak etanolde (30 ml) hazırlanan Ligand 2 (H₂L) (0,224 g, 1 mmol) çözeltisine ilavesiyle hazırlandı. Nihai çözelti, hızlı bir şekilde süzüldü ve daha sonra oda sıcaklığında soğumaya bırakıldı. Birkaç hafta bekletme sonucunda X-Işını kırınımı analizine uygun bileşik 4'ün berrak yeşil kristalleri süzülerek kurutuldu (Donmez vd., 2017). Bileşik 4 şematik olarak Şekil 3.5'de gösterilmiştir. Bileşik 4: Berrak yeşil renkli kristaller, % 70 verim; C₂₀H₂₂CuN₄O₈ için Anal. Hesaplanan(%): C, 47.10; H, 4.35; N, 10.99; Bulunan (%): C, 47.20; H, 4.39; N, 10.96.

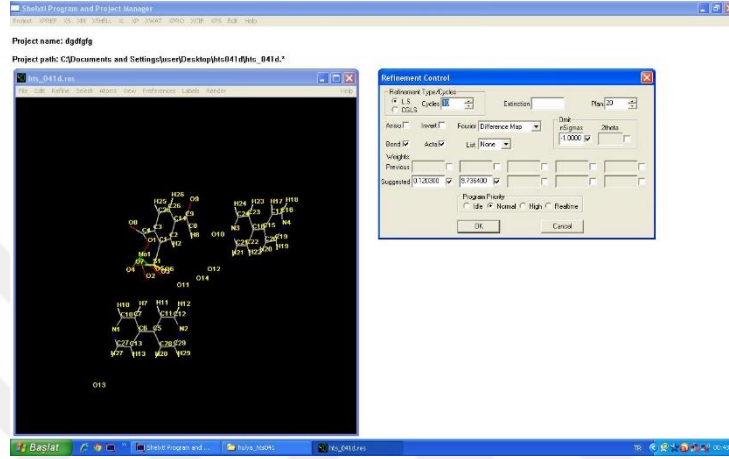


Şekil 3.5. Ligand 2 (üstte) ve Bileşik 4'ün (sağ altta) şematik gösterimi ve Bileşik 4'ün kristallerinin fotoğrafı (sol altta).

3.2. Tek Kristal Ölçümleri ve Yapı Çözümü

Bu tez çalışmasında elde edilen dört adet tek kristalin X-Işını Kırınımı şiddet verileri, İzmir Dokuz Eylül Üniversitesi'nde bulunan Agilent Xcalibur E kırınım metresi ile Mo-K_α ışması altında toplanmıştır. Şiddet verileri, Lorentz, polarizasyon ve absorpsiyon etkileri için analitik sayısal absorpsiyon düzeltme tekniği kullanılarak toplandı (Clark ve Reid, 1995). Kristallerin yapıları SHELXL (Sheldrick, 2015a)

SHELXT (Sheldrick, 2015b) ve OLEX 2 (Dolomanov vd., 2009) bilgisayar programlarında direk yöntem kullanılarak çözülmüştür. SHELXL programı (Şekil 3.6), SHELXS (Sheldrick, 2008) programında elde edilen parametrelerin en küçük kareler yöntemine göre arıtılması için yazılmış bir paket programdır. Bu programın çalışabilmesi için düzlemlere ait miller indislerini, yapı faktörlerini ve standart sapmaları içeren .hkl uzantılı bir dosya ile talimat deyimlerini içeren .ins uzantılı bir dosya gerekir. SHELXS.ins dosyası kristalografik, atomik ve diğer bilgileri içerir.



Şekil 3.6. SHELXL programının görünümü.

Atomların yaklaşık konumları, kristal yapının direk yöntem ile çözülmesiyle elde edilir. Verilerin daha duyarlı hale getirilmesi amacıyla SHELXL programı kullanılarak en küçük kareler yöntemi ile arıtılıp, atomların konumsal koordinatları, bağ uzunlukları, bağ açıları ve termal titreşim parametreleri elde edilmiştir (Sheldrick, 2015). Moleküller arası etkileşmelerin detayı PLATON 1.17 programı (Spek, 2009) ile hesaplandı.

3.3. Toz Kırınım Ölçümleri

Kristal yapısı aydınlatılan tek kristallerin lüminesans, UV-Vis ve FTIR ölçümleri alınmadan önce örneklerin saf olup olmadıklarını anlamak amacı ile toz kristal X-Işını kırınımı ölçümleri alınır ve tek kristal şiddet verileri ile karşılaştırılır. Hidrotermal sentez deneylerinde elde edilen tek kristal sayısı oldukça azdır. Deneylerin çoğunda malzemeler tek kristal ve toz kristal karışımı olarak elde edilir. Elde edilen örnekler kuvarz havanda ince toz olarak öğütülür ve homojen öğütülmüş bir karışım elde edildikten sonra toz kırınım ölçümleri alınır.

Bu tez çalışmasında sentezlenen dört adet bileşiğin toz kristal X-Işını kırınımı ölçümleri İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Malzeme Araştırma Merkezi'nde

bulunan Bruker-AXS D8-Advance X-Işını kırınım metresi ile yapılmıştır (Şekil 3.7). Toz X-Işını kırınımı (PXRD) desenleri, bir adım n s ($5 s < n s < 10 s$) zaman aralığında olacak şekilde θ - θ modunda $5 < 2\theta < 50$ aralığında 0,03 adım genişliği ile $\text{Cu-K}\alpha$ ışınması ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) kullanılarak Bruker-AXS D8-Advance difraktometresi ile kaydedildi. Deneysel ve hesaplanmış (CIF'lerden) PXRD desenlerinin karşılaştırılması Mercury 3.9 (Mercury versiyon 3.9, 2016) programı ile yapıldı.



Şekil 3.7 Bruker-AXS D8-Advance X-Işını kırınım metresi cihazı.

Toz örneklerin şiddet verileri toplandıktan sonra tek kristal ve toz kristal örneklerin uyumunu kontrol etmek amacı ile Mercury 3.9 (Build RC1) paket programı kullanılmaktadır. Mercury 3.9 (Build RC1) programı ile teorik olarak simüle edilen toz kırınım şiddetleri ve deneysel olarak elde edilen toz kırınım şiddet verileri çizdirilir ve şiddet piklerinin uyumu kontrol edilir.

3.4. Kırmızı Altı (IR) Spektrumu Ölçümleri

Kırmızı altı (IR) veya titreşim spektroskopisi bileşikte yer alan moleküllerin birbirleri ile oluşturdukları bağların titreşim frekansını ölçer. Böylece molekülde bulunan fonksiyonel gruplar hakkında bilgi verir. IR fotonlarının dalgaboyu aralığı 2,5-25,0 μm 'dir ve EM spektrumun görünür ile mikrodalga bölgeleri arasında yer alır.

IR spektrumunda band pozisyonları dalga sayısı (k , cm^{-1}) olarak verilebilir. IR fotonları 10000-100 cm^{-1} dalga sayısı aralığında soğurur. Titreşim bandları EM spektrumun 4000-400 cm^{-1} 'lik kısmında görülebilir. Bileşiklerin IR spektrumları ile yapısındaki bağların durumu ve yapının aromatik grupları içerip içermediği hakkında bilgi sahibi olunur. Bu tez çalışmasındaki IR spektrumu ölçümleri için Balıkesir

Üniversitesi Kimya Bölümü bünyesinde bulunan Perkin-Elmer Spectrum 65 FTIR spektrometresi (Şekil 3.8) kullanılmıştır.



Şekil 3.8. FTIR spektrometresi.

3.5. UV-Vis Spektrumu Ölçümleri

Bu tez çalışmasında sentezlenen dört tane bileşiğin UV ve görünür bölge soğurma ölçümleri Balıkesir Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde bulunan Ocean Optics Maya 2000 Pro spektrometre cihazı kullanılarak oda sıcaklığında ve katı örnekler kullanılarak 230-550 nm dalgaboyu aralığında ölçülmüştür. Şekil 3.9'da soğurma ölçümlerinin yapıldığı spektrometre görülmektedir.



Şekil 3.9. UV spektrometre.

3.6. Fotolüminesans Spektrumu Ölçümleri

Bu tez çalışmasındaki bileşiklerin fotolüminesans ölçümleri Balıkesir Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (BÜBTAM) bünyesinde bulunan Perkin Elmer LS-55 moleküler florometre ve Andor Solis SR 500i-BL model spektrometre ile alınmıştır (Şekil 3.10 ve 11). Fotolüminesans spektrometrenin iç görünümü şematik olarak Şekil 3.12’te ve fotolüminesans sisteminde ışık yolunun şeması ise Şekil 3.13’te gösterilmiştir. Bileşiklerin yayma spektrumları için uyarma kaynağı olarak Spectra Physics model Nd-YLF lazer kullanılmıştır. Herbir lazer atımı 5 ns puls genişliğinde ve 1,33 mJ enerjiye sahiptir.



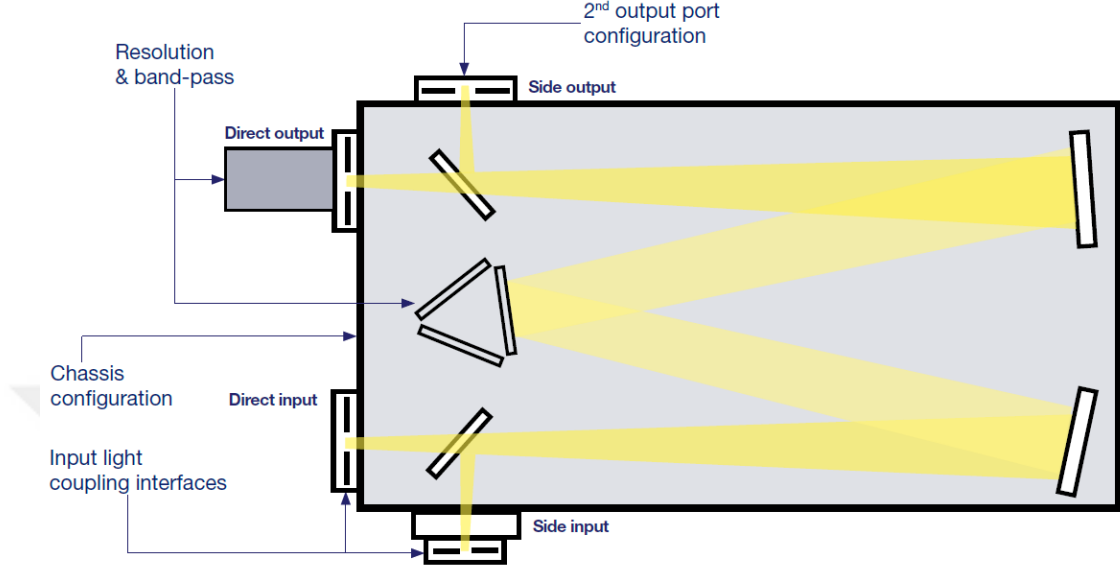
Şekil 3.10. Perkin Elmer LS-55 florometre cihazı.

Bileşiklerin fotolüminesans ölçümleri görünür ve NIR bölgede olmak üzere iki ayrı sistemde oda sıcaklığında yürütülmüştür. Görünür bölge çalışmaları için hava soğutmalı CCD dedektör kamera $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ kadar soğutulmuş ve örnekler 349 nm dalgaboyuna sahip lazer tarafından uyarmaya maruz bırakılmıştır. NIR bölge fotolüminesans ölçümleri için InGaAs dedektör aktive edilmiştir ve aynı şartlarda soğuması sağlanmıştır.



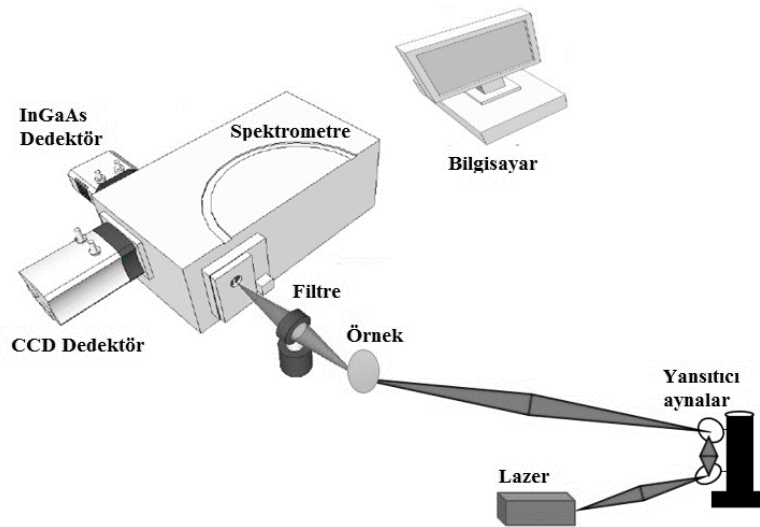
Şekil 3.11. Fotolüminesans ölçüm sistemi.

Bileşiklerin NIR bölge yayma spektrumları için de 349 nm dalga boyuna sahip lazer ile uyarma sağlanmıştır. Elde edilen Görünür ve NIR bölge spektrumlarının verileri toplanarak ışımaya spektrumları Şiddet (sayı) – Dalga boyu (nm) grafikleri OriginPro 8.5.1 bilgisayar programında çizdirilmiştir.



Şekil 3.12. Fotolüminesans spektrometrenin iç görünümü.

Uyarma kaynağından çıkan 349 nm dalgaboyuna sahip lazer ışığının enerjisi oldukça yüksektir. Direkt malzeme üzerine gönderilmesi durumunda malzemeyi yakma riski vardır, bu nedenle ışık yolu öncelikle aynalar üzerinden yansıtılarak yansıyan fotonların örnek üzerine düşmesi sağlanır. Örnek üzerinden yansıyan fotonların spektrometreye uygun açıyla düşmesi için odak uzaklıkları birbirinden farklı iki adet mercek kullanılır.



Şekil 3.13. Fotolüminesans sisteminde ışık yolunun şeması.

4. DENEYSEL BULGULAR VE ANALİZLER

4.1. Bileşiklerin Tek Kristal Ölçümleri

Bu tez çalışmasında sentezlenen dört adet polimerik bileşiğin şiddet verileri X-Işını Kırınımı Tekniği kullanılarak toplanmıştır. SHELXL ve OLEX2 bilgisayar programları ile bileşiklerin yapı çözümleri yapılmıştır. Bileşiklerin yapı çözümü sonucunda elde edilen kristalografik bilgiler aşağıda verilmiştir.

4.1.1. Bileşik 1'in (Dy) kristal yapısı

Bileşik 1'in kristal yapı ve yapı arıtma detayları Çizelge 4.1'de verilmiştir ayrıca seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları Çizelge 4.2'de listelenmiştir. Moleküller arası hidrojen bağ geometrisi (Å, °) ve benzen halka merkezleri (Å) arasındaki mesafe Çizelge 4.3'te listelenmiştir. Şekil 3.2'de 2-Stp ligandının Bileşik 1 ile yaptığı koordinasyon kipleri gösterilmiştir. Bileşik 1'in moleküler yapısı atomik etiketleriyle birlikte Şekil 4.1'de, paketlenme (örgü) diyagramları sırasıyla Şekil 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Bileşik 1 için kristal yapı ve tanımlama detayları.

Kristal verileri	Bileşik 1
Kimyasal formül	C ₈ H ₇ DyO ₉ S
Molekül kütlesi (g mol ⁻¹)	441,70
Kristal sistem	Triclinic
Uzay grubu	P-1
Birim hücre boyutları	$a= 6,3922(3)\text{Å}$ $\alpha=90,471(3)^\circ$ $b= 8,6096(3)\text{Å}$ $\beta= 99,274(3)^\circ$ $c= 10,5596(4)\text{Å}$ $\gamma=107,012(3)^\circ$
V (Å ³)	547,50(4)
Z	2
ρ_{calc} (g cm ⁻³)	2,679
μ (mm ⁻¹)	7,058
Sıcaklık (K)	293
Yansıma sayısı	3958
Bağımsız yansımalar	2232, [R _{int} =0,0306]
F ² 'nin uygunluk iyiliği	1,067
R indeksleri [I>2σ(I)]	R ₁ = 0,0306, wR ₂ = 0,0618

Çizelge 4.2. Bileşik 1 için seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).

Bağ uzunlukları (Å)	
Dy1-O _w	2,359(4)- 2,388(4)
Dy1-O _{CO2}	2,289 (3)- 2,512 (4)
Dy1-O _{SO3}	2,376 (3)- 2,439 (4)
Bağ Açıları (°)	
O _w -Dy-O _w	70,24 (13)
O _w -Dy-O _{CO2}	69,32(14)- 138,83(14)
O _w -Dy-O _{SO3}	72,12(13)-139,08(13)
O _{CO2} -Dy-O _{CO2}	53,49(14)- 132,64(14)
O _{CO2} -Dy-O _{SO3}	72,53(13)- 154,30(15)
O _{SO3} -Dy-O _{SO3}	113,20(12)

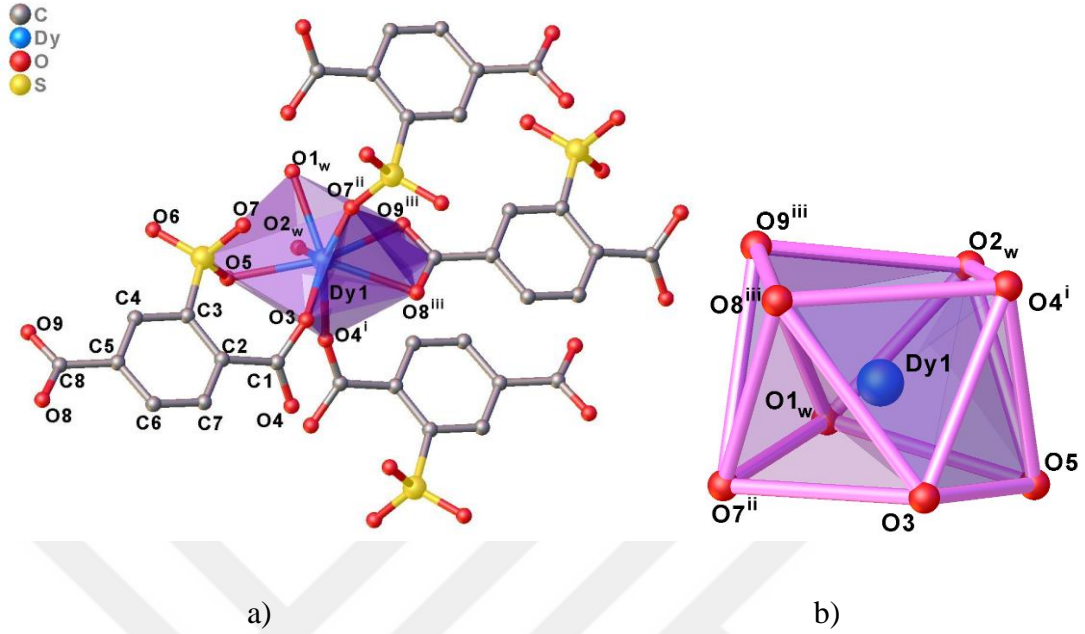
Çizelge 4.3. Bileşik 1 için Hidrojen bağ geometrisi (Å, °).

	D-H...A*	D-H	H...A	D...A	D-H...A	Simetri kodu
1	O1-H1A...O8	0,87	2,43	3,067(6)	131	-1+x,y,z
	O1-H1A...O6	0,87	2,44	2,804(6)	106	-x,1-y,1-z
	O2-H2A...O8	0,89	1,88	2,733(6)	159	-1+x,y,z
	O2-H2B...O5	0,89	1,93	2,790(5)	163	-x,-y,1-z
	O1-H1A...O7	0,87	2,42	2,886(6)	114	-x,1-y,1-z
	O1-H1A...O10	0,87	2,27	2,922(5)	133	-x,1-y,1-z
	O2-H2A...O11	0,85	2,07	2,741(5)	135	1/2+x,1/2-y,1/2+z
	O2-H2B...O8	0,85	2,37	2,819(5)	113	1/2-x,-1/2+y,3/2-z
	Cg(I)... Cg(J)		Cg... Cg			
1	Cg(1)... Cg(1)		4,366(3)			1-x,-y,2-z

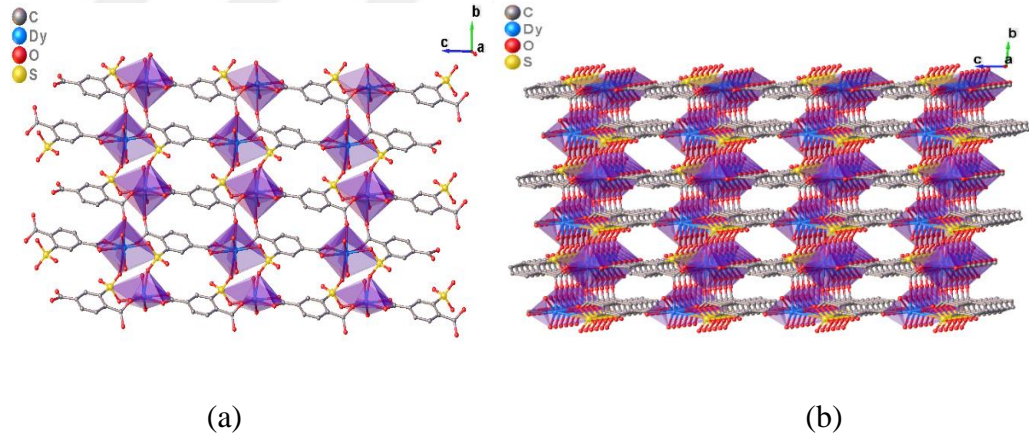
*D: Donör, A: Akseptör, Cg(I): düzlem numarası I (=ring number in () above), Cg-Cg: Halka merkezleri arasındaki mesafe (Å), Cg (1): C2-C3-C4-C5-C6-C7

Bileşik 1, P-1 uzay grubunda triklinik sistemde kristalleşmiştir. Asimetrik birim, bir Dy^{III} iyonu, bir 2-Stp ligandı ve iki adet koordine olmuş su molekülünden oluşur. Dy atomu su moleküllerinden iki tane O atomuyla (Dy-O_(w) 2,359(4) ve 2,388(4) Å) ve dört tane 2-Stp ligandından dört tane karboksilat O atomu ve iki tane sülfat O atomuyla (Dy-O_(L) 2,289(3)-2,512(4) Å) koordine olmuştur. 2-Stp ligandı karboksilat ve sülfat grupları aracılığı ile dört tane Dy atomu ile koordine olmuştur. Bu koordinasyonlar bozuk kare-antiprizmatik bir yapı meydana getirir. Bütün bağ uzunlukları ve bağ açıları benzer yapılardaki değerlerle uyum gösterirler (Xiao vd., 2008; Xiao vd., 2010; Biju vd., 2013; Ren vd., 2014; Ren vd., 2015; Coban vd., 2016; Coban vd., 2017a; Coban vd., 2017b). 2-Stp ligandı deprotonasyona uğramıştır ve dört tane Dy atomu ile koordinasyon yapmak için karboksilat ve sülfat gruplarını kullanır (Şekil 4.1). Karboksilat grupları (O₈-C₈-O₉ ve O₃-C₁-O₄), iki dişli ve köprü koordinasyon kiplerinin her ikisinin birden yapıya katılmasına yardımcı olurlar: Örneğin O₈ ve O₉ aynı Dy atomuna bağlanırken O₃ ve O₄ farklı iki Dy atomuna bağlanmaktadır (Şekil 4.1). Ayrıca, sülfat grubunun O₅ ve O₇ atomları iki farklı Dy atomuna bağlanmıştır. Dört farklı Dy atomuna bağlanan 2-Stp ligandı μ_4 -köprü ligand olarak görev yaptığından katmanlı 2-boyutlu (2B) yapı oluşmasına katkı sağlar (Şekil 4.2).

Ek olarak 2B yapılar hidrojen bağları ile kararlı katı yapı oluşumuna katkı sağlar ve 3-boyutlu (3B) (Şekil 4.2) mimariye zemin oluşturur.



Şekil 4.1. (a) Bileşik 1'in moleküler yapısı. (b) Bileşik 1'nin Bozuk kare-antiprizmatik geometrisi.



Şekil 4.2. (a) Bileşik 1'in 2B katmanlı çerçeve yapısı (çokyüzlü ve başlıklı çubuklar) (Tüm hidrojen atomları ve su molekülleri görünümde netlik olması için ihmal edilmiştir.) (b) bc düzleminde bileşik 1'in 3B hidrojen bağ ağının görünümü.

4.1.2. Bileşik 2'nin (Ho) Kristal Yapısı

Bileşik 2'nin kristal yapı ve yapı arıtma detayları Çizelge 4.4'te verilmiştir ayrıca seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları Çizelge 4.5'te listelenmiştir. Moleküller arası hidrojen bağ geometrisi (\AA , $^\circ$) ve benzen halka merkezleri (\AA) arasındaki mesafeler (π - π etkileşimleri) Çizelge 4.6'da listelenmiştir. Şekil 4.3'de 2-Stp ligandının bileşik 2

ile yaptığı koordinasyon kipleri gösterilmiştir. Bileşik 2'nin moleküler yapısı atomik etiketleriyle birlikte Şekil 4.3'te, paketlenme (örgü) diyagramları Şekil 4.4'te verilmiştir.

Çizelge 4.4. Bileşik 2 için kristal yapı ve tanımlama detayları.

Kristal verileri	Bileşik 2
Kimyasal formül	C ₈ H ₁₁ HoO ₁₁ S
Molekül kütlesi (g mol ⁻¹)	480,16
Kristal sistem	Monoclinic
Uzay grubu	P2 ₁ /n
Birim hücre boyutları	$a = 7,0249(2)\text{Å}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 15,3758(4)\text{Å}$ $\beta = 97,607(3)^\circ$ $c = 11,3542(3)\text{Å}$ $\gamma = 90^\circ$
V (Å ³)	1215,61(6)
Z	4
ρ_{calc} (g cm ⁻³)	2,624
μ (mm ⁻¹)	6,742
Sıcaklık (K)	294
Yansıma sayısı	4611
Bağımsız yansımalar	2312, [R _{int} =0,0260]
F ² 'nin uygunluk iyiliği	1,056
R indeksleri [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0,0282, wR ₂ = 0,0642

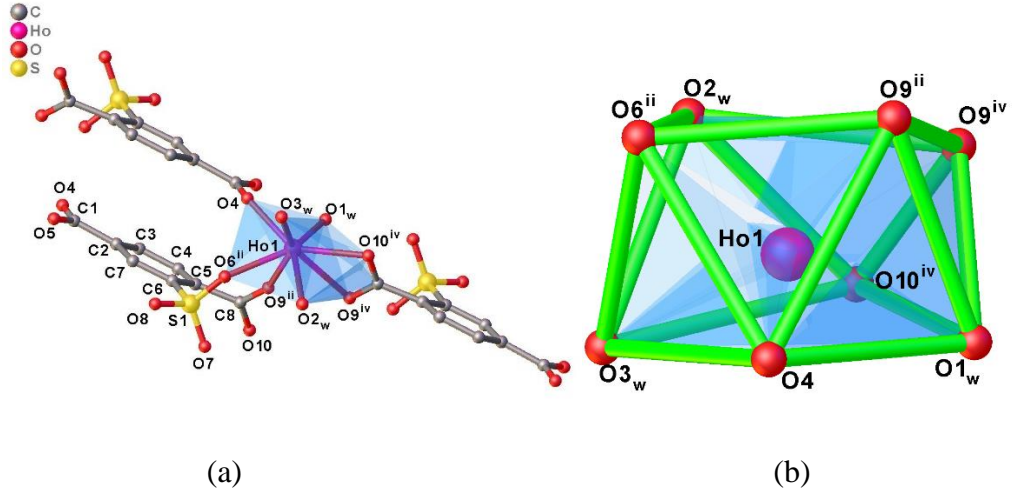
Çizelge 4.5. Bileşik 2 için seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).

Bağ Uzunlukları (Å)	
Ho1-O _w	2,315(4)- 2,388(3)
Ho1-O _{CO2}	2,267(3)- 2,571(3)
Ho1-O _{SO3}	2,418(3)
Bağ Açıları (°)	
O _w -Ho-O _w	73,94(12)- 140,93(12)
O _w -Ho-O _{CO2}	67,29(12)- 149,59(12)
O _w -Ho-O _{SO3}	69,78(12)- 138,84(12)
O _{CO2} -Ho-O _{CO2}	51,24(11)- 139,67(12)
O _{CO2} -Ho-O _{SO3}	73,23(12)- 139,23(12)

Çizelge 4.6. Bileşik 2 için Hidrojen bağ geometrisi (Å, °).

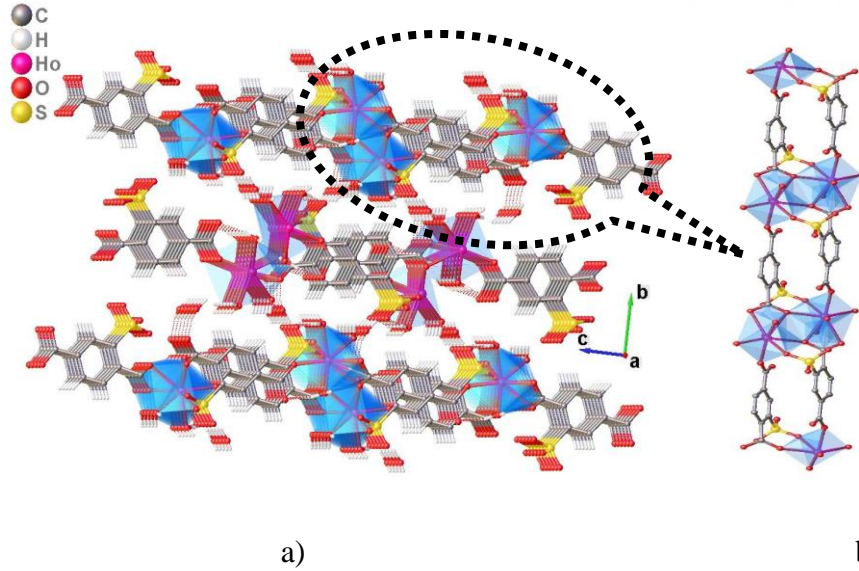
	D-H...A*	D-H	H...A	D...A	D-H...A	Simetri kodu
2	O3-H3A...O11	0,88	2,44	3,160(5)	140	-
	O3-H3A...O5	0,88	2,39	2,877(4)	115	1/2-x, -1/2+y, 3/2-z
	O3-H3B...O7	0,88	2,47	2,869(5)	108	-x, 1-y, 1-z
	O3-H3B...O8	0,88	1,98	2,852(5)	173	-x, 1-y, 1-z
	O11-H11A...O10	0,85	2,00	2,832(5)	166	1/2+x, 1/2-y, 1/2+z
	O11-H11B...O6	0,85	2,20	3,014(6)	161	1-x, 1-y, 1-z
	Cg(I)... Cg(J)			Cg... Cg		
2	Cg(1)... Cg(1)			3,996(3)		1-x, 1-y, 1-z

*D: Donör, A: Akseptör, Cg(I): düzlem numarası I (=ring number in () above), Cg-Cg: Halka merkezleri arasındaki mesafe (Å), Cg (1): C2-C3-C4-C5-C6-C7



Şekil 4.3. (a) Bileşik 2'in moleküler yapısı. (b) Bileşik 2'nin Bozuk kare-antiprizmatik geometrisi.

Bileşik 2, $P2_1/n$ uzay grubunda monoklinik sistemde kristalleşmiştir. Asimetrik birimi, bir tane Ho^{III} iyonu, bir tane 2-Stp ligandı ve üç tane koordine olmuş ve bir tane örgü su molekülünden oluşmaktadır. Her bir Ho atomunun sekiz tane koordinasyonu vardır ve Ho atomu karboksilat gruplarının dört tane oksijenleriyle ($Ho-O_{CO_2} = 2,267(3) - 2,571(3) \text{ \AA}$), sülfatın bir oksijeniyle ($Ho-O_{SO_3} = 2,418(3) \text{ \AA}$) ve üç tane su molekülünün oksijenleriyle ($Ho-O_{(w)} = 2,315(4) - 2,388(3) \text{ \AA}$) koordinasyon yaparak (Şekil 4.3) bozuk kare-antiprizmatik bir yapı ortaya çıkarır.



Şekil 4.4. (a) Bileşik 2'nin ac düzleminde 3B hidrojen bağlı ağ görünümü. (b) Bileşik 2'nin a eksenini boyunca 1B zincir yapısı.

Bütün bağ açıları ve uzunlukları literatürdeki benzer yapılarla uyum içerisindedir (Chi vd., 2013; Coban vd., 2016; Coban vd., 2017a; Coban vd., 2017b). Çift-iki dişli (bis(bidentate)) ve tek dişli koordinasyon kipleri ile sırasıyla O_9 ve O_{10} bir Ho

atomuna, O₉ ve O₆ diğeri bir Ho atomuna ve O₄ başka bir Ho atomuna bağlanır (Şekil 3.3) ve farklı koordinasyon kiplerini aynı bileşik içerisinde barındırır (Şekil 4.3). 2-Stp ligandı deprotonasyona uğramıştır ve karboksilat ve sülfat gruplarını üç farklı Ho atomuna koordine olmak için kullanır. Bileşik 2'nin kristal (molekül) yapısından 1-boyutlu (1B) yapı oluşturduğu anlaşılmaktadır ve sahip olduğu hidrojen bağları 3B yapı oluşmasında etkili olmaktadır. Ayrıca bu hidrojen bağları ve π - π etkileşimleri bileşik 2'nin yapısal kararlılığını güçlendirir (Şekil 4.4).

2-Stp ligandı lantanitlerin daha önce rapor edilenlerden farklı beş koordinasyon modlarını bileşik 1 ve 2'de koordinasyon modları olarak sergilemektedir (Şekil 4.1 ve 4.3).

4.1.3. Bileşik 3'ün (Cu) Kristal Yapısı

Bileşik 3 için kristalografik veriler ve yapı belirlemesi ile ilgili detaylar Çizelge 4.7'de verilmiştir. Hidrojen dışındaki tüm atomlar anizotropik konum parametreleriyle verilmişler ve sınırlandırılmamışlardır. Hidrojen atomları ise ideal konumlara izotropik konum parametreleri kullanılarak yerleştirilmişlerdir. Bu parametreler, metil hidrojenleri için bağlandıkları karbon atomunun eş potansiyel enerjisinin 1,5 katı; diğer karbon atomlarına bağlı olan hidrojenler için ise eş potansiyel enerjisinin 1,2 katı ile kısıtlanmıştır.

Bileşik 3 monoklinik uzay grubunda $P2_1/c$ kristalleşmiştir ve asimetric birimi monomerik bileşiğin $[Cu(HL)_2]$ yarısından oluşur. Cu atomu inversiyon merkezinde yer almaktadır ve deprotonasyona uğramış iki adet üç dişli Schiff bazlı liganda iki adet imin nitrojen ve iki adet fenoksi oksijen aracılığıyla karşılıklı ters konumdan ve iki fenoksi oksijen aracılığıyla eksensel konumdan bağlanmıştır. Cu^{II} atomunun geometrisi en iyi Jahn-Teller bükülmesi ile uzun oktahedral koordinasyon olarak tanımlanmaktadır. Literatürde yer alan benzer yapıdaki Cu^{II} bileşikleri için verilen değerlerle uyum içerisinde (Fernández-G. vd., 2006; Mitra vd., 2013; Li vd., 2012) olan bazı bağ uzunlukları ve bağ açıları Çizelge 4.8'de verilmiştir.

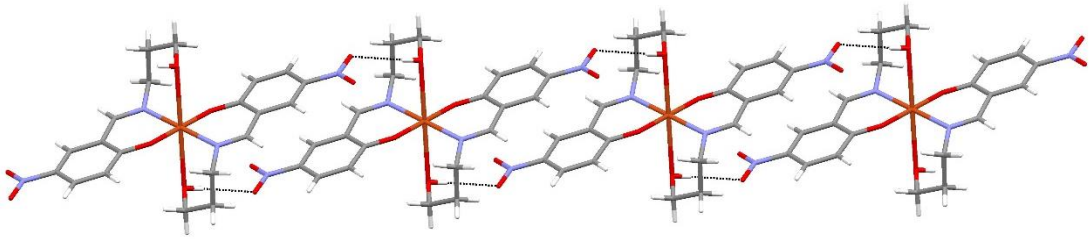
Bileşik 3'ün kristal mimarisinde Schiff bazlı ligandın alifatik –OH grubu, birimleri birbirine bağlayan moleküller arası çatallanmış hidrojen bağlarında aktif bir şekilde rol alır böylece kristal örgünün kararlılığı sağlanır. Bu durum, [100] yönü boyunca 1 boyutlu zincir yapısının oluşmasına olanak verir (Şekil 4.5). Bu zincir yapısında moleküller arası Cu^{II}···Cu^{II} (ii=1-x, 1-y, 1-z) mesafesi 10,579(5) Å'dir (Şekil 4.6). Ayrıca moleküller arası C-H··· π ve π ··· π bağları molekülleri bir birlerine bağlayarak 3 boyutlu yapı oluşumunu sağlar (Şekil 4.7, Çizelge 4.9). Hidrojen bağlarıyla birbirlerine bağlanan 2 boyutlu örgü **ac** düzleminde uzanır ve **b** eksenini boyunca paketlenir (Şekil 4.7).

Çizelge 4.7. Bileşik 3'ün deneysel yapı arıtım detayları

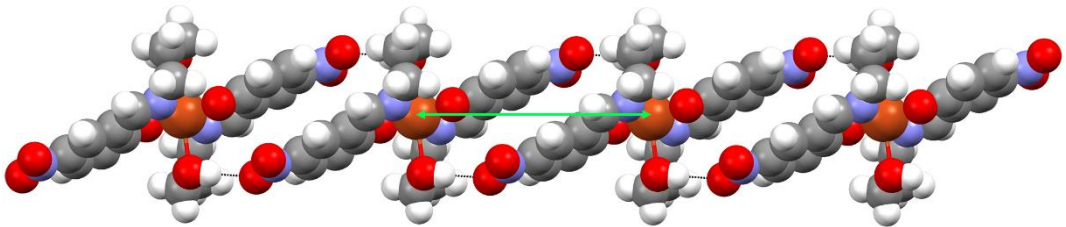
Kristal verileri	Bileşik 3
Kimyasal formül	C ₂₀ H ₂₂ CuN ₄ O ₈
Molekül kütlesi (g mol ⁻¹)	509,95
Kristal sistem	Monoclinic
Uzay grubu	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Birim hücre boyutları	<i>a</i> = 10,5788 (11) Å <i>α</i> = 90° <i>b</i> = 6,2806 (5) Å <i>β</i> = 105,272 (12)° <i>c</i> = 15,8478 (19) Å <i>γ</i> = 90°
V (Å ³)	1015,76 (19)
Z	2
<i>μ</i> (mm ⁻¹)	1,14
Sıcaklık (K)	292
Yansıma sayısı	3722
Bağımsız yansımalar	1908
<i>F</i> ² 'nin uygunluk iyiliği	1,030
<i>R</i> indeksleri [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0,0560, <i>wR</i> ₂ = 0,1200

Çizelge 4.8. Bileşik 3'ün seçilmiş bağ parametreleri (Å, °)

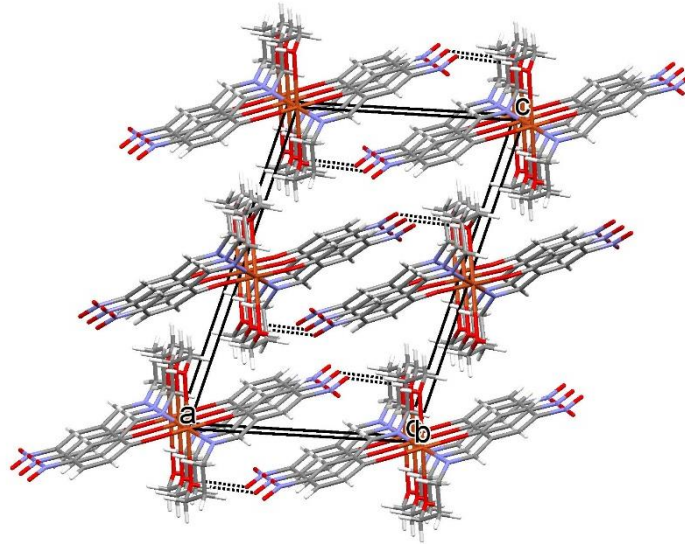
Bağ Uzunlukları (Å)			
Cu1—O1	2,648 (4)	Cu1—N1	2,008 (3)
Cu1—O2	1,931 (3)		
Bağ Açıları (°)			
O2—Cu1—O1	94,75 (11)	O2—Cu1—N1	90,03 (12)
O2—Cu1—O1 ⁱ	85,25 (11)	N1—Cu1—O1	76,37 (12)
O2—Cu1—N1 ⁱ	89,97 (12)	N1—Cu1—O1 ⁱ	103,63 (12)



Şekil 4.5. Bileşik 3'ün [100] yönü boyunca oluşan 1 boyutlu zincir yapısı.



Şekil 4.6. Atomların boşlukları doldurduğu görünüm.



Şekil 4.7. Hidrojen bağlarıyla birbirlerine bağlanan 2 Boyutlu örgü (010) -ac- düzleminde uzanır ve [010] -b eksenini- boyunca paketlenir.

Çizelge 4.9. Bileşik 3'ün hidrojen bağı ve kısa-kontakt geometrileri (Å, °)

D-H...A*	D-H	H...A	D...A	D-H...A	Symmetry
O1-H1...O4 ⁱⁱ	0,82	2,24	3,022(5)	160	1-x,1-y,1-z
Cg(I)...Cg(J)	Cg(I)...Cg(J)	Cg(I)_Perp	Cg(J)_Perp		
Cg(1)...Cg(1) ⁱⁱ	3,801(3)	3,4584(18)	3,4584(19)		1-x,1-y,1-z

*D: Donör, A: Akseptör, Simetri kodu: Cg(I): Düzlem numarası I (= halka numarası () içinde), Cg(I)-Cg(J) = Halka merkezlerinin arasındaki mesafe, Cg(I)_Perp = Cg(I)'nin J halkasına dik uzaklığı, Cg(J)_Perp = Cg(J)'nin I halkasına dik uzaklığı, Cg(1): C5-C6-C7-C8-C9-C10.

4.1.4. Bileşik 4'ün (Cu) Kristal Yapısı

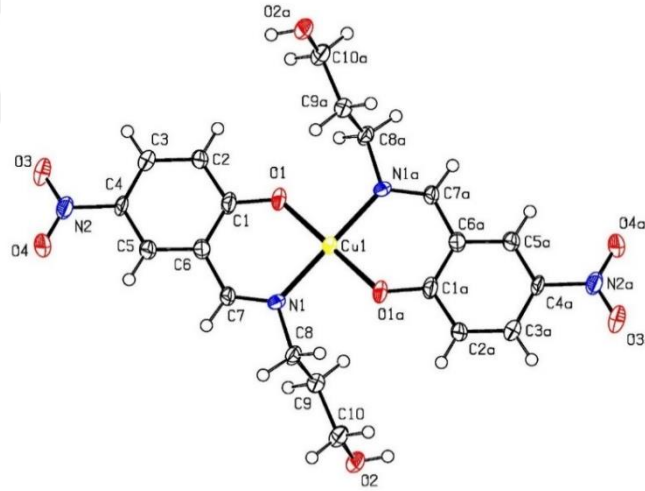
Bileşik 4 için kristal verileri ve yapı arındırma ayrıntıları Çizelge 4.10'da listelenmiştir. Bileşik 4 için seçilen bağ uzunlukları ve açıları Çizelge 4.11'de verilmiştir. Bileşik 4'ün atom etiketleme şemasıyla perspektif bir ORTEP görünümü Şekil 4.8'de gösterilmiştir. Paketleme diyagramları ise Şekil 4.9 ve 4.10'da verilmiştir.

Bileşik 4, monoklinik uzay grubu $P2_1/c$ 'de kristalize olur ve asimetric birimi, bir monomerik $[Cu(HL)_2]$ biriminin yarısından oluşur. Cu^{II} atomu, karşılıklı bir transpozisyonda iki imin azotu ve iki fenolat oksijen atomu aracılığı ile iki bidentat (çift dişli) Schiff bazlı ligand ile şelatlanmıştır. Ekvator düzleminde bağ uzunlukları $Cu - O_{alk} = 1.908(5) \text{ \AA}$ ve $Cu - N_{imi} = 2.009(5) \text{ \AA}$ 'dır. Genellikle dört koordinasyonlu Cu^{II} iyonu için gözlemlendiği gibi, aksiyal atomlarla $Cu^1-O^1i_{alk} = 3.322(5) \text{ \AA}$ ve $Cu^1-O^1ii_{alk} = 3.322(5) \text{ \AA}$ [$i = 1 + x, y, z$, $ii = 1 - x, 1 - y, 1 - z$] ilave zayıf etkileşimler içerecektir. Bu zayıf $Cu \cdots O$ etkileşimi, Cu^{II} iyonunun koordinasyon geometrisinin bir parçası olarak kabul edilirse, Cu^{II} atomunun geometrisi en iyi Jahn-Teller distorsiyonuyla oktahedral koordinasyon olarak tanımlanır. Bağ uzunlukları ve açıları, diğer monomerik bakır(II) bileşikleri için rapor edilen yapılarıdaki değerlere karşılık gelen

değerler arasında uzanmaktadır ve iyi bir uyum göstermektedir (Gungor ve Kara, 2012; Yahsi ve Kara, 2013; Yardan vd., 2014; Celen vd., 2016; Hopa vd., 2016; Yahsi, 2016).

Çizelge 4.10. Bileşik 4'ün Kristal yapısı ve yapı arıtımı.

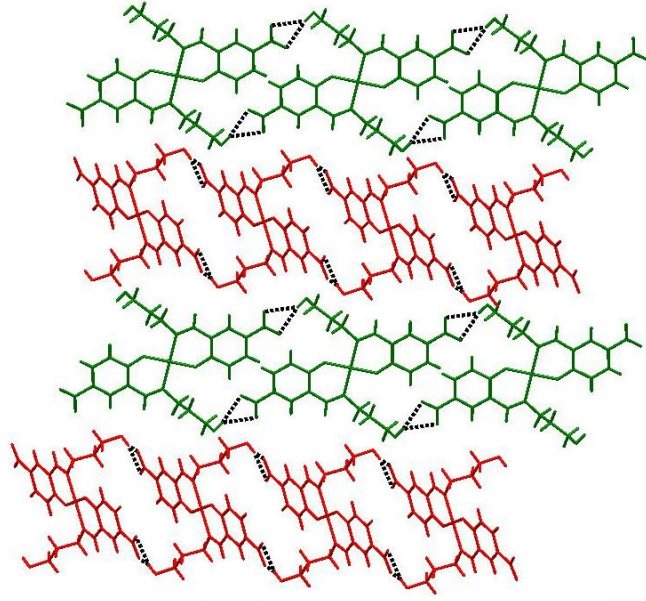
Kristal verileri	Bileşik 4
Kimyasal formül	C ₂₀ H ₂₂ CuN ₄ O ₈
Molekül kütlesi (g mol ⁻¹)	509,95
Kristal sistem	Monoclinic
Uzay grubu	P2 ₁ /c
Birim hücre boyutları	a = 4,2926 (7) Å α = 90° b = 11,7836 (15) Å β = 103,088 (14)° c = 20,195 (2) Å γ = 90°
V (Å ³)	995,0 (2)
Z	2
ρ _{calc} (g cm ⁻³)	1,702
μ (mm ⁻¹)	1,158
Sıcaklık (K)	150,15
Yansıma sayısı	6515
Bağımsız yansımalar	2170
F ² 'nin uygunluk iyiliği	1,177
R indeksleri [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0,0959, wR ₂ = 0,2491



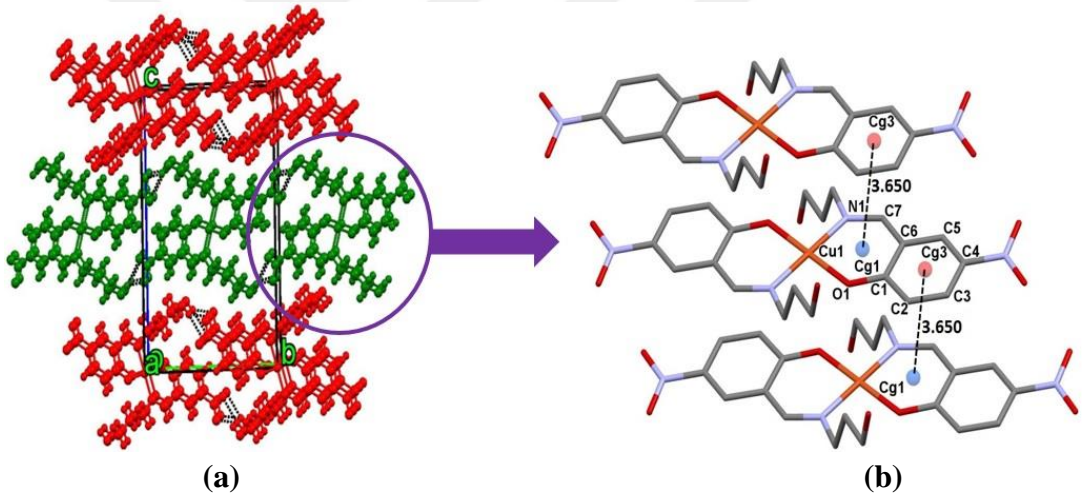
Şekil 4.8. Bileşik 4'ün atom isimlendirmeli ORTEP çizimi

Çizelge 4.11. Bileşik 4 için bazı bağ uzunlukları [Å] ve açıları [°].

Cu1—O1	1,908 (5)	Cu1—N1	2,009 (5)
Cu1—O1 ⁱⁱ	3,322 (5)	O1 ⁱ —Cu1—N1	88,0 (2)
O1—Cu1—N1	92,0 (2)	O1 ⁱⁱ —Cu1—N1	81,9 (2)
O1 ⁱⁱ —Cu1—O1	107,2 (2)		



Şekil 4.9. Moleküller arası O-H...O hidrojen (kesikli çizgiler) bağlarını gösteren tek boyutlu zincir yapısı görünümü.



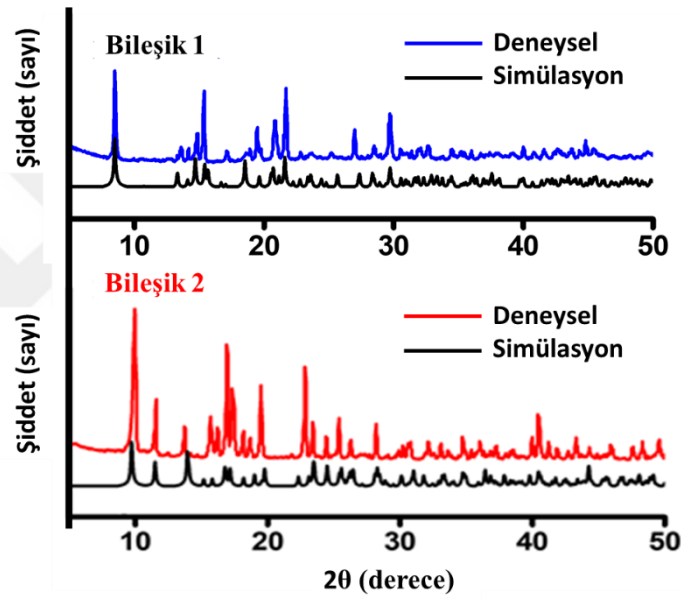
Şekil 4.10. (a) Bileşik 4'ün *bc* düzleminde kristal paketlenme görüntüsü, (b) Bileşik 4'teki halka merkezlerinin birbirlerine göre mesafelerini gösteren görsel.

Bileşik 4'ün kristal yapısında, Schiff bazlı ligandının alifatik -OH grubu koordine edilmez ve metal koordinasyon bölgesinden uzağa işaret eder ve molekülleri birbirine bağlayan moleküller arası hidrojen bağlı lineer zincirler oluşturan çatallı O - H...O hidrojen bağlarına aktif olarak katılır (Şekil 4.9). Bu zincir yapısında moleküller arasındaki $\text{Cu}^{\text{II}} \dots \text{Cu}^{\text{II}}$ atomları arasındaki mesafe 12,541 Å'dur. Bunun yanında, Cu^{II} atomu, *a* eksenini boyunca moleküler bir yığına katkıda bulunacak bir çift uzun zayıf $\text{Cu} \dots \text{O}$ etkileşimi ile ayrı bir monomerik birime bağlanır (Şekil 4.10). Bu yığındaki $\text{Cu}^{\text{II}} \dots \text{Cu}^{\text{II}}$ mesafesi 4,293 Å'dır. Ayrıca moleküller arası C-H... π ve $\pi \dots \pi$ bağlar kristal yapıdaki moleküllerle 3B yapılar oluşturur (Çizelge 4.11). Bu hidrojen bağlı polimerik yapı *bc* düzleminde uzanır ve *a* eksenine üst üste dizilir (Şekil 4.10).

4.2. Bileşiklerin Toz Kristal Ölçümleri

Toz kristal X-Işınları kırınımı ölçümleri sentezlenen malzemelerin saf olup olmadığını kontrol etmek amacıyla yapılmıştır. Toz kristal ölçümünden elde edilen grafikler, “ölçülen” olarak ve Mercury 3.9 programı kullanılarak tek kristal yapı çözümünden türetilen toz XRD verilerinden elde edilen grafikler, “hesaplanan” olarak isimlendirilmiştir. Grafikler karşılaştırmalı olarak aşağıda verilmiştir.

Toz X-Işını kırınımı ölçümleri ile tek kristal X-Işını kırınımı ölçümlerinden türetilen simülasyon toz X-Işını kırınımı verileri bileşikler 1 ve 2 için Şekil 4.11’de verilmiştir. Grafiklerden Toz ve tek kristal X-Işını kırınımı ölçümlerinin uyum içerisinde olduğu anlaşılmaktadır.

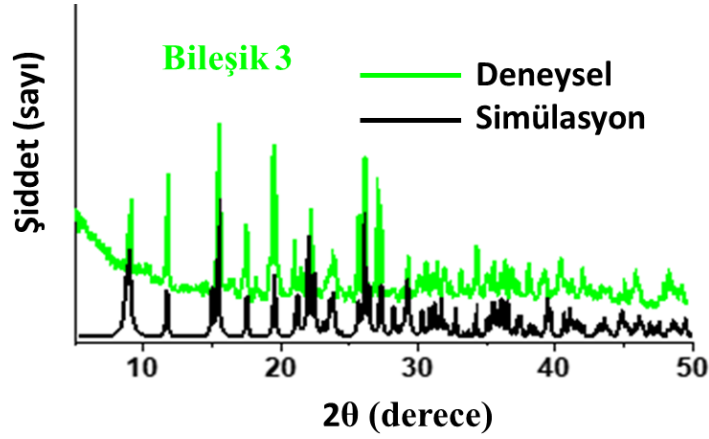


Şekil 4.11. Bileşikler 1 (mavi) ve 2 (kırmızı) için toz kristal X-Işını kırınımı ölçümleri ve CIF dosyalarından simülasyon (siyah) verileri.

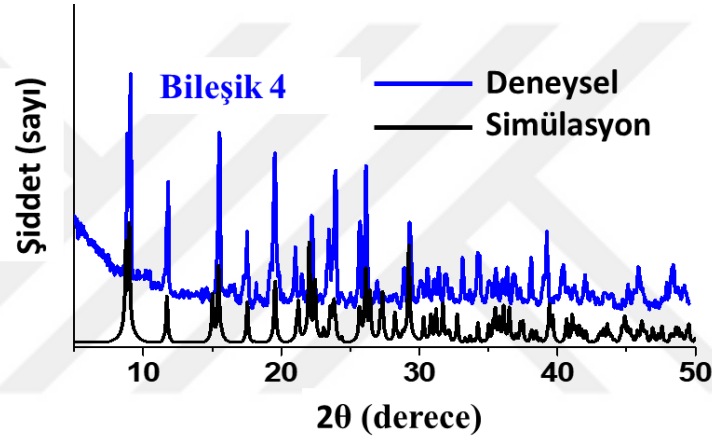
Bileşik 3 için deneysel toz X-Işını modelinin, tek faz ve safsızlığına uygun olan bileşik 3’ün tek kristal yapısına dayanan simüle edilmiş modelle iyi bir uyum içerisinde olduğu gösterildi (Şekil 4.12).

Bileşik 4 için deneysel toz X-Işını modelinin, tek faz ve safsızlığına uygun olan bileşik 4’ün tek kristal yapısına dayanan simüle edilmiş modelle iyi bir uyum içerisinde olduğu gösterildi (Şekil 4.13).

Grafikler incelendiğinde; tüm bileşiklerde ölçülen ve hesaplanan piklerin uyumlu olduğu görülmektedir. Gözlenen piklerin uyumlu olması incelenen bileşiklerin saf olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.12. Bileşik 3'ün toz kristal X-Işını kırınımı ölçümleri (yeşil) ve CIF dosyasından simülasyon (siyah) verileri.



Şekil 4.13. Bileşik 4'ün toz kristal X-Işını kırınımı ölçümleri (mavi) ve CIF dosyasından simülasyon (siyah) verileri.

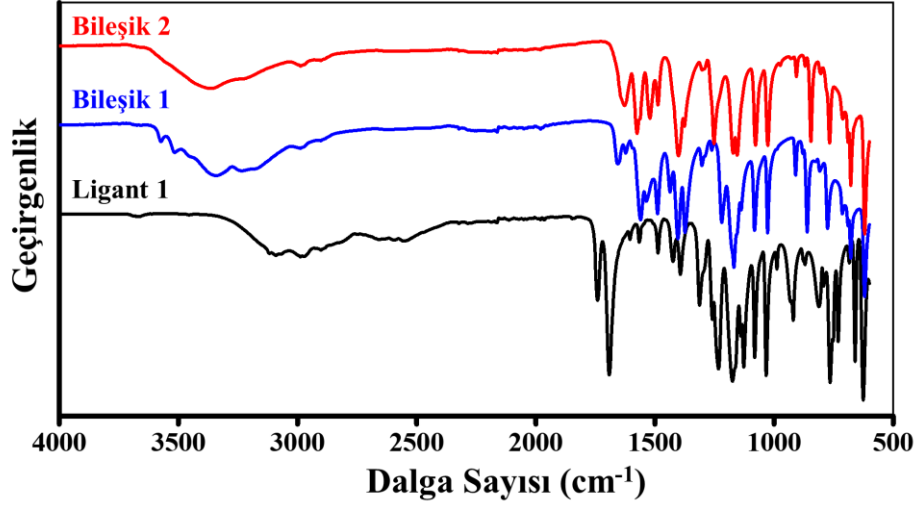
4.3. Ligandların ve Bileşiklerin IR Spektrumu Ölçümleri

IR Spektrumlarındaki kaymaları görmek amacı ile sırasıyla 2-Stp ve lantanit içeren bileşiklerin spektrumları ayrı ayrı alınmıştır. Tüm örneklerin IR titreşimleri Çizelge 4.12 ve 4.13'te ayrıntılı olarak yazılmış ve karşılaştırılmıştır.

Çizelge 4.12. Serbest ligand (2-Stp) 1 ve bileşikler 1 ve 2'ye ait IR ölçüm verileri (cm^{-1}).

	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{COOH}, \text{SO}_3\text{H})$	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$	$\nu(\text{SO}_3)$
Ligand 1		1740-1691	1565	1392	1312-1032
Bileşik 1	3343	---	1559	1403	1219-1138
Bileşik 2	3363	---	1574	1401	1252-1155

Serbest ligandın bileşikleri **1** ve **2** ile karşılaştırmalı olarak IR spektrumu Şekil 4.14 ve Çizelge 4.12’de verilmiştir. Şekil 4.14’ten görüldüğü gibi, ligandın ve bileşikler **1** ve **2**’nin IR spektrumu neredeyse benzer bölgelerde soğurma göstermektedir.



Şekil 4.14. Serbest ligand **1** ile **1** ve **2** bileşiklerinin karşılaştırmalı olarak IR spektrumları.

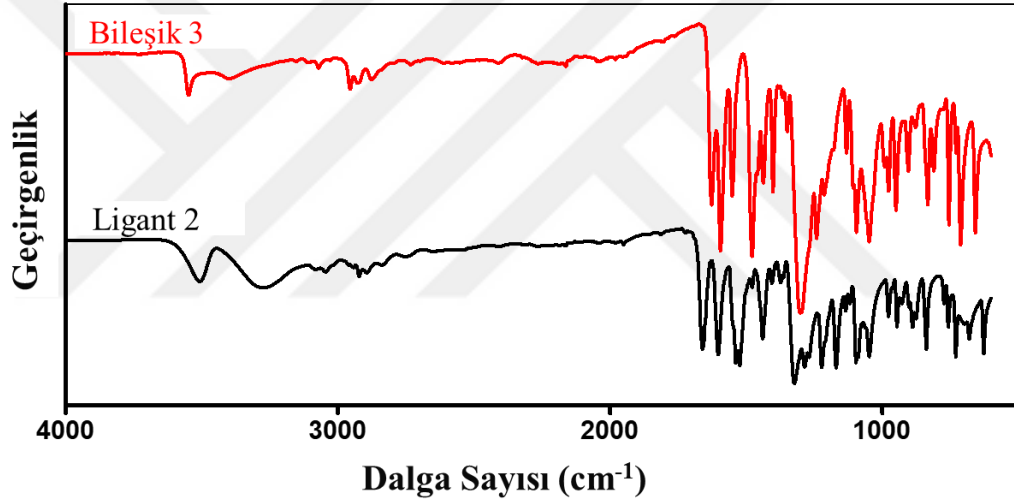
Bununla birlikte, bileşiklerin spektrumlarında ve serbest ligandlarında bazı önemli farklılıklar ortaya çıkmıştır. Serbest ligandın kırmızı altı spektrumları bileşikleri ile karşılaştırılarak, ligandın metal iyonu ile koordinasyon modu ve bölgeleri incelenmiştir. Ligand 1740 ve 1691 cm^{-1} ’de sırasıyla $\nu(\text{COOH})$ ve $\nu(\text{SO}_3\text{H})$ ’ye ait olduğu düşünülen iki adet karakteristik ve güçlü titreşim piki vermiştir. Bileşik oluşumundan sonra bahsedilen bu pikler yok olmuştur ve buradaki protonların deprotonasyona uğradıklarını gösterir. Karboksil gruplarının Ln^{III} iyonlarına şelat modunda bağlandıklarını gösteren $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ ve $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ karakteristik titreşimleri bileşik **1** için 1559 ve 1403 cm^{-1} ’de ve bileşik **2** için 1574 ve 1401 cm^{-1} ’de gözlenmişlerdir (Liu ve Xu, 2005; Xiao vd., 2008; Zhang ve Zu, 2008). Bileşik **1** için 3343 cm^{-1} ’de ve bileşik **2** için 3363 cm^{-1} ’de sırasıyla $\nu(\text{O-H})$ ve yapı içerisinde koordine olan su molekülünden kaynaklandığı düşünülen genişçe bir soğurma bandı elde edilmiştir (Coban vd., 2016; Coban vd., 2017a). Son olarak karakteristik SO_3 titreşim bandları bileşik **1** için 1219 , 1168 ve 1138 cm^{-1} ’de, bileşik **2** için 1252 , 1171 ve 1155 cm^{-1} ’de elde edilmiştir (Xiao vd., 2008).

Bileşik **3**’ün IR spektrumu, ligand **2**’nin IR spektrumu ile (H_2L) karşılaştırmalı olarak $4000\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ frekans aralığında analiz edilmiştir (Şekil 4.15 ve Çizelge 4.13).

Çizelge 4.13. Serbest Ligand (H_2L) **2** ve **3** ve **4** bileşiklerine ait IR ölçüm verileri.

	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{C-H})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{C=C})$	$\nu(\text{C-O})$	$\nu(\text{C-NO}_2)$
Ligand 2	3274, 3510	2922-2841	1660	1603	1322, 1285	1523, 1371
Bileşik 3	–, 3549	2955-2877	1626	1594	1300, 1241	1481, 1349
Bileşik 4	3262, 3482	2927, 2855	1626	1596	1312, 1280	1550, 1405

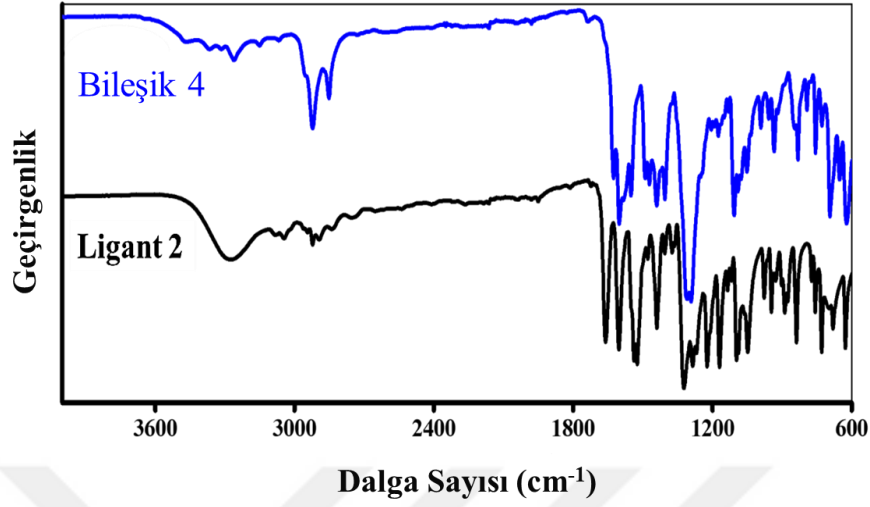
Ligand 2'nin IR spektrumu 3274 cm^{-1} civarında geniş bir titreşim bandı sergiler, bu band $\nu(\text{O-H})$ titreşimi ile ilişkilendirilebilir (Gungor ve Kara, 2011). Bu band bileşik oluşumuyla kaybolmuştur; bu, ligandın bakıra bağlanmış olduğunu gösterir. $2955\text{-}2841\text{ cm}^{-1}$ frekans bölgesinde, aromatik ve alifatik $\nu(\text{C-H})$ gerilme titreşimlerinden kaynaklanan titreşim pikleri hem liganda hem de bileşik 3'te gözlenir (Gungor ve Kara, 2015). Ligandın IR spektrumunda 1660 cm^{-1} 'de $\nu(\text{C=N})$ gerilme titreşimine ait kuvvetli bir titreşim piki gözlenmektedir, bu pik bileşik oluşumuyla düşük enerjilere 1660 cm^{-1} 'e kayma göstermiştir. Bu titreşim pikinin bakır atomu ile imin azot atomunun bağ yaptığını işaret ettiği düşünülebilir (Yahsi vd., 2016). $\nu(\text{C-NO}_2)$ simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleri $1523\text{-}1349\text{ cm}^{-1}$ frekanslarında hem liganda hem de bileşikte gözlenmiştir. IR spektrumu $1241\text{-}1213\text{ cm}^{-1}$ civarında $\nu(\text{C-N})$ gerilme titreşimiyle anılan zayıf titreşim pikleri vermiştir (Hopa ve Cokay, 2016a; Hopa ve Cokay, 2016b; Olalekan vd., 2016). Bütün bu bilgiler dâhilinde bileşik 3'ün IR spektrumu yapısal özellikleriyle iyi bir uyum içerisindedir.



Şekil 4.15. Bileşik 3'ün ve ligand 2'nin (H_2L) karşılaştırmalı olarak IR spektrumları.

Şekil 4.16'da ve Çizelge 4.13'te detaylı bir şekilde görüldüğü gibi, serbest ligand 2'nin ve bunun bileşik 4'ün IR spektrumu neredeyse benzer bölgelerde soğurmalar göstermektedir. Bununla birlikte, bileşik 4'ün ve bunun serbest ligandı H_2L 'nin spektrumlarında bazı önemli farklılıklar gösterilmiştir. Serbest ligand H_2L 'nin IR spektrumu, $\nu(\text{O-H})$ gerilme titreşimlerine atfedilebilecek 3274 cm^{-1} 'de öne çıkan geniş titreşim bandı sergilemektedir. Bu band, fenolik hidroksil grubunun deprotonasyonunu ve fenolik oksijenin metal iyonu ile koordinasyonunu gösteren bileşik 4'te kaybolmuştur. $\nu(\text{C=N})$ bağı için karakteristik gerilme titreşimleri, imin azot atomunun merkezi Cu(II) 'ye koordinasyonunu gösteren 1659 cm^{-1} 'den (ligand 2 H_2L için) 1626 cm^{-1} 'e (bileşik 4) kaymıştır (Yahsi vd., 2016). Simetrik ve asimetrik gerilme

bandlarına $\nu(\text{C-NO}_2)$ atfedilen serbest ligand ve bileşik 4 için 1550-1405 cm^{-1} aralığında ortaya çıkmıştır (Hemamalini vd., 2014).



Şekil 4.16. Bileşik 4'ün ve ligand 2'nin (H_2L) karşılaştırmalı olarak IR spektrumları.

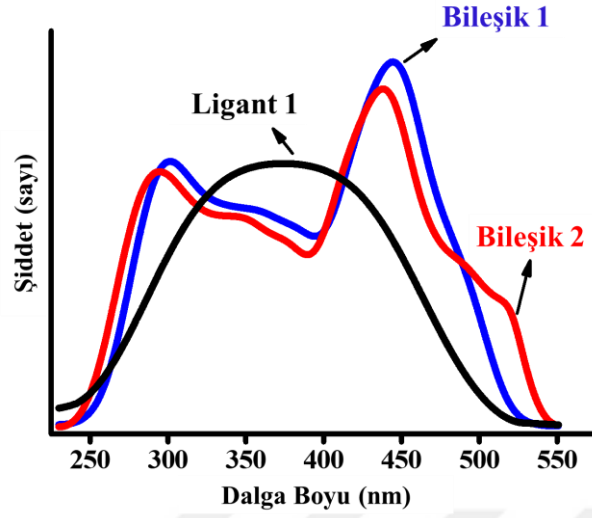
4.4. Ligandların ve Bileşiklerin UV-Vis Spektrumu Ölçümleri

2-Stp serbest ligandının ve 1 ve 2 bileşiklerinin UV-görünür bölge soğurma spektrumları katı halde 240-550 nm dalgaboyu aralığında ölçülmüştür. Elde edilen veriler serbest ligandları ile karşılaştırılarak analiz edilmiştir ve ölçüm verileri Çizelge 4.14'te ve Şekil 4.17'de verilmiştir.

Şekil 4.17'de serbest ligand 1'in ve onun bileşikleri 1 ve 2'nin UV-Vis spektrumları verilmiştir. 2-Stp UV-Vis spektrumunda $\lambda_{\text{maks}}=374$ nm'de geniş soğurma bandı ortaya çıkmıştır ve bu soğurma, $\pi-\pi^*$ geçişi olarak değerlendirilebilir (Zhou vd., 2014). Ancak 1 ve 2, liganda kıyasla oldukça farklı spektrumlar ortaya koymaktadır. Bileşik 1, biri 300 nm'de ve diğeri 443 nm'de iki tane soğurma bandına sahiptir ve bileşik 2 ise 294 ve 438 nm'de soğurma bandlarına sahiptir. Bu soğurma bandları, ligandın $\pi-\pi^*$ ya da $n-\pi^*$ geçişleriyle açıklanabilirler. Soğurma bandlarında ortaya çıkan kaymalar ve/veya farklılaşmalar Ln iyonları ile 2-Stp ligandlarının koordinasyon kurduklarını göstermektedir (Shen vd., 2016).

Çizelge 4.14. 2-Stp ve 1 ve 2 bileşiklerine ait UV-Vis ölçüm verileri.

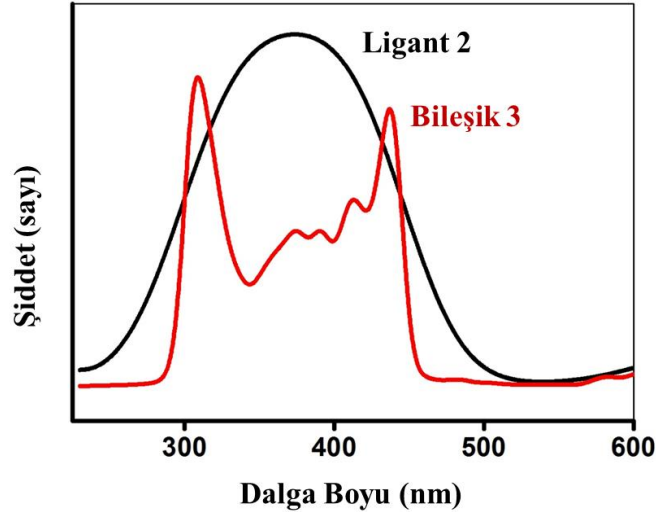
	λ_{maks} (nm)	λ_{maks} (nm)
2-Stp	374	
Bileşik 1	300	443
Bileşik 2	294	438



Şekil 4.17. Serbest ligand 1 ile 1 ve 2 bileşiklerinin karşılaştırmalı UV-Vis spektrumu.

Serbest ligand 2'nin ve bileşikleri 3 ve 4'ün ve UV-Vis soğurma spektrumları katı halde 230-600 nm dalgaboyu aralığında ölçülmüştür. Elde edilen veriler serbest ligand ile karşılaştırılarak Şekil 4.18 ve 19'da ve Çizelge 4.15'te analiz edilmiştir.

Ligand 2 ve bileşik 3'ün UV-Vis Spektrumu (Şekil 4.18) karşılaştırmalı olarak ele alınmıştır. Ligandın elektronik spektrumu 373 nm'de yüksek bir soğurma göstermiştir. Bileşik 3 oluşumuyla birlikte soğurma bandı, iki keskin pik olarak bölünmüştür.

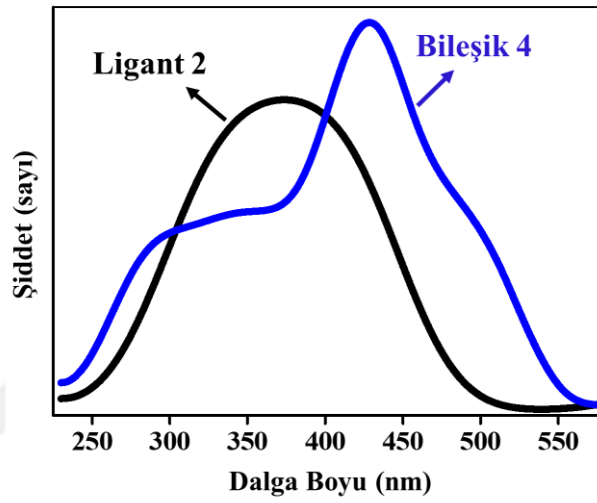


Şekil 4.18. Ligand 2 ve bileşik 3'ün karşılaştırmalı UV-Vis Spektrumu

Serbest ligand (H_2L) ile kıyaslanırsa, bu piklerden biri 309 nm'de daha yüksek enerjide diğeri ise 437 nm'de daha düşük enerjide yer almıştır. 437 nm'de gözlenen maksimum imin grubun $n-\pi^*$ geçişleriyle; 309 nm'de gözlenen maksimum ise fenil

halkalarının $\pi-\pi^*$ geçişleriyle ilişkilendirilebilirler (Lever, 1984). Bu spektrumda d-d geçişleri ile ilgili yorum yapmak, yük transfer bandının UV bölgeden görünür bölgeye doğru sert bir şekilde kuyruklaşması nedeniyle mümkün değildir (Emara vd Adly, 2007; Emara vd., 2008).

Şekil 4.19’da görüldüğü gibi UV-Vis spektrumunda ligand 2 için $\pi-\pi^*$ geçişlerine atanabilecek $\lambda_{\max}=374$ nm’de belirgin bir geniş soğurma bandı ortaya çıkmıştır (Gungor, 2017). Bileşik 4, ligand H_2L ’ye kıyasla farklı bir soğurma sergilemiştir. Soğurma zirvesi, ligand H_2L ’nin $\pi-\pi^*$ veya $n-\pi^*$ geçişine atfedilebilecek geçişler sonucunda bileşik 4’ün spektrumunda 428 nm’de gözlemlendi (Lever, 1984). Bileşik 4’ün spektrumundaki soğurma bandlarının kayması, ligand 2 ile bakır(II) iyonu arasında koordinasyonun gerçekleştiğini belirtir (Bibi vd., 2017).



Şekil 4.19. Ligand 2 ve Bileşik 4’ün UV-Vis spektrumları

Çizelge 4.15. Serbest ligand 2 ve 3 ve 4 bileşiklerine ait UV-Vis ölçüm verileri.

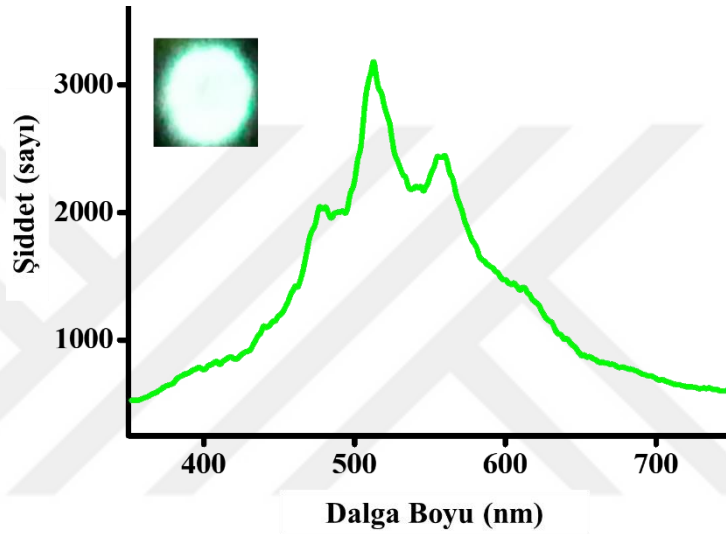
	λ_{\max} (nm)	λ_{\max} (nm)
Ligand 2	373	
Bileşik 3	309	437
Bileşik 4	---	428

4.5. Ligandların ve Bileşiklerin Fotolüminesans Özelliklerinin İncelenmesi

Bileşiklerin ve serbest ligandların fotolüminesans ölçümleri toz fazda, görünür ve yakın kırmızı altı bölgede, oda sıcaklığında $\lambda=349$ nm lazer uyarması altında yapılmıştır.

4.5.1. Ligand 1'in fotolüminesans özellikleri

Serbest ligand 1'in fotolüminesans özellikleri $\lambda_{uyarma} = 349$ nm uyarma ışınımı altında NIR ve görünür bölgelerde 350-750 nm dalga boyu aralığında, oda sıcaklığında incelenmiştir ve ışınım spektrumu Şekil 4.20'de verilmiştir. Serbest ligand, 480 nm 510 nm ve 558 nm'de ligand-içi yük transferi (ILCT) $n \rightarrow \pi^*$ ya da $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri ile açıklanabilecek ışınım göstermektedir (Feng vd., 2015) (Şekil 4.20). Ligandın ışınım yaptığı maksimumlar ile geniş band spektrumu özelliği göstermektedir. Ligand 1'in maksimum dalga boyunun elde edildiği bölge yeşil renge ait dalga boyu aralığına denk gelmektedir.



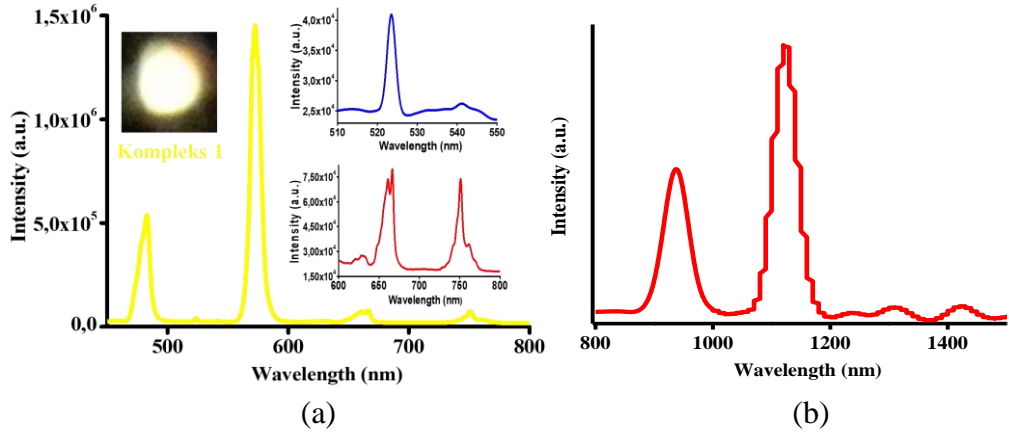
Şekil 4.20. Ligand 1'in oda sıcaklığında katı hal fotolüminesans spektrumu. Üstteki iç fotoğraf 349 nm uyarma altında ligand 1'in ışınım anındaki fotoğrafıdır.

Ligandın soğurma spektrumu 374 nm'de ışınım spektrumu ise en yakın 480 nm'de ve en şiddetli 510 nm'de geçişler sergilemişlerdir. Işınım, soğurmaya göre 100 nm'den daha uzun dalga boylarında gerçekleşmiştir.

Lantanit tabanlı malzemeler genellikle Ln^{III} iyonlarının oluşturduğu $f-f$ geçişleri nedeniyle dar ve güçlü yayma bandları verirler. Bu durumun tersine, yapıyı oluşturan organik kromoforlar olarak isimlendirilen ligandlarda geniş band spektrumları gözlenir.

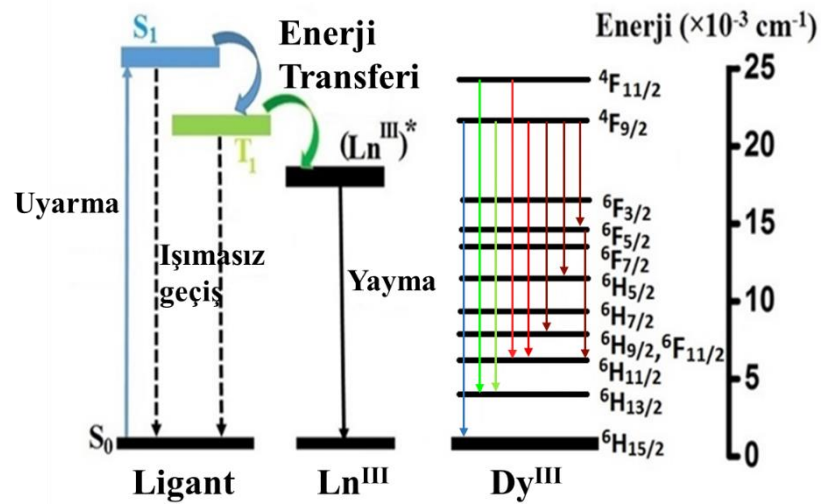
4.5.2. Bileşik 1'in (Dy) fotolüminesans özellikleri

Bileşik 1'in fotolüminesans özellikleri $\lambda_{uyarma} = 349$ nm uyarma ışınımı altında NIR ve görünür bölgelerde 400-1500 nm dalga boyu aralığında, oda sıcaklığında incelenmiştir (Şekil 4.21 ve Çizelge 4.16 ve 4.17).



Şekil 4.21. a) Bileşik 1'in oda sıcaklığında katı hal fotolüminesans spektrumu. (iç grafiklerden üstteki 510 – 550 nm aralığında; alttaki 600 – 800 nm aralığında büyütülerek gösterilmiştir.) Üstteki iç fotoğraf 349 nm uyarma altında Bileşik 1'in ışımaya anındaki fotoğrafıdır. b) Bileşik 1'in NIR bölgesindeki fotolüminesansı.

Bileşik 1, Dy^{III} iyonunun tipik ve şiddetli ışımalarını sergiler (Şekil 4.22). Beş karakteristik görünür bölge ışımaları 482 nm (${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$), 541 nm (${}^4F_{11/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$), 572 nm (${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$), 627 nm (${}^4F_{11/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$) ve 666 nm (${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$) (Sun vd., 2006; Huang vd., 2007); dört karakteristik NIR bölge ışımaları 750 nm (${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}+{}^6F_{11/2}$), 936 nm (${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$), 1123 nm (${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6F_{5/2}$) ve 1421 nm (${}^6F_{5/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$) (Feng vd., 2009; Biju vd., 2013; Yu vd., 2015; Pan vd., 2016) dalga boylarında gözlenmişlerdir. Bileşik 1, 572 nm'de (${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$) maksimum şiddette, sarı renkli ışımaya sergiler. En şiddetli ışımaya olan ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ (manyetik dipol, mavi) geçişi, manyetik dipol izinli geçiştir ve Dy^{III} iyonunun etrafındaki yerel alan şiddetine bağlı olarak çok az değişiklik gösterir (Gu vd., 2004; Ilmi ve Iftikhar, 2017). Diğer yandan ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ (elektrik dipol, sarı) aşırı duyarlı geçişi spektrumdaki en şiddetli ışımadır.



Şekil 4.22. Bileşik 1'e ait enerji diyagramı.

Bileşik 1'in ışımaya spektrumunda serbest liganda ait geniş ışımaya bandı gözlenmemiştir; bu, ligandın uyarma enerjilerini etkin olarak lantanit iyonuna aktarmış olduğunu çok güçlü bir şekilde gösterir. Böylece bu ligand bileşik, Dy^{III} iyonuna güçlü lüminesans özellik kazandırıcı olarak görev almıştır. Genellikle yapıda yer alan koordine su molekülleri Ln^{III} iyonlarının lüminesanslarını sönmüleyebilirler ancak bileşik 1 şiddetli lüminesans özellik göstermiştir, sönmüleme etkisi gözlenmemiştir.

Çizelge 4.16. Bileşik 1'in görünür bölge fotolüminesans geçişleri.

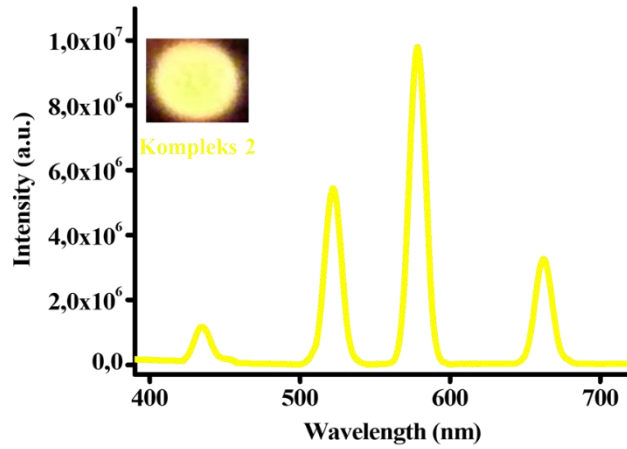
Bileşik 1	λ_{max}				
Geçiş	$^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$	$^4F_{11/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$	$^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$	$^4F_{11/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$	$^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$
Dalga boyu (nm)	482	541	572	627	666

Çizelge 4.17. Bileşik 1'in yakın kırmızı altı bölgesi fotolüminesans geçişleri.

Bileşik 1	λ_{max}			
Geçiş	$^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{9/2} + ^6F_{11/2}$	$^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$	$^4F_{9/2} \rightarrow ^6F_{5/2}$	$^6F_{5/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$
Dalga boyu (nm)	750	936	1123	1421

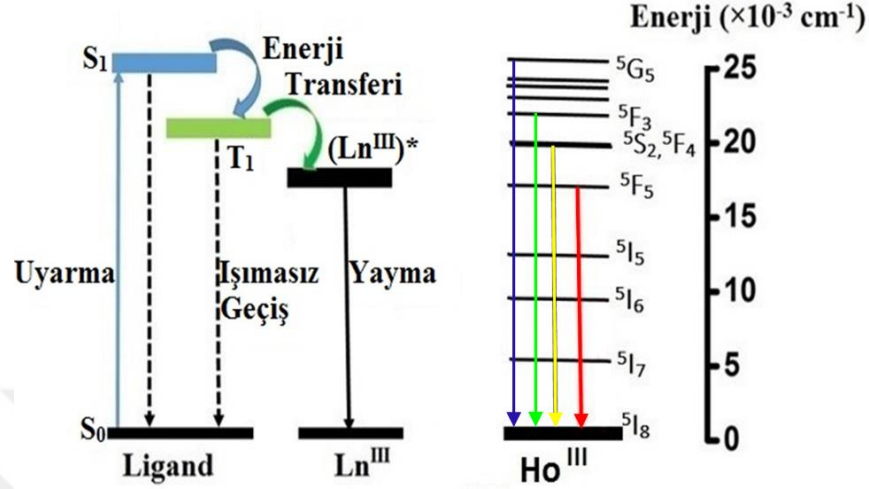
4.5.3. Bileşik 2'nin (Ho) fotolüminesans özellikleri

Bileşik 2'nin spektrumunda Ho^{III} iyonunun karakteristik ışımaları elde edilmiştir (Şekil 4.23). Elde edilen yayma spektrumuna ait enerji diyagramı Şekil 4.24'te verilmiştir. Dört karakteristik görünür bölge ışımaları $^5G_5 \rightarrow ^5I_8$, $^5F_3 \rightarrow ^5I_8$, $^5S_2 + ^5F_4 \rightarrow ^5I_8$ ve $^5F_5 \rightarrow ^5I_8$ geçişlerine karşılık gelen 434, 520, 578 ve 662 nm (Lyapın vd., 2015; Coban vd., 2016; Coban vd., 2017a) dalga boylarında gözlenmiştir. 578 nm'de ($^5S_2 + ^5F_4 \rightarrow ^5I_8$) maksimum şiddetteki ışımaya en şiddetli ışımadır bu yüzden bileşik 2 sarı renkli ışık yayar.



Şekil 4.23. Bileşik 2'nin oda sıcaklığında katı hal fotolüminesans spektrumu. Üstteki iç fotoğraf 349 nm uyarma altında Bileşik 2'nin ışımaya fotoğrafıdır.

Bileşik 2'nin ışımaya spektrumunda serbest liganda ait ışımaya bandları gözlenmemiştir, bunun anlamı serbest ligandlar uyarma enerjilerini etkin olarak lantanit iyonuna aktarmışlardır. Böylece ligand 1, bileşik 2'de Ho^{III} iyonuna güçlü lüminesans özellik kazandırıcı olarak görev almıştır.



Şekil 4.24. Bileşik 2'ye ait enerji diyagramı.

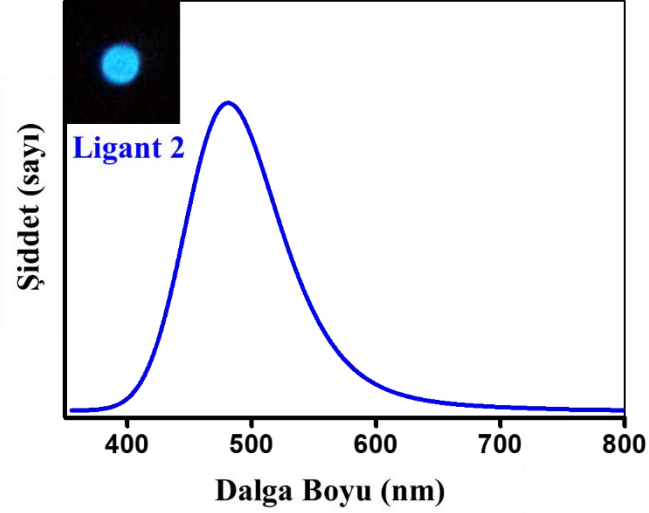
Genellikle koordine su molekülleri Ln^{III} iyonlarının lüminesanslarını sönmüleyebilirler ancak bileşik 2 şiddetli lüminesans özellik göstermiştir, sönmüleme etkisi gözlenmemiştir. Bileşik 2'nin lüminesans geçişleri Çizelge 4.18'de verilmiştir.

Çizelge 4.18. Bileşik 2'nin lüminesans geçişleri.

Bileşik 2	λ_{max}			
Geçiş	$^5G_5 \rightarrow ^5I_8$	$^5F_3 \rightarrow ^5I_8$	$^5S_2+^5F_4 \rightarrow ^5I_8$	$^5F_5 \rightarrow ^5I_8$
Dalga boyu (nm)	434	520	578	662

4.5.4. Ligand 2'nin fotolüminesans özellikleri

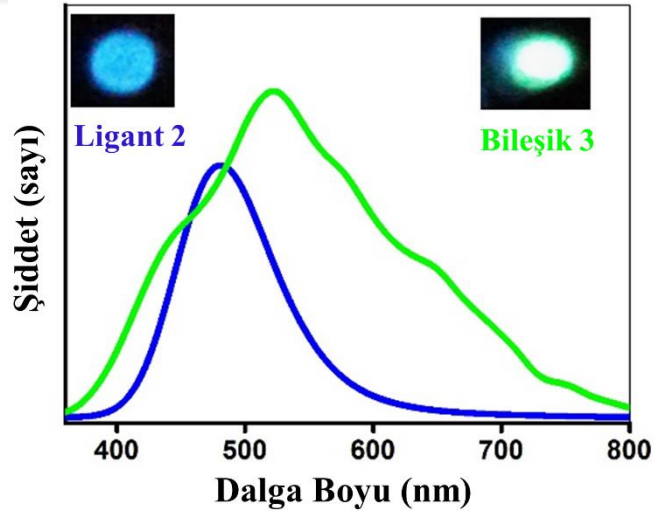
Serbest ligand 2'nin fotolüminesans özellikleri $\lambda_{uyarma} = 349 \text{ nm}$ uyarma ışınımı altında NIR ve görünür bölgelerde 350-800 nm dalga boyu aralığında, oda sıcaklığında incelenmiştir ve ışımaya spektrumu Şekil 4.25'te verilmiştir. Serbest ligand, $\lambda_{maks} = 480 \text{ nm}$ 'de, $n \rightarrow \pi^*$ veya $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişe (ILCT) (Feng vd., 2015; Acar, 2016; Hopa ve Cokay, 2016a; Hopa ve Cokay, 2016b; Gungor, 2017a) atfedilebilecek bir lacivert ışımaya sergilemiştir. Ligandın ışımaya yaptığı maksimumlar ile geniş band spektrumu özelliği göstermektedir. Ligand 1'in maksimum dalgaboyunun elde edildiği bölge mavi renge ait dalgaboyu aralığına denk gelmektedir.



Şekil 4.25. Ligand 2'nin oda sıcaklığında katı hal fotoluminesans spektrumu. Üstteki iç fotoğraf 349 nm uyarma altında ligand 2'nin ışımaya anındaki fotoğrafıdır.

4.5.5. Bileşik 3'ün (Cu) fotoluminesans özellikleri

Bileşik 3'ün fotoluminesans özellikleri $\lambda_{uyarma} = 349$ nm uyarma ışınımı altında NIR ve görünür bölgelerde 350-800 nm dalga boyu aralığında, oda sıcaklığında incelenmiştir ve ışımaya spektrumu Şekil 4.26'da verilmiştir.



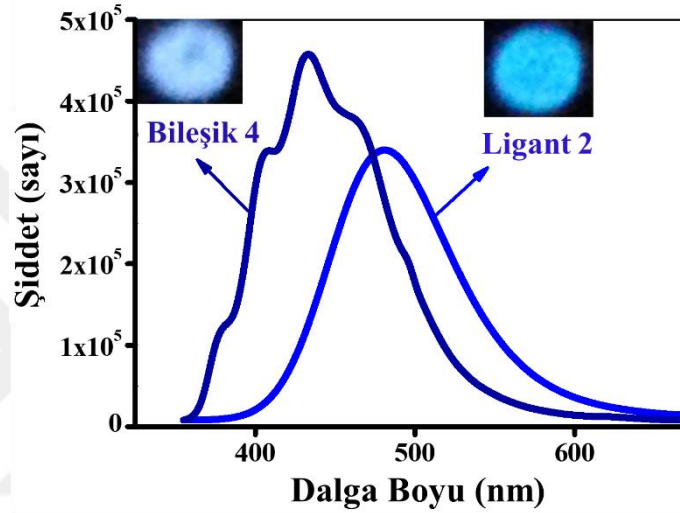
Şekil 4.26. Ligand 2 ve Bileşik 3'ün oda sıcaklığında katı hal fotoluminesans spektrumu

Bileşik 3, 520 nm'de yoğun bir yeşil renkli ışımaya gerçekleştirir. Ligand 2 ve bileşik 3 arasındaki kıyaslamada kırmızıya kayma temel olarak metal atomu ile ligandın bağ yaptığının göstergesi olarak kabul edilebilir (Wu vd., 2006; Manjunatha vd., 2011). Lüminesansın güçlenmiş olması da ligandın merkezdeki metal atomuna bağlanmış olmasıyla açıklanabilir. Bileşik 3 oluşumu, ligand 2'nin rijiditesini etkin bir şekilde

artırmıştır ve böylece bileşik 3'ün lüminesans yoğunluğu, ışımasız termal titreşimler yoluyla enerji kaybının azalması nedeniyle serbest ligand H₂L'ye kıyasla artmıştır (Zheng vd., 2001; Chen vd., 2011; Ji vd., 2012; Wang vd., 2006; Gao vd., 2015).

4.5.6. Bileşik 4'ün (Cu) fotolüminesans özellikleri

Bileşik 4'ün fotolüminesans özellikleri $\lambda_{uyarma} = 349$ nm uyarma ışınımı altında NIR ve görünür bölgelerde 350-700 nm dalga boyu aralığında oda sıcaklığında incelenmiştir ve ışınım spektrumları Şekil 4.27'de verilmiştir.



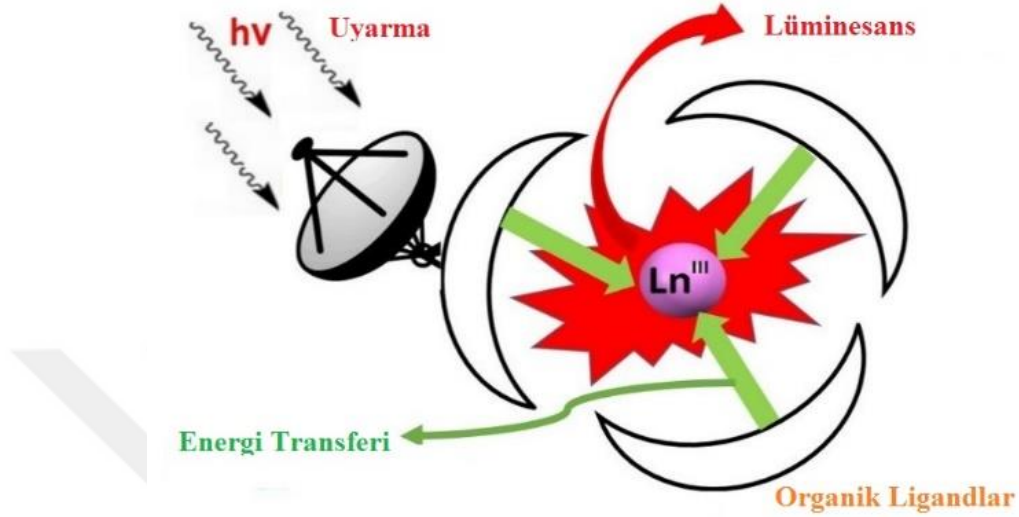
Şekil 4.27. Ligand 2 ve Bileşik 4'ün oda sıcaklığında katı hal fotolüminesans spektrumu

Bileşik 4'ün ışınım spektrumu ise $\lambda_{maks} = 433$ nm'de yoğun mavi ışınım tepe noktası ortaya çıkmıştır. Işımanın, bileşik 4 ve serbest ligandı H₂L ile arasında tepe noktalarının gözlenen mavi kaymasının esas olarak metal atomunun ligandla koordinasyonunun etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ek olarak, bileşik 4'ün lüminesans yoğunluğunun serbest ligand HL'ye kıyasla artması, ligandın rijiditesini etkin bir şekilde artıran ve böylece ışımasız termal titreşimler yoluyla enerji kaybını azaltan metal bileşiği oluşması üzerine olabilir (Erkarlan vd., 2016; Yahsi vd., 2016; Gungor, 2017b; Kocak vd., 2017).

4.6. Ln Bileşiklerinde (1 ve 2) Gözlenen “Anten” Etkisi

Ln^{III} iyonlarının direk uyarılması Laporte parite seçim kurallarından gelen sınırlama ile $f - f$ geçişlerinin yasak olması nedeniyle neredeyse imkansızdır. Bu nedenle Ln^{III} iyonlarından şiddetli lüminesans elde edebilmek için araştırmacılar lantanit bileşiklerinde güçlü birer ışık soğurucu olan organik ligand kullanmayı önermişlerdir

(Alpha, vd., 1990; Parker ve Williams, 1996). Anten etkisi; organik ligandların UV bölgede ışığı soğurup ligandan lantanit iyonunun $4f$ rezonans seviyelerine uyarma enerjisini aktarması ile gözlenir (Şekil 4.28). Anten etkisi ligandın soğurma ve bileşiğin uyarma spektrumları birlikte çizildiğinde, spektrumdaki örtüşmelerden gözlenebilir (Şekil 4.29).



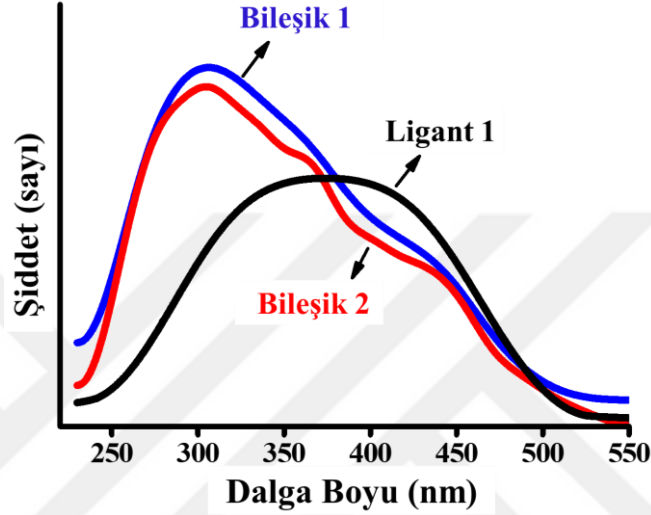
Şekil 4.28. Anten etkisi ile Ln^{III} iyonlarının lüminesans özelliği kazanmalarının şematik gösterimi.

Şekil 4.29, bileşikler **1** ve **2**'nin uyarma spektrumlarını ve ligand 2-Stp'nin soğurma spektrumunu göstermektedir. Dy^{III} ve Ho^{III} iyonlarının ligand 2-Stp'nin "anten etkisi" ile tipik duyarlılaştırıldığını gösteren bileşikler **1** ve **2**'nin uyarma spektrumu ve ligand 2-Stp'nin soğurma spektrumu arasında mükemmel örtüşme vardır.

Bileşikler **1** ve **2**'nin görünür bölgede göreceli olarak güçlü ışımaya yoğunluğuna sahiptir ve serbest ligand 2-Stp'nin ışımaya bandı burada gözlenmez böylece serbest ligand 2-Stp'nin, kuvvetli duyarlılaştırıcı olarak görev yaptığı ve uyarılma enerjisini Dy^{III} ve Ho^{III} iyonlarına verimli bir şekilde aktardığı kanıtlanır (Coban vd., 2017a) (Şekil 4.29). Koordine olan suyun Ln^{III} iyonunun ışımmasını zayıflatabileceği bilinmektedir, ancak bileşikler **1** ve **2**, ligand 2-Stp'nin duyarlılaştırmasına ve polimer yapıların π sistemine atfedilebilecek yoğun ışımalar sergiler (Quochi vd, 2006; Dang vd., 2011).

Şekil 4.29'dan görüldüğü gibi 2-Stp serbest ligandının soğurma spektrumu ile Ln^{III} bileşiklerinin uyarma spektrumları örtüşmektedir, böylece bileşikler **1** ve **2**'de ligandan metale enerji aktarımı "anten etkisi" ile gerçekleşmiştir (Dang vd., 2011) ve Ln^{III} iyonları şiddetli lüminesans özellik göstermişlerdir.

2-Stp ligandının soğurma spektrumunun Ln^{III} iyonlarının uyarma spektrumu ile daha geniş dalga boyu bölgesinde örtüşmelerin olduğu görülmektedir. Daha önceki çalışmalarda (Coban vd., 2016, Coban vd., 2017a; Coban vd., 2017b), 2-sülfotereftalik asit ve 4,4'-bipiridin ligandlarına dayanan Dy^{III} ve Ho^{III} bileşiklerini sentezlenmiş ve lüminesans özellikleri ortaya konulmuştur. Bileşikler 1 ve 2'nin ışım spektrumları, bu çalışmalarla karşılaştırıldığında, her iki bileşik de belirtilen bileşiklerden daha yoğun ışım yapmışlardır ve bu sonuç, 2-Stp ligandının tek başına kullanıldığında daha etkili bir duyarlılaştırıcı olduğunu göstermiştir.



Şekil 4.29. Bileşikler 1 ve 2'nin uyarma spektrumları ve serbest ligand 1'in soğurma spektrumu

Enerji aktarım mekanizması ile Ln^{III} iyonlarının etkin lüminesans özellik kazanmaları üç adımda gerçekleşir:

- (i) Güçlü ışık soğurucu olan organik ligandlar uyarma enerjisini soğurarak S_0 taban enerji seviyesinden S_1 uyarılmış singlet titreşim seviyesine çıkarlar;
- (ii) S_1 titreşim seviyesinden sistemler arası enerji aktarımı ile T_1 triplet titreşim seviyesine geçerler;
- (iii) T_1 titreşim seviyesinden Ln^{III} iyonunun $4f$ seviyelerine enerji aktarırlar (Şekil 4.22 ve Şekil 4.24).

Dexter teorisine göre; ligand ve Ln^{III} iyonunun uyarılmış singlet enerji seviyelerinin triplet durumu arasındaki enerji farkı, etkin enerji aktarımında anahtar rol oynamaktadır. Bu iki seviye arasındaki enerji farkı çok büyük olursa ligand ve Ln^{III} iyonunun triplet seviyelerinin üst üste çakışması azalacak ve enerji aktarımı keskin bir şekilde düşecektir. Triplet seviyeler arasındaki fark çok küçük olursa, bu durumda da lantanit iyonundan liganda enerjinin geri transfer süreci başlayacaktır. 2-Stp ligandının

triplet enerji seviyeleri Dy^{III} ve Ho^{III} iyonlarının 4f seviyelerine enerji aktarımı için karşılaştırılabilir değerlerdedir. Sonuç olarak ligandan – metale etkin olarak enerji aktarımı gerçekleşmiştir.



5. SONUÇ TARTIŞMA

Bu doktora tez çalışmasında, iki adet Dy(III) ve Ho(III) içeren koordinasyon bileşikleri hidrotermal yöntem ile ve iki adet Cu(II) metali içeren monomerik Schiff baz bileşikleri ise çöktürme yöntemi ile sentezlenmiştir. Malzemelerin yapısal analizleri ve ayrıntılı fotolüminesans özellikleri incelenmiştir.

Yapısal analizler sonucunda; **1** ve **2** bileşikleri için 2-stp ligandının deprotonasyona uğradığını göstermiştir. Ligandın karboksilat ve sülfat grupları, bileşik **1** için dört tane Dy atomlarıyla ve bileşik **2** için üç tane Ho atomlarıyla koordinasyona katılmıştır. Lantanit bileşiklerinde 2-stp ligandının bilinen beş tane koordinasyon modu bulunmaktadır. **1** ve **2** bileşiklerinde 2-stp ligand sırasıyla dört ve üç tane bilinenlerden farklı koordinasyon modu ortaya koymuştur. **3** bileşiğinde Cu atomunun inversiyon merkezinde yer aldığı ve düzlemsel kare geometrisine sahip olduğu ortaya koymuştur. Cu atomu, iki tane her biri bir hidrojenini bırakan üç dişli Schiff bazlı ligand ile ONO donörler aracılığıyla bağ yapıp bileşik **3**'ü oluşturmuştur. Ligandın alifatik -OH grubu bileşik oluşurken birleşme bölgesinden ayrılmıştır ve bileşik oluşumuna olanak sağlamıştır. Moleküller arası O-H...O bağları molekülleri birbirlerine bağlayarak [100] yönü boyunca 1-D zincir oluşturur. Öte yandan moleküller arası C-H...π ve π...π bağları molekülleri birbirlerine bağlayarak 3B yapı oluşumunu sağlar. **4** bileşiğinde ise Cu atomunun ON donörlerini kullanan ve deprotonasyona uğramış iki Schiff baz ligand (H₂L) tarafından koordine edildiğini gösterdi. Ligandın alifatik -OH grubu koordinasyona katılmamıştır ve metal koordinasyon bölgesinden uzaktadır. Moleküller arası O-H...O hidrojen bağları, b eksenini boyunca 1D zincirleri oluşturan molekülleri bağlar. Bu zincirler, 3B ağlarla sonuçlanan C-H...π ve π...π etkileşimleriyle birbirine bağlanır.

Katı hal fotolüminesans ölçümleri sonucunda, **1** ve **2** bileşiklerinde görünür bölgede güçlü sarı ışık yaydığını göstermektedir. Ayrıca bileşik **1**'in NIR bölgelerinde DyIII iyonunun tipik ve şiddetli ışımaya piki sergilemektedir. 2-stp, bileşikler **1** ve **2** için iyi lüminesans duyarlılaştırıcı ligandır ve her iki bileşikte de “anten etkisi” ile enerji transferi yoluyla Ln iyonlarının şiddetli ışımaya sergilemelerinde rol almıştır. Bileşik **3**'ün fotolüminesans spektrumunda kırmızıya kayma ve ligandın oranla daha kuvvetli bir ışımaya sergilediğini göstermiştir. Bu ligand ve metalin bileşik oluşturmasının bir sonucu olarak ortaya çıkmıştır. Bileşik **4** ün ise yoğun mavi ışımaya ve serbest ligand H₂L için lacivert ışımaya sergilendiği görülmüştür.

Sonuç olarak, DyIII (**1**) ve HoIII (**2**) bileşikleri aktive edilmiş ışıldayan malzemeler, tek fazlı beyaz fosforlar ve fiber amplifikatörler olarak potansiyel uygulamaları bakımından avantajlı olarak kabul edilebilir. Cu(II) bileşikleri (**3** ve **4**) ise gösterdikleri

fotolüminesans özellikleri nedeniyle, optoelektronik uygulamalarda kullanılması için bir potansiyele sahip olduğunun bir göstergesidir.

Bu tez çalışmasında sentezlenen malzemelerin yapısal ve fotolüminesans özellikleri; incelenen malzemelerden **1** ve **2** bileşikleri Journal of Molecular Structure dergisinde; **3** bileşiği Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry ve **4** bileşiği ise Molecular Crystals & Liquid Crystals dergisinde yayınlanmıştır.



KAYNAKÇA

- Abu-Dief, A. M., ve Mohamed, I. M. A. (2015) A review on versatile applications of transition metal complexes incorporating Schiff bases, *J Basic Appl Sci*, 4, 119–133.
- Acar, Y. (2016) Photoluminescence properties of Gd(III) and Ce(III) lanthanide based metal organic frameworks, *Anadolu University Journal of Science and Technology A - Applied Sciences and Engineering*, 17(4), 754-765.
- Alpha, B., Ballardini, R., Balzani, V., Lehn, J.M., Perathoner S. ve Sabbatini, N. (1990) Antenna effect in luminescent lanthanide cryptates: a photophysical study, *Photochemistry and Photobiology*, 52(2), 299-306.
- Amjad, A., Clemente-Juan, J.M., Coronado, E., Luis, F., Evangelisti, M., Espallargas, G.M., ve Del Barco, E. (2016) Tunable crossover between one- and three-dimensional magnetic dynamics in Co^{II} single-chain magnets organized by halogen bonding, *Phys Rev B*, 93, 224418–224427.
- Armaroli, N., Accorsi, G., Cardinali, F., Lisorti, A., (2007) Photochemistry and photophysics of coordination compounds: Copper, *Top Curr Chem*, 280, 69-115.
- Atkins, P. ve de Paula, J., (2006) *Physical chemistry*, 8. Baskı, W. H. Freeman and Company, New York, 1053.
- Bang, S., Kim, J., Jang, B.W., Kang, S. G., ve Kwak, C. H. (2016) Reduction of nitrile to primary amine using sodium borohydride: Synthesis and protonation of a cis-octahedral macrocyclic nickel(II) complex bearing two 2-aminoethyl pendant arms, *Inorg Chim Acta*, 444, 176–180.
- Beiser, A., (2003) *Concepts of modern physics*, 6. baskı, McGraw-Hill, New York, 542.
- Bibi, S., Mohammad, S., Manan, N.S.A., Ahmad, J., Kamboh, M.A., Khor, S.M., Yamin, B.M., Abdul Halim, S. N. (2017) Synthesis, characterization, photoluminescence, and electrochemical studies of novel mononuclear Cu(II) and Zn(II) complexes with the 1-benzylimidazolium ligand, *J Mol Struct*, 1141, 31–38.
- Biju, S., Gopakumar, N., Bünzli, J.-C.G., Scopelliti, R., Kim, H.K., Reddy, M.L.P. (2013) Brilliant Photoluminescence and Triboluminescence from Ternary Complexes of Dy III and Tb III with 3-Phenyl-4-propanoyl-5-isoxazonate and a Bidentate Phosphine Oxide Coligand, *Inorg Chem*, 52, 8750–8758.
- Brodowska, K., ve Łodyga-Chruścińska, E. (2014) Zasady Schiffa – interesujący zakres zastosowań w różnych dziedzinach nauki, *Chemik*, 68, 129–134.
- Caneschi, A., Gatteschi, D., ve Totti, F. (2015) Molecular magnets and surfaces: A promising marriage. A DFT insight, *Coord Chem Rev*, 289, 357–378.
- Celen, S., Gungor, E., Kara, H. ve Azaz, A. D., (2013) Synthesis, spectroscopic characterization, and antimicrobial activities of Ni(II) and Fe(II) complexes

- with N-(2-hydroxyethyl)-5-nitrosalicylaldehyde, *J Coord Chem*, 66, 3170–3181.
- Celen, S., Gungor, E., Kara, H., ve Azaz, A. D. (2016) Synthesis, characterization, antibacterial, and antifungal activities of one-dimensional O–H···O hydrogen-bonded Cu(II) and Ni(II) complexes, *Mol Cryst Liq Cryst*, 631, 164–175.
- Chang, R. ve Goldsby, K. A., (2016) *Chemistry*, 12. Baskı, McGraw-Hill Education, New York, 1083.
- Chen, Y. N., Ge, Y. Y., Zhou, W., Ye, L. F., Gu, Z. G., Ma, G. Z., Li, W. S., Li, H. ve Cai, Y. P. (2011) The first Mn–Zn heterometallic dinuclear compound based on Schiff base ligand N, N'-bis(salicylidene)-1,3-diaminopropane, *Inorg Chem Commun*, 14, 1228–1232.
- Chi, Y.-X., Liu, T.-S., Jin, J., Zhang, G.-N., Niu, S.-Y. (2013) Synthesis, structures and near-infrared luminescence properties of Ho³⁺ and Yb³⁺ coordination complexes, *J Phys Chem Solids*, 74, 1745–1750.
- Clark, R.C., Reid, J.S. (1995) The analytical calculation of absorption in multifaceted crystals, *Acta Crystallogr Sect A Found Crystallogr*, 51, 887–897.
- Coban, M.B., Amjad, A., Aygun, M., Kara, H. (2017a) Sensitization of Ho^{III} and Sm^{III} luminescence by efficient energy transfer from antenna ligands: Magnetic, visible and NIR photoluminescence properties of Gd^{III}, Ho^{III} and Sm^{III} coordination polymers, *Inorg Chim Acta*, 455, 25–33.
- Coban, M.B., Kocak, C., Kara, H., Aygun, M., Amjad, A., (2017b) Magnetic properties and sensitized visible and NIR luminescence of Dy^{III} and Eu^{III} coordination polymers by energy transfer antenna ligands Magnetic properties and sensitized visible and NIR luminescence of Dy^{III} and Eu^{III} coordination polymers by energy transfer antenna ligands, *Mol Cryst Liq Cryst*, 648(1), 202–215.
- Coban, M.B., Erkarlan, U., Oylumluoglu, G., Aygun, M., Kara, H., (2016) Hydrothermal synthesis, crystal structure and Photoluminescent properties; 3D Holmium(III) coordination polymer, *Inorg Chim Acta*, 447, 87–91.
- Coban, M.B., (2016) *Bazı lantait içeren metal organik çerçevelerin sentezlenmesi ve karakterizasyonu*, Doktora tezi, Balıkesir Üniversitesi, Balıkesir, 163.
- Cucos, P., Tuna, F., Sorace, L., Matei, I., Maxim, C., Shova, S., Gheorghe, R., Caneschi, A., Hillebrand, M., ve Andruh, M. (2014) Magnetic and Luminescent Binuclear Double-Stranded Helicates, *Inorg Chem*, 53, 7738–7747.
- Dang, S., Yu, J., Yu, J., Wang, X., Sun, L., Feng, J., Fan, W., Zhang, H. (2011) Novel Holmium (Ho) and Praseodymium (Pr) ternary complexes with fluorinated-ligand and 4,5-diazafluoren-9-one, *Mater Lett*, 65, 1642–1644.
- Dang, S., Yu, J., Wang, X., Sun, L., Deng, R., Feng, J., Fan, W., Zhang, H. (2011) NIR-luminescence from ternary lanthanide [Ho^{III}, Pr^{III} and Tm^{III}] complexes with 1-(2-naphthyl)-4,4,4-trifluoro-1,3-butanedionate, *J Lumin*, 131, 1857–1863.
- Delgado, S., Santana, A., Castillo, O., ve Zamora, F. (2010) Dynamic combinatorial chemistry in a solvothermal process of Cu (I, II) and organosulfur ligands, *Dalt Trans*, 39, 2280–2287.

- Dexter, D. L. (1953) A theory of sensitized luminescence in solids, *J Chem Phys*, 21, 836-850.
- 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, *J Appl Cryst*, 42, 339-341.
- Donmez. A., Coban, M. B., Kocak, C., Oylumluoglu, G., Coban, M. B., Baisch, U. ve Kara, H. (2017) Synthesis, characterization and photoluminescence studies of new Cu(II) complex, *Mol Cryst Liq Cryst*, 652:1, 213-222.
- Eliseeva, S. V, Liasotkyi, V.S., Golovach, I.P., Doga, P.G., Antonovich, V.P., Petoud, S., Meshkova, S.B. (2017) Exploring the ability of the nalidixate to sensitize visible and near-infrared emitting lanthanide(III) cations, *Methods Appl Fluoresc*, 5, 14002.
- Elmehdawi, R. M., Nasir El-Kaheli, M., Abuhmaiera, R. G., Treish, F. A., Mabruk, M. El, Younes, B., Bazzicalupi, C., Guerri, A., Caneschi, A., ve Amjad, A. (2017) Synthesis, Crystal Structure, and Magnetic Properties of a New Mixed Metal (Co (II), Ni (II)) Cubane, *Materials*, 10, 1–12.
- Emara, A. A. A. ve Adly, O. M. I. (2007) Synthesis and spectroscopic studies of new binuclear transition metal complexes of Schiff bases derived from 4, 6-diacetylresorcinol, *Transit Met Chem*, 32, 889–901.
- Emara, A. A. A., El-Sayed, B. A. ve Ahmed, E.-S. A. E. (2008) Syntheses, spectroscopic characterization and thermal behavior on novel binuclear transition metal complexes of hydrazones derived from 4,6-diacetylresorcinol and oxalyldihydrazine, *Spectrochim Acta Part A Mol Biomol Spectrosc*, 69, 757–769.
- Erkarslan, U., Oylumluoglu, G., Coban, M.B., Öztürk, E., Kara, H. (2016) Cyanide-bridged trinuclear MnIII–FeIII assembly: Crystal structure, magnetic and photoluminescence behavior, *Inorg Chim Acta*, 445, 57–61.
- Feng, J., Zhou, L., Song, S.-Y., Li, Z.-F., Fan, W.-Q., Sun, L.-N., Yu, Y.-N., Zhang, H.-J. (2009) A study on the near-infrared luminescent properties of xerogel materials doped with dysprosium complexes, *Dalt Trans*, issue 33, 6593-6598.
- Feng, X., Feng, Y.-Q., Chen, J., Ng, S.-W., Wang, L.-Y., Guo, J.-Z. (2015) Reticular three-dimensional 3d–4f frameworks constructed through substituted imidazole-dicarboxylate: syntheses, luminescence and magnetic properties study, *Dalt Trans*, 44, 804–816.
- Fernández-G., J. M., Tepal-Sánchez, P. ve Hernández-Ortega, S. (2006) The crystal structures of some-o-hydroxy Schiff base copper (II) complexes derived from (R) and (S) secbutylamines, *J Mol Struct*, 787, 1–7.
- Förster, T. (1960) Burton, M., Kirby-Smith, J.S., Magee, L.L. (Editörler.), *Comparative Effects of Radiation*, John Wiley & Sons, New York, 300.
- Freitag, M., Giordano, F., Yang, W., Pazoki, M., Hao, Y., Zietz, B., Grätzel, M., Hagfeldt, A., ve Boschloo, G. (2016) Copper phenanthroline as a fast and high-performance redox mediator for dye-sensitized solar cells, *J Phys Chem C*, 120, 9595–9603.

- Gao, Q., Qin, Y., Chen, Y., Liu, W., Li, H., Wu, B., Li, Y. ve Li, W. (2015) Cubane-type $\{M_4O_4\}$ (M= Co II, Zn II, Cu II) clusters: synthesis, crystal structures, and luminescent and magnetic properties, *RSC Adv*, 5, 43195–43201.
- Gautreau, R. ve Savin, W. (1999) *Shaum's outline of Theory and Problems of Modern Physics*, İkinci Baskı, McGraw-Hill, ABD, 338.
- Gu, F., Wang, S.F., Lü, M.K., Zhou, G.J., Xu, D., Yuan, D.R. (2004) Structure Evaluation and Highly Enhanced Luminescence of Dy³⁺-Doped ZnO Nanocrystals by Li⁺ Doping via Combustion Method, *Langmuir*, 20, 3528–3531.
- Gungor E. (2017a) A new stepped tetranuclear copper(II) complex: synthesis, crystal structure and photoluminescence properties, *Acta Crystallogr Sect C Struct Chem*, 73, 393-398.
- Gungor, E. (2017b) 3-D polymeric structure formed by hydrogen bonds of copper (II) complex, *Mol Cryst Liq Cryst*, 642, 21–28.
- Gungor, E. ve Kara, H. (2011) A new hydrogen-bonded pseudo-dimer Mn (III) Schiff base complex. The synthesis, X-ray structure and spectroscopic studies, *Spectrochim Acta - Part A Mol Biomol Spectrosc*, 82, 217–220.
- Gungor, E. ve Kara, H. (2015) A new tetranuclear distorted open-cubane copper (II) Schiff base complex: Structural, spectral and magnetic characterizations, *J Struct Chem*, 56, 1646–1652.
- Gungor, E. ve Kara, H. (2012) Chiral one-dimensional hydrogen bonded, antiferromagnetic chloro-bridged dinuclear copper (II) complex with tridentate Schiff base ligand, *Inorg Chim Acta*, 384, 137–142.
- Gungor, E., Celen, S., Azaz, D. ve Kara, H. (2012) Two tridentate Schiff base ligands and their mononuclear cobalt(III) complexes: Synthesis, characterization, antibacterial and antifungal activities, *Spectrochim Acta - Part A Mol Biomol Spectrosc*, 94, 216–221.
- Gündüz, T. (2002) *İnstrumental analiz*, 6. baskı, Gazi Kitabevi, Ankara, 1357.
- Güngör, E. (2011) Geçiş metali komplekslerinde manyeto-yapısal ilişki, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Balıkesir, 115.
- Güngör, E. (2017) Süleyman Demirel Univ J Nat Appl Sci., DOI: 10.13113/sdufbed.19670.
- Haase, W. (1994). *Berichte der Bunsengesellschaft für Phys Chemie*, 98, 1208–1224.
- Hemamalini, M., Loh, W. S., Quah, C., ve Fun, H. K. (2014) Investigation of supramolecular synthons and structural characterisation of aminopyridine-carboxylic acid derivatives, *Chem Cent J*, 8(31), 1–9.
- Hopa, C. ve Cokay, I. (2016a) Designing a heterotrinnuclear Cu^{II}-Ni^{II}-Cu^{II} complex from a mononuclear Cu^{II} Schiff base precursor with dicyanamide as a coligand: synthesis, crystal structure, thermal and photo-luminescence properties, *Acta Crystallogr Sect C*, 72, 601-606.
- Hopa, C. ve Cokay, I. (2016b) Synthesis, structural characterization and thermal properties of a new copper(II) one-dimensional coordination polymer based on bridging N,N'-bis-(2-hydroxy-benzyl-idene)-2,2-di-methyl-propane-1,3-

- di-amine and dicyanamide ligands, *Acta Crystallogr Sect C Struct Chem*, 72, 149–154.
- Hoskins B.F. ve Robson R., (1989) Infinite polymeric frameworks consisting of three dimensionally linked rod-like segments, *J. Am. Chem. Soc.* 111, 5962–5964.
- Huang, Y., Wu, B., Yuan, D., Xu, Y., Jiang, F., Hong, M. (2007) New Lanthanide Hybrid as Clustered Infinite Nanotunnel with 3D Ln–O–Ln Framework and (3,4)-Connected Net, *Inorg Chem*, 46, 1171–1176.
- Ilmi, R. ve Iftikhar, K. (2017) Photophysical properties of Lanthanide(III) 1,1,1-trifluoro-2,4-pentanedione complexes with 2,2'-Bipyridyl: An experimental and theoretical investigation, *J Photochem Photobiol A Chem*, 333, 142–155.
- James SL (2003) Metal–organic frameworks, *Chem Soc Rev*, 32(5):276–288.
- Ji, Y.-F., Wang, R., Ding, S., Du, C.-F. ve Liu, Z.-L. (2012) Synthesis, crystal structures and fluorescence studies of three new Zn (II) complexes with multidentate Schiff base ligands, *Inorg Chem Commun*, 16, 47–50.
- Kang, S. G., Kim, H., Bang, S., ve Kwak, C. H. (2013) Cycloaddition of salicylaldehyde to nitrile: Synthesis and characterization of new macrocyclic copper (II) complexes bearing a heterobicyclic functional pendant arm, *Inorg Chim Acta*, 396, 10–13.
- Kapadia, M.A., Patel, M.M., Joshi, J.D. (2009) Coordination polymers of Ln(III): Synthesis, characterization, catalytic and antimicrobial aspects, *Inorg Chim Acta*, 362 3292–3298.
- Karahan, A., Kurtaran, R., Yahsi, Y., Gungor, E., ve Kara, H. (2016) A dinuclear oxygen-bridged Schiff base iron(III) complex derived from N,N'-bis(4-methoxy-2-hydroxybenzylidene)-2,2-dimethylpropane-1,3-diamine, *J Struct Chem*, 57, 731–736.
- Kelley, T. W., Baude, P. F., Gerlach, C., Ender, D. E., Muyres, D., Haase, M. A., Dennis, E., Vogel, A., ve Theiss, S. D. (2004) Recent Progress in Organic Electronics: Materials, Devices, and Processes, *Chem Mater*, 16(23), 4413–4422.
- Keypour, H., Shayesteh, M., Rezaeivala, M. ve Sayin, K. (2016) Dinuclear Cu(II) complexes of compartmental Schiff base ligands formed from unsymmetrical tripodal amines of varying arm lengths: Crystal structure of $[\text{Cu}_2\text{L}^1](\text{ClO}_4)_2$ and theoretical studies, *J Mol Struct*, 1112, 110–118.
- Keypour, H., Zeynali, H., Rezaeivala, M., Mohsenzadeh, F., Rudbari, H. A., Bruno, G. ve Sadeghpour, A. (2015) Synthesis and characterization of macrocyclic and polymeric Schiff base complexes derived from related macrocyclic ligands in the presence of Ni(II) and Cu(II), *J Iran Chem Soc*, 12, 1665–1675.
- Kittel, C., (2005) *Introduction to solid state physics*, 8. baskı, John Wiley & Sons, ABD, 680.
- Kocak, C., Oylumluoglu, G., Donmez, A., Coban, M. B., Erkarlan, U., Aygun, M., ve Kara, H. (2017) Crystal structure and photoluminescence properties of a new monomeric copper(II) complex: bis(3-[(3-hydroxypropyl)imino]methyl)-4-nitrophenolato- $\kappa^3\text{O,N,O'}$ copper(II), *Acta Cryst C*, 73, 414–419.

- Lazarides, T., Davies G.M., Adams H., Sabatini C., Barigelletti F., Barbieri A., a Pope S.J., Faulkner S., Ward M.D. (2007) Ligand-field excited states of hexacyanochromate and hexacyanocobaltate as sensitizers for near-infrared luminescence from Nd(III) and Yb(III) in cyanide-bridged d-f assemblies., *Photochem Photobiol Sci*, 6, 1152–1157.
- Lever, A. B. P. (1984) *In Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier, Amsterdam.
- Leverenz, H. W., (1950) *An introduction to luminescence of solids*, John Wiley & Sons, ABD, 569.
- Li, L. L., Liu, L. L., Ren, Z. G., Li, H. X., Zhang, Y., Lang, J. P., Tong, Y. X., ve Chen, X. M. (2009) Solvothermal assembly of a mixed-valence Cu (I, II) cyanide coordination polymer [Cu (II) Cu (I) 2 (μ-Br) 2 (μ-CN) 2 (bdmpp)] n by C–C bond cleavage of acetonitrile, *CrystEngComm*, 11, 2751–2756.
- Li, Y., Li, Z., Liu, Y., Dong, X. ve Cui, Y. (2012) Synthesis, crystal structures, and urease inhibition studies of two new Schiff-base copper complexes derived from n-butylamine, *J Coord Chem*, 65, 19–27.
- Liu, Q.-Y. ve Xu, L. (2005) Novel Structure Evolution of Lanthanide-SIP Coordination Polymers (NaH₂SIP = 5-Sulfoisophthalic Acid Monosodium Salt) from a 1D Chain to a 3D Network as a Consequence of the Lanthanide Contraction Effect, *Eur J Inorg Chem*, 3458–3466.
- Lu, Z., Wen, L., Yao, J., Zhu, H., Meng, Q. (2006) Two types of novel layer framework structures assembled from 5-sulfosalicylic acid and lanthanide ions, *CrystEngComm*, 8, 847-853.
- Lyapin, A.A., Ryabochkina, P.A., Chabushkin, A.N., Ushakov, S.N., ve Fedorov, P.P. (2015) Investigation of the mechanisms of upconversion luminescence in Ho³⁺ doped CaF₂ crystals and ceramics upon excitation of ⁵I₇ level, *J Lumin*, 167, 120–125.
- Manjunatha, M. N., Dikundwar, A. G. ve Nagasundara, K. R. (2011) Zn (II), Cd (II) and Hg (II) complexes with 1-(p-methoxybenzyl)-2-(p-methoxyphenyl) benzimidazole: Syntheses, structures and luminescence, *Polyhedron*, 30, 1299–1304.
- Mercury, version 3.9 (2016) Cambridge Crystallographic Data Centre: Cambridge, UK.
- Mitra, M., Maji, A. K., Ghosh, B. K., Kaur, G., Roy Choudhury, A., Lin, C.-H., Ribas, J. ve Ghosh, R. (2013) Synthesis, crystallographic characterization and catecholase activity of a monocopper (II) and a dimanganese (III) complex with an anionic Schiff base ligand, *Polyhedron*, 61, 15–19.
- Olalekan, T. E., Ogunlaja, A. S., VanBrecht, B. ve Watkins, G. M. (2016) Spectroscopic, structural and theoretical studies of copper (II) complexes of tridentate NOS Schiff bases, *J Mol Struct*, 1122, 72–79.
- Otgonbaatar, E., Chung, M.-C., Umakoshi, K., Kwak, C.-H. (2015) Preparation and Luminescent Property of the Self-Assembled Nanoscale Network Systems Combined Tetracyanoplatinate(II) and Copper(II)-Polyaza Complexes, *J Nanosci Nanotechnol*, 15, 1389–1395.

- Oylumluoglu, G., Coban, M. B., Kocak, C., Aygun, M. ve Kara, H. (2017) 2-2- and 1-D coordination polymers of Dy(III) and Ho(III) with near infrared and visible luminescence by efficient charge-transfer antenna ligand, *J Mol Struct*, 1146, 356-364.
- Pan, M., Du, B.-B., Zhu, Y.-X., Yue, M.-Q., Wei, Z.-W., Su, C.-Y. (2016) Highly Efficient Visible-to-NIR Luminescence of Lanthanide(III) Complexes with Zwitterionic Ligands Bearing Charge-Transfer Character: Beyond Triplet Sensitization, *Chem - A Eur J*, 22, 2440–2451.
- Parker, D. ve Williams, J.A.G. (1996) Getting excited about lanthanide complexation chemistry, *J Chem Soc, Dalton Trans*, 3613-3628.
- Petrova, P., ve Tomova, R. (2009) Materials Used for Organic Light-Emitting Diodes: Organic Electroactive Compounds, *Bulg Chem Commun*, 41, 211–225.
- Quochi, F., Orrù, R., Cordella, F., Mura, A., Bongiovanni, G., Artizzu, F., Deplano, P., Mercuri, M.L., Pilia, L. ve Serpe, A. (2006) Near infrared light emission quenching in organolanthanide complexes, *J Appl Phys*, 99, 4–7.
- Reddy, P. A. N., Nethaji, M., ve Chakravarty, A. R. (2004) Hydrolytic Cleavage of DNA by Ternary Amino Acid Schiff Base Copper(II) Complexes Having Planar Heterocyclic Ligands, *Eur J Inorg Chem*, 7, 1440–1446.
- Ren, Y., Zheng, X., Li L., Yuan, D.-Q., An, M. ve Jin, L. (2014) Three-Dimensional Frameworks Based on Dodecanuclear Dy–hydroxo Wheel Cluster with Slow Relaxation of Magnetization, *Inorg Chem*, 53, 12234–12236.
- Ren, Y.-X., An, M., Chai, H.-M., Zhang, M.-L. ve Wang, J.-J. (2015) Cooperation of Coordinative and $\pi \cdots \pi$ Interaction in Directing Two-fold Interpenetrated Architecture of Two Eu/Dy(III) 2-Sulfoterephthalate Complexes with 4,4'-Bipyridine, *Z Anorg Allg Chem*, 641, 525–528.
- Robinson, J. W., Frame, E.M.S. ve Frame II, G. M., (2005) *Undergraduate instrumental analysis*, 6. Baskı, Marcel Dekker, New York, 1079.
- Sabbatini, N., Guardigli, M., Manet, I., (1996) Antenna effect in encapsulation complexes of lanthanide ions, 69–120, Gschneidner, K.A., Eyring, L. (Editörler), *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths Cilt 23*, Elsevier Science, Amsterdam, 426.
- Safaei, E., Bahrami, H., Pevec, A., Kozlevčar, B. ve Jagličić, Z. (2017) Copper(II) complex of new non-innocent O-aminophenol-based ligand as biomimetic model for galactose oxidase enzyme in aerobic oxidation of alcohols, *J Mol Struct*, 1133, 526–533.
- Safaei, E., Kabir, M. M., Wojtczak, A., Jagličić, Z., Kozakiewicz, A. ve Lee, Y.-I. (2011) Synthesis, crystal structure, magnetic and redox properties of copper (II) complexes of N-alkyl (aryl) tBu-salicylaldimines, *Inorg Chim Acta*, 366, 275–282.
- Safak, B., Yahsi, Y., Gungor, E., ve Kara, H. (2015) Crystal structure and magnetic properties of dinuclear iron (III) complex with ONNO-donor ligand, *J Struct Chem*, 56, 1527–1532.
- Sasabe, H. ve Kido, J. (2011) Multifunctional materials in high-performance OLEDs: challenges for solid-state lighting, *Chem Mater*, 23, 621–630.

- Sheldrick, G. M., (2008) A short history of SHELX, *Acta Cryst A*, 64, 112-122.
- Sheldrick, G. M., (2015a) Crystal structure refinement with SHELXL, *Acta Cryst C*, 71, 3-8.
- Sheldrick, G. M., (2015b) SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination, *Acta Cryst A*, 71, 3-8.
- Shen, H.-Y., Wang, W.-M., Gao, H.-L. ve Cui, J.-Z. (2016) Near-infrared luminescence and SMM behaviors of a family of dinuclear lanthanide 8-quinolinolate complexes, *RSC Adv*, 6, 34165–34174.
- Skoog D. A., Holler, F. J. ve Crouch, S. R., (2016) *Principles of instrumental analysis*, 7. Baskı, Cengage Learning, ABD, 959.
- Son, S., Lee, H., Kwak, C., Lee, J., Ahn, H. ve Chung, M. (2015) A Study of Phosphorescent Light Emitting Using Cyclometalated Pt(II) Complexes, *J Nanosci Nanotechnol*, 15, 5338–5341.
- Sow, M. M., Diouf, O., Gaye, M., Sall, A. S., Pérez-Lourido, P., Valencia-Matarranz, L., Castro, G., Caneschi, A., ve Sorace, L. (2013) Synthesis, spectral characterization and X-ray crystal structure of Fe (III) and Co (III) complexes with an acyclic Schiff base ligand, *Inorg Chim Acta*, 406, 171–175.
- Spek, A. L., (2009) Structure validation in chemical crystallography, *Acta Crystallogr Sect D Biol Crystallogr*, 65, 148–155.
- Sun, L., Qiu Y., Liu T., Peng H., Deng W., Wang Z. ve Shi L. (2013) Visible-light sensitized sol–gel-based lanthanide complexes (Sm, Yb, Nd, Er, Pr, Ho, Tm): microstructure, photoluminescence study, and thermostability, *RSC Adv*, 3, 26367-26375.
- Sun, Y.-Q., Zhang, J. ve Yang, G.-Y. (2006) A series of luminescent lanthanide–cadmium–organic frameworks with helical channels and tubes, *Chem Commun*, 3410, 4700–4702.
- Surati K.R. ve Thaker B.T. Synthesis, spectral, crystallography and thermal investigations of novel Schiff base complexes of manganese(III) derived from heterocyclic β -diketone with aromatic and aliphatic diamine, *Spectrochim Acta Part A Mol Biomol Spectrosc*, 75, 235–242.
- Tro, N. J. (2017) *Chemistry: a molecular approach*, 4. Baskı, Pearson, Boston, 1157.
- Valeur, B., (2001) *Molecular fluorescence: Principles and applications*, Wiley-VCH, Almanya, 381.
- Wang, Y., Yi, L., Yang, X., Ding, B., Cheng, P., Liao, D.-Z. ve Yan, S.-P. (2006) Synthesis, crystal structure, and characterization of new tetranuclear Ag(I) complexes with triazole bridges, *Inorg Chem*, 45, 5822–5829.
- Wu, G., Wang, X.-F., Okamura, T., Sun, W.-Y. ve Ueyama, N. (2006) *Inorg Chem* 45, 8523–8532.
- Wu, W., Xie, J., ve Xie, D. (2010) Syntheses, structures, and photoluminescence properties of metal (II) halide complexes with pyridine-containing flexible tripodal ligands, *Russ J Inorg Chem*, 55, 384–389.
- Xiao, H.-P., Zheng, Y.-X., Liang, X.-Q., Zuo, J.-L. ve You, X.-Z. (2008) Hydrothermal synthesis, crystal structures, and luminescent properties of two

- lanthanide (III) complexes containing 2-sulfoterephthalate, *J Mol Struct*, 888, 55–61.
- Xiao, S.-S., Zheng, X.-J., Yan, S.-H., Deng, X.-B. ve Jin, L.-P. (2010) Architecture of europium complexes with sulfobenzenedicarboxylates, *CrystEngComm*, 12, 3145-3151.
- Yahsi, Y., Gungor, E., Coban, M.B. ve Kara, H. (2016a) Linear trinuclear mixed valance MnIII -MnII -MnIII complex: Synthesis, crystal structure and characterization, *Mol Cryst Liq Cryst*, 637, 67–75.
- Yahsi, Y., Ozbek, H., Aygun, M. ve Kara H. (2016b) Crystal structure and photoluminescence properties of a new CdII coordination polymer catena - poly[bis[4-bromo-2-({[2-(pyrrolidin-1-yl)ethyl]imino}methyl)phenolato- κ^3 N,N',O]di- μ^3 -chlorido-di- μ^2 -chlorido-bis(methanol- κ O)tricadmium(II)], *Acta Crystallogr Sect C Struct Chem*, 72, 426–431.
- Yahsi, Y. (2016) X-ray characterization and magnetic properties of dioxygen-bridged Cu II and Mn III Schiff base complexes, *Acta Crystallogr Sect C Struct Chem*, 72, 585–592.
- Yahsi, Y. ve Kara, H. (2013) Synthesis, structural analysis and magnetic properties of two novel doubly oxygen bridged binuclear manganese(III) and copper(II) complexes with ONO tridentate ligands, *Inorg Chim Acta*, 397, 110–116.
- Yam, V.W.W. ve Lo, K. K.W. (1999) Recent advances in utilization of transition metal complexes and lanthanides as diagnostic tools, *Coord Chem Rev*, 184, 157–240.
- Yardan, A., Yahsi, Y., Kara, H., Karahan, A., Durmus, S., ve Kurtaran, R. (2014) Synthesis, characterization, crystal structure, magnetic studies of a novel polymeric zig-zag chain copper (II) complex, *Inorg Chim Acta*, 413, 55–59.
- Yu, X., Peng, J., Shi, Z., Shen, Y., Zhang, Z. ve Li, G. (2015) Tubular solids of lanthanide-doped polyoxometalates in micrometer-scale: synthesis and NIR-luminescent properties, *J Lumin*, 160, 289–292.
- Zhang, L.P. ve Zhu L.G. (2008) Influence of neutral amine ligands on the network assembly of lead(II) 4-sulfobenzoate complexes, *J Mol Struct*, 873 61–68.
- Zhang, Z., Song, Y., Okamura, T., Hasegawa, Y., Sun, W. ve Ueyama, N. (2006) Syntheses, Structures, Near-Infrared and Visible Luminescence, and Magnetic Properties of Lanthanide-Organic Frameworks with an Imidazole-Containing Flexible Ligand, *Inorg Chem*, 45, 2896–2902.
- Zheng, S. R., Zhang, L., He, J. E., Fan, J., ve Zhang, W. G. (2016) Structures and photoluminescence of coordination polymers assembled from bifunctional ligand containing both tetrazole and imidazole groups, *Inorg Chem Commun*, 66, 19–23.
- Zheng, S.-L., Tong, M.-L., Tan, S.-D., Wang, Y., Shi, J.-X., Tong, Y.-X., Lee, H. K. ve Chen, X.-M. (2001) Structures and photoluminescence of coordination polymers assembled from bifunctional ligand containing both tetrazole and imidazole groups, *Organometallics*, 20, 5319–5325.
- Zhou, X., Zhao, X., Wang, Y., Wu, B., Shen, J., Li, L. ve Li, Q. (2014) Eu(III) and Tb(III) Complexes with the Nonsteroidal Anti-Inflammatory Drug Carprofen:

Synthesis, Crystal Structure, and Photophysical Properties, *Inorg Chem*, 53, 12275–12282.

Zhou, X., Yu, B., Guo, Y., Tang, X., Zhang, H., ve Liu, W. (2010) Both Visual and Fluorescent Sensor for Zn²⁺ Based on Quinoline Platform, *Inorg Chem*, 49, 4002–4007.



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Ad Soyad : Çağdaş KOÇAK
Uyruk : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : 30/09/1985
Medeni Hali : Evli
Telefon : 0 555 511 44 34
E-posta : cagdaskocak@mu.edu.tr
cagdaskocak@gmail.com



Öğrenim Bilgisi

Doktora 2012	MUĞLA SITKI KOÇMAN ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ/FİZİK (DR) Tez adı: Lantanit Ve Geçiş Metali Bileşiklerinin Elde Edilmesi Ve Fotoluminesans Özelliklerinin İncelenmesi Tez Danışmanı:(GÖRKEM OYLUMLUOĞLU)
Yüksek Lisans 2010 11/Eylül/2012	MUĞLA SITKI KOÇMAN ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ/FİZİK (YL) (TEZLİ) Tez adı: Bazı pn eklemelerde dc manyetik alan altındaki akım gerilim özelliklerinin oda sıcaklığında deneysel olarak incelenmesi (2012) Tez Danışmanı:(GÖRKEM OYLUMLUOĞLU)
Yüksek Lisans 2009 10/Şubat/2010	GAZİANTEP ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ/FİZİK MÜHENDİSLİĞİ (YL) (TEZLİ)
Lisans 2004 25/Haziran/2009	GAZİANTEP ÜNİVERSİTESİ MÜHENDİSLİK FAKÜLTESİ/FİZİK MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ/FİZİK MÜHENDİSLİĞİ PR. (İNGİLİZCE)

Görevler

ARAŞTIRMA GÖREVLİSİ 2017-2018	Bergische Universitaet Wuppertal/Polimer Teknolojisi Enstitüsü (TÜBİTAK 2214/A Yurtdışı Doktora Sırası Araştırma Bursu ile bir yıllık araştırma kapsamında.)
ARAŞTIRMA GÖREVLİSİ 2010	MUĞLA SITKI KOÇMAN ÜNİVERSİTESİ/FEN FAKÜLTESİ)

1- Eserler

A. Uluslararası hakemli dergilerde yayımlanan makaleler:

- 1- Dönmez Adem, Oylumluoğlu Görkem, Çoban Mustafa Burak, Koçak Çağdaş, Aygün Muhittin, Kara Subaşat Hülya (2017). Ferromagnetic interactions in new double end-on- azide-bridged dinuclear Ni(II) complex: Synthesis, crystal structures, magnetic and photoluminescence properties. *Journal of Molecular Structure*, 1149, 569-575.,
Doi:10.1016/j.molstruc.2017.08.027 (Yayın No: 4071862)
- 2- Dönmez Adem, Çoban Mustafa Burak, Koçak Çağdaş, Oylumluoğlu Görkem, Baisch Ulrich, Kara Subaşat Hülya (2017). Synthesis, characterization and photoluminescence studies of new Cu(II) complex. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 652(1), 213-222., Doi: 10.1080/15421406.2017.1358013 (Yayın No: 3840851)
- 3- Oylumluoğlu Görkem, Çoban Mustafa Burak, Koçak Çağdaş, Aygün Muhittin, Kara Subaşat Hülya (2017). 2-and 1-D coordination polymers of Dy(III) and Ho(III) with near infrared and visible luminescence by efficient charge-transfer antenna ligand. *Journal of Molecular Structure*, 1146, 356-364., Doi: 10.1016/j.molstruc.2017.06.020 (Yayın No: 3839485)
- 4- Çoban Mustafa Burak, Koçak Çağdaş, Kara Subaşat Hülya, Aygün Muhittin, Amjad Asma (2017). Magnetic properties and sensitized visible and NIR luminescence of DyIII and EuIII coordination polymers by energy transfer antenna ligands. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 648(1), 202-215., Doi: 10.1080/15421406.2017.1280911 (Yayın No: 3922184)
- 5- Koçak Çağdaş, Oylumluoğlu Görkem, Dönmez Adem, Çoban Mustafa Burak, Erkarlan Uğur, Aygün Muhittin, Kara Subaşat Hülya (2017). Crystal structure and photoluminescence properties of a new monomeric copper(II) complex: bis(3-[(3-hydroxypropyl)imino]methyl)-4-nitrophenolato- κ^3 /supiO/i,iN/i,iO/i')copper(II). *Acta Crystallographica Section C Structural Chemistry*, 73(5), 414-419., Doi: 10.1107/S2053229617005976 (Yayın No: 3839690)

B. Uluslararası kongre, sempozyum, panel, çalıştay gibi bilimsel, sanatsal toplantılarda özet metin olarak yayımlanan bildiri

1. Çoban Mustafa Burak, Oylumluoğlu Görkem, Koçak Çağdaş, Aygün Muhittin, Kara Subaşat Hülya, 2017. Solid State Photoluminescence Properties of Gd(III) Coordination Polymer. *Türk Fizik Derneği 33. Uluslararası Fizik Kongresi*
2. Çoban Mustafa Burak, Oylumluoğlu Görkem, Koçak Çağdaş, Aygün Muhittin, Kara Subaşat Hülya, 2017. 1-D Coordination Polymer of Ho(III) with NIR Luminescence by Efficient Charge-Transfer Ligand. *Türk Fizik Derneği 33. Uluslararası Fizik Kongresi*
3. Güzel Umut, Çoban Mustafa Burak, Oylumluoğlu Görkem, Koçak Çağdaş, Aygün Muhittin, Kara Subaşat Hülya, 2017. Crystal Structure of Yb(III)-MOFs via Hydrothermal Synthesis. III. International Turkish Congress on Molecular Spectroscopy (TURCMOS 2017)
4. Çoban Mustafa Burak, Oylumluoğlu Görkem, Koçak Çağdaş, Aygün Muhittin, Kara Subaşat Hülya, 2017. Single Crystal Structure of

- Holmium(III) Based Porous Coordination Polymer. III. International Turkish Congress on Molecular Spectroscopy (TURCMOS 2017)
5. Oylumluoğlu Görkem, Çoban Mustafa Burak, Koçak Çağdaş, Aygün Muhittin, Kara Subaşat Hülya, 2017. Hydrothermal Synthesis and Characterization of New Erbium Complex. III. International Turkish Congress on Molecular Spectroscopy (TURCMOS 2017)
 6. Güzel Umut, Koçak Çağdaş, Çoban Mustafa Burak, Oylumluoğlu Görkem, Kara Subaşat Hülya, 2017. Hydrothermal Synthesis and Single Crystal Structure of New Erbium Coordination Polymer. 7th International Advances in Applied Physics and Materials Science Congress Exhibition
 7. Derin Özgür, Çoban Mustafa Burak, Koçak Çağdaş, Oylumluoğlu Görkem, Kara Subaşat Hülya, 2017. Crystal Structure of Yb-MOF Produced via Hydrothermal Synthesis. 7th International Advances in Applied Physics and Materials Science Congress Exhibition
 8. Çoban Mustafa Burak, Koçak Çağdaş, Oylumluoğlu Görkem, Erkarlan Uğur, Aygün Muhittin, Kara Subaşat Hülya, 2017. Structural Diversity of 3D Coordination Polymer Incorporating Sm(III) and 2-Sulfoterephthalate Ligand. 2nd International Conference on Advances in Natural and Applied Sciences
 9. Çoban.,B., Koçak.,Ç., Oylumluoğlu.,G., Kara.,H., 2016. Recent advances in the photovoltaic applications of coordination polymers and Electrical Characterization under irradiation and in dark. 2nd International Conference on Organic Electronic Material Technologies (OEMT2016)
 10. Çoban.,B., Koçak.,Ç., Oylumluoğlu.,G., Kara.,H., 2016. Fabrication and Electrical Characterization of Ln-based Metal–Organic Frameworks as new Class of Photovoltaic Solar Cells. 2nd International Conference on Organic Electronic Material Technologies (OEMT2016)
 11. Koçak.,Ç., Çoban.,B., Oylumluoğlu.,G., Kara.,H., 2016. 2D-Network Simulation and Modelling of CdTe Modules. 2nd International Conference on Organic Electronic Material Technologies (OEMT2016)
 12. Koçak.,Ç., Çoban.,B., Oylumluolu.,G., Kara.,H., 2016. SYNTHESIS AND PHOTOLUMINESCENCE PROPERTIES OF NEW CU(II) COMPLEX. Türk Fizik derneği 32. Uluslararası Fizik Kongresi
 13. Koçak.,Ç., Özden.,Ş., Oylumluoğlu.,G., Bayhan.,H., 2015. LIGHT SOAKING EFFECT IN THIN FILM CdS/CdTe SOLAR CELL. SOLARTR-3
 14. Akın, D., vd., "Edge to bulk transition of the IQHE at cleaved edge overgrown samples: an interaction based experimental proposal", 2014, 24th Workshop on Crystalline Silicon Solar Cells & Modules: Materials and Processes, USA - 2014
 15. Oylumluoğlu, G., vd., "Influence of magnetic field on p-n junction.", 2011, First Euro-Mediterranean Conference on Materials and Renewable Energies (EMCMRE-1), Marrakech-Morocco - 2014
- C. Uluslararası kongre, sempozyum, panel, çalıştay gibi bilimsel, sanatsal toplantılarda poster olarak sergilenen bildiri**
1. Özden, Ş., vd, "Stuffy of the rollover and crossover phenomena in CdS/CdTe solar cells under different colours of illumination.", 2014, TFD 31. Uluslararası Fizik Kongresi - 2014

2. Koçak, Ç., "Dark and illuminated capacitance profiling of an efficient CdTe thin film solar cell", 2014, TFD 31. Uluslararası Fizik Kongresi - 2014
3. Altınay, Y., vd., "effect of the temperature on the device parameters of an n-CdS/p-CdTe solar cell", 2014, TFD 31. Uluslararası Fizik Kongresi - 2014
4. Dönmez, A., vd., "Impact of the replacing buffer layer in standard CdS/CIGSe solar cells", 2014, TFD 31. Uluslararası Fizik Kongresi - 2014
5. Kocak., C., vd., "Room Temperature I-V behaviour of heterojunction Blue led under illumination.", 2011, TFD 28. Uluslararası Fizik Kongresi - 2011

D. Ulusal kongre, sempozyum, panel, çalıştay gibi bilimsel, sanatsal toplantılarda özet metin olarak yayımlanan bildiri

1. Koçak Çağdaş, Oylumluoğlu Görkem, Kara Hülya 2019 Ho – Metal Organik Çerçeve ve Fotolüminesans Enerji Aktarım Mekanizmasının İncelenmesi, VII. Fen Bilimleri Araştırma Sempozyumu, Muğla.
2. Koçak Çağdaş, Çoban Mustafa Burak, Oylumluoğlu Görkem, Kara Subaşat Hülya, Aygün Muhittin, 2017. Yeni Monomerik Bir Cu(II) Kompleksinin Sentezlenmesi ve Kristal Yapısı. Adım Fizik Günleri VI

E. Ulusal kongre, sempozyum, panel, çalıştay gibi bilimsel, sanatsal toplantılarda poster olarak sergilenen bildiri

1. Koçak, Ç., vd., "Beyaz ışık ile aydınlanmanın n-CdS/p-CdTe güneş pili aygıt parametrelerine olan etkisi.", 2014, Adım Fizik Günleri 3 - 2014
2. Dönmez, A., vd., "Farklı tampon tabaka kalınlıklarındaki CIGSe tabanlı güneş pili arayüzünün kusur spektroskopisi metotları yardımıyla incelenmesi.", 2014, Adım Fizik Günleri 3 - 2014
3. Dağkaldıran, E. T., vd., " n-CdS/p-CdTe güneşpili ara-yüzünün empedans spektroskopisi ile incelenmesi.", 2014, Adım Fizik Günleri 3 - 2014
4. Altınay, Y., vd., "Farklı dalgaboylarındaki aydınlatma altındaki n-CdS/p-CdTe güneşpili ara yüzünün Akım - Gerilim ölçümleri ile incelenmesi.", 2014, Adım Fizik Günleri 3 - 2014
5. Koçak., Ç., vd., "Dalgaboyuna bağlı olarak n-CdS/p-CdTe güneşpili aygıt parametrelerinin incelenmesi.", 2014, Yoğun Madde Fiziği İzmir toplantısı - 2014
6. Akın, D., vd., "Kırmızı lazerlerin oda sıcaklığında ve manyetik alanda Akım - Voltaj karakteristiklerinin incelenmesi.", 2012, Yoğun Madde Fiziği İzmir toplantısı - 2012
7. Koçak, Ç., vd., "AlGaInP/GaInP kuantum kuyu yapısının oda sıcaklığında ve manyetik alan altında elektronik özelliklerinin incelenmesi", 2012, Adım Fizik Günleri 2 - 2012
8. Birgi, Ö., vd., "Au poli(4 vinil fenol)/p-Si aygıtın sıcaklığa bağlı dc akım taşınım mekanizmasının incelenmesi", 2010, Adım Fizik Günleri 1 - 2010

2- Araştırma Faaliyetleri

- 1- Wuppertal Üniversitesi / Polimer Teknoloji Enstitüsü, Araştırma, 09.11.2017 -09.09.2018 (Uluslararası)
- 2- Selçuk Üniversitesi / İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi, misafir araştırmacı, 13.07.2015 – 01.09.2015 (ulusal)