

**T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI**



**TB İÇEREN METAL ORGANİK ÇERÇEVENİN SENTEZİ VE
KRİSTAL YAPISI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BURCU BAŞTEPE

BALIKESİR, KASIM - 2016

**T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI**



**TB İÇEREN METAL ORGANİK ÇERÇEVENİN SENTEZİ VE
KRİSTAL YAPISI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BURCU BAŞTEPE

Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Hülya KARA SUBAŞAT (Tez Danışmanı)

Yrd. Doç. Dr. Uğur ERKARSLAN

Yrd. Doç. Dr. Görkem OYLUMLUOĞLU

BALIKESİR, KASIM - 2016

KABUL VE ONAY SAYFASI

BURCU BAŞTEPE tarafından hazırlanan “**Tb İÇEREN METAL ORGANİK ÇERÇEVENİN SENTEZİ VE KRİSTAL YAPISI**” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 21.11.2016 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği ile Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman

Prof. Dr. Hülya KARA SUBAŞAT

.....


Üye

Yrd. Doç. Dr. Uğur ERKARSLAN

.....


Üye

Yrd. Doç. Dr. Gökem OYLUMLUOğLU

.....


Jüri üyeleri tarafından kabul edilmiőt olan bu tez Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca onanmıőtır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Doç. Dr. Necati ÖZDEMİR

.....

Bu tez çalışması Balıkesir Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından 2016/145 nolu proje ile desteklenmiştir.

ÖZET

TB İÇEREN METAL ORGANİK ÇERÇEVENİN SENTEZİ VE KRİSTAL YAPISI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BURCU BAŞTEPE

BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI

(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. HÜLYA KARA SUBAŞAT)

BALIKESİR, KASIM - 2016

Lantanit iyonları içeren Metal Organik Çerçeveler (MOÇ), lantanitlerin kendine özgü sahip oldukları fiziksel özelliklerden dolayı çok fonksiyonlu malzemeler içerisinde en umut verici malzeme gruplarından birini oluşturmaktadır. Bu malzeme sınıfının hidrojen depolama, sensör, fotoluminesans, manyetizma gibi birçok ilgi çekici özelliği bulunmaktadır. Tb-MOÇ içeren malzemeler görünür bölge ve yakın-IR bölge de sahip oldukları fotoluminesans özellikleri ile birçok endüstriyel uygulama alanına sahiptir.

Bu tez çalışmasında ilk olarak 2-sülfotereftalat (2-stp) ve Tb elementi içeren 3 boyutlu MOÇ şekillenime sahip BB1 kompleksi ($C_8H_9O_{10}STb$, H_2O) hidrotermal yöntem ile elde edilmiştir. Daha sonra BB1 kompleksinin tek kristal yapısı çözülerek, atomların konum ve sıcaklık parametreleri, atomlar arası bağ uzunlukları, bağ açıları, düzlem oluşturan atom grupları ve bu düzlemler arası bükülme açıları bulunarak kristal yapı duyarlı bir şekilde tanımlanmıştır.

ANAHTAR KELİMELER: Hidrotermal yöntem, Metal-Organik Çerçeve (MOÇ), Tb, Lantanit.

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF TB CONTAINING METAL ORGANIC FRAMEWORK

MSC THESIS

BURCU BAŞTEPE

BALIKESIR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

PHYSICS

(SUPERVISOR: PROF.DR. HÜLYA KARA SUBAŞAT)

BALIKESİR, NOVEMBER 2016

Lanthanide Metal Organic Frameworks (MOF), is one of the most promising materials in the multi-functional materials group due to their unique physical properties. It is known that these materials perform many interesting properties such as hydrogen storage, sensing, luminescence as well as magnetism. Tb-MOF materials have many industrial applications because of its luminescence properties in the visible and near-IR region.

In this thesis; BB1 complex ($C_8H_9O_{10}STb$, H_2O) which have 3D metal organic frameworks (MOF) contain 2-Sulfoterephthalate and Tb element have been synthesized by the hydrothermal method. Afterward, the crystal structures of BB1 complex have been analyzed. The position and the thermal parameter of the atoms, bond distances, bond angles and dihedral angles have been found. Thus, the crystal structure has been determined with great precision.

KEYWORDS: Hydrothermal Method, Metal Organic Framework (MOF), Tb, Lanthanide.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	iv
TABLO LİSTESİ	v
SEMBOL LİSTESİ.....	vi
ÖNSÖZ.....	vii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	3
2.1 Hidrotermal Sentez.....	3
2.2 Hidrotermal Yöntem ile Kristal Büyümesi	4
2.3 Metal Organik Çerçevesel	5
2.4 Lantanitler	6
2.5 X Işınları.....	7
2.5.1 X Işınlmasının Oluşumu	9
2.6 Kristal Yapı	11
2.6.1 Kristal Örgü ve Kristal Sistemleri	12
2.6.2 X Işını Kırınım Tekniğı ve Bragg Yasası	13
2.7 Kristal Yapı Analizi.....	15
2.7.1 Tek Kristal Difraktometresi.....	15
2.7.2 Kristal Yapı Faktörü	16
2.7.3 Kırınım Şiddetini Etkileyen Faktörler	17
2.7.4 Kristal Yapının Çözümlemesi.....	18
2.7.5 Kristal Yapının Arıtılması	19
2.7.5.1 Fark Fourier Sentezi.....	19
2.7.5.2 En Küçük Kareler Yöntemi.....	19
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	21
3.1 BB1 Kompleksinin Sentezlenmesi.....	21
3.2 Kristal Yapı Çözümü ve Arıtımı	22
4. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	23
4.1 BB1 Kompleksinin Kristal Yapısı.....	23
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	31
6. KAYNAKLAR.....	32

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1:	Reaktör parçaları.	4
Şekil 2.2:	Reaksiyonların gerçekleştiği ve reaktörlerin içine konulduğu etüvün gösterimi.	5
Şekil 2.3:	Metal organik çerçevelerin oluşumu.	5
Şekil 2.4:	Periyodik cetvel ve sentezlenen lantanit elementinin gösterimi.	6
Şekil 2.5:	Elektromanyetik spektrumda x-ışınlarının gösterimi.	8
Şekil 2.6:	x-ışını üretiminin şematik gösterimi.	9
Şekil 2.7:	Sürekli ışınımların gösterimi.	10
Şekil 2.8:	Karakteristik x-ışınlarının gösterimi.	10
Şekil 2.9:	Karakteristik x-ışını spektrumunun oluşumu.	11
Şekil 2.10:	Tek atom, kare örgü ve atom grupları (motif).	12
Şekil 2.11:	Birim hücrede eksen ve açıların şematik gösterimi.	12
Şekil 2.12:	Bragg yasasının şematik gösterimi.	14
Şekil 2.13:	Xcalibur tek kristal difraktometresi parçaları.	16
Şekil 3.1:	BB1 kompleksinin şematik gösterimi.	21
Şekil 3.2:	SHELXTL programının bilgisayar görüntüsü.	22
Şekil 4.1:	BB1 kompleksinin ORTEP görüntüsü.	25
Şekil 4.2:	BB1 kompleksinin birim hücre içinde paketlenmiş görüntüsü.	25
Şekil 4.3:	BB1 kompleksinin polimerik <i>ac</i> düzlemindeki görüntüsü.	26
Şekil 4.4:	BB1 kristalinin polihedron yapısı.	26
Şekil 4.5:	BB1 kompleksinin iki-boyutlu yapısı.	27
Şekil 4.6:	BB1 kompleksinin a-ekseni boyunca üç-boyutlu paketlenmesi.	27

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1: Lantanitler için taban durumundaki elektron dağılımları ile oksidasyon durumlarının gösterimi.	7
Tablo 2.2: Kristal sistemleri ve birim hücre parametreleri.	13
Tablo 4.1: BB1 kompleksine ait kristalografik bilgiler.....	28
Tablo 4.2: BB1 kompleksinin yapısındaki atomların koordinatları ($\times 10^4$) ve izotropik yerdeğiştirme parametreleri ($\text{Å}^2 \times 10^3$).....	28
Tablo 4.3: BB1 kompleksindeki atomların anizotropik ısısal titreşim parametrelerinin elemanları ($\text{Å}^2 \times 10^3$).....	29
Tablo 4.4: BB1 kompleksi için Tb atomlarının koordinasyonunu oluşturan atomlar arasında seçilen bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları ($^\circ$).	29
Tablo 4.5: BB1 kompleksi için Tb atomlarının koordinasyonunu oluşturan atomlar arasında seçilen bükülme açıları ($^\circ$).	30
Tablo 4.6: BB1 kompleksine ait H-bağları için bağ uzunlukları (Å), bağ açıları ($^\circ$), atomların konumları.	30

SEMBOL LİSTESİ

A	:	Soğurma Katsayısı
a,b,c	:	Birim hücre parametreleri
α,β,γ	:	Birim hücre parametreleri
hkl	:	Miller indisleri
d	:	Düzlemler arası mesafe
f	:	Atomik saçılma faktörü
(x_j,y_j,z_j)	:	J. Atomun koordinatları
Φ	:	Faz farkı
N	:	Birim hücredeki atom sayısı
S	:	Yerleştirme faktörü
T	:	Debye-Waller sıcaklık faktörü
L	:	Lorentz faktörü
P	:	Kutuplanma (polarizasyon) faktörü
K	:	Skala faktörü
MOÇ	:	Metal organik çerçeve
$\rho(x,y,z)$:	Elektron yoğunluğu fonksiyonu
Θ	:	Saçılma açısı
λ	:	Dalga boyu
F_{hkl}	:	Yapı faktörü
f_j	:	Atomik saçılma faktörü
s	:	Ters örgü vektörü
S	:	Yerleştirme faktörü
U11, U22, U33,	:	
U12, U13, U23	:	Anizotropik sıcaklık faktörleri
n	:	Aritma işleminde kullanılan parametre sayısının toplamı
m	:	Aritılmakta olan parametre sayısının toplamı

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmalarım süresince bilgi ve tecrübesiyle beni yönlendiren, her karşılaştığım sorunda yanımda olan danışman hocam Prof. Dr. Hülya KARA SUBAŞAT' a

Bilgi, tecrübe ve yardımlarını hiç bir zaman esirgemeyen ve bana yardımcı olan değerli hocalarım Yrd. Doç. Dr. Yasemin ACAR, Dr. Elif AKGÜL ve Dr. M. Burak ÇOBAN'a

Bu çalışmayı 2016/145 numaralı proje ile maddi olarak destekleyen Balıkesir Üniversitesi Rektörlüğü Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine,

Maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, bugünlere gelmemde büyük emeği olan, iyi ve kötü zamanlarımda hep yanımda olan ailem sevgili babam Hacı BAŞTEPE, annem Ayşe BAŞTEPE' ye çok teşekkür ederim.

1. GİRİŞ

Bu yüksek lisans tez çalışmasında; 2-sülfotereftalat (2-stp) organik ligandı ve Tb^{III} lantanit tuzu kullanılarak yeni Terbiyum Metal Organik Çerçeve (Tb-MOÇ) içeren, BB1 (C₈H₉O₁₀STb, H₂O) kompleksinin elde edilmesi amaçlanmıştır.

Son yıllarda yapılan araştırmalar, MOÇ çalışmalarında 3d geçiş metal iyonlarının oldukça fazla kullanıldığını [1], lantanit (Ln) iyonlarının, geçiş metal iyonlarına göre birçok üstün özelliği bulunmasına rağmen Ln-MOÇ ler ile ilgili bilimsel çalışmaların daha az olduğunu göstermiştir [2]. Bunun nedenleri aşağıda sıralanmıştır:

- 1- Lantanitler, yüksek ve değişken koordinasyon sayısına ayrıca değişebilen koordinasyon geometrisi özelliklerini taşıdıklarından bu malzemelerin özelliklerinin tahmini büyük zorluklar ortaya çıkarmaktadır.
- 2- Lantanit koordinasyon yapılarının kristallenmesi ve ortaya çıkan kristal yapının anlaşılabilmesi için gerekli olan tek kristal elde edilmesi çok güçtür.
- 3- Doğada daha az bulunmaları ve yüksek fiyatlara sahip olduklarından lantanit iyonları geçiş metallerine göre daha az tercih edilmiştir.

Bunlara rağmen Lantanit Metal Organik Çerçeveler (Ln-MOÇ) uygulama alanlarında verdiği ilgi çekici sonuçlar nedeniyle birçok araştırmacının dikkatini çekmiştir [3].

Terbiyum iyonları içeren metal organik çerçeveler, lantanit iyonlarının kendilerine has özelliklerinden dolayı çok fonksiyonlu malzemeler arasında en umut verici malzeme grubunu oluşturmaktadır [4]. Lantanit metallerinden olan terbiyum doğada oldukça az bulunmaktadır. Hatta ilerleyen yıllarda terbiyum kullanım alanlarının fazlaşmasından dolayı yok olma tehlikesindedir. Terbiyum çağımızda lazer ve elektronik aletlerin üretimi ve tüketimi, yüksek sıcaklıklarda çalışan yakıt hücrelerini sağlamaştırıcı kristaller olarak kullanılmaktadır. Yapılan çalışmalarda terbiyumun kullanım sebebi uzun süreli parlaklık ve bozulma sürelerinin olması ayrıca uzun ömürlü ve kararlı yayma bantları ile güçlü lüminesans özellik göstermesidir [5].

Hidrotermal yöntemle yapılan sentezler avantaj ve faydalarından dolayı günümüzde daha çok tercih edilir olmuştur. Hidrotermal yöntemin diğer yöntemlere göre en önemli avantajı zaman almaması ve çevreye zararlı olmamasıdır.

Bu tez çalışmasının ilk kısmında orijinal olarak tasarlanan Tb elementi içeren MOÇ malzeme, BB1 kompleksi hidrotermal yöntem ile elde edilmiştir. İkinci kısım da oluşan malzemelerin tek kristal yapısı çözümlenerek atomların, konum ve sıcaklık parametreleri arıtılmıştır. Ayrıca atomlar arasındaki bağ uzunlukları, bağ açıları belirlenmiş, düzlem oluşturan atom grupları ve bu düzlemler arası dihedral açılar bulunup kristal yapı tanımlanmıştır.



2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Hidrotermal Sentez

Hidrotermal yöntem yunanca da anlamı su olan “hydros” ve ısı anlamını yansıtan “termos” kelimelerinin birleşiminden oluşturulmuştur. Literatürde bu yöntemin birçok tanımlaması olmakla birlikte en genel olarak kullanılan şartlar ışığında çözünemeyen maddeleri çözebilmek ve kristallendirmek için kullanılan yüksek sıcaklık ve basınç reaksiyonu olarak tanımlanmaktadır.

Çevremizde atık maddeler nedeniyle, gün geçtikçe bilinçli ya da bilinçsiz olarak meydana gelen çevre kirliliğini önlemek için bilim insanları her alanda dönüşümü mümkün olan ve çevreye en az zarar verecek maddelerin kullanılması amacıyla çalışmalar yapmaktadırlar. Bu kapsamda malzeme üretimi çalışmaları ortama daha az kirletici veren hidrotermal yöntem üzerine yoğunlaşmıştır. Son yıllarda teknolojiye gelişmeler molekül tabanlı nano teknolojik malzemeler üzerine yapılan çalışmaların ne kadar önemli olduğunu göstermekte, ayrıca insan ve çevre sağlığına duyarlı modern tekniklerin kullanılması hidrotermal tekniğin gelişimine önemli katkılar sağlamaktadır.

Hidrotermal yöntemin süresinin kısa olması bu tekniği ekonomik yapmaktadır. Nano yapıların öneminin artmasıyla, hidrotermal yöntemin metal kompleksi, polimer ve seramiklerin sentezlenmesinde yararlanılması yöntemi mükemmel yapmaktadır. Bu yöntemin birçok avantajı bulunmaktadır. Bunların başında kimyasal ürün ve işlemlerin, insan sağlığına en az zarar verecek ve çevreye zararlı maddelerin kullanımını azaltacak hatta yok etmek üzere tasarlanmış bir uygulamadır. Bu yöntemin diğer bir avantajı da yöntem sürecinde atık malzeme oluşmamasıdır. Hidrotermal yöntemde atık bırakmamak üzere, tamamen etkin, çok az zararlı ya da zararı minimum olan kimyasal sentezler tasarlanmaktadır. Sistem kapalı olduğu için çevreye ve insan sağlığına hiçbir zararlı etkisi bulunmamaktadır.

Doğadaki en önemli çözücülerden biri olan su, hidrotermal yöntemde kullanılmaktadır. Su, yüksek sıcaklık ve basınçta iyonik özellikte olmayan kovalent bileşikleri çözebilmektedir. Su kullanımındaki en büyük avantaj toksin ve kanserojen olmadığı için çevrecidir. Ayrıca su diğer çözücülerden daha ucuzdur.

2.2 Hidrotermal Yöntem ile Kristal Büyütmesi

Kristal büyümesi X-ışını kırınım tekniği için gerekli olan ölçümlere uygun olan tek kristal üretilmesi için gerekmektedir. Hidrotermal yöntemle gerçekleştirilen kristal büyüme işleminin birçok avantajı bulunmaktadır. Bu yöntem ile elde edilen daha saf ve büyük, kusur içermeyen tek kristallerin teknolojideki kullanım alanlarının çeşitliliği nedeniyle kritik bir öneme sahiptir.

Hidrotermal yöntemle kristal büyümesi için farklı deneysel düzenekler kurulmuştur. Hidrotermal reaksiyon için gerekli ekipmanlar; yüksek sıcaklık ve yüksek basınç aparatları otoklav (reaktör) (Şekil 2.1). Sıcaklık ve zaman kontrollü fırınlardır (Şekil 2.2).



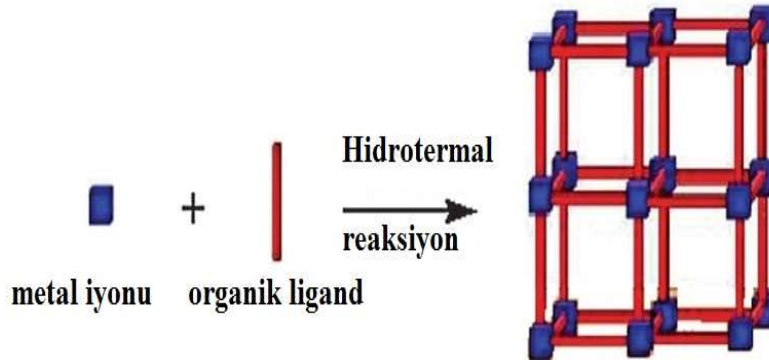
Şekil 2.1: Reaktör parçaları. (1) Paslanmaz çelikten yapılmış reaktörün dış kabı, (2) korozyon disk, (3) patlama disk, (4) düşük basınç plakası, (5) düşük ve yüksek basınç plakalarını dengeleyici yay, (6) yüksek basınç plakası, (7) reaktörün dış kapağı, (8) çözeltinin konulduğu teflon kap ve (9) teflon kabın kapağı.



Şekil 2.2: Reaksiyonların gerçekleştiği ve reaktörlerin içine konulduğu etüvün gösterimi.

2.3 Metal Organik Çerçevesler

Yapıtaşlarında organik köprü ligandları ve metal iyonlarına sahip olan, kendine özgü uzaysal görünüme sahip makromoleküler malzemeler “metal-organik çerçevesler (MOÇ)” adı ile adlandırılır [6]. Şekil 2.3’ de MOÇ’ lerin oluşumu şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.3: Metal organik çerçeveslerin oluşumu.

MOÇ’ ler kristal yapıya sahip, süngerimsi malzemeler olup, metal iyonları ve organik ligand içeren moleküllerden oluşmaktadırlar. Kullanılan metal ve organik köprü ligandının seçimine bağlı olarak sayısız çeşitlilikte ve kendine özgü özelliklerde birçok malzeme sentezlemek mümkündür. MOÇ mimarilerinin tasarımında en yaygın kullanılan organik köprü molekülleri bipiridil veya karboksilat tabanlı türlerdir [7].

Metal organik çerçevelerin en dikkat çekici özelliklerinin başında büyük yüzey alanına sahip olması gelmektedir. Bu özelliğinden dolayı pek çok araştırmacının dikkatini çekmiştir. Günümüz teknolojisinde yüksek yüzey alanına sahip gözenekli malzemelerin pek çok kullanım alanı bulunmaktadır. Bunlar;

- Hidrojen depolama [8],
- Gaz adsorpsiyon [9] ve ayırma,
- Sensör [10]
- LED,
- Fotolüminesans barkod sistemlerinde,
- Lazer sistemleri,
- Telekomünikasyon,
- Tıbbi görüntüleme' dir.

2.4 Lantanitler

Periyodik tabloda skandiyum ve itriyumuda içine alan ender toprak elementlerin kapsandığı, lantanla başlayan ve onu takip eden 14 elementin genel adıdır (Şekil 2.4). Atom numaraları 57- 71 arasında değişen birbirine çok yakın kimyasal özellik sergileyen bu elementler toprakta az miktarda bulunmaları nedeniyle “**nadir toprak elementleri**” olarak da bilinirler.

	IA																	VIIIA
1	H																	He
2	Li	Be																Ne
3	Na	Mg																Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	*La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	+Ac	Rf	Ha	Sg	Ns	Hs	Mt	110	111	112	113					
Lantanitler																		
	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71				
	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu				
	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103				
	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr				

Şekil 2.4: Periyodik cetvel ve sentezlenen lantanit elementinin gösterimi.

Lantanit metallere yalnızca Ce, Tb ve Pr +4 oksidasyon değeri olabirler. Diğer lantanit metalleri sadece +3 oksidasyon değeri olabirler. Lantanit grubu metalleri +3 değeri ile birbirine benzer özellikler sergilemektedirler. Elementlerin birinden diğerine geçişlerinde elektron değeri 5 ve 6'ncı yörüngede gerçekleşmeyip sadece 4'üncü yörüngeye (4f) elektronun gelmesiyle oluştuğundan kimyasal karakter yönünden birbirlerine çok benzerler. Lantanitler, kuvvetli elektropozitif olduğundan, üretimleri çok güçtür. Birçoğunun iyonlarının kendine özgü renkleri bulunmaktadır. Ayrıca birçok bileşikleri paramagnetik özellikler gösterir. Tablo 2.1' de lantanit iyonlarının taban durumundaki elektron dağılımları ve oksidasyon durumları gösterilmiştir [11].

Tablo 2.1: Lantanitler için taban durumundaki elektron dağılımları ile oksidasyon durumlarının gösterimi.

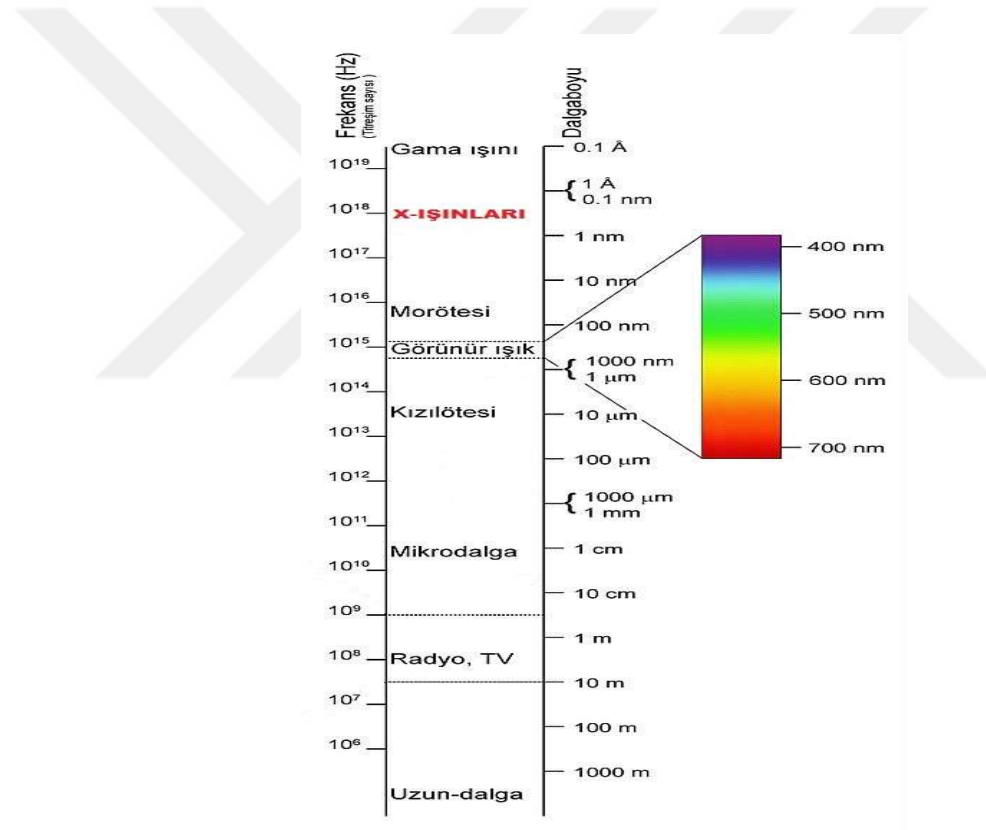
Element	Sembol	Atom Numarası	ELEKTRON DAĞILIMI			
			0	+2	+3	+4
Lantan	La	57	5d ¹ 6s ²		4f ⁰	
Seryum	Ce	58	4f ² 6s ²	4f ²	4f ¹	4f ⁰
Prasedyum	Pr	59	4f ³ 6s ²		4f ²	4f ¹
Neodyum	Nd	60	4f ⁴ 6s ²	4f ⁴	4f ³	4f ²
Prometyum	Pm	61	4f ⁵ 6s ²		4f ⁴	
Samaryum	Sm	62	4f ⁶ 6s ²	4f ⁶	4f ⁵	
Yuropyum	Eu	63	4f ⁷ 6s ²	4f ⁷	4f ⁶	
Gadolinyum	Gd	64	4f ⁷ 5d ¹ 6s ²		4f ⁷	
Terbiyum	Tb	65	4f ⁹ 6s ²		4f ⁸	4f ⁷
Disprosyum	Dy	66	4f ¹⁰ 6s ²		4f ⁹	4f ⁸
Holmiyum	Ho	67	4f ¹¹ 6s ²		4f ¹⁰	
Erbiyum	Er	68	4f ¹² 6s ²		4f ¹¹	
Tulyum	Tm	69	4f ¹³ 6s ²	4f ¹³	4f ¹²	
İterbiyum	Yb	70	4f ¹⁴ 6s ²	4f ¹⁴	4f ¹³	
Lütesyum	Lu	71	4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²		4f ¹⁴	

2.5 X Işınları

1895'te Wilhelm Röntgen tarafından, hızlı elektronlar maddenin üzerine düştüğünde içeriği henüz bilinmeyen aynı zamanda girici özelliğinin oldukça fazla olduğu bir radyasyonun oluştuğunu buldu [12]. Bu radyasyonun içeriği o günün şartlarında bilinemediği için bunlara X-Işınları ismi verildi.

Bu ışınları diğer adi cins ışıktan ayıran özelliği görünmez cinsten olmalarıdır. Gözle görülebilen ışınların sahip olduğu çizgiler enlemesine titreşime sahip

olduklarından fotoğraf plağını aynı gözle görülebilir ışık gibi etkilerler. Ayrıca, çok fazla nüfuz edici özelliğe sahip olduklarından kalın metalik parçaların ve diğer opak maddelerin içerisinden zorlanmadan geçmektedirler. X-ışınlarının kristallerden kırınımı 1912 yılında bulundu. Bu keşifle birlikte X-ışınlarının başka özellikleri de ortaya çıktı. X ışınlarının dalga karakterine sahip olduğu ve maddedeki ayrıntılı yapıyı bulabilmek için yeni bir yol ortaya çıkmış oldu. X-ışınları, atomların sahip olduğu enerjileri yüksek madde parçacıklarının bombardımanından oluşmaktadır. X-ışını kaynaklarından yayınlanan elektromanyetik ışınların dalga boyları gözün sahip olduğu karakteristik hassas dalga boylarından ayıran özelliği, dalga boyunun daha kısa olması ve bunun dışında enerji ve frekansının büyük olmasıdır. X-ışınları $0.1 < \lambda < 100 \text{ \AA}$ aralığında bulunmaktadır [13].



Şekil 2.5: Elektromanyetik spektrumda x-ışınlarının gösterimi.

X-ışınları elektromanyetik spektrumun ultraviyole ve gama ışınlarının arasındaki bölgede yer almaktadırlar (Şekil 2.5). Ancak bu ışınların spektroskopisi 0.1 \AA ile 25 \AA aralığındaki alanı kapsamaktadır. X-ışınlarının bulunduğu yerde ölçü birimi 10^{-8} cm olan angstromdur. X ışınları 2 gruba ayrılırlar.

1. Az girici, yani yumuşak (dalga boyu büyük)

Yumuşak x-ışınları madde içinde daha uzun süre kalırlar.

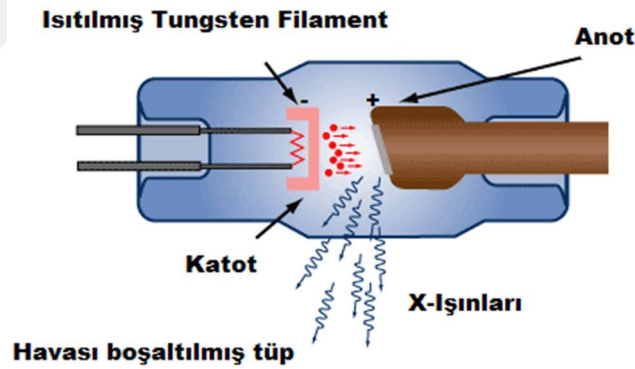
2. Çok girici, yani sert (dalga boyu küçük)

Madde içine çok daha fazla girebilme özelliğine sahiptir. Bu nedenle özellikle insan sağlığı açısından daha az zararlıdır. Etkileşme süresi çok kısadır.

X-ışınlarından hasarsız muayene, kristal yapı çözümlemesi, sağlık alanları gibi birçok alanda yararlanılmaktadır [14].

2.5.1 X Işınlarının Oluşumu

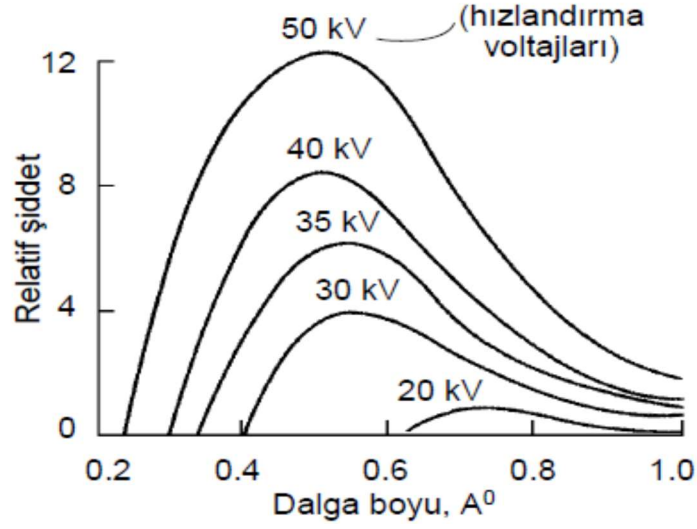
X - ışınları yüksek hızlı elektronların aniden yavaşlatılmasıyla oluşmaktadır (Şekil 2.6). Flaman'daki akım elektron yayar ve bu elektronlar metal hedefe doğru ivmelendirilir. Elektronların metal hedefe çarpmalarıyla x-ışınları oluşur.



Şekil 2.6: x-ışını üretiminin şematik gösterimi.

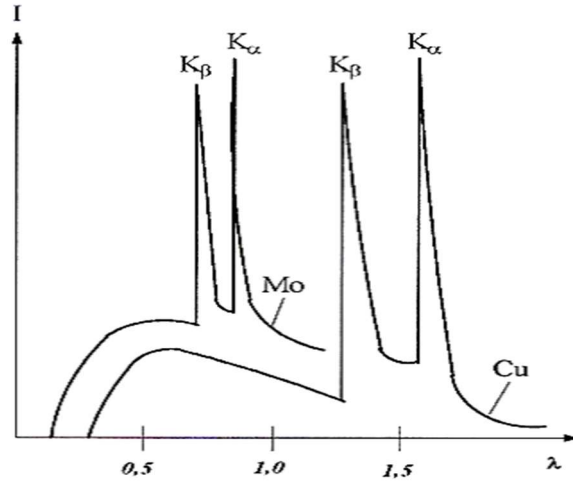
Bahsettiğimiz olay neticesinde çift oluşumu, Auer olayı, Compton saçılması ve hedefe ısı enerjisi aktarımı da gerçekleşmektedir. Hedefte elektronlar bir kısım enerji kaybederler. Bu kaybettikleri enerjinin bir bölümü frenleme ışını (Bremsstrahlung X-ışını) olarak yayılır [15].

Ulaşmak istedikleri hedefe çarpan elektronların hızı çok çabuk bir şekilde yavaşlar. Bu şekilde yavaşlayan elektronlar sonucunda sürekli spektrum meydana gelir (Şekil 2.7) [16].



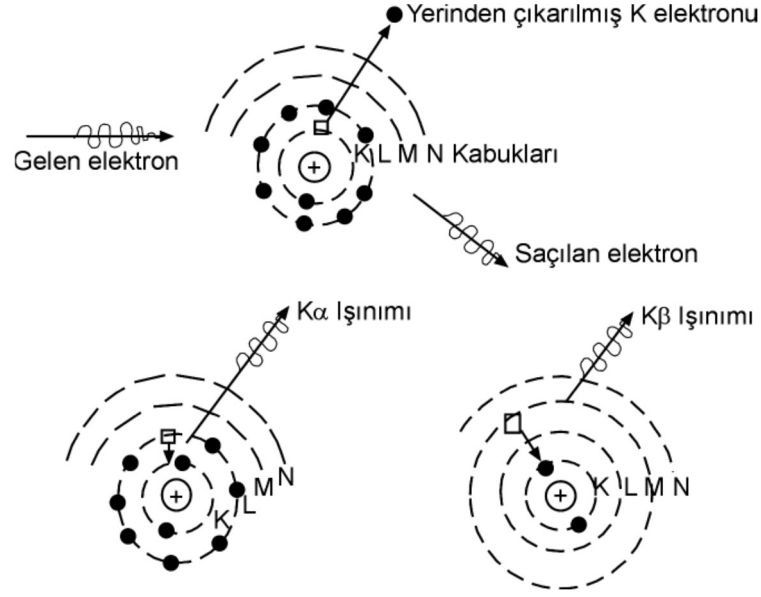
Şekil 2.7: Sürekli ışınımların gösterimi.

X-ışını tüpünde bulunan anot ve katoda yüksek voltaj uygulandığında sürekli radyasyonun yanında spektrumda keskin çizgiler görülmektedir (Şekil 2.8). Buradaki lineer spektrum *karakteristik spektrum* olarak ifade edilir [17].



Şekil 2.8: Karakteristik x-ışınlarının gösterimi.

K, L M, N tabakalarında elektronlar bulunmaktadır. Hızlı elektronlar iç tabakadaki elektronlara çarparlar ve bu elektronlardan birini koparırlar. K tabakasından elektron kopardıklarında karakteristik K spektrumları elde edilir. Bu boşluğu L tabakasındaki bir elektron doldurursa bu arada yayınlanan ışımaya K_{α} , M' deki bir elektron doldurursa K_{β} , bu boşluğu N tabakasındaki bir elektron doldurursa buna da K_{γ} denmektedir (Şekil 2.9).



Şekil 2.9: Karakteristik x-ışını spektrumunun oluşumu.

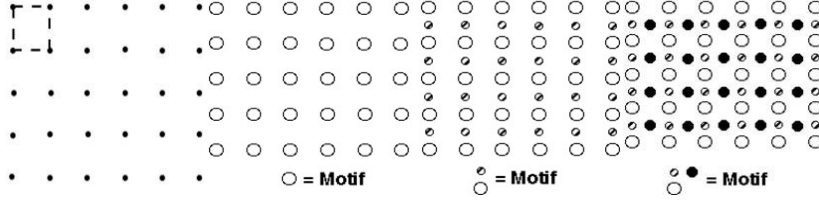
2.6 Kristal Yapı

Kristaller kararlı ortamda büyümeye başladıklarında ortaya çıkan yapı, birbirine benzer yapıtaşlarının ardı sıra eklenmeleriyle oluşur. Bu yapıtaşları atom grupları ya da tek atomlardan oluşmaktadır. Bundan dolayı kristal yapı, atom gruplarının oluşturduğu üç boyutlu bir örgüdür [18]. Birim atom ya da moleküllerin üç boyutta tekrar etmeleriyle kristal yapı oluşmaktadır [19].

Kristal yapının tam olarak bilinmesi 1912 senesinde Max von Laue'nin x-ışınlarının kristal üzerinde kırınımına uğradığını bulmasının ardından gerçekleşmiştir [20]. Kristalli katılarda atomların birbirlerine göre buldukları yerler tekrarlı olan bir düzene sahiptir. Uzayda işaretlenen atom merkezlerinin koordinatları, tekrarlayan nokta kümelerinden meydana gelen bir yapı oluşturmaktadır. Oluşan yapı *kristal kafesi* adıyla ifade edilmektedir. Nokta kafesler tekrarlanabilir özelliğinin olmasından dolayı, bunları açıklayabilecek olan birim kafes ya da birim hücre şeklinde isimlendirilen basit geometrilere indirgenmelerine fırsat tanır. Yapıda tekrarlanan elemanlardan biri birim hücredir. Yapılar içerisinde birkaç tane değişik geometrisi olan birim hücre olabilir. Bu hücrelerden simetrisi en fazla olanı birim hücre olarak isimlendirilir [21].

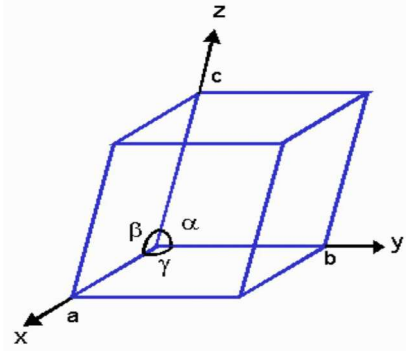
2.6.1 Kristal Örgü ve Kristal Sistemleri

Kristal örgü uzayda periyodik olarak sıralanmış noktalar dizisidir. Özgün desen, her bir örgü noktasına motifin ilavesiyle oluşturulur. Motifler her örgü noktasında bulunan atom veya atom gruplarıdır (Şekil 2.10).



Şekil 2.10: Tek atom, kare örgü ve atom grupları (motif).

Birim hücre minimum hacimli hücredir. Birim hücre kristalin bütün geometrik özelliklerine hakimdir [22]. Şekil 2.11’ de gösterildiği üzere bir birim hücrenin büyüklüğü, orijin seçilen köşe kısmından itibaren a, b, c ve bunların vektörleri şeklinde ifade edilebilir. Vektörlerin boyları a, b, c ve vektörlerin aralarındaki açı α , β , γ ile ifade edilir [23].



Şekil 2.11: Birim hücrede eksen ve açıların şematik gösterimi.

19. yüzyıl da Auguste Bravais yapmış olduğu çalışmalarda 14 çeşit kafes yapıları olduğunu ortaya koymuştur (bu yapı çoğu zaman Bravais örgüleri olarak anılmaktadır). Bu 14 çeşit kafes yapıları bize atomların birim hücrede düzenleniş şeklini, ayrıca birim hücrenin değişik şekillerini ve 4 farklı kafes şeklini gösteren, hücre parametrelerinin farklı kombinasyonu ile oluşan 7 kristal sistemden oluşturulmuştur. Buna **Bravais örgüleri** denilmektedir. Tablo 2.2’ de kristal sistemleri ve bu sistemlere ait olan Bravais örgüleri verilmiştir [24].

Tablo 2.2: Kristal sistemleri ve birim hücre parametreleri.

Sistemin Adı	Birim Hücre Parametreleri	Bravais Örgü	Kafes Sembolü
Kübik	$a=b=c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Basit	P
		Hacim merkezli	I
		Yüzey merkezli	F
Tetragonal	$a=b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Basit	P
		Hacim merkezli	I
Ortorombik	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Basit	P
		Hacim merkezli	I
		Taban merkezli	C
		Yüzey merkezli	F
Rombohedral	$a=b=c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	Basit	P
Hekzagonal	$a=b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	Basit	P
Monoklinik	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma \neq 90^\circ$	Basit	P
		Taban merkezli	C
Triklirik	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma = 90^\circ$	Basit	P

2.6.2 X Işını Kırınım Tekniği ve Bragg Yasası

X-ışınlarının keşfedilmesinin ardından, 20. yüzyılın başında Max Von Laue X-ışını kristallerden kırınımını bulmuş oldu. Bu olayla madde yapısını belirleyebilmek için *X-Işını Kırınım Yöntemi* de belirlenmiştir.

Belirli bir düzen içerisinde kristale yerleşen atomlar x-ışınları için saçılma merkezi görevi görmektedirler. Kristaller içindeki atomlar arasındaki mesafe ile eşit mertebede dalga boyu olan x-ışınları kırınımına uğratılmaktadır. Bu kırınım sayesinde kırınım deseni alınarak kristal özellik taşıyan maddelerin birim hücre parametreleri, kristal sistemi ile ilgili temel bilgiler elde edilmektedir [25].

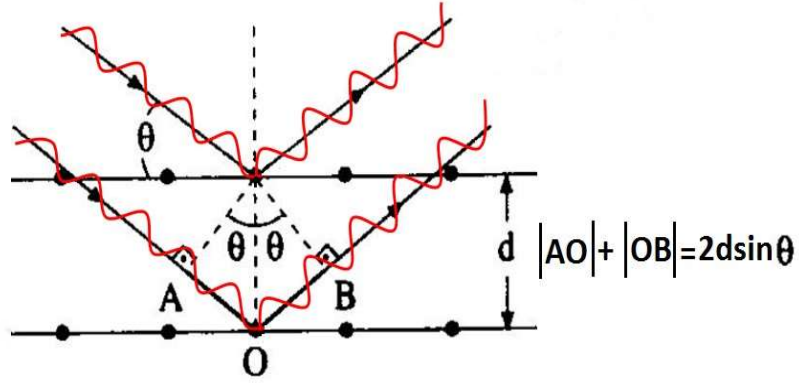
X ışını kırınımını için gerekli iki koşul vardır:

- Düzlemler arası mesafe ışığın dalga boyuyla aynı mertebede olmalı,
- Saçılma yapan merkezler düzgün tekrarlanabilir katmanlardan oluşmalıdır.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \text{ (Bragg yasası), } n=1,2,3\dots \quad (2.1)$$

burada; λ = x-ışını dalga boyu ve d = düzlemler arasındaki mesafedir.

Demet hem üstteki hem de alttaki atomların düzleminde yansımaktadır. Altındaki düzlemden yansıyan demet üstteki demetin aldığı yoldan daha fazla yol kat eder. Bu yol farkı, dalga boyunun tam katına eşit olduğunda, yapıcı girişim gözlenir. Yapıcı girişim koşulu *Bragg Yasası* ile ifade edilir (Şekil 2.12).



Şekil 2.12: Bragg yasasının şematik gösterimi.

X-ışınları kırınım olayı yalnızca Bragg yasasını sağlayabilen θ açıları değerinde gerçekleşebilmektedir. λ bağımsız olarak belirlendiği için ve θ açısı yansıma deneyi içinde direk ölçülebilme olanağına sahip olduğundan, iki düzlem arasındaki d mesafesini hesaplamak için (2.2) denkleminde faydalanılmaktadır. Kristal döndürüldüğünde ortaya çıkan açılar için yeni d mesafeleri meydana getirilir.

$n=1$ için (2.2) eşitliği,

$$2d \sin \theta = \lambda \text{ ya da } \sin \theta = \lambda / 2d \quad (2.2)$$

şeklinde ifade edilir. $\sin \theta = 1$ den büyük bir değer alamayacağından, kırınım deneyindeki ışınların dalga boyları,

$$\lambda \leq 2d \quad (2.3)$$

sınırında kalmaktadır. Bu sonuç bize görünür ışığın kristalde kırınım meydana getirmemesinin sebebini açıklamaktadır.

2.7 Kristal Yapı Analizi

Kristalde kırınıma uğrayan x-ışınlarının şiddeti, atomların birim hücre içerisindeki konumlarına ve elektron sayılarına bağlıdır. X-ışınlarını kullanarak yapılan kristal yapı çözümlemesinin gerçek gayesi, kristalin içinde bulunan atom konumlarını belirlemektir. Atomlar, elektron yoğunluğunun en yüksek olduğu bölgelerde bulunurlar. Bu sebepten kristalin birim hücredeki atomik elektron yoğunluğu dağılımlarının bulunması gereklidir.

Kristal yapı analizi dört adımdan oluşur:

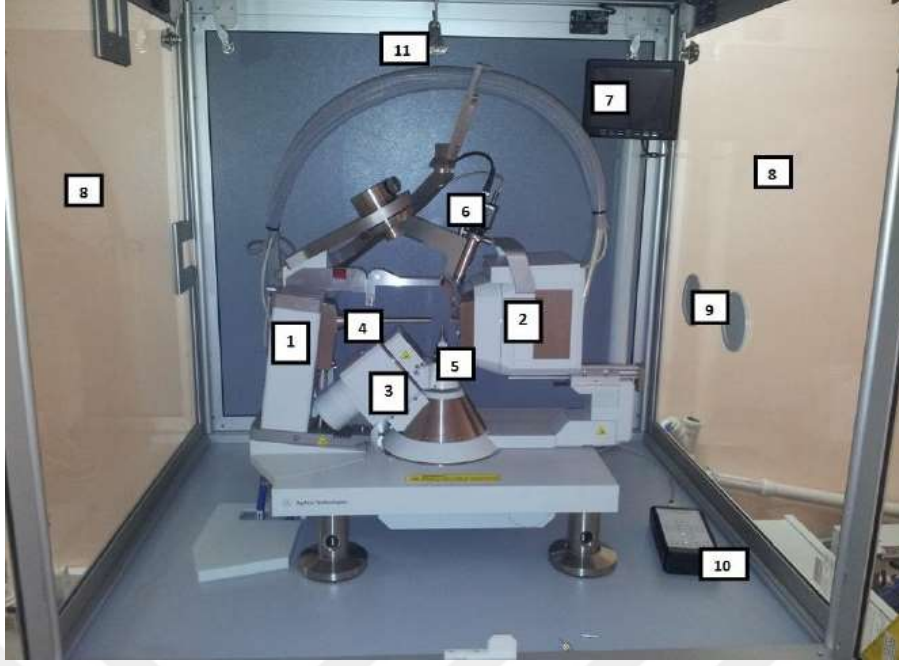
1. Kristalden kırınıma uğrayan x-ışınlarının şiddet verileri tek kristal difraktometresi ile toplanır ve birim hücre geometrisi, birim hücre parametreleri belirlenir.
2. Elde edilen şiddet verilerine gerekli geometrik ve fiziksel düzeltmeler uygulanarak yapı faktörleri bulunur.
3. Uygun yöntemle kristal yapı çözümlenir ve atomların yaklaşık olarak konumları belirlenir.
4. Atomsal parametreler en küçük kareler yöntemine göre arıtılır.

Kristal yapının çözümlenmesi; atomların konum ve sıcaklık parametrelerinin bilinmesini, atomlar arası bağ uzunlukları ve bağ açılarının ayrıca düzlemler arası bükülme açılarının belirlenmesi anlamına gelmektedir.

2.7.1 Tek Kristal Difraktometresi

Tek kristallerin x-ışını kırınımı şiddet verileri, 9 Eylül Üniversitesindeki X-ışınları tek kristal difraktometresi ile elde edilmiştir. Agilent Xcalibur Eos difraktometresi küçük moleküller için kristal yapı belirlenmesinde, yüksek çözünürlüklü elektron yoğunluğu çalışmalarında kullanılır. Bu çalışmalarda tek dalga boyu kullanılmaktadır. Agilent Xcalibur Eos difraktometresi;

- Tek dalga boylu x-ışını üreten x-ışını kaynağı,
- Yüksek duyarlıklı Eos CCD dedektör,
- 4 eksenli kappa gonyometre,
- CrysAlis Pro yazılımından oluşmaktadır.



Şekil 2.13: Xcalibur tek kristal difraktometresi parçaları.

Şekil 2.12' de gösterilen Agilent Xcalibur Eos difraktometresinin parçaları ; (11) Kabin Aydınlatma Lambası (10) Gonyometre hareket kumandası (9) Demet tutucu (8) Kurşun eşdeğerliğine sahip ışınım geçirmeyen cam (7) Kameralı monitör (6) Video kamera (5) Gonyometre başlığı (4) Kolimatör (3) 4- Eksenli kappa gonyometre (2) Eos CCD dedektör (1) Molibden x-ışını kaynağı.

Kristal sistemi ile ilgili hiçbir bilgiye sahip olunmadan örnek difraktometreye yerleştirilir. Elde edilen kırınım verileri SHELXTL yapı çözümlene programında kullanılır. Kristal yapı çözümlenmesinden elde edilen parametrelerle yapı belirlenir.

2.7.2 Kristal Yapı Faktörü

Kristal tarafından saçılan x-ışınları Bragg yasasına uygun şekilde kırınıma uğrarlar. X-ışınları kristalde kırınıma uğrarken çeşitli fiziksel ve geometrik düzeltmeler yapılır. Düzeltme işlemlerinin yapılması sonucunda yapı faktörleri elde edilir. Eşitlik (2.4)' de verildiği gibi bu ifade;

$$F(hkl) = \sum_j^N f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (2.4)$$

hkl: Miller indisleri,

f_j : j. atomik saçılma faktörü,

$(x_j, y_j$ ve $z_j)$: j. atomun koordinatları,

N: Birim hücrede bulunan atomların toplamı.

Denklemdaki f_j çarpanı, $\sin\theta/\lambda$ 'ya bağlı olarak değişmektedir. f_j eşitlik (2.5)' de verildiği gibi ifade edilir [26].

$$f = \frac{\text{atomdan saçılma genliği}}{\text{bir elektrondan saçılan dalga genliği}} \quad (2.5)$$

Her bir dönme işleminde x-ışınları kristalin yeni bir (hkl) düzlemine gelerek burada kırınıma uğramaktadır. Kırınım noktalarından saçılan x-ışınlarının şiddetleri (I_{hkl}) ölçülür. Ölçülen I_{hkl} kaydedilerek kristalin şiddet bilgileri oluşturulur. Şiddet verileri değerlendirilerek kristal yapı çözümlenebilmesine olanak sağlanır.

Bir tek kristalden kırınıma uğramış x-ışınları demetinin şiddeti, birim hücre içerisindeki atomların konumlarına ve elektron sayısına bağlıdır.

2.7.3 Kırınım Şiddetini Etkileyen Faktörler

X-ışınlarının şiddetleri (tek kristalden kırınıma uğrayan); şiddet verilerinin belirlendiği deneysel yollara bağlı bir şekilde fiziksel ve geometrik faktörlerle alakalı bazı parametrelere sahiptir. Bu yüzden gerekli olan düzeltme işlemleri yapılmalıdır.

Kristalin hkl düzlemlerinden x-ışınlarının kırınımı sonucu x-ışınlarının şiddeti;

$$I_{hkl} = K.L.P.T.A. |F_{hkl}|^2 \quad (2.6)$$

şeklinde ifade edilir. Bu ifadede;

K: Hesaplanan ve ölçülen kristal yapı faktörleri arasındaki orantı katsayısı,

P: Kutuplanma (polarizasyon) faktörü,

L: Lorentz faktörü,

A: Soğurma katsayısı,

T: Debye-Waller sıcaklık faktörü,

$|F_{hkl}|$: Yapı faktörü genliğinin mutlak değeri.

Difraktometreyle ölçümü alınan kristalin saçılma genliklerine gerekli düzeltme işlemleri yapılır. Düzeltme işlemleri yapıldıktan sonra hesaplanan şiddet verilerinden yapı faktörleri belirlenir.

2.7.4 Kristal Yapının Çözümlemesi

Kristale gönderilen x-ışınları farklı hkl düzlemleri üzerinden Bragg yansımalarıyla detektöre ulaşan ışınlarının şiddetleri toplandıktan sonra gerekli düzeltmeler yapılarak kristal yapı çözüm kısmına geçilir. Kristal yapı çözümlemesinde beklenen amaç birim hücre içerisinde bulunan atomların konumlarının belirlenmesidir. Atomlar, elektron yoğunluğunun en yüksek olduğu konumlarda bulduklarından ilk olarak elektron yoğunluk-dağılım fonksiyonunun belirlenmesi gerekmektedir. Kırınım sonucu yapı faktörleri ile x-ışınlarının şiddetleri arasında $I_{hkl} \sim |F_{hkl}|^2$ bağıntısı bulunmaktadır. Yapı faktörleri de elektron yoğunluğu dağılım fonksiyonlarının Fourier dönüşümleri olduğundan yoğunluk dağılım fonksiyonuna ulaşabiliriz. Birim hücrede üç-boyutta bu ifade ;

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} |F_{hkl}| e^{-2\pi i \phi_{hkl}} e^{-2\pi i (hx+ky+lz)} \quad (2.7)$$

ile tanımlanır. Burada;

$|F_{hkl}|$: Yapı faktörü genliğinin mutlak değeri,

Φ : Kırınım sonucu x-ışınları arasında olan faz farkıdır.

2.7.5 Kristal Yapının Arıtılması

Kristal yapının çözümlenmesiyle yalnızca atomların tahmini konumları elde edilebilir. Yapılarda oluşan eksik atomları bulmak için *Fark Fourier Sentezi* ve atomların ısısal titreşim parametrelerinin ve konumlarının tam olarak bulunması amacıyla *En Küçük Kareler Yöntemi* ile arıtım işlemleri yapılmaktadır.

2.7.5.1 Fark Fourier Sentezi

Fark Fourier sentezinde, belirlenemeyen ya da yanlış konumda bulunan atomlar belirlenir. Bu işlemde elektronun üç-boyutlu yoğunluk haritaları oluşturulur. Ölçümü yapılan gerçek yapıyla hesaplanmış yapıların elektron-yoğunluk haritalarına bakılarak arıtım sırasında bulunamayan atomların bulunması ya da yanlış konumda bulunan atomun olması gereken konumuna getirilmesi sağlanmaktadır. Bir kristal yapıdaki elektron yoğunluğu eşitlik (2.8) ile ifade edilir.

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \rho_{ölç}(\vec{r}) - \rho_{hes}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} |F_{ölç}(hkl) - F_{hes}(hkl)| \quad (2.8)$$

Yapıda doğru olmayan yerde bulunan bir atom yoksa ya da yapı arıtımında eksik olan atom bulunmamışsa yapıda hiç pik gözlenmeyecektir. Aksi takdirde ise şiddetli pik ya da pikler görünecektir. Bu durumla karşı karşıya kalındığında arıtım yeniden kontrol edilip atomların uygun yerlerine yerleştirilmesi gerekmektedir. Fark fourier sentezi yalnızca yapıda bulunan eksik atomları değil bununla birlikte hidrojen atomlarının konumlarını uğraşmadan bulmaya imkan verir. Aynı zamanda atomik parametreler de yükseltilerek yapı duyarlılığı arttırılmış olur [27].

2.7.5.2 En Küçük Kareler Yöntemi

Yapı çözümlenmesi ile elde edilen verilerin daha duyarlı hale getirilebilmesi için deneysel olarak elde edilen verilerle hesaplanan verilerin karşılaştırılması gerekir. Hesaplanan ve gözlenen yapı faktörleri arasındaki farka bakılarak bu karşılaştırma yapılabilir. Bunun için en küçük kareler yöntemi kullanılmaktadır (Eşitlik 2.9). Bu yöntem;

$$D_{hkl} = \sum_{hkl} w_{hkl} (|F_{ölç}| - |kF_{hes}|)^2 \quad (2.9)$$

ile ifade edilir. Tüm yansımalar üzerinden ağırlık çarpanı (w) hesaplanır. Ağırlık çarpanı, gözlemlerin standart sapmalarının karesinin tersine eşit olduğu söylenebilir. Yapının tam olarak çözümlendiğini gösteren bazı faktörler bulunmaktadır:

- 1) Hesaplanan ve gözlenen yapı faktörleri arasındaki uyumu belirten R faktörüdür.

$$R = \frac{\sum_{hkl} (|F_{göz}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)|)^2}{\sum_{hkl} (|F_{göz}(hkl)|)^2} \quad (2.10)$$

- 2) wR faktörü.

$$wR = \frac{\sum_{hkl} w (|F_{göz}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)|)^2}{\sum_{hkl} w (|F_{göz}(hkl)|)^2} \quad (2.11)$$

Ölçümlerde R faktörü genellikle 0.01-0.10 aralığında çıkmaktadır. Eğer yapıda düzensizlikler bulunuyorsa ya da veri kalitesi kötü ise R değeri büyük çıkabilmektedir. wR de R faktöründen yüksek çıkabilir. Bu büyüklük, R faktörünün birkaç katı büyüklüğünde olabilir.

- 3) Yapının doğru olarak çözüldüğünü belirten üçüncü faktör de *yerleştirme faktörü* (S)'dür. Yerleştirme faktörü ağırlık faktörünün standart sapması biçiminde ifade edilmektedir.

$$GOF(S) = \frac{\sum_{hkl} w (|F_{göz}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)|)}{(n - m)} \quad (2.12)$$

Formülde;

n: arıtma işleminde ki parametre sayısının toplamı,

m: arıtılmakta olan parametre sayısının toplamı.

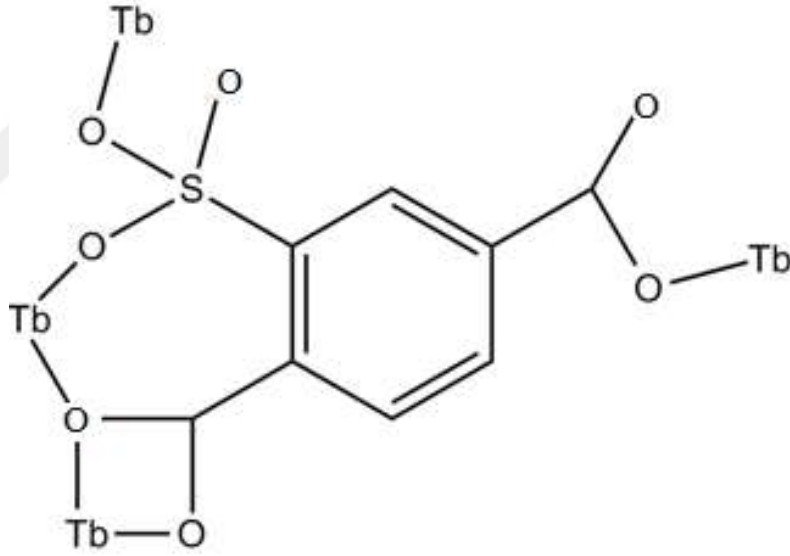
S değerinin 1'e yakınlığı yapının arıtım kalitesinin iyi olduğunu gösterir [28].

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 BB1 Kompleksinin Sentezlenmesi

Sentezlenme işlemlerinde kullanılan kimyasal malzemeler Sigma & Aldrich ve TCI firmasından % 99 saflıkta ve çözücü olarak saf su tercih edilmiştir.

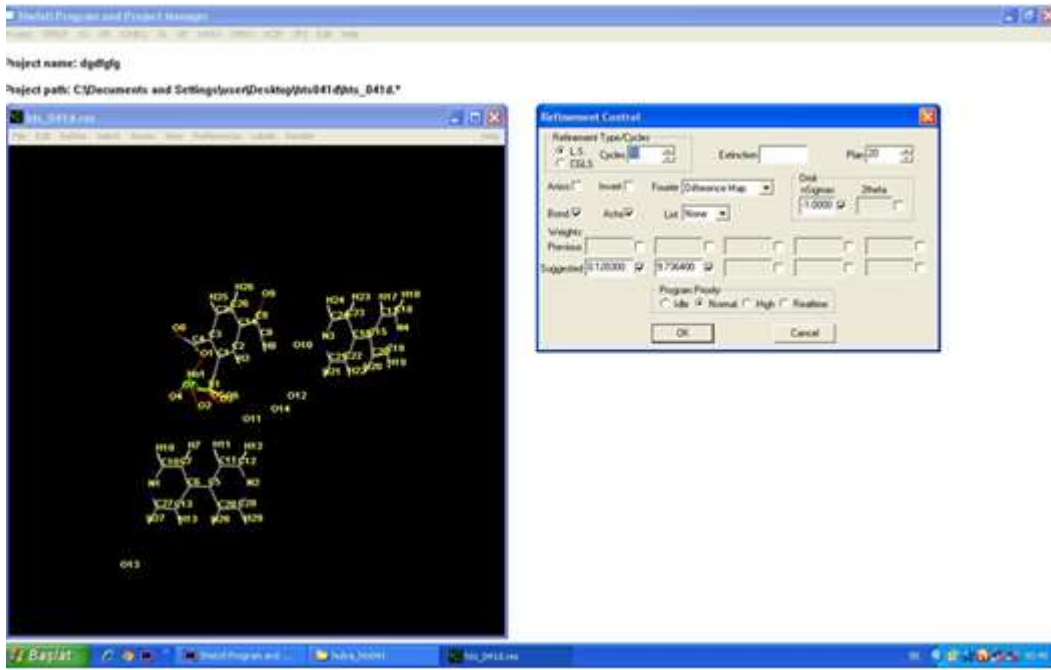
2-sülfotereftalik asit 1-sodyum tuzu (0.1 mmol, 0.0268 g), TbCl₃.6H₂O (0.1 mmol, 0.0373 g) aynı anda 10 ml saf su içerisinde çözüldü. Çözeltinin pH değeri 4.0 olarak ayarlandı. Daha sonra bu çözelti 23 ml' lik parr asit reaktöre konuldu ve reaksiyon işlemi için 120 °C da ki fırında 60 saat bekletildi. Reaksiyon sonucunda mat beyaz renkli tek kristaller oluştu. BB1 kompleksinin şematik gösterimi Şekil 3.1' de verilmiştir.



Şekil 3.1: BB1 kompleksinin şematik gösterimi.

3.2 Kristal Yapı Çözümü ve Arıtımı

Bu tez çalışmasında elde edilen tek kristalin X-Işını Kırınımı şiddet verileri, İzmir Dokuz Eylül Üniversitesi'nde bulunan Agilent Xcalibur Oes difraktometresiyle elde edilmiştir. Yapıları SHELXTL (Şekil 3.2) [29] ve OLEX2 [30] bilgisayar programı kullanılarak çözülmüştür.



Şekil 3.2: SHELXTL programının bilgisayar görüntüsü.

Verilerin daha iyi hale getirilebilmesi için SHELXTL programı kullanılarak önce en küçük kareler yöntemiyle arıtma işlemi yapıp daha sonra, atomların koordinatları, bağ uzunlukları, bağ açıları ve termal titreşim parametreleri duyarlı olarak elde edilmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1 BB1 Kompleksinin Kristal Yapısı

BB1 kompleksine ait kristalografik veriler Tablo 4.1' de, yapıdaki atomların koordinatları ve izotropik yerdeğiştirme parametreleri Tablo 4.2' de, anizotropik titreşim parametreleri Tablo 4.3' de, Tb atomlarının koordinasyonunu oluşturan atomlar arasındaki bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) Tablo 4.4' de, kompleksteki atomların koordinatları ($\times 10^4$) ve de Tb atomu koordinasyonunu oluşturan atomlar arasındaki bükülme açıları (°) Tablo 4.5' de, kompleksin H-bağları için bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°), atomların konumları ve π - π etkileşimleri Tablo 4.6' de verilmiştir.

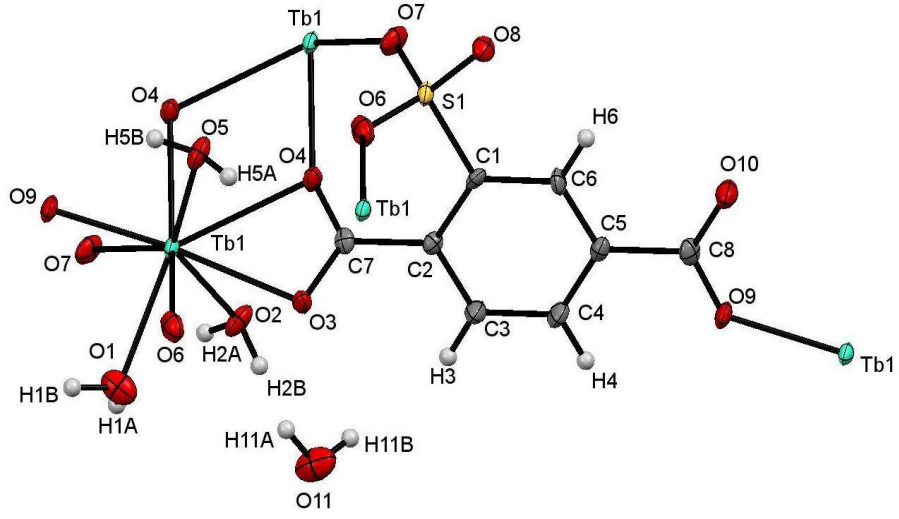
BB1 kompleksinin ORTEP görünümü Şekil 4.1' de, birim hücre içinde paketlenmiş görüntüsü Şekil 4.2 de, polimerik *ac*-düzlemindeki görüntüsü ise Şekil 4.3' de, polihedral yapısı Şekil 4.4' de, iki-boyutlu tabakalı yapısı Şekil 4.5' de ve a-ekseni boyunca üç-boyutlu olarak paketlenmesi ise Şekil 4.6' da verilmiştir.

BB1 kompleksi $P2_1/c$ monoklinik uzay grubuna sahiptir. Kompleksin asimetrik biriminde bir adet Tb^{III} iyonu bir adet 2-stp ligandı, 3 adet koordine su molekülü ve bir adet örgü su molekülü bulunmaktadır. Şekil 4.1' den görüldüğü gibi her bir Tb atomunun koordinasyon geometrisi, O3ⁱ, O5ⁱⁱ, O5ⁱⁱⁱ ve O6ⁱⁱⁱ atomları 2-stp ligandının CO₂ grubundan, O9 ve O10ⁱⁱ atomları 2-stp ligandının SO₃ grubundan ve O4, O7 ve O8 atomları ise koordine olmuş su moleküllerinden gelmek üzere toplam 9 koordinasyona sahiptir.

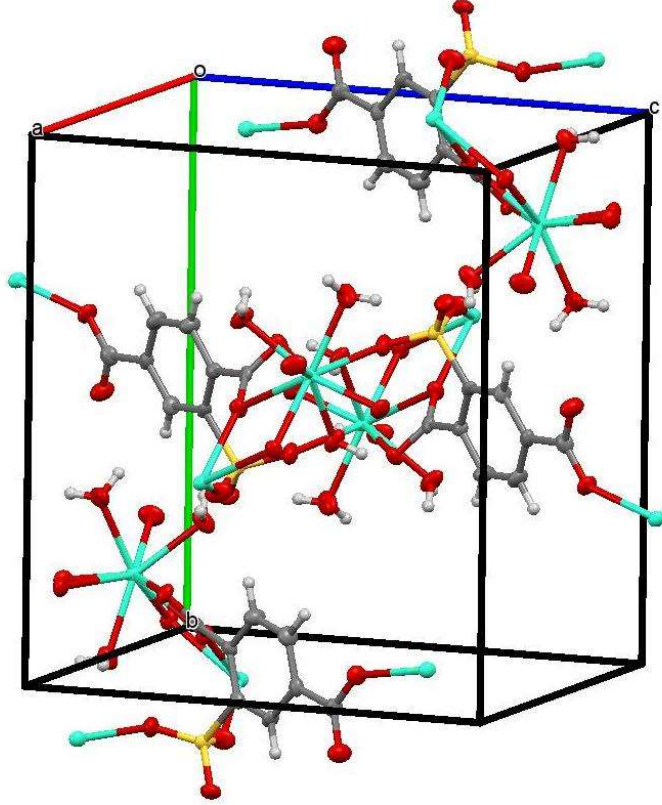
Koordinasyon geometrisinde her bir Tb atomu bozulmuş tek şapkalı anti-prizmatik kare geometriye sahiptir (Şekil 4.4). O3ⁱ, O4, O6ⁱⁱⁱ ve O8 (i=1-x, 1-y, 2-z ve iii= 1-x, 1-y, 1-z) atomlarının oluşturduğu kare düzleminde ortalama sapma 0.094 Å, O10ⁱⁱ, O5ⁱⁱ, O5ⁱⁱⁱ ve O7 (ii= -1+x, y, z; ve iii= 1-x, 1-y, 1-z) atomlarının oluşturduğu diğer kare düzlemin ortalama sapması 0.12 Å' dan daha küçüktür. Böylece alt kare düzlem üst kare düzleme göre daha büyük bozulmaya uğramıştır.

2-stp ligandı karboksilat ve sülfonat gruplarına bağlı dört farklı Tb^{III} iyonu ile bağlanarak protonsuşlaşmış bir yapı elde edilmiştir. Karboksilat grupları iki farklı koordinasyon moduna sahiptir. O5-C2-O6 atom grubu üç-dişli köprü moduna sahiptir ve O5 ve O6 atomları aynı Tb1 atomu ile O5-Tb1ⁱⁱⁱ ve O6-Tb1ⁱⁱⁱ şelat oluşturmuşlardır. Diğer taraftan O5 atomu bir başka Tb atomu ile O5-Tb1^{iv} (iv= 1+x,y,z) koordine olmuştur. Oluşan koordinasyon bağ uzunlukları sırasıyla 2.594, 2.458 ve 2.350 Å' dur. O2-C1-O3 atom grubu tek-dişli köprü moduna sahiptir. O3 atomu Tb atomu O3-Tb1ⁱ ile bağlanmıştır. Oluşan koordinasyon bağ uzunluğu ise 2.289 Å' dur. Sülfonat grubu fonksiyonel olarak μ_2 -köprü moduna sahiptir. O9 ve O10 atomları farklı iki Tb atomu ile O9-Tb1 ve O10-Tb1^{iv} bağlanmıştır. Bağ uzunlukları sırasıyla 2.797 ve 2.453 Å' dur. 2-stp ligandı dört farklı Tb atomu ile bağlanarak μ_4 - köprü ligandı görevi görür ve iki boyutlu tabakalı yapılar oluşturur (Şekil 4.5).

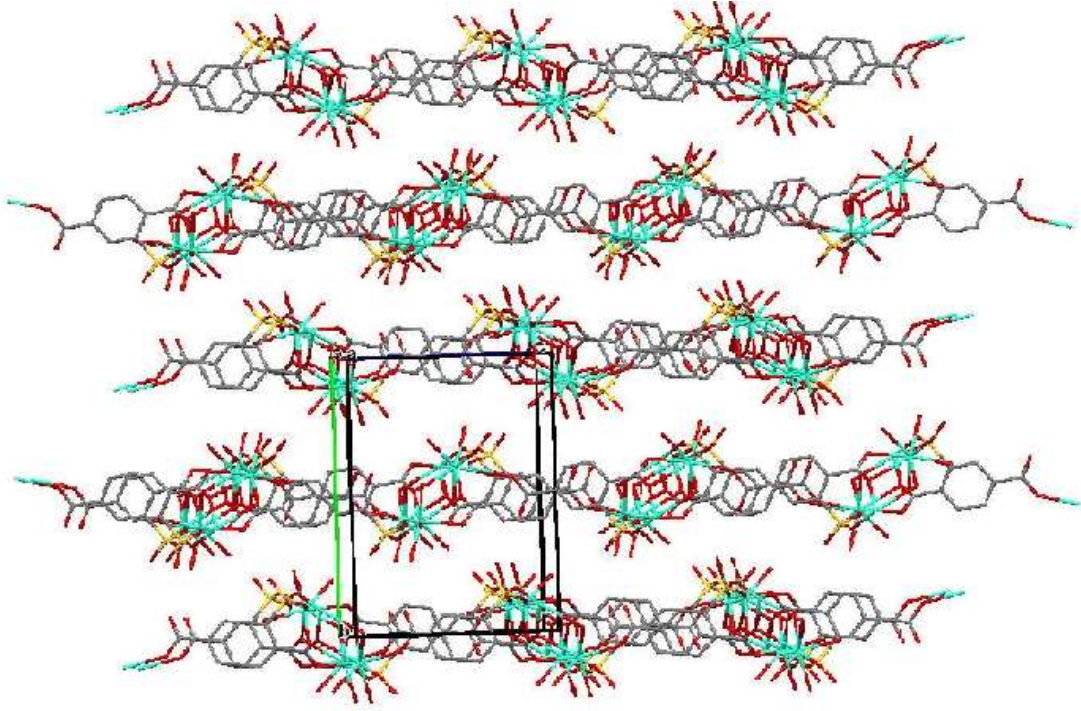
Örgü su molekülünden gelen O1 atomu iki moleküller arası hidrojen bağı içerir (O1-H1A \cdots O10^v ve O1-H1B \cdots O6ⁱⁱⁱ; v=3/2-x, 1/2+y, 3/2-z). Ayrıca iki moleküller arası hidrojen bağından biri koordinasyon su molekülünün O7 atomu ile karboksilat grubunun O2^{vi} (vi=-x, 1-y, 1-z) atomu arasında ve diğeri ise O7 atomu ile sülfonat grubunun koordine olmamış O11^{vii} (vii=-1/2+x, 1/2-y, -1/2+z) atomları arasında oluşmuştur. Diğer iki moleküller arası hidrojen bağlarından birincisi koordinasyon su molekülü O8 atomu ile örgü su molekülünün O1^{viii} (viii= 1/2-x, -1/2+y, 3/2-z) atomu arasında ve ikincisi ise O8 atomu ile koordine olmamış karboksilat grubunun O2^{viii} atomu arasında oluşmuştur. Bütün hidrojen bağı etkileşmeleri ile yapı katı halde kararlı bir oluşum kazanır. Bu kararlılık ile üç-boyutlu topolojiye sahip olmaktadır (Şekil 4.6).



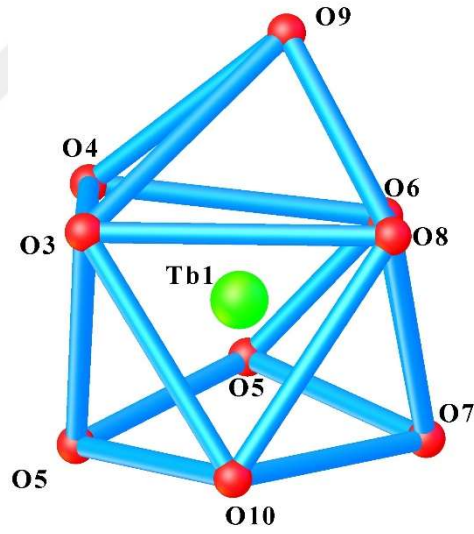
Şekil 4.1: BB1 kompleksinin ORTEP görüntüsü.



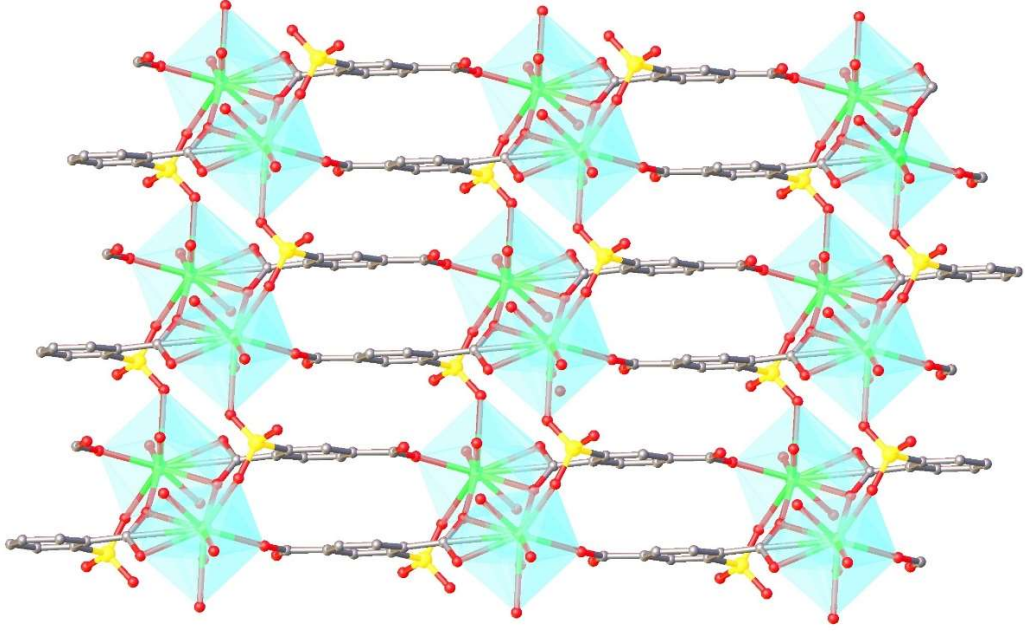
Şekil 4.2: BB1 kompleksinin birim hücre içinde paketlenmiş görüntüsü.



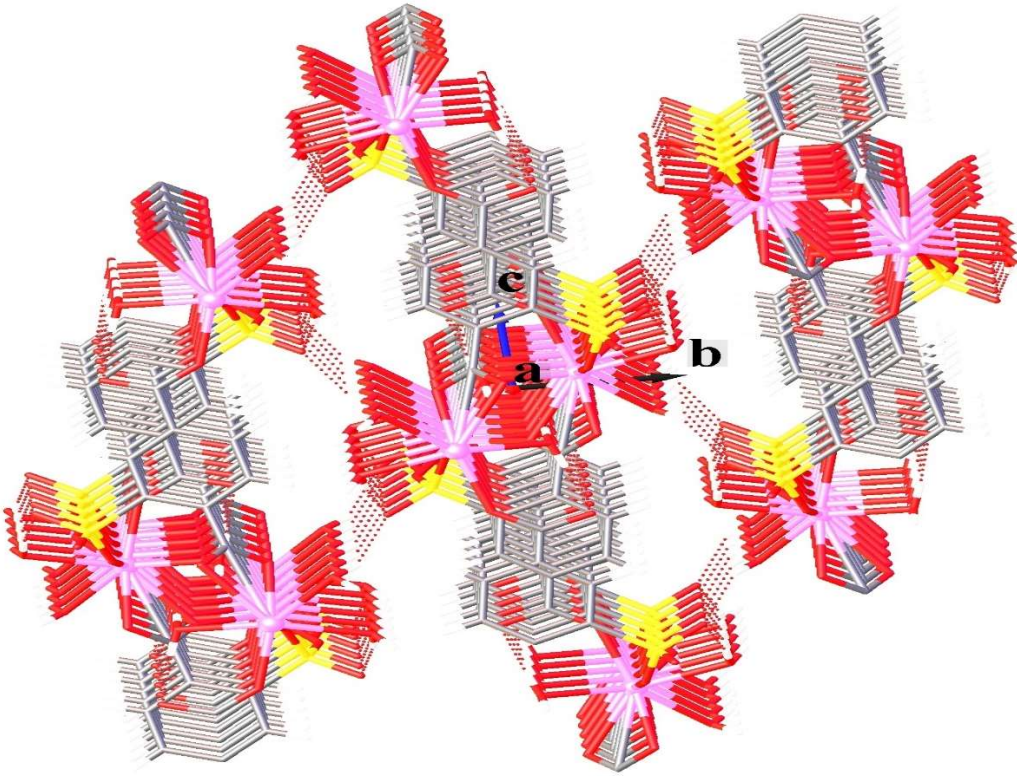
Şekil 4.3: BB1 kompleksinin polimerik *ac* düzlemindeki görüntüsü.



Şekil 4.4: BB1 kristalinin polihedron yapısı.



Şekil 4.5: BB1 kompleksinin iki-boyutlu yapısı.



Şekil 4.6: BB1 kompleksinin a-ekseni boyunca üç-boyutlu paketlenmesi.

Tablo 4.1: BB1 kompleksine ait kristalografik bilgiler.

Difraktometre	Xcalibur Eos
Molekül Formülü	C ₈ H ₉ O ₁₀ STb, H ₂ O
Molekül Ağırlığı (g.mol ⁻¹)	474.15
Sıcaklık (K)	293
X-ışını ve Dalga Boyu,(MoK α),(Å)	0.71073
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay grubu	P2 ₁ /c
Birim hücre parametreleri	a= 6.9797(2) Å α = 90° b=15.4524(5)Å β =115.454(3)° c= 12.5043(4) Å γ = 90°
Birim hücre hacmi [Å ³]	1217.72 (7)
Birim hücredeki molekül sayısı	4
Kristalin yoğunluğu (g.cm ⁻³)	2.586
Soğurma katsayısı [mm ⁻¹]	6.040
θ_{min} - θ_{mak} (°)	3.2, 26.4
h,k,l aralığı	-8: 8 ; -17: 19 ; -14: 15
Ölçülen yansıma sayısı	5058
Bağımsız yansıma sayısı	2486 [Rint = 0.032]
Gözlenen yansıma sayısı	2180 [I>2 σ (I)]
Arıtım Metodu	Patterson Yöntemi
S	1.01
R ₁	0.0325
WR ₂	0.0765

Tablo 4.2: BB1 kompleksinin yapısındaki atomların koordinatları (x10⁴) ve izotropik yerdeğiştirme parametreleri (Å²x10³).

Atom	X	Y	Z	U_{iso}/U_{eq}
Tb1	0.0643(4)	0.5963(2)	0.4053(2)	0.0128(1)
S1	-0.5156(2)	0.6392(9)	0.2790(1)	0.0133(4)
O1	0.1206(6)	0.7387(3)	0.3478(4)	0.0269(1)
O2	0.0167(6)	0.6966(3)	0.5398(3)	0.0218(1)
O3	0.3917(6)	0.6086(3)	0.5895(3)	0.0159(1)
O4	-0.1783(5)	0.4883(2)	0.3976(3)	0.0153(1)
O5	0.2185(6)	0.4614(3)	0.4045(3)	0.0204(1)
O6	0.4397(6)	0.6128(3)	0.3778(3)	0.0222(1)
O7	-0.2926(5)	0.6594(3)	0.3157(3)	0.0225(1)
O8	-0.6490(6)	0.7100(2)	0.2133(3)	0.0173(1)
O9	-0.0511(6)	0.5612(3)	0.2096(3)	0.0179(1)
O10	-0.0331(6)	0.4200(3)	0.1809(3)	0.0238(1)
O10	-0.0331(6)	0.4200(3)	0.1809(3)	0.0238(1)
C1	0.5769(8)	0.4510(4)	0.8176(4)	0.0122(2)
C2	0.5062(8)	0.5336(4)	0.7736(4)	0.0119(2)
C3	0.5759(9)	0.6032(4)	0.8521(5)	0.0191(2)
C4	0.7043(9)	0.5901(4)	0.9710(5)	0.0196(2)
C5	0.7683(8)	0.5076(4)	1.0139(4)	0.0135(2)
C6	0.7066(8)	0.4382(4)	0.9363(4)	0.0147(2)
C7	0.3522(8)	0.5515(4)	0.6484(4)	0.0128(2)
C8	-0.0960(8)	0.4939(4)	0.1438(5)	0.0154(2)

Tablo 4.3: BB1 kompleksindeki atomların anizotropik ısısal titreşim parametrelerinin elemanları ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Tb1	0.0125(2)	0.0131(2)	0.0078(2)	-0.0006(1)	-0.0005(1)	0.0004(1)
S1	0.0144(6)	0.0138(7)	0.0079(6)	-0.0005(5)	0.0013(5)	0.0019(6)
O1	0.031(2)	0.025(2)	0.036(2)	0.005(2)	0.025(2)	0.009(2)
O2	0.0126(2)	0.027(2)	0.020(2)	-0.0110(2)	0.0016(2)	-0.0004(2)
O3	0.0154(2)	0.019(2)	0.0111(2)	0.0027(2)	0.0035(2)	-0.0045(2)
O4	0.0115(2)	0.020(2)	0.0110(2)	0.0012(2)	0.0016(2)	-0.0025(2)
O5	0.0149(2)	0.028(2)	0.0135(2)	-0.0072(2)	0.0015(2)	0.0012(2)
O6	0.033(2)	0.022(2)	0.014(2)	0.0013(2)	0.0125(2)	0.0026(2)
O7	0.0105(2)	0.023(2)	0.024(2)	-0.0034(2)	0.0021(2)	0.0009(2)
O8	0.0172(2)	0.014(2)	0.0167(2)	0.0006(2)	0.0036(2)	0.0046(2)
O9	0.0186(2)	0.020(2)	0.0085(2)	-0.0027(2)	-0.0005(2)	-0.0007(2)
O10	0.029(2)	0.019(2)	0.015(2)	-0.0013(2)	0.0015(2)	0.0021(2)
O11	0.037(3)	0.036(3)	0.043(3)	-0.014(2)	0.027(2)	-0.008(2)
C1	0.010(2)	0.015(3)	0.011(3)	-0.005(2)	0.004(2)	-0.005(2)
C2	0.009(2)	0.013(3)	0.013(3)	-0.001(2)	0.004(2)	0.001(2)
C3	0.023(3)	0.014(3)	0.014(3)	-0.001(2)	0.002(2)	0.000(2)
C4	0.023(3)	0.019(3)	0.012(3)	-0.005(2)	0.003(2)	0.002(3)
C5	0.011(2)	0.019(3)	0.010(3)	-0.002(2)	0.004(2)	-0.002(2)
C6	0.014(3)	0.017(3)	0.009(3)	0.004(2)	0.001(2)	0.004(2)
C7	0.014(3)	0.015(3)	0.011(3)	0.000(2)	0.007(2)	0.004(2)

Tablo 4.4: BB1 kompleksi için Tb atomlarının koordinasyonunu oluşturan atomlar arasında seçilen bağ uzunlukları (\AA) ve bağ açıları ($^\circ$).

Bağ uzunlukları (\AA)			
Tb1-O1	2.399(5)	Tb1-O5	2.348(5)
Tb1-O2	2.413(4)	Tb1-O6	2.797(4)
Tb1-O3	2.458(4)	Tb1-O7	2.452(4)
Tb1-O4	2.350(3)	Tb1-O9	2.288(3)
Tb1-O4 ⁱ	2.595(3)		
Bağ açıları ($^\circ$)			
O1-Tb1-O2	73.08(15)	O3-Tb1-O4	117.17(13)
O1-Tb1-O3	90.22(15)	O3-Tb1-O5	80.17(14)
O1-Tb1-O4	147.90(14)	O3-Tb1-O6	64.23(12)
O1-Tb1-O5	132.74(16)	O3-Tb1-O7	138.61(14)
O1-Tb1-O6	66.22(15)	O3-Tb1-O9	141.15(15)
O1-Tb1-O7	76.32(15)	O3-Tb1-O4 ⁱ	50.69(13)
O1-Tb1-O9	85.68(16)	O4-Tb1-O5	72.12(14)
O1-Tb1-O4 ⁱ	136.38(13)	O4-Tb1-O6	139.15(13)
O2-Tb1-O3	69.39(14)	O4-Tb1-O7	72.00(13)
O2-Tb1-O4	99.91(14)	O4-Tb1-O9	82.63(14)
O2-Tb1-O5	140.70(13)	O4-Tb1-O4 ⁱ	66.57(11)
O2-Tb1-O6	116.36(14)	O5-Tb1-O6	67.98(15)
O2-Tb1-O7	69.26(13)	O5-Tb1-O7	136.78(14)
O2-Tb1-O9	143.81(15)	O5-Tb1-O9	74.72(14)
O2-Tb1-O4 ⁱ	74.89(12)		

Tablo 4.5: BB1 kompleksi için Tb atomlarının koordinasyonunu oluşturan atomlar arasında seçilen bükülme açıları (°).

O1-Tb1-O3-C7	159.5(4)	O2-Tb1-O4-C7 ⁱ	101.3(8)
O2-Tb1-O3-C7	87.7(4)	O3-Tb1-O4-Tb1 ⁱ	3.2(2)
O4-Tb1-O3-C7	-3.1(4)	O3-Tb1-O4-C7 ⁱ	173.1(8)
O5-Tb1-O3-C7	-67.0(4)	O5-Tb1-O4-Tb1 ⁱ	71.63(1)
O6-Tb1-O3-C7	-137.2(4)	O5-Tb1-O4-C7 ⁱ	-118.5(8)
O7-Tb1-O3-C7	90.2(4)	O6-Tb1-O4-C7 ⁱ	84.35(2)
O9-Tb1-O3-C7	-117.1(4)	O6-Tb1-O4-C7 ⁱ	-105.88(8)
O4 ⁱ -Tb1-O3-C7	0.7(3)	O7-Tb1-O4-Tb1 ⁱ	-132.88(2)
O1-Tb1-O4-Tb1 ⁱ	-142.5(2)	O7-Tb1-O4-C7 ⁱ	37.0(8)
O1-Tb1-O4-C7 ⁱ	27.4(9)	O9-Tb1-O4-Tb1 ⁱ	147.89(2)
O2-Tb1-O4-Tb1 ⁱ	-68.65(2)		

Tablo 4.6: BB1 kompleksine ait H-bağları için bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°), atomların konumları.

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A	Simetri kodu
O1- H1A- O10	0.8500	2.3000	2.857	123.00	-x, 1/2+y, 1/2-z
O1- H1B - O8	0.8500	2.2800	2.817	122.00	1+x, y, z
O2- H2A- O7	0.8500	2.3900	2.765	107.00	
O2- H2A- O11	0.8500	2.3700	2.751	108.00	-1+x, y, z
O2- H2B- O8	0.8500	2.0300	2.808	151.00	1+x, 3/2-y, 1/2+z
O5- H5A- O6	0.8500	2.5800	2.900	104.00	
O5- H5A- O3	0.8500	2.2900	2.899	129.00	1-x, 1-y, 1-z
O5- H5A- O6	0.8500	2.4100	2.972	124.00	1-x, 1-y, 1-z
O5-H5B-O9	0.8500	2.4600	2.814	106.00	
O5- H5B- O10	0.8500	1.9100	2.663	148.00	
O11- H11A- O2	0.8500	2.4700	2.751	100.00	1+x, y, z
O11- H11A-O6	0.8500	2.5200	3.301	154.00	
O11- H11A-O5	0.8500	2.5100	3.078	125.00	1-x, 1-y, 1-z
O11- H11B- O3	0.8500	2.4100	2.841	12.00	
C3- H3- O8	0.9300	2.4800	3.386	166.00	1+x, 3/2-y, 1/2+z
C4- H4- O9	0.9300	2.4500	2.764	100.00	1+x, y, 1+z
C4- H4- O11	0.9300	2.3800	3.255	156.00	x, 3/2-y, 1/2+z
C6- H6- O8	0.9300	2.4700	2.874	106.00	-x, 1-y, 1-z

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında; yeni Lantanit Metal Organik Çerçeveler içeren 3 boyutlu polimerik malzeme (Tb-MOÇ) hidrotermal yöntem ile sentezlenmiş ve yapısal özellikleri incelenmiştir.

BB1 kompleksi $P2_1/c$ monoklinik uzay grubuna sahiptir. Kompleksin asimetrik birimi birer adet Tb^{III} iyonu ve 2-stp ligandı ayrıca 3 koordinasyon su molekülü ve bir örgü su molekülünden oluşmaktadır. Koordinasyon geometrisinde her bir Tb atomu bozulmuş tek şapkalı anti-prizmatik kare geometriye sahiptir. Koordinasyon geometrisinde yer alan $O3^i$, $O4$, $O6^{iii}$ ve $O8$ atomlarının oluşturduğu kare düzleminden ortalama sapma 0.094 \AA , $O10^{ii}$, $O5^{ii}$, $O5^{iii}$ ve $O7$ atomlarının oluşturduğu diğer kare düzlemin ortalama sapması 0.12 \AA ' dan daha küçüktür. Böylece alt kare düzlem üst kare düzleme göre daha büyük bozulmaya uğramıştır.

2-stp ligandı karboksilat ve sülfonat gruplarına bağlı dört farklı Tb^{III} iyonu ile bağlanarak protonsuzlaşmış bir yapı elde edilmiştir. Karboksilat grupları iki farklı koordinasyon moduna sahiptir. $O5-C2-O6$ atom grubu üç-dişli köprü moduna sahiptir ve $O5$ ve $O6$ atomları aynı Tb1 atomu ile $O5-Tb1^{iii}$ ve $O6-Tb1^{iii}$ şelat oluşturmuşlardır. Diğer taraftan $O5$ atomu bir başka Tb atomu ile $O5-Tb1^{iv}$ koordine olmuştur. $O2-C1-O3$ atom grubu tek-dişli köprü moduna sahiptir. $O3$ atomu Tb atomu $O3-Tb1^i$ ile bağlanmıştır. Sülfonat grubu fonksiyonel olarak μ_2 -köprü moduna sahiptir. $O9$ ve $O10$ atomları farklı iki Tb atomu ile $O9-Tb1$ ve $O10-Tb1^{iv}$ bağlanmıştır. 2-sülfoterefitalat ligandı dört farklı Tb atomu ile bağlanarak μ_4 -köprü ligandı görevi görür ve iki boyutlu tabakalı yapılar oluşturur.

Yapı koordinasyonunu oluşturan bütün oksijen atomları ile oluşan moleküller arası hidrojen bağ etkileşimleri ile yapı katı halde daha kararlı bir form kazanmaktadır. Böylece BB1 kompleksi moleküller arası hidrojen bağları ile a-ekseni boyunca üç-boyutlu bir topolojiye sahip olur.

6. KAYNAKLAR

- [1] Zhou, R., Ye, L., Ding, H., Song, J., Xu, X. and Xu, J., “Syntheses, structures, luminescence, and magnetism of four 3D lanthanide 5-sulfosalicylates”, *J. Solid State Chem.*, 181, 567-575, (2008).
- [2] Cucinotta, G., Perfetti, M., Luzon, J., Etienne, M., Car, P.E., Caneschi, A. et al., “Magnetic Anisotropy in a Dysprosium/DOTA Single-Molecule Magnet: Beyond Simple Magneto-Structural Correlations” *Angew. Chem., Int. Ed.*, 51, 1606, (2012).
- [3] Kitagawa, S. and Matsuda, R., “Chemistry of coordination space of porous coordination polymers”, *Coord. Chem. Rev.*, 251, 2490-2509, (2007).
- [4] Wang, G-T., Zhang, J-C., Tang, Z-Y., Zhou, H-T., Zhang, L., Yang, R-W., et al., “Synthesis, structures, luminescence and magnetism of nine lanthanide complexes with three-dimensional frameworks constructed from 2-(pyridyl-Noxide)methylphosphonic acid and oxalic acid”, *Cryst. Eng. Comm*, 18, 2437–2445, (2016).
- [5] Li, Z-Y., Zhang, C., Zhang, F-F., Zhang, F-F., Zhang, X., Li, S., et al., “Two novel 2D lanthanide sulfate frameworks: Syntheses, structures, and luminescence properties”, *J. Mol. Struct.*, 1108, 516–520, (2016).
- [6] James, S.L., “Metal-organic frameworks”, *Chem. Soc. Rev.*, 32, 276-288, (2003).
- [7] Rosseinsky, M.J., “Recent developments in metal-organic framework chemistry: design, discovery, permanent porosity and flexibility”, *Micropor Mesapor Mat.*, 73, 15-30, (2004).
- [8] Li, J., Kuppler, R.J. and Zhou, H., “Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks”, *Chem. Soc. Rev.*, 38, 1477–1504, (2009)
- [9] Dang, S., Min, X., Yang, W., Yi, F., You, H., and Sun, Z. “Lanthanide Metal-Organic Frameworks Showing Luminescence in the Visible and NearInfrared Regions with Potential for Acetone Sensing”, *Chem. Eur. J.*, 19, 17172–17179, (2013).

- [10] Czaja, A. U., Trukhan, N. and Muller, U., “Industrial applications of metal–organic frameworks”, *Chem. Soc. Rev.*, 38, 1284-1293, (2009).
- [11] Moeller, T., “The Chemistry of The Lanthanides”, (eds: J. C. Bailar, H. J. Emeleus, S. R. Nyholm and A. F. Trotman-Dickenson), *Comprehensive Inorganic Chemistry*, New York: Pergamon Press, (1975).
- [12] Beiser, A., *Modern Fiziğin Kavramları*, (Çev:G. Önengüt), Ankara: Akademi Yayıncılık, (2008).
- [13] Roentgen, W. C., “On a New Of Rays”, *Ann. Phys. Chem.*, 64, 1-11, (1898).
- [14] Kabak, M., *X-Işınları Kristalografisi*, Ankara: Bıçaklar Yayınevi, 14-17, (2004).
- [15] Langton, C. M., *The Physical Measurement of Bond*, London: CRC Press: 279, (2004).
- [16] Pecharsky, V. K., Zavalij, P.Y., *Fundamentals of Powder Diffraction and Structure Characterization of Materials*, Kluwer Boston: Academic Publishers: (2003).
- [17] Richard, S. and Wehr, Z., *Introductory Atomic Physics*, London: Addison Wesley, 164 – 165, (1974).
- [18] Kittel, C., *Katı Hal Fiziğine Giriş*, (Çev: B. Karaoğlu), Güven Yayınevi: Ankara, (1996).
- [19] Warren, B.E., *X-ray diffraction*, Newyork: Addison-Wesley Pub. Co., (1969).
- [20] Durlu, T. N., *Katı Hal Fiziğine Giriş*, Ankara: Set Ofset Ltd, 3-5 , (1992).
- [21] Callister, Jr. W. D., *Material Science and Engineering: An Introduction*, ABD: John Wiley & Sons, Inc., 39-41, (2007).
- [22] Masel, R. I., *Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces*, New York: Wiley, 20, (1996).

- [23] Smith, W. F. and Hashemi, J., *Foundations of Materials Science and Engineering*, Boston: McGraw- Hill Professional, 68, (2004).
- [24] Petrucci, Ralph H., Harwood, W. S., Herring, F. G. and Madura, J. D., *Crystal Structures General Chemistry: Principles & Modern Applications*, ninth Edition, New Jersey: Pearson Education Inc., 501-508, (2007).
- [25] Castellan, G. W., *Physical Chemistry*, London: Adison Wesley Publishing Company, 654, (1971).
- [26] Kittel, C., *Introduction to Solid State Physics*, 6th Edition, John Willey & Sons, Inc., 9-22, (1986).
- [27] Yahşi, Y., “ONNO ve ONO Tipi SCHIFF Baz Ligandları Kullanılarak Elde Edilen Bazı Yeni Geçiş Metali Komplekslerinin Sentezlenmesi, Kristal Yapılarının ve Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi”, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi, *Fen bilimleri Enstitüsü*, Balıkesir, (2010).
- [28] Stout, G. and Jensen L., *X-ray structure determination*, England: John Wiley & Sons, (1989).
- [29] Sheldrick, G. M., “A short history of SHELX”, *Acta Crystallogr. A*, 64, 112–122, (2008).
- [30] Dolomanov, O. V., Bourhis, L. J., Gildea, R. J., Howard, J. A. K. and Puschmann, H., “OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program”, *J. Appl. Crystallogr.*, 42, 339–341, (2009).