

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



**EU İÇEREN MALZEMENİN ELDE EDİLMESİ VE TEK
KRİSTAL YAPISININ İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ORHAN ORÇUN İNAN

BALIKESİR, EYLÜL - 2017

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



**EU İÇEREN MALZEMENİN ELDE EDİLMESİ VE TEK
KRİSTAL YAPISININ İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ORHAN ORÇUN İNAN

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

Doç. Dr. Tayfun UZUNOĞLU

Yrd. Doç. Dr. Ali ÇETİN

BALIKESİR, EYLÜL - 2017

KABUL VE ONAY SAYFASI

ORHAN ORÇUN İNAN tarafından hazırlanan "EU İÇEREN MALZEMENİN ELDE EDİLMESİ VE TEK KRİSTAL YAPISININ İNCELENMESİ" adlı tez çalışmasının savunma sınavı 05.09.2017 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği ile Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.


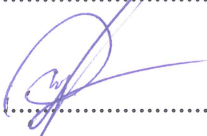
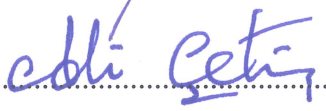
Jüri Üyeleri

İmza

Danışman
Prof. Dr. Hülya KARA SUBAŞAT

Üye
Doç. Dr. Tayfun UZUNOĞLU

Üye
Yrd. Doç. Dr. Ali ÇETİN


.....

.....

.....

Jüri üyeleri tarafından kabul edilmiş olan bu tez Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Doç. Dr. Necati ÖZDEMİR

.....

Bu tez alışması Balıkesir Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından 2016/133 nolu proje ile desteklenmiştir.

ÖZET

**EU İÇEREN MALZEMENİN ELDE EDİLMESİ VE TEK KRİSTAL
YAPISININ İNCELENMESİ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ORHAN ORÇUN İNAN
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI
(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. HÜLYA KARA SUBAŞAT)**

BALIKESİR, EYLÜL - 2017

Deneysel olarak yapılan bu tez çalışmasında 5-Sülfosalisilik asit dihydrate ve Eu(III) tuzu kullanılarak 3 boyutlu özelliklere sahip metal organik çerçeveler içeren O1 kompleksi ($C_7H_7EuO_8S$) hidrotermal yöntem kullanılarak sentezlenmiştir. O1 kompleksinin yapısal analizi ise tek kristal X-ışını kırınımı yöntemi ile yapılmıştır. Yapı analizi sonucunda, 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.

Elde edilen Eu(III) tabanlı malzeme manyetik ve fotoluminesans gibi dikkat çekici özelliklere sahip olduğu için sahip olduğu için optik haberleşme, medikal teşhis ve diğer birçok teknolojik alanda potansiyel uygulama alanına sahip olabilir.

ANAHTAR KELİMELEER: Hidrotermal yöntem, Kristal yapı, Eu, O1 kompleksi.

ABSTRACT

OBTAINING MATERIAL WITH EU AND INVESTIGATION OF THE SINGLE CRYSTAL STRUCTURE

MSC THESIS

ORHAN ORÇUN İNAN

BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

PHYSICS

(SUPERVISOR: PROF. DR. HÜLYA KARA SUBAŞAT)

BALIKESİR, SEPTEMBER 2017

In this experimental study, 3-dimensional complex ($C_7H_7EuO_8S$), O1 containing metal organic frameworks was synthesized using 5-Sulfosalicylic acid dihydrate and Eu(III) salt by hydrothermal method. Structural analysis of the O1 complex was performed using a single crystal X-ray diffraction method. As a result of the structural analysis, the position and temperature parameters of atoms, bond lengths, bond angles, groups of plane forming atoms and dihedral angles between these planes have been found. Thus, the crystal structure has been determined with great precision.

Since the obtained Eu(III) based material possesses remarkable properties such as magnetism and photoluminescence, it can have potential application areas of optical communication, medical diagnosis and many other technological fields.

KEYWORDS: Hydrothermal method, Crystal structure, Eu, O1 complex.

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.....	2
2.1 Metal Organik Çerçevesel	2
2.2 Lantanitler	3
2.3 X-Işınları	4
2.4 Kristal Yapı	6
2.4.1 Örgü Kavramı ve Kristal Sistemleri	7
2.4.2 X-Işını Kırınım Tekniği ve Bragg Yasası.....	9
2.5 Kristal Yapı Analizi.....	10
2.5.1 Tek Kristal Difraktometresi	10
2.5.2 Kristal Yapı Faktörü	11
2.5.3 Kristal Yapının Çözümlemesi.....	12
2.5.4 Kristal Yapı Arıtımı	13
2.5.4.1 Fark Fourier Sentez Yöntemi	13
2.5.4.2 En Küçük Kareler Yöntemi.....	14
3. MATERYAL VE YÖNTEM	16
3.1 Hidrotermal Sentez.....	16
3.2 O1 Kristalinin Elde Edilmesi	17
3.3 Kristal Yapının Çözümlemesi Ve Arıtılması	18
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	19
4.1 O1 Kompleksinin Kristal Yapısı	19
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	27
6. KAYNAKLAR.....	28

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Metal organik çerçevelerin bileşenleri ve 1-boyutlu, 2-boyutlu ve 3-boyutlu metal organik çerçevelerin oluşumunun gösterimi.	2
Şekil 2.2: Periyodik cetvel ve sentezlenen lantanit elementinin gösterimi.	3
Şekil 2.3: Elektromanyetik spektrumda x-ışınlarının gösterimi.	4
Şekil 2.4: X-ışını üretiminin şematik gösterimi.	4
Şekil 2.5: Sürekli ışınımın gösterimi.	5
Şekil 2.6: Karakteristik x-ışınlarının gösterimi.	5
Şekil 2.7: Orbitaler arasında elektron geçişi ve oluşan x-ışınlarının isimlendirilmesi.	6
Şekil 2.8: Sırasıyla 2-boyutlu kare örgü, tek atomo veya atom grupları(motif)..	7
Şekil 2.9: Üç boyutta birim hücrenin eksen ve açılarının şematik gösterimi.	8
Şekil 2.10: Bragg yasasının şekilsel gösterimi.	9
Şekil 2.11: Tek kristal difraktometresinin tüm parçaları(xcalibur).	11
Şekil 3.1: Reaktörü oluşturan parçalar.	16
Şekil 3.2: Reaksiyonların gerçekleştiği ve reaktörlerin içine konulduğu etüvün gösterimi.	17
Şekil 3.3: Elde edilen O1 kristalinin görüntüsü.	18
Şekil 3.4: OLEX2 programının bilgisayar görüntüsü.	18
Şekil 4.1: O1 kompleksinin ORTEP görüntüsü.	20
Şekil 4.2: O1 kristalinin polihedron yapısı.	20
Şekil 4.3: O1 kompleksinin bir boyutlu zincir yapısı.	21
Şekil 4.4: O1 kompleksinin iki-boyutlu görüntüsü.	21
Şekil 4.5: O1 kompleksinin üç-boyutlu paketlenmesi.	22
Şekil 4.6: O1 yapısının birim hücre içindeki görüntüsü.	22

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1: Bravais örgüsü ve kristal sistemleri.....	8
Tablo 4.1: O1 yapısının kristalografi verileri.....	23
Tablo 4.2: O1 kompleks yapısında bulunan atomların apsisi ($\times 10^4$) ve izotropik rotasyon değişkenleri ($\text{Å}^2 \times 10^3$).....	24
Tablo 4.3: O1 kompleksinde bulunan atomların anizotropik ısısal titreşim değişkenlerinin elemanları ($\text{Å}^2 \times 10^3$).....	25
Tablo 4.4: O1 yapısına ait Eu atom koordinasyonlarını ortaya çıkaran atomlar arasında ki seçilmiş olan bağ uzunlukları (Å), bağ açıları ($^\circ$).....	25
Tablo 4.5: O1 yapısına ait Eu atom koordinasyonlarını ortaya çıkaran atomlar arasında ki bükülme açıları ($^\circ$).	26
Tablo 4.6: O1 yapısına ait H-bağlarına ait bağ uzunlukları (Å), bağ açıları ($^\circ$) ve atomların belirlenmiş pozisyonları.	26

SEMBOL LİSTESİ

a,b,c	: Birim hücre parametreleri
α,β,γ	: Birim hücrenin açısı 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
MOÇ	: Metal organik çerçeve
$\rho(x,y,z)$: Elektron yoğunluğu fonksiyonu
Θ	: Saçılma açısı
λ	: Dalga boyu
F_{hkl}	: Yapı faktörü
fj	: Atomik saçılma faktörü
s	: Ters örgü vektörü
S	: Yerleştirme faktörü
U11, U22, U33,	
U12, U13, U23	: Anizotropik sıcaklık faktörleri
n	: Arıtma işleminde kullanılan parametre sayısının toplamı
m	: Arıtılmakta olan parametre sayısının toplamı

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmalarımda bilgi ve tecrübesi ile beni yönlendiren danışman hocam Prof. Dr. Hülya KARA SUBAŞAT' a

Bilgi ve destekleri esirgemeyen ve bana yardımcı olan değerli hocalarım Yrd. Doç. Dr. Yasemin ACAR, Dr. Elif AKGÜL' e

Bugünlere gelmemde büyük emekleri olan, her zaman yanımda olan sevgili babam Şinasi İNAN ve annem Nursel İNAN' a çok teşekkür ederim.

1. GİRİŞ

Yapılan yüksek lisans tez çalışması içerisinde; 5-Sulfosalicylic acid dihydrate (5-SSA) çok dişli ligandı ve Eu(III) nadir toprak elementi kullanılması ile Europium Metal Organik Çerçeve içeren O1 ($C_7H_7EuO_8S$) kompleksinin elde edilmesi ve yapısal olarak analizi amaçlanmıştır.

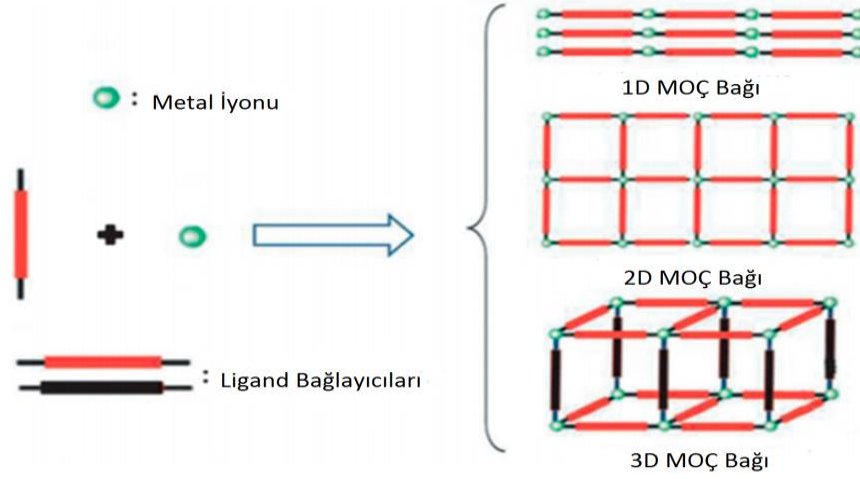
Son yıllarda koordinasyon polimerleri, yalnız ilgi çekici topolojileri ve çeşitli yapıları için değil aynı zamanda manyetizma, parlaklık, gaz depolama, ayırma, kataliz, doğrusal olmayan optik özellikler, vb. gibi ilgi çekici kimyasal ve fiziksel özellikleri için hızlı büyüyen bir alan olmuştur [1-5]. Özellikle yeni yapılar ve ilginç fotoluminesans ve manyetik özellikler gösteren çok sayıda koordinasyon polimerleri yoğun şekilde araştırılmıştır [6-9].

4f elektronlardan kaynaklanan güçlü luminesans yapan bu iyonlar, teknolojik cihazların geliştirilmesi için ilgi çekici ve dikkat çekici özelliktedir Buna ilaveten, Eu(III) bileşikleri, görünür bölgede güçlü kırmızı ışımaya yaparlar, bundan dolayı biyolojik problemler için iyi adaydırlar.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Metal Organik Çerçeveseler

90'lı yılların sonuna doğru ortaya çıkarılan yeni gözenekli bileşenler ile organik, inorganik çerçeveler gözenekli malzeme yapısını alanı etkisine almış bulunmaktadır. Ortaya çıkarılan bu tür yapılara genellikle gözenekli koordinasyon polimerleri ya da metal organik çerçeveler adı verilmiştir [10]. Şekil 2.1' de MOÇ'lerin oluşumu şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.1: Metal organik çerçeveler bileşenleri ve 1-boyutlu, 2-boyutlu ve 3-boyutlu metal organik çerçevelerin oluşumunun gösterimi.

Metal organik çerçeveler gözenek yapılarının oluşumuna göre 1-D, 2-D ve 3-D olmak üzere birçok yapı motiflerine sahiptir [11]. Günümüzde baktığımız zaman metal organik çerçeveler ile yapılan çalışmaların büyük bir kısmı geçiş metalleri ile yapılmıştır. Metal organik çerçevelerin yapı tasarımında çokça kullanılan organik bağlayıcı molekülleri bipyridil veya karboksilat tabanlı türlerdir [12].

Metal Organik Çerçevelerin bazı potansiyel uygulama alanları şöyledir;

- Optik,
- Manyetik ve Elektronik,
- İyon değişimi,
- Gaz depolama[13] ve ayırma,
- Kimyasal sensör olabilme[14],
- Polimerleştirme,
- İlaç dağıtmadır[15].

2.2 Lantanitler

Nadir toprak elementleri sahip olduğu belirli özelliklerden dolayı toprakta az miktarda bulunurlar. Geçiş metallere art arda oluşan serisini oluşturmaktadır. Bu oluşum genel olarak 14 elementle isimlendirilir. (Şekil 2.2). Kimyasal olarak çok sayıda benzerliği bulunan bu elementlerin atom numaraları 57 ile 71 aralığında değişmektedir. Lantanitlerin önemli olan özellikleri, elektronların belirli bir düzende değişiminin sağlanması için sadece 4f orbitaline elektronların katılım göstermesiyle gerçekleşmektedir.

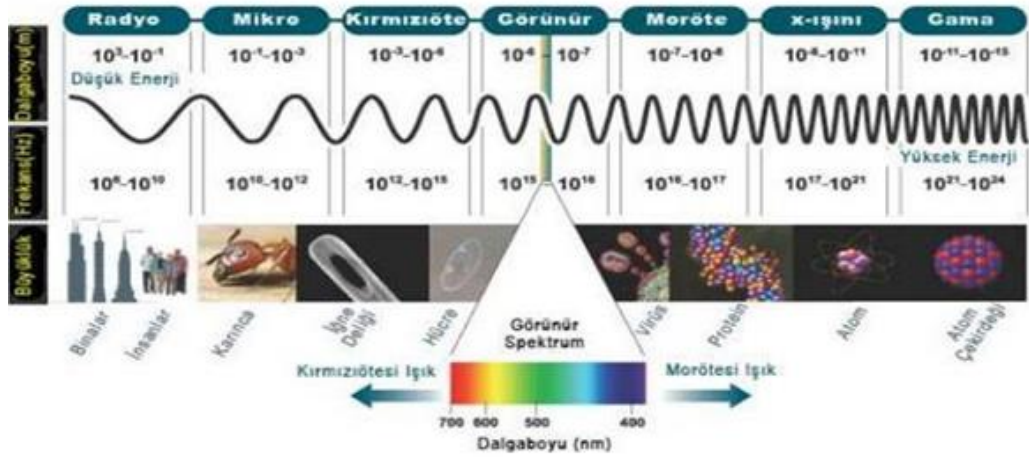
The image shows a periodic table of elements. The title is "PERİYODİK TABLO". The elements are arranged in rows and columns. The columns are labeled with Roman numerals: IA, IIA, IIIA, IVA, VA, VIA, VIIA, VIIIA, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV, XV, XVI, XVII, XVIII. The rows are numbered 1 to 7. The elements are color-coded: Metals are yellow, Semi-metals are light blue, and Non-metals are orange. The Lanthanide series (elements 57-71) is highlighted in red. The element Europium (Eu) is specifically highlighted in a darker red. The legend at the bottom left indicates: Metal (yellow), Yarı Metal (light blue), Ametal (orange), *Lantanitler (red), and *Aktinitler (green).

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18								
IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI	XVII	XVIIIA								
1 H	2 He											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne								
3 Li	4 Be											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar								
11 Na	12 Mg	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr								
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe								
55 Cs	56 Ba	57 La*	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu									
87 Fr	88 Ra	89 Ac*	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr									

Şekil 2.2: Periyodik cetvel ve kullanılan lantanit elementinin gösterimi.

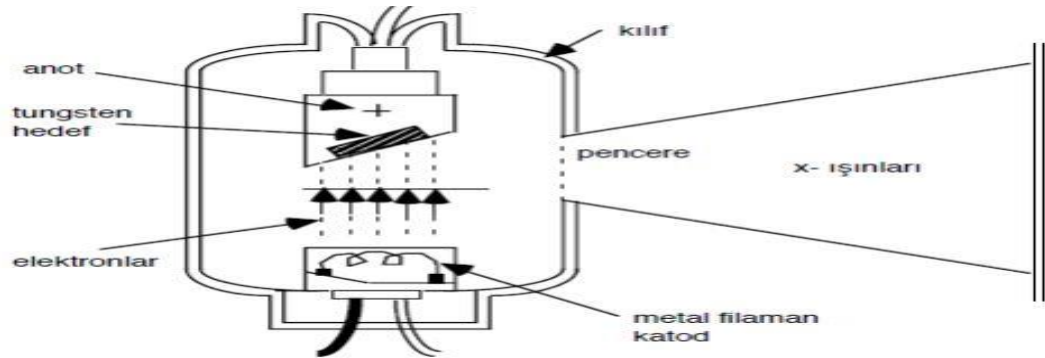
2.3 X-Işınları

X-ışınlarının dalga boyu $0.1 < \lambda < 100 \text{ \AA}$ aralığında olup γ -ışınları ile ultraviyole (mor ötesi) bölge arasında kalırlar (Şekil 2.3)[16].



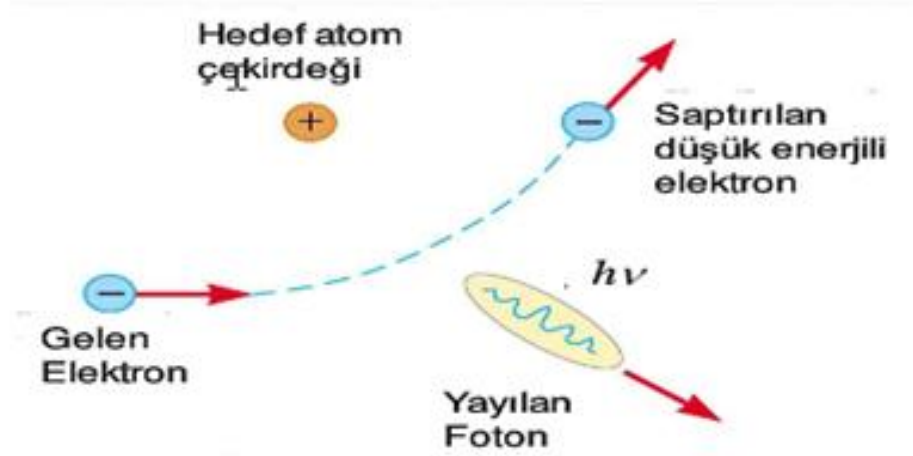
Şekil 2.3: Elektromanyetik spektrum diyagramında x-ışınlarının gösterimi.

Hızlandırılmış elektronların ağır atom çekirdekleri yanından geçerken ani yavaşlama eğilimi göstermesi ve enerjisinin büyük bir kısmını x-ışınına dönüştürmesi ile elde edilir (Şekil 2.4). Flamaya gönderilen akımlar elektron yaymaya başlar ve bu elektronlar hedef olarak bulunan metale doğru hızlandırılır. Metal hedefe çarpan elektronlar ise x-ışını yaymaya başlar.



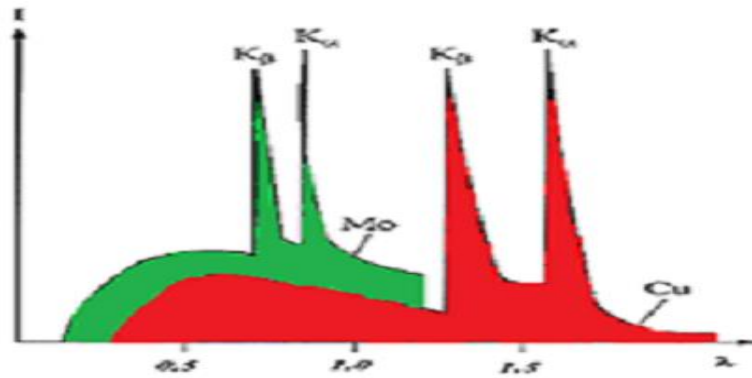
Şekil 2.4: X-ışını oluşumunun şematik gösterimi.

Gelişen olaylar neticesinde yüksek hızda elektron çekirdeğin yakınından geçtiğinde, çekirdeğin sahip olduğu çekim kuvveti etkisiyle elektron saptırılarak bir ivmelenmeye neden olur. Hızlandırılan yük de elektromanyetik ışığa yaparak bir foton salınır. Elde edilen bu ışınım Bremsstrahlung X-ışını (Frenleme ışınım) olarak bilinir. Bu da sürekli bir x-ışını spektrumuna neden olur (Şekil 2.5) [17].



Şekil 2.5: Sürekli x-ışınları gösterimi.

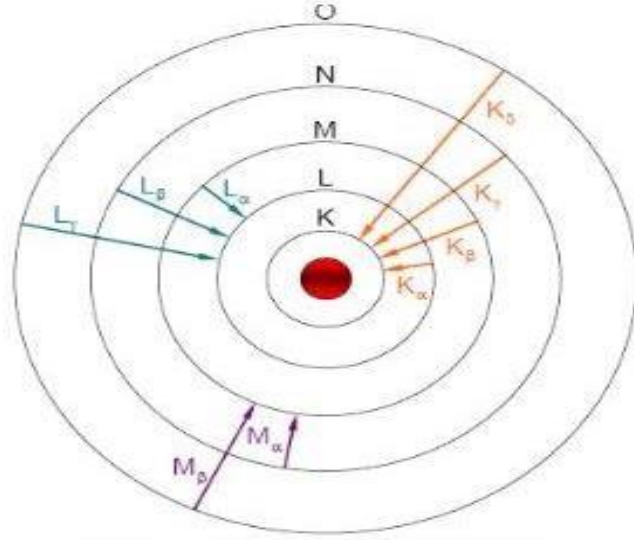
Yüksek hızda ilerleyen elektronlar hedef maddeye ulaştığından, çarptığı hedef maddeden bir elektron koparır ve bu kopan elektronun yörüngedeki daha üst yörüngeden gelen elektron doldurur ve bu yörüngelerdeki enerji farkı kadar ışımaya yapar. Bu oluşan yapıya karakteristik spektrum denir (Şekil 2.6) [18].



Şekil 2.6: Karakteristik x-ışınları gösterimi.

K, L, M, N seriler içinde gruplandırılan ve yer alan karakteristik spektrum enerjileri ve spektrum çizgilerine ait oldukları element sembolü, seri sembolü ve o serideki bir çizgiyi ifade eden sembolü açıklar. İvmelendirilmiş elektronlar iç

tabakada bulunan elektrona çarpar ve bu elektronlardan herhangi birini koparırlar. K tabakasında oluşacak bu elektron boşluğunu atomun üst tabakasından L tabakasındaki elektron doldurursa oluşan karakteristik x-ışını K_{α} , diğer herhangi bir üst tabakalardan birinden doldurulursa elektron boşluğu oluşan karakteristik x-ışını K_{β} , L ve M karakteristik çizgileri de benzer şekilde oluşur (Şekil 2.7).



Şekil 2.7: Orbitaler arasında elektron geçişi ve oluşan x-ışınlarının isimlendirilmesi.

2.4 Kristal Yapı

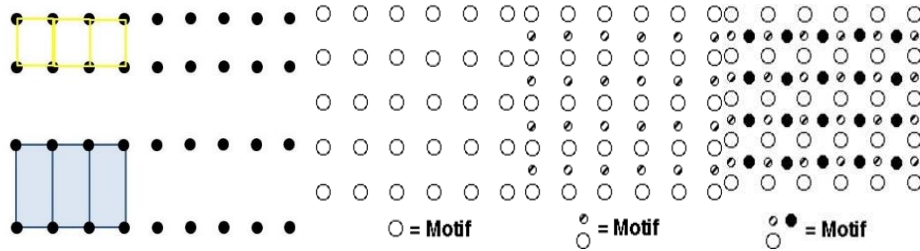
Kararlı ortamda büyümeye başlayan kristaller sonucunda oluşan yapı, birbirine benzemekte olan yapıtaşlarının art arda eklenmesiyle meydana gelir. Bu yapıtaşları atom veya atom gruplarından oluşmaktadır. Oluşan kristal yapı, atom gruplarının 3-boyutta tekrarlanmasıyla elde edilen bir örgüdür [19].

Kristal yapıyı tam olarak ortaya çıkaran Maxvon Laue, 19.yüzyılın başlarında X-ışınlarının kristaller üzerinden kırınımına uğratarak ortaya çıkarmıştır [20]. Kristaldeki atomlar birbirlerine göre bulunmakta olduğu yerlerin tekrarlı bir düzene sahiptirler. Uzayda işaretlenmiş olan herhangi bir atom merkez koordinatları, tekrarlanmakta olan nokta kümesinin meydana getirilmiş bir yapı ortaya çıkmaktadır. Ortaya çıkan yapı *kristal kafesi* olarak isimlendirilmektedir. Nokta kafesinin tekrarlanma özelliğine bağlı olarak, birim kafesin veya birim hücre şeklinde adlandırılan basit geometrilere indirgenmiş olarak açıklanabilir. Yapı içinde

tekrarlanmakta olan elemanlardan biri de birim hücredir. Farklı geometriye sahip olan birkaç tane birim hücre yapısı olabilmektedir. Hücre simetrisinin maksimum olması durumu birim hücre diye tanımlanmaktadır [21].

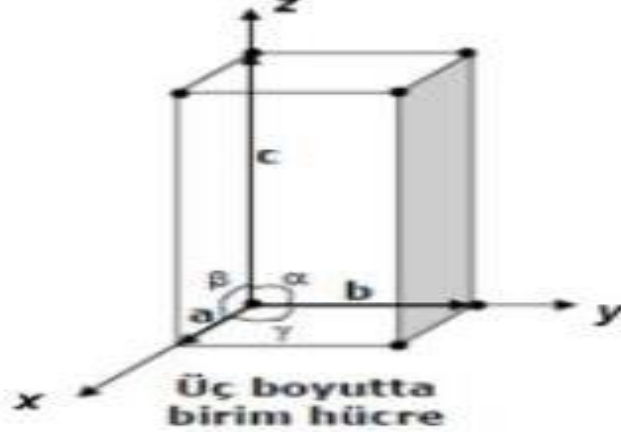
2.4.1 Örgü Kavramı ve Kristal Sistemleri

Örgü noktalarının sonsuz sayıda bulunup düzgün bir şekilde 1D, 2D yada 3D boyutta düzenlenmesi hali örgüyü oluşturmaktadır. Örgü noktalarının çevreseli eşit olması ve kendine ait bağımsız desen her bir örgü noktasına motifin eklenmesi ile elde edilir (Şekil 2.8).



Şekil 2.8: Sırasıyla 2-boyutlu kare örgü, tek atom veya atom grupları (motif).

Kristal örgünün tanımlanmasında rol oynayan en küçük parça birim hücredir. Birim hücre, kristalde kendine ait tüm geometrik özelliklerine sahiptir [22]. Şekil 2.9' de gösterildiği gibi sadece bir birim hücrenin sahip olduğu büyüklük, orijinin seçildiği köşe tarafından itibaren (a, b, c) ve bunların vektörleri şeklinde tanımlanabilir. Vektörlerin boyutları (a, b, c) ve vektörlerin sahip olduğu aralarındaki açısıl değerler (α , β , γ) ile ifade edilmektedir [23].



Şekil 2.9: Üç boyutta birim hücrenin eksen ve açılarının şematik gösterimi.

Auguste Bravais'in yapmış olduğu çalışmalar sonucunda 14 farklı kafes yapısının ve 4 çeşit kafes şekli gösteren, çeşitli kombinasyonları bulunan hücre parametreleri ile 7 kristal sisteminden oluşturulmaktadır. Tablo 2.2' de kristal sistemleri ve bu sistemlere ait olan Bravais örgüleri verilmiştir [24].

14 Bravais Örgüsü & 7 Kristal Sistemi			
Sistem	Bravais örgü	Birim hücre	Simetri elemanı
Triklinik	Basit	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	Yok
Monoklinik	Basit Baz merkezli	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$	1 tane 2-katlı dönme eksenli
Ortorombik	Basit Baz merkezli Cisim merkezli Yüzey merkezli	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	3 tane ortogonal 2-katlı dönme eksenli
Tetragonal	Basit Cisim merkezli	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	1 tane 4-katlı dönme eksenli
Kübik	Basit Cisim merkezli Yüzey merkezli	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	4 tane 3-katlı dönme eksenli
Trigonal	Basit	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	1 tane 3-katlı dönme eksenli
Hegzagonal	Basit	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	1 tane 3-katlı dönme eksenli

Tablo 2.1: Bravais örgüsü ve kristal sistemleri.

2.4.2 X-Işını Kırınım Tekniği ve Bragg Yasası

Kristal içinde bulunan atomlar arasındaki uzaklık ile eşit derecede dalga boyuna sahip olan X-ışınları kırınımına uğratılmaktadırlar. Elde edilen bu kırınım sonucunda, kırınım deseni alınarak kristal özelliği taşıyan maddelerin birim hücre parametreleri, kristal sistemine ait temel bilgiler sunmaktadır [25].

X-ışını kırınımları için önemli olan iki koşul bulunmaktadır:

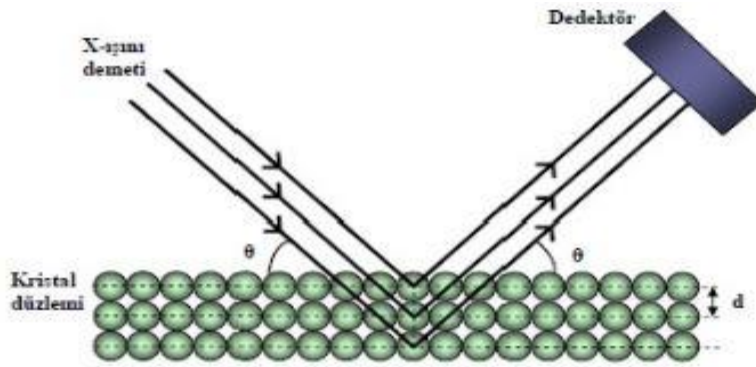
- Işığın dalga boyu ve düzlemler arası uzaklık aynı derecede olmalıdır,
- Merkezlerde saçılma yapan düzgün tekrarlanabilir katmanlar elde edilmelidir.

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

Burada;

λ = x-ışını dalga boyu ve d = düzlemler arasındaki uzaklıktır.

Uygun bir hızda gelen parçacık demeti üstte ve alttaki atomların düzleminde yansımaya uğrar. Alt düzlemden yansımaya uğrayan demet, üstte yansımaya uğrayan demetin ilerleme kat ettiği yoldan daha fazla yol kat etmektedir. Oluşan bu yol farkı, dalga boyunun sahip olduğu tam katlara eşit olduğunda, yapıcı girişim elde edilir. Yapıcı girişim şartları *Bragg Yasası* ile ifade edilir (Şekil 2.10).



Şekil 2.10: Bragg yasasının gösterimi.

Bragg yasasının θ açısının değerinde gerçekleşebilmesi sadece X-ışını kırınımı olayı için geçerlidir. λ her şeyden farklı olarak belirlenmektedir ve yansımaya deneyleri içerisinde θ açısı direk ölçülme özelliğine sahip olduğundan, düzlemler arasında d uzaklığını hesaplayabilmek için (2.2) denkleminde yararlanılır. Yeni d

uzaklıklarının meydana getirilmesi kristalin döndürülmesiyle ortaya çıkan açılarla oluşur.

$n=1$ için (2.2) eşitliği,

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

şeklindedir. ($\sin\theta=1$) Herhangi bir şekilde 1 den büyük değer alamayacağı için, kırınım deneyi ışınları dalga boyu,

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

aralığında bulunmaktadır.

2.5 Kristal Yapı Analizi

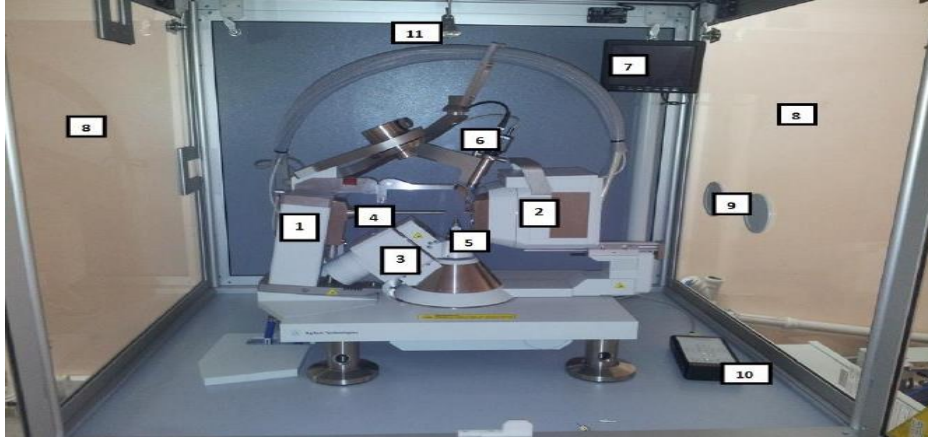
Kristalden Bragg yasası kurallarına uygun bir şekilde kırınımına uğrayan X-ışınlarının kırınım verilerinin değerlendirilmesi ile kristalin iç yapısı hakkında atomik düzeyde bilgiler (atomların konumları, atomlar arası uzunlukları, bağ açıları, ısısal titreşim hareketleri) elde edilebilmektedir. Kristallerden difraksiyona uğrayan X-ışınları demetinin şiddeti, atomların sahip olduğu elektron adetine ve atomların birim hücre içindeki pozisyonlara bağlıdır. Şiddet verileri kullanılarak, yapılması zorunlu olan fiziksel ve geometrik reformlar yapıldıktan sonra yapıya ait olan etmenler ortaya çıkarılmaktadır [26].

2.5.1 Tek Kristal Difraktometresi

O1 tek kristalinin şiddet verileri Dokuz Eylül Üniversitesinde bulunan X-ışınları tek kristal difraktometresi ile toplanmıştır. Agilent Xcalibur Eos Difraktometresi kristal yapının iç yapısının belirlenmesinde kullanılmaktadır. Küçük olan moleküllerin molekül yapılarının çözülmesi, arıtılması, yüksek hassasiyeti, çözünürlük ve tek kristal yapıları incelenmektedir.

Agilent Xcalibur Eos difraktometresi;

- X-ışını üretebilen tek dalga boyuna sahip x-ışını kaynağı,
- Yüksek duyarlılığa bağlı değişen Eos CCD dedektörü,
- 4 eksene sahip olan kappa gonyometresi,
- Yazılım kaynağı Cry AlisPro'dan oluşmaktadır.



Şekil 2.11: Agilent Xcalibur Eos difraktometresinin gösterimi

2.5.2 Kristal Yapı Faktörü

Bragg yasası kurallarına uygun bir şekilde kırınıma uğrayan X-ışınları kristal tarafından saçılmaya uğramıştır. Atomlar tarafından saçılmış olan X-ışınları toplamı yapı faktörü şeklinde belirlenir ve her bir atom tarafından saçılmaya uğrayan X-ışınları toplamına eşittir. Eşitlik (2.4)' de gösterildiği 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 etmeni,

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

N: Birim hücrede bulunan atomların toplamı.

Denklemdaki f_j çarpanı, $\sin\theta/\lambda$ 'ya bağlı olarak değişmektedir. f_j formülasyonu (2.5)'de verilmiştir [27].

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

Kristalin her bir dönme işleminde X-ışınlarının kristale yeni bir (hkl) düzlemlerine uğrayarak burada belirli bir durumda kırınımına uğrar. X-ışınlarının şiddet ölçümleri (I_{hkl}), kırınım noktalarından saçılmaya uğrayarak elde edilmektedir. Ölçülerek elde edilen I_{hkl} değerleri kristalin sahip olduğu şiddet verilerini oluşturur. Bu şiddet verilerinin çeşitli bilgisayara programlarında değerlendirilmesi ise kristal yapının çözülebilmesine katkıda bulunur.

2.5.3 Kristal Yapının Çözümlemesi

Kristal yapıların çözülmesi atomlar arasındaki bağ uzunlukları ve bağ açılarının belirlenmesi demektir. Atomların yoğunluğunun en yüksek olduğu seviyede konumları bulunabilir ve bu nedenden dolayı kristalin elektronların yoğunluk dağılım fonksiyonu bulunmuş olur.

Tek kristal difraktometresi ile ölçülen X-ışınları şiddeti ve bu şiddet verilerinden yararlanarak gerekli olan düzeltmeler yapılarak yapı faktörleri elde edilmiş olur. Yapı faktörü tanımsal olarak elektron yoğunluğunu dağılım fonksiyonunun fourier dönüşümleridir.

Elektron yoğunluğu dağılım fonksiyonu ise şu şekilde bulunur:

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} |F_{hkl}| e^{-2\pi i \phi_{hkl}} e^{-2\pi i (hx+ky+lz)} \quad (2.6)$$

Burada;

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

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

2.5.4 Kristal Yapının Arıtımı

Atomların bulunduğu yerlerin ve tahmini konumlarının elde edilmesi için kristal yapının çözümlenmesi gerekir. Bu çalışmada kristal yapı çözümü OLEX2 bilgisayar programı ile yapılmıştır. Kristal yapı çözümlendikten sonra oluşturulan yapıların içinde eksik atomları belirlemek için *Fark Fourier Sentezi* kullanılır. Arıtım işlemlerinin yapılmasında çok sıklıkla kullanılan en küçük kareler yöntemi, atomların sabit konumlarını elde etmek ve atomun kendine ait ısısal titreşim parametrelerini bulmak için kullanılmaktadır.

2.5.4.1 Fark Fourier Yöntemi

Fark Fourier Yöntemi kristal yapının tam olarak belirlenmesi için kullanılan bir yöntemdir. Şiddet verilerinden kaynaklanan bir data bulunmaktadır ve bu datadan elde edilen bir gözlenen yük yoğunluğu ortaya çıkarılmıştır. Yapı çözümü esnasında eksik ya da yanlış konumlarda bulunan atomlar kristal yapıda görülebilir. Bu atomları bulmak amacı ile fark fourier yöntemi kullanılır. Bu yöntemde elektron yoğunluğu eşitlik (2.7) ile ifade edilir.

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \rho_{ölç}(\vec{r}) - \rho_{hes}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} |F_{ölç}(hkl) - F_{hes}(hkl)| \quad (2.7)$$

2.5.4.2 En Küçük Kareler Yöntemi

Yapı arıtımı çözümlenmesinde herhangi bir fiziksel büyüklüğün elde edilebilen birden fazla ölçümleri yapıldıktan sonra hesaplanabilen ve gözlenebilen yapı faktörleri arasındaki farklılıklar takip edilerek karşılaştırmalar yapı çözümlenmesinde bizi sonuca götürür. Sıcaklık, atomların sahip olduğu belirli parametrelerde küçük değişiklikler yapılarak en küçük kareler yönteminde kullanılır.

$$D_{hkl} = \sum_{hkl} w_{hkl} (|F_{ölç}| - |kF_{hes}|)^2 \quad (2.8)$$

En küçük kareler yöntemi eşitlik (2.8) ile ifade edilir. Oluşan yansımaların tamamı üzerinden ağırlık çarpanları (w) hesaplanabilir.

Yapının doğru çözümlenmesini gösteren bazı parametreler bulunmaktadır:
Bunlar sırası ile:

- 1) Hesaplanabilir ve gözlenebilir yapı faktörlerinin arasındaki uyumları belirten R etmeni;

$$R = \frac{\sum_{hkl} (|F_{göz}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)|)^2}{\sum_{hkl} (|F_{göz}(hkl)|)^2} \quad (2.9)$$

- 2) wR etmeni;

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

R faktörünün 0.01 ile 0.10 arasında olması yapının doğru çözümlendiği anlamına gelir. Yapıda bulunan düzensizlikler ya da elde ettiğimiz verilerin iyi olmaması durumunda R değeri olması gerekenden büyük çıkabilir.

- 3) Yapının sahip olduğu doğruluk derecesini belirlemek için kullanılan *yerleştirme faktörü* (S)'dür. Ağırlık faktörünün sahip olduğu standart sapması şeklinde gösterilebilir.

$$GOF(S) = \frac{\sum_{hkl} w (|F_{göz}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)|)}{(n - m)} \quad (2.11)$$

Formülde;

n : arıtma işleminde bulunan değişken sayısının toplamı,

m : arıtılmış olan değişken sayısının toplamı.

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

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Hidrotermal Sentez

Hidrotermal kelimesi genel anlamıyla sulu çözelti içinde herhangi bir heterojen reaksiyonun normal şartlar altında çözünmeyen malzemelerin sıcaklık ve basınç uygulanarak reaksiyonda bulunmaları sonucunda kristal elde edilmesine denir [29]. Hidrotermal yöntemi kullanarak kristal büyümesinin ortaya çıkarılması adına farklı deneysel düzenekler kurulmuştur. Genel olarak ihtiyaç duyulan; 1- yüksek sıcaklık ve yüksek basınca dayanıklı reaktör (Şekil 3.1). 2- Sıcaklık ve zamana bağlı olarak kontrol edilebilen fırındır (Şekil 3.2).



Şekil 3.1: Reaktör oluşturan parçaları: (1) Alt baskı plakası, (2) Üst baskı plakası, (3) Korozyon diskisi, (4) Güvenlik diskisi, (5) Düşük ve yüksek basınç plakalarını dengeleyici yay, (6) Reaktörün dış kapağı, (7) Çözeltinin bulunduğu teflon kap, (8) Paslanmaz reaktör kabı



Şekil 3.2: Reaksiyonun gerçekleştirildiği ve reaktörlerin içine konulduğu etüvün gösterimi.

3.2 O1 Kristalinin Elde Edilmesi

Malzeme sentezlenmesi işleminde kullanılmakta olan kimyasal maddeler Sigma&Aldrich $\geq 99\%$ saflıkta bulunup ve çözücü ana temel madde olarak ise saf su kullanılmıştır.

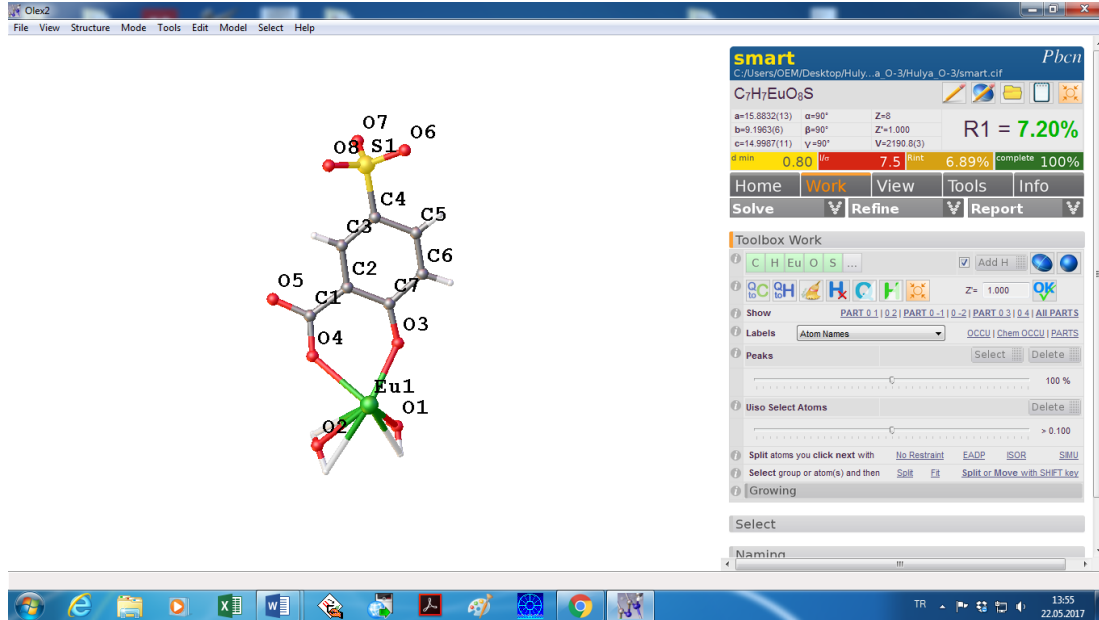
5-Sulfosalicylic acid dihydrate (0.4mmol, 0.101 g), Eu(III) chloride hexahydrate (0.4 mmol, 0.146 g) aynı anda 20 ml saf su içerisinde ardı ardına eklendikten sonra 100 °C sıcaklıkta 30 dakika boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Karışım sonrasında elde edilen malzemenin çözeltinin pH değeri 3.5 olarak elde edilmiştir. Daha sonra elde edilmiş olan çözelti malzemesi 23 ml' lik parr asit reaktöre konularak reaksiyon işleminin gerçekleşmesi için 120 °C daki fırında 70 saat bekletildi. Oluşan reaksiyon sonucunda sarı renkte tek kristaller elde edildiler. O1 tek kristalinin gösterimi Şekil 3.3' de verilmiştir.



Şekil 3.3: Elde edilen O1 tek kristalinin görüntüsü.

3.3 Kristal Yapının Çözülmesi ve Arıtılması

Oluşturulan malzemenin tek kristal data verileri İzmir Dokuz Eylül Üniversitesi'ne de bulunan AgilentXcaliburOes difraktometre makinesi ile sağlanmıştır. Toplanan bu veriler OLEX2 [30] (Şekil 3.4) bilgisayar programında kullanılarak O1 kristalinin yapı çözümü yapılmıştır. Daha sonra en küçük kareler yöntemiyle arıtma işlemi yapılarak atomların koordinatları, bağ uzunlukları, bağ açıları ve parametreleri hassas olarak elde edilmiştir.



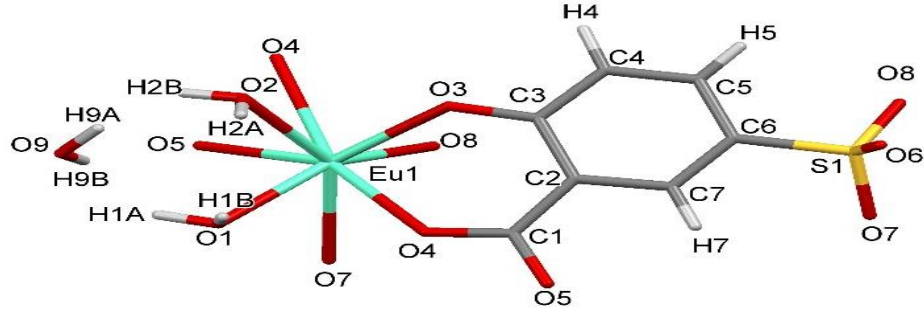
Şekil 3.4: OLEX2 programının bilgisayar görüntüsü.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

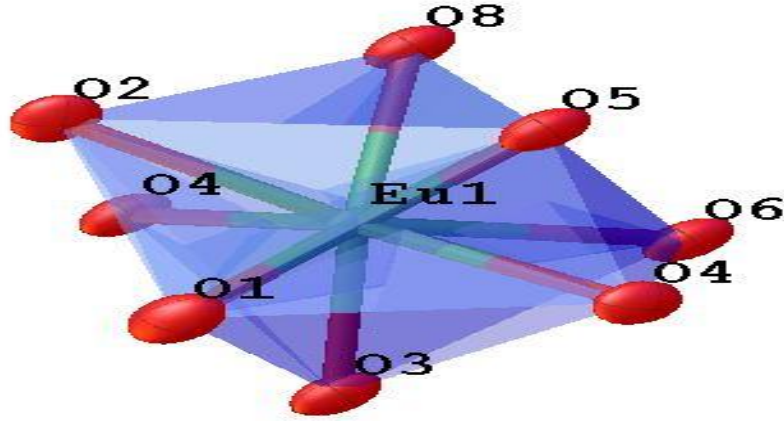
4.1 O1 Kompleksinin Kristal Yapısı

O1 kompleksinin ORTEP görünümü Şekil 4.1' de, O1 kompleksinin çok yüzlü yapısı Şekil 4.2 de, O1 kompleksinin bir boyutlu zincir yapısı Şekil 4.3' de, O1 kompleksinin iki boyutlu görüntüsü Şekil 4.4' de, O1 kompleksinin 3-D paketlenmesi Şekil 4.5' de ve O1 yapısının birim hücre içindeki görüntüsü Şekil 4.6' da verilmiştir. Komplekse ait kristalografik veriler Tablo 4.1' de, yapıdaki atomların koordinatları ve izotropik rotasyon değişkenleri Tablo 4.2'de, anizotropik titreşim değişkenleri Tablo 4.3' de, O1 yapısına ait Europium atom koordinasyonlarını ortaya çıkaran atomlar arasında ki seçilmiş olan bağ uzunlukları (Å) , bağ açıları (°) Tablo 4.4' de, O1 yapısına ait Europium atom koordinasyonlarını ortaya çıkaran atomlar arasında ki bükülme dereceleri (°) Tablo 4.5'de, O1 yapısına ait Hidrojen- bağ mesafeleri (Å), bağ dereceleri (°) ve atomların belirlenmiş pozisyonları (°) Tablo 4.6' de gösterilmiştir.

X-ışını kristal yapısı analizi O1 kompleksinin *Pbcn* ortorombik uzay grubunda kristallendiğini ve asimetrik durumda olan bir Eu(III) iyonu, bir 5-Sülfosalisilik asit dihydrate ligandı, iki koordine halinde olan su molekülü ve bir serbest durumda bulunan su molekülünden oluştuğunu ortaya koymaktadır (Şekil 4.1). Eu(III) atomu bozulmuş tek şapkalı anti-prizmatik kare geometriye sahiptir (Şekil 4.2). Eu(III) merkezinin çevresindeki sekiz koordinasyonu dört 5-Sülfosalisilik asit dihydrate ligandının altı oksijen atomu ve koordine su moleküllerinin iki oksijen atomu ile tamamlanır.



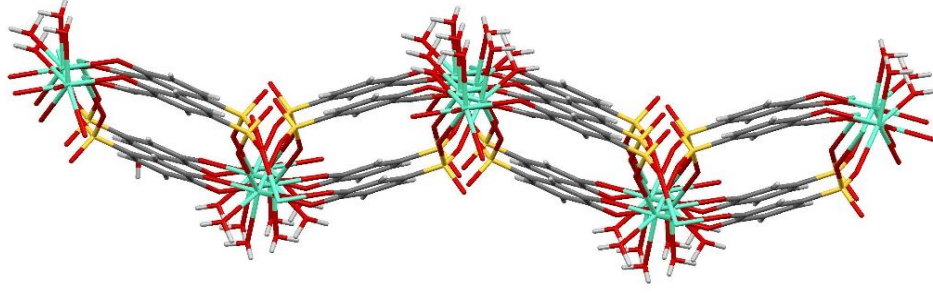
Şekil 4.1: O1 kompleksinin ORTEP görüntüsü.



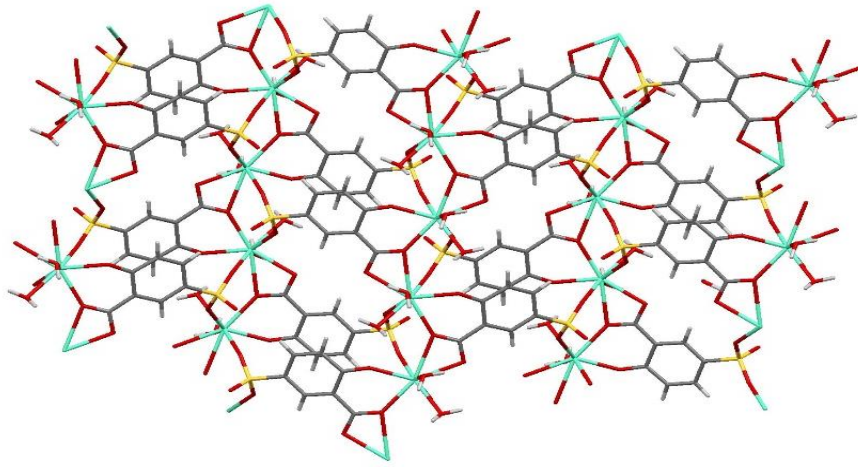
Şekil 4.2: O1 kristalinin polihedron yapısı.

Bağ uzunlukları ile bağ açıları değerleri incelendiğinde, 5-SSA ligandına bağlı bulunan oksijen atomlarının Eu-O sahip olduğu bağ uzunlukları 2.380 (10)-2.645(10) Å, sülfonat grubuna bağlı olan oksijen atomlarının sahip olduğu bağ uzunlukları 2.381(10)-2.399(9) Å dur. En kısa Eu-O mesafesi 2.25 Å' a sahip Eu1-O3 arasındaki bağdan kaynaklanmaktadır. Bütün bağ uzunlukları ve açıları benzer yapılarla karşılaştırılabilir [31-33].

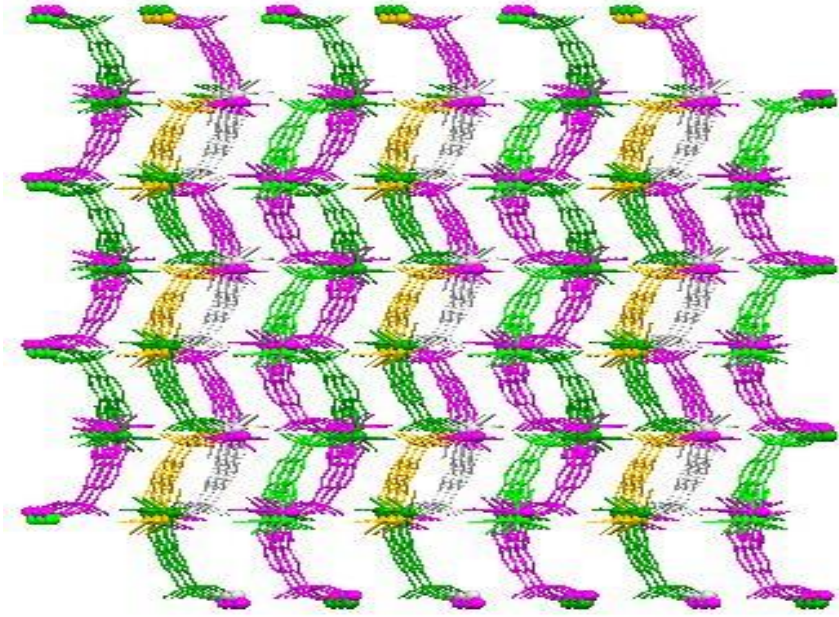
Eu(III) iyonları karboksil ve sülfonat gruplarının oksijen atomları ile köprülenerek 1-D zincir oluştururlar. Zincir yapıdaki iki komşu Eu...Eu mesafesi 4.654 Å dur. 5-SSA ligandlarının bitişik fenil halkaları, 3.71 Å luk dikey mesafeyle paralel olarak istiflenirler ve 2-boyutlu yapıyı oluştururlar. Ayrıca 1D zincirler 5-SSA ligandı ile birlikte bağlanarak 2D dalga benzeri tabakalar oluştururlar. Bütün bu dalga benzeri yapılar, kuvvetli hidrojen bağ etkileşimi ile 3D mimariyle sonuçlanan yapıları oluştururlar.



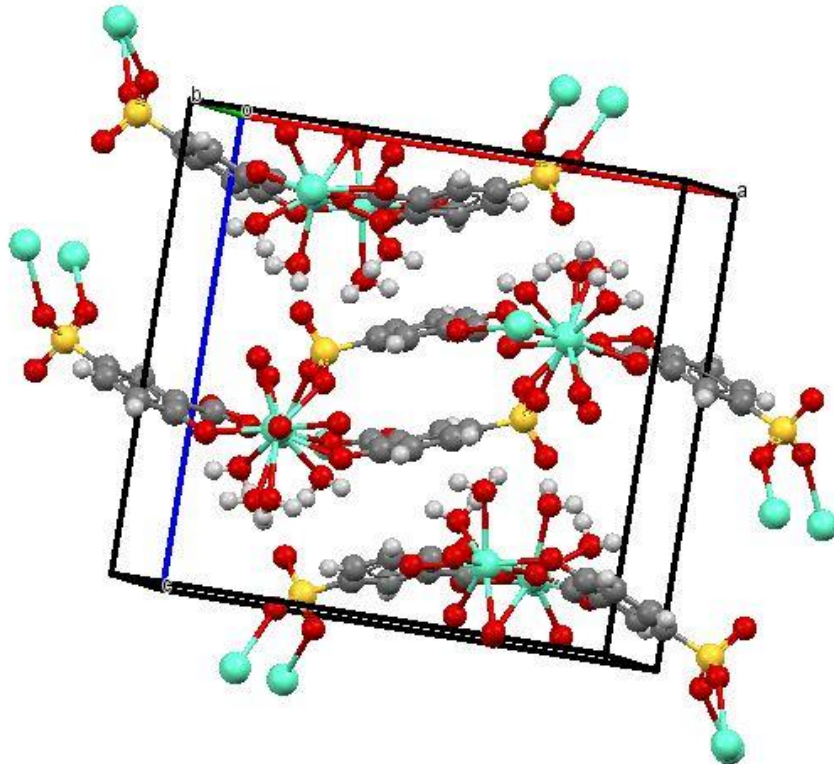
Şekil 4.3: O1 kompleksinin bir boyutlu zincir yapısı.



Şekil 4.4: O1 kompleksinin iki boyutlu görüntüsü.



Şekil 4.5: O1 kompleksinin 3-D paketlenmesi.



Şekil 4.6: O1 yapısının birim hücre içindeki görüntüsü.

Tablo 4.1: O1 yapısının kristalografik verileri.

Difraktometre	XcaliburEos
Molekül Formülü	C ₇ H ₇ O ₈ SEu
Molekül Ağırlığı (g.mol ⁻¹)	403.15
Sıcaklık (K)	293
X-ışını ve Dalga Boyu,(MoK α),(Å)	0.71073
Kristal Sistemi	Ortorombik
Uzay grubu	Pbcn
Birim hücre parametreleri	a= 15.8832(13) Å α = 90° b=9.1963(6)Å β =90° c= 14.9987(11) Å γ = 90°
Birim hücre hacmi [Å ³]	2190.8 (3) Å ³
Birim hücredeki molekül sayısı	8
Kristalin yoğunluğu (Mg.m ⁻³)	2.445
Soğurma katsayısı [mm ⁻¹]	5.94
θ min- θ mak (°)	3.0 ⁰ , 26.4 ⁰
h,k,l aralığı	-17<h<19 ; -10<k<11 ; -18<l<18
Ölçülen yansıma sayısı	6434
Bağımsız yansıma sayısı	2234 [Rint = 0.069]
Gözlenen yansıma sayısı	1497 [I>2 σ (I)]
Arıtım Metodu	Patterson Yöntemi
S	0.99
R ₁	0.072
WR ₂	0.195

Tablo 4.2: O1 kompleks yapısında bulunan atomların apsisi ($\times 10^4$) ve izotropik rotasyon değişkenleri ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

Atom	X	Y	Z	U_{iso}^*/U_{eq}
Eu1	0.22734(4)	0.44676(7)	0.64506(4)	0.0213(3)
S1	0.6882(2)	0.3234(3)	0.5324(2)	0.0241(7)
O1	0.2103(7)	0.5306(11)	0.7947(6)	0.041(3)
O2	0.1418(6)	0.2797(10)	0.7281(6)	0.034(2)
O3	0.3615(6)	0.5063(10)	0.6780(7)	0.0318(9)
O4	0.3075(6)	0.2280(10)	0.6460(6)	0.0318(9)
O5	0.4052(6)	0.0677(10)	0.6165(7)	0.0318(9)
O6	0.7232(6)	0.4543(10)	0.4920(7)	0.0318(9)
O7	0.7407(6)	0.2727(10)	0.6042(6)	0.0318(9)
O8	0.6681(6)	0.2077(10)	0.4675(6)	0.0318(9)
C1	0.3846(9)	0.1999(14)	0.6291(8)	0.026(3)
C2	0.4506(8)	0.3124(14)	0.6235(8)	0.0265(12)
C3	0.5280(8)	0.2764(15)	0.5876(8)	0.0265(12)
C4	0.5919(9)	0.3758(14)	0.5777(8)	0.0265(12)
C5	0.5756(9)	0.5203(14)	0.6003(8)	0.0265(12)
C6	0.5006(9)	0.5586(14)	0.6356(8)	0.0265(12)
C7	0.4331(9)	0.4601(14)	0.6463(8)	0.0265(12)
H1A	0.2244	0.4632	0.8314	0.062
H1B	0.1587	0.5538	0.8038	0.062
H2A	0.0950	0.3208	0.7427	0.051
H2B	0.1678	0.2536	0.7759	0.051
H3	0.5371	0.1811	0.5694	0.032
H5	0.6167	0.5907	0.5910	0.032
H6	0.4931	0.6544	0.6537	0.032

Tablo 4.3: O1 kompleksinde bulunan atomların anizotropik ısısal titreşim değişkenlerinin elemanları ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Eu1	0.0269(4)	0.0070(4)	0.0299(4)	0.0001(3)	-0.0003(3)	-0.0004(2)
S1	0.0318(17)	0.0095(14)	0.0311(14)	-0.0009(14)	0.0019(14)	-0.0004(12)
O1	0.059(7)	0.029(6)	0.036(5)	-0.010(5)	0.008(5)	-0.007(4)
O2	0.054(5)	0.015(5)	0.033(5)	0.000(5)	0.002(4)	-0.011(4)
O3	0.037(2)	0.014(2)	0.0045(2)	-0.0034(18)	0.0047(19)	-0.0040(17)
O4	0.037(2)	0.014(2)	0.045(2)	-0.0034(18)	0.0047(19)	-0.0040(17)
O5	0.037(2)	0.014(2)	0.045(2)	-0.0034(18)	0.0047(19)	-0.0040(17)
O6	0.037(2)	0.014(2)	0.045(2)	-0.0034(18)	0.0047(19)	-0.0040(17)
O7	0.037(2)	0.014(2)	0.045(2)	-0.0034(18)	0.0047(19)	-0.0040(17)
O8	0.037(2)	0.014(2)	0.045(2)	-0.0034(18)	0.0047(19)	-0.0040(17)
C1	0.038(7)	0.012(6)	0.029(6)	-0.003(6)	-0.001(6)	0.000(5)
C2	0.034(3)	0.011(3)	0.035(3)	-0.002(2)	-0.001(2)	-0.002(2)
C3	0.034(3)	0.011(3)	0.035(3)	-0.002(2)	-0.001(2)	-0.002(2)
C4	0.034(3)	0.011(3)	0.035(3)	-0.002(2)	-0.001(2)	-0.002(2)
C5	0.034(3)	0.011(3)	0.035(3)	-0.002(2)	-0.001(2)	-0.002(2)
C6	0.034(3)	0.011(3)	0.035(3)	-0.002(2)	-0.001(2)	-0.002(2)
C7	0.034(3)	0.011(3)	0.035(3)	-0.002(2)	-0.001(2)	-0.002(2)

Tablo 4.4: O1 yapısına ait Eu atom koordinasyonlarını ortaya çıkaran atomlar arasında ki seçilmiş olan bağ uzunlukları (\AA), bağ açıları ($^\circ$).

Bağ uzunlukları (\AA)			
Eu1-O1	2.389(9)	Eu1-O5 ⁱ	2.419(10)
Eu1-O2	2.399(9)	Eu1-O6 ⁱⁱ	2.381(10)
Eu1-O3	2.255(10)	Eu1-O8 ⁱⁱⁱ	2.399(9)
Eu1-O4	2.380(10)		
Eu1-O4 ⁱ	2.645(10)		
Bağ açıları ($^\circ$)			
O1-Eu1-O2	69.8(3)	O4-Eu1-O4 ⁱ	159.73(17)
O1-Eu1-O4 ⁱ	69.8(3)	O4-Eu1-O5 ⁱ	148.7(3)
O1-Eu1-O5 ⁱ	85.4(4)	O4-Eu1-O6 ⁱⁱ	98.7(3)
O1-Eu1-O8 ⁱⁱⁱ	143.9(3)	O4-Eu1-O8 ⁱⁱⁱ	73.4(3)
O2-Eu1-O4 ⁱ	120.3(3)	O5 ⁱ -Eu1-O4 ⁱ	50.9(3)
O2-Eu1-O5 ⁱ	83.9(3)	O6 ⁱⁱ -Eu1-O1	136.5(3)
O3-Eu1-O1	79.8(4)	O6 ⁱⁱ -Eu1-O2	151.6(3)
O3-Eu1-O2	125.2(3)	O6 ⁱⁱ -Eu1-O4 ⁱ	72.5(3)
O3-Eu1-O4	72.5(3)	O6 ⁱⁱ -Eu1-O5 ⁱ	87.6(3)
O3-Eu1-O4 ⁱ	87.6(3)	O6 ⁱⁱ -Eu1-O8 ⁱⁱⁱ	75.4(3)
O3-Eu1-O5 ⁱ	138.6(3)	O8 ⁱⁱⁱ -Eu1-O2	76.4(3)
O3-Eu1-O6 ⁱⁱ	77.6(3)	O8 ⁱⁱⁱ -Eu1-O4 ⁱ	120.0(3)
O3-Eu1-O8 ⁱⁱⁱ	132.0(3)	O8 ⁱⁱⁱ -Eu1-O5 ⁱ	78.8(3)
O4-Eu1-O1	109.1(3)		
O4-Eu1-O2	76.0(3)		

Tablo 4.5: O1 yapısına ait Europium atom koordinasyonlarını ortaya çıkaran atomlar arasında ki bükülme açıları (°).

O1-Eu1-O3-C7	154.7(11)	O2-Eu1-O4 ⁱ -C1 ⁱ	-98.8(7)
O2-Eu1-O3-C7	98.6(11)	O3-Eu1-O4-Eu1 ⁱ	167.6(6)
O4-Eu1-O3-C7	40.8(11)	O5 ⁱ -Eu1-O3-C7	-134.4(10)
O1-Eu1-O4-C1	95.5(6)	O8 ⁱⁱⁱ -Eu1-O4-Eu1 ⁱ	-46.6(5)
O2-Eu1-O4-C1	-163.9(11)	O5 ⁱ -Eu1-O4-Eu1 ⁱ	-18.6(10)
O3-Eu1-O4-C1	-29.3(11)	O5 ⁱ -Eu1-O4-C1	144.6(10)
O8 ⁱⁱⁱ -Eu1-O3-C7	-5.7(13)	O6 ⁱⁱ -Eu1-O4-C1	44.7(11)
O6 ⁱⁱ -Eu1-O3-C7	-62.7(11)	O6 ⁱⁱ -Eu1-O4-Eu1 ⁱ	-118.5(5)
O4 ⁱ -Eu1-O3-C7	-135.3(11)	O4 ⁱ -Eu1-O4-C1	-17.9(16)
O1-Eu1-O4-Eu1 ⁱ	95.5(6)	O4 ⁱ -Eu1-O4-Eu1 ⁱ	179.0 (6)
O2-Eu1-O4-Eu1 ⁱ	33.0(5)		

Tablo 4.6: O1 yapısına ait H-bağlarına ait mesafeler (Å), bağ dereceleri (°) ve atomların belirlenmiş pozisyonları.

D-H··A	D-H	H··A	D··A	D-H··A	Simetri kodu
O1-H1A-O7	0.8600	2.0800	2.921	168.00	1-x, y, 3/2-z
O1-H1B -O7	0.8600	2.0800	2.921	168.00	
O2-H2A-O7	0.8600	2.3200	3.313	158.00	
O2-H2A-O7	0.8600	2.3200	3.313	158.00	1-x, y, 3/2-z
C3-H3- O5	0.9300	2.4400	2.771	101.00	
C3-H3- O8	0.9300	2.5900	2.932	102.00	
C5-H5- O6	0.9300	2.5800	2.916	102.00	

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Oluşturulan yeni Eu (III) tabanlı koordinasyon polimeri hidrotermal koşullar altında 5-sülfosalisilik asit (5-SSA) ligandı kullanılarak başarıyla sentezlenmiştir. O1 kompleksinin kristal yapısı, tek kristal x-ışını kırınım analizi ile belirlenmiştir. O1 kompleksinin yapısal analizi sonucu, her Eu (III) iyonunun 5-SSA ligandlarının ve su moleküllerinin oksijen atomları tarafından sekizli ve bozulmuş anti-prizmatik kare geometriye sahip olduğunu gösterir.

Karboksilat ve sülfonat grupları 4 adet farklı Eu^{III} iyonu ile bağlanma gerçekleştirerek protosuzlaşmış bir yapı ortaya çıkmıştır. Yapıda 5-SSA ligandı dört ayrı Eu atomlarına bağlanarak 2-boyutlu bir yapı ortaya çıkarılmış olur. Oluşan 2-boyutlu yapı O—H...O hidrojen bağları ile bağlanarak 3-boyutlu yapı elde edilmiş olur.

6. KAYNAKLAR

- [1] Oylumluoglu, G., Coban, M. B., Kocak, C., Aygun, M. & Kara, H., "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, (2017).
- [2] Yahsi, Y., Ozbek, H., Aygun, M. & Kara, H., "Crystal structure and photoluminescence properties of a new Cd II 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, (2016).
- [3] Güngör, E., "Cu₄O₄ Kübik Formdaki Bakır (II) Kompleksinin Yapısal ve Fotoluminesans Özelliklerinin İncelenmesi", *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilim. Enstitüsü Dergisi*, 0, 10, (2017).
- [4] Gungor, E., "3-D polymeric structure formed by hydrogen bonds of copper (II) complex", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 642, 21–28 (2017).
- [5] Gungor, E., "A new stepped tetranuclear copper(II) complex: Synthesis, crystal structure and photoluminescence properties", *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.*, 73, 393–398, (2017).
- [6] Coban, M. B., Kocak, C., Kara, H., Aygun, M. & Amjad, A., "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, 202–215, (2017).
- [7] Li, X., Lu, Y., Bing, Y. & Zha, M., "Synthesis , Photoluminescent , and Magnetic Properties of Two Lanthanide Sulfosalicylate Complexes", *Synth. React. Inorganic, Met.Nano-Metal Chem.*, 42, 698–704, (2012).
- [8] Zhou, R.-S. et al., "Syntheses, structures, luminescence, and magnetism of four 3D lanthanide 5-sulfosalicylates", *J. Solid State Chem.*, 181, 567–575, (2008).

- [9] Coban, M. B., Amjad, A., Aygun, M. & Kara, H., "Sensitization of HoIII and SmIII luminescence by efficient energy transfer from antenna ligands: Magnetic, visible and NIR photoluminescence properties of GdIII, HoIII and SmIII coordination polymers", *Inorg. Chim. Acta*, 455, 25–33, (2017).
- [10] Farrusseng, D., "Metal-Organic Frameworks Applications from Catalysis to Gas Storage", *Villaurbanne: WILEY-VCH*, (2010).
- [11] Li, J-J., Fan, T-T., Qu, X-L., Han, H-L. and Li, X., "Temperature-induced 1D Lanthanide polymeric frameworks based on Lnⁿ (n = 2, 2, 4, 6) cores: synthesis, crystal structures and luminescence propertie", *Dalton Trans.*, 45, 2924–2935,(2016).
- [12] Rosseinsky, M.J., "Recent developments in metal-organic framework chemistry: design, discovery, permanent porosity and flexibility", *Micropor Mesapor Mat.*,73, 15-30, (2004).
- [13] Dang,S.,Min, X., Yang, W., Yi, F., You, H., and Sun, Z. "Lanthanide Metal–Organic Frameworks Showing Luminescence in the Visibleand Near Infrared Regions with Potential for Acetone Sensing",*Chem. Eur. J.*,19, 17172–17179, (2013).
- [14] Czaja, A. U.,Trukhan, N .and Muller, U., "Industrial applications of metal–organic frameworks", *Chem. Soc. Rev.*, 38, 1284-1293, (2009).
- [15] Zhao, S-N.,Song, X-Z., Zhu, M., Meng, X., Wu, L-L., Feng, J., et al., "Encapsulation of LnIII Ions/Dyeswithin a Microporous Anionic MOF by Postsynthetic Ionic Exchange Severing as LnIII Ions Probe and Two-Color Luminescent Sensors", *Chem. - A Eur. J.*, 21, 9748–9752, (2015).
- [16] Kabak, M.,*X-Işınları Kristalografisi*, Ankara: Bıçaklar Yayınevi,14-17, (2004).
- [17] Pecharsky, V. K.,Zavalij, P.Y., "Fundamentals of Powder Diffractionand Structure Characterization of Materials", Kluwer Boston: Academic Publishers: (2003).
- [18] Richard, S. and Wehr, Z.,"Introductory Atomic Physics", London: Addison Wesley, 164 – 165, (1974).

- [19] Kittel,C.,*Katı Hal Fiziğine Giriş*, (Çev: B. Karaoğlu), Güven Yayınevi: Ankara, (1996).
- [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: Mc Graw- 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] Ayşe KARAOĞLU, "Dört Dişli Schiff Bazı Ligandları Kullanılarak Elde Edilen CN Köprülü Çok Çekirdekli Metal Komplekslerinin Sentezlenmesi Kristal Yapı ve Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi", Yüksel Lisans Tezi, Balıkesir üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, (2010).
- [27] Kittel, C., "Introductio to Solid State Physics, 6th Edition", John Willey& Sons, Inc., 9-22, (1986).
- [28] Byrappa K. and Yoshimura M., "Hand book of Hydrothermal Technology, Technology for Crystal Growth and Materials Processing", United States: William Andrew Publishing, LLC, (2001).
- [29] Stout, G. and Jensen L., "X-ray structure determination", England: John Wiley & Sons, (1989).
- [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).

- [31] Lu, Z. D., Wen, L. L., Yao, J., Zhu, H. H. & Meng, Q. J., "Two types of novel layer framework structures assembled from 5-sulfosalicylic acid and lanthanide ions", *Crystengcomm*, 8, 847–853, (2006).
- [32] Starynowicz, P., "Synthesis and crystal structure of europium(II) dihydrogen bis(sulfosalicylate) pentahydrate $[\text{Eu}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_6\text{S})_2(\text{H}_2\text{O})_5]_\infty$ ", *J. Alloys Compd.*, 305, 117–120, (2000).
- [33] Li, X., Xie, Z., Lin, J. & Cao, R., "Lanthanide-organic frameworks constructed from multi-functional ligands: Syntheses, structures, near-infrared and visible photoluminescence properties", *J. Solid State Chem.*, 182, 2290–2297, (2009).