

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



KARBOKSİLAT KÖPRÜLÜ MANGAN BİLEŞİĞİNİN SENTEZİ
YAPISAL VE LÜMİNESANS ÖZELLİKLERİ

FİKRET KARADUMAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Jüri Üyeleri : Doç. Dr. Elif GÜNGÖR (Tez Danışmanı)
Doç. Dr. Mustafa Burak ÇOBAN (Eş Danışman)
Prof. Dr. Yasemin ACAR
Dr. Öğr. Üyesi Gülşah BOZKIR

BALIKESİR, OCAK - 2024

ETİK BEYAN

Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak tarafımda hazırlanan “**Karboksilat Köprülü Mangan Bileşiminin Sentezi, Kristal Yapısı ve Lüminesans Özellikleri**” başlıklı tezde;

- Tüm bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Kullanılan veriler ve sonuçlarda herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Tüm bilgi ve sonuçları bilimsel araştırma ve etik ilkelere uygun şekilde sunduğumu,
- Yararlandığım eserlere atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,

beyan eder, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Fikret KARADUMAN

(imza)

**Bu tez çalışması Balıkesir Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından
(2023/047) nolu proje ile desteklenmiştir.**

ÖZET

**KARBOKSİLAT KÖPRÜLÜ MANGAN BİLEŞİĞİNİN SENTEZİ, YAPISAL VE
LÜMİNESANS ÖZELLİKLERİ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİKRET KARADUMAN
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI
(TEZ DANIŞMANI: DOÇ. DR. ELİF GÜNGÖR)
(EŞ DANIŞMAN: DOÇ. DR. MUSATAFA BURAK ÇOBAN)
BALIKESİR, OCAK - 2024**

Bu tez çalışmasında, karboksilat köprülü iki çekirdekli mangan bileşiği, 2,4-Di-tert-butil-6-[(3-hidroksi-propilimino)-metil]-fenol Schiff baz ligandı ile solvatermal yöntem ile sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiğin yapı analizi, katı hal UV ve IR spektroskopisi ve tek kristal X-ışını kırınım difraktometresi ile yapılmıştır. Bileşiğin katı hal fotolüminesans özellikleri oda sıcaklığında görünür bölgede ölçülmüştür. Bileşik görünür bölgede mavi ışık sergilemiştir. Bileşiğin bu emisyonu, onu teknolojiye organik ışık yayan diyot (OLED) alanında mavi-floresan malzemeler için bir aday haline getirmektedir.

ANAHTAR KELİMELELER: Schiff baz, karboksilat köprüsü, mangan bileşiği, kristal yapı, lüminesans özellikler.

ABSTRACT

SYNTHESIS, STRUCTURAL AND LUMINESCENCE PROPERTIES OF CARBOXYLATE BRIDGED MANGANESE COMPOUND

MSC THESIS

FIKRET KARADUMAN

BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

PHYSICS

(SUPERVISOR: ASSOC. PROF. DR. ELIF GUNGOR)

(CO-SUPERVISOR: ASSOC. PROF. DR. MUSTAFA BURAK COBAN)

BALIKESİR, JANUARY - 2024

In this thesis study, a carboxylate-bridged binuclear manganese compound with 2,4-Di-tert-butyl-6-[(3-hydroxy-propylimino)-methyl]-phenol Schiff base ligand was synthesized by solvothermal method. The structure analysis of the synthesized compound was carried out by solid-state UV and IR spectroscopy and single crystal X-ray diffraction diffractometer. Solid-state photoluminescence properties of compound were measured in the visible region at room temperature. The compound exhibits blue light in the visible region. This emission of the compound makes it a candidate for blue-fluorescent materials in the field of organic light emitting diode (OLED) technology.

KEYWORDS: Schiff base, carboxylate bridge, manganese compound, crystal structure, luminescence properties.

Science Code / Codes: 20210, 20215, 20223

Page Number : 40

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ	iii
TABLO LİSTESİ	v
SEMBOL LİSTESİ	vi
ÖNSÖZ	vii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	3
2.1 Schiff Bazı	3
2.2 X-Işınları	3
2.3 X-ışını kırınım yöntemi	6
2.4 Tek Kristal Difraktometresi	7
2.5 Kristal yapı analizi	9
2.5.1 Lorentz Faktörü Düzeltmesi	10
2.5.2 Kutuplanma Faktörü Düzeltmesi	10
2.5.3 Sıcaklık Faktörü Düzeltmesi	11
2.5.4 Soğurma Faktörü Düzeltmesi	13
2.5.5 Sönüm Etkisi	14
2.6 Kristal Yapı Çözüm Metotları	14
2.6.1 Direk Yöntemler	15
2.6.2 Patterson Yöntemi	16
2.6.3 Ağır Atom Yöntemi	16
2.7 Kristal Yapının Arıtımı	16
2.7.1 En küçük Kareler Yöntemi	16
2.7.2 Fark Fourier Yöntemi	17
2.8 Kristal Yapının Doğruluk Derecesi	17
2.9 Lüminesans	20
2.9.1 Ligand Tabanlı Lüminesans	21
3. MATERYAL ve YÖNTEM	22
3.1 Bileşiğin Sentezlenmesi	22
3.2 Kristal Yapı Çözümü ve Arıtımı	23
3.3 UV Ölçümleri	24
3.4 IR Ölçümleri	24
3.5 Lüminesans Ölçümleri	25
4. ARAŞTIRMA BULGULAR	27
4.1 Bileşiğin Kristal Yapı Çözümü	27
4.1.1 Bileşiğin Kristal Yapısı	27
4.2 Bileşiğin UV Spektrumu Ölçümleri	30
4.3 Bileşiğin IR Spektrumu Ölçümleri	31
4.4 Bileşiğin Lüminesans Ölçümleri	32
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	34
6. KAYNAKLAR	35
ÖZGEÇMİŞ	40

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Schiff bazının genel gösterimi.....	3
Şekil 2.2: Elektromanyetik spektrum.....	4
Şekil 2.3: Wilhelm Conrad Röntgenin ekrandaki el gölgesini incelemesi.....	4
Şekil 2.4: X-Işınları tüpü.....	5
Şekil 2.5: Bragg kanunu.....	6
Şekil 2.6: X-ışının kristal üzerine gönderilmesi.....	7
Şekil 2.7: Agilent Xcalibur Eos difraktometresi.....	8
Şekil 2.8: Agilent Xcalibur Eos difraktometresinin iç görünümü.....	8
Şekil 2.9 K skala faktörünün bulunması.....	13
Şekil 3.1: H ₂ L ligandının sentezi.....	22
Şekil 3.2: İki çekirdekli Mn ^{III} bileşiğinin şematik gösterimi	23
Şekil 3.3: OLEX2 programından bir görünüm.....	23
Şekil 3.4: UV spektrometre.....	24
Şekil 3.5: IR spektrometre.....	25
Şekil 3.6: Fotoluminesans sistemi.....	26
Şekil 4.1: Mn ^{III} bileşiğin molekül yapısı	27
Şekil 4.2: O9-H9···O5 ve C22-H22···O9 hidrojen bağı etkileşimleriyle bileşiğin yapısı..	28
Şekil 4.3: Mn ^{III} bileşiğin hidrojen bağları tarafından oluşturulan 3D ağı	28
Şekil 4.4 H ₂ L ligandı ve Mn ^{III} bileşiğinin UV-vis spektrumu	31
Şekil 4.5: H ₂ L ligandı ve Mn ^{III} bileşiğinin IR spektrumu	32
Şekil 4.6: H ₂ L ligandı ve Mn ^{III} bileşiğinin emisyon spektrumu	33

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 4.1: Mn ^{III} bileşiminin kristalografik verileri.....	29
Tablo 4.2: Mn ^{III} bileşiminin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).....	30
Tablo 4.3: Mn ^{III} bileşiminin hidrojen bağ geometrisi (Å, °).....	30

SEMBOL LİSTESİ

λ	: X-ışınlarının dalga boyu
$\rho(x,y,z)$:Elektron yoğunluğu fonksiyonu
$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$: Birim hücre parametreleri
hkl	: Miller indisleri
P	: Kutuplanma düzeltme faktörü
K	: Skala faktörü
L	: Lorentz faktörü
A	: Soğurma faktörü
T	: Debye–Waller sıcaklık faktörü
F_{hkl}	: Yapı faktörü
d	: Düzlemler arası mesafe
f_j	: Atomik saçılma faktörü
N	: Birim hücredeki atom sayısı
μ	: Soğurma katsayısı
ϕ	: Faz farkı
I_0	: Gelen X-ışınları şiddeti
I	: Geçen X-ışınları şiddeti
x	: Kristal içinde alınan yol
f_0	: 0 K’de atomik saçılma faktörü
θ	: Saçılma açısı
(x_j, y_j, z_j)	: j. atomun koordinatları
N	: Birim hücredeki toplam atom sayısı
e	: e ⁻ yükü
m	: e ⁻ kütlesi

ÖNSÖZ

Lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca bana bilgilerini ve tecrübeleri ile destek olan, her konuda yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Doç. Dr. Elif GÜNGÖR'e, laboratuvar çalışmalarımda bana bilgi ve tecrübelerini aktaran Doç. Dr Mustafa Burak ÇOBAN ve Prof. Dr. Yasemin ACAR'a, çalışmam boyunca hep yanımda kıymetli eşim Gamze GÜNEY KARADUMAN'a maddi manevi olarak her zaman yanımda olan canım babam Halil KARADUMAN ve annem Cemile KARADUMAN'a şükranlarımı sunar ve çok teşekkür ederim.

Balıkesir, 2024

Fikret KARADUMAN



1. GİRİŞ

Bu tez çalışmasında, Schiff baz ligandı kullanılarak sentezlenen karboksilat köprülü iki çekirdekli Mn(III) bileşiğinin sentezi, kristal yapısının belirlenmesi ve lüminesans özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

Metal içeren moleküler malzemeler, fiziksel özelliklerden dolayı umut verici malzeme gruplarından biridir. Bu nedenle, son yıllarda bu malzemeler teknolojiye potansiyel uygulamalarından dolayı popüler araştırma konularından birisi olmuştur. Metal içeren moleküler malzemelerin lazer endüstrisi, sensörler, optoelektronik aygıtlar, tıp ve eczacılık teknolojileri ve metal enzimleri gibi birçok uygulama alanları bulunmaktadır. Ayrıca, sahip oldukları lüminesans ve manyetik özelliklerden dolayı birçok hastalığın teşhisi ve tedavisi gibi biyolojik sistemlerin geliştirilmesinde, manyetik rezonans görüntüleme (MRG) ve biyo-görüntüleme gibi uygulama alanlarında kullanılmaktadır. Teknolojideki bu uygulama alanlarının artması ve çeşitlenmesi için alternatif yeni moleküler malzemelerin üretilmesi ve bu malzemelerin yapısal, lüminesans ve manyetik özelliklerinin araştırılması gerekmektedir.

Çeşitli topolojilerdeki mangan bileşiklerinin sentezi ve karakterizasyonu, kataliz [1-4], biyoinorganik kimya [5,6], optoelektronik [7,8], sensörler ve manyetizma [9-13] gibi alanlardaki teknolojik uygulamaları nedeniyle araştırmacıların ilgisini çekmektedir. Mangan bileşikleri, tek molekül mıknatıs davranışı (SMM), mıknatıslanma histerezisi ve mıknatıslanmanın kuantum tünellemesi gibi benzersiz manyetik özellikler sergilemektedir [14,15]. Ayrıca, mangan bileşikleri, biyoinorganik alanda oksijen açığa çıkarmak için su oksidasyonuna yönelik bir katalizör geliştirilmesinde de önemlidir [16,17]. Biyoinorganik alanda ve zengin redoks kimyasında birçok enzim ve proteinde mangan bileşiklerinin çeşitli oksidasyon durumlarının varlığı tanımlanmaktadır [18,19]. Mangan enzimleri arasında yeşil bitkilerde oksijenli fotosentezin ışığa bağlı reaksiyonlarındaki ilk proteini fotosistem II'nin oksijen geliştirici bileşiği (OEC), manganez süperoksit dismutaz [20-22] ve arginaz enzimleri [20,23] bulunmaktadır. Bu enzimlerin aktif bölgesi için Mn bileşiklerinin fizikokimyasal çalışmaları, enzimin spektroskopik, fiziksel ve katalitik özelliklerinin anlaşılması için çalışmalar yapılmıştır [18,20]. Ayrıca, mangan bileşikleri aromatik moleküllerin tespiti için floresan sensörler olarak da kullanılmaktadır. Çünkü lüminesans yoğunluğu çevreye duyarlıdır ve çoğu aromatik molekülün absorpsiyon gösterdiği UV bölgesinde absorpsiyon bandına sahiptirler [24,25]. Tüm bu nedenlerden

dolayısı mangan bileşiklerinin önemi artmıştır [18,26-28]. Çok sayıda çok çekirdekli Mn^{II} , Mn^{III} , karışık değerlikli Mn^{II}/Mn^{III} ve Mn^{III}/Mn^{IV} bileşikleri sentezlenmiş ve bunların yapısal, manyetik ve fizikokimyasal özellikleri incelenmiştir [10, 13,18, 29-36].

Bu tez çalışmasının ilk bölümünde, karboksilat köprülü iki çekirdekli mangan bileşiminin tek kristali solvotermal yöntemle üretilmiştir.

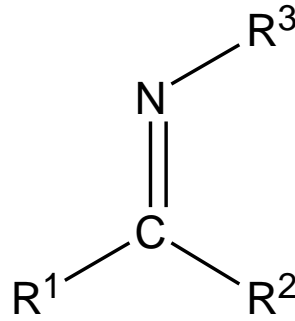
Çalışmanın ikinci bölümünde, sentezlenen bileşimin UV ve IR spektroskopisi ve tek kristal difraktometresi ile yapısal analizi yapılmıştır. Kırınım verileri kullanılarak SHELXTL tabanlı OLEX2 programı ile kristal yapı aydınlatılması yapılmıştır.

Çalışmanın üçüncü bölümünde ise, sentezlenen bileşimin görünür bölgede ve oda sıcaklığında fotoluminesans özellikleri incelenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Schiff Bazı

Koordinasyon kimyasında C=N grubu içeren bileşiklere *Schiff bazı* denir ve ligand olarak kullanılmaktadır. Koordinasyon bileşiğinin oluşmasında ligandlar metal iyonuna bir veya daha çok elektron çifti vermektedir. Şekil 2.1’de gösterildiği gibi Schiff bazları, $R^1R^2C=NR^3$ genel formülüyle gösterilmektedir.

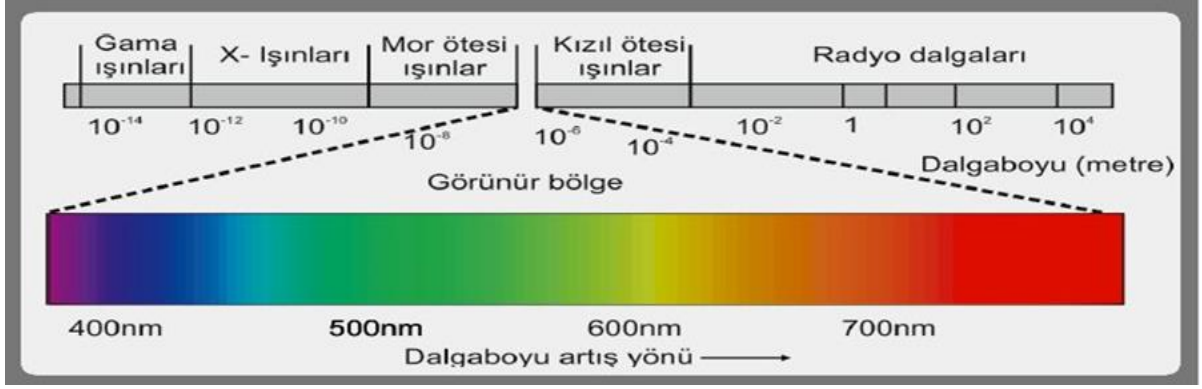


Şekil 2.1: Schiff bazının genel gösterimi.

Schiff bazı ve onun metal bileşiklerinin teknolojiye birçok kullanım alanı bulunmaktadır. Bu bileşikler eczacılık, tıp, biyolojik sistemler, kozmetik, tarım alanı, boyar maddelerin üretimi, kauçuk üretimi, uçak sanayisi, plastik sanayisi, sıvı kristal teknolojisi ve elektronik endüstrisi gibi birçok alanda teknolojik uygulamaya sahiptirler. Schiff bazları ve metal bileşikleri renklidir. Bu nedenle tekstil sanayisinde boyar madde, teknolojiye elektronik sistemlerde hızlandırıcı olarak da kullanılmaktadır. Bitkilerde hastalıklara ve ürün kayıplarına neden olan mantar ve zirai böceklere karşı mücadelede kullanılan ilaçların bileşiminde bulunmaktadır. Schiff bazı ve metal bileşikleri antimikrobiyal, antikanser, antitümör, antitoksik özelliklere sahiptir. Ayrıca, bağışıklık sistemini etkileyen virüslere karşı aktivite göstermektedir. Bu sebeplerden dolayı, tıp ve eczacılık alanında da önem kazanmıştır.

2.2 X-Işınları

X-ışınları, 1895 yılında Alman fizikçi Wilhelm Conrad Röntgen tarafından keşfedilmiştir. Elektromanyetik spektrumda mor ötesi ile gama ışınları arasındaki bölgede kalmaktadır (Şekil 2.2) ve dalga boyu 10^{-10} ile 10^{-12} m ve enerjisi 100 eV–100 keV arasındadır.



Şekil 2.2: Elektromanyetik spektrum.

Wilhelm Conrad Röntgen bir cam tüpü indüksiyon bobinine bağlamıştır ve tüpten yüksek voltajlı bir elektrik akımı geçirmiştir (Şekil 2.3). Baryum-platin siyanür kristallerinin tüpten uzaktaki bir cam kavanozda kıvılcım ürettiğini gözlemlemiştir. Pırıltılara neden olan bu ışınlar *X ışınları* adını vermiştir. Çünkü bu daha önce bilinmiyordu. Daha sonra Crookes tüpüne uyguladığı yüksek voltajın ekranda parıltılar üreten ışınların farklı hedeflerden farklı derecelerde geçebildiğini ancak kurşun plakalar tarafından durdurulduğunu gözledi.

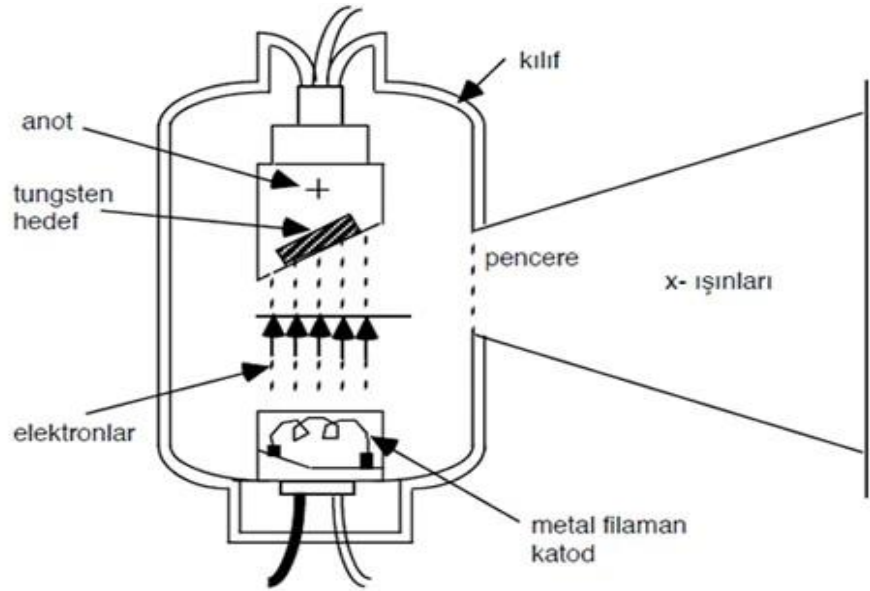


Şekil 2.3: Wilhelm Conrad Röntgen'in ekrandaki el gölgesini incelemesi.

Şekil 2.3’de görüldüğü gibi Röntgen, ekranda kurşun levhaların gölgesini incelerken tesadüfen el parmak kemiklerinin gölgesini gözlemledi. Olayın ardından plaka üzerine karışımın elini koydu ve karışımın parmak kemiklerini ve yüzüğünü görüntüledi. Bu görünüm elde edilen ilk radyogramdır.

Wilhelm Conrad Röntgen ilk kez 1901 yılında verilen Nobel Fizik Ödülünü almıştır. X-ışınlarının keşfedilmesi, bilim camiasında çok büyük yankılar uyandırdı ve yeni gelişmelere yol açmıştır. Bu ışın, modern görüntüleme yöntemi olan röntgenin bulunmasıyla tıpta yeni bir çığır açmıştır.

Bir X-ışınları tüpü, havası boşaltılmış bir tüp, içinden elektrik akımının geçirildiği iletken bir telden oluşan katot ve ısıya dayanıklı bir tungstenden yapılmış hedef levha olan anottan oluşmaktadır (Şekil 2.4). Anot ile katot arasında yüksek bir voltaj uygulanarak katottan hızlandırılan elektronlar anot metali ile etkileşmektedir. İvmeli hareket yapan elektronlar ışık hızına yakın hıza ulaşır ve anoda çarparak bir miktar yol alarak aniden yavaşlar. Bu sırada *X-ışınları* oluşmaktadır. Aynı zamanda enerjinin bir kısmı ısı enerjisine dönüşmektedir.



Şekil 2.4: X-ışınları tüpü.

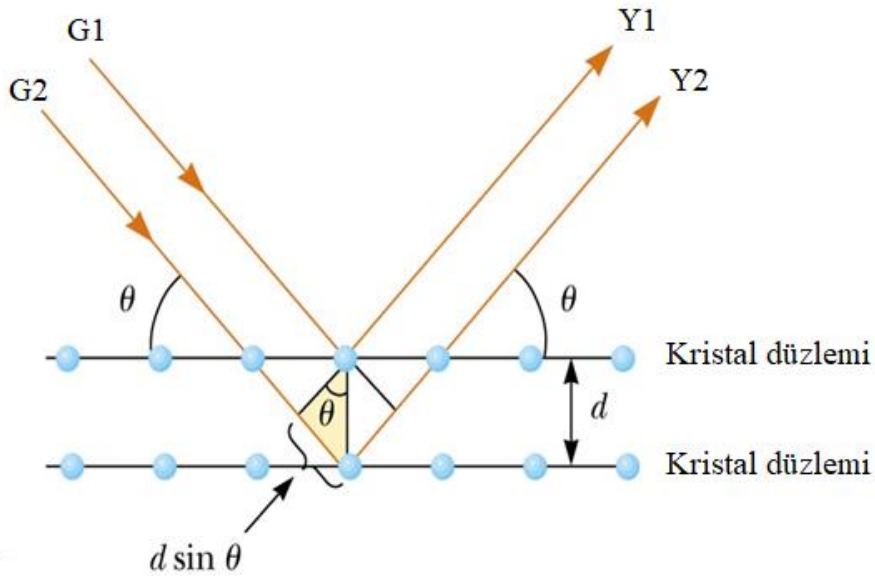
2.3 X-Işını Kırınımı Yöntemi

X-ışını kırınım yöntemi, katıların kristal yapısına ait yapı parametrelerini incelemenin en uygun yoludur. Çünkü X-ışınlarının dalga boyu, malzemedeki atomlar arası uzaklık ile aynı mertebededir. Bu yöntemle, kristalin yapısındaki atomların cinsi ve konumları, kristal sınıfı, birim hücre parametreleri, kristal düzlemleri ile düzlemler arası mesafeler bulunabilir.

X-ışınları kristal üzerine gönderildiğinde paralel düzlemlerdeki atomlar ile etkileşir ve yansımaya uğrar (Şekil 2.5). Paralel düzlemlerden yansımaya uğrayan ışınlar yol farkı dalga boyunun tam katları şeklinde olduğunda yapıcı *girişim deseni* meydana gelir ve böylelikle *yapıcı kırınım* oluşur. Bu durum Bragg kanunu ile tanımlanmaktadır ve

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2.1)$$

ile verilir. n bir tamsayıyı, λ X-ışınlarının dalga boyunu, θ ise gelen ve saçılan ışın arasındaki açıyı göstermektedir (Şekil 2.5).

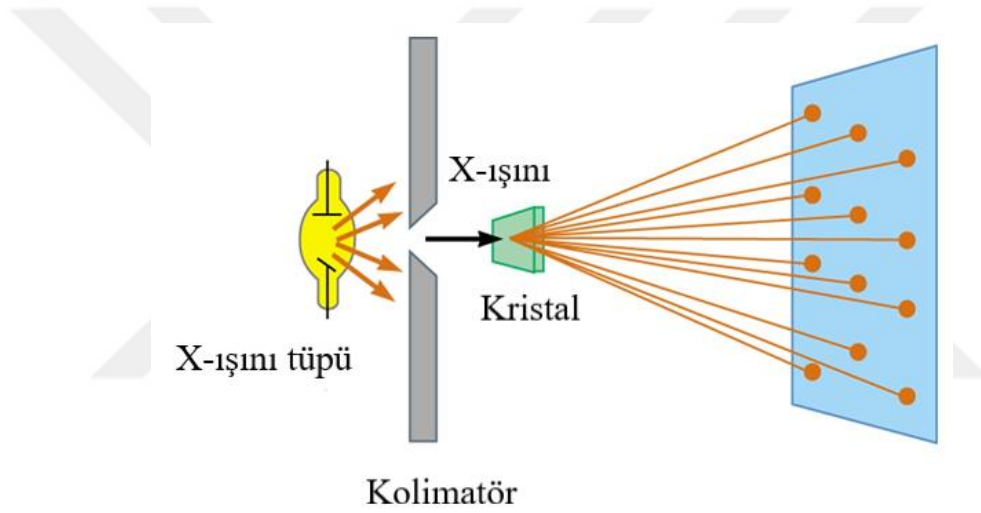


Şekil 2.5: Bragg kanunu

2.4 Tek Kristal Difraktometresi

X ışınları, kristal yapıdaki düzeni anlamak ve karakterize etmek için yaygın olarak kullanılan bir araçtır ve bu tür etkileşimlerin incelenmesi, kristalografi biliminin temelini oluşturmaktadır.

Kristal yapıların incelenmesinde X-ışınları tek kristal difraktometresi kullanılmaktadır. Bu difraktometre, X-ışınlarının bir kristal örneğinden geçirilerek saçılma desenlerinin kaydedilmesini sağlamaktadır (Şekil 2.6). Bu desenler, kristal örneğinin atomik düzenini ve yapısını belirlemek için kullanılmaktadır. Desenler, kristaldeki atomların düzeni ve aralarındaki uzaklıkların belirli açılarda nasıl saçılma yaptığını göstermektedir.



Şekil 2.6: X-ışınının kristal üzerine gönderilmesi.

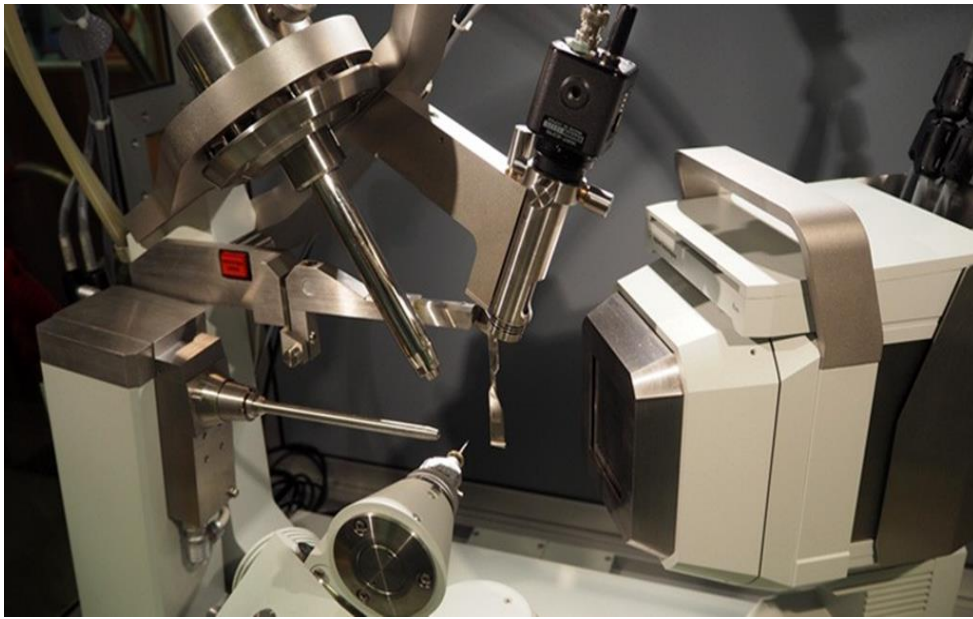
Tek kristal difraktometresi, kristallerin atomik yapılarını belirlemek, kristal yapının simetrisini ve uzay gruplarını tespit etmek, kimyasal bağların uzunluklarını ve açılarını ölçmek gibi birçok bilimsel ve endüstriyel amaç için kullanılmaktadır. Bu difraktometre, kimya, biyoloji, malzeme bilimi ve ilaç tasarımı gibi birçok alanda önemli bir analitik araçtır.

Bu tez çalışmasında sentezlenen Mn tek kristalinin X-ışınları kırınım verisi ölçümleri İzmir Dokuz Eylül Üniversitesi'ndeki Agilent Xcalibur Eos difraktometresinde yapılmıştır. (Şekil 2.7). Bu tek kristal difraktometresi organik, inorganik ve metal-organik gibi küçük moleküllerin kristal yapılarının belirlenmesinde güvenilir ve hassas ölçüm yapan bir sistemdir. Difraktometre molibden X-ışını kaynağı, bir EOS CCD dedektör, tek kristalin

yerleştirildiği ve 4 eksenli bir kappa ganyometresinden oluşmaktadır (şekil 2.8). Sistem bilgisayar tarafından kontrol edilmektedir.



şekil 2.7: Agilent Xcalibur Eos difraktometresi.



şekil 2.8: Agilent Xcalibur Eos difraktometresinin i görünümü.

2.5 Kristal Yapı Analizi

Bragg yasasına göre kristalden saçılan X ışınları kırınımına uğramaktadır. Bir kristal tarafından kırınımına uğrayan X ışınlarının şiddeti, atomlardaki elektronların sayısına ve bunların birim hücredeki konumuna bağlıdır. Tek kristal difraktometresinden elde edilen şiddet verilerine fiziksel ve geometrik düzeltme faktörleri uygulanarak yapı faktörleri (F_{hkl}) elde edilmektedir.

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (2.2)$$

Burada,

f_j : j. Atomik saçılma faktörü

hkl : Miller indisleri

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

N : Birim hücredeki toplam atom sayısıdır.

Fiziksel ve geometrik faktörler X-ışınlarının şiddet verilerini etkilemektedir. Kırınımına uğrayan X ışınlarının şiddeti,

$$I_{hkl} = K.L.P.T.A. |F_{hkl}|^2 \quad (2.3)$$

ifadesi ile verilmektedir. Burada,

K : Ölçülen ve hesaplanan kristal yapı faktörleri arasındaki orantı katsayısı,

L : Lorentz faktörü,

P : Kutuplanma faktörü,

T : Debye-Waller sıcaklık faktörü,

A : Soğurma faktörü,

$|F_{hkl}|$: Kristal yapı faktörünün genliğidir.

X-ışınları şiddet verileri üzerinde uygun bu düzeltmelerin yapılması gerekmektedir.

2.5.1 Lorentz Faktörü Düzeltmesi

Kristalin herhangi bir hkl indisli düzlemi ω açısız hızıyla değiştiği için konumu sabit değildir. Bu nedenle, her Bragg yansıması şiddeti, hkl düzleminde kalma süresi göre düzeltilmektedir. Bu düzeltme faktörüne *Lorentz faktörü (L)* denir. Her düzlemin farklı süreler boyunca yansıtıcı konumda kalması yansıma açısını değiştirmektedir. Buda kırınım verilerinin gerçek değerlerinden farklı olmasına sebep olmaktadır. Bu nedenle, ölçüm tekniğine bağlı olarak ölçülen kırınım verilerine bir Lorentz faktörü düzeltmesi,

$$L = \frac{\omega}{v_n \lambda} = \frac{\omega \lambda}{\lambda \omega \sin 2\theta_{hkl}} = \frac{1}{\sin 2\theta_{hkl}} \quad (2.4)$$

uygulanmaktadır.

2.5.2 Kutuplanma Faktörü Düzeltmesi

Polarize olmayan X-ışınları, kristalden kırınıma uğradıktan sonra polarize hale gelerek Bragg saçılımına neden olur ve bu polarize ışınların yoğunluğunda azalma gözlenir. Polarize olan bir X-ışınının saçıldıktan sonraki şiddeti,

$$I = I_0 \left(\frac{e^2}{mrc^2} \right)^2 P \quad (2.5)$$

ifadesi ile verilir. Burada,

I_0 : Gelen X-ışınının şiddeti,

I : Kristalden yansıyan X-ışını şiddeti,

e : e^- yükü,

m : e^- kütlesi,

P : Kutuplanma faktörüdür.

Kutuplanma faktörü,

$$P = \left(\frac{1 + \cos^2 \theta}{2} \right) \quad (2.6)$$

ifadesi ile verilmektedir.

2.5.3 Sıcaklık Faktörü Düzeltmesi

Mutlak sıfır sıcaklık noktasındaki atomlar, termal enerjileri nedeniyle denge konumları etrafında salınmaktadır. Bir kristaldeki her atom, farklı bağ kuvvetlerine sahip belirli sayıda başka atoma bağlanmaktadır. Atomlar enerjileri düşük olacak şekilde düzenlenmiştir. Kristaldeki tüm atomlar belirli bir genlikle denge konumları etrafında salınmaktadır. Atomik titreşimlerin genlikleri, kristalin bulunduğu ortamın sıcaklığıyla orantılı olarak artmaktadır. Bu titreşimler atomların göreceli koordinatlarını ve dolayısıyla kırınım modelini etkilemektedir.

Atomik saçılma faktörü,

$$f = f_0 e^{-8\pi^2 \overline{U}_\perp^2 \sin^2 \theta / \lambda^2} \quad (2.7)$$

şeklinde yazılmaktadır. Burada,

f_0 : 0 K'de atomik saçılma faktörü,

λ : X-ışınının dalga boyu,

θ : Saçılma açısı,

\overline{U}_\perp^2 : Atomun yansıma düzlemine dik yer değiştirmesinin karesinin ortalaması.

Atomik sıcaklık faktörü,

$$B = 8\pi^2 \overline{U}_\perp^2 \quad (2.8)$$

ifade edilmektedir.

Hesaplanan mutlak şiddetler ile deneysel bağlı şiddetlerin aynı skalaya getirilmesi gerekmektedir. Skala faktörünü K ise,

$$|\overline{F_0}|^2 = K |\overline{F_c}|^2 \quad (2.9)$$

bağıntısı ile ifade edilmektedir. Skala faktörü K,

$$K = \left(\frac{\overline{|F_0|^2}}{\sum_j f_{0j}^2 e^{-\frac{2B \sin^2 \theta}{\lambda^2}}} \right) \quad (2.10)$$

şeklinde ifade edilmektedir.

Her iki tarafın logaritması alındığında,

$$\ln \left(\frac{\overline{|F_0|^2}}{\sum_j f_{0j}^2} \right) = \ln K - 2B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \quad (2.11)$$

ifadesi yazılır. Şekil 2.9’da gösterilen grafiğin eğiminden B’nin ortalama değeri elde edilir [37]. Sıcaklık düzeltmesi K skala faktörü bulunarak yapılmaktadır.

Titreşim nedeniyle elipsoidlere benzeyen elektron yoğunluğu yüzeyleri anizotropik titreşimler üretmektedir. Bu elipsoidi tanımlayan parametreler en hassas kristal analizlerinde kullanılır ve bunlar her atom için ayrı ayrı bulunmaktadır. Ancak bazı çalışmalarda termal salınımların izotropik tutulması yeterlidir. Bu durumda atomik sıcaklık katsayısı B'nin değeri tüm atomlar için aynı kaldığından kristal yapı faktörü,

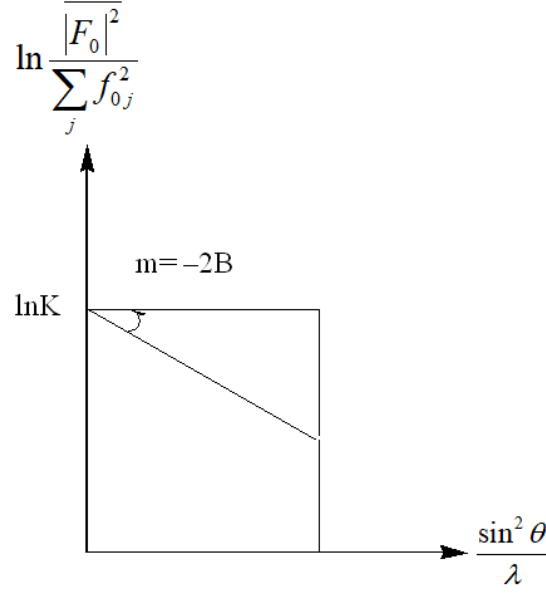
$$f = f_0 e^{-B \sin^2 \theta / \lambda^2} \quad (2.12)$$

olarak ifade edilmektedir [38] ve şiddet ifadesi

$$I = I_0 e^{-2B \sin^2 \theta / \lambda^2} \quad (2.13)$$

olarak yazılmaktadır.

Burada $e^{-2B \sin^2 \theta / \lambda^2}$ terimine *Debye–Waller Sıcaklık faktörü* denir.



Şekil 2.9: K skala faktörünün bulunması.

2.5.4 Soğurma Faktörü Düzeltmesi

I_0 şiddetine sahip X-ışını, x kalınlığındaki bir kristalden geçtiğinde şiddetinde azalma meydana gelmektedir. Emilim ve saçılma şiddetinin azalmasına neden olmaktadır. Soğurma nedeniyle elektromanyetik enerji ısı enerjisine dönüşmektedir. Kristalden geçen X-ışını şiddeti,

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (2.14)$$

ifadesi ile verilmektedir. Burada,

I_0 : Gelen X-ışınları şiddeti,

I : Geçen X-ışınları şiddeti,

μ : Lineer soğurma katsayısı,

x : Kristal içinde alınan yoldur.

Çizgisel soğurma katsayısının bulunması soğurma düzeltmesinin kullanılıp kullanılmayacağı hakkında bilgi sağlamaktadır. Kütle soğurma katsayısından ve kristal yoğunluğundan yararlanarak çizgisel soğurma katsayısı hesaplanmaktadır. Çizgisel soğurma katsayısı,

$$\mu = \left(\sum_{i=1}^n P_i \mu_m^i \right) d \quad (2.15)$$

denklemleri ile verilir. Burada,

d: kristalin yoğunluğu,

$P_i \left(\frac{m_i}{M} \right)$: i. atomun moleküldeki kütle oranı,

μ_m^i : atomun kütle soğurma katsayısıdır.

2.5.5 Sönüm Etkisi

Çok düzgün bir yüzeye sahip bir kristalin yapısı analiz edilirken sönümlenme etkisi de dikkate alınmalıdır. Pürüzsüz yüzeyli kristallerde, yalnızca üst katmanlardan değil aynı zamanda kristalin içinde belirli bir mesafe hareket eden alt katmanlardan da yansıyan bir şiddet gözlemlenmektedir. Bu çalışmada sönümlenme etkisi dikkate alınmamıştır.

2.6 Kristal Yapı Çözüm Metotları

Tek kristalin X-ışını kırınım verileri difraktometreden toplandıktan sonra verilere gerekli düzeltmeler yapılır. Daha sonra kristaldeki atomların konumlarını bulmak için yapı çözümlemesi aşamasına geçilir.

Kırınımına uğrayan X-ışınları şiddet verileri yapı faktörlerinin karesiyle $I(hkl) \sim |F(hkl)|^2$ orantılıdır. Buradan yapı faktörleri elde edilir. Yapı faktörleri, elektron yoğunluğu dağılım fonksiyonunun Fourier dönüşümleri olduğu için elde edilen elektron yoğunluğu dağılım fonksiyonundan atomların konumları bulunur. Elektron yoğunluğu fonksiyonu $\rho(x, y, z)$;

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F_{hkl} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (2.16)$$

olarak verilmektedir.

Denklem (2.16)'da $F_{hkl} = |F_{hkl}| e^{i\phi}$ şeklinde yazılırsa faz farkları da yapı faktörüne eklenir.

Elektron yoğunluğu dağılım fonksiyonu,

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F_{hkl} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)+i\phi} \quad (2.17)$$

olarak ifade edilir.

Sadece yapı faktörlerinin genlik değerleri $|F_{hkl}|$ deneysel olarak bulunmaktadır. Fazlar ϕ_{hkl} deneysel olarak bulunmaz. Bu nedenle atom konumlarını doğrudan bulmak mümkün değildir. Buna *faz problemi* denir. Yapının tam olarak aydınlatılması için faz değerlerine ihtiyaç vardır. Faz probleminin çözümü için farklı yöntemler geliştirilmiştir.

2.6.1 Direk Yöntemler

Matematiksel bağıntılar kullanılarak yapı faktörlerin fazını gözlenen yapı faktörü genliklerinden bulmaya çalışan, ağır atom içermeyen kristallerdeki faz problemini çözmek için kullanılan yöntemdir.

Orijin seçimi yapı faktörleri fazlarının hesaplanması için önemlidir. Orijin seçimi, atom konumlarına ve uzay grubu simetrisine bağlı olarak yapılmaktadır. Atomlar tanımlanan düzlemlere uzak ise yansıma şiddetleri küçük, yakınsa yansıma şiddetleri büyüktür. Faz farkı ile yapı faktörü,

$$F_{hkl} = |F_{hkl}| e^{i\phi_{hkl}} = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i(hx_j+ky_j+lz_j)} \quad (2.18)$$

olarak yazılmaktadır. Birim hücre elektron yoğunlukları güçlü ve zayıf yapı faktörleri ile belirlenmektedir.

2.6.2 Patterson Yöntemi

Patterson, elektron yoğunluk haritasını belirlemek için faz bilgisi gerektirmeyen bir fonksiyon önermiştir.

$$P(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h |F_h|^2 e^{-2\pi i\vec{h}\vec{r}} \quad (2.19)$$

Patterson fonksiyonu, birim hücredeki atom çiftlerinin oluşturduğu piklerin üst üste gelmesini göstermektedir. Patterson fonksiyonu ise atomların koordinatlarına bağlı olmayıp sadece atomlar arasındaki mesafeye bağlı olduğunu göstermektedir. Patterson fonksiyonu her zaman simetrik bir dağılım göstermektedir.

2.6.3 Ağır Atom Yöntemi

Bu yöntemde amaç, yapıdaki ağır atomların konumlarını belirlemektir. Elektron yoğunluğu fonksiyonunda faz bilgisine ihtiyaç duyulmadan Patterson fonksiyonu kullanılarak yapı çözümü yapılmaktadır. Yapıdaki ağır atomların sayısı ne kadar az olursa yöntem o kadar iyi sonuç vermektedir.

Ağır atomların atomik saçılma faktörlerinin karelerinin toplamı, hafif atomların atomik saçılma faktörlerinin karelerinin toplamına eşitse ağır atomların ve hafif atomların şiddete toplam katkısı eşittir.

$$\sum_{\text{ağıratom}} f^2 = \sum_{\text{hafifatom}} f^2 \quad (2.20)$$

2.7 Kristal Yapının Arıtımı

Yapının doğrudan yöntemlerle analiz edilmesi, yapıdaki atomların yaklaşık konumlarını vermektedir. Kristal yapıdaki eksik atomların eklenmesi ve temizlenmesiyle atomların konumları iki yöntemle iyi bir şekilde bulunabilmektedir.

2.7.1 En küçük Kareler Yöntemi

Yönteme göre, birkaç kez ölçülen bir büyüklüğün en olası ölçülen değeri, büyüklüklerdeki hataların karelerinin toplamını en aza indiren değerdir. *En küçük kareler yöntemi*, ölçüm hatalarını en aza indirmek için yapılan arıtma işlemine denir. Yapının iyileştirilmesi sırasında, hesaplanan kristal yapı faktörlerini gözlemlenen kristal yapı faktörlerine yaklaştırmaya çalışmak için atomik parametrelerde, sıcaklıkta ve mutlak ölçek faktörlerinde küçük değişiklikler yapılmaktadır. En küçük kareler yönteminin arıtımda birçok avantajı vardır. Arıtım işlemi sırasında kristal yapının bazı kristal yapı faktörlerinin arıtılması mümkün olmasına rağmen Fourier arıtmasında bu mümkün değildir. En küçük kareler yöntemi,

$$\sum \omega (||F_0| - |F_c||)^2 \quad (2.21)$$

ifadesinin minimum olması için uygulanmaktadır.

2.7.2 Fark Fourier Yöntemi

Elektron yoğunluğu haritaları atom konumlarına karşılık gelen piklerden oluşmaktadır. Eğer atom modelde doğru yerde değilse elektron yoğunluk haritasında buna karşılık gelen pik normalden küçük olacaktır. Yüksek yoğunluklu pikler, daha fazla elektron içerdiğinden, atom numarası yüksek olan ağır atomlara karşılık gelmektedir. Ölçülen ve hesaplanan yapı faktörlerinin faz açıları aynı ise hesaplanan elektron yoğunluğu arasındaki fark,

$$\Delta\rho(x, y, z) = (\rho_{ölç}) - (\rho_{hes}) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l \left[||F_{ölç}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)|| \right] e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (2.22)$$

ifadesi ile verilmektedir.

Hesaplanan ve ölçülen elektron yoğunlukları aynı ise kristal yapı modelinin gerçek yapıyla tutarlı olduğu söylenebilir. Molekülün yapısı çözüldükten sonra, o atomun moleküldeki en ağır atoma en yakın olduğu andaki atom numarası Z_{max} belirlenerek ölçülen maksimum ve minimum artık yük yoğunluğu hesaplanmaktadır. Bu durumda,

$$\Delta\rho_{mak} < 0.1xZ_{mak}x0.75 \quad \Delta\rho_{min} < -0.1xZ_{mak}x0.75 \quad (2.23)$$

şartları sağlanırsa yapı tam olarak çözülmüş olur. Kristal yapının tam olarak çözümlenip çözümlenmediğini anlamamızı sağlayan bazı atomik parametreler vardır.

2.8 Kristal Yapının Doğruluk Derecesi

Kristal yapıda, yapı çözümü adımından sonra en iyi atom konumlarını ve termal parametrelerini bulma işlemi olan arıtım adımı başlamaktadır. Tek kristalden elde edilen X-ışını kırınım deseninin kristal yapının deseniyle karşılaştırılması işlemine *arıtım* denir. Bu çalışmada yapı çözümü için OLEX2 programı kullanılmıştır [39]. Yapı arıtımı için ise OLEX2 programının içinde bulunan SHELXTL [40] taban programı kullanılmıştır. Bu

program, en küçük kareler yöntemini kullanarak bileşikten alınan X-ışını görüntüsünü istenen kristalin teorik X-ışını görüntüsüyle eşleştirmeye çalışmaktadır. Yapı çözümü aşamasında konumları belirlenemeyen atomların konumları, arıtma adımının başında Fourier arıtması sonucunda bulunabilir. Yapı çözümünde tüm atomların konumları belirlenemese de, arıtma işleminin başlatılıp başlatılamayacağına karar verilmelidir. Bunun için kristal yapı faktörleri hesaplanmaktadır ve deneysel olarak gözlemlenen değerlerle uyumluluk açısından kontrol edilmektedir. Gözlenen ve hesaplanan kristal yapı faktörleri arasındaki uyum, *güvenilirlik faktörü* adı verilen bir değer ifade edilmektedir. Bu değer,

$$R = \frac{\sum_{hkl} \left(\left| |F_{ölç.}(hkl)| - |F_{hes.}(hkl)| \right| \right)^2}{\sum_{hkl} \left(|F_{ölç.}(hkl)| \right)^2} \quad (2.24)$$

olarak ifade edilmektedir. Bu R değeri ne kadar küçük olursa yapı o kadar kesin olmaktadır. Bu R-değeri 0.05'i organik maddeler için aşmamalıdır. Ancak yapının düzensiz olması veya veri kalitesinin kötü olması durumunda R değeri biraz daha yüksek olabilir.

Arıtma aşamasında yapıların doğruluğu, *ağırlıklı bir güvenilirlik katsayısı* ile de test edilmektedir. Hatalı yansıma verilerinin ne kadar az kullanılırsa gerçek yapıya o kadar yaklaşılmaktadır ve

$$\omega R = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} \left[\omega \left(|F_{ölç.}(hkl)|^2 - |F_{hes.}(hkl)|^2 \right) \right]}{\sum_{hkl} \left[\omega \left(|F_{ölç.}(hkl)|^2 \right) \right]}} \quad (2.25)$$

ile ifade edilmektedir. Ağırlık faktörü;

$$\omega = \frac{q}{\sigma^2 (F_0^2) + (ap)^2 + bp + d + e \sin \theta} \quad (2.26)$$

ile ifade edilmektedir. Burada *a*, *b*, *d* ve *e* incelenen yapıya bağlı katsayılarıdır, *p* ise

$$p = \frac{|F_{ölç.}(hkl)|^2 + 2|F_{hes.}(hkl)|^2}{3} \quad (2.27)$$

ifadesi ile hesaplanmaktadır

Ağırlıklı R değeri 0.10'un üzerinde olabilir ve genellikle R değeri, normal R değerinin 2.5–3 katı çıkar. Ağırlıklı güvenilirlik faktörü, güvenilirlik faktörü R'ye göre biraz daha yüksek değer alabilir. Bu iki güvenilirlik faktörünün yanı sıra yapıların doğruluk derecesini belirlemek için kriter olarak alınan üçüncü faktör de *yerleştirme faktörü*'dür. Bu faktör,

$$Goof = S = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} \left[\omega \left(|F_{ölç.}(hkl)|^2 - |F_{hes.}(hkl)|^2 \right) \right]}{(n-p)}} \quad (2.28)$$

olarak tanımlanmaktadır. n arıtımda kullanılan toplam yansıma sayısı, p arıtılan toplam parametre sayısıdır. Goof değerinin *bir ve bire yakın* olması gerekmektedir.

X-ışını kırınım şiddeti verilerinin yüksek kalitede olup olmadığını belirlemek için R_{int} ve R_{sigma} ifadeleri tanımlanmaktadır. Bu değerler,

$$R_{int} = \frac{\sum_{hkl} |F_{ölç.}^2(hkl) - F_{ölç.(ortalama)}^2(hkl)|}{\sum_{hkl} |F_{ölç.}^2(hkl)|} \quad (2.29)$$

$$R_{sigma} = \frac{\sum_{hkl} |\sigma F_{ölç.}^2(hkl)|}{\sum_{hkl} |F_{ölç.}^2(hkl)|} \quad (2.30)$$

olarak tanımlanmaktadır. Burada $(\sigma F_{ölç.}^2(hkl))$ ifadesi $|F_{ölç.}^2(hkl)|$ 'deki standart sapma değerini vermektedir. R_{int} ve R_{sigma} değerlerinin küçük olması kristaldeki hkl indisli düzlemlerden yansıyan şiddet verilerinin iyi kalitede olduğunu göstermektedir.

2.6 Lüminesans

Lüminesans, ışığın emilmesi ve daha sonra yayılması veya saçılması yoluyla ışık yayma sürecidir. Aynı zamanda, bir nesnenin ışığı emmesi ve bu enerjiyi farklı bir dalga boyunda tekrar yayması sonucu ortaya çıkan bir optik olaydır.

Lüminesansın kullanım alanları oldukça geniş ve çeşitlidir. Bu geniş uygulama yelpazesi, birçok farklı endüstride ve bilimsel alanda önemli bir rol oynamasını sağlamaktadır.

Lüminesans, kimya, fizik, biyoloji gibi birçok bilim dalında araştırmalarda kullanılmaktadır. Bu araştırmalarda ışığın emilmesi ve yayılması süreci, malzemelerin özelliklerini incelemek, moleküler yapıları anlamak, reaksiyonları anlamak ve tespit etmek için bir araç olarak kullanılmaktadır.

Görüntüleme teknolojisi alanında modern ekran teknolojilerinde kullanılmaktadır. Televizyonlar, bilgisayar monitörleri ve akıllı telefon ekranları gibi cihazlarda renkli ve parlak görüntülerin oluşturulmasında büyük önem taşımaktadır.

Tıp ve biyoloji alanında lüminesans biyolojik işaretleyicilerde, hücresel ve moleküler seviyelerdeki çalışmalar için kullanılmaktadır. Bu, floresan boyalar ve işaretleyiciler, hücreleri, proteinleri veya genetik materyalleri izleme, biyolojik süreçleri anlama, tespit etme ve tıbbi teşhis amaçları için oldukça değerli bir araçtır.

Güvenlik ve izleme alanında lüminesans, çeşitli alanlarda güvenlik işaretleri ve izleme sistemleri için kullanılmaktadır. Radyoaktif işaretler veya fosforesan malzemeler, karanlıkta görülebilir işaretler oluşturmaktadır, bu da acil durumlarda veya belirli koşullarda önemli olmaktadır.

Çevre ve analitik kimya alanında lüminesans, kimyasal analizlerde kullanılan bir araçtır. Kimyasal maddelerin tespit edilmesi, miktarlarının ölçülmesi ve bileşenlerin belirlenmesi gibi analitik kimya uygulamalarında floresan veya fosforesan özellikler önemli bir rol oynamaktadır.

Teknoloji ve endüstride fosforlar, LED'ler (Işık Yayan Diyotlar), OLED'ler (Organik Işık Yayan Diyotlar), radyoaktif işaretler gibi teknolojik ve endüstriyel uygulamalarda önemli

bir rol oynamaktadır. Bu teknolojiler, aydınlatma, ekranlar, tıbbi görüntüleme cihazları ve daha birçok alanda kullanılmaktadır. Yarıiletken ve malzeme bilimi alanında ise, yarıiletken malzemelerin özellikleri üzerine yapılan araştırmalarda ve yarıiletkenlerin elektronik cihazlarda kullanımında önemlidir. Ayrıca, malzeme biliminde, optik özelliklerin anlaşılması ve yeni materyallerin geliştirilmesinde kullanılmaktadır.

Lüminesansın, bilimsel araştırmalardan teknolojiye, tıptan güvenliğe kadar birçok alanda önemli bir rol oynaması ve birçok farklı uygulama alanına sahip olmasından dolayı yeni malzemelerin yapı ve lüminesans özellikleri halen araştırılmaktadır.

2.6.1 Ligand Tabanlı Lüminesans

Ligand tabanlı lüminesans, bir ligandın veya molekülün bir metal iyonu ile bileşik oluşturduğunda ortaya çıkan lüminesans özelliğidir. Bu tür bir lüminesans genellikle bir metal iyonunun veya bir bileşiğin çevresindeki kimyasal değişiklikler nedeniyle ortaya çıkmaktadır.

Lüminesans olayında, bir ligandın metal iyonu ile etkileşime girmesi sonucu elektronik geçişler meydana gelmektedir ve bu geçişler nedeniyle ışık yayılmasına neden olmaktadır [41]. Ligand tabanlı lüminesans genellikle floresans veya fosforesans olarak gözlemlenebilir. *Floresans*, bir molekülün uyarılmasıyla kısa bir süre ışık yaymasıdır, ancak uyarıcı ışık kaynağı kesildiğinde sona ermektedir. *Fosforesans* ise benzer şekilde uyarılma sonucu ışık yaymaktadır, ancak uyarıcı ışık kaynağı kesildikten sonra bile belirli bir süre daha ışık yaymaya devam etmektedir. Bu tür lüminesans özellikle koordinasyon kimyasında ve analitik kimyada önemlidir.

Bilim insanları, belirli metal iyonlarının ve ligandların bu tür etkileşimleri üzerine çalışarak, analitik tespit yöntemleri geliştirmektedir veya belirli bileşenlerin varlığını veya konsantrasyonunu belirlemek için bu özellikleri kullanmaktadır. Bu, biyokimya, çevre bilimleri, malzeme bilimi ve ilaç geliştirme gibi birçok alanda önemli uygulamalara sahip olabilir.

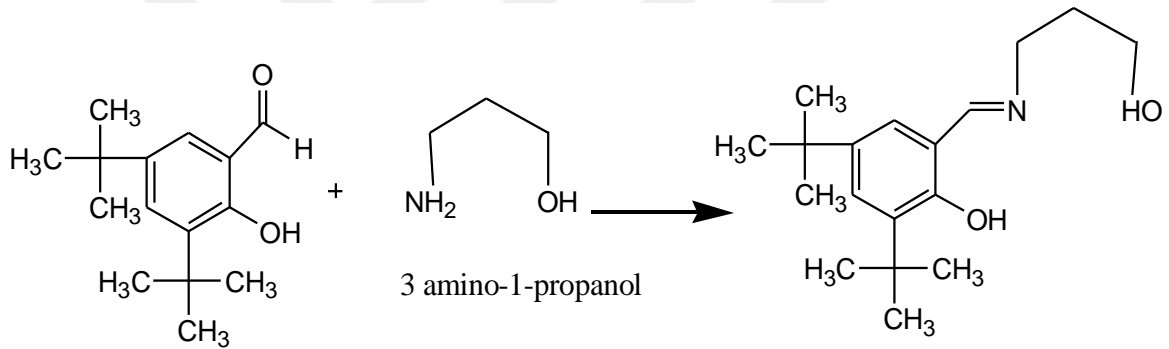
3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada Schiff bazı ligandı kullanılarak Mn metali içeren iki çekirdekli bir bileşik sentezlenmiştir.

3.1 Bileşiğin Sentezlenmesi

Ligand ve Mn^{III} bileşiğinin sentezinde kullanılan kimyasal malzemeler ve çözücüler Sigma Aldrich firmasından satın alınmıştır ve çözücüler %99 saflıktadır.

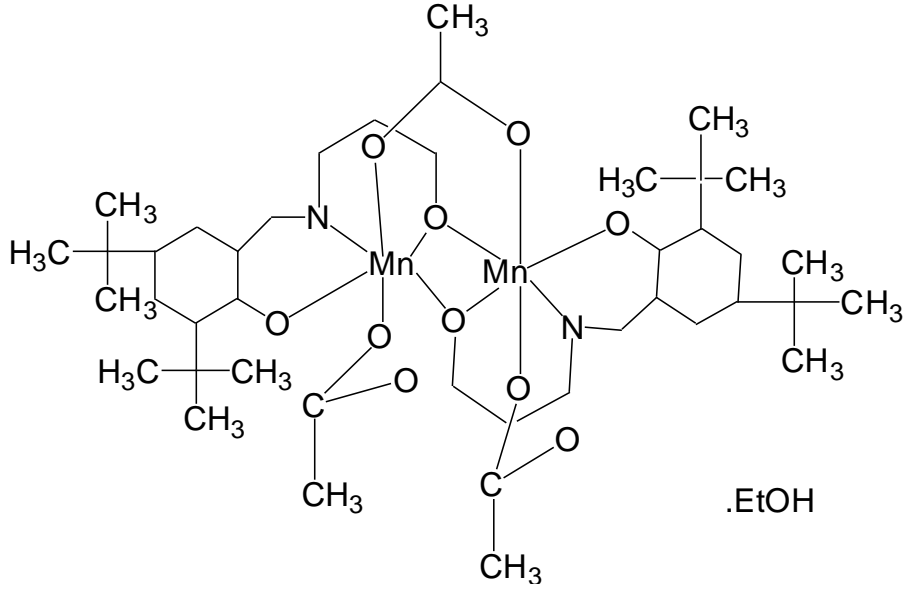
Schiff baz ligandı, H₂L=2,4-Di-tert-butil-6-[(3-hidroksi-propilimino)-metil]-fenol, 3,5 di-tert-butil-2-hidroksi benzaldehitin (0.234 g, 1 mmol) 50 cm³ sıcak metanolde çözüldükten sonra üzerine 3 amino-1-propanol (0.0751 g, 1 mmol) eklenerek hazırlanmıştır. Ligandın şematik sentez gösterimi Şekil 3.1’de verilmektedir.



3,5 di-tert-butil-2 hidroksi benzaldehit

Şekil 3.1: H₂L ligandının sentezi

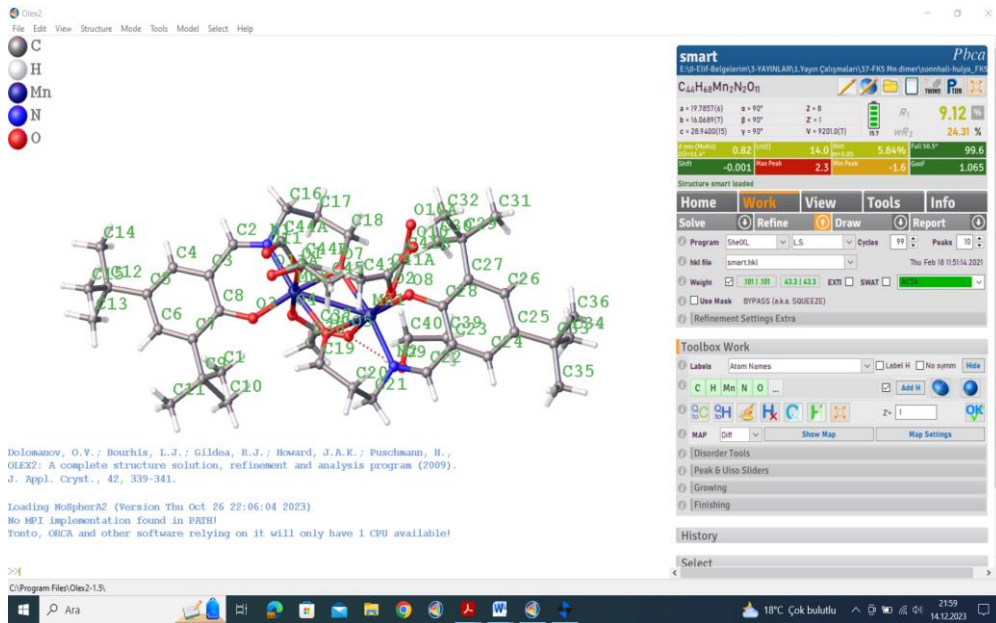
Mangan (II) asetat tetrahidrat (0.245 g, 1 mmol) 20 cm³ sıcak metanolde ve ligand H₂L (0.291 g, 1 mmol) 30 cm³ sıcak metanolde çözüldükten sonra iki çözelti karıştırılmıştır ve çözeltinin üzerine 1mmol trietilamin (Et₃N) eklenmiştir. Hazırlanan çözelti 65 °C'de 20 dakika karıştırılmıştır. Birkaç hafta sonra, çözeltide bileşiğin kristalleri oluşmuştur. Mn^{III} bileşiğinin şematik gösterimi Şekil 3.2’de verilmektedir.



Şekil 3.2: İki çekirdekli Mn^{III} bileşiği

3.2 Kristalin Yapı Çözümü ve Arıtımı

Mn^{III} bileşiğinin şiddet verileri, İzmir Dokuz Eylül Üniversitesi'ndeki Agilent Xcalibur Oes difraktometresi ile toplanmıştır. Bileşiğin kristal yapısı SHELXTL [40] tabanlı OLEX2 [39] ile çözülmüştür. Bu programda yapıyı çözebilmek için miller indisleri, yapı faktörleri veya yapı faktörlerinin karelerini ve standart sapmalarını içeren .hkl uzantılı bir dosya ile kristalografik, atomik ve diğer bilgileri içeren .ins uzantılı bir dosya gerekmektedir.



Şekil 3.3: OLEX2 programından bir görünüm.

3.3 UV Ölçümleri

Mn^{III} bileşiminin UV spektrumu ölçümleri Balıkesir Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezinde Ocean Optics Maya 2000Pro spektrometre cihazında (240-550 nm) oda sıcaklığında yapılmıştır. Kullanılan spektrometre Şekil 3.4’de gösterilmektedir.



Şekil 3.4: UV spektrometre.

3.4 IR Ölçümleri

Kızılötesi (IR) titreşim spektroskopisi, bileşik içindeki moleküllerin oluşturduğu bağların titreşim frekansını ölçmektedir. Yani, bir molekülde mevcut fonksiyonel gruplar hakkında bilgi sağlamaktadır. IR spektrumundaki bant konumları genellikle cm^{-1} cinsinden dalga sayısı (ν) olarak verilmektedir. IR radyasyonu organik moleküller tarafından emildikten sonra emilen radyasyon moleküler titreşim enerjisine dönüşmektedir. 4000-600 cm^{-1} aralığında titreşim bantları görülmektedir. Bu tez çalışmasında bileşiğin ve ligandın IR spektrumu Balıkesir Üniversitesi Kimya Bölümü'nde Perkin-Elmer Spectrum 65 FT-IR spektrometresi elde edilmiştir (Şekil 3.5).



Şekil 3.5: IR spektrometre.

3.5 Lüminesans Ölçümleri

Tezde incelenen bileşiğin ve ligandın lüminesans ölçümleri, Balıkesir Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde (BÜBTAM) Andor Solis SR 500i-BL model spektrometre ile yapılmıştır. Bu spektrometre Şekil 3.6'da gösterilmektedir. Bileşiğin emisyon spektrumları için Spectra Physics model Nd-YLF lazer (5 ns puls, 1.33 mJ) uyarma kaynağı olarak kullanılmıştır.

Bileşiğin lüminesans ölçümleri görünür bölgede yapılmıştır. Görünür bölge çalışmalarında 349 nm dalga boyuna sahip lazer kullanılmıştır. Elde edilen verilerle Origin pro 8.0 bilgisayar programı kullanılarak yayma spektrumları çizilmiştir.

Dalga boyu 349 nm olan uyarma kaynağından gelen lazer ışığını kullanılmaktadır. Lazer ışını aynalar aracılığıyla yansıtılarak yansıyan ışınların numune üzerine düşmesi sağlanmaktadır. Farklı odak uzunluklarına sahip iki mercek kullanılmaktadır. Lazer ışınımının pik değerleri oldukça yüksektir, spektrometrenin önüne bu piklerin spektrumda görünmesini engelleyen bir filtre yerleştirilmiştir. Bu, lazer radyasyonunun ve diğer harmoniklerin spektrumda görünmemesini sağlamaktadır. Spektrometrenin ışık yolundan gelen ışın, içindeki aynalar tarafından yansıtılarak seçilen optik ağa ulaşmaktadır, ardından aynalarda tekrar yansımaktadır ve son olarak sinyal olarak CCD kameraya ulaşmaktadır.



Şekil 3.6: Fotolüminesans sistemi.

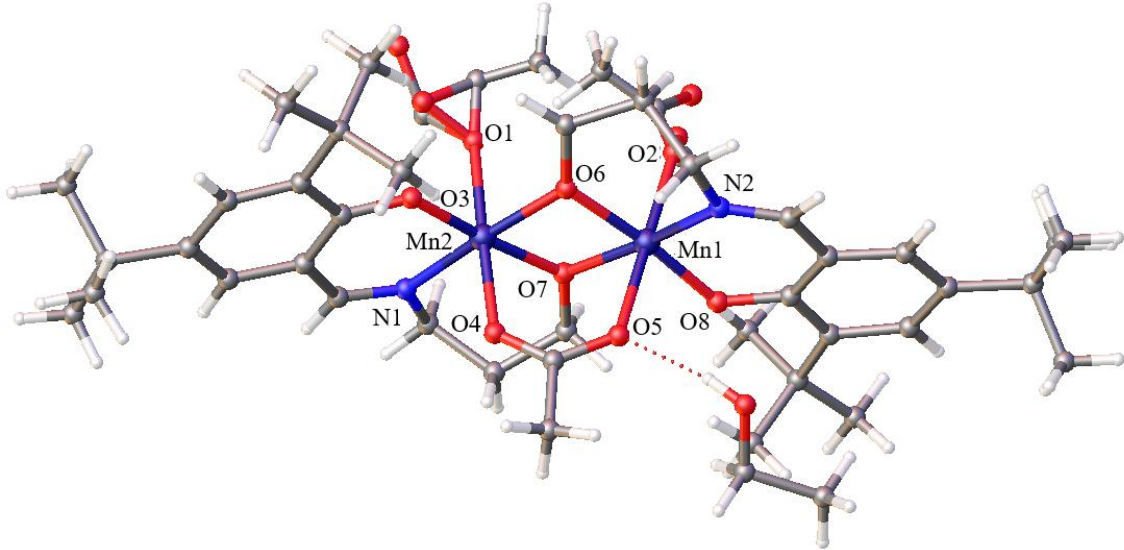
4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1 Bileşiğin Kristal Yapı Çözümü

İki çekirdekli Mn^{III} bileşiğinin şiddet verileri X-ışını tek kristal difraktometresinde toplanmıştır. Bileşiğin SHELXTL tabanlı OLEX2 programı ile yapı arıtımı yapılmıştır.

4.1.1 Bileşiğin Kristal Yapısı

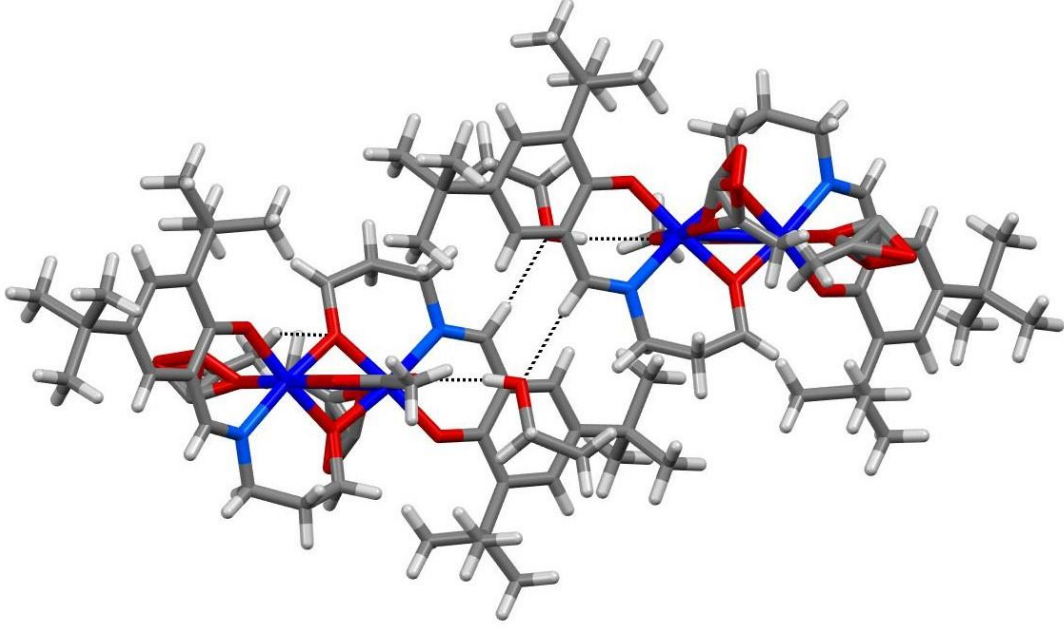
Bileşiğin asimetrik biriminde bir [Mn₂L₂(CH₃COO)₃] molekülü ve bir serbest etanol molekülü bulunmaktadır. Bileşik ortorombik kristal sisteminde, *Pbca* uzay grubunda kristallenmektedir. Kristal yapı analizi, bileşiğin bis(hidroksi)(karboksilat) köprülü iki çekirdekli Mn^{III} bileşiği olduğunu göstermektedir (Şekil 4.1).



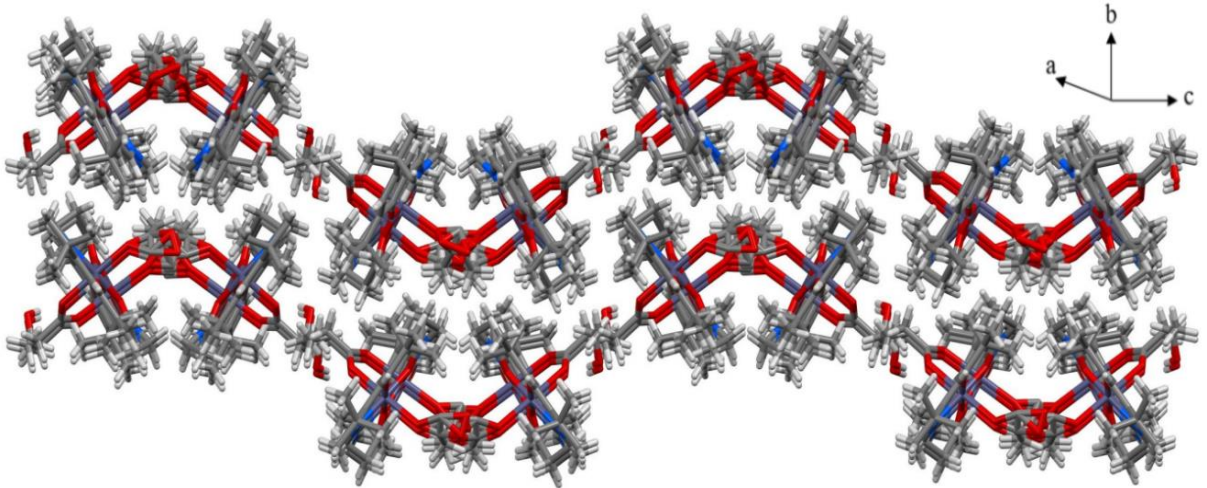
Şekil 4.1: Mn^{III} bileşiğin molekül yapısı.

İki Mn atomu, iki ligandın hidroksi grubu ve bir syn-syn karboksilat grubu köprüsüyle birbirine bağlanmıştır. İki asetat grubu Mn1 ve Mn2 atomlarının koordinasyonunu tamamlamıştır. Her iki Mn^{III} iyonu, ligandın iki hidroksi köprü oksijen atomu (O6 ve O7), bir karboksilat grubunun iki oksijen atomu (O4 ve O5) ve iki asetat grubunun iki oksijen atomu (O1 ve O2) ile altı koordinasyonludur. Mn1 ve Mn2 iyonunun iki eksenel konumu, karboksilat gruplarının iki oksijen atomu ve iki asetat grubunun iki oksijen atomu tarafından oluşmaktadır. Bileşiğin eksenel Mn-O bağ uzunluğu 2.159(4) Å ile 2.244(4) Å aralığında iken ekvatorial Mn-O uzunluğu 1.866(4) Å - 1.955(4) Å aralığındadır. Ekvatorial Mn-N bağ uzunluğu 1.977(5) Å - 1.991(5) Å'dur. Mn atomları eksenel olarak bozulmuş bir oktahedral koordinasyona sahiptir. Çünkü eksenel bağ uzunlukları ekvatorial bağ

uzunluklarından daha uzundur. Bu da Mn^{III} iyonunun koordinasyonu için beklenen Jahn-Teller bozulması ile tutarlıdır [4,42]. Tablo 2'de görüldüğü gibi, her bir Mn iyonundaki trans O-Mn-N ve O-Mn-O açılarının değerleri sırasıyla $171.25(16)^\circ$ - $172.83(17)^\circ$ ve $174.13(16)^\circ$ - $179.03(18)^\circ$ aralığındadır. Bu değerler ideal bir oktahedral geometriden bozulmayı desteklemektedir. Bileşiğin Mn...Mn uzaklığı $2.970(11)$ Å olup diğer Mn^{III} bileşiklerinde gözlenen aralıktadır [4, 42].



Şekil 4.2: O9-H9...O5 ve C22-H22...O9 hidrojen bağı etkileşimleriyle bileşiğin yapısı.



Şekil 4.3: Mn^{III} bileşiğin hidrojen bağları tarafından oluşturulan 3D ağı.

Mn^{III} bileşiği molekül içi ve moleküller arası C-H...O ve O-H...O hidrojen bağlarına sahiptir. Kristal yapıdaki bir iki çekirdekli molekül, komşu diğer iki çekirdekli moleküller

O9-H9...O5 ve C22-H22...O9 hidrojen bağı etkileşimleriyle bağlanmaktadır (Şekil 4.2). Hidrojen bağları ile komşu iki çekirdekli moleküller, bc düzleminde 3D ağ yapısında düzenlenmektedir ve a ekseni boyunca istiflenmektedir (Şekil 4.3).

Tablo 4.1: Mn^{III} bileşiğinin kristalografik verileri

CCDC	2320608
Kristal rengi	Kahverengi
Dalgaboyu(MoK α), Å	0.71073
Molekül formülü	C ₄₂ H ₆₂ Mn ₂ N ₂ O ₁₀ ·C ₂ H ₆ O
Molekül ağırlığı	910.88
Kristal sistemi	Ortorombik
Uzay grubu	<i>Pbca</i>
Birim hücre parametreleri	a=19.7857 (6) Å $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ b=16.0689 (7) Å c=28.9400 (15) Å
T (K)	107
V (Å ³)	9201
Z	8
d (g/cm ³)	1.315
μ (mm ⁻¹)	0.607
θ_{\min} – θ_{\max} (°)	3.2 - 25.7
h, k, l aralığı	$-24 \leq h \leq 21$ $-19 \leq k \leq 10$ $-35 \leq l \leq 31$
Toplanan yansımalar	24982
Bağımsız yansımalar	8696 [$R_{\text{int}} = 0.058$]
Parametre sayısı	553
S	1.07
R indeksi [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.091$ $wR_2 = 0.246$

Tablo 4.2: Mn^{III} bileşiminin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

Bağ uzunlukları			
Mn1–O2	2.183 (5)	Mn2–O1	2.188 (6)
Mn1–O5	2.244 (4)	Mn2–O4	2.159 (4)
Mn1–O6	1.930 (4)	Mn2–O6	1.955 (4)
Mn1–O7	1.949 (4)	Mn2–O7	1.926 (3)
Mn1–O8	1.867 (4)	Mn2–O3	1.866 (4)
Mn1–N2	1.977 (5)	Mn2–N1	1.991 (5)
Mn1...Mn2	2.970 (11)		
Bağ açıları			
O2–Mn1–O5	179.03(18)	O3–Mn2–O7	174.13 (16)
O6–Mn1–O2	93.49 (19)	O3–Mn2–O4	90.60 (16)
O6–Mn1–O5	87.19 (16)	O3–Mn2–O6	95.40 (16)
O6–Mn1–O7	78.82 (15)	O3–Mn2–O1	90.7 (2)
O6–Mn1–N2	93.17 (16)	O3–Mn2–N1	91.38 (16)
O7–Mn1–O2	91.65 (17)	O4–Mn2–O1	178.48 (19)
O7–Mn1–O5	87.73 (16)	O6–Mn2–O1	87.60 (2)
O7–Mn1–N2	171.25 (16)	O6–Mn2–O4	91.56 (17)
O8–Mn1–O2	89.90 (2)	O6–Mn2–N1	172.83 (17)
O8–Mn1–O5	89.46 (18)	O7–Mn2–O1	89.69 (19)
O8–Mn1–O6	174.38 (18)	O7–Mn2–O4	88.92 (15)
O8–Mn1–O7	96.60(17)	O7–Mn2–O6	78.77 (15)
O8–Mn1–N2	91.19 (19)	O7–Mn2–N1	94.48 (16)
N2–Mn1–O2	92.35 (19)	N1–Mn2–O1	90 (2)
N2–Mn1–O5	88.37 (18)	N1–Mn2–O4	90.72 (19)

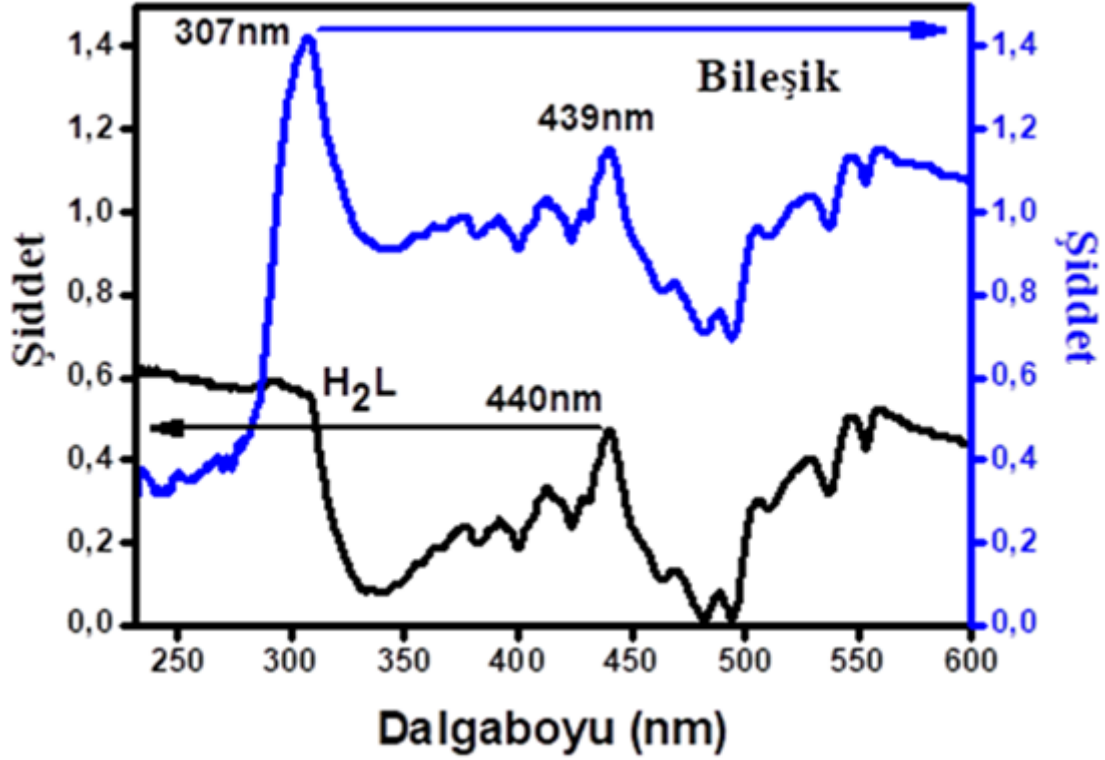
Tablo 4.3: Mn^{III} bileşiminin hidrojen bağ geometrisi (Å, °)

D–H...A*	D–H	H...A	D...A	D–H...A	Simetri
O9–H9...O5	0.82	1.93	2.742(6)	171.00	
C22–H22...O9	0.93	2.31	3.234(8)	173.00	1-x,1-y,1-z
C1–H1A...O3	0.96	2.31	2.976(7)	126.00	
C10–H10C...O3	0.96	2.38	3.039(7)	125.00	
C30–H30C...O8	0.96	2.35	3.002(8)	124.00	
C32–H32A...O8	0.96	2.37	3.030(7)	126.00	
C45–H45A...O6	0.96	2.48	3.299(12)	142.00	

4.2 Bileşimin UV Spektrumu Ölçümleri

H₂L ligand ve Mn^{III} bileşiminin katı hal elektronik absorban spektrumu Şekil 4.4'de gösterilmektedir. H₂L ligandı 440 nm'de bir absorban bandı gösterirken, bileşik 307 nm ve 439 nm'de bir absorban bandına sahiptir. Bileşimin absorban bantları liganda kıyasla daha düşük bir dalga boyu bölgesine kaymaktadır. Bu kaymaların sebebi, H₂L ligandının oksijen ve azot atomları ile Mn^{III} iyonlarının koordinasyon yapmasıdır [43]. 307 nm'de

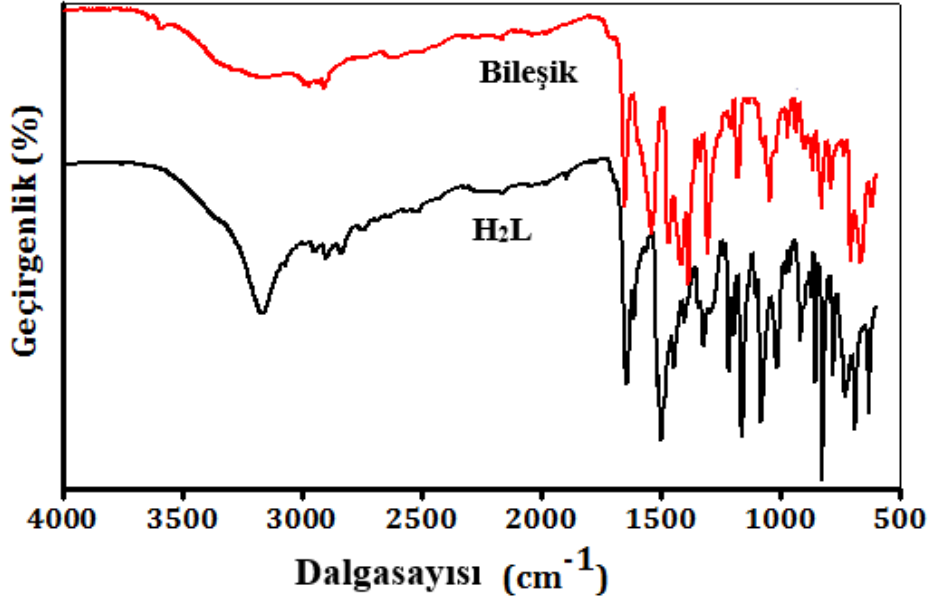
ortaya çıkan bant aromatik bir halka ile ilişkilidir ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişine karşılık gelmektedir. 439 nm'deki bant ise $-C=N$ grubundaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinden kaynaklanmaktadır [43]. Bileşiğin absorbans şiddeti serbest ligandın absorbans şiddetinden daha şiddetlidir, bu da metal iyonunun bileşikteki ligandı stabilize etmede rol oynadığını desteklemektedir [43].



Şekil 4.4: H₂L ligandı ve Mn^{III} bileşiğinin UV-vis spektrumu

4.3 Bileşiğin IR Spektrumu Ölçümleri

Mn^{III} bileşiğinin ve H₂L ligandının IR spektrumu 4000 ile 600 cm⁻¹ arasında analiz edilmiştir. H₂L ligandının 3050–3168 cm⁻¹ bölgesindeki IR spektrumu, OH gerilmesine bağlı olarak geniş bant göstermektedir. Aromatik ve alifatik C–H gerilmelerinden dolayı 2835 ile 2990 cm⁻¹ arasında bazı zayıf pikler gözlenmiştir. Bileşiğin spektrumunda 1652 cm⁻¹'deki güçlü absorpsiyon bandının Schiff bazı ligandına göre 1640 cm⁻¹'e kayması ligandın metale bağlandığını ve C=N koordinasyonuna sahip olduğunu göstermektedir. Bileşikte fenolik C–O gerilmesi düşük bir frekans bölgesinde 1205–1335 cm⁻¹ arasında görülmektedir. Bu, fenolik oksijen atomlarının metal iyonlarıyla koordinasyon yaptığını göstermektedir [41].



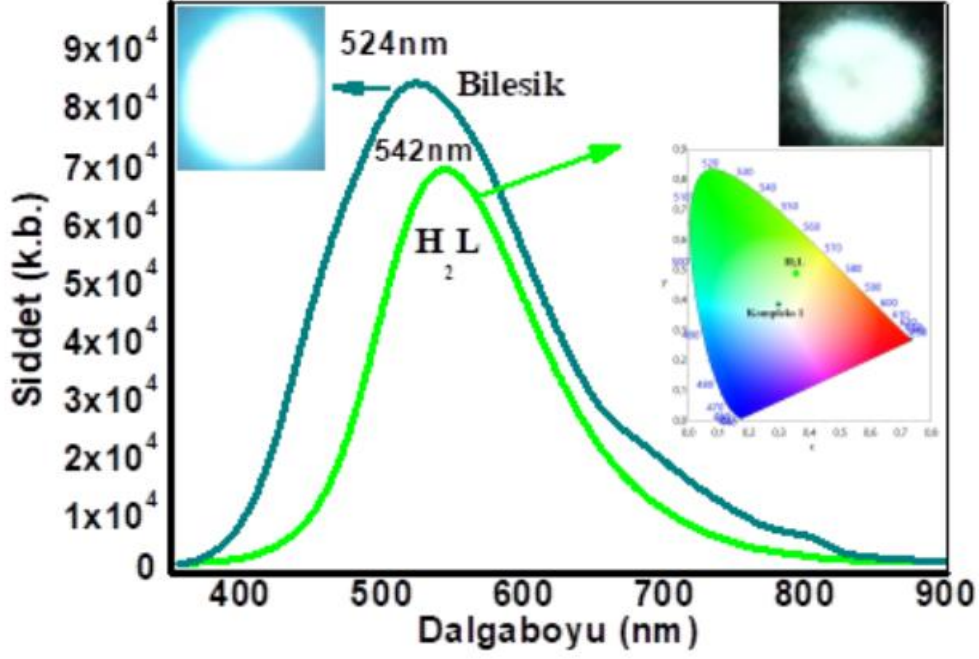
Şekil 4.5: H₂L ligandı ve Mn^{III} bileşiğinin IR spektrumu

4.4 Bileşiğin Lüminesans Ölçümleri

d¹⁰ metal bileşiklerinden üretilen organik ışık yayan diyotlar (OLED'ler) elektrolüminesans cihazların üretiminde önemli bir rol oynamaktadır [29, 44-46]. Çünkü bu bileşikler elektron taşınımı, daha güçlü ışık emisyon etkisi ve yüksek termal kararlılık göstermektedir. Bu nedenle d¹⁰ metal bileşiklerinin lüminesans özelliklerinin araştırılmasına yönelik çalışmalar devam etmektedir.

H₂L ligandı ve Mn^{III} bileşiğinin lüminesans özellikleri oda sıcaklığında görünür bölgelerde $\lambda_{ex} = 349$ nm lazer uyarması ile ölçülmüştür. Şekil 4.6'de görüldüğü gibi H₂L ligandı $\lambda_{max} = 542$ nm'de $n \rightarrow \pi$ veya $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişine karşılık gelen güçlü bir yeşil emisyon bandı göstermektedir [29,47]. Bileşik, ligand-metal yük transferi olan $\lambda_{max} = 524$ nm'de şiddetli bir emisyon bandı göstermektedir. Bu bant H₂L ligandı ve Mn^{III} merkezleri arasında bir yük transferi geçişini göstermektedir [29,44]. Mn^{III} bileşiğinin maksimum bandı ile H₂L ligandının maksimum bandı kıyaslandığında 18 nm'lik maviye doğru bir kayma olduğu görülmektedir. Bu kayma ligand ve metal arasındaki koordinasyondan kaynaklanmaktadır. Mn^{III} bileşiğinin emisyon şiddeti ligandın emisyon şiddetinden daha güçlüdür.

Sonuç olarak, Mn^{III} bileşiği mavi ışık yaymaktadır. Bu nedenle, bu bileşik organik ışık yayan diyotlar (OLED) alanında mavi floresan malzemelerin araştırılması ve uygulaması için umut verici bir aday olabileceği düşünülmektedir.



Şekil 4.6: H₂L ligandı ve Mn^{III} bileşiğinin emisyon spektrumu.

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Bu yüksek lisans tez çalışmasında, Schiff bazı ligandı kullanılarak iki çekirdekli Mn^{III} bileşiği solvotermal yöntemle sentezlenmiş ve bileşiğin yapısal analizi kristal yapısı ve lüminesans özellikleri incelenmiştir.

Mn^{III} bileşiğinin X-ışını yapısal analizi, bis(hidroksi)(karboksilat) köprülü iki çekirdekli Mn^{III} yapısına sahip olduğunu göstermektedir. Bileşik ortorombik kristal sisteminde, *Pbca* uzay grubuna sahiptir. Bileşiğin Mn^{III} iyonları altı koordinasyonludur. Eksenel bağ uzunlukları ekvatorial bağ uzunluklarından daha uzun olduğu için bozulmuş bir oktahedral geometriye sahiptir. Bileşiğin Mn^{III}···Mn^{III} uzaklığı 2.970(11) Å olup literatürde rapor edilen Mn^{III}₂ bileşikleri ile benzer parametrelere sahiptir. Bileşiğin molekül içi ve moleküller arası C-H···O ve O-H···O hidrojen bağ etkileşimleri vardır. Bu etkileşimler ile komşu iki çekirdekli moleküller, 3D ağ yapısında düzenlenmiştir.

Bileşik görünür bölgede mavi emisyon sergilemiştir. Mn^{III} bileşiğinin, organik ışık yayan cihaz alanlarında mavi ışık yayan olası bir OLED uygulamasına alternatif olabileceği düşünülmektedir.

6. KAYNAKLAR

- [1] K. Sauer, V.K. Yachandra, “A possible evolutionary origin for the Mn₄ cluster of the photosynthetic water oxidation complex from natural MnO₂ precipitates in the early ocean”, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, *99*, 8631–8636. (2002).
- [2] G. Charles Dismukes, R. Brimblecombe, G.A.N. Felton, R.S. Pryadun, J.E. Sheats, L. Spiccia, G.F. Swiegers, “Development of bioinspired Mn₄O₄-cubane water oxidation catalysts: Lessons from photosynthesis”, *Acc. Chem. Res.*, *42*, 1935–1943. (2009).
- [3] E. Otgonbaatar, M.C. Chung, K. Umakoshi, C.H. Kwak, “Preparation and luminescent property of the self-assembled nanoscale network systems combined tetracyanoplatinate(II) and copper(II)-polyaza complexes”, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, *15*, 1389–1395. (2015).
- [4] C. Palopoli, C. Duhayon, J.P. Tuchagues, S. Signorella, “Synthesis, characterization, and reactivity studies of a water-soluble bis(alkoxo)(carboxylato)-bridged diMnIII complex modeling the active site in catalase”, *Dalt. Trans.*, *43*, 17145–17155. (2014).
- [5] M. Yagi, K. V. Wolf, P.J. Baesjou, S.L. Bernasek, G.C. Dismukes, “Selective Photoproduction of O₂ from the Mn₄O₄ Cubane Core: A structural and functional model for the photosynthetic water-oxidizing complex,” *Angew. Chemie Int. Ed.*, *40*, 2925–2928. (2001).
- [6] C. Deville, M. Granelli, A.M. Downward, C. Besnard, L. Guenée, A.F. Williams, “Helicity inversion and redox chemistry of chiral manganese(II) cubanes”, *Dalt. Trans.*, *43*, 12917–12925. (2014).
- [7] T.K. Maji, R. Matsuda, S. Kitagawa, “A flexible interpenetrating coordination framework with a bimodal porous functionality,” *Nat. Mater.*, *6*, 142–148. (2007).
- [8] Y. Qin, P. She, X. Huang, W. Huang, Q. Zhao, “Luminescent manganese(II) complexes: Synthesis, properties and optoelectronic applications”, *Coord. Chem. Rev.*, *416*, 213331. (2020).
- [9] H. Wang, H. Xiao, N. Liu, B. Zhang, Q. Shi, “Three new compounds derived from nitrofurantoin: X-ray structures and Hirshfeld surface analyses,” *Open J. Inorg. Chem.*, *5*, 63–73. (2015).
- [10] N. Hoshino, T. Ito, M. Nihei, H. Oshio, “Syntheses, structures and magnetic properties of multinuclear manganese complexes with Schiff base ligands”, *Inorg. Chem. Commun.*, *6*, 377–380. (2003).
- [11] W. Zhu, S. Zhang, C. Cui, F. Bi, H. Ke, G. Xie, S. Chen, “New dinuclear cobalt (II,

- III) and tetranuclear manganese (III) complexes assembled by a polydentate Schiff-base ligand: Synthesis, structure and magnetic properties,” *Inorg. Chem. Commun.*, *46*, 315–319. (2014).
- [12] A. Donmez, M.B. Coban, H. Kara, “Cyan-blue luminescence and antiferromagnetic coupling of CN-bridged tetranuclear complex based on manganese(III) Schiff base and hexacyanoferrate(III)”, *J. Clust. Sci.*, *29*, 951–958. (2018).
- [13] S. Hill, S. Datta, J. Liu, R. Inglis, C.J. Milios, P.L. Feng, J.J. Henderson, E. del Barco, E.K. Brechin, D.N. Hendrickson, “Magnetic quantum tunneling: insights from simple molecule-based magnets”, *Dalt. Trans.*, *39*, 4693, (2010).
- [14] D. Gatteschi, R. Sessoli, “Quantum tunneling of magnetization and related phenomena in molecular materials”, *Angew. Chemie Int. Ed.*, *42*, 268–297. (2003).
- [15] S. Mandal, G. Rosair, J. Ribas, D. Bandyopadhyay, “Synthesis, crystal structure and magnetic characterization of a new phenoxo-bridged binuclear manganese(III) Schiff base complex exhibiting single-molecule-magnet behavior,” *Inorg. Chim. Acta.*, *362*, 2200–2204. (2009).
- [16] C. Lee and C.M. Aikens, “Water splitting processes on Mn₄O₄ and CaMn₃O₄ model cubane systems”, *J. Phys. Chem., A* *119*, 9325-9337. (2015).
- [17] H. Hou “Manganese-based materials inspired by photosynthesis for water-splitting”, *Materials*, *4*, 1693-1704. (2011).
- [18] C.P. Raptopoulou, Y. Sanakis, V. Psycharis, M. Pissas, “Zig-zag [Mn^{III}₄] clusters from polydentate Schiff base ligands”, *Polyhedron*, *64*, 181–188. (2013).
- [19] J. Chayen, “Manganese redox enzymes”. V.L. Pecoraro (Ed.). VCH Publishers: Weinheim, New York and Cambridge. x + 290 pages, 186 DM (£70) (1992), *Cell Biochem. Funct.*, *11*, (1993) 291–291.
- [20] J.W. de Boer, W.R. Browne, B.L. Feringa, R. Hage, “Carboxylate-bridged dinuclear manganese systems - From catalases to oxidation catalysis”, *Comptes Rendus Chim.*, *10*, 341–354. (2007).
- [21] D.W. Christianson, “Structural chemistry and biology of manganese metalloenzymes”, *Prog. Biophys. Mol. Biol.*, *67*, 217–252. (1997).
- [22] Y. Hai, R.J. Dugery, D. Healy, D.W. Christianson, “Formiminoglutamase from trypanosoma cruzi is an arginase-like manganese metalloenzyme,” *Biochemistry*, *52*, 9294–9309. (2013).
- [23] M. Mori, T. Gotoh, “Regulation of nitric oxide production by arginine metabolic enzymes.”, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, *275*, 715–719. (2000).

- [24] S.Q. Zang, L.H. Cao, R. Liang, H.W. Hou, and T.C.W. Mak, “Divalent Zinc, Cobalt, and Cadmium Coordination Polymers of a New Flexible Trifunctional Ligand: Syntheses, Crystal Structures, and Properties”, *Cryst. Growth Des.*, *12*(4), 1830–1837, (2012).
- [25] J.K. Nath, A. Mondal, A.K. Powell and J.B. Baruah, “Structures, Magnetic Properties, and Photoluminescence of Dicarboxylate Coordination Polymers of Mn, Co, Ni, Cu Having *N*-(4-Pyridylmethyl)-1,8-naphthalimide” *Cryst. Growth Des.*, *14*, 4735-4748. (2014).
- [26] J.S. Kanady, E.Y. Tsui, M.W. Day, T. Agapie, “A synthetic model of the Mn₃Ca subsite of the oxygen-evolving complex in photosystem II”, *Science*, *333*, 733–736. (2011).
- [27] E.S. Koumoussi, S. Mukherjee, C.M. Beavers, S.J. Teat, G. Christou, T.C. Stamatatos, “Towards models of the oxygen-evolving complex (OEC) of photosystem II: a Mn₄Ca cluster of relevance to low oxidation states of the OEC”, *Chem. Commun.*, *47*, 11128-11130. (2011).
- [28] F.A. Armstrong, “Why did Nature choose manganese to make oxygen?”, *Philos. Trans. R. Soc. B Biol. Sci.*, *363*, 1263–1270. (2008).
- [29] E. Gungor, M.B. Coban, H. Kara, Y. Acar, “Antiferromagnetic coupling in a new Mn(III) schiff base complex with open-cubane core: Structure, spectroscopic and luminescence properties”, *J. Clust. Sci.*, *29*, 533–540. (2018).
- [30] E. Gungor, “Geçiş metali komplekslerinde manyeto-yapısal ilişki”, Doktora tezi, Balıkesir Üniv., Balıkesir, 2011.
- [31] E.C. Yang, N. Harden, W. Wernsdorfer, L. Zakharov, E.K. Brechin, A.L. Rheingold, G. Christou, D.N. Hendrickson, “Mn₄ single-molecule magnets with a planar diamond core and S = 9, *Polyhedron*, *22*, 1857–1863. (2003).
- [32] C.Y. Shao, L.L. Zhu, P.P. Yang, “A new mixed-valence tetranuclear manganese [Mn^{II}₂Mn^{III}₂] cluster”, *Zeitschrift Fur Anorg. Und Allg. Chemie.*, *638*, 1307–1310. (2012).
- [33] M. Nihei, N. Hoshino, T. Ito, H. Oshio, “Structures and magnetic properties of metal cubes”, *Polyhedron*, *22*, 2359–2362. (2003).
- [34] P.J. Bettle, L.N. Dawe, M.U. Anwar, L.K. Thompson, “Dinuclear, tetranuclear and chain (Mn^{II}, Co^{II}) complexes of multifunctional hydrazone ligands - structural and magnetic studies”, *Eur. J. Inorg. Chem.*, *2011*, 5036–5042. (2011).
- [35] Y. Yahsi, H. Kara, “Synthesis and characterization of monomeric Mn(IV) and

- pseudo-tetrameric Mn(III) complexes: Magnetic properties of Mn(III) complex”, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, *127*, 25–31. (2014).
- [36] Y. Yahsi, H. Kara, “Synthesis, structural analysis and magnetic properties of two novel doubly oxygen bridged binuclear manganese(III) and copper(II) complexes with ONO tridentate ligands”, *Inorg. Chim. Acta.*, *397*, 110–116. (2013).
- [37] A.C.J Wilson, “Determination of absolute from relative X-ray density data”, *Nature*, *150*, 152. (1942)
- [38] I. Wealler, “Die einwirkung der warmebewegung der kristallatome auf intensitat, lage und scharfe der röntgenspectrallinien”, *Ann. Physik*, *83*, 153. (1927).
- [39] O.V. Dolomanov, L.J Bourhis, R.J Gildea, J.A.K. Howard and H. Puschmann, “OLEX2: A complete structure solution, refinement and analysis program”, *J. Appl. Crystallogr.*, *42*, 339–341. (2009).
- [40] G. Sheldrick, “A short history of SHELX”, *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.*, *A64*, 112-122. (2008).
- [41] M.B. Çoban, “Bazı lantanit içeren metal organik çerçevelerin sentezlenmesi ve karakterizasyonu”, Doktora tezi, Balıkesir Üniv., Balıkesir, 2016.
- [42] M. Mikuriya, N. Torihara, H. Okawa, S. Kida, “Binuclear metal complexes. XXXVII. crystal and molecular structure of a binuclear manganese(III) complex bridged by two alkoxo oxygens and two bidentate acetate ions”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, *54*, 1063–1067. (1981).
- [43] A.B.P. Lever, “In inorganic electronic spectroscopy, studies in physical and theoretical chemistry”, Amsterdam, Elsevier., 2nd Ed., vol. 33, 1984.
- [44] J.K. Nath, A. Mondal, A.K. Powell, J.B. Baruah, “Structures, magnetic properties, and photoluminescence of dicarboxylate coordination polymers of Mn, Co, Ni, Cu having N -(4-Pyridylmethyl)-1,8-naphthalimide”, *Cryst. Growth Des.*, *14*, 4735–4748. (2014).
- [45] M.B. Coban, E. Gungor, H. Kara, U. Baisch, Y. Acar, “New mixed valence defect dicubane cobalt(II)/cobalt(III) complex: Synthesis, crystal structure, photoluminescence and magnetic properties”, *J. Mol. Struct.*, *1154*, 579–586. (2018).
- [46] Y. Acar, H. Kara, E. Gungor, M.B. Coban, “Catena-Poly[[[2,4-dichloro-6-[[2-hydroxyethyl]imino]methyl]phenolato-κ³N,O,O’]-copper(II)]-μ-chlorido]monohydrate]: Synthesis, structural, spectroscopic and luminescent properties”, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, *664*, 165–174. (2018).
- [47] A. Donmez, G. Oylumluoglu, M.B. Coban, C. Kocak, M. Aygun, H. Kara,

“Ferromagnetic interactions in new double end-on-azide-bridged dinuclear Ni(II) complex: Synthesis, crystal structures, magnetic and photoluminescence properties”, *J. Mol. Struct.*, 1149, 569–575. (2017).



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Fikret KARADUMAN

Doğum tarihi ve yeri :

e-posta :

Öğrenim Bilgileri

Derece	Okul/Program	Yıl
Y. Lisans	Balıkesir Üniversitesi/Fizik	2024
Lisans	Balıkesir Üniversitesi/Fizik	2016
Lise	Balıkesir Lisesi	2009

Ulusal Bilimsel Toplantılarda Sunulan ve Bildiri Kitaplarında Özet Olarak Basılan Bildiriler

1. Fikret Karaduman, Mustafa Burak Coban, Elif Gungor "Synthesis, structural and spectroscopic properties of carboxylate bridged manganese compound" Türk Fizik Derneği 39. Uluslararası Fizik Kongresi (TFD-39), Bodrum - TÜRKİYE (31 Ağustos-4 Eylül 2023). (Özet Bildiri/Poster)
2. Fikret Karaduman, Yasemin Acar, Elif Güngör, M. Burak Çoban, Hülya Kara "[Tetrakis(μ_3 -N-(3,5- Diklorosalisilaldimin)Etanolat)-Cu(II)] kompleksinin sentezi ve kristal yapısı" Adım Fizik Günleri-VI, Balıkesir Üniversitesi, Burhaniye, Balıkesir-TÜRKİYE (19-21 Temmuz 2017).(Özet Bildiri/Poster)
3. M. Burak Coban, Yasemin Acar, Elif Gungor, Fikret Karaduman, Hülya Kara "Antiferromagnetic behaviour of a novel cubane type copper(II) cluster" Türk Fizik Derneği 33. Uluslararası Fizik Kongresi (TFD-33), Bodrum - TÜRKİYE (6-10 Eylül 2017). (Özet Bildiri/Poster)
4. M. Burak Coban, Yasemin Acar, Elif Gungor, Fikret Karaduman, Hülya Kara "Crystal structure of new alkoxo-bridged dinuclear manganese (II) complex" Türk Fizik Derneği 33. Uluslararası Fizik Kongresi (TFD-33), Bodrum - TÜRKİYE (6-10 Eylül 2017). (Özet Bildiri/Poster)