

Evropiyum içeren lüminesans özelliği gösteren metal-organik malzemelerin üretimi ve yapılarının araştırılması

Adem DÖNMEZ^{1,2,*}, Uğur ERKARSLAN¹, Şehmus KARADENİZ¹

¹Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Muğla.

²Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi, Muğla.

Geliş Tarihi (Received Date): 18.08.2017

Kabul Tarihi (Accepted Date): 14.11.2017

Özet

Molekül yapılarında birleştirici olarak ligand ve bağlayıcı olarak metal merkezler bulunan, uzaysal mimarisi özgün olan Metal organik çerçevelerin (MOÇ), moleküller arası uzaklıkları büyük olduğundan geniş hacimli boşluklara sahip olma özelliği ve yüzey alanlarının geniş olması nedeniyle manyetizma, lüminesans, hidrojen depolama, gaz absorpsiyonu, optik sensör gibi bir çok fiziksel/kimyasal/elektro-optik uygulama alanları mevcuttur.

Bu çalışmada; Lantanit Metal Organik Çerçeveler içeren; [Eu(2-STP)], [2-STP=2-sülfotereftalat] (I) hidrotermal yöntem ile sentezlenmiştir. Sentezlenen bu malzemenin yapısal analizi; Toz kristal X-ışını kırınımı, katı hal UV ve FT-IR spektroskopisi teknikleri kullanılarak açığa çıkartılmıştır. Malzemenin katı hal fotolüminesans özellikleri oda sıcaklığında görünür bölge ve yakın kızıl ötesi bölgede ölçülmüş ve “anten” görevi yapan 2-STP ligandın dan Eu^{III} iyonuna enerji transfer mekanizması detaylı olarak tartışılmıştır.

Anahtar Kelimeler: MOÇ, lüminesans, Evropiyum.

Synthesis and structural analysis of europium metal-organic materials which show luminescence properties

Abstract

Metal organic frameworks (MOFs), which is unique in spatial architecture and has ligands and metal centers as linkers and as a binding in molecular structures, due to their large intermolecular distances and their large surface area, they have many physical/chemical/electro-optic application areas such as magnetism, luminescence, hydrogen storage, gas absorption, optical sensor and so on.

In this work; Lanthanide Metal Organic Frameworks; [Eu(2-STP)], (2-STP = 2-sulfoterephthalate) (I) were synthesized using hydrothermal method. The structural analysis of synthesized material has been characterized by powder X-ray diffraction, solid state UV and FT-IR spectra. The solid state photoluminescence properties of the material were measured at room temperature in visible and NIR region, and the energy transfer mechanism from 2-STP ligand to the central Eu^{III} ion via an “antenna effect” was discussed in details.

Keywords: MOF, luminescence, Europium.

* Adem DÖNMEZ, adonmez@mu.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0002-9773-0493>

Uğur ERKARSLAN, egur@mu.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0001-7667-2151>

Şehmus KARADENİZ, sehmskaradenizz@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-7065-4507>

1. Giriş

Metal-Organik çerçeveler (MOÇ) üzerinde son 20 yıldır çok çalışılan, endüstride uygulama alanları olan gözenekli malzemelerdir [1-6]. Lüminesans özellik gösteren MOÇ ler, uygulama potansiyelleri nedeniyle araştırmacılar tarafından ilgiyle üzerinde durulan konulardan biridir. Çoban ve arkadaşları Ho(III) iyonu içeren bir kompleks de, ligand dan Ho(III) iyonuna yük transferi ile fotolüminesans özelliği rapor etmişlerdir [7]. Yapılan başka bir çalışmalarında ise Ho(III) ve Sm(III) içeren komplekslerinde, ligandların “Anten Etkisinin” olduğunu ve Ln(III) iyonlarına enerji transferiyle şiddetli fotolüminesans özelliği gözlemişlerdir [8]. Farklı ligandlar kullanılarak elde edilen Eu(III) içeren malzemeler, keskin emisyon bantları, yüksek duyarlık ve uzun dalga boyulu ışımaya yapması ve f-f geçişlerinde uzun lüminesans ömrüne sahip olması nedeni ile son zamanlarda yoğun şekilde çalışılmıştır [9-14]. Ancak Eu(III) de diğer lantanitler gibi parite seçim kuralı sonucunda yasaklı f-f geçişi nedeniyle düşük soğurma spektrumuna sahiptir. Bu iyonlardan şiddetli lüminesans elde edebilmenin yolu, iyi birer ışık soğurucu olan organik ligandların kullanılmasıdır. Organik ligandlar UV bölgesinde soğurdukları enerjiyi lantanit iyonun 4f rezonans seviyelerine uyarma enerjisi olarak aktarırlar. Bu olaya literatürde ‘Anten’ etkisi denmektedir. Lantanit kompleksleri bu özelliklerinden dolayı ligandlarla sentezlendiği zaman daha şiddetli lüminesans özellik gösterebilirler [7].

Bu çalışmada; 2-STP ligandı ile Eu(III) iyonu içeren kompleks (1) hidrotermal yöntem kullanılarak toz kristal olarak elde edilmiş ve literatürde daha önceden rapor edilmiş tek kristal yapısı ile karşılaştırılmıştır [15]. Kompleks (1) in katı hal UV ve IR ölçümleri, görünür ve yakın kızılötesi bölgede ayrıntılı fotolüminesans analizleri ilk kez bu çalışmada yapılmıştır. 2-STP ligandının “Anten Etkisi” gösterdiği ve Eu(III) iyonun yaptığı lüminesansı şiddetlendirdiği gözlenmiştir ve bu olay enerji transfer mekanizmaları ile ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

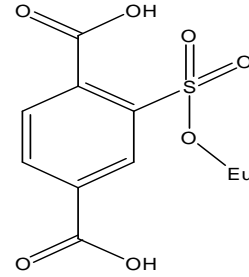
2. Materyal ve metot

2-sülfotereftalik asit ve $\text{Eu}(\text{Cl}_3)_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$, ticari firmalardan satın alınarak, herhangi bir kimyasal saflaştırma işlemine tabii tutulmadan kullanılmıştır. Malzemenin yapısal analizi; Philips X’Pert Pro marka toz kırınım cihazı, Perkin–Elmer Spectrum 65 FT–IR spektrometresi ve Ocean Optics Maya 2000 Pro marka katı UV spektrometre ölçümleri ile yapılmıştır. Fotolüminesans ölçüm verileri ise Spectra Physics model Nd–YLF 349 nm dalga boyulu lazer kaynağı kullanılarak, Perkin Elmer LS 55 moleküler florometre ve Andor Solis SR 500i–BL

model spektrometre ile oda sıcaklığında elde edilmiştir.

2.1. Malzemenin sentezlenmesi

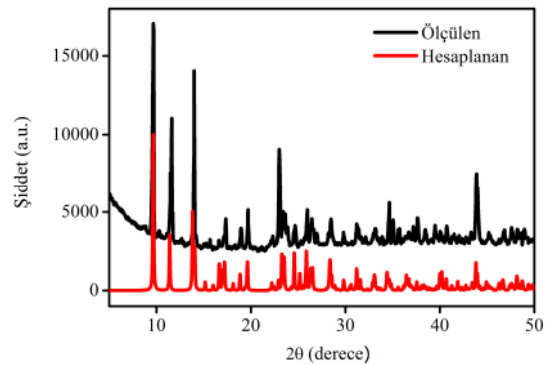
1 mmol (0.269 g) 2-sülfotereftalik asit oda sıcaklığında 10 mL saf suda çözülmüştür. Daha sonra çözelti manyetik karıştırıcıda karıştırken üzerine çözünen 1 mmol (0.366 g) $\text{Eu}(\text{Cl}_3)_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$ ekleyip 20 dakika manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Hazırlanan çözeltinin oda sıcaklığında ilk Ph değeri 2.57 olarak gözlenmiştir. Çözeltiye damla damla NaOH eklemek suretiyle Ph değeri 4.01 değerine yükseltilerek, çözelti tekrar manyetik karıştırıcıda kaynatılarak karıştırılmıştır. Elde edilen karışım, yüksek basınç dayanıklı reaktörlerde oda sıcaklığından 120 °C dereceye ısıtılıp, 50 saat bu sıcaklıkta tutulmuş ve 24 saatte oda sıcaklığına düşürülecek şekilde programlanmış etüvde malzeme toz kristal olarak elde edilmiştir. Elde edilen toz kristaller süzme kâğıdıyla ayrıştırılmıştır. Kompleks (1) ’in şematik gösterimi Şekil 2.1’ de verilmiştir.



Şekil 2.1: Kompleks (1) ’in şematik gösterimi.

3. Araştırma bulguları

3.1. Kompleks (1) ’in toz kristal ölçümü



Şekil 3.1: Kompleks (1) için X-ışını toz kırınımı desenleri (Kırmızı-CIF den simülasyon ile hesaplanan, Siyah-Deneysel olarak ölçülen data)

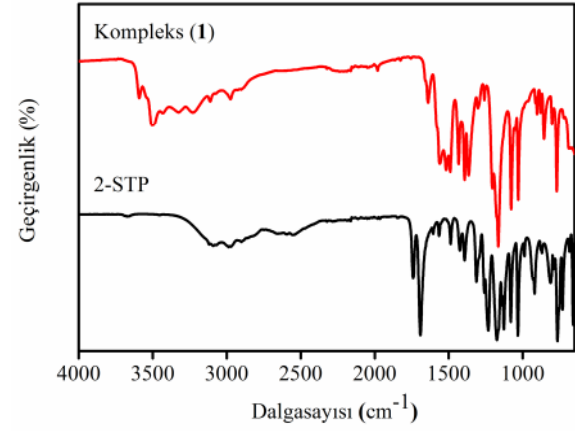
Kompleks (1) ’ in X-ışını toz kırınımı şiddet verilerinden elde edilen veriler, Mercury bilgisayar programı kullanılarak literatürdeki tek kristal yapısı ile karşılaştırılmıştır [15]. Toz kristal ölçümünden

elde edilen grafik, "ölçülen" olarak, tek kristal verileri kullanılarak Mercury bilgisayar programı ile elde edilen grafik ise "hesaplanan" olarak isimlendirilmiş ve grafikler karşılaştırmalı olarak aşağıda verilmiştir (Şekil 3.1). Grafikler incelendiğinde; kompleks (1) de ölçülen ve hesaplanan piklerin uyumlu olduğu görülmüştür. Gözlenen piklerin uyumlu olması incelenen kompleksin saf olduğunu göstermektedir.

3.2. Kompleks (1)'in IR spektrumu

Kompleks (1) in ve serbest ligandı 2-STP' nin IR spektrumları ayrı ayrı alınmış (Şekil 3.2) ve Tablo 3.1'de karşılaştırılmıştır. 3591-3505 cm^{-1} de gözlenen pikler koordine su molekülünden gelen $\nu(\text{O-H})$ gerilme titreşimlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir [16]. 2988-1691 cm^{-1} bölgesinde meydana gelen güçlü titreşim piklerinin görülmemesi SO_3H gruplarının protondan arındırıldığını göstermektedir. 1561-1392 cm^{-1} de gözlenen şiddetli pikler, $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ ve $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ karboksilat gruplarının titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Kompleks (1) de ν_{as} ve ν_{s}

titreşim pikleri arasında meydana gelen 169 cm^{-1} 'lik fark, karboksilat gruplarının şelat modunda metal iyonu ile koordine olduğunu göstermektedir [17]. Ayrıca SO_3 gruplarının karakteristik titreşimleri 1309-1030 cm^{-1} bölgesinde görülmektedir [18].



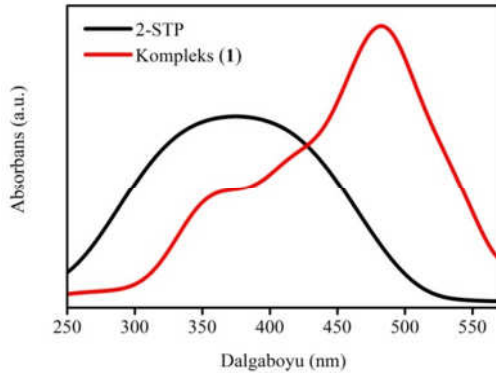
Şekil 3.2: 2-STP ligandı ile Kompleks (1)'in IR spektrumları

Tablo 3.1: 2-STP ve Kompleks (1)'e ait IR ölçüm verileri.

Malzeme	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{COOH}, \text{SO}_3\text{H})$	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$	$\nu(\text{SO}_3)$	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})-\nu_{\text{s}}(\text{COO})$
2-STP		2988- 1691	1565	1392	1312-1032	
Kompleks (1)	3591-3505	-	1561	1392	1309-1030	169

3.3. Kompleks (1)'in UV spektrumu

Kompleks (1) in ve serbest ligandı 2-STP nin katı halde UV spektrumları 240-550 nm de ayrı ayrı alınmış ve karşılaştırmalı grafikleri Şekil 3.3' de verilmiştir. 2-STP ligandı için maksimumu 375 nm dalgaboyu değerinde bir soğurma bandı gözlenirken bu bant kompleks (1)'de 483 nm ye kaymıştır. Gözlenen soğurma bantları muhtemelen serbest ligandlardaki $\pi-\pi^*$ veya $n-\pi^*$ geçişlerinden kaynaklanmaktadır [19]. Kompleks (1)'in soğurma bantı 2-STP ligandın soğurma bantı ile kıyaslandığında daha yüksek dalga boyuna doğru kaymaktadır. Bu kaymanın sebebi, ligandın oksijen atomları ile $\text{Eu}(\text{III})$ iyonlarının koordinasyon yapmasıdır [20].



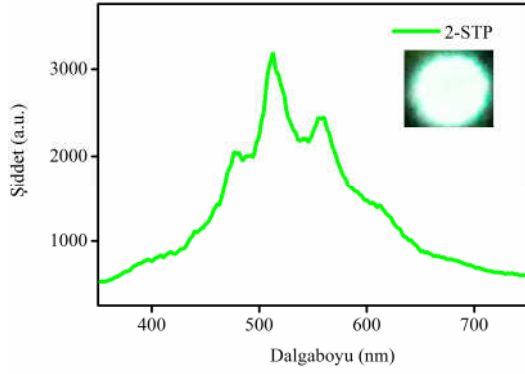
Şekil 3.3: 2-STP ligandı ile Kompleks (1)'in UV spektrumları

3.4. Kompleks (1)'in fotölüminesans özelliklerinin incelenmesi

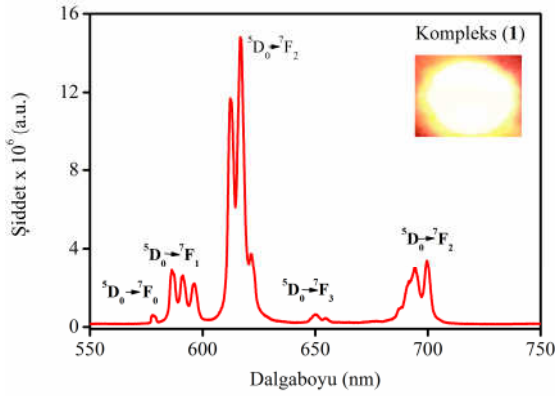
Kompleks (1) ve 2-STP ligandının fotölüminesans ölçümleri toz fazda ve oda sıcaklığında $\lambda=349$ nm lazer uyarması ile yapılmıştır. 2-STP ligandının emisyon spektrumu Şekil 3.4'de, kompleks (1) için görünür bölge emisyon spektrumu Şekil 3.5 de ve NIR bölge emisyon spektrumu ise Şekil 3.6 da verilmektedir.

2-STP ligandının emisyon spektrumu incelendiğinde, geniş bant spektrumunun maksimum olduğu dalga boyları 477, 511 ve 558 nm'de yeşil emisyon bandı göstermektedir. Bu maksimum dalga boylarına karşılık gelen geçişler $n \rightarrow \pi^*$ veya $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişlerinden kaynaklanmaktadır [19].

Kompleks (1) şiddetli kırmızı ışığa yapmaktadır. Kompleks (1) de $\text{Eu}(\text{III})$ iyonunun görünür bölgede beş karakteristik ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J: 0-4$) emisyon piki gözlenmiştir. Bu pikler sırası ile 579 nm de ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$, 593 nm de ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, 616 nm de ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, 652 nm de ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$, 698 nm de ise ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ geçişlerine karşılık gelmektedir.

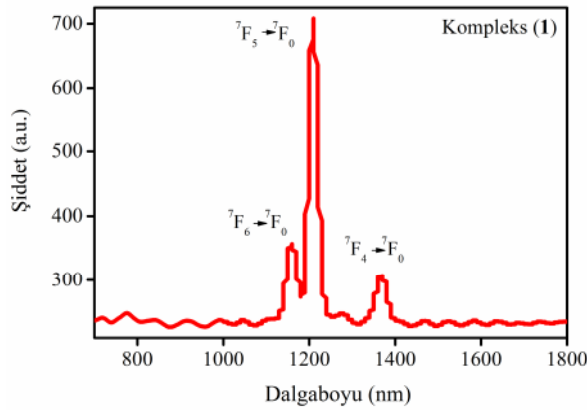


Şekil 3.4: 2-STP ligandına ait emisyon spektrumu



Şekil 3.5: Kompleks (1)'in görünür bölge emisyon spektrumu

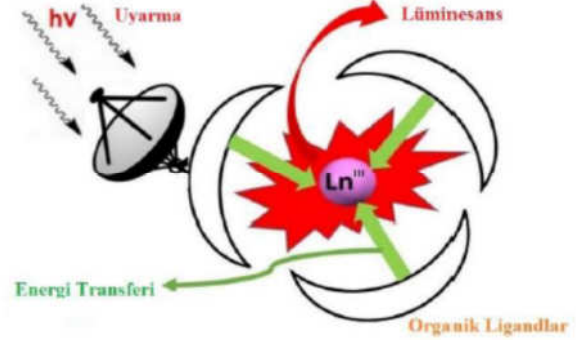
Kompleks (1) NIR bölgede ise 3 karakteristik emisyon piki vermektedir (Şekil 3.6). NIR bölgedeki emisyon pikleri görünür bölgedekilere göre daha düşük şiddetlidir. Gözlenen emisyon piklerine uygun elektronik geçişleri; ${}^7F_6 \rightarrow {}^7F_0$ (1160 nm), ${}^7F_5 \rightarrow {}^7F_0$ (1210 nm) ve ${}^7F_4 \rightarrow {}^7F_0$ (1370 nm) olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.6: Kompleks (1)'in NIR bölge emisyon spektrumu

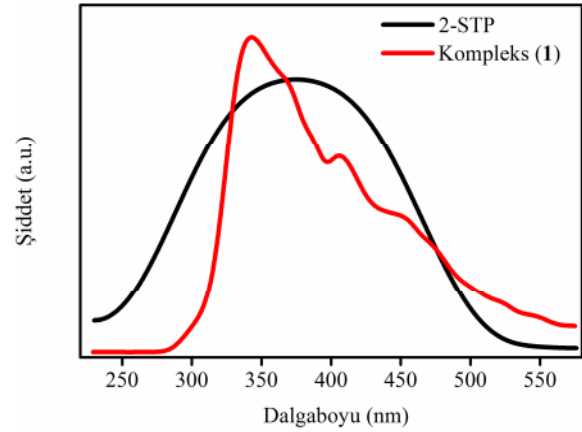
Ln(III) iyonlarının direk uyarılması, lantanit iyonlarının düşük soğurma yaratan parite (Laporte) seçme kuralları ile yasaklanmış f – f geçiş sebebiyle nerdeyse imkansızdır. Bu nedenle, araştırmacılar ışığı UV bandında soğuran ve anten etkisiyle (Şekil

3.7) uyarılma enerjisini ligandlardan lantanit iyonlarına çeviren, lantanit iyonları için uygun kromoforlara sahip organik ligandların kullanımını önermişlerdir. Anten etkisi komplekslerin uyarılma spektrumu ve ligandların soğurma spektrumlarının örtüşmesinden görülmektedir.



Şekil 3.7: Anten etkisi ile Eu(III) iyonlarının lüminesans özelliği kazanmalarının şematik gösterimi [7]

Kompleks (1)'in uyarılma ve 2-STP ligandının soğurma spektrumları Şekil 3.8' de gösterilmiştir. Kompleks (1)'in uyarılma spektrumunun 2-STP ligandının soğurma spektrumu ile çok iyi şekilde örtüşmesi, ligandan Eu(III) iyonuna enerji transferinin gerçekleştiğini ve 2-STP ligandının "Anten etkisi" ni göstermektedir.



Şekil 3.8: Kompleks (1)'in uyarılma ve 2-STP ligandının soğurma spektrumları

4. Tartışma ve sonuç

Bu çalışmada; 2-sülfotereftalik asit (2-STP) ligandı ve $\text{Eu}(\text{Cl}_3)_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$ tuzu kullanılarak yeni Eu (III) tabanlı $[\text{Eu}(2\text{-STP})]$ (1) kompleksi hidrotermal koşullar altında başarıyla sentezlendi. Kompleks 1 in yapısal analizi toz kristal XRD ölçümü, katı hal UV-Vis ve FTIR ölçümleri ile yapılmıştır. Toz kristal XRD ölçümü sonucunda gözlenen piklerin hesaplanan ile uyumlu olması incelenen kompleks 1 in saf olduğunu göstermektedir. Buna ek olarak

kompleks **1** in ve serbest ligandının UV ve IR ölçüm sonuçları incelendiğinde kristal yapı içindeki bağlanmanın tek kristal x-ışınları analizinden elde edilen sonuçlar ile uyumlu olduğu gözlenmiştir. Ayrıca kompleks **1** in oda sıcaklığında görünür ve NIR bölgede katı hal fotoluminesans ölçümleri yapılmıştır. 2-STP serbest ligandı ile kompleks (**1**) in fotoluminesans ölçümleri karşılaştırıldığında; serbest ligand 477, 511 ve 558 nm’de yeşil emisyon verirken, kompleks (**1**) Eu(III) iyonunun görünür bölgede beş karakteristik emisyon piki ve NIR bölgede 3 karakteristik emisyon piki vermekte ve şiddetli kırmızı ışına yapmaktadır. Bu pikler sırası ile 579 nm de $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, 593 nm de $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, 616 nm de $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, 652 nm de $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$, 698 nm de $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$, 1160 nm de $^7F_6 \rightarrow ^7F_0$, 1210 nm de $^7F_5 \rightarrow ^7F_0$ ve 1370 nm de $^7F_4 \rightarrow ^7F_0$ geçişlerine karşılık gelmektedir. Kompleks (**1**) in görünür ve NIR bölge spektrumları incelendiğinde ligand kaynaklı herhangi bir geniş bant emisyonunun tespit

edilememesi 2-STP ligandı tarafından soğurulan enerjinin Eu(III) iyonuna verimli şekilde aktarıldığı anlamına gelir. Buna ilaveten kompleks (**1**)’ in uyarma spektrumunun 2-STP ligandının soğurma spektrumu ile iyi şekilde örtüşmesi, ligandan Eu(III) iyonuna enerji transferinin gerçekleştiğini ve 2-STP ligandının “Anten etkisi” ni göstermektedir. Bu umut verici fotoluminesans davranış, incelenen kompleksin ışık yayan diyotlar (OLEDs) için olası uygulamalarına kapı açmaktadır.

Teşekkür

Bu çalışma Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi Bilimsel Araştırma Koordinasyon (MSKÜ – BAP) Birimi tarafından (16/042) kod numaralı proje ile desteklenmiştir. Yazarlar bu desteğinden ötürü MSKÜ BAP Birimine, ayrıca fotoluminesans ölçümleri için Balıkesir Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezine ve Dr. Mustafa Burak ÇOBAN’a teşekkür eder.

Kaynaklar

- [1] Zhao, B., Chen, X.Y., Cheng, P., Liao, D.Z., Yan, S.P. ve Jiang, Z.H., Coordination polymers containing 1D channels as selective luminescent probes, **Journal of American Chemical Society**, 126, 15394–15395, (2004).
- [2] Guo, Z.Y., Wu, H., Srinivas, G., Zhou, Y.M., Xiang, S.C., Chen, Z.X., Yang, Y. T., Zhou, W., O’Keeffe, M. ve Chen, B.L., A metal–organic framework with optimized open metal sites and pore spaces for high methane storage at room temperature, **Angewandte Chemie International Edition**, 50, 3178–3181, (2011).
- [3] Jiang, C.Y., Wu, T., Zheng, S.T., Zhao, X., Lin, Q.P., Bu, X.H. ve Feng, P.Y., A nine–connected mixed–ligand nickel–organic framework and its gas absorption properties, **Crystal Growth & Design**, 11, 3713–3716, (2011).
- [4] Getman, R.B., Bae, Y.S., Wilmer, C.E. ve Snurr, R.Q., Review and analysis of molecular simulations of methane, hydrogen, and acetylene storage in metal–organic frameworks, **Chemical Reviews**, 112, 703–723, (2012).
- [5] Bao, S.S., Ma, L.F., Wang, Y., Fang, L., Zhu, C.J., Li, Y.Z. ve Zheng, L.M., Anion–directed self–assembly of lanthanide–notp compounds and their fluorescence, magnetic, and catalytic properties, **Chemistry – A European Journal**, 13, 2333–2343, (2007).
- [6] Lin, Z.J., Yang, Z., Liu, T.F., Huang, Y.B. ve Cao, R., Microwave–assisted synthesis of a series of lanthanide metal–organic frameworks and gas absorption properties. **Inorganic Chemistry**, 51, 1813–1820, (2012).
- [7] Çoban, M.B., Erkarlan, U., Oylumluoglu, G., Aygün, M. ve Kara, H., Hydrothermal synthesis, crystal structure and photoluminescent properties; 3D Holmium(III) coordination polymer, **Inorganica Chimica Acta**, 447, 87–91, (2016).
- [8] Çoban, M.B., Amjad, A., Aygun, M. ve 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, **Inorganica Chimica Acta**, 455, 25–33, (2017).
- [9] De Sa’, G.F., Malta, O.L., de Mello D.C., Simas, A.M., Longo, R.L., Santa-Cruz P.A. ve de Silv, E.F., Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes, **Coordination Chemistry Reviews**, 196, 165–195, (2000).
- [10] Wang, Z., Streobele, M., Zhang, K.L., Meyer H.J., You, X.Z. ve Yu, Z., A new family of two-dimensional lanthanide(III) coordination polymers: synthesis, structures and properties of [Ln(SIP)(H₂O)₄]_n (Ln=Eu, Gd, Ce, and NaH₂SIP=5-sulfoisophthalic acid monosodium salt), **Inorganic Chemistry Communications**, 5, 230–234, (2002).
- [11] Hua-Bin, Z., Chong-Bin, T., Shu-Ting, W., Jian-Di L., Zhi-Hua, L. ve Shao-Wu, D., Synthesis, structures and physical properties of new 3D lanthanide coordination polymers constructed from 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic acid, **Journal of Molecular Structure**, 985, 355–360, (2011).

- [12] Li-Juan, H., Ya-Jie, K., Ning, S. ve Xing-Ling, J., A new europium fluorosulfate metal-organic framework with pentafluorobenzoate and 1,10-phenanthroline ligands: Synthesis, structure and luminescent properties, **Journal of Fluorine Chemistry**, 166, 122-126, (2014).
- [13] Hui, B., Zhenting, W. ve Ming, H., Lanthanide metal-organic frameworks with 2,2-bipyridinepolycarboxylic acid: Synthesis, crystal structures and fluorescent properties, **Inorganica Chimica Acta**, 427, 112-117, (2015).
- [14] Yi-Xia, R., Miao, A., Hong-Mei, C., Mei-Li, Z. ve Ji-Jiang, W., Cooperation of coordinative and $\pi \cdot \pi$ interaction in directing two-fold interpenetrated architecture of two Eu/Dy(III) 2-sulfoterephthalate complexes with 4,4-bipyridine, **Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie**, 641, (3-4), 525-528, (2015).
- [15] Hong-Ping, X., You-Xuan, Z., Xiao-Qiang, L., Jing-Lin, Z. ve Xiao-Zeng, Y., Hydrothermal synthesis, crystal structures, and luminescent properties of two lanthanide (III) complexes containing 2-sulfoterephthalate, **Journal of Molecular Structure**, 888, 55-61, (2008).
- [16] Lyszczek, R.M., Thermal investigations of cefadroxil complexes with transition metals, **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 78, 473, (2004).
- [17] Li, X., Lu, Y., Bing, Y. ve Zha, M-Q., Synthesis, photoluminescent, and magnetic properties of two lanthanide sulfosalicylate complexes, **Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry**, 42, 698-704, (2012).
- [18] Li, X., Xie, Z., Lin, J. ve Cao, R., Lanthanide-organic frameworks constructed from multi-functional ligands: Syntheses, structures, near-infrared and visible photoluminescence properties, **Journal of Solid State Chemistry**, 182, 2290-2297, (2009).
- [19] Feng, X., Feng, Y.Q., Chen, J., Ng, S.W., Wang, L.Y. ve Guo, J.Z., Reticular three-dimensional 3d-4f frameworks constructed through substituted imidazole-dicarboxylate: syntheses, luminescence and magnetic properties study, **Dalton Transactions**, 44, 804-816, (2015).
- [20] Lever, A.B.P., Inorganic electronic spectroscopy, Amsterdam, The Netherlands: Elsevier, (1984).