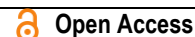




Mavi Işık Yayan Dinükleer MnII Bileşiğinin Sentezi, Kristal Yapısı ve Lüminesans Çalışmaları

Fikret KARADUMAN¹, Mustafa Burak ÇOBAN¹ ve Elif GÜNGÖR¹

How to cite: Karaduman, F., Çoban, M. B., & Güngör, E. (2026). Mavi ışık yayan dinükleer MnII bileşiğinin sentezi, kristal yapısı ve lüminesans çalışmaları. *Sinop Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 11(1), 388-400. <https://doi.org/10.33484/sinopfbid.1726386>



Araştırma Makalesi

Sorumlu Yazar

Fikret KARADUMAN
fikretkaraduman10@gmail.com

Yazarlara ait ORCID

F.K: 0009-0000-8322-5413
M.B.Ç: 0000-0003-3488-5284
E.G:0000-0002-7158-9604

Geliş Tarihi: 24.06.2025

Kabul Tarihi: 13.05.2026

Özet

Yeni bir dinükleer MnII bileşiği C₄₂H₆₂Mn₂N₂O₁₀·C₂H₆O sentezlendi ve X-ışını kırınımı, IR, UV ve fotolüminesans ölçümleri yapıldı. Yapısal analiz çalışmalarına göre, bileşiğin bis(hidroksi)(karboksilato)-köprülü dinükleer MnII yapısına sahiptir. MnII iyonları, liganın köprü oksijen atomları ve üç asetat grubunun dört oksijen atomu ile birbirine bağlanmıştır. Her bir MnII atomu, eksenel olarak uzamış bozulmuş oktahedral bir geometriye sahiptir. Bileşik paramanyetik özellik göstermektedir. Bileşiğin fotolüminesans çalışmaları, H₂L liganı ile karşılaştırıldığında bir kayma gösterdiğini ortaya koymaktadır. Bileşik mavi ışık yaymaktadır ve mavi ışık yayan diyotlar için uygun bir adaydır. Organik ışık yayan diyotların (OLED'ler) ilerlemesine ve optik malzemelerin yenilenmesine katkıda bulunabilir.

Anahtar Kelimeler: Schiff bazı, dinükleer MnII bileşiği, kristal yapısı, fotolüminesans

Synthesis, Crystal Structure and Luminescence Studies of Blue Light Emitting Dinuclear MnII Compound

Abstract

A new dinuclear MnII compound C₄₂H₆₂Mn₂N₂O₁₀·C₂H₆O is synthesised, and X-ray diffraction, IR, UV and photoluminescence measurements were performed. According to structural analysis studies, the compound has a bis(hydroxy)(carboxylato)-bridged dinuclear MnII structure. Each MnII atom has an axially elongated, distorted octahedral geometry. The compound exhibits paramagnetic properties. Photoluminescence studies of the compound reveal that it shows a shift compared to the H₂L ligand. The compound emits blue light and is a suitable candidate for blue light-emitting diodes. It could contribute to the advancement of organic light-emitting diodes (OLEDs) and the innovation of optical materials.

Keywords: Schiff base, dinuclear MnII compound, crystal structure, photoluminescence

¹Balıkesir Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü
Balıkesir, Türkiye

This work is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License



Giriş

Bazı bileşikler, çok yönlü özellikleri ve çeşitli bilimsel disiplinlerdeki etkileriyle araştırmacıların dikkatini çeken, gizemli kahramanlar olarak ortaya çıkmaktadır. Özellikle mangan bileşikleri hem temel araştırmalarda hem de pratik uygulamalarda önemli bir rol üstlenmektedir. Bu nedenle, mangan

bileşikler kataliz [1-4] biyoinorganik kimya [5, 6], optoelektronik [7, 8], sensörler ve manyetizma [9-11] dahil olmak üzere çeşitli alanlardaki teknolojik uygulamaları nedeniyle çok sayıda araştırmacının ilgisini çekmiştir. Bu bileşikler tek moleküllü mıknatıs davranışı, mıknatıslanmanın kuantum tünellemesi ve kuantum faz girişimi gibi benzersiz manyetik özellikler göstermektedir [12, 13]. Bazı mangan bileşikler paramanyetik özelliklere sahiptir ve bu da onları Manyetik Rezonans Görüntüleme (MRI) için uygun kontrast ajanları haline getirir. Bu bileşikler yakındaki su protonlarının gevşeme oranlarını artırarak MRI taramalarında görüntü kontrastının iyileştirilmesini sağlamaktadır [14]. Biyoinorganik alandaki çok sayıda enzim ve proteinde mangan bileşiklerinin çeşitli oksidasyon durumları tespit edilmiş ve zengin redoks kimyası sergilediği görülmüştür [15, 16]. Mangan süperoksit dismutaz ve fotosistem II gibi doğal olarak oluşan mangan içeren enzimlerin yapısını ve işlevini anlamak için değerli modeller olarak sunmaktadır [17]. Mangan bileşikler mükemmel elektrokimyasal özellikler sergilemektedir ve bu da enerji dönüşümü ve depolama aygıtlarında elektro katalizör olarak kullanılmalarını sağlamaktadır. Bu koordinasyon bileşikler oksijen indirgeme ve hidrojen evrimi gibi elektro katalitik reaksiyonlara katılarak yakıt hücrelerinde [18], elektrolizlerde [19] ve şarj edilebilir pillerde [20] potansiyel uygulamalar sunmaktadır. Mangan bileşikler çeşitli enzimlerin yapısal ve işlevsel özelliklerini taklit ederek, oksidatif stresle ilişkili hastalıkları [21] ve nörodejeneratif bozuklukları [22] hedef alan terapötik ajanların tasarımına ve geliştirilmesine yardımcı olmaktadır. Çok sayıda polinükleer MnII, MnIII, karışık değerli MnII/MnIII ve MnIII/MnIV bileşikler sentezlenmiş, yapısal, manyetik, fizikokimyasal, elektrokimyasal ve biyolojik özellikleri ayrıntılı olarak incelenmiştir [1, 23] Geçiş metali kompleksleri, ayarlanabilir elektronik ve optik özellikleri nedeniyle, özellikle organik ışık yayan diyotlar (OLED'ler) ve ışık yayan elektrokimyasal hücrelerde optoelektronik uygulamalar için umut vaat eden adaylar olarak ortaya çıkmıştır [24]. OLED teknolojisi, yüksek kontrast oranı, geniş görüş açısı ve şık tasarımı sayesinde ekran ve aydınlatma sektörlerinde hızla yaygınlaşmıştır. Bu özelliklerinin yanı sıra, OLED'ler yayıcı özellikleri ve esnek tasarımlarıyla tıp, moda, spor ve daha birçok alanda önemli uygulamalar göstermiştir. Tam renkli ekranların temel taşı olan ve performansı renksel geriverimi ve doygunluğu doğrudan etkileyen mavi OLED'ler, hem bilimsel araştırmacıların hem de endüstriyel uygulayıcıların büyük ilgisini çekmiştir. Fakat, mavi OLED'lerin ışık verimliliği, dayanıklılığı ve malzeme kararlılığı bu malzemelerin geliştirilmesinde zorluklar yaratmaktadır [25]. Ge ve arkadaşları, koyu mavi renk kalitesini korurken hem parlaklığı hem de verimliliği artırmak için birden fazla enerji transfer mekanizmasından yararlanan gelişmiş malzemeleri araştırmıştır [26]. Yüksek verimli ve düşük verimli düşüşe sahip kararlı mavi yayıcılar, mavi OLED'lerin ticarileştirilmesi için çok önemlidir [27]. Ancak, ticarileştirmeyi ilerletmek için gelecekteki çabaların yalnızca yüksek verimlilik ve uzun kullanım ömrü sağlaması değil, aynı zamanda malzeme stabilitesini, çevresel sürdürülebilirliği iyileştirmesi ve geliştirme maliyetlerini düşürmesi gerekmektedir [28, 29]. Mavi OLED malzemelerin karşılaştığı sayısız zorluğa rağmen, araştırmacılar bu sorunları ele almak için farklı metaller ile yeni malzeme tasarım stratejileri ve cihaz tasarımı denemelerine devam etmektedir [30-33]. Bu tür bileşiklerin kütüphanesini genişletmek amacıyla, yeni bir bis(hidroksi)(karboksilato)-köprülü MnII bileşiğinin sentezi, karakterizasyonu ve fotoluminesans özellikleri araştırdık.

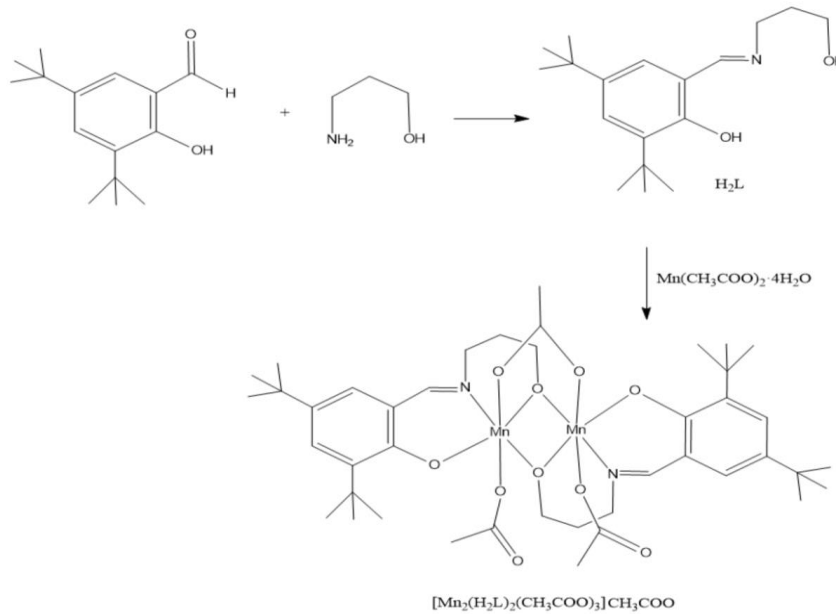
Materyal ve Metot

Tüm kimyasal reaktifler ve çözücüler Merck veya Aldrich firmalarından satın alındı ve ilave saflaştırma yapılmadan kullanıldı. Deney aşamasında 3 amino-1-propanol ($\text{HO}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$; 99%), 3,5 di-tert-bütül-2 hidroksibenzaldehit $\text{HOC}_6\text{H}_2[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2\text{CHO}$; 99%), mangan (II) asetat tetrahidrat ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $\geq 99\%$), etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$; $\geq 99.5\%$), metanol (CH_3OH ; $\geq 99.85\%$), trimetilamin ($(\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$; $\geq 99.5\%$) kullanıldı. Elementel analiz için LECO CHNS-932 analizörü kullanıldı. Katı hal UV-GB absorpsiyon spektrumları Ocean Optics Maya 2000-PRO spektrometresi ile spektrumlar toz olarak FTIR-ATR cihazı Perkin-Elmer Spectrum 65 ile kaydedildi. Manyetik alınganlık

Sherwood Scientific MX1 Model Gouy Terazisi ile belirlendi. Katı hal fotoluminesans spektrumlarının analizi bir ANDOR SR500i-BL Fotoluminesans cihazı kullanılarak gerçekleştirildi. Bileşik için kristalografik veriler Mo-K α radyasyonu ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) kullanılarak bir standart Xcalibur Eos difraktometresi kullanılarak elde edildi. Yapı direkt yöntemlerle çözülmüş ve daha sonra Olex2 paket programında tam matris en küçük kareler yöntemi kullanılarak arıtım yapıldı [34]. Hidrojen atomları ideal konumlara yerleştirilmiş ve yapı faktörü hesaplamalarına dahil edildi. Bileşik için kristalografik veriler Tablo 1'de ayrıntılı olarak verildi.

H₂L Ligandı ve Mn^{II} Bileşiğinin Sentezi

3 amino-1-propanol (0.0751 g, 1 mmol) ile 3,5 di-tert-bütil-2 hidroksibenzaldehitin (0.234 g, 1 mmol) 50 mL sıcak etanol içinde reaksiyonu ile Schiff bazı ligandı, H₂L=2,4-Di-tert-bütil-6-[(3-hidroksi-propilimino)-metil]-fenol hazırlandı [35]. Daha sonra, 20 mL sıcak metanol içinde mangan (II) asetat tetrahidrat (0.245 g, 1 mmol), 30 mL sıcak metanol içinde H₂L ligandı (0.291 g, 1 mmol) çözüldü. Bu iki çözelti karıştırıldı ve üzerine 1mmol trimetilamin (Et3N) eklendi. Karışım 65 °C'de 20 dakika karıştırıldı. Çözelti beklemeye bırakıldı ve siyah renkli kristaller elde edildi. Cambridge kristalografik veri merkezinde (CCDC) yapılan taramaya göre sentezlenen Mn^{II} bileşiğinin orijinal olduğu belirlendi. Sentezlenen H₂L ligandı ve Mn bileşiği için çözücü testi yapıldı ve her ikisinin de metanolde iyi çözüldüğü belirlendi. H₂L ligandının ve bileşiğin sentezi için şematik yol Şekil 1'de gösterildi. C₄₄H₆₈Mn₂N₂O₁₁ için hesaplanan analiz (verim %80): C 58.02, H 7.52, N 3.08%.

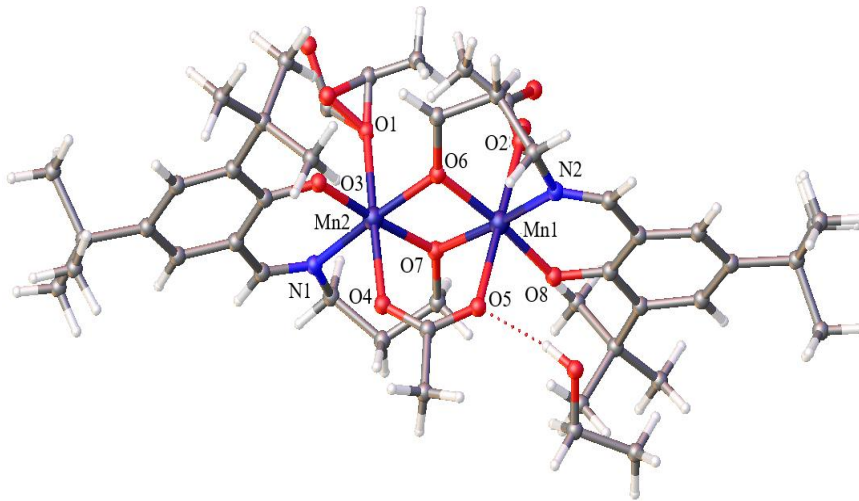


Şekil 1. H₂L ligandı ve Mn^{II} bileşiğinin sentezi

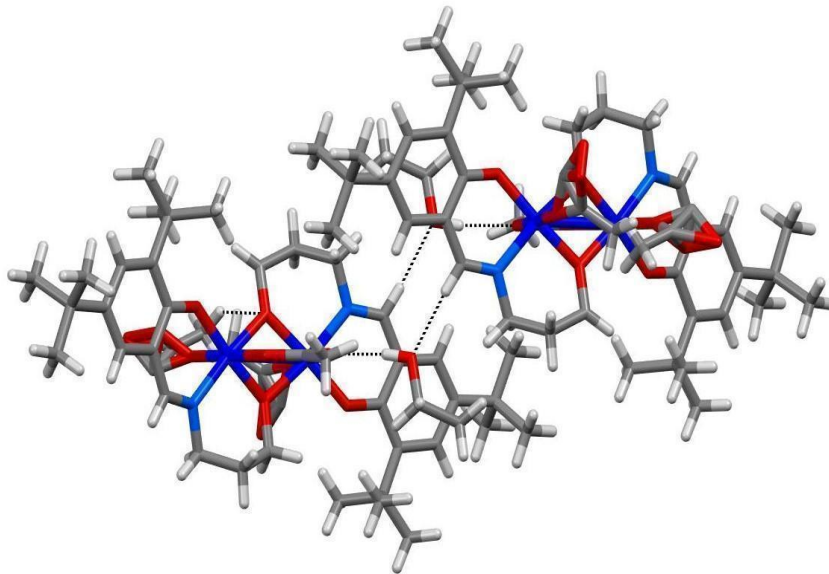
Kristal Yapı Belirleme

Mn atomlarının oksidasyon durumları bağ değerlik toplamı ile +2 olarak hesaplanmıştır [36]. Mn^{II} bileşiğinin asimetrik biriminde bir [Mn₂L₂(CH₃COO)₃] molekülü ve bir serbest etanol molekülü bulunmaktadır (Şekil 2). Yapı analizi, bileşiğin bis(hidroksi)(karboksilato)-köprülü Mn^{II}-Mn^{II} motifine sahip olduğunu göstermektedir (Şekil 2). Mn atomları iki ligandın hidroksi grubunun O6 ve O7 atomu, ve bir *syn-syn* karboksilat grubunun O4 ve O5 atomu tarafından köprülenmiş ve iki asetat grubunun O1 ve O2 atomu ile koordinasyonunu tamamlamıştır. Her iki Mn^{II} iyonu da altı koordinasyonludur. Bileşiğin Mn-O eksenel ve ekvatorial bağ uzunluğu, Mn-N bağ uzunluğu sırasıyla 2.159(4) - 2.244(4) Å, 1.866(4) - 1.955(4) Å, 1.977(5) - 1.991(5) Å aralığındadır ve Mn iyonları bozulmuş bir oktahedral

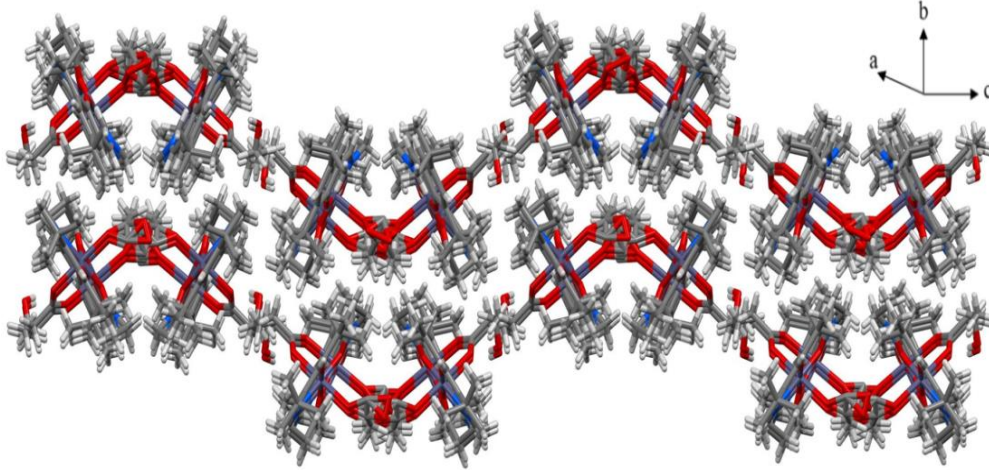
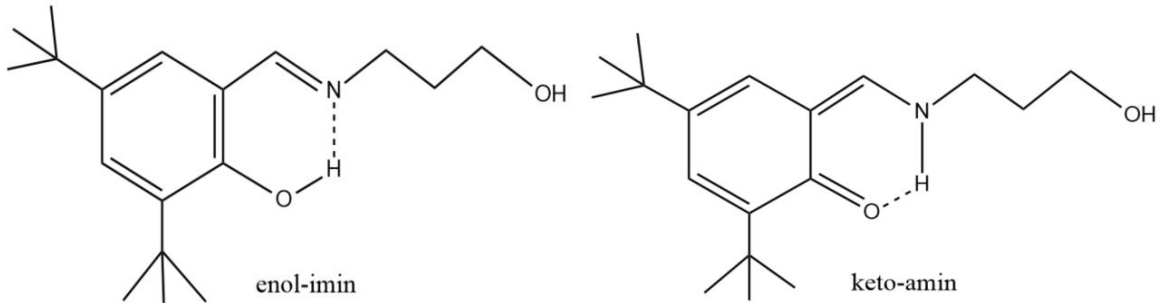
koordinasyona sahiptir (Tablo 2). Bu durum bir oktahedral ligand alanındaki bir d^4 Mn^{II} iyonunun koordinasyonunda beklenen Jahn-Teller etkisi ile tutarlıdır. $Mn \cdots Mn$ mesafesi 2.970 (11) Å olup diğer bis(hidroksi) Mn^{II}_2 bileşikleri için gözlemlenen aralıktadır [37]. Kristal yapıda molekül içi ve moleküller arası $O-H \cdots O$ ve $C-H \cdots O$ hidrojen bağı etkileşimleri bulunmaktadır (Şekil 3). Dinükleer birim, $O9-H9 \cdots O5$ ve $C22-H22 \cdots O9$ hidrojen bağı etkileşimleri ile komşu dinükleer moleküle bağlanmıştır (Tablo 3). Molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları ile dinükleer birimler, bc düzleminde 3D ağ yapısında düzenlenir ve a eksenini boyunca yığılır (Şekil 4). H_2L ligandı, keto-amin ve enol-imin olmak üzere iki tautomer formülüne sahiptir (Şekil 5). Enol-imin formunda C-O bağının uzunluğu ~ 1.362 Å iken keto-amin formunda C=O bağının uzunluğu ~ 1.222 Å mertebesindedir [38]. Mn^{II} bileşiğine ait X-ışını verileri incelendiğinde C-O bağ uzunluğunun 1.313 (7) Å olduğu görülmektedir. Bu durumda enol formuna kayma tespit edilmiştir. H_2L ligandının Mn^{II} iyonuna enol formda bağlandığı bulunmuştur.



Şekil 2. Mn^{II} bileşiğinin molekül yapısı



Şekil 3. Mn^{II} bileşiğinin moleküller arası hidrojen bağlarını gösteren yapısı

Şekil 4. Mn^{II} bileşiğinin 3D ağ yapısıŞekil 5. H_2L ligandının tautomer yapılarıTablo 1. Mn^{II} bileşiğinin kristal yapı ve arıtım parametreleri

CCDC	2320608
Molekül Formülü	$C_{42}H_{62}Mn_2N_2O_{10} \cdot C_2H_6O$
M_A	910.88
Kristal sistemi	Ortorombik
Uzay grubu	$Pbca$
Birim hücre parametreleri	$a=19.7857 (6) \text{ \AA}$ $b=16.0689 (7) \text{ \AA}$ $c=28.9400 (15) \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
T (K)	107
V (\AA^3)	9201
Z	8
ρ_{calc} (g/cm^3)	1.315
μ (mm^{-1})	0.607
Θ ($^\circ$)	3.2 - 25.7
İndeks 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 indeks [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.091$ $wR_2 = 0.246$

Tablo 2. Mn^{II} bileşiğinin seçilen bağ uzunluğu (Å) ve bağ açıları (°)

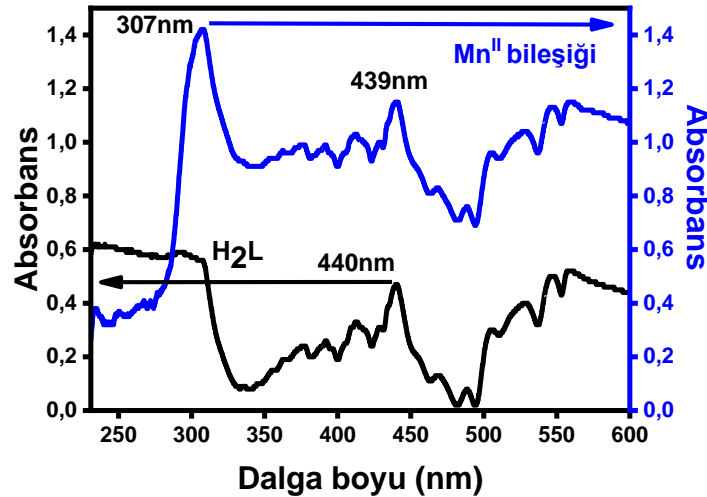
Bağ uzunlukları			
Mn1-O2	2.183 (5)	Mn2-O1	2.188 (6)
Mn1-O5	2.244 (4)	Mn2-O4	2.159 (4)
Mn1-O6	1.930 (4)	Mn2-O6	1.955 (4)
Mn1-O7	1.949 (4)	Mn2-O7	1.926 (3)
Mn1-O8	1.867 (4)	Mn2-O3	1.866 (4)
Mn1-N2	1.977 (5)	Mn2-N1	1.991 (5)
Mn1...Mn2	2.970 (11)		

Tablo 3. Mn^{II} bileşiğinin 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	

UV-GB absorpsiyon

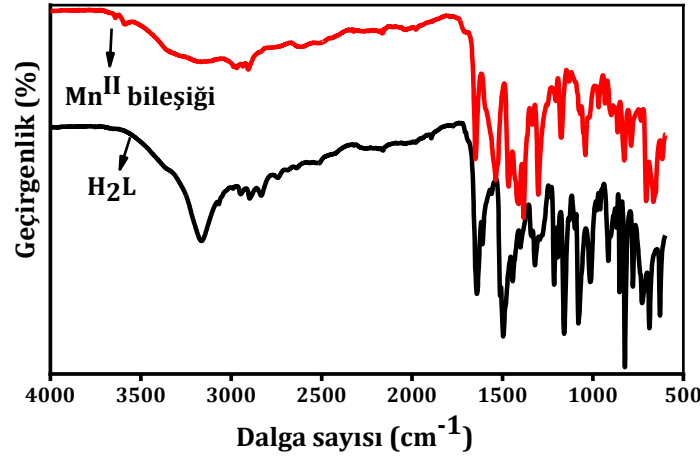
Şekil 6'da verilen bileşik ve H_2L ligandının katı hal elektronik absorpsiyon H_2L ligandı 440 nm'de bileşik 307 nm ve 439 nm'de iki absorpsiyon bandı vermiştir. $n \rightarrow \pi^*$ geçişi, $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine kıyasla daha az enerji (daha uzun dalga boyu) gerektirir [35, 36]. Bu nedenle, Mn^{II} bileşiğinin 307 nm'deki yüksek enerji bandı $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine atanırken, 440 nm'deki daha düşük enerji bandı $n \rightarrow \pi^*$ geçişine atanır [36, 37]. Bileşiğin absorpsiyon şiddetinin serbest liganddan daha şiddetli olması, metal iyonunun bileşikteki ligandı stabilize ettiğini ortaya koymaktadır [39].

**Şekil 6.** Mn^{II} bileşiği ve H_2L ligandının UV-GB absorpsiyon spektrumu

IR spektrumları

Mn^{II} bileşiği ve H_2L ligandının IR spektrumu analizi Şekil 7'de verilmektedir. IR spektrumunda hidrojen bağı yapmayan bileşiklerde OH gerilme titreşimi 3600 cm^{-1} hidrojen bağı oluşturan bileşiklerde ise gerilme $2300\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ 'de olur ve aralık genişler. Mn^{II} bileşiğinde ise $3000\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen OH gerilme titreşimine ait yayvan band moleküldeki H-bağlarının varlığından kaynaklanmaktadır [39].

H₂L ligandı IR spektrumu 3050-3168 cm⁻¹ bölgesinde OH gerilmesine sahiptir. 2835 ve 2990 cm⁻¹ arasındaki zayıf pikler aromatik ve alifatik C-H gerilmesinden dolayıdır. Schiff baz ligandında bulunan 1652 cm⁻¹ 'deki güçlü absorpsiyon bandı bileşikte 1640 cm⁻¹ 'e kaymaktadır. Bu kayma ligand ile Mn metalinin bağ yaptığını ve C=N koordinasyonunun olduğunu göstermektedir. Bileşikte 1205-1335 cm⁻¹ arasında düşük frekanslı bir bölgede fenolik C-O gerilmesi gözlenmektedir. Bu da fenolik oksijen atomlarının metal iyonları ile koordine olduğunu göstermektedir [40]. 415-475 ve 465-475 cm⁻¹ aralığındaki bantlar, sırasıyla Mn-N ve Mn-O bağlarının gerilme frekanslarına atanmıştır [40].

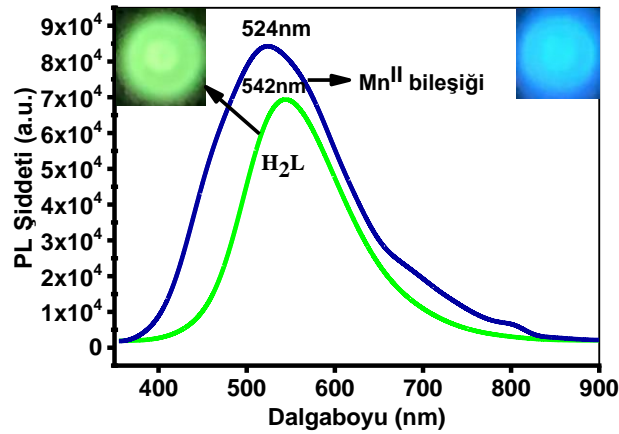


Şekil 7. Mn^{II} bileşiği ve H₂L ligandının IR spektrumu

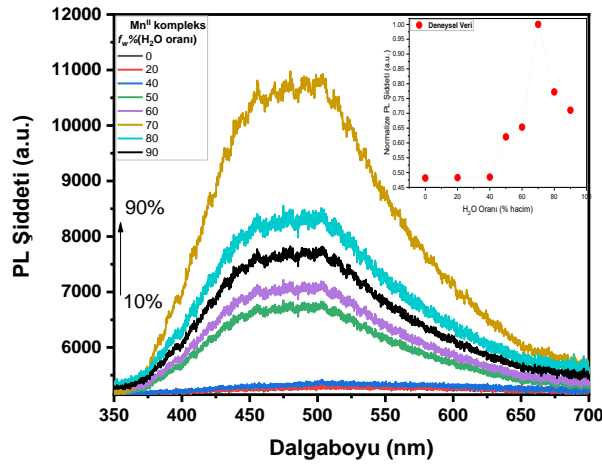
Fotoluminesans Özellik

Mn^{II} bileşiği ve H₂L ligandının PL özellikleri görünür bölgede oda sıcaklığında ölçülmüştür ($\lambda_{ex} = 349$ nm). H₂L ligandı $\lambda_{max} = 542$ nm'de güçlü bir yeşil emisyon bandı göstermiştir (Şekil 8). Bu band n \rightarrow π^* veya $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişine (ILCT) atfedilir [41-43]. Mn^{II} bileşiği $\lambda_{max} = 524$ nm'de ligand ve Mn^{II} arasında yük transferi geçişini gösteren şiddetli bir emisyon bandı sergilemektedir [42-45]. Maksimum bant, ligand ve metal arasındaki koordinasyondan kaynaklanan H₂L ligandına kıyasla 18 nm'lik maviye kayma göstermiştir. Bileşiğin emisyon şiddeti ligandınkinden daha güçlüdür ve Mn^{II} bileşiği mavi bir ışık yaymaktadır. Bileşik mavi ışık yayan diyotlar için uygun bir adaydır ve organik ışık yayan diyotların (OLED) ilerlemesine ve optik malzemelerin yenilenmesine katkıda bulunabilir. Şekil 8'de görüldüğü gibi Mn^{II} bileşiği H₂L ligandı ile karşılaştırıldığında luminesans şiddeti artmıştır. Mn^{II} iyonlarının H₂L kompleksleşmesiyle emisyon şiddetinde iyileşme meydana gelmektedir. Bu iyileşme muhtemelen şelatlama ile güçlendirilmiş floresan (CHEF) fenomeni ile açıklanabilir. Bu mekanizma temel olarak yapısal sertleşme ve ışımalı bozunmaya atfedilir. Temel olarak azot atomundaki çift elektronlar aromatik halkalardaki delokalizasyonu durdurularak, Mn^{II} iyonları ile güçlü şelatlamaya neden olur. Böylece azot atomundan ligandın temel durumuna fotoindüklenmiş elektron transferini engeller (PET) ve azot atomunun çift elektronlarının Mn^{II} ile koordinasyonu sayesinde moleküler yapının sertliği önemli ölçüde artar, bu da molekül içindeki iç serbest dönüş gibi ışısız enerji kayıplarını azaltarak luminesans veriminin artmasına neden olur. Literatürde yer alan bazı Schiff bazlı ligand-metal sistemlerinde de benzer oluşum gözlenmiştir [46-48]. Şekil 9'da Mn^{II} topaklanma kaynaklı emisyon özeliği gösterilmektedir. CHEF etkisiyle yakından ilişkili AIE bir fotofiziksel fenomeni tanımlar, yani AIE molekülleri kümelenme durumunda olduğunda, moleküllerin iç dönme hareketi moleküller arasındaki sterik engel tarafından sınırlanır ve bu da radyatif olmayan yollarla enerji kaybının azalmasına neden olur. Uyarılmış durumdaki moleküllerin enerjisi, esas olarak radyasyon yoluyla temel duruma geri döner ve böylece floresan şiddeti artar. Schiff baz Mn^{II} bileşiği, metanolde iyi çözünmesine rağmen suda çözünmemektedir. Bu nedenle, Mn^{II} bileşiğinin AIE performansı, oda sıcaklığında metanol/su karışık

çözütüde floresan emisyon spektrumları ile incelendi. Mn^{II} bileşiği, 349 nm'de uyarıldığında saf metanol zayıf mavi floresan gösterir ve maksimum emisyon zirvesi 480 nm civarındadır. Mn^{II} bileşiğinin floresan şiddeti, su içeriğinin (f_w) %0'dan %60'a çıkmasıyla kademeli olarak artar. f_w %60'ın üzerine çıktığında, Mn^{II} bileşiği içeren karışık çözelti bulanıklaşır ve floresan yoğunluğu aniden yükselir. Çözeltinin floresan yoğunluğu, $f_w = \%90$ 'da maksimum değere ulaşır ve bu değer, saf metanoldeki değerin yaklaşık 2.077 katıdır (Şekil 9). Bu fenomen, metanol/su karışımındaki su içeriğinin artmasının Mn^{II} bileşiğinin çözünürlüğünü azalttığını ve Mn^{II} bileşiğinin kümelenme durumunda kısıtlı moleküler içi dönmenin, ışısız bozunma yolunu engellediğini ve floresan şiddetini artırdığını göstermektedir. Bu sonuçlar, Mn^{II} bileşiğinin metanol/su karışımında belirgin bir AIE özelliği sergilediğini göstermektedir.



Şekil 8. Mn^{II} bileşiği ve H_2L ligandının fotoluminesans grafiği



Şekil 9. Farklı hacimde su içeriklerine sahip metanol/su içindeki Mn bileşiğinin PL emisyon spektrumları ($5.0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$).

Manyetik Alınganlık

Mn^{II} bileşiğinin manyetik momenti oda sıcaklığında Gouy terazisi ile belirlendi. Oktahedral geometriye sahip bu dimerik bileşikte her bir Mn^{II} iyonu için; $4s^03d^5$ elektronik konfigürasyonu olduğundan yüksek spin durumunda $\mu_s = \mu_{s+L} = 5.92 \text{ BM}$, düşük spin durumunda $\mu_s = 1.73 \text{ BM}$ olmalıdır. Sentezlenen bileşiğin manyetik momenti oda sıcaklığında Gouy terazisi ile 4.7 BM olarak belirlendi. Deneysel olarak bulunan μ değerinin, yüksek spin için hesaplanan teorik değerden farklı olması Mn^{II} bileşiğinde köprü oksijen atomları sayesinde iki mangan iyonunun birbirine yaklaşmasının sonucunda $Mn-Mn$ atomları arasında oluşan etkileşim ile açıklanabilir. Mn^{2+} iyonu beş eşleşmemiş elektrona sahip olup, serbest iyon

yaklaşımına göre yüksek bir manyetik momente ($\mu_{\text{eff}} \approx 5.92$ BM) ve buna bağlı olarak yüksek paramanyetik alınganlığa sahiptir. Ancak bazen katı sistemlerde ölçülen manyetik alınganlık değerleri bu teorik beklentinin altında kalmaktadır. Bu sapmanın temel nedeni, kristal yapı içerisinde Mn^{2+} iyonları arasında ortaya çıkan etkileşimlerin serbest iyon davranışını önemli ölçüde değiştirmesidir. Mn^{2+} iyonları arasındaki antiferromanyetik değiş-tokuş etkileşimleri paramanyetik davranışı zayıflatarak ölçülen net manyetik momentin teorik değerden daha düşük olmasına neden olabilir. Özellikle Mn^{2+} iyonlarının oksijen gibi anyonlar aracılığıyla birbirine bağlandığı yapısal ortamlarda (Mn–O–Mn köprüleri), komşu spinler zıt yönlü hizalanarak toplam manyetik momentin kısmen iptal edilmesine neden olur. Bu durum, net manyetik alınganlığın beklenen Curie davranışından daha düşük ölçülmesiyle sonuçlanır. Buna ek olarak, kristal alan ve bağlanma etkileri de önemli rol oynamaktadır. Mn^{2+} iyonu ile çevresindeki ligandlar arasındaki kovalent bağlanma, Mn üzerinde lokalize olan manyetik elektron yoğunluğunu azaltmakta ve böylece gerçek manyetik momentin teorik değerden daha küçük ölçülmesine neden olmaktadır. Bu nedenlerle, Mn^{2+} iyonlarının teorik olarak yüksek manyetik momentine rağmen, gerçek malzemelerde ölçülen manyetik alınganlık değerlerinin daha düşük çıkması doğal ve beklenen bir sonuçtur. Sonuç olarak belirlenen manyetik alınganlık değeri, Mn^{II} bileşiğinin paramanyetik olduğunu ve yüksek spinli bir bileşik olduğunu gösterir [49, 50].

Sonuçlar

Bu çalışmada, yeni bir dinükleer Mn^{II} bileşiği sentezlendi ve sistematik olarak karakterize edildi. Mn^{II} bileşiğinin yapısal analizi, bis(hidroksi)(karboksilato)-köprülü dinükleer Mn^{III} yapısına sahip olduğunu ortaya koymaktadır. Bileşiğin M^{II} iyonları, altı koordinasyonludur ve eksenel olarak uzamış bir bozulmuş oktahedral geometri sergiledi. Ayrıca, molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağ etkileşimleri, ortaya çıkan 3D supramoleküler ağların stabilizasyonuna önemli ölçüde katkıda bulunmuştur. Mn^{II} bileşiği paramanyetik özellik gösterdi ve görünür bölgede yoğun mavi emisyonla sahiptir. Bu bulgu, OLED'lerin ilerlemesinde ve optik malzemelerin geliştirilmesinde mavi ışık yayan diyotlar için alternatif bir malzeme olarak potansiyeli olabileceğini göstermektedir. Ayrıca, Mn^{II} bileşiği metanol/su karışımında belirgin bir AIE özelliği gösterdi ve Mn^{II} iyonlarının, H_2L ligandı ile koordinasyonu sayesinde şelatlanması sayesinde yapısal setlik artarken molekül içi serbest dönüşlerde belirgin bir kısıtlanma ortaya çıkarır. Böylece ışımsız enerji kayıplarını azaltarak lüminesans veriminin artmasına neden olmaktadır.

Beyanlar

Teşekkür: Fotolüminesans ölçümleri için Balıkesir Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezine ve Dr. Mustafa Burak ÇOBAN'a teşekkür ederiz.

Fon/Finansman Bilgileri: Balıkesir Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Birimi BAP 2023-047 nolu yüksek lisans projesiyle desteklenmiştir.

Etik Kurul Onay ve İzinler: Yazarlar, çalışmanın etik kurul izni veya herhangi bir özel izin gerektirmediğini beyan ederler.

Çıkar Çatışmaları/Çatışan Çıkarlar: Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Yazarların Katkısı: Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

Yapay Zekâ (AI) Kullanımı: Yazarlar, bu çalışmanın yazımı, veri analizi, tablo ve şekil üretimi süreçlerinde hiçbir yapay zekâ veya yapay zekâ destekli aracın kullanılmadığını beyan eder.

Kaynaklar

- [1] Dey, K., Gorai, A., Młodzikowska-Pieńko, K., Fridman, N., Avigdori, I., Gershoni-Poranne, R., & de Ruiter, G. (2025). Manganese-ketenimine intermediates as active catalysts in the michael addition of unactivated nitriles to α , β -unsaturated ketones. *Angewandte Chemie International Edition*, 64, e202423275. <https://doi.org/10.1002/anie.202423275>
- [2] Wang, G. W., Chen, M. W., Wu, Y. Q., Xie, Q. X., Liu, Z., Liao, R. Z., & Zhou, Y. G. (2025). Design and synthesis of chiral bidentate phosphine-free 2-Hydroxypyridine-Oxazoline ligands for manganese-catalyzed hydrogenation. *ACS Catalysis*, 15, 3418-3427. <https://doi.org/10.1021/acscatal.4c06422>
- [3] Otgonbaatar, E., Chung, M. C., Umakoshi, K., & Kwak, C. H. (2015). Preparation and luminescent property of the self-assembled nanoscale network systems combined tetracyanoplatinate(II) and copper(II)-polyaza complexes. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 15(2), 1389-1395. <https://doi.org/10.1166/jnn.2015.9320>
- [4] Palopoli, C., Duhayon, C., Tuchagues, J. P., & Signorella, S. (2014). Synthesis, characterization, and reactivity studies of a water-soluble bis (alkoxo)(carboxylato)-bridged diMnIII complex modeling the active site in catalase. *Dalton Transactions*, 43(45), 17145-17155. <https://doi.org/10.1039/c4dt01907e>
- [5] Yagi, M., Wolf, K. V., Baesjou, P. J., Bernasek, S. L., & Dismukes, G. C. (2001). Selective photoproduction of O₂ from the Mn₄O₄ cubane core: A structural and functional model for the photosynthetic Water-Oxidizing complex. *Angewandte Chemie*, 113(15), 3009-3012. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20010803\)40:15<2925::AID-ANIE2925>3.0.CO;2-7](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20010803)40:15<2925::AID-ANIE2925>3.0.CO;2-7)
- [6] Deville, C., Granelli, M., Downward, A. M., Besnard, C., Guenée, L., & Williams, A. F. (2014). Helicity inversion and redox chemistry of chiral manganese(II) cubanes. *Dalton Transactions*, 43(34), 12917-12925. <https://doi.org/10.1039/c4dt01590h>
- [7] Saleem, Q. M., Ebrahium, M. M., Aly, K. A., & Saddeek, Y. B. (2025). Optical properties of transition metals complex films derived from hydrazone oxime for optoelectronic devices. *Journal of Molecular Structure*, 1321, 140196. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2024.140196>
- [8] Arshad, M., Saleem, S., Aldaghfag, S. A., Yaseen, M., Ishfaq, M., & Raza, J. (2025). Investigation of magneto-optoelectronics properties of Mg_{1-x}Mn_xS alloys for optoelectronics and spintronic applications. *Physica B: Condensed Matter*, 696, 416629. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2024.416629>
- [9] Liu, W., Xu, X., & Zhao, Z. (2025). Magnetization measurement methods of magnetic shielding devices and analysis of correlations with spatial magnetic Noise. *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, 74, 6004009. <https://doi.org/10.1109/TIM.2025.3550219>
- [10] Ajibola, A. A., Cubillán, N., Coba-Jiménez, L., Kłak, J., Sieroń, L., & Maniukiewicz, W. (2025). A doubly Phenoxyacetate-bridged dinuclear manganese (II) complex with 1, 10-Phenanthroline: Synthesis, 1-D supramolecular structure, Hirshfeld surface analysis, magnetic and theoretical studies. *Polyhedron*, 267, 117337. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2024.117337>
- [11] Gatteschi, D., & Sessoli, R. (2003). Quantum tunneling of magnetization and related phenomena in molecular materials. *Angewandte Chemie International Edition*, 42(3), 268-297. <https://doi.org/10.1002/anie.200390099>

- [12] Mandal, S., Rosair, G., Ribas, J., & Bandyopadhyay, D. (2009). Synthesis, crystal structure and magnetic characterization of a new phenoxo-bridged binuclear manganese (III) Schiff base complex exhibiting single-molecule-magnet behavior. *Inorganica Chimica Acta*, 362(7), 2200-2204. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2008.09.055>
- [13] Geraldes, C. F., Castro, M. M. C., & Peters, J. A. (2021). Mn (III) porphyrins as potential MRI contrast agents for diagnosis and MRI-guided therapy. *Coordination Chemistry Reviews*, 445, 214069. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.214069>
- [14] Raptopoulou, C. P., Sanakis, Y., Psycharis, V., & Pissas, M. (2013). Zig-zag [MnIII₄] clusters from polydentate Schiff base ligands. *Polyhedron*, 64, 181-188. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2013.03.055>
- [15] Chayen, J. (1993). Manganese redox enzymes. VL Pecoraro (Ed.). VCH Publishers: Weinheim, New York and Cambridge. x+ 290 pages, 186 DM (£ 70) (1992). <https://doi.org/10.1002/cbf.290110412>
- [16] Kanady, J. S., Tsui, E. Y., Day, M. W., & Agapie, T. (2011). A synthetic model of the Mn₃Ca subsite of the oxygen-evolving complex in photosystem II. *Science*, 333(6043), 733-736. <https://doi.org/10.1126/science.1206036>
- [18] Mourzina, Y. G., & Offenhäusser, A. (2020). Electrochemical properties and biomimetic activity of water-soluble meso-substituted Mn (III) porphyrin complexes in the electrocatalytic reduction of hydrogen peroxide. *Journal of electroanalytical chemistry*, 866, 114159. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114159>
- [18] Marianov, A. N., & Jiang, Y. (2019). Effect of manganese porphyrin covalent immobilization on electrocatalytic water oxidation and oxygen reduction reactions. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7(4), 3838-3848. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b04735>
- [19] Wang, D. Y., Liu, R., Guo, W., Li, G., & Fu, Y. (2021). Recent advances of organometallic complexes for rechargeable batteries. *Coordination Chemistry Reviews*, 429, 213650. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213650>
- [20] Milaeva, E. R. (2011). Metal-based antioxidants-potential therapeutic candidates for prevention the oxidative stress-related carcinogenesis: mini-review. *Current Topics in Medicinal Chemistry*, 11(21), 2703-2713. <https://doi.org/10.2174/156802611798040741>
- [21] Brewster, J. T., Thiabaud, G. D., Harvey, P., Zafar, H., Reuther, J. F., Dell'Acqua, S., & Sessler, J. L. (2020). Metallotexaphyrins as MRI-active catalytic antioxidants for neurodegenerative disease: a study on Alzheimer's disease. *Chem*, 6(3), 703-724. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2019.12.016>
- [22] Koumoussi, E. S., Mukherjee, S., Beavers, C. M., Teat, S. J., Christou, G., & Stamatatos, T. C. (2011). Towards models of the oxygen-evolving complex (OEC) of photosystem II: a Mn₄Ca cluster of relevance to low oxidation states of the OEC. *Chemical Communications*, 47(39), 11128-11130. <https://doi.org/10.1039/c1cc13770k>
- [23] Zhou, Z., Jiang, T., Yang, Y., Deng, Y., Wang, M., Ma, Y., & Zhao, Q. (2024). Multifunctional chiral five-coordinated manganese (II) complexes for white led and X-ray imaging applications. *Advanced Optical Materials*, 12(7), 2302185. <https://doi.org/10.1002/adom.202302185>
- [24] Holder, E., Langeveld, B. M., & Schubert, U. S. (2005). New trends in the use of transition metal-ligand complexes for applications in electroluminescent devices. *Advanced Materials*, 17(9), 1109-1121. <https://doi.org/10.1002/adma.200400284>

- [25] Yang, X., Mu, G., Weng, K., & Tang, X. (2024). Advances in high-efficiency blue OLED materials. *Photonics*, 11(9), 864. <https://doi.org/10.3390/photonics11090864>
- [26] Lim, A. (2025). Lighting up the future: a breakthrough in blue OLED technology, *Scilight*, 39. <https://doi.org/10.1063/10.0039507>
- [27] Ge, X., Luo, Q., Xu, H., Wang, H., Zheng, D., & Yu, J. (2025). High-performance non-doped deep-blue/white OLEDs via HLCT-type oxazole emitter with negligible efficiency roll-off. *Applied Physics Letters*, 127(12), 123302. <https://doi.org/10.1063/5.0288801>
- [28] Chan, C. Y., Tanaka, M., Lee, Y. T., Wong, Y. W., Nakanotani, H., Hatakeyama, T., & Adachi, C. (2021). Stable pure-blue hyperfluorescence organic light-emitting diodes with high-efficiency and narrow emission. *Nature Photonics*, 15(3), 203-207 <https://doi.org/10.1038/s41566-020-00745-z>
- [29] Sun, J., Ahn, H., Kang, S., Ko, S. B., Song, D., Um, H. A., & Kim, S. (2022). Exceptionally stable blue phosphorescent organic light-emitting diodes. *Nature Photonics*, 16(3), 212-218. <https://doi.org/10.1038/s41566-022-00958-4>
- [30] Kumar, C. R., & Anwane, S. W. (2025). Blue-emitting manganese and nickel complexes with 2-methyl-8-hydroxyquinoline: Synthesis, characterization, and application as emitters in OLEDs. *Journal Of Advance And Future Research*, 3(4), 305-310. <https://doi.org/10.56975/jaafr.v3i4.500389>
- [31] Rashamuse, T. J., Mohlala, R. L., Coyanis, E. M., & Magwa, N. P. (2023). A review: Blue fluorescent Zinc (II) complexes for OLEDs—A last five-year recap. *Molecules*, 28(13), 5272. <https://doi.org/10.3390/molecules28135272>
- [32] Kim, E., Park, J., Jun, M., Shin, H., Baek, J., Kim, T., & Kim, S. (2022). Highly efficient and stable deep-blue organic light-emitting diode using phosphor-sensitized thermally activated delayed fluorescence. *Science Advances*, 8(41), eabq1641. <https://doi.org/10.1126/sciadv.abq1641>
- [33] Yuan, W., Huang, T., Zhou, J., Tang, M. C., Zhang, D., & Duan, L. (2025). High-efficiency and long-lifetime deep-blue phosphorescent OLEDs using deuterated exciplex-forming host. *Nature Communications*, 16(1), 4446. <https://doi.org/10.1038/s41467-025-59583-8>
- [34] Dolomanov, O. V., Bourhis, L. J., Gildea, R. J., Howard, J. A., & Puschmann, H. (2009). OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program. *Applied Crystallography*, 42(2), 339-341. <https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
- [35] Wongmahasirikun, P., Prom-on, P., Sangtrirutnugul, P., Kongsaree, P., & Phomphrai, K. (2015). Synthesis of cyclic polyesters: Effects of alkoxy side chains in salicylaldiminato tin (II) complexes. *Dalton Transactions*, 44(27), 12357-12364. <https://doi.org/10.1039/C5DT00139K>
- [36] Liu, W., & Thorp, H. H. (1993). Bond valence sum analysis of metal-ligand bond lengths in metalloenzymes and model complexes. 2. Refined distances and other enzymes. *Inorganic Chemistry*, 32(19), 4102-4105. <https://doi.org/10.1021/ic00071a023>
- [37] Mikuriya, M., Torihara, N., Okawa, H., & Kida, S. (1981). Binuclear metal complexes. XXXVII. Crystal and molecular structure of a binuclear manganese (III) complex bridged by two alkoxy oxygens and two bidentate acetate ions. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 54(4), 1063-1067. <https://doi.org/10.1246/bcsj.54.1063>
- [38] Pis-Diez R., Echeverria A. G., Piro, E. O., Jiosc L. J., & Parajo'n-Costa B. S. (2016). A structural, spectroscopic and theoretical study of an o-vanillin Schiff base derivative involved in enol-imine and keto-amine tautomerism. *New Journal of Chemistry*, 40, 2730-2740. <https://doi.org/10.1039/c5nj01039j>

- [39] Freedman, H. H. (1961). Intramolecular H-bonds. I. A spectroscopic study of the hydrogen bond between hydroxyl and nitrogen. *Journal of the American Chemical Society*, 83(13), 2900-2905.
- [40] Chayen, J. (1993). Book review: Manganese redox enzymes [Review of the book *Manganese redox enzymes*, edited by V. L. Pecoraro]. *Cell Biochemistry and Function*, 11(4), 291. <https://doi.org/10.1002/cbf.290110412>
- [41] Gungor, E., & Kara H. (2011). A new hydrogen-bonded pseudo-dimer Mn(III) Schiff base complex. The synthesis, X-ray structure and spectroscopic studies. *Spectrochimica Acta Part A*, 82, 217– 220. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2011.07.038>
- [42] Coban, M. B., Gungor, E., Kara, H., Baisch, U., & Acar, Y. (2018). New mixed valence defect dicubane cobalt (II)/cobalt (III) complex: Synthesis, crystal structure, photoluminescence and magnetic properties. *Journal of Molecular Structure*, 1154, 579-586. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.10.049>
- [43] Acar, Y., Kara, H., Gungor, E., & Coban, M. B. (2018). 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. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 664(1), 165-174. <https://doi.org/10.1080/15421406.2018.1467092>
- [44] Donmez, A., Oylumluoglu, G., Coban, M. B., Kocak, C., Aygun, M., & Kara, H. (2017). Ferromagnetic interactions in new double end-on-azide-bridged dinuclear Ni (II) complex: Synthesis, crystal structures, magnetic and photoluminescence properties. *Journal of Molecular Structure*, 1149, 569-575. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.08.027>
- [45] Nath, J. K., Mondal, A., Powell, A. K., & Baruah, J. B. (2014). Structures, magnetic properties, and photoluminescence of dicarboxylate coordination polymers of Mn, Co, Ni, Cu having N-(4-pyridylmethyl)-1, 8-naphthalimide. *Crystal Growth & Design*, 14(9), 4735-474. <https://doi.org/10.1021/cg500882z>
- [46] Fufa, T. O., Ma, H., Ayub, A. R., Nabat, K. Y., Khan, Y., & Li, H. (2025). Zinc (ii) ion detection and fluorescence emission properties of a diaminomaleonitrile-derived unsymmetrical Schiff base ligand. *RSC advances*, 15(30), 24192-24201. <https://doi.org/10.1039/D5RA03383G>
- [47] Ghosh, K., Mandi, A., Bar, N. G., Ray, A., Das, G. K., Mondal, D., & Chowdhury, P. (2025). Synthesis, crystal structure and optical properties of 2, 4-diaminotoluene based Schiff Base: experimental and theoretical approaches. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 126731. <https://doi.org/10.1016/J.SAA.2025.126731>
- [48] Zhang, S., Huang, M., Jiao, L., Weng, Z., Yang, Q., Liao, N., & Wu, Q. (2025). A fluorescence turn-on probe for high SNR monitoring of Mg²⁺ ions based on Salen-type Schiff base: Synthesis, characterisation and DFT/TD-DFT studies. *Journal of Molecular Structure*, 1321, 140098. <https://doi.org/10.1016/J.MOLSTRUC.2024.140098>
- [49] Drzewiecka-Antonik A., Ferenc W., Mirosław B., Osypiuk D., Sarzyński, J. (2021). Structure, thermal stability and magnetic behavior of Mn(II) complexes with phenoxyacetic acid herbicides. *Polyhedron*, 207, 115370. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2021.115370>
- [50] Gungor, E., & Kara, H. (2011). A new hydrogen-bonded pseudo-dimer Mn (III) Schiff base complex. The synthesis, X-ray structure and spectroscopic studies. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 82(1), 217-220. <https://doi.org/10.1016/J.SAA.2011.07.038>