

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

GEÇİŞ METALİ KOMPLEKSLERİNDE MANYETO–YAPISAL İLİŞKİ

DOKTORA TEZİ

Elif GÜNGÖR

Balıkesir, Ekim–2011

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

GEÇİŞ METALİ KOMPLEKSLERİNDE MANYETO–YAPISAL İLİŞKİ

DOKTORA TEZİ

Elif GÜNGÖR

Balıkesir, Ekim–2011

Bu doktora tez çalışması Balıkesir Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi 2010/33 nolu Araştırma Projesi tarafından desteklenmiştir.

T.C
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI

GEÇİŞ METALİ KOMPLEKSLERİNDE MANYETO-YAPISAL İLİŞKİ

DOKTORA TEZİ

Elif GÜNGÖR

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Hülya KARA SUBAŞAT

Sınav Tarihi : 14.10.2011

Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Hülya KARA SUBAŞAT (Danışman-BAÜ) 

Doç.Dr. Figen KURTULUŞ (BAÜ) 

Yrd.Doç.Dr. Muhittin AYGÜN (DEÜ) 

Yrd.Doç.Dr. Uğur ERKASLAN (MÜ) 

Yrd.Doç.Dr. Hasan TUNER (BAÜ) 

Balıkesir, Ekim-2011

ÖZET

GEÇİŞ METALİ KOMPLEKSLERİNDE MANYETO–YAPISAL İLİŞKİ

Elif GÜNGÖR

**Balikesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı**

(Doktora Tezi / Tez Danışmanı): Prof. Dr. Hülya KARA SUBAŞAT

Balikesir, 2011

Bu doktora tez çalışmasında tek çekirdekli mangan (EG1), iki çekirdekli bakır (EG2) ve dört çekirdekli bakır ve nikel (EG3, EG4 ve EG5 EG6) metal kompleksleri Schiff baz ligandları ile sentezlenmiştir. Komplekslerin kristal yapıları tek kristal X–ışını kırınım yöntemi ile manyetik özellikleri ise SQUID yöntemi ile belirlenmiştir. Komplekslerdeki manyetik değiş–tokuş sabitini belirlemek için, sıcaklığa bağlı manyetik alınganlık ölçümleri yapılmıştır. Deneysel manyetik alınganlık değerleri ile teorik manyetik alınganlık değerleri en küçük kareler yöntemi kullanılarak karşılaştırılmış ve komplekslere ait manyetik parametreler belirlenmiştir. Sentezlenen komplekslerin ve literatürdeki benzer bileşiklerin yapısal ve manyetik verileri karşılaştırılmış ve manyeto–yapısal ilişkileri incelenmiştir.

ANAHTAR KELİMELEER: tek çekirdekli Mn(III) kompleksleri / iki çekirdekli Cu(II) kompleksleri / dört çekirdekli Cu(II) kompleksleri / dört çekirdekli Ni(II) kompleksleri / ferromanyetik süper değiş–tokuş etkileşmesi / antiferromanyetik değiş–tokuş etkileşmesi /manyeto–yapısal ilişki.

ABSTRACT

MAGNETO–STRUCTURAL CORRELATIONS IN TRANSITION METAL COMPLEXES

Elif GÜNGÖR

**Balikesir University, The Institute of Science and Technology
Physics Department**

PhD. Thesis / Supervisor: Prof. Dr. Hülya KARA SUBAŞAT

Balikesir, 2011

In this PhD thesis, mononuclear manganese (EG1), dinuclear copper (EG2) and tetranuclear copper and nickel (EG3, EG4 and EG5, EG6) metal complexes have been synthesized with Schiff base ligands. The crystal structures and magnetic properties of these complexes are determined by the single X–ray diffraction method and the SQUID method, respectively. The variable temperature magnetic susceptibilities measurements of complexes were made to determine the magnetic exchange constant. The experimental magnetic susceptibilities have been fitted to the theoretical magnetic susceptibilities equations using method of least–squares and magnetic parameters have been determined. The structural and magnetic data of synthesized complexes, and a series of related compounds reported in literature have been compared and magneto–structural correlations have been investigated.

KEYWORDS: mononuclear Mn(III) complexes / dinuclear Cu(II) complexes / tetranuclear Cu(II) complexes / tetranuclear Ni(II) complexes / ferromagnetic exchange interaction / antiferromagnetic exchange interaction / magneto–structural correlation

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET, ANAHTAR SÖZCÜKLER	ii
ABSTRACT, KEYWORDS	iii
İÇİNDEKİLER	iv
SEMBOL LİSTESİ	vii
ŞEKİL LİSTESİ	viii
TABLO LİSTESİ	xi
ÖNSÖZ	xiii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	3
2.1 Schiff Bazları	3
2.2 X Işını Kırınımı Tekniği	4
2.3 Tek Kristal Difraktometresi	6
2.4 X ışınlarının Kristalden Kırınımı ve Kristal Yapı Faktörü	10
2.5 X Işınlarını Etkileyen Faktörler	12
2.5.1 Lorentz Faktörü Düzeltmesi	12
2.5.2 Kutuplanma Faktörü Düzeltmesi	13
2.5.3 Sıcaklık Faktörü Düzeltmesi	14
2.5.4 Soğurma Faktörü Düzeltmesi	17
2.5.5 Sönüm Etkisi	18
2.6 Kristal Yapı Çözüm Metotları	18
2.6.1 Direk Yöntemler	19
2.6.2 Patterson Yöntemi	20
2.6.3 Ağır Atom Yöntemi	21
2.7 Kristal Yapının Arıtımı	22
2.7.1 En küçük Kareler Yöntemi	22

2.7.2	Fark Fourier Yöntemi	22
2.8	Kristal Yapının Doğruluk Derecesi	23
2.9	Manyetizmanın Temel Kavramları	26
2.9.1	Diyamanyetik Malzemeler	27
2.9.2	Paramanyetik Malzemeler	28
2.9.3	Ferromanyetik Malzemeler	29
2.9.4	Antiferromanyetik Malzemeler	31
2.10	Manyetik Etkileşmeler	33
2.10.1	Süper değiş –tokuş etkileşmeleri	33
2.10.2	Heisenberg Spin Hamiltonyeni	34
2.10.3	İki Çekirdekli Bakır(II) Komplekslerinde Manyetik Değiş–tokuş Etkileşmeleri	38
2.10.4	Dört Çekirdekli Bakır(II) Komplekslerinde Manyetik Değiş–tokuş Etkileşmeleri	40
2.10.5	Dört Çekirdekli Nikel(II) Komplekslerinde Manyetik Değiş–tokuş Etkileşmeleri	41
2.11	Molekül Orbital Teoremi	43
2.11.1	Moleküler orbitallerin tanımı	44
2.11.1.1	Bağ ve karşıbağ orbitalleri	44
3.	METARYAL ve YÖNTEM	47
3.1	Komplekslerin Sentezlenmesi	47
3.1.1	EG1 Kompleksinin Sentezlenmesi	47
3.1.2	EG2 Kompleksinin Sentezlenmesi	49
3.1.3	EG3 Kompleksinin Sentezlenmesi	50
3.1.4	EG4 Kompleksinin Sentezlenmesi	51
3.1.5	EG5 Kompleksinin Sentezlenmesi	52
3.1.6	EG6 Kompleksinin Sentezlenmesi	54
3.2	Kristallerin Yapı Çözümü ve Arıtımı	55
3.3	Süperiletken Kuantum Girişim Aygıtı (SQUID: Superconducting QUantum Interference Device))	56
3.4	Komplekslerin Manyetik Alınganlık ve Değiş–tokuş Etkileşim Sabitlerinin Belirlenmesi	59

4.	ARAŞTIRMA BULGULARI	60
4.1	Komplekslerin Kristal Yapı Çözümleri	60
4.1.1	EG1 Kompleksinin Kristal Yapısı	61
4.1.2	EG2 Kompleksinin Kristal Yapısı	65
4.1.3	EG3 Kompleksinin Kristal Yapısı	71
4.1.4	EG4 Kompleksinin Kristal Yapısı	75
4.1.5	EG5 Kompleksinin Kristal Yapısı	79
4.1.6	EG6 Kompleksinin Kristal Yapısı	82
4.2	Komplekslerin Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi	87
4.2.1	EG2 Kompleksinin Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi	87
4.2.2	EG3 Kompleksinin Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi	88
4.2.3	EG4 Kompleksinin Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi	90
4.2.4	EG5 Kompleksinin Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi	92
4.2.5	EG6 Kompleksinin Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi	92
4.3	Manyeto–yapısal İlişki	93
4.3.1	İki Çekirdekli Bakır(II) Komplekslerinde Manyeto–yapısal İlişki	93
4.3.2	Dört Çekirdekli Bakır(II) Komplekslerinde Manyeto–yapısal İlişki	97
4.3.3	Dört Çekirdekli Nikel(II) Komplekslerinde Manyeto–yapısal İlişki	101
5.	TARTIŞMA ve SONUÇ	104
	KAYNAKLAR	107

SEMBOL LİSTESİ

<u>Simge</u>	<u>Adı</u>
\mathcal{H}	Hamiltonyen
$\mathcal{H}_{\text{HDVV}}$	Heinsenberg–Dirac–Van Vleck spin hamiltonyeni
$E(S_T)$	Enerji özdeğerleri
M	Mıknatıslanma
μ	Manyetik moment
μ_B	Bohr manyetonu
μ_{eff}	Etkin manyetik moment
k	Boltzman sabiti
χ	Manyetik alınganlık
C	Curie sabiti
g	Lande g faktörü
N	Avagadro sayısı
λ	X–ışınlarının dalga boyu
$\rho(x,y,z)$	Elektron yoğunluğu fonksiyonu
a, b, c, α , β , γ	Birim hücre parametreleri
hkl	Miller indisleri
J_1, J_2	Süper değiş–tokuş sabiti
N_α	Sıcaklıktan bağımsız paramanyetizma
ρ	Paramanyetik safsızlık katsayısı
P	Kutuplanma düzeltme faktörü
K	Skala faktörü
L	Lorentz faktörü
P	Kutuplanma faktörü
T	Debye–Waller sıcaklık faktörü
A	Soğurma faktörü
τ	Bozulma indeksi
F_{hkl}	Yapı faktörü

ŞEKİL LİSTESİ

<u>Şekil</u>	<u>Adı</u>	<u>Sayfa Numarası</u>
Şekil 2.1	Hidroksil grubu içeren Schiff baz ligandı.	3
Şekil 2.2	Kristal düzlemlerine gelen ve yansıyan ışınlar.	5
Şekil 2.3	Ewald küresi.	6
Şekil 2.4	X-ışınlarının bir kristalden geçtikten sonra oluşturduğu kırınım deseni.	7
Şekil 2.5	CAD-4 difraktometresinde xyz koordinat sistemi ve dönme eksenleri.	7
Şekil 2.6	Bruker Kappa Apex II CCD difraktometresi.	9
Şekil 2.7	Bruker Kappa Apex II CCD difraktometresinin iç görünümü.	9
Şekil 2.8	K skala faktörünün bulunması.	16
Şekil 2.9	Diyamanyetik bir malzemenin manyetik alan-mıknatıslanma grafiği	27
Şekil 2.10	Paramanyetik bir malzemenin manyetik alan-mıknatıslanma ve sıcaklık-manyetik alınganlık grafiği.	28
Şekil 2.11	Mıknatıslanmanın mutlak sıcaklıkla değişimi.	30
Şekil 2.12	Ferromanyetik bir malzemenin histeresis eğrisi.	31
Şekil 2.13	Antiferromanyetik bir malzemenin manyetik alan-mıknatıslanma grafiği.	32
Şekil 2.14	Antiferromanyetik bir malzemenin sıcaklık-manyetik alınganlık grafiği.	32
Şekil 2.15	Süper değiş-tokuş etkileşmesi.	33
Şekil 2.16	İki çekirdekli komplekste süper değiş-tokuş etkileşmesinin şematik gösterimi.	34
Şekil 2.17	İki çekirdekli bakır(II) atomları arasındaki değiş-tokuş etkileşmesi.	38
Şekil 2.18	İki çekirdekli Cu(II) komplekslerinde spin-spin çiftlenim sisteminin enerji düzeyleri.	39
Şekil 2.19	Dört çekirdekli bakır(II) atomları arasındaki değiş-tokuş etkileşmesi.	40

Şekil 2.20	Dört çekirdekli Ni(II) atomları arasındaki değiş-tokuş etkileşmesi.	42
Şekil 2.21	Artı örtüşme.	45
Şekil 2.22	Eksi örtüşme.	45
Şekil 2.23	Sıfır örtüşme.	45
Şekil 2.24	Atomik orbitallerin düzenlemelerinden, pozitif (a-f), negatif (g-l) ve sıfır (m-o) örtüşmesi yapar.	46
Şekil 3.1	Sentezlenen komplekslerin şematik olarak gruplandırılması.	47
Şekil 3.2	H ₂ L1 ligandı (<i>N,N'</i> -bis(2-hidroksi-1-naptalidenat)-1,2 diaminopropane)).	48
Şekil 3.3	EG1 kompleksinin şematik gösterimi.	48
Şekil 3.4	H ₂ L2 ligandı (<i>N</i> -(2-hidroksi etil)-5-nitro salisilaldimin).	49
Şekil 3.5	EG2 kompleksinin şematik gösterimi.	49
Şekil 3.6	H ₂ L3 ligandı (<i>N</i> -(2-hidroksi etil)-4-metoksi salisilaldimin).	50
Şekil 3.7	EG3 kompleksinin şematik gösterimi.	51
Şekil 3.8	H ₂ L4 ligandı H ₂ L4 ligandı (<i>N</i> -(2-hidroksi)-3,5-di-tert bütül salisilaldimin).	51
Şekil 3.9	EG4 kompleksinin şematik gösterimi.	52
Şekil 3.10	H ₂ L5 ligandı (<i>N</i> -(2-hidroksi etil)-5-klor salisilaldimin).	53
Şekil 3.11	EG5 kompleksinin şematik gösterimi.	53
Şekil 3.12	H ₂ L6 ligandı (<i>N</i> -(2-hidroksi etil)-5-metoksi salisilaldimin).	54
Şekil 3.13	EG6 kompleksinin şematik gösterimi.	55
Şekil 3.14	SHELXTL programından bir görünüm.	56
Şekil 3.15	SQUID cihazı.	58
Şekil 3.16	SQUID cihazının şematik gösterimi.	58
Şekil 4.1	Sentezlenen komplekslerin kor kısımlarının gösterimi.	60
Şekil 4.2	EG1 kompleksinin ORTEP görünümü.	62
Şekil 4.3	EG1 kompleksinin H-bağı etkileşmelerinin bir sonucu olarak iki çekirdekli yapısı.	62
Şekil 4.4	EG2 kompleksinin ORTEP görünümü.	65
Şekil 4.5	EG2 kompleksinin paketlenmiş yapısı.	68
Şekil 4.6	EG2 kompleksinin b eksenini boyunca O9-H...Cl-Cu H-bağı etkileşmelerinin bir sonucu olarak bir boyutta (1D) sarmal yapısı.	68

Şekil 4.7	EG3 kompleksinin ORTEP görünümü.	72
Şekil 4.8	EG3 kompleksinin b eksenini boyunca 3 boyutta (3D) paketlenmiş yapısı.	72
Şekil 4.9	EG4 kompleksinin ORTEP görünümü.	76
Şekil 4.10	EG4 kompleksinin a eksenini boyunca 3 boyutta (3D) paketlenmiş yapısı.	76
Şekil 4.11	EG5 kompleksinin ORTEP görünümü.	80
Şekil 4.12	EG5 kompleksinin ac eksenini boyunca 3 boyutta (3D) paketlenmesi.	80
Şekil 4.13	EG6 kompleksinin ORTEP görünümü.	84
Şekil 4.14	EG6 kompleksinin a eksenini boyunca 1 boyutta (1D) paketlenmesi.	84
Şekil 4.15	EG2 kompleksinin sıcaklığa bağlı χ_m ve $1/\chi_m$ grafiği.	88
Şekil 4.16	EG3 kompleksinin sıcaklığa bağlı χ_m ve $1/\chi_m$ grafiği.	89
Şekil 4.17	EG4 kompleksinin sıcaklığa bağlı χ_m ve $1/\chi_m$ grafiği.	90
Şekil 4.18	EG5 kompleksinin sıcaklığa bağlı χ_m ve $1/\chi_m$ grafiği.	92
Şekil 4.19	EG6 kompleksinin sıcaklığa bağlı χ_m ve $1/\chi_m$ grafiği.	93
Şekil 4.20	İki çekirdekli bakır(II) komplekslerinin orbital düzenlemeleri.	95
Şekil 4.21	Kübiğe benzer bakır(II) komplekslerinin sınıflandırılması.	97
Şekil 4.22	Bakır(II) komplekslerinin 4+2 sınıfında orbital düzenlemeleri.	99
Şekil 4.23	Dört çekirdekli Nikel(II) komplekslerinin orbital düzenlemeleri.	102

TABLO LİSTESİ

<u>Tablo</u>	<u>Adı</u>	<u>Sayfa Numarası</u>
Tablo 4.1	EG1 kompleksine ait kristalografik bilgiler.	63
Tablo 4.2	EG1 kompleksi için Mn atomlarının koordinasyonunu oluşturan atomlar arasından seçilen bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).	64
Tablo 4.3	EG1 kompleksinde oluşan H–bağları için bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve atomların konumları.	64
Tablo 4.4	EG2 kompleksine ait kristalografik bilgiler.	69
Tablo 4.5	EG2 kompleksi için Cu atomlarının koordinasyonunu oluşturan atomlar arasından seçilen bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).	70
Tablo 4.6	EG2 kompleksinde oluşan H–bağları için bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve atomların konumları.	70
Tablo 4.7	EG3 kompleksine ait kristalografik bilgiler.	73
Tablo 4.8	EG3 kompleksi için Cu atomlarının koordinasyonunu oluşturan atomlar arasından seçilen bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).	74
Tablo 4.9	EG4 kompleksine ait kristalografik bilgiler.	77
Tablo 4.10	EG4 kompleksi için Cu atomlarının koordinasyonunu oluşturan atomlar arasından seçilen bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).	78
Tablo 4.11	EG5 kompleksine ait kristalografik bilgiler.	81
Tablo 4.12	EG5 kompleksi için Ni atomlarının koordinasyonunu oluşturan atomlar arasından seçilen bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).	82
Tablo 4.13	EG6 kompleksine ait kristalografik bilgiler.	85
Tablo 4.14	EG6 kompleksi için Ni atomlarının koordinasyonunu oluşturan atomlar arasından seçilen bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).	86
Tablo 4.15	EG6 kompleksinde oluşan H–bağları için bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve atomların konumları.	86
Tablo 4.16	EG2 kompleksine ait manyetik parametreler.	88
Tablo 4.17	EG3 kompleksine ait manyetik parametreler.	90

Tablo 4.18	EG4 kompleksine ait manyetik parametreler.	91
Tablo 4.19	EG5 kompleksine ait manyetik parametreler.	92
Tablo 4.20	EG6 kompleksine ait manyetik parametreler.	93
Tablo 4.21	EG2 kompleksinin ve literatürde yeralan benzer komplekslerin seçilen yapısal ve manyetik verileri.	96
Tablo 4.22	EG3, EG4 komplekslerinin ve literatürde yeralan benzer komplekslerin seçilen yapısal ve manyetik verileri.	100
Tablo 4.23	EG5, EG6 komplekslerinin ve literatürde yeralan benzer komplekslerin seçilen yapısal ve manyetik verileri.	103

ÖNSÖZ

Doktora çalışmamın her aşamasında bilgi ve tecrübelerini paylaşan, her konuda yardım ve desteklerini esirgemeyen değerli danışman hocam Prof. Dr. Hülya KARA'ya çok teşekkür ederim. Her zaman bilimsel yaklaşımları ile çalışmalarına önemli katkılarda bulunan hocalarım Yrd. Doç. Dr. Uğur ERKASLAN'a ve Yrd. Doç. Dr. Hasan TUNER'e, çalışmalarım boyunca bana destek olan çalışma arkadaşlarım Dr. Yasemin ACAR, Ayşe KARAOĞLU, Fatma Çağnur ALAKUŞ ve Buket ŞAFAK'a teşekkür ederim.

Komplekslerin, X-ışınları şiddet verilerinin ölçümlerinde yardımcı olan sayın Dr. Mairi Haddow'a, manyetik ölçümlerin yapılmasında yardımcı olan sayın Prof. Andrea Caneschi ve Dr. Lorenzo Sorace'ye teşekkür ederim.

Manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen ve her zaman yanımda olan Ailem'e çok teşekkür ederim.

Balıkesir, 2011

Elif GÜNGÖR

1. GİRİŞ

Bu doktora tez çalışmasında, Schiff bazı ligandları kullanılarak sentezlenen bir adet tek çekirdekli Mn(III), bir adet iki çekirdekli Cu(II), iki adet dört çekirdekli Cu(II) ve iki adet dört çekirdekli Ni(II) metal komplekslerinin kristal yapılarının belirlenmesi, manyetik değiş-tokuş etkileşmelerinin ve manyeto-yapısal ilişkilerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

Son zamanlarda, nano teknolojinin gelişmesiyle ilginç yapısal ve manyetik özellik gösteren, iki ve daha fazla 3.periyot (3d) geçiş metal iyonları (Cu, Ni, Co, Mn, Fe) içeren Schiff bazı komplekslerine büyük ilgi vardır [1-10]. Bu komplekslerin tek-molekül manyetizma, multielektron transferi, enzim, biyoinorganik modelleme, organik reaksiyonların katalizi, biyolojik sistemler ve metal enzimleri gibi birçok kullanım alanı bulunmaktadır. Ayrıca, ilginç manyetik özellik gösteren malzemeler, moleküler ve nano-ölçek seviyesinde mükemmel yüksek yoğunluklu bilgi depolama gibi çok önemli teknolojik uygulamalara sahiptir. Bu alanlardaki teknolojilerde, gelişme ve uygulama alanlarının artması ve çeşitlenmesi, manyetik özellik gösteren yeni malzemelerin geliştirilmesine bağlıdır. Bu nedenle, farklı amaçlar için farklı ligand sistemleriyle, yeni ve daha iyi özelliklere sahip malzemelerin araştırılması ve bu malzemelerin üretim gereksinimi artmaktadır.

İki ve daha fazla geçiş metali iyonu içeren komplekslerde manyetik etkileşmeler, kompleksteki merkez iyonlarının sahip olduğu farklı geometriksel parametrelere bağlıdır. Bu geometriksel parametreler, merkez iyonlarının diyamanyetik köprü atomlarıyla yaptığı açı, bağ uzunluğu ve merkez iyonları arasındaki mesafedir [11-14]. Literatürde iki ve dört çekirdekli bakır(II) ve dört çekirdekli nikel(II) komplekslerinde hem ferromanyetik hem de antiferromanyetik etkileşim görülmektedir [5-14]. Bu nedenle manyetik etkileşimin hangi parametrelere bağlı olduğunu anlayabilmek amacı ile iki çekirdekli bakır(II), dört çekirdekli bakır(II) ve nikel(II) komplekslerinin yapısal ve manyetik özellikleri incelenmiş ve literatürdeki benzer çalışmalarla karşılaştırılmıştır. Bu çalışmada incelenen kompleksler aşağıda listelenmiştir.

- 1) Tek çekirdekli mangan(III) kompleksi (EG1)
- 2) İki çekirdekli bakır(II) kompleksi (EG2)
- 3) Dört çekirdekli bakır(II) kompleksleri (EG3, EG4)
- 4) Dört çekirdekli nikel(II) kompleksleri (EG5, EG6)

Bu tez çalışmasının ilk kısmında, yukarıda tanımlanan altı adet kompleks sentezlenmiş ve tek kristalleri elde edilmiştir. Daha sonra bu kristallerin X-ışını kırınımı yöntemi ile kırınım verileri toplanarak kristal yapıları belirlenmiştir. Yapısı belirlenen bu komplekslere ait atomların konum ve titreşim parametreleri, bağ uzunlukları ve bağ açıları, birim hücre parametreleri, uzay grubu, düzlemler arası dihedral açılar bulunarak kompleksin kristal yapısı duyarlı bir şekilde tanımlanmıştır.

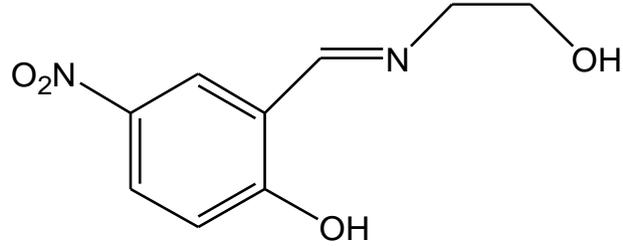
Çalışmanın ikinci kısmında, komplekslerin sıcaklığa bağlı manyetik alınganlık ölçümleri yapılmıştır. Deneysel olarak gözlenen manyetik alınganlık değerleri ile kuramsal olarak hesaplanan değerler en küçük kareler yöntemi ile karşılaştırılarak manyetik etkileşmeye ait manyetik parametreler bulunmuştur. Böylece, komplekslerin manyetik etkileşiminin karakteri belirlenmiştir.

Çalışmanın üçüncü aşamasında ise, iki bakır(II), dört çekirdekli bakır(II) ve nikel(II) komplekslerinin manyeto-yapısal ilişkisinin araştırması yapılmış ve daha önce yapılan benzer çalışmalar göz önüne alınarak, manyetik değiş-tokuş sabitinin hangi parametrelere bağlı olduğu araştırılmıştır. Komplekslerdeki farklı manyetik etkileşimin sebepleri moleküler orbital teorisine göre incelenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Schiff Bazları

Schiff Bazları, koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılan ve C=N grubu içeren bileşiklerdir. Bu ligandlar koordinasyon bileşiğinin oluşumu sırasında metal iyonuna bir veya daha çok elektron çifti vermektedir. Schiff bazlarının oldukça kararlı 4, 5 veya 6 halkalı kompleksler oluşturabilmesi için azometin grubuna mümkün olduğu kadar yakın ve yer değiştirebilir hidrojen atomuna sahip ikinci bir fonksiyonel grubun bulunması gereklidir. Bu grup tercihen hidroksil grubudur (Şekil 2.1).



Şekil 2.1 Hidroksil grubu içeren Schiff baz ligandı.

Son yıllarda, iki ve daha fazla çekirdekli komplekslerin manyetik özellikleri yoğun bir şekilde araştırılmaktadır. Bu komplekslerdeki iki veya daha fazla geçiş metali (Fe, Ni, Cu, Co ... vb) birbirleri ile çeşitli diyamanyetik atomlar (O, Br, C, S) üzerinden manyetik etkileşme gösterirler. Bu şekilde gerçekleşen manyetik süper değiş-tokuş etkileşmeleri metal proteinlerinin biyolojik işlevleri üzerinde oldukça büyük bir öneme sahiptir. Bu nedenle, molekül tabanlı manyetik malzemelerin sentezinde ligand olarak kullanılan Schiff bazları konusunda birçok bilim adamı ilgilenmiş ve farklı manyetik özellik gösteren çok çekirdekli geçiş metali kompleksleri elde etmişlerdir. Schiff bazlarının ve metal komplekslerinin kullanım alanı oldukça geniştir. Bu nedenle bu tip malzemelerin manyetik özelliklerinin tam olarak anlaşılabilmesi büyük bir önem taşımaktadır.

Schiff bazları boya sanayiinde, kauçuk üretiminde, ilaç sanayiinde, elektronik endüstrisinde, plastik sanayiinde, sıvı kristal teknolojisinde, madeni yağlarda, bitkilerde hastalıklara ve ürün kayıplarına neden olan patojen mantarlara karşı mücadelede, organizma için önemli olan K-amino asitlerin sentezinde, radyoaktif maddelerin zenginleştirilmesinde, polimer ve pestisitlerin üretiminde son yıllarda büyük oranda kullanılmakta ve giderek önemi artmaktadır. Ayrıca, Schiff bazları koordinasyon bileşiklerinin ve metal komplekslerinin sentezinde ligand olarak yaygın bir şekilde kullanılmakta olup, elde edilen kompleksler çoğunlukla renkli olduklarından, özellikle tekstil sanayiinde boyar madde ve biyolojik sistemlerde ve katalitik reaksiyonlarda model olarak kullanılmaktadır. Yine Schiff bazları ve metallerle oluşturdukları komplekslerin antitümör, antibakteriyel, antikanser, antitoksik, antimikrobiyal özelliklere sahip olması ve bağışıklık sistemini etkileyen virüslere karşı gösterdikleri aktivitelerinden dolayı son yıllarda çok önem kazanmıştır.

2.2 X Işını Kırınımı Tekniği

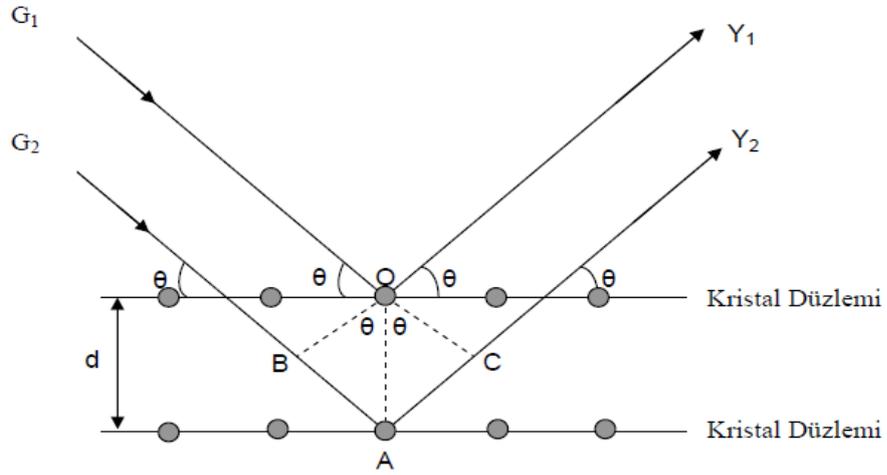
X-ışınları 1895 yılında Alman fizikçi Wilhelm Conrad Röntgen tarafından keşfedilen elektromanyetik dalgalardır. Enerjisi 100 eV–100 keV arasındadır. Kırınım deneyleri için yalnızca dalga boyu 0.1–2 Å arasında olan kısa dalga boylu X-ışınları kullanılır.

X-ışınlarının dalga boyları, bir malzemedeki atomlar arası uzaklık ile aynı mertebede olduğu için, bir malzemedeki atomlar ve moleküllerin düzenlerini incelemenin en uygun yolu *X-ışını kırınım yöntemidir*. Bu yöntemle, örgü noktalarındaki atomların cinsleri ve kristal düzlemleri ile düzlemler arası mesafeler bulunabilir. Kristalin yapısına ve kristalle etkileşen ışının dalga boyuna bağlı olarak değişik kırınım desenleri meydana gelmektedir. Kristale gönderilen ışının dalga boyu, kristalin örgü sabitine eşitse gelen ışın kırınıma uğrar. Kırınım şiddetleri ölçülerek kırınım deseninden elde edilen bilgiler ile kristal yapı tayini yapılmaktadır.

Kristalle etkileşen X-ışınları birim hücre içerisinde, düzenli bir şekilde dizilmiş atomlar tarafından, Bragg yansıma şartını sağlayan belirli doğrultulara yönlendirilir. Kristalde gelen ışın demetine göre farklı açılarda yönelmiş birçok farklı atom düzlemi olduğuna göre, yansıyan ışın demetinin farklı açılarda yansıması beklenmektedir. Kristalden kırınıma uğrayan X-ışını demetleri arasındaki faz farkı, atomların birim hücre içerisindeki dizilişlerine bağlıdır. X ışınları kristal malzeme üzerine düştüğünde, kristaldeki atomlar saçılma merkezleri gibi davranırlar. Kristallerin periyodiklik doğası nedeniyle, saçılma merkezleri birbirinden d kadar uzaklıktaki paralel düzlemlere periyodik olarak dizilmektedir. Bu düzlemlere belli açılarda gelen X ışınları aynı fazlı saçılmalar gösterirler (Şekil 2.2). Saçılma için gerekli geometrik koşul Bragg Eşitliği'dir ve

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

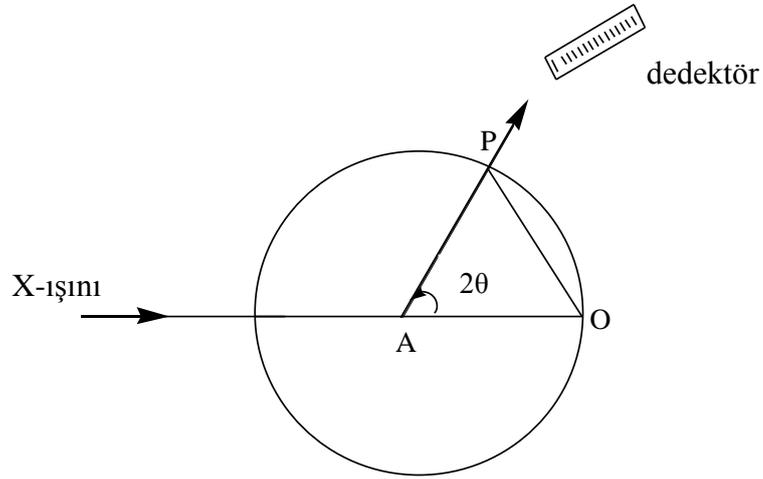
ile verilir. Burada n bir tamsayı, λ gelen X-ışınlarının dalgaboyu, θ ise gelen ve saçılan ışın demetleri arasındaki açıyı ifade etmektedir (Şekil 2.2).



Şekil 2.2 Kristal düzlemlerine gelen ve yansıyan ışınlar.

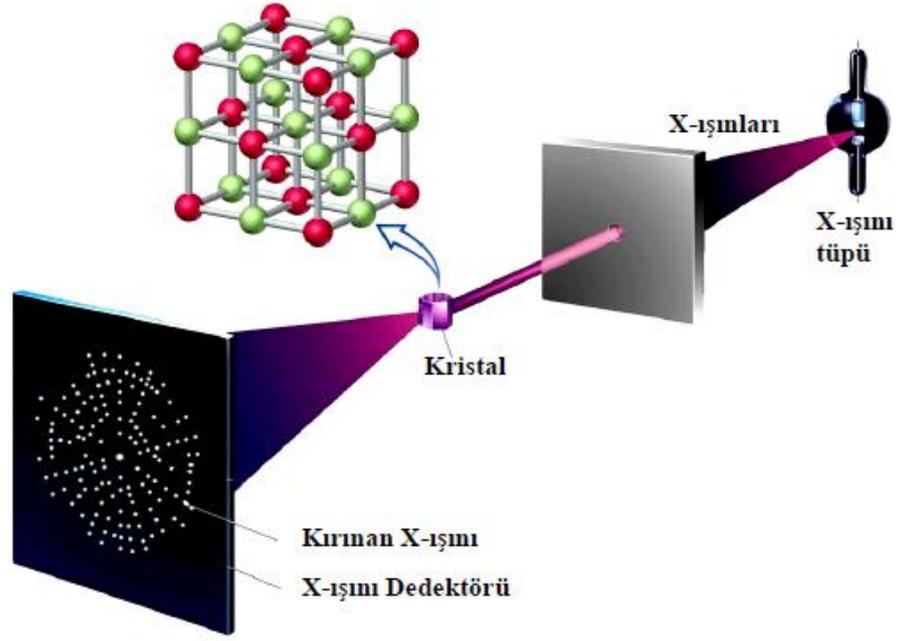
2.3 Tek Kristal Difraktometresi

Bu tez çalışmasında X-ışını kırınım verileri Bruker Kappa Apex II CCD ve Xcalibur-3 difraktometreleri kullanılarak elde edildi. Tek kristal difraktometreleri, X-ışını kaynağı, X-ışını dedektörü, dedektör tarafından algılanan kırınımına uğramış X-ışını için kristali yönlendiren gonyometre ve dedektörü kontrol eden bilgisayardan oluşur. Kırınımına uğramış ışınlardaki ekvator geometriyi kullanan difraktometreler, gelen X-ışını ve kristali kesen eksen etrafında dedektörün dönmesiyle tanımlanmış yatay düzlemde ölçüm alırlar. Dedektör, gelen ışınla 2θ açısı yapacak şekilde sadece bu düzlemde hareket eder.

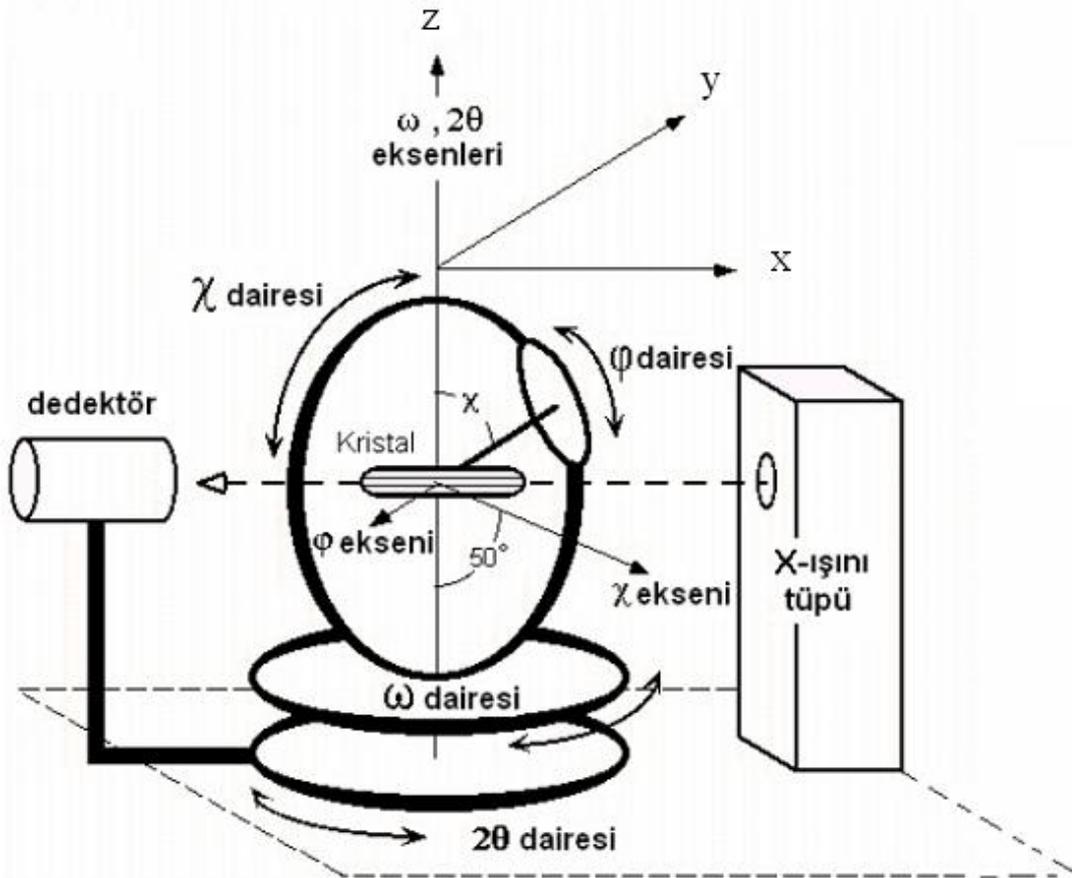


Şekil 2.3 Ewald küresi.

X-ışını kırınımını Ewald küresi (yansıma küresi) üzerinde daha iyi anlamak mümkündür. Şekil 2.3’de bir Ewald küresi gösterilmektedir ve kürenin merkezinde kristal bulunmaktadır. X ışınının küreyi terk ettiği nokta ters örgü noktasıdır ve ters örgüde her düzlem bir noktaya karşılık gelmektedir. Kristal düzlemi 2θ ’nın açıortayı doğrultusundadır. Gelen ve saçılan X ışınları arasındaki açı 2θ ’dır. Sadece küre yüzeyi üzerindeki noktalar kırınım koşulunu sağlamaktadır. Yani sonsuz sayıda ters örgü noktası yoktur. Dedektör ana eksen etrafında döner ve gelen ışını içeren bir düzlem tanımlar. Yansımalar daima bu düzlemde ölçülür. Şekil 2.4’de X-ışınlarının bir kristalden geçtikten sonra oluşturduğu kırınım deseni gösterilmiştir.



Şekil 2.4 X-ışınlarının bir kristalden geçtikten sonra oluşturduğu kırınım deseni.



Şekil 2.5 CAD-4 difraktometresinde xyz koordinat sistemi ve dönme eksenleri.

Dört eksenli difraktometrede Şekil 2.5'te görüldüğü gibi dört farklı açı vardır. Bu açılar φ , ω , θ ve χ olarak isimlendirilir. Bütün dönme eksenleri, ekvator merkezinde kesişirler. Kristal, eksenlerin kesiştiği noktada bulunacak şekilde sistem ayarlanmaktadır. Gonyometre başlığı, kappa bloğu tarafından oluşturulan φ eksenine yerleştirilmiştir. Bu eksenindeki dönme açısı φ olarak tanımlanır. Böylece kristalin dönmesini tanımlayan χ ve φ dönmeleri, halkanın dönmesini tanımlayan ω dönmesi ve ana eksen etrafında dedektörün dönmesini sağlayan 2θ dönmesi ile difraktometrenin dört farklı dönüşü sağlanır. Şekil 2.5'te CAD-4 difraktometresinde xyz koordinat sistemi ve dönme eksenleri gösterilmektedir.

Kappa bloğu, χ eksenine etrafında ω bloğu üzerinde döner. ω ve χ eksenleri arasında α olarak tanımlanan 50° 'lik bir açı vardır. χ , 0° 'den 100° 'ye kadar değerler alabilir. Omega bloğu, ω eksenine etrafında hareket eder. Difraktometrenin merkezinden geçen ve ω eksenine dik olan düzlem, *yatay düzlem* veya *ekvator düzlemi* olarak tanımlanır. X ışını kaynağı ve kristal bu düzlemde yer alır. Kırınımına uğramış X-ışınlarının şiddeti, sayaç yardımı ile bu düzlemde kaydedilir. X-ışını, gonyometre başlığının merkezine doğru yöneltilmiştir. Gonyometre başlığından X-ışınlarının kaynağına doğru yönelmiş vektör, x eksenine olarak düşünülür. z eksenine, ω eksenine boyunca yukarı doğrudur. y eksenine ise, sağ el kuralına göre xz düzlemine dik olarak belirlenir. Tüm bu eksenler ile φ , ω ve χ eksenleri Şekil 2.5'de gösterilmektedir. Sayacı destekleyen 2θ eksenine, ω eksenine ile çakışır ve X-ışını kaynağı ile sayaç arasındaki açı $180-2\theta$ kadardır. Sayaç yatay düzlemde R yarıçaplı bir yay üzerinde 2θ eksenine etrafında dönmektedir. Şekil 2.6'da Bruker Kappa Apex II CCD difraktometresi, Şekil 2.7'de ise Bruker Kappa Apex II CCD difraktometresinin iç görünümü gösterilmektedir.



Şekil 2.6 Bruker Kappa Apex II CCD difraktometresi.



Şekil 2.7 Bruker Kappa Apex II CCD difraktometresinin iç görünümü.

2.4 X ışınlarının Kristalden Kırınımı ve Kristal Yapı Faktörü

Kristallerle etkileşen X-ışınları, birim hücre içerisinde düzenli bir şekilde dizilmiş bulunan atomlar tarafından Bragg yansıma şartını sağlayan belirli doğrultulara yönlendirilirler. Kristalden kırınıma uğrayan X-ışını demetleri arasındaki faz farkı, atomların birim hücre içerisindeki dizilişlerine bağlıdır.

Bir kristaldeki atomların dizilişlerini incelemek için, her birinde dört atom bulunan (A, B, C, D) sekiz birim hücreden oluşan bir kristal parçasını dikkate alalım. Sadece A atomu dikkate alındığında, bunlar üç boyutlu bir dizi oluşturur ve bu diziden sadece Bragg şartının sağlandığı durumlarda sıfırdan farklı bir kırınım oluşur. Aynı durum B, C, ve D atomları için de geçerlidir. Böylece kristalin tamamı dört diziye ayrılmış olur ve kristaldeki toplam kırınım dört bileşenin toplamından oluşacaktır. Birim hücredeki atomların konumları, kristal örgüde \vec{r} örgü vektörü olan,

$$\vec{r} = x\vec{a} + y\vec{b} + z\vec{c} \quad (2.2)$$

ile ters örgüde ise \vec{s} ters örgü vektörü ile

$$\vec{s} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \quad (2.3)$$

şeklinde gösterilir. Herhangi bir A atomunun saçılmaya olan katkısı

$$(F_{hkl})_A = f_A e^{2\pi i \vec{r}_A \cdot \vec{s}} \quad (2.4)$$

şeklinde olacaktır. Burada, f_A A atomunun atomik saçılma faktörüdür.

Kristaldeki saçılmanın toplam genliği F_{hkl} ise,

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i \vec{r}_j \cdot \vec{s}} = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (2.5)$$

olarak ifade edilir. Burada F_{hkl} birim hücredeki tüm atomlar tarafından saçılan ışınların genliğinin bir tek elektron tarafından saçılan ışınların genliğine oranı olup *kristal yapı faktörü* olarak isimlendirilir.

Kristal yapı faktörü reel ve sanal bileşenlerine ayrılarak şu şekilde yazılabilir.

$$F_{hkl} = A_{hkl} + iB_{hkl} \quad (2.6)$$

Burada,

$$A_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \cos 2\pi \vec{r}_j \cdot \vec{s}$$

$$B_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \sin 2\pi \vec{r}_j \cdot \vec{s} \quad (2.7)$$

F_{hkl} kristal yapı faktörüne karşılık gelen faz açısı,

$$f_{hkl}, \varphi_{hkl} = \tan^{-1} \left(\frac{B_{hkl}}{A_{hkl}} \right) \quad (2.8)$$

ifadesi ile verilir.

Kırınıma uğrayan X-ışınlarının, şiddetli genliğin dolayısıyla kristal yapı faktörünün karesi ile orantılı olduğundan,

$$I_{hkl} = |F_{hkl}|^2 = A_{hkl}^2 + B_{hkl}^2 \quad (2.9)$$

olur. Buradan şiddet ifadesi,

$$I_{hkl} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N f_i f_j \cos 2\pi (\vec{r}_i - \vec{r}_j) \cdot \vec{s} \quad (2.10)$$

olarak yazılır.

Sonuç olarak, şiddet sadece atomlar arası uzaklık vektörüne bağlıdır, gerçek atomik koordinatlardan bağımsızdır.

2.5 X-Işınlarnını Etkileyen Faktörler

Kristalden kırınımına uğrayan X-ışınlarının şiddetini etkileyen fiziksel ve geometrik faktörler vardır. Kristalin herhangi bir hkl indisli düzleminde kırınımına uğrayan X ışınlarının şiddeti,

$$I_{hkl} = K.L.P.T.A.|F_{hkl}|^2 \quad (2.11)$$

ifadesi ile verilir. 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.

Şiddeti etkileyen bu faktörlerden her biri için, şiddet üzerinde uygun düzeltmelerin yapılması gerekir. Bu faktörlerden Lorentz faktörü ve kutuplanma faktörü düzeltilmesi geometrik düzeltme olup, difraktometrede yapılır. Sıcaklık faktörü ve soğurma faktörü ise yapılan fiziksel düzeltmelerdir.

2.5.1 Lorentz Faktörü Düzeltmesi

X ışını demetine maruz kalan kristalin herhangi bir (hkl) düzleminin konumu sabit olmayıp, ω açısız hızı ile değişir. Bu nedenle ölçülen her bir Bragg yansımasının şiddeti, yansımanın olduğu (hkl) düzleminin yansıma konumundaki kalma süresi dikkate alınarak düzeltilir. Bu düzeltme katsayısına *Lorentz faktörü* (L)

denir. Lorentz faktörü şiddet toplama yöntemine bağlı olarak değişik değerler alır. Her düzlemin yansıma konumunda kalma süresi, yansıma açısına bağlı olarak değişmektedir. Her düzlemin yansıma konumunda farklı sürelerde kalması, X ışını kırınım şiddetlerinin gerçek değerlerinden farklı şekilde ölçülmesine neden olmaktadır. Bu nedenle, ölçülen X-ışını kırınım şiddetlerine ölçüm tekniğine bağlı olarak Lorentz düzeltmesi uygulanır. Difraktometre ile yapılan X-ışını kırınım deneylerinde Lorentz çarpanı,

$$L = \frac{\omega}{v_n \lambda} = \frac{\omega \lambda}{\lambda \omega \sin 2\theta_{hkl}} = \frac{1}{\sin 2\theta_{hkl}} \quad (2.12)$$

olarak tanımlanır.

2.5.2 Kutuplanma Faktörü Düzeltmesi

Bir X-ışını kaynağından çıkan X ışınları kutuplanmamıştır ve ışının yayılma doğrultusuna dik bütün yönlerde elektrik ve manyetik alan vektörüne sahiptir. Kutuplanmamış X-ışınları kristalden kırınımına uğrayıp Bragg saçılması yaptıktan sonra kutuplanır ve kutuplanan bu ışınların şiddetlerinde bir azalma görülür. Kutuplanan bir X-ışınının saçıldıktan sonraki şiddeti,

$$I = I_0 \left(\frac{e^2}{mrc^2} \right)^2 P \quad (2.13)$$

ifadesi ile verilir. Burada,

I_0 : Gelen X-ışınının şiddeti,

I : Kristalden yansıyan X-ışını şiddeti,

e : Elektronun yükü,

m : Elektronun kütlesi,

P : Kutuplanma faktörüdür.

Kutuplanma faktörü,

$$P = \left(\frac{1 + \cos^2 \theta}{2} \right) \quad (2.14)$$

ile ifade edilmektedir.

Lorentz faktörü şiddet toplama tekniğine bağlı olarak değişmekle birlikte, kutuplanma faktörü bu yöntemlerden bağımsız olup sadece Bragg yansıma açısına bağlıdır.

2.5.3 Sıcaklık Faktörü Düzeltmesi

Gerçekte atomlar mutlak sıfır sıcaklık noktasında da, sahip oldukları termal enerji nedeniyle denge konumu etrafında titreşim hareketi yaparlar. Bir kristaldeki her bir atom farklı türden bağlanma kuvveti ile belirli sayıdaki diğer atomlara bağlanırlar. Atomlar enerjileri minimum olacak şekilde konumlanır. Gerçek anlamda kristaldeki tüm atomlar, denge konumları etrafında belirli bir genlikle, titreşim hareketi yaparlar. Atomların titreşim genlikleri, kristalin içinde bulunduğu ortamın sıcaklığı ile orantılı şekilde artar. Bu titreşimler atomların bağlı koordinatlarını dolayısı ile kırınım desenini etkiler.

Atomik saçılma faktörü,

$$f = f_0 e^{-8\pi^2 \overline{U^2} \sin^2 \theta / \lambda^2} \quad (2.15)$$

şeklinde yazılır. 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 ortalamasıdır.

Atomik sıcaklık faktörü,

$$B = 8\pi^2 \overline{U_{\perp}^2} \quad (2.16)$$

ifade edilir.

Deneysel olarak ölçülen bağıl şiddetlerle, hesaplanan mutlak şiddetlerin aynı skalaya getirilmesi gereklidir. Ölçülen ve hesaplanan yapı faktörleri birbirleriyle orantılıdır. Skala faktörünü K ile gösterecek olursak, hesaplanan yapı faktörü (F_c) ile ölçülen yapı faktörü (F_0) arasında,

$$|F_0|^2 = K |F_c|^2 \quad (2.17)$$

bağıntısı vardır. Skala faktörü K,

$$K = \left(\frac{|F_0|^2}{\sum_j f_{0j}^2 e^{-\frac{2B \sin^2 \theta}{\lambda^2}}} \right) \quad (2.18)$$

şeklinde ifade edilir. Her iki tarafın logaritması alındığında çizgisel bir bağıntı elde edilir.

$$\ln \left(\frac{|F_0|^2}{\sum_j f_{0j}^2} \right) = \ln K - 2B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \quad (2.19)$$

B'nin ortalama değeri Şekil 2.8'de gösterilen grafiğin eğiminden elde edilir [16]. Doğrunun y eksenini kestiği noktadan ise, K skala faktörü bulunarak sıcaklık düzeltmeleri yapılır.

Genellikle, titreşimlerin bir sonucu olarak elektron yoğunluğu yüzeyleri elipsoidlere benzer. Bu durumda atomlar anizotropik titreşim yaparlar. Bu elipsoidi belirleyen parametreler hassas kristal analizlerinin çoğunda, her bir atom için ayrı ayrı bulunarak arıtımda kullanılır. Bununla birlikte, bazı çalışmalarda termal titreşimlerin izotropik alınması yeterli olur. Bu durumda atomların sıcaklık faktörü B değeri, tüm atomlar için eşit kabul edileceğinden kristal yapı faktörü,

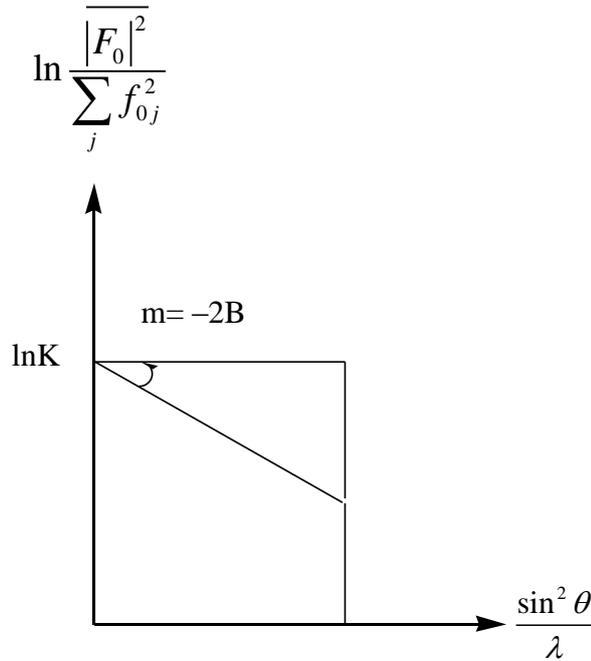
$$f = f_0 e^{-B \sin^2 \theta / \lambda^2} \quad (2.20)$$

olarak ifade edilir [15] ve şiddet ifadesi ise

$$I = I_0 e^{-2B \sin^2 \theta / \lambda^2} \quad (2.21)$$

olarak yazılır.

Termal titreşimler nedeniyle gözlenen şiddetleri azaltan $e^{-2B \sin^2 \theta / \lambda^2}$ terimine *Debye-Waller Sıcaklık faktörü* denir.



Şekil 2.8 K skala faktörünün bulunması.

2.5.4 Soğurma Faktörü Düzeltmesi

I_0 şiddetindeki bir X-ışınları demeti, x kalınlığındaki bir kristali geçtiğinde şiddetinde bir azalma olur. Şiddetin azalmasına neden olan soğurma ve saçılmadır. Soğurma durumunda elektromanyetik enerji termal enerjiye dönüşür. X ışınının kristali geçtikten sonraki şiddeti,

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (2.22)$$

ile verilir. Burada,

I_0 : Kristale gelen X-ışınları şiddeti,

I: Kristali geçen X-ışınları şiddeti,

μ : Maddenin lineer soğurma katsayısı,

x: Kristal içinde alınan yoldur.

Soğurma düzeltmesi yapabilmek için, çizgisel soğurma katsayısının hesaplanması gereklidir. Çizgisel soğurma katsayısının bulunması, soğurma düzeltmesinin uygulanıp uygulanmayacağı hakkında bilgi verir. Çizgisel soğurma katsayısı, kristalin yoğunluğundan ve kristaldeki molekülleri oluşturan atomların kütle soğurma katsayılarından hesaplanmaktadır. Çizgisel soğurma katsayısının hesaplanmasında X-ışınının dalga boyu da önemlidir. Kristalin çizgisel soğurma katsayısı,

$$\mu = \left(\sum_{i=1}^n P_i \mu_m^i \right) d \quad (2.23)$$

eşitliği 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.

Ağır atom içermeyen organik kristallerde μ çizgisel soğurma katsayısı 10 cm^{-1} 'den küçük ise soğurma düzeltmesi şiddet verilerine uygulanmaz. Soğurma faktörünün alacağı değer kristalin şekline göre değişeceğinden, değişik kristal şekilleri için çok farklı soğurma düzeltmesi yapılır.

2.5.5 Sönüm Etkisi

Çok düzgün yüzeylere sahip bir kristalin yapısının çözümlenmesinde sönüm etkisi de göz önüne alınmalıdır. Düzgün yüzeylere sahip olan kristallerde, sadece üst tabakalardan değil, kristal içinde bir miktar yol alarak alt tabakalardan yansıyan şiddet de gözlenir. Şiddetteki bir sönüm etkisi, çok duyarlı ölçümler gerektiren araştırmalar dışında yok sayılır. Bu çalışmada da sönüm etkisini dikkate alınmamıştır. Kristal yapıda, sönüm etkisini azaltabilmek için, kristaldeki bu mükemmel yapı, ısısız şok gibi yöntemlerle ortadan kaldırılmaya çalışılmaktadır.

2.6 Kristal Yapı Çözüm Metotları

X-ışınları kırınım şiddetleri toplandıktan sonra gerekli düzeltmeler yapılır ve yapının çözümlenmesi aşamasına geçilir. Amaç kristalin içindeki atomların konumlarını bulmaktır. Atomlar elektron yoğunluğunun maksimum olduğu konumlarda bulunmaktadır. Bu nedenle kristalin elektron yoğunluğu dağılım fonksiyonunun bulunması gerekmektedir.

Kırınıma uğrayan X-ışınları şiddetleri yapı faktörlerinin karesiyle $I(hkl) \sim |F(hkl)|^2$ orantılı olduğundan yapı faktörleri bulunur. Yapı faktörleri ise elektron yoğunluğu dağılım fonksiyonunun Fourier dönüşümleridir. Buradan elektron yoğunluğu dağılım fonksiyonuna geçebiliriz. Atomik konumların bir göstergesi olan elektron yoğunluğu fonksiyonu $\rho(x, y, z)$ Fourier serisi ile üç boyutta şu şekilde gösterilebilir.

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F_{hkl} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (2.24)$$

Bir yapıya ait elektron yoğunluğu haritaları elde etmek için, kristal yapı faktörü ve ilgili kristal yapı faktörlerine ait faz açısına ihtiyaç vardır. Denklem (2.24)'de $F_{hkl} = |F_{hkl}| e^{i\phi}$ şeklinde yazılırsa, kristalde kırınımına uğrayan X-ışınları arasındaki faz farkları da yapı faktörüne eklenmiş olur. Elektron yoğunluğu dağılım fonksiyonu,

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F_{hkl} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)+i\phi} \quad (2.25)$$

olarak yazılır. Deneysel olarak sadece yapı faktörlerinin genliği $|F_{hkl}|$ değerleri bulunur. ϕ_{hkl} fazları deneysel olarak bulunamadığı için bu fonksiyon yardımıyla doğrudan atomların konumlarını bulmak mümkün değildir. Kristolografide buna *faz problemi* denir. Faz değerleri olmadan kristal yapı tam olarak çözülemez. Kristal yapıyı çözmek demek faz problemini çözmek demektir. Faz problemini çözebilmek için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bunlar, direk yöntemler, patterson yöntemi ve ağır atom yöntemidir.

2.6.1 Direk Yöntemler

Direk yöntemler, yapı faktörlerinin fazını gözlenen yapı faktörü genliklerinden matematiksel bağıntılar ile doğrudan bulmaya çalışan yöntemlerdir. Genellikle, yapısında ağır atom bulunmayan kristallerde faz sorununu çözmek için kullanılır. Harker ve Kasper, 1948 yılında, kristal yapı faktörleri ile faz bilgisi arasında kesin bir ilişkinin var olduğunu ve faz bilgisinin direk olarak kristal yapı faktörlerinden türetilbileceğini gösterdiler. Direk yöntemler ile çözüm yapılırken elektron yoğunluğu fonksiyonunun şu iki özelliği dikkate alınmalıdır [17].

a) Elektron yoğunluğu fonksiyonu her zaman pozitifdir, sıfır olabilir ama negatif olamaz ($\rho \geq 0$).

b) Elektron yoğunluğu haritalarında, atomlar bulunduğu konumlarda birbirinden ayrı küresel ve simetrik pikler verir, atomların olmadığı yerlerde ise pikler gözlenmez.

Yapı faktörlerinin fazlarının doğru olarak hesaplanması, en iyi orijin seçimiyle mümkündür. Birim hücre içerisinde orijin olarak seçilebilecek birden fazla konum vardır. Bu yüzden orijin seçimi, bütün uzay gruplarında uzay grubu simetrisine ve atom konumlarına bağlı olarak yapılır. Birim hücrede orijin konumunun, bir simetri merkezinden bir diğerine kaydırılması yapı faktörü genliklerini etkilemez, fakat fazlarını değiştirebilir. Orijin seçiminden ve ötelenmelerinden etkilenmeyen fazlara *yapı değişmezleri*, orijin seçiminden bağımsız, ama orijin ötelenmelerinden etkilenen fazlara ise *yapı yarı değişmezleri* adı verilir. Her bir uzay grubu için belli sayıda orijin vardır. Atomlar tanımlanan düzlemlere yakın iseler yansıma şiddetleri büyük, farklı noktalarda iseler yansıma şiddetleri küçüktür. Yapı faktörü ifadesinde bu durumu dikkate alırsak,

$$F_{hkl} = |F_{hkl}| e^{i\phi_{hkl}} = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (2.26)$$

olarak yazılır. Bu şekilde kuvvetli ve zayıf yapı faktörlerini kullanarak birim hücre içerisindeki elektron yoğunlukları saptanır.

2.6.2 Patterson Yöntemi

Elektron yoğunluğu haritasını belirlemek için gerekli olan kristal yapı faktörü fazlarının, doğrudan ölçülememesi ile ortaya çıkan sorunu çözmek için, faz bilgisi gerekmeyen Patterson kendi adı ile anılan, fonksiyonunu önerdi.

$$P(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h |F_h|^2 e^{-2\pi i \bar{h} \bar{r}} \quad (2.27)$$

Patterson fonksiyonu, birim hücre içerisindeki atom çiftlerinin oluşturacağı piklerin üst üste gelmesi durumunu gösterir. Eğer üst üste binen Patterson pikleri yoksa, Patterson fonksiyonu birim hücredeki atomlar arası tüm vektörlerin

konumlarını gösterecektir. Eğer bir elektron yoğunluğu haritasında N tane pik varsa, Patterson fonksiyonu toplam N^2 tane pik gösterecektir.

Elektron yoğunluğu fonksiyonu atomların birim hücredeki koordinatlarına bağlı iken, Patterson fonksiyonu atomların koordinatlarından bağımsız olup sadece atomlar arası uzaklığa bağlıdır. Elektron yoğunluğu fonksiyonu simetrik olsun veya olmasın, Patterson fonksiyonu daima simetrik bir dağılım gösterir. Elektron yoğunluğu haritasındaki pikler arasındaki uzaklık, Patterson fonksiyonunda pikin ortak orijine olan uzaklığına karşılık gelmektedir.

2.6.3 Ağır Atom Yöntemi

Ağır atom yöntemi kullanılırken kristal yapıdaki ağır atomların yerlerinin belirlenmesi amaçlanır. Bu nedenle Patterson fonksiyonu kullanılarak, elektron yoğunluğu fonksiyonundaki faz bilgisine gerek kalmadan, yapı araştırması yapılır. Bu yöntem yapıdaki ağır atom sayısı ne kadar az ise o derece iyi sonuç verir. Eğer yapıdaki ağır atom sayısı çok ise, Patterson piklerinden hangisinin hangi atoma karşılık geldiğini kestirmek zorlaşacaktır.

Ağır atomların kristal yapı faktörüne olan katkısı fazla ise kristal yapı faktörlerinden çoğunun işareti, ağır atomlara ait kristal yapı faktörlerinin işareti ile aynı olacaktır. Eğer ağır atomlar çok ağır değil ise kristal yapı faktörlerinin işaretlerini belirlemek zorlaşacağından yapı çözümü zorlaşır.

Ağır atom yönteminin uygulanabilmesi için en ideal durum, ağır atomların toplamının ve hafif atomların toplamının şiddete olan katkılarının eşit olmasıdır. Bu ise ağır atomların atomik saçılma faktörlerinin kareleri toplamının hafif atomların atomik saçılma faktörlerinin kareleri toplamına eşit olması ile mümkündür.

$$\sum_{\text{ağıratom}} f^2 = \sum_{\text{hafifatom}} f^2 \quad (2.28)$$

2.7 Kristal Yapının Arıtımı

Kristal yapının direk yöntemlerle çözümlenmesi ile yapıdaki atomların yaklaşık konumları elde edilir. Kristal yapıdaki eksik atomların tamamlanması ve artırılması ile atomların konumsal ve sıcaklık parametreleri duyarlı bir şekilde bulunabilir. Bunun için en küçük kareler yöntemi ve fark fourier yöntemi kullanılır.

2.7.1 En küçük Kareler Yöntemi

En küçük kareler yöntemine göre çok sayıda ölçümü yapılmış bir büyüklüğün, ölçülen en olası değerleri, büyüklüklerdeki hataların kareleri toplamını minimum yapan değerdir. Bundan yararlanarak ölçümlerdeki hataların en aza indirilmesi için yapılan arıtım işlemine *en küçük kareler yöntemi* denir. Yapı arıtımı sırasında atom parametrelerinde, sıcaklık ve mutlak ölçek faktörlerinde küçük değişiklikler yapılarak hesaplanan kristal yapı faktörleri değerlerini, gözlenen kristal yapı faktörleri değerlerine yaklaştırılmaya çalışılır.

En küçük kareler yöntemi ile arıtımın bir çok avantajı vardır. Arıtım işlemi sırasında tüm kristal yapı faktörlerinin bir kısmı ile arıtım yapmak mümkün iken, bu durum Fourier arıtımı ile mümkün olmamaktadır. En küçük kareler yöntemi,

$$\sum \omega (|F_0| - |F_c|)^2 \quad (2.29)$$

ifadesinin minimum değer alması için uygulanır.

2.7.2 Fark Fourier Yöntemi

Elektron yoğunluğu haritaları, atomik konumlara karşılık gelen piklerden oluşur. Bu piklerin şiddetleri, pikler arasındaki uzaklıklar ve açılar bir kristal modeli meydana getirir. Modelde atom doğru yerde değilse, elektron yoğunluğu haritasında buna karşı gelen pik normalden daha düşük olacaktır. Yüksek şiddetli pikler,

elektron sayısı daha çok olması sebebiyle, büyük atom numaralı ağır atomlara karşılık gelir. Diğer taraftan atom doğru konumda değil, ancak yakınında ise, karşı gelen pik doğru konuma kaydırılabilir. Birim hücre içinde bir (x,y,z) noktasında ölçülen elektron yoğunluğu ile kristal yapı modelinden hesaplanan elektron yoğunluğu arasındaki fark, ölçülen ve hesaplanan yapı faktörlerinin faz açıları aynı alınırsa,

$$\Delta\rho(x, y, z) = (\rho_{ölç}) - (\rho_{hes}) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l \left[\left| F_{ölç}(hkl) \right| - \left| F_{hes}(hkl) \right| \right] e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (2.30)$$

ifadesi ile verilir.

Hesaplanan ve ölçülen elektron yoğunluklarının birbirine eşit olma durumunda, kristal yapı modelinin gerçek yapıya uygun olduğu söylenebilir. Başka bir deyişle, gerçek yapı ile model tamamıyla bir uyum içinde ise hiçbir pik gözlenmez. Aksi halde, kristal içinde yerleştirilmemiş atomlar varsa, fark Fourier sentezi sayesinde bu atomların pikleri bulunabilir. Ayrıca molekülde her bir atomun yakınında ölçülebilecek, artık yük yoğunluğu o atomun atom numarasına bağlıdır. Bir molekülün yapısı çözüldüğünde ölçülen en büyük ve en küçük artık yük yoğunluğu, molekülde yer alan en ağır atomun yakınında ise bu atomun atom numarasını Z_{mak} olarak tanımlarsak aşağıdaki gibi hesaplanır. Öyleyse,

$$\Delta\rho_{mak} < 0.1xZ_{mak}x0.75 \quad \Delta\rho_{min} < -0.1xZ_{mak}x0.75 \quad (2.31)$$

şartları sağlanırsa yapı duyarlı bir biçimde çözülmüş olur. Ayrıca kristal yapının hassas çözülüp çözülmediğini anlamak için atomik parametreler incelenebilir.

2.8 Kristal Yapının Doğruluk Derecesi

Kristal yapıdaki atomların birim hücre içerisinde buldukları konumları belirleme işlemi olan yapı çözümü aşamasından sonra, atomların konumlarının ve termal parametrelerinin en iyi değerlerini bulma işlemi olan arıtım aşamasına geçilir.

Sentezlenen örnekten alınan X-ışını kırınımı desenin, elde edilmek istenen kristal yapının deseni ile karşılaştırılması gerekir. Bu işleme *arıtım* denir. Bu çalışmada arıtım işleminde *SHELXTL* [18] programı kullanıldı. *SHELXTL* programı, kompleksten alınan X-ışını deseni ile elde edilmek istenen kristalin teorik X-ışını desenini en küçük kareler yöntemini kullanarak birbirine uyuşturmaya çalışır. Bazen yapı çözümü aşamasında birim hücre içerisindeki atomların tamamının konumları belirlenemese bile arıtım işlemine geçilebilir. Yapı çözümü aşamasında yerleri belirlenemeyen atomların konumları, arıtım aşamasının ilk evrelerinde fark Fourier arıtımı sonucunda bulunabilir. Yapı çözümünde atomların tümünün yerleri belirlenemese bile arıtım işlemine geçilip geçilemeyeceğine karar vermek için, kristal yapı faktörleri hesaplanarak, deneysel olarak gözlenen değerlerle uyumlu olup olmadığına bakılır. Gözlenen ve hesaplanan kristal yapı faktörleri arasındaki uyum *güvenilirlik faktörü* denilen bir oran ile gösterilir. Bu,

$$R = \frac{\sum_{hkl} \left(\left| |F_{ölç.}(hkl)| - |F_{hes.}(hkl)| \right| \right)^2}{\sum_{hkl} \left(|F_{ölç.}(hkl)| \right)^2} \quad (2.32)$$

ile ifade edilir. Bu R değeri ne kadar küçük ise kristal yapı o kadar doğrudur. Organik maddeler için bu R değeri 0.05'i geçmemelidir. Fakat yapıda bir düzensizlik varsa yada veri kalitesi kötü ise R değeri biraz büyük çıkabilir.

Yapıların, arıtım aşamasında, doğruluğunu test etmek için birde *ağırlıklı güvenilirlik faktörü* kullanılır. Hatalı yansımaların arıtımda daha az kullanılmasıyla gerçek yapıya yaklaşmak için hesaplanır ve

$$\omega R = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} \left[\omega \left(|F_{ölç.}(hkl)|^2 - |F_{hes.}(hkl)|^2 \right) \right]}{\sum_{hkl} \left[\omega \left(|F_{ölç.}(hkl)|^2 \right) \right]}} \quad (2.33)$$

ile ifade edilir. Burada ω ağırlık faktörü olup değeri yapı çözümüne bağlı olarak değişir. SHELXL yapı arıtım programında ağırlık faktörü olarak,

$$\omega = \frac{q}{\sigma^2 (F_0^2) + (ap)^2 + bp + d + e \sin \theta} \quad (2.34)$$

ifadesi kullanılır. Burada,

$$p = \frac{|F_{ölç.}(hkl)|^2 + 2|F_{hes.}(hkl)|^2}{3} \quad (2.35)$$

şeklinde olup a , b , d ve e yapının durumuna bağlı değerler alan katsayılardır.

Ağırlıklı R değeri 0.10'un üzerinde olabilir ve genellikle ωR değeri, normal R değerinin 2.5–3 katı çıkar. Ağırlıklı güvenilirlik faktörü, güvenilirlik faktörü R'den biraz büyük değerler alabilir. Bu iki güvenilirlik faktörüne ilaveten yapıların doğruluk derecesini belirlemede kriter olarak alınan üçüncü faktör ise,

$$Goof = S = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} \left[\omega \left(|F_{ölç.}(hkl)|^2 - |F_{hes.}(hkl)|^2 \right) \right]}{(n-p)}} \quad (2.36)$$

şeklinde tanımlanan *yerleştirme faktörü*'dür. Bu ifadede, n arıtım işleminde kullanılan toplam yansıma sayısı, p arıtılmakta olan toplam parametre sayısıdır. Bu faktörün değerinin *bire yakın* olması beklenir.

Ayrıca X-ışını kırınımı şiddet verilerinin iyi kalitede olup olmadığını saptamak için R_{int} ve R_{sigma} ifadeleri tanımlanmıştır. Bu değerler,

$$R_{int} = \frac{\sum_{hkl} |F_{ölç.}^2(hkl) - F_{ölç.(ortalama)}^2(hkl)|}{\sum_{hkl} |F_{ölç.}^2(hkl)|} \quad (2.37)$$

$$R_{sigma} = \frac{\sum_{hkl} |\sigma F_{ölç.}^2(hkl)|}{\sum_{hkl} |F_{ölç.}^2(hkl)|} \quad (2.38)$$

olarak tanımlanır. Burada $(\sigma F_{ölç}^2(hkl))$ ifadesi $|F_{ölç}^2(hkl)|$ 'deki standart sapma değeridir. R_{int} ve R_{sigma} değerlerinin küçük olması hkl düzlemlerinden gelen yansıma şiddetlerinin iyi kalitede olduğunu gösterir.

2.9 Manyetizmanın Temel Kavramları

Maddelerin manyetik özelliklerinin kaynağı atomik manyetik momentlerdir. Toplam manyetik moment, elektronların kendi eksenini etrafında dönmesiyle oluşan spin manyetik momentini ile elektronların çekirdek etrafında dönmesiyle oluşan yörüngesel manyetik momentinden ve elektronların dış manyetik alanda kazandıkları yörünge momentinden kaynaklanmaktadır. Bir atomun çekirdeğindeki proton ve nötronlardan kaynaklanan çekirdek manyetik momentini de vardır. Çekirdeksel manyetik momentler elektronun manyetik momentinden yaklaşık olarak 10^3 kez daha küçüktürler. Bu nedenle manyetik momente katkıları yoktur.

Birim hacim başına manyetik momente *mıknatıslanma* denir ve M ile gösterilir.

$$M = \frac{\mu}{V} \quad (2.39)$$

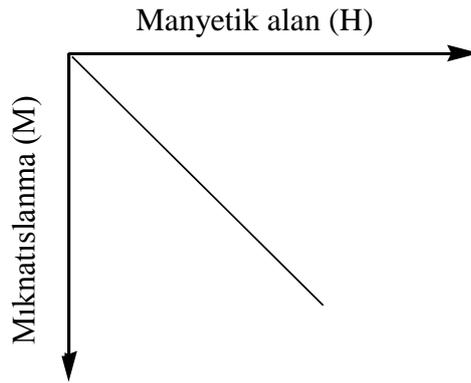
Manyetik malzemelerin manyetik alana gösterdiği tepkiye *maddenin alınganlığı* denir ve χ ile gösterilir.

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (2.40)$$

Manyetik maddeler manyetik alınganlıklarına göre diyamanyetik maddeler, paramanyetik maddeler, ferromanyetik maddeler ve antiferromanyetik maddeler olarak sınıflandırılır.

2.9.1 Diyamanyetik Malzemeler

Diyamanyetik malzemeler, sürekli manyetik momente sahip olmayıp dış manyetik alan arttıkça, bu alana zıt yönde bir manyetik moment kazanırlar. Toplam net manyetik momentleri sıfırdır. Bu malzemeler kuvvetli bir mıknatıs tarafından hafifçe itilirler. Diyamanyetik malzemeler, negatif bir manyetik alınganlığa sahiptir ve -10^{-5} ile -10^{-6} arasındadır. Bu malzemelerin alınganlığı paramanyetik ve ferromanyetiklere göre daha küçüktür. Diyamanyetik malzemelerin son yörüngesindeki elektron kabukları dolu olduğu için, spin manyetik momentleri sıfırdır. Manyetizmaya katkı elektronun yörünge etrafında dönmesinden kaynaklanmaktadır. Diyamanyetik malzemelerde normal konumda çekirdek etrafında zıt yönde ve aynı hızla dönen elektronlar birbirlerinin manyetik momentlerini yok ederler. Bir dış alan uygulanınca elektronlar ek bir manyetik kuvvet altında kalırlar. Ek kuvvet nedeniyle elektronların gördüğü merkezci kuvvet artık aynı olmaz. Manyetik momentleri alana antiparalel olan elektronun hızı artarken, paralel olan elektronun hızı azalır. Bu durumda, elektronların manyetik momentleri birbirlerini yok etmez ve malzeme manyetik alana zıt yönde bir dipol moment gösterir. Bu nedenle, diyamanyetik bir malzemenin manyetik alan–mıknatıslanma grafiği Şekil 2.9’da görüldüğü gibi negatiftir.



Şekil 2.9 Diyamanyetik bir malzemenin manyetik alan–mıknatıslanma grafiği.

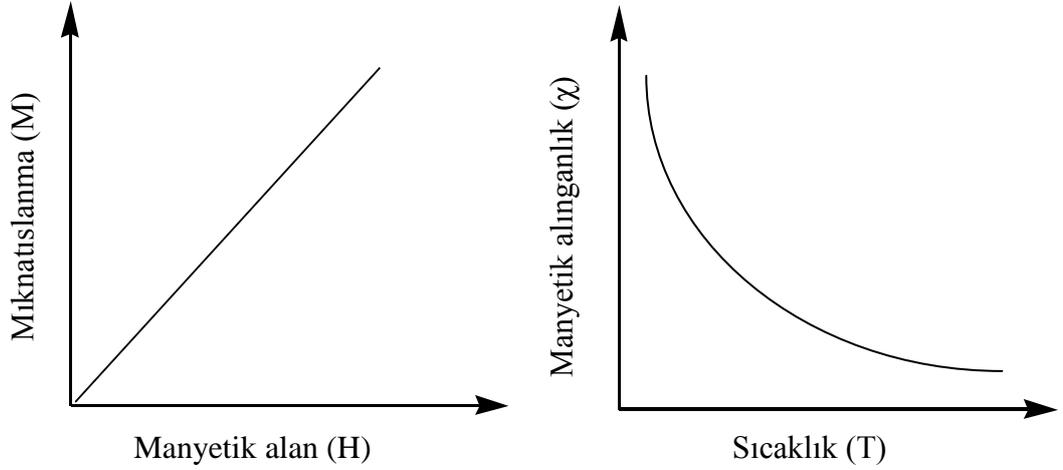
2.9.2 Paramanyetik Malzemeler

Paramanyetik malzemelerin manyetik alınganlıkları ferromanyetiklere göre küçük, diyamanyetiklere göre büyüktür ve alınganlıkları 10^{-3} ile 10^{-5} arasındadır. Paramanyetiklerin alınganlığı sıcaklığa ve malzemeye bağlıdır. Curie yasası olarak sıcaklıkla ilişkisi,

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (2.41)$$

ile verilir. Burada C Curie sabitini, T sıcaklığı göstermektedir.

Paramanyetik malzemelerde manyetik alan–mıknatıslanma arasındaki ilişki ve manyetik alınganlığın sıcaklığa bağlılığı Şekil 2.10’da görülmektedir.



Şekil 2.10 Paramanyetik bir malzemenin manyetik alan–mıknatıslanma ve sıcaklık–manyetik alınganlık grafiği.

Paramanyetik malzemelerde, atomun elektron kabukları tam dolu olmadığında net spin manyetik momentine ve elektronun çekirdek etrafında dönmesinden kaynaklanan net bir yörünge manyetik momentine sahiptirler. Paramanyetik malzemeler manyetik alan içerisine konulduğunda malzemenin

manyetik momentleri alan yönünde yönelmeye başlar ve net bir manyetik momente sahip olur. Paramanyetik malzemelerin mıknatıslanmasının alanla doğru, mutlak sıcaklıkla ters orantılı olduğu Pierre Curie tarafından bulunmuştur. *Curie yasası*,

$$\chi = \frac{C}{T} = \frac{M}{H} \quad (2.42)$$

ile ifade edilir. Burada C, Curie sabitidir ve

$$C = \frac{N\mu_B^2}{k} \quad (2.43)$$

olarak yazılır.

Curie yasası manyetik momentlerin birbiriyle etkileşmediği durumlarda geçerlidir. Fakat bu etkileşmelerin olduğunu varsayarsak Curie–Weiss yasası devreye girer. Curie–Weiss yasası,

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad (2.44)$$

olarak ifade edilir. Burada θ Weiss sabiti olarak adlandırılır. Bu sabit, sıfır, artı yada eksi işaretli bir değer olabilir. Curie–Weiss yasası manyetik momentlerin birbiriyle etkileşmediği $\theta=0$ durumunda Curie yasasına dönüşür. Eğer weiss sabiti (θ) artı işaretli ise malzeme geçiş sıcaklığı Curie sıcaklığının altında *ferromanyetik*, eksi işaretli ise malzeme geçiş sıcaklığı Neel sıcaklığı altında *antiferromanyetik* olur.

2.9.3 Ferromanyetik Malzemeler

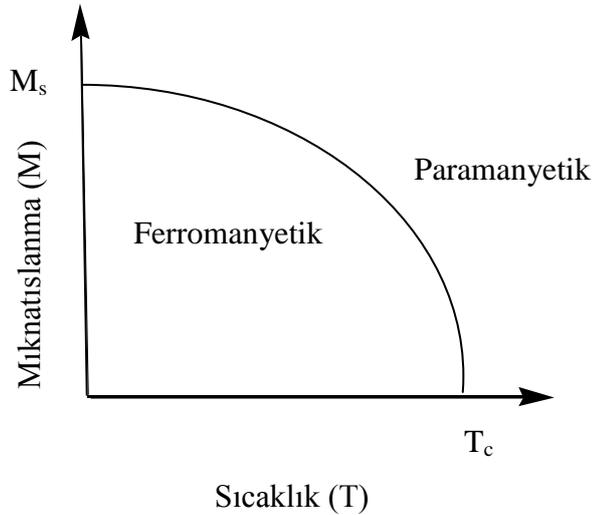
Ferromanyetik malzemeler yüksek manyetik alınganlık ve manyetik geçirgenliğe sahip malzemelerdir. Manyetik alınganlığı $\sim 50-10^4$ civarındadır ve sıcaklığa bağlıdır. Bu maddelerin manyetik alınganlığı Curie–Weiss yasası olan,

$$\chi = \frac{C}{T - T_c} \quad (2.45)$$

bağıntısı ile verilir. Burada T_c Curie sıcaklığı, T sıcaklık, C 'de Curie sabitidir.

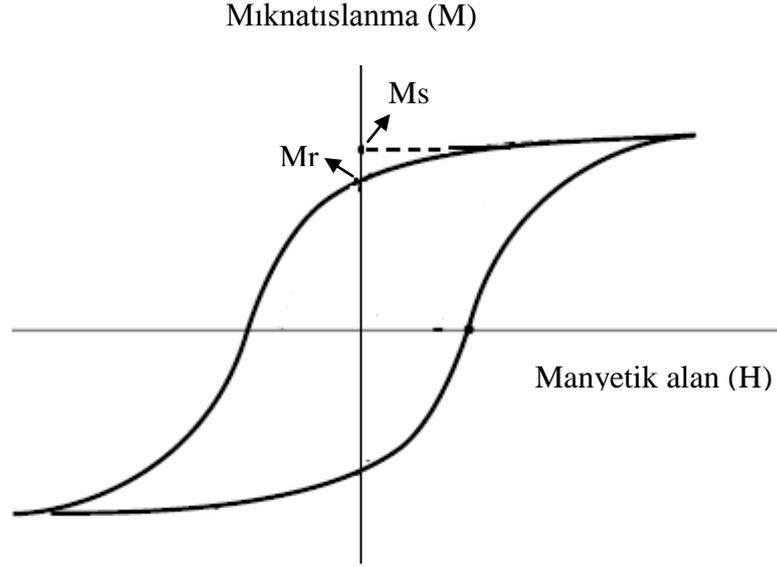
Ferromanyetik malzemeler, zayıf bir manyetik alan içinde bile birbirlerine paralel olarak yönelmeye çalışan atomik manyetik momentlere sahiptirler. Bu manyetik momentler bir kere paralel hale getirildikten sonra dış alan ortamdaki kaldırılabilir bile madde mıknatıslanmış olarak kalır. Bu durum manyetizmada *kalıcı mıknatıslanma* (M_r) olarak adlandırılır. Bu sürekli yönelme komşu manyetik momentler arasındaki kuvvetli etkileşimden kaynaklanır. Her manyetik malzeme için kalıcı mıknatıslanma değeri farklıdır.

Bir ferromanyetik madde Curie sıcaklığında ve üzerinde paramanyetik hale gelir. Ferromanyetik bir maddenin sıcaklığı *Curie Sıcaklığı* (T_c) denen bir sıcaklığa ulaşınca bu maddenin kendiliğinden mıknatıslığı kaybolur ve madde paramanyetik duruma geçer. Curie sıcaklığı'nın altında manyetik momentler paralel dizildiklerinden madde ferromanyetikdir. Curie sıcaklığının üstünde ise manyetik momentler gelişigüzel yönelmekte ve madde paramanyetik olmaktadır. Ferromanyetik bir maddede mıknatıslanmanın mutlak sıcaklıkla değişimi Şekil 2.11'de görülmektedir.



Şekil 2.11 Mıknatıslanmanın mutlak sıcaklıkla değişimi.

Bir ferromanyetik maddenin manyetik özelliklerini göstermenin en iyi yolu dış bir manyetik alan uygulandığında uygulanan alan ile manyetik indüksiyonun (B) ya da manyetizasyonun (M) grafiğini çizmektir. Bu grafiğe *histerisis eğrisi* denir ve bir histerisis eğrisi Şekil 2.12’de görülmektedir.



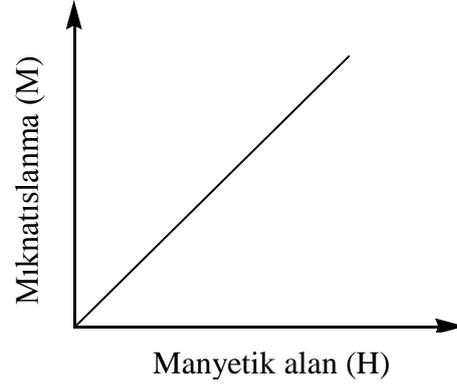
Şekil 2.12 Ferromanyetik bir malzemenin histeresis eğrisi.

2.9.4 Antiferromanyetik Malzemeler

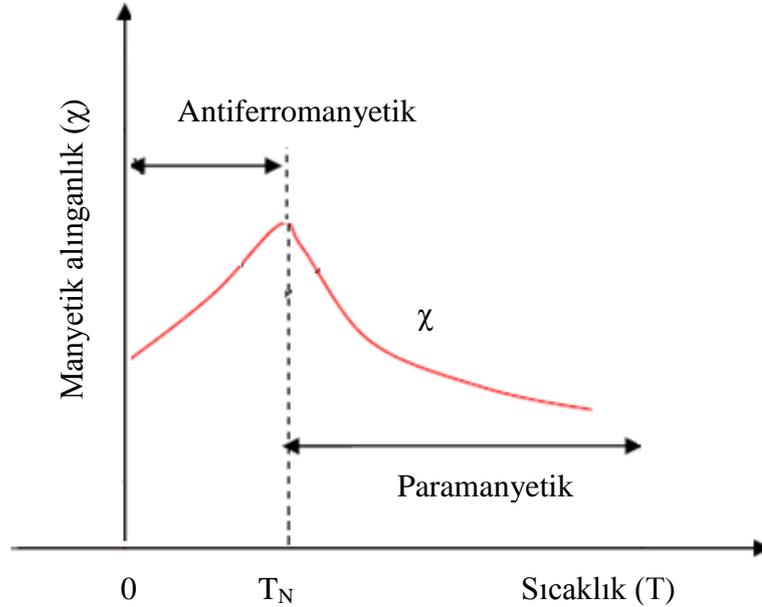
Antiferromanyetik malzemelerde atomlar net bir manyetik momente sahiptirler ve bu manyetik momentler birbirlerine paralel ve birbirlerini yok edecek şekilde yönelimleri birbirlerine terstir. Bu yönelimlerin ters olmasının nedeni değiş tokuş etkileşimleridir. Antiferromanyetik bir maddeye bir dış manyetik alan uygulandığında manyetik alanla ters yönelimli olan manyetik momentler uygulanan alanla aynı yönde yönelmeye başlar. Şekil 2.13’deki gibi uygulanan dış manyetik alan arttıkça, malzemenin toplam mıknatıslanmasının da arttığı görülmektedir.

Antiferromanyetizmanın kuramı ilk kez Neel tarafından verilmiştir. Antiferromanyetik bir maddenin manyetik alınganlığı, tüm sıcaklıklarda pozitif ve

küçüktür. Fakat sıcaklık azaldıkça alınganlık önce artar ve Neel sıcaklığında çok keskin olmayan bir maksimuma ulaştıktan sonra azalmaya başlar (Şekil 2.14). Malzeme Neel sıcaklığının üstünde paramanyetik, altında antiferromanyetikdir. Antiferromanyetik maddelerde, T_N kritik sıcaklığının altında spinlerin birbirine zıt yönelme eğilimleri, bu sıcaklık aralığındaki termal enerjiye oranla oldukça büyüktür.



Şekil 2.13 Antiferromanyetik bir malzemenin manyetik alan–mıknatıslanma grafiği.



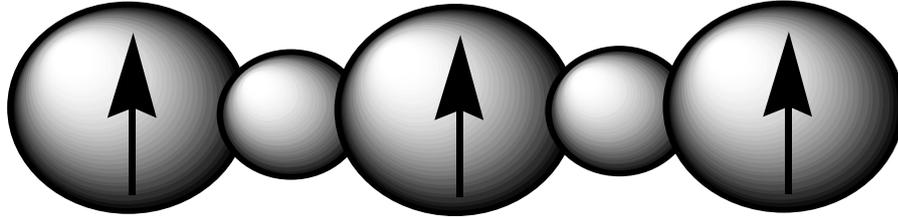
Şekil 2.14 Antiferromanyetik bir malzemenin sıcaklık-manyetik alınganlık grafiği.

2.10 Manyetik Etkileşmeler

Manyetik etkileşmenin olması, spin bilgisinin birinci manyetik iyondan, ikinci manyetik iyona aktarılması anlamına gelmektedir. Bu bilgilerin aktarılmasıyla manyetik etkileşme oluşur. Atomların ve iyonlarının çiftlenmemiş elektronları arasında birbirinden farklı etkileşmeler vardır.

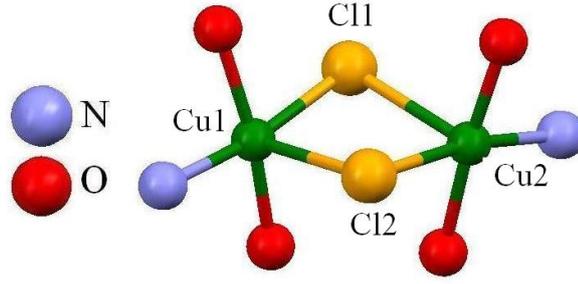
2.10.1 Süper değiş–tokuş etkileşmeleri

Manyetik iyonların yük dağılımlarının yapıdaki diyamanyetik köprü atomları üzerinden örtüşmesi ile oluşan değiş–tokuş etkileşmesine *süper değiş–tokuş etkileşmesi* denir Şekil (2.15). Yük dağılımları örtüşmeyen iki manyetik iyon aynı diyamanyetik iyonla örtüşme yaptığından birbiriyle etkileşir. Süper değiş–tokuş etkileşmesi manyetik iyonların koordinasyonunun koordinasyon düzlemleri arasındaki açığa, metal–diyamanyetik atom bağ uzunluğuna ve bağ açısına bağlı olabilmektedir.



Şekil 2.15 Süper değiş–tokuş etkileşmesi.

Süper değiş–tokuş etkileşmesinde, Fe, Ni, Cu, Co gibi geçiş metalleri çiftlenmemiş elektronlara sahip merkezleri, O, F, Br, Cl gibi diyamanyetik atomlar ise bu manyetik merkezler arasında köprü atomlarını oluştururlar (Şekil 2.16).



Şekil 2.16 İki çekirdekli komplekste süper değiş–tokuş etkileşmesinin şematik gösterimi.

2.10.2 Heisenberg Spin Hamiltonyeni

Değiş–tokuş etkileşmesi gösteren S_i ve S_j spinlerine sahip bir sistemi tanımlayan en genel spin Hamiltonyeni,

$$\mathcal{H} = -2J_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j + D_{ij} [\vec{S}_i \times \vec{S}_j] + \vec{S}_i \Gamma_{ij} \vec{S}_j + j_{ij} (\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j)^2 \quad (2.46)$$

olarak tanımlanır.

$-2J_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j$, Heisenberg–Dirac Van Vleck Spin Hamiltonyenidir. S_i ve S_j i. ve j. manyetik iyonların spinleridir. J_{ij} değiş–tokuş sabitidir, değiş–tokuş etkileşme gücünü ve karakterini gösterir. Etkileşme ne kadar büyükse, J_{ij} değeri o kadar büyük olur. Değiş tokuş sabitinin değeri negatif ise kompleks antiferromanyetik, pozitif ise ferromanyetikdir.

Heisenberg hamiltonyeni, izotropik bir hamiltonyendir. Bu nedenle, manyetik alana karşı doğrultudan bağımsız özellik gösteren malzemelerin incelenmesinde kullanılır. Bu malzemelere örnek olarak toz kristaller verilebilir.

$D_{ij} [\vec{S}_i \times \vec{S}_j]$, *Dzyaloshinsky–Moriya Hamiltonyenidir.* Etkileşen iki paramanyetik iyon, simetriden bağımsız ise bu terim sıfırdan farklıdır. Komşu manyetik iyonlar simetri merkezi içeriyorsa bu terim ortadan kalkar.

$\vec{S}_i \Gamma_{ij} \vec{S}_j$, *Anizotropik Değiş–tokuş Hamiltonyenidir.* Anizotropi etkisi varsa spin hamiltonyenine eklenir. Burada $\Gamma_{ij} \cong (1 - 2/g)^2 j$ ’dir. Toz kristallerle ilgileniyorsak, örnek izotropik olduğu için anizotropi etkisini gösteren bu terim ortadan kalkar.

$j_{ij} (\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j)^2$, *Biküadratik Değiş–Tokuş Hamiltonyenidir.* Spini $S \geq \frac{1}{2}$ ise bu terim spin hamiltonyenine eklenir. Bu terim sıfır alan yarılmasını gösterir. $S \leq \frac{1}{2}$ olduğunda ise bu terim ortadan kalkar. $j_{ij} S_i$ ve S_j spinleri için biküadratik spin çiftlenim terimidir ve $j_{ij} \ll J_{ji}$ dir.

Heisenberg–Dirac–Van Vleck hamiltonyeni diğer terimlere göre daha baskın olduğu için sistemi tanımlayan en genel spin hamiltonyeni,

$$\mathcal{H}_{\text{değiş-tokuş}} = \mathcal{H}_{\text{HDDVV}} = -2J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (2.47)$$

ile tanımlanır. Burada, J_{ij} değiş–tokuş sabiti \vec{S}_i ve \vec{S}_j ise i. ve j. manyetik iyonların spinleridir.

n manyetik iyon için Heisenberg Hamiltonyeni,

$$\mathcal{H} = -2J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (2.48)$$

eşitliği ile verilir. Bu hamiltonyen düzenlenirse,

$$\mathcal{H} = -2 \left(\sum_{j>i}^{n-1} J_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j + \sum_{i=2}^{n-1} J_{in} \vec{S}_i \vec{S}_n + J_{1n} \vec{S}_1 \vec{S}_n \right) \quad (2.49)$$

şeklinde yazılabilir.

$$2\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j = \vec{S}_{ij} (\vec{S}_{ij} + 1) - \vec{S}_i (\vec{S}_i + 1) - \vec{S}_j (\vec{S}_j + 1) \quad (2.50)$$

eşitliği ile verilen vektör modeli kullanılarak,

$$2\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_n = S_T (S_T + 1) - \sum_{i=1}^n S_i (S_i + 1) - 2 \sum_{j>i=1}^{n-1} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - 2 \sum_{i=2}^{n-1} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_n \quad (2.51)$$

eşitliği elde edilir. Denklem (2.50) ve (2.51), (2.49)'daki hamiltonyende kullanılırsa en genel durum için enerji özdeğerini veren eşitlik elde edilir.

$$\begin{aligned} E(S_T) = & - \sum_{j>i=1}^{n-1} (J_{ij} - J_{1n}) \left[S_{ij} (S_{ij} + 1) - S_i (S_i + 1) - S_j (S_j + 1) \right] \\ & - \sum_{j>i=2}^{n-1} (J_{in} - J_{1n}) \left[S_{in} (S_{in} + 1) - S_i (S_i + 1) - S_n (S_n + 1) \right] \\ & - J_{1n} S_T (S_T + 1) + J_{1n} \sum_{i=1}^n S_i (S_i + 1) \end{aligned} \quad (2.52)$$

olarak yazılır. Bu denkleme *genelleştirilmiş Kambe denklemi* adı verilir. Bu denklem n'nin verilen değeri için J_{ij} 'ler arasındaki ilişkiler göz önüne alınarak, daha basit denklemlere dönüşmektedir.

Değiş-tokuş etkileşmesi gösteren bir sisteme, dışarıdan z doğrultusunda bir H manyetik alan uygulandığında sistemi tanımlayan hamiltonyen,

$$\mathcal{H} = -2 \sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j + g \mu_B \vec{H} \vec{S} \quad (2.53)$$

olarak verilir. Burada g Lande g faktörü ve μ_B Bohr manyetonudur. Böylece sistemin enerji özdeğerleri,

$$E_i = E(S_T) + g\mu_B H M_{S_T} \quad (2.54)$$

şeklinde yazılır. Manyetik alan uygulanmadan önce tek bir enerji özdeğerleri olduğu halde, manyetik alan uygulanmasıyla bu enerji düzeyi $2S_T+1$ düzeye yarılr.

Boltzman dağılımına göre mol başına mıknatıslanma,

$$M = \frac{N \sum \mu_i e^{-E_i/kT}}{\sum e^{-E_i/kT}} \quad (2.55)$$

eşitliği ile verilir. Burada μ_i manyetik moment, N avagadro sayısı, k Boltzman sabiti ve T sıcaklıktır. Manyetik momentin alan doğrultusundaki beklenen değeri,

$$\mu_i = -\frac{dE_i}{dH} \quad (2.56)$$

olarak ifade edilir. Denklem (2.40)'da kullanılırsa molar alınganlık için,

$$\chi_m = \frac{Ng^2 \mu_B^2}{3kT} \frac{\sum_{S_T} S_T(S_T+1)(2S_T+1)e^{-E(S_T)/kT}}{\sum_{S_T} (2S_T+1)e^{-E(S_T)/kT}} \quad (2.57)$$

eşitliği elde edilir. Bu denkleme göre manyetik alınganlık, toplam spine ve sistemi tanımlayan hamiltonyenin enerji özdeğerlerine bağlıdır.

Molar alınganlık denkleminde, değiş-tokuş etkileşmesinin olmadığı tek spin durumu ele alındığında $E(S_T)=0$ olur. Bu durumda molar alınganlık denklemi Curie yasasına indirgenir ve

$$\chi_m = \frac{Ng^2\mu_B}{3kT} S_T(S_T + 1) = \frac{C}{T} \quad (2.58)$$

olarak elde edilir. Burada C, Curie sabitidir.

2.10.3 İki Çekirdekli Bakır(II) Komplekslerinde Manyetik Değiş-tokuş Etkileşmeleri

Kambe yaklaşımı ile n manyetik iyon için elde edilen en genel enerji özdeğer denklemi (2.52), n'nin verilen değerleri için daha basit denklemlere indirgenmektedir. İki çekirdekli kompleksler için bu denklem,

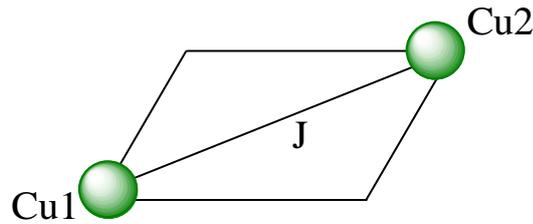
$$E(S_T) = -J[S_T(S_T + 1) - S_1(S_1 + 1) - S_2(S_2 + 1)] \quad (2.59)$$

olarak yazılır. S_T 'nin izinli değerleri,

$$S_T = (S_1 + S_2), (S_1 + S_2 - 1), \dots, |S_1 - S_2|$$

ile verilir.

Diyamanyetik atomlarla birbirine bağlı iki bakır iyonundan oluşan bir sistemi (Şekil 2.17) ele aldığımızda her bakır atomu $S_1 = S_2 = \frac{1}{2}$ spinine sahiptir. Toplam spin izinli değerleri $S_T = 0, 1$ olur.



Şekil 2.17 İki çekirdekli bakır(II) atomları arasındaki değiş-tokuş etkileşmesi.

İki çekirdekli bakır(II) ionları için iki mümkün enerji özdeğeri vardır.

$$S_T=0 \text{ için } E(S_T = 0) = \frac{3}{2} J \qquad S_T=1 \text{ için } E(S_T = 1) = -\frac{1}{2} J$$

Bu enerji özdeğerleri denklem (2.57) yerine yazılırsa değiş-tokuş etkileşmesi gösteren iki çekirdekli bakır sistemi için molar manyetik alınganlık denklemi,

$$\chi_m = \frac{Ng^2 \mu_B^2}{3kT} \left[1 + \frac{1}{3} \exp\left(-\frac{2J}{kT}\right) \right]^{-1} \quad (2.60)$$

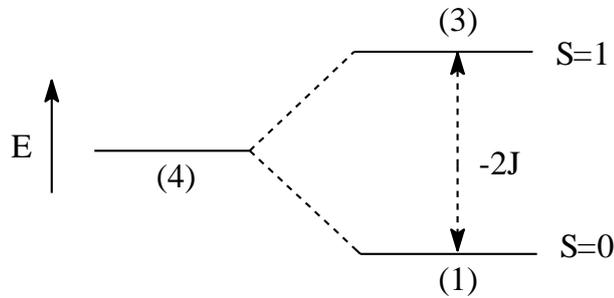
olarak elde edilir.

$E(S_T = 0)$ ve $E(S_T = 1)$ enerji düzeyleri arasındaki enerji farkı,

$$J_{12} = E(S_T = 1) - E(S_T = 0) = -2J \quad (2.61)$$

eşitliği ile tanımlanır. Burada J_{12} , süper değiş-tokuş sabitidir.

Genel olarak, J_{ij} değiş-tokuş sabitinin işareti, etkileşmenin karakterini belirler. $S=0$ durumu, taban durumu ise J 'nin işareti eksi ve etkileşme antiferromanyetiktir. $S=1$ durumu, taban durumu ise, J 'nin işareti artı ve etkileşme ferromanyetiktir.



Şekil 2.18 İki çekirdekli Cu(II) komplekslerinde spin-spin çiftlenim sisteminin enerji düzeyleri. (Parantez içindeki rakamlar her bir düzeyin dejenerelik sayısını göstermektedir.)

2.10.4 Dört Çekirdekli Bakır(II) Komplekslerinde Manyetik Değiş–tokuş Etkileşmeleri

Diyamanyetik atomlar ile birbirine bağlı dört çekirdekli bakır(II) komplekslerinde simetriden dolayı Cu–O bağ uzunlukları ve Cu–O–Cu bağ açıları da dikkate alınarak küpün yan yüzeylerindeki bakır(II) atomları arasındaki değiş tokuş etkileşmesi $J_{12}=J_{34}=J_1$, diğer bakır(II) atomları arasındaki değiş tokuş etkileşmesi $J_{13}=J_{14}=J_{23}=J_{24}=J_2$ kabul edilmiştir (Şekil 2.19). Böyle bir sistem için Heinsenberg Hamiltonyeni,

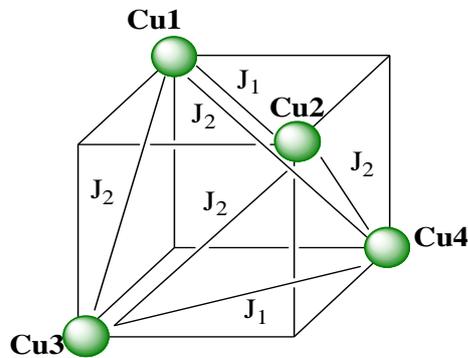
$$\mathcal{H} = -J_1(S_1S_2 + S_3S_4) - J_2(S_1S_3 + S_1S_4 + S_2S_3 + S_2S_4) \quad (2.62)$$

olarak ifade edilir.

Her bir bakır(II) iyonunun spin değeri $S_1 = S_2 = S_3 = S_4 = \frac{1}{2}$ olduğundan toplam spin S_T 'nin alabileceği izinli değerler $S_T = 0, 1, 2$ 'dir. Bu sistem için enerji özdeğeri $E(S_T, S_{12}, S_{34})$ ifadesi,

$$E(S_T, S_{12}, S_{34}) = \frac{-J_1 - J_2}{2} [S_{12}(S_{12} + 1) + S_{34}(S_{34} + 1)] - \frac{J_2}{2} S_T(S_T + 1) \quad (2.63)$$

olarak yazılır. Burada $S_{12}=S_1+S_2$, $S_{34}=S_3+S_4$, $S_T=S_{12}+S_{34}$ şeklinde tanımlanır.



Şekil 2.19 Dört çekirdekli bakır(II) atomları arasındaki değiş–tokuş etkileşmesi.

Bakır(II) iyonuna sahip dört çekirdekli bu sistemin 6 mümkün enerji özdeğeri vardır ve aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$\begin{aligned}
 E(0,0,0) &= 0 & E(1,0,1) &= -J_1 & E(1,1,0) &= -J_1 \\
 E(0,1,1) &= -2J_1 + 2J_2 & E(1,1,1) &= -2J_1 + J_2 & E(2,1,1) &= -2J_1 - J_2
 \end{aligned}$$

Dört çekirdekli bakır kompleksi için 6 mümkün enerji özdeğeri denklem (2.52)'de yerine yerine yazıldığında molar alınganlık denklemi,

$$\chi_m = \frac{2Ng^2\mu_B^2}{kT} \left[\frac{2e^{J_1/kT} + e^{(2J_1-J_2)/kT} + 5e^{(2J_1+J_2)/kT}}{1 + 6e^{J_1/kT} + e^{(2J_1-2J_2)/kT} + 3e^{(2J_1-J_2)/kT} + 5e^{(2J_1+J_2)/kT}} \right] \quad (2.64)$$

olarak elde edilir.

2.10.5 Dört Çekirdekli Nikel(II) Komplekslerinde Manyetik Değiş-tokuş Etkileşmeleri

Diyamanyetik atomlar ile birbirine bağlı dört çekirdekli nikel(II) komplekslerinde simetriden dolayı Ni-O bağ uzunlukları ve Ni-O-Ni bağ açıları da dikkate alınarak küpün yan yüzeylerindeki nikel(II) atomları arasındaki değiş tokuş etkileşmesi $J_{12}=J_{34}=J_1$, diğer bakır(II) atomları arasındaki değiş tokuş etkileşmesi $J_{13}=J_{14}=J_{23}=J_{24}=J_2$ kabul edilmiştir (Şekil 2.20). Böyle bir sistem için Heinsenberghamiltonyeni,

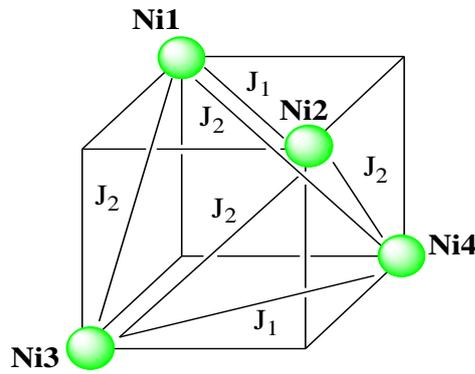
$$\mathcal{H} = -2J_1(S_1S_2 + S_3S_4) - 2J_2(S_1S_3 + S_1S_4 + S_2S_3 + S_2S_4) \quad (2.65)$$

ile ifade edilir.

Her bir Ni(II) iyonunun spin değeri $S_1=S_2=S_3=S_4=2$ olduğundan toplam spin S_T 'nin alabileceği izinli değerler $S_T= 0, 1, 2, 3, 4$ 'dür. Bu sistem için enerji özdeğeri $E(S_T, S_{12}, S_{34})$ ifadesi,

$$E(S_T, S_{12}, S_{34}) = \frac{-J_1 - J_2}{2} [S_{12}(S_{12} + 1) + S_{34}(S_{34} + 1)] - \frac{J_2}{2} S_T(S_T + 1) \quad (2.66)$$

olarak yazılır. Burada $S_{12}=S_1+S_2$, $S_{34}=S_3+S_4$, $S_T=S_{12}+S_{34}$ şeklinde tanımlanır



Şekil 2.20 Dört çekirdekli Ni(II) atomları arasındaki değiş-tokuş etkileşmesi.

Nikel(II) iyonuna sahip dört çekirdekli bu sistemin, 19 mümkün izinli enerji özdeğeri vardır.

$$E(4, 2, 2) = -6J_1 - 4J_2$$

$$E(3, 2, 2) = -6J_1$$

$$E(2, 2, 2) = -6J_1 + 3J_2$$

$$E(1, 2, 2) = -6J_1 + 5J_2$$

$$E(0, 2, 2) = -6J_1 + 6J_2$$

$$E(3, 2, 1) = -4J_1 - 2J_2$$

$$E(3, 1, 2) = -4J_1 - 2J_2$$

$$E(2, 2, 1) = -4J_1 + J_2$$

$$E(2, 1, 2) = -4J_1 + J_2$$

$$E(1, 2, 1) = -4J_1 + 3J_2$$

$$E(1,1,2) = -4J_1 + 3J_2$$

$$E(2,2,0) = -3J_1$$

$$E(1,1,1) = -2J_1 + J_2$$

$$E(2,1,1) = -2J_1 - J_2$$

$$E(0,1,1) = -2J_1 + 2J_2$$

$$E(2,0,2) = -3J_1$$

$$E(1,1,0) = -J_1$$

$$E(1,0,1) = -J_1$$

$$E(0,0,0) = 0$$

Dört çekirdekli Ni(II) kompleksi için 19 mümkün enerji özdeğeri, denklem (2.57)'de yerine yazıldığında molar alınganlık denklemi,

$$\chi_m = \frac{2Ng^2\mu_B^2}{kT} \frac{A}{B} \quad (2.67)$$

$$A = 30e^{(12J_1+8J_2)/kT} + 14e^{12J_1/kT} + 5e^{(12J_1-6J_2)/kT} + e^{(12J_1-10J_2)/kT} + 28e^{(8J_1+4J_2)/kT} + 10e^{(8J_1-2J_2)/kT} \\ + 2e^{(8J_1-6J_2)/kT} + 10e^{6J_1/kT} + 5e^{(4J_1+2J_2)/kT} + e^{(4J_1-2J_2)/kT} + 2e^{2J_1/kT}$$

$$B = 9e^{(12J_1+8J_2)/kT} + 7e^{12J_1/kT} + 5e^{(12J_1-6J_2)/kT} + 3e^{(12J_1-10J_2)/kT} + e^{(12J_1-12J_2)/kT} + 14e^{(8J_1+4J_2)/kT} \\ + 10e^{(8J_1-2J_2)/kT} + 6e^{(8J_1-6J_2)/kT} + 10e^{6J_1/kT} + 5e^{(4J_1+2J_2)/kT} + 3e^{(4J_1-2J_2)/kT} + e^{(4J_1-4J_2)/kT} + 6e^{2J_1/kT} + 1$$

olarak elde edilir.

2.11 Molekül Orbital Teoremi

Moleküler orbital teori, moleküllerin elektronik yapılarının anlaşılması için geliştirilmiş bir teoridir. Molekül Orbital teorisine göre moleküller meydana gelirken, atomlar gerekli bağ mesafesinde birbirlerine yaklaştıklarında molekül oluşmadan önce atomlarda bulunan atomik orbitaller karışarak moleküle ait moleküler orbitalleri oluştururlar. Molekül oluşuktan sonra atomik orbitallerden

bahsedemeyiz. Atomik orbitallerin karışması molekül orbital teorisinin temeli olup, uygun simetri ve enerjide ancak molekül orbitallerini oluşturabilirler. t_{2g} orbitalleri d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , e_g orbitalleri $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} orbitalleri olarak bilinir.

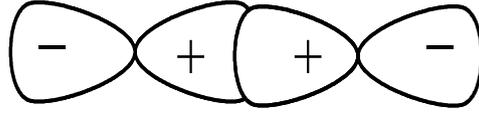
Moleküler orbital teoride bazı yaklaşımlar yapılmıştır bu yaklaşımlara göre,

- 1- Merkez atomlarıyla ligandlar arasındaki bağlar orbital örtüşmeleri sonucunda oluşur. Orbital örtüşmeleri, en dış tabakadaki değerlik orbitalleri arasında olur.
- 2- Moleküler orbitallerde de atomik orbitallerde olduğu gibi Pauli dışarlama ilkesi geçerlidir. Bu ilkeye göre bir molekül orbitaline zıt spinli iki elektron yerleşebilir. Moleküler orbitaller için Hund kuralları geçerlidir. Hund kurallarına göre temel durumda elektronlar orbitallere, spinleri paralel olacak şekilde teker teker yerleşirler.
- 3- Atomlarda olduğu gibi, moleküllerde de bir takım orbitaller bulunur.
 - a) Bağ Orbitalleri
 - b) Karşıbağ Orbitalleri
 - c) Bağ yapmayan orbitaller.

2.11.1 Moleküler Orbitallerin Tanımı

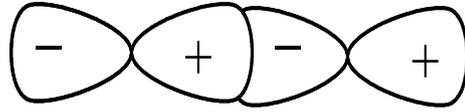
2.11.1.1 Bağ ve Karşıbağ Orbitalleri

Bağ ve karşıbağ orbitallerini açıklayabilmek için orbital örtüşmelerini göz önüne alalım. Orbital örtüşmelerinin işareti, artı (+), eksi (-) veya sıfır (örtüşme yok) olabilir. Atomik orbitallerin aynı işaretli olan kısımlarının örtüşmesi durumunda, örtüşme artıdır. İki atomik orbitalin artı örtüşmesi sonucu oluşan moleküler orbitale bağ orbitali denir. Bu durumda, elektronlar, çekirdekleri bir arada tutmak için çekirdekler arası bölgede yerleşirler.



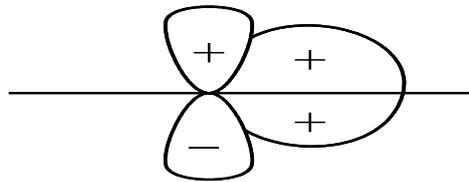
Şekil 2.21 Artı örtüşme.

Atomik orbitallerin zıt işaretli kısımları örtüştüğünde, bu örtüşme eksi örtüşme olarak adlandırılır. Eksi örtüşme tarafından oluşturulan moleküler orbitale karşıbağ moleküler orbitali denir. Karşıbağ moleküler orbitalinde çekirdekler arası bölgede yük yoğunluğu en küçüktür.



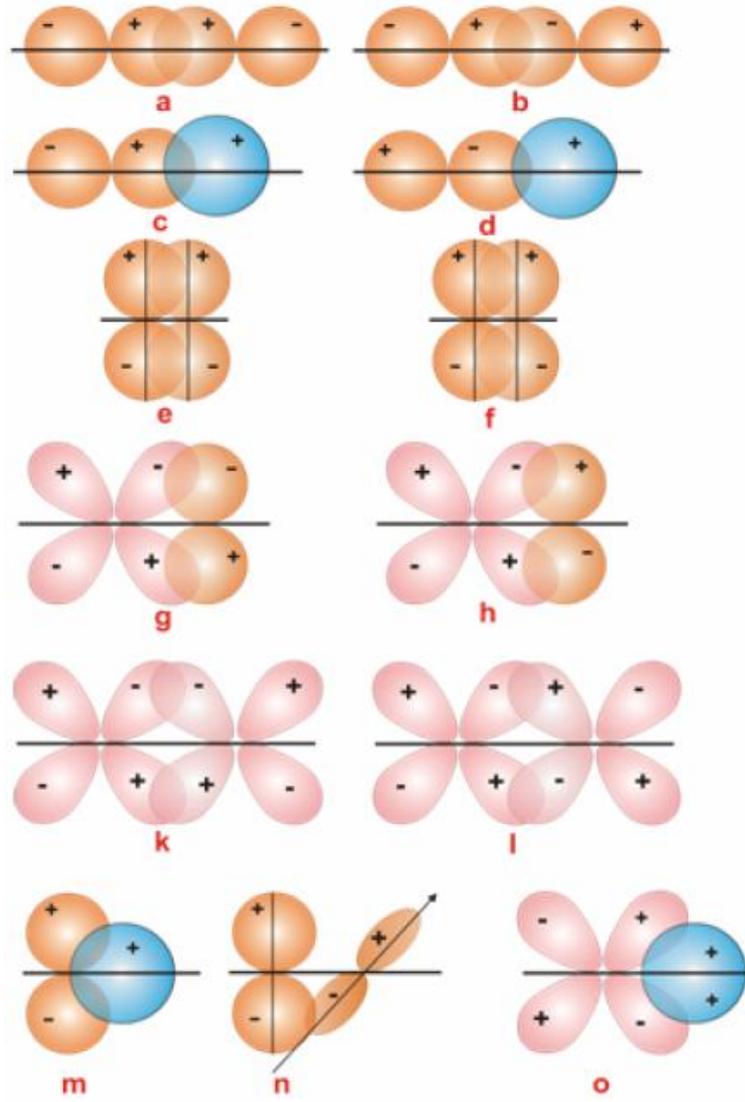
Şekil 2.22 Eksi örtüşme.

İki orbital arasındaki ++ ve +- örtüşmeleri eşit olduğunda sıfır örtüşme oluşur. Bu durumda, atomik orbitaller etkileşmez ve bu orbital, bağ yapmayan orbital olarak adlandırılır. Bir atomun s orbitali ile diğerinin p orbitali arasındaki bağ yapmayan etkileşme Şekil 2.23' de gösterilmiştir.



Şekil 2.23 Sıfır örtüşme.

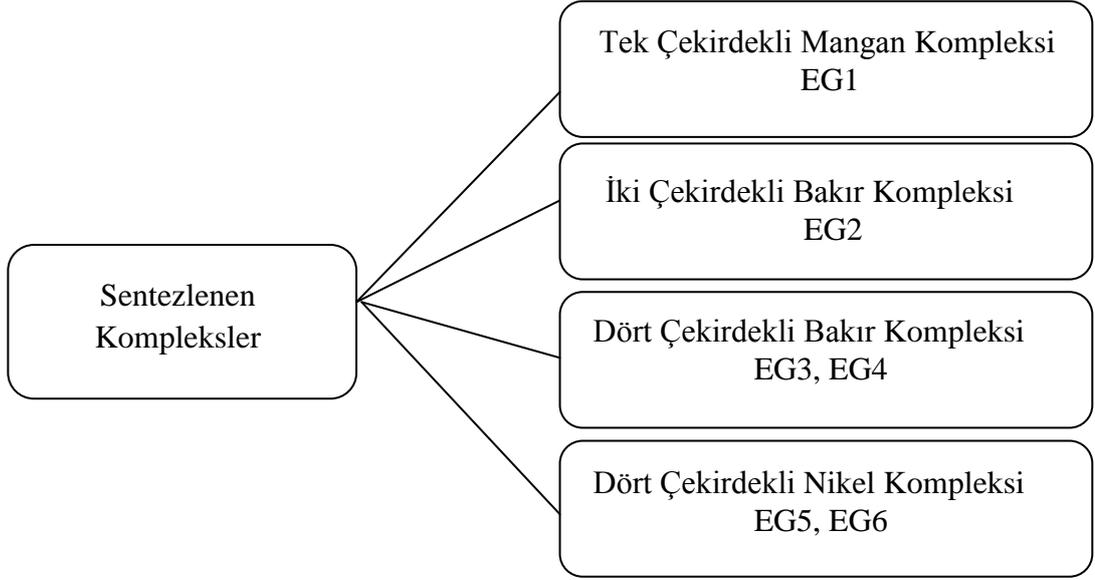
s orbitalinde dalga fonksiyonunun işareti her yerde aynıdır. Bu yüzden daima pozitif örtüşme yapacaktır. p ve d orbitalleri için bir kaç muhtemel düzenleme vardır. Bazıları pozitif örtüşme, bazıları negatif örtüşme yapar (Şekil 2.24). Bağlanma sadece pozitif örtüşme halinde meydana gelebilir.



Şekil 2.24 Atomik orbitallerin düzenlemelerinden, pozitif (a–f), negatif (g–l) ve sıfır (m–o) örtüşmesi yapar.

2. METARYAL ve YÖNTEM

Bu çalışmada farklı Schiff bazı ligandları kullanılarak Mn, Cu ve Ni metalleri ile tek, iki ve dört çekirdekli kompleksler sentezlenmiştir. Bu komplekslerin gruplandırılması şematik olarak Şekil 3.1’de verilmiştir.



Şekil 3.1 Sentezlenen komplekslerin şematik olarak gruplandırılması.

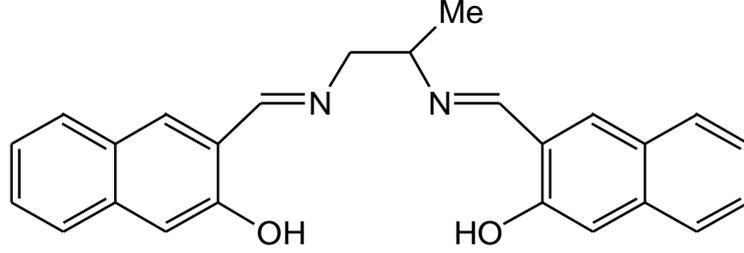
3.1 Komplekslerin Sentezlenmesi

Bu çalışmada, komplekslerdeki farklı manyetik etkileşmenin sebebini anlayabilmek ve yapısal özelliklerin manyetik özellikler üzerine etkisini araştırmak için mangan, bakır ve nikel kompleksleri sentezlenmiştir.

3.1.1 EG1 Kompleksinin Sentezlenmesi

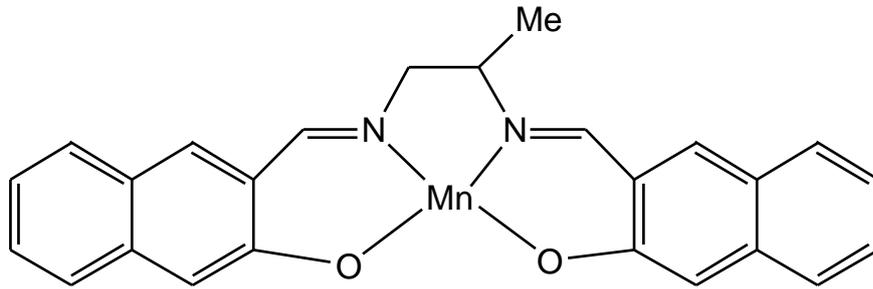
2 mmol 2-hidroksi-1-naptaldehit 100 ml sıcak etil alkolde kaynama noktasına kadar ısıtılarak çözüldükten sonra 1 mmol 1,2-diamino propan eklenmiştir. Oluşan çözeltinin oda sıcaklığında bekletilmesi sonucunda sarı renkli Schiff baz

ligandı H_2L1 [N,N'-bis(2-hidroksi-1-naptalidenat)-1,2-diaminopropan)] elde edilmiştir. Ligandın şematik gösterimi Şekil 3.2'de verilmektedir.



Şekil 3.2 H_2L1 ligandı (N,N'-bis(2-hidroksi-1-naptalidenat)-1,2-diaminopropan))

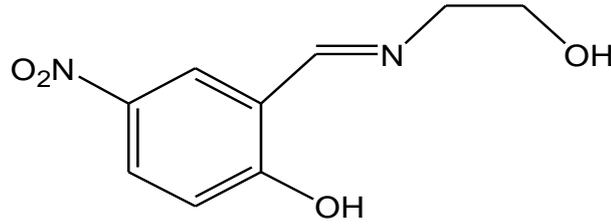
EG1 kompleksinin sentezi için, 1 mmol H_2L1 ligandı 140 ml sıcak etil alkolde kaynama noktasına kadar ısıtılarak çözüldükten sonra, bu çözeltiliye 1mmol 70 ml mangan (III) asetat dihidrat'tın sıcak etil alkolde kaynama noktasına kadar ısıtılan çözeltisi eklenmiştir. Hazırlanan bu çözelti 10 dakika karıştırıldıktan sonra, 10 ml metil alkolde çözülen sodyum perklorat monohidrat eklenmiştir. $50^\circ C$ 'deki ılık çözeltiliye 20 ml sıcak su eklendi ve çözelti oda sıcaklığında beklemeye bırakılmıştır. Birkaç hafta sonra EG1 $[Mn(III)H_2L1(CH_3CH_2OH)]_2(ClO_4)$ kristalleri elde edilmiştir. Tek çekirdekli EG1 mangan kompleksinin şematik gösterimi Şekil 3.3'de verilmektedir.



Şekil 3.3 EG1 kompleksinin şematik gösterimi.

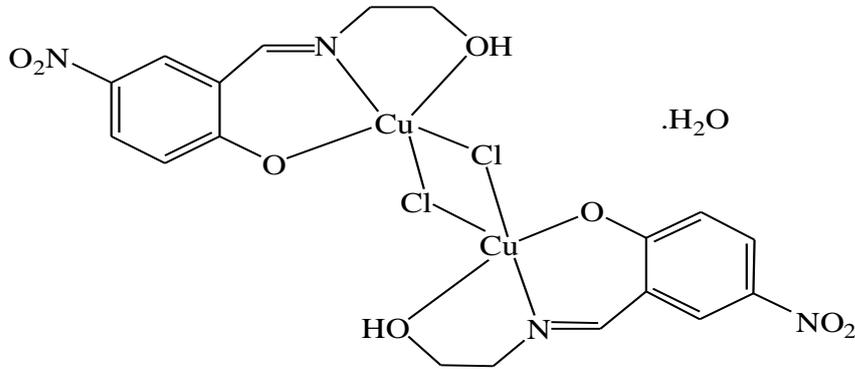
3.1.2 EG2 Kompleksinin Sentezlenmesi

1 mmol 2-hidroksi-5-nitrobenzaldehit 100 ml etil alkolde kaynama noktasına kadar ısıtılarak çözüldükten sonra çözeltiliye, 1 mmol Etanolamin eklenmiştir. Oluşan çözeltinin oda sıcaklığında bekletilmesi sonucunda sarı renkli Schiff bazı ligandı H₂L₂ (N-(2-hidroksi etil)-5-nitro salisilaldimin)] elde edilmiştir. Ligandın şematik gösterimi Şekil 3.4’de verilmektedir.



Şekil 3.4 H₂L₂ ligandı (N-(2-hidroksi etil)-5-nitro salisilaldimin)]

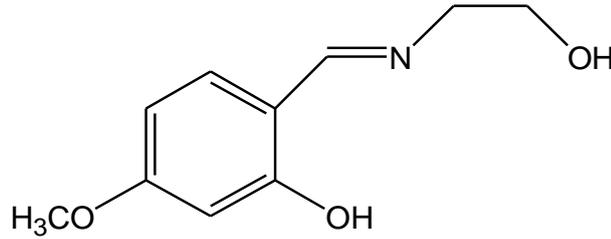
EG2 kompleksinin sentezi için, 1 mmol H₂L₂ ligandı 30 ml sıcak metil alkolde kaynama noktasına kadar ısıtılarak çözüldükten sonra, bu çözeltiliye 1mmol 20 ml CuCl₂’ün sıcak metil alkolde kaynama noktasına kadar ısıtılan çözeltisi eklenmiştir. Hazırlanan bu çözelti 50°C’de 15 dakika boyunca karıştırıldıktan sonra, oda sıcaklığında beklemeye bırakılmıştır. Bir kaç hafta bekmeden sonra yeşil renkli tek kristaller elde edilmiştir. İki çekirdekli EG2 [Cu(H₂L₂)Cl]₂H₂O bakır kompleksinin şematik gösterimi Şekil 3.5’de verilmektedir.



Şekil 3.5 EG2 kompleksinin şematik gösterimi.

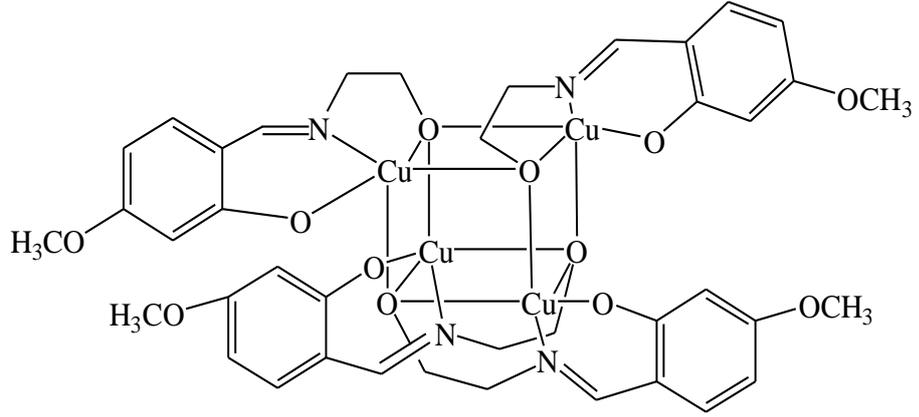
3.1.3 EG3 Kompleksinin Sentezlenmesi

1 mmol 2-hidroksi-4-metoksibenzaldehit 50 ml metil alkolde kaynama noktasına kadar ısıtılarak çözüldükten sonra çözeltiliye, 1 mmol Etanolamin eklenmiştir. Oluşan çözeltinin oda sıcaklığında bekletilmesi sonucunda sarı renkli Schiff bazı ligandı H₂L₃ [(N-(2-hidroksi etil)-4-metoksi salisilaldimin)] elde edilmiştir. Ligandın şematik gösterimi Şekil 3.6'da verilmektedir.



Şekil 3.6 H₂L₃ ligandı (N-(2-hidroksi etil)-4-metoksi salisilaldimin).

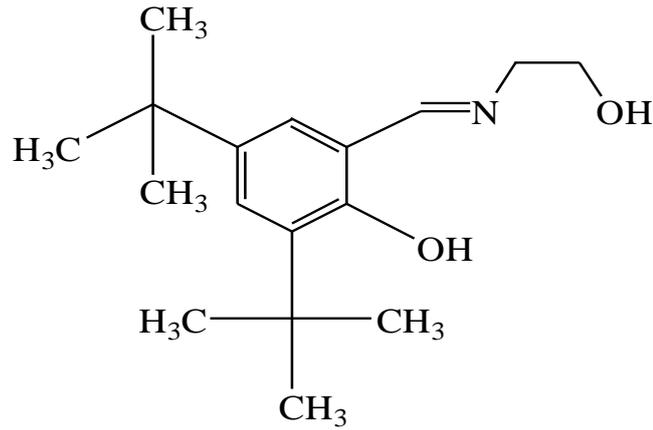
EG3 kompleksinin sentezi için, 1 mmol H₂L₃ ligandı 20 ml sıcak metil alkolde kaynama noktasına kadar ısıtılarak çözüldükten sonra, bu çözeltiliye 1 mmol 20 ml Cu(CH₃CO₂)₂·H₂O'ın sıcak metil alkolde kaynama noktasına kadar ısıtılan çözeltisi eklenmiştir. Hazırlanan bu çözeltiliye 1 mmol Trietilenamin (Et₃N) eklendikten sonra oluşan çözelti 10 dakika karıştırılmıştır ve oda sıcaklığında beklemeye bırakılmıştır. Üç hafta bekmeden sonra yeşil renkli tek kristaller elde edilmiştir. Dört çekirdekli EG3 [{Cu(H₂L₃)}₄] bakır kompleksinin şematik gösterimi Şekil 3.7'de verilmektedir.



Şekil 3.7 EG3 kompleksinin şematik gösterimi.

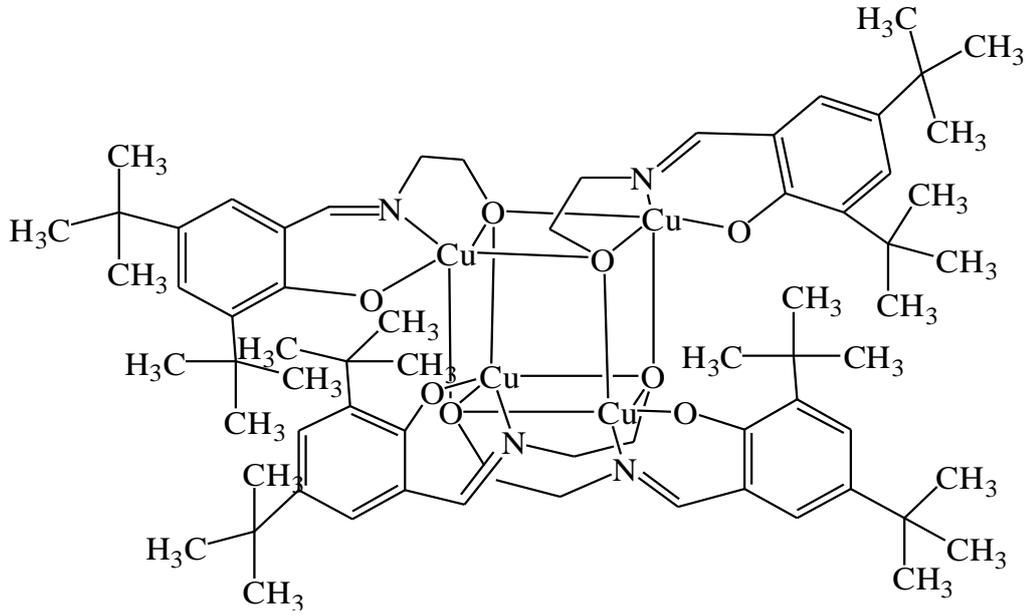
3.1.4 EG4 Kompleksinin Sentezlenmesi

1 mmol 3,5 di-tert-bütıl-2-hidroksibenzaldehit 50 ml metil alkolde kaynama noktasına kadar ısıtılarak çözüldükten sonra çözeltiliye, 1 mmol Etanolamin eklenmiştir. Oluşan çözeltilinin oda sıcaklığında bekletilmesi sonucunda sarı renkli Schiff bazı ligandı H₂L4 [(N-(2-hidroksietil)-3,5-di-tert bütıl salisilaldimin)] elde edilmiştir. Ligandın şematik gösterimi Şekil 3.8’de verilmektedir.



Şekil 3.8 H₂L4 ligandı (N-(2-hidroksi)-3,5-di-tert bütıl salisilaldimin).

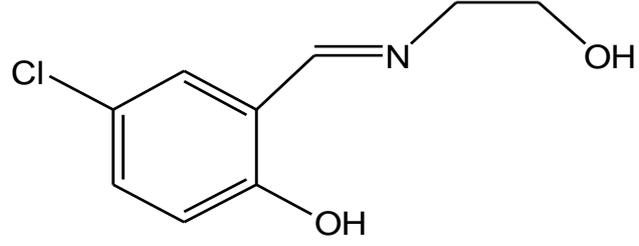
EG4 kompleksinin sentezi için, 1 mmol H₂L4 ligandı 50 ml sıcak metil alkolde kaynama noktasına kadar ısıtılarak çözüldükten sonra, bu çözeltiliye 1mmol 20 ml Cu(CH₃CO₂)₂·H₂O'ın sıcak metil alkolde kaynama noktasına kadar ısıtılan çözeltisi eklenmiştir. Hazırlanan bu çözeltiliye 1 mmol Et₃N eklendikten sonra, oluşan çözelti 30 dakika karıştırılmıştır ve oda sıcaklığında beklemeye bırakılmıştır. Üç gün bekmeden sonra yeşil renkli tek kristaller elde edilmiştir. Dört çekirdekli EG4 [Cu(H₂L4)]₄ bakır kompleksinin şematik gösterimi Şekil 3.9'da görülmektedir.



Şekil 3.9 EG4 kompleksinin şematik gösterimi.

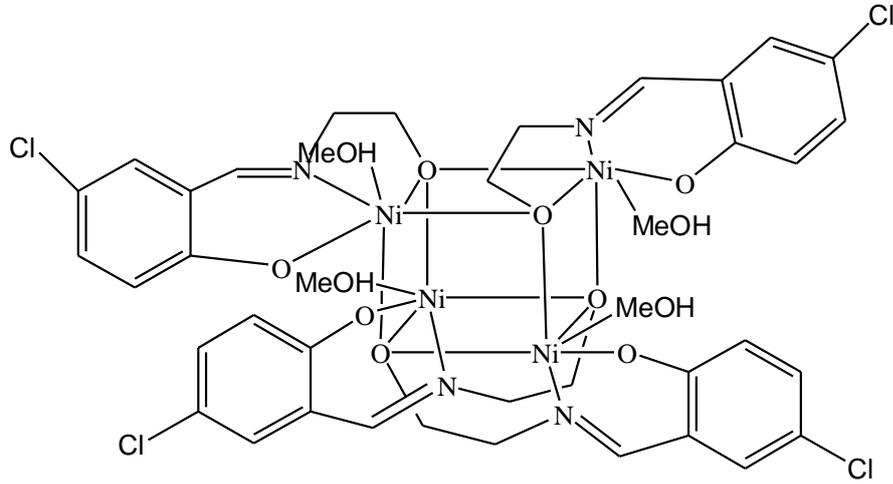
3.1.5 EG5 Kompleksinin Sentezlenmesi

1 mmol 5-klor salisilik aldehit 40 ml metil alkolde kaynama noktasına kadar ısıtılarak çözüldükten sonra çözeltiliye, 1 mmol Etanolamin eklenmiştir. Oluşan çözeltinin oda sıcaklığında bekletilmesi sonucunda sarı renkli Schiff bazı ligandı H₂L5 [(N-(2-hidroksi etil)-5-klor salisilaldimin)] elde edilmiştir. Ligandın şematik gösterimi Şekil 3.10'da görülmektedir.



Şekil 3.10 H₂L5 ligandı (N-(2-hidroksi etil)-5-klor salisilaldimin).

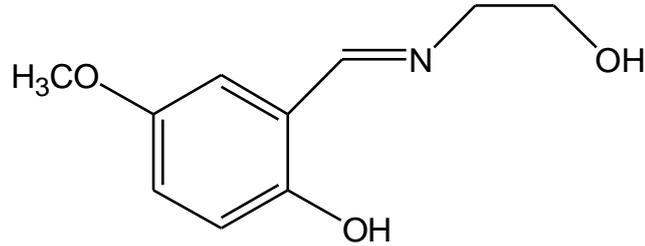
EG5 kompleksinin sentezi için, 1 mmol H₂L5 ligandı 40 ml sıcak metil alkolde kaynama noktasına kadar ısıtılarak çözüldükten sonra, bu çözeltiliye 1 mmol 30 ml Ni(CH₃CO₂)₂·4H₂O'ın sıcak metil alkolde kaynama noktasına kadar ısıtılan çözeltisi eklenmiştir. Hazırlanan bu çözeltiliye 1 mmol Et₃N eklendikten sonra, oluşan çözelti 15 dakika karıştırılmıştır ve oda sıcaklığında beklemeye bırakılmıştır. İki hafta bekmeden sonra yeşil renkli tek kristaller elde edilmiştir. Dört çekirdekli EG5 [{Ni(H₂L6)}₄]·4(CH₃OH)-nikel kompleksinin şematik gösterimi Şekil 3.11'de görülmektedir.



Şekil 3.11 EG5 kompleksinin şematik gösterimi.

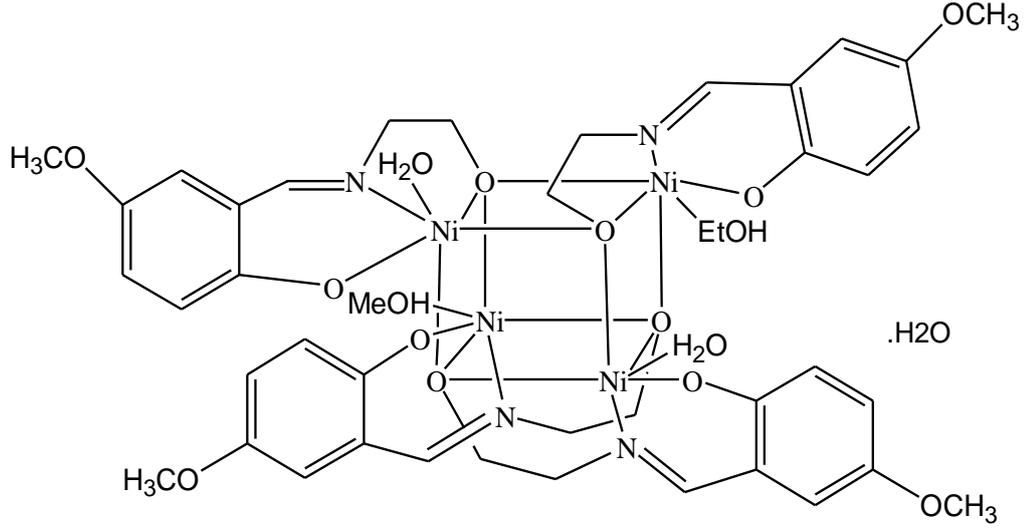
3.1.6 EG6 Kompleksinin Sentezlenmesi

1 mmol 2-hidroksi-5-metoksibenzaldehit 50 ml etil alkolde kaynama noktasına kadar ısıtılarak çözüldükten sonra çözeltiliye, 1 mmol Ethanolamine eklenmiştir. Oluşan çözeltinin oda sıcaklığında bekletilmesi sonucunda sarı renkli Schiff bazı ligandı H₂L6 [*N*-(2-hidroksi etil)-5-metoksi salisilaldimin)] elde edilmiştir. Ligandın şematik gösterimi Şekil 3.12’de görülmektedir.



Şekil 3.12 H₂L6 ligandı (*N*-(2-hidroksi etil)-5-metoksi salisilaldimin).

EG6 kompleksinin sentezi için, 1 mmol H₂L6 ligandı 30 ml sıcak metil alkolde kaynama noktasına kadar ısıtılarak çözüldükten sonra, bu çözeltiliye 1 mmol 30 ml Ni(CH₃CO₂)₂·4H₂O’ın sıcak metil alkolde kaynama noktasına kadar ısıtılan çözeltisi eklenmiştir. Hazırlanan bu çözeltiliye 1 mmol Et₃N eklendikten sonra, oluşan çözelti 20 dakika karıştırılmıştır ve oda sıcaklığında beklemeye bırakılmıştır. İki hafta bekmeden sonra yeşil renkli tek kristaller elde edilmiştir. Dört çekirdekli EG6 [{Ni(H₂L7)}₄](C₂H₅OH)·(CH₃OH)₃(H₂O) nikel kompleksinin şematik gösterimi Şekil 3.13’de görülmektedir.



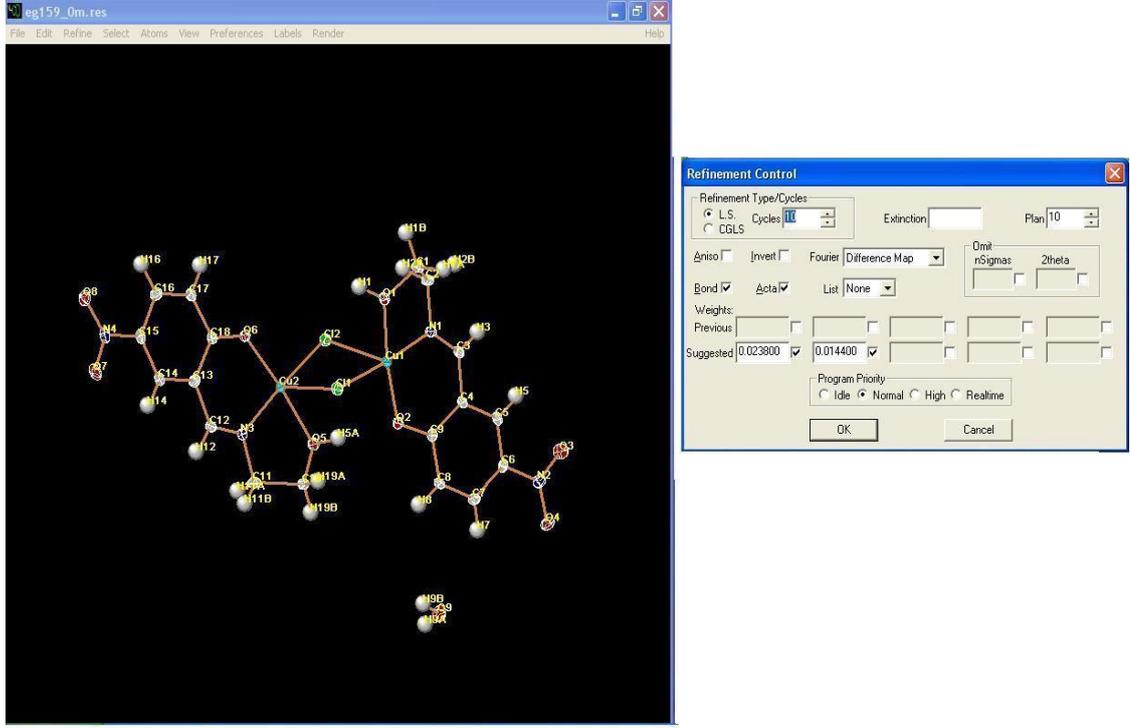
Şekil 3.13 EG6 kompleksinin şematik gösterimi.

3.2 Kristallerin Yapı Çözümü ve Arıtımı

Bu tez çalışmasında sentezlenen altı adet tek kristalin X ışını kırınımı şiddet verileri, İngiltere Bristol Üniversitesindeki Bruker Kappa Apex II CCD difraktometresi ile bir adet tek kristalin X ışını kırınımı şiddet verileri ise İtalya Floransa Üniversitesindeki Oxford Diffraction Xcalibur-3 difraktometresinde toplanmıştır. X ışını kırınım verileri toplanan bütün tek kristallerin kristal yapıları SHELXTL [18] bilgisayar programı kullanılarak, direk yöntemlerle çözülmüştür. SHELXL programı (Şekil 3.14), SHELXS programında elde edilen parametrelerin en küçük kareler yöntemiyle arıtılması için yazılmış bir paket programdır. Tüm uzay grupları ve onların tüm olası eksen dizilimleri için de etkilidir. Bu programın çalışabilmesi için düzlemlere ait miller indislerini, yapı faktörlerini veya yapı faktörlerinin karelerini ve standart sapmalarını içeren .hkl uzantılı bir dosya ile talimat deyimlerini içeren .ins uzantılı bir dosya gerekir. SHELXS.ins dosyası kristalografik, atomik ve diğer bilgileri içerir.

Kristal yapının direk yöntemlerle çözümlenmesi ile atomların yaklaşık konumları elde edilir. Verilerin daha duyarlı hale gelebilmesi SHELXTL programı kullanılarak en küçük kareler yöntemiyle arıtılır ve atomların konumsal

parametreleri, atomlar arası bağ uzunlukları, bağ açıları ve atomların ısısal titreşim hareketleri bulunur.



Şekil 3.14 SHELXTL programından bir görünüm.

3.3 Süperiletken Kuantum Girişim Aygıtı (SQUID: Superconducting QUantum Interference Device)

Yapısı aydınlatılan kristallerin sıcaklığa bağlı manyetik alınganlık ölçümleri İtalya Floransa Üniversitesindeki Manyetizma Laboratuarındaki Cryocenic S-600 SQUID cihazı kullanılarak yapılmıştır. Toz haline getirilen tek kristallerin DC manyetik alınganlık ölçümleri 2-300 K aralığında yapılmıştır. Şekil 3.15’de manyetik ölçümlerin yapıldığı SQUID cihazı görülmektedir.

SQUID, bir sıcaklık aralığında az miktardaki örneklerin manyetik alınganlık ölçümlerinin yapıldığı duyarlı cihazlardan biridir [19]. Bu cihaz tamamen elektronik olup hareketli kısımlar içermediğinden, ölçüm süresi diğer manyetik alınganlık

ölçüm sistemlerine göre çok daha kısadır. Sistemin sıcaklığı, sisteme sürekli olarak Helyum gazı verilerek denetlenir [20].

SQUID sisteminde örnek, sıvı helyum ile soğutulan süperiletken algılama bobini içinde hareket ettirilir. Örnek, bobin içinde hareket ettiği için örneğin manyetik momenti algılama bobinlerinde elektrik alanı oluşturur. SQUID oldukça yüksek çizgisel akım–gerilim dönüştürücüsü olarak düzenlendiği için, algılama bobinlerindeki akımdaki değişim örneğin manyetik momenti ile orantılı olan çıkış gerilimindeki değişime neden olur. Sistem, kütlesi ve manyetik alınganlığı bilinen az miktarda bir örnek kullanılarak doğru şekilde ayarlanır. Tam olarak ayarı yapılmış sistemde, algılama bobinleri içinde hareket eden bir örnek için, SQUID sayacından gerilim değişimlerinin ölçülmesi örneğin manyetik momentinin doğru şekilde ölçülmesini sağlar. SQUID sisteminin şematik gösterimi Şekil 3.16’da gösterilmektedir.

SQUID cihazında ilk olarak, sabit manyetik alanda sıcaklığa karşı manyetik moment değerleri ölçülür ve manyetik moment değerleri kullanılarak mol başına mıknatıslanma bulunur.

$$M = \frac{\mu \cdot M_A}{m} \quad (3.1)$$

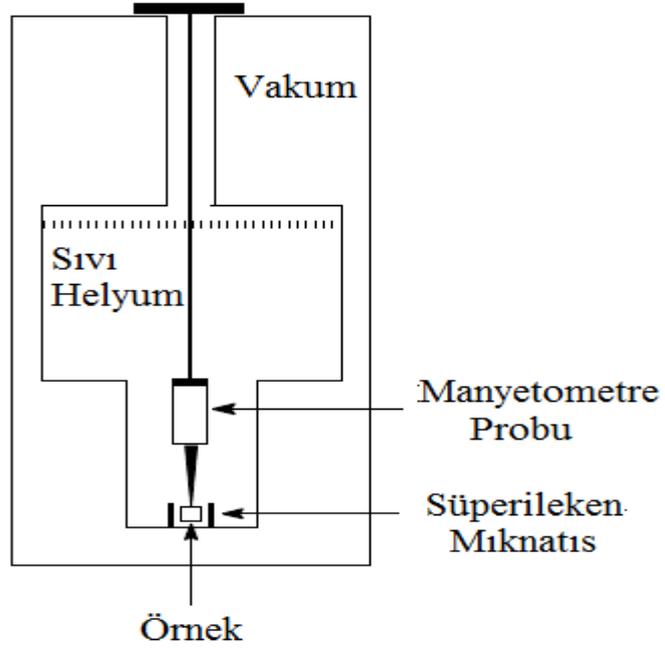
Daha sonra manyetik alınganlık değerleri bulunur.

$$\chi_{deneyse} = \frac{M}{H} \quad (3.2)$$

Burada M mıknatıslanma, H manyetik alan, M_A örneğin mol kütlesi ve m örneğin kütlesidir.



Şekil 3.15 SQUID cihazı.



Şekil 3.16 SQUID cihazının şematik gösterimi.

3.4 Komplekslerin Manyetik Alınganlık ve Değiş–tokuş Etkileşim Sabitlerinin Belirlenmesi

SQUID cihazıyla elde edilen deneysel manyetik alınganlık ölçümlerinden elde edilen molar manyetik alınganlık değerleri ile incelenen komplekslerin kuramsal olarak hesaplanan manyetik alınganlık değerleri en küçük kareler yöntemine göre arıtılır. Bu işlem sonucunda kristal yapıya ait süper değiş–tokuş etkileşim sabiti bulunur.

Süper değiş–tokuş sabiti en küçük kareler yöntemi ile Origin 7.0 [21] bilgisayar programı kullanılarak yapılmıştır.

Kompleksin etkin manyetik moment değerleri,

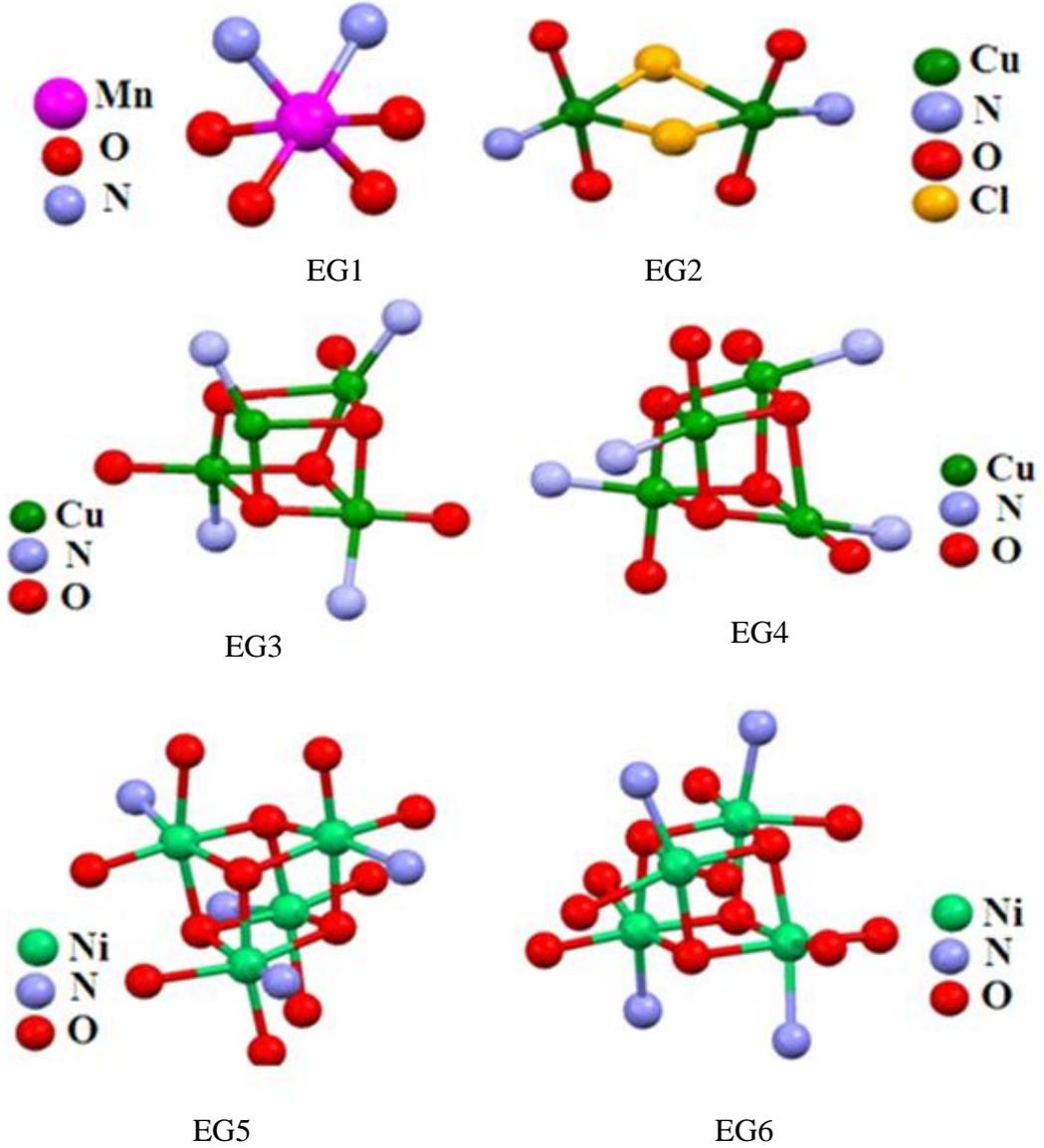
$$\mu_{eff} = 2.828\sqrt{\chi T} \quad (3.3)$$

bağıntısından hesaplanır [6].

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1 Komplekslerin Kristal Yapı Çözümleri

Bu tez çalışmasında sentezlenen tek çekirdekli mangan(III), iki çekirdekli bakır(II), dört çekirdekli bakır(II) ve nikel(II) komplekslerinin (Şekil 4.1) şiddet verileri X ışını Kırınım Tekniği ile toplanmıştır. SHELXTL programı ile komplekslerin yapı çözümü yapılmıştır. Komplekslerin yapı çözümü sonucunda elde edilen bilgiler aşağıda verilmiştir.



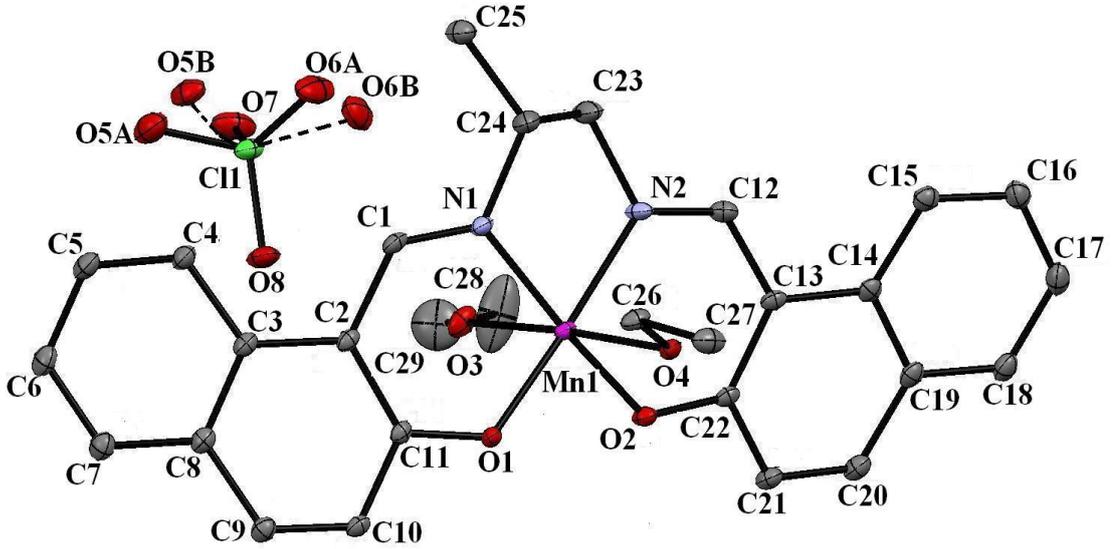
Şekil 4.1 Sentezlenen komplekslerin kor kısımlarının gösterimi.

4.1.1 EG1 Kompleksinin Kristal Yapısı

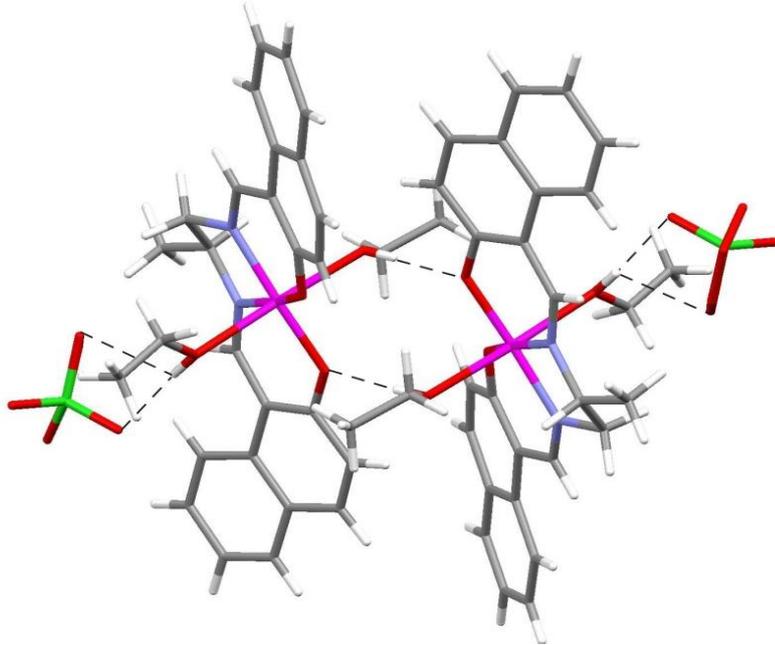
EG1 kompleksine ait kristolografik bilgiler Tablo 4.1’de verilmektedir. EG1 kompleksinin ORTEP görünümü ise Şekil 4.2’de verilmektedir.

EG1 kompleksi, ekvator konumda dört dişli Schiff baz ligandının verici dört atomu ve eksen konumunda etanol molekülüyle altılı (MnN_2O_4) koordinasyon geometrisine sahiptir. En küçük kareler düzleminde ($O1/N1/N2/O2$) Mn1 atomunun yerdeğiştirmesi $0.007(2)$ Å’dur. MnN_2O_4 koordinasyonunun bozulma derecesini τ değeri belirler ve 0.850 ’dir. Bozulma derecesi $\tau = R_S/R_L$ olarak tanımlanır ve burada R_S ve R_L Jahn–Teller etkisindeki ekvator ve eksen konumundaki ortalama bağ uzunlukları oranıdır [8]. Mn–O_{phenol} bağ uzunlukları Mn1–O2 = $1.879(2)$ Å, Mn1–O1 = $1.904(2)$ Å, Mn–N_{imin} bağ uzunlukları Mn1–N1 = $1.973(2)$ ve Mn1–N2 = $1.952(3)$ Å (Tablo 4.2). Kompleksin Mn–O and Mn–N bağ uzunlukları tek çekirdekli $[Mn(vanen)(H_2O)_2]_2(ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ve $[Mn(3-OMe,5-Br\ salpn)(EtOH)(H_2O)]ClO_4$ kompleksleri ile uyum içinde olduğu görülmüştür [5,9]. Eksen konumundaki Mn–O bağ uzunluğu Mn1–O3= $2.565(2)$ ve Mn1–O4= $2.266(2)$ Å’dur ve aynı kompleksin ekvator konumundaki Mn–O bağ uzunluğundan uzundur. Mn(III) iyonunun uzamış altılı koordinasyon geometrisi Jahn–Teller bozulması ile açıklanabilir. Ligandın benzen zinciri ile (C2–C11 ve C13–C22), en küçük kare düzlemi arasındaki açı 28.66° ’dir. O1/N1/N2/O2 ile C2–C11 ve C13–C22 düzlemleri arasındaki açılar sırasıyla 26.44 ve 20.07° ’dir. EG1 kompleksinin kristal yapısında komşu moleküller $O4 \cdots O1^i = 2.806$ Å, [$i = -x + 1, -y + 1, -z + 1$], hidrojen bağlarıyla bağlanmıştır ve benzen grupları (C13 \cdots C10 = 3.627 Å ve C9 \cdots C14 = 3.807 Å) arasında yüz yüze π – π etkileşmesi vardır. Bu nedenle EG1 kompleksi hidrojen bağlarıyla iki çekirdekli bir yapıya sahip olmaktadır. Ayrıca, [O3–O8 = 2.839 Å] ve [O3–O6b = 3.083 Å] hidrojen bağları perklorat iyonu ve eksen konumundaki etanol molekülü arasındadır (Şekil 4.3). EG1 kompleksinde oluşan H–bağları için bağ uzunlukları (Å), bağ açıları ($^\circ$) ve atomların konumları Tablo 4.3’te verilmiştir.

Kristal yapı arıtılırken O5 ve O6 atomunda *disorder* olduğu görülmüştür. Nüfuslanma parametresi O5 atomunda 0.70 ve 0.30 olarak, O6 atomunda 0.63 ve 0.37 olarak ikiye bölünmüştür.



Şekil 4.2 EG1 kompleksinin ORTEP görünümü. (Hidrojen bağları yok edilmiştir.)



Şekil 4.3 EG1 kompleksinin H-bağı etkileşmelerinin bir sonucu olarak iki çekirdekli yapısı. (H bağı etkileşimleri kesikli çizgilerle gösterilmiştir.)

Tablo 4.1 EG1 kompleksine ait kristalografik bilgiler.

Difraktometre	CAD-4	
Dalgaboyu(MoK α), Å	0.71073	
Kristalin Şekli	Prizmatik	
Kristalin Rengi	Kahverengi	
Molekülün Kapalı Formülü	C ₂₉ H ₃₂ ClMnN ₂ O ₈	
Molekül Ağırlığı (g mol ⁻¹)	626.96	
Kristal Sistemi	Triklinik	
Uzay Grubu	<i>P-1</i>	
Birim Hücre Parametreleri	$a = 8.546(2)$ Å	$\alpha = 65.98(3)^\circ$
	$b = 13.131(3)$ Å	$\beta = 74.70(3)^\circ$
	$c = 14.081(3)$ Å	$\gamma = 77.98(3)^\circ$
Birim Hücre Hacmi (Å ³)	1383.0(5)	
Birim Hücredeki Molekül Sayısı	2	
Kristalin Yoğunluğu (g/cm ⁻³)	1.506	
μ (mm ⁻¹)	0.629	
θ_{\min} – θ_{\max}	1.86–27.49°	
h, k, l aralığı	$-11 \leq h \leq 11, -17 \leq k \leq 17, -18 \leq l \leq 18$	
Ölçülen Yansıma Sayısı	15778	
Bağımsız Yansıma Sayısı	6322 [$R_{int} = 0.0376$]	
Gözlenen Yansıma Sayısı	4775 [$I > 2\sigma(I)$]	
İncelenen Parametre Sayısı	398	
S	1.024	
R1	0.0556	
wR_2	0.1325	

Tablo 4.2 EG1 kompleksi için Mn atomlarının koordinasyonunu oluşturan atomlar arasından seçilen bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).

<i>Bağ uzunlukları</i>			
Mn(1)–O(1)	1.904(2)	Mn(1)–N(2)	1.952(3)
Mn(1)–O(2)	1.879(2)	Mn(1)–O(3)	2.265(2)
Mn(1)–N(1)	1.973(2)	Mn(1)–O(4)	2.266(2)
<i>Bağ açıları</i>			
O(1)–Mn(1)–O(3)	92.770(10)	O(2)–Mn(1)–N(1)	170.990(10)
O(1)–Mn(1)–O(4)	85.750(9)	O(2)–Mn(1)–N(2)	90.380(10)
O(1)–Mn(1)–N(1)	90.850(10)	N(1)–Mn(1)–O(3)	86.950(10)
O(1)–Mn(1)–N(2)	171.890(10)	N(1)–Mn(1)–O(4)	96.280(10)
O(2)–Mn(1)–O(1)	96.290(9)	N(2)–Mn(1)–O(3)	92.150(11)
O(2)–Mn(1)–O(3)	87.210(10)	N(2)–Mn(1)–O(4)	89.680(10)
O(2)–Mn(1)–O(4)	89.750(9)	N(2)–Mn(1)–N(1)	82.980(11)
O(3)–Mn(1)–O(4)	176.460(8)		

Tablo 4.3 EG1 kompleksinde oluşan H–bağları için bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve atomların konumları.

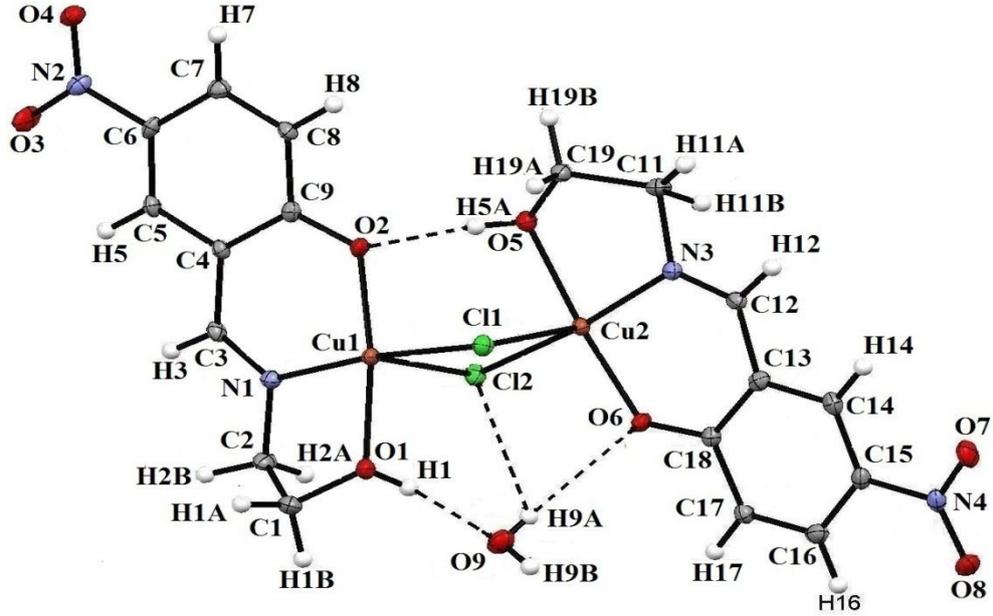
D–H...A	D–H	H...A	D...A	D–H...A
O3–H3A...O8	0.794	2.054	2.839	170.120
O3–H3A...O6B	0.794	2.545	3.083	126.340
O4–H4A...O1 ⁱ	0.787	2.021	2.806	175.810

Simetri kodları: (i) $[-x+1, -y+1, -z+1]$

4.1.2 EG2 Kompleksinin Kristal Yapısı

EG2 kompleksine ait kristolografik bilgiler Tablo 4.4’de verilmektedir. EG2 kompleksinin ORTEP görünümü ise Şekil 4.4’de verilmektedir.

EG2 kompleksi kiral (molekülün aydanadaki görüntüsü ile kendi görüntüsü çakışmamasıdır.) $P2_1$ uzay gurubunda kristallenmiştir. Kompleksin asimetric birimi iki çekirdekli $[Cu(HL1)Cl]_2$ birim ile bir su molekülünden oluşmaktadır. EG2 kompleksinin kristal yapı analizi, klor köprülü iki çekirdekli bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.4 EG2 kompleksinin ORTEP görünümü. (*H bağ etkileşimleri kesikli çizgilerle gösterilmiştir.*)

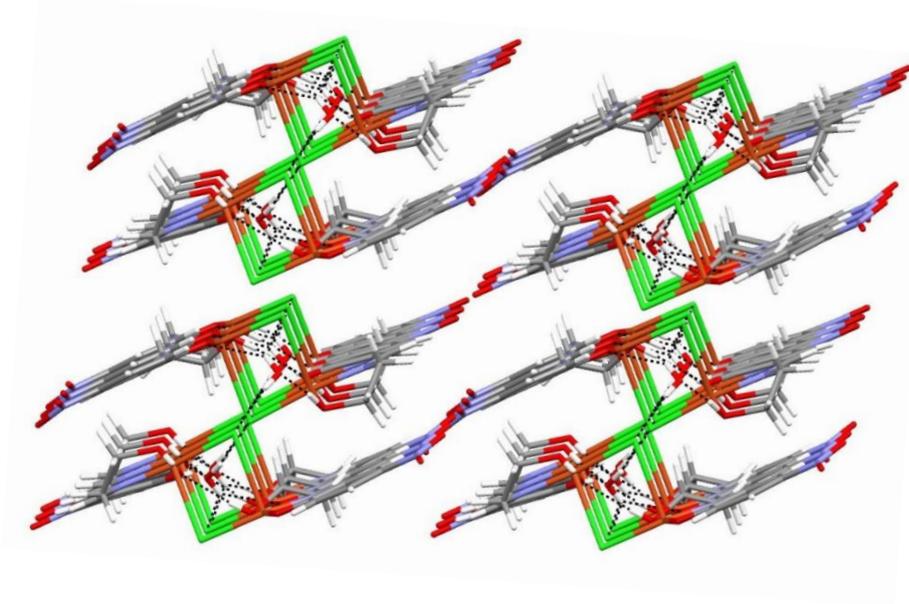
Şekil 4.4’de gösterildiği gibi bakır iyonları beş koordinasyonludur. Çok çekirdekli metal atomlarının koordinasyonları için trigonal piramit geometriden (TBP) kare bipiramit (SP) geometriye koordinasyon bozulması Addison bozulma indeksi ile belirlenmektedir. Bozulma indeksi $\tau = (\alpha - \beta) / 60$ olarak tanımlanır ve burada α ve β , metal atomunun en büyük koordinasyon açılarıdır. Metal atomları

için bozulma indeksi $\tau = 0$ olduğunda kare piramit geometri, $\tau = 1$ olduğunda ise ideal trigonal bipiramit geometri olarak tanımlanır [21]. EG2 kompleksinde Cu1 ve Cu2 atomları için bozunma indeksleri $\tau_{Cu1}=0.008$ ve $\tau_{Cu2}=0.009$ olarak bulunmuştur. Bu durumda her iki bakır(II) atomu yaklaşık olarak kare piramit geometriye sahiptir. Cu1 atomunun ekvator konumunu Schiff baz ligandının alkoxo ve phenoxo oksijen atomları (O1 ve O2), imine azot atomu (N1) ve bir klor köprü atomu oluştururken, piramidin eksen konumunu diğer klor atomu oluşturmaktadır. Cu2 atomu da benzer koordinasyona sahiptir. Piramidin ekvator konumunda, metal ve verici atomları arasındaki bağların ortalama uzunluğu Cu–N_{imin} için 1.940 Å ve Cu–O_{phenoxo} için 1.920 Å'dur. Eksen konumdaki Cu–Cl bağ uzunluğu ortalama 2.731 Å iken ekvator konumdaki Cu–Cl bağ uzunluğu ortalama 2.255 Å'dur. Eksen konumdaki Cu–Cl bağlarının uzaması Jahn–Teller etkisinden dolayıdır. Ortalama Cl–Cu–Cl ve Cu–Cl–Cu bağ açıları sırasıyla 93.08° and 84.82°'dir ve bağ yapmayan Cu···Cu uzaklığı 3.382 Å'dir. Bakır merkezleri için gözlenen bu geometriksel özellikler literatürde yer alan benzer iki çekirdekli komplekslerle uyum içindedir [13, 24, 25]. Şekil 4.4'de görüldüğü gibi N1, O1, O2, Cl1 ve N3, O5, O6, Cl2 koordinasyon atomları yaklaşık olarak düzlemseldir. Bu atomların oluşturduğu ekvator düzlemden en büyük kayma O1 atomu içindir ve 0.038 Å'dur. Cu1 ve Cu2 metal merkezleri, bu koordinasyon düzleminde eksen klor köprü atomuna doğru 0.101, 0.083 Å kaymaktadır.

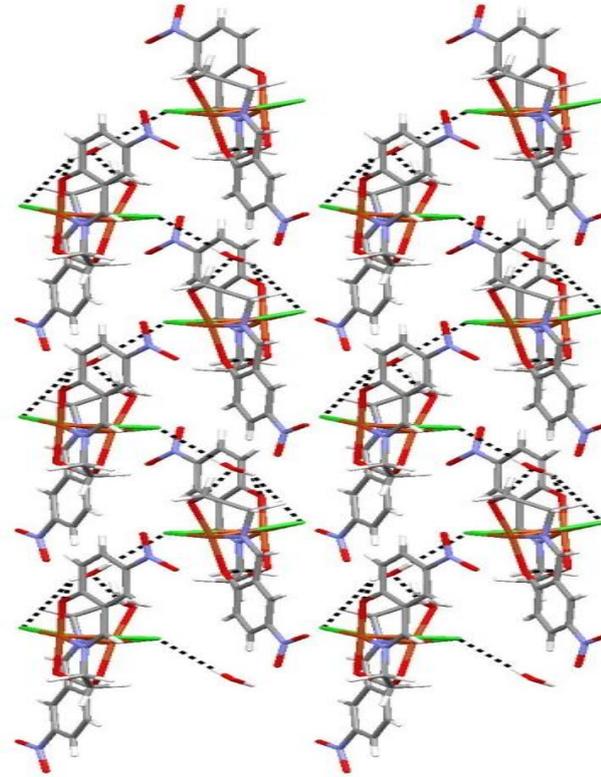
İki Schiff baz ligandı alkoxo O5 ve phenoxo O2 atomları arasındaki güçlü H bağıyla molekül içi bağlanmıştır (Şekil 4.4). Bakır atomunun koordinasyonundaki (4+1) artış, iki uzun bakır–klor bağından [Cu1–Cl2, Cu2–Cl1] kaynaklanmaktadır. Her bir bakır atomu ve Schiff baz ligand atomlarıyla tanımlanan düzlemler yaklaşık olarak birbirine dik olduğu için, iki çekirdekli birimler merdivene benzer bir yapı oluşturmuştur (Şekil 4.5). Şekil 4.5'de gösterilen paketlenme, yapıdaki H bağından kaynaklanmıştır. EG2 kompleksinde oluşan H–bağları için bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve atomların konumları Tablo 4.3'te verilmektedir. Bu parametreler daha önce yer alan benzer sistemlerin parametreleriyle benzerlik göstermektedir [13, 26].

EG2 kompleksi birbirine H bağlarıyla bağlanmış birimler arasında baskın O9–H···Cl–M etkileşimi göstermektedir. Bu etkileşimlerde, su molekülünün O9 atomu H bağı için verici iken, metale bağlı Cl1 ve Cl2 atomları ise H bağı için alıcı

atom olarak davranır. Orpen ve arkadaşları Cl–M (M=geçiş metali) alıcı grupları için O–H verici gruplarının geometrisini incelemiştir. Onların kristalografik analizi metale bağlı klor atomlarının, O–H verici grubu ile iyi bir hidrojen alıcısı olduğunu göstermiştir. O–H...Cl–Metal bağ parametreleri (H...Cl =2.41 Å, Cu–Cl...H=115.8° ve 125.22°) yer alan sistemlerle oldukça benzerdir [27]. Bu molekül içi O9–H...Cl–M etkileşimleri, kristal örgüde sonsuz 1–D kiral sarmal yapı oluşturmaktadır. Sarmal, kristalografik b eksenine boyunca paketlenmektedir. Sarmalın bir tam dönüşü, üç tane iki çekirdekli bakır kompleksinin molekülünü içermektedir. Sarmalın iki kat vrida eksenine etrafında, saat yönünün tersine H bağlarının izlenmesiyle sarmalın yolu Şekil 4.6'deki gibi izlenebilir.



Şekil 4.5 EG2 kompleksinin paketlenmiş yapısı.



Şekil 4.6 EG2 kompleksinin b eksenini boyunca $O9-H \cdots Cl-Cu$ H-bağı etkileşmelerinin bir sonucu olarak bir boyutta (1D) sarmal yapısı. (*H bağı etkileşimleri kesikli çizgilerle gösterilmiştir.*)

Tablo 4.4 EG2 kompleksine ait kristalografik bilgiler.

Difraktometre	CAD-4
Dalgaboyu(MoK α), Å	0.71073
Kristalin Şekli	Prizmatik
Kristalin Rengi	Yeşil
Molekülün Kapalı Formülü	C ₁₈ H ₂₀ Cl ₂ Cu ₂ N ₄ O ₉
Molekül Ağırlığı (g mol ⁻¹)	634.38
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	<i>P2₁</i>
Birim Hücre Parametreleri	$a = 7.8503(2)\text{Å}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 11.2236(3)\text{Å}$ $\beta = 96.130(1)^\circ$ $c = 12.8805(3)\text{Å}$ $\gamma = 90^\circ$
Birim Hücre Hacmi (Å ³)	1128.39(5)
Birim Hücredeki Molekül Sayısı	2
Kristalin Yoğunluğu (g/cm ⁻³)	1.861
μ (mm ⁻¹)	2.181
$\theta_{\min} - \theta_{\max}$	2.6–27.5°
h, k, l aralığı	$-10 \leq h \leq 10, -14 \leq k \leq 14, -9 \leq l \leq 15$
Ölçülen Yansıma Sayısı	6093
Bağımsız Yansıma Sayısı	4243 [$R_{int} = 0.011$]
Gözlenen Yansıma Sayısı	4186 [$I > 2\sigma(I)$]
İncelenen Parametre Sayısı	328
S	1.04
R ₁	0.0170
wR ₂	0.0452

Tablo 4.5 EG2 kompleksi için Cu atomlarının koordinasyonunu oluşturan atomlar arasından seçilen bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).

<i>Bağ uzunlukları</i>			
Cu1–O1	2.001(15)	Cu2–O5	2.019(15)
Cu1–O2	1.927(14)	Cu2–O6	1.914(14)
Cu1–N1	1.934(17)	Cu2–N3	1.948(18)
Cu1–Cl1	2.259(5)	Cu2–Cl1	2.763(5)
Cu1–Cl2	2.701(5)	Cu2–Cl2	2.252(6)
<i>Bağ açıları</i>			
Cl1–Cu1–Cl2	93.820(2)	Cl1–Cu2–Cl2	92.350(2)
Cl1–Cu1–O1	89.210(5)	Cl1–Cu2–O5	85.810(5)
Cl1–Cu1–O2	93.810(5)	Cl2–Cu2–O6	92.930(5)
Cl1–Cu1–N1	171.810(5)	Cl2–Cu2–N3	170.720(5)
Cl2–Cu1–O1	93.880(4)	O5–Cu2–O6	175.270(7)
Cl2–Cu1–O2	94.060(5)	O5–Cu2–N3	82.520(7)
Cl2–Cu1–N1	89.670(5)	O6–Cu2–N3	93.650(7)
O1–Cu1–O2	171.310(6)	Cu1–Cl1–Cu2	84.030(1)
O1–Cu1–N1	83.160(7)	Cu1–Cl2–Cu2	85.630(2)
O2–Cu1–N1	93.330(7)		

Tablo 4.6 EG2 kompleksinde oluşan H–bağları için bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve atomların konumları

D–H...A	D–H	H...A	D...A	D–H...A
O1–H1...O9 ⁽ⁱ⁾	0.810(2)	1.790(2)	2.593(2)	169(2)
O5–H5A...O2	0.810(2)	1.900(2)	2.708(2)	173(4)
O9–H9A...O6 ⁽ⁱⁱ⁾	0.730(3)	2.400(3)	3.021(2)	144(2)
O9–H9B...Cl1 ⁽ⁱⁱⁱ⁾	0.810(2)	2.410(2)	3.217(17)	172(2)

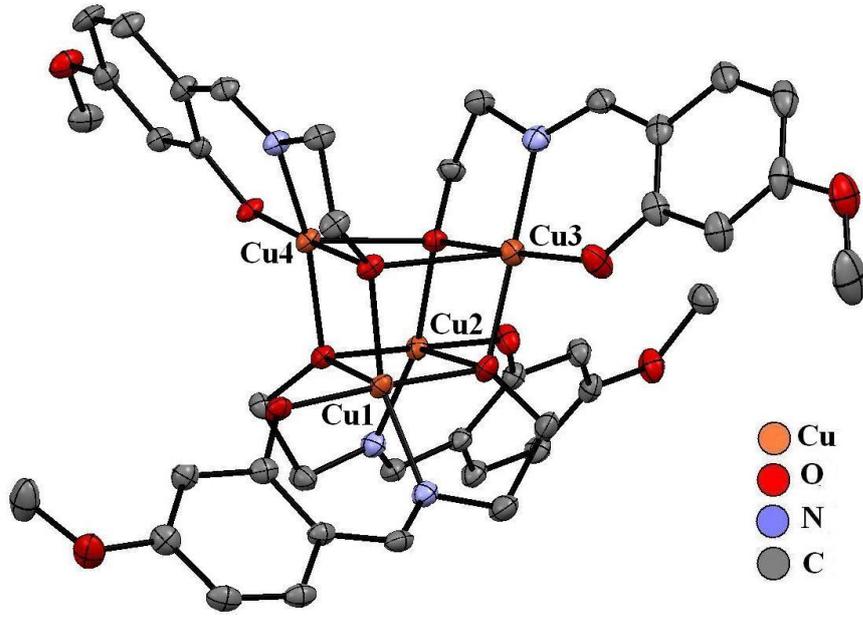
Simetri kodları: (i) 1–x, –1/2+y, 1–z, (ii) 1–x, 1/2+y, 1–z, (iii) 1+x, y, z.

4.1.3 EG3 Kompleksinin Kristal Yapısı

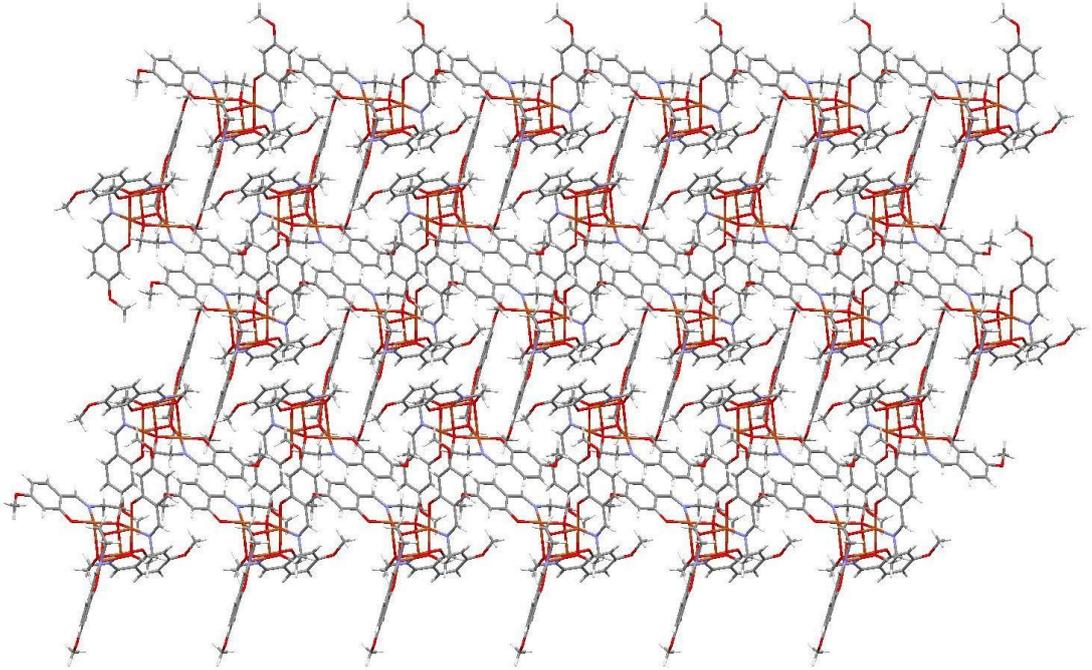
EG3 kompleksine ait kristolografik bilgiler Tablo 4.7’de verilmektedir. EG3kompleksinin ORTEP görünümü ise Şekil 4.7’da verilmektedir.

EG3 kompleksinin ana yapısal birimini köşelerinde bakır ve köprü oksijen atomlarının bulunduğu Cu_4O_4 birimi oluşturmaktadır. Kompleksin asimetrik biriminde bir tane Cu_4O_4 birimini içeren molekül bulunmaktadır. Kompleksteki her bakır atomu bir diğer bakır atomuna Schiff baz ligandının alkoxo oksijen atomuyla bağlanmıştır. Tüm bakır atomları Schiff bazı ligandının NO_4 verici grubuyla beşli bir koordinasyona sahiptir. Beş koordinasyonlu metal merkezi için, koordinasyon bozulması EG2’de açıklanan Addison bozulma indeksi [28] ile belirlenmiştir. Cu_1 , Cu_2 , Cu_3 ve Cu_4 atomlarının yapısal bozulma indeksi sırasıyla $\tau_{\text{Cu}_1}=0.024$, $\tau_{\text{Cu}_2}=0.027$, $\tau_{\text{Cu}_3}=0.015$, $\tau_{\text{Cu}_4}=0.024$ olarak bulunmuştur. Bu durumda her bakır(II) atomu bozulmuş kare piramit geometriye sahiptir. EG3 kompleksinin bağ uzunlukları ve bağ açıları Tablo 4.8’de verilmektedir.

EG3 kompleksinde, kare piramit geometrinin ekvator konumu bir phenoxo oksijen atomu, bir imin nitrojen atomu ve iki tane alkoxo oksijen atomundan oluşurken, eksen konumu diğer alkoxo oksijen atomundan oluşmaktadır. Cu_1 , Cu_2 , Cu_3 ve Cu_4 atomları NO_3 ekvator düzlemden 0.105, 0.108 ve 0.091 Å kaymıştır. Ekvator Cu–O bağ uzunlukları 1.890(19)–1.999(2) Å ve Cu–N bağ uzunlukları 1.928(2)–1.938(3) Å aralığındadır. Bu değerler daha önce yer alan dört çekirdekli kübik bakır(II) kompleksleriyle uyum içindedir [29, 30]. Eksen konumundaki Cu–O bağ uzunlukları 2.283(18)–2.600(17) Å’dur. Eksen konumundaki Cu–O bağ uzunluğunun, ekvator konumundaki Cu–O bağ uzunluğundan daha uzun olması Jahn–Teller uzamasıyla açıklanabilir. Bağ yapmayan $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ uzaklığı 3.058–3.384 Å aralığında değişmektedir ve bu değerler literatürde yer alan benzer kübik bakır(II) kompleksleriyle benzerlik göstermektedir [29–31]. EG3 kompleksinin 3 (3D) boyutta moleküler paketlenmesi Şekil 4.8’de verilmektedir.



Şekil 4.7 EG3 kompleksinin ORTEP görünümü. (Hidrojen bağları yok edilmiştir.)



Şekil 4.8 EG3 kompleksinin b eksenine boyunca 3 boyutta (3D) paketlenmiş yapısı.

Tablo 4.7 EG3 kompleksine ait kristalografik bilgiler.

Difraktometre	CAD-4
Dalgaboyu(MoK α), Å	0.71073
Kristalin Şekli	Prizmatik
Kristalin Rengi	Yeşil
Molekülün Kapalı Formülü	C ₄₀ H ₄₄ Cu ₄ N ₄ O ₁₂
Molekül Ağırlığı (g mol ⁻¹)	1026.95
Kristal Sistemi	Triklinik
Uzay Grubu	<i>P-1</i>
Birim Hücre Parametreleri	a=11.5022(4) Å α =81.022(2)° b=11.9664(4) Å β =71.223(2)° c=16.1999(6) Å γ =72.461(2)°
Birim Hücre Hacmi (Å ³)	2008.63(13)
Birim Hücredeki Molekül Sayısı	2
Kristalin Yoğunluğu (g/cm ⁻³)	1.698
μ (mm ⁻¹)	2.158
θ_{\min} – θ_{\max}	1.3–27.6°
h, k, l aralığı	-14 ≤ h ≤ 14, -15 ≤ k ≤ 15, -21 ≤ l ≤ 21
Ölçülen Yansıma Sayısı	34111
Bağımsız Yansıma Sayısı	9250
Gözlenen Yansıma Sayısı	7020 [I > 2 σ (I)]
İncelenen Parametre Sayısı	545
S	1.02
R ₁	0.0325
wR ₂	0.0755

Tablo 4.8 EG3 kompleksi için Cu atomlarının koordinasyonunu oluşturan atomlar arasından seçilen bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).

<i>Bağ uzunlukları</i>			
Cu1–O1	1.913(19)	Cu3–O5	1.967(17)
Cu1–O2	1.988(19)	Cu3–O6	1.896(18)
Cu1–O5	1.963(2)	Cu3–O7	1.999(2)
Cu1–O7	2.323(18)	Cu3–O4	2.283(18)
Cu1–N1	1.932(2)	Cu3–N3	1.933(2)
Cu2–O2	1.947(2)	Cu4–O4	1.946(2)
Cu2–O3	1.903(19)	Cu4–O7	1.957(18)
Cu2–O4	1.967(17)	Cu4–O8	1.890 (19)
Cu2–O5	2.575 (19)	Cu4–O2	2.600(17)
Cu2–N2	1.938(3)	Cu4–N4	1.928(2)
<i>Bağ açıları</i>			
Cu1–O2–Cu2	109.500(9)	Cu2–O2–Cu4	87.310(7)
Cu1–O2–Cu4	94.080(7)	Cu2–O4–Cu3	104.890(8)
Cu1–O5–Cu2	89.130(7)	Cu2–O4–Cu4	108.430(9)
Cu1–O5–Cu3	102.460(8)	Cu2–O5–Cu3	95.020(7)
Cu1–O7–Cu3	89.950(7)	Cu3–O4–Cu4	92.260(8)
Cu1–O7–Cu4	104.150(7)	Cu3–O7–Cu4	101.230(9)

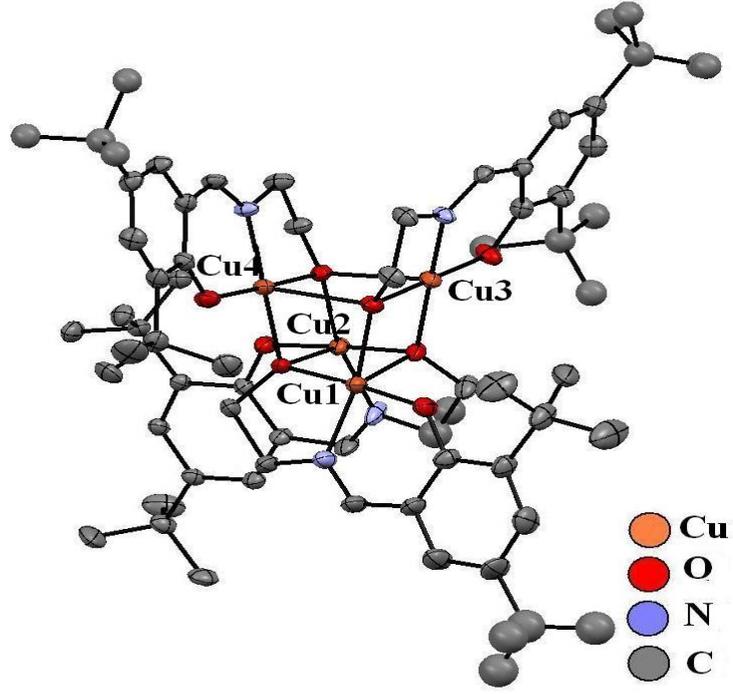
4.1.4 EG4 Kompleksinin Kristal Yapısı

EG4 kompleksine ait kristolografik bilgiler Tablo 4.9’da verilmektedir. EG4 kompleksinin ORTEP görünümü ise Şekil 4.9’da verilmektedir.

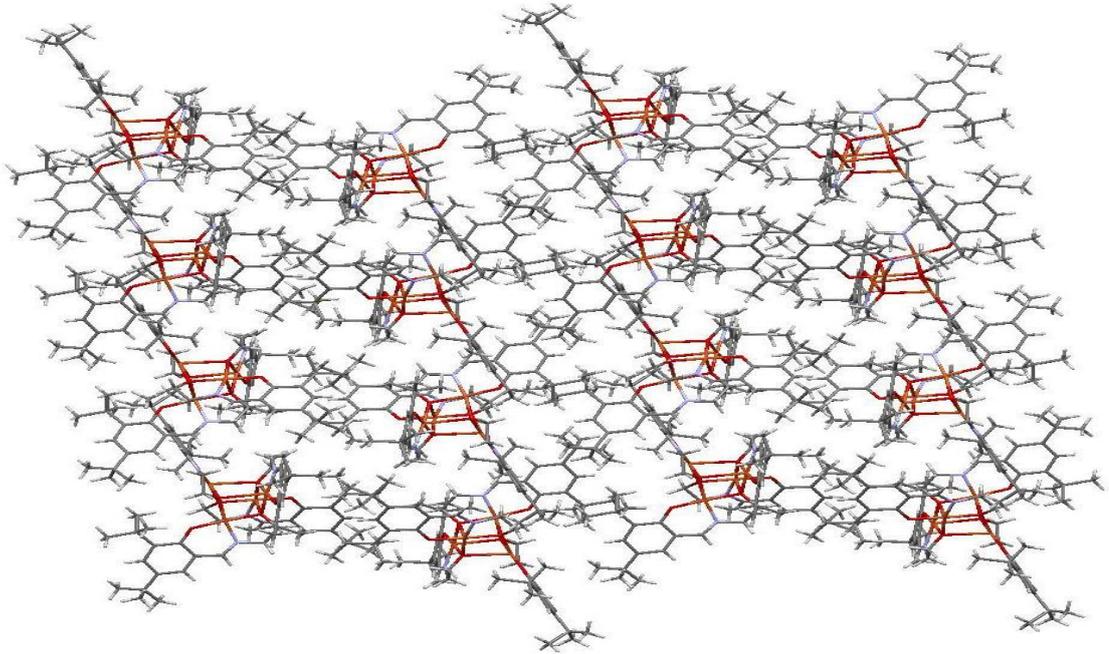
EG4 kompleksinin de ana birimini köşelerinde bakır ve köprü oksijen atomlarının bulunduğu Cu_4O_4 birimi oluşturmaktadır. Kompleksin asimetric biriminde bir tane Cu_4O_4 birimini içeren molekül bulunmaktadır. Her bakır atomu diğer bakır atomuna Schiff bazı ligandının alkoxo oksijen atomuyla bağlanmıştır. Tüm bakır atomları EG3 kompleksi ile benzer geometriye sahiptir. Beş koordinasyonlu bakır merkezleri için Addison bozulma indeksi $\tau_{\text{Cu1}}=0.002$, $\tau_{\text{Cu2}}=0.024$, $\tau_{\text{Cu3}}=0.027$, $\tau_{\text{Cu4}}=0.016$ olarak bulunmuştur. Bu durumda her bakır(II) atomu bozulmuş kare piramit geometriye sahiptir. EG4 kompleksinin seçilen bağ uzunlukları ve bağ açıları Tablo 4.10’de verilmektedir.

Kristal yapı arıtılırken C45 ve C67 atomunda *disorder* olduğu görülmüştür. Nüfuslanma parametresi C45 atomunda 0.587 ve 0.413 olarak, C67 atomunda 0.638 ve 0.362 olarak ikiye bölünmüştür. Ayrıca C26, C27, C28, C29, C9, C10, C11, C12, C37, C38, C39, C40, C43, C44 ve C46 atomları ısısal titreşimleri büyük olduğu için izotropik olarak arıtılmıştır.

EG4 kompleksinin de, kare piramit geometrisinin ekvator konumu bir phenoxo oksijen atomu, bir imin nitrojen atomu ve iki tane alkoxo oksijen atomundan oluşurken, eksen konumu diğer alkoxo oksijen atomundan oluşmaktadır. Cu1, Cu2, Cu3 ve Cu4 atomları NO_3 ekvator düzlemden 0.062, 0.060, 0.069, 0.056 Å kaymıştır. Ekvator Cu–O bağ uzunlukları 1.868(4)–1.968(4) Å ve Cu–N bağ uzunlukları 1.907(4)–1.925(6) Å aralığında iken eksen konumundaki Cu–O bağ uzunlukları 2.401(4)–2.506(4) Å aralığındadır. Eksen konumundaki Cu–O bağ uzunluğunun, ekvator konumundaki Cu–O bağ uzunluğundan daha uzun olması Jahn–Teller uzamasıyla açıklanabilir. Bağ yapmayan $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ uzaklığı 3.114–3.378 Å aralığında değişmektedir. Bu değerler literatürde yer alan benzer geometriye sahip dört çekirdekli bakır(II) kompleksleriyle uyum içindedir [12, 29–31]. EG4 kompleksinin 3 (3D) boyutta moleküler paketlenmesi Şekil 4.10’da verilmektedir.



Şekil 4.9 EG4 kompleksinin ORTEP görünümü. (Hidrojen bağları yok edilmiştir.)



Şekil 4.10 EG4 kompleksinin a ekseni boyunca 3 boyutta (3D) paketlenmiş yapısı.

Tablo 4.9 EG4 kompleksine ait kristalografik bilgiler.

Difraktometre	Xcalibur-3
Dalgaboyu(MoK α), Å	0.71073
Kristalin Şekli	Prizmatik
Kristalin Rengi	Yeşil
Molekülün Kapalı Formülü	C ₆₈ H ₁₀₀ Cu ₄ N ₄ O ₈
Molekül Ağırlığı (g mol ⁻¹)	1355.68
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	P2 ₁ /c
Birim Hücre Parametreleri	a=24.6826(7) Å α =90° b=15.1397(6) Å β =95.160(3)° c=19.6794(6) Å γ =90°
Birim Hücre Hacmi (Å ³)	7324.1(4)
Birim Hücredeki Molekül Sayısı	4
Kristalin Yoğunluğu (g/cm ⁻³)	1.230
μ (mm ⁻¹)	1.196
θ_{\min} – θ_{\max}	3.8–27.6°
h, k, l aralığı	-31 ≤ h ≤ 28, -19 ≤ k ≤ 17, -24 ≤ l ≤ 25
Ölçülen Yansıma Sayısı	33530
Bağımsız Yansıma Sayısı	17010
Gözlenen Yansıma Sayısı	5992 [I > 2 σ (I)]
İncelenen Parametre Sayısı	688
S	0.9
R ₁	0.0715
wR ₂	0.2149

Tablo 4.10 EG4 kompleksi için Cu atomlarının koordinasyonunu oluşturan atomlar arasından seçilen bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).

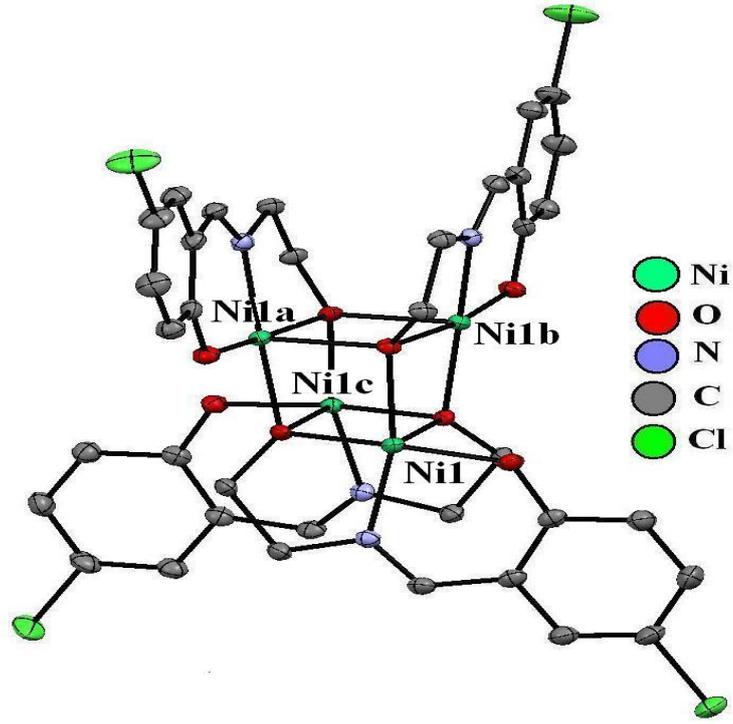
<i>Bağ uzunlukları</i>			
Cu1–O1	1.868(4)	Cu3–O5	1.968(4)
Cu1–O2	1.953(4)	Cu3–O6	1.872(4)
Cu1–O5	1.939(4)	Cu3–O7	1.967(4)
Cu1–O7	2.478(4)	Cu3–O4	2.470(4)
Cu1–N1	1.907(4)	Cu3–N3	1.925(6)
Cu2–O2	1.960(4)	Cu4–O4	1.938(4)
Cu2–O3	1.905(4)	Cu4–O7	1.960(4)
Cu2–O4	1.960(4)	Cu4–O8	1.873(4)
Cu2–O5	2.401(4)	Cu4–O2	2.506(4)
Cu2–N2	1.914(7)	Cu4–N4	1.914(6)
<i>Bağ açıları</i>			
Cu1–O2–Cu2	105.450(18)	Cu1–O7–Cu3	88.450(15)
Cu1–O2–Cu4	88.890(14)	Cu1–O7–Cu4	97.160(17)
Cu2–O2–Cu4	88.890(14)	Cu3–O7–Cu4	107.80(2)
Cu1–O5–Cu2	91.050(15)	Cu2–O4–Cu4	107.920(19)
Cu1–O5–Cu3	100.840(17)	Cu3–O4–Cu4	91.310(18)
Cu2–O5–Cu3	100.840(17)	Cu2–O4–Cu3	98.730(17)

4.1.5 EG5 Kompleksinin Kristal Yapısı

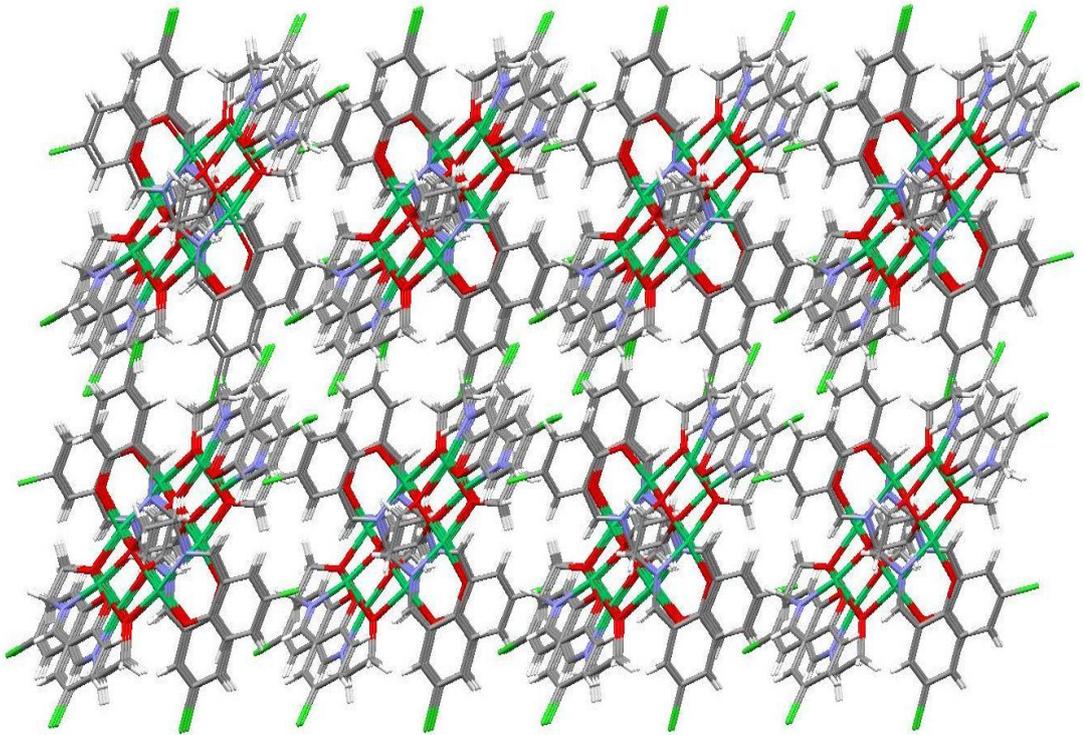
EG5 kompleksine ait kristolografik bilgiler Tablo 4.11’de verilmektedir. EG5 kompleksinin ORTEP görünümü ise Şekil 4.11’de verilmektedir.

Dört çekirdekli nikel(II) EG5 kompleksi, dört tane monomer (tek çekirdekli) Ni(H₂L5) birimlerin, köprü alkoxo oksijen atomları ile metal merkezlerine bağlanmasıyla oluşmaktadır ve dört nikel atomuna bağlı birer tane de metanol molekülü bulunmaktadır. Dört çekirdekli nikel kompleksinde her bir nikel atomunun koordinasyonu birbirine benzemektedir. Dört nikel(II) iyonu bir phenoxo oksijen atomu, bir imin nitrojen atomu, üç tane alkoxo oksijen atomu ve metanol molekülünün oksijen atomuyla altılı bir koordinasyona sahiptir. Ekvator konumdaki Ni–O bağ uzunlukları 1.987(11)–2.035(9) Å, Ni–N uzunluğu 1.976(13) Å iken, eksen konumdaki Ni–O bağ uzunlukları 2.123(10)–2.156(11) Å’dur. Bu değerler literatürde yer alan dört çekirdekli nikel(II) kompleksleriyle benzerlik göstermektedir [33–36]. Nikel iyonlarının koordinasyonunda en küçük O–Ni–O bağ açısı 92.83 (4) Å, en büyük Ni–O–Ni bağ açısı 100.50(4) Å’dur. Nikel(II) iyonunun çevresindeki bağ açılarının toplamı ortalama 352.905°’dir. Bu veriler molekülün yaklaşık düzlemsel olduğunu göstermektedir. Kübiğin farklı yüzeylerindeki Ni···Ni uzaklıkları 3.030 ve 3.194 Å’dur. Bu değerler literatürdeki benzer komplekslerin Ni···Ni uzaklıklarıyla benzerlik uyum içindedir [36, 37]. EG5 kompleksinin seçilen bağ uzunlukları ve bağ açıları Tablo 4.12’de verilmektedir.

Şekil 4.12’de EG5 kompleksinin 3 (3D) boyutta paketlenmesi görülmektedir. Üç boyutlu bu paketlenmede baklava dilimine benzer bir örgü oluşmaktadır.



Şekil 4.11 EG5 kompleksinin ORTEP görünümü. (Nikel atomuna bağlı çözücüler gösterilmemiştir.)



Şekil 4.12 EG5 kompleksinin ac eksenini boyunca 3 boyutta (3D) paketlenmesi.

Tablo 4.11 EG5 kompleksine ait kristalografik bilgiler.

Difraktometre	CAD-4
Dalgaboyu(MoK α), Å	0.71073
Kristalin Şekli	Prizmatik
Kristalin Rengi	Yeşil
Molekülün Kapalı Formülü	C ₄₀ H ₄₈ Cl ₄ N ₄ Ni ₄ O ₁₂
Molekül Ağırlığı (g mol ⁻¹)	1153.46
Kristal Sistemi	Tetragonal
Uzay Grubu	<i>I4₁/a</i>
Birim Hücre Parametreleri	a=15.9262(2) Å $\alpha=90^\circ$ b=15.9262(2) Å $\beta=90^\circ$ c=18.2893(3) Å $\gamma=90^\circ$
Birim Hücre Hacmi (Å ³)	4638.97 (10)
Birim Hücredeki Molekül Sayısı	4
Kristalin Yoğunluğu (g/cm ⁻³)	1.651
μ (mm ⁻¹)	1.893
θ_{\min} – θ_{\max}	1.7–27.5°
h, k, l aralığı	$-20 \leq h \leq 18, -20 \leq k \leq 19, -23 \leq l \leq 23$
Ölçülen Yansıma Sayısı	19614
Bağımsız Yansıma Sayısı	2675
Gözlenen Yansıma Sayısı	2359[$I > 2\sigma(I)$]
İncelenen Parametre Sayısı	149
S	1.04
R ₁	0.0232
wR ₂	0.0522

Tablo 4.12 EG5 kompleksi için Ni atomlarının koordinasyonunu oluşturan atomlar arasından seçilen bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).

<i>Bağ uzunlukları</i>		<i>Bağ açıları</i>	
Ni1–O1	1.987(11)	O1–Ni–O2	171.000(4)
Ni1–O2	2.031(11)	O1–Ni1–O3	98.390(5)
Ni1–O3	2.156(11)	O1–Ni1–N1	93.960(5)
Ni1–N1	1.976(13)	O1–Ni1–O2b	92.830(4)
Ni1c–O2b	2.123(10)	O1–Ni1–O2c	98.560(4)
Ni1c–O2c	2.035(9)	Ni1–O2–Ni1a	96.350(4)
		Ni1–O2–Ni1b	100.500(4)
		Ni1a–O2–Ni1b	93.520(4)

4.1.6 EG6 Kompleksinin Kristal Yapısı

EG6 kompleksine ait kristolografik bilgiler Tablo 4.13’de verilmektedir. EG6 kompleksinin ORTEP görünümü ise Şekil 4.13’de verilmektedir.

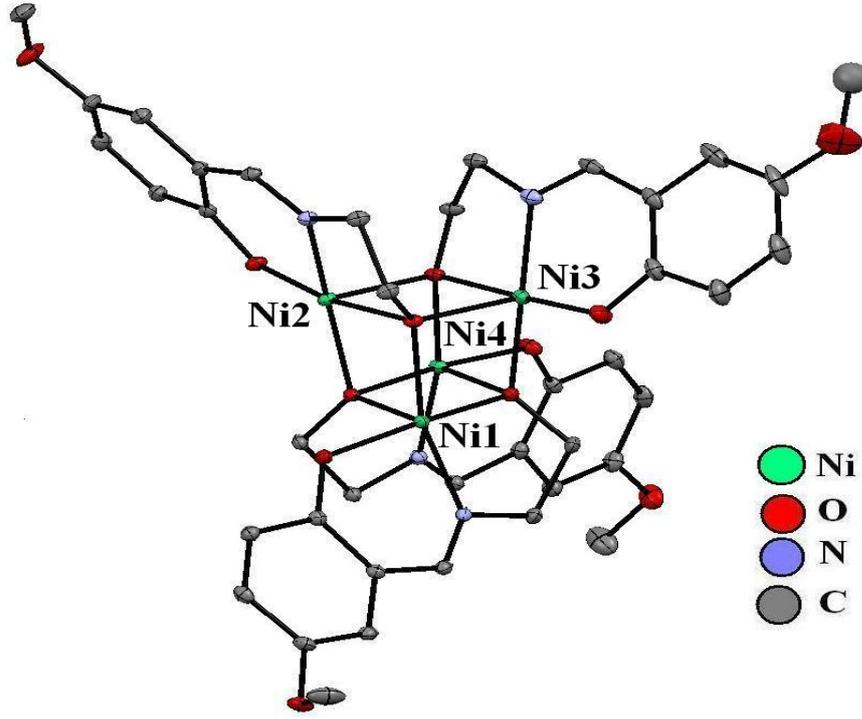
EG6 kompleksinin asimetric biriminde alkoxo oksijen atomlarıyla köprülenmiş Ni₄O₄ birimini içeren bir molekül ve su molekülü bulunmaktadır. Ayrıca Ni1 atomuna metanol, Ni2 ve Ni4 atomuna su ve Ni3 atomuna da etanol molekülü bağlanarak altılı bir koordinasyon oluşmuştur. Her bir nikel atomunun ekvator koordinasyonunda bir phenoxo oksijen atomu, bir imin nitrojen atomu ve üç tane alkoxo oksijen atomu bulunmaktadır. Ekvator konumdaki Ni–O bağ uzunlukları 2.020(17)–2.046(17) Å, Ni–N uzunluğu 1.983(2)–1.986(2) Å’dur. Eksen konumdaki Ni–O bağ uzunlukları 2.022(17)–2.051(3) Å’dur. Bu değerler literatürdeki dört çekirdekli Ni(II) kompleksleriyle uyum içindedir [33–37]. EG6 kompleksinin bağ uzunlukları ve bağ açıları Tablo 4.14’de verilmektedir.

Ni iyonlarının koordinasyonunda en küçük O–Ni–O bağ açısı 78.63 Å, en büyük Ni–O–Ni bağ açısı 101.49 Å’dur. Nikel(II) iyonunun çevresindeki bağ açılarının toplamı ortalama 355.70°’dir. Bu veriler molekülün yaklaşık düzlemsel

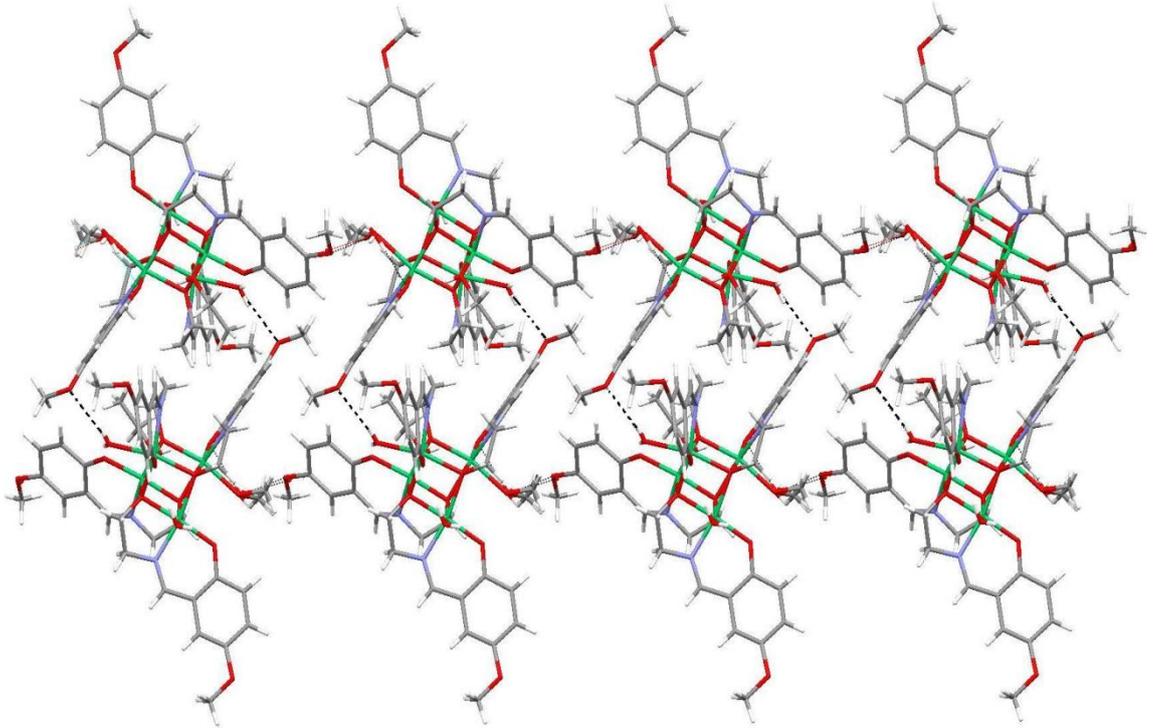
olduğunu göstermektedir. Kübiğin farklı yüzeylerindeki Ni···Ni uzaklıkları 3.08–3.216 Å arasında değişmektedir.

Kristal yapı arıtılırken O16, C41 ve C40 atomlarında *disorder* olduğu görülmüştür. Nüfuslanma parametresi O16 atomunda 0.490 ve 0.510, C40 atomunda 0.522 ve 0.478, C41 atomunda 0.65 ve 0.35 olarak ikiye bölünmüştür.

Şekil 4.14’de EG6 kompleksinin hidrojen bağı etkileşmesiyle oluşan 1D paketlenmesi görülmektedir. Moleküller arası H bağları, su moleküllerinin oksijen atomuyla metoksi (OCH₃) grubunun oksijen atomu arasındadır. Molekül, komşu moleküle a ekseni boyunca moleküller arası H bağıyla bağlanarak bir boyutta bir zincir yapı oluşturmaktadır. EG6 kompleksinde oluşan H–bağları için bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve atomların konumları Tablo 4.15’de verilmiştir.



Şekil 4.13 EG6 kompleksinin ORTEP görünümü. (Nikel atomuna bağlı çözücüler gösterilmemiştir.)



Şekil 4.14 EG6 kompleksinin a ekseni boyunca 1 boyutta (1D) paketlenmesi. (H bağ etkileşimleri kesikli çizgilerle gösterilmiştir.)

Tablo 4.13 EG6 kompleksine ait kristalografik bilgiler.

Difraktometre	CAD-4
Dalgaboyu(MoK α), Å	0.71073
Kristalin Şekli	Prizmatik
Kristalin Rengi	Yeşil
Molekülün Kapalı Formülü	C ₄₂ H ₅₆ Ni ₄ N ₄ O _{16.50}
Molekül Ağırlığı (g mol ⁻¹)	1117.33
Kristal Sistemi	Triklinik
Uzay Grubu	<i>P-1</i>
Birim Hücre Parametreleri	a=12.7366(8)Å α =108.879° b=14.6721(9) Å β =101.845° c=15.1187(16) Å γ =113.166°
Birim Hücre Hacmi (Å ³)	2271.1 (3)
Birim Hücredeki Molekül Sayısı	2
Kristalin Yoğunluğu (g/cm ⁻³)	1.634
μ (mm ⁻¹)	1.709
θ_{\min} – θ_{\max}	1.5–27.6°
h, k, l aralığı	-16 ≤ h ≤ 15, -19 ≤ k ≤ 19, -19 ≤ l ≤ 19
Ölçülen Yansıma Sayısı	40404
Bağımsız Yansıma Sayısı	10460
Gözlenen Yansıma Sayısı	9007 [I > 2 σ (I)]
İncelenen Parametre Sayısı	660
S	1.08
R ₁	0.0301
wR ₂	0.1009

Tablo 4.14 EG6 kompleksi için Ni atomlarının koordinasyonunu oluşturan atomlar arasından seçilen bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).

<i>Bağ uzunlukları</i>			
Ni1–O4	2.020(17)	Ni3–O1	2.127(18)
Ni1–O5	1.977(19)	Ni3–O10	2.024(2)
Ni1–O7	2.140(2)	Ni3–O11	1.977(3)
Ni1–O10	2.046(18)	Ni3–O7	2.026(17)
Ni1–N2	1.985(2)	Ni3–N4	1.983(2)
Ni2–O1	2.027(2)	Ni4–O1	2.022(17)
Ni2–O2	1.984(2)	Ni4–O4	2.112(19)
Ni2–O4	2.0512(3)	Ni4–O7	2.046(17)
Ni2–O10	2.114(18)	Ni4–O8	1.987(17)
Ni2–N1	1.986(2)	Ni4–N3	1.984(2)
<i>Bağ açıları</i>			
Ni1–O7–Ni4	100.420(8)	Ni2–O1–Ni3	100.410(16)
Ni1–O7–Ni3	93.320(7)	Ni2–O1–Ni4	96.830(12)
Ni1–O4–Ni2	96.170(6)	Ni2–O4–Ni4	93.340(8)
Ni1–O4–Ni4	102.200(8)	Ni2–O10–Ni3	101.490(8)
Ni1–O10–Ni2	93.460(6)	Ni3–O1–Ni4	93.690(8)
Ni1–O10–Ni3	96.250(7)	Ni3–O7–Ni4	96.060(8)

Tablo 4.15 EG6 kompleksinde oluşan H–bağları için bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve atomların konumları.

D–H...A	D–H	H...A	D...A	D–H...A
O13–H13C...O8	0.810(3)	1.900(4)	2.695(3)	168(4)
O15–H15C...O11	0.820(3)	1.960(3)	2.750(3)	163(4)
O15–H15D...O6 ⁱ	0.810(4)	2.19(4)	2.983(3)	166(4)

Simetri kodları: (i) 2–x, 2–y, 1–z

4.2 Komplekslerin Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi

4.2.1 EG2 Kompleksinin Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi

İki çekirdekli bakır(II) kompleksi EG2'in sıcaklığa bağlı molar manyetik alınganlık (χ) ölçümleri 2–300 K aralığında yapılmıştır. Sıcaklığa karşı χ_m ve $1/\chi_m$ grafikleri Şekil 4.15'de gösterilmektedir. İki çekirdekli bakır(II) EG2 kompleksinin molar manyetik alınganlığı sıcaklığın azalmasıyla artmaktadır. EG2 kompleksinin 2–300 K aralığında manyetik alınganlığı Curie–Weiss kanuna uymaktadır. Weiss sabiti $\theta = -0.76$ K ve Curie sabiti $C = 0.875$ emu K mol⁻¹ olarak bulunmuştur. Weiss sabitinin negatif olması, EG2 kompleksinin antiferromanyetik etkileşmeye sahip olduğunu göstermektedir.

Kompleksin teorik molar manyetik alınganlık ifadesi Heinsenberg değiş-tokuş Hamiltonyeni,

$$\mathcal{H} = -2J\vec{S}_1\vec{S}_2 \quad (4.1)$$

kullanılarak elde edilmiştir. Molar manyetik alınganlık denkleminde, Denklem (4.2)'deki gibidir.

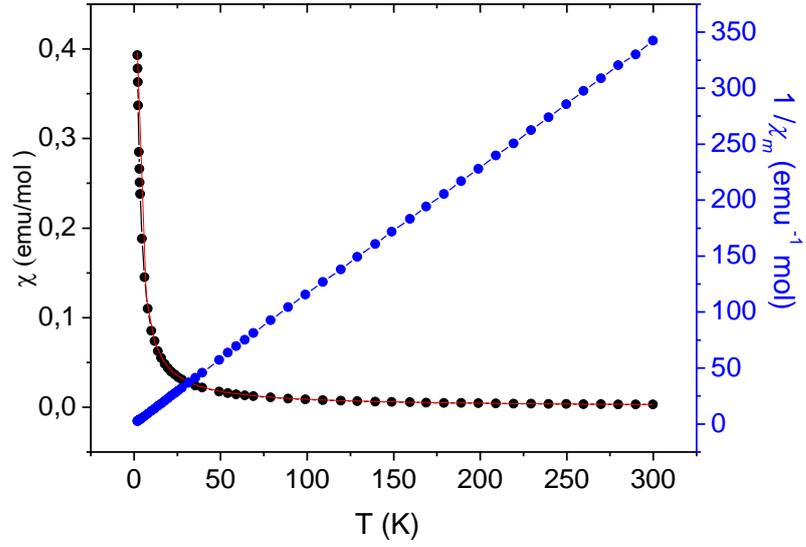
$$\chi_m = \frac{2Ng^2\mu_B^2}{kT} \left[1 + \frac{1}{3} \exp(-2J/kT) \right]^{-1} + N_\alpha \quad (4.2)$$

Burada,

N : Avagadro sayısı

N_α : Sıcaklıktan bağımsız paramanyetizmadır.

Hesaplanan manyetik alınganlık değerleri ile deneysel manyetik alınganlık değerleri arasındaki farkı en küçük yapan manyetik parametreler bulunmuştur. EG2 kompleksi için deneysel verilerle en iyi uyumu gösteren manyetik parametreler Tablo 4.16'da verilmiştir.



Şekil 4.15 EG2 kompleksinin sıcaklığa bağlı χ_m ve $1/\chi_m$ grafiği. (Kırmızı çizgi, Curie–Weiss kanunu ile elde edilen uyumu göstermektedir.)

Tablo 4.16 EG2 kompleksine ait manyetik parametreler.

$J(\text{cm}^{-1})$	g	N_a
-0.274	2.17	0.00003

4.2.2 EG3 Kompleksinin Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi

Dört çekirdekli bakır(II) kompleksi EG3'in sıcaklığa bağlı molar manyetik alınganlık ölçümleri 3–300 K aralığında yapılmıştır. Sıcaklığa karşı χ_m ve $1/\chi_m$ grafikleri Şekil 4.16'da gösterilmektedir. Dört çekirdekli bakır(II) EG3 kompleksinin molar manyetik alınganlığı sıcaklığın azalmasıyla artmaktadır. EG3 kompleksinin 3–300 K aralığında manyetik alınganlığı Curie–Weiss kanuna uymaktadır. Weiss sabiti $\theta = +2.25$ K ve Curie sabiti $C = 1.70$ emu K mol⁻¹ olarak bulunmuştur. Weiss sabitinin pozitif olması, EG3 kompleksinin ferromanyetik etkileşime sahip olduğunu göstermektedir.

Kompleksin teorik molar manyetik alınganlık ifadesi Heisenberg değiş-tokuş Hamiltonyeni,

$$\mathcal{H} = -J_1(S_1S_2 + S_3S_4) - J_2(S_1S_3 + S_1S_4 + S_2S_3 + S_2S_4) \quad (4.3)$$

kullanılarak elde edilmiştir. Manyetik alınganlık denklemi de Denklem (4.4)'deki gibidir.

$$\chi_m = \frac{2Ng^2\mu_B^2}{kT} \left[\frac{2e^{J_1/kT} + e^{(2J_1-J_2)/kT} + 5e^{(2J_2+J_2)/kT}}{1+6e^{J_1/kT} + e^{(2J_1-2J_2)/kT} + 3e^{(2J_1-J_2)/kT} + 5e^{(2J_1+J_2)/kT}} \right] (1-\rho) + \left(\frac{Ng^2\mu_B^2}{kT} \right) \rho + N_\alpha \quad (4.4)$$

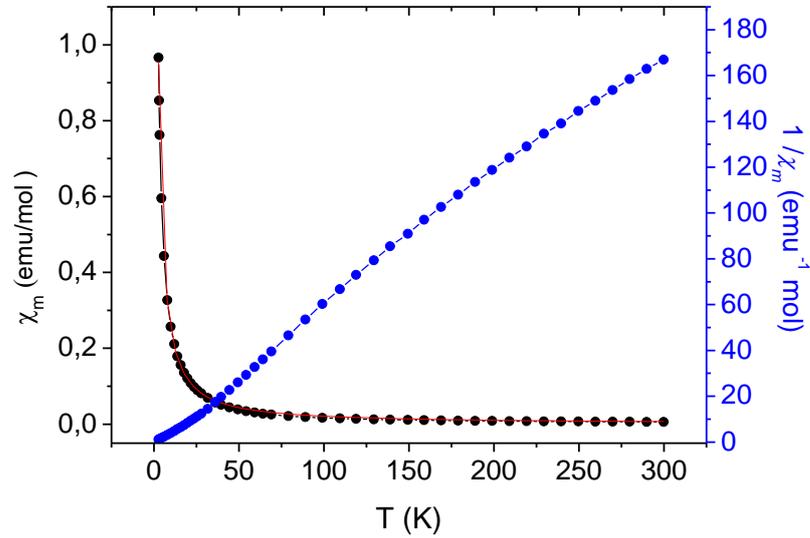
Burada,

N : Avagadro sayısı

ρ : Paramanyetik safsızlık katsayısı

N_α : Sıcaklıktan bağımsız paramanyetizmadır.

Hesaplanan manyetik alınganlık değerleri ile deneysel manyetik alınganlık değerleri arasındaki en iyi uyumu gösteren manyetik parametreler Tablo 4.17'de verilmiştir.



Şekil 4.16 EG3 kompleksinin sıcaklığa bağlı χ_m ve $1/\chi_m$ grafiği. (Kırmızı çizgi, Curie-Weiss kanunu ile elde edilen uyumu göstermektedir.)

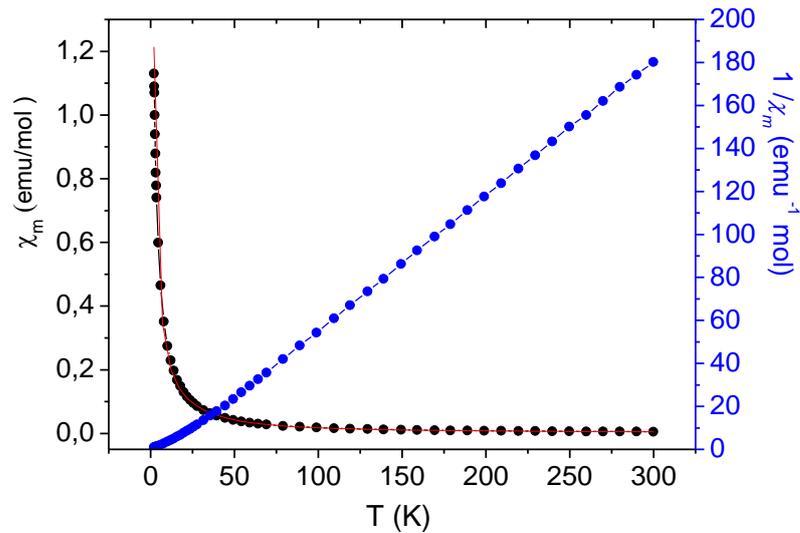
Tablo 4.17 EG3 kompleksine ait manyetik parametreler.

$J_1(\text{cm}^{-1})$	$J_2(\text{cm}^{-1})$	g	ρ	N_a
-22.20	+44.33	2.03	0.010	6×10^{-6}

4.2.3 EG4 Kompleksinin Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi

EG4 kompleksinin sıcaklığa bağlı manyetik alınganlık ölçümleri 2–300 K aralığında yapılmıştır. Sıcaklığa karşı χ_m ve $1/\chi_m$ grafikleri Şekil 4.17’de gösterilmektedir. Dört çekirdekli EG4 kompleksinin molar manyetik alınganlığı sıcaklığın azalmasıyla artmaktadır. EG4 kompleksinin 2–300 K aralığında manyetik alınganlığı, Curie–Weiss kanuna uymaktadır. Weiss sabiti $\theta = +2.30$ K ve Curie sabiti $C = 1.65 \text{ emu K mol}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Weiss sabitinin pozitif olması, EG4 kompleksinin ferromanyetik etkileşime sahip olduğunu göstermektedir.

Kompleksin teorik molar manyetik alınganlık ifadesi Heinsenberg değiş-tokuş Hamiltoniyeni Denklem (4.3) kullanılarak elde edilmiştir. Denklem (4.4) kullanılarak, hesaplanan manyetik alınganlık değerleri ile deneysel manyetik alınganlık değerleri arasındaki en iyi uyumu gösteren manyetik parametreler Tablo 4.18’de verilmiştir.



Şekil 4.17 EG4 kompleksinin sıcaklığa bağlı χ_m ve $1/\chi_m$ grafiği. (Kırmızı çizgi, Curie–Weiss kanunu ile elde edilen uyumu göstermektedir.)

Tablo 4.18 EG4 kompleksine ait manyetik parametreler.

$J_1(\text{cm}^{-1})$	$J_2(\text{cm}^{-1})$	g	ρ	N_α
-22.83	+44.21	2.17	0.011	6×10^{-6}

4.2.4 EG5 Kompleksinin Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi

EG5 kompleksinin sıcaklığa bağlı manyetik alınganlık ölçümleri 1.8–300 K aralığında yapılmıştır. Sıcaklığa karşı χ_m ve $1/\chi_m$ grafikleri Şekil 4.18’de gösterilmektedir. Dört çekirdekli nikel(II) EG5 kompleksinin molar manyetik alınganlığı sıcaklığın azalmasıyla artmaktadır. EG5 kompleksinin 2–300 K aralığında manyetik alınganlığı Curie–Weiss kanuna uymaktadır. Kompleksin Weiss sabiti $\theta = +1.60$ ve Curie sabiti $C = 5.173 \text{ emu K mol}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Weiss sabitinin pozitif olması, EG5 kompleksinin ferromanyetik etkileşmeye sahip olduğunu göstermektedir.

Kompleksin teorik molar manyetik alınganlık ifadesi Denklem (4.3)’teki Heinsenberg değiş–tokuş Hamiltonyeni kullanılarak elde edilmiştir. Manyetik alınganlık denklemi de Denklem (4.5)’deki gibidir.

$$\chi_m = \frac{Ng^2\mu_B^2}{kT} \frac{A}{B} + N_\alpha \quad (4.5)$$

$$A = 30e^{(12J_1+8J_2)/kT} + 14e^{12J_1/kT} + 5e^{(12J_1-6J_2)/kT} + e^{(12J_1-10J_2)/kT} + 28e^{(8J_1+4J_2)/kT} + 10e^{(8J_1-2J_2)/kT} \\ + 2e^{(8J_1-6J_2)/kT} + 10e^{6J_1/kT} + 5e^{(4J_1+2J_2)/kT} + e^{(4J_1-2J_2)/kT} + 2e^{2J_1/kT}$$

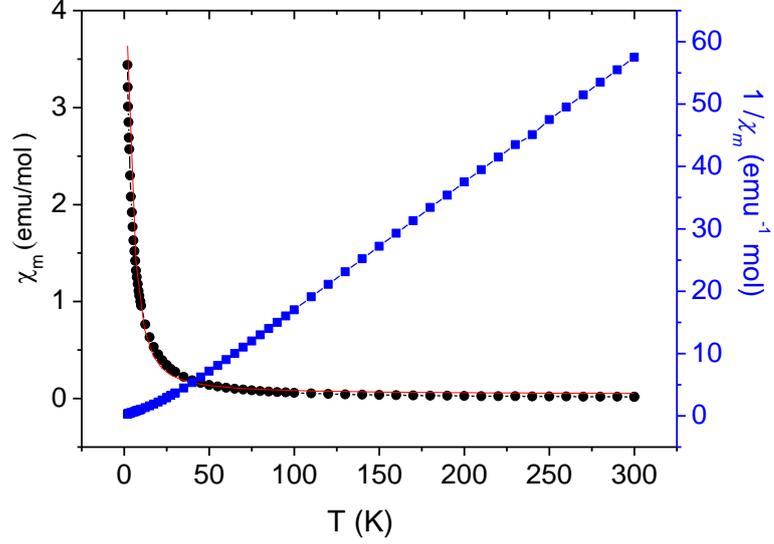
$$B = 9e^{(6J_1+4J_2)/kT} + 7e^{6J_1/kT} + 5e^{(6J_1-3J_2)/kT} + 3e^{(6J_1-5J_2)/kT} + e^{(6J_1-6J_2)/kT} + 14e^{(4J_1+2J_2)/kT} \\ + 10e^{(4J_1-J_2)/kT} + 6e^{(4J_1-3J_2)/kT} + 10e^{3J_1/kT} + 5e^{(2J_1+J_2)/kT} + 3e^{(2J_1-J_2)/kT} + e^{(2J_1-2J_2)/kT} + 6e^{J_1/kT}$$

Burada,

N : Avagadro sayısı,

N_α : Sıcaklıktan bağımsız paramanyetizma’dır.

Hesaplanan manyetik alınganlık değerleri ile deneysel manyetik alınganlık değerleri arasındaki en iyi uyumu gösteren manyetik parametreler Tablo 4.19’da verilmiştir.



Şekil 4.18 EG5 kompleksinin sıcaklığa bağlı χ_m ve $1/\chi_m$ grafiği. (Kırmızı çizgi, Curie–Weiss kanunu ile elde edilen uyumu göstermektedir.)

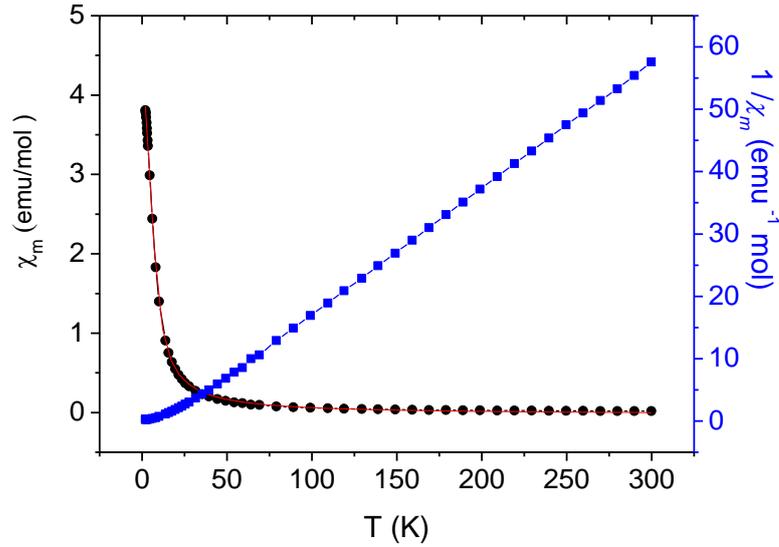
Tablo 4.19 EG5 kompleksine ait manyetik parametreler.

$J_1(\text{cm}^{-1})$	$J_2(\text{cm}^{-1})$	g	N_a
-2.40	+5.43	2.2	0.08

4.2.5 EG6 Kompleksinin Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi

EG6 kompleksinin sıcaklığa bağlı manyetik alınganlık ölçümleri 2–300 K aralığında yapılmıştır. Sıcaklığa karşı χ_m ve $1/\chi_m$ grafikleri Şekil 4.19’da gösterilmektedir. Dört çekirdekli nikel(II) EG6 kompleksinin molar manyetik alınganlığı sıcaklığın azalmasıyla artmaktadır. EG6 kompleksinin 2–300 K aralığında manyetik alınganlığı Curie–Weiss kanuna uymaktadır. Kompleksin Weiss sabiti $\theta = +2.81$ ve Curie sabiti $C = 5.146 \text{ emu K mol}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Weiss sabitinin pozitif olması, EG6 kompleksinin ferromanyetik etkileşmeye sahip olduğunu göstermektedir.

Denklem (4.3)'teki Heisenberg değiş-tokuş Hamiltoniyeni kullanılarak Denklem (4.5)'teki alınganlık denklemi elde edilmiştir. Denklem (4.5) kullanılarak, hesaplanan manyetik alınganlık değerleri ile deneysel manyetik alınganlık değerleri arasındaki en iyi uyumu gösteren manyetik parametreler Tablo 4.20'de verilmiştir.



Şekil 4.19 EG6 kompleksinin sıcaklığa bağlı χ_m ve $1/\chi_m$ grafiği. (Kırmızı çizgi, Curie-Weiss kanunu ile elde edilen uyumu göstermektedir.)

Tablo 4.20 EG6 kompleksine ait manyetik parametreler.

$J_1(\text{cm}^{-1})$	$J_2(\text{cm}^{-1})$	g	N_a
-2.30	+4.90	2.2	0.11

4.3 Manyeto-yapısal İlişki

4.3.1 İki Çekirdekli Bakır(II) Komplekslerinde Manyeto-yapısal İlişki

Klor köprülü iki çekirdekli bakır(II) komplekslerinde manyeto-yapısal ilişkiyi anlamlı kılmak için çalışmalar yapılmıştır. İki çekirdekli bakır(II) komplekslerinin yapısal olarak farklı türde düzenlenmelerinin komplekslerin manyetik davranışları üzerinde büyük etkisi vardır [11, 13, 22, 52, 54, 56]. Bu

komplekslerde, bakır metal merkezinin ekvator geometrisi, trigonal piramitin farklı bozulma derecesiyle oluşan kare piramittir. Rodriguez ve arkadaşlarının [52] tanımladığı gibi, klor köprülü iki çekirdekli bakır(II) komplekslerindeki metal merkezinin 3 tip düzenlemesi vardır.

- (I) Taban–tepe noktası paylaşılan, ekvator düzlemlerin birbirine paralel olduğu kare piramitler [47–49],
- (II) Eş düzlemsel, bir kenarı paylaşılan kare piramitler [50–51],
- (III) Yaklaşık olarak biri diğerine dik iki tabanıyla, bir taban–tepe noktası paylaşımli kare piramitler [52].

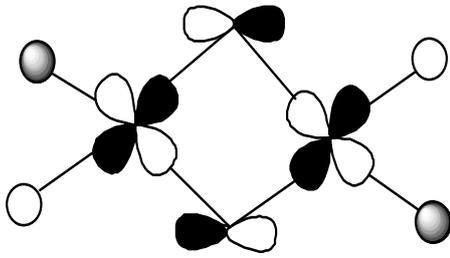
EG2 kompleksindeki bakır metalinin koordinasyonu yapısal özelliklerindende görüldüğü gibi birinci tip sınıfa aittir (Şekil 4.4).

Tip (I)'in manyeto–yapısal ilişkisi Willett ve çalışma arkadaşları [53] ve Hatfield ve çalışma arkadaşları tarafından incelenmiştir. Klor köprülü iki çekirdekli bakır(II) komplekslerinde manyeto–yapısal ilişkisi orbitaller arası enerji ayrımı ve α/R ($^{\circ}/\text{Å}$) oranıyla düzenli bir şekilde değiştiğini göstermişlerdir. Burada α , Cu–Cl–Cu köprü açısı ve R düzlemsel Cu–Cl bağ uzunluğudur. Antiferromanyetik etkileşim, α/R ($^{\circ}/\text{Å}$) oranı 32.6'dan düşük 34.8'den büyük olduğu zaman gözlenirken, ferromanyetik etkileşim α/R ($^{\circ}/\text{Å}$) oranı bu limit değerleri arasında gözlenmiştir. EG2 kompleksinde α/R oranı $31.06^{\circ}/\text{Å}$ 'dır, dolayısıyla iki bakır(II) iyonu arasında antiferromanyetik etkileşim olduğu gözlenmiştir.

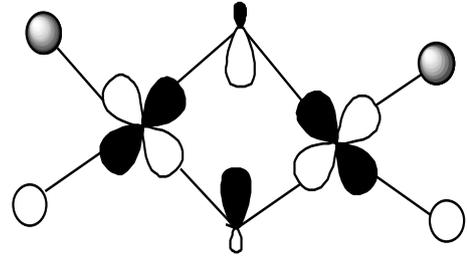
EG2 kompleksinin ve literatürde yer alan benzer komplekslerin seçilen yapısal ve manyetik verileri Tablo 4.21'de listelenmiştir. Tablo 4.21'de görüldüğü gibi bu parametreler manyetik çiftlenimi belirlemede önemli rol oynayan tek faktör değildir. Bu nedenle manyetik değiş-tokuş sabitini belirlemede teorik birkaç model öne sürülmüştür [13, 23, 52, 54]. Bakır(II) iyonlarının orbital düzenlemelerinin farklı tipleri iki çekirdekli bakır(II) komplekslerinin manyetik davranışları üzerinde büyük bir etkiye sahiptir [13, 23, 52, 54]. Rodriguez ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen genişletilmiş Huckel hesaplamaları tip (I) kompleksleri için klor köprülü ligandların p orbitalleri ve bakır(II) atomlarının $d_{x^2-y^2}$ orbitalleri arasında π^*

tipi etkileşim yoluyla manyetik etkileşim oluştuğunu göstermektedir [55, 56]. Molekül orbitallerinin örtüşmesi manyetik değiş-tokuş sabitinin şiddetini etkilemektedir [13, 23, 56, 57]..

İdeal bir kare geometri için, bahsedilen orbitaller arası örtüşme sıfırdır. Bu nedenle bakır merkezleri arasında manyetik çiftlenim olmayacaktır. Bu tip (I) kompleksleri, ideal kare geometrisinden yapısal (Cu_2Cl_2) kaymalar gösterdiği için çok küçük J değerleri göstermiştir. EG2 kompleksinin küçük J değeri bakır merkez yapısının kare piramit geometrisine ($\tau_{\text{Cu1}}=0.008$ and $\tau_{\text{Cu2}}=0.009$) yakın olmasından dolayıdır.



Antiferromanyetik



Ferromanyetik

Şekil 4.20 İki çekirdekli bakır(II) komplekslerinin orbital düzenlemeleri.

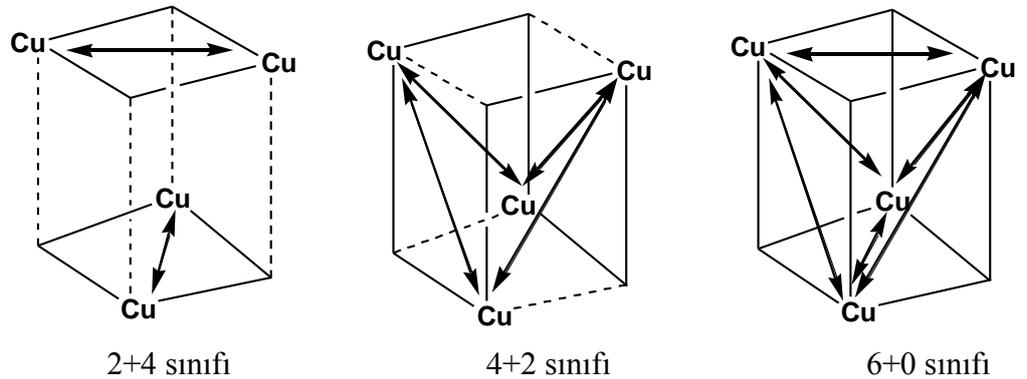
Tablo 4.21 EG2 kompleksinin ve literatürde yer alan benzer komplekslerin seçilen yapısal ve manyetik verileri.

Kompleks	Geometri	Cu...Cu (Å)	Cu-Cl (Å)	Cu-Cl-Cu(°)	α/R (°/Å)	J (cm ⁻¹)	Kaynak
[Cu(H ₂ L1)Cl] ₂ ·H ₂ O (EG2)	Kare piramit	3.382	2.73	84.8	31.06	-0.27	Bu çalışma
[Cu(dmen)Cl] ₂	Kare piramit	3.458	2.73	86.1	31.50	-2.1	[41]
[Cu ₂ Cl ₂ (Pypep) ₂]	Kare piramit	-	2.83	91.1	32.2	-4.6	[57]
[{Cu(terpy)} ₂ (μ -Cl) ₂](PF ₆) ₂	Kare piramit	3.510	2.72	89.9	33.1	-5.9	[59]
[Cu(2-pic) ₂ Cl] ₂	Kare piramit	4.404	3.36	100.6	29.91	-7.4	[60]
[Cu(tmsO)Cl] ₂	Kare piramit	3.737	3.02	88.5	29.30	-16	[61]
[Cu(bpdio)Cl] ₂	Kare piramit	3.842	2.844	96.68	33.99	+4.87	[58]
[Cu ₂ Cl ₄ (dmgH) ₂]	Kare piramit	3.445	2.84	88	32.6	+6.3	[60]
[Cu ₂ Cl ₄ (Mebta) ₄]	Kare piramit	3.437	2.64	88.1	33.5	+6.7	[48]
[Cu(HL ¹)Cl] ₂ (ClO ₄) ₂	Kare piramit	3.86	2.92	94.7	32.43	+10.7	[54]
[Cu ₂ (L2) ₂ Cl ₂](ClO ₄) ₂	Bozulmuş kare piramit	3.37	2.64	86.44	32.77	-1.95	[54]
[Cu ₂ (qsalBr) ₂ Cl ₂](DMF)	Bozulmuş kare piramit	3.49	2.82	88.7	31.50	-6.9	[51]
[Cu ₂ (amp) ₂ Cl ₄]	Bozulmuş kare piramit	3.479	2.81	85.8	30.5	-9.4	[55]
[Cu(Hfsaaep)Cl] ₂	Bozulmuş kare piramit	3.825	2.846	95.27	33.47	+0.30	[23]
[Cu(dmgH)Cl] ₂	Bozulmuş kare piramit	3.445	2.698	88.0	32.62	+0.62	[40]
[Cu(iyda)Cl] ₂ (ClO ₄) ₂	Bozulmuş kare piramit	3.494	2.657	88.81	33.42	+1.16	[56]
[Cu ₂ (L2) ₂ Cl ₂](ClO ₄) ₂	Bozulmuş kare piramit	3.396	2.581	88.2	34.17	+2.28	[24]
[{Cu(pzPh)(Opo)} ₂ (μ -Cl) ₂]	Bozulmuş kare piramit	3.753	2.83	93.63	33.0	+8.72	[52]
[CuCl ₂ (pytn)] ₂	Bozulmuş kare piramit	3.612	2.906	88.60	30.49	+27.46	[53]
[Cu(HL)Cl] ₂ ·H ₂ O	Bozulmuş kare piramit	3.337	2.67	84.45	31.62	+43.2	[13]

4.3.2 Dört Çekirdekli Bakır(II) Komplekslerinde Manyeto–yapısal İlişki

Klor köprülü bakır(II) komplekslerinde (EG2) olduğu gibi, Cu_4O_4 birimini içeren dört çekirdekli bakır(II) komplekslerinde de (EG3 ve EG4) manyeto–yapısal ilişkiyi anlamlı kılmak için çalışmalar yapılmıştır. Kübiğe benzer dört çekirdekli bakır(II) komplekslerin yapısındaki farklı düzenlemelerin, komplekslerin manyetik özelliklerini etkilediği belirtilmiştir [62]. Literatürde, dört çekirdekli bakır(II) komplekslerinin $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ uzaklığına bağlı olarak 3 tip düzenlemesi vardır [63, 64].

- (1) **2+4 sınıfı** : 2 kısa ve 4 uzun $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ uzaklığı [65] olan kompleksleri içermektedir. 2+4 tipleri genellikle iki çekirdekli birimler tarafından oluşturulan uzun Cu-O bağ uzunluğuna sahip kompleksler olarak kabul edilmektedir.
- (2) **4+2 sınıfı** : Bu sınıf komplekslerin 4 kısa ve 2 uzun $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ uzaklığı [66] vardır. 4+2 tiplerinde küpün tavanında ve tabanında üç kısa Cu-O bağ uzunluğu ve yan tüzeylerinde iki kısa ve iki uzun Cu-O bağ uzunluğu bulunmaktadır.
- (3) **6+0 sınıfı** : Altı benzer $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ uzaklığı [67–69] olan ve nadir olarak bulunan komplekslerdir ve 6+0 sınıfı olarak belirtilmiştir. Bu sistemler 4+2 sınıfıyla benzerdir. Şekil 4.21’de kübiğe benzer bakır(II) komplekslerin sınıflandırılması bulunmaktadır.



Şekil 4.21 Kübiğe benzer bakır(II) komplekslerinin sınıflandırılması.

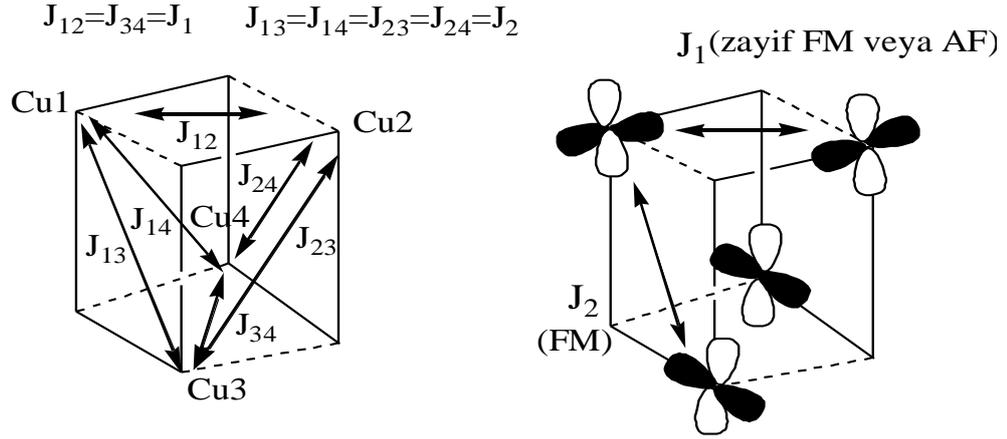
EG3 ve EG4 komplekslerindeki bakır metalinin koordinasyonu yapısal özelliklerinden dolayı 4+2 sınıfına aittir.

Bu tür sistemler için manyeto–yapısal ilişki Cu–O–Cu köprü açısı ve düzlemsel Cu–O bağ uzunluğu gibi geometrik parametrelere bağlıdır ve bu geometrik parametrelerdeki farklılık manyetik değiş-tokuş sabitini etkilemektedir [65, 67]. Küçük Cu–O–Cu köprü açıları için manyetik etkileşimin ferromanyetik, büyük açılar için antiferromanyetik olduğu belirtilmiştir [65, 67]. EG3 ve EG4 komplekslerinin Cu–O–Cu bağ açıları sırasıyla 88.89–109.50°, 88.45–107.97°’dir.. Dolayısıyla EG3 ve EG4 komplekslerinde dört bakır(II) iyonu arasında ferromanyetik etkileşim gözlenmiştir.

EG3, EG4 ve literatürde yer alan benzer komplekslerin seçilen yapısal ve manyetik verileri Tablo 4.22’de listelenmiştir. Tablo 4.22 incelendiğinde bu yapısal parametrelerin manyeto–yapısal ilişkiyi belirlemede rol oynayan tek faktör olmadığı görülmektedir. Bu nedenle, iki çekirdekli bakır(II) komplekslerinde olduğu gibi dört çekirdekli bakır(II) kompleksleri içinde teorik modeller ortaya konmuştur [62, 63]. Teorik hesaplamalar, değiş-tokuş sabitinin işaretindeki farklılığın nedenini açıklamıştır. Metal d orbitalleri ve köprü ligand p orbitalleri arasındaki örtüşmenin farklı tiplerinin, dört çekirdekli bakır(II) komplekslerinde manyetik değiş-tokuş sabitinin işareti ve büyüklüğünü etkilemektedir [64, 66]. Değiş-tokuş sabitinin büyüklüğündeki farklılık metal–ligand örtüşme etkileşimiyle açıklanabilir. EG3 ve EG4 komplekslerindeki J_1 ve J_2 etkileşimleri arasındaki farklılık bakır(II) atomlarının $d_{x^2-y^2}$ orbitalleri ile köprü oksijen atomlarının orbitallerinin farklı tipte örtüşmesiyle ilgilidir.

Bakır(II) komplekslerinin 2+4, 4+2 ve 6+0 sınıflandırmalarında orbital düzenlemeleri Şekil 4.22’de verilmektedir. 4+2 sınıfına ait olan EG3 ve EG4 komplekslerinde farklı yüzeylerdeki metal orbitalleri ($d_{x^2-y^2}$), düzleme hem dik hem de paralel olacak şekilde köprü oksijen atomlarının (p) orbitalleri ile örtüşmüştür. İki metal orbitalinin aynı düzlemde dik örtüşmesiyle ferromanyetik etkileşme, aynı düzlemde iki orbitalin paralel örtüşmesiyle antiferromanyetik etkileşme oluşmaktadır. Dolayısıyla, EG3 ve EG4 komplekslerinde, hem antiferromanyetik

etkileşme (J_1) hemde ferromanyetik etkileşme (J_2) birlikte gözlenmektedir. J_1 ve J_2 değiş-tokuş sabitlerinden mutlak değeri büyük olanın manyetik etkileşimi, komplekse hakim olmaktadır. EG3 ve EG4 komplekslerinin değiş tokuş sabitleri sırasıyla $J_1 = -22.20 \text{ cm}^{-1}$, $J_2 = +44.33 \text{ cm}^{-1}$, $J_1 = -22.83 \text{ cm}^{-1}$ $J_2 = +44.21 \text{ cm}^{-1}$ 'dir. Bu nedenle EG3 ve EG4 kompleksi baskın ferromanyetik etkileşmeye sahip olmuştur.



Şekil 4.22 Bakır(II) komplekslerinin 4+2 sınıfında orbital düzenlemeleri.

Tablo 4.22 EG3, EG4 komplekslerinin ve literatürde yeralan benzer komplekslerin seçilen yapısal ve manyetik verileri.

Kompleks	Sınıfı	Cu ... Cu (Å)	Cu – O (Å)	Cu – O – Cu (°)	J (cm ⁻¹)	Kaynak
[{Cu(H ₂ L1)} ₄] (EG3)	4+2	3.058–3.384	1.890–1.999	89.95–109.50	–22.14, +44.14	Bu çalışma
[{Cu(H ₂ L3)} ₄] (EG4)	4+2	3.114–3.378	1.868–1.968	88.45–107.97	–22.83, +44.21	Bu çalışma
[Cu ₄ L ₄]·5CH ₃ OH·H ₂ O	4+2	3.095–3.413	1.879–1.984	105.40–109.4	–15.60, +33	[29]
[Cu ₄ (L1) ₄]H ₂ O	4+2	2.961–3.333	1.894–1.907	97.10–101.0	–103.40, +2.16	[32]
[Cu ₄ (dpd–H) ₄ (ClO ₄) ₂ (H ₂ O) ₂] ₂	4+2	3.129–3.307	1.934–2.010	86.20–112.1	–6.40, –10.90	[10]
[Cu ₄ L ₂ (OH) ₂]·6H ₂ O	4+2	3.103–3.458	1.930–1.970	88.80–105.8	+14.70, –18.40	[11]
[Cu ₄ L ₂ (OMe) ₂]·2H ₂ O·THF	4+2	3.070–3.419	1.950–1.990	88.30–104.0	+33.30, –15.60	[11]
[Cu ₄ (hpda) ₄](ClO ₄) ₄ ·H ₂ O	4+2	3.15–3.410	1.920–1.990	108.0–110.1	–32.60, +89.80	[66]
[Cu ₄ (MeCOCHCMe=NCH ₂ CH ₂ O) ₄]	4+2	–	1.920–1.970	87.30–109.8	–19.80, +41.60	[74]
[Cu ₄ Br ₄ (CH ₂ CH ₂ NEt ₂) ₄]·4CCl ₄	4+2	3.176–3.523	1.920–1.980	88.80–108.8	–9, +80	[75]

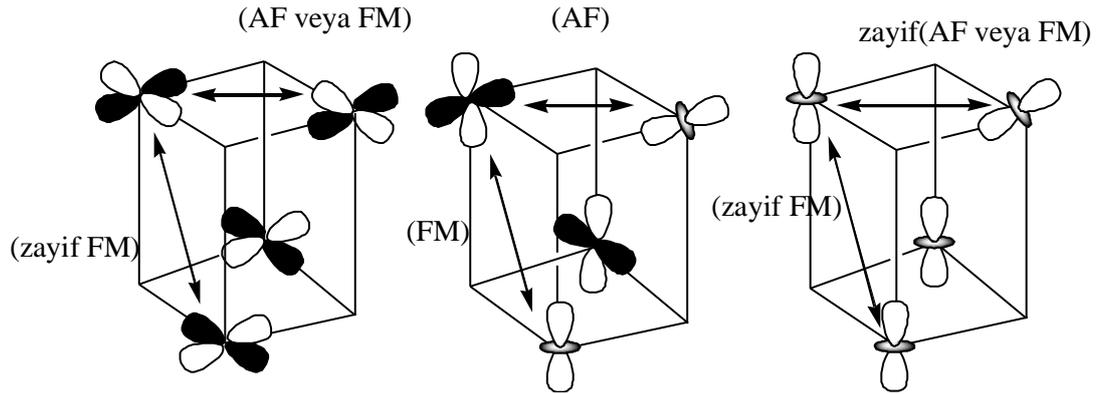
4.3.3 Dört Çekirdekli Nikel(II) Komplekslerinde Manyeto–yapısal İlişki

Kübiğe benzer dört çekirdekli nikel(II) komplekslerinde manyeto–yapısal ilişkiyi anlayabilmek için çalışmalar yapılmıştır. Ni–O–Ni köprü açısı, Ni–O bağ uzunluğu ve Ni–O–O–Ni dihedral açılar gibi yapısal parametreler değiş–tokuş sabitini etkilemektedir [72–79, 81, 82]. Bu parametrelerden en önemlisinin Ni–O–Ni bağ açısı olduğu ve Ni–O–Ni köprü açısı 98° 'den küçük olduğunda ferromanyetik etkileşim, 98° 'den büyük olduğunda ise antiferromanyetik etkileşim görüldüğü belirtilmiştir [72, 75, 76, 78]. EG5 ve EG6 komplekslerinin, Ni–O–Ni köprü açısının 98° 'den büyük olan yüzeylerinde antiferromanyetik etkileşme (J_1), küçük olduğu yüzeylerde ferromanyetik etkileşme (J_2) gözlenmiştir. Kompleksler, J_1 ve J_2 değiş tokuş sabitlerinden mutlak değeri büyük olanın özelliğini göstermektedir. Bu nedenle EG5 ve EG6 kompleksleri ferromanyetik etkileşme göstermiştir. Tablo 4.23'de EG5, EG6 ve literatürde yer alan benzer komplekslerin seçilen yapısal ve manyetik verileri yer almaktadır. Tablo 4.23 incelendiğinde, Ni–O–Ni köprü açısı ve diğer yapısal parametrelerle manyeto–yapısal ilişki arasında kesin bir ilişki olmadığı görülmektedir.

İki çekirdekli ve dört çekirdekli bakır(II) komplekslerinde olduğu gibi nikel(II) komplekslerinde de manyetik etkileşmedeki farklılığın nedeni anlayabilmek için teorik çalışmalar yapılmıştır [83, 84]. Bakır (II) kompleksleri için uygun olan Hoffman teorisi [50], dört nikel(II) iyonu için düşünüldüğünde ferromanyetik etkileşimi açıklayamamıştır [81, 82]. Çünkü bakır ve nikel iyonları farklı elektron konfigürasyonuna sahiptir. Nikel(II) iyonun son yörüngesinde çiftlenmemiş iki elektronu bulunduğu için $d_{x^2-y^2}$ orbitalinin yanında d_{z^2} orbitalinde değiş–tokuş sabitine katkısı bulunmaktadır.

Şekil 4.23'te dört çekirdekli nikel(II) komplekslerinin orbital düzenlemeleri verilmiştir. Dört çekirdekli nikel(II) komplekslerinde manyetik değiş–tokuş sabitinin işareti ve büyüklüğünü dört nikel atomunun $d_{x^2-y^2}$ ve d_{z^2} , orbitalleri ile köprü oksijen atomlarının p orbitalleri arasındaki örtüşmenin etkilediği belirtilmiştir [81–85]. İki metal orbitalinin aynı düzlemde paralel örtüşmesiyle antiferromanyetik etkileşme, aynı düzlemde iki orbitalin dik örtüşmesiyle ferromanyetik etkileşme oluşmaktadır.

Dolayısıyla, EG5 ve EG6 komplekslerinde, hem antiferromanyetik etkileşme (J_1) hemde ferromanyetik etkileşme (J_2) gözlenmektedir. J_1 ve J_2 değiş-tokuş sabitlerinden mutlak değeri büyük olanın manyetik etkileşimi, komplekse hakim olduğundan EG3 ve EG4 komplekslerinde baskın ferromanyetik etkileşme gözlenmiştir. EG5 ve EG6 komplekslerinin değiş tokuş sabitleri sırasıyla $J_1 = -2.40 \text{ cm}^{-1}$, $J_2 = +5.43 \text{ cm}^{-1}$, $J_1 = -2.30 \text{ cm}^{-1}$ $J_2 = +4.90 \text{ cm}^{-1}$ 'dir.



Şekil 4.23 Dört çekirdekli Nikel(II) komplekslerinin orbital düzenlemeleri.

Tablo 4.23 EG5, EG6 komplekslerinin ve literatürde yeralan benzer komplekslerin seçilen yapısal ve manyetik verileri.

Kompleks	Ni ... Ni (Å)	Ni - O (Å)	Ni - O - Ni (°)	J (cm ⁻¹)	Kaynak
[{Ni(H ₂ L5)} ₄].4(CH ₃ OH)· (EG5)	3.030–3.194	1.987–2.035	92.83–100.50	-1.44, +4.62	bu çalışma
[{Ni(H ₂ L6)} ₄].(C ₂ H ₅ OH)·(CH ₃ OH)3(H ₂ O) (EG6)	3.030–3.216	1.983–2.051	93.29–102.22	-2.53, +5.65	bu çalışma
[Ni ₄ (EtOH) ₃ L4]	2.956–3.191	1.955–2.192	91.8–100.9	-0.34, +7.15	[66]
[Ni ₄ (Piv) ₄ (Mq) ₄]	3.001–3.269	2.015–2.125	92.1–103.5	+3.4, -1.1	[71]
[Ni ₄ (μ ₃ -OMe) ₄ (TMB) ₄ (μ-O ₂ CMe) ₂] ²⁺	2.998	2.67	93	+17.5	[35]
{Ni ₄ (Pym) ₄ Cl ₄ (CH ₃ OH) ₄ }	3.072–3.175	2.038–2.085	93.3–99.7	+0.43, +5.28	[72]
Ni ₄ (sae) ₄ (MeOH) ₄]	3.035–3.199	1.976–2.191	93.53–100.95	+3.2	[37]
Ni ₄ (OCH ₃) ₄ (acac) ₄ (CH ₃ OH) ₄	2.44–3.10	–	93.6–98.6	+7	[74]
{Ni ₄ (Pym) ₄ (N ₃) ₄ (CH ₃ OH) ₄ }	3.078–3.161	1.977–2.076	94.3–99.8	+9.78, +2.42	[72]
[Ni ₄ (L) ₂ (m ₂ -OAc) ₂ (m ₃ -OAc) ₂].CH ₃ OH·H ₂ O	3.114 –4.718	1.971–2.141	94.8–119.88	-3.43, -1.49	[65]
[Ni ₄ (L) ₂ (HL) ₂ (SeCN) ₂ (H ₂ O) ₂].C ₃ H ₇ NO·4H ₂ O	–	2.007–2.090	94.88–104.37	-5.14, +6.87	[69]
[Ni ₄ (hbzim) ₄ (N ₃) ₄ (mal) ₂ (CH ₃ OH)(H ₂ O)]	3.084 –3.277	2.046–2.131	95.61–102.17	-0.21, +5.28	[33]
[Ni ₄ (OCH ₃) ₄ (dbm) ₄ (CH ₃ OH) ₄] 2(C ₂ H ₅) ₂ O	3.046– 3.120	1.975–2.033	95.8–100.3	-9.6	[68]
[Ni(hmp)(EtOH)Cl] ₄	–	2.052–2.103	96.51–100.48	+8.27, +2.26	[70]
[Ni(hmp)(MeOH)Cl] ₄	–	2.046–2.105	97.25–100	+9.24, +2.75	[70]
Ni ₄ (CH ₃ O) ₄ (CH ₃ OH) ₄ (dca) ₄	–	2.051 – 2.116	97.43–98.38	-4.47, 11.70	[65]
[Ni ₄ (μ ₃ -OMe) ₄ (sal) ₄ (EtOH) ₄	3.081	2.039	97.73	+7.46	[34]
[Ni ₄ (μ ₃ -OH) ₄ (chta) ₄ (NO ₃) ₄	3.176	2.088	99	-0.57	[73]

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Bu doktora tez çalışmasında, Schiff bazı ligandları kullanılarak tek çekirdekli mangan(III), iki çekirdekli bakır(II), dört çekirdekli bakır(II) ve nikel(II) metal kompleksleri sentezlenmiştir. Komplekslerin kristal yapıları ve manyetik süper değiş tokuş etkileşmeleri incelenmiştir. Komplekslerdeki manyetik etkileşme karakterinin ve değiş tokuş sabitinin büyüklüğünün hangi faktörlere bağlı olduğu araştırılmıştır.

EG1 kompleksi, altılı koordinasyon geometrisine sahip tek çekirdekli mangan kompleksidir. Kompleksin eksen konumundaki Mn–O bağ uzunluğu, ekvator konumundaki Mn–O bağ uzunluğundan daha uzundur. Bu durum Jahn–Teller bozulmasıyla açıklanabilir. EG1 kompleksinin kristal yapısında komşu moleküller $O4 \cdots O1^i$ [$i = -x + 1, -y + 1, -z + 1$], hidrojen bağlarıyla bağlanmıştır. Tek çekirdekli kompleksin hidrojen bağlarıyla iki çekirdekli bir yapıya sahip olduğu görülmüştür.

EG2 kompleksi, klor köprülü kare piramit geometriye sahip, iki çekirdekli bir bakır kompleksidir. Molekül içi hidrojen bağlarından dolayı iki ligand, yapısal bütünlüğü bozmamak için zıt konumlara yerleşmiştir. Bitişik moleküller arasında O–H \cdots Cl–Cu etkileşimiyle kristal örgü, bir boyutta b eksenini boyunca sonsuz sarmal paketlenmektedir. EG1 kompleksi çok zayıf antiferromanyetik etkileşme göstermiştir. Benzer geometriye sahip iki çekirdekli bakır(II) komplekslerinin yapısı ve manyetik özellikleri arasında ilişkiyi anlayabilmek için Tablo 4.21’de literatürdeki benzer komplekslerle kıyaslama yapılmıştır. Yapısal parametreler ile değiş tokuş sabitinin büyüklüğü arasında kesin bir ilişki olmadığı görülmüştür. Literatürde EG2 kompleksine benzer yapılar arasındaki karşılaştırmada manyetik değiş–tokuş sabiti şiddetindeki farklılığın sebebi olarak, yapısal farklılığın yanında molekül orbitallerinin örtüşmesi (ligandların p orbitalleri ve bakır(II) atomlarının $d_{x^2-y^2}$ gösterilmiştir. İdeal bir kare geometrisi için, bahsedilen orbitaller arası örtüşme sıfırdır ve bakır merkezleri arasında manyetik çiftlenim olmayacaktır. EG2 kompleksinin küçük J değeri, bakır merkez yapısının kare piramit geometrisine ($\tau_{Cu1}=0.008$ and $\tau_{Cu2}=0.009$) yakın olmasından dolayıdır.

EG3 ve EG4 kompleksleri Schiff bazı ligandlarının alkoxo oksijen atomlarıyla köprülenmiş dört çekirdekli bakır(II) kompleksleridir. EG3 ve EG4 komplekslerinde asimetrik birimde bir tane Cu_4O_4 birimi bulunmaktadır. EG3 ve EG4 komplekslerinde antiferromanyetik ve ferromanyetik etkileşim birlikte gözlenmiştir. Fakat kompleks, değiş–tokuş sabitlerinden mutlak değeri büyük olan etkileşimin özelliklerini göstermektedir. Bu nedenle, EG1 ve EG2 komplekslerinde baskın ferromanyetik özellik gözlenmiştir. Benzer geometriye sahip komplekslerin sentezlenmesindeki en önemli neden, geometrik parametrelerin manyetik değiş–tokuş etkileşmesi üzerine etkisini anlayabilmektir. Dört çekirdekli bu bakır(II) komplekslerinin yapısı ve manyetik özellikleri arasında ilişkiyi anlayabilmek için literatürdeki benzer komplekslerle de kıyaslama yapılmıştır. Genel olarak, dört çekirdekli bakır(II) komplekslerinde değiş–tokuş sabitinin büyüklüğünün bazı yapısal parametrelere bağlı olarak değiştiği ve küçük Cu–O–Cu köprü açıları için manyetik etkileşimin ferromanyetik, büyük açılar için antiferromanyetik olduğu belirtilmiştir [65, 67]. Fakat bu yapısal parametreler ile değiş tokuş sabitinin büyüklüğü arasında kesin bir ilişki olmadığı Tablo 4.22’de görülmektedir. Bu durum moleküler orbital teorisiyle açıklanmıştır. Farklı manyetik etkileşimlerin sebebinin, bakır(II) atomlarının $d_{x^2-y^2}$ orbitalleri ile köprü oksijen atomlarının p orbitallerinin farklı tipte örtüşmesi olduğu belirtilmiştir.

EG5 ve EG6 kompleksleri Schiff bazı ligandlarının alkoxo oksijen atomlarıyla köprülenmiş dört çekirdekli nikel(II) kompleksleridir. Kristal yapılarına bakıldığında benzer geometriye sahip ve ana birimi Ni_4O_4 olan EG5 ve EG6 komplekslerinde de antiferromanyetik ve ferromanyetik etkileşim birlikte gözlenmiştir. Kompleks, değiş–tokuş sabitlerinden mutlak değeri büyük olan etkileşimin özelliklerini gösterdiğinden dolayı EG5 ve EG6 kompleksleri de baskın ferromanyetik özellik göstermiştir. Dört çekirdekli nikel(II) komplekslerinin yapısı ve manyetik özellikleri arasında ilişkiyi anlayabilmek için literatürdeki benzer komplekslerle de kıyaslama yapılmıştır. Dört çekirdekli nikel(II) komplekslerinde değiş–tokuş sabitinin büyüklüğünün bazı yapısal parametrelere bağlı olarak değiştiği ve en önemlisinin Ni–O–Ni köprü açısı olduğu belirtilmiştir. Ni–O–Ni köprü açısı 98° ’den küçük olduğunda manyetik etkileşimin ferromanyetik, 98° ’den büyük açılar için antiferromanyetik olduğu belirtilmiştir [72, 75, 76, 78]. Fakat bu yapısal

parametreler ile değiş tokuş sabitinin büyüklüğü arasında kesin bir ilişki olmadığı Tablo 4.23'te görölmektedir. Dört çekirdekli nikel(II) komplekslerinde manyetik değiş-tokuş sabitinin işareti ve büyüklüğünü, dört nikel atomunun $d_{x^2-y^2}$ ve d_{z^2} orbitalleri ile dört köprü oksijen atomlarının p orbitalleri arasındaki farklı tip örtüşmenin etkilediği belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Elena A. Buvaylo, Vladimir N. Kokozay, Olga Yu. Vassilyeva, Brian W. Skelton, Julia Jezierska, Louis C. Brunel and Andrew Ozarowski “High-frequency, high-field EPR, magnetic susceptibility and X-ray studies on a ferromagnetic heterometallic complex of diethanolamine (H₂L), [Cu₄(NH₃)₄(HL)₄][CdBr₄]Br₂.3dmf.H₂O”, *Inorg. Chem.*, **44**, (2005) 206.
- [2] Kara H., “Çok çekirdekli geçiş metali komplekslerinin kristal yapılarının ve manyetik özelliklerinin incelenmesi”, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara, (2001).
- [3] Qoe. Jr., L., True, A.E., “ Dinuclear iron and manganese-oxo sites in biology”, *Prog. Inorg. Chem.*, **38**, (1990) 97.
- [4] Yahşi Y., “Organometalik komplekslerin sentezlenmesi kristal yapılarının ve manyetik özelliklerinin İncelenmesi”, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fizik Anabilim Dalı, Balıkesir, (2010).
- [5] Maneiro M., Bermejo M.R., Sousa A., Fondo M., Gonzalez A.M., Sousa-Pedrares A., McAuliffe C.A., “Synthesis and structural characterisation of new manganese(II) and (III) complexes. Study of their photolytic and catalase activity and X-ray crystal structure of [Mn(3-OMe,5-Br-salpn)(EtOH)(H₂O)]ClO₄”, *Polyhedron*, **19**, (2000) 47.
- [6] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, Wiley-VCH, New York, 1993.
- [7] Mohanta S., Nanda K.K., Werner R., Haase W., Mukherjee A. K., Dutta S. K. and Nag K., “Macrocyclic Cu^{II}₂, Cu^{II}₄, Ni^{II}₃ and Ni^{II}₄ complexes: magnetic properties of tetranuclear systems”, *Inorg. Chem.*, **36**, (1997) 4656.
- [8] Hathaway B.J., Billing D.E., “The electronic properties and stereochemistry of mono-nuclear complexes of the copper(II) ion”, *Coord. Chem. Rev.*, **5**, (1970) 143.
- [9] Zhang C., Tian G., Ma Z., Yan D., “Synthesis, crystal structure and properties of a novel di-μ₂-aqua bridged binuclear manganese(III) Schiff base complex [Mn(vanen)(H₂O)₂]₂(ClO₄)₂.2H₂O”, *Trans. Met. Chem.*, **25**, (2000) 270.

- [10] Li Y.M, Zhang J.J., Fu R.B., Xiang S.C., Sheng T.L., Yuan D.Q., Huang X. H., Wu X.T., “Three new cubane-like transition metal complexes of di-2-pyridyl ketone in gem-diol form: Syntheses, crystal structures and properties”, *Polyhedron*, **25**, (2006) 1618.
- [11] Mukherjee A., Raghunathan R., Saha M.K., Nethaji M., Ramasesha S. and Chakravarty A.R. “Magnetostructural studies on ferromagnetically coupled copper(II) cubanes of Schiff-Base ligands” *J Eur.Chem.*, **11**, (2005) 3087.
- [12] Monfared H. H., Sanchiz J., Kalantari Z., Janiak C., “Structure and magnetic properties of a tetranuclear Cu₄O₄ open-cubane in [Cu(L)]₄.4H₂O with L₂=(E)-N'-(2-oxy-3 methoxybenzylidene)benzohydrazide, *Inorg. Chim. Acta.*, **362**, (2009) 3791.
- [13] Thakurta S., Roy P., Rosair G., Gómez-García C.J., Garribba E., Mitra S., “Ferromagnetic exchange coupling in a new bis(μ-chloro)-bridged copper(II) Schiff base complex: Synthesis, structure, magnetic properties and catalytic oxidation of cycloalkanes”, *Polyhedron* **28**, (2009) 695.
- [14] Ran J.W., Zhang S.Y., Xu B., Xia Y., Guo Do., Zhang J.Y., Li Y., “Tetranuclear nickel(II) complex with tripodal hydroxyl ligand functionalized by additional salicylaldehyde donor pendant: Synthesis, crystal structure and magnetic property”, *Inorg. Chem. Commun.*, **11**, (2008) 73.
- [15] Wealler I., “Die einwirkung der warmebewegung der kristallatome auf intensitat, lage und scharfe der röntgenspectrallinien”, *Ann. Physik*, **83**, (1927) 153.
- [16] Wilson, A.C.J., “Determination of absolute from relative X-ray density data”, *Nature*, **150**, (1942) 152.
- [17] Giacovazzo C., Monaco H.L., Viterbo D., Scordari F., Gilli G., Zanotti G., Catti M., “Fundamentals of Crystallography”, International Union of Crystallography, Oxford Uni. Pres., 1992.
- [18] G. Sheldrick, “A short history of *SHELX*”, *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **A64**, (2008) 112.
- [19] Mattis D.C., “The Theory of Magnetism I”, Springer Verlag, Berlin, (1981).
- [20] Swithenby S.J., “Magnetomerty at liquid helium temperatures”, *Contemo, Phys.*, **15**, (1974) 249.
- [21] B. J. Hathaway, G. Wilkinson, R. D. Gillard, J.A. McCleverty (Eds.), *Comprehensive Coordination Chemistry*, vol. 5, Pergamon Press, Oxford, UK, 1987.

- [22] Tuna F., Patron L., Journaux Y., Andruh M., Plass W., Trombe J.C., “Synthesis and magnetic properties of a series of bi- and tri-nuclear complexes of copper(II) with the unsymmetrical tetradentate Schiff-base ligand 3-[N-2-(pyridylethyl)formimidoyl]salicylic acid, H₂f_saaep, and crystal structures of [Cu(Hf_saaep)Cl]₂] and [Cu(f_saaep)(H₂O)]₂”, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **4**, (1999) 539.
- [23] Bu X. H., Du M., Shang Z.L., Zhang L., Zhao Q.H., Zhang R.H., Shionoya M., “Novel diazamesocyclic ligands functionalized with pyridyl donor groups—Synthesis, crystal structures, and properties of their copper(II) complexes”, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2001) 1551.
- [24] Ma S.L., Sun X.X., Gao S., Qi C.M., Huang H.B., Zhu W.X., “A new chloro-bridged Cu^{II} schiff base complex with ferromagnetic exchange interaction”, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **6**, (2007) 846.
- [25] Pradeep C.P., Das S.K., “Chiral supramolecular metal-organic architectures from dinuclear copper complexes”, *Polyhedron*, **28**, (2009) 630.
- [26] Maniukiewicz W. and Bukowska-Strzyzewska M., “A 1:1 cocrystal of di-μ chloro-bis-[N-(1-hydroxybut-2-yl)salicylidene-iminato NOO']copper(II); mono hydrate and its methanol solvate”, *Acta Cryst.*, **C56** (2000) 562.
- [27] Aullón G., Bellamy D., Brammer L., Bruton E.A., Orpen A.G., “Metal-bound chlorine often accepts hydrogen bonds ”*Chem. Commun.*, **12**, (1998) 653.
- [28] Addison A.W., Rao T.N., Reedijk J., Van Rijn J., Verschoor G.C., “Synthesis, structure, and spectroscopic properties of copper(II) compounds containing nitrogen-sulphur donor ligands, the crystal and molecular structure of aqua [1,7-bis(N-methylbenzimidazol-2'-yl)-2,6-dithiaheptane]copper(II) perchlorate”, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **27**, (1984) 1349.
- [29] Yan X.F., Pan J., Li S.R., Zhou H. and Pan Z.Q., “Synthesis, crystal structure and magnetic properties of a cubane tetranuclear copper(II) Complex”, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **635**, (2009) 1481.
- [30] Mukherjee A., Raghunathan R., Saha M.K., Nethaji M., Ramasesha S. and Chakravarty A.R., “Magnetostructural studies on ferromagnetically coupled copper(II) cubanes of Schiff-Base Ligands”, *J. Chem. Eur.*, **11**, (2005) 3087.
- [31] Chakraborty J., Thakurta S., Pilet G., Luneau D., Mitra S., “A novel tetra(13-phenoxo) bridged copper(II) Schiff base complex containing a Cu₄O₄ cubane core: Synthesis, structural aspects and magneto-structural correlations”, *Polyhedron*, **28**, (2009) 819.

- [32] Lu J.W., Huang Y.H., Lo S.I., Wei H.H., “New μ -oxo-bridged tetranuclear Cu(II) complex with Schiff-base ligand: Synthesis, crystal structure and magnetic properties”, *Inorg. Chem. Commun.*, **10**, (2007) 1210.
- [33] Song X., Xu Y., Li L., Liao D., Jiang Z., “An unexpected cubane-like nickel(II) tetranuclear complex bridged by the anion of 2-hydroxymethylbenzimidazole: Crystal structure and magnetic properties”, *Inorg. Chim. Acta*, **360**, (2007) 2039.
- [34] Andrew K.E., Blake A.B., “The crystal structure and magnetic properties of tetra- μ_3 -methoxytetrakis[salicylaldehydato(ethanol)nickel(II)]”, *J. Chem. Soc.* **A10**, (1969) 1456.
- [35] Gladfelter W.L., Lynch M.W., Schaefer W.P., Hendrickson D.N., Gray H.B., “Synthesis, physical properties, and crystal structure of the cubane compound Bis(μ -acetate)-tetra- μ -methoxy-bis[μ -(2,5-dimethyl-2,5-diisocyanohexane)]tetranickel-(II) tetraphenylborate”, *Inorg. Chem.* **20**, (1981) 2390.
- [36] Ran J.W., Zhang S.Y., Xu B., Xia Y., Guo D., Zhang J.Y., Li Y., “Tetranuclear nickel(II) complex with tripodal hydroxyl ligand functionalized by additional salicylaldehyde donor pendant: Synthesis, crystal structure and magnetic property”, *Inorg. Chem. Commun.*, **11**, (2008) 73.
- [37] Nihei M., Hoshino N., Ito T., Oshio H., “Structures and magnetic properties of metal cubes”, *Polyhedron*, **22**, (2003) 2359.
- [38] Xie Y., Bu W., Xu X., Jiang H., Liu Q., Xue Y., Fan Y., “Crystal structure and magnetic properties of a Cu_4O_4 cubane complex with N(2-hydroxybenzyl)-propanolamine”, *Inorg. Chem. Commun.*, **4**, (2001) 558.
- [39] Moron M.C., Palacio F., Pons J., Casabo J., Solans X., Merabet K.E., Huang D., Shi X., Teo B.K., Carlin R.L., “Bimetallic derivatives of the $[\text{M}(\text{en})_3]^{3+}$ ion, (M = 3D Cr and Co): an approach to intermolecular magnetic interactions in molecular magnets”, *Inorg. Chem.*, **33**, (1994) 746.
- [40] Megnamisi-Bèlombè M., Novotny M. A., “Superexchange in copper(II) dimers. 1. Synthesis, characterization, and magnetic behavior of the novel di- μ -bromo-bis[bromo(dimethylglyoxime)copper(II)], $[\text{CuBr}_2(\text{dmgH})]_2$ ”, *Inorg. Chem.*, **19**, (1980) 2470.
- [41] Phelps D. W., Goodman W. H., Hodgson D. J., “Structural characterization of Bis[dibromo(N,N-dimethylethylenediamine)copper(II)] and Bis[dichloro(N,N-dimethylethylenediamine)copper(II)], $[\text{Cu}(\text{dmen})\text{Br}_2]_2$ and $[\text{Cu}(\text{dmen})\text{Cl}_2]_2$ ”, *Inorg. Chem.*, **15**, (1976) 2266.
- [42] Estes E.D., Estes W.E., Hatfield W.E., “Molecular structure of Bis[dichloro(N,N,N,N'-tetramethylethylenediamine)copper(II)], $[\text{Cu}(\text{tmen})\text{Cl}_2]_2$ ”, D. J. Hodgson, *Inorg. Chem.*, **14**, (1975) 106.

- [43] Roundhill S.G.N., Roundhill D.M., Bloomquist D.R., Landee C., Willett R.D., Dooley D.M., Gray H.B., “Molecular structure and magnetic properties of the chloro bridged dimer chloro[hydrotris(1pyrazolyl)borato]copper(II). observation of a ferromagnetic ground state”, *Inorg. Chem.*, **18**, (1979) 831.
- [44] Colombo A., Menabue L., Motori A., Pellacani G.C., Porzio W., Sandrolini F., Willett R.D., “Crystal structure and spectroscopic, magnetic, and electrical properties of a copper(II) dimer, melaminium hexachlorodicuprate, exhibiting a new stacking interaction”, *Inorg. Chem.*, **24**, (1985) 2900.
- [45] Rodríguez M., Llobet A., Corbella M., Martell A. E., Reibenspies J., “Synthesis, structure, and magnetic properties of a new chloro-bridged dimer $[\text{Cu}_2(\text{dpt})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ with an unusual structure and ferromagnetic coupling”, *Inorg. Chem.*, **38**, (1999) 2328.
- [46] Scott B., Geiser U., Willett R.D., Patyal B., Landee C.P., Greeney R.E., Manfredini T., Pellacani G.C., Corradi A. B., Battaglia L., “Structural and magnetic properties of dimorpholinium hexahalodicuprate(II) salts: Study of two planar $\text{Cu}_2\text{X}_6^{2-}$ dimers”, *Inorg. Chem.*, **27**, (1988) 2454.
- [47] Rodríguez M., Llobet A., Corbella M., “A theoretical analysis of how geometrical distortions on $\text{Cu}(\mu\text{-Cl})_2\text{Cu}$ dimers influence their electronic and magnetic properties”, *Polyhedron*, **19**, (2000) 2483.
- [48] Skorda K., Stamatatos T. C., Vafiadis A. P., Lithoxidou A. T., Terzis A., Perlepes S.P., Mrozinski J., Raptopoulou C.P., Plakatouras J.C., Bakalbassis E.G., “Copper(II) chloride/1-methylbenzotriazole chemistry: influence of various synthetic parameters on the product identity, structural and magnetic characterization, and quantum-chemical studies”, *Inorg. Chim. Acta.*, **358**, (2005) 565.
- [49] Roberts S. S., Bloomquist D. R., Willett R. D., Dodgen H.W., “Thermochromic phase transitions in copper(II) halide salts. 1. Crystal structure and magnetic resonance studies of isopropylammonium trichlorocuprate(II)”, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, (1981) 2603.
- [50] P. Jeffrey Hay, Jack C. Thibeault and Roald Hoffmann, “Orbital Interactions in Metal Dimer Complexes”, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, (1975) 4884.
- [51] Liu H., Gao F., Niu D., Tian J., “Chlorido-bridged polymeric and dinuclear copper(II) complexes with tridentate Schiff base: Synthesis, crystal structure and magnetic properties”, *Inorg. Chim. Acta.*, **362**, (2009) 4179.
- [52] Yraola F., Albericio F., Corbella M., Royo M., “[$\{\text{Cu}(\text{pz}^{\text{Ph}})(\text{Opo})\}_2(\mu\text{-Cl})_2$]: A new dinuclear copper(II) complex with a chloride bridge and mixed blocking ligands”, *Inorg. Chim. Acta*, **361**, (2008) 2455.

- [53] Bernalte–Garcia A., Lozano–Vila A.M., Luna–Giles F., Pedrero–Marín R., “Structural characterization of a thiazoline–pyrazole ligand and its complexes with cobalt(II) and copper(II)”, *Polyhedron*, **25**, (2006) 1399.
- [54] Du M., Guo Y.M, Bu X.H., Ribas J. and Monfort M., “Ferromagnetic coupling in a unique Cu(II) metallacyclophane with functionalized diazamesocyclic ligands formed by Cu(II)–directed self–assembly: magneto–structural correlations for dichloro–bridged Cu(II) dinuclear complexes”, *New J. Chem.*, **26**, (2002) 645.
- [55] Schuitema A.M., Stassen A.F., Driessen W.L., J. Reedijk, “Synthesis, magnetic properties, and crystal structure of dinuclear antiferromagnetic [Cu₂(5–aminomethyl–3–methylpyrazole)₂Cl₄]”, *Inorg. Chim. Acta.*, **337** (2002) 48.
- [56] X. H Bu, M. Du, L. Zhang, Z. L. Shang, R. H Zhang and M. Shionoya, “Novel copper(II) complexes with diazamesocyclic ligands functionalized by additional donor group(s): syntheses, crystal structures and magnetic properties”, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (2001) 729.
- [57] Brown S.J., Tao X., Wark T.A., Stephan D.W. and Mascharak P.K., “Synthetic Analogue Approach to Metallobleomycins. 4. New Halo–Bridged Dimeric and Polymeric (Infinite Zigzag Chain) Complexes of Copper(II) with Peptide Ligands Related to Bleomycins”, *Inorg. Chem.*, **27** (1988) 1581.
- [58] C. J. O’Connor, “Ferromagnetic interactions in dimeric dichloro–[2,2–bis–(2–pyridyl)–1,3–dioxolane]copper(II)”, *Inorg. Chim. Acta*, **127**, (1987) L29.
- [59] Rojo T., Arriortua M.I., Ruiz J., Darriet J., Villeneuve G., Beltran–Porter D., “Magnetostructural correlations in parallel square–planar chloride bridged copper(II) dimers: Structure, dynamic nuclear magnetic resonance study, and magnetic properties of [Cu₂(terpy)₂Cl₂][PF₆]₂”, *J. Chem Soc. Dalton Trans.*, **2**, (1987) 285.
- [60] Marsh W.E., Hatfield W.E. and Hodgson D.J., “Magnetic interactions in chloro–bridged dimers. Structural characterization of aquadichlorobis(2–methylpyridine) copper(II) and bis[dichlorobis (2 methylpyridine) copper(II)]”, *Inorg. Chem.*, **21**, (1982) 2679.
- [61] Swank D.D., Needham G.F. and Willett R. D., “Crystal structure and magnetic susceptibility of di–μ–chloro–bis[chlorobis(tetramethylene sulfoxide)copper(II)], Cu₂Cl₄(C₄H₈SO)₄:An antiferromagnetic dimer”, *Inorg. Chem.*, **18**, (1979) 761.
- [62] Tercero J., Ruiz E., Alvarez S., Rodri’guez–Forteab A. and Alemany P., “Density functional study of magnetostructural correlations in cubane complexes containing the Cu₄O₄ core”, *J. Mater. Chem.*, **16**, (2006) 2729.

- [63] Santarupa Thakurta, Partha Roy, Ray J. Butcher, M. Salah El Fallah, Javier Tercero, Eugenio Garrriba, and Samiran Mitra, “Ferromagnetic coupling in a new copper(II) schiff base complex with cubane core: Structure, magnetic properties, DFT study and catalytic activity”, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **29**, (2009) 4385.
- [64] Belén Abarca, Rafael Ballesteros, Mimoun Chadlaoui, Carmen Ramirez de Arellano, and José A. Real, “[Pyridylcarbonyl]pyridyl]triazolopyridines, Useful Ligands for the Construction of Polynuclear Coordination Compounds—Synthesis, Crystal Structure and Magnetic Properties of a Novel Tetranuclear Copper(II) Cubane”, *29, Eur. J. Inorg. Chem.* (2007), 4574.
- [65] Anja Burkhardt, Eike T. Spielberg, Helmar Görls, and Winfried Plass, “Chiral Tetranuclear μ_3 -Alkoxo-Bridged Copper(II) Complex with 2 + 4 Cubane-Like Cu_4O_4 Core Framework and Ferromagnetic Ground State”, *Inorg. Chem.*, **47**, (2008) 2485.
- [66] Xiang Shi Tan, Yuki Fujii, Ryoji Nukada, Masahiro Mikuriya and Yoshiharu Nakano, “Crystal structure and ferromagnetic behaviour of a novel tetranuclear copper(II) complex with an open cubane-like Cu_4O_4 framework”, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1999) 2415.
- [67] Mukherjee A., Raghunathan R., Saha M.K., Nethaji M., Ramasesha S., and Chakravarty A.R., “Magnetostructural studies on ferromagnetically coupled copper(II) cubanes of Schiff-Base Ligands”, *Chem. Eur. J.*, **11**, (2005) 3087.
- [68] Schwabe L. and Haase W., “Crystal and molecular structure and magnetic properties of tetrakis-[(2-diethylaminoethanolato) isocyanatocopper(II)]”, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1985) 1909.
- [69] Matsumoto N., Ueda I., Nishida Y. and Kida S., “Structural characterization of alkoxo-bridged copper(II) complexes with 2-(alkylthio)ethanol”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49**, (1976) 1308.
- [70] Walz L., Paulus H., Haase W., “Crystal and molecular structure and magnetic properties of a tetrameric copper(II) complex with 3-hydroxy-4-[4'-(3'',4''-dichlorophenyl)-4'-hydroxy-2'-azabut-1'-en-1'-yl]-5-hydroxymethyl-2-methylpyridine (H_2L^2), $[(\text{CuL}^2)_4] \cdot 9\text{CH}_3\text{OH}$ ”, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1983) 657.
- [71] Mergehenn R., Merz L., Haase W., “Crystal and molecular structure and magnetic properties of tetrakis-[bromo(2-diethylaminoethanolato) copper(II)]-tetrachloromethane (1/4), a complex with a ferromagnetic ground state”, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1980) 1703.
- [72] Feng X., Ma L.F., Wang L.Y., Zhao J.S., “A unique tetranuclear nickel(II) complex containing pyridine-2-carboxaldehyde derivative bearing an intramolecular acetato: Synthesis, crystal structure and magnetic property”, *Inorg. Chem. Commun.*, **14**, (2011) 584.

- [73] Liang Q., Huang R., Chen X., Li Z., Zhang X., Sun B., “A chiral tetranuclear cubane-like $[\text{Ni}_4\text{O}_4]$ complex: Synthesis, structure and low-temperature magnetic behavior”, *Inorg. Chem. Commun.*, **13**, (2010) 1134.
- [74] Halcrow M. A., Sun J.S., Huffman J. C., and Christou G., “Structural and magnetic properties of $[\text{Ni}_4(\mu_3\text{-OMe})_4(\text{dbm})_4(\text{MeOH})_4]$ and $[\text{Ni}_4(\eta^1, \mu_3\text{-N}_3)_4(\text{dbm})_4(\text{EtOH})_4]$ magnetostructural correlations for $[\text{Ni}_4\text{X}_4]^{4+}$ cubane complexes”, *Inorg. Chem.*, **34**, (1995) 4167.
- [75] El Fallah M.S., Rentschler E., Caneschi A., Gatteschi D., “Synthesis, crystal structure and magnetic properties of the tetranuclear complex $[\text{Ni}_4(\text{OCH}_3)_4(\text{dbm})_4(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}]$ ”, *Inorg. Chim. Acta*, **247**, (1996) 231.
- [76] Hazra Su., Koner R., Lemoine P., Sañudo E.C., and Mohanta S., “Syntheses, structures and magnetic properties of hetero bridged dinuclear and cubane-type tetranuclear complexes of nickel(II) derived from a Schiff Base Ligand”, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2009) 3458.
- [77] Yang E.C., Wernsdorfer W., Zakharov L.N., Karaki Y., Yamaguchi A., Isidro R.M., Lu G.D., Wilson S.A., Rheingold A. L., Ishimoto H., and Hendrickson D.N., “Fast magnetization tunneling in tetranickel(II) Single-Molecule Magnets”, *Inorg. Chem.*, **45**, (2006) 529.
- [78] Aromí G., Batsanov A. S., Christian P., Helliwell M., Roubeau O., Timco G. A. and Winpenny R.E.P., “Synthesis, structure and magnetic properties of hydroxyquinoline bridged cobalt and nickel cubanes”, *Dalton Trans.*, (2003) 4466.
- [79] Escuera A., Font-Bard' iab M., Kumara S. B., Solansb X., Vicente R., “Two new nickel(II) cubane compounds derived from pyridine-2-methoxide(Pym): $\{\text{Ni}_4(\text{Pym})_4\text{Cl}_4(\text{CH}_3\text{OH})_4\}$ and $\{\text{Ni}_4(\text{Pym})_4(\text{N}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})_4\}$ Crystal structures and magnetic properties”, *Polyhedron*, **18**, (1999) 909.
- [80] Aurivillius B. “The crystal structure of a tetranuclear nickel(II) cluster compound, $\text{Ni}_4(\text{OH})_4[\text{C}_6\text{H}_9(\text{NH}_2)_3]_4(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_7$ ”, *Acta Chem. Scand., Ser. A31*, (1977) 501.
- [81] Berdrand By J.A., Ginsberg A.P, Kaplas R.I. , Kirkivood C. E, Martin R.L, Sherwooding R.C., “Magnetic exchange in transition metal complexes. ferromagnetic spin coupling in a tetranuclear nickel(II) cluster”, *Inorg. Chem.*, **10**, (1971) 240.
- [82] Ribas J., Monfort M., Costa R. and Solam X., “The first ferromagnetic tetranuclear nickel(II) complex with a p-azido bridge. Structure and magnetic properties of $[\text{Ni}_4(\mu\text{-N}_3)_4(2\text{-oxo-1,3-diaminopropane})_2(2\text{-hydroxo-1,3-diaminopropane})_2](\text{ClO}_4)_2$ ”, *Inorg. Chem.*, **32**, (1993) 695.

- [83] Anderson P.W., “New Approach to the Theory of Superexchange Interactions”, *Phys. Rev.*, **115**, (1959) 2.
- [84] P. W. Anderson in “Magnetism,” Vol. 1, G. T. Kado and H. Suhl, Ed., Academic Press, New York, TS, Y., 1963, Chapter 2.
- [85] Onishi T., Yamaki D., and Yamaguchi K., Takano Y., “Theoretical calculations of effective exchange integrals by spin projected and unprojected broken-symmetry methods .I. Cluster models of K_2NiF_4 -type solids”*J. Chem. Phys.*, **118**, (2003), 9747.