

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

**ONNO VE ONO TİPİ SCHIFF BAZ LİGANDLARI KULLANILARAK ELDE  
EDİLEN BAZI YENİ GEÇİŞ METALİ KOMPLEKSLERİNİN  
SENTEZLENMESİ, KRİSTAL YAPILARININ VE MANYETİK  
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**DOKTORA TEZİ**

**Yasemin YAŞI**

**Balıkesir, Haziran-2010**

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

ONNO VE ONO TİPİ SCHIFF BAZ LİGANDLARI KULLANILARAK ELDE  
EDİLEN BAZI YENİ GEÇİŞ METALİ KOMPLEKSLERİNİN  
SENTEZLENMESİ, KRİSTAL YAPILARININ VE MANYETİK  
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

Yasemin YAHSİ

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Hülya KARA SUBAŞAT

Sınav Tarihi: 04.06.2010

Jüri Üyeleri: Prof. Dr. Rifat ÇAPAN (BAÜ)

Doç. Dr. Hülya KARA SUBAŞAT (Danışman-BAÜ)

Doç. Dr. Akın AZİZOĞLU (BAÜ)

Yrd. Doç. Dr. Uğur ERKARSLAN (MÜ)

Yrd. Doç. Dr. Muhittin AYGÜN (DEÜ)

Enstitü Yönetim Kurulunun ..... tarih ..... sayılı oturumunun .....  
nolu kararı ile ..... Mezun olmuştur.

Balıkesir, Haziran-2010

Bu alışma Balıkesir Üniversitesi Rektrlğu Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından 2007/06 Kodlu Proje ile desteklenmiştir. Teşekkür ederiz.

## ÖZET

ONNO VE ONO TİPİ SCHIFF BAZ LİGANDLARI KULLANILARAK ELDE EDİLEN BAZI YENİ GEÇİŞ METALİ KOMPLEKSLERİNİN SENTEZLENMESİ, KRİSTAL YAPILARININ VE MANYETİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Yasemin YAHŞI

Balıkesir Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Hülya KARA SUBAŞAT

Bu doktora tez çalışması kapsamında, üç ve dört dişli Schiff Baz ligandları sentezlenmiş ve onların çeşitli geçiş metalleriyle reaksiyonundan orijinal olarak tasarlanmış tek ve çok çekirdekli yeni kompleksler elde edilmiştir. YS-Serisi olarak adlandırılan bu metal komplekslerin tek kristalleri elde edilmiş ve yapıları tek kristal X-ışını kırınım yöntemi ile belirlenmiştir. Komplekslerdeki manyetik süper değiş tokuş etkileşmelerinin belirlenmesi amacıyla 2 K den 300 K sıcaklığına kadar, sıcaklığa bağlı manyetik alınganlık ölçümleri yapılmış ve komplekslerin antiferromanyetik etkileşim gösterdiği bulunmuştur. Deneysel olarak gözlenen manyetik alınganlık değerleri ile kuramsal olarak hesaplanan magnetik alınganlık değerleri en küçük kareler yöntemi ile karşılaştırılarak, süper değiş-tokuş etkileşmelerine ait manyetik parametreler bulunmuştur. Ayrıca komplekslerin Infrared (IR) spektrumları incelenmiştir.

**ANAHTAR KELİMELER:** Geçiş Metalli Schiff Baz kompleksleri, Kristal Yapı Analizi, , İki çekirdekli Fe(III) kompleksi, İki çekirdekli Mn (III) kompleksi, Dört çekirdekli Co kompleksi, antiferromanyetik süper değiş-tokuş etkileşmesi.

## ABSTRACT

### SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF CRYSTAL STRUCTURES AND MAGNETIC PROPERTIES OF SOME NEW TRANSITION METAL COMPLEXES OBTAINED BY USING ONNO AND ONO TYPE SCHIFF BASE LIGANDS

Yasemin YAHŞI

Balikesir University  
The Institute of Science and Technology  
Physics Department

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Hülya KARA SUBAŞAT

In this thesis, tridentate and tetradentate Schiff Base ligands have been synthesized and originally designed new mono and polynuclear complexes have been obtained with the reactions of some transition metals. Single crystals of these metal complexes called YS-series have been obtained and their structures have been determined by the single crystal X-ray diffraction method. The temperature dependent magnetic susceptibilities of these complexes have been measured over the temperature range 2-300 K in order to determine magnetic super exchange interactions and it has been founded that the complexes show antiferromagnetic interactions. The experimental magnetic susceptibilities have been fitted to the theoretical magnetic susceptibility equations and the magnetic parameters have been determined with fitting procedure. Infrared (IR) spectrums of complexes have also been investigated.

**KEYWORDS:** Transition Metal Schiff Base Complexes, Crystal Structure Analysis, Dinuclear Fe (III) Complex, Dinuclear Mn (III) Complex, Tetranuclear Co complex, Antiferromagnetic super-exchange interaction.

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
<b>ÖZET</b>	ii
<b>ABSTRACT</b>	iii
<b>İÇİNDEKİLER</b>	iv
<b>SEMBOLE LİSTESİ</b>	vii
<b>ŞEKİL LİSTESİ</b>	viii
<b>ÇİZELGE LİSTESİ</b>	xii
<b>ÖNSÖZ</b>	xv
<b>1. GİRİŞ</b>	1
<b>2. KURAMSAL TEMELLER</b>	5
2.1. Schiff Bazlarının Yapısı ve Genel Özellikleri	5
2.2 X-Işınları ve X-Işınlarının Kırınımı	7
2.2.1 X-ışınlarının Oluşumu ve Özellikleri	7
2.2.2 X-Işını Kırınımı Tekniği	8
2.2.3 Kristal Yapıların Analizi	10
2.2.4 Lorentz Çarpanı Düzeltmesi	13
2.2.5 Polarizasyon (Kutuplanma) Çarpanı Düzeltmesi	14
2.2.6 Soğurma Çarpanı Düzeltmesi	15
2.2.7 Sıcaklık Çarpanı Düzeltmesi	16
2.2.8 Sönüm Çarpanı Düzeltmesi	18
2.2.9 Kristal Yapının Çözümlemesi	19
2.2.10 Elektron Yoğunluğu Fonksiyonu	19
2.2.11 Direkt Yöntemler	20
2.3 Kristal Yapı Arıtımı	22
2.3.1 Fark Fourier Yöntemi	23
2.3.2 En Küçük Kareler Yöntemi	24
2.3.3 Kristal Yapı Çözümünde Doğruluk Kriterleri	24
2.4 Katılarda Manyetik Özellikler	26
2.4.1 Diamanyetizma	27
2.4.2 Paramanyetizma	27
2.4.3 Ferromanyetizma	29
2.4.4 Antiferromanyetizma	32
2.5 Manyetik Etkileşmeler	32
2.5.1 Değiş-Tokuş Etkileşmeleri	32
2.5.2 Heisenberg Spin Hamiltonyeni	33
2.5.3 Kambe Yaklaşımı	34
2.5.4 İki çekirdekli Fe(III) komplekslerinde manyetik süper değiş-tokuş etkileşmeleri	37
2.5.5 İki çekirdekli Mn(III) komplekslerinde manyetik süper değiş-tokuş etkileşmeleri	39

2.5.6	İki çekirdekli Cu(II) komplekslerinde manyetik süper değiş-tokuş etkileşmeleri	40
2.5.7	Dört çekirdekli Cu(II) komplekslerinde manyetik süper değiş-tokuş etkileşmeleri	41
2.5.8	Dört çekirdekli Co(II) komplekslerinde manyetik süper değiş-tokuş etkileşmeleri	43
<b>3.</b>	<b>MATERYAL VE YÖNTEM</b>	<b>46</b>
3.1.	Komplekslerin Sentezlenmesi	47
3.1.1.	[Chloro[N,N'-bis-(5-chlorosalicylidene)-2-methylpropane-1,2-diaminato]-Fe(III)] (YS-1) Kompleksinin Sentezlenmesi	48
3.1.2.	[Bis-[Chloro-(N,N'-bis(5-bromosalicylidene)-2,2-dimethyl-1,3-propanediaminato)-Fe(III)] (YS-2) Kompleksinin Sentezlenmesi	49
3.1.3.	[Bis-[Chloro-(N,N'-bis(5-chlorosalicylidene)-2,2-dimethyl-1,3-propanediaminato)-Fe(III)]] (YS-3) Kompleksinin Sentezlenmesi	50
3.1.4.	[(Diaqua-(N,N'-bis-(5-bromosalicylidene)-2-methylpropane-1,2-diamine)-Mn(III))(Bis-(aqua-( $\mu_2$ -N,N'-bis(5-bromosalicylidene)-2-methylpropane-1,2-diaminato)-Mn(III)))-diperchlorate-diaqua] (YS-4) Kompleksinin Sentezlenmesi	52
3.1.5.	[Bis(N-(2-oxethyl)-3,5dichlorosalicylideneamine-N,O,O')-Mn(III)].Methanol (YS-5) Kompleksinin Sentezlenmesi	53
3.1.6.	[Bis-( $\mu_2$ -1-(5-chlorosalicylaldeneamino)-3-propanolato)-di(methanol-O)-dichloro-di-Mn(III)] (YS-6) Kompleksinin Sentezlenmesi	54
3.1.7.	[Bis-[( $\mu_2$ -N-(2-hydroxyphenyl)-3,5-dichlorosalicylaldiminato-N,O,O')-Cu(II)]] (YS-7) Kompleksinin Sentezlenmesi	55
3.1.8.	[Tetrakis(( $\mu_3$ -N-(3,5-dichlorosalicylideneamino)ethanolato)-Cu(II))] (YS-8) Kompleksinin Sentezlenmesi	55
3.1.9.	[Tetrakis( $\mu_3$ -N-(3,5-dichlorosalicylidene)-3-amino-1-propanolato-methanol)-tetra-Co(II)] (YS-9) Kompleksinin Sentezlenmesi	56
3.2.	X-ışını Kırınım Şiddetlerinin Ölçülmesi	57
3.3.	Kristal Yapıların Belirlenmesi	59
3.4.	SQUID ( Superconducting QUantum Interference Device: Süperiletken Kuantum Girişim Aygıtı ) Yöntemi	60
3.5.	Komplekslerin Sıcaklığa Bağlı Manyetik Alınganlıklarının ve Değiş-Tokuş Etkileşim Sabitlerinin Hesaplanması	63
3.6.	Infrared (IR) Spektrumu Ölçümleri	63
<b>4.</b>	<b>ARAŞTIRMA VE BULGULAR</b>	<b>65</b>
4.1.	Komplekslerin Kristal Yapı Analizleri	65
4.1.1.	YS-1 Kompleksinin Kristal Yapısı	65
4.1.2.	YS-2 Kompleksinin Kristal Yapısı	69
4.1.3.	YS-3 Kompleksinin Kristal Yapısı	72
4.1.4.	YS-4 Kompleksinin Kristal Yapısı	76
4.1.5.	YS-5 Kompleksinin Kristal Yapısı	79
4.1.6.	YS-6 Kompleksinin Kristal Yapısı	84

4.1.7.	YS-7 Kompleksinin Kristal Yapısı	87
4.1.8.	YS-8 Kompleksinin Kristal Yapısı	91
4.1.9.	YS-9 Kompleksinin Kristal Yapısı	96
4.2.	Komplekslerin Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi	100
4.2.1.	YS-1 Kompleksinin Manyetik Özellikleri	100
4.2.2.	YS-2 Kompleksinin Manyetik Özellikleri	102
4.2.3.	YS-3 Kompleksinin Manyetik Özellikleri	104
4.2.4.	YS-4 Kompleksinin Manyetik Özellikleri	107
4.2.5.	YS-6 Kompleksinin Manyetik Özellikleri	109
4.2.6.	YS-7 Kompleksinin Manyetik Özellikleri	111
4.2.7.	YS-8 Kompleksinin Manyetik Özellikleri	113
4.2.8.	YS-9 Kompleksinin Manyetik Özellikleri	114
4.3.	Komplekslerin IR spektrumları	117
4.3.1.	YS-1 Kompleksinin IR Spektrumu	118
4.3.2.	YS-2 Kompleksinin IR Spektrumu	119
4.3.3.	YS-3 Kompleksinin IR Spektrumu	120
4.3.4.	YS-4 Kompleksinin IR Spektrumu	121
4.3.5.	YS-5 Kompleksinin IR Spektrumu	122
4.3.6.	YS-6 Kompleksinin IR Spektrumu	123
4.3.7.	YS-7 Kompleksinin IR Spektrumu	124
4.3.8.	YS-8 Kompleksinin IR Spektrumu	125
4.3.9.	YS-9 Kompleksinin IR Spektrumu	126
4.3.10.	Komplekslerin IR Spektrumlarının Karşılaştırılması	127
<b>5.</b>	<b>TARTIŞMA VE SONUÇ</b>	<b>128</b>
<b>6.</b>	<b>KAYNAKLAR</b>	<b>131</b>
<b>EK A:</b>	<b>KRİSTALLERİN ATOMLARININ KESİRSEL KOORDİNATLARI VE İSİSAL TİTREŞİM PARAMETRELERİNE AİT BİLGİLER</b>	<b>139</b>



## SEMBOL LİSTESİ

$H$	Hamiltonyen
$H_{\text{HDVV}}$	Heisenberg-Dirac-Van Vleck Spin Hamiltonyeni
$E_i$	Enerji özdeğerleri
$M$	Mıknatıslanma
$H$	Manyetik Alan
$\chi$	Manyetik alınganlık
$T$	Sıcaklık
$C$	Curie sabiti
$N$	Avagadro sayısı
$\mu$	Manyetik moment
$\mu_B$	Bohr manyetonu
$k$	Boltzman sabiti
$\theta$	Weiss sabiti
$T_C$	Curie Sıcaklığı
$T_N$	Neel Sıcaklığı
$g$	Lande g faktörü
$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$	Birim hücre parametreleri
$\theta$	Bragg saçılma açısı
$\lambda$	X-ışınının dalga boyu
$hkl$	Miller indisleri
$J$	Süper değiş-tokuş sabiti
$V$	Birim hücre hacmi
$N_\alpha$	Sıcaklıktan bağımsız paramanyetizma
$S$	Spin kuantum sayısı
$\rho$	Paramanyetik safsızlık katsayısı

## ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1.	Üç dişli ve dört dişli Schiff bazı komplekslerinin şematik gösterimi.	6
Şekil 2.2.	Uygulanan gerilimin fonksiyonu olarak Molibden'in X-ışını spektrumu.	8
Şekil 2.3.	X-ışınlarının bir kristalin atomik düzlemlerinden yansıması.	9
Şekil 2.4.	Kappa geometrisine sahip bir difraktometrede x,y,z koordinat sistemi ve dönme eksenlerinin şematik gösterimi.	11
Şekil 2.5.	Kristal yapının çözümlenmesinde yapılan işlemlerin şematik gösterimi.	12
Şekil 2.6.	Wilson grafiği.	17
Şekil 2.7.	Tek boyutta özdeş ve etkileşmeyen atomlar için $\rho(x)$ ve $\rho^2(x)$ dağılımları.	21
Şekil 2.8.	Diamanyetik bir maddenin M-H ve $\chi$ -T grafiği.	27
Şekil 2.9.	Paramanyetik bir maddenin M-H ve $\chi$ -T grafiği.	28
Şekil 2.10.	Ferromanyetik bir maddenin M-H grafiği.	30
Şekil 2.11.	Ferromanyetik bir maddenin mıknatıslanmasının mutlak sıcaklıkla değişimi.	30
Şekil 2.12.	Ferromanyetik bir maddenin histerisis eğrisi.	31
Şekil 2.13.	Antiferromanyetik bir maddenin M-H grafiği.	32
Şekil 2.14.	Doğrudan değiş-tokuş etkileşmesi.	33
Şekil 2.15.	Süper değiş-tokuş etkileşmesi.	33
Şekil 2.16.	Kübik benzeri yapıda Cu(II) atomları arasındaki süper değiş-tokuş etkileşimleri.	41
Şekil 2.17.	Kübik benzeri yapıda Co(II) atomları arasındaki süper değiş-tokuş etkileşimleri.	43
Şekil 3.1.	Yapılan çalışmaların şematik gösterimi.	46

Şekil 3.2.	Sentezlenen maddelerin şematik olarak gruplandırılması.	47
Şekil 3.3.	H <sub>2</sub> L1 ligandının şematik gösterimi.	48
Şekil 3.4.	YS-1 kompleksinin şematik gösterimi.	49
Şekil 3.5.	H <sub>2</sub> L2 ligandının şematik gösterimi.	49
Şekil 3.6.	YS-2 kompleksinin şematik gösterimi.	50
Şekil 3.7.	H <sub>2</sub> L3 ligandının şematik gösterimi.	51
Şekil 3.8.	YS-3 kompleksinin şematik gösterimi.	51
Şekil 3.9.	H <sub>2</sub> L4 ligandının şematik gösterimi.	52
Şekil 3.10.	YS-4 kompleksinin şematik gösterimi.	53
Şekil 3.11.	YS-5 kompleksinin şematik gösterimi.	54
Şekil 3.12.	YS-6 kompleksinin şematik gösterimi.	54
Şekil 3.13.	YS-7 kompleksinin şematik gösterimi.	55
Şekil 3.14.	YS-8 kompleksinin şematik gösterimi.	56
Şekil 3.15.	YS-9 kompleksinin şematik gösterimi.	57
Şekil 3.16.	Stoe-IPDS-2 difraktometresi.	58
Şekil 3.17.	Oxford Diffraction XCalibur-3 difraktometresi.	58
Şekil 3.18.	SHELXTL programı.	59
Şekil 3.19.	SQUID Manyetometre.	61
Şekil 3.20.	SQUID sisteminin şematik gösterimi.	62
Şekil 3.21.	Perkin Elmer 1600 Serisi FT-IR spektrometresi.	64
Şekil 4.1.	YS-1 kompleksinin moleküler yapısı.	67
Şekil 4.2.	YS-1 kompleksinin 3-boyutta (3D) paketlenmiş çapraz zincir yapısı.	68
Şekil 4.3.	YS-2 kompleksinin moleküler yapısı.	69
Şekil 4.4.	YS-2 kompleksinin c-ekseni boyunca 3-boyutta (3D) paketlenmiş yapısı.	71

Şekil 4.5.	YS-3 kompleksinin moleküler yapısı.	74
Şekil 4.6.	YS-3 kompleksinin c-ekseni boyunca 3-boyutta (3D) paketlenmiş yapısı.	75
Şekil 4.7.	YS-4 kompleksinin moleküler yapısı.	77
Şekil 4.8.	YS-4 kompleksinin b-ekseni boyunca 3-boyutta (3D) paketlenmiş yapısı.	79
Şekil 4.9.	YS-5 kompleksinin moleküler yapısı.	81
Şekil 4.10.	YS-5 kompleksinin a-ekseni boyunca 3-boyutta (3D) paketlenmiş yapısı.	83
Şekil 4.11.	YS-6 kompleksinin moleküler yapısı.	85
Şekil 4.12.	YS-6 kompleksinin c-ekseni boyunca 3-boyutta (3D) paketlenmiş yapısı.	87
Şekil 4.13.	YS-7 kompleksinin moleküler yapısı.	89
Şekil 4.14.	YS-7 kompleksinin c-ekseni boyunca 3-boyutta (3D) paketlenmiş yapısı.	90
Şekil 4.15.	YS-8 kompleksinin moleküler yapısı.	92
Şekil 4.16.	YS-8 kompleksinin kübik merkezi.	93
Şekil 4.17.	YS-8 kompleksinin a-ekseni boyunca 3-boyutlu (3D) paketlenmiş yapısı.	94
Şekil 4.18.	YS-9 kompleksinin moleküler yapısı.	97
Şekil 4.19.	YS-9 kompleksinin kübik merkezi.	99
Şekil 4.20.	YS-9 kompleksinin b-ekseni boyunca 3-boyutlu (3D) paketlenmiş yapısı.	100
Şekil 4.21.	YS-1 kompleksinin sıcaklığa bağlı manyetik alınganlık( $\chi$ ) ve etkin manyetik moment ( $\mu_{\text{eff}}$ ) grafiği.	101
Şekil 4.22.	YS-2 kompleksinin sıcaklığa bağlı manyetik alınganlık( $\chi$ ) ve etkin manyetik moment ( $\mu_{\text{eff}}$ ) grafiği.	103
Şekil 4.23.	YS-3 kompleksinin sıcaklığa bağlı manyetik alınganlık( $\chi$ ) ve etkin manyetik moment ( $\mu_{\text{eff}}$ ) grafiği.	105

Şekil 4.24.	YS-4 kompleksinin sıcaklığa bağlı manyetik alınganlık( $\chi$ ) ve etkin manyetik moment ( $\mu_{\text{eff}}$ ) grafiği.	108
Şekil 4.25.	YS-6 kompleksinin sıcaklığa bağlı manyetik alınganlık( $\chi$ ) ve etkin manyetik moment ( $\mu_{\text{eff}}$ ) grafiği.	110
Şekil 4.26.	YS-7 kompleksinin sıcaklığa bağlı manyetik alınganlık( $\chi$ ) ve etkin manyetik moment ( $\mu_{\text{eff}}$ ) grafiği.	112
Şekil 4.27.	YS-8 kompleksinin sıcaklığa bağlı manyetik alınganlık( $\chi$ ) grafiği.	114
Şekil 4.28.	YS-9 kompleksinin sıcaklığa bağlı manyetik alınganlık( $\chi$ ) ve etkin manyetik moment ( $\mu_{\text{eff}}$ ) grafiği.	116
Şekil 4.29.	YS-1 kompleksinin IR spektrumu	118
Şekil 4.30.	YS-2 kompleksinin IR spektrumu	119
Şekil 4.31.	YS-3 kompleksinin IR spektrumu.	120
Şekil 4.32.	YS-4 kompleksinin IR spektrumu.	121
Şekil 4.33.	YS-5 kompleksinin IR spektrumu.	122
Şekil 4.34.	YS-6 kompleksinin IR spektrumu.	123
Şekil 4.35.	YS-7 kompleksinin IR spektrumu.	124
Şekil 4.36.	YS-8 kompleksinin IR spektrumu.	125
Şekil 4.37.	YS-9 kompleksinin IR spektrumu.	126

## ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 4.1.	YS-1 kompleksine ait kristalografik bilgiler.	66
Çizelge 4.2.	YS-1 kompleksinde Fe(III) atomunun koordinasyonunu oluşturan atomlar arasındaki bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).	67
Çizelge 4.3.	YS-2 kompleksine ait kristalografik bilgiler.	70
Çizelge 4.4.	YS-2 kompleksinde Fe(III) atomlarının koordinasyonunu oluşturan atomlar arasındaki bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).	72
Çizelge 4.5.	YS-3 kompleksine ait kristalografik bilgiler.	73
Çizelge 4.6.	YS-3 kompleksinde Fe(III) atomlarının koordinasyonunu oluşturan atomlar arasındaki bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).	74
Çizelge 4.7.	YS-4 kompleksine ait kristalografik bilgiler.	76
Çizelge 4.8.	YS-4 kompleksinde Mn atomunun koordinasyonunu oluşturan atomlar arasındaki bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).	78
Çizelge 4.9.	YS-5 kompleksine ait kristalografik bilgiler.	80
Çizelge 4.10.	YS-5 kompleksinde Mn atomunun koordinasyonunu oluşturan atomlar arasındaki bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).	82
Çizelge 4.11.	YS-6 kompleksine ait kristalografik bilgiler.	84
Çizelge 4.12.	YS-6 kompleksinde Mn atomunun koordinasyonunu oluşturan atomlar arasındaki bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).	86
Çizelge 4.13.	YS-7 kompleksine ait kristalografik bilgiler.	88
Çizelge 4.14.	YS-7 kompleksinde Cu atomunun koordinasyonunu oluşturan atomlar arasındaki bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).	89
Çizelge 4.15.	YS-8 kompleksine ait kristalografik bilgiler.	91
Çizelge 4.16.	YS-8 kompleksinde Cu atomunun koordinasyonunu oluşturan atomlar arasındaki bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).	95

Çizelge 4.17.	YS-9 kompleksine ait kristalografik bilgiler.	96
Çizelge 4.18.	YS-9 kompleksinde Co atomunun koordinasyonunu oluşturan atomlar arasındaki bağ uzunlukları ( $\text{Å}$ ) ve bağ açıları ( $^{\circ}$ ).	98
Çizelge 4.19.	YS-1 kompleksine ait manyetik parametreler.	102
Çizelge 4.20.	YS-2 kompleksine ait manyetik parametreler.	103
Çizelge 4.21.	YS-3 kompleksine ait manyetik parametreler.	104
Çizelge 4.22.	YS-3, YS-2 ve benzer bileşiklerin yapısal ve manyetik dataları.	106
Çizelge 4.23.	YS-4 kompleksine ait manyetik parametreler.	107
Çizelge 4.24.	YS-6 kompleksine ait manyetik parametreler.	109
Çizelge 4.25.	YS-7 kompleksine ait manyetik parametreler.	111
Çizelge 4.26.	YS-8 kompleksine ait manyetik parametreler.	113
Çizelge 4.27.	YS-9 kompleksine ait manyetik parametreler.	115
Çizelge 4.28.	Komplekslere ait IR spektrumlarının karşılaştırılması.	127
Çizelge A.1	YS-1 kristalinin yapısındaki atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik ısısal titreşim parametreleri.	139
Çizelge A.2	YS-1 kristalindeki atomların anizotropik ısısal titreşim tensörlerinin elemanları ( $\text{Å}^2$ ).	140
Çizelge A.3	YS-2 kristalinin yapısındaki atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik ısısal titreşim parametreleri.	141
Çizelge A.4	YS-2 kristalindeki atomların anizotropik ısısal titreşim tensörlerinin elemanları ( $\text{Å}^2$ ).	142
Çizelge A.5	YS-3 kristalinin yapısındaki atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik ısısal titreşim parametreleri.	143
Çizelge A.6	YS-3 kristalindeki atomların anizotropik ısısal titreşim tensörlerinin elemanları ( $\text{Å}^2$ ).	144
Çizelge A.7	YS-4 kristalinin yapısındaki atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik ısısal titreşim parametreleri.	145
Çizelge A.8	YS-4 kristalindeki atomların anizotropik ısısal titreşim tensörlerinin elemanları ( $\text{Å}^2$ ).	147

Çizelge A.9	YS-5 kristalinin yapısındaki atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik ısısal titreşim parametreleri.	149
Çizelge A.10	YS-5 kristalindeki atomların anizotropik ısısal titreşim tensörlerinin elemanları ( $\text{Å}^2$ ).	150
Çizelge A.11	YS-6 kristalinin yapısındaki atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik ısısal titreşim parametreleri.	151
Çizelge A.12	YS-6 kristalindeki atomların anizotropik ısısal titreşim tensörlerinin elemanları ( $\text{Å}^2$ ).	152
Çizelge A.13	YS-7 kristalinin yapısındaki atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik ısısal titreşim parametreleri.	153
Çizelge A.14	YS-7 kristalindeki atomların anizotropik ısısal titreşim tensörlerinin elemanları ( $\text{Å}^2$ ).	154
Çizelge A.15	YS-8 kristalinin yapısındaki atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik ısısal titreşim parametreleri.	155
Çizelge A.16	YS-8 kristalindeki atomların anizotropik ısısal titreşim tensörlerinin elemanları ( $\text{Å}^2$ ).	156
Çizelge A.17	YS-9 kristalinin yapısındaki atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik ısısal titreşim parametreleri.	157
Çizelge A.18	YS-9 kristalindeki atomların anizotropik ısısal titreşim tensörlerinin elemanları ( $\text{Å}^2$ ).	160



## ÖNSÖZ

Doktora öğrenimim boyunca bilgi, öneri ve yardımlarını esirgemeyerek çalışmalarına yön veren, her konuda desteğini gördüğüm danışman hocam sayın Doç. Dr. Hülya KARA SUBAŞAT'a teşekkürü bir borç bilirim. Her zaman bilimsel yaklaşımları ile çalışmalarına önemli katkılarda bulunan hocalarım sayın Prof. Dr. Rifat ÇAPAN'a ve Yrd. Doç. Dr. Uğur ERKARSLAN'a, çalışmalarım süresince bana destek olan, paylaşımcı bir ortamda dayanışma içerisinde çalışmamı sağlayan Fizik Bölümündeki tüm çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Doktora tez çalışmalarımın son aşamalarında laboratuvarlarının kapılarını bana açan ve deneysel ölçüm çalışmalarımda katkıları olan sayın Prof. Dr. Andrea Caneschi ve Dr. Lorenzo Sorace'ye ve Floransa Üniversitesi Moleküler Manyetizma Laboratuvarında beraber çalıştığım tüm grup arkadaşlarıma gösterdikleri ilgi ve yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen ve her zaman yanımda olan Ailem'e en derin duygularıyla teşekkür ederim.

## 1. GİRİŞ

Bu doktora tez çalışmasında, üç ve dört dişli Schiff bazı içeren iki çekirdekli Mn(III), Fe(III), Cu(II) ve dört çekirdekli Cu(II) ve Co(II) metal komplekslerinin kristal yapılarının belirlenmesi, manyetik süper değiş-tokuş etkileşmelerinin ve spektroskopik özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu çalışmada elde edilen ve YS-Serisi olarak adlandırılan kompleksler sırasıyla şunlardır;

(YS-1) [Chloro[N,N'-bis-(5-chlorosalicylidene)-2-methylpropane-1,2-diaminato]-Fe(III)]; Tek çekirdekli mangan kompleksi

(YS-2) [Bis-[Chloro-(N,N'-bis(5-bromosalicylidene)-2,2-dimethyl-1,3-propanediaminato)-Fe(III)]; İki çekirdekli demir kompleksi

(YS-3) [Bis-[Chloro-(N,N'-bis(5-chlorosalicylidene)-2,2-dimethyl-1,3-propanediaminato)-Fe(III)]; İki çekirdekli demir kompleksi

(YS-4) [(Diaqua-(N,N'-bis-(5-bromosalicylidene)-2-methylpropane-1,2-diamine)-Mn(III))(Bis-(aqua-( $\mu_2$ -N,N'-bis(5-bromosalicylidene)-2-methylpropane-1,2-diaminato)-Mn(III)))-diperchlorate-diaqua]; İki çekirdekli mangan kompleksi

(YS-5) [Bis(N-(2-oxoethyl)-3,5-dichlorosalicylideneamine-N,O,O')-Mn(III)].Methanol; Tek çekirdekli mangan kompleksi

(YS-6) [Bis-( $\mu_2$ -1-(5-chlorosalicylaldehydeamino)-3-propanolato)-di(methanol-O)-dichloro-di-Mn(III)]; İki çekirdekli mangan kompleksi

(YS-7) [Bis-[( $\mu_2$ -N-(2-hydroxyphenyl)-3,5-dichlorosalicylaldiminato-N,O,O')-Cu(II)]; İki çekirdekli bakır kompleksi

(YS-8) [Tetrakis( $\mu_3$ -N-(3,5-dichlorosalicyclideneamino)ethanolato)-Cu(II)]; Dört çekirdekli bakır kompleksi

(YS-9) [Tetrakis( $\mu_3$ -N-(3,5-dichlorosalicyclidene)-3-amino-1-propanolato-methanol)-tetra-Co(II)]; Dört çekirdekli kobalt kompleksi

Yapılarında iki veya daha fazla geçiş metali (Cu, Fe, Co, Mn iyonu) bulduran Schiff bazı komplekslerinin manyetik ve yapısal özellikleri son yıllarda yoğun bir şekilde araştırılmaktadır [1-9]. Manyetik maddeler farklı fiziksel özelliklere ve davranışlara sahiptir. Maddelerin manyetik yapısı hakkında genel bilgi elde etmek için, bu maddelerin miknatislanmasının ve manyetik duygunluğunun ölçülmesi gerekmektedir. Değişik şartlar altında farklı manyetik özellik gösteren ve çeşitli manyetik faz geçişleri sergileyen manyetik malzemelerin yapımı, yoğun madde fiziği açısından ilginç bulunmakla beraber günümüz bilim ve teknolojisinin de önemli bir çalışma alanını oluşturmaktadır. Bu nedendir ki günümüzde değişik amaçlar için yeni ve daha iyi özelliklere sahip malzemelerin araştırılması ve üretilmesi gerekliliği doğmaktadır. Son yıllarda özellikle molekül tabanlı manyetik malzemeler bilimin önemli ilgi alanlarından biri olmuştur ve bu alandaki çalışmaların bir kısmını da Schiff bazı tabanlı çok çekirdekli geçiş metal komplekslerinden elde edilen moleküler magnetler oluşturmaktadır [10]. Çok sayıda eşleşmemiş elektronlu moleküllerin hazırlanması molekül tabanlı manyetik malzemeler için yapı taşlarını oluşturduğu için, bu konuda süpramoleküler kimya ve kristal mühendisliğindeki ilerlemeler sentez çalışmaları bakımından bu bileşiklerin yapılabilirliğine katkıda bulunmaktadır.

Yapılan literatür çalışmaları gerek spektroskopik gerekse manyetik özelliklerinin incelenmesi açısından metal-salisilaldimin bileşikleri arasında demir komplekslerinin oldukça ilgi gördüğünü ancak yine de phenolate-oksijen köprülü iki çekirdekli (dimer) demir Schiff bazı komplekslerinin halen nadir olarak rapor edildiğini ortaya koymaktadır [11-15]. Bu doktora tez çalışması kapsamında incelenen iki çekirdekli demir kompleksi olan YS-2 bilindiği kadarıyla yapısal ve manyetik karakterizasyonu açısından phenoxo köprülü dimer demir dört dişli Schiff

bazı kompleksinin ilk örneğidir. Bu çalışmanın ikinci örneğini ise benzer özellikteki dimer demir kompleksi olan YS-3 oluşturmaktadır.

Mangan, genellikle dimer ya da daha çok çekirdekli kümeler halinde biçimlenir ve bu tür kompleksler çeşitli biyolojik redoks-aktif sistemlerde önemli bir rol oynamaktadır. Mangan katalaz ve mangan ribonükleotit oksijen giderici enzimler gibi bazı metal proteinlerinde dimer yapıdaki mangan kümeleri bulunmaktadır. Ayrıca son yıllarda mangan komplekslerinin moleküler manyetizma konusunda da önemli bir yere sahip olmasından dolayı YS-6 gibi dimer yapıdaki Mangan kompleksleri üzerine yapılan çalışmalar önem kazanmaktadır.

Üç dişli Schiff bazı ligandlarından genellikle iki, dört veya daha fazla çekirdekli kompleksler elde edilmektedir. Bu tez çalışmasında elde edilen dört çekirdekli Cu(II) (YS-8) ve dört çekirdekli Co(III) (YS-9) kompleksleri, kübik benzeri yapılara örnek gösterilebilir. Kübik yapıdaki geçiş metali kompleksleri dört metal iyonunun hydroxo, alkoxo, azido veya sulfido köprüleriyle bağlanmış  $M_4L_4$  (M;Metal, L;Ligand) formundaki bileşiklerin önemli bir sınıfını oluşturmaktadır [16-20]. Bu tür kompleksler içerisinde birçok alkoxo köprülü kübik kompleks, gösterdikleri yüksek spin taban durumundan dolayı manyetik olarak da ilginç özellikler gösterdiğinden önemli bir çalışma konusu olmaktadır [21-25].

Polinükleer komplekslerde metal atomları birbirine yakın konumda olduklarından birbirleri ile etkileşmekte ve manyetik özellikleri değişmektedir [8]. Özellikle polinükleer Cu(II) kompleksleri orjinal manyetik davranışlar göstermelerinin yanı sıra canlı organizmalarda birçok metabolik işlemlerde yer almaları bakımından da dikkat çekmektedir. Bu nedenlerden dolayı özellikle Schiff bazı ligandlarından oluşturulan Cu(II) kompleksleri, biyolojik bakır sistemlerinin fiziksel ve kimyasal davranışlarının incelenmesinde önemli model bileşikler olmuşlardır [26,27].

Bu tez çalışmasının ilk aşamasında, yukarıda tanımlanan dokuz adet geçiş metali kompleksi sentezlenmiş ve bunların tek kristalleri elde edilmiştir. Elde edilen tek kristallerin X-ışını kırınımı yöntemi ile yapıları çözülmüştür. Daha sonra kristali

oluşturan atomların konum ve sıcaklık parametreleri artırılarak atomlar arası bağ uzunlukları, bağ açıları ve düzlemler arası dihedral açılar bulunmuştur. Böylelikle kristal yapılar duyarlı bir şekilde tanımlanmıştır.

Bu çalışmanın ikinci aşamasında, komplekslerin manyetik özelliklerinin incelenmesi için sıcaklığa bağlı manyetik alınganlık ölçümleri yapılmış ve deneysel olarak elde edilen değerler ile kuramsal olarak hesaplanan değerler en küçük kareler yöntemi ile karşılaştırılarak, süper değiş-tokuş etkileşmelerine ait manyetik parametreler bulunmuştur.

Çalışmanın üçüncü aşamasında ise spektroskopik ölçümler yapılarak IR spektrumları incelenmiştir.

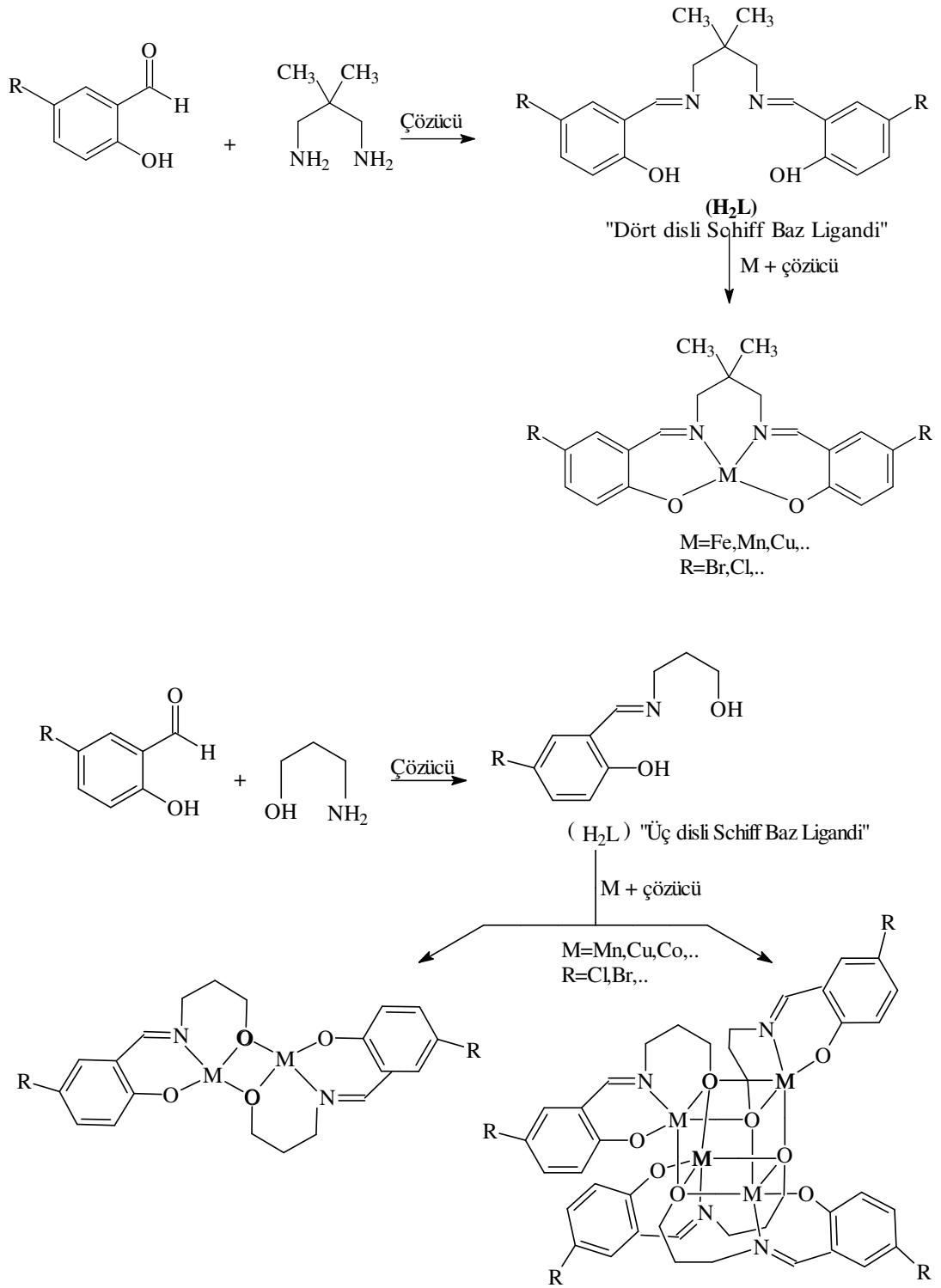
## 2. KURAMSAL TEMELLER

### 2.1. Schiff Bazlarının Yapısı ve Genel Özellikleri

Schiff bazları, aldehit ve ketonların uygun reaksiyon şartlarında birincil aminlerle kondensasyonundan elde edilir. Yapılarında Karbon-Azot çift bağı bulunan bileşiklerdir ve genel olarak bu bileşiklere “Azometin ya da imin bileşikleri” denir. Karbon-Azot çift bağından (C=N) oluşan fonksiyonel gruba da “Azometin grubu” denir. Şekil 2.1’de gösterilen, Salicylaldimine veya Salicylideneimine liganları olarak adlandırılan Schiff bazları çok yönlü olmakla beraber geçiş metal komplekslerinin sentezinde kullanılırlar [28,29].

Aldehit ve aminlerin çok çeşitli olması sebebiyle, farklı yapılarda çok sayıda Schiff bazı elde edilebileceği açıktır. Ancak koordinasyon bileşiklerinin elde edilmesinde her Schiff bazının da iyi bir ligand olduğu düşünülmemelidir. Schiff bazları genelde kristal katılardır. Ancak aromatik olmayan aminlerden oluşan Schiff bazları yağimsı olabildiği için bazen bozunmadan distillenebilirler [27].

Çeşitli amin ve aldehitlerin kondensasyonu sonucu çok sayıda farklı Schiff bazı ligandı elde edilebilmektedir. Bu Schiff bazı ligandları üç, dört veya altı dişli olabilmektedir. Schiff bazı ligandları geçiş metalleriyle oldukça iyi reaksiyon verebilme özelliğine sahiptirler. Üç dişli Schiff bazı ligandları genellikle  $M_2L_2$  tipinde metal kompleksler oluşturmakla beraber  $M_4L_4$  tipi metal kompleksler de oluşturabilmektedir (M: Metal, L: Ligand). Dört dişli salisilaldiminler ise genellikle ML tipi tek çekirdekli kompleksler oluşturmaktadırlar. Ancak dört dişli salisilaldiminlerin iki çekirdekli kompleksler oluşturabilmesi de mümkündür ve literatürde benzer bulgular vardır.



Şekil 2.1. Üç dişli ve dört dişli Schiff bazı komplekslerinin şematik gösterimi.

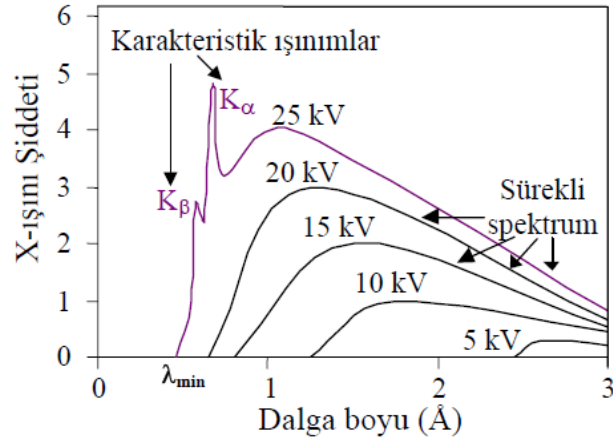
## 2.2 X-Işınları ve X-Işınlarının Kırınımı

### 2.2.1 X-Işınlarının Oluşumu ve Özellikleri

İlk kez 1895 yılında Alman fizikçi Wilhelm Cannard Roentgen tarafından keşfedilen X-ışınları atomların yüksek enerjili madde parçacıkları tarafından bombardımanı sonucu oluşmaktadır. X-ışınları kısa dalgaboylu elektromanyetik radyasyondur ve dalgaboyları 0.1 Å ile 100 Å arasındadır. Dalgaboyları çok küçük olduğundan enerjileri ve girginlik yetenekleri çok büyüktür. Kristalografide kullanılan X-ışınlarının dalgaboyları ise 0.5–2.5 Å aralığındadır.

X-ışınlarının iki tür spektrumu vardır; üst üste binmiş olarak oluşan bu spektrumlardan, elektronların yavaşlatılması yolu ile oluşan sürekli, diğeri de hedef metalin karakteristik özelliğini ortaya koyacak şekilde keskin çizgi şeklindedir. Sürekli spektrumun enerjisi, hedef metalin atom ağırlığı ile ve elektronları hızlandırmada kullanılan yüksek gerilim değerinin karesi ile orantılı olarak artar. Hedef metalin karakteristiğini ortaya koyan ışınım, ancak belirli hızlandırma gerilimleri aşıldığında ortaya çıkar. Bunun için X-ışını tüpünde hızlandırma gerilimi, atomun iç yörünge elektronlarından birisini yerinden sökecek kadar yüksek olmalıdır. Bu durumda hedef, belli bir voltajın üzerinde gönderilen elektronlarla bombardıman edildiğinde K kabuğundan bir elektron fırlatılır ve atom uyarılmış hale gelir. Daha dıştaki elektronlardan biri hemen K kabuğundaki boşluğa düşmesiyle enerji yayınlanır. K kabuğundaki boşluğun L'deki elektronlarla doldurulması durumunda  $K_{\alpha}$ , M'deki elektronlarla doldurulması durumunda ise  $K_{\beta}$  çizgileri oluşur.





Şekil 2.2. Uygulanan gerilimin fonksiyonu olarak Molibden'in X-ışını spektrumu.

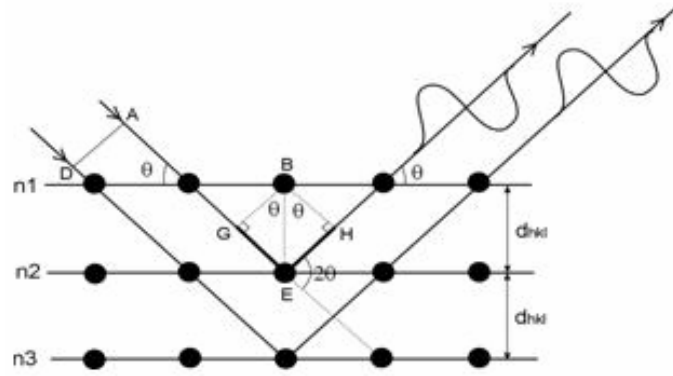
Mo hedef için, K çizgileri 0,7 Å, L çizgileri 5 Å civarında ve M çizgileri daha uzun dalga boyuna sahiptir. Daha uzun dalga boylu çizgiler çok kolay soğurulduğu için, sadece K çizgileri X-ışını kırınımında kullanılır. Karakteristik K ışınımının yayınlanması için gereken gerilim 20,01 kV olduğu için, K çizgileri Şekil 2.2'den de anlaşıldığı üzere daha alttaki eğrilerde görülmez. Kritik gerilimin üzerinde gerilim uygulanması, karakteristik çizgilerinin şiddetini artırır, ancak dalga boyu değişmez. Sürekli spektrum üzerinde ölçülmüş olan herhangi bir karakteristik çizginin şiddeti, tüp akımına ve bu çizgi için uygulanan gerilimin kritik gerilimi geçme miktarına bağlıdır.

### 2.2.2 X-Işını Kırınımı Tekniği

Kristal yapı çözümünde; X-ışınları, nötron ve elektronlar kullanılabilir. İncelenecek kristalin boyutuna ve manyetik özelliklerine bağlı olarak bunlardan biri kullanılarak kristal yapılar çözümlenebilir. X-ışınlarının dalga boyu, katılardaki atomlar arası mesafelerle kıyaslanabilir büyüklükte olduğundan X-ışını kırınımı tekniği kristal yapıların analizinde kullanılan en etkili yöntemlerden biridir.

Kırınım verisi toplarken kullanılacak ışımının seçimi bir çok etkene dayanmaktadır. Organik moleküllerin incelenmesinde uzun zamandır kullanılan bir

ışımaya olan  $\text{CuK}\alpha$  radyasyonu fotografik olarak kaydedilen kırınım verileri için kullanışlıdır. Bunun yanı sıra başka bir ışıma seçimi de  $\text{MoK}\alpha$  radyasyonudur ve oldukça girişken ve iç tabakalara işleyen bir ışıma olduğundan genellikle tek kristal X-ışını difraktometrelerinde kullanılmaktadır. Fransiyum ve Rutenyum gibi atom numaraları daha büyük olan elementlerden elde edilen X-ışınları ise protein kristalografisinde kullanılmaktadır [30]. X-ışını kırınımı tekniği ile kristali incelerken kullanılacak olan X-ışınının seçimi uygulanan metoda, kullanılan dedektöre ve incelenen kristalin birim hücre boyutlarına bağlı olarak yapılmaktadır. Kristallerde kırınım olayını açıklayabilmek için Bragg Kanunu bağıntısından yararlanılmaktadır.



Şekil 2.3. X-ışınlarının bir kristalin atomik düzlemlerinden yansımaları.

Şekil 2.3'te gösterildiği gibi kristal üzerine düşen X-ışını demeti, düz ayna gibi davranan paralel düzlemlerin her biri tarafından esnek olarak yansıtılır ve bu ardışık düzlemlerden yansıyan ışınlar arasındaki yol farkı X-ışınının dalga boyunun tam katı olduğunda, kuvvetlendirici girişim meydana gelir ve böylelikle yapıcı kırınım oluşur. Bu durum Bragg kanunu olarak tanımlanan (2.1)'deki eşitlik ile ifade edilir;

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

burada n, yansımanın mertebesini gösterir. Yansıyan ışının şiddeti, mertebe büyüdükçe kısmen azalacağından birinci mertebe yansımaları (n=1) kullanılır. Bu

eşitlikte  $\lambda$ , kullanılan X-ışınları difraktometresine bağlı bir değer olup deneyde değişen  $\theta$  değerlerine karşı gözlenen şiddet piklerinin  $d$  konumları hesaplanmaya çalışılır.  $\lambda$  dalga boyu ve  $d$  örgü aralıkları arasında  $\lambda \leq 2d$  eşitsizliği bulunur ki bu ifade görünür ışıkla kristal yapı analizi yapılamayacağını açık bir göstergesidir [31-34].

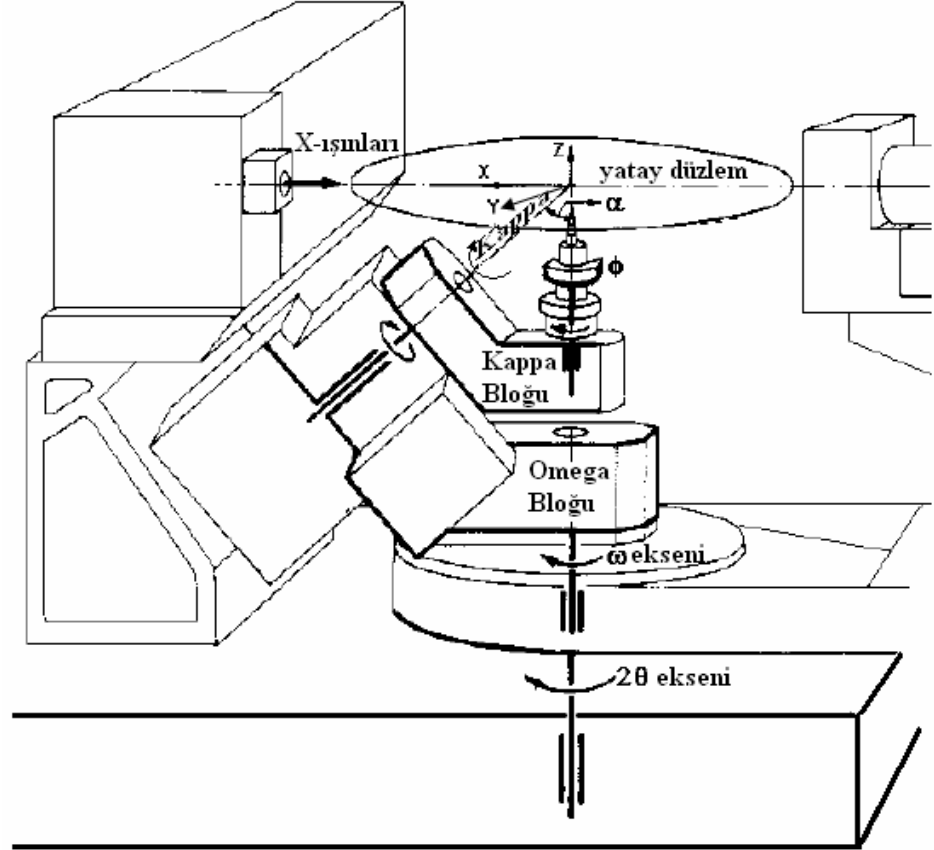
Bir kristalden oluşan X-ışını kırınım maksimumlarının aralarındaki uzaklıkların ölçülmesi, birim hücrenin büyüklüğünü belirlememize izin verir. Kırınım uğramış demetlerin şiddetlerinden de hücre içindeki atomların düzenlenmesi hakkında bilgi elde ederiz.

### 2.2.3 Kristal Yapıların Analizi

Maddelerin tanımlanması ve karakterizasyonu atomik düzeyde yapılarının tam olarak belirlenmesiyle mümkün olmaktadır. Bu çalışmada elde edilen kristallerin de fiziksel ve kimyasal özelliklerinin kristal ve moleküler yapıları ile ilişkili olmasından dolayı kristal yapı analizi oldukça büyük bir öneme sahiptir. Kristal yapıların belirlenmesinde en etkili yöntem X-ışını kırınımı teknikleridir. Günümüzde, tek kristal X-ışını kırınımı şiddet verileri, bilgisayarlarla kontrol edilen ve oldukça duyarlı tek kristal difraktometreleriyle toplanmaktadır.

Kristaller üzerinden elde edilen kırınım verilerinin toplanmasında kullanılan ve teknolojinin ilerlemesiyle her geçen gün gelişmekte olan difraktometreler genel olarak üç ana kısımdan oluşmaktadır. Bunlar, X-ışını kaynağı, gonyometre ve X-ışını dedektörüdür. Bu doktora tez çalışmasında, X-ışını kırınım şiddetleri, kapa geometrisine sahip XCalibur-3 ve STOE IPDS-II difraktometreleri kullanılarak ölçülmüştür. Şekil 2.4'te şematik olarak difraktometredeki kapa geometrisi gösterilmiştir. Kapa geometrisinde, doğrultuları difraktometrenin merkezinde kesişen üç dönme eksenine vardır. Ölçüm için seçilen tek kristallerin yerleştirildiği gonyometre başlığı, kapa bloğu ile desteklenen  $\phi$  eksenine üzerindedir. Kapa bloğu, omega bloğunun taşıdığı kapa eksenine etrafında döndürülebilmektedir. Gonyometre başlığının merkezinden X-ışını kaynağına doğru yönelmiş olan vektör  $x$ -eksenine

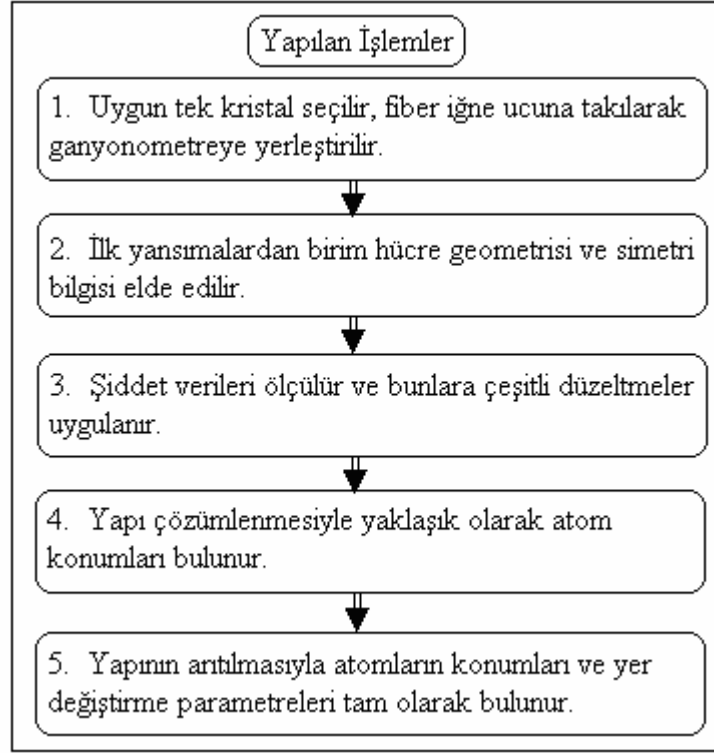
olarak tanımlanmıştır. Z-ekseni w boyunca yukarı doğru yönelmiştir. Y-ekseni ise sağ el kuralına uyan eksenler takımını tanımlar. Difraktometre, gonyometre başlığına ek olarak sayacın yatay düzlemde hareket etmesini sağlayan  $2\theta$  eksenini de içermekte olup,  $2\theta$  eksenini ile  $\omega$  eksenini çakışmaktadır.



Şekil 2.4. Kappa geometrisine sahip bir difraktometrede x, y, z koordinat sistemi ve dönme eksenlerinin şematik gösterimi.

Difraktometreler değişik firmalar tarafından üretilmiş olsa da, tüm tek kristal X-ışını difraktometrelerin hepsinde temel ilke olarak gelen ve yansıyan ışınlar yatay düzlemindedir. X-ışını kaynağı sabit bir doğrultudadır ve sayaç sadece yatay düzlemde, bu düzleme dik bir  $\theta$ -ekseni etrafında dönmektedir. Böylece bir (hkl) düzlemi Bragg yansıma konumuna geldiğinde, sayaç  $2\theta$  konumuna hareket ederse kırınımına uğrayan X-ışını şiddeti ölçülebilir.

X-ışını kırınım tekniği ile kristal yapıların çözümlenmesinde izlenen yol Şekil 2.5'teki diyagramda gösterilmiştir.



Şekil 2.5. Kristal yapının çözümlenmesinde yapılan işlemlerin şematik diyagramı.

Difraktometreden elde edilen X-ışını şiddet ( $I_{hkl}$ ) verilerinden yararlanılarak, gerekli olan fiziksel ve geometrik düzeltme faktörlerinin uygulanması sonucunda yapı faktörleri ( $F_{hkl}$ ) elde edilebilmektedir.

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

Burada,

$f_j$ : j. atomun atomik saçılma faktörü

hkl: Miller indisleri

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

N: Birim hücredeki toplam atom sayısıdır.

Böylelikle elde edilen yapı faktörlerinden, kristalin elektron yoğunluğu dağılım fonksiyonu elde edilmektedir. X-ışını kırınımında Bragg şartı sağlanarak elde edilmiş olan demetin şiddeti, yapı çarpanının karesiyle orantılıdır ( $I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2$ ).

Bazı geometrik ve fiziksel faktörler, deneysel olarak ölçülen Bragg yansıma şiddetlerini etkilemektedir. Bir ( $hkl$ ) düzleminden yansıyan X- ışınlarının şiddeti;

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

ile verilir [35,36]. Burada,

K : Ölçülen ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki orantı katsayısı

L : Lorentz faktörü

P : Polarizasyon (Kutuplanma) faktörü

T : Debye – Waller sıcaklık faktörü

A : Soğurma faktörü

$|F(hkl)|$  : Yapı faktörünün genliğidir.

Bir kristale ait saçılma şiddetlerinin yapı analizinde kullanılabilmesi için bu düzeltme çarpanlarının uygulanması ve daha sonra  $F_{hkl}$  değerinin belirlenmesi gerekir. Polarizasyon faktörü (P) ve Lorentz faktörü (L) kırınım tekniklerine bağlı olan geometrik düzeltme faktörleridir. Soğurma faktörü (A) ve sıcaklık faktörü (T) ise fiziksel düzeltme faktörleridir.

#### 2.2.4 Lorentz Çarpanı Düzeltmesi

X-ışını kırınım deneylerinde, belli bir dalga boyuna sahip X-ışını için her düzlemin yansıma açısı, Bragg koşuluna uygun olarak farklıdır. Difraktometre ile yapılan deneysel çalışmalarda kristal bir eksen etrafında dönerken, düzlemler Bragg

yansıma konumlarına gelir ve düzlemlerden saçılan X-ışınlarının şiddetleri ölçülür. Ancak her bir (hkl) düzleminin yani ters örgüdeki tanımı ile her bir ters örgü noktasının yansıma konumunda kalma süresi, o düzleme ait Bragg açısı ( $2\theta$ ) ile değişmektedir. Bu durum X-ışını kırınım şiddetlerinin gerçek değerlerinden farklı şekilde ölçülmesine neden olacağından her yansımanın şiddeti, Lorentz çarpanı ile düzeltilir. Kısaca Lorentz çarpanı, şiddet ölçümlerinin yapıldığı yonteme bağlı olarak ortaya çıkan ve ters örgü noktalarının yansıma küresinden geçiş süresi ile ilgili geometrik bir faktördür. Difraktometre ile yapılan X-ışını kırınım deneylerinde Lorentz çarpanı;

$$L = \frac{1}{\text{Sin}2\theta_{hkl}} \quad (2.4)$$

olarak tanımlanır [36-38].

### 2.2.5 Polarizasyon (Kutuplanma) Çarpanı Düzeltmesi

X-ışını tüpünden çıkan elektromanyetik X-ışınları kutuplanmamış olduğu halde, kristalden yansıyan X-ışınları  $2\theta$  yansıma açısına bağlı olarak kutuplanmıştır. Işının üzerine düştüğü maddenin titreşen elektronları ışığı asimetric olarak yayarlar. Işının çoğu kısmı kendi titreşim doğrultusuna dik olarak yayılırken çok az kısmı bu doğrultu boyunca yayılmayı seçer ve böylelikle kristalden yansıyan X-ışınları kutuplanmış olur. Bu kutuplanma ışının şiddetinde bir azalmaya yol açacağından bu farkın giderilmesi için, elde edilen şiddetler üzerinde Polarizasyon faktörü ile ifade edilen bir düzeltme yapılması gerekir [39,40].

Bragg yansıması şiddetlerine uygulanan kutuplanma faktörü düzeltmesi;

$$P = \left( \frac{1 + \text{Cos}^2 2\theta}{2} \right) \quad (2.5)$$

ile tanımlanır.

## 2.2.6 Soğurma Çarpanı Düzeltmesi

Kristal üzerine gönderilen X-ışınları, kristal içinden geçerken atomlarla etkileşerek enerjilerinin bir kısmını kaybederler ve böylece kristal tarafından soğurulur. X-ışınlarının soğurulma miktarı kristal içinde aldığı yola ve çizgisel soğurma katsayısına bağlıdır. Bu durumda kristalden geçen X-ışınının şiddeti;

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (2.6)$$

ile ifade edilir. Burada  $I_0$  kristale gelen,  $I$  ise kristalden yansıyan ışınların şiddetidir,  $x$  ise ışının kristal içinde aldığı yoldur.  $\mu$ , kristalin çizgisel soğurma katsayısıdır ve incelediğimiz maddeye, onun yoğunluğuna ve ışınların dalga boyuna bağlıdır. Soğurma düzeltmesi yapmak için çizgisel soğurma katsayısının hesaplanması gerekir. Çizgisel soğurma katsayısı  $\mu$ , moleküldeki atomların kütle soğurma katsayısına  $(\mu/\rho)_i$ , kristal yoğunluğuna ( $d$ ) ve her bir atomun moleküldeki ağırlık yüzdesine ( $P_i$ ) bağlı olacak şekilde;

$$\mu = d \left( \sum_{i=1}^n P_i (\mu/\rho)_i \right) \quad (2.7)$$

eşitliği ile ifade edilir.

Soğurma, kristalin kalınlığıyla doğru orantılıdır. Kristalin kalınlığı azaldıkça soğurma azalmakta fakat kristalin kalınlığının artması sonucu, yansıtıcı düzlemde artacağından yansıyan ışının şiddeti artmaktadır. X-ışınlarıyla kristal yapı belirlenirken, hem soğurma etkisinin en az hem de yansıyan ışın şiddetinin en çok olması istendiğinden maddenin çizgisel soğurma katsayısı bilindiği takdirde, en az şiddet kaybı olacak şekilde hangi kalınlıktaki bir kristalin kullanılması gerektiği anlaşılabilir. İncelediğimiz bir kristalden en iyi verileri elde edebilmemiz için seçtiğimiz kristalin optimum kalınlıkta olması gerekir. Maksimum şiddette bir yansıma elde etmek için optimum kalınlık  $x=3/\mu$  şeklinde ifade edilir. Çizgisel



soğurma katsayısına bakılarak, Bragg yansıma şiddetlerine soğurma düzeltmesi uygulanıp uygulanmaması gerektiğine karar verilir.

### 2.2.7 Sıcaklık Çarpımı Düzeltmesi

Debye-Waller sıcaklık faktörü termodinamik yasaları gereği sürekli olarak hesaba katılması gereken fiziksel bir düzeltme faktörüdür. Kristal yapıdaki atomlar sıcaklığa bağlı olarak termal enerjileri nedeni ile ortalama konumları etrafında ısısal titreşimler yaparlar ve sıcaklık arttıkça bu titreşimlerin genlikleri de artar. Atomların yaptığı bu ısısal titreşim hareketleri, atomlar arasındaki bağ türüne ve sayısına bağlı olarak değişmektedir. Atomlar titreşim hareketleri sırasında konumlarını değiştirdiklerinden, düzlemlerden (ters örgü noktalarından) saçılan X-ışınının şiddetini etkiler. Böyle bir durum için Debye-Waller tek tür atom içeren kübik bir kristalin T sıcaklığındaki atomik saçılma faktörünü izotropik olarak;

$$f = f_0 e^{-B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}} \quad (2.8)$$

şeklinde bulmuştur [41]. Burada,

$f_0$  : 0 K deki atomik saçılma faktörü,

$\lambda$  : X-ışınının dalga boyu,

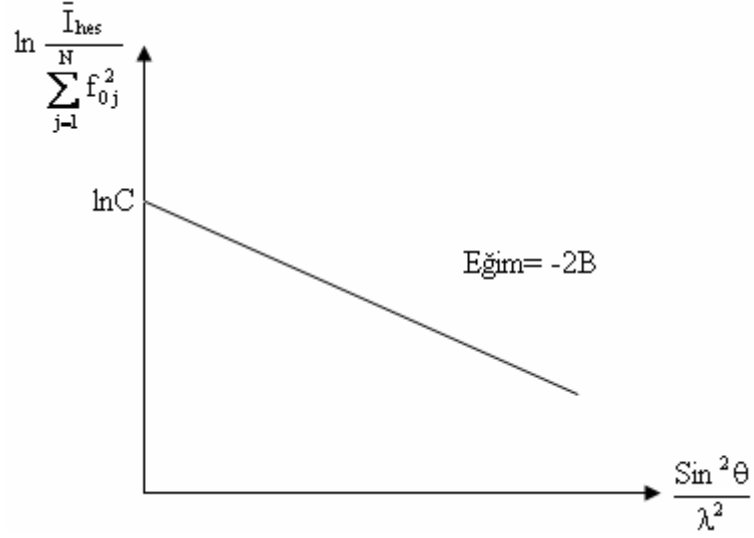
$\theta$  : Saçılma açısı,

$B$  : Sıcaklık faktörüdür.

$B$ , atomik titreşim genliğinin karesinin ortalaması ( $\overline{U^2}$ ) ile orantılı olup, izotropik sıcaklık faktörü olarak bilinir ve

$$B = 8\pi^2 \overline{U^2} \quad (2.9)$$

şeklinde ifade edilir.  $B$  nin ortalama değeri Şekil 2.6’da gösterilen ve Wilson grafiği adı verilen bir grafikten elde edilir [42].



Şekil 2.6. Wilson grafiği.

$f_j$ ,  $j$ . atomunun atomik saçılma faktörü olmak üzere bir  $hkl$  düzlemine ait yapı faktörünün mutlak değerinin karesi,

$$\overline{|F|^2} = \overline{\sum_j f_j^2} \quad (2.10)$$

eşitliği ile ifade edilir.  $F_o$  gözlenen ve  $F_c$  hesaplanan yapı faktörleri birbirleriyle,

$$\overline{|F_o|^2} = K \overline{|F_c|^2} \quad (2.11)$$

ifadesindeki gibi orantılıdır. Hesaplanan ve ölçülen şiddetleri aynı skalaya getirmek için kullanılan  $K$  skala faktörü;

$$K = \frac{\overline{|F_o|^2}}{\sum_j f_j^2} \quad (2.12)$$

şeklinde ifade edilir. Bu eşitlikte denklem (2.8) yerine yazılırsa;

$$K = \frac{\overline{|F_0|^2}}{\sum_j f_{0j}^2 e^{-2B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}}} \quad (2.13)$$

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

$$\ln \frac{\overline{|F_0|^2}}{\sum_j f_{0j}^2} = - \frac{2B \sin^2 \theta}{\lambda^2} + \ln K \quad (2.14)$$

Doğru denklemini veren bu bağıntıdan  $B$  sıcaklık faktörünün ve  $K$  skala faktörünün değerleri bulunarak sıcaklık düzeltmeleri yapılabilir.

### 2.2.8 Sönüm Çarpanı Düzeltmesi

Kristali oluşturan mozaik blokların birbirine paralel olarak yerleşmesinden dolayı sönüm çarpanı düzeltmesine ihtiyaç duyulur. Bunun nedeni ise kristale ilk gelen demetin birinci örgü düzlemi ile karşılaşması sonucunda, ilk şiddetin önemsiz bir kısmının yansınması ve alttaki örgü düzlemlerine gelen ışınların şiddetlerinde üst düzlemlerde meydana gelen küçük yansılardan ötürü bir azalma olmasıdır. Bu, kırınıma uğramış şiddetin zayıflamasına sebep olur. Dolayısıyla daha içteki düzlemler daha az gelen ışınla karşılaştığından gelen şiddetin önemli bir kesrini yansıtacak olan gelen ışının karşılaştığı ilk örgü düzlemlerini göz önüne alan *ikincil (secondary) sönüm* katsayısı kullanılarak bu azalma düzeltilir. Ters örgü noktalarına (örgü düzlemlerine) gelen ışının şiddetindeki bu azalma daha çok kusursuz kristallerde ve  $\sin \theta / \lambda$ 'nın yani düzlemler arası uzaklığın küçük olduğu kristallerde görülür. İkincil sönüm, çizgisel soğurma katsayısının artmasına yol açacağından, yeterince küçük kristaller için ve çok hassas ölçümler dışında ihmal edilebilir.

### 2.2.9 Kristal Yapının Çözümlemesi

X-ışını kırınım verileri elde edildikten ve şiddet verilerine gerekli düzeltmeler yapıldıktan sonra kristal yapının çözümü işlemine geçilir. Kristal yapının tam olarak analiz edilebilmesi için birim hücre içindeki elektron yoğunluğu dağılımının bulunması gerekmektedir. Kristal yapının çözümü belirlenebilmesi ve arıtılması için çeşitli bilgisayar programları kullanılmaktadır. Bu tez çalışmasında tek kristal X-ışını kırınımı difraktometresinden elde edilen veriler SHELXTL programı [43] kullanılarak arıtılmış ve kristal yapılar tayin edilmiştir.

### 2.2.10 Elektron Yoğunluğu Fonksiyonu

X-ışınları kırınımı yöntemiyle kristal yapı analizinde kristalin birim hücresindeki elektron yoğunluklarının hesaplanması gerekir. Çünkü atomlar elektron yoğunluğunun en büyük olduğu konumlarda bulunurlar. Kristallerde elektron dağılımı üç boyutlu periyodik bir yapıya sahiptir. Kristaldeki bu üç boyutlu periyodik elektron yoğunluğunu temsil etmekte kullanılan yoğunluk fonksiyonunun da periyodik olması beklenir. Bu nedenle, kristal yapı analizinde Fourier serilerinden yararlanılarak elde edilen (2.15)'teki eşitlik kullanılır. Birim hücre hacmi  $V$  olan kristal içindeki bir  $x, y, z$  noktasındaki elektron yoğunluğu dağılımı fonksiyonu

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} e^{-2\pi i(hx + ky + lz)} \quad (2.15)$$

eşitliği ile verilir.

Denklem (2.3)'teki şiddet ifadesine göre, X-ışınları kırınımı sonucu elde edilen yansıma şiddetlerinden yalnızca yapı faktörlerinin karesi elde edilir. Bu geçişte atomik konumları içeren faz bilgisi kaybolur. Buna kristalografide *faz problemi* denir [36].

Yapı faktörleri kompleks olduğundan,

$$F_{hkl} = |F_{hkl}| e^{i\phi} \quad (2.16)$$

eşitliği ile genlik ve faz şeklinde karakterize edilir. Denklem (2.15)'teki elektron yoğunluğu dağılım fonksiyonu, faz farkını da içerecek şekilde tekrar yazılırsa,

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}| e^{-2\pi i(hx+ky+lz)+i\phi} \quad (2.17)$$

eşitliği elde edilir.

Denklem (2.17)'deki elektron yoğunluğu fonksiyonunun en büyük olduğu bölgeler atomların konumlarını verir. Deneysel olarak elde edilen şiddet verilerine gerekli geometrik ve fiziksel düzeltmeler yapılarak bu fonksiyondaki yapı faktörlerinin genliği bulunur. Ancak, kristal içerisindeki atomların konumlarının farklı olmasından dolayı kırınıma uğrayan X-ışınları arasındaki faz farkları deneysel olarak belirlenememektedir. Elektron yoğunluğu haritasının tam olarak belirlenebilmesi için bu faz probleminin ortadan kaldırılması gerekmektedir ve bunun için direkt yöntemler ve Patterson ağır atom yöntemi gibi çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bu sayede faz problemi ortadan kaldırılarak kristal yapının elektron yoğunluğu haritaları ve atomların konumları belirlenebilir.

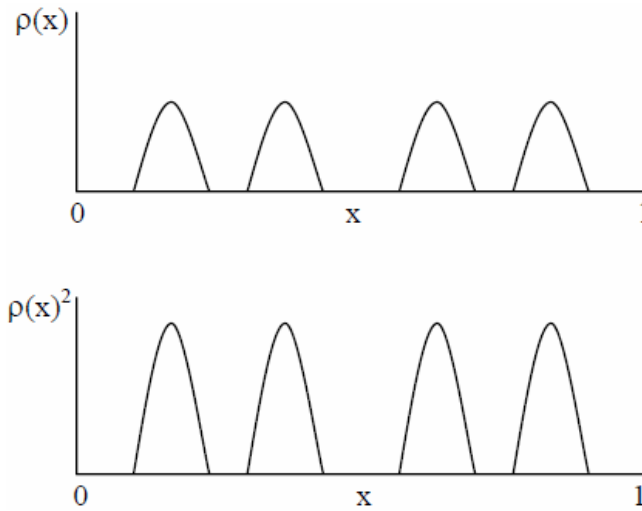
### 2.2.11 Direkt Yöntemler

Kristallografide faz probleminin ortadan kaldırılması için kullanılan ve matematiksel bağıntılar yolu ile yapı çarpanı genliklerinden  $\phi_{hkl}$  fazlarının direkt olarak bulunmasını sağlayan yöntemlere direkt yöntemler denir. İlk matematiksel bağıntılar 1948 yılında Harker ve Kasper tarafından, simetri merkezli kristaller için ölçülen yapı faktörleri arasında basit eşitsizliklerle oluşturulmuş daha sonra ise Karle, Hauptman ve diğerleri tarafından bu eşitsizlikler geliştirilerek 1950'li yıllarda

direkt yöntemlerin esasları oluşturulmuştur. Direkt yöntemlerle çözüm yapılırken elektron yoğunluğu fonksiyonunun şu iki önemli özelliği göz önüne alınır [36]:

- a ) Elektron yoğunluğu asla negatif olamaz yani her yerde pozitiftir ( $\rho \geq 0$ ),
- b) Elektron yoğunluğu, atomik konumlar civarında birbirinden izole edilmiş küresel ve simetrik dağılım gösteren pikler şeklinde iken diğer bölgelerde sifıra yakındır.

Sayre 1952 yılında, atomların bütünüyle özdeş ve birbirleriyle etkileşmediği durumda, elektron yoğunluğunun karesinin değişmez kaldığı esasına dayanarak yapı faktörleri arasında geçerli olan ve yansımaların yeterince şiddetli olması şartıyla elde edilen “*Sayre eşitliği*” ni oluşturmuştur. Bu bağıntıya göre yaklaşık eşit atomlardan oluşan bir yapı için,  $\rho(x)$  ve  $\rho^2(x)$  oldukça benzerdir ve aynı pozisyonlarda maksimum gösterirler [36,44]. Tek boyutlu bir yapı için  $\rho(x)$  ve  $\rho^2(x)$  dağılımları arasındaki karşılaştırma Şekil 2.7’de gösterilmiştir.



Şekil 2.7. Tek boyutta özdeş ve etkileşmeyen atomlar için  $\rho(x)$  ve  $\rho^2(x)$  dağılımları

Faz probleminin çözümünde kullanılan normalize edilmiş yapı faktörü ( $E_{hkl}$ );

$$E_{hkl}^2 = \frac{|F_{hkl}|^2}{\epsilon \left( \sum_{j=1}^N f_j^2 \right)} \quad (2.18)$$

ifadesi ile tanımlanmıştır ve yapı faktörleri arasındaki eşitsizlikler normalize yapı faktörleri için de geçerlidir. Normalize yapı faktörlerinin kullanılmasıyla, her atoma ait elektronların atomların merkezinde toplandığı noktasal atom modeli ele alınmış olur. Normalize yapı faktörü olarak tanımlanan  $E_{hkl}$ , bütün yansıma sınıflarının normalizasyonuna izin vererek, yapı faktörünün  $\theta$ 'ya bağımlılığının ortadan kaldırılmasını sağlar.  $\epsilon$ , uzay grubu sönümleri için düzeltme faktörüne karşılık gelmektedir. Simetri merkezli ve simetri merkezli olmayan kristaller için normalize yapı faktörlerinin dağılımı, farklı şekillerdedir. Bu nedenle kristalin simetri merkezinin olup olmadığı, E değerlerinin dağılımının incelenmesiyle belirlenebilir.

### 2.3 Kristal Yapı Arıtımı

Kristal yapı çözümüyle tüm atomların konumları yaklaşık olarak belirlenerek moleküler bir yapı modeli oluşturulur. Ancak elde edilen atomik parametrelerin daha duyarlı hale getirilmesi gerekmektedir. Yapı çözümü aşamasından sonra, kristali oluşturan atomların birim hücre içerisindeki konumlarının en uygun değerlerinin belirlenebilmesi ve sıcaklık parametrelerinin belirlenmesindeki hataların en aza indirilmesi işlemi olan *yapı arıtımı* aşamasına geçilir. Arıtım işlemi ile yapı çözümü sırasında bulunamayan atomlar ve Hidrojen atomlarının konumları, ısısal titreşim genliklerinin büyüklükleri ve yönelimleri belirlenir. Faz belirleme işlemlerinde olduğu gibi yapı arıtımında da pek çok farklı yöntem kullanılır. Bunlardan en yaygın kullanılanları *Fark Fourier Sentezi* ve *En Küçük Kareler Yöntemi*'dir.

### 2.3.1 Fark Fourier Yöntemi

Fark Fourier yöntemi ile arıtım işleminde, üç boyutlu elektron yoğunluğu haritaları oluşturularak, çözüm aşamasında elde edilen moleküler yapı modeli ile gerçek yapıya ait elektron yoğunluğu haritaları arasındaki fark incelenerek hafif atomların koordinatları hesaplanır ve yapı çözümü aşamasında belirlenemeyen atomların konumları belirlenebilir. Bir kristal için hesaplanan elektron yoğunluğu;

$$\rho_{\text{hes.}}(\vec{r}) = \rho_{\text{hes.}}(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{\text{hkl}} |F_{\text{hes.}}(\text{hkl})| e^{-2\pi i(\text{hx} + \text{ky} + \text{lz})} \quad (2.19)$$

iken, ölçülen elektron yoğunluğu

$$\rho_{\text{ölç.}}(\vec{r}) = \rho_{\text{ölç.}}(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{\text{hkl}} |F_{\text{ölç.}}(\text{hkl})| e^{-2\pi i(\text{hx} + \text{ky} + \text{lz})} \quad (2.20)$$

şeklinde yazılabilir. Oluşturulan moleküler modele ne denli yaklaşıldığını saptamak için bu iki değer arasındaki fark;

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \rho_{\text{ölç.}}(\vec{r}) - \rho_{\text{hes.}}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\text{hkl}} |F_{\text{ölç.}}(\text{hkl}) - F_{\text{hes.}}(\text{hkl})| e^{-2\pi i(\text{hx} + \text{ky} + \text{lz})} \quad (2.21)$$

olarak alınır ve yapılan işleme fark Fourier sentezi denir. Bu işlem sonucunda çözülen model yapıda bulunmayan herhangi bir atom, fark Fourier haritasında şiddetli bir pik olarak gözlenecektir. Bu piklerin incelenmesiyle yapıda olması muhtemel atomların konumları belirlenebilir. Ayrıca H atomları da fark Fourier haritasından kolayca bulunabilir. Bu yöntem ile yapıda bulunmayan atomlarla birlikte atomik parametreler de arıtılır. Böylece çözüm işleminin daha duyarlı hale getirilmesi sağlanmış olur.



### 2.3.2 En Küçük Kareler Yöntemi

Bir fiziksel büyüklüğün birçok sayıda ölçümü yapılmış ise ve bu ölçümler sadece tesadüfi hatalar içeriyorsa, ölçülen büyüklüklerin hatalarının karelerinin toplamını minimum yapan değer bulunur. Bundan yola çıkarak, yapı arıtımı işlemlerinde, yapılan ölçümlerdeki hataların en aza indirilmesi esasına dayanan “*En Küçük Kareler Yöntemi*” uygulanır. Bu yöntemle, hesaplanan ve gözlenen yapı faktörü değerleri arasındaki farkı ifade eden bir fonksiyon tanımlanır ve bu fonksiyonun değerini minimum yapan, doğru parametre değerleri araştırılır. En küçük kareler yönteminde Taylor serisi yardımıyla elde edilen,

$$D = \sum_{hkl} w \left( |F_{ölç.}(hkl)| - |F_{hes.}(hkl)| \right)^2 \quad (2.22)$$

bağıntısı kullanılır. Ağırlık çarpanı olarak adlandırılan  $w$ , her yansıma için belirlenir ve denklemdeki toplam tüm yansımalar üzerinden alınır.

### 2.3.3 Kristal Yapı Çözümünde Doğruluk Kriterleri

Bir kristal yapı çözüldükten ve model moleküler yapı belirlendikten sonra, parametreleri sistematik biçimde değiştirilerek yapı arıtımı yapılır. Sonucun doğruluk ve güvenilirliğini artırmak için birden fazla arıtım döngüsüne ihtiyaç duyulur. Arıtım aşamasından sonra, gerçek yapıya yaklaşımın doğruluğu ve duyarlılığını ortaya koyan çeşitli kriterler vardır.

- a) Kristal yapının doğruluğunu ortaya koyan bu kriterlerden biri, gözlenen ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki uyumu gösteren ve kristalografide  $R$  indisi olarak adlandırılan ‘güvenilirlik faktörü’dür. X-ışınları kırınımında, yapı arıtımı sonucunda, arıtımın her döngüsünde hesaplanan bu  $R$  indisinin değeri,

$$R = \frac{\sum_{hkl} \left| |F_{ölç.}(hkl)| - |F_{hes.}(hkl)| \right|}{\sum_{hkl} |F_{ölç.}(hkl)|} \quad (2.23)$$

ifadesi ile bulunur. Bu eşitlikte deneysel ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki fark ne kadar küçük ise kristal yapı çözümü o kadar doğrudur. Arıtım döngüsünün başlarında 0.4 ve 0.5 gibi oldukça büyük değerler alan  $R$  çarpanının, arıtımın sonunda 0.07'den daha küçük olması beklenir. Ancak yapıda herhangi bir uyumsuzluk (düzensizlik gibi) veya veri kalitesinin kötü olması  $R$  değerinin biraz büyük çıkmasına neden olur.

- b) Çözülen yapının doğruluğunu gösteren bir diğer faktör  $wR$  veya  $R_w$  ile gösterilen '*ağırlıklı güvenilirlik faktörü*'dür. Hatalı yansımaların arıtımda daha az kullanılması ve böylece mutlak yapıya daha çok yaklaşılması esasına dayanarak hesaplanan ağırlıklı güvenilirlik çarpanı,

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

şeklinde ifade edilir. Burada  $w$ , standart sapmalara bağlı olan ağırlık çarpanıdır. Ağırlıklı güvenilirlik faktörü  $R_w$ , güvenilirlik faktörü  $R$  den biraz daha büyük değerler alabilir.

- c) Arıtım aşamasında yapıların doğruluk derecesini belirleyen bir diğer kriter de '*Goof*' (*Goodness of Fit*) veya ' $S$ ' ile gösterilen "*yerleştirme faktörü*" dür.

$$Goof = S = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w \left( \left| |F_{ölç.}(hkl)|^2 - |F_{hes.}(hkl)|^2 \right| \right)}{(n - p)}} \quad (2.25)$$

Burada n, arıtımda kullanılan yansıma sayısı; p ise arıtılan toplam parametre sayısıdır. Kristali oluşturan atomlar doğru seçilmiş ve konumları doğru belirlenmiş ise GooF değeri 1' e yaklaşır.

Bu kriterlerden başka yapı çözümü sonunda fark–Fourier haritasında, deneysel ve hesaplanan elektron yoğunlukları arasındaki farkın  $1 e/\text{Å}^3$  den küçük olması istenir. Bununla beraber yapıyı hassas olarak belirlemek için, standart sapma, koordinatlar için 0.001'den, bağ uzunlukları için 0.01 Å'dan ve açılar için  $1^\circ$  'den küçük olmalıdır. Isısal titreşim parametrelerinin ise ağır atomlar için 0.03-0.15 aralığında olması gerekmektedir. Yapı arıtımı aşamasında tüm bu kriterlerin istenen değerlere yakın olması kristal yapının duyarlı biçimde çözüldüğünün göstergesidir.

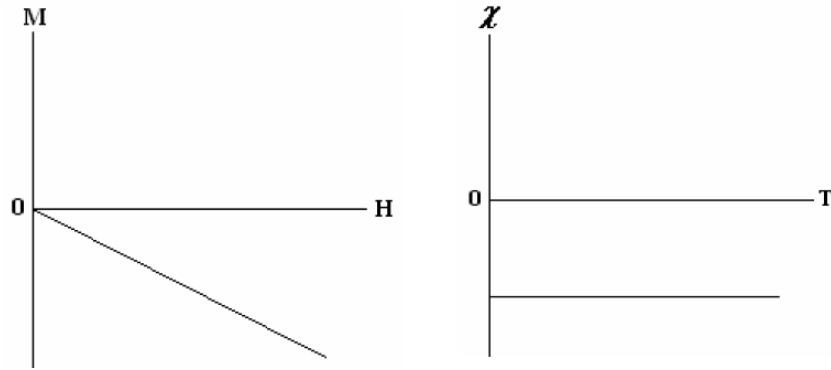
## 2.4 Katılarda Manyetik Özellikler

Maddelerin manyetik özellikleri, maddeyi oluşturan bazı atom ve moleküllerin belirli koşullar altında, bir dış manyetik alandan etkilenen manyetik dipoller gibi davranmasına dayanmaktadır. Bu bağlamda maddeler içerdiği atom veya moleküllerin yapısına göre değişik manyetik özellikler gösterirler.

Genelde herhangi bir akım ilmeği manyetik alana ve buna karşılık gelen manyetik momente sahiptir. Benzer şekilde bir maddedeki manyetik momentler, iç atomik akımlardan kaynaklanırlar. Bu iç atomik akımların sebebi ise elektronlar ve protonlardır. Elektronlar çekirdek etrafındaki dolanımlarından dolayı, protonlar ise birbirleri etrafındaki dolanımlarından dolayı bir iç atomik akım meydana getirirler. Elektronun net manyetik momenti, elektronun yörüngesel hareketi ile spin denilen iç özelliğinin birleşiminden meydana gelir. Maddeler manyetik alandaki davranışlarına göre diamanyetik, paramanyetik, antiferromanyetik ve ferromanyetik olarak sınıflandırılabilirler.

### 2.4.1 Diamanyetizma

Atomları sürekli manyetik dipol momente sahip olmayan maddelere diamanyetik maddeler denir. Bu tür maddelerde normal konumda çekirdek etrafında zıt yönde ve aynı hızla dönen elektronlar birbirlerinin manyetik momentlerini yok ederler. Diamanyetik maddelerin mıknatıslanmaları çok zayıf ve mıknatıslanması da mıknatıslayıcı alanla zıt yönlüdür. Bakır, gümüş, kurşun, antimon, bizmut v.b. metaller, bütün yarımetaller ve organik maddelerin çoğu diamanyetiklerdir. Diamanyetik malzemelerin manyetik alınganlığı eksi değerler alır ve sıcaklığa çok zayıf şekilde bağlıdır. Şekil 2.8’de bir diamanyetik madde için M-H ve  $\chi$ -T eğrileri gösterilmiştir.



Şekil 2.8. Diamanyetik bir maddenin M-H ve  $\chi$ -T grafiği.

### 2.4.2 Paramanyetizma

Paramanyetik malzemelerde her bir atom net manyetik momente sahiptir, fakat bu manyetik momentler örgü içerisinde rasgele yönlendirilmişlerdir ve bu rasgele yönelimden dolayı malzeme üzerinde herhangi bir dış manyetik alanın etkisi yokken mıknatıslanması sıfırdır. Paramanyetik bir madde bir dış manyetik alana konduğunda, bu rasgele yönlendirilmiş manyetik momentler uygulanan alan doğrultusunda yönlendirilir ve çok zayıf bir mıknatıslanma gösterirler. Bu tür, sıvı oksijen, azot oksit, ozon, platin, palladyum, alüminyum, krom, manganez, v.b. gibi maddeler kuvvetli bir mıknatıs tarafından hafifçe çekilirler.

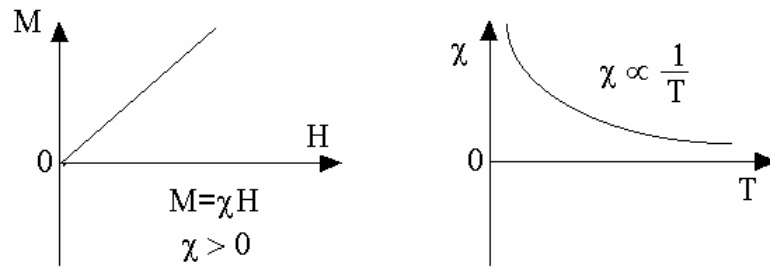
Bazı koşullar altında paramanyetik maddelerin mıknatıslanmasının alanla doğru, mutlak sıcaklıkla ters orantılı olduğu Pierre Curie tarafından bulunmuştur. Curie Yasası olarak bilinen bu ifade denklem (2.26)'da verilmiştir.

$$\chi = \frac{C}{T} = \frac{M}{B} \quad (2.26)$$

Burada "C" Curie sabitidir ve denklem (2.27)'deki gibi ifade edilir.

$$C = \frac{N\mu_B^2}{k} \quad (2.27)$$

Burada N Avagadro sayısı,  $\mu_B$  Bohr manyetonu, k ise Boltzman sabitidir. Alınganlık ifadesinden görüldüğü gibi, dışarıdan bir manyetik alan uygulandığında paramanyetik malzeme içerisindeki manyetik momentler düzenlenir ve mıknatıslanma artar. Ancak sıcaklık arttırıldığında ısısal titreşimlerden dolayı mıknatıslanma ( M ) ve dolayısıyla manyetik alınganlık ( $\chi$ ) değeri azalır. Çünkü ısısal titreşimler yüzünden atom hareket etmeye baslar ve bu atomun manyetik momentinin de yön değiştirmesine neden olur. Bu da toplam mıknatıslanmanın azalmasına neden olur. Şekil 2.9'da paramanyetik bir madde için M-H ve  $\chi$ -T eğrileri gösterilmiştir.



Şekil 2.9. Paramanyetik bir maddenin M-H ve  $\chi$ -T grafiği.

Curie yasası farklı manyetik momentlerin birbirleriyle etkileşmediği durumlarda geçerlidir. Ancak bu etkileşmelerin olduğunu varsayarsak, bu durumda

Curie-Weiss yasası devreye girer. Curie-Weiss yasası denklem (2.28)'de ifade edildiği gibidir.

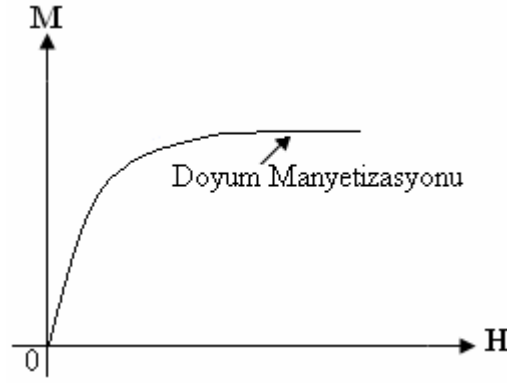
$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad (2.28)$$

Burada  $\theta$  bir sıcaklık sabitidir ve Weiss sabiti olarak adlandırılır. Bu sabit sıfır, artı ya da eksi işaretli bir değer olabilir. Malzeme içerisindeki manyetik momentlerin birbiriyle etkileşmediği  $\theta=0$  durumunda Curie-Weiss yasası Curie yasasına dönüşür. Eğer  $\theta$  sabiti sıfırdan farklıysa bu durumda malzeme içindeki manyetik momentlerin etkileşmeleri göz önüne alınır.  $\theta$ 'nın artı işaretli olduğu durumlarda malzeme geçiş sıcaklığının (Curie sıcaklığı;  $T_C$ ) altında “ferromanyetik”,  $\theta$ 'nın eksi işaretli olduğu durumlarda malzeme geçiş sıcaklığının (Neel sıcaklığı;  $T_N$ ) altında “antiferromanyetik” olur.

### 2.4.3 Ferromanyetizma

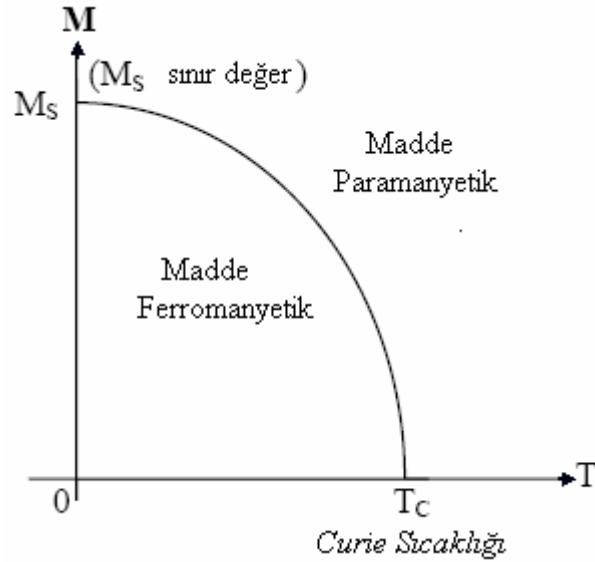
Ferromanyetik maddeler zayıf bir manyetik alan içinde bile birbirlerine paralel olarak yönelmeye çalışan atomik manyetik dipollere sahiptirler. Bu manyetik dipoller bir kere paralel hale getirildikten sonra, dış alan ortamdaki kaldırılabilir bile madde mıknatıslanmış olarak kalır. Bu sürekli yönelme komşu manyetik momentler arasındaki kuvvetli etkileşimden kaynaklanır. Bu etkileşimin anlaşılabilmesi kuantum mekaniğin ifadeleriyle olur. Ferromanyetik maddeler devamlı (sürekli) mıknatısların yapımında kullanılırlar.

Ferromanyetik maddeler bir manyetik alan içinde alan yönünde ve çok şiddetli olarak mıknatıslanırlar. Ferromanyetik bir maddenin bir dış manyetik alan varlığındaki mıknatıslanmasının gösterildiği Şekil 2.10'da dış manyetik alan ( $H$ ) uygulanmaya başladığında, malzeme içerisindeki atomların daha fazla düzenlendiği ve malzemenin toplam mıknatıslanmasını arttırdığı görülmektedir. Dış alan daha da arttığında ise malzemede artık düzenlenecek atom kalmadığından, toplam mıknatıslanma bir doyuma ulaşmaktadır.



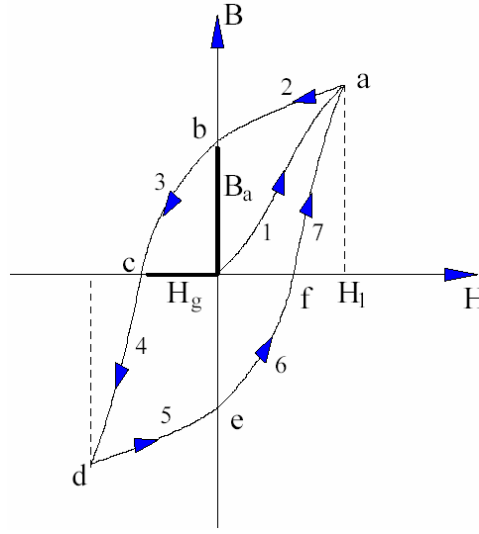
Şekil 2.10. Ferromanyetik bir maddenin M-H grafiği.

Ferromanyetik bir maddenin sıcaklığı *Curie Sıcaklığına* ( $T_C$ ) ulaştınca bu maddenin kendiliğinden mıknatıslığı kaybolur ve madde paramanyetik duruma geçer. Curie Sıcaklığı' nın altında manyetik momentler paralel dizildiklerinden madde ferromanyetiktir. Curie sıcaklığının üstünde ise dipoller gelişigüzel yöneldiğinden madde paramanyetik olmaktadır. Ferromanyetik bir maddenin mıknatıslanmasının mutlak sıcaklıkla değişimi Şekil 2.11'de gösterilmiştir.



Şekil 2.11. Ferromanyetik bir maddenin mıknatıslanmasının mutlak sıcaklıkla değişimi.

Bazı malzemelerdeki manyetik alan değeri, yalnızca manyetik şiddete değil, malzemenin geçmişine de bağlıdır. Diğer bir deyişle *malzeme sanki manyetik bir hafızaya sahip gibi davranır* ve mıknatıslayıcı akım kesildikten sonra bile mıknatıslanmış olduğunu hatırlar. Malzemenin bu davranışı,  $B=f(H)$  değişiminde azalan H değerlerine ait kısmının, artan H değerlerine ait kısmı ile çakışmaması ile meydana çıkar ve buna *histerisis* denir. Şekil 2.12’de ferromanyetik bir maddenin histerisis eğrisi gösterilmiştir.



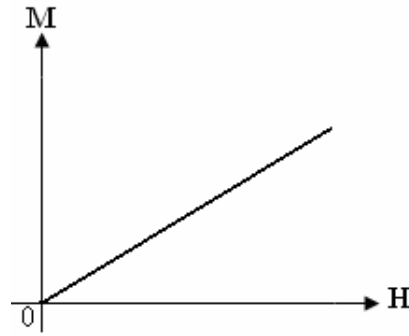
Şekil 2.12. Ferromanyetik bir maddenin histerisis eğrisi.

Şekil 2.12’deki histerisis eğrisinden de görüldüğü gibi, 1 durumunda artan manyetik alana karşılık mıknatıslanma da “a” noktasındaki doyum değerine kadar artmaktadır. Bu noktadan sonra manyetik alan sıfıra düşürülse bile mıknatıslanmanın sıfır olmadığı görülür. Ob veya Oe manyetik alan değerleri, manyetik alanın sıfıra indirildiği zamanki değerleridir ve bu değerlere malzemenin kalıcı mıknatıslanması denir. Oc ve Of değerleri ise, malzemenin zıt yönde doymaya vardıktan sonra manyetik alan değerinin sıfıra indirilmesi için gerekli zıt manyetik alan şiddettir. Bunlara giderici kuvvet denilmektedir.



#### 2.4.4 Antiferromanyetizma

Antiferromanyetik maddelerde atomların manyetik momentleri birbirlerine paralel ve zıt yönlüdür. Değiş-tokuş etkileşimlerinden dolayı birbirlerini yok edecek şekilde yöneldiklerinden net manyetik moment sıfırdır. Şekil 2.13'te gösterilen antiferromanyetik bir maddenin bir dış manyetik alan varlığındaki mıknatıslanma grafiğine göre, dış manyetik alan (H) uygulanmaya başladığında malzeme içerisinde dış manyetik alana ters yönelimli olan atomik manyetik momentler uygulanan alanla aynı yönde düzenlenmeye başlamıştır. Ayrıca dış manyetik alan arttıkça antiferromanyetik maddenin mıknatıslanmasının da arttığı görülmektedir.



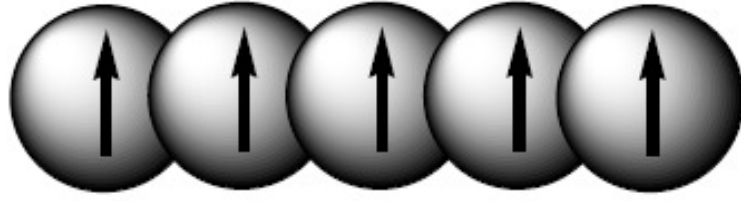
Şekil 2.13. Antiferromanyetik bir maddenin M-H grafiği.

#### 2.5 Manyetik Etkileşmeler

##### 2.5.1 Değiş-Tokuş Etkileşmeleri

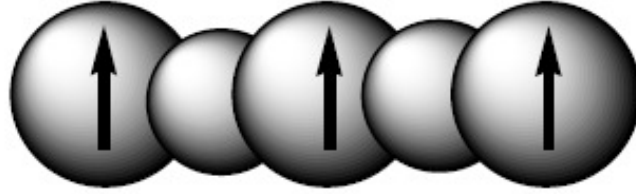
Manyetik iyonların spinlerinin, yük dağılımlarının doğrudan örtüşmesi ile ya da diyamanyetik köprü atomları üzerinden dolaylı olarak etkileşmesi ile gerçekleşen etkileşmelere “değiş-tokuş etkileşmeleri” denir.

Manyetik iyonların yük dağılımlarının doğrudan örtüşmesi ile gerçekleşen etkileşmelere “doğrudan değiş-tokuş etkileşmeleri” denir (Şekil 2.14).



Şekil 2.14. Doğrudan değiş-tokuş etkileşmesi.

İki veya daha fazla geçiş metali iyonu bulunduran komplekslerde, metal iyonlarının yapıdaki diamanyetik köprü atomları üzerinden manyetik etkileşmesiyle gerçekleşen etkileşmelere “*süper değiş-tokuş etkileşmeleri*” denir (Şekil 2.15).



Şekil 2.15. Süper değiş-tokuş etkileşmesi.

Süper değiş-tokuş etkileşmesi manyetik iyonların koordinasyonuna, koordinasyon düzlemleri arasındaki açığa, metal-diamanyetik atom bağ uzunluğu ve bağ açısına bağlı olabilmektedir.

### 2.5.2 Heisenberg Spin Hamiltonyeni

Doğrudan ya da süper değiş-tokuş etkileşmeleri Heisenberg Spin Hamiltonyeni ile tanımlanmaktadır.

$$H_{değis-tokuş} = H_{HDVV} = -2J_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j \quad (2.29)$$

Burada  $J_{ij}$  değiş-tokuş integrali,  $\vec{S}_i$  ve  $\vec{S}_j$  ise  $i$ . ve  $j$ . manyetik iyonların spinleridir. Bu Hamiltonyen aynı zamanda Heisenberg-Dirac-Van Vleck Hamiltonyeni olarak bilinir ve yörüngesel açısal momentumun kısıtlandığı çok çekirdekli geçiş metali kompleksleri için spin-spin etkileşmesini göz önüne alan Hamiltonyendir.

Sadece spin manyetizmasının dikkate alındığı yani yörünge açısal momentumunun katkısının ihmal edildiğı durumda,  $H$  manyetik alanı uygulanan ve değiş-tokuş etkileşmesi gösteren bir sistemi tanımlayan en genel Hamiltonyen;

$$H = -2J_{ij}\vec{S}_i\vec{S}_j + g\mu_B\vec{H}\vec{S} \quad (2.30)$$

şeklinde ifade edilir. Burada  $g$ , Lande  $g$  faktörü ve  $\mu_B$ , Bohr manyetonudur.

### 2.5.3 Kambe Yaklaşımı

Kambe,  $n$  tane manyetik iyonun süper değiş-tokuş etkileşmesini gösteren Hamiltonyeni yazmak ve enerji özdeğerlerini bulmak için bazı yaklaşımlar yapmıştır [45]. Bu yaklaşımlara göre;

- Moleküldeki manyetik atomlar iyon halindedir ( $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Cr}^{+3}$ ,...vs.)
- Tüm atomlar S durumundadır ( $\text{Cr}^{+3} \rightarrow {}^4\text{F}_{3/2} \Rightarrow \text{S}_{3/2}$ )
- Metalik iyonlar paramanyetik olup diğer atomlar ve organik gruplar diamanyetiktir.
- Moleküller arası etkileşmeler ihmal edilir ve moleküldeki metal iyonları arasındaki etkileşmenin yalnızca değiş-tokuş etkileşmesi olduğı düşünülür.

Kambe'nin model olarak aldığı üç çekirdekli bir sistem için yaptığı hesaplamalar n manyetik iyon için yapılırsa genel bir  $E(S_T)$  enerji özdeğer denklemi elde edilir ve buna “*Genelleştirilmiş Kambe Yaklaşımı*” adı verilir.

n tane manyetik iyon için Heisenberg Hamiltonyeni;

$$H = -2 \sum_{j>i}^n J_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j \quad (2.31)$$

şeklinde verilir. Bu Hamiltonyen düzenlendiğinde en genel durum için enerji özdeğerini veren Denklem (2.32)'deki eşitlik elde edilir.

$$\begin{aligned} E(S_T) = & - \sum_{j>i=1}^{n-1} (J_{ij} - J_{in}) [S_{ij} (S_{ij} + 1) - S_i (S_i + 1) - S_j (S_j + 1)] \\ & - \sum_{j>i=2}^{n-1} (J_{in} - J_{in}) [S_{in} (S_{in} + 1) - S_i (S_i + 1) - S_n (S_n + 1)] \\ & - J_{in} S_T (S_T + 1) + J_{in} \sum_{i=1}^n S_i (S_i + 1) \end{aligned} \quad (2.32)$$

Değiş-tokuş etkileşmesi gösteren bir sisteme, dışardan z doğrultusunda bir  $H_z = H$  manyetik alanı uygulandığında Hamiltonyene,  $g\mu_B H S_z$  terimi eklenir. Böylece Hamiltonyenin enerji özdeğerlerine bu ek terimden dolayı denklem (2.33)'teki gibi bir katkı gelir.

$$E_i = E(S_T) + g \mu_B H M_{S_T} \quad (2.33)$$

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

Boltzman dağılımına göre mol başına mıknatıslanma;

$$M = \frac{N \sum \mu_i e^{-E_i/kT}}{\sum e^{-E_i/kT}} \quad (2.34)$$

eşitliği ile verilir. Burada  $\mu_i$  manyetik moment, N Avagadro sayısı, k Boltzman sabiti ve T ise sıcaklıktır. Manyetik momentin alan doğrultusundaki beklenen değeri,

$$\mu_i = - \frac{dE_i}{dH} \quad (2.35)$$

ve manyetik alınganlığın

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (2.36)$$

olduğu, (2.34) denkleminde kullanılırsa molar manyetik alınganlık için

$$\chi_m = \frac{N g^2 \mu_B^2 \sum_{S_T} S_T (S_T + 1) (2S_T + 1) e^{-E_{S_T}/kT}}{3kT \sum_{S_T} (2S_T + 1) e^{-E_{S_T}/kT}} \quad (2.37)$$

denklemini elde edilir. Değiş tokuş etkileşmesinin olmadığı tek spin durumunda  $E(S_T)=0$  olacağından yukarıdaki eşitlik Curie yasasına indirgenir;

$$\chi_m = \frac{N g^2 \mu_B^2}{3kT} S(S + 1) = \frac{C}{T} \quad (2.38)$$

burada C, Curie sabitidir.

Sonuç olarak değiş-tokuş etkileşmesi gösteren bir sistem için Denklem (2.37)'deki manyetik alınganlık denkleminde göre manyetik alınganlık, toplam spine ve sistemi tanımlayan Hamiltonyenin enerji özdeğerine bağlıdır.

#### 2.5.4 İki çekirdekli Fe(III) komplekslerinde manyetik süper değiş-tokuş etkileşmeleri

Kambe yaklaşımı ile n tane manyetik iyon içeren kompleksler için elde edilen en genel enerji özdeğer denklemine (2.32), n=2 alındığında iki çekirdekli kompleksler için bu denklem,

$$E(S_T) = -J_{12} [S_T(S_T + 1) - S_1(S_1 + 1) - S_2(S_2 + 1)] \quad (2.39)$$

şeklini alır.  $S_T$ 'nin izinli değerleri;  $S_T = (S_1 + S_2), (S_1 + S_2 + 1), \dots, |S_1 - S_2|$  ile verilir. İki demir iyonunun köprüdeki diamanyetik atomlar ile birbirine bağlı olduğu bir sistemi ele alırsak  $S_1=S_2=5/2$  olduğundan,  $S_T$ 'nin izinli değerleri;  $S_T = 0, 1, 2, 3, 4, 5$  olur. Bu durumda enerji özdeğerleri için,

$$\text{Taban durumu } S_T=0 \text{ ise } \rightarrow E(S_T = 0) = +\frac{35}{2} J$$

$$\text{Taban durumu } S_T=1 \text{ ise } \rightarrow E(S_T = 1) = +\frac{31}{2} J$$

$$\text{Taban durumu } S_T=2 \text{ ise } \rightarrow E(S_T = 2) = +\frac{23}{2} J$$

$$\text{Taban durumu } S_T=3 \text{ ise } \rightarrow E(S_T = 3) = +\frac{11}{2} J$$

$$\text{Taban durumu } S_T=4 \text{ ise } \rightarrow E(S_T = 4) = -\frac{5}{2} J$$

$$\text{Taban durumu } S_T=5 \text{ ise } \rightarrow E(S_T = 5) = -\frac{25}{2} J$$

elde edilir. Denklem (2.37)'deki manyetik alınganlık ifadesinde  $S_T$  durumları için enerji özdeğerleri yerine konulursa;

$$\chi = \frac{Ng^2 \mu_B^2}{3kT} \times \frac{\left[ 0 + 6e^{-31J/2kT} + 30e^{-23J/2kT} + 84e^{-11J/2kT} + 180e^{+5J/2kT} + 330e^{+25J/2kT} \right]}{\left[ e^{-35J/2kT} + 3e^{-31J/2kT} + 5e^{-23J/2kT} + 7e^{-11J/2kT} + 9e^{+5J/2kT} + 11e^{+25J/2kT} \right]} \quad (2.40)$$

elde edilir, burada  $x = J/2kT$  dersek;

$$\chi = \frac{Ng^2 \mu_B^2}{kT} \frac{\left[ 2e^{-31x} + 10e^{-23x} + 28e^{-11x} + 60e^{+5x} + 110e^{+25x} \right]}{\left[ e^{-35x} + 3e^{-31x} + 5e^{-23x} + 7e^{-11x} + 9e^{+5x} + 11e^{+25x} \right]} \quad (2.41)$$

elde edilir. Bu denklem  $e^{-31x}$  parantezine alınıp düzenlenirse,

$$\chi = \frac{Ng^2 \mu_B^2}{kT} \frac{\left[ 2 + 10e^{8x} + 28e^{20x} + 60e^{36x} + 110e^{56x} \right]}{\left[ e^{-4x} + 3 + 5e^{8x} + 7e^{20x} + 9e^{36x} + 11e^{56x} \right]} \quad (2.42)$$

elde edilir.

Denklem (2.42)'de  $x = J/2kT$  değeri tekrar yerine konulursa manyetik alınganlık denklemi,

$$\chi = \frac{Ng^2 \mu_B^2}{kT} \frac{\left[ 2 + 10e^{4J/kT} + 28e^{10J/kT} + 60e^{18J/kT} + 110e^{28J/kT} \right]}{\left[ e^{-2J/kT} + 3 + 5e^{4J/kT} + 7e^{10J/kT} + 9e^{18J/kT} + 11e^{28J/kT} \right]} \quad (2.43)$$

olarak elde edilir. Burada  $J$  süper değiş-tokuş sabitidir ve işareti etkileşmenin karakterini belirler.  $J$ 'nin işaretinin eksi olması durumunda etkileşme antiferromanyetik, artı olma durumunda ise etkileşme ferromanyetikdir.

### 2.5.5 İki çekirdekli Mn(III) komplekslerinde manyetik süper değiş-tokuş etkileşmeleri

İki mangan iyonunun köprüdeki diamanyetik atomlar ile birbirine bağlı olduğu bir sistemi ele alırsak,  $S_1=S_2=2$  olduğundan,  $S_T$ 'nin izinli değerleri;  $S_T= 0, 1, 2, 3, 4$  olur. Bu durumda Kambe yaklaşımı ile elde edilen Denklem (2.39)'daki enerji özdeğerleri için,

$$\text{Taban durumu } S_T=0 \text{ ise } \rightarrow \boxed{E(S_T = 0) = +12J}$$

$$\text{Taban durumu } S_T=1 \text{ ise } \rightarrow \boxed{E(S_T = 1) = +10J}$$

$$\text{Taban durumu } S_T=2 \text{ ise } \rightarrow \boxed{E(S_T = 2) = +6J}$$

$$\text{Taban durumu } S_T=3 \text{ ise } \rightarrow \boxed{E(S_T = 3) = 0}$$

$$\text{Taban durumu } S_T=4 \text{ ise } \rightarrow \boxed{E(S_T = 4) = -8J}$$

elde edilir.  $S_T$  durumları için enerji özdeğerleri Denklem (2.37)'deki manyetik alınganlık ifadesinde yerine konulursa;

$$\chi = \frac{Ng^2 \mu_B^2}{3kT} \times \frac{\left[ 0 + 6e^{-10J/kT} + 30e^{-6J/kT} + 84e^0 + 180e^{+8J/kT} \right]}{\left[ e^{-12J/kT} + 3e^{-10J/kT} + 5e^{-6J/kT} + 7e^0 + 9e^{+8J/kT} \right]} \quad (2.44)$$

elde edilir, burada  $x = J/kT$  dersek;

$$\chi = \frac{Ng^2 \mu_B^2}{3kT} \times \frac{6 \times \left[ e^{-10x} + 5e^{-6x} + 14 + 30e^{8x} \right]}{\left[ e^{-12x} + 3e^{-10x} + 5e^{-6x} + 7 + 9e^{8x} \right]} \quad (2.45)$$

elde edilir. Bu denklem  $e^{+8x}$  parantezine alınıp düzenlenirse,



$$\chi = \frac{2Ng^2\mu_B^2}{kT} \times \frac{[e^{-18x} + 5e^{-14x} + 14e^{-8x} + 30e^0]}{[e^{-20x} + 3e^{-18x} + 5e^{-14x} + 7e^{-8x} + 9]} \quad (2.46)$$

elde edilir. Bu denklemde  $x = J/kT$  değeri tekrar yerine konulursa manyetik alınganlık denklemi,

$$\chi = \frac{2Ng^2\mu_B^2}{kT} \times \frac{[30 + 14e^{-8J/kT} + 5e^{-14J/kT} + e^{-18J/kT}]}{[9 + 7e^{-8J/kT} + 5e^{-14J/kT} + 3e^{-18J/kT} + e^{-20J/kT}]} \quad (2.47)$$

olarak elde edilir.

### 2.5.6 İki çekirdekli Cu(II) komplekslerinde manyetik süper değiş-tokuş etkileşmeleri

İki bakır iyonunun köprüdeki diamanyetik atomlar ile birbirine bağlı olduğu bir sistemi ele alırsak  $S_1=S_2=1/2$  olduğundan,  $S_T$ 'nin izinli değerleri;  $S_T= 0, 1$  olur. Bu durumda Kambe yaklaşımından elde edilen iki çekirdekli durum için Denklem (2.39)'daki enerji özdeğeri ifadesine göre;

$$\text{Taban durumu } S_T=0 \text{ ise } \rightarrow E(S_T = 0) = +\frac{3}{2}J$$

$$\text{Taban durumu } S_T=1 \text{ ise } \rightarrow E(S_T = 1) = -\frac{1}{2}J$$

elde edilir.  $S_1=S_2=1/2$  durumu için bu enerji özdeğerleri denklem (2.37)'deki manyetik alınganlık denkleminde kullanılırsa,

$$\chi = \frac{Ng^2\mu_B^2}{3kT} \times \frac{[0 + 6e^{+J/2kT}]}{[e^{-3J/2kT} + 3e^{+J/2kT}]} \quad (2.48)$$

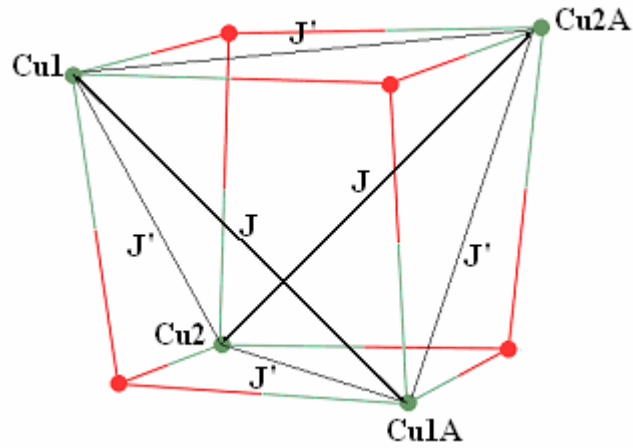
elde edilir ve bu denklem düzenlenirse değiş-tokuş etkileşmesi gösteren iki çekirdekli Cu(II) sistemi için manyetik alınganlık ifadesi;

$$\chi = \frac{Ng^2\mu_B^2}{3kT} \left( 1 + \frac{1}{3} \exp\left(-\frac{2J}{kT}\right) \right)^{-1} \quad (2.49)$$

olarak elde edilir. Bu denklem aynı zamanda Bleaney-Bowers eşitliği olarak da bilinir.

### 2.5.7 Dört çekirdekli Cu(II) komplekslerinde manyetik süper değiş-tokuş etkileşmeleri

Dört çekirdekli kübik benzeri yapıdaki Cu(II) kompleksi için değiş-tokuş etkileşimleri Şekil 2.16'da gösterilmiştir.



Şekil 2.16. Kübik benzeri yapıda Cu(II) atomları arasındaki süper değiş-tokuş etkileşimleri.

Böyle bir sistem için Heisenberg Hamiltonyeni;

$$H = -2J((S_{Cu1}S_{Cu1A} + S_{Cu2}S_{Cu2A}) - 2J'(S_{Cu1}S_{Cu2} + S_{Cu1}S_{Cu2A} + S_{Cu1A}S_{Cu2} + S_{Cu1A}S_{Cu2A})) \quad (2.50)$$

şeklinde verilir. İşlemlerde kolaylık sağlaması açısından  $S_{Cu1} = S_A$ ,  $S_{Cu1A} = S_B$ ,  $S_{Cu2} = S_C$ ,  $S_{Cu2A} = S_D$  ve  $S = S_{AB} + S_{CD}$  şeklinde tanımlanırsa, enerji özdeğerleri  $E(S, S_{AB}, S_{CD})$  olarak ifade edilir.

$$E(S, S_{AB}, S_{CD}) = -\frac{J-J'}{2} [S_{AB}(S_{AB} + 1) + S_{CD}(S_{CD} + 1)] - \frac{J'}{2} S(S + 1) \quad (2.51)$$

Her bir manyetik Cu iyonu için  $S = 1/2$  olduğundan Denklem (2.51)'deki ifadeye göre enerji özdeğerleri;

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

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

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

$$E(0,1,1) = -2J + 2J'$$

$$E(1,1,1) = -2J + J'$$

$$E(2,1,1) = -2J - J'$$

olarak ifade edilir. Basitleştirmek için  $J = J'$  olduğunu kabul edersek manyetik alınganlık denklemi,

$$\chi = \frac{2N g^2 \mu_B^2}{kT} \times \frac{[2e^{+J/kT} + e^{(2J-J')/kT} + 5e^{(2J+J')/kT}]}{[1 + 6e^{+J/kT} + e^{(2J-2J')/kT} + 3e^{(2J-J')/kT} + 5e^{(2J+J')/kT}]} \quad (2.52)$$

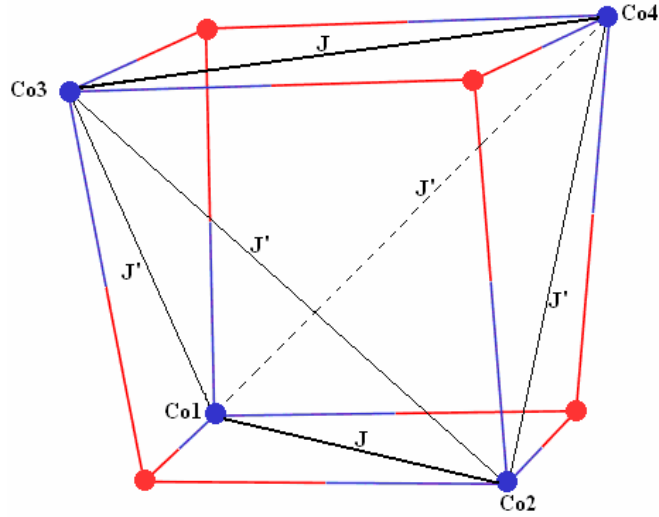
olarak elde edilir.

### 2.5.8 Dört çekirdekli Co(II) komplekslerinde manyetik süper değiş-tokuş etkileşimleri

Dört çekirdekli kübik sistemler için Heisenberg Hamiltonyeni;

$$H = -2J(S_1S_2 + S_1S_3 + S_1S_4 + S_2S_3 + S_2S_4 + S_3S_4) \quad (2.53)$$

şeklinde verilir.



Şekil 2.17. Kübik benzeri yapıda Co(II) atomları arasındaki süper değiş-tokuş etkileşimleri.

Kübik benzeri Co(II) komplekslerinde değiş-tokuş etkileşimi Şekil 2.17'de görüldüğü üzere iki farklı şekilde meydana gelir. Alt ve üst tabanların köşelerinde bulunan Co(II) atomları arasındaki etkileşim sabiti J olarak ifade edilir. Diğer atomlar arasındaki etkileşimler ise J' ile ifade edilir. Co(II) atomlarının köprü atomları ile yapmış oldukları açılar her biri için aynı olmadığından J'nin değeri etkilenir.

Basitleştirmek için  $J > J'$  olduğunu kabul edersek Heisenberg Hamiltonyeni;

$$H = -2J(S_1S_2 + S_3S_4) - 2J'(S_1S_3 + S_1S_4 + S_2S_3 + S_2S_4) \quad (2.54)$$

olarak ifade edilir. Bu Hamiltonyen düzenlendiğinde enerji özdeğerini veren Denklem (2.55)'deki eşitlik elde edilir.

$$E = -J' S_T (S_T + 1) \quad (2.55)$$

Böyle bir sistemde  $S_1=S_2=S_3=S_4= 3/2$  olduğundan  $S_T$ 'nin izinli değerleri;  $S_T=0,1,2,3,4,5,6$  dır. Denklem (2.55)'teki enerji özdeğeri ifadesine göre enerji özdeğerleri;

$$\text{Taban durumu } S_T=0 \text{ ise } \rightarrow \boxed{E(S_T = 0) = 0}$$

$$\text{Taban durumu } S_T=1 \text{ ise } \rightarrow \boxed{E(S_T = 1) = -2J'}$$

$$\text{Taban durumu } S_T=2 \text{ ise } \rightarrow \boxed{E(S_T = 2) = -6J'}$$

$$\text{Taban durumu } S_T=3 \text{ ise } \rightarrow \boxed{E(S_T = 3) = -12J'}$$

$$\text{Taban durumu } S_T=4 \text{ ise } \rightarrow \boxed{E(S_T = 4) = -20J'}$$

$$\text{Taban durumu } S_T=5 \text{ ise } \rightarrow \boxed{E(S_T = 5) = -30J'}$$

$$\text{Taban durumu } S_T=6 \text{ ise } \rightarrow \boxed{E(S_T = 6) = -42J'}$$

şeklinde ifade edilir.

Bu enerji özdeğerleri denklem (2.37)'deki manyetik alınganlık denkleminde kullanılırsa,

$$\chi = \frac{Ng^2 \mu_B^2}{3kT} \times \frac{[0 + 6e^{+2J/kT} + 30e^{+6J/kT} + 84e^{+12J/kT} + 180e^{+20J/kT} + 330e^{+30J/kT} + 546e^{+42J/kT}]}{[e^0 + 3e^{+2J/kT} + 5e^{+6J/kT} + 7e^{+12J/kT} + 9e^{+20J/kT} + 11e^{+30J/kT} + 13e^{+42J/kT}]}$$

(2.56)

elde edilir. Denklem (2.56) düzenlenirse değiş-tokuş etkileşmesi gösteren dört çekirdekli Co(II) sistemi için manyetik alınganlık ifadesi;

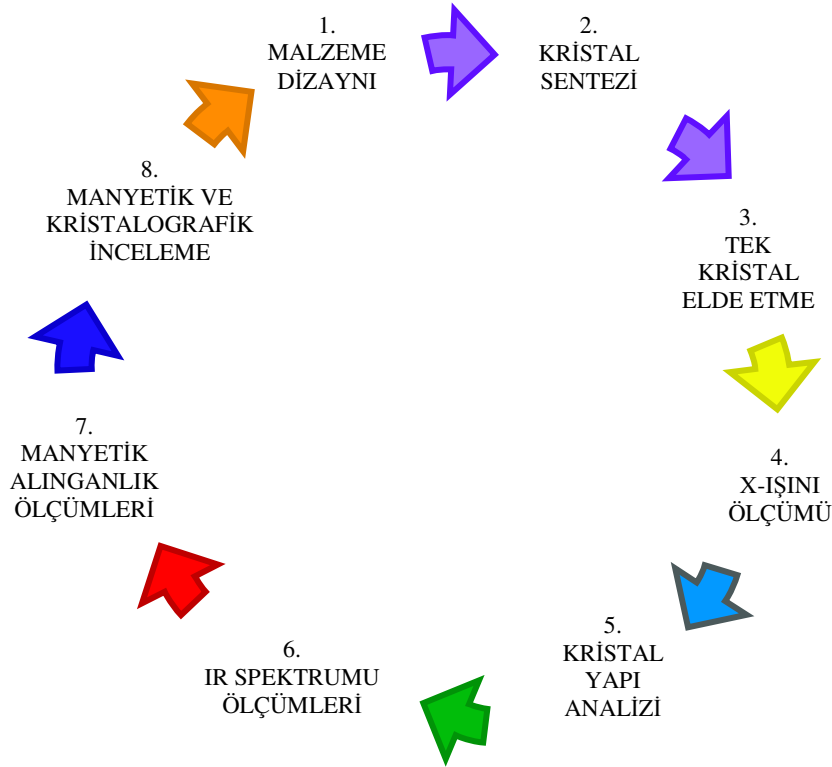
$$\chi = \frac{Ng^2 \mu_B^2}{3kT} \times \frac{[6e^{+2J/kT} + 30e^{+6J/kT} + 84e^{+12J/kT} + 180e^{+20J/kT} + 330e^{+30J/kT} + 546e^{+42J/kT}]}{[1 + 3e^{+2J/kT} + 5e^{+6J/kT} + 7e^{+12J/kT} + 9e^{+20J/kT} + 11e^{+30J/kT} + 13e^{+42J/kT}]}$$

(2.57)

olarak elde edilir.

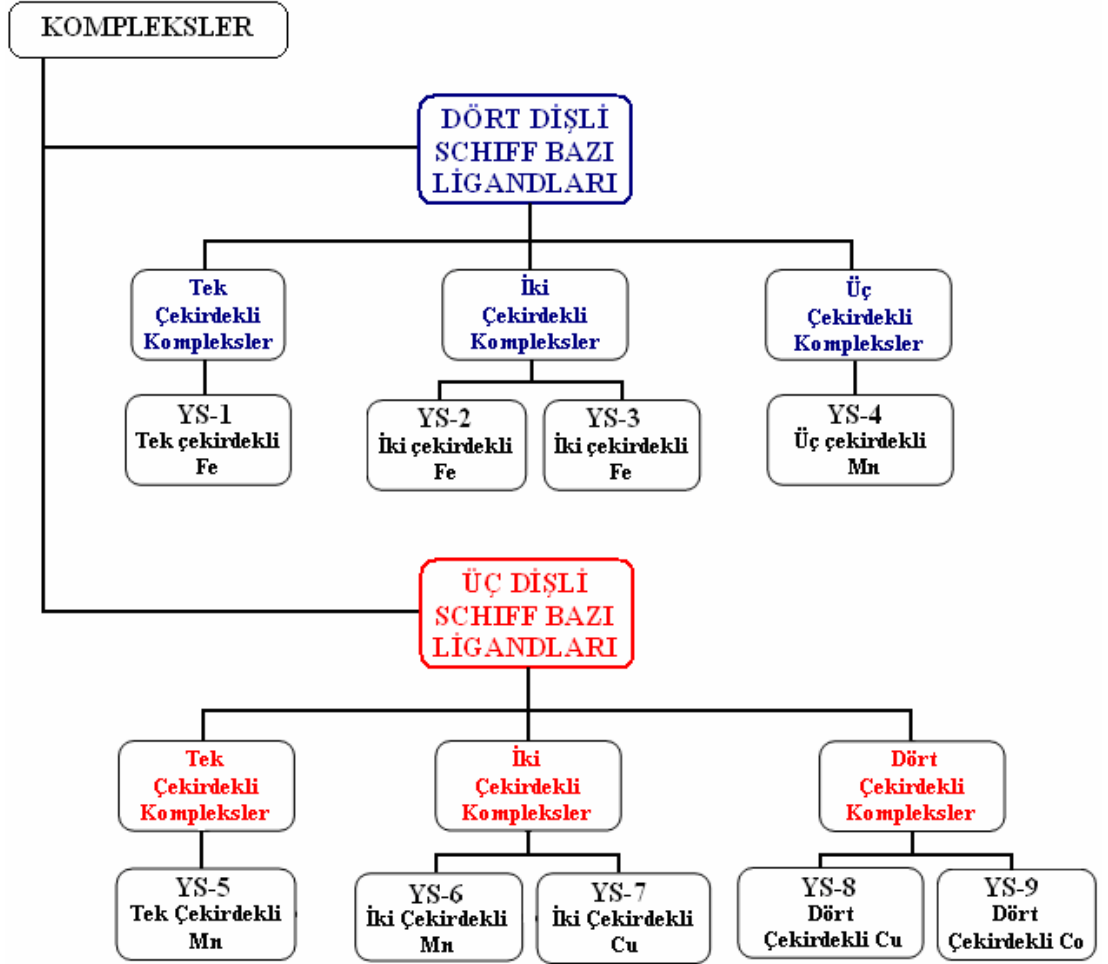
### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu doktora tez çalışması kapsamında, yapılan literatür taraması sonucu ne tür malzemelerin kullanılacağına karar verilerek dizaynları yapılmıştır. Öncelikle bazı üç-dişli ve dört-dişli Schiff bazı ligandları sentezlenmiştir. Daha sonra, bu ligandlar kullanılarak Mn, Fe, Cu ve Co geçiş metalleri ile tek ve çok çekirdekli yeni metal kompleksleri sentezlenmiş ve bunların tek kristalleri elde edilmiştir. Sentez sonucunda tek kristali elde edilemeyen bazı komplekslerin tek kristalleri ise çeşitli rekristalize yöntemleri kullanılarak elde edilebilmiştir. Şekil 3.1'deki çalışma diyagramında da görüldüğü gibi elde edilen tek kristallerin X-ışını kırınımı ölçümleri yapılmış ve moleküler yapıları aydınlatılmıştır. Bunun yanı sıra elde edilen komplekslerin sıcaklığa bağlı manyetik özellikleri ile spektroskopik özellikleri incelenmiştir.



Şekil 3.1. Yapılan çalışmaların şematik gösterimi.

Bu doktora çalışması kapsamında sentezlenen tek kristallerin gruplandırılması şematik olarak Şekil 3.2’de gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Sentezlenen maddelerin şematik olarak gruplandırılması.

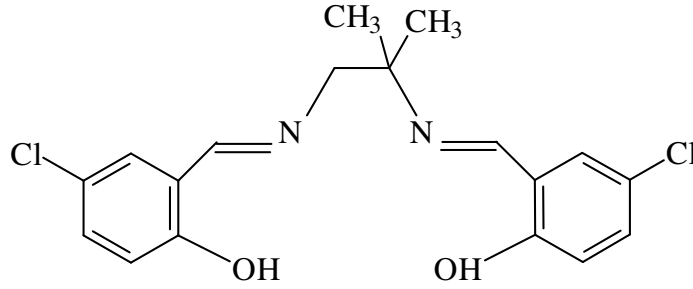
### 3.1. Komplekslerin Sentezlenmesi

Komplekslerin sentezlenmesi aşamasında kullanılan kimyasal malzemeler Aldrich ve Fluka firmasından, çözücüler ise Riedel de Haen firmasından temin edilmiş olup % 99 saflıktadırlar.



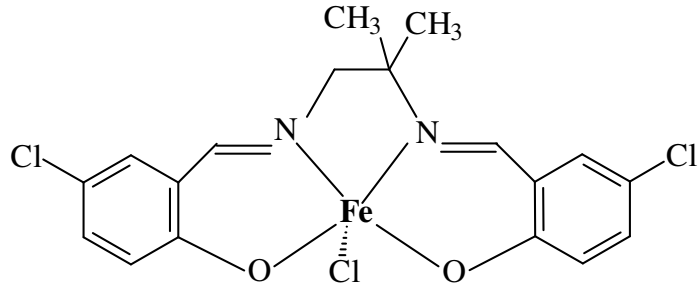
### 3.1.1. [Chloro[N,N'-bis-(5-chlorosalicylidene)-2-methylpropane-1,2-diaminato]-Fe(III)] (YS-1) Kompleksinin Sentezlenmesi

İlk olarak, 2 mmol 5-chlorosalicylaldehyde'in 30 ml ethanol içindeki kaynama noktasına kadar ısıtılan çözeltisine 1 mmol 1,2-diamino-2-methylpropane'ın 10 ml ethanol içindeki sıcak çözeltisi eklenerek Schiff bazı ligandı H<sub>2</sub>L1 sentezlenmiştir. Oluşan sıcak çözeltinin oda sıcaklığında üç gün bekletilmesi sonucu sarı renkli, toz haldeki Schiff bazı ligandı H<sub>2</sub>L1 elde edilmiştir. H<sub>2</sub>L1 ligandı şematik olarak Şekil 3.3'te gösterilmiştir.



Şekil 3.3. H<sub>2</sub>L1 ligandının şematik gösterimi.

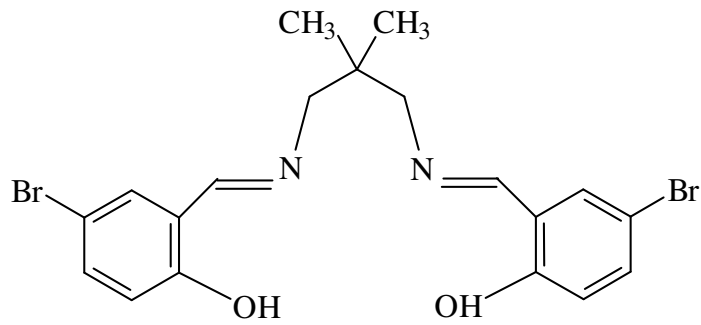
YS-1 kompleksinin sentezi için, 1 mmol H<sub>2</sub>L1 ligandının 40 ml sıcak ethanol içindeki çözeltisine 1 mmol FeCl<sub>3</sub>'ün 20 ml sıcak ethanol içindeki çözeltisi eklenmiştir. Elde edilen berrak karışım 60 °C'de 2 saat boyunca karıştırılmış ve süzildükten sonra oda sıcaklığında beklemeye bırakılmıştır. On günlük bekleme süresinin ardından YS-1 kompleksinin prizmatik siyah renkli tek kristalleri elde edilmiştir. YS-1 kompleksi şematik olarak Şekil 3.4'te gösterilmiştir.



Şekil 3.4. YS-1 kompleksinin şematik gösterimi.

### 3.1.2. [Bis-[Chloro-(N,N'-bis(5-bromosalicylidene)-2,2-dimethyl-1,3-propanediaminato)-Fe(III)] (YS-2) Kompleksinin Sentezlenmesi

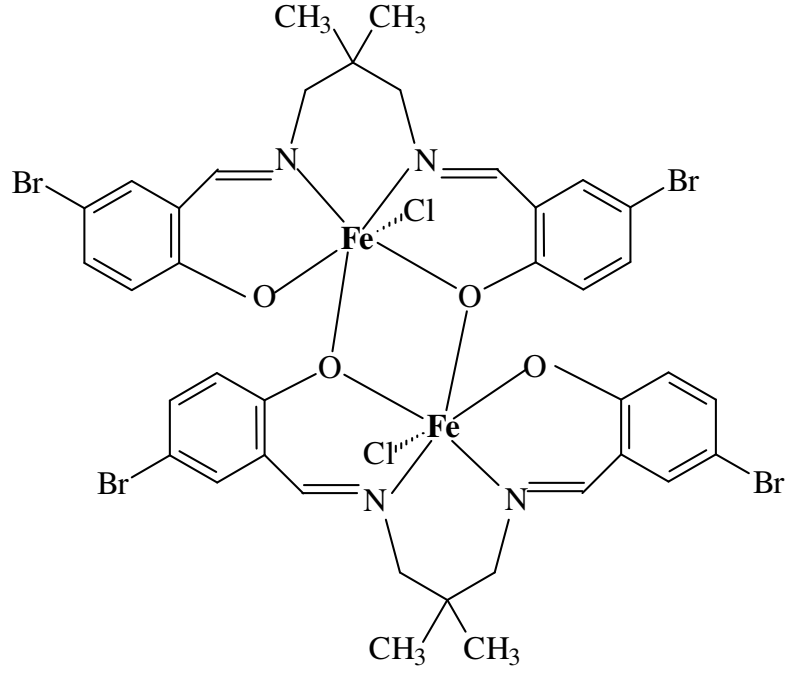
İlk olarak Schiff bazı ligandı  $H_2L_2$  sentezlenmiştir. 2 mmol 5-bromosalicylaldehyde'in 40 ml ethanol içindeki kaynama noktasına kadar ısıtılan çözeltisine 1 mmol 2,2- dimethyl-1,3-propanediamine'in 30 ml ethanol içindeki sıcak çözeltisi eklenmiştir. Oluşan sıcak çözeltinin oda sıcaklığında iki gün bekletilmesi sonucu açık sarı renkli, toz haldeki Schiff bazı ligandı  $H_2L_2$  elde edilmiştir.  $H_2L_2$  ligandı şematik olarak Şekil 3.5'te gösterilmiştir.



Şekil 3.5.  $H_2L_2$  ligandının şematik gösterimi.

YS-2 kompleksinin sentezi için, 1 mmol  $H_2L_2$  ligandının 100 ml sıcak methanol içindeki çözeltisine 1 mmol  $FeCl_3$ 'ün 50 ml sıcak ethanol içindeki çözeltisi eklenmiştir. Elde edilen berrak karışım  $50\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 1 saat boyunca karıştırılmış ve

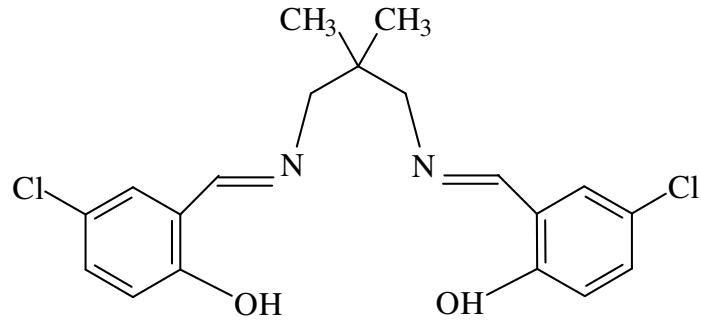
süzüldükten sonra oda sıcaklığında beklemeye bırakılmıştır. Birkaç haftalık bekleme süresinin ardından YS-2 kompleksinin koyu kırmızı renkli tek kristalleri elde edilmiştir. YS-2 kompleksi şematik olarak Şekil 3.6’da gösterilmiştir.



Şekil 3.6. YS-2 kompleksinin şematik gösterimi.

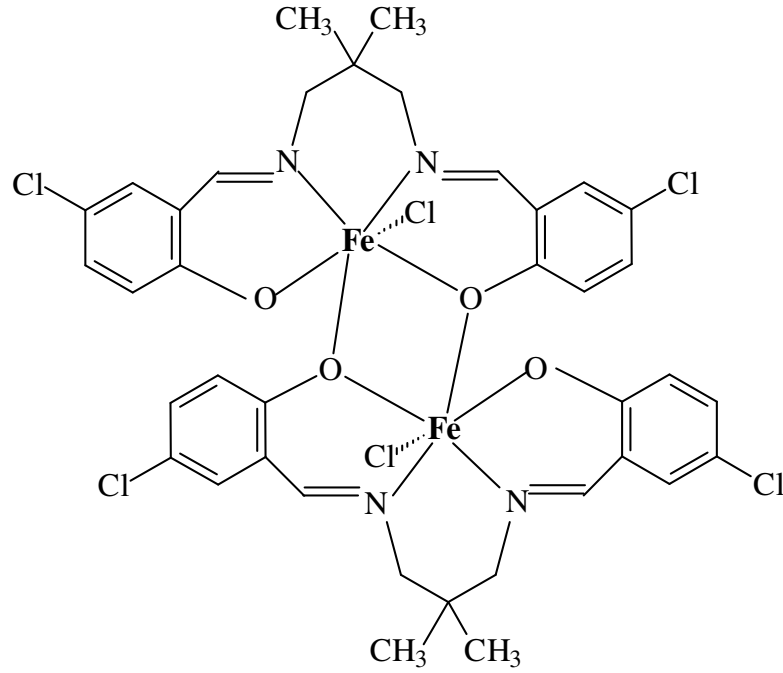
### 3.1.3. [Bis-[Chloro-(N,N'-bis(5-chlorosalicylidene)-2,2-dimethyl-1,3-propanediaminato)-Fe(III)]] (YS-3) Kompleksinin Sentezlenmesi

Öncelikle, Schiff bazı ligandı H<sub>2</sub>L<sub>3</sub> sentezlenmiştir. 2 mmol 5-chlorosalicylaldehyde'in 30 ml ethanol içindeki kaynama noktasına kadar ısıtılan çözeltisine 1 mmol 2,2- dimethyl-1,3-propanediamine'in 15 ml ethanol içindeki sıcak çözeltisi eklenmiştir. Oluşan sıcak çözeltinin oda sıcaklığında iki gün bekletilmesi sonucu açık sarı renkli, toz haldeki Schiff bazı ligandı H<sub>2</sub>L<sub>3</sub> elde edilmiştir. H<sub>2</sub>L<sub>3</sub> ligandı şematik olarak Şekil 3.7’de gösterilmiştir.



Şekil 3.7. H<sub>2</sub>L3 ligandının şematik gösterimi.

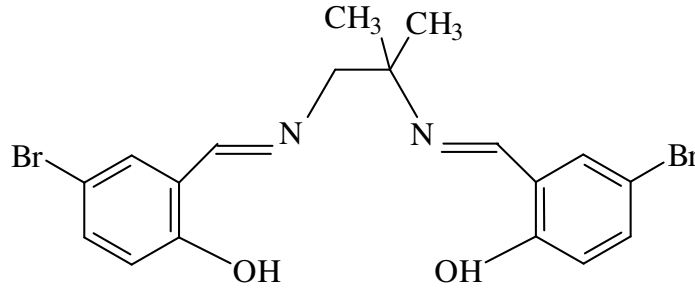
YS-3 kompleksinin sentezi için, 1 mmol H<sub>2</sub>L3 ligandının 30 ml sıcak etanol içindeki çözeltisine 1 mmol FeCl<sub>3</sub>'ün 20 ml sıcak etanol içindeki çözeltisi eklenmiştir. Elde edilen berrak karışım 50 °C'de 30 dakika boyunca karıştırılmış ve süzildükten sonra oda sıcaklığında beklemeye bırakılmıştır. Yaklaşık iki haftalık bekleme süresinin ardından YS-3 kompleksinin koyu kırmızı renkli tek kristalleri elde edilmiştir. YS-3 kompleksi şematik olarak Şekil 3.8'de gösterilmiştir.



Şekil 3.8. YS-3 kompleksinin şematik gösterimi.

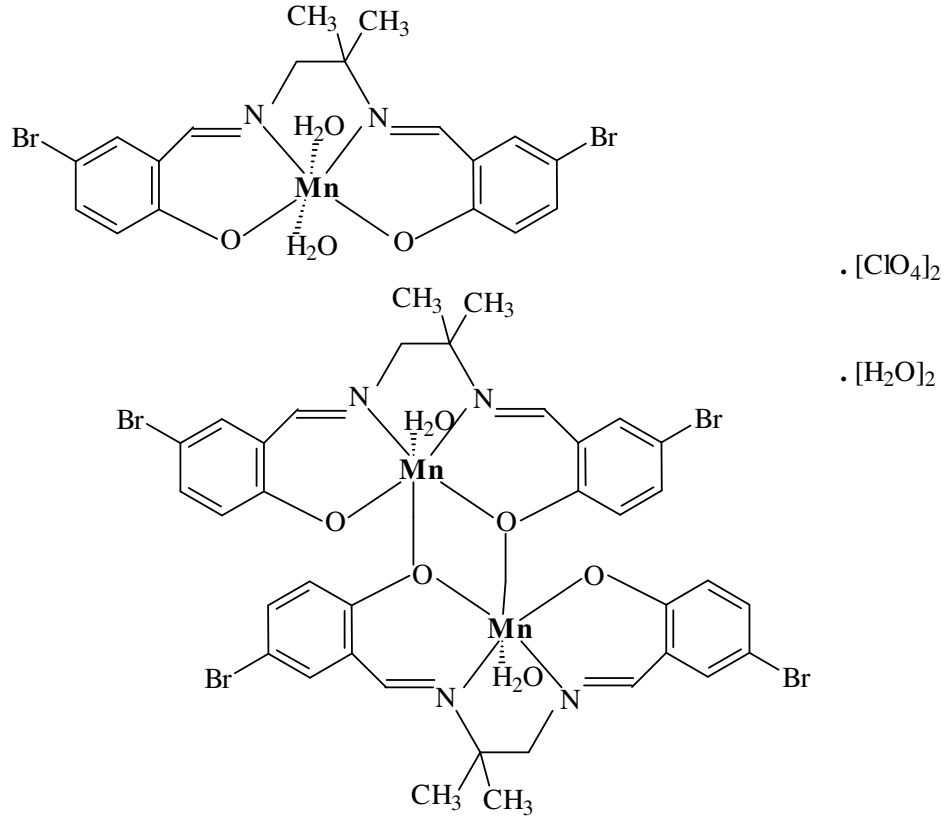
**3.1.4. [(Diaqua-(N,N'-bis-(5-bromosalicylidene)-2-methylpropane-1,2-diamine)-Mn(III))(Bis-(aqua-( $\mu_2$ -N,N'-bis(5-bromosalicylidene)-2-methylpropane-1,2-diaminato)-Mn(III)))-diperchlorate-diaqua] (YS-4) Kompleksinin Sentezlenmesi**

İlk olarak Schiff bazı ligandı H<sub>2</sub>L4 sentezlenmiştir. 2 mmol 5-bromosalicylaldehyde'in 40 ml ethanol içindeki kaynama noktasına kadar ısıtılan çözeltisine 1 mmol 1,2-diamino-2-methylpropane'ın 30 ml ethanol içindeki sıcak çözeltisi eklenmiştir. Oluşan sıcak çözeltinin üç gün oda sıcaklığında bekletilmesi sonucu koyu sarı renkli, toz haldeki Schiff bazı ligandı H<sub>2</sub>L4 elde edilmiştir. H<sub>2</sub>L4 ligandı şematik olarak Şekil 3.9'da gösterilmiştir.



Şekil 3.9. H<sub>2</sub>L4 ligandının şematik gösterimi.

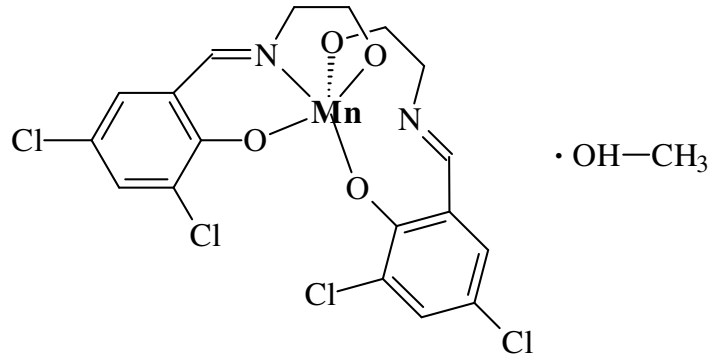
YS-4 kompleksinin sentezi için, 1 mmol H<sub>2</sub>L4 ligandının 25 ml sıcak ethanol içindeki çözeltisine 1 mmol Mn(III) Acetate.2H<sub>2</sub>O'nun 20 ml sıcak ethanol içindeki çözeltisi eklenmiştir. Oluşan karışıma 1.7 mmol NaClO<sub>4</sub>'ün 10 ml sıcak ethanol çözeltisi ve kaynama noktasındaki 10 ml saf su eklenmiştir. Elde edilen berrak karışım 60 °C'de 2 saat boyunca karıştırılmış ve süzildükten sonra oda sıcaklığında beklemeye bırakılmıştır. İki haftalık bekleme süresinin ardından YS-4 kompleksinin kahverengi çubuk şeklindeki tek kristalleri elde edilmiştir. YS-4 kompleksi şematik olarak Şekil 3.10'da gösterilmiştir.



Şekil 3.10. YS-4 kompleksinin şematik gösterimi.

### 3.1.5. [Bis(N-(2-oxethyl)-3,5dichlorosalicylideneamine-N,O,O')-Mn(III)].Methanol (YS-5) Kompleksinin Sentezlenmesi

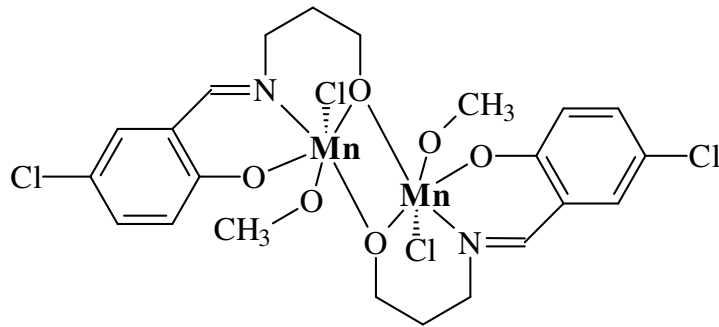
Öncelikle 2 mmol 3,5-dichlorosalicylaldehyde'in 30 ml methanol çözeltilisine, 2 mmol ethanolamine'in 20 ml methanol içerisindeki çözeltisi oda sıcaklığında karıştırılarak eklenmiştir. Daha sonra elde edilen bu sarı renkli karışıma 4 mmol Et<sub>3</sub>N'in 10 ml methanol içerisindeki çözeltisi ve 2 mmol MnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O'nun 30 ml methanol içerisindeki çözeltisi eklenmiştir. Tüm sentez aşaması oda sıcaklığında gerçekleşmiştir. Sonuç olarak elde edilen toz kristaller methanolde çözüldükten sonra acetonitril ile kapalı bir kaptayavaş difüzyona bırakılmıştır. Bir hafta sonra YS-5'in ince çubuk şeklindeki tek kristalleri elde edilmiştir. YS-5 kompleksi şematik olarak Şekil 3.11'de gösterilmiştir.



Şekil 3.11. YS-5 kompleksinin şematik gösterimi.

### 3.1.6. [Bis-( $\mu_2$ -1-(5-chlorosalicylaldehydeamino)-3-propanolato)-di(methanol-O)-dichloro-di-Mn(III)] (YS-6) Kompleksinin Sentezlenmesi

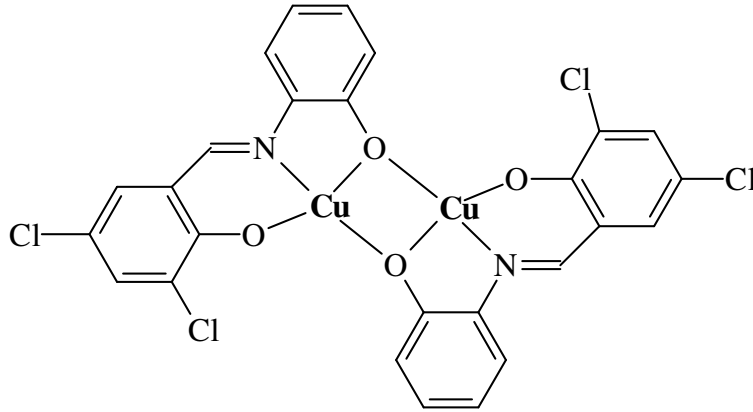
İlk olarak 1 mmol 5-chlorosalicylaldehyde'in 30 ml metanol içerisindeki çözeltisine 1 mmol 3-amino-1-propanol'un 15 ml metanol içerisindeki çözeltisi oda sıcaklığında karıştırılarak eklenmiştir. Daha sonra elde edilen sarı renkli karışıma sırasıyla 1 mmol  $MnCl_2 \cdot 2H_2O$ 'nun 30 ml metanol çözeltisi ile 1 mmol  $Et_3N$ 'in 10 ml metanol çözeltisi ilave edilmiştir. Tüm sentez aşaması oda sıcaklığında gerçekleşmiştir. Oluşan berrak kahverengi çözülden, 25 gün kadar süren bekleme süresinin ardından toz kristaller elde edilmiştir. Sonuç olarak elde edilen toz kristaller metanolde çözüldükten sonra ether ile kapalı bir kaptaki yavaş difüzyona bırakılmıştır. Bir ay sonra YS-6'nın tek kristalleri elde edilmiştir. YS-6 kompleksi şematik olarak Şekil 3.12'de gösterilmiştir.



Şekil 3.12. YS-6 kompleksinin şematik gösterimi.

### 3.1.7. [Bis-[( $\mu_2$ -N-(2-hydroxyphenyl)-3,5-dichlorosalicylaldiminato-N,O,O')-Cu(II)] (YS-7) Kompleksinin Sentezlenmesi

Öncelikle 1 mmol 3,5-dichlorosalicylaldehyde'in 30 ml metanol içerisindeki çözeltisi ve 1 mmol 2-aminophenol'un 15 ml metanol içerisindeki çözeltisi kaynama noktasına kadar ısıtılarak karıştırılmıştır. Daha sonra elde edilen sarı renkli karışıma 1 mmol  $\text{Cu}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'nun 40 ml metanol içindeki sıcak çözeltisi eklenerek karıştırılmaya bırakılmıştır. Birkaç saatlik karıştırma işlemi sonrasında toz kristaller elde edilmiştir. Bu toz kristaller DMF'de (dimethylformamide) çözüldükten sonra ether ile beraber kapalı bir kaptaki oda sıcaklığında yavaş difüzyona bırakılmıştır. Onbeş gün sonra YS-7'nin tek kristalleri elde edilmiştir. YS-7 kompleksi şematik olarak Şekil 3.13'te gösterilmiştir.



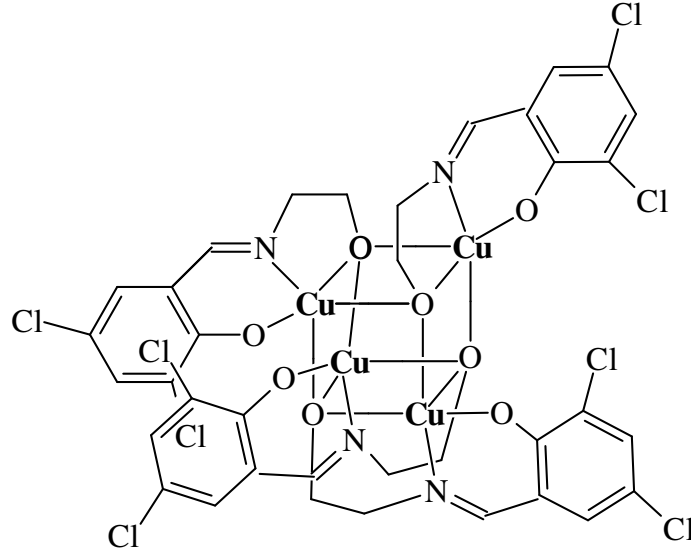
Şekil 3.13. YS-7 kompleksinin şematik gösterimi.

### 3.1.8. [Tetrakis(( $\mu_3$ -N-(3,5-dichlorosalicyclideneamino)ethanolato)-Cu(II))] (YS-8) Kompleksinin Sentezlenmesi

1 mmol 3,5-dichlorosalicylaldehyde'in 30 ml metanol içerisindeki çözeltisine 1 mmol etanolamine'in 20 ml metanol içerisindeki çözeltisi oda sıcaklığında karıştırılarak eklenmiştir. Daha sonra elde edilen sarı renkli karışıma 1 mmol  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'nun metanol içindeki çözeltisi oda sıcaklığında eklenerek



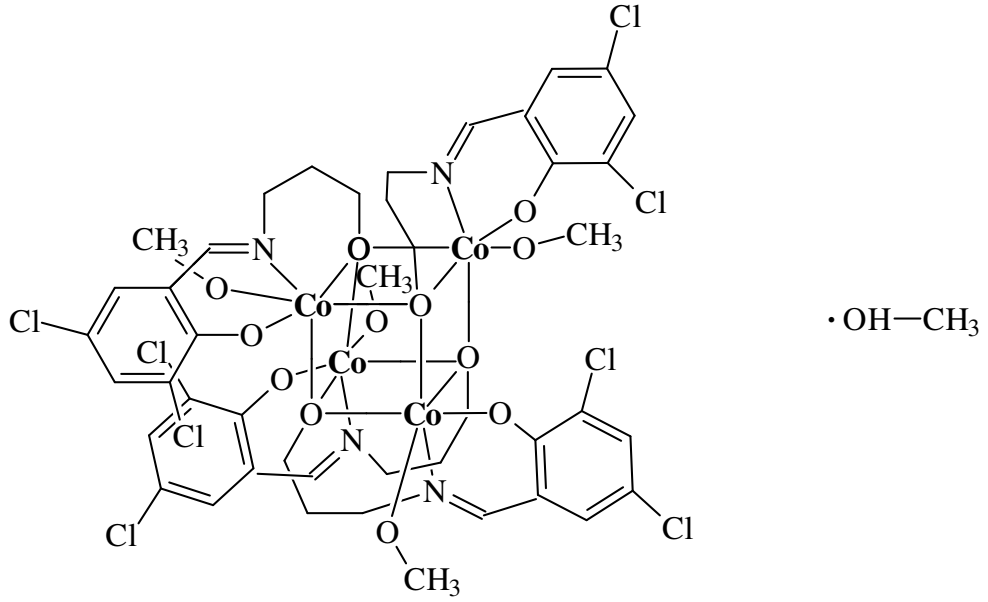
karıştırılmaya bırakılmıştır. Sonuç olarak elde edilen berrak çözeltinin oda sıcaklığında birkaç hafta bekletilmesinin ardından YS-8'in tek kristalleri elde edilmiştir. YS-8 kompleksi şematik olarak Şekil 3.14'te gösterilmiştir.



Şekil 3.14. YS-8 kompleksinin şematik gösterimi.

### 3.1.9. [Tetrakis( $\mu_3$ -N-(3,5-dichlorosalicyclidene)-3-amino-1-propanolato-methanol)-tetra-Co(II)] (YS-9) Kompleksinin Sentezlenmesi

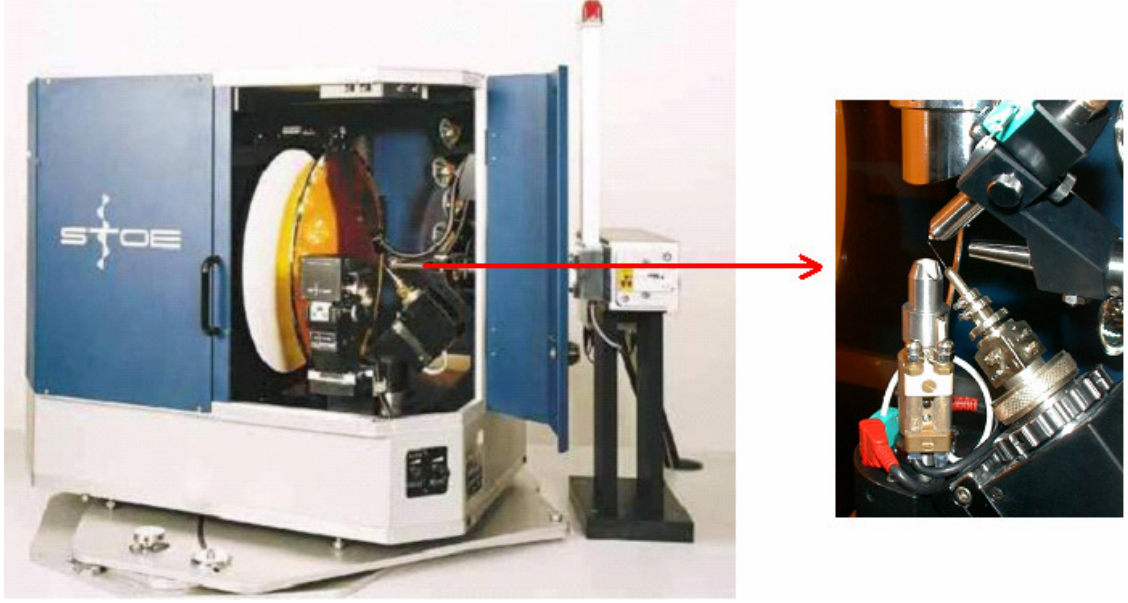
İlk olarak 1 mmol 3,5-dichlorosalicylaldehyde'in 40 ml methanol içerisindeki çözeltisine, 1 mmol 3-amino-1-propanol'un 15 ml methanol içerisindeki çözeltisi ve 2 mmol  $\text{Et}_3\text{N}$ 'in 10 ml methanol çözeltisi oda sıcaklığında karıştırılarak eklenmiştir. Daha sonra elde edilen sarı renkli karışıma sırasıyla 1 mmol  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'nun 30 ml methanol çözeltisi ve 1 mmol  $\text{NaN}_3$ 'ün (sodium azide) 15 ml methanol içindeki çözeltisi eklenerek oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Birkaç saat sonra toz kristaller elde edilmiştir. Sonuç olarak elde edilen toz kristaller etherde çözüldükten sonra kapalı bir kapta oda sıcaklığında bekletilmiştir. Yaklaşık bir hafta sonra YS-9'un tek kristalleri elde edilmiştir. YS-9 kompleksi şematik olarak Şekil 3.15'te gösterilmiştir.



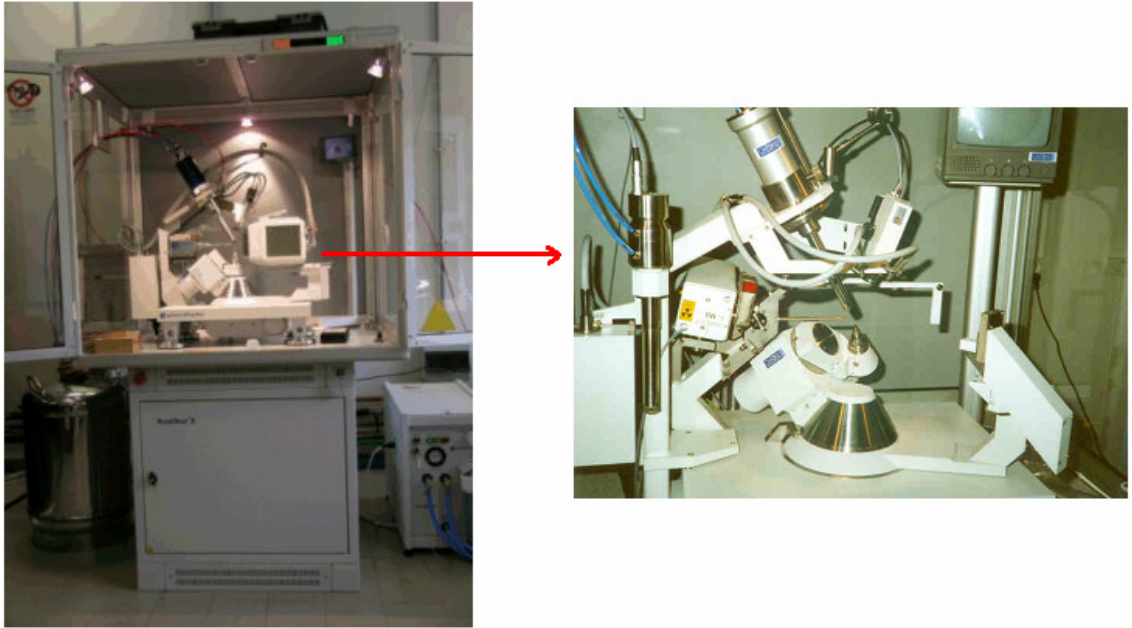
Şekil 3.15. YS-9 kompleksinin şematik gösterimi.

### 3.2. X-ışını Kırınım Şiddetlerinin Ölçülmesi

Bu tez çalışmasındaki tek kristallerin moleküler yapılarının aydınlatılması amacıyla X-ışını kırınımı şiddet verileri toplanmıştır. Elde edilen tek kristallerden YS-1 ve YS-2'nin X-ışını kırınım verileri Samsun Ondokuz Mayıs Üniversitesindeki Stoe-IPDS-2 difraktometresinde (Şekil 3.16) toplanmıştır. Elde edilen diğer tek kristallerin X-ışını kırınım verileri ise İtalya'da Floransa Üniversitesi Kimya Bölümündeki X-ışını laboratuvarındaki Oxford Diffraction Xcalibur-3 difraktometresi (Şekil 3.17) kullanılarak toplanmıştır. Tek kristal difraktometrelerinden toplanan bu X-ışını kırınım verileri kullanılarak kristal yapıların analizi yapılmıştır.



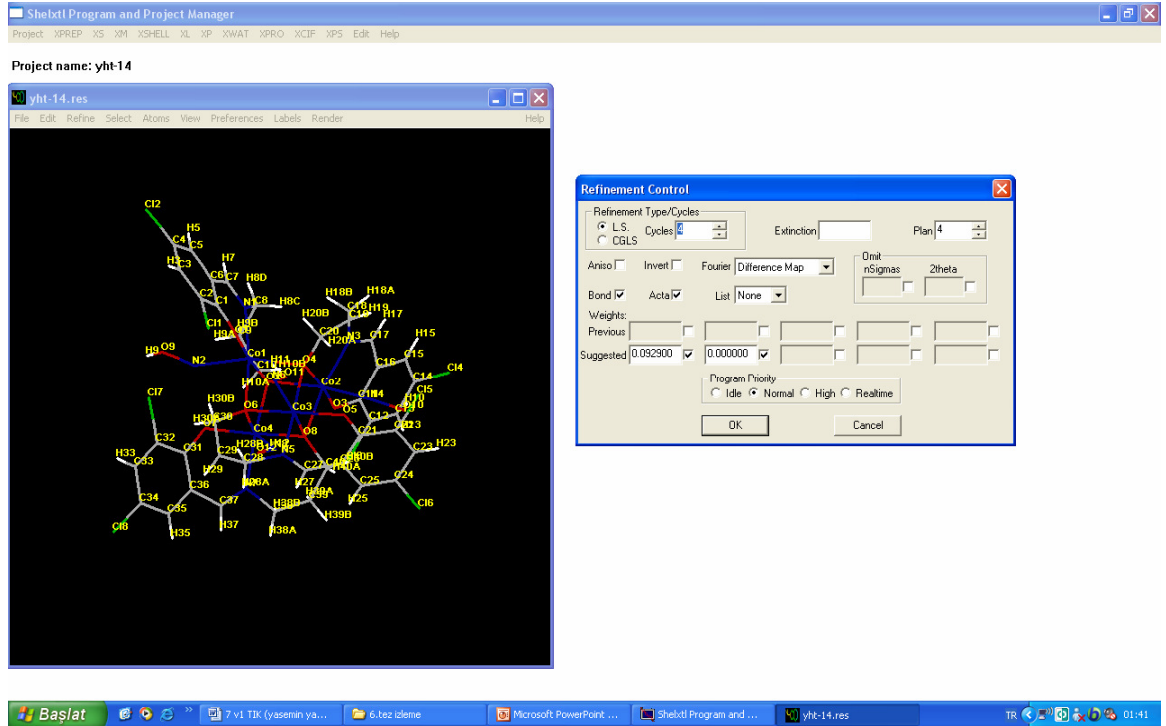
Şekil 3.16. Stoe-IPDS-2 diffraktometresi.



Şekil 3.17. Oxford Diffraction XCalibur-3 diffraktometresi.

### 3.3 Kristal Yapıların Belirlenmesi

Bu tez çalışmasında elde edilen tek kristallerin X-ışını kırınımı verileri SHELXTL programı (Şekil 3.18) kullanılarak arıtılmış ve kristal yapılar tayin edilmiştir. Öncelikle kristal yapılar, elde edilen X-ışını kırınım verileri kullanılarak SHELXTL programı ile direk yöntemler kullanılarak çözülmüştür. Bu sayede atomların konumları yaklaşık olarak elde edilmiştir. Bu verilerin daha duyarlı hale getirilebilmesi amacıyla elde edilen atom konumları ve ısısal titreşim parametreleri yine SHELXTL programı ile en küçük kareler yöntemi kullanılarak arıtılmıştır. Böylelikle yapı analizi sonucunda atomların konumsal parametreleri, atomlar arası bağ uzunlukları ve bağ açıları, yapmış oldukları ısısal titreşim hareketlerinin genlikleri bulunmuş ve kristal yapılar duyarlı bir şekilde tanımlanmıştır.



### **3.4. SQUID ( Superconducting Quantum Interference Device: Süperiletken Kuantum Girişim Aygıtı ) Yöntemi**

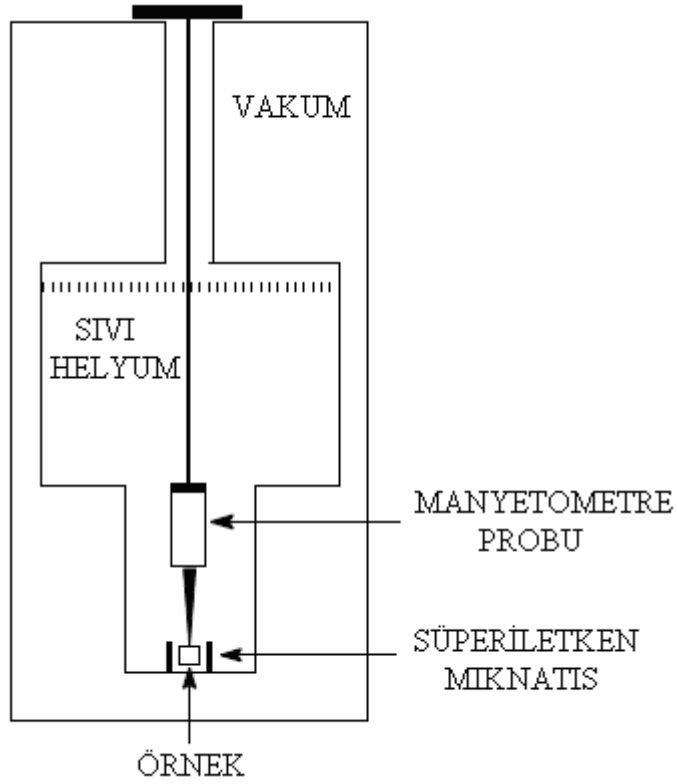
Bu doktora tez çalışması kapsamında moleküler yapısı aydınlatılan kristallerin manyetik özelliklerinin incelenmesi için SQUID yöntemi kullanılmıştır. Elde edilen tek kristallerin toz örnekleri kullanılarak SQUID yöntemi ile 2-300 K aralığında DC manyetik alınganlık ölçümleri yapılmıştır. Komplekslerin sıcaklığa bağlı manyetik alınganlık ölçümleri İtalya Floransa Üniversitesinde Moleküler Manyetizma Laboratuvarındaki Cryocenic S-600 SQUID manyetometre kullanılarak yapılmıştır. Manyetik ölçümlerin yapıldığı SQUID manyetometre Şekil 3.19'da gösterilmiştir.

Manyetik alınganlık ölçümü için kullanılan en duyarlı aygıtlardan biri SQUID manyetometredir. Çok az miktarda örneklerin, geniş bir sıcaklık aralığında manyetik alınganlığını çok duyarlı olarak ölçmede kullanılır [46]. SQUID manyetometre, tümü ile elektronik olup hareketli kısımlar içermediğinden, ölçüm süresi diğer manyetik alınganlık ölçüm sistemlerine göre çok daha kısa olabilmektedir. Sistemin sıcaklığı, düzeneğe sürekli olarak Helyum gazı verilerek denetlenir [47].

SQUID sisteminde bir örnek, sıvı helyum ile soğutulan süperiletken algılama bobini içinde aşağı-yukarı hareket ettirildiğinden dolayı örneğin manyetik momenti, algılama bobinlerinde elektrik alan oluşturur. SQUID, oldukça yüksek çizgisel akım-gerilim dönüştürücüsü olarak düzenlendiği için, algılama bobinlerindeki akımdaki değişim, örneğin manyetik momenti ile orantılı olan, SQUID çıkış gerilimindeki değişime neden olur. SQUID sayacından gerilim değişimlerinin ölçülmesi, örneğin manyetik momentinin oldukça doğru şekilde ölçülmesini sağlar. SQUID sistemi şematik olarak Şekil 3.20'de gösterilmiştir.



Şekil 3.19. SQUID Manyetometre.



Şekil 3.20. SQUID sisteminin şematik gösterimi.

SQUID manyetometrede öncelikle incelenecek örneğin sabit manyetik alanda sıcaklığa karşı manyetik moment değerleri ölçülür. Daha sonra, elde edilen manyetik moment değerleri Denklem (3.1)'de kullanılarak mol başına mıknatıslanma bulunur.

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

Bu aşamadan sonra ise Denklem (3.2)'den molar manyetik alınganlık değerleri bulunur.

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

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

### 3.5. Komplekslerin Sıcaklığa Bağlı Manyetik Alınganlıklarının ve Değiş-Tokuş Etkileşim Sabitlerinin Hesaplanması

Kristallerin manyetik özelliklerinin belirlenebilmesi için sıcaklığa duyarlı manyetometreler kullanılarak SQUID yöntemine göre manyetik alınganlıkları deneysel olarak bulunur. Komplekslerin etkin manyetik momentleri ise,

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

bağıntısından hesaplanır [48].

SQUID manyetometre ile yapılan sıcaklığa bağlı manyetik alınganlık ölçümlerinden elde edilen molar manyetik alınganlık değerleri ile incelenen komplekslere ait kuramsal olarak hesaplanan manyetik alınganlık değerleri en küçük kareler yöntemine göre arıtılır. Bu işlem sonucunda kristal yapıya ait süper değiş-tokuş etkileşim sabiti (J) bulunur.

Bu tez çalışmasında J'nin bulunması için yapılan arıtım işlemleri en küçük kareler yöntemi ile Origin 7.0 [49] bilgisayar programı kullanılarak yapılmıştır.

### 3.6. Infrared (IR) Spektrumu Ölçümleri

Infrared (IR) spektroskopisi moleküllerdeki çeşitli bağların titreşim frekanslarını ölçer ve moleküldeki fonksiyonel gruplar hakkında bilgi verir. Görünür kırmızı bölgenin hemen altında yer alır ve dalgaboyu aralığı: 2.5-25  $\mu\text{m}$ 'dir.

- Daha yaygın olarak “dalga sayısı” ( $1/\text{dalga boyu}=1/\lambda$ ) kullanılır. Birimi  $\text{cm}^{-1}$  dir.
- Dalga sayısı frekans ve enerji ile doğru orantılıdır.

IR spektroskopisinde katı, sıvı, gaz ve çözelti halindeki örneklerin spektrumları alınabilmektedir. IR Spektroskopisi yönteminde amaç herhangi bir kompleksin yapısı hakkında bilgi sahibi olmak ve yapısındaki değişiklikleri



incelemektir. Komplekslerin IR spektrumları ile, yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri veya yapının alifatik ya da aromatik gruplar içerip içermediği ile ilgili bilgiler edinebiliriz. Tek başına bu yöntem moleküler yapıların tam olarak aydınlatılmasında kullanılmaz. Ancak diğer spektroskopik yöntemlerin yanında destekleyici olarak kullanılabilir. Bu tez çalışmasında IR spektrumu ölçümleri için Perkin Elmer 1600 Serisi FT-IR spektrometresi (Şekil 3.21) kullanılmıştır.



Şekil 3.21. Perkin Elmer 1600 Serisi FT-IR spektrometresi.

## 4. ARAŞTIRMA VE BULGULAR

### 4.1. Komplekslerin Kristal Yapı Analizleri

Bu tez çalışmasında elde edilen tek ve çok çekirdekli Fe, Mn, Cu ve Co metal komplekslerin yapıları X-ışını kırınım tekniği ile aydınlatılmıştır. X-ışını difraktometresinden elde edilen veriler ışığında SHELXTL programı kullanılarak kristallerin moleküler yapıları analiz edilmiştir. Komplekslerin kristal yapı analizi sonucunda elde edilen bilgiler aşağıda verilmiştir.

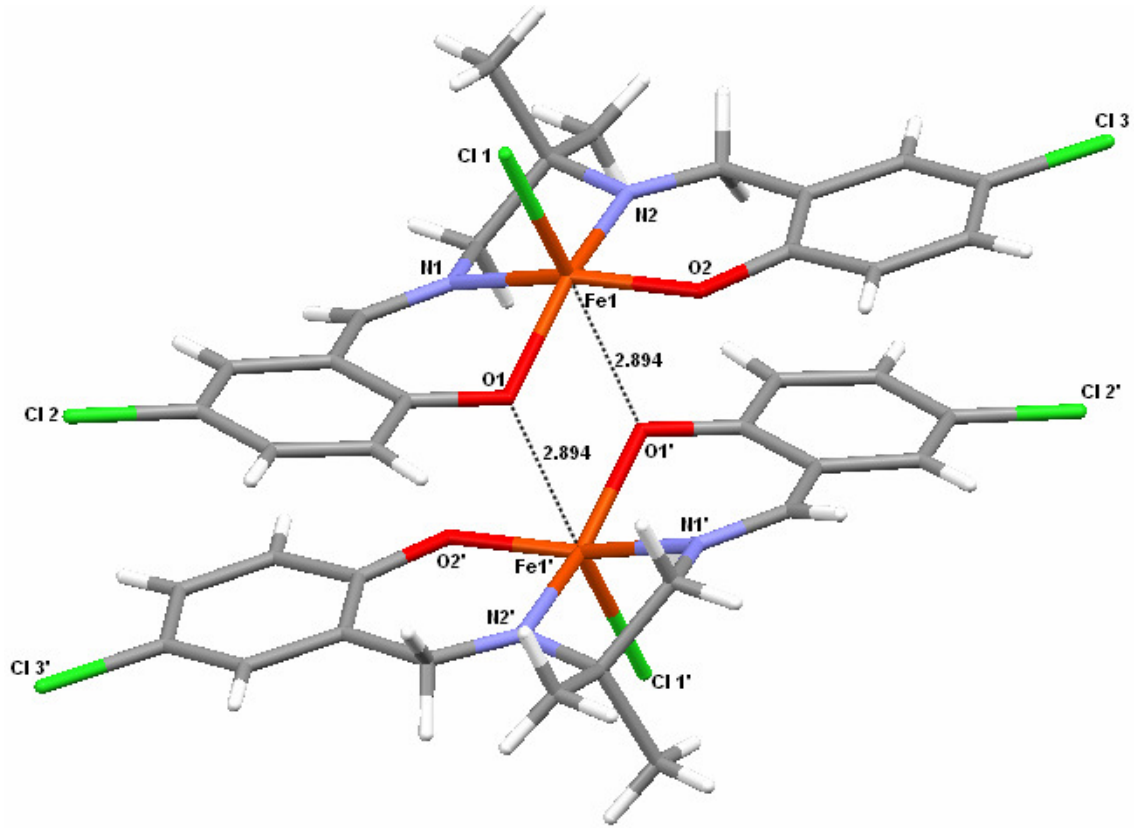
#### 4.1.1. YS-1 Kompleksinin Kristal Yapısı

YS-1 kompleksinin X-ışınları yapı analizi sonucu elde edilen kristalografik bilgileri Çizelge 4.1’de verilmiştir. YS-1 kompleksinin moleküler yapısı ise Şekil 4.1’de gösterilmiştir.

YS-1  $[C_{18}H_{17}Cl_3FeN_2O_2]$  kompleksinde demir atomunu çevreleyen ekvatorial bölge dört dişli Schiff bazı ligandının  $N_2O_2$  donör atomlarıyla doldurulmuştur ve ortalama bağ uzunlukları Fe–N=2.081 Å ve Fe–O=1.894 Å’dur. Demir atomu aynı zamanda donör atomlarının oluşturduğu düzleme dik konumdaki Klor atomuyla bağ yapmıştır [(Fe–Cl=2.239(4) Å)] ve böylelikle beş koordinasyonlu monomer (tek çekirdekli) Fe(III) kompleksini oluşturmuştur. Fe(III) kompleksindeki demir atomlarının koordinasyonunu oluşturan atomlar arasındaki bağ uzunlukları ve bağ açılarından bazıları Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. YS-1 kompleksine ait kristalografik bilgiler

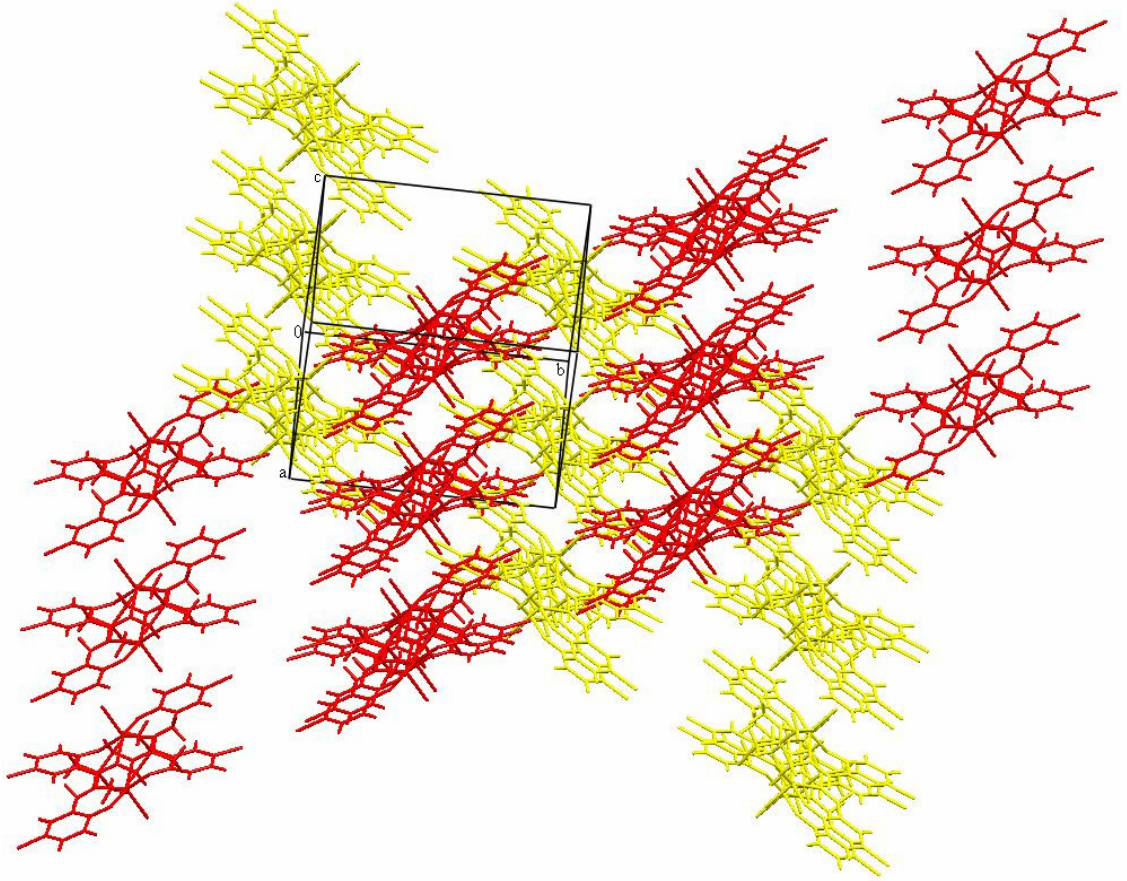
Difraktometre	STOE IPDS-II
Dalgaboyu (MoK $\alpha$ ), (Å)	0.71073
Kristalin şekli	Prizmatik
Kristalin rengi	Siyah
Molekülün kapalı formülü	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Fe
Molekül ağırlığı (g mol <sup>-1</sup> )	454.53
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>
Birim Hücre Parametreleri	a= 8.7404(7) Å b= 15.4692(11) Å $\beta$ = 107.045(6)° c= 14.5641(12) Å
Birim hücre hacmi [Å <sup>3</sup> ]	1882.7 (3)
Birim hücredeki molekül sayısı	4
Kristalin yoğunluğu(hesaplanan), (g.cm <sup>-3</sup> )	1.604
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	1.24
$\theta_{\min}$ - $\theta_{\max}$ (°)	2.0 - 27.1
h,k,l aralığı	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11 -19 ≤ <i>k</i> ≤ 19 -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18
Ölçülen yansıma sayısı	21404
Bağımsız yansıma sayısı	4066 [ <i>R</i> <sub>int</sub> =0.153]
Gözlenen yansıma sayısı	2000 [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]
S	1.08
<i>R</i> <sub>1</sub>	0.117
<i>wR</i> <sub>2</sub>	0.30



Şekil 4.1. YS-1 kompleksinin moleküler yapısı.

Çizelge 4.2. YS-1 kompleksinde Fe(III) atomunun koordinasyonunu oluşturan atomlar arasındaki bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).

<i>Bağ uzunlukları (Å)</i>			
Fe-O1	1.931 (8)	Fe-N2	2.086 (8)
Fe-O2	1.857 (7)	Fe-Cl1	2.239 (4)
Fe-N1	2.077 (8)		
<i>Bağ açıları (°)</i>			
O1-Fe-O2	98.9 (3)	N1-Fe-N2	76.9 (3)
O1-Fe-N1	85.5 (3)	O1-Fe-Cl1	101.4 (3)
O2-Fe-N1	156.8 (3)	O2-Fe-Cl1	101.7 (3)
O1-Fe-N2	151.4 (4)	N1-Fe-Cl1	99.7 (3)
O2-Fe-N2	89.5 (3)	N2-Fe-Cl1	103.6 (3)



Şekil 4.2. YS-1 kompleksinin 3-boyutta (3D) paketlenmiş çapraz zincir yapısı.

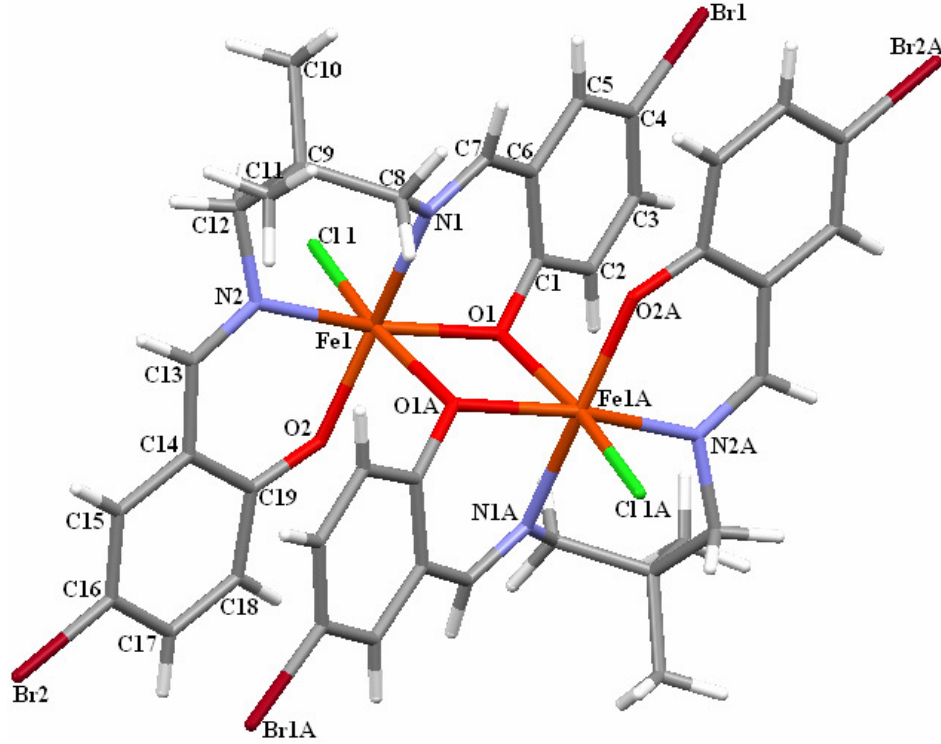
Kare düzlem yapıdaki Fe (III) komplekslerinin kristal paketlenmesi genel olarak metal...metal ya da metal...ligand arasındaki moleküller arası kısa mesafelerle yığılan yapılar biçiminde düzenlenme eğilimi gösterir. Bununla beraber sonsuz uzunlukta zincirler yada dimer (iki çekirdekli) yapılar oluşabilir. YS-1 kompleksinin Şekil 4.2’de gösterilen paketlenmiş yapısı incelendiğinde ise kristalin *trans* pozisyonda dimerleştiği ve çapraz zincirleme bir yapı oluşturduğu görülmektedir. YS-1 kompleksinde demir atomu etrafındaki koordinasyon geometrisi bozulmuş kare piramit yapıdadır. Bağ yapmayan atomlar arası kısa Fe...O (2.894 Å) ve Fe...Fe (3.773 Å) uzunlukları ile bu monomer Fe(III) kompleksi bir dimer yapı gibi kabul edilebilir. Paketlenmiş yapısında da görüldüğü gibi YS-1’in dimerik birimleri inversiyon merkezleriyle birbirine bağlı durumdadır. Komşu dimerler 3.495 Å’luk Cl<sub>2</sub>...Cl<sub>3</sub><sub>1+x,1+y,z</sub> uzunluklarıyla zayıf ligand...ligand etkileşmesi göstererek sonsuz zig-zag zincirler biçiminde uzamaktadırlar. Bağ yapmayan Fe...Fe uzunluğu

3.773 Å'dur. Bu değer bazı carboxylat-köprülü dimer Fe(III) komplekslerdeki 3.291, 3.189, 3.165 Å [14,50,51] değerleri ile dimer yapıdaki YS-2 ve YS-3 komplekslerinin 3.339 ve 3.341 Å'luk değerlerinden biraz büyüktür.

#### 4.1.2. YS-2 Kompleksinin Kristal Yapısı

YS-2 kompleksinin X-ışınları yapı analizi sonucu elde edilen kristalografik bilgileri Çizelge 4.3'de verilmiştir. YS-2 kompleksinin moleküler yapısı ise Şekil 4.3'te gösterilmiştir.

YS-2 kristalinin X-ışınları yapı analizi bu iki çekirdekli Fe(III) kompleksindeki her bir demir atomunun altı koordinasyonlu olduğunu göstermektedir. Dört dişli Schiff bazı ligandıyla koordine olan demir atomları aynı zamanda her bir Schiff bazı ligandının phenolate oksijeninden  $\mu$ -phenoxo köprüsüyle bağlanarak iki çekirdekli merkezi-simetrik Fe(III) kompleksini oluşturmuşlardır.

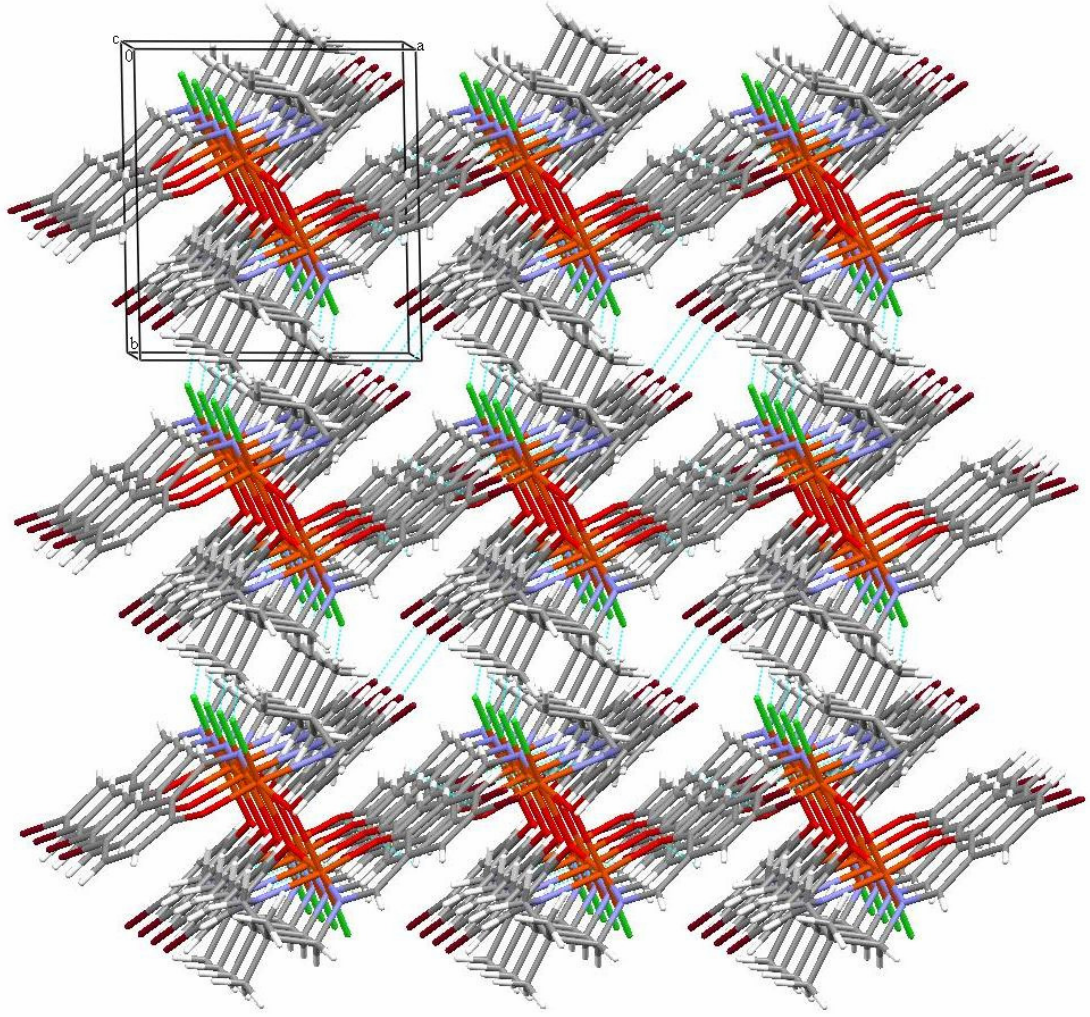


Şekil 4.3. YS-2 kompleksinin moleküler yapısı.

Çizelge 4.3. YS-2 kompleksine ait kristalografik bilgiler

Difraktometre	STOE IPDS-II
Dalgaboyu (MoK $\alpha$ ), (Å)	0.71073
Kristalin şekli	Prizmatik
Kristalin rengi	Koyu kırmızı
Molekülün kapalı formülü	C <sub>38</sub> H <sub>36</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> Br <sub>4</sub>
Molekül ağırlığı (g mol <sup>-1</sup> )	1114.95
Kristal Sistemi	Triklinik
Uzay Grubu	<i>P-1</i>
Birim Hücre Parametreleri	$a= 8.4988(8) \text{ \AA}$ $\alpha= 82.530(8)^\circ$
	$b= 9.2988(9) \text{ \AA}$ $\beta= 79.844(8)^\circ$
	$c= 12.8371(13) \text{ \AA}$ $\gamma= 87.023(8)^\circ$
Birim hücre hacmi [Å <sup>3</sup> ]	989.69 (17)
Birim hücredeki molekül sayısı	1
Kristalin yoğunluğu(hesaplanan), (g.cm <sup>-3</sup> )	1.871
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	4.95
$\theta_{\min}$ - $\theta_{\max}$ (°)	1.6 - 27
h,k,l aralığı	$-10 \leq h \leq 10$
	$-11 \leq k \leq 11$
	$-16 \leq l \leq 16$
Ölçülen yansımaya sayısı	15592
Bağımsız yansımaya sayısı	4274 [ $R_{\text{int}}=0.103$ ]
Gözlenen yansımaya sayısı	3049 [ $I > 2\sigma(I)$ ]
S	0.93
$R_1$	0.040
$wR_2$	0.101





Şekil 4.4. YS-2 kompleksinin c-ekseni boyunca 3-boyutta (3D) paketlenmiş yapısı.

YS-2 kompleksinin moleküler paketlenmesi Şekil 4.4'te gösterilmiştir. YS-2 kompleksinde demir atomlarının koordinasyonunu oluşturan atomlar arasındaki seçilen bazı bağ uzunlukları ve bağ açıları Çizelge 4.4'te verilmiştir. Köprü oksijenleriyle beraber yaklaşık kare düzlemsel bir düzlemde bulunan demir atomları arasındaki uzunluk 3.339 Å dur. Fe...Fe uzunluğu, benzer yapıya sahip iki çekirdekli komplekslerdeki değerlerden (3.291, 3.189, 3.165 Å) [14,50,51] çok az büyük olmakla beraber YS-1 kompleksinin 3.773 Å'luk değerinden biraz küçüktür. Ekvatorial düzlemdeki Fe-O<sub>(phenoxo)</sub> bağ uzunlukları [Fe-O1= 1.991 (3) Å, Fe-O2= 1.897 (3) Å] ve Fe-N<sub>(imine)</sub> bağ uzunlukları [Fe-N1= 2.136 (3) Å, Fe-N2= 2.124 (3) Å], eksensel Fe-O<sub>(μ-phenoxo)</sub> [Fe-O1A= 2.239 (3) Å] ve Fe-Cl [2.291 (11) Å] bağ uzunluklarından biraz daha kısadır.



Çizelge 4.4. YS-2 kompleksinde Fe(III) atomlarının koordinasyonunu oluşturan atomlar arasındaki bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).

<i>Bağ uzunlukları (Å)</i>			
Fe1-O1	1.991 (3)	Fe1-Cl1	2.291 (11)
Fe1-O2	1.897 (3)	Br1-C4	1.906 (4)
Fe1-N1	2.136 (3)	Br2-C16	1.899 (4)
Fe1-N2	2.124 (3)	Fe1-O1A	2.239 (2)
<i>Bağ açıları (°)</i>			
O1-Fe1-N1	84.06 (11)	O2-Fe1-Cl1	96.46 (9)
O1-Fe1-N2	165.79 (12)	Fe1-O1-Fe1A	104.08 (10)
O1-Fe1-O1A	75.92 (10)	O1A-Fe1-Cl1	170.81 (7)
O1-Fe1-Cl1	94.91 (8)	N1-Fe1-O1A	82.28 (10)
O2-Fe1-O1	103.71 (11)	N1-Fe1-Cl1	96.36 (8)
O2-Fe1-N1	164.35 (12)	N2-Fe1-O1A	96.31 (10)
O2-Fe1-N2	87.42 (12)	N2-Fe1-N1	83.09 (12)
O2-Fe1-O1A	86.45 (10)	N2-Fe1-Cl1	92.53 (9)

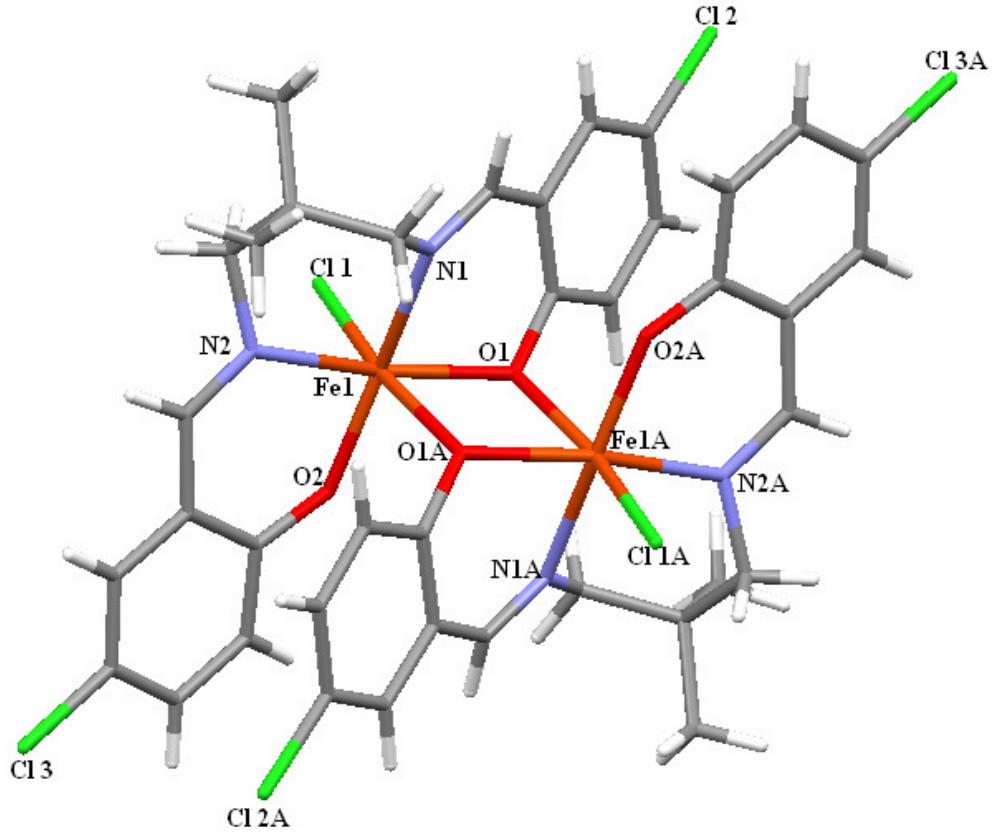
#### 4.1.3. YS-3 Kompleksinin Kristal Yapısı

YS-3 kompleksinin X-ışınları yapı analizi sonucu elde edilen kristalografik bilgileri Çizelge 4.5'te verilmiştir. YS-3 kompleksinin moleküler yapısı ise Şekil 4.5'te gösterilmiştir.

X-ışınları yapı analizi YS-3 kristalinin iki çekirdekli bir Fe(III) kompleksi olduğunu göstermektedir. Dört dişli Schiff baz ligandıyla koordine olan demir atomları altı koordinasyonludur. Her iki demir atomu da Schiff bazı ligandlarının phenolate oksijenlerinden  $\mu$ -phenoxo köprüleriyle bağlanmışlardır. İki çekirdekli bu Fe(III) kompleksi merkezi-simetriktir. YS-3 kompleksinde Fe(III) atomlarının koordinasyonunu oluşturan atomlar arasındaki seçilen bazı bağ uzunlukları ve bağ açıları Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.5. YS-3 kompleksine ait kristalografik bilgiler

Difraktometre	XCalibur
Dalgaboyu (MoK $\alpha$ ), (Å)	0.71073
Kristalin şekli	Prizmatik
Kristalin rengi	Koyu kırmızı
Molekülün kapalı formülü	C <sub>38</sub> H <sub>36</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>6</sub> Fe <sub>2</sub>
Molekül ağırlığı (g mol <sup>-1</sup> )	937.11
Kristal Sistemi	Triklinik
Uzay Grubu	<i>P-1</i>
Birim Hücre Parametreleri	a= 8.4434(3) Å $\alpha$ = 82.085(5)°
	b= 9.2890(5) Å $\beta$ = 79.107(4)°
	c= 12.6005(6) Å $\gamma$ = 86.436(4)°
Birim hücre hacmi [Å <sup>3</sup> ]	960.55(8)
Birim hücredeki molekül sayısı	1
Kristalin yoğunluğu(hesaplanan), (g.cm <sup>-3</sup> )	1.620
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	1.22
$\theta_{\min}$ - $\theta_{\max}$ (°)	3.7 – 32.3
h,k,l aralığı	$-12 \leq h \leq 12$
	$-13 \leq k \leq 13$
	$-18 \leq l \leq 18$
Ölçülen yansımaya sayısı	11970
Bağımsız yansımaya sayısı	6166 [ $R_{\text{int}}=0.021$ ]
Gözlenen yansımaya sayısı	4487 [ $I > 2\sigma(I)$ ]
S	0.93
$R_1$	0.032
$wR_2$	0.078

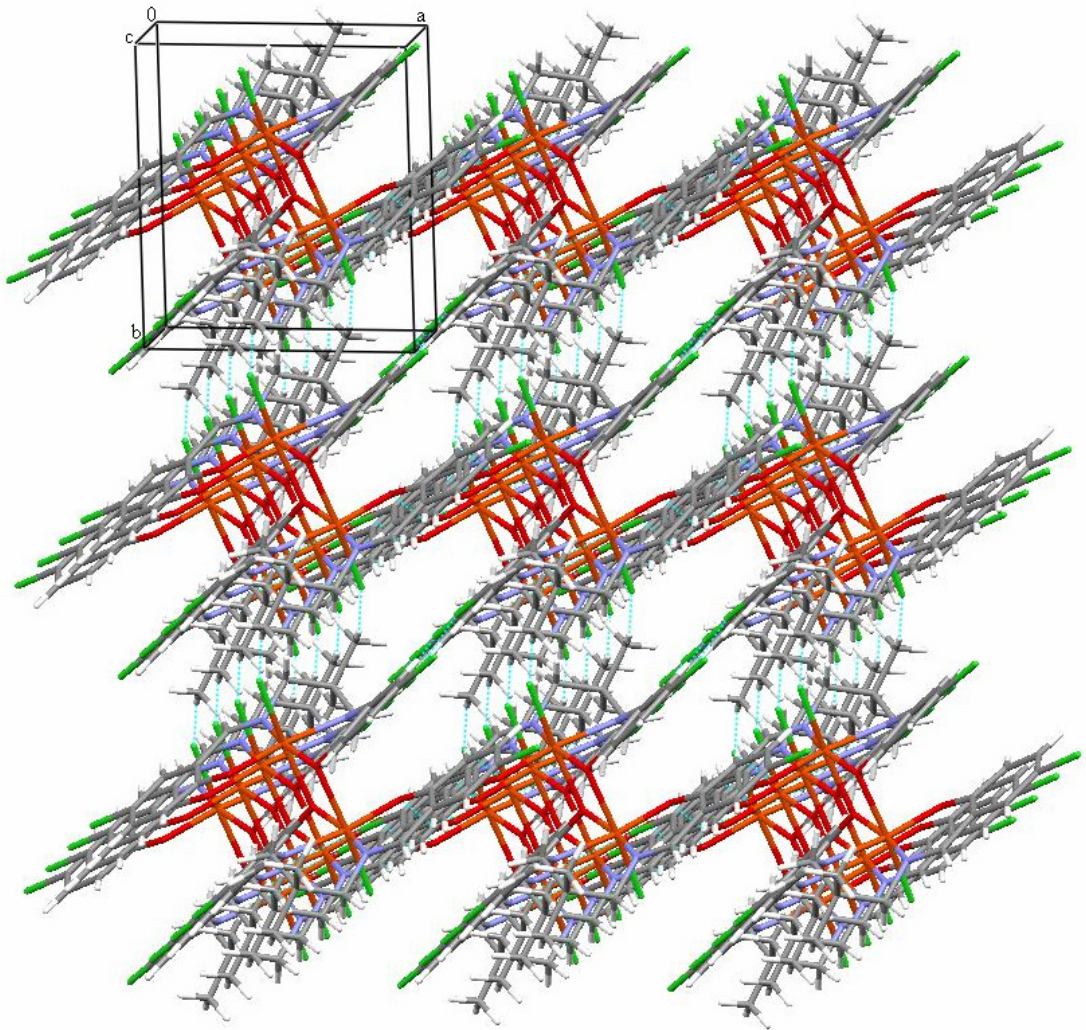


Şekil 4.5. YS-3 kompleksinin moleküler yapısı.

Çizelge 4.6. YS-3 kompleksinde Fe(III) atomlarının koordinasyonunu oluşturan atomlar arasındaki bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).

<i>Bağ uzunlukları (Å)</i>			
Fe1-O1	1.9964(10)	Fe1-Cl1	2.2937(5)
Fe1-O2	1.8904(10)	Cl2-C4	1.7467(15)
Fe1-N1	2.1363(12)	Cl3-C16	1.7445(16)
Fe1-N2	2.1334(13)	Fe1-O1A	2.2438(11)
<i>Bağ açıları (°)</i>			
O1-Fe1-N1	84.07 (4)	O2-Fe1-N1	164.84 (5)
O1-Fe1-N2	165.76 (5)	O2-Fe1-N2	87.63 (5)
O1-Fe1-O1A	76.16 (4)	O2-Fe1-O1	103.44 (4)
Fe1-O1-Fe1A	103.84 (4)	N1-Fe1-O1A	82.66 (4)
O2-Fe1-O1A	86.35 (4)	N2-Fe1-O1A	95.93 (4)
O2-Fe1-Cl1	96.21 (4)	N2-Fe1-N1	83.17 (5)

Fe1-O1-Fe1A-O1A atomları  $0^\circ$  lik torsiyon açısıyla tam bir kare düzlemsel geometriye sahiptir. Demir atomlarının molekül içi Fe...Fe uzunluğu 3.341 Å'dur. Bu değer benzer yapıya sahip iki çekirdekli komplekslerdeki değerlerden çok az büyük olmakla beraber YS-1 kompleksindeki 3.773 Å'luk değerden küçüktür. Ekvatorial düzlemdeki Fe-O<sub>(phenoxo)</sub> bağ uzunlukları ve Fe-N<sub>(imine)</sub> bağ uzunlukları, eksensel konumdaki Fe-O<sub>(μ-phenoxo)</sub> ve Fe-Cl bağ uzunluklarından biraz daha kısadır. YS-3 kompleksinin moleküler paketlenmesi Şekil 4.6'da gösterilmiştir.



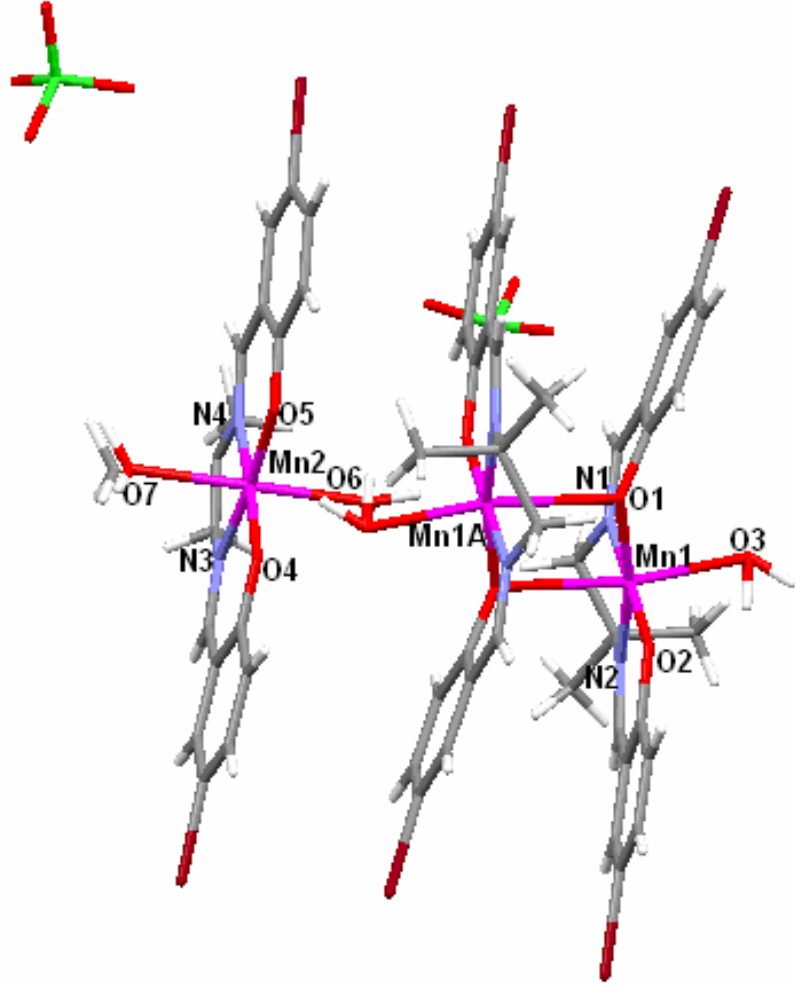
Şekil 4.6. YS-3 kompleksinin c-ekseni boyunca 3-boyutta (3D) paketlenmiş yapısı.

#### 4.1.4. YS-4 Kompleksinin Kristal Yapısı

YS-4 kompleksinin X-ışınları yapı analizi sonucu elde edilen kristalografik bilgileri Çizelge 4.7’de verilmiştir. YS-4 kompleksinin moleküler yapısı ise Şekil 4.7’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.7. YS-4 kompleksine ait kristalografik bilgiler

Difraktometre	XCalibur
Dalgaboyu (MoK $\alpha$ ), (Å)	0.71073
Kristalin şekli	Çubuk
Kristalin rengi	Kahverengi
Molekülün kapalı formülü	C <sub>54</sub> H <sub>58</sub> Br <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> Mn <sub>3</sub> N <sub>6</sub> O <sub>20</sub>
Molekül ağırlığı (g mol <sup>-1</sup> )	2606.31
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>
Birim Hücre Parametreleri	a= 14.0986(7) Å $\alpha$ = 90° b= 19.3451(7) Å $\beta$ = 128.114(3)° c= 22.2011(10) Å $\gamma$ = 90°
Birim hücre hacmi [Å <sup>3</sup> ]	4764.1 (4)
Birim hücredeki molekül sayısı	2
Kristalin yoğunluğu(hesaplanan), (g.cm <sup>-3</sup> )	1.817
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	4.07
$\theta_{\min}$ - $\theta_{\max}$ (°)	1.6 – 26.0
h,k,l aralığı	$-17 \leq h \leq 17$ $-23 \leq k \leq 23$ $-27 \leq l \leq 27$
Ölçülen yansıma sayısı	24902
Bağımsız yansıma sayısı	8429 [ $R_{\text{int}}=0.148$ ]
Gözlenen yansıma sayısı	4574 [ $I > 2\sigma(I)$ ]
S	1.08
$R_1$	0.131
$wR_2$	0.367



Şekil 4.7. YS-4 kompleksinin moleküler yapısı.

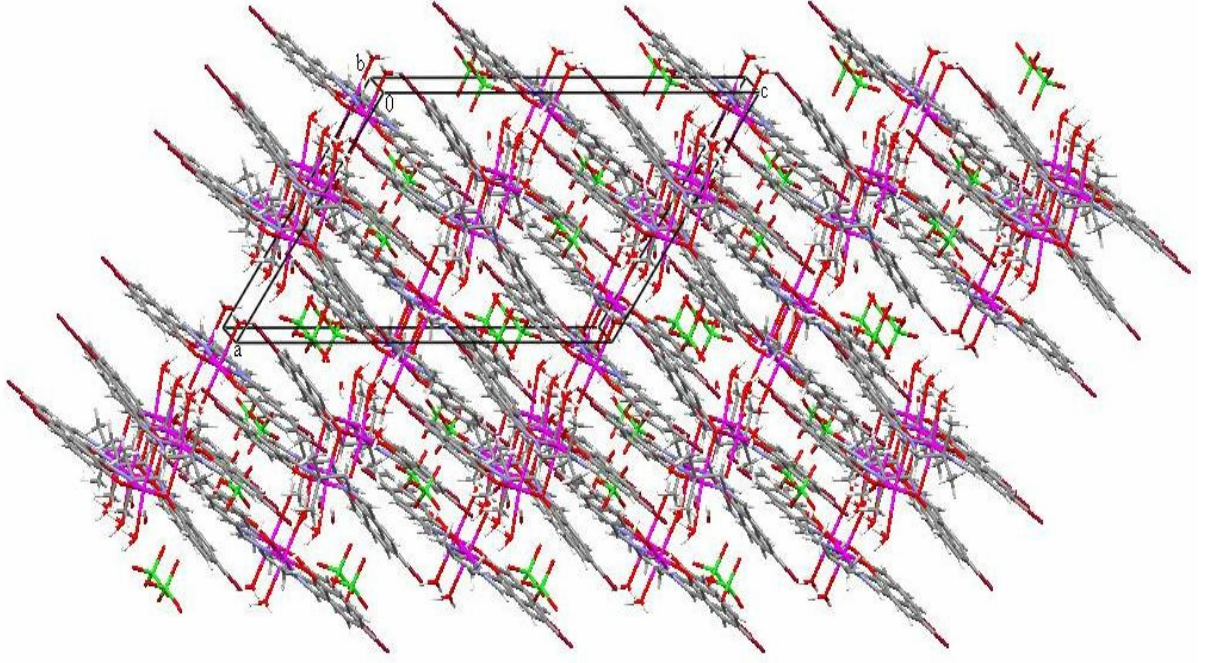
X-ışınları yapı analizine göre YS-4 kompleksinde asimetrik birimde 3 molekül olduğu görülmektedir. Kompleksin monomer ve merkezi-simetrik dimer olmak üzere iki birime sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca moleküler yapısında serbest halde iki perklorat anyonu ( $\text{ClO}_4$ ) ve iki su molekülü bulunduğu görülmektedir. Yapıdaki Mangan atomları her biri Schiff baz ligandının phenolik oksijeninin karşı metal atomuyla oluşturduğu  $\mu$ -phenoxo köprüleriyle bağlanmışlardır. YS-4 kompleksine ait seçilen bazı atomlar arası bağ uzunlukları ve bağ açıları Çizelge 4.8’de verilmiştir. Şekil 4.8’de YS-4 kompleksinin moleküler paketlenmesi gösterilmiştir.

Merkezi simetrik dimer yapıdaki Mn...Mn uzunluğu 3.337 Å ve Mn-O-Mn köprü açısı 99.4 (4)° dir. Ekvatorial düzlemdeki Mn-O<sub>(phenoxo)</sub> [Mn-O1=1.898(10) Å, Mn-O2=1.858(10) Å] ve Mn-N<sub>(imine)</sub> [Mn-N1=1.968(12) Å, Mn-N2=1.969(13) Å] bağ uzunlukları eksensel Mn-O<sub>(su)</sub> [Mn-O3= 2.226(11) Å] ve Mn-O<sub>(phenoxo)</sub> [Mn-O1=2.448(10) Å] bağ uzunluklarından biraz daha kısadır.

Çizelge 4.8. YS-4 kompleksinde Mn atomunun koordinasyonunu oluşturan atomlar arasındaki bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).

<i>Bağ uzunlukları (Å)</i>			
Mn1-O2	1.858 (10)	Mn2-O5	1.871 (11)
Mn1-O1	1.898 (10)	Mn2-O4	1.893 (10)
Mn1-N1	1.968 (12)	Mn2-N3	1.970 (14)
Mn1-N2	1.969 (13)	Mn2-N4	1.974 (14)
Mn1-O3	2.226 (11)	Mn2-O6	2.246 (13)
Mn1-O1A	2.448 (10)	Mn2-O6	2.274 (15)
<i>Bağ açıları (°)</i>			
N1-Mn1-O1A	87.6 (4)	N1-Mn1-N2	82.2 (5)
N2-Mn1-O1A	90.2 (4)	O1-Mn1-O2	93.9 (4)
Mn1-O1-Mn1A	99.4 (4)	O2-Mn1-O1A	92.1 (5)
O3-Mn1-O1A	170.4 (4)	O5-Mn2-O4	91.8 (5)
O1-Mn1-N1	90.9 (5)	N3-Mn2-N4	81.7 (6)
O1-Mn1-O1A	80.6 (4)	N3-Mn2-O7	89.6 (7)
O2-Mn1-O3	92.9 (4)	N4-Mn2-O7	90.4 (7)
O1-Mn1-O3	90.9 (4)	O6-Mn2-O7	178.5 (5)





Şekil 4.8. YS-4 kompleksinin b-ekseni boyunca 3-boyutta (3D) paketlenmiş yapısı.

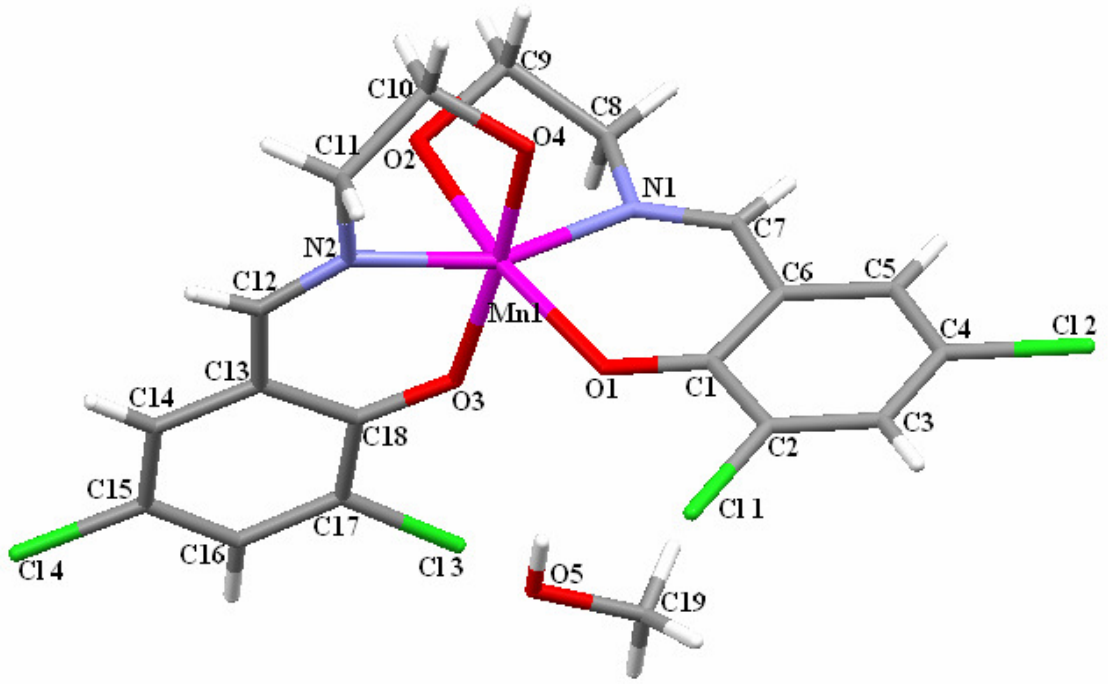
#### 4.1.5. YS-5 Kompleksinin Kristal Yapısı

YS-5 kompleksinin X-ışınları yapı analizi sonucu elde edilen kristalografik bilgileri Çizelge 4.9’da verilmiştir. YS-5 kompleksinin moleküler yapısı ise Şekil 4.9’da gösterilmiştir.



Çizelge 4.9. YS-5 kompleksine ait kristalografik bilgiler

Difraktometre	XCalibur
Dalgaboyu (MoK $\alpha$ ), (Å)	0.71073
Kristalin şekli	Prizmatik
Kristalin rengi	Siyah
Molekülün kapalı formülü	C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>4</sub> MnN <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Molekül ağırlığı (g mol <sup>-1</sup> )	551.09
Kristal Sistemi	Ortorombik
Uzay Grubu	<i>Fdd2</i>
Birim Hücre Parametreleri	a= 31.8459(13)Å $\alpha= 90^\circ$
	b= 24.0540(9)Å $\beta= 90^\circ$
	c= 11.3484(4)Å $\gamma= 90^\circ$
Birim hücre hacmi [Å <sup>3</sup> ]	8693.1 (6)
Birim hücredeki molekül sayısı	16
Kristalin yoğunluğu(hesaplanan), (g.cm <sup>-3</sup> )	1.684
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	1.13
$\theta_{\min}$ - $\theta_{\max}$ (°)	3.8 - 29.1
h,k,l aralığı	$-42 \leq h \leq 39$
	$-32 \leq k \leq 31$
	$-14 \leq l \leq 15$
Ölçülen yansımaya sayısı	16767
Bağımsız yansımaya sayısı	4882 [ $R_{\text{int}}=0.072$ ]
Gözlenen yansımaya sayısı	2955 [ $I > 2\sigma(I)$ ]
S	0.87
$R_1$	0.045
$wR_2$	0.090



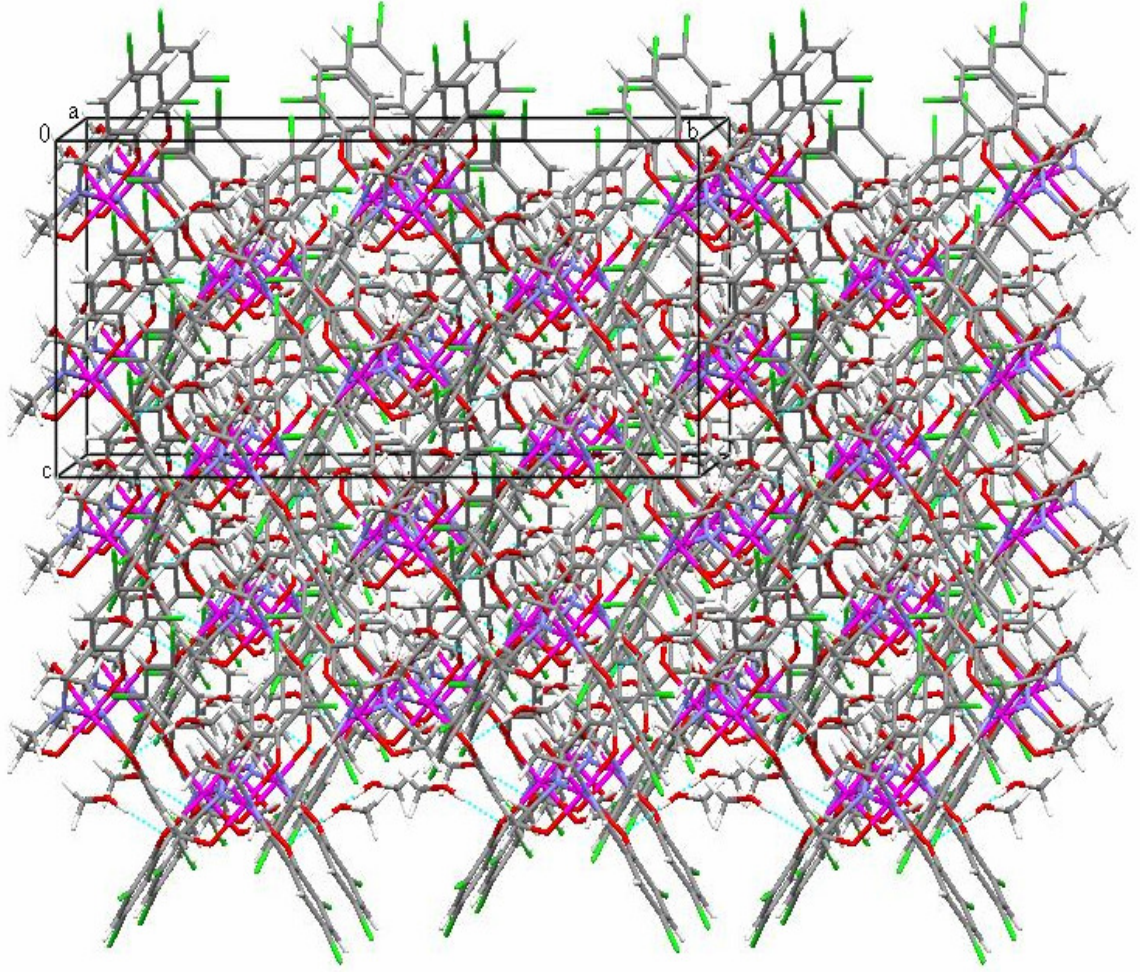
Şekil 4.9. YS-5 kompleksinin moleküler yapısı.

Şekil 4.9'da görüldüğü üzere YS-5, diğer üç dişli Schiff baz tabanlı iki ve dört çekirdekli komplekslerin aksine tek çekirdekli bir Mn kompleksi olmuştur. X-ışınları yapı analizi sonuçları, birim hücrede onaltı molekülü bulunan YS-5 kompleksinin ortorombik *Fdd2* uzay grubunda kristallendiğini göstermiştir.

Mangan iyonu, üç dişli Schiff bazı ligandlarının her ikisinde iki oksijen ve bir azot atomuna bağlanarak tek çekirdekli bir yapı oluşturmuştur. Ayrıca yapısında serbest halde bir metanol molekülü bulunmaktadır. Mangan iyonu altı koordinasyonludur. Tek çekirdekli YS-5 kompleksinde Mn(III) atomlarının koordinasyonunu oluşturan atomlar arası bağ uzunlukları ve bağ açılarından bazıları Çizelge 4.10'da verilmiştir.

Çizelge 4.10. YS-5 kompleksinde Mn atomunun koordinasyonunu oluşturan atomlar arasındaki bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).

<i>Bağ uzunlukları (Å)</i>			
Mn1—O1	2.044 (3)	Mn1—O4	1.871 (3)
Mn1—O2	2.340 (3)	Mn1—N1	2.075 (3)
Mn1—O3	1.904 (3)	Mn1—N2	2.004 (3)
<i>Bağ açıları (°)</i>			
O1-Mn1-O2	162.73 (11)	O4-Mn1-O2	93.10 (11)
O1-Mn1-N1	86.86 (12)	O4-Mn1-O3	173.79 (13)
O3-Mn1-O1	88.81 (12)	O4-Mn1-N1	89.48 (12)
O3-Mn1-O2	86.76 (12)	O4-Mn1-N2	83.19 (13)
O3-Mn1-N1	96.53 (13)	N1-Mn1-O2	77.08 (12)
O3-Mn1-N2	90.62 (13)	N2-Mn1-O1	112.52 (12)
O4-Mn1-O1	93.08 (12)	N2-Mn1-O2	84.24 (11)



Şekil 4.10. YS-5 kompleksinin a-ekseni boyunca 3-boyutta (3D) paketlenmiş yapısı.

YS-5'in Şekil 4.10'da gösterilen paketlenmiş yapısı incelendiğinde kristalin a-ekseni boyunca üç boyutta düzenlendiği görülmektedir. Üç boyutlu bu paket yapıda mangan iyonunun etrafını çevreleyen ligandların komşu moleküller ile zayıf ligand...ligand etkileşmesi yaptıkları ve moleküller arası bağ yapmayan Cl...Cl etkileşme uzunluklarının 3.409 Å ve 3.471 Å olduğu bulunmuştur. Ayrıca molekül içi zayıf hidrojen bağı (O5-H5...O1) 2.163 Å kadardır. Birbirine en yakın komşu iki molekül arasındaki bağ yapmayan Mn...Mn uzunluğu ise 6.117 Å'dür.

#### 4.1.6. YS-6 Kompleksinin Kristal Yapısı

YS-6 kompleksinin X-ışınları yapı analizi sonucu elde edilen kristalografik bilgileri Çizelge 4.11’de verilmiştir. YS-6 kompleksinin moleküler yapısı ise Şekil 4.11’de gösterilmiştir.

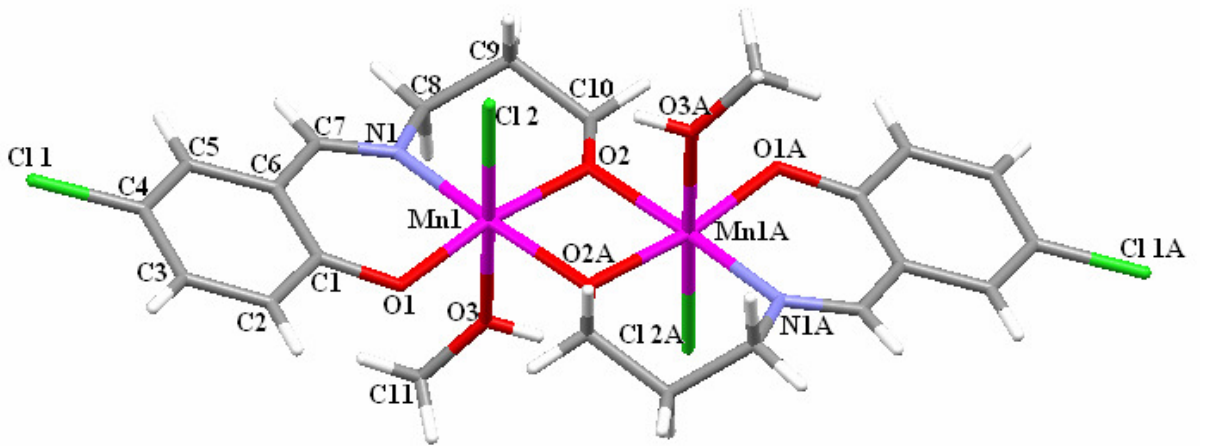
Çizelge 4.11. YS-6 kompleksine ait kristalografik bilgiler

Difraktometre	XCalibur
Dalgaboyu (MoK $\alpha$ ), (Å)	0.71073
Kristalin şekli	Prizmatik
Kristalin rengi	Siyah
Molekülün kapalı formülü	C <sub>22</sub> H <sub>28</sub> Cl <sub>4</sub> Mn <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>
Molekül ağırlığı (g mol <sup>-1</sup> )	668.14
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	P2 <sub>1</sub> /c
Birim Hücre Parametreleri	a= 10.295 (5) Å $\alpha$ = 90° b= 17.826 (5) Å $\beta$ = 101.897(5)° c= 7.705 (5) Å $\gamma$ = 90°
Birim hücre hacmi [Å <sup>3</sup> ]	1383.6 (12)
Birim hücredeki molekül sayısı	2
Kristalin yoğunluğu(hesaplanan), (g.cm <sup>-3</sup> )	1.604
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	1.34
$\theta_{\min}$ - $\theta_{\max}$ (°)	3.8 - 28.9
h,k,l aralığı	-13 ≤ h ≤ 11 -22 ≤ k ≤ 22 -9 ≤ l ≤ 9
Ölçülen yansımaya sayısı	7352
Bağımsız yansımaya sayısı	3129 [R <sub>int</sub> =0.040]
Gözlenen yansımaya sayısı	1903 [I > 2 $\sigma$ (I)]
S	0.90
R <sub>1</sub>	0.045
wR <sub>2</sub>	0.114

X-ışınları yapı analizi sonuçları birim hücreinde iki molekülü bulunan YS-6 kompleksinin monoklinik *P21/c* uzay grubunda kristallendiğini göstermiştir. Mangan iyonları, üç dişli Schiff bazı ligandının alkokside oksijenleri tarafından köprülenerek dimerik bir yapı oluşturmuştur.

Genel olarak Schiff bazlı Mangan (II) kompleksleri havaya duyarlıdır ve kolaylıkla oksidize olup Mangan(III) komplekslerine dönüşebilme özelliği göstermektedirler [52]. X-ışınları yapı analizi de YS-6'ün dimerik Mn(III) kompleksi olduğunu göstermektedir ki bu da kristalin sentezlenmesi aşamasında havaya karşı olan duyarlılığından dolayı Mn(II) nin yükseltgenerek Mn(III) durumuna geldiğini göstermektedir.

Şekil 4.11'de moleküler yapısı gösterilen YS-6 kristalindeki her iki Mn atomu da altı koordinasyondur. Bu iki çekirdekli birim kristalografik inversiyon merkezine sahiptir. Her iki Mn(III) iyonunun ekvatorial konumları Schiff baz ligandının üç oksijen ve bir N atomu ile doldurulmuş ve moleküldeki Mn(III) iyonları  $N_1O_3$  koordinasyon düzleminde 0.081 Å kadar saptır. Mn(III) iyonlarının aksensel konumları ise bir Klor iyonu ve MeOH ile koordine olmuş bir Oksijen atomu ile doldurulmuştur. YS-6 kompleksine ait seçilen bazı bağ uzunlukları ve bağ açıları Çizelge 4.12'de verilmiştir.



Şekil 4.11. YS-6 kompleksinin moleküler yapısı.

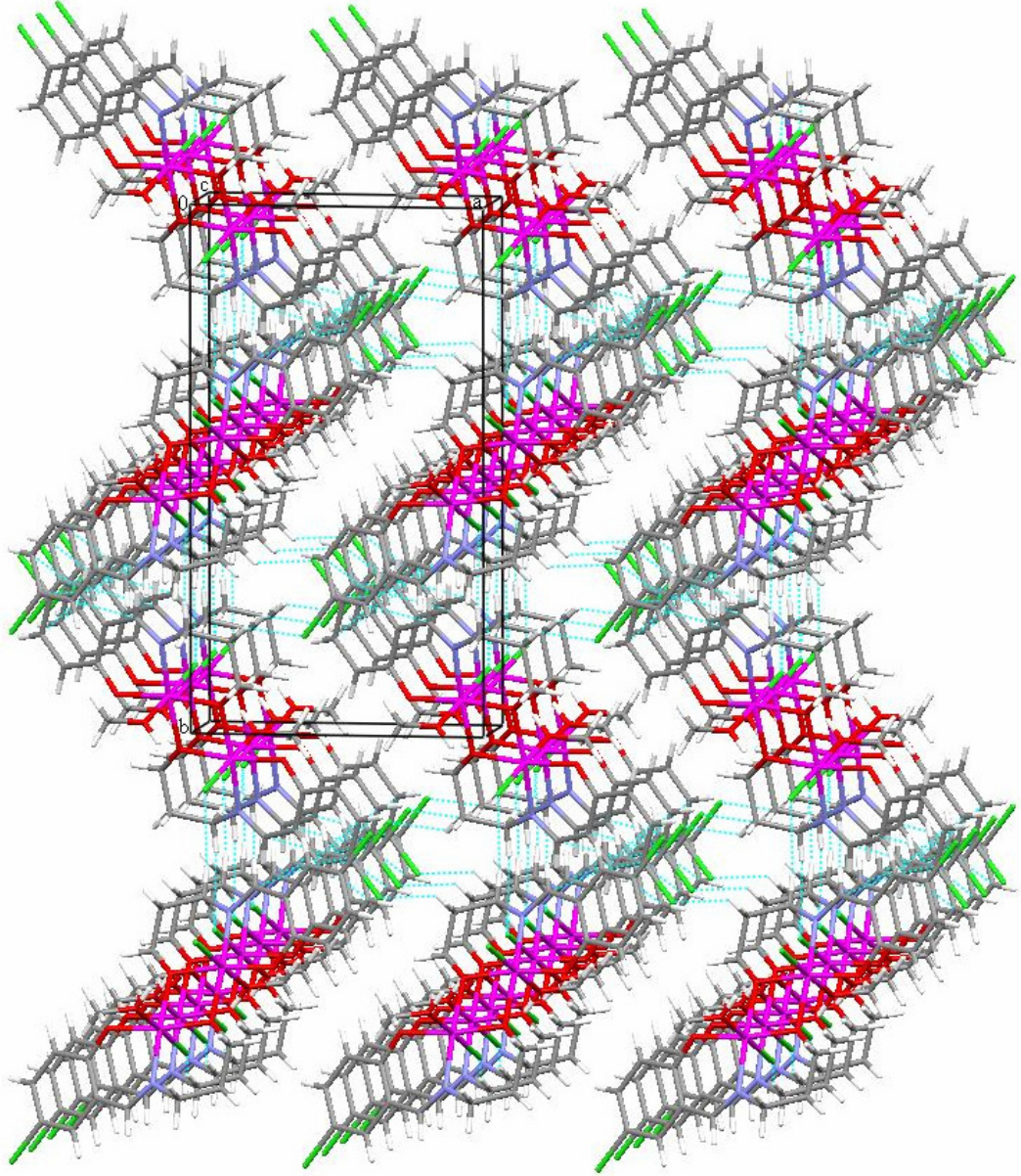
Çizelge 4.12. YS-6 kompleksinde Mn atomunun koordinasyonunu oluşturan atomlar arasındaki bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).

<i>Bağ uzunlukları (Å)</i>			
Mn1-O1	1.867 (2)	Mn1-N1	1.996 (2)
Mn1-O2	1.918 (2)	Mn1-Cl 2	2.552 (2)
Mn1-O3	2.268 (3)	Mn1-O2A	1.943 (2)
<i>Bağ açıları (°)</i>			
O1-Mn1-N1	91.38 (9)	O2-Mn1-N1	94.72 (9)
O1-Mn1-O2	172.26 (8)	O2-Mn1-O2A	78.33 (9)
O1-Mn1-O3	89.15 (11)	O2-Mn1-Cl2	93.84 (7)
O1-Mn1-Cl2	90.63 (8)	O2A-Mn1-N1	171.57 (9)
O1-Mn1-O2A	95.19 (9)	O2A-Mn1-Cl2	92.45 (7)
N1-Mn1-O3	86.15 (11)	O3-Mn1-Cl2	178.89 (7)
Mn1-O2-Mn1A	101.67 (9)	N1-Mn1-Cl2	92.76 (8)

YS-6'ün kendi sınıfındaki diğer komplekslerde de [52-56] gözleendiği gibi Mn etrafındaki koordinasyon bölgesi Mn1–O2–Mn1A–O2A atomlarının oluşturduğu 0° lik torsiyon açısıyla kesinlikle düzlemseldir. Sırasıyla 2.268 (3) Å ve 2.552 (2) Å olan Mn-O3 ve Mn-Cl2 bağ uzunlukları d<sup>4</sup> metal merkezinin Jahn-Teller sapmasından dolayı uzamışlardır. Molekül içi bağ yapmayan Mn···Mn uzunluğu 2.994 Å'dur ve bu değer benzer komplekslerdekinden (2.869, 2.855, 2.848 Å) [54,55,57] çok az büyük olmakla beraber benzer yapıdaki 3.007 Å'luk [56] değerle kıyaslanabilir büyüklüktedir.

YS-6 kristalinin moleküler paketlenmesi Şekil 4.12'de gösterilmiştir. Bu paketlenmiş yapı incelendiğinde kristalin zigzag şeklinde üç boyutlu zincirleme bir yapı oluşturduğu görülmektedir.





Şekil 4.12. YS-6 kompleksinin c-ekseni boyunca 3-boyutta (3D) paketlenmiş yapısı.

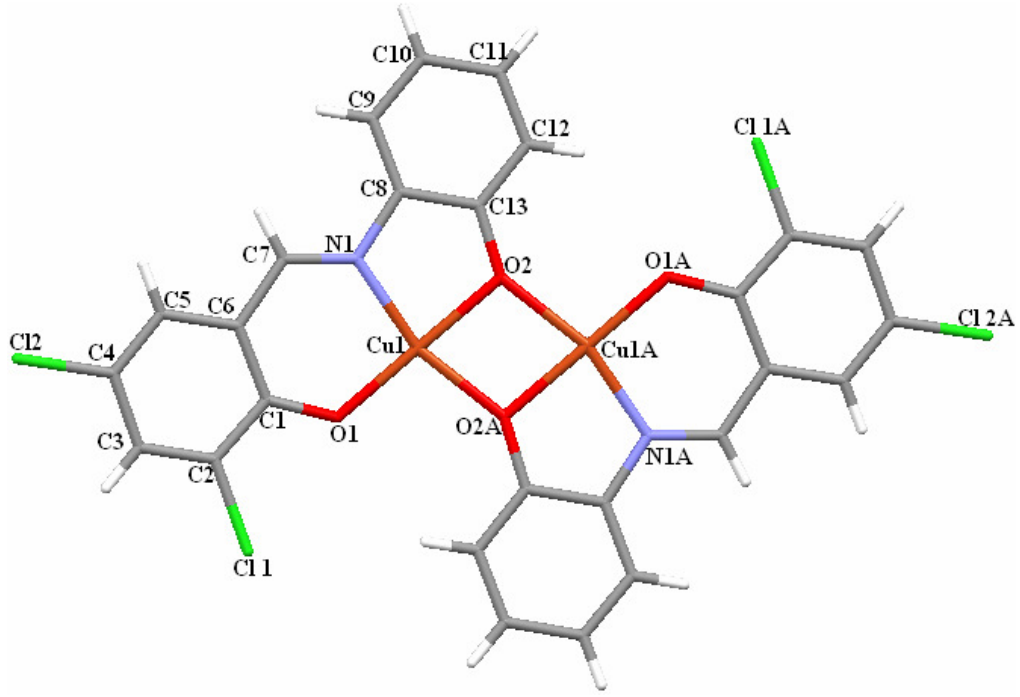
#### 4.1.7. YS-7 Kompleksinin Kristal Yapısı

YS-7 kompleksinin X-ışınları yapı analizi sonucu elde edilen kristalografik bilgileri Çizelge 4.13'te verilmiştir. YS-7 kompleksinin moleküler yapısı ise Şekil 4.13'te gösterilmiştir.



Çizelge 4.13. YS-7 kompleksine ait kristalografik bilgiler

Difraktometre	Xcalibur
Dalgaboyu (MoK $\alpha$ ), (Å)	0.71073
Kristalin şekli	Çubuk
Kristalin rengi	Yeşil
Molekülün kapalı formülü	C13 H7 Cl2 Cu N O2
Molekül ağırlığı (g mol <sup>-1</sup> )	343.65
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>
Birim Hücre Parametreleri	a= 5.2082(3) Å $\alpha= 90^\circ$
	b= 15.8065(12)Å $\beta= 106.717(6)^\circ$
	c= 15.2221(12) Å $\gamma= 90^\circ$
Birim hücre hacmi [Å <sup>3</sup> ]	1200.17 (15)
Birim hücredeki molekül sayısı	4
Kristalin yoğunluğu(hesaplanan), (g.cm <sup>-3</sup> )	1.902
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	2.26
$\theta_{\min}$ - $\theta_{\max}$ (°)	4.1 - 28.7
h,k,l aralığı	$-6 \leq h \leq 7$
	$-20 \leq k \leq 20$
	$-20 \leq l \leq 19$
Ölçülen yansıma sayısı	6611
Bağımsız yansıma sayısı	2703 [ $R_{\text{int}}=0.046$ ]
Gözlenen yansıma sayısı	1567 [ $I > 2\sigma(I)$ ]
S	0.82
$R_1$	0.037
$wR_2$	0.075

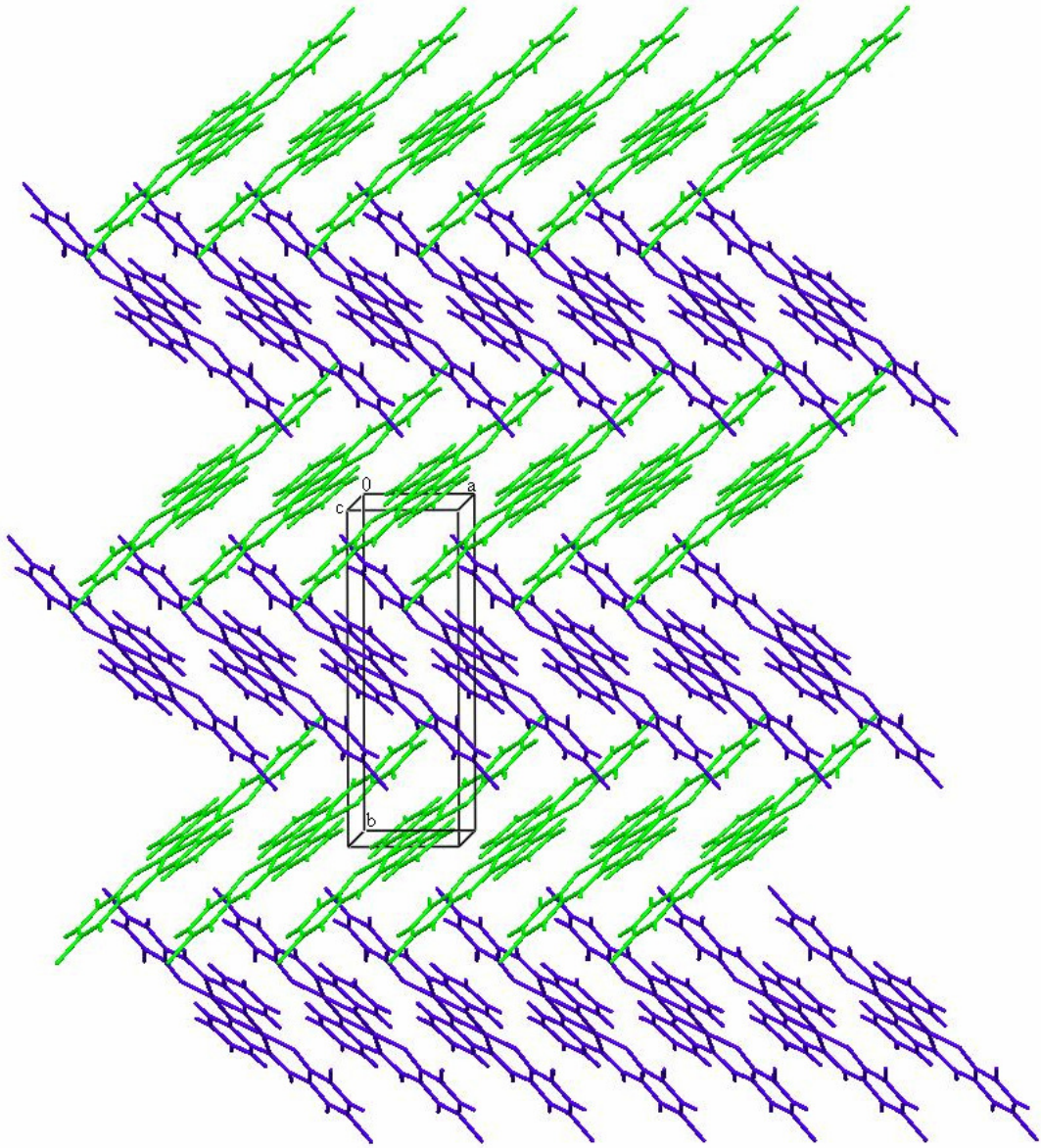


Şekil 4.13. YS-7 kompleksinin moleküler yapısı.

Şekil 4.13'te moleküler yapısı gösterilen YS-7 kristalindeki her iki Cu atomu da dört koordinasyonludur. Bu iki çekirdekli birim kristalografik inversiyon merkezine sahiptir. Her iki Cu(II) iyonunun ekvatorial konumları Schiff baz ligandının üç oksijen ve bir N atomu ile doldurulmuştur. Bağ yapmayan molekül içi Cu...Cu uzunluğu 2.994 Å dur ve bu değer benzer yapıdaki komplekslerle uyum içerisindedir [58,59]. YS-7 kompleksine ait seçilen bazı bağ uzunlukları ve bağ açıları Çizelge 4.14'te verilmiştir.

Çizelge 4.14. YS-7 kompleksinde Cu atomunun koordinasyonunu oluşturan atomlar arasındaki bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).

<i>Bağ uzunlukları (Å)</i>		<i>Bağ açıları (°)</i>	
Cu1-O1	1.866 (2)	O1-Cu1-N1	96.35 (10)
Cu1-O2	1.930 (2)	N1-Cu1-O2	84.03 (10)
Cu1-N1	1.926 (3)	O2-Cu1-O2A	78.74 (11)
Cu1-O2A	1.944 (2)	O1-Cu1-O2A	100.89 (9)
		Cu1-O2-Cu1A	101.26 (11)



Şekil 4.14. YS-7 kompleksinin c-ekseni boyunca 3-boyutta (3D) paketlenmiş yapısı.

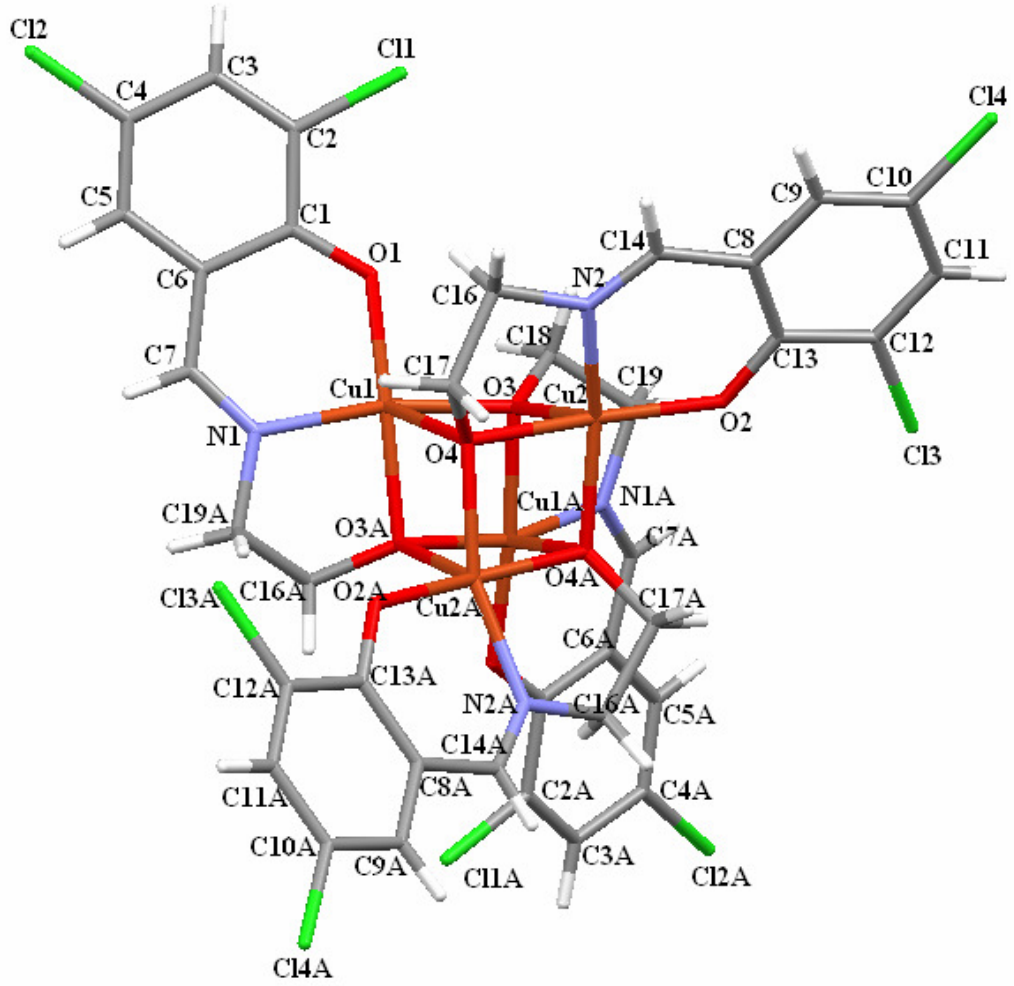
YS-7 in Şekil 4.14'te gösterilen paketlenmiş yapısı incelendiğinde kristalin birbirine çapraz şekilde konumlanmış zigzag şeklinde üç boyutlu bir yapı oluşturduğu görülmektedir. Üç boyutlu bu paket yapıda bakır iyonlarının etrafını çevreleyen ligandların komşu moleküller ile zayıf ligand...ligand etkileşmesi yaptıkları belirlenmiştir. Moleküller arası bağ yapmayan Cl...Cl uzunluklarının her birinin 3.435 Å olduğu bulunmuştur. Birbirine en yakın komşu iki molekül arasındaki bağ yapmayan Cu...Cu uzunluğu ise 3.375 Å'dür.

#### 4.1.8. YS-8 Kompleksinin Kristal Yapısı

YS-8 kompleksinin X-ışınları yapı analizi sonucu elde edilen kristalografik bilgileri Çizelge 4.15'te verilmiştir. YS-8 kompleksinin moleküler yapısı ise Şekil 4.15'te gösterilmiştir.

Çizelge 4.15. YS-8 kompleksine ait kristalografik bilgiler.

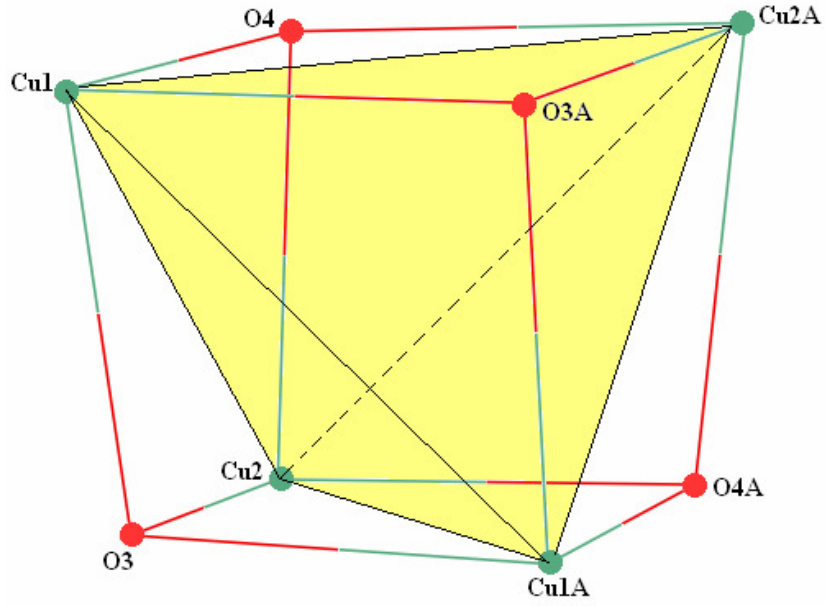
Difraktometre	Xcalibur
Dalgaboyu (MoK $\alpha$ ), (Å)	0.71073
Kristalin şekli	Çubuk
Kristalin rengi	Yeşil
Molekülün kapalı formülü	C <sub>36</sub> H <sub>28</sub> Cl <sub>8</sub> Cu <sub>4</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub>
Molekül ağırlığı (g mol <sup>-1</sup> )	1182.38
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	C2/c
Birim Hücre Parametreleri	a= 27.661(3) Å $\alpha$ = 90° b= 7.3834(4) Å $\beta$ = 130.051(19)° c= 27.271(3) Å $\gamma$ = 90°
Birim hücre hacmi [Å <sup>3</sup> ]	4263.4 (7)
Birim hücredeki molekül sayısı	4
Kristalin yoğunluğu(hesaplanan), (g.cm <sup>-3</sup> )	1.842
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	2.52
$\theta_{\min}$ - $\theta_{\max}$ (°)	3.7 – 32.5
h,k,l aralığı	-40 ≤ h ≤ 40 -11 ≤ k ≤ 10 -40 ≤ l ≤ 39
Ölçülen yansıma sayısı	29037
Bağımsız yansıma sayısı	7125 [ $R_{\text{int}}$ =0.213]
Gözlenen yansıma sayısı	1930 [ $I > 2\sigma(I)$ ]
S	0.72
$R_1$	0.058
$wR_2$	0.068



Şekil 4.15. YS-8 kompleksinin moleküler yapısı.

X-ışınları yapı analizi YS-8 kompleksinin Bakır atomlarının beş koordinasyonlu olduğunu ve dört çekirdekli olarak kübik yapıda düzenlendiğini göstermektedir. Her bir Cu(II) iyonu üç dişli Schiff baz ligandının iki oksijen ve bir nitrojen atomu ve kübik birimdeki komşu iki oksijen atomu ile çevrelenmiştir. Bakır atomları bozulmuş kare piramit koordinasyonuna sahiptirler. Cu(II) atomları Schiff bazı ligandının O-N-O atomları ile komşu Schiff baz ligandının amine grubundaki Oksijen atomu tarafından oluşturulan düzlemden sırasıyla 0.158 Å ve 0.184 Å kadar sapsmışlardır.

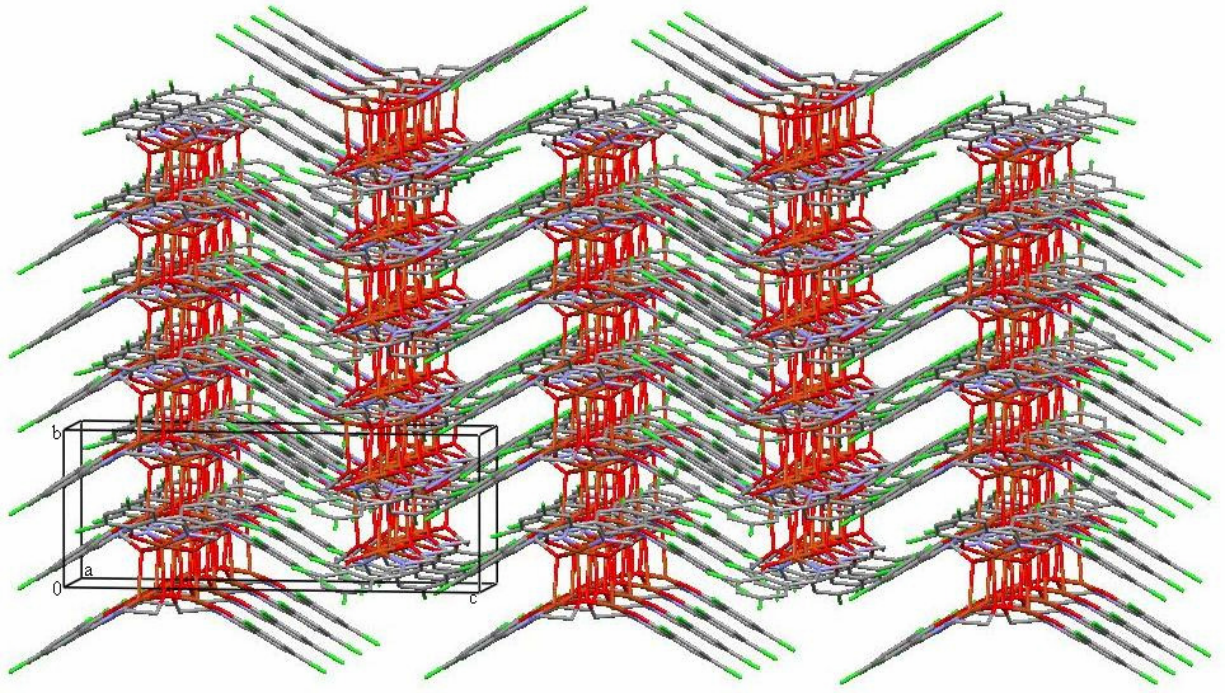
Moleküler yapıda bağ yapmayan molekül içi Cu...Cu uzunlukları 3.243, 3.335 Å'dur. Bu değerler rapor edilen benzer komplekslerdeki benzerdir [60-62]. Şekil 4.16'da YS-8 kompleksinin merkezindeki kübik yapı ve Şekil 4.17'de ise YS-8 kompleksinin moleküler paketlenmesi gösterilmiştir. YS-8 kompleksinde Cu atomunun koordinasyonunu oluşturan atomlar arasındaki seçilen bazı bağ uzunlukları ve bağ açıları Çizelge 4.16'da verilmiştir.



Şekil 4.16. YS-8 kompleksinin kübik merkezi.

YS-8 kompleksinin merkezindeki yapıya bakıldığında Bakır atomlarının Schiff bazı ligandının oksijenleriyle beraber kübik bir yapı oluşturduğu görülmektedir. Cu(II) atomları küpün çapraz köşelerinde konumlanmışlardır. Bakır atomları bağ yapmayan molekül içi kısa mesafelerle dört yüzlü bir piramit şeklini oluşturmaktadırlar.





Şekil 4.17. YS-8 kompleksinin a-ekseni boyunca 3-boyutlu (3D) paketlenmiş yapısı.

Şekil 4.17'den de görüldüğü gibi YS-8 kompleksi 3 boyutta birbirine ters ve paralel konumlanarak tekrarlanmış oldukça ilginç bir paketlenme göstermektedir. Üç boyutlu bu paket yapıda kübik korun etrafını çevreleyen ligandların komşu moleküller ile zayıf ligand...ligand etkileşmesi yaptıkları ve moleküller arası bağ yapmayan Cl...Cl uzunluklarının  $3.347 \text{ \AA}$  ve  $3.491 \text{ \AA}$  olduğu bulunmuştur. Paketlenmiş yapıda birbirine en yakın uzaklıktaki komşu moleküller arasındaki bağ yapmayan Cu...Cu uzunluğu  $9.77 \text{ \AA}$ 'dür.

Çizelge 4.16. YS-8 kompleksinde Cu atomunun koordinasyonunu oluşturan atomlar arasındaki bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).

*Bağ uzunlukları (Å)*

Cu1—O1	1.883 (3)	Cu2—O2	1.887 (3)
Cu1—N1	1.913 (4)	Cu2—N2	1.924 (4)
Cu1—O3	1.949 (3)	Cu2—O4	1.961 (3)
Cu1—O3A	1.979 (3)	Cu2—O4A	1.966 (3)
Cu1—O4	2.345 (3)	Cu2—O3	2.311 (3)
Cu1—Cu1A	2.8920 (15)	Cu2—Cu2A	2.9198 (13)

*Bağ açıları (°)*

O1—Cu1—N1	95.13 (17)	O2—Cu2—N2	94.68 (17)
O1—Cu1—O3	95.42 (13)	O2—Cu2—O4	173.42 (13)
O1—Cu1—O3A	172.95 (14)	O2—Cu2—O4A	97.22 (14)
O1—Cu1—O4	108.60 (12)	O2—Cu2—O3	104.89 (13)
O1—Cu1—Cu1A	134.23 (11)	O2—Cu2—Cu2A	135.69 (11)
N1—Cu1—O3	163.58 (16)	N2—Cu2—O3	113.21 (14)
N1—Cu1—O3A	84.91 (16)	N2—Cu2—Cu2A	120.64 (13)
N1—Cu1—O4	107.50 (13)	N2—Cu2—O4	83.99 (16)
N1—Cu1—Cu1A	122.11 (13)	N2—Cu2—O4A	160.01 (14)
O3—Cu1—O3A	83.08 (12)	O3—Cu2—Cu2A	86.04 (7)
O3—Cu1—O4	80.89 (12)	O4—Cu2—O4A	82.35 (16)
O3—Cu1—Cu1A	42.98 (9)	O4—Cu2—Cu2A	42.05 (9)
O3A—Cu1—O4	78.02 (11)	O4—Cu2—O3	81.51 (12)
O3A—Cu1—Cu1A	42.18 (8)	O4A—Cu2—O3	79.08 (12)
O4—Cu1—Cu1A	86.18 (9)	O4A—Cu2—Cu2A	41.90 (10)
Cu1—O3—Cu2	98.79 (12)	Cu2—O4—Cu1	97.33 (13)
Cu1—O3—Cu1A	94.83 (12)	Cu2A—O4—Cu1	101.00 (13)

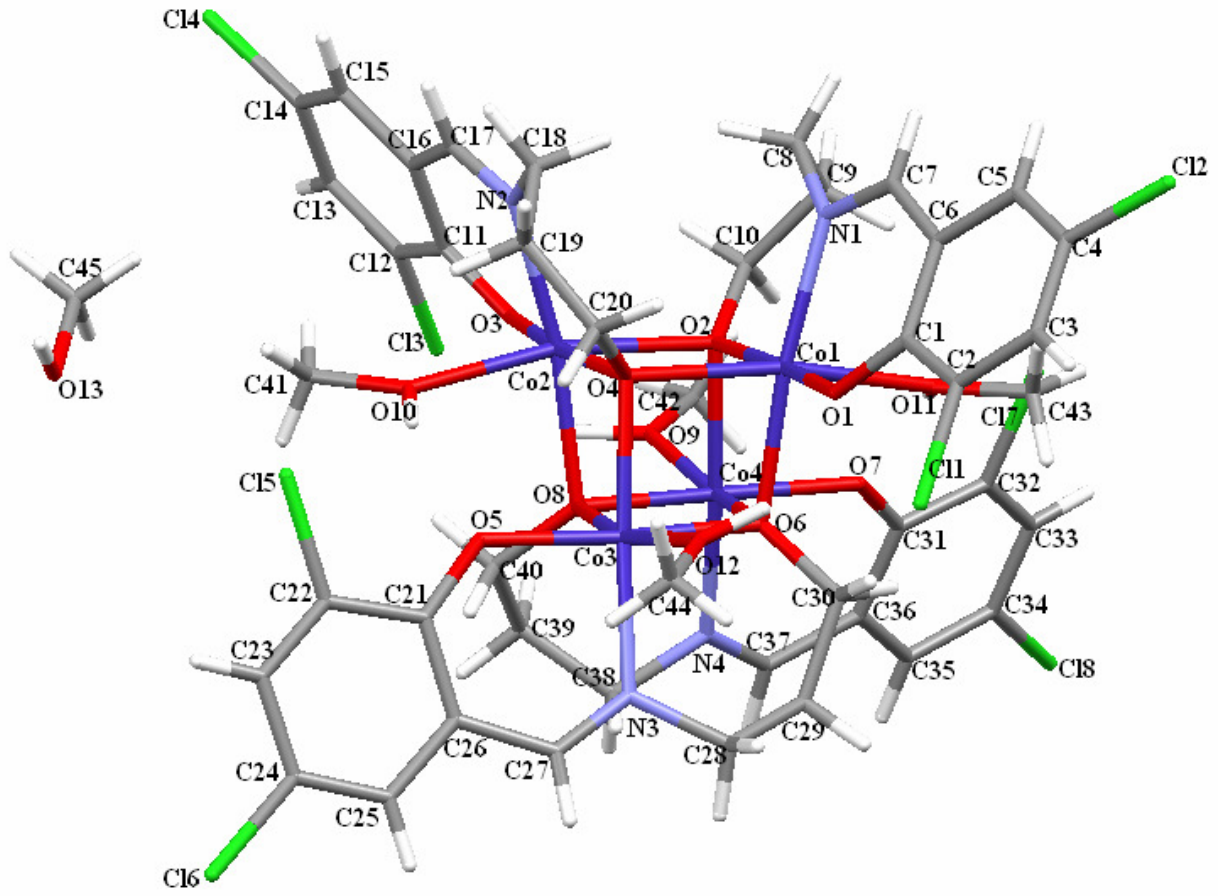


#### 4.1.9. YS-9 Kompleksinin Kristal Yapısı

YS-9 kompleksinin X-ışınları yapı analizi sonucu elde edilen kristalografik bilgileri Çizelge 4.17’de verilmiştir. YS-8 kompleksinin moleküler yapısı ise Şekil 4.18’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.17. YS-9 kompleksine ait kristalografik bilgiler

Difraktometre	Xcalibur
Dalgaboyu (MoK $\alpha$ ), (Å)	0.71073
Kristalin şekli	Prizmatik
Kristalin rengi	Turuncu
Molekülün kapalı formülü	C <sub>45</sub> H <sub>56</sub> Cl <sub>8</sub> Co <sub>4</sub> N <sub>4</sub> O <sub>13</sub>
Molekül ağırlığı (g mol <sup>-1</sup> )	1380.26
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	<i>P21/c</i>
Birim Hücre Parametreleri	a= 16.3876(4) Å $\alpha$ = 90° b= 18.6598(5) Å $\beta$ = 118.252(2)° c= 21.8181(9) Å $\gamma$ = 90°
Birim hücre hacmi [Å <sup>3</sup> ]	5877.0 (3)
Birim hücredeki molekül sayısı	4
Kristalin yoğunluğu(hesaplanan), (g.cm <sup>-3</sup> )	1.560
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	1.53
$\theta_{\min}$ - $\theta_{\max}$ (°)	3.8 – 30.6
h,k,l aralığı	$-23 \leq h \leq 23$ $-26 \leq k \leq 26$ $-30 \leq l \leq 30$
Ölçülen yansıma sayısı	39489
Bağımsız yansıma sayısı	15862 [ $R_{\text{int}}=0.058$ ]
Gözlenen yansıma sayısı	6366 [ $I > 2\sigma(I)$ ]
S	1.09
$R_1$	0.067
$wR_2$	0.187



Şekil 4.18. YS-9 kompleksinin moleküler yapısı.

X-ışınları yapı analizi YS-9 kompleksinin Kobalt atomlarının altı koordinasyonlu olduğunu ve kübik yapıda düzenlendiğini göstermektedir. Her bir Co(II) atomu üç dişli Schiff baz ligandının iki O ve bir N atomu ile yakınındaki iki Schiff baz ligandının amin grubundaki O atomlarına bağlanmıştır. Her bir Kobalt atomu aynı zamanda Schiff bazı ile oluşturduğu ONO düzlemine dik bir eksenle OH-CH<sub>3</sub> grubu ile koordinasyonunu tamamlamıştır.

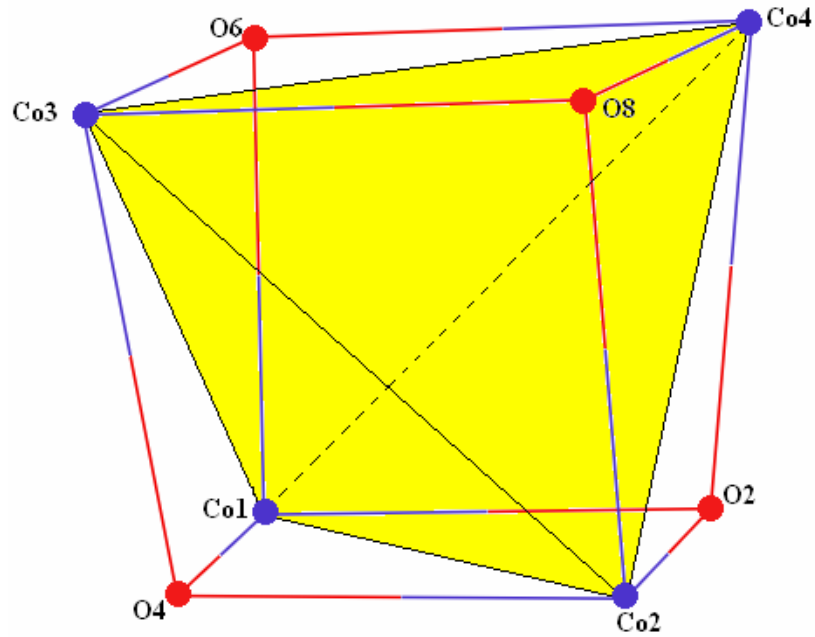
Şekil 4.19'da YS-9 kompleksinin merkezindeki kübik yapı ve Şekil 4.20'de ise YS-9 kompleksinin moleküler paketlenmesi gösterilmiştir. YS-9 kompleksinde kobalt atomlarının koordinasyonunu oluşturan atomlar arasındaki seçilen bazı bağ uzunlukları ve bağ açıları Çizelge 4.18'de verilmiştir.

Çizelge 4.18. YS-9 kompleksinde Co atomunun koordinasyonunu oluşturan atomlar arasındaki bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).

Bağ uzunlukları (Å)			
Co1-O1	2.025 (3)	Co3-O5	2.015 (4)
Co1-O2	2.042 (3)	Co3-O6	2.030 (3)
Co1-N1	2.091 (4)	Co3-N3	2.093 (4)
Co1-O6	2.128 (3)	Co3-O4	2.124 (3)
Co1-O4	2.160 (3)	Co3-O8	2.178 (3)
Co1-O11	2.195 (4)	Co3-O12	2.199 (4)
Co2-O3	2.017 (3)	Co4-O7	1.998 (4)
Co2-O4	2.047 (3)	Co4-O8	2.035 (4)
Co2-N2	2.089 (4)	Co4-N4	2.083 (5)
Co2-O8	2.134 (3)	Co4-O2	2.107 (3)
Co2-O10	2.165 (4)	Co4-O6	2.164 (3)
Co2-O2	2.161 (3)	Co4-O9	2.272 (4)
Bağ açıları (°)			
O1-Co1-O2	172.76 (15)	O6-Co3-N3	95.44 (16)
O1-Co1-O4	93.50 (14)	O6-Co3-O4	85.61 (13)
O1-Co1-O6	94.89 (13)	O6-Co3-O8	79.11 (13)
O1-Co1-O11	95.57 (15)	O6-Co3-O12	89.39 (14)
O1-Co1-N1	88.34 (16)	O6-Co4-O9	167.13 (13)
O2-Co1-N1	93.34 (15)	O7-Co4-O8	172.87 (14)
O2-Co1-O4	79.27 (13)	O7-Co4-N4	88.26 (18)
O2-Co1-O6	84.47 (12)	O7-Co4-O2	92.64 (14)
O2-Co1-O11	91.57 (14)	O7-Co4-O6	93.57 (14)
O2-Co4-O9	87.01 (13)	O7-Co4-O9	93.70 (15)
O2-Co4-O6	82.06 (12)	O8-Co2-O10	86.55 (14)
O3-Co2-O4	171.44 (16)	O8-Co2-O2	82.11 (13)
O3-Co2-N2	88.01 (16)	O8-Co3-O12	165.56 (14)
O3-Co2-O8	94.38 (14)	O8-Co4-N4	94.33 (17)
O3-Co2-O10	95.97 (16)	O8-Co4-O2	85.84 (13)
O3-Co2-O2	92.38 (14)	O8-Co4-O6	79.32 (13)
O4-Co1-O11	165.63 (14)	O8-Co4-O9	93.18 (14)

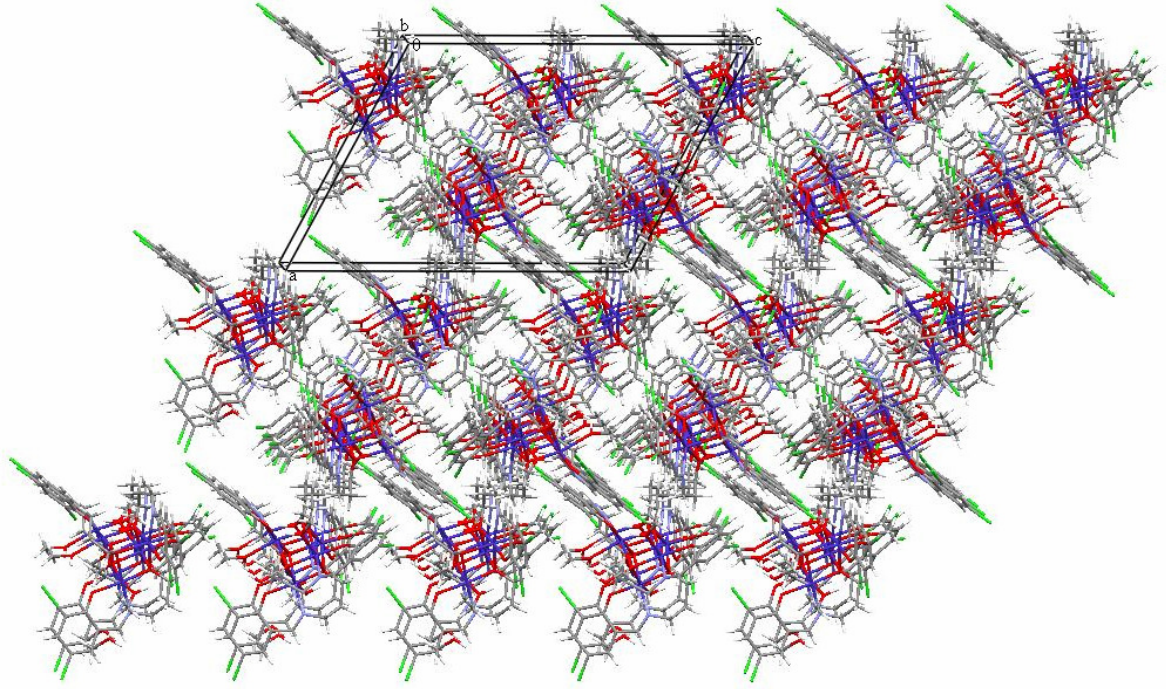
Çizelge 4.18.(devamı) YS-9 kompleksinde Co atomunun koordinasyonunu oluşturan atomlar arasındaki bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).

Bağ açıları (°)			
O4-Co2-N2	93.19 (15)	O10-Co2-O2	166.39 (13)
O4-Co2-O8	85.85 (13)	N1-Co1-O4	105.55 (16)
O4-Co2-O10	92.58 (15)	N1-Co1-O6	171.31 (15)
O4-Co2-O2	79.17 (13)	N1-Co1-O11	85.86 (16)
O4-Co3-O8	82.88 (12)	N2-Co2-O2	107.25 (16)
O4-Co3-O12	87.59 (13)	N2-Co2-O8	170.26 (17)
O5-Co3-O6	172.66 (13)	N2-Co2-O10	83.82 (17)
O5-Co3-N3	89.07 (17)	N3-Co3-O4	170.71 (16)
O5-Co3-O4	90.88 (14)	N3-Co3-O8	106.39 (16)
O5-Co3-O8	94.08 (14)	N3-Co3-O12	83.19 (16)
O5-Co3-O12	96.91 (15)	N4-Co4-O2	170.99 (15)
O6-Co1-O4	82.34 (13)	N4-Co4-O6	106.85 (15)
O6-Co1-O11	85.80 (14)	N4-Co4-O9	83.98 (15)



Şekil 4.19. YS-9 kompleksinin kübik merkezi.

YS-9 kristalinin Şekil 4.19'daki kübik merkezine bakıldığında metal atomlarının bir küpün çapraz köşegenlerinde konularak oksijen atomlarıyla bağ yaptığı görülmektedir. Kobalt atomlarının bağ yapmayan molekül içi kısa mesafelerle dört yüzlü piramit şeklini oluşturdukları görülmektedir.



Şekil 4.20. YS-9 kompleksinin b-ekseni boyunca 3-boyutlu (3D) paketlenmiş yapısı.

## 4.2. Komplekslerin Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi

### 4.2.1. YS-1 Kompleksinin Manyetik Özellikleri

YS-1 kompleksinin sıcaklığa bağlı manyetik alınganlık ölçümleri 1.8-300 K aralığında yapılmıştır. Elde edilen veriler sonucunda sıcaklığa karşı  $\chi$  ve  $\mu_{eff}$  grafikleri Şekil 4.21'de gösterilmiştir. YS-1 kompleksi için manyetik alınganlığın teorik ifadesi Heisenberg değiş-tokuş Hamiltonyeni ( $H = -2JS_1S_2$ ) kullanılarak elde edilmiş ve denklem (4.1)'de verilmiştir. Hesaplanan manyetik alınganlık değerleri ile deneysel manyetik alınganlık değerleri arasındaki farkı en küçük yapan manyetik parametreler bulunmuştur.

$$\chi = \frac{N g^2 \mu_B^2}{kT} \times \frac{[2e^{2J/kT} + 10e^{6J/kT} + 28e^{12J/kT} + 60e^{20J/kT} + 110e^{30J/kT}]}{[1 + 3e^{2J/kT} + 5e^{6J/kT} + 7e^{12J/kT} + 9e^{20J/kT} + 11e^{30J/kT}]} \times (1 - \rho) \quad (4.1)$$

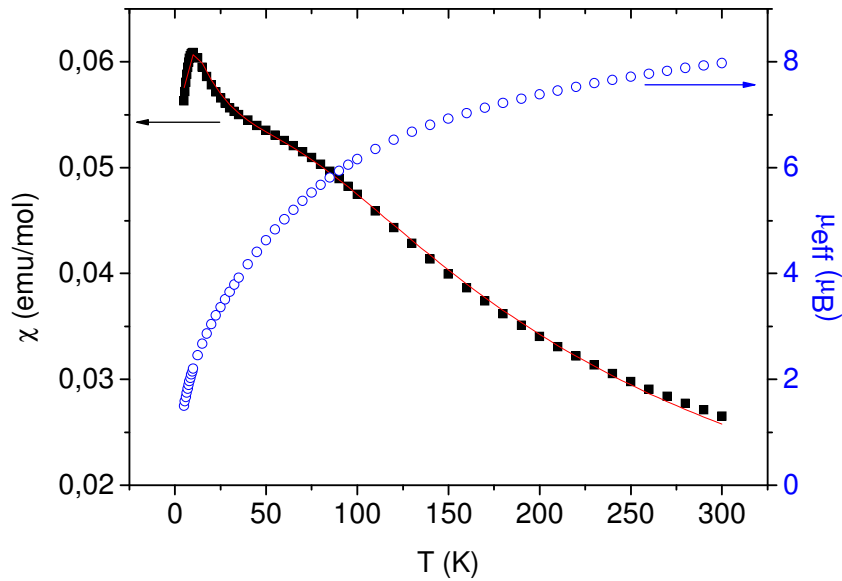
$$+ \frac{N g^2 \mu_B^2}{3k(T - \theta)} S(S + 1) \times \rho$$

Burada,

N: Avagadro sayısı

$\rho$ : Paramanyetik safsızlık katsayısı

$\theta$ : Moleküller arası etkileşmeyi gösteren Weiss tipi düzeltme sabitidir.



Şekil 4.21. YS-1 kompleksinin sıcaklığa bağlı manyetik alınganlık( $\chi$ ) [■] ve etkin manyetik moment ( $\mu_{\text{eff}}$ ) [○] grafiği. (Manyetik alınganlık için Heisenberg modeline dayandırılmış ve deneysel dataya en iyi uyan grafik düz çizgiyle[-] gösterilmiştir.)

Denklem (4.1)'deki ifadeye göre YS-1 kompleksi için deneysel değerlerle en iyi uyumu gösteren manyetik parametreler, en küçük kareler yöntemi ile elde edilmiş ve Çizelge 4.19'da verilmiştir.

Çizelge 4.19. YS-1 kompleksine ait manyetik parametreler.

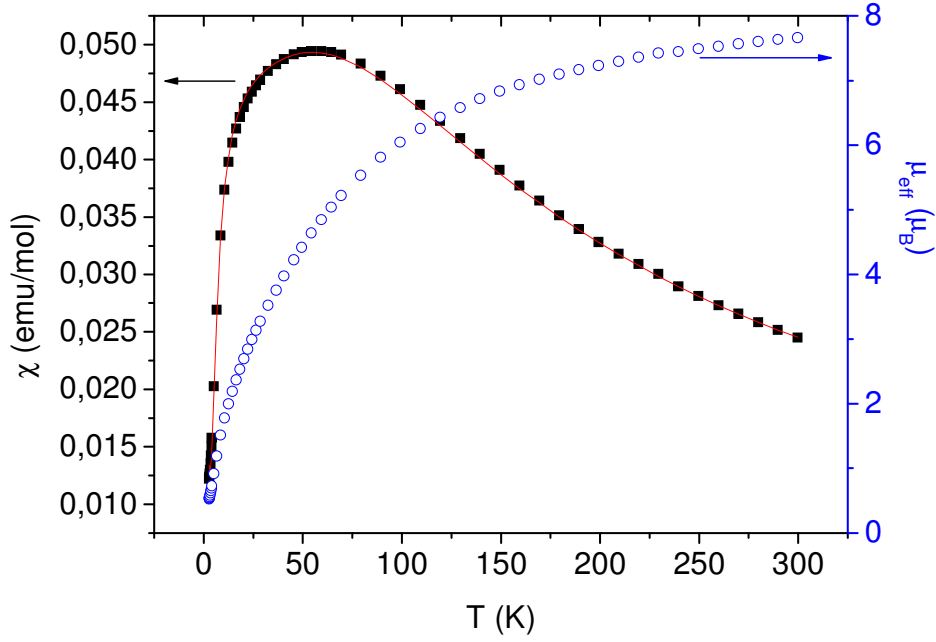
	J (cm <sup>-1</sup> )	g	$\rho$	$\theta$ (K)
<b>YS-1</b>	-7.49	2.14	0.089	-4.14

Manyetik alınganlık değeri ( $\chi$ ) 4-10 K sıcaklık aralığında artmış ve daha sonra 300 K'e kadar monoton bir şekilde azalmıştır. YS-1 kompleksinin etkin manyetik moment ( $\mu_{eff}$ ) değerinin ise düşük sıcaklıklara doğru gidildikçe düzgün bir şekilde 4 K deki 1.50  $\mu_B$  değerine kadar düştüğü görülmektedir. Deneysel etkin manyetik momentin değeri, oda sıcaklığında yaklaşık olarak 7.98  $\mu_B$  olarak bulunmuştur. Bu değer, çiftlenmemiş yüksek spinli (S=5/2) iki Fe(III) merkezi içeren sitemler için beklenen, oda sıcaklığındaki etkin manyetik moment değerinden (8.37  $\mu_B$ ) çok az küçüktür. Sıcaklığın azalması ile manyetik momentte gözlenen düşüş, Fe(III) iyonları arasındaki antiferromanyetik spin-çiftlenimini göstermektedir.

#### 4.2.2. YS-2 Kompleksinin Manyetik Özellikleri

YS-2 kompleksinin sıcaklığa bağlı manyetik alınganlık ölçümleri 2-300 K aralığında yapılmıştır. Elde edilen veriler sonucunda sıcaklığa karşı  $\chi$  ve  $\mu_{eff}$  grafikleri Şekil 4.22'de gösterilmiştir. İki çekirdekli Fe (III) kompleksleri için ( $S_1=S_2=5/2$ ), Heisenberg modeline ( $H=-2JS_1S_2$ ) dayandırılmış manyetik alınganlığın teorik ifadesi denklem (4.2)'de verildiği gibidir.

$$\chi = \frac{Ng^2\mu_B^2}{kT} \times \frac{[2e^{2J/kT} + 10e^{6J/kT} + 28e^{12J/kT} + 60e^{20J/kT} + 110e^{30J/kT}]}{[1 + 3e^{2J/kT} + 5e^{6J/kT} + 7e^{12J/kT} + 9e^{20J/kT} + 11e^{30J/kT}]} \times (1 - \rho) + \frac{Ng^2\mu_B^2}{3kT} S(S+1) \times \rho \quad (4.2)$$



Şekil 4.22. YS-2 kompleksinin sıcaklığa bağlı manyetik alınganlık( $\chi$ ) [■] ve etkin manyetik moment ( $\mu_{\text{eff}}$ ) [○] grafiği. (Manyetik alınganlık için Heisenberg modeline dayandırılmış ve deneysel dataya en iyi uyan grafik düz çizgiyle[-] gösterilmiştir.)

Denklem (4.2)'deki ifadeye göre YS-2 kompleksi için deneysel değerlerle en iyi uyumu gösteren manyetik parametreler, en küçük kareler yöntemi ile elde edilmiş ve Çizelge 4.20'de verilmiştir.

Çizelge 4.20. YS-2 kompleksine ait manyetik parametreler.

	J (cm <sup>-1</sup> )	g	$\rho$
<b>YS-2</b>	-6.85	2.03	0.007

Manyetik alınganlık değeri ( $\chi$ ) 2-55 K sıcaklık aralığında keskin bir şekilde artmış ve daha sonra 300 K'e kadar monoton bir şekilde azalmıştır. Deneysel etkin manyetik momentin değerinin ise düşük sıcaklıklara doğru gidildikçe düzgün bir şekilde 2.8 K deki 0.52  $\mu_B$  değerine kadar düştüğü görülmektedir. Oda sıcaklığında yaklaşık olarak 7.66  $\mu_B$  olarak bulunan etkin manyetik moment değeri serbest Fe(III) iyonunun oda sıcaklığındaki 5.92  $\mu_B$ 'lik değerinden oldukça büyüktür. Bununla



beraber, çiftlenmemiş yüksek spinli ( $S=5/2$ ) iki Fe(III) merkezi içeren sitemler için beklenen, oda sıcaklığındaki etkin manyetik moment değerinden ( $8.37 \mu_B$ ) çok az küçüktür. Sıcaklığın azalması ile manyetik momentte gözlenen düşüş YS-2 kompleksinde Fe(III) iyonları arasındaki antiferromanyetik spin çiftlenimini göstermektedir.

Bu kompleksin kristal yapısı ve manyetik özellikleri ile ilgili çalışmalar *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials-Symposia* dergisinde yayınlanmıştır [15].

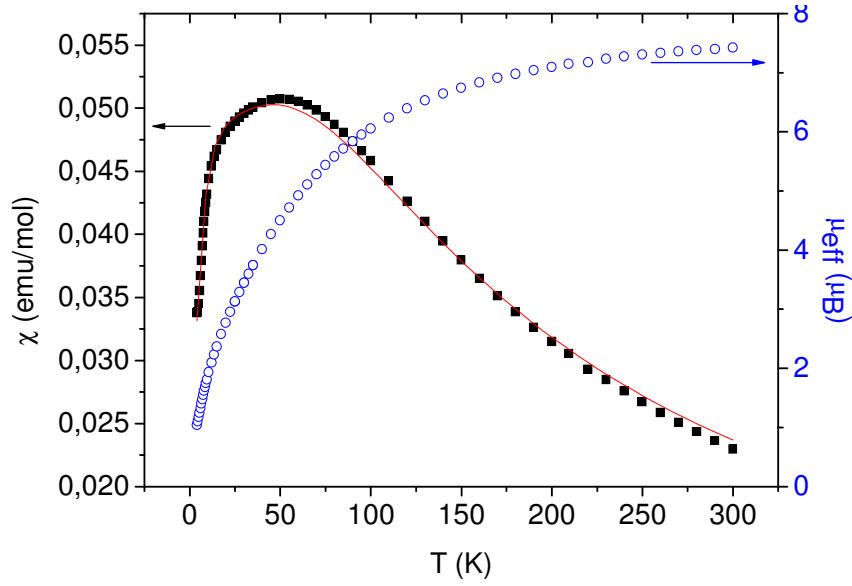
#### 4.2.3. YS-3 Kompleksinin Manyetik Özellikleri

YS-3 kompleksinin sıcaklığa bağlı manyetik alınganlık ölçümleri 2-300 K aralığında yapılmıştır. Elde edilen veriler sonucunda sıcaklığa karşı  $\chi$  ve  $\mu_{eff}$  grafikleri Şekil 4.23'te gösterilmiştir. YS-3 kompleksi için manyetik alınganlığın teorik ifadesi Heisenberg değiş-tokuş Hamiltonyeni ( $H=-2JS_1S_2$ ) kullanılarak elde edilen denklem (4.1)'de verildiği gibidir. Hesaplanan manyetik alınganlık değerleri ile deneysel manyetik alınganlık değerleri arasındaki farkı en küçük yapan manyetik parametreler bulunmuştur.

Denklem (4.1)'deki ifadeye göre YS-3 kompleksi için deneysel değerlerle en iyi uyumu gösteren manyetik parametreler, en küçük kareler yöntemi ile elde edilmiş ve Çizelge 4.21'de verilmiştir.

Çizelge 4.21. YS-3 kompleksine ait manyetik parametreler.

	J ( $\text{cm}^{-1}$ )	g	$\rho$	$\theta$ (K)
<b>YS-3</b>	-6.44	1.99	0.018	1.05



Şekil 4.23. YS-3 kompleksinin sıcaklığa bağlı manyetik alınganlık( $\chi$ ) [■] ve etkin manyetik moment ( $\mu_{\text{eff}}$ ) [○] grafiği. (Manyetik alınganlık için Heisenberg modeline dayandırılmış ve deneysel dataya en iyi uyan grafik düz çizgiyle[-] gösterilmiştir.)

Şekil 4.23'te görüldüğü gibi manyetik alınganlık değeri ( $\chi$ ) 2-50 K sıcaklık aralığında keskin bir şekilde artmış ve daha sonra 300 K'e kadar monoton bir şekilde azalmıştır. Deneysel etkin manyetik momentin değerinin ise düşük sıcaklıklara doğru gidildikçe düzgün bir şekilde azaldığı ve 2 K deki  $0.92 \mu_B$  değerine kadar düştüğü görülmektedir. Oda sıcaklığında yaklaşık olarak  $7.43 \mu_B$  olarak bulunan etkin manyetik moment değeri serbest Fe(III) iyonunun oda sıcaklığındaki  $5.92 \mu_B$ 'lik değerinden oldukça büyüktür. Bununla beraber, çiftlenmemiş yüksek spinli ( $S=5/2$ ) iki Fe(III) merkezi içeren sitemler için beklenen, oda sıcaklığındaki etkin manyetik moment değerinden ( $8.37 \mu_B$ ) çok az küçüktür. Sıcaklığın azalması ile manyetik momentte gözlenen düşüş YS-2 kompleksinde Fe(III) iyonları arasındaki antiferromanyetik spin çiftlenimini göstermektedir.

Metal merkezi iki oksijen atomuyla köprülenmiş dimer demir komplekslerinde farklı yapısal özelliklerin antiferromanyetik değiş tokuş çiftlenim sabiti  $J$ 'nin şiddetini etkilediği bulunmuştur. Bu yapısal özellikler genellikle Fe...Fe uzunluğu, köprü oksijen atomunun etrafındaki bağların oluşturduğu düzlemsellik, demir ve köprü oksijen atomları arasındaki ortalama  $\langle \text{Fe-O} \rangle$  bağ uzunluğu ve Fe-O-Fe köprü açısı olarak ifade edilmektedir [63,64].

YS-3, YS-2 ve benzer yapıdaki komplekslerin yapısal ve manyetik dataları Çizelge 4.22’de verilmiştir. Çizelgeden de anlaşıldığı üzere YS-3, YS-2 ve benzer komplekslerde, demir ve köprü oksijen atomları arasındaki büyük ortalama bağ uzunluğu nispeten zayıf antiferromanyetik çiftlenime sebep olmaktadır. YS-3 kompleksi 2.120 Å ile kendi sınıfındaki kompleksler arasında demir ve köprü oksijen atomları arasındaki en büyük ortalama bağ uzunluğuna ( $\langle\text{Fe-O}\rangle$ ) sahiptir. YS-3 için elde edilen değiş tokuş etkileşim sabitinin benzerlerinden daha düşük olduğu dolayısıyla daha zayıf bir antiferromanyetik etkileşme gösterdiği görülmektedir.

Çizelge 4.22. YS-3, YS-2 ve benzer bileşiklerin yapısal ve manyetik dataları.

Kompleks	Fe...Fe [Å]	Fe-O-Fe [°]	$\langle\text{Fe-O}\rangle$ [Å]	J [cm <sup>-1</sup> ]
a <sup>[65]</sup>	3.118	105.3	1.962	-11.7
b <sup>[66]</sup>	3.089	103.6	1.966	-11.4
c <sup>[67]</sup>	3.116	103.6	1.982	-11.0
d <sup>[12]</sup>	3.196	105.8	2.003	-10.1
e <sup>[50]</sup>	3.189	104.3	2.020	-8.3
f <sup>[13]</sup>	3.291	105	2.080	-7.5
<b>YS-2</b>	3.339	104.08	2.115	-6.85
<b>YS-3</b>	3.341	103.83	2.120	-6.44

Çizelge 4.22 incelendiğinde YS-2 ve YS-3 ve diğer kompleksler için  $\langle\text{Fe-O}\rangle$  uzunluğunun manyeto-yapısal ilişki üzerinde diğer geometrik parametrelerden daha etkili olduğu görülmektedir. Literatürdeki çoğu maddenin değerleriyle karşılaştırıldığında bu manyeto-yapısal ilişki, artan  $\langle\text{Fe-O}\rangle$  ortalama bağ uzunluğuna karşılık değiş tokuş etkileşim sabitinin azalması anlamına gelmektedir. Ancak uyumlu sonuçlar vermesine rağmen yine de yapısal parametreler ve manyetik datalar arasında kesin bir ilişki olduğu söylenemez.

#### 4.2.4. YS-4 Kompleksinin Manyetik Özellikleri

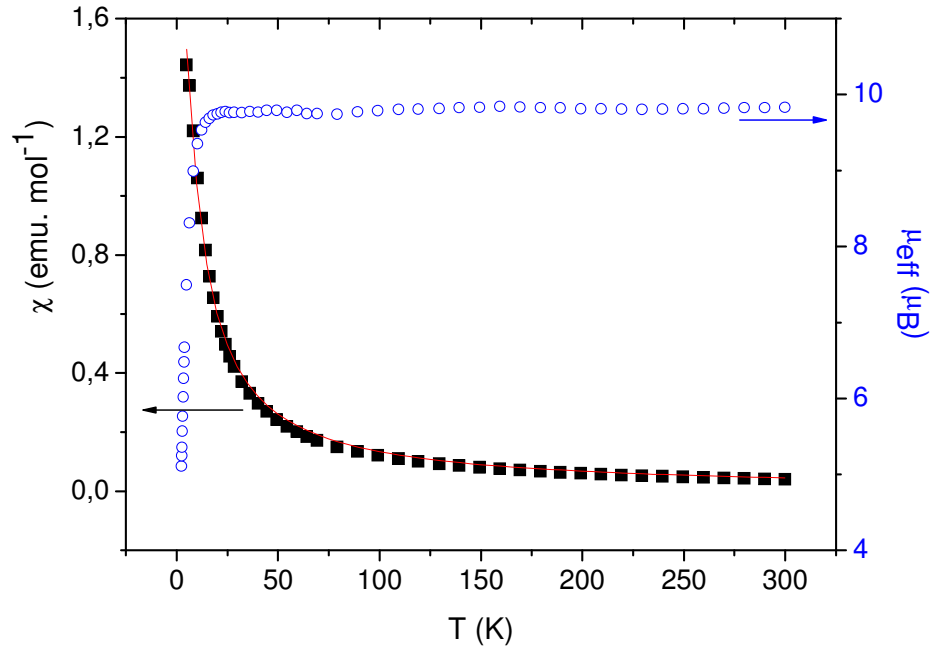
YS-4 kompleksinin sıcaklığa bağlı manyetik alınganlık ölçümleri 2.4-300 K aralığında yapılmıştır. Şekil 4.24'te sıcaklığa bağlı manyetik alınganlık ( $\chi$ ) ve etkin manyetik moment ( $\mu_{\text{eff}}$ ) grafiği gösterilmiştir. YS-4 kompleksi için manyetik alınganlığın teorik ifadesi Heisenberg değış-tokuş Hamiltonyeni ( $H = -2JS_1S_2$ ) kullanılarak elde edilmiş ve denklem (4.3)'te verilmiştir. Hesaplanan manyetik alınganlık değerleri ile deneysel manyetik alınganlık değerleri arasındaki farkı en küçük yapan manyetik parametreler bulunmuştur.

$$\chi = \frac{2N g^2 \mu_B^2}{kT} \times \frac{[30 + 14e^{-8J/kT} + 5e^{-14J/kT} + e^{-18J/kT}]}{[9 + 7e^{-8J/kT} + 5e^{-14J/kT} + 3e^{-18J/kT} + e^{-20J/kT}]} \quad (4.3)$$

Denklem (4.3)'teki ifadeye göre YS-4 kompleksi için deneysel değerlerle en iyi uyumu gösteren manyetik parametreler, en küçük kareler yöntemi ile elde edilmiş ve Çizelge 4.23'te verilmiştir.

Çizelge 4.23. YS-4 kompleksine ait manyetik parametreler.

	J (cm <sup>-1</sup> )	g
<b>YS-4</b>	-0.30	2.03



Şekil 4.24. YS-4 kompleksinin sıcaklığa bağlı manyetik alınganlık( $\chi$ ) [■] ve etkin manyetik moment ( $\mu_{\text{eff}}$ ) [○] grafiği. (Manyetik alınganlık için Heisenberg modeline dayandırılmış ve deneysel dataya en iyi uyan grafik düz çizgiyle[-] gösterilmiştir.)

Şekil 4.24'te de görüldüğü gibi manyetik alınganlık değeri ( $\chi$ ) 2-50 K sıcaklık aralığında keskin bir şekilde azalmış ve daha sonra 300 K'e kadar neredeyse sabit denebilecek şekilde monoton olarak azalmıştır. Deneysel etkin manyetik moment değerinin ise 20 K'den daha düşük sıcaklıklara gidildiğinde keskin bir şekilde azaldığı ve 2.4 K deki  $5.11 \mu_B$  değerine kadar düştüğü görülmektedir. 20-300 K sıcaklık aralığında neredeyse sabit denebilecek kadar monoton olarak artan etkin manyetik momentin oda sıcaklığındaki değeri  $9.83 \mu_B$  dir. Bu değer, çiftlenmemiş yüksek spinli ( $S=2$ ) iki Mn(III) merkezi içeren sitemler için beklenen, oda sıcaklığındaki etkin manyetik moment değerinden ( $13.86 \mu_B$ ) küçüktür. Sıcaklığın azalması ile manyetik momentte gözlenen düşüş YS-4 kompleksinde Mn(III) iyonları arasındaki antiferromanyetik spin çiftlenimini göstermektedir. Elde edilen veriler ışığında YS-4 kompleksinin Mn(III) iyonlarının köprü oksijenleri üzerinden zayıf antiferromanyetik etkileşim gösterdiği sonucuna varılmıştır.

#### 4.2.5. YS-6 Kompleksinin Manyetik Özellikleri

YS-6 kompleksinin değişken sıcaklıktaki manyetik alınganlık ölçümleri 2-300 K aralığında yapılmış ve sıcaklığa karşı  $\chi$  ve etkin manyetik moment ( $\mu_{\text{eff}}$ ) grafikleri Şekil 4.25'te gösterilmiştir. YS-6 kompleksi için manyetik alınganlığın teorik ifadesi Heisenberg değiş-tokuş Hamiltonyeni ( $H = -2JS_1S_2$ ) kullanılarak elde edilmiş ve denklem (4.4)'te verilmiştir. Hesaplanan manyetik alınganlık değerleri ile deneysel manyetik alınganlık değerleri arasındaki farkı en küçük yapan manyetik parametreler bulunmuştur.

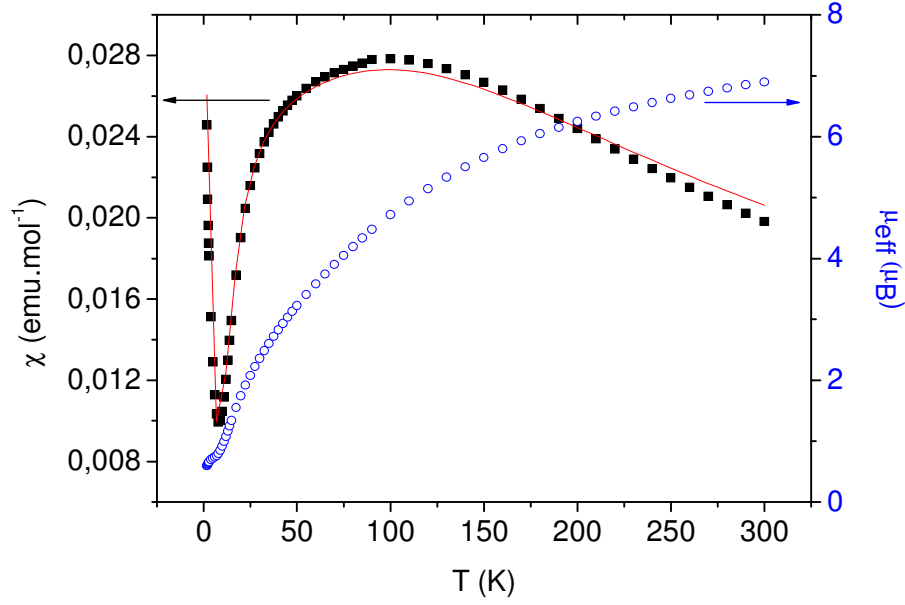
$$\chi = \frac{2N g^2 \mu_B^2}{kT} \times \frac{[30 + 14e^{-8J/kT} + 5e^{-14J/kT} + e^{-18J/kT}]}{[9 + 7e^{-8J/kT} + 5e^{-14J/kT} + 3e^{-18J/kT} + e^{-20J/kT}]} \times (1 - \rho) + \frac{N g^2 \mu_B^2}{kT} S(S+1)\rho + N_{\alpha} \quad (4.4)$$

Burada  $N_{\alpha}$ , sıcaklıktan bağımsız paramanyetik katkıdır.

Denklem (4.4)'teki ifadeye göre YS-6 kompleksi için deneysel değerlerle en iyi uyumu gösteren manyetik parametreler, en küçük kareler yöntemi ile elde edilmiş ve Çizelge 4.24'te verilmiştir.

Çizelge 4.24. YS-6 kompleksine ait manyetik parametreler.

	J (cm <sup>-1</sup> )	g	$\rho$	$N_{\alpha}$
<b>YS-6</b>	-16.53	2.21	0.003	0.003



Şekil 4.25. YS-6 kompleksinin sıcaklığa bağlı manyetik alınganlık( $\chi$ ) [■] ve etkin manyetik moment ( $\mu_{\text{eff}}$ ) [○] grafiği. (Manyetik alınganlık için Heisenberg modeline dayandırılmış ve deneysel dataya en iyi uyan grafik düz çizgiyle[-] gösterilmiştir.)

Şekil 4.25'te de görüldüğü gibi manyetik alınganlık değeri ( $\chi$ ) 2-8 K sıcaklık aralığında keskin bir şekilde azalmıştır. 8 K'den 90 K'e kadar keskin bir şekilde artan manyetik alınganlık değeri bu noktadan sonra oda sıcaklığına kadar monoton bir şekilde azalmıştır. Deneysel etkin manyetik moment değerinin ise düşük sıcaklıklara doğru gidildiğinde monoton bir şekilde azaldığı ve 2 K deki  $0.60 \mu_B$  değerine kadar düştüğü görülmektedir. Manyetik momentin oda sıcaklığındaki değeri  $6.89 \mu_B$ 'dir ve bu değer çiftlenmemiş yüksek spinli ( $S=2$ ) iki Mn(III) merkezi içeren sitemler için beklenen, oda sıcaklığındaki etkin manyetik moment değerinden ( $13.86 \mu_B$ ) küçüktür. Sıcaklığın azalması ile manyetik momentte gözlenen düşüş Mn(III) iyonları arasındaki antiferromanyetik spin çiftlenimini göstermektedir. Elde edilen veriler ışığında YS-6 kompleksinin Mn(III) iyonlarının köprü oksijenleri üzerinden zayıf antiferromanyetik etkileşim gösterdiği sonucuna varılmıştır.

#### 4.2.6. YS-7 Kompleksinin Manyetik Özellikleri

YS-7 kompleksinin sıcaklığa bağlı manyetik alınganlık ölçümleri 2-300 K aralığında yapılmıştır. Elde edilen veriler sonucunda sıcaklığa karşı  $\chi T$  ve  $\mu_{\text{eff}}$  grafikleri Şekil 4.26'da gösterilmiştir. YS-7 kompleksi için manyetik alınganlığın teorik ifadesi Heisenberg değiş-tokuş Hamiltonyeni ( $H = -2JS_1S_2$ ) kullanılarak elde edilmiş ve denklem (4.5)'te verilmiştir. Hesaplanan manyetik alınganlık değerleri ile deneysel manyetik alınganlık değerleri arasındaki farkı en küçük yapan manyetik parametreler bulunmuştur.

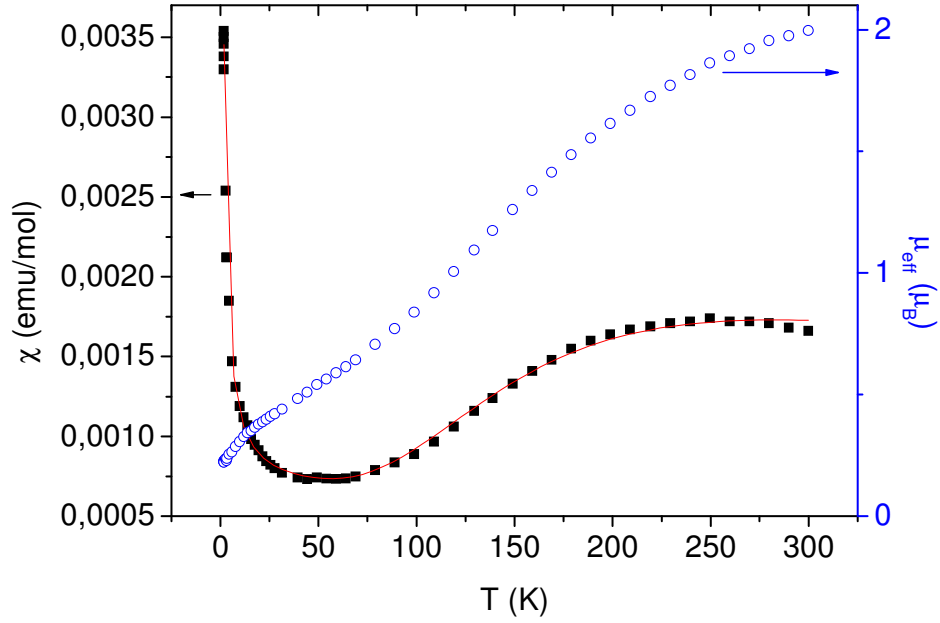
$$\chi = \frac{2Ng^2\mu_B^2}{kT[3 + e^{-2J/kT}]}(1 - \rho) + \frac{Ng^2\mu_B^2}{2kT}\rho + N_\alpha \quad (4.5)$$

Denklem (4.4)'teki ifadeye göre YS-7 kompleksi için deneysel değerlerle en iyi uyumu gösteren manyetik parametreler, en küçük kareler yöntemi ile elde edilmiş ve Çizelge 4.25'te verilmiştir.

Çizelge 4.25. YS-7 kompleksine ait manyetik parametreler.

	J (cm <sup>-1</sup> )	g	$\rho$	N <sub><math>\alpha</math></sub>
<b>YS-7</b>	-159.09	1.82	0.008	0.006





Şekil 4.26. YS-7 kompleksinin sıcaklığa bağlı manyetik alınganlık( $\chi$ ) [■] ve etkin manyetik moment ( $\mu_{\text{eff}}$ ) [○] grafiği. (Manyetik alınganlık için Heisenberg modeline dayandırılmış ve deneysel dataya en iyi uyan grafik düz çizgiyle[-] gösterilmiştir.)

. Şekil 4.26’da da görüldüğü gibi manyetik alınganlık değeri ( $\chi$ ) 0-50 K aralığında keskin bir şekilde azalmış, 50 K’den sonra ise 250 K’e kadar monoton bir şekilde artmıştır. 250-300 K sıcaklık aralığında ise yok kabul edilebilecek kadar küçük bir azalma gözlenmiştir ki bu literatürdeki değerlerle karşılaştırıldığında iki çekirdekli Cu(II) kompleksleri için beklenen bir sonuçtur. Deneysel etkin manyetik moment değeri ise 2 K’de yaklaşık  $0.22 \mu_B$  değerini alırken yüksek sıcaklıklara doğru gidildikçe artmakta ve 300 K’de  $1.99 \mu_B$  değerine ulaşmaktadır. Manyetik momentin oda sıcaklığındaki bu değeri, serbest haldeki Cu(II) iyonunun oda sıcaklığındaki  $1.73 \mu_B$ ’lik değerinden çok az büyük ve çiftlenmemiş iki Cu(II) merkezi içeren sitemler için beklenen, oda sıcaklığındaki etkin manyetik moment değerinden ( $2.45 \mu_B$ ) biraz küçüktür. Sıcaklığın azalması ile manyetik momentte gözlenen düşüş Cu (II) iyonları arasındaki antiferromanyetik spin çiftlenimini göstermektedir. Elde edilen veriler ışığında YS-7 kompleksinin Cu(II) iyonlarının köprü oksijenleri üzerinden kuvvetli antiferromanyetik etkileşim gösterdiği sonucuna varılmıştır.

#### 4.2.7. YS-8 Kompleksinin Manyetik Özellikleri

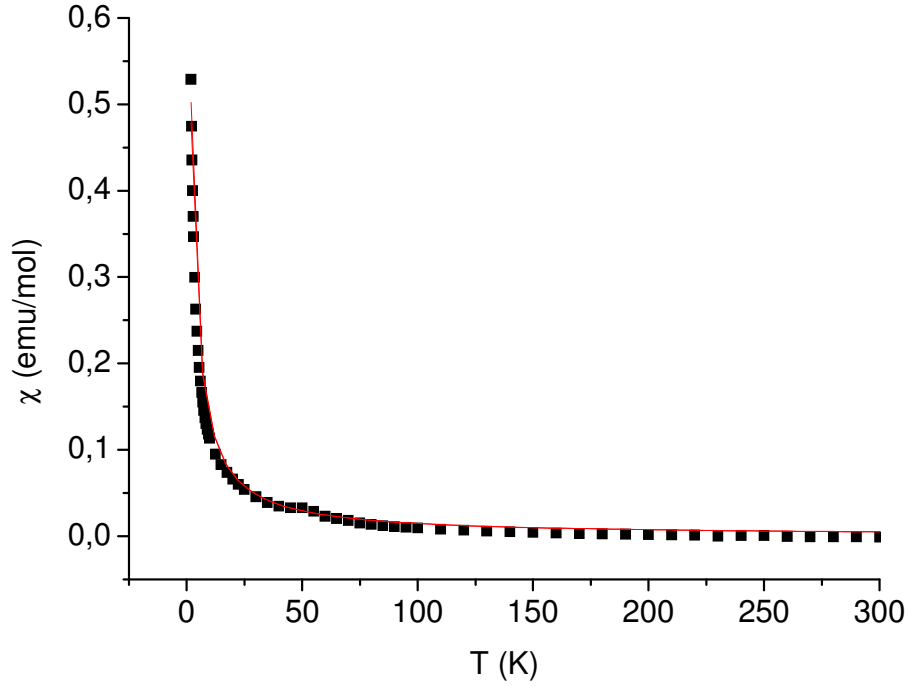
YS-8 kompleksinin sıcaklığa bağlı manyetik alınganlık ölçümleri 2-300 K aralığında yapılmıştır. Elde edilen veriler sonucunda sıcaklığa karşı  $\chi$  ve  $\mu_{\text{eff}}$  grafikleri Şekil 4.27’de gösterilmiştir. YS-8 kompleksinin incelenen manyetik alınganlığının teorik ifadesi denklem (4.6)’da verildiği gibidir.

$$\chi = \frac{2Ng^2 \mu_B^2}{kT} \times \frac{[2e^{+J/kT} + e^{J/kT} + 5e^{3J/kT}]}{[2 + 6e^{+J/kT} + 3e^{J/kT} + 5e^{3J/kT}]} \quad (4.6)$$

Tüm bakır iyonları arasındaki etkileşmenin eşit olduğu denklem (4.6)’daki ifadeye göre YS-7 kompleksi için deneysel değerlerle en iyi uyumu gösteren manyetik parametreler, en küçük kareler yöntemi ile elde edilmiş ve Çizelge 4.26’da verilmiştir.

Çizelge 4.26. YS-8 kompleksine ait manyetik parametreler.

	J (cm <sup>-1</sup> )	g
<b>YS-8</b>	-0.89	2



Şekil 4.27. YS-8 kompleksinin sıcaklığa bağlı manyetik alınganlık( $\chi$ )[■] grafiği. (Manyetik alınganlık için Heisenberg modeline dayandırılmış ve deneysel dataya en iyi uyan grafik düz çizgiyle [—] gösterilmiştir.)

YS-8 kompleksinin manyetik alınganlığı 1.8-12 K aralığında sıcaklığın artmasıyla keskin bir şekilde azalmaktadır. 12 K'den 50 K'e kadar monoton bir şekilde azalarak bu noktadan sonra oda sıcaklığına kadar neredeyse sabit değerler almıştır. Elde edilen veriler ışığında YS-8 kompleksinin Cu(II) iyonlarının köprü oksijenleri üzerinden zayıf antiferromanyetik etkileşim gösterdiği sonucuna varılmıştır.

#### 4.2.8. YS-9 Kompleksinin Manyetik Özellikleri

YS-9'un sıcaklığa bağlı manyetik alınganlık ölçümleri 2-300 K aralığında yapılmış ve sıcaklığa karşı  $\chi$  grafiği Şekil 4.28'de gösterilmiştir. YS-9 kompleksi için manyetik alınganlığın teorik ifadesi dört çekirdekli kübik sistemler için verilen Heisenberg değiş-tokuş Hamiltonyeni kullanılarak elde edilmiş [ $H = -2J((S_1S_2 + S_1S_3 + S_1S_4 + S_2S_3 + S_2S_4 + S_3S_4))$ ] ve denklem (4.7)'de verilmiştir.

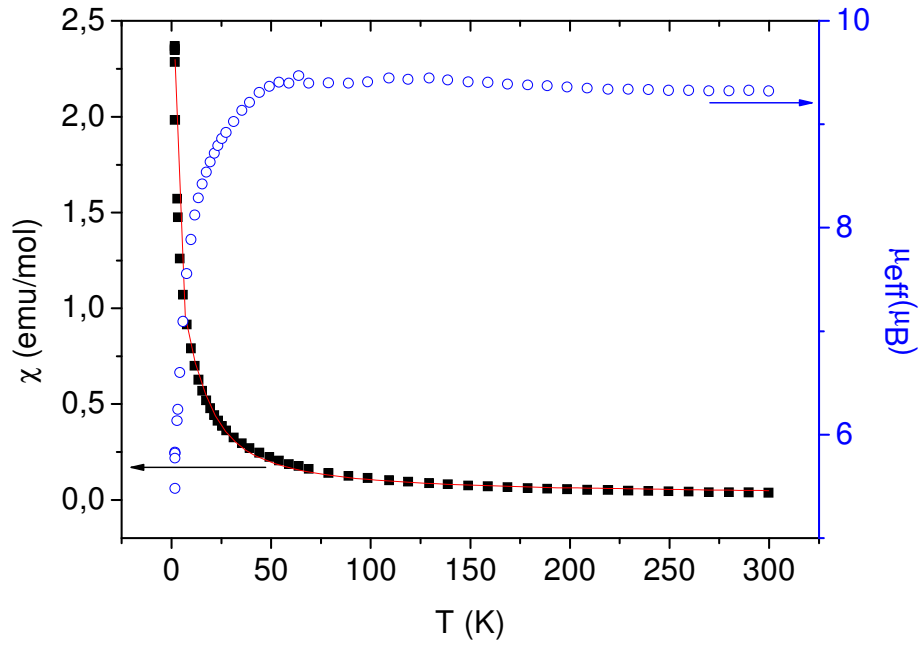
Hesaplanan manyetik alınganlık değerleri ile deneysel manyetik alınganlık değerleri arasındaki farkı en küçük yapan manyetik parametreler bulunmuştur.

$$\chi = \frac{Ng^2 \mu_B^2}{3kT} \times \frac{[6e^{+2J/kT} + 30e^{+6J/kT} + 84e^{+12J/kT} + 180e^{+20J/kT} + 330e^{+30J/kT} + 546e^{+42J/kT}]}{[1 + 3e^{+2J/kT} + 5e^{+6J/kT} + 7e^{+12J/kT} + 9e^{+20J/kT} + 11e^{+30J/kT} + 13e^{+42J/kT}]} \times (1 - \rho) + \frac{Ng^2 \mu_B^2}{3kT} S(S+1) \times \rho + N_\alpha \quad (4.7)$$

Denklem (4.7)'deki ifadeye göre YS-9 kompleksi için deneysel değerlerle en iyi uyumu gösteren manyetik parametreler, en küçük kareler yöntemi ile elde edilmiş ve Çizelge 4.27' de verilmiştir.

Çizelge 4.27. YS-9 kompleksine ait manyetik parametreler.

	J (cm <sup>-1</sup> )	g	$\rho$	N <sub><math>\alpha</math></sub>
<b>YS-9</b>	-1.01	2.44	0.11	0.22



Şekil 4.28. YS-9 kompleksinin sıcaklığa bağlı manyetik alınganlık( $\chi$ ) [■] ve etkin manyetik moment ( $\mu_{\text{eff}}$ ) [○] grafiği. (Manyetik alınganlık için Heisenberg modeline dayandırılmış ve deneysel dataya en iyi uyan grafik düz çizgiyle[-] gösterilmiştir.)

Şekil 4.28’de de görüldüğü gibi YS-9 kompleksinin manyetik alınganlık değeri ( $\chi$ ) 0-50 K aralığında keskin bir şekilde, 50 K’den sonra ise 300 K’e kadar neredeyse sabit denilebilecek kadar monoton bir şekilde azalmıştır. Deneysel etkin manyetik moment değeri ise 2 K’de yaklaşık  $5.48 \mu_B$  değerini alırken yüksek sıcaklıklara doğru gidildikçe 54 K’e kadar keskin bir şekilde artmaktadır. 54-300 K sıcaklık aralığında ise neredeyse sabit bir şekilde devam etmekte olan etkin manyetik moment değeri oda sıcaklığında  $9.32 \mu_B$  dir. Manyetik momentin bu değeri yüksek spinli ( $S=3/2$ ) etkileşmeyen  $\text{Co}_4$  birimlerinin oda sıcaklığındaki  $7.74 \mu_B$ ’lik  $\{(\sum 4S_i(S_i+1))^{1/2}\}$  değerinden biraz büyüktür. Sıcaklığın azalması ile manyetik momentte gözlenen düşüş Co (II) iyonları arasındaki antiferromanyetik spin çiftlenimini göstermektedir. Elde edilen veriler ışığında YS-9 kompleksinin Co(II) iyonlarının köprü oksijenleri üzerinden zayıf antiferromanyetik etkileşim gösterdiği sonucuna varılmıştır.

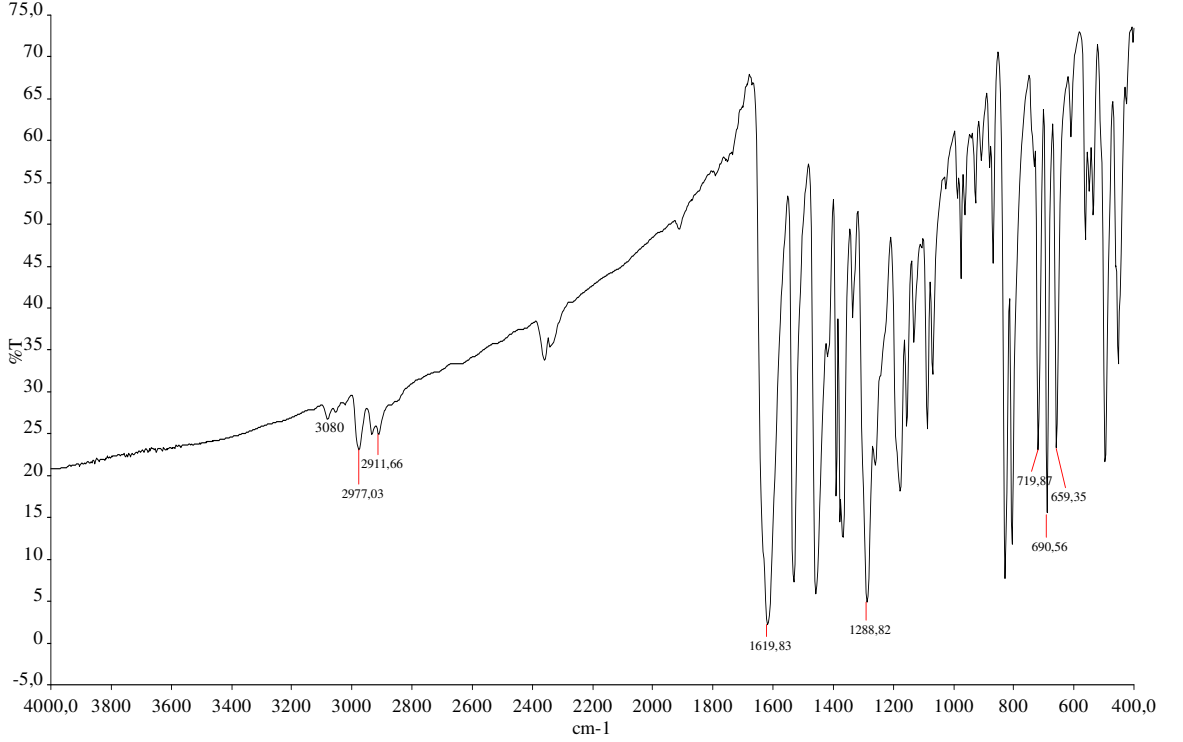
### 4.3. Komplekslerin IR spektrumları

Öncelikle incelenecek örnekler havanda ezilerek toz haline getirilmiş daha sonra toz KBr ile karıştırılıp ezildikten sonra hava pompasına bağlı mekanik bir sistem kullanılarak yüksek basınç uygulamak suretiyle ince kalıp disk haline getirilmiştir. KBr'ün infrared bölgesinde absorpsiyonu olmadığı için kullanılması uygundur. Bununla beraber kullanılan KBr nem içermemelidir çünkü içerdiği nem IR spektrumunda bazı titreşim piklerinin O-H bandının altında kalmasına neden olabilir.

Hazırlanan disklerin IR spektrumları alınarak IR atlası olarak adlandırılan ve saf bileşiklerin spektrumlarının yer aldığı bir atlas kullanılarak incelenmiştir.

IR spekturumunda  $3600-1200\text{ cm}^{-1}$  arasını kapsayan bölge fonsiyonel grup bölgesi,  $1200-600\text{ cm}^{-1}$  arasını kapsayan bölge ise küçük yapısal değişiklikleri veren parmak izi bölgesi olarak adlandırılmaktadır.

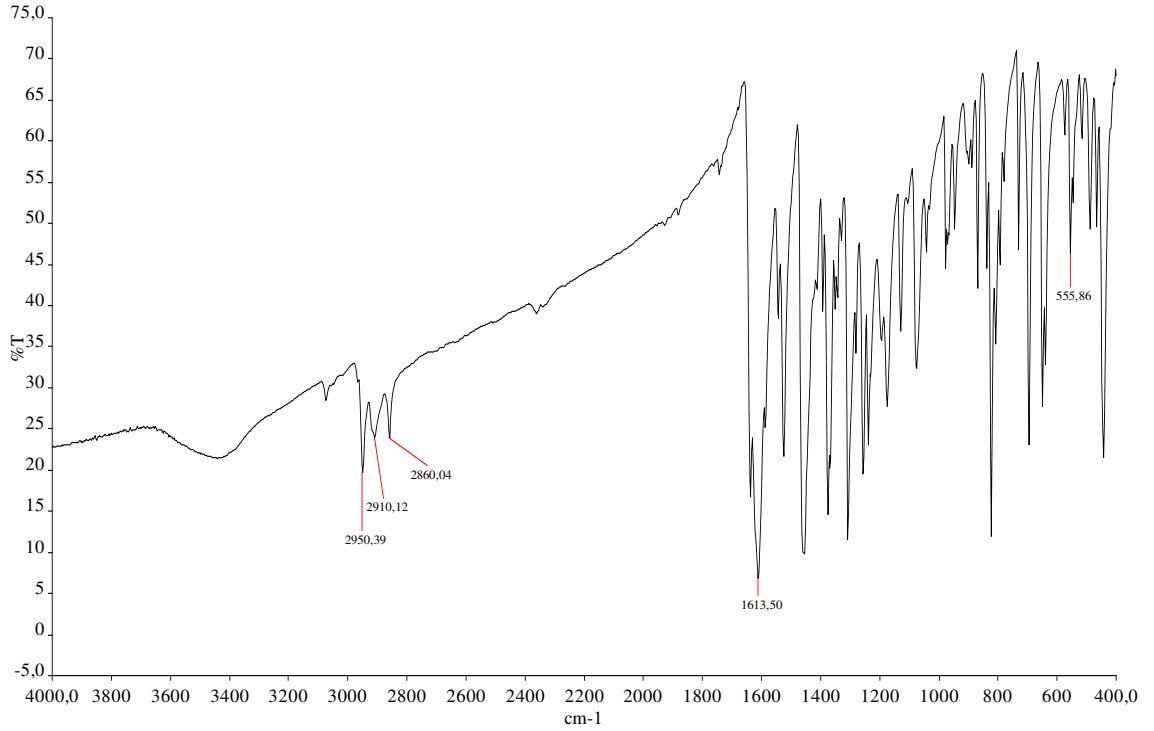
### 4.3.1. YS-1 Kompleksinin IR Spektrumu



Şekil 4.29. YS-1 kompleksinin IR spektrumu.

YS-1 kompleksinin IR spektrumunda, azometin grubundaki  $\nu(\text{C}=\text{N})$  gerilme titreşimi frekansından kaynaklanan pik  $1619 \text{ cm}^{-1}$  de gözlenmiştir. Kristal yapıdaki aromatik halkaya ait  $\nu(\text{C}-\text{H})$  gerilme titreşimi frekansından kaynaklanan pik  $3080 \text{ cm}^{-1}$  de, alifatik  $\nu(\text{C}-\text{H})$  gerilmelerinden kaynaklanan pikler ise  $2977 \text{ cm}^{-1}$  ve  $2911 \text{ cm}^{-1}$  de gözlenmiştir. YS-1 kompleksinin phenolik oksijenine ait olan  $\nu(\text{C}-\text{O})$  gerilmelerinden kaynaklanan pik  $1288 \text{ cm}^{-1}$  de, aromatik  $\nu(\text{C}-\text{Cl})$  gerilmelerinden kaynaklanan pikler ise  $719 \text{ cm}^{-1}$ ,  $690 \text{ cm}^{-1}$  ve  $659 \text{ cm}^{-1}$  de gözlenmiştir. YS-1 kompleksinin incelenen IR spektrumunun X-ışını yapı analizi ile aydınlatılan yapısını desteklediği görülmektedir.

### 4.3.2. YS-2 Kompleksinin IR Spektrumu

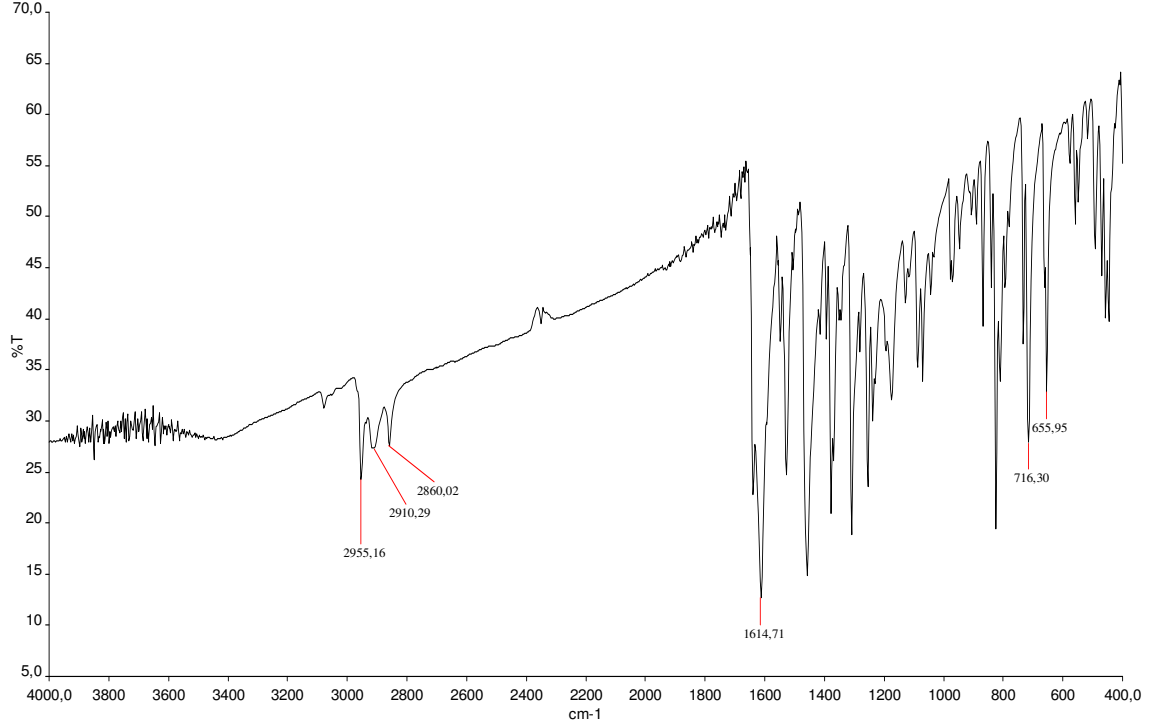


Şekil 4.30. YS-2 kompleksinin IR spektrumu.

YS-2 kompleksinin IR spektrumunda, azometin grubundaki  $\nu(\text{C}=\text{N})$  gerilme titreşimi frekansından kaynaklanan pik  $1613 \text{ cm}^{-1}$  de gözlenmiştir. Kristal yapıdaki aromatik halkaya ait  $\nu(\text{C}-\text{H})$  gerilme titreşimi frekansından kaynaklanan pik  $3075 \text{ cm}^{-1}$  de, alifatik  $\nu(\text{C}-\text{H})$  gerilmelerinden kaynaklanan pikler ise  $2950 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2910 \text{ cm}^{-1}$  ve  $2860 \text{ cm}^{-1}$  de gözlenmiştir. YS-2 kompleksinin fenolik oksijenine ait olan  $\nu(\text{C}-\text{O})$  gerilme titreşimi frekansından kaynaklanan pik  $1309 \text{ cm}^{-1}$  de, aromatik  $\nu(\text{C}-\text{Br})$  gerilmelerinden kaynaklanan pik ise  $555 \text{ cm}^{-1}$  de gözlenmiştir. YS-2 kompleksinin incelenen IR spektrumunun X-ışını yapı analizi ile aydınlatılan yapısını desteklediği görülmektedir.



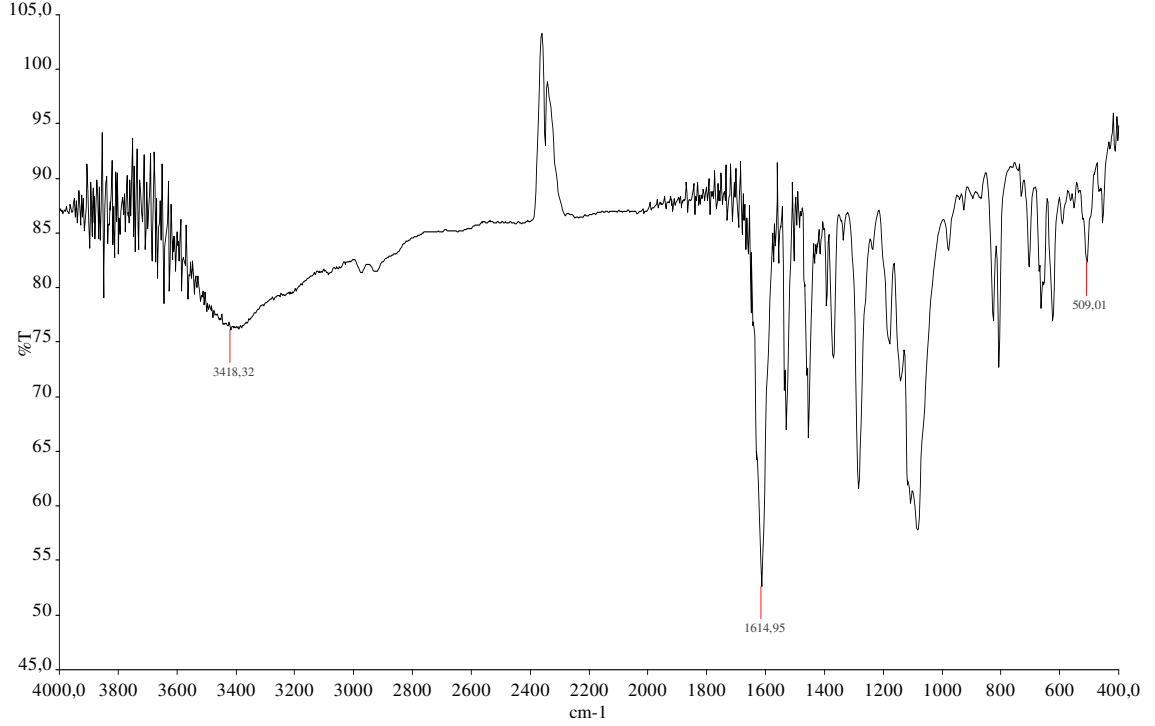
### 4.3.3. YS-3 Kompleksinin IR Spektrumu



Şekil 4.31. YS-3 kompleksinin IR spektrumu.

YS-3 kompleksinin IR spektrumunda, azometin grubundaki  $\nu(\text{C}=\text{N})$  gerilme titreşimi frekansından kaynaklanan pik  $1614 \text{ cm}^{-1}$  de gözlenmiştir. Kristal yapıdaki aromatik halkaya ait  $\nu(\text{C}-\text{H})$  gerilme titreşimi frekansından kaynaklanan pik  $3079 \text{ cm}^{-1}$  de, alifatik  $\nu(\text{C}-\text{H})$  gerilmelerinden kaynaklanan pikler ise  $2955 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2910 \text{ cm}^{-1}$  ve  $2860 \text{ cm}^{-1}$  de gözlenmiştir. YS-3 kompleksinin phenolik oksijenine ait olan  $\nu(\text{C}-\text{O})$  gerilme titreşimi frekansından kaynaklanan pikler  $1282$  ve  $1310 \text{ cm}^{-1}$  de, aromatik  $\nu(\text{C}-\text{Cl})$  gerilmelerinden kaynaklanan pikler ise  $716 \text{ cm}^{-1}$  ve  $655 \text{ cm}^{-1}$  de gözlenmiştir. YS-3 kompleksinin incelenen IR spektrumunun X-ışını yapı analizi ile aydınlatılan yapısını desteklediği görülmektedir.

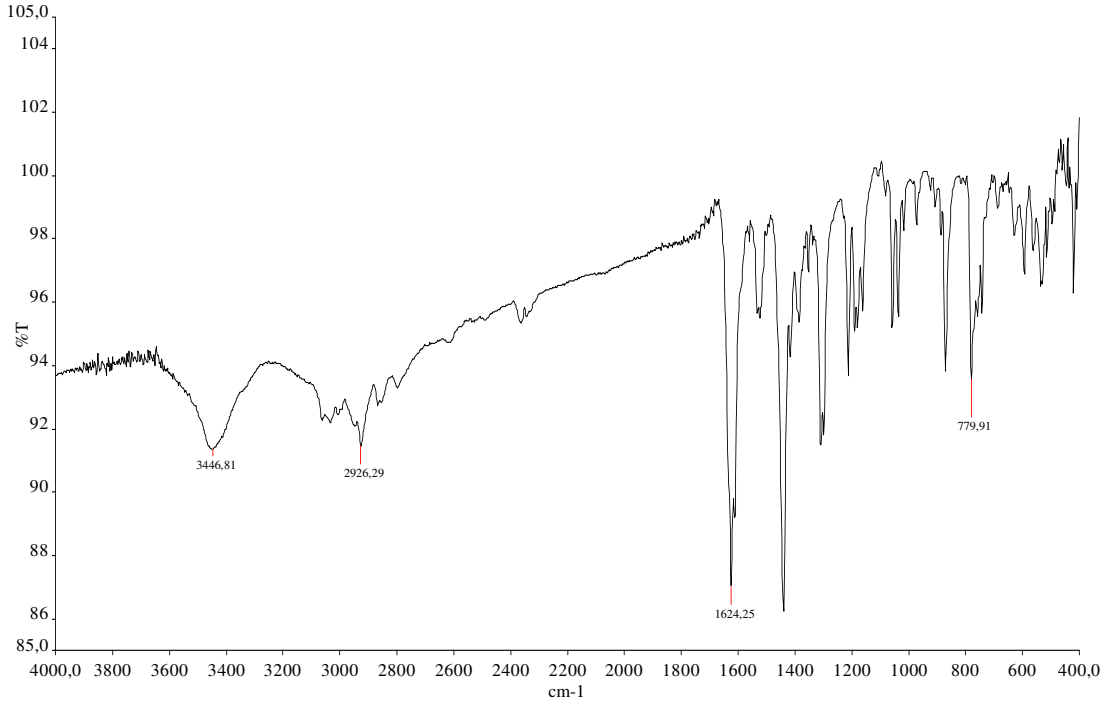
#### 4.3.4. YS-4 Kompleksinin IR Spektrumu



Şekil 4.32. YS-4 kompleksinin IR spektrumu.

YS-4 kompleksinin IR spektrumunda, azometin grubundaki  $\nu(\text{C}=\text{N})$  gerilme titreşimi frekansından kaynaklanan pik  $1614 \text{ cm}^{-1}$  de gözlenmiştir. Kristal yapıdaki aromatik halkaya ait  $\nu(\text{C}-\text{H})$  gerilme titreşimi frekansından kaynaklanan pik  $3082 \text{ cm}^{-1}$  de, alifatik  $\nu(\text{CH})$  gerilmelerinden kaynaklanan pikler ise  $2924 \text{ cm}^{-1}$  ve  $2970 \text{ cm}^{-1}$  de gözlenmiştir. YS-4 kompleksinin phenolik oksijenine ait olan  $\nu(\text{C}-\text{O})$  gerilme titreşimi frekansından kaynaklanan pik  $1285 \text{ cm}^{-1}$  de, aromatik  $\nu(\text{C}-\text{Br})$  gerilmelerinden kaynaklanan pik ise  $509 \text{ cm}^{-1}$  de gözlenmiştir. YS-4'ün kristal yapısında bulunan su moleküllerinden kaynaklanan  $\nu(\text{O}-\text{H})$  piki ise  $3418 \text{ cm}^{-1}$  de gözlenmiştir. YS-4 kompleksinin incelenen IR spektrumunun X-ışını yapı analizi ile aydınlatılan yapısını desteklediği görülmektedir.

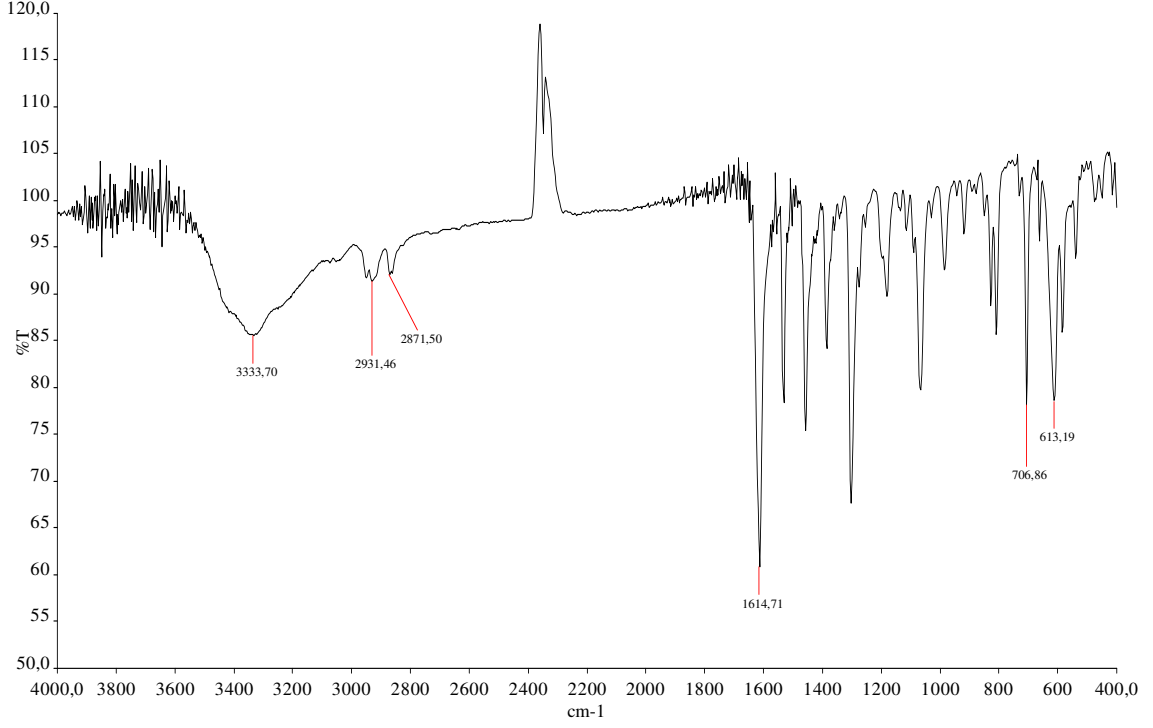
#### 4.3.5. YS-5 Kompleksinin IR Spektrumu



Şekil 4.33. YS-5 kompleksinin IR spektrumu.

YS-5 kompleksinin IR spektrumunda, azometin grubundaki  $\nu(\text{C}=\text{N})$  gerilme titreşimi frekansından kaynaklanan pik  $1624 \text{ cm}^{-1}$  de gözlenmiştir. Kristal yapıdaki aromatik halkaya ait  $\nu(\text{C}-\text{H})$  gerilme titreşimi frekansından kaynaklanan pik  $3064 \text{ cm}^{-1}$  de, alifatik  $\nu(\text{C}-\text{H})$  gerilmelerinden kaynaklanan pikler ise  $2950 \text{ cm}^{-1}$  ve  $2926 \text{ cm}^{-1}$  de gözlenmiştir. YS-5 kompleksinin phenolik oksijenine ait olan  $\nu(\text{C}-\text{O})$  gerilme titreşimi frekansından kaynaklanan pik  $1309 \text{ cm}^{-1}$  de, aromatik  $\nu(\text{C}-\text{Cl})$  gerilmelerinden kaynaklanan pik ise  $779 \text{ cm}^{-1}$  de gözlenmiştir. YS-5'in yapısında bulunan serbest haldeki methanolden kaynaklanan  $\nu(\text{O}-\text{H})$  piki ise  $3446 \text{ cm}^{-1}$  de gözlenmiştir. YS-5 kompleksinin incelenen IR spektrumunun X-ışını yapı analizi ile aydınlatılan yapısını desteklediği görülmektedir.

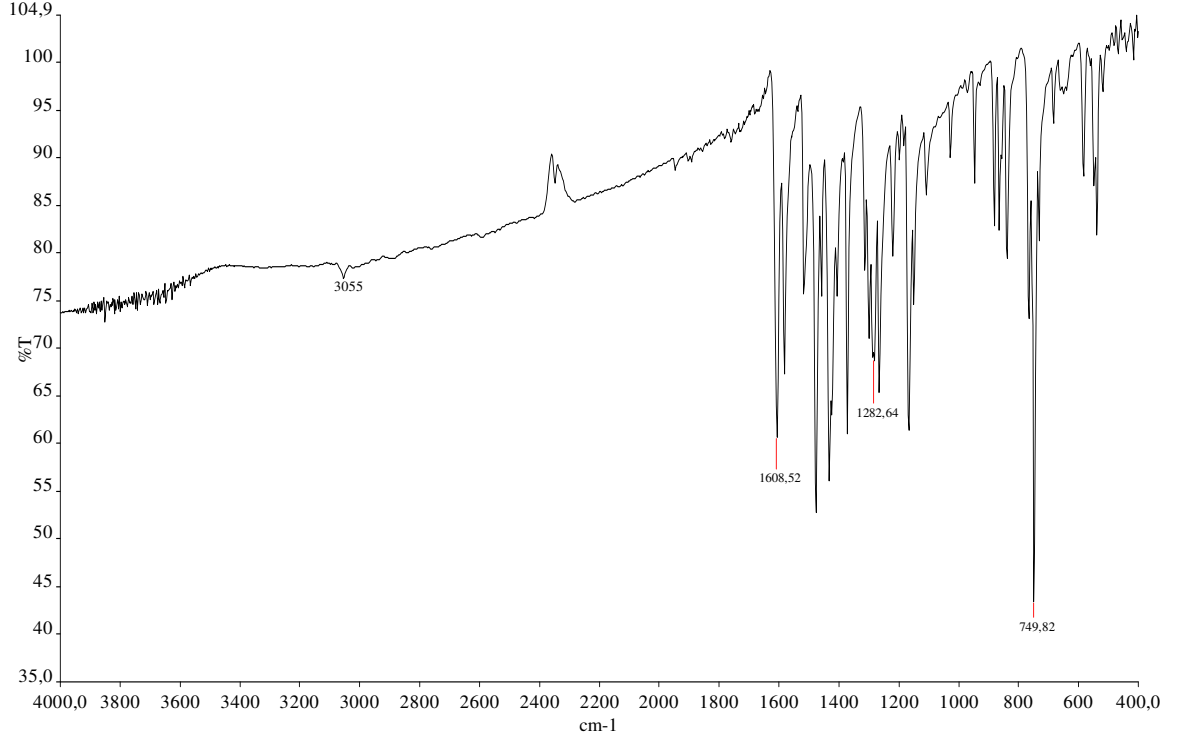
#### 4.3.6. YS-6 Kompleksinin IR Spektrumu



Şekil 4.34. YS-6 kompleksinin IR spektrumu.

YS-6 kompleksinin IR spektrumunda, azometin grubundaki  $\nu(\text{C}=\text{N})$  gerilme titreşimi frekansından kaynaklanan pik  $1614 \text{ cm}^{-1}$  de gözlenmiştir. Kristal yapıdaki aromatik halkaya ait  $\nu(\text{C}-\text{H})$  gerilme titreşimi frekansından kaynaklanan pik  $3073 \text{ cm}^{-1}$  de, alifatik  $\nu(\text{C}-\text{H})$  gerilmelerinden kaynaklanan pikler ise  $2931 \text{ cm}^{-1}$  ve  $2871 \text{ cm}^{-1}$  de gözlenmiştir. YS-6 kompleksinin phenolik oksijenine ait olan  $\nu(\text{C}-\text{O})$  gerilme titreşimi frekansından kaynaklanan pik  $1304 \text{ cm}^{-1}$  de gözlenmiştir. Kompleksin  $\nu(\text{O}-\text{H})$  gerilmelerinden kaynaklanan piki  $3333 \text{ cm}^{-1}$  de, aromatik  $\nu(\text{C}-\text{Cl})$  gerilmelerinden kaynaklanan pikleri ise  $613 \text{ cm}^{-1}$  ve  $706 \text{ cm}^{-1}$  de gözlenmiştir. YS-6 kompleksinin incelenen IR spektrumunun X-ışını yapı analizi ile aydınlatılan yapısını desteklediği görülmektedir.

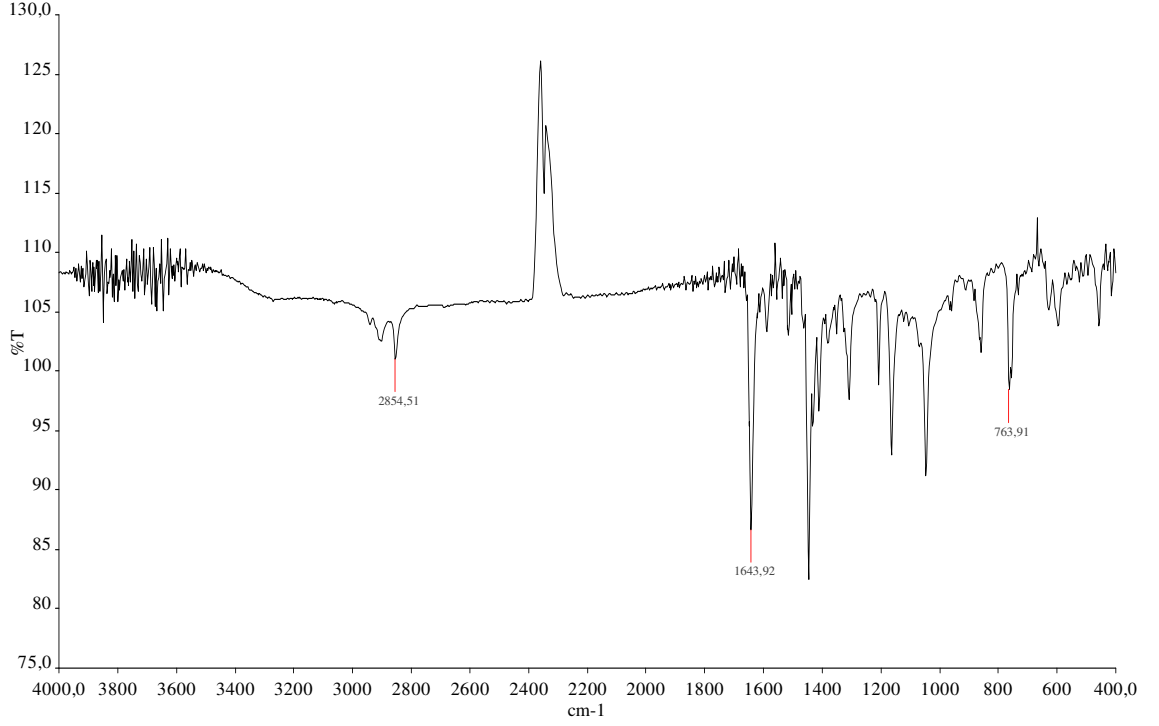
### 4.3.7. YS-7 Kompleksinin IR Spektrumu



Şekil 4.35. YS-7 kompleksinin IR spektrumu.

YS-7 kompleksinin IR spektrumunda, azometin grubundaki  $\nu(\text{C}=\text{N})$  gerilme titreşimi frekansından kaynaklanan pik  $1608 \text{ cm}^{-1}$  de gözlenmiştir. Kristal yapıdaki aromatik halkaya ait  $\nu(\text{C}-\text{H})$  gerilme titreşimi frekansından kaynaklanan pik  $3055 \text{ cm}^{-1}$  de gözlenmiştir. YS-7 kompleksinin phenolik oksijenine ait olan  $\nu(\text{C}-\text{O})$  gerilme titreşimi frekansından kaynaklanan pik  $1282 \text{ cm}^{-1}$  de, aromatik  $\nu(\text{C}-\text{Cl})$  gerilmelerinden kaynaklanan pik ise  $749 \text{ cm}^{-1}$  de gözlenmiştir. YS-7 kompleksinin incelenen IR spektrumunun X-ışını yapı analizi ile aydınlatılan yapısını desteklediği görülmektedir.

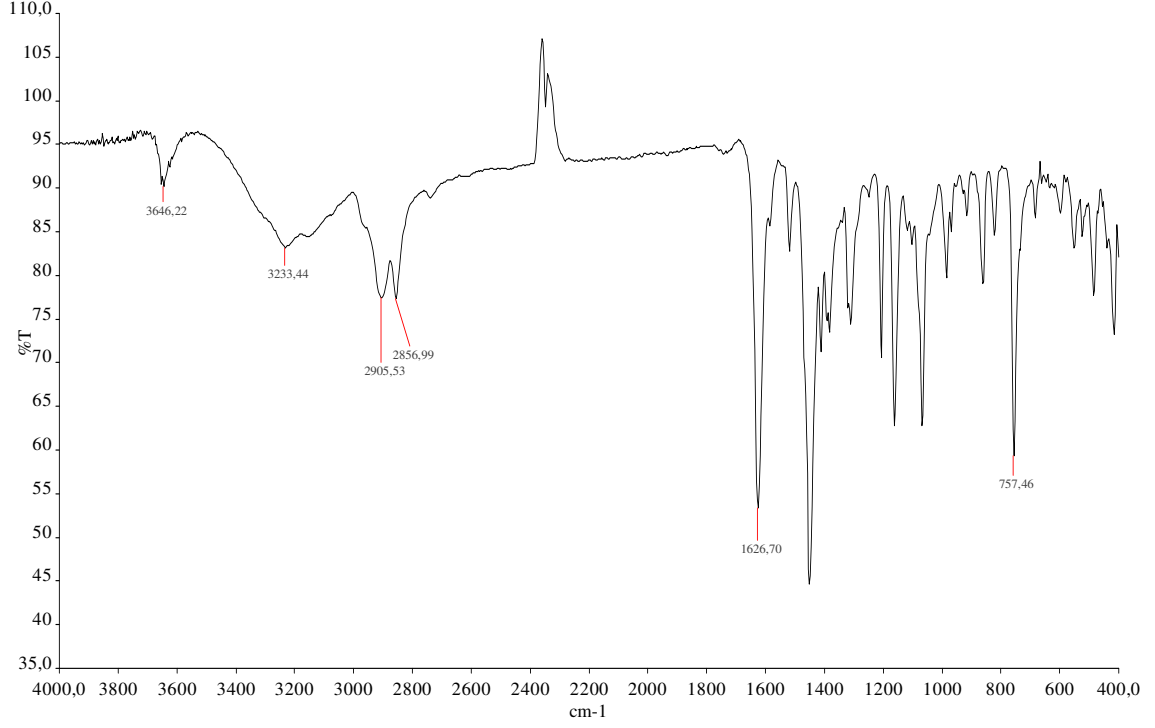
#### 4.3.8. YS-8 Kompleksinin IR Spektrumu



Şekil 4.36. YS-8 kompleksinin IR spektrumu.

YS-8 kompleksinin IR spektrumunda, azometin grubundaki  $\nu(\text{C}=\text{N})$  gerilme titreşimi frekansından kaynaklanan pik  $1643 \text{ cm}^{-1}$  de gözlenmiştir. Kompleksin phenolik oksijenine ait olan  $\nu(\text{C}-\text{O})$  gerilme titreşimi frekansından kaynaklanan pik  $1310 \text{ cm}^{-1}$  de, aromatik  $\nu(\text{C}-\text{Cl})$  gerilmelerinden kaynaklanan pik ise  $763 \text{ cm}^{-1}$  de gözlenmiştir. YS-8'in yapısındaki alifatik  $\nu(\text{C}-\text{H})$  gerilme titreşimi frekansından kaynaklanan pikler ise  $2854 \text{ cm}^{-1}$  ve  $2906 \text{ cm}^{-1}$  de gözlenmiştir. YS-8 kompleksinin incelenen IR spektrumunun X-ışını yapı analizi ile aydınlatılan yapısını desteklediği görülmektedir.

### 4.3.9. YS-9 Kompleksinin IR Spektrumu



Şekil 4.37. YS-9 kompleksinin IR spektrumu.

YS-9 kompleksinin IR spektrumunda, azometin grubundaki  $\nu(\text{C}=\text{N})$  gerilme titreşimi frekansından kaynaklanan pik  $1626 \text{ cm}^{-1}$  de gözlenmiştir. Kristal yapıdaki alifatik  $\nu(\text{C}-\text{H})$  için karakteristik olan gerilme titreşimi frekansından kaynaklanan pikler  $2856 \text{ cm}^{-1}$  ve  $2905 \text{ cm}^{-1}$  de gözlenmiştir. Kompleksin phenolik oksijenine ait olan  $\nu(\text{C}-\text{O})$  gerilme titreşimi frekansından kaynaklanan pik  $1312 \text{ cm}^{-1}$  de, alifatik  $\nu(\text{C}-\text{O})$  gerilmelerinden kaynaklanan pik ise  $1068 \text{ cm}^{-1}$  de gözlenmiştir. Ayrıca yapıdaki,  $\text{CH}_3\text{OH}$  gruplarına ait  $\nu(\text{O}-\text{H})$  gerilmelerinden kaynaklanan pikler  $3233 \text{ cm}^{-1}$  ve  $3646 \text{ cm}^{-1}$  de, aromatik  $\nu(\text{C}-\text{Cl})$  gerilmelerinden kaynaklanan pik ise  $757 \text{ cm}^{-1}$  de gözlenmiştir. YS-9 kompleksinin incelenen IR spektrumunun X-ışını yapı analizi ile aydınlatılan yapısını desteklediği görülmektedir.

#### 4.3.10. Komplekslerin IR Spektrumlarının karşılaştırılması

İncelenen komplekslere ait IR spektrumlarının karşılaştırılması Çizelge 4.28’de verilmiştir. Çizelgeden de görüldüğü üzere birbirine benzer yapıdaki komplekslerin IR spektrumlarında benzer pikler gözlenmiştir. Bu pikler X-ışınları yapı analizine göre elde edilen kristal yapılarıdaki fonksiyonel grupların varlığını doğrulamaktadır.

Çizelge 4.28. Komplekslere ait IR spektrumlarının karşılaştırılması.

	$\nu(\text{O-H})$ gerilmesi	$\nu(\text{C-H})$ gerilmesi (aromatik)	$\nu(\text{C-H})$ gerilmesi (alifatik)	$\nu(\text{C=N})$ gerilmesi	$\nu(\text{C-O})$ gerilmesi (aromatik)	$\nu(\text{C-O})$ gerilmesi (alifatik)	$\nu(\text{C-Cl})$ gerilmesi	$\nu(\text{C-Br})$ gerilmesi
<b>YS-1</b>	–	3080	2977, 2911	1619	1288		710, 690, 659	–
<b>YS-2</b>	–	3075	2950, 2910, 2860	1613	1309			555
<b>YS-3</b>	–	3079	2955, 2910, 2860	1614	1282, 1310		716, 655	
<b>YS-4</b>	3418	3082	2924, 2970	1614	1285			509
<b>YS-5</b>	3446	3064	2950, 2926	1624	1309		779	
<b>YS-6</b>	3333	3073	2931, 2871	1614	1304	1068	706, 613	
<b>YS-7</b>		3055		1608	1282		749	
<b>YS-8</b>			2854, 2906	1643	1310		763	
<b>YS-9</b>	3233, 3646		2905, 2856	1626	1312	1068	757	



## 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu doktora tez çalışmasında, üç ve dört dişli Schiff bazı içeren iki çekirdekli Mn(III), Fe(III), Cu(II) ve dört çekirdekli Cu(II) ve Co(II) metal komplekslerinin kristal yapıları belirlenmiş, manyetik süper değiş-tokuş etkileşmeleri ve spektroskopik özellikleri incelenmiştir.

YS-1 kompleksi dört dişli Schiff baz ligandından elde edilmiş Fe(III) komplekslerine bir örnektir. Moleküler yapısında tek çekirdekli olarak görünen bu kompleksin paketlenmiş yapısında tıpkı iki çekirdekli YS-2 ve YS-3 gibi dimer yapılar oluşturduğu görülmektedir. Bu paketlenme özelliğinden dolayı manyetik ölçümlerinde elde edilen sonuçlar iki çekirdekli Fe(III) komplekslerine benzemektedir. Birbirine yakın mesafedeki Fe(III) iyonları arasında antiferromanyetik değiş-tokuş etkileşmesi söz konusudur.

YS-2 ve YS-3 komplekslerinin kristal yapılarına bakıldığında her iki kompleksin de, benzer geometriye sahip olduğu görülmektedir. Benzer geometriye sahip bu komplekslerin sentezlenmesindeki en önemli neden, geometrik parametrelerin manyetik değiş-tokuş etkileşmesi üzerine etkisini anlayabilmektir. Bunun yanı sıra iki çekirdekli oksijen köprülü Fe(III) komplekslerinin (YS-2 ve YS-3) yapısı ve manyetik özellikleri arasındaki ilişkiyi anlamak için literatürdeki benzer komplekslerle de kıyaslamaları yapılmıştır. Literatüre bakıldığında gerek spektroskopik gerekse manyetik özelliklerinin incelenmesi açısından, metal-salisilaldimin bileşikleri arasında özellikle demir kompleksleri oldukça ilgi görmektedir. Ancak buna rağmen phenolate-oksijen köprülü iki çekirdekli demir Schiff bazı kompleksleri halen nadir olarak rapor edilmektedir [11-13]. Bilindiği kadarıyla, iki çekirdekli demir kompleksi olan YS-2 yapısal ve manyetik karakterizasyonu açısından  $\mu$ -phenoxo köprülü dimer demir dört dişli Schiff bazı kompleksinin ilk örneğidir. Bu çalışmanın ikinci örneğini ise benzer özellikteki dimer demir kompleksi olan YS-3 oluşturmaktadır. Yapılan kıyaslamalara göre her

iki kompleksin de manyetik değiş-tokuş etkileşim sabitinin manyetik Fe iyonlarının köprü atomları üzerinden ortalama uzunlukları ile orantılı bir şekilde değiştii görölmüştür. YS-2, YS-3 ve benzer komplekslerde, demir ve köprü oksijen atomları arasındaki büyük ortalama bağ uzunluğunun nispeten zayıf antiferromanyetik çiftlenime sebep olduğu görölmüştür. Kendi sınıfındaki kompleksler arasında demir ve köprü oksijen atomları arasındaki en büyük ortalama bağ uzunluğuna sahip olan YS-3'ün daha zayıf bir antiferromanyetik etkileşime sahip olabileceği düşünölmüştür. Buradan yola çıkarak YS-2 ve YS-3'ün elde edilen manyetik parametreleri incelendiğinde bu manyeto-yapısal ilişkiyi doğruladığı görölmektedir. Ancak literatürdeki çoğu maddenin değerleriyle karşılaştırıldığında bu manyeto-yapısal ilişki uyumlu sonuçlar vermesine rağmen, yine de yapısal parametreler ve manyetik datalar arasında kesin bir ilişki olduğu söylenememektedir [12,50].

YS-4 ve YS-6 kompleksleri sırasıyla dört dişli ve üç dişli Schiff bazı ligandlarından elde edilmiş Mn(III) komplekslerine birer örnektir. Her iki kompleks de Schiff bazı ligandlarının oksijenleriyle köprü yaparak dimerik formda kristallenmişlerdir. Komplekslerin dimerik birimlerine bakıldığında molekül içi bağ yapmayan Mn...Mn arası uzunlukları YS-4'te daha büyüktür. Ancak köprü üzerindeki Mn-O-Mn açısına bakıldığında ise, YS-6'nınki çok az büyüktür. Manyetik süper değiş-tokuş etkileşmelerine bakıldığında ise, YS-4 kompleksi YS-6 ya göre çok daha zayıf bir antiferromanyetik etkileşme göstermektedir. Bu da oksijen köprüleri üzerinden etkileşen Mn(III) iyonları arasındaki mesafenin YS-4'te biraz daha büyük olmasından kaynaklanıyor olabilir.

Benzer üç dişli Schiff bazı ligandlarından elde edilen bakır komplekslerinin yapısal ve manyetik özelliklerinin incelenmesi amacıyla, YS-7 ve YS-8 kompleksleri sentezlenmiş ve X-ışını kırınım yöntemi ile kristal yapıları çözümlenmiştir. Literatürde benzer yapılara sahip çok sayıda üç dişli ligandın bir kısmının iki çekirdekli [68-72], bir kısmının da dört çekirdekli geçiş metalli kompleksler [73-78] oluşturduğu görölmektedir. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda üç dişli ONO donör atomlarını ihtiva eden Schiff bazı ligandlı Cu(II) komplekslerinden birinin iki çekirdekli (YS-7) diğerinin ise, dört çekirdekli (YS-8) olarak elde edildiğini göstermektedir. Bu özellik üç dişli Schiff bazı ligandlarından beklenen bir sonuçtur.

YS-7 kompleksindeki Cu(II) iyonları yapıdaki köprü oksijenleri üzerinden çok güçlü antiferromanyetik etkileşim göstermektedir.

YS-8 kompleksi Bakır atomlarının oluşturduğu ve Schiff bazı ligandının Oksijenleriyle koordine olan küp şeklinde bir yapıya sahiptir. Aynı şekilde YS-9 kompleksi de Kobalt atomlarının bir küpün ters köşelerinde konumlandığı bir yapıya sahiptir. Kübik yapıdaki dört çekirdekli Cu ve Co kompleksleri özellikle biyolojik enzimler için model olması bakımından oldukça önemli bir çalışma alanı oluşturmaktadır [78-81]. Ayrıca bu tür kübik yapılar gösterdikleri manyetik özellikler bakımından da dikkat çekmektedirler [82-87]. Benzer yapıya sahip dört çekirdekli Cu(II) ve Co(II) kompleksleri arasında ferromanyetik özellik gösteren örnekler olmasına rağmen, YS-8 ve YS-9 kompleksleri çok zayıf antiferromanyetik etkileşim göstermektedirler.

Bu doktora tez çalışması kapsamında elde edilen tüm komplekslerin yapılarındaki fonksiyonel grupların varlığını doğrulamak ve X-ışını yapı analizi ile aydınlatılan yapılarını desteklemek amacıyla IR spektrumları alınmıştır. Komplekslerin IR spektrumlarında, azometin gruplarındaki  $\nu(\text{C}=\text{N})$  gerilme titreşimi frekansından kaynaklanan pikler  $1608\text{-}1643\text{ cm}^{-1}$  aralığında gözlenmiştir. Kristal yapılarıdaki alifatik  $\nu(\text{C}-\text{H})$  gerilme titreşimi frekansından kaynaklanan pikler  $2856\text{-}2977\text{ cm}^{-1}$  aralığında, aromatik  $\nu(\text{C}-\text{H})$  gerilme titreşimi frekansından kaynaklanan pikler ise  $3055\text{-}3082\text{ cm}^{-1}$  aralığında gözlenmiştir. Komplekslerin aromatik  $\nu(\text{C}-\text{O})$  gerilme titreşimi frekansından kaynaklanan pikler  $1282\text{-}1312\text{ cm}^{-1}$  aralığında gözlenirken, alifatik  $\nu(\text{C}-\text{O})$  gerilmelerinden kaynaklanan pikler ise  $1068\text{ cm}^{-1}$  de gözlenmiştir. Komplekslerin aromatik  $\nu(\text{C}-\text{Cl})$  ile  $\nu(\text{C}-\text{Br})$  gerilme titreşimi frekansından kaynaklanan pikler ise sırasıyla  $613\text{-}763\text{ cm}^{-1}$  ve  $509\text{-}555\text{ cm}^{-1}$  aralıklarında gözlenmiştir. İncelenen IR spektrumlarının, elde edilen komplekslerin X-ışını yapı analizi ile aydınlatılan yapılarını desteklediği görülmektedir.

## KAYNAKLAR

- [1] H. Schiff, Ann. Suppl., 3 (1864) 343.
- [2] Bindlish, J.M., Bhatia, S.C., Gautam, P., Jain, P.C., “Crystal and molecular structure of bis(N-allylsalicyladiminato) palladium(II)”, *Ind. J. Chem. Sect. A* (1978) **16**, 279–282.
- [3] Que. Jr., L., True, A.E., “Dinuclear Iron- and Manganese-Oxo Sites in Biology”, *Prog. Inorg. Chem.*, (1990) **38**, 97.
- [4] Cozzi, P.G., “Metal–Salen Schiff base complexes in catalysis: Practical aspects”, *Chem. Soc. Rev.*, (2004) **33**, 410-421.
- [5] Niasari, M.S., Salemi, P., Davar, F., “Oxidation of cyclohexene with *tert*-butylhydroperoxide and hydrogen peroxide catalyzed by Cu(II), Ni(II), Co(II) and Mn(II) complexes of *N,N*-bis-( $\alpha$ -methylsalicylidene)-2,2-dimethylpropane-1,3-diamine, supported on alumina”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, (2005) **238**, 215.
- [6] Maria D.M.C., Ribeiro da Silva, Jorge M. Gonçalves, Ana L.R. Silva, Paula C.F.C. Oliveira, Bernd Schröder, Manuel A.V. Ribeiro da Silva, “Molecular thermochemical study of Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes with *N,N*-bis(salicylaldehydo)ethylenediamine”, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, (2004) **224**, 207.
- [7] Ibrahim, W.N.W., Shamsuddin, M., Yamin, B.M., “*N,N*'-bis-(5-methyl-methylsalicylidene)-2,2-dimethylpropane-1,3-diamine palladium(II): catalyst for heck reaction”, *The Malaysian Journal of Analytical Sciences*, (2007) **11**, 98.
- [8] Dede, B., Karipcin, F., “Bazı Yeni Dinükleer Bakır(II) Schiff Bazı Komplekslerinin Sentezi Ve Karakterizasyonu”, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Dergisi (E-Dergi), (2008) **3(1)**, 42.
- [9] Kara, H., “Çok Çekirdekli Geçiş Metali Komplekslerinin Kristal Yapılarının ve Magnetik Özelliklerinin İncelenmesi”, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara, (2001).

- [10] Madhu, N.T., Tang, J.K., Hewitt, I.J., Clerac, R., Wernsdorfer, W., Slageren, J.V., Anson, C.E., Powell, A.K., “What makes a single molecule magnet?”, *Polyhedron*, (2005) **24**, 2864.
- [11] Z.L. You, H.L. Zhu, “A dinuclear Schiff base iron(III) complex with the ligand N,N'-bis(2-oxidophenylmethylene-imino)propane-1,2-diamine”, *Acta Cryst.*, (2004) **E60**, m1046.
- [12] A. Elmali, Y. Elerman, C. T. Zeyrek, and I. Svoboda, “Crystal Structure and Magnetic Properties of a Dinuclear Iron(III) Doubly Oxygen Bridged Schiff Base Complex”, *Z. Naturforsch.*, (2003) **58b**, 433.
- [13] W.M. Reiff, G.J. Long, W.A. Baker, “On the Nature of the Spin States in Some Binuclear Iron (III) Complexes”, *J. Am. Chem. Soc.*, (1968) **90**, 6347.
- [14] Gerloch, M., Mabbs, F.E., “The Crystal and Molecular Structure of Chloro-(NN'-bis-salicylideneethylenediamine) iron(III) as a Hexacoordinate Dimer”, *J. Chem. Soc. (A)*, 1900 (1967).
- [15] Yahsi, Y., Kara, H., Kazak, C., Iakovenko, A., Sorace, L., “Synthesis, crystal structure and magnetic properties of a dimeric Fe (III) tetradentate Schiff base complex”, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials-Symposia*, (2009) **1**, 566.
- [16] Berg, J.M., Holm, R.H., in: T.G. Spiro (Ed.), “Iron-Sulfur Proteins”, Vol. 4 (Chapter1), Wiley-Interscience, New York, (1982).
- [17] Holm, R.H., Ciurli, S., Weigel, J.A., “Subsite-Specific Structures and Reactions in Native and Synthetic (4Fe-4S) Cubane-Type Clusters”, *Prog. Inorg. Chem.*, (1990) **38**, 1.
- [18] Halcrow, M.A., Huffman, J.C., Christou, G., “A Nickel(II) Azide Cubane: Characterization of the Magnetic Exchange Interactions Mediated by a Triply Bridging Azide Group Bound End-On”, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, (1995) **34**, 889.
- [19] Halcrow, M.A., Sun, J.S., Huffman, J.C., 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.*, (1995) **34**, 4167.
- [20] Mai, H.J., Köcker, R.M., Wocadlo, S., Massa, W., Dehnicke, K., “Phosphorane Iminato Complexes of Manganese and Cobalt with Heterocubane Structure”, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, (1995) **34**, 1235.

- [21] Mertz, L., Haase, W., “Crystal and molecular structure and magnetic properties of tetrakis-[(2-diethylaminoethanolato)isocyanatocopper(II)]”, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1978) 1594.
- [22] Schawabe, L., Haase, W., “Magnetic behaviour of tetrakis- [(2-diethylaminoethanolato) isocyanatocopper(II)], a complex with an antiferromagnetic ground state; the crystal and molecular structure of the triclinic modification”, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1985) 1909.
- [23] Hall, J.W., Estes, W.E.D., Scaringe, R.P., Williams, W.E., “Magnetic susceptibility of the chloro(2-diethylaminoethanolato)copper(II) tetramer”, *Inorg. Chem.*, (1977) **16**, 1572.
- [24] Sletten, J., Sorensen, A., Julve, M., Journaux, Y., “A tetranuclear hydroxo-bridged copper(II) cluster of the cubane type. Preparation and structural and magnetic characterization of tetrakis [(2,2'-bipyridyl) hydroxocopper(II)] hexafluoro-phosphate”, *Inorg. Chem.*, (1990) **29**, 5054.
- [25] Ginsberg, A.P., Bertrand, J.A., Kaplan, R.I., Kirkwood, C.E., Martin, R.L., Sherwood, R.C., “Magnetic exchange in transition metal complexes. V. Ferromagnetic spin coupling in a tetranuclear nickel(II) cluster”, *Inorg. Chem.*, (1971) **10**, 240.
- [26] Reddy, K.H., Reddy, P.S., Babu, P.R., “Nuclease activity of mixed ligand complexes of copper(II) with heteroaromatic derivatives and picoline”, *Transition Met. Chem.*, 25(5), 505 (2000).
- [27] B. Dede, “Çok Dişli Dioksimler ve Bunların Bazı Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu”, Doktora Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, Isparta, (2007).
- [28] Holm, R.H., Everett, Jr., G.W., Chakavorty, A., “Metal Complexes of Schiff Bases and  $\beta$ -Ketoamines”, *Prog. Inorg. Chem.*, (1966) **7**, 83.
- [29] Jacobsen, E.N., in: Abel, E.W., Stone, F.G.A., Wilkinson, G., (Eds.), “Comprehensive Organometallic Chemistry - Transition Metal-catalyzed Oxidations: Asymmetric Epoxidation”, Elsevier, New York, Vol. 12 (1995), p 1097-1135.
- [30] Omar, M.A., “Elementary Solid State Physics: Principles and Applications”, Adison & Wesley, Lowell (1975).
- [31] Sümer, A., “X-Işınlarının Difraksiyonu”, İstanbul Teknik Üniversitesi Matbaası, 539s (1966).

- [32] Kittel, C., "Introduction to Solid State Physics", 6th edition, John Willey & Sons. Inc., (1986).
- [33] Dikici, M., "Katıhal Fiziğine Giriş", Ondokuz Mayıs Üniversitesi Yayınları, Samsun, (1993).
- [34] Hook, J. R., Hall, H. E., "Katıhal Fiziği", John Willey & Sons. Inc., (1999).
- [35] Ladd, M.F.C., Palmer, R.A., "Structure Determination X-Ray Crystallography", Plenum Press, New York, (1985).
- [36] 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, (Reprinted 1995).
- [37] Stout, G.H., Jensen, L.H., "X-Ray Structure Determination", Wiley Interscience, New York, (1989).
- [38] Azaroff, V. L., "Elements of X-Ray Crystallography", M.C. Graw- Hill Company, New York, (1969) 595 p.
- [39] Marton, L.(Ed.), "Methods of Experimental Physics", Vol. 3, Williams, D. (Ed.), "Molecular Physics", *Academic Press*, 35-38 (1962).
- [40] N. Dilek, "2-Fenil-2H-Fitalazin-1-On,6-[3-Fenil-5-(Triflorometil)Pirazol-1-İl]-Piridazin-3(2H)-On Ve Krom (III) Asetilasetonat Kristallerinin X-Işınları Kırınım Yöntemi İle Yapı Çözümü Ve Teorik İncelenmesi" Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Fizik Anabilimdalı, Ankara, (2006).
- [41] Waller, I., "Die einwirkung der Warmebewegung der Kristallatome auf Intesitat, Lage und Scharfe der Röntgenspektrallinien", *Ann. Physik*, (1927) **83**, 153.
- [42] Wilson, A.C.J., "Determination of Absolute From Relative X-Ray Density Data". *Nature*, Vol. 150, (1942) p152.
- [43] SHELXTL, Rev. 5.0, Bruker AXS, Madison, WI, USA.
- [44] Woolfson, M.M., "An Introduction to X-Ray Crystallography", Cambridge University Press, Cambridge, (1979) 12-22 p.
- [45] K. Kambe, "On the paramagnetic susceptibilities of some polynuclear complex salts" *J. Phys. Chem. Solids*, (1950) **10**, 87.

- [46] Mattis, D.C., "The Theory of Magnetism I", Springer Verlag, Berlin, (1981).
- [47] Swithenby, S.J., "Magnetometry at liquid helium temperatures", *Contemp. Phys.*, (1974) **15**, 249.
- [48] Kahn, O., "Molecular Magnetism", VCH publishers, New York, (1993).
- [49] Origin 7.0 Program, Copyright © 2002-Origin Lab Corporation.
- [50] Elmali, A., Elerman, Y., Svoboda, I., Fuess, H., "Structure and super-exchange interaction in a dinuclear iron(III) complex", *J. Mol. Struct.*, (2000) **516**, 43.
- [51] Gao, E.Q., Yin, L.H., Tang, J.K., Cheng, P., Liao, D.Z., Jiang, Z.H., Yan, S.P., "Synthesis, crystal structure and magnetic properties of a new dialkoxo-bridged diiron(III) complex", *Polyhedron*, (2001) **20**, 669.
- [52] Larson, E., Lah, M.S., Li, X., Bonadies, J.A., Pecoraro, V.L., "Manganese-manganese separations in oxide- and alkoxide-bridged complexes: Correlation of structure with ligand type and number", *Inorg. Chem.*, (1992) **31**, 373.
- [53] Zhang, C., Sun, J., Kong, X., Zhao, C., "Crystal structure of [Mn(III)<sub>2</sub>(salpa)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](H<sub>2</sub>salpa=1-(salicylaldeneamino)3-hydroxypropane)", *J. Chem. Crystallogr.*, (1999) **29**, 203.
- [54] Mikuriya, M., Torihara, N., Okawa, H., Kida, S., "Binuclear metal complexes XXXVII. Crystal and molecular structure of a binuclear manganese(III) complex bridged by two alkoxo oxygens and two bidentate acetate ions", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, (1981) **54**, 1063.
- [55] Zhang, C., Zhou, Q., Meng, Q., Xu, D., Xu, Y., "Synthesis and characterization of binuclear complexes containing alkoxo and carboxylato bridges", *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, (1999) **29**, 865.
- [56] Zhang, C.G., Tian, G.H., Liu, B., Yu, K.B., "Synthesis, crystal structure and properties of di-μ<sub>2</sub>-alkoxo bridged binuclear manganese(III) Schiff base complexes", *Transition Metal Chemistry*, (2000) **25**, 377.
- [57] C. Zhang, Y. Leng, D. Xu and Y. Xu, *Chinese J. Inorg. Chem.*, (1999) **15**, 583.



- [58] Sinn, E., "Schiff base ligands from 3-aminopropanol. Synthesis, magnetism, structure, and mass spectroscopy of the binuclear copper(II) complexes  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2\text{O}_4\text{N}_2\text{C}_{20}\text{H}_{20}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}_8\text{N}_4\text{C}_{20}\text{H}_{20}$ , and  $\text{Cu}_2\text{O}_4\text{N}_2\text{C}_{28}\text{H}_{26}$ ", *Inorg. Chem.*, (1976) **15** (2), 358.
- [59] Nassif, P.J., Boyko, E.R., Thompson, L.D., "The Crystal and Molecular Structure of Dimeric [3-(Salicylideneamino)-1-propanolato(2-)]copper(II)", *Bulletin of The Chemical Society of Japan*, (1974) **47**, 2321.
- [60] Dong, J.F., Li, L.Z., Xu, T., Cui, H., Wang, D.Q., "Tetrakis{ $\mu_3$ -1-[(2-oxidoethyl)iminomethyl]-2-naphtholato}tetracopper(II)", *Acta Crystallographica Section E*, (2007) **E63**, m1501.
- [61] Si, S.F., Tang, J.K., Liao, D.Z., Jiang, Z.H., Yan, S.P., "Synthesis and structure of a supramolecular octanuclear Cu(II) complex  $\{[\text{Cu}(\text{sae})]_4\text{2CH}_3\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}\}_2$  through both  $\mu$ -oxo and hydrogen bonds (sae = 2-salicylideneamino-1-ethanol)", *Inorg. Chem. Commun.*, (2002) **5**, 76.
- [62] Mishtu, D., Chebrolu, P.R., Pauli, K.S., Kari, R., "Synthesis, structural diversity, inter-conversion and reactivity of Cu(II) complexes of hydroxy-rich molecules", *Inorg. Chem. Commun.*, (2002) **5**, 380.
- [63] Gall, F.L., Biani, F.F., Caneschi, A., Cinelli, P., Cornia, A., Fabretti, A.C., Gatteschi, D., "Synthesis, crystal structures and magnetic characterization of four  $\beta$ -diketonate-alkoxide iron(III) dimers. Dependence of the magnetic properties on geometrical and electronic parameters", *Inorg. Chim. Acta* (1997) **262**, 123.
- [64] Gorun, S.M., Lippard, S.J., "Magnetostructural correlations in magnetically coupled ( $\mu$ -oxo)diiron(III) complexes", *Inorg. Chem.*, (1991) **30**, 1625.
- [65] Ou, C.C., Lalancette, R.A., Potenza, J.A., Schugar, H.J., "Molecular Structure and Magnetic Properties of  $\mu$ -Dihydroxo-bis[4-dimethylamino-2,6-pyridinedicarboxylatoaquoiron(III)]Dihydrate, $[(\text{CH}_3)_2\text{NC}_7\text{H}_2\text{NO}_4(\text{H}_2\text{O})\text{FeOH}]_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ", *J. Am. Chem. Soc.*, (1978) **100**, 2053.
- [66] Thich, J.A., Ou, C.C., Powers, D., Vasiliou, B., Mastropaolo, D., Potenza, J.A., Schugar, H.J., "Molecular structure and magnetic properties of  $\mu$ -dihydroxo-bis[2,6-pyridinedicarboxylatoaquoiron(III)] and  $\mu$ -dihydroxo-bis[4-hydroxo-2,6-pyridinedicarboxylatoaquoiron(III)] tetrahydrate", *J. Am. Chem. Soc.*, (1976) **98**, 1425.

- [67] Chiari, B., Piovesana, O., Tarantelli, T., Zanazzi, P.F., “Exchange interaction in multinuclear transition-metal complexes. 6. Nature of metal-metal coupling in dinuclear iron(III) systems containing FeOFeO bridging units”, *Inorg. Chem.*, (1984) **23**, 3398 .
- [68] Sah, A.K., Rao, C.P., Saarenketo, P.K., Rissanen, K., Albada, G.A.V, Reedijk, J., “Dinuclear Copper Complexes of N-(2-Hydroxybenzylidene or 5-Bromo-2-hydroxybenzylidene)-4,6-O-ethylidene- $\beta$ -D-glucopyranosylamine: Coordination Variation and Structural Diversity”, *Chemistry Letters*, (2002), 348.
- [69] Hill, E., Warda S.A., “Dimeric (pyrazole-N 2)(N-salicylidene-2,2-dimethylglycinato-O,N,O')copper(II) pyrazole solvate”, *Acta Cryst.*, (1999) **C55**, 1431.
- [70] Cai, J.H., Huang, Y.H., Jiang, Y.M, “Bis(12-N-5-formylsalicylidene-glycinato- $\kappa^4$ O,N,O':O') bis[aquacopper(II)]”, *Acta Cryst.*, (2006) **E62**, m2064.
- [71] Iglesias, A.L., Aguirre, G., Somanathan, R., Parra-Hake M., “New chiral Schiff base–Cu(II) complexes as cyclopropanation catalysts”, *Polyhedron*, (2004) **23**, 3051.
- [72] Thakurta, S., Roy, P., Rosair, G., Gómez-García, C.J., Garribba, E., Mitra, S., “Ferromagnetic exchange coupling in a new bis(1-chloro)-bridged copper(II) Schiff base complex: Synthesis, structure, magnetic properties and catalytic oxidation of cycloalkanes”, *Polyhedron*, (2009) **28**, 695.
- [73] Lu, J.W., Huang, Y.H., Lo, S.I., Wei, H.H., “New 1-oxo-bridged tetranuclear Cu(II) complex with Schiff-base ligand: Synthesis, crystal structure and magnetic properties”, *Inorganic Chemistry Communications*, (2007) **10**, 1210.
- [74] Dong, J.F., Li, L.Z., Xu, H.Y., Wang, D.Q., “Tetrakis( $\mu_3$ -2-{[1,1-bis(hydroxymethyl)-2-oxidoethyl]iminomethyl}phenolato)-tetracopper(II)”, *Acta Cryst.*, (2007) **E63**, m2300.
- [75] Thakurta, S., Roy, P., Butcher, R.J., El Fallah, M.S., Tercero, J., Garribba, E., Mitra, S., “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.* 2009, 4385.
- [76] Burkhardt, A., Spielberg, E.T., Görls, H., Plass, W., “Chiral Tetranuclear  $\mu_3$ -Alkoxo-Bridged Copper(II) Complex with 2 + 4 Cubane-Like  $\text{Cu}_4\text{O}_4$  Core Framework and Ferromagnetic Ground State”, *Inorg. Chem.*, (2008) **47**, 2485.

- [77] Yan, X.F., Pan, J., Li, S.R., Zhou, H., Pan, Z.Q., “Synthesis, Crystal Structure and Magnetic Properties of A Cubane Tetranuclear Copper(II) Complex”, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, (2009) **635**, 1481.
- [78] Nihei, M., Hoshino, N., Ito, T., Oshio, H., “Structures and magnetic properties of metal cubes”, *Polyhedron*, (2003) **22**, 2359.
- [79] Hudson, T.A., Berry, K.J., Moubaraki, B., Murray, K.S., Robson, R., “Citrate, in Collaboration with a Guanidinium Ion, as a Generator of Cubane-like Complexes with a Range of Metal Cations: Synthesis, Structures, and Magnetic Properties of  $[C(NH_2)_3]_8[(M^{II})_4(cit)_4] \cdot 8H_2O$  (M=Mg, Mn, Fe, Co, Ni, and Zn; cit=Citrate)”, *Inorg. Chem.*, (2006) **45**, 3549.
- [80] Chakrabarty, R., Bora, S.J., Das, B.K., “Synthesis, Structure, Spectral and Electrochemical Properties, and Catalytic Use of Cobalt(III)-Oxo Cubane Clusters”, *Inorg. Chem.*, (2007) **46**, 9450.
- [81] Zhao, H., Bacsa, J., Dunbar, K.R., “Tetrakis(2,200-bipyridine)tetra-13-hydroxodi-1-tri-fluoroacetato-tetracobalt(II) diiodide diacetonitrile monohydrate: a compound containing a tetranuclear ‘cubane’-type cobalt(II) core”, *Acta Cryst.*, (2004) **E60**, m637.
- [82] Yanga, E.C., Hendrickson, D.N., Wernsdorfer, W., Nakano, M., Zakharov, L.N., Sommer, R.D., Rheingold, A.L., Ledezma-Gairaud, M., Christou, G., “Cobalt single-molecule magnet”, *J. Appl. Phys.*, (2002) **91** (10), 7382.
- [83] Shiga, T., Oshio, H., “Molecular cubes with high-spin ground states”, *Science and Technology of Advanced Materials*, (2005) **6**, 565.
- [84] Berry, J.F., Cotton, F.A., Liu, C.Y., Lu, T., Murillo, C.A., Tsukerblat, B.S., Villagran, D., Wang, X., “Modeling Spin Interactions in a Cyclic Trimer and a Cuboidal  $Co_4O_4$  Core with Co(II) in Tetrahedral and Octahedral Environments”, *J. Am. Chem. Soc.*, (2005) **127**, 4895.
- [85] King, P., Clérac, R., Wernsdorfer, W., Anson, C.E., Powell, A.K., “Synthesis and magnetism of oxygen-bridged tetranuclear defect dicubane Co(II) and Ni(II) clusters”, *Dalton Trans.*, (2004), 2670.
- [86] Lawrence, J., Beedle, C.C., Yang, E-C., Ma, J., Hill, S., Hendrickson, D.N., “High frequency electron paramagnetic resonance (HFEP) study of a high spin Co(II) complex”, *Polyhedron*, (2007) **26**, 2299.
- [87] Galloway, K.W., Whyte, A.M., Wernsdorfer, W., Sanchez-Benitez, J., Kamenev, K.V., Parkin, A., Peacock, R.D., Murrie, M., “Cobalt(II) Citrate Cubane Single-Molecule Magnet”, *Inorg. Chem.*, (2008) **47**, 7438.

## EKLER

### EK A: KRİSTALLERİN ATOMLARININ KESİRSEL KOORDİNATLARI VE İSİSAL TİTREŞİM PARAMETRELERİNE AİT BİLGİLER

Çizelge A.1 YS-1 kristalinin yapısındaki atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik ısısal titreşim parametreleri.

Atom	x	y	z	Uiso*/Ueq
Fe1	0.44301 (17)	1.01888 (12)	0.11370 (14)	0.0793 (7)
N1	0.6900 (10)	1.0336 (6)	0.1602 (6)	0.069 (2)
N2	0.5201 (9)	0.9082 (5)	0.1960 (6)	0.062 (2)
O1	0.4493 (9)	1.0966 (6)	0.0111 (6)	0.104 (3)
O2	0.2495 (7)	0.9646 (4)	0.0550 (5)	0.0681 (19)
Cl1	0.3748 (5)	1.1091 (2)	0.2153 (4)	0.1186 (15)
Cl2	0.7806 (5)	1.4305 (2)	0.0896 (3)	0.1195 (14)
Cl3	-0.0489 (4)	0.6361 (2)	0.1018 (3)	0.1094 (13)
C1	0.5250 (14)	1.1743 (9)	0.0306 (9)	0.081 (3)
C2	0.4605 (13)	1.2464 (9)	-0.0203 (9)	0.080 (3)
C3	0.5367 (14)	1.3242 (7)	-0.0009 (9)	0.076 (3)
C4	0.6839 (13)	1.3313 (7)	0.0667 (8)	0.064 (3)
C5	0.7575 (12)	1.2599 (7)	0.1152 (8)	0.070 (3)
C6	0.6779 (12)	1.1803 (7)	0.0983 (8)	0.070 (3)
C7	0.7621 (12)	1.1058 (7)	0.1504 (8)	0.068 (3)
C8	0.7804 (11)	0.9599 (6)	0.2070 (9)	0.071 (3)
C9	0.6894 (12)	0.9124 (6)	0.2632 (9)	0.071 (3)
C10	0.6895 (14)	0.9675 (8)	0.3515 (8)	0.079 (3)
C11	0.7670 (14)	0.8250 (8)	0.2954 (12)	0.109 (5)
C12	0.4350 (11)	0.8406 (6)	0.1954 (8)	0.060 (3)
C13	0.2698 (11)	0.8284 (6)	0.1353 (7)	0.059 (2)
C14	0.1942 (13)	0.7497 (7)	0.1435 (8)	0.069 (3)
C15	0.0444 (12)	0.7341 (7)	0.0914 (9)	0.067 (3)
C16	-0.0435 (13)	0.7963 (7)	0.0285 (9)	0.070 (3)
C17	0.0271 (12)	0.8733 (7)	0.0193 (8)	0.067 (3)
C18	0.1852 (11)	0.8902 (6)	0.0720 (8)	0.060 (3)

$$U(\text{eq}) = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^*$$

Çizelge A.2 YS-1 kristalindeki atomların anizotropik ısısal titreşim tensörlerinin elemanları ( $\text{\AA}^2$ ).

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Fe1	0.0573(9)	0.0785(11)	0.0900(13)	-0.0121(8)	0.0026(8)	0.0345(10)
N1	0.071(5)	0.068(6)	0.068(6)	-0.018(5)	0.022(4)	0.005(5)
N2	0.059(5)	0.052(5)	0.071(6)	-0.001(4)	0.011(4)	0.003(4)
O1	0.090(5)	0.094(6)	0.093(7)	-0.053(5)	-0.028(5)	0.038(5)
O2	0.054(4)	0.065(4)	0.082(5)	0.006(3)	0.014(3)	0.021(4)
Cl1	0.111(3)	0.066(2)	0.161(4)	0.0184(18)	0.012(3)	-0.014(2)
Cl2	0.134(3)	0.070(2)	0.138(4)	-0.027(2)	0.013(3)	0.006(2)
Cl3	0.095(2)	0.074(2)	0.140(3)	-0.0301(17)	0.005(2)	0.016(2)
C1	0.075(7)	0.098(9)	0.062(8)	-0.018(7)	0.007(6)	0.025(7)
C2	0.063(6)	0.100(9)	0.084(9)	-0.006(6)	0.032(6)	0.020(8)
C3	0.087(8)	0.064(7)	0.085(9)	0.009(6)	0.036(7)	0.021(6)
C4	0.075(7)	0.055(6)	0.069(7)	-0.017(5)	0.030(6)	-0.002(5)
C5	0.067(6)	0.059(6)	0.080(8)	-0.009(5)	0.011(6)	0.006(6)
C6	0.070(6)	0.074(7)	0.063(7)	-0.029(6)	0.016(6)	0.010(6)
C7	0.057(6)	0.075(7)	0.066(7)	-0.007(5)	0.007(5)	0.001(6)
C8	0.052(5)	0.053(6)	0.098(9)	-0.009(4)	0.007(6)	-0.006(6)
C9	0.061(6)	0.052(6)	0.086(8)	0.000(5)	0.002(6)	0.013(6)
C10	0.090(8)	0.089(8)	0.053(7)	-0.005(7)	0.012(6)	-0.006(6)
C11	0.082(8)	0.060(8)	0.151(14)	-0.005(6)	-0.020(8)	0.007(8)
C12	0.059(5)	0.042(5)	0.073(7)	-0.004(4)	0.012(5)	0.005(5)
C13	0.065(6)	0.050(5)	0.059(7)	0.003(5)	0.011(5)	-0.003(5)
C14	0.072(6)	0.054(6)	0.072(8)	-0.015(5)	0.008(6)	0.004(6)
C15	0.066(6)	0.058(6)	0.077(8)	-0.012(5)	0.023(6)	0.002(6)
C16	0.064(6)	0.066(7)	0.082(8)	-0.010(5)	0.022(6)	-0.013(6)
C17	0.064(6)	0.061(7)	0.071(8)	0.005(5)	0.013(6)	-0.008(5)
C18	0.050(5)	0.055(6)	0.076(7)	-0.007(4)	0.023(5)	-0.009(5)

Çizelge A.3 YS-2 kristalinin yapısındaki atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik ısısal titreşim parametreleri.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>eq</sub>
Fe1	0.60704 (6)	0.64336 (5)	0.94214 (4)	0.02619 (14)
O1	0.4998 (3)	0.5600 (3)	1.08640 (19)	0.0267 (5)
O2	0.8069 (3)	0.5408 (3)	0.9231 (2)	0.0316 (6)
N1	0.3742 (4)	0.7317 (3)	0.9265 (2)	0.0274 (7)
N2	0.6635 (4)	0.7313 (3)	0.7793 (3)	0.0285 (7)
Cl1	0.69673 (14)	0.84270 (11)	0.99915 (9)	0.0435 (3)
Br1	0.07153 (6)	0.90356 (5)	1.39540 (4)	0.04998 (15)
Br2	1.29104 (6)	0.39171 (5)	0.55107 (4)	0.04663 (14)
C1	0.4121 (5)	0.6473 (4)	1.1522 (3)	0.0273 (8)
C2	0.4207 (5)	0.6255 (4)	1.2610 (3)	0.0309 (8)
C3	0.3246 (5)	0.7049 (4)	1.3314 (3)	0.0364 (9)
C4	0.2151 (5)	0.8047 (4)	1.2950 (3)	0.0340 (9)
C5	0.2047 (5)	0.8319 (4)	1.1886 (3)	0.0329 (8)
C6	0.3053 (5)	0.7548 (4)	1.1159 (3)	0.0293 (8)
C7	0.2777 (5)	0.7738 (4)	1.0056 (3)	0.0300 (8)
C8	0.3187 (5)	0.7341 (4)	0.8252 (3)	0.0325 (8)
C9	0.4014 (5)	0.8460 (4)	0.7364 (3)	0.0316 (8)
C10	0.3169 (6)	0.9943 (5)	0.7415 (4)	0.0486 (12)
C11	0.3920 (6)	0.7940 (5)	0.6291 (4)	0.0469 (11)
C12	0.5741 (5)	0.8655 (4)	0.7470 (3)	0.0330 (9)
C13	0.7870 (5)	0.6953 (4)	0.7143 (3)	0.0309 (8)
C14	0.9056 (5)	0.5828 (4)	0.7357 (3)	0.0297 (8)
C15	1.0215 (5)	0.5466 (4)	0.6502 (3)	0.0354 (9)
C16	1.1392 (5)	0.4453 (4)	0.6678 (3)	0.0345 (9)
C17	1.1521 (5)	0.3826 (4)	0.7710 (3)	0.0342 (9)
C18	1.0429 (5)	0.4193 (4)	0.8554 (3)	0.0327 (8)
C19	0.9131 (4)	0.5163 (4)	0.8407 (3)	0.0280 (8)

$$U(\text{eq}) = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

Çizelge A.4 YS-2 kristalindeki atomların anizotropik ısısal titreşim tensörlerinin elemanları (Å<sup>2</sup>).

Atom	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Fe1	0.0269(3)	0.0272(3)	0.0241(3)	0.0033(2)	-0.0030(2)	-0.0050(2)
O1	0.0310(14)	0.0273(12)	0.0205(12)	0.0055(10)	0.0005(10)	-0.0078(10)
O2	0.0289(14)	0.0370(14)	0.0283(14)	0.0063(11)	-0.0029(11)	-0.0071(11)
N1	0.0310(17)	0.0259(15)	0.0262(16)	0.0040(12)	-0.0077(13)	-0.0051(12)
N2	0.0286(17)	0.0273(15)	0.0298(17)	0.0021(12)	-0.0068(14)	-0.0033(12)
Cl1	0.0550(7)	0.0341(5)	0.0455(6)	-0.0051(5)	-0.0143(5)	-0.0107(4)
Br1	0.0466(3)	0.0567(3)	0.0453(3)	0.0066(2)	0.0079(2)	-0.0263(2)
Br2	0.0361(2)	0.0662(3)	0.0353(2)	0.0092(2)	0.00248(18)	-0.0138(2)
C1	0.030(2)	0.0276(17)	0.0249(18)	-0.0001(15)	-0.0005(15)	-0.0103(14)
C2	0.035(2)	0.0297(18)	0.029(2)	0.0031(16)	-0.0055(16)	-0.0092(15)
C3	0.041(2)	0.042(2)	0.027(2)	-0.0058(18)	-0.0011(17)	-0.0107(17)
C4	0.034(2)	0.0337(19)	0.034(2)	-0.0018(16)	0.0003(17)	-0.0142(16)
C5	0.034(2)	0.0284(18)	0.034(2)	0.0023(16)	0.0010(17)	-0.0074(16)
C6	0.030(2)	0.0266(17)	0.032(2)	0.0029(14)	-0.0028(16)	-0.0089(15)
C7	0.031(2)	0.0260(17)	0.032(2)	0.0076(15)	-0.0030(16)	-0.0053(15)
C8	0.031(2)	0.039(2)	0.029(2)	0.0037(16)	-0.0091(16)	-0.0071(16)
C9	0.037(2)	0.0298(18)	0.029(2)	0.0064(16)	-0.0084(17)	-0.0055(15)
C10	0.056(3)	0.038(2)	0.053(3)	0.017(2)	-0.017(2)	-0.007(2)
C11	0.057(3)	0.054(3)	0.031(2)	-0.006(2)	-0.007(2)	-0.0080(19)
C12	0.037(2)	0.0257(18)	0.035(2)	0.0031(16)	-0.0092(18)	0.0020(15)
C13	0.030(2)	0.0346(19)	0.0262(19)	-0.0022(16)	-0.0036(16)	0.0003(15)
C14	0.0247(19)	0.0321(18)	0.032(2)	0.0020(15)	-0.0041(16)	-0.0046(15)
C15	0.029(2)	0.045(2)	0.031(2)	-0.0004(17)	-0.0043(17)	-0.0042(17)
C16	0.027(2)	0.043(2)	0.033(2)	-0.0003(17)	-0.0014(17)	-0.0089(17)
C17	0.026(2)	0.037(2)	0.039(2)	0.0025(16)	-0.0043(17)	-0.0051(17)
C18	0.029(2)	0.037(2)	0.031(2)	0.0025(16)	-0.0041(16)	-0.0019(16)
C19	0.0245(18)	0.0285(17)	0.031(2)	0.0007(14)	-0.0042(15)	-0.0068(15)

Çizelge A.5 YS-3 kristalinin yapısındaki atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik ısısal titreşim parametreleri.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Fe1	0.39351 (2)	0.35524 (2)	0.058892 (17)	0.02363 (6)
O1	0.50281 (12)	0.44063 (11)	-0.08895 (8)	0.0246 (2)
O2	0.19131 (12)	0.45705 (12)	0.07798 (8)	0.0285 (2)
N1	0.62884 (15)	0.26619 (14)	0.07398 (10)	0.0248 (3)
N2	0.33504 (15)	0.26569 (14)	0.22613 (10)	0.0258 (3)
Cl1	0.30609 (6)	0.15583 (5)	0.00074 (4)	0.04002 (11)
Cl2	0.92347 (6)	0.09835 (6)	-0.39662 (4)	0.04836 (13)
Cl3	-0.28956 (5)	0.60498 (6)	0.44960 (4)	0.04821 (13)
C1	0.59222 (17)	0.35321 (16)	-0.15642 (11)	0.0235 (3)
C2	0.58509 (18)	0.37494 (18)	-0.26702 (12)	0.0276 (3)
C3	0.68297 (19)	0.29475 (19)	-0.33992 (13)	0.0324 (4)
C4	0.79259 (19)	0.19255 (18)	-0.30295 (13)	0.0311 (3)
C5	0.80202 (18)	0.16634 (18)	-0.19394 (13)	0.0300 (3)
C6	0.70060 (18)	0.24408 (17)	-0.11899 (12)	0.0260 (3)
C7	0.72711 (19)	0.22467 (18)	-0.00700 (12)	0.0282 (3)
C8	0.68290 (18)	0.26305 (18)	0.17812 (12)	0.0283 (3)
C9	0.60071 (18)	0.15105 (17)	0.26967 (12)	0.0272 (3)
C10	0.6877 (2)	0.0019 (2)	0.26411 (16)	0.0440 (5)
C11	0.6074 (2)	0.2039 (2)	0.37841 (14)	0.0424 (4)
C12	0.42572 (19)	0.13094 (17)	0.25827 (13)	0.0297 (3)
C13	0.20827 (18)	0.30134 (18)	0.29295 (12)	0.0284 (3)
C14	0.08945 (17)	0.41476 (18)	0.27019 (12)	0.0263 (3)
C15	-0.02827 (19)	0.4517 (2)	0.35822 (13)	0.0314 (3)
C16	-0.14777 (18)	0.5542 (2)	0.34012 (13)	0.0316 (4)
C17	-0.16011 (18)	0.61785 (19)	0.23521 (13)	0.0309 (3)
C18	-0.04854 (17)	0.57930 (18)	0.14807 (13)	0.0286 (3)
C19	0.08192 (17)	0.48225 (17)	0.16341 (12)	0.0249 (3)

$$U(\text{eq}) = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$



Çizelge A.6 YS-3 kristalindeki atomların anizotropik ısısal titreşim tensörlerinin elemanları ( $\text{\AA}^2$ ).

Atom	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Fe1	0.02507(11)	0.02476(12)	0.02003(10)	0.00337(8)	-0.00336(8)	-0.00225(8)
O1	0.0284(5)	0.0226(5)	0.0217(5)	0.0048(4)	-0.0021(4)	-0.0052(4)
O2	0.0277(5)	0.0335(6)	0.0222(5)	0.0060(5)	-0.0028(4)	-0.0019(4)
N1	0.0287(6)	0.0234(7)	0.0220(6)	0.0017(5)	-0.0055(5)	-0.0018(5)
N2	0.0276(6)	0.0240(7)	0.0250(6)	0.0004(5)	-0.0060(5)	0.0008(5)
Cl1	0.0538(3)	0.0306(2)	0.0393(2)	-0.00487(19)	-0.01469(19)	-0.00739(18)
Cl2	0.0498(3)	0.0541(3)	0.0388(2)	0.0094(2)	0.00654(19)	-0.0229(2)
Cl3	0.0397(2)	0.0667(3)	0.0339(2)	0.0133(2)	0.00340(18)	-0.0120(2)
C1	0.0257(7)	0.0224(7)	0.0215(7)	-0.0008(6)	-0.0008(5)	-0.0052(6)
C2	0.0308(8)	0.0279(8)	0.0242(7)	0.0008(6)	-0.0049(6)	-0.0044(6)
C3	0.0375(8)	0.0371(10)	0.0224(7)	-0.0025(7)	-0.0015(6)	-0.0085(7)
C4	0.0332(8)	0.0299(9)	0.0287(8)	-0.0021(7)	0.0049(6)	-0.0133(7)
C5	0.0304(8)	0.0269(8)	0.0314(8)	0.0041(6)	-0.0014(6)	-0.0077(6)
C6	0.0294(7)	0.0234(8)	0.0237(7)	0.0027(6)	-0.0014(6)	-0.0044(6)
C7	0.0302(8)	0.0247(8)	0.0283(7)	0.0067(6)	-0.0047(6)	-0.0028(6)
C8	0.0295(7)	0.0309(9)	0.0260(7)	0.0021(6)	-0.0089(6)	-0.0049(6)
C9	0.0329(8)	0.0256(8)	0.0235(7)	0.0063(6)	-0.0086(6)	-0.0035(6)
C10	0.0507(11)	0.0333(10)	0.0481(11)	0.0159(9)	-0.0155(9)	-0.0043(8)
C11	0.0531(11)	0.0494(12)	0.0258(8)	-0.0035(9)	-0.0083(8)	-0.0067(8)
C12	0.0348(8)	0.0229(8)	0.0304(8)	0.0003(6)	-0.0077(6)	0.0020(6)
C13	0.0308(8)	0.0308(9)	0.0229(7)	-0.0016(7)	-0.0059(6)	0.0005(6)
C14	0.0235(7)	0.0301(8)	0.0249(7)	-0.0006(6)	-0.0034(5)	-0.0034(6)
C15	0.0291(7)	0.0399(10)	0.0241(7)	-0.0019(7)	-0.0033(6)	-0.0023(7)
C16	0.0254(7)	0.0381(10)	0.0298(8)	-0.0007(7)	0.0011(6)	-0.0084(7)
C17	0.0248(7)	0.0312(9)	0.0355(8)	0.0024(6)	-0.0047(6)	-0.0030(7)
C18	0.0254(7)	0.0327(9)	0.0272(7)	0.0018(6)	-0.0062(6)	-0.0012(6)
C19	0.0231(7)	0.0261(8)	0.0259(7)	-0.0018(6)	-0.0044(5)	-0.0039(6)

Çizelge A.7 YS-4 kristalinin yapısındaki atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik ısısal titreşim parametreleri.

<i>Atom</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U<sub>iso</sub>*/U<sub>eq</sub></i>
Mn1	0.4116 (2)	0.54078 (11)	0.51470 (13)	0.0556 (6)
Mn2	0.8988 (2)	0.61777 (10)	0.50118 (13)	0.0573 (6)
Br1	0.0129 (2)	0.49025 (19)	0.10261 (12)	0.1365 (12)
Br2	0.7230 (3)	0.5004 (2)	0.92757 (13)	0.1450 (13)
Br3	1.2719 (3)	0.60387 (13)	0.92299 (12)	0.1182 (10)
Br4	0.5620 (2)	0.54850 (14)	0.08905 (13)	0.1187 (9)
Cl1	0.3950 (11)	0.7719 (4)	0.2496 (7)	0.158 (4)
Cl2	0.9934 (5)	0.1890 (3)	0.2089 (4)	0.109 (2)
N1	0.3867 (10)	0.6131 (7)	0.4443 (7)	0.056 (3)
N2	0.4640 (11)	0.6200 (6)	0.5844 (7)	0.058 (3)
N3	0.9788 (13)	0.6981 (6)	0.5697 (9)	0.079 (4)
N4	0.8572 (13)	0.6875 (6)	0.4234 (8)	0.069 (4)
O1	0.3832 (8)	0.4719 (5)	0.4441 (5)	0.055 (2)
O2	0.4385 (9)	0.4770 (5)	0.5863 (6)	0.063 (3)
O3	0.2153 (9)	0.5472 (6)	0.4578 (6)	0.064 (3)
O4	0.9486 (10)	0.5577 (5)	0.5833 (6)	0.071 (3)
O5	0.8252 (11)	0.5452 (5)	0.4304 (7)	0.074 (3)
O6	0.7270 (12)	0.6395 (6)	0.4839 (10)	0.091 (4)
O7	1.0723 (19)	0.5924 (8)	0.5193 (16)	0.135 (8)
O8	0.485 (2)	0.7451 (12)	0.2498 (17)	0.199 (12)
O9	0.326 (3)	0.8225 (10)	0.192 (2)	0.261 (19)
O10	0.327 (2)	0.7253 (10)	0.250 (2)	0.211 (14)
O11	0.432 (4)	0.811 (3)	0.3083 (19)	0.37 (3)
O12	0.9680 (14)	0.1473 (8)	0.1462 (9)	0.110 (5)
O13	1.046 (3)	0.2469 (10)	0.213 (2)	0.223 (14)
O14	1.080 (3)	0.1523 (14)	0.2814 (15)	0.204 (11)
O15	0.8884 (18)	0.1984 (11)	0.1988 (16)	0.183 (10)
O16	0.624 (5)	0.803 (4)	0.467 (4)	0.71 (9)
O17	0.762 (6)	0.759 (3)	0.583 (5)	0.47 (4)
C1	0.2934 (13)	0.4794 (8)	0.3670 (9)	0.063 (4)
C2	0.2326 (13)	0.4194 (10)	0.3263 (9)	0.071 (5)
C3	0.1472 (14)	0.4236 (12)	0.2472 (10)	0.081 (6)

Çizelge A.7 (devamı) YS-4 kristalinin yapısındaki atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik ısısal titreşim parametreleri

C4	0.1246 (13)	0.4845 (12)	0.2109 (9)	0.076 (5)
C5	0.1843 (14)	0.5443 (10)	0.2530 (10)	0.076 (5)
C6	0.2680 (13)	0.5433 (8)	0.3301 (8)	0.056 (4)
C7	0.3267 (15)	0.6071 (9)	0.3718 (10)	0.070 (5)
C8	0.4492 (16)	0.6777 (8)	0.4831 (11)	0.072 (5)
C9	0.4405 (16)	0.6894 (9)	0.5477 (11)	0.077 (5)
C10	0.3160 (15)	0.7126 (9)	0.5204 (11)	0.078 (5)
C11	0.5317 (18)	0.7450 (10)	0.6029 (13)	0.098 (7)
C12	0.5143 (15)	0.6115 (9)	0.6574 (11)	0.072 (5)
C13	0.5372 (13)	0.5498 (9)	0.6972 (8)	0.065 (4)
C14	0.6051 (17)	0.5506 (12)	0.7779 (12)	0.092 (6)
C15	0.6298 (17)	0.4903 (16)	0.8169 (11)	0.101 (8)
C16	0.5872 (17)	0.4288 (11)	0.7814 (12)	0.086 (6)
C17	0.5242 (15)	0.4247 (10)	0.7077 (10)	0.072 (5)
C18	0.4996 (14)	0.4853 (8)	0.6626 (11)	0.068 (5)
C19	1.0172 (13)	0.5710 (7)	0.6555 (8)	0.053 (4)
C20	1.0490 (12)	0.5156 (7)	0.7091 (10)	0.063 (4)
C21	1.1239 (15)	0.5269 (10)	0.7856 (10)	0.072 (5)
C22	1.1728 (17)	0.5889 (9)	0.8167 (9)	0.071 (5)
C23	1.1444 (15)	0.6440 (9)	0.7671 (10)	0.076 (5)
C24	1.0675 (13)	0.6352 (7)	0.6880 (9)	0.062 (4)
C25	1.0428 (17)	0.6962 (8)	0.6433 (11)	0.084 (6)
C26	0.954 (3)	0.7648 (9)	0.5309 (14)	0.152 (13)
C27	0.902 (3)	0.7601 (9)	0.4571 (11)	0.128 (11)
C28	1.064 (2)	0.7622 (11)	0.4967 (16)	0.117 (9)
C29	0.838 (4)	0.8145 (15)	0.405 (2)	0.22 (2)
C30	0.8094 (17)	0.6754 (9)	0.3569 (10)	0.077 (5)
C31	0.7603 (15)	0.6097 (8)	0.3179 (9)	0.060 (4)
C32	0.6942 (15)	0.6089 (10)	0.2341 (11)	0.077 (5)
C33	0.6467 (15)	0.5493 (9)	0.1993 (9)	0.073 (5)
C34	0.6513 (14)	0.4899 (8)	0.2323 (10)	0.064 (4)
C35	0.7102 (13)	0.4870 (8)	0.3090 (10)	0.066 (4)
C36	0.7676 (14)	0.5487 (7)	0.3542 (9)	0.060 (4)

$$U(\text{eq}) = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

Çizelge A.8 YS-4 kristalindeki atomların anizotropik ısısal titreşim tensörlerinin elemanları ( $\text{\AA}^2$ ).

Atom	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Mn1	0.0534(13)	0.0514(12)	0.0489(12)	-0.0069(11)	0.0250(10)	0.0007(10)
Mn2	0.0612(14)	0.0350(10)	0.0628(14)	-0.0025(10)	0.0318(11)	-0.0001(10)
Br1	0.0859(15)	0.212(3)	0.0522(11)	0.0073(17)	0.0129(10)	-0.0217(15)
Br2	0.1132(19)	0.228(4)	0.0514(11)	-0.008(2)	0.0296(12)	0.0286(17)
Br3	0.148(2)	0.1002(16)	0.0584(11)	0.0030(15)	0.0394(13)	-0.0039(11)
Br4	0.1197(18)	0.1066(17)	0.0683(13)	-0.0005(14)	0.0272(12)	-0.0146(12)
Cl1	0.258(11)	0.073(4)	0.234(11)	-0.008(6)	0.198(10)	-0.006(5)
Cl2	0.084(4)	0.074(3)	0.151(6)	-0.004(3)	0.063(4)	-0.024(4)
N1	0.048(7)	0.066(8)	0.046(7)	-0.004(6)	0.026(6)	-0.001(6)
N2	0.060(7)	0.051(7)	0.056(7)	-0.006(6)	0.033(6)	0.002(6)
N3	0.076(9)	0.037(7)	0.091(11)	0.001(6)	0.036(8)	0.013(7)
N4	0.095(10)	0.041(7)	0.073(9)	0.002(7)	0.052(9)	-0.004(6)
O1	0.053(5)	0.056(6)	0.040(5)	-0.001(5)	0.021(4)	-0.001(4)
O2	0.057(6)	0.059(6)	0.045(5)	-0.009(5)	0.017(5)	-0.001(5)
O3	0.051(6)	0.078(7)	0.054(6)	-0.003(6)	0.027(5)	0.001(6)
O4	0.079(7)	0.035(5)	0.057(6)	-0.013(5)	0.020(5)	0.005(4)
O5	0.101(9)	0.045(6)	0.078(8)	-0.005(6)	0.057(7)	-0.001(5)
O6	0.079(9)	0.058(7)	0.143(13)	-0.006(7)	0.071(9)	-0.008(8)
O7	0.135(14)	0.068(9)	0.27(3)	0.028(9)	0.159(18)	0.047(12)
O8	0.26(3)	0.149(18)	0.32(4)	0.076(19)	0.24(3)	0.07(2)
O9	0.41(5)	0.073(12)	0.47(6)	0.06(2)	0.35(5)	0.06(2)
O10	0.23(2)	0.098(13)	0.41(4)	0.029(15)	0.25(3)	0.07(2)
O11	0.38(6)	0.44(7)	0.11(2)	0.12(5)	0.07(3)	0.00(4)
O12	0.117(11)	0.092(10)	0.089(10)	0.011(9)	0.047(9)	-0.007(8)
O13	0.29(3)	0.107(14)	0.40(4)	-0.094(18)	0.28(3)	-0.11(2)
O14	0.24(3)	0.18(2)	0.15(2)	0.08(2)	0.10(2)	0.040(18)
O15	0.123(15)	0.151(17)	0.30(3)	-0.028(13)	0.143(19)	-0.083(19)
O16	0.22(4)	1.0(2)	0.93(14)	0.29(8)	0.38(7)	0.75(14)
O17	0.45(9)	0.42(9)	0.73(13)	-0.19(6)	0.45(10)	-0.28(9)
C1	0.048(8)	0.062(9)	0.067(10)	-0.007(7)	0.030(8)	-0.009(8)
C2	0.037(8)	0.096(13)	0.058(9)	-0.012(8)	0.019(7)	-0.013(9)
C3	0.042(9)	0.125(17)	0.056(10)	-0.001(10)	0.020(8)	-0.016(11)

Çizelge A.8 (devamı) YS-4 kristalindeki atomların anizotropik ısısal titreşim tensörlerinin elemanları ( $\text{\AA}^2$ ).

C4	0.037(8)	0.127(16)	0.042(8)	0.001(10)	0.014(7)	-0.013(10)
C5	0.046(9)	0.092(13)	0.068(11)	0.012(9)	0.025(8)	0.003(10)
C6	0.048(8)	0.064(9)	0.038(7)	0.004(7)	0.018(6)	0.006(7)
C7	0.066(10)	0.078(11)	0.073(11)	0.015(9)	0.047(9)	0.022(9)
C8	0.073(11)	0.055(9)	0.095(13)	-0.016(8)	0.056(10)	-0.011(9)
C9	0.068(11)	0.054(9)	0.093(13)	-0.022(9)	0.041(10)	-0.003(9)
C10	0.074(11)	0.058(10)	0.085(12)	-0.002(9)	0.041(10)	0.000(9)
C11	0.092(14)	0.075(12)	0.122(18)	-0.039(11)	0.063(14)	-0.027(12)
C12	0.068(11)	0.069(11)	0.097(14)	-0.025(9)	0.060(11)	-0.025(10)
C13	0.054(9)	0.080(11)	0.037(7)	-0.003(8)	0.017(7)	0.013(7)
C14	0.066(11)	0.114(16)	0.092(15)	-0.019(12)	0.047(11)	-0.014(13)
C15	0.064(11)	0.17(2)	0.065(12)	0.029(14)	0.040(10)	0.059(15)
C16	0.065(11)	0.074(12)	0.087(14)	0.013(10)	0.031(10)	0.007(11)
C17	0.065(10)	0.079(11)	0.058(10)	0.018(9)	0.030(9)	0.022(9)
C18	0.049(9)	0.059(9)	0.096(13)	-0.001(8)	0.045(9)	0.011(9)
C19	0.053(8)	0.046(7)	0.051(8)	-0.002(7)	0.027(7)	-0.001(6)
C20	0.042(8)	0.042(7)	0.075(10)	0.001(6)	0.021(7)	0.007(7)
C21	0.069(10)	0.085(12)	0.057(10)	0.017(9)	0.037(9)	0.025(9)
C22	0.087(12)	0.061(10)	0.058(9)	0.018(9)	0.041(9)	0.010(8)
C23	0.068(10)	0.058(9)	0.070(11)	0.000(8)	0.026(9)	0.005(8)
C24	0.047(8)	0.046(8)	0.069(10)	-0.006(7)	0.023(7)	0.011(7)
C25	0.093(13)	0.036(8)	0.077(12)	-0.012(8)	0.029(10)	-0.017(8)
C26	0.22(3)	0.036(9)	0.086(16)	-0.005(13)	0.036(18)	-0.009(9)
C27	0.23(3)	0.042(9)	0.054(11)	-0.028(13)	0.059(15)	-0.003(8)
C28	0.14(2)	0.087(15)	0.18(3)	-0.035(14)	0.13(2)	-0.015(16)
C29	0.39(6)	0.087(19)	0.15(3)	0.01(3)	0.16(4)	0.00(2)
C30	0.092(13)	0.071(11)	0.063(11)	0.001(10)	0.045(10)	0.020(9)
C31	0.069(10)	0.053(9)	0.061(9)	-0.005(8)	0.041(8)	-0.009(7)
C32	0.068(11)	0.085(13)	0.073(11)	0.015(10)	0.041(9)	0.008(10)
C33	0.062(10)	0.068(11)	0.053(9)	0.012(9)	0.016(8)	-0.009(8)
C34	0.059(9)	0.057(9)	0.066(10)	-0.001(8)	0.034(8)	-0.014(8)
C35	0.054(9)	0.043(8)	0.073(11)	0.010(7)	0.025(8)	0.003(7)
C36	0.067(9)	0.045(8)	0.055(9)	-0.007(7)	0.031(8)	-0.011(7)

Çizelge A.9 YS-5 kristalinin yapısındaki atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik ısısal titreşim parametreleri.

Atom	x	y	z	$U_{iso}^*/U_{eq}$
Mn1	0.015470 (19)	0.29295 (2)	0.97456 (5)	0.03766 (16)
O1	0.02121 (9)	0.35600 (11)	1.0943 (3)	0.0479 (7)
O2	-0.01001 (9)	0.23474 (12)	0.8256 (3)	0.0483 (8)
O3	0.02894 (9)	0.34446 (11)	0.8529 (3)	0.0475 (8)
O4	0.00803 (8)	0.23906 (11)	1.0916 (2)	0.0421 (7)
O5	0.07204 (19)	0.4407 (2)	0.9823 (6)	0.130 (2)
N1	-0.04862 (10)	0.30851 (12)	0.9770 (3)	0.0386 (8)
N2	0.06970 (10)	0.25261 (12)	0.9478 (3)	0.0379 (8)
Cl1	0.05879 (4)	0.42153 (6)	1.28235 (12)	0.0700 (4)
Cl2	-0.09962 (5)	0.44636 (6)	1.43245 (12)	0.0869 (5)
Cl3	0.02224 (4)	0.43413 (5)	0.68324 (12)	0.0649 (4)
Cl4	0.15378 (5)	0.33524 (6)	0.47511 (13)	0.0776 (4)
C1	-0.00669 (14)	0.37537 (17)	1.1661 (4)	0.0440 (11)
C2	0.00602 (15)	0.40806 (18)	1.2646 (4)	0.0489 (12)
C3	-0.02156 (17)	0.42939 (17)	1.3440 (4)	0.0558 (13)
C4	-0.06425 (19)	0.4195 (2)	1.3304 (4)	0.0579 (13)
C5	-0.07881 (15)	0.38817 (19)	1.2379 (4)	0.0539 (12)
C6	-0.05061 (14)	0.36644 (17)	1.1535 (4)	0.0426 (11)
C7	-0.06803 (14)	0.33493 (17)	1.0585 (4)	0.0465 (12)
C8	-0.07386 (13)	0.28077 (18)	0.8853 (4)	0.0479 (12)
C9	-0.05287 (14)	0.22512 (18)	0.8551 (4)	0.0470 (11)
C10	0.03108 (13)	0.19009 (16)	1.0681 (4)	0.0430 (10)
C11	0.07521 (14)	0.20663 (17)	1.0320 (4)	0.0490 (11)
C12	0.09399 (14)	0.25813 (17)	0.8573 (4)	0.0449 (11)
C13	0.08993 (13)	0.29978 (17)	0.7690 (4)	0.0431 (10)
C14	0.11890 (14)	0.29855 (19)	0.6759 (4)	0.0515 (11)
C15	0.11809 (14)	0.3380 (2)	0.5902 (4)	0.0506 (12)
C16	0.08851 (14)	0.37918 (19)	0.5920 (4)	0.0496 (11)
C17	0.05938 (14)	0.38135 (16)	0.6811 (4)	0.0446 (11)
C18	0.05792 (14)	0.34105 (17)	0.7719 (4)	0.0408 (10)
C19	0.0360 (5)	0.4809 (5)	0.9949 (13)	0.271 (10)

$$U(eq) = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

Çizelge A.10 YS-5 kristalindeki atomların anizotropik ısısal titreşim tensörlerinin elemanları ( $\text{\AA}^2$ ).

Atom	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Mn1	0.0432(3)	0.0336(3)	0.0362(3)	0.0015(3)	0.0045(3)	0.0018(3)
O1	0.059(2)	0.0380(16)	0.0470(18)	-0.0018(15)	0.0086(16)	-0.0094(15)
O2	0.049(2)	0.0462(17)	0.0496(18)	-0.0010(15)	-0.0037(15)	-0.0040(15)
O3	0.0562(19)	0.0356(16)	0.0507(19)	0.0036(14)	0.0138(16)	0.0084(15)
O4	0.0507(18)	0.0398(16)	0.0357(16)	0.0009(14)	0.0019(13)	0.0041(14)
O5	0.144(5)	0.124(4)	0.122(5)	-0.076(4)	0.002(4)	0.005(4)
N1	0.047(2)	0.0345(17)	0.0340(17)	0.0019(14)	0.0022(18)	-0.0020(19)
N2	0.0445(19)	0.0341(18)	0.035(2)	-0.0023(15)	-0.0017(16)	-0.0008(15)
Cl1	0.0767(9)	0.0628(8)	0.0705(8)	-0.0106(7)	-0.0094(7)	-0.0141(7)
Cl2	0.1238(12)	0.0801(9)	0.0569(8)	0.0355(9)	0.0370(8)	-0.0027(8)
Cl3	0.0770(9)	0.0465(6)	0.0712(9)	0.0080(6)	0.0012(7)	0.0161(6)
Cl4	0.0955(10)	0.0787(9)	0.0587(7)	-0.0135(7)	0.0345(8)	-0.0013(8)
C1	0.055(3)	0.031(2)	0.047(3)	0.0043(19)	0.010(2)	0.000(2)
C2	0.066(3)	0.035(2)	0.045(3)	0.010(2)	0.003(2)	0.000(2)
C3	0.094(4)	0.035(3)	0.039(3)	0.004(3)	0.005(3)	-0.001(2)
C4	0.086(4)	0.051(3)	0.037(3)	0.018(3)	0.020(3)	0.007(2)
C5	0.059(3)	0.056(3)	0.047(3)	0.013(2)	0.010(3)	0.012(3)
C6	0.055(3)	0.036(2)	0.037(2)	0.011(2)	0.008(2)	-0.001(2)
C7	0.047(3)	0.041(3)	0.052(3)	-0.001(2)	0.002(2)	0.008(2)
C8	0.043(3)	0.053(3)	0.047(3)	0.001(2)	-0.009(2)	-0.003(2)
C9	0.055(3)	0.046(3)	0.040(3)	-0.012(2)	-0.009(2)	-0.001(2)
C10	0.054(3)	0.037(2)	0.038(2)	0.000(2)	-0.002(2)	0.0048(19)
C11	0.056(3)	0.045(2)	0.046(2)	0.007(2)	0.001(2)	0.009(2)
C12	0.051(3)	0.039(2)	0.046(3)	0.009(2)	0.001(2)	0.000(2)
C13	0.045(3)	0.043(2)	0.041(2)	0.002(2)	0.008(2)	-0.001(2)
C14	0.052(3)	0.050(3)	0.052(3)	-0.001(2)	0.009(2)	-0.006(2)
C15	0.055(3)	0.060(3)	0.037(2)	-0.013(2)	0.008(2)	-0.003(2)
C16	0.066(3)	0.047(3)	0.035(2)	-0.017(3)	0.004(2)	0.005(2)
C17	0.056(3)	0.036(2)	0.042(3)	-0.008(2)	-0.002(2)	0.002(2)
C18	0.048(3)	0.038(2)	0.036(2)	-0.005(2)	0.004(2)	-0.007(2)
C19	0.43(3)	0.223(17)	0.159(11)	-0.177(19)	0.023(13)	-0.015(13)

Çizelge A.11 YS-6 kristalinin yapısındaki atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik ısısal titreşim parametreleri.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{iso}^*/U_{eq}$
Mn1	0.10596 (5)	0.05885 (2)	0.52611 (6)	0.03838 (18)
Cl	0.61727 (11)	0.31589 (6)	0.41289 (16)	0.0839 (4)
Cl2	0.03486 (10)	0.11133 (5)	0.21268 (12)	0.0592 (3)
O1	0.2836 (2)	0.05964 (11)	0.5056 (3)	0.0486 (6)
O2	-0.0730 (2)	0.04389 (10)	0.5552 (3)	0.0394 (5)
O3	0.1692 (3)	0.01383 (14)	0.8063 (3)	0.0663 (7)
N1	0.1234 (2)	0.16091 (13)	0.6350 (3)	0.0395 (6)
C1	0.3531 (3)	0.11918 (18)	0.4782 (4)	0.0439 (8)
C2	0.4694 (3)	0.1087 (2)	0.4123 (5)	0.0537 (9)
C3	0.5485 (3)	0.1692 (2)	0.3896 (5)	0.0555 (9)
C4	0.5150 (4)	0.2405 (2)	0.4360 (5)	0.0556 (10)
C5	0.4040 (3)	0.25247 (19)	0.5028 (4)	0.0477 (9)
C6	0.3211 (3)	0.19222 (17)	0.5271 (4)	0.0400 (7)
C7	0.2124 (3)	0.20789 (16)	0.6105 (4)	0.0413 (8)
C8	0.0283 (3)	0.18532 (18)	0.7435 (5)	0.0543 (10)
C9	-0.1127 (4)	0.16692 (18)	0.6622 (6)	0.0624 (11)
C10	-0.1432 (4)	0.08412 (18)	0.6659 (6)	0.0561 (10)
C11	0.2866 (4)	0.0205 (3)	0.9340 (7)	0.0934 (15)

$$U(eq) = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$



Çizelge A.12 YS-6 kristalindeki atomların anizotropik ısısal titreşim tensörlerinin elemanları ( $\text{\AA}^2$ ).

Atom	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Mn1	0.0451(3)	0.0259(3)	0.0468(3)	-0.0052(2)	0.0155(2)	-0.0005(2)
Cl	0.0883(8)	0.0799(8)	0.0913(9)	-0.0471(6)	0.0369(7)	-0.0050(6)
Cl2	0.0879(7)	0.0417(5)	0.0478(6)	-0.0163(4)	0.0137(5)	0.0067(4)
O1	0.0454(13)	0.0331(12)	0.0722(17)	-0.0062(10)	0.0232(12)	0.0001(11)
O2	0.0476(12)	0.0264(11)	0.0484(13)	-0.0045(9)	0.0195(10)	-0.0015(9)
O3	0.0750(19)	0.0625(17)	0.0533(16)	-0.0236(13)	-0.0059(14)	0.0161(13)
N1	0.0474(16)	0.0302(13)	0.0420(16)	-0.0032(12)	0.0119(13)	0.0018(12)
C1	0.046(2)	0.0418(19)	0.043(2)	-0.0078(15)	0.0079(16)	0.0023(15)
C2	0.049(2)	0.053(2)	0.060(2)	-0.0078(17)	0.0143(18)	-0.0016(18)
C3	0.049(2)	0.067(2)	0.055(2)	-0.0128(18)	0.0198(18)	0.000(2)
C4	0.062(2)	0.058(2)	0.047(2)	-0.0294(18)	0.0117(18)	0.0026(18)
C5	0.058(2)	0.0406(19)	0.042(2)	-0.0124(16)	0.0044(18)	0.0018(15)
C6	0.0439(19)	0.0371(17)	0.0383(19)	-0.0058(14)	0.0068(15)	0.0036(14)
C7	0.053(2)	0.0294(17)	0.0402(19)	-0.0055(14)	0.0072(16)	0.0027(14)
C8	0.073(3)	0.0326(18)	0.064(3)	-0.0071(16)	0.032(2)	-0.0094(17)
C9	0.061(2)	0.0322(18)	0.102(3)	-0.0034(16)	0.037(2)	-0.014(2)
C10	0.058(2)	0.0392(18)	0.080(3)	-0.0097(16)	0.036(2)	-0.0160(19)
C11	0.089(4)	0.095(4)	0.087(4)	-0.008(3)	-0.005(3)	0.027(3)

Çizelge A.13 YS-7 kristalinin yapısındaki atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik ısısal titreşim parametreleri.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Cu1	0.21140 (8)	0.94498 (3)	0.48066 (3)	0.03225 (14)
Cl1	0.99403 (18)	0.82808 (6)	0.67994 (6)	0.0430 (2)
Cl2	1.12281 (17)	0.62898 (6)	0.40978 (6)	0.0447 (3)
O1	0.5419 (4)	0.89667 (14)	0.54110 (15)	0.0358 (6)
O2	-0.1301 (4)	0.99547 (14)	0.41884 (16)	0.0349 (6)
N1	0.1759 (5)	0.89275 (16)	0.36343 (18)	0.0284 (6)
C1	0.6608 (6)	0.8365 (2)	0.5077 (2)	0.0289 (8)
C2	0.8920 (6)	0.7982 (2)	0.5656 (2)	0.0300 (8)
C3	1.0347 (6)	0.7368 (2)	0.5362 (2)	0.0336 (8)
C4	0.9445 (6)	0.7086 (2)	0.4458 (2)	0.0317 (8)
C5	0.7182 (6)	0.7420 (2)	0.3871 (2)	0.0326 (8)
C6	0.5744 (6)	0.8065 (2)	0.4159 (2)	0.0283 (8)
C7	0.3394 (6)	0.8372 (2)	0.3484 (2)	0.0316 (8)
C8	-0.0548 (6)	0.9217 (2)	0.2956 (2)	0.0282 (8)
C9	-0.1292 (7)	0.9004 (2)	0.2035 (2)	0.0383 (9)
C10	-0.3616 (7)	0.9324 (2)	0.1448 (2)	0.0429 (10)
C11	-0.5201 (7)	0.9868 (2)	0.1781 (3)	0.0401 (9)
C12	-0.4489 (6)	1.0089 (2)	0.2692 (3)	0.0367 (9)
C13	-0.2160 (6)	0.9775 (2)	0.3292 (2)	0.0293 (8)

$$U(\text{eq}) = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

Çizelge A.14 YS-7 kristalindeki atomların anizotropik ısısal titreşim tensörlerinin elemanları ( $\text{\AA}^2$ ).

Atom	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Cu1	0.0305(2)	0.0382(3)	0.0276(2)	0.0036(2)	0.00770(17)	-0.0028(2)
Cl1	0.0519(5)	0.0425(5)	0.0278(5)	0.0057(5)	0.0007(4)	-0.0018(4)
Cl2	0.0412(5)	0.0453(6)	0.0461(6)	0.0121(5)	0.0104(4)	-0.0051(5)
O1	0.0348(13)	0.0433(14)	0.0255(13)	0.0078(12)	0.0029(10)	-0.0090(12)
O2	0.0335(13)	0.0413(15)	0.0300(15)	0.0093(11)	0.0092(11)	-0.0016(12)
N1	0.0281(15)	0.0299(16)	0.0268(16)	0.0023(13)	0.0074(13)	0.0013(13)
C1	0.0327(18)	0.029(2)	0.0262(19)	0.0010(17)	0.0110(15)	0.0007(16)
C2	0.0324(18)	0.031(2)	0.027(2)	-0.0011(17)	0.0088(16)	0.0014(17)
C3	0.0317(19)	0.031(2)	0.036(2)	0.0035(17)	0.0062(16)	0.0054(18)
C4	0.0360(19)	0.0269(19)	0.034(2)	0.0032(17)	0.0133(17)	0.0025(17)
C5	0.0349(19)	0.035(2)	0.026(2)	0.0025(17)	0.0062(16)	-0.0039(17)
C6	0.0263(17)	0.0271(19)	0.031(2)	0.0033(15)	0.0082(15)	-0.0004(16)
C7	0.0367(19)	0.033(2)	0.0248(19)	-0.0009(17)	0.0081(16)	-0.0078(16)
C8	0.0279(17)	0.030(2)	0.026(2)	0.0016(15)	0.0060(15)	0.0011(15)
C9	0.035(2)	0.042(2)	0.036(2)	0.0032(18)	0.0067(17)	-0.0076(19)
C10	0.041(2)	0.053(3)	0.028(2)	0.001(2)	-0.0007(17)	-0.0039(19)
C11	0.0318(19)	0.045(2)	0.037(2)	0.0018(18)	-0.0004(17)	0.005(2)
C12	0.0258(18)	0.043(2)	0.041(2)	0.0055(17)	0.0101(17)	0.0039(19)
C13	0.0285(18)	0.0303(19)	0.029(2)	-0.0016(16)	0.0083(16)	0.0024(17)

Çizelge A.15 YS-8 kristalinin yapısındaki atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik ısısal titreşim parametreleri.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Cu2	0.03865 (3)	1.07359 (8)	0.81956 (3)	0.03341 (19)
Cu1	0.05917 (3)	0.72568 (7)	0.76214 (3)	0.03338 (19)
Cl1	0.26509 (7)	0.62969 (18)	0.95859 (6)	0.0536 (5)
Cl2	0.34341 (8)	0.4120 (2)	0.83243 (7)	0.0696 (5)
Cl4	0.19123 (9)	1.52810 (19)	1.11993 (6)	0.0832 (6)
Cl3	-0.02858 (8)	1.1996 (2)	0.93706 (6)	0.0727 (5)
O3	0.03154 (14)	0.7615 (4)	0.81158 (13)	0.0306 (9)
O2	0.02569 (16)	1.1322 (4)	0.87770 (14)	0.0429 (10)
O1	0.14275 (16)	0.6626 (4)	0.83287 (13)	0.0385 (10)
N1	0.0650 (2)	0.6489 (5)	0.69909 (17)	0.0315 (11)
N2	0.12424 (19)	1.1608 (5)	0.87385 (18)	0.0318 (12)
C8	0.1259 (3)	1.2775 (6)	0.9578 (2)	0.0305 (13)
C6	0.1739 (3)	0.5531 (6)	0.7724 (2)	0.0324 (14)
C7	0.1129 (3)	0.5778 (6)	0.7104 (2)	0.0347 (14)
C1	0.1849 (3)	0.6009 (6)	0.8295 (2)	0.0301 (13)
C13	0.0648 (3)	1.2179 (6)	0.9317 (2)	0.0361 (14)
C2	0.2477 (3)	0.5758 (7)	0.8875 (2)	0.0353 (14)
C12	0.0458 (3)	1.2615 (7)	0.9678 (2)	0.0425 (15)
C5	0.2235 (3)	0.4927 (6)	0.7756 (2)	0.0397 (15)
C14	0.1516 (2)	1.2461 (6)	0.9264 (2)	0.0338 (14)
C10	0.1439 (3)	1.4123 (7)	1.0485 (2)	0.0453 (17)
C4	0.2830 (3)	0.4755 (6)	0.8309 (3)	0.0442 (16)
C3	0.2949 (3)	0.5146 (6)	0.8881 (2)	0.0404 (15)
C9	0.1637 (3)	1.3756 (6)	1.0150 (2)	0.0432 (16)
C11	0.0845 (3)	1.3562 (7)	1.0239 (3)	0.0510 (18)
O4	0.05066 (15)	1.0423 (4)	0.75660 (12)	0.0319 (9)
C17	0.1018 (2)	1.1512 (6)	0.7735 (2)	0.0390 (15)
C18	0.0467 (2)	0.6538 (6)	0.8628 (2)	0.0360 (14)
C16	0.1537 (2)	1.1345 (6)	0.8454 (2)	0.0363 (15)
C19	-0.0053 (2)	0.6746 (6)	0.8662 (2)	0.0393 (15)

Çizelge A.16 YS-8 kristalindeki atomların anizotropik ısısal titreşim tensörlerinin elemanları (Å<sup>2</sup>).

Atom	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Cu2	0.0280(4)	0.0401(4)	0.0266(3)	-0.0033(4)	0.0151(3)	-0.0041(3)
Cu1	0.0298(4)	0.0399(4)	0.0291(3)	0.0020(4)	0.0183(3)	-0.0021(3)
Cl1	0.0462(11)	0.0677(11)	0.0393(8)	0.0082(8)	0.0241(8)	-0.0022(7)
Cl2	0.0527(11)	0.0850(12)	0.0900(12)	0.0081(10)	0.0545(10)	-0.0055(10)
Cl4	0.1187(17)	0.0811(12)	0.0553(10)	-0.0452(11)	0.0585(11)	-0.0389(9)
Cl3	0.0610(13)	0.1060(14)	0.0649(10)	-0.0132(11)	0.0467(10)	-0.0164(9)
O3	0.032(2)	0.039(2)	0.0225(17)	0.0008(19)	0.0182(16)	0.0043(17)
O2	0.037(3)	0.057(2)	0.032(2)	-0.010(2)	0.0207(19)	-0.0160(18)
O1	0.040(3)	0.050(2)	0.033(2)	0.010(2)	0.027(2)	-0.0001(17)
N1	0.024(3)	0.035(3)	0.031(3)	-0.002(2)	0.016(2)	-0.001(2)
N2	0.027(3)	0.035(3)	0.025(2)	-0.003(2)	0.013(2)	0.002(2)
C8	0.031(4)	0.028(3)	0.030(3)	0.005(3)	0.018(3)	0.006(3)
C6	0.032(4)	0.035(3)	0.036(3)	0.005(3)	0.025(3)	0.005(3)
C7	0.039(4)	0.037(3)	0.034(3)	0.001(3)	0.026(3)	-0.004(3)
C1	0.031(4)	0.028(3)	0.038(3)	0.000(3)	0.025(3)	0.004(3)
C13	0.041(4)	0.030(3)	0.037(3)	0.008(3)	0.025(3)	0.000(3)
C2	0.023(3)	0.040(3)	0.036(3)	0.001(3)	0.016(3)	-0.002(3)
C12	0.045(4)	0.043(4)	0.038(3)	0.000(3)	0.027(3)	0.004(3)
C5	0.047(4)	0.039(4)	0.052(4)	0.008(3)	0.041(4)	0.011(3)
C14	0.027(3)	0.027(3)	0.033(3)	-0.003(3)	0.013(3)	0.002(3)
C10	0.061(5)	0.032(3)	0.032(3)	-0.016(4)	0.025(3)	-0.014(3)
C4	0.042(4)	0.043(4)	0.057(4)	0.011(3)	0.036(4)	0.005(3)
C3	0.031(4)	0.035(3)	0.045(3)	-0.006(3)	0.020(3)	-0.005(3)
C9	0.045(4)	0.036(4)	0.031(3)	-0.001(3)	0.017(3)	-0.002(3)
C11	0.072(5)	0.050(4)	0.044(4)	0.015(4)	0.043(4)	0.007(3)
O4	0.029(2)	0.037(2)	0.0208(18)	-0.0059(19)	0.0116(17)	-0.0051(16)
C17	0.036(4)	0.047(4)	0.036(3)	0.000(3)	0.024(3)	0.003(3)
C18	0.029(4)	0.041(3)	0.031(3)	0.004(3)	0.016(3)	0.006(3)
C16	0.027(4)	0.036(4)	0.037(3)	0.004(3)	0.017(3)	0.002(3)
C19	0.037(4)	0.048(4)	0.029(3)	0.010(3)	0.020(3)	0.005(3)

Çizelge A.17 YS-9 kristalinin yapısındaki atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik ısısal titreşim parametreleri.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
C1	0.2263 (4)	0.4885 (4)	0.6532 (3)	0.0515 (15)
C2	0.1685 (4)	0.4763 (4)	0.6838 (3)	0.0594 (17)
C3	0.1662 (5)	0.4111 (4)	0.7140 (4)	0.076 (2)
C4	0.2209 (5)	0.3565 (4)	0.7152 (4)	0.072 (2)
C5	0.2808 (4)	0.3656 (4)	0.6888 (4)	0.0671 (18)
C6	0.2846 (4)	0.4304 (3)	0.6580 (3)	0.0495 (15)
C7	0.3498 (4)	0.4337 (3)	0.6313 (3)	0.0512 (15)
C8	0.4283 (4)	0.4721 (3)	0.5701 (3)	0.0543 (16)
C9	0.3783 (4)	0.4752 (3)	0.4901 (3)	0.0480 (14)
C10	0.3614 (4)	0.5491 (3)	0.4606 (3)	0.0527 (16)
C11	0.5275 (4)	0.7172 (3)	0.4825 (3)	0.0520 (15)
C12	0.5466 (5)	0.7447 (4)	0.4295 (3)	0.0661 (19)
C13	0.6343 (6)	0.7571 (4)	0.4389 (5)	0.083 (2)
C14	0.7102 (5)	0.7431 (4)	0.5042 (5)	0.078 (2)
C15	0.6972 (4)	0.7157 (3)	0.5568 (4)	0.0643 (18)
C16	0.6069 (4)	0.7023 (3)	0.5462 (3)	0.0500 (15)
C17	0.6023 (4)	0.6739 (3)	0.6060 (3)	0.0501 (15)
C18	0.5457 (4)	0.6347 (4)	0.6808 (3)	0.074 (2)
C19	0.4960 (4)	0.6713 (6)	0.7072 (3)	0.104 (3)
C20	0.3935 (3)	0.6643 (4)	0.6770 (3)	0.0513 (16)
C21	0.2644 (4)	0.8786 (3)	0.6187 (3)	0.0467 (14)
C22	0.3275 (4)	0.9300 (4)	0.6650 (3)	0.0563 (16)
C23	0.3045 (5)	0.9974 (4)	0.6739 (4)	0.073 (2)
C24	0.2117 (5)	1.0179 (4)	0.6365 (4)	0.0662 (18)
C25	0.1478 (5)	0.9712 (4)	0.5934 (3)	0.0590 (17)
C26	0.1714 (4)	0.9012 (3)	0.5834 (3)	0.0465 (14)
C27	0.0960 (4)	0.8549 (3)	0.5401 (3)	0.0505 (15)
C28	0.0113 (4)	0.7507 (4)	0.4886 (4)	0.079 (2)
C29	0.0045 (4)	0.6907 (4)	0.4491 (5)	0.090 (3)
C30	0.0663 (3)	0.6276 (3)	0.4720 (3)	0.0490 (15)

Çizelge A.17 (devamı) YS-9 kristalinin yapısındaki atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik ısısal titreşim parametreleri.

C31	0.0851 (4)	0.5627 (3)	0.2963 (3)	0.0474 (15)
C32	0.0717 (4)	0.4950 (4)	0.2638 (3)	0.0613 (17)
C33	0.0170 (5)	0.4846 (4)	0.1938 (4)	0.071 (2)
C34	-0.0284 (5)	0.5407 (5)	0.1538 (3)	0.0659 (19)
C35	-0.0193 (4)	0.6088 (4)	0.1808 (3)	0.0648 (18)
C36	0.0381 (4)	0.6212 (4)	0.2519 (3)	0.0490 (15)
C37	0.0480 (4)	0.6950 (4)	0.2744 (3)	0.0494 (15)
C38	0.1059 (4)	0.7965 (3)	0.3449 (3)	0.0621 (17)
C39	0.2026 (4)	0.8245 (4)	0.3749 (3)	0.0644 (18)
C40	0.2642 (4)	0.8157 (3)	0.4517 (3)	0.0535 (16)
C41	0.5034 (6)	0.8484 (5)	0.5911 (5)	0.119 (3)
C42	0.2862 (5)	0.6300 (4)	0.3001 (4)	0.083 (2)
C43	0.1209 (5)	0.4340 (4)	0.4814 (4)	0.097 (3)
C44	0.1679 (7)	0.7206 (4)	0.6830 (4)	0.103 (3)
C45	0.6789 (7)	0.9532 (6)	0.5512 (6)	0.154*
Cl1	0.09778 (13)	0.54609 (11)	0.68340 (12)	0.0927 (7)
Cl2	0.21231 (19)	0.27458 (13)	0.74914 (15)	0.1248 (9)
Cl3	0.45422 (16)	0.76075 (16)	0.34925 (11)	0.1228 (10)
Cl4	0.82039 (14)	0.76194 (14)	0.51627 (15)	0.1214 (9)
Cl5	0.44259 (12)	0.90307 (11)	0.71619 (10)	0.0849 (6)
Cl6	0.18113 (17)	1.10503 (11)	0.64572 (13)	0.1110 (8)
Cl7	0.13035 (15)	0.42223 (10)	0.31572 (10)	0.0870 (6)
Cl8	-0.09840 (14)	0.52752 (14)	0.06426 (9)	0.1072 (8)
Co1	0.26638 (5)	0.56888 (4)	0.55196 (4)	0.0385 (2)
Co2	0.39660 (4)	0.69298 (4)	0.54025 (4)	0.0396 (2)
Co3	0.22186 (4)	0.73034 (4)	0.55586 (4)	0.0390 (2)
Co4	0.20421 (5)	0.65752 (4)	0.41528 (4)	0.0397 (2)
N1	0.3604 (3)	0.4845 (3)	0.5959 (2)	0.0459 (12)
N2	0.5298 (3)	0.6595 (3)	0.6118 (2)	0.0491 (12)
N3	0.0999 (3)	0.7900 (3)	0.5220 (2)	0.0493 (12)
N4	0.1027 (3)	0.7183 (3)	0.3355 (2)	0.0481 (12)

Çizelge A.17 (devamı) YS-9 kristalinin yapısındaki atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik ısısal titreşim parametreleri.

O1	0.2229 (2)	0.5504 (2)	0.62327 (19)	0.0471 (10)
O2	0.3191 (2)	0.59839 (19)	0.48758 (17)	0.0365 (8)
O3	0.4434 (2)	0.7068 (2)	0.47060 (19)	0.0553 (11)
O4	0.3417 (2)	0.66457 (19)	0.60373 (17)	0.0375 (8)
O5	0.2942 (2)	0.8154 (2)	0.61222 (19)	0.0473 (10)
O6	0.1604 (2)	0.64448 (18)	0.49390 (17)	0.0369 (8)
O7	0.1381 (2)	0.5695 (2)	0.36340 (19)	0.0483 (10)
O8	0.2666 (2)	0.74369 (18)	0.47707 (17)	0.0397 (9)
O9	0.2826 (3)	0.6713 (2)	0.3536 (2)	0.0574 (11)
O10	0.4431 (3)	0.7958 (2)	0.5909 (2)	0.0570 (11)
O11	0.1750 (2)	0.4894 (2)	0.4765 (2)	0.0535 (10)
O12	0.1820 (3)	0.6882 (2)	0.6320 (2)	0.0545 (10)
O13	0.6343 (3)	0.9955 (3)	0.5835 (3)	0.082*

$$U(\text{eq}) = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$



Çizelge A.18 YS-9 kristalindeki atomların anizotropik ısısal titreşim tensörlerinin elemanları (Å<sup>2</sup>).

Atom	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
C1	0.054(3)	0.061(4)	0.044(3)	-0.005(3)	0.027(3)	0.002(3)
C2	0.054(3)	0.071(5)	0.064(4)	0.005(3)	0.036(3)	0.009(4)
C3	0.068(4)	0.084(6)	0.090(5)	-0.005(4)	0.049(4)	0.031(5)
C4	0.085(5)	0.066(5)	0.073(5)	0.003(4)	0.044(4)	0.028(4)
C5	0.069(4)	0.056(5)	0.071(5)	0.006(4)	0.030(4)	0.009(4)
C6	0.057(3)	0.041(4)	0.048(4)	0.004(3)	0.023(3)	0.006(3)
C7	0.063(4)	0.043(4)	0.047(4)	0.011(3)	0.025(3)	0.005(3)
C8	0.050(3)	0.060(4)	0.060(4)	0.024(3)	0.033(3)	0.013(3)
C9	0.055(3)	0.043(4)	0.055(4)	0.012(3)	0.033(3)	0.001(3)
C10	0.063(4)	0.057(4)	0.052(4)	0.012(3)	0.039(3)	-0.004(3)
C11	0.065(4)	0.050(4)	0.058(4)	-0.006(3)	0.043(3)	-0.006(3)
C12	0.079(4)	0.076(5)	0.063(4)	-0.016(4)	0.050(4)	-0.006(4)
C13	0.113(6)	0.083(6)	0.102(6)	-0.046(5)	0.091(6)	-0.034(5)
C14	0.074(5)	0.069(5)	0.125(7)	-0.015(4)	0.074(5)	-0.015(5)
C15	0.059(4)	0.054(4)	0.097(5)	-0.006(3)	0.052(4)	-0.011(4)
C16	0.054(3)	0.048(4)	0.063(4)	0.001(3)	0.040(3)	-0.001(3)
C17	0.041(3)	0.053(4)	0.054(4)	0.004(3)	0.021(3)	0.000(3)
C18	0.054(4)	0.114(6)	0.053(4)	0.014(4)	0.024(3)	0.024(4)
C19	0.061(4)	0.216(11)	0.032(4)	0.036(5)	0.020(3)	0.000(5)
C20	0.042(3)	0.077(5)	0.036(3)	0.006(3)	0.019(3)	-0.001(3)
C21	0.058(4)	0.050(4)	0.039(3)	0.001(3)	0.029(3)	-0.001(3)
C22	0.070(4)	0.054(4)	0.050(4)	-0.007(3)	0.032(3)	-0.008(3)
C23	0.098(6)	0.049(5)	0.056(4)	-0.004(4)	0.024(4)	-0.013(4)
C24	0.099(5)	0.042(4)	0.059(4)	0.001(4)	0.039(4)	-0.013(4)
C25	0.082(4)	0.051(4)	0.051(4)	0.019(4)	0.038(4)	0.008(3)
C26	0.056(4)	0.048(4)	0.035(3)	0.001(3)	0.021(3)	-0.003(3)
C27	0.050(3)	0.048(4)	0.053(4)	0.017(3)	0.024(3)	0.006(3)
C28	0.038(3)	0.070(5)	0.108(6)	0.004(3)	0.019(4)	-0.014(5)
C29	0.044(4)	0.074(6)	0.137(7)	0.008(4)	0.031(4)	-0.018(5)
C30	0.041(3)	0.061(4)	0.054(4)	-0.006(3)	0.030(3)	-0.011(3)

Çizelge A.18 (devamı) YS-9 kristalindeki atomların anizotropik ısısal titreşim tensörlerinin elemanları ( $\text{\AA}^2$ )

C31	0.045(3)	0.062(4)	0.041(4)	-0.011(3)	0.026(3)	-0.007(3)
C32	0.074(4)	0.060(5)	0.062(4)	-0.016(4)	0.041(4)	-0.017(4)
C33	0.083(5)	0.080(6)	0.042(4)	-0.021(4)	0.023(4)	-0.018(4)
C34	0.067(4)	0.088(6)	0.036(4)	-0.028(4)	0.018(3)	-0.022(4)
C35	0.059(4)	0.093(6)	0.038(4)	-0.006(4)	0.020(3)	0.005(4)
C36	0.048(3)	0.065(5)	0.035(3)	-0.007(3)	0.020(3)	-0.005(3)
C37	0.046(3)	0.061(4)	0.037(3)	0.006(3)	0.016(3)	0.012(3)
C38	0.064(4)	0.053(4)	0.061(4)	0.011(3)	0.023(3)	0.011(4)
C39	0.074(4)	0.056(4)	0.048(4)	-0.009(4)	0.016(3)	0.009(3)
C40	0.062(4)	0.049(4)	0.050(4)	-0.005(3)	0.027(3)	0.011(3)
C41	0.122(7)	0.104(7)	0.173(10)	-0.027(6)	0.103(7)	-0.035(7)
C42	0.085(5)	0.123(7)	0.058(4)	0.003(5)	0.048(4)	0.000(5)
C43	0.109(6)	0.090(6)	0.074(5)	-0.045(5)	0.028(5)	-0.003(5)
C44	0.177(8)	0.077(6)	0.102(6)	-0.003(6)	0.105(7)	-0.022(5)
Cl1	0.0971(13)	0.0959(15)	0.1288(18)	0.0275(12)	0.0894(14)	0.0398(14)
Cl2	0.159(2)	0.0816(16)	0.162(2)	0.0091(15)	0.0988(19)	0.0596(16)
Cl3	0.1162(16)	0.189(3)	0.0662(13)	-0.0513(17)	0.0457(13)	0.0252(16)
Cl4	0.0879(13)	0.130(2)	0.194(3)	-0.0182(14)	0.1065(17)	0.0000(18)
Cl5	0.0665(10)	0.0919(15)	0.0737(12)	-0.0109(10)	0.0146(9)	-0.0287(11)
Cl6	0.157(2)	0.0465(11)	0.1202(19)	0.0187(13)	0.0582(16)	-0.0140(12)
Cl7	0.1161(15)	0.0600(12)	0.0761(13)	-0.0006(11)	0.0381(12)	-0.0169(11)
Cl8	0.1024(14)	0.151(2)	0.0450(11)	-0.0287(15)	0.0161(10)	-0.0340(13)
Co1	0.0407(4)	0.0397(5)	0.0411(4)	0.0028(3)	0.0244(3)	0.0023(4)
Co2	0.0375(4)	0.0477(5)	0.0374(4)	-0.0020(4)	0.0207(3)	0.0007(4)
Co3	0.0385(4)	0.0413(5)	0.0404(4)	0.0013(3)	0.0213(3)	-0.0040(4)
Co4	0.0426(4)	0.0435(5)	0.0335(4)	0.0009(4)	0.0184(3)	-0.0012(4)
N1	0.047(3)	0.051(3)	0.043(3)	0.013(2)	0.023(2)	0.002(2)
N2	0.042(3)	0.060(3)	0.050(3)	0.005(2)	0.026(2)	0.004(3)
N3	0.042(3)	0.052(3)	0.052(3)	0.006(2)	0.021(2)	-0.001(3)
N4	0.048(3)	0.053(3)	0.041(3)	0.004(2)	0.019(2)	0.004(3)
O1	0.054(2)	0.048(3)	0.051(2)	0.0071(19)	0.035(2)	0.012(2)

Çizelge A.18 (devamı) YS-9 kristalindeki atomların anizotropik ısısal titreşim tensörlerinin elemanları ( $\text{\AA}^2$ )

O2	0.0352(18)	0.042(2)	0.035(2)	0.0040(16)	0.0192(16)	-0.0035(17)
O3	0.047(2)	0.083(3)	0.045(2)	-0.009(2)	0.0299(19)	0.004(2)
O4	0.0385(18)	0.047(2)	0.0275(19)	0.0024(17)	0.0160(16)	0.0002(17)
O5	0.045(2)	0.043(2)	0.054(2)	-0.0011(19)	0.0236(19)	-0.012(2)
O6	0.0328(17)	0.043(2)	0.036(2)	-0.0017(16)	0.0173(16)	-0.0079(17)
O7	0.056(2)	0.047(2)	0.034(2)	-0.0019(19)	0.0155(19)	-0.0053(19)
O8	0.0429(19)	0.039(2)	0.038(2)	0.0018(17)	0.0196(17)	0.0040(18)
O9	0.062(2)	0.067(3)	0.055(3)	-0.006(2)	0.037(2)	-0.003(2)
O10	0.051(2)	0.054(3)	0.063(3)	-0.008(2)	0.025(2)	-0.006(2)
O11	0.058(2)	0.051(3)	0.057(3)	-0.012(2)	0.032(2)	-0.009(2)
O12	0.069(2)	0.055(3)	0.058(3)	0.001(2)	0.045(2)	0.000(2)