

TRAKYA UNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTUSU

T E R M O K R O M İ Z M

ÖZLEN KELEŞ  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI

39078

TEZ YÖNETİCİSİ  
Prof.Dr.Mehmet İŞCAN

EDİRNE - 1991

TRAKYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TERMOKROMİZM

YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI

Bu tez 24-9-1991 tarihinde Aşağıdaki jüri tarafından kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Mehmet İŞCAN

Danışman

*M. İ. m*

Prof. Dr. Ülkü Özyürek

Öye

*Ü. Ö.*

Prof. Dr. Bedri Doğan Emir

Öye

*B. D. E.*

Prof. Dr. Cengiz KURTONUR  
Enstitü Müdürü



## Ö Z E T

Termokromizm bir bileşiğin ısıtıldığında yada soğutulduğunda renginde meydana gelen tersinir bir değişimdir.

Erime noktası cihazında bileşiklerin zamana karşı ısınma ve soğuma sıcaklıklarının tayini ile elde edilen değerlerden yararlanılarak  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\left[ (\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}_2 \right]_2\text{CoCl}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{HgI}_4$ ,  $\text{Ag}_2\text{HgI}_4$ ,  $\left[ \text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl} \right] \text{Cl}_2$ ,  $\text{Co}(\text{Py})_2\text{Cl}_2$  bileşiklerinin histeresis eğrileri çizilmesiyle termokromik renk değişiminin alt ve üst sıcaklık sınırları bulunmuştur.

$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\left[ (\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}_2 \right]_2\text{CuCl}_4$  ve  $\text{Cu}_2\text{HgI}_4$ 'ün UV spektrumları alınarak  $\left[ \text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6 \right]^{+2}$  nin görünür bölge absorpsiyon bantlarından oktahedral ve tetrahedral alandaki ligand alan stabilizasyon enerjileri hesaplanmıştır.  $\left[ (\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}_2 \right]_2\text{CuCl}_4$  ve  $\text{Cu}_2\text{HgI}_4$  görünür bölgede absorpsiyon bantı vermemişlerdir.

## S U M M A R Y

Thermochromism is the reversible change of the color of a compound when it is heated or cooled.

By utilizing the values which were obtained by determination of heating and cooling temperature of the compounds in certain times by melting point apparatus, we draw the hysteresis graphics of the compounds of  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\left[ (\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}_2 \right]_2\text{CuCl}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{HgI}_4$ ,  $\text{Ag}_2\text{HgI}_4$ ,  $\left[ \text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl} \right] \text{Cl}_2$ ,  $\text{Co}(\text{Py})_2\text{Cl}_2$ .

The ligand field stabilization energies of  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\left[ (\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}_2 \right]_2\text{CuCl}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{HgI}_4$  and  $\left[ \text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6 \right]^{+2}$  in octahedral and tetrahedral field were calculated by using UV-visible region. The compounds of  $\left[ (\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}_2 \right]_2\text{CuCl}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{HgI}_4$  gave no absorption band there.

TEŞEKKÜR

Bana kendisi ile böyle bir çalışma olanağı tanıyan ve bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde büyük yardımı ve rehberliğini esirgemeyen sayın Hocam Prof.Dr.Mehmet İŞCAN'a en derin saygı ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarımı her zaman destekleyen Bölüm Başkanımız Sayın Prof.Dr. Ölkü OYMAN'a ve Araştırma Görevlisi arkadaşlarıma teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET .....	I
SUMMARY .....	II
TEŞEKKÜR .....	III
BÖLÜM 1	
GİRİŞ .....	1
BÖLÜM 2	
KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAKLAR ARAŞTIRMASI .....	3
2.1. TERMOKROMİZM GÖSTEREN KATILAR .....	3
2.2. TERMOKROMİZM GÖSTEREN ÇÖZELTİLER .....	7
2.3. TERMOKROMİZM GÖSTEREN ORGANOMETALİK BİLEŞİKLER .....	10
2.4. LİGAND ALAN TEORİSİ .....	11
BÖLÜM 3	
MATERYAL VE METOD .....	26
3.1. KULLANILAN MADDELER .....	26
3.2. KULLANILAN ALETLER .....	28
3.3. DENEYLER .....	29
BÖLÜM 4	
DENEYLERİN SONUÇLARI .....	33
BÖLÜM 5	
TARTIŞMA .....	62
KAYNAKLAR .....	69

## B Ö L Ü M 1

### GİRİŞ

Termokromizm bir bileşiğin ısıtıldığında ya da soğutulduğunda renginde meydana gelen tersinir değişimdir. Termokromik renk değişimi küçük sıcaklık aralığında çok belirgin bir şekilde ortaya çıkar. Anorganik bileşikler için bu geçişin kristal fazındaki bir değişim, ligand geometrisindeki bir değişim (R.D.Willett, vd, 1974; S.A.Roberts, vd, 1980) ya da koordinasyon bileşiğinin içerisinde bulunduğu çözücünün molekül sayısındaki bir değişimden (N.S.Gill ve R.S.Nyholm, 1959) ileri geldiği söylenir. Ayrıca çözeltideki kompleksler arasındaki dengenin ya da organometalik bileşik halinde farklı moleküler yapılar arasındaki dengenin termokromik geçişe sebep olduğu bilinir. (R.D.Gillard ve G.Wilkinson, 1960; W.E.Hatfield, vd, 1963) Saf bir maddenin termokromik geçiş sıcaklığı, bileşiği bir katı matriks içerisinde dağıtmakla ya da diğer maddelerle karıştırmak suretiyle büyük ölçüde dağıtılabilir (Ketellar, 1931,1934,1935,1938). Genellikle bu iş için kullanılan matriksler metil metakrilat gibi polimerler, parafin mumu, boya ve laklardır. Katı matriks halinde bir histeresis etkisi mevcuttur (S.A.Roberts, vd, 1981; R.D.Willett, vd, 1974; R.L, Marlow, vd, 1974; J.H.Day, 1968; D.R.Blomquist ve R.D.Willett, 1982). Bu etki ısıtılmış olan maddenin soğutulmasında termokromik geçişin daha düşük sıcaklıkla ortaya çıkışı ile kendini gösterir. Bazı bileşiklerin göstermiş olduğu irreversible renk geçişleri bileşiğin ısıyla bozunmasından kaynaklanır. Bu tip bileşiklere örnek olarak kloropentamin kobalt (III) klorür verilebilir (Z.Cimpe, vd, 1965).

Termokromizmin ilk sistematik incelemesinde Houston (1871) bir bunzen alevinde bakır şeritler üzerinde katıları ısıtarak denemeler yapmış ve tamamen tersinir renk değişimi veren bileşiklerini incelemiştir. Bu denemeler sonucunda kırmızı bakır ferro siyanür, antimon sülfid, demir oksit, civa sülfür, kurşun kromat, kurşun oksit ve potasyum dikromat siyaha; turuncu arsenik sülfür, civa oksit, kurşun iyodür kırmızıya; sarı civa sülfat, baryum kromat, kalay sülfür turuncuya dönüşmüştür.

Houston aynı zamanda soğutulduklarında katı bileşiklerin renkleri üzerindeki etkiyi yani soğuma etkisini elde etmek için deneyler yapmıştır. Bu deneylerde numuneyi kağıt üzerine sıvayarak onlardan bantlar kesmiş ve hemen yakınında eter gibi uçucu bir maddeyi buharlaştırmıştır. Numuneler üzerinde yoğunlaşan nemin mümkün olan etkilerini kabul ederek sonuçta kırmızı civa sülfürün parlak kırmızıya, kalay sülfürün çok açık sarıya, civa sülfatın sarıdan yeşile, kurşun iyodürün turuncudan çok açık turuncuya ve kurşun kromatın sarı-turuncudan sarı-yeşile dönüştüğünü bulmuştur.

Bu çalışmalarda ise kobalt ve bakırın basit ve kompleks bileşiklerinin göstermiş olduğu termokromik geçişler incelenmiştir.



## B Ö L Ü M 2

## KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAKLAR ARAŞTIRMASI

Termokromizm gösteren inorganik bileşikleri katılar, çözeltiler ve organometalik bileşikler şeklinde sınıflandırmak mümkündür.

## 2.1. KATILAR

Genel olarak katıları dört grupta inceleyebiliriz.

- a- Metaller
- b- Krom bileşikleri
- c- Civa bileşikleri
- d- Diğer katılar

## 2.1.1. Metaller

Bakır, gümüş ve altının reflektans spektrumlarının sıcaklıkla bağılılıkları incelendiğinde gümüş gibi kısa dalga boylu absorpsiyon bantında ns-np geçisi, bakır gibi daha uzun dalga boylu absorpsiyon bantında  $[(n-1) d^{10}ns] - [(n-1) d^9ns^2]$  elektronik geçişleri görülür. (A. Klopfer ve G.Joos, 1954) Uzun dalga boyundaki elektronik geçişlerde görülen yüksek sıcaklıktaki absorpsiyonun lineer artışı örgü titreşimlerine bağlıdır.

$\beta$  - pirinç tipi alaşımlar sıcaklık ile tersinir renk değişimi gösterirler. Renk değişimleri birinci derecede gerek faz yapısının düzensizliği-ne gerekse oksit oluşumuna bağlı değildir. Cu, Ag ve Au için verilen renk geçişleri Tablo 2-1 dedir.

Tablo 2-1. Cu, Ag ve Au için VERİLEN RENK GEÇİŞLERİ.

Alaşımalar	Geçiş Sıcaklıkları ( $^{\circ}\text{C}$ )	
	$-195^{\circ}\text{C}$	$25^{\circ}\text{C}$
Bakır - Çinko	Sarı	Altın Sarısı
Gümüş - Çinko	Sarı	Pembe
Altın - Çinko	Kırmızı	Mor
Gümüş - Kadmiyum	Kırmızı	Menekşe
Altın - Kadmiyum	Altın Sarısı	Altın Sarısı

$300^{\circ}\text{C}$  civarında  $\beta$ -bakır-çinko alaşımları kırmızı, diğer alaşımların hepsi gridir. Sıcaklık ile renk değişimleri ani bir olaydır.

### 2.1.2. Krom Bileşikleri

Üç değerlikli krom iyonu içeren katılarda sıcaklık değişimi ve basıncın değişimi ile renk geçişi olur. Sıcaklık arttıkça kırmızıdan menekşe rengine, yeşile termokromik renk geçişleri meydana gelir. Teoride ve paramanyetik rezonans spektroskopisi, krom iyonunun oktahedral yada yarı oktahedral kristal ağına yerleştiğini ve renk geçişlerinin komşu merkez iyonlara olan mesafesine bağlı olduğunu gösterir. Si, Be, S ve Hg gibi (A.Neuhaus ve W.Richartz, 1958).

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ve  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 'ün karışım kristalleri %8 oranında Cr atomuna bağlı olarak oda sıcaklığında kırmızı, %8'in yukarısında yeşildir (E.Thilo, vd, 1950). Örgü sabitleri %8 oranındaki Cr'la kadar değişmez, %8'e kadar yoğunluk lineer olarak artar, magnetik suseptibilite hızla düşer. Termokromik özellikler krom miktarı ile değişir. %58 oranında Cr için  $90^{\circ}\text{K}$ ; %8 oranında Cr için  $460^{\circ}\text{K}$  ve %2 oranında Cr için  $650^{\circ}\text{K}$  de renk geçişi vardır.

## 2.1.3. Cıva Bileşiklerİ

Tablo 2-2. TERMOKROMİK CİVA BİLEŞİKLERİ

<u>Bileşik</u>	<u>Geçiş Sıcaklığı (°C)</u>	<u>Isıyla renk değişimi</u>
Hg I <sub>2</sub>	127; 150	Kırmızı → Sarı
Ag I	147	Sarı → Kırmızı → Kahverengi
Ag <sub>2</sub> Hg I <sub>4</sub>	50.7	Sarı → Turuncu
Cu <sub>2</sub> Hg I <sub>4</sub>	66.6 ; 67	Kırmızı → Koyu mor
	25 ; 85	Kırmızı → Siyah
	69.5 ; 70	Kırmızı → Kahverengi
	71	Kırmızı → Siyah
Lucite içinde	70	Sarı → Turuncu → Kırmızı
Ag <sub>2</sub> Hg I <sub>4</sub> (%34)		
Cu <sub>2</sub> Hg I <sub>4</sub> (%60)		
(%43)Cu <sub>2</sub> Hg I <sub>4</sub> ve	34.2	Turuncu → Kırmızı
Ag <sub>2</sub> Hg I <sub>4</sub> eriyikleri	116.5	Turuncu → Kırmızı
Tl <sub>2</sub> Hg I <sub>4</sub>		
HgBr <sub>2</sub> ile HgS		Kırmızı → Sarı → Pembe

Ketellarin çalışmalarında (1931,1934,1935,1938) Cu<sub>2</sub>Hg I<sub>4</sub>'ve Ag<sub>2</sub>HgI<sub>4</sub>'ün her ikisinin β şekilleri tetragonal α şekilleri ise kübiktir. Gümüş ve Cıva örgü noktalarını işgal etmişler fakat hepsine yerleşememişlerdir. Gümüş iyonları cıva iyonlarından daha hareketlidir. 50,7 ± 0,2 de β seklin-den α şekline faz geçişleri vardır. 40°C civarında elektriksel geçirgenlik hızla artmaya başlar.

Sıcaklığa karşı duyarlı dalga boyundaki absorpsiyon numunenin daki-

kada 5 °C hızla ısıtılması ile kaydedilir. Buna göre  $Ag_2HgI_4$  25-55°C arasında sarıdan turuncuya,  $Cu_2HgI_4$  25-85 °C arasında kırmızıdan siyaha döner.  $AgI$  için renk değişimi sıcaklığı ise 147 °C dir.

Suchow ve Keck (1953),  $Ag_2HgI_4$  ve  $Cu_2HgI_4$  ün katı çözeltilerini hazırlamışlardır. Yaptıkları deneylerde toz haline getirilen numuneleri silikon-lak ile cam kaba koymuşlar ve bir ısıtma bloğu üzerinde ısıtmışlardır. Isıtma sonucunda  $Ag_2HgI_4$  sarıdan turuncuya,  $Cu_2HgI_4$  kırmızıdan koyu kırmızı-mora renk değitirmiştir.

Gallaiste (1938)  $Ag_2HgI_4$ ,  $Cu_2HgI_4$  ve  $Tl_2HgI_4$  ü hazırlamış magnetik ölçümlerle termokromik özelliklerini kaydetmiştir. Gallaisin çalışmalarında bakır tuzu tersinir olarak renk değitirmiş, 50°C ın altında kırmızı sonra kahverengi 70 °C civarında siyaha yakın olmuştur. Lucite 46 denilen bir bağlayıcıyla %60,1  $Ag_2HgI_4$  ve %33,9  $Cu_2HgI_4$  karışımı oda sıcaklığında sarı-turuncu, 70°C de kızıl kırmızıdır. Oda sıcaklığına soğutulduğunda kırmızıda kalır 10°C te orijinal rengine döner. Tek başına  $Cu_2HgI_4$  70 °C civarında kırmızıdan koyu kahverengi-siyaha döner, sıcaklık 58°C a düşürüldüğünde orijinal rengine döner. Yine tek başına  $Ag_2HgI_4$  45°C te sarı 47°C te turuncu olur.

Civa bromür-Civa sülfür (2:1 ; 1:1 ; 1:2) karışımları kırmızıdır. Isıtıldıklarında sarı yada pembeye dönerler. İyot-sülfür karışımlarında (1:2 ; 2:1) kırmızıdan turuncuya giden bir renk değişimi verirler(R.Harries, 1961).

#### 2.1.4. Diğer Katılar

Tetrafloro etilen polimeri içindeki kadmiyum sülfoselonit 250 ve 400 °F sıcaklık aralığında koyu kahverengiden siyaha döner.

Tablo 2-3. Metal halojenürler için verilen renk geçişleri.

<u>Metal</u>	<u>Halojen</u>	<u>Oda sıcaklığında Söğuma</u>	<u>Sıcaklık ile (°C) renk kaydı</u>
Cu	Br	Gri - Mavi	Yeşil > 350
Fe	Cl	Mor — Pembe	Gri > 115
Fe	Br	Parlak	Gri—Kahverengi > 190
Ni	Br	Altın Sarısı — Kahverengi	Yeşil 190 dan aşağı
Ni	I	Koyu Gri — Kahverengi	Yeşil 190 dan aşağı

Topazın ampirik formülü  $Al_2F_2SiO_4$  tür. Florürlerin bazıları hidrok-sillerle yer değiştirerek değişik bir karışım verirler. Topazın rengi 400 den  $750^{\circ}F$  ye ısıtıldığında tamamen kaybolur. (A.C.Diclinson ve W.J.Moore, 1967).

Bor asitler,  $Me_3 B_7O_{13}X$ , Me iki değerlikli metaldir. Burada X termokromiktir. Fikir vermek üzere termokromik geçiş mekanizması yoktur (H. Schmid, 1965).

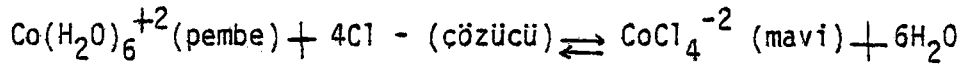
## 2.2.1 ÇÖZELTİLER

### 2.2.1. Kobalt ve Ağır Metallerin Çözeltileri

Co(II) bileşiklerinin çözeltilerinin renk değişimleri en eski problemidir. Yapılan en son çalışmalarda (W.C.Nieuwpoort, vd, 1966) metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, aseton ve su içindeki  $CoCl_2$  çözeltilerinin farklı sıcaklıklardaki spektrumları incelenmiştir. Spektrum  $6500A^{\circ}$  da kuvvetli,  $5500 A^{\circ}$  da zayıf bir bant gösterir. Birinci bant sıcaklık ve çözücüye karşı duyarlıdır. Bu hassasiyet 2-propanol ve aseton içinde çok kuvvetlidir, termokromik etkiyi halojen iyonu ve ligantın cinsi belirler. Yüksek sıcaklıkta çözeltiler mavi, sıcaklık  $25^{\circ}C$  ten  $-80^{\circ}C$  te düştüğünde pembe olur. NMR spektrumu ile katı hal spektrumu karşılaştırıl-

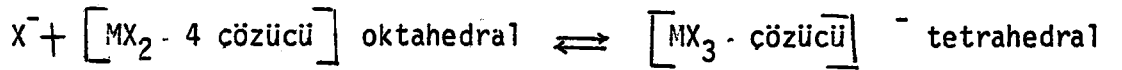
dığında mavi renk, tetrahedrallerle çevrili Co iyonu ile ilgilidir. Soğumayla renk değişimi, çözücü ve negatif iyonların bulunduğu oktahedral olarak organize olmuş solvasyon tarafına denge konsantrasyonunun kaymasıyla meydana gelir.

Gill ve Nyholm sıcaklığın artmasıyla meydana gelen mavi - yeşil rengi gözlemişler ve bunu şu denklemle göstermişlerdir.



Burada klor iyonu solvasyonundaki azalmadan dolayı renk değişimi meydana geliyor (N.S.Gill ve R.S.Nyholm, 1959).

$[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]_2\text{MX}_4$  ve  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]\text{MX}_4$ 'ün susuz tuzları ve su içindeki  $\text{CoCl}_2$ , klor iyonları katılması ile oktahedral yapıyı verirler, ısıtmayla renk mavi olur ve yapı tetrahedrale dönüşür (D.E.Scaife ve K.P.Wood, 1967).



700 mμ luk bölge içinde optikçe yoğunluk oda sıcaklığından 70°C ya da 80°C e yaklaşık olarak 40°C aralığında sekiz kat artar.

Hekzafenildikürşün ve hekzan içinde hekzasiklohekzildikürşünün UV spektrumu -20°C ve 60°C te Beer yasasına uyar. Bunların termokromik davranışları, molekülleri ve serbest radikalleri arasındaki dengeye bağlı değildir. (W.Drenth, vd, 1964).

Sıvı  $\text{VOCl}_3$  kurutulduğunda içinde çok az su olmasından dolayı sarı -70°C te parlak kırmızıdır. Eğer su olmazsa termokromizm olmaz (F.A.Miller ve W.B.White, 1957).

Uranyum tuzları ile bazı toryum tuzlarının hidrolizi ile oluşan karışımlarda termokromik etki bulunmuştur.  $UO_2Cl_2$   $200^{\circ}C$  te sabittir.

### 2.2.2. Bakır-Bromür Sistemi

Faye (1966) HBr içeren aseton çözeltisi içinde bakır (II) iyonu ve brom iyonu sistemi ile çalışmıştır. Bakır/Bromür'ün birden büyük oranlarında brom iyonu tarafından bakır(II) nin bakır (I) e indirgenmesi ancak yarı kantitatif çalışma ile mümkündür. Faye var olan türleri şu şekilde kaydetmiştir.

$[CuCr(OH)_3(aseton)_2]^+$  ; 835  $m\mu$  civarında d-d bantı var, oktahedron yapı bozulmuştur.

$[CuBr_{2-4}(aseton)_2]$   $0,1-0,2$  ; 845 - 900  $m\mu$  civarında d-d bantı var, yeşil oktahedron yapı bozulmuştur.

$CuBr_4^-$  ; 1190  $m\mu$  civarında d-d bantı var, mor tetrahedron yapı bozulmuştur.

Barnes ve Hume (1963) önceleri  $[CuBr_3^-(aseton)_2]$  içeren yeşil çözeltiyi bulmuşlar daha sonra beş yada altı iyon içeren komplekslerle çalışmışlardır.

Sisteme fazla brom iyonu katılmasıyla ortaya çıkan etki sisteminin ısıtılmasıyla ortaya çıkan etkiye benzer, sisteme elementel bromun katılması sorun çıkarmamıştır (C.Furlani ve G.Mopurgo, 1963).

Bakır (II) bromür sisteminde çözücünün oynadığı rol ilginçtir. Poli-vinil asetat polimer filmi kısmen hidroliz edilerek dağıtılır. Film kuru iken karadır fakat bir üflemeyle berraklaşır ve filmin üstünde bir kısım nemlenerek geçirgen hale gelir. Çözücü molekülde (aseton) olduğu gibi asetat grupları bakır için bağlayıcı olur. Sıcaklık ile filmin koyulaşması

artar, çözücü kaybı olur (J.Goodman, vd, 1966).

Bakır-Bromür çözeltilerinin koyulaşması, 100°C teki absorbanın oda sıcaklığındaki absorbansa oranı şeklinde ifade edilir. Dimetil sülfoksit çözücüsü için 4,4 gibi büyük bir değer bulunmuştur (J.Goodman, vd, 1967).

Cu, Ag, Hg, Au, Co, Fe, Ni ve Mn halojenürlerle yapılan çalışmalarda halojene ilave edilen ikinci metalin hassasiyeti artar. Gerçek deneysel çalışmalar daha çok CuCl ve CuBr ile yapılmıştır. CuCl ve CuBr ışığa maruz kaldığında saniyeden daha az bir zamanda tersinir olarak koyulaşır. Sıcaklık ile geçişler şöyledir. Sıcaklık 25°C ten 77°C e çıktığında geçiş %0,9 ile 22 ; 25°C ten 63 °C e çıktığında %59 ile 76 ; 25 °C ten 62 °C e çıktığında %3 ile 26 arasındadır (C.G.Macarovici ve M.Macarovici, 1957 ; A.M. Marks ve M.M.Marks, 1965 ; A.M.Marks ve M.M .Marks 1966).

### 2.3. ORGANOMETALİK BİLEŞİKLER

Bakır bistrifloroasetilasetonatın kristal kompleksi koyu mavije benzeyen kurşun rengindedir, ısıtıldığında koyu yeşil olur, kompleks termokromizm gösterir. Özellikle ksilen, benzen yada klor benzen içindeki çözeltilerinin ısıtılmasıyla tersinir renk değişimi verir. Saks mavi soğuk çözeltiler ısıtıldığında yeşile döner (R.D.Gillard ve G.Wilkinson, 1963). Aynı değişimler bisasetilasetonatobakır(II) içinde geçerlidir.

Bis (N,N-dietilendiamin) bakır(II) nin perkloratı 44 °C te mavi, oda sıcaklığında tuğla kırmızısı olur. 17 değişik anyonla yapılan çalışmalarda yalnızca perkloratın termokromik olduğu bulunmuştur. Etil gruplarının yönelmesindeki değişime yada halka içindeki konformasyonel değişimliğe azot atomları etki edebilir. Bu yüzden ligand alanında değişme daha fazladır bu da termokromizme neden olur (W.E.Hatfield, vd, 1963).



Daha önce yapılan çalışmalarda  $\beta$ -dihidroksi-bis (N,N-dietil-N'-metilendiamin) bakır (II) perkloratın renginin oda sıcaklığında mavi, -100 ve -120°C de kırmızı olduğu bulunmuştur (P.Pfeiffer ve H.Glezer, 1938).

Soloway ve Miesin (1960) deneylerinde o-kloro anilin ve n-propil gallat, artan sıcaklıkla sarıdan maviye keskin bir termokromik geçiş gösterirler. Geçiş sıcaklığı konsantrasyonun ve yapının bir fonksiyonudur.

Difenil karbazon ile uranil tuzlarının alkolik çözeltileri yada 1,5-difenil karbohidrazit renksizdir fakat düşük sıcaklıkta kırmızı olur. Civa iyodürün su karışımları ve difenil karbazin benzer şekildedir (Y.Hirshberg, 1959).

Monosiklopentadieniltitanyum dikloritin viole rengindeki katısı, katı haldeki monosiklopentadieniltitanyumdikloritin mor rengi akrilo nitril içinde açık mavi, -44°C de yeşil, -78°C de sarı olur (P.D.Bartlett ve B.Seidel, 1961).

#### 2.4. LİGAND ALAN TEORİSİ

Teorinin esası, bir kompleksin elektriksel dipollerle çevrili bir merkez iyonu olduğu hipotezine dayanır. Merkez iyonu ile dipoller veya ligand iyonları arasındaki kuvvetler ilk önce elektrostatik olarak kabul edilebilirler. Merkez iyonu anyonlar tarafından çevrildiğinde, katyon alanı anyonları polarize eder ve anyonların kombine edilmiş alanı katyona etkir.

Geçiş metallerinin ligand alan teorisinde önemli rol oynayan d-orbitaleri çift fonksiyonluluk gösterirler. Geçiş metal katyonlarının herbiri beş d-orbitaline sahiptir. Bu d-orbitaleri  $t_{2g}$  ve  $e_g$  orbitaleri olmak üzere ikiye ayrılır.  $e_g$  orbitali, orbital bulutlarının eksenler boyunca uzanan d-orbitaleri için verilen anlatımıdır ve bunlar  $dx^2-y^2$  ve  $dz^2$  fonksi-

yonlarıdır.  $t_{2g}$  ile gösterilen  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  ve  $d_{yz}$  orbitalleri eksenler boyunca uzanmazlar (Şekil 2.4.1).

#### 2.4.1. Oktahedral Ligand Alanı

Koordinasyon sayısı 6 olan bir  $Z^{n+}$  merkez iyonu altı tane  $L^-$  ligandıyla çevrilirse, bu ligandlar koordinat sistemlerinin eksenleri üzerinde bulunur. eg orbitalleri, üzerinde altı ligand anyonunun bulunduğu koordinat sisteminin eksenlerine doğru yönelmişlerdir (Şekil 2.4.2).

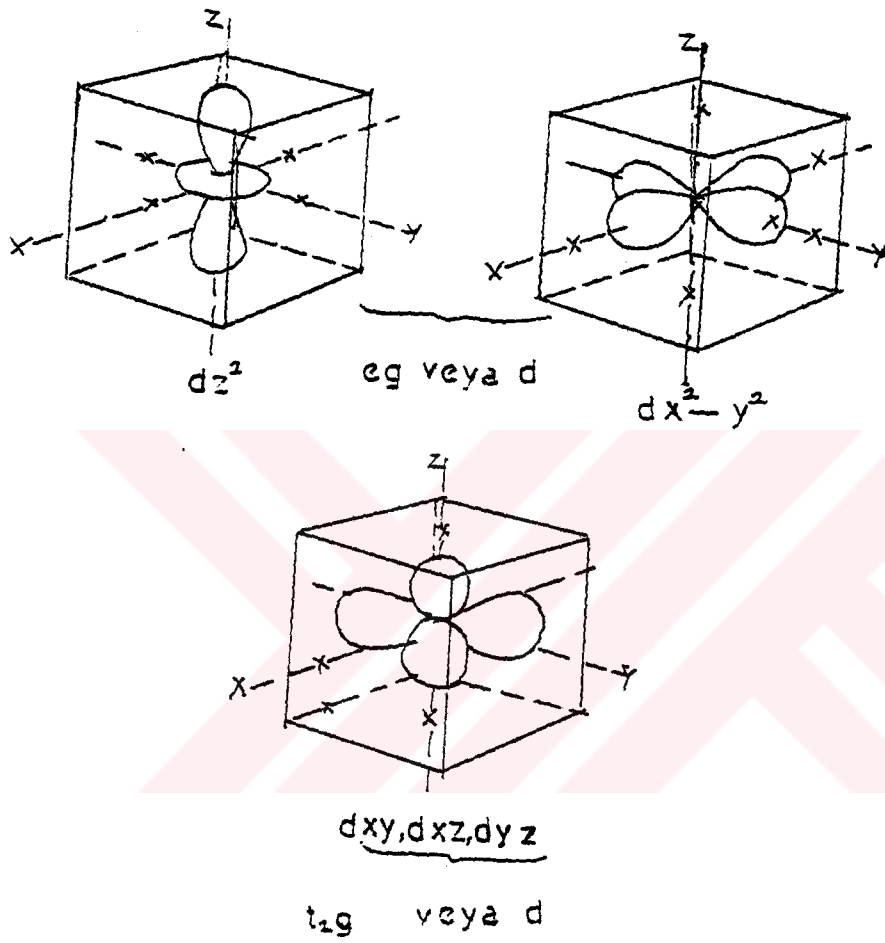
Buna karşılık  $t_{2g}$  orbitalleri koordinat eksenleri yönünde değildirler. Merkez iyonunun bütün d orbitalleri şimdi negatif ligandlar tarafından etkilenirler, fakat eg orbitalindeki elektronların anyonlar tarafından  $t_{2g}$  orbitallerindeki elektronlardan daha fazla itilmeleri gerekir. Böylece serbest iyonunun d-orbitalindeki dejenerasyon kalkmış olur.  $t_{2g}$  orbitalleri eg orbitallerinden 10 Dq ile ifade edilen değer kadar daha stabildirler. Ligand alanı stabilizasyonu olan 10 Dq büyüklüğü, ligandın cinsine bağlıdır.

Şekil 2.4.3. te oktahedral ligand alanındaki d orbitallerinin enerji seviyelerinin bölünmesi gösterilmiştir.

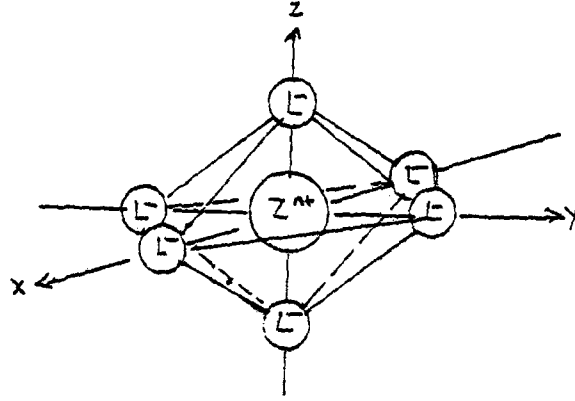
Bu enerji farklılıkları muhtemelen elektronların değişik orbitallerdeki dağılımının seçilmesine neden olur. Üç değerlikli demir örneğinde;  $Fe^{+3}$  iyonunda dejenere olmuş d orbitalleri bulunur. Basit elektrostatik itme ve Hund kuralına göre, dışta bulunan 5 elektron d orbitallerini doldurur. Bütün spinler paraleldir, spin momentleri en yüksek değere sahiptir.

(Yüksek spin)

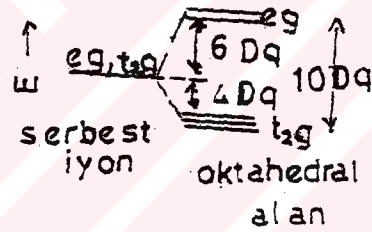
Oktahedral ligand alanında; elektronlar dejenerasyonun kalkması nedeniyle enerji bakımından en küçük değere sahip olan  $t_{2g}$  orbitalini işgal edeceklerdir. Böylece düşük spin momentli bir yapı elde edilir. (Düşük spin) (Şekil 2.4.4.)



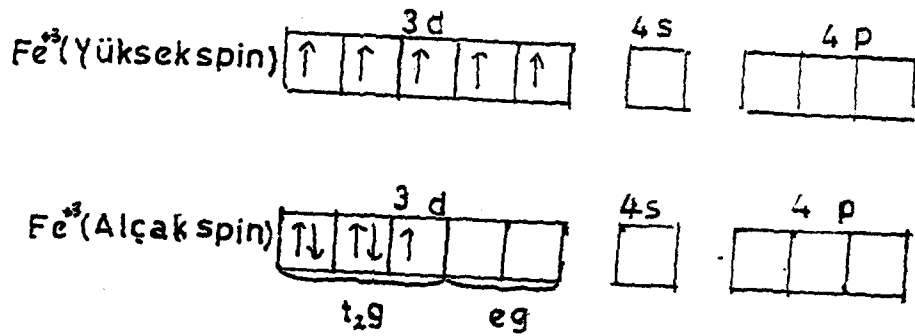
Sekil 2.4.1. d orbitallerinin iki şekli.



Şekil 2.4.2. Kartezyen koordinat sisteminde merkez iyonun çevresindeki oktahedral ligand düzeni.



Şekil 2.4.3. Orbitalerin dejenerasyonunun bir oktahedral ligand alan tarafından ortadan kaldırılmasını gösteren enerji seviyeleri şeması.



Şekil 2.4.4.  $Fe^{+3}$  iyonundaki d orbitalerinin dejenerasyonu.

Burada elektronlar mümkün bir mertebede çiftleşmişlerdir. Daha düşük enerji seviyelerinin doldurulmasıyla elde edilen enerji kazancına "kristal alan stabilizasyon enerjisi" denir.

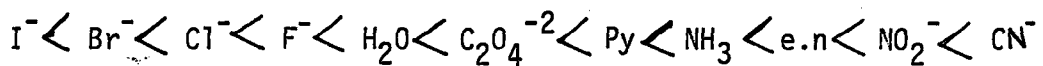
Birden ona kadar mevcut olabilen d elektronlarının dağılım ihtimalleri şemada gösterilmiştir. (Şekil 2.4.5.)

Enerjinin sıfır çizgisi olarak üç  $t_{2g}$  ve iki eg orbitallerinin bir elektron tarafından statik işgali kabul edilir. Çünkü kuantum teorisinin bir prensibine göre, d orbitalinin orta dereceli enerjisi dejenerasyon kalkmasından sonra da aynıdır.  $t_{2g}$  orbitalindeki bir elektronun enerjisi buna göre  $-4 Dq$ , eg orbitalindeki bir elektronun enerjisi de  $+6 Dq$  olur.

Bu sayılardan aynı şekilde verilmiş olan ligand alanlarındaki elektronların enerjileride ortaya çıkar. 4,5,6 ve 7 d elektronu bulunduğu halde yüksek spin ve düşük spin meydana gelmesi mümkündür.

Verilen elektron sayısındaki hangi elektron düzeninin söz konusu olabileceği, ligand alanı etkilerinin farkı ile elektron itmeleri arasındaki farkın büyük yada küçük olmasına bağlıdır.  $Dq$  büyük olduğu zaman düşük spin elde edilir ki, bu da kuvvetli bir ligand alanında mümkündür. Bu halde  $t_{2g}$  ve eg seviyelerinin enerji bölünmeleri büyüktür.

Ligandların kuvvetli alan oluşturabilme gücü aşağıdaki sıraya göre artar.



$[Fe(H_2O)_6]^{+3}$  komplekslerinin neden yüksek manyetik momente sahip olduğu anlaşılır. Oldukça küçük ligand alanlı  $H_2O$  yüksek spin düzeninin kurulmasını kolaylaştırır.  $[Fe(CN)_6]^{-3}$  kompleksinde  $CN^-$  ligandın kuvvetli ligand alanı sebebiyle düşük spin düzeni söz konusudur.

elektron sayısı	mümkün elektron düzeni		ligand alanında enerji [0q]	tahmin edilen man.moment [BM]	
	t <sub>2g</sub>	e <sub>g</sub>			
1	↑		(t <sub>2g</sub> ) <sup>1</sup>	-4	1,73
2	↑ ↑		(t <sub>2g</sub> ) <sup>2</sup>	-8	2,83
3	↑ ↑ ↑		(t <sub>2g</sub> ) <sup>3</sup>	-12	3,98
4	↑ ↑ ↑ ↑		(t <sub>2g</sub> ) <sup>3</sup> (e <sub>g</sub> ) <sup>1</sup> Yüksek spin	-6	4,90
	↑↓ ↑ ↑		(t <sub>2g</sub> ) <sup>4</sup> Alçak spin	-16	2,83
5	↑ ↑ ↑ ↑ ↑		(t <sub>2g</sub> ) <sup>3</sup> (e <sub>g</sub> ) <sup>2</sup> Yüksek spin	0	5,92
	↑↓ ↑↓ ↑		(t <sub>2g</sub> ) <sup>5</sup> Alçak spin	-20	1,73
6	↑↓ ↑ ↑ ↑ ↑		(t <sub>2g</sub> ) <sup>4</sup> (e <sub>g</sub> ) <sup>2</sup> Yüksek spin	-4	4,90
	↑↓ ↑↓ ↑↓		(t <sub>2g</sub> ) <sup>6</sup> Alçak spin	-24	0
7	↑↓ ↑↓ ↑ ↑ ↑		(t <sub>2g</sub> ) <sup>5</sup> (e <sub>g</sub> ) <sup>2</sup> Yüksek spin	-8	3,88
	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑		(t <sub>2g</sub> ) <sup>6</sup> (e <sub>g</sub> ) <sup>1</sup> Alçak spin	-18	1,73
8	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑		(t <sub>2g</sub> ) <sup>6</sup> (e <sub>g</sub> ) <sup>2</sup>	-12	2,83
9	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑		(t <sub>2g</sub> ) <sup>6</sup> (e <sub>g</sub> ) <sup>3</sup>	-6	1,73
10	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓		(t <sub>2g</sub> ) <sup>6</sup> (e <sub>g</sub> ) <sup>4</sup>	0	0

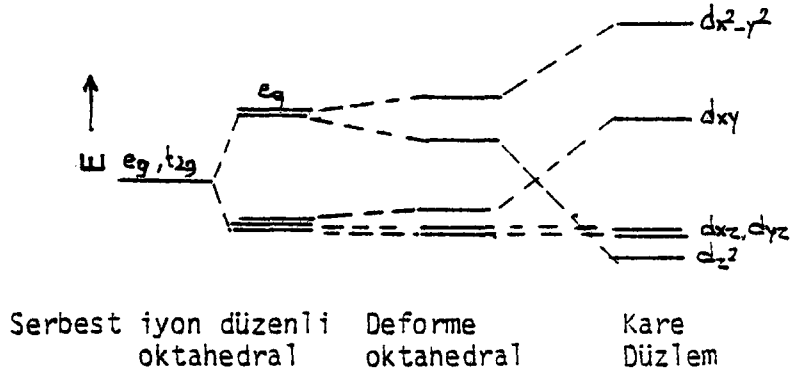
Sekil 2.4.5. Oktahedral alanda 1'den 10'a kadar mevcut olabilen d orbitallerinin dağılım ihtimalleri.

Kuvvetli alanlı ligandlar katyonlar tarafından şiddetle polarize edilirler. Bir anyonun katyon tarafından polarizasyonu basit bir yaklaşımla kovalent ve iyonik karakterlerin bir karışımı olarak kabul edilebilir. Kuvvetli bir ligand alana sahip ligand ki bu düşük spin durumuna sebep olur. Şiddetle polarize edilmiştir, veya başka deyişle; bağ kuvvetli kovalent karaktere sahiptir.

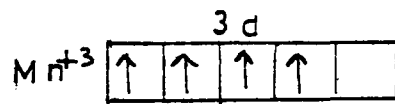
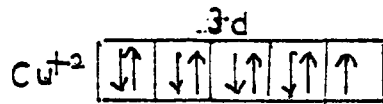
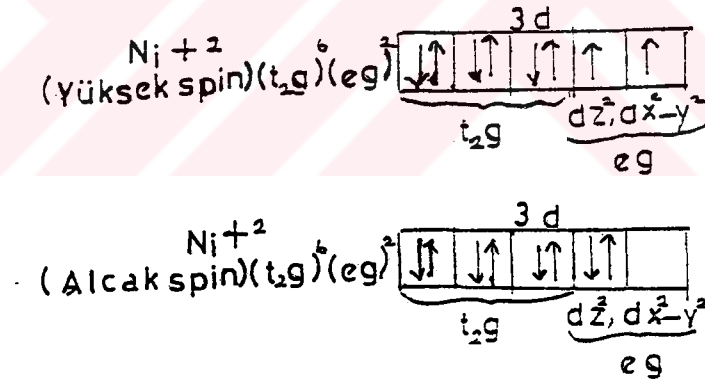
#### 2.4.2. Karesel Ligand Alanı

Oktahedrallerden başlayarak z-ekseni üzerindeki iki ligandın merkez iyonundan giderek uzaklaştığı düşünülürse, tetragonal bipiramit düzeni üzerinden düzgün karesel yapı elde edilir. z- ekseninin uzatılması ve ligandın xy düzlemine yaklaştırılması ile  $d_{z^2}$  orbitali stabilize edilir ve  $d_{x^2-y^2}$  orbitali de oktahedral ligand alanında olduğundan daha stabil olur. Yani oktahedral komplekslerinden daha düşük enerji dağılımı elde edilir. Ayrıca buna  $d_{z^2}$  orbitalinin stabilize edilmesi de eklenmiştir.  $t_{2g}$  ve  $e_g$  orbitallerinin dağılımı Şekil 2.4.6. te gösterilmiştir. Bu dağılımı gözönüne alırsak 2 oksidasyon sayılı nikel komplekslerini açıklayabiliriz.  $Ni^{+2}$  iyonunun elektron düzeni düzlem oluşturmaz, çünkü bir elektronun çok instabil olan  $d_{x^2-y^2}$  orbitalinde bulunması gerekir. Ancak düşük spin elektron düzeni ile düzlemsel bir yapı sözkonusu olabilir. Bu durum çok kuvvetli ligand alanında meydana gelecektir.

Örneğin,  $Cu(II)$  koordinasyon sayısı 4 olan  $Ni(II)$  den daha zor düzlemsel kompleksler oluşturur. Çünkü  $Cu(II)$  nin elektron sisteminde bir elektron stabil olmayan  $d_{x^2-y^2}$  orbitalinde bulunur. Fakat koordinasyon sayısı 6 olan  $Cu^{+2}$  oktahedral ligand düzeninde olmayan kompleksler de oluşturur. Bu durum şöyle açıklanabilir:  $Cu^{+2}$  de 3 elektron enerji bakımından



Şekil 2.4.6. Deforme oktahedral ve kare düzlemsel ligand alanında eg ve t<sub>2g</sub> orbitallerine tekabül eden enerji seviyelerinin dağılımı.



Şekil 2.4.7.  $Ni^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$  ve  $Mn^{+3}$  ün d orbitallerin dağılımı.



zayıf iki orbitalde bulunur. Bu halde  $dz^2$  de olduğu gibi  $dx^2-y^2$  de çift işgal edilmiş olabilir. İki elektronun  $dz^2$  de bulunması z-ekseni doğrultusunda bir elektron yoğunluğuna sebep olur. Bu yüzden ortada bulunan iki ligand merkez iyonundan biraz uzaklaşır. Koordinasyon sayısı 6 da yapı düzgün değil, aksine z-eksenine doğru eğilmiş bir oktahedral şeklindedir. İki elektronun  $dz^2$  orbitali yerine  $dx^2-y^2$  orbitalinde bulunması sonucunda sıkıştırılmış bir oktahedral oluşur. Koordinasyon sayısı 6 olan Cu(II) nin 3  $d^9$  elektron düzeninde kaydırılmış oktahedralin yapısı düzgün bir oktahedralinkinden daha sağlamdır. Burada Jahn-Teller etkisi sözkonusudur. Koordinasyon sayısı 6 olan Cu(II) komplekslerinin çoğunda z-eksenine doğru eğilmiş oktahedral düzenler mevcuttur. Örneğin  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  ilk bakışta düzgün karesel yapıda gözükür. Cu-Cl mesafesi  $2,28 \text{ \AA}$ , Cu- $H_2O$  mesafesi  $1,93 \text{ \AA}$  dur. Cu dan  $2,95 \text{ \AA}$  uzaklıkta iki Cl ligantı daha vardır.  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  bileşiğinin yapısında da Cu merkez atomu etrafında yamulmuş bir oktahedral kurulmuştur.

$K_2CuCl_4 \cdot 2H_2O$  da atomlar şu düzende bulunur. Cu merkez atomudur, iki Cl atomunun Cu dan uzaklığı  $2,32 \text{ \AA}$  iki O atomunun uzaklığı  $1,97 \text{ \AA}$  ve diğer iki Cl atomunun uzaklığı da  $2,95 \text{ \AA}$  dur. Son iki Cl atomu z eksenine yönündedir ve 6 koordinasyon sayısı söz konusudur. z eksenine yönünde bulunan atomlar x veya y ekseninde bulunanlardan daha uzaktadırlar. Bir çok Cu(II) bileşiği bu şekildedir.

Au(III) bileşiklerinde de örneğin  $Cs_2AgAuCl_6$  da bu durum gözlenir. Ancak bazıları da düzgün yapıdaki komplekslerdir. Örneğin  $[AuBr_4]^-$ .

$MnF_3$  bileşiği de benzer yapıda olup röntgen yapı analizi ile madde nin  $[MnF_6]^{3-}$  birimlerinden kurulmuş olduğu anlaşılmıştır.  $Mn^{+3}$  iyonunda

$dx^2-y^2$  orbitali boş kalır. Ligand alan teorisinin gerektirdiği gibi,  $MnF_6$  oktahedralinin z eksenini boyunca uzandığı ölçülen Mn-F bağ uzunluklarından anlaşılır. Her bir Mn-F uzaklığı için 2,09 ; 1,91 ve 1,79 Å değerleri ölçülmüştür. Yani 4 kısa ve 2 uzun bağ vardır ve kısa bağlar kovalent bağ için beklenen büyüklüktedir. Maddenin paramanyetizması dört çiftleşmemiş elektrona uygun olarak 4,9 BM dur.

### 2.4.3. Tetrahedral Ligand Alanı

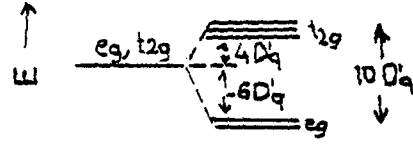
Oktahedral ve düzlem karesel ligand düzenine ait düşünceler, tetrahedral koordinasyon poliederi içinde geçerli olabilir. Orbitalerin enerji dağılımı Şekil 2.4.9. teki gibidir. Bu durumda  $dz^2$  ve  $dx^2-y^2$  orbitalleri  $t_{2g}$  orbital fonksiyonundan daha sağlamdır. Bu durum, dört ligantın koordinat sistemindeki konumları orbital bulutları ile karşılaştırıldığında kolayca anlaşılır. Eksenler üzerinde negatif bir yük bulunmadığı zaman, ligandların koordinat sisteminde eksenler arasında bulunduğu nitel olarak görülebilir.

Bunun için eksenler yönünde bulunan orbitaller ( $e_g$ ), merkez atom elektronunun barındırılması için daha elverişli olup, bununla birlikte eksenler arasındaki orbitallerden ( $t_{2g}$ ) daha sağlam ve enerjiden yoksundurlar. (Şekil 2.4.10)

$e_g$  ve  $t_{2g}$  orbitalleri arasındaki enerji değerlerinin farkları  $10 D'q$  ile gösterilir. Burada dikkat edilecek nokta  $Dq$  ve  $D'q$  nun değişik olmasıdır. Şemada tetrahedral alanda değişik elektron sayılarındaki stabilizasyon enerjisi hesaplanmıştır. İki yada yedi d-elektronunun varlığında yüksek spin stabilize edilmiştir. Bu sebeple Ti(II) ve Co(II) büyük manyetik momentli tetrahedral kompleksler oluştururlar. Oksidasyon sayısı  $2^+$  olan

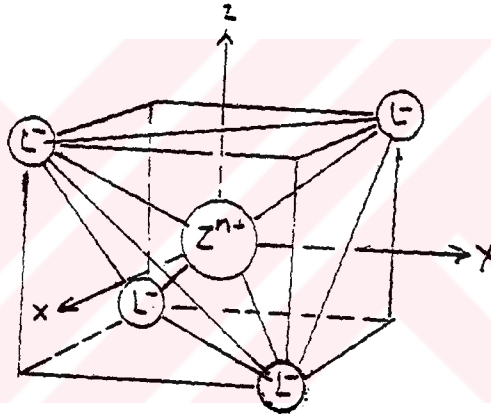
elektron sayısı	mümkün elektron düzeni		ligand alanında tahmin edilen enerji man. moment	
	$e_g$	$t_{2g}$	$[D^4q]$	$[BM]$
1	$\uparrow$		$(e_g)^1$	-6 1,73
2	$\uparrow \uparrow$		$(e_g)^2$	-12 2,83
3	$\uparrow \uparrow \uparrow$		$(e_g)^2(t_{2g})^1$ Yüksek spin	-8 3,88
	$\uparrow\downarrow \uparrow$		$(e_g)^3$ Alçak spin	-18 1,73
4	$\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$		$(e_g)^3(t_{2g})^1$ Yüksek spin	-4 4,90
	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$		$(e_g)^4$ Alçak spin	-24 0
5	$\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$		$(e_g)^4(t_{2g})^1$ Yüksek spin	0 5,92
	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow$		$(e_g)^4(t_{2g})^1$ Alçak spin	-20 1,73
6	$\uparrow\downarrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$		$(e_g)^3(t_{2g})^3$ Yüksek spin	-6 4,90
	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow \uparrow$		$(e_g)^4(t_{2g})^2$ Alçak spin	-16 2,83
7	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow \uparrow \uparrow$		$(e_g)^4(t_{2g})^3$	-12 3,88
8	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow \uparrow$		$(e_g)^4(t_{2g})^4$	-8 2,83
9	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow$		$(e_g)^4(t_{2g})^5$	-4 1,73
10	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$		$(e_g)^4(t_{2g})^6$	0 0

2.4.8. Tetrahedral alanda 1'den 10'a kadar mevcut olabilen d orbitallerinin dağılım ihtimalleri.



Serbest iyon Tetrahedral alan

Şekil 2.4.9. Tetrahedral ligand alanı ile, orbitallerdeki dejenerasyonun kalkmasını gösteren enerji seviyeleri şeması.



Şekil 2.4.10. Kartezyen koordinat sisteminde tetrahedral ligand düzeni.

nikel için özel bir durum vardır. Son yörüngesinde sekiz elektron bulunan  $Ni^{+2}$  de,  $Dq, 2D'q$  olduğu gözönüne alınır, 8  $D'q$  luk tetrahedral stabilizasyon enerjisine ve 12  $Dq$  veya  $24D'q$  luk oktahedral stabilizasyon enerjisine sahiptir. Bunun için kuvvetli ligand alanında daha çok oktahedral oluşur ve bu oktahedrailler daha önce gördüğümüz gibi karesel düzene kadar kaydırılabilirler. Fakat zayıf ligand alanında karesel yapı özel stabilitesini kaybedecek kadar zayıfsa,  $NiX_4^{-2}$  komplekslerinde olduğu gibi polimerizasyon ile tetrahedralden çok oktahedral bir koordinasyon tercih edilir.

$[NiX_2[P(C_6H_5)_3]_2]$  ( $X = Cl, Br, I$  ve  $NO_3$ ) bileşiği tetrahedral yapıdadır. John-Teller etkisi burada da gözlenir. Tetrahedralin z eksen yönünde alçaltıldığını düşünebiliriz. d orbitalleri şekil 2.4.11 de gösterildiği gibi bölünür. İyonun sekiz elektronundan dördü eg orbitalinde, ikisi  $d_{xy}$  orbitalinde ve iki tanesi de en instabil olan iki orbitalde bulunur.

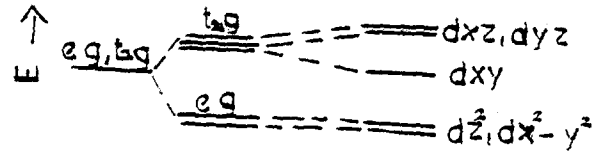
#### 2.4.4. Beşli Koordinasyonda Ligand Alanı

Koordinasyon sayısı beş olan kompleksler trigonal bipyramid ve tetragonal bipyramid düzenlerinde bulunabilirler (Şekil 2.4.12). Ligandların yerleri ile merkez atomun d orbitallerinin simetrisi karşılaştırıldığında Şekil 2.4.13 de gösterilen enerji dağılımı ortaya çıkar. Trigonal bipyramid düzeninde  $dz^2$ , enerji bakımından en avantajlı olan orbitaldir, çünkü bu orbital beş ligandtan ikisinin yönüne doğrudur.  $dxz$  ve  $d_{yz}$  orbitalleri en stabil olanlarıdır ve enerji bakımından  $d_{xy}$  ve  $dx^2-y^2$  bunların arasındadır.

Aynı düşünceler, orbitallerin enerji seviye durumlarının merkez iyonun geometrik düzendeki yerine göre değişebileceği dikkate alınarak tetragonal piramid yapıdaki kompleksler içinde uygulanabilir (Şekil 2.4.14).

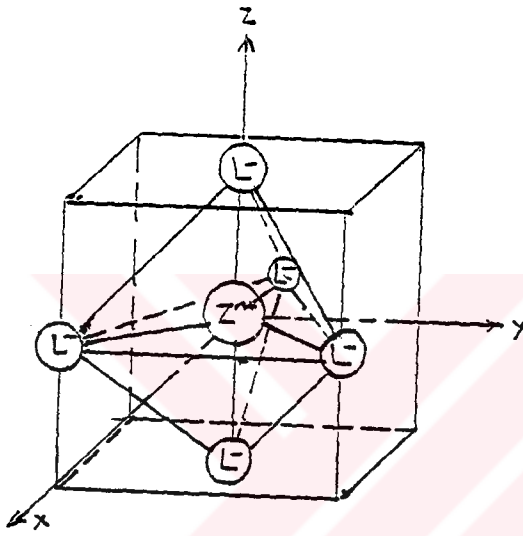
- Ligand alan teorisi için son olarak belirtilmesi gereken husus; tipik model teorisi olarak nitel şekliyle büyük matematik yaklaşımlara gerek duymadan anlaşılabilir gibi olması ve kompleks bileşiklere bir sınıflandırma getirmesidir.



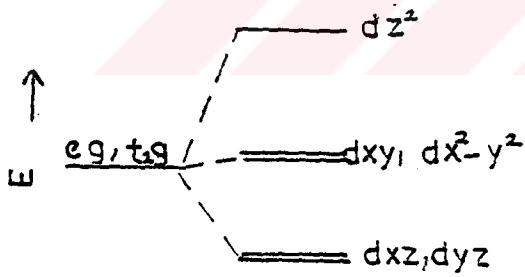


Serbest iyon Düzenli Tetrahedral  $D_{2d}$  simetrlili dağılım.

Şekil 2.4.11. Tetrahedral alanda  $t_{2g}$  orbitallerine tekabül eden enerji seviyelerinin  $D_{2d}$  simetrisi ile dağılımı.

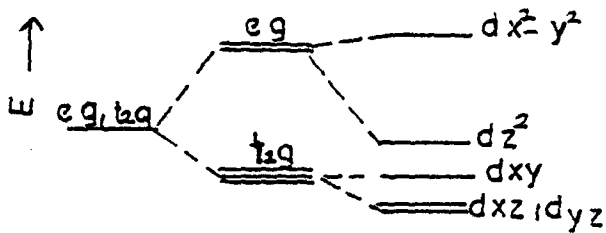


Şekil 2.4.12. Kartezyen koordinat sisteminde trigonal bi piramid düzeni.



Serbest iyon Trigonal bi piramid alan

Şekil 2.4.13. Trigonal bi piramid koordinasyonunda dejenerasyonun kalkması.



Serbest iyon oktahedral alan Tetragonal bipiramid alan

Şekil 2.4.14. Tetragonal bi piramid koordinasyonunda d orbitallerinin dejenerasyonunun kalkması

## B Ü L Ü M 3

## MATERYAL VE METOD

## 3.1. KULLANILAN MADDELER

- a) Dietilamonyum hidroklorür ( $C_4H_{11}N.HCl$ ) :  $[(CH_3CH_2)_2NH_2]_2CuCl_4$  eldesinde kullanılan dietilamonyum hidroklorür sigma ürünüdür.
- b) Bakır klorür ( $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ ) :  $[(CH_3CH_2)_2NH_2]_2CuCl_4$  eldesinde kullanılan bakır klorür Merck ürünüdür.
- c) izopropil alkol ( $C_3H_8OH$ ) :  $[(CH_3CH_2)_2NH_2]_2CuCl_4$  eldesinde kullanılan izopropil alkolün yoğunluğu  $0,78 \text{ g/cm}^3$  olup Rectabar ürünüdür.
- c) Civa iyodür ( $HgI_2$ ) :  $Cu_2HgI_4$  eldesinde kullanılan civa iyodür Merck ürünüdür.
- d) Potasyum iyodür (KI) :  $Cu_2HgI_4$  eldesinde kullanılan potasyum iyodür. Merck ürünüdür.
- e) Bakır sülfat ( $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ) :  $Cu_2HgI_4$  eldesinde kullanılan bakır sülfat Merck ürünüdür.
- f) Sodyum tiyo sülfat ( $Na_2S_2O_3$ ) :  $Cu_2HgI_4$  eldesinde  $SO_2$  gazı geçirmek için kullanılan sodyum tiyo sülfat Merck ürünüdür.
- g) Sülfürik asit ( $H_2SO_4$ ) :  $Cu_2HgI_4$  eldesinde  $SO_2$  gazı geçirmek için kullanılan %98 lik sülfürik asitin yoğunluğu  $1,84 \text{ g/cm}^3$  olup Merck ürünüdür.
- ğ) Bakır bromür ( $CuBr_2$ ) :  $Cu(NH_3)_2 (CH_3CO_2)Br$  eldesinde kullanılan bakır bromür Sigma ürünüdür.



- h) Glacial asetik asit ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) :  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)\text{Br}$  eldesinde kullanılan %100 lük Glacial asetik asitin yoğunluğu  $1,05 \text{ g/cm}^3$  olup Merck ürünüdür.
- ı) Sodyum nitrit ( $\text{NaNO}_2$ ) :  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$  eldesinde kullanılan sodyum nitrit Merck ürünüdür.
- i) Bakır (II) nitrat ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) :  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$  eldesinde kullanılan bakır(II) nitrat Merck ürünüdür.
- j) Amonyum nitrat ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) :  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$  eldesinde kullanılan amonyum nitrat Merck ürünüdür.
- k) Metil alkol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) :  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$  eldesinde kullanılan metil alkolün yoğunluğu  $0,791$  olup Merck ürünüdür.
- l) Etil asetat ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ ) :  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$  eldesinde kullanılan etil asetatın yoğunluğu  $0,90 \text{ g/cm}^3$  olup Merck ürünüdür.
- m) Asetil aseton ( $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ ) :  $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_3)_2$  eldesinde kullanılan %99 luk asetil asetonun yoğunluğu  $0,97 \text{ g/cm}^3$  olup Merck ürünüdür.
- n) Kobalt karbonat ( $\text{CoCO}_3$ ) :  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}] \text{Cl}_2$  eldesinde kullanılan kobalt karbonat Merck ürünüdür.
- o) Amonyum klorür ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) :  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}] \text{Cl}_2$  eldesinde kullanılan amonyum klorür Merck ürünüdür.
- ö) Hidrojen peroksit ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) :  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}] \text{Cl}_2$  eldesinde kullanılan %35 lik hidrojen peroksitin yoğunluğu  $1,13 \text{ g/cm}^3$  olup Merck ürünüdür.
- p) Gümüş asetat ( $\text{AgCH}_3\text{COO}$ ) :  $\text{Ag}_2\text{HgI}_4$  eldesinde kullanılan gümüş asetat Merck ürünüdür.
- r) Hidroklorik asit ( $\text{HCl}$ ) : Deneylerde %37 lik yoğunluğu  $1,9 \text{ g/cm}^3$  olan Merck ürünü hidroklorik asit kullanılmıştır.

- s) Etil alkol ( $C_2H_5OH$ ) : Deneylerde yoğunluğu  $0,79 \text{ g/cm}^3$  olan Merck ürünü etil alkol kullanılmıştır.
- ş) Amonyak ( $NH_3$ ) : Deneylerde %25 lik yoğunluğu  $0,91 \text{ g/cm}^3$  olan Merck ürünü amonyak kullanılmıştır.

Deneylerde kullanılan katı kimyasal maddeler belli çözücüler içinde sıcakta çözülüp soğukta tekrar kristallendirilerek saflaştırılmıştır.

### 3.2. KULLANILAN ALETLER

#### 3.2.1. Isıtıcı ve Magnetik Karıştırıcı

Deneylerde elektro-mag yapımı M22 tipi cihaz kullanılmıştır. Deney kabındaki çözelti, teflonla kaplı mıknatıs yardımı ile karıştırılmıştır.

#### 3.2.2. Erime Noktası Cihazı

Elde edilen kristallerin erime noktalarını gözlemek için Mettler yapımı erime noktası cihazı kullanılmıştır. Elde edilen kompleks bileşiklerden küçük bir miktar kapiler borulara yerleştirilerek erime noktası cihazı ile bu bileşiklerin termokromik dengesi üzerine bir dakika aralıklarla artan ve azalan sıcaklıkların etkisi incelenmiştir.

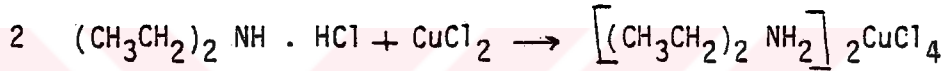
#### 3.2.3. UV - 160

Deneylerde Shimadzu UV - 160 A tipi cihaz kullanılmıştır. UV - 160 ile 200 ve 800 nm dalga boyu aralıklarında Aseton + su (80/20) ve etil alkol çözücülerinde  $10^{-1} \text{ M CoCl}_2 \cdot 6H_2O$ ; izopropil alkol ve etil alkol çözücülerinde,  $10^{-5} \text{ M}$ ,  $10^{-1} \text{ M}$  ve  $0,14 \text{ M} [(CH_3CH_2)_2NH_2]_2 CuCl_4$  ile  $10^{-5} \text{ M Cu}_2HgI_4$  ün termokromik dengeleri üzerine  $5^\circ\text{C}$  aralıklarla  $25$  ve  $70^\circ\text{C}$  arasındaki sıcaklıkların etkisi incelenmiştir.

### 3.3. DENEYLER

3.3.1. Bis (dietilamin) bakırtetraklorür ( $[(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}_2]_2\text{CuCl}_4$ ) eldesi:

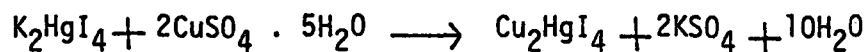
0,02 mol dietil amonyum hidroklorür ( $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH} \cdot \text{HCl}$ ) 15 ml izopropil alkolde ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{OH}$ ), 0,01 mol bakır (II) klorür ( $\text{CuCl}_2$ ) 3 ml mutlak etil alkolde ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) ısıtılarak çözüldü. Her iki sıcak çözelti birbiriyle karıştırılarak oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Oluşan iğne şeklindeki yeşil kristaller süzülerek önce su sonra izopropil alkol ile yıkandı, desikatörde kurutuldu.



3.3.2. Bakır (I)tetraiyodomerkürat(II) ( $\text{Cu}_2\text{HgI}_4$ ) eldesi :

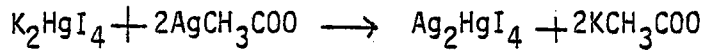
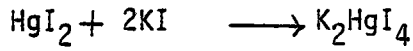
25 ml su içinde 4,5 g civa (II) iyodür ( $\text{HgI}_2$ ) ve 3,3 g potasyum iyodür (KI) çözülerek kalitatif süzgeç kağıdından süzüldü. 5 g bakır sülfat pentahidrat ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) ın 15 ml su içindeki çözeltisine eklendi. Bu çözeltiden parlak kırmızı renkteki çökelek tamamen oluşuncaya kadar  $\text{SO}_2$  gazı geçirildi.  $\text{SO}_2$  gazı  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  üzerine derişik  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eklenmesiyle elde edildi.

Oluşan  $\text{Cu}_2\text{HgI}_4$  çökeleği büchner hunisinden süzülerek önce su sonra alkol ve eterle yıkandı. Ürün sıcak hidroklorür asidinden (HCl) tekrar kristallendirilerek gerekli yıkamalar yapıldıktan sonra vakümde kurutuldu.



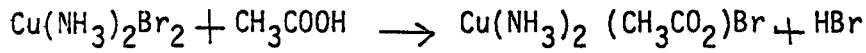
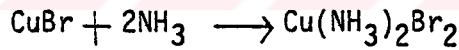
### 3.3.3. Gümüş (I)tetraiyodomerkürat(II) ( $\text{Ag}_2\text{HgI}_4$ ) eldesi :

5 ml su içinde 6g civa (II) iyodür ( $\text{HgI}_2$ ) ve 3g potasyum iyodür (KI) çözülerek kalitatif süzgeç kağıdından süzüldü. 4g gümüş asetatın ( $\text{AgCH}_3\text{COO}$ ) 160 ml su içinde çözeltisine eklendi. Oluşan sarı çökelek büchner hunisinden süzülerek önce su sonra alkol ve eterle yıkandı.



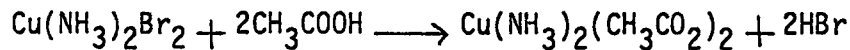
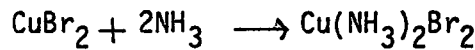
### 3.3.4. Bromoasetatodiaminbakır(II): ( $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)\text{Br}$ ) eldesi :

5 g bakır (II) bromür ( $\text{CuBr}_2$ ) 10 ml amonyak ( $\text{NH}_3$ ) içinde çözüldü. 7,3 ml glacial asetik asit ve 70 ml etil alkol eklendi. Oluşan kahverengi çökelek çözünene kadar ısıtılarak süzüldü. Çöken parlak mavi kristaller etil alkol ve eterle yıkanarak vakumda kurutuldu.



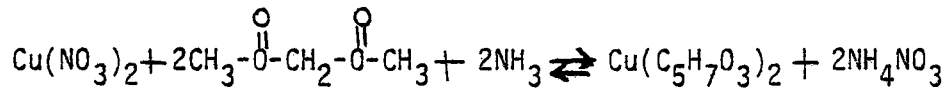
### 3.3.5. Diasetato diaminbakır(II) ( $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ ) eldesi :

5 g bakır (II) bromür ( $\text{CuBr}_2$ ) 10 ml amonyak ( $\text{NH}_3$ ) içinde çözüldü. 14,6 ml glacial asetik asit ve 140 ml etil alkol eklendi. Oluşan kahverengi çökelek çözünene kadar ısıtılarak süzüldü. Çöken parlak mavi kristaller etil alkol ve eterle yıkanarak vakumda kurutuldu.



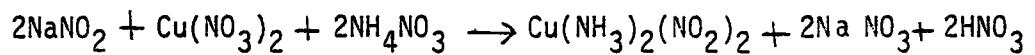
### 3.3.6. Bisasetilasetanato bakır (II) ( $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_8)_2$ ) eldesi :

8g bakır (II) nitrat tri hidrat ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) 50 ml suda çözülerek bu çözeltiliye 4 ml asetil aseton ( $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ ) eklendi. 2 M sulu amonyak çözeltisi ortam bazik oluncaya kadar ilave edildi. Çözelti buzda soğutulularak süzüldü ve kurutuldu. Ürün içinde kalabilecek olan  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  kloroform ile yıkanarak ayrıldı, kloroform buharlaştırıldı.



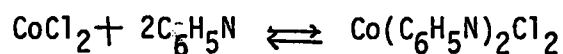
### 3.3.7. Dinitro di a minbakır (II) ( $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$ ) eldesi :

10,4 g sodyum nitritin ( $\text{NaNO}_2$ ) 30 ml su içindeki çözeltisi, 4,8 g bakır (II) nitrat tri hidratın ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) ve 6,4 g Amonyum nitratın ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) 20 ml su içindeki çözeltisine katıldı, 100 ml metil alkol eklendi, çözelti 30 dk karıştırıldı, süzüldü, süzüntüye 100 ml etil asetat katıldı,  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$  nin siyah kristalleri karışım bir kaç gün  $15^\circ\text{C}$  civarında tutularak elde edildi.



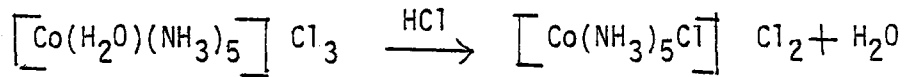
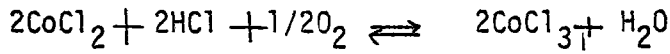
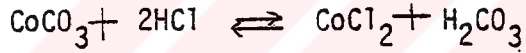
### 3.3.8. Diklorodipiridin kobalt (II) ( $\text{Co}(\text{Py})_2\text{Cl}_2$ ) eldesi :

5 g kobalt (II) klorür heksahidrat ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) sıcak etil alkolde çözüldü, çözeltiliye piridin 1:1 etilalkollü çözeltisi karıştırılarak damla damla eklendi, alkol uçurularak  $\text{Co}(\text{Py})_2\text{Cl}_2$  nin pembe renkli kristalleri elde edildi.



### 3.3.9. Pentamin kobalt (III) klorür ( $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}] \text{Cl}_2$ ) eldesi :

5g kobalt karbonatın ( $\text{CoCO}_3$ ) 15 ml derişik HCl içindeki çözeltisine 35 ml su katıldı, çözünmeyen kobalt oksidin ayrılması için çözelti süzüldü. Buna 5 g amonyum klorür ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) ve 50 ml derişik amonyak ( $\text{NH}_3$ ) eklendi. Çözelti soğutulduktan sonra 80 ml %6 lık hidrojen peroksit ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) yavaşça ve karıştırılarak ilave edildi. Köpüklenmenin yavaşlamasından yükseltgenmenin tamamlanmış olduğu kabul edildi. Çözeltiden bir saat hava geçirilerek fazla amonyak uzaklaştırıldı ve çözelti derişik hidroklorik asidi ile nötralleştirildi. Nötralleşme noktasında aqua pentamin kobalt (III) klorür çökeleği oluştu, 20 ml HCl eklendikten sonra iki saat su banyosunda ısıtılarak vakumda süzüldü. Tepkimeye girmeyen aquapentamin kobalt (III) klorürün ayrılması için ürün su ve alkol ile yıkandı,  $110^\circ\text{C}$  te kurutuldu.



## B Ü L Ü M 4

## DENEYLERİN SONUÇLARI

Bu çalışmalarda özellikle bakır ve kobaltın amin kompleksleri hazırlanmış ve erime noktası cihazında belli sıcaklıklardaki termokromik faz geçişlerine bakılmıştır. Yine  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\left[ (\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}_2 \right]_2\text{CuCl}_4$  ile  $\text{Cu}_2\text{HgI}_4$  ün belli çözücüler içindeki çözeltilerinin UV spektrumları alınmıştır.

4.1.  $\left[ \text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6 \right]^{+2}$  Kompleks bileşiğine ait ısınma ve soğuma ile sabit sıcaklıklarda çeşitli dalga boylarındaki absorbanans değerleri Tablo 4.1.1, 2,3, ve 4 de verilmiştir.

Tablo 4.1.1.  $\left[ \text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6 \right]^{+2}$  Kompleks bileşiğine ait ısınma ve soğuma değerleri :

Zaman (dk)	Sıcaklık ( $^{\circ}\text{C}$ )	
	Isınma	Soğuma
1	18.0	55.0
2	19.0	54.0
3	21.0	52.0
4	23.0	50.0
5	25.0	49.0
6	28.0	48.0
7	30.0	47.0
8	32.0	45.0

9	35.0	44.0
10	38.0	43.0
11	40.0	41.0
12	43.0	40.0
13	45.0	38.0
14	47.0	37.0
15	50.0	36.0
16	52.0	34.0
17	54.0	33.0
18	56.0	32.0

Tablo 4.1.2 Aseton + Su çözücüsü içinde  $10^{-1}M [Co(H_2O)_6]^{+2}$  nin sıcaklık dalga boyu ve absorbans değerleri:

Sıcaklık ( $^{\circ}C$ )	Pik		Çukur	
	$\lambda$ (nm)	ABS	$\lambda$ (nm)	ABS
20.0	671.0	0.590	762.5	0.023
	604.0	0.370	610.0	0.366
	513.5	0.627	570.5	0.259
25.0	669.5	0.591	571.5	0.259
	512.5	0.626		
30.0	670.0	0.667	570.5	0.281
	515.5	0.632		
35.0	670.0	0.777	761.0	0.024
	603.5	0.475	611.5	0.472
	513.5	0.640	569.0	0.311
40.0	670.0	0.896	752.0	0.026
	514.5	0.648	567.5	0.342
45.0	670.0	1.072	783.0	0.025
	515.5	0.660	565.5	0.383
50.0	669.5	1.244	789.5	0.026
	516.0	0.670	563.5	0.421



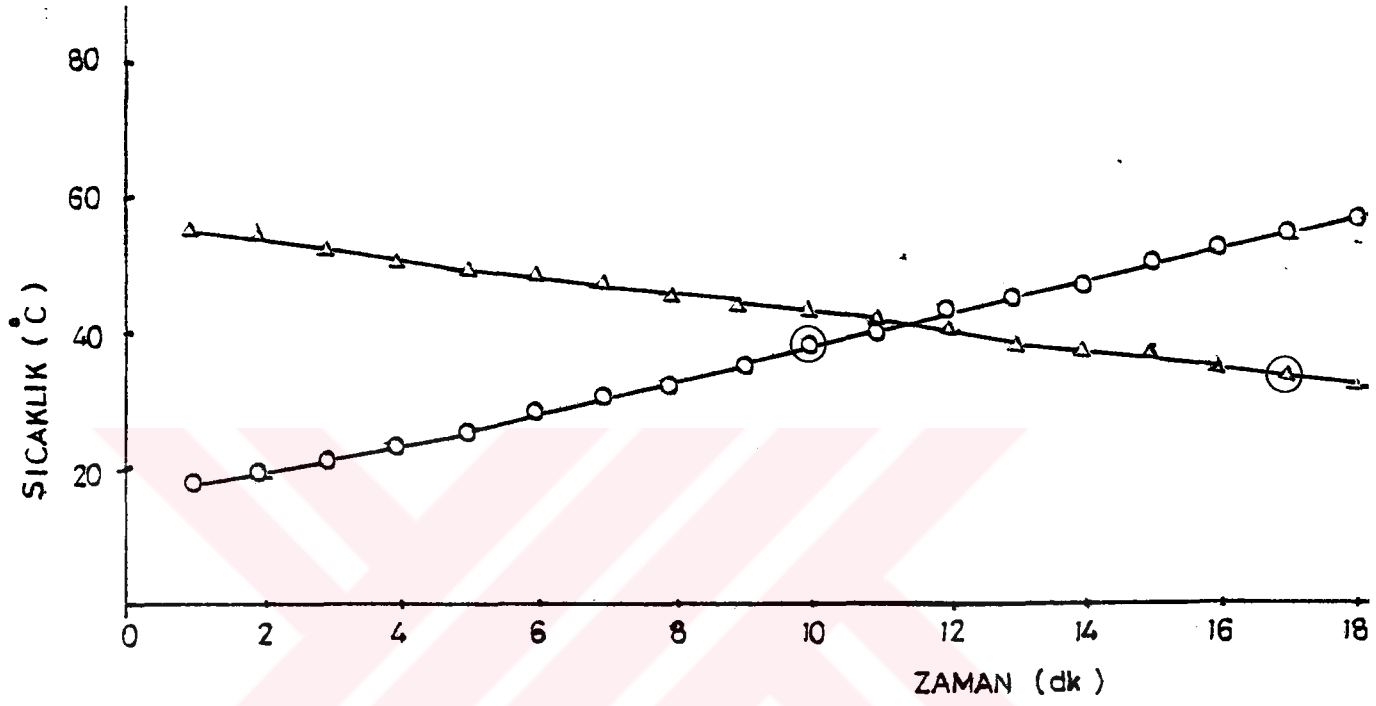
Tablo 4.1.3. Aseton + Su çözöcüsü içinde  $10^{-1}M [Co(H_2O)_6]^{+2}$  nin sıcaklık, dalga sayısı ve absorbans değerleri :

Sıcaklık ( $^{\circ}C$ )	Pik		Çukur	
	$\bar{\nu}$ ( $cm^{-1}$ )	ABS	$\bar{\nu}$ ( $cm^{-1}$ )	ABS
20.0	14900	0.590	13110	0.023
	16550	0.370	16390	0.366
	19470	0.627	17520	0.259
25.0	14930	0.591	17520	0.259
	19510	0.626		
30.0	14920	0.667	17520	0.281
	19390	0.632		
35.0	14920	0.777	13140	0.024
	16580	0.475	16350	0.472
	19470	0.640	17570	0.311
40.0	14920	0.896	13290	0.026
	19430	0.648	17620	0.342
45.0	14920	1.072	12770	0.025
	19410	0.660	17680	0.383
50.0	14930	1.244	12660	0.026
	19370	0.670	17740	0.421

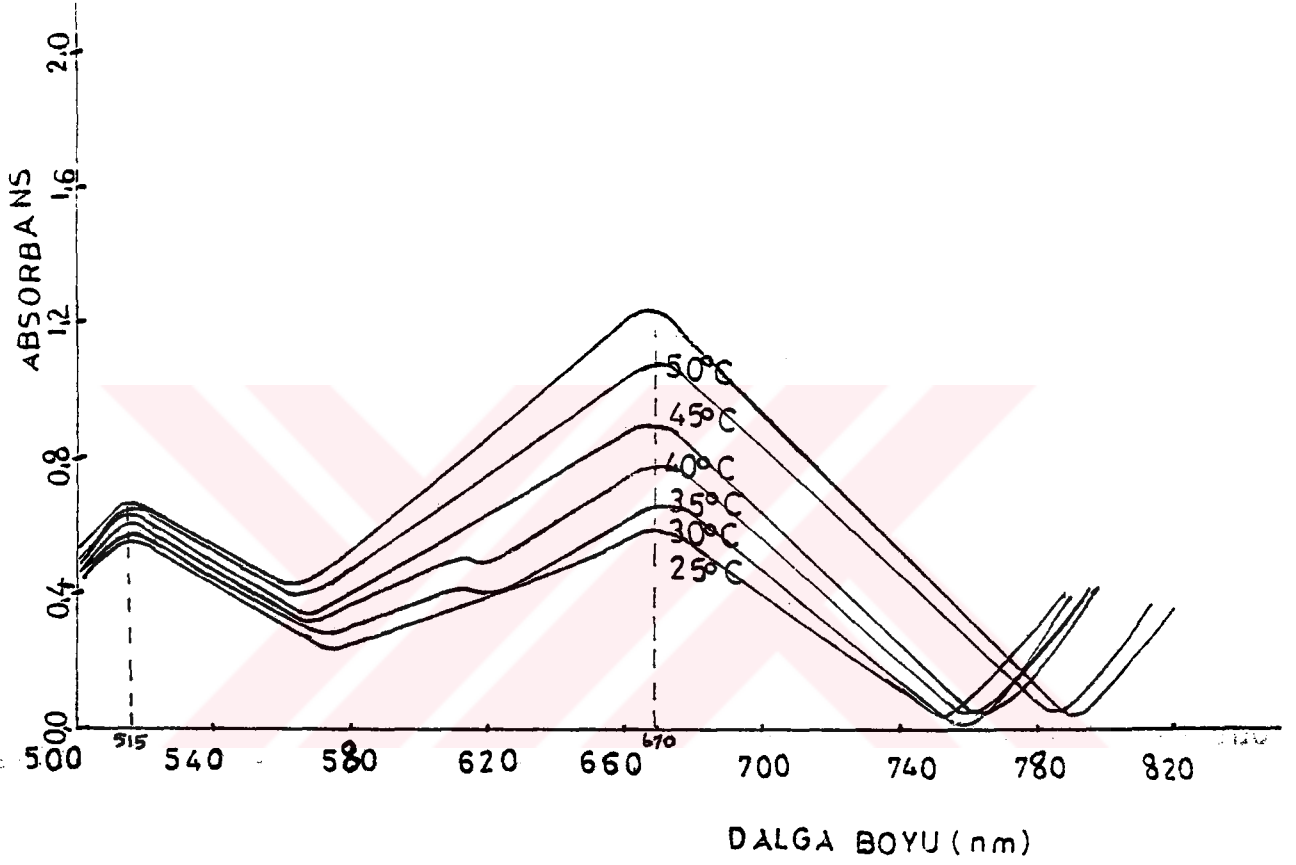
Tablo 4.1.4. Etil alkol çözücüsünde  $10^{-1}M [Ca(H_2O)_6]^{+2}$  nin sıcaklık, dalga boyu ve absorbans değerleri :

Sıcaklık ( $^{\circ}C$ )	Pik		Çukur	
	$\lambda$ (nm)	ABS	$\lambda$ (nm)	ABS
25.0	664.5	1.688	550.0	0.623
	523.0	0.693		
30.0	665.0	1.731	777.0	0.011
	523.0	0.696	550.0	0.631
35.0	664.5	2.081	775.0	0.015
	526.0	0.721	543.5	0.691
40.0	665.0	2.404	779.5	0.016
	527.0	0.747	539.0	0.740
45.0	681.5	2.466	781.0	0.016
50.0	688.0	2.466	783.0	0.018

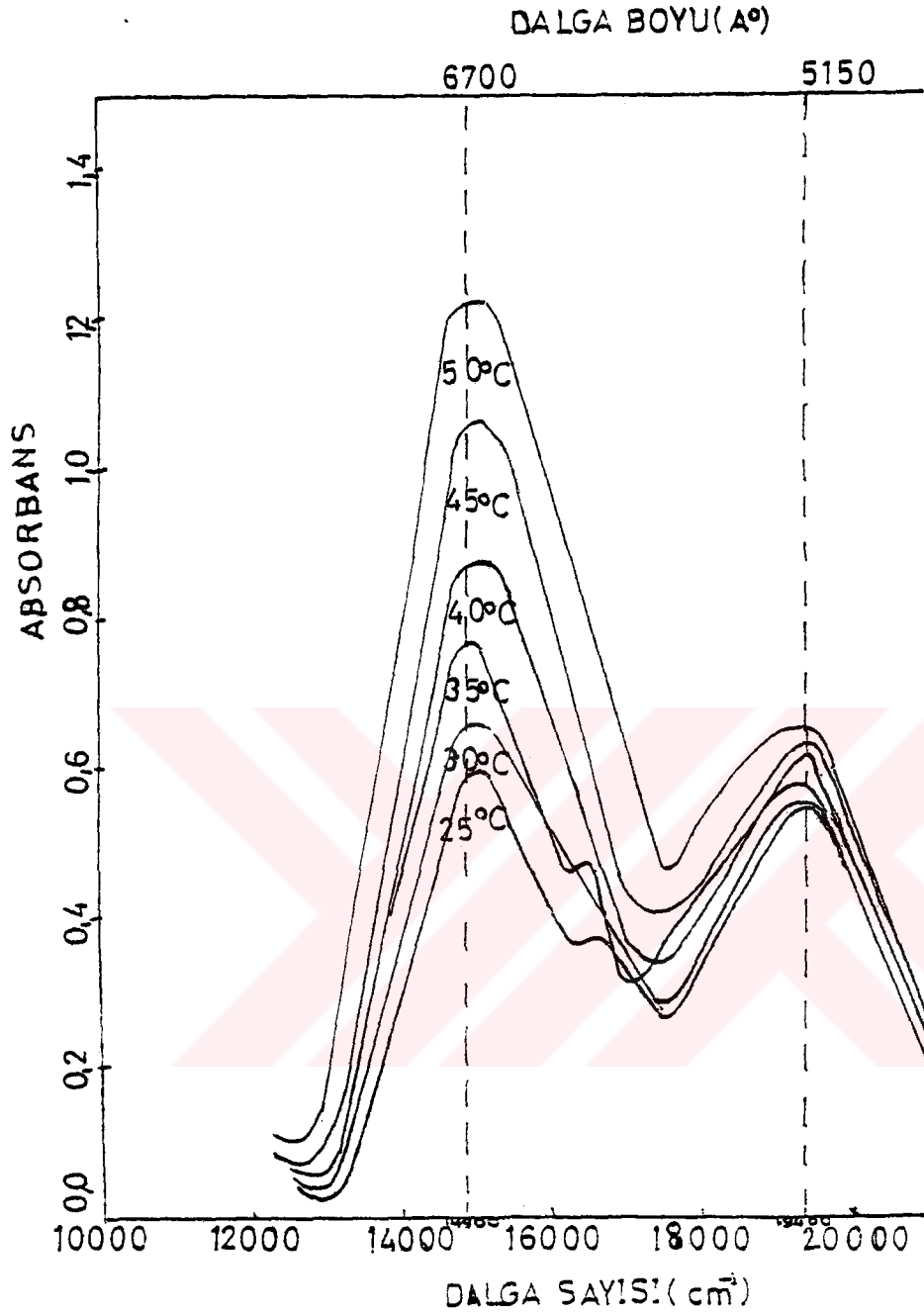
Tablo 4.1.1,2,3 ve 4 de verilen değerlerin eğrileri Şekil 4.1.1,2,3 ve 4 de çizilmiştir.



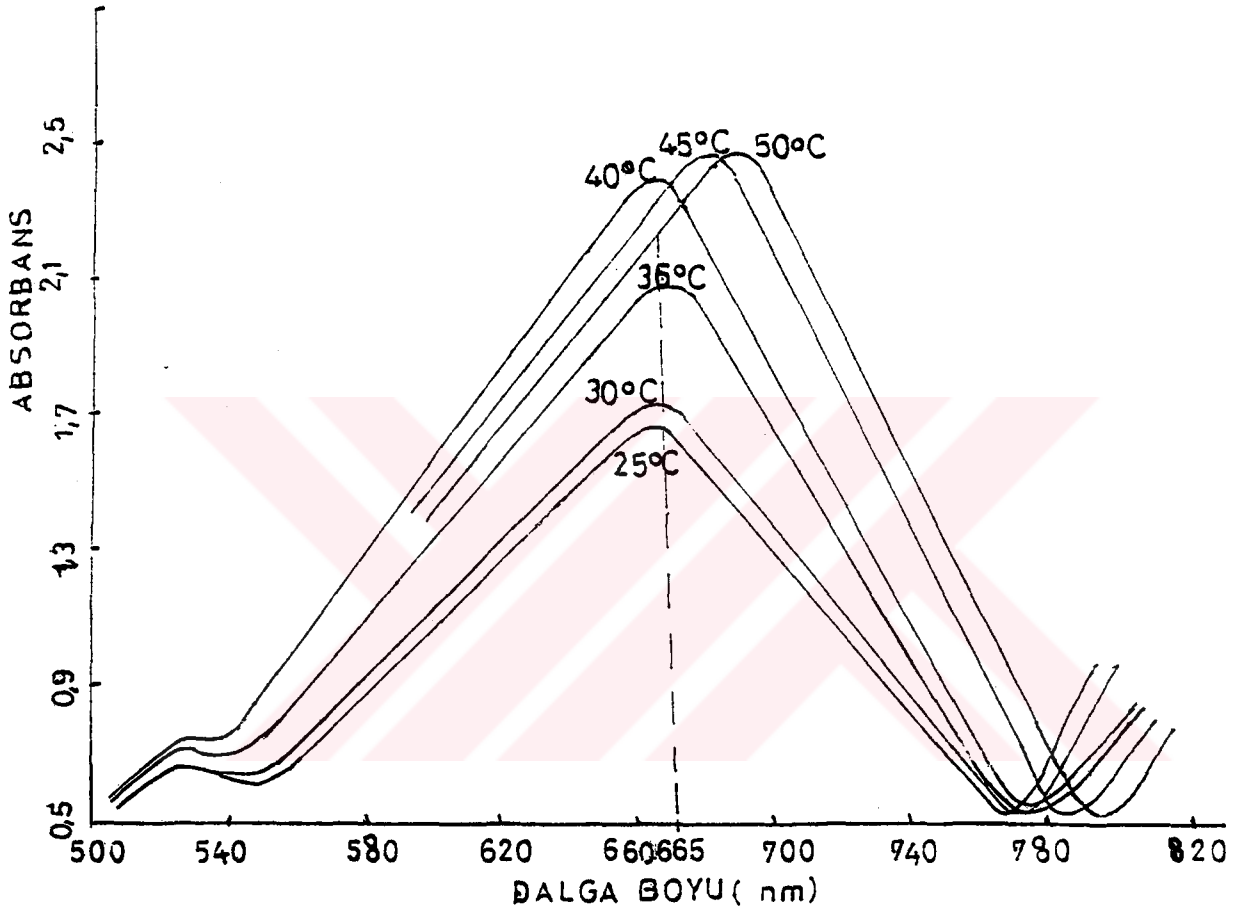
Şekil 4.1.1.  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$  nin ısınma ve soğuma eğrileri.



Sekil 4.1.2.  $10^{-1}$  M aseton + su çözücüsü içindeki  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$  nin dalga boyu, absorbans eğrileri.



Şekil 4.1.3.  $10^{-1} \text{ M } [\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$  nin dalga sayısı ve absorbans eğrileri.  
çözücü aseton + su



Sekil 4.1.4.  $10^{-1} M$  Etil alkol çözücüsü içindeki  $[Co(H_2O)_6]^{2+}$  nin dalga boyu ve absorbans eğrileri.

4.2.  $[(CH_3CH_2)_2NH_2]_2CuCl_4$  Kompleks bileşiğine ait ısınma ve soğuma ile sabit sıcaklıklarda çeşitli dalga boylarındaki absorbans değerleri Tablo 4.2.1,2,3,4 ve 5 de verilmiştir.

Tablo 4.2.1.  $[(CH_3CH_2)_2NH_2]_2CuCl_4$  ün kompleks bileşiğine ait ısınma ve soğuma değerleri:

Zaman (dk)	Sıcaklık ( $^{\circ}C$ )	
	Isınma	Soğuma
1	43.0	53.0
2	45.0	51.0
3	47.0	50.0
4	49.0	49.0
5	51.0	48.0
6	53.0	47.0
7	55.0	46.0
8	57.0	45.0
9	59.0	44.0
10	61.0	43.0

Tablo 4.2.2. İzopropil alkol çözücüsü içinde 0,14 M  $[(CH_3CH_2)_2NH_2]_2CuCl_4$  ün sıcaklık, dalga boyu ve absorbans değerleri :

Sıcaklık (°C)	Max		Min	
	$\lambda$ (nm)	ABS	$\lambda$ (nm)	ABS
20.0	452,0	2.470	546.0	0.641
			420.0	2.467
25.0	452.0	2.470	548.0	0.689
			420.0	2.467
30.0	452.0	2.470	549.0	0.705
			420.0	2.467
35.0	452.0	2.470	546.0	0.714
			420.0	2.467
40.0	452.0	2.470	547.0	0.736
			420.0	2.467
45.0	452.0	2.470	548.0	0.752
			420.0	2.467
50.0	452.0	2.470	547.0	0.769
			420.0	2.467
55.0	452.0	2.470	547.0	0.780
			420.0	2.467
60.0	452.0	2.470	547.0	0.789
			420.0	2.467
65.0	452.0	2.470	548.0	0.776
			420.0	2.467
70.0	452.0	2.470	548.0	0.776
			420.0	2.467



Tablo 4.2.3. İzopropil alkol çözücü içinde  $10^{-5}M [(CH_3CH_2)_2NH_2]_2CuCl_4$  ün sıcaklık, dalga boyu ve absorbans değerleri:

Sıcaklık ( $^{\circ}C$ )	Max		Min	
	$\lambda$ (nm)	ABS	$\lambda$ (nm)	ABS
25.0	293.0	1.692	540.0	-0.004
			215.0	0.457
30.0	293.0	1.698	546.0	-0.004
			215.0	0.457
35.0	292.0	1.701	551.0	-0.004
			216.0	0.459
40.0	292.0	1.723	562.0	-0.004
			206.0	0.500
45.0	292.0	1.718	573.0	-0.003
			206.0	0.497
50.0	292.0	1.724	548.0	-0.002
			207.0	0.496
55.0	292.0	1.747	544.0	-0.002
			207.0	0.505
60.0	292.0	1.760	540.0	-0.002
			207.0	0.520

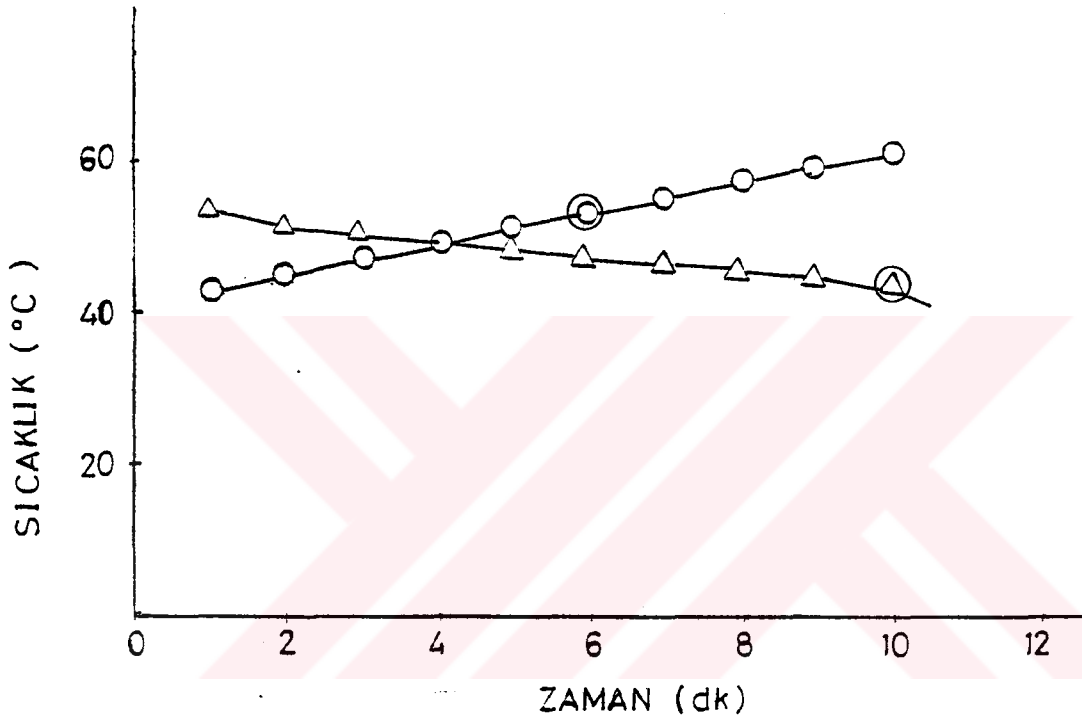
Tablo 4.2.4. Etil alkol çözücüsü içinde  $10^{-1}M$   $[(CH_3CH_2)_2NH_2]_2CuCl_4$  ün sıcaklık, dalga boyu ve absorbans değerleri :

Sıcaklık ( $^{\circ}C$ )	Max		Min	
	$\lambda$ (nm)	ABS	$\lambda$ (nm)	ABS
25.0	455.5	2.462	558.0	0.041
			419.0	2.458
30.0	455.5	2.462	557.0	0.042
			419.0	2.458
35.0	455.5	2.462	557.0	0.042
			419.0	2.458
40.0	455.5	2.462	557.0	0.042
			419.0	2.458
45.0	455.5	2.462	558.0	0.046
			419.0	2.458
50.0	455.5	2.462	562.0	0.050
			419.0	2.458
55.0	455.5	2.462	561.0	0.051
			419.0	2.458
60.0	455.5	2.462	562.0	0.054
			419.0	2.458
65.0	455.5	2.462	561.0	0.057
			419.0	2.458
70.0	455.5	2.462	564.0	0.061
			419.0	2.458

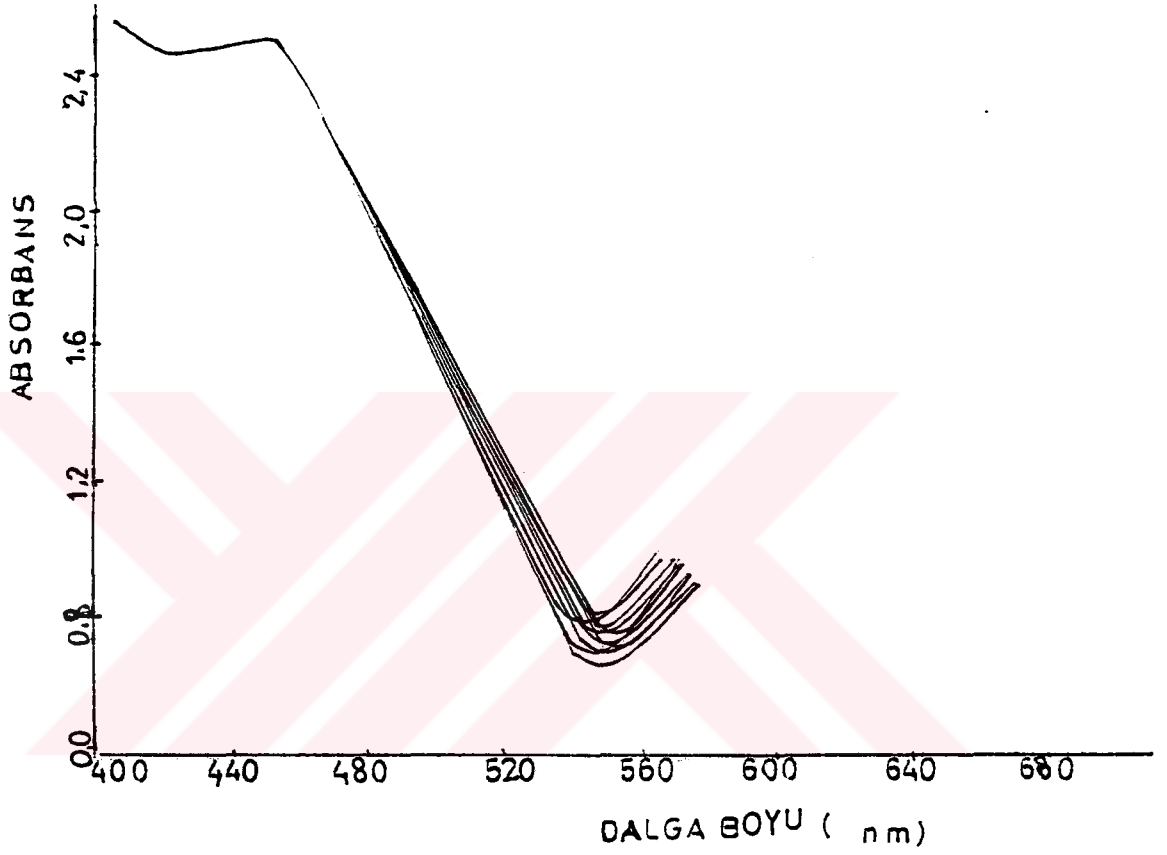
Tablo 4.2.5. Etil alkol çözücüsü içinde  $10^{-5}M$   $[(CH_3CH_2)_2NH_2]_2CuCl_4$  ün sıcaklık, dalga boyu ve absorbans değerleri :

Sıcaklık ( $^{\circ}C$ )	Max		Min	
	$\lambda$ (nm)	ABS	$\lambda$ (nm)	ABS
25.0	289.0	1.409	534.0	0.005
30.0	288.0	1.413	544.0	0.005
35.0	289.0	1.419	562.0	0.014
40.0	290.0	1.420	541.0	0.020
45.0	290.0	1.420	541.0	0.007
50.0	290.0	1.410	551.0	0.006
55.0	292.0	1.424	577.0	0.005
60.0	292.0	1.467	559.0	0.021
65.0	292.0	1.481	535.0	0.028

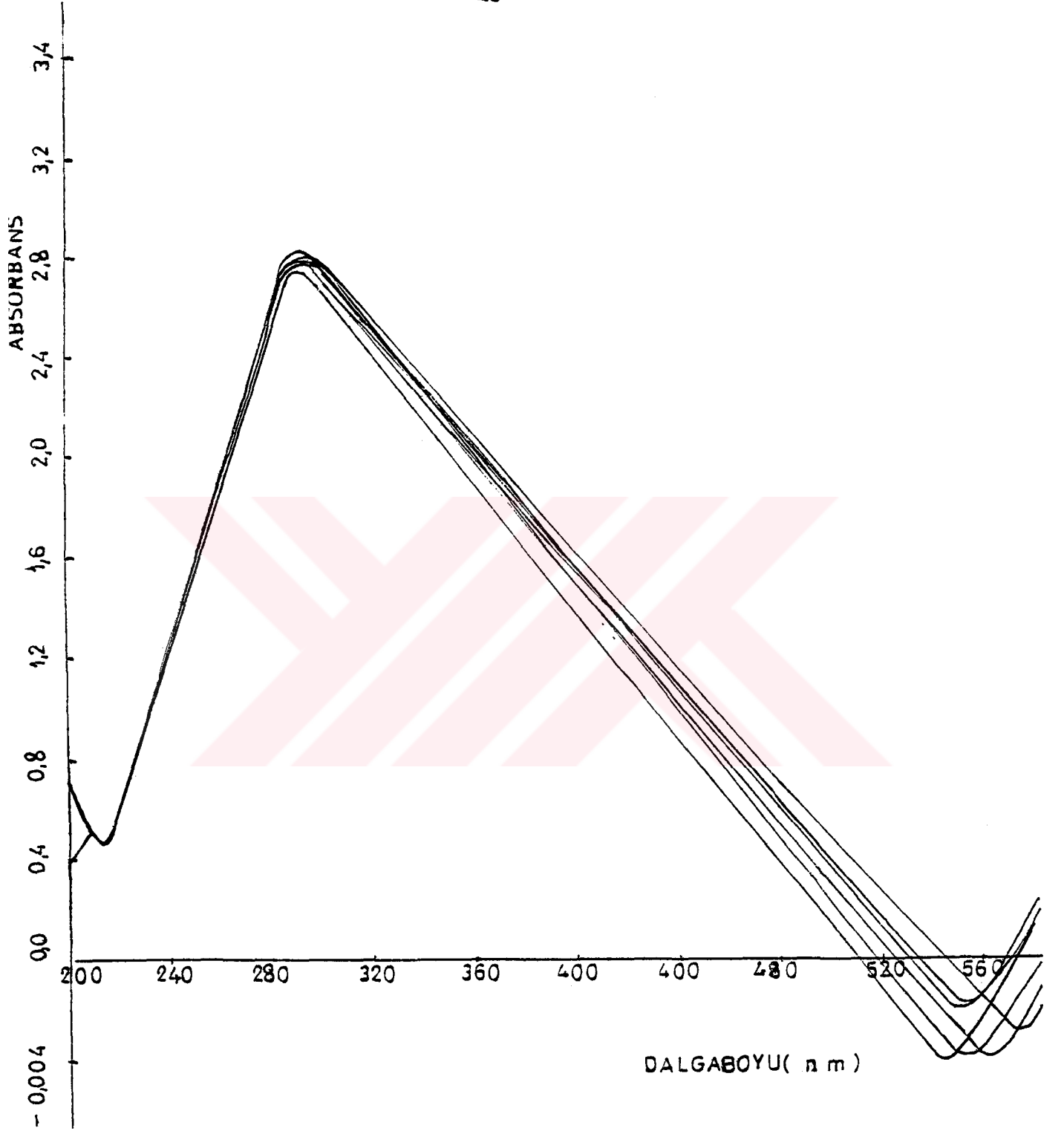
Tablo 4.2.1,2,3,4 ve 5 de verilen değerlerin eğrileri Şekil 4.2.1, 2,3,4 ve 5 de çizilmiştir.



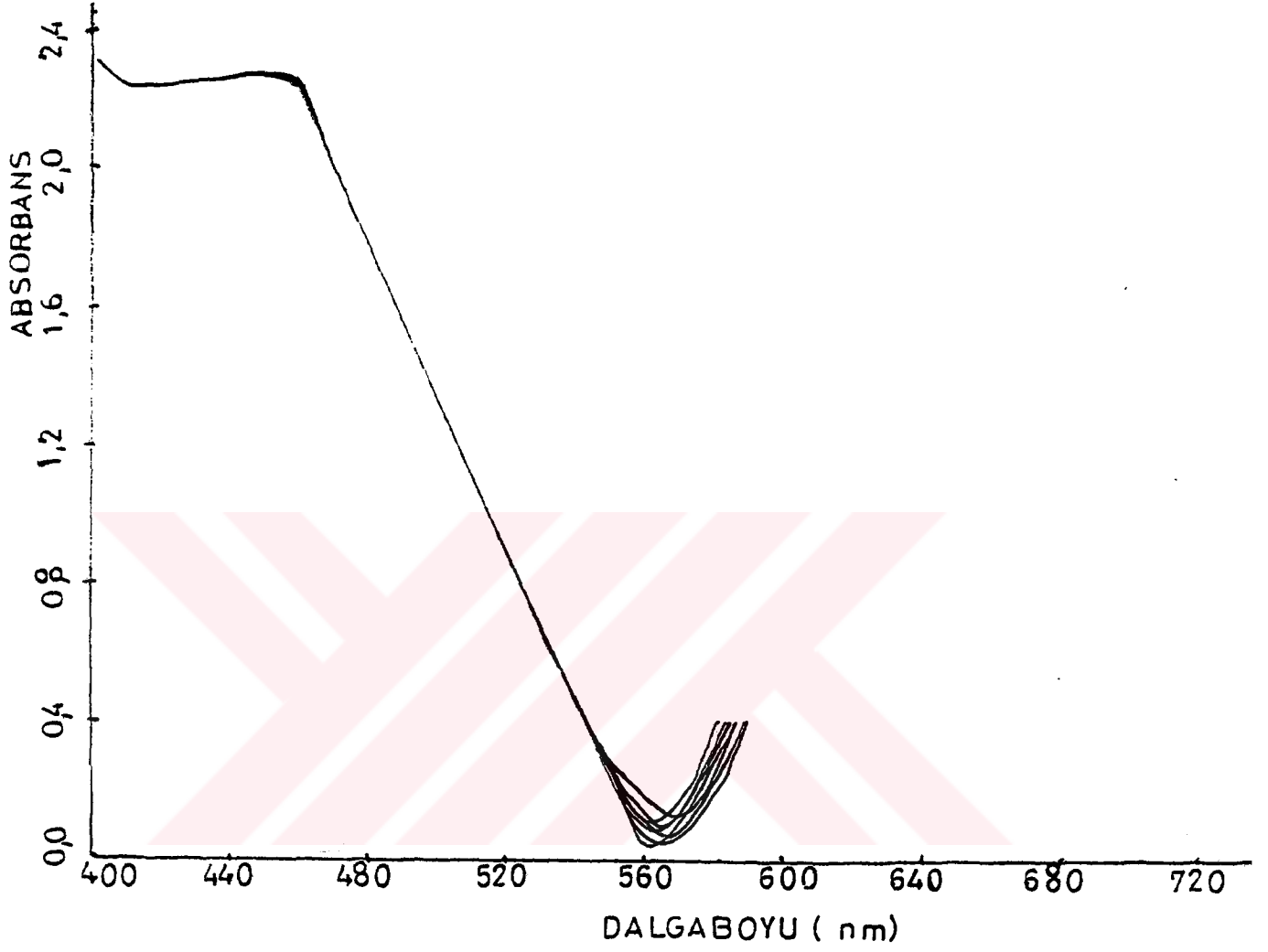
Sekil 4.2.1.  $[(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}_2]_2\text{CuCl}_4$  ün ısınma ve soğuma eğrileri.



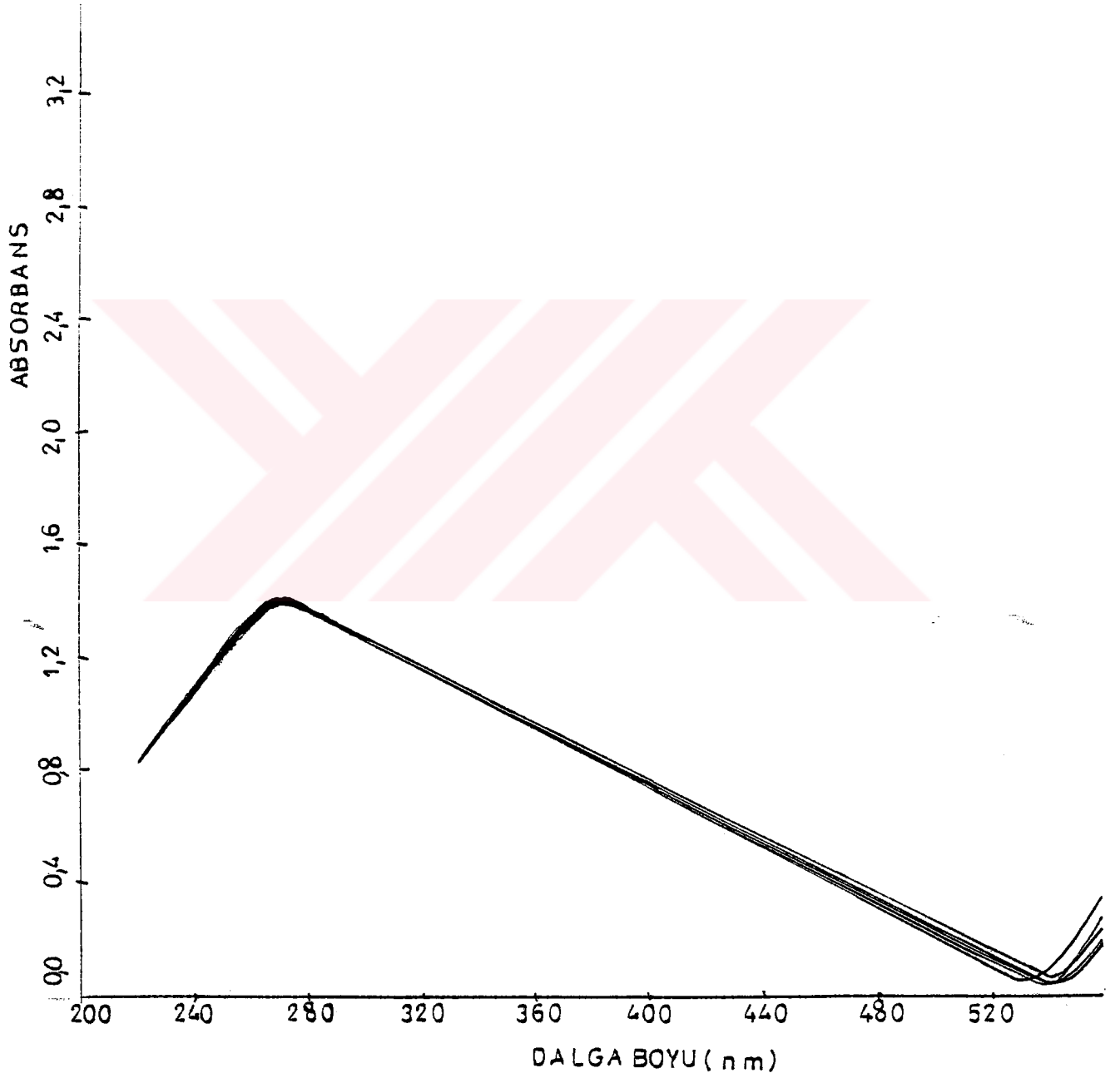
Sekil 4.2.2. 0,14 M 10 ml izopropil alkol çözücüsü içindeki  $[(CH_3CH_2)_2NH_2]_2CuCl_4$  ün dalga boyu ve absorbans eğrileri.



Sekil 4.2.3.  $10^{-5}$  M 25 ml izopropil alkol cözücüsü içindeki,  
 $[(CH_3CH_2)_2NH_2]_2CuCl_4$  ün dalga boyu ve absorbans egrileri.



Sekil 4.2.4.  $10^{-1}M$  etil alkol çözücüsü içindeki  $[(CH_3CH_2)_2NH]_2CuCl_4$  ün dalga boyu ve absorbans eğrileri.



Sekil 4.2.5.  $10^{-5} M$  25ml etil alkol çözücüsü içindeki  $[(CH_3CH_2)_2NH]_2CuCl_4$  ün dalga boyu ve absorbans eğrileri.



4.3.  $\text{Cu}_2\text{HgI}_4$  kompleks bileşimine ait ısınma ve soğuma ile sabit sıcaklıklarda çeşitli dalga boylarındaki absorptans değerleri Tablo 4.3.1 ve 2 de verilmiştir.

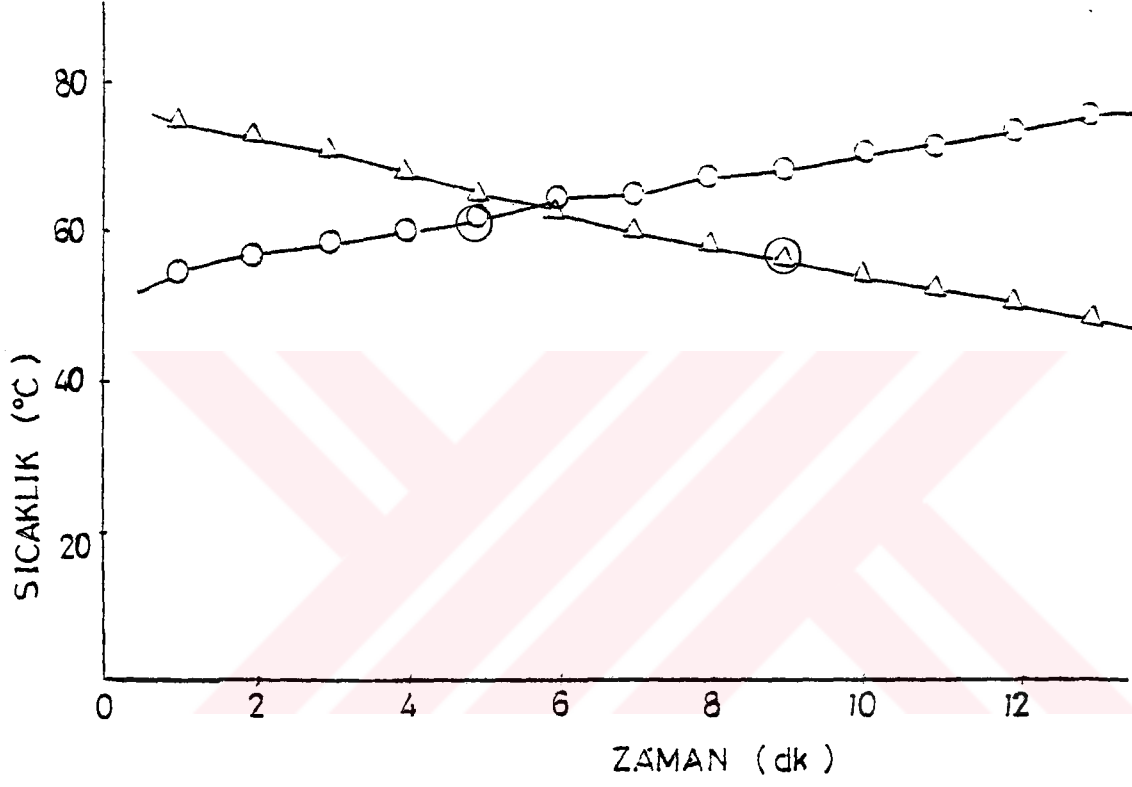
Tablo 4.3.1.  $\text{Cu}_2\text{HgI}_4$  Kompleks bileşimine ait ısınma ve soğuma değerleri.

Zaman (dk)	Sıcaklık ( $^{\circ}\text{C}$ )	
	Isınma	Soğuma
1	55.0	75.0
2	57.0	73.0
3	59.0	71.0
4	60.0	68.0
5	62.0	65.0
6	64.0	63.0
7	65.0	60.0
8	67.0	58.0
9	68.0	56.0
10	70.0	54.0
11	71.0	52.0
12	73.0	50.0
13	75.0	48.0

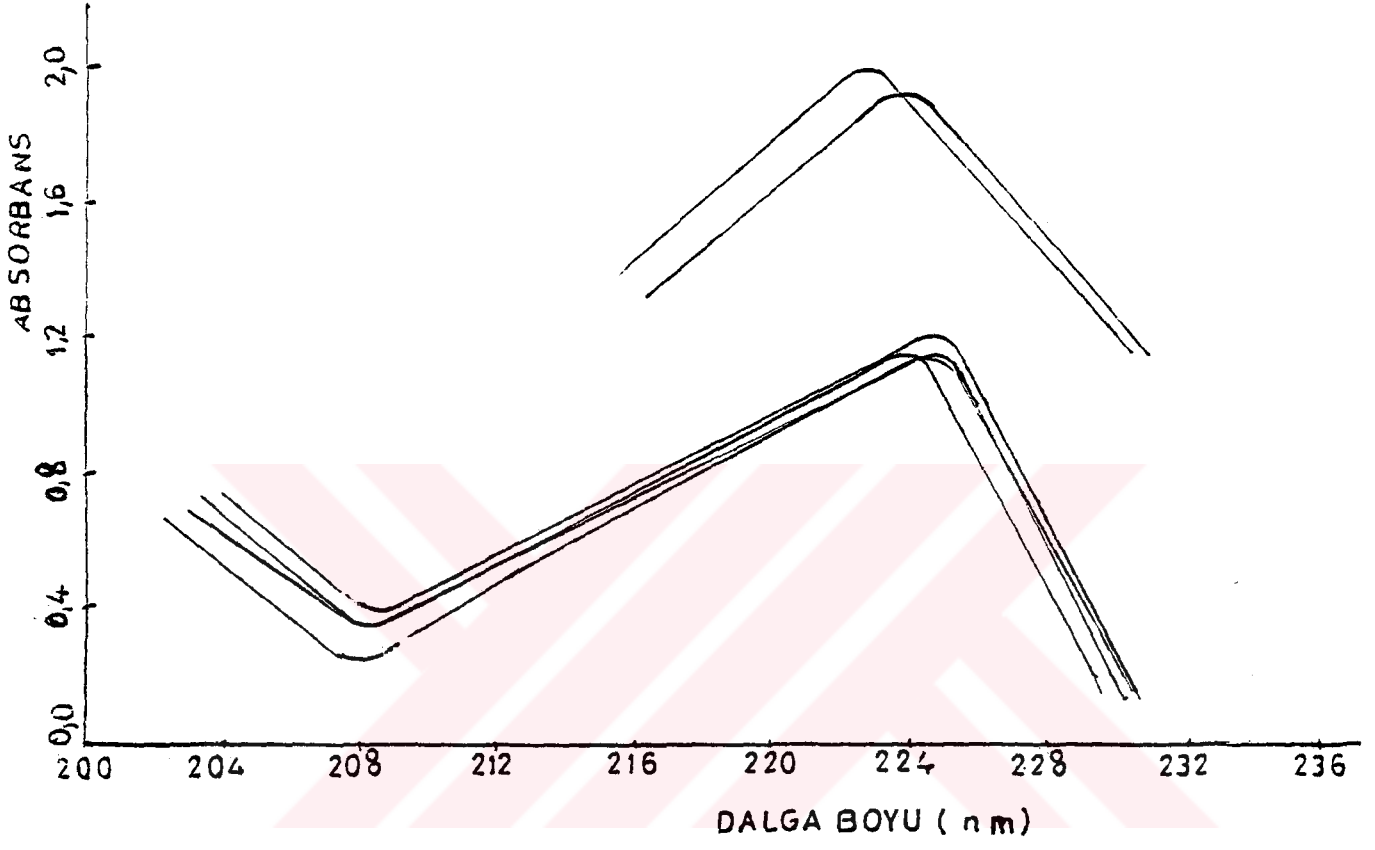
Tablo 4.3.2.  $\text{Cu}_2\text{HgI}_4$  ün sıcaklık, dalga boyu ve absorbans değerleri.

Sıcaklık ( $^{\circ}\text{C}$ )	Max		Min	
	$\lambda$ (nm)	ABS	$\lambda$ (nm)	ABS
20.0	224.0	1.942		
40.0	224.0	1.942		
45.0	223.0	2.047		
50.0	225.0	1.212	208.0	0.240
55.0	225.0	1.155	208.0	0.366
60.0	225.0	1.149	208.0	0.369
65.0	224.0	1.143	208.5	0.369
70.0	224.0	1.142	209.0	0.376

Tablo 4.3.1 ve 2 de verilen değerlerin eğrileri Şekil 4.3.1 ve 2 de çizilmiştir.



Şekil 4.3.1.  $\text{Cu}_2\text{HgI}_4$  ün ısınma ve soğuma eğrileri.



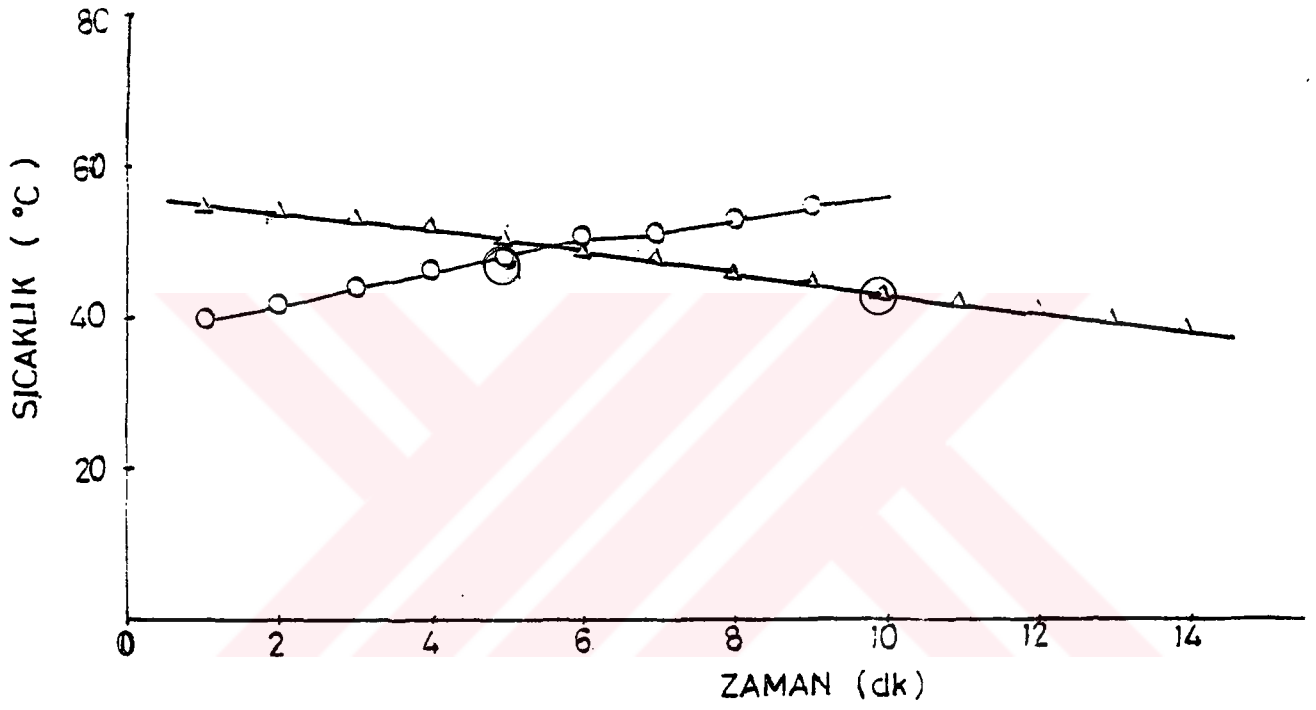
Şekil 4.3.2.  $\text{Cu}_2\text{HgI}_4$  ün dalga boyu ve absorbans eğrileri.

4.4.  $Ag_2HgI_4$  Kompleks bileşimine ait ısınma ve soğuma değerleri Tablo 4.4 te verilmiştir.

Tablo 4.4.  $Ag_2HgI_4$  Kompleks bileşimine ait ısınma ve soğuma değerleri :

Zaman (dk)	Sıcaklık ( $^{\circ}C$ )	
	Isınma	Soğuma
1	40.0	55.0
2	42.0	54.0
3	44.0	53.0
4	46.0	52.0
5	48.0	50.0
6	50.0	49.0
7	51.0	48.0
8	53.0	46.0
9	55.0	45.0
10		43.0
11		42.0
12		41.0
13		40.0
14		39.0

Tablo 4.4. te verilen değerlerin eğrileri Şekil 4.4. te çizilmiştir.



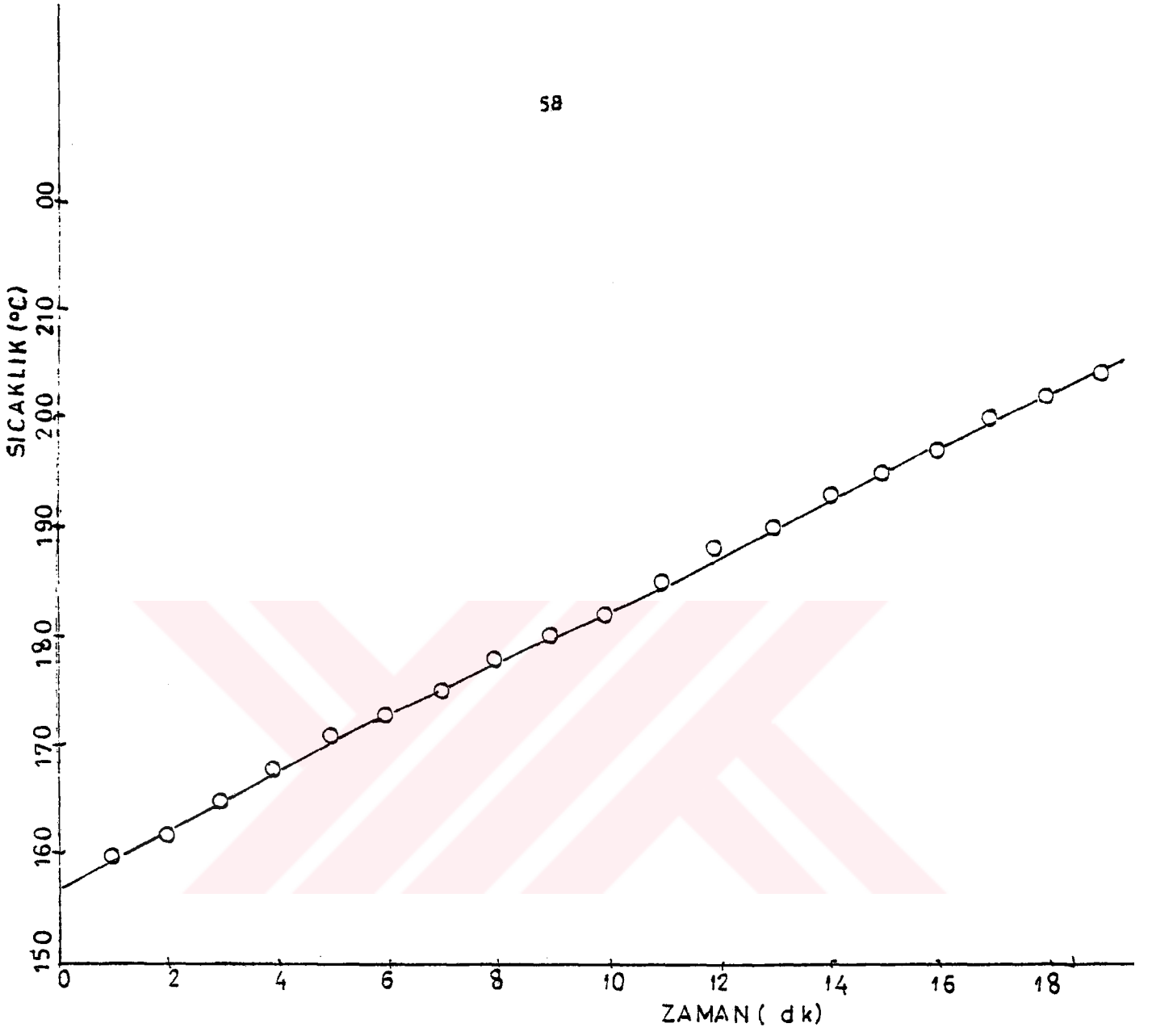
Sekil 4.4.  $Ag_2HgI_4$  ün ısınma ve soğuma eğrileri.

4.5.  $\text{Co(Py)}_2\text{Cl}_2$  Kompleks bileşimine ait ısınma değerleri Tablo 4.5 te verilmistir.

Tablo 4.5.  $\text{Co(Py)}_2\text{Cl}_2$  Kompleks bileşimine ait ısınma değerleri :

Zaman (dk)	Sıcaklık ( $^{\circ}\text{C}$ )
1	79.0
2	82.0
3	85.0
4	88.0
5	90.0
6	92.0
7	95.0
8	98.0
9	101.0
10	105.0

Tablo 4.5. te verilen değerlerin eğrileri Şekil 4.5 te çizilmiştir.



Sekil 4.5.  $\text{Co(Py)}_2\text{Cl}_2$  nin ısınma eğrisi.

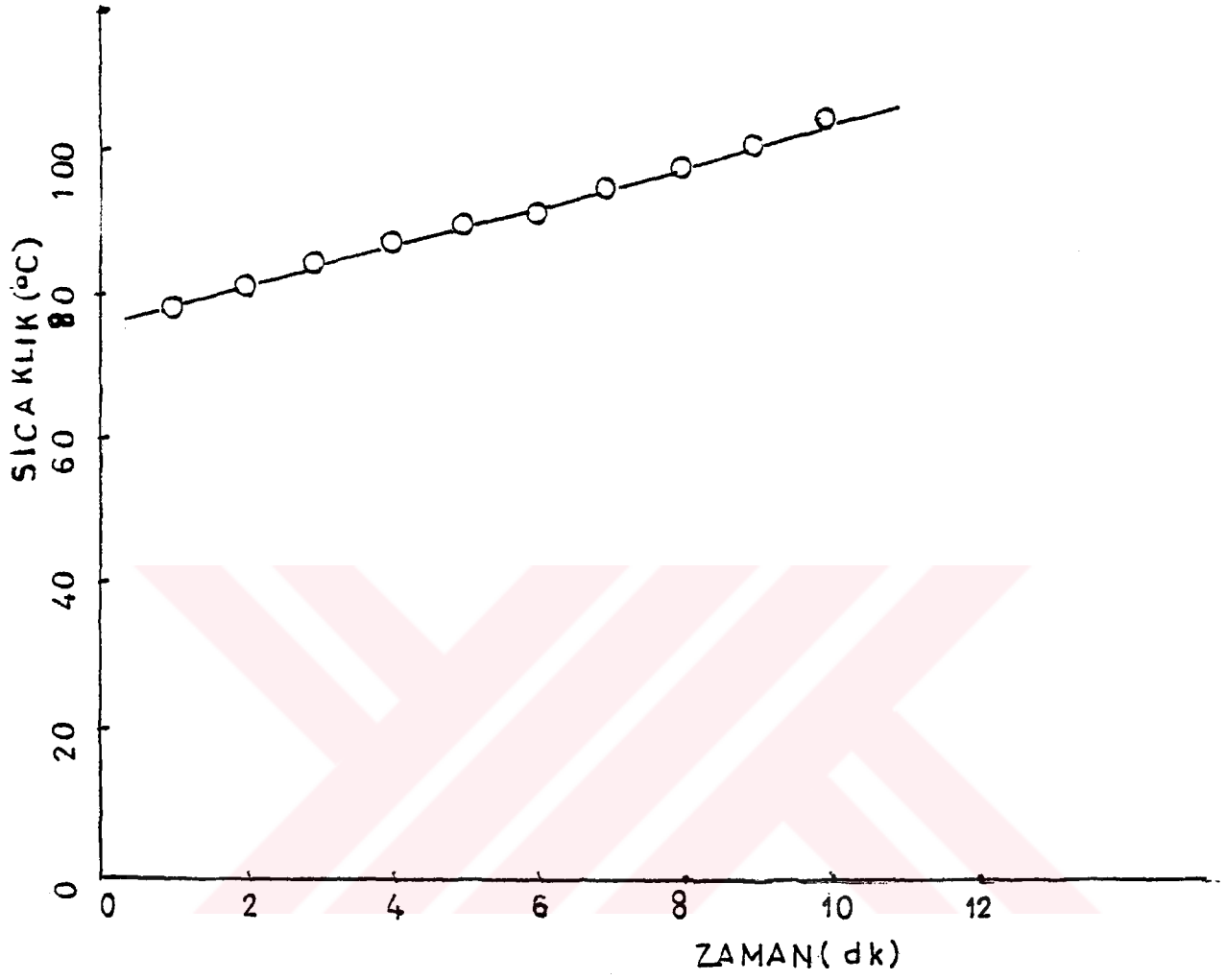


4.6.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}] \text{Cl}_2$  Kompleks bileşimine ait ısınma değerleri Tablo 4.6 te verilmiştir.

Tablo 4.6.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}] \text{Cl}_2$  Kompleks bileşimine ait ısınma değerleri :

Zaman (dk)	Sıcaklık ( $^{\circ}\text{C}$ )
1	160.0
2	162.0
3	165.0
4	168.0
5	171.0
6	173.0
7	175.0
8	178.0
9	180.0
10	182.0
11	185.0
12	188.0
13	190.0
14	193.0
15	195.0
16	197.0
17	200.0
18	202.0
19	204.0
20	206.0

Tablo 4.6 da verilen değerlerin eğrişi Şekil 4.6 da çizilmiştir.



Şekil 4.6.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  nin ısınma eğrisi.

Erime noktası cihazında bileşiklerin zamanla ısınma ve soğuma sıcaklıklarının tayini ile elde edilen değerlerden yararlanılarak çizilen Şekil 4.1.1, 4.2.1, 4.3.1, 4.4, 4.5, 4.6 da sırasıyla  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\left[ (\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}_2 \right]_2\text{CuCl}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{HgI}_4$ ,  $\text{Ag}_2\text{HgI}_4$ ,  $\left[ \text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl} \right] \text{Cl}_2$ ,  $\text{Co}(\text{Py})_2\text{Cl}_2$  bileşiklerinin histeresis eğrileri görülmektedir. Bu eğrilerden bulunan termokromik renk değişiminin alt ve üst sıcaklık sınırları Tablo 4.7 de verilmiştir.

Tablo 4.7. Termokromik özelliği incelenen bileşiklerin renk değişimlerinin meydana geldiği alt ve üst sıcaklık sınırları :

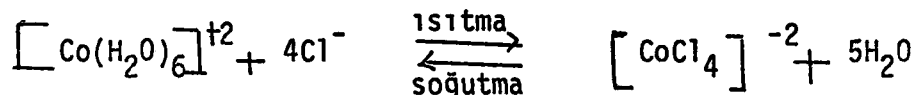
Bileşik	Alt Sıcaklık Sınırı ( $^{\circ}\text{C}$ )	Üst Sıcaklık Sınırı ( $^{\circ}\text{C}$ )	$t^{\circ}\text{C}$
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	33.0	38.0	5.0
$\left[ (\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}_2 \right]_2\text{CuCl}_4$	43.0	47.0	4.0
$\text{Cu}_2\text{HgI}_4$	56.0	62.0	6.0
$\text{Ag}_2\text{HgI}_4$	43.0	48.0	5.0

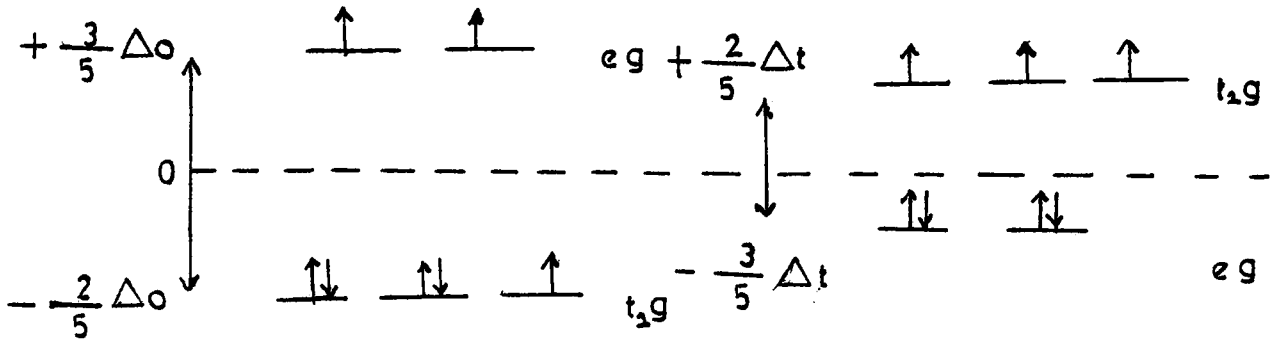
## B Ü L Ü M 5

## TARTIŞMA

Tablo 4.7 de görüldüğü gibi Termokromizm gösteren kompleks katı bileşikler. ısıtırken ortaya çıkan renk değişiminin, başlangıç sıcaklığı ile bileşiği soğuturken görülen renk değişiminin başlangıç sıcaklığı arasında bir fark vardır. Termal histeresis etkisinin bir ölçüsü olan bu sıcaklık farkı  $\text{Cu}_2\text{HgI}_4$  bileşiği için diğerlerine göre daha büyüktür.  $[(\text{Cu}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}_2]_2\text{CuCl}_4$  bileşiği için ise en düşük değerdir. Termal histeresis etkileri karşılaştırılmak suretiyle bileşiklerin yapısal kararlılıkları hakkında bilgi edinilebilir. Büyük bir histeresis etkisi gösteren bileşiğin yapısal kararlılığı daha büyüktür. Yapısal kararlılığıda ligand alan stabilizasyon enerjisi belirleyebilir.

Ligand alan stabilizasyon enerjisinde tüm d orbitallerinin sahip oldukları enerji  $t_{2g}$  orbitalleri için  $2/5 \Delta$  nın aşağısında eg orbitalleri için ise  $3/5 \Delta$  nın yukarısındadır. (Cotton, F.A., 1964).  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$  kompleks bileşiğin spektrumunda pembe absorpsiyon bantı ve mavi kompleks 515 ve 670 nm civarındadır (Şekil 4.1.3.). Yapı düşük sıcaklıkta oktahedral iken yüksek sıcaklıkta tetrahedraldir. Aseton içindeki kobalt kompleksinin çözeltisi termokromiktir. Sıcaklıktaki artış ile pembe kobalt çözeltisi maviye döner.





Şekil 5.1.  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$  oktahedral simetri ve  $\text{CoCl}_4^{-2}$  tetrahedral simetri kompleksleri için d orbitallerinin bölünme diyagramları.

$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$  ve  $[\text{CoCl}_4]^{-2}$   $d^7$  zayıf alan konfigürasyonuna tekabül eder. Ligand alan içindeki stabilizasyon enerjileri hem oktahedral hem de tetrahedral alan için Şekil 5.1. den yararlanılarak hesaplanabilir.

Oktahedral alan için stabilizasyon enerjisi :  $E_{s_0}$

$$E_{s_0} = \left[ \left(-\frac{2}{5}\right) \cdot 5 + \left(+\frac{3}{5}\right) \cdot 2 \right] \Delta_0 = -\left(\frac{4}{5}\right) \Delta_0$$

Tetrahedral alan için stabilizasyon enerjisi  $E_{s_t}$

$$E_{s_t} = \left[ \left(-\frac{3}{5}\right) \cdot 4 + \left(+\frac{2}{5}\right) \cdot 3 \right] \Delta_t = -\left(\frac{6}{5}\right) \Delta_t$$

$$\Delta E = E_{s_0} - E_{s_t}$$

$$\Delta_t = \frac{1}{2} \Delta_0$$

Şekil 4.1.3 de  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$  nin görünür bölge absorpsiyon spektrumu verilmiştir.

4000	4300	5800	5800	6400	6600
Mor	Mavi	Yeşil	Sarı	Turuncu	Kırmızı

19400  $\text{cm}^{-1}$  ( $5150 \text{ \AA}$ ) civarındaki bant oktahedral alanın varlığını, 14900  $\text{cm}^{-1}$  ( $6700 \text{ \AA}$ ) civarındaki bant ise tetrahedral alanın varlığını gösterir. Bu spektrumdan  $\Delta_o$  ve  $\Delta_t$  yi bulabiliriz-

$$\Delta_o = \frac{Nhc}{\lambda} \quad \Delta_o = \frac{(6,02 \times 10^{23}) (1,5836 \times 10^{-37}) (3 \times 10^{10})}{(5150 \times 10^{-8})}$$

$$\Delta_o = 55,53 \text{ kcal / mol}$$

$$\Delta_t = \frac{Nhc}{\lambda} \quad \Delta_t = \frac{(6,02 \times 10^{23}) (1,5836 \times 10^{-37}) (3 \times 10^{10})}{(6700 \times 10^{-8})}$$

$$\Delta_t = 42,68 \text{ kcal / mol}$$

$$E_{s_o} = -\frac{4}{5} \Delta_o \quad E_{s_o} = -\frac{4}{5} (55,53) = -44,424 \text{ kcal / mol}$$

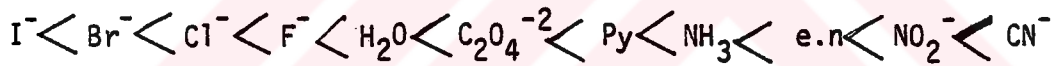
$$E_{s_t} = -\frac{6}{5} \Delta_o \quad E_{s_t} = -\frac{6}{5} (42,68) = -51,216 \text{ kcal / mol}$$

$$\Delta E = E_{s_0} - E_{s_t}$$

$$\Delta E = -44,424 + 51,216 \quad \Delta E = 6,792 \text{ kcal / mol}$$

Çiftleşme enerjisi, P, tüm nd orbitalleri için sabittir. Bu kompleks bileşiğin yani  $\text{Co}^{+2}$  iyonunun oktahedral ligand alanı için  $t_{2g}^5 e_g^2$  konfigürasyonu vardır.  $\Delta_o > P$  dir. Tetrahedral ligand alanı için ise,  $t_{2g}^3 e_g^4$  konfigürasyonu vardır.  $\Delta_t < P$  dir.  $t_{2g}^3 e_g^4$  yüksek spin konfigürasyonu,  $t_{2g}^5 e_g^2$  ise alçak spin konfigürasyonudur. P değerleri bir kaç istisna hariç bilinen değerlere sahiptir.

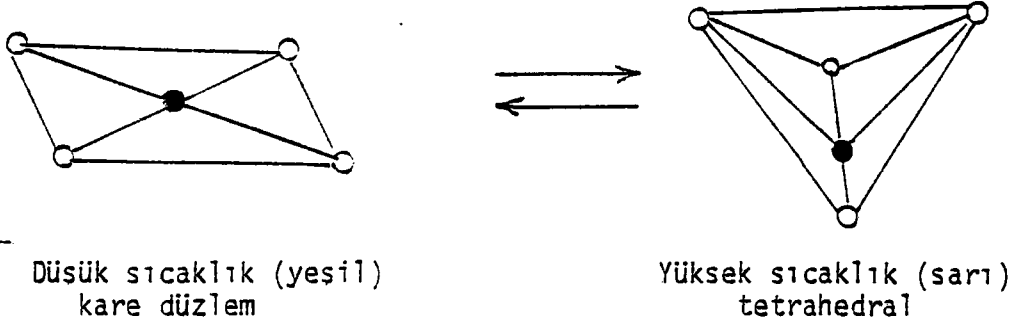
Ligandların kuvvetli bir alan oluşturabilme gücü aşağıdaki sıraya göre artar.



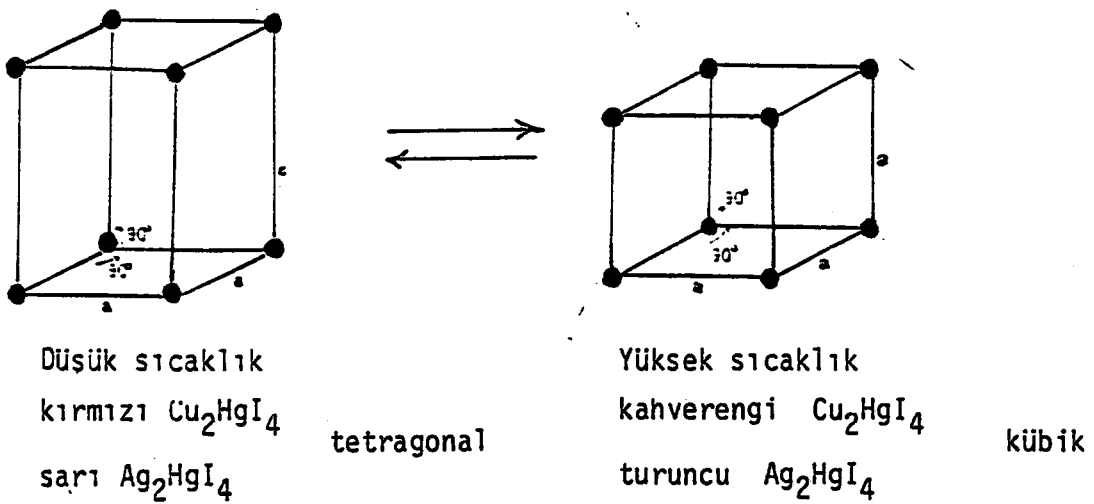
Bu sıraya göre su molekülleri  $Cl^-$  iyonlarından daha kuvvetli bir ligandtır. Oktahedral ligand alanında elektronlar dejenerasyonun kalkması nedeniyle enerji bakımından en küçük değere sahip olan  $t_{2g}$  orbitallerini işgal edeceklerdir. Böylece düşük spinli yapı elde edilir. Kuvvetli ligand alanında düşük spin, zayıf ligand alanında ise yüksek spin yapı elde edilir. Burada  $H_2O, Cl^-$  den daha kuvvetli ligand olduğundan düşük spinli yani oktahedral yapıyı verir.  $Cl^-$  iyonları ise daha zayıf ligand olduğundan yüksek spinli yani tetrahedral yapıyı verir.

Şekil 4.2.2,3,4 ve 5 de görüldüğü gibi  $[(CH_3CH_2)_2NH_2]_2CuCl_4$  bileşiğinin etil alkol ve izopropil alkol içindeki çözeltileri ışığı absorblamadığından görünür bölgede absorpsiyon bantı vermedi. Kristal yapıda

değil koordinasyon yapısında anyon tersinir bir termokromizm gösterdi, hibritleşme vardır, termokromik faz geçişi  $52^{\circ}\text{C}$  te yeşil kare düzlemden sarı tetrahedraledir.



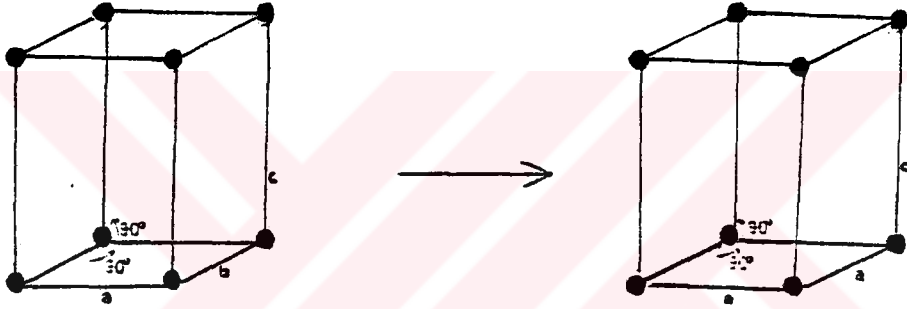
Şekil 4.3.2. de görüldüğü gibi  $\text{Cu}_2\text{HgI}_4$  ve  $\text{Ag}_2\text{HgI}_4$  bileşikleri kristal yapıda bir termokromizm gösterdi. Burada önemli olan anyon değil metallerin yükü ve çapıdır. Termokromik faz geçişleri  $\text{Cu}_2\text{HgI}_4$  için  $67^{\circ}\text{C}$  te kırmızıdan kahverengiye,  $\text{Ag}_2\text{HgI}_4$  için  $47^{\circ}\text{C}$  te sarıdan turuncuya tersinir bir renk değişimi verirken her ikisinde kristal şekilleri tetragonalden kübik şekline tersinir olarak dönmektedir.





Şekil 4.5. de görüldüğü gibi,  $\text{Co(Py)Cl}_2$  bileşiği tersinmez renk geçişi gösterdi. Termokromik faz geçişi  $85-87^\circ\text{C}$  te maviyedir.

Şekil 4.6. da görüldüğü gibi  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  bileşiğinin kristal yapısı tersinmez bir termokromizm gösterdi. Termokromik faz geçişi  $190^\circ\text{C}$  te siyah ortorombikten mor tetragonaledir.



Düşük sıcaklık (siyah)  
ortorombik

Yüksek sıcaklık (mor)  
tetragonal

Bu bileşik çözelti halinde görünür bölge spektrumunda absorpsiyon bantı vermedi.

$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)\text{Br}$ ,  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ ,  $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_3)_2$ ,  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$  kompleks bileşikleri laboratuvar şartlarından dolayı termokromizm göstermediler.

- $[BM]$  = Herhangi bir maddenin manyetik kuvvetidir ve  $n$  çiftleşmemiş elektron sayısı ile orantılıdır.  $N = \sqrt{n(n+2)}$  formülünden hesaplanır.
- $[Dq]$  = Oktahedral alanda değişik elektron sayılarındaki stabilizasyon enerjisi.
- $[D'q]$  = Tetrahedral alanda değişik elektron sayılarındaki stabilizasyon enerjisi.
- $\Delta_o$  = Oktahedral alandaki ligand alan stabilizasyon enerjisi.
- $\Delta_t$  = Tetrahedral alandaki ligand alan stabilizasyon enerjisi.
- $E_o$  = Oktahedral alandaki stabilizasyon enerjisi.
- $E_t$  = Tetrahedral alandaki stabilizasyon enerjisi.
- $\Delta E$  = Stabilizasyon enerjisi farkı  $\Delta E = E_o - E_t$
- $P$  = Çiftleşme enerjisi.

## KAYNAKLAR

- Anderson, D.N., and Willett, R.D. (1974). *Inorg.Chem.Acta.* 8, 167.
- Barnes, J.C., and Hume, D. (1963). *Inorg.Chem.* 2, 444.
- Bartlett, P.D., and Seidel, B. (1961). *J.Am.Chem.Soc.* 83, 581.
- Blcomquist, D.R., and Willett, R.D. (1982). *Coord.Chem.Rew.* 47, 125.
- Cotton, F.A. (1964). *J.of Chem. Edu.*
- Day, J.H. (1963). *Chem.Rew.* 63,65. 41, 466.
- Day, J.H. (1968). *Chem.Rew.* 68, 649.
- Diclinson, A.C., and Moore, W.J. (1967). *J.Phys.Chem.* 71, 231.
- Drenth, W., Willemsens, C.C., and Vander Kerk, G.K.M. (1964). *J. Orgono-metal. Chem.* 2, 279.
- Faye, G.H. (1966). *Can.J.Chem.* 44, 1613.
- Furlani, C., and Mopurgo G. (1963). *Theoret.Chim.Acta (Berlin).* 1,102.
- Gallais, M.F. (1938). *Ann.Chim.* 10, 117.
- Gill, N.S., and Nyholm, R.S. (1959). *J.Chem.Soc.* 3997.
- Gillard, R.D., and Wilkinson, G. (1963). *J.Chem. Soc.* 5885.
- Goodman, J., Mook, S., and Steigman J. (1965). Clearinghouse for Federal Scientific Technical Information, Report AD-47004.
- Goodman, J., Mook, S., and Grand, S. (1966). Clearinghouse for Federal Science Technical Information, Report AD- 645539.
- Goodman, J., Mook, S., and Grand, S. (1967). Nuclear Research Association Report No. 861 to Naval Air Systems Command.
- Harries, R. (1961). Clearinghouse for Federal Scientific Technical Information, Report AD- 4550104.
- Hatfield, W.E., Piper, T.S., and Klebunde, U. (1963). *Inorg Chem.* 2,629.
- Hirshberg, Y. (1959). *Bull. Res. Council Israel.* 8A, 152.

- Houston, E.J. (1871). Chem. News. 177,188.
- Joos, G., and Klopfer, A. (1954). Z.Physik. 138, 251.
- Ketellar, J.A.A. (1931). Z.Krist. 80, 190.
- Ketellar, J.A.A. (1934). Ibid. 87, 436.
- Ketellar, J.A.A. (1934). Z.Physik. Chem. B26, 327.
- Ketellar, J.A.A. (1935). Ibid. B30, 53.
- Ketellar, J.A.A. (1938). Trans. Faraday Soc. 34, 874.
- Macarovici, C.G., and Macarovici, M. (1957). Bul.Univ. "V. Babes",  
"Bolyai". Cluj. Ser.Stiint Nat. 1, 163.
- Marks, A.M., and Marks, M.M. (1965). Britis Patents 3, 236, 651.
- Marlow, R.L., Wells, W.J., Watt, G.W., and Simonsen, S.H. (1974). Inorg.  
Chem. 13, 2106.
- Miller, F.A., and White, W.B. (1957). Spectrochim Acta. 9, 98.
- Neuhous, A., and Richartz, W. (1958). Angew. Chem. 70, 430.
- Nieuwport, W.C., Wesselink, G.A., and Vander Wee, E.H.A.M. (1966). Rec.  
Traw. Chim. 85, 397.
- Pfeiffer, P., and Glazer, H. (1938). J.Prakt. Chem. 151, 134.
- Poole, C.P., Jr. (1964). J.Phys.Chem.Solids. 25, 1169.
- Roberts, S.A., Bloomquist, D.R., Willett, R.D., and Dodgen, H.W. (1981).  
J.Am.Chem.Soc. 103, 2603.
- Scaife, D.E., and Wood, k.P. (1967). 6,358.
- Schmid, H. (1965). Phys.Chem.Solids. 26, 973.
- Soloway, S., and Mies, S. (1960). Ann.N.Y.Acad. Sci. 88, 239.
- Suchow, L., and Keck, P.H. (1953). J.Am.Chem.Soc. 75, 518.
- Thilo, E., Jender, J., Seemon, H., and Samer, R. (1950). Neturwiss.37, 399.
- Willett, R.D., Haugen, J.A., Lebsack, J., and Morrey, J. (1974). 13, 2519.
- Willett, R.D.Ferraro, J.R., and Chace, M. (1974). Inorg.Chem. 13, 2919.

## Ö Z G E Ç M İ Ş

1965 Malatya doğumluyum. İlk, orta ve liseyi Kırklareli'nde bitirdim. 1988 yılında Hacettepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya bölümünden mezun oldum. Aynı yıl Trakya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne Araştırma Görevlisi olarak girdim. Halen bu görevdeyim.