

28634

ANKARA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

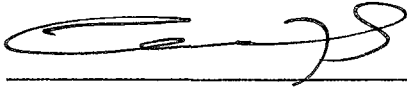
BAZI SCHIFF BAZLARININ, NİKEL ve DEMİR  
ile VERMİŞ OLDUĞU BİLEŞİKLERİNİN KRİSTAL  
YAPILARININ ÇÖZÜMLENMESİ ve BAZI FİZİKSEL  
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Ayhan ELMALI

DOKTORA TEZİ

FİZİK MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Bu tez 05/11/1993 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından 90 (.Doksan..) not  
takter edilerek Oybirliği / ~~Oyçokluğu~~ ile kabul edilmiştir.



Prof. Dr. Yalçın ELERMAN  
( Danışman)

Prof. Dr. Tahsin Nuri DURLU  
(Başkan)

Doç. Dr. Rahmi YAĞBASAN  
(Üye)

## ÖZET

Doktora Tezi

BAZI SCHIFF BAZLARININ, NİKEL ve DEMİR  
ile VERMİŞ OLDUĞU BİLEŞİKLERİNİN KRİSTAL  
YAPILARININ ÇÖZÜMLENMESİ ve BAZI FİZİKSEL  
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Ayhan ELMALI

Ankara Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Yalçın ELERMAN

1993, Sayfa : 129

Jüri : Prof. Dr. Yalçın ELERMAN

Prof. Dr. Tahsin Nuri DURLU

Doç. Dr. Rahmi YAĞBASAN

Bu tez çalışmasında, dört tane dimer demir(3) kompleksi ile bir trimer nikel(2) kompleksi incelenmiştir. Çalışmanın birinci kısmında, bu komplekslerin kristal yapıları x - ışını kırınım yöntemiyle çözülmüştür. Bu kompleksler şunlardır : 1)  $[\text{FeL}^1]_2\text{O} \cdot (\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$ . Kristal sistemi monoklinik, uzay grubu  $P2_1/c$ , örgü parametreleri  $a = 14.650(2)$ ,  $b = 18.990(1)$ ,  $c = 13.296(1)\text{Å}$ ,  $\beta = 76.080(7)^\circ$ ,  $V = 3590.3 \text{Å}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $R = 0.0505$ . 2)  $[\text{FeL}^2\text{Cl}]_2$ . Kristal sistemi triklirik, uzay grubu  $P\bar{1}$ , örgü parametreleri  $a = 8.185(1)$ ,  $b = 9.561(2)$ ,  $c = 9.914(1)\text{Å}$ ,  $\alpha = 101.96(1)^\circ$ ,  $\beta = 101.42(1)^\circ$ ,  $\gamma = 92.28(1)^\circ$ ,  $V = 741.3\text{Å}^3$ ,  $Z = 1$ ,  $R = 0.047$ . 3)  $[\text{FeL}^3\text{Cl}]_2$ . Kristal sistemi monoklinik, uzay grubu  $P2_1/c$ , örgü parametreleri  $a = 7.960(1)$ ,  $b = 20.467(2)$ ,  $c = 11.565(1)\text{Å}$ ,  $\beta = 125.06(1)^\circ$ ,  $V = 1542.3 \text{Å}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $R = 0.0685$ . 4)  $[\text{FeL}^4(\text{CH}_3\text{O})\text{Cl}]_2$ . Kristal sistemi monoklinik, uzay grubu  $P2_1/c$ , örgü parametreleri  $a = 7.347(1)$ ,  $b = 21.390(1)$ ,  $c = 9.555(2)\text{Å}$ ,  $\beta = 104.92(1)^\circ$ ,  $V = 1450.8\text{Å}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $R = 0.0423$ . 5)  $[\text{Ni}_3(\text{CH}_3\text{-CHOH-O})_2((\text{CH}_3)_2\text{N-CH}_2\text{-OH})_2\text{L}^5]_2$ . Kristal sistemi triklirik, uzay grubu  $P1$ , örgü parametreleri  $a = 9.560(1)$ ,  $b = 10.681(1)$ ,  $c = 12.200(1)\text{Å}$ ,  $\alpha = 112.17(1)^\circ$ ,  $\beta = 101.25(1)^\circ$ ,  $\gamma = 90.32(1)^\circ$ ,  $V = 1127.2 \text{Å}^3$ ,  $Z = 1$ ,  $R = 0.0675$ .

Çalışmanın ikinci kısmında, bu dört tane dimer demir(3) kompleksinin magnetik özellikleri incelenmiştir. Her bir kompleksin magnetik ahnganhği  $4.2 - 288 \text{ K}$  aralığında sıcaklığa bağli olarak ölçülmüş ve dört kompleksinde antiferromagnetik süper değiş-tokuş etkileşmesi gösterdiği bulunmuştur. Antiferromagnetik süper değiş - tokuş sabitleri ise sırasıyla  $J_1 = -98.5(1)$ ,  $J_2 = -6.5(1)$ ,  $J_3 = -10.9(1)$  ve  $J_4 = -7.7(1) \text{ cm}^{-1}$  olarak bulunmuştur.

**ANAHTAR KELİMELELER :** Dimer, trimer, demir(3), nikel(2), magnetik ahnganhk, antiferromagnetik süper değiş - tokuş , antiferromagnetik süper değiş - tokuş sabiti

## ABSTRACT

PhD. Thesis

The DETERMINATION of CRYSTAL STRUCTURES of the COMPOUNDS  
FORMED by SOME SCHIFF-BASES with NICKEL and IRON  
and INVESTIGATION of SOME of THEIR PHYSICAL PROPERTIES

Ayhan ELMALI

University of Ankara  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Engineering Physics

Supervisor Prof. Dr. Yalçın ELERMAN

1993, Page : 129

Jury : Prof. Dr. Yalçın ELERMAN

Prof. Dr. Tahsin Nuri DURLU

Assoc.Prof.Dr. Rahmi YAĞBASAN

In this thesis, four dimer iron(3) complexes as well as a trimer nickel(2) complex have been investigated. In the first part of study, the crystal structures of these complexes are determined through the x-ray diffraction method. The complexes which have been considered are the followings: 1)  $[\text{FeL}^1]_2\text{O} \cdot (\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$ . Monoclinic, space group  $P2_1/c$ , lattice parameters  $a = 14.650(2)$ ,  $b = 18.990(1)$ ,  $c = 13.296(1)\text{Å}$ ,  $\beta = 76.080(7)^\circ$ ,  $V = 3590.3\text{Å}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $R = 0.0505$ . 2)  $[\text{FeL}^2\text{Cl}]_2$ . Triclinic, space group  $P\bar{1}$ , lattice parameters  $a = 8.185(1)$ ,  $b = 9.561(2)$ ,  $c = 9.914(1)\text{Å}$ ,  $\alpha = 101.96(1)^\circ$ ,  $\beta = 101.42(1)^\circ$ ,  $\gamma = 92.28(1)^\circ$ ,  $V = 741.3\text{Å}^3$ ,  $Z = 1$ ,  $R = 0.047$ . 3)  $[\text{FeL}^3\text{Cl}]_2$ . Monoclinic, space group  $P2_1/c$ , lattice parameters  $a = 7.960(1)$ ,  $b = 20.467(2)$ ,  $c = 11.565(1)\text{Å}$ ,  $\beta = 125.06(1)^\circ$ ,  $V = 1542.3\text{Å}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $R = 0.0685$ . 4)  $[\text{FeL}^4(\text{CH}_3\text{O})\text{Cl}]_2$ . Monoclinic, space group  $P2_1/c$ , lattice parameters  $a = 7.347(1)$ ,  $b = 21.390(1)$ ,  $c = 9.555(2)\text{Å}$ ,  $\beta = 104.92(1)^\circ$ ,  $V = 1450.8\text{Å}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $R = 0.0423$ . 5)  $[\text{Ni}_3(\text{CH}_3\text{-CHOH-O})_2((\text{CH}_3)_2\text{N-CH}_2\text{-OH})_2\text{L}^5]_2$ . Triclinic, space group  $P1$ , lattice parameters  $a = 9.560(1)$ ,  $b = 10.681(1)$ ,  $c = 12.200(1)\text{Å}$ ,  $\alpha = 112.17(1)^\circ$ ,  $\beta = 101.25(1)^\circ$ ,  $\gamma = 90.32(1)^\circ$ ,  $V = 1127.2\text{Å}^3$ ,  $Z = 1$ ,  $R = 0.0675$ .

In the second part of the study, the magnetic properties of these four dimer iron(3) complexes have been examined. For each of them the magnetic susceptibility has been measured between 4.2 - 288 K as a function of temperature and it is found that all of these four complexes show antiferromagnetic super exchange interaction. Their antiferromagnetic exchange constants are found to be  $J_1 = -98.5(1)$ ,  $J_2 = -6.5(1)$ ,  $J_3 = -10.9(1)$  and  $J_4 = -7.7(1)\text{cm}^{-1}$ , respectively.

**KEY WORDS** : Dimer, trimer, iron(3), nickel(2), magnetic susceptibility, antiferromagnetic super exchange, antiferromagnetic super exchange constant

## TEŞEKKÜR

Tezimin hazırlanması sırasında her aŐamada çalıŐmalarımı, titizlikle inceleyip dŸzeltme çalıŐmalarında bŸyŸk ilgi ve yardımını gŸrdŸğŸm tez yŸneticisi hocam Sayın Prof. Dr. Yalçın ELERMAN' a, her zaman yardım ve desteklerini gŸrdŸğŸm hocam Sayın Prof. Dr. Ali Fuat CESUR' a, kristallerin hazırlanmasında bŸyŸk yardımlarını gŸrdŸğŸm Sayın Doç. Dr. Orhan ATAKOL' a, bana her zaman destek ve yardımcı olan çalışma arkadaşlarım Mehmet KABAK, Metin AYDIN ve Murat PEDER' e, Almanya' daki araŐtırmalarımnda bana her zaman destek olan ve çalışma imkanı veren Sayın Prof. Dr. Hartmut FUESS' a, bŸyŸk yardım ve desteklerini gŸrdŸğŸm İngrid SVOBODA ve Klaus GRİESAR' a teŐekkŸr etmeyi bir borç bilirim.

Ayhan ELMALI

## SİMGELER DİZİNİ

<i>DEM(1)</i>	: $[\text{FeL}^1]_2\text{O} \cdot (\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$ ( $\text{L}^1 = \text{N}$ , $\text{N}'$ - <i>o</i> -fenilendisalisilaldimin)
<i>DEM(2)</i>	: $[\text{FeL}^2\text{Cl}]_2$ ( $\text{L}^2 = \text{N}$ -2-hidroksifenil)-3-hidroksi-2-naftaldehit)
<i>DEM(3)</i>	: $[\text{FeL}^3\text{Cl}]_2$ ( $\text{L}^3 = \text{N}$ -2-hidroksi-4-klorofenil-3-hidroksi-2-naftaldehit)
<i>DEM(4)</i>	: $[\text{FeL}^4(\text{CH}_3\text{O})\text{Cl}]_2$ ( $\text{L}^4 = \text{N}$ -2-hidroksi-4-klorofenil-salisilaldehit)
<i>NİK(1)</i>	: $[\text{Ni}_3(\text{CH}_3\text{-CHOH-O})_2((\text{CH}_3)_2\text{N-CH}_2\text{-OH})_2\text{L}_2^5)]$ ( $\text{L}^5 = \text{N}, \text{N}'$ - bis-salisiliden - 1,3 - diaminopropan)
<i>I</i>	: X - ışınlarının şiddeti
$\lambda$	: X - ışınlarının dalga boyu
$\theta$	: X - ışınlarının yansıma açıları
<i>a, b, c, <math>\alpha, \gamma, \beta</math></i>	: Birim hücre parametreleri
<i>hkl</i>	: Miller indisleri
<i>V</i>	: Birim hücrenin hacmi
<i>F</i>	: Yapı faktörü
<i>f</i>	: Atomik saçılma faktörü
<i>L, P</i>	: Lorentz ve kutuplanma düzeltme faktörleri
$\mu$	: Çizgisel soğurma katsayısı
$\mu_B$	: Bohr magnetronu
$\rho(xyz)$	: Elektron yoğunluğu fonksiyonu
<i>d</i>	: Kristalin yoğunluğu
$\chi$	: Magnetik alınganlık
<i>S</i>	: Spin kuantum sayısı
<i>m</i>	: Magnetik kuantum sayısı
$\hat{H}$	: Hamiltonyen
<i>H</i>	: Magnetik alan
<i>g</i>	: "Lande" katsayısı
<i>J</i>	: Süper değiş - tokuş sabiti

## İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
SIMGELER DİZİNİ	iv
1. GİRİŞ	1
2. İNCELENEN DEMİR ve NİKEL KOMPLEKSLERİNİN KRİSTALLENDİRİLMESİ	3
2.1. $[\text{FeL}^1]_2\text{O} \cdot (\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$ ( $\text{L}^1 = \text{N}, \text{N}'\text{-O-fenilendisalisilaldimin}$ ), DEM(1)	3
2.2. $[\text{FeL}^2\text{Cl}]_2$ ( $\text{L}^2 = \text{N}-(2\text{-hidroksifenil})\text{-3-hidroksi-2-naftaldehit}$ ), DEM(2)	3
2.3. $[\text{FeL}^3\text{Cl}]_2$ ( $\text{L}^3 = \text{N-2-hidroksi-4-klorofenil-3-hidroksi-2-naftaldehit}$ ), DEM(3)	4
2.4. $[\text{FeL}^4(\text{CH}_3\text{OCl})]_2$ ( $\text{L}^4 = \text{N-2-hidroksi-4-klorofenil-salisilaldehit}$ ), DEM(4)	4
2.5. $[\text{Ni}_3(\text{CH}_3\text{-CHOH-O})_2((\text{CH}_3)_2\text{N-CH}_2\text{-OH})_2\text{L}_2^5]$ ( $\text{L}^5 = \text{N,N}'\text{-bis-}$ $\text{salisiliden - 1,3 - diaminopropan}$ ), NİK(1)	5
3. X - IŞINI KIRINIM YÖNTEMİ ile KRİSTAL YAPI ÇÖZÜMÜ	6
3.1. Difraktometre ile X - ışını Kırınım Şiddetlerinin Ölçülmesi	6
3.1.1. Birim Hücrenin Belirlenmesi	11
3.1.2. Şiddet Ölçme Yöntemleri	11
3.2. Bragg Yansıma şiddetini Etkileyen Faktörler	13
3.2.1. Lorentz Faktörü Düzeltmesi	14
3.2.2. Kutuplanma Faktörü Düzeltmesi	15

3.2.3. Soğurma Düzeltmesi	16
3.2.4. Debye - Waller sıcaklık düzeltmesi	22
3.2.5. Sönüm Etkisi	23
3.3. Direk Yöntemler	24
3.4. Kristal Yapının Tam Olarak Belirlenmesi ve İnceltilmesi	27
3.5. Kristal Yapı Çözümleme Sonuçları	28
3.5.1. $[\text{FeL}^1]_2\text{O} \cdot (\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)(\text{L}^1=\text{N},\text{N}'\text{-O-fenilendisalisilaldimin}),$ DEM(1) ' in Kristal Yapısı	29
3.5.2. $[\text{FeL}^2\text{Cl}]_2(\text{L}^2=\text{N-2-hidroksifenil-3-hidroksi-2-naftaldimin}),$ DEM(2) ' nin Kristal Yapısı	44
3.5.3. $[\text{FeL}^3\text{Cl}]_2(\text{L}^3=\text{N-2-hidroksi-4-klorofenil-3-hidroksi-2-naftaldimin}),$ DEM(3) ' ün Kristal Yapısı	54
3.5.4. $[\text{FeL}^4(\text{CH}_3\text{O})\text{Cl}]_2(\text{L}^4=\text{N-2-hidroksi-4-klorofenil-salisilaldimin}),$ DEM(4) ' ün Kristal Yapısı	64
3.5.5. $[\text{Ni}_3(\text{CH}_3\text{-CHOH-O})_2((\text{CH}_3)_2\text{N-CH}_2\text{-OH})_2\text{L}_2^5)] (\text{L}^5= \text{N},\text{N}' - \text{bis -}$ salisiliden - 1,3 - diaminopropan), NİK(1) ' in Kristal Yapısı	74
<b>4. SÜPER DEĞİŞ - TOKUŞ ETKİLEŞMESİ</b>	<b>89</b>
4.1. Dimer Demir(3) Çiftlenim Sisteminin Enerji Düzeyleri	89
4.2. Dimer Demir(3) Çiftlenim Sisteminin Magnetik Alınganlığı	93
4.3. Değiş - Tokuş Etkileşmesinin Orbital Mekanizması	95
4.4. Magnetik Alınganlık Ölçüm Yöntemleri	98
4.4.1. Gouy Yöntemi	99
4.4.2. Faraday Yöntemi	100
4.4.3. Titreşimli Magnetometre	101
4.4.4. İndüksiyon Yöntemi	102

4.4.5. Sarkaç Galvonometresi	103
4.4.6. Karşılıklı İndüktans Yöntemi	103
4.4.7. SQUID Yöntemi	103
4.4.8. NMR Yöntemleri	105
4.5. Sıcaklığa Bağlı Olarak Magnetik Alınganlık Ölçümleri	105
4.6. Süper Değiş - Tokuş Sabitinin Hesaplanması	108
4.7. Magnetik Alınganlık Ölçüm Sonuçları	109
4.7.1. $[\text{FeL}^1]_2\text{O} \cdot (\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$ ( $\text{L}^1 = \text{N}, \text{N}'\text{-O-fenilendisalisilaldimin}$ ), DEM(1) ' in Magnetik Özellikleri	109
4.7.2. $[\text{FeL}^2\text{Cl}]_2$ ( $\text{L}^2 = \text{N-2-hidroksifenil-3-hidroksi-2-naftaldimin}$ ), DEM(2) ' nin Magnetik Özellikleri	112
4.7.3. $[\text{FeL}^3\text{Cl}]_2$ ( $\text{L}^3 = \text{N-2-hidroksi-4-klorofenil-3-hidroksi-2-naftaldimin}$ ), DEM(3) ' ün Magnetik Özellikleri	115
4.7.4. $[\text{FeL}^4(\text{CH}_3\text{O})\text{Cl}]_2$ ( $\text{L}^4 = \text{N-2-hidroksi-4-klorofenil-salisilaldimin}$ ), (DEM(4) ' ün Magnetik Özellikleri	117
<b>5. SONUÇ ve TARTIŞMA</b>	<b>121</b>
<b>KAYNAKLAR</b>	<b>125</b>



## 1. GİRİŞ

Bu çalışmada, Fe ve Ni geçiş metali bulunduran bazı Schiff-bazı komplekslerinin, kristal yapısının ve magnetik özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu geçiş metali komplekslerinden, özellikle dimer demir(3) kompleksleri, son yıllarda giderek artan bir ilgiyle incelenmektedir (Kurtz 1990, Que 1990). Bu yoğun ilginin en önemli nedenleri şunlardır:

i - Magnetik özellikler ( süper değiş - tokuş etkileşmesi ) ( O' Connor 1982, Weiss ve Witte 1973, Anderson 1963, Bencini ve Gatteschi 1990).

ii - Kimyasal özellikler ( koordinasyon, oksitlenme, hidroliz, ... ) (Murray 1974, Kurtz 1990 ).

iii - Biyolojik özellikler ( bazı dimer demir(3) komplekslerinin metal prote- inlerinin aktif merkezi olması ) ( Wilkins 1988 , Nordlund 1990 , Lammers 1983 , Sinn 1980, Woodland 1986).

Önce incelenmesi planlanan maddelerin tek kristallerinin bir kısmı fakültemiz kimya laboratuvarında, diğer kısmı ise Almanya' da Darmstadt Teknik Üniversitesi Malzeme Bilimi Bölümü ' nde kristallendirilmiştir. X- ışını kırınım deneyleri ve düşük sıcaklık magnetik alınganlık ölçümleri, Almanya' da Darmstadt Teknik Üniversitesi Malzeme Bilimi Bölümü ' nde yapılmıştır.

Elde edilen nikel komplekslerinin, bir tanesinin kristal yapısı çözülmüş, diğerlerinin kristalleri ikizlenme gösterdiğinden, kristal yapıları incelenememiştir. Böylece planlanan çalışma daha ilginç özellikler gösteren dimer demir(3)

kompleksleri ile gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada incelenen kompleksler şunlardır:

- i -  $[\text{FeL}^1]_2 \text{O} \cdot (\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$  ( $\text{L}^1 = \text{N,N}'$  -o-fenilendisalisilaldimin)
- ii -  $[\text{FeL}^2\text{Cl}]_2$  ( $\text{L}^2 = \text{N}$ -2-hidroksifenil-3-hidroksi-2-naftaldimin)
- iii -  $[\text{FeL}^3\text{Cl}]_2$  ( $\text{L}^3 = \text{N}$ -2-hidroksi-4-klorofenil-3-hidroksi-2-naftaldimin)
- iv -  $[\text{FeL}^4(\text{CH}_3\text{O})\text{Cl}]_2$  ( $\text{L}^4 = \text{N}$  - 2 - hidroksi-4-klorofenil-salisilaldimin)
- v -  $[\text{Ni}_3(\text{CH}_3\text{-CHOH-O})_2((\text{CH}_3)_2\text{N-CH}_2\text{-OH})_2\text{L}_2^5]$  ( $\text{L}^5 = \text{N,N}'$  - bis -  
salisiliden - 1,3 - diaminopropan)

Bu doktora tez çalışmasının ilk kısmında, yukarıda tanımlanan kompleksler önce kristallendirilmiştir. Daha sonra bu komplekslerin tek kristalleri kullanılarak x-ışını kırınım yöntemi ile kristal yapıları çözülmüştür. Yani kristal sistemleri, uzay grupları, atomların birim hücre içindeki konumları, ısıl titreşim hareketleri, atomlar arasındaki bağ uzunlukları ve bağ açıları çok duyarlı olarak bulunmuştur.

Çalışmanın ikinci kısmında ise, dimer demir(3) komplekslerinin magnetik özellikleri, sıcaklığa bağlı olarak 4.2 K' den oda sıcaklığına kadar magnetik alınganlık ölçümleriyle incelenmiştir. Verilerin değerlendirilmesiyle, yukarıda adı geçen dört dimer demir(3) kompleksinde antiferromagnetik süper değiş - tokuş etkileşmesi gösterdiği bulunmuş ve her bir kompleks için antiferromagnetik süper değiş - tokuş sabiti hesaplanmıştır. Ayrıca, süper değiş - tokuş etkileşmesinin molekül geometrisi ile olan ilgisi araştırılmıştır.

## 2. İNCELENEN DEMİR ve NİKEL KOMPLEKSLERİNİN KRİSTALLENDİRİLMESİ

Komplekslerin elde edilmesinde, ligand olarak Schiff - bazları kullanılmıştır. Bu kesimde, bu komplekslerin kristallendirilmesi anlatılacaktır.

### 2.1. $[\text{FeL}^1]_2\text{O} \cdot (\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$ ( $\text{L}^1 = \text{N,N}' - \text{O} - \text{fenilendisalisilaldimin}$ ) 'in Eldesi

400 ml' lik bir beher içinde, 0.0005 mol N,N'- bis-disalisiliden-1,2-fenilendiamin 200 ml dioksanda, kaynama noktasına kadar ısıtılarak çözüldü. Bu çözelti üzerine 0.0005 mol  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ' nun 50 ml metanoldeki çözeltisi hızla eklendi. Bu çözeltiye, 2 ml dietilamin daha eklenerek, 24 saat kendi haline bırakıldı. Oluşan kırmızı prizmatik kristaller vakumda süzülerek, soğuk etanolde yıkandı ve açık havada kurutuldu.

Bundan sonraki kesimlerde, bu kristalden kısaltma için DEM(1) olarak bahsedilecektir.

### 2.2 $[\text{FeL}^2\text{Cl}]_2$ ( $\text{L}^2 = \text{N} - 2 - \text{hidroksifenil} - 3 - \text{hidroksi} - 2 - \text{naftaldimin}$ ) ' in Eldesi

250 ml' lik bir beherde, 50 ml asetonitril ( $\text{CH}_3\text{-CN}$ ) içinde 2 - hidroksi - 1 - naftaldehit 0.0005 mol ısıtılarak çözüldü. Bu çözeltiye 0.0005 mol 2 - hidroksi - anilin' in 10 ml asetonitrildeki çözeltisi ve 0.0005 mol  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ' nun 50 ml sıcak metanolde ki çözeltisi eklendi. 48 saat kendi haline bırakılan beherin kenarına

yapışan koyu kahverenkli prizmatik kristaller vakumda süzöldükten sonra, soğuk etanolde yıkanarak, açık havada kurutuldu.

Bundan sonraki kesimlerde, bu kristalden kısaltma için DEM(2) olarak bahsedilecektir.

### 2.3 $[\text{FeL}^3\text{Cl}]_2$ ( $\text{L}^3 = \text{N} - 2 - \text{hidroksi} - 4 - \text{klorofenil} - 3 - \text{hidroksi} - 2 - \text{naftaldimin}$ )' in Eldesi

250 ml' lik bir beherde, 75 ml asetonitril içinde 2-hidroksi-1-naftaldehit 0.00075 mol ısıtılarak çözüldü. Bu çözeltiliye, 0.00075 mol 2-amino-4-klorofenil' in 20 ml asetonitrildeki çözeltisi ve 0.00075 mol  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ' nun 60 ml sıcak metanoldeki çözeltisi eklendi. 48 saat kendi haline bırakılan beherin kenarına yapışan koyu kahverenkli prizmatik kristaller vakumda süzöldükten sonra, soğuk etanol ile yıkanarak, açık havada kurutuldu.

Bundan sonraki kesimlerde, bu kristalden kısaltma için DEM(3) olarak bahsedilecektir.

### 2.4 $[\text{FeL}^4(\text{CH}_3\text{O})\text{Cl}]_2$ ( $\text{L}^4 = \text{N} - \text{hidroksi} - 4 - \text{klorofenil} - \text{salisilaldimin}$ )' in Eldesi

250 ml' lik bir beherde, 0.0005 mol salisilaldehit 100 ml asetonitril içinde çözüldü. Bu çözeltili kaynama sıcaklığına kadar ısıtıldı. Bu çözeltili üzerine 0.0005 mol 2-amino-4-klorofenil' in 10 ml asetonitrildeki çözeltisi ve 0.0005 mol  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ' nun 50 ml sıcak metanoldeki çözeltisi eklendi. 48 saat kendi haline bırakılan beherin kenarına yapışan koyu kahverenkli prizmatik kristaller vakumda süzöldükten sonra, soğuk etanol ile yıkanarak, açık havada kurutuldu.

Bundan sonraki kesimlerde, bu kristalden kısaltma için DEM(4) olarak bahsedilecektir.

2.5  $[\text{Ni}_3(\text{CH}_3\text{-CHOH-O})_2((\text{CH}_3)_2\text{N-CH}_2\text{-OH})_2\text{L}_2^5]$  ( $\text{L}^5 = \text{N,N}'$  - bis -  
salisiliden - 1,3 - diaminopropan)' in Eldesi

250 ml' lik bir beherde, 0.001 mol bis-(N,N' - salisiliden)- 1,3 - diaminopropan 50 ml etanolde ısıtılarak çözüldü. Bu çözeltiliye 0.5 gr dimetilamonyum klorürün  $((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+ \text{Cl}^-)$  5 ml saf sudaki çözeltisi eklendi. Amini serbest hale getirmek içinde ayrıca 0.20 gr NaOH' in 2 ml saf sudaki çözeltisi ilave edildi. Kaynama sıcaklığına kadar ısıtılan çözeltiliye 0.001 mol  $\text{Ni}(\text{AcO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ' nun 30 ml sıcak metanoldeki çözeltisi eklendi. Kendi haline bir hafta kadar bırakılan çözeltiden ayrılan açık yeşil renkli kristaller süzülüp, açık havada kurutuldu.

Bundan sonraki kesimlerde, bu kristalden kısaltma için NİK(1) olarak bahsedilecektir.

### 3. X- IŞINI KIRINIM YÖNTEMİ ile KRİSTAL YAPI ÇÖZÜMÜ

Bir kristal yapının çözülmesi, birim hücre içindeki atomların konumlarının ve yapmış oldukları ısıl titreşim hareketlerinin belirlenmesidir.

Kristalden kırınıma uğrayan x-ışınları demetinin şiddeti, atomların elektron sayısına ve atomların birim hücre içindeki konumlarına bağlıdır. Şiddet verisinden yararlanarak, gerekli fiziksel ve geometrik düzeltmeler yapıldıktan sonra yapı faktörleri elde edilmektedir.

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (3.1)$$

$f_j$  :  $j$ . nci atomun atomik saçılma faktörü

$(hkl)$ : Miller indisleri

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

$N$ : Birim hücredeki toplam atom sayısı

Yapı faktörleri ise, elektron yoğunluğu dağılım fonksiyonunun Fourier dönüşümleridir(Stout ve Jensen 1972).

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} e^{-2\pi i(hx + ky + lz)} \quad (3.2)$$

Böylece elde edilen yapı faktörlerinden, kristalin elektron yoğunluğu dağılım fonksiyonu elde edilmektedir.

Bu bölümde, x - ışınları kırınım yöntemi ile kristal yapıların çözülmesi çalışmaları ele alınacaktır.

### 3.1. Difraktometre ile X - ışını Kırınım Şiddetlerinin Ölçülmesi

Son yıllarda x-ışını kırınımında kullanılan difraktometreler, bilgisayarlarla kontrol edilen son derece duyarlı deney aletleridir.

Difraktometreler değişik firmalarca üretilse de, bütün difraktometrelerde ilke olarak gelen ve yansıyan ışınlar, yatay düzlemde dir. X-ışını kaynağı sabit bir doğrultudadır ve sayaç sadece yatay düzlemde dik  $\theta$  eksenini etrafında dönebilir. Böylece herhangi bir (hkl) düzlemi x-ışınına aşağıdaki şartlar sağlanırsa kırınımına uğratır:

- i - (hkl) düzlemi x-ışınına dik konuma gelirse
- ii - Bu (hkl) düzlemi için gelme açısı yansıma açısına eşit olursa

Bu şartlar sağlanır ve sayaç  $2\theta$  konumuna hareket ederse, kırınımına uğrayan x-ışını şiddeti ölçülebilir.

Bu çalışmada, x-ışını kırınım şiddetleri CAD - 4 difraktometresi kullanılarak ölçülmüştür ( Enraf - Nonius 1984 ). CAD - 4 difraktometresinin geometrisi "klasik" dört çember difraktometre geometrisinden farklıdır. CAD - 4 difraktometresinin kalbi, gonyometre başlığını taşıyan kappa geometrisidir.

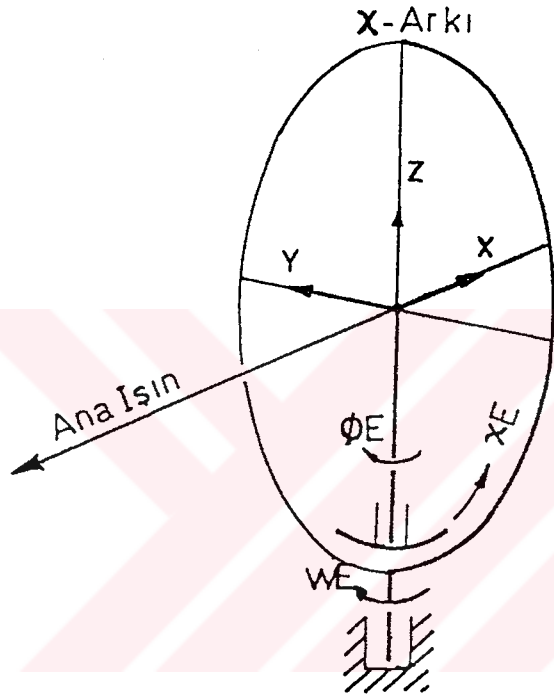
Kappa gonyometresi üç dönme eksenine sahip olan, üç kesimin birleşmesinden oluşmuştur. Bütün eksenler difraktometre merkezinde kesişirler. Gonyometre başlığı kappa bloğu ile desteklenen,  $\phi$  eksenini üzerindedir. Kappa

bloğu, omega bloğunun taşıdığı kappa eksenini etrafında döndürülebilir. Omega eksenini ile kappa eksenini arasındaki  $\alpha$  - açısı yaklaşık  $50^\circ$  ' dir. Kappa ve  $\phi$  - eksenleri arasındaki açıda, yaklaşık  $50^\circ$  ' dir. Bundan dolayı; gonyometre, sıfır konumundan başlayarak  $100^\circ$  ' lik bölge içerisindeki bütün yönlere hareket edebilir. Bu gonyometre, geleneksel Euler tipi gonyometreye göre son derece geniş bir ayarlanabilme esnekliğine sahiptir.

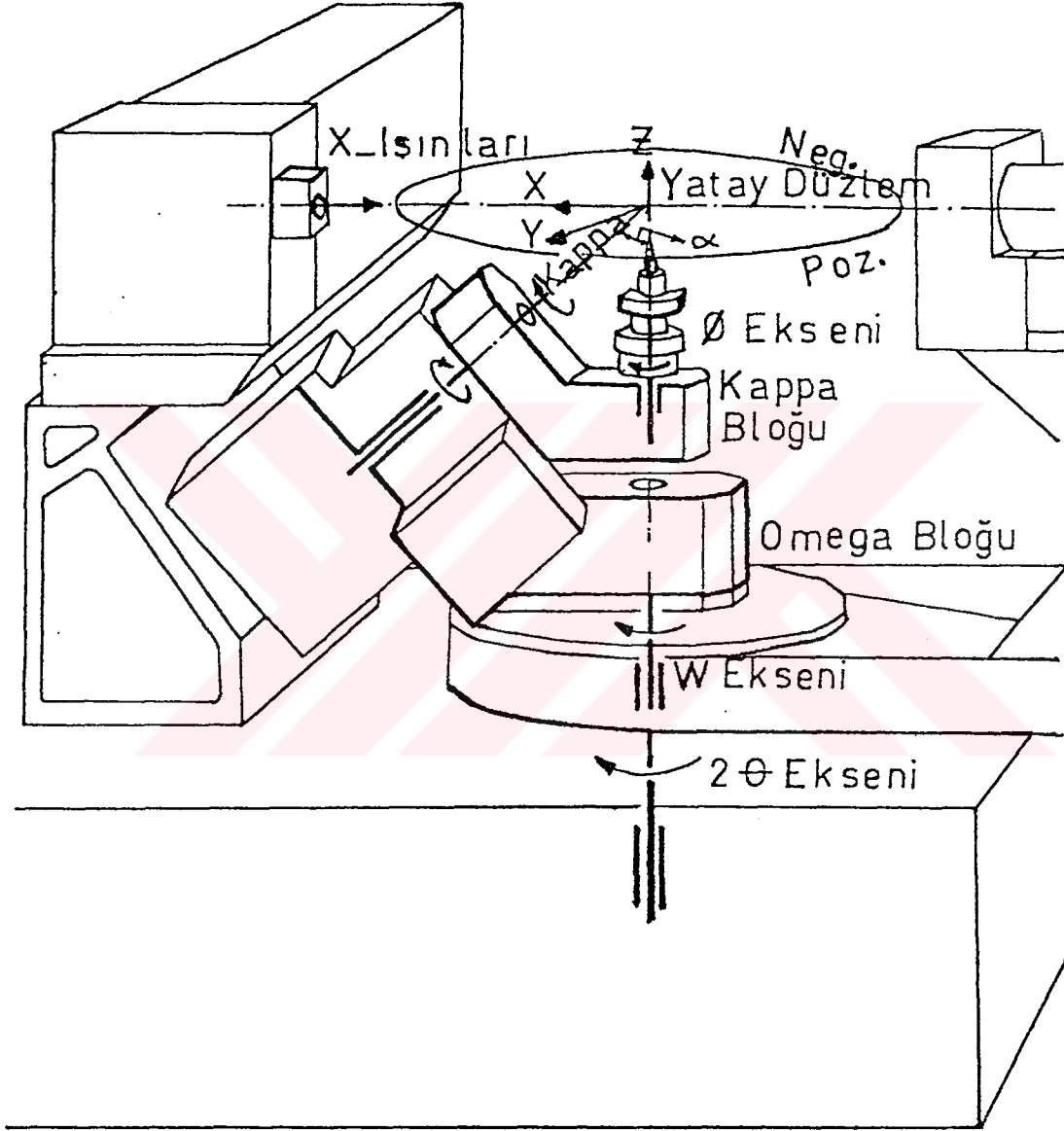
Euler geometrisinde kristal,  $\phi_E$  - eksenini üzerindedir. Bu eksen,  $\chi_E$  dönüşü yapan,  $\chi$ - arkı boyunca hareket edebilen bir taşıyıcı üzerine oturtulmuştur.  $\phi_E$  - eksenini,  $\chi$ - arkına dik olup tabanına göre  $w_E$  - eksenini boyunca döner.  $w_E$  - eksenini  $\chi_E$  eksenine diktir.  $\chi_E$  ' nin sıfır konumu,  $\phi_E$  ve  $w_E$  - eksenlerinin çakıştığı andaki nokta olarak tanımlanmıştır ( Şekil 3.1).

Kappa geometrisinde gonyometre başlığının merkezinden x-ışını kaynağına doğru yönelmiş olan vektör, X, Y, Z kartezyen koordinat sisteminin x - eksenini olarak tanımlanmıştır. Z - eksenini, w - eksenini boyunca yukarıya doğru yönelmiştir. Y - eksenini ise sağ - el kuralına uyan eksenler takımını tanımlar ( Şekil 3.2). Gonyometre başlığına ilaveten, difraktometre sayacı destekleyen  $2\theta$  - eksenini de içerir.  $2\theta$  - eksenini, w - ekseniniyle çakışır.





Şekil 3.1. Eulerian geometrisi ve CAD - 4 difraktometresindeki X, Y, Z koordinat sistemiyle ilişkisi.



Şekil 3.2. CAD - 4 difraktometresinde X, Y, Z - koordinat sistemi ve dönme yönleri.

### 3.1.1. Birim Hücresinin Belirlenmesi

Kristalin konumunu tam olarak difraktometreye göre tanımlayan yönelim matrisinin 9 elemanının ve  $a, b, c, \alpha, \beta$  ve  $\gamma$  örgü parametrelerinin belirlenmesi için 25 adet yansımanın açılarının duyarlı olarak ölçülmesi gerekir. Bunun için Busing - Levy tarafından geliştirilen yöntemin kullanılmasıyla gonyometredeki kristalin yönelimini gösteren yönelim matrisinin 9 elemanının bulunması için aşağıdaki yol izlenir (Enraf-Nonius 1984).

i - Sistematik bir arama ile 15 - 25 arası yansıma difraktometreye uygun  $\theta, \phi$  ve  $\chi$  verilerek, yapılan uygun bir tarama ile bulunmaya çalışılır. Daha sonra bulunan bu yansımalar merkezlendirilir.

ii - Şimdi problem, bu yansımaların Miller indislerini bulmak ve daha sonra da birim hücre parametrelerinin bulunmasıdır. Bu işlem için indisleme algoritmaları ( Philips 1972, Sparks 1976, Mighell 1980) geliştirilmiştir. Bu indisleme işleminde çeşitli problemler ortaya çıkabilir. Bunlar kristalin kalitesinin iyi olmaması, polikristal veya ikizlenme durumlarının olmasıdır. Bu durumda indisleme yapılamıyabilir ve dolayısıyla birim hücre belirlenemiyebilir.

iii-Yönelim matrisi bulunduktan sonra, herhangi bir düzlemin Miller indisleri verilerek, bu düzlemden kırınımına uğrayan x - ışını şiddeti ölçülebilir.

### 3.1.2. Şiddet Ölçme Yöntemleri

Tek kristal difraktometresinde üç farklı şiddet ölçme yöntemi kullanılır:

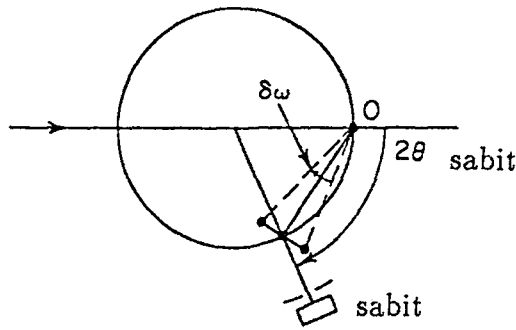
i - Duran kristal - duran sayaç yöntemi. (hkl) yansıma konumu ayarlanarak

yansıyan x- ışınının şiddeti  $2\theta$  konumundaki sayaç ile belirli bir süre sayılır.

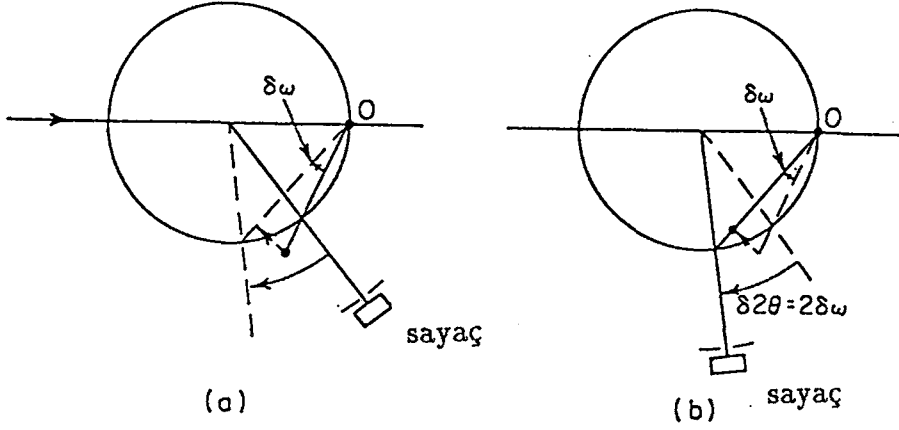
ii - Dönen kristal - duran sayaç yöntemi(w- taraması). Kristal, difraktometrenin w- ekseninde etrafında yansıma konumundan geçirilirken, yansıyan demetler  $2\theta$  konumundaki duran sayaçla sayılır(Bkz. Şekil 3.3.).

iii - Dönen kristal - dönen sayaç yöntemi(w -  $2\theta$  taraması). Kristal w- ekseninde etrafında belirli miktarda dönerek yansıma konumundan geçerken kristalin bu hareketini 2:1 oranında bağlı olarak dönen sayaç da,  $2\theta$  konumundaki yansımaları sayar(Bkz. Şekil 3.4.).

Bu tez çalışmasında, x-ışını kırınım şiddetleri w -  $2\theta$  taraması ile ölçülmüştür.



Şekil 3.3. w - taramasının gösterimi.



Şekil 3.4.  $w - 2\theta$  taramasında ilk ve son konumlar.

### 3.2. Bragg Yansıma Şiddetini Etkileyen Faktörler

Deneyssel olarak ölçülen Bragg yansıma şiddetleri çeşitli faktörlerden etkilenmektedir. Bir  $(hkl)$  düzleminden yansıyan x - ışınlarının şiddeti,

$$I(hkl) = K.L.P.T.A. |F(hkl)|^2 \quad (3.3)$$

ile verilir.

$K$  : Ölçülen ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki orantı katsayısı

$L$  : Lorentz faktörü

$P$  : Kutuplanma faktörü

$T$  : Debye - Waller sıcaklık faktörü

A : Soğurma katsayısı

$|F(hkl)|$  : Yapı faktörü genliğinin mutlak değeridir ve yapı faktörü,

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^N e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (3.4)$$

ile verilir.

Burada,  $f_j$ ,  $j$ . nci atomun atomik saçılma faktörü,  $(x_j, y_j, z_j)$ ,  $j$ . nci atomun kesirsel koordinatları ve  $hkl$  Miller indisleridir.

Şiddet ifadesinden görüldüğü gibi, deneysel olarak ölçülen Bragg yansıma şiddetine etki eden bir takım geometrik ve fiziksel faktörler vardır. Ölçülen yansıma şiddetlerinin kristal yapı analizinde kullanılabilmesi için şiddet düzeltmelerinin yapılarak, gerçek şiddet değerlerinin elde edilmesi gerekmektedir.

### 3.2.1. Lorentz faktörü düzeltmesi

Bragg koşulunun sağlanabilmesi için, herhangi bir ters örgü noktasının yansıma küresi üzerinde bulunması gerekmektedir. Bragg açısının değeri, yansıma düzleminin yansıma konumunda kalış süresini etkiler. Bu yüzden ölçülen şiddetler üzerinde, yansıma konumunda kalma süresi ile ilgili düzeltme yapılmalıdır. Bu düzeltme katsayısı, Lorentz faktörü olarak bilinir ve değeri kullanılan şiddet ölçme tekniğine bağlıdır. Difraktometre tekniği için,

$$L = \frac{1}{\sin 2\theta} \quad (3.5)$$

ifadesi ile verilmiştir.

### 3.2.2. Kutuplanma faktörü düzeltmesi

X - ışını tüpünden çıkan ışınlar, kutuplanmış olmadığı halde kristalden yansıyan x - ışınları yansıma açısına bağlı olarak kutuplanmıştır ve bu kutuplanma şiddette bir azalmaya neden olur. J. J. Thomson ' a göre bir elektrondan saçılan x - ışınları şiddetinin elektrondan  $r$  uzaklığında bir noktadaki değeri,

$$I = I_0 \frac{e^4}{m^2 r^2 c^4} \left( \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) \quad (3.6)$$

ifadesiyle verilmiştir.

$I_0$  : Gelen x - ışınının şiddeti

$I$  : Kristalden yansıyan x - ışınının şiddeti

$e$  : Elektronun yükü

$m$  : Elektronun kütlesi

$p : \left( \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right)$ , kutuplanma faktörü

$p$ , sadece  $\theta$  yansıma açısına bağlı olup, şiddet ölçme tekniğinden bağımsızdır. Şiddet üzerinde Lorentz ve kutuplanma faktörü düzeltmeleri, hesaplama tekniklerinde  $(Lp)^{-1}$  düzeltmesi adı altında birarada yapılır.

### 3.2.3. Soğurma düzeltmesi

Kristal üzerine gelen x - ışınları, kristal tarafından soğurulur. X - ışınlarının kristaldeki atomlar tarafından soğurulması sonucu atomlar üst enerji seviyelerine

çıkarlar. X - ışınları şiddetlerinin soğurulma miktarı kristalin boyutlarına, gelen ve yansıyan x - ışınları arasındaki açıya bağlıdır. Kristalden geçen x - ışınları şiddeti,

$$I = I_0 e^{-\mu t} \quad (3.7)$$

denklemleriyle verilir.

$I_0$  : Kristale gelen x - ışınlarının şiddetleri,

$I$  : Kristalden geçen x - ışınlarının şiddeti,

$\mu$  : Çizgisel soğurma katsayısı,

$t$  : Kristalin kalınlığı,

Soğurma düzeltmesi yapmak için çizgisel soğurma katsayısının hesaplanması gerekir. Çizgisel soğurma katsayısının bulunması, tek kristalin optimum kalınlığı ve soğurma düzeltmesinin uygulanıp uygulanmayacağı hakkında bize bilgi verir. Çizgisel soğurma katsayısı, kristalin yoğunluğundan ve kristaldeki molekülleri oluşturan atomların kütle soğurma katsayılarından giderek hesaplanır. Çizgisel soğurma katsayısının hesaplanmasında, kullanılan x - ışınının dalga boyu da önemlidir.

$$\frac{\mu}{d} = \sum_{i=1}^N P_i \left( \frac{\mu}{\rho} \right)_i \quad (3.8)$$

$\mu$  : Çizgisel soğurma katsayısı

$N$  : Kristalin birim hücredeki farklı atomların sayısı

$d$  : Kristalin yoğunluğu

$P_i$  :  $i$ . nci atomun kütle kesiri



Kristalin çizgisel soğurma katsayısı denklem (3.8) ile hesaplanır. Ağır atom bulundurmeyen pek çok organik kristalde, çizgisel soğurma katsayısı  $10 \text{ cm}^{-1}$  ' den küçük ise soğurma düzeltmesi, x - ışını şiddet verilerine uygulanmaz.

Bu tez çalışmasında incelenen kristal yapıların çizgisel soğurma katsayılarının hesabı bu bölümde verilmiştir.

Gizelge 3.1. DEM(1) kristalinin çizgisel soğurma katsayısının hesaplanması

	42 C	32 H	4 N	6 O	2 Fe	
$m_i$	504.46	32.26	56.03	95.99	111.69	$\sum_{i=1}^5 m_i = 800.44$
$P_i$	0.63	0.04	0.07	0.12	0.14	$\sum_{i=1}^5 P_i = 1$
$(\frac{\mu}{\rho})_i$	0.625	0.380	0.916	1.310	38.5	
$P_i(\frac{\mu}{\rho})_i$	0.394	0.015	0.064	0.157	5.390	$\sum_{i=1}^5 P_i(\frac{\mu}{\rho})_i = 6.02$

$$d = 1.480 \text{ gr.cm}^{-3}$$

$$\mu = 8.91 \text{ cm}^{-1}$$

Çizelge 3.2. DEM(2) kristalinin çizgisel soğurma katsayısının hesaplanması

	34 C	22 H	2 N	4 O	2 Cl	2 Fe	
$m_i$	408.37	22.18	28.01	64.00	70.91	111.69	$\sum_{i=1}^6 m_i = 705.6$
$P_i$	0.579	0.031	0.040	0.091	0.101	0.158	$\sum_{i=1}^6 P_i = 1$
$(\frac{\mu}{\rho})_i$	0.625	0.380	0.916	1.310	11.40	38.50	
$P_i(\frac{\mu}{\rho})_i$	0.362	0.012	0.037	0.119	1.151	6.083	$\sum_{i=1}^6 P_i(\frac{\mu}{\rho})_i = 7.76$
$d = 1.579 \text{ gr.cm}^{-3}$							
$\mu = 12.26 \text{ cm}^{-1}$							

Çizelge 3.3.DEM(3) kristalinin çizgisel soğurma katsayısının hesaplanması

	34 C	20 H	2 N	4 O	4 Cl	2 Fe	
$m_i$	408.37	20.16	28.01	64.00	141.81	111.69	$\sum_{i=1}^6 m_i = 774.1$
$P_i$	0.528	0.026	0.036	0.083	0.183	0.144	$\sum_{i=1}^6 P_i = 1$
$(\frac{\mu}{\rho})_i$	0.625	0.380	0.916	1.310	11.40	38.50	
$P_i(\frac{\mu}{\rho})_i$	0.330	0.010	0.033	0.109	2.086	5.544	$\sum_{i=1}^6 P_i(\frac{\mu}{\rho})_i = 8.22$
$d = 1.666 \text{ gr.cm}^{-3}$							
$\mu = 13.70 \text{ cm}^{-1}$							

Çizelge 3.4. DEM(4) kristalinin çizgisel soğurma katsayısının hesaplanması

	28 C	24 H	2 N	6 O	4 Cl	2 Fe	
$m_i$	336.31	24.19	28.01	95.99	141.81	111.69	$\sum_{i=1}^6 m_i = 738.0$
$P_i$	0.456	0.033	0.038	0.130	0.192	0.151	$\sum_{i=1}^6 P_i = 1$
$(\frac{\mu}{\rho})_i$	0.625	0.380	0.916	1.310	11.40	38.5	
$P_i(\frac{\mu}{\rho})_i$	0.285	0.125	0.035	0.170	2.189	5.814	$\sum_{i=1}^6 P_i(\frac{\mu}{\rho})_i = 8.62$
$d = 1.689 \text{ gr.cm}^{-3}$							
$\mu = 14.56 \text{ cm}^{-1}$							

Çizelge 3.5. NİK(1) kristalinin çizgisel soğurma katsayısının hesaplanması

	44 C	48 H	6 N	10 O	3Ni	
$m_i$	528.48	48.38	84.04	160.0	176.1	$\sum_{i=1}^6 m_i = 997.0$
$P_i$	0.530	0.049	0.084	0.161	0.177	$\sum_{i=1}^6 P_i = 1$
$(\frac{\mu}{\rho})_i$	0.625	0.380	0.916	1.310	46.60	
$P_i(\frac{\mu}{\rho})_i$	0.331	0.019	0.077	0.211	8.248	$\sum_{i=1}^6 P_i(\frac{\mu}{\rho})_i = 8.89$
$d = 1.469 \text{ gr.cm}^{-3}$						
$\mu = 13.06 \text{ cm}^{-1}$						

### 3.2.4. Debye - Waller sıcaklık faktörü

Atomların ısısal hareketleri sonucu yapmış oldukları titreşimler, atomların atomik saçılma faktörlerini etkilemektedir. Bu ısısal hareketlerle ilgili düzeltmeyi yapmak oldukça güç bir iştir. Çünkü her bir atom, genel olarak anizotropik üç boyutlu bir elipsoid içinde titreşir. Farklı cins atomlar, farklı büyüklükteki elipsoidler içinde titreştikleri gibi, elipsoidlerin birbirlerine göre yönelimlerinde farklı olabilir.

Debye - Waller tek tür atom içeren kübik kristaller için aşağıdaki ifadeyi türetmişlerdir:

$$f = f_0 e^{-B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}} \quad (3.9)$$

$f$  : T sıcaklığındaki atomik saçılma faktörü

$f_0$  : Sıfır derece Kelvin' deki atomik saçılma faktörü

$B$  :  $8 \pi^2 \bar{U}^2$  , sıcaklık faktörü

$U$  : Atomların ortalama konumlarından yansıma düzlemine dik doğrultudaki yerdeğiştirmesi

Deneyssel olarak ölçülen bağıl şiddetle, hesaplanan mutlak şiddetin aynı skalaya getirilmesi gereklidir.  $K$  skala faktörü ve  $B$  sıcaklık faktörü Wilson istatistiğı kullanılarak bulunabilir.

Ölçülen ve hesaplanan yapı faktörleri birbirleriyle orantılıdır. Orantı katsayısını  $K$  ile gösterirsek,

$$\langle |F_o|^2 \rangle = K \langle |F_c|^2 \rangle \quad (3.10)$$

yazabiliriz. Burada  $F_o$  ve  $F_c$  , sırasıyla ölçülen ve hesaplanan yapı faktörleridir.  $K$  'nin değeri :

$$K = \frac{\langle |F_o|^2 \rangle}{\langle |\sum_j f_{jo}^2 \exp\{-2B\sin^2\theta/\lambda^2\}| \rangle} \quad (3.11)$$

olup,

$$\ln \frac{\langle |F_o|^2 \rangle}{\langle \sum_j f_{jo}^2 \rangle} = \ln K - \left( \frac{2B}{\lambda^2} \sin^2\theta \right) \quad (3.12)$$

yazılabilir. Bu özdeşliğin sağ tarafı  $\sin^2\theta$  ' ya göre bir doğrudur. Grafik çizilerek mutlak skala faktörü  $K$  ve sıcaklık faktörü  $B$  bulunur.

### 3.2.5. Sönüm etkisi

Çok düzgün yüzeylere sahip bir kristalin yapısının çözülmesinde sönüm etkisinde göz önüne alınmalıdır. Bir x-ışını demeti kristalin birbirine paralel bir kaç düzleminden yansımaya uğrayabilir. İç düzlemlerden yansıyan x-ışınları ile birinci düzlemde yansıyan x - ışınlarının fazları farklıdır. Bu farklılık, x-ışınlarının şiddetinde azalmaya neden olur. Ayrıca daha iç düzlemlerden gelen x-ışınlarının şiddeti yapıdaki atomların x-ışınlarını soğurmalarından dolayı da azalmaktadır. Bu durumlar ölçülen şiddetin yanlış değerlendirilmesine yol açabilir. Ancak şiddetteki bu azalma, ölçülen şiddetlerin yanında çok az olduğu için yalnız çok duyarlılık gerektiren ölçümlerde göz önüne alınır. Çoğu kristalografik çalışmalarda ihmal edilir ve bu tez çalışmasındaki incelenen yapılarda da ihmal edilmiştir.

### 3.3. Direk Yöntemler

60' lı yılların başına kadar Ağır Atom Yöntemi ve yine bu yöntemin Patterson fonksiyonu olarak yorumlanması, tek kristallerin yapılarının çözülmesi için tek yöntemdi. Bu yöntemlerle sadece içinde az sayıda ağır atom olan ve basit yapılı kristal yapılar çözülebiliyordu. Fazların belirlenmesini olasılıklara dayandıran Direk yöntemlerin ilk gelişmesiyle bu sınırlamalar ortadan kalktı (Luger 1980).

Farklı  $F_H$  yapı faktörleri ( $H \rightarrow h_1k_1l_1$ ), atomik saçılma faktörünün artan  $\theta$  yansıma açısı ile azalması nedeniyle, doğrudan birbirleriyle karşılaştırılmazlar. Bu nedenle, direk yöntemde  $F_H$  yapı faktörlerinin yerine  $E_H$  normalize edilmiş yapı faktörleri kullanılırlar. Normalize edilmiş yapı faktörleri;

$$|E_H|^2 = \frac{|F_H|^2}{\left(\sum_{j=1}^N f_j^2\right)} \quad (3.13)$$

bağıntısıyla tanımlanır. Verilen  $\theta$  açısındaki  $|F_H|^2$ ' nin beklenen değeri;

$$\langle |F_H|^2 \rangle_\theta = \sum_{j=1}^N f_j^2(\theta) \quad (3.14)$$

bağıntısıyla verildiğinden, normalize edilmiş yapı faktörleri  $\theta$ ' nın bütün değerleri için  $\langle |E_H|^2 \rangle = 1$  olma özelliğine sahiptirler.

Simetri merkezine sahip kristallerde, yüksek şiddetli yansımaların fazı Sayre eşitliği ile şu şekilde verilebilir:



$$SE_H \sim S \sum E_K \cdot E_{H-K} \quad (3.15)$$

Bu bağıntı Hauptmann ve Karle tarafından  $\sum_2$  bağıntısı ( Hauptmann et al. 1956) olarak adlandırılmıştır. İki yansımanın fazı belli ise üçüncü yansımanın fazı,  $\sum_2$  bağıntısı ile verilir.  $E_H$  ' nın işaretinin pozitif olma olasılığı ise şu şekilde verilir:

$$P_+(H) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \tan |\sigma_3 \cdot \sigma_2^{-3/2}| |E_H| \sum_K E_{H-K} \quad (3.16)$$

Burada  $\sigma_n = \sum_{j=1}^N Z_j^n$  ve  $Z$  atom numarasıdır ( Karle, 1966).

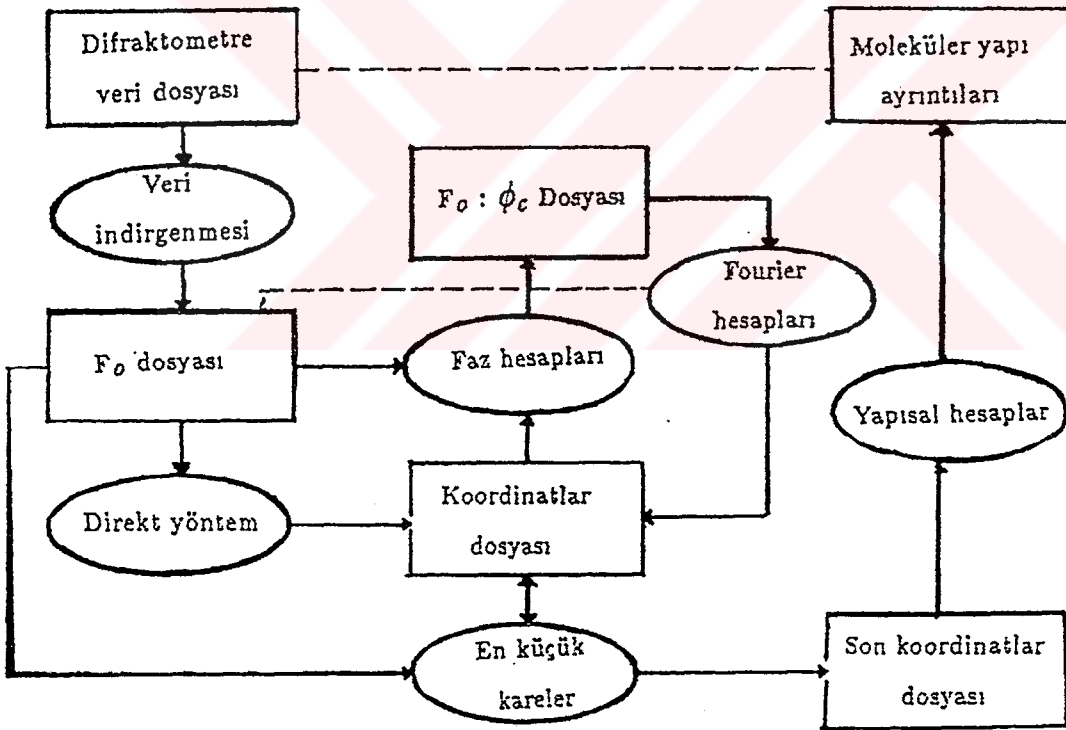
Simetri merkezi olmayan durumlar için Hauptmann ve Karle, Tanjant denklemi olarak adlandırılan aşağıdaki denklemi geliştirdi (Hauptmann ve Karle 1956).

$$\tan \phi_H \sim \frac{\sum_K |E_K \cdot E_{H-K}| \sin(\phi_K + \phi_{H-K})}{\sum_K |E_K \cdot E_{H-K}| \cos(\phi_K + \phi_{H-K})} \quad (3.17)$$

Yukarıdaki denklemin kullanılmasında, üçüncü fazın bilinmesi gerekir ( Karle 1966a ve 1966b). Burada başlangıç olarak en fazla üç faz alınır. Bir üçlü yansıma, eğer birbirlerinden lineer bağımsız ve  $\sum_2$  bağıntısı ile birbirlerine bağlı ise, bu başlangıç takımı için son derece uygundur. Daha sonra bu başlangıç faz takımı kullanılarak diğer fazların belirlenmesine çalışılır. Diğer bulunacak fazlar, veri takımında değişken olarak bulunmaya çalışılır. Bu değişken faz takımının her bir olasılığı için tüm faz takımının belirlenmesi gerekir. Bu hesaplanan faz takımından hangisinin doğru çözüm olduğunu anlamamanın bazı kriterleri vardır.

Bu kriterler, " Figures of Merit" kavramıyla anlatılmıştır. Bunlar, kimyasal bilgiler, koordinasyon, bağ uzunluğu veya istatistik yorumlardır (yani çözümün bulunma sıklığı). Kristal yapıların çözülmesinde izlenen yol, Şekil 3.5.' de gösterilmiştir.

Bu tez çalışmasındaki kristal yapıların tümü direk yöntemler kullanılarak çözülmüştür. Bunun için SHELXS - 86 bilgisayar programı ( Sheldrick 1986) kullanılmıştır.



Şekil 3.5. Kristal yapının çözülmesinin şematik gösterimi

### 3.4. Kristal Yapının Tam Olarak Belirlenmesi ve İnceltilmesi

Faz probleminin çözülmesinden bir atomun konumu yaklaşık olarak bulunabilir. Bundan sonra en küçük kare yöntemiyle yapılan inceltmelerle kristal yapı tam olarak çözülebilir.

Atom koordinatlarının ve bunlara ait sıcaklık faktörlerinin inceltmesi, en küçük kareler yöntemi kullanılarak yapılır. Bunun için aşağıdaki ifade en küçük hale getirilir.

$$Q = \sum_{hkl} (|F_{göz}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)|)^2 = Minimum \quad (3.18)$$

Burada  $F(hkl)_{göz}$ , deneysel olarak elde edilen ve  $F(hkl)_{hes}$  ise, teorik olarak hesaplanan yapı faktörleridir. İyi bir inceltme için yansıma sayısının inceltilecek parametre sayısından çok büyük olması gerekir.

İyi bir yapı çözümlemesi için kriter, yani  $F_{göz}$  ile  $F_{hes}$  arasındaki uyumu gösteren parametre  $R$  değeri olarak adlandırılır.

$$R = \frac{\sum_{hkl} (|F_{göz}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)|)^2}{\sum_{hkl} (|F_{göz}(hkl)|)^2} \quad (3.19)$$

İnceltme işleminde  $w$  ağırlık fonksiyonunda kullanılabilir. Hatası büyük olan ve zayıf yansımalara daha az ağırlık verilmesi için kullanılır. Bu durumda  $R_w$  değeri,

$$R_w = \frac{\sum w (|F_{göz}| - |F_{hes}|)^2}{\sum w (|F_{göz}|)^2} \quad (3.20)$$

olarak verilir.

Atomların konumlarının yanında, sıcaklık faktörleride inceltilir. Denklem (3.21) ile tanımlanan Debye - Waller sıcaklık faktörü, izotropik olarak inceltilir.

$$T(hkl) = e^{\left\{ -8\pi^2 \langle u^2 \rangle \left( \frac{\sin\theta}{\lambda} \right)^2 \right\}} \quad (3.21)$$

Anizotropik inceltmede ise her bir atom için sıcaklık parametresi yerine, sıcaklık tensörü tanımlanır. Bu tensör, üç boyutta atomların ısısal titreşim elipsoidlerini tanımlar:

$$T(hkl) = exp \left\{ -2\pi^2 \left( U_{11} h^2 a^{*2} + U_{22} k^2 b^{*2} + U_{33} l^2 c^{*2} + 2U_{12} hka^{*}b^{*} + 2U_{13} hla^{*}c^{*} + 2U_{23} klb^{*}c^{*} \right) \right\} \quad (3.22)$$

Bu tez çalışmasında, kristal yapıların çözümünün tam olarak belirlenmesinde ve inceltmesinde SHELX - 76 bilgisayar programı ( Sheldrick 1976) kullanılmıştır.

### 3.5 . Kristal Yapı Çözümleme Sonuçları

Bu tez çalışmasında dört tane dimer demir(3) kompleksiyle, bir trimer nikel(2) kompleksinin kristal yapısı çözülmüştür.

1 -  $[\text{FeL}^1]_2\text{O} \cdot (\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$  (  $L^1 = \text{N,N}' - \text{O} - \text{fenilendisalisilaldimin}$ ), (DEM(1))

2 -  $[\text{FeL}^2\text{Cl}]_2$  (  $L^2 = \text{N} - 2 - \text{hidroksifenil} - 3 - \text{hidroksi} - 2 - \text{naftaldimin}$ ),  
(DEM(2))

3 -  $[\text{FeL}^3\text{Cl}]_2$  (  $L^3 = \text{N} - 2 - \text{hidroksi} - 4 - \text{klorofenil} - 3 - \text{hidroksi} - 2 -$

naftaldimin), (DEM(3))

4 -  $[\text{FeL}^4(\text{CH}_3\text{O})\text{Cl}]_2$  ( $\text{L}^4 = \text{N} - 2 - \text{hidroksi} - 4 - \text{klorofenil} - \text{salisilaldimin}$ ), (DEM(4))

5 -  $[\text{Ni}_3(\text{CH}_3\text{-CHOH-O})_2((\text{CH}_3)_2\text{N-CH}_2\text{-OH})_2\text{L}_2^5]$  ( $\text{L}^5 = \text{N,N}' - \text{bis} - \text{salisiliden} - 1,3 - \text{diaminopropan}$ ), (NİK(1))

Bu maddelerin tek kristalleri kullanılarak, Almanya' da Darmstadt Teknik Üniversitesi Malzeme Bilimi Bölümü ' ndeki CAD - 4 difraktometresinde, x - ışını kırınım verileri ölçülmüştür. Daha sonra SHELX- 86 bilgisayar programı (Sheldrick 1986) kullanılarak direk yöntemlerle kristal yapılar çözülmüş ve SHELX-76 programı (Sheldrick 1976) ile inceltmiştir. Yapılarla ilgili çeşitli geometrik parametrelerin hesaplanmasında, XANADU bilgisayar programı (Roberts ve Sheldrick 1975) kullanılmıştır. Kristal yapıların gösteriminde ise ORTEPII (Johnson 1976) ve PLUTO (Motherwell ve Clegg 1978) çizim programları kullanılmıştır.

3.5.1.  $[\text{FeL}^1]_2\text{O} \cdot (\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$  ( $\text{L}^1 = \text{N,N}' - \text{O} - \text{fenilendisalisilaldimin}$ ), (DEM(1)) ' in Kristal Yapısı

Bu maddenin kristallografik verileri Çizelge 3.6. ' de, atomsal koordinatları Çizelge 3.7. ' da, ısıl titreşim tensörleri Çizelge 3.8. ' de, bağ uzunlukları Çizelge 3.9. ' de ve bağ açıları Çizelge 3.10. ' da verilmiştir. Molekülün çizimi Şekil 3.6. ' da ve birim hücrenin çizimi ise Şekil 3.7. ' de verilmiştir.

Kristal yapıdaki iki  $\text{Fe}^{+3}$  iyonu oksijen köprüsü ile birbirine bağlanmıştır. İki Fe iyonunun bu şekilde yalnızca bir oksijen atomu üzerinden bağlandığı

bileşikler,  $\mu$ -*oxo* dimer demir kompleksleri olarak adlandırılır.  $\mu$ -*oxo* dimer demir kompleksleri köprü sayısına göre üçe ayrılır. Bunlar bir köprülü, iki köprülü ve üç köprülü  $\mu$ -*oxo* dimer demir kompleksleridir (Kurtz 1990).

Bu yapı, tek köprülü yapılara bir örnektir. Her bir  $Fe^{+3}$  iyonu beşli koordinasyona sahiptir ve aralarındaki uzaklık  $3.409(1) \text{ \AA}$  'dür. İki  $Fe^{+3}$  iyonu ve köprü oksijen atomu arasındaki bağ uzunlukları, [Fe(1) - O(25) ve Fe(1a) - O(25)] sırasıyla,  $1.788(4) \text{ \AA}$  ve  $1.786(4) \text{ \AA}$  'dür. Fe(1) - O(25) - Fe(1a) köprü bağ açısı ise  $145.0(3)^\circ$  ' dir. Tek köprülü  $\mu$ -*oxo* dimer demir(3) kompleksleri için ortalama köprü bağ uzunlukları  $1.734 - 2.069 \text{ \AA}$  ve köprü bağ açıları  $134.9 - 180^\circ$  arasında ( Kurtz 1990) olup, bulunan değerler bu aralık içinde kalmaktadır.

Her iki liganda asimetrik şemsiye biçimindedir. Bu biçimlenimde birbirine fenilendiamin köprüsüyle bağlanan iki salisilaldimin grubu, köprü oksijen atomundan dışa doğru eğilmiştir. Bu eğilmenin derecesi, iki salisilaldimin grubu ile koordinasyon düzlemi arasındaki  $\alpha$  ve  $\beta$  açıları ile tanımlanabilir (Calligaris et al. 1972). Bu değerler her iki demir koordinasyonun önemli farklılıklara sahip olduğunu göstermiştir ( $\alpha_1 = 21.71^\circ$ ,  $\beta_1 = 13.85^\circ$  ve  $\alpha_2 = 6.90^\circ$ ,  $\beta_2 = 19.95^\circ$ ).

Her iki  $Fe^{+3}$  iyonları Schiff - bazlarının verici atomlarıyla tanımlanan en iyi düzlemden  $0.595 \text{ \AA}$  ve  $0.597 \text{ \AA}$  kadar yukarıdadır. Her iki demir(3) koordinasyonundaki bağ uzunlukları hemen hemen eşittir( Bkz. Çizelge 3.8. ). Bununla birlikte sadece N(16) - Fe - O(1) ve O(24) - Fe(1) - N(9) açıları farkedilebilir bir farklılık göstermektedir ( Bkz. Çizelge 3.9. ).

Yapıdaki tüm hidrojen atomlarının koordinatları AFIX kartı kullanılarak, geometrik olarak  $0.98 \text{ \AA}$  bağ uzunluğunda hesaplanmış ve inceltilmemiştir. Hidrojen atomları dışındaki tüm atomlar anizotropik olarak inceltilmiştir. Yapılan Fark Fourier sentezinde, kristal yapıya kristallendirme sırasında giren dioksanın oksijen ve karbon atomları bulunmuş ve izotropik olarak inceltilmiştir. Bu

maddenin kristal yapısı ile ilgili çalışma, Z. Krist. ' de yayınlanmıştır ( Elmalı et al. 1993a).

Çizelge 3.6.DEM(1) kristali için x-ışını kırınım deneyi ve yapı inceltme bilgileri

Difraktometre	: CAD - 4
Dalga boyu(MoK $\alpha$ ), ( $\text{Å}$ )	: 0.71069
Kristal sistemi	: monoklinik
Uzay grubu	: P2 <sub>1</sub> /c (No : 14)
$a$ , ( $\text{Å}$ )	: 14.650(2)
$b$ , ( $\text{Å}$ )	: 18.990(1)
$c$ , ( $\text{Å}$ )	: 13.296(1)
$\beta$ , ( $^{\circ}$ )	: 76.080(7)
$V$ , ( $\text{Å}^3$ )	: 3590.3
Birim hücredeki molekül sayısı	: 4
Molekülün kapalı formülü	: C <sub>42</sub> H <sub>32</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> Fe <sub>2</sub>
Molekülün kütlesi	: 800.44
Kristalin yoğunluğu(hes.), ( $gr.cm^{-3}$ )	: 1.48
$\theta_{max}$ , ( $^{\circ}$ )	: 23
$h$	: 0 $\rightarrow$ 16
$k$	: 0 $\rightarrow$ 20
$l$	: -14 $\rightarrow$ 14

## Çizelge 3.6. ' nın devamı

Ölçülen yansıma sayısı	: 5433
Bağımsız yansıma sayısı	: 4192
Gözlenen yansıma sayısı	: 3149 ( $F > 4.0\sigma(F)$ )
İncelenen parametre sayısı	: 504
$R$	: 0.0505
$R_w$	: 0.0435
Kristalin şekli ve boyutları, (mm)	: prizmatik, 0.1x 0.3 x 0.2
$F(000)$	: 1648



**Çizelge 3.7.** DEM(1) kristalinin anizotropik inceltme sonunda bulunan atomsal koordinatları

Atom	x	y	z
Fe(1)	0.7618(1)	0.3955(1)	-0.1267(1)
O(1)	0.8428(3)	0.3152(3)	-0.1505(4)
C(2)	0.8312(5)	0.2475(4)	-0.1330(5)
C(3)	0.9101(5)	0.2024(5)	-0.1528(6)
H(3)	0.9733(5)	0.2222(5)	-0.1774(6)
C(4)	0.8987(7)	0.1314(5)	-0.1378(6)
H(4)	0.9546(7)	0.1012(5)	-0.1519(6)
C(5)	0.8116(7)	0.1006(5)	-0.1036(6)
H(5)	0.8052(7)	0.0495(5)	-0.0942(6)
C(6)	0.7345(6)	0.1429(4)	-0.0835(5)
H(6)	0.6721(6)	0.1216(4)	-0.0595(5)
C(7)	0.7416(5)	0.2165(4)	-0.0958(5)
C(8)	0.6565(5)	0.2560(4)	-0.0735(5)
H(8)	0.592(4)	0.230(3)	-0.056(4)
N(9)	0.6499(4)	0.3243(3)	-0.0777(4)
C(10)	0.5601(5)	0.3556(4)	-0.0540(5)
C(11)	0.4799(5)	0.3261(4)	0.0076(5)
H(11)	0.4826(5)	0.2802(4)	0.0405(5)
C(12)	0.3957(5)	0.3616(4)	0.0223(5)
H(12)	0.3388(5)	0.3410(4)	0.0668(5)

## Çizelge 3.7. ' nin devamı

C(13)	0.3902(5)	0.4250(4)	-0.0240(6)
H(13)	0.3295(5)	0.4490(4)	-0.0132(6)
C(14)	0.4685(5)	0.4549(4)	-0.0849(5)
H(14)	0.4642(5)	0.5004(4)	-0.1184(5)
C(15)	0.5547(5)	0.4205(4)	-0.0993(5)
N(16)	0.6421(4)	0.4455(3)	-0.1601(4)
C(17)	0.6462(5)	0.4964(4)	-0.2261(6)
H(17)	0.577(4)	0.521(3)	-0.226(4)
C(18)	0.7278(6)	0.5332(4)	-0.2940(6)
C(19)	0.7178(7)	0.5775(5)	-0.3593(8)
H(19)	0.6552(7)	0.5984(5)	-0.3509(8)
C(20)	0.7897(8)	0.6038(5)	-0.4345(8)
H(20)	0.7796(8)	0.6419(5)	-0.4803(8)
C(21)	0.8778(7)	0.5741(5)	-0.4434(7)
H(21)	0.9313(7)	0.5924(5)	-0.4961(7)
C(22)	0.8924(6)	0.5212(5)	-0.3821(6)
H(22)	0.9555(6)	0.5012(5)	-0.3909(6)
C(23)	0.8178(6)	0.4944(4)	-0.3060(6)
O(24)	0.8350(3)	0.4417(3)	-0.2474(4)
Fe(1a)	0.7747(1)	0.4342(1)	0.1198(1)
O(1a)	0.6612(3)	0.3911(3)	0.1937(3)
C(2a)	0.6323(5)	0.3256(4)	0.1985(5)
C(3a)	0.5373(6)	0.3106(5)	0.2404(6)
H(3a)	0.4938(6)	0.3491(5)	0.2677(6)

Çizelge 3.7.' nin devamı

C(4a)	0.5041(6)	0.2435(6)	0.2432(7)
H(4a)	0.4371(6)	0.2344(6)	0.2724(7)
C(5a)	0.5630(7)	0.1873(5)	0.2063(6)
H(5a)	0.5376(7)	0.1395(5)	0.2064(6)
C(6a)	0.6567(6)	0.1995(4)	0.1700(5)
H(6a)	0.6994(6)	0.1599(4)	0.1460(5)
C(7a)	0.6935(6)	0.2686(4)	0.1654(5)
C(8a)	0.7932(6)	0.2768(4)	0.1314(6)
H(8a)	0.823(4)	0.240(3)	0.115(4)
N(9a)	0.8387(4)	0.3354(3)	0.1150(4)
C(10a)	0.9375(5)	0.3386(4)	0.0812(5)
C(11a)	0.9961(6)	0.2837(4)	0.0378(5)
H(11a)	0.9699(6)	0.2372(4)	0.0297(5)
C(12a)	1.0926(6)	0.2955(5)	0.0063(6)
H(12a)	1.1338(6)	0.2570(5)	-0.0263(6)
C(13a)	1.1311(6)	0.3592(5)	0.0199(6)
H(13a)	1.1994(6)	0.3657(5)	-0.0010(6)
C(14a)	1.0741(5)	0.4141(4)	0.0629(5)
H(14a)	1.1013(5)	0.4602(4)	0.0718(5)
C(15a)	0.9769(5)	0.4039(4)	0.0940(5)
N(16a)	0.9113(4)	0.4574(3)	0.1344(4)
C(17a)	0.9368(5)	0.5133(4)	0.1763(6)
H(17a)	0.999(4)	0.516(3)	0.182(4)
C(18a)	0.8786(5)	0.5720(4)	0.2160(5)

Çizelge 3.7. ' nin devamı

C(19a)	0.9202(6)	0.6305(5)	0.2500(6)
H(19a)	0.9874(6)	0.6295(5)	0.2488(6)
C(20a)	0.8681(8)	0.6892(5)	0.2850(6)
H(20a)	0.8975(8)	0.7298(5)	0.3101(6)
C(21a)	0.7747(7)	0.6910(5)	0.2857(6)
H(21a)	0.7383(7)	0.7337(5)	0.3093(6)
C(22a)	0.7313(6)	0.6351(4)	0.2536(6)
H(22a)	0.6641(6)	0.6376(4)	0.2555(6)
C(23a)	0.7821(5)	0.5737(4)	0.2179(5)
O(24a)	0.7377(3)	0.5212(2)	0.1868(4)
O(25)	0.7749(3)	0.4420(2)	-0.0141(3)
O(26)	0.5071(6)	-0.0543(5)	0.0589(7)
C(27)	0.464(1)	0.0066(5)	0.1064(8)
C(28)	0.4186(7)	0.0362(6)	0.0351(8)

**Çizelge 3.8. DEM(1) kristalindeki atomların ısısal titreşim tensörünün elemanları**

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Fe(1)	0.0441(7)	0.0532(7)	0.0508(6)	0.0010(6)	-0.0166(5)	0.0039(5)
O(1)	0.052(3)	0.061(4)	0.089(4)	-0.009(3)	-0.021(3)	0.008(3)
C(2)	0.059(6)	0.058(6)	0.042(5)	-0.015(4)	-0.021(4)	0.019(5)
C(3)	0.057(5)	0.071(6)	0.072(6)	-0.024(5)	-0.027(4)	0.019(5)
C(4)	0.099(8)	0.071(7)	0.073(6)	-0.024(5)	-0.044(6)	0.043(6)
C(5)	0.100(7)	0.058(6)	0.085(7)	-0.001(5)	-0.027(6)	0.010(6)
C(6)	0.078(6)	0.058(6)	0.068(6)	-0.004(5)	-0.022(5)	0.020(5)
C(7)	0.056(6)	0.051(5)	0.039(4)	-0.006(4)	-0.016(4)	0.011(4)
C(8)	0.047(6)	0.063(6)	0.034(4)	-0.001(4)	-0.016(4)	0.007(5)
N(9)	0.048(4)	0.043(4)	0.043(4)	-0.001(3)	-0.015(3)	0.005(3)
C(10)	0.035(5)	0.051(5)	0.047(5)	-0.003(4)	-0.014(4)	0.010(4)
C(11)	0.048(5)	0.061(5)	0.059(5)	0.008(4)	-0.013(4)	-0.003(2)
C(12)	0.041(5)	0.078(6)	0.062(5)	0.003(5)	-0.013(4)	0.004(5)
C(13)	0.049(5)	0.070(6)	0.063(5)	-0.00000	-0.023(4)	0.010(5)
C(14)	0.047(5)	0.054(5)	0.061(5)	0.001(4)	-0.023(4)	0.008(4)
C(15)	0.035(5)	0.058(5)	0.040(4)	-0.001(1)	-0.009(4)	-0.002(1)
N(16)	0.054(4)	0.038(4)	0.054(4)	0.003(3)	-0.023(3)	0.004(3)
C(17)	0.046(5)	0.056(5)	0.078(6)	0.012(5)	-0.020(5)	-0.004(4)
C(18)	0.060(6)	0.061(6)	0.080(6)	0.022(5)	-0.031(5)	-0.007(5)
C(19)	0.067(7)	0.109(8)	0.155(9)	0.072(8)	-0.026(7)	-0.015(6)

Çizelge 3.8.' in devamı

C(20)	0.093(8)	0.107(8)	0.146(9)	0.071(7)	-0.043(8)	-0.018(7)
C(21)	0.084(7)	0.098(8)	0.094(7)	0.039(6)	-0.014(6)	-0.042(6)
C(22)	0.063(6)	0.084(7)	0.082(6)	0.015(6)	-0.015(5)	-0.015(5)
C(23)	0.073(6)	0.062(6)	0.047(5)	0.007(4)	-0.018(5)	-0.012(5)
O(24)	0.055(3)	0.090(4)	0.065(3)	0.016(3)	-0.006(3)	0.007(3)
Fe(1a)	0.042(6)	0.044(6)	0.051(6)	0.001(5)	-0.017(5)	-0.003(5)
O(1a)	0.056(3)	0.050(3)	0.068(4)	0.004(3)	-0.009(3)	-0.012(3)
C(2a)	0.050(5)	0.062(6)	0.039(5)	0.002(4)	-0.010(4)	-0.006(5)
C(3a)	0.056(6)	0.081(6)	0.071(6)	0.017(5)	-0.019(5)	-0.021(5)
C(4a)	0.063(6)	0.109(9)	0.078(7)	0.029(6)	-0.030(5)	-0.040(6)
C(5a)	0.098(8)	0.068(7)	0.076(7)	0.029(5)	-0.047(6)	-0.043(6)
C(6a)	0.089(7)	0.056(6)	0.050(5)	0.010(4)	-0.029(5)	-0.014(5)
C(7a)	0.058(5)	0.054(5)	0.035(4)	0.007(4)	-0.018(4)	-0.016(5)
C(8a)	0.083(7)	0.047(6)	0.037(5)	0.004(4)	-0.024(5)	0.007(5)
N(9a)	0.045(4)	0.046(4)	0.046(4)	0.007(3)	-0.018(3)	-0.003(3)
C(10a)	0.046(5)	0.051(5)	0.035(4)	0.003(4)	-0.014(4)	0.013(4)
C(11a)	0.072(6)	0.060(6)	0.049(5)	0.007(4)	-0.022(4)	0.015(5)
C(12a)	0.057(6)	0.092(7)	0.060(6)	0.002(5)	-0.012(5)	0.032(5)
C(13a)	0.053(8)	0.096(7)	0.061(6)	0.018(6)	-0.013(5)	0.002(6)
C(14a)	0.053(5)	0.069(6)	0.050(5)	0.012(4)	-0.013(4)	0.004(5)
C(15a)	0.047(5)	0.053(5)	0.038(4)	0.007(4)	-0.013(4)	0.006(4)
N(16a)	0.046(4)	0.041(4)	0.043(4)	0.005(3)	-0.015(3)	-0.008(3)
C(17a)	0.046(5)	0.061(6)	0.054(5)	0.010(4)	-0.019(4)	-0.006(5)
C(18a)	0.061(5)	0.051(5)	0.047(5)	-0.001(3)	-0.020(4)	-0.015(5)

**Çizelge 3.8. ' in devamı**

C(19a)	0.077(6)	0.075(6)	0.062(6)	-0.004(5)	-0.020(5)	-0.019(5)
C(20a)	0.119(9)	0.075(7)	0.071(7)	-0.028(5)	-0.018(6)	-0.029(7)
C(21a)	0.095(8)	0.072(7)	0.089(7)	-0.018(5)	-0.004(6)	0.005(6)
C(22a)	0.068(6)	0.055(5)	0.078(6)	-0.017(5)	-0.004(5)	-0.006(5)
C(23a)	0.059(5)	0.050(5)	0.047(5)	-0.002(4)	-0.007(4)	-0.002(5)
O(24a)	0.052(3)	0.051(3)	0.078(4)	-0.011(3)	-0.021(3)	0.002(1)
O(25)	0.056(3)	0.052(3)	0.057(3)	0.001(3)	-0.024(2)	0.002(3)
O(26)	0.182(8)	0.189(9)	0.167(8)	0.087(7)	-0.032(6)	-0.007(4)
C(27)	0.277(5)	0.079(7)	0.104(8)	-0.022(6)	-0.037(9)	0.079(9)
C(28)	0.117(8)	0.212(3)	0.094(8)	0.061(8)	0.027(7)	0.053(8)

**Çizelge 3.9.** DEM(1) kristalindeki bazı bağ uzunlukları, (Å)

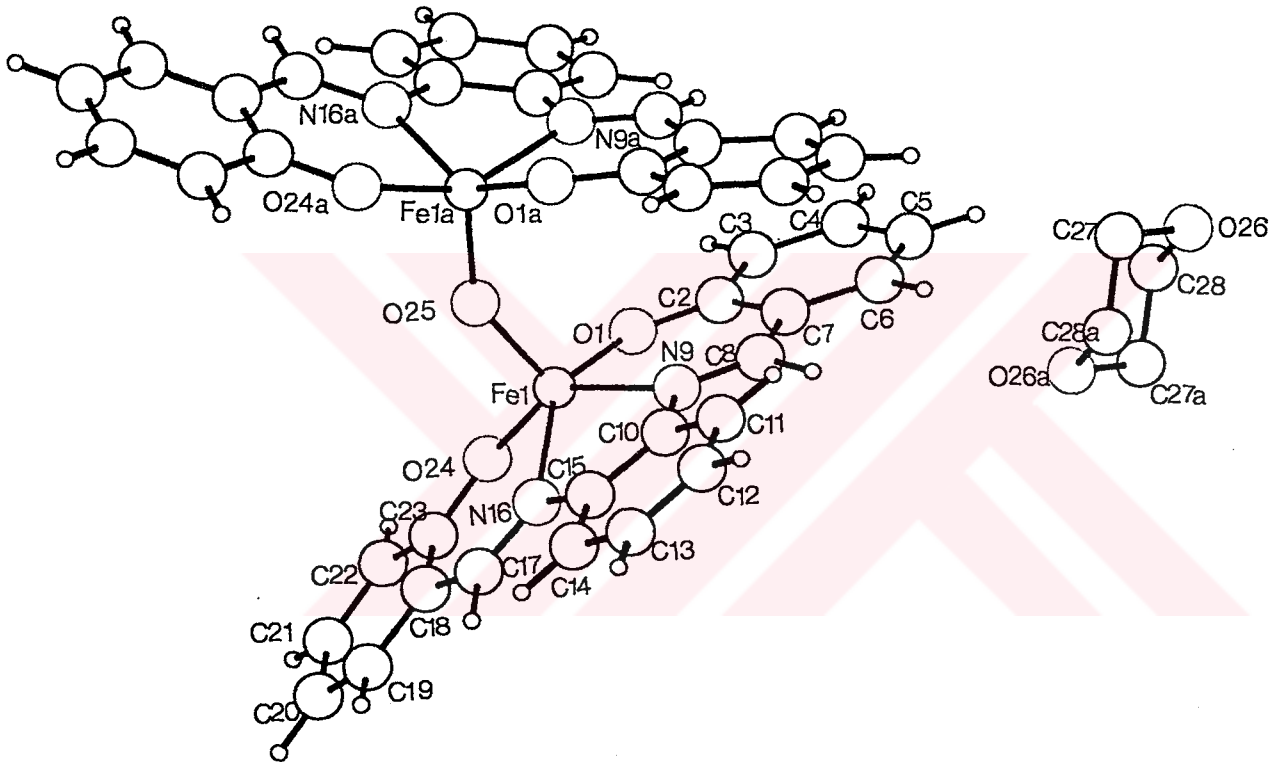
Fe(1) - O(25)	:	1.788(4)
Fe(1) - O(1)	:	1.911(5)
Fe(1) - O(24)	:	1.916(5)
Fe(1) - N(9)	:	2.104(5)
Fe(1) - N(16)	:	2.132(6)

Fe(1a) - O(25)	:	1.786(4)
Fe(1a) - O(1a)	:	1.901(4)
Fe(1a) - O(24a)	:	1.893(5)
Fe(1a) - N(9a)	:	2.093(6)
Fe(1a) - N(16a)	:	2.103(6)

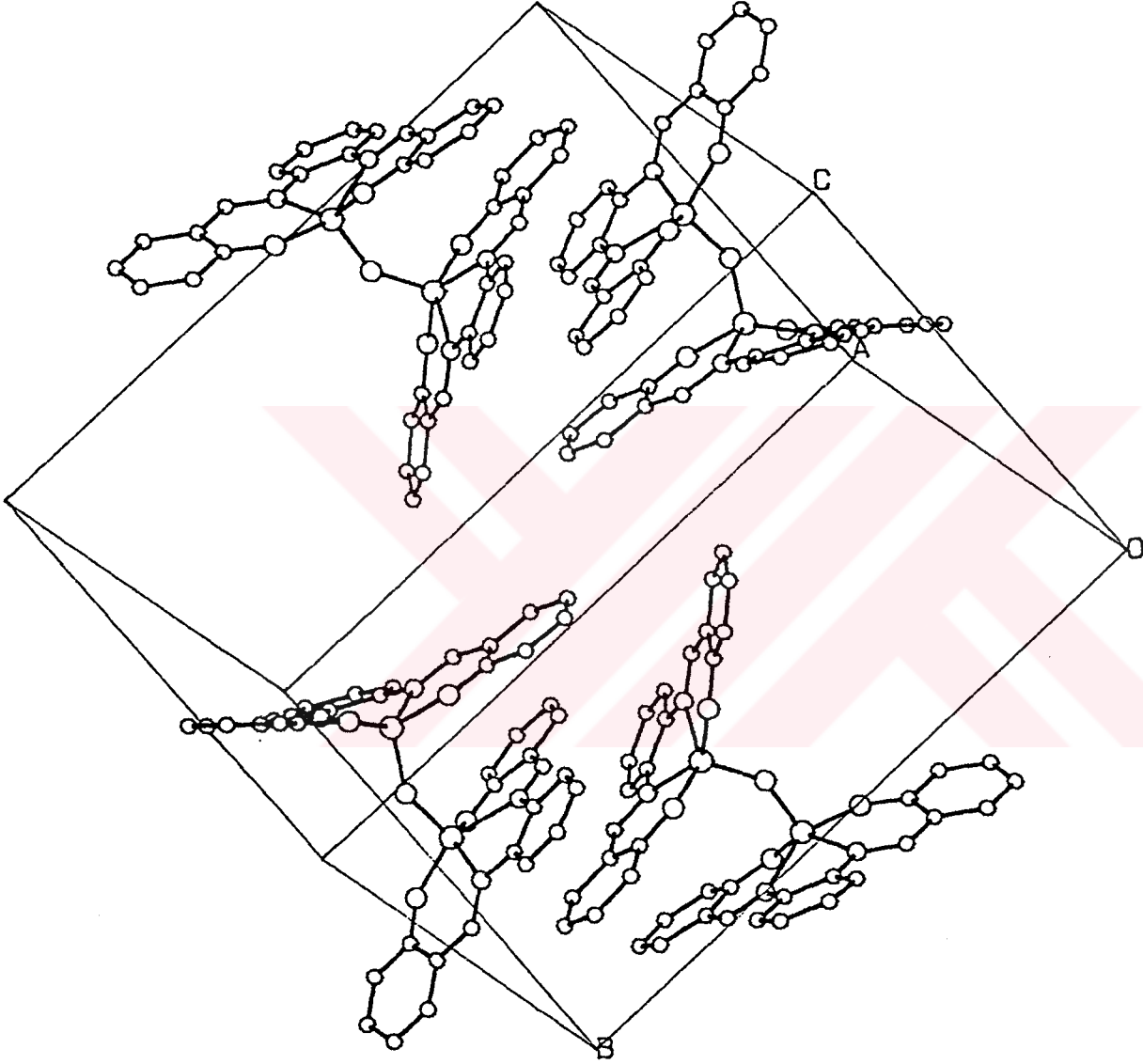


**Çizelge 3.10.** DEM(1) kristalindeki bazı bağ açıları, ( $^{\circ}$ )

Fe(1) - O(25) - Fe(1a)	:	145.0(3)
O(24) - Fe(1) - O(1)	:	91.5(2)
O(24) - Fe(1) - N(9)	:	142.4(2)
O(24) - Fe(1) - N(16)	:	86.8(2)
N(9) - Fe(1) - O(1)	:	86.9(2)
N(16) - Fe(1) - O(1)	:	146.1(2)
N(16) - Fe(1) - N(9)	:	142.4(2)
O(24a) - Fe(1a) - O(1a)	:	91.0(2)
O(24a) - Fe(1a) - N(9a)	:	150.8(2)
O(24a) - Fe(1a) - N(16a)	:	86.8(2)
N(9a) - Fe(1a) - O(1a)	:	87.7(2)
N(16a) - Fe(1a) - O(1a)	:	140.9(2)
N(16a) - Fe(1a) - N(9a)	:	76.2(2)



Şekil 3.6. DEM(1) molekülünün görünümü (PLUTO:Motherwell and Clegg 1978)



Şekil 3.7. DEM(1)' in birim hücreindeki görünümü(PLUTO:Motherwell and Clegg 1978 )

3.5.2. [ Fe L<sup>2</sup> Cl ]<sub>2</sub> ( L<sup>2</sup> = N - 2 - hidroksifenil - 3 - hidroksi - 2 - naftaldimin ), (DEM(2)) ' in Kristal Yapısı

Bu maddenin kristallografik verileri Çizelge 3.11. ' da , atomsal koordinatları Çizelge 3.12. ' de, ısısal titreşim tensörleri Çizelge 3.13. ' de, bağ uzunlukları Çizelge 3.14. ve bağ açıları ise Çizelge 3.15. ' de verilmiştir. Molekülün çizimi Şekil 3.8. ' de ve birim hücre çizimi ise Şekil 3.9. ' da verilmiştir.

Yapıdaki her bir demir(3) iyonu beşli koordinasyona sahiptir. Molekül simetri merkezine sahiptir ve iki demir(3) iyonu bu simetri merkeziyle birbirine bağlanmıştır. Demir(3) iyonları arasındaki ikili köprü, salisilaldehit grubundaki oksijen atomları tarafından sağlanmaktadır. Fe . . . Fe uzaklığı 3.348(2) Å dır. Fe - O(2) ve Fe - O(2A) köprü bağ uzunlukları sırasıyla 2.105(4) Å ve 1.982 (4) Å dır. Fe - O(2) - Fe(A) - O(2A) halkası simetri merkezi nedeniyle düzlemseldir.

Bu yeni tip dimer demir(3) kompleksinde, dikkati çeken ilk nokta Fe - O köprü bağ uzunluklarının büyük ve bağ açılarının küçük olmasıdır ( Bkz. Çizelge 3.13. ve 3.14.). Demir(3) iyonlarının koordinasyonunu, genelde O ve N atomları oluşturmaktadır. Ayrıca koordinasyondaki kararlılığı sağlamak için yapıya Cl atomuda girmiştir. Fe - Cl bağ uzunluğu 2.139(2) Å ' dır. Birbirine komşu iki molekül birim hücre içinde birbirine paralel olarak yerleşmiştir (Bkz. Şekil 3.9.) .

Yapıdaki tüm hidrojen atomlarının koordinatları AFIX kartı kullanılarak, geometrik olarak 0.98 Å bağ uzunluğunda hesaplanmıştır ve inceltilmemiştir. Hidrojen atomları hariç, yapıdaki tüm atomlar anizotropik olarak inceltilmiştir. Bu maddenin kristal yapısı ile ilgili çalışma, Z. Krist. ' de yayınlanmıştır (Elmalı et al. 1992b).

Çizelge 3.11.DEM(2) kristali için x-ışını kırınım deneyi ve yapı inceltme bilgileri

Difraktometre	: CAD - 4
Dalga boyu (MoK $\alpha$ ), ( $\text{Å}$ )	: 0.71069
Kristal sistemi	: triklinik
Uzay grubu	: P $\bar{1}$ (No:2)
$a$ , ( $\text{Å}$ )	: 8.185(1)
$b$ , ( $\text{Å}$ )	: 9.561(2)
$c$ , ( $\text{Å}$ )	: 9.914(1)
$\alpha$ , ( $^{\circ}$ )	: 101.96(1)
$\beta$ , ( $^{\circ}$ )	: 101.42(1)
$\gamma$ , ( $^{\circ}$ )	: 92.28(1)
$V$ , ( $\text{Å}^3$ )	: 741.3
Birim hücredeki molekül sayısı	: 1
Molekülün kapalı formülü	: C <sub>34</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub>
Molekülün kütlesi	: 705.16
Kristalin yoğunluğu(hes.), ( $gr.cm^{-3}$ )	: 1.579
$\theta_{max}$ , ( $^{\circ}$ )	: 23
$h$	: -9 $\rightarrow$ 9
$k$	: -10 $\rightarrow$ 10
$l$	: -10 $\rightarrow$ 10

## Çizelge 3.11. ' in devamı

Ölçülen yansıma sayısı	: 2353
Bağımsız yansıma sayısı	: 1729
Gözlenen yansıma sayısı	: 1294 ( $F > 4.0 \sigma(F)$ )
İncelenen parametre sayısı	: 204
$R$	: 0.047
$R_w$	: 0.0375
Kristalin şekli ve boyutları, ( $mm$ )	: prizmatik, 0.1 x 0.18 x 0.04
$F(000)$	: 358

**Çizelge 3.12.** DEM(2) kristalinin anizotropik inceltme sonunda bulunan atomsal koordinatları

Atom	x	y	z
Fe(1)	0.5827(1)	0.1613(1)	0.5965(1)
Cl(1)	0.4293(3)	0.2490(2)	0.7392(2)
N(1)	0.6083(6)	0.3096(5)	0.4738(5)
C(1)	0.7258(9)	0.4276(6)	0.5121(7)
H(1)	0.730(7)	0.493(5)	0.451(5)
C(2)	0.8619(8)	0.4702(6)	0.6346(6)
C(3)	0.9691(8)	0.6145(6)	0.6736(6)
C(4)	0.9421(9)	0.7229(6)	0.5987(7)
H(4)	0.849(1)	0.708(1)	0.516(1)
C(5)	1.0482(10)	0.8564(7)	0.6403(8)
H(5)	1.022(1)	0.928(1)	0.583(1)
C(6)	1.1869(10)	0.8934(7)	0.7571(8)
H(6)	1.255(1)	0.985(1)	0.781(1)
C(7)	1.2164(9)	0.7929(7)	0.8316(7)
H(7)	1.309(1)	0.810(1)	0.914(1)
C(8)	1.1102(9)	0.6538(6)	0.7913(7)
C(9)	1.1449(9)	0.5470(7)	0.8679(7)
H(9)	1.240(1)	0.565(1)	0.949(1)
C(10)	1.0441(9)	0.4107(7)	0.8305(7)
H(10)	1.077(1)	0.341(1)	0.888(1)
C(11)	0.9005(8)	0.3682(6)	0.7168(6)

Çizelge 3.12. ' nin devamı

O(1)	0.8097(6)	0.2362(4)	0.6877(4)
O(2)	0.4295(5)	0.0467(4)	0.4062(4)
C(12)	0.3928(8)	0.1261(6)	0.3070(6)
C(13)	0.2733(9)	0.0677(6)	0.1810(6)
H(13)	0.217(1)	-0.029(1)	0.162(1)
C(14)	0.2430(9)	0.1563(7)	0.0876(7)
H(14)	0.162(1)	0.124(1)	-0.002(1)
C(15)	0.3330(9)	0.2987(7)	0.1232(7)
H(15)	0.307(1)	0.360(1)	0.055(1)
C(16)	0.4545(6)	0.3560(6)	0.2480(6)
H(16)	0.513(1)	0.452(1)	0.266(1)
C(17)	0.4855(8)	0.2686(6)	0.3432(6)



**Çizelge 3.13.** DEM(2) kristalindeki atomların ısısal titreşim tensörünün elemanları

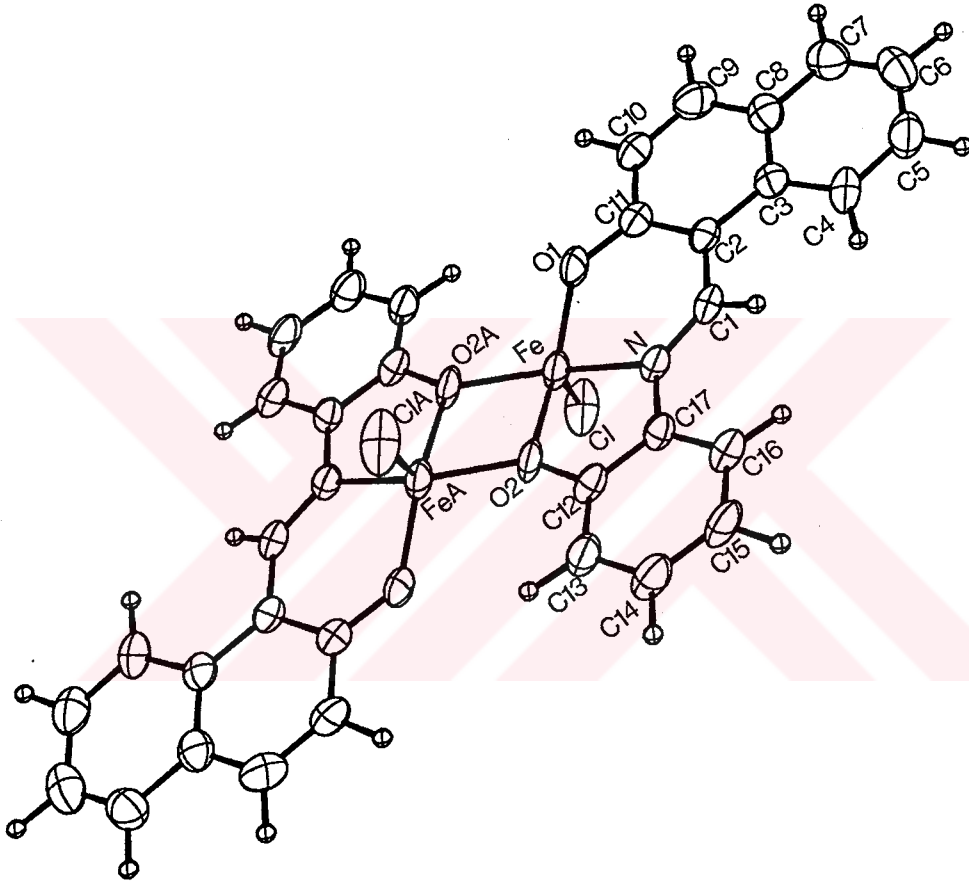
Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Fe	0.060(1)	0.027(1)	0.040(1)	0.013(1)	0.002(1)	0.007(1)
Cl(1)	0.118(2)	0.049(1)	0.083(1)	0.025(1)	0.053(1)	0.025(1)
N(1)	0.044(4)	0.032(3)	0.036(3)	0.010(2)	0.005(3)	0.011(3)
C(1)	0.048(5)	0.033(4)	0.038(4)	0.015(3)	0.011(4)	0.014(4)
C(2)	0.040(4)	0.034(3)	0.036(4)	0.010(3)	0.014(4)	0.011(3)
C(3)	0.039(4)	0.035(4)	0.043(4)	0.007(3)	0.016(4)	0.008(3)
C(4)	0.072(5)	0.036(4)	0.062(5)	0.021(3)	0.018(4)	0.009(4)
C(5)	0.073(6)	0.045(4)	0.078(6)	0.026(4)	0.022(5)	0.012(4)
C(6)	0.068(6)	0.041(4)	0.091(6)	0.004(4)	0.035(5)	-0.006(4)
C(7)	0.057(5)	0.053(5)	0.058(5)	-0.001(4)	0.008(4)	0.001(4)
C(8)	0.052(5)	0.038(4)	0.052(4)	0.006(3)	0.020(4)	0.005(4)
C(9)	0.051(5)	0.074(5)	0.050(4)	0.017(4)	-0.003(4)	0.005(4)
C(10)	0.055(5)	0.056(4)	0.066(5)	0.032(4)	-0.007(5)	0.005(4)
C(11)	0.042(5)	0.042(4)	0.046(4)	0.012(3)	0.002(4)	0.007(4)
O(1)	0.065(3)	0.036(2)	0.057(3)	0.027(2)	-0.010(3)	0.002(2)
O(2)	0.073(3)	0.026(2)	0.044(3)	0.016(2)	-0.002(2)	0.013(2)
C(12)	0.050(5)	0.036(4)	0.033(4)	0.007(3)	0.010(4)	0.018(4)
C(13)	0.065(5)	0.036(4)	0.046(4)	0.011(3)	-0.001(4)	0.011(4)
C(14)	0.072(6)	0.053(4)	0.042(4)	0.012(4)	-0.001(4)	0.019(4)
C(15)	0.074(6)	0.053(4)	0.046(4)	0.028(4)	0.000(4)	0.022(4)
C(16)	0.058(5)	0.042(4)	0.045(4)	0.017(3)	0.008(4)	0.016(4)
C(17)	0.044(4)	0.030(4)	0.036(4)	0.006(3)	0.009(4)	0.010(3)

Çizelge 3.14. DEM(2) kristalindeki bağ uzunlukları, (Å)

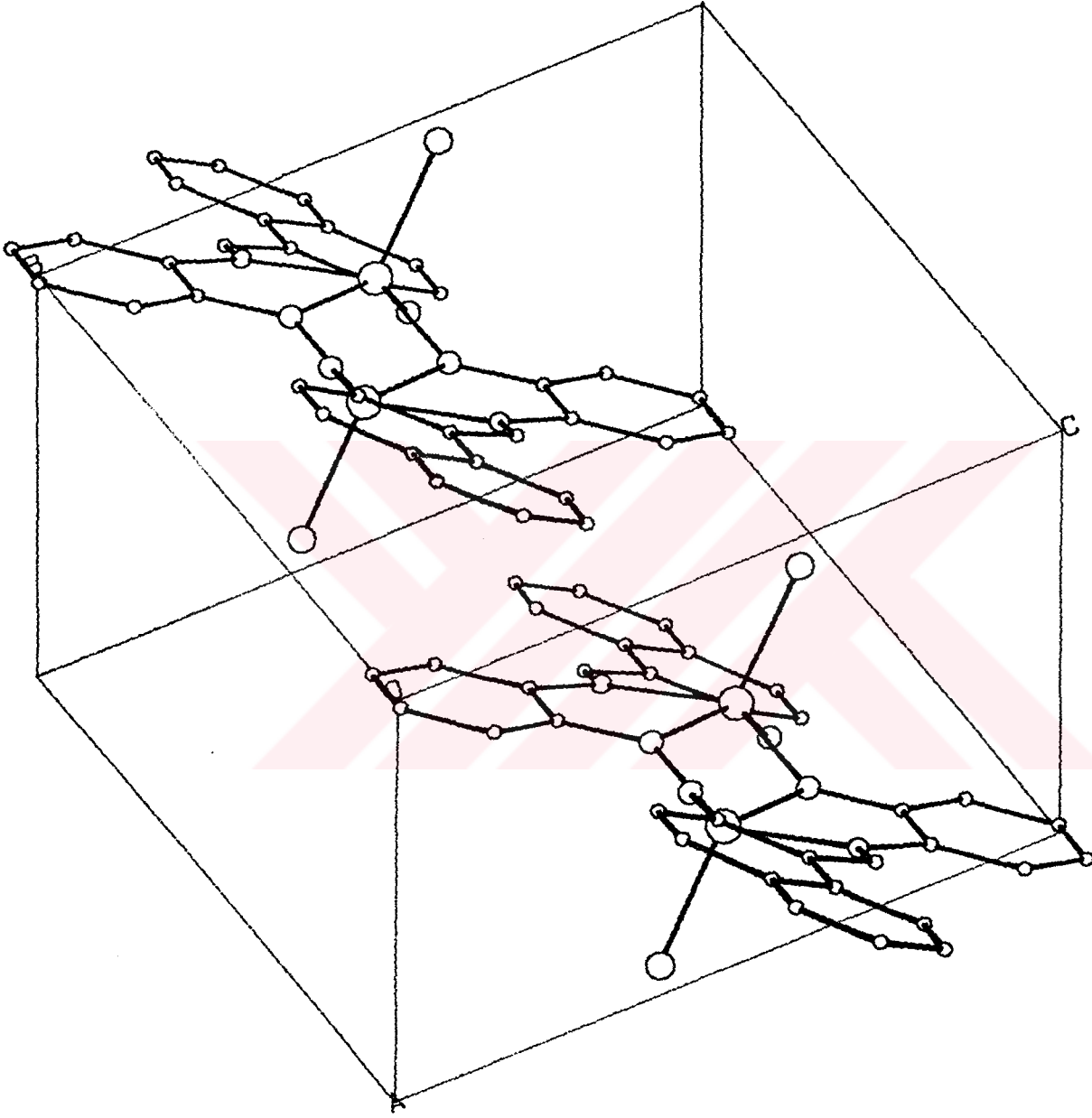
Fe ... Fe(A)	: 3.348(2)	C(13) - C(14)	: 1.374(7)
Fe - Cl(1)	: 2.139(2)	C(14) - C(15)	: 1.463(8)
Fe - N	: 2.081(4)	C(15) - C(16)	: 1.417(8)
Fe - O(1)	: 1.934(4)	C(16) - C(17)	: 1.380(7)
Fe - O(2)	: 2.105(4)		
Fe - O(2A)	: 1.982(4)		
N - C(1)	: 1.390(7)		
N - C(17)	: 1.444(7)		
C(1) - C(2)	: 1.451(8)		
C(2) - C(3)	: 1.540(8)		
C(2) - C(11)	: 1.402(7)		
C(3) - C(4)	: 1.396(7)		
C(3) - C(8)	: 1.444(8)		
C(4) - C(5)	: 1.451(9)		
C(5) - C(6)	: 1.426(9)		
C(6) - C(7)	: 1.329(8)		
C(7) - C(8)	: 1.495(8)		
C(8) - C(9)	: 1.400(8)		
C(9) - C(10)	: 1.452(9)		
C(10) - C(11)	: 1.437(8)		
O(1) - C(11)	: 1.386(7)		
O(2) - C(12)	: 1.357(6)		
C(12) - C(13)	: 1.419(8)		
C(12) - C(17)	: 1.472(8)		

**Çizelge 3.15. DEM(2) kristalindeki bağ açıları, (°)**

Fe - O(2) - Fe(A)	:	110.0(2)
N - Fe - Cl	:	107.0(1)
O(1) - Fe - Cl	:	106.0(1)
O(1) - Fe - N	:	82.6(2)
O(2) - Fe - Cl	:	109.4(1)
O(2) - Fe - N	:	81.9(2)
O(2) - Fe - O(1)	:	144.1(2)
C(1) - N - Fe	:	125.1(4)
C(17) - N - Fe	:	108.7(4)
C(17) - N - C(1)	:	126.2(5)
O(1) - C(11) - C(2)	:	122.4(6)
O(1) - C(11) - C(10)	:	123.1(5)
C(11) - O(1) - Fe	:	135.5(3)
C(12) - O(2) - Fe	:	113.6(3)
C(13) - C(12) - O(2)	:	119.2(5)
C(17) - C(12) - O(2)	:	114.8(5)
C(12) - C(17) - N(1)	:	119.1(5)
C(16) - C(17) - N(1)	:	122.6(5)



Şekil 3.8. DEM(2) molekülünün görünümü ( ORTEP II: Johnson 1976)



Şekil 3.9. DEM(2)' nin birim hücreindeki görünümü(PLUTO: Motherwell and Clegg 1978)

### 3.5.3. $[\text{FeL}^3\text{Cl}]_2$ ( $\text{L}^3 = \text{N} - 2 - \text{hidroksi} - 4 - \text{klorofenil} - 3 - \text{hidroksi} - 2 - \text{naftaldimin}$ ), (DEM(3)) ' in Kristal Yapısı

Bu maddenin kristallografik verileri Çizelge 3.16.' de, atomsal koordinatları Çizelge 3.17. ' da, ısısal titreşim tensörleri Çizelge 3.18. ' de, bağ uzunlukları Çizelge 3.19. ' de ve bağ açıları ise Çizelge 3.20. ' da verilmiştir. Molekülün çizimi Şekil 3.10. ' da ve birim hücre çizimi ise Şekil 3.11. ' de verilmiştir.

DEM(3) kompleksi, DEM(2) ile ve bir sonraki kısımda incelenecek DEM(4) ile benzer geometriye sahiptir. Bu güne kadar yapılan çalışmalarda, demir(3)' ün bu şekilde koordinasyona girdiği yapılara rastlanmaması nedeniyle, kullanılan ligandlarda küçük değişiklikler yaparak benzer geometriler elde edilmiştir. Bu, özellikle bir sonraki bölümde inceleyeceğimiz magnetik özellikler için yapılmıştır.

Bu yapıdaki  $\text{Fe}^{+3}$  iyonu, DEM(2) yapısındaki  $\text{Fe}^{+3}$  iyonu ile aynı koordinasyona sahiptir. Bu iki madde arasındaki tek fark, bu yapıda salisilaldehit grubundaki benzen halkasına hidrojen atomu yerine klor atomu bağlanmasıdır. Fe - O(2) ve Fe - O(2A) köprü bağ uzunlukları sırasıyla 2.047(8) Å ve 1.951(8) Å dır. Fe - O(2) - Fe(A) köprü bağ açısı ise 105.6(3)<sup>o</sup> dir.

İlk dikkati çeken nokta, bu yapıdaki Fe . . . Fe uzaklığı 3.186(4) Å olup DEM(2) ' dekinden (3.348(2)Å) oldukça küçüktür (Bkz. Çizelge 3.13.). Yine ortalama <Fe - O> köprü bağ uzaklığı (1.999 Å), DEM(2)' dekinden (2.044 Å) küçüktür. Bu geometrik parametrelerdeki farklılığın sonucu olarak , bu yapıdaki köprü bağ açısı DEM(2) ' dekinden (110.0(2)<sup>o</sup> ) oldukça küçüktür.

Yapıdaki tüm hidrojen atomlarının koordinatları AFIX kartı kullanılarak, geometrik olarak 0.98 Å da hesaplanmış ve inceltilmemiştir. Ölçülen şiddetlerin zayıf olması nedeniyle, hidrojen atomları gibi karbon atomlarında izotropik olarak inceltilmiştir. Diğer tüm atomlar anizotropik olarak inceltilmiştir. Bu

maddenin kristal yapısını içeren çalışma, Acta Cryst. ' de (Elmalı et al. 1993c) yayınlanmıştır.

Çizelge 3.16.DEM(3) kristali için x-ışını kırınım deneyi ve yapı inceltme bilgileri

Difraktometre	: CAD - 4
Dalga boyu(MoK $\alpha$ ) , ( $\text{\AA}$ )	: 0.71069
Kristal sistemi	: monoklinik
Uzay grubu	: P2 <sub>1</sub> /c (No:14)
$a$ , ( $\text{\AA}$ )	: 7.960(1)
$b$ , ( $\text{\AA}$ )	: 20.467(2)
$c$ , ( $\text{\AA}$ )	: 11.565(1)
$\beta$ , ( $^{\circ}$ )	: 125.06(1)
$V$ , ( $\text{\AA}^3$ )	: 1542.3
Birim hücredeki molekül sayısı	: 2
Molekülün kapalı formülü	: C <sub>34</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> Fe <sub>2</sub>
Molekülün kütlesi	: 774.04
Kristalin yoğunluğu (hes.) , ( $gr. cm^{-3}$ )	: 1.666
$\theta_{max}$ , ( $^{\circ}$ )	: 23
$h$	: -8 $\rightarrow$ 8
$k$	: 0 $\rightarrow$ 22
$l$	: -12 $\rightarrow$ 12

## Çizelge 3.16. ' nın devamı

Ölçülen yansıma sayısı	: 2973
Bağımsız yansıma sayısı	: 1620
Gözlenen yansıma sayısı	: 869 ( $F > 4.0 \sigma(F)$ )
İncelenen parametre sayısı	: 124
$R$	: 0.0685
$R_w$	: 0.0489
Kristalin şekli ve boyutları, (mm)	: prizmatik, 0.2 x 0.1 x 0.025
$F(000)$	: 780



Çizelge 3.17. DEM(3) kristalinin anizotropik inceltme sonunda bulunan atomsal koordinatları

Atom	x	y	z
Fe	0.0899(4)	0.5439(1)	0.6373(2)
Cl(1)	0.3547(7)	0.6042(2)	0.6915(4)
N	0.1978(17)	0.4872(5)	0.8137(10)
C(1)	0.2093(21)	0.5048(6)	0.9230(13)
H(1)	0.276(2)	0.475(1)	1.003(1)
C(2)	0.1251(21)	0.5626(5)	0.9372(11)
C(3)	0.1634(21)	0.5776(6)	1.0707(12)
C(4)	0.2854(20)	0.5424(7)	1.1939(11)
H(4)	0.353(2)	0.503(1)	1.191(1)
C(5)	0.3200(20)	0.5605(6)	1.3208(12)
H(5)	0.406(2)	0.534(1)	1.405(1)
C(6)	0.2318(22)	0.6165(6)	1.3309(13)
H(6)	0.257(2)	0.630(1)	1.421(1)
C(7)	0.1118(23)	0.6527(7)	1.2138(13)
H(7)	0.049(2)	0.692(1)	1.221(1)
C(8)	0.0713(23)	0.6369(6)	1.0825(13)
C(9)	-0.0581(22)	0.6734(6)	0.9601(13)
H(9)	-0.117(2)	0.714(1)	0.968(1)
C(10)	-0.1033(24)	0.6580(6)	0.8320(13)
H(10)	-0.201(2)	0.684(1)	0.749(1)
C(11)	-0.0076(23)	0.6006(7)	0.8200(13)

Çizelge 3.17. ' nin devamı

O(1)	0.1146(14)	0.4552(4)	0.5668(7)
O(2)	-0.0614(14)	0.5897(4)	0.6903(8)
C(12)	0.2256(21)	0.4107(6)	0.6708(12)
C(13)	0.2878(22)	0.3524(6)	0.6432(13)
H(13)	0.256(2)	0.343(1)	0.549(1)
C(14)	0.3993(22)	0.3082(6)	0.7560(13)
H(14)	0.446(2)	0.267(1)	0.741(1)
C(15)	0.4417(23)	0.3211(6)	0.8863(13)
Cl(2)	0.5672(8)	0.2641(2)	1.0188(4)
C(16)	0.3811(21)	0.3800(6)	0.9122(12)
H(16)	0.417(2)	0.390(1)	1.007(1)
C(17)	0.2719(21)	0.4240(6)	0.8029(12)

Çizelge 3.18.DEM(3) kristalindeki atomların ısısal titreşim tensörünün elemanları

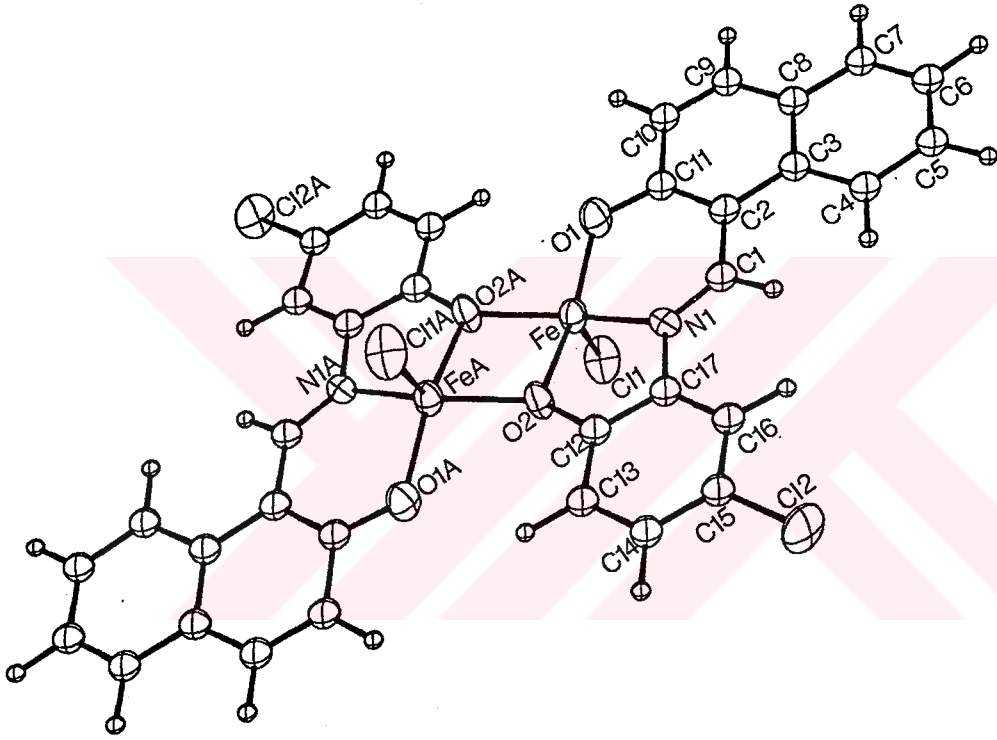
Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Fe	0.057(2)	0.024(1)	0.029(1)	-0.001(1)	0.021(1)	0.003(2)
Cl(1)	0.072(4)	0.051(3)	0.050(2)	-0.000(2)	0.030(3)	-0.017(3)
N	0.020(9)	0.037(7)	0.022(6)	-0.004(5)	0.009(6)	-0.006(7)
C(1)	0.029(4)					
C(2)	0.025(4)					
C(3)	0.034(4)					
C(4)	0.035(3)					
C(5)	0.044(4)					
C(6)	0.043(4)					
C(7)	0.048(4)					
C(8)	0.040(4)					
C(9)	0.050(5)					
C(10)	0.046(4)					
C(11)	0.041(4)					
O(1)	0.067(8)	0.021(5)	0.034(5)	0.000(5)	0.025(5)	0.016(7)
O(2)	0.061(9)	0.047(7)	0.039(5)	-0.004(5)	0.033(6)	-0.012(6)
C(12)	0.026(3)					
C(13)	0.042(4)					
C(14)	0.039(4)					
C(15)	0.035(4)					
Cl(2)	0.096(5)	0.038(2)	0.055(2)	0.021(2)	0.034(3)	0.030(3)
C(16)	0.028(4)					
C(17)	0.025(4)					

Çizelge 3.19. DEM(3) kristalindeki bağ uzunlukları, (Å)

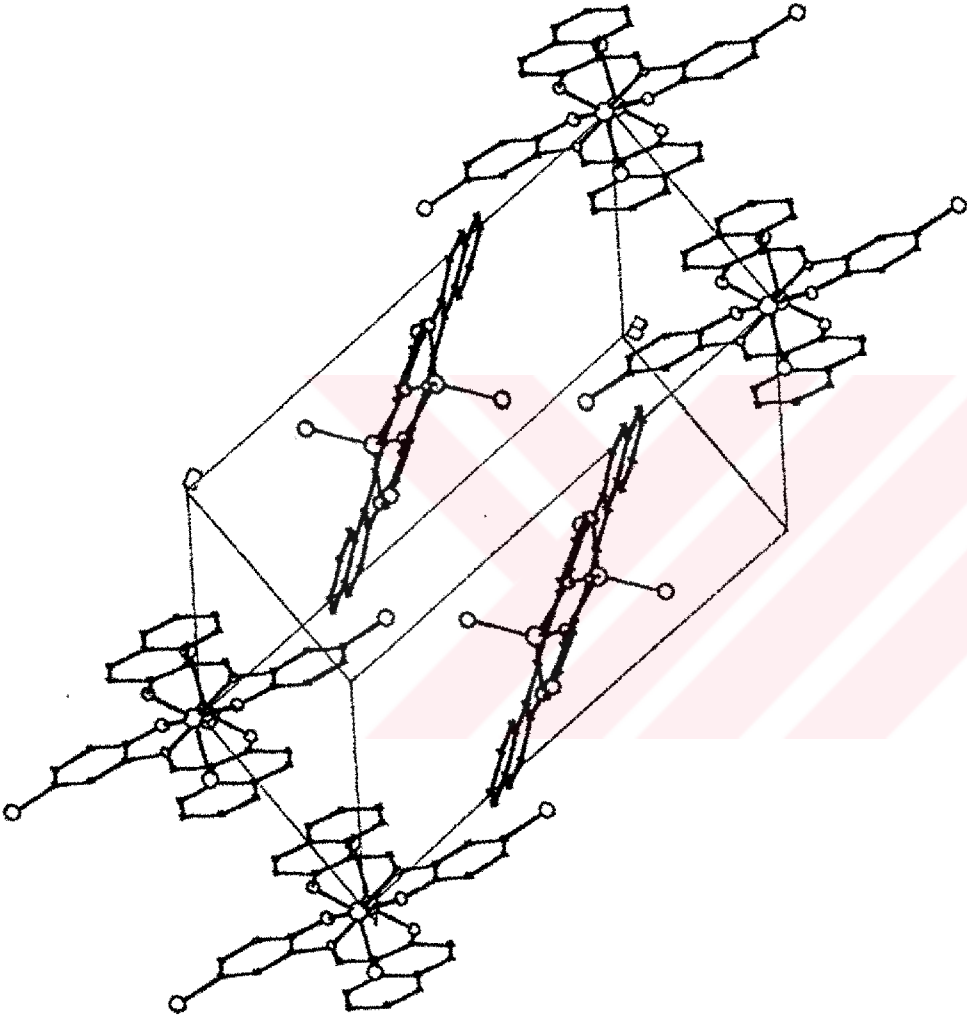
Fe . . . Fe(A)	: 3.186(4)	C(13) - C(14)	: 1.407(16)
Fe - Cl(1)	: 2.200(5)	C(14) - C(15)	: 1.368(15)
Fe - N	: 2.058(9)	Cl(2) - C(15)	: 1.717(12)
Fe - O(1)	: 1.884(9)	C(15) - C(16)	: 1.354(15)
Fe - O(2)	: 2.047(8)	C(16) - C(17)	: 1.379(15)
Fe - O(2A)	: 1.951(8)	C(12) - C(17)	: 1.377(14)
N - C(1)	: 1.267(12)		
N - C(17)	: 1.455(14)		
C(1) - C(2)	: 1.415(15)		
C(2) - C(3)	: 1.425(14)		
C(2) - C(11)	: 1.382(15)		
C(3) - C(4)	: 1.380(14)		
C(3) - C(8)	: 1.464(16)		
C(4) - C(5)	: 1.379(13)		
C(5) - C(6)	: 1.384(15)		
C(6) - C(7)	: 1.345(16)		
C(7) - C(8)	: 1.398(14)		
C(8) - C(9)	: 1.395(16)		
C(9) - C(10)	: 1.345(15)		
C(10) - C(11)	: 1.451(17)		
C(2) - C(11)	: 1.382(15)		
O(2) - C(11)	: 1.321(12)		
O(1) - C(12)	: 1.354(13)		
C(12) - C(13)	: 1.398(16)		

Çizelge 3.20. DEM(3) kristalindeki bağ açıları,(<sup>o</sup>)

Fe - O(2) - Fe(A)	:	105.6(3)
N - Fe - Cl(1)	:	104.4(3)
O(1) - Fe - Cl(1)	:	108.4(3)
O(1) - Fe - N	:	79.2(3)
O(2) - Fe - Cl(1)	:	108.4(3)
O(2) - Fe - N	:	86.5(4)
O(2) - Fe - O(1)	:	142.8(4)
C(1) - N - Fe	:	125.3(9)
C(17) - N - Fe	:	112.1(7)
C(17) - N - C(1)	:	122.6(10)
O(2) - C(11) - C(2)	:	125.8(13)
O(2) - C(11) - C(10)	:	113.6(12)
C(12) - O(1) - Fe	:	113.9(7)
C(11) - O(2) - Fe	:	127.0(9)
C(13) - C(12) - O(1)	:	120.4(1)
C(17) - C(12) - O(1)	:	118.4(11)
C(12) - C(17) - N	:	114.0(11)
C(16) - C(17) - N	:	125.0(11)
C(2) - C(1) - N	:	125.9(12)



Şekil 3.10. DEM(3) molekülünün görünümü (ORTEP II : Johnson 1976)



Şekil 3.11. DEM(3) ' ün birim hücrenin görünümü (PLUTO : Motherwell and Clegg 1978)

### 3.5.4. [ FeL<sup>4</sup>(CH<sub>3</sub>O)Cl]<sub>2</sub> (L<sup>4</sup> = N - 2 - hidroksi - 4 - klorofenil - salisilaldimin) , (DEM(4)) ' in Kristal Yapısı

Bu maddenin kristallografik verileri Çizelge 3.21. ' de, atomsal koordinatları Çizelge 3.22. ' de, ısısal titreşim tensörleri Çizelge 3.23.' de, bağ uzunlukları Çizelge 3.24. ' de ve bağ açıları ise Çizelge 3.25. ' de verilmiştir. Molekülün çizimi Şekil 3.12. ' de ve birim hücre çizimi ise Şekil 3.13.' de verilmiştir.

Bu yapıda, DEM(2) ve DEM(3) ile benzer geometriye sahiptir. Yalnız bu yapıda ki Fe<sup>+3</sup> iyonları 6 ' lı koordinasyona sahiptir. Önceki iki yapıdan farklı olarak Fe<sup>+3</sup> iyonları (CH<sub>3</sub>O)<sup>-</sup> grubuyla da koordinasyona girmektedir. Fe . . . Fe uzaklığı 3.216(2) Å ' dür. Bu değer, DEM(2) ile DEM(3) için bulunan değerlerin arasındadır(Bkz. Çizelge 3.13. ve Çizelge 3.18.). Fe - O(2) ve Fe - O(2A) köprü bağ uzunlukları sırasıyla 2.047(4) Å ve 2.003(4) Å dür. Fe - O(2) - Fe(A) köprü bağ açısı ise 105.1(2)<sup>o</sup> dir ve bu değer DEM(3) ile çok iyi uyuşmaktadır.

Demir(3) atomlarının 6 ' lı koordinasyona sahip olması nedeniyle her bir demir atomunun etrafı çok doludur. Bu nedenle Fe - Cl bağ uzunluğu 2.332(2) Å olarak bulunmuştur ve bu değer DEM(2) ile DEM(3) ' dekinden oldukça büyüktür. Yine Fe - N bağı diğer iki yapıdan daha büyüktür (Bkz. Çizelge 3.13. ve Çizelge 3.18.).

Yapıdaki tüm hidrojen atomları AFIX kartı kullanılarak, geometrik olarak 0.98 Å bağ uzunluğunda hesaplanmış ve inceltilmemiştir. Hidrojen atomu dışındaki tüm atomlar anizotropik olarak inceltilmiştir.



Çizelge 3.21. DEM(4) kristali için x - ışını kırınım deneyi ve yapı inceltme bilgileri

Difraktometre	: CAD - 4
Dalga boyu(MoK $\alpha$ ), ( $\text{\AA}$ )	: 0.71069
Kristal sistemi	: monoklinik
Uzay grubu	: P2 <sub>1</sub> /c (No : 14)
$a$ , ( $\text{\AA}$ )	: 7.347(1)
$b$ , ( $\text{\AA}$ )	: 21.390(1)
$c$ , ( $\text{\AA}$ )	: 9.555(2)
$\beta$ , ( $^{\circ}$ )	: 104.924(9)
$V$ , ( $\text{\AA}^3$ )	: 1450.8
Birim hücredeki molekül sayısı	: 2
Molekülün kapalı formülü	: C <sub>28</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Cl <sub>4</sub> Fe <sub>2</sub>
Molekülün kütlesi	: 738.02
Kristalin yoğunluğu (hes.), ( $gr.cm^{-3}$ )	: 1.689
$\theta_{max}$ , ( $^{\circ}$ )	: 23
$h$	: 0 $\rightarrow$ 8
$k$	: 0 $\rightarrow$ 23
$l$	: -10 $\rightarrow$ 10

Çizelge 3.21. ' in devamı

Ölçülen yansıma sayısı	: 2275
Bağımsız yansıma sayısı	: 1791
Gözlenen yansıma sayısı	: 1497 ( $F > 4.0 \sigma(F)$ )
İncelenen parametre sayısı	: 194
$R$	: 0.0423
$R_w$	: 0.0388
Kristalin şekili ve boyutları, (mm)	: iğne, 0.48 x 0.11 x 0.06
$F(000)$	: 748

**Çizelge 3.22.** DEM(4) kristalinin anizotropik inceltme sonucunda bulunan atomsal koordinatları

Atom	x	y	z
Fe	0.5052(1)	0.4555(1)	0.1366(1)
Cl(1)	0.2102(2)	0.4845(1)	0.1636(2)
N(1)	0.6587(7)	0.4923(2)	0.3356(4)
C(1)	0.6854(8)	0.4607(3)	0.4555(6)
H(1)	0.755(1)	0.482(1)	0.544(1)
C(2)	0.6245(8)	0.3987(3)	0.4727(6)
C(3)	0.6638(9)	0.3748(3)	0.6140(6)
H(3)	0.729(1)	0.401(1)	0.695(1)
C(4)	0.6145(10)	0.3161(3)	0.6428(7)
H(4)	0.646(1)	0.300(1)	0.742(1)
C(5)	0.5189(9)	0.2795(3)	0.5291(6)
H(5)	0.480(1)	0.237(1)	0.549(1)
C(6)	0.4767(9)	0.3005(3)	0.3877(6)
H(6)	0.408(1)	0.273(1)	0.309(1)
C(7)	0.5314(8)	0.3595(3)	0.3572(6)
O(1)	0.4975(6)	0.3769(2)	0.2192(4)
O(2)	0.5874(6)	0.5412(2)	0.0797(4)
C(8)	0.6901(8)	0.5768(3)	0.1857(6)
C(9)	0.7577(9)	0.6352(3)	0.1612(6)
H(9)	0.737(1)	0.651(1)	0.062(1)
C(10)	0.8549(9)	0.6717(3)	0.2765(6)

Çizelge 3.22. ' nin devamı

H(10)	0.902(1)	0.713(1)	0.259(1)
C(11)	0.8848(8)	0.6488(3)	0.4160(6)
Cl(2)	0.9996(2)	0.6963(1)	0.5587(2)
C(12)	0.8263(8)	0.5905(3)	0.4432(6)
H(12)	0.853(1)	0.575(1)	0.543(1)
C(13)	0.7282(8)	0.5532(3)	0.3273(6)
O(3)	0.7719(7)	0.4271(2)	0.0997(5)
C(14)	0.8296(12)	0.3676(4)	0.0679(9)
H(141)	0.966(1)	0.373(1)	0.094(1)
H(142)	0.786(1)	0.356(1)	-0.034(1)
H(143)	0.797(1)	0.334(1)	0.128(1)

**Çizelge 3.23.** DEM(4) kristalindeki atomların ısısal titreşim tensörünün elemanları

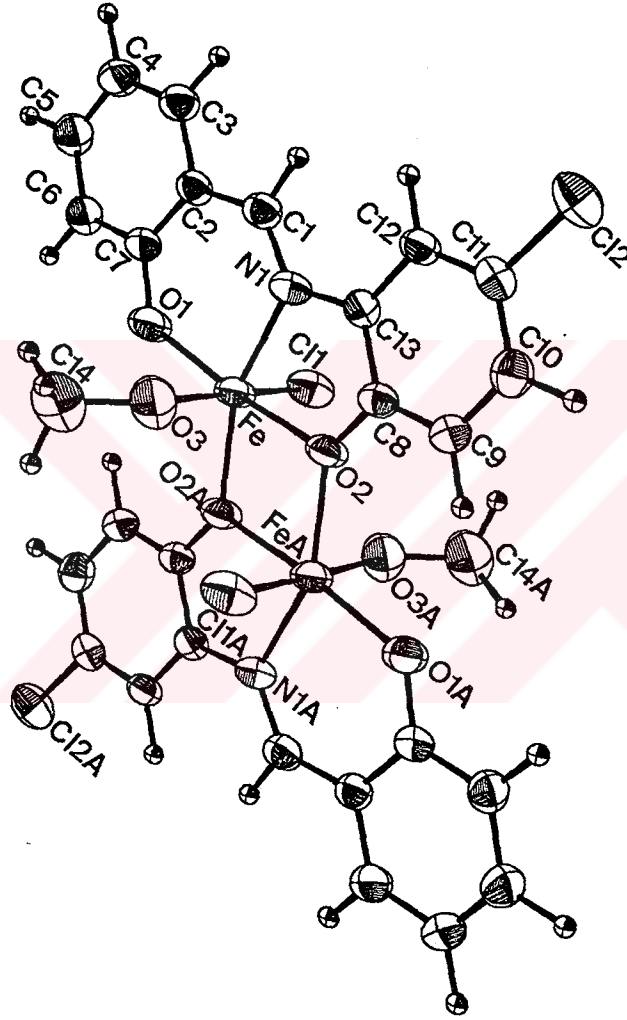
Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Fe	0.056(1)	0.039(1)	0.024(1)	0.000(0)	0.009(1)	-0.011(1)
Cl(1)	0.053(1)	0.066(1)	0.041(1)	-0.003(1)	0.015(1)	-0.011(1)
N(1)	0.039(3)	0.045(3)	0.026(3)	0.001(2)	0.010(2)	-0.002(3)
C(1)	0.037(4)	0.043(4)	0.031(3)	-0.003(3)	0.010(3)	0.002(3)
C(2)	0.036(4)	0.034(3)	0.033(3)	-0.000(3)	0.011(3)	-0.001(3)
C(3)	0.048(4)	0.042(4)	0.034(3)	0.001(3)	0.012(3)	-0.003(3)
C(4)	0.061(5)	0.042(4)	0.036(3)	0.008(3)	0.016(3)	-0.001(3)
C(5)	0.060(5)	0.038(4)	0.051(4)	0.007(3)	0.027(4)	-0.002(3)
C(6)	0.045(4)	0.036(4)	0.044(4)	-0.000(3)	0.018(3)	-0.004(3)
C(7)	0.044(4)	0.034(4)	0.031(3)	0.001(3)	0.013(3)	0.000(3)
O(1)	0.069(3)	0.042(2)	0.031(2)	-0.001(2)	0.012(2)	-0.012(2)
O(2)	0.060(3)	0.037(2)	0.024(2)	-0.003(2)	0.008(2)	-0.015(2)
C(8)	0.034(4)	0.039(4)	0.028(3)	0.001(3)	0.011(3)	0.000
C(9)	0.046(4)	0.037(4)	0.033(3)	0.004(3)	0.011(3)	0.000
C(10)	0.043(4)	0.034(4)	0.052(4)	0.001(3)	0.014(3)	-0.004(3)
C(11)	0.036(4)	0.037(4)	0.040(3)	-0.007(3)	0.011(3)	-0.001(3)
Cl(2)	0.057(1)	0.055(1)	0.055(1)	-0.020(1)	0.011(1)	-0.014(1)
C(12)	0.039(4)	0.040(4)	0.025(3)	-0.001(3)	0.008(3)	0.004(3)
C(13)	0.033(3)	0.031(3)	0.034(3)	-0.002(3)	0.013(3)	-0.005(3)
O(3)	0.068(3)	0.048(3)	0.070(3)	-0.000(2)	0.035(3)	-0.003(3)
C(14)	0.084(6)	0.069(6)	0.087(6)	-0.007(5)	0.041(5)	-0.013(5)

Çizelge 3.24. DEM(4) kristalindeki bağ uzunlukları, (Å)

Fe . . . Fe	:	3.216(2)
Fe - Cl(1)	:	2.332(2)
Fe - N	:	2.098(4)
Fe - O(1)	:	1.865(4)
Fe - O(2)	:	2.047(4)
Fe - O(2A)	:	2.003(4)
Fe - O(3)	:	2.166(5)
N - C(1)	:	1.301(6)
N - C(13)	:	1.408(7)
C(1) - C(2)	:	1.422(7)
C(2) - C(3)	:	1.402(7)
C(2) - C(7)	:	1.415(7)
C(3) - C(4)	:	1.354(8)
C(4) - C(5)	:	1.376(8)
C(5) - C(6)	:	1.381(8)
C(6) - C(7)	:	1.379(8)
O(1) - C(7)	:	1.330(6)
O(2) - C(8)	:	1.334(6)
C(8) - C(9)	:	1.387(7)
C(9) - C(10)	:	1.388(8)
C(10) - C(11)	:	1.384(8)
Cl(2) - C(11)	:	1.735(6)
C(11) - C(12)	:	1.366(8)
C(12) - C(13)	:	1.404(7)
O(3) - C(14)	:	1.399(8)

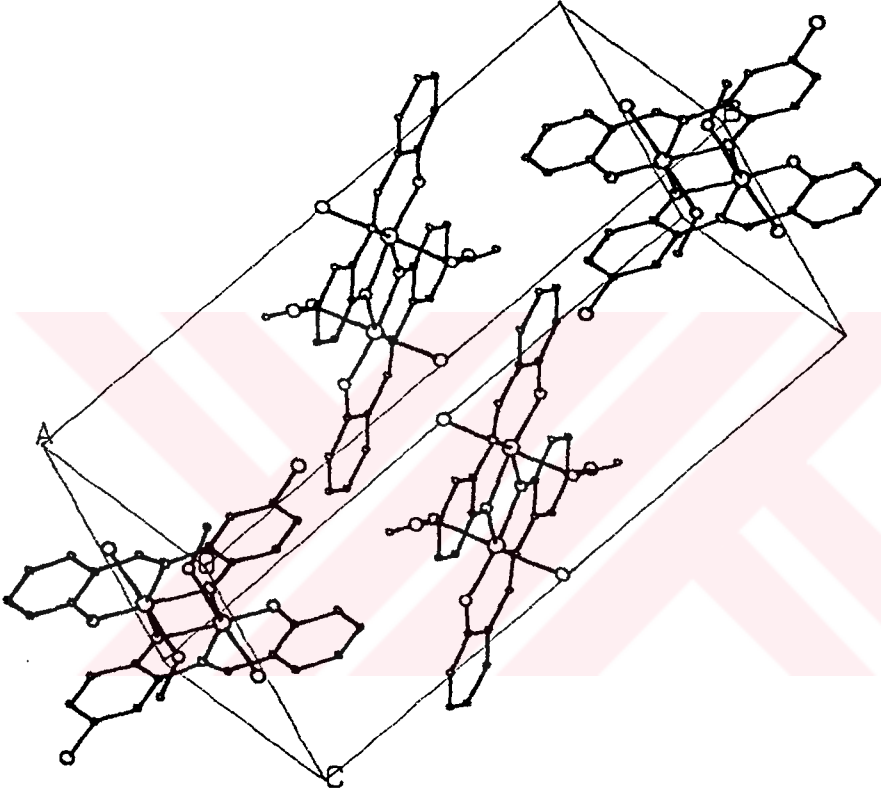
Çizelge 3.25. DEM(4) kristalindeki bağ açıları, (°)

Fe - O(2) - Fe (A)	:	105.1(2)
N - Fe - Cl(1)	:	95.6(1)
O(1) - Fe - Cl(1)	:	93.6(1)
O(1) - Fe - N	:	91.3(2)
O(2) - Fe - Cl(1)	:	97.9(1)
O(2) - Fe - N	:	77.2(2)
O(2) - Fe - O(1)	:	164.4(2)
O(3) - Fe - Cl(1)	:	176.9(1)
O(3) - Fe - N	:	87.4(2)
O(3) - Fe - O(1)	:	86.7(2)
O(3) - Fe - O(2)	:	82.3(2)
C(1) - N - Fe	:	121.8(4)
C(13) - N - Fe	:	114.5(3)
C(13) - N - C(1)	:	123.8(5)
C(2) - C(1) - N	:	127.3(5)
O(1) - C(7) - C(2)	:	122.5(5)
O(1) - C(7) - C(6)	:	118.4(5)
C(7) - O(1) - Fe	:	130.8(4)
C(8) - O(2) - Fe	:	117.2(3)
C(9) - C(8) - O(2)	:	122.9(5)
C(13) - C(8) - O(2)	:	117.4(5)
C(14) - O(3) - Fe	:	128.9(4)



Şekil 3.12. DEM(4) molekülünün görünümü (ORTEP II : Johnson 1976)





Şekil 3.13. DEM(4) ' ün birim hücresinin görünümü (PLUTO : Motherwell and Clegg 1978)

3.5.5 .[Ni<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>-CHOH-O)<sub>2</sub>((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N-CH<sub>2</sub>-OH)<sub>2</sub>L<sub>2</sub><sup>5</sup>]] (L<sup>5</sup>= N,N' - bis -  
salisiliden - 1,3 - diaminopropan), (NİK(1)) ' in Kristal Yapısı

Bu maddenin kristallografik verileri Çizelge 3.26.' de, atomsal koordinatları Çizelge 3.27. ' de, ısısal titreşim tensörleri Çizelge 3.28.' de, bağ uzunlukları Çizelge 3.29. ' de, bağ açıları Çizelge 3.30. ' de ve molekülün çizimi ise Şekil 3.14. ' de verilmiştir.

Bu yapı bir trimer nikel(2) kompleksidir. Yapıdaki üç Ni<sup>+2</sup> iyonu aynı doğrultuda yerleşerek, çizgisel bir trimer yapı oluşturmaktadırlar ( Ni(3) - Ni(2) - Ni(1) açısı 179.4(1)<sup>o</sup> ). Ni<sup>+2</sup> iyonları birbirlerine iki oksijen ve bir asetalhidrato [CH<sub>3</sub>-CHOH-O] köprüleriyle bağlanmaktadır. Her bir Ni<sup>+2</sup> iyonu altılı koordinasyona sahiptir. Uçlardaki Ni<sup>+2</sup> iyonlarına ( Ni(1) ve Ni(3) ) hidroksimetil-dimetilamin [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N - CH<sub>2</sub> - OH] bağlanmıştır. Ortadaki Ni<sup>+2</sup> iyonunun koordinasyonunu yalnızca oksijen atomları, uçlardaki Ni<sup>+2</sup> iyonlarının koordinasyonunu ise oksijen ve azot atomları oluşturmaktadır. Ni<sup>+2</sup> iyonları arasındaki uzaklıklar [ Ni(1) - Ni(2) ve Ni(2) - Ni(3) ] sırasıyla, 3.071(5) Å ve 3.030(5) Å ' dir. Ni(1) ve Ni(3) koordinasyonundaki ortalama < Ni - O > bağ uzunlukları sırasıyla, 2.028 Å ve 2.088 Å ve ortalama < Ni - N > bağ uzunlukları ise sırasıyla 1.987 Å ve 2.063 Å' dür. Buradan görüldüğü gibi ortalama < Ni - O > ve < Ni - N > bağ uzunlukları küçük farklılıklar göstermektedir. Ortadaki Ni(2) iyonundaki ortalama < Ni - O > bağ uzunluğu ise 2.071 Å ' dir.

Yapıdaki tüm hidrojen atomlarının koordinatları AFIX kartı kullanılarak geometrik olarak 1.08 Å da hesaplanmış ve inceltilmemiştir. Ölçülen şiddetlerin zayıf olması nedeniyle hidrojen atomları gibi karbon atomlarında izotropik olarak inceltilmiştir. Diğer tüm atomlar anizotropik olarak inceltilmiştir.

Çizelge 3.26. NİK(1) kristali için x - ışını kırınım deneyi ve yapı inceltme bilgileri

Difraktometre	: CAD - 4
Dalga boyu(MoK $\alpha$ ), (Å)	: 0.71069
Kristal sistemi	: triklinik
Uzay grubu	: P1 (No : 1)
$a$ , (Å)	: 9.560(1)
$b$ , (Å)	: 10.681(1)
$c$ , (Å)	: 12.200(1)
$\alpha$ , ( $^{\circ}$ )	: 112.17(1)
$\beta$ , ( $^{\circ}$ )	: 101.25(1)
$\gamma$ , ( $^{\circ}$ )	: 90.32(1)
$V$ , (Å $^3$ )	: 1127.2
Birim hücredeki molekül sayısı	: 1
Molekülün kapalı formülü	: C <sub>44</sub> H <sub>48</sub> N <sub>6</sub> O <sub>10</sub> Ni <sub>3</sub>
Molekülün kütlesi	: 997.0
Kristalin yoğunluğu (hes.), (gr.cm $^{-3}$ )	: 1.469
$\theta_{max}$ , ( $^{\circ}$ )	: 23
$h$	: -10 $\rightarrow$ 10
$k$	: -11 $\rightarrow$ 11
$l$	: -13 $\rightarrow$ 13

## Çizelge 3.26. ' nın devamı

Ölçülen yansıma sayısı	: 6320
Bağımsız yansıma sayısı	: 5101
Gözlenen yansıma sayısı	: 4365 ( $F > 2.0 \sigma(F)$ )
İncelenen parametre sayısı	: 360
$R$	: 0.0675
$R_w$	: 0.0492
Kristalin şekili ve boyutları, ( $mm$ )	: prizmatik, 0.15 x 0.075 x 0.125
$F(000)$	: 518

**Çizelge 3.27.** NİK(1) kristalinin anizotropik inceleme sonucunda bulunan atomsal koordinatları

Atom	x	y	z
Ni(1)	0.9296(2)	0.6922(2)	0.7741(1)
O(1)	0.8845(5)	0.8649(5)	0.7552(5)
C(1)	0.9245(7)	0.9929(7)	0.8507(6)
C(2)	0.8286(7)	1.1004(6)	0.8557(6)
H(2)	0.7350(7)	1.0824(6)	0.7842(6)
C(3)	0.8553(6)	1.2189(7)	0.9471(6)
H(3)	0.7804(6)	1.2953(7)	0.9530(6)
C(4)	0.9852(6)	1.2472(7)	1.0398(6)
H(4)	1.0149(6)	1.3467(7)	1.1109(6)
C(5)	1.0679(7)	1.1433(7)	1.0331(7)
H(5)	1.1564(7)	1.1607(7)	1.1087(7)
C(6)	1.0518(7)	1.0196(7)	0.9414(7)
C(7)	1.1355(7)	0.9060(7)	0.9431(7)
H(7)	1.2343(7)	0.9361(7)	1.0106(7)
N(1)	1.1140(6)	0.7721(6)	0.8774(5)
C(8)	1.2265(7)	0.6943(6)	0.9098(6)
H(81)	1.2801(7)	0.6523(6)	0.8353(6)
H(82)	1.3023(7)	0.7603(6)	0.9892(6)
C(9)	1.1683(6)	0.5847(5)	0.9349(5)

Çizelge 3.27. ' nin devamı

H(91)	1.1007(6)	0.6270(5)	0.9989(5)
H(92)	1.2566(6)	0.5423(5)	0.9749(5)
C(10)	1.0850(6)	0.4757(6)	0.8295(5)
H(101)	1.1436(6)	0.4491(6)	0.7578(5)
H(102)	1.0730(6)	0.3899(6)	0.8544(5)
N(2)	0.9428(6)	0.5056(5)	0.7835(5)
C(11)	0.8320(6)	0.4279(6)	0.7590(6)
H(11)	0.8509(6)	0.3334(6)	0.7701(6)
C(12)	0.6847(6)	0.4451(6)	0.7192(6)
C(13)	0.5839(7)	0.3502(7)	0.7188(6)
H(13)	0.6189(7)	0.2647(7)	0.7405(6)
C(14)	0.4370(7)	0.3648(6)	0.6907(6)
H(14)	0.3593(7)	0.2989(6)	0.7015(6)
C(15)	0.3917(7)	0.4699(6)	0.6468(6)
H(15)	0.2787(7)	0.4808(6)	0.6241(6)
C(16)	0.4860(7)	0.5537(6)	0.6346(6)
H(16)	0.4499(7)	0.6228(6)	0.5914(6)
C(17)	0.6386(7)	0.5503(6)	0.6795(6)
O(2)	0.7342(5)	0.6372(5)	0.6710(5)
O(3)	0.8494(6)	0.7664(5)	0.9379(5)
C(18)	0.7394(7)	0.8240(6)	0.9520(6)
H(181)	0.7098(7)	0.8563(6)	0.8773(6)
H(182)	0.6590(7)	0.7482(6)	0.9447(6)

Çizelge 3.27. ' nin devamı

N(3)	0.7341(6)	0.9344(6)	1.0545(5)
C(19)	0.8528(7)	0.9555(7)	1.1595(6)
H(191)	0.8390(7)	1.0446(7)	1.2355(6)
H(192)	0.9536(7)	0.9691(7)	1.1362(6)
H(193)	0.8523(7)	0.8679(7)	1.1834(6)
C(20)	0.6215(7)	1.0258(7)	1.0506(6)
H(201)	0.6333(7)	1.1066(7)	1.1388(6)
H(202)	0.5179(7)	0.9703(7)	1.0260(6)
H(203)	0.6305(7)	1.0683(7)	0.9845(6)
O(4)	1.0223(5)	0.6341(5)	0.6315(4)
C(21)	0.9908(7)	0.6448(7)	0.5331(6)
H(21)	1.0939(7)	0.6883(7)	0.5916(6)
C(22)	1.0691(7)	0.5877(7)	0.4374(6)
H(221)	1.1611(7)	0.5426(7)	0.4689(6)
H(222)	1.1041(7)	0.6668(7)	0.4114(6)
H(223)	0.9998(7)	0.5108(7)	0.3601(6)
Ni(2)	0.7190(4)	0.7878(4)	0.6034(4)
O(5)	0.5683(7)	0.8674(7)	0.7044(6)
C(23)	0.4544(7)	0.9156(6)	0.6705(6)
H(23)	0.5580(7)	0.9256(6)	0.6504(6)
C(24)	0.3363(7)	0.9323(6)	0.7472(6)
H(241)	0.3756(7)	0.9046(6)	0.8235(6)

Çizelge 3.27. ' nin devamı

H(242)	0.2415(7)	0.8670(6)	0.6910(6)
H(243)	0.3103(7)	1.0365(6)	0.7795(6)
O(6)	0.8780(6)	0.7024(5)	0.5091(5)
O(7)	0.5578(0)	0.7041(0)	0.4517(0)
C(25)	0.5257(7)	0.5930(7)	0.3695(7)
C(26)	0.5979(7)	0.4868(7)	0.3604(7)
H(26)	0.6916(7)	0.5003(7)	0.4308(7)
C(27)	0.5633(7)	0.3536(7)	0.2649(6)
H(27)	0.6292(7)	0.2713(7)	0.2632(6)
C(28)	0.4420(7)	0.3361(7)	0.1756(7)
H(28)	0.4178(7)	0.2405(7)	0.0987(7)
C(29)	0.3517(7)	0.4378(7)	0.1823(7)
H(29)	0.2482(7)	0.4188(7)	0.1216(7)
C(30)	0.4028(7)	0.5709(6)	0.2740(6)
C(31)	0.2967(7)	0.6619(7)	0.2637(7)
H(31)	0.1919(7)	0.6194(7)	0.2082(7)
Ni(3)	0.5128(1)	0.8853(1)	0.4364(1)
N(4)	0.3176(6)	0.7818(6)	0.3127(5)
C(32)	0.2064(6)	0.8775(6)	0.3057(6)
H(321)	0.1202(6)	0.8228(6)	0.2298(6)
H(322)	0.1669(6)	0.9101(6)	0.3884(6)
C(33)	0.2559(7)	1.0049(7)	0.2890(6)



Çizelge 3.27. ' nin devamı

H(331)	0.3090(7)	0.9724(7)	0.2136(6)
H(332)	0.1616(7)	1.0534(7)	0.2674(6)
C(34)	0.3596(6)	1.1128(6)	0.3972(6)
H(341)	0.3131(6)	1.1386(6)	0.4760(6)
H(342)	0.3727(6)	1.2021(6)	0.3774(6)
N(5)	0.5008(6)	1.0648(6)	0.4240(5)
C(35)	0.6047(7)	1.1567(7)	0.4485(6)
C(36)	0.7510(7)	1.1321(6)	0.4875(6)
C(37)	0.8585(6)	1.2182(6)	0.4789(6)
H(37)	0.8259(6)	1.2901(6)	0.4382(6)
C(38)	1.0008(7)	1.2146(7)	0.5204(6)
H(38)	1.0776(7)	1.2871(7)	0.5173(6)
C(39)	1.0462(7)	1.1219(6)	0.5645(6)
H(39)	1.1594(7)	1.1173(6)	0.5945(6)
C(40)	0.9458(6)	1.0291(6)	0.5730(6)
H(40)	0.9834(6)	0.9536(6)	0.6081(6)
C(41)	0.8000(6)	1.0340(6)	0.5357(6)
O(8)	0.7097(5)	0.9474(5)	0.5438(4)
O(9)	0.4070(5)	0.9497(5)	0.5772(5)
O(10)	0.5949(5)	0.8221(5)	0.2668(5)
C(42)	0.6911(7)	0.7400(6)	0.2605(6)
H(421)	0.7915(7)	0.8004(6)	0.3079(6)
H(422)	0.6673(7)	0.6776(6)	0.3077(6)

Çizelge 3.27. ' nin devamı

N(6)	0.7106(6)	0.6570(6)	0.1544(6)
C(43)	0.8452(7)	0.5911(7)	0.1434(6)
H(431)	0.9249(7)	0.6421(7)	0.2255(6)
H(432)	0.8823(7)	0.5976(7)	0.0674(6)
H(433)	0.8272(7)	0.4858(7)	0.1296(6)
C(44)	0.6025(7)	0.5949(6)	0.0493(6)
H(441)	0.5058(7)	0.6457(6)	0.0608(6)
H(442)	0.5817(7)	0.4896(6)	0.0344(6)
H(443)	0.6369(7)	0.6014(6)	-0.0278(6)

Çizelge 3.28. NİK(1) kristalindeki atomların ısısal titreşim tensörünün elemanları

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ni(1)	0.0465(7)	0.0588(7)	0.0428(6)	0.0198(5)	0.0021(6)	-0.0014(6)
O(1)	0.0369(8)	0.0388(8)	0.0281(8)	0.0206(8)	0.0030(8)	0.0080(8)
C(1)	0.0263(8)					
C(2)	0.0242(8)					
C(3)	0.0519(8)					
C(4)	0.0536(8)					
C(5)	0.0401(8)					
C(6)	0.0390(8)					
C(7)	0.0343(8)					
N(1)	0.0451(8)	0.0282(8)	0.0109(8)	0.0106(8)	0.0075(8)	0.0097(8)
C(8)	0.0614(8)					
C(9)	0.0345(8)					
C(10)	0.0567(8)					
N(2)	0.0112(8)	0.0296(8)	0.0215(8)	0.0098(8)	0.0000(0)	0.0026(8)
C(11)	0.0261(8)					
C(12)	0.0286(8)					
C(13)	0.0427(8)					
C(14)	0.0431(8)					
C(15)	0.0529(8)					
C(16)	0.0418(8)					
C(17)	0.0350(8)					

## Çizelge 3.28. ' in devamı

O(2)	0.0412(8)	0.0477(8)	0.0527(8)	0.0325(8)	0.0050(8)	0.0108(8)
O(3)	0.0643(8)	0.0625(8)	0.0385(8)	0.0240(8)	0.0271(8)	0.0263(8)
C(18)	0.0360(8)					
N(3)	0.0454(8)	0.0455(8)	0.0434(8)	0.0168(8)	0.0140(8)	0.0224(8)
C(19)	0.0630(8)					
C(20)	0.0664(8)					
O(4)	0.0340(8)	0.0717(8)	0.0239(8)	0.0325(8)	0.0121(8)	0.0203(8)
C(21)	0.0572(8)					
C(22)	0.0677(8)					
Ni(2)	0.0309(5)	0.0329(5)	0.0296(5)	0.0139(5)	0.0019(5)	0.0008(5)
O(5)	0.0776(8)	0.0686(8)	0.0478(8)	0.0263(8)	0.0374(8)	0.0319(8)
C(23)	0.0244(8)					
C(24)	0.0386(8)					
O(6)	0.0101(8)	0.0298(8)	0.0243(8)	0.0159(8)	-0.0058(8)	-0.0019(8)
O(7)	0.0309(0)	0.0112(0)	0.0533(0)	0.0045(0)	0.0118(0)	-0.0079(0)
C(25)	0.0313(8)					
C(26)	0.0625(8)					
C(27)	0.0397(8)					
C(28)	0.0464(8)					
C(29)	0.0488(8)					
C(30)	0.0218(8)					
C(31)	0.0350(8)					

Çizelge 3.28. ' in devamı

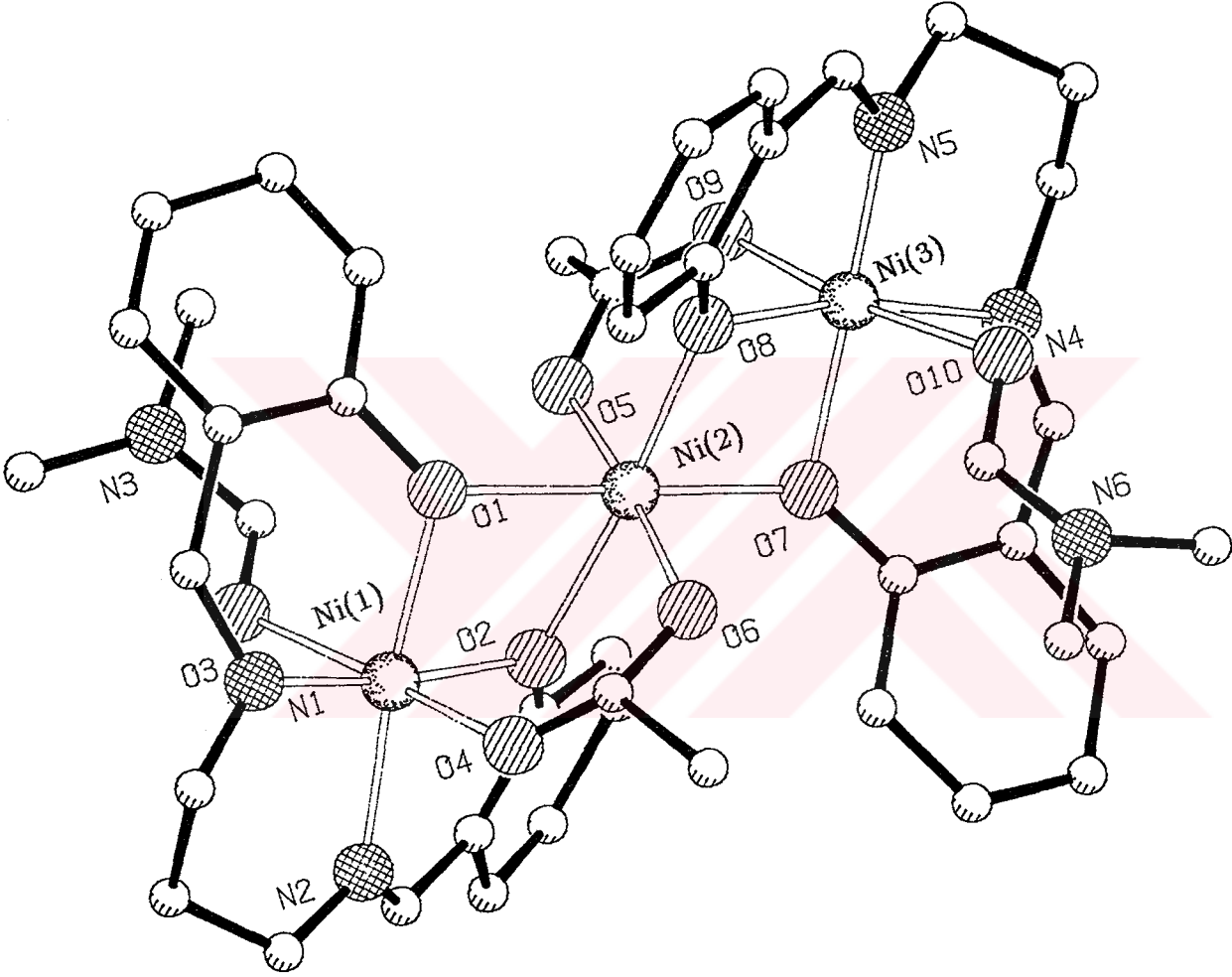
Ni(3)	0.0126(5)	0.0146(5)	0.0157(5)	0.0088(5)	0.0046(5)	0.0085(5)
N(4)	0.0145(8)	0.0352(8)	0.0373(8)	0.0041(8)	-0.0001(8)	0.0001(8)
C(32)	0.0321(8)					
C(33)	0.0620(8)					
C(34)	0.0340(8)					
N(5)	0.0383(8)	0.0507(8)	0.0448(8)	0.0175(8)	0.0148(8)	0.0175(8)
C(35)	0.0584(8)					
C(36)	0.0410(8)					
C(37)	0.0380(8)					
C(38)	0.0489(8)					
C(39)	0.0396(8)					
C(40)	0.0394(8)					
C(41)	0.0316(8)					
O(8)	0.0272(8)	0.0171(8)	0.0218(8)	0.0049(8)	0.0024(8)	-0.0064(8)
O(9)	0.0304(8)	0.0439(8)	0.0483(8)	0.0237(8)	0.0100(8)	0.0064(8)
O(10)	0.0335(8)	0.0364(8)	0.0392(8)	0.0131(8)	0.0132(8)	0.0099(8)
C(42)	0.0463(8)					
N(6)	0.0425(8)	0.0532(8)	0.0459(8)	0.0081(8)	0.0116(8)	0.0020(8)
C(43)	0.0625(8)					
C(44)	0.0516(8)					

**Çizelge 3.29.** DEM(4) kristalindeki bağ uzunlukları, (Å)

Ni(1) . . . Ni(2)	:	3.071(5)
Ni(2) . . . Ni(3)	:	3.030(5)
Ni(1) - O(1)	:	1.984(6)
Ni(1) - O(2)	:	1.982(5)
Ni(1) - O(3)	:	2.149(6)
Ni(1) - O(4)	:	1.998(6)
Ni(1) - N(1)	:	1.931(5)
Ni(1) - N(2)	:	2.042(7)
Ni(2) - O(1)	:	2.074(6)
Ni(2) - O(2)	:	2.061(8)
Ni(2) - O(5)	:	2.056(8)
Ni(2) - O(6)	:	2.092(7)
Ni(2) - O(7)	:	2.054(4)
Ni(2) - O(8)	:	2.086(8)
Ni(3) - O(7)	:	2.054(1)
Ni(3) - O(8)	:	2.017(4)
Ni(3) - O(9)	:	2.059(6)
Ni(3) - O(10)	:	2.223(6)
Ni(3) - N(4)	:	2.145(5)
Ni(3) - N(5)	:	1.981(7)

Çizelge 3.30. NİK(1) kristalindeki bağ açıları, (°)

O(1) - Ni(2) - Ni(1)	:	39.7(2)
O(2) - Ni(2) - Ni(1)	:	39.6(2)
O(5) - Ni(2) - Ni(1)	:	102.0(3)
O(6) - Ni(2) - Ni(1)	:	74.4(2)
O(7) - Ni(2) - Ni(1)	:	138.1(2)
O(8) - Ni(2) - Ni(1)	:	137.9(2)
Ni(2) - Ni(1) - N(1)	:	131.2(2)
Ni(2) - Ni(1) - N(2)	:	130.4(2)
Ni(2) - Ni(1) - O(3)	:	102.9(2)
Ni(2) - Ni(1) - O(4)	:	80.1(2)
O(7) - Ni(3) - Ni(2)	:	42.5(1)
O(8) - Ni(3) - Ni(2)	:	43.3(2)
O(9) - Ni(3) - Ni(2)	:	83.9(2)
O(10) - Ni(3) - Ni(2)	:	105.2(2)
N(4) - Ni(3) - Ni(2)	:	128.2(2)
N(5) - Ni(3) - Ni(2)	:	131.5(2)
Ni(3) - Ni(2) - O(1)	:	139.6(2)
Ni(3) - Ni(2) - O(2)	:	140.9(2)
Ni(3) - Ni(2) - O(5)	:	77.9(3)
Ni(3) - Ni(2) - O(6)	:	105.6(3)



Şekil 3.14. NİK(1) molekülünün görünümü (PLUTO : Motherwell and Clegg 1978)



#### 4. SÜPER DEĞİŞ - TOKUŞ ETKİLEŞMESİ

Atomların ve iyonların çiftlenmemiş elektronları arasında birbirinden farklı etkileşmeler vardır. Bunlardan biri, çiftlenmemiş elektronlar arasında Coulomb etkileşmesinden ortaya çıkan direk değiş - tokuş etkileşmesidir. Bir diğer etkileşme ise magnetik iyonların elektronlarının diamagnetik atomlar üzerinden olan ve süper değiş - tokuş olarak adlandırılan etkileşmedir. Süper değiş - tokuş etkileşmesinde, *Fe, Ni, Cu, Co* gibi geçiş metalleri çiftlenmemiş elektronlara sahip merkezleri, *O, F, Br* ve *Cl* gibi diamagnetik atomlar ise bu magnetik merkezler arasında köprü atomlarını oluştururlar.

Bölüm 3 ' de, kristal yapıları incelenen dimer demir(3) komplekslerinde,  $Fe^{+3}$  iyonlarının diamagnetik oksijen atomları üzerinden birbirlerine bağlandığı bulunmuştu. Bu bölümde, birbirine oksijen köprüsü üzerinden bağlanan  $Fe^{+3}$  iyonları arasındaki magnetik süper değiş - tokuş etkileşmesi incelenecektir. Ayrıca molekülün geometrisinin süper değiş - tokuş etkileşmesi üzerine olan etkisi tartışılacaktır.

##### 4.1. Dimer Demir(3) Çiftlenim Sisteminin Enerji Düzeyleri

Dimer demir(3) komplekslerindeki, çiftlenmemiş elektronların diamagnetik atomlar üzerinden etkileşmesi, genel olarak Heisenberg-Dirac-van Vleck modeline (Martin 1968) göre incelenir ve izotropik spin değiş - tokuş Hamiltoniyeni ile verilir:

$$\hat{H} = -2 J_{12} \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \quad (4.1)$$

Burada,  $\vec{S}_1$  ve  $\vec{S}_2$  sırasıyla birinci ve ikinci atomların spinleri ve  $J_{12}$  süper değiş - tokuş sabitidir.  $J_{12}$  süper değiş - tokuş sabiti, etkileşmenin büyüklüğünü belirler ve işareti pozitif ise etkileşme ferromagnetik, negatif ise antiferromagnetik olur.

Sistemin enerji özdeğerleri,  $\hat{H}$  Hamiltonyeninin etkisiyle oluşan matrisin köşegenleştirilmesiyle bulunur. Spin - spin çiftlenim sistemini tam olarak tanımlayan özfonksiyonlar şu şekilde verilmektedir:

$$\left\{ \left( |S_1, m_1\rangle, |S_2, m_2\rangle \right); S_1 = S_2 = 5/2, m_1, m_2 = -5/2, \dots, 0, \dots, 5/2 \right\} \quad (4.2)$$

Bu durumda enerji özdeğerleri, aşağıdaki denklemle verilebilir:

$$W = \left( \langle S_1 m_1 | \langle S_2 m_2 | | -2J_{12} \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 | | S_1 m_1' \rangle | S_2 m_2' \rangle \right) \quad (4.3)$$

Clebsch - Gordon katsayıları kullanılarak, çiftlenim sisteminin toplam spin ve magnetik kuantum sayıları şu şekilde yazılabilir:

$$|S_1 S_2 SM\rangle = \sum_{m_1, m_2} |S_1 m_1\rangle |S_2 m_2\rangle \langle S_1 S_2 m_1 m_2 | SM\rangle \quad (4.4)$$

$$\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2$$

$$M = m_1 + m_2 \quad (4.5)$$

$$W = \langle S_1 S_2 S' M' | \hat{H}_{ex} | S_1 S_2 SM \rangle \quad (4.6)$$

Değiş - tokuş Hamiltonyenindeki  $\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$  terimi, şu şekilde yazılabilmektedir:

$$\begin{aligned}
\vec{s}_1 \cdot \vec{s}_2 &= \frac{1}{2} \left\{ (\vec{s}_1 + \vec{s}_2)^2 - s_1^2 - s_2^2 \right\} \\
&= \frac{1}{2} \left\{ S^2 - s_1^2 - s_2^2 \right\}
\end{aligned} \tag{4.7}$$

Buna göre,

$$s_1^2 |s_1 m_1\rangle = s_1(s_1 + 1) |s_1 m_1\rangle$$

$$s_2^2 |s_2 m_2\rangle = s_2(s_2 + 1) |s_2 m_2\rangle$$

$$S^2 |SM\rangle = S(S + 1) |SM\rangle \tag{4.8}$$

denklemleri kullanılarak enerji özdeğerleri bulunabilir:

$$W = -\delta_{MM'} \delta_{SS'} J_{12} \left\{ S(S + 1) - s_1(s_1 + 1) - s_2(s_2 + 1) \right\} \tag{4.9}$$

Böylece, dışarıdan uygulanan bir alan doğrultusunda spin - spin çiftlenim sisteminin dejenere durumları elde edilir. Burada  $M$ , sistemin dejenere kuantum sayısıdır.

Burada, spin - spin çiftlenim sisteminin Hamiltonyeni izotropik alındığından, sistemin dejenere durumlarını elde etmek için dışardan uygulanan magnetik alanın doğrultusu önemli değildir. Örneğin, magnetik alanı z-doğrultusunda uygulayalım. Bu durumda toplam Hamiltonyen,

$$\hat{H}_{top} = \hat{H}_{ex} + \hat{H}_{dış} \tag{4.10}$$

$$\hat{H}_{top} = -2J_{12} (\vec{s}_1 \cdot \vec{s}_2) + g \mu_B S_z H_z \tag{4.11}$$

$H_{dış}$  : Dışardan uygulanan magnetik alan nedeniyle Hamiltonyene olan ek katkı

$H_z$  : z- doğrultusundaki dış magnetik alan,

$g$  : "Lande" katsayısı,

$\mu_B$  : Bohr magnetonu,

$S_z$  : Spin - spin çiftlenim sisteminin toplam spininin z- bileşeni.

Bu durumda sistemin enerji özdeğerleri:

$$W_{top} = \langle S_1 S_2 S' M' | \hat{H}_{ex} + \hat{H}_{dış} | S_1 S_2 S M \rangle \quad (4.12)$$

şeklindedir. Burada,  $S_z | S M \rangle = M | S M \rangle$  eşitliği kullanılarak,

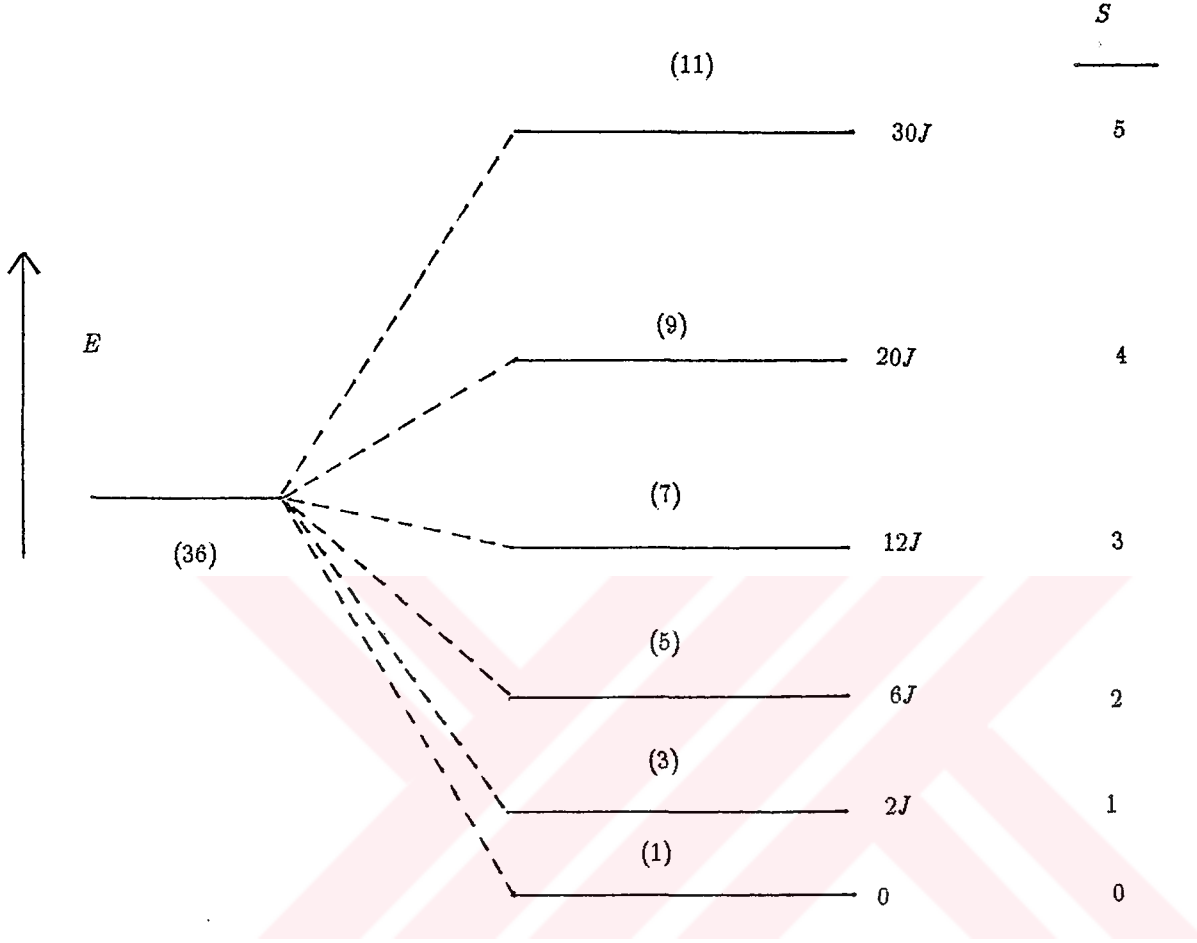
$$W_{top} = \delta_{MM'} \delta_{SS'} \left\{ -J_{12} [ S(S+1) - S_1(S_1+1) - S_2(S_2+1) ] + g\mu_B M H_z \right\} \quad (4.13)$$

bulunur.

Dimer demir(3) kompleksi için,  $S_1 = S_2 = \frac{5}{2}$  ,  $S = 0, 1, 2, 3, 4, 5$  ve  $M = -5, -4, \dots, 0, \dots, +4, +5$  dir. Yörüngesel açısal momentum katsayısı sıfır olduğu için  $g = 2$  olarak alınabilir. Çiftlenim sisteminin iki enerji düzeyi arasındaki enerji farkı,

$$E(S) - E(S-1) = -2JS \quad (4.14)$$

ile verilmektedir.



Şekil 4.1. Spin - spin çiftlenim sisteminin enerji düzeyleri ( Parantez içindekiler her bir düzeyin dejenerelik sayısını göstermektedir.)

#### 4.2. Dimer Demir(3) Çiftlenim Sisteminin Magnetik Alınganlığı

Spin - spin çiftlenim sisteminin enerji düzeylerini bulduktan sonra, sistemin magnetik momenti ve magnetik alınganlığı bulunabilir. Spin - spin çiftlenim sisteminin sıcaklığa bağlı olarak ortalama magnetik momenti,

$$\langle \mu \rangle_T = -2 \mu_B \langle S \rangle_T \quad (4.15)$$

ile verilmektedir.

$$\langle \mu \rangle_T = -2\mu_B \frac{\sum_{S,M} \langle SM | \vec{S}_z \exp\left\{-\frac{\hat{H}_{top}}{k_B T}\right\} | SM \rangle}{\sum_{S,M} \langle SM | \exp\left\{-\frac{\hat{H}_{top}}{k_B T}\right\} | SM \rangle} \quad (4.16)$$

olup

$$\langle \mu_T \rangle = -2 \mu_B \frac{\sum_{S=0}^5 \sum_{M=-S}^{+S} M \exp\left\{\frac{JS(S+1) - 2\mu_B M H_z}{k_B T}\right\}}{\sum_{S=0}^5 \sum_{M=-S}^{+S} \exp\left\{\frac{JS(S+1) - 2\mu_B M H_z}{k_B T}\right\}} \quad (4.17)$$

olarak elde edilir.  $x = \frac{J}{k_B T}$  ve  $\alpha = \frac{2\mu_B H_z}{k_B T}$  kısaltmaları kullanılarak,

$$\langle \mu_T \rangle = 4 \mu_B \frac{\sum_{S=1}^5 \exp\{xS(S+1)\} \sum_{M=1}^S [M \sinh(M\alpha)]}{\sum_{S=0}^5 \exp\{xS(S+1)\} [1 + \sum_{M=1}^S 2 \cosh(M\alpha)]} \quad (4.18)$$

elde edilir.

Tek bir molekül için sıcaklığa bağlı olarak magnetik alınganlık,

$$\chi(T) = \frac{\partial \langle \mu \rangle_T}{\partial H_z} = \left( \frac{2\mu_B}{k_B T} \right) \frac{\partial \langle \mu \rangle_T}{\partial \alpha} \quad (4.19)$$

olarak verilir. Yeterince zayıf magnetik alanlar için  $\alpha \ll 1$  olduğundan,

$$\begin{aligned} \sinh(M\alpha) &= M\alpha + O(\alpha^3) \\ \cosh(M\alpha) &= 1 + O(\alpha^2) \end{aligned} \quad (4.20)$$

yazılabilir. Bu durumda molar magnetik alınganlık,

$$\chi_{mol}(T) = \left( \frac{8\mu_B^2}{k_B T} \right) \frac{\sum_{S=1}^5 \exp\{xS(S+1)\} \left( \sum_{M=1}^S (M^2\alpha) + O(\alpha^2) \right)}{\sum_{S=0}^5 \exp\{xS(S+1)\} \left[ 1 + \sum_{M=1}^S 2M + O(\alpha^3) \right]} \quad (4.21)$$

olarak elde edilir. (4.21) ifadesindeki toplam ifadeleri açılır ve düzenlemeler yapılırsa, dimer demir(3) kompleksi için magnetik alınganlık ifadesi aşağıdaki bağıntıyla verilebilir:

$$\chi(T) = \left( \frac{C}{T} \right) \frac{2\exp(2x) + 10\exp(6x) + 28\exp(12x) + 60\exp(20x) + 110\exp(30x)}{1 + 3\exp(2x) + 5\exp(6x) + 7\exp(12x) + 9\exp(20x) + 11\exp(30x)} \quad (4.22)$$

Burada,  $x = \frac{J}{k_B T}$  ve  $C = \frac{4 N_L \mu_B^2}{k_B}$  dir.  $N_L$ , Avagadro katsayısıdır.

### 4.3. Değiş - Tokuş Etkileşmesinin Orbital Mekanizması

Polimetalik sistemlerdeki süper değiş - tokuş etkileşmeleri moleküler orbital modelleriyle incelenmektedir. İzotropik HDvV modeline göre denklem (4.1) ile verilen Hamiltonyen, etkileşmenin gerçek mekanizması üzerine yeterli bilgi aktaramamaktadır. Bu nedenle, polimetalik sistemlerin beklenen mag-

netik özelliklerini tam olarak yansıtamamaktadır.  $J$  süper değiş - tokuş sabiti, sistemin elektronları arasındaki elektrostatik etkileşmeleri tanımladığından, denklem (4.23) ile verilen Hamiltonyen kullanılarak, etkileşme mekanizması hakkında daha çok bilgi edinilebilir.

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n h(i) + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (4.23)$$

$h(i)$  : Elektronların kinetik enerjisini ve elektron - kor potansiyel enerjisini içeren bir elektron Hamiltonyenidir.

$r_{ij}$  :  $i$  ve  $j$  .nci elektronlar arasındaki uzaklık

Denklem (4.23) ile verilen Hamiltonyen kullanılarak, potansiyel değiş - tokuş integralleri ve Coulomb integralleri bulunabilir.

$$K_{mn} = \langle \phi_m(i) \phi_n(j) | \frac{1}{r_{ij}} | \phi_n(i) \phi_m(j) \rangle \quad (\text{değiş - tokuş integrali})$$

$$J_{mn} = \langle \phi_m(i) \phi_n(j) | \frac{1}{r_{ij}} | \phi_m(i) \phi_n(j) \rangle \quad (\text{Coulomb integrali}) \quad (4.24)$$

$d^5 - d^5$  konfigürasyonuna sahip dimer demir(3) kompleksleri için,  $Fe^{+3}$  iyonlarına ait orbitaller şu şekilde tanımlanmaktadır:

$$\phi_a \sim d^A_{x^2-y^2}, d^A_{z^2}$$

$$\phi_b \sim d^A_{xy}$$

$$\phi_c \sim d^A_{xz}$$

$$\phi_d \sim d^A_{yz}$$

$$\phi_e \sim d^B_{x^2-y^2}, d^B_{z^2}$$

$$\phi_f \sim d^B_{xy}$$

$$\phi_g \sim d^B_{xz}$$

$$\phi_h \sim d^B_{yz}$$



Burada  $x$ ,  $F_e(A) - F_e(B)$  doğrultusunu,  $y$ ,  $O-O$  doğrultusunu ve  $z$ , düzleme dik doğrultuyu göstermektedir.

Dimer demir(3) kompleksleri için ferromagnetik ve antiferromagnetik süper değiş - tokuş etkileşme sabitleri, potansiyel değiş - tokuş integralleri ve Coulomb integralleri cinsinden şu şekilde verilebilir:

$$J_F = \frac{2}{25} \left\{ K_{ae} + K_{af} + K_{ag} + K_{ah} + K_{be} + K_{bf} + K_{bg} + K_{bh} + K_{ce} + K_{cf} + K_{cg} + K_{ch} + K_{de} + K_{df} + K_{dg} + K_{dh} \right\} \quad (4.25)$$

$$J_{AF} = -\frac{1}{50} \left\{ \frac{(E_2 - E_1)^2}{J_{aa} - J_{ae}} + \frac{(E_4 - E_3)^2}{J_{bb} - J_{bf}} + \frac{(E_5 - E_6)^2}{J_{cc} - J_{cg}} + \frac{(E_7 - E_8)^2}{J_{dd} - J_{dh}} \right\} \quad (4.26)$$

Burada  $K_{mn}$ , potansiyel değiş - tokuş integrali,  $J_{mn}$ , Coulomb integrali ve  $E_i$  tek elektron molekül orbital enerjisi olarak tanımlanmaktadır.

Ferromagnetik ( $J_F$ ) ve antiferromagnetik ( $J_{AF}$ ) terimlerine bakarsak;  $J_F$ , yalnızca (+) olan " potansiyel değiş - tokuş integral" lerine sahip olduğundan (+) değerlere sahiptir.  $J_{AF}$  terimini ise payı (+) dır. Çünkü, sistemin gerçek enerjilerinin karelerini içermektedir. Payda ise, elektron - elektron itici etkileşme terimlerini içermektedir. Bunlardan,  $J_{mm}$ , aynı orbitaldeki iki elektron arasındaki itici etkileşmeyi,  $J_{mn}$  ise, iki farklı metal orbitallerinde bulunan elektronlar arasındaki itici etkileşmeyi tanımlamaktadır. Buradan da görülebileceği gibi,  $J_{mm} \gg J_{mn}$  olup,  $J_{AF}$  terimindeki pay ve paydanın her ikisi birden (+) dır.

$K_{mn}$ ,  $J_{mm}$  ve  $J_{mn}$  parametreleri küçük yapısal değişikliklerden etkilenmemektedir. Buna karşın küçük yapısal değişikliklerden etkilenen en önemli terim  $(E_i - E_j)^2$  terimidir. Magnetik iyonlar arasındaki diamagnetik atomların

geometrik yerleşimi  $(E_i - E_j)^2$  ' nin değerini tümünden etkilemektedir.

EHMO hesaplamalarından giderek, orbital enerjileri hesaplanabilir ve buradan yararlanılarak süper değiş - tokuş etkileşmeleri incelenebilir. Yalnızca iki - elektron etkileşmeleri göz önüne alınmazsa, bu süper değiş - tokuş sabiti  $J'$  nin yanlış hesaplanmasına neden olabilir. Tek köprülü  $\mu$  - *oxo* dimer demir(3) komplekslerinde köprü bağ uzunluğu ve köprü bağ açısına göre  $3d_{xz}$  ve  $3d_{yz}$  orbitallerinin enerjileri değişmektedir. Buna bağlı olarak da  $3d_{xz}$  ve  $3d_{yz}$  orbitalleriyle oksijen atomunun  $2p_x$  orbitali arasındaki çakışıklık artmaktadır. Bağ uzunluğu ve bağ açısına göre sistemin enerji düzeyleri değişmekte, böylece de antiferromagnetik süper değiş - tokuş sabiti değişime uğramaktadır. Buna karşın iki köprülü dimer demir kompleksleri pek çalışılmamıştır. İki köprülü dimer demir bileşiklerinde, köprüdeki atom  $C \rightarrow N \rightarrow O$  ' e doğru değiştikçe özellikle  $O$  atomunun enerji düzeyleri , metal atomunun enerji düzeylerine oldukça yaklaşmaktadır. Bu ise bu komplekslerle çalışmayı oldukça zorlaştırmaktadır.

#### 4.4. Magnetik Alınganlık Ölçüm Yöntemleri

Magnetik alınganlığı  $\chi$  olan bir örnek bir magnetik alan gradyenti içine konulduğunda, örneğe bir kuvvet etki eder.  $z$  doğrultusundaki bir  $H_z$  magnetik alanının  $x$  doğrultusunda bir gradyenti varsa, örneğe  $x$  yönünde etkiyen kuvvet şu şekilde verilir (White 1983) :

$$F = m \chi ( H_z \frac{dH_z}{dx} ) \quad (4.27)$$

Burada  $m$ , örneğin kütesidir. Farklı ölçüm yöntemlerinin çoğunda bu bağıntıdan

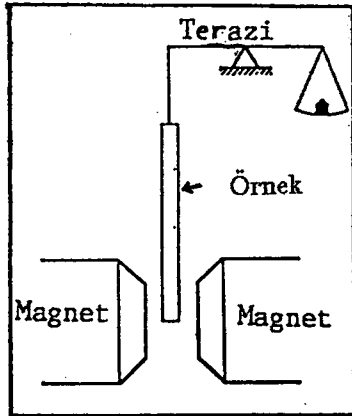
yararlanılır. Bu bölümde, çeşitli magnetik alınganlık ölçüm yöntemleri kısaca verilmektedir.

#### 4.4.1. Gouy yöntemi

$\chi$  ' nin mutlak ölçümünü sağlayan en eski yöntemdir ( Gouy 1889). Hiç bir ferromagnetik safsızlık içermeyen örnek, genellikle uzun, ince ve son derece düzgün bir biçimde olmalıdır (çoğunlukla sıvı örnekler için kullanılır). Böyle bir paramagnetik örnek, düzgün bir magnetik alan içine Şekil 4.2. ' de görüldüğü gibi yerleştirilir. Bu durumda, örneğe etkiyen kuvvet (4.28) ' ün integrali yardımıyla bulunur (Crangle 1977) :

$$F = \frac{1}{2} \chi S_A \rho H_z^2 \quad (4.28)$$

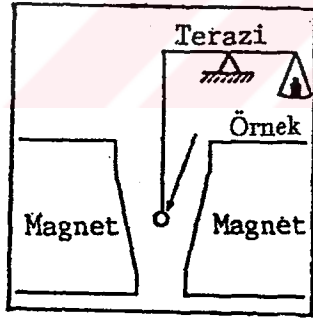
Burada  $S_A$  örneğin kesit alanı,  $\rho$  ise yoğunluğudur.  $F$  kuvveti duyarlı bir terazi yardımıyla ölçülerek (4.28) ' den  $\chi$  mutlak olarak hesaplanabilir.



Şekil 4.2. Gouy yöntemi

#### 4.4.2. Faraday yöntemi

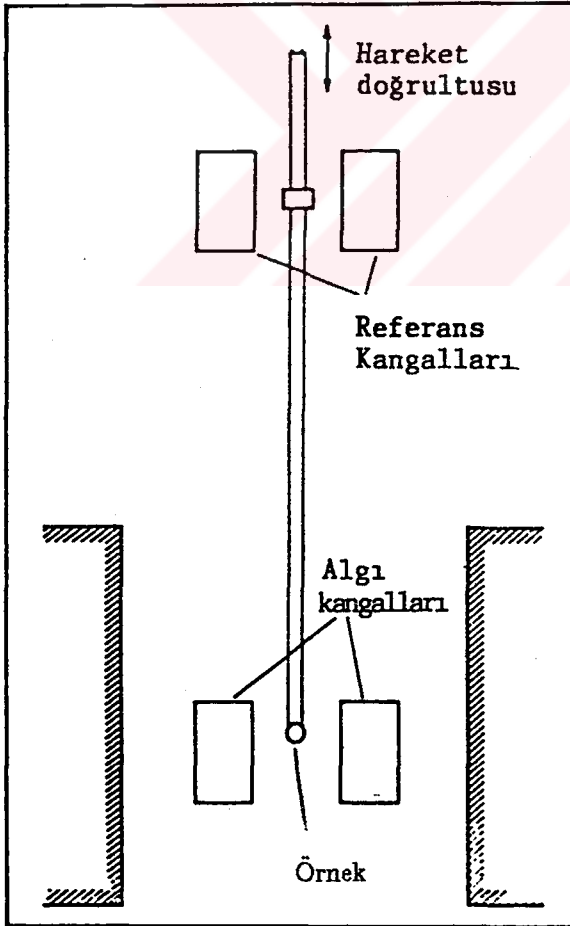
Paramagnetik alınganlık ölçümünde en çok kullanılan bir yöntemdir (Selwood 1956). Bu yöntemde mıknatıs kutupları,  $(H_z \frac{dH_z}{dx})$  niceliği belirli bir hacim içinde sabit kalacak şekilde düzenlenir. Bu bölge içine örnek konulur (Şekil 4.3) ve etkiyen kuvvet ölçülerek (4.27) yardımıyla  $\chi$  bulunur. Örnek üzerine etkiyen kuvvet sadece örneğin toplam kütesine bağlıdır ve yoğunluğundan bağımsızdır. Genel olarak  $(H_z \frac{dH_z}{dx})$  niceliğini doğru olarak ölçmek çok zor olduğundan bu nicelik bir standart kullanılarak belirlenir. Bunun için  $\frac{dH_z}{dx}$  gradyentleri alınganlığı belli olan bir örnek ile belirlenir.



Şekil 4.3. Faraday yöntemi

#### 4.4.3. Titreşimli magnetometre

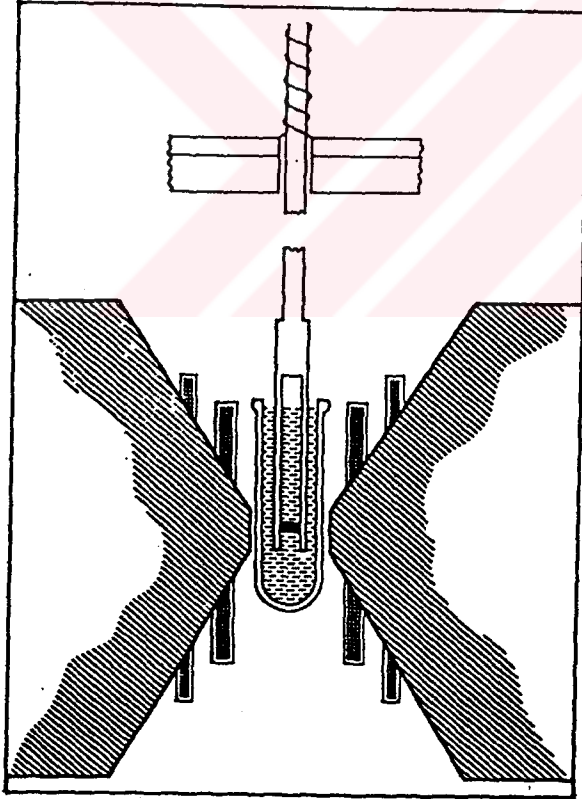
Genellikle ferromagnetik maddelerin magnetizasyonunu ölçmede kullanılan oldukça duyarlı bir yöntemdir ( Van Oosterhout 1956, Foner 1956). Ancak kuvvetli paramagnetik maddelerin alınganlığı da bu yöntemle belirlenebilir. Bu yöntemde, örnek bir algı kangalı içinde düşey yönde titreşen bir çubuğun ucuna yerleştirilir ve düzenek bir magnetin kutupları arasında yerleştirilir (Şekil 4.4.). Örnekte oluşan magnetik moment, algı kangalında, örneğin magnetizasyonu ile orantılı bir sinyal oluşturur. Paramagnetik maddelerde  $M = \chi H_z$  olduğundan,  $M$  magnetizasyonu bu yolla ölçülerek buradan  $\chi$  bulunabilir.



Şekil 4.4. Titreşimli magnetometre

#### 4.4.4. İndüksiyon yöntemi

Ferromagnetik maddelerin magnetizasyonunu ölçmede kullanılan bir diğer yöntemdir (Crangle 1977). Burada bir algı kangalı içine yerleştirilen örnek, mekaniksel olarak hızla kangal sisteminden uzaklaştırılır (Şekil 4.5.) ve meydana gelen akı değişimi elektronik olarak ölçülür. Bu akı, örneğin magnetizasyonu ile orantılı olduğundan  $M$  ve  $\chi$  bulunabilir.



Şekil 4.5. İndüksiyon yöntemi

#### 4.4.5. Sarkaç Galvanometresi

Çoğunlukla ferromagnetler ve kuvvetli paramagnetler için kullanışlı bir yöntemdir ( Bozorth et al 1956) . Örnek, bir sarkacın uç kısmına konular ve alan gradyentine dik olacak şekilde asılırsa bir dönme momenti etkisinde kalır. Bu dönme, örneği çevreleyen bir selenoidden geçirilen akımın oluşturduğu zıt dönme ile dengelenir. Böylece sıfır yer değiştirmeyi sağlayan akımın ölçülmesiyle  $\chi$  bulunabilir.

#### 4.4.6. Karşılıklı indüktans yöntemi

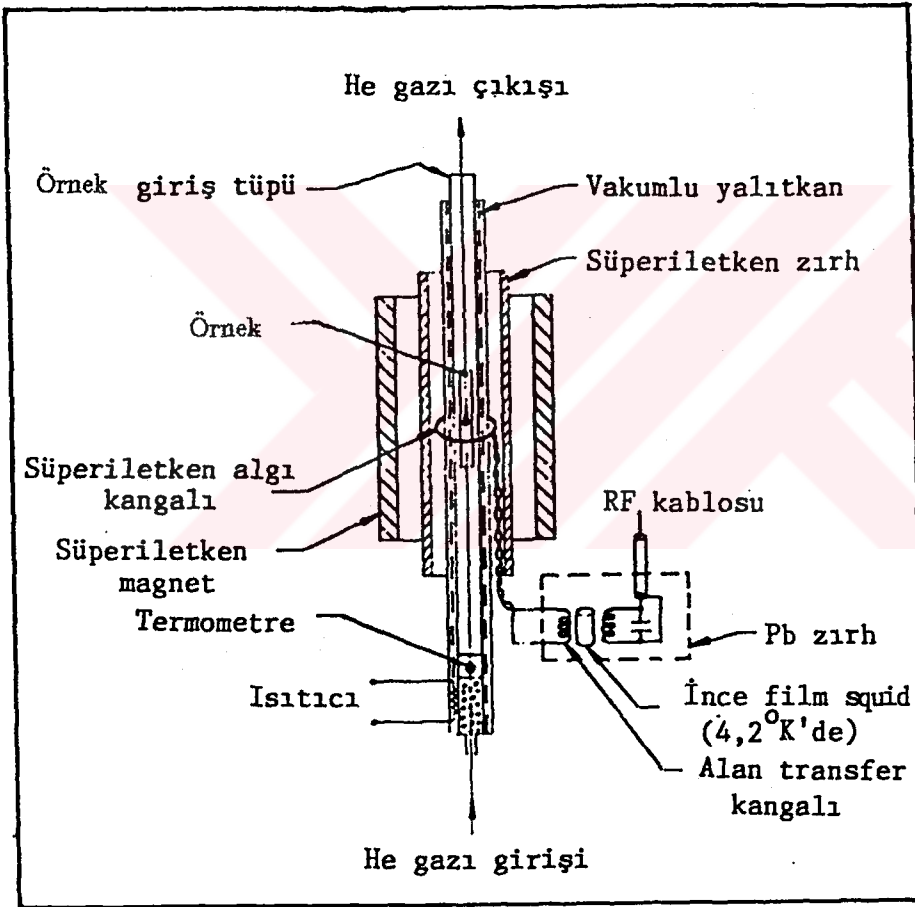
Magnetik alınganlığın ölçümüne olanak veren bir başka yöntemdir (Mc Kim ve Wolf 1957). Bu yöntemde, örnek, küçük bir kangal içine yerleştirilir ve bunun dışına da daha büyük bir kangal konular. Böylece iç içe geçmiş iki kangal arasındaki karşılıklı indüktans, örnek varken ve yokken ölçülerek magnetik alınganlık ( $\chi$ ) mutlak olarak hesaplanır.

#### 4.4.7 SQUID yöntemi

Küçük örneklerin geniş bir sıcaklık aralığında magnetik alınganlığını çok duyarlı olarak ölçmede ve çok küçük magnetik alanların üretiminde kullanılır (Mattis 1981). Bir süperiletken magnet yardımıyla örnekte oluşturulan magnetik moment, SQUID(süperiletken kuantum girişim aygıtı) adı verilen magnetometre ile ölçülen ve  $\chi = \frac{M}{V_S \cdot H}$  bağıntısıyla tanımlanan magnetik alınganlık ( $\chi$ )' tan giderek hesaplanır. Burada,  $M$ , örnekte indüklenen moment,  $V_S$ , örneğin hac-

mi,  $H$  ise magnetik alanın değeridir.

Sistem tümüyle elektronik olup hareketli kısımlar içermediğinden, ölçüm süresi, diğer magnetik alınganlık ölçü sistemlerine göre çok kısadır. Örneğin sıcaklığı, düzeneğin altından sisteme sürekli bir şekilde  $He$  gazı verilerek denetlenir (Şekil 4.6.) . SQUID yöntemi sıvılar ve biyolojik örnekler içinde kullanılırdır.



Şekil 4.6. SQUID yöntemi (Superconducting Technology Inc., Tanıtım kitapçığı, 1974).



#### 4.4.8. NMR yöntemleri

Daha çok statik alınganlık ölçümlerinde NMR (nükleer magnetik rezonans) yöntemi, kullanılır. NMR eğrisinin altındaki alan, doğrudan statik alınganlıkla orantılıdır (Slichter 1980). Ancak bu yöntem mutlak şiddet ölçümünü gerektirdiğinden zordur. Bununla birlikte magnetik alınganlık, aşağıdaki bağıntı yardımıyla bulunabilir (White 1983) :

$$\chi = \chi_N \frac{\mu_B S_{el}}{\mu_N S_N} \quad (4.29)$$

Burada  $\chi_N$  nükleer alınganlık,  $S_{el}$  iletim elektronu spin rezonansı altında kalan alan,  $S_N$  nükleer rezonans eğrisinin altında kalan alan,  $\mu_B$  Bohr magnetonu ve  $\mu_N$  de nükleer Bohr magnetonudur.

#### 4.5. Sıcaklığa Bağlı Olarak Magnetik Alınganlık Ölçümleri

Genel olarak bir maddenin magnetik alınganlığını ölçmek için, bir önceki kesimde anlatılan yöntemlerden hangisinin kullanılacağı, örneğin magnetik özelliklerine ve ölçümün amacına bağlıdır. Bu çalışmada magnetik alınganlık ölçümleri Faraday yöntemi kullanılarak yapılmıştır. Bu yöntemi seçmemizin nedenleri şunlardır:

i) Az miktardaki (10 – 30mg) örneklerle çalışılabilir ve örneğin homojen olması gerekmez.

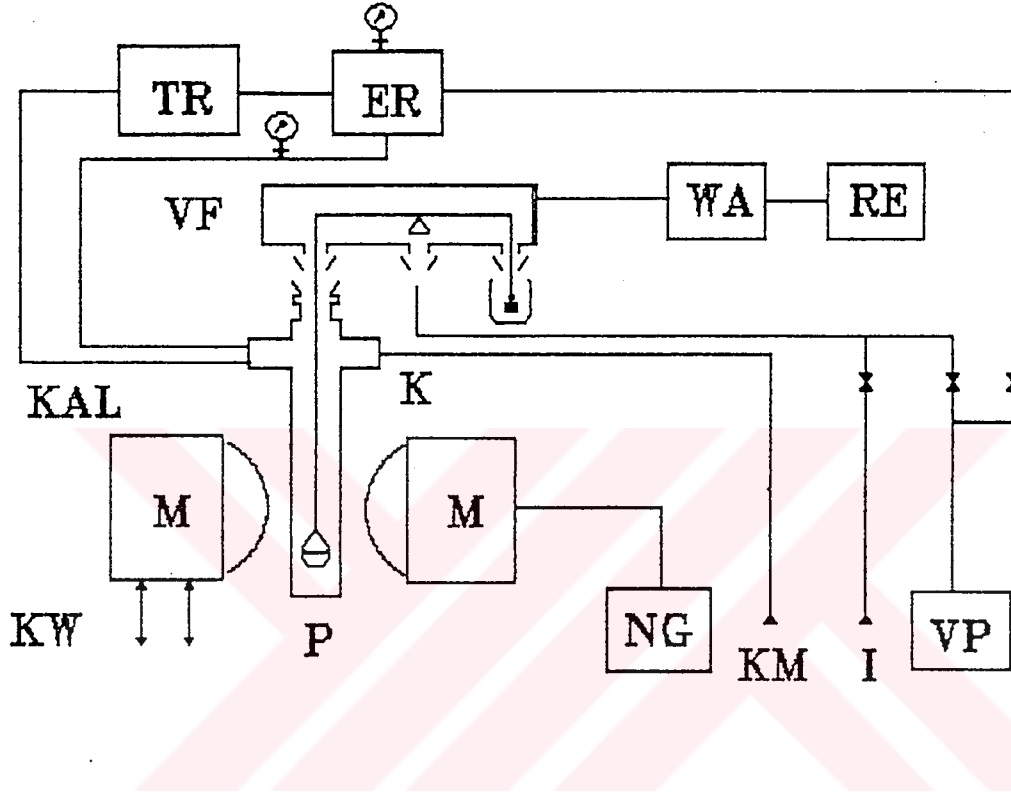
ii) Örneğin sadece kütlesinin bilinmesi yeterli.

iii) Ölçüm duyarlılığı çok iyi ve ölçüm aralığı çok geniştir.

iv) Kuvvetli magnetik alan uygulamak gerekmemektedir.

Magnetik alınganlık ölçümleri, Almanya' da Darmstadt Teknik Üniversitesi Malzeme Bilimi laboratuvarında, Faraday yöntemi kullanılarak 4.2 - 288 K aralığında sıcaklığa bağlı olarak yapılmıştır. Deney aleti Şekil 4.7. de şematik olarak gösterilmiştir ve daha önce tanımlanmıştır (Merz ve Haase 1980). Şematik gösterimdeki kısaltmalar şunlardır:

- P : Örnek  
M : Magnet  
I : Asal gaz girişi  
ER : Elektrodinamik ayar aleti  
KM : Soğutucu madde girişi  
NG : Magnetin elektrik bağlantısı  
KW : Soğutucu madde  
TR : Sıcaklık ayar aleti  
WA : Kontrol ve terazinin kayıt birimi  
RE : Kayıt birimi  
VP : Vakum pompası  
K : Cryostat  
VF : Ön pompalama



Şekil 4.7. Magnetik ölçümlerde kullanılan aletin şematik gösterimi

Örnek odasındaki basınç, He gazı kullanılarak 7 *Tor* olarak ayarlanmıştır. Ağırlık ölçümlerinde CAHN 0200 mikroterazisi kullanılmıştır.

Magnetik alan içindeki örneğin ağırlığının değişiminden, deneysel olarak molar alınganlık hesaplanır.

$$\chi_{göz} = \frac{\Delta m \cdot g \cdot M}{m \cdot H \cdot \left(\frac{dH}{dx}\right)} - \chi_{dia} \quad (4.30)$$

$\chi_{göz}$  : Deneysel molar magnetik alınganlık

$\Delta m \cdot g$  : Ağırlık değişimi

$\chi_{dia}$  : Pascal sabitleriyle hesaplanan diamagnetik alınganlık

$\left(\frac{dH}{dx}\right)$  : Alan gradyenti

$m$  : Örneğin kütlesi

$M$  : Örneğin mol kütlesi

Deneysel olarak bulunan magnetik alınganlıklara Pascal sabitleri (Weiss ve Witte 1973) kullanılarak diamagnetik düzeltmeler yapılmıştır.  $\Delta m \cdot g$  ağırlık değişiminin bulunması için her bir magnetik alan değerindeki, boş örnek kabının ağırlığındaki değişim göz önüne alınmalıdır.

#### 4.6. Süper Değiş - Tokuş Sabitinin Hesaplanması

Süper değiş - tokuş sabiti  $J$  bulunurken, (4.30) denklemine göre magnetik alınganlık ölçümlerinden bulunan molar magnetik alınganlıklarla, (4.22) denklemine göre teorik olarak hesaplanan magnetik alınganlıklar eşitlenir ve en küçük kareler yöntemine göre inceltilir. İnceltmede, Weiss sabiti ( $\theta$ ) ve paramagnetik safsızlıklar ( $x_p$ ) inceltilmiş,  $g = 2$  alınmıştır.

$$\chi = \chi'' (1 - x_p) + x_p \chi' + N\alpha \quad (4.31)$$

$\chi$  : Deneysel olarak bulunan magnetik alınganlık

$\chi''$ : Denklem (4.22) den bulunan süper değiş - tokuş magnetik alınganlığı

$x_p$ : Paramagnetik safsızlık katsayısı

$\chi'$ :  $\frac{C}{3(T-\theta)}$ , örnekteki safsızlığın paramagnetik alınganlığı

$N_a$ : Sıcaklıktan bağımsız paramagnetizma (Hesaplarda, her bir demir atomu için  $400 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$  olarak alındı.)

#### 4.7. Magnetik Alınganlık Ölçüm Sonuçları

Bu kısımda, daha önce bölüm 3 ' de kristal yapıları incelenen DEM(1), DEM(2), DEM(3) ve DEM(4) kristallerinin magnetik alınganlık ölçümlerinin sonuçları tartışılacaktır.

##### 4.7.1. DEM(1) kristalinin magnetik özellikleri

Bu maddenin magnetik alınganlık ölçümleri ile ilgili bilgiler ve yapılan hesaplamaların sonuçları Çizelge 4.1. ' de ve molar magnetik alınganlık ile etkin magnetik momentin sıcaklığa bağı olarak değişimleri Şekil 4.8. ' de verilmiştir.

DEM(1) maddesinin magnetik alınganlığı sıcaklığa bağı olarak 4.2 ile 286.5 K arasında Faraday yöntemi kullanılarak ölçülmüştür. Deneyde 49.5 mgr. ' lık örnek kullanılmıştır. Uygulanan magnetik alan gradyenti  $0.931 \times 10^7 \text{ dyn/cm}^3$  ' dür. Ayrıca ölçülen her magnetik alan değeri için Pascal sabitleri kullanılarak hesaplanan  $-493 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$  ' lük bir diamagnetik düzeltme yapılmıştır.

Şimdiye kadar pek çok ( $\mu - ozo$ ) dimer demir(3) kompleksinin kristal yapısı ve magnetik özellikleri incelenmiştir (Kurtz 1990). Bu komplekslerin hepsi antiferromagnetik süper değiş - tokuş etkileşmesi göstermektedir. Bu antiferro-

magnetik süper değiş - tokuş etkileşmesinin  $Fe-O$  köprü bağ uzunluğu ve  $Fe-O-Fe$  köprü bağ açısı gibi geometrik parametrelere olan bağılılığı henüz tam olarak anlaşılamamıştır.  $Fe-O$  köprü bağ uzunluğunun antiferromagnetik etkileşme üzerine etkisinin büyük olduğu ve köprü bağ uzunluğu kısalıdıkça antiferromagnetik etkileşmenin büyüdüğü ve dolayısıyla  $J'$  nin değerinin arttığı , buna karşın  $Fe-O-Fe$  köprü bağ açısının  $J$  üzerine etkisinin çok az olduğu ileri sürülmektedir ( Mukherjee et al. 1988, Norman et al. 1990, Adler et al. 1988) . Wieghardt ve arkadaşları (Wieghardt et al. 1992) ise antiferromagnetik süper değiş - tokuş etkileşmesinin  $Fe-O-Fe$  açısından bağımsız olduğunu belirtmişlerdir.

Magnetik alınganlık ölçüm ve değerlendirmesi sonucunda DEM(1) kompleksinin kuvvetli bir antiferromagnetik süper değiş - tokuş etkileşmesi gösterdiği bulunmuştur ( Bkz. Çizelge 4.1.). Antiferromagnetik süper değiş - tokuş sabitinin değeri  $-98.5(1) \text{ cm}^{-1}$  olarak bulunmuştur ve bu değer, yapılan diğer çalışmalardaki değerlerle oldukça iyi bir uyum içindedir (Kurtz 1990). İnceltmede  $g = 2$  olarak alınmış ve inceltilmemiştir.  $\theta$  - Weiss sabiti inceltmede  $-0.5 \text{ K}$  olarak bulunmuştur.

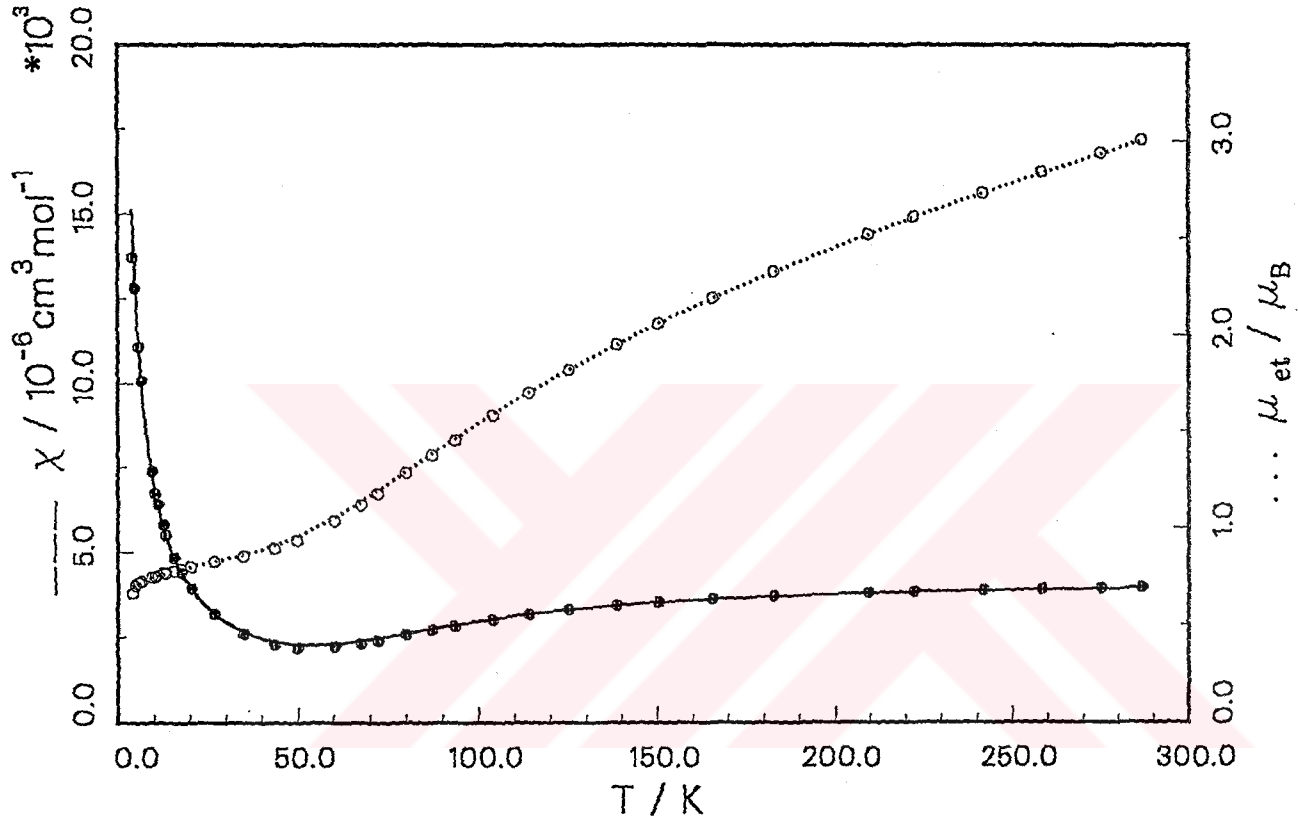
Şekil 4.8. ' de grafikteki içi dolu ve boş büyük noktalar deneysel  $\chi$  ve  $\mu$  değerleri, küçük noktalar ve sürekli çizgiler ise denklem (4.31)' e göre hesaplanan  $\chi$  ve  $\mu$  değerlerini göstermektedir. Şekil 4.8.' den görüldüğü gibi antiferromagnetik etkileşme yaklaşık  $60 \text{ K}'$  den sonra başlamaktadır. Bu sıcaklığa kadar örnekteki paramagnetik safsızlıklardan doğan paramagnetik bir alınganlık vardır.  $60 \text{ K}'$  den sonra sıcaklığa bağlı olarak çiftlenim sisteminin uyarılmış düzeylerinin nüfuslanması artmakta ve buna bağlı olarak magnetik alınganlık ve etkin magnetik moment değerleri artmaktadır.  $4.2 \text{ K}'$  de etkin magnetik moment yaklaşık  $0.7 \mu_B$  değerini almakta ve sıcaklığa bağlı olarak oda sıcaklığında  $3 \mu_B$  değerine ulaşmaktadır. Bu değer ise serbest bir  $Fe^{+3}$  iyonu için oda

sıcaklığındaki  $5.92 \mu_B$  etkin magnetik moment değerinden oldukça küçüktür. Bunun nedeni, antiferromagnetik süper değiş – tokuş sabitinin değerinin büyük olması nedeniyle, çiftlenim sisteminin iki enerji düzeyi arasındaki farkın büyük olması ve oda sıcaklığındaki enerjinin sistemi daha üst düzeye uyardırmaya yetmemesindedir.

DEM(1) ' in kristal yapısı ve magnetik özelliklerini içeren çalışma, *Z.Naturforsch. b.* ' da yayınlanmıştır (Elmalı et al. 1993d).

Çizelge 4.1. Magnetik alınganlık hesapları

	$J (cm^{-1})$	$x_p (\%)$	$\theta (K)$	$g$	$N_\alpha (cm^3/mol)$
DEM(1)	-98.5(1)	0.7	-0.5	2	$800 \times 10^{-6}$



Şekil 4.8. DEM(1)' in molar magnetik alınganlık ve etkin magnetik momentinin sıcaklığa bağılı değışimi

#### 4.7.2. DEM(2) kristalinin magnetik özellikleri

Bu maddenin magnetik alınganlık inceltme bilgileri Çizelge 4.2. ' de ve molar magnetik alınganlık ile etkin magnetik momentin sıcaklığa bağılı değışimi Şekil 4.9. ' da verilmiştir.



DEM(2) maddesinin magnetik alınganlığı sıcaklığa bağılı olarak 4.2 ile 288 K arasında Faraday yöntemi ile toz kristal kullanılarak ölçülmüştür. Deneyde, 0.30 mgr. 'lık örnek kullanılmıştır. Uygulanan magnetik alan gradyenti  $0.931 \times 10^7 \text{ dyn/cm}^3$  ' dir. Ayrıca ölçülen her magnetik alan değeri için Pascal sabitleri kullanılarak hesaplanan  $-493 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$  ' lük bir diamagnetik düzeltme yapılmıştır.

DEM(2), DEM(3) ve DEM(4) kompleksleri, birbirine çok benzer geometriye sahiptirler ve literatürde bu komplekslere benzer başka kompleksler yoktur. Birbirine çok benzer geometriye sahip bu kompleksleri hazırlamamızdaki en büyük neden, süper değış - tokuş sabitinin  $Fe-O$  ve  $Fe-O-Fe$  gibi geometrik parametrelere olan bağılılığını anlayabilmektir. Bu üç komplekste iki oksijen köprülü dimer demir(3) kompleksleridir. İki ve daha fazla köprülü dimer demir(3) komplekslerinde, süper değış - tokuş sabitini veren bir ampirik bağıntı geliştirilmiştir (Gorun ve Lippard 1991). Bu bağıntı,  $-J = A \cdot \exp(B \cdot P)$  olarak verilebilir. Burada  $J$ , antiferromagnetik süper değış - tokuş sabitidir ve  $P$  demir(3) atomu ile köprüdeki oksijen atomu arasındaki en kısa süper değış - tokuş uzaklığıdır.  $A$  ve  $B$  ' nin değerleri ise sırasıyla  $8.763 \times 10^{11}$  ve  $-12.663$  ' dür. Bu bağıntıyla DEM(2), DEM(3) ve DEM(4) için hesaplanan  $J_{hes}$ ,  $J_{göz}$  değerleri ile her bir yapıdaki  $Fe-O$  köprü bağı uzunluğu ve  $Fe-O-Fe$  köprü bağı açıları Çizelge 4.5. ' de verilmiştir.

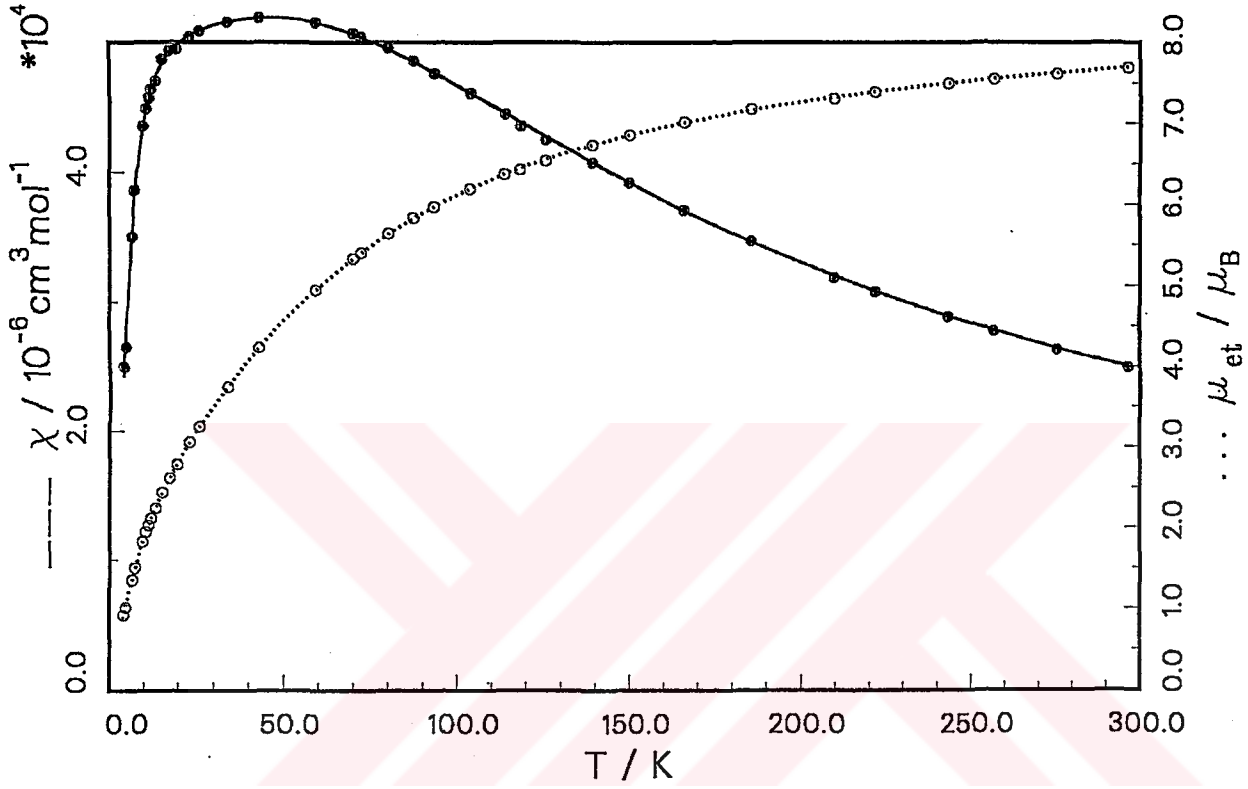
Magnetik alınganlık ölçümlerinin değıerlendirilmesi sonucunda, DEM(2) kompleksinin çok zayıf bir antiferromagnetik süper değış - tokuş etkileşmesi gösterdiği bulunmuş ve antiferromagnetik süper değış tokuş sabitinin değeri  $-6.5(1) \text{ cm}^{-1}$  olarak bulunmuştur(Bkz. Çizelge 4.2.). İnceltmede  $g = 2$  olarak alınmış ve inceltilmemiştir.  $\theta$  - Weiss sabiti ise  $-3.1 \text{ K}$  olarak bulunmuştur.

Şekil 4.9. dan görüldüğü gibi DEM(1) ' dekinden farklı olarak DEM(2) ' de

antiferromagnetik süper değiş - tokuş etkileşmesi düşük sıcaklıklarda paramagnetik etkileşmeden daha büyüktür. Bunun nedeni, antiferromagnetik süper değiş - tokuş sabitinin çok küçük olmasıdır. Böylece çok düşük sıcaklıklarda bile çiftlenim sisteminin uyarılmış düzeyleri kolaylıkla nüfuslanabilmektedir. Yine bu nedenle 4.2  $K'$  de yaklaşık  $0.8 \mu_B$  olan etkin magnetik moment değeri, oda sıcaklığında  $7.7 \mu_B$  değerine kadar ulaşmaktadır. Bu değer ise bir  $Fe^{+3}$  iyonu için oda sıcaklığındaki  $5.92 \mu_B$  değerinden oldukça büyüktür.

Çizelge 4.2. Magnetik alınganlık hesapları

	$J (cm^{-1})$	$x_p(\%)$	$\theta (K)$	$g$	$N_\alpha (cm^3/mol)$
$DEM(2)$	$-6.5(1)$	1.4	$-3.1$	2	$800 \times 10^{-6}$



Şekil 4.9. DEM(2)' in molar magnetik alınganlık ve etkin magnetik momentinin sıcaklığa bağı değişimi

#### 4.7.3. DEM(3) kristalinin magnetik özellikleri

Bu maddenin magnetik alınganlık inceltme bilgileri Çizelge 4.3. ' de ve molar magnetik alınganlık ile etkin magnetik momentin sıcaklığa bağı olarak değişimi Şekil 4.10. 'da verilmiştir.

DEM(3) maddesinin magnetik alınganlığı sıcaklığa bağı olarak 4.2 ile 288

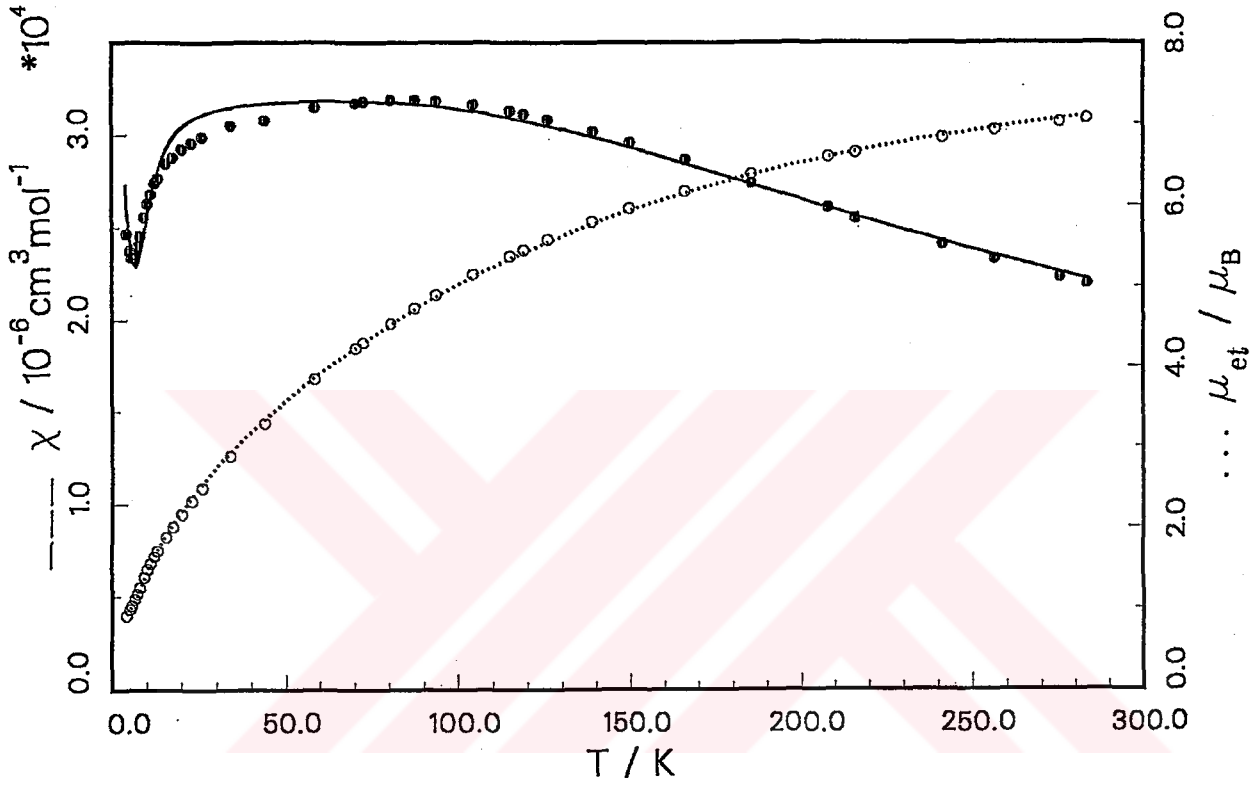
$K$  arasında Faraday yöntemi ile toz kristal kullanılarak ölçülmüştür. Deneyde 24 *mgr.*'lık örnek kullanılmıştır. Uygulanan magnetik alan gradyenti  $0.931 \times 10^7$  *dyn/cm<sup>3</sup>* ' dir. Ayrıca ölçülen her magnetik alan değeri için Pascal sabitleri kullanılarak hesaplanan  $-398 \times 10^{-6}$  *cm<sup>3</sup>/mol* ' lük bir diamagnetik düzeltme yapılmıştır.

Magnetik alınganlık ölçüm ve değerlendirmesi sonucunda DEM(3) kompleksinin çok zayıf bir antiferromagnetik süper değiş - tokuş etkileşmesi gösterdiği bulunmuş ve antiferromagnetik süper değiş - tokuş sabitinin değeri  $-10.9(1)$  *cm<sup>-1</sup>* olarak bulunmuştur(Bkz. Çizelge 4.3.). Bu değer ise DEM(2) ' inkinden büyüktür. İnceltmede  $g = 2$  olarak alınmış ve inceltilmemiştir.  $\theta$  -Weiss sabiti  $-2.1$  *K* olarak bulunmuştur.

Şekil 4.10. görüldüğü gibi DEM(3) ' de de düşük sıcaklıklarda antiferromagnetik süper değiş - tokuş etkileşmesi paramagnetik etkileşmeden daha büyüktür ve böylece yine düşük sıcaklıklarda bile uyarılmış düzeyler elde edilmektedir.  $4.2$  *K*' de yaklaşık  $0.85$  *K* olan etkin magnetik moment oda sıcaklığında yaklaşık  $6.6$  *K*' e çıkmaktadır ve bu yine bir serbest  $Fe^{+3}$  iyonu için  $5.92 \mu_B$  etkin magnetik momentinden büyüktür. Fakat bu değer DEM(2)' dekinden küçüktür. Yine bunun nedeni DEM(3)' ün antiferromagnetik süper değiş - tokuş sabitinin DEM(2)' dekinden büyük olmasıdır. Böylece, üst enerji düzeylerinin nüfuslanabilmesi için daha yüksek sıcaklıklara çıkmak gerekmektedir.

Çizelge 4.3. Magnetik alınganlık hesapları

	$J$ ( <i>cm<sup>-1</sup></i> )	$x_p$ (%)	$\theta$ ( <i>K</i> )	$g$	$N_\alpha$ ( <i>cm<sup>3</sup>/mol</i> )
DEM(3)	$-10.9(1)$	1.8	$-2.1$	2	$800 \times 10^{-6}$



Şekil 4.10. DEM(3)' in molar magnetik alınganlık ve etkin magnetik momentinin sıcaklığa bağı değışimi

#### 4.7.4. DEM(4) kristalinin magnetik özellikleri

Bu maddenin magnetik alınganlık inceltme bilgileri Çizelge 4.4. ' de ve

molar magnetik alınganlık ile etkin magnetik momentin sıcaklığa bağlı olarak değişimi Şekil 4.11. ' de verilmiştir.

DEM(4) maddesinin magnetik alınganlığı sıcaklığa bağlı olarak 4.2 ile 288 K arasında Faraday yöntemi ile toz kristal kullanılarak ölçülmüştür. Denejde 11.6 mgr.' lık örnek kullanılmıştır. Uygulanan magnetik alan gradyenti  $0.931 \times 10^7 \text{ dyn/cm}^3$  ' dür. Ayrıca ölçülen her magnetik alan değeri için Pascal sabitleri kullanılarak hesaplanan  $-382 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$  ' lük bir diamagnetik düzeltme yapılmıştır.

Magnetik alınganlık ölçüm ve değerlendirilmesi sonucunda DEM(4) kompleksinin çok zayıf bir antiferromagnetik süper değiş - tokuş etkileşmesi gösterdiği bulunmuştur. Antiferromagnetik süper değiş - tokuş sabiti  $-7.7(1) \text{ cm}^{-1}$  olup DEM(3)' dekinden küçüktür(Bkz. Çizelge 4.5.). İnceltmede  $g = 2$  olarak alınmış ve inceltilmemiştir.  $\theta$  -Weiss sabiti  $-0.7 \text{ K}$  olarak bulunmuştur.

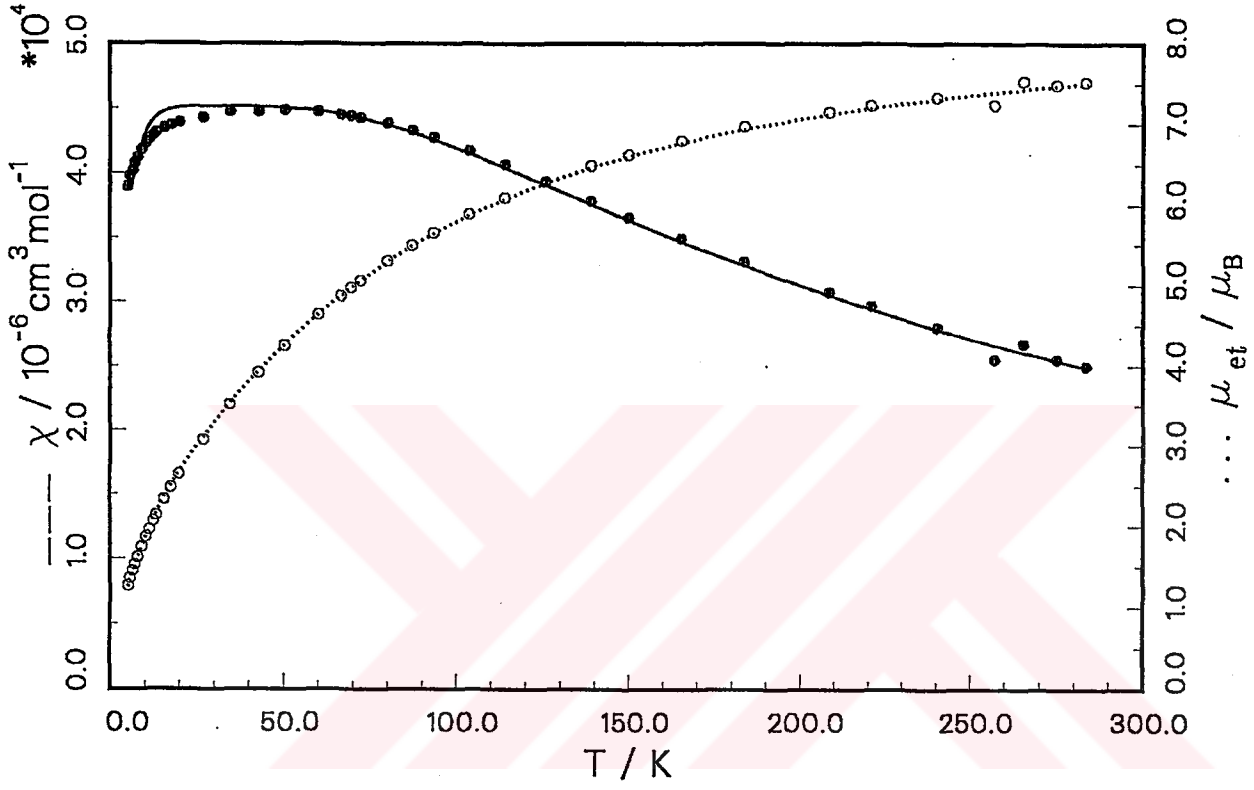
DEM(2), DEM(3) ve DEM(4) antiferromagnetik süper değiş - tokuş sabitleri sırasıyla  $-6.5(1)$ ,  $-10.9(1)$  ve  $-7.7(1) \text{ cm}^{-1}$  dir. Bu üç kompleksin süper değiş - tokuş sabitleri ve geometrik parametreleri incelendiğinde (Bkz. Çizelge 4.5.), köprü bağ uzunluğunun antiferromagnetik süper değiş - tokuş sabitine olan etkisinin çok büyük olduğu ve bağ uzunluğu küçüldükçe  $J'$  nin büyüdüğu söylenebilir. Yine Çizelge 4.5.' den  $Fe-O-Fe$  köprü bağ açısının  $J$  üzerine etkisinin az olduğu görülmektedir. Çünkü DEM(2) en büyük bağ açısına sahip olmasına karşın,  $\langle Fe-O \rangle$  köprü bağ uzunluğu DEM(3) ve DEM(4)' den büyük olduğundan  $J'$  si en küçüktür. Doğal olarak, köprü bağ uzunluğunun etkisinin çok büyük olması nedeniyle, köprü bağ açısının etkisi net olarak anlaşılammaktadır.

Şekil 4.11. görüldüğu gibi DEM(4)' de de düşük sıcaklıklarda anti-ferromagnetik süper değiş - tokuş etkileşmesi paramagnetik etkileşmeden daha büyüktür ve böylece yine düşük sıcaklıklarda bile uyarılmış düzeyler elde

edilmektedir. 4.2 K' de yaklaşık 1.2 K olan etkin magnetik moment oda sıcaklığında yaklaşık  $7.5 \mu_B$ ' ye ulaşmaktadır ve bu değer yine serbest  $Fe^{+3}$  iyonunun, oda sıcaklığındaki  $5.92 \mu_B$  değerinden oldukça büyüktür. DEM(2), DEM(3) ve DEM(4)' ün düşük sıcaklıklardaki etkin magnetik momentlerinin değerlerini birbirleriyle karşılaştıramayız. Bunun nedeni, düşük sıcaklıklarda paramagnetik safsızlıkların, etkin magnetik momente etkisinin büyük ve her bir kompleks için birbirinden farklı olmasıdır(Bkz. Çizelge 4.2., 4.3. ve 4.4.). Fakat paramagnetik etki yüksek sıcaklıklarda hızla sıfıra gittiği için, yüksek sıcaklıklarda bu karşılaştırma yapılabilir.

Çizelge 4.4. Magnetik alınganlık hesapları

	$J (cm^{-1})$	$x_p (\%)$	$\theta (K)$	$g$	$N_\alpha (cm^3/mol)$
DEM(4)	-7.7(1)	2.0	-0.7	2	$800 \times 10^{-6}$



Şekil 4.11. DEM(4)' ün molar magnetik alınganlık ve etkin magnetik momentinin sıcaklığa bağılı değışimi



Çizelge 4.5. DEM(2), DEM(3) ve DEM(4) ' ün geometrik ve magnetik parametreleri

<i>Kompleks</i>	$Fe \cdots Fe, (\text{Å})$	$Fe-O-Fe, (^\circ)$	$\langle Fe-O \rangle, (\text{Å})$	$J_{göz}, (cm^{-1})$	$J_{hes}, (cm^{-1})$
DEM(2)	3.348(2)	110.0(2)	2.044	-6.5(1)	-5.0
DEM(4)	3.216(2)	105.1(2)	2.025	-7.7(1)	-6.4
DEM(3)	3.186(4)	105.6(3)	1.999	-10.9(1)	-8.9

## 5. SONUÇ ve TARTIŞMA

Bu doktora tez çalışmasında, dört tane dimer demir(3) ile bir trimer nikel(2) kompleksinin kristal yapıları ve magnetik özellikleri incelenmiştir.

X - ışını kırınım yöntemi kullanılarak DEM(1) kompleksinin kristal yapısı çözülmüş ve sonuçlar 3.5.1 kısmında detaylı bir şekilde tartışılmıştır. DEM(1) kompleksi tek köprülü  $\mu$  - *oxo* dimer demir(3) yapılarına bir örnektir. Yapıda  $Fe-O-Fe$  köprü bağ açısı  $145.0(3)^\circ$  ve  $Fe-O$  köprü bağ uzunlukları sırasıyla  $1.786(4) \text{ \AA}$  ve  $1.788(4) \text{ \AA}$  ' dir. Diğer çalışmalarda ise  $Fe-O-Fe$  köprü bağ açısı  $134.9 - 180^\circ$  arasında ve  $Fe-O$  köprü bağ uzunluğu  $1.734 - 2.069 \text{ \AA}$  arasındadır (Kurtz 1990). Yapıdaki her bir  $Fe^{+3}$  iyonu beşli koordinasyona sahiptir ve koordinasyonu oksijen ile azot atomları oluşturmaktadır. Her bir demir(3) koordinasyonundaki, ortalama  $Fe-O$  ve  $Fe-N$  bağ uzunlukları uyum içindedir (Bkz. Çizelge 3.8.). Demir(3) koordinasyonlarındaki bazı açılar ise farklılıklar göstermektedir(Bkz. Çizelge 3.9.). Hidrojen atomları dışındaki tüm atomlar anizotropik olarak incelenmiştir. Ayrıca yapılan Fark Fourier sentezinde, kristal yapıya kristallendirme sırasında giren dioksan grubunun, oksijen ve karbon atomları bulunmuş ve izotropik olarak incelenmiştir.

DEM(1) maddesinin magnetik alınganlığı Faraday yöntemi kullanılarak  $4.2 - 286.5 \text{ K}$  arasında sıcaklığa bağlı olarak ölçülmüştür(Bkz. Şekil 4.8.). Denklem (4.31) ' e göre süper değiş - tokuş sabiti hesaplanmış ve DEM(1) kompleksinin antiferromagnetik süper değiş - tokuş etkileşmesi gösterdiği bulunmuştur. Süper değiş - tokuş sabitinin değeri  $-98.5(1) \text{ cm}^{-1}$  ' dir. Bu değer benzer kompleksler için bulunan değerlerle iyi bir uyum göstermektedir(Bkz. Kurtz 1990). Tek köprülü dimer demir(3) komplekslerinde  $Fe-O$  köprü bağ uzunluğu azaldıkça  $J'$  nin

değerinin arttığı ve bu etkinin başat terim olduğu ileri sürülmektedir ( Mukherjee et al. 1988, Adler et al. 1988 and Norman et al. 1990). Yine bu araştırmalarda  $Fe-O-Fe$  köprü bağ açısının etkisinin az olduğu belirtilmiştir. Diğer taraftan başka bir çalışmada ise (Wiegard et al. 1992)  $Fe-O-Fe$  köprü bağ açısının  $J$  üzerine etkisinin olmadığı ileri sürülmüştür.

Yine x- ışını kırınım yöntemi kullanılarak DEM(2), DEM(3) ve DEM(4) komplekslerinin kristal yapıları çözülmüş ve sonuçlar 3.5.2. , 3.5.3. ve 3.5.4. kısımlarında detaylı bir şekilde verilmiştir. DEM(2), DEM(3) ve DEM(4) kompleksleri çok benzer geometriye sahiptirler. Birbirine benzer geometriye sahip bu kompleksleri hazırlamamızdaki en önemli neden,  $Fe-O$  bağ uzunluğu ve  $Fe-O-Fe$  bağ açısı gibi geometrik parametrelerin antiferromagnetik süper değiş - tokuş sabitine olan etkisini anlayabilmektir.

DEM(2), DEM(3) ve DEM(4) komplekslerinin her birinde molekül simetri merkezine sahiptir ve iki  $Fe^{+3}$  iyonu bu simetri merkeziyle birbirine bağlanır. Simetri merkezi nedeniyle  $Fe-O-Fe(A)-O(A)$  grubu düzlemsel yapıya sahiptir. DEM(2) ve DEM(3) beşli koordinasyona sahiptirler ve koordinasyonu oksijen, azot ve klor atomları oluşturmaktadır. DEM(4) ise altılı koordinasyona sahiptir ve koordinasyon, oksijen, azot ve klor ilave olarak  $(CH_3O)$  grubundaki oksijen atomuyla oluşmaktadır. DEM(2) ' nin  $Fe \cdots Fe$  uzaklığı en büyük ve DEM(3) ' inki ise en küçüktür (Bkz. Çizelge 3.13., 3.18. ve 3.23.). DEM(2)' nin  $Fe-O-Fe$  köprü bağ açısı  $110.0(2)^\circ$  olup, diğer iki kompleksinkinden oldukça büyüktür (DEM(3) ve DEM(4) ' ün köprü bağ açıları ise sırasıyla,  $105.6(3)^\circ$  ve  $105.1(2)^\circ$  ' dir. ) Yine  $\langle Fe-O \rangle$  köprü bağ uzunluğu, DEM(2)' de en büyük ve DEM(3)' de en küçüktür (Çizelge 3.13., 3.18. ve 3.23.).

DEM(2), DEM(3) ve DEM(4) çok zayıf antiferromagnetik süper değiş - tokuş etkileşmesi göstermektedir ve süper değiş - tokuş sabitleri sırasıyla  $-6.5(1)$ ,

-10.9(1) ve -7.7(1)  $cm^{-1}$  dir. En büyük  $\langle Fe-O \rangle$  ortalama köprü bağ uzunluğuna sahip DEM(2) ' nin antiferromagnetik süper değiş tokuş sabiti en küçüktür(Bkz. Çizelge 4.5.). DEM(3) ve DEM(4) ' ün  $Fe-O-Fe$  köprü bağ açıları hemen hemen aynı ve  $\langle Fe-O \rangle$  köprü bağ uzunlukları ise farklıdır. Buna karşın DEM(3)' ün antiferromagnetik süper değiş - tokuş sabiti  $J_3$  ,  $J_4$  ' ten oldukça büyüktür. Bu sonuçlardan köprü bağ uzunluğunun antiferromagnetik süper değiş - tokuş sabitine olan etkisinin çok büyük olduğunu ve bağ uzunluğu küçüldükçe  $J$  ' nin büyüdüğünü söyleyebiliriz. Yine Çizelge 4.5.' den  $Fe-O-Fe$  köprü bağ açısının  $J$  üzerine etkisinin pek olmadığını söyleyebiliriz. Tabii ki köprü bağ uzunluğunun etkisinin çok büyük olması nedeniyle, köprü bağ açısının etkisi net olarak anlaşılammaktadır. Bu konuda iyi bir yorum yapabilmek için bu üç kompleksin verileri yeterli değildir. Daha fazla sayıda, kompleksin incelenmesi gerekmektedir.

İki ve daha fazla köprü sayısına sahip moleküllerde ampirik olarak  $J$  ' yi veren bir bağıntı Gorun ve Lippard (1990) tarafından geliştirilmiştir. Bu bağıntı kullanılarak hesaplanan  $J_{hes}$  ' ler Çizelge 4.5.' de verilmektedir. Çizelge 4.5.' den görüldüğü gibi bu denklem % 80 doğrulukla  $J_{hes}$  ' leri vermektedir.

Süper değiş - tokuş etkileşmeleri olarak moleküler orbital yöntemleriyle incelenmektedir. Geliştirilmiş Hückel Moleküler Orbital (EHMO) hesaplamalarından giderek, orbital enerjileri hesaplanabilmekte ve magnetik orbitaller belirlenebilmektedir. Tek köprülü  $\mu - o x o$  dimer demir(3) kompleksleri moleküler orbital yöntemleriyle incelenmiş ve köprü bağ uzunluğu ve açısına göre  $3d_{xz}$  ve  $3d_{yz}$  orbitallerinin enerjilerinin değiştiği bulunmuştur. Buna bağlı olarak,  $3d_{xz}$  ve  $3d_{yz}$  orbitalleriyle oksijen atomunun  $2p_x$  orbitali arasındaki çakışıklık artmaktadır. Böylece, antiferromagnetik süper değiş - tokuş sabitinin değeri değişmektedir. Buna karşın, iki köprülü dimer demir(3) kompleksleri pek

çalışılmamıştır. Bu komplekslerde, oksijen atomunun enerji düzeyi, metal atomunun enerji düzeylerine oldukça yaklaşmakta ve bu ise moleküler orbital yöntemleriyle çalışmayı zorlaştırmaktadır.

Kristallendirilen nikel komplekslerinden sadece bir tanesinin kristal yapısı x - ışını kırınım yöntemiyle çözülebilmiştir. Diğer nikel komplekslerinin kristal yapıları ikizlenme gösterdiğinden, incelenememiştir. Kristal yapısı çözülen nikel kompleksi, çizgisel bir trimer nikel(2) kompleksidir ( Ni(3) - Ni(2) - Ni(1) açısı  $179.4(1)^\circ$  dir.). Yapıdaki üç  $Ni^{+2}$  iyonu birbirlerine iki oksijen ve bir asetahidrato [ CH<sub>3</sub> - CHOH - O ] köprüleriyle bağlanmaktadır.  $Ni^{+2}$  iyonları, altılı koordinasyona sahiptir. Ortadaki  $Ni^{+2}$  iyonun koordinasyonu sadece oksijen atomları ile oluşurken, uçlardaki  $Ni^{+2}$  iyonlarının koordinasyonu oksijen ve azot atomları ile oluşmaktadır. Uçlardaki  $Ni^{+2}$  iyonlarına hidroksimetil-dimetilamin [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N - CH<sub>2</sub> - OH] bağlanmıştır.  $Ni^{+2}$  iyonları arasındaki uzaklıklar,  $3.071(5) \text{ \AA}$  ( Ni(1) - Ni(2) ) ve  $3.030(5) \text{ \AA}$  ( Ni(2) - Ni(3) ) ' dir.

Bu doktora tez çalışmasında, dört tane dimer demir(3) ile bir trimer nikel(2) kompleksinin kristal yapıları ve dimer demir(3) komplekslerinin magnetik özellikleri incelenmiştir. Dimer demir(3) kompleksleri son yıllarda yoğun bir şekilde fizikçiler, kimyacılar ve biyologlar tarafından incelenmektedir. Özellikle DEM(2), DEM(3) ve DEM(4) çok ilginç bir yapıya sahiptirler. Bu komplekslerin diğer kimyasal ve biyolojik özelliklerinin incelenmesi çok yararlı olacaktır.

## KAYNAKLAR

- ADLER, J., ENSLING, J., GUTLICH, P., BOMINAAR, E.L., GUTLICH, J. and TRAUTWEIN, A. 1968. X. Hyperfine Interact., 42, 869 - 976.
- ANDERSON, P.W. , RADO, G. T. and SUHL , H. 1963. In Magnetism, Academic Press, Vol. 1, Chap. 2, Newyork.
- BOZORTH, R.M., WILLIAMS, H.J.W. and WALSH, D.E. 1956. Magnetic properties of some orthoferrites and cyanides at low temperatures. Phys. Rev., 103, 572 -578.
- CRANGLE, J. 1977. The Magnetic Properties of Solids, Willmer Brothers Ltd., Merseyside.
- CALLIGARIS, M., NARDIN, G. and RANDACCIO, L. 1972. Coord. Chem. Rev., 7, 385 - 401.
- ELMALI, A., ATAKOL, O., SVOBODA, I. and FUESS, H. 1993a. Z. Krist., 203, 275 - 278.
- ELMALI, A., ATAKOL, O., SVOBODA, I. and FUESS, H. 1992b. Z.Krist., 202, 323 - 325.
- ELMALI, A., ELERMAN, Y., SVOBODA, I. and FUESS, H. 1993c. Acta Cryst., C.49, 965 - 967.
- ELMALI, A., ELERMAN, Y., SVOBODA, I., FUESS, H., GRIESAR, K. and HAASE, W. 1993d. Z. Naturforsch., 48b, 313 - 317.
- ENRAF - NONIUS 1984. CAD - 4 Kullanım kılavuzu, Delft.

- FONER, S. 1956. Vibrating sample magnetometer, *Rev. Sci. Instrum.*, 27, 548 - .
- GOUY, L.G. 1889. *C. R. Acad. Sci.*, 109, 935 - , Paris.
- HOTZELMANN, R. , WIEGHARD, K., FLÖRKE , U. , HAUPT, H. -J , WEATHERBURN, D.C., BENOVOISIN J. and BLONDIN G. 1992. *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 1681 - 1692.
- HAUPTMANN, H. and KARLE, J. 1956. *Acta Cryst.*, 9, 653 - 651.
- JOHNSON, C.K. 1976. ORTEP II. Report - 5138 Oak Ridge National Lab., Tennessee, USA.
- KARLE, J.L. and KARLE, J. 1966. *Acta Cryst.*, 21, 860 - 868.
- KARLE, J. and KARLE, J.L. 1966. *Acta Cryst.*, 21, 849 - 859.
- KURTZ, D.M. 1990. *Jr. Chem. Rev.*, 90, 585 - .
- LAMMERS, M. and FOLLMANN, H. 1983. *H. Struct. Bonding*, 48, 133.
- LUGER, P. 1980. *Modern X - Ray Analysis on Single Crystals*, Walter de Gruyter, Berlin.
- MATTIS, D.C. 1981. *The theory of Magnetism I*, Springer Verlag, Berlin.
- Mc KIM, F.R. and WOLF, W.P. 1957. An improved inductance method for measuring susceptibility of small paramagnetic specimens at low temperatures, *J. Sci. Instrum.*, 34, 64 - 67.
- MERZ, L. and HAASE, W. 1980. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 875.
- MIGHELL, A.D. and RODGERS, J.R. 1980. *Acta Cryst.*, A36, 321.

- MOTHERWELL, W.D.S. and CLEGG, W. 1978. PLUTO. Program for plotting molecular and crystal structures, Univ. of Cambridge, England.
- MUKHERJEE, R.N., STARK, T.D.P. and HOLM, R.H.I. 1988. Am. Chem. Soc., 110, 1850 - 1859.
- MURRAY, K.S. 1974. Coord. Chem. Rev., 12, 1 - 35.
- NORLUND, P., SJÖBERG, B. - M., EKLUND, H. 1990. Nature, 345, 593 - 599.
- NORMAN, R.E., HOLZ, R.C., MENAGE, S., QUE, L. Jr., ZHUNG, J.H. and O' CONNER, C.J., 1990, Inorg. Chem., 29, 4629 - 4635.
- O' CONNOR, C.J. 1982. Prog. Inorg. Chem., 29, 203 - 267.
- PHILIPS, N.V. 1972. Philips Serving Science and Industrie, 18, 22 - 28.
- QUE, L. Jr. and True, A.E. 1990. Prog. Inorg. Chem., 38, 97 - .
- ROBERTS, P. and SHELDRIK, G.M. 1975. XANADU. Program for crystallographic calculations, Univ. of Cambridge, England.
- SELWOOD, P.W. 1956. Magnetochemistry, ikinci baskı, interscience, New York.
- SHELDRIK, G. M. 1976. Shelx - 76. Program for crystal structure determination, Univ. of Cambridge, England.
- SHELDRIK, G. M. 1986. Shelxs - 86. Solution of Crystal Structure, Universitaet Göttingen.
- SINN, E., O' CONNOR, C.J., de JERSEY, J. and ZERNER, B. 1980. Biochim. Biophys. Res. Commun., 94, 600 - 609.
- SLICHTER, C.P. 1980. Principles of Magnetic Resonance, ikinci baskı, Springer - Verlag, New York.



- SPARKS, R.A. 1976. Crystallographic Computing Techniques, Munksgaard, 452 - 467 , Copenhagen.
- STOUT, G.H., JENSEN, L.H. 1972. X - Ray Structure Determination, Mac Millan Company, London.
- VAN OOSTERHOUT, G. W. 1956. A rapid method for measuring coercive force and other ferromagnetic properties of very small samples, Appl. Sci. Res. B., 6 , 101 - 104.
- WEISS , A. and WITTE, H. 1973. Magnetochemie, Verlag Chemie.
- WHITE, R.M. 1983. Quantum Theory of Magnetism, ikinci baskı, Springer - Verlag, Berlin.
- WILKINS, R.G. and HARRINGTON, P.C. 1988. Adv. Inorg. Biochem., 5, 51 - 82.
- WOODLAND, M. P., PATIL, D.S., COMMACK, R. and DALTON, H. 1986. Biochem. Biophys. Acta, 873, 237 - 243.

## ÖZGEÇMİŞ

1965 yılında Ankara' da doğdu. İlk, orta, lise öğrenimini Ankara' da tamamladı. 1982 yılında girdiği Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Mühendisliği Bölümü' nden 1986 yılında Fizik Mühendisi olarak mezun oldu. 1987 yılında Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Mühendisliği Ana Bilim Dalı' nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı. 1990 yılında yüksek lisans çalışmasını bitirdi. Aynı yıl Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Mühendisliği Ana Bilim Dalı' nda Doktora öğrenimine başladı. Doktora yeterlilik sınavından sonra 14 ay DAAD (Deutsche Akademische Austauschdienst) araştırma bursu ile Almanya' da Darmstadt Teknik Üniversitesinde doktora tez çalışması ile ilgili araştırmalarda bulundu.