

**T.C.  
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**OKTAHEDRAL Fe+2 BİLEŞİKLERDE YÜKSEK SPİN VE DÜŞÜK  
SPİN DURUMLARINDA UV-Vis SPEKTRUMU: SİMETRİNİN ROLÜ**

**DOKTORA TEZİ**

**Evren TURAN**

**Fizik Anabilim Dalı**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ali BAYRI**

**Temmuz 2021**

**T.C  
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**OKTAHEDRAL Fe+2 BİLEŞİKLERDE YÜKSEK SPİN VE DÜŞÜK  
SPİN DURUMLARINDA UV-Vis SPEKTRUMU: SİMETRİNİN ROLÜ**

**DOKTORA TEZİ**

**Evren TURAN  
D3615120251**

**Fizik Anabilim Dalı**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ali BAYRI**

**Temmuz 2021**

## TEŞEKKÜR VE ÖNSÖZ

Sayın Prof.Dr. Ali BAYRI'ye

Deęerli evlatlarım; oęlum Görkem TURAN'a ve yeęenim Ateő SALTIK'a

teşekkür ederim.



## ONUR SÖZÜ

Doktora Tezi olarak sunduğum “Oktahedral Fe+2 Bileşiklerinde Yüksek Spin ve Düşük Spin Durumlarında UV-Vis Spektrumu: Simetrisinin Rolü” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların, hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Evren TURAN



## İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR VE ÖNSÖZ .....	i
ONUR SÖZÜ .....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
TABLolar DİZİNİ.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	v
SEMBOLLER VE KISALTMALAR .....	viii
ÖZET .....	ix
ABSTRACT .....	x
1. GİRİŞ.....	1
2. Fe+2 OKTAHEDRAL BİLEŞİKLERİ.....	9
3. DÜŞÜK VE YÜKSEK SPİNLİ Fe+2 BİLEŞİKLER .....	12
4. YÜKSEK VE DÜŞÜK SPİNLİ Fe+2 BİLEŞİKLERİNİN TABAN DURUM ELEKTRON KONFIGÜRAYONU .....	15
5. DÜŞÜK VE YÜKSEK SPİNLİ DURUMLARIN GÖRÜNÜR BÖLGE ABSORBANS SPEKTRUMLARI .....	18
6. SONUÇ .....	61
KAYNAKLAR.....	63
ÖZGEÇMİŞ .....	67

## TABLÖLAR DİZİNİ

<b>Tablo 5.1 :</b> Önemli simetri işlemleri ve simetri elemanları.....	29
--	----



## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 : Geçiş elementleri .....	1
Şekil 1.2 : Düzgün sekizyüzlü bir bileşiğin enerji diyagramı. ....	3
Şekil 1.3 : Düzgün sekizyüzlü kristal alanda d-orbitallerinin enejileri .....	4
Şekil 1.4 : Zayıf-alan ve kuvvetli-alan sınırları .....	5
Şekil 1.5 : $d^5$ konfigürasyonlu iyon için LS ve HS durumları .....	6
Şekil 1.6 : Fe(II) için LS ve HS durumları.....	7
Şekil 2.1 : Bileşikte rezonans hal .....	11
Şekil 3.1 : Termal spin geçişleri durumları arasındaki denge ve yüksek spinli ve düşük spinli durumdaki bir $d^6$ demir (II) iyonu için elektronik konfigürasyon.....	13
Şekil 3.2 : $3d^6$ sisteminin HS ve LS konfigürasyonu.....	14
Şekil 4.1. : Oktahedral bileşikler için yüksek spinli veya düşük spinli elektron konfigürasyonu.....	17
Şekil 5.1 : Absorbsiyon spektrumu.....	18
Şekil 5.2 : Dalga fonksiyonlarının yapıcı girişimi ve iki çekirdek arasında genlik artışı olduğu bölge.....	19
Şekil 5.3 : Yıkıcı girişim yapan dalga fonksiyonları ve iki çekirdek arasında genliğin küçüldüğü bölge.....	20
Şekil 5.4 : İki s orbitalinden oluşturulabilen bağ ve karşıt bağ molekül orbitalleri için molekül orbital enerji seviye şeması.....	21
Şekil 5.5 : Elektronların uyarılma enerji seviyeleri ve elektronik geçiş tipleri.....	23
Şekil 5.6 : Su molekülünün $C_2$ eksenini .....	25
Şekil 5.7 : $H_2O$ 'da iki düşey ayna düzlemi $\sigma_v$ ve $\sigma_v'$ karşılık gelen işlemler.....	27
Şekil 5.8 : $SF_6$ 'da evirtim işlemi ve $i$ evirtim merkezi .....	28
Şekil 5.9 : $CH_4$ molekülünde $S_4$ dört katlı dönme-yansıma eksenini.....	29
Şekil 5.10 : Yüksek spin ve Düşük spin Fe(II) bileşiklerinin UV-Viz spektrumu.....	32
Şekil 5.11 : $PhB(MesIm)_3Fe-NdPPh_3$ bileşikinde spin geçiş özelliği.....	33
Şekil 5.12 : $PhB(MesIm)_3Fe-NdPPh_3$ bileşikinde spin-crossover sıcaklıklarında belirlenen bağ uzunlukları.....	34
Şekil 5.13 : SCO Bileşiklerinin Absorbsiyon Tayfları .....	35

<b>Şekil 5.14</b> : : Bir SCO bileşik'in yüksek spinli (HS) ve düşük spinli (LS) durumları arasındaki dönüşüm.....	36
<b>Şekil 5.15</b> : $[\text{Fe}(\text{ebpp})_2](\text{BF}_4)_2$ için $\chi_T$ 'nin sıcaklığa bağımlılığı ve $[\text{Fe}(\text{ebpp})_2]^{2+}$ katyonunun moleküler yapısı.....	38
<b>Şekil 5.16</b> : $\chi_T$ 'nin sıcaklığa bağımlılığı ve $\text{Fe}(\text{Tp})_2$ 'nin moleküler yapısı .....	39
<b>Şekil 5.17</b> : $\chi_T$ 'nin sıcaklığa bağımlılığı ve $[\text{Fe}(\text{dmbpp})_2](\text{ClO}_4)_2$ 'nin moleküler yapısı .....	40
<b>Şekil 5.18</b> : $\chi_T$ 'nin sıcaklığa bağımlılığı ve $\text{Fe}(\text{pmpea})_2(\text{NCS})_2$ 'nin moleküler yapısı.....	41
<b>Şekil 5.19</b> : $\chi_T$ 'nin sıcaklığa bağımlılığı ve $[\text{Fe}(\text{bmim-apen})](\text{ClO}_4)_2$ 'nin moleküler yapısı.....	42
<b>Şekil 5.20</b> : $\mu_T$ 'nin sıcaklığa bağımlılığı ve dinükleer bileşikin $\{[\text{Fe}(\text{3-bpp})(\text{NCS})_2]_2(\mu\text{-4,4'}\text{-bpy})\}$ moleküler yapısı .....	43
<b>Şekil 5.21</b> : 2-D koordinasyon polimerinin bir parçası $\{\text{Fe}(\text{3-Clpy})_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]\}$ ve bunun $\chi_T$ ürününün sıcaklığa bağımlılığı.....	44
<b>Şekil 5.22</b> : 3-D koordinasyon polimerinin $\{\text{Fe}(\text{dpsme})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$ bir parçası ve $\chi_T$ ürününün sıcaklığa bağımlılığı.....	45
<b>Şekil 5.23</b> : 2-D koordinasyon polimerinin $\{\text{Fe}(\text{3-Fpy})_2[\text{Au}_2(\text{CN})_4]\}$ , bir parçası ve uygulanan çeşitli basınçlarda $\chi_T$ 'sinin sıcaklığa bağımlılığı.....	46
<b>Şekil 5.24</b> : $\text{Fe}(\text{bapbpy})(\text{NCS})_2$ yapısındaki SCO bileşiklerinin H-bağlı zincirinin bir parçası ve bu bileşik için $\chi_T$ 'nin sıcaklığa bağımlılığı.....	47
<b>Şekil 5.25</b> : $\chi_T$ 'nin sıcaklığa bağımlılığı ve $\text{Fe}(\text{dde})_2(\text{NCSe})_2$ 'nin moleküler yapısı .....	49
<b>Şekil 5.26</b> : $\chi_T$ 'nin sıcaklığa bağımlılığı ve $\text{Fe}(\text{dbb})_2(\text{NCS})_2$ 'nin moleküler yapısı.....	50
<b>Şekil 5.27</b> : $\chi_T$ 'nin sıcaklığa bağımlılığı ve $\text{Fe}(\text{pmbia})_2(\text{NCS})_2$ 'nin moleküler yapısı.....	51
<b>Şekil 5.28</b> : $[\text{Fe}(\text{tpma})(\text{xbim})](\text{ClO}_4)_2$ için $\chi_T$ 'nin sıcaklığa bağımlılığı ve katyonik biriminin moleküler yapısı.....	52
<b>Şekil 5.29</b> : $\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'nun kristal yapısındaki 2-D ağıının bir parçası (a) ve bu bileşik için $\chi_T$ 'nin sıcaklığa bağımlılığı (b).....	53
<b>Şekil 5.30</b> : UV (kesik çizgi) ve Vis (düz çizgi) probu kullanılarak ölçülen tek kristalli ve çözülmüş BPY'nin absorpsiyon spektrumu.....	54
<b>Şekil 5.31</b> : $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{PM} - \text{L})_2(\text{NCS})_2]$ bileşiklerinde spin crossover.....	56
<b>ŞEKİL 5.32</b> : $[\text{Fe}(\text{PTZ})_6](\text{BF}_4)_2$ (PTZ = 1-PROPİLTETRAZOL) BİLEŞİĞİNİN SPİN-CROSSOVER TEK KRİSTAL UV-VİS SPEKTRUMLARI.....	58



**Şekil 5.33.**  $\chi$ MT'nin T'ye karşı sıcaklığa bağımlılığı [HS–HS]'den [LS–LS] çiftlerine dik bir spin geçişi.....59

**Şekil 5.34 :** SCO'nun mekanizması.....60



## SEMBOLLER VE KISALTMALAR

<b>SCO</b>	: Spin-Crossover
<b>LS</b>	: Low-Spin (Düşük Spin)
<b>HS</b>	: High-Spin (Yüksek Spin)
<b>t<sub>2g</sub></b>	: d <sub>xy</sub> , d <sub>yz</sub> , d <sub>xz</sub> orbitalleri
<b>e<sub>g</sub></b>	: d <sub>z<sup>2</sup></sub> ve d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> orbitalleri
<b>Δ<sub>o</sub> (10 Dq)</b>	: e <sub>g</sub> ve t <sub>2g</sub> orbitalleri arasındaki yarıлма farkı
<b>UV-Vis</b>	: Mor ötesi-görünür bölge
<b>σ</b>	: Elektronların tek bağ yaptığı orbital
<b>π</b>	: Elektronların çift bağ yaptığı orbital
<b>σ*, π*</b>	: Anti-bağ orbitalleri
<b>χ<sub>T</sub></b>	: Manyetik duyarlılık
<b>AODB</b>	: Atomik orbitallerin doğrusal birlikteliği
<b>MO</b>	: Moleküler Orbital
<b>σ</b>	: Ayna düzlemi simetri elemanı
<b>P</b>	: Çiftlenme enerjisi
<b>C<sub>n</sub></b>	: Simetri ekseni

## ÖZET

Doktora Tezi

OKTAHEDRAL Fe+2 BİLEŞİKLERDE YÜKSEK SPİN VE DÜŞÜK SPİN DURUMLARINDA UV-Vis SPEKTRUMU: SİMETRİNİN ROLÜ

Evren TURAN

İnönü Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Fizik Anabilim Dalı

67+X sayfa

2021

Danışman: Prof. Dr. Ali BAYRİ

Spin-crossover fenomeni özellikle 1. Geçiş elementlerinde oktahedral bileşiklerde  $d^4-d^7$  elektron konfigürasyonu gözlenmiştir. Bu özellik bazı teknolojik uygulamalarda kullanılmaktadır. Bu bileşiklerde düşük spin ve yüksek spin durumlarında elektron konfigürasyonları farklılık gösterir. Bu bileşikler içerisinde özellikle Fe+2 sıcaklık, basınç ve elektromanyetik ışınım altında kolaylıkla yüksek spin durumundan düşük spin durumuna veya düşük spin durumundan yüksek spin durumuna geçebilir. Düşük spin durumunda metalin ground-term sembolü  $A_{2g}$  iken yüksek spin durumundaki sembolü T olacaktır. Dolayısı ile düşük spinli durumundaki UV geçişi yüksek spinli duruma göre farklılıklar gösterecektir. Bu çalışmada biz her iki durum için belirli bazı üretilmiş bileşiklerde UV-Vis geçişini inceledik. İnceleme sonunda simetrinin bu geçişlerde bir hayli önemli olduğunu gördük. Tam simetrik A terimi için UV-absorbsiyon katsayısı düşük iken, T'de bu durumun kısmen yüksek olduğunu gördük.

**Anahtar Kelimeler:** : Fe<sup>+2</sup> Bileşikleri, Ligand Alan Teorisi, Moleküler Simetri, Absorbsiyon Spektrumu, Yüksek Spin-Düşük Spin Geçişleri.

## ABSTRACT

Phd.

### UV-Vis SPECTRUM IN HIGH SPIN AND LOW SPIN CONDITIONS IN OCTAHEDRAL Fe<sup>+2</sup> COMPLEXES: THE ROLE OF SYMMETRY

Evren TURAN

Inonu University  
Graduate School of Nature and Applied Sciences  
Department of Physics

67+X sayfa

2021

Supervisor: Prof. Dr. Ali BAYRI

Spin-crossover phenomenon, especially in the first transition elements d<sup>4</sup>-d<sup>7</sup> electron configuration is observed in octahedral complexes. This feature is used in some technological applications. In these complexes, electron configurations differ in low spin and high spin states. In these complexes, especially Fe<sup>+2</sup> can easily switch from high spin state to low spin state or from low spin state to high spin state under temperature, pressure and electromagnetic radiation. In the low spin state, the ground-term symbol of the metal will be A<sub>2g</sub>, while the symbol in the high spin state will be T. Therefore, the UV transition in the low spin state will differ compared to the high spin state. In this study, we examined the UV-Vis transition in certain produced complexes for both cases. At the end of the examination, we saw that symmetry is very important in these transitions. We found that while the UV-absorption coefficient was low for the fully symmetrical A term, it was partially high for T.

**Keywords:** Fe<sup>+2</sup> Complexes, Ligand Field Theory, Molecular Symmetry, Absorption, Spectrum, High Spin-Low Spin Transitions.

## 1. GİRİŞ

Bütün d blok elementleri metaldir. Bunların özellikleri s ve p blok elementleri arasında geçiştir. 12. Grup elementleri hariç bu elementlerin bir başka adı “geçiş metalleri”dir. Aynı periyotta bulunan geçiş metalleri başlıca d elektron sayılarında farklılık gösterir ve bu elektronlar iç tabaka elektronları olduğu için bu metallerin özellikleri çok benzerdir. Bir d metal atomu bir katyon oluşturmak için elektron kaybettiğinde ilk olarak en dıştaki s elektronlarını kaybeder. Ancak, çoğu geçiş metali farklı yükseltgenme basamaklı iyonlar oluşturur. Çünkü d elektronları benzer enerjilere sahiptir ve bileşikler oluştururken değişen sayıda elektron kaybedebilir. Örneğin; demir,  $Fe^{2+}$  ve  $Fe^{3+}$ , bakır,  $Cu^+$  ve  $Cu^{2+}$  iyonlarını oluşturur. Alt kabukların değişmiş enerji dizilişi (sıralanışı) geçiş elementleri ve nadir toprak elementleri durumunda gözlenir. Sc’den N’a kadar birinci geçiş elementleri **renk ve paramanyetiklik** gibi karakteristik özelliklerini kısmen dolu bu 3d kabuğuna borçludurlar. Kimyasal değerlikleri en dış (değerlik) elektronları tarafından belirlenir. Bunlar 3d elektronlarına yakın komşular olduklarından, bu durum geçiş elementlerine oldukça fazla sayıda farklı mümkün değerlikleri verecek şekilde kabuklar arasında geçiş imkânı sağlar.

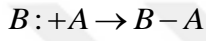
Periodic table showing the transition metals (Geçiş metalleri) highlighted in black. The table is labeled with Period numbers (Periyot numaraları) on the left (1-7) and Group numbers (Grup numaraları) at the top (1-12). The transition metals are located in the d-block, between groups 3 and 10. The f-block elements, Lanthanoids (Lantanoidler) and Actinoids (Aktinoidler), are shown below the main table. The noble gases (Soygazlar) are located in group 18.

Periyot numaraları	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13/III	14/IV	15/V	16/VI	17/VII	18/VIII	
1																			
2																			
3																			
4																			
5																			
6																			
7																			

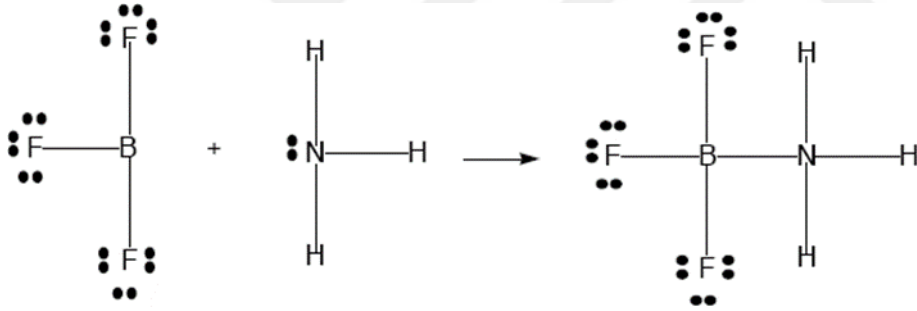
Şekil 1.1 : Geçiş Elementleri [1].

d-metalleri (geçiş metalleri) bileşik terimi, bir ligant grubu tarafından sarılmış merkezi metal atomu veya iyonu demektir. Ligant, bağımsız olarak kendi başına bulunabilecek bir iyon veya moleküldür. Örneğin  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  bileşiğinde  $\text{Co}^{3+}$  iyonu altı  $\text{NH}_3$  ligantı tarafından sarılmıştır. Koordinasyon bileşiği, içindeki iyonlardan en az biri bileşik olan elektriksiz olarak nötral olan bir bileşiktir. Bir bileşik, bir Lewis asidi (merkezi metal iyonu) ile değişik sayıda Lewis bazlarının (ligantlar) birleşiminden oluşur.

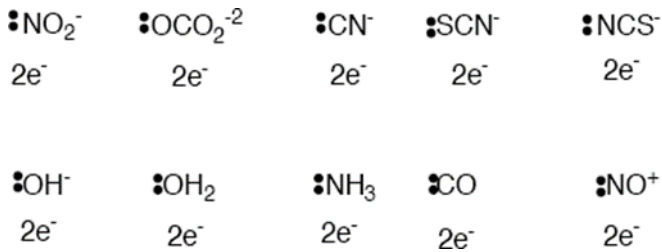
Bir Lewis asidi, elektron çifti alıcısı olarak davranan maddedir. Bir Lewis baz ise elektron çifti vericisi olarak davranan maddedir. Lewis asit ve bazlarının temel tepkimesi, A ve :B nin A-B bağı için bazın verdiği elektron çiftini ortaklaşa kullandığı bir bileşik (veya katılma bileşiği) oluşumudur.



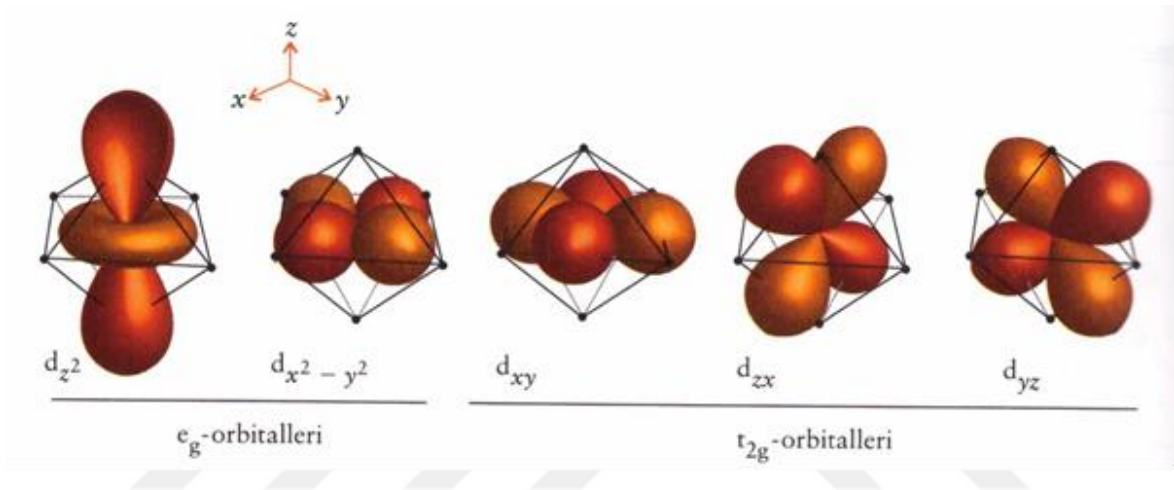
Örneğin;



Ligant örnekleri :

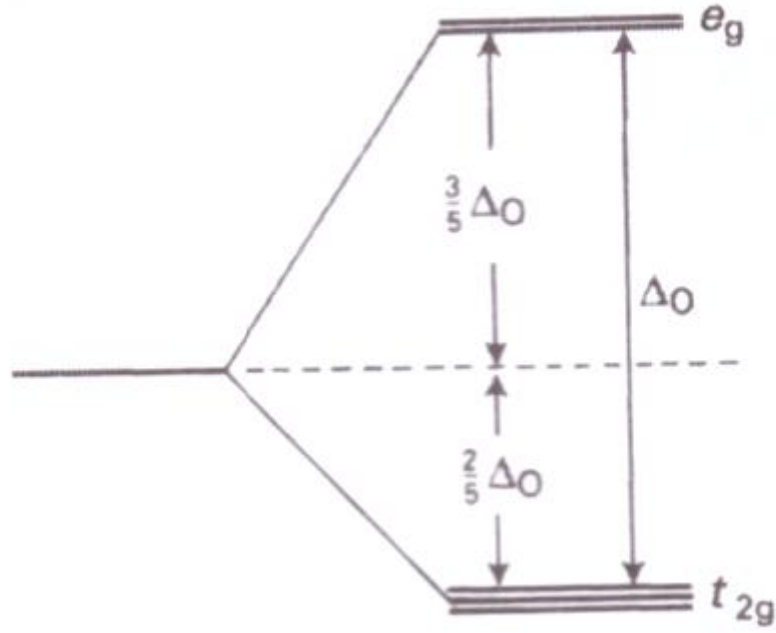


Kristal alan kuramı, merkez metal atomunun (veya iyonunun) çevresini çok genel yönü ile dikkate alır: Her bir ligandı nokta negatif yük olarak kabul eder ve düzgün sekizyüzlü bileşik modeline altı ligand; metal iyonunda merkezlenen kartezyen eksenlere yerleştirilir. Ligantları temsil eden bu altı adet nokta yük, merkez merkez metal iyonuna x-, y-, z- eksenleri yönünde yaklaşır. Şekil 1.2.'de orbitallerden üçünün ( $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ , ve  $d_{zx}$ ) yumrularının, nokta yüklerin arasına yönelir. Bu üç d orbitaline  $t_{2g}$  orbitalleri denir. Diğer iki d orbitali ( $d_{z^2}$  ve  $d_{x^2-y^2}$ ), yumruları doğrudan nokta yüklerle doğru yönelmiştir ve bunlara  $e_g$  orbitalleri denir.



Şekil 1.2: Düzgün sekizyüzlü bir bileşiğin enerji diyagramı [1].

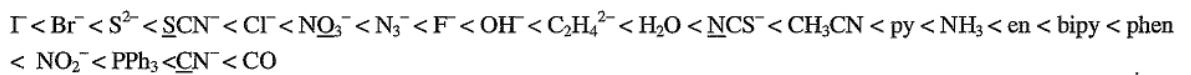
Düzgün sekizyüzlü bir bileşikteki bir elektronun hangi orbitalde bulunduğuna bağlı olan bir enerjiye sahip olduğunu belirtmek için üç tane  $t_{2g}$  orbitalinin iki tane  $e_g$  orbitalinden daha düşük olduğu göz önüne alınır (şekil 1.3).



**Şekil 1.3** : Düzgün sekizyüzlü kristal alanda d-orbitallerinin enejileri [2].

Düzgün sekizyüzlü bir kompleksin şekil 1.3'teki enerji diyagramında, iki orbital grubu arasındaki enerji farkına ligant alan yarılmaları,  $\Delta_o$  ( O, düzgün sekizyüzlüyü ifade eder.) denir.  $t_{2g}$  orbitali d orbitallerinin enerjisinin  $2/5\Delta_o$  kadar altında ve iki  $e_g$  orbitali d orbitalleri enerjisinin  $3/5\Delta_o$  kadar üzerinde bulunur.

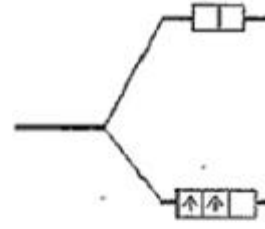
Ligant alan yarılmaları parametresi, ligantın yapısıyla sistematik olarak değişim gösterir. Buna dayanarak Japon kimyacı R. Tsuchida ligantların bir spektrokimyasal seride düzenlenebileceğini belirtmiştir. Bu seride ligantlar, bir komplekste bulduklarında artan geçiş enerjilerine göre sıralanır.



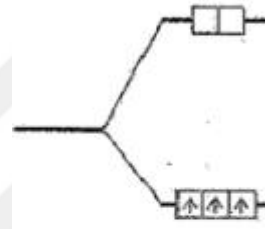
$3d^m$  kompleksinin ilk üç 3d elektronu ayrı ayrı  $t_{2g}$  bağ yapmayan orbitallerini doldurur ve bunu paralel spinli olarak yapar.  $3d^4$  iyonunda ise elektron  $t_{2g}$  orbitallerinden birine girerek



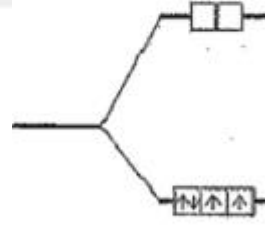
oradaki mevcut elektron çiftini oluşturabilir. Ancak böyle yaptığında **çiftlenme enerjisi P** adı verilen kuvvetli bir Coulomb itmesi ile karşılaşır. Seçenek olarak elektron,  $e_g$  orbitallerinden birinde yer alabilir (şekil 1.4).



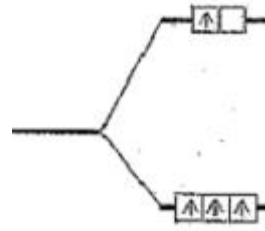
$d^2$



$d^3$



Kuvvetli alan  $d^4$



Zayıf alan  $d^4$

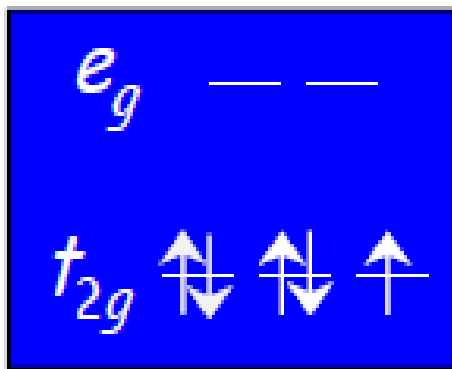
**Şekil 1.4:** Zayıf-alan ve kuvvetli-alan sınırları [2].

Zayıf alan adı verilen  $\Delta_o < P$  durumunda, üst orbital doldurulduğunda daha düşük bir enerjiye ulaşır.  $t_{2g}^3 e_g^1$  dizilişi elde edilir. Kuvvetli alan hali adı verilen  $\Delta_o > P$  ise, çiftlenme enerjisine rağmen düşük enerjili orbitallerin doldurulmasıyla daha düşük enerjiye ulaşır.  $t_{2g}^4$  dizilişi elde edilir.

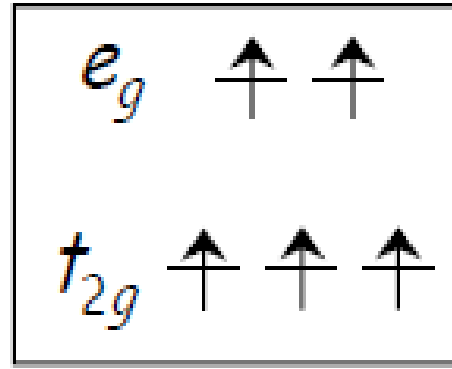
Bu dizilişlerden daha küçük sayıda paralel elektron spinini olan türler **düşük spin kompleksi** (LS), daha büyük sayıda paralel elektron spinini olanlar **yüksek spin kompleksi** (HS) olarak adlandırılır.

Elektron geçiş yaparken normalde spinini değiştirmez yani gelen ışınımın elektromanyetik alanı, bileşikteki elektron spinlerinin bağlı yönelmelerini değiştirmez. Örneğin; başlangıçta birbirine zıt olan elektron çifti paralel bir çifte dönüşmez, diğer bir deyişle, bir tekli ( $S=0$ ) bir üçlüye ( $S=1$ ) geçiş yapmaz (toplam spinler:  $S$ , spin çoklukları:  $2S + 1$ , enerji düzeylerindeki fark:  $\Delta S$ ). Bu kısıtlama, spin izinli geçişler için  $\Delta S=0$  kuralıyla özetlenir. Spin ve orbital açısal momentumların kenetlenmesi spin seçicilik kuralını biraz gevşetir, fakat  $\Delta S \neq 0$  olan spin yasaklı geçişler genelde spin izinli geçişlerden çok daha zayıftır.

SCO Görüngüsü  $d^4$ ,  $d^5$ ,  $d^6$ ,  $d^7$  metal iyonları için gözlemlenir. Bu iyonlar, oktahedral ligand alanında iki mümkün elektron konfigürasyonu sergiler. Durumlar arasındaki değişimler sıcaklık, basınç veya fotouyarma ile ulaşılır.



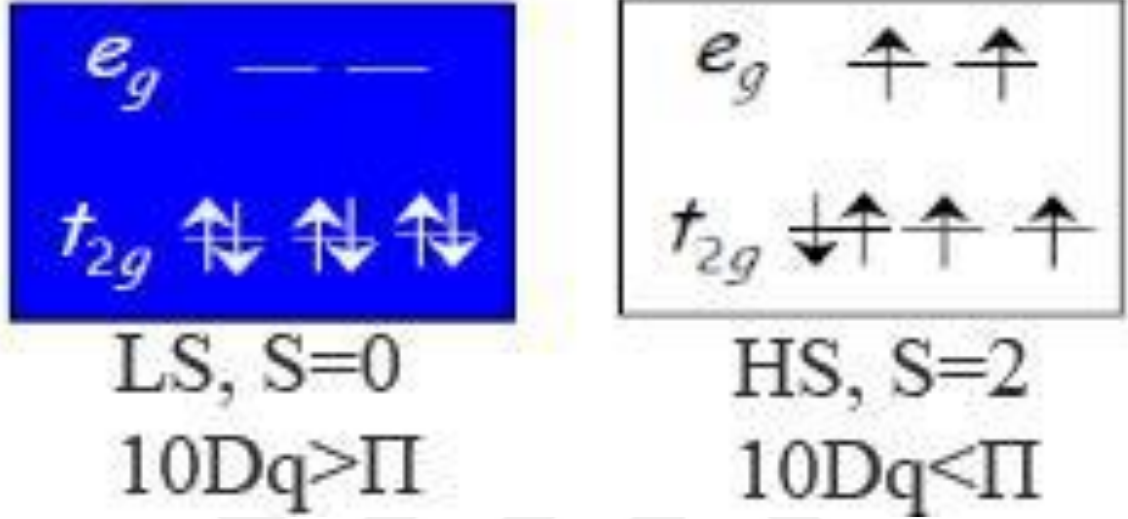
**LS,  $S = 1/2$**



**HS,  $S = 5/2$**

**Şekil 1.5 :**  $d^5$  konfigürasyonlu iyon için LS ve HS durumları [3].

İki spin durumu arası geçiş spin geçişi (spin crossover) olarak adlandırılır. Bir bileşikte HS den LS'ye veya LS'den HS'ye geçiş gözlemlenebilir. Fe(II) için HS ve LS spin konfigürasyonu aşağıdaki şekilde özetlenmiştir.



Şekil 1.6 : Fe(II) için LS ve HS durumları [3].

Genel olarak oktahedral  $Fe^{+2}$  bileşikleri iki farklı magnetik duruma sahiptir. Biz bu tezde her iki farklı durumda spektroskopik geçişlerin nasıl olduğunu ve bunların elektron konfigürasyonların spektroskopik geçişlerde ne tür şekillenim alacaklarını açıklamaya çalışacağız. Serbest Fe(II) iyonu  $^5D_4$  temel seviye elektron konfigürasyonuna sahiptir. Bilindiği gibi doğada hiç bir element serbest halde bulunamaz. Mutlaka ya kendisine benzer yada farklı cinsten elementlerle bir araya gelip daha karmaşık sistemleri oluştururlar. Değişik elementler değişik sayıda ligand komşuluk edinerek değişik bileşikler oluştururken bunların serbest iyon elektron konfigürasyonu da ligand sayısı ve gücüne göre değişimler gösterecektir.

Bu tezde doğada gözlenen tüm Fe(II) bileşiklerini göz önünde bulundurma şansımız yok. Daha çok tek şekillenimi göz önüne alarak değişik parametreler altında ne tür yeni elektron şekillenimi alacağını kestirerek spektroskopik yaklaşım ile magnetik data ölçümlerinin birbirlerini ne kadar destekleyeceklerini ortaya koymaya çalışacağız. Magnetik açıdan iki farklı magnetik şekillenim göstereceği için oktahedral Fe(II) kompleksleri bizim için temel şekillenim olacaktır. Fe(II) iyonu oktahedral bir geometride serbest iyon elektron

konfigürasyona göre bir hayli değişime uğrayacaktır. Bu durumu görsel olarak kavrayabilmek için oktahedral bir  $\text{Fe(II)X}_6$  bileşkesini göz önüne alalım. Böyle bir geometri altında  $\text{Fe(II)}$ 'nin sahip olduğu d elektronları aynı derecede pertürbe olmaz. Bazı elektronların enerjileri bir hayli artarken bazıları nispeten daha az etkilenecektir.

Böyle bir geometride 5'li dejenere d yörüngesi  $t_{2g}$  ve  $e_g$  ile isimlendirilen 2 farklı dejenere gruba ayrılır. Enerjik olarak  $t_{2g}$  üçlü dejenere yapı  $e_g$  ile adlandırılan 2'li yapıya göre daha az etkilenmiştir. 2 grup arasındaki enerji farkı  $10Dq$  olarak verilir.  $10Dq$  enerji farkı hem spektroskopik olarak hem de magnetik açıdan çok önemlidir. Öyle ki  $10Dq$ 'nin büyüklüğüne göre bu yapılar yüksek spin veya alçak spin bileşikleri olarak adlandırılırlar.



## 2. Fe<sup>+2</sup> OKTAHEDRAL BİLEŞİKLERİ

Fe(II) iyonu oktahedral bir ortamda ligand alan gücüne göre ya  $t_{2g}^4 e_g^2$  ya da  $t_{2g}^6 e_g^0$  elektron konfigürasyonuna sahip olacaktır. Yüksek spin konfigürasyonunda,  $t_{2g}^4 e_g^2$ , nispeten zayıf alan ligandları ile koordine edilir. Düşük spin,  $t_{2g}^6 e_g^0$ , güçlü alan ligandları dahil olduğunda elde edilir.  $O_h$  (oktahedral simetri) simetrisinde temel durumlar, sırasıyla yüksek spinli ve düşük spinli konfigürasyonlar için  $^5T_{2g}$  ve  $^1A_{1g}$ 'dir. Metalin çevresindeki ligandların geometrisi metalin değerlik elektronlarının dizilişini tamamiyle etkileyen bir etkidir. Örneğin; oktahedral, karedüzlem, tetragonal alanda metal merkezinin düzenlenimi spin konfigürasyonunu etkileyen, manyetik ve renk özelliklerini değiştiren bir özellik olarak görülür.  $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$  ve  $[Fe(en)_3]^{2+}$  yüksek spinli bileşiklere örneklerdir.  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  ve  $[Fe(bpy)_3]^{2+}$  ise güçlü alan ligandları içerir ve düşük spinlidir.

Demirin kimyasına +2 ve +3 oksidasyon durumları hakimdir, yani demir (II) ve demir (III) bileşikleri, örneğin Fe 2+ ve Fe 3+ bileşik iyonları ile seçilen ligandlar, genellikle oktahedral bir şekle, birkaç tetrahedral demir (III) bileşiklerinden de bahsedilmektedir. Sulu iyonlar demir (II) ve demirin (III) amonyak, sodyum hidroksit ve sodyum karbonat ile reaksiyonları, klorür iyonu ve siyanür iyonu ile demir (III) bileşikleri olarak açıklanır.

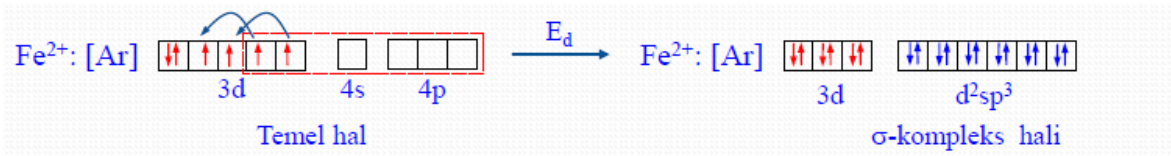
Kristal alan ve ligant alan teorileri geçiş metallerinin koordinasyon bileşiklerinin özelliklerini açıklamak için geliştirilmiştir. Teorilerin temel düşüncesi şudur: Bir yükseltgenme basamağındaki metal iyonu, bir grup ligant ile çevrelenmiş koordinasyon küresinin merkezine konursa, bileşikte metalin d orbitallerinin enerji seviyesi serbest metal iyonlarınınkinden daha farklı olacaktır. Kristal alan teorisi, metal-ligant bağınyı iyonik olarak tanımlar. Ligant alan teorisi koordinasyonda iyonik katkı kadar kovalent katkıyı da dikkate alır. Geçiş metal bileşikleri için oldukça güçlü bir tanım sağlar. Kristal Alan Teorisi ligantları negatif nokta yükler gibi kabul eder ve negatif nokta yükler ile d-orbitalleri arasındaki itmeyi temel alır.

Koordinasyon bileşiklerin elektron konfigürasyonu, Lewis tarafından 1916 yılında önerilen p bloku elementlerine uygulanan Oktet kuralına benzer bir kural, Sidgwick tarafından 1927'de önerilmiştir. Kural şu şekildedir: "Kararlı koordinasyon bileşiklerinin çoğunda merkez atomu etrafında 18 değerlik elektronu bulunur. " Bu kural **18 elektron kuralı** denir. 5 tane d orbitali (10 e<sup>-</sup>), 3 tane p orbitali (6 e<sup>-</sup>), 1 tane s orbitali (2 e<sup>-</sup>) toplamda 18 e<sup>-</sup> dir. Geçiş elementlerinde toplam dokuz tane değerlik orbitali bulunduğundan, bu orbitaller toplam 18 tane elektronla tam dolar ve takip eden soy gazın elektron yapısına

ulaşılır. Koordinasyon bileşiklerinde merkez atomun toplam elektron sayısı 36, 54 veya 86'a eşit olmalıdır. Koordine kovalent bağ oluşturmak üzere, birer Lewis bazı rolünü oynayan ligantlar merkez atomunun boş değerlik orbitallerine elektron çifti sunarlar. Örnek olarak  $K_4[Fe(CN)_6]$  bileşiğinde  $Fe^{2+}$  merkez iyonunun toplam olarak 24 tane elektronu vardır. 6 tane ligantı merkez atomuna toplam olarak 12 elektron sunduğunda, Fe atomunda  $24 + 12 = 36$  tane elektron bulunmuş olur. Fe atomunu takip eden soy gazın (Kr) da atom numarası 36'dır. Yani  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  bileşikinde  $Fe^{2+}$  'nin Etkin Atom Numarası (EAN) 36'dır. Ayrıca,  $Fe^{2+}$  iyonu  $[Ar] 3d^6$  elektron yapılı olduğundan, değerlik orbitallerinde bulunan 6 elektrona ilave olarak 12 elektron da ligantlardan sağlanır. Bileşikte Fe atomu değerlik orbitallerinde  $6 + 12 = 18$  tane değerlik elektronu bulunur.

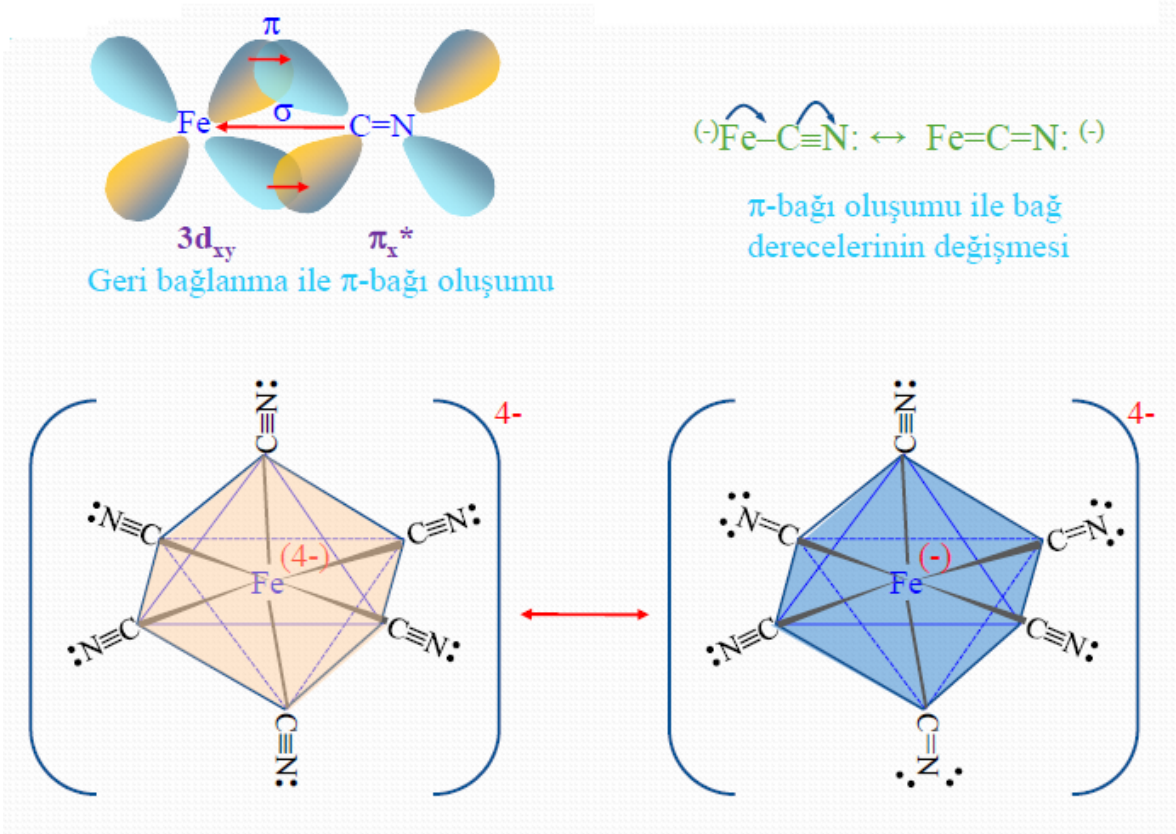
$K_4[Fe(CN)_6] \rightarrow Fe^{2+} : [Ar] 3d^6$  ve  $Fe^{2+} : 16 e^-$ ,  $6 CN^- : 24 e^-$  ise  $K_4[Fe(CN)_6]$  bileşikinde  $Fe^{2+}$  'nın EAN = 36'dır.  $K_4[Fe(CN)_6]$  bileşikinde  $Fe^{2+}$  nin değerlik orbitallerinde 18 tane değerlik elektronu bulunur. EAN ve 18 elektron kuralları ile, bileşiklerin çoğunda koordinasyon sayısı öngörü yapılabilir. Koordinasyon bileşiğinin geometrisi de tahmin edilebilir. Örnek olarak  $[Fe(CO)_x]$  bileşikinde x'in değeri, Fe atomunun değerlik elektron sayısı 8 olduğu için ve 18'e ulaşmak üzere 10 elektron da ligantlardan gelmesi gerektiğinden  $x = 5$  olmalıdır.

$[Fe(CN)_6]^-$  bileşik iyonu  $Fe^{2+} : [Ar] 3d^6$



Kuvvetli elektron verici olan  $CN^-$  ligantının dolu sp melez orbitali,  $Fe^{2+}$  'nin 3d orbitallerinde bulunan tek elektronları iterek eşleştirir.  $d^2sp^3$  melezleşmesi ve oluşan 6 boş  $d^2sp^3$  melez orbitalleri ile 6 tane  $CN^-$  ligantının dolu sp melez orbitallerinin girişimi sonucu 6  $\sigma$ -bağlı iç orbital bileşimi meydana gelir. Ancak  $\sigma$ -bileşik oluşumu ile merkez atomunun formal yükü -4 olmuş ve bileşimin kararlılığı azalmıştır. Bu durumda Fe'nin elektronla dolu  $3d_{xy}$ ,  $3d_{xz}$  ve  $3d_{yz}$  atomik orbitalleri, ligantının boş  $\pi x^*$ - veya  $\pi y^*$ -karşıt bağ molekül orbitallerinden uygun simetrik olanı ile girişim yapar ve geri bağlanma meydana gelir.

Geri bağlanma ile M-L bağ derecesi artar, bağ kısalır, merkez atomunun üzerindeki elektron yoğunluğu azalır, bileşik daha kararlı olur. CN<sup>-</sup> iyonunun π-simetrikli karşıt bağ molekül orbitaline elektron girdiğinden, ligant atomları arasındaki bağ derecesi de düşer (Şekil 2.4).

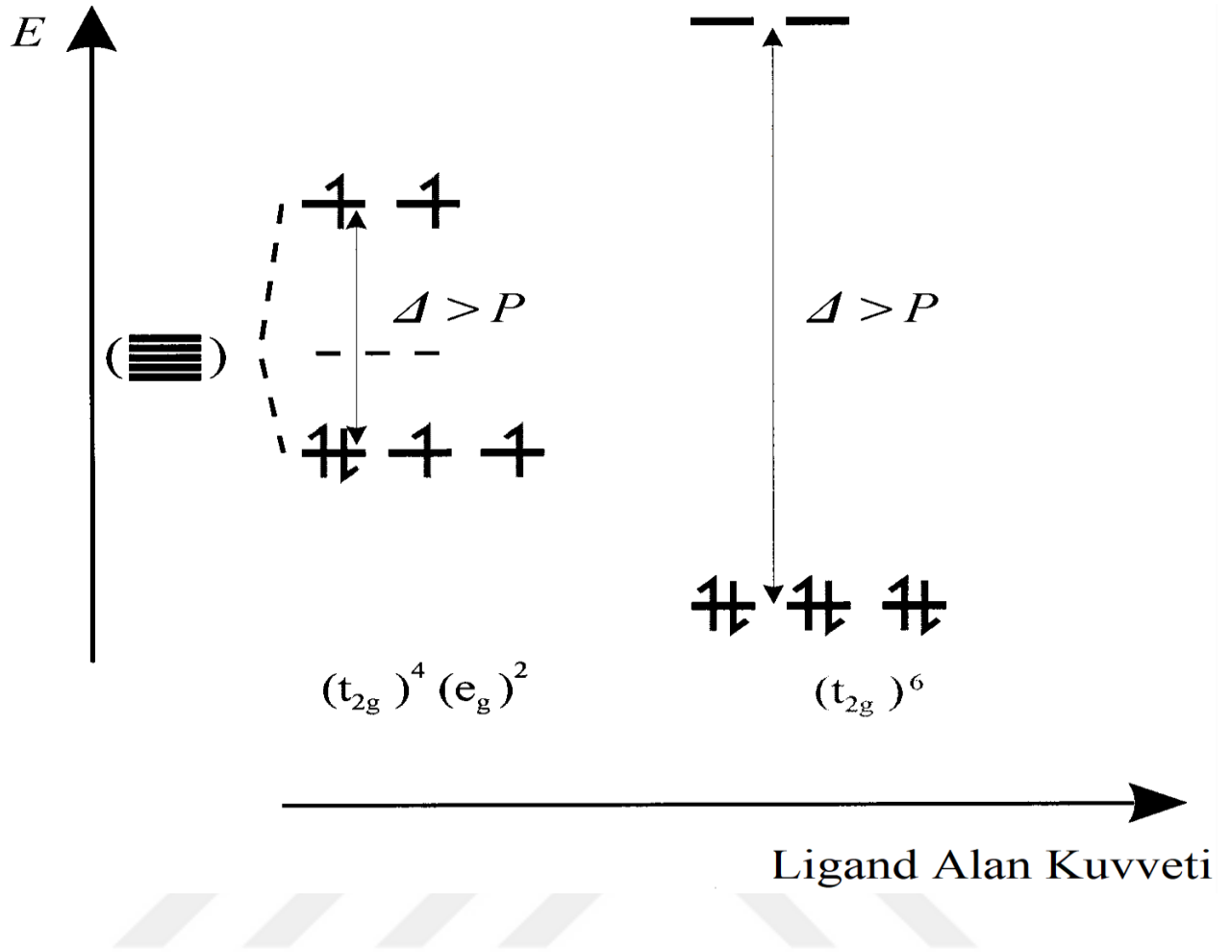


Şekil 2.1 : Bileşikte rezonans hal [4].

### 3. DÜŞÜK VE YÜKSEK SPİNLİ Fe<sup>+2</sup> BİLEŞİKLER

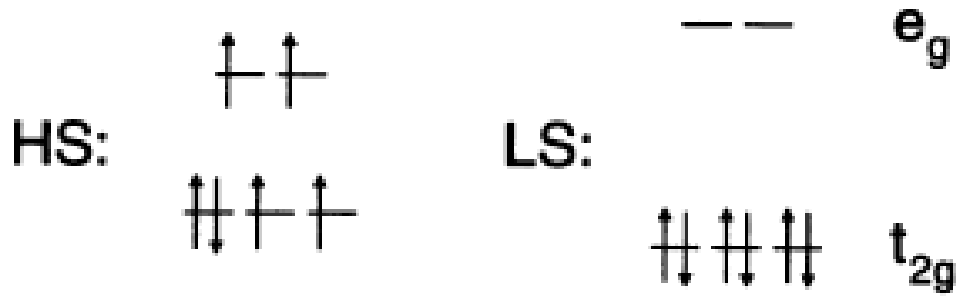
Oktahedral bileşikleri geçiş metali iyonlarından bazıları, özellikle ilk d<sup>4</sup> ile d<sup>7</sup> konfigürasyonlarına sahip geçiş serileri bir ligand alanındaki t<sub>2g</sub> ve e<sub>g</sub> kümelerinde d orbitallerinin enerjisinin bölünmesinin bir sonucu olarak metal iyonu ile ilgili ligand alanının doğasına bağlı olarak yüksek-spin (HS) veya düşük spin (LS) durumu mevcut olabilir. Zayıf alanlarda temel durum spin çokluğunun maksimum olduğu yerde yüksek spin (HS) olma durumudur. d elektronları t<sub>2g</sub> ve e<sub>g</sub> kümelerine dağıtılırken güçlü alanlar LS durumunu minimum çokluk ile stabilize eder. Elektronlar e<sub>g</sub> kümesi eklenmeden önce t<sub>2g</sub> kümesi tamamen dolar. Örneğin, demirin (II) d<sup>6</sup> iyonu için, [Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> bileşiği ile iki durum açıklanabilir: t<sub>2g</sub><sup>4</sup>e<sub>g</sub><sup>2</sup> konfigürasyonu ile eşlenmemiş dört elektrona sahiptir ve bu nedenle paramanyetiktir (oktahedral simetride durum <sup>5</sup>T<sub>2g</sub>'dir. ) ve [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> (t<sub>2g</sub><sup>6</sup>e<sub>g</sub><sup>0</sup>) eşleşmemiş elektron içermeyen durum (<sup>1</sup>A<sub>1g</sub> durum) şekil 3.1.'de gösterilmiştir.





**Şekil 3.1 :** Termal spin geçişleri durumları arasındaki denge ve yüksek spinli ve düşük spinli durumdaki bir  $d^6$  demir (II) iyonu için elektronik konfigürasyon. (Kübik ligand alanı parametresi için  $\Delta$  standartları ve P spin-pairing enerjisi anlamındadır.) [5].

Yüksek spinli  $Fe^{+2}$  bileşiklerin tipik örnekleri;  $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$  ve  $[Fe(en)_3]^{2+}$  (en= etilendiamin)'dir. Düşük spinli  $Fe^{+2}$  bileşiklerin tipik örnekleri;  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  ve  $[Fe(bpy)_3]^{2+}$  (bpy = 2,2'-bipiridin)'dir ve güçlü alan ligandları içerir. Şekil 3.2'de gösterilen iki konfigürasyon, eşleşmemiş elektronların sayısında farklılık gösterir ve bu nedenle, elektronik konfigürasyona bağlı olan bileşiklerin tüm bu özelliklerinde belirgin farklılıklara yol açar.



**Şekil 3.2 :** 3d<sup>6</sup> sisteminin HS ve LS konfigürasyonu [3].

Düşük spinli durumlara bakıldığında genellikle demir-ligand bağ uzunlukları 1.9-1.95 Å iken yüksek spin durumlarında bu uzunluk 2.15-2.20 Å mertebesindedir. Dikkatli bir analiz yapıldığında  $10Dq_{HS} < 10,000 \text{ cm}^{-1}$  veya  $10Dq_{LS} > 23,000 \text{ cm}^{-1}$  ise, spin geçişinin (spin-crossover) mümkün olduğu gözlemlenmiştir [3].

#### 4. YÜKSEK VE DÜŞÜK SPİNLİ Fe<sup>+2</sup> BİLEŞİKLERİNİN TABAN DURUM ELEKTRON KONFIGÜRASYONU

Fe atomu 26 elektron içerir. Demir elektron konfigürasyonu  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$ 'dır. Fe gibi bir atom için elektron konfigürasyonunu yazarken, 3d'nin genellikle 4'lerden önce yazılır. Her iki konfigürasyon da her yörüngede doğru sayıda elektrona sahiptir, bu sadece elektronik konfigürasyon notasyonunun nasıl yazıldığına bağlıdır. Farklı atomik orbitaller, s, p, d ve f gibi etiketlerle ayırt edilen çeşitli türlerde gelir. Her bir elektron kabuğu çeşitli yörüngelere bölünebilir ve çekirdekten uzaklaştıkça her kabuk gittikçe daha fazla sayıda yörünge türü içerir: ilk kabuk yalnızca bir 1s yörünge, ikinci kabuk 2s ve 2p yörüngeleri, üçüncü kabuk 3s, 3p ve 3d orbitaller, dördüncü kabuk 4s, 4p, 4d ve 4f orbitalleri vb. Bu orbitallerin dolduğu sıra, yapılandırma ilkesi olarak adlandırılır. Bu ilke, 2 kurala göre şekillenir:

- 1- Bir orbitale ikiden fazla elektron olmayacak şekilde yerleşir
- 2- Bir alt kabukta birden fazla eş enerjili orbital varsa orbitallerin birine iki elektron yerleşme yerine elektronları farklı orbitallere spinleri paralel olacak şekilde yerleşir.

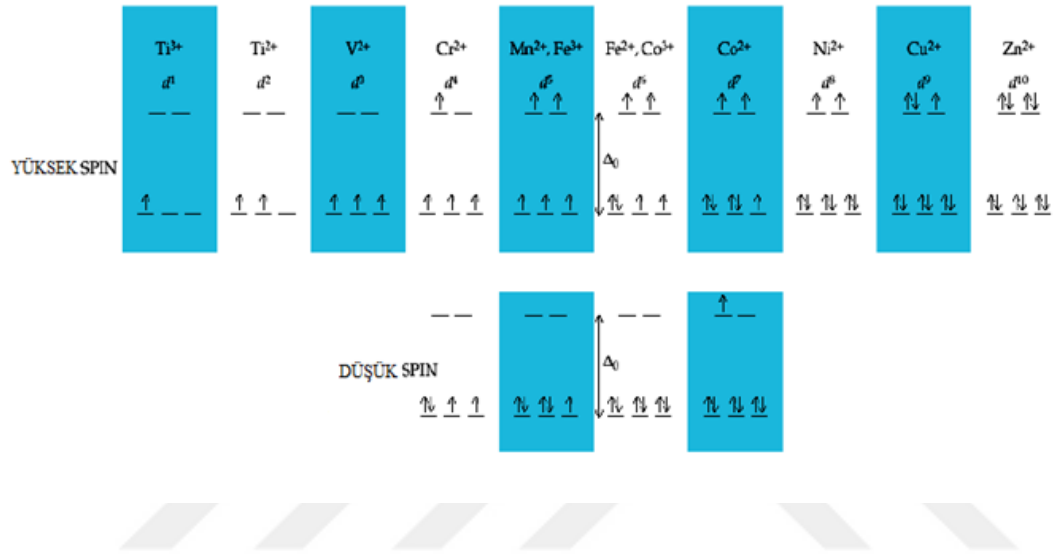
Birinci kural Pauli dışarlama ilkesini dikkate alırken, ikinci kural Hund kuralını dikkate alır.

Argon (Ar) 3.periyodu tamamlar. 4s orbitalinin enerjisi, 3d orbitalinin enerjisine göre düşüktür. Elektronlar 3d orbitallerine girmek yerine 4s orbitallerine girmesiyle 4. Periyot başlar. Bundan dolayı sonraki elektron dizilişi potasyum için  $[Ar]4s^1$  ve kalsiyum için  $4s^2$ 'dir. Burada  $[Ar]$ , argon benzeri iç kabuğu yani  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ 'yi gösterir. Bu noktadan sonra 3d orbitalleri dolmaya başlar ve periyodik cetvelin düzeninde değişim olur. Sonraki 10 elektron (skandiyum  $Z=21$ 'den çinko  $Z=30$ 'a kadar) orbitallerin artan enerjisine göre 3d orbitali dolar. Geçiş metali koordinasyon bileşiklerini açıklarken spin durumları, merkezi metalin d elektronlarının potansiyel spin konfigürasyonlarını ifade eder. Spin durumlarının çoğunda, yüksek spinli ve düşük spinli konfigürasyonlar arasında değişiklik gösterir.

Elektronik yapı modelleri, koordinasyon bileşikleri için gözlemlenen deneysel verilerde eğilimleri açıklamaya (ve tahmin etmeye) çalışır. Ligandlar nokta negatif yükler olarak işlev görür ve metal orbitallerdeki elektronların enerjisi, ligandlarla elektrostatik itme miktarına bağlıdır. Metal (genellikle pozitif), bileşik oluşturmak için negatif ligandlara bağlanarak stabilize edilir. d-orbitallerinin farklı şekilleri vardır. d-orbitallerindeki elektronlar, ligandlar tarafından farklı derecelerde itilir.



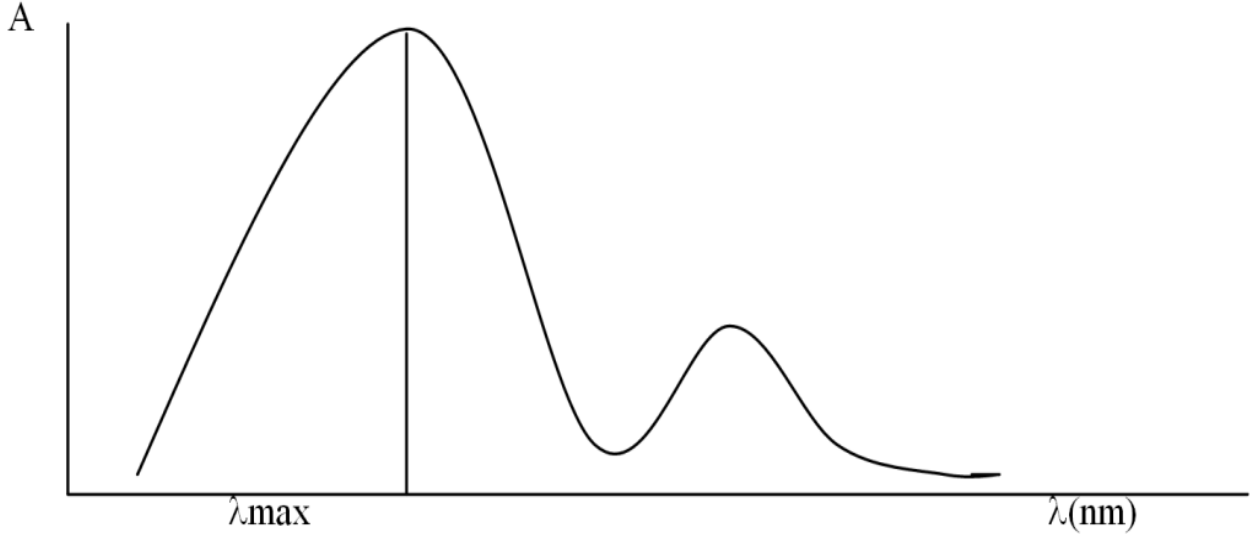
Oktahedral bileşikler için elektron konfigürasyonları, yalnızca  $d^4$ 'ten  $d^7$ 'ye kadar olan durumlar yüksek spinli veya düşük spinli olabilir.



Şekil 4.1. : Oktahedral bileşikler için yüksek spinli veya düşük spinli elektron konfigürasyonu.

## 5. DÜŞÜK VE YÜKSEK SPİNLİ DURUMLARIN GÖRÜNÜR BÖLGE ABSORBANS SPEKTRUMLARI

Maddenin ışınım etkileşmesi ile olan olaylardan birisi ışının absorblanmasıdır. Farklı dalga boylarındaki ışın, saydam bir ortamdan geçirilirse, ışın demetinin bazı dalga boylarının kaybolduğu görülür. Bu olay absorblanmadır. Görünür bölge ve mor ötesi (UV) spektroskopisi, moleküllerdeki elektronik geçişlerin (kendilerine gerekli olan enerjiyi sağlamak amacıyla) absorladıkları ışınımın verdiği spektrumların değerlendirilmesi esasına dayanır. Görünür Bölge sınırları, 400-780 nm'dir. Işığın dalga boyu veya frekansına karşı, absorbsiyon miktarının veya başka bir söyleyişle absorbans ve transmittans arasındaki ilişkinin grafikleştirilmesine "absorbsiyon spektrumu" denir.



Şekil 5.1 : Absorbsiyon spektrumu [6].

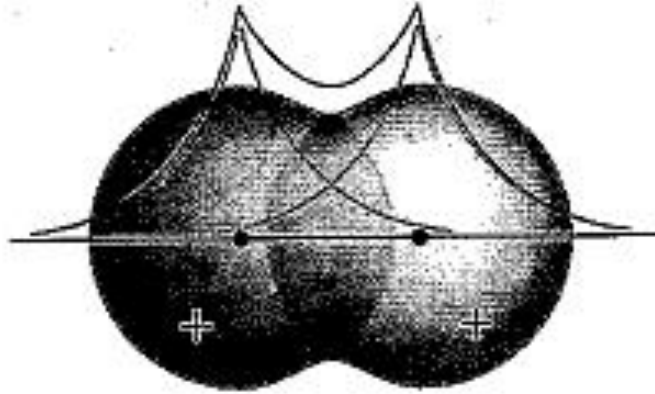
Absorbsiyon ve spektrumların oluşumunun açıklanmasında yararlanılan esas teori, **Moleküler Orbital Teorisi**'dir. 1920'lerin sonlarına doğru Walter Heitler, Fritz London , John Slater ve Linus Pauling tarafından yapılan atomik orbitaller cinsinden kovalent bağlanmanın ilk açıklaması değerlik bağ kuramı olarak bilinir. Dğerlik bağ kuramı, elektron çiftlerinin önemini spin- eşleşmesi açısından tanımlamış, fakat bazı moleküllerin özelliklerini açıklayamamıştır. Kuantum mekaniğine dayalı molekül orbital kuramı ise, 1920'lerin sonunda Mulliken ve Hund tarafından ortaya atılmıştır ve kimyasal bağ konusunda en başarılı kuram olduğu kanıtlanmıştır. Molekül orbital kuramında elektronlar,

molekül orbitalleri olarak adlandırılan ve molekülün tamamına ait olan orbitallerde bulunur. Diğer bir deyişle, molekül yapılarını Lewis ve bağ modellerinde elektronlar, atomlar üzerinde veya atom çiftlerinin arasında buldukları halde, molekül orbital kuarmında, tüm değerlik elektronları molekülün tümüne aittir (delokalizedir) ve her bir bağa hapsedilmiştir. Her durumda, moleküldeki atomların değerlik tabasına ait olan atomik orbitallerden, molekül orbitalleri inşa edilir. Örneğin; H<sub>2</sub> için bir molekül orbitali,

$$\Psi = \Psi_{A1s} + \Psi_{B1s}$$

Olup burada,  $\Psi_{A1s}$  bir atomda (A) bulunan 1s orbitalini,  $\Psi_{B1s}$  diğer atomda bulunan 1s orbitalini gösterir. Dalga fonksiyonlarının toplanmasının teknik adı “bir doğrusal birliktelik oluşturma”dır ve molekül orbitali, atomik orbitallerin doğrusal birlikteliği (AODB) olarak adlandırılır. Farklı atomlara ait orbitallerin doğrusal birlikteliği ile oluşmuş molekül orbitali sadece dalga fonksiyonlarının bir birlikteliğidir.

İki atomik orbital, farklı çekirdeklerin merkezinde bulunan dalgalar gibidir. Çekirdekler bu dalgalar birbirleriyle yapıcı girişim yaparlar ve dalga fonksiyonlarının toplam genliği girişim yaptıkları yerde artar (şekil 5.2) .



**Şekil 5.2 :** Dalga fonksiyonlarının yapıcı girişimi ve iki çekirdek arasında genlik artışını olduğu bölge [1].

Çekirdekler arası bölgede artan bu genlik, çekirdekler arası olasılık yoğunluğunda bir artış olduğu anlamına gelir. Bu nedenle, bu molekül orbitaline yerleşen herhangi bir elektron, her

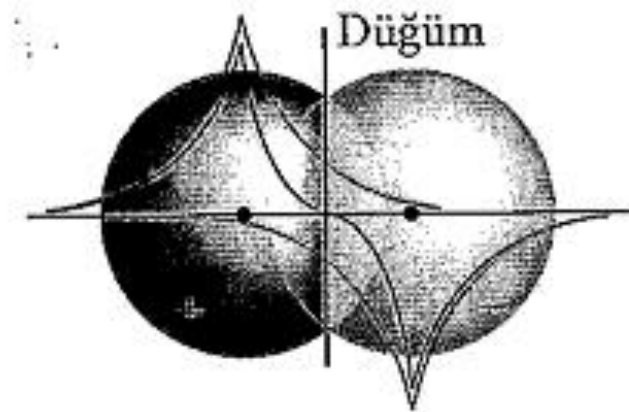
iki çekirdek tarafından çekilir ve bir atomdaki atomik orbitale hapsoldüğü durumdan daha düşük bir enerjiye sahip olur. Bunun da ötesinde, elektron şimdi bir atomda olduğu durumdan daha büyük bir hacme yayıldığından, daha büyük bir kutu içerisinde bulunan bir parçacık gibi, daha düşük bir kinetik enerjiye sahip olur. Atomik orbitallerin toplam enerjide düşmeye neden olan  $\Psi = \Psi_{A1s} + \Psi_{B1s}$  eşitlikteki gibi bir birlikteliği, bir bağ orbitali olarak adlandırılır.

Moleküler Orbital (MO) kuramının önemli bir özelliği de şudur: N adet molekül orbitali, N adet atomik orbital kullanarak oluşturulabilir.

İki atomik orbitalde AODB-MO'lerin türetildiği hidrojen molekülünde, iki molekül orbitalinin olması beklenir. İkinci molekül orbitalinde, iki atomik orbital örtüşürken bozucu bir girişim yapar. Bu orbital aşağıdaki gibidir;

$$\Psi = \Psi_{A1s} - \Psi_{B1s}$$

Aradaki eksi işareti, girişim olduğunda  $\Psi_{A1s}$  'in genliğinde  $\Psi_{B1s}$  'in genliğinin çıkarıldığını gösterir (şekil 5.3) ve atomik orbitallerin birbirini tamamen yok ettiği yerde bir düğüm yüzeyi vardır.

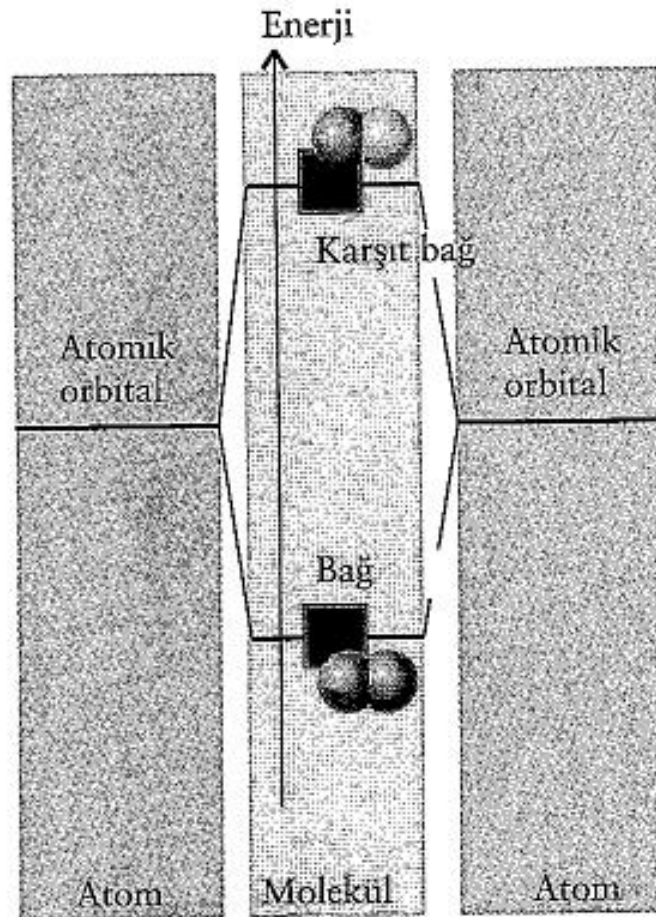


**Şekil 5.3 :** Yıkıcı girişim yapan dalga fonksiyonları ve iki çekirdek arasında genliğin küçüldüğü bölge [1].



Hidrojen molekülünde, düğüm yüzeyi bir düzlemdir ve iki çekirdeğin arasında orta yerde bulunur. Eğer bu orbitale bir elektron yerleşirse, büyük ölçüde çekirdekler arası bölgeden dışlanır ve sonuç olarak bir atom orbitalinde yalnız bulunduğu bir durumdan daha yüksek bir enerjiye sahip olur. Atom orbitallerinin,  $\Psi = \Psi_{A1s} - \Psi_{B1s}$  de olduğu gibi, toplam enerjide bir artışa neden olan birlikteliği bir karşıt bağ orbitali olarak adlandırılır.

Atomik orbitallerin ve bağ ve karşıtbağ molekül orbitallerinin bağlı enerjileri şekil 5.4.'te verildiği gibi molekül orbital enerji seviye şemaları üzerinde gösterilir. Bir karşıt bağ orbitalinin enerji artışı, karşılık gelen bağ orbitalindeki enerji düşmesine eşit veya ondan daha büyüktür.



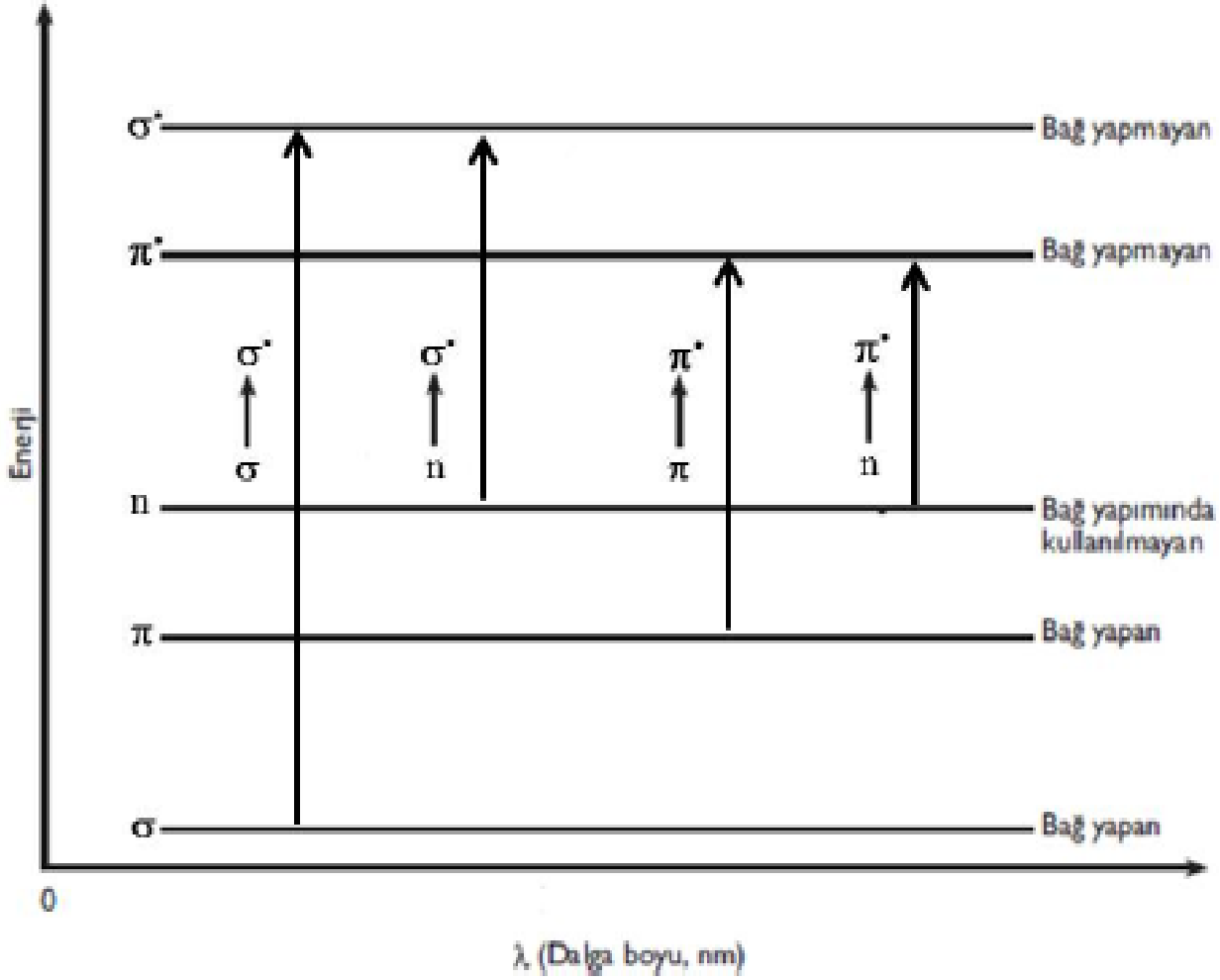
**Şekil 5.4 :** İki s orbitalinden oluşturulabilen bağ ve karşıt bağ molekül orbitalleri için molekül orbital enerji seviye şeması [1].

Teorinin esası, analizlenen moleküllerdeki, moleküler bağ orbitallerinin, anti-bağ orbitallerinin ve absorpsiyondan sorumlu elektronların varlığına dayanmaktadır. Moleküler bağ orbitali iki şekilde oluşabilir: İçindeki elektronların mono-valan (tek) bağ yaptığı orbitale ; sigma molekül orbitali denir ve ( $\sigma$ ) ile gösterilir (tek bağlar aynı zamanda ; sigma elektronlarının oluşturduğu  $\sigma$  bağları olarak da anılırlar). İçindeki bağların çift bağ yaptığı orbitale; pi- molekül orbitalidir ve ( $\pi$ ) ile gösterilir. (çift bağlar aynı zamanda,  $\pi$  elektronlarının oluşturduğu  $\pi$  bağları olarak da anılırlar).

İki atom orbitalinin birbiri üstüne bindirmeleriyle (iç içe girmesiyle) bu atomların orbitallerinin enerji seviyeleri toplamından daha yüksek enerji seviyesinde meydana gelen orbitale karşı / anti- bağ orbitali denir bu da ( $\sigma^*$ ) ve ( $\pi^*$ ) şeklinde gösterilir.

UV veya görünür bölgedeki absorpsiyon pikleri de, analizlenen moleküldeki bir elektronun bağ-orbitalinden (temel durumdaki orbital olarak da adlandırılır), daha yüksek (enerjili) bir orbitale sıçrama gayreti sonucu oluşur. Moleküllerin böyle bir sıçramayı gerçekleştirebilmesi için, enerjiye gereksinimleri vardır ve gereksinim duydukları enerji düzeyindeki ışınlarla karşılaştıklarında, bunları absorblayarak bu enerjiye erişirler ve sonuçta eksilen bu ışın ya da ışın demetlerinin spektruma yansmasıyla pikler oluşur.

Moleküllerdeki orbitallerin ve dolayısıyla bu orbitallerdeki elektronların enerji seviyelerinin birbirinden farklı olduğunu daha önce Moleküler Orbital Teorisine göre açıklamıştık. Bağ yapmayan (ortaklanmamış  $n$ ) elektronların enerji seviyeleri, bağ yapan elektronların ( $\sigma$ ,  $\pi$  moleküler bağ orbitallerinin) enerji seviyeleri ile bağa karşı olan elektronların ( $\sigma^*$ ,  $\pi^*$  anti-bağ orbitallerinin) enerji seviyeleri arasındadır.



Şekil 5.5 : Elektronların uyarılma enerji seviyeleri ve elektronik geçiş tipleri [6].

Sigma ( $\sigma$ ) ve pi ( $\pi$ ) orbitalindeki bir elektron ışın enerjisi absorbladığında, yalnızca kendisinin üst enerji seviyesi olan anti-bağ moleküler orbitallerine ( $\sigma - \sigma^*$  ve  $\pi - \pi^*$ ) geçtiği halde, bağ yapmayan (ortaklanmamış -  $n$ ) elektronlar her iki bağında anti orbitallerine ( $n - \sigma^*$  ve  $n - \pi^*$ ) geçebilmektedirler.

Oktahedral bir metal bileşikinin bağlanmayan  $t_{2g}$  orbitalleri ligandlarla  $\pi$  bağları oluşturmak için mükemmel şekilde yönlendirilmiştir

Ligandın türü metal ligand  $\pi$  etkileşiminin doğasına bağlıdır.  $\pi$ -verici ligandlar, metal üzerindeki boş orbitallere bağış yapabilen verici atomdaki p orbitalindeki bir veya daha fazla

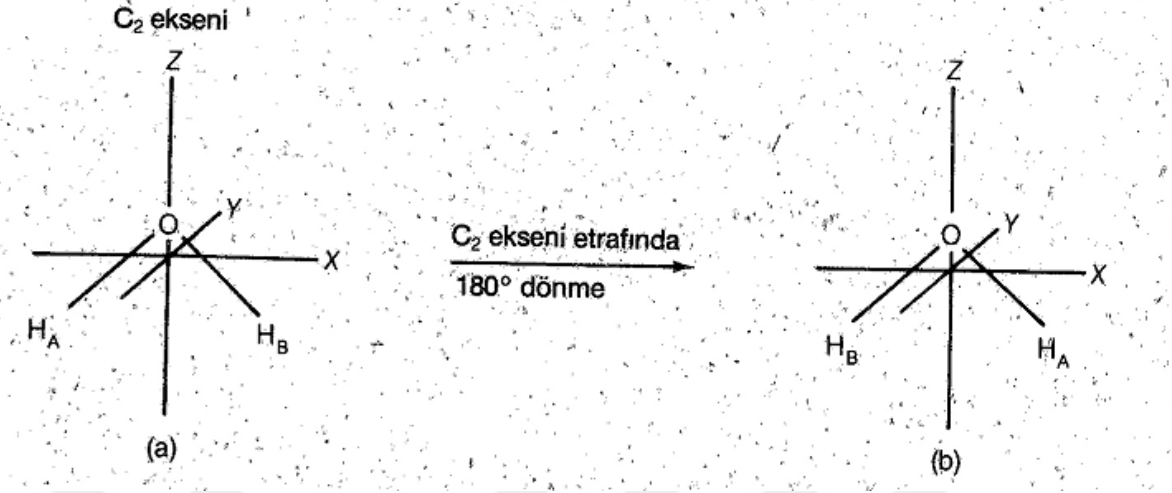
yalnız elektron çiftine sahip ligandlardır. Bu durum için, yüksek oksidasyon durumlarına ve düşük d elektron sayısına sahip metaller için tercih edilir ( $d^0$ - $d^3$ ).

$\pi$ -alıcı ligandlar ( $\pi$ -asidik ligandlar), metalden elektronları kabul edebilen verici atomdaki üzerinde boş  $\pi^*$  orbitalleri olan ligandlardır. Bu durum, düşük oksidasyon durumlarına ve yüksek d elektron sayısına ( $d^6$  veya daha yüksek) sahip metaller için tercih edilir.  $\pi^*$  orbital ligandına, metalden elektron yoğunluğunun verilmesi çoklu ligand bağının zayıflamasına yol açar.

Bir  $\sigma$  bağının çekirdeklerarası eksen etrafında silindirik bir simetrisi vardır ve buradaki elektronların bu eksen etrafında orbital açısal momentumu sıfırdır. 2p orbitalleri, çekirdekarası eksen etrafında silindirik simetrisi olmadığından,  $\sigma$  bağları yapmak üzere birleşemezler. Onun yerine, elektronlar iki  $\Pi$  bağı oluşturmak için birleşirler.

Simetri, molekülün fiziksel özelliklerinin belirlenmesine yardım eder ve tepkimelerin nasıl oluştuğu konusunda ipuçları verir. Bir molekülün veya orbitalin, herhangi bir geometrik şekil veya cisim gibi bir takım simetri elemanları vardır. Simetri elemanına göre yapılan belirli bir işlem ile molekül veya orbital başlangıçtaki hali ile aynı hali alır. İşlemden önceki ve sonraki şekiller birbirinin tamamen aynısıdır. Bu özel işlemlere simetri işlemi denir. Simetri işlemi, molekülün veya orbitalin her kısmını tekrar aynı noktalara getiren veya benzer kısımların yerdeğiştirdiği işlemlerdir. Örneğin ; bir orbitalin simetri eksenini olabilir. Orbital bu eksen etrafında belirli bir açıyla döndürüldüğünde başlangıçtaki orbital şekli aynen elde edilir. Yapılan dönme bir simetri işlemidir, simetri eksenini ise bir simetri elemanıdır.

Moleküllerin birden fazla simetri eksenleri olabilir. Örnek olarak şekil 5.6'da su molekülünün simetri eksenini gösterilmiştir.



**Şekil 5.6 :** Su molekülünün  $C_2$  eksenine [7].

z eksenine, oksijen atomundan geçmekte ve HOH'ı iki eşit parçaya ayırmaktadır. x eksenine molekülün ağırlık merkezinden geçmektedir ve molekülün düzleminde yer almaktadır. y eksenine ise iki eksene diktir. Şekilden de görüldüğü gibi x ve y eksenleri simetri eksenleri değildir. Fakat z eksenine su molekülünün bir simetri eksenidir. Molekül z eksenine etrafında  $180^\circ$  döndürüldüğünde başlangıçtaki şekilden ayırt edilmeyen bir molekül şekline ortaya çıkmaktadır.

Bir molekül aynı şekle gelmesi için eksen etrafında  $\Theta$  açısı kadar döndürülürse, eksene  $360/\Theta$  kere dönme eksenine denir. Simetri ekseninin meretebesi;

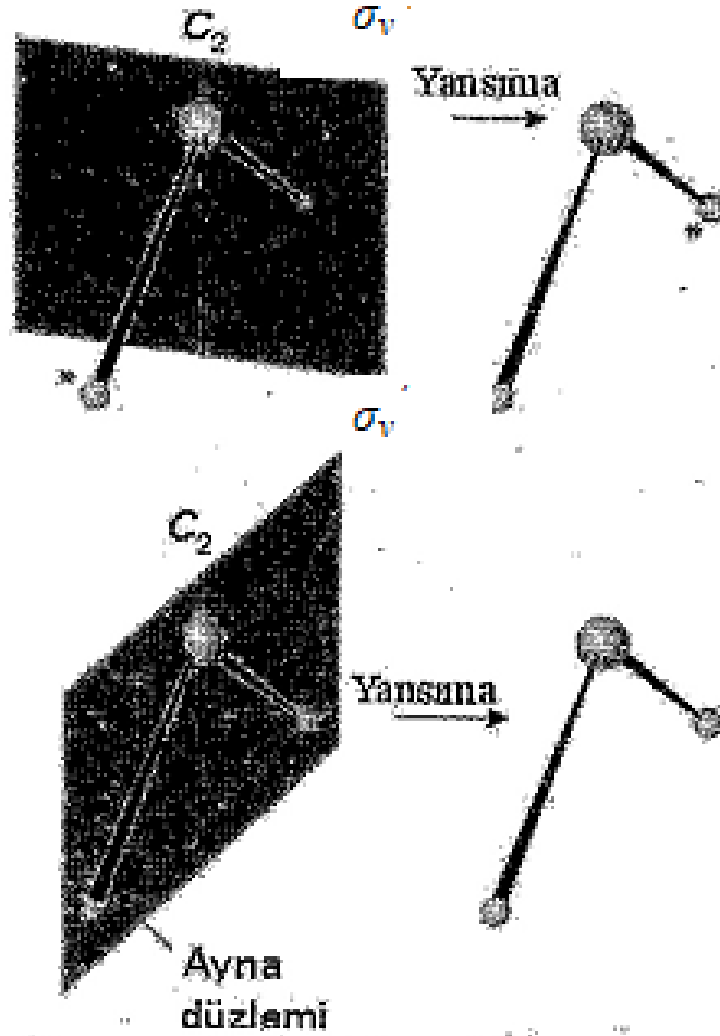
$$n = \frac{360}{\Theta}$$

Eksen  $C_n$  ile sembollendir. Su örneğinde;  $n=360/180=2$ 'dir ve simetri eksenine  $C_n$  ile gösterilir.

Özdeşlik işlemi (E), bütün molekülü değişmeden bırakır. Her moleköl en azından bu işleme sahiptir ve bazılarının yalnızca bu işlemi vardır, dolayısıyla bütün molekülleri simetrilerine göre sınıflandırmamız gerekirse buna ihtiyacımız vardır.

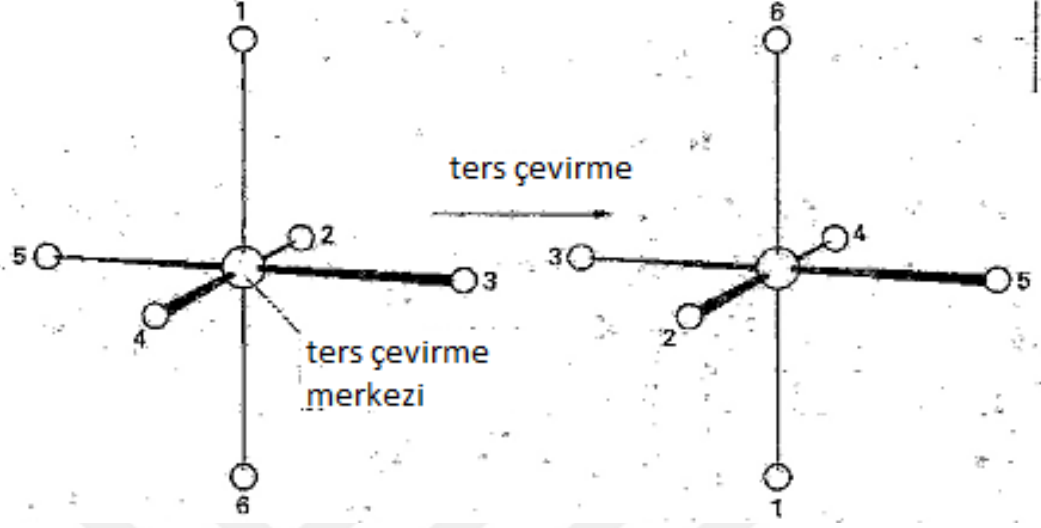
Bir H<sub>2</sub>O molekölünün şekil 5.7’de gösterilen iki düzlemden herhangi birindeki yansıması bir simetri işlemidir; buna karşılık gelen simetri elemanı  $\sigma$  ayna düzlemidir. H<sub>2</sub>O molekölünün, HOH açısının açıortayında kesişen iki ayna düzlemi vardır. Düzlemler dikey olduğu için, molekölün dönme eksenine paralel olduğu anlamında,  $\sigma_v$  ve  $\sigma_v'$  gibi  $v$  alt yazısı ile yaftalanır.





**Şekil 5.7 :** H<sub>2</sub>O'da iki düşey ayna düzlemi  $\sigma_v$  ve  $\sigma_v'$  karşılık gelen işlemler [2].

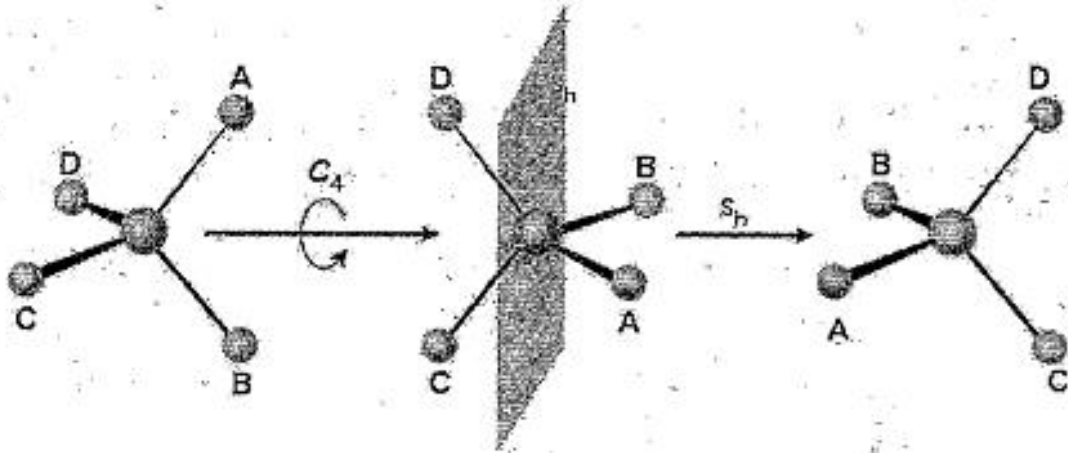
Evirtim işlemi, her bir atomun düz bir çizgide bir noktaya göre ve sonra da karşı tarafa eşit uzaklığa yansıtılarak yapılır (şekil 5.8.). Örneğin, noktanın molekül merkezinde olduğu (C çekirdeği) CO<sub>2</sub> ele alınır, işlem iki O atomunun yerini değiştirir. Noktanın molekül merkezinde olduğu gibi SF<sub>6</sub> gibi bir düzgün sekizyüzlü molekülde, düzgün sekizyüzlünün tepelerinde karşılıklı atom çiftleri yer değiştirir. Simetri elemanına (izdüşüm için esas alınan nokta) evirtim merkezi (*i*) denir.



**Şekil 5.8 :** SF<sub>6</sub>'da evirtim işlemi ve *i* evirtim merkezi [2].

Dönme-yansıma, birleşik bir işlemdir ve bir molekülde belirlenmesi en güç işlemlerdendir. Molekülün bir eksen etrafında belirli bir açı etrafında dönmesinden sonra bu eksene dik düzleme göre yansımalarını içerir (şekil 5.9).





Şekil 5.9 : CH<sub>4</sub> molekülünde S<sub>4</sub> dört katlı dönme-yansıma eksenini [2].

Bir dönme gerçekten uygulanabilir; uygunsuz bir dönme ise gerçekte uygulanamaz çünkü sol eli bir nesneyi (örneğin, sol el) sağ eli bir nesneyi (örneğin sağ el) çevirir. Şekil 5.6, düzgün dörtyüzlü CH<sub>4</sub> molekülünün dörtkatlı dönme -yansımasını gösterir.

Tablo 5.1 : Önemli simetri işlemleri ve simetri elemanları [2].

Simetri elemanı	Simetri işlemi	Simge
	Özdeşlik işlemi*	<i>E</i>
<i>n</i> -katlı simetri eksenini	$2\pi/n$ kadar dönme	<i>C<sub>n</sub></i>
Ayna düzlemi	yansıma	$\sigma$
Evirtim merkezi	evirtim	<i>i</i>
<i>n</i> -katlı uygunsuz dönme eksenini <sup>†</sup>	$2\pi/n$ kadar dönme, ardından dönme eksenine dik düzleme göre yansıma	<i>S<sub>n</sub></i>

\*Simetri elemanı bütün uzay olarak düşünülebilir.

Bu bölümün başında da belirtildiği gibi, diatomik moleküllerin molekül orbitalleri,  $\sigma$ ,  $\Pi$ , olarak etiketlenir. Bu etiketler, molekülün ana simetri eksenine dönmesine göre orbitallerin simetrisini açıklar.

$\sigma$  ve  $\Pi$  etiketleri, çekirdeklerarası eksene göre orbitallerin dönme simetrisine bağlıdır. Doğrusal olmayan moleküllerdeki molekül orbitallere verilen  $a$ ,  $a_1$ ,  $e$ ,  $e_g$ , gibi daha karmaşık yaftalar, orbitallerin ilgili molekül nokta grubunun bütün simetri işlemleri altındaki simetri işlemleri altındaki davranışlarına dayanır. Yafta, nokta grubunun karakter çizgisine bakılarak belirlenir; bu çizelge bir nokta grubundaki olası farklı simetri tiplerini tanımlar. Böylece,  $\sigma$  ve  $\Pi$  yaftalarını verirken şu karakterler kullanılır:

$C_2$  ( $180^\circ$  lik dönme)

$\sigma$  +1 (işaret değişikliği yok)

$\Pi$  -1 (işaret değişikliği var)

Bu çizelge, bir doğrusal molekül için karakter çizgilerinin bir parçasıdır.  $C_2$  işlemi +1, orbitalin değişmediğini ve -1 ise işaret değiştirdiğini gösterir.

Aynı pariteye sahip orbitaller arasında geçişler (simetri ile ters çevirmeye uygun olması sebebiyle) izinsizdir. Bu Laporte seçim kuralıdır.

$d \rightarrow d$  - her iki yörünge ters çevirmeye göre simetrik olduğu için izinsizdir.

$p \rightarrow p$  - her iki orbital, inversiyona göre anti-simetrik olduğu için izinsizdir.

$d \rightarrow p$  - d simetriktir ve p anti-simetriktir - izin verilir.

Farklı spin çoklukları arasındaki geçişler spin izinsizdir.

$^4A_2 \rightarrow ^2A_2$  - spin izinsizdir.

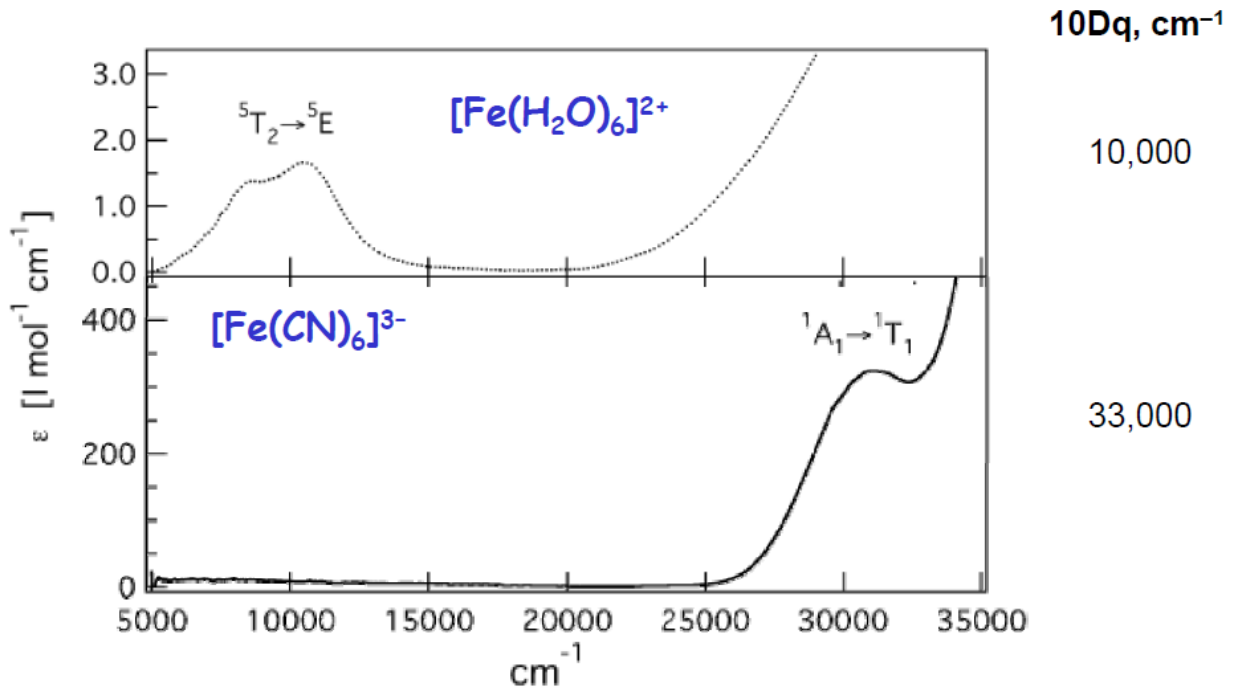
$^4A_2 \rightarrow ^4T_1$  - spin izinli.

Yüksek spinli demir (II) bileşikleri tipik olarak 5,0 - 5,5 B.M. ortalama manyetik momentlere sahiptir ve  $^5 T_{2g} \rightarrow ^5 E_g$  geçişinden doğan yaklaşık  $11000 \text{ cm}^{-1}$  elektronik spektrumlarındaki absorpsiyon gösterirler. Düşük spinli bileşikler esasen diyamanyetik ve yük transfer geçişleri nedeniyle yoğun bir şekilde renklidir. Bu frekanslar ligand alan geçişleri nedeniyle herhangi bir absorpsiyon için belirsizdir ancak bilinen durumlardaki örnekler, gözlenebilir  $^1 A_{1g} \rightarrow ^1 T_{1g}$  ve  $^1 A_{1g} \rightarrow ^1 T_{2g}$  spin geçişleri izlenir.  $[\text{Fe(II)}\text{N}_6]$  molekülünde demir nitrojen mesafesi kapsamlı olarak ölçülmüş olup, mesafe farkına göre spin crossover gözlenmiştir. Bunlar için demir-nitrojen mesafe farkı iki spin durumu için yaklaşık  $0,2 \text{ \AA}$ 'dır. Düşük spinli durumda bağ uzunluğu daha kısadır ve genellikle yaklaşık  $1,9\text{-}2,0 \text{ \AA}$ 'dır. Bağ uzunlukları ve bağ güçlerindeki bu fark kısmen iki spin durumu için metal-azot gerilme vibrasyonunun frekansında önemli farklılıklara yol açar.

Demirin oktahedral bileşikler molekül elektronik cihazlarda anahtarlar, veri depolama malzemeleri ve daha yakın zamanda, güneş pillerinde uygulamaları bulunur. Demir, bir oktahedral ortamda ilk sıra geçiş metali olarak, zayıf bir ligand-alan bölünmesi sağlar. Demir ligandlarının kimliğine bağlı olarak  $^5 T$  düşük taban mevcudiyetinin sonuçları bileşikin taban durumu haline gelebileceği belirtilir. Düşük spin,  $^1 A$ , yüksek spin,  $^5 T$ , arasındaki küçük enerji farkı yoğunluk fonksiyonel teorisini kullanarak onların temel durumlarının doğru tahmini için veri elde edilir. Demir metalini merkezindeki ligantın koordinatının karakterine bağlı olarak bileşikler ya düşük spinli  $^1 A$  ya da yüksek spinli  $^5 T$  temel durum görülebilir. temel durumdan farklı bir spinin düşük tabanlı bir durumunun varlığı sıcaklık, basınç değişikliği gibi dış tedirginlik veya elektromanyetik radyasyona maruz kalma spin durumunu bileşikte değiştirir. Bu bileşkenler spin değişim fenomeni için sebeptir.

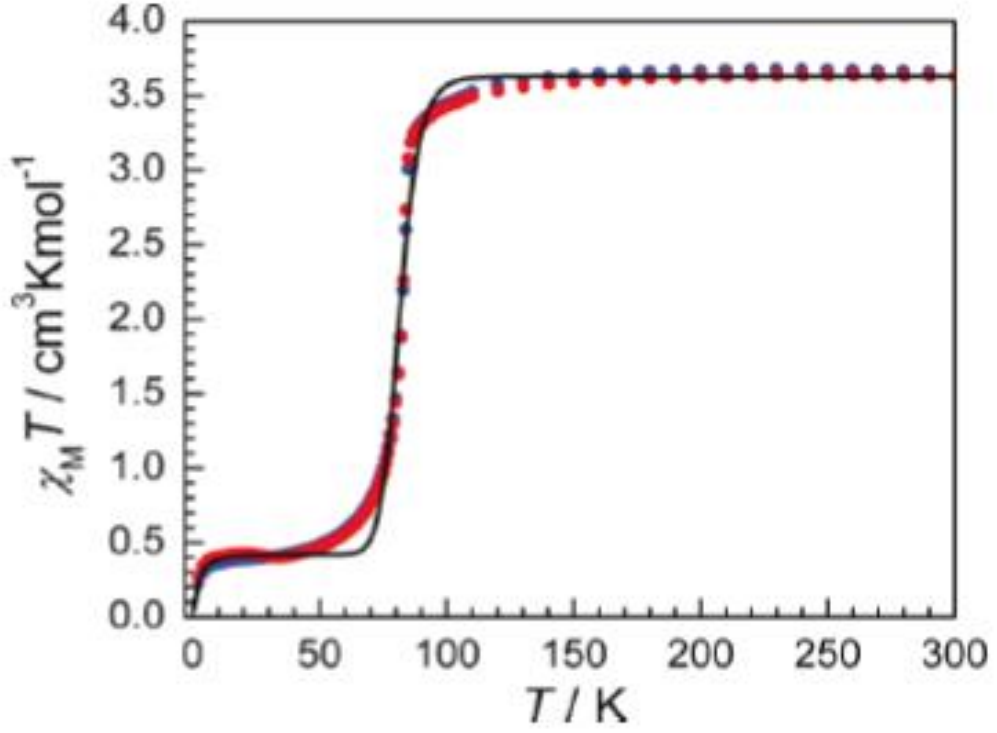
$d^4$ ,  $d^5$ ,  $d^6$ , and  $d^7$  elektron konfigürasyonlarına sahip geçiş metali bileşikleri, temel durumda spin içermeyen (yüksek spin) ya da eşli spin (düşük spin) oluşturabilirler.

$\text{Fe}^{2+}$ , HS ve LS Bileşiklerinin Absorbsiyon Tayfları yani UV-spektrumundaki değişim de Şekil 5.10' da verilmiştir. Spin konfigürasyonundaki değişim hem UV spektrumunda yani renginde değişime neden olurken manyetik özelliklerini de direk etkilemektedir.



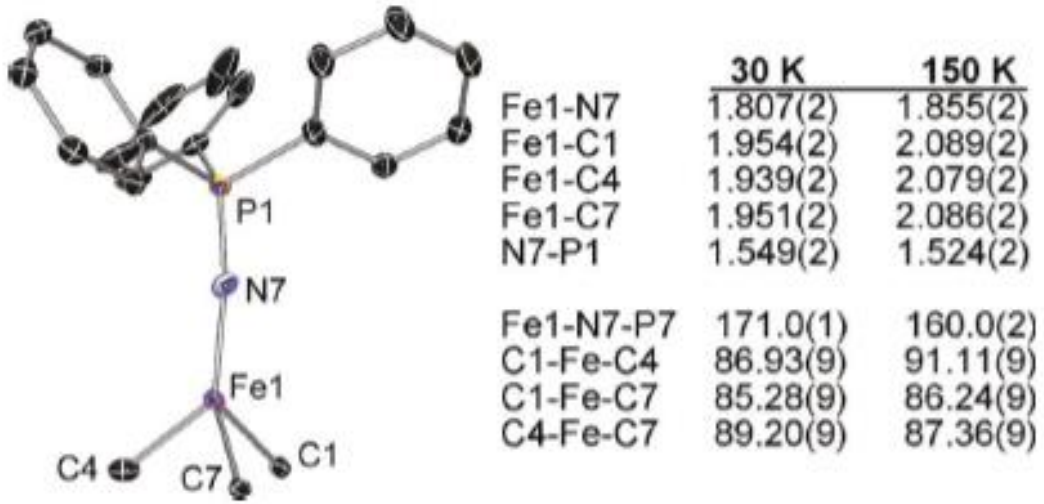
**Şekil 5.10 :** Yüksek spin ve Düşük spin Fe(II) bileşiklerinin UV-Viz spektrumu [3].

Bu tür spin geçişleri daha çok 6'lı koordinasyona sahip bileşiklerde gözlenmekte olup 4'lü koordinasyonda çok fazla karşılaşılan bir durum değildir. Literatür çalışmaları incelendiğine spin geçiş özellikleri 4-lü koordinasyon bileşiklerinde nadiren gözlenmektedir. Bu duruma örnek olarak  $\text{PhB}(\text{MesIm})_3\text{Fe-NdPPh}_3$  bileşiki verilebilir. Sentezlenen 4 koordinasyonlu bu bileşiğin 80K civarında bir spin crossover gözlendiği tespit edilmiştir ve bu durum Şekil 5.11' de açıkça gözlenmektedir.



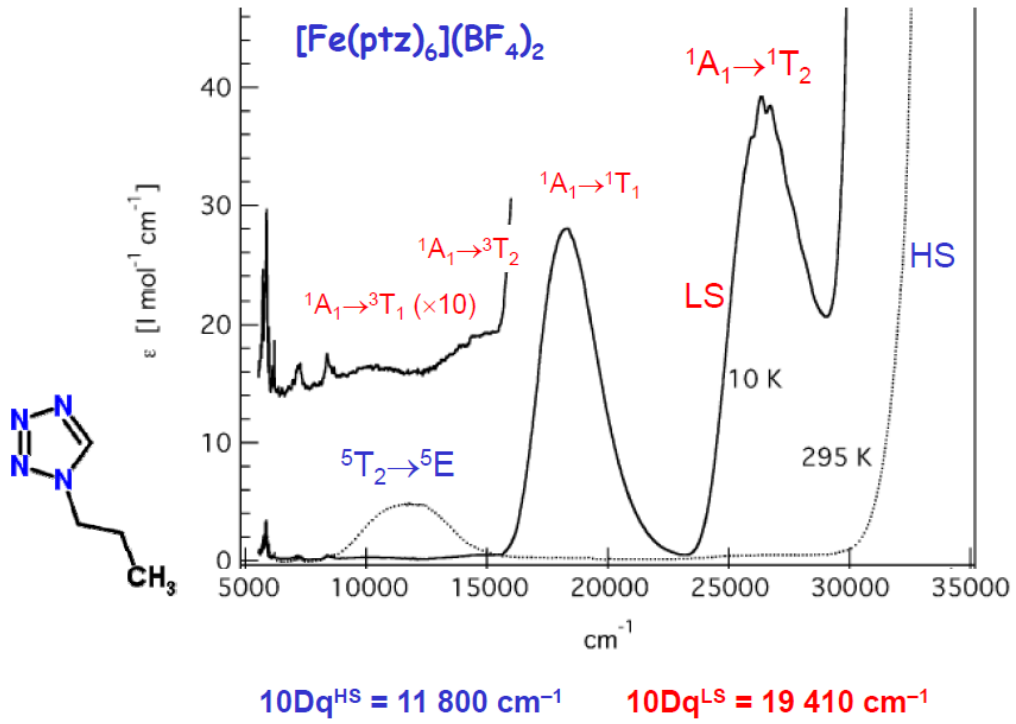
**Şekil 5.11** : PhB(MesIm)<sub>3</sub>Fe-NdPPh<sub>3</sub> bileşikinde spin geçiş özelliği [3].

Burada manyetik duygunluk şeklinde görüldüğü gibi bir değişim göstermektedir. Her ne kadar spin crossover davranış önemli olsa bile bu kadar düşük bir sıcaklıkta gözlenmesi teknolojik olarak çok da kullanışlı bir durum değildir. Karakterizasyonu yapılan bu bileşikte demir ligand bağ uzunlukları ve bazı bağ açıları Şekil 5.12 de verildiği gibi tespit edilmiştir. Daha çok spincrossover'ın olduğu sıcaklık değerlerinde demir-karbon ve demir-azot bağlarının kısaldığı açıktır. Görüldüğü gibi Fe(II)'nin hem karbonlarla hem de azot ile yaptığı bağlarda anlamlı bir değişim söz konusudur. Magnetik açıdan bakıldığında, eğer bu bağları başka bir ligand takarak değiştirebilir isek bu magnetik spin crossover sıcaklığını farklı sıcaklıklarda görebilmemiz mümkündür. Özellikle Fe(II)'ye azotun olduğu bağ üzerinden N-Heterocyclic ligand bağlar ise demir üzerindeki yük yoğunluğunu değiştirecektir.. Nümerik hesaplamalar bu bağların böyle bir ligand ile değişmesi durumunda bağ uzunluklarında anlamlı değişimler olacağını göstermektedir.



Şekil 5.12 : PhB(MesIm)<sub>3</sub>Fe-NdPPh<sub>3</sub> bileşikinde spin-crossover sıcaklıklarında belirlenen bağ uzunlukları [3].

SCO Bileşiklerinin Absorbsiyon Tayfları ise şöyledir:



Şekil 5.13 : SCO Bileşiklerinin Absorbsiyon Tayfları [3].

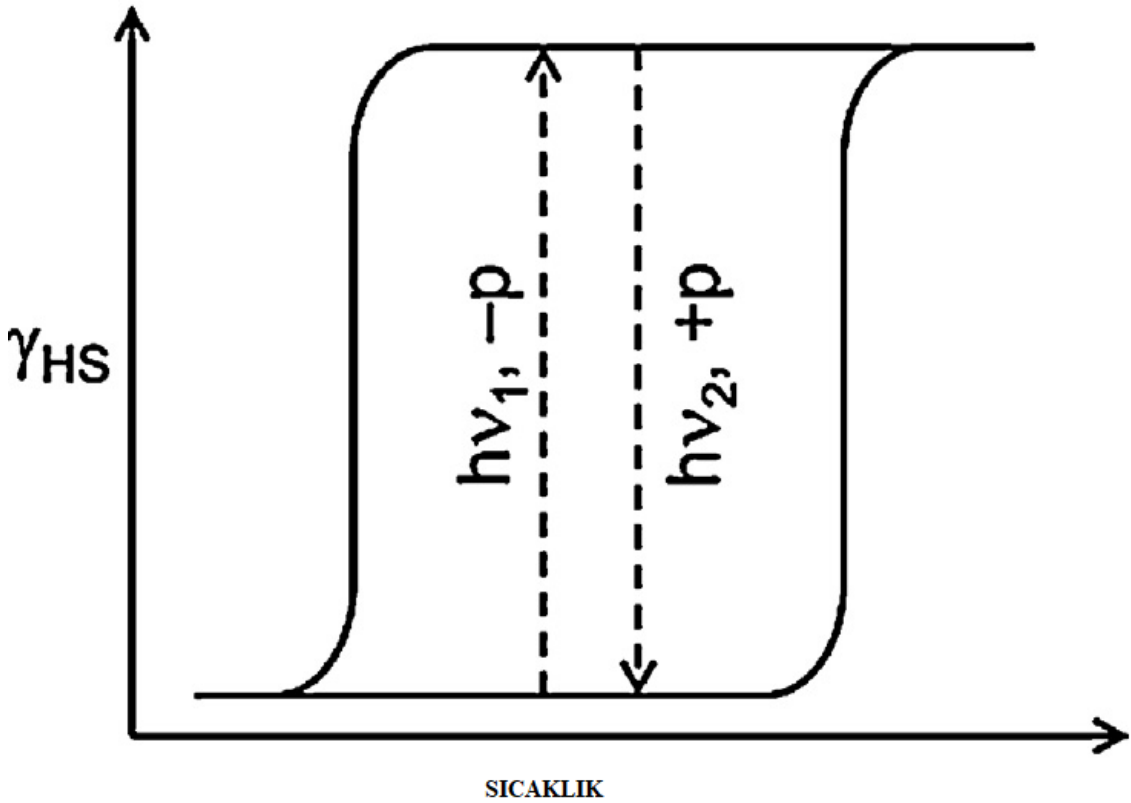
Fe(II) bileşikleri için eşleştirme enerjisi LS ve HS durumlarında yaklaşık olarak aynıdır ve:  $\Pi \approx 15,000 \text{ cm}^{-1}$  ' dir.  $10Dq$ , spin geçişi sürecindeki değişimi:  $10Dq_{\text{HS}} < 10Dq_{\text{LS}}$  şeklindedir. Eğer  $10Dq_{\text{HS}} < 10,000 \text{ cm}^{-1}$  veya  $10Dq_{\text{LS}} > 23,000 \text{ cm}^{-1}$  ise, SCO mümkündür [3].

Fe(II) bileşiklerinde SCO'nun gözlemi için şartlar:

$$10Dq_{\text{HS}} \approx 11,000 - 12,500 \text{ cm}^{-1}$$

$$10Dq_{\text{LS}} \approx 19,000 - 22,000 \text{ cm}^{-1}$$

d4-d7 geçiş metal iyonlarının belirli bileşiklerinin iki farklı elektronik spin konfigürasyonunda var olma yeteneği, bu fenomenin temel ve pratik yönlerini ortaya çıkarmaya yönelik tutarlı araştırma çabalarını teşvik ediyor. Yaygın olarak spin geçişi (SCO) olarak adlandırılan spin durumu dönüşümü, sıcaklık, basınç veya foto-uyarım ile kontrol edilebilir, bu nedenle ilişkili manyetik, yapısal ve optik bistabileden yararlanacak uygulamalara büyük ilgi duyulmasına neden olur. Pratik bakış açısından, bu tür çift kararlılığı histerezis eğrileri biçiminde kullanmak istenebilir; burada bellek etkisi, başka bir harici parametreyi sabit tutarken, spin durumları arasında geçiş yapmak için harici bir alan kullanmayı mümkün kılar. Örneğin, bir termal histerezis varlığı, histerezis döngüsü içinde sabit sıcaklıktaki durum kontrolü için basınç veya foto uyarım kullanımına izin verir (Şekil 5.14).  $[\text{Fe}(\text{ebpp})_2](\text{BF}_4)_2$  (CAQFEH), Bu tek çekirdekli bileşik, 8 K termal histerezis ile ani bir SCO'ya maruz kalır ( $T_1 / 2, \downarrow = 337 \text{ K}$  ve  $T_1 / 2, \uparrow = 345 \text{ K}$ ). SCO, geçişin her iki tarafında esasen tamamlanmıştır (şekil 5.15.)



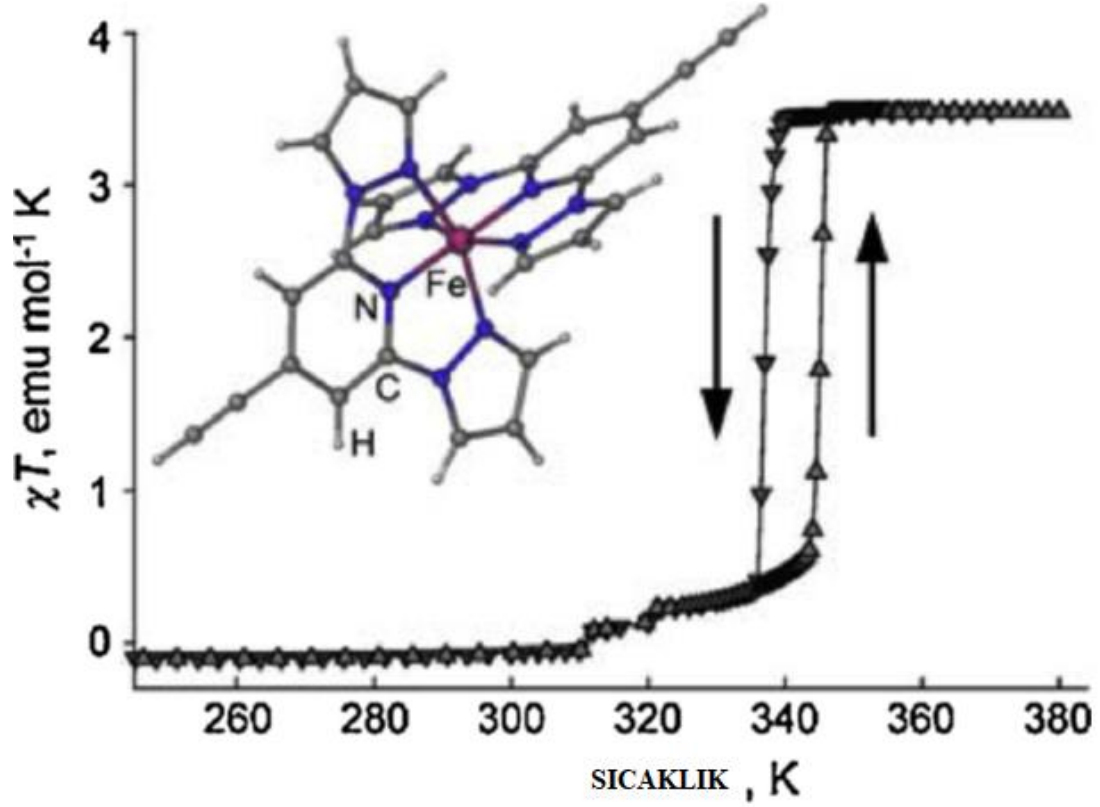
Şekil 5.14 : Bir SCO bileşik'in yüksek spinli (HS) ve düşük spinli (LS) durumları arasındaki dönüşüm [9].



Bu dönüşüm, harici bir parametrenin fonksiyonu olarak,  $\chi_{HS}$ , HS durumunun kesrinin izlenmesiyle ölçülür (bu durumda sıcaklık). Geçişin histeretik doğası, diğer dış uyaranlar aracılığıyla HS ve LS durumları arasında tersine çevrilebilir geçişe izin verir.

SCO merkezleri arasındaki etkileşimlerin gücüne bağlı olduğu bilinen Histeretik davranışın ortaya çıkması ani bir spin geçişi gerektirir. Güçlü işbirlikçi geçişler, antibonding  $e_g$  orbitallerinin popülasyonundaki değişiklik nedeniyle, yalnızca manyetikte değil, aynı zamanda yapısal ve optik özelliklerde de ani değişikliğe neden olur.

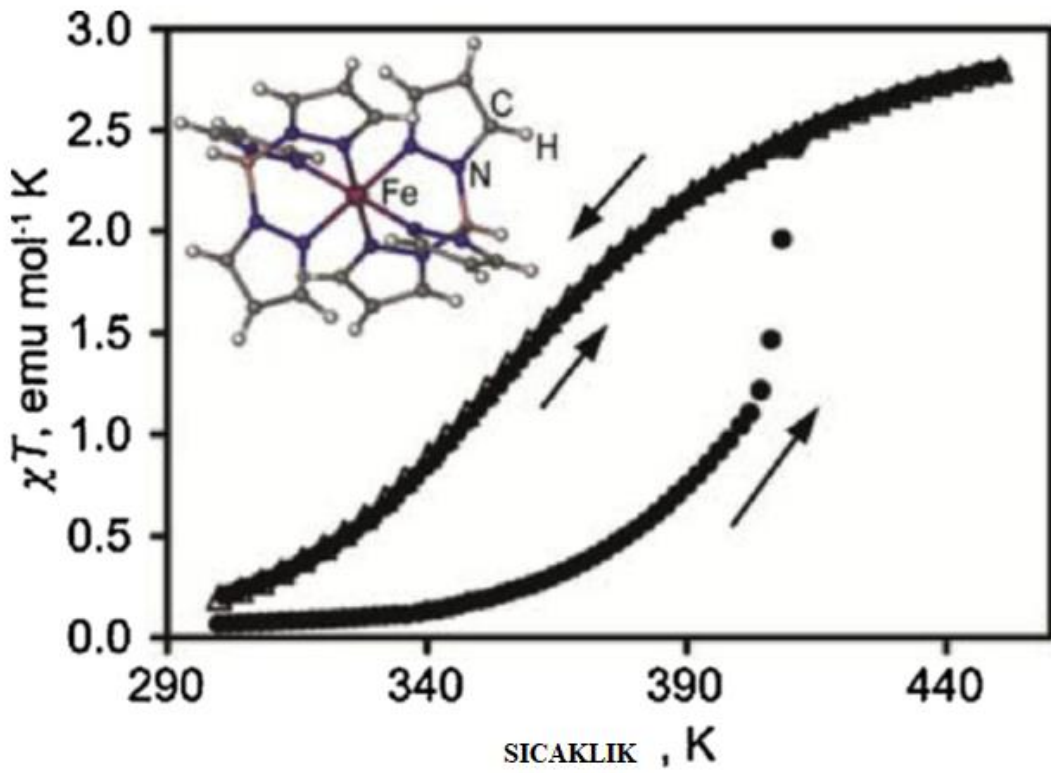




**Şekil 5.15 :**  $[\text{Fe}(\text{ebpp})_2](\text{BF}_4)_2$  için  $\chi T$ 'nin sıcaklığa bağımlılığı ve  $[\text{Fe}(\text{ebpp})_2]^{2+}$  katyonunun moleküler yapısı. Oklar, soğutma ve ısıtma modlarında sıcaklık değişiminin yönünü gösterir [9].

Hem LS hem de HS fazları ortorombiktir, sırasıyla  $P2_12_12_1$  (A formu) ve  $Pbcn$  (C formu) uzay gruplarında kristalleşir. HS'den LS formuna geçişe, inversiyon simetrisinin kaybı ve birim hücre hacminin iki katına çıkması eşlik eder.

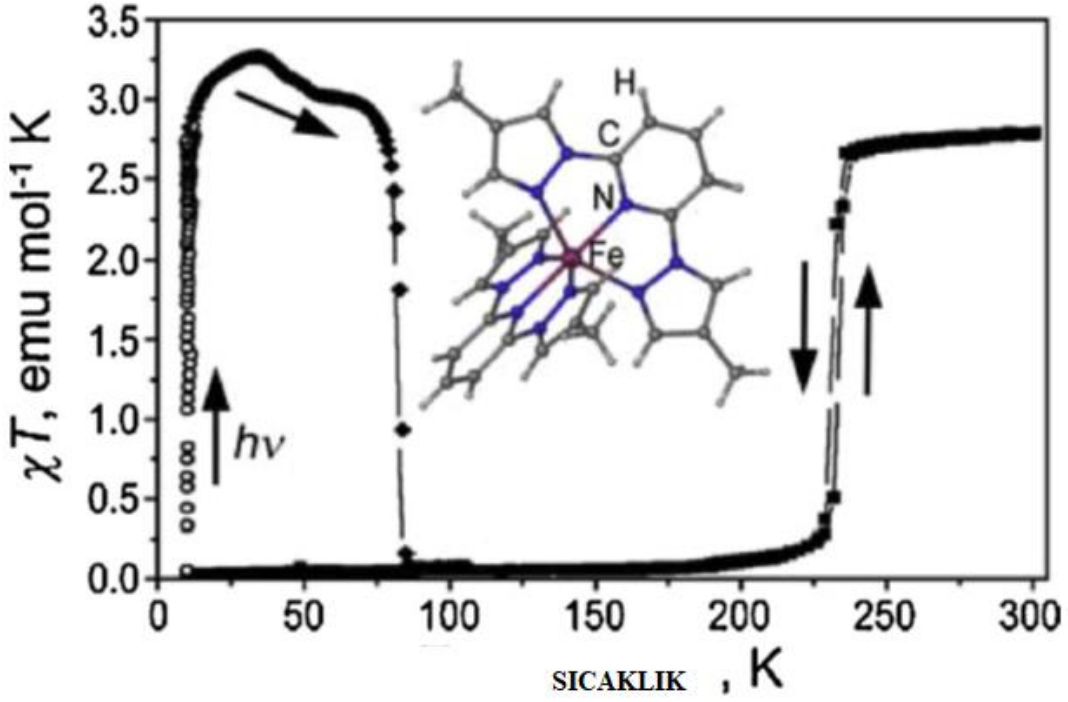
$\text{Fe}(\text{Tp})_2$  (HPZBFE), iki tridentat Tp ligandlı bu iyi bilinen Fe (II) bileşiki 300 ile 450 K arasında çok kademeli ve tamamen tersine çevrilebilir bir SCO sergilediği için ilginç görünmez. Ancak daha yakından bir inceleme, bu davranışın bir monoklinik ( $P2_1/c$ ), termodinamik olarak kararlı  $\text{FeTp}_2$  polimorfunun özelliği olduğunu ortaya çıkardı. Kristalizasyon koşullarına bağlı olarak, yarı kararlı bir tetragonal ( $I4_2/mcm$ ) polimorfu izole edilebilir. Isıtıldığında, yeni elde edilen tetragonal polimorf, 340 K'da kademeli bir SCO başlangıcı sergiler ve bu, 410 K'da çok keskin hale gelir ve bu sıcaklığın üzerinde tekrar kademeli olur (Şekil 5.16.).



Şekil 5.16 :  $\chi T$ 'nin sıcaklığa bağımlılığı ve  $\text{Fe}(\text{Tp})_2$ 'nin moleküler yapısı [9].

LS  $\rightarrow$  HS dönüşüm oranındaki keskin değişimin, tetragondan monoklinik yapıya geri dönüşü olmayan bir SPT nedeniyle meydana geldiği gösterildi.

[Fe(dmbpp)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (NESVUD) Bu bileşik, küçük bir termal histerezis ile ani bir SCO sergiler (T<sub>1/2</sub>, ↓ = 231 K, T<sub>1/2</sub>, ↑ = 234 K) (Şekil 5.17.)

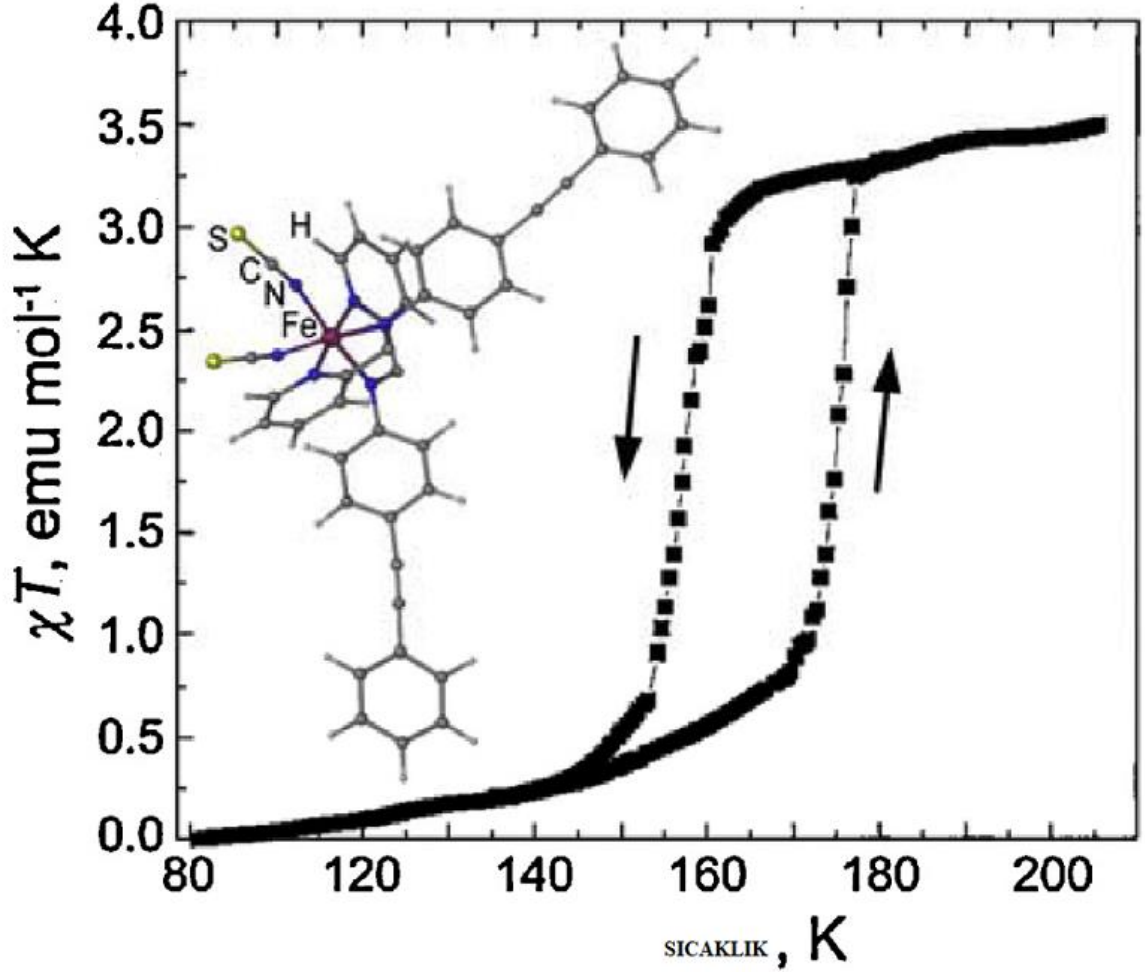


Şekil 5.17:  $\chi T$ 'nin sıcaklığa bağımlılığı ve [Fe(dmbpp)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>'nin moleküler yapısı [9].

10 K'da ışınma ile ışık kaynaklı HS durumunun oluşumu ve ardından 85 K'da LS durumuna gevşeme de gösterilmektedir.

250 K'da bileşik ([Fe(dmbpp)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (NESVUD)), oldukça simetrik bir tetragonal yapı ile karakterize edilir (uzay grubu P<sup>-</sup>42<sub>1c</sub>). 30 K'da simetri P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>'e düşürülür ve birim hücre c eksenine boyunca ikiye katlanır. Tetragonal simetri kaybı, [Fe(dmbpp)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> katyonlarının yer değiştirmesinden kaynaklanır ve HS → LS geçişi nedeniyle kristal kafesin büzülmesi üzerine dmp ligandlarının metil ikame edicileri arasındaki artan sterik itmeyi önleme ihtiyacından kaynaklanır. Bu bileşik ayrıca dikkate değer bir ışık kaynaklı uyarılmış spin durumu yakalama (LIESST) etkisi sergiler. 10 K'da ışık ışıması ile üretilen foto-indüklenmiş HS durumu 85 K'ye kadar sabit kalır, bu sıcaklığın üzerinde ise taban LS durumuna geri döner.

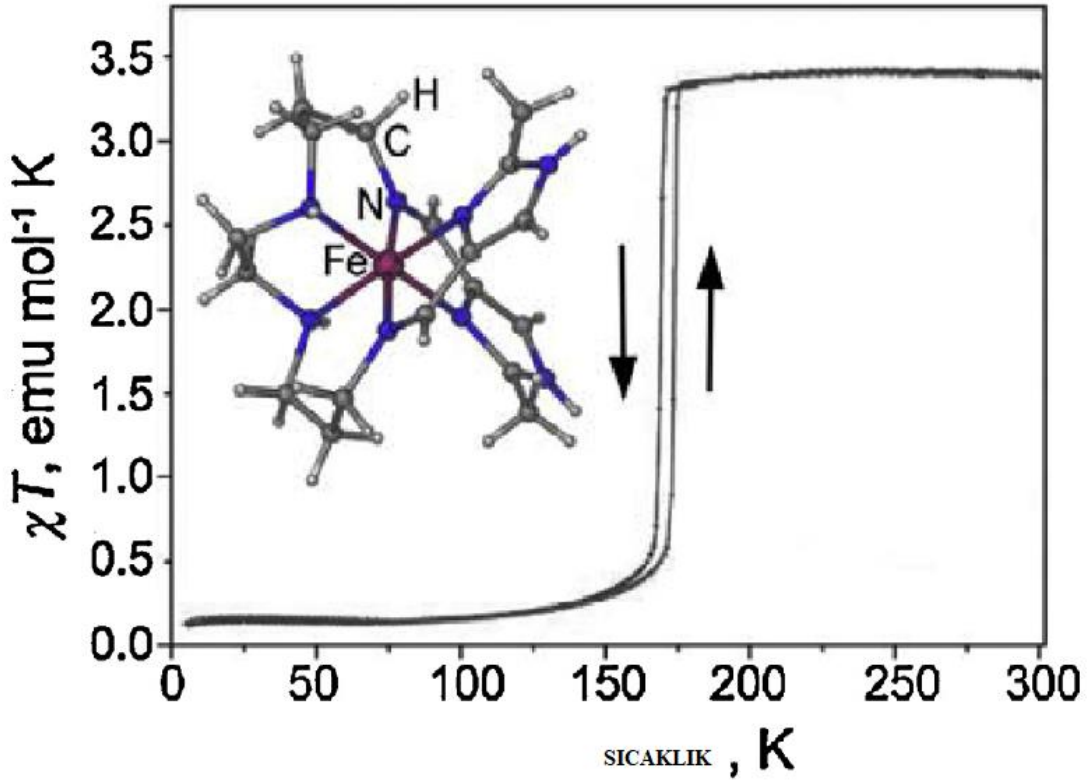
$\text{Fe}(\text{pmpea})_2(\text{NCS})_2$  (NOWBIK), Spin geçişinin oldukça geniş termal histerezisinin yanı sıra ( $T_{1/2,\downarrow} = 194 \text{ K}$ ,  $T_{1/2,\uparrow} = 231 \text{ K}$ ), bu bileşik, düşük sıcaklıktaki LS fazının (ortorombik,  $Pccn$ ) simetrisinin, yüksek sıcaklıklı HS fazının (monoklinik  $P2_1/c$ ) simetrisinden daha yüksek olduğu için olağandışı bir SCO-bağlı SPT sergiler (Şekil 5.18).



Şekil 5.18 :  $\chi T$ 'nin sıcaklığa bağımlılığı ve  $\text{Fe}(\text{pmpea})_2(\text{NCS})_2$ 'nin moleküler yapısı [9].

Şu ana kadar, bu, eksiksiz bir tek adımlı SCO'lu bir bileşik için belgelenen bu tür davranışların tek örneğidir.

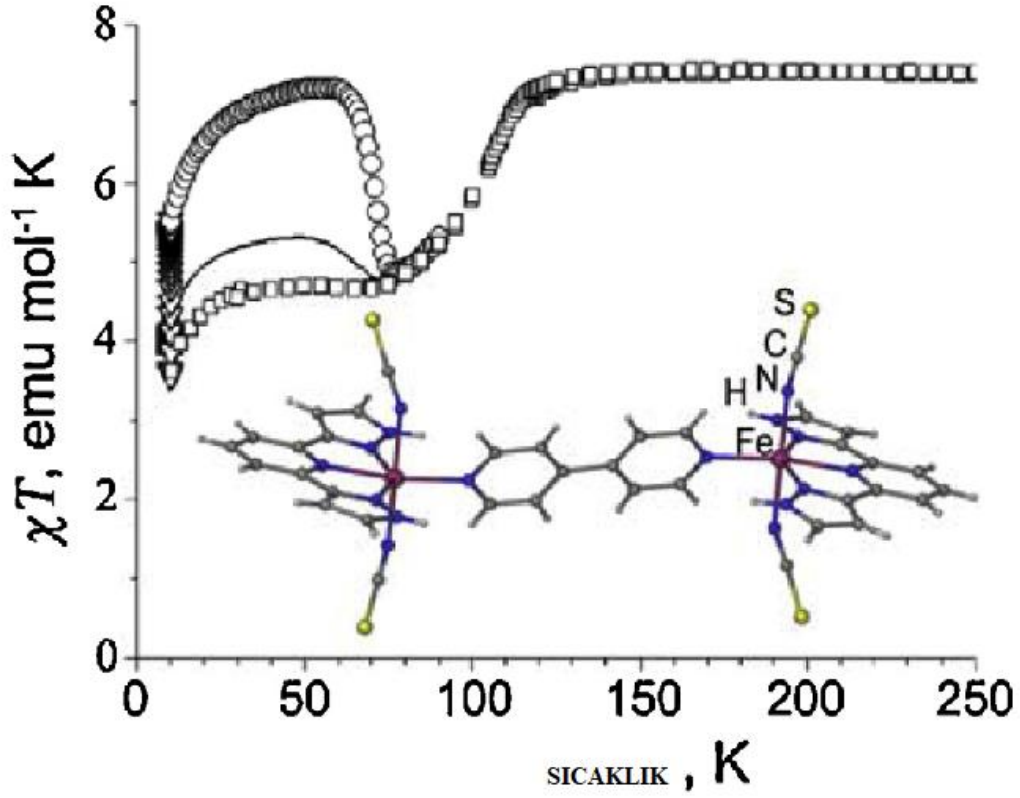
[Fe(bmim-apen)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (PERZAO), Fe(II) iyonuna koordine edilmiş tek bir heksadentat ligandı olan bu mononükleer bileşik, T<sub>1/2,↓</sub>= 169 K ve T<sub>1/2,↑</sub>= 174 K'da 5-K termal histerezis ile ani bir SCO'ya maruz kalır (Şekil 5.19).



Şekil 5.19.  $\chi T$ 'nin sıcaklığa bağımlılığı ve [Fe(bmim-apen)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>'nin moleküler yapısı [9].

SCO, HS fazından (P2<sub>1</sub>/n) LS fazına (P2<sub>1</sub>) inversiyon simetrisinin kaybıyla ilerleyen bir SPT'ye bağlanır. Kristal paketleme, SCO kationları ve ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> anyonları arasındaki hidrojen bağı etkileşimleri yoluyla düzenlenir. HS'den LS durumuna dönüşüm, birim hücrenin küçülmesine neden olur. Spin geçişinin aniliğinin, aynı zamanda simetriyi bozan etkiyle sonuçlanan bu kapsamlı moleküller arası etkileşimlerle ilişkili olduğu görülmektedir.

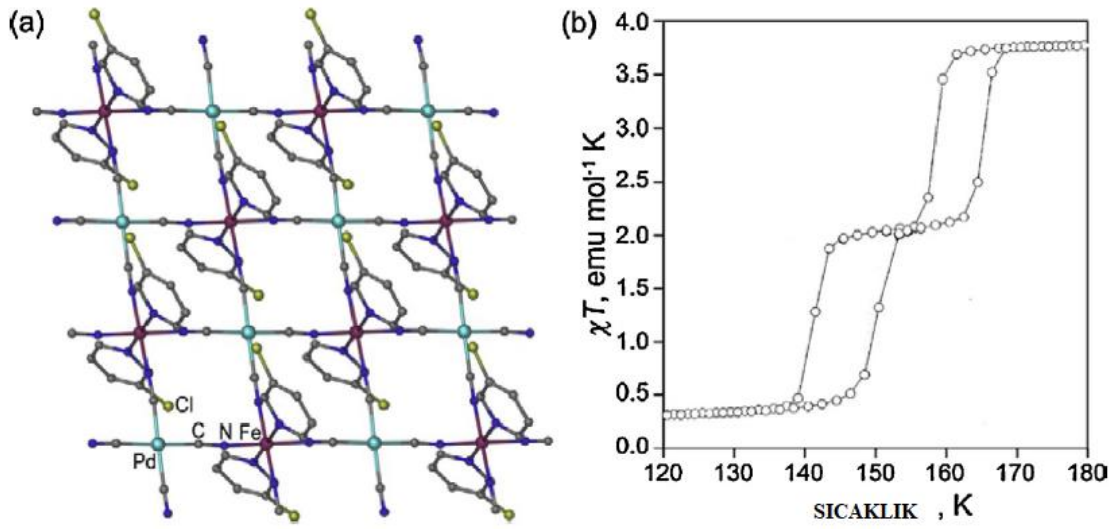
{[Fe(3-bpp)(NCS)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(μ-4,4'-bpy)} (LIZFIK), Oda sıcaklığında, bu çift çekirdekli bileşikin HS formu, merkez simetrik uzay grubu P2<sub>1</sub>/n'de kristalleşir (şekil 5.20).



Şekil 5.20.  $\mu T$ 'nin sıcaklığa bağımlılığı ve dinükleer bileşikin {[Fe(3-bpp)(NCS)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(μ-4,4'-bpy)} moleküler yapısı [9].

Soğutma üzerine, 120 K'de bir spin geçişi gerçekleşir, ancak SCO tamamlanmamıştır ve karışık bir HS/LS durumu daha düşük sıcaklıklarda donmuş hale gelir. Bu malzemede de bir SPT gözlenir, ancak bu, spin geçişinin önemli ölçüde üzerinde, 161 K'da meydana gelir. Aslında, manyetik özelliklerde SPT'nin hiçbir etkisi gözlenmedi. SPT, boşluk (space) grubundaki P2<sub>1</sub>/n'den Cc'ye değişiklikle ilerler. Cc'den P1 uzay grubuna ikinci SPT 113 K'de gerçekleşir ve birinci SPT'nin aksine bu geçiş SCO'ya bağlanır.

$\{Fe(3-Clpy)_2[Pd(CN)_4]\}$  (MUHMIM), Tüm bileşikleri ani histeretik spin geçişleri sergiler, ancak uzay grubundaki değişiklik sadece bir durumda gözlemlendi (şekil 5.21 a). İstisna, iki aşamalı histeretik SCO gösteren  $\{Fe(3-Clpy)_2[Pd(CN)_4]\}$  tarafından sağlanır. Birinci termal histerezis  $T_{1/2,\downarrow} = 160$  K ve  $T_{1/2,\uparrow} = 165$  K'de gözlenirken, ikincisi  $T_{1/2,\downarrow} = 141$  K ve  $T_{1/2,\uparrow} = 148$  K'da gerçekleşir (şekil 5.21 b).

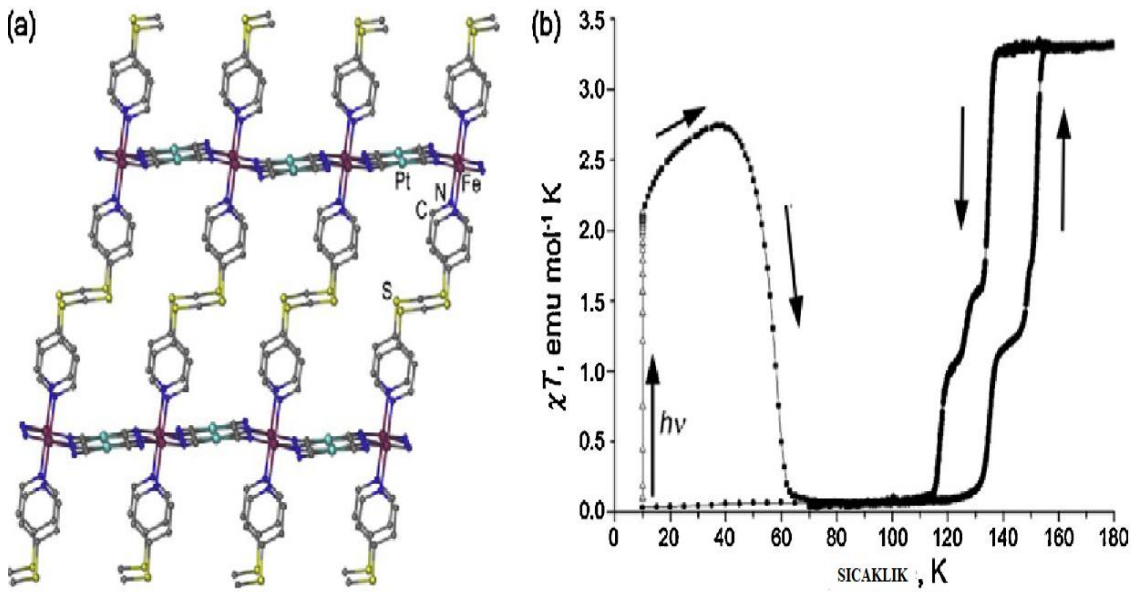


**Şekil 5.21 :** 2-D koordinasyon polimerinin bir parçası  $\{Fe(3-Clpy)_2[Pd(CN)_4]\}$  ve bunun  $\chi T$  ürününün sıcaklığa bağımlılığı [9].

H atomları netlik için ihmal edilmiştir. 170 K'da, bileşik, birinci histerezis döngüsünün hemen üzerinde, bileşik Pnc2 uzay grubunu sergiler. Aynı simetri, ikinci histerezis döngüsünün altında 120 K'de gözlenir. Bununla birlikte, iki histerezis döngüsü arasında, birim hücre hacmi iki katına çıkar ve simetri, HS'nin ve LS'nin türleri eşit konsantrasyonuna karşılık gelen bileşikin ara durumunda eşdeğer olmayan Fe(II) merkezlerinin varlığı nedeniyle Pnma'ya değiştirilir. Bu nedenle, uzay grubu değişimine, spin geçişinin kendisinden ziyade ara fazın stabilizasyonu neden olur. SCO'nun aniliği, dönüş durumu değişikliği ile 2-D MOF yapısının fonon modları arasındaki güçlü bağlantıdan ortaya çıkar.



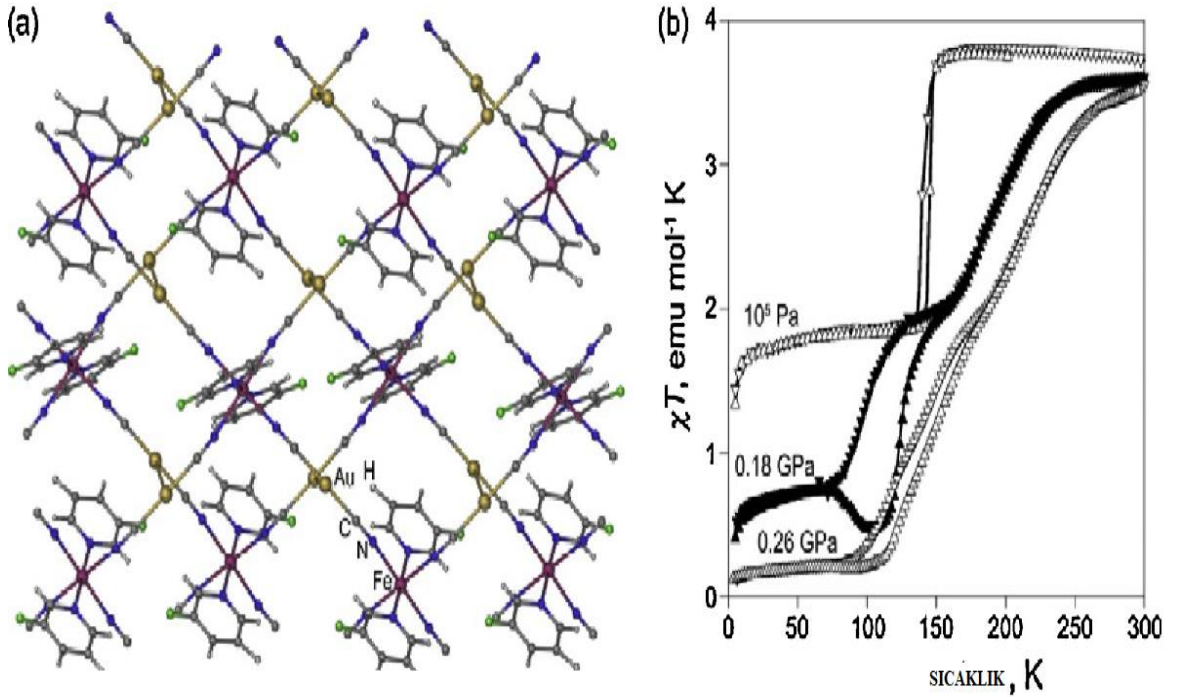
[Pt(CN)<sub>4</sub>]-köprülü-Fe(II) iyonlarının katmanlarındaki {Fe(dpsme)[Pt(CN)<sub>4</sub>]} yapısı oktahedral koordinasyon ortamını tamamlamak için Fe(II) merkezlerinin aksel konumlarına bağlanan iki dişli psme bağlayıcıları aracılığıyla 3 boyutlu bir çerçeveye bağlanır (Şekil 5.22a). Bu bileşik, 3 aşamalı bir SCO sergiler. Dikkat çekici bir şekilde, her üç adım da  $T_{1/2,\downarrow}/T_{1/2,\uparrow} = 138/154$  K,  $127/148$  K ve  $115/134$  K ile aynı histeresis döngüsü içinde gerçekleşir (Şekil 5.22b).



**Şekil 5.22 :** 3-D koordinasyon polimerinin {Fe(dpsme)[Pt(CN)<sub>4</sub>]} bir parçası ve  $\chi T$  ürününün sıcaklığa bağımlılığı [9].

H atomları ve interstisyel moleküller, netlik için ihmal edilmiştir. İlk geçiş, HS Fe(II) merkezlerinin %50'sinin LS durumuna dönüştürülmesiyle ilişkilidir, bu da simetrisinin  $P2_1/a$ 'dan  $P\bar{1}$  'e düşmesiyle sonuçlanır. İkinci adım, Fe(II) iyonlarının başka bir %25'inin LS durumuna dönüştürülmesine karşılık gelir, bu noktada HS ve LS iyonları arasındaki oran 1:3 olur. Bu geçiş, aynı  $P\bar{1}$  uzay grubu içinde birim hücrenin iki katına çıkmasına neden olur. Manyetik verilerden oluşturulan HS:LS iyon oranı  $\sim 1:2$ , yani kristal yapı analizinden elde edilen 1:3'ten çok daha yüksektir. Bu gözlem, iki triklinik faz arasında katı bir çözelti oluşumuyla açıklanır.

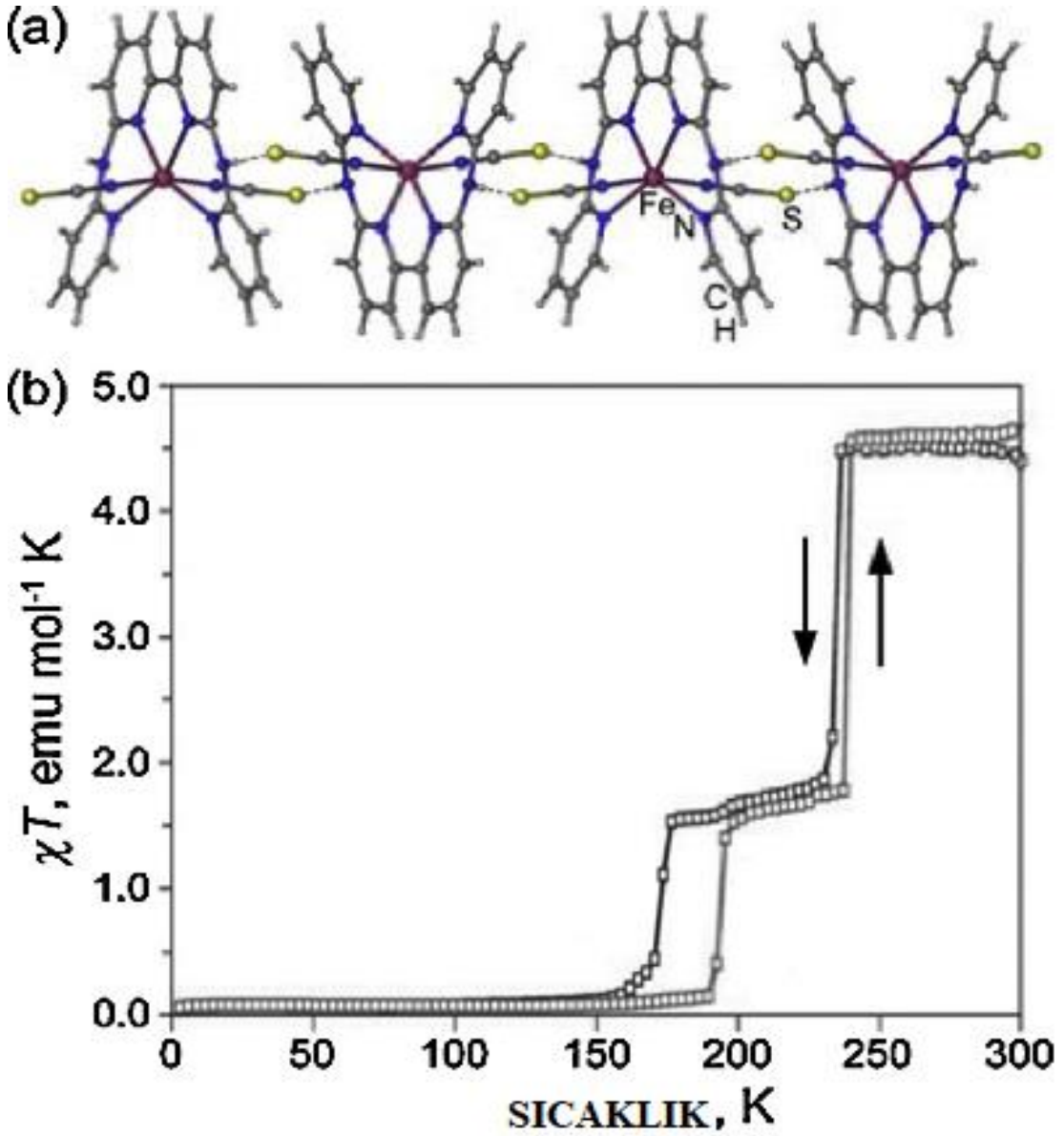
Kitazawa tarafından bağımsız olarak rapor edilen,  $\{\text{Fe}(\text{3-Xpy})_2[\text{Au}_2(\text{CN})_4]\}$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), 2-D MOF serisi ile ilgili olan Reel grubu tanımladı. Bu genişletilmiş yapılarda, aurofilik Au–Au etkileşimi yoluyla birleştirilen 4-bağlantılı  $[\text{Au}_2(\text{CN})_4]^{2-}$  dimerler, Fe(II) iyonlarını çift katmanlara bağlar (Şekil 5.23a). Yalnızca  $\text{X} = \text{F}$  olan bileşik SCO davranışı gösterdi. Spin geçişi  $T_{1/2,\downarrow} = 140 \text{ K}$  ve  $T_{1/2,\uparrow} = 145 \text{ K}$  ile histeretik olmasına rağmen, 140 K'nin altında  $\chi_{\text{HS}} = 0,5$  ile sadece yarı yolda ilerler (şekil 5.23b).



**Şekil 5.23 :** 2-D koordinasyon polimerinin  $\{\text{Fe}(\text{3-Fpy})_2[\text{Au}_2(\text{CN})_4]\}$ , bir parçası ve uygulanan çeşitli basınçlarda  $\chi T$ 'sinin sıcaklığa bağımlılığı [9].

HS durumundan karma HS/LS durumuna geçişe monoklinik  $P2_1/c$ 'den tetriklinik  $P\bar{1}$  simetrisine bir SPT eşlik eder. Simetri düşüşü, karışık HS/LS fazının birim hücreinde kristalografik olarak bağımsız iki Fe(II) merkezinin ortaya çıkmasından kaynaklanır. İlginç bir şekilde, 0.20 GPa'nın üzerinde uygulanan basınç altında bu malzeme, düşük hacimli LS fazının stabilizasyonu için,  $T_{1/2}$  ile daha yüksek sıcaklıklara kaydırıldığında neredeyse tam bir SCO sergiler.

$\text{Fe}(\text{bapbpy})(\text{NCS})_2$  (QOMDAY), bu nötr Fe(II) bileşikinin yapısı, dört dişli ekvatorial olarak koordine edici bir ligand bapbpy ve iki aksel NCS-ligandı içerir. Ekvatoryal ligand, moleküller arası H-bağ kabiliyeti sağlamak için tasarlanmıştır. Sonuç olarak, katı halde karmaşık moleküller, N-H $\cdots$ S etkileşimleri yoluyla birleştirilmiş bir zincir halinde toplanır (şekil 5.24a). Genişletilmiş H bağı, ani SCO ile sonuçlanır; bu durum, özellikle ilginçtir çünkü bu, iki adımda daha az geleneksel olarak ilerler (şekil 5.24b).

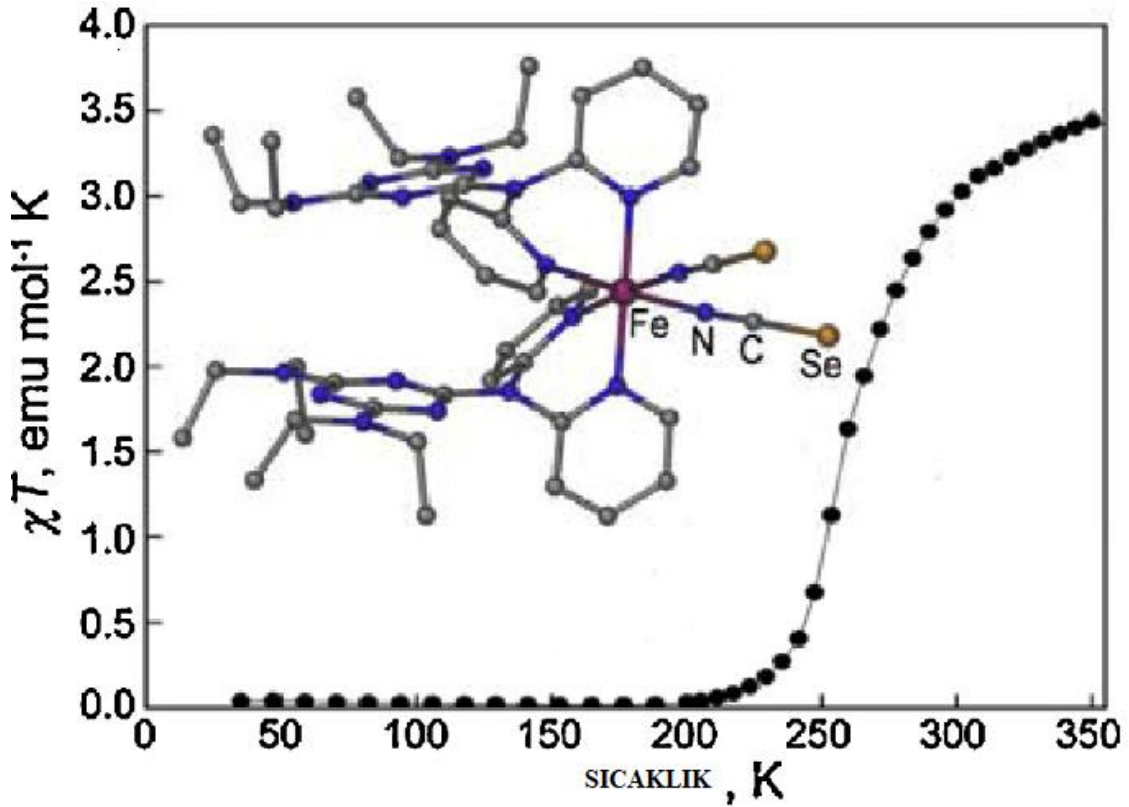


Şekil 5.24 :  $\text{Fe}(\text{bapbpy})(\text{NCS})_2$  yapısındaki SCO bileşiklerinin H-bağlı zincirinin bir parçası ve bu bileşik için  $\chi T$ 'nin sıcaklığa bağımlılığı [9].

$T_{1/2,\downarrow} = 235 \text{ K}$  ve  $T_{1/2,\uparrow} = 239 \text{ K}$  ile karakterize edilen ilk adımda, aynı monoklinik uzay grubu  $C2/c$  içinde üçe katlanmış bir  $c$  eksenine sahip üst yapı bir HS–LS–LS zincirinin oluşumuyla sonuçlanan Fe(II) merkezlerinin 2/3'ü LS olur. İkinci adımda,  $T_{1/2,\downarrow} = 172 \text{ K}$  ve  $T_{1/2,\uparrow} = 194 \text{ K}$  ile tüm Fe(II) merkezleri LS olur ve böylece birim hücre hacmi 3 kat azalır, ancak uzay grup simetrisi  $C\bar{1}$ 'e düşürülür.



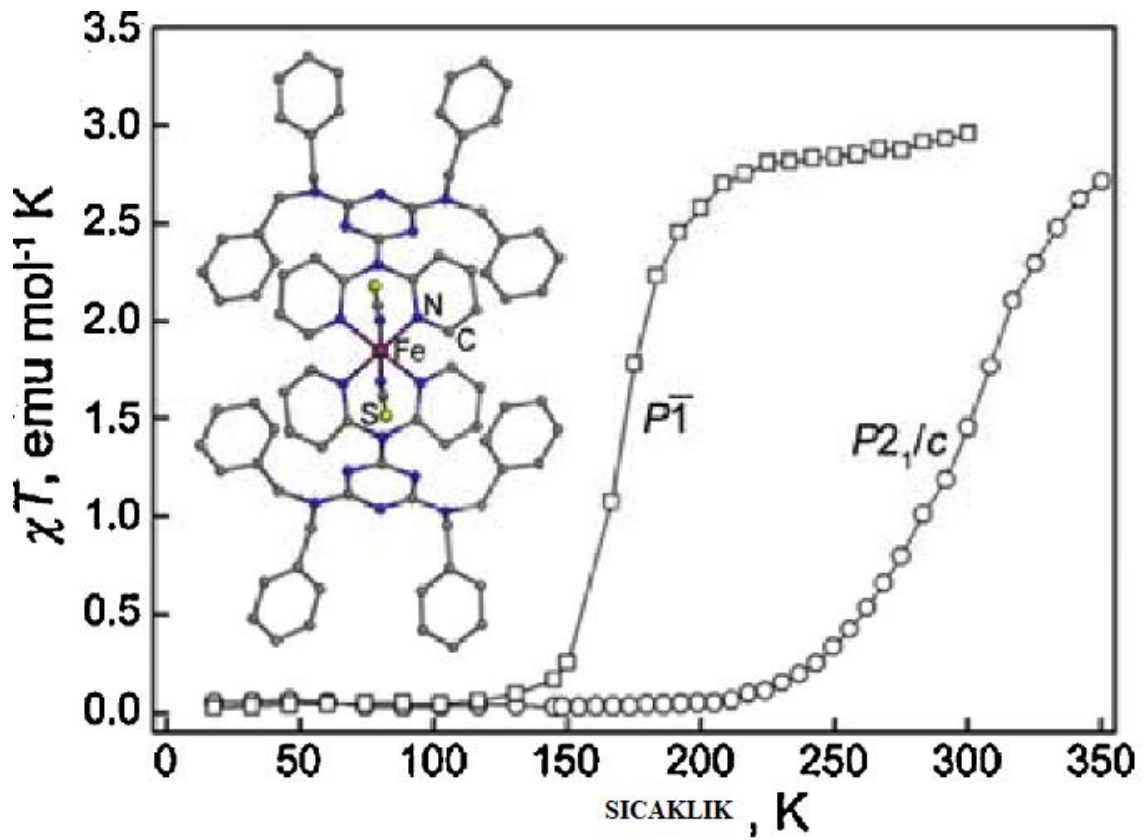
$\text{Fe}(\text{dde})_2(\text{NCSe})_2$  (DADHIB), bu mononükleer bileşikteki SCO,  $T_{1/2} = 260$  K ile kademelidir (Şekil 5.25).



Şekil 5.25 :  $\chi T$ 'nin sıcaklığa bağımlılığı ve  $\text{Fe}(\text{dde})_2(\text{NCSe})_2$ 'nin moleküler yapısı [9].

Netlik için H atomları çıkarılmıştır. Spin geçişinin ani olmayan doğasına rağmen, 250 K'da bir SPT gözlenir, bu sırada kristalografik simetri, HS durumunda ortorombik  $Pbcn$ 'den LS durumunda monoklinik  $P2/c$ 'ye düşürülür. Simetri düşüşü, dde ligandının etil sübstitüentlerinin sıralanmasından kaynaklanır. Bu düzensizlik-düzen geçişi, SCO'nun kademeli doğasını açıklayan Fe(II) merkezlerinin koordinasyon ortamı üzerinde ani bir etkiye sahip değildir.

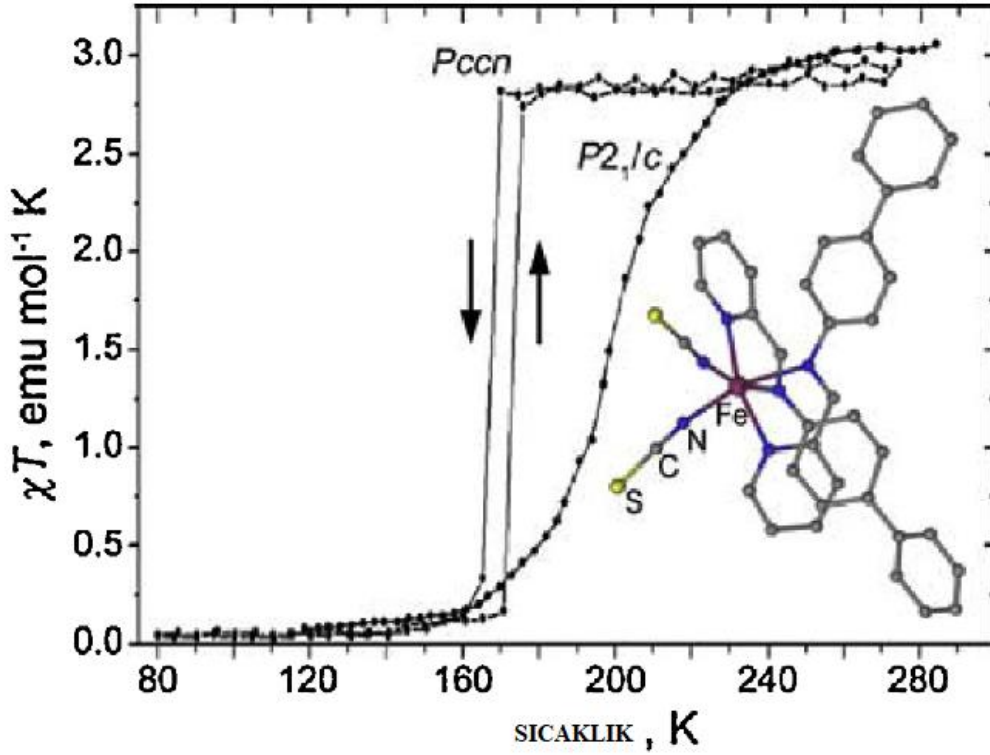
$\text{Fe}(\text{dbb})(\text{NCS})_2$  (NASTOS), benzer şekilde bir triklinik ( $P\bar{1}$ ) veya bir monoklinik ( $P2_1/c$ ) polimorfu olarak kristalize edilir. Aynı reaksiyon karışımından elde edilmesine rağmen, polimorflar parlak sarı iğneler ve koyu turuncu plakalar olarak görünür ve bu nedenle manuel olarak ayrılabilirler. Bu durumda, her iki bileşik de nispeten kademeli bir SCO sergiler, ancak  $T_{1/2}$  değerleri önemli ölçüde farklılık gösterir, tetriklinik form için 170 K ve monoklinik form için 300 K değerlerini alırlar (şekil 5.26).



Şekil 5.26 :  $\chi T$ 'nin sıcaklığa bağımlılığı ve  $\text{Fe}(\text{dbb})_2(\text{NCS})_2$ 'nin moleküler yapısı [9].

Netlik için H atomları çıkarılmıştır.

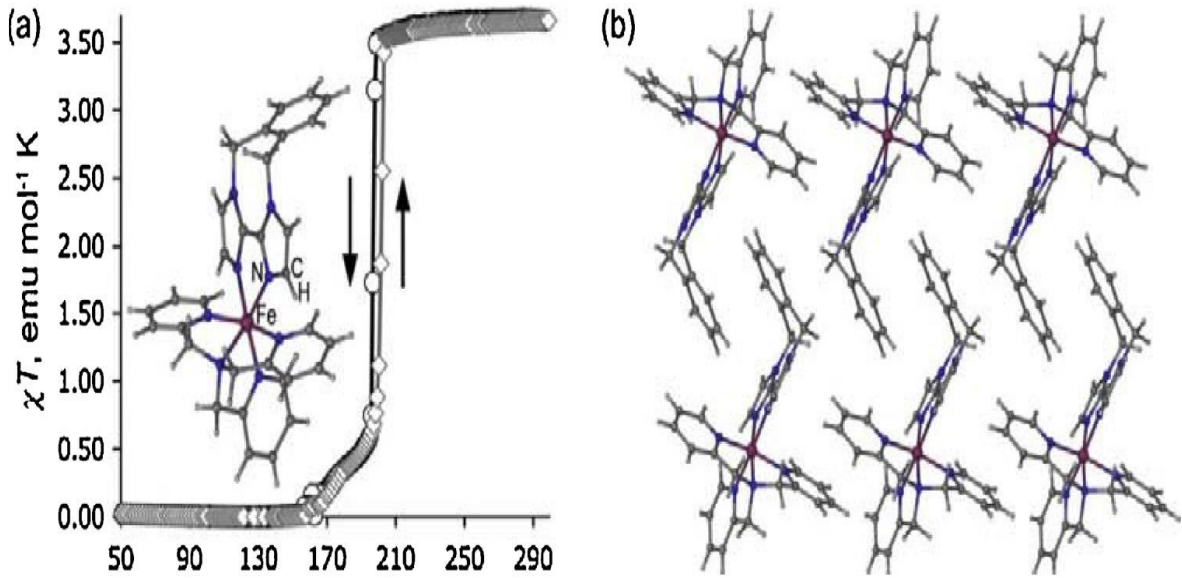
$\text{Fe}(\text{pmbia})(\text{NCS})_2$  (RONPIT), büyük ölçüde farklı SCO davranışı gösteren iki polimorf olarak mevcuttur. Her iki polimorfun kristalleri benzer bir morfolojiye sahiptir, ancak her form biraz farklı kristalizasyon koşulları altında ayrı ayrı izole edilebilir. Ortorombik polimorf (Pccn),  $T_{1/2,\downarrow}=168$  K ve  $T_{1/2,\uparrow}=173$  K ile ani bir histeretik SCO sergilerken, monoklinik olan (P2<sub>1</sub>/c)  $T_{1/2}=205$  K ile sadece kademeli bir SCO gösterir (şekil 5.27).



Şekil 5.27 :  $\chi T$ 'nin sıcaklığa bağımlılığı ve  $\text{Fe}(\text{pmbia})_2(\text{NCS})_2$ 'nin moleküler yapısı [9].

Netlik için H atomları çıkarılmıştır. Kristal paketlemenin bir analizi, her iki yapıdaki SCO moleküllerinin benzer bir düzenlemesini ortaya çıkardı. Moleküller arası etkileşimlerdeki en önemli fark, sırasıyla ortorombik ve monoklinik için  $2.41^\circ\text{A}$  ve  $2.54^\circ\text{A}$  ( $293$  K'da)'nın ayrımı,  $\text{S}\cdots\text{C}(\text{H})$  ile  $\text{C H}\cdots\text{S}$  hidrojen bağının uzunluğunda bulundu.

[Fe(tpma)(xbim)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (VESNEO), Bu mononükleer bileşik, 7 K'lık bir termal histerezis ile keskin bir SCO'ya maruz kalır (T<sub>1/2,ster</sub>= 196 K ve T<sub>1/2,↑</sub>= 203 K) (şekil 5.28a).

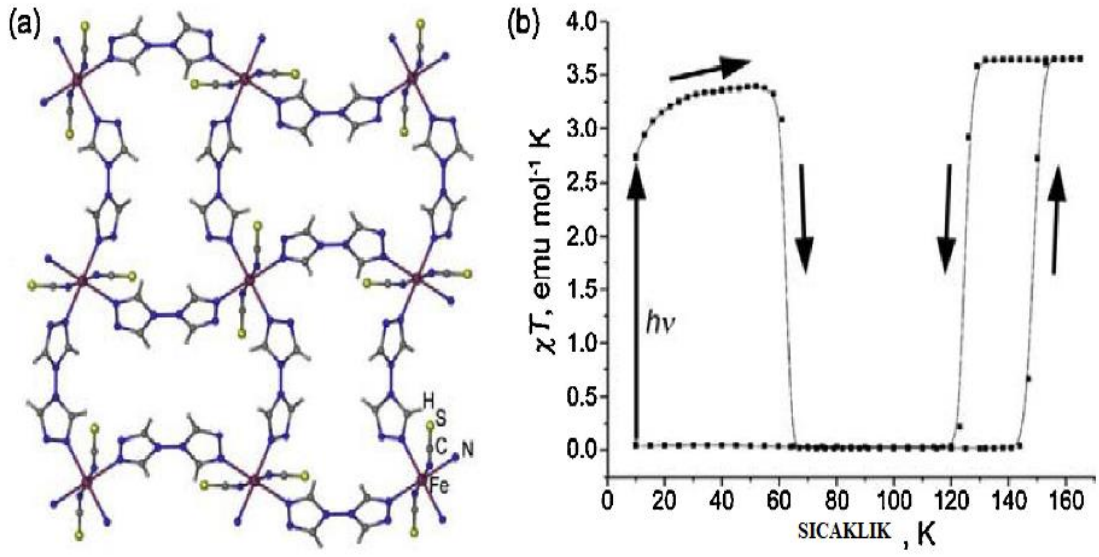


Şekil 5.28 : [Fe(tpma)(xbim)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> için χT'nin sıcaklığa bağımlılığı ve kationik biriminin moleküler yapısı [9].

(b) [Fe(tpma)(xbim)]<sup>2+</sup> kationlarının çift sütununun yandan görünümüdür. P<sub>2</sub>/c uzay grubu, bileşikin hem LS hem de HS formlarında aynı kalır. Kristal yapı, kapsamlı π-π ve σ-π kontakları tarafından bir arada tutulan çift SCO kationları sütunlarına sahiptir (şekil 5.28b). Bunların en önemlisi, tetradentat tpma ligandlarının piridil grupları arasındaki π-π etkileşimleridir. Etkili moleküller arası temaslar, ani ve histeretik SCO ile sonuçlanır.



[Fe(btr)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (VOBPIL), SCO'nun işbirlikçiliğini arttırmak için kapsamlı moleküller arası etkileşimlere bir alternatif olarak, genişletilmiş yapılar oluşturmak için SCO parçaları kovalent veya koordinasyon bağları yoluyla bağlanabilir. Böyle bir örnek,  $\mu$ 2-köprülü btr ligandlarının Fe(II) iyonlarını petek benzeri bir 2-D boyutlu ağa bağladığı [Fe(btr)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O yapısıdır. Dört ligand, her Fe(II) iyonunun ekvatorial pozisyonlarına bağlanır ve oktahedral koordinasyon küresi iki ekstenel NCS-ligandı ile tamamlanır (şekil 5.29a). Bileşik, 21 K termal histeresis ile ani bir spin geçişine maruz kalır ( $T_{1/2,\downarrow}$ = 124 K and  $T_{1/2,\uparrow}$ = 145 K) (şekil 5.29b).

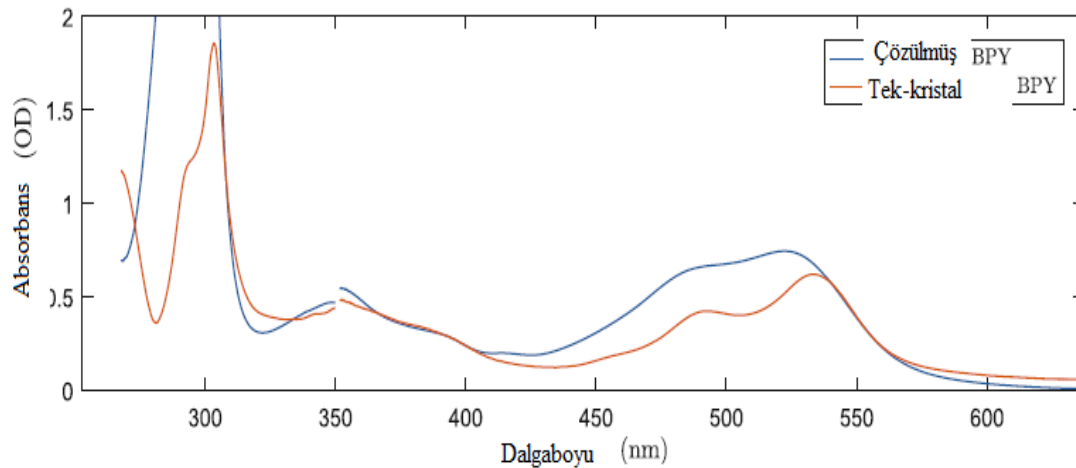


**Şekil 5.29 :** Fe(btr)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O'nun kristal yapısındaki 2-D ağının bir parçası (a). ve bu bileşik için  $\chi T$ 'nin sıcaklığa bağımlılığı (b) [9].

Yarı kararlı bir HS durumu, düşük sıcaklıklarda LS durumunun ışıkla uyarılmasıyla oluşturulan termal söndürme ile de yakalanabilir ( LIESST etkisi ). Tüm bu spin durum dönüşümleri, C2/c uzay grubunun tutulmasıyla devam eder.

Doğrusal absorpsiyon spektroskopisinde, doğru simetrisinin iki kuantum durumu arasındaki enerji farkıyla enerjileri  $E = hc/\lambda$  ile çakıştığına, numune seçici olarak absorbe edilen 'prob' fotonları ile aydınlatılır. İletilen fotonlar spektral olarak çözülür ve bir fotodedektör kullanılarak sayılır. Ultraviyole (UV) ve görünür (Vis) bölgelerde ortaya çıkan absorpsiyon zirveleri (pikleri) moleküllerin elektronik durumları arasındaki geçişlere karşılık gelir. Benzer şekilde, moleküler titreşim ve spin durumları arasındaki uyarılar, spektrumun kızılötesi (IR) ve mikrodalga kısımlarında görünür. Bu tezde, UV-Vis geçici absorpsiyon spektroskopisi kullanılmıştır.

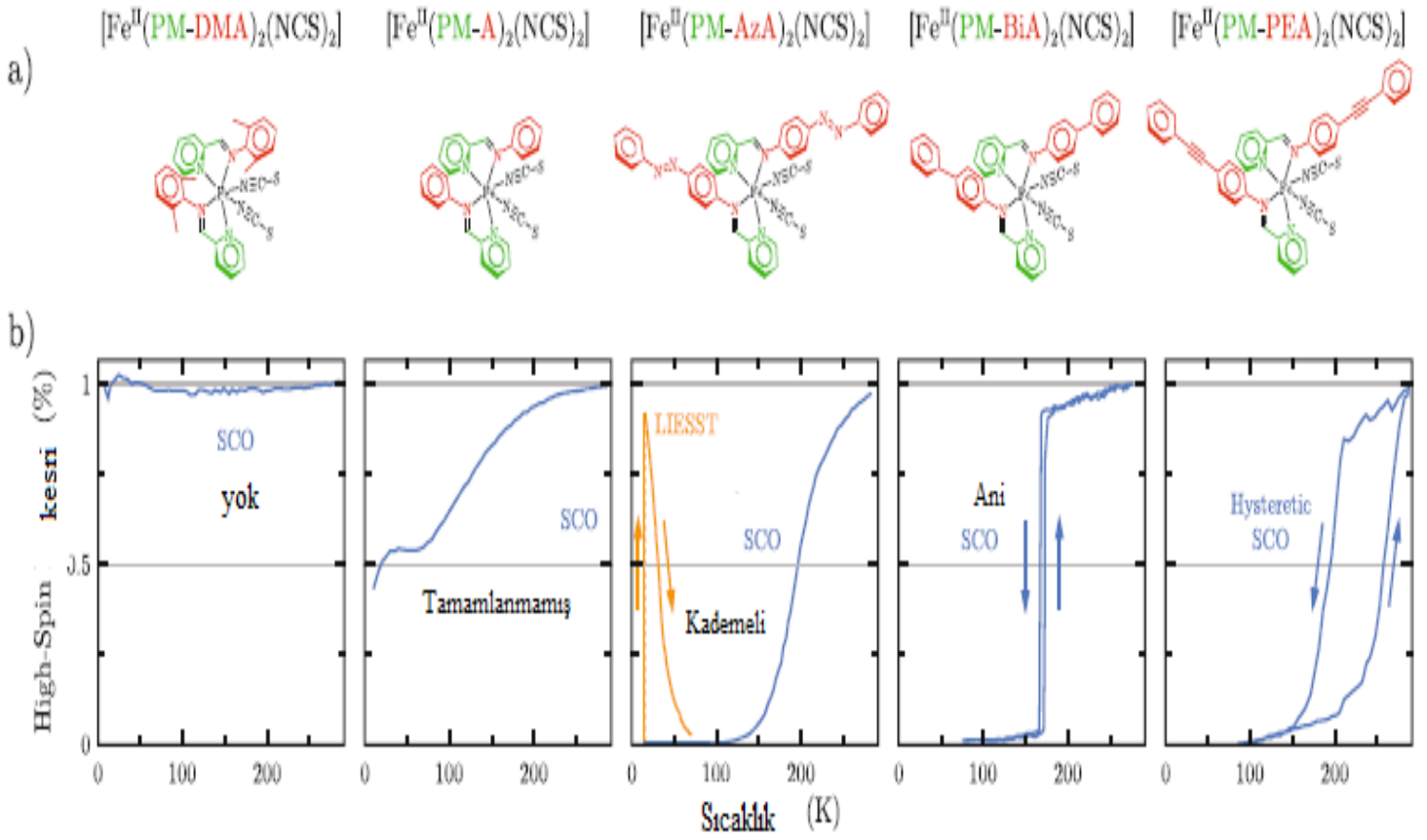
Tris(2,2\_-bipyridine)demir(II)  $[FeII(bpy)_3]^{2+}$  ve diğer geçiş metali polipiridil bileşikler kapsamlı bir şekilde incelenmiştir.  $[FeII(bpy)_3]^{2+}$  ile çoğunlukla, boyaya duyarlı güneş pilleri ve organik ışık yayan diyotlar gibi pratik uygulamalar için çalışıldı.



**Şekil 5.30 :** UV (kesik çizgi) ve Vis (düz çizgi) probu kullanılarak ölçülen tek kristalli ve çözülmüş BPY'nin absorpsiyon spektrumu [10].

Uzun süreli verilerde etkin bir şekilde tek bir üstel bileşen vardır:  $(645 \pm 6)$ – $(699 \pm 12)$ . Hem UV hem de görünür bölgede bu bileşen temel durum BPY'nin doğrusal absorpsiyon spektrumu ile aynı spektral profile sahiptir. Bu nedenle, fotoindüklenmiş SCO sürecinin sonunda gelen  $^1A_{1g}$  durumunun yeniden popülasyonunu yansıtırlar.

$[Fe^{II}(PM-AzA)_2(NCS)_2]$  molekülü koordine edilerek oluşturulan bir geçiş metali bileşikler ailesinin bir parçasıdır. Bir çift izotiyosiyanat ( $NCS^-$ ) ve Schiff-bazlı diimin ligandları ile  $Fe^{2+}$  birliktedir. Barth ve diğerleri iyi bilinen SCO sistemleri olan  $[FeII(fen)_2(NCS)_2]$  ve  $[FeII(bpy)_2(NCS)_2]$  benzerlikleri göz önüne alındığında termal SCO potansiyelini araştırmak için sentezlediler. Şekil 5.26'de görüldüğü gibi, Koordinasyon ligandlarının süstitüentlerinde meydana gelen uzak değişimler Bütün SCO davranışı aralığında ( yok, eksik, kademeli, ani ve histeretik) artışa neden olur.

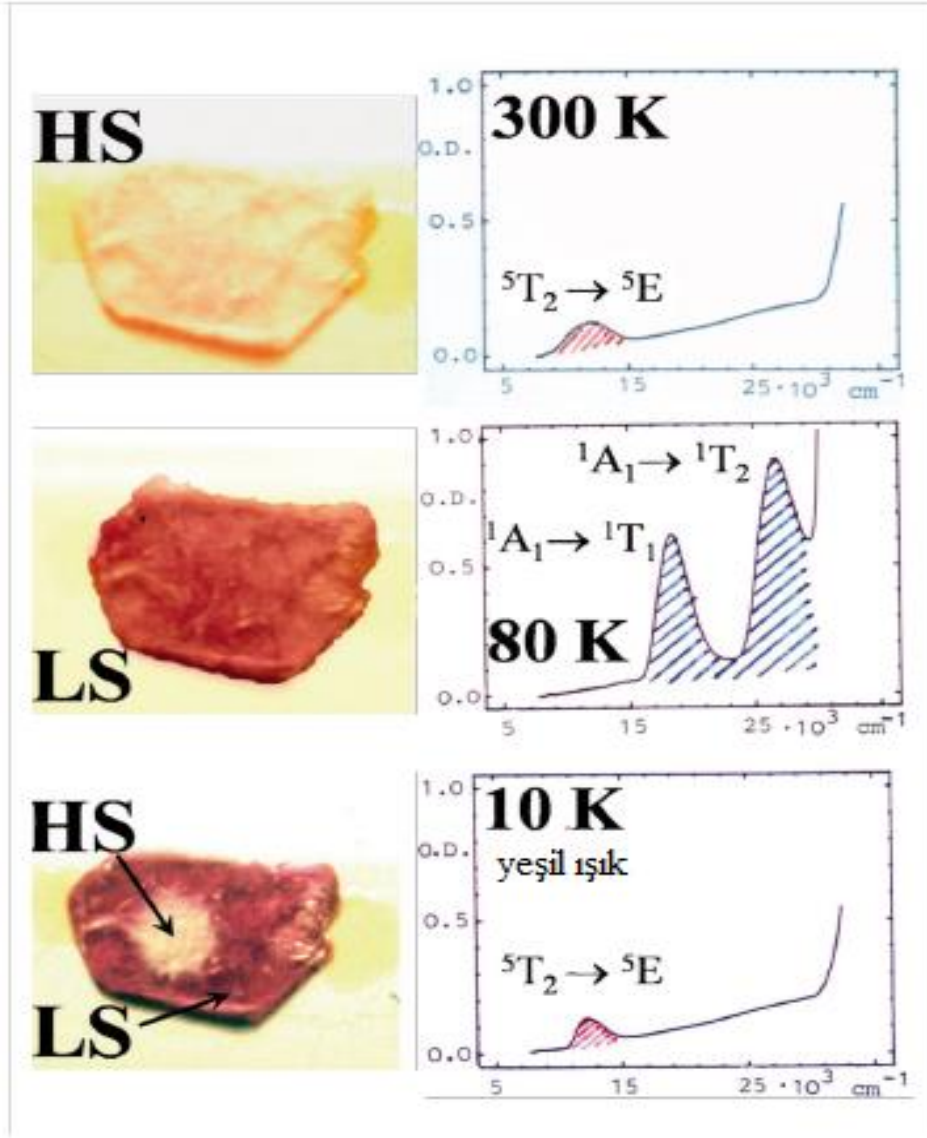


**Şekil 5.31** :  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{PM} - \text{L})_2(\text{NCS})_2]$  bileşiklerinde spin crossover [10].

(a) moleküler yapı ve (b) Standart ortamın basıncındaki toz numunelerin sıcaklığının T fonksiyonu olarak HS molar fraksiyonu  $\gamma_{\text{HS}}$ . Kısaltmalar: PM = *N*-(2-pyridylmethylene), DMA = 2,6-dimethylaniline, A = aniline, AzA = 4-(phenylazo)aniline, BiA = 4-aminobiphenyl, PEA = 4-(phenylethynyl)aniline.

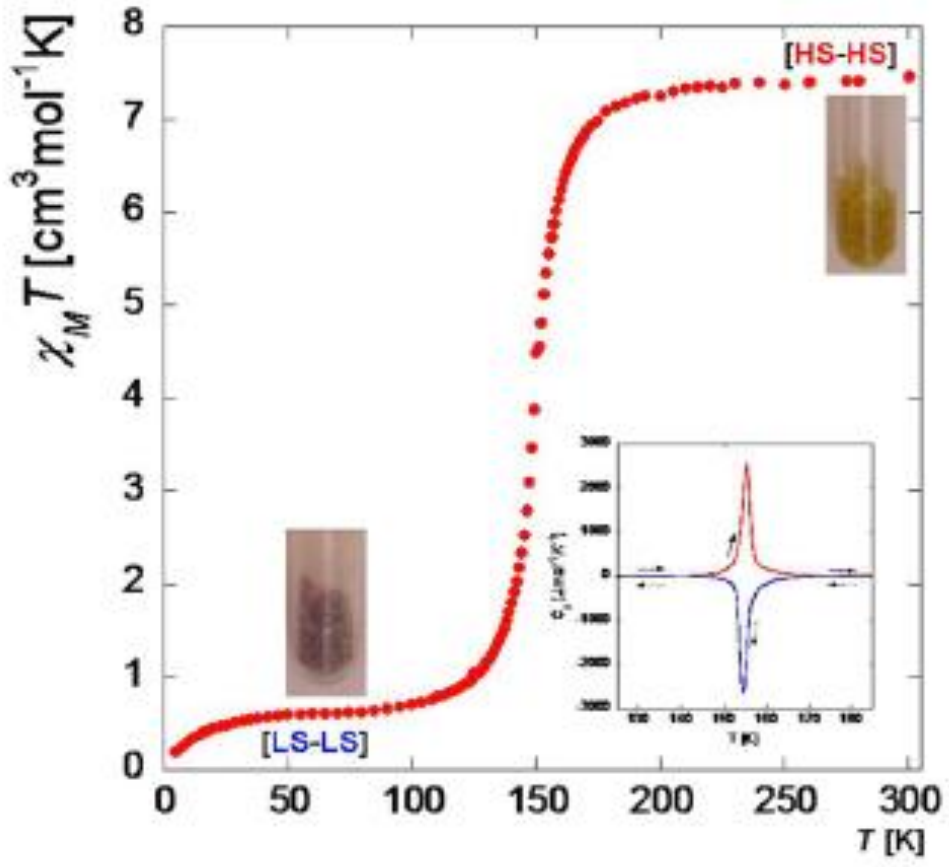
AZA'nın kendisi, standart ortam basıncı altında ve 44 K'nin altında LIESST; 184 K'de ise kademeli bir LS  $\leftrightarrow$  HS termal spin geçişine uğrar.

Termokromizm, neredeyse tüm SCO bileşiklerinde termal ST ile birlikte gelen tipik bir özelliktir. Renk değişimi, UV-vis bölgesinde sıcaklığa bağlı optik spektroskopi ile kolayca izlenebilir. Elektrik dipol (E1) ligandı ilgili alan geçişleri (d-d geçişleri) parite yasaktır ancak spine izin verilir ve özellikle LS durumunda yoğun renklenmeye neden olabilir. Örneğin; tetrazol ve triazol ligandları ile demir(II) bileşikleri HS durumunda zayıf renkli veya neredeyse beyaz ancak LS durumunda mordur. Bu tür ligand alan geçişleri iyi çözülmüşse, daha yoğun parite ve spine izin verilen yük transfer bandlarıyla gizlenmemişse UV-görünür bölgede kaydedilen optik spektrum dahil olan iki spin durumunu iyi ayırt eder ve bu nedenle ST fenomenini niteliksel ve niceliksel olarak takip etmek için kullanılabilir. emilim bantlarından birinin Sıcaklığa bağlı alan kesirlerinden ST eğrisi  $\gamma_{HS(T)}$ 'yi oluşturabilir. Şekil 5.32'de bir örnek gösterilmektedir.  $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$  (ptz = 1-propiltetrazol) SCO bileşiğinin tek bir kristalinin optik spektrumu (UV-vis) 300 K ve 80 K'da kaydedildi.



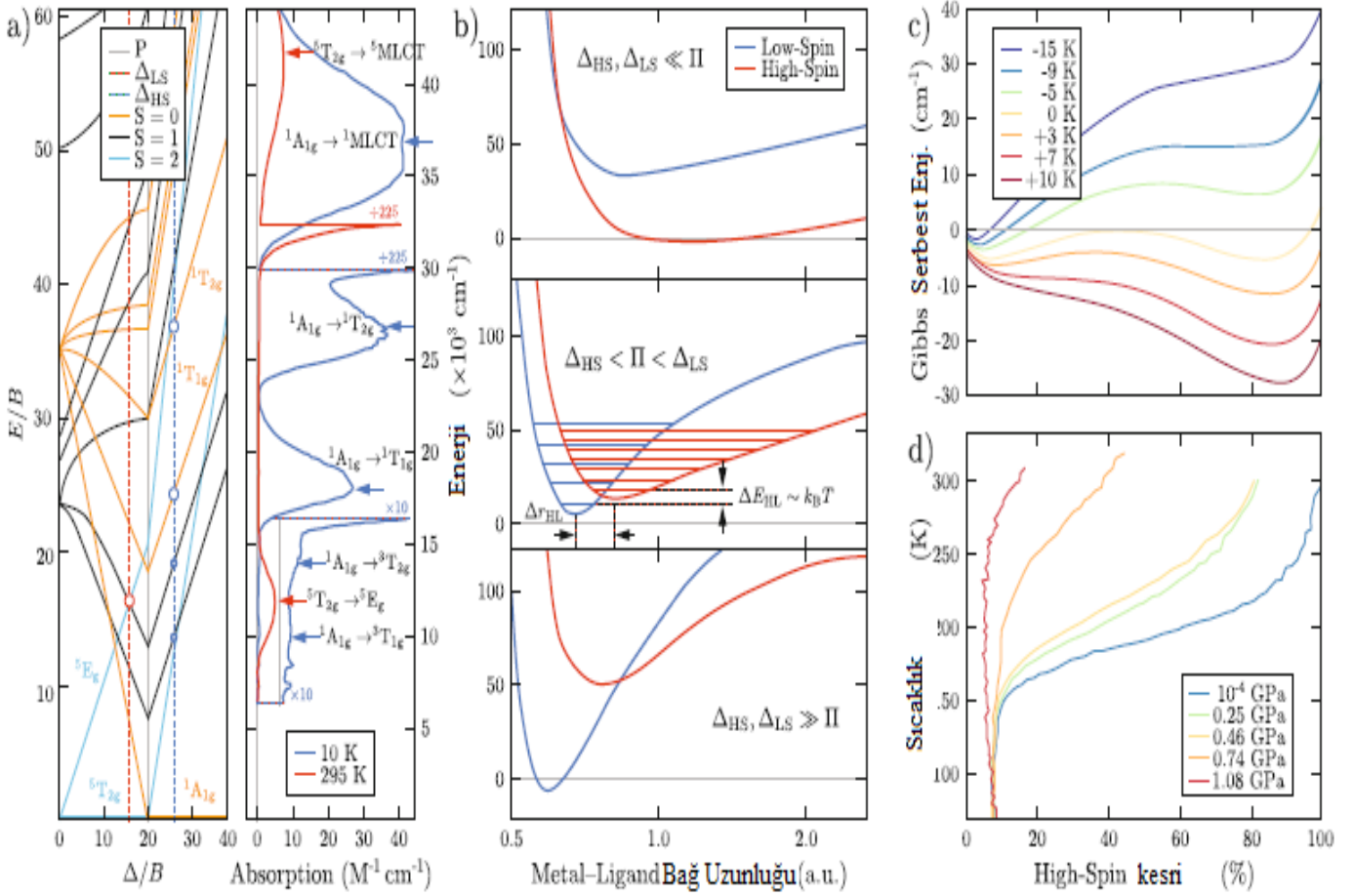
Şekil 5.32 :  $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$  ( $\text{ptz} = 1\text{-propiltetrazol}$ ) bileşiğinin spin-crossover tek kristal UV-vis spektrumları [11].

300 K'da kristal beyaz ve HS durumunda. Spektrum  $12000 \text{ cm}^{-1}$ 'de zayıf bir  ${}^5\text{T}_2 \rightarrow {}^5\text{E}$  bandı gösteriyor. 135 K'de LS durumunda spin geçişi, koyu renk yer alır. 80 K'da kristal kırmızı-mor'dur. spektrum, iki spin izin verilen d-d bandını gösterir, bunlar;  $20000 \text{ cm}^{-1}$ 'in üzerinde  ${}^1\text{A}_1 \rightarrow {}^1\text{T}_1$  ve  ${}^1\text{A}_1 \rightarrow {}^1\text{T}_2$ 'dir. LS durumu, yeşil ışıkla ışınlama yoluyla uzun ömürlü yarı kararlı HS durumuna geri döndürülebilir. Optik spektrum 10 K'da kaydedilen yine tipik HS bandını gösterir. Bu LIESST etkisi olarak bilinen gözlemdir.



Şekil 5.33.  $\chi_{MT}$ 'nin T'ye karşı sıcaklığa bağımlılığı [HS–HS]'den [LS–LS] çiftlerine dik bir spin geçişi [11].

Tüpler, oda sıcaklığında sarıdan sıvı nitrojen sıcaklığında bordoya renk değişimi gösterir.



**Şekil 5.34** : SCO'nun mekanizması [10].

(a)  $d^6$  elektron sistemi için Tanabe-Sugano diyagramı. Bu diyagram, ligand alan bölünmesinin ( $\Delta$ ) bir fonksiyonu olarak temel duruma göre çeşitli elektronik durumların enerjisini gösteriyor.  $E$ ,  $\Delta$  Racah parametresi  $B$ 'ye normalize edilir ve ilgili durumların Mulliken terim sembolüyle etiketlenir. Sağ panel LS ve HS durumlarında  $[\text{FeII}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$  tek kristalinin UV-Vis absorpsiyon spektrumunu gösterir ( $T_c = \text{K}$ ,  $\text{ptz} = 1\text{-propyl-1H-tetrazole}$ ). (b) farklı ligand alanı koşulları altında ve metal-ligand bağ uzunluğunun bir fonksiyonu olarak LS ve HS durumlarının moleküler potansiyelinin adyabatik şematiği; HS durumunun durumlarının daha yüksek yoğunluğu vurgulamak için titreşimsel enerji seviyeleri çizilmiştir. (c) Yüksek spin kesrin  $\chi_{\text{HS}}$ 'nin bir fonksiyonu olarak Gibbs serbest enerjisi  $G$  ve bir Ising tipi SCO etkileşim modelinden hesaplanan,  $T_c$ 'ye göre sıcaklık  $T$ . (d) Artan dış basınç altında  $\text{FeII}(\text{PM-AzA})_2(\text{NCS})_2$ 'nin termal SCO'su.



## 6. SONUÇ

Tüm d orbitallerinde olduğu gibi 3 d orbitaleri de 5'li dejeneredir. Yani serbest iyonda elektronların gezdiği bölgeleri temsil eden 5 farklı fonksiyon aynı enerjiye sahiptir. Bu foksionlarda elektronlar ikamet etmeye başlayınca toplam enerjiyi minimum etme koşulları devreye girer. Bunlar da bilindiği gibi Pauli dışarlama ilkesi ve Hund kurallarını içerir. Ancak eğer iyon serbest değil de bir ortam içerisinde ise durum biraz değişebilir. Bilindiği gibi d elektronları ortamdaki ligantların elektron bulutları ile etkileşir ve dolayısı ile de bu dejenerelik bozulur. Oluşan yapının geometrisine bağlı olarak dejenerelik azalır. Kristal alan kuramının temelinde d orbitallerinin enerji seviyelerinin ve şekillerinin bir dış ligand alanı tarafından değişikliğe uğraması yatar.

Böyle bir durumda elektronların orbitallere yerleşmesi ister istemez serbest iyona göre farklılıklar gösterecektir. Eğer d orbitalleri tamamen dolu değil ise, daha düşük enerji seviyesinde hareket eden bir elektron uygun bir foton soğurarak daha yüksek enerjili duruma geçebilir. Bu geçişler sadece d orbitalleri için değil, ligandan metale ve metalden liganda da olabilir. Tüm bu geçişler genellikle görünür bölgeye düştüğünden çoğu bileşiklerin renklerinin nedeni bu geçişlerdir.

Genellikle metalin d elektronları arasındaki geçişler ligand-metal ya da metal-ligand geçişlerinden farklılıklar gösterir. Bu farklılıklar sadece frakans bazında değil aynı zamanda soğrulma şiddeti bakımında da farklılıklar gösterir. Genellikle d-d geçişlerinde operatif olan seçim kuralları ligand-metal veya metal-ligand geçişlerinde operatif olmayacaktır. Bu da özellikle soğrulma spektumunda çok büyük absorpsiyon farklılıklarının doğmasına neden olacaktır.

Elektronlar tam dolu olmayan d yörüngesine yerleşmeye başlarken serbest iyona göre farklılıklar gösterecektir. Biraz önce de değindiğimiz gibi iki enerji seviyesi arasındaki farka göre Hund kuralında sapmalar gözlemlenebilecektir. Bu durum  $d^4-d^7$  elektronunu içeren metalallerde karşılaşılan bir durumdur. Sıcaklık vb.basit bir dış fiziksel etki ile  $d^4-d^7$  bileşiklerinde HS-LS geçişleri gözlenmesi yaygındır ve magnetik alınganlık ölçümlerinde bu durum gözlemlenbilir. Oktahedral bir alan içinde yer alan  $Fe^{+2}$  ve  $Fe^{+3}$  bileşiklerinde SCO yaygın biçimde gözlenmiştir ve bu sistemlerdeki geçişleri gözlemek için Mössbauer spektroskopisinden de yaygın olarak faydalanılır.

Geçiş metal bileşiklerindeki spin-durum değişiklikleri ile kristal yapı parametreleri arasındaki korelasyonlar, birleştirilmiş manyeto-yapısal faz geçişlerinin uygulanması için büyük önem taşımaktadır. Bu bileşikler tek ya da iki metal merkezli olabileceği gibi birden

çok boyutta periyodik yapılar şeklinde de olabilir. Çoğunlukla sıcaklık gibi bir fiziksel bir uyarıcı ile tetiklenen spin durum değişimi koordinasyon bileşiğinin fiziksel yapısını da etkilemektedir. Özellikle bağ uzunluklarındaki değişimler veya yapısal bozulmalar ( bu tür etkiler hassas bir x ışını difraksiyonu ile kolaylıkla gözlemlenebilir) manyetik özelliklerdeki değişimler eşlik etmektedir.

SCO bileşiklerinin fiziksel özelliklerinin değişiminin anlaşılması ve bu değişimler altında yatan teorinin geliştirilmesi, bu bileşiklerin teknolojik uygulamaları açısından da büyük önem taşımaktadır. Bu tür bileşiklerinin moleküler elektronik ve veri işleme teknolojilerinde birçok potansiyel uygulama alanı mevcuttur. Oda sıcaklığında ve yüksek duyarlılıkta çalışan moleküler anahtarlar için SCO komplekslerinin kullanımı gibi uygulamaların yakın gelecekte kullanma ihtimali yüksektir. Analiz tekniklerindeki gelişmeler, artan bilgisayar gücü ve fiziksel boyutlardaki küçülme SCO çalışmalarına da yansımıştır. Geleneksel katıhal fiziği uygulamaları boyutsal küçülmenin fiziksel sınırlarına ulaşmak üzeredir ve bu nedenle elektronik ve bilişim sistemlerinin nano düzeyde moleküle uygulamaları popüler bir çalışma alanıdır.

SCO çalışmalarında yeni aşama var olan bileşiklerin karakterizasyonuna ek olarak yeni materyaller tasarlanması ve bu materyallerin sentezlenmesidir. Bu konu hakkında gelecekteki araştırmalar için önemli bir seçenek bilgisayar destekli hesaplamalardır.

Bu inceleme bağlamında, uzay grubu simetrisinde bir değişiklik içeren SPT'lere odaklandık. Yukarıda ele alınan birkaç örnek, bu SPT'lerin; SCO sırasında meydana gelen yapısal organizasyondaki ani değişikliklerle ilişkili olanlar olarak sınıflandırılmasına izin verir ( yani, bağ uzunluğundaki değişiklikler uyumlu simetriyi kıran atomik yer değiştirmelere yol açar). SPT'ye bağlı ani bir SCO durumu sağlayan bu SPT'lerin yalnızca birinci sınıftır ve bu nedenle, ferroelektriklik veya optik doğrusal olmama gibi simetri kırılmasına dayanan başka bir işlevsellik sergileyebilen SCO malzemelerinin tasarımıyla özellikle ilgilidir. Bu derlemenin, bu problemlerle ilgilenen araştırmacılara, bu tür materyallerin olası tasarımlarını ve uygulamalarını keşfetmeleri için bir ivme sağlayacağını umuyoruz.

Bu tezde kullanılan bileşiklere ait UV verileri için literatür taraması yapılmıştır fakat literatürde, tezde kullanılan bileşiklere ait UV değerleri bulunamamıştır. Bu nedenle, bu tez orijinallik taşımaktadır.

## KAYNAKLAR

- [1] **Atkins P., Johns L.**, Chemical Principles;5th Edition; Pages; F19, 692, 115
- [2] **Shriver D.F., Atkins P.W., Çeviri: Özkar S.**, Anorganik Kimya; 3.baskı; Pages; 193, 194, 100,101
- [3] **Shatruk M.**, Spin Crossover in Transition Metal Complexes; October 7-11, 2012; Pages; 5, 8, 9, 11, 12, 13,
- [4] **İçbudak H.**, Koordinasyon Bileşiklerinde Kimyasal Bağ, 08 Ağustos 2021,  
[https://avys.omu.edu.tr/storage/app/public/icbudak/62376/  
Koordinasyon\\_bile%C5%9Fikleri\\_2\\_2020.pdf](https://avys.omu.edu.tr/storage/app/public/icbudak/62376/Koordinasyon_bile%C5%9Fikleri_2_2020.pdf)
- [5] **Gütlich P., Garcia Y., Goodwin H. A.**, Spin crossover phenomena in Fe(II) complexes, 4th October 2000,
- [6] **Özden S., Ertan R.**, Farmasötik Kimya Pratikleri, 1.baskı, Page; 34.
- [7] **Çınar Z.**, Kuantum Kimyası, 1. baskı, Page; 147.
- [8] **Dios A.**, Crystal Field Theory, , 08 Ağustos 2021,  
<https://www.slideserve.com/gilon/c-r-y-s-t-a-l-f-i-e-l-d-t-h-e-o-r-y>
- [9] **Shatruk M., Phan H., Chrisostomo B. A., Suleimenova A.**, Symmetry-breaking structural phase transitions in spin crossover complexes; (2014); Pages; 2, 5, 6, 7, 8,9, 10,
- [10] **Liu L.C.**, Chemistry in Action: Making Molecular Movies with Ultrafast Electron, February 12, 2002, Pages; 113,133
- [11] **Gütlich P., Gaspar A.B., Garcia Y.**, Spin state switching in iron coordination compounds; (2013); Pages; 5, 21,
- [12] **Baker, W. A., Bobonich, H. M.** Inorg. Chem. 3, Page; 118 (1964)
- [13] **Lindoy, L F., Livingstone, S. E.** Coord. Chem. Rev. 2, Page; 173 (1967)
- [14] **Barefield, F. IC, Busch, D. H., Nelson, S. M.** Quart. Rev. 22, 457 (1968)
- [15] **König, E.** Coord. Chem. Rev. Pages; 3, 471 (1968)
- [16] **Martin, R. L., White, A.** I-L in Transition Metal Chemistry, Vol 4 (R. L Carlin (ed.)) Marcel Dekker, Inc, New York 1968, Page; 113
- [17] **Sacconi, L.** Pure Appl Chem. 27, Page; 161 (1971)
- [18] **König, E.** Bet. Bunsenges. phys. Chem. Pages; 76, 975 (1972)
- [19] **Morassi, R., Bertini, I., Sacconi, L.** Coord. Chem. Rev. Pages; 11, 343 (1973)
- [20] **König, E., Ritter, G.** In: Mössbauer Effect Methodology, Vol. 9 (I.J. Gruverman, C. W. Seidel, D. IC Dieterly (eds.)) Plenum Press, New York-London 1974, Page; 3

- [21] **Goodwin, H. A.** *Coord. Chem. Rev.* Pages; 18, 293, (1976)
- [22] **Gütlich, P.** *J. Physique* 40 (No. 3) Colloque C2, C2-378, (1979);
- [23] **Maehado, A. A. S. C.** *Rev. Port. Quim.* 13, ; Pages; 14, 65 (1972)
- [24] **Bressler C., Chergui M.** Ultrafast X-ray absorption spectroscopy. *Chem. Rev.* Page; 104, (2004)
- [25] **Bressler C., Chergui M.**, Molecular structural dynamics probed by ultrafast X-ray absorption spectroscopy, ” *Annu. Rev. Phys. Chem.* Pages; 61, 263,282, (2010)
- [26] **Bressler C., Chergui M.**, Exploiting EXAFS and XANES for time-resolved molecular structures in liquids. *Z. Kristallogr.*,Pages; 223, 307, 321, (2008)
- [27] **Bressler C., Milne C, Gawelda W, Chergui M.** Femtosecond XANES study of the light-induced spin crossover dynamics of an iron(II) complex. *Science* 323, 489–492 (2009).
- [28] **Gütlich, P., Hauser, A.** In *Inorganic Electronic Structure and Spectroscopy*; Solomon, E. I.; Lever, A. B. P., Eds.; Wiley: New York, Vol. 2, Page; 575,( 1999)
- [29] **Gütlich, P.; Garcia, Y.; Goodwin, H. A.** *Chem. Soc. Rev.*,Pages; 29, 419,427. (2000).
- [30] **Gütlich, P.; Goodwin, H. A.** Electronic Spin Crossover. In *Comprehensive Coordination Chemistry II*; McCleverty, J. A.; Meyer, T. J., Eds.; Elsevier, Pages; 421, 426, (2004)
- [31]. **Gütlich, P.; Garcia, Y.; Spiering, H.** Spin Transition Phenomena. In *Magnetism: Molecules to Materials IV*; Miller, J. S.; Drillon, M., Eds.; Wiley-VCH Verlag: Weinheim, Germany, Pages; 271–344, (2003).
- [32] **Gütlich, P.; Goodwin, H. A.,** Eds. *Spin Crossover in Transition Metal Compounds I–III*; *Top. Curr. Chem.*, Vol. 233, 234, 235; Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, New York, (2004).
- [33] **Goodwin, H. A.** Spin Crossover in Cobalt(II) Systems. *Spin Crossover in Transition Metal Compounds II*; *Top. Curr. Chem.*, Vol. 234; Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, New York, Page; 23–47, (2004)
- [34] **Thies, S., Bornholdt, C., Köhler, F., Sönnichsen, F. D., Näther, C, R.** *Chem.–Eur. J.* , Page;16, (2010).
- [35] **Venkataramani, S., Jana, U., Dommaschk, M., Sönnichsen, F. D., Tucek, F.; Herges, R.** , Pages; 331, 445–448, (2011).

- [36] **Gütlich, P.** Z. Anorg. Allg. Chem., Pages; 638, 15–43. (2012).
- [37] **Boinnard, D., Bousseksou, A., Dworkin, A.,**Inorg. Chem., Pages; 33, 271–281, (1994).
- [38] **Bousseksou, A., Salmon, L., Varret, F.,** Chem. Phys. Lett., Pages; 282, 209–214, (1998).
- [39] **Weber, B., Kaps, E, Achterhold, K., Parak, F. G.** Inorg. Chem., Pages; 47, 487–496, (2008).
- [40] **Alfredo T-F, Whetten RL, and Miguel J-Y.** Ligand Effects on the Structure and the Electronic Optical Properties of Anionic Au<sub>25</sub>(SR)<sub>18</sub> Clusters. J Phys Chem C; Page; 117, (2013).
- [41] **Kitchin JR, Nørskov JK, Barteau MA, and Chen JG.** Role of Strain and Ligand Effects in the Modification of the Electronic and Chemical Properties of Bimetallic Surfaces. Phys Rev Lett, (2004)
- [42] **Cotton FA, Carlos AM, Walton RA.** Multiple Bonds between Metal Atoms. Springer-Verlag New York, (2005).
- [43] **Brill AS.,** Transition Metals in Biochemistry. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (1977).
- [44] **Poblet JM, López X.,**DFT modelling of complex materials: towards the understanding of electronic and magnetic properties of polyoxometalates. Chem Soc Rev, Pages; 32, 297-308, (2003).
- [45] **Ohkoshi S-I, Imoto K, Tsunobuchi Y, Takano S and Tokoro H.** Light-induced spin-crossover magnet. Nature Chem., Pages; 3, 564–569, (2011).
- [46] **Mazin II and Singh DJ.,** Electronic structure and magnetism in Ru-based perovskites. Phys Rev B, Page; 56, (2006).
- [47] **Spain EM and Morse MD.,** Bond strengths of transition-metal dimers: titanium-Vanadium (TiV), vanadium dimer, titanium-cobalt (TiCo), and vanadium-nickel (VNi). J Phys Chem; Page; 96, (1992)
- [48] **Ditchfield R.** Molecular Orbital Theory of Magnetic Shielding and Magnetic Susceptibility. J Chem Phys, Page; 56, (1972).

- [49] **Maki K.**, Effect of Pauli Paramagnetism on Magnetic Properties of High-Field Superconductors. *Phys Rev*, Page; 148, (1996).
- [50] **Manfred R.**, Challenges in Molecular Structure Determination. Friedrich-Schiller-Universität Jena, Springer, Page; 24, (2012).
- [51] **Launay J-P, Verdaguer M.**, Electrons in Molecules. From Basic Principles to Molecular Electronics, Oxford University Press, Oxford, Page; 12, (2013).
- [52] **König E and Madeja K.**, Unusual magnetic behaviour of some iron(II)–bis-(1,10-phenanthroline) complexes. *Chem Comm*, Pages; 3, 61-62, (1966).
- [53] **Hauser A.** Ligand field theoretical considerations. *Top Curr Chem*, Pages; 49, (2004).
- [54] **Scepaniak JJ, Harris TD, Vogel CS, Sutter J, Meyer K, and Smith JM.** Spin Crossover in a Four-Coordinate Iron(II) Complex. *J Am Chem Soc.*, Page; 13, (2011).

## **ÖZGEÇMİŞ**

**Ad-Soyad** : Evren TURAN

### **ÖĞRENİM DURUMU:**

**Lisans** : 2003, İnönü Ü., Eğitim Fak., Fen Bilgisi Öğrt.

**Yüksek Lisans** : 2006, Fırat Ü., Fizik, Yüksek Enerji ve Plazma Fiziği.

### **MESLEKİ DENEYİM:**

2008-2021 çeşitli ortaokullarda öğretmenlik yaptı.