



T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI SCHİFF BAZI GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİNİN ESR İLE İNCELENMESİ

Miraç Şafak YAVAŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ağustos-2015
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Miraç Şafak YAVAŞ

Tarih: 03/09/2015

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BAZI SCHİFF BAZI GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİNİN ESR İLE İNCELENMESİ

Miraç Şafak YAVAŞ

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ülkü SAYIN

2015, 77 Sayfa

Jüri
Doç. Dr. Ülkü SAYIN
Prof. Dr. Ayhan ÖZMEN
Doç. Dr. Ercan TÜRKKAN

Bu çalışmada schiff bazı ligantları ile oluşturulan VO^{2+} ve Cu^{2+} geçiş metal komplekslerinin moleküler yapıları Elektron Spin Rezonans (ESR) tekniği ile 298 K ve 123 K sıcaklığında incelenmiştir. ESR spektrumlarından paramanyetik merkezlerin spektroskopik yarılma çarpanları, g, ve aşırı ince yapı sabitleri, a, hesaplanmıştır.

VO^{2+} iyonu ile oluşturulmuş komplekslerde; çiftlenimsiz elektron spin dağılımının eksenel simetrik yapıda olduğu, çiftlenimsiz elektronun d_{xy} taban durum enerji seviyesine yerleştiği ve yapıların oktahedral alandan tetragonale bozulduğu belirlenmiştir. Bunun yanı sıra incelenen oxovanadyum komplekslerinin ML_5 kompleks yapı gösterimine uyacak şekilde merkez atomun 5 ligand bağı kurarak kare piramit yapıda olduğu tespit edilmiştir. Cu^{2+} iyonu ile oluşturulmuş komplekslerde; yerel simetrilerin ortorombik olduğu, çiftlenimsiz elektronun $d_{x^2-y^2}$ taban durumuna yerleştiği, M-L bağlarının kovalent karakterde olduğu, değiş tokuş etkileşmesinin ihmal edilecek kadar küçük olduğu, numunelerden N-, O- verici ligant sayısı az olanların kare düzlem yapıda, fazla olanların ise kısmen tetrahedral yapıya bozunmuş kare düzlem yapıda olduğu belirlenmiştir. İncelenen tüm Cu^{2+} geçiş metal komplekslerinin 4 liganta (ML_4) sahip olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: ESR**,** Metal Kompleksler, Schiff Bazlar, Cu^{2+}, VO^{2+}

ABSTRACT

MS THESIS

INVESTİGATİON OF SOME SCHİFF BASE METAL COMPLEXES BY ESR

Miraç Şafak YAVAŞ

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELÇUK UNIVERSITY
DEPARTMENT OF PHYSİCS
Advisor: Ass. Prof. Ülkü SAYIN

2015, 77 Pages

Jury
Ass. Prof. Ülkü SAYIN
Prof. Dr. Ayhan ÖZMEN
Ass. Prof. Ercan TÜRKKAN

In this study molecular structure of VO^{2+} and Cu^{2+} schiff base metal complexes were investigated at 123 K and 298 K temperature by Electron Spin Resonance (ESR). Spectroscopic splitting factors, g, and hyperfine coupling constants of paramagnetic centers were calculated from ESR spectra.

It is determined that VO^{2+} schiff base metal complexes have axial symmetry and unpaired electron locate at d_{xy} ground energy state. The structures are tetragonally distorted from octahedral crystal symmetry. Oxovanadium complexes have five ligands at ML_5 form and square pyramidal geometry.

Cu^{2+} schiff base complexes have orthorombic symmetry and unpaired electron locolized at $d_{x^2-y^2}$ ground state. The M-L metal ligand bonds have covalent character, the exchange interaction is negligible. The complexes with few N-, O- donor ligand have square planar geometry while complexes with more have small tetrahedral distorted square planar geometry. It was determined that all Cu^{2+} schiff base metal complexes investigated have four ligands at ML_4 form.

Keywords: ESR**,** Metal Complexes, Schiff Base, Cu^{2+}, VO^{2+}

ÖNSÖZ

Bu çalışma ile geçiş metal iyonu katkılandırılmış Shiff bazı ligantlı kompleks yapıların ESR tekniği ile incelenmesi amaçlanmıştır. Bu doğrultuda çalışmada geçiş metal iyonları, geçiş metal iyonu katkılandırılmış kompleks yapılar ve kristal alan teorisi, ESR tekniği ve shiff bazları konusunda bilgi verilmesinin yanında ligandı schiff bazı olan Cu^{2+}, VO^{2+} katkılı kompleks yapıların ESR tekniği ile incelemeleri yer almaktadır.

Bu çalışmamın hazırlanması süresince yardımlarını esirgemeyen başta Danışmanım Doç. Dr. Ülkü SAYIN' a, Kimya Bölümünden Doç. Dr. Mustafa ŞAHİN' e, yüksek lisans arkadaşlarıma ve eşime teşekkürü bir borç bilirim.

Miraç Şafak YAVAŞ

KONYA-2015

İÇİNDEKİLER

ÖZET iv

ABSTRACT v

ÖNSÖZ vi

İÇİNDEKİLER vii

1. GİRİŞ 1

2. GEÇİŞ METAL İYONLARI 3

2.1. d – orbitali 5

3. GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİ ve KRİSTAL ALAN TEORİSİ 6

3.1. Oktahedral Kompleksler 7

3.2. Tetrahedral Kompleksler 9

3.3. Kare Düzlem Kompleksler 10

3.4. Kristal Alan Yarılma Enerjisinin Hesaplanması ve Renklilik 11

3.5. Kristal Alan Komplekslerinin Simetrilerinin Bozulması 12

3.5.1. Tetragonal Bozulma 13

3.6. Düşük ve Yüksek Spin Durumları 16

3.6.1. Elektron Çiftleşme Enerjisi 17

3.6.2. **Δo** Enerjisini Etkileyen Faktörler 18

4. ELEKTRON SPİN REZONANS SPEKTROSKOPİSİ 19

4.1. Açısal Momentum ve Manyetik Moment 19

4.2. Serbest Elektronun Dış Manyetik Alanla Etkileşimi 21

4.3. g faktörü 23

4.4. Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi 26

4.4.1. Yönsemez A.İ.Y. Yarılması 29

4.4.2. Yönser A.İ.Y. Yarılması 30

4.4.3. A.İ.Y. Yarılmalarında Çizgi Sayısı ve Şiddeti 30

4.5. Spin Yörünge Etkileşmesinin Katmerliliğe Katkısı 32

4.6. Toz Örneklerin Spektrumlarının Hesaplanması 33

4.6.1. Kübik Simetri 33

4.6.2. Eksensel Simetri 34

4.6.3. Rombik simetri 34

5. SCHİFF BAZLARI 35

5.1. Schiff Bazı Metal Kompleksleri 36

5.2. Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Uygulamaları 37

5.3. Ligadı Schiff Bazı Olan Metal Komplekslerin ESR İle İncelenmesi 38

6. KULLANILAN SCHIFF BAZI LİGANTLARI 39

7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA 44

7.1. (VO^{2+}) KOMPLEKSLERİ 44

7.1.1. 13-10 (VO^{2+}) Kompleksi 44

7.1.2. 13-3 (VO^{2+}) Kompleksi 48

7.1.3. 7-3 (VO^{2+}) Kompleksi 53

7.2. (Cu^{2+}) KOMPLEKSLERİ 58

8. KAYNAKLAR 68

ÖZGEÇMİŞ 78

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

a	Aşırı ince yapı yarılma sabiti
β	Bohr manyetonu
i	Elektrik akım şiddeti
m_e	Elektronun kütlesi
S	Elektron spin açısal momentumu
m_s	Elektron spin manyetik kuantum sayısı
L	Elektron yörünge açısal momentumu
m_l	Elektron yörünge manyetik kuantum sayısı
I	Çekirdek spin açısal momentumu
$m_ı$	Çekirdek spin manyetik kuantum sayısı
e	Elektronun yükü
H	Hamiltoniyen
μ	Manyetik moment
β_N	Çekirdek manyetonu
g_e	Serbest elektronun g faktörü
g	Spektroskopik yarılma faktörü
H	Manyetik alan
J	Atomun toplam açısal momentum
λ	Spin-yörünge etkileşme terimi
A	Aşırı ince yapı parametresi
ħ	İndirgenmiş Planck sabiti
G	Değiş tokuş etkileşmesi
P	Dipolar etkileşme katsayısı
f	Tetrahedral bozulmanın deneysel göstergesi
R	Ortorombik simetri taban durum parametresi
AİY	Aşırı ince yapı
ESR	Elektron spin rezonans

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Periyodik Tablo 3

Şekil 2.2. d orbitalleri 6

Şekil 3.1. Oktahedral kompleks molekül yapısı 8

Şekil 3.2. Oktahedral komplekslerin kristal alan yarılması 8

Şekil 3.3. Tetrahedral komplekslerin molekül yapısı 9

Şekil 3.4. Tetrahedral komplekslerin kristal alan yarılması 9

Şekil 3.5. Kare düzlem komplekslerin molekül yapısı 10

Şekil 3.6. Kare düzlem komplekslerin kristal alan yarılması 10

Şekil 3.7. Oktahedral geometrili komplekslerde görünür bölgede gerçekleşen d-d geçişleri 12

Şekil 3.8. Jahn-Teller olayı ve tetragonal bozulma 14

Şekil 3.9. Tetragonal bozulma ve kare düzlem kompleks oluşumu 15

Şekil 4.1. v hızı ile dönen q yüklü parçacığın manyetik dipolü 20

Şekil 4.2. Enerji seviyelerinin dış manyetik alanda yarılması 22

Şekil 4.3. Soğurma sinyalinin birinci türevi 23

Şekil 4.4. Serbest elektronun H manyetik alanı içinde spin, yörünge ve toplam açısal momentum vektörleri ve toplam manyetik kuantum durumları 24

Şekil 4.5. 9,41756 GHz frekanslı mikrodalga ışınımında, 4,2 K sıcaklığında Fe^{+} ve Co^{2+}‘ ın MgO ‘daki ESR spektrumundan elde edilen g değerleri 26

Şekil 4.6. Elektron ve çekirdek manyetik momentlerinin etkileşimi 27

Şekil 4.7. S=1/2 ve I=0 için A.İ.Y. 28

Şekil 4.8. S=1/2 ve I=1/2 için A.İ.Y. 28

Şekil 4.9. S=1/2 ve I=1 için A.İ.Y. 28

Şekil 4.10. CH_2OH (Metanol)' ün ESR spektrumu 31

Şekil 4.11. Spin-Yörünge etkileşmesi sonucu oluşan enerji yarılmaları 33

Şekil 4.12. I=3/2 için kübik simetrik yapıdaki toz spektrumun görünümü 34

Şekil 4.13. I=3/2 için eksensel simetrik yapıdaki toz spektrumun görünümü 34

Şekil 4.14. I=3/2 için rombik simetrik yapıdaki toz spektrumun görünümü 35

Şekil 5.1. (a) Aldimin ve (b) Ketimin oluşum reaksiyonları 36

Şekil 5.2. Schiff bazlı vanadyum kompleksi için önerilen yapı 39

Şekil 5.3. Kompleks yapıların ESR spektrumları 39

Şekil 6.1. 7-3 ($C_{32}H_{22}N_2O$) ligantının açık formülü 40

Şekil 6.2. 13-3 ($C_{33}H_{24}N_2O$) ligantının açık formülü 40

Şekil 6.3.7-5 ($C_{25}H_{20}N_2O_3$) ligantının açık formülü 41

Şekil 6.4. 13-5 ($C_{26}H_{22}N_2O_3$) ligantının açık formülü 41

Şekil 6.5. 7-6 ($C_{30}H_{22}N_2O$) ligantının açık formülü 42

Şekil 6.6. 13-6 ($C_{31}H_{24}N_2O$) ligantının açık formülü 42

Şekil 6.7.13-10 ($C_{44}H_{34}N_4O_2$) ligantının açık formülü 43

Şekil 7.1. 13-10 (VO^{2+}) kompleksi toz maddesinin oda sıcaklığında ESR spektrumu . 44

Şekil 7.2. 13-10 (VO^{2+}) kompleksi DMSO çözeltisinde 123K sıcaklığında ESR spektrumu 45

Şekil 7.3. 13-10 (VO^{2+}) kompleksi DMSO çözeltisinde 123K sıcaklığında ESR sinyallerinin mikrodalga gücüne bağlılığı 46

Şekil 7.4. 13-10 (VO^{2+}) kompleksi 48

Şekil 7.5. 13-3 Schiff bazı ligantının açık formülü 48

Şekil 7.6. 13-3 (VO^{2+}) kompleksinin toz hali 49

Şekil 7.7. 13-3 (VO^{2+}) kompleksinin oda sıcaklığında toz ESR spektrumu 49

Şekil 7.8. 13-3 (VO^{2+}) kompleksinin 123 K sıcaklığında toz ESR spektrumu 50

Şekil 7.9. 13-3 (VO^{2+}) kompleksinin DMSO çözeltisinde 123 K sıcaklığında ESR spektrumu 51

Şekil 7.10. 13-3 (VO^{2+}) kompleksi DMSO çözeltisinde 123 K sıcaklığında ESR sinyallerinin mikrodalga gücüne bağlılığı 52

Şekil 7.11. 13-3 (VO^{2+}) kompleksinin açık formülü 53

Şekil 7.12. 13-10 (VO^{2+}) ve 13-3 (VO^{2+}) komplekslerinin ESR spektrumları 53

Şekil 7.13. 7-3 ligantının açık formülü 54

Şekil 7.14. 7-3 (VO^{2+}) kompleksinin toz hali 54

Şekil 7.15. Toz 7-3 (VO^{2+}) kompleksinin oda sıcaklığında ESR spektrumu 55

Şekil 7.16. 7-3 (VO^{2+}) kompleksinin DMSO çözeltisinde 123K sıcaklığında ESR spektrumu 56

Şekil 7.17. 7-3 (VO^{2+}) kompleksinin açık formülü 57

Şekil 7.18. 7-3 (VO^{2+}) kompleksi DMSO çözeltisinde 123K sıcaklığında ESR sinyallerinin mikrodalga gücüne bağlılığı 57

Şekil 7.19. KBr ile seyreltilmiş 7-3 (Cu^{2+}) kompleksinin 298 K sıcaklığında ESR spektrumu..... 62

Şekil 7.20. KBr ile seyreltilmiş 13-3 (Cu^{2+}) kompleksinin 298 K sıcaklığında ESR spektrumu..... 62

Şekil 7.21. 7-3 ve 13-3 (Cu^{2+}) komplekslerinin açık formülü..... 63

Şekil 7.22. KBr ile seyreltilmiş 7-5 (Cu^{2+}) kompleksinin 298 K sıcaklığında ESR spektrumu..... 63

Şekil 7.23. KBr ile seyreltilmiş 13-5 (Cu^{2+}) kompleksinin 298 K sıcaklığında ESR spektrumu..... 64

Şekil 7.24. 7-5 ve 13-5 (Cu^{2+}) komplekslerinin açık formülü..... 65

Şekil 7.25. KBr ile seyreltilmiş 7-6 (Cu^{2+}) kompleksinin 298 K sıcaklığında ESR spektrumu..... 65

Şekil 7.26. KBr ile seyreltilmiş 13-6 (Cu^{2+}) kompleksinin 298 K sıcaklığında ESR spektrumu..... 66

Şekil 7.27. 7-6 ve 13-6 (Cu^{2+}) komplekslerinin açık formülü..... 67

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 4.1. Bazı nokta simetrileri ve anizotrop g arasındaki ilişki 25

Tablo 4.2. Spin kuantum sayısı I=1/2 olan çekirdeklerden oluşan sistemde gözlenen spektrumların şiddet oranı ve çizgi sayısı (n: çekirdek sayısı) 30

Tablo 4.3. Spin kuantum sayısı I=1 olan çekirdeklerden oluşan sistemde gözlenen spektrumların şiddet oranı ve çizgi sayısı (n: çekirdek sayısı) 31

Tablo 7.1. (VO^{2+}) komplekslerinin ESR parametreleri 58

Tablo 7.2. 7-3 ve 13-3 bakır komplekslerinin ESR parametreleri 62

Tablo 7.3. 7-5 ve 13-5 bakır komplekslerinin ESR parametreleri 64

Tablo 7.4. 7-6 ve 13-6 bakır komplekslerinin ESR parametreleri 66

1. GİRİŞ

Manyetik Rezonans olayı manyetik momenti sıfırdan farklı olan maddelerin doğal frekansı (Larmor Frekansı) ile maddeye uygulanan elektromanyetik enerjinin sahip olduğu frekansın etkileşmesiyle oluşan bir olaydır.

Bu olayda madde ile elektromanyetik enerji etkileşiminin sonuçlarının spektroskopik incelenmesi söz konusudur. Kullanılan spektroskopik sistemde etkileşme, mikrodalga enerjisi ile çiftlenimsiz elektronun manyetik momenti arasında gerçekleşiyorsa Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) spektroskopisi veya Elektron Spin Rezonans (ESR) spektroskopisi, radyofrekans (RF) enerjisi ile çekirdek manyetik momenti arasında gerçekleşiyorsa Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) spektroskopisi adını alır. Bu yöntemlerin her ikisi de incelenen maddelerin manyetik, elektronik ve yapısal özelliklerinin araştırılması amacıyla kullanılmaktadır.

ESR de paramanyetik özellikteki moleküller kuvvetli manyetik alana konulduğunda elektron spinleri manyetik alanla etkileşerek belli bir yönelim kazanırlar. Bu yönelmeler farklı enerji seviyelerinin doğmasına sebep olur. Bu enerji seviyeleri arasındaki enerji farkı elektromanyetik spektrumdaki mikrodalga bölgesine denk gelir. Bundan dolayı bu maddeye mikrodalga frekansında bir elektromanyetik dalga gönderildiği vakit elektronlar bu enerjiyi soğurur ve üst enerji durumuna geçer.

ESR spin geçişleri ile ilgilenir. Spin geçişleri dış manyetik alanın yanında, çekirdek spini sıfırdan farklı atomlar, elektronun yörüngesinden ve diğer paramanyetik merkezlerin oluşturduğu yerel manyetik alandan da etkilenirler. Bu nedenle ESR tekniği ile paramanyetik merkezin çevresi hakkında da bilgi edinilir. ESR tekniği ile;

1. Geçiş metallerini içeren yapılar
2. Katı, sıvı ve gaz fazındaki serbest radikaller
3. Katılardaki değişik nokta kusurları
4. Birden çok eşlenmemiş elektrona sahip sistemler

İncelenebilir (Demir, 2008). Ayrıca bu teknikle paramanyetik maddelerin yanında diyamanyetik özellikteki maddeler de çeşitli fiziksel ve kimyasal yöntemler sonucunda paramanyetik hale getirilerek incelenebilmektedir. Diyamanyetik özellikteki bir

maddeye, paramanyetik özellik kazandıran fiziksel ve kimyasal yöntemler aşağıdaki gibi sıralanır (Demir, 2008).

Fiziksel Yöntemler:

1. Yüksek enerjili fotonlarla ışınlama (γ, X ve UV)
2. Yüksek enerjili parçacıklarla ışınlama (e, p ve n)
3. Isıtma
4. Mekanik kuvvetler

Kimyasal Yöntemler:

1. Kimyasal reaksiyonlar
2. Spin etiketleme
3. Madde içine paramanyetik iyon katkılandırılması

Kristal içine geçiş metal iyonları katkılandırılarak oluşturulan paramanyetik merkezin özelliği ESR tekniği ile incelendiğinde, deneysel olarak spin-hamiltoniyen parametreleri belirlenir. Bu parametreler ile kristaldeki paramanyetik merkezin yerel simetrisi ve elektronik yapısı açıklanabilmektedir (Abragam ve Blaney, 1970 ; Wertz ve Bolton, 1972).

Bu çalışmada ligandı Schiff Bazı olan yapılara Cu^{2+} ve VO^{2+} geçiş metal iyonlarının katkılandırılması ile oluşan kompleks yapıların ESR tekniği ile incelemesi yapılmıştır. İncelenen yapıların spektrumlarından yararlanarak spin-hamiltonien parametreleri g ve A değerleri hesaplanmıştır. Spin-hamiltonien parametrelerinden yararlanarakta yapının yerel simetrisi, bağların kovalentlik derecesi, çiftlenimsiz elektronun bulunduğu orbital, yapının geometrisi, yapının bozulma durumu gibi özellikler tespit edilmiştir.

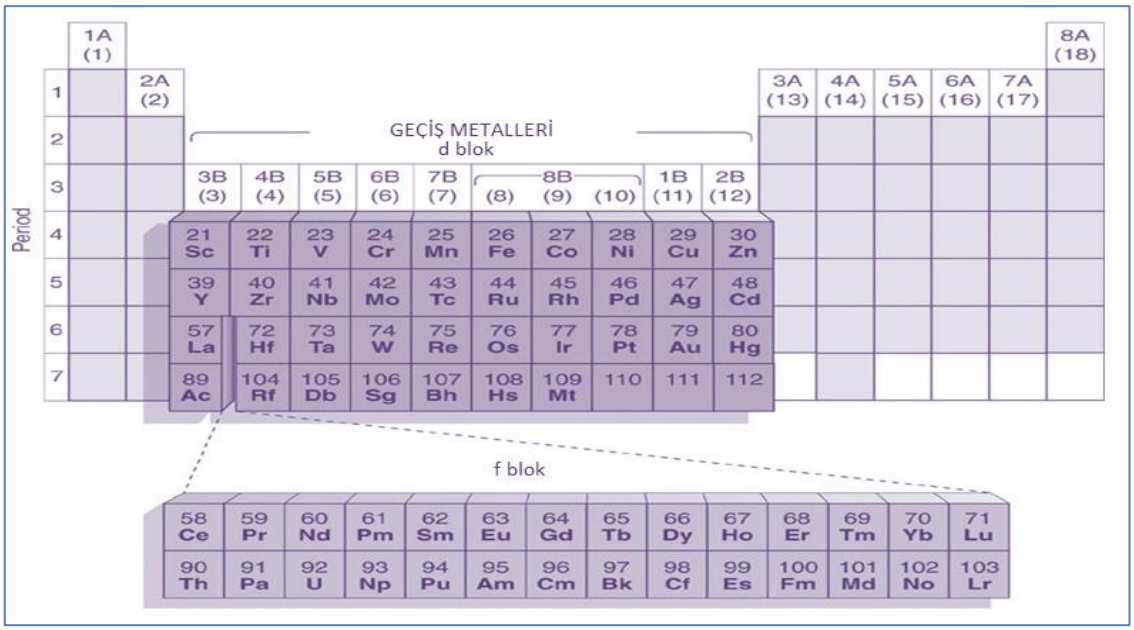
Çalışma için özellikle Schiff Bazları' nı seçmemizdeki amaç ise Schiff bazlarının ve metal komplekslerinin kullanım sahasının oldukça geniş olmasıdır.

Schiff bazları ve kompleksleri, kimyacılar kadar biyologlar, fizikçiler ve diğer bilim adamlarının da ilgisini çekmektedir. Literatürde Schiff bazı komplekslerinin biyolojik aktivite, manyetik özellik gibi davranışlarını inceleyen birçok yayın

bulunmaktadır (Ali, 2002; Stibrany, 2005; Ma, 2007; Kurtaran, 2005). Canlı yapısında, Schiff bazları üzerinden yürüyen bir çok biyokimyasal reaksiyon basamağı bilinmektedir (Kurtaran, 2005; Çelebier, 2004).

2. GEÇİŞ METAL İYONLARI

Periyodik tabloda 2A ve 3A arasında kalan B grubu elementlerine Geçiş Metalleri denir. Şekil 2.1 de gösterilmiştir. Geçiş elementleri iki ana grup arasında köprü görevi görür. Bundan dolayı bir çok açıdan ana grup elementlerine benzerdir. Yumuşaktır, işlenebilir, ısıyı ve elektriği iletir ve pozitif iyon halinde bulunur. Geçiş metalleri ana grup elementlerine göre oldukça elektronegatiftir ve bu şekilde kovalent yapılı bileşikler oluşturabilir (Bıyık, 2006).



Şekil 2.1. Periyodik Tablo

Geçiş metallerinde yarı dolu olan yörüngede elektronların spin bakımından bir kısmının çiftlenimsiz olması durumunda yapı paramanyetik özellik gösterir. Bu nedenle; periyodik tabloda d blok elementleri olan geçiş metalleri ESR incelemelerinin konusudur.

Diyamanyetik özellik gösteren kristaller içine geçiş metal iyonları, katkılandırıldığında kristal yapı paramanyetik özellik kazanır. Bu sayede paramanyetik özellikteki yapı ESR tekniği ile incelenebilir bir duruma gelir. Bu teknikle yapılan

inceleme neticesinde de paramanyetik merkezin yerel simetrisi ve elektronik yapısı açıklanabilir (Abragam ve Bleaney, 1970). Diyamanyetik yapılara katkılandırmada VO^{+2}, Cu^{+2}, Mn^{+2}, Cr^{+3} vb. gibi geçiş metal iyonları sıklıkla kullanılmaktadır (Avanesov ve ark., 2003; Garces ve ark., 2003; Shah ve ark., 2003; Zhou ve ark., 2003; Yerli ve ark., 2002; Kim ve ark., 2001; Liu ve ark., 1994; Misra ve Misrak, 1991; Chu, 1976).

Geçiş Metallerinin Temel Özellikleri;

1. Çoğunlukla birden fazla farklı yükseltgenme basamağında bulunabilirler.
2. Bileşikleri genelde renklidir.
3. Bileşiklerin çoğu paramanyetiktir.
4. Metal iyonlar değişik molekül veya iyonlarla kompleks bileşikler veya iyonlar oluşturabilir (http://euniversite.nku.edu.tr).

ESR de Geçiş Metal İyonlarının İncelenmesinin Ana Nedenleri:

1. Lokal simetrileri ve geometrileri anlaşılabilirdir. Ayrıca elektronik geçişleri kolay bir şekilde açıklanabilir.
2. Hazırlanmaları basittir ve kararlılıkları çok iyidir.
3. Geçiş metal özelliklerinin açıklanması enerjilerinin sıralanması ile ilgilidir. Bu enerjiler elektronlar arası itme enerjisi, spin-yörünge enerjisi, Zeeman enerjisi vs. olabilir.
4. Değişken değerlik alabilirler.
5. Pozitif yükseltgenme basamağına sahip geçiş metalleri negatif iyonlarla, nötr atomlar ve çok atomlu birimlerle kompleks yaparlar. Bununla birlikte merkez atoma bağlı molekül grupları da olabilir. Bu grupların her birine Ligand denir. Ligandlar verici (donör) iken geçiş metalleri alıcı (akseptör) atomlardır.
6. Katı halde geçiş metal kompleksleri ile çalışmak kolaydır. Bu çalışma yapılırken mutlaka seyreltme yapmak gerekir. Aksi halde metaller arası dipolar etkileşme nedeniyle ayrıntılar gözlenemez (Düzgün, 2007).

Geçiş metal iyonu katkılandırılarak yapılan ESR çalışmalarında spektrumun anlaşılabilmesi, her bir iyon ve çevresinin ayrıntılı bir şekilde incelenmesi ile açıklanabilir. Bu şekilde yapılan analizde;

a. Elementlerin öz değerlik durumu ve konfigürasyonunu

b. Bir iyonun maruz kaldığı kristal alanın simetrisini

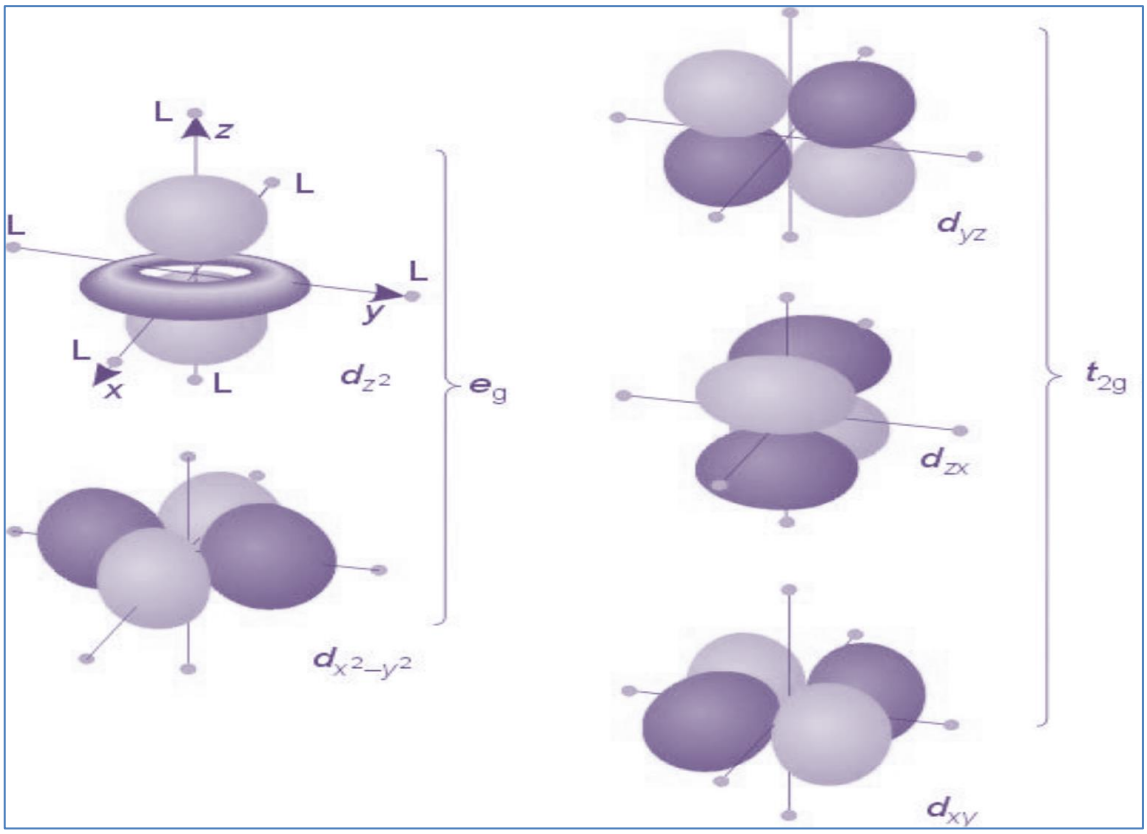
c. Spin-Hamiltonienindeki parametrelerin sayısal değerleri

hesaplanabilir (Düzgün, 2007).

2.1. d – orbitali

Geçiş metalleri periyodik tablonun d blok elementleridir. Elektronların sayısına bağlı olarak d orbitaline yerleşimleri ve toplam spin değerleri aşağıdaki gibidir (Güzel, 2008). d orbitalleri ise Şekil 2.2 de verilmiştir.

d elektronunun sayısı	S (Toplam spin)	
1	1/2	--↑-- ---- ---- ---- ----
2	1	--↑-- --↑-- ---- ---- ----
3	3/2	--↑-- --↑-- --↑-- ---- ----
4	2	--↑-- --↑-- --↑-- --↑-- ----
5	5/2	--↑-- --↑-- --↑-- --↑-- --↑--
6	2	--↑-- --↑-- --↑-- --↑-- --↑↓--
7	3/2	--↑-- --↑-- --↑-- --↑↓-- --↑↓--
8	1	--↑-- --↑-- --↑↓-- --↑↓-- --↑↓--
9	1/2	--↑-- --↑↓-- --↑↓-- --↑↓-- --↑↓--



Şekil 2.2. d orbitalleri

d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} orbitallerinde elektron yoğunluğu eksenlerin açıortayları üzerinde maksimum, d_{z^2} ve $d_{x^2-y^2}$ orbitallerinde elektron yoğunlukları eksenlerin üzerinde maksimumdur. Bu durum Şekil 2.2 de gösterilmiştir. Bu orbitallere karşılık gelen enerji seviyeleri t_{2g} ve e_g olarak verilmiştir.

Geçiş metal iyonları üzerinde elektriksel etki olmadığı zaman d orbitallerinin enerji seviyeleri tamamen aynıdır yani enerji seviyeleri dejeneredir.

3. GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİ ve KRİSTAL ALAN TEORİSİ

Kristal yapılara geçiş metallerinin katkılandırılması ile kompleks adı verilen yapılar oluşur. Bu yapılar merkezdeki pozitif (+) yük etrafına yerleşen ve ligand adı verilen negatif (-) yüklerden ibarettir ve incelenmesinde genellikle 1929 yılında geliştirilen Kristal Alan Teorisi kullanılmaktadır. Bu teori, kimyasal bileşiklerin Valans Bağ Teorisi ve Elektrostatik Teoriyle açıklanamayan bazı özelliklerini açıklayabilmek amacıyla geliştirilmiştir. Kristal Alan Teorisi, ligandların üstündeki yükü nokta yük,

merkez atomuyla ligand arasındaki bağıda tamamen iyonik kabul eder. Fakat elektrostatik teoriden farklı olarak merkez atomunda eş enerjili halde bulunan d orbitallerinin ligandların etkisiyle enerjice farklı gruplara ayrılacağını farzeder. Bu olayda d orbitallerinin bir kısmının enerjisi yükselirken diğer kısmının enerjisi düşer ve d orbitallerin toplam enerjisi değişmez. Buna Barisentır Prensibi denir. Bu teori ligandların etkisiyle oluşan enerji yarılmalarını açıklamaya çalışır. Yani geçiş metal komplekslerinin elektronik yapısını belirlemede kullanılır (Gündüz, 2005).

Kristal alan teorisi geçiş metal komplekslerinin manyetik özelliklerini, renkliliklerini, spin yapılarını, tanımlamada başarılıdır (Bıyık, 2006).

Kompleks yapılar ligand sayısına ve yarılmanın çeşidine bağlı olarak Oktahedral, Tetrahedral ve Kare Düzlem simetrilerine sahip olabilirler. M; geçiş metal iyonunu, L ise ligandı temsil etmek üzere; Oktahedral kompleksler ML_6, Tetrahedral ve Kare Düzlem Kompleksler ML_4 genel gösterimi ile ifade edilirler.

Geçiş metalleri ile ligandlar arasındaki bağ, pozitif yüklü geçiş metali ile ligandların elektronları arasındaki elektrostatik çekimden dolayı kurulur (Bıyık, 2006).

Kristal alan yarılmaları bir çok faktöre bağlıdır, bunlardan bazıları şunlardır:

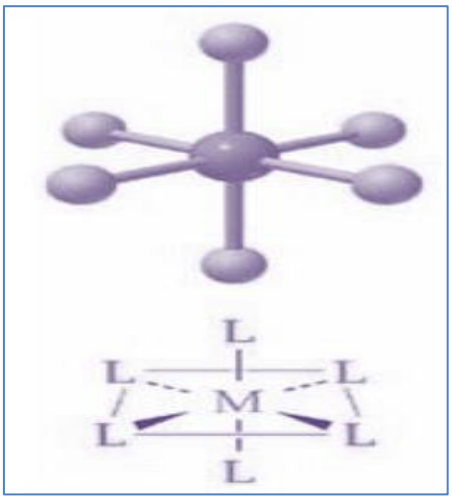
1. Metal iyonun yapısı; özel olarak d yörüngesindeki elektronların sayısı
2. Metallerin yükseltgenme basamakları
3. Metal etrafındaki ligandların yerleşimi
4. Metal iyonu etrafındaki ligandların yapısı (Bıyık, 2006).

Kristal alan yarılma enerjisinin büyüklüğünü ölçmek için spektroskopik yöntemlerden yararlanılır. Orbitaller arasındaki elektron geçişlerinden ileri gelen foton ışıması elektromanyetik spektrumun UV-Vis bölgesine düşer (http://euniversite.nku.edu.tr).

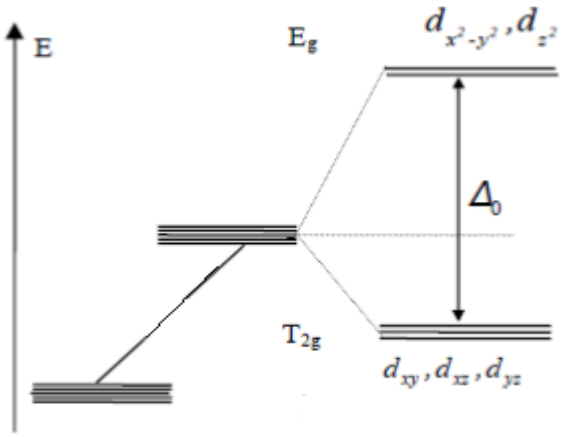
3.1. Oktahedral Kompleksler

Bu komplekslerde ligandlar aynı işaretli yük ile yüklü olduklarından birbirlerine en uzak olacak şekilde yani x, y ve z eksenleri üzerindedirler. Bundan dolayı ligandlarla eksen üzerindeki d orbitalleri çakışıktır. Bu durum e_g (d_{z^2} ve $d_{x^2-y^2}$) orbitallerinin enerji seviyesini yükseltirken, ligandlarla çakışık olmayan t_{2g} (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz})

orbitallerinin enerji seviyesini düşürür. Bu olaya Kristal Alan Yarılması denir. Bu yarılma Δ_o ile gösterilir. Merkez atomunun d orbitalindeki elektronların t_{2g} orbitallerine yerleşmesi komplekse sağlamlık kazandırırken, e_g orbitallerine yerleşmesi ise kompleksin sağlamlığını azaltır.



Şekil 3.1. Oktahedral kompleks molekül yapısı

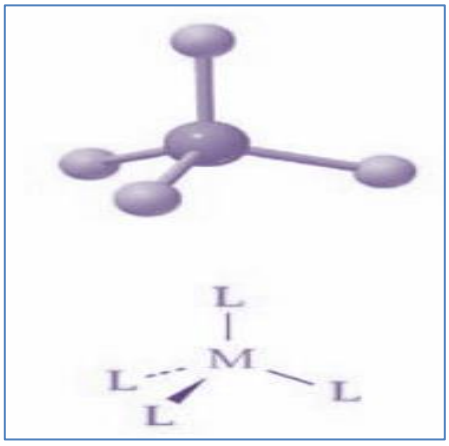


Şekil 3.2. Oktahedral komplekslerin kristal alan yarılması

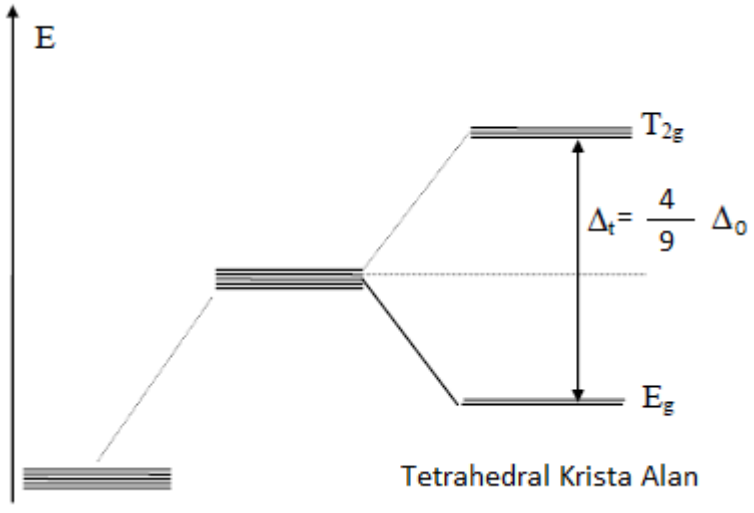
Şekil 3.2 de gözlendiği gibi geçiş metali serbest iyon halinde iken yani ligandlar olmadığında d yörüngesinin enerji seviyeleri dejeneredir. Geçiş metalleri ile kompleks oluşturulduğunda ligandların etkisiyle d yörüngesindeki orbitallerin enerjileri yükselir. Enerjideki yükselme daha da devam ederse dejenerelik ortadan kalkar ve enerji seviyelerinde yarılma gözlenir.

3.2. Tetrahedral Kompleksler

Bu kompleksin ligandları düzgün dört yüzlünün aykırı köşelerindedir. Koordinat eksenlerinin küpün yüzey merkezinden geçtiği düşünülürse, d orbitallerinin hiçbirinin ligandlar ile doğrudan etkileşmediği görülür. Ancak koordinat eksenlerinin açıortayları doğrultusunda yerleşmiş olan d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} orbitalleri, dilimleri koordinat eksenlerinde bulunan d_{z^2} *ve* $d_{x^2-y^2}$ orbitallerine göre ligadlara daha yakındır. Bundan dolayı yarılma oktahedralin tersi biçimindedir.



Şekil 3.3. Tetrahedral komplekslerin molekül yapısı



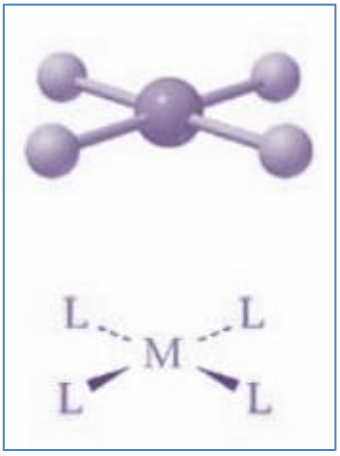
Şekil 3.4. Tetrahedral komplekslerin kristal alan yarılması

Tetrahedral komplekslerde enerji yarılması $\Delta_t = \frac{4}{9}\Delta_o$ olarak ifade edilir. Tetrahedral yarılmanın oktahedral komplekste meydana gelen enerji yarılmasından

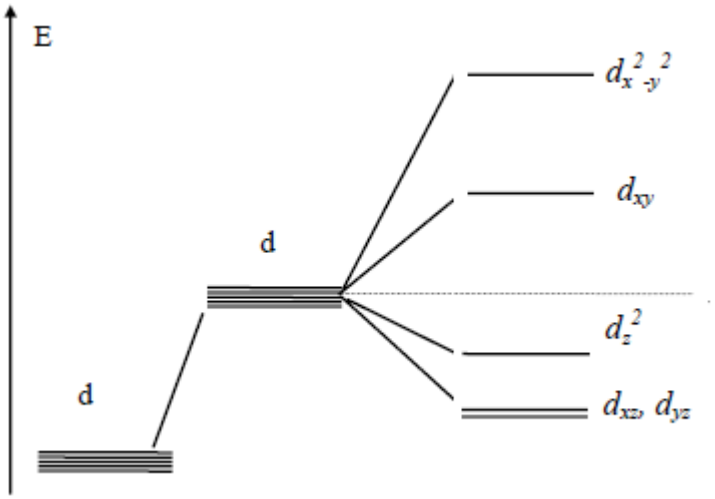
küçük olmasında oktahedral komplekslerde ligand sayısının çok olması ve tetrahedral komplekslerde ligandların d orbitalleri ile doğrudan etkileşememesinin etkisi vardır. (Bıyık, 2006).

3.3. Kare Düzlem Kompleksler

Bu komplekslerde ligandlar kare düzlemin köşelerindedir. Bu kare düzlemin köşegenlerini x ve y eksenleri oluşturmaktadır. Oluşan bu yapıda d orbitallerinin ligandlardan etkilenme dereceleri çoktan aza doğru $d_{x^2-y^2}$, d_{xy}, ve d_{z^2} şeklinde olur. d_{xz}, d_{yz} orbitallerinin etkilenme dereceleri ise birbiri ile eşittir fakat diğer d orbitallerinden düşüktür.



Şekil 3.5. Kare düzlem komplekslerin molekül yapısı



Şekil 3.6. Kare düzlem komplekslerin kristal alan yarılması

VO^{2+} ve Cu^{2+} geçiş metal iyonlarının diyamanyetik maddelere katkılandırılmasıyla oluşan paramanyetik merkezin, yerel simetrisi ve ligantlarla oluşturdukları bağ şekilleri EPR tekniği ile belirlenebilir. Ayrıca kristalin elektronik yapısı ve dinamik etkileri hakkında ayrıntılı bilgiler elde edilerek temel durum dalga fonksiyonları oluşturulabilir (Misra ve Sun, 1990).

Cu^{2+} geçiş metal iyonu ile katkılandırılan komplekslerde ESR tekniği ile belirlenen en önemli bilgiler paramanyetik iyonun temel durum dalga fonksiyonunun belirlenmesi ve Jahn-Teller olayının incelenebilmesidir (Andronenko ve ark., 2004; Gölcük ve ark., 2004; Yerli ve ark., 2003; Kartal ve ark., 2000; Karabulut ve ark., 1999; Köksal ve ark., 1996; Calvo ve ark., 1984; Rao ve ark., 1981).

Cu^{2+} katkılandırılmış sistemlerin çoğunda eksensel uzama sonucunda taban durumu $d_{x^2-y^2}$ yörüngesindedir (Poonguzhali ve ark., 2003; Poonguzhali ve ark., 2002). Bazı sistemler ise eksensel kısalma nedeniyle d_{z^2} durumunda bulunur (Prabhu Kantan ve ark., 2003).

VO^{+2} iyonu katkılı tek kristallerde vanadil iyonunun d-d geçiş enerjileri UV spektroskopisi ile, spin-hamiltoniyen parametreleri ise ESR spektroskopisi ile belirlenir. Elde edilen deneysel sonuçlar bir arada kullanılarak eşlenmemiş elektronun bulunduğu taban durumunun yapısı net bir şekilde açıklanabilir (Bıyık, R., 2005; Karabulut ve ark., 2005; Bickermann ve ark., 2004; Lucakova ve ark., 2003; Yerli ve ark., 2003; Karpyshev ve ark., 2000; Chand ve ark., 1993; Rao ve ark., 1992; Misra ve ark., 1991).

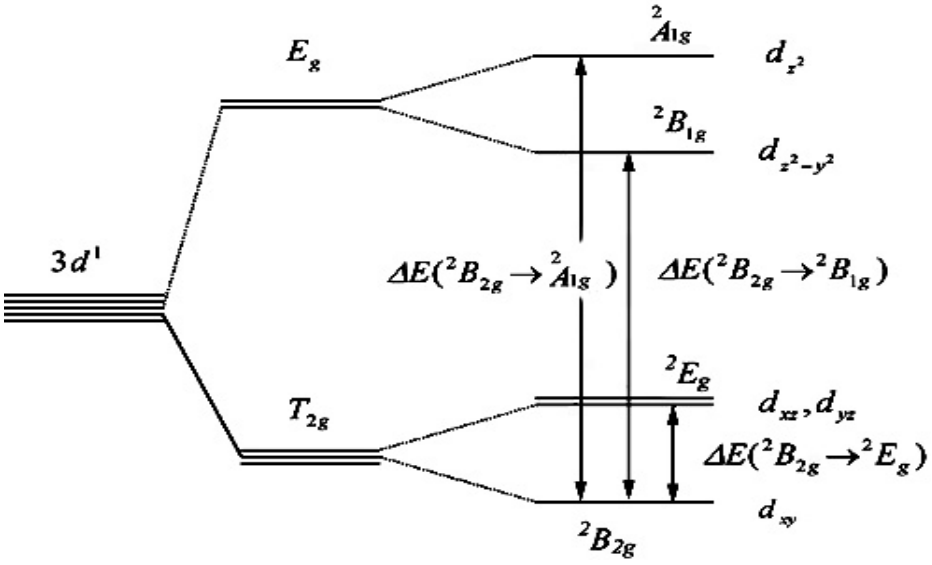
Kristal yapı içerisindeki VO^{2+} iyonundaki vanadyum atomu $3d^1$ durumundadır ve eşlenmemiş bir elektrona sahiptir. Eşlenmemiş bu elektron sayesinde yapı paramanyetik özellik kazanır. Bu sayede yapı ESR yöntemi ile incelenerek kristal yapı aydınlatılabilir (Borcherts ve Kikuchi, 1964). Vanadyum iyonu, geçiş metal iyonları arasında bu tür çalışmalar için yaygın biçimde kullanılan en kararlı katyondur (Jayaram ve Krishnan, 1994; Narasimhulu ve Rao, 1997; Raju ve ark., 2003).

3.4. Kristal Alan Yarılma Enerjisinin Hesaplanması ve Renklilik

Oktahedral geometrili komplekslerde metalin t_{2g} orbitallerinde bulunan elektronlar uygun enerjili foton veya fotonların absorplanmasıyla e_g orbitallerine

geçerler. Meydana gelen absorpsiyon spektrumu (UV-Vis spektrumu) belli dalga sayı veya sayılarında maksimum vermektedir. d – d geçişi olarak adlandırılan bu elektronik geçiş sırasında soğurulan enerjiden yararlanarak koordinasyon bileşiklerinin kristal alan (ligant alan) yarılma enerjileri hesaplanabileceği gibi renklilikleri de açıklanabilir. Ti^{3+}, Cr^{2+}, Fe^{2+}, Cu^{2+} gibi sırasıyla d^1, d^4, d^6 ve d^9 yapılı merkez atomu içeren yüksek spinli oktahedral komplekslerde ise sadece bir tane d – d geçişi ($t_{2g} \rightarrow e_g$) var olabilir. Bu geçiş sırasında soğurulan enerji (ν) Δ_o'ya eşittir. d^2, d^3, d^7 ve d^8 yapılı sırasıyla V^{3+}, Cr^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+} gibi metal atomlarının yüksek spinli oktahedral komplekslerinde ise, enerji düzeyleri yarıldığından üç tane d – d geçişi bulunabilir.

Kompleksin kabaca rengi, görünür bölgede soğurulan rengin tamamlayıcısı renktir. Diğer bir ifadeyle kompleksin rengi, görünür bölgede minimum soğurmanın gerçekleştiği renktir. Görünür bölgede birden çok pencere varsa, bu pencerelerin karşılık geldiği renklerin karması bileşiğin yaklaşık rengini verir. (http://fen.karabuk.edu.tr)



Şekil 3.7. Oktahedral geometrili komplekslerde görünür bölgede gerçekleşen d-d geçişleri

3.5. Kristal Alan Komplekslerinin Simetrilerinin Bozulması

Geçiş metal iyonlarının atomik yörüngeleri kristal alanda ligandlar tarafından etkilenerek önemli derecede bozulmaya uğrar. Bozulma olayı nedeniyle çakışık (dejenere) durumdaki orbitallerde enerji yarılmaları meydana gelir.

3.5.1. Tetragonal Bozulma

Oktahedral bir kompleksde z ekseni yönünde 2 ligandın merkez atomundan uzaklaşması yada yakınlaşması ile Tetragonal yapı meydana gelir. Bu yapı Jahn-Teller olayı veya ligandların farklı olmasıyla oluşur (Gündüz, 2005).

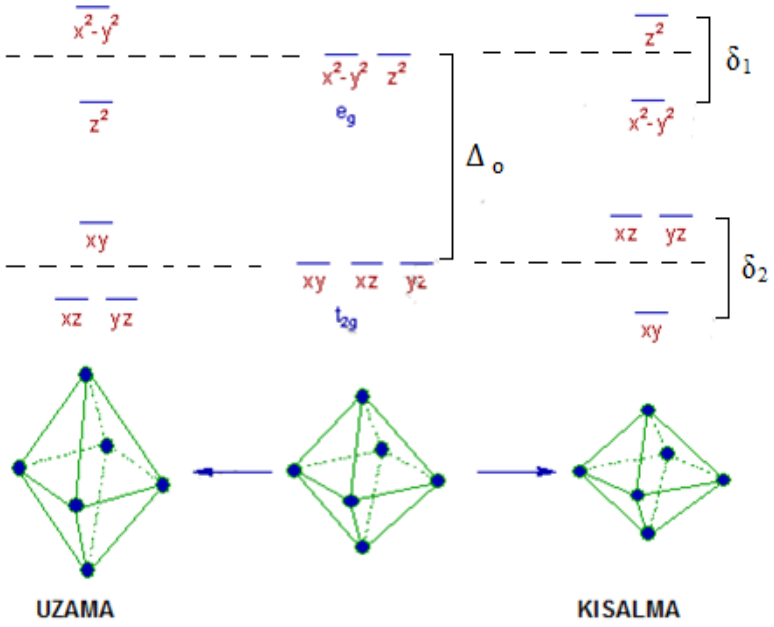
3.5.1.1. Jahn-Teller Olayı ve Tetragonal Bozulma

Oktahedral yapılarda gerçekleşen bu olayı daha iyi anlayabilmek için d^1 sisteminde hipotetik iki kompleksi incelemek faydalı olacaktır.

Birinci kompleksde tek olan elektron e_g orbitallerinden olan d_{z^2} orbitaline yerleşsin. Bu durumda z yönündeki ligandlar merkez atomundan uzaklaşır. Buna bağlı olarak d_{z^2}, d_{xz} ve d_{yz} orbitallerinin enerjileri düşer. Barisentır prensibine göre $d_{x^2-y^2}$ ve d_{xy} orbitallerinin enerjileri yükselir.

Eğer tek d elektronu $d_{x^2-y^2}$ orbitaline yerleşmişse, bu durumda $d_{x^2-y^2}$' nin ve d_{xy}' nin enerjileri düşerken diğer d orbitallerinin enerjileri yükselir.

Sonuç olarak t_{2g} ve e_g orbitallerinin kendi aralarında bir enerji farkı meydana gelir (Gündüz, 2005). Tetragonal komplekslerde $d_{x^2-y^2}$ ile d_{xy} orbitalleri arasındaki enerji farkı Δ_o kadardır.



Şekil 3.8. Jahn-Teller olayı ve tetragonal bozulma

Jahn-Teller enerji yarılması, kristal alan yarılma enerjisi ve elektronların çiftlenme enerjisine oranla çok daha küçüktür. Bu bakımdan tetragonal bozulma, sistemdeki çiftlenmemis elektron sayısını değiştirmez (http://euniversite.nku.edu.tr).

Düzgün sekizyüzlü geometrinin tetragonal bozulmasında enerji düzeylerindeki yarılmalar incelenerek düzgün sekizyüzlü d^1 iyonunda tetragonal bozulmanın yönü belirlenebilir. Uzama olması halinde tek elektron d_{xz} ve d_{yz} orbitallerinden birine girer ve sistem (1/3)δ_2 kadar kararlılık kazanır. Basıklaşmada ise tek elektron d_{xy} orbitaline girer ve sistem (2/3)δ_2 kadar bir kararlılık kazanır. Sisteme getirilen kararlılık daha büyük olduğundan, düzgün sekizyüzlü d^1 iyonunda basıklaşma türünden bir tetragonal bozulma beklenir (http://euniversite.nku.edu.tr).

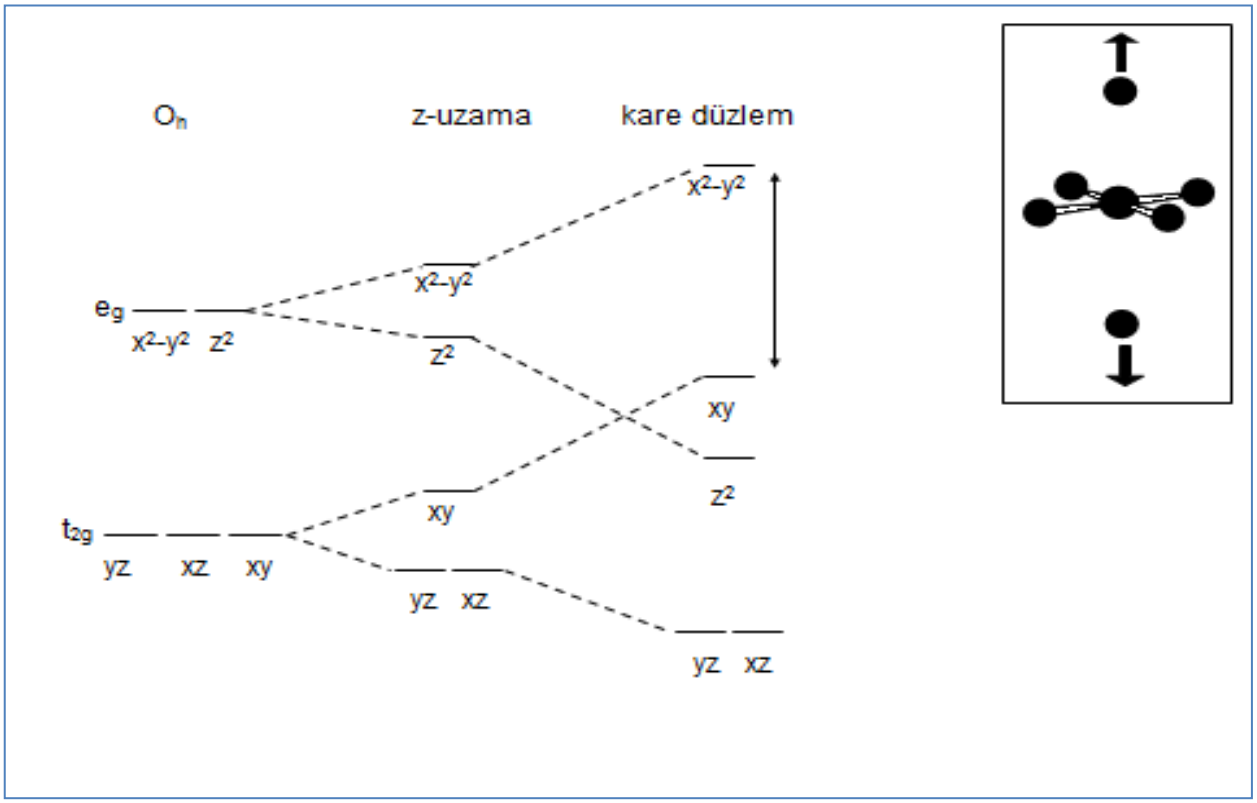
Tetragonal kompleksler ister uzamış, ister kısalmış olsun, düzgün oktahedral komplekslere göre daha sağlamdırlar, çünkü en alt enerji seviyeleri düzgün oktahedralden daha aşağıdadır. Aynı mantıkla kısalmış olan tetragonal kompleksin uzama meydana gelen tetragonal kompleksten daha sağlam olduğu da söylenebilir.

Bağ uzunluklarına bakılarak yapılan denel çalışmalar, Cu (II) katyonundan oluşan komplekslerin daha çok uzamış yapıda olduğunu ortaya koymuştur (Gündüz, 2005).

3.5.1.2. Farklı Ligandlar ve Tetragonal Bozulma

Bu durumun gözlenebilmesi için z doğrultusundaki ligandların, x ve y doğrultusundaki ligandlardan farklı olması gerekir. Bu farklılık bağ uzunluklarının farklı olmasına sebebiyet verir. Bundan dolayıda tetragonal yapı oluşur. Bu oluşum kare düzlem komplekslerinin farklı 2 ligandı kendisine koordine etmesi ile gerçekleşebilir.

Oktahedral komplekslerin z ekseni doğrultusunda uzamasıyla tetragonal bozulma meydana gelir. z doğrultusundaki uzama daha fazla olursa enerji seviyelerindeki yarılma daha da artar ve yapı Kare Düzlem kompleksine dönüşür (Gündüz, 2005).



Şekil 3.9. Tetragonal bozulma ve kare düzlem kompleks oluşumu

3.6. Düşük ve Yüksek Spin Durumları

Oktahedral geometriye sahip kristallerde d grubu orbitalleri enerji seviyeleri farklı olan iki gruba ayrılır. Bu gruplardan düşük seviyedeki t_{2g} düzeyi tam dolmadan e_g düzeyine elektron yerleşmez. Her düzey, alabileceği elektron sayısının yarısını geçmedikçe düzeydeki hiçbir elektron eşleşemez. Fakat kristal alan yarılmasının küçük olması durumunda, bu düzeyler yine dejenere davranabilirler ve oktahedral çevrede t_{2g} düzeyi tam dolmadan e_g düzeyine elektron geçebilir. Bundan dolayı zayıf alan durumunda toplam spin, kuvvetli alan yarılması durumuna göre büyük olabilir. Bu durumda yüksek spin (zayıf kristal alan) ve düşük spin (kuvvetli kristal alan) durumu olarak bilinir. Düşük ve yüksek spin durumu d^4, d^5, d^6, d^7 iyonlarında gözlenir ve d^1, d^2, d^3, d^8, d^9 *ve* d^{10} seviyeleri için tek yerleşim mümkündür (Bıyık, 2006).

	DÜŞÜK SPİN	**YÜKSEK SPİN**	
d4	---- ----	--↑-- ----	e_g
	--↑↓-- --↑-- --↑--	--↑-- --↑-- --↑--	t_{2g}
d5	---- ----	--↑-- --↑--	
	--↑↓-- --↑↓-- --↑--	--↑-- --↑-- --↑--	
d6	---- ----	--↑-- --↑--	
	--↑↓-- --↑↓-- --↑↓--	--↑↓-- --↑-- --↑--	
d7	--↑-- ----	--↑-- --↑--	
	--↑↓-- --↑↓-- --↑↓--	--↑↓-- --↑↓-- --↑--	

Oktahedral komplekslerde d yörüngelerinde bulunan 4, 5, 6 ve 7 elektronlu yerleşimler için yüksek ve düşük spin durumu olabilir. Çiftlenimsiz elektronların enerjileri (Elektron Çiftleşme Enerjileri), elektronu üst enerji seviyesine uyarmak için gerekli enerjiden daha düşük ise yapı düşük spin, tersi durumda ise kompleks yüksek spin durumundadır. Kompleks düşük spin durumunda ise dayanıklılığı artmıştır ve Kuvvetli Alan Kompleksi, yüksek spin durumunda ise dayanıklılığı azalmıştır ve Zayıf Alan Kompleksi olarak adlandırılır (Bıyık, 2006).

Tetrahedral komplekslerde yarılma enerjisi elektronların çiftleşme enerjisinden küçük olduğundan kompleks hep yüksek spin durumundadır. Kare düzlem komplekslerde de yarılma enerjisi elektronların çiftleşme enerjisinden büyük olduğundan kompleks hep düşük spin durumundadır (http://euniversite.nku.edu.tr)

Komplekslerin düşük ya da yüksek spin durumunda olması yapının manyetik özelliğini etkiler. Çünkü her iki durumun çiftlenimsiz elektron sayıları birbirinden farklı olacaktır.

3.6.1. Elektron Çiftleşme Enerjisi

Kompleksin yüksek spin durumuna geçip geçememesi bu enerjiye bağlıdır. Elektron çiftleşme enerjisi, Coulomb İtme Enerjisi ve Spin Değiştirme Enerjisine bağlı bir büyüklüktür (Gündüz, 2005).

3.6.1.1. Coulomb İtme Enerjisi

Bu enerji 3d geçiş elementlerinde, 4d geçiş elementlerine göre daha büyüktür. Çünkü 3d orbitallerinin hacmi küçüktür. Buna bağlı olarak da itme enerjisi fazladır. Bundan dolayı çiftleşme zorlaşır (Gündüz, 2005).

3.6.1.2. Spin Değiştirme Enerjisi

Paralel spinli 2 elektronu, spinleri ters olan yöne çevirmek için verilmesi gereken enerjidir. Paralel spinli elektron ne kadar fazlaysa bu enerjide o kadar fazladır. Buna bağlı olarak da çiftleşme o kadar zordur (Gündüz, 2005).

3.6.2. Δ_o Enerjisini Etkileyen Faktörler

d grubu orbitallerde merkez atom ve ligand etkileşmesinden kaynaklanan yarılmanın büyüklüğü kompleksden komplekse değişir. Yarılmanın büyüklüğü metal iyonuna, iyon yüküne ve metal iyonuna koordine olmuş ligandların yapısına bağlıdır (Bıyık, 2006).

3.6.2.1. Merkez Atom

Merkez atomunun kristal alan yarılma enerjisine etkisi değerlik ve periyodik cetveldeki konumu bakımından incelenebilir. Merkez atomunun yükü arttıkça ligandlar merkez atomuna daha fazla yaklaşır ve ligandlar ile d orbitalleri arasındaki itme büyür. Bu nedenle merkez iyonunun yükü arttıkça yarılma enerjisi de artar.

Kompleksin geometrisi ve ligand sabit olursa yapıda oluşan ligand alanı sıralaması aşağıdaki gibidir (http://euniversite.nku.edu.tr).

$$Pt^{+4} > Ir^{+3} > Rh^{+3} > Co^{+3} > Cr^{+3} > Fe^{+3} > Fe^{+2} > Co^{+2} > Ni^{+2} > Mn^{+2}$$

Kuvvetli Ligand Alanı **Zayıf Ligand Alanı**

3.6.2.2. Ligandlar

Kompleksteki ligand çeşidi, sayısı ve bu ligandların merkez atomuna geliş açısı Δ_o enerjisini etkiler. Ligandların, kristal alan yarılma enerjisine katkıları yönünden karşılaştırılması büyük ölçüde spektroskopik verilere dayanmaktadır. Çünkü, kristal alan yarılma enerjisi komplekslerin soğurma spektrumlarından ölçülebilir. Ligandların kuvveti, neden oldukları kristal alan yarılma enerjisinin kuvveti ile verilebilir. Ligandların kristal alan yarılmasına olan katkıları yönünden karşılaştırıldığı seriye spektrokimyasal seri denir (http://euniversite.nku.edu.tr).

Kompleksin geometrisi ve metal sabit olursa yapıda oluşan ligand alanı sıralaması aşağıdaki gibidir.

$$CO > CN^- > NO^{-2} > NH_3 > NCS^- > H_2O > OH^- > F^- > SCN^- > CI^- > Br^-$$

Kuvvetli Ligand Alanı **Zayıf Ligand Alanı**

Ligandlar sebep oldukları t_{2g} ve e_g düzeyleri arasındaki enerji farkının büyüklüğüne göre kuvvetli alan ve zayıf alan lingandları diye ikiye ayrılırlar. Bu ligandlara t_{2g} ve e_g arasındaki enerji farkı büyükse kuvvetli alan, küçükse zayıf alan ligandları denir (Bıyık, 2006).

Genel bir kural olarak kristal alan yarılma enerjisi değerini artıran etmenler kompleksin karedüzlem geometrili olma yatkınlığını artırır. Artan kristal alan yarılma enerjisi değerlerine göre kompleks geometrisi sıralaması aşağıdaki şekilde verilebilir:

Tetrahedral < Zayıf alan oktahedral < Kuvvetli alan oktahedral < Karedüzlem

Yükseltgenme basamağı büyük merkez atomları, ikinci ve üçüncü sıra geçiş elementleri (3d orbitalinden daha büyük hacimli olan 4d ve 5d orbitalleri ligandlardan daha fazla etkilenir ve daha büyük kristal alan yarılma enerjisi değerleri ele geçer) ve kuvvetli alan ligandları karedüzlem kompleksler vermeye daha yatkındır (http://euniversite.nku.edu.tr).

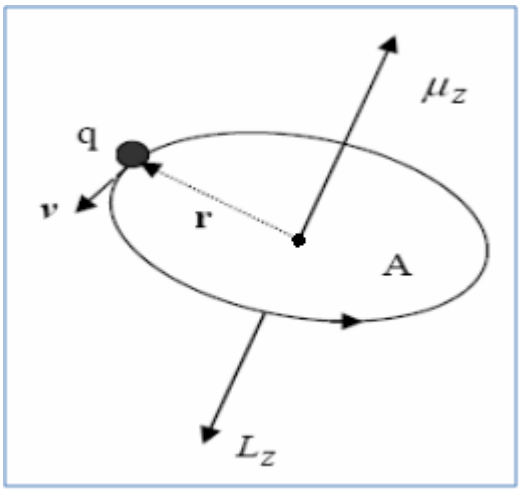
4. ELEKTRON SPİN REZONANS SPEKTROSKOPİSİ

4.1. Açısal Momentum ve Manyetik Moment

ESR tekniği; elektromanyetik ışınımla, paramanyetik özellikteki atom ve moleküllerin yapısındaki çiftlenimsiz elektronların manyetik dipol momentinin etkileşimini inceler. Bu teknikle yapıya ait moleküler absorbsiyon spektrumları elde edilir. Bu spektrumların elde edilebilmesi için elektromanyetik ışınımın enerjisinin elektronun enerji seviyelerine uygun olması gerekir. Bu durum rezonans şartının sağlanması ile gerçekleşir (Weil ve ark., 1993).

Elektronun manyetik dipol momenti; elektronun spin açısal momentumu ve yörüngesel açısal momentumunun küçük bir katkısından oluşur ve μ ile gösterilir. Şekil 4.1 de q yüklü parçacığın r yarıçaplı yörüngede v hızı ile dönmesi ile oluşan manyetik dipolün gösterimi verilmiştir (Weil ve ark.,1993).

$$\vec{\mu}_e = \vec{\mu}_s + \vec{\mu}_l \qquad (4.1)$$



Şekil 4.1. v hızı ile dönen q yüklü parçacığın manyetik dipolü

Elektronun çekirdek etrafında dolanımından kaynaklanan dipol momenti hesaplanırken;

$$\vec{\mu} = \text{İ}\vec{A} \; (\text{İ} = \frac{\text{e}}{\text{T}}) \qquad (4.2)$$

$$\vec{\mu} = \frac{e}{T}\vec{A} \quad (\text{T} = \frac{2\pi\text{r}}{\text{V}} \text{ ve } |\vec{\text{A}}| = \pi\text{r}^2) \qquad (4.3)$$

$$\mu_Z = \frac{\text{eV}}{2\pi\text{r}}\pi\text{r}^2 \qquad (4.4)$$

$$\mu_Z = \frac{\text{eVr}}{2}\frac{\text{m}}{\text{m}} \quad (L_Z = \text{mVr}) \qquad (4.5)$$

$$\mu_Z = \frac{\text{e}}{2\text{m}}L_Z \quad (\beta = \text{e}\frac{\hbar}{2\text{m}})(\beta\text{: Bohr manyetonu; } \beta = 9{,}27401540\text{x}10^{-24}\text{ J/T}) \qquad (4.6)$$

$$\mu_Z = \text{g}\beta\frac{L_Z}{\hbar} \qquad (4.7)$$

$$\mu_Z = \text{g}\beta\text{m}_\text{l} \; (L_Z = \text{m}_\text{l}\hbar \; ; \; \text{m}_\text{l} = -L, \ldots\ldots\ldots, +L) \qquad (4.8)$$

Burada g; Lande g-çarpanı veya spektroskopik yarılma faktörü olarak isimlendirilir. Serbest elektron için g=2' dir. Ancak relativistik katkılar dikkate alınarak

bu değer 2,0023193 olarak bulunur. Elektronlar atom çekirdeği etrafında dönüşünün yanı sıra kendi etrafında dönerler bundan dolayı da spin açısal momentumuna sahiptirler. Bu etki nedeniyle oluşan manyetik moment benzer şekilde aşağıdaki gibi ifade edilir (Demir, 2008).

$$\mu_Z = g\beta\frac{S_Z}{\hbar} \qquad \left(\beta = q\frac{\hbar}{2m}\right) \tag{4.9}$$

$$\mu_Z = g\beta m_s \qquad (S_Z = m_s\hbar\,;\; m_s = -S \ldots\ldots\ldots\ldots +S) \tag{4.10}$$

Benzer durum çekirdeğe de uygulanırsa çekirdek manyetik momenti hesaplanabilir.

$$\mu_N = g_N\beta_N m_I \;(\, m_ı = -I, \ldots\ldots\ldots + I\,) \tag{4.11}$$

4.2. Serbest Elektronun Dış Manyetik Alanla Etkileşimi

Manyetik dipol momenti $\vec{\mu}$ olan serbest elektron $\vec{H}$ manyetik alanı içine konulursa, manyetik alan ile manyetik moment arasındaki etkileşme meydana gelir ve bu etkileşmeden oluşan enerji Hamiltoniyeni;

$$H = -\vec{\mu}\cdot\vec{H} \tag{4.12}$$

olarak verilir.

Spini $\frac{1}{2}$ olan sistem için bu Hamiltoniyenin enerji özdeğerleri;

$$E_\alpha = -g_e\beta m_s H = \frac{1}{2}g_e\beta H \tag{4.13}$$

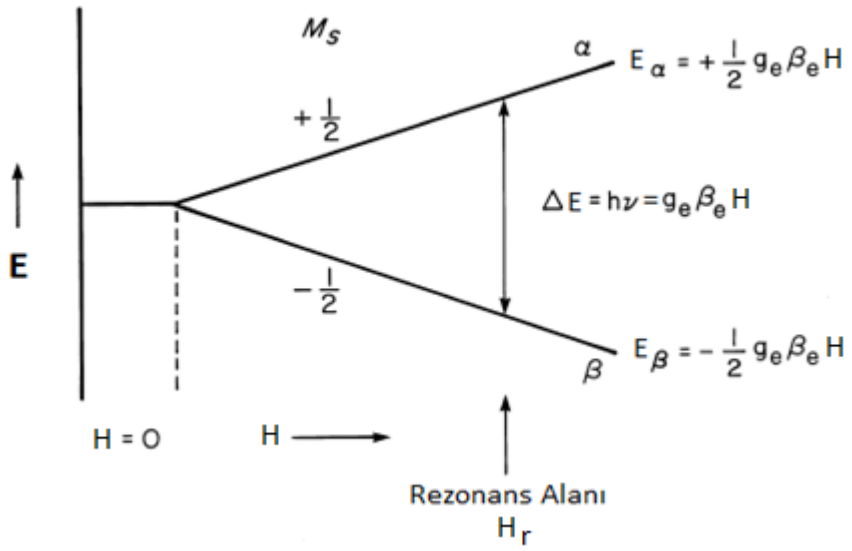
$$E_\beta = -g_e \beta m_s H = -\frac{1}{2} g_e \beta H \qquad (4.14)$$

Şeklinde verilir.

Bunun anlamı şudur, spini $\frac{1}{2}$ olan elektron bir H manyetik alanına maruz bırakılırsa aralarında

$$\Delta E = E_\alpha - E_\beta = g_e \beta H \qquad (4.15)$$

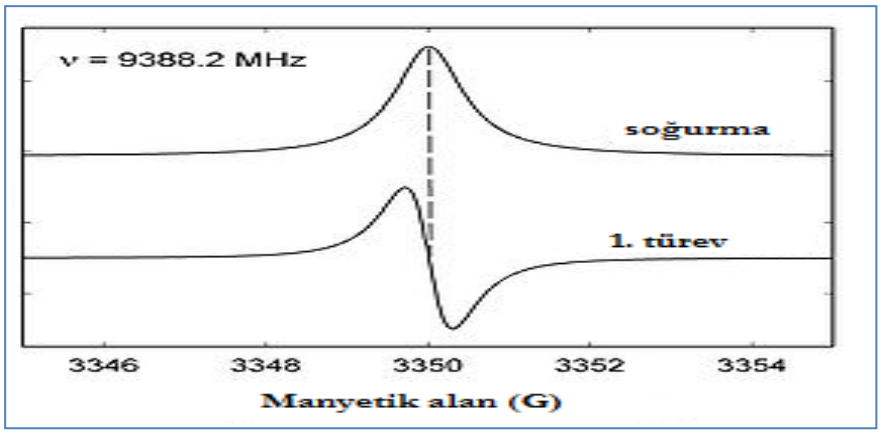
kadar enerji farkı olan iki enerji düzeyine yarılır. Bu durum **Zeeman Yarılması** olarak adlandırılır.



Şekil 4.2. Enerji seviyelerinin dış manyetik alanda yarılması

Enerji farkı yukarıdaki gibi olan bir sistem bu fark kadar enerjiye sahip bir elektromanyetik ışınıma maruz bırakılırsa rezonans koşulu sağlanmış olur ve sistem elektromanyetik enerjiyi soğurur, soğurulan bu enerji daha sonra geri salınır ve salınan bu enerjinin ölçümünden ESR spektrumu elde edilir.

Rezonans koşulu $\Delta E = h\upsilon = g_e \beta H$ olarak verilir. ESR' de rezonans koşulunun sağlanması için kullanılan elektromanyetik ışınımın frekansının mikrodalga bölgesine denk gelmektedir. Bu denklemde sabitler yerine konulduğunda, $g_e = 0{,}714 \frac{\upsilon}{H}$ olur. Burada υ GHz, H ise Tesla mertebesindedir (Parish, 1990).



Şekil 4.3. Soğurma sinyalinin birinci türevi

4.3. g faktörü

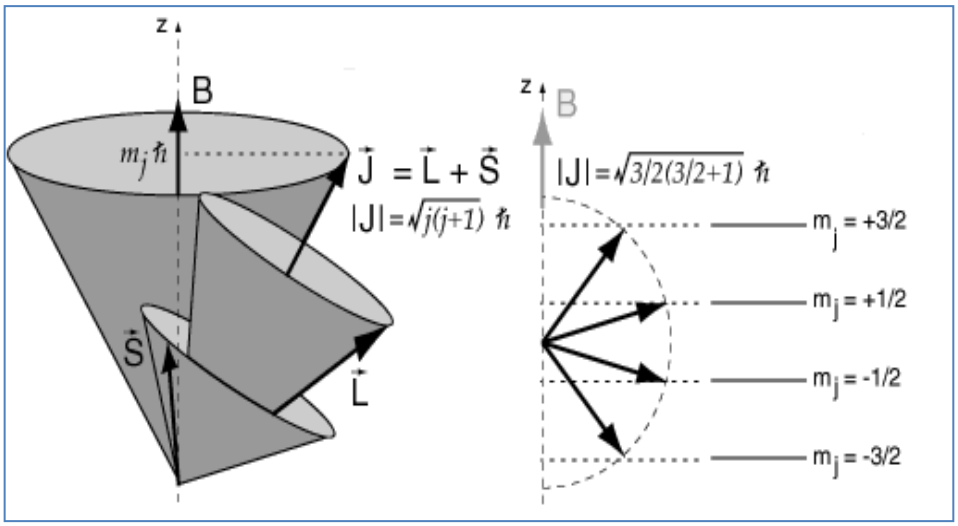
Serbest elektronun g değeri sadece spin hareketi için 2, sadece yörünge hareketi için 1 değerindedir. Fakat gerçekte sadece spin hareketi için bu değer göreceli hareketin etkisi ile $g_e = 2{,}0023$ olarak bulunmuştur (Harriman, 1978). Gerçek kimyasal sistemlerde çiftlenimsiz elektron serbest halde değildir ve en az bir atom ile etkileşim içindedir. Bundan dolayı g değeri serbest elektronun sahip olduğu değerden farklı olabilmektedir (Bıyık, 2006). Serbest bir atomun yapısındaki çiftlenimsiz elektronun g değeri hesaplanırken elektronun spin ve yörünge hareketinden kaynaklanan açısal momentumları bağlaşım gösterir. Bu durumun neticesinde de hesaplamalarda spin ve yörünge açısal momentumlarının katkıları ile oluşan ve J ile gösterilen toplam açısal momentum ifadesi kullanılır. Spin, yörünge etkileşimlerinde en çok görülen bağlaşım biçimi Russell-Sounders bağlaşım biçimidir (Apaydın, 1991).

$$\vec{S}=\sum\vec{S}_i,\ \vec{L}=\sum\vec{L}_i \tag{4.16}$$

ve toplam açısal momentum

$$\vec{J}=\vec{S}+\vec{L} \tag{4.17}$$

olur.



Şekil 4.4. Serbest elektronun H manyetik alanı içinde spin, yörünge ve toplam açısal momentum vektörleri ve toplam manyetik kuantum durumları

J değeri L+S ve L-S aralığındaki değerleri alır ve buna göre g değeri,

$$g = 1 + \frac{J(J+1)+S(S+1)-L(L+1)}{2J(J+1)} \qquad (4.18)$$

ile verilir.

Serbest oksijen için L=1, S=1 ve J=2 değerlerini alır bu değerler yukarıdaki denkleme uygulandığında g=1,5 değeri bulunur. Teorik olarak bulunan bu sonuç Rawson tarafından deneysel olarak da doğrulanmıştır. Fakat molekülsel ya da bir kristal örgü içinde bulunan atom ya da paramanyetik iyonlarda toplam açısal momentin oluşumu, örgü tarafından oluşturulan iç alanlar tarafından kontrol edileceğinden g' nin değeri teorik olarak belirlenemez (Apaydın, 1991).

Paramanyetik yapılarda g faktörünün değeri numunenin alan içindeki yöneliminden bağımsız ise izotropik (tek değer alır), yönelime bağlı ise anizotropiktir (yönelime göre farklı değer alır). İncelenen sıvı numunelerde g faktörü izotropik değerler almaktadır.

Spin-Yörünge etkileşmesi ile paramanyetik iyonun oluşturduğu merkezin ya da radikalin g faktörü manyetik alan içinde yönelime bağlı hale gelir. Çünkü g faktörüne hem spin hem de yörüngeden katkı gelir.

Numunenin manyetik alan içerisinde döndürülmesi ile g faktörünün esas eksen değerleri elde edilir. Bu esas eksen değerlerinin ortalaması g' nin izotropik değerini verir.

$$\bar{g} = \frac{g_x+g_y+g_z}{3} \qquad (4.19)$$

Esas eksen değerlerinin durumuna göre g faktörü aşağıdaki şekillerde ifade edilir (Düzgün, 2007).

$g_x = g_y = g_z$ izotropik veya kübik simetrik

$g_{/\!/} = g_x,\ g_\perp = g_y = g_z$ eksensel simetrik

$g_x \neq g_y \neq g_z$ rombik simetrik

Bazı nokta simetrileri ve anizotrop g arasındaki ilişki Tablo 4.1. de verilmiştir (Mabbs, 1992).

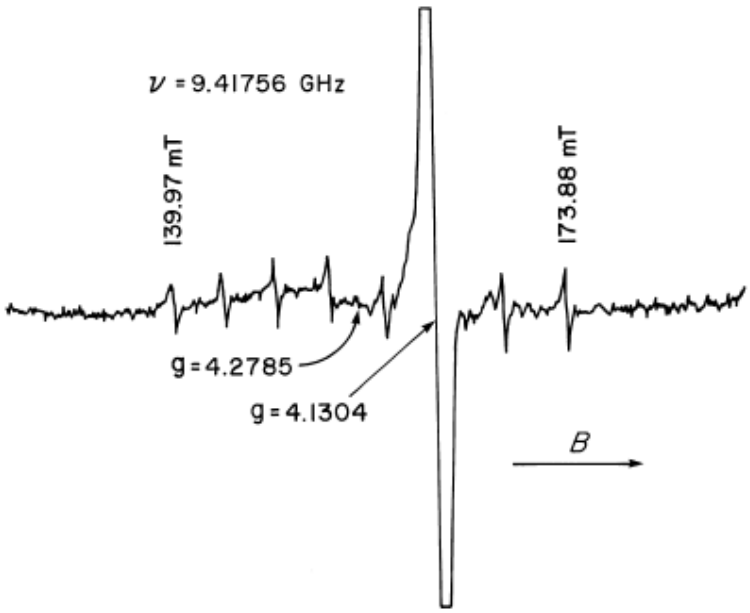
Tablo 4.1. Bazı nokta simetrileri ve anizotrop g arasındaki ilişki

Anizotropluk (*g*)	Bilinen bazı nokta simetrileri
$g_{xx} = g_{yy} = g_{zz}$	O_h (oktahedral), T_d (tetrahedral)
$g_{xx} \neq g_{yy} = g_{zz}$ $(g_{/\!/}, g_\perp)$	C_{4v} (kare piramit), C_{3v} (üçgen piramit), D_{2d} (genişlemiş veya uzamış tetrahedron) D_{4h} (kare düzlem)
$g_{xx} \neq g_{yy} \neq g_{zz}$	C_{2h} (açısal bozulmuş düzlem, MA_2B_2), C_{2v} (XMA_2B_2 kare piramit), D_{2h} (MA_2B_2 kare düzlem) C_2, C_s, C_i, C_1

Spin-yörünge etkileşmesinin kristal alan etkileşmesinden çok büyük olması durumunda, yani zayıf kristal alan durumunda spin-yörünge etkileşmesi önemlidir.

Bunun tersi durumlarda yani spin-yörünge etkileşmesinin kristal alan etkileşmesine yakın ya da ondan küçük olması durumunda paramanyetik iyonda yörüngesel hareketler engellenir. Yani kuvvetli kristal alan durumunda spin-yörünge etkileşmesi ihmal edilebilir (Apaydın, 1991).

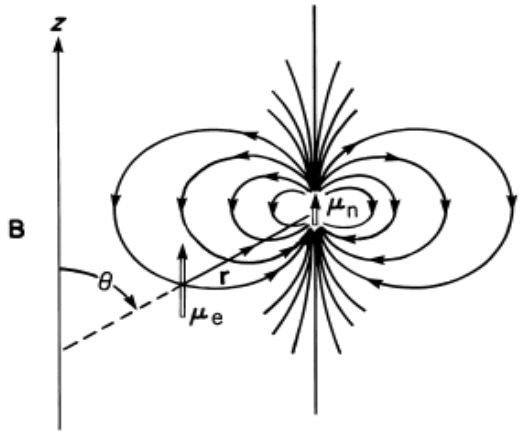
ESR tekniği ile elde edilen spektrumlarda g değerleri spektrumdaki pik grubunun veya pikin tam orta noktasına denk gelen manyetik alan şiddetinin rezonans şartına uygulanması ile hesaplanır. Bu durum Şekil 4.5. de verilmiştir (Weil ve ark., 1993).



Şekil 4.5. 9,41756 GHz frekanslı mikrodalga ışınımında, 4,2 K sıcaklığında Fe^{+} ve Co^{2+}‘ ın MgO ‘daki ESR spektrumundan elde edilen g değerleri

4.4. Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi

Paramanyetik bir merkezde ya da radikalde bulunan çiftlenimsiz elektron dışardan uygulanan manyetik alan ile etkileştiğinde, ESR spektrumunda bir tek çizgi gözlenir. Bu çizgi sayesinde yapının g değeri hakkında bilgi edinilir. Eğer çiftlenimsiz elektron dış manyetik alanın yanında spini sıfırdan farklı olan çekirdeğin oluşturduğu manyetik alana da maruz kalıyorsa spektrumda birden fazla çizgi gözlenir, gözlenen bu çizgiler çekirdek elektron etkileşmesinden kaynaklanır ve aşırı ince yapı etkileşmesi adını alır. Bu etkileşme şekil 4.6. da gösterilmiştir.

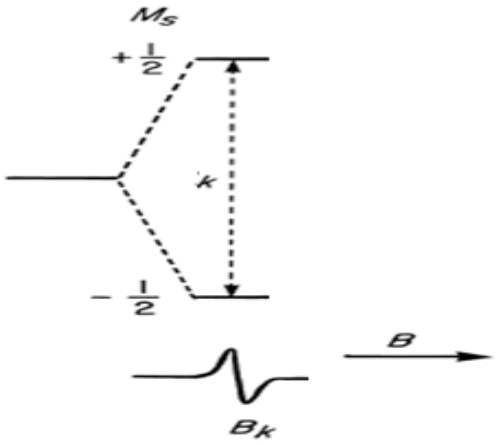


Şekil 4.6. Elektron ve çekirdek manyetik momentlerinin etkileşimi

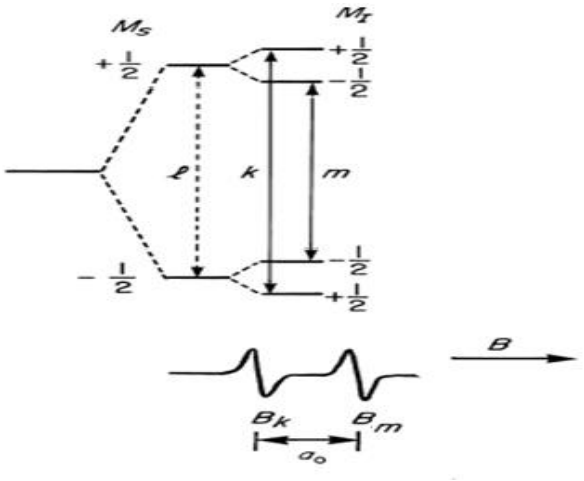
Eşlenmemiş elektronun çevresinde spini sıfırdan farklı olan çekirdek veya çekirdek grupları varsa bu çekirdekler sahip oldukları manyetik momentleri nedeni ile bir manyetik alan oluşturacaklardır. Bu durumda eşlenmemiş elektrona etki eden toplam manyetik alan,

$$\vec{H}_{et} = \vec{H} + \vec{H}_{ç} \tag{4.20}$$

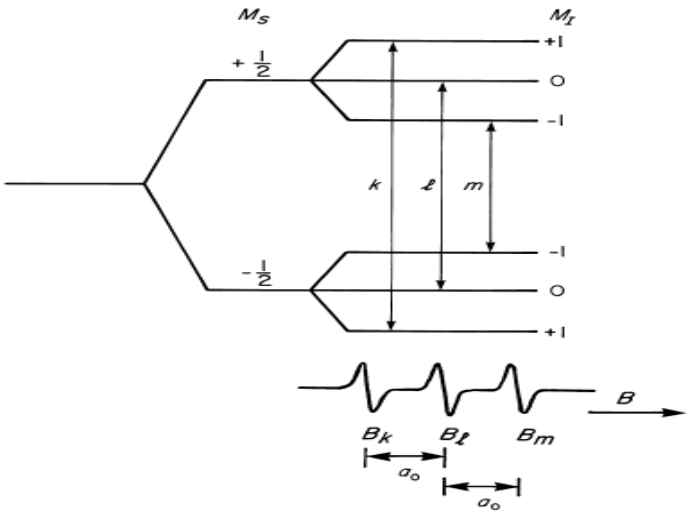
biçiminde olacaktır. Burada H dış manyetik alan ve $H_ç$ çekirdeğin oluşturduğu yerel manyetik alandır. Çiftlenimsiz elektron ile çekirdek arasındaki bu etkileşmeye aşırı ince yapı etkileşmesi denir. Çekirdek manyetik kuantum sayısı (2I+1) tane değer alacağından yerel manyetik alanda (2I+1) tane değer alacak ve ESR çizgileri de (2I+1) tane çizgiye yarılacaktır (Demir, 2008).



Şekil 4.7. S=1/2 ve I=0 için A.İ.Y.



Şekil 4.8. S=1/2 ve I=1/2 için A.İ.Y.



Şekil 4.9. S=1/2 ve I=1 için A.İ.Y.

Vanadyumun ^{50}V ve ^{51}V olmak üzere iki izotopu vardır. Bu izotopların doğal bollukları sırasıyla % 0.25 ve % 99.75 olarak bilinmektedir ve çekirdek spinleri ise sırasıyla I=6 ve I=7/2'dir. ^{51}V izotopunun katkılanması sonucu ESR tekniği ile elde edilen spektrumda 8 çizgi gözlenmektedir.

Bakırın sırasıyla % 69,2 ve % 30,8 bollukta ^{63}Cu ve ^{65}Cu olmak üzere iki izotopu vardır. Her iki izotopunda çekirdek spini I=3/2' dir. Bundan dolayı katkılama neticesinde ESR tekniği ile elde edilen spektrumda 4 çizgi gözlenmektedir.

Aşırı ince yapı yarılmasının gözlendiği spektrumlarda aşırı ince yapı yarılmalarını gösteren pikler arasındaki manyetik alan şiddeti farkı aşırı ince yapı sabitini verir.

Elektron enerji seviyeleri arasındaki geçişini $\Delta M_S = 1$ ve $\Delta M_I = 0$ olacak şekilde yapar. Buna seçim kuralı denir.

Aşırı ince yapı etkileşmesi izotropik yada anizotropik olabilir. Aşırı ince yapı etkileşmesi Zeeman etkileşme enerjisinden çok küçük ise aşırı ince yapı terimi Zeeman teriminin öz durumları üzerine bir pertürbasyon olarak kabul edilerek enerji seviyelerini hesaplamak için bir pertürbasyon işlemi yapılır. Zeeman hamiltoniyeninin özfonksiyonları, spin işlemcileri S_z ve I_z' nin özfonksiyonlarının çarpımı olarak yazılabilir. Bu çarpımın özfonksiyonları hamiltoniyenin de özfonksiyonlarıdır (Demir, 2008). Aşırı İnce Yapı yarılmaları manyetik sistemlerde iki temel kaynağa dayanır (Apaydın, 1991).

1. Fermi Etkileşmesi sonucu ortaya çıkan A.İ.Y. yarılması. Yönelmeden bağımsız olarak ortaya çıktığı için Yönsemez A.İ.Y. yarılması adını da alır.
2. Çiftlenimsiz elektron ve çekirdek arasındaki Dipol - Dipol Etkileşmesi sonucu oluşan A.İ.Y. yarılması. Yönelmeye bağlı olduğu için Yönser A.İ.Y. yarılması adını da alır.

Bir sistemdeki toplam A.İ.Y. etkileşmesi, Fermi etkileşmesi ve Dipol – Dipol etkileşmesinin toplamıdır.

$$a = a_{FC} + a_{DD} \tag{4.21}$$

4.4.1. Yönsemez A.İ.Y. Yarılması

Fermi Etkileşmesinin oluşabilmesi için elektronun çekirdek civarında bulunabilme olasılığının sıfırdan farklı olması gerekir. ($|\Psi(0)|^2 \neq 0$) Bu da S atomik yörüngeleri ve σ (sigma) molekülsel yörüngeleri için geçerlidir. Bu durumda etkileşme enerjisi aşağıdaki gibi yazılır (Apaydın, 1991).

$$H_F = \frac{8\pi}{3} g\beta g_n \beta_n |\Psi(0)|^2 \vec{S}.\vec{I} \tag{4.22}$$

4.4.2. Yönser A.İ.Y. Yarılması

Dipol–Dipol etkileşmesinin oluşabilmesi elektronların sadece p, d, f durumlarında bulunması gerekmektedir. Böyle olması durumunda etkileşme enerjisi aşağıdaki gibidir (Apaydın, 1991).

$$H_D = \frac{\vec{\mu}_1 . \vec{\mu}_2}{r^3} - \frac{3}{r^3}(\vec{\mu}_1 . \vec{r}_1)(\vec{\mu}_2 . \vec{r}_2) \qquad (4.23)$$

Eğer elektron s ve p durumlarının karışımı olan bir dalga fonksiyonu ile temsil edilirse, hem dipol - dipol hem de fermi etkileşmesi ortaya çıkar.

4.4.3. A.İ.Y. Yarılmalarında Çizgi Sayısı ve Şiddeti

4.4.3.1. Birden Fazla Özdeş Çekirdekle Etkileşme

Bir çiftlenimsiz elektron birden fazla özdeş çekirdekle etkileşme halinde ise çekirdeğin spin kuantum sayısının aldığı değere göre spektrumda gözlenen çizgilerin sayısı ve şiddeti farklı değerlerde olacaktır. Spektrumdaki çizgi sayısı (2nI+1) bağıntısı ile belirlenebilir. Bu durum tablo 4.2. ve tablo 4.3. de verilmiştir (Apaydın, 1991).

Tablo 4.2. Spin kuantum sayısı I=1/2 olan çekirdeklerden oluşan sistemde gözlenen spektrumların şiddet oranı ve çizgi sayısı (n: çekirdek sayısı)

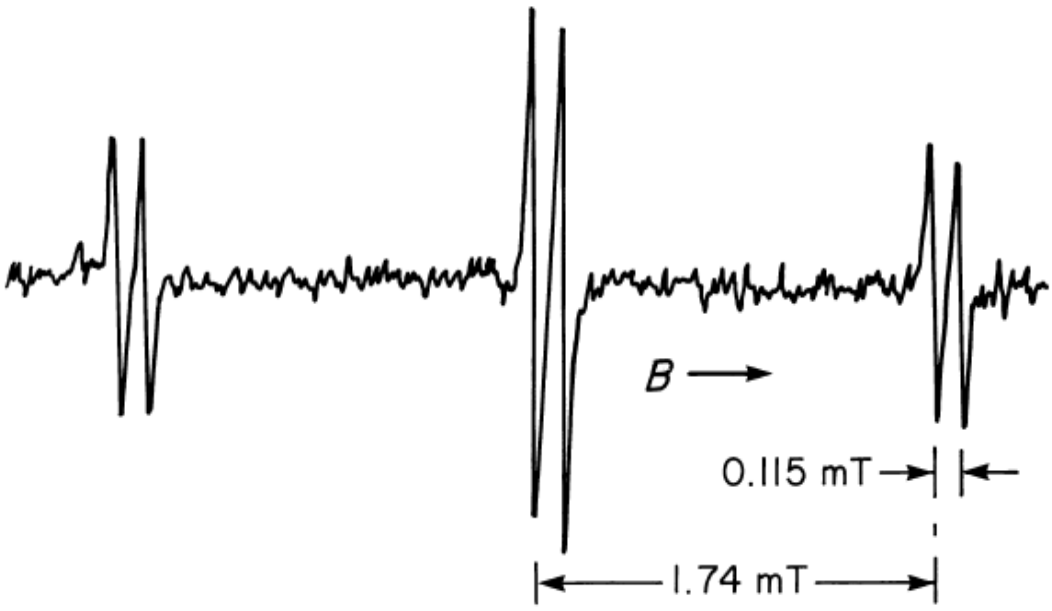
n	Çizgi Sayısı	Şiddet Oranı
0	1	1
1	2	1 1
2	3	1 2 1
3	4	1 3 3 1
4	5	1 4 6 4 1
5	6	1 5 10 10 5 1
6	7	1 6 15 20 15 6 1
:	:	: : :

Tablo 4.3. Spin kuantum sayısı I=1 olan çekirdeklerden oluşan sistemde gözlenen spektrumların şiddet oranı ve çizgi sayısı (n: çekirdek sayısı)

n	Çizgi Sayısı	Şiddet Oranı
0	1	1
1	3	1 1 1
2	5	1 2 3 2 1
3	7	1 3 6 7 6 3 1
4	9	1 4 10 16 19 16 10 4 1
.	.	. . .
.	.	. . .
.	.	. . .

4.4.3.2. Birden Fazla Özdeş Olmayan Çekirdekle Etkileşme

Kendi içinde özdeş olan n ve m tane çekirdekten oluşan iki ayrı çekirdek grubunun çiftlenimsiz elektronla etkileşmesi sonucu, yüksek alan yaklaşımı altında gözlenmesi beklenen çizgi sayısı (n+1)(m+1) bağıntısı ile bulunur (Apaydın, 1991).



Şekil 4.10. CH_2OH (Metanol)' ün ESR spektrumu

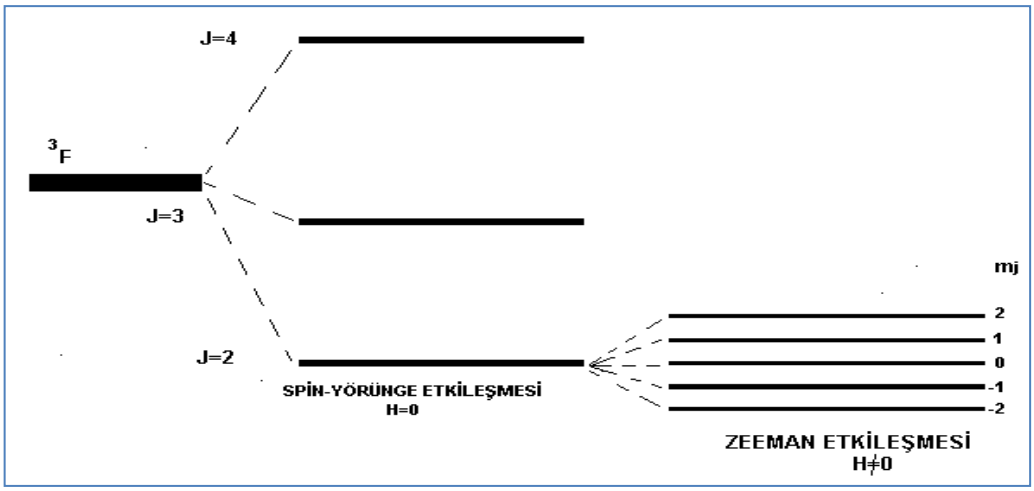
Örneğin Şekil 4.10. da metanolün ESR spektrumu görülmektedir. Metanolde çiftlenimsiz elektron C üzerindedir. Bu elektron karbona bağlı özdeş iki hidrojen çekirdeğinden (1. grup) ve yine karbona bağlı OH grubundaki hidrojen çekirdeğinden (2. grup) etkilenmektedir. Yani 2 çekirdek grubunun etkisi altındadır. 1. Grup hidrojen çekirdeğinin toplam manyetik momenti I_n=1 olduğundan çizgi 1:2:1 şiddetinde 3'e ve diğerinin manyetik momenti de I_m =1/2 olduğundan her bir çizgi 2'ye yarılmıştır (Weil ve ark., 1993).

4.5. Spin Yörünge Etkileşmesinin Katmerliliğe Katkısı

Geçiş metal iyonlarının oluşturmuş olduğu komplekslerde yörüngesel açısal momentumların etkisiyle toplam manyetik momente katkı gelmektedir. Bunun sebebi ise yörüngesel manyetik momentin çekirdeğin manyetik momentinden etkilenmesi ve spin yörünge etkileşmesinin kuvvetli bir şekilde yapıyı etkilemesidir. Geçiş metal iyonlarında meydana gelen kuvvetli spin yörünge etkileşmesi Spin-Hamiltoniyenine spin-yörünge etkileşme terimi olarak katkıda bulunur. Bu terim aşağıdaki gibi yazılır (Bıyık, 2006).

$$H = H_{mag} + H_{sy} = \beta \vec{H}(\vec{L} + g_e\vec{S}) + \lambda\vec{L}.\vec{S} \qquad (4.24)$$

Spin-yörünge etkileşmesinin bastırılamaması durumunda $\vec{J}=\vec{S}+\vec{L}$ kadarlık toplam manyetik moment oluşur ve manyetik alanın olmaması durumunda J=L-S,…,L+S kadar enerji seviyesi meydana gelir. Yapının manyetik alana maruz bırakılması durumunda ise her bir enerji seviyesinde $m_j = 2J + 1$ kadar yarılma meydana gelir (Apaydın, 1991).



Şekil 4.11. Spin-Yörünge etkileşmesi sonucu oluşan enerji yarılmaları

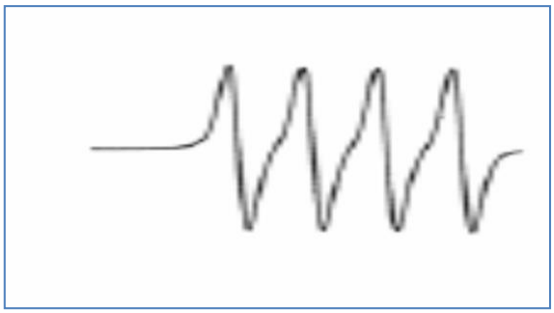
Bir paramanyetik sistem, sadece spin açısal momentumundan ibaretse g faktörü, g=2,0023 değeri ile izotropik olması gerekir. Eğer bu değerden sapma var ise, g değeri anizotropik olacağından bir spin-yörünge etkileşmesinin olduğu söylenebilir (Bıyık, 2006).

4.6. Toz Örneklerin Spektrumlarının Hesaplanması

Toz haline getirilmiş olan kompleks bileşiklerinde koordinasyon yapıları üst üste gelmektedir. Bundan dolayı alınacak olan ESR spektrumunda kübik, eksenel ve rombik simetri olmak üzere 3 farklı yerel simetri gözlenebilmektedir. Bu yerel simetrilerden ve elde edilen spektrumlardan ölçülen g ve A esas eksen değerlerinden yararlanarak kompleks bileşiğinin geometrisi, çiftlenimsiz elektronun bulunduğu orbital, yapının bozulma durumu, bağların kovalentlik ve iyoniklik derecesi gibi bilgilere ulaşılarak kompleks yapının aydınlanması sağlanır.

4.6.1. Kübik Simetri

Tek kristal spektrumu ile toz spektrumu arasında fark yoktur. Elde edilen spektrumdan ölçülen g ve A değerleri birbirine eşit ($g_x = g_y = g_z$ ve $A_x = A_y = A_z$) olduğu için bir çizgi grubu gözlenir.

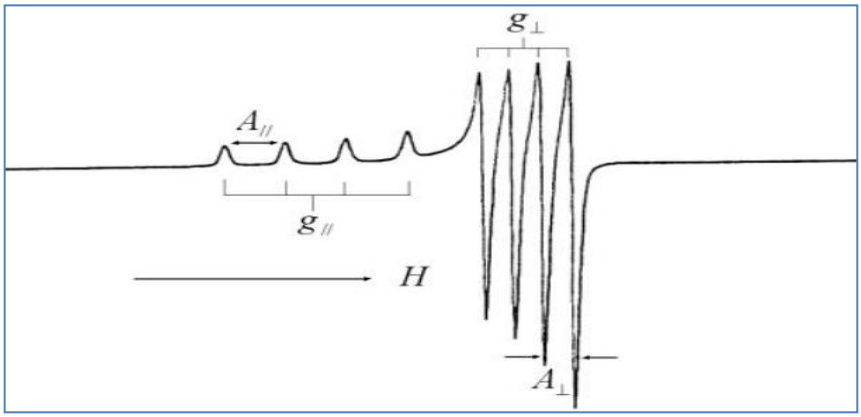


Şekil 4.12. I=3/2 için kübik simetrik yapıdaki toz spektrumun görünümü

4.6.2. Eksensel Simetri

ESR spektrumunda şiddetleri farklı iki çizgi grubu gözlenir. Şiddeti küçük olan çizgi grubu dışardan uygulanan manyetik alan ile kristal ekseninin paralel olmasıyla oluşur ve ölçülen değerler $g_{/\!/}$ ve $A_{/\!/}$ şeklinde gösterilir. Büyük şiddetli çizgi grubu da manyetik alan ile kristal alanın dik olmasıyla oluşur ve ölçülen değerler $g_{\perp}$ ve $A_{\perp}$ şeklinde gösterilir. Ölçülen bu değerlerin ortalamaları veya izotropik değerleri de aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$g_{izo} = \frac{1}{3}\left(g_{/\!/} + 2g_{\perp}\right) \text{ ve } A_{izo} = \frac{1}{3}\left(A_{/\!/} + 2A_{\perp}\right) \qquad (4.25)$$



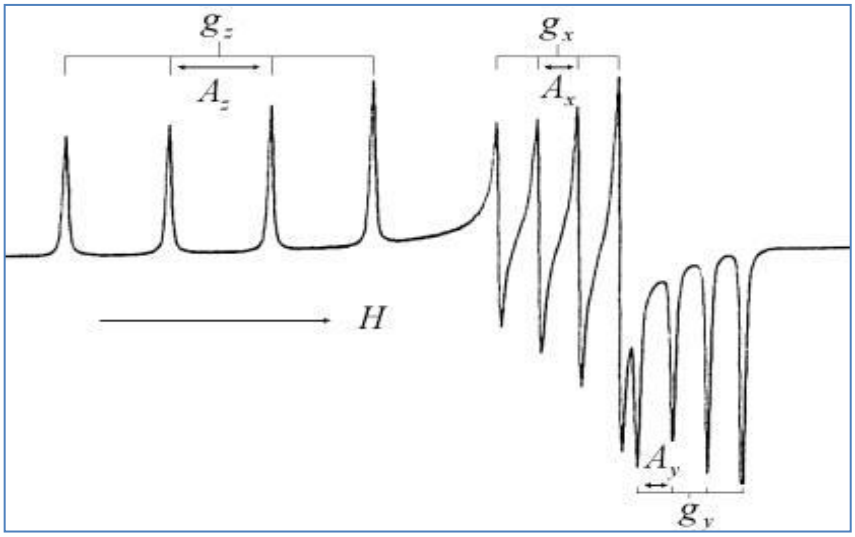
Şekil 4.13. I=3/2 için eksensel simetrik yapıdaki toz spektrumun görünümü

4.6.3. Rombik simetri

ESR spektrumunda üç farklı çizgi grubu gözlenir. Bu çizgi gruplarının g değerleri birbirinden farklıdır ($g_x \neq g_y \neq g_z$). Bu çizgi gruplarının her birisi için g ve A değerleri ölçüldükten sonra bu değerlerin ortalamaları aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$g_{izo} = \frac{1}{3}(g_x + g_y + g_z) \quad (4.26)$$

$$A_{izo} = \frac{1}{3}(A_x + A_y + A_z) \quad (4.27)$$



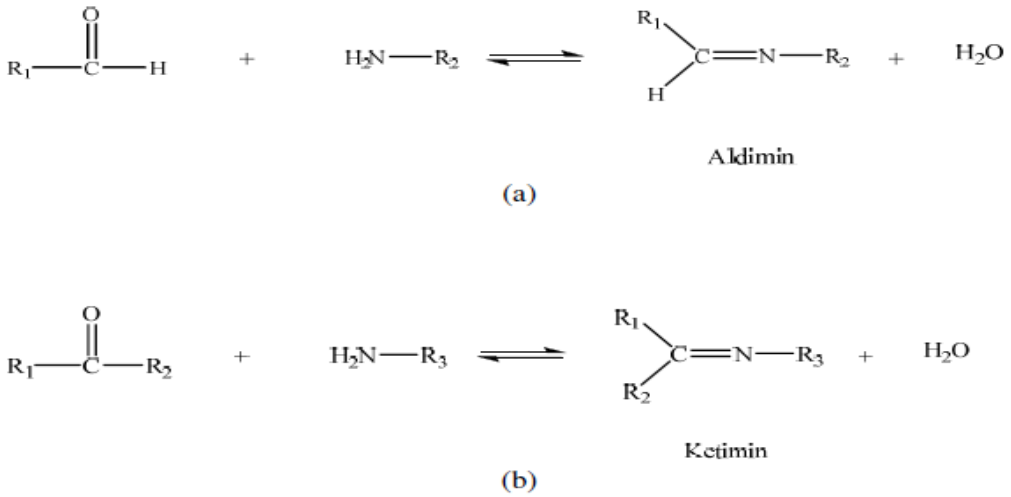
Şekil 4.14. I=3/2 için rombik simetrik yapıdaki toz spektrumun görünümü

5. SCHİFF BAZLARI

İlk kez 1864' te Schiff tarafından bir primer amin ve bir aktif karbonil grubunun kondenzasyonundan elde edilen ve azometin grubu içeren bileşiklere "Schiff Bazları" denir (Orgel, 1960). İçinde azometin grubu bulunan bu tür bileşiklerin Ligant olarak kullanılması ilk defa 1831 yılında Pfeiffer ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. Yine aynı grup çeşitli Schiff bazı yapısında ligantlar ve ligantların bakır komplekslerini de sentezlemeyi başarmışlardır.

Schiff bazları iyi bir azot donör ligandı (-C=N-) olarak da bilinmektedir. Bu ligantlar koordinasyon bileşiğinin oluşumu sırasında metal iyonuna bir veya daha çok elektron çifti vermektedir. Schiff bazlarının oldukça kararlı 4, 5 veya 6 halkalı kompleksler oluşturabilmesi için, azometin grubuna mümkün olduğu kadar yakın ve yer değiştirebilir hidrojen atomuna sahip ikinci bir fonksiyonel grubun bulunması gereklidir. Bu grup tercihen hidroksil grubudur (Patai, 1970; Köksal, 1999).

Aldehit ve ketonlarla primer aminlerin reaksiyonları sonucu oluşan ve zayıf bazik özellik gösteren kondenzasyon ürünleri Schiff bazlarıdır. Karbonil bileşikleri olan aldehit ve ketonlar primer amin grupları ile kondenzasyon reaksiyonları verir ve karbon azot çifte bağı meydana gelir. Bu bağa imin veya azometin bağı adı verilir. Karbonil bileşiği aldehit ise oluşan bağ azometin (aldimin), keton ise oluşan bağa imin veya (ketimin) adı verilir. Aldimin ve ketimin oluşum reaksiyonları şekil 5.1.'de gösterilmiştir (Bayer, 1980; Atakol, 1986; Kale, 2004).



Şekil 5.1. (a) Aldimin ve (b) Ketimin oluşum reaksiyonları

5.1. Schiff Bazı Metal Kompleksleri

Schiff bazı metal kompleksleri ile ilgili ilk çalışmalar spektrofotometrik olarak incelenmiştir (Metzler ve Cahill, 1980). Bu çalışmalarda Schiff bazlarının metal iyonları ile 1:1 veya 1:2 oranlarında kompleksler oluşturduğu belirlenmiştir. Amin veya karbonil bileşikleri beşli veya altılı şelat halkası oluşturabilecek bir yapıya sahip iseler, metal iyonuyla kararlı koordinasyon bileşikleri oluşturabilirler (Bush, 1967).

Schiff bazları, yapılarında bulunan N, S, O gibi donör atomlar vasıtasıyla rahatlıkla kompleks yapısı oluşturabilmektedir. Sözü edilen donör atomlarının türü ve sayısının, kompleks yapısı ve çeşitliliği üzerine etkisi büyüktür fakat oluşan kompleks yapısı sadece donör atomlarına bağlı olarak şekillenmez. Ligandın reaksiyona girdiği metal tuzu, reaksiyona giren ligand ve metal tuzunun molar oranı gibi etkenler de

kompleksin yapısı üzerine etki edebilmektedir (Marchetti, 1999; Kianfar, 2009; Keypour, 2009).

Ligandlar, merkezi atoma elektron çiftleri verebilen Lewis bazlarıdır. İmin bağındaki azot atomu çiftleşmemiş elektron bulundurduğu için elektron verici olup bazik karakterdedir. Azometin azotu olarak da tanımlanabilen bu atom bir Schiff bazı için öncelikli koordinasyon noktasıdır (Canpolat,2003). Azometin grubunun ligand olarak kararlı kompleksler oluşturabilmesinde ikinci önemli faktör, molekülde hidrojen atomunun kolay uzaklaştırılabildiği azometin bağına yakın bir fonksiyonel grup (tercihen fenolik -OH grubu) bulunmasıdır. Böylece meydana gelen beşli veya altılı şelat halkaları ortaya çıkar ki bu kompleksler metalin kantitatif bağlandığı yapılardır (Öztürk, 1998).

Kompleks bileşiklerinin özellikleri kullanılan ligand ve metal iyonuna bağlı olarak değişmektedir. Kompleks oluşumunda kullanılan metal iyonunun büyüklüğü, yükü ve iyonlaşma gerilimi kompleksin kararlılığını etkilemektedir. Schiff bazlarının iki değerlikli metal iyonlarıyla oluşturdukları komplekslerin yapıları düzlemsel, tetragonal, tetrahedral veya oktahedral geometrilerde olabilmektedir (Paşa, 2010).

5.2. Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Uygulamaları

Schiff bazları ve koordinasyon bileşikleri, uzun yıllardır sahip oldukları çeşitli biyolojik aktivitelerinden dolayı dikkat çekmektedirler. Schiff bazları, iyonlar veya moleküller kümesi olarak bir metali çevreler ve bu özelliğinden dolayı da çeşitli komplekslerin hazırlanmasında yaygın olarak kullanılırlar (Singh ve ark., 1993; Mohand ve ark., 1995; Campbell ve Nguyen, 2001, Kumar ve ark., 2004)

Schiff bazları ve koordinasyon bileşikleri üzerine literatürde oldukça fazla sayıda çalışmaya rastlanmaktadır. Schiff bazları ve bunların farklı metal iyonları ile oluşturdukları koordinasyon bileşikleri ziraat, kozmetik, ilaç ve endüstriyel kimya gibi çok farklı alanlarda yaygın bir kullanıma sahiplerdir (Blower, 1998; Vanco ve ark., 2004; Kumar ve ark., 2004; Li ve ark., 2006).

Koordinasyon bileşikleri sentezinde ligand olarak kullanılan Schiff bazları konusuyla birçok bilim adamı ilgilenmiş ve çeşitli kompleksler elde etmişlerdir. Schiff bazlarının yapılarında bulunan gruplardan dolayı bunlardan elde edilen metal

kompleksleri renkli maddeler olduklarından boya endüstrisinde özellikle tekstil sektöründe boyarmadde olarak kullanılmaktadır (Serin, 1980).

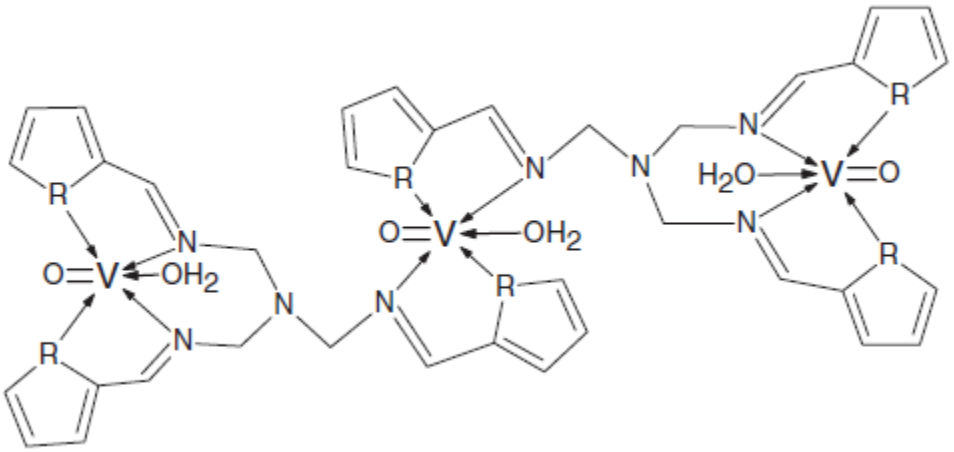
Schiff bazı komplekslerinin antikanser aktivite göstermesi özelliğinden dolayı tıp dünyasındaki önemi giderek artmaktadır ve kanserle mücadelede reaktif olarak kullanılması araştırılmaktadır (Scovill, 1982).

Aromatik aminlerin Schiff bazı kompleksleri özellikle kemoterapi alanında bazı kimyasal reaksiyonlarda çeşitli substratlara oksijen taşıyıcı olarak kullanılmaktadır. (Singh, 1986; Trafder, 1986). Ayrıca bunların kompleksleri tarım alanında, polimer teknolojisinde polimerler için antistatik madde olarak ve bazı metal komplekslerinde görülen sıvı kristal özelliğinden yararlanılarak uçak sanayinde, televizyon ve bilgisayar ekranlarında, dijital saatlerin göstergelerinde ve daha birçok sanayi dalında kullanılırlar (Dede, 2007).

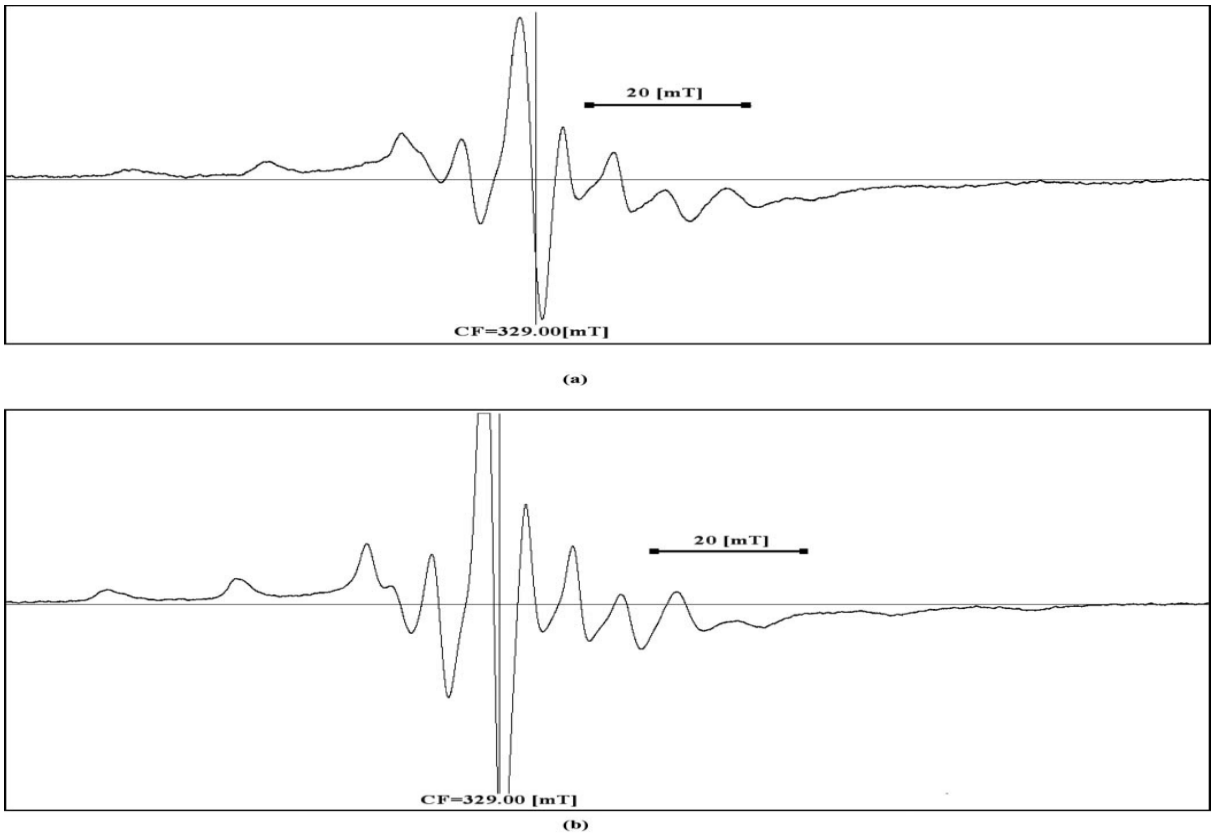
Bakır (II) kompleksleri biyolojik aktivite bakımından oldukça önemlidir ve anti-tümör ve anti-viral ajanları olarak bilinmektedirler. Özellikle Schiff baz ligandlarından oluşturulan bakır (II) kompleksleri, biyolojik bakır sistemlerinin fiziksel ve kimyasal davranışlarının incelenmesinde önemli model bileşikler olmuşlardır (Ali, 2002; Reddy, 2000).

5.3. Ligadı Schiff Bazı Olan Metal Komplekslerin ESR İle İncelenmesi

Tris(2-aminoethyl)amine molekülünden türetilmiş iki oxovanadyum (IV) schiff bazı kompleksi için önerilen yapı ve elde edilen ESR spektrumları şekil 5.2. ve şekil 5.3. deki gibidir. Bu yapının ESR tekniği ile incelenmesi sonucunda elde edilen g (spektroskopik yarılma çarpanı) ve A (aşırı ince yapı yarılma sabiti) parametrelerinden yararlanarak, kompleksin oktahedral geometride olduğu ve tetragonala bozunduğu, çiftlenimsiz elektronun d_{xy} orbitalinde bulunduğu, çiftlenimsiz elektron ile azot ve hidrojen ligantları arasında aşırı ince yapı (*superhyperfine*) yarılması olmadığı ve her iki yapının da eksenel simetride olduğu görülmüştür (Şahin ve ark. 2012).



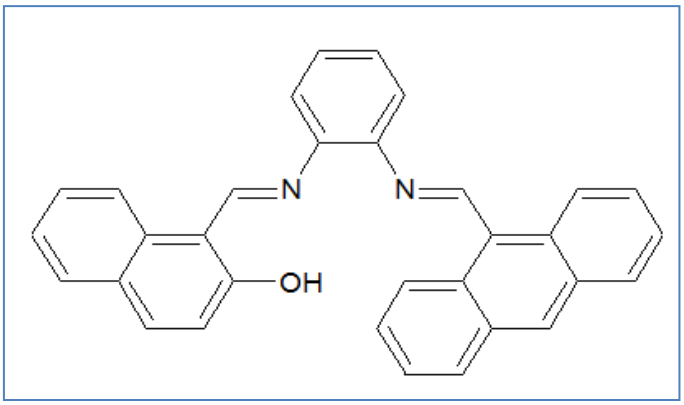
Şekil 5.2. Schiff bazlı vanadyum kompleksi için önerilen yapı



Şekil 5.3. Kompleks yapıların ESR spektrumları

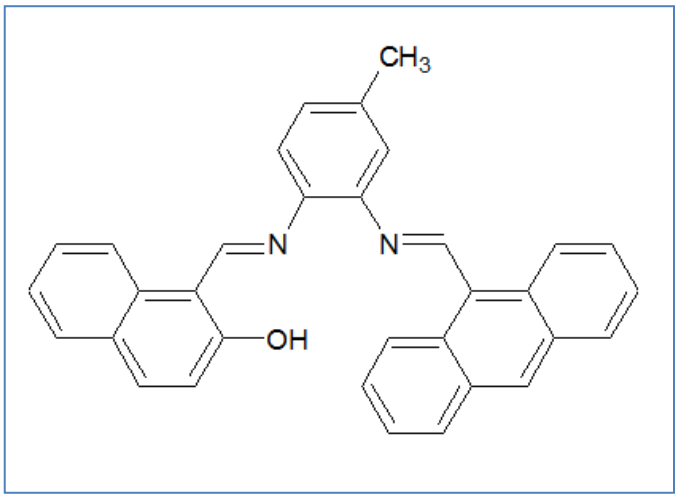
6. KULLANILAN SCHIFF BAZI LİGANTLARI

Geçiş metal iyonları ile kompleks yapılar oluşturulurken kullanılan schiff bazı ligantlarının açık formülleri verilmiştir.



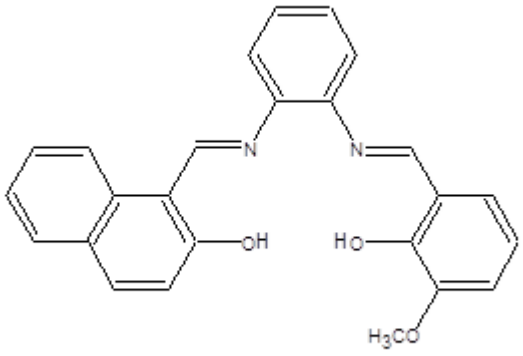
1-{(E)-[(2-{[(1E)-9-anthrylmethylene]amino}phenyl)imino]methyl}-2-naphthol

Şekil 6.1. 7-3 ($C_{32}H_{22}N_2O$) ligantının açık formülü



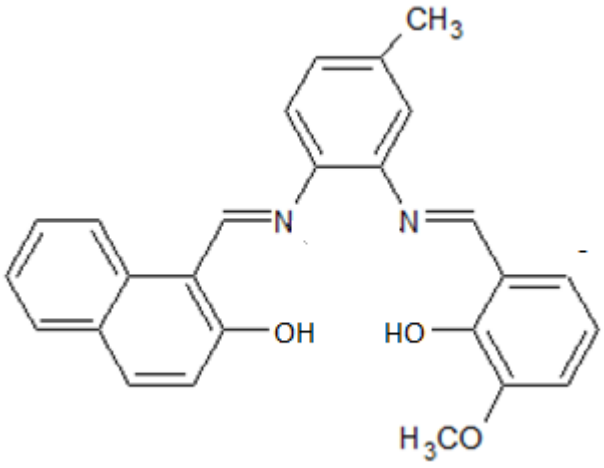
1-{(E)-[(2-{[(1E)-9-anthrylmethylene]amino}-4-methylphenyl)imino]methyl}-2-naphthol

Şekil 6.2. 13-3 ($C_{33}H_{24}N_2O$) ligantının açık formülü



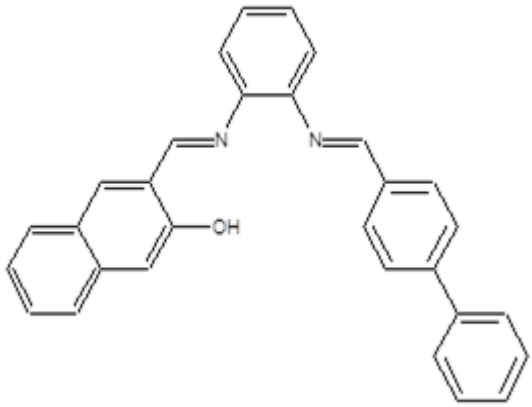
1-{(E)-[(2-{[(1E)-(2-hydroxy-3-methoxyphenyl)methylene]amino}phenyl)imino]methyl}-2-naphthol

Şekil 6.3.7-5 ($C_{25}H_{20}N_2O_3$) ligantının açık formülü



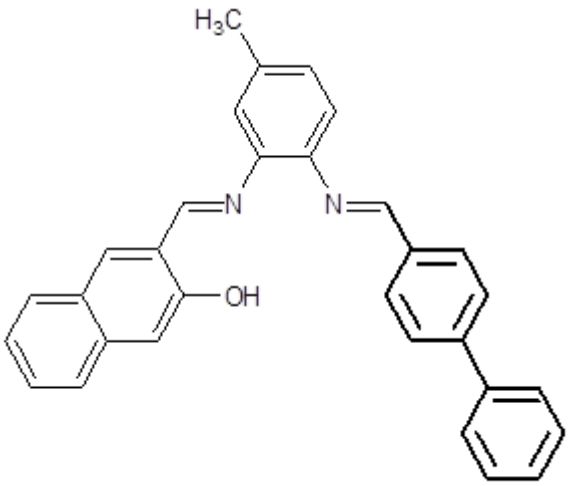
1-{(E)-[(2-{[(1E)-(2-hydroxy-3-methoxyphenyl)methylene]amino}-4-methylphenyl)imino]methyl}-2-naphthol

Şekil 6.4. 13-5 ($C_{26}H_{22}N_2O_3$) ligantının açık formülü



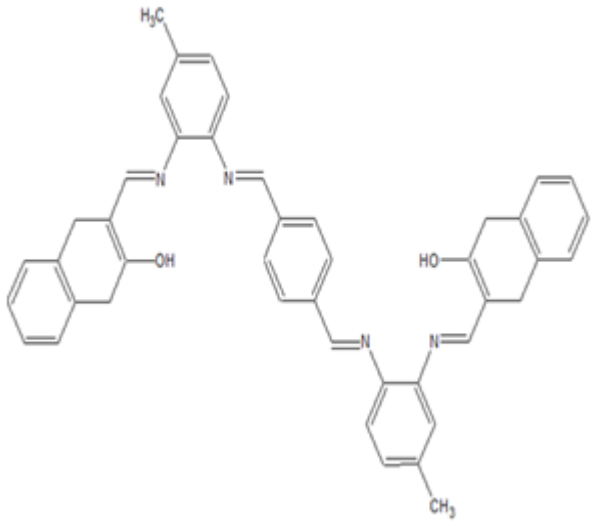
3-{(E)-[(2-{[(1E)-biphenly-4-ylmethylene]amino}phenyl)imino]methyl}-2-naphthol

Şekil 6.5. 7-6 ($C_{30}H_{22}N_2O$) ligantının açık formülü



3-{(E)-[(2-{[(1E)-biphenyl-4-ylmethylene]amino}-5-methylphenyl)imino]methyl}-2-naphthol

Şekil 6.6. 13-6 ($C_{31}H_{24}N_2O$) ligantının açık formülü



3,3’-{1,4-phenylenebis[(E)methylylidenenitrilo(5-methyl-2,1-phenylene)nitrilo(E)methylylidene]}bis(1,4-dihydronaphthalen-2-ol)

Şekil 6.7.13-10 ($C_{44}H_{34}N_4O_2$) ligantının açık formülü

7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

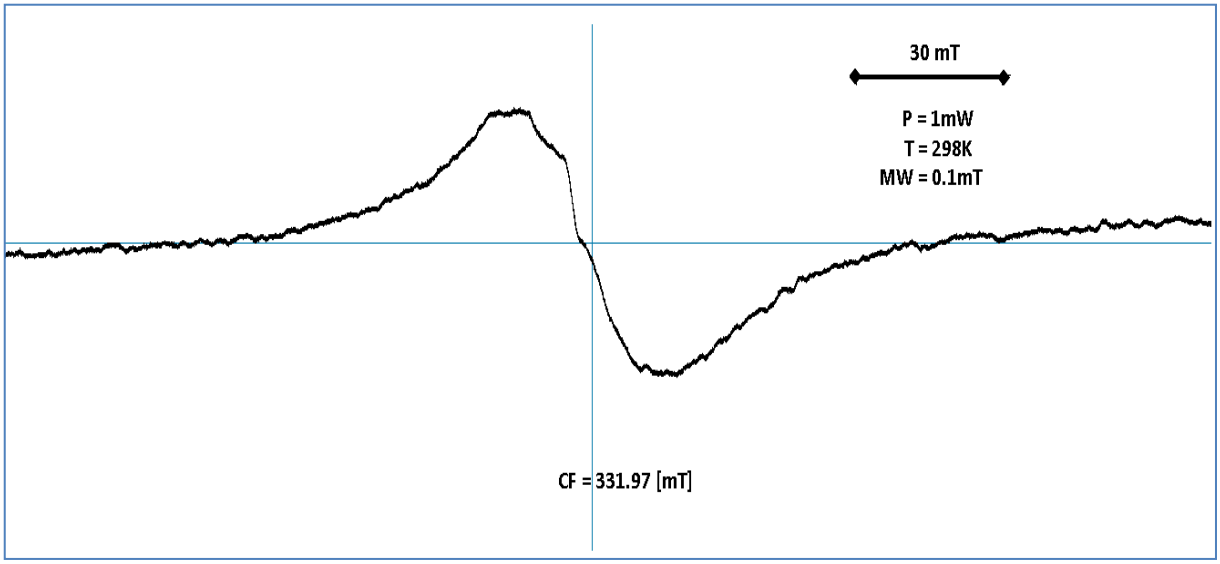
Tez çalışmasında incelenen Schiff bazı vanadyum (VO^{2+}) ve bakır (Cu^{2+}) geçiş metal iyonu kompleksleri Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü' nde sentezlenmiştir.

7.1. (VO^{2+}) KOMPLEKSLERİ

7.1.1. 13-10 (VO^{2+}) Kompleksi

13-10 (VO^{2+}) kompleksi açık formülü Şekil 6.7' de verilen 13-10 Schiff bazı ligantı kullanılarak sentezlenmiştir.

Toz maddenin ESR spektrumu 298 K ve 123 K sıcaklığında 1 mW mikrodalga gücünde kaydedilmiştir. Şekil 7.1' de oda sıcaklığında alınan toz ESR spektrumu verilmiştir. Oda sıcaklığında ve düşük sıcaklıkta toz örneğin ESR spektrumu serbest elektronun g değerine yakın bir g değerine sahip geniş bir ESR sinyaline sahiptir. Bu durum toz örnekte spin-orbit etkileşmesinin zayıf olduğunu işaret eder.

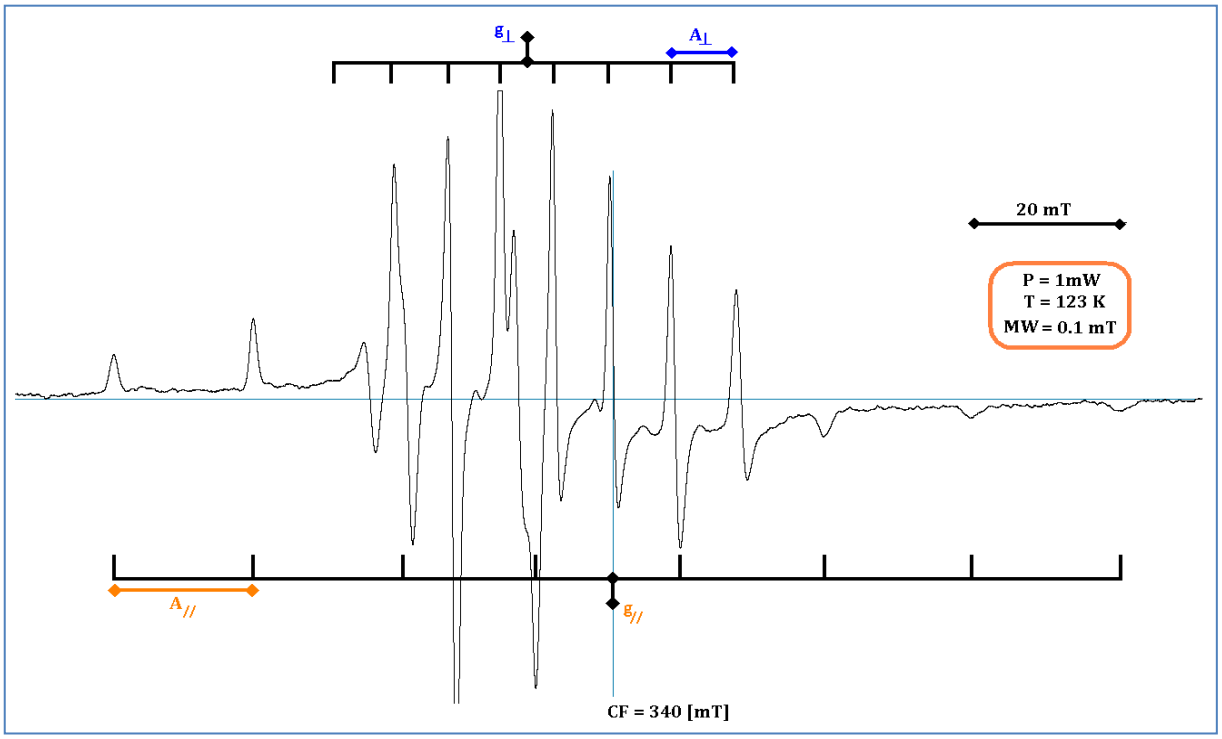


Şekil 7.1. 13-10 (VO^{2+}) kompleksi toz maddesinin oda sıcaklığında ESR spektrumu

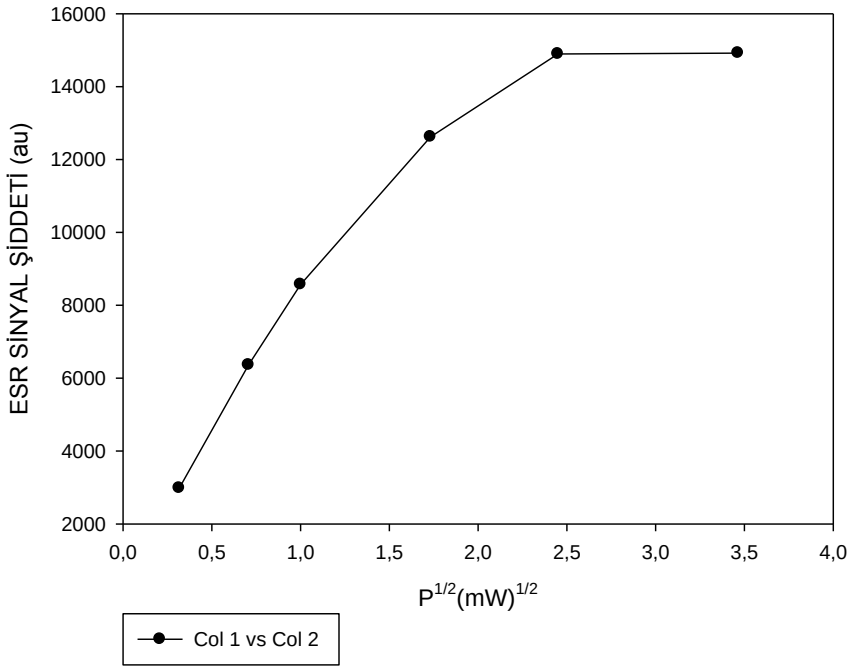
Toz haldeki kompleks oda sıcaklığında dimetil sülfoksit (DMSO) çözücüsünde seyreltik olacak şekilde çözdürülmüştür. Elde edilen çözeltiden kuvars ESR tüplerine yaklaşık 200 μL konularak sıvı azot içine daldırılmak suretiyle donması sağlanmıştır. Donmuş haldeki çözelti 123 K sıcaklığına getirilen ESR kavitesine yerleştirilmiştir. Şekil 7.2' de 123 K sıcaklığında DMSO çözeltisinde 13-10 vanadyum kompleksinin

ESR spektrumu gözlenmektedir. Spektrumdan da anlaşıldığı gibi çiftlenimsiz elektronun yerel simetrisi eksenel simetrik yapıdadır. ESR spektrumu kullanılarak paramanyetik yapının spektroskopik yarılma çarpanı ve aşırı ince yapı etkileşme sabitlerinin dik ve paralel bileşenleri hesaplanmıştır.

Vanadyum kompleksinin mikrodalga gücü bağımlılığını belirlemek üzere 123 K sıcaklığında farklı mikrodalga güç değerlerinde ESR spektrumları kaydedilmiştir. Şekil 7.3' de verilen ESR sinyal şiddetinin mikrodalga gücüne bağlı grafiği incelendiğinde doyumdan uzak ve sinyal şiddetinin en belirgin olduğu güç değerinin 1 mW olduğu anlaşılmaktadır. Bu nedenle kompleksin ESR parametreleri 1 mW mikrodalga gücü, 9.206 GHz mikrodalga frekansı, 0.1 mT modülasyon genliği, 100 kHz modülasyon frekansı, 340 mT merkez alanı, 200 mT tarama genişliği, 123 K spektrometre sıcaklığı, 0.03 s zaman sabiti ve 30 s tarama zamanında kaydedilen Şekil 7.2' deki ESR spektrumu kullanılarak hesaplanmıştır.



Şekil 7.2. 13-10 (VO^{2+}) kompleksi DMSO çözeltisinde 123K sıcaklığında ESR spektrumu



Şekil 7.3. 13-10 (VO^{2+}) kompleksi DMSO çözeltisinde 123K sıcaklığında ESR sinyallerinin mikrodalga gücüne bağlılığı

Kristal yapı içerisindeki VO^{2+} iyonuna ait vanadyum atomu $3d^1$ elektronik konfigürasyonuna sahiptir ve çiftlenimsiz bir elektronu vardır (Narayana ve ark., 1976). Vanadyum katkılandırılmış yapılarda kristal alan yarılmalarının etkisiyle oktahedral çevrede bozulmalar oluşur. Bu bozulmadan dolayı eksen boylarında uzama ve kısalmalar meydana gelir. Bozulma nedeniyle enerji seviyelerindeki dejenerelik ortadan kalkar ve çiftlenimsiz elektron taban enerji durumuna yerleşir.

13-10 (VO^{2+}) kompleksi ESR spektrumunda ortaya çıkan pikler $s = 1/2$ değerine sahip çiftlenimsiz elektron ile $I = 7/2$ spinine sahip vanadyum çekirdeği arasında oluşan aşırı ince yapı etkileşmesi nedeniyledir. Yerel simetri eksenel simetriktir ve aşırı ince yapı sabitinin paralel ve dik bileşeni sırasıyla; $A_{\parallel} = 197.53\ G$ ve $A_{\perp} = 79.12\ G$ olarak ölçülmüştür. Buna göre izotropik aşırı ince yapı sabiti;

$$a_{iso} = \frac{2A_{\perp}+A_{\parallel}}{3} \qquad (7.1)$$

ifadesi kullanılarak; $a_{iso} = 118.59\ G$ olarak hesaplanmıştır. Kompleksin spektroskopik yarılma çarpanı değerlerinin paralel ve dik bileşenleri ise sırasıyla; $g_{\parallel} = 1.9319,$

$g_{\perp} = 1.9973$ olarak ölçülmüştür. Buna göre spektroskopik yarılma çarpanının izotropik değeri;

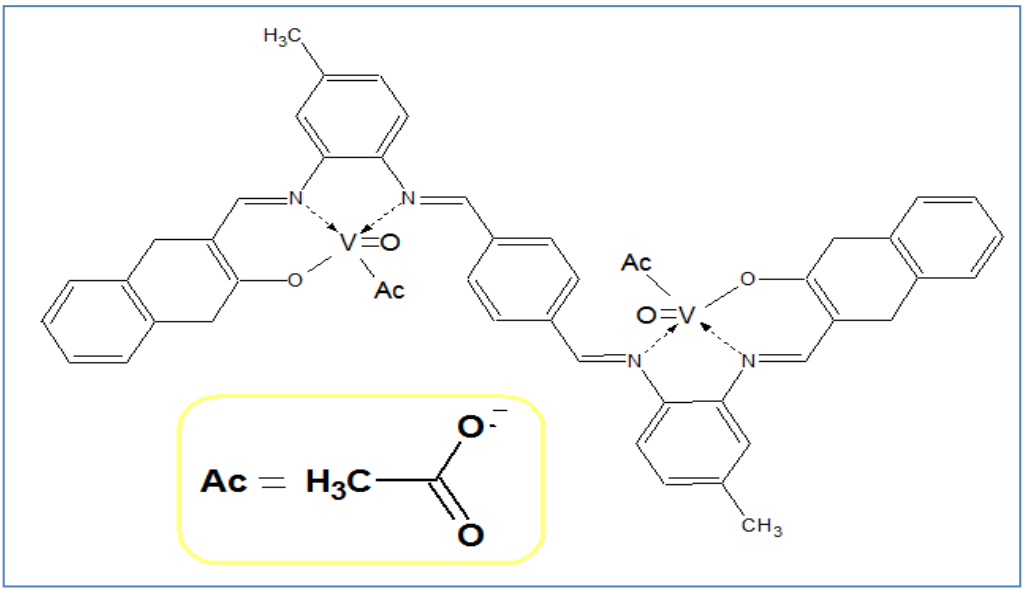
$$g_{iso} = \frac{2g_{\perp}+g_{\parallel}}{3} \quad (7.2)$$

ifadesi kullanılarak, $g_{iso} = 1.9755$ olarak hesaplanmıştır. Buna göre $g_{\parallel} < g_{\perp} < g_e$ şeklindedir ve durum çiftlenimsiz elektronun d_{xy} orbitalinde olduğunu işaret eder. Ayrıca bu kompleks için $|A_{\parallel}| > |A_{\perp}|$ durumu da söz konusudur ve kompleks yapının tetragonele bozulmuş bir oktahedral kompleks olduğu görülmektedir (Cornman ve ark., 1992; Hausen ve ark., 1992; Ghosh ve ark., 2005; Sakryan ve ark., 2001;Bıyık, 2006, Bozkurt ve ark., 2009; Abgraham ve Bleaney, 1970; Murali ve ark., 1997).

VO^{2+} sitesinin tetragonalliğinin ölçüsü $\Delta g_{\parallel}/\Delta g_{\perp}$ oranı ile hesaplanır. Bu oranın 1' den büyük olması VO^{2+} iyonlarının çok fazla tetragonal bozulmaya uğradıklarının göstergesidir (Bıyık, 2006). Bu ifadede $\Delta g_{\parallel} = g_e - g_{\parallel}$ ve $\Delta g_{\perp} = g_e - g_{\perp}$ olarak hesaplanır ve kompleks yapıdaki çiftlenimsiz elektronun g değerlerinin serbest elektronun g değerinden sapmaları olarak tanımlanır. 13-10 (VO^{2+}) geçiş metal kompleksi için $\Delta g_{\parallel} = 0.0704$ ve $\Delta g_{\perp} = 0.005$ şeklinde hesaplanmış ve $\Delta g_{\parallel}/\Delta g_{\perp} = 14.08$ değerinde elde edilmiştir. Buna göre 13-10 (VO^{2+}) kompleks yapısında oldukça yüksek bir tetragonal bozulma vardır.

Elde edilen $g_{\parallel} < g_{\perp}$ ve $|A_{\parallel}| > |A_{\perp}|$ durumları çiftlenimsiz elektronun d_{xy} orbitalinde ve 13-10 (VO^{2+}) vanadyum kompleksinin Şekil 7.4' de gösterildiği gibi kare piramit bir geometriye sahiptir (Garibba ve ark. 2003). Moleküler geometride kare tabanlı piramit geometri ligandın L olarak gösterildiği ML_5 formülüne sahip yapıyı tanımlamaktadır.

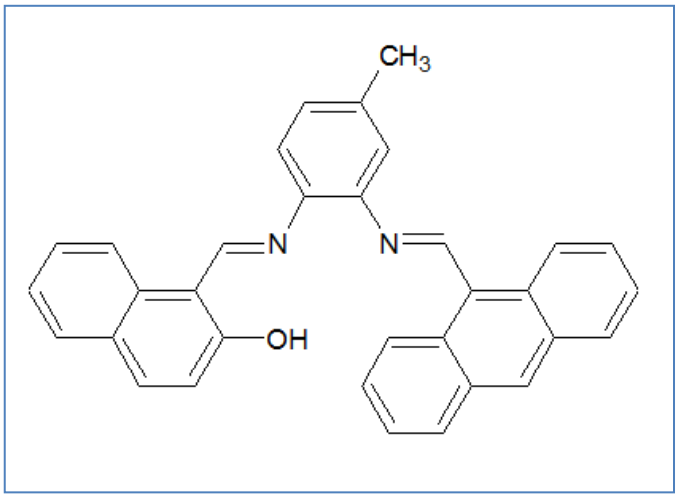
Ayrıca yapıda ligand azot veya hidrojen aşırı ince yapı yarılması gözlenmemiştir. Bu durum da çiftlenimsiz elektronun $B_{2g}(d_{xy})$ temel durum enerji seviyesinde olduğunu desteklemektedir.



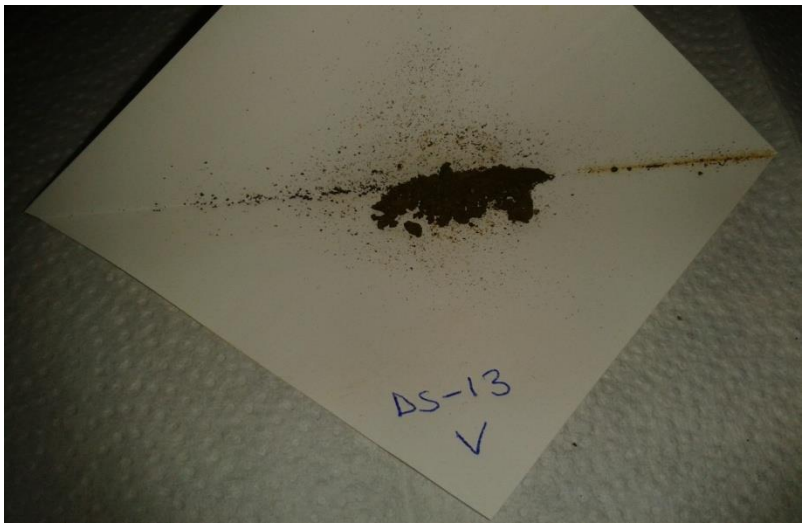
Şekil 7.4. 13-10 (VO^{2+}) kompleksi

7.1.2. 13-3 (VO^{2+}) Kompleksi

Kompleks yapının eldesinde kullanılan Schiff bazı ligantının açık formülü Şekil 7.5'de verildiği gibidir. 13-3 (VO^{2+}) kompleksinin toz hali ise Şekil 7.6' da gösterilmiştir.

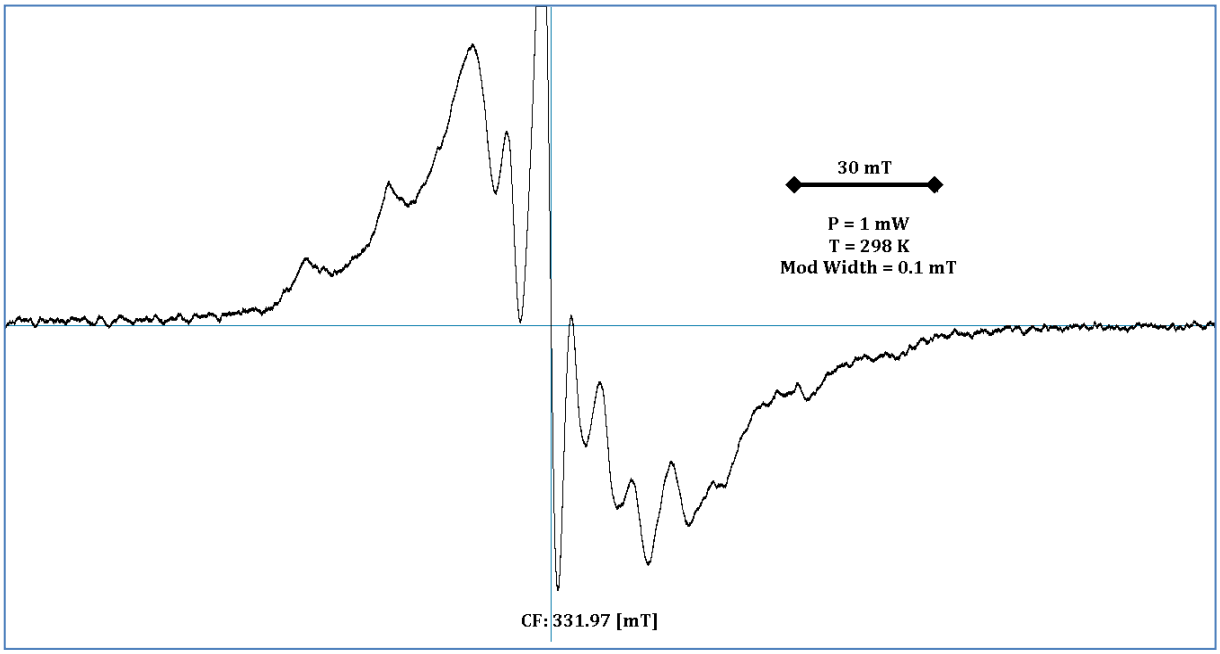


Şekil 7.5. 13-3 Schiff bazı ligantının açık formülü



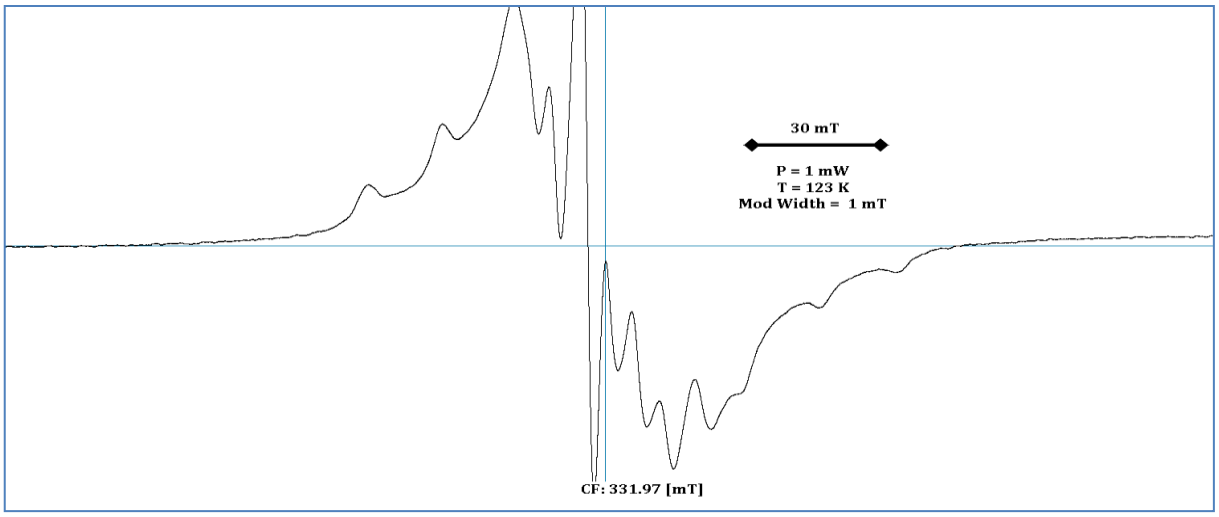
Şekil 7.6. 13-3 (VO^{2+}) kompleksinin toz hali

13-3 (VO^{2+}) kompleksinin oda sıcaklığında ve 1 mW mikrodalga gücünde kaydedilen toz ESR spektrumu Şekil 7.7' de verilmiştir. Bu kompleks için toz ESR spektrumu 13-10 (VO^{2+}) kompleksi oda sıcaklığı toz spektrumuna göre daha açıktır. 13-3 (VO^{2+}) kompleksinin spektroskopik yarılma çarpanı değerleri serbest elektron değerinden farklıdır ve aşırı ince yapı yarılmaları toz ESR spektrumundan tespit edilebilmektedir. Bu durum 13-3 (VO^{2+}) kompleksi için spin-orbit etkileşmesinin daha baskın olduğunu işaret eder.



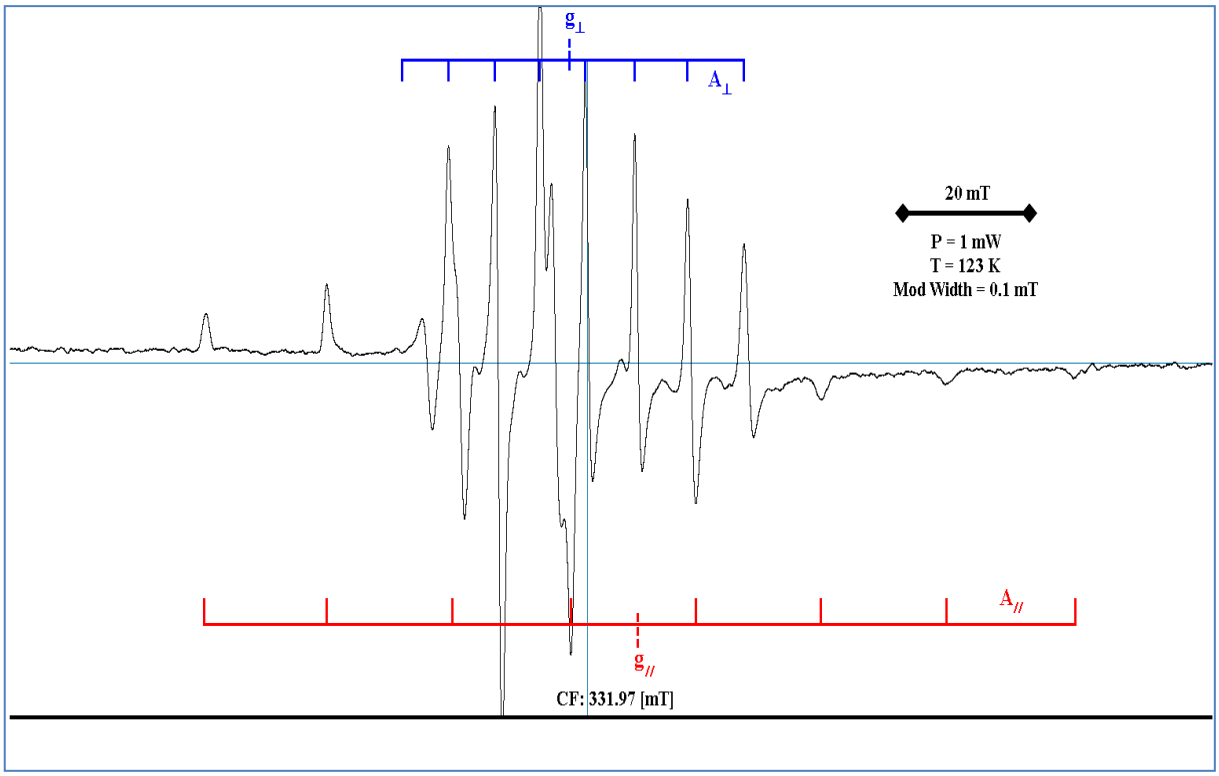
Şekil 7.7. 13-3 (VO^{2+}) kompleksinin oda sıcaklığında toz ESR spektrumu

Toz haldeki kompleksin 123 K sıcaklığında ve 1 mW mikrodalga gücünde kaydedilen ESR spektrumu Şekil 7.8' de gösterilmektedir. Toz kompleksin 298 K ve 123 K sıcaklıklarında kaydedilen spektrumları kıyaslandığında 123 K sıcaklığında gürültü piklerinin olmadığı ve spektrumun daha net ortaya çıktığı görülmektedir. Fakat her iki spektrumda da vanadyum iyonları arasındaki dipolar etkileşmeler nedeniyle zarflanma görülmekte ve aşırı ince yapı etkileşmesi nedeniyle ortaya çıkan pikler üst üste geldiği için hassas ölçümü zorlaştırmaktadır.



Şekil 7.8. 13-3 (VO^{2+}) kompleksinin 123 K sıcaklığında toz ESR spektrumu

Dipolar etkileşmeler nedeniyle $g = 2$ bölgesi çevresinde ortaya çıkan zarflanmadan kurtulmak ve ESR parametrelerini daha doğru elde etmek için toz madde DMSO çözücüsünde çözdürülmüş ve çözelti kuvars ESR tüpüne alınarak sıvı azotta dondurulmuştur. Donmuş çözelti 123 K sıcaklığına ayarlanmış ESR kavitesine yerleştirilerek ESR spektrumu kaydedilmiştir. Şekil 7.9' da DMSO çözeltisindeki 13-3 (VO^{2+}) kompleksinin 123 K sıcaklığında kaydedilen ESR spektrumu verilmiştir.



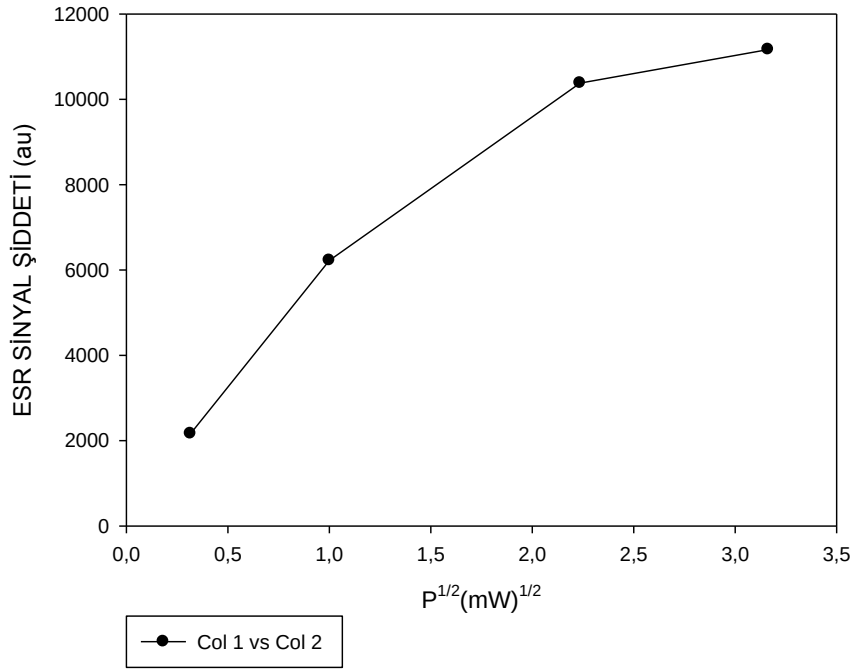
Şekil 7.9. 13-3 (VO^{2+}) kompleksinin DMSO çözeltisinde 123 K sıcaklığında ESR spektrumu

Şekil 7.9' da görüldüğü gibi çiftlenimsiz elektronun bulunduğu yerel simetri eksenel simetriktir. Buna göre rezonans manyetik alan değerleri ve spektroskopik yarılma çarpanı değerlerinin paralel ve dik bileşenleri sırasıyla; $H_{r\parallel} = 3403.10\ G,\ g_{\parallel} = 1.9319$ ve $H_{r\perp} = 3297.20\ G,\ g_{\perp} = 1.9950$ olarak ölçülmüştür. Buna göre spektroskopik yarılma çarpanının izotropik değeri; $g_{iso} = 1.9745$ olarak hesaplanmıştır. Aşırı ince yapı sabitini paralel ve dik bileşenleri ise sırasıyla; $A_{\parallel} = 197.99\ G$ ve $A_{\perp} = 77.33\ G$ olarak ölçülmüştür ve izotropik aşırı ince yapı sabiti; $a_{iso} = 117.55\ G$ değerinde hesaplanmıştır.

13-3 (VO^{2+}) kompleksinin spektroskopik yarılma çarpanı ve aşırı ince yapı değerleri sırasıyla $g_{\parallel} < g_{\perp} < g_e$ ve $|A_{\parallel}| > |A_{\perp}|$ ifadelerine uymaktadır. Bu eşitsizlik durumları çiftlenimsiz elektronun 13-10 (VO^{2+}) kompleksindeki gibi d_{xy} orbitalinde olduğunu ve kompleks yapının tetragonele bozulmuş bir oktahedral kompleks yapısına sahip olduğunu gösterir (Cornman ve ark., 1992; Hausen ve ark., 1992; Ghosh ve ark., 2005; Sakryan ve ark., 2001;Bıyık, 2006, Bozkurt ve ark, 2009; Abgraham ve Bleaney, 1970; Murali ve ark., 1997). 13-3 (VO^{2+}) kompleksi ESR spektrumunda $\Delta g_{\parallel} = 0.0689$ ve $\Delta g_{\perp} = 0.0073$ değerinde hesaplanmış ve $\Delta g_{\parallel}/\Delta g_{\perp} = 9.44$ olarak elde edilmiştir.

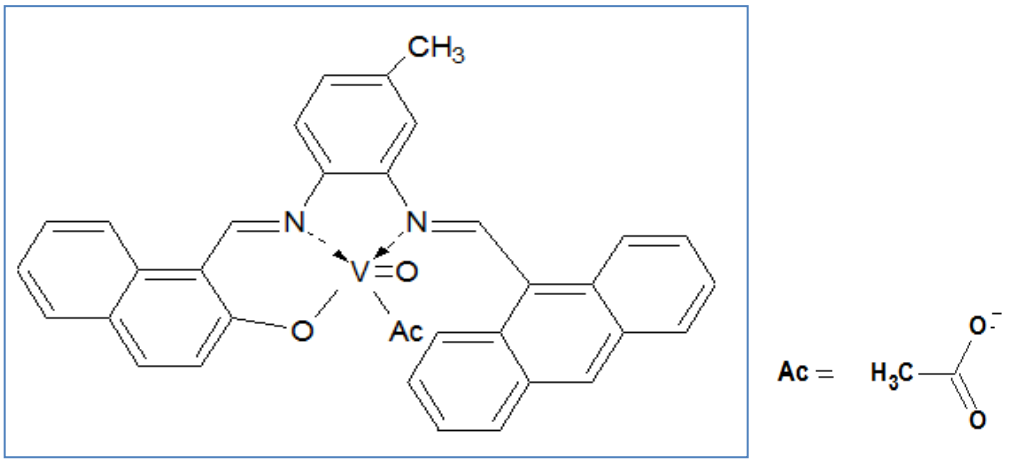
Buna göre 13-3 (VO^{2+}) kompleks yapısında tetragonal bozulma vardır fakat 13-10 (VO^{2+}) kompleksindeki bozulmaya göre daha zayıftır.

Vanadyum kompleksinin mikrodalga gücü bağımlılığını belirlemek üzere 123 K sıcaklığında farklı mikrodalga güç değerlerinde ESR spektrumları Şekil 7.10' da verilmiştir.

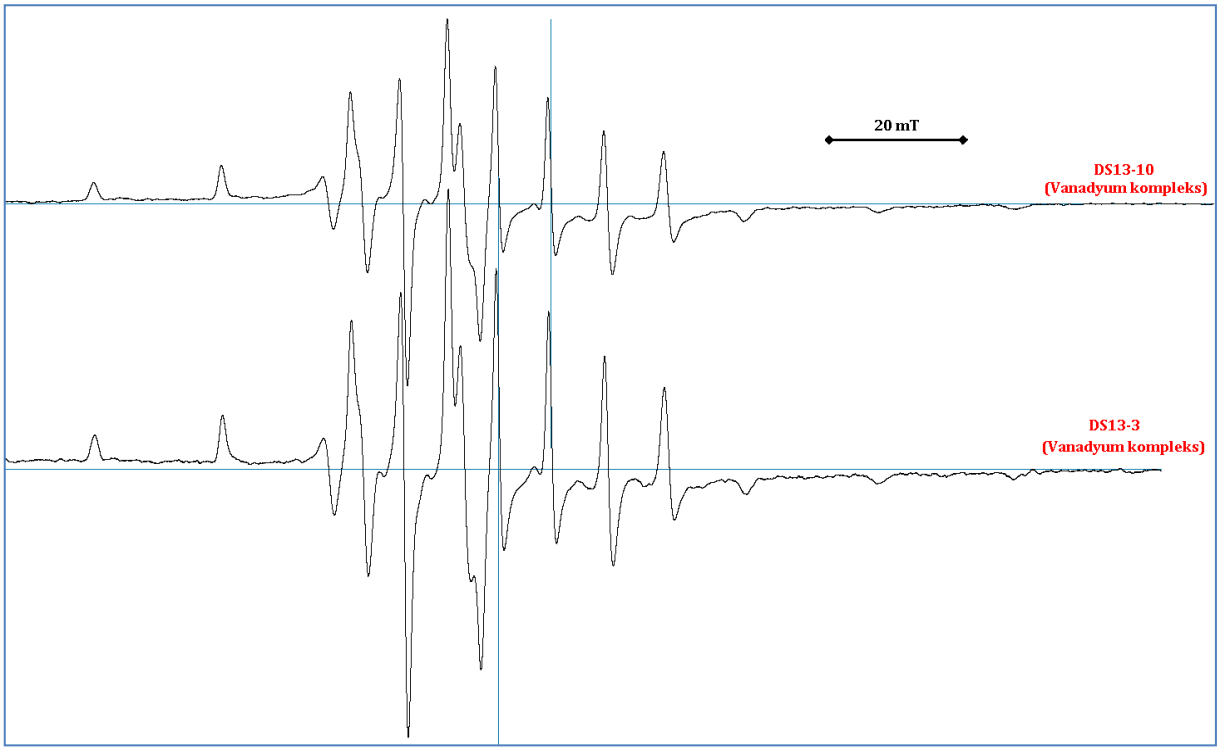


Şekil 7.10. 13-3 (VO^{2+}) kompleksi DMSO çözeltisinde 123 K sıcaklığında ESR sinyallerinin mikrodalga gücüne bağlılığı

Özetle, 13-3 (VO^{2+}) kompleksi 13-10 (VO^{2+}) kompleksine benzer olarak Şekil 7.11' de verildiği gibi kare piramit bir geometriye sahiptir. Her iki kompleksin ESR spektrumu Şekil 7.12' de gösterildiği gibi ESR parametrelerindeki çok küçük farklarla birbirlerine oldukça benzemektedir. 13-3 (VO^{2+}) kompleksinde de ligandlar ve merkez atoma ait çiftlenimsiz elektron arasında bir aşırı ince yapı yarılması gözlenmemektedir. Farklı olarak 13-3 (VO^{2+}) kompleksindeki ligandların oluşturduğu tetragonal bozulma daha küçüktür ve toz örneğe ait ESR spektrumunda spin-orbit etkileşmesinin etkisi daha fazla gözlenmektedir.



Şekil 7.11. 13-3 (VO^{2+}) kompleksinin açık formülü

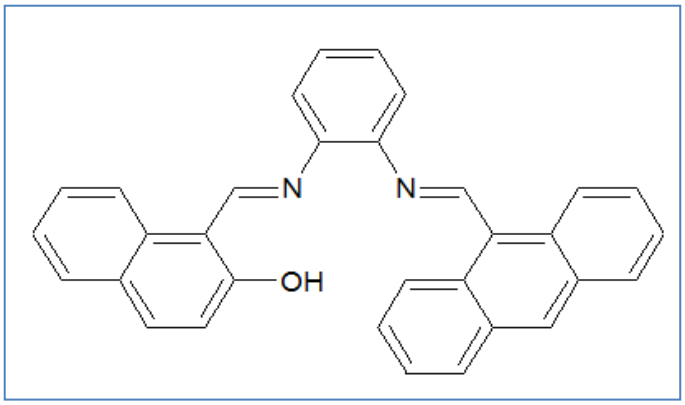


Şekil 7.12. 13-10 (VO^{2+}) ve 13-3 (VO^{2+}) komplekslerinin ESR spektrumları

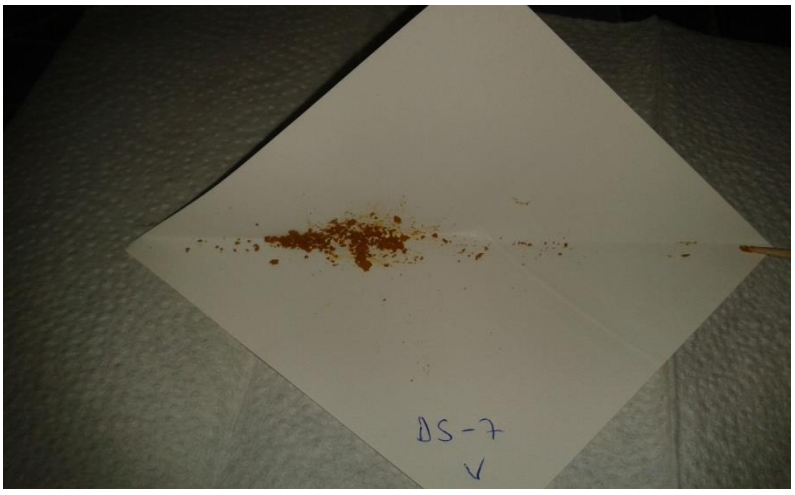
7.1.3. 7-3 (VO^{2+}) Kompleksi

7-3 (VO^{2+}) kompleks yapısındaki Schiff bazı ligantının açık formülü Şekil 7.13'de toz hali Şekil 7.14' de gösterilmiştir. Toz halindeki kompleksin oda sıcaklığında

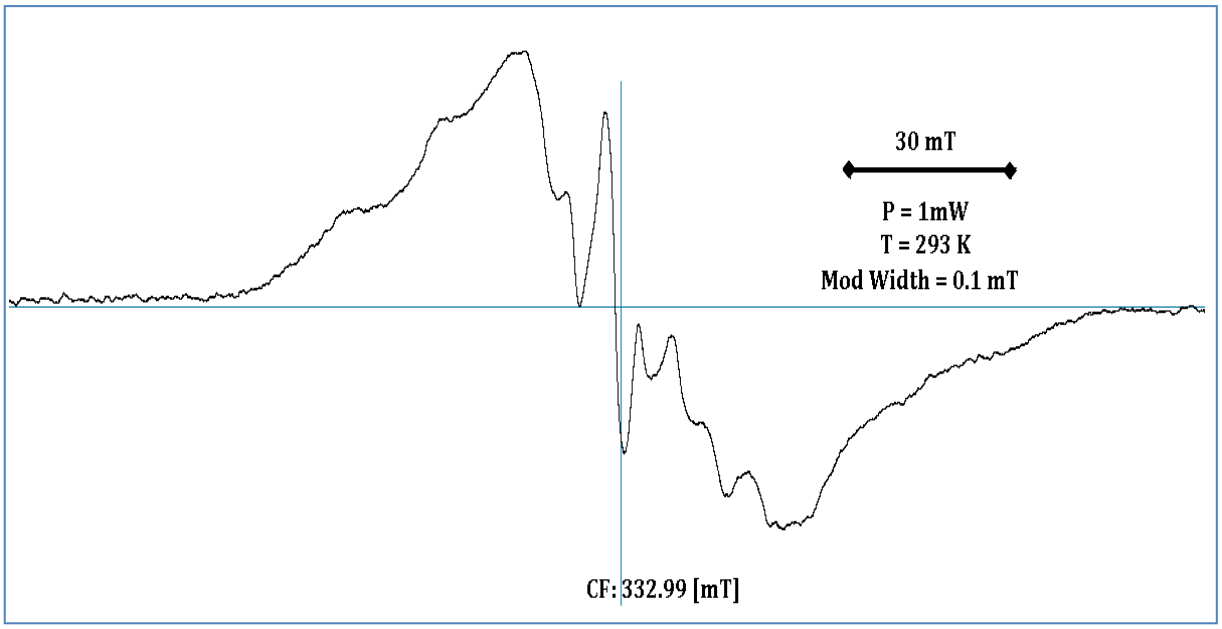
kaydedilen şekil 7.15' de gösterilen ESR spektrumu incelendiğinde spin-orbit etkileşmesinin 13-3 (VO^{2+}) kompleksinde olduğu gibi 13-10 (VO^{2+}) kompleksinden daha etkili olduğu görülmektedir.



Şekil 7.13. 7-3 ligantının açık formülü



Şekil 7.14. 7-3 (VO^{2+}) kompleksinin toz hali



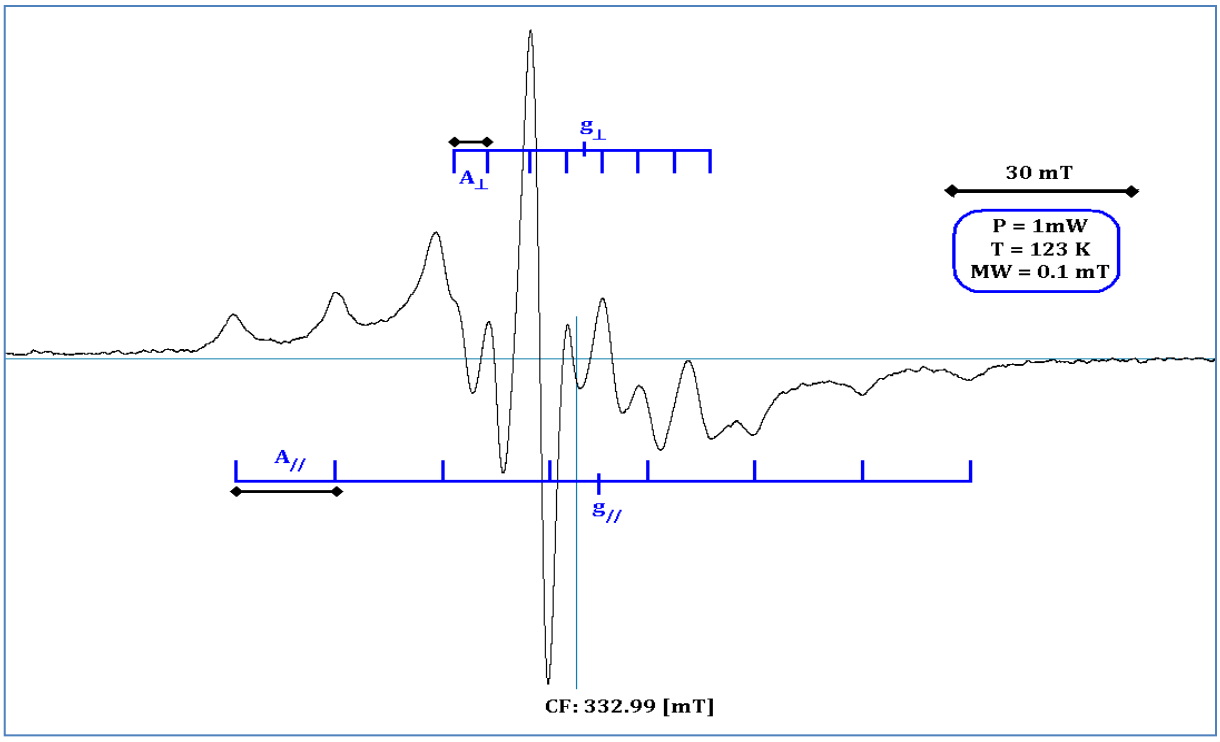
Şekil 7.15. Toz 7-3 (VO^{2+}) kompleksinin oda sıcaklığında ESR spektrumu

Toz örnek spektrumunda çiftlenimsiz elektron ile vanadyum çekirdeği arasındaki aşırı ince yapı etkileşmesine ait ESR pikleri mevcuttur. Ancak paramanyetik (VO^{2+}) iyonları nedeniyle ortaya çıkan zarflanma nedeniyle toz örnekte ESR parametrelerini ölçmek zordur. Bu nedenle 7-3 (VO^{2+}) kompleksi diğerleri için yapıldığı gibi DMSO çözücüsünde çözdürülmüş ve seyreltilmiştir. Kuvars ESR tüpüne konulan yaklaşık 200 μL paramanyetik çözelti 77 K sıcaklığındaki sıvı azota daldırılmak suretiyle dondurulmuş ve 123 K sıcaklığındaki ESR kavitesine yerleştirilerek bu sıcaklıkta ESR spektrumu kaydedilmiştir.

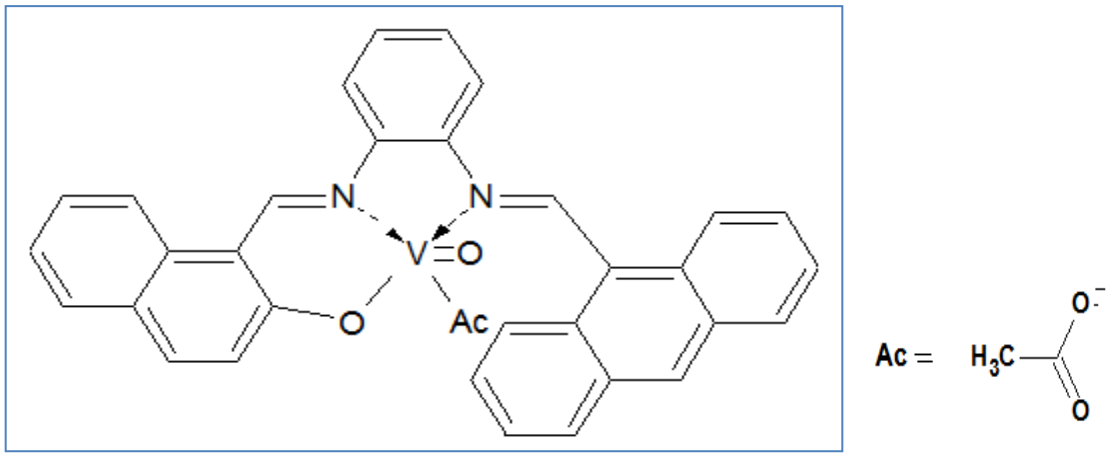
Şekil 7.16' da 123 K sıcaklığında, 1 mW mikrodalga gücünde ve 0.1 mT modülasyon genliğinde kaydedilen ESR spektrumu verilmiştir. Spektrumdan da anlaşılacağı gibi bu kompleks için çiftlenimsiz elektronun spin dağılımını temsil eden yerel simetri incelenen diğer vanadyum komplekslerinde olduğu gibi eksenel simetriktir. Ancak diğerlerinden farklı olarak spektroskopik yarılma çarpanının dik ve paralel bileşenlerinin birbirine daha yakın olması ve aşırı ince yapı sabitlerinin daha küçük olması sebebiyle dik ve paralel bileşenlere ait pikler birbirine daha yakın durmaktadır. 7-3 (VO^{2+}) kompleksinin spektroskopik yarılma çarpanının ve aşırı ince yapı sabitinin bileşenleri ve bu bileşenlerin izotropik değerleri sırasıyla $g_{\parallel} = 1.9516$, $g_{\perp} = 1.9714$, $g_{iso} = 1.9648$ ve $A_{\parallel} = 177.76\,G$, $A_{\perp} = 62.57\,G$, $a_{iso} = 100.97\,G$

olarak hesaplanmıştır. Buna göre; 13-10 ve 13-3 (VO^{2+}) kompleksinde elde edildiği gibi; $g_{\parallel} < g_{\perp} < g_e$ ve $|A_{\parallel}| > |A_{\perp}|$ olduğu görülmektedir. Bu durum oxovanadyum kompleksinin Şekil 7.17' de gösterildiği gibi sahip kare piramit yapıda olduğunu ve çiftlenimsiz elektronun d_{xy} orbitaline yerleştiğini işaret etmektedir (Cornman ve ark., 1992; Hausen ve ark., 1992; Ghosh ve ark., 2005; Sakryan ve ark., 2001;Bıyık, 2006, Bozkurt ve ark, 2009; Abgraham ve Bleaney, 1970; Murali ve ark., 1997). Ayrıca ESR spektrumunda ligand azot aşırı ince yapı yarılmasının gözlenmemesi taban enerji durumunun d_{xy} orbitali olduğunu desteklemektedir.

Oxovanadyum komplekslerinde (VO^{2+}) sitesinin oktahedral kristal alandan tetragonale bozulmanın ölçüsü olan $\Delta g_{\parallel}/\Delta g_{\perp}$ değerinin 1' den büyük olması (VO^{2+}) iyonlarının çok fazla tetragonal bozulmaya uğradıklarının göstergesidir (Bıyık, 2006). 7-3 (VO^{2+}) kompleksi için $\Delta g_{\parallel} = 0.0507$ ve $\Delta g_{\perp} = 0.0309$ elde edilmiş ve $\Delta g_{\parallel}/\Delta g_{\perp} = 1.64$ değerinde hesaplanmıştır. Kompleks yapıda tetragonal bozulma mevcuttur ancak incelenen diğer oxovanadyum kompleksleriyle kıyaslandığında daha zayıftır.

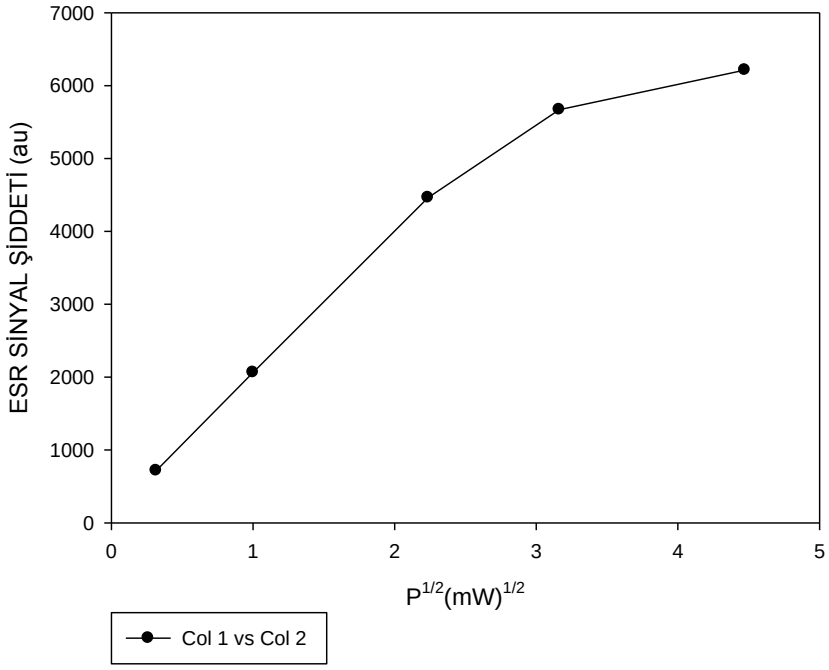


Şekil 7.16. 7-3 (VO^{2+}) kompleksinin DMSO çözeltisinde 123K sıcaklığında ESR spektrumu



Şekil 7.17. 7-3 (VO^{2+}) kompleksinin açık formülü

Vanadyum kompleksinin mikrodalga gücü bağımlılığını belirlemek üzere 123 K sıcaklığında farklı mikrodalga güç değerlerinde ESR spektrumları Şekil 7.18' de verilmiştir.



Şekil 7.18. 7-3 (VO^{2+}) kompleksi DMSO çözeltisinde 123K sıcaklığında ESR sinyallerinin mikrodalga gücüne bağlılığı

Özetle; 7-3 (VO^{2+}) kompleksinde 13-10 ve 13-3 (VO^{2+}) komplekslerinde olduğu gibi çiftlenimsiz elektron spin dağılımının eksenel simetrik yapıda olduğu ve çiftlenimsiz elektronun d_{xy} taban durum enerji seviyesine yerleştiği belirlenmiştir. Bununla birlikte tümünde ligandlarının oluşturduğu elektriksel alan etkisi nedeniyle yapıda oktahedral alandan tetragonale bozulma olduğu ancak bozulma şiddetinin büyükten küçüğe doğru 13-10, 13-3 ve 7-3 şeklinde sıralandığı görülmüştür. Ayrıca incelenen tüm oxovanadyum komplekslerinin ML_5 kompleks yapı gösterimine uyacak şekilde merkez atomunun 5 ligand bağı kurarak kare piramit yapıda olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 7.1. (VO^{2+}) komplekslerinin ESR parametreleri

Kompleksin Adı	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	g_{iso}	$A_{\parallel}$[G]	$A_{\perp}$[G]	a_{iso}[G]
13-10	1.9319	1.9973	1.9755	197.53	79.12	118.59
13-3	1.9319	1.9950	1.9745	197.99	77.33	117.55
7-3	1.9516	1.9714	1.9648	177.76	62.57	100.97

7.2. (Cu^{2+}) KOMPLEKSLERİ

Bu tez çalışmasında açık formülleri Bölüm 6' da verilen 7-3, 13-3, 7-5, 13-5, 7-6 ve 13-6 Schiff bazı ligantları ile sentezlenen (Cu^{2+}) geçiş metal kompleksleri ESR tekniği ile incelenmiştir.

Sentezlenen paramanyetik toz örnekler potasyum bromür (KBr) diyamanyetik maddesi ile seyreltilmiş ve oda sıcaklığında JEOL JESFA-300 X-band ESR

spektrometresi kullanılarak 100 kHz modülasyon genliği, 1 mW mikrodalga gücü ve 298 K sıcaklığında seyreltik toz örneklerin ESR spektrumları kaydedilmiştir.

Doğada bulunma yüzdesi sırasıyla %69,2 ve %30,8 olan ^{63}Cu ve ^{65}Cu kararlı izotoplarına sahip ve periyodik tabloda 1B grubunda bulunan bakır geçiş metalinin çekirdek spini I=3/2'dir. (Cu^{2+}) iyonu $3d^9$ konfigürasyonuna sahiptir ve S=1/2 çiftlenimsiz elektron bulundurur. Bakır kompleksleri ESR spektrumlarında gözlenen aşırı ince yapı yarılmalarının kaynağı çiftlenimsiz elektron ile çekirdek ($^{63,65}Cu$, $I = 3/2$) arasındaki aşırı ince yapı yarılmasıdır.

ESR spektrumlarından ölçülen spektroskopik yarılma çarpanı değerleri Cu^{2+} iyonunun elektronik taban durumu hakkında değerli bilgiler sağlar.

Ortorombik bir çevreye sahip Cu^{2+} iyonu kristal alan içinde t_{2g} ve e_g enerji durumlarına ayrılır. e_g simetri durumu üst enerji seviyesini gösterir. Bir oktahedral simetride Cu^{2+} ($3d^9$) iyonunun taban durumunda 6 elektron t_{2g} yörüngesine, diğer üç elektron ise ikili dejenere e_g yörüngesine yerleşir. Merkez atom ile ligandlar arasındaki etkileşmelerin neden olduğu oktahedral yapının eksen boylarında oluşan uzama ve kısalmalar nedeniyle tetragonal yapıya bozulma gerçekleşir, böylece e_g simetri durumundaki $d_{3z^2-r^2}$ ve $d_{x^2-y^2}$ yörüngelerinin dejenereliği ortadan kalkar ve Cu^{2+} nın taban durumu $d_{3z^2-r^2}$ ya da $d_{x^2-y^2}$ yörüngesi olur. Bu durumda Cu^{2+} iyonunda bulunan çiftlenimsiz elektron bu yörüngelerden birini tercih edecektir. Bununla birlikte elektron her iki orbitalde de bulunma olasılığına sahip olabilir.

Bu tez çalışmasında incelenen bakır komplekslerinin ESR spektrumlarının ortorombik simetriye karşılık gelen g_{zz}, g_{xx} ve g_{yy} değerleriyle ilişkili düşük, orta ve yüksek alan bölgesinde ESR piklerine sahip olduğu görülmüştür. Spektrumlardan elde edilen spektroskopik yarılma çarpanı değerleri $g_{zz} > g_{xx} > g_{yy}$ olacak şekilde büyüklük sıralaması göstermektedir. Ortorombik simetri durumu için taban durumu hakkında bilgi veren R faktörü;

$$R = (g_{xx} - g_{yy})/(g_{zz} - g_{xx}) \tag{7.3}$$

olarak tanımlanmaktadır. Eğer $R > 1$ ise taban durumu baskın olarak $d_{3z^2-r^2}$ orbitali, $R < 1$ ise taban durumu $d_{x^2-y^2}$ orbitali olur (Narasimhulu ve ark. 2000, Dudley ve Hathaway, 1970).

ESR tekniği ile yerel simetrilerinin ortorombik olduğu belirlenenen Schiff bazı Cu^{2+} geçiş metal komplekslerinin spektroskopik yarılma çarpanı ve aşırı ince yapı sabitlerinin her üç bileşeni ve izotropik değerleri hesaplanarak Tablo 7.2, 7.3 ve 7.4' de verilmiştir. Komplekslerin taban durumunu belirlemek üzere tabloda verilen g değerleri kullanılarak R parametreleri hesaplanmıştır. Buna göre R parametreleri sırasıyla 7-6 ve 13-6 için 0.524 ve 0.586; 7-5 ve 13-5 için 0.428 ve 0.430; 7-3 ve 13-3 için ise 0.278 ve 0.343 olarak hesaplanmıştır. Tüm kompleksler için R değerlerinin 1' den küçük olduğu ve çiftlenimsiz elektronun $d_{x^2-y^2}$ taban durumuna yerleştiği belirlenmiştir (Maur ve Dominiciano, 1999; Yerli ve ark., 2002; Chand ve Umar, 1985; Chand ve ark., 1985; Sroubek ve Zdansky, 1966; Bıyık ve ark., 2003).

Ligandlar ile merkez atom arasındaki bağın kovalentliğinin ölçüsünü belirlemek için düzlem içi σ bağını temsil eden γ^2 parametresi hesaplanır.

$$\gamma^2 = \frac{7}{6}\left(\frac{(A_{zz}-A_{xx})}{P} - (g_e - g_{xx}) + \frac{11}{14}(g_e - g_{zz}) - \frac{6}{14}(g_e - g_{yy})\right) \quad (7.4)$$

Burada P serbest iyonun ince yapıya etki eden dipolar etkileşme katsayısıdır ve 0.036 cm^{-1} değerindedir (Abragam and Pryce, 1951). γ^2 değeri 0.5 ve daha küçük ise bağın kovalent karakterde, 0.5 ve 1 arasında ise kısmi kovalent karakterde, 1 ise tamamen iyonik karakterde olduğu söylenir (Kolonkowski, 1983). İncelenen bakır komplekslerinin tümünde bu değer 0.5' den küçük elde edilmiş ve bağın kovalent karakterde olduğu belirlenmiştir. Ayrıca kompleksler için elde edilen g_{zz} değerinin 2.3 değerinden küçük olması ve g_{iso} değerlerinin serbest elektronun g değeri 2.0023' den sapması M-L bağlarının kovalent karakteri nedeniyledir (Kivelson ve Neiman, 1961; Wertz ve Bolton, 1972).

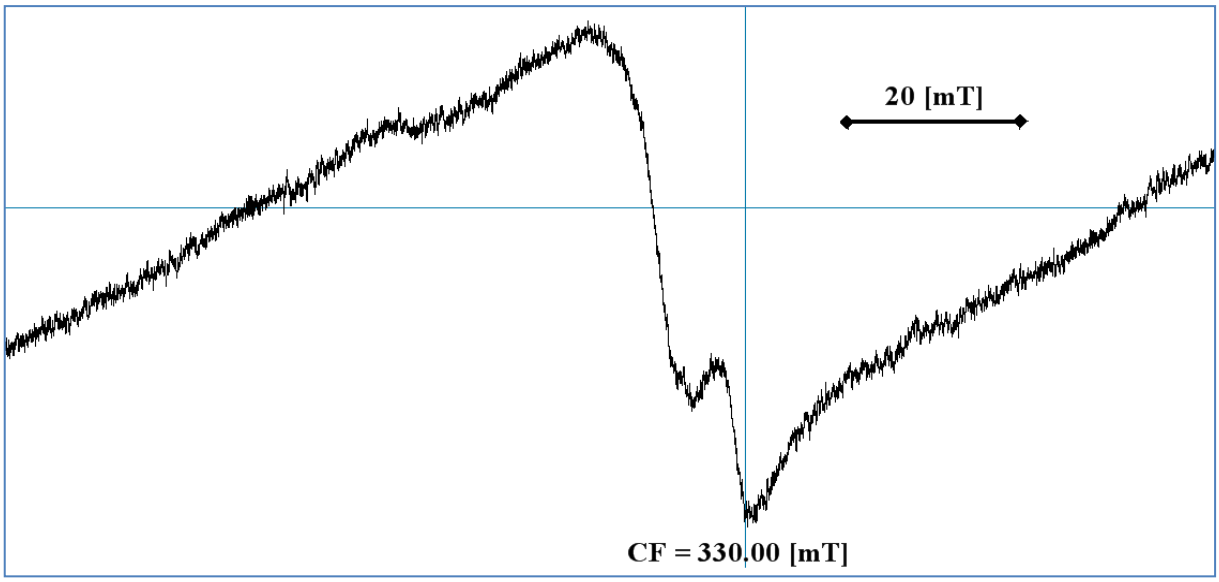
Geometrik parametre olarak tanımlanan ve bakır merkez atomları arasındaki değiş tokuş etkileşmesinin bir ölçüsü olan G değeri;

$$G = (g_{\parallel} - 2.0023/g_{\perp} - 2.0023) \quad (7.5)$$

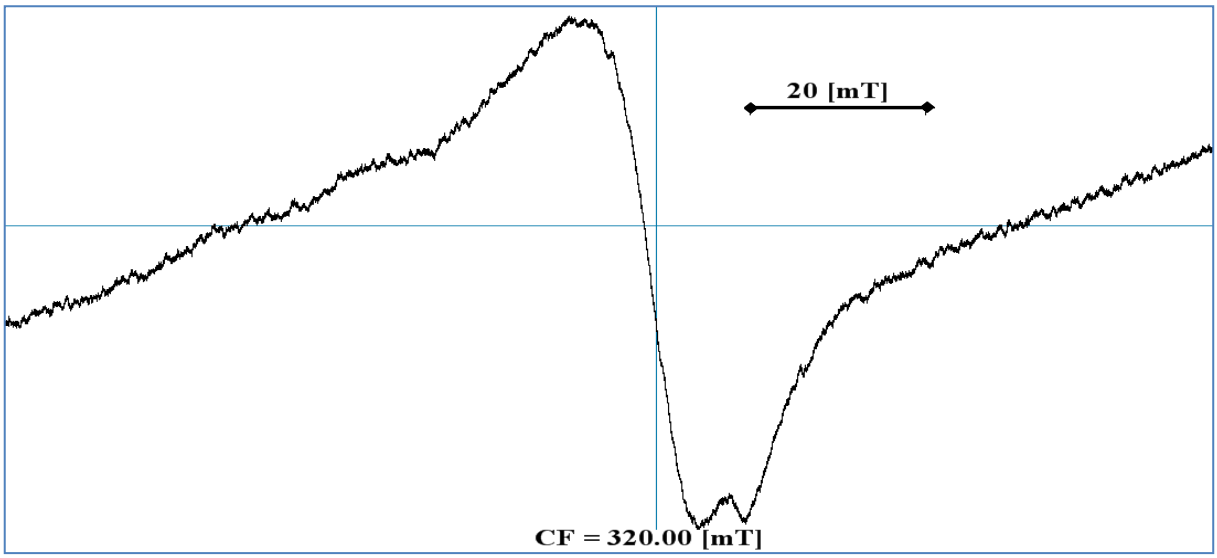
denklemi kullanılarak hesaplanır. Burada $g_{\parallel} = g_{zz}$ ve $g_{\perp} = (g_{xx} + g_{yy})/2$ olarak yazılır. Eğer $G > 4$ ise değiş tokuş etkileşmesi ihmal edilebilecek kadar küçüktür, $G < 4$ ise önemli ölçüde değiş tokuş etkileşmesi vardır (Hathaway ve Billing, 1970). Bakır kompleksleri için hesaplanan spektroskopik yarılma çarpanı değerleri kullanılarak her bir kompleks için G parametresi hesaplanmıştır. Buna göre G değerleri sırasıyla 7-3 ve 13-3 için 6.1 ve 5.3; 7-5 ve 13-5 için 8 ve 10.8; 7-6 ve 13-6 kompleksleri için ise 5.6 ve 6.3 büyüklüğünde bulunmuştur. Bu değerlere göre incelenen tüm bakır kompleksleri için değiş tokuş etkileşmesinin ihmal edilebilecek kadar küçük olduğunu söylemek mümkündür.

Cu^{2+} geçiş metal komplekslerinde tetrahedral bozulmanın deneysel göstergesi olarak f parametresi kullanılır. Bu parametre spektroskopik yarılma çarpanı ve aşırı ince yapı sabitinin paralel bileşenleri kullanılarak $f = g_{\parallel}/A_{\parallel}$ biçiminde hesaplanır. Bu ifadede $A_{\parallel}$ değeri cm^{-1} biriminde alınır. f parametresi kare düzlem yapılarda 105-135 cm arasında, bozulmuş tetrahedral yapılarda ise 135-258 cm arasında değer alır. Komplekstekı N-, O- ve S- verici ligandları g değerinde artmaya $A_{\parallel}$ değerinde ise azalmaya neden olur ve tetrahedral bozulmanın derecesi olan f parametresi büyür (Romanowski ve ark. 2004; Sakaguchi ve Addison, 1979). İncelenen bakır kompleksler için f parametleri sırasıyla 7-3 ve 13-3 için 161 ve 168; 7-5 ve 13-5 için 166 ve 157; 7-6 ve 13-6 kompleksleri için ise 136 ve 128 büyüklüğünde hesaplanmıştır. Buna göre 7-6 ve 13-6 ligandlarıyla oluşturulan Cu^{2+} geçiş metal kompleksleri kare düzlem yapıda iken diğer komplekslerde verici N-, O- ligandları nedeniyle kare düzlemden tetrahedral yapıya doğru orta dereceli bir bozulma vardır.

Özetle incelenen tüm Schiff bazı Cu^{2+} geçiş metal kompleksleri 4 liganta sahiptir (ML_4) bunlardan N-, O- verici ligant sayısı az olanlar kare düzlem yapıda, fazla olanlar ise kısmen tetrahedral yapıya bozunmuş kare düzlem yapıdadır. Bunun yanı sıra bu komplekslerin tümünde çiftlenimsiz elektron $d_{x^2-y^2}$ orbitalinde bulunmaktadır ve ligandlar ile merkez atom arasında bağ kovalent karakterdedir.



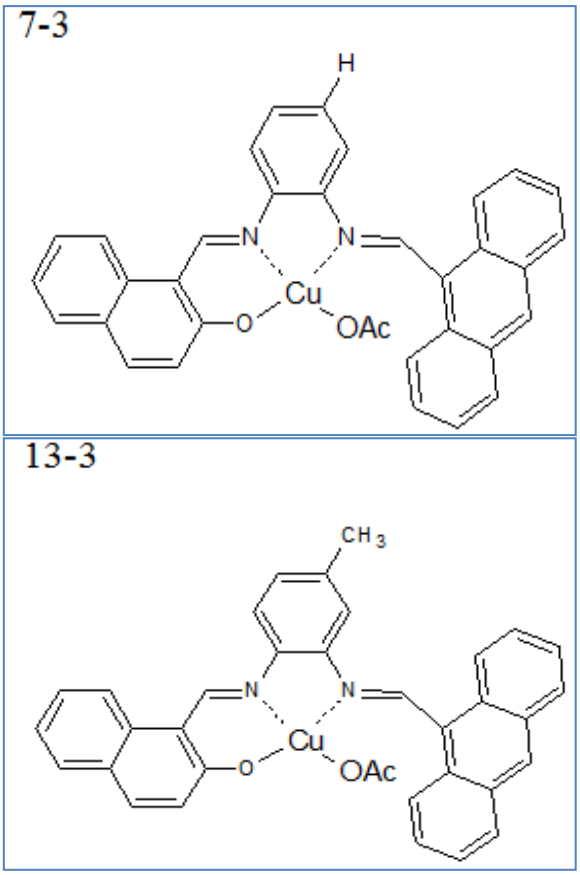
Şekil 7.19. KBr ile seyreltilmiş 7-3 (Cu^{2+}) kompleksinin 298 K sıcaklığında ESR spektrumu



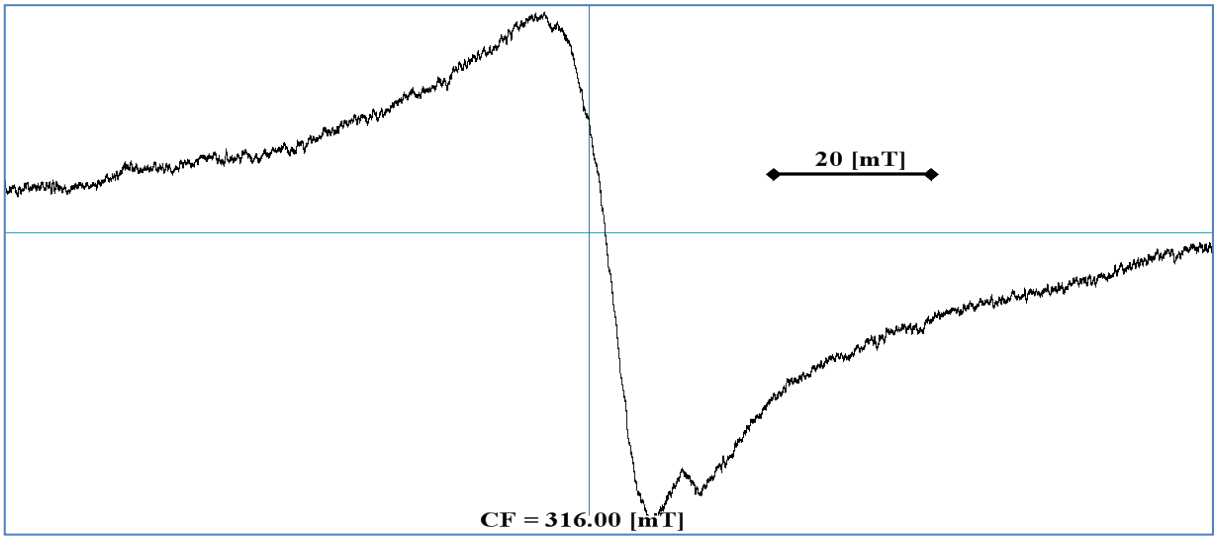
Şekil 7.20. KBr ile seyreltilmiş 13-3 (Cu^{2+}) kompleksinin 298 K sıcaklığında ESR spektrumu

Tablo 7.2. 7-3 ve 13-3 bakır komplekslerinin ESR parametreleri

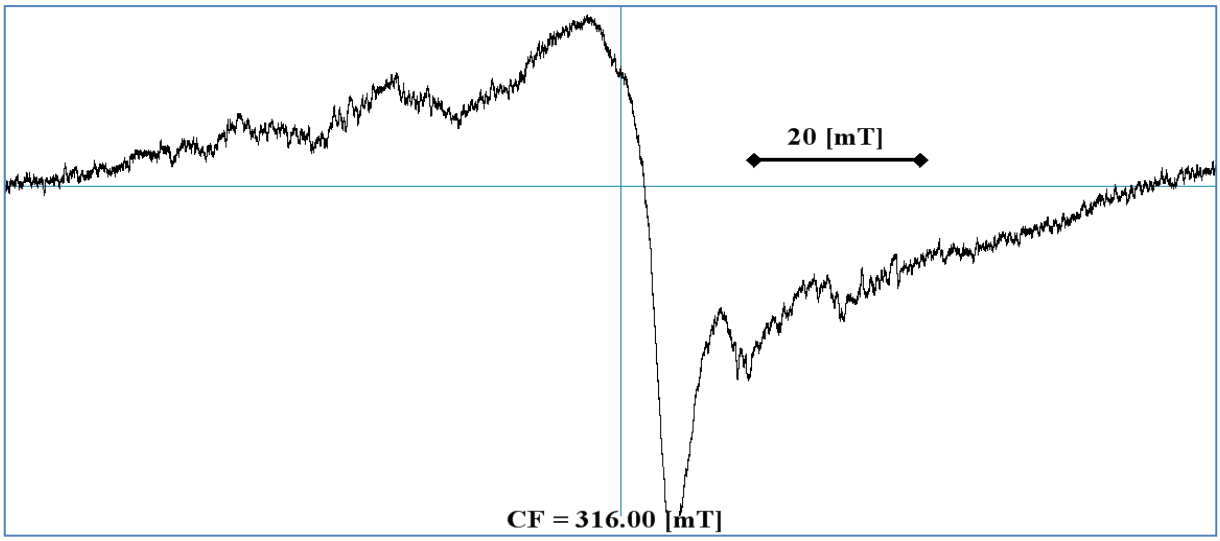
Kompleks adı	g_{zz}	g_{xx}	g_{yy}	g_{iso}	A_{zz} [G]	A_{xx}[G]	A_{yy} [G]	A_{iso}[G]
7.3	2.2232	2.0611	2.0160	2.1001	147.9	42.2	40.1	76.7
13.3	2.2272	2.0718	2.0185	2.1058	141.6	45.9	37.6	75.0



Şekil 7.21. 7-3 ve 13-3 (Cu^{2+}) komplekslerinin açık formülü



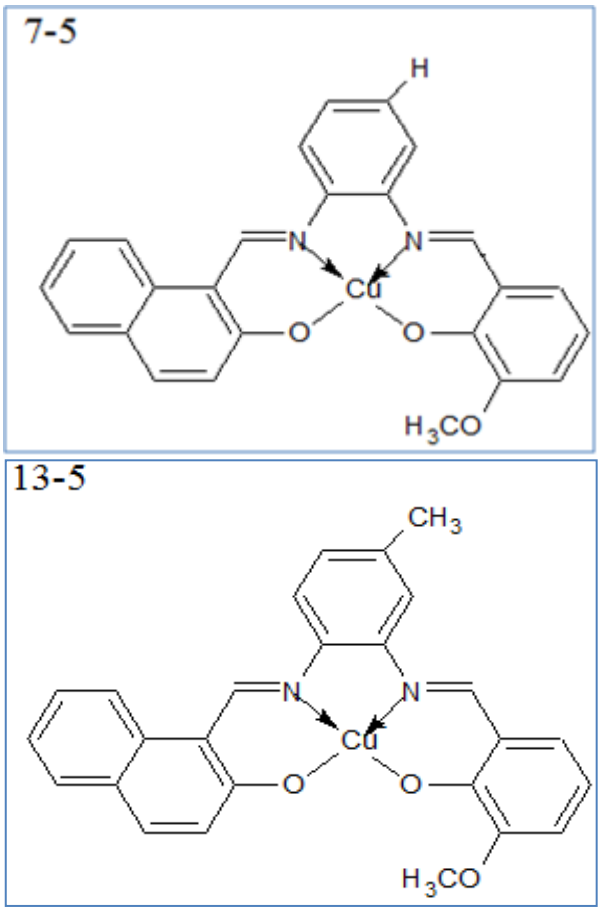
Şekil 7.22. KBr ile seyreltilmiş 7-5 (Cu^{2+}) kompleksinin 298 K sıcaklığında ESR spektrumu



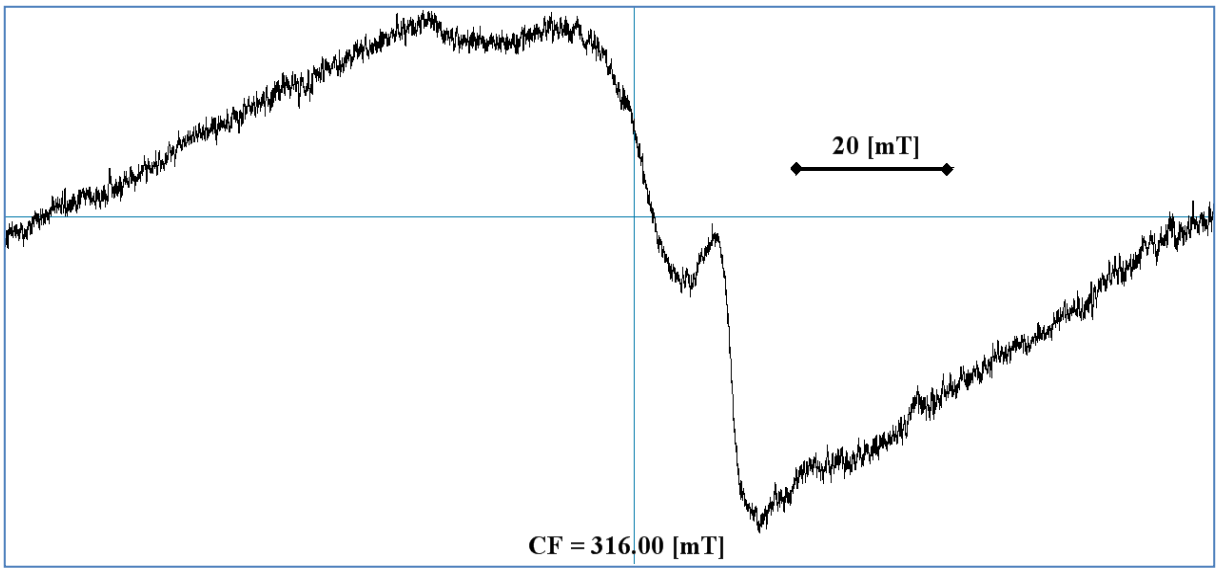
Şekil 7.23. KBr ile seyreltilmiş 13-5 (Cu^{2+}) kompleksinin 298 K sıcaklığında ESR spektrumu

Tablo 7.3. 7-5 ve 13-5 bakır komplekslerinin ESR parametreleri

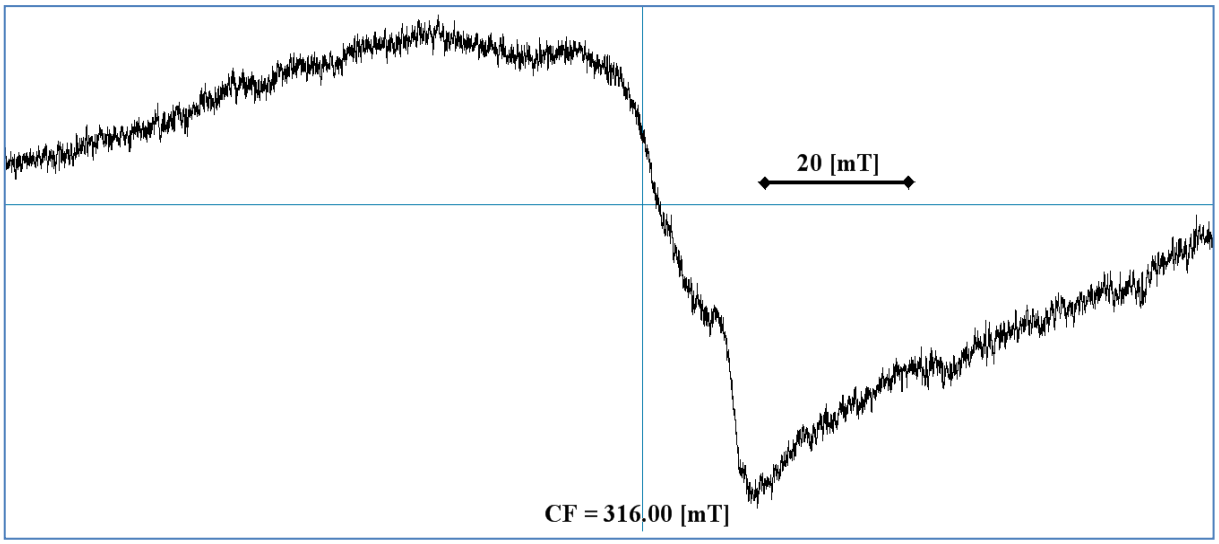
Kompleks adı	g_{zz}	g_{xx}	g_{yy}	g_{iso}	A_{zz} [G]	A_{xx}[G]	A_{yy} [G]	A_{iso}[G]
7.5	2.2311	2.0662	1.9956	2.0976	144.1	55.6	53.5	84.4
13.5	2.2228	2.0582	1.9874	2.0895	151.6	52.2	59.3	87.7



Şekil 7.24. 7-5 ve 13-5 (Cu^{2+}) komplekslerinin açık formülü



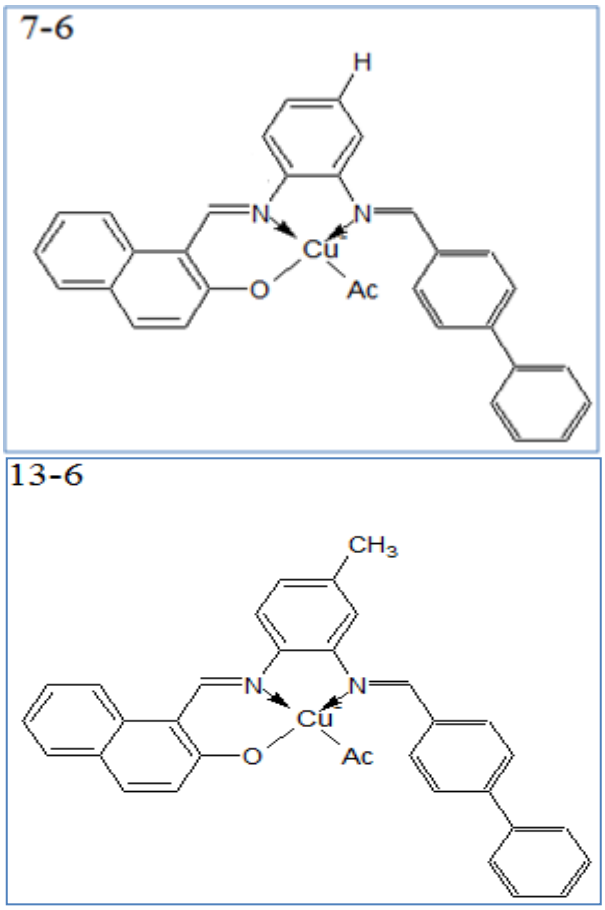
Şekil 7.25. KBr ile seyreltilmiş 7-6 (Cu^{2+}) kompleksinin 298 K sıcaklığında ESR spektrumu



Şekil 7.26. KBr ile seyreltilmiş 13-6 (Cu^{2+}) kompleksinin 298 K sıcaklığında ESR spektrumu

Tablo 7.4. 7-6 ve 13-6 bakır komplekslerinin ESR parametreleri

Kompleks adı	g_{zz}	g_{xx}	g_{yy}	g_{iso}	A_{zz} [G]	A_{xx}[G]	A_{yy} [G]	A_{iso}[G]
7.6	2.2205	2.0783	2.0038	2.1009	174.6	65.6	40.5	93.6
13.6	2.2238	2.0795	1.9950	2.0994	185.8	66.8	35.1	95.9



Şekil 7.27. 7-6 ve 13-6 (Cu^{2+}) komplekslerinin açık formülü

8. KAYNAKLAR

Abragam, A., Bleaney, B., 1970, Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions, Oxford University Press, Oxford, U.K.

Abragam, A., and Pryce, M.H.L., 1951, Proc. Roy. Soc. A, London, A205, 135.

Ali, M. A., Mirza, A. H., Butcher, R. J., Tarafder, M. T. H., Keat, T. B. and Ali A. M., Journal of Inorganic Biochemistry, (2002), 92(3-4), 141.

Andronenko, S.I., Andronenko, R.R., Vasil'ev, A.V., Zagrebel'nyi, O.A., 2004, Local Symmetry of Cu^{2+} Ions in Sodium Silicate Glasses from Data of EPR Spectroscopy Glass Physics and Chemistry, vol. 30, no.3, pp. 230-235(6).

Apaydın, F., 1991, Manyetik Rezonans "Temel İlkeler deney Düzenekleri Ölçme Yöntemleri", Hacettepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Ders Kitapları, No:3, Ankara.

Arslan, F., 2009, Anorganik Kimya Laboratuvarı, Karabük Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, http://fen.karabuk.edu.tr/kimya

Atakol, O., 1986, "O,O'-dihidroksi Schiff bazlarının geçis elementleri katyonlarıyla verdiği komplekslerin incelenmesi", Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Avanesov, A.G., Badikov, V.V., Shakurov, G.S., 2003, High- Frequency EPR of Cr^{2+} Ions in CdGa2S4, Phys. Solid State, 45(8), 1451.

Bayer, H., Lehrbuch der Organischen Chemie, S. Hirzel Verlag, 18. Auflage, 16-17, Stuttgart, (1980).

Bıyık, R., Tapramaz, R., Karabulut, B., 2003, Z. Naturforsch, 58a, 499.

Bıyık, R. and Tapramaz, R., 2005, EPR and Optical Absorption Studies of VO^{2+} Doped KH_2PO_4 and $KH_3C_4O_8$ Single Crystals. Zeitschrift für Naturforschung, 61a, 171-179.

Bıyık, R., 2006, Değişik Fiziksel Şartlar Altında Yapılan Geçiş Metal İyon Katkılandırmalarının EPR İncelemesi, Doktora Tezi, Ondokuzmayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.

Bickermann, M., Irmscher, K., Epelbaum, B.M., Winnacker, A., 2004, Analysis of different vanadium charge states in vanadium doped 6H-SiC by low temperature optical absorption and electron paramagnetic resonance Mater. Sci. Forum 457-460, 787-790.

Blower, P.J., 1998, Small coordination complexes as radiopharmaceuticals for cancer targeting. Transition Metal Chemistry 23, 109–116.

Borcherts, R.A., Kikuchi, C., 1964, VO^{2+} and x-ray produced VO^{2+} in Tutton salt, J. Chem. Phys., 40, 2270.

Bozkurt, E., Karabulut, B., Kartal, İ., 2009, EPR Studies of VO^{2+} Doped bis(saccharinato)bis(pyridine) zinc (II) single crystals, Spectrochimica Acta Part A 73 (2009) 163-167

Busch, D. H., 1967, Transition metal complexes of the new synthetic macrocyclic ligands. Helvetica Chimica Acta 50, 174-206.

Calvo, R., Mesa, M.A., 1984, Structural and Magnetic Properties of a Copper-Aminoacid Salt: Copper (II) bis(a-Amino Isobutyrato), J. Chem. Phys., 81, 4584-4591.

Campbell, E.J., Nguyen, S.T., 2001, Unsymmetrical salen-type ligands: high yield synthesis of salen-type Schiff bases containing two different benzaldehyde moieties. Tetrahedron Letters 42, 1221.

Canpolat, E., 2003, İmin ve Oksim içeren Ligandların Sentezi, Karakterizasyonu ve Bu Ligandların Bazı Metal Komplekslerinin İncelenmesi. Fırat Üni., Doktora Tezi, Elazığ.

Chand, P., Krishna, R.M., Rao, J.L., Lakshman, S.V.J., 1993, EPR and optical studies of vanadyl complexes in two host-crystals of Tutton salts of thallium, Radiat. Effects Defects in Solids, 127, 245-264.

Chand, P. and Umar, M., 1985, Phys. Stat. Sol. B, 127, 179.

Chand, P., Upreti, G.C., Uyar, M., Singh, R.J., 1985, Phys. Stat. Sol. B, 131, 357.

Chu, K.C., 1976, ESR of Vanadyl-Ion-Doped Ammonium Sulfate Single Crystal, Journal of Magnetic Resonance, 21, 151-152.

Cornman, C.R., Kampf, J., Lah, M.S., Pecoraro, V.L., 1992, Inorg. Chem. 31: 2035

Çelebier M., Schiff Bazlarının Organokalay (IV) Komplekslerinin Sentezi Ve Spektroskopik Olarak incelenmeleri, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, (2004).

Dede, B., 2007, "Çok Dişli Dioksimler ve Bunların Bazı Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu" Doktora tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi.

Demir, D., 2008, Bazı Anorganik Bileşiklerde İrradiasyon Bozukluklarının ve Katkılandırılmış VO^{+2} ve Cu^{+2} İyonlarının EPR ile İncelenmesi, Doktora Tezi, Ondokuzmayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.

Dudley, R.J, Hathaway, B.J, 1970, J.Chem.Soc. Sec A 12, 2799.

Düzgün, F., 2007, VO^{+2} ve Cu^{+2} Geçiş Metal İyonu Katkılı Bazı Arsenik, Maleik ve Pikolin Komplekslerinin EPR ile İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuzmayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.

Garces, N.Y., Giles, N.C., Halliburton, L.E., Nagashio, K., Feigelson, R.S., Schunemann, P.G., 2003, Schunemann Electron Paramagnetic Resonance of Cr^{4+} Ions in CdGeAs2 Crystals, J. Appl. Phys. 94(12), 7567.

Garibba, E., Micera, G., Panzanelli, A., Sanna, D., 2003, Electronic structure of oxovanadium (IV) complexes of a α-hydroxycarboxylic acids, Inorg. Chem. 42

Ghosh, T., Bhattacharya, S., Das, A., Mukherjee, G., Drew, M.G.B., 2005, Inoorganica Chimica Acta 358:989-996

Gölcük, K., Altun, A., Guner, S., Kumru, M., Aktaş, B., 2004, Thermal, Vibrational and ESR studies of Cu(II) bromide bis(p-methylaniline) and bis(m-methylaniline) Complexes, Spectrochimica Acta Part A 60, 303-309.

Gündüz, T., 2005, Koordinasyon Kimyası (3. Baskı). Ankara: Gazi Kitabevi

Güzel, P., 2008, Cu^{+2} İyonu İle Katkılandırılmış $Ba_2Zn\ (HCOO)_6\ (H_2O)_4$ ve [Co $(nicotinamide)_2\ (H_2O)_4$]. $(saccharinate)_2$ Kristallerinin EPR ile İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gebze İleri teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.

Harriman, J.E., 1978, The Theoretical Foundations of Electron Spin Resonance, Academic Press, New York.

Hathaway, B.J., Billing, D.E., 1970, Coord. Chem. Rev. 5, 143.

Hausen, G.R., Kabanos, T.A., Keramidas, A.D., Mentzafos, D.,Terzis, A., 1992, Inorg. Chem.,31: 2587

Jayaram, G., Krishnan V.G., 1994, EPR investigation of ^{14}N and ^{19}F superhyperfine interaction in VO^{2+}-doped ethylenediammonium hexafluorozirconate single crystals, Phys. Rev., B 49, 271.

Kale C., 2004, "ON Tipindeki Schiff Bazlarının Susuz Çözücülerde Bazı Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi.

Karabulut, B., Tapramaz, R., Bulut, A., 1999, EPR study of Cu^{2+} dl-Aspartic Acid Single Crystals, Z. Naturforsch. 54a, 256.

Karabulut, B., İlkin, İ. and Tapramaz, R., 2005, EPR and Optical Absorption Studies of VO^{2+} Doped Trisodium Citrate di-Hydrate Single Crystals. Zeitschrift für Naturforschung, 60a, 95-100.

Karpyshev, N.N., Yakovleva, O.D., Talsi. E.P., Bryliakov, K. P., Tolstikova, O.V., Tolstikov, A.G., 2000, Effet of Portionwise Addition of Oxidant in Asymmetric

vanadium-catalyzed Sulfide Oxidation, J. Molec. Catal. A: Chemical, 157 pp, 91-95.

Kartal, İ., Karabulut, B., Köksal, F., İçbudak, H., 2000, EPR Studies of Cu^{2+} Doped Zinc Saccharin, $[Zn(sac)_2.(H_2O)_4].2H_2O$ Single Crystal, Z. Naturforsch. 55a, 887-890.

Keypour H., Rezaeivala M., Fall Y., Firouzabadi D., ARKIVOC, (2009), X, 292.

Kianfar, A. H., Nejad, M. M., Journal of Coordination Chemistry (2009), 62(19), 3232.

Kim, I.G., Yeom, T.H., Lee, S.H., Yu, Y.M., Shin, H.W., Choh, S.H., 2001, Electron paramagnetic resonance studies of Mn^{2+} ions in β-Ba_2O_3 single crystal, J. Appl. Phys., 89(8), 4470.

Kivelson, D. and Neiman, R., 1961, J. Chem.Phys. 35, 149.

Kolonkowski, A., 1983, Phys. Chem. Glasses, 9, 116.

Köksal, F., Kartal, İ. and Ucun, F., 1996, Electron Paramagnetic Resonance of Cu^{2+} in $Cd(NH_4)_2(SO_4)_2.6H_2O$. Solid State Community., 98, 1087-1090.

Köksal, H., 1999, Yeni İmin-Oksim Ligandlarının ve Metal Komplekslerinin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması. F.Ü. Doktora Tezi, Elazığ, 105s

Kumar, K.N. ve Ramesh, R., 2004, Synthesis, characterization, redox property and biological activity of Ru(II) carbonyl complexes containing O,N-donor ligands and heterocyclic bases. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 60, 2913-2918.

Kurtaran, R., Yıldırım, L. T., Azaz, A. D., Namlı, H., Atakol, O., Journal of Inorganic Biochemistry, (2005), 99, 1937.

Liu, T.K., Yu, J.T., Lao, S.H., Lee, C.H., Huang, Y., and Lii, K.H., 1994, Electron Paramagnetic Resonance Study of V^{4+} -Doped $KTiOPO_4$ Single Crystal, J. Phys. Solids, 55, 1221-1226.

Li, Y., Yang, Z., Wang, B., 2006, Synthesis, characterization and the antioxidative activity of zinc(II), copper(II) and nickel(II) Schiff-base complexes. Transition Metal Chemistry 31, 598-.602

Lukacova, M., Kiss, L.F., Marysko, M., Mihalik, M., Mitroova, Z., Stopka, P., Zentko, A., Zentkova, M., 2003, New Magnetic Phenomena in Vanadium Hexacyanochromates. Physica Status Sol. a, 196[1] 240-243, 0031-8965.

Ma, S., Sun, X., Gao, S., Qi, C., Huang, H. and Zhu, W., Eur. J., Inorg. Chem., (2007), 846.

Mabbs, F.E. and Collison, D., 1992, Electron Paramagnetic Resonance of d Transition Metal Compounds, Studies in Inorganic Chemistry 16, Elsevier Science Publishers.

Marchetti F., Pettinari C., Pettinari R., Cingolani A., Leonesi D., Lorenzotti A., Polyhedron, (1999), 23(18), 3041.

Maur, E.D., Dominiciano, S.M., 1999, J. Phys. Chem. Solids, 60, 1849.

Metzler, C. M., Cahill, A., Metzler, D. E., 1980, Equilibriums and absorption spectra of Schiff bases. Journal of American Chemical Society 102, 6075-6082.

Misra, S.K. and Sun, J., 1990, EPR of VO^{2+} in $Cd(NH_4)_2(SO_4)_2.6H_2O$ and $Mg(NH_4)_2(SO_4)_2.6H_2O$ Single Crystals, Physica B, 162, 331-343.

Misra, S.K., Sun, J., Li, X., 1991, EPR and optical absorbstion studies of a VO^{2+} doped $Co(NH_4)_2(SO_4)_2.6H_2O$ single crystal. Physica B, 168, 170-176.

Misra, S.K., Misrak, L.E., 1991, Electron Paramagnetic Resonance Study of Cu^{2+} and Mn^{2+}-Doped $LiCsSO_4$ Single Crystals: $LiCsSO_4$ Phase Transitions, Phys. Rev. B48, 135.

Mohand, S.A., Levina, A., Muzart, J., 1995, Pyridinium dichromate-assisted oxidative cleavage of alpha-functionalized benzylic alcohols by sodium percarbonate under phase-transfer conditions. Synthetic Communications 25, 2051.

Murali, A., Rao, J. L. and Subbaiah, A. V., J. 1997, Alloys and Comp. 257, 96.

Narasimhulu, K.V., Rao, L. J., 1997, A single crystal EPR study of VO^{2+} ions doped in $Cs_2Co(SO_4)_2.6H_2O$ Tutton salt, Spectrochim. Acta Part A, 53, 2605-2613.

Narasimhulu, K.V., Sunandana, C.S., Rao, J.L., 2000, Electron paramagnetic resonance studies of Cu^{2+} ions in $KZnClSO_4.3H_2O$: An observation of Jahn-Teller distortion, J. Phys. Chem. Solids, 61, 1209-1215.

Narayana, M., Sathyanarayan, S. G. and Sastry, G. S., 1976, Mol. Phys. 31(1), 203.

Orgel, L. E., 1960, An Introduction to The Transition-Metal Chemistry Ligand Field. 300s.

Öztürk, İ.İ., Koordinasyon Bileşiklerinde Kimyasal Bağ, http://euniversite.nku.edu.tr/kullanicidosyalari/file/KOORDINASYONBILESIKLERINDEKIMYASALBAG

Öztürk, N.S., 1998, Değişik Piridin Aldehitler ile Çeşitli Anilinlerden Türeyen Schiff Bazlarının Sentezi ve Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin Hazırlanması, İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İstanbul.

Parish, R.V., 1990, NMR, NQR, EPR and Mössbauer Spectroscopy in Inorganic Chemistry, Ellis Harwood Ltd.

Paşa, S., 2010, "Tiyo Schiff Bazları ve Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu, Katalitik Etkilerinin İncelenmesi ve Diyot Uygulamaları' Yüksek Lisans Tezi, Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Patai, S., 1970, "Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond", pp. 238-47, Wiley, New York.

Poonguzhali, E., Srinivasan, R., Ravikumar, R.V.S.S.N., Chandrasekhar, A.V., Reddy, B.J., Reddy, Y.P., Rao, P.S., 2002, Single crystal EPR and optical studies of Cu(II) doped zinc ammonium phosphate hexahydrate: A case of rhombic distotion, Physica Scripta., 66, 391-394.

Poonguzhali, E., Srinivasan, R., Venkatesan, R., Ravikumar, R.V.S.S.N., Rao, P.S., 2003, Variable temperature EPR study for confirming dynamic Jahn-Teller distortion in Cu(II) doped zinc ammonium phosphate hexahydrate, J. Phys. Chem. Solids, 64, 1139-1146.

PrabhuKantan, A., Velavan, K., Venkatesan, R., Rao, P.S., 2003, Dynamical Jahn-Teller distortion in single crystals of Cu(II) doped magnesium potassium phosphate hexahydrate: a variable temperature EPR study, Solid State Commun., 126, 285-289.

Raju, B.D.P., Narasimhulu, K.V., Gopal, N.O., Rao, L. J., 2003, EPR and optical absorption studies on VO^{2+} ions in $KZnClSO_4.3H_2O_2$ single crystals-An observation of superhyperfine structure, J. Phys. Chem. Solids, 64, 1339-1347.

Rao, T. B. and Narayana 1981, A Quantitative Estimation of the Admixture in the Ground State Wave Function of Cu^{2+} in Low-Symmetry Crystal Fields. Physica Status Solidi (B), 106, 601-606.

Rao, A.S., Lakshmana Rao, J., Lakshman, S.V.J., 1992, J. Phys. Chem. Solids, 53, 1221.

Reddy, K.H., Reddy, P.S., Transition Met. Chem., (2000), 25(5), 505.

Romanowski, S.M.M., Tormena, F., Santos, V.A., Hermann, M.F. and Mangrich, A.S., 2004, J. Braz. Chem. Soc.,15(6), 897-903.

Sakaguchi, U., Addison, A.W., 1979, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 600-608.

Sakryan, I., Gunduz, N., Gunduz, T., 2001, Synth. React. Ino.Met. Org. Chem. 31:1175-1187

Scovill, J.P., Klayman, D.L., Franchino, C.F., J. Med. Chem., (1982), **25(10)**, 1261.

Serin,S., 1980, "1,3-difenil-2-tio-4,5-bis(hidroksimino)-1,2,4,5-tetrahidroimidazol Eldesi, Geometrik İzomerleri, Geçiş Metalleri ile Kompleks Formasyonları", Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.

Shah, Vishal-Verma, P., Stopka, P., Gabrial, J., Baldrian, P., Nerud, F., 2003, Decolorization of dyes with copper(II)/organic acid/hydrogen perixide systems. Applied Catalysis B: Environmental, 46, 287-293.

Singh, D.P., Rana, V.B.,. Transition Met. Chem., (1986), 11(1), 23.

Singh, K., Dubay, S.D., Tandon, J.P., 1993, Synthesis and structural studies of Tin(IV) complexes with bifunctional tridentate semi- and thiosemicarbazones. Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry 23, 1251-1258.

Sroubek, Z. and Zdansky, K., 1966, J. Chem. Phys., 44, 3378.

Stibrany, R. T., Fox, S., Bharadwaj, P. K., Schugar, H. J., Potenza J. A., Inorg. Chem., (2005), 44, 8234,.

Şahin, M., Kocak, N., Sayın, Ü., Yılmaz M., 2012, ESR characterization of two oxovanadium (IV) Schiff Base Complexes Derived from Tris (2-aminoethyl) amine, Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry, 49:8 (2012) 603-610.

Trafder, M.T.H., Miah, M.A.L., Inorg. Chem., 1986, 25(13), 2265.

Vanco, J., Svajlenova, O., Racanska, E., Muselik, J., Valentova, J., 2004, Antiradical activity of different copper(II) Schiff base complexes and their effect on alloxan-induced diabetes. Journal of Trace Elements in Medicine and Biology 18, 155-161.

Weil, J.E., Bolton, J.R., Wertz, J.E., 1993, Electron Paramagnetic Resonance, Canada.

Wertz, J.E., Bolton, J.R., 1972, Electron Spin Resonance Elementary Theory and Pratctial Applications, Mc-Graw-Hill, New York.

Yerli, Y., 2002, Bazı İnorganik Yapılarda Katkılama ve Işınlama ile Oluşturulan Bozuklukların EPR ile İncelenmesi, Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 130 Sayfa, Samsun.

Yerli, Y., Köksal, F., Karadağ, A., 2003, EPR of Cu^{2+} and VO^{2+} in a Cobalt Saccharin Complex, $[Co(sac)_2(H_2O)_4].2H_2O$, Single Crystals. Solid State Sci., 1319-1323.

Zhou, H., Hofmann, D.M., Hofstaette, A., and Meyer, B.K., 2003, Magnetic Resonance Investigation of Mn^{2+} in ZnO Nanocrystals, J. Appl. Phys., 94(3), 1965.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı	**:**	Miraç Şafak YAVAŞ
Uyruğu	**:**	T.C
Doğum Yeri ve Tarihi	**:**	Urla / 30.05.1981
Telefon	**:**	0 505 562 4105
Faks	**:**	
e-mail	**:**	safakyavas@hotmail.com

EĞİTİM

Derece		**Adı, İlçe, İl**	**Bitirme Yılı**
Lise	:	Bucak Lisesi, Bucak, Burdur	1998
Üniversite	:	Selçuk Üniversitesi, Selçuklu, Konya	2004
Yüksek Lisans	:	Selcuk Üniversitesi, Selçuklu, Konya	…..
Doktora	:		