

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**ONN, NN, NNN, NNNN TİPİNDE LİGANDLAR ve KOLİGANDLAR
KULLANILARAK YENİ SPİN KROSOVER (SCO) ÖZELLİKTE
KOORDİNASYON BİLEŞİKLERİNİN HAZIRLANMASI ve
KARAKTERİZASYONU**

Kübra GÜRPINAR

KİMYA ANABİLİM DALI

**ANKARA
2025**

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Doktora Tezi

ONN, NN, NNN, NNNN TİPİNDE LİGANDLAR ve KOLİGANDLAR KULLANILARAK
YENİ SPİN KROSOVER (SCO) ÖZELLİKTE KOORDİNASYON BİLEŞİKLERİNİN
HAZIRLANMASI ve KARAKTERİZASYONU

Kübra GÜRPINAR

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Orhan ATAOL

Bu tez çalışmasında NNN tipi ligandlar ve ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^- , SbF_6^- , NCS^- koligandları kullanılarak spin-crossover özellik gösteren Fe (II) koordinasyon bileşikleri hazırlanmış ve element analizi, infrared spektroskopisi (FTIR), termogravimetrik analiz (TGA), diferansiyel taramalı kalorimetri analiz (DSC) yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Bu bileşiklerden $\text{Fe}(\text{pp})(\text{SCN})_2$, $\text{Fe}(\text{pp})_2(\text{PF}_6)_2$, $\text{Fe}(\text{mpp})(\text{SCN})_2$, $\text{Fe}(\text{mpp})_2(\text{ClO}_4)_2$ kristalin elde edildi ve x ışınları kırınım yöntemiyle incelenmiş, moleküler modelleri, bağ uzunlukları ve birim hücre verileri belirlenmiştir. Bileşiklerin diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ile spin geçiş sıcaklıkları (faz dönüşümleri) ve entropi değişimleri hesaplanmıştır. Koligandların ve ligandların spin geçişi üzerine etkisi tartışılmıştır. İçlerinden yüksek spin geçiş entropisine sahip $\text{Fe}(\text{htrz})_2(\text{trz})(\text{BF}_4)$ kompleksi için katı hal soğutma sistemlerinde kullanılması amacıyla tek eksenli gerilme altında mekanokalorik etki ve COP değeri hesaplanmıştır. 95 MPa bir gerilme ile $\text{Fe}(\text{htrz})_2(\text{trz})(\text{BF}_4)$ spin crossover kompleksinde izotermal entropi değişimi $\Delta S_{\text{mCE}} = -130 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ve adyabatik sıcaklık değişimi $\Delta T_{\text{mCE}} = 6,8 \text{ K}$, devasa mekanokalorik etki elde edilmiş, mekanokalorik etki literatürdeki kalorik etkilerle karşılaştırılarak ve yorumlanmıştır.

Aralık 2025, 129 sayfa

Anahtar Kelimeler: Spin crossover, mekanokalorik etki, koordinasyon bileşikleri, spin geçişi, entropi değişimi, katıhal soğutma

ABSTRACT

PhD Thesis

THE PREPARATION and CHARACTERIZATION OF COORDINATION
COMPOUNDS WITH SPIN CROSSOVER (SCO) PROPERTIES USING ONN, NN,
NNN; NNNN TYPE LIGANDS and COLIGANDS

Kübra GÜRPINAR

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Science
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Orhan ATAOL

In this study, spin-crossover Fe (II) coordination compounds were prepared using NNN-type ligands and the coligands ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^- , SbF_6^- , and NCS^- , and were characterized by elemental analysis, fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC) methods. Among these compounds, $\text{Fe}(\text{pp})(\text{SCN})_2$, $\text{Fe}(\text{pp})_2(\text{PF}_6)_2$, $\text{Fe}(\text{mpp})(\text{SCN})_2$ and $\text{Fe}(\text{mpp})_2(\text{ClO}_4)_2$ compounds were examined using X-ray diffraction to determine their molecular models, bond lengths and unit cell parameters. The spin transition temperatures and entropy values of the compounds were calculated by differential scanning calorimetry (DSC). The effects of co-ligands and ligands on the spin transition were discussed. For the $\text{Fe}(\text{htrz})_2(\text{trz})(\text{BF}_4)$ complex, which exhibits high spin-transition entropy, the mechanocaloric effect and COP value under uniaxial stress were calculated for potential applications in solid-state cooling systems. An isothermal entropy change of $\Delta S_{\text{mCE}} = -130 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ and an adiabatic temperature change of $\Delta T_{\text{mCE}} = 6.8 \text{ K}$ were found for the $\text{Fe}(\text{htrz})_2(\text{trz})(\text{BF}_4)$ spin-crossover complex under a stress of 95 MPa, demonstrating a significant mechanocaloric effect. The mechanocaloric effect was compared with caloric effects reported in the literature and interpreted.

December 2025, 129 pages

Keywords: Spin crossover, mechanocaloric effect, coordination compounds, spin transition, entropy change, solid-state cooling

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca beni yönlendiren ve her konuda bana destek olan saygıdeğer danışmanım Prof. Dr. Orhan ATAKOL'a ayrıca doktora tez çalışmalarım boyunca Tez İzleme Komitesi (TİK) toplantılarında değerli görüşleri ile çalışmalarına önemli katkılarda bulunan Prof. Dr. Hasan NAZIR ve Dr. Öğr. Üyesi Çiğdem AY'a (Kütahya Dumlupınar Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı) teşekkür ederim.

Beni spin crossover komplekslerle tanıştıran ve yardımlarını eksik etmeyen Prof. Dr. Ş. Barış EMRE' ye (Ankara Üniversitesi Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı) teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince yardımlarını esirgemeyen ve bana her daim destek olan canım arkadaşım Sinecan İrem BOZKUŞ' a, laboratuvar arkadaşlarım Erdal EMİR ve Yaprak Gürsoy TUNCER' e ve adı geçmeyen tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Barselona Üniversitesi Fizik Bölümünde yürüttüğüm çalışmalar boyunca değerli bilgi ve önerileriyle beni yönlendiren ve bu tezin çıkmasına katkıda bulunan çok değerli Prof. Dr. Lluís MAÑOSA' ya, Prof. Dr. Eduard VIVES' e ve Dr. Enric STERN-TAULATS' a teşekkür ederim.

2214-A Yurt Dışı Doktora Sırası Araştırma Burs Programı (B.N:1059B142300156) kapsamında, Barselona Üniversitesi, Fizik Bölümünde yaptığım çalışmalarımı ve doktora süresince 121F151 ve 128F118 projeleri kapsamında çalışmalarımı destekleyen TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Ayrıca hayatımın her döneminde yanımda olan ve beni büyük fedakarlıklarla yetiştiren sevgili aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Kübra GÜRPINAR
Ankara, Aralık 2025

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI

ETİK.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	v
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	vii
1. GİRİŞ	1
1.1 Tez Çalışmasının Amacı ve Önemi	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	5
2.1 Spin- Crossover (SCO)	5
2.2 Kristal Alan Teorisi	7
2.3 Oktahedral Kompleksler	8
2.4 Tanabe - Sugano Diyagramı	10
2.5 Spin Crossover Davranışı	12
2.6 Spin Crossover Eğrileri ve Histerisis.....	13
2.7 Basınç Altında Spin Crossover Davranışı	14
2.8 Spin Crossover için Karakterizasyon Teknikleri.....	16
2.9 Kalorik Etkiler	17
2.10 Performans Katsayısı (COP).....	18
2.11 Kaynak Özetleri.....	18
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	25
3.1 Çalışmada Kullanılan Cihazlar ve Ekipmanlar	25
3.2 Çalışmada Kullanılan Yöntemler	29
3.2.1 Kalorimetri verilerinin analizi.....	29
3.2.2 Mekanokalorik izotermal entropi ve adyabatik sıcaklık değişikliklerinin hesaplanması	31
3.3 Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	33
3.4 Ligandların Sentezlenmesi	33
3.4.1 pp (2,6-bis(pirazol-1-il)piridin) sentezi.....	34
3.4.2 dmpp (2,6-bis(3,5-dimetil pirazol-1-il)piridin) sentezi.....	35
3.4.3 mpp (2-(pirazol-1-il)-6-(3,5-dimetil pirazol-1-il)piridin) sentezi.....	36
3.5 Spin Crossover Komplekslerin Sentezlenmesi	37
3.5.1 Fe(pp)(SCN) ₂ kompleksinin sentezi	38
3.5.2 Fe(pp) ₂ (PF ₆) ₂ kompleksinin sentezi	39
3.5.3 Fe(pp) ₂ (SbF ₆) ₂ kompleksinin sentezi	39
3.5.4 Fe(pp) ₂ (BF ₄) ₂ kompleksinin sentezi	40
3.5.5 Fe(dmpp)(SCN) ₂ kompleksinin sentezi	40

3.5.6 Fe(dmpp) ₂ (PF ₆) ₂ kompleksinin sentezi	41
3.5.7 Fe(dmpp) ₂ (SbF ₆) ₂ kompleksinin sentezi	41
3.5.8 Fe(dmpp) ₂ (BF ₄) ₂ kompleksinin sentezi	42
3.5.9 Fe(mpp)(SCN) ₂ kompleksinin sentezi	43
3.5.10 Fe(mpp) ₂ (PF ₆) ₂ kompleksinin sentezi	44
3.5.11 Fe(mpp) ₂ (SbF ₆) ₂ kompleksinin sentezi	44
3.5.12 Fe(mpp) ₂ (BF ₄) ₂ kompleksinin sentezi	45
3.5.13 Fe(mpp) ₂ (ClO ₄) ₂ kompleksinin sentezi	45
3.5.14 Fe(htrz) ₂ (trz)(SCN) kompleksinin sentezi	46
3.5.15 Fe(htrz) ₂ (trz)(PF ₆) kompleksinin sentezi	46
3.5.16 Fe(htrz) ₂ (trz)(SbF ₆) kompleksinin sentezi	47
3.5.17 Fe(htrz) ₂ (trz)(BF ₄) kompleksinin sentezi	47
4. DENEYSEL BULGULAR	48
4.1 Ligandlara Ait Deneysel Bulgular	48
4.1.1 pp (2,6-bis(pirazol-1-il)piridin) ligandına ait bulgular	48
4.1.2 dmpp (bis-2,6-(3,5-dimetil pirazol-1-il)piridin) ligandına ait bulgular	50
4.1.3 mpp (2-(pirazol-1-il)-6-(3,5-dimetil pirazol-1-il)piridin) ligandına ait bulgular	53
4.2 Komplekslere Ait Deneysel Bulgular	55
4.2.1 Fe(pp)(SCN) ₂ kompleksine ait deney sel bulgular	55
4.2.2 Fe(pp) ₂ (PF ₆) ₂ kompleksine ait deney sel bulgular	58
4.2.3 Fe(pp) ₂ (SbF ₆) ₂ kompleksine ait deney sel bulgular	60
4.2.4 Fe(pp) ₂ (BF ₄) ₂ kompleksine ait deney sel bulgular	62
4.2.5 Fe(mpp)(SCN) ₂ kompleksine ait deney sel bulgular	64
4.2.6 Fe(mpp) ₂ (PF ₆) ₂ kompleksine ait deney sel bulgular	66
4.2.7 Fe(mpp) ₂ (SbF ₆) ₂ kompleksine ait deney sel bulgular	68
4.2.8 Fe(mpp) ₂ (BF ₄) ₂ kompleksine ait deney sel bulgular	70
4.2.9 Fe(mpp) ₂ (ClO ₄) ₂ kompleksine ait deney sel bulgular	72
4.2.10 Fe(htrz) ₂ (trz)(SCN) kompleksine ait deney sel bulgular	74
4.2.11 Fe(htrz) ₂ (trz)(PF ₆) kompleksine ait deney sel bulgular	76
4.2.12 Fe(htrz) ₂ (trz)(SbF ₆) kompleksine ait deney sel bulgular	78
4.2.13 Fe(htrz) ₂ (trz)(BF ₄) kompleksine ait deney sel bulgular	80
4.3 Komplekslerin Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi Sonuçları	82
4.4 Komplekslerin XRD Sonuçları	83
4.5 Mekanokalik Deney Bulguları	90
4.5.1 İzogerilme ölçümler	91
4.5.2 İzotermal ölçümler	96
4.5.3 Adyabatik ölçümler	98
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	102
KAYNAKLAR	108
ÖZGEÇMİŞ	115

SİMGELER DİZİNİ

Å	: Angström
°C	: Celcius
Co	: Kobalt
d	: Yoğunluk
E	: Enerji
Fe	: Demir
H	: Entalpi
J	: Joule
K	: Kelvin
kg	: kilogram
µg	: Mikrogram
mm	: milimetre
mmol	: Milimol
Mn	: Mangan
MPa	: Megapascal
Ni	: Nikel
Δ	: Delta
p	: Basınç
P	: Spin eşleşme enerjisi
Pa	: Paskal
σ	: Gerilme
Ti	: Titanyum
T	: Tesla
Δ _{oct}	: Oktahedral yarıma enerjisi
S	: Entropi
W	: İş

Kısaltmalar

AAS	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
BKE	Barokalorik etki
COP	Performans Katsayısı
CFC	Kloroflorokarbonlar
dmpp	2,6-bis(3,5-dimetilpirazol-1-il)piridin
DS	Düşük Spin
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
DTA	Diferansiyel Termaş Analiz
ECE	Elektroklorik
FTIR	Fourier transform infrare
htr	1,2,4- <i>H</i> -triazol
HCFC	Hidrokloroflorokarbonlar
MCE	Manyetoklorik etki
mCE	Mekanoklorik etki
mpp	(2-(pirazol-1-il)-6-(3,5-dimetil pirazol-1-il)piridin)
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
NPG	neopentanglikol
pp	2,6-bis(pirazol-1-il)piridin
SCO	Spin Crossover
tr	triazolato
YS	Yüksek Spin

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 d orbitallerinin şekilleri.....	8
Şekil 2.2 Oktahedral komplekslerin kristal alan yarılması	9
Şekil 2.3 d^6 için yüksek spin ve düşük spin durumu.....	9
Şekil 2.4 Fe (II) - d^6 için yüksek spin ve düşük spin durumu	11
Şekil 2.5 Yüksek spin ve düşük spin durumları için potansiyel kuyular	12
Şekil 2.6 SCO geçiş eğrileri (a) kademeli, (b) ani, (c) histerisisli, (d) iki aşamalı (e) tamamlanmamış geçiş.....	14
Şekil 2.7 Fe (II)'nin DS ve YS potansiyel kuyularına basıncın etkisinin ($p_2 > p_1$) şematik gösterimi	15
Şekil 3.1 Shimadzu IRAffinity-1 spektrometresi.....	25
Şekil 3.2 Shimadzu DTG-60H TG-DTA cihazı	26
Şekil 3.3 TA - DSC Q2000 Diferansiyel Taramalı Kalorimetri cihazı.....	26
Şekil 3.4 (a) Mekanokalik deneyler için kullanılan özel tek eksenli yük sıkıştırma cihazının şematik gösterimi (b) deney düzeneğinin fotoğrafı	27
Şekil 3.5 Isı akısı kalorimetresi için tek blok modeli.....	30
Şekil 3.6 Ticari olarak emin edilen 1,2,4- <i>1H</i> -triazol ligandının yapısı.....	34
Şekil 3.7 pp (2,6-bis(pirazol-1-il)piridin) ligandının yapısı.....	34
Şekil 3.8 pp ligandının sentez basamakları	35
Şekil 3.9 dmpp (2,6-bis(3,5-dimetil pirazol-1-il)piridin) ligandının yapısı	35
Şekil 3.10 dmpp (2,6-bis (3,5-dimetil pirazol-1-il)piridin) ligandının sentez basamakları	36
Şekil 3.11 mpp (2-(pirazol-1-il)-6-(3,5-dimetil pirazol-1-il)piridin) ligandının şekli	36
Şekil 3.12 mpp (2-(pirazol-1-il)-6-(3,5-dimetil pirazol-1-il)piridin) ligandının sentez basamakları	37
Şekil 3.13 Fe(pp)(SCN) ₂ kompleksinin yapısı.....	38
Şekil 3.14 Fe(pp) ₂ (PF ₆) ₂ kompleksinin yapısı	39
Şekil 3.15 Fe(pp) ₂ (SbF ₆) ₂ kompleksinin yapısı	40
Şekil 3.16 Fe(pp) ₂ (BF ₄) ₂ kompleksinin yapısı	40
Şekil 3.17 Fe(dmpp)(SCN) ₂ kompleksinin yapısı.....	41
Şekil 3.18 Fe(dmpp) ₂ (PF ₆) ₂ kompleksinin yapısı	42
Şekil 3.19 Fe(dmpp) ₂ (SbF ₆) ₂ kompleksinin yapısı	42
Şekil 3.20 Fe(dmpp) ₂ (BF ₄) ₂ kompleksinin yapısı.....	43
Şekil 3.21 Fe(mpp)(SCN) ₂ kompleksinin yapısı.....	43
Şekil 3.22 Fe(mpp) ₂ (PF ₆) ₂ kompleksinin yapısı	44

Şekil 3.23 Fe(mpp) ₂ (SbF ₆) ₂ kompleksinin yapısı	44
Şekil 3.24 Fe(mpp) ₂ (BF ₄) ₂ kompleksinin yapısı.....	45
Şekil 3.25 Fe(mpp) ₂ (ClO ₄) ₂ kompleksinin yapısı	45
Şekil 3.26 Fe(htrz) ₂ (trz)(SCN) kompleksinin yapısı.....	46
Şekil 3.27 Fe(htrz) ₂ (trz)(PF ₆) kompleksinin yapısı.....	46
Şekil 3.28 Fe(htrz) ₂ (trz)(SbF ₆) kompleksinin yapısı.....	47
Şekil 3.29 Fe(htrz) ₂ (trz)(BF ₄) kompleksinin yapısı	47
Şekil 4.1 pp ligandının IR spektrumu	48
Şekil 4.2 pp ligandının TG eğrisi	49
Şekil 4.3 pp ligandının d ₆ -DMSO içinde kaydedilmiş ¹ HNMR spektrumu.....	49
Şekil 4.4 pp ligandının d ₆ -DMSO içinde kaydedilmiş ¹³ CNMR spektrumu	50
Şekil 4.5 dmpp ligandının IR Spektrumu.....	51
Şekil 4.6 dmpp ligandının TG eğrisi	51
Şekil 4.7 dmpp ligandının d ₆ -DMSO içinde kaydedilmiş ¹ HNMR spektrumu	52
Şekil 4.8 dmpp ligandının d ₆ -DMSO içinde kaydedilmiş ¹³ CNMR spektrumu	52
Şekil 4.9 mpp ligandının IR Spektrumu.....	53
Şekil 4.10 mpp ligandının TG eğrisi	54
Şekil 4.11 mpp ligandının d ₆ -DMSO içinde kaydedilmiş ¹³ CNMR spektrumu	54
Şekil 4.12 mpp ligandının d ₆ -DMSO içinde kaydedilmiş ¹ HNMR spektrumu	55
Şekil 4.13 Fe(pp)(SCN) ₂ 'nin IR spektrumu.....	56
Şekil 4.14 Fe(pp)(SCN) ₂ 'nin termogravimetri eğrisi.....	57
Şekil 4.15 Fe(pp)(SCN) ₂ 'nin DSC eğrisi	57
Şekil 4.16 Fe(pp) ₂ (PF ₆) ₂ 'ye ait IR spektrumu.....	58
Şekil 4.17 Fe(pp) ₂ (PF ₆) ₂ 'ye ait termogravimetri eğrisi.....	59
Şekil 4.18 Fe(pp) ₂ (PF ₆) ₂ 'nin DSC eğrisi.....	59
Şekil 4.19 Fe(pp) ₂ (SbF ₆) ₂ 'ye ait IR spektrumu.....	60
Şekil 4.20 Fe(pp) ₂ (SbF ₆) ₂ 'ye ait termogravimetri eğrisi.....	61
Şekil 4.21 Fe(pp) ₂ (SbF ₆) ₂ 'ye ait DSC eğrisi	61
Şekil 4.22 Fe(pp) ₂ (BF ₄) ₂ 'ye ait IR spektrumu	62
Şekil 4.23 Fe (pp) ₂ (BF ₄) ₂ 'ye ait termogravimetri eğrisi	63
Şekil 4.24 Fe (pp) ₂ (BF ₄) ₂ 'ye ait DSC eğrisi	63
Şekil 4.25 Fe(mpp) ₂ (SCN)'ye ait IR spektrumu	64
Şekil 4.26 Fe(mpp)(SCN) ₂ 'ye ait termogravimetri eğrisi	65
Şekil 4.27 Fe(mpp)(SCN) ₂ 'ye ait DSC eğrisi	66

Şekil 4.28 Fe(mpp) ₂ (PF ₆) ₂ 'ye ait IR spektrumu.....	66
Şekil 4.29 Fe(mpp) ₂ (PF ₆) ₂ 'ye ait TG eğrisi	67
Şekil 4.30 Fe(mpp) ₂ (PF ₆) ₂ 'ye ait DSC eğrisi.....	68
Şekil 4.31 Fe(mpp) ₂ (SbF ₆) ₂ 'ye ait IR spektrumu.....	68
Şekil 4.32 Fe(mpp) ₂ (SbF ₆) ₂ 'ye ait termogravimetri eğrisi.....	69
Şekil 4.33 Fe(mpp) ₂ (SbF ₆) ₂ 'ye ait DSC eğrisi.....	70
Şekil 4.34 Fe (mpp) ₂ (BF ₄) ₂ 'ye ait IR spektrumu.....	70
Şekil 4.35 Fe (mpp) ₂ (BF ₄) ₂ 'ye ait termogravimetri eğrisi.....	71
Şekil 4.36 Fe (mpp) ₂ (BF ₄) ₂ 'ye ait DSC eğrisi	72
Şekil 4.37 Fe (mpp) ₂ (ClO ₄) ₂ 'ye ait IR spektrumu	72
Şekil 4.38 Fe (mpp) ₂ (ClO ₄) ₂ 'ye ait termogravimetri eğrisi	73
Şekil 4.39 Fe (mpp) ₂ (ClO ₄) ₂ 'ye ait DSC eğrisi	74
Şekil 4.40 Fe(htrz)(trz) ₂ (SCN) ₂ 'ye ait IR spektrumu	75
Şekil 4.41 Fe(htrz)(trz) ₂ (SCN) ₂ 'ye termogravimetri eğrisi	75
Şekil 4.42 Fe(htrz)(trz) ₂ (SCN) ₂ 'ye ait DSC eğrisi	76
Şekil 4.43 Fe(htrz)(trz) ₂ (PF ₆)'ya ait IR spektrumu.....	77
Şekil 4.44 Fe(htrz)(trz) ₂ (PF ₆)'ya ait TG eğrisi	77
Şekil 4.45 Fe(htrz)(trz) ₂ (PF ₆)'ya ait DSC eğrisi.....	78
Şekil 4.46 Fe(htrz)(trz) ₂ (SbF ₆)'ya ait IR spektrumu.....	79
Şekil 4.47 Fe(htrz)(trz) ₂ (SbF ₆)' ya ait termogravimetri eğrisi.....	79
Şekil 4.48 Fe(htrz)(trz) ₂ (SbF ₆)' ya ait DSC eğrisi.....	80
Şekil 4.49 Fe(htrz)(trz) ₂ (BF ₄)'e ait IR spektrumu	80
Şekil 4.50 Fe(htrz)(trz) ₂ (BF ₄)'e ait termogravimetri eğrisi	81
Şekil 4.51 Fe(htrz)(trz) ₂ (BF ₄)'e ait DSC eğrisi	82
Şekil 4.52 Fe(pp)(SCN) ₂ kompleksinin XRD ile elde edilen moleküler modelinin mercury çizimi.....	83
Şekil 4.53 Fe(pp)(SCN) ₂ kompleksinin birim hücre içindeki istiflenmesi	84
Şekil 4.54 Fe(mpp)(SCN) ₂ kompleksinin XRD ile elde edilen moleküler modelinin mercury çizimi	84
Şekil 4.55 Fe(mpp)(SCN) ₂ kompleksinin birim hücre içindeki istiflenmesi	85
Şekil 4.56 Fe(mpp) ₂ (ClO ₄) ₂ kompleksinin XRD ile elde edilen moleküler modelinin mercury çizimi.....	85
Şekil 4.57 Fe(mpp) ₂ (ClO ₄) ₂ kompleksinin birim hücre içindeki istiflenmesi.....	86
Şekil 4.58 Fe(pp) ₂ (PF ₆) ₂ kompleksinin XRD ile elde edilen moleküler modelinin mercury çizimi.....	86

Şekil 4.59 $\text{Fe}(\text{pp})_2(\text{PF}_6)_2$ kompleksinin birim hücre içindeki istiflenmesi.....	87
Şekil 4.60 $\text{Fe}(\text{htrz})_2(\text{trz})(\text{BF}_4)$ 'e ait üç döngü DSC eğrisi.....	91
Şekil 4.61 (a) Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak göreceli uzunluk değişimi (b) Uygulanan gerilme değerlerinde YS-DS geçişi boyunca elde edilen izo-gerilme ısı akışları	92
Şekil 4.62 Gerilmenin bir fonksiyonu olarak $\text{Fe}(\text{htrz})_2(\text{trz})(\text{BF}_4)$ 'ün YS'den DS'e geçiş sıcaklığı	93
Şekil 4.63 (a) Modüle edilmiş modda diferansiyel tarama kalorimetrisi ile ölçülen kompleksin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak özgül ısısı. (SCO geçişi gizli ısısından kaynaklanan tepe noktası hariç tutulmuştur) Kesikli çizgi, geçiş bölgesi içindeki enterpolasyonlu değerleri gösterir (b) YS-DS geçişi boyunca gözlenen sıcaklığa bağlı izostres entropi eğrileri	94
Şekil 4.64 (a) Tek eksenli gerilimin izotermal uygulanmasından kaynaklanan sıcaklığın bir fonksiyonu olarak mekanokorik entropi değişimi (b) Tek eksenli gerilimin adyabatik uygulanmasından kaynaklanan sıcaklığın bir fonksiyonu olarak mekanokorik sıcaklık değişimi.....	95
Şekil 4.65 a. Gerilmenin bir fonksiyonu olarak maksimum izotermal entropi ve b. adyabatik sıcaklık değişiklikleri.....	95
Şekil 4.66 $\text{Fe}(\text{htrz})_2(\text{trz})(\text{BF}_4)$ için uygulanan gerilmenin bir fonksiyonu olarak izotermal bağıl uzunluk değişimi	96
Şekil 4.67 $\text{Fe}(\text{htrz})_2(\text{trz})(\text{BF}_4)$ için uygulanan gerilmenin bir fonksiyonu olarak izotermal ısı akışı	98
Şekil 4.68 160 MPa gerilme uygulanması/kaldırılmasına bağlı zamanın bir fonksiyonu olarak sıcaklık grafiği.....	99
Şekil 4.69 Gerilmenin yavaşça artırılıp, hızlı bırakma işlemi sonucu zamanın bir fonksiyonu olarak sıcaklık analizi.....	100
Şekil 4.70 $\text{Fe}(\text{htrz})_2(\text{trz})(\text{BF}_4)$ için kaydedilen adyabatik sıcaklık değişiklikleri.....	101

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1 Ligandların ve komplekslerin sentezinde kullanılan kimyasal maddelerin listesi.....	33
Çizelge 3.2 Tez çalışmasında sentezlenen kompleksler.....	37
Çizelge 4.1 Komplekslerin AAS ile elde edilen Fe miktarları	82
Çizelge 4.2 Komplekslerin kristal verileri ve veri toplama parametreleri	88
Çizelge 4.3 Komplekslerin bağ uzunlukları ve açıları	89
Çizelge 5.1 Komplekslerin ölçülen spin geçiş sıcaklıkları, entropileri ve histerisiz değerleri.....	103

1. GİRİŞ

1.1 Tez Çalışmasının Amacı ve Önemi

Soğutma günlük hayatımızda önemli bir rol oynamaktadır ve geçmişte sadece gıda muhafazası için kullanırken günümüzde bunun ötesinde amaçlar için de kullanılmaktadır. Gelişen ilaç endüstrisi ve dijital alt yapı birçok işlem için sıkı sıcaklık kontrolleri gerektirmekte, insan faaliyetleri nedeniyle atmosferde ısı tutan sera gazlarının seviyelerinin artmasından kaynaklanan küresel ısınmanın etkileri hem evsel hem de endüstriyel amaçlarla kullanılan klimaların giderek artmasına sebep olmaktadır. Soğutma talebi küresel ısınmadan dolayı 1990'dan beri üç katına çıkmıştır ve artmaya devam etmektedir (Gauß vd. 2017). Soğutma endüstrisi, küresel enerji tüketiminin yaklaşık %17' sinden sorumludur ve geleneksel soğutma sistemleri cihazların %80' ini oluşturmaktadır (Molenbroek vd. 2015, Faruque vd. 2023, Huang vd. 2023).

1980'li yıllarda atmosfere salınan klor gazı bazlı emisyonlardan kaynaklanan, ozon tabakası incilmesi keşfedilmiştir (Solomon vd. 1986). Buna bağlı olarak 1987'de Montreal Protokolü, bu küresel acil durumu sona erdirmek için kloroflorokarbonların (CFC) soğutucu olarak kullanımını yasakladı ve diğer zararlı maddelerle birlikte hidrokloroflorokarbonların (HCFC) aşamalı olarak kaldırılmasını planlamıştır. Daha sonra HCFC ve CFC, ozon tabakasına zarar vermeyen soğutucu olarak tanımlanan HFC ile değiştirilmiştir.

Mevcut soğutma sistemleri HFC'leri soğutucu olarak kullanan buhar sıkıştırma döngüsüne dayanmaktadır (Shah vd. 2017). Ancak bu sistemler, buhar sıkıştırma teknolojisinde kullanılan geleneksel soğutucu akışkanların küresel ısınma potansiyeli (GWP) nedeniyle önemli bir sorun teşkil etmektedir (Khan vd. 2023). Buzulların erimesi, aşırı hava olaylarının yoğunlaşması ve iklimle ilgili felaketler dahil olmak üzere küresel iklim değişikliğinin şiddetlenmesi, kısmen sera etkisine atfedilmektedir (Faruque vd. 2023(b)). 2016 yılında Montreal Protokolü'ne yapılan Kigali değişikliği HFC'nin üretimini ve tüketimini azaltmayı kabul etmiştir. Bu değişiklik, giderek artan nüfus, iklim değişikliğinin doğurduğu ısı dalgalarının sayısının ve şiddetinin artması

soğutma talebinin giderek artmasına neden olurken düşük enerji tüketimi ile soğutma sağlamanın önemini artmaktadır. Bunun doğrudan bir sonucu olarak, iklime zararlı maddelerin kullanımını gerektirmeyen, yeni, enerji verimli ve çevre dostu soğutma teknolojilerinin geliştirilmesine yönelmek zorunlu hale gelmiştir (Moya vd. 2014, Goetzler vd. 2017). Son yıllarda bu alanda yeni arayışlar sürmektedir ve en çok ön plana çıkan çalışmalardan, bir takım malzemeler tarafından sergilenen kalorik etkilere dayalı katı hal soğutma (solid state cooling) teknolojisi günümüz teknolojisine temiz ve verimli bir alternatif olarak görülmektedir (Correia vd. 2014, Tishin vd. 2016). Yakın zamanda, katı hal malzemelerin kalorik etkileri, özellikle manyetokalorik, elektroklorik, elastoklorik ve baroklorik etki üzerine kapsamlı araştırmalar yapılmıştır.

Her malzemenin sıcaklığı, ani bir dış alan değişikliğine (manyetik, elektrik veya mekanik alan) maruz kaldığında değişir ve bu tepki kalorik etki olarak bilinir (Mañosa vd. 2013). Manyetik, elektriksel veya mekanik alan (tek eksenli gerilme veya hidrostatik basınç) gibi itici güç görevi gören dış alanın doğasına bağlı olarak, malzemenin manyetizasyonu, hacminde, gerilimi ve polarizasyonunda değişikliğe sebep olur. Bu değişiklikler, her bir dış alana karşılık gelen eşlenik genelleştirilmiş yer değiştirmeleridir ve ortaya çıkan kalorik etkiler sırasıyla manyetokalorik (MCE), elektroklorik (ECE) veya mekanoklorik etkiler olarak sınıflandırılabilir. Kalorik tepkiye etki eden harici uyarıcı manyetik alan, elektrik alanı, tek eksenli gerilme veya hidrostatik basınç ise, katılardaki bu termal etkilere sırası ile manyetokalorik (MCE), elektroklorik (ECE), elastoklorik (eCE) veya mekanoklorik (mCE) denir. Elastoklorik ve baroklorik etkiler, mekanik olarak çalıştırılan kalori etkilerinin belirli halleri olduğundan genellikle mekanoklorik etkiler (mCE) olarak adlandırılırlar (Moya vd. 2014). Bu kalorik etkilerin buhar sıkıştırırmalı soğutma sistemlerine göre daha çevreci ve yüksek verimli olması, daha verimli ısı pompalama, soğutma ve enerji toplama cihazlarının geliştirilmesi için birçok farklı araştırmaya yön vermiştir (Tishin vd. 2016). Bu sebeple ilk olarak manyetokalorik çalışmalar yapılmıştır ve gerçek bir soğutma cihazının ihtiyaç duyduğu ısı değişimini sağlamak için yüksek manyetik alanlara ihtiyaç duyulduğu anlaşılmıştır (Kitanovski vd. 2020). Çünkü verimli bir soğutma elde edebilmek için gerekli manyetik alan oluşturmada pratikte kullanılan

kalıcı mıknatıslar (maksimum 2 T) etkili olmamaktadır (Gottschall vd. 2019). Ayrıca, kalıcı mıknatıs malzemeleri genellikle yüksek üretim maliyetlerine neden olabilecek nadir toprak elementlerinden oluşur.

Elektrokalorik etki üzerinde yapılan çalışmalarda ise yeterli sıcaklık ve entropi değişiklikleri sağlamamış ve düşük elektrik alanlarda dielektrik bozulmalar gözlenmiştir ancak ince filmler üzerine yapılan çalışmalarda etkilidir (Nair vd. 2019). Bu nedenlerle kalorik etkiler üzerine çalışan insanlar, yeni nesil soğutma sistemlerinin daha verimli hale getirilmesi için hibrid sistemler yani mekanokalorik etki ile soğutma üzerine çalışılması gerektiğini düşünmektedir. Mekanokalorik sistemler ABD Enerji Bakanlığının teknik raporunda da verim ve çevre dostu soğutma için en iyi alternatif olarak görünmektedir (Goetzler vd. 2017). Tüm bunlara ek olarak mekanokalorik etkileri gösteren malzemelerin yelpazesi, diğer kalorik etkilere göre daha geniştir. Örneğin; Plastik kristaller, Spin crossover kompleksler, hibrit organik-inorganik perovskitler, manyetik alaşımlar ve süperiyonik iletkenler.

2016 yılında, spin geçişi (SCO) geçişleri, büyük barokalorik etkiler yaratmak için umut verici bir yöntem olarak önerilmiştir (Takeuchi ve Sandeman, 2015). En sık oktahedral Fe(II) komplekslerinde gözlenen SCO bileşiklerde dış uyarıcı karşısında (sıcaklık, basınç, ışınlama) merkez iyonlarının elektronik konfigürasyonlarında d orbitallerindeki elektronların yüksek spin (YS) ve düşük spin (DS) arasında spin geçişi sırasında komplekste meydana gelen hacim değişimi (spin geçişi sırasında bağlardaki uzama ve kısalmadan kaynaklanır) ve buna eşlik eden büyük entropi değişimi meydana gelmektedir (Gaspar vd. 2018). SCO kompleksler ile yapılan yeni çalışmalarda yüksek barokalorik etkiler gözlenmiş ve komplekste meydana gelen hacim değişikliğinin entropisinin toplam transformasyon entropisine katkısının doğru orantılı olduğu bildirilmiştir (Pittala vd. 2017, Vallone vd. 2019, Romanini vd. 2021, Seo vd. 2022).

Birkaç SCO malzemesinin güçlü barokalorik etkiler sergileyeceği öngörülse de, SCO mekanokalorik malzemelerin araştırılması henüz başlangıç aşamasındadır ve sadece birkaç bileşik yüksek basınçlı kalorimetri ile doğrudan karakterize edilmiştir. Mekanokalorik soğutma için en umut verici SCO malzemelerini belirlemek, SCO

geçişlerinin entropi değışiklikleri, hacim değışiklikleri, kooperatiflik ve histerezis gibi belirli özelliklerinin barokalorik etkilerin büyüklüğünü, tersinirliğini ve basınç bağımlılığını nasıl etkilediğini daha iyi anlamayı gerektirir. Bu nedenle, yeni malzemelerle ilgili daha fazla araştırma yapılması gerekmektedir. Mekanokalorik etkiler üzerine yurtdışındaki bilim insanları tarafından yoğun şekilde çalışılmaya başlanmıştır ancak ülkemizde bu konuda çalışan çok az bilim insanı bulunmaktadır. Bu yüzden günümüzde çoğunlukla başvuru olan yeni araştırmalar elastokalorik veya barokalorik teknolojileri geliştirme yönündedir.

Bu tez önerisinin amacı yeni nesil soğutma sistemlerinde kullanılmak üzere SCO bileşikleri tasarlamaktır, bu bağlamda daha önce literatürde rapor edilmiş ve özgün Fe (II) koordinasyon bileşikleri sentezlenmiş, karakterizasyonları yapıldıktan sonra oda sıcaklığına yakın sıcaklıklarda faz geçişi gösteren SCO malzemelerin tek eksenli gerilme altında kalorimetrik deneyleri yapılarak mekanokalorik etkisi araştırılmıştır. Yapılan literatür taramasına göre SCO koordinasyon bileşiklerinin, özellikle Fe (II) komplekslerinin mekanokalorik amaçlı incelenmelerine dair önce yayınlanmış disiplinler arası çalışma çok azdır, bu durum tez konusunun özgün değerini başka bir şekilde ortaya koymaktadır. Uygulama açısından ise bir soğutma sisteminde kullanılması düşünülen malzemede mekanokalorik etki ile basınçla daha büyük entropi değışimi/adyabatik sıcaklık değışim elde edilebileceği düşünülmekte bu nedenle mekanokalorik etkiler üzerine çalışmalar yoğunlaşmaktadır. Soğutma teknolojisinde kullanımına ek olarak SCO kompleksler akıllı malzemeler moleküler sensörler veri depolama gibi alanlarda uygulama potansiyeline sahiptir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Spin- Crossover (SCO)

Cambi ve ekibi, 1931 yılında mononükleer Demir (III) ditiyokarbamat bileşikleriyle manyetik davranıştaki ilk anormalliği, ısıtıldıklarında Curie-Weiss yasasına uymadıkları gözlemlenmiştir gözlemlemişlerdir. Merkez iyonu Fe (III) olan koordinasyon bileşiklerinin, sıcaklık değişimiyle birlikte iki spin durumu arasında dönüşüm sergilediğini keşfetmiştir (Cambi ve Maletesta, 1937). Bu olgu spin dönüşümü veya spin geçişi olarak adlandırılmış, günümüzde spin crossover olarak bilinmektedir. Daha sonraki keşifler, spin crossover olgusunun, d^4 ila d^7 elektron dizilimine sahip Fe (II), Co (II) ve Co (III) gibi çeşitli metal merkezlerinin koordinasyon bileşiklerinde gözlemlendiği üzerine olmuştur (Gütlich 2004, Harding 2016).

Spin crossover olgusu, bir koordinasyon bileşiğindeki merkez geçiş metal iyonunun spin durumunun sıcaklık, basınç, ışık veya manyetik alan gibi harici bir uyarıcı karşısında yüksek spin ve düşük spin geçişini ifade eder (Gütlich 2013, Real 2005). SCO, genellikle tersinir olan ve metal-ligand bağ uzunluklarında değişikliklere, moleküller arası etkileşimleri ve kristal paketlemeyi değiştirebilen diğer yapısal bozulmalara neden olan spin çokluğundaki bir değişiklik eş zamanlı gerçekleşir (Halcrow, 2013). Bileşik düşük spin durumundan yüksek spin durumuna geçerken, yapının “ideal” geometrilerden daha fazla sapması ve simetride bozulma olarak özetlenebilir. Bu değişiklikler temel olarak, elektron yoğunluğunu ligandlara yönlendirerek itici (repulsive) etkileşimleri artıran e_g orbitallerinin antibonding karakterinden kaynaklanır. Bu durum, genellikle, dejenere d-orbitallerinin dengesiz dolumu nedeniyle önemli Jahn-Teller bozulmasına yol açar ve bu da çeşitli bağ bükülmeleri olarak ortaya çıkar.

Moleküler düzeydeki bu değişiklikler, boyut, kristal yapı, renk ve manyetizma dahil olmak üzere geçiş sırasında değişir. Bunun sonucunda da spin crossover materyallerin ısı, ışık, kimyasal ve basınçla çalışan sensörler, moleküler anahtarlar ve bilgi depolama malzemeleri gibi uygulamalarda kullanımı için son derece cazip hale getirir. SCO

malzemeler ayrıca katı halde dikkate değer bir bistabiliteye sahiptir ve bu özellikler ince filmler, jeller, sıvı kristaller ve nanopartiküller ile arttırabilmektedir (Lefter vd. 2015, Ridier vd. 2025).

İlk Co (II) spin crossover bileşiği, 1961 yılında Stoufer ve arkadaşları tarafından, kademeli bir spin geçişi sağlayan üç dişli ligand 2,6-piridindialdihidrazonla olan kompleksinde gözlenilmiştir (Stoufer vd. 1961). Bu keşiften sonra, SCO bileşikler $d^4 - d^7$ elektron dizilimlerine sahip oktahedral (altı koordinatlı) birinci sıra geçiş metali komplekslerini kapsayacak şekilde genişlemiştir. Demir(II) sistemleri, özellikle altı nitrojen donör ligandı $[Fe-N_6]$ içerenler, en çok çalışılan SCO malzemelerdir, bu tez çalışmasında da bu bileşikler üzerinde durulmuştur (Gütlich vd.2000). SCO özellik gösteren diğer metal atomlar şunlardır: Krom (II), Krom (III), Manganez (II), Manganez (III) (Garcia ve Gütlich, 2004) Kobalt (II) (Brooker vd. 1999) ve Kobalt (III) (Klaeui vd. 1987). Ancak çoğu ligandda güçlü bir alan oluşturan Co (III) için hemen hemen her zaman düşük spin elektron dizilimi tercih edilir, bu nedenle bu iyon için spin crossover davranışı gözlenmesi güçtür.

Fe (II) iyonu için ligand alanları daha zayıftır. Bu nedenle, spin eşleşmesi o kadar güçlü bir şekilde tercih edilmemektedir ve birçok ligand kullanılarak kararlı yüksek spin veya düşük spin kompleksleri elde etmek mümkündür. Daha küçük boyutta olan demir (III) iyonu (d^5) Co (III) iyonu ile kıyaslandığında nispeten düşük spin elektron dizilimini tercih eder bu sebeple ligand seçimi doğru yapıldığında spin crossover gözlemlenmesi mümkündür. Ancak yüksek spinli Fe (III) komplekslerinin kolayca hidrolize olma eğiliminden dolayı spin crossover olmaya Fe (II) 'den daha az elverişlidir.

YS ve DS durumlarında, SCO bileşiklerinde manyetizma, renk, yapı, optik ve dielektrik özelliklerde değişimler gözlenir. Bu fiziksel özellikler, farklı dalga boylarında ışınlama altında, dar bir sıcaklık ve/veya basınç aralığında büyük ölçüde değişebilir (Gütlich vd. 1994, Hauser vd. 2004, Gaspar vd. 2006). 1929 yılında, fizikçi Hans Bethe tarafından önerilen Kristal Alan Teorisi, komplekslerinin manyetik özelliklerini, renkliliklerini, spin yapılarını, tanımlamada dolayısıyla spin crossover olayını açıklamakta başarılıdır

(Bethe, 1929). Birkaç yıl sonra, 1935'te J. H. Van Vleck paramanyetik anizotropide bazı varyasyonlar ortaya koymuştur (Vleck, 1932).

2.2 Kristal Alan Teorisi

Koordinasyon bileşiklerinin yani diğer adıyla komplekslerin yapılarının açıklanması ligand alan kuramıyla daha güvenilir olarak açıklanmaktadır; çünkü ligand alan kuramı koordinasyon bağı oluşumunda hem merkez iyonunun hem de ligand orbitallerinin bindirmelerini dikkate alır bu sebepten dolayı koordinasyon bileşiklerinin geometrilerinin ve bağ enerjilerinin açıklanmasında daha başarılıdır. Bununla birlikte ligand alan kuramı kristal alan kuramını temel alarak geliştirilmiş olan bir kuramdır, farkı ligandların geometrilerini çok fazla dikkate almaz, ligandları bir tip olarak görür, daha çok ligandların baskısıyla merkez iyonundaki elektronik değişimleri ele alır.

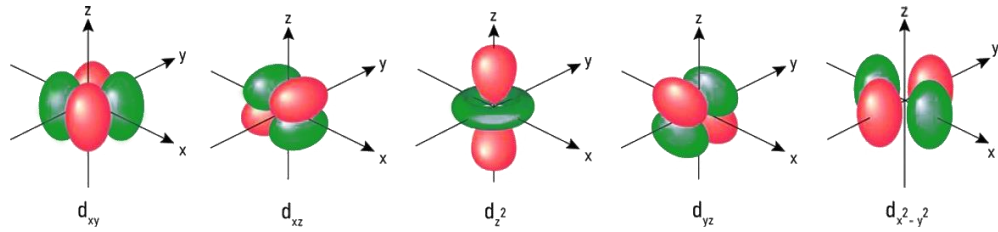
Elektrostatik bir modele dayanan Kristal Alan Teorisi, bir metal iyonunun d veya f orbitallerindeki elektron dağılımını farklı simetriler altında açıklar ve geçiş metalleriyle oluşturulan metal-ligand koordinasyon kompleksleri arasındaki etkileşimleri tanımlar. Bu teori, komplekslerin Elektrostatik Teoriyle ve Valans Bağ Teorisi ile açıklanamayan bazı özelliklerini açıklayabilmek amacıyla geliştirilmiştir Bu bağlamda, spin crossover olgusunu açıklamak için geçiş metalleri uygun bir temel oluşturur. Metal iyonu pozitif yüklü iken, ligandlar negatif yüke sahiptir (Hauser, 2004). Bu durum, ligandların elektron çiftleri ile pozitif yüklü metal iyonu arasında elektrostatik bir çekim olduğunu gösterir. Bu basit model, serbest ve gaz fazında bir metal iyonunu ele alır; ligandlar noktasal yük ve metal ile ligand orbitalleri arasında herhangi bir etkileşim öngörülmez. İlk olarak, ligand elektronlarının metal iyonuna yaklaşması, metal iyonunun d orbitallerinin enerjisini değiştirir. Kompleksin geometrisine bağlı olarak, ligandlarla bağ yönünde bulunan metal orbitalleri daha yüksek enerjiye sahip olurken, bu doğrultular arasında kalan orbitallerin enerjisi azalır.

Geçiş metalleri ile ligandlar arasındaki bağ, pozitif yüklü geçiş metali ile ligandların elektronları arasındaki elektrostatik çekimden dolayı kurulur. Kristal alan yarılmaları birçok faktöre bağlıdır (Bıyık, 2006):

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

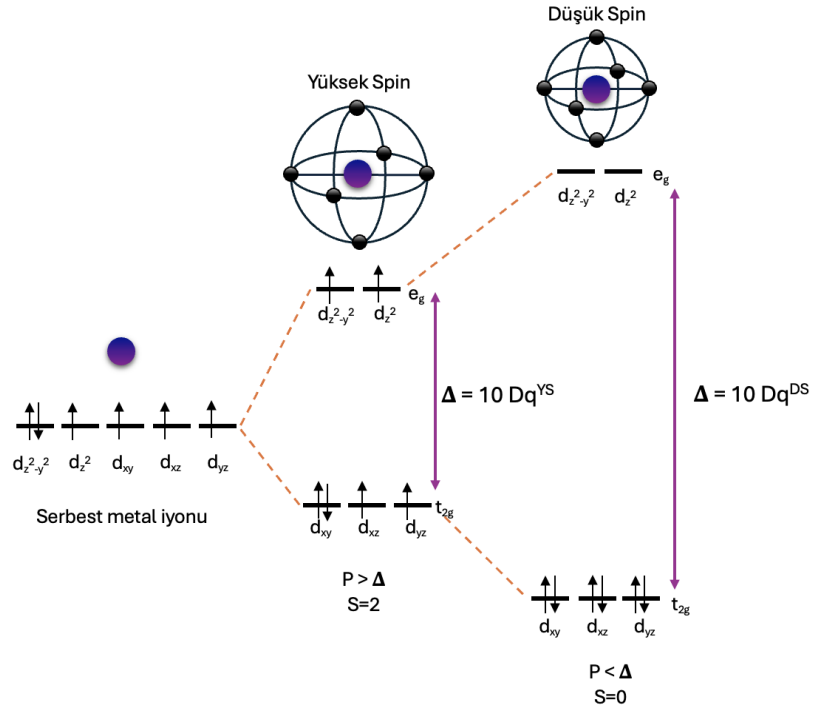
2.3 Oktahedral Kompleksler

Tez çalışmasında üzerinde durulan oktahedral demir (II) kompleksleri için metal ve altı ligand şekil 2.1' de gösterildiği gibi kartezyen eksenler boyunca dağılırlar.



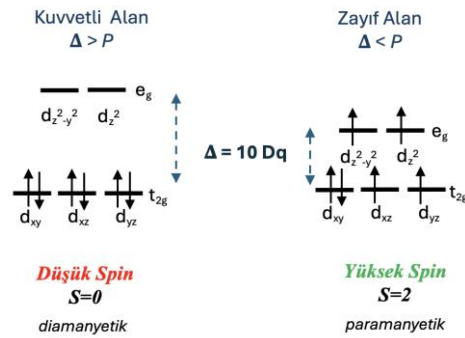
Şekil 2.1 d orbitallerinin şekilleri

Altı ligand ile çevrelenmiş oktahedral bir komplekste, d^6 elektron dizilimine sahip geçiş metalinin 3d orbitalleri enerji farkının ligand alan yarılması ($\Delta=10 Dq$) olduğu, daha düşük enerjili bonding t_{2g} (d_{xy} , d_{yz} , d_{xz}) orbitalleri ile negatif yüklerin varlığının bir sonucu olarak daha yüksek enerjili antibonding e_g (d_{z^2} ve $d_{x^2-y^2}$) orbitallerine ayrılır (Şekil 2.2). Merkez atomun, d orbitalindeki elektronların t_{2g} orbitallerine yerleşmesi komplekse kararlılık kazandırırken, e_g orbitallerine yerleşmesi ise kompleksin kararlılığını azaltır.



Şekil 2.2 Oktahedral komplekslerin kristal alan yarılması

Elektronların spin eşleşme enerjisinin (P) Ligand alan yarılması ($\Delta = 10 Dq$)'ya göre büyüklüğü, d^4 - d^7 geçiş metal iyonları için iki olası spin konfigürasyonunu belirler. $\Delta \gg P$ ise kompleksteki elektronlar önce düşük enerjili orbitalleri (t_{2g}) doldurur bu durumda düşük spinli (DS), kararlılığı yüksek, diamanyetik kuvvetli alan kompleksi oluşur. $\Delta \ll P$ ise iyon, Hund kuralına göre serbest iyonla aynı çokluğa sahip olacak ve dolayısıyla yüksek spinli (YS), kararlılığı düşük paramanyetik zayıf alan kompleksleri oluşacaktır (şekil 2.3).



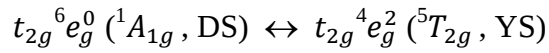
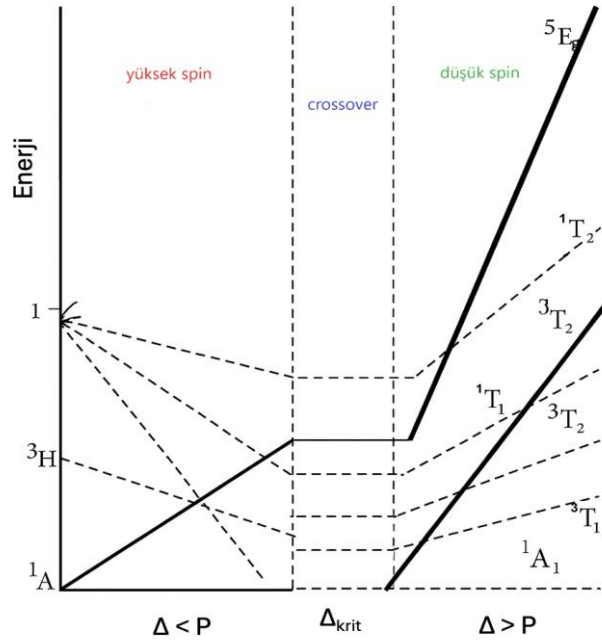
Şekil 2.3 d^6 için yüksek spin ve düşük spin durumu

Δ ve P arasındaki fark çok küçük olduğunda, dış etkilerin bir sonucu olarak düşük spin (DS) ve yüksek spin (YS) arasında bir geçiş meydana gelebilir, bu durum spin crossover olarak adlandırılır. Bir bileşikte YS den DS'ye veya DS'den YS'ye geçiş genellikle manyetik alan, sıcaklık, ışık ve basınç ile sağlanır. YS ve DS durumları arasındaki ilişki ve oktahedral bir ortamdaki Demir (II) kompleksindeki ligand alanının gücü Tanabe-Sugano diyagramlarıyla ön görülebilir (Tanabe 1954a ve b).

2.4 Tanabe – Sugano Diyagramı

1954 yılında Yukito Tanabe ve Satoru Sugano tarafından geliştirilmiş bir grafiksel yöntemdir. Tanabe-Sugano diyagramı, geçiş metallerinin komplekslerindeki d-orbital elektronlarının enerji seviyelerini ve ligand alan kuvvetine bağlı olarak oluşan elektronik geçişleri gösterir. Bu diyagram, oktahedral (ve bazen tetrahedral) geçiş metali komplekslerinde d–d geçişlerinin (ligand alan geçişleri) enerji seviyelerini öngörmek için kullanılır.

Diyagram, belirli bir d^n elektron konfigürasyonuna (örneğin d^2 , d^3 , d^8) karşılık gelen tüm elektronik terimlerin (enerji seviyelerinin), ligand alan kuvveti (Δ_0 , yani oktahedral yarıлма enerjisi) arttıkça nasıl değiştiğini gösterir. Enerjiler, Racah parametreleri (B ve C) cinsinden normalize edilmiştir; x eksenini ligand alan kuvvetinin büyüklüğünü ifade eden Δ/B oranıdır. Y eksenini, elektronik durumların enerjilerini B ile ölçeklenmiş (E/B) bir şekilde verir.

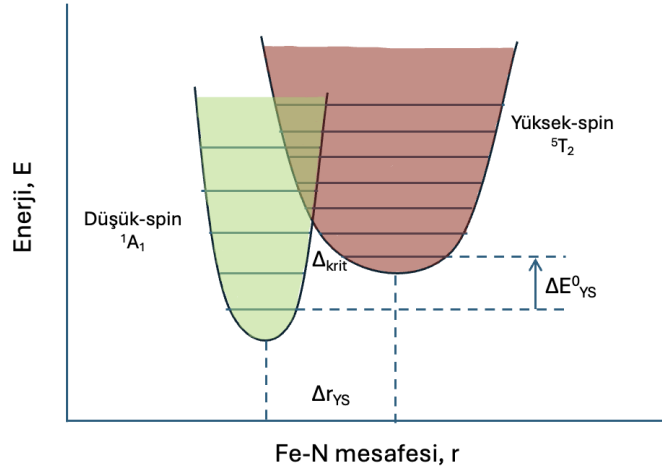


Şekil 2.4 Fe (II)-d⁶ için basitleştirilmiş tanabe sugano diyagramı

Tanabe-Sugano diyagramları, ligand alanının gücüne göre her bir elektronik durumun enerjisini temsil eder. Fe (II) için oktahedral bir ortamda d⁶ serbest elektron temel durumu 5D' dir ve zayıf ligand alanı varlığında, d orbitalleri Tanabe-Sugano diyagramında gösterildiği gibi yüksek spinli ⁵T_{2g} temel durumunu verecek şekilde bölünecektir (Şekil 2.4). Bu, S = 2 olan bir paramanyetik sistemle sonuçlanır. Ligand alan gücünün kritik değerin üzerine çıkarılması, eşleşmemiş elektron içermeyen (S= 0) düşük spinli ¹A_{1g} temel durumunu destekleyecektir. Belirli bir sistem için Δ_{krit}, Tanabe-Sugano diyagramında gözlemlenen kritik değere yakın olduğunda, ⁵T_{2g} ve ¹A_{1g} arasında olası bir geçiş meydana gelebilir ve bu da SCO davranışına yol açar.

Ligand alan gücü, donör ligandın özellikleri ve ek olarak Fe-L mesafesi tarafından belirlenir. Tamamen simetrik esneme titreşimi boyunca yüksek spin ve düşük spin durumları için potansiyel enerji diyagramı Şekil 2.5' de gösterilmektedir. Potansiyel kuyuların dikey kayması, ligandın özelliklerine bağlıdır. Düşük spin durumu (¹A_{1g}), yüksek spin durumu enerjisine (⁵T_{2g}) kıyasla düşük bir enerjiye sahiptir. ¹A_{1g} durumunda, tüm elektronlar antibonding t_{2g} orbitallerindedir. ⁵T_{2g} (YS) potansiyel

kuyusu, antibonding e_g orbitallerinde iki elektronun varlığı nedeniyle daha büyük mesafeye (Fe-L) kaymıştır, bu değer X-ışını kırınımı ile hesaplanabilir. Her iki durumun kesişme noktası (eğri), Tanabe-Sugano diyagramlarında kritik ligand alan gücüne karşılık gelir.



Şekil 2.5 Yüksek spin ve düşük spin durumları için potansiyel kuyular

SCO boyunca Fe-N mesafeleri ortalama 0,2 Å ($\Delta r_{YS} = r_{YS} - r_{DS}$) değişmektedir (Gütlich 1981, König 1985, König vd. 1987). Düşük spin ve yüksek spin durumları için sıfır noktası enerjilerinin farkı $E_{HL}^0 = E_{YS}^0 - E_{DS}^0$, $\Delta E_{HL} \approx K_B T$ aralığına düştüğünde termal spin geçişi gözlenir. Sıcaklığın artması yüksek spin durumunu, azalması ise düşük spin durumunu destekler (Gütlich vd. 1994).

2.5 Spin Crossover Davranışı

SCO davranışı, *ligand ikamesi veya değişimi, koligandların değişimi, metal seyreltme, çözücü değişikliği, partikül boyutu* gibi kimyasal veya fiziksel etkilerle değiştirilebilir.

Ligand ikamesi/değişimi Fe-N bağıını uzatan sterik etkiler nedeniyle SCO davranışını tetikler. Ligand spektrokimyasal serisi, kompleks oluştuğunda Δ üzerindeki etkilerine göre ligandları sıralar; güçlü alan π -alıcıları Δ' yi artırır ve zayıf alan π -vericileri Δ' yi

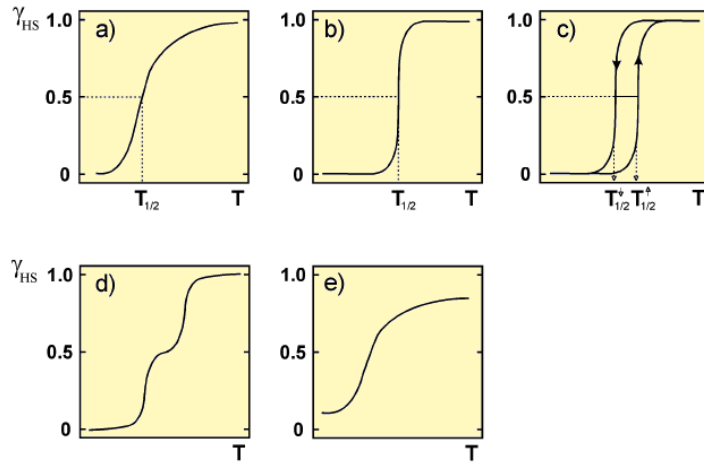
azaltır. Farklı alan gücü ligandlarının ikamesi ile Δ 'yi ayarlamak, spin crossover komplekslerini modifiye etmek için sıklıkla kullanılır. Spin crossover komplekslerini SCO aktif olmayan metal iyonları ile sistematik olarak seyreltmek, ani spin geçişinin kademeli olmasına sebep olur. Kristal kafes içindeki koordine olmayan karşı anyonlar ve çözücü molekülleri de spin geçişinin iki aşamalı olmasını veya histerisis özelliklerini etkiler. SCO'da manyetik özelliklerin karşı iyonun boyutu ile ilişkili olduğunu bildiren çalışmalar bulunmaktadır (Holland vd. 2002). Ayrıca SCO davranışı numune hazırlama tekniğine (nanopartiküller) ve sentez sonrası öğütülmüş numunelerde eksik spin geçişi ve kademeli spin geçişi gözlenebilmektedir.

2.6 Spin Crossover Eğrileri ve Histerisis

Spin geçiş eğrileri yüksek spin fraksiyonu (γ_{YS}) ile sıcaklık grafikleridir ve bu tür eğriler geçişle ilgili kooperatif derecesi hakkında oldukça bilgilendiricidir. Bu eğrileri anlamak için spin crossoverlarda histerisisi tanımlamak önemlidir. Histeresis, spin geçişi sonucunda kafes yapısında asimetrik bir değişiklik nedeniyle ortaya çıkan, yüksek spin-düşük spin arasındaki sıcaklık farkını tanımlamak için kullanılan bir terimdir ve moleküler ölçekte kooperativitenin bir sonucudur. Kooperativite, bir kompleks yapısının SCO'su komşu kompleksler tarafından ne kadar etkili bir şekilde iletilip imite edildiğini tanımlar. Kooperativite metal iyonu seçimi ve moleküller arası etkileşimler (π - π istifleme, hidrojen bağı ve daha zayıf van der Waals kuvvetleri) gibi çeşitli faktörlere bağlıdır. Yani polimerik bir sistemde kovalent bağlar yoluyla SCO merkezlerinin birbirine bağlanması, hidrojen bağlama merkezlerinin koordinasyon ortamına dahil edilmesiyle diğer SCO merkezleriyle doğrudan veya anyonlar veya çözücü molekülleri aracılığıyla etkileşime girilebilmesi, ligand yapısına, kafes boyunca istifleme yoluyla p-p etkileşimlerini teşvik eden aromatik grupların dahil edilmesi ile histerisis gözlenebilmektedir (Gütlich ve Goodwin, 2004).

Spin geçişi çözeltide ve katı halde gerçekleşir, katı hal geçişler için en önemli eğri çeşitleri Şekil 2.6' da verilmiştir. Şekil 2.6 (a)' da gözlenen kademeli geçiş kooperatif etkileşimlerinin zayıf olduğu durumlarda, Boltzmann bozulmasından kaynaklanır. Şekil b'deki ani geçiş güçlü kooperatifliğin varlığından kaynaklanır, kooperatiflik daha güçlü

olduğunda ise Şekil 2.6 (c)' de gösterildiği gibi histerezis ortaya çıkabilir. Genellikle kristalografik faz değişimi ile birlikte görülen ve spin geçişi ile ilişkili histerezisin ortaya çıkması, SCO'un en önemli yönlerinden biri olarak kabul edilmektedir çünkü sisteme bistabilite kazandırır. Şekil 2.6 (d) tipi geçişler metal merkezi, kafes içinde iki veya daha fazla farklı pozisyon işgal ettiğinde gözlenir. Şekil 2.6 (e) tipi geçişler ise safsızlıklardan da kaynaklanabilen genelde düşük sıcaklıklarda gözlenen tamamlanmamış geçişlerdir.



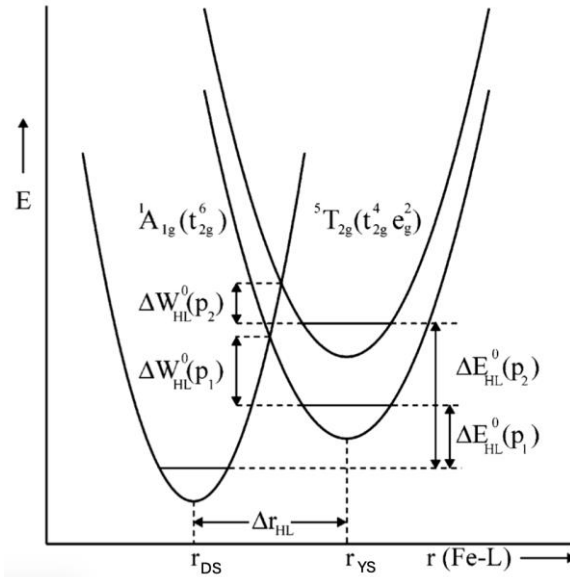
Şekil 2.6 SCO geçiş eğrileri (a) kademeli, (b) ani, (c) histerisisli, (d) iki aşamalı (e) tamamlanmamış geçiş (Gütlich ve Goodwin, 2004)

2.7 Basınç Altında Spin-Crossover Davranışı

Spin crossover komplekslere basınç uygulanması, spin durumlarını doğrudan etkileyen güçlü bir dış etkidir; kompleks moleküllerinin metal-donör atom mesafelerini kısaltır ve metal merkezindeki ligand alanı gücünü artırır. Bu nedense basınç uygulanması düşük spin durumunu desteklemesi beklenir.

Uygulanan basıncın spin crossover (SCO) olgusu üzerindeki etkileri, Ewald vd. (1968) tarafından çözelti içindeki Fe (III) ditiokarbamat komplekslerinin incelenmesiyle deneysel olarak doğrulanmıştır.

${}^2T_2 \leftrightarrow {}^6A_1$ arasındaki sıcaklığa bağlı termal dengede, basınç altında, yüksek spin (HS) 6A_1 durumuna göre daha küçük bir moleküler hacme sahip düşük spin (DS) 2T_2 durumuna kaymaktadır. Konig, ligand alanı gücünün metal-donör atom mesafelerine olan güçlü bağımlılığının ve bunun sonucunda iki spin durumu arasındaki metal-ligand bağ uzunluklarındaki büyük farkın, termal spin geçişinin (ST) gerçek itici gücü olan entropinin değişmesine yol açtığını bildirmiştir. Fe (III) ve Fe (II) SCO molekülleri için metal-donör atom bağ uzunluklarındaki büyük fark, $\Delta r_{HL} = r_{YS} - r_{DS} \approx 0,1$ ve $0,2 \text{ \AA}$, uygulama basıncı altında DS durumunu stabilize etmektedir. Fe (II) komplekslerinin düşük spin ve yüksek spin potansiyel kuyularına basıncın etkisinin şematik gösterimi Şekil 2.7' de gösterilmektedir.



Şekil 2.7 Fe(II) 'nin DS ve YS potansiyel kuyularına basıncın etkisinin ($p_2 > p_1$) şematik gösterimi (Ksenofontov vd. 2004)

Fe(II) 'nin DS ve YS potansiyel kuyularına basıncın etkisinin şematik gösterimi Şekil 1'de gösterilmektedir: basınç uygulanması ($p_2 > p_1$) potansiyel kuyuların göreceli dikey yer değiştirmesini artırır. Böylece basınç uygulaması molekülün LS durumunu destekler ve spin geçişini daha yüksek sıcaklıklara kaydırır. Sebebi basınç sıfır noktası enerji farkı ΔE_{HL}^0 iş terimi $p\Delta V_{HL}^0$ ile artar, bu da aktivasyon enerjisi ΔW_{HL}^0 'yi azaltır, ve sonuç düşük spin durumunu destekler.

Spin geçişi fenomeni, esasen metal-ligand bağ uzunluğuna bağlı ligand alanı gücü ile elektron-elektron itmesi arasındaki rekabet nedeniyle izole edilmiş kompleks molekülün bir özelliği olsa da, basınç gibi dışsal pertürbasyonlar spin geçişi özelliklerini etkili bir şekilde etkileyebilir. Ayrıca, basınç uygulaması, katı maddelerde spin geçişi mekanizmasının termodinamik özelliklerini ve mikroskobik yönlerini araştırmaya olanak tanır.

Spin-crossover bileşiklerinde basına bağlı spin geçişi, yalnızca elektronik yapı değişimiyle sınırlı kalmaz; aynı zamanda barokalorik etki olarak bilinen bir mekanokalorik yanıt oluşturur. Basınç uygulandığında sistemin entropisi azalır, dolayısıyla adiyabatik koşullarda sıcaklık artışı, izotermal koşullarda ise entropi değişimi (ΔS_{BKE}) llr. Bu zellik, spin-crossover malzemelerini katı hl soğutma teknolojileri için ilgi çekici kılar (Maşosa ve Planes, 2017).

2.8 Spin Crossover için Karakterizasyon Teknikleri

Spin geçişini gözlemlemek için çeşitli yöntem ve teknikler kullanılır, en yaygın kullanım ise Süperiletken Kuantum Girişim Cihazı (SQUID) manyetometrisi ile sıcaklığın bir fonksiyonu olarak manyetik duyarlılığın ölçülmesidir. İkinci en çok kullanılan teknik, özellikle ^{57}Fe numunelerinde Mössbauer spektroskopisidir. Gama ışınlarının yüksek enerjisi ve son derece dar çizgi genişlikleri nedeniyle, Mössbauer spektroskopisi en hassas tekniklerden biridir. Elektronların uyarılmasının ardından emisyonları ölçen Raman spektroskopisi de spin crossover geçişlerinin izlenmesinde kullanılmaktadır. Spin geçişleri esnasında metal-ligand mesafeleri değişmesi sayesinde X-ışını difraksiyon spektroskopisi de karakterizasyon için yaygın bir tekniktir. Ayrıca spin geçişinden kaynaklanan renk değişikliği UV-vis spektroskopisi ile izlenebilir. Paramanyetik alışmalar için NMR Evans yöntemi de çözelti içi spin crossover geçişlerinde kullanılan bir tekniktir. Son olarak, Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC), spin geçişi sırasında entalpi ve entropideki değişikliklerle doğrudan ilişkili ısı kapasitesi verilerini sağlar. Bu tezde de spin geçişleri DSC kullanılarak gözlemlenmiş, sonuçlar X-ray difraksiyonu ile desteklenmiştir.

2.9 Kalorik Etkiler

Her malzemenin sıcaklığı, ani bir dış alan değişikliğine (elektrik, mekanik, manyetik) maruz kaldığında değişir. Bu özellik kalorik etki olarak bilinir ve dış alan izotermal olarak değiştirildiğinde malzemenin entropisindeki değişiklik ile ilgilidir (Mañosa vd.2013). Dış alan adyabatik olarak değiştirildiğinde, malzeme bir sıcaklık değişikliği sergilerken, dış alan izotermal olarak değiştirildiğinde, malzeme bir entropi değişikliği sergiler. Bu etkiler, genellikle faz geçişleriyle ilişkilidir ve çevre dostu katı hal soğutma teknolojileri için alternatif bir yol olarak büyük ilgi görmektedir (Moya vd. 2014).

Uygulanan dış uyarana bağlı olarak farklı kalorik etkiler tanımlanmıştır: *manyetokalorik* (manyetik alan), *elektrokalorik* (elektrik alan), *barokalorik* (hidrostatik basınç) ve *elastokalorik* (mekanik gerinim) etkiler.

Bu etkilerden özellikle barokalorik ve elastokalorik olanlar, dış mekanik etkilere bağlı oldukları için genel olarak mekanokalorik etkiler başlığı altında incelenir. Mekanokalorik etki, bir malzemenin üzerine uygulanan mekanik stres veya basınç değişimi sonucunda ortaya çıkan entropi veya sıcaklık değişimini tanımlar (Mañosa ve Planes, 2017). Mekanokalorik malzemeler, yüksek enerji verimliliği, çevre dostu karakterleri ve faz geçişlerine bağlı büyük entropi değişimleri nedeniyle geleceğin soğutma teknolojilerinde önemli bir potansiyele sahiptir.

Spin-crossover bileşikler, bu bağlamda dikkat çeken malzeme gruplarından biridir. Bu bileşiklerde, düşük spin–yüksek spin geçişi sırasında kristal hacminde belirgin değişimler meydana gelir. Dolayısıyla, uygulanan basınç veya mekanik kuvvet, bu faz geçişini etkileyerek önemli barokalorik ya da mekanokalorik yanıtlar doğurabilir. Bu özellikleri sayesinde spin-crossover malzemeler, özellikle barokalorik soğutma teknolojilerinde umut verici adaylar olarak değerlendirilmektedir

2.10 Performans Katsayısı (COP)

Farklı kalorik malzemeleri karşılaştırmak için yaygın olarak kullanılan bir performans ölçütü, malzemenin Performans Katsayısıdır (COP).

$$\text{COP} = \frac{Q}{W} \approx \frac{T\Delta S}{W} \text{ olarak tanımlanır;}$$

Burada T geçiş sıcaklığı, ΔS izotermal alan kaynaklı entropi değişimi ve W, ΔS 'ye ulaşmak için gereken iş miktarıdır.

COP değerinin büyük olması sistemin az iş ile yüksek ısı aktarmasını yani yüksek verimli olduğunu, küçük olması ise tam tersi ısı için çok enerji harcadığını ve düşük verimli olduğunu tanımlar.

2.11 Kaynak Özetleri

Muller vd. (1982) $\text{Fe}(\text{fenantrolin})_2(\text{NCS})_2$ ve $[\text{Fe}(\text{bipy})_2(\text{NCS})_2]$ komplekslerindeki spin geçişini incelemiş, komplekslerin yüksek spin ve düşük spin durumları arasındaki geçişin birinci dereceden faz geçişi olarak ilerlediğini, bunun da histerezis varlığıyla doğrulandığını bulmuşlardır. Çalışma, özellikle kristal kalitesinin (öğütme veya γ ışıını radyasyon yoluyla oluşan kusurlar) spin geçişi davranışını önemli ölçüde etkilediğini göstermektedir. Bu çalışmada yapılan manyetik süseptibilite ölçümlerine göre, yüksek kaliteli kristaller keskin ve tamamlanmış geçişler gösterirken, kristal kusurlarının geçişi daha kademeli ve eksik hale getirdiğini, ancak histerezis döngüsünü koruduğunu ortaya koymaktadır.

Sugiyarto ve Goodwin (1994) 1,2,4-1H-triazol ile $\text{Fe}(\text{trzH})_2(\text{trz}).\text{X}$ ($\text{X}=\text{BF}_4^-, \text{ClO}_4^-, \text{PF}_6^-$) şeklinde Fe(II) komplekslerinin kooperatif spin geçiş davranışını sıcaklık ile uyatarak incelemişlerdir. Komplekslerin düşük sıcaklıkta pembe-mor yüksek sıcaklıkta beyaz olduğunu yani termokromizm gösterdiğini ve bu renk değişiminin spin geçişi ile

doğrudan bağlantılı olduğunu belirtmişlerdir. Spin geçişleri ani, histerisli fakat tersinir ve bu histerisizin BF_4^- , ClO_4^- tuzlarında 30 - 40 K, PF_6^- için 10 K civarında olduğunu bildirmişlerdir.

Real vd. (1994) $[\text{Fe}(\text{tap})_2(\text{NCS})_2] \cdot n\text{CH}_3\text{CN}$ kompleksinin kristal yapısı ve manyetik özelliklerinin incelemiştir. Burada $\text{tap} = 1, 4, 5, 8$ - Tetraazafenantren ve $n=1, n=0,5$ 'dir. Birim hücre başına mevcut asetonitril moleküllerinin miktarındaki değişikliğin kristal yapısını, uzay grubunu, kristal parametrelerini değiştirdiğini ve dolayısıyla metal mesafelerinde bir değişikliğe sebep olduğunu belirlemişlerdir. Buna ek olarak, manyetik davranış da değişmiştir; daha fazla asetonitril içeren tuz durumunda, 168 K geçiş sıcaklığında spin geçişi olurken, daha az asetonitril içeren yapıda spin geçişi olmamış ve bileşik her zaman yüksek spin durumunda kalmıştır.

Kröber vd. (1994) 1,2,4-1H-triazol ligandını kullanarak üç farklı (biri iki farklı formda 1a ve 1b olarak adlandırılmıştır) Fe (II) kompleksi sentezlemiş ve bunların sıcaklığa bağlı spin geçişlerini ve termal histerislerini incelemişlerdir. $\text{Fe}(\text{htrz})_2(\text{trz})(\text{BF}_4)$ kompleksi biri su ve etanol içinde (1a) diğeri ise sadece metanol kullanılarak (1b)iki formda sentezlenmiştir. Diğeri ise kompleksin iki hidrat içeren $\text{Fe}(\text{htrz})_3(\text{BF}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ halidir. Burada $\text{Htrz} = 1,2,4\text{-1H-triazol}$ $\text{trz} = \text{triazolato anyonudur}$. Bu kapsamlı çalışmada SCO komplekslerin; manyetik duyarlılık (χ_{MT}) ölçümleri, diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC), mössbauer spektroskopisi, diferansiyel termal analiz (DTA) ve, optik ölçümler (termokromizm), toz X-ışını kırınımı (XRD) ölçümleri yapılmıştır. 1a için ısıtma yönünde 385 K'de soğutma sırasında 345 K'de yaklaşık 75 J / mol.K entropi değişimi ölçülmüş, aynı bileşiğin sadece metanol içinde sentezlenen hali 1b içinse geçişin daha yumuşak ve histerisizin 1a formundan daha düşük olduğunu rapor etmişlerdir. Hidrat içeren kompleks içinse 323-345 K' geçiş gözlenmiştir. Sonuç olarak her iki bileşiğin de Fe (II) merkezleri triazol köprüleriyle birbirine bağlanmış polimerik zincir yapıda ve bu yapısal örgünün kuvvetli kooperatif etkileşimlere sebep olduğunu bunun sonucunda keskin ve geniş histerisli geçiş gözlenmiştir. Bu özellikler bileşiklerin moleküler bilgi depolama ve termomekanik cihazlarda kullanımı için idealdir.

Holland vd. (2002) meridyonal tris-imin tipi ($L_1H = 2,6\text{-di(pirazol-1-il)piridin}$) ligand BF_4^- , PF_6^- anyonları kullanarak spin geçiş davranışının ligand geometrisi ve anyon etkisiyle değişimi üzerine çalışmışlardır. $[Fe(L_1H)_2][BF_4]_2$ kompleksi 259 K'de 3K histerisis ile ani spin geçişi gösterirken ($\Delta H = 24,1$ kJ/mol, $\Delta S = 101$ J/mol·K bulunmuştur), $[Fe(L_1H)_2][PF_6]_2$ 10-330 K aralığında tamamen yüksek spinlidir dolayısıyla geçiş gözlenmemiştir. Bunun Jahn-Teller benzeri bir bozulmadan kaynaklandığını, bozulmanın düşük spin durumunu engelleyerek yüksek spinli kalmasına sebep olduğunu, teorik hesaplamalarla ligandın rijitliğinin ve dar açıları (bite angle), Fe merkezinin bükülmesini teşvik ederek Jahn–Teller tipi bir yapı sapmasına yol açtığını rapor etmişlerdir. Bu çalışma, spin-crossover malzemelerinde kooperatif veya bastırılmış spin geçişlerinin yalnızca kristal paketlenme değil, aynı zamanda ligand geometrisi ve bite-angle etkisi tarafından da belirlenebileceğini göstermektedir.

Abhervé vd. (2014) 2,6-bis(pirazol-1-il)piridin (1-bpp) ligandına karboksil grubu ($-COOH$) süstitüe ederek ClO_4^- anyonu ile Fe(II) spin crossover kompleksi sentezlemiş, ışık ile uyararak spin geçişini incelemişlerdir. Bu kompleks iki tridentat ligandla 6 N bağ koordinasyonu yaparak bozulmuş oktahedral geometridedir. Kompleksin karboksilat grupları arasında 2,671 Å uzunluğunda hidrojen bağları oluşturarak 1D zincir yapısındadır. $Fe(bppCOOH)_2$ zincirlerinin kooperatif davranışından kaynaklanan 3 K'lik bir histerisis gözlenmiştir. Bu kompleks için geçiş sıcaklıkları 384 K ve 381 K ve karboksilat grubu eklenmemiş komplekse göre 120 K daha yüksektir, bunun sebebinin molekül içi artan kooperativite olduğunu belirtmişlerdir. Liganda karboksil grubu eklemek SCO komplekslerin metal yüzeylerine bağlanma ve metal-organik yapıların (MOF) oluşturulması için kimyasal bağ yapmasına olanak sağlamış ve spin geçiş sıcaklığını yükseltmiştir. Kompleksin yüksek $T_{1/2}$ (~380 K) değeri ve belirgin LIESST etkisi (60 K), bu yapının potansiyel akıllı malzeme, sensör ve bellek aygıtlarında kullanılabileceğini göstermektedir.

Peng vd. (2014) demir (II) nanopartiküllerindeki parçacık boyutunun manyetik davranışta önemli bir rol oynadığını göstermiştir. $[Fe(pz)(Ni(CN)_4)]$ sentezlemişler ve numune hazırlama koşullarını değiştirerek farklı boyutlarda parçacıklar elde etmeyi

başarmışlardır. Daha küçük parçacıklar daha düşük sıcaklık geçişine ve kooperatiflik kaybına (histerezis kaybı) sahiptir, ancak şaşırtıcı bir şekilde, muhtemelen yüzey gerilimi ile ilgili nanopartiküllerin boyuta bağlı elastik özellikleri nedeniyle, çok düşük parçacık boyutu değerlerinde histerezis görülmektedir.

Bartual-Murgui vd. (2017) 2-(pirazol-1-il)-6-(1*H*-pirazol-3-il)piridin (1,3bpp) ligandına farklı karbonlardan metil grupları süstitüe edilip ClO₄ anyonu ile Fe(II) kompleksleri sentezleyerek sterik etkinin spin crossover geçiş sıcaklığına etkisini araştırmışlardır. Bu bağlamda sentezlenen 3 farklı ligandın komplekslerinin ve entalpi değerleri 3-Me-1,3bpp: 9,9 kJ/mol, 5-Me-1,3bpp: 19,6 kJ/mol, 3,5-diMe-1,3bpp: 16,4 kJ / mol'dur. Bu durum süstitüe edilmemiş ligand (1,3-bpp) için 11,9 kJ/mol'dür. Sentezlenen SCO kompleksleri için sterik etkinin Fe-N bağlarının uzaması veya kısaltmasına bağlı olarak, 3- konumundaki metil grubunun geçiş sıcaklığını düşürdüğünü, 5- konumundaki metil grubunun geçiş sıcaklığını yükselttiğini her iki konuma metil ikamesinin sıcaklığı dengelediğini bildirmişlerdir, sıralama şu şekildedir; $T_{1/2}(3\text{-Me}) < T_{1/2}(1,3\text{bpp}) < T_{1/2}(3,5\text{-diMe}) < T_{1/2}(5\text{-Me})$

Knoll vd. (2018) kooperatif davranışın ligandın yapısal özelliklerinden kaynaklanabileceğini araştırmak amacıyla Fe(II) içeren sert ve rijit ppditz = 1,3-bis((1*H*-tetrazol-1-yl)metil)bisiklo pentan ligandıyla BF₄⁻, ClO₄⁻, PF₆⁻ anyonlarını kullanarak SCO bileşikleri sentezlemişlerdir. Bileşikler sırasıyla 173 K, 187 K ve 170 K'de tam ve ani spin geçişi göstermiştir, anyon türü küçük bir sıcaklık kaymasına sebep olmuştur. Kristaller 1D yapıda, her Fe (II) atomu altı ppditz ligandı ile çevrili şekildedir, ve hidrojen bağı yapmamaktadır. Kooperatif spin geçişinin anyondan bağımsız olduğu ve yalnızca ligandın rijitliğinden ve iç geriliminden kaynaklandığını spektroskopi, yapısal analizler ve kuantum kimyasal hesaplamalar kullanarak açıklamışlardır. Çalışma ligand özelliklerine dayalı SCO malzeme tasarımı için iyi bir örnek teşkil etmekte manyeto-optik cihazların yeni nesli için önemini vurgulamaktadır.

Vallone vd. (2019) ilk kez bir spin crossover bileşiğinde barokalorik etkiyi bildirmişlerdir. Fe(L₂)(BF₄)₂ L = 2,6-di(pirazol-1-il)piridin spin crossover kompleksinde

430 bar altında 4,5 K ΔT_{ad} sıcaklık değişimi bulmuşlardır. Bu çalışma, spin-crossover sistemlerinin yalnızca manyetik değil, basınç altında da büyük ısıl tepki verebildiğini kanıtlamıştır. Böylece mekanokalorik (özellikle barokalorik) soğutma teknolojilerinde yeni bir malzeme sınıfının kapısı açılmıştır.

Romanini vd. (2021) $Fe_3(bntrz)_6(tcnsct)_6$ (FBT), trinükleer Fe(II) spin-crossover (SCO) kompleksinde yüksek ve tersinir barokalorik etkiyi (BCE) raporlamaktadır. Bu çalışmanın amacı basınç değişimiyle (barokalorik etki) devreye giren, yüksek performanslı ve çevrimsel olarak kullanılabilir katı-hal soğutucu malzemeler geliştirmektir. FBT 318 K'de düşük histerisisli (2 K) tersinir ani spin geçişi göstermiştir. Basınç düşün spin durumunu stabilize etmiş ve geçiş sıcaklığı 2,6 kbar hidrostatik basınç altında $T_{tr}=318$ K' den 388 K'e kaymış, $\Delta S= 80$ J / kg K'den 120 J / kg K ve $\Delta T_{ad}= 35$ K'lik yüksek adyabatik sıcaklık değişimi elde etmişlerdir. Bu SCO kompleks için RC (soğutma kapasitesi) değeri 5800 J.k⁻¹ CRP (Soğutucu performans katsayısı) 1.5-1.8 bulunmuştur. Oda sıcaklığı civarında çalışması ve histerezisin yok denecek kadar az olması, katı-hal soğutma teknolojilerinde (özellikle çevre dostu alternatif sistemlerde) kullanımı açısından çok önemlidir. Bu çalışma, devasa ve tersinir barokalorik etkiyi gösterebilen moleküler malzemelerin tasarımında yeni bir paradigma sunar.

Hirota vd. (2024) halojen (X=F, Cl, Br, I) ile süstitüe edilmiş $[Fe (LX)_2]^-$ tipi azobisfenolat ligandlarıyla tetrametilamonyum kompleksleri hazırlamış, komplekslerin spin crossover davranışlarının, anyon-anyon etkileşimleri, katyon hareketleri ve ligandların dönme hareketleri açısından incelemiştir. Komplekslerin manyetik özellikleri, sıcaklığa bağlı manyetik duyarlılık ölçümleriyle; kristal yapıları ise X-ışını kırınım analizleriyle incelenmiştir. F, Br, Cl ile olan kompleksler aynı kristal yapıda olup sıcaklıkla spin geçişi gözlenmiştir. I ile olan kompleks için spin geçişi yavaş, kademeli, tamamlanmamış ve histeririssizken yani kooperatif değil, Cl için kısmen geri dönüşümsüz ve anormal, Br için tersinir ve histerisisli bir geçiş gözlenmiştir. QTAİM analizleri, kompleksler arasında halojen-halojen ($X \cdots X$), C-H $\cdots$ X, C-H $\cdots$ O, C-H $\cdots$ N ve C-H $\cdots$ π tipi etkileşimlerin bulunduğunu göstermiştir. Bu zayıf bağların yönelimi ve boyutsallığı, spin geçişinin kooperatifliğini belirlemektedir. Bu çalışma liganda bağlı

halojenin büyüklüğü arttıkça ($F \rightarrow Cl \rightarrow Br \rightarrow I$), spin geçiş sıcaklığının arttığını, Cl ve Br komplekslerinde görülen iki boyutlu (2D) halojen ve hidrojen bağlarının spin geçişinde kooperatif davranışını arttırmakta olduğunu ve düşük sıcaklıklardaki geçişlerde ligand dönme hareketlerinin donması spin geçişinin geri dönüşsüz olmasına neden olduğunu göstermektedir.

Lünser vd. (2024) $Fe(L)_2(BF_4)_2$ ($L=2,6$ -di(pirazol-1-il)piridin) spin crossover kompleksi ve polivinilklorür (PVC) ile kompozit film sentezlemiş, manyetik alan, hidrostatik basınç ve tek eksenli gerilme ile sırasıyla magnetokalorik, barokalorik, elastokalorik etkilerini incelemişlerdir. SCO kompleksin polimere gömülmesiyle SCO bileşiklerde mekanik gerilme ile mekanokalorik etkinin ölçülmesini sağlarken, polimer matriksteki elastik kısıtlamaların kompleksin yalnızca %5' inin spin geçişine imkan verdiğini gözlemlemişlerdir. 450 MPa basınç altında $\Delta S = 168 \text{ J / kg}$. K' lik HFC soğutucu gazlarla kıyaslanabilecek düzeyde yüksek barokalorik etki elde etmişlerdir. 8 MPa gerilme uygulanmasıyla ise $\Delta S = 3,1 \text{ J / Kg}$. K'lik entropi değişimi ve $COP = 100$ hesaplanmıştır, bu değerler katı hal çevre dostu soğutma sistemleri için umut vericidir.

Beşe vd. (2025) demir (II) spin crossover komplekslerinden $Fe(L_2)(BF_4)_2$ ($L=2,6$ -di(pirazol-1-il)piridin)'in oda sıcaklığındaki çözelti içinde, ters ışıkla indüklenen uyarılmış spin durum yakalama (reverse-LIESST) etkisinin ligand alan (LF) durumlarının rolünü deneysel olarak göstermektedir. Yazarlar, farklı dalga boylarında (400 nm ve 435 nm) ultrahızlı geçici absorpsiyon spektroskopisi kullanarak, yüksek spin durumundan hem HS'ye hem de düşük spin durumuna seçici foto anahtarlamanın mümkün olduğunu ortaya koymaktadır. Özellikle, 435 nm'de LF durumuna pompalama yapıldığında yüksek spinden düşük spin durumuna geçişin gözlemlenmesi, reverse-LIESST etkisinin oda sıcaklığında çözelti içinde doğrudan gözlemlendiğini göstermektedir. Bu bulgular, SCO malzemelerin sensörler ve moleküler elektronik gibi alanlardaki olası uygulamalar için önemlidir.

Gracia vd. (2025) piridin-2-karbaldehit ve 2-hidroksi-5-nitroanilinden schiff bazı sentezleyip oda sıcaklığında (300 K) ani spin geçişi gösteren $Fe(II)$ kompleksi için 2 kbar'a kadar barokalorik etkiyi araştırmışlardır. 2 kbar için izotermal entropi değişimi

$\Delta S = 79 \text{ J / kg K}$ ve $\Delta T_{ad} = 26 \text{ K}$ bulmuşlardır. Ayrıca Fe (pap-5NO₂)₂ için CRP değeri 0,7 hesaplanmıştır.

Huber vd. (2025) termal ve optik özellikleri kontrol edebilmeyi araştırmak için L= 4,4-difloro-1,3,5,7-tetrametil-8-[(1H-tetrazol-1-il)metil]-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen) ligandı ve dört farklı büyüklükte ($\text{BF}_4^- < \text{ClO}_4^- \ll \text{PF}_6^- < \text{CF}_3\text{SO}_3^- < \text{SbF}_6^-$) koligand kullanarak fotoluminesans özellikte Fe (II) SCO kompleksleri sentezlemişlerdir. Bu ligandlardan CF_3SO_3^- Fe (II) ile doğrudan koordinasyona katılmıştır. Manyetik süsseptibilite sonuçları küçük boyutlu anyonların daha yüksek sıcaklıkla ani ve tam spin geçişi gösterdiklerini büyük anyonların daha düşük sıcaklıkta kademeli veya tamamlanmamış spin geçişi gösterdiklerini gözlemlemişlerdir. Sonuç olarak anyon boyutu kristal paketlenmesini ve elastik etkileşimleri değiştirerek spin geçişinin sıcaklık kontrolünün sağlanabileceğini bildirmişlerdir.

Lünser vd. (2025) Fe(L)₂(BF₄)₂ üzerinde manyetokalorik etki (MCE) ölçümlerini gerçekleştirmiştir ve manyetik alanın bu tür bileşiklerdeki spin geçişini nasıl etkilediğini doğrudan deneysel olarak incelemiştir. Manyetik ölçümler SQUID sistemiyle 20, 30, 50 T pulsed (nabızlı) manyetik alan ölçümleri sonucunda oldukça yüksek 70 J / kg K' lik bir entropi değişimini elde etmişlerdir. Bu çalışma SCO bileşiklerin multikalorik özelliklerinin anlaşılmasına katkı sağlamıştır.

3. MATERİYAL VE YÖNTEM

Çalışmada önce ligandlar sentezlenmiş ve temin edilmiştir, daha sonra temin edilen yardımcı anyonlar ile Fe (II) koordinasyon bileşikler sentezlenmiştir. Sentezlenen koordinasyon bileşikler ve ligandlar, TGA, DSC, AAS, ve IR spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Ayrıca, tek kristali elde edilen kompleksler XRD ile, ligandlar ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektroskopisi ile karakterize edilmiştir.

Diferansiyel Taramalı Kalorimetri analizi sonucunda spin geçiş entropisi yüksek $\text{Fe}(\text{htrz})_2(\text{trz})(\text{BF}_4)$ için Zwick/Roell universal test cihazı kullanılarak mekanokalik etki araştırılmıştır.

3.1 Çalışmada Kullanılan Cihazlar ve Ekipmanlar

Çalışılan malzemelerin IR Spektrumları 3 yansımali ATR başlıklı Shimadzu-Infinity Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (Şekil 3.1) ile 4 cm^{-1} çözünürlükte kaydedilmiştir. Elde edilen sinyaller sentezlenen malzemelerin fonksiyonel grupları hakkında bilgi edinilmesini sağlamıştır.



Şekil 3.1 Shimadzu IRAffinity-1 spektrometresi

TG-DTA analizleri için Shimadzu DTG-60H kullanılmıştır (şekil 3.2) ve termogravimetrik analizler 3,00-5,00 mg numune ile pilatin pan kullanarak azot atmosferinde, 100 mL / dak akış hızında, oda sıcaklığından 450 °C ile 500 °C'ye kadar çıkılarak değişen 10 °C / dak ısıtma hızlarında yapılmıştır.



Şekil 3.2 Shimadzu DTG-60H TG-DTA cihazı

Komplekslerin spin geçişlerini gözlemlemek entropi değerlerini ve ısı sığalarını hesaplamak için TA-Instruments DSC Q2000 cihazı kullanılmıştır (şekil 3.3). Atmosferik basınçta diferansiyel taramalı kalorimetri deneyleri 5.00-25.00 mg aralığında numunenin alüminyum pan içerisine yerleştirilip kapatılarak, helyum atmosferinde 75 mL / dak gaz akış hızında, -60 °C ve 200 °C arasındaki sıcaklıklarda 10 K / dak ısıtma/soğutma hızlarında yapılmıştır.

Isı kapasitesi (C_p) ölçümleri, TA Instruments'ın DSC Q2000 cihazı kullanılarak modüle kalorimetri ile $\pm 0,5$ K modülasyon genliği, 60 saniye periyot ve 1 K / dak soğutma hızı ile gerçekleştirilmiştir.



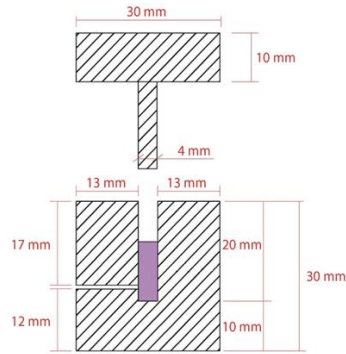
Şekil 3.3 TA - DSC Q2000 Diferansiyel Taramalı Kalorimetri cihazı

Manyetik ölçümler, süperiletken kuantum girişim cihazı manyetik özellik ölçüm sistemi (MPMS) ile yapılmıştır. Numune, polikarbonat kapsüle doldurularak ve MPMS numune odasına yerleştirilmiş ve 320 - 400 K sıcaklık aralığında 0,1 T uygulanan manyetik alanda, 1 K min^{-1} tarama hızında ölçümler gerçekleştirilmiştir.

AAS'de Fe analizlerinin hazırlanmasında 3 - 6 mg arasında tartımı alınan komplekslerden HNO_3 / H_2O_2 karışımı ile yaş yakma işlemine tabi tutulmuştur ve ultra saf su ile 50 ml' ye tamamlanmıştır. Standart Fe çözeltileri 1, 2, 5, 10, 20 ve 50 mg / L olacak şekilde ultra saf su ve 1000 mg / L 'lik demir standartından hazırlanmıştır. Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) ile alevli modda, sulu kalibrasyon ve standart katma yöntemi ardından komplekslerin çözeltileri ile çalışılmıştır.

Komplekslerin mekanokalik ölçümlerinin yapılması amacıyla Zwick / Roell universal test cihazı içine özel yapım çelik dış çapı 30 mm olan iki (üst ve alt) paslanmaz çelik blok silindirden oluşur (Şekil 3.4).

a.



b.



Şekil 3.4 (a) Mekanokalik deneyler için kullanılan özel tek eksenli yük sıkıştırma cihazının şematik gösterimi (b) deney düzeneğinin fotoğrafı

Şekil 3.4 (a) mekanokalik deneyleri için kullanılan özel tek eksenli yük sıkıştırma cihazının şematik görünümünü göstermektedir. Cihaz, dış çapı 30 mm olan iki (üst ve alt) paslanmaz çelik blok silindirden oluşmaktadır. SCO bileşiği alt silindirin (yüksekliği 30 mm ve çapı 30 mm) 4 mm çapındaki deliğine yerleştirilir. Numune, alt ucu 4 mm çapında olan ve alt silindirin deliğine uyan üst paslanmaz çelik silindir

tarafından bastırılır. Alt silindir, alt yüzeyden 2 mm yükseklikte 1 mm çapında deliğe sahiptir. Bu delikten, numunenin sıcaklığını (T) ölçmek için kullanılacak ince (1/0,076 mm) K tipi bir termočift numunenin içine yerleşmesini sağlar. Ayrıca, bloğun sıcaklığını (T₀) belirlemek için kullanılacak bir Pt-100 rezistör paslanmaz çelik silindirin dış kısmına yerleştirilir.

Cihaz, uygulanan kuvvetin ve ortam sıcaklığının iyi bir şekilde kontrol edilmesini sağlayan AllAround Line iklim odası ile donatılmış bir Zwick/Roell universal test makinesinin üst ve alt sıkıştırma çubukları arasına yerleştirilir. Instron eksenel klipsli ekstansometre, yer değiştirme ölçümünü mümkün kılan üst ve alt silindirik bloklar arasına monte edilir. Sıcaklık sensörleri (Pt-100 ve K tipi termočift) ve gerinim ölçer ayrı ayrı kalibre edilmiştir. Çıkış sinyalleri multimetreler kullanılarak gerçek zamanlı olarak elde edilmiş ve LabVIEW yazılımı kullanılarak 1 Hz hızında kaydedilmiştir. Deney düzeneği, sabit tek eksenli basınç yükü altında ve izotermal koşullar altında yükü artırırken veya azaltırken (5 kN'ye kadar) sıcaklık değişirken (200 - 600 K aralığında) numunenin sıcaklığı ve deformasyonunun doğru ölçümünü sağlamaktadır.

Mekanokalik deneyler için 100-200 mg arasında tartılan kompleks çelik kompresörün içine eklenerek, kompresörün yan deliğinden ise termočift yerleştirildikten sonra 20 N kuvvet uygulanarak numunenin başlangıç uzunluğu ölçülür. Numunenin sıcaklığı (T), kompresörün içine yerleştirilen bu ince K tipi termočift ile ölçülür. Pt-100 direnci, kompresörün duvarına (termal blok görevi görür) yerleştirilerek sıcaklığın (T₀) ölçülmesini sağlar. Kaydedilen veriler tek blok kalorimetrik modele göre ve uygun bir kalibrasyon prosedürü (K kalibrasyon sabiti) ile, termal akış eğrileri ($\frac{dQ}{dT}$), baseline çizgisi düzeltilerek $\frac{dQ}{dT} = K (T - T_0)$ olarak elde edilir. Yer değiştirme verileri, kompresör üzerine yerleştirilen etiketler yardımıyla optik kamera ile kaydedilir.

İzotermal ve izogerilme deneyleri, aşağıda açıklanan protokollere göre gerçekleştirilmiştir;

İzogerilme ölçümler: Deney oda sıcaklığında numuneye sırasıyla 2, 24, 48, 72 ve 95 MPa'a kadar yavaşça 2,5 MPa / s hızında gerilme uygulanarak önce faz geçişi sıcaklığının üzerine ($\frac{dT}{dt} = 1 \text{ K dak}^{-1}$) daha sonra faz geçişi sıcaklığının altındaki bir sıcaklığa kadar ($\frac{dT}{dt} = -1 \text{ K dak}^{-1}$) soğutularak yapılmıştır.

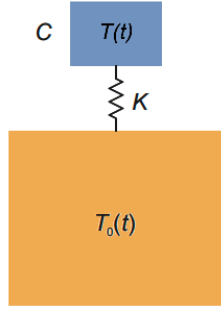
İzotermal ölçümler: Numune yüksek spin geçişine kadar ısıtılıp seçilen bir sıcaklığa soğutulduktan sonra sıcaklık sabit tutulmuştur. Gerilme, ($\frac{d\sigma}{dt} = 0,13 \text{ MPa s}^{-1}$) hızında yavaşça maksimum değer $\sigma_{\max}$ 'a kadar artırılarak 240 saniye bekleme süresi boyunca sabit tutulduktan sonra gerilme aynı hızda sıfıra indirilir.

Adyabatik ölçümler: Numune, faz geçişinin çok üzerinde bir başlangıç sıcaklığına ısıtılır. Gerilme seçilen bir değere ($\sigma_{\max}$) ulaşana kadar orta bir hızda (2,5 MPa s⁻¹) artırılarak numune sıcaklığının çevre ile dengelenmesi için gerilme 80 saniye boyunca sabit tutulur. Ardında Gerilme, ($\frac{d\sigma}{dt} = 150 \text{ MPa s}^{-1}$) hızında hızla serbest bırakılır. Bu kadar hızlı bir serbest bırakma, sürecin adyabatik olmasını sağlar. Bu işlem başlangıç sıcaklığından itibaren düşük spin geçiş sıcaklığının altında sıcaklıklara kadar çok yavaş bir hızda ($\pm 0,5 \text{ K dak}^{-1}$) sürekli olarak soğutularak tekrarlanır.

3.2 Çalışmada Kullanılan Yöntemler

3.2.1 Kalorimetri verilerinin analizi

Şekil 3.5, ısı akısı kalorimetresi için tek bloklu bir modelin şematik gösterimini sunmaktadır. Isı akısı eğrileri, aşağıda açıklanan şekilde numune ve blok sıcaklıklarının ölçülmesinden elde edilir (Hemminger ve Höhne, 1984).



Şekil 3.5 Isı akısı kalorimetresi için tek blok modeli

T sıcaklığında C özgül ısıya sahip bir cismin, K ısı iletkenliği ile T_0 sıcaklığındaki bir termal banyoya termal olarak bağlı olduğunu düşünelim. Banyo sıcaklığının $\dot{T} = \frac{dT_0}{dt}$ hızında değiştiği (Şekil 3.5'de gösterildiği gibi) ve gerilimin sabit tutulduğu durumda ısı dengesi denklemi şu şekildedir:

$$\frac{dH}{dt} = C \frac{dT}{dt} + K (T - T_0) \quad (1)$$

Burada $\frac{dH}{dt}$ gizli ısının salındığı veya absorplandığı hızdır. Düşük ısıtma/soğutma hızlarında; $\frac{dT}{dt} \sim \frac{dT_0}{dt} = \dot{T}_0$ ve

$$\frac{1}{\dot{T}_0} \frac{dH}{dt} = C + K (T - T_0) \frac{1}{\dot{T}_0} \quad (2)$$

$$\frac{(T-T_0)}{\dot{T}_0} = \frac{1}{K} \left[\frac{dH}{dT} - C \right] \quad (3)$$

Özgül ısının etkisi, kalorimetrik veri $\frac{(T-T_0)}{\dot{T}_0}$ 'nin uygun bir baseline düzeltilmesi ile dikkate alınır ve kalibrasyon sabiti K , DSC ile belirlenen geçişin gizli ısısı (ΔH) ile eşit olan faz geçişini kapsayan bir sıcaklık aralığı üzerinde integral uygulanarak belirlenir:

$$K = \frac{\Delta H}{\int_{T_i}^{T_f} \frac{(T-T_0)^*}{\dot{T}_0} dT} \quad (4)$$

Burada T_i ve T_f , faz geçişinin başlangıç ve bitiş sıcaklıklarıdır ve $(T - T_0)^*$, uygulanan gerilme olmadığında çıkış sinyalinde elde edilen ve baseline çizgisinden düzeltilmiş değerdir.

K kalibrasyon sabitinin bilinmesi, kaydedilen eğrileri ısı akışına dönüşümünü sağlar; $\frac{dQ}{dT} = K(T - T_0) / \dot{T}_0$ buradan, entropi eğrileri ve kalorik etkiler hesaplanabilir.

Gerilimin $\dot{\sigma} = \frac{d\sigma}{dt}$ hızında arttığı izotermal (sabit T_0) durumu ele alındığında;

$$\frac{dH}{dt} = K (T - T_0) \quad (5)$$

ve

$$\frac{(T-T_0)}{\dot{\sigma}} = \frac{1}{K} \left[\frac{dH}{d\sigma} \right] \quad (6)$$

ve $\frac{dQ}{d\sigma} = K(T - T_0) / \dot{\sigma}$, burada K daha önce izostres verilerinden belirlenmiştir (bkz. Denklem 4).

3.2.2 Mekanokalorik izotermal entropi ve adyabatik sıcaklık değişikliklerinin hesaplanması

Yarı Doğrudan Yöntem; Yarı doğrudan yöntemler, ısı akışı ($\frac{dQ}{dT}$) ve özgül ısı (C_p) verilerini birleştirerek, uygulanan gerilmenin seçilen değerlerinde entropi eğrilerini hesaplar. Belirli bir sıcaklıkta (T_r) ve gerilmenin olmadığı durumda ($S(T_r, 0)$) referans alınan entropi şu şekilde elde edilir:

$$S(T, \sigma) - S(T_r, 0) = \begin{cases} \int_{T_r}^T \frac{C_p^{DS}}{T} dT ; T \leq T_1 \\ S(T_1, \sigma) + \int_{T_1}^T \frac{1}{T} \left(C_p + \frac{dQ}{dT} \right) dT ; T_1 < T \leq T_2 \\ S(T_2, \sigma) + \int_{T_2}^T \frac{C_p^{YS}}{T} dT ; T_2 < T \end{cases} \quad (7)$$

Burada T_1 ve T_2 , spin crossover geçişinin başlangıç ve bitiş sıcaklıklarıdır. C_p^{DS} ve C_p^{YS} sırasıyla düşük spin ve yüksek spin ısı sığalarıdır ve $C_p = x C_p^{DS} + (1-x) C_p^{YS}$, x burada, düşük spin durumunda numunenin fraksiyonudur. Denklem (4) gerilmeden bağımsız özgül ısılar varsayımıyla hesaplanır; bu, hesaplamanın yapıldığı nispeten dar sıcaklık aralığı dikkate alındığında iyi bir yaklaşımdır.

İzotermal entropi değişimi şu şekilde hesaplanır:

$$\Delta S (T, 0 \rightarrow \sigma) = S(T, \sigma) - S(T - 0) \quad (8)$$

Adyabatik sıcaklık değişimi ise şu şekilde hesaplanır:

$$\Delta T (S, 0 \rightarrow \sigma) = T(S, \sigma) - T(S - 0) \quad (9)$$

ΔT verileri, gerilme uygulanmasından önceki sıcaklığın bir fonksiyonu olarak grafikte gösterilmiştir. Gerilmenin kaldırılması için de eşdeğer ifadeler geçerlidir.

Doğrudan Yöntem: izotermal entropi değişimi $\Delta T (S, 0 \rightarrow \sigma)$ basitçe şöyle hesaplanır:

$$\Delta S (0 \rightarrow \sigma) = \frac{1}{T_0} \int_0^\sigma \frac{dQ}{d\sigma} d\sigma \quad (10)$$

$\frac{dQ}{d\sigma}$ bir önceki bölümde açıklandığı gibi hesaplanmıştır. Adyabatik sıcaklık değişimi, numune içine yerleştirilen termoçift (T) tarafından elde edilir.

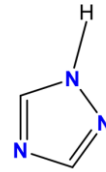
3.3 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çizelge 3.1 Ligandların ve komplekslerin sentezinde kullanılan kimyasal maddelerin listesi

Kimyasal Madde	Temin edildiği firma	Saflık derecesi
2,6-dikloropiridin	Sigma-Aldrich	%98
3,5-dimetil-1 <i>H</i> -pirazol	Fluka	%99
1,2,4-triazol	Sigma-Aldrich	%98
Fe(BF ₄) ₂ .6H ₂ O	Sigma-Aldrich	%97
MeOH	Sigma-Aldrich	%99
Pirazol	Tokyo Chemical Industry	>%98
KPF ₆	Sigma-Aldrich	%99
KSbF ₆	Sigma-Alrich	%99
Dietilen glikol dimetil eter	Sigma-Aldrich	%99
FeCl ₂ .4H ₂ O	Sigma-Aldrich	%99
L-Askorbik asit	Merck	%99
KSCN	Merck	%99
HNO ₃	Sigma-Aldrich	%70
H ₂ O ₂	Sigma-Aldrich	%30

3.4 Ligandların Sentezlenmesi

Çalışılan liganlardan 1,2,4-1*H*-triazol ticari olarak temin edilmiş; 2,6-bis(pirazol-1-il)piridin (pp), 2,6-bis(3,5-dimetilpirazol-1-il)piridin (dmpp), ve 2-(pirazol-1-il)-6-(3,5-dimetil pirazol-1-il)piridin (mpp) ligandları ise literatürde verilen yöntemlerden yola çıkılarak hazırlanmışlardır (Jameson vd. 1990).

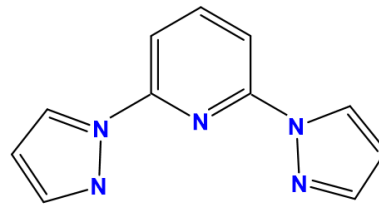


1,2,4-Triazol

Şekil 3.6 Ticari olarak emin edilen 1,2,4-*1H*-triazol ligandının yapısı

Çalışmada kullanılan koligandlar ise BF_4^- , PF_6^- , SbF_6^- , NCS^- , ClO_4^- anyonlarının demir ve potasyum tuzlarıdır.

3.4.1 pp (2,6-bis(pirazol-1-il)piridin) sentezi

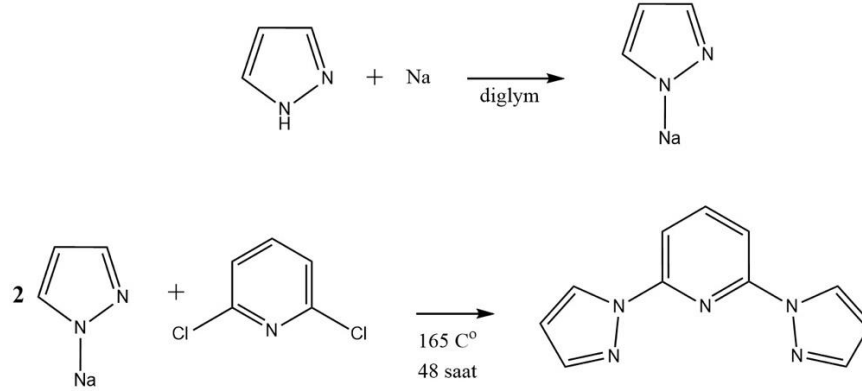


pp: Bis-2,6(pirazol-1-il)piridin

Şekil 3.7 pp (2,6-bis(pirazol-1-il)piridin) ligandının yapısı

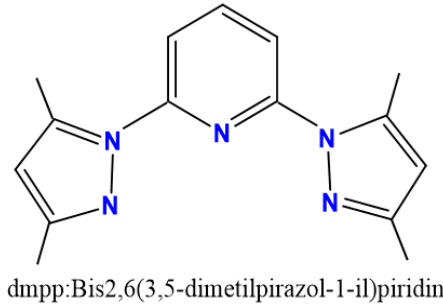
NNN tipinde donör atomları bulunan ligandın sentezi iki basamakta gerçekleşir; ilk basamakta pirazolden yola çıkılarak sodyum pirazolat hazırlanır ikinci basamakta bu sodyum pirazolat aprotik bir çözücü içinde yüksek sıcaklıkta 2,6-dihalopiridin ile tepkimeye sokulur. Bu amaçla 0,04 mol (2,72 gram) pirazol tartılmış, 50 ml dietilen glikol dimetil eter (diglym) ve 0,05 mol (1,15 gram) sodyum eklenerek iki ağızlı balonda 4 saat süreyle (sodyum parçalarında küçülme gözlenene dek) karıştırılmıştır. Ardından kalan sodyum parçaları çözeltiden ayrılarak metanol veya etanol içinde imha edilir. Çözeltiye 0,02 mol (2,96 gram) 2,6-dikloropiridin eklenmiş ve karışım kaynama sıcaklığına dek ısıtılarak geri soğutucu altında 48 saat tepkimenin tamamlanması için bekletilmiştir. Oluşan çözelti buzlu su karışımına dökülerek NaCl'nin çözülerek

ayrılması sağlanmış ve pp'nin çökmesi beklenmiştir. Elde edilen ligand Su-MeOH karışımından yeniden kristallendirilerek saflaştırılması sağlanmıştır (Jamesson vd. 1990).



Şekil 3.8 pp ligandının sentez basamakları

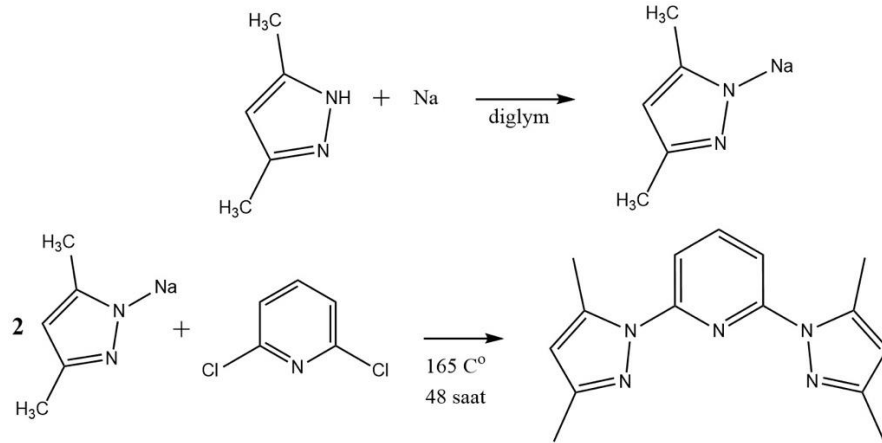
3.4.2 dmpp (2,6-bis(3,5-dimetil pirazol-1-il)piridin) sentezi



Şekil 3.9 dmpp (2,6-bis(3,5-dimetil pirazol-1-il)piridin) ligandının yapısı

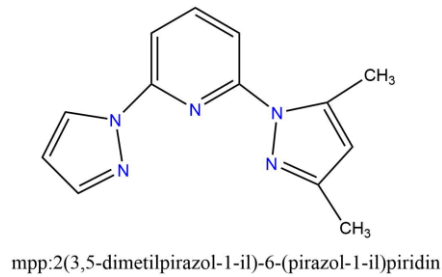
NNN tipinde donör atomları bulunan bu ligandın sentezi pp ligandıyla benzer olarak iki basamaklıdır; birinci basamakta 3,5-dimetilpirazolden yola çıkılarak sodyum 3,5-dimetilpirazolat hazırlanmış ikinci basamakta bu sodyum pirazolat yine aprotik bir çözücü içinde yüksek sıcaklıkta 2,6-dihalopiridin ile tepkimeye sokulmuştur. Bu amaçla; ilk basamakta 0,04 mol (3,84 gram) 3,5-dimetilpirazol tartılmış, 50 ml diglym ve 0,045 mol (1,00 gram) sodyum eklenerek üç ağızlı balonda 4 saat süreyle (sodyum parçalarında küçülme veya kaybolma gözlenene kadar) karıştırılmıştır. Ardından kalan

sodyum parçaları çözeltiden ayrılarak çözeltiliye 0,02 mol (2,96 gram) 2,6-dikloropiridin eklenir ve geri soğutucu altında 48 saat tepkimenin tamamlanması için kaynatılır. Oluşan çözelti buzlu su karışımına dökülerek NaCl'nin çözülerek ayrılması sağlanmış ve dmpp'nin çökmesi beklenmiştir. Elde edilen ligand Su-MeOH karışımından yeniden kristallendirilerek saflaştırılması sağlanmıştır (Jamesson vd. 1990).



Şekil 3.10 dmpp (2,6-bis(3,5-dimetil pirazol-1-il)piridin) ligandının sentez basamakları

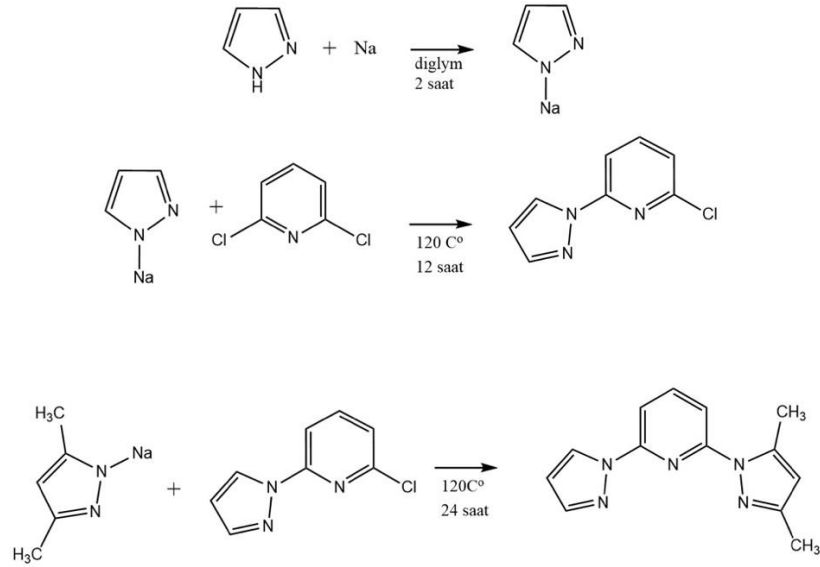
3.4.3 mpp (2-(pirazol-1-il)-6-(3,5-dimetil pirazol-1-il)piridin) sentezi



Şekil 3.11 mpp (2-(pirazol-1-il)-6-(3,5-dimetil pirazol-1-il)piridin) ligandının yapısı

Birinci basamakta, 0,040 mol (3,8 g) 3,5-dimetil pirazol tartılmış 40 ml diglim (dietilen glikol dimetil eter) ve 0,050 mol (1,20 g) metalik sodyum eşliğinde iki ağızlı balonda 2 saat süreyle (sodyumlar kayboluncaya dek) karıştırılmıştır. İki saatin sonunda arta kalan sodyumlar çözeltiden ayrılır ve çözeltiliye 0,040 mol (9,48 gram) dibromopiridin eklenmiş ve 120 °C sıcaklıkta 6-7 saat tepkimenin tamamlanması için bekletilmiştir.

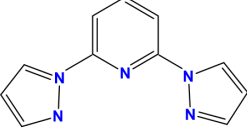
Bir başka balonda 0,040 mol (2,72 g) pirazol 30 ml diglim içinde çözülür ve üzerine 0,050 mol (1,20 g) metalik sodyum eklenerek oda sıcaklığında 2 saat karıştırılır. Sodyumlar ayrıldıktan sonra iki balon içindeki çözeltiler başka bir balon içine alınarak 120 °C’ de 2 saat boyunca karıştırılarak ısıtılır. Ardından buzlu suya dökülerek mpp’nin ayrılması sağlanır.



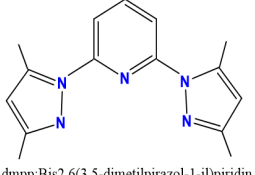
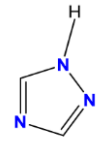
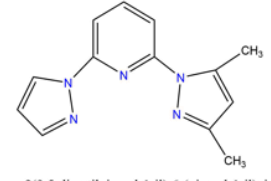
Şekil 3.12 mpp (2-(pirazol-1-il)-6-(3,5-dimetil pirazol-1-il)piridin) ligandının sentez basamakları

3.5 Spin Crossover Komplekslerin Sentezlenmesi

Çizelge 3.2 Tez çalışmasında sentezlenen kompleksler

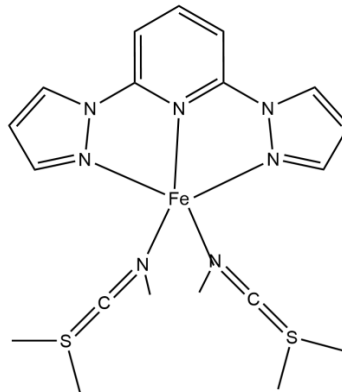
Ligand	Kompleks
 pp: Bis-2,6(pirazol-1-il)piridin	•Fe(pp)₂(BF₄)₂ •Fe(pp)₂(SbF₆)₂ •Fe(pp)(SCN)₂ •Fe(pp)₂(PF₆)₂

Çizelge 3.2 Tez çalışmasında sentezlenen kompleksler (devam)

 dmpp: Bis(2,6-bis(3,5-dimethyl-1H-pyrazol-1-yl)pyridin)	•Fe(dmpp)₂(BF₄)₂ •Fe(dmpp)₂(SCN)₂ •Fe(dmpp)₂(PF₆)₂ •Fe(dmpp)₂(SbF₆)₂
 1,2,4-Triazol	•Fe(htrz)₂(trz)(BF₄)₂ •Fe(htrz)₂(trz)(SCN)₂ •Fe(htrz)₂(trz)(PF₆)₂ •Fe(htrz)₂(trz)(SbF₆)₂
 mpp: 2-(3,5-dimethyl-1H-pyrazol-1-yl)-6-(pyrazol-1-yl)pyridin	•Fe(mpp)₂(BF₄)₂ •Fe(mpp)₂(SCN)₂ •Fe(mpp)₂(PF₆)₂ •Fe(mpp)₂(SbF₆)₂ •Fe(mpp)₂(ClO₄)₂

3.5.1 Fe(pp)(SCN)₂ kompleksinin sentezi

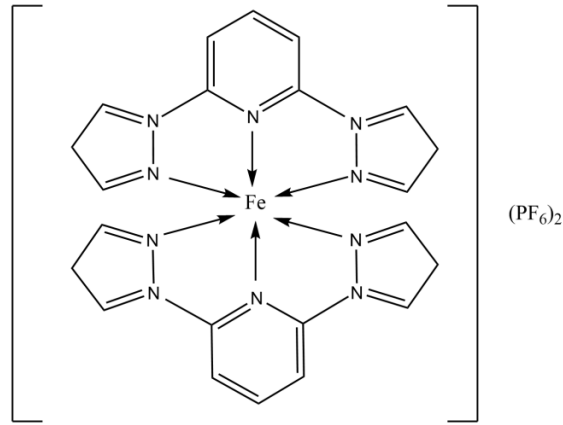
422 mg (0,002 mol) pp (2,6-Bis(pirazol-1-il)piridin) 40 ml metanol:10 ml su içinde ısıtılarak çözülür. Daha sonra 194,36 mg (0,002 mol) KSCN 5 ml su içindeki ve 198,81 mg (0,001 mol) FeCl₂.4H₂O'nun 10 ml metanol içindeki çözeltisi mevcut çözelti içine eklenir, ısıtılıp karıştırıldıktan sonra kristallenmesi için beklenir.



Şekil 3.13 Fe(pp)(SCN)₂ kompleksinin yapısı

3.5.2 Fe(pp)₂(PF₆)₂ kompleksinin sentezi

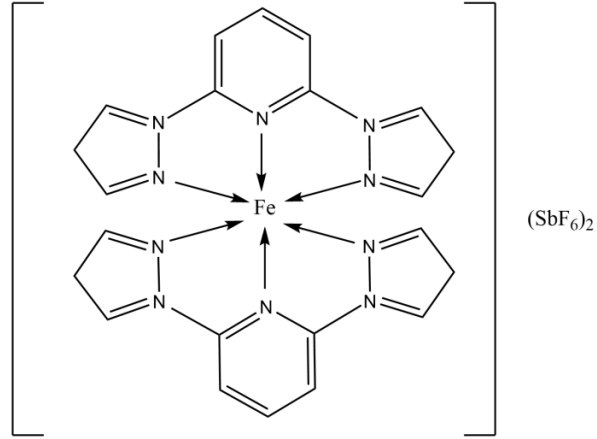
0,422 g (2 mmol) pp (2,6-Bis(pirazol-1-il)piridin) 30 mL metanol içinde ısıtılarak çözülür, üzerine 0,198 g (1 mmol) FeCl₂.4H₂O'nun metanol içindeki çözeltisi eklenir ve 1 saat karıştırılır. Ardından 0,368 g (2 mmol) KPF₆ su ve metanol içinde çözülerek mevcut çözelti içine aktarılır, karıştırıldıktan sonra kristallenmeye bırakılır.



Şekil 3.14 Fe(pp)₂(PF₆)₂ kompleksinin yapısı

3.5.3 Fe(pp)₂(SbF₆)₂ kompleksinin sentezi

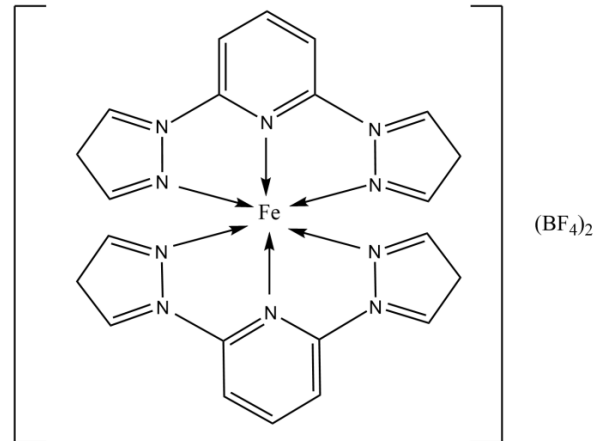
0,422 g (2 mmol) pp (2,6-Bis(pirazol-1-il)piridin) 30 mL metanol içinde ısıtılarak çözülür, üzerine 0,198 g (1 mmol) FeCl₂.4H₂O'nun metanol içindeki çözeltisi ve 0,550 g (2 mmol) KSbF₆ su ve metanol içinde çözülerek mevcut çözelti içine aktarılır, karıştırıldıktan sonra kristallenmeye bırakılır.



Şekil 3.15 Fe(pp)₂(SbF₆)₂ kompleksinin yapısı

3.5.4 Fe(pp)₂(BF₄)₂ kompleksinin sentezi

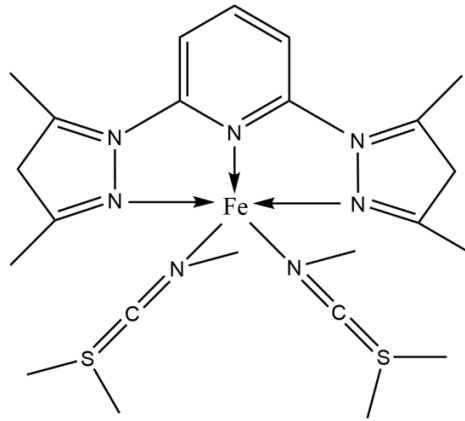
0,422 g (0,002 mol) pp (2,6-Bis(pirazol-1-il)piridin) 40 mL metanol içinde ısıtılarak çözülür. Daha sonra 0,338 g (0,001 mol) Fe(BF₄)₂.6H₂O 10 mL su: 10 metanol içinde çözülerek mevcut çözelti içine eklenir, karıştırıldıktan sonra kristallenmesi için beklenir. Elde edilen sarı kristaller süzülür vakum etüvünde kurutulur.



Şekil 3.16 Fe(pp)₂(BF₄)₂ kompleksinin yapısı

3.5.5 Fe(dmpp)(SCN)₂ kompleksinin sentezi

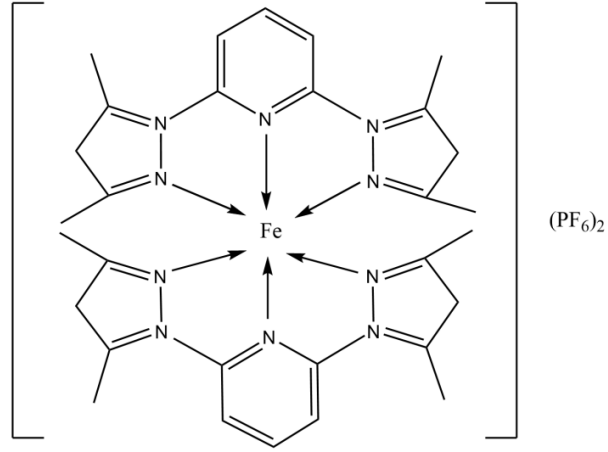
0,002 mol (0,534 g) dmpp (bis-2,6-(3,5-dimetil pirazol-1-il)piridin) 50 mL metanolde ısıtılarak çözülür üzerine 0,004 mol (0,389 g) KSCN'nin 20 mL su ve metanol karışımındaki çözeltisi eklenir. Ardından 0,002 mol (0,396 g) FeCl₂.4H₂O'nun 20 mL metanoldeki çözeltisi eklenerek kaynama noktasına dek ısıtılır ve altın sarısı kristallerin oluşması için birkaç gün bekletildikten sonra süzülür.



Şekil 3.17 Fe(dmpp)(SCN)₂ kompleksinin yapısı

3.5.6 Fe(dmpp)₂(PF₆)₂ kompleksinin sentezi

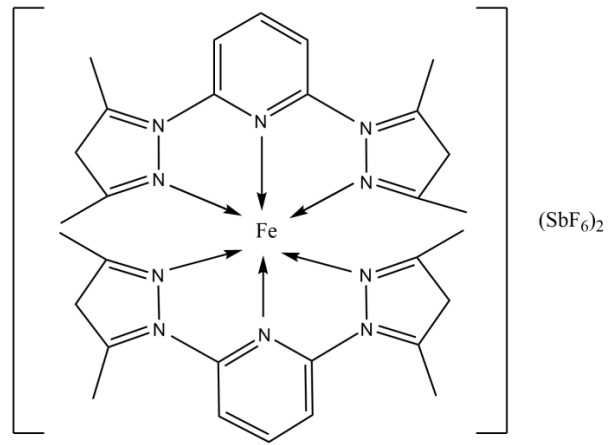
0,534 g (0,002 mol) dmpp (Bis-2,6-(3,5-dimetil pirazol-1-il)piridin) 40 mL EtOH: 10 mL suda çözülür, üzerine 0,460 g (0,0025 mol) KPF₆'nin 10 mL su: 5mL EtOH içerisindeki çözeltisi ve daha sonra 0,198 g (0,001 mol) FeCl₂.4H₂O'nin 10 mL EtOH içerisinde çözeltisi eklenir ve karıştırılır. Kristal oluşumu için bekletilir.



Şekil 3.18 Fe(dmpp)₂(PF₆)₂ kompleksinin yapısı

3.5.7 Fe(dmpp)₂(SbF₆)₂ kompleksinin sentezi

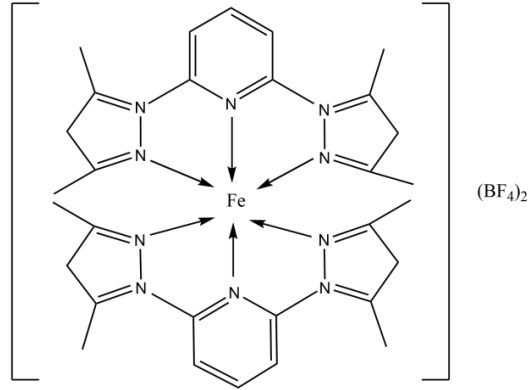
0,534 g (0,002 mol) dmpp (Bis-2,6-(3,5-dimetil pirazol-1-il)piridin) 40 mL EtOH: 10 mL suda çözülür, üzerine 0,002 mol (0,550 g) KSbF₆ 20 mL su-metanol içinde çözülerek eklenir. Daha sonra 0,001 mol (0,198 g) FeCl₂.4H₂O'ın 20 mL metanoldeki çözeltisi de eklenerek kristal oluşumu için 2 saat beklenir ve süzülerek havada kurutulur.



Şekil 3.19 Fe(dmpp)₂(SbF₆)₂ kompleksinin yapısı

3.5.8 Fe(dmpp)₂(BF₄)₂ kompleksinin sentezi

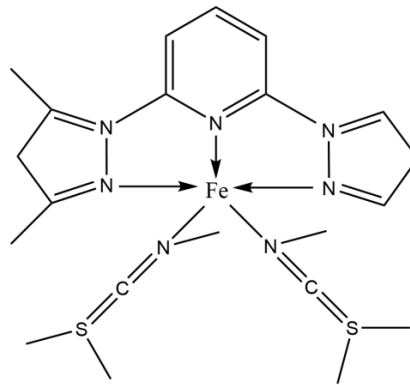
0,534 g (0,002 mol) pp (2,6-Bis(pirazol-1-il)piridin) 30 mL metanolde ısıtılarak çözülür ve içine 0,338 g (0,002 mol) Fe(BF₄)₂.6H₂O 10 mL su: 10 metanol içindeki çözeltisi eklenir. Oluşan kristaller süzülerek havada kurutulur.



Şekil 3.20 Fe(dmpp)₂(BF₄)₂ kompleksinin yapısı

3.5.9 Fe(mpp)(SCN)₂ kompleksinin sentezi

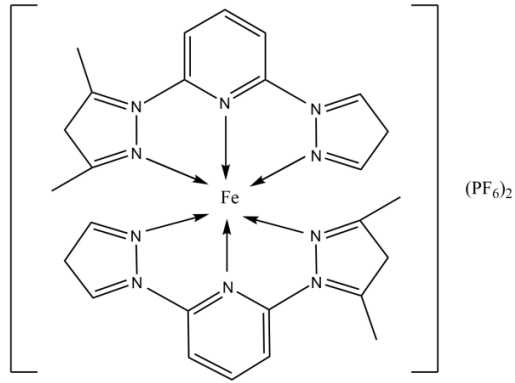
0,002 mol (0,478 g) mpp (2-(pirazol-1-il)-6-(3,5-dimetil pirazol-1-il)piridin) 40 mL metanol:10 mL etanol içinde ısıtılarak çözülür, üzerine 0,004 mol (0,400 g) KSCN'nin 20 mL su-metanol içindeki çözeltisi ardından 0,002 mol (0,396 g) FeCl₂.4H₂O'nun 20 mL metanoldeki çözeltisi eklenir ve kristal oluşumu için bekletilir.



Şekil 3.21 Fe(mpp)(SCN)₂ kompleksinin yapısı

3.5.10 Fe(mpp)₂(PF₆)₂ kompleksinin sentezi

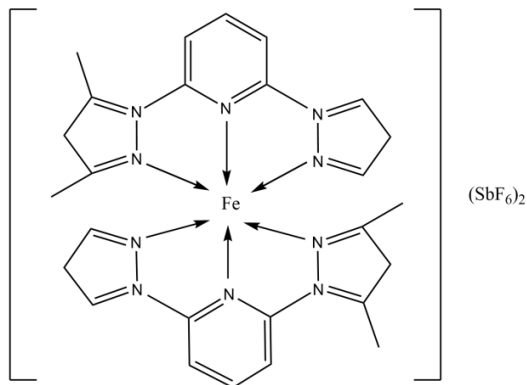
0,002 mol (0,478 g) mpp metanol içinde ısıtılarak çözülür, üzerine 0,004 mol (0,389 g) KSCN'nin 20 mL su-metanol içindeki çözeltisi ardından 0,002 mol (0,396 g) FeCl₂.4H₂O'nun 20 mL metanoldeki çözeltisi eklenir ve karıştırıldıktan sonra kristal oluşumu gözlenene kadar buharlaşmaya bırakılır.



Şekil 3.22 Fe(mpp)₂(PF₆)₂ kompleksinin yapısı

3.5.11 Fe(mpp)₂(SbF₆)₂ kompleksinin sentezi

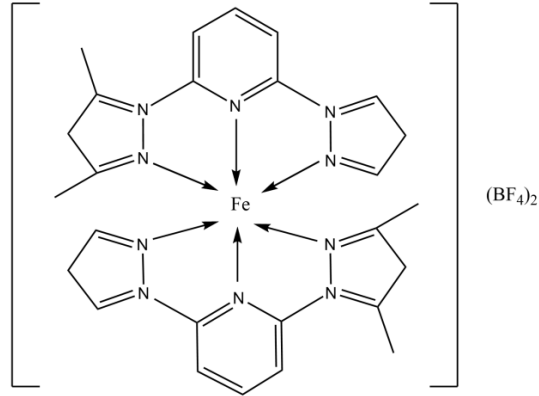
0,002 mol (0,478 g) mpp metanol içinde ısıtılarak çözülür, üzerine 0,002 mol (0,550 g) KSbF₆ 20 mL su-metanol içinde çözülerek eklenir. Daha sonra 0,001 mol (0,198 g) FeCl₂.4H₂O'nun 20 mL metanoldeki çözeltisi de eklenerek kristal oluşumu için 2 saat beklenir ve süzülerek havada kurutulur.



Şekil 3.23 Fe(mpp)₂(SbF₆)₂ kompleksinin yapısı

3.5.12 Fe(mpp)₂(BF₄)₂ kompleksinin sentezi

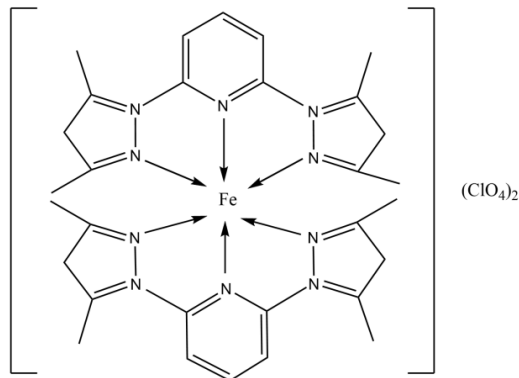
0,002 mol (0,478 g) mpp 40 mL metanol:10 mL etanol içinde ısıtılarak çözülür, üzerine 0,001 mol (0,338 g) Fe(BF₄)₂.6H₂O'nun 20 mL su-metanol içindeki çözeltisi eklenir biraz karıştırıldıktan sonra kristallenmesi için beklenir.



Şekil 3.24 Fe(mpp)₂(BF₄)₂ kompleksinin yapısı

3.5.13 Fe(mpp)₂(ClO₄)₂ kompleksinin sentezi

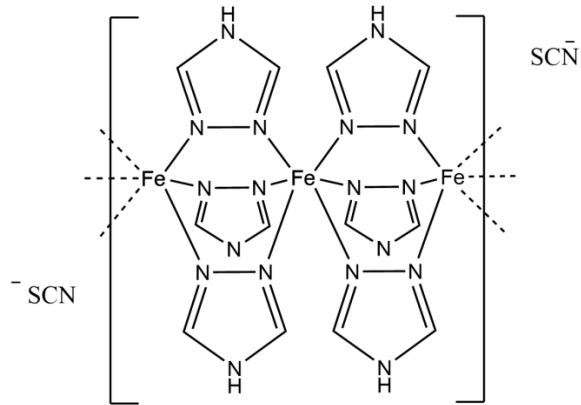
0,002 mol (0,478 g) mpp metanol içinde ısıtılarak çözülür, üzerine 0,001 mol (0,363 g) Fe(ClO₄)₂.6H₂O 20 mL su-metanol içinde çözülerek eklenir. Oluşan kristaller süzülerek, havada kurutulur.



Şekil 3.25 Fe(mpp)₂(ClO₄)₂ kompleksinin yapısı

3.5.14 Fe(htrz)₂(trz)(SCN) kompleksinin sentezi

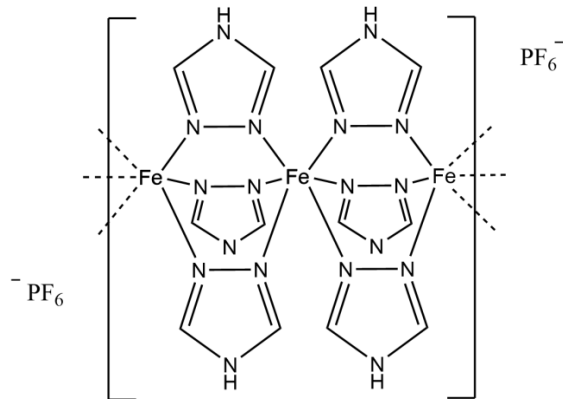
3 mmol (0,003 mol, 0,207 g) 1,2,4-triazol MeOH içinde çözülür, üzerine 1 mmol FeCl₂.4H₂O (0,198 g) ve 2 mmol (0,196 g) KSCN ve su içinde çözülerek eklenir. Çökelti mavi bant süzgeç kağıdı ile süzülerek vakum etüvünde kurutulur.



Şekil 3.26 Fe(htrz)₂(trz)(SCN) kompleksinin yapısı

3.5.15 Fe(htrz)₂(trz)(PF₆) kompleksinin sentezi

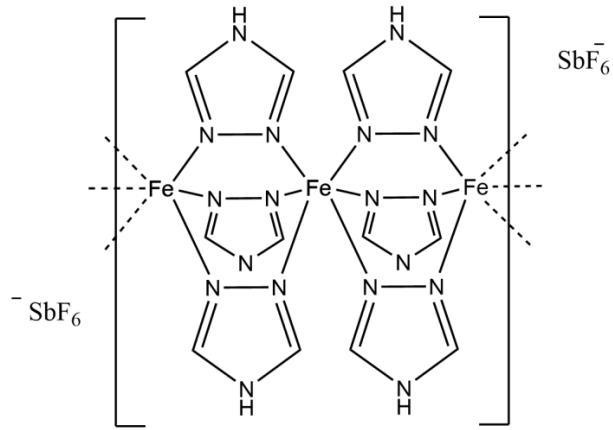
3 mmol (0,207 g) 1,2,4-triazol 30 mL MeOH içinde ısıtılarak çözülür, üzerine 10 mL metanol içindeki 1 mmol FeCl₂.4H₂O (0,198 g) çözeltisi ve 1 mmol (0,184 g) KPF₆'nin sulu çözeltisi eklenir. Beyaz çökelti mavi bant süzgeç kağıdı ile süzülerek vakum etüvünde kurutulur.



Şekil 3.27 Fe(htrz)₂(trz)(PF₆) kompleksinin yapısı

3.5.16 Fe(htrz)₂(trz)(SbF₆) kompleksinin sentezi

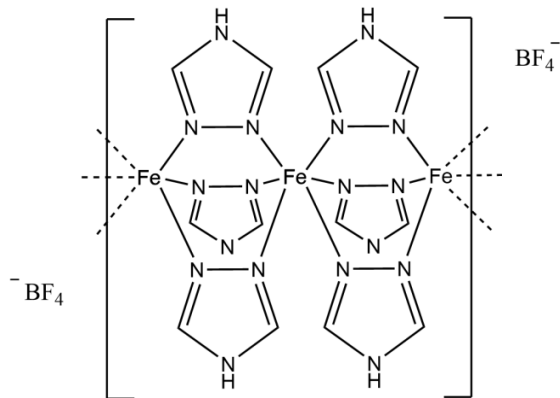
3 mmol (0,207 g) 1,2,4-*1H*-triazol 30 mL MeOH içinde ısıtılarak çözülür, üzerine 10 mL metanol içindeki 1 mmol FeCl₂.4H₂O (0,198 g) çözeltisi ve 1 mmol (0,275 g) KSbF₆ 'nın sulu çözeltisi eklenir. Beyaz çökelti mavi bant süzgeç kağıdı ile süzülerek vakum etüvünde kurutulur.



Şekil 3.28 Fe(htrz)₂(trz)(SbF₆) kompleksinin yapısı

3.5.17 Fe(htrz)₂(trz)(BF₄) kompleksinin sentezi

3 mmol (0,207 g) 1,2,4-triazol 30 mL MeOH içinde ısıtılarak çözülür, üzerine 1 mmol Fe(BF₄)₂.6H₂O'nun (0,337 g) 1:1 su-metanol içindeki çözeltisi eklenir. Mor renkli çökelti, mavi bant süzgeç kağıdı kullanılarak süzülerek vakum etüvünde kurutulur.



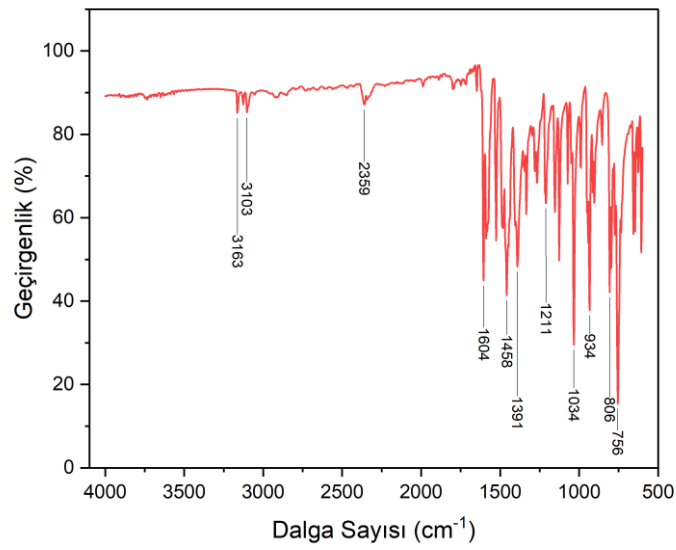
Şekil 3.29 Fe(htrz)₂(trz)(BF₄) kompleksinin yapısı

4. DENEYSEL BULGULAR

4.1 Ligandlara Ait Deneysel Bulgular

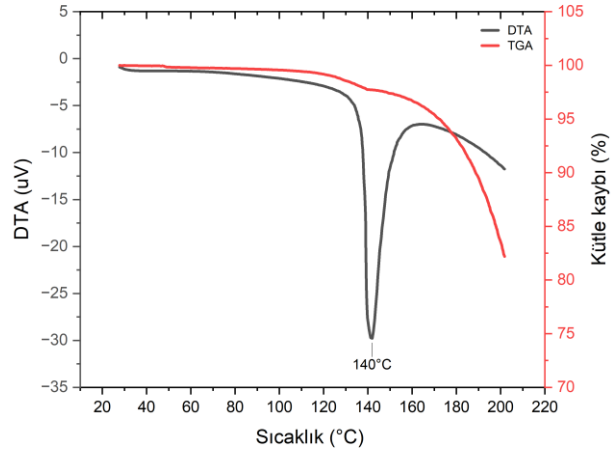
4.1.1 pp (2,6-bis(pirazol-1-il)piridin) ligandına ait bulgular

Şekil 4.1 'de pp ligandının IR spektrumunda 3163–3103' cm^{-1} 'de gözlenen zayıf sinyaller pirazol halkasındaki aromatik hidrojenlerin esneme titreşimleridir ($\nu_{\text{C-H Ar}}$), benzen halkasından farklı olarak 3100 cm^{-1} den daha yüksek zayıf sinyaller pirazol halkasının karakteristiğidir. Yine 1604 cm^{-1} 'de gözlenen sinyal pirazol halkasındaki $\nu_{\text{C=N}}$ titreşimleridir. IR spektrumu beklenene uygundur.



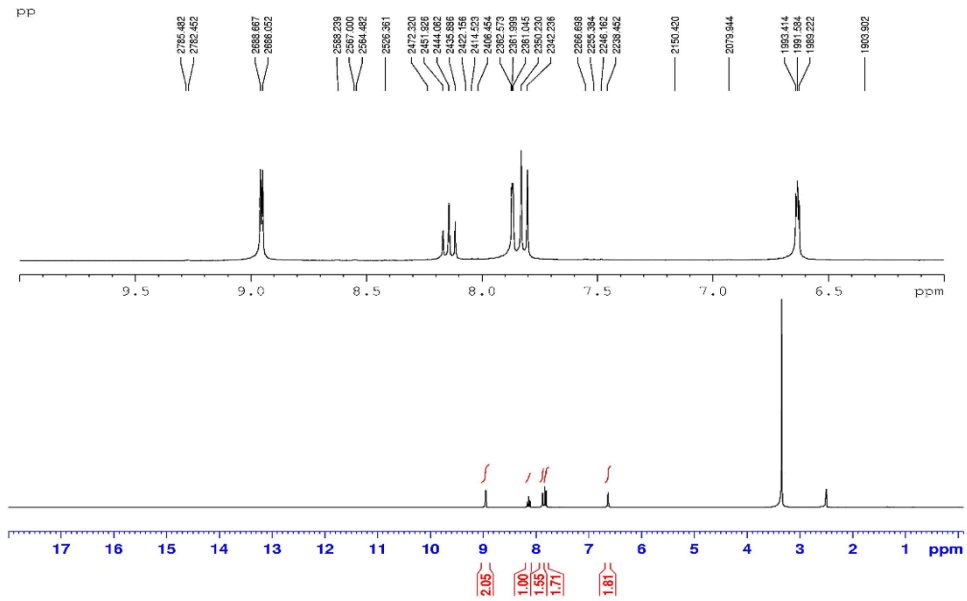
Şekil 4.1 pp ligandının IR spektrumu

Literatürde erime noktası 157-138 $^{\circ}\text{C}$ olarak verilmiştir, Termogravimetri ile incelendiğinde 138 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta erimeye başladığı ve 140 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta erimenin tamamlandığı görülmektedir.

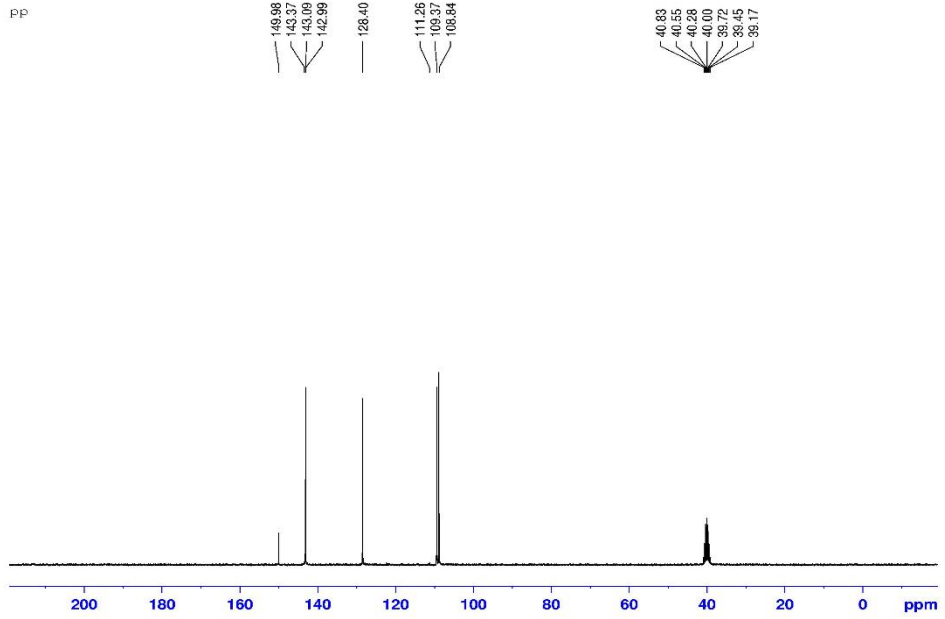


Şekil 4.2 pp ligandının TG eğrisi

^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları (şekil 4.3 ve 4.4) da beklendiği gibidir. Pp ligandı üzerinde 6 farklı hidrojen grubu bulunmaktadır, bir proton $J=5-6$ Hz ve integrasyon değeri 1 olacak şekilde triplet, iki proton yine $J=1-2$ Hz olacak şekilde triplet ve iki protona karşılık gelecek şekilde iki dublet mevcuttur. Pp molekülünde yine 6 farklı C mevcut olup ^{13}C NMR spektrumunda altı farklı C gözlenmektedir.



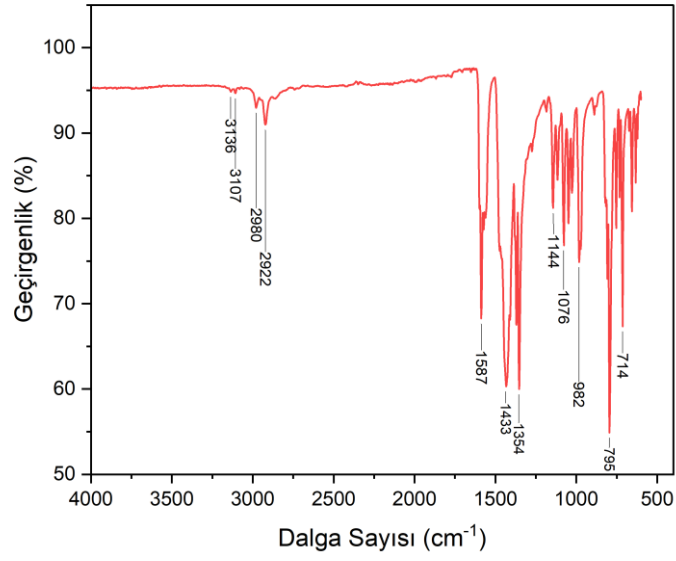
Şekil 4.3 pp ligandının d_6 -DMSO içinde kaydedilmiş ^1H NMR spektrumu



Şekil 4.4 pp ligandının d_6 -DMSO içinde kaydedilmiş ^{13}C NMR spektrumu

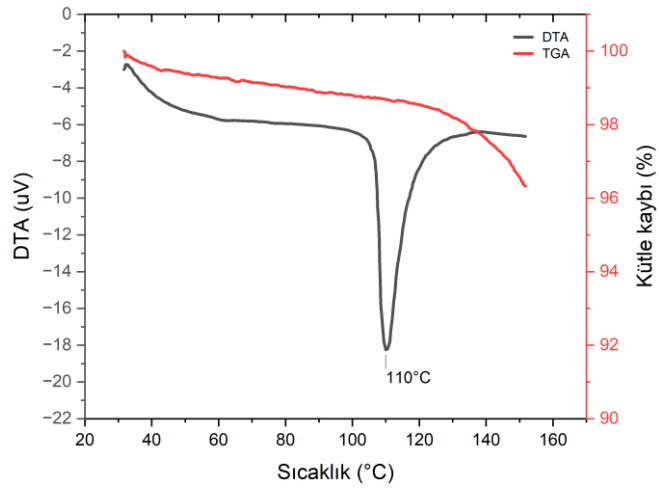
4.1.2 dmpp (bis-2,6-(3,5-dimetil pirazol-1-il)piridin) ligandına ait bulgular

dmpp ligandının IR spektrumunda $3136 - 3107 \text{ cm}^{-1}$ de gözlenen sinyaller pirazol halkasındaki ve piridin halkasındaki $\nu_{\text{C-Har}}$ esneme titreşimlerine ait olup, pp ligandından farklı olarak $2980-2922 \text{ cm}^{-1}$ de metil gruplarındaki $\nu_{\text{C-Haliph}}$ esneme titreşimleri belirmiştir. Halka içindeki $\nu_{\text{C=N}}$ ve $\nu_{\text{C=C}}$ esnemeleri biraz daha düşük enerjiye kaymış ayrıca 1433 cm^{-1} de kuvvetli metil gruplarının δ_{CH_3} eğilme titreşimleri gözlenmiştir.



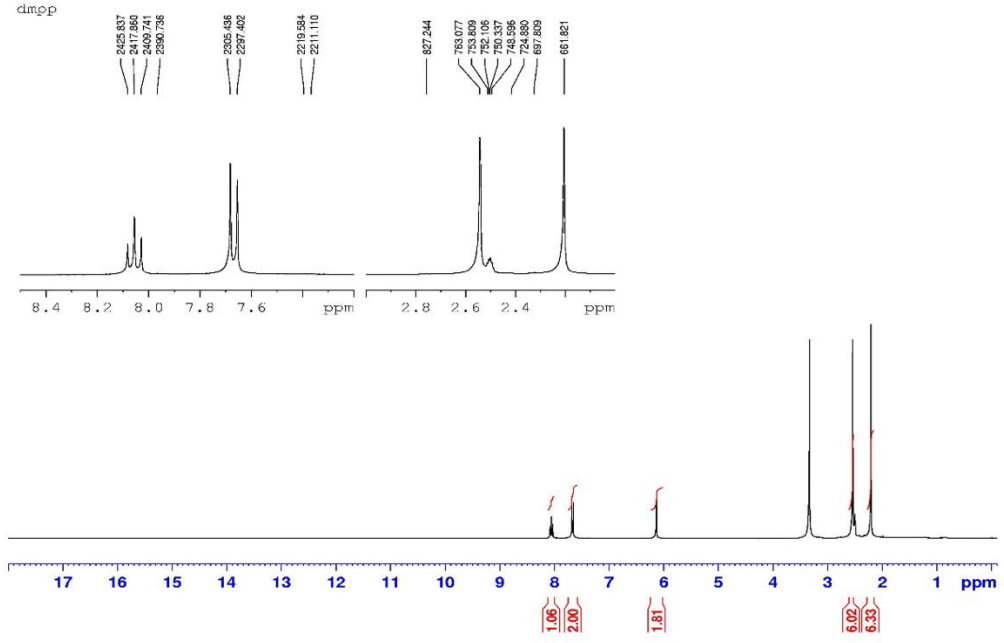
Şekil 4.5 dmpp ligandının IR spektrumu

Literatürde dmpp'nin erime noktası 106-110 °C olarak verilmektedir, termogravimetrik analiz sonucunda bulunan erime noktası şekil 4.6 'da görüldüğü gibi 106-109 °C 'dır.

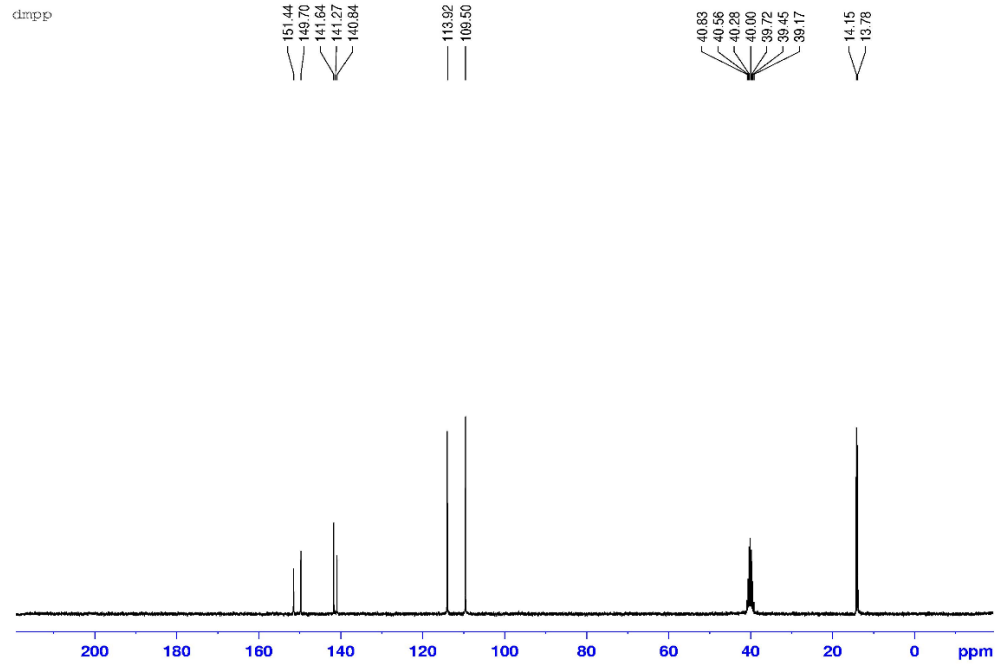


Şekil 4.6 dmpp ligandının TG eğrisi

Saflaştırılan dmpp ligandına ait ^1H NMR, ^{13}C NMR spektrumları aşağıda verilmiştir.



Şekil 4.7 dmpp ligandının d₆-DMSO içinde kaydedilmiş ¹H NMR spektrumu



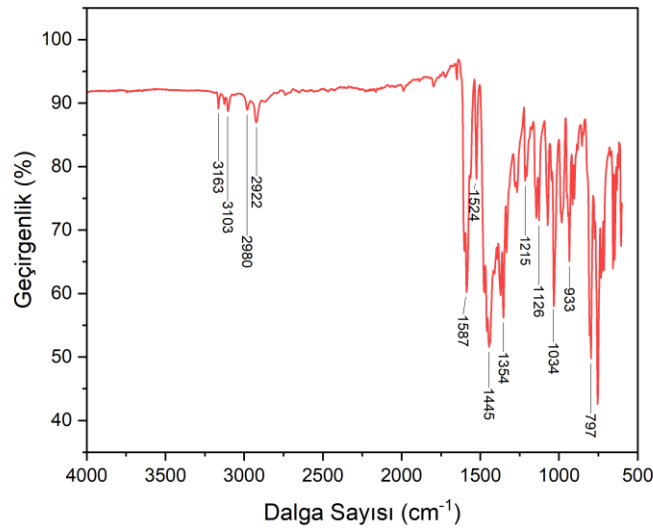
Şekil 4.8 dmpp ligandının d₆-DMSO içinde kaydedilmiş ¹³C NMR spektrumu

^1H NMR spektrumu (şekil 4.7) son derece açıktır. Pirazol halkalarında tek aromatik hidrojen kalmış olup bu hidrojenler 6,2 delta değerinde bir singlet olarak görülürken piridin halkasındaki aromatik hidrojenler 7,65 ve 8,08 delta değerlerinde triplet ve singlet olarak görülmektedir ($J=4-5\text{ Hz}$). Metil grupları ise 2,3 ve 2,4 delta değerlerinde gözlenmektedir.

^{13}C NMR spektrumu (şekil 4.8) da beklendiği gibidir. Molekül üzerinde 8 farklı C bulunmaktadır bunlardan iki tanesi alifatik C'lerdir. Alifatik C'lar 14 ve 15 ppm değerlerinde gözlenirken aromatik C'lar 109-151 ppm arasında 6 tane olarak bulunmuştur.

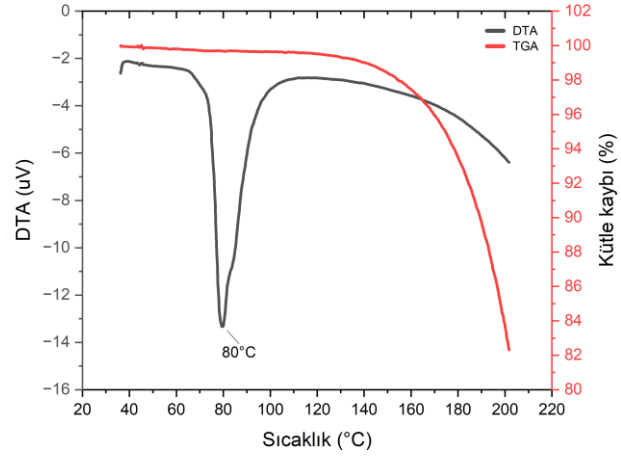
4.1.3 mpp (2-(pirazol-1-il)-6-(3,5-dimetil pirazol-1-il)piridin) ligandına ait bulgular

IR spektrumunda pirazol halkası hidrojenlerinin, metil gruplarının, pirazol halkasının deformasyonu ve piridin halkasının deformasyonu görülmektedir; sırasıyla 3163, 2922, 1602 ve 1578 cm^{-1} . Ayrıca 1458 cm^{-1} de gözlenen kuvvetli sinyal metil gruplarının eğilme titreşimlerini kanıtlamaktadır (δ_{CH_3}).

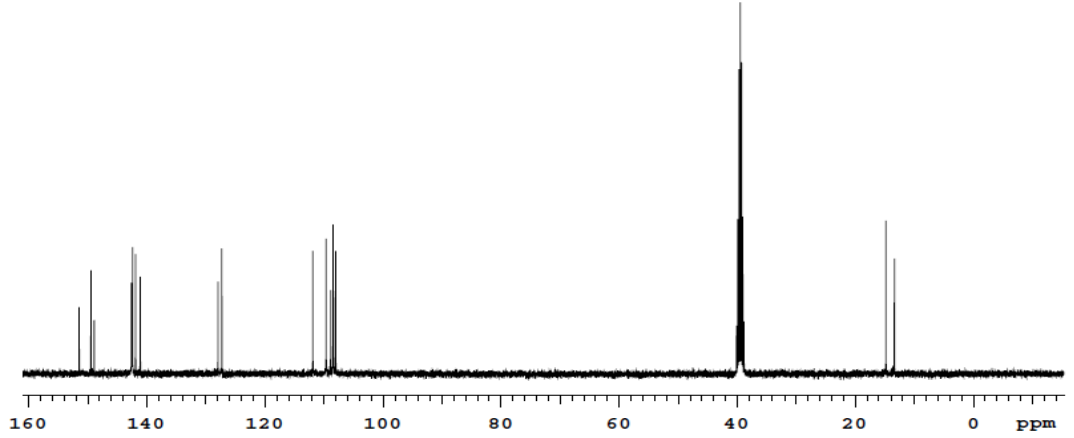


Şekil 4.9 mpp ligandının IR spektrumu

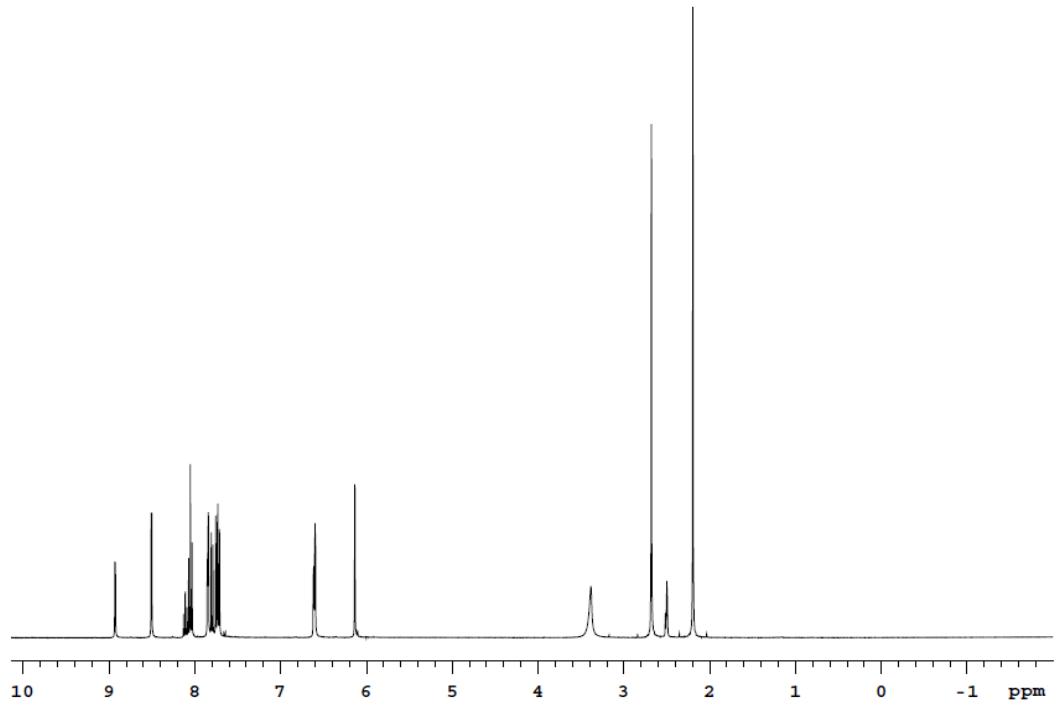
mpp ligandının termogravimetrik analizi sonucunda erime noktası 80 °C olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.10 mpp ligandının TG eğrisi



Şekil 4.11 Mpp ligandının d₆-DMSO içinde kaydedilmiş ¹³CNMR spektrumu



Şekil 4.12 Mpp ligandının d_6 -DMSO içinde kaydedilmiş ^1H NMR spektrumu

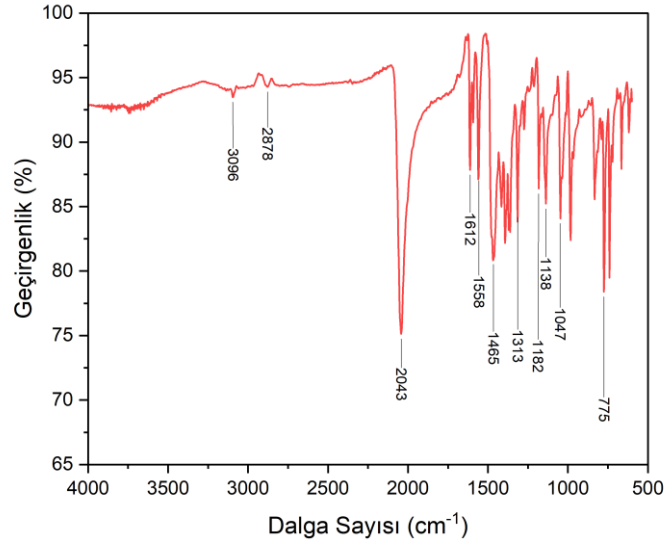
4.2 Komplekslere Ait Deneysel Bulgular

pp (2,6-Bis(pirazol-1-il)piridin) ile sentezlenen kompleksler

2,6-bis(pirazol-1-il)piridine (kısaca pp) üç-azotlu (NNN) tridentat ligandır. Pirazol halkasının 4-pozisyonundaki substituent'ler üzerinden kolayca modifiye edilebilir. Birçok Fe(II) SCO çalışmasında model ligand olarak kullanılmıştır.

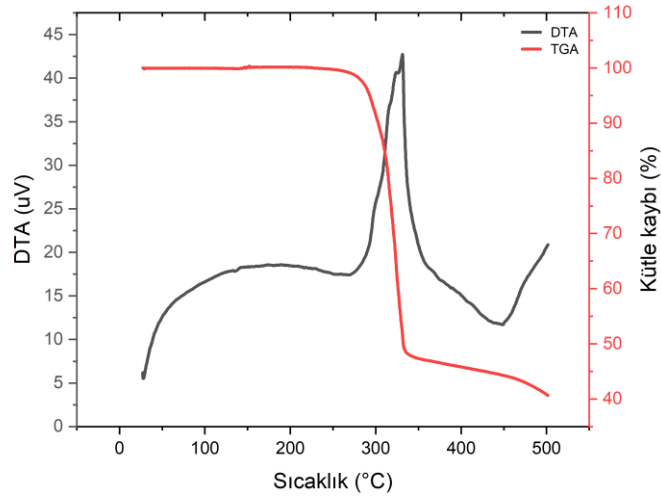
4.2.1 Fe(pp)(SCN)₂ kompleksine ait deneysel bulgular

IR spektrumunda $3096\text{--}2878\text{ cm}^{-1}$ de gözlenen zayıf sinyaller pirazol halkalarını 2043 cm^{-1} de gözlenen sinyal ise yapıda SCN^- iyonlarının olduğunu kanıtlamaktadır.



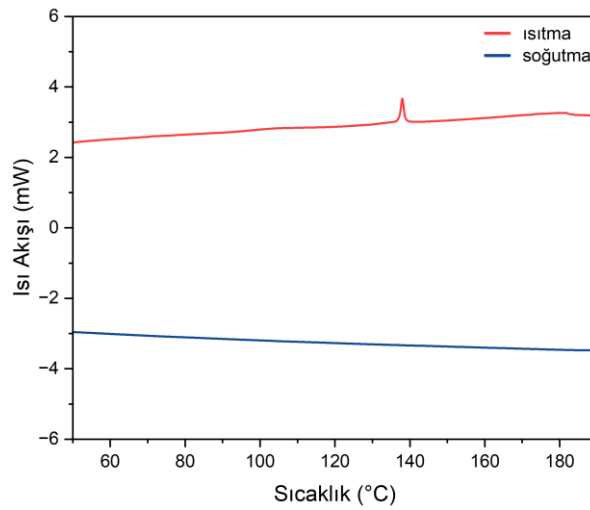
Şekil 4.13 Fe(pp)(SCN)₂'nin IR spektrumu

Şekil 4.14'de Fe(pp)(SCN)₂ kompleksinde 250 °C- 450 °C arasında ekzotermik olarak gerçekleşen yaklaşık %55 bir kütle kaybı gözlenmektedir. Bu sıcaklıkta ligandın organik kısımları parçalanmaya başlayarak, Fe(II) iyonu kararlı bir yapı olan FeS₂ pirit yapısına dönüşmüştür. Parçalanma tamamlandığında geriye sadece FeS₂ kalıntısının kalmış olduğu durumda beklenen kütle kaybı %67 'dir ancak bulunan %55-60 arası bir kalıntı olayın ekzotermik olmasından dolayı pirit yapısının meydana geldiğini işaret etmekte ve kalıntının beklenenden yüksek olması da organik yapının bir kısmının gözenekli karbona dönüştüğünü göstermektedir. FeS₂ son derece kararlı bir molekül olduğundan meydana gelişi sırasında olayın ekzotermik gözlenmesi normal bir sonuçtur (Chase vd. 1985)



Şekil 4.14 Fe(pp)(SCN)₂ 'nin termogravimetri eğrisi

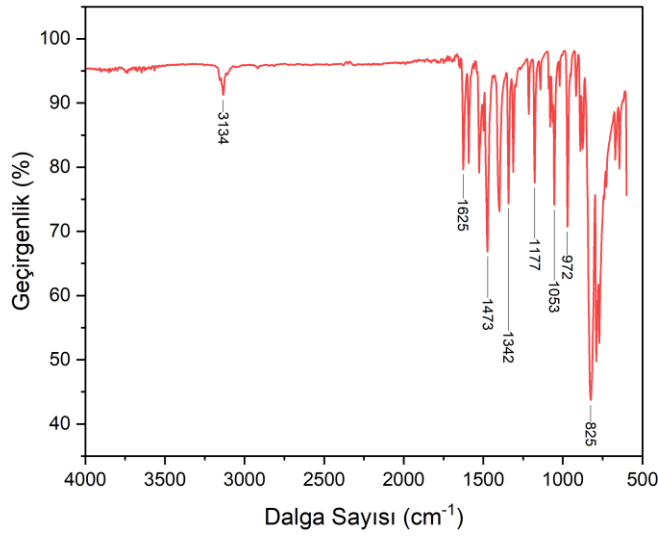
Fe(pp)(SCN)₂ kompleksinin DSC ölçümü 10 °C / dak ısıtma-soğutma hızıyla 50 °C - 190 °C aralıklarında alüminyum bir pan içersine 16,00 mg numune koyularak helyum atmosferi altında yapılmıştır. Kompleks çalışılan sıcaklık aralığında spin geçişi göstermemiştir. 138 °C' de ise safsızlıktan kaynaklanan pp ligandına ait zayıf bir pik gözlenmektedir.



Şekil 4.15 Fe(pp)(SCN)₂ 'nin DSC eğrisi

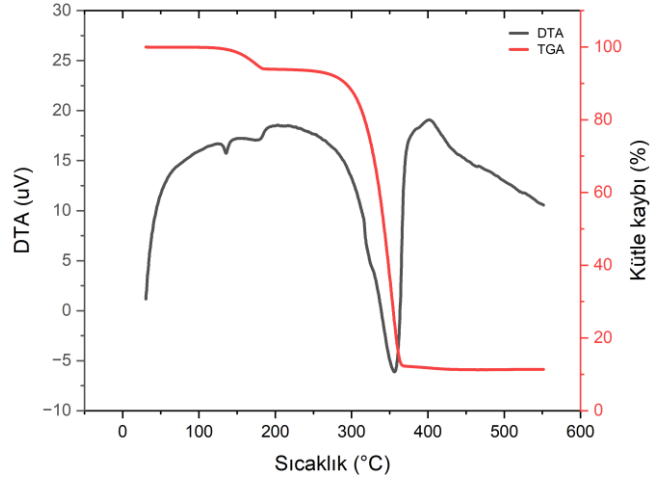
4.2.2 Fe(pp)₂(PF₆)₂ kompleksine ait deneysel bulgular

Şekil 4.15'de 3134 cm⁻¹ de gözlenen zayıf sinyaller pirazol halkalarının varlığını, 1625 civarında pirazol deformasyonu ve 1473 cm⁻¹ deki C=N esnemeleri oldukça net görülüyor. Belirgin olarak 825 cm⁻¹ gibi gözlenen şiddetli band P-F tekli bağına ait olup, PF₆⁻ iyonunun yapıya girmiş olduğunu göstermektedir.



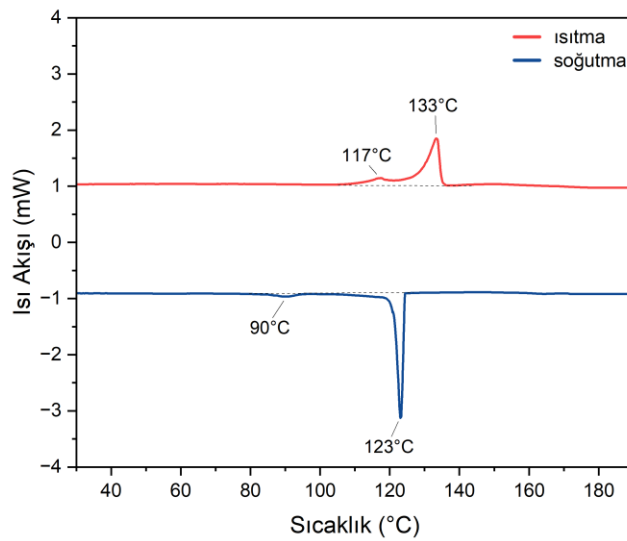
Şekil 4.16 Fe(pp)₂(PF₆)₂'ye ait IR spektrumu

Kompleksin termogravimetri analizine bakıldığı zaman (şekil 4.17) pp ile sentezlenen tüm komplekslerle benzer sonuçlar elde edilmiştir. Karşı anyon değişmiş SCN⁻ yerini [PF₆]⁻ ye bırakmıştır. Dikkat edilirse yine 250 °C 'de kompleksin parçalanması başlamış ve bu kez endotermik bir tepkime ile kompleks parçalanmıştır, kütle kaybı yaklaşık %88 gözlenmiş ve olası olarak bu kalıntı (Fe(F_x) tir. Kalıntının FeF₂ olması durumunda tepkime sonunda beklenen kütle %12,24' dür, elde edilen sonuçta bunu desteklemektedir, organik kısım tamamen parçalanarak uzaklaşmıştır.



Şekil 4.17 Fe(pp)₂(PF₆)₂'ye ait termogravimetri eğrisi

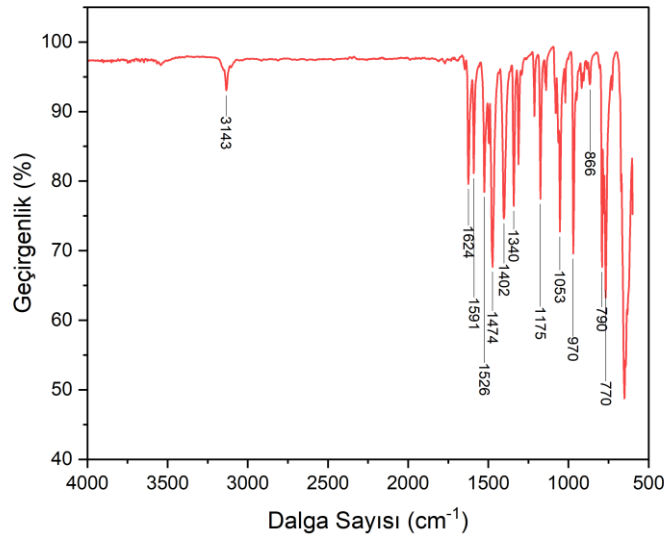
Fe (pp)₂(PF₆)₂ kompleksinin DSC ölçümü (şekil 4.18) 10 °C / dak ısıtma-soğutma hızıyla 45 °C ve 190 °C aralıklarında alüminyum bir pan içerisinde 11,77 mg numune koyularak helyum atmosferi altında yapılmıştır. Kompleks ısıtma yönünde 117 C° ve 133 C°'de soğutma sırasında ise 123 °C ve 90 °C 'de bir geçiş gözlenmektedir. Bu kompleks için ölçülen spin geçişi entropi değerleri ısıtma yönünde; 6,68 J / kg.K soğutma sırasında ise 6,51 J / kg.K olarak ölçülmüş ve 10 K'lık bir histerisize sahiptir.



Şekil 4.18 Fe(pp)₂(PF₆)₂'nin DSC eğrisi

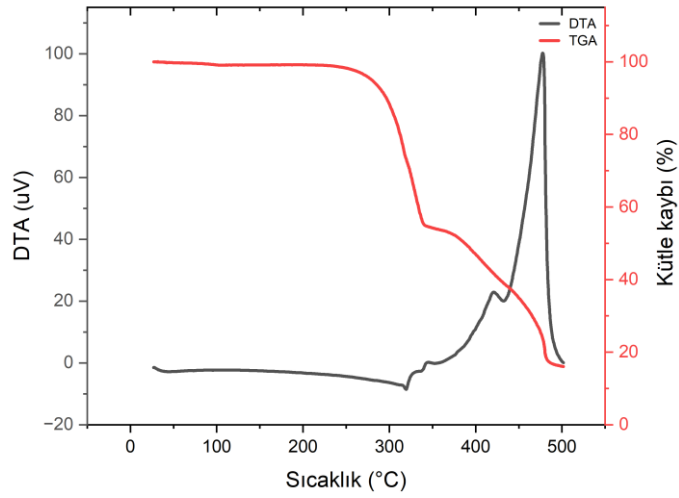
4.2.3 Fe(pp)₂(SbF₆)₂ kompleksine ait deneysel bulgular

Şekil 4.19'da 3143 cm⁻¹ 'de pirazol halkasına ait sinyaller, 1624 cm⁻¹ pirazol deformasyonu ve 1591 cm⁻¹ civarında C=N esnemeleri gözlenmiştir. 650-700 cm⁻¹ gözlenen güçlü sinyal Sb- F gerilmeleridir.



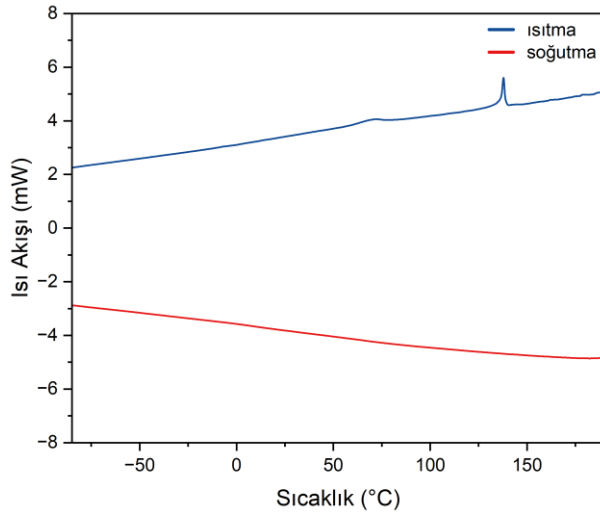
Şekil 4.19 Fe(pp)₂(SbF₆)₂'ye ait IR spektrumu

Fe(pp)₂(SbF₆)₂ kompleksinde parçalanma (şekil 4.20) iki aşamalıdır, 250 °C 'de diğer iki komplekste olduğu gibi ilk parçalanma başlamıştır %55 kütle kaybı vardır, kompleksin organik kütlesi %44,4' tür yani ilk aşamada organik kısım parçalanmıştır. 2. parçalanma ise [SbF₆]⁻ iyonuna aittir. SbF₅ kolay eriyen ve buharlaşan bir molekül olduğundan, (kaynama noktası 150 °C) yapıdan SbF₅ uzaklaşmıştır, geriye kalan %16 kalıntı ise teorikte %10 olarak hesaplanan FeF₂ kalıntısıdır.



Şekil 4.20 $\text{Fe}(\text{pp})_2(\text{SbF}_6)_2$ 'ye ait termogravimetri eğrisi

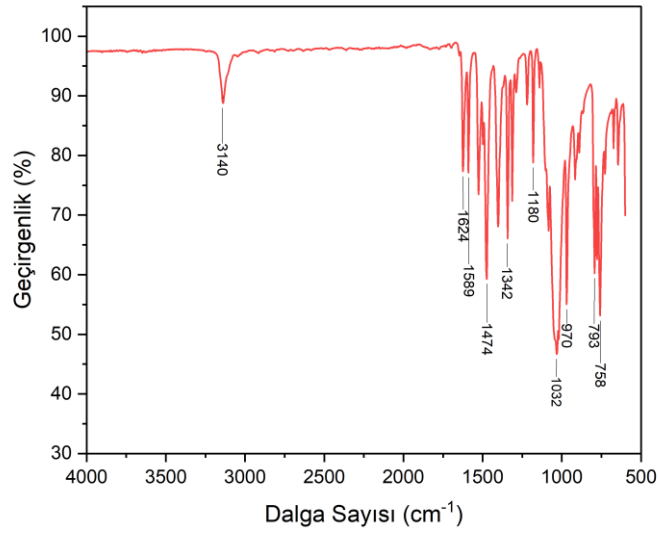
$\text{Fe}(\text{pp})_2(\text{SbF}_6)_2$ kompleksinin DSC ölçümü (şekil 4.21) $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{dak}$ ısıtma-soğutma hızıyla $-65\text{ }^\circ\text{C}$ ve $165\text{ }^\circ\text{C}$ aralıklarında alüminyum bir pan içerisine 25,33 mg numune koyularak helyum atmosferi altında yapılmıştır. Kompleks ölçülen sıcaklık aralığında spin crossover özellik göstermemiştir. $138\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ise safsızlıktan kaynaklanan pp ligandına ait zayıf bir pik gözlenmektedir.



Şekil 4.21 $\text{Fe}(\text{pp})_2(\text{SbF}_6)_2$ 'ye ait DSC eğrisi

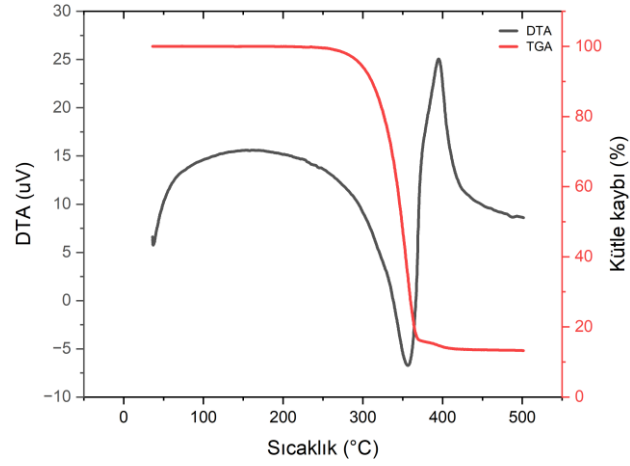
4.2.4 Fe(pp)₂(BF₄)₂ kompleksine ait deneysel bulgular

IR spektrumu (şekil 4.22) son derece nettir, pirazol halkalarının 3140 cm⁻¹ esnemesine ve 1624 cm⁻¹ 'de pirazol deformasyonuna ait sinyaller, 1589 cm⁻¹ de C=N esnemeleri 1032 cm⁻¹'de B-F titreşimleri görülmektedir.



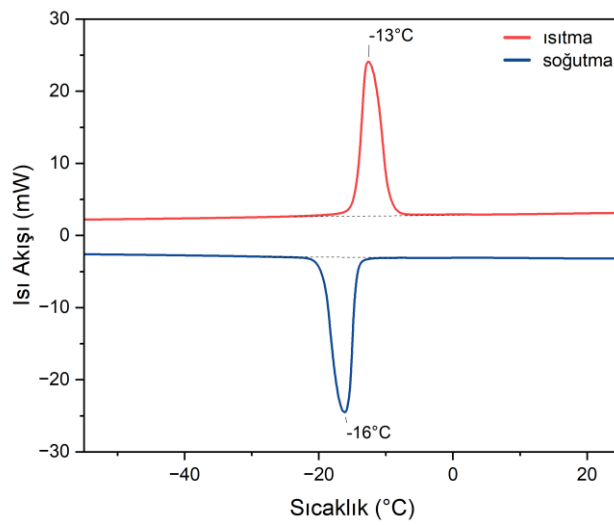
Şekil 4.22 Fe(pp)₂(BF₄)₂'ye ait IR spektrumu

Şekil 4.20' de Fe(pp)₂(BF₄)₂ nın termogravimetrik analizi verilmiştir, komplekste 250 °C 'de başlayıp 420 °C' de tamamlanan tek aşamalı parçalanma sonucunda yapıdan organik kısım ve BF₃ gazı uzaklaşmıştır. Parçalanma sonucu kütle kaybı %87' dir, geriye sadece FeF₂ kalmıştır.



Şekil 4.23 Fe (pp)₂(BF₄)₂'ye ait termogravimetri eğrisi

Şekil 4.23'de Fe (pp)₂(BF₄)₂ kompleksinin DSC ölçümü 10 °C /dak ısıtma-soğutma hızıyla 55 °C ve 25 °C aralıklarında alüminyum bir pan içersine 19,68 mg numune koyularak helyum atmosferi altında yapılmıştır. Kompleks oda sıcaklığına yakın sıcaklıklarda ısıtma yönünde -13 °C' de soğutma sırasında ise -16 °C 'de keskin bir geçiş gözlenmektedir. Bu kompleks için ölçülen faz entropi değerleri ısıtma yönünde; 91,56 J / kg.K soğutma sırasında ise 92,51 J / kg.K ve 3 K' lik düşük bir histerisize sahiptir.



Şekil 4.24 Fe (pp)₂(BF₄)₂'ye ait DSC eğrisi

Dmpp (Bis-2,6-(3,5-dimetil pirazol-1-il)piridin) ile sentezlenen kompleksler

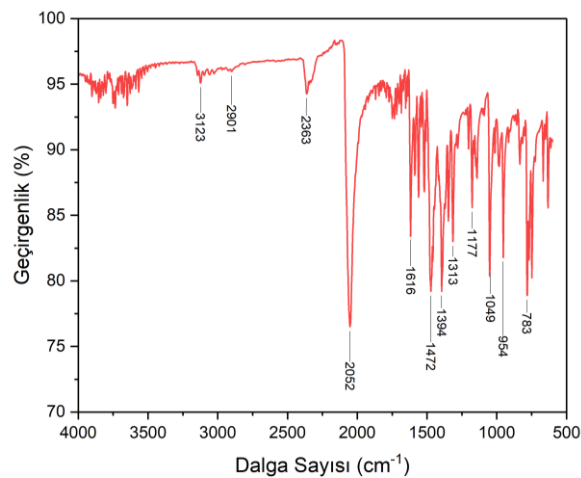
Dmpp ligandı ile $\text{Fe}(\text{dmpp})(\text{SCN})_2$, $\text{Fe}(\text{dmpp})(\text{PF}_6)_2$, $\text{Fe}(\text{dmpp})_2(\text{SbF}_6)_2$, $\text{Fe}(\text{dmpp})_2(\text{BF}_4)_2$ kompleksleri sentezlenmiş tüm karakterizasyon deneyleri yapılmış ancak komplekslerin spin crossover faz geçişi göstermediği için sonuçları eklenmemiştir.

Mpp (2-(pirazol-1-il)-6-(3,5-dimetil pirazol-1-il)piridin) ile sentezlenen kompleksler

2-(pirazol-1-il)-6-(3,5-dimetil pirazol-1-il)piridin (mpp) ligandı asimetrik üç-azotlu (NNN) tridentat ligandır.

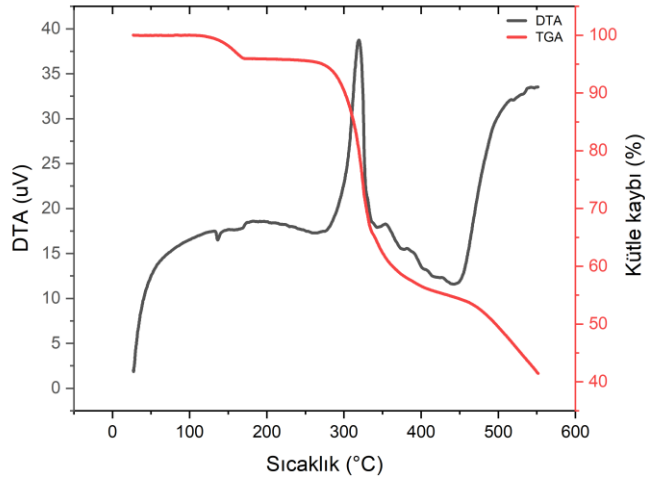
4.2.5 $\text{Fe}(\text{mpp})(\text{SCN})_2$ kompleksine ait deneysel bulgular

Kompleksinin IR spektrumunda (şekil 4.25) mpp ligandının aromatik C-H esnemeleri 3123 cm^{-1} , alifatik CH_3 gruplarınınki ise 2901 cm^{-1} civarında gözlenmektedir. 2052 cm^{-1} de gözlenen keskin pik SCN^- grubunu kanıtlamaktadır. $1700\text{-}1616 \text{ cm}^{-1}$ civarındaki sinyaller pirazol halkasındaki N atomlarının koordinasyona katılması sonucu pirazolün π sisteminin bozulması ve $\text{C}=\text{N}$ bağının çifte bağ karakterinin artmasından dolayı gözlenmiştir.



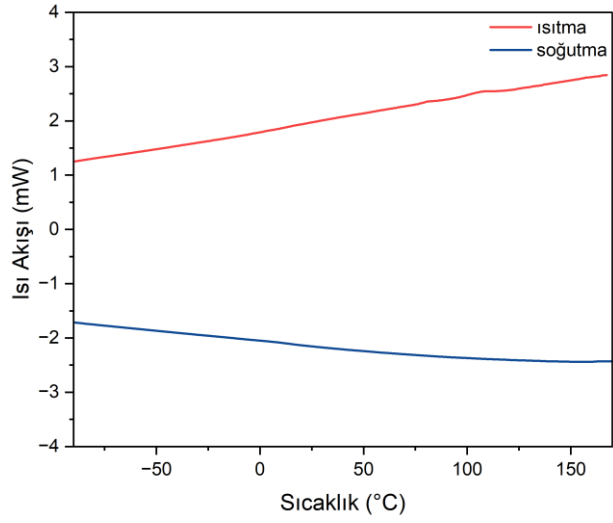
Şekil 4.25 $\text{Fe}(\text{mpp})_2(\text{SCN})_2$ 'ye ait IR spektrumu

Şekil 4.26 da verilen TG eğrisinde Fe (mpp)(SCN)₂ kompleksinin TG eğrisi Fe(pp)(SCN)₂ kompleksi ile benzerlik göstermekte ve yaklaşık 250 °C'de kompleks termal parçalanmaya başlamaktadır. 130 °C sıcaklıkta zayıf bir endotermik sinyal vererek %4 kütle kaybı gözlenmekte ve 250 °C' tan sonra ekzotermik bir sinyal ile % 45-50 arasında bir kütle kaybı olmaktadır. Ekzotermik sinyal kompleksin organik kısmının parçalanarak ayrılması ve kalıntının FeS₂ (pirit) yapısına dönüştüğünü göstermektedir, beklenen kalıntının FeS₂ olması durumunda hesaplanan kütle kaybı %29,90 beklenmektedir, ancak tepkime sonucunda görülen %10 fazla kütle Fe(pp)(SCN)₂ kompleksinde olduğu gözenekli karbon oluşumuna aittir.



Şekil 4.26 Fe(mpp)(SCN)₂'ye ait termogravimetri eğrisi

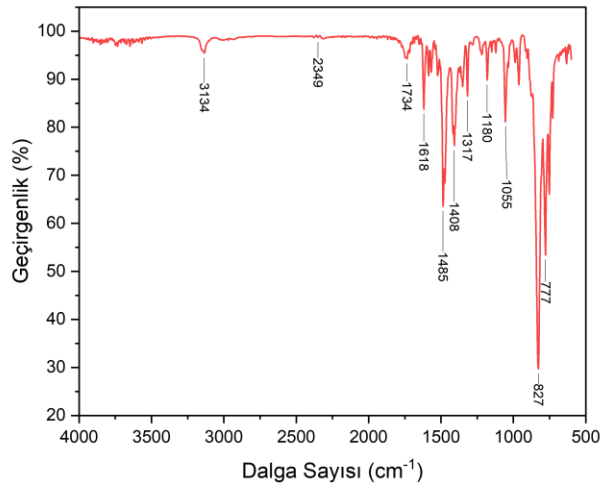
Fe(mpp)(SCN)₂ kompleksinin DSC ölçümü (şekil 4.27) 10 °C/dak ısıtma-soğutma hızıyla -80 °C ve 160 °C aralıklarında alüminyum bir pan içerisine 15,405 mg numune koyularak helyum atmosferi altında yapılmıştır. Kompleks ölçülen sıcaklık aralığında spin geçişi göstermemiştir.



Şekil 4.27 Fe(mpp)(SCN)₂'ye ait DSC eğrisi

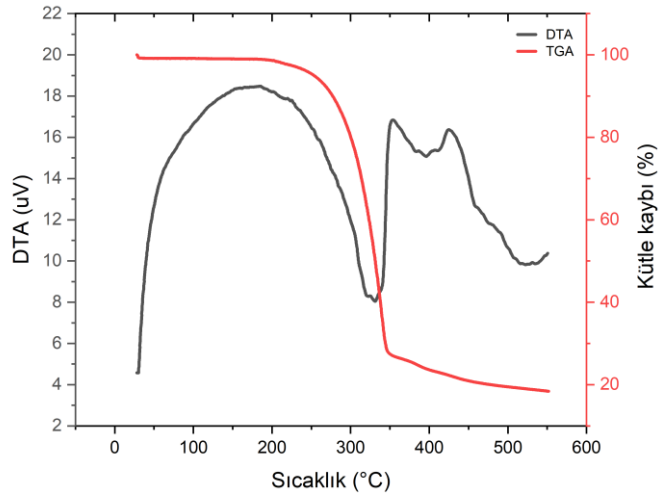
4.2.6 Fe(mpp)₂(PF₆)₂ kompleksine ait deneysel bulgular

Diğer komplekslerde olduğu gibi bu komplekste de mpp ligandının beklenen sinyallerinin yanı sıra PF₆⁻ iyonunun 827 cm⁻¹ de P-F esnemeleri şiddetli olarak görülmektedir. Yine 1734 cm⁻¹'de C=N esnemesi ve pirazole ait aromatik H esnemeler de görülmektedir (şekil 4.28).



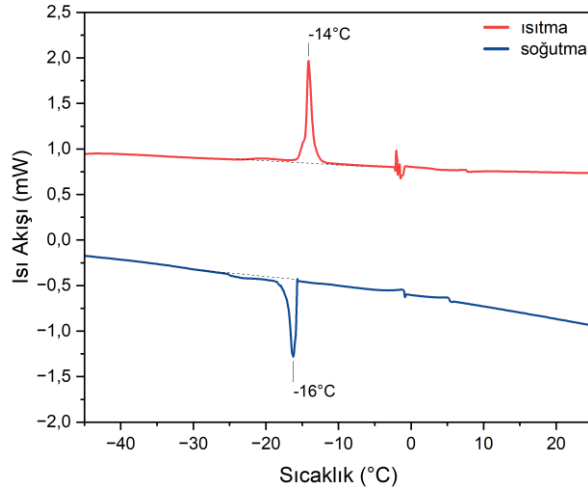
Şekil 4.28 Fe(mpp)₂(PF₆)₂'ye ait IR spektrumu

$\text{Fe(mpp)}_2(\text{PF}_6)_2$ kompleksinin termal parçalanması (şekil 4.29) $\text{Fe(pp)}_2(\text{PF}_6)_2$ kompleksine oldukça benzerdir. Diğer komplekslerden farklı olarak biraz daha düşük sıcaklıkta 200 °C' de kompleks bozunmaya başlamış ve uçucu PF_5^- yapıdan ayrıldıktan sonra kalıntı olarak geriye FeF_2 kalmıştır. Bu kalıntı için hesaplanan kütle kaybı %82 olup analiz sonucu ile uyuşmaktadır.



Şekil 4.29 $\text{Fe(mpp)}_2(\text{PF}_6)_2$ 'ye ait TG eğrisi

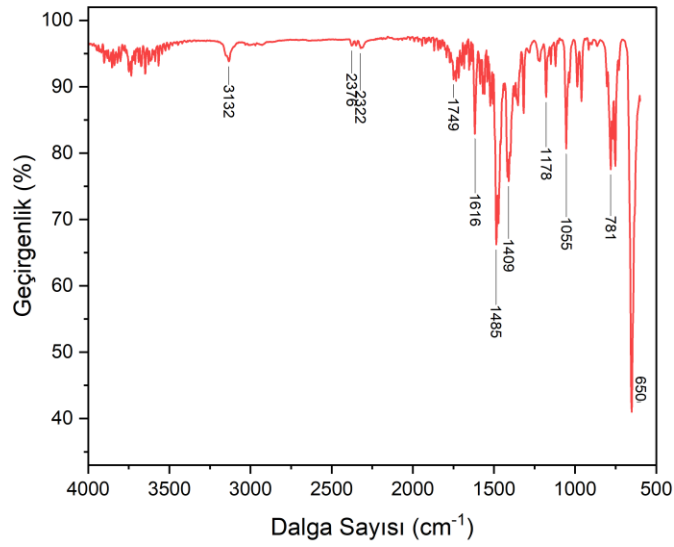
$\text{Fe(mpp)}_2(\text{PF}_6)_2$ kompleksinin DSC ölçümü (şekil 4.30) 10 °C / dak ısıtma-soğutma hızıyla -45 °C ve 25 °C aralıklarında alüminyum bir pan içersine 4,67 mg numune koyularak helyum atmosferi altında yapılmıştır. Kompleks ısıtma yönünde -14 °C 'de soğutma sırasında ise 49 °C' de bir faz geçişi gözlenmektedir. Bu kompleks için ölçülen faz entropi değerleri ısıtma yönünde; 5,91 J / kg.K soğutma sırasında ise 4,82 J / kg.K ve 2 K' lik düşük bir histerisize sahiptir.



Şekil 4.30 Fe(mpp)₂(PF₆)₂'ye ait DSC eğrisi

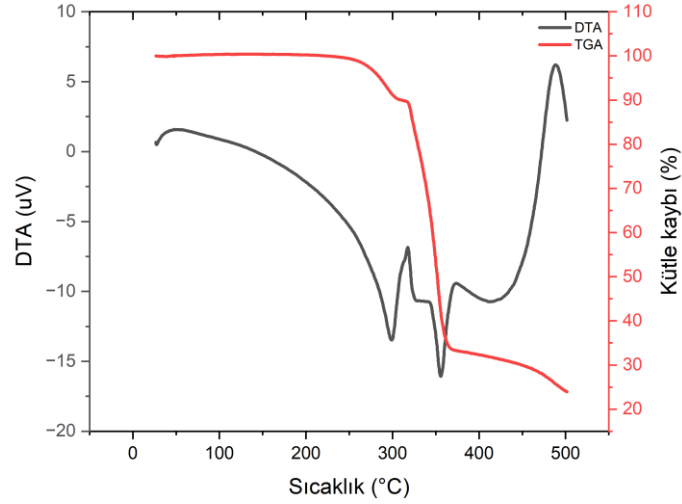
4.2.7 Fe(mpp)₂(SbF₆)₂ kompleksine ait deneysel bulgular

Şekil 4.31'de ligandın aromatik C-H esnemeleri 3132 cm⁻¹, alifatik CH₃ esnemeleri ise 2376-2322 cm⁻¹'de gözlenmektedir. 650 cm⁻¹ de gözlenen güçlü sinyal ise F-Sb gerilmesine aittir.



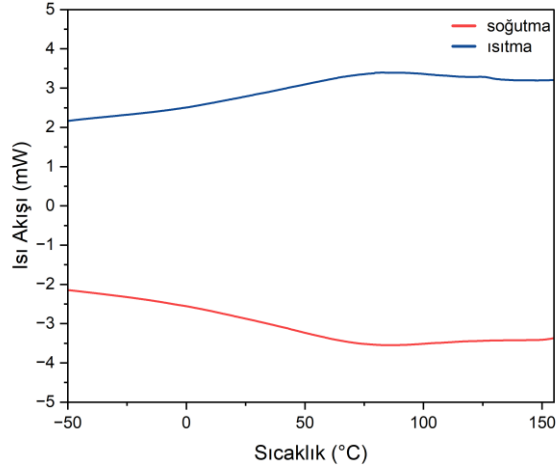
Şekil 4.31 Fe(mpp)₂(SbF₆)₂'ye ait IR spektrumu

$\text{Fe(mpp)}_2(\text{SbF}_6)_2$ kompleksinde parçalanma (şekil 4.32) iki aşamalıdır, 250 °C' de diğer komplekslerde olduğu gibi organik kısım parçalanmaya başlamıştır ve tepkime sonucunda toplamda %76' lık kütle kaybı gözlenmiştir. 450 °C'de gözlenen yarım kalmış parçalanma ise $[\text{SbF}_6]^-$ iyonuna aittir.



Şekil 4.32 $\text{Fe(mpp)}_2(\text{SbF}_6)_2$ 'ye ait termogravimetri eğrisi

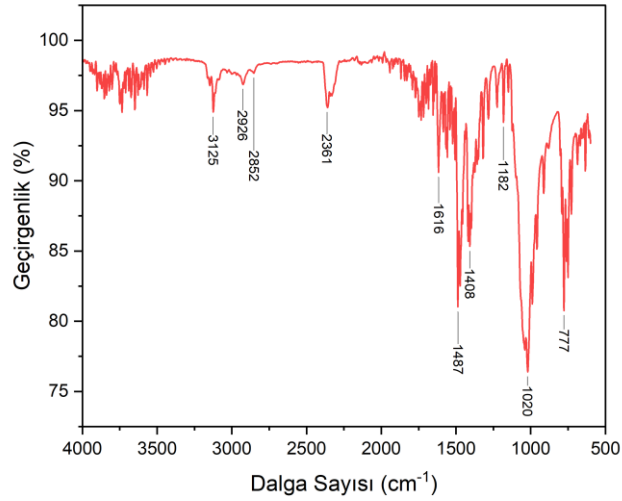
$\text{Fe(mpp)}_2(\text{SbF}_6)_2$ kompleksinin DSC ölçümü (şekil 4.33) 10 °C / dak ısıtma-soğutma hızıyla -30 °C ve 155 °C aralıklarında alüminyum bir pan içerisine 18,79 mg numune koyularak helyum atmosferi altında yapılmıştır. Kompleks ölçülen sıcaklık aralığında spin geçişi göstermemiştir.



Şekil 4.33 $\text{Fe(mpp)}_2(\text{SbF}_6)_2$ 'ye ait DSC eğrisi

4.2.8 $\text{Fe(mpp)}_2(\text{BF}_4)_2$ kompleksine ait deneysel bulgular

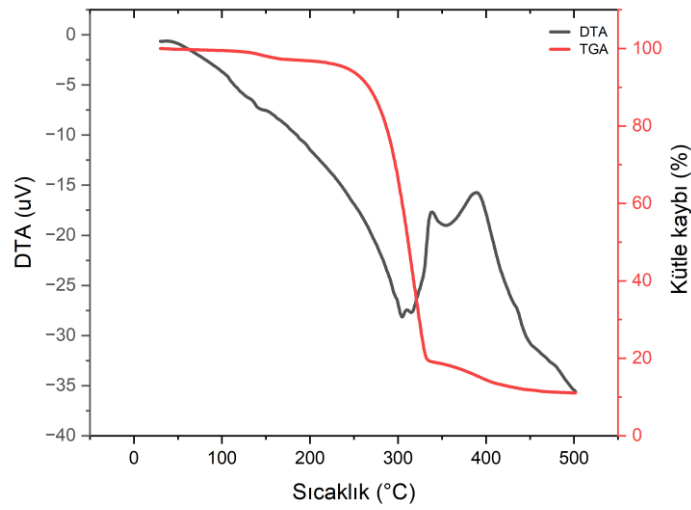
Şekil 4.34'de $\text{Fe(mpp)}_2(\text{BF}_4)_2$ kompleksinde IR spektrumunda B-F bantları 1020 cm^{-1} de gözlenmiş ve pirazol halkasına ait $\text{v}_{\text{C-H}}$ esnemeleri 3125 cm^{-1} de görülmektedir.



Şekil 4.34 $\text{Fe(mpp)}_2(\text{BF}_4)_2$ 'ye ait IR spektrumu

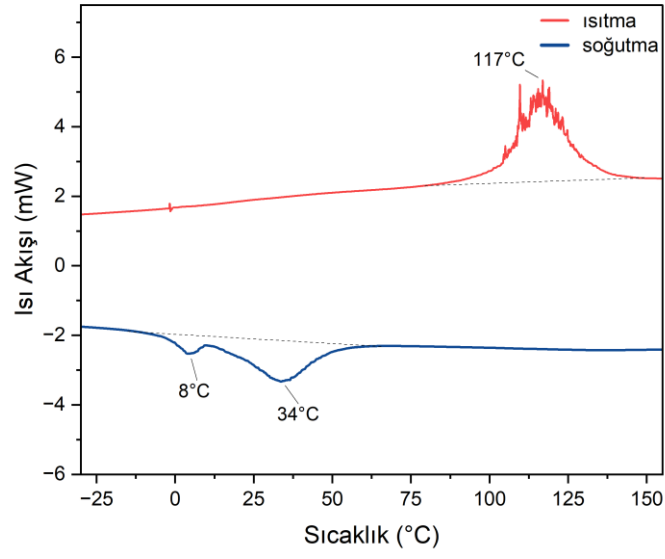
$\text{Fe(mpp)}_2(\text{BF}_4)_2$ kompleksinde de organik ligand $250 \text{ }^\circ\text{C}$ ' de parçalanmaya başlamıştır (şekil 4.35). Organik yapının parçalanmasına paralel olarak, BF_4^- iyonu son derece

sağlam bir iyon olmakla birlikte termal olarak uçucu BF_3 molekülüne dönüşerek yapıdan uzaklaşmıştır. Parçalanma esnasında kararlı bir tuz meydana gelmesi, BF_3 molekülünün serbest kalarak gaz halinde ortamdan uzaklaşması ekzotermiktir. Kalıntının FeF_2 olması durumunda hesaplanan kütle kaybı %86, tepkime sonrası kalan kütle miktarı ile uyuşmaktadır.



Şekil 4.35 $\text{Fe}(\text{mpp})_2(\text{BF}_4)_2$ 'ye ait termogravimetri eğrisi

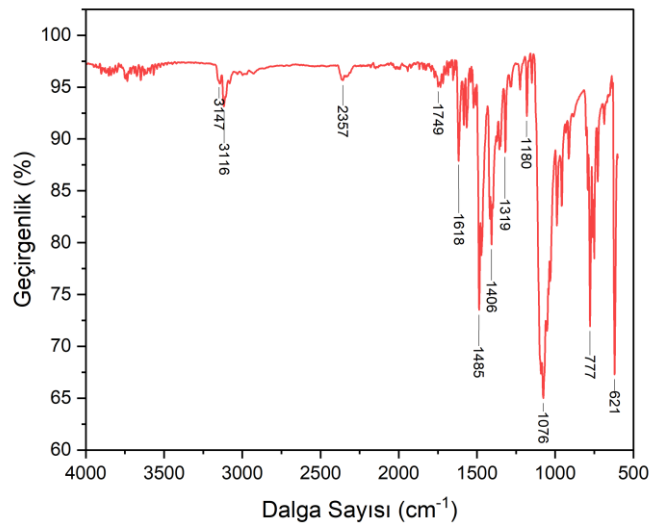
$\text{Fe}(\text{mpp})_2(\text{BF}_4)_2$ kompleksinin DSC ölçümü (şekil 4.36) $10\text{ }^\circ\text{C} / \text{dak}$ ısıtma-soğutma hızıyla $-30\text{ }^\circ\text{C}$ ve $155\text{ }^\circ\text{C}$ aralıklarında alüminyum bir pan içersine 12,435 mg numune koyularak helyum atmosferi altında yapılmıştır. Kompleks ısıtma yönünde $117\text{ }^\circ\text{C}$ ' de soğutma sırasında ise $34\text{ }^\circ\text{C}$ ve $8\text{ }^\circ\text{C}$ ' de bir faz geçişi gözlenmektedir. Bu kompleks için ölçülen faz entropi değerleri ısıtma yönünde; $59,08\text{ J / kg.K}$ soğutma sırasında ise $40,53\text{ J / kg.K}$ ve 83 K ' lik yüksek bir histerisize sahiptir.



Şekil 4.36 Fe (mpp)₂(BF₄)₂'ye ait DSC eğrisi

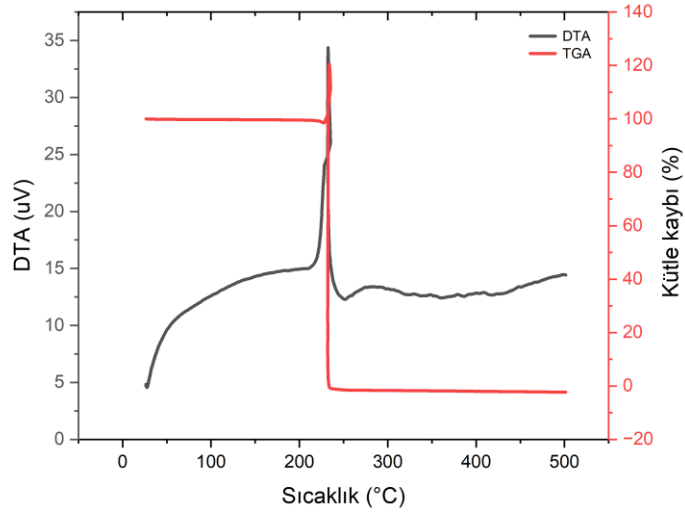
4.2.9 Fe(mpp)₂(ClO₄)₂ kompleksine ait deneysel bulgular

Şekil 4.37'de mpp ligandının aromatik C-H esnemeleri 3147-3116 cm⁻¹, alifatik CH₃ gruplarının ise 2357 cm⁻¹ civarında, 1076 cm⁻¹ Cl-O gerilmeleri gözlenmektedir.



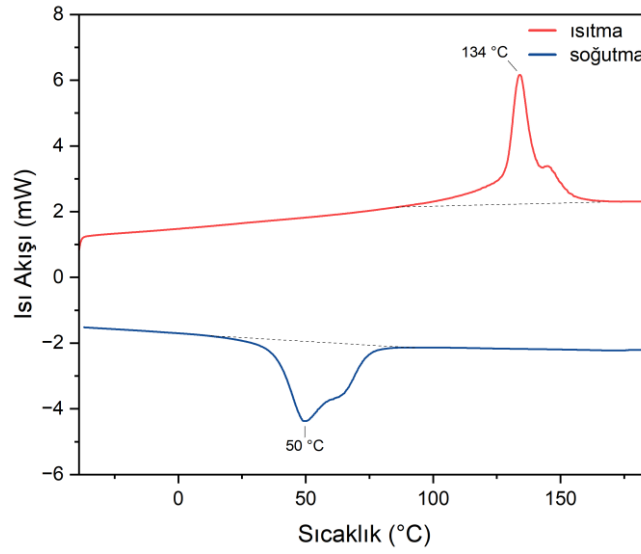
Şekil 4.37 Fe (mpp)₂(ClO₄)₂'ye ait IR spektrumu

Perklorat anyonu yüksek sıcaklıkta kararsız olduğu için $\text{Fe(mpp)}_2(\text{ClO}_4)_2$ kompleksinde parçalanma 225 °C' de hızlı bir ekzotermik tepkime ile kompleks parçalanmış ve kütle sıfıra düşmüştür (şekil 4.38).



Şekil 4.38 $\text{Fe(mpp)}_2(\text{ClO}_4)_2$ 'ye ait termogravimetri eğrisi

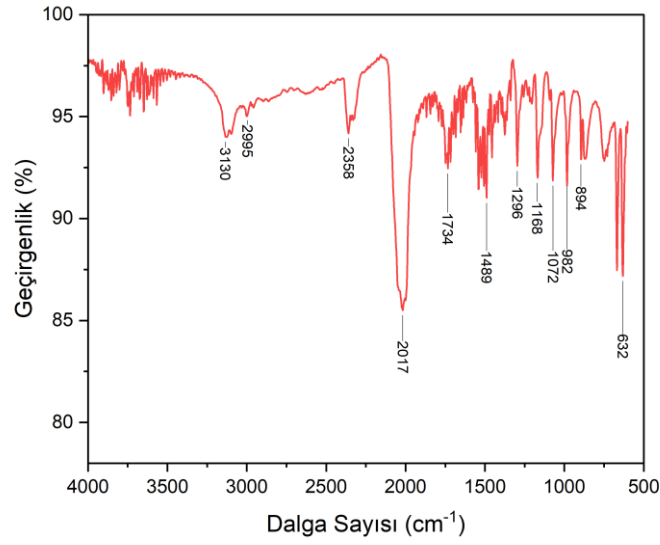
$\text{Fe(mpp)}_2(\text{ClO}_4)_2$ kompleksinin DSC ölçümü (şekil 4.39) 10 °C / dak ısıtma-soğutma hızıyla -40 °C ve 180 °C aralıklarında alüminyum bir pan içerisinde 13,055 mg numune koyularak helyum atmosferi altında yapılmıştır. Kompleks ısıtma yönünde 134 °C 'de soğutma sırasında ise 50 °C' de bir spin geçişi gözlenmiştir. Bu kompleks için ölçülen spin geçiş entropi değerleri ısıtma yönünde; 57,94 J / kg.K soğutma sırasında ise 84, 60 J / kg.K ve 84 K' lik yüksek bir histerisize sahiptir.



Şekil 4.39 Fe (mpp)₂(ClO₄)₂'ye ait DSC eğrisi

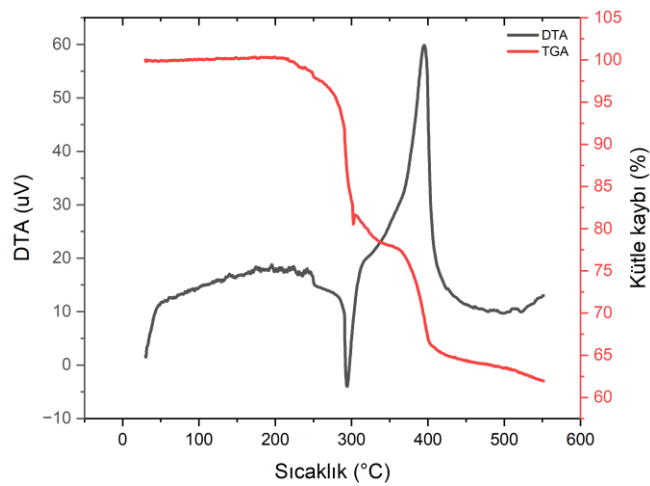
4.2.10 Fe(htrz)(trz)₂(SCN) kompleksine ait deneysel bulgular

Şekil 4.40'da 3130-2995 cm⁻¹ 'de gözlenen sinyaller triazol halkasının aromatik hidrojen esnemeleri ve yine triazol halkasına ait 1734 cm⁻¹ 'de C=N 1489 cm⁻¹ de C=C esnemeleri, 2017 cm⁻¹ 'de ise SCN anyonuna ait keskin bir sinyal gözlenmektedir. 2900-2600 cm⁻¹ arasındaki zayıf sinyaller, hidrojen bağı nedeniyle daha düşük enerjiye kayan N-H gerilme titreşimlerine aittir, güçlü hidrojen bağı N-H veya O - H gerilme titreşimlerini yaklaşık 500 - 1000 cm⁻¹ daha düşük enerjiye kaydırmaktır (Freedmann, 1962).



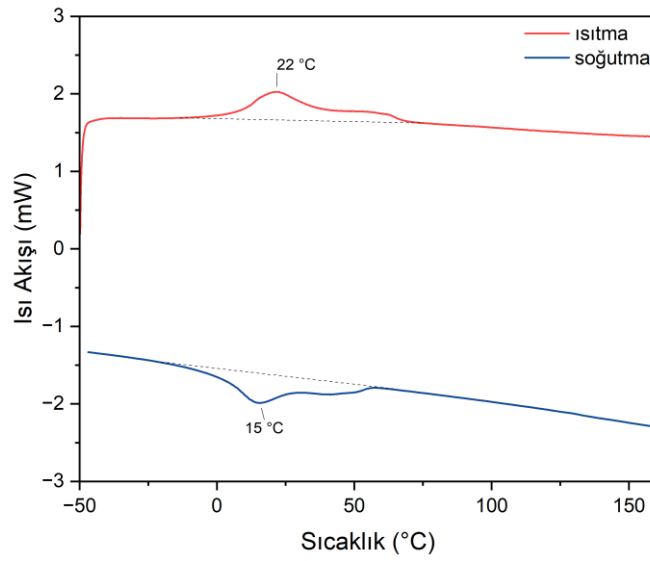
Şekil 4.40 Fe(htrz)(trz)₂(SCN)₂'ye ait IR spektrumu

Şekil 4.41'de kompleksin TG eğrisi verilmektedir, triazol ile sentezlenen bu kompleksin parçalanma sıcaklığı diğer komplekslere göre daha düşük sıcaklıkta 200 °C 'de başlamış ve kompleksteki SCN⁻, FeS₂ ye dönüşmüştür. 400 °C civarındaki ekzoterm triazollerin patlama tepkimesidir. Tepkime sonunda kalan %80 kütle gözenekli karbon oluşumu ve FeS₂ ye aittir.



Şekil 4.41 Fe(htrz)(trz)₂(SCN)₂'ye ait termogravimetri eğrisi

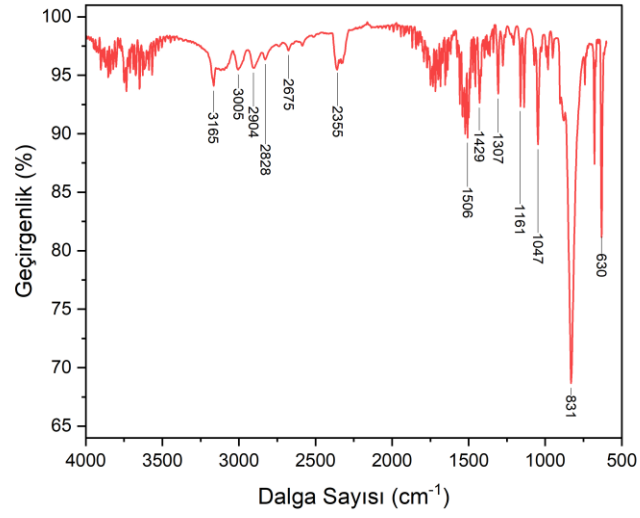
Fe(htrz)(trz)(SCN) kompleksinin DSC ölçümü (şekil 4.42) 10 °C / dak ısıtma-soğutma hızıyla -50 °C ve 160 °C aralıklarında alüminyum bir pan içine 13,54 mg numune koyularak helyum atmosferi altında yapılmıştır. Kompleks ısıtma yönünde 22 °C 'de soğutma sırasında ise 15 °C 'de bir spin geçişi gözlenmektedir. Bu kompleks için ölçülen faz entropi değerleri ısıtma yönünde; 17,30 J / kg.K soğutma sırasında ise 16,19 J / kg.K ve 7 K' lik bir histerisize sahiptir.



Şekil 4.42 Fe(htrz)(trz)₂(SCN)'ye ait DSC eğrisi

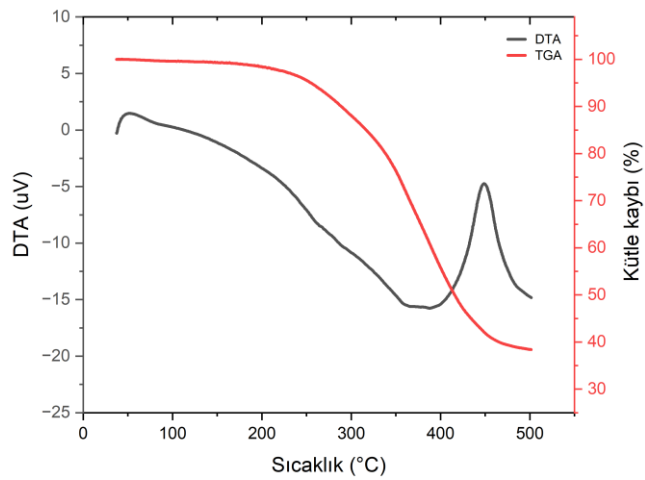
4.2.11 Fe(htrz)(trz)₂(PF₆) kompleksine ait deneysel bulgular

Şekil 4.43'te 3165 cm⁻¹ ve 2828 cm⁻¹ aralıklarında gözlenen sinyaller triazol halkasının aromatik hidrojen esnemeleridir. Triazol halkasına ait 1750 cm⁻¹ civarında de C=N, 1506 cm⁻¹'de C=C esnemeleri, 831 cm⁻¹ 'de ise PF₆ anyonuna ait keskin bir sinyal gözlenmektedir.



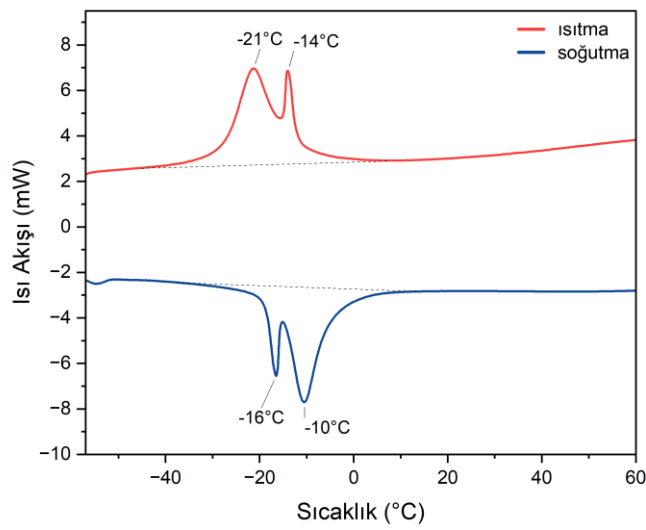
Şekil 4.43 Fe(htrz)(trz)₂(PF₆)'ya ait IR spektrumu

Fe(htrz)(trz)₂(PF₆) kompleksinin termal parçalanması (şekil 4.44) da diğer triazol kompleksleri gibi 200 °C' de başlamış ve olası olarak yapıdan PF₅ uzaklaşmıştır. 450 °C civarında gözlenen bir ekzoterm yapıdaki 1,2,4-triazol'ün parçalanmasıdır. 1,2,4-triazol azotça zengin bir heterohalkalı bileşik olup enerjik maddeler sınıfında da yer alır, dolayısıyla parçalandığında ortama ısı vermesi beklenen bir olaydır. Son kalıntı ise beklendiği gibi FeF₂ dir.



Şekil 4.44 Fe(htrz)(trz)₂(PF₆)'ya ait TG eğrisi

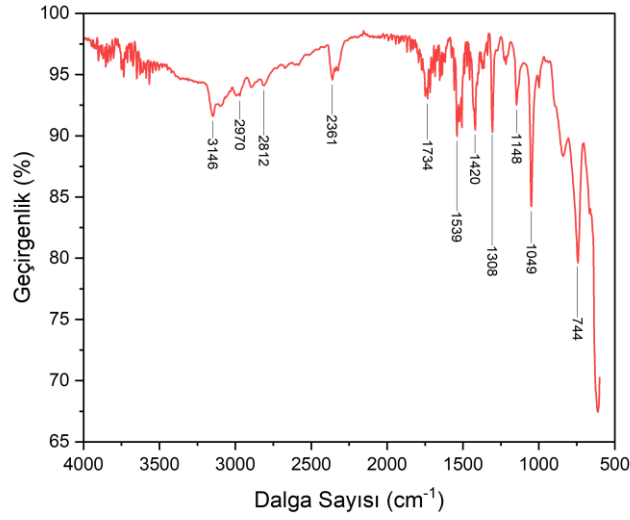
$\text{Fe}(\text{htrz})_2(\text{trz})(\text{PF}_6)$ kompleksinin DSC ölçümü (şekil 4.45) $10\text{ }^\circ\text{C} / \text{dak}$ ısıtma-soğutma hızıyla $-50\text{ }^\circ\text{C}$ ve $60\text{ }^\circ\text{C}$ aralıklarında alüminyum bir pan içersine $19,02\text{ mg}$ numune koyularak helyum atmosferi altında yapılmıştır. Kompleks ısıtma yönünde $-21\text{ }^\circ\text{C}$ ve $-14\text{ }^\circ\text{C}$ 'de soğutma sırasında ise $-10\text{ }^\circ\text{C}$ ve $-16\text{ }^\circ\text{C}$ 'de faz geçişi gözlenmektedir. Bu kompleks için ölçülen spin geçiş entropi değerleri ısıtma yönünde; $63,21\text{ J / kg.K}$ soğutma sırasında ise $57,98\text{ J / kg.K}$ ve 11 K 'lik bir histerisize sahiptir.



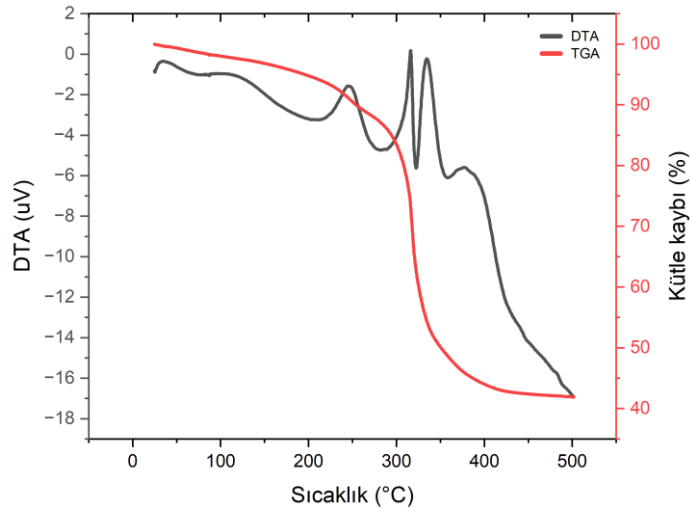
Şekil 4.45 $\text{Fe}(\text{htrz})(\text{trz})_2(\text{PF}_6)$ 'ya ait DSC eğrisi

4.2.12 $\text{Fe}(\text{htrz})(\text{trz})_2(\text{SbF}_6)$ kompleksine ait deneysel bulgular

Şekil 4.46'da 3146 cm^{-1} ve 2812 cm^{-1} aralıklarında gözlenen sinyaller triazol halkasının aromatik hidrojen esnemeleridir. Triazol halkasına ait 1734 cm^{-1} civarında $\text{C}=\text{N}$, 1539 cm^{-1} 'de $\text{C}=\text{C}$ esnemeleri, 744 cm^{-1} 'de ise SbF_6 anyonunun Sb-F gerilmelerine ait bir sinyal gözlenmektedir.

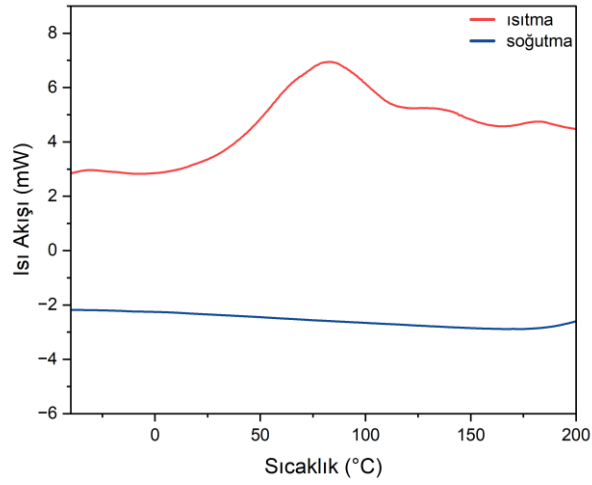


Şekil 4.46 Fe(htrz)(trz)₂(SbF₆)'ya ait IR spektrumu



Şekil 4.47 Fe(htrz)(trz)₂(SbF₆)' ya ait termogravimetri eğrisi

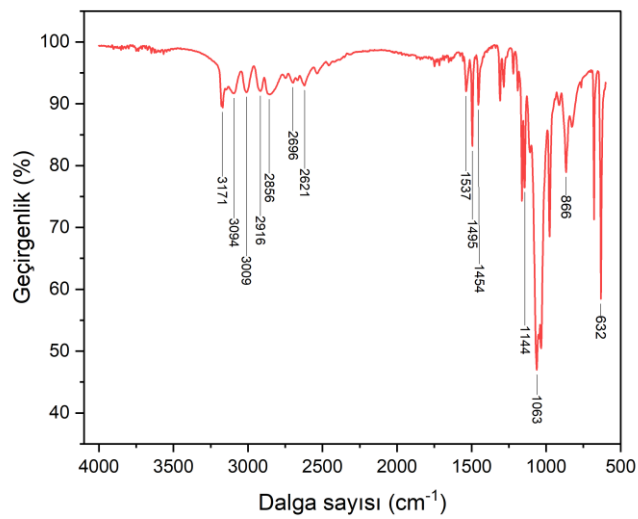
Fe(htrz)₂(trz)(SbF₆) kompleksinin DSC ölçümü (şekil 4.48) 10 °C / dak ısıtma-soğutma hızıyla -30 °C ve 200 °C aralıklarında alüminyum bir pan içersine 21,16 mg numune koyularak helyum atmosferi altında yapılmıştır. Kompleks ölçülen sıcaklık aralığında spin geçişi göstermemiştir.



Şekil 4.48 Fe(htrz)(trz)₂(SbF₆)' ya ait DSC eğrisi

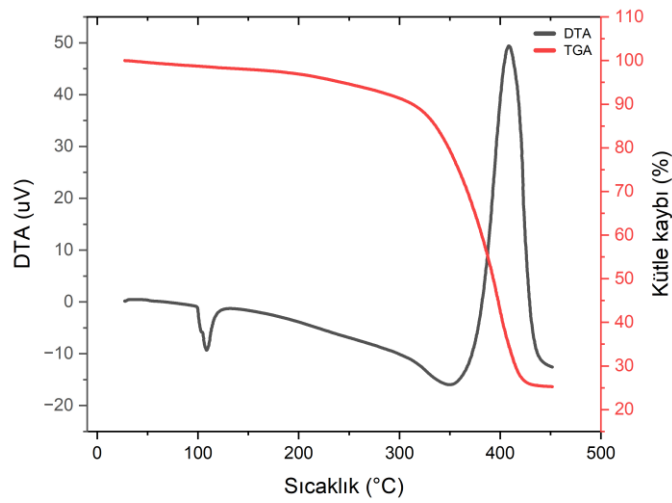
4.2.13 Fe(htrz)(trz)₂(BF₄)₂ kompleksine ait deneysel bulgular

Şekil 4.49'da 3171 cm⁻¹ ve 3009 cm⁻¹ aralıklarında gözlenen sinyaller triazol halkasının aromatik hidrojen esnemeleridir. Triazol halkasına ait; 1537 cm⁻¹ civarında C=N, 1495 cm⁻¹'de C=C ve 1144 cm⁻¹ N-N esnemeleri, 1063 cm⁻¹ 'de ise BF₄ anyonuna ait keskin bir sinyal gözlenmektedir.



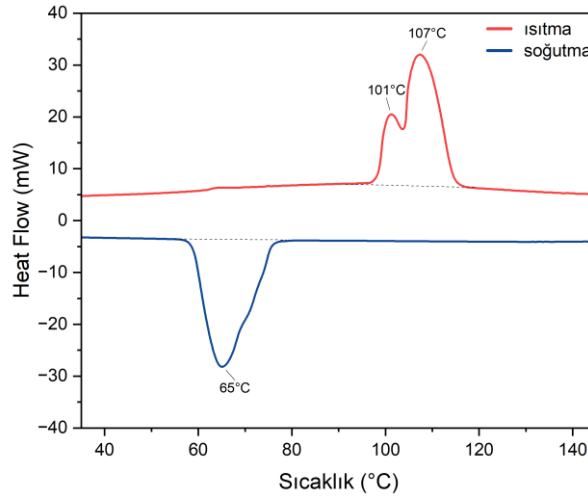
Şekil 4.49 Fe(htrz)(trz)₂(BF₄)'e ait IR spektrumu

$\text{Fe}(\text{htrz})(\text{trz})_2(\text{BF}_4)$ ' ün termogravimetri eğrisinde (şekil 4.50) 100 °C' de gözlenen endoterm kompleksin spin crossover faz dönüşümünü göstermektedir. 300 °C' de başlayan ekzotermik kütle kaybı triazolün patlama tepkimesidir. Olası olarak bu sıcaklıkta uçucu BF_3 buharlaşmakta, geriye kalıntı olarak FeF_2 kalmaktadır. Kalıntının bu olduğu varsayılırsa, beklenen kütle kaybı %73' dür tepkime sonucu kalan kütle de bunu doğrulamaktadır.



Şekil 4.50 $\text{Fe}(\text{htrz})(\text{trz})_2(\text{BF}_4)$ 'e ait termogravimetri eğrisi

$\text{Fe}(\text{htrz})_2(\text{trz})(\text{BF}_4)$ kompleksinin DSC ölçümü (şekil 4.51) 10 °C / dak ısıtma-soğutma hızıyla -45 °C ve 145 °C aralıklarında alüminyum bir pan içersine 13,54 mg numune koyularak helyum atmosferi altında yapılmıştır. Kompleks ısıtma yönünde 107 °C' de soğutma sırasında ise 65 °C' de bir faz geçişi gözlenmektedir. Bu kompleks için ölçülen faz entropi değerleri ısıtma yönünde; 161 J / kg.K soğutma sırasında ise 176 J / kg.K ve 42 K' lik bir histerisize sahiptir.



Şekil 4.51 Fe(htrz)(trz)₂(BF₄)'e ait DSC eğrisi

4.3 Komplekslerin Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi Sonuçları

Spin crossover komplekslerinin metal standartlar ile atomik absorpsiyon spektroskopisi yöntemi kullanılarak 3 tekrarlı yapılan Fe analiz sonuçları aşağıdaki Çizelgede standart sapma değerleriyle verilmiştir (Çizelge 4.1). Teorik hesaplanan sonuçlar ile deneysel sonuçlar uyum içindedir.

Çizelge 4.1 Komplekslerin AAS ile elde edilen Fe miktarları

Kompleksin Adı	AAS ile elde edilen deneysel değer (µg.g ⁻¹)	Teorik Değer (µg.g ⁻¹)
Fe(pp) ₂ (BF ₄) ₂	12,67 ± 0,52	12,24
Fe(pp) ₂ (PF ₆) ₂	16,12 ± 1,61	18,49
Fe(pp)(SCN) ₂	14,58 ± 0,43	14,36
Fe(pp) ₂ (SbF ₆) ₂	16,02 ± 2,65	17,65
Fe(htrz) ₂ (trz)(BF ₄)	10,27 ± 0,18	11,30
Fe(htrz) ₂ (trz)(SbF ₆)	9,135 ± 2,59	11,61
Fe(htrz) ₂ (trz)(PF ₆)	10,32 ± 0,27	11,46

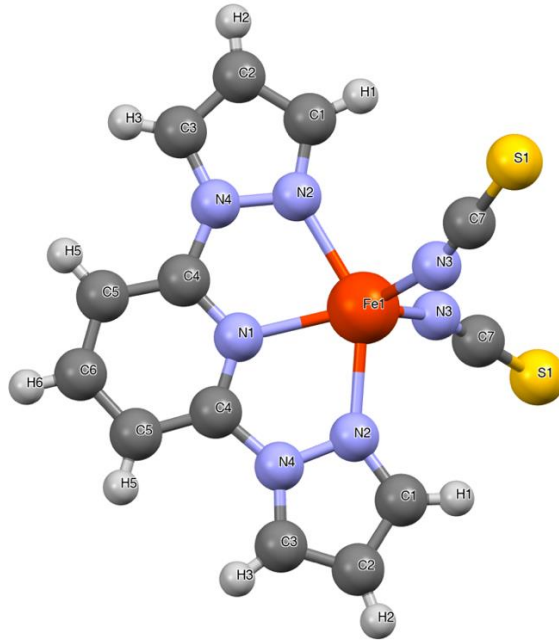
Çizelge 4.1 Komplekslerin AAS ile elde edilen Fe miktarları (devam)

$\text{Fe(mpp)}_2(\text{BF}_4)_2$	$7,418 \pm 0,38$	7,254
$\text{Fe(mpp)}_2(\text{SbF}_6)_2$	$5,108 \pm 1,26$	4,810
$\text{Fe(mpp)}_2(\text{PF}_6)_2$	$9,704 \pm 1,28$	10,60
$\text{Fe(mpp)}(\text{SCN})_2$	$16,91 \pm 0,22$	17,01

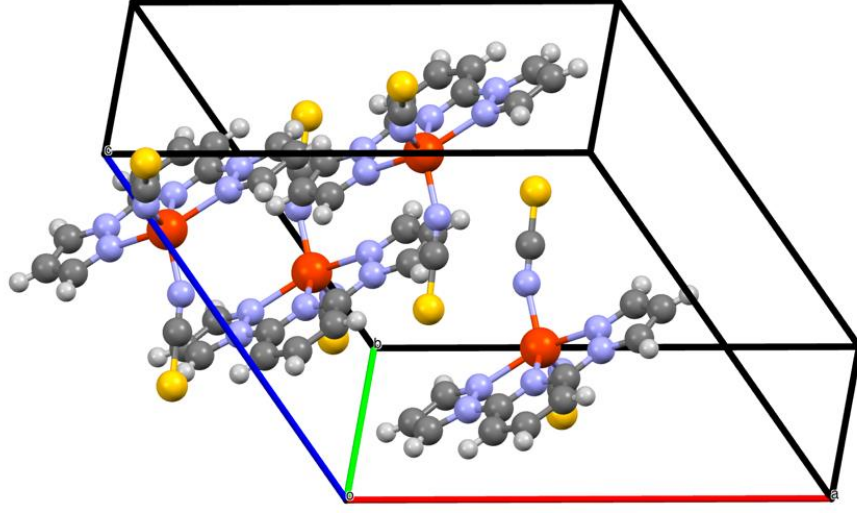
4.4 Komplekslerin XRD Sonuçları

Komplekslerin XRD mikrofokus özellikteki tek kristal kırınım cihazı (Bruker Smart Apex II Quazar) ile veri toplanmıştır

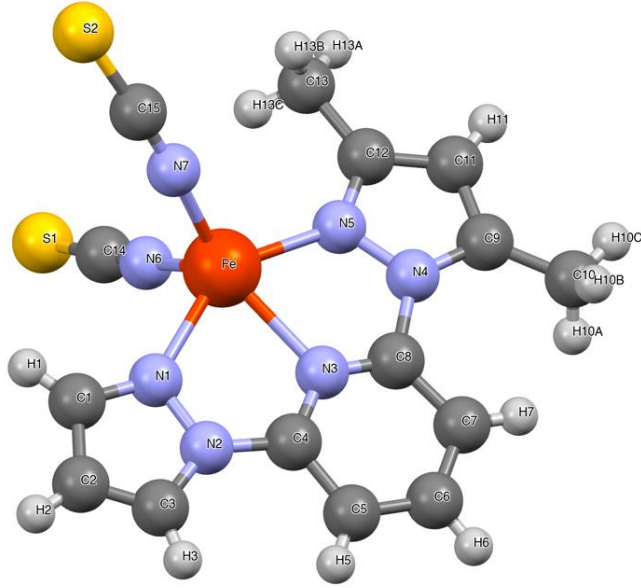
Tek kristal elde edilen kompleksler $\text{Fe(pp)}(\text{SCN})_2$, $\text{Fe(pp)}_2(\text{PF}_6)_2$, $\text{Fe(mpp)}(\text{SCN})_2$, $\text{Fe(mpp)}_2(\text{ClO}_4)_2$ için difraksiyon çalışması sonunda bulunan moleküler model ve birim hücredeki istiflenme model mercury çizimleri aşağıda verilmiştir.



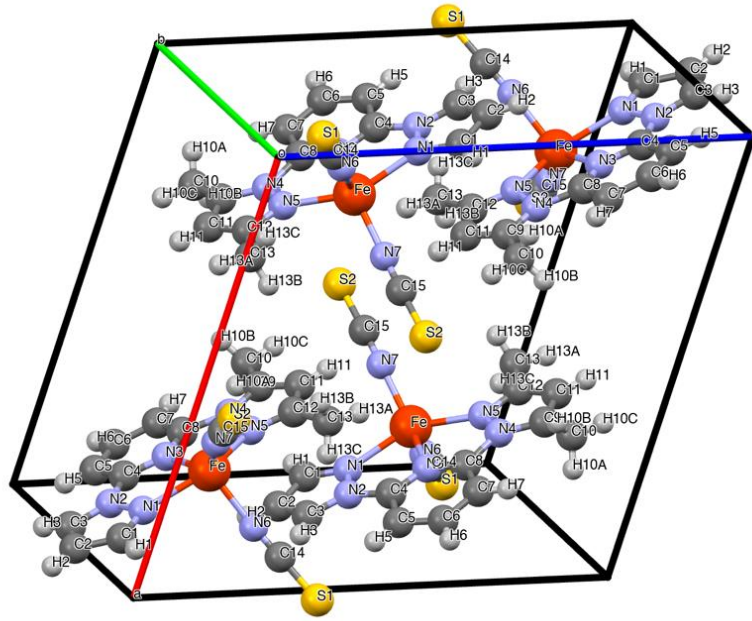
Şekil 4.52 $\text{Fe(pp)}(\text{SCN})_2$ kompleksinin XRD ile elde edilen moleküler modelinin mercury çizimi



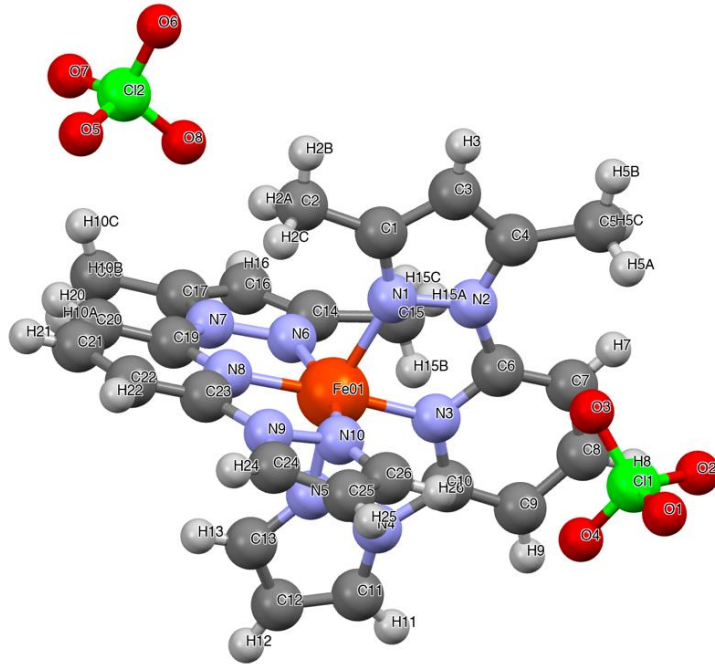
Şekil 4.53 Fe(pp)(SCN)₂ kompleksinin birim hücre içindeki istiflenmesi



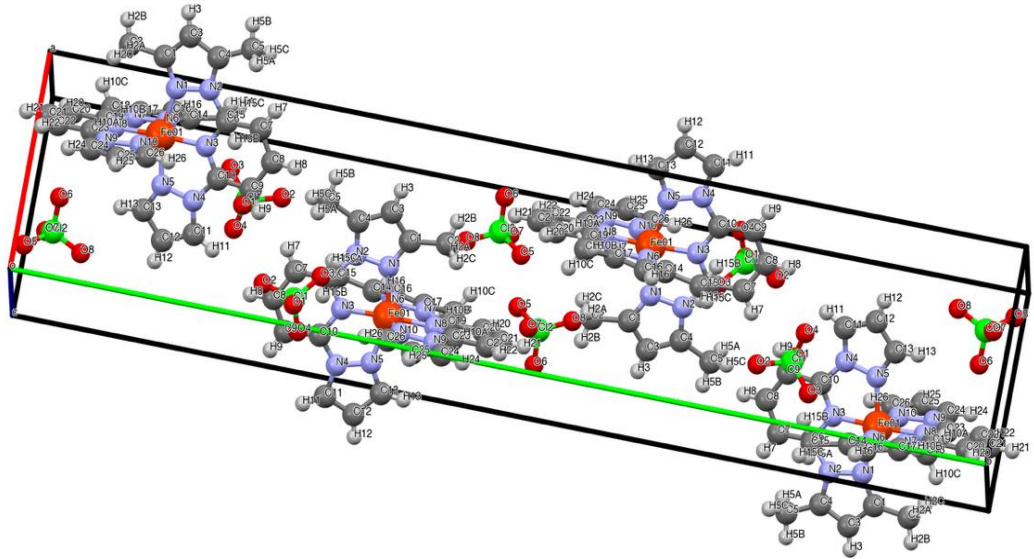
Şekil 4.54 Fe(mpp)(SCN)₂ kompleksinin XRD ile elde edilen moleküler modelinin mercury çizimi



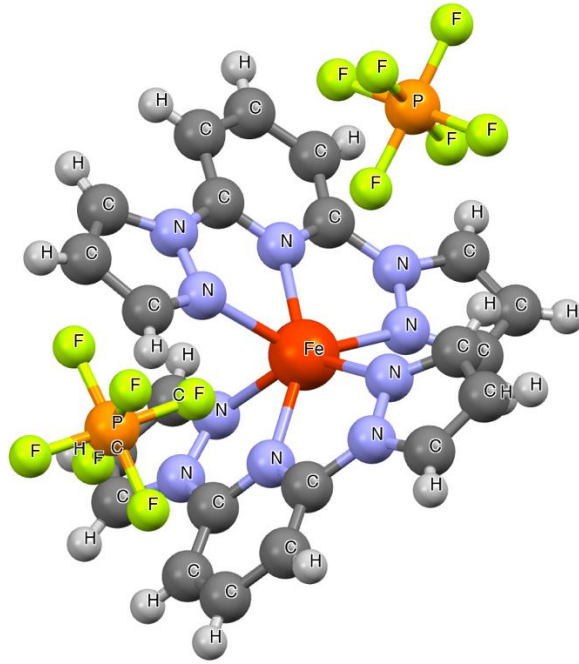
Şekil 4.55 Fe(mpp)(SCN)₂ kompleksinin birim hücre içindeki istiflenmesi



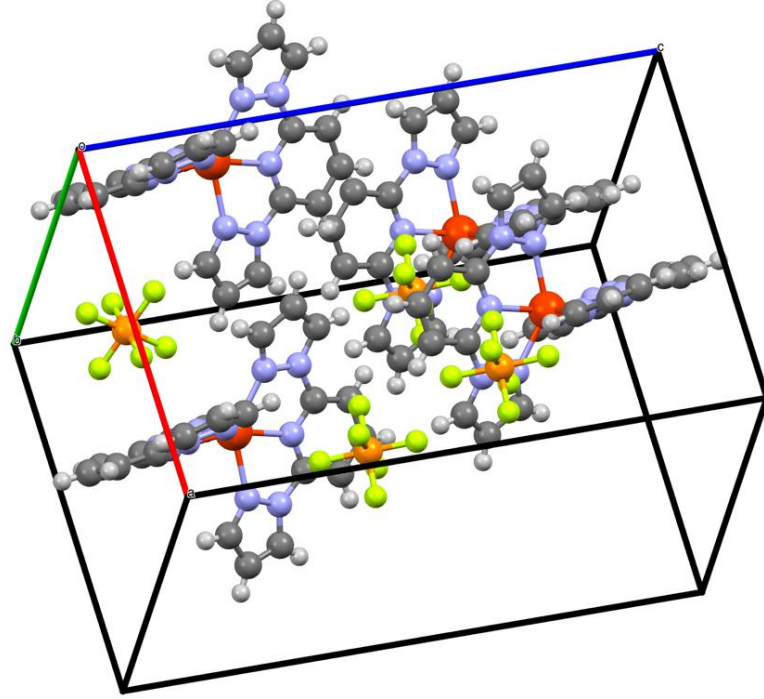
Şekil 4.56 Fe(mpp)₂(ClO₄)₂ kompleksinin XRD ile elde edilen moleküler modelinin mercury çizimi



Şekil 4.57 $\text{Fe(mpp)}_2(\text{ClO}_4)_2$ kompleksinin birim hücre içindeki istiflenmesi



Şekil 4.58 $\text{Fe(pp)}_2(\text{PF}_6)_2$ kompleksinin XRD ile elde edilen moleküler modelinin mercury çizimi



Şekil 4.59 $\text{Fe}(\text{pp})_2(\text{PF}_6)_2$ kompleksinin birim hücre içindeki istiflenmesi

Çizelge 4.2 ve Çizelge 4.3 de verilen bulgulara göre bağ açıları ve bağ uzunlukları kompleksin dimerize olmadığını net olarak ortaya koymaktadır. Dimerize durum olma durumunda iki Fe (II) iyonunun karşılıklı olarak bir NCS^- koligandının S atomu ile koordine olması gerekirdi. Şekil 4.49 ve 4.50’de verilen birim hücre içindeki istiflenmeye baktığımızda $\text{Fe}(\text{pp})(\text{SCN})_2$ kompleksinin NCS^- koligandlarından bir tanesinin S atomunun bir komşu Fe (II) iyonuna 2,5 Å veya daha kısa bir aralıkta bulunması gerekirdi, oysa hesaplanan uzunluk 4,0 Å’den daha büyüktür. Bu değer bir kompleksteki NCS^- koligandlarının komşu Fe (II) iyonlarını koordine etmediğini göstermektedir. Her kompleks birimi bağımsız birimler halinde ve bu komplekslerde Fe (II) iyonları 5 tane N donörü ile meydana gelen beşli bir koordinasyon küresi içindedir. $\text{Fe}(\text{pp})(\text{SCN})_2$ ve $\text{Fe}(\text{mpp})(\text{SCN})_2$ komplekslerinde Fe (II) iyonu ligandın 3 N donörü ce 2 SCN^- ko-ligandının 2 N donörü arasında 5 üyeli bir koordinasyondadır.

Çizelge 4.2 Komplekslerin kristal verileri ve veri toplama parametreleri

Parametreler	Fe(mpp) ₂ (ClO ₄) ₂	Fe(mpp) ₂ (SCN) ₂	Fe(pp) ₂ (SCN) ₂	Fe(pp) ₂ (PF ₆) ₂
Molar kütle (g/mol)	733,32	411,29	383,24	768,24
T (K)	296	273	298	273
Kristal rengi	kırmızı	sarı	sarı	sarı
Kristal sistemi	monoklinik	monoklinik	monoklinik	monoklinik
Uzay grubu	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c	C2/c	C2/c
A (Å)	8,327	13,586	14,491	14,663
B (Å)	39,23	8,902	9,437	9,4831
C (Å)	9,319	14,667	13,449	20,581
Alpha (°)	90	90	90	90
Beta (°)	96,252	102,286	119,447	98,758
Gamma (°)	90	90	90	90
V (Å ³)	3026 (3044)	1733,3	1601,5	2828,5
Z	4	4	4	4
ρ_{calc} (g/cm ³)	1,610	1,576	1,590	1,804
μ (mm ⁻¹)	0,743	1,124	1,210	0,762
F (000)	1504	840	776	1536
Radyasyon /Å	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073
θ Aralığı (°)	1,038-24,898	2,843-25,498	2,695-24,980	2,567-25,495
İndeks aralıkları	-9 ≤ h ≤ 9, -46 ≤ k ≤ 46, -11 ≤ l ≤ 11	-16 ≤ h ≤ 16, -10 ≤ k ≤ 10, -15 ≤ l ≤ 17	-17 ≤ h ≤ 17, -11 ≤ k ≤ 11, -15 ≤ l ≤ 15	-17 ≤ h ≤ 17, -11 ≤ k ≤ 11, -24 ≤ l ≤ 24
Toplam Yansıma	5240	2684	1409	2519
Bağımsız Yansımalar	1568	1784	1111	2253
R1, WR2 (2 θ)	0,0894	0,0670	0,0469	0,0440
R1, Wr2 (All)	0,3136	0,1191	0,0617	0,0492
Veri / Parametreler	5240/429	2684/228	1409/106	2519/211
Goof Of F ²	0,944	0,915	1,088	1,025
En büyük fark pik/çukur (e Å ⁻³)	0,296-(-0,375)	0,939-(-0,587)	0,541-(-0,447)	0,857-(-0,581)

Çizelge 4.3’de verilen bağ açılarına bakılacak olursa simetrik tek bir açı yoktur, bu sebepten dolayı komplekste Fe(II) için hangi koordinasyon formunda olduğuna karar vermek zordur, literatürde 5 üyeli koordinasyonu tanımlamak için 1984’ten beri kullanılan bir τ parametresi kullanılmaktadır buradan $\tau = (\alpha - \beta)/60$ olarak hesaplanır. α ve β koordinasyon merkezi etrafındaki en büyük iki açıdır. Eğer $\tau = 1,0$ ise koordinasyon küresi üçgen bipiramit, $\tau = 0$ ise koordinasyon küresi kare piramittir. Çizelge 4.3’de verilen açı değerlerinden, Fe(pp)(SCN)_2 için $\tau = (145,2 - 128,7)/60 = 0,275$ ve Fe(mpp)(SCN)_2 için ise $\tau = 0,1216$ olarak hesaplanır. Ortep çiziminde üçgen bi piramit gibi görünmesine rağmen τ değeri kare piramite yakın olduğunu göstermektedir ancak yine de 0,0 değerinden uzak olduğu için koordinasyon aşırı deforme kare piramit olarak tanımlanabilir. Bu değerler iki komplekste de koordinasyon küresinin bozulmuş kare piramit olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.3 Komplekslerin bağ uzunlukları ve açıları

Kompleks adı	Bağ Uzunlukları (Å)		Bağ Açıları (°)	
Fe(mpp)₂(ClO₄)₂	Fe01 N3	1,875	N3 Fe01 N8	177,1
	Fe01 N8	1,892	N3 Fe01 N5	80,7
	Fe01 N5	1,948	N8 Fe01 N5	96,5
	Fe01 N10	1,969	N3 Fe01 N10	99,2
	Fe01 N6	1,972	N8 Fe01 N10	80,4
	Fe01 N1	1,976	N5 Fe01 N10	94,3
			N3 Fe01 N6	99,4
			N8 Fe01 N6	81,1
			N5 Fe01 N6	88,8
			N10 Fe01 N6	161,4
			N3 Fe01 N1	79,7
			N8 Fe01 N1	103,1
			N5 Fe01 N1	160,3
			N10 Fe01 N1	89,9
			N6 Fe01 N1	93,3

Çizelge 4.3 Komplekslerin bağ uzunlukları ve açıları (devam)

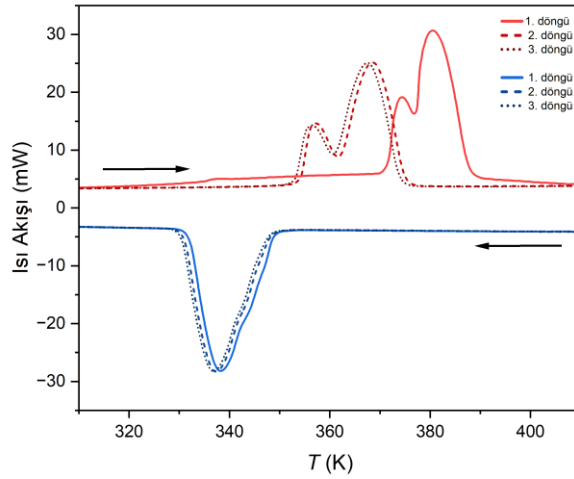
Fe(mpp)₂(SCN)₂	Fe N7	2,002	N7 Fe N6	101,9
	Fe N6	2,045	N7 Fe N5	109,4
	Fe N5	2,127	N6 Fe N5	96,6
	Fe N1	2,213	N7 Fe N1	100,5
	Fe N3	2,243	N6 Fe N1	96,5
			N5 Fe N1	143,93
			N7 Fe N3	136,9
			N6 Fe N3	121,02
			N5 Fe N3	71,33
			N1 Fe N3	73,09
Fe(pp)(SCN)₂	Fe1 N1	2,147	N1 Fe1 N2	72,60
	Fe1 N2	2,172	N2 Fe1 N2	145,20
	Fe1 N3	2,005	N3 Fe1 N1	128,78
			N3 Fe1 N2	109,77
			N3 Fe1 N3	102,45
Fe(pp)₂(PF₆)₂	Fe N3	2,171	N3 Fe N3	154,53
	Fe N1	2,205	N3 Fe N1	72,03
	Fe N5	2,225	N1 Fe N1	86,70
			N3 Fe N5	89,44
			N1 Fe N5	106,24
			N3 Fe N5	89,44
			N5 Fe N5	86,17

4.5 Mekanokalik Deney Bulguları

Mekanokalik deneyler materyal ve yöntemde detaylandırılan özel yapımla gerçekleştirilmiştir. SCO kompleksi yanıl sınırlandırılması, kap duvarları komplekse dıştan uygulanan gerilmeye dik bir gerilme uygulamaktadır.

Mekanokalik deneyler boyunca uygulanan gerilme, kompresör kesimine bölünmüş dıştan uygulanan yükür. Ayrıca, basitlik açısından, basınç geriliminin pozitif olduğunu kabul edilmiştir. Deneyler, materyal ve metod bölümünde açıklanan protokollere göre gerçekleştirilmiştir.

SCO kompleks cihaz içine yerleştirilmeden önce, bir etüvün içine yerleştirilerek düşük spinden yüksek spine geçiş sıcaklığının oldukça üzerinde bir sıcaklığa getirilmiştir. Bu sayede ilk döngü ve ikinci döngü arasındaki histerisis farkının önüne geçilmiştir.



Şekil 4.60 Fe(htrz)₂(trz)(BF₄)'e ait üç döngü DSC eğrisi

Fe(htrz)₂(trz)(BF₄) için, geçiş sıcaklıkları ve geçiş entropileri, soğutma sırasında yüksek spinden (YS), düşük spine (DS) geçiş için $T_{YS-DS} = 337$ K ve $\Delta S_t^{YS-DS} = 176$ J kg⁻¹ K⁻¹, ve ısıtma sırasında düşük spinden (DS) yüksek spine (YS) geçiş için $T_{DS-YS} = 367$ K ve $\Delta S_t^{DS-YS} = 161$ J kg⁻¹ K⁻¹'dir.

4.5.1 İzogerilme ölçümleri

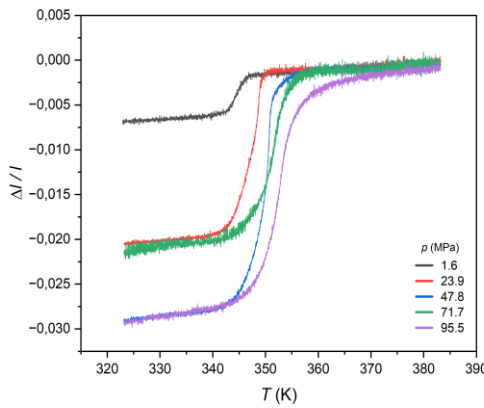
Yaklaşık 136 mg Fe(htrz)₂(trz)(BF₄) çelik kompresörün içine termoçift yerleştirildikten sonra 2 MPa kuvvet uygulanmış numunenin başlangıç uzunluğu 12,52 mm olarak ölçülmüştür. 2 MPa verilerini referans sıfır gerilme verileri olarak kullanılmıştır.

İzogerilme protokolü için, YS-DS geçişini kapsayan bir sıcaklık aralığında SCO kompleks sürekli olarak soğuturken kompleks ve blok sıcaklıkları ile uzunluk değişimleri kaydedilmiştir. Isıtma esnasında spin geçiş eğrileri soğutmaya kıyasla daha geniş ve yumuşaktır (özellikle yük uygulandıkça artmıştır) ve ölçülen termal sinyal

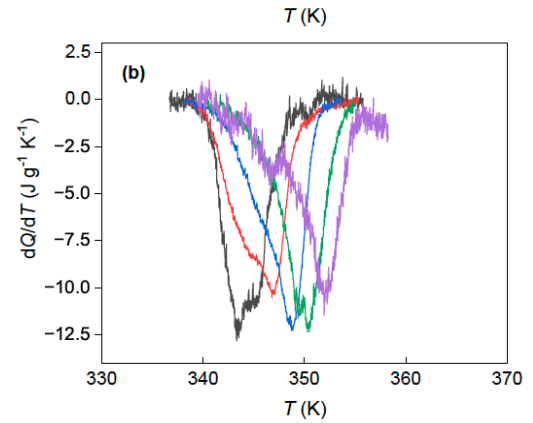
güvenilir veri sonuçları elde etmeyi mümkün kılmayacak kadar zayıftır. Bu sebeple uygulanan tek eksenli gerilmelere karşılık gelen, 2, 24, 48, 72 ve 96 MPa sıkıştırma yük değerleri için 1 K dak⁻¹ hızında soğutma işlemleri gerçekleştirilmiştir.

Şekil 4.61 (a), uygulanan gerilmeler için sıcaklığın bir fonksiyonu olarak göreceli uzunluk değişimini ($\frac{\Delta l}{l}$) göstermektedir. Burada l , yüksek sıcaklıkta yük uygulandıktan sonraki başlangıç uzunluğudur. SCO kompleksin yüksek spinden düşük spine geçişi sırasında $\frac{\Delta l}{l}$ 'de belirgin bir azalma gözlemlenmektedir. Spin geçişi açıkça gözlemlenebilir olsa da ölçülen uzunluk farkları, toz numunenin boşluklarının basınç altında azalmasından da etkilenebileceğinden, bu sonuçların nicel bir değerlendirmesi yapılamaz.

(a)



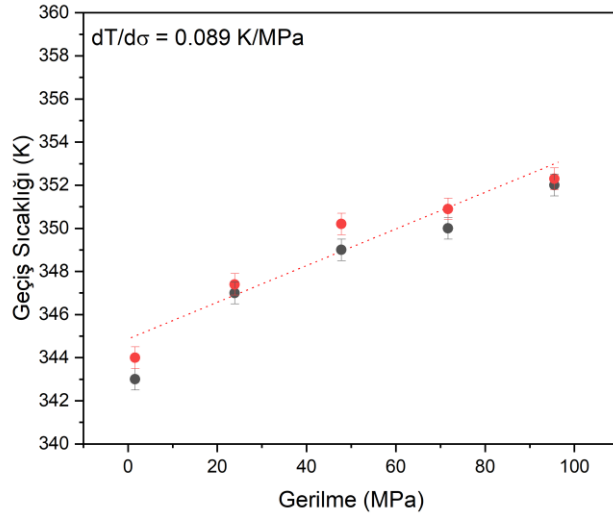
(b)



Şekil 4.61 (a) Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak göreceli uzunluk değişimi (b) Uygulanan gerilme değerlerinde YS-DS geçişi boyunca elde edilen izo-gerilme ısı akışları

Şekil 4.61 (b)'de gösterilen termal akış eğrileri ($\frac{dQ}{dT}$) materyal ve metotda açıklanan şekilde elde edilmiştir. Kompleks yüksek spinden düşük spine geçiş yaptığında belirgin bir ekzotermik tepe noktası gözlemlenmektedir. Şekil 4.61 a ve b'de gözlemlendiği gibi, uygulanan gerilimin değerleri arttıkça YS-DS geçişi daha yüksek sıcaklıklara kaymaktadır; bu, düşük hacimli düşük spin fazını stabilize eden sıkıştırma gerilimi ile uyumludur.

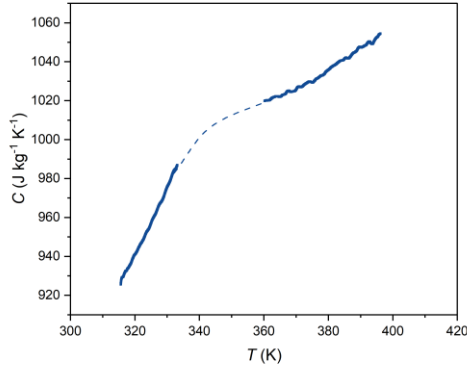
Uygulanan gerilim ile geçiş sıcaklığındaki kayma Şekil 4.62'da grafik olarak verilmiştir, burada kalorimetrik eğrilerdeki tepe sıcaklıkları siyah daireler ve $\Delta I/l - T$ eğrilerindeki dönüm noktasından elde edilen sıcaklıklar kırmızı dairelerle gösterilmektedir. Her iki veri seti arasında $\frac{dT}{d\sigma} = 0,088 \text{ K MPa}^{-1}$ bir uyum gözlemlenmektedir.



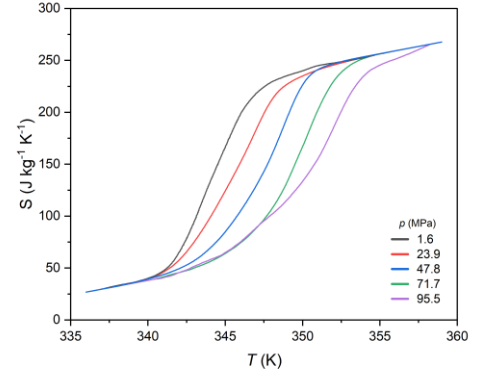
Şekil 4.62 Gerilmenin bir fonksiyonu olarak $\text{Fe}(\text{htrz})_2(\text{trz})(\text{BF}_4)$ 'ün YS'den DS'e geçiş sıcaklığı

Termal eğrilerle (Şekil 4.61 b) özgül ısı (C_p) verilerinin (Şekil 4.63 a) kombinasyonu , entropinin sıcaklık ve gerilmenin bir fonksiyonu olarak belirlenmesini sağlar (Şekil 4.63 b). Bu eğrilerden, izotermal gerilme kaynaklı entropi ($\Delta S_{\text{mCE}} (0 \rightarrow \sigma)$) ve adyabatik sıcaklık değişiklikleri ($\Delta T_{\text{mCE}} (0 \rightarrow \sigma)$) (mekanokalorik etki) materyal ve metod kısmında verilen yarı doğrudan yöntem ile hesaplanmıştır.

a.



b.

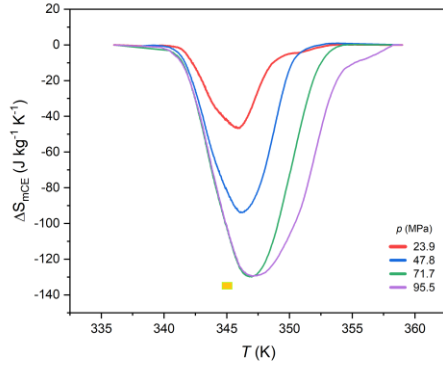


Şekil 4.63 (a) Modüle edilmiş modda diferansiyel tarama kalorimetrisi ile ölçülen kompleksin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak özgül ısı (SCO geçişi gizli ısısından kaynaklanan tepe noktası hariç tutulmuştur. Kesikli çizgi, geçiş bölgesi içindeki enterpolasyonlu değerleri gösterir) (b) YS-DS geçişi boyunca gözlenen sıcaklığa bağlı izostres entropi eğrileri.

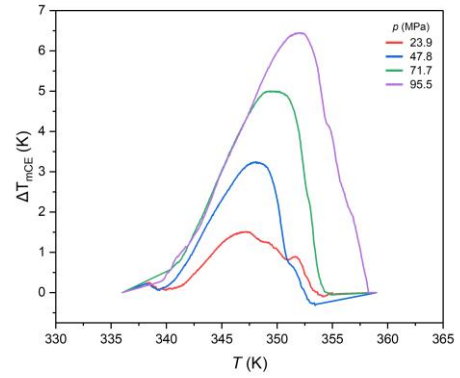
Birinci dereceden HS-LS geçişinden kaynaklanan mekanokalorik etkiye ek olarak, doğrusal termal genişlemeyle ilişkili ek bir katkı (ΔS_+) vardır. Doğrusal termal genişlemenin kesin ölçümleri mevcut değildir, ancak hacimsel termal genişlemeye dayalı bir tahmin bu katkının faz geçişine kıyasla küçük olduğunu ($\leq \%10$) ve deneysel hatalar dahilinde olduğunu göstermektedir.

ΔS_{mCE} ve ΔT_{mCE} sonuçları, seçilen uygulanan gerilme değerleri için sıcaklık fonksiyonu olarak sırasıyla Şekil 4.64 a ve 4.64 b'de gösterilmiştir. Beklendiği gibi, hem ΔS_{mCE} hem de ΔT_{mCE} , DS-YS geçişine yakın sıcaklıklarda maksimum değerler sergiler ve geçiş dışındaki sıcaklıklarda kaybolur. SCO kompleksteki bu mekanokalorik etki bilinen bir durumdur. İzotermal sıkıştırma gerilmesi uygulanması numunenin entropisini azaltır ve adyabatik gerilme uygulanması numunenin sıcaklığını artırır. Basınç uygulaması yüksek entropili YS durumundan düşük entropili DS durumuna geçişi teşvik eder.

(a)



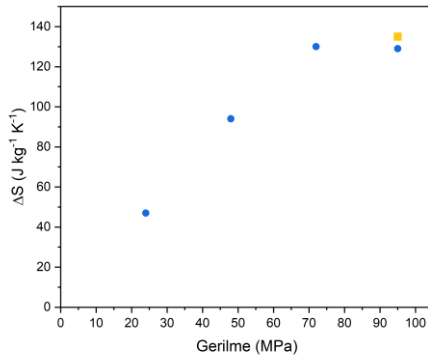
(b)



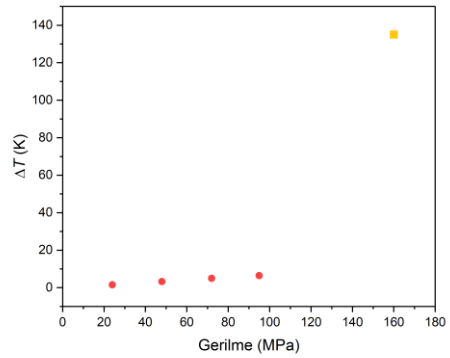
Şekil 4.64 (a) Tek eksenli gerilimin izotermal uygulanmasından kaynaklanan sıcaklığın bir fonksiyonu olarak mekanokalorik entropi değişimi (b) Tek eksenli gerilimin adyabatik uygulanmasından kaynaklanan sıcaklığın bir fonksiyonu olarak mekanokalorik sıcaklık değişimi.

Maksimum $|\Delta S_{mCE}|$ ve ΔT_{mCE} değerleri, uygulanan gerilmenin bir fonksiyonu olarak sırasıyla Şekil 4.65' de dairelerle gösterilmiştir. $|\Delta S_{mCE}|$ 'nin uygulanan gerilim değerlerinin artmasıyla arttığı ve geçiş entropi değerine doğru eğilimli olduğu gösterilmiştir. ΔT_{mCE} , uygulanan gerilim değerlerinin artmasıyla monoton bir artış göstermektedir.

(a)



(b)

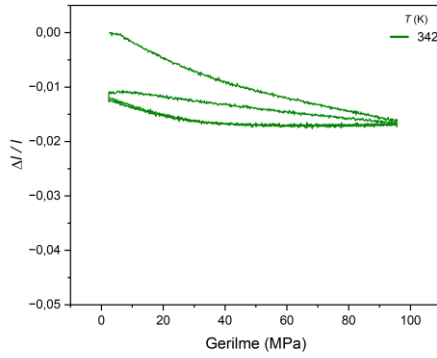


Şekil 4.65 (a) Gerilmenin bir fonksiyonu olarak maksimum izotermal entropi ve (b) adyabatik sıcaklık değişiklikleri

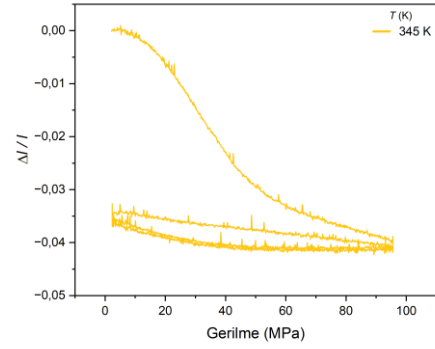
4.5.2 İzotermal ölçümler

Kompleksin yüksek spin-düşük spin geçiş sıcaklığına yakın sırasıyla 342, 345 , 351 ve 356 K'de sabit sıcaklıklar, yavaş bir hızda (0,13 MPa/s) 95,5 MPa'a kadar gerilme uygulanıp aynı hızda 1,6 MPa'a kaldırılarak iki döngü halinde izotermal ölçümler yapılmıştır. Her izotermal gerilme ölçümünden önce numune geçiş sıcaklığının üzerine çıkarılarak yüksek spin durumuna geçişi sağlanmıştır.

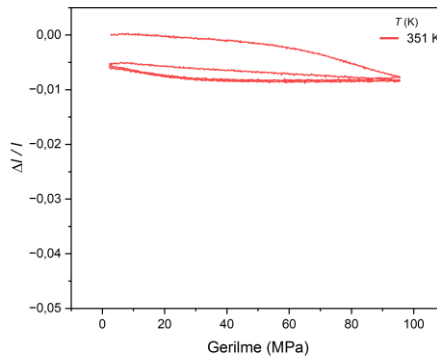
(a)



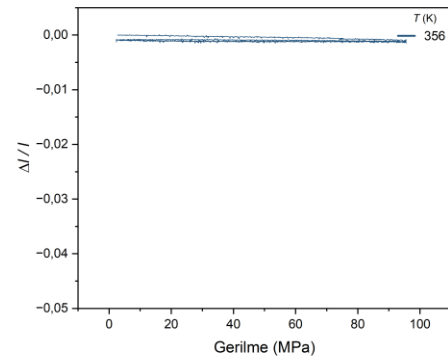
(b)



(c)



(d)



Şekil 4.66 $\text{Fe(htrz)}_2(\text{trz})(\text{BF}_4)$ için uygulanan gerilmenin bir fonksiyonu olarak izotermal bağıl uzunluk değişimi

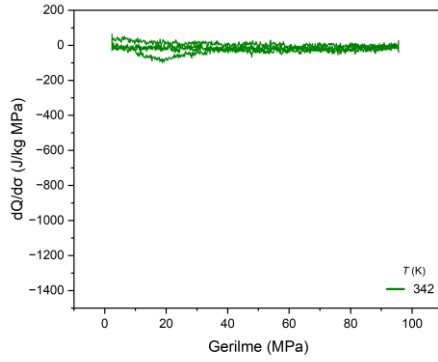
Uygulanan gerilimin bir fonksiyonu olarak $\Delta l/l$ verileri, seçilen sıcaklık değerleri için Şekil 4.66 'da gösterilmiştir. SCO geçişinin oldukça üzerinde olan $T = 356$ K için (Şekil 4.66 d.), gerilmenin uygulanması belirgin bir uzunluk değişikliğine neden olmazken geçiş bölgesindeki bir sıcaklık olan $T = 345$ K için (Şekil 4.66 b.), gerilimin

uygulanması uzunlukta belirgin bir azalmaya neden olur ve bu yüksek spin durumundan düşük spin durumuna gerilme kaynaklı geçişin göstergesidir. Gerilme kaldırıldığında, numune orijinal uzunluğuna geri dönmez, çünkü düşük spinden yüksek spine geçiş yüksek histerezis tarafından engellenir. Gerilmenin ikinci kez uygulanması ve kaldırılması, önemli uzunluk değişikliklerine yol açmamıştır. Son olarak, $T = 342 \text{ K}$ ve $T=351 \text{ K}$ için, geçişin sonuna yakın bir sıcaklıkta (Şekil 4.66 a. ve 4.66 c.), gerilimin ilk uygulanması küçük bir uzunluk azalmasına neden olur ve gerilimin kaldırılması ve ardından gerilim döngüsü için sadece küçük değişiklikler gözlemlenir. Ölçülen izotermal uzunluk değişiklikleri, termal etkilerle (Şekil 4.58 a.) uyumludur.

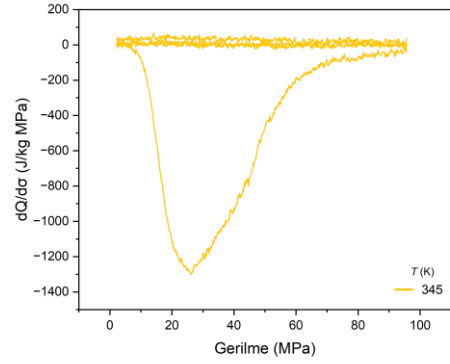
Şekil 4.67 izotermal gerilme verilerinden hesaplanan $\frac{dQ}{d\sigma}$ değerlerini vermektedir. Geçiş sıcaklığının çok üzerinde olan sıcaklıklarda ($T = 351 \text{ K}$, $T= 356 \text{ K}$ Şekil 4.67 c ve 4.67 d), uygulanan stres faz geçişini teşvik edecek kadar büyük değildir bu yüzden termal etki gözlemlenmemiştir. $T = 345 \text{ K}$ (Şekil 4.67 b) için, stresin ilk uygulanmasında belirgin bir kalorimetrik tepe noktası açıkça gözlemlenmektedir. Stresin kaldırılması ve ardışık stres döngüsü sonrasında, termal histerezis nedeniyle belirgin bir termal etki tespit edilmez. Bu sıcaklıkta elde edilen $\frac{dQ}{d\sigma}$ verileri izotermal entropi değişimini doğrudan yöntemle $\Delta S (0 \rightarrow 95 \text{ MPa}) = 135 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ hesaplamayı mümkün kılar. Şekil 4.62 (sarı kare sembol) içinde yer alan bu değer, izostres ile elde edilen sonuçlarla iyi bir uyum içindedir. Geçişin sonuna yakın sıcaklık $T=342 \text{ K}$ için (Şekil 4.64 a), ilk gerilme uygulamasında küçük bir tepe gözlemlenir ve bu, numunenin küçük bir kısmının dönüşümünü gösterir. Termal histerezis nedeniyle, gerilmenin kaldırılması ve ardından gerilimin uygulanması sırasında herhangi bir termal etki gözlemlenmemiştir.

a.

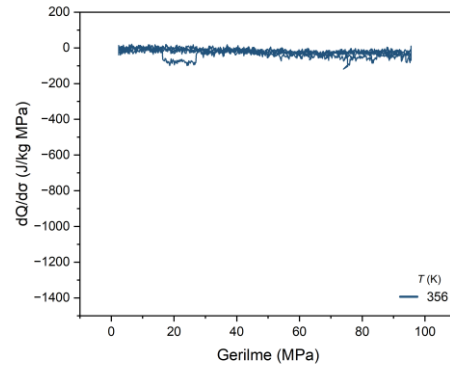
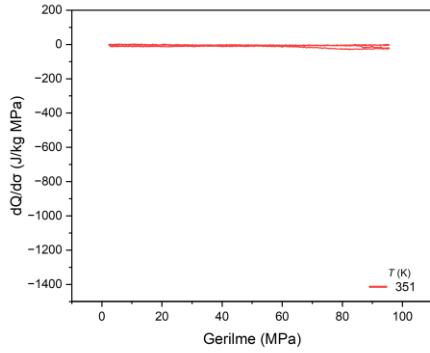
b.



c.



d.

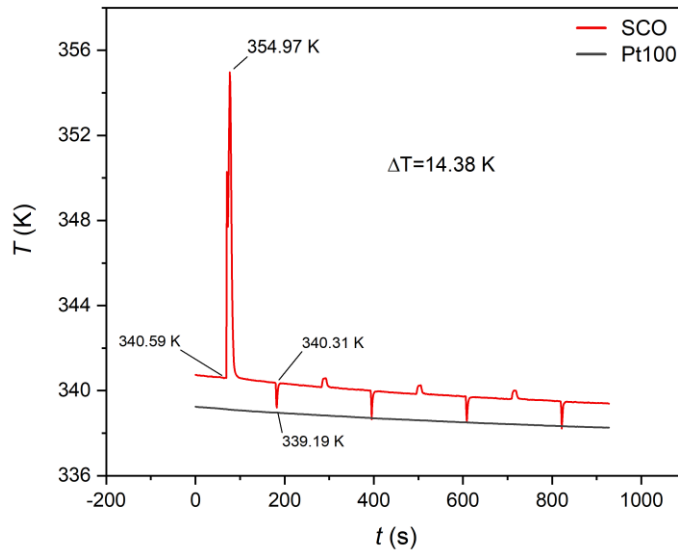


Şekil 4.67 $\text{Fe}(\text{htrz})_2(\text{trz})(\text{BF}_4)$ için uygulanan gerilmenin bir fonksiyonu olarak izotermal ısı akışları

4.5.3 Adyabatik ölçümler

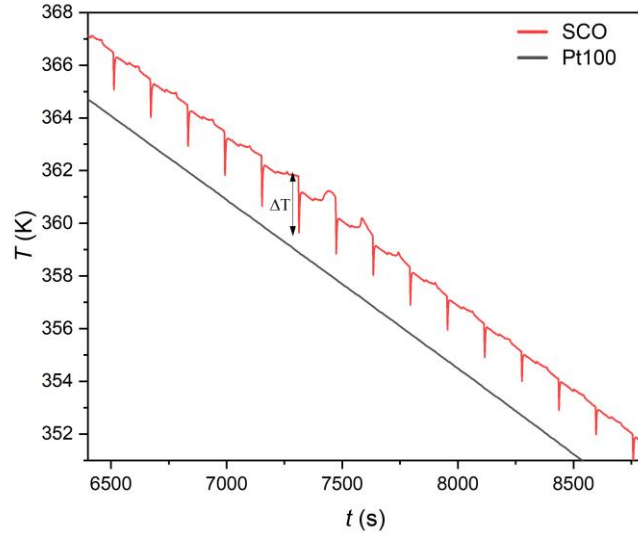
Adyabatik ölçümler iki ayrı şekilde gerçekleştirilmiştir. Her iki deneyde de kompleks herhangi bir gerilme uygulanmadan YS-DS geçiş sıcaklığına ısıtılmıştır. İlk deneyde ardından DS-YS geçiş sıcaklığına yakın sıcaklık olan 341 K' e soğutulmuştur. Bu geçiş sıcaklığında ortam (ve blok) sıcaklığı sabit tutularak yüksek gerilme hızında (16 MPa s^{-1}) 160 MPa sıkıştırma gerilimi uygulanmıştır. Uygulanan gerilme 100 saniye boyunca sabit tutulmuş ve ardından 96 MPa s^{-1} hızında çok hızlı bir şekilde kaldırılarak adyabatik koşul sağlanmıştır. Bu prosedür dört döngü halinde yapılmıştır. Elde edilen numunenin sıcaklık profili Şekil 4.68'de verilmiştir.

Gerilimin uygulanmasıyla numunenin sıcaklığında ani bir artış gözlemlenmektedir; bu, gerilimin neden olduğu YS-DS faz geçişinden kaynaklanmaktadır. 160 MPa uygulanan gerilim için adyabatik sıcaklık değişimi $\Delta T = 14,4$ K elde edilmiştir. Stresin kaldırılması ve sonraki stres döngüleri sonrasında, histerezis nedeniyle sıcaklık değişiklikleri önemli ölçüde azalmıştır.



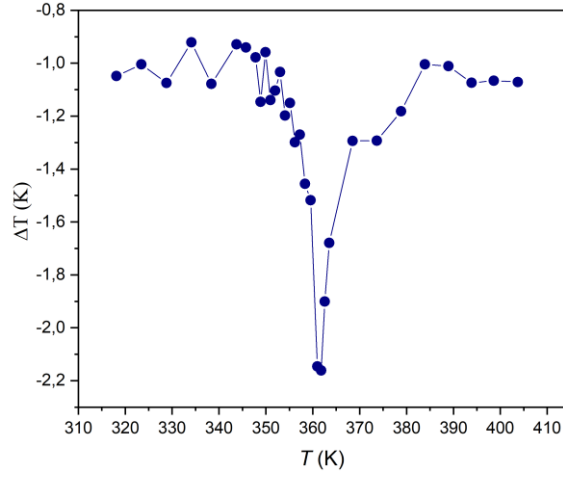
Şekil 4.68 160 MPa gerilme uygulanması/kaldırılmasına bağlı zamanın bir fonksiyonu olarak sıcaklık grafiği

İkinci adyabatik ölçümlerde, numune çok yavaş bir şekilde sürekli olarak soğutulurken gerilme döngü halinde uygulanıp kaldırılarak gerçekleştirilmiştir. Bu kez gerilme $2,5 \text{ MPa s}^{-1}$ lik bir hızda uygulanırken ve kaldırma işlemi 150 MPa s^{-1} lik hızda gerçekleştirilmiştir. Elde edilen YS-DS geçiş sıcaklığına yakın sıcaklık profili Şekil 4.66' da gösterilmektedir.



Şekil 4.69 Gerilmenin yavaşça artırılıp, hızlı bırakma işlemi sonucu zamanın bir fonksiyonu olarak sıcaklık analizi

Yüksek sıcaklıklarda gerilime uygulanması önemli bir sıcaklık artışına neden olmazken, hızlı gerilimin kaldırılması sıcaklık düşüşüne neden olur. Bu tür bir sıcaklık düşüşü, SCO geçişiyle ilgili değildir, daha çok YS durumunun termal genişmesiyle ilişkili mekanokalik etkiye bağlıdır. Spin geçiş bölgesine yaklaştıkça, gerilimin uygulanması YS-DS faz geçişi nedeniyle sıcaklık artışına neden olur. Gerilme kaldırıldığında ise kompleks soğur. Bu durumda sıcaklık düşüşü, termal genişmeyle ilişkili mekanokalik etki ile DS-YS geçişiyle ilişkili mekanokalik etkinin birleşiminden kaynaklanır. Daha düşük sıcaklıklarda (Şekil 4.69) mekanokalik etki, yalnızca DS durumunun termal genişmesinden kaynaklanır.



Şekil 4.70 Fe(htrz)₂(trz)(BF₄) için kaydedilen adyabatik sıcaklık değişiklikleri

Ölçülen adyabatik sıcaklık değişiklikleri Şekil 4.70' de verilmiştir. 95 MPa gerilme için, termal genişmeden kaynaklanan $\Delta T \sim -1$ K'dir, SCO geçişinin katkısı termal genişmeye eklendiğinde ise önemli bir artış gözlemlenmiş ve maksimum $|\Delta T| = 2,2$ K ölçülmüştür. Bu protokol için ölçülen ΔT değerlerinin tersinir değerlere karşılık geldiği dikkat çekmektedir. Özellikle, termal histerezise rağmen, gerilimin uygulanması ve kaldırılması numunenin kısmi dönüşümüne neden olmaktadır. Gerilimin kaldırılması DS'den YS'ye geçişi tetiklediği için $|\Delta T|$ 'nin tepe sıcaklık bölgesi, ısıtma sırasında SCO geçişinin (DS'den YS'ye) sıcaklık aralığıyla uyusmaktadır.

Farklı kalorik malzemeleri karşılaştırmak için kullanılan malzemenin Performans Katsayısı (COP), için tek eksenli gerilimin ilk artışına karşılık gelen verileri kullanarak hesaplanmış ve COP= 52 değeri elde edilmiştir.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Fe (II) spin crossover komplekslerinin sentezlenmesi, bu komplekslerin karakterizasyonları yapılarak koligandların ve ligandların spin crossover davranışını ve geçiş entropisini ne ölçüde değiştirildiğinin anlaşılması önemli bir araştırma konusudur. Bu bağlamda literatürde en sık rastlanan koligandlardan ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^- , SbF_6^- , NCS^- ve üç farklı ligand kullanılarak Fe (II) kompleksleri sentezlenmiştir. Bu koligandlardan, BF_4^- , PF_6^- , SbF_6^- iyonik karakteri yüksek koligandlardır ve üzerlerinde merkez iyonu ile elektron paylaşacak donörleri yoktur sadece nötralize eden bir grup olarak bulunurlar. Bu sebepten dolayı koligandlar koordinasyona katılmamış, Fe (II) merkez iyonu doğrudan ligandlarla koordinasyona girmiştir. NCS^- iyonik karakteri yüksek bir koligand değildir zengin bir π sistemine sahip olduğu için Fe (II) ile koordine olmuştur ve tek bir ligand ile koordinasyona girmiştir, bu nedenle $\text{Fe}(\text{pp})(\text{SCN})_2$ ve $\text{Fe}(\text{mpp})(\text{SCN})_2$ komplekslerinin koordinasyon küresi bozulmuş karepiramittir. NCS^- koligandı ile sentezlenen bir diğer kompleks $\text{Fe}(\text{htrz})(\text{trz})_2(\text{SCN})$ için ise tek kristal eldesi mümkün olmamıştır. Literatürde çok sık rastlanan $\text{Fe}(\text{pp})_2(\text{BF}_4)_2$ kompleksinde Fe(II) merkez iyonun oktahedral koordinasyonda olduğu bilinmektedir (Vallone vd. 2019).

1,2,4-1*H*-triazol ligandı ile sentezlenen Fe (II) komplekslerinin tamamı polimerik yapıda toz halinde elde edilmiştir, tek kristal eldesi mümkün olmamıştır ancak bu komplekslerden $\text{Fe}(\text{htrz})_2(\text{trz})(\text{BF}_4)$ ve $\text{Fe}(\text{htrz})_2(\text{trz})(\text{PF}_6)$ için daha önce literatürde P-XRD ile toplanmış ve Rietveld düzeltmesiyle elde edilmiş birim hücre boyutları verilmiştir (Grosjean vd. 2013, Palluel vd. 2021, Paliwoda vd. 2023) ancak $\text{Fe}(\text{htrz})_2(\text{trz})(\text{SCN})$ için henüz bu veriler bildirilmemiştir.

Koligandlar kristal yapıda farklı hacimde yer kapladıklarından birim hücre özelliklerini dolayısıyla spin geçişini değiştirirler. Koligandların büyüklükleri $\text{NCS}^- < \text{BF}_4^- < \text{ClO}_4^-$ $\text{PF}_6^- < \text{SbF}_6^-$ şeklinde sıralanır, NCS^- bu sıralamada nispeten en bazik ve koordinatif anyondur. Tetrazol sisteminde koordine olan Fe(II) spin crossover bileşiklerinin küçük hacimli koligandlarla olan kompleksleri daha düşük geçiş sıcaklıklarda, nispeten daha

büyük hacimlilerle olan kompleksleri ise daha yüksek sıcaklıklarda spin geçişi gösterdiği bilinmektedir (Huber vd. 2025). Ancak elde ettiğimiz sonuçlarda kullanılan ligandlar için anyon boyutunun spin geçiş sıcaklığı üzerine doğrudan etkisi gözlemlenmemiştir (Çizelge 5.1).

pp (2,6-Bis(pirazol-1-il)piridin) ligandı ile sentezlenen $\text{Fe(pp)}_2(\text{BF}_4)_2$ kompleksinin ısıtma esnasında $T_{1/2} = 260$ K'de soğutma esnasında ise $T_{1/2} = 257$ K' de spin geçişi gösterdiği daha önceden bilinmektedir (Vallone vd. 2019). Farklı koligandlar kullanılarak, koligandların spin geçiş sıcaklığına ve entropisine etkisi araştırılmış ve sonuçta BF_4 'ten daha büyük hacimli anyonlarla olan kompleksler $\text{Fe(pp)}_2(\text{PF}_6)_2$ için spin geçişi $T_{1/2} = 406$ ve 396 K e yükselmiş $\text{Fe(pp)}_2(\text{SbF}_6)_2$ ile spin geçişi çalışılan sıcaklık aralığında DSC cihazı ile gözlenilemeyecek bir aralığa kaymış ve geçiş entropilerinde düşük gözlemlenmiştir.

Çizelge 5.1 Komplekslerin ölçülen spin geçiş sıcaklıkları, geçiş entropileri ve histerisiz değerleri

Kompleks adı	$T_{1/2}$ (DS-YS) (K)	$T_{1/2}$ (YS-DS) (K)	ΔS (DS-YS) (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	ΔS (YS-DS) (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	T_{his} (K)
Fe(pp)(SCN)_2	-	-	-	-	-
$\text{Fe(pp)}_2(\text{PF}_6)_2$	406	396	6.68	6.51	10
$\text{Fe(pp)}_2(\text{SbF}_6)_2$	-	-	-	-	-
$\text{Fe(pp)}_2(\text{BF}_4)_2$	260	257	91.56	92.52	3
Fe(mpp)(SCN)_2	-	-	-	-	-
$\text{Fe(mpp)}_2(\text{PF}_6)_2$	259	257	5.91	4.82	2
$\text{Fe(mpp)}_2(\text{SbF}_6)_2$	-	-	-	-	-
$\text{Fe(mpp)}_2(\text{BF}_4)_2$	390	307	59.08	40.53	83
$\text{Fe(mpp)}_2(\text{ClO}_4)_2$	407	323	57.94	84.64	84
$\text{Fe(htrz)}_2(\text{trz})(\text{SCN})$	295	288	17.30	16.90	7
$\text{Fe(htrz)}_2(\text{trz})(\text{PF}_6)$	252	263	63.21	57.98	11
$\text{Fe(htrz)}_2(\text{trz})(\text{SbF}_6)$	-	-	-	-	-
$\text{Fe(htrz)}_2(\text{trz})(\text{BF}_4)$	380	338	161	176	42

Liganda eklenen metil gruplarının sterik etkiyi arttırması dolayısıyla ligand rijitliğini etkilemesinin spin geçişinin yüksek sıcaklığa kaymasına sebep olduğu bildirilmiştir

(Bartual-Murgui vd. 2017). Bu tez çalışmasında pp (2,6-Bis(pirazol-1-il)piridin) ligandındaki tek pirazol halkasının 3,5-dimetil pirazol ile değiştirilerek yeni asimetrik ligand elde edilmiş, spin geçiş sıcaklığı ve entropisi araştırılmıştır. Nispeten daha küçük hacimli anyonlar ile sentezlenen Fe (II) kompleksleri $\text{Fe(mpp)}_2(\text{BF}_4)_2$ ve $\text{Fe(mpp)}_2(\text{ClO}_4)_2$ için geçiş sıcaklıkları ve entropileri sırasıyla ısıtma yönünde $T_{1/2} = 390 \text{ K}$, $T_{1/2} = 407 \text{ K}$, soğutma sırasında $T_{1/2} = 307 \text{ K}$, $T_{1/2} = 323 \text{ K}$ ve $\Delta S_{\text{YS}} = 59,08 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$, $\Delta S_{\text{YS}} = 57,94 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$, $\Delta S_{\text{DS}} = 40,53 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$, $\Delta S_{\text{DS}} = 84,64 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ değerleri elde edilmiştir. Bu iki kompleks için kooperativitenin bir ölçütü olan termal histerisis değerleri oldukça yüksek 83 K ve 84 K'dir. Daha hacimli bir anyon barındıran $\text{Fe(mpp)}_2(\text{PF}_6)_2$ kompleksi için spin geçişi ısıtma yönünde $T_{1/2} = 259 \text{ K}$ soğutma sırasında $T_{1/2} = 257 \text{ K}$ ve $\Delta S_{\text{YS}} = 5,91 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$, $\Delta S_{\text{DS}} = 4,82 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ölçülmüştür. $\text{Fe(mpp)}_2(\text{SbF}_6)_2$ için çalışılan sıcaklık aralığında yüksek spinlidir ve spin geçişi gözlenmemiştir. Bu kompleksin XRD deneyleri tamamlanmadığı için kompleksin yapısı doğrultusunda geçiş sıcaklığını tahmin etmek mümkün değildir ancak SbF_6^- koligandının PF_6^- koligandından daha hacimli bir anyon olması daha düşük sıcaklıklarda eksik veya kademeli spin geçişi gösterebileceği doğrultusundadır.

1,2,4-*IH*-triazol ile hazırlanan Fe (II) kompleksleri çok uzun zamandır bilinmektedir, bu komplekslerin neredeyse hepsi SCO özelliğe sahiptir. 1,2,4-*IH*-triazol ligandı ile sentezlenen komplekslerde Fe (II) iyonları FeN_6 oktahedral koordinasyon merkezindedir. Ligandlar köprüleyici olarak davranır ve μ köprüleri metal merkezlerini birbirine bağlarak 1D zincir yapı gözlenir. Bu bağlantı, spin geçişinin kristal yapıda kooperatif olarak yayılmasına neden olur. Bu kooperatiflik $\text{Fe(htrz)}_2(\text{trz})(\text{BF}_4)$ kompleksi için 42 K, $\text{Fe(htrz)}_2(\text{trz})(\text{PF}_6)$ kompleksinde 11 K ve son olarak $\text{Fe(htrz)}_2(\text{trz})(\text{SCN})$ kompleksinde 7 K histerisize sebep olmuştur. Spin crossover bileşiklerde spin geçişine renk değişiminin (termokromizm) eşlik ettiği bilinmektedir (Gütlich vd. 2013). $\text{Fe(htrz)}_2(\text{trz})(\text{BF}_4)$ için düşük spinden yüksek spine geçişte mor renkten beyaz renge dönüşüm daha önce bildirilmiştir. $\text{Fe(htrz)}_2(\text{trz})(\text{PF}_6)$ ve $\text{Fe(htrz)}_2(\text{trz})(\text{SbF}_6)$ oda sıcaklığında beyaz renkte elde edilmiştir. $\text{Fe(htrz)}_2(\text{trz})(\text{SbF}_6)$ için çalışılan sıcaklık aralığında faz geçişi gözlenmemiştir, kompleks yüksek spinlidir.

Spin crossoverlarda termokromizm ve koligandın etkisi göz önünde bulundurulduğunda geçişin çok daha düşük sıcaklıkta olabileceği tahmin edilmektedir.

Literatürde henüz yayınlanmamış bu tez çalışmasında sentezlenmiş spin crossover komplekslerden $\text{Fe(mpp)}_2(\text{BF}_4)_2$ ve $\text{Fe(mpp)}_2(\text{ClO}_4)_2$ kompleksleri için oldukça yüksek spin geçiş entropileri elde edilmiştir. Ayrıca bu komplekslerin 83 K ve 84 K'lik bir histerisise sahip olması, bilgi depolama, anahtarlama ve sensör teknolojilerinde kullanılmasını ilgi çekici kılmaktadır (Linares vd. 2012).

SCO kompleksleri, mükemmel barokalorik malzemeler olarak bilinmektedir bu sebeple, tek eksenli gerilme altındaki yüksek spin geçiş entropi değerine sahip $\text{Fe(htrz)}_2(\text{trz})(\text{BF}_4)$ 'ün mekanokalorik davranışının barokalorik davranışlarla karşılaştırılması ve COP değerinin belirlenmesi literatürde yaygın olmayan özgün bir araştırma konusudur.

Mekanokalorik ölçümler sonucu $\text{Fe(htrz)}_2(\text{trz})(\text{BF}_4)$ kompleksi için ölçülen $|\Delta S_{\text{mKE}}|$ ve ΔT_{mKE} değerleri, nispeten düşük uygulanan gerilmede bile oldukça yüksektir. Bu sonuçlar, tek eksenli basınç yükü altında neopentilglikol (NPG) plastik kristalinin mekanokalorik etkisi ile karşılaştırılabilir niteliktedir. NPG için mekanokalorik entropi değişimi değerleri bildirilmemiş olsa da 231 MPa uygulandığında ve kaldırıldığında sırasıyla $\Delta T_{\text{mKE}} = 20,8 \text{ K}$ ve $-16,7 \text{ K}$ adyabatik sıcaklık değişiklikleri bildirilmiştir (Qian vd. 2024). Bu değer $\text{Fe(htrz)}_2(\text{trz})(\text{BF}_4)$ kompleksi için 95 MPa yük uygulandığında $\Delta T_{\text{mCE}} = 14,4 \text{ K}$ 'dir. Bu çalışmayı çekici ve NPG sonuçları ile kıyaslanabilir tutan kullanılan özel yapım cihazın termal tepki süresinin önemli ölçüde daha kısa olmasıdır. NPG için yük uygulandıktan veya kaldırıldıktan sonra termal stabil süresi 1000 ila 1500 saniye arasında değişirken, $\text{Fe(htrz)}_2(\text{trz})(\text{BF}_4)$ kompleksinin sıcaklığı sadece 30 saniye içinde başlangıç seviyesine geri dönmektedir (bkz. Şekil). Bu hızlı tepki, gelecekteki soğutma cihazlarında yüksek çalışma frekansına olanak sağlayabilir. Burada düşük uygulanan gerilme değerleri (95 MPa) için bulunan $|\Delta S_{\text{mCE}}| = 130 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ değerinin, kalorik malzemeler için en yüksek değerler arasındadır (Sun vd. 2025). Ancak $\text{Fe(htrz)}_2(\text{trz})(\text{BF}_4)$ 'in spin geçişinin büyük histerezisi, mekanokalorik etkinin tersinirliğini etkilemektedir.

Bu mekanokalorik sonuçlar, başka bir kalorik etki olan soğutma prototiplerin temelini oluşturan şekil hafızalı alaşımlar(Ti-Ni bazlı alaşımlar) için elde edilen elastokalorik sonuçlarıyla, bildirilen en yüksek değerler 700 MPa gerilme altında $|\Delta S_{eCE}| = 45 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ve $|\Delta T_{eCE}| = 31,5 \text{ K}$ gösteren Ni-Mn-Ti alaşımı ile karşılaştırılabilecek ölçüdedir (Cong vd. 2019). SCO malzemesi için Ti-Ni bazlı alaşımların değerlerinden neredeyse üç kat daha büyük olan ($|\Delta S_{mCE}| = 130 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$) izotermal entropi değişiklikleri bulunmuştur.

$\text{Fe}(\text{htrz})_2(\text{trz})(\text{BF}_4)$ kompleksinde mekanokalorik etki için hesaplanan 52 COP değeri barokalorik malzemeler için bildirilen en iyi değerlere yakındır ve referans elastokalorik malzemeler (Ni-Mn-Ti için COP ~ 25, Ti-Ni için COP = 3-5 ve Cu-Zn-Al için COP =5-6) için bildirilen değerlerden önemli ölçüde yüksektir (Moya vd. 2015, Elsayad vd. 2025).

SCO komplekslerin birçok kalorik malzemeye göre daha büyük entropi değişimi, kalorik malzeme ile ısı eşanjörleri arasında daha fazla ısı transferine olanak sağlar, cihaz önemli ölçüde daha düşük gerilme seviyelerinde çalışabilir, böylece gerekli çalışma gücü azalır. Ayrıca, düşük gerilmenin kullanılması, aynı malzemeyi kullanan barokalorik cihazlara kıyasla daha ince sınırlama duvarlarının kullanılmasına olanak tanır. Bu duvarlar, ısı transfer oranlarını artıran ve daha yüksek çalışma frekanslarına olanak tanıyan, yüksek ısı iletkenliğine sahip malzemelerden yapılabilir.

Tek eksenli 95 MPa bir gerilme ile $\text{Fe}(\text{htrz})_2(\text{trz})(\text{BF}_4)$ spin crossover kompleksinde izotermal entropi değişimi $\Delta S_{mCE} = -130 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ve adyabatik sıcaklık değişimi $\Delta T_{mCE} = 6,8 \text{ K}$, devasa mekanokalorik etki ortaya çıkmıştır. Bu değerler, elastokalorik malzemeler için bildirilen değerlere oranla daha yüksektir ve daha düşük uygulanan gerilmelerde elde edilmektedir. İncelenen kompleks içindeki SCO geçişiyle ilişkili büyük gizli ısı, devasa mekanokalorik entropi ve sıcaklık değişikliklerine yol açarken, termal histerezisin varlığı mekanokalorik etkisinin tersinirliğini tehlikeye atmaktadır. Bununla birlikte, burada gösterilen mekanokalorik ve barokalorik etkiler arasındaki paralellik, düşük uygulanan gerilmelerde iyi bir tersinirliğin, düşük histerezis geçişleri sergileyen SCO komplekslerinde bulunabileceğini göstermektedir (Romanini vd. 2021).

Bu, gelecekteki araştırmaların konusu olacaktır. Bu tez çalışması tek eksenli yükün barokalorik malzemelerde yüksek entropi ve sıcaklık değişikliklerini ortaya çıkarabileceğini göstermektedir. Teknik açıdan bakıldığında, tek eksenli yk uygulamak, hidrostatik basınç uygulamaktan çok daha basittir. Bu sonuçlar, basit ve kompakt ısıtma ve soğutma cihazlarının tasarımı ve geliştirilmesi için yeni bir yol açmaktadır. Bu tür cihazlar, sıkıştırma altında çalışan elastokalorik prototipler için geliştirilen mevcut bilgi birikiminden yararlanabilir.

KAYNAKLAR

- Abhervé, A., Clemente-León, M., Coronado, E., Gómez-García, C. J., & López-Jordà, M. (2014). A spin-crossover complex based on a 2, 6-bis (pyrazol-1-yl) pyridine (1-bpp) ligand functionalized with a carboxylate group. *Dalton Transactions*, 43(25), 9406-9409.
- Bartual-Murgui, C., Vela, S., Darawsheh, M., Diego, R., Teat, S. J., Roubeau, O., & Aromí, G. (2017). A probe of steric ligand substituent effects on the spin crossover of Fe (II) complexes. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 4(8), 1374-1383.
- Beşe, D., Gürpınar, K., Karakaya, E. U., Akca, F. G., Nazır, H., Emre, B., ... & Yaglioglu, H. G. (2025). Ultrafast high spin→ low spin photo-switching of an isolated [FeL2][BF4] 2 spin-crossover complex at room temperature. *Optical Materials*, 159, 116588.
- Bethe, H. A. (1997). Splitting of terms in crystals. In *Selected Works Of Hans A Bethe: (With Commentary)* (pp. 1-72).
- Bıyık, R. (2006). Değişik fiziksel şartlar altında yapılan geçiş metal iyon katkılındırmalarının EPR incelemesi.
- Bousseksou, A., Molnár, G., Salmon, L., & Nicolazzi, W. (2011). Molecular spin crossover phenomenon: recent achievements and prospects. *Chemical Society Reviews*, 40(6), 3313-3335.
- Brooker, S., Plieger, P. G., Moubaraki, B., & Murray, K. S. (1999). [CoII2L (NCS) 2 (SCN) 2]: the first cobalt complex to exhibit both exchange coupling and spin crossover effects. *Angewandte Chemie International Edition*, 38(3), 408-410.
- Cambi, L., & Szegő, L. (1931). Über die magnetische Susceptibilität der komplexen Verbindungen. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, 64(10), 2591-2598.
- Cambi, L., & Malatesta, L. (1937). Magnetismus und polymorphie innerer komplexsalze: Eisensalze der dithiocarbamidsäuren. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, 70(10), 2067-2078.
- Chase Jr, M. W. (1985). JANAF thermochemical tables. *J. Phys. Chem. Ref. Data*.
- Cong, D., Xiong, W., Planes, A., Ren, Y., Mañosa, L., Cao, P., ... & Wang, Y. (2019). Colossal elastocaloric effect in ferroelastic Ni-Mn-Ti alloys. *Physical review letters*, 122(25), 255703.
- Correia, T., & Zhang, Q. (2014). Electrocaloric materials. *New Generation of Coolers*, 34.

- Ewald, A. H., Martin, R. L., Sinn, E., & White, A. H. (1969). Electronic equilibrium between the 6A1 and 2T2 states in iron (III) dithio chelates. *Inorganic Chemistry*, 8(9), 1837-1846.
- Faruque, M. W., Khan, Y., Nabil, M. H., & Ehsan, M. M. (2023). Parametric analysis and optimization of a novel cascade compression-absorption refrigeration system integrated with a flash tank and a reheater. *Results in Engineering*, 17, 101008.
- Faruque, M. W., Khan, Y., Nabil, M. H., Ehsan, M. M., & Karim, A. (2023). Thermal performance evaluation of a novel ejector-injection cascade refrigeration system. *Thermal Science and Engineering Progress*, 39, 101745.
- Freedman, H. H. (1961). Intramolecular H-bonds. I. A spectroscopic study of the hydrogen bond between hydroxyl and nitrogen. *Journal of the American Chemical Society*, 83(13), 2900-2905.
- Garcia, Y., & Gülich, P. (2004). Thermal spin crossover in Mn (II), Mn (III), Cr (II) and Co (III) coordination compounds. *Spin Crossover in Transition Metal Compounds II*, 786-786.
- Gaspar, A. B., Muñoz, M. C., & Real, J. A. (2006). Dinuclear iron (II) spin crossover compounds: singular molecular materials for electronics. *Journal of Materials Chemistry*, 16(26), 2522-2533.
- Gaspar, A. B., Molnár, G., Rotaru, A., & Shepherd, H. J. (2018). Pressure effect investigations on spin-crossover coordination compounds. *Comptes Rendus Chimie*, 21(12), 1095-1120.
- Gauß, R., Homm, G., & Gutfleisch, O. (2017). The resource basis of magnetic refrigeration. *Journal of Industrial Ecology*, 21(5), 1291-1300.
- Goetzler, W., Shandross, R., Young, J., Petritchenko, O., Ringo, D., & McClive, S. (2017). *Energy savings potential and RD&D opportunities for commercial building HVAC systems* (No. DOE/EE-1703). Navigant Consulting, Burlington, MA (United States).
- Gottschall, T., Skokov, K. P., Fries, M., Taubel, A., Radulov, I., Scheibel, F., ... & Gutfleisch, O. (2019). Making a cool choice: the materials library of magnetic refrigeration. *Advanced Energy Materials*, 9(34), 1901322.
- Gracia, D., Cuartero, V., Popescu, C., Trapali, A., Mallah, T., Boillot, M. L., ... & Evangelisti, M. (2025). Room-temperature barocaloric effect in [Fe (pap-5NO 2) 2] spin-crossover material. *Journal of Materials Chemistry A*, 13(23), 17944-17951.
- Grosjean, A., Négrier, P., Bordet, P., Etrillard, C., Mondieig, D., Pechev, S., ... & Guionneau, P. (2013). Crystal structures and spin crossover in the polymeric material [Fe (htrz) 2 (trz)](BF4) including coherent-domain size reduction effects. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2013(5-6), 796-802.

- Gütlich, P., Hauser, A., & Spiering, H. (1994). Thermal and optical switching of iron (II) complexes. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 33(20), 2024-2054.
- Gütlich, P., Garcia, Y., & Goodwin, H. A. (2000). Spin crossover phenomena in Fe (ii) complexes Dedicated to Professor FA Cotton on occasion of his 70th birthday. *Chemical Society Reviews*, 29(6), 419-427.
- Gütlich, P., & Goodwin, H. A. (2004). Spin crossover—an overall perspective. *Spin Crossover in Transition Metal Compounds I*, 1-47.
- Gütlich, P., & Goodwin, H. A. (Eds.). (2004). *Spin crossover in transition metal compounds I* (Vol. 1). Springer Science & Business Media, 6-7.
- Gütlich, P. (2007). Spin crossover in iron (II)-complexes. In *Metal Complexes* (pp. 83-195). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- Gütlich, P., Gaspar, A. B., & Garcia, Y. (2013). Spin state switching in iron coordination compounds. *Beilstein journal of organic chemistry*, 9(1), 342-391.
- Halcrow, M. A. (2013). The foundation of modern spin-crossover. *Chemical Communications*, 49(93), 10890-10892.
- Harding, D. J., Harding, P., & Phonsri, W. (2016). Spin crossover in iron (III) complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, 313, 38-61.
- Hauser, A. (2004). Ligand field theoretical considerations. *Spin Crossover in Transition Metal Compounds I*, 49-58.
- Hauser, A. (2004). Light-induced spin crossover and the high-spin→ low-spin relaxation. *Spin crossover in transition metal compounds II*, 786-786.
- Hirota, M., Murata, S., Sakurai, T., Ohta, H., & Takahashi, K. (2024). The Relationship Between Spin Crossover (SCO) Behaviors, Cation and Ligand Motions, and Intermolecular Interactions in a Series of Anionic SCO Fe (III) Complexes with Halogen-Substituted Azobisphenolate Ligands. *Molecules*, 29(22), 5473.
- Holland, J. M., McAllister, J. A., Kilner, C. A., Thornton-Pett, M., Bridgeman, A. J., & Halcrow, M. A. (2002). Stereochemical effects on the spin-state transition shown by salts of [FeL₂]²⁺ [L= 2, 6-di (pyrazol-1-yl) pyridine]. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (4), 548-554.
- Hoselton, M. A., Wilson, L. J., & Drago, R. S. (1975). Substituent effects on the spin equilibrium observed with hexadentate ligands on iron (II). *Journal of the American Chemical Society*, 97(7), 1722-1729.
- Huang, S., Yu, H., Zhang, M., Qu, H., Wang, L., Zhang, C., ... & Zhang, X. (2023). Advances, challenges and outlooks in frost-free air-source heat pumps: A comprehensive review from materials, components to systems. *Applied Thermal Engineering*, 234, 121163.

- Huber, M., Schöbinger, M., Stöger, B., Reissner, M., & Weinberger, P. (2025). T 1/2 Tuning in a Synergistic BODIPY-Tetrazole Fe (II) Spin Crossover-Photoluminescence System via Counterion Variation. *Crystal Growth & Design*, 25(21), 8875-8885.
- Jameson, D. L., & Goldsby, K. A. (1990). 2, 6-bis (N-pyrazolyl) pyridines: the convenient synthesis of a family of planar tridentate N3 ligands that are terpyridine analogs. *The Journal of Organic Chemistry*, 55(17), 4992-4994.
- Khan, Y., Faruque, M. W., Nabil, M. H., & Ehsan, M. M. (2023). Ejector and vapor injection enhanced novel compression-absorption cascade refrigeration systems: a thermodynamic parametric and refrigerant analysis. *Energy Conversion and Management*, 289, 117190.
- Kitanovski, A. (2020). Energy applications of magnetocaloric materials. *Advanced Energy Materials*, 10(10), 1903741.
- Klaeui, W., Eberspach, W., & Guetlich, P. (1987). Spin-crossover cobalt (III) complexes: steric and electronic control of spin state. *Inorganic Chemistry*, 26(24), 3977-3982.
- Knoll, C., Müller, D., Seifried, M., Giester, G., Welch, J. M., Artner, W., ... & Weinberger, P. (2018). Cooperativity in spin crossover materials as ligand's responsibility—investigations of the Fe (ii)–1, 3-bis ((1 H-tetrazol-1-yl) methyl) bicyclo [1.1. 1] pentane system. *Dalton Transactions*, 47(16), 5553-5557.
- König, E., Ritter, G., & Kulshreshtha, S. K. (1985). The nature of spin-state transitions in solid complexes of iron (II) and the interpretation of some associated phenomena. *Chemical Reviews*, 85(3), 219-234.
- König, E. (1987). Structural changes accompanying continuous and discontinuous spin-state transitions. *Progress in inorganic chemistry*, 527-622.
- Ksenofontov, V., Gaspar, A. B., Levchenko, G., Fitzsimmons, B., & Gütlich, P. (2004). Pressure effect on spin crossover in [Fe (phen) 2 (NCS) 2] and [CrI2 (depe) 2]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(23), 7723-7727.
- Lefter, C., Tan, R., Tricard, S., Dugay, J., Molnar, G., Salmon, L., ... & Bousseksou, A. (2015). On the stability of spin crossover materials: From bulk samples to electronic devices. *Polyhedron*, 102, 434-440.
- Linares, J., Coddjovi, E., & Garcia, Y. (2012). Pressure and temperature spin crossover sensors with optical detection.
- Lünser, K., Kavak, E., Gürpınar, K., Emre, B., Atakol, O., Stern-Taulats, E., ... & Mañosa, L. (2024). Elastocaloric, barocaloric and magnetocaloric effects in spin crossover polymer composite films. *Nature communications*, 15(1), 6171.

- Lünser, K., Salazar Mejía, C., Gottschall, T., Gürpınar, K., Atakol, O., Kavak, E., ... & Mañosa, L. (2025). Magnetocaloric effects in the prototype spin crossover complex $[\text{Fe}(\text{L})_2](\text{BF}_4)_2$ in pulsed magnetic fields. *APL Materials*, 13(1).
- Mañosa, L., Planes, A., & Acet, M. (2013). Advanced materials for solid-state refrigeration. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(16), 4925-4936.
- Mañosa, L., & Planes, A. (2017). Materials with giant mechanocaloric effects: cooling by strength. *Advanced Materials*, 29(11), 1603607.
- Mikami, M. A. M. I., Konno, M. I. C. H. I. K. O., & Saito, Y. O. S. H. I. H. I. K. O. (1980). The structures of high-spin (298, 150 K) and low-spin (90 K) states and the spin phase-transition mechanism of a spin crossover complex; tris (α -picolylamine) iron (II) chloride–ethanol. *Structural Science*, 36(2), 275-287.
- Molenbroek, E., Smith, M., Surmeli, N., Schimschar, S., Waide, P., Tait, J., & McAllister, C. (2015). Savings and benefits of global regulations for energy efficient products. A “cost of non-world” study [Internet] European Commission, Directorate-General for Energy.
- Moya, X., Kar-Narayan, S., & Mathur, N. D. (2014). Caloric materials near ferroic phase transitions. *Nature materials*, 13(5), 439-450.
- Moya, X., Defay, E., Heine, V., & Mathur, N. D. (2015). Too cool to work. *Nature physics*, 11(3), 202-205.
- Müller, E. W., Spiering, H., & Gülich, P. (1982). Spin transition in $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ and $[\text{Fe}(\text{bipy})_2(\text{NCS})_2]$: Hysteresis and effect of crystal quality. *Chemical Physics Letters*, 93(6), 567-571.
- Nair, B., Usui, T., Crossley, S., Kurdi, S., Guzmán-Verri, G. G., Moya, X., ... & Mathur, N. D. (2019). Large electrocaloric effects in oxide multilayer capacitors over a wide temperature range. *Nature*, 575(7783), 468-472.
- Paliwoda, D., Vendier, L., Getzner, L., Alabarse, F., Comboni, D., Martin, B., ... & Bousseksou, A. (2023). Elastic Properties of the Iron (II)–Triazole Spin Crossover Complexes $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2\text{trz}]\text{BF}_4$ and $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{SO}_4$. *Crystal Growth & Design*, 23(3), 1903-1914.
- Palluel, M., El Khoury, L., Daro, N., Buffière, S., Josse, M., Marchivie, M., & Chastanet, G. (2021). Rational direct synthesis of $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)_2$ polymorphs: temperature and concentration effects. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 8(15), 3697-3706.
- Peng, H., Tricard, S., Félix, G., Molnár, G., Nicolazzi, W., Salmon, L., & Bousseksou, A. (2014). Re-appearance of cooperativity in ultra-small spin-crossover $[\text{Fe}(\text{pz})\{\text{Ni}(\text{CN})_4\}]$ nanoparticles. *Angewandte Chemie*, 126(41), 11074-11078.

- Pittala, N., Th  tiot, F., Triki, S., Boukheddaden, K., Chastanet, G., & Marchivie, M. (2017). Cooperative 1D triazole-based spin crossover FeII material with exceptional mechanical resilience. *Chemistry of Materials*, 29(2), 490-494.
- Real, J. A., Munoz, M. C., Andres, E., Granier, T., & Gallois, B. (1994). spin-Crossover Behavior in the Fe (tap) 2 (NCS) 2. cntdot. nCH3CN System (tap= 1, 4, 5, 8-Tetraazaphenanthrene; n= 1, 1/2). Crystal Structures and Magnetic Properties of Both Solvates. *Inorganic Chemistry*, 33(16), 3587-3594.
- Real, J. A., Gaspar, A. B., & Mu  oz, M. C. (2005). Thermal, pressure and light switchable spin-crossover materials. *Dalton Transactions*, (12), 2062-2079.
- Ridier, K., Bas, A. C., Zhang, Y., Routaboul, L., Salmon, L., Moln  r, G., ... & Bousseksou, A. (2020). Unprecedented switching endurance affords for high-resolution surface temperature mapping using a spin-crossover film. *Nature communications*, 11(1), 3611.
- Sarge, S. M., H  hne, G. W., & Hemminger, W. (2014). *Calorimetry: fundamentals, instrumentation and applications*. John Wiley & Sons.
- Scepaniak, J. J., Harris, T. D., Vogel, C. S., Sutter, J., Meyer, K., & Smith, J. M. (2011). Spin crossover in a four-coordinate iron (II) complex. *Journal of the American Chemical Society*, 133(11), 3824-3827.
- Seo, J., Braun, J. D., Dev, V. M., & Mason, J. A. (2022). Driving barocaloric effects in a molecular spin-crossover complex at low pressures. *Journal of the American Chemical Society*, 144(14), 6493-6503.
- Shah, N. K., Khanna, N., Karali, N., Park, W., Qu, Y., & Zhou, N. (2017). Opportunities for simultaneous efficiency improvement and refrigerant transition in air conditioning.
- Solomon, S., Garcia, R. R., Rowland, F. S., & Wuebbles, D. J. (1986). On the depletion of Antarctic ozone. *Nature*, 321(6072), 755-758.
- Stoufer, R. C., Busch, D. H., & Hadley, W. B. (1961). Unusual Magnetic Properties of Some SIX-CO  RDINATE Cobalt (ii) COMPLEXES1—ELECTRONIC Isomers. *Journal of the American Chemical Society*, 83(17), 3732-3734.
- Sugano, S. (2012). *Multiplets of transition-metal ions in crystals*. Elsevier.
- Sugiyarto, K. H., & Goodwin, H. A. (1994). Cooperative spin transitions in iron (II) derivatives of 1, 2, 4-triazole. *Australian Journal of Chemistry*, 47(2), 263-277.
- Sun, Y., An, S., Gao, Y., Yu, Z., Yuan, X., Ma, Z., ... & Wang, C. (2025). Materials with barocaloric effect for solid-state refrigeration. *Journal of Materials Chemistry A*.
- Takeuchi, I., & Sandeman, K. (2015). Solid-state cooling with caloric materials. *Physics today*, 68(12), 48-54.

- Tanabe, Y., & Sugano, S. (1954). On the absorption spectra of complex ions I. *Journal of the Physical Society of Japan*, 9(5), 753-766. (a)
- Tanabe, Y., & Sugano, S. (1954). On the absorption spectra of complex ions II. *Journal of the Physical Society of Japan*, 9(5), 766-779. (b)
- Tishin, A. M., & Spichkin, Y. I. (2016). *The magnetocaloric effect and its applications*. CRC Press.
- Vallone, S. P., Tantillo, A. N., Dos Santos, A. M., Molaison, J. J., Kulmaczewski, R., Chapoy, A., ... & Sandeman, K. G. (2019). Giant barocaloric effect at the spin crossover transition of a molecular crystal. *Advanced Materials*, 31(23), 1807334.
- Van Vleck, J. H. (1932). Theory of the variations in paramagnetic anisotropy among different salts of the iron group. *Physical Review*, 41(2), 208.