

**BAZI HOFMANN-TİPİ KONAK-KONUK BİLEŞİKLERİNİN
KIRMIZI-ALTI SPEKTROSKOPİSİ İLE İNCELENMESİ**

İlker Hakan BAŞ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**HAZİRAN 2006
ANKARA**

İlker Hakan BAŞ tarafından hazırlanan BAZI HOFMANN TİPİ KONAK-KONUK BİLEŞİKLERİN KIRMIZI-ALTI SPEKTROSKOPİSİ İLE İNCELENMESİ adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Yrd.Doç.Dr.Akif ÖZBAY

Tez Yöneticisi

Bu çalışma , Jürimiz tarafından Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan :

Üye :

Üye :

Üye :

Üye :

Üye :

Tarih :/...../.....

Bu tez, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygundur.

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

İlker Hakan BAŞ

**BAZI HOFMANN TİPİ KONAK-KONUK
BİLEŞİKLERİNİN KIRMIZI-ALTI SPEKTROSKOPİSİ İLE
İNCELENMESİ
(Yüksek Lisans Tezi)**

İlker Hakan BAŞ

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Haziran 2006**

ÖZET

Bu çalışmada, Hofmann-tipi M (1,5-diaminopentan) $Ni(CN)_4 \cdot G$ ($M = Co, Ni, Cd$ veya Cu ; $G = 1,2-, 1,3-, 1,4-$ diklorobenzen) konak konuk bileşikleri ilk kez elde edildi. Bu bileşikler, kırmızı-altı spektroskopi tekniği ile incelendi. Spektrum bilgilerinden bileşiklerin kristal yapılarının diğer hofmann-diam tipi konak-konuk bileşiklerinin kristal yapıları ile benzer olduğu önerilmiştir. Bileşiklerin yapısı iki boyutlu $[M- Ni(CN)_4]_{\infty}$ polimerik tabakalarından oluşmaktadır. Bileşikler içindeki ardışık tabakalar arasında köprü olan 1,5-diaminopentan trans şeklindedir. Bileşiklerin ligand frekanslarında serbest ligand molekülüne oranla daha yüksek veya alçak frekans bölgelerine kaymalar gözlenmiştir. Metale bağlı olan bu kayma molekülün iç modları ile M-N titreşimleri arasındaki mekanik çiftlenim etkisi olarak açıklandı.

Bilim Kodu : 202.1.008
Anahtar kelimeler : Hofmann-tipi konak-konuk bileşik, 1,5-diaminopentan, 1,2-, 1,3-, 1,4-diklorobenzen
Sayfa Adedi : 69
Tez Yöneticisi : Yrd.Doç.Dr.Akif ÖZBAY

**THE INVESTIGATION OF SOME HOFMANN-TYPE CLATHRATES BY
USING INFRARED SPECTROSCOPY**

(M.Sc Thesis)

İlker Hakan BAŞ

**GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
Haziran 2006**

ABSTRACT

In this study, Hofmann-type M(1,5-diaminopentane) Ni(CN)₄.G (M= Co, Ni, Cd or Cu; G= 1,2-, 1,3-, 1,4-dichlorobenzene) clathrates were prepared for the first time. These compounds were studied by using infrared spectroscopic technique. The spectral features suggest that the crystal structure of the compounds are similar in structure to the other Hofmann-diam-type clathrates. The structure of the compounds consist of the two dimensional polimeric layers of [M- Ni(CN)₄]_∞. The 1,5-diaminopentane ligand molecule bridging adjacent cyanometal complex sheets in the compounds are in a trans conformation. Several vibration modes of the ligand molecule in the clathrate compounds have upward shifts in frequency compared with the free molecule. These shifts are metal dependent and explained by the coupling of the internal modes of aromatic guest molecule with the M-N vibration.

Science Code	: 202.1.008
Keywords	: Hofmann-type clathrates, 1,5-diaminopentane 1,2-, 1,3-, 1,4-dichlorobenzene
Page Number	: 69
Adviser	: Asst.Prof.Dr.Akif ÖZBAY

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım süresince çok kıymetli bilgi ve yardımlarını eksik etmeyen beni sürekli destekleyen sayın hocam Yrd.Doç.Dr. Akif ÖZBAY ‘a teşekkür ederim.

İnfrared spektrumlarının kaydedilmesinde yardımcı olan Gazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünde görevli Uzman Şükrü KALAYCI'ya, laboratuvar çalışmalarında desteklerini esirgemeyen Gazi Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik bölümündeki tüm hocalarıma , manevi desteği ile her zaman yanımda olan değerli arkadaşım Muhterem BAYRAK’a teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmalarım süresince maddi ve manevi yardımlarını eksik etmeyen eşim Dilek BAŞ’a , babam ve annem İsmet BAŞ ve Ayşe BAŞ’a teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR	xiii
1. GİRİŞ	1
2. MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİ.....	4
2.1. Giriş	4
2.2. Kırmızı-Altı Spektroskopisi	7
2.2.1. Klasik kurama göre kırmızı-altı soğurması	8
2.2.2. Kuantum mekanik teoriye göre kırmızı-altı soğurma	9
2.3. Raman Spektroskopisi.....	10
2.3.1. Kuantum mekanik teoriye göre Raman saçılması ve Raman aktiflik.....	10
2.3.2. Klasik mekanik teoriye göre Raman saçılması ve Raman aktiflik.....	11
2.4. Molekül Simetrisi ve Titreşim Türleri	14
2.4.1. Molekül simetrisi	14
2.4.2. Titreşim türleri	17
2.4.3. Çok atomlu moleküllerin titreşimleri	19
2.5. Moleküllerin Titreşim Frekans ve Kiplerinin Tayini	20

Sayfa

2.5.1. Grup frekansları	20
2.5.2. İzotopik yerdeğiştirme	21
2.5.3. Karşılıklı çakışmama (dışarlama) ilkesi	21
2.5.4. Katıların kırmızı-altı spektrumları	21
2.5.5. Molekül titreşimleri ve mod analizi	22
2.6. Bu Çalışmada Kullanılan Moleküllerin Temel Titreşimleri	23
2.6.1. (1,5-Diaminopentan) molekülünün temel titreşimleri	23
2.6.2. $\text{Ni}(\text{CN})_4^{-2}$ iyonunun temel titreşimleri	24
2.6.3. 1,2-Diklorobenzen molekülünün temel titreşimleri	27
2.6.4. 1,3- Diklorobenzen molekülünün temel titreşimleri	28
2.6.5. 1,4- Diklorobenzen molekülünün temel titreşimleri.....	28
3. DENEYSEL ÇALIşMA	31
3.1. Örneklerin Elde Edilişi	31
3.2. $\text{M}(\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_2)\text{Ni}(\text{CN})_4$.1,2-Klorobenzen (M=Co,Ni,Cd Veya Cu) Konuk-Konak Bileşiklerinin Elde Edilişi.....	31
3.3. $\text{M}(\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_2)\text{Ni}(\text{CN})_4$.1,3-Klorobenzen (M=Co,Ni,Cd Veya Cu) Konuk-Konak Bileşiklerinin Elde Edilişi	32
3.4. $\text{M}(\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_2)\text{Ni}(\text{CN})_4$.1,4-Klorobenzen (M=Co,Ni,Cd Veya Cu) Konuk-Konak Bileşiklerinin Elde Edilişi.....	32
3.5. Kullanılan Teknik Ve Cihazlar.....	33
3.5.1. Fourier transform kırmızı-altı spektrometresi.....	33
3.5.2. Kırmızı-altı spektrumlarının kaydedilmesi.....	34
4. SONUÇ VE TARTIşMA.....	49
4.1. 1,5-Diaminopentan Molekülünün Temel Titreşimleri.....	49

Sayfa

4.2. $\text{Ni}(\text{CN})_4$ Molekölünün Temel Titreşimleri.....	53
4.3. $\text{Cu}(1,5\text{-Diaminopentan}) \text{Ni}(\text{CN})_4$ Bileşiği.....	56
4.4. Konuk Molekölün Temel Titreşimleri.....	58
4.4.1. 1,2-Diklorobenzen molekülünün temel titreşimleri.....	58
4.4.2. 1,3-Diklorobenzen molekülünün temel titreşimleri.....	59
4.4.3. 1,4-Diklorobenzen molekülünün temel titreşimleri.....	62
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	64
KAYNAKLAR.....	65
ÖZGEÇMİŞ.....	69

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Elektromagnetik spektrum bölgeleri.....	5
Çizelge 2.2. Bazı grup frekansları.....	20
Çizelge 2.3. C_{2v} nokta grubunun karakter çizelgesi.....	24
Çizelge 2.4. D_{4h} nokta grubunun karakter çizelgesi	25
Çizelge 2.5. $Ni(CN)_4^{-2}$ iyonunun indirgenebilen gösterimi.....	26
Çizelge 2.6. $Ni(CN)_4^{-2}$ iyonunun temel titreşim ve türlere göre dağılımı.....	26
Çizelge 2.7. D_{2h} nokta grubunun karakter çizelgesi	30
Çizelge 4.1. $M(1,5\text{-Diaminopentane})Ni(CN)_4$ G (Ni,Co,Cd veya Cu) (G=1,2-Diklorobenzen,) konak- konuk bileşikleri içindeki 1,5- diaminopentan molekül titreşim sayıları (cm^{-1}).....	50
Çizelge 4.2. $M(1,5\text{-Diaminopentane})Ni(CN)_4$ G (Ni,Co,Cd veya Cu) (G=1,3-Diklorobenzen,) konak- konuk bileşikleri içindeki 1,5- diaminopentan molekül titreşim sayıları (cm^{-1}).....	51
Çizelge 4.3. $M(1,5\text{-Diaminopentane})Ni(CN)_4$ G (Ni,Co,Cd veya Cu) (G=1,4-Diklorobenzen,) konak- konuk bileşikleri içindeki 1,5- diaminopentan molekül titreşim sayıları (cm^{-1}).....	52
Çizelge 4.4. $M(1,5\text{-Diaminopentane})Ni(CN)_4$ G (Ni,Co,Cd veya Cu) G= (1,2-, 1,3-, 1,4- Diklorobenzen) konak-konuk bileşikleri içindeki $Ni(CN)_4$ grubunun titreşim dalga sayıları.....	54
Çizelge 4.5. 1,2-Diklorobenzen molekülünün temel titreşimleri (cm^{-1}).....	61
Çizelge 4.6. 1,3-Diklorobenzen molekülünün temel titreşimleri (cm^{-1}).....	61
Çizelge 4.7. 1,4-Diklorobenzen molekülünün temel titreşimleri (cm^{-1}).....	63

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Hofmann α, β tipi kavite	3
Şekil 2.1. İki atomlu bir molekülün enerji diyagramı.....	6
Şekil 2.2. Rayleigh, Stokes ve anti-Stokes saçılmalarının şematik gösterimi.....	11
Şekil 2.3. Fermi rezonans olayı.....	16
Şekil 2.4. Gerilme titreşimleri.....	18
Şekil 2.5. Açık bükülme titreşimleri.....	19
Şekil 3.1. Michelson interferometresinin şematik gösterimi.....	34
Şekil 3.2. Nujol yağının kırmızı-altı spektrumu.....	35
Şekil 3.3. KBr'nin kırmızı-altı spektrumu.....	36
Şekil 3.4. 1,5-Diaminopentan molekülünün kırmızı-altı spektrumu.....	37
Şekil 3.5. Co(1,5-Diaminopentan) Ni(CN) ₄ .(1,2-Diklorobenzen) konak-konuk bileşiğinin KBr içinde kırmızı-altı spektrumu.....	38
Şekil 3.6. Ni(1,5-Diaminopentan) Ni(CN) ₄ .(1,2-Diklorobenzen) konak-konuk bileşiğinin KBr içinde kırmızı-altı spektrumu.....	39
Şekil 3.7. Cd(1,5-Diaminopentan) Ni(CN) ₄ .(1,2-Diklorobenzen) konak-konuk bileşiğinin KBr içinde kırmızı-altı spektrumu.....	40
Şekil 3.8. Cu(1,5-Diaminopentan) Ni(CN) ₄ .(1,2-Diklorobenzen) konak-konuk bileşiğinin KBr içinde kırmızı-altı spektrumu.....	41
Şekil 3.9. Co(1,5-Diaminopentan) Ni(CN) ₄ .(1,3-Diklorobenzen) konak-konuk bileşiğinin KBr içinde kırmızı-altı spektrumu.....	42
Şekil 3.10. Ni(1,5-Diaminopentan) Ni(CN) ₄ .(1,3-Diklorobenzen) konak-konuk bileşiğinin KBr içinde kırmızı-altı spektrumu.....	43
Şekil 3.11. Cd(1,5-Diaminopentan) Ni(CN) ₄ .(1,3-Diklorobenzen) konak-konuk bileşiğinin KBr içinde kırmızı-altı spektrumu.....	44

Şekil	Sayfa
Şekil 3.12. Cu(1,5-Diaminopentan) Ni(CN) ₄ .(1,3-Diklorobenzen) konak-konuk bileşiğinin KBr içinde kırmızı-altı spektrumu.....	45
Şekil 3.13. Co(1,5-Diaminopentan) Ni(CN) ₄ .(1,4-Diklorobenzen) konak-konuk bileşiğinin KBr içinde kırmızı-altı spektrumu.....	46
Şekil 3.14. Ni(1,5-Diaminopentan) Ni(CN) ₄ .(1,4-Diklorobenzen) konak-konuk bileşiğinin KBr içinde kırmızı-altı spektrumu.....	47
Şekil 3.15. Cu(1,5-Diaminopentan) Ni(CN) ₄ .(1,4-Diklorobenzen) konak-konuk bileşiğinin KBr içinde kırmızı-altı spektrumu.....	48
Şekil 4.1. Oktahedral geometriden tetragonal bozunma.....	57
Şekil 4.2. Enerji düzeylerinin gösterimi.....	57

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simge ve kısaltmalar , açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
o	Orta
m	Meta
p	Para
δ_s	Makaslama
ρ_r	Sallanma
ρ_w	Dalgalanma
ρ_t	Kıvrırma
τ	Burulma
γ	Düzlem dışı açı bükülme
δ	Açı bükülme
IR	Kırmızı-altı
Dapn	1,5-diaminopentan
5o	O-toluidine
5m	Cd(dapn) Ni(CN) ₄ .m-toluidine
5p	Cd(dapn) Ni(CN) ₄ .1,5(--p-Me(C ₆ H ₄ NH ₂))
M	Metal
L	Ligand
G	Konuk molekül

1. GİRİŞ

Konak – konuk bileşikler kafes şeklinde bir yapıya sahip olduklarından Latince “Clathratus” kelimesinden alınan ‘klatrat’ adını almıştır. İki bileşenli moleküler bir yapıdır. Bu bileşikler konuk molekül ve ana örgü olmak üzere iki bileşenden oluşur. Genellikle ana örgü atomları ile konuk molekül arasında kimyasal bir bağ yoktur. Bu sebeple konuk molekül vakum, ezme, ısıtma gibi işlemlerle veya kendiliğinden yapıdan ayrılabilirler [1-3]. Ana örgü içindeki bütün boşlukların konuk moleküller ile doldurulması gerekli değildir. Konuk moleküller ana örgüye değişik oranda girebilirler[1].

Konak- konuk bileşikler teknolojiye yaygın olarak kullanılırlar. Bunlardan bazıları deniz suyunun damıtılması, moleküler elek. olarak kimyasal saflaştırmada kötü kokuların tutulması, güneş pillerinin yapımında, kanser kemoterapisinde, izomerlerin ayrılması olarak sayılabilir [3-5].

Konak-konuk bileşikler ile ilgili ilk çalışma Hoffmann ve Küspert tarafından 1897 yılında yapılmıştır. Bu çalışmada amonyaklı nikel siyanür çözeltisine $[\text{Ni}(\text{CN})_2]$ benzen ilavesi yapıldığında $\text{Ni}(\text{CN})_2\text{NH}_3\text{C}_6\text{H}_6$ formülü ile verdikleri bir bileşiğin oluştuğunu gözlemlediler. İlk defa elde edilen $\text{Ni}(\text{CN})_2\text{NH}_3\text{C}_6\text{H}_6$ bileşiği Hoffmann-benzen konak-konuk yapısı olarak bilinir[6]. Powell ve Rayner tek kristal ile yaptıkları X-ışınları kırınım çalışmaları sonucunda bu bileşiğin kristal yapısını açıklayarak birim hücre formülünü $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4\text{C}_6\text{H}_6$ olarak vermişlerdir [2].

Hoffmann- tipi klatratların genel formülü $\text{ML}_2\text{Ni}(\text{CN})_4\text{NG}$ ($\text{M} = +2$ değerlikli geçiş metali ($\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Cd}$), ($\text{G} = \text{Benzen}, \text{dioksan}, \text{anilin}, \text{su}$ v.b.) olarak verilmiştir [7,8]. Hofmann tipi klatratlarda $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ anyonları ML_2^{2+} kationları ile çevrelenerek $\text{M-Ni}(\text{CN})_4$ polimerik tabakalarını oluşturmaktadır. NH_3 molekülleri polimerik tabakanın altında ve üstünde yer almaktadır. Bu şekildeki bir yapıda, içerisine konuk moleküllerin girmesini sağlayacak dikdörtgen prizması şeklinde boşluklar oluşmaktadır. $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ iyonundaki Nikel atomu düzgün karesel düzende

dört siyan anyonunun karbonu ile çevrilir. M atomları siyan grubunun dört azotu ve ligand molekülünün iki azotu ile çevrili oktahedral düzendedir [9]. Bu şekildeki boşluklu yapıya α tipi kavite denilmektedir. Hofmann tipi konuk-konak bileşiklerinde NH_3 yerine başka ligantlar , benzen yerine başka konuk moleküller ve Ni atomu yerine başka geçiş metalleri kullanılarak, benzer yapıda çok sayıda yeni kompleksler elde edilmiştir [6,10].

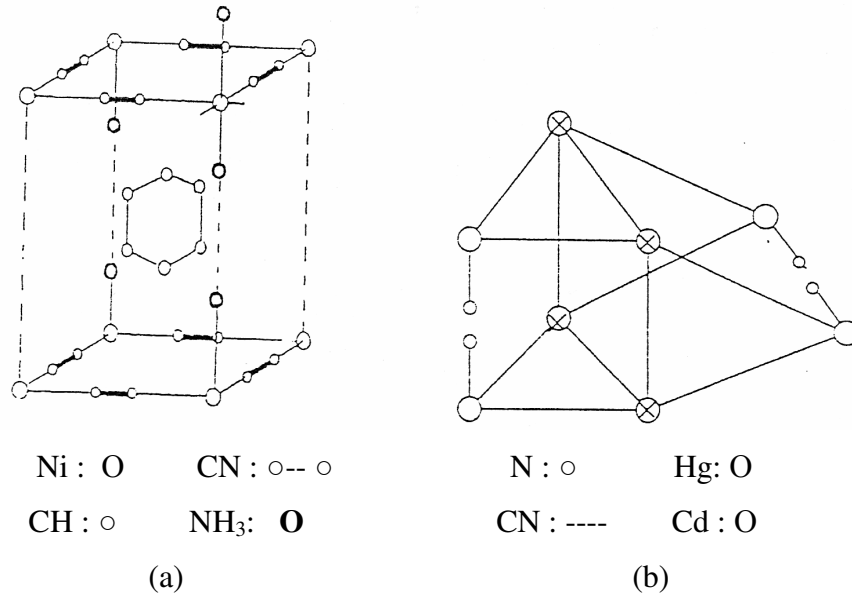
Hofmann-tipi konuk-konak yapıda,konuk moleküller ile ana örgü molekülleri Van der Walls çekim kuvveti ile bir arada tutulurlar. Konuk molekül ile ana örgü molekülleri arasında doğrudan kimyasal bir bağ yoktur. Konuk moleküller ısıtma, ezme, vakum gibi yollarla yapıdan kolayca ayrılabilirler [11].

$\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ anyonunun yapısına göre bugüne kadar sentez edilen bu tip bileşikler iki gruba ayrılmıştır; Bunlar “Hofmann tipi” (kare düzlem) ve “Td tipi” (tetrahedral) olarak bilinir[10]. X-ışınları tek kristal çalışmalarında Td tipi bileşiklerin konak yapılarında α ve β gibi iki kavite içerdiği tespit edilmiştir. α kavitesi dikdörtgen prizma şeklinde , β kavitesi köşegenler doğrultusunda kesilmiş dikdörtgen prizmanın 90° döndürülmesi ile elde edilir.

Hofmann-tipi konak konuk bileşiklerinde kare düzlem $\text{M}'(\text{CN})_4^{2-}$ ($\text{M}' = \text{Ni}, \text{Pd}$ veya Pt) anyonlarındaki CN molekülüne azot uçlarından bağlanan M ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Cd}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$ veya Cd) metalleri değişik ligandlarla polimerik tabakalar arasında dikdörtgen prizması şeklinde boşluklar oluşturur. Oluşan boşluklara α -tipi boşluğa uygun organik molekül girer.

Hofmann Td-tipi konak konuk bileşiklerinde $\text{M}'(\text{CN})_4^{2-}$ ($\text{M}' = \text{Cd}, \text{Hg}$) anyonlarına azot uçlarından bağlanan Cd metali çeşitli şelat ve ligandlarla $\text{Cd}(\text{L})\text{M}'(\text{CN})_4\text{nG}$ konak konuk yapısını oluşturur. β kavite hacminin kararsız C_6H_7 radikali oluşumunda etkili olduğu ve Hofmann tipi konuk-konak bileşiklerinin radikal vermediği ESR çalışmaları ile gösterilmiştir [12,13]. Td-tipi konak yapısının

Hofmann-tipi konuk yapılarına göre daha kararlı olduğu ve vakum, ezme, ısıtma gibi işlemlerle dahi konak yapıdan kolay ayrılmadığı gözlenmiştir [13- 15].



Şekil 1.1.(a) Hofmann, α tipi kavite. (b) Hofmann, β tipi kavite.

Bu çalışmada Hofmann- tipi bileşiklere yeni örnekler kazandırmak, bugüne kadar yapılan çalışmaları genişletmek amacıyla genel formülü $\text{M(L)Ni(CN)}_4\text{nG}$ ($\text{M}=\text{Ni,Cu,Co,Cd}$; $\text{L}=1,5$ Diaminopentan, $\text{G}=1,2$ diklorobenzen, $1,3$ -diklorobenzen, $1,4$ -diklorobenzen) olan konak konuk bileşikleri ilk defa elde edildi. Bu bileşiklerin titreşim frekans ve türleri kırmızı-altı spektroskopisi ile incelenmiştir. Hazırlanan yeni bileşiklerin kırmızı-altı spektrumları daha önceden hazırlanmış benzer konak konuk moleküllerin spektrumları ile karşılaştırılmıştır.

2. MOLEKÜL SPEKTROSKOPİSİ

2.1. Giriş

Molekül spektroskopisinde elektromanyetik ışınının madde ile etkileşmesi incelenir. Bu etkileşim sonucunda molekül simetrisi, bağ uzunluğu, molekül içi ve moleküller arası kuvvetler, elektronik dağılım, bağlar arasındaki açılar gibi moleküle ilgili bilgiler elde edilir.

Serbest bir molekülün toplam enerjisi ;

$$E_{\text{top}} = E_{\text{öteleme}} + E_{\text{nük.dönme}} + E_{\text{dönme}} + E_{\text{tit}} + E_{\text{elek}} \quad (2.1)$$

olarak yazılır.Öteleme enerjisi sürekli ve spektroskopide gözlenmez. Nükleer dönme enerjisi çok küçüktür ve ihmal edilir [16]. Buna göre serbest bir molekülün toplam enerjisi , Born- Oppenheimer yaklaşımına göre;

$$E_{\text{top}} = E_{\text{dönme}} + E_{\text{tit}} + E_{\text{elek}} \quad \text{olarak yazılabilir.} \quad (2.2)$$

Elektromagnetik ışınının molekül ile etkileşmesi sonucu molekülün enerji düzeyleri arasında geçişler olur. Elektromagnetik ışınının enerjisinin şiddetine bağlı olarak bu geçişler değişik spektrum bölgelerine ayrılmıştır (Çizelge 2.1) [17].

Maddenin elektromagnetik dalga ile etkileşimi sonucunda madde tarafından soğurulan ve salınan enerji;

$$\Delta E = h\nu = E_1 - E_0 \quad \text{bağıntısı ile verilir.} \quad (2.3)$$

ΔE = Molekülün iki kuantize enerji farkı

h = Planck sabiti

ν = Elektromagnetik dalganın frekansı

Soğurulan ışınının moleküller üzerine etkisi ile molekülün dönü , titreşim ve elektronik spektrumu hakkında bilgi elde edilir [18].

Molekülün morötesi ve görünür bölge spektrumu , molekülün dış kabuğundaki bağ elektronlarından birinin , bir üst elektronik enerji seviyesine geçmesiyle açıklanır. Elektronik seviyesindeki geçişler sırasında molekülün titreşim ve dönü seviyeleri de değişebileceğinden elektronik spektrum üzerine binmiş titreşim- dönü yapısı da incelenebilir (Şekil2.1.) [19].

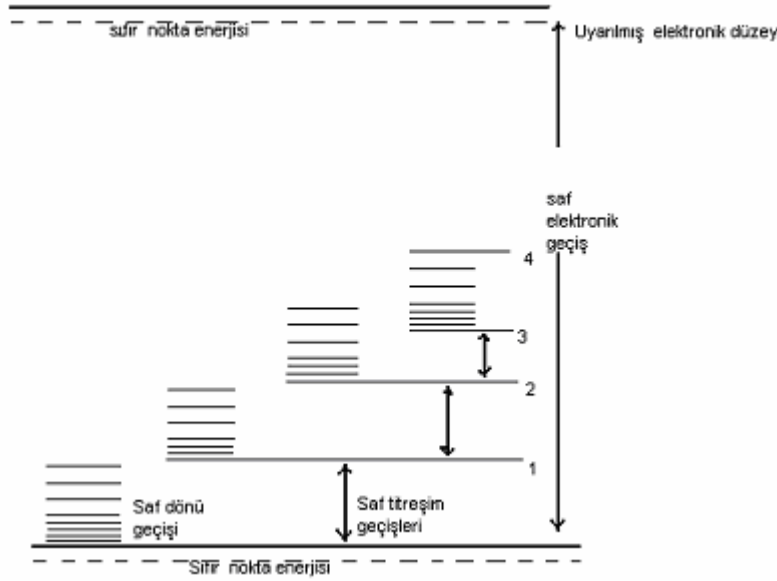
Dönme olayı 10^{-10} s , titreşim hareketi 10^{-12} s sürede tamamlanırken , elektronik geçiş hareketi yaklaşık 10^{-15} s'de tamamlanır. Bir molekülün $E_{\text{dönme}}$, E_{tit} , E_{elek} enerjileri birbirinden farklı büyüklüktedir.

$$\Delta E_{\text{elek}} \approx \Delta E_{\text{tit}} \times 10^3 \approx \Delta E_{\text{dönme}} \times 10^6 \text{ ile verilir.} \quad (2.4)$$

Moleküllerin saf dönü geçişleri mikrodalga spektroskopisi ile incelenir. (1 cm^{-1} ile 10^2 cm^{-1} dalga sayısı aralığında). Titreşimsel enerji düzeyleri arasındaki geçişler Kırmızı-altı ve Raman spektroskopisi ile incelenir ($10^2 \text{ cm}^{-1} - 10^4 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında).

Çizelge 2.1. Elektromagnetik spektrum bölgeleri.

Bölge	Dalga boyu	Spektroskopi türü
Radıo dalgaları	$10^{-2} - 10^0$	NMR VE NQR
Mikrodalga	$10^{-3} - 10^{-2}$	ESR VE Moleküler Dönme
Kırmızı-altı	$10^{-5} - 10^{-4}$	Moleküler Dönme ve Titreşim
Görünür-Morötesi	$10^{-6} - 10^{-5}$	Elektronik Geçişler (dış e^-)
X- ışınları	$10^{-9} - 10^{-7}$	Elektronik Geçişler (iç e^-)
γ - ışınları	$10^{-11} - 10^{-9}$	Nükleer Geçişler



Şekil 2.1 İki atomlu bir molekülün enerji diyagramı.

- 1) Radyo dalgaları bölgesi :Elektron veya çekirdeğin spininin işaret değiştirmesinden kaynaklanan enerji değişimleri bu bölgede spektrum verir.
- 2) Mikrodalga bölgesi : Molekülün dönme enerjileri arasındaki geçişler bu bölgede spektrum verir. ESR çalışmaları bu bölgede yapılır. Çiftlenmemiş elektrona sahip sistemlerin manyetik özelliklerindeki değişimler incelenir.
- 3) Kırmızı-altı bölgesi : Molekülün titreşim ve dönme enerji seviyeleri arasındaki geçişler, yani titreşim frekansları IR bölgesinde spektrum verir.
- 4) Görünür ışık ve mor ötesi (u.v) bölgesi : Bir molekül veya atomda dış kabuktaki geçişler bu bölgede spektrum verir.
- 5) x- ışınları bölgesi : Bir atomun veya molekülün iç orbitallerindeki elektron geçişleri bu bölgede incelenir.

6) γ - ışınları bölgesi : Çekirdekteki enerji seviyeleri arasındaki geçişler bu bölgede incelenir. Bu geçişteki enerji çok büyüktür. Uyarılmış çekirdek mikrosaniye gibi kısa sürede enerjisini kaybeder ve temel hale döner. Kaybedilen bu enerji yüksek frekanslıdır.

Molekülün dönme enerji seviyelerinin , elektronik ve titreşim enerji düzeylerine göre birbirine çok yakın olmasından ötürü bu seviyeler arasındaki geçişler daha düşük frekanslarda olur.

Moleküllerin saf dönme geçişleri mikrodalga spektroskopisi ile incelenir ve bu bölge 1 cm^{-1} - $100\mu\text{m}$ aralığındadır. Titreşim enerji seviyeleri arasındaki geçişler daha yüksek frekanslarda 100 cm^{-1} - 10^4 cm^{-1} aralığında gözlenir ve bu geçişler kırmızı-altı ve Raman spektroskopisi ile incelenir. Moleküllerin elektronik enerji seviyeleri arasındaki geçişler ise görünür veya morötesi spektroskopisi ile incelenir.

2.2. Kırmızı-Altı Spektroskopisi

Kırmızı-altı spektroskopisinde ; örnek madde kırmızı-altı bölgede tüm frekansları içerecek şekilde elektromagnetik dalga ile ışınlanır, geçen veya soğurulan ışın incelenir [20,21]. Kırmızı-altı spektroskopisi dalga boyuna bağlı olarak yakın, orta ve uzak kırmızı-altı bölge olmak üzere üç bölgeye ayrılır.

1) Yakın kırmızı-altı bölge : Bu bölgede molekül titreşim frekanslarının üst ton ve harmonikleri gözlenir . Dalga boyu $0,7\mu\text{m} - 2,5\mu\text{m}$ ($14000 - 4000\text{ cm}^{-1}$) arasındadır.

2) Orta kırmızı- altı bölge : Çoğu moleküllerin titreşimleri bu bölgeye düşer. Dalga boyu $2,5\mu\text{m} - 25\mu\text{m}$ ($4000 - 400\text{ cm}^{-1}$) arasındadır.

3) Uzak kırmızı-altı bölge : Ağır atomların titreşim frekansları ve örgü titreşimi incelenir. Dalga boyu $25\mu\text{m}-500\mu\text{m}$ ($400-20\text{ cm}^{-1}$) arasındadır.

Kırmızı-altı bölgedeki titreşimlerle ilgili soğurma iki kuramda incelenir;

2.2.1 Klasik kurama göre kırmızı-altı soğurması

Kırmızı-altı spektroskopisi maddeye gelen ışının soğurulması ile ilgilidir. Molekülün elektrik dipolü μ bir vektördür ve kartezyen koordinat sisteminde üç bileşeni vardır. Bir sistem yayımlayabildiği frekansa eşdeğerde , başka bir frekansı soğurabilir. Molekülün ν frekanslı bir ışın yayabilmesi veya soğurabilmesi için , elektrik dipol momentini μ 'nın bu frekansta titreşim yapabilmesi gerekir. Molekülün μ dipol momentinin (denge konumu civarında) Taylor serisine açılımı;

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum [(\partial \vec{\mu} / \partial Q_k)_0 Q_k] + \frac{1}{2} \sum [(\partial^2 \vec{\mu} / \partial Q_k^2)_0 Q_k^2] + \dots \text{daha yüksek mertebeden terimler} \quad (2.5)$$

Basit harmonik yaklaşımda , molekülün dipol momentini Q titreşim (normal) koordinatların fonksiyonudur. Bu eşitlikte k ; bütün titreşim koordinatları üzerinden toplamı göstermektedir. Küçük genlikli salınımlar için eş.2.5'de ilk iki terim alınıp, yüksek mertebeden terimler ihmal edilirse μ elektriksel dipol moment vektörü;

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum [(\partial \vec{\mu} / \partial Q_k)_0 Q_k] \quad (2.6)$$

şeklinde yazılabilir [22].

Eş.2.6'ya göre molekülün bir ν_k frekanslı titreşiminin kırmızı-altı aktif olabilmesi için o molekülün elektriksel dipol momentindeki değişimin sıfırdan farklı olması gerekir [22].

$$(\partial \mu_i / \partial Q_k)_0 \neq 0 \quad (i = x, y, z) \quad (2.7)$$

2.2.2. Kuantum mekanik teoriye göre kırmızı-altı soğurma

$\psi^{(n)}$ ve $\psi^{(m)}$ dalga fonksiyonları ile verilen n ve m iki titreşim enerji düzeyi arasında geçiş olabilmesi için ışıının μ_{mn} geçiş dipol momentinin bileşenlerinden en az birinin sıfırdan farklı olması gerekir [23].

$$\vec{\mu}_{mn} = \int \psi_n^* \vec{\mu} \psi_m d\tau \quad (2.8)$$

ψ_m : Taban enerji durumundaki titreşim dalga fonksiyonu

$d\tau$: Hacim elemanı

μ : Elektriksel dipol moment operatörü

İki titreşim enerji düzeyi arasındaki ; m düzeyinden n düzeyine geçiş olasılığı

$|\vec{\mu}_{mn}|^2$ ile doğru orantılıdır [21,24,25].

Eş. 2.6'daki μ değeri, Eş. 2.8'de yazılırsa ;

$$\vec{\mu}_{nm} = \vec{\mu}_0 \int \psi^{(n)} \psi^{(m)} d\tau + \sum \{ (\delta \vec{\mu} / \delta Q_k)_0 \int \psi^{(n)} Q \psi^{(m)} d\tau \} \quad (2.9)$$

elde edilir. İlk terimdeki $\psi^{(n)}$ ve $\psi^{(m)}$ ortogonal olduğundan ($m \neq n$) bu terim sıfır olur. Eşitliğin sağ tarafındaki ikinci terimdeki integral ifadesinin sıfırdan farklı olması gerekir.

Normal modların titreşim dalga fonksiyonları ile simetrileri , nokta grubunun aynı indirgenemez gösterimine temel oluştururlar. Bu sebeple integralin değerini bulmak için, dalga fonksiyonları yerine simetrilerinden yararlanılabilir [26]. İntegral ifadesine , herhangi bir simetri işlemi uygulandığında değişmemesi gerekir.

Sonuç olarak;

$$\vec{\mu}_{nm} = (\delta \vec{\mu} / \delta Q_k)_0 \int \psi^{(n)} Q \psi^{(m)} d\tau \neq 0 \quad (2.10)$$

elde edilir.

Eş. 2.10'da $\mu_{nm} \neq 0$ olması durumunda geçiş vardır. Bir temel geçişin kırmızı-altı aktif olabilmesi için μ dipol moment vektörünün x, y, z bileşenlerinden birinin simetrisi ile normal modların simetrilerinin aynı olması gerekir [26].

2.3. Raman Spektroskopisi

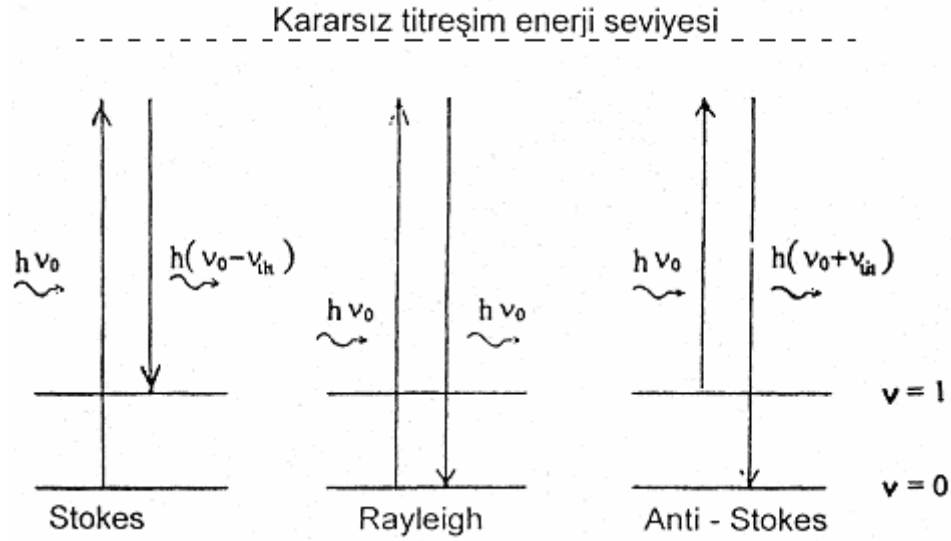
Raman spektroskopisinde molekül sisteminin tek frekanslı (monokromatik) bir ışınım sonucunda oluşan saçılmalar incelenir.

2.3.1. Kuantum mekanik teoriye göre Raman saçılması ve Raman aktiflik

Örnek moleküller $h\nu_0$ enerjili elektromagnetik dalga ile etkileştiğinde moleküller $h\nu_0$ enerjili fotonlar ile esnek ve inelastik çarpışma yaparlar. Molekül ile gönderilen elektromagnetik dalga arasında enerji alışverişi olmamışsa bu esnek çarpışmadır ve saçılan fotonların enerjisi gönderilen elektromagnetik dalganın enerjisine eşittir. Bu tür saçılmalara Rayleigh saçılması denir. Taban titreşim seviyesindeki molekül ile elektromagnetik dalga arasında enerji alışverişi olursa bu esnek olmayan çarpışmadır ve bu durumda $h(\nu_0 - \nu_{tit})$ enerjili fotonlar saçılır. Bu tür saçılmalara Stokes saçılması denir. Uyarılmış enerji seviyesindeki molekülle, elektromagnetik dalga etkileşip, molekül taban enerji seviyesine inerse $h(\nu_0 + \nu_{tit})$ enerjisine sahip fotonlar saçılır. Buna anti-Stokes saçılması denir [21].

Boltzmann olasılık dağılımına göre, oda sıcaklığında taban titreşim enerji seviyesindeki molekül sayısı, uyarılmış enerji seviyesindeki molekül sayısından

fazladır. Bu nedenle Stokes saçılmaları anti-Stokes saçılmalarından daha şiddetlidir. Raman spektroskopisinde Stokes bandları daha şiddetli gözlenir.



Şekil 2.2. Rayleigh, Stokes ve anti-Stokes saçılmalarının şematik gösterimi.

2.3.2 Klasik mekanik teoriye göre raman saçılması ve raman aktiflik

Klasik olarak örnek molekül üzerine ν_0 frekanslı elektromagnetik dalga gönderildiğinde gönderilen elektromagnetik dalganın elektrik alanı ile molekülün pozitif ve negatif yük merkezleri etkileşecektir. Molekülün başlangıçta dipol momentı yoksa etkileşme sonucu dipol moment oluşacaktır. Molekülde başlangıçta bir elektriksel dipol moment varsa , uygulanan elektrik alan etkisiyle değişecektir. Dipol moment ile elektrik alan orantılıdır.

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E} \quad (2.11)$$

$\vec{\mu}$: İndüklenmiş dipol moment

$\vec{E}$: Elektrik alan

α : Molekülün kutuplanma yatkınlığı

μ elektriksel dipol vektörü ile uygulanan elektrik alan genelde farklı doğrultudadır. Bundan dolayı α kutuplanma yatkınlığı dokuz elemanlı bir tensör özelliği gösterir.

$$\mu_x = \alpha_{xx}E_x + \alpha_{xy}E_y + \alpha_{xz}E_z \quad (2.12)$$

$$\mu_y = \alpha_{yx}E_x + \alpha_{yy}E_y + \alpha_{yz}E_z \quad (2.13)$$

$$\mu_z = \alpha_{zx}E_x + \alpha_{zy}E_y + \alpha_{zz}E_z \quad (2.14)$$

$$E^2 = E_x^2 + E_y^2 + E_z^2 \quad (2.15)$$

$\alpha_{ij} = j$ doğrultusundaki elektrik alan bileşeninin i doğrultusunda indüklediği dipol moment katsayısıdır. Kutuplanma yatkınlığı Taylor serisine açılırsa;

$$\alpha = \alpha_0 + \sum \{ (\partial\alpha/\partial Q_k)_0 Q_k + 1/2 (\partial^2\alpha/\partial Q_k^2) + \dots \} \quad (2.16)$$

ifadesi elde edilir.

α_0 : Molekülün denge konumu civarındaki kutuplanma yatkınlığı

Q : $r - r_e$ titreşim koordinatı

r : çekirdekler arası uzaklık

$(\partial\alpha / \partial Q_k)_0$: k 'nıncı normal kip için titreşim sırasında kutuplanma yatkınlığı değişimi

Raman spektroskopisinde molekül görünür bölgede ν_0 frekanslı monokromatik ışın ile uyarıldığından , indüklenmiş dipol moment ;

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E} = \sum \{ (\partial\alpha/\partial Q_k)_0 Q_k \} \vec{E} \quad (2.17)$$

olarak verilir [21].

Eş. 2.17’de E’nin her bileşeni gelen ışının frekansı olan ν_0 ile titreşmektedir. μ ’nün bileşenleri de aynı frekansta titreşir ve gelen ışının molekülle etkileşmesi sonucu çeşitli titreşimlere karşılık gelen ışınlar yayınlanır. Bu ışınlar Raman saçılmasıdır.

Burada E , ν_0 frekansı ile titreşirken Q_k ’lar normal titreşim frekansı olan ν_k ile titreşirler. Eğer molekül ν_{tit} frekansı ile titreşiyorsa, Q’nun kendisi zamanın fonksiyonu olmalıdır.

$$Q=Q_0\sin 2\pi\nu_{tit}t \quad (2.18)$$

Eş. 2.17’ de ilk iki terim alınır ,

$$\alpha=\alpha_e+(\partial\alpha/\partial Q)_0Q_0\sin 2\pi\nu_{tit}t \quad (2.19)$$

elde edilir.

Moleküller üzerine gönderilen elektrik alan

$$E=E_0\sin 2\pi\nu_0t \quad (2.20)$$

dir.

Eş. 2.11’de, Eş. 2.20 yazılırsa ,

$$\mu=\alpha E_0\sin 2\pi\nu_0t \quad (2.21)$$

Eş. 2.19’da, Eş. 2.21 yerine konulursa,

$$\mu= \alpha_e E_0\sin 2\pi\nu_0t+E_0(\partial\alpha/\partial Q)_0Q_0[\sin 2\pi\nu_0t\sin 2\pi\nu_{tit}t] \quad (2.22)$$

Eş. 2.22 trigonometrik özdeşliklerden yararlanılarak tekrar yazılırsa,

$$\mu = \alpha_e E_o \sin 2\pi \nu_o t + 1/2 E_o Q_o (\partial \alpha / \partial Q)_o [\cos 2\pi (\nu_{tit} - \nu_o) t - \cos 2\pi (\nu_{tit} + \nu_o) t] \quad (2.23)$$

denklemini elde edilir.

Burada ilk terim Rayleigh saçılmasına, cosinüslü birinci terim Stokes saçılmasına, cosinüslü ikinci terim anti-Stokes saçılmasına karşılık gelir. Eş. 2.23'de $(\nu_{tit} - \nu_o)$ ve $(\nu_{tit} + \nu_o)$ frekansları Raman frekanslarıdır. Raman saçılmasının gözlenebilmesi için molekülün kutuplanma yatkınlığının $(\partial \alpha / \partial Q_k)$ 'nın değerinin sıfırdan farklı olması gerekir.

$$(\partial \alpha_{ij} / \partial Q_k) \neq 0 \quad (i, j = x, y, z) \quad (2.24)$$

2.4. Molekül Simetrisi ve Titreşim Türleri

2.4.1. Molekül simetrisi

Molekül simetrisi, moleküle ait atomların geometrik düzenidir. Nokta, eksen veya düzlem gibi geometrik nicelikler de simetri elemanlarıdır. Molekülün simetri elemanlarının tümü bir grup oluşturmaktadır.

Ayrıca simetri elemanlarına simetri işlemleri (terslenme, yansıma, dönü) uygulandığında molekülün en az bir noktası (kütle merkezi) yer değiştirmedikten bu gruplara nokta grupları denir [27].

Simetri özelliklerine göre çok sayıda moleküller, sınırlı sayıdaki bu gruplarda sınıflandırılabilirdiğinden önemlidir. Molekülün simetri özelliğinden faydalanılarak karakter çizelgeleri hazırlanmıştır [26]. Bu çizelgeler ile simetrisi bilinen molekülün temel titreşimlerinden hangilerinin kırmızı-altı veya Raman da gözleneceği bulunur.

N atomlu bir molekülde $3N$ serbestlik derecesi vardır. Lineer olmayan bir molekül için üç eksen boyunca öteleme ve üç eksen etrafında dönme serbestlik derecelerinin çıkartılmasıyla $3N-6$ serbestlik derecesi elde edilir. Lineer moleküllerin serbestlik derecesi $3N-5$ 'dir [20].

N atomlu kapalı bir halka oluşturmeyen molekülün $N-1$ tane bağ gerilmesi, $2N-5$ tane de açılı bükülme titreşimi (Lineer ise $2N-4$ tane) vardır.

Boltzman olasılık dağılımına göre bir molekülün oda sıcaklığında büyük bir kısmı taban titreşim düzeyinde, az bir kısmı uyarılmış enerji düzeyinde bulunabilir. Bu nedenle bir molekülün kırmızı-altı spektrumunda en şiddetli bandlar taban titreşim seviyesinden birinci uyarılmış seviyeye olan ($v=0 \rightarrow 1$) geçişlerinde gözlenir.

Bir molekülün kırmızı-altı spektrumunda;

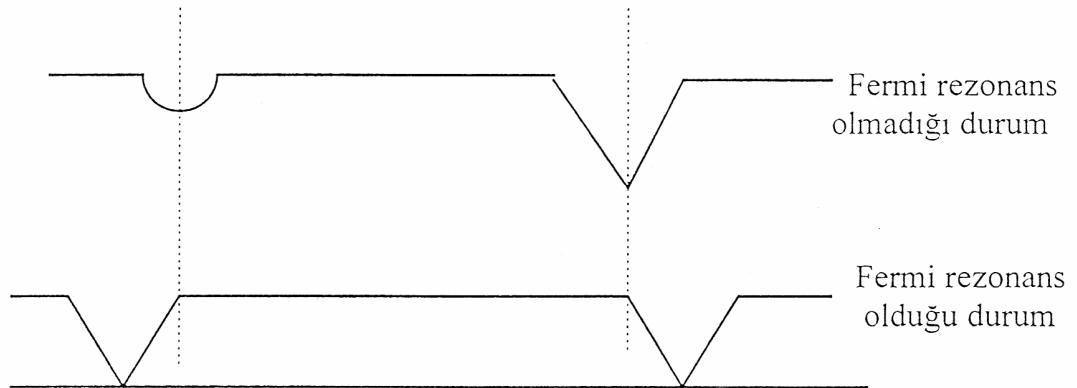
- i. Temel titreşim frekansları
- ii. Üst-ton frekansları
- iii. Fermi rezonansı
- iv. Sıcak band titreşim
- v. Kombinasyon titreşim bandları gözlenir.

i. Temel titreşim frekansları : Bir molekülün kırmızı - altı spektrumunda, en fazla geçiş olasılığına sahip taban titreşim seviyesinden birinci titreşim seviyesine olan [28]. $v(0 \rightarrow 1)$ geçişine karşılık gelen bandlar en şiddetli bandlardır. Bunun sebebi ise Boltzman olasılık dağılımına göre moleküller oda sıcaklığında daha çok taban titreşim enerji düzeyinde bulunduğundan $v(0 \rightarrow 1)$ geçiş olasılığı en yüksek olan geçişlerdir ve bu geçişler sırasında oluşan frekanslar temel titreşim frekanslarıdır.

ii. Üst - ton titreşim frekansları : Temel bandların şiddetinden daha zayıf olan bandları gözlemekte mümkündür. Bir molekülün gerçek yapısının an-harmonik

olmasından dolayı $v(0 \rightarrow 1)$ geçişleri dışında $v(0 \rightarrow 2)$ ve $v(0 \rightarrow 3)$ geçişleri de gözlemlenebilir [24]. Bu geçişlerin şiddeti Boltzman dağılımına göre temel band geçişleri yanında oldukça düşüktür.

iii. Fermi rezonans : Bir temel titreşim ile bir üst-ton veya birleşim frekansı aynı simetri türünde ise birbirine çok yakın frekanslara sahip olabilirler. Bu titreşimlerin etkileşmesi sonucunda spektrumda bir şiddetli temel frekans bandı ve bir zayıf üst-ton bandı gözlenmesi yerine, gerçek yerlerinden sapsmış iki şiddetli band gözlemlenebilir (Şekil 2.3). Kuantum mekaniğine göre enerji seviyeleri yakın olan iki titreşim birbiri ile etkileştiğinde biri daha düşük , diğeri daha yüksek frekansta iki yeni ve şiddetli band oluştururlar. Bu olaya “Fermi Rezonans Olayı “ denir [23].



Şekil 2.3. Fermi rezonans olayı.

iv. Sıcak band : Oda sıcaklığında bulunan moleküllerin bir kısmı , Boltzman olasılık dağılımına göre üst uyarılmış enerji seviyelerinde bulunabilir. Bir molekülün kırmızı- altı spektrumunda olasılığı az da olsa $v(1 \rightarrow 2)$, $v(1 \rightarrow 3)$ geçişlerine karşılık gelen bandlar sıcak banddır. Bu tür bandların şiddeti oldukça düşüktür.

v. Kombinasyon titreşim : İki veya daha fazla temel titreşim frekansının üst üste binen toplamı veya farkı olarak ortaya çıkan frekanslarda birleşim veya fark bandlarını oluşturur [24].

2.4.2 Titreşim türleri

Molekül titreşimleri ; bağ gerilmesi , açılı bükülmesi (sallanma, kıvrırma , makaslama, dalgalanma) , burulma ve düzlem dışı olarak dört grupta incelenir [29].

1. Bağ gerilmesi (ν) : Bağın eksenini doğrultusunda periyodik olarak uzama ve kısılma hareketidir. Simetrik gerilme bir molekülde tüm bağların aynı anda uzayıp kısılması durumudur. Asimetrik gerilmede ise bağların bir kısmı uzarken bir kısmı uzamaktadır. Genellikle asimetrik gerilmelerin enerjisi simetrik gerilmelerin enerjisinden büyüktür.

2. Açılı bükülmesi (δ, γ) : İki bağ arasındaki açı değişimidir. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultularına diktir. Açılı bükülmesi tüm atomlar aynı düzlemde kalacak şekilde oluyorsa bu durum δ ile gösterilir. Düzlem dışı açılı bükülmesi γ ile gösterilir. Düzlem dışı açılı bükülme hareketlerine çoğu kez halkalı yapıdaki moleküllerde rastlanır.

a. Makaslama (Scissoring) “ δ_s ” : İki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişim hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna dik, birbirine zıt yöndedir.

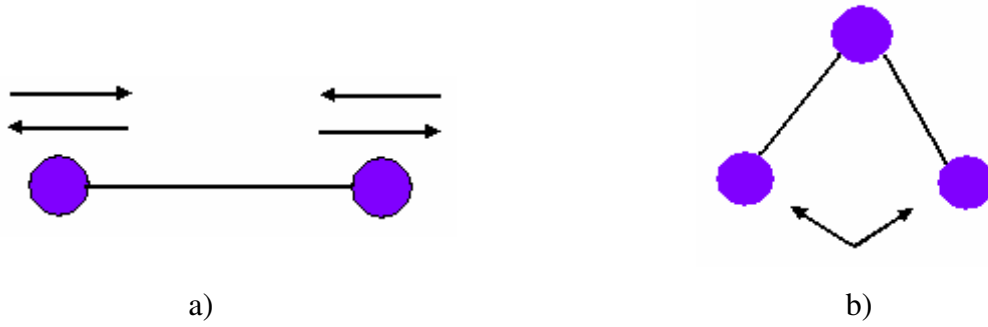
b. Sallanma (Rocking) “ ρ_r ” : Açılı bükülmesinin özel bir durumudur. Atomlar arasındaki açı yer değiştirmeden, bir grup atomla bir bağ arasındaki açının bükülmesidir. Yer değiştirme vektörleri birbirini takip edecek yöndedir.

c. Dalgalanma (Wagging) “ ρ_w ” : Bir bağ ile bir düzlem arasındaki açı değişimidir. Molekülün tüm atomları denge konumunda bir düzlemde bulunurken, atomlardan birinin bu düzleme dik hareket etmesi halidir.

d. Kıvrırma (Twisting) “ ρ_t ” : Bir bağ ile düzlem arasındaki açı değişimidir. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna diktir. Kıvrırma hareketinde bağın değişimi söz konusu değildir.

3. Burulma (Torsion) “ τ ” : İki düzlem arasındaki açının bir bağ veya açığı deforme ederek periyodik olarak değişim hareketidir.

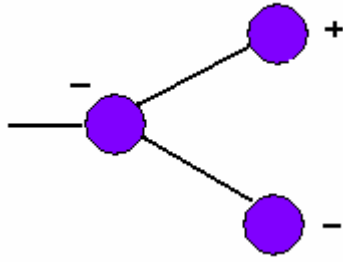
4. Düzlem dışı açı bükülme “ γ ” : Molekül düzlemine (en yüksek simetriye sahip düzlem) dik doğrultudaki açı değişimidir. + ve – işaretleri sırayla kağıt düzleminin üstüne ve altına hareketleri göstermektedir.



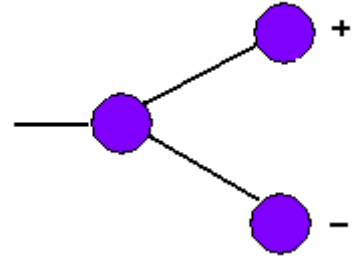
Şekil 2.4. Gerilme Titreşimleri : a) Bağ gerilmesi , b) Açı bükülmesi



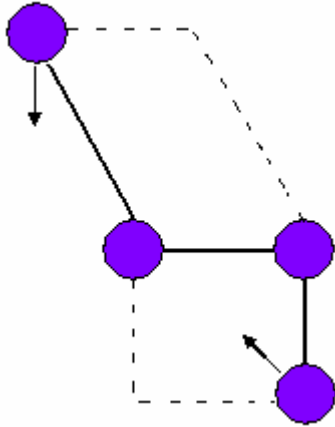
Şekil 2.5. Açı Bükülme Titreşimleri: a) Makaslama δ_s , b) Sallanma ρ_r



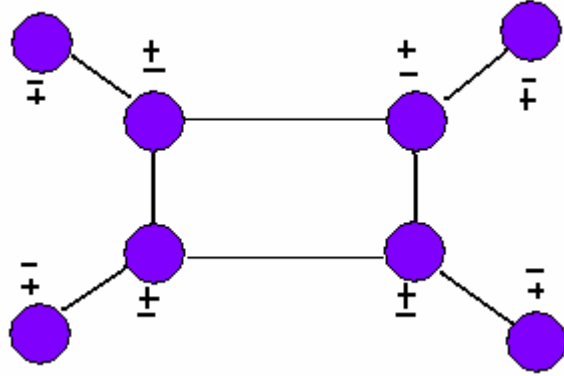
c)



d)



e)



f)

Şekil 2.5. (Devam) Açık Bükülme Titreşimleri : c) Dalgalanma ρ_w , d) Kıvrırma ρ_t , e) Burulma τ , f) Düzlem dışı açı bükülmesi γ

2.4.3 Çok atomlu moleküllerin titreşimleri

Bir molekülün tüm atomlarının aynı frekansta ve aynı fazda yaptıkları titreşim hareketlerine temel titreşimler veya normal mod (normal kip) denir. Genlikler (kütlelerle ters orantılı) farklıdır.

Çok atomlu moleküllerin herhangi bir titreşim hareketi bu temel titreşimlerin üst üste binmesi şeklinde açıklanabilir.

2.5. Moleküllerin Titreşim Frekans ve Kiplerinin Tayini

Moleküllerin spektrumu çekildiğinde titreşim, frekans ve kip tayininde en çok yararlanılan grup frekanslarıdır. İzotopik yer değiştirmeden de yararlanılmaktadır.

2.5.1. Grup frekansları

Moleküllerin titreşimsel spektrumlarının incelenmesinde grup frekanslarından yararlanılır. Moleküllerin temel titreşimleri aynı, genlikleri farklı ise ; bu fark bazı grupların molekülün geri kalan kısmından bağımsız olarak hareket etmesine sebep olur [30]. Bu gruplar molekülün diğer atomlarına göre hafif yada ağır atomlar içeren gruplardır. Molekülün gerisi ne olursa olsun, yaklaşık aynı frekansta soğurma verirler . Bazı grup frekansları Çizelge 2.2.'de verilmiştir [31].

Çizelge 2.2.Bazı grup frekansları.

Grup	Gösterim	Titreşim dalga sayısı aralığı (cm^{-1})
-O-H gerilme	$\nu(\text{OH})$	3600-3400
-N-H gerilme	$\nu(\text{NH})$	3400-3200
-C-H gerilme	$\nu(\text{CH})$	>3000
-CH ₃ gerilme	$\nu(\text{CH}_3)$	2962±10 ve 2872±5
-CH ₂ gerilme	$\nu(\text{CH}_2)$	2926±10 ve 2853±10
-C≡C gerilme	$\nu(\text{CC})$	2260-2100
-C≡N gerilme	$\nu(\text{CN})$	2200-2000
-C=O gerilme	$\nu(\text{CO})$	1800-1600
-NH ₂ bükülme	$\delta(\text{NH}_2)$	1540
-CH ₂ bükülme	$\delta(\text{CH}_2)$	1465
-CH ₃ bükülme	$\delta(\text{CH}_2)$	1450 ve 1375
C--CH ₃ bükülme	$\rho_r(\text{CH}_2)$	1150- 850
-S=O gerilme	$\nu(\text{CH}_2)$	1080-1000
-C=S gerilme	$\nu(\text{CH}_2)$	1200-1050

Moleküllerin normal titreşimlerini iskelet ve karakteristik grup titreşimleri olarak iki gruba ayırabiliriz. İskelet titreşimleri genellikle $1400-700\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında gözlenir. Grup titreşim frekansları iskelet titreşim frekanslarından daha yüksek veya daha düşük frekanslardır.

2.5.2. İzotopik yerdeğiştirme

Bir molekülde herhangi bir atom izotopu ile yer değiştirdiğinde bu molekülün titreşim frekansı , önceki frekans değerinden farklı olacaktır. Bu fark, sadece kütleden dolayıdır. Frekans kaymaları spektrumların analizinde önemli bir yer tutmaktadır.

2.5.3. Karşılıklı çakışmama (dışarlama) ilkesi

Bir molekül simetri merkezine (terslenme merkezi) sahipse, kırmızı-altı spektroskopisinde gözlenen titreşim kipleri Raman’da gözlenmez. Raman spektroskopisinde gözlenen titreşim kipleri de kırmızı-altı’de gözlenmez. Buna karşılıklı dışarlama ilkesi denir. Bazı titreşim frekansları her ikisinde de aktif olmayabilir. Molekülün kırmızı-altı ve Raman spektrumları incelenerek; simetri, dönme, titreşim enerji seviyeleri ve etkileşimleri hakkında bilgi edinilebilir.

2.5.4. Katıların kırmızı-altı spektrumları

Gaz fazından , sıvı ve katı faza geçen moleküllerin kırmızı-altı spektrumlarında, moleküllerin dönmeleri önleneceğinden, genellikle dönme enerji seviyelerine ait bandlar kaybolur ve titreşim bandları keskinleşir [32]. Faz değişimi sonucu molekülün titreşim frekanslarında ve şiddetlerinde küçük değişiklikler gözlenebilir [19].

Katı fazdaki bir numunenin normal titreşimlerine ilave olarak kristal yapısına ait örgü titreşimlerinin de incelenmesi gerekir. Kristal yapıdaki moleküllerin simetrisi,

serbest haline göre farklıdır. Kristal içindeki moleküllerin potansiyel enerjilerindeki değişim nedeniyle, temel titreşim frekanslarında küçük kaymalar olur [33]. Bu tip kaymalara “statik kayma” (static shift) denir. Ayrıca potansiyel alandaki simetri değişimi ile seçim kuralları da değişir. Molekülün kristal içindeki simetrisine “yer simetrisi” (site symmetry) denir. Yer simetri elemanları, molekülün kütle merkezinden geçen kristal simetri elemanlarıdır. Molekülün ait olduğu nokta grubunda aktif olmayan bir titreşim, kristal içindeki yer simetrisinde aktif hale gelebilir. Bunun tersi de mümkündür. Yer simetri etkisiyle, serbest molekül için dejenere olan bazı titreşim bandlarında yarılmalarda gözlenebilir [33]. Bu tür yarılmalara “yer grup yarılmaları” (site-group splitting) denir.

Sonsuz büyük bir kristal yapıda molekülün ve örgünün titreşim modları da sonsuz sayıdadır. Kristal titreşim modları, kristali oluşturan birim hücrelerdeki titreşim modları ile aynı olmalıdır. Çünkü birim hücrelerdeki titreşim hareketlerinin aynı fazda olduğu titreşim modları Kırmızı-altı veya Raman aktiftir. Aralarında faz farkı olan özdeş titreşim modları gözlenmez [34]. Bu nedenle kristalin normal titreşimleri, sadece bir birim hücre içindeki moleküllerin titreşim modları incelenerek bulunabilir.

Bu kristalin birim hücresine simetri elemanlarının uygulanmasıyla, birim hücre içindeki bir nokta, komşu birim hücredeki özdeş bir noktaya taşınır. Bu işlemler “faktör grubu” (factor group) olarak adlandırılır. Eğer birim hücrede N molekül varsa titreşim modu N katlı dejenere olur. Kristal içinde, moleküller arası etkileşim büyükse bu dejenerelik ortadan kalkarak spektrumda yarılmalar gözlenir. Bu yarılmalara “faktör grup” (factor group) veya “kristal alan” (crystal field) yarılmaları denir [34].

2.5.5. Molekül titreşimleri ve mod analizi

Çok atomlu (kompleks) yapıların aydınlatılması Schrodinger denklemi ile mümkün değildir. Bu nedenle çok atomlu yapıların çözümleri için çeşitli yaklaşım metodları uygulanır. Bu yaklaşım metodlarından birisi “Grup Teorisi”dir. Grup teorisinde,

simetri fonksiyonlarından, spektroskopik verilerden ve özel matematiksel terimlerden faydalanılarak kimyasal sistemin yapısı için tahminlerde bulunulur.

Karakter tablolarına bakılarak, bir molekülün temel titreşim modlarının simetri türlerine dağılımı bulunabilir. Bunun için indirgeme formülünden yararlanılır. Molekül atomlarının uzaydaki dizilişi molekülün simetrisi olarak tanımlanır. Simetri işlemleri (terslenme, dönü, yansıma gibi) moleküle uygulandığında molekülün simetrisi değişmez. Molekülün bu simetri işlemleri bir grup oluşturur. Bu gruba nokta grubu denir. Herhangi bir simetri türündeki titreşim modu sayısı;

$$n_i = \frac{1}{h} \sum_s n_s \chi_i(R) \chi(R) \quad (2.25)$$

eşitliği ile bulunur [35].

n_i = i. simetri türündeki titreşim mod sayısı

h = grubun derecesi (simetri eleman sayısı)

n_s = bir sınıftaki simetri eleman sayısı

$\chi_i(R)$ = i. simetri türündeki R simetri elemanına ait indirgenemez temsilin karakteri

$\chi(R)$ = R simetri elemanına ait indirgenebilen temsilin karakteri

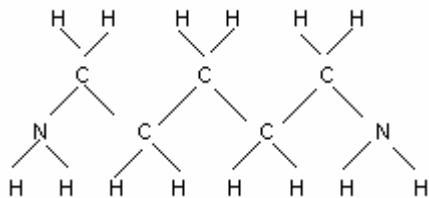
Γ = Molekülün indirgenebilen gösterim sayısı

2.6. Bu Çalışmada Kullanılan Moleküllerin Temel Titreşimleri

2.6.1. (1,5-Diaminopentan) molekülünün temel titreşimleri

1,5-Diaminopentan ($C_5H_{14}N_2$) molekülü Şekil 2.5’de gösterildiği gibi 21 atomlu olup , C ve N atomları düzlemsel , H atomları düzlem dışıdır. Lineer olmayan bir molekül olduğundan $3N-6=57$ tane normal titreşim modu vardır. 1,5-diaminopentane molekülünün simetri elemanları E , $C_2(z)$, $\sigma_v(xz)$, $\sigma_v(yz)$, ‘dir. Bu simetri elemanları C_{2v} nokta grubuna girer [29]. Bu nokta grubunun karakter tablosu Çizelge 2.3’de

verilmiştir [29]. 1,5-diaminopentane molekülünün simetri türlerine dağılımı $17A_1+12A_2+15B_1+13 B_2$ 'dir.



1,5- Diaminopentane molekülünün geometrik yapısı.

Çizelge2.3. C_{2v} nokta grubunun karakter çizelgesi.

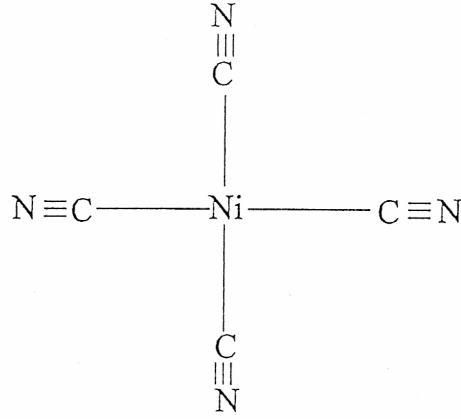
C_{2v}	E	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	IR	Raman
A_1	1	1	1	1	T_z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	T_x, R_y	zx
B_2	1	-1	-1	1	T_y, R_x	yz

2.6.2. $Ni(CN)_4^{2-}$ iyonunun temel titreşimleri

Serbest tetraşyanonikel $Ni(CN)_4$ molekülü Şekil 2.6 'da gösterildiği gibi 9 atomlu olup, düzgün karesel yapıya sahiptir. Lineer olmayan bir molekül olduğundan $3N-6=21$ tane normal titreşim modu vardır. Tetraşyanonikel molekülün simetri elemanları D_{4h} nokta grubuna girer [29]. Bu nokta grubunun indirgenemez gösterimi Çizelge 2.6'da verilmiştir.

Tetraşyanonikel molekülün temel titreşim modlarının simetri türlerine dağılımı ;

$$2A_{1g} + A_{2g} + 2B_{1g} + 2B_{2g} + E_g + 2A_{2u} + 2B_{2u} + 4E_u \text{ 'dur [36].}$$



$\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ molekülünün geometrik yapısı.

Çizelge 2.4. D_{4h} nokta grubunun karakter çizelgesi.

D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C_2$	$2C_2$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	IR	Raman
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	---	x^2, y^2, z^2
A_{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	R_z	---
B_{1g}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	---	x^2, y^2
B_{2g}	1	-1	1	1	1	1	-1	1	-1	1	---	xy
E_g	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0	R_z, R_y	yx, zx
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	---	---
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	T_z	---
B_{1u}	1	-1	1	-1	-1	-1	1	-1	-1	1	---	---
B_{2u}	1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	-1	---	---
E_u	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0	T_z, T_y	---

Çizelge 2.4'den faydalanılarak ve indirgeme formülleri kullanılarak bu gruba ait düzlem içi ve düzlem dışı titreşimlerin simetri türlerine göre dağılımı bulunabilir. Sonuçlar Çizelge 2.5'de verilmiştir.

Çizelge 2.5. $\text{Ni}(\text{CN})_4^{-2}$ iyonunun indirgenebilen gösterimi.

D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C_2^I$	$2C_2^{II}$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
$\Gamma_{\text{C-N (d.i)}}$	4	0	0	2	0	0	0	4	2	0
$\Gamma_{\text{Ni-C (d.i)}}$	4	0	0	2	0	0	0	4	2	0
$\delta_{\text{Ni-C-N (d.i)}}$	4	0	0	-2	0	0	0	4	-2	0
$\delta_{\text{C-Ni-C (d.i)}}$	4	0	0	0	2	0	0	4	0	2
$\nu_{\text{Ni-C-N (d.d)}}$	4	0	0	-2	0	0	0	-4	2	0
$\nu_{\text{C-Ni-C (d.d)}}$	4	0	0	0	-2	0	0	-4	0	2

Çizelge 2.6. $\text{Ni}(\text{CN})_4^{-2}$ iyonunun temel titreşim ve türlerine göre dağılımı.

Simetri türü	Titreşim sayısı	Titreşim modu
A_{1g}	2	$\nu_1 \nu(\text{C-N})$ $\nu_2 \nu(\text{Ni-C})$
A_{2g}	1	$\nu_3 \delta(\text{Ni-C-N})$
B_{1g}	2	$\nu_4 \nu(\text{C-N})$ $\nu_5 \nu(\text{Ni-C})$
B_{2g}	2	$\nu_6 \delta(\text{Ni-C-N})$ $\nu_7 \delta(\text{C-Ni-C})$
E_u	4 çakışık	$\nu_8 \nu(\text{C-N})$ $\nu_9 \nu(\text{C-N})$ $\nu_{10} \nu(\text{Ni-C-N})$ $\nu_{11} \delta(\text{C-Ni-C})$ $\nu_{12} \pi(\text{Ni-C-N})$ $\nu_{13} \pi(\text{C-Ni-C})$ $\nu_{14} \pi(\text{Ni-C-N})$ $\nu_{15} \pi(\text{C-Ni-C})$ $\nu_{16} \pi(\text{Ni-C-N})$

Çizelge 2.6’da,

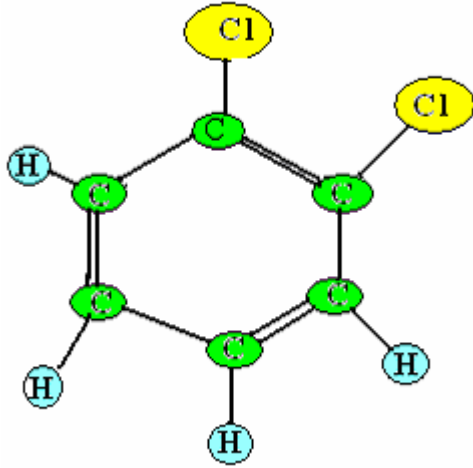
ν = gerilme titreşimi

δ = düzlem – içi açılı bükülme titreşimi

π = düzlem – dışı açılı bükülme titreşimi

Çizelge 2.6’da görüldüğü gibi $\text{Ni}(\text{CN})_4^{-2}$ iyonunun 10’u iki katlı çakışık ve 11’i çakışık olmayan toplam 21 temel titreşimi vardır. Bu titreşimlerin 10 tanesi kırmızı-altı’da (A_{2u} , E_u), 6 tanesi’de Raman’da gözlenir (A_{1g} , B_{1g} , B_{2g})

2.6.3. 1,2-Diklorobenzen molekülünün temel titreşimleri



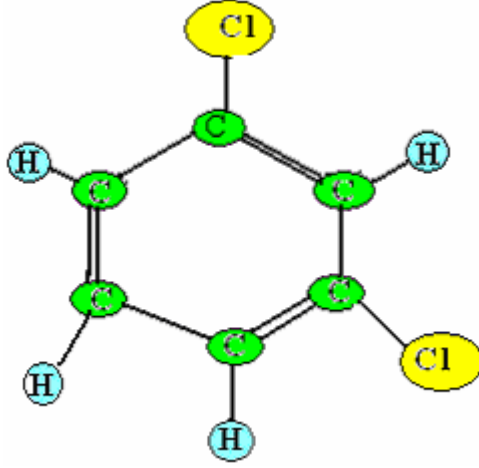
1,2-diklorobenzen molekülü.

1,2-diklorobenzen molekülü, benzen molekülünün ard arda gelen karbon atomlarına bağlı olan hidrojen atomları yerine klor atomlarının bağlanması ile oluşturulmuştur. 12 atomdan meydana gelen ($C_6H_4Cl_2$) 1,2-diklorobenzen molekülü, benzen molekülünde olduğu gibi bütün atomlar aynı düzlemindedir. Bu molekül simetrisi sebebiyle C_{2v} nokta grubundadır ve 30 tane temel titreşim modu vardır. Molekülün geometrik şekli (Şekil 2.7) verilmiştir. Bu molekül literatüre “orto-dichlorobenzene” adı ile geçmiştir.

C_{2v} nokta grubunda olan 1,2-diklorobenzen molekülünün sahip olduğu titreşim modlarının simetri türlerine dağılımı ; $11A_1 + 5A_2 + 4B_1 + 10B_2$ şeklindedir. [37,38].

Bu çalışmamızda konuk molekül olarak kullandığımız 1,2-diklorobenzen molekülü ile ilgili olarak Green’in 1970 yılında yaptığı çalışma esas alınarak, molekülün titreşim türleri ve frekansları bölüm 4’te işaretlenmiş ve tartışılmıştır.

2.6.4. 1,3-Diklorobenzen molekülünün temel titreşimleri



1,3-diklorobenzen molekülü.

1,3-diklorobenzen molekülü, benzen molekülündeki birinci ve üçüncü karbon atomlarına bağlı olan hidrojen atomları yerine klor atomlarının bağlanması sonucu oluşmuştur (Şekil 2.8). Bu molekül (Meta-dichlorobenzene) olarak adlandırılır. 1,3-diklorobenzen molekülü, 12 atoma ve 30 tane temel titreşim moduna sahiptir. 1,2-diklorobenzen molekülü gibi 1,3-diklorobenzen molekülü de C_{2v} nokta grubundadır. Bu nokta grubunda 30 temel titreşimin simetri türlerine göre dağılımı ; $11A_1 + 3A_2 + 6B_1 + 10B_2$ şeklindedir. Temel titreşimlerin simetri türleri ve frekansları da yine Green'in 1970 yılındaki çalışması esas alınarak tartışılmıştır [37,38]. Bu titreşimlerden 26 tanesi kırmızı-altı aktif olan temel titreşimlerdir. Çalışmamızda 12 tanesi incelenerek Bölüm 4'te tartışılmıştır.

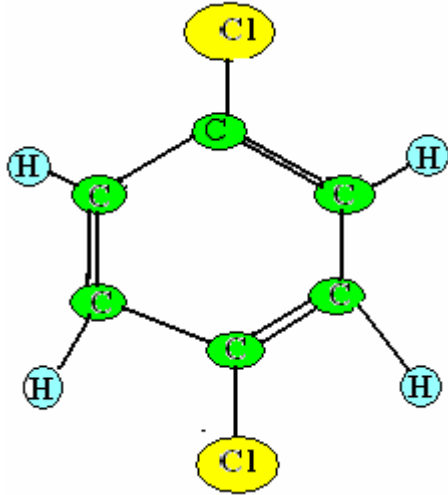
2.6.5. 1,4-Diklorobenzen molekülünün temel titreşimleri

1,4-diklorobenzen molekülü Meta ve Orto- diklorobenzen moleküllerine benzer olarak benzen molekülündeki birinci ve dördüncü karbon atomlarına bağlı olan hidrojen atomları yerine klor atomlarının bağlanması ile oluşmuştur (Şekil2.9). 1,4-diklorobenzen molekülünün de ($C_6H_4Cl_2$) 30 tane temel titreşim modu vardır.

Molekül simetrisi nedeniyle diğer benzen türevlerinden farklı olarak D_{2h} nokta grubundadır. Bu nokta grubunun karakter tablosu da Çizelge 2.9’da verilmiştir. Bu titreşim modlarının ,simetri türlerine göre dağılımı;

$6A_g + B_{1g} + 3B_{2g} + 5B_{3g} + 2A_u + 5B_{1u} + 5B_{2u} + 3B_{3u}$ şeklindedir [37,38].

Simetri türlerine göre bu şekilde ayrılan 1,4-diklorobenzen molekülünün titreşimlerinden u alt indisli olanlar ,yani 15 tanesi Kırmızı-aktif, g indisli olanlar ise Raman aktiftir.



1,4-diklorobenzen molekülü.

Çizelge 2.7. D_{2h} nokta grubunun karakter çizelgesi.

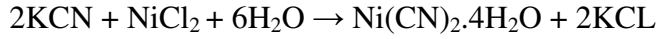
D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	IR	Raman
A	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2, y^2, z^2
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	R_y	zx
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	R_x	yz
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	T_x	
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	T_y	
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	T_z	

3. DENEYSEL ÇALIŞMA

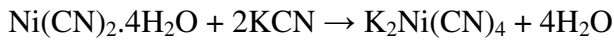
Bu bölümde örneklerin elde edilişi , örneklerin elde edilmesinde kullanılan teknikler ve cihazlar, hazırlanan maddelerin kimyasal analiz sonuçları ve spektrumlar hakkında bilgi verilmiştir.

3.1. Örneklerin Elde Edilişi

Bu çalışmada genel formülü M (1,5-diaminopentan) $\text{Ni(CN)}_4\cdot\text{G}$ (M= Co, Ni, Cd veya Cu; G= 1,2 -, 1,3 - , 1,4- diklorobenzen) ile verilen Hofmann-tipi konuk-konak bileşikleri Gazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü laboratuvarında hazırlandı. Bu bileşiklerin elde edilmesinde temel madde olan $\text{K}_2\text{Ni(CN)}_4^{-2}$ bileşiği aşağıda gösterilen şekilde elde edilmiştir.



Açık mavi renkli $\text{Ni(CN)}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ çökeleği üç defa saf su, üç defa etil alkol, üç defa da eterle yıkanarak KCL'den arındırıldı ve kurutuldu. Elde edilen $\text{Ni(CN)}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kompleksinden 1 mol saf suda çözünerek üzerine 2 mol saf suda çözünmüş KCN ilave edilerek karıştırıldı.



Açık turuncu renkte $\text{K}_2\text{Ni(CN)}_4$ bileşiği elde edildi.

3.2. $\text{M(C}_5\text{H}_{14}\text{N}_2)\text{Ni(CN)}_4$. 1,2-Diklorobenzen (M = Co,Ni,Cd veya Cu) Konak-Konuk Bileşiklerinin Elde Edilişi

Bir kaba 1 mmol $\text{CoCl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ ve başka bir kaba 1 mmol $\text{K}_2\text{Ni(CN)}_4$ konuldu. Bunların üzerine bir miktar saf su ilave edilerek çözünmesi sağlandı. $\text{K}_2\text{Ni(CN)}_4$ 'ün saf sudaki çözeltisi $\text{CoCl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ çözeltisine yavaş yavaş ilave edildi. Karışıma 5 ml

1,2 –diklorobenzen ilave edildi. 15 dakika manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Çözelti üzerine 1 mmol'den biraz fazla 1,5-diaminopentan sıvı halde ilave edilerek manyetik karıştırıcıda karışmaya bırakıldı. Karışım 3 gün sonra süzülerek, üç defa saf su, iki defa etil alkol, bir defa da eter ile yıkanarak kurumaya bırakıldı. Aynı yöntemle ; [Cd,Ni,Cu] metallerinin Ni(CN)_4 'lü bileşikleri hazırlandı.

3.3. $\text{M(C}_5\text{H}_{14}\text{N}_2\text{)Ni(CN)}_4$. 1,3-Diklorobenzen (M = Co,Ni,Cd veya Cu) Konak-Konuk Bileşiklerinin Elde Edilişi

Bir kaba 1 mmol $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve başka bir kaba 1 mmol $\text{K}_2\text{Ni(CN)}_4$ konuldu. Bunların üzerine bir miktar saf su ilave edilerek çözünmesi sağlandı. $\text{K}_2\text{Ni(CN)}_4$ 'ün saf sudaki çözeltisi $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltisine yavaş yavaş ilave edildi. Karışıma 5 ml 1,3 –diklorobenzen ilave edildi. 15 dakika manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Çözelti üzerine 1 mmol'den biraz fazla 1,5-diaminopentane sıvı halde ilave edilerek manyetik karıştırıcıda karışmaya bırakıldı. Karışım 3 gün sonra süzülerek, üç defa saf su, iki defa etil alkol, bir defa da eter ile yıkanarak kurumaya bırakıldı. Aynı yöntemle ; [Co,Ni,Cu] metallerinin Ni(CN)_4 'lü bileşikleri hazırlandı.

3.4. $\text{M(C}_5\text{H}_{14}\text{N}_2\text{)Ni(CN)}_4$. 1,4-Diklorobenzen (M = Co,Ni,Cd veya Cu) Konak-Konuk Bileşiklerinin Elde Edilişi

Bir kaba 1 mmol $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve başka bir kaba 1 mmol $\text{K}_2\text{Ni(CN)}_4$ konuldu. Bunların üzerine bir miktar saf su ilave edilerek çözünmesi sağlandı. $\text{K}_2\text{Ni(CN)}_4$ 'ün saf sudaki çözeltisi $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisine yavaş yavaş ilave edildi. Bir beher içine bir miktar 1,4-diklorobenzen ve eter konularak karıştırıldı. Bu karışım daha önce hazırlanan karışım üzerine yavaş yavaş ilave edildi.. 15 dakika manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Çözelti üzerine 1 mmol'den biraz fazla 1,5-diaminopentan sıvı halde ilave edilerek manyetik karıştırıcıda karışmaya bırakıldı. Karışım 3 gün sonra süzülerek, üç defa saf su, iki defa etil alkol, bir defa da eter ile yıkanarak kurumaya bırakıldı. Aynı yöntemle ; [Co,Cd,Cu] metallerinin Ni(CN)_4 'lü bileşikleri hazırlandı.

3.5.Kullanılan Teknik ve Cihazlar

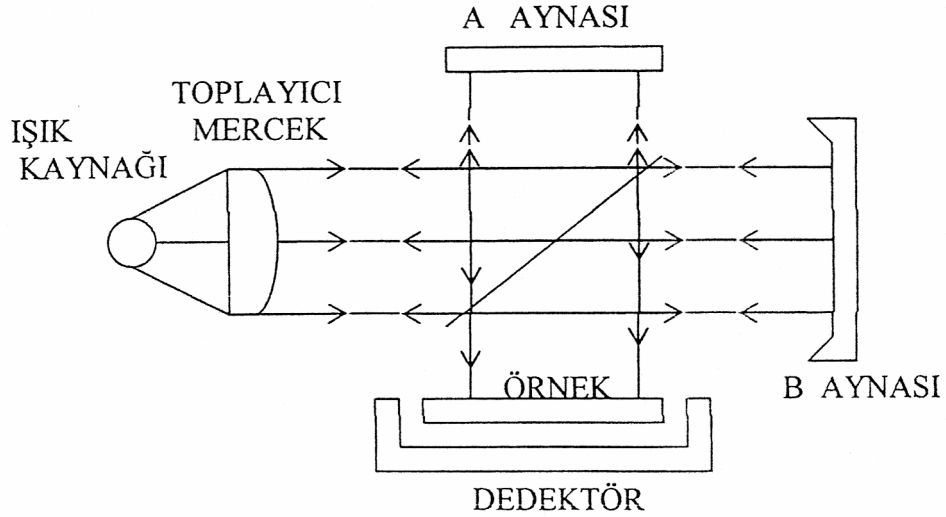
Elde edilen M (1,5- diaminopentan). $Ni(CN)_4.G$ ($M= Co, Ni, Cd$ veya Cu , $G=1,2-$, $1,3-$, $1,4$ -diklorobenzen) konak-konuk bileşiklerinin kırmızı-altı spektrumları Gazi Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümündeki MATTSON-1000 FTIR kırmızı-altı cihazı ile alınmıştır.

3.5.1. Fourier transform kırmızı-altı spektrometresi (FTIR)

Monokromatörler yardımıyla dalga boylarını seçerek ölçümün yapıldığı spektrofotometrelerde herhangi bir anda seçilen dalga boyundaki spektroskopik bilgi toplanır. Bu dalga boyunun dışındaki bölgede bulunan bilgilerden ise o anda yararlanılmaz. Ancak dalga boyunun bir değerden bir değere değiştirilmesiyle, yani dalga boyu taraması tüm dalga boylarındaki bilgiler çeşitli zamanlarda toplanır ve böylece frekans ölçekli absorpsiyon spektrumu elde edilir. Spektrofotometrelerde, bazı özel yöntemler kullanılarak tüm frekanslardaki bilgileri aynı anda elde etmek de mümkündür. Bu tür spektrofotometrelerde monokromatör kullanılmaz ve ışık kaynağından gelen tüm frekansların örnek ile aynı anda etkileşmesi sağlanır ve tüm frekansları kapsayan bu bilgilerin zamanla değişimi izlenir. Bir başka tanımla, bu tür uygulamada spektrum, frekans ölçeği yerine zaman ölçeğinde elde edilir. Zaman ölçeğinde elde edilen bilgiler interferogram adını alır. İnterferogram bildiğimiz absorpsiyon spektrumunun fourier transformudur. Alette bulunan bir bilgisayarda ters fourier transformu adını alan bir matematiksel işlemle interferogram frekans ölçeğindeki bilgilere dönüştürülür. Böylece alışılan türdeki absorpsiyon spektrumu elde edilmiş olur. Bilgisayarın bir başka rolü de zaman ölçeğindeki spektrumu bir çok kez elde etme bu bilgiyi belleğinde biriktirmek ve böylece toplam sinyalin elektronik gürültüden bağımsız bir şekilde ölçümünü sağlamaktır.

Fourier transformlu spektrofotometrelerde , Michelson interferometre adı verilen ve Şekil 3.1’de görülen bir düzenek kullanılır. Işın demeti, bu Michelson

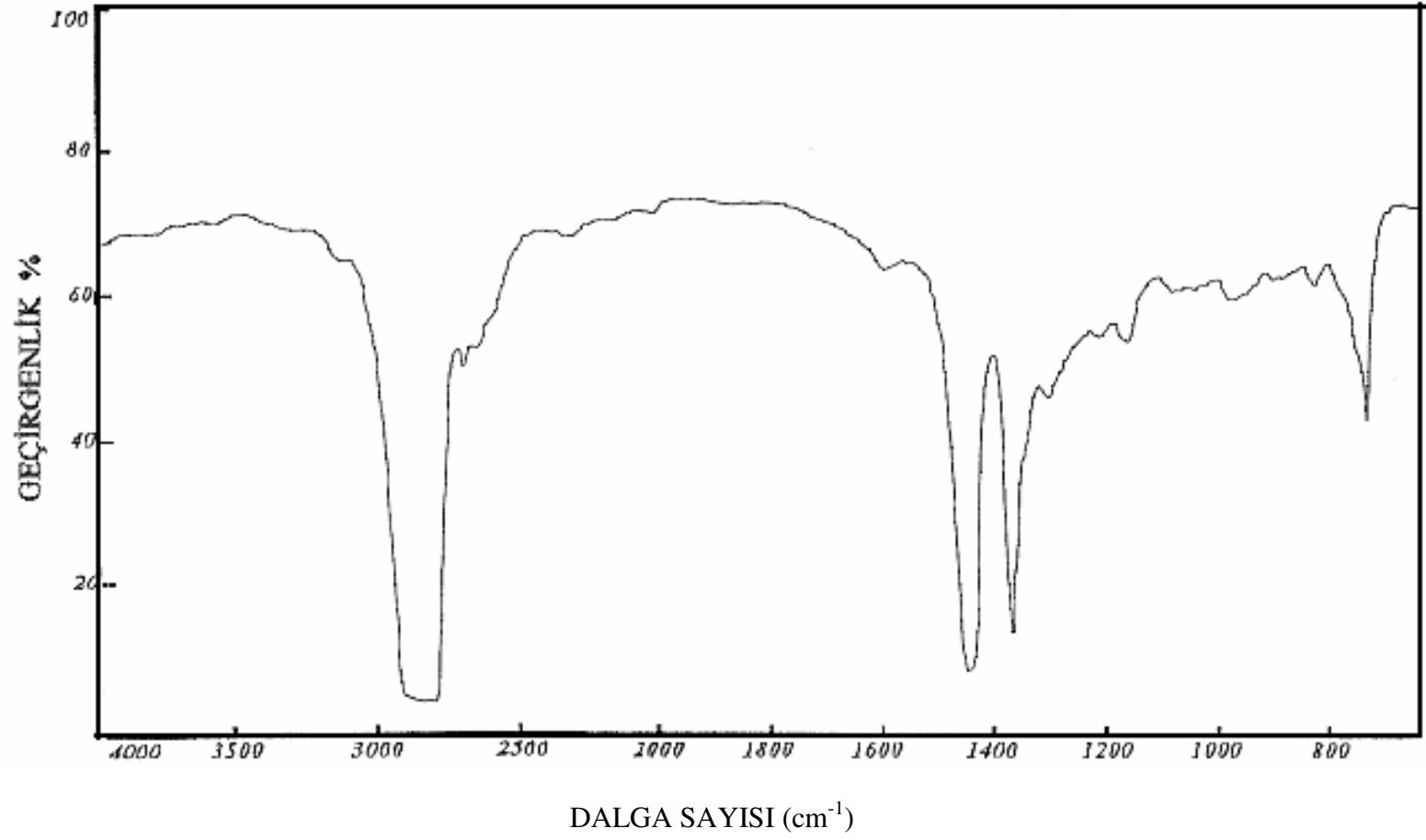
interferometresinin ışığı $2v$ v frekansı ile bölen bir ışık bölücü gibi düşünülebilir. Burada v , hareketli aynanın hızı(cm/s), ν ise dalga sayısıdır.



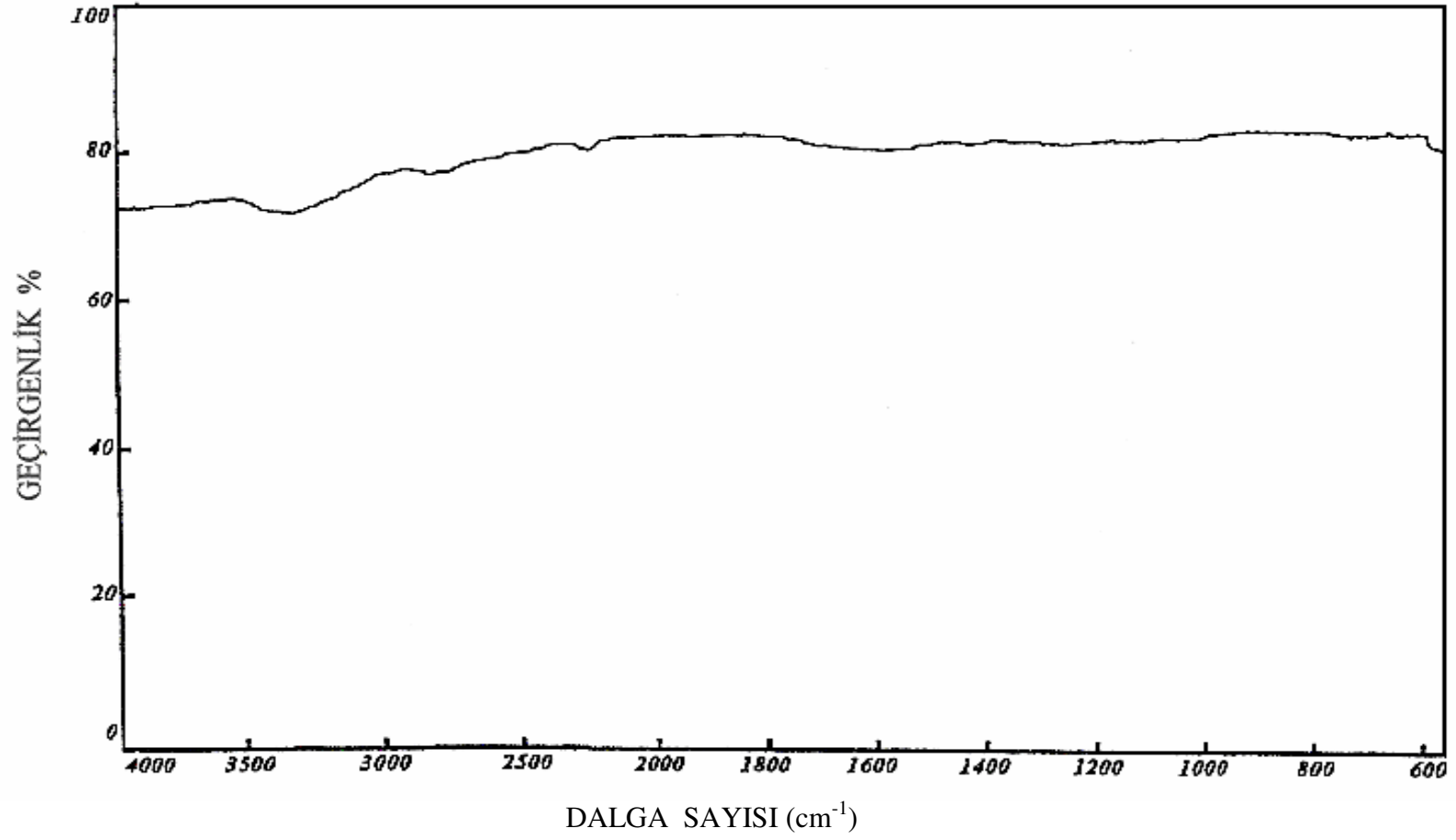
Şekil 3.1. Michelson interferometresinin şematik gösterimi.

3.5.2. Kırmızı-altı spektrumların kaydedilmesi

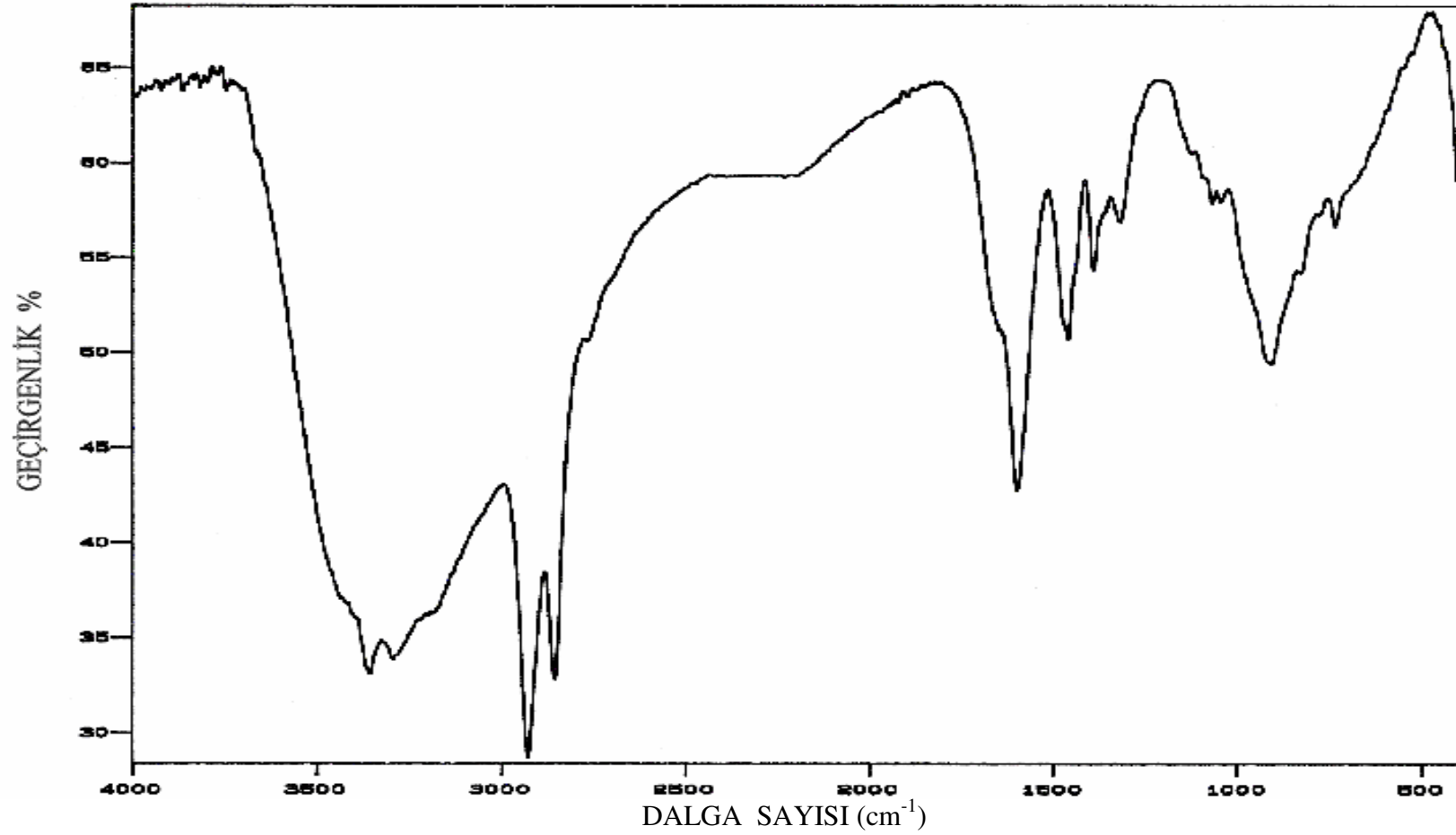
Katı fazdaki örneklerin kırmızı-altı spektrumları Nujol tekniği kullanılarak, KBr, NaCl, CsI ve polietilen pencereler yardımı ile kaydedilir. Toz haldeki az miktardaki örnek madde agat havanda ezilerek öğütülür. Üzerine 1-2 damla nujol yağı (sıvı parafin) damlatılarak karıştırılır. Elde edilen bulamaç pencereler arasına sürülür. Kullanılan pencerelerden, NaCl pencere 4000- 550 ve CsI pencere ise 4000-385 arasında geçirgendir. Örneğin spektrumu, nujol yağı kullanılarak alınmış ise nujol yağının 2900, 1460 ve 1375 de kuvvetli , 720 de ise zayıf şiddette soğurma bandları bulunmasından dolayı örneğin spektrumu alınırken bu bölgeler kapatılır. Nujol yağının kırmızı-altı spektrumu Şekil 3.1’de verilmiştir. Bu bandların kapattığı bölgeler tekrar KBr disk tekniği ile kaydedildi. KBr ‘nin spektrumu şekil 3.2’de verilmiştir. KBr disk tekniğinde ise, yaklaşık 1 mg örnek , 200 mg KBr ile ağatta karıştırılarak kalıp içerisine kondu. Hidrolik pres ile kalıba 10 ton/ cm² ‘lik kuvvet uygulanarak karışım şeffaf bir disk haline getirildikten sonra spektrumu alındı.



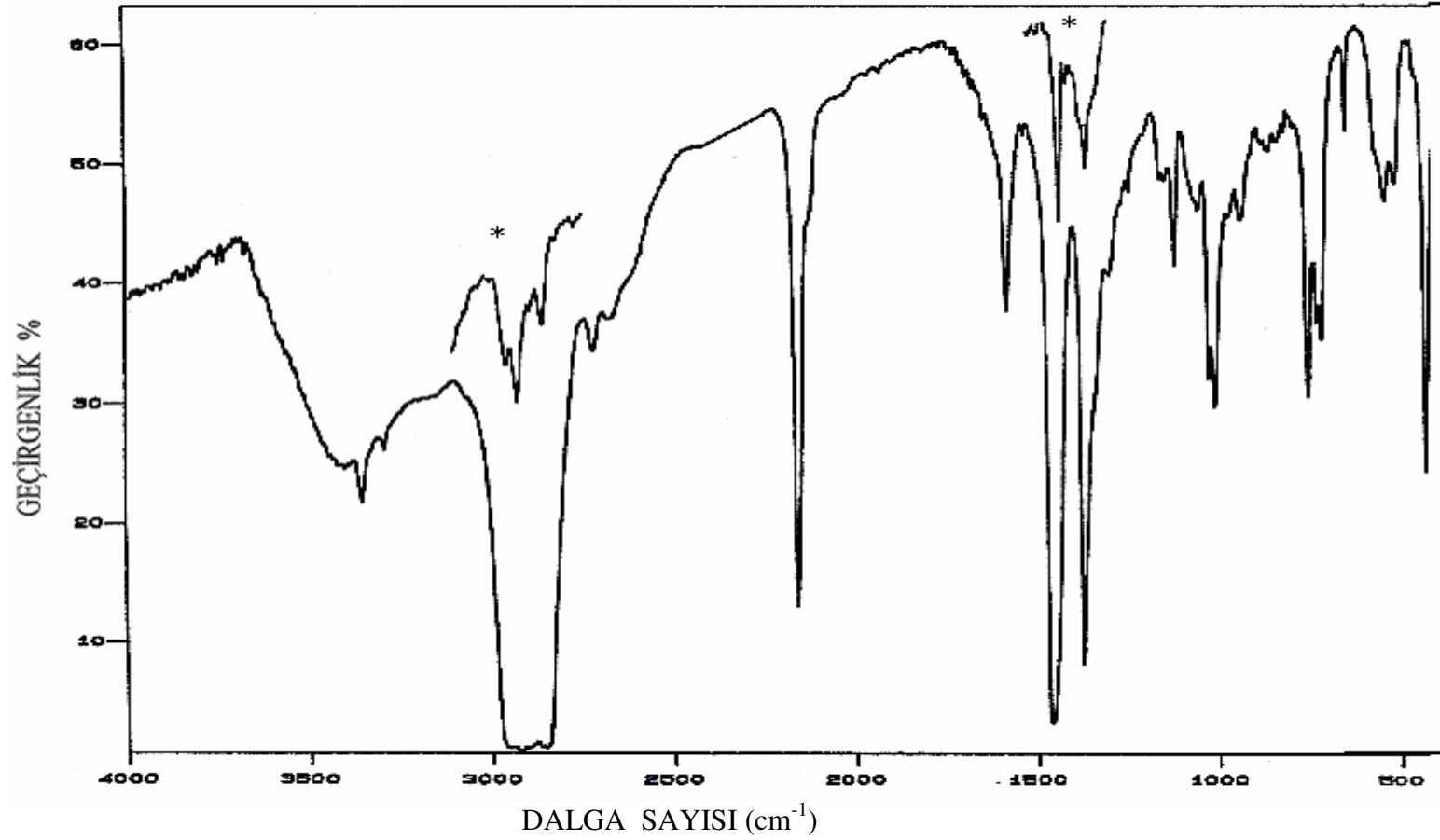
Şekil 3.2. Nujol yağının kırmızı-altı spektrumu



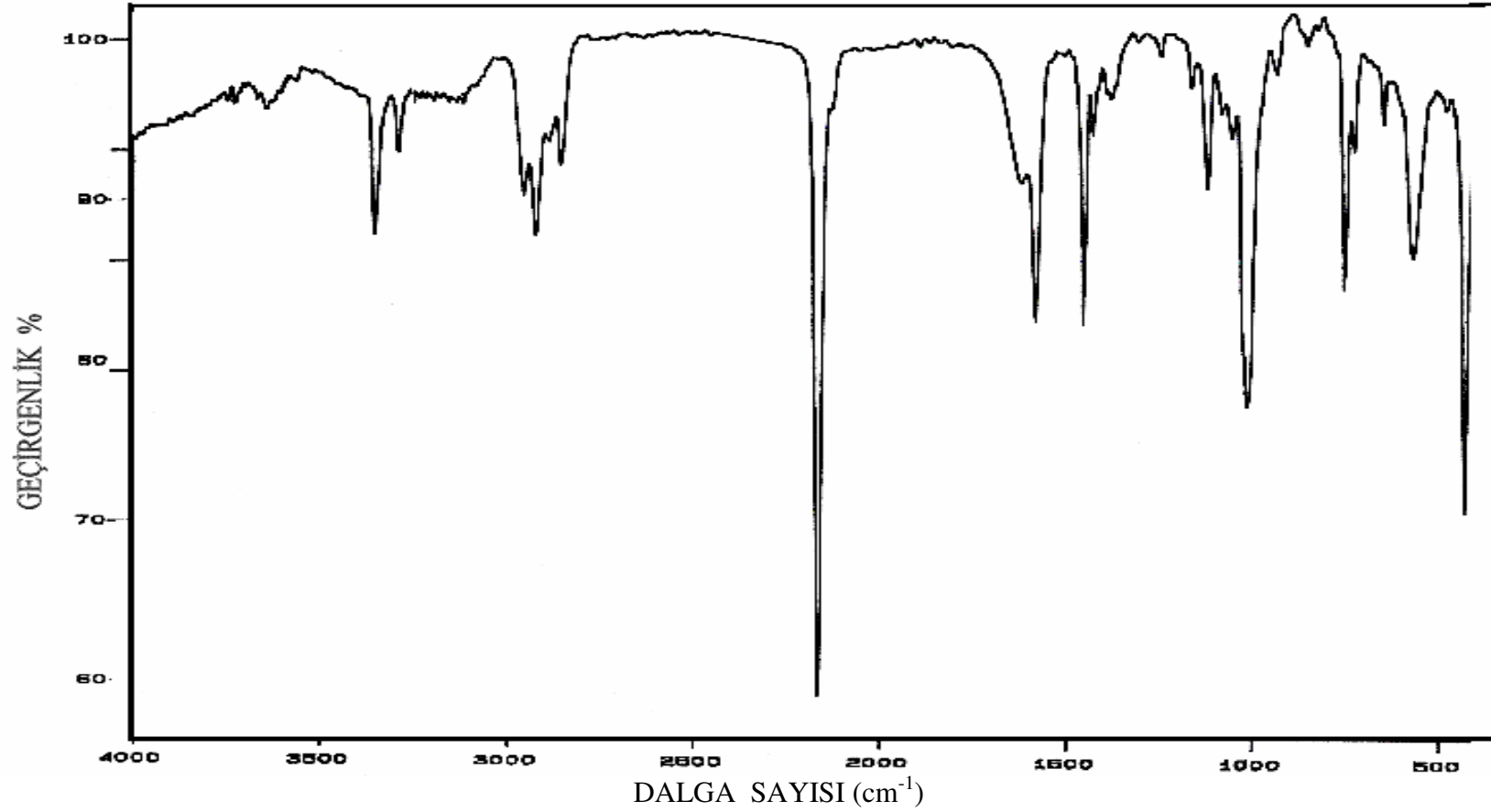
Şekil 3.3. KBr'ün kırmızı-altı spektrumu



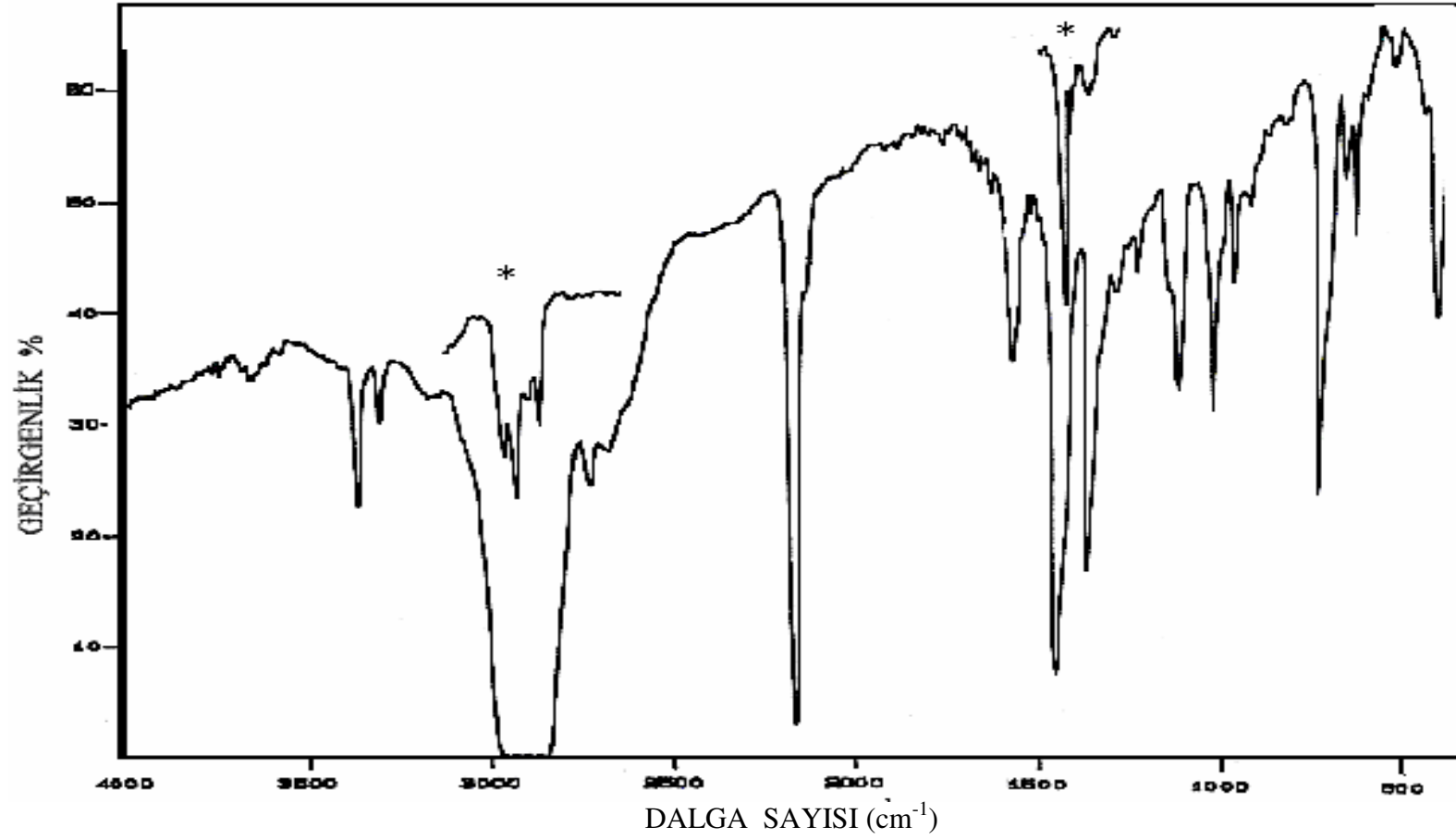
Şekil 3.4. 1,5-diaminopentan molekülünün kırmızı-altı spektrumu



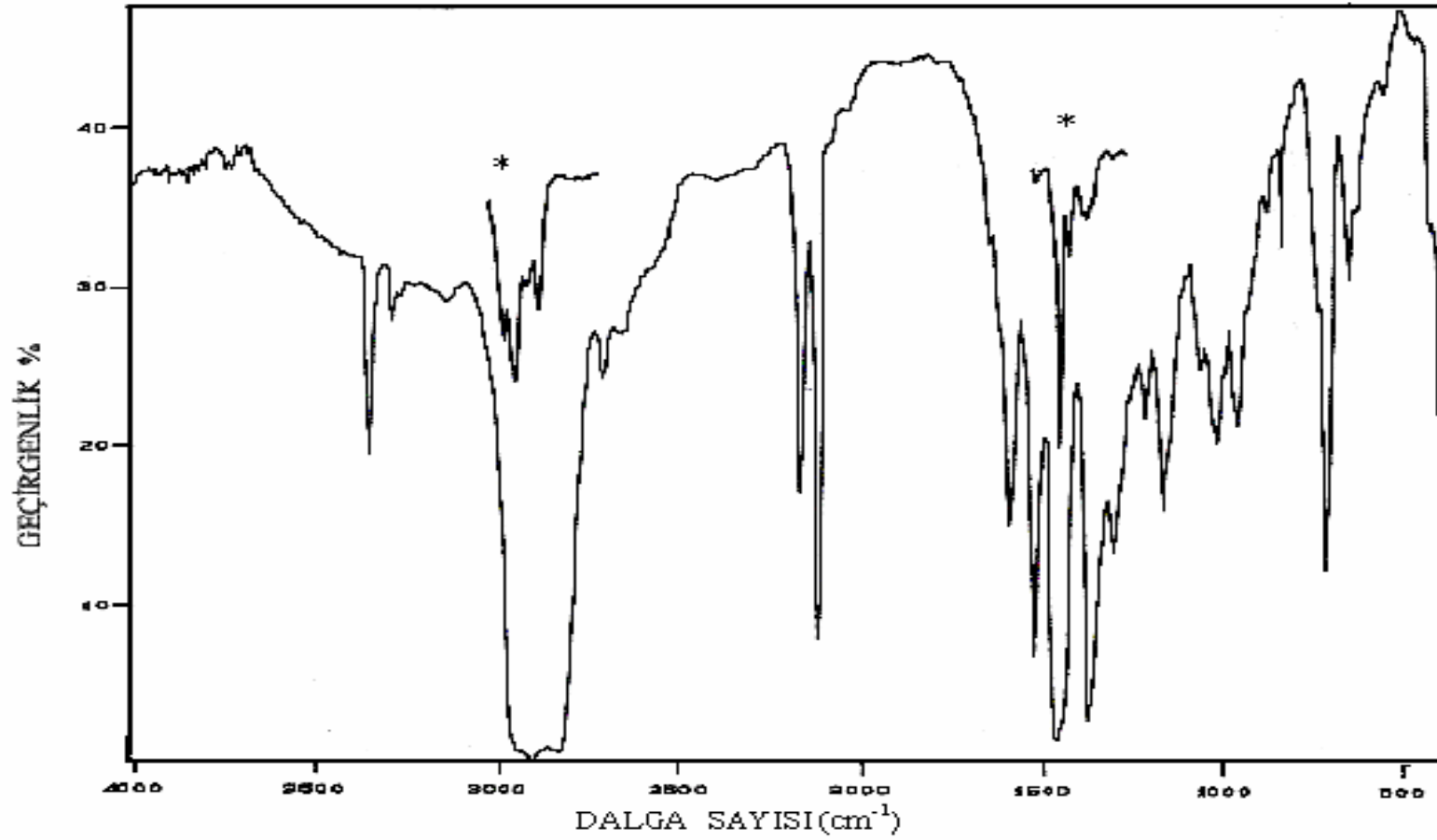
Şekil 3.5. Co(1,5-diaminopentane) Ni(CN)₄.(1,2-diklorobenzen) konak-konuk bileşiğinin nujol ile kaydedilmiş kırmızı-altı spekturumu (* Kbr'la alınmış bölgeler)



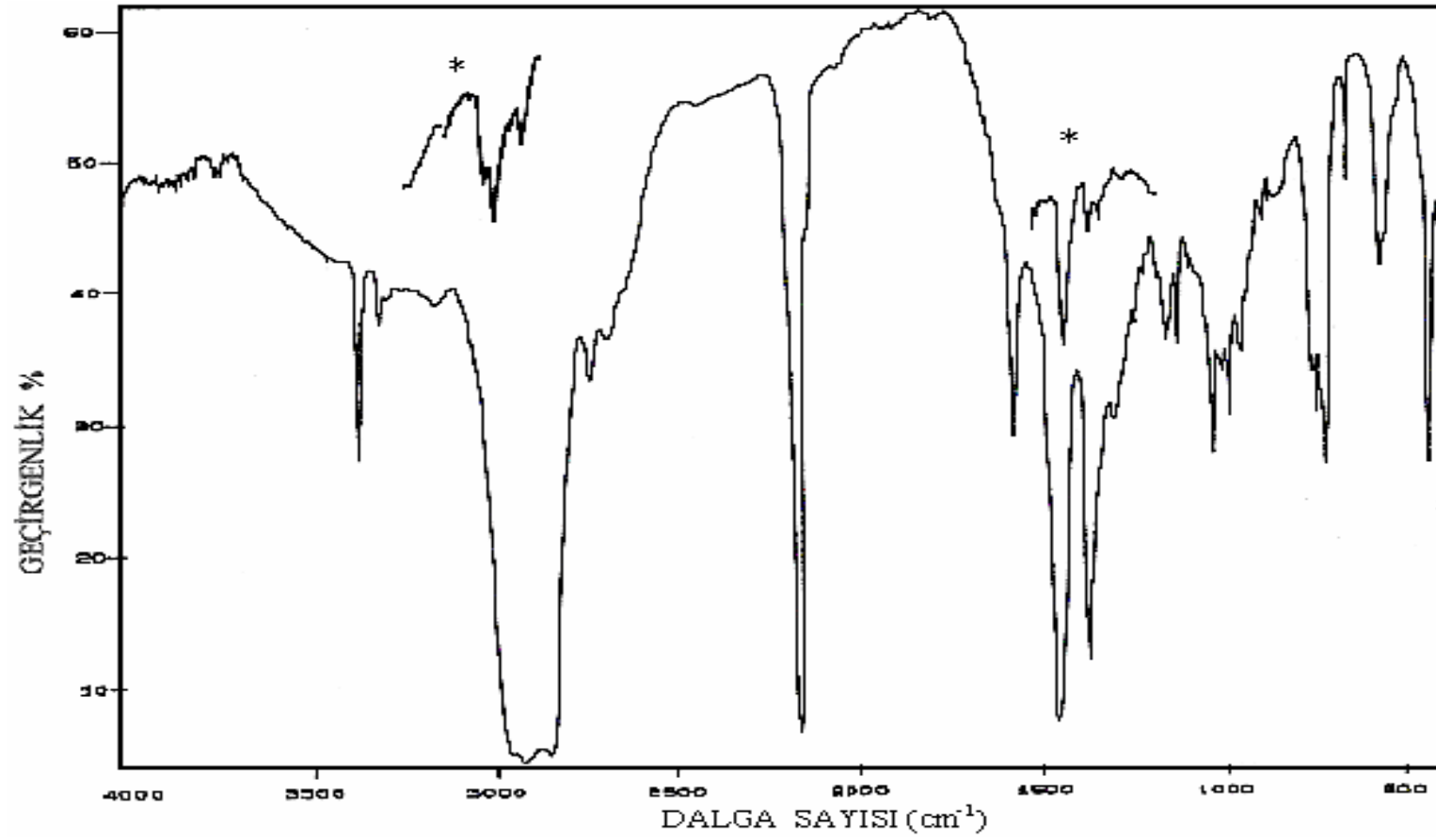
Şekil 3.6. Ni(1,5-diaminopentane) Ni(CN)₄(1,2-diklorobenzen) konak-konuk bileşiğinin KBr ile alınmış kırmızı-altı spektrumu



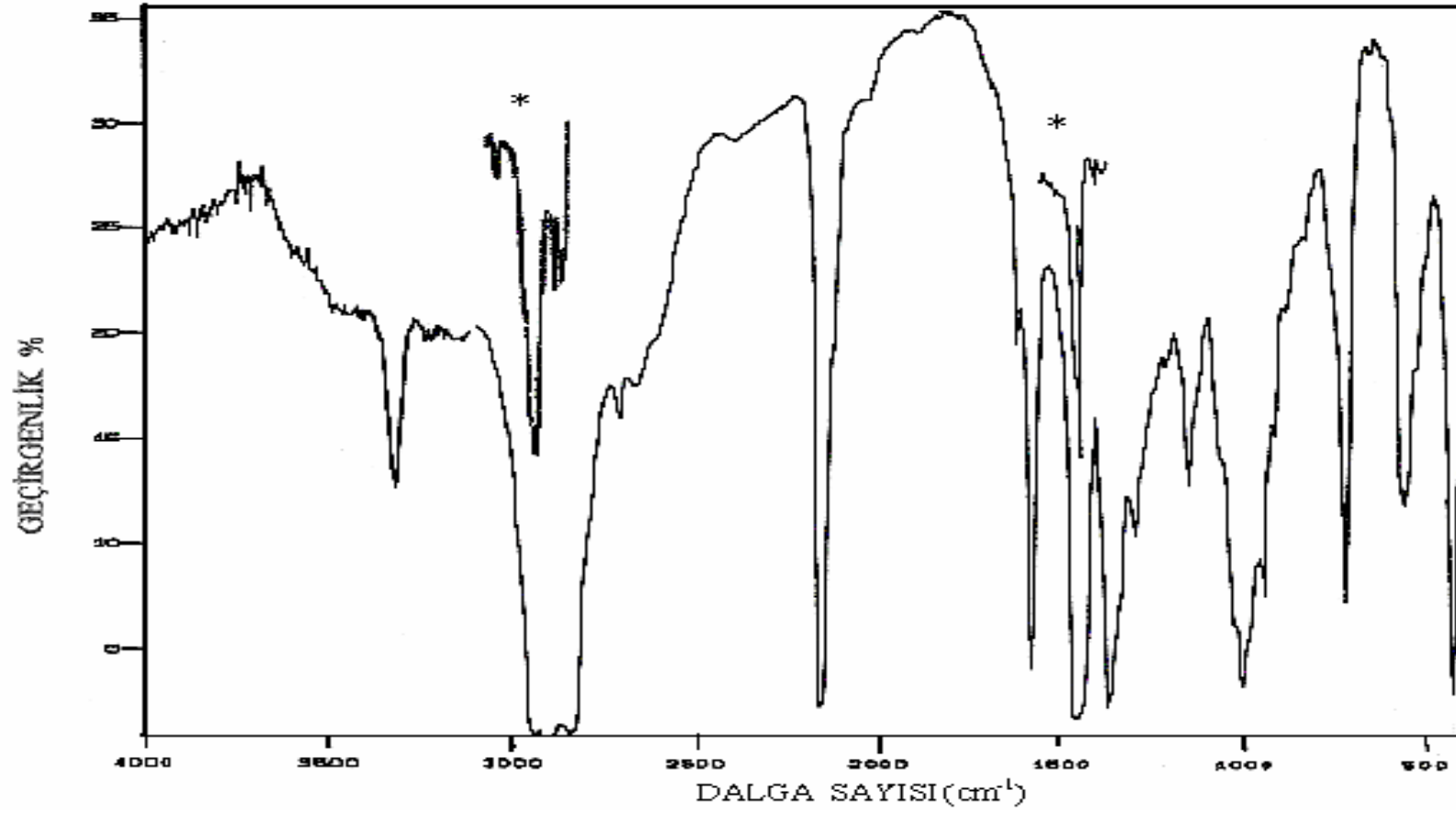
Şekil 3.7. Cd(1,5-diaminopentane) Ni(CN)₄.(1,2-diklorobenzen) konak-konuk bileşiğinin nujol ile kaydedilmiş kırmızı-altı spekturumu (* Kbr'la alınmış bölgeler)



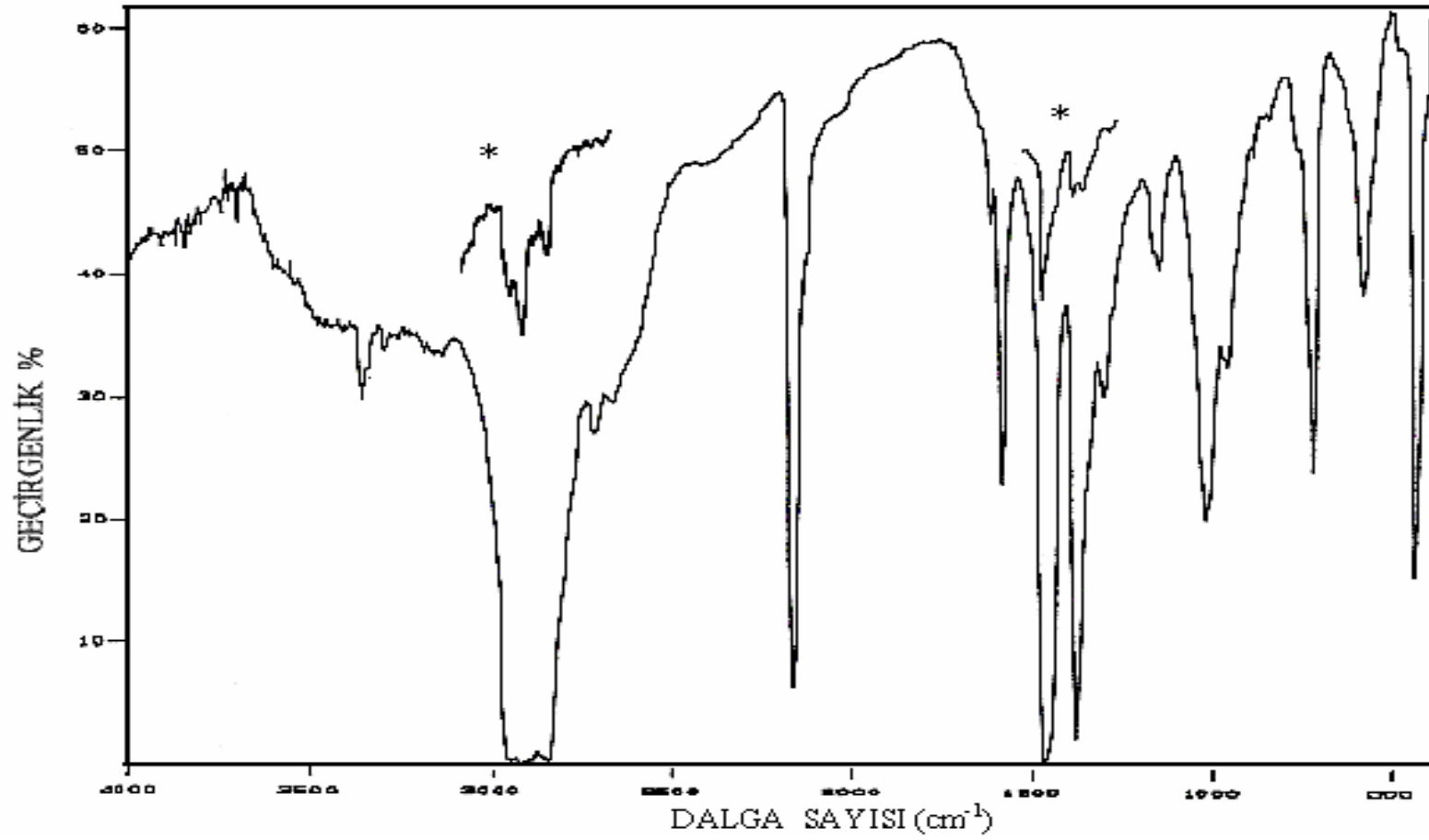
Şekil 3.8. Cu(1,5-diaminopentane) Ni(CN)₄ · (1,2-diklorobenzen) konak-konuk bileşiğinin nujol ile kaydedilmiş kırmızı-altı spektrumu (* Kbr'la alınmış bölgeler)



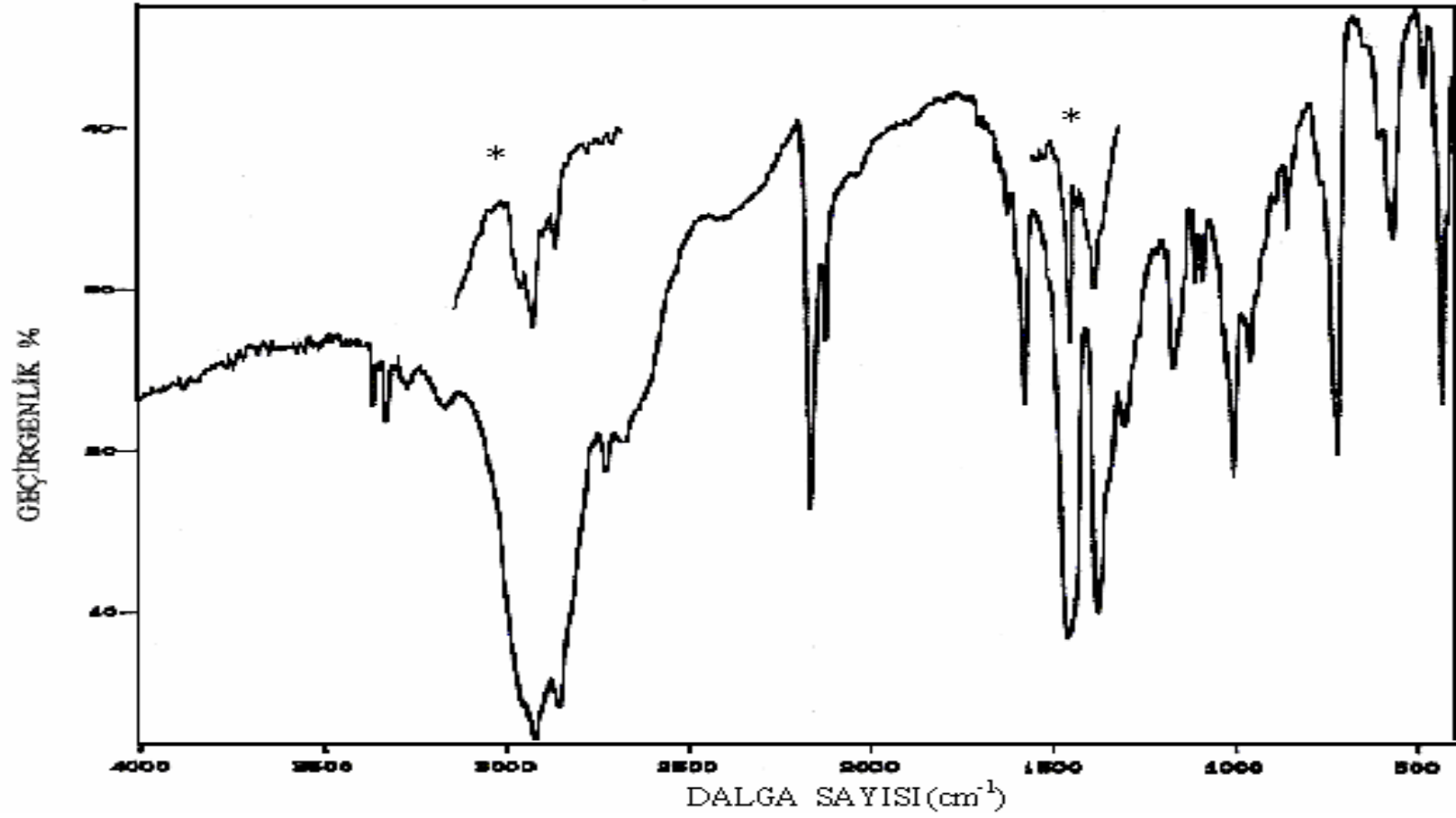
Şekil 3.9. Co(1,5-diaminopentane) Ni(CN)₄·(1,3-diklorobenzen) konak-konuk bileşiğinin nujol ile kaydedilmiş kırmızı-Altı spektrumu (* Kbr'la alınmış bölgeler)



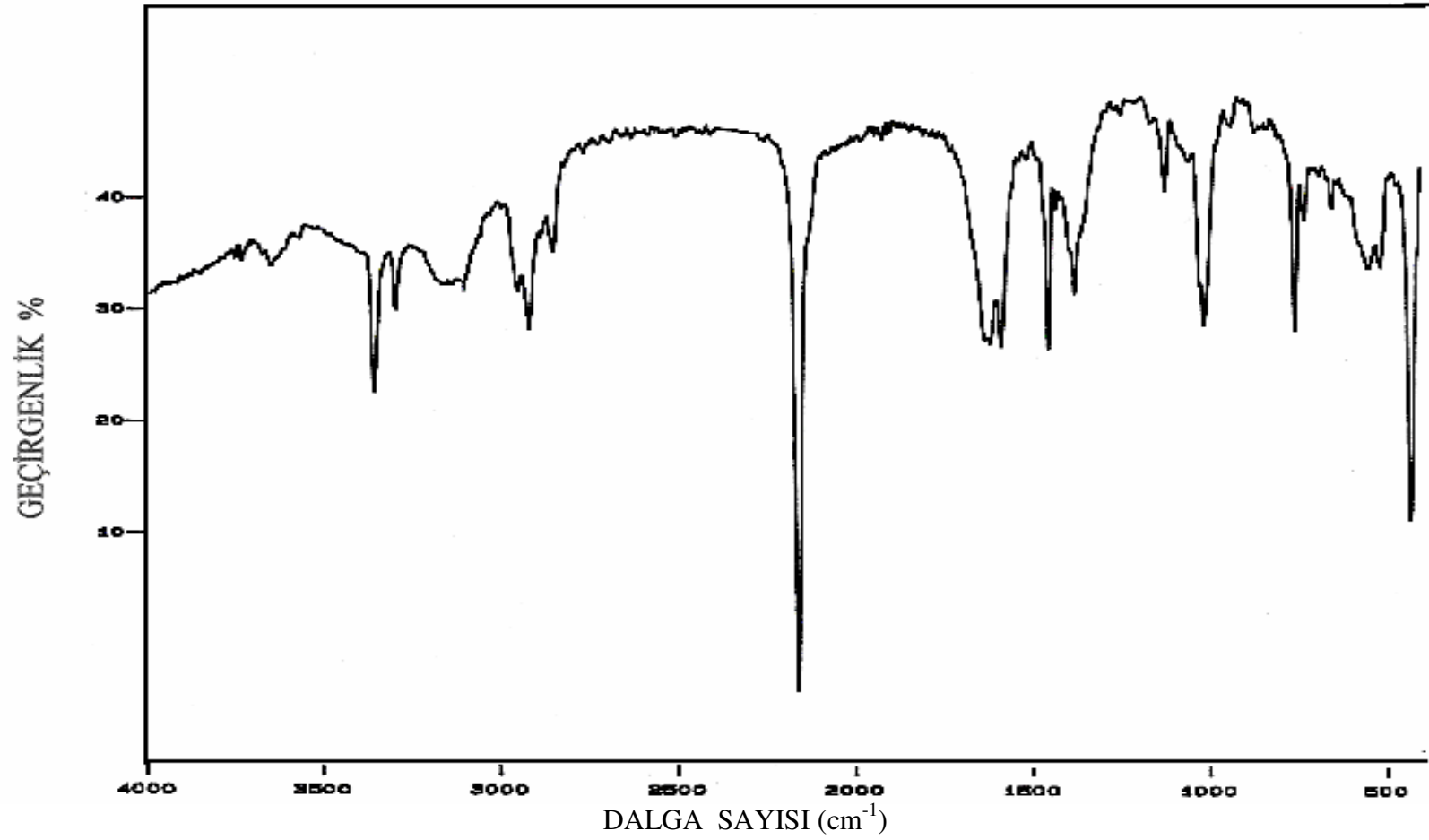
Şekil 3.10. Ni(1,5-diaminopentane)Ni(CN)₄.(1,3-diklorobenzen) konak-konuk bileşiğinin nujol ile kaydedilmiş kırmızı-altı spektrumu (* Kbr'la alınmış bölgeler)



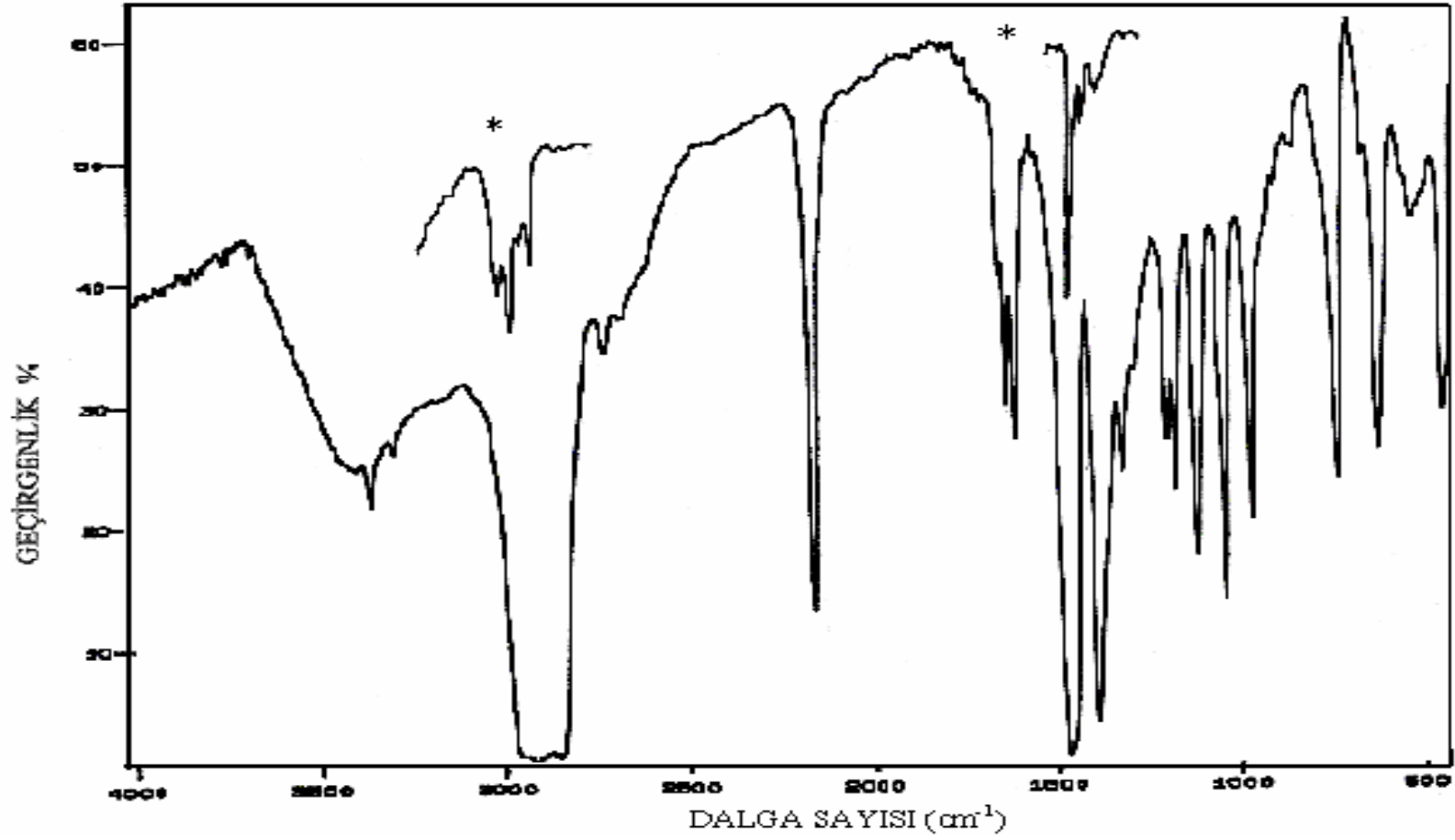
Şekil 3.11. Cd(1,5-diaminopentane) Ni(CN)₄.(1,3-diklorobenzen) konak-konuk bileşiğinin nujol ile kaydedilmiş kırmızı-altı spektrumu (* Kbr'la alınmış bölgeler)



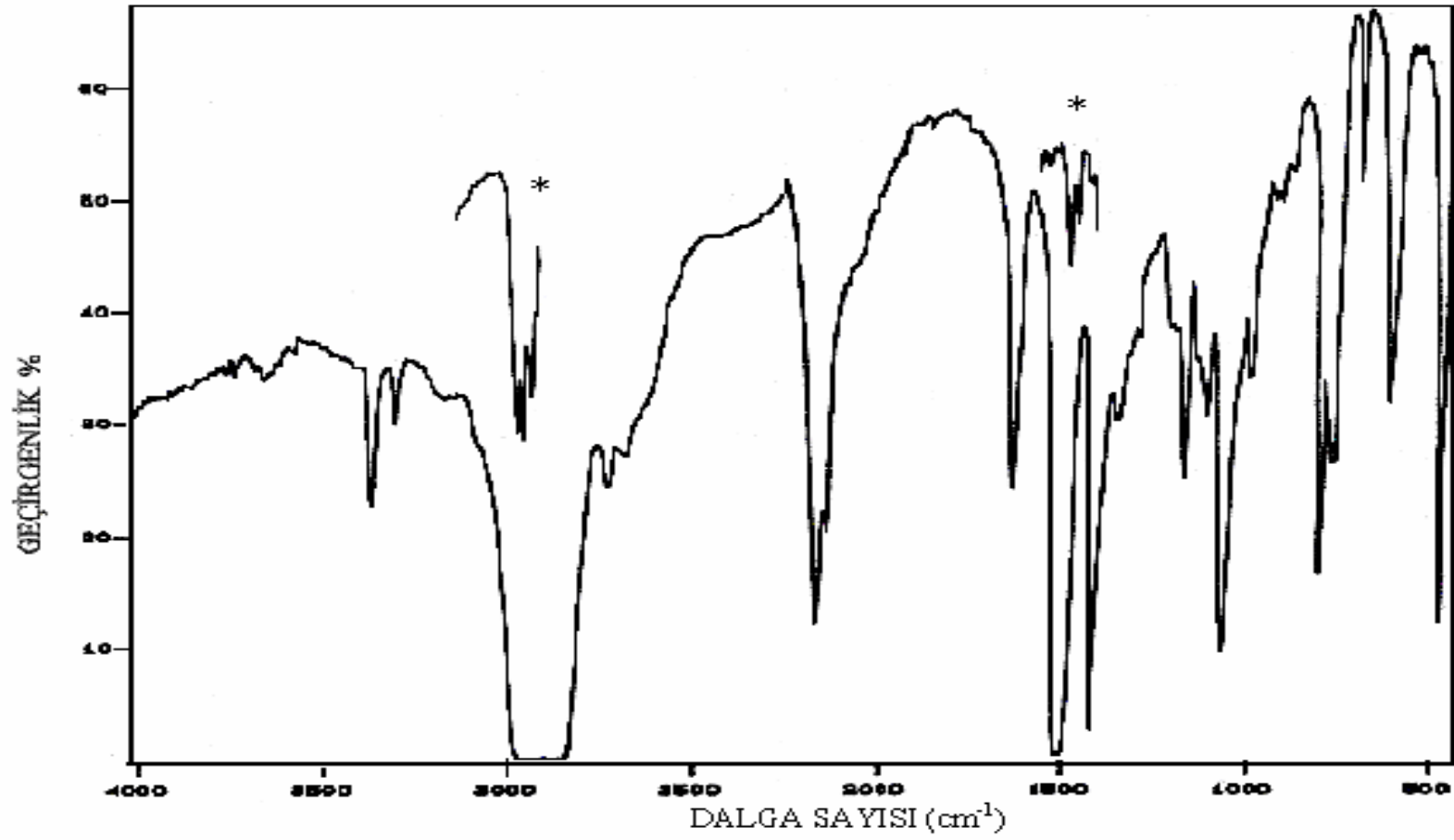
Şekil 3.12. Cu(1,5-diaminopentane) Ni(CN)₄·(1,3-diklorobenzen) konak-konuk bileşiğinin nujol ile kaydedilmiş kırmızı-altı spektrumu (* Kbr'la alınmış bölgeler)



Şekil 3.13. Co(1,5-diaminopentane) Ni(CN)₄.(1,4-diklorobenzen) konak-konuk bileşiğinin KBr ile alınmış kırmızı-altı spektrumu



Şekil 3.14. Ni(1,5-diaminopentane) Ni(CN)₄·(1,4-diklorobenzen) konak-konuk bileşiğinin nujol ile kaydedilmiş kırmızı-altı spektrumu (* Kbr'la alınmış bölgeler)



Şekil 3.15. Cu(1,5-diaminopentane) Ni(CN)₄.(1,4-diklorobenzen) konak-konuk bileşiğinin nujol ile

kaydedilmiş kırmızı-altı spektrumu (* Kbr'la alınmış bölgeler)

4. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu çalışmada ilk defa hazırlanan $M(1,5\text{-diaminopentan}) Ni(CN)_4 \cdot G$ ($M = Co, Ni, Cd$ veya Cu ; $G = 1,2\text{-}, 1,3\text{-}, 1,4\text{-diklorobenzen}$) konak- konuk bileşiklerinin kırmızı-altı (IR) spektrumları (Şekil 3.4- Şekil 3.15) ve bunlara ait sonuçlar verilmiştir.

Konak-konuk bileşiklerinin IR spektrumları birbirine benzerlik göstermektedir. Spektrumlar arasındaki bu benzerlik bileşiklerin yapılarının benzer özelliklerde olduğunu göstermektedir. Benzer özelliklerle birlikte hazırlanan bileşiklerin içindeki konuk moleküller , 1,5-diaminopentan ve $Ni(CN)_4$ gruplarının çevre yapılarının da her bileşikte benzer olduğu sonucuna varılabilir. Bu sonuçlara göre bileşiklerin IR spektrum analizinde IR titreşim bandları ; konuk moleküller , 1,5-diaminopentane ve $Ni(CN)_4$ gibi üç farklı grupta incelenebilir. Birbirinden farklı ele alınan bu gruplara ait titreşim frekansları ve gruplar arası etkileşimler aşağıda tartışılmıştır.

Literatür araştırması sonucunda , bugüne kadar 1,5-diaminopentan(dapn) molekülü ile elde edilen Hofmann- diam tipi $Cd(dapn) Ni(CN)_4(4/3)$ Otoluidine (5o), $Cd(dapn) Ni(CN)_4.m\text{-toluidine}$ (5m) ve $Cd(dapn) Ni(CN)_4.1,5(p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{NH}_2)$ (5p) konak-konuk bileşiklerinin çalışmalarına rastlanmıştır[39,40]. Iwamoto ve arkadaşları tarafından hazırlanan bu bileşiklerden x-ışınları tek kristal çalışması yapılan 5o bileşiğinin tetragonal yapıda ($p4/mmm$) , 5m bileşiğinin orthorombic yapıda ($Pbam$) ve 5p bileşiğinin monoclinic yapıda ($P2_1/a$) olduğu bulunmuştur.

Çizelge gösterimlerinde $M(1,5\text{-diaminopentan}) Ni(CN)_4 \cdot G$ ($M = Co, Ni, Cd$ veya Cu ; $G = 1,2\text{-}, 1,3\text{-}, 1,4\text{-diklorobenzen}$) konak-konuk bileşikleri $M\text{-Ni-}1,2\text{-ClBz}$, $M\text{-Ni-}1,3\text{-ClBz}$, $M\text{-Ni-}1,4\text{-ClBz}$ ile gösterilmiştir.

4.1. 1,5- Diaminopentane Molekülünün Temel Titreşimleri

Bölüm 2.6.1.de tartışıldığı gibi 1,5-diaminopentan molekülünün temel titreşimleri C_{2v} nokta grubunda olup, 57 tane temel titreşim moduna sahiptir. 1,5-diaminopentan

a İşaretleme	b sıvı 1,5- diaminopentane	c,d Co-Ni-Bz	c,e Ni-Ni-Bz	c,f Cd-Ni-Bz	Co-Ni- 1,2ClBz	Ni-Ni- 1,2ClBz	Cd-Ni- 1,2ClBz	Cu-Ni- 1,2ClBz
v (NH ₂),B	3369 s	3356 s	3359 s	3342 s	3357 s	3358 s	3342 s	3326 s
v (NH ₂),A	3292 s	3294 m	3296 m	3286 m	3296 m	3296 m	3382 m	3282 m
v (CH ₂),B	2951 s,sh	2951 s	2953 s	2958 s	2950 s	2951 s	2956 s	2951 s
v (CH ₂),A	2929 vs	2925 s	2924 s	2922 m	2928 s	2925s	2919 m	2926 m
v (CH ₂),B	-	-	-	-	-	-	-	-
v (CH ₂),A	2854 vs	2856 m	2858 m	2860 m	2855 m	2854 m	2857 m	2855 m
δ (NH ₂),A	1606 s	1587 v	1585 v	1585 vs	1584 v	1583 v	1582 vs	1582 vs
δ (NH ₂),B	1468 mw	1495 w	1495 vw	-	-	-	-	-
δ (CH ₂),A,B	1456 vw	1475 w	1477 w	1481 vw	1468w	1467 w	1468 vw	1470 vw
δ _w (CH ₂),A,B	1389 vw	1363 w,sh	1365 vw,sh	1357 vw	1376 w,sh	1376 vw,sh	1377 vw	1376 vw
δ _t (NH ₂),A,B	-	1159 wm	1157 vw	1146 vw	1146 vw	1146 vw	1135 vw	1155 vw
v (CN),B	1092 w	1105 w	1103 w	1095 m	1088 w	-	-	-
v (CN),A	1070 w	1058 w	1060 w	1054 vw	1062 w	1063 w	1063 vw	1061 vw
v (CN),A	1038 vw	1014 s	1018 m	1024 m	1018 s	1022 m	1016 m	1010 m
ρ _w (NH ₂),A	1003 vw	997 w,sh	994 w	1000 m	-	-	1002 m	1010 m
ρ _t (CH ₂),A	977	985 vw	982 vw	982 vw	968 vw	963 vw	963 vw	967 vw
ρ _r (CH ₂),A	885	875 w	874 vw	870 w	872 w	872 vw	861 w	850 w
ρ _r (CH ₂)+ ρ _w (NH ₂)	740 vw	741 w	741 w	-	726w	724 w	-	722 w

^a [51].

^b Karbon tetraklorür içindeki sıvı fazdaki 1,5 diaminopentane

^c [52].

^d Co (1,5 diaminopentane) Ni(CN)₄.Benzen

^e Ni (1,5 diaminopentane) Ni(CN)₄.Benzen

^f Cd (1,5 diaminopentane) Ni(CN)₄.Benzen

v=çok, s=şiddetli, w=zayıf, m= orta, sh= omuz,

vw= çok zayıf vs=çok şiddetli

a	b	c,d	c,e	c,f				
İşaretleme	sıvı 1,5- diaminopentane	Co-Ni-Bz	Ni-Ni-Bz	Cd-Ni-Bz	Co-Ni- 1,3ClBz	Ni-Ni- 1,3ClBz	Cd-Ni- 1,3ClBz	Cu-Ni- 1,3ClBz
v (NH ₂),B	3369 s	3356 s	3359 s	3342 s	3363 s	3367 s	3353 s	3235 s
v (NH ₂),A	3292 s	3294 m	3296 m	3286 m	3302 m	3306 m	3298 m	3285 m
v (CH ₂),B	2951 s,sh	2951 s	2953 s	2958 s	2950 s	2952 s	2955 s	2952 s
v (CH ₂),A	2929 vs	2925 s	2924 s	2922 m	2927 s	2926 s	2922 m	2927 m
v (CH ₂),B	-	-	-	-	-	-	-	-
v (CH ₂),A	2854 vs	2856 m	2858 m	2860 m	2854 m	2854 m	2855 m	2856 m
δ (NH ₂),A	1606 s	1587 v	1585 v	1585 vs	1581 v	1589 v	1587 vs	1558 vs
δ (NH ₂),B	1468 mw	1495 w	1495 vw	-	1468 w	1468 vw	-	-
δ (CH ₂),A,B	1456 vw	1475 w	1477 w	1481 vw	1461 w	1465 w	1462 vw	1461 vw
δ _w (CH ₂),A,B	1389 vw	1363 w,sh	1365 vw,sh	1357 vw	1378 w,sh	1379 vw,sh	1380 vw	1377 vw
δ _t (NH ₂),A,B	-	1159 wm	1157 vw	1146 vw	-	-	-	-
v (CN),B	1092 w	1105 w	1103 w	1095 m	-	-	1098 m	-
v (CN),A	1070 w	1058 w	1060 w	1054 vw	1059 w	1061 w	1055 vw	1060 vw
v (CN),A	1038 vw	1014 s	1018 m	1024 m	1016 s	1020 m	1026 m	1015 m
ρ _w (NH ₂),A	1003 vw	997 w,sh	994 w	1000 m	-	-	-	1006 m
ρ _t (CH ₂),A	977	985 vw	982 vw	982 vw	956 vw	956 vw	956 vw	966 w
ρ _r (CH ₂),A	885	875 w	874 vw	870 w	877 m	876 vw	873 w	852 w
ρ _r (CH ₂)+ ρ _w (NH ₂)	740 vw	741 w	741 w	-	729 w	725 w	-	723 w

^a[51]^bKarbon tetraklorür içindeki sıvı fazdaki 1,5 diaminopentane^c[52]^dCo (1,5 diaminopentane) Ni(CN)₄.Benzen^eNi (1,5 diaminopentane) Ni(CN)₄.Benzen^fCd (1,5 diaminopentane) Ni(CN)₄.Benzen

v=çok, s=şiddetli, w=zayıf, m= orta, sh= omuz, vw= çok zayıf vs=çok şiddetli

a İşaretleme	b sıvı 1,5- diaminopentane	c,d Co-Ni-Bz	c,e Ni-Ni-Bz	c,f Cd-Ni-Bz	Co-Ni- 1,4ClBz	Ni-Ni- 1,4ClBz	Cd-Ni- 1,4ClBz	Cu-Ni- 1,4ClBz
v (NH ₂),B	3369 s	3356 s	3359 s	3342 s	3358 s	3359 s	3354 s	3341 s
v (NH ₂),A	3292 s	3294 m	3296 m	3286 m	3295 m	3296 m	3281 m	3292 m
v (CH ₂),B	2951 s,sh	2951 s	2953 s	2958 s	2952 s	2952 s	2955 s	2950 s
v (CH ₂),A	2929 vs	2925 s	2924 s	2922 m	2924 s	2926 s	2926 m	2929 m
v (CH ₂),B	-	-	-	-	-	-	-	-
v (CH ₂),A	2854 vs	2856 m	2858 m	2860 m	2855 m	2855 m	2854 m	2853 m
δ (NH ₂),A	1606 s	1587 v	1585 v	1585 vs	1581 v	1580 v	1580 vs	1576 vs
δ (NH ₂),B	1468 mw	1495 w	1495 vw	-	-	-	-	-
δ (CH ₂),A,B	1456 vw	1475 w	1477 w	1481 vw	1460 w	1464 w	1459 vw	1462 vw
δ _w (CH ₂),A,B	1389 vw	1363 w,sh	1365 vw,sh	1357 vw	1375 w,sh	1380 vw,sh	1377 vw	1375 vw
δ _t (NH ₂),A,B	-	1159 vw	1157 vw	1146 vw	1128 vw	1134 vw	1134 vw	1156 vw
v (CN),B	1092 w	1105 w	1103 w	1095 m	-	-	-	1094 m
v (CN),A	1070 w	1058 w	1060 w	1054 vw	1060 w	1064 w	1054 vw	1059 vw
v (CN),A	1038 vw	1014 s	1018 m	1024 m	1017 s	1023 m	1018 m	1021 m
ρ _w (NH ₂),A	1003 vw	997 w,sh	994 w	1000 m	1006 w,sh	-	1004 vw	1012 vw
ρ _t (CH ₂),A	977	985 vw	982 vw	982 vw	975 vw	967 vw	968 vw	966 vw
ρ _r (CH ₂),A	885	875 w	874 vw	870 w	871 m	873 vw	870 w	875 w
ρ _r (CH ₂)+ ρ _w (NH ₂)	740 vw	741 w	741 w	-	736 w	730 w	-	723 w

^a[26].

^bKarbon tetraklorür içindeki sıvı fazdaki 1,5 diaminopentane

^c[27].

^dCo (1,5 diaminopentane) Ni(CN)₄.Benzen

^eNi (1,5 diaminopentane) Ni(CN)₄.Benzen

^fCd (1,5 diaminopentane) Ni(CN)₄.Benzen

v=çok, s=şiddetli, w=zayıf, m= orta, sh= omuz, vw= çok zayıf , vs=çok şiddetli

molekölünün bulunan bu titreşim modlarının simetri türlerine göre dağılımı $17A_1+12 A_2+15B_1+13 B_2$ şeklindedir.

Bu çalışmada hazırlanan M(1,5-diaminopentan) Ni(CN)₄.G (M= Co,Ni,Cd veya Cu; G=1,2-, 1,3-, 1,4-diklorobenzen) konak-konuk bileşiklerinin IR spektrumlarında elde edilen dapn molekülüne ait titreşim dalga sayısı ve bunların simetri türleri Çizelge (4.1- 4.3) 'de verilmiştir. Çizelge'den görüleceği gibi serbest halde bulunan dapn molekülüne ait 3369 cm⁻¹'de bulunan asimetric NH₂ gerilme frekansı $\nu(NH_2)$ konak-konuk bileşiklerinde 11cm⁻¹-27cm⁻¹ daha düşük frekansa kaymış olarak gözlenmiştir. 3292 cm⁻¹'de bulunan simetrik NH₂ gerilme titreşiminin ise asimetric gerilme titreşimine göre daha az oranda kaydığı gözlenmiştir.

Dapn molekülüne ait NH₂ gerilme titreşiminde gözlenen bu frekans kayması molekülün N uçlarından M(M= Co,Ni,Cd veya Cu) metaline bağlandığını göstermektedir. Hofmann-diam-tipi konak-konuk bileşikleri üzerine yapılan daha önceki çalışmalarda da benzer kaymalar gözlenmiştir [41,42].

Serbest molekülde 1606 cm⁻¹'de bulunan NH₂ bükülme titreşimi, $\delta(NH_2)$ konak-konuk bileşiklerinde 17 cm⁻¹-24cm⁻¹ daha düşük frekansa kaydığı gözlenmiştir. NH₂ bükülme titreşimindeki bu kaymalar ligantın metal atomuna N ucundan bağlı olduğunu göstermektedir. Çizelge (4.1- 4.3)'de görüleceği gibi serbest molekülde 2854-2951 cm⁻¹ arasında gözlenen CH₂ molekülüne ait simetrik ve asimetric gerilme titreşimlerinin $\nu(CH_2)$ konak-konuk bileşiklerinde, serbest moleküle göre fazla bir frekans kaymasına uğramadığı gözlenmiştir. Bu da bize CH₂ moleküllerinin konak-konuk yapı içerisinde çevresinden fazla etkilenmediğini göstermektedir.

4.2. Ni(CN)₄ Molekülünün Temel Titreşimleri

Bu çalışmada hazırlanan M(1,5-diaminopentan) Ni(CN)₄.G (M= Co,Ni,Cd veya Cu; G= 1,2- , 1,3- , 1,4- diklorobenzen) konak-konuk bileşiklerinin IR spektrumlarında

İşaretleme ^a	^a Na ₂ Ni(CN) ₄	b,c Co-Ni- Bz	b,d Ni-Ni- Bz	b,e Cd-Ni- Bz	f,g Co-Ni- Bz	f,h Ni-Ni-Bz	f,i Cd-Ni-Bz	Co-Ni-1,2 ClBz	Ni-Ni-1,2 ClBz	Cd-Ni- 1,2ClBz	Cu-Ni-1,2-ClBz
v ₈ (CN), E _u	2132 2128	2162 vs -	- -	2149 vs -	2164 vs -	2169 vs -	2168 vs -	2161 vs -	2165 vs -	2147vs -	2178 vs 2145 vs
Sıcak band ?	-	-	-	2121 w	2127 w	2129 vw	2127 vw	2131 v	2129 vw	2119 vw	-
v ₉ (NiC), E _u	543	555 m	576 m	552 m	554 s	579 s	573 s	551 m	577 m	553m	547m
π (NiC), A _{2u}	448	-	-	-	453 vw	457 vw	458 vw	458 vw	459 vw	457 vw	-
δ (NiCN), E _u	433 421	438 vs -	438 vs -	431 vs -	435 s -	440 s -	438 s -	435 vs -	438 vs -	426vs	472vs 423vs

İşaretleme	Co-Ni-1,3-ClBz	Ni-Ni- 1,3- ClBz	Cd-Ni- 1,3- ClBz	Cu-Ni- 1,3- ClBz	Co-Ni-1,4-ClBz	Ni-Ni- 1,4-ClBz	Cd-Ni-1,4- ClBz	Cu-Ni-1,4- ClBz
v ₈ (CN), E _u	2165vs	2170vs	2143vs	2175vs 2150s	2163vs	2167vs	2144vs	2173vs 2149s
Sıcak band ?	2133w	2132vw	2119w	-	2132w	2130vw	2120vw	-
v ₉ (NiC), E _u	570m	576m	551m	545m	574m	576m	554m	559m
π (NiC), A _{2u}	457vw	458vw	456vw	-	458vw	458vw	456vw	-
δ (NiCN), E _u	439vs	439vs	425vs	473vs 421s	437vs	439vs	428vs	475vs 420s

^a [36]^gCo (1,4-diaminobütan) Ni(CN)₄.1,5 Benzen^b [52]^hNi (1,4-diaminobütan) Ni(CN)₄.1,5 Benzen^cCo (1,4-diaminobütan) Ni(CN)₄.1,5 BenzenⁱCo (1,4-diaminobütan) Ni(CN)₄.1,5 Benzen^dNi (1,4-diaminobütan) Ni(CN)₄.1,5 Benzen

v=çok s=şiddetli, w=zayıf, m=orta, sh=omuz, vw=çok zayıfvs=çok şiddetli

^eCd (1,4-diaminobütan) Ni(CN)₄.1,5 Benzen^f [41]

elde edilen $\text{Ni}(\text{CN})_4^{-2}$ iyon grubuna ait titreşim dalga sayısı ve bunların simetri türleri Çizelge 4.2.'de verilmiştir. Hofmann-tipi konak-konuk bileşikler üzerine yapılan daha önceki çalışmalarda [42-46] $\text{Ni}(\text{CN})_4^{-2}$ iyonuna ait $\nu_8(\text{CN})(E_u)$ titreşim modu, yapı oluşumunda karakteristik frekans olarak yorumlanmıştır. Bu çalışmamızda da aynı bandı yapı oluşumunda karakteristik frekans olarak kullandık. $\text{Na}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ molekülünde 2132 cm^{-1} ile verilen [42-44] $\nu_8(\text{CN})$ titreşimi, bizim hazırladığımız konak-konuk bileşiklerinde ortalama 30 cm^{-1} yukarı frekansa kaymıştır. Benzer kaymalar diğer Hofmann-tipi konak-konuk bileşiklerinde de gözlenmiştir. Bunun nedeni CN grubunun her iki ucundan metale bağlanması sonucunda $\text{C}\equiv\text{N}$ bağındaki mekanik çiftlenim etkisi olarak yorumlanmıştır[41,42].

$\text{Ni}(\text{CN})_4^{-2}$ iyon grubunun serbest halde 400 cm^{-1} 'in üzerinde 4 temel titreşim modu IR aktiftir. Serbest tetrasiyanonikel molekülü D_{4h} nokta grubunda ve 21 tane titreşim moduna sahiptir. Bu titreşim modlarının simetri türlerine göre dağılımı ise $2A_{1g} + A_{2g} + 2B_{1g} + 2B_{2g} + E_g + 2A_{2u} + 2B_{2u} + 4E_u$ şeklinde olup Bölüm 2.6.2.'de verilmiştir.

$\text{Ni}(\text{CN})_4$ grubuna ait titreşim frekanslarının kuvvet sabitindeki değişme ve çiftlenim etkisiyle M metaline bağlı olarak yukarı frekansa kaymalar daha önceki çalışmalarda verildiği gibi [4,44] hazırlanan bileşiklerde de benzer kaymalar görülmüştür.

$\nu_8(\text{CN})$ gerilme titreşim bandındaki kayma yukarıda açıklandığı gibi yapının oluştuğunun bir göstergesidir. Oluşan yapı içerisinde $\text{Ni}(\text{CN})_4$ iyon grubu N ucundan M (M=Co,Ni,Cd,Cu) metallerine düzlemsel olarak bağlanmakta ve $[\text{M}-\text{Ni}(\text{CN})_4]$ polimerik tabakalarını oluşturmaktadır.

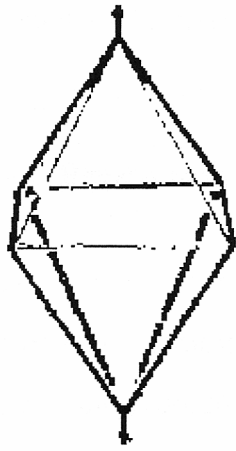
4.3. Cu (dapn) $\text{Ni}(\text{CN})_4$.G Bileşiği

$\text{M}(\text{dapn}) \text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot \text{G}$ (M=Co,Ni,Cd veya Cu; G=1,2-diklorobenzen,1,3-diklorobenzen, 1,4-diklorobenzen konak-konuk bileşiklerinin kırmızı altı spektrumunda $\text{Ni}(\text{CN})_4$ grubuna ait CN gerilme ($\nu(\text{CN})E_u$) ve bükülme ($\delta(\text{NiCN})E_u$) titreşimleri

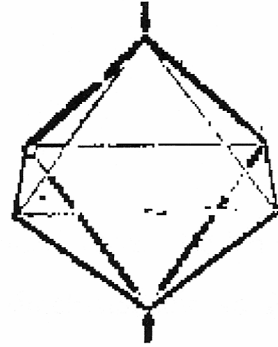
şiddetli, keskin tek bir band olarak gözlemlendiği halde, $\text{Cu}(\text{dapn})\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot \text{G}$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Cd}$ veya Cu ; $\text{G}=1,2\text{-diklorobenzen}, 1,3\text{-diklorobenzen}, 1,4\text{-diklorobenzen}$) konak konuk bileşiklerinde her iki titreşim bandı ikiye ayrılmış olarak gözlemlenmiştir. Şekil(3.7, 3.11, 3.15) 'de $\text{Cu}(\text{dapn}) \text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot \text{G}$ konak-konuk bileşiklerinin kırmızı-altı spektrumu verilmiştir. Bakırlı bileşikte gözlenen gözlenen bu farklılık, bu bileşiğin tabaka yapısının diğer bileşiklerin tabaka yapısına benzemediğini göstermektedir.

D_{4h} simetrisinde $\nu(\text{CN})$ ve $\delta(\text{NiCN})$ titreşim modları ikili çakışiktır E_u . Bakırlı bileşikte gözlenen bu ikili yarılmalar simetrinin zayıflaması ve çakışık durumun ortadan kalkması ile mümkündür.

9 d elektronu olan Cu^{2+} iyonunda elektronlar, oktahedral düzende enerji düzeylerine göre $(t_{2g})^6 (e_g)^3$ şeklinde dağılır. İkili çakışık düzey $(e_g)^3$ de bulunan üç elektron ise $(d_z^2)^2 (d_{x^2-y^2})^1$ veya $(d_z^2)^1 (d_{x^2-y^2})^2$ şeklinde dağılabilir. Bunlardan Cu^{2+} iyonunun oktahedral düzendeki elektron dağılımının $(t_{2g})^6 (d_z^2)^2 (d_{x^2-y^2})^1$ şeklinde olduğu hali incelenebilir. Tüm d yörüngeleri dolu olan element küresel simetriye sahiptir. Cu^{2+} iyonunun küresel simetrik bir iyondan farkı, $d_{x^2-y^2}$ yörüngesinde bir elektronun az olmasıdır. $d_{x^2-y^2}$ yörüngesi xy düzleminde bağlar doğrultusundadır. z eksen boyunca elektron dağılımı yoktur. Bu yörünge dolu olmadığından xy düzlemindeki ligandlar z eksenindekilere göre, çekirdeğe doğru daha kuvvetli bir şekilde çekilirler. Simetrik olmayan bu etkileşme, bağ uzunluklarının da farklı olmasına neden olur. Sonuç olarak, oktahedral düzende Cu^{2+} iyonunun dört bağının kısa, iki bağının da uzun olması beklenir. Eğer Cu^{2+} iyonunun elektron dağılımı $(d_z^2)^1 (d_{x^2-y^2})^2$ şeklinde ise, z eksen doğrultusundaki bağlar kısa xy düzlemi doğrultusundaki bağlar uzun olur. Cu^{2+} iyonunun d yörüngesinde bir elektronun eksik olma durumundan kaynaklanan bu olay, Jann-Teller olayı olarak bilinir. Şekil (4.1, 4.2) [47].

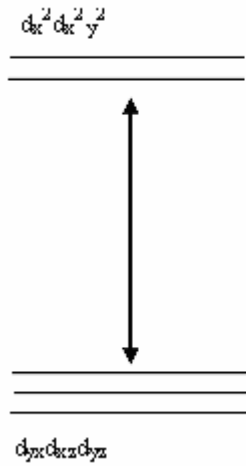


(a)

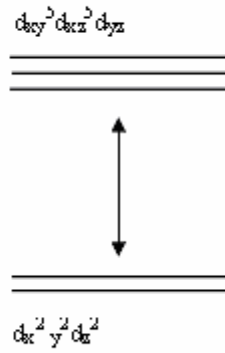


(b)

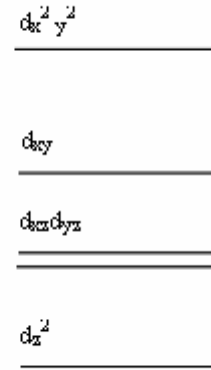
Şekil4.1. Oktahedral geometriden tetragonal bozulma a) Oktahedral yapıda uzama
b) oktahedral yapıda yassılaşma



(a)



(b)



(c)

Şekil 4.2. Enerji düzeylerinin gösterimi a) Oktahedral b)Tetrahedral c) Karesel düzlem

4.4. Konuk Molekölün Temel Titreşimleri

Hazırlanan konak-konuk bileşikleri içindeki konuk moleküllerine ait (1,2-diklorobenzen, 1,3-diklorobenzen, 1,4-diklorobenzen) titreşim frekansları ve modları sırasıyla Çizelge 4.5-4.7’de verilmiştir.

4.4.1. 1,2-diklorobenzen molekülünün temel titreşimleri

1,2-diklorobenzen molekülü bölüm 2.6.3’de verildiği gibi C_{2v} nokta grubundadır. Bu molekülün temel titreşim frekansları ve temel titreşimlerinin işaretlemeleri, CCl_4 ve CS_2 çözeltisi çalışılan Scherer ve Evans’ın yaptığı [48] ayrıca Sertbakan ve arkadaşlarının 1999 yılında yaptıkları $M(1,8\text{-diaminooktan}) Ni(CN)_4 \cdot G$ ($M=Co, Ni$ veya Cu ; $G=1,2\text{-diklorobenzen}$ veya $1,4\text{-diklorobenzen}$) konak-konuk bileşikleriyle karşılaştırılarak, çalışmamızdaki 1,2-diklorobenzen molekülünün temel titreşimleri ve frekansları bu bölümde tartışılmıştır.

Elde ettiğimiz $M(dapn) Ni(CN)_4 \cdot 1,2\text{-diklorobenzen}$ ($M=Co, Ni, Cd$ veya Cu) konak-konuk bileşiklerindeki konuk molekül olan 1,2-diklorobenzen molekülünün temel titreşimleri Çizelge 4.5’de verilmiştir. Bu molekülün kırmızı-altı aktif en şiddetli bandları A_1 simetri türündeki $\nu(CC)$ simetrik C-C gerilme titreşimi ve B_1 simetri türündeki $\gamma(CH)$ düzlem dışı C-H açılı bükülme titreşimidir. Bu bantlar serbest 1,2-diklorobenzen molekülünün kırmızı-altı spektrumunda sırasıyla 1576 cm^{-1} ve 748 cm^{-1} ’de çok şiddetli bandlar olarak gözlemlenmiştir[48].

Hazırladığımız konak-konuk bileşiklerinin kırmızı-altı spektrumunda konuk molekül olan 1,2-diklorobenzen molekülüne ait bu titreşimleri Co-Ni-1,2ClBz bileşiğinde 1589 cm^{-1} ve 761 cm^{-1} ’de, Ni-Ni-1,2 ClBz bileşiğinde 1587 cm^{-1} ve 760 cm^{-1} ’de, Cd-Ni-1,2ClBz bileşiğinde 1586 cm^{-1} ve 761 cm^{-1} ’de, Cu-Ni-1,2 ClBz bileşiğinde 1588 cm^{-1} ve 759 cm^{-1} ’de gözledik. Çalışmamızda A_1 simetri türündeki $\nu(CC)$ simetrik C-C gerilme titreşimi yaklaşık $10\text{-}13\text{ cm}^{-1}$ yüksek frekans bölgesine

kayarken, B_1 simetri türündeki $\gamma(\text{CH})$ düzlem dışı C-H açılı bükülme titreşimi yaklaşık $11\text{-}13\text{ cm}^{-1}$ yüksek frekans bölgesine kaymıştır. Bu kaymalara 1,2-diklorobenzen molekülünün π elektronlarının, ligand molekülünün hidrojen atomları ile yaptıkları zayıf hidrojen bağı sebep olduğu şeklinde yorumlanmıştır[41,42].

Bu molekülün kırmızı-altı spektrumundaki diğer bazı titreşimleri; 3072 cm^{-1} 'de gözlenen A_1 simetri türündeki $\nu(\text{CH})$ simetrik C-H gerilme titreşimi, B_2 simetri türündeki x-sensitive titreşimi 740 cm^{-1} 'de Çizelge 4.5'te görülmektedir. Bu titreşimlerden ilki yaklaşık 14 cm^{-1} düşük frekansa, ikincisi yaklaşık 5 cm^{-1} düşük frekansa kaydığı gözlemlenmiştir. Bu ve benzeri kaymalar Sertbakan ve arkadaşlarının 1,2-diklorobenzen molekülü ile yapılan Hofmann-tipi konak-konuk bileşikler çalışmasında da mevcuttur[49]. Bu kaymaların, daha önce de söz ettiğimiz gibi, 1,2-diklorobenzen molekülünün π elektronları ile ligand molekülünün H atomları arasında zayıf H bağı etkileşmesinden oluşabileceği şeklinde yorumlanmıştır.

Çizelge 4.5'te temel titreşimlerini verdiğimiz 1,2-diklorobenzen molekülünün kırmızı-altı spektrumundaki titreşim frekanslarına göre, bizim elde ettiğimiz konak-konuk bileşiklerindeki konuk molekül titreşimlerinin frekanslarının düşük veya yüksek frekans bölgesine kaydığı gözlemlendi. Bu kaymaların sonucunda hazırladığımız $M(\text{dnp})\text{Ni}(\text{CN})_4$, 1,2-diklorobenzen ($M=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Cd}$ veya Cu) konak-konuk bileşiklerindeki konak yapıya konuk molekül olarak 1,2-diklorobenzen molekülünün hapsediği sonucuna varılabilir.

4.4.2. 1,3-diklorobenzen molekülünün temel titreşimleri

1,3-diklorobenzen molekülü, 1,2-diklorobenzen molekülü gibi C_{2v} nokta grubunda olup 30 temel titreşiminden kırmızı-altı temel titreşimleri ve simetri türleri Çizelge 4.6'da verilmiştir. Bu molekülün temel titreşimlerinin işaretlemeleri ve titreşim frekansları Sertbakan ve arkadaşları [49] ile Kasap ve arkadaşları [50] tarafından yapılan çalışma esas alınarak karşılaştırılmış ve aynı çizelgede verilmiştir.

Bu molekülün kırmızı-altı aktif en şiddetli bandları A_1 simetri türündeki $\nu(\text{CC})$ simetrik C-C gerilme titreşimi, B_2 simetri türündeki $\nu(\text{CC})$ simetrik C-C gerilme titreşimi ve yine B_2 simetri türündeki x -sensetive Cl titreşimi , serbest 1,3-diklorobenzen molekülünün kırmızı-altı spektrumunda sırasıyla 1580 cm^{-1} , 1464 cm^{-1} , 784 cm^{-1} 'de çok şiddetli bandlar olarak gözlenmiştir [49-50]

Hazırladığımız konak-konuk bileşiklerin kırmızı-altı spektrumunda, 1,3-diklorobenzen molekülüne ait bu titreşimleri Co-Ni-1,3ClBz bileşiğinde bu titreşimleri sırasıyla 1577 cm^{-1} , 1460 cm^{-1} , 782 cm^{-1} 'de, Ni-Ni-1,3ClBz bileşiğinde 1577 cm^{-1} , 1461 cm^{-1} , 782 cm^{-1} 'de, Cd-Ni-1,3ClBz bileşiğinde 1577 cm^{-1} , 1461 cm^{-1} , 781 cm^{-1} 'de ve Cu-Ni-1,3ClBz bileşiğinde 1578 cm^{-1} , 1462 cm^{-1} , 784 cm^{-1} 'de gözledik. Bu kaymalara , 1,2-diklorobenzen molekülünde olduğu gibi , 1,3-diklorobenzen molekülünün π elektronlarının, ligand molekülünün hidrojen atomları ile yaptıkları zayıf hidrojen bağının sebep olduğu yorumu yapılmıştır.

Serbest 1,3-diklorobenzen molekülünün temel titreşimlerinin frekansları ile hazırlamış olduğumuz $M(\text{dapn})\text{Ni}(\text{CN})_4$. 1,3-diklorobenzen ($M=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Cd}$ veya Cu) konak-konuk bileşiklerindeki 1,3-diklorobenzen molekülüne ait titreşim frekansları karşılaştırıldığında ,bu frekansların serbest moleküle oranla daha yüksek veya düşük frekans bölgesine kaydıkları Çizelge 4.6'da verilmiştir. Bu kaymaların sonucunda 1,3-diklorobenzen molekülü konak yapıya hapsolmuş yorumunu yapabiliriz.

Çizelge 4.5. 1,2 –diklorobenzen molekülünün titreşimleri (cm^{-1})

^b İşaretleme	1,2 ClBz ^b (gaz phase)	Cd-Ni-dadn 1,2ClBz ^c	Co-Ni- 1,2ClBz	Ni-Ni- 1,2ClBz	Cd-Ni- 1,2ClBz	Cu-Ni- 1,2ClBz
$\nu(\text{CH}), A_1$	3072	3058 vw	3058 vw	3057 vw	3055 vw	3060 vw
$\nu(\text{CC}), A_1$	1576	1587 vs	1589 vs	1587 vs	1586 vs	1588 vs
$\nu(\text{CC}), A_1$	1458	1456 s	1459 s	1459 s	1459 s	1461 s
$\nu(\text{CC}), B_2$	1438	1435 m	1436 m	1437 m	1435 m	1434 m
$\beta(\text{CH}), B_2$	1252	1252 w	1252 w	1254 w	1254 w	1259 w
x-sens., A_1	1155	1155 m	1155 m	1153 m	1155 m	1156 m
x-sens., B_2	1130	1124 m	1126 m	1126 m	1124 m	1125 m
$\beta(\text{CH}), B_2$	1038	1036 s	1033 s	1026 s	1033 s	1033 s
$\gamma(\text{CH}), A_2$	975	969 w,sh	977 w,sh	-	-	-
$\gamma(\text{CH}), B_1$	940	944 vw	944 vw	947 vw	943 vw	948 vw
$\gamma(\text{CH}), A_2$	850	863 vw	869 vw	872 vw	868 vw	871 vw
$\gamma(\text{CH}), B_1$	748	759 vs	761 vs	760 vs	761 vs	759 vs
x-sens., B_2	740	737 s	735 s	734 vs	733 s	737 vs
x-sens., A_1	660	659 s	657 s	657 s	657 s	659 s
x-sens., A_1	480	484 vw	486 vw	485 vw	484 vw	488 vw

v=çok s=şiddetli, w=zayıf, m= orta, sh= omuz, vw=çok zayıf

^b[48], ^c[49]Çizelge 4.6. 1,3- diklorobenzen molekülünün titreşimleri (cm^{-1})

^a İşaretleme	1,3 ClBz ^b (gaz phase)	Cd-Ni-dadn 1,3ClBz ^c	Co-Ni- 1,3ClBz	Ni-Ni- 1,3ClBz	Cd-Ni- 1,3ClBz	Cu-Ni- 1,3ClBz
$\nu(\text{CH}), A_1$	3071	3060 w	3061 w	3065 w	3060 w	3068 w
$\nu(\text{CC}), A_1$	1580	1577 vs	1577 vs	1577 vs	1577 vs	1578 vs
$\nu(\text{CC}), B_2$	1464	1461 vs	1460 vs	1461 vs	1461 vs	1462 vs
$\nu(\text{CC}), A_1$	1412	1405 m	1406 m	1405 m	1405 m	1406 m
$\beta(\text{CH}), B_2$	1258	1255 w	1258 w	1257 w	1258 w	1261 w
x-sens., B_2	1161	1162 m	1161 m	1162 m	1162 m	1162 m
x-sens., B_2	1127	1122 m	1123 m	1123 m	1122 m	1123 m
$\beta(\text{CH}), B_2$	1079	1079 m	1079 m	1079 m	1079 m	1079 m
$\gamma(\text{CH}), B_1$	966	966 m,sh	966 m,sh	968 m,sh	966 m,sh	968 m,sh
$\gamma(\text{CH}), A_2$	896	892 w	-	-	-	-
$\gamma(\text{CH}), A_2$	-	-	-	-	-	-
x-sens., B_2	784	781 vs	782 vs	782 vs	781 vs	784 vs
$\gamma(\text{CH}), B_1$	775	-	-	-	-	-
x-sens., A_1	663	668 w	668 w	-	668 w	669 w

v=çok s=şiddetli, w=zayıf, m= orta, sh= omuz, vw=çok zayıf

^b[50], ^c[49].

4.4.3. 1,4-Diklorobenzen molekülünün temel titreşimleri

1,4-diklorobenzen molekülü 2.6.5'te verildiği şekilde D_{2h} nokta grubundadır ve 30 temel titreşiminden kırmızı-altı aktif olan temel titreşimlerinin işaretlemeleri Çizelge 4.7'de verilmiştir. Bu temel titreşimlerin işaretlemeleri CCl_4 ve CS_2 çözeltisi çalışılan Scherer ve Evans'ın yaptığı [48] ayrıca Sertbakan ve arkadaşlarının [49] konak-konuk bileşikleriyle karşılaştırılarak, çalışmamızdaki 1,4-diklorobenzen molekülünün temel titreşimleri ve frekansları bu bölümde tartışılmıştır.

1,4-diklorobenzen molekülün B_{3u} simetri türündeki $\gamma(CH)$ düzlem dışı C-H açılma titreşim bandı, hazırladığımız konak-konuk bileşiklerinde $(815-817) \text{ cm}^{-1}$ frekansa kaymış olarak gözlenmiştir. Bu kaymaların sebebi diğer konuk moleküllerde açıklandığı gibidir.

Serbest 1,4-diklorobenzen molekülünün temel titreşimlerinin frekansları ile hazırlamış olduğumuz $M(dapn) Ni(CN)_4$, 1,4-diklorobenzen ($M=Co, Ni, Cd$ veya Cu) konak-konuk bileşiklerindeki 1,4-diklorobenzen molekülüne ait titreşim frekansları karşılaştırıldığında, bu frekansların serbest moleküle oranla daha yüksek veya düşük frekans bölgesine kaydıkları Çizelge 4.7'da verilmiştir. Bu kaymaların sonucunda 1,4-diklorobenzen molekülü konak yapıya hapsolmuş yorumunu yapabiliriz

Çizelge 4.7. 1,4- diklororobenzen molekülünün titreşimleri (cm⁻¹)

a İşaretleme	1,4 ClBz ^b (gaz phase)	Cd-Ni-dadn 1,4ClBz ^c	Co-Ni- 1,4ClBz	Ni-Ni- 1,4ClBz	Cd-Ni- 1,4ClBz	Cu-Ni- 1,4ClBz
v(CH),B _{2u}	3087	-	-	-	-	-
v(CH),B _{1u}	3078	-	-	-	-	-
v(CC),B _{1u}	1477	1475 s,sh	1476 s,sh	1475 s,sh	1475 s sh	1474 s,sh
v(CC),B _{2u}	1394	1392 m	1395 m	1392 m	1392 m	1394 m
α(CCC),B _{1u}	1220	1223 vw	1220 vw	1223 vw	1223 vw	1222 vw
β(CH),B _{2u}	1107	1097 w,sh	1100 w sh	1102 w,sh	1097 w,sh	1103 w,sh
χ-sens.,B _{2u}	1090	1069 w	1060 w	1059 w	1060 w	1060 w
β(CH),B _{1u}	1015	1011 m,sh	1008 m,sh	1013 m,sh	1011 m,sh	1016 m,sh
γ(CH),A _{1u}	951	955 m	963 m	957 m	955 m	958 m
γ(CH),B _{3g}	934	943 w,sh	940 w,sh	940 w,sh	943 w,sh	941 w,sh
γ(CH),B _{3u}	819 ^c	815 m,sh	817 m,sh	815 m,sh	815 m,sh	816 m,sh
χ-sens.,B _{1u}	550	547 w,sh	552 w,sh	548 w,sh	547 w,sh	550 w,sh
Φ(CC),B _{3u}	485 ^c	487 m	487 m	487 m	487 m	487 m

v=çok s=şiddetli, w=zayıf, m= orta, sh= omuz, vw=çok zayıf

^b[48], ^c[49].

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Sonuç olarak ,Hofmann tipi konak-konuk bileşikler üzerine yapmış olduğumuz bu çalışmada 12 yeni konak-konuk bileşiği ilk defa elde edilerek bu bileşiklerin yapıları kırmızı- altı tekniği kullanılarak açıklanmaya çalışılmıştır.Bu çalışma sonucunda $M(dapn)Ni(CN)_4 \cdot G$ ($M=Co,Ni,Cd$ veya Cu ; $G=1,2$ -diklorobenzen,1,3-diklorobenzen 1,4-diklorobenzen) konak-konuk yapılarının benzer simetri özelliği gösterdiği ve bu yapılar içindeki 1,5-diaminopentan molekülünün bağlantı şeklinin benzer olduğu gözlenmiştir.

Yeni hazırlanan bileşiklerin konak-konuk yapısında $Ni(CN)_4^{-2}$ anyonları $M(dapn)^{+2}$ katyonları ile üç boyutlu polimerik bir yapı oluşturmaktadırlar. Serbest $Ni(CN)_4^{-2}$ anyonlarına ait $\nu(CN)$ gerilme titreşim frekansının 30 cm^{-1} daha yüksek frekansa kayması ,anyonların N-donör atomundan $M(dapn)^{+2}$ katyonuna bağlandığını ve bu bağlanmada $Ni(CN)_4^{-2}$ anyonu karesel düzlemsel olduğundan düzlemsel tabaka oluşturduğunu göstermektedir.Bu şekilde oluşan $[M-Ni(CN)_4]_{\infty}$ polimerik tabakaları arasında ortaya çıkan α tipi(Şekil 1.1a) kavite içine G konuk molekülleri($G=1,2$ -diklorobenzen, 1,3-diklorobenzen, 1,4-diklorobenzen) yapının oluşması sırasında girmekte ve Hofmann-dapn-tipi polimerik konak-konuk bileşiği meydana gelmektedir.

Konak-konuk yapı içine giren konuk molekülün π elektronları ile ligand molekülünün H atomları arasında zayıf hidrojen bağı etkileşmesi vardır. Bunun sonucunda ligand molekülü ile konuk molekül arasında zayıf etkileşme ,bazı titreşim frekanslarında yukarı frekans bölgesine kaymaya sebep olmaktadır.Kayma miktarının molekülün büyüklüğüne değil,yapı içindeki duruş şekline bağlı olduğu ve Hofmann-dapn-tipi yapılarındaki konuk moleküllerin atmosfer şartları değiştiğinde yapıdan ayrılmaktadır.Bileşiklerin IR spektrumlarında $Ni(CN)_4^{-2}$, ligand ve konuk moleküllere ait temel titreşim modları, benzer özellikler göstermekte ve kristal simetri veya metal değiştiğinde fazla etkilenmediği sonuçlarına ulaşılmıştır.

KAYNAKLAR

1. Hagan, S.M., , Clatrate Inclusion Compounds, **Reinhold Pub. Corp.**, New York, 12:45 (1962).
2. Powell,H.M. and Rayner, J.H., , Clatrate Compound Formet by Benzene with an Ammonia-Nickel Cyanide Complex, **Nature**, 9:163-566 (1949).
3. Davies J.E.D., “Clatrate and inclusion compounds Part 8”, **J.Incl.Phenom.**, 54:409-422,220-275 (1984).
4. Yurdakul , Ş., Akyüz , S., , “An Infrared and Raman spectroscopic study on Transition Metal Diquinoline Tetracya nonickelate Complexes”, **J. Mol Struct.**, 145, 111-114(1986).
5. Hofmann , K.A., Küspert , F. “Verbindungen Von Kohlen Wasserftoffen Mit Metal Falzen”, **Zu Anorg. Chem.**, 15:204(1897).
6. Kasap, E. and Kantarcı, Z., “Vibration spectroscopic studies on the en-Td-type benzene clathrates”, **J.Incl. Phenom**, 28:117(1997).
7. Iwamoto , T., Nakano , T., Morita , Miyamoto and Susaki. Y., , “The Hofmann-type Clatrates; $M(NH_3)_2M(CN)_4.2G$ ”, **Inorganic Chim. Acta.**, 10:131-316 (1968).
8. Powell , H.M. Rayner , J.H., “Crystal Structure of a hydrated nickel cyanide ammoniate”, **J. Chem. Soc.**, 15:3412(1958).
9. Özbay, A., Yurdakul , Ş., “An Infrared and Raman Spectroscopic Study on Transition Metal diquinoline Tetracyanonickelate Complexes” **J.Mol.Struc.**, 40-57(1993).
10. Atwood , J.L., Davies , J.E.D. and MacNicol , D.D., , Inclusion Compounds, Structual Aspects of Inclusion Compounds Formed by Organic Host Lattices, Vol.2, **Academic Press**, New York, 12:45-85(1984).
11. Akyüz , S., , Bazı Hofmann tipi Clathrate’ler ve Pridine Komplekslerinin IR bölgede spektroskopik incelenmesi. Doktora tezi . **Hacettepe Üniversitesi , Fizik Enstitüsü**, Ankara, 12-45(1973).
12. Kantarcı, Z., Bayrak, C. And Bayar, S., “An Infrared and Raman Spectroscopic Study on Transition Metal diquinoline Tetracyanonickelate Complexes” **J.Mol.Struc**, 407: 155(1997).
13. Iwamoto, T., Kiyoki , M. And Matsuura, N., “Thermally Stable Cyclohexadienly”

- Academic Press* , 22:115-155(1975).
14. Ekici , N., Bis (pridin -1 - oksit) Metal (II) tetraşyanonikelat kompleksleri ve benzenli prazin kadmium (II) tetraşyano metal (II) konak-konuk bileşiklerinin titreşim spektroskopisi ile incelenmesi , Doktora tezi. **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 5-50(1989).
 15. Nishikiori , S., Iwamoto , T., Yoshino, Y., “Thermal Rearrangement of the Bridging Etilendiaminite ligand to a chelating one Accompanied with the Liberation of the Guest Molecule from an en Td.Type etilendiamine Cadmium (II) Tetracyanocodmate-dibenzene cd(en) cd(CN)₄.2B_n clathrate”, **Chem. Lett.**, 15:1509(1979).
 16. Bransden , B.H., Joachin , C.J., , “Physics of Atoms Molecules”, **Longman**, London, 9:24-80(1983).
 17. Nishikioyi , S., Hesegoma , T. And İwamoto , T., “ İnclusion phenom ” **J.Mol.Recognit.chem.**, 11:137 (1991).
 18. Aygün, E. and Zengin, M. , “Kuantum Fiziği”, **A.Ü. Fen Fakültesi Fizik Bölümü**, Ankara,14:56(1992).
 19. Nakamoto , K., “Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds”, 4th ed., **Wiley**, Newyork,18:35-77(1986).
 20. Gündüz, T., “Instrumental Analiz”., **A.Ü. Fen Fakültesi Yayınları**, Ankara, 12:85(1992).
 21. Woodward, L.A., , “Introduction to the Theory of Molecular Vibrations and Vibrational Spectroscopy”., **Mc. Graw Hill** ,Oxford, 11:252(1972).
 22. Bransden , B.H. Joachain , C.J., “Physics of Atoms Molecules”, **Longman**, London,19:386,387,505 (1983).
 23. Banwell , C.N., “Fundamentals of Molecular Spektroskopy”, **Mc Graw-Hill Berkshire**, London,16:11,72,124-128 (1983).
 24. Akyüz, S., “An Infrared and Raman Spectroscopic Study on TransitionMetal Diquinoline Tetracyanonickelate Complexes” **J.Incl.Phenom**, 28:4,21, 219-223 (1986).
 25. Douglas, A. A., “Prineiplies of Instrumental Analysis, Sounders College Publ”., **Wiley**, New York, 32:121-140 (1985).
 26. Cotton, F.A., “Chemical Appications of Group Theory” , **Wiley**, London, 18:297,332 (1970).

27. Barrow,G.M., “Introduction to Molecular Spectroscopy”., *Mc Graw-Hill 13th printing*, Tokyo,102-152(1982).
28. Kasap, E., Bazı Td-tipi konak – konuk bileşiklerinin Infrared ve Raman spektrometresi ile incelenmesi, Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 5-86(1992).
29. Gans, P., 1971, “Vibrating Molecules”., *Chapman and Hall*, London, 33:57- 84(1992).
30. Herzberg, G., Molecular Spectra and Molecular Structure, II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, *VRN Company*, New York, 35: 190-241(1945).
31. Bardakçı, C., “Bazı Metal (II) phthalazine Tetraşyanonikel Bileşiklerinin Titreşimsel Spektroskopisi ile incelenmesi”, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 4(2001).
32. Turell, G. , “İnfrared and Raman Spectra of Crystals” , *Academic Press*, New York , 44:56-78 (1972).
33. Varsonyi, D., Sezöke, F., “Vibration Spectra of Benzene Derivatives”, 1st ed., *Academic press*, New York,45:135-187(1969).
34. Davies, M., “Infrared Spectroscopy and Molecular Structure” , *Elsevier*, London, 21:25-36(1963).
35. Davidson, George., “Introductory Group Theory for Chemists”, *Mc Graw-Hill*., London, 14:62,63 (1971).
36. Mc .Cullough., R.L., Jones., L.H., and Grosby, G.A., “An Analysis of the Vibrational Spectrum of the Tetracyanonickelate (II) ion in a crystall Lattice, Spectrochim” , *Spectrochim Acta.*, 16:929(1960).
37. Green.,J.H.S., “ Vibrational Spectra of Benzene Derivates,VIII.M-disubstituted” *Spectrochim Acta.*,26A:1523-1533(1970).
38. Green.,J.H.S., “Vibrational Spectra of Benzene Derivates, VI. P-disubstituted” *Spectrochim Acta* .,26A:1913-1923(1970).
39. Yuge, H., Asoi, M. and Momode, A., Nishikiori, S. and Iwamoto, T., J.Inclusion Phenom.Mol.*Recognit. Chem.*, 22:71(1995).
40. Nishikiori ,S., Hasegoma , T. And Iwamoto , T., J. Inclusion Phenom. Mol.*Recognit.Chem.*,11:137(1991).

41. Kasap , E., and Özçelik , S., “J.Inclusion Phenom” . Mol . **Recognit .Chem.**, 28:259(1997).
42. Kasap, E., and Özbay, A., J.Inclusion Phenom. Mol. **Recognit .Chem.**, 28:335(1997).
43. Kasap, E., Özbay, A. ve Özçelik, S.,”Infrared spectroscopic study of the Hofmann-doan-type clathrates M(1,8-diaminooctane)” **J.Mol:Struct.**, 32: 408-425(1997).
44. Akyüz, S., Dempster, A.B. and Morehouse, R.L., “Infrared and Raman Spectroscopic Study of Some Metal Pyridine Tetracyanonickelate Complexes”**J.Mol.Struct**,17:105 (1986).
45. Sungur, A., Akyüz, S., and Davies, J.E.D., “Vibrational Spectroscopic Studies of 4, 4-bypiridy 1-metal(II) Tetracyanonickelate(II) Complexes and Their Clatrates”, **J-Inc.Phenom.**,5:491 (1987).
46. Kantarcı, Z., “An Infrared Spectroscopic Study of Metal Dimethylsulphoxide Tetracyanonickelate Complexes”**Hacettepe Nat.Sci.,Eng.**,12:187 (1983).
47. Orgel, L.E., “An Introduction to Transition Metal Chemistry: Ligand-Field Theory”,**Tanner**,London,15:223-257 (1966).
48. J.R.Scherer, J.C.Evans, ”Vibrational Spectral and Assigments for Sixteen Clorobenzenes” **Spectrochim Acta**, 19:173-175(1973).
49. T.R. Sertbakan , S.Sağlam, E.Kasap, Z.Kantarcı, Vibrational Spectroscopy, **J.Mol. Struct.**, 24: 249(2000).
50. Kasap.E., Kantarcı.Z, “Vibrational spectroscopic studies on the en-Td-type benzene clathrates” **J.Incl.Phenom.**,21:23(1995).
51. Giorgini, M.G., Pelletti, M.R., Paliani, G. and Catoliotti, R.S., “Vibrational Spectral and assignments of ethylene-diamine and its deuterated derivates, Journal of Raman Spectroscopy”. **J. Raman spectrosc.**, 26:14,16(1983).
52. Kasap, E., Özçelik, S. ve Özbay, A., **I. Ulusal Atom ve Molekül Fiziği Sempozyumu**, ODTÜ, Ankara,56:345-397(1997).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : BAŞ, İlker Hakan
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : Kayseri 19.05.1971
Medeni hali : Evli
Telefon : 0 (312) 3470971

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	Gazi Üniversitesi/ Fizik Bölümü	1994
Lise	Atatürk Lisesi	1988

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
1997-2004	Hayri Aslan Meslek Lisesi	Fizik Öğretmeni
2004-2006	Genç Osman Lisesi	Fizik Öğretmeni

Yabancı Dil

İngilizce

Hobiler

Voleybol, Basketbol, Yüzme,