

**HOFMANN-dadn VE HOFMANN-T_d-TİPİ BAZI KONAK-KONUK VE
KONAK BİLEŞİKLERİNİN TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ İLE
İNCELENMESİ**

Tevfik Raci SERTBAKAN

**DOKTORA TEZİ
(FİZİK)**

93507

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

**Nisan 2000
ANKARA**

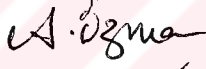
Tevfik Raci SERTBAKAN tarafından hazırlanan HOFMANN-dadn VE HOFMANN-T_d-TİPİ BAZI KONAK-KONUK VE KONAK BİLEŞİKLERİNİN TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ İLE İNCELENMESİ adlı bu tezin Doktora tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.


Prof. Dr. Ziya KANTARCI

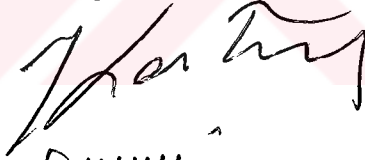
Tez Yöneticisi

Bu çalışma, jürimiz tarafından Fizik Ana Bilim Dalında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Atilla ÖZMEN



Üye : Prof. Dr. Ziya KANTARCI



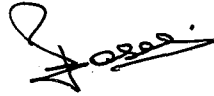
Üye : Prof. Dr. Mehmet ZENGİN



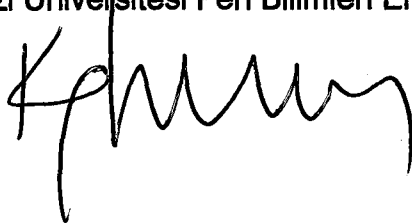
Üye : Doç. Dr. Nurcan KARACAN



Üye : Doç. Dr. Ergün KASAP



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



İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELERİN LİSTESİ.....	iv
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	v
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	viii
1. GİRİŞ.....	1
2. MOLEKÜL TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ	
2.1 Moleküler Titreşimler.....	9
2.2. İnfrared Spektroskopisi.....	16
2.2.1. Klasik kuram.....	17
2.2.2. Kuantum kuramı.....	18
2.3 Raman Spektroskopisi.....	19
2.3.1 Klasik kuram.....	20
2.3.2 Kuantum kuramı.....	23
2.4 İnfrared-Raman aktiflik.....	25
2.5 Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimleri.....	26
2.6 Moleküler Simetri.....	27
2.7 Grup Frekansları.....	28
2.7.1. Grup frekanslarını etkileyen faktörler.....	29

2.8.	Moleküler Kristallerin Titreşim Spektrumları.....	32
2.9.	Moleküler Titreşim Türleri.....	34

3. İYON, LİGAND VE KONUK MOLEKÜL TİTREŞİMLERİ

3.1.	$\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ iyonunun Temel Titreşimleri ve Simetri Türleri.....	37
3.2.	$\text{M}'(\text{CN})_4^{2-}$ ($\text{M}'=\text{Zn}, \text{Cd}$ veya Hg) iyonunun Temel Titreşimleri ve Simetri Türleri.....	40
3.3.	1,10-diaminodekan molekülünün Temel Titreşimleri ve Simetri Türleri.....	43
3.4.	Heksametilenimin molekülünün Temel Titreşimleri ve Simetri Türleri.....	44
3.5.	Piperazine molekülünün Temel Titreşimleri ve Simetri Türleri.....	45
3.6.	1,2-diaminopropan molekülünün Temel Titreşimleri ve Simetri Türleri.....	46
3.7.	Konuk molekül titreşimleri.....	47
3.7.1.	Benzen molekülünün temel titreşimleri ve simetri türleri.....	47
3.7.2.	Aseton molekülünün temel titreşimleri ve simetri türleri.....	50
3.7.3.	Klorobenzen molekülünün temel titreşimleri ve simetri türleri.....	51
3.7.4.	1,2-diklorobenzen molekülünün temel titreşimleri ve simetri türleri.....	52
3.7.5.	1,3-diklorobenzen molekülünün temel titreşimleri ve simetri türleri.....	53
3.7.6.	1,4-diklorobenzen molekülünün temel titreşimleri ve simetri türleri.....	54

4. DENEYSEL ÇALIŞMA

4.1. Bileşiklerin Hazırlanması.....56

4.1.1. Hofmann-dadn- tipi $M(dadn)Ni(CN)_4$ 1.5G (M= Co, Ni veya Cd;

G=klorobenzen, 1,2- , 1,3- , 1,4- diklorobenzen) konak - konuk ve

$M(dadn)Ni(CN)_4$ (M=Co, Ni veya Cd) konak bileşikleri.....58

4.1.2 Hofmann- T_d - tipi $Cd(hm)_2M'(CN)_4$ Bz (M'= Cd veya Hg) konak-

konuk ve $Cd(hm)_2M'(CN)_4$ (M'= Cd veya Hg) konak bileşikleri.....59

4.1.3 Hofmann- T_d - tipi $Cd(pipz)M'(CN)_4$ Bz (M'= Cd veya Hg) konak-

konuk ve $Cd(pipz)M'(CN)_4$ (M'= Cd veya Hg) konak bileşikleri.....59

4.1.4 Hofmann- T_d - tipi $Cd(pipz)M'(CN)_4$ Aseton (M'= Cd veya Hg) konak-

konuk ve $Cd(pipz)M'(CN)_4$ (M'= Cd veya Hg) konak bileşikleri.....59

4.1.5 Hofmann- T_d - tipi $Cd(d\ell-pn)_2M'(CN)_4$ Bz (M'= Cd veya Hg) konak-

konuk ve $Cd(d\ell-pn)_2M'(CN)_4$ (M'= Cd veya Hg) konak bileşikleri.....60

4.2. Kullanılan Teknik ve Cihazlar.....60

4.2.1 İnfrared spektrofotometresi.....61

4.2.2. Fourier transform infrared spektrofotometresi.....64

4.2.3 Raman spektrofotometresi.....70

4.3. Bileşiklerin Kimyasal Analizi.....76

5. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA

5.1. $M(dadn)Ni(CN)_4$ 1.5G (M= Co, Ni veya Cd; G=klorobenzen,

1,2- , 1,3- , 1,4- diklorobenzen) Konak - Konuk ve $M(dadn)Ni(CN)_4$

(M=Co, Ni veya Cd) Konak Bileşikleri.....77

5.1.1. 1,10-diaminodekan (dadn) ligand molekülünün titreşimleri.....78

5.1.2. $[M-Ni(CN)_4]_{\infty}$ polimerik yapı titreşimleri.....	102
5.1.3. Konuk moleküllerin titreşimleri.....	105
5.1.3.1. Konuk klorobenzen molekülünün titreşimleri.....	105
5.1.3.2. Konuk 1,2-diklorobenzen molekülünün titreşimleri.....	108
5.1.3.3. Konuk 1,3-diklorobenzen molekülünün titreşimleri.....	109
5.1.3.4. Konuk 1,4-diklorobenzen molekülünün titreşimleri.....	110
5.2. $Cd(hm)_2M'(CN)_4 \cdot 2Bz$ ($M' = Cd$ veya Hg) Konak - Konuk ve $Cd(hm)_2M'(CN)_4$ ($M' = Cd$ veya Hg) Konak Bileşikleri.....	114
5.2.1. Heksametilenimin (hm) ligand molekülünün titreşimleri.....	114
5.2.2. $[M-M'(CN)_4]_{\infty}$ ($M' = Cd$ veya Hg) polimerik yapı titreşimleri.....	125
5.2.3. Konuk benzen molekülünün titreşimleri.....	126
5.3. $Cd(pipz)M'(CN)_4 \cdot nG$ ($M' = Cd$ veya Hg ; $n=1.25$, $G=Bz$; $n=1$, $G=Ace$) Konak - Konuk ve $Cd(pipz)M'(CN)_4$ ($M' = Cd$ veya Hg) Konak Bileşikleri.....	132
5.3.1. Piperazin (pipz) ligand molekülünün titreşimleri.....	131
5.3.2. $[M-M'(CN)_4]_{\infty}$ ($M' = Cd$ veya Hg) polimerik yapı titreşimleri.....	147
5.3.3. Konuk moleküllerin titreşimleri.....	150
5.3.3.1. Konuk benzen molekülünün titreşimleri.....	150
5.3.3.2. Konuk aseton molekülünün titreşimleri.....	153
5.4. $Cd(d\ell-pn)_2M'(CN)_4 \cdot 2Bz$ ($M' = Cd$ veya Hg) Konak - Konuk ve $Cd(d\ell-pn)_2M'(CN)_4$ ($M' = Cd$ veya Hg) Konak Bileşikleri.....	157
5.4.1. Propilendiamin (dℓ-pn) ligand moleküllerinin titreşimleri.....	157
5.4.2. $[M-M'(CN)_4]_{\infty}$ ($M' = Cd$ veya Hg) polimerik yapı titreşimleri.....	170
5.4.3. Konuk benzen molekülünün titreşimleri.....	171

6. GENEL SONUÇLAR.....	175
KAYNAKLAR.....	177
ÖZGEÇMİŞ.....	197



TEŞEKKÜR

Çalışmam sırasında desteğini ve yardımlarını hiç esirgemeyen hocam Sayın Prof. Dr. Ziya KANTARCI' ya sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Çalışmalarım boyunca destek ve yardımlarından dolayı Sayın Doç. Dr. Ergün KASAP' a teşekkür ederim.

Infrared spektrumlarının FTIR çekiminde bana yardımlarını esirgemeyen Sayın Uzman Şükrü KALAYCI' ya ayrıca teşekkür ederim. FTIR spektrofotometresini kullanmama izin veren G.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne ve klasik infrared spektrofotometresini kullanmama izin veren G.Ü. Eczacılık Fakültesi Farmasötik Kimya Anabilim Dalına teşekkürü bir borç bilirim.

Bütün bu çalışmalarım boyunca manevi desteğini üzerimden hiç eksik etmeyen eşime ve sabırlarından dolayı biricik kızım Merve' ye sonsuz teşekkürler.

**HOFMANN-dadn VE HOFMANN-T_d-TİPİ BAZI KONAK-KONUK VE
KONAK BİLEŞİKLERİNİN TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ İLE
İNCELENMESİ
(Doktora Tezi)**

Tevfik Raci SERTBAKAN

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Nisan 2000

ÖZET

Bu çalışmada, Hofmann - tipi $M(1,10 - \text{diaminodekan})Ni(CN)_4$ konak ve $M(1,10 - \text{diaminodekan})Ni(CN)_4 \cdot nG$ ($M=Co, Ni$ or Cd ; $n=1.5$; $G=\text{klorobenzen, 1,2- , 1,3- , 1,4-diklorobenzen}$)konak-konuk bileşikleri ile Hofmann-T_d-tipi $Cd(\text{heksametilenimin})_2 M'(CN)_4$, $Cd(\text{piperazin}) M'(CN)_4$ ve $Cd(\text{propilendiamin})_2 M'(CN)_4$ ($M'=Cd$ veya Hg) konak ve $Cd(\text{heksametilenimin})_2 M'(CN)_4 \cdot 2Bz$ $Cd(\text{piperazin})M'(CN)_4 \cdot nG$ ($G=Bz$ için $n=1.25$, $G=Ace$ için $n=1$) ve $Cd(\text{propilendiamin})_2 M'(CN)_4 \cdot 2Bz$ ($M'=Cd$ veya Hg) konak-konuk bileşikleri ilk kez elde edildi. Elde edilen bu bileşiklerin infrared spektroskopi yöntemi ile $4000 - 200 \text{ cm}^{-1}$ bölgesinde spektrumları alınmış ve bu spektrumlardan, ligand moleküllerinin, $Ni(CN)_4^{2-}$ ve $M'(CN)_4^{2-}$ ($M'=Cd$ veya Hg) anyonlarının ve konuk moleküllerin titreşim frekansları belirlenmiş ve titreşim mod işaretlemeleri yapılmıştır.

Bu incelemeler ile,

- Elde ettiğimiz konak ve konak-konuk bileşiklerinin, Hofmann ve T_d-tipi yapının özelliğini aynen taşıdığı,
- Ligand moleküllerinin Hofmann ve Hofmann-T_d-tipi konak bileşiklerinde, M metaline azot donör atomundan bağlanarak yapıyı oluşturduğu,
- Konak-konuk bileşiklerinde oluşan α ve β tipi kavitelere konuk moleküllerin hapsoldüğü sonucuna varılmıştır.

Bilim Kodu : 404.03.01

Anahtar Kelime : Konak-konuk ve konak bileşiği, benzen, aseton, klorobenzen, 1,2-diklorobenzen, 1,3-diklorobenzen, 1,4-diklorobenzen, 1,10-diaminodekan, heksametilenimin, piperazin, 1,2-diaminopropan, IR spektrumu, Raman spektrumu

Sayfa Adedi : 216

Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Ziya KANTARCI

THE STUDY OF SOME HOFMANN-TYPE AND HOFMANN-T_d-TYPE CLATHRATE AND COMPLEX COMPOUNDS BY USING VIBRATIONAL SPECTROSCOPY

(Ph.D.Thesis)

Tevfik Raci SERTBAKAN

GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
April 2000

ABSTRACT

In this study, Hofmann-type $M(1,10\text{-diaminodecane})Ni(CN)_4$ complex and $M(1,10\text{-diaminodecane})Ni(CN)_4 \cdot 1.5G$ ($M=Co, Ni$ or Cd ; $G=chlorobenzene, 1,2\text{-}, 1,3\text{-}, 1,4\text{-dichlorobenzene}$) clathrate compounds with Hofmann-T_d-type $Cd(hexametylenimine)_2 M'(CN)_4$, $Cd(piperazine)M'(CN)_4$ ve $Cd(propylenediamine)_2 M'(CN)_4$ ($M'=Cd$ or Hg) complex and $Cd(hexametylenimine)_2 M'(CN)_4 \cdot 2Bz$, $Cd(piperazine)M'(CN)_4 \cdot nG$ ($n=1.25$ for $G=Bz$, $n=1$ for $G=Ace$) and $Cd(propylenediamine)_2 M'(CN)_4 \cdot 2Bz$ clathrate compounds have been obtained for the first time. The infrared spectra all these compounds have been recorded between $4000\text{-}200\text{ cm}^{-1}$ region and from these spectra, the vibrational modes of ligand molecules, $Ni(CN)_4^{2-}$ and $M'(CN)_4^{2-}$ ($M'=Cd$ or Hg) ions and guest molecules have been assigned.

This study pointed out that,

- The structures of these compounds were found to be similar to those of Hofmann and T_d-type compounds.
- In Hofmann and Hofmann-T_d-type complex compounds , ligand molecules are coordinated to M metal from N donor atom.
- In clathrates, guest molecules are trapped in α and β cavities.

Science Code : 404.03.01

Keywords : Clathrates and complexes benzene, acetone, chlorobenzene, 1,2-dichlorobenzene, 1,3-dichlorobenzene, 1,4-dichlorobenzene, 1,10-diaminodecane, hexametylenimine, piperazine, 1,2-diaminopropane, IR and Raman spectroscopy

Page Number : 216

Supervisor : Prof. Dr. Ziya KANTARCI

SİMGELERİN LİSTESİ

Bu tez içerisinde geçen kimyasal maddelerin simgeleri ve açıklamaları aşağıda sunulmuştur.

ace – aseton	hm – hekzametilenimin
an – anilin	kn – ksilidin
bipy – bipridin	mea – 2-aminoetanol
bz – benzen	pik – pikolin
Cl – klorobenzen	pipz – piperazin
2Cl – 1,2- diklorobenzen	pn – propilendiamin
3Cl – 1,3- diklorobenzen	pr – pirol
4Cl – 1,4- diklorobenzen	py – pridin
dabn – 1,4- diaminobütan	PhCl – klorobenzen
dadn – 1,10- diaminodekan	PhNMe ₂ –N,N'-dimetilanilin
dahpn – 1,7- diaminoheptan	PyO – pridin-1-oksit
dahxn – 1,6- diaminohekzan	pyz – pirazin
danon – 1,9- diaminononan	tdn – toluidin
daon – 1,8- diaminooktan	tn – trimetilendiamin
dapn – 1,2- diaminopropan	
dℓ-pn - propilendiamin	
dma – dimetilanilin	
dio – dioksan	
dmso – dimetilsülfoksit	
en – etilendiamin	

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 1.1.-a. Hofmann-tipi konak-konuk bileşikleri.....	4
b. Hofmann-tipi konak yapılar.....	5
Çizelge 1.2.-a. T_d -tipi konak -konuk bileşikleri.....	7
b. T_d -tipi konak yapılar.....	7
 Çizelge 2.1. Elektromagnetik Spektrum Bölgeleri.....	 11
Çizelge 2.2. İnfrared spektral bölge.....	16
Çizelge 2.3. Grup Frekansları.....	30
 Çizelge 3.1. D_{4h} nokta grubunun karakter tablosu.....	 37
Çizelge 3.2. $Ni(CN)_4^{2-}$ iyonunun temel titreşimlerinin tanımlanması.....	38
Çizelge 3.3. T_d nokta grubunun karakter tablosu.....	40
Çizelge 3.4. $M'(CN)_4^{2-}$ iyonun temel titreşimlerinin tanımlanması.....	41
Çizelge 3.5. C_{2h} nokta grubunun karakter tablosu.....	46
Çizelge 3.6. D_{6h} nokta grubunun karakter tablosu.....	49
Çizelge 3.7. C_{2v} nokta grubunun karakter tablosu.....	51
Çizelge 3.8. D_{2h} nokta grubunun karakter tablosu.....	54
 Çizelge 4.1. Bileşiklerin kimyasal analiz sonuçları.....	 76

- Çizelge 5.1. M-dadn-Ni konak ve M-dadn-Ni-1.5G (M=Co, Ni veya Cd ;
G=klorobenzen, 1,2- , 1,3- , 1,4-diklorobenzen) konak-konuk
bileşiklerindeki 1.10-diaminodekan molekülünün titreşim dalga
sayıları (cm^{-1}).....100
- Çizelge 5.2. M-dadn-Ni konak ve M-dadn-Ni-1.5G (M=Co, Ni veya Cd ;
G=klorobenzen, 1,2- , 1,3- , 1,4-diklorobenzen) konak-konuk
bileşiklerindeki $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ iyonunun titreşim dalga sayıları
(cm^{-1}).....104
- Çizelge 5.3. M-dadn-Ni-1.5klorobenzen (M=Co, Ni veya Cd) konak-konuk
bileşiklerindeki klorobenzen molekülünün titreşim dalga sayıları
(cm^{-1}).....107
- Çizelge 5.4. M-dadn-Ni-1.5 1,2-diklorobenzen (M=Co, Ni veya Cd) konak-
konuk bileşiklerindeki 1,2-diklorobenzen molekülünün titreşim
dalga sayıları (cm^{-1}).....109
- Çizelge 5.5. M-dadn-Ni-1.5 1,3-diklorobenzen (M=Co, Ni veya Cd) konak-
konuk bileşiklerindeki 1,3-diklorobenzen molekülünün titreşim
dalga sayıları (cm^{-1}).....111
- Çizelge 5.6. M-dadn-Ni-1.5 1,4-diklorobenzen (M=Co, Ni veya Cd) konak-
konuk bileşiklerindeki 1,4-diklorobenzen molekülünün titreşim
dalga sayıları (cm^{-1}).....113
- Çizelge 5.7. Cd-(hm)₂-M' konak ve Cd-(hm)₂-M'-2Bz (M'=Cd veya Hg)
konak- konuk bileşiklerindeki heksametilenimin molekülünün
titreşim dalga sayıları (cm^{-1}).....123
- Çizelge 5.8. Cd-(hm)₂-M' konak ve Cd-(hm)₂-M'-2Bz (M'=Cd veya Hg)
konak-konuk bileşiklerindeki $\text{M}'(\text{CN})_4^{2-}$ iyonunun titreşim dalga
sayıları (cm^{-1}).....127
- Çizelge 5.9. Cd-(hm)₂-M'-2Bz (M'=Cd veya Hg) konak-konuk bileşiklerindeki
benzen molekülünün temel titreşim dalga sayıları (cm^{-1}).....130

- Çizelge 5.10. Cd-(pipz)-M' konak ve Cd-(pipz)-M'-G (M'=Cd veya Hg ; G=Bz veya Ace) konak-konuk bileşiklerindeki piperazin molekülünün titreşim dalga sayıları (cm^{-1}).....143
- Çizelge 5.11. Cd-(pipz)-M' konak ve Cd-(pipz)-M'-G (M'=Cd veya Hg ; G=Bz veya Ace) konak-konuk bileşiklerindeki M' (CN)_4^{2-} iyonunun titreşim dalga sayıları (cm^{-1}).....149
- Çizelge 5.12. Cd-(pipz)-M'-Bz (M'=Cd veya Hg) konak-konuk bileşiklerindeki benzen molekülünün temel titreşim dalga sayıları (cm^{-1}).....152
- Çizelge 5.13. Cd-(pipz)-M'-Ace (M'=Cd veya Hg) konak-konuk bileşiklerindeki aseton molekülünün titreşim dalga sayıları (cm^{-1}).....155
- Çizelge 5.14. Cd-(dl-pn)₂-M' konak (M'=Cd veya Hg) bileşiklerindeki propilendiamin molekülünün titreşim dalga sayıları (cm^{-1}).....167
- Çizelge 5.15. Cd-(dl-pn)₂-M'-2Bz (M'=Cd veya Hg) konak-konuk bileşiklerindeki propilendiamin molekülünün titreşim dalga sayıları (cm^{-1}).....168
- Çizelge 5.16. Cd-(dl-pn)₂-M' konak ve Cd-(dl-pn)₂-M'-2Bz (M'=Cd veya Hg) konak-konuk bileşiklerindeki M' (CN)_4^{2-} iyonunun titreşim dalga sayıları (cm^{-1}).....172
- Çizelge 5.17. Cd-(dl-pn)₂-M'-2Bz (M'=Cd veya Hg) konak-konuk bileşiklerindeki benzen molekülünün temel titreşim dalga sayıları (cm^{-1}).....174

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1. Hofmann-tipi benzen konak-konuk bileşiklerindeki atom, molekül ve iyonların bağlanış şekilleri.....	2
Şekil 1.2. Konak yapılar.....	6
Şekil 1.3. Konak yapılardaki kaviteler.....	6
Şekil 2.1. İki atomlu bir molekül için elektronik, titreşim ve dönü geçişleri.....	12
Şekil 2.2. Kuantum mekaniksel olarak Raman saçılmasının şematik gösterimi.....	24
Şekil 2.3. Moleküler titreşim türleri.....	34,35,36
Şekil 3.1. $Ni(CN)_4^{2-}$ iyonunun şematik gösterimi.....	38
Şekil 3.2. $Ni(CN)_4^{2-}$ iyonunun normal kip titreşimleri.....	39
Şekil 3.3. Tetrahedral $M'(CN)_4^{2-}$ ($M'=Zn, Cd$ veya Hg) iyonlarının temel titreşimleri.....	42
Şekil 3.4. 1,10-diaminodekan molekülü.....	43
Şekil 3.5. Heksametilenimin molekülü.....	44
Şekil 3.6. Piperazin molekülü.....	45
Şekil 3.7. Propilendiamin (dl-pn) molekülü.....	46
Şekil 3.8. Benzen molekülü.....	47
Şekil 3.9. Benzen molekülünün temel titreşimleri ve simetri türleri.....	49
Şekil 3.10. Aseton molekülü.....	50

Şekil 3.11. Benzen türevleri	55
Şekil 4.1. İnfrared spektrofotometresinin şematik gösterimi.....	63
Şekil 4.2. Fourier Transform spektrumunda dedektör çıkışının frekansa bağıllığı.....	65
Şekil 4.3 Sinüs dalgaların toplanması.....	66
Şekil 4.4. a)Fourier Transform kullanarak Sinüs dalgaların toplanması.....	67
b)Bu toplamaların frekans tabanlı toplamaları.....	68
Şekil 4.5. Michelson İnterferometresinin şematik gösterimi.....	69
Şekil 4.6. Raman spektrometresinin şematik gösterimi.....	72
Şekil 4.7. Nujol yağının infrared spektrumu.....	73
Şekil 4.8. Potasyumbromür 'ün (KBr) infrared spektrumu.....	74
Şekil 4.9. Karbontetraklorür 'ün (CCl ₄) infrared spektrumu.....	75
Şekil 5.1. Katı halde 1,10-diaminodekan (dadn) molekülünün infrared spektrumu.....	79
Şekil 5.2. 1,10-diaminodekan (dadn) molekülünün infrared spektrumu (CCl ₄ içinde).....	80
Şekil 5.3. Klorobenzen molekülünün infrared spektrumu.....	81
Şekil 5.4. 1,2-diklorobenzen molekülünün infrared spektrumu.....	82
Şekil 5.5. 1,3-diklorobenzen molekülünün infrared spektrumu.....	83
Şekil 5.6. 1,4-diklorobenzen molekülünün infrared spektrumu.....	84
Şekil 5.7. Co(dadn)Ni(CN) ₄ konak bileşiğinin infrared spektrumu.....	85
Şekil 5.8. Ni(dadn)Ni(CN) ₄ konak bileşiğinin infrared spektrumu.....	86
Şekil 5.9. Cd(dadn)Ni(CN) ₄ konak bileşiğinin infrared spektrumu.....	87

Şekil 5.10. $\text{Co}(\text{dadn})\text{Ni}(\text{CN})_4$ 1.5 klorobenzen konak-konuk bileşiğinin infrared spektrumu.....	88
Şekil 5.11. $\text{Ni}(\text{dadn})\text{Ni}(\text{CN})_4$ 1.5 klorobenzen konak-konuk bileşiğinin infrared spektrumu.....	89
Şekil 5.12. $\text{Cd}(\text{dadn})\text{Ni}(\text{CN})_4$ 1.5 klorobenzen konak-konuk bileşiğinin infrared spektrumu.....	90
Şekil 5.13. $\text{Co}(\text{dadn})\text{Ni}(\text{CN})_4$ 1.5 1,2-diklorobenzen konak-konuk bileşiğinin infrared spektrumu.....	91
Şekil 5.14. $\text{Ni}(\text{dadn})\text{Ni}(\text{CN})_4$ 1.5 1,2-diklorobenzen konak-konuk bileşiğinin infrared spektrumu.....	92
Şekil 5.15. $\text{Cd}(\text{dadn})\text{Ni}(\text{CN})_4$ 1.5 1,2-diklorobenzen konak-konuk bileşiğinin infrared spektrumu.....	93
Şekil 5.16. $\text{Co}(\text{dadn})\text{Ni}(\text{CN})_4$ 1.5 1,3-diklorobenzen konak-konuk bileşiğinin Infrared spektrumu.....	94
Şekil 5.17. $\text{Ni}(\text{dadn})\text{Ni}(\text{CN})_4$ 1.5 1,3-diklorobenzen konak-konuk bileşiğinin infrared spektrumu.....	95
Şekil 5.18. $\text{Cd}(\text{dadn})\text{Ni}(\text{CN})_4$ 1.5 1,3-diklorobenzen konak-konuk bileşiğinin infrared spektrumu.....	96
Şekil 5.19. $\text{Co}(\text{dadn})\text{Ni}(\text{CN})_4$ 1.5 1,4-diklorobenzen konak-konuk bileşiğinin infrared spektrumu.....	97
Şekil 5.20. $\text{Ni}(\text{dadn})\text{Ni}(\text{CN})_4$ 1.5 1,4-diklorobenzen konak-konuk bileşiğinin infrared spektrumu.....	98
Şekil 5.21. $\text{Cd}(\text{dadn})\text{Ni}(\text{CN})_4$ 1.5 1,4-diklorobenzen konak-konuk bileşiğinin infrared spektrumu.....	99
Şekil 5.22. Sıvı Heksametilenimin molekülünün infrared spektrumu.....	116

Şekil 5.23. Heksametilenimin molekülünün infrared spektrumu (CCl ₄ içinde)	117
Şekil 5.24. Benzen molekülünün infrared spektrumu.....	118
Şekil 5.25. Cd(hm) ₂ Cd(CN) ₄ konak bileşiğinin infrared spektrumu.....	119
Şekil 5.26. Cd(hm) ₂ Hg(CN) ₄ konak bileşiğinin infrared spektrumu.....	120
Şekil 5.27. Cd(hm) ₂ Cd(CN) ₄ 2Bz konak-konuk bileşiğinin infrared spektrumu.....	121
Şekil 5.28. Cd(hm) ₂ Hg(CN) ₄ 2Bz konak-konuk bileşiğinin infrared spektrumu.....	122
Şekil 5.29. Katı halde Piperazin molekülünün infrared spektrumu.....	134
Şekil 5.30 Piperazin molekülünün infrared spektrumu (CCl ₄ içinde).....	135
Şekil 5.31. Aseton molekülünün infrared spektrumu.....	136
Şekil 5.32. Cd(pipz)Cd(CN) ₄ konak bileşiğinin infrared spektrumu.....	137
Şekil 5.33. Cd(pipz)Hg(CN) ₄ konak bileşiğinin infrared spektrumu.....	138
Şekil 5.34. Cd(pipz)Cd(CN) ₄ Bz konak-konuk bileşiğinin infrared spektrumu.....	139
Şekil 5.35. Cd(pipz)Hg(CN) ₄ Bz konak-konuk bileşiğinin infrared spektrumu.....	140
Şekil 5.36. Cd(pipz)Cd(CN) ₄ Ace konak-konuk bileşiğinin infrared spektrumu.....	141
Şekil 5.37. Cd(pipz)Hg(CN) ₄ Ace konak-konuk bileşiğinin infrared spektrumu.....	142
Şekil 5.38. Sıvı Propilendiamin molekülünün infrared spektrumu.....	161
Şekil 5.39. Propilendiamin molekülünün infrared spektrumu (CCl ₄ içinde).....	162
Şekil 5.40. Cd(dl-pn) ₂ Cd(CN) ₄ konak bileşiğinin infrared spektrumu.....	163

Şekil 5.41. $\text{Cd}(\text{d}\ell\text{-pn})_2\text{Hg}(\text{CN})_4$ konak bileşiğinin infrared spektrumu.....164

Şekil 5.42. $\text{Cd}(\text{d}\ell\text{-pn})_2\text{Cd}(\text{CN})_4$ Bz konak-konuk bileşiğinin infrared
spektrumu.....165

Şekil 5.43. $\text{Cd}(\text{d}\ell\text{-pn})_2\text{Hg}(\text{CN})_4$ Bz konak-konuk bileşiğinin infrared
spektrumu.....166



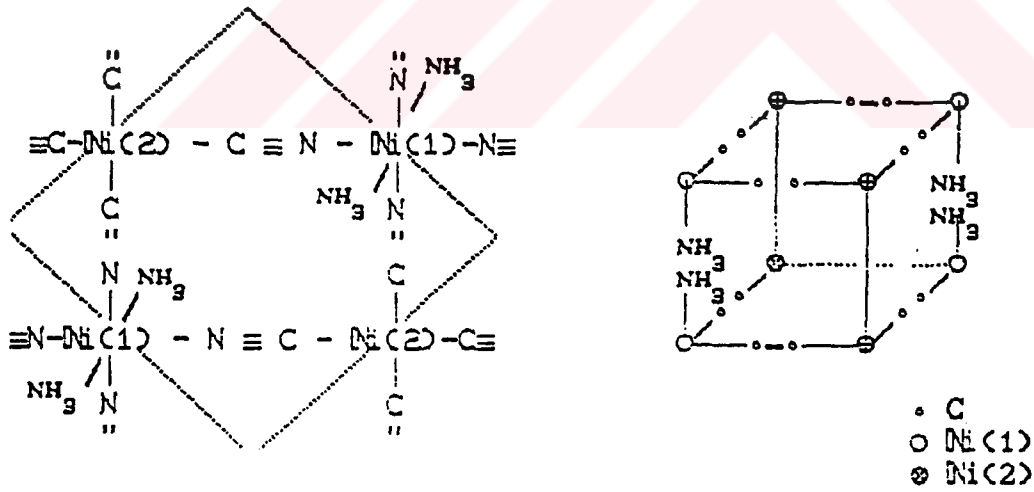
1. GİRİŞ

Konak-konuk bileşikler (inclusion compounds), biri konak (host), diğeri konuk (guest) olmak üzere iki bileşenli moleküler yapılardır. Bu bileşikler kafes şeklinde bir yapıya sahip olduklarından Latince " Clathratus " kelimesinden alınan klatrat adını almışlardır (Powell ve Rayner, 1949).

Konak olarak adlandırılan ana örgü yapıda oluşan farklı boyut ve şekillerdeki boşluklara ikinci bileşen olan konuk moleküller değişik oranlarda girebilirler (Davies ve arkadaşları , 1983). Konuk moleküller konak yapıya bu şekilde girdiklerinde, vakum, ezme veya ısıtma gibi işlemler sonucunda örgüden ayrılabilirler (Hagan, 1962; Atwood, 1984). Konak-konuk bileşikler, teknolojiye bir çok alanda kullanım imkanına sahiptirler. Bunlardan bazıları ; ilaçların mikrokapsülasyonu, kanser kemoterapisi, kötü kokuların tutulması, deniz suyunun damıtılması, kısa ömürlü radikallerin oluşturulması, moleküler elek, izomerlerin ayrılması, güneş pilleri v.s. şeklinde sıralanabilir (Atwood ve arkadaşları , 1984). Ayrıca Hofmann tipi konak-konuk bileşikler benzen saflaştırmada (Evans ve arkadaşları 1950), T_d-tipi konak-konuk bileşikler ise Iwamoto ve arkadaşları 1978 yılında yaptıkları $Cd(L)M'(CN)_4 \cdot 2G$ (L= tn, en or NH₃; M'=Cd or Hg; G=C₄H₄S, C₄H₅N, C₆H₆ or C₆H₅NH₂) çalışması ile benzen radikali oluşturmak için kullanmışlardır (Iwamoto ve arkadaşları, 1978).

Konak-konuk bileşiklerinin önemli bir kısmını oluşturan Hofmann tipi ve T_d - tipi konak-konuk bileşiklerine temel oluşturan ilk bileşik 1897 yılında Hofmann ve Küssper tarafından amonyaklı nikelsiyanyür çözeltisine benzen ilavesiyle elde edilmiştir (Hofmann ve Küssper,1897). Basit formülü $Ni(CN)_2 \cdot NH_3 \cdot C_6H_6$ olarak verilen çökeleğin klatrat yapıda oluştuğunu 1949 yılında Powell ve Rayner (Powell ve Rayner,1949) önermişlerdir. 1952 yılında yine Powell ve Rayner, bu yapının, X-ışınları kırınım çalışmasını da

yaparak, geometrisini vermişlerdir (Rayner ve Powell,1952). X-ışınları kırınım çalışması olarak verilen tetragonal yapıda, $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2^{2-}$ katyonlarının Ni atomları, $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ anyonları ile bir araya gelerek düzlemsel $[\text{Ni-Ni}(\text{CN})_4]_\infty$ polimerik tabakalarını oluşturmakta ve NH_3 grupları, bu tabakaların alt ve üstünde yer almaktadır. Şekil .1.'de görüldüğü gibi iki tip Ni atomundan biri Ni(2), CN^- iyonlarının karbon atomlarına düzgün karesel düzende bağlıdır. Diğer tip Ni atomları ise Ni(1) dört CN^- iyonunun ve iki amonyak molekülünün azot atomları ile oktahedral düzende çevrilidir. $[\text{Ni-Ni}(\text{CN})_4]_\infty$ tabakasına bağlı amonyak molekülünün oluşturduğu yapı içine benzen molekülünün girmesini sağlayacak büyüklükte yaklaşık dikdörtgenler prizması şeklinde boşluklar oluşur (Rayner ve Powell, 1952). Konuk moleküller ile ana örgü atomları arasında doğrudan bir kimyasal bağ olmadığından konuk moleküller yapı içerisinde yaptıkları zayıf hidrojen bağı sayesinde hapsolurlar.



Şekil 1.1. Hofmann-tipi benzen konak-konuk bileşiklerindeki atom, molekül ve iyonların bağlantı şekilleri (Rayner ve Powell, 1952).

Genel formülü $\text{M}(\text{L})\text{M}'(\text{CN})_4.n\text{G}$ olarak verilen konak-konuk ve konak bileşiklerinde, M:oktahedral düzende çevrili iki değerlikli geçiş metallerini

(Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn veya Cd), M':kare düzlemsel düzende iki değerlikli Ni, Pd veya Pt ve tetragonal düzende Cd, Hg veya Zn olmak üzere geçiş metallerini, L:bir tane iki donör atomlu veya iki tane tek donör atomlu ligand molekülünü, G:konuk molekülünü (anilin, pirol benzen gibi aromatik veya su, aseton, dioksan gibi küçük moleküller), n ise konuk molekül sayısını göstermektedir. Bugüne kadar sentezlenen bu tip bileşikler $M'(CN)_4^{2-}$ anyonunun simetrisine göre "Hofmann tipi" (kare düzlem) ve " T_d -tipi" (tetragonal) olmak üzere iki ana gruba ayrılmıştır (Atwood ve arkadaşları, 1984).

i) Hofmann tipi konak-konuk bileşikler

Genel formülü $M(L)M'(CN)_4.nG$ ile verilen bu bileşiklerde kare düzlem $M'(CN)_4^{2-}$ (M': Ni, Pd, Pt) anyonlarına azot ucundan bağlanan M (M: Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn veya Cd) metallerinin oluşturduğu polimerik tabakalar arasına, çeşitli ligandlarla dikdörtgenler prizması şeklinde (Şekil.2a) boşluklar oluşturulur. Bu tip yapılara Hofmann tipi konak yapılar denir (Iwamoto, 1996). Oluşan bu boşluğa, uygun büyüklükte organik moleküller girerek Hofmann tipi konak-konuk bileşikler elde edilir (Atwood, 1984).

Hofmann tipi konak-konuk bileşikler ile ilgili bugüne kadar yapılan çalışmalarda genellikle azot-donör atomlu ligandlar kullanılmıştır. Oksijen-donör atomlu ligandlar ile sadece konak bileşikler hazırlanabilmiştir. Bahsedilen bu çalışmalar Çizelge.1-a ve Çizelge.1-b 'de ayrıntılı olarak verilmiştir.

Çizelge 1.1.-a Hofmann tipi konak-konuk bileşikleri

M	M'	Ligand	Konuk molekül	Kaynaklar
Mn,Fe,Co,Ni Cu,Zn,Cd	Ni,Pd,Pt	diamin	an,bz,pn,tio	Iwamoto ve arkadaşları, 1968
Cd Cu,Zn	Ni Ni Ni,Pd	en	tio bz bz	Iwamoto ve Ohtsu, 1972 Iwamoto, 1968 Györyova ve Sopkova, 1991
Cd	Ni	NH ₃	bz	Kuroda, 1973
Cd, Ni, Zn	Ni	NH ₃	furen, tio, pr, fenol	Dempster ve arkadaşları, 1975
Cd, Ni	Ni, Pd	NH ₃	bz, tio	Suzuki ve arkadaşları, 1979
Cd	Ni	pn	bz, pr, tio	Nishikiori ve arkadaşları, 1980
Cd	Ni	dma	o-,m-,p-tdn, bz ve türevleri	Nishikiori ve Iwamoto, 1982
Cd	Ni	mea	bz, pr, tio	Nishikiori ve Iwamoto, 1983
Cd	Ni	dabn	2,5-ksilidin	Nishikiori ve Iwamoto, 1984
Cd	Ni	dabn	bz,an,pr,PhNMe,tl, PhCl,stiren,inden, 2,3-2,4-2,5- kn, o-,m-,p-tdn	Nishikiori ve Iwamoto, 1985
Cd	Ni	dabn	N,N-dimethylaniline	Nishikiori ve Iwamoto, 1986
Cd, Ni	Ni	4,4-bipy	an, bz, dio, tl, N,N-dimethylaniline	Sungur ve arkadaşları, 1987
Cd	Ni	NH ₂ (CH ₂) _n NH ₂ n=4-9	Çeşitli Moleküller	Iwamoto ve Nishikiori, 1987
Cd	Ni	danon	o-xylene	Hashimoto ve arkadaşları, 1991
Cu	Ni	en	bz, d-bz	Györyova ve Sopkova, 1991
Cd	Ni	dahxn	toluidin	Hasegawa ve arkadaşları, 1994
Mn,Fe,Co,Ni,Cd	Ni	dabn	bz	Kasap ve Özçelik, 1997
Co, Ni, Cd	Ni	daon	Aromatik konuklar	Kasap ve Özbay, 1997
Co, Ni, Cd	Ni	dahxn	bz	Kasap ve arkadaşları, 1997
Co, Ni	Ni	dahpn	klorobenzen, m-xylene, naphthalene	Kasap ve arkadaşları, 1997
Co, Ni, Cd	Ni	dahxn	toluene	Kasap ve arkadaşları, 1997
Cd	Ni	1,2-bis(4-piridil)etan	m-ksilen	Tufan ve Karacan, 1997
Co, Ni	Ni	4-tert-butylpyridine	dio	Yurdakul ve Bahat, 1997
Co, Ni, Cd, Cu	Ni	imidazole	dio	Tufan ve arkadaşları, 1999
Co, Ni, Cd	Ni	dabn	Klorobenzen, m-,p-xylene	Sağlam ve arkadaşları, 1999
Co, Ni, Cd	Ni	daon	1-2,1-4,diklorobenzen	Sertbakan ve arkadaşları, 1999

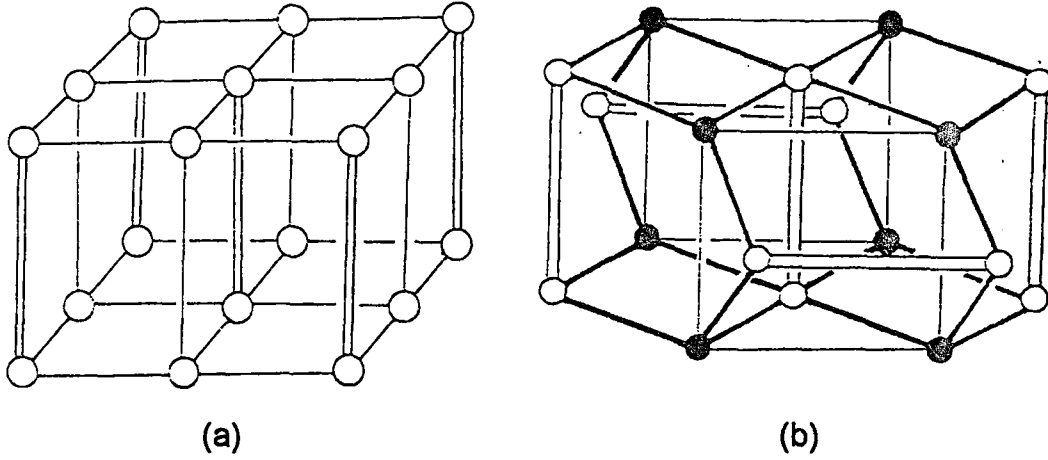
Pirol, tiolen, benzen, fenol, anilin, toluen, florobenzen, klorobenzen, bromobenzen, iodobenzen, fenilasetilen, stiren, etilbenzen, N,N-dimetilanilin, n-,i-propilbenzen, dl-l-feniletanol, o-,m-,p-toluidin, o-,m-,p-ksilen, o-,m-,p-diklorobenzen, dibromobenzen, 2,3- 2,4- 2,5- 2,6-3,4- 3,5-ksilidin, 1,2,3- 1,2,4,- 1,3,5-trimetilbenzen, 2,4,6-trimetilanilin, 1,2,3,4- 1,2,3,5- 1,2,4,5-tetrametilbenzen, pentametilbenzen, hexametilbenzen, inden, naftalin, fenantren

Çizelge 1.1.-b Hofmann tipi konak yapılar

<i>M</i>	<i>M'</i>	<i>Ligand</i>	<i>Kaynaklar</i>
Mn,Co,Fe,Ni,Cu,Zn,Cd	Ni	py	Akyüz ve arkadaşları, 1973
Ni, Cd	Ni	dio	Dempster ve Uslu , 1978
Mn,Co,Fe,Ni,Cd	Ni, Pt	an	Akyüz , 1980
Ni, Cd	Ni	py türevleri	Akyüz ve arkadaşları, 1982
Ni, Cd	Ni	dmsö	Kantarcı , 1983
Mn,Co,Fe,Ni,Zn,Cd	Ni	kinolin	Ağustoslu ve arkadaşları, 1984 Yurdakul ve arkadaşları, 1986
Cd, Ni	Ni	dikinolin	Ağustoslu ve Akyüz, 1984
Cu	Ni	α , β , γ -pik	Akyüz ,1986
Cd, Ni	Ni	3,5-lutidin	Yurdakul ve arkadaşları, 1987
Mn,Co,Ni,Cd	Ni	üre	Şimşek ve Kantarcı, 1988
Mn,Co,Fe,Ni,Cu,Cd	Ni	PyO	Ekici , 1989
Ni, Cd	Ni	dilzokinolin	Özbay ve Yurdakul, 1993
Mn, Ni, Cd	Ni	4-phenylpyridine	Bayarı ve arkadaşları, 1994
Cd, Ni	Ni	dikinoksalin	Yurdakul ve arkadaşları, 1995
Mn, Cd, Fe, Co, Zn, Ni	Ni	2,4-lutidin	Özbay ve Yurdakul, 1995
Mn, Cd, Fe, Co, Zn, Ni, Cu	Ni	3,4-lutidin	Özbay ve Yurdakul, 1995
Mn, Co, Fe, Cu	Ni	dmsö	Bayarı ve arkadaşları, 1995
Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Cd	Ni	4-nitropyridine-1-oxide	Karacan ve arkadaşları, 1996
Mn, Cd, Fe, Co, Ni	Ni	4-tert-butylpyridine	Yurdakul ve Bahat, 1996
Cd, Co, Fe, Ni	Ni	4-acetelpyridine acridine	Yurdakul ve arkadaşları, 1997
Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cu, Cd	Ni	8-hydroxyquinoline	Yurdakul, 1997

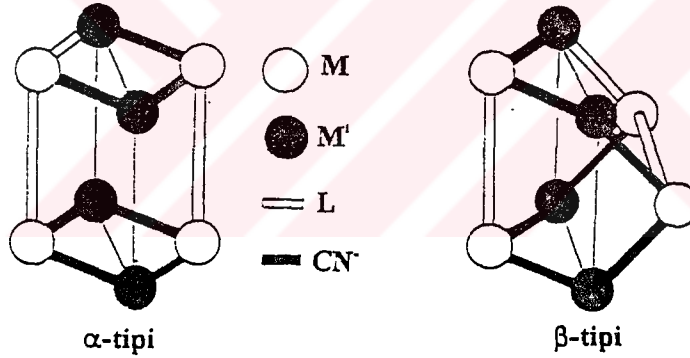
ii) T_d -tipi konak-konuk bileşikleri

Tetrahedral $M'(CN)_4^{2-}$ ($M' = Cd, Hg$ veya Zn) anyonlarına azot uçlarından bağlanan Cd metali çeşitli ligandlarla $Cd(L)M'(CN)_4 \cdot nH_2O$ konak-konuk yapısı oluşturur (Iwamoto, 1981). Bu tip konak-konuk bileşiklerinin tek kristal X-ışınları kırınım çalışmaları, Şekil.2.'de görüldüğü gibi yapı içinde iki tür kavite olduğunu göstermiştir (Atwood, 1984 , Iwamoto ve Shriver, 1972).



Şekil 1.2. Konak yapılar (Iwamoto, 1981)

Bunlardan biri daha önce de söz ettiğimiz gibi Hofmann tipi konak yapısına benzer olan, dikdörtgenler prizması şeklinde α -kavitesi, diğeri ise biprizmatik β -kavitesidir. β -kavitesi, α -kavitesinin yaklaşık küp kabul edilerek köşegenler doğrultusunda kesilip 90° döndürülmesiyle elde edilir (Şekil 1.3).



Şekil 1.3. Konak yapılarıdaki kaviteler (Iwamoto ve Shriver, 1972)

β -kavite hacminin kararsız C_6H_7 radikalının oluşumunda etkili olduğu ve Hofmann-tipi konak-konuk bileşiklerinin radikal vermediği ESR çalışmaları ile gösterilmiştir (Iwamoto ve arkadaşları, 1978 , Iwamoto ve arkadaşları, 1975).

T_d -tipi konak yapı, Hofmann tipi konak yapıdan daha kararlıdır ve bunun sonucu olarak konuk molekülleri yapıda uzun süre tutar. Yani konuk moleküller vakum, ezme ısıtma gibi işlemler sonucunda yapıdan kolay

ayrılmazlar (Iwamoto ve arkadaşları, 1975 , Nishikiori ve Iwamoto, 1985 , Nishikiori ve arkadaşları, 1979).

T_d-tipi konak ve konak-konuk yapılar üzerinde bugüne kadar yapılan çalışmalarda N-donör atomlu ligandlar kullanılmıştır. Bu çalışmalarla ilgili ayrıntılı bilgi Çizelge.2 a ve b 'de verilmiştir.

Çizelge 1.2.-a T_d-tipi konak-konuk bileşikleri

M	M'	Ligand	Konuk molekül	Kaynaklar
Cd	Cd, Hg	en	bz pr, tio	Iwamoto ve Shriver, 1972 , Nishikiori ve Iwamoto, 1985 Iwamoto ve arkadaşları, 1978
Cd	Cd, Hg Hg	diamin	an bz	Iwamoto ve arkadaşları, 1978 Kuroda, 1973
Cd	Cd, Hg	tn	an, bz, pr, tio	Iwamoto ve arkadaşları, 1978
Cd	Cd, Hg	pn	bz	Nishikiori ve Iwamoto, 1983
Cd	Cd, Hg	pyz	bz	Ekici ve arkadaşları, 1991
Cd	Cd	dapn	1,2-dikloroetan	Park ve Iwamoto, 1991
Mn	Cd	pyz , 4,4'-bipy	bz	Davarcıoğlu, 1992
Cd	Cd	an, diamin, en	bz, an	Yuge ve Iwamoto, 1992
Cd	Cd, Hg	4,4'-bipy	bz	Bayarı ve arkadaşları, 1994
Mn, Cd	Cd, Hg	en	bz	Kasap ve Kantarcı, 1995
Mn, Cd	Cd, Hg	tn	bz	Kasap ve Kantarcı, 1997
Mn, Cd	Cd, Hg	4,4'-bpy	tio	Sertbakan ve arkadaşları, 1998
Mn, Zn	Zn	tn	bz	Kantarcı ve Bayrak, 1998
Mn, Cd	Cd, Hg, Zn	dℓ-pn	bz	Kantarcı ve arkadaşları, 1999
Mn, Cd	Cd, Hg	NH ₃	dioksan	Zengin ve arkadaşları, 1999

Çizelge 1.2.-b T_d-tipi konak yapıları

M	M'	Ligand	Kaynaklar
Cd	Cd, Hg	piridin	Kantarcı, 1988
Mn	Cd	piridin	Kantarcı ve arkadaşları, 1994
Mn, Cd	Cd, Hg	3,5-dimetilpiridin	Yurdakul ve Bahat, 1997
Mn, Zn	Zn, Cd, Hg	piridin, α-, β-, γ-plkolin	Kantarcı ve arkadaşları, 1997

iii) Çalışmanın amacı

Bu çalışmada, bugüne kadar yapılan Hofmann-tipi ve Hofmann-T_d-tipi konak ve konak-konuk bileşikleri çalışmalarını genişletmek ve bu türe yeni bileşikler kazandırmak amaçlanmıştır. Bunun için 1,10-diaminodekan- $C_{10}H_{24}N_2$ (dadn), heksametilenimin- $C_6H_{13}N$ (hm) ve piperazin- $C_4H_8(NH)_2$ (pipz) ve 1,2-diaminopropan- $C_3H_{10}H_2$ (dl-pn) ligandları ile benzen- C_6H_6 (Bz), klorobenzen- C_6H_5Cl (Cl), 1,2- , 1,3- , 1,4-diklorobenzen- $C_6H_4Cl_2$ (2Cl, 3Cl ve 4Cl) ve aseton- $(CH_3)_2CO$ (Ace) konuk moleküllerini kullanarak yeni konak ve konak-konuk bileşikleri ilk kez elde edilmiştir. Elde edilen bu bileşikleri sıralayacak olursak;

- a) $M(dadn)Ni(CN)_4$ ($M=Co, Ni$ ve Cd)
- b) $M(dadn)Ni(CN)_4.nG$ ($M=Co, Ni$ ve Cd ; $G=$ klorobenzen, 1,2- , 1,3- , 1,4-diklorobenzen; $n=1.5$)
- c) $Cd(hm)_2M'(CN)_4$ ($M'=Cd$ ve Hg)
- d) $Cd(hm)_2M'(CN)_4.2Bz$ ($M'=Cd$ ve Hg)
- e) $Cd(pipz)M'(CN)_4$ ($M'=Cd$ ve Hg)
- f) $Cd(pipz)M'(CN)_4 . nG$ ($M'=Cd$ ve Hg ; $n=1.25$; $G=Bz$; $M'=Cd$ ve Hg ; $n=1$; $G=Ace$)
- g) $Cd(dl-pn)_2M'(CN)_4$ ($M'=Cd$ veya Hg)
- h) $Cd(dl-pn)_2M'(CN)_4 .2 Bz$ ($M'=Cd$ veya Hg)

Bu bileşiklerin hepsinin infrared spektrumları alınmış ve bu spektrumların sonuçlarına göre, bileşiklerin yapıları İnfrared Spektroskopi Tekniği ile aydınlatılmaya çalışılmıştır. Ayrıca hazırlanmış olan bu bileşiklerin infrared spektrumları ile bugüne kadar çalışılmış olan konak-konuk bileşiklerinin titreşim spektrumları ile karşılaştırılarak, titreşim frekansları ve bandları işaretlenmiştir.

2. MOLEKÜLER TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ

Bu bölümde çalışmaya temel teşkil eden moleküler titreşim spektroskopisi ana hatlarıyla kısaca özetlenmiştir.

2.1. Moleküler Titreşimler

Moleküllerin titreşim hareketlerinde bir değişmeye neden olan, madde ile elektromagnetik dalgalar arasındaki her türlü etkileşim moleküler titreşim spektroskopisinin konusunu oluşturur (Woodward, 1972). Molekül titreşimleri infrared ve Raman spektroskopi yöntemleri ile incelenir. Bu spektroskopi dalları bölüm içerisinde açıklanacaktır. Bu incelemeler sonucunda molekül simetrisi, bağ uzunluğu, bağlar arasındaki açılar gibi molekül yapısı ile ilgili bilgiler elde edilebileceği gibi, moleküllerin kimyasal ve fiziksel özellikleri olan bağ kuvvetleri, molekül içi ve moleküller arası kuvvetler, molekülün elektronik dağılımı ile ilgili bilgiler de elde edilebilir (Chang, 1971).

Elektromagnetik dalga ile madde molekülleri arasındaki etkileşme, molekülün enerji düzeyleri arasında geçişlere neden olur. Yani moleküle Bohr frekansına göre alandan bir enerji transferi olur.

$$\Delta E = h \nu \quad (2.1)$$

Burada ΔE ; iki seviye arasındaki enerji farkı, ν ; elektromagnetik dalgadaki ışığın frekansıdır.

$$\Delta E = E'' - E' \quad (2.2)$$

E'' ; üst titreşim seviyesinin enerjisi, E' ; alt seviyesinin enerjisi olmak üzere, E' seviyesinden E'' seviyesine geçilmesi, molekülde radyasyon soğurulmasına neden olur. Benzer olarak E'' 'nden E' 'e geçilmesi de verilen frekans

radasyonu yayar. Bu seviyeler arasındaki geçişler, gelen elektromagnetik dalganın enerjisine bağlı olarak değişik spektrum bölgelerine ayrılır (Çizelge 2.1).

Serbest bir molekülün toplam enerjisi $E_{öteleme}$, $E_{Nükleer\ dönme}$, $E_{dönme}$, $E_{titreşim}$, $E_{elektronik}$ olmak üzere beş kısımdan oluşur. Burada $E_{öteleme}$ sürekli bir enerjidir ve spektroskopide gözlenmez. $E_{Nükleer\ dönme}$ ise diğer enerjiler yanında çok küçük olduğundan ihmal edilebilir (Whiffen, 1971)

Elektronik, titreşim ve dönme enerjilerinin birbirleriyle farklı büyüklükte olduklarını Born-Oppenheimer yaklaşımı vermektedir. Bu enerjiler arasındaki etkileşimleri ihmal edilebilir olduğundan, elektronik enerji geçişleri titreşim+dönme geçişlerinden ayrı incelenmelidir. Bu durumda bir molekülün toplam enerjisi yazılacak olursa,

$$E_T = E_{elek.} + E_{tit.} + E_{dön.} \quad (2.3)$$

şeklindedir (Bransden, 1983). Bir moleküldeki toplam enerji değişimi

$$\Delta E_{toplam} = \Delta E_{elek.} + \Delta E_{tit.} + \Delta E_{dön.} \text{ (cm}^{-1}\text{)} \quad (2.4)$$

olarak yazıldığında, toplam enerjiyi oluşturan elektronik, titreşim ve dönü enerjilerinin birbirlerine göre oranları,

$$\Delta E_{elektronik} \cong \Delta E_{titreşim} \cdot 10^3 \cong \Delta E_{dönü} \cdot 10^6 \quad (2.5)$$

şeklinde verilir (Banwell, 1983).

Bir molekülün titreşim enerji seviyeleri genellikle iki önemli teknik ile incelenir. Bu tekniklerden birincisi, pratikte $4000-10 \text{ cm}^{-1}$ bölgesinde kullanılan infrared

soğurma spektroskopisi, ikincisi ise görünür bölgede kullanılan ve moleküler sistemin genel olarak $4000-2 \text{ cm}^{-1}$ bölgesine düşen titreşimlerini inceleyen Raman saçılmasıdır.

Elektromagnetik spektrum bölgeleri Çizelge 2.1 'de görülmektedir.

Çizelge 2.1. Elektromagnetik Spektrum Bölgeleri (Chang, 1971)

BÖLGE	DALGA BOYU	SPEKTROSKOPİ TÜRÜ
Radyodalgaları	10m-1m	NMR ve NQR
Mikrodalga	1cm-100 μ m	ESR ve Moleküler dönme
İnfrared	100 μ m-1 μ m	Moleküler dönme ve titreşim
Görünür-Morötesi	1 μ m-10nm	Elektronik geçişler (dış e^-)
X-ışınları	10nm-100pm	Elektronik geçişler (iç e^-)
γ -ışınları	100pm-	Nükleer geçişler

I. Radyodalgaları bölgesi : Elektron veya çekirdeğin spininin işaret değiştirmesinden kaynaklanan enerji değişimlerinin spektrumu radyodalgaları bölgesindedir.

II. Mikrodalga bölgesi : Molekülün dönmesinin incelendiği bölgedir. Dönme enerjileri arasındaki geçişlerin spektrumu mikrodalga bölgesinde meydana gelir. ESR tekniği molekülü bu bölgede inceler. Bir sistem çiftlenmemiş elektrona sahipse sistemin magnetik özelliklerindeki değişmeler bu bölgede incelenir.

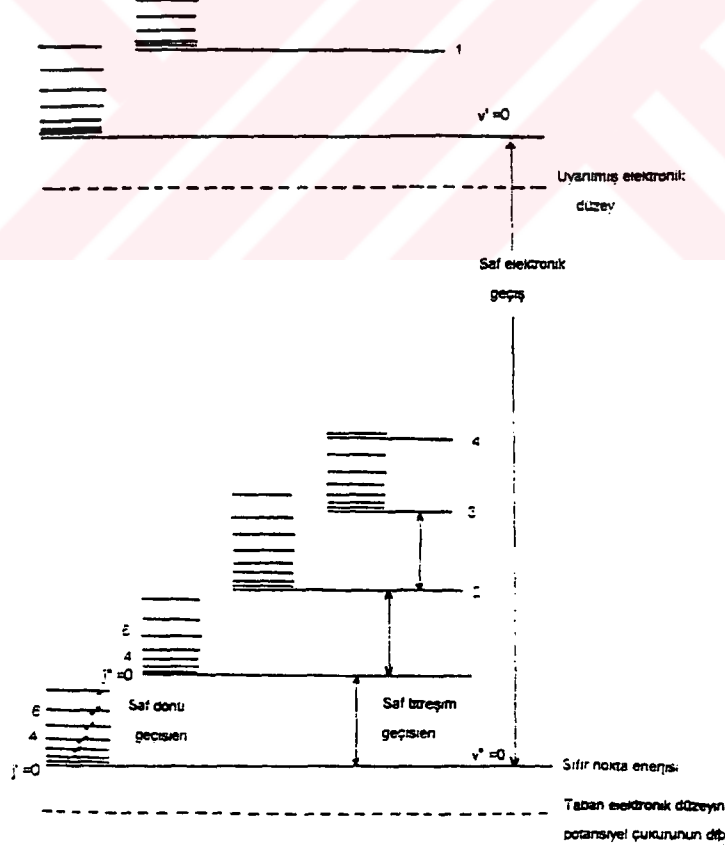
III. İnfrared bölgesi : Bir moleküldeki titreşim ve dönme enerji seviyeleri arasındaki geçişler bu bölgede incelenir.Yani molekülün titreşim frekansları infrared bölgesinde spektrum verir.

IV. Görünür-Morötesi (UV) bölgesi : Bir atom veya molekülün dış kabuğundaki geçişlerin incelendiği bölgedir.

V. X-Işınları bölgesi : Bir atom veya moleküldeki iç kabuk elektronlarının geçişleri bu bölgede incelenir.

VI. γ -ışınları bölgesi : Çekirdeğin içindeki enerji seviyeleri arasındaki geçişler bu bölgede incelenir. Bu geçişlerde çekirdek çok kısa süre (μ s mertebesinde) uyarılmış seviyede kaldıktan sonra temel hale döner. Bu geçişlerde kaybedilen enerji yüksek frekanslıdır; dolayısıyla oldukça büyüktür. Bahsedilen bu geçişler γ -ışınları bölgesindedir.

Bu çalışmanın titreşim spektroskopisi olması sebebiyle iki atomlu bir molekül için elektronik, titreşim ve dönü geçişleri Şekil.2.1 'de verilmiştir.



Şekil 2.1 İki atomlu bir molekül için elektronik, titreşim ve dönü geçişleri

(Nakamoto, 1997)

Şekilde görüldüğü gibi j dönü kuantum sayısı arttıkça dönü seviyeleri arası artar. Oysa titreşim seviyeleri v titreşim kuantum sayısı arttıkça titreşim seviyeleri arası azalır. Nükleer titreşim sonucu her bir elektronik seviyenin altındaki noktalı çizgilerle gösterilmiş eksenler, mutlak sıfır sıcaklığında sıfır nokta enerjisini göstermektedir. Bu seviyeler arasındaki mümkün olan bütün geçişlere önem verilir. Geçişlerin izinli mi yoksa yasak mı olduğu ilgili seçim kurallarını araştırmakla görülebilir. Bu sırada molekülün simetrisi de belirlenir.

N atomdan oluşan bir molekülde, atomların denge konumundan uzaklıkları için en basit koordinat sistemi, birbirlerine dik eksenlerde bulunan merkezi herhangi bir atomun kütle merkezi olan (p . atom) $x_1(p)$, $x_2(p)$ ve $x_3(p)$ sistemidir. $3N$ boyutlu konfigürasyon uzayında bir atomun koordinatları $x_1(1), x_1(2), \dots, x_2(1), x_2(2), \dots, x_3(1), x_3(2), \dots, x_3(N)$ şeklinde gösterilir. p . atom için bu sistemdeki dik eksenler,

$$x_1^{(p)} = x_{3p-2} \quad x_2^{(p)} = x_{3p-1} \quad x_3^{(p)} = x_{3p}$$

şeklinde olacaktır. Her x_k koordinatındaki m_k kütlelerini yazacak olursak,

$$m_{3p-2} = m_{3p-1} = m_{3p} = m^{(p)}$$

olur. Burada $m^{(p)}$, p . atomun kütleleridir (Schonland, 1965).

Bu koordinat sisteminde molekülün kinetik enerjisi,

$$T = -\frac{h^2}{8\pi^2} \sum_{k=1}^{3N} \frac{1}{m_k} \frac{\partial^2}{\partial x_k^2} \quad (2.6)$$

şeklinde yazılır. Bu ifade kütle ağırlıklı koordinatlar olarak basitleştirilirse, x_k koordinatı yerine

$$y_k = x_k \sqrt{m_k} \quad (2.7)$$

olacak şekilde yazılabilir. Bu durumda kinetik enerji ifadesi;

$$T = -\frac{h^2}{8\pi^2} \sum_{k=1}^{3N} \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} \quad (2.8)$$

olacaktır. Moleküllerdeki m_k kütleleri bilinen sabitler olduklarından dolayı, kütle ağırlıklı koordinatlar orijinal koordinatlar gibi, molekülün bir konfigürasyonunu tanımlayabilir (Schonland, 1965).

Molekülün potansiyel enerjisi ise, molekül denge konumunda ve bütün x_k koordinatları sıfır iken mümkün minimum değerini alır. Bu minimum değer potansiyel skalasının sıfırı olarak seçilebilir. Molekülde, bu sıfır koordinatından herhangi bir sapma yani herhangi bir titreşim sırasında potansiyelin negatif olmadığı değerlere sahip bir konfigürasyon oluşur. Böyle bir konfigürasyonda, molekülün bağ uzunlukları ve açıları denge konumundakilerden farklıdır. Bu büyüklükler ile molekülü denge konumuna getirecek kuvvetler doğru orantılıdır. Bu orantılardaki orantı sabitleri, kuvvet sabitleri adını alır. Sonuç olarak, potansiyel enerji, molekülün bağ uzunlukları ve açılarındaki değişikliklerin karesinin bir fonksiyonudur. Yukarda bahsettiğimiz orijinal koordinat sisteminde potansiyel,

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{3N} V_{ij} x_i x_j \quad (2.9)$$

şeklinde dir. Burada V_{ij} katsayıları kuvvet sabitlerine bağlıdır. Kütle ağırlıklı koordinatlarda potansiyel ifadesi,

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3N} V'_{ij} y_i y_j \quad (2.10)$$

olacaktır. Burada $V'_{ij} = V_{ij} / \sqrt{(m_i m_j)}$ dir.

$y_1, y_2, \dots, y_{3N}$ koordinatları, belli bir ortonormal baza göre molekülün kütle ağırlıklı konfigürasyon uzayında bir noktanın koordinatlarıdır (Schonland, 1965).

Bu ortonormal baz, $Q_1, Q_2, \dots, Q_{3N}$ olarak değiştirilerek yeni bir bazda $3N$ koordinat tanımlanabilir.

Bu son değişiklikler ile kinetik ve potansiyel enerjiler tekrar yazılacak olursa,

$$T = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2} \sum_{k=1}^{3N} \frac{\partial^2}{\partial Q_k^2} \quad (2.11)$$

$$V = \frac{1}{2} \sum_{r,s=1}^{3N} V_{rs} Q_r Q_s$$

şeklinde olur. Potansiyel enerji ifadesinde $r \neq s$ ise $V_{rs} = 0$ dir. Bu durumda $y_1, y_2, \dots, y_{3N}$ koordinatlarının ortogonal lineer kombinasyonları olan $Q_1, Q_2, \dots, Q_{3N}$ yeni koordinatlar cinsinden potansiyel enerji ifadesi,

$$V = \frac{1}{2} \sum_{r=1}^{3N} \lambda_r Q_r^2 \quad (2.12)$$

olacaktır (Schonland, 1965). Burada $V_{rr} = \lambda_r$ dir.

İşte kinetik ve potansiyel enerjilerindeki, bu Q_k koordinatları, normal koordinatlar adını alır. $Q_1, Q_2, \dots, Q_{3N}$ ile gösterilir.

Normal koordinatların önemi, moleküler titreşimler için Schrödinger denkleminin çözümünü bize sağlayabilecek yapıda olmalarıdır.

N atomlu bir molekülde her atomun konumu x, y, z yer değiştirme koordinatları ile verilir. Çok atomlu moleküllerin titreşim hareketi genel olarak oldukça karışıktır. Bir molekülün temel titreşim kipleri (normal mod), bütün atomların aynı fazda ve aynı frekansta yaptıkları titreşim hareketidir. N atomlu bir molekülün $3N$ tane serbestlik derecesi vardır. Lineer olmayan bir molekül için 3 tane eksen boyunca ötelenme ve 3 tane eksen etrafında dönme

titreşimleri, serbestlik derecesinden çıkarılırsa, $3N-6$ (molekül lineer ise $3N-5$) temel titreşim elde edilir. Bu temel titreşimler titreşim spektroskopisi ile incelenir. Titreşim spektroskopisi, İnfrared ve Raman spektroskopileri olmak üzere iki kesimde incelenmiştir.

2.2 İnfrared Spektroskopisi

İnfrared spektroskopisinde, numune, infrared bölgede tüm frekansları içeren elektromanyetik dalga ile ışınlanır ve geçen veya soğurulan ışık incelenir (Atkins, 1985). Görünür bölge ve Mikrodalga bölgesi arasında kalan enerjinin, moleküller veya kimyasal gruplar tarafından soğurulmasının ölçümüne dayalı bir yöntemdir.

Molekül ν frekanslı bir ışın soğurduğunda, molekülün μ elektriksel dipol momentinin bileşenlerinden en az biri bu frekansta titreşecektir. İşte bu titreşim spektrumunda infrared bölgede gözlenebilir. İnfrared spektroskopisi dalga boyuna, frekansa veya dalga sayısına göre yakın, orta ve uzak infrared bölge olmak üzere üç kısma ayrılır. Bu kısımlar bir çizelgede verilirse;

Çizelge 2.2 İnfrared spektral bölge

BÖLGE	$\lambda(\mu\text{m})$	$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$	$\nu(\text{Hz})$
Yakın IR	0.78-2.5	12800-4000	3.8×10^{14} - 1.2×10^{14}
Orta IR	2.5-50	4000-200	1.2×10^{14} - 6.0×10^{12}
Uzak IR	50-1000	200-10	6.0×10^{12} - 3.0×10^{11}

şeklinde olacaktır. Şimdi bu bölgelerden kısaca bahsedelim.

a)Yakın İnfrared bölge : Molekül titreşim frekanslarının üstton ve harmoniklerinin gözleendiği bölgedir. Dalga sayısı olarak $12800-4000 \text{ cm}^{-1}$ bölgesidir.

b)Orta İnfrared bölge : Moleküllerin hemen hemen bütün titreşimlerinin gözlemlendiği bu bölge dalga sayısı cinsinden $4000-200 \text{ cm}^{-1}$ arasındadır.

c)Uzak İnfrared bölge : Ağır atomların titreşimleri ile örgü titreşimlerinin incelendiği bölgedir. Mikro dalga bölgesine yakın olduğu için moleküllerin dönü hareketleri de incelenebilir. $200-10 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı arasındadır.

İnfrared bölgedeki yukarıda bahsedilen titreşimlerle ilgili olan bu soğurma, iki kısımda incelenebilir. Bunlardan ilki, olaya klasik, ikincisi ise kuantum mekaniksel olarak yaklaşmaktır.

2.2.1 Klasik kuram

Klasik elektrodinamiğe göre, bir sistem radyasyon yayınlıyorsa, o sistemin elektrik dipol momentinde bir değişme oluyor demektir. Bu dipol titreşimlerinin frekansı ile yayınlanan radyasyonun frekansı birbirine eşittir. Soğurma ise yayınlamanın tam tersi olarak alınabilir. Yani bir sistem yayınlayabildiği frekansa eşdeğerde frekanslı bir ışını soğurabilir.

Molekülün elektrik dipol momenti $\vec{\mu}$ kartezyen koordinat sisteminde üç bileşeni olan (μ_x, μ_y, μ_z) bir vektördür. Molekülün ν frekanslı bir ışın soğurabilmesi veya yayabilmesi için, $\vec{\mu}$ elektrik dipol momentinin bu frekansta bir titreşim yapması gereklidir. Bu titreşim, spektrumun infrared bölgesine düşer. Basit harmonik yaklaşımda moleküler dipol momentin titreşim genliği bütün Q titreşim koordinatlarının bir fonksiyonudur. Molekülün denge konumu civarında $\vec{\mu}$ dipol momentinin Taylor serisine açılımı;

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum \left\{ \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \right\} + \frac{1}{2} \sum_k \left\{ \frac{\partial^2 \vec{\mu}}{\partial Q_k^2} Q_k^2 \right\} + \text{yüksek mertebeden terimler} \quad (2.13)$$

Burada k bütün titreşim koordinatları üzerinden toplamı göstermektedir. Küçük genlikli salınımlar için iyi bir yaklaşımla Q_k 'nın birinci dereceden terimini alıp, daha yüksek mertebeden terimler ihmal edilirse ;

$$\bar{\mu} = \bar{\mu}_0 + \sum \left\{ \frac{\partial \bar{\mu}}{\partial Q_k} \right\}_0 Q_k \quad (2.14)$$

şeklinde yazılabilir (Bransden ve Joachain ; 1983).

Klasik teoriye göre, bir titreşimin aktif olabilmesi için o molekülün elektriksel dipol momentindeki (veya bileşenlerinden en az birindeki) değişimin sıfırdan farklı olması yani

$$\left(\frac{\partial \bar{\mu}_i}{\partial Q_k} \right)_0 \neq 0 \quad (i=x,y,z) \quad (2.15)$$

olması gerekir (Bransden ve Joachain ; 1983).

2.2.2 Kuantum kuramı

Kuantum mekaniğine göre, $\Psi^{(n)}$ ve $\Psi^{(m)}$ dalga fonksiyonları ile belirtilen n. ve m. iki titreşim enerji düzeyi arasında geçiş olabilmesi için , ışınımın soğurulma şiddetini gösteren $\bar{\mu}_{nm}$ geçiş dipol momentinin bileşenlerinden en az biri sıfırdan farklı olmalıdır.

$$\bar{\mu}_{nm} = \int \Psi^{(n)} \bar{\mu} \Psi^{(m)} d\tau \neq 0 \quad (2.16)$$

Burada $\Psi^{(n)}$;n. üst enerji seviyesindeki molekülün titreşim dalga fonksiyonu, $\Psi^{(m)}$; taban enerji seviyesindeki molekülün titreşim dalga fonksiyonu, $d\tau$ hacim elemanı, $\bar{\mu}$ ise elektriksel dipol moment operatörüdür. Eşitlik (2.14), Eşitlik (2.16)' da yerine konursa;

$$\bar{\mu}_{nm} = \mu_0 \int \Psi^{(n)} \Psi^{(m)} d\tau + \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial \bar{\mu}}{\partial Q_k} \right)_0 \int \Psi^{(n)} Q_k \Psi^{(m)} d\tau \right\} \quad (2.17)$$

elde edilir. İlk terimdeki $\Psi^{(n)}$ ve $\Psi^{(m)}$ ortogonal olduklarından ($n \neq m$) bu terim sıfır olur. m düzeyinden n düzeyine geçiş olasılığı, $|\mu_{nm}|^2$ ile orantılıdır. Bu nedenle infrared spektroskopisinde molekülün elektriksel dipol momentindeki değişiminin sıfırdan farklı olması durumunda, molekülün bir titreşimi gözlenebilir.

Genel olarak m. ve n. düzeylere ait toplam dalga fonksiyonları, her bir normal moda ait dalga fonksiyonlarının çarpımları olarak yazılabilir.

$$\begin{aligned}\Psi^{(n)} &= \Psi_1^{(n)}(Q_1)\Psi_2^{(n)}(Q_2)\dots\Psi_k^{(n)}(Q_k) = \prod_k \Psi_k^{(n)} \\ \Psi^{(m)} &= \Psi_1^{(m)}(Q_1)\Psi_2^{(m)}(Q_2)\dots\Psi_k^{(m)}(Q_k) = \prod_k \Psi_k^{(m)}\end{aligned}\quad (2.18)$$

Bu eşitlikleri kullanarak (2.16) eşitliğini tekrar yazarsak,

$$\begin{aligned}\int \left(\prod_k \Psi_k^{(n)} \right) Q \left(\prod_k \Psi_k^{(m)} \right) d\tau &= \int \Psi_1^{(n)} \Psi_1^{(m)} dQ_1 \int \Psi_2^{(n)} \Psi_2^{(m)} dQ_2 \dots \\ &\dots \int \Psi_k^{(n)} \Psi_k^{(m)} dQ_k \int \Psi_{k+1}^{(n)} \Psi_{k+1}^{(m)} dQ_{k+1}\end{aligned}\quad (2.19)$$

şeklinde olacaktır. (2.19) eşitliği harmonik yaklaşımla ifade edilmektedir. Sağ taraftaki ilk terimler $\Psi^{(n)}$ ve $\Psi^{(m)}$ ortogonal fonksiyonlar olduğundan sıfırdır. m düzeyinden n düzeyine geçiş olabilmesi için k 'lı terimlerin sıfırdan farklı olması gerekmektedir. Bu durum ancak n-m=1 (n=tek, m=çift) olması durumunda mümkündür (Woodward , 1972).

2.3 Raman Spektroskopisi

Bu spektroskopi dalı, moleküler titreşimleri incelediğinden dolayı İnfrared tekniğinin bir tamamlayıcısıdır. Raman spektroskopisinde, örnek moleküller üzerine görünür bölgede monokromatik (tek frekanslı - ν_0) bir elektromanyetik dalga gönderilerek saçılan ışınım incelenir. Yani Raman spektroskopisi moleküler titreşim spektroskopisinin diğer bir metodudur. Bir molekülden ışık saçıldığı zaman, frekansta değişme meydana gelir. Frekanstaki bu değişme titreşim frekansıya eşittir. Raman spektroskopisi soğurmayı içermediği için infrared spektroskopisinde yasaklanan geçişler gözlenebilir. Bu yüzden bu iki metot birbirini tamamlayan karakterdedirler. Bu iki metot arasındaki temel fark, infrared spektroskopisi molekülün $\bar{\mu}$ dipol momentini ile ilgili olmasına rağmen, Raman spektroskopisi $\bar{\mu}$ dipol momentini hiçbir şekilde içermez ve moleküle

düşen ışığın elektrik alanının etkisiyle molekülde indüklenmiş dipol moment oluşur.

İnfrared spektroskopisinde olduğu gibi klasik ve kuantum mekaniksel olarak iki şekilde açıklanabilir.

2.3.1 Klasik Kuram

ν_0 frekanslı ve elektrik alan ifadesi,

$$E = E_0 \sin(2\pi \nu_0 t) \quad (2.20)$$

olan bir elektromanyetik dalga örnek moleküller üzerine gönderildiğinde, elektromanyetik dalganın elektrik alanının, molekülün elektron ve çekirdeklerine etki ettirdiği kuvvet sebebiyle moleküller değişime uğrar. Bu nedenle molekülün başlangıçta bir elektrik dipol moment yoksa, molekülde elektriksel dipol moment oluşur. Başlangıçta bir elektrik dipol moment varsa, bu dipol moment değişir. Oluşan veya değişen bu dipol moment, elektromanyetik dalganın elektrik alanı ile orantılıdır. Bu bağıntı;

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E} \quad (2.21)$$

ile verilir. Burada $\vec{\mu}$ indüklenen elektriksel dipol moment, $\vec{E}$ uygulanan elektrik alan vektörü ve α katsayısına molekülün kutuplanabilme yatkınlığı (polarizabilitesi) denir. α kutuplanabilme yatkınlığının dokuz elemanlı simetrik bir tensör özelliği göstermesinden dolayı genellikle $\vec{\mu}$ vektörü, $\vec{E}$ vektörü ile farklı doğrultudadır. Eşitlik (2.21) matris formunda yazılabilir.

$$\begin{bmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix} \quad (2.22)$$

Böylece $\bar{\mu}$ elektriksel dipol momenti, elektromanyetik dalganın titreşen alanının etkisiyle titreşir ve klasik görüşe göre gönderilen dalga ile aynı frekansta (ν_0) dalga yayar. Bu Rayleigh saçılmasının klasik açıklamasıdır. Molekülün titreşimi veya dönmesi ile kutuplanma yatkınlığı değişiyorsa, dipol momenti, hem bu değişim hem de elektrik alandaki değişim nedeniyle titreşecektir. Yine $\bar{\mu}$ elektriksel dipol momenti gibi molekülün polarizabilitesi de tüm normal titreşim koordinatlarının genel fonksiyonudur. Bu yüzden α ilgili koordinatlar ve birinci dereceden daha yüksek terimleri ihmal edilerek Taylor serisine açılabilir ;

$$\alpha = \alpha_0 + \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \right\} \quad (2.23)$$

Burada α_0 , denge konumu civarındaki kutuplanma yatkınlığı tensörünü, $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0$ ise, k'inci normal kip için titreşim sırasında kutuplanma yatkınlığının değişimini ifade etmektedir.

Raman spektroskopisinde molekül görünür bölgede ν_0 frekanslı monokromatik bir ışın ile uyarıldığında, indüklenmiş dipol moment

$$\bar{\mu} = \alpha \bar{E} = \alpha_0 \bar{E} + \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \right\} \bar{E} \quad (2.24)$$

ifadesi ile verilir. İndüklenmiş dipol momentinin x bileşeni ise,

$$\begin{aligned} \Pi_x = & (\alpha_{xx})_0 E_x + (\alpha_{xy})_0 E_y + (\alpha_{xz})_0 E_z + \\ & \left\{ \left[\left(\frac{\partial \alpha_{xx}}{\partial Q_k} \right)_0 E_x + \left(\frac{\partial \alpha_{xy}}{\partial Q_k} \right)_0 E_y + \left(\frac{\partial \alpha_{xz}}{\partial Q_k} \right)_0 E_z \right] Q_k \right\} \end{aligned} \quad (2.25)$$

ile verilir (Woodward, 1972).

(2.25) eşitliğinin sağ tarafındaki ilk ifade ele alınırsa , α_0 'nın her bileşeni basit bir moleküler sabit olurken, E nin her bileşeni gelen ışının frekansı olan ν_0 frekansı ile titreşmektedir.

Buna göre $\vec{\Pi}$ nin bileşenleri de aynı frekansta titreşir ve gelen ışının molekülü ile etkileşmesinden sonra çeşitli titreşimlere karşılık gelen ışınlar yayınlanır. Yayınlanan ışınlar Raman saçılmasıdır (2.22). Eşitliğinin sağ tarafındaki ikinci kısmı ise, türevli tensörün her bileşeni $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k}\right)_0$ basit bir sabittir. Q_k ise, zamana bağlı faktör olan normal koordinatlardır. Burada E , α_0 frekansı ile titreşirken, Q_k 'lar normal titreşim frekansı olan ν_{it} ile titreşir.

$$Q_k = Q_0 \sin(2\pi \nu_{it} t) \quad (2.26)$$

Eşiklik (2.23) ve (2.26) 'i kullanarak $\vec{\Pi}$ elektriksel dipol momenti

$$\vec{\Pi} = \left[\alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q}\right)_0 Q_0 \sin(2\pi \nu_{it} t) \right] E_0 \sin(2\pi \nu_0 t) \quad (2.27)$$

olarak yazılır. Trigonometrik özdeşlikler kullanılarak eşitlik (2.27) tekrar yazılırsa;

$$\begin{aligned} \vec{\Pi} = & \alpha_0 E_0 \sin(2\pi \nu_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q}\right)_0 E_0 Q_0 \\ & [\cos 2\pi(\nu_0 - \nu_{it})t - \cos 2\pi(\nu_0 + \nu_{it})t] \end{aligned} \quad (2.28)$$

elde edilir. Burada ilk terim Rayleigh saçılmasına diğer iki terim ise Raman saçılması olarak bilinen Stokes ve Antistokes saçılmalarına karşılık gelir. Bir titreşim (veya dönme) frekansının Raman'da gözlenebilmesi için molekülün titreşimi sırasında kutuplanma yatkinliğinin değişmesi gerekir. Yani $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q}\right)$ 'nın değeri sıfırdan farklı olmalıdır. Bu, Raman aktifliği için bir seçim kuralıdır ve daha genel bir ifade ile şöyle verilir :

$$\left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k}\right) \neq 0 \quad (i, j = x, y, z) \quad (2.29)$$

Infrared soğurmada olduğu gibi kuantum mekaniksel görüşe göre $\Psi^{(n)}$ ve $\Psi^{(m)}$ dalga fonksiyonları ile belirtilen iki titreşim düzeyi arasında Raman geçişi olabilmesi için, ışığın saçılma şiddeti ile orantılı olan Π_{nm} geçiş dipol momentinin (veya bileşenlerinden en az birinin) sıfırdan farklı olması gerekir (Woodward, 1972).

$$\begin{aligned} \int \Psi^{(n)} \hat{\Pi} \Psi^{(m)} d\tau &= \bar{E} \int \Psi^{(n)} \alpha \Psi^{(m)} d\tau \\ &= \bar{E} \alpha_0 \int \Psi^{(n)} \Psi^{(m)} d\tau + \bar{E} \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 \int \Psi^{(n)} Q_k \Psi^{(m)} d\tau \right\} \end{aligned} \quad (2.30)$$

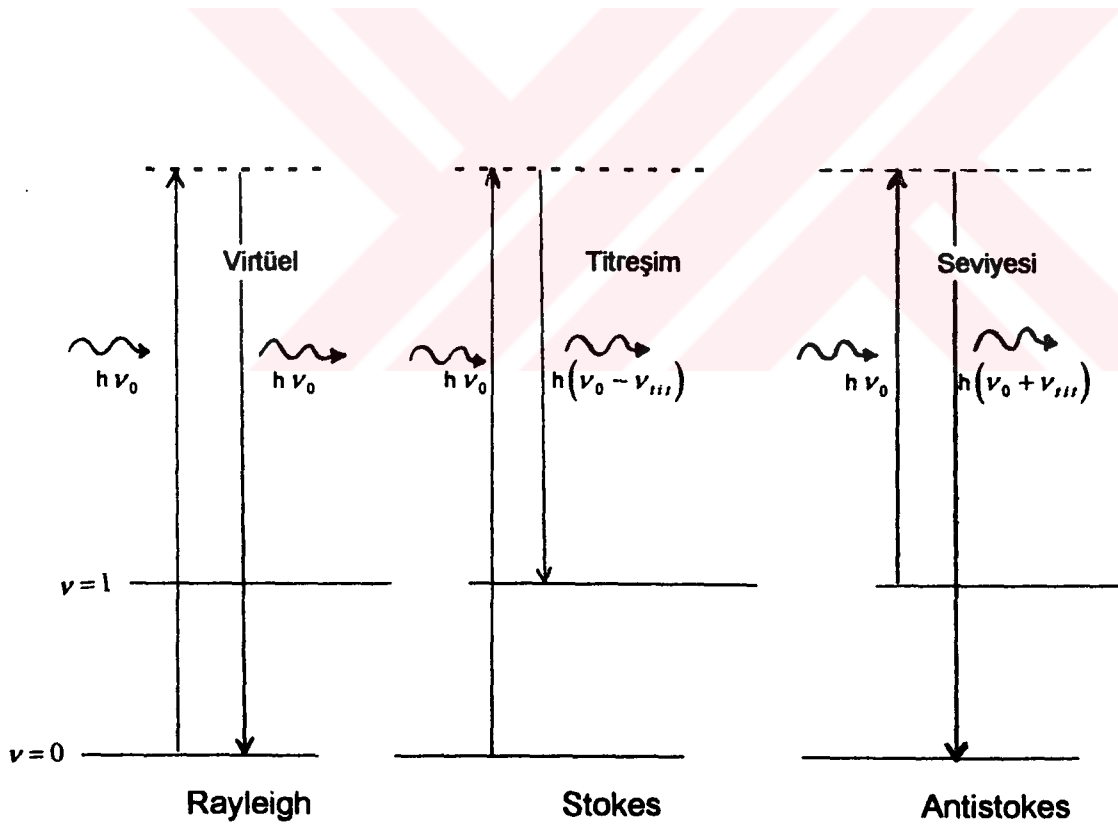
Dalga fonksiyonlarının karşılıklı ortogonallığından dolayı sağ taraftaki ilk integral terimi $\Psi^{(n)} = \Psi^{(m)}$ olmadığı sürece sıfırdır. Bu ilk terim Rayleigh saçılmasına karşılık gelir. Rayleigh saçılması hiçbir zaman yasaklanmamıştır.

2.3.2 Kuantum kuramı

Raman saçılmasını kuantum mekaniğine göre şöyle açıklayabiliriz. Örnek moleküller ν_0 frekanslı elektromanyetik dalganın $h\nu_0$ enerjili fotonlarıyla esnek veya esnek olmayan çarpışma yapabilirler. Esnek çarpışmada enerji kaybı olmayacağından molekül tarafından saçılan fotonun frekansı ν_0 olacaktır. Bu tür saçılmaya Rayleigh saçılması denir. Esnek olmayan çarpışmada ise $h\nu_0$ enerjili fotonlarla örnek molekülleri arasında bir enerji alışverişi olur. Bunun sonucunda kuantum şartlarına uygun olarak örnek moleküllerin enerji düzeyleri değişebilir. Taban titreşim enerji seviyesinde bulunan bir molekül $h\nu_0$ enerjisini alarak üst kararsız titreşim enerji düzeylerine uyarıldığında, $h(\nu_0 - \nu_{int})$ enerjili foton yayınlayarak birinci uyarılmış titreşim düzeyine geçiş yapacaktır. $(\nu_0 - \nu_{int})$ frekanslı bu saçılmaya Stokes saçılması denir (Chang, 1971). Birinci uyarılmış titreşim düzeyinde bulunan moleküllerde $h\nu_0$ enerjisi olarak daha üst kararsız titreşim enerji düzeylerine uyarılarak, $h(\nu_0 + \nu_{int})$ enerjili foton yayınlayarak taban

titreşim düzeyine geçecektir. $(\nu_0 + \nu_{iii})$ frekanslı bu saçılmaya ise Anti Stokes saçılması denir (Chang, 1971).

Taban titreşim enerji seviyesindeki molekül sayısı, oda sıcaklığında, birinci uyarılmış titreşim enerji seviyesindeki molekül sayısından fazla olduğu için Raman spektrumlarında Stokes saçılmaları Antistokes saçılmalarından daha şiddetlidir. Bu nedenle titreşimsel Raman spektroskopisinde Stokes çizgileri incelenir. Raman olayının kuantum mekaniksel açıklaması Şekil 2.2 'de verilmiştir.



Şekil 2.2 Kuantum mekaniksel olarak Raman saçılmasının şematik gösterimi (Atkins, 1985).

2.4 İnfrared-Raman Aktiflik

Kuantum mekaniğine göre bir titreşimin infrared ve Raman aktif olabilmesi için sırasıyla

$$\begin{aligned}\tilde{\mu}_{nm} &= \int \Psi^{(n)} \mu \Psi^{(m)} d\tau \\ \tilde{\Pi}_{nm} &= \int \Psi^{(n)} \alpha \Psi^{(m)} d\tau\end{aligned}\quad (2.31)$$

ifadelerinin (veya bileşenlerinden en az birinin) sıfırdan farklı olması gerekir. İki düzey arasındaki geçiş olasılığı infrared'de, $[\tilde{\mu}_{nm}]^2$; Raman'da $[\tilde{\Pi}_{nm}]^2$ ile orantılıdır (Chang, 1971).

Grup teorisi yardımıyla çok atomlu moleküllerin temel titreşimleri sırasında geçiş dipol momentinin sıfırdan farklı olup olmadığı belirlenebilir. Normal kiplerin titreşim dalga fonksiyonları ile simetrileri, nokta grubunun aynı indirgenemez gösterimine temel oluşturduklarından integralin değerini bulabilmek için dalga fonksiyonları yerine simetrileri kullanabilir (Cotton, 1971). Bu konuda detaylı bilgi Kesim 2.6 'da verilmiştir.

Bir moleküle sahip olduğu bir simetri işlemi uygulandığında molekül ilk durumuna göre değişmeden kaldığı için (2.17) ifadesinin ikinci terimine herhangi bir simetri işlemi uygulandığında üçlü çarpım işaret değiştirmemesi gerekir. Eğer üçlü çarpım işaret değiştirirse integral değeri sıfırdır. Taban titreşim dalga fonksiyonu $\{\Psi^{(n)}\}$ tüm simetri işlemleri altında değişmez ve tam simetriktir. Üst titreşim dalga fonksiyonu $\{\mu^{(m)}\}$ ise Q_k ile aynı simetri türündedir. Bir temel geçişin infrared aktif olması için $\tilde{\mu}$ dipol moment vektörünün x,y,z bileşenlerinden birinin simetrisi ile normal kiplerin simetrileri aynı olmalıdır. Aynı şekilde moleküler titreşimlerin Raman aktif olabilmesi için ise α kutuplanma yatkınlığı tensörünün $\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}, \alpha_{xy}, \alpha_{yz}, \alpha_{zx}$ bileşenlerinden en az biriyle normal kiplerin simetrileri aynı türden olmalıdır (Cotton, 1971). İnfrared

ve Raman aktiflik birbirinden farklı olduğundan, molekülün simetrisine bağlı olarak infrared'de gözlenemeyen bir titreşim frekansı Raman'da gözlenebilir. Bunun tersi de olabileceği gibi , bazı titreşim frekansları her ikisinde de aktif olmayabilir. Eğer bir molekülün ; simetri merkezi varsa, infrared'de gözlenen titreşimleri Raman'da ; Raman'da gözlenen titreşimleri de infrared'de gözlenemez. Bu “karşılıklı dışarlama” ilkesi olarak bilinir (Nakamoto, 1997).

2.5 Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimleri

Bir molekülün bütün atomlarının aynı frekans ve fazda basit harmonik hareket yaptıkları titreşimlere temel titreşimler veya normal kipler denir.

Boltzmann olasılık dağılımına göre moleküler oda sıcaklığında genellikle taban titreşim enerji düzeyinde, çok az bir kısmı da birinci uyarılmış titreşim enerji düzeyinde bulunabilir. Bu nedenle, bir molekülün infrared spektrumunda en şiddetli bandlar, temel titreşim düzeyinden, birinci uyarılmış titreşim düzeyine olan ($\nu = 0 \rightarrow 1$) geçişlerde gözlenir. Bu geçişlerde, gözlenen titreşim frekanslarına temel titreşim frekansları denir. Temel titreşim bandları yanında, üstton, birleşim ve fark bandları ortaya çıkar. Temel titreşim frekansının iki, üç veya daha fazla katlarında oluşan ($2\nu, 3\nu, \dots$) geçişler üstton bandları ve bu geçişlerde gözlenen titreşim frekanslarına üstton frekansları denir. Ayrıca iki veya daha fazla temel titreşim frekansının toplamı veya farkı olarak ortaya çıkan bandlar da söz konusudur. Bu bandlar ise kombinasyon bandları (toplam veya fark bandları) adını alır. Üstton ve kombinasyon bandlarının şiddetleri, temel titreşim bandlarının şiddetlerinden düşüktür. Bir de sıcak bandlar vardır ki, bu bandlar üst uyarılmış düzeylerden başlayan geçişlerle ortaya çıkan bandlardır ($\nu = 1 \rightarrow 2, \nu = 1 \rightarrow 3, \nu = 2 \rightarrow 3$ v.s.).

Aynı simetri türünde olan bir temel titreşim ile bir üstton veya birleşim frekansı birbirine çok yakın ise aralarında bir etkileşme (rezonans) olur. Bu durumda

spektrumda şiddetli bir temel titreşim bandı ile zayıf bir üstton veya birleşim bandı gözleneceği yerde, temel titreşim bandı civarında gerçek değerlerden sapmış iki şiddetli band gözlenir. Bu olay ilk kez Fermi tarafından gözlemlendiğinden "Fermi rezonansı" olarak adlandırılır (Banwell, 1983).

2.6 Moleküler Simetri

Molekülde, atomların uzaydaki geometrik düzeni, molekülün simetrisini oluşturur. Bir molekülün nokta, eksen ve düzlem gibi geometrik nicelikli bütün simetri elemanları bir grup oluşturur. Bu simetri elemanlarına simetri işlemleri uygulandığında molekülün en az bir noktası (simetri elemanlarının kesiştiği nokta veya kütle merkezi) yer değiştirmedikinden bu gruplara "nokta gruplar" denir (Barrow, 1972). Çok sayıdaki molekül, simetri elemanlarının sayısına ve özelliklerine göre sınırlı sayıda gruplar içinde sınıflandırılmıştır.

Moleküllerin simetri özelliklerinden yararlanarak karakter tabloları hazırlanmıştır (Cotton, 1971). Grup teorisi kullanılarak, karakter tabloları yardımıyla her bir temel titreşimin indirgenemez gösterimlerden hangisine temel oluşturduğu ve hangi simetri türünde olduğu bulunabilir. Dolayısıyla titreşen bir molekülün normal kipleri, belirli simetri özelliği gösterdiğinden karakter tabloları kullanılarak simetrisi bilinen molekülün $3N-6$ temel titreşiminden hangilerinin infrared, hangilerinin Raman aktif olduğu bulunur (Cotton, 1971). İndirgenemez gösterimden yararlanarak bir molekülün toplam titreşimlerinin hangi simetri türünden oldukları, indirgeme formülü kullanılarak bulunabilir (Cotton, 1971).

$$n_i = \frac{1}{h} \sum_s m_s \kappa(s) \kappa_i(s) \quad (2.32)$$

Burada, n_i ; i. simetri türündeki titreşim kip sayısı, h ; grubun derecesi (gruptaki eleman sayısı), $\kappa(s)$; indirgenebilen gösterim, $\kappa_i(s)$; i. simetri türündeki indirgenemeyen gösterim, m_s ; sınıftaki simetri işlem sayısı olarak adlandırılır.

2.7 Grup Frekansları

Çok atomlu moleküllerin titreşim spektrumlarının yorumlanmasında en çok kullanılan yöntemlerden birisi, grup frekansları yöntemidir. Molekülün bütün atomlarının aynı fazda ve aynı frekansta hareket etmesi olan temel titreşimlerin genlikleri düşünüldüğünde, titreşim frekanslarının kütle ile ters orantılı olmalarından dolayı bu titreşimlerin genlikleri, birbirinden farklıdır.

Molekül içindeki bir grup, moleküldeki diğer atomlara oranla daha hafif (OH, NH, CN₂, NH₂, CH₃ gibi) veya daha ağır atomlar içeriyorsa (CCl, CBr, Cl gibi), bu tip grupların molekülün geri kalan kısmından bağımsız olarak hareket ettiği kabul edilir. Bunun nedeni, bu grupların harmonik titreşim genliğinin (ya da hızının) molekülün diğer atomlara oranla daha büyük veya daha küçük olmasıdır. Yani bir moleküldeki bir grup titreşirken, bu titreşimin, titreşim potansiyeline katkısı ile molekülün geri kalan kısmında olan titreşimlerin potansiyele olan katkısı oldukça farklıdır. Grubun, potansiyele olan katkısı yaklaşık % 98 – 99 iken, diğer titreşimlerin potansiyele olan katkısı % 1 ler mertebesinde. Bundan dolayı moleküldeki titreşen grup, molekülün geri kalan kısmından bağımsız titreşiyormuş gibi düşünülebilir.

Harmonik osilatörün frekansı,

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m_r}} \quad (2.33)$$

ifadesi ile verilir. Burada, k ; kuvvet sabiti m_r ise indirgenmiş kütledir. Kuvvet sabitinin büyük olması, atomların denge pozisyonunda hareketin zorlaşmasına sebep olacağından, ikili ve üçlü bağların (C=C, C=O, C=N, C≡C, C≡N gibi) gerilme frekansları tekli bağlardan daha yüksektir. Bazı grup frekansları Çizelge 2.3'de verilmiştir. Birçok organik ve inorganik grupların frekansları belirlidir ve bunlar yapı analizinde kullanılır (Nakamoto, 1997).

Moleküllerin normal titreşimlerini, iskelet ve karakteristik grup titreşimleri olarak iki gruba ayırabiliriz. $1400-700\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında çok farklı frekanslarda bandların gözlemlendiği iskelet titreşim bölgesine “parmak izi” bölgesi de denir.

2.7.1 Grup Frekanslarının Etkileyen Faktörler

Grup frekanslarının etkileyen faktörler iki kısma ayrılır (Colthup, 1964).

a) Molekül içi etkiler

b) Molekül dışı etkiler

a) Molekül İçi Etkiler

Grup frekanslarını etkileyen molekül içi etkiler ; titreşimsel çiftlenim (coupling), komşu bağ etkisi ve elektronik etki olmak üzere üç kısımda incelenebilir.

i) Titreşimsel çiftlenim (coupling) : Bir atoma bağlı iki titreşim arasında veya bir molekülde frekansı birbirine yakın iki titreşim arasında görülür.

Örnek olarak, iki atomlu $\text{C} = \text{O}$ molekülünde gerilme titreşimi 1871cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. Bu hesap CO_2 'den elde edilen kuvvet sabitinden yazılmıştır. CO_2 'in spektrumu alındığında 1871cm^{-1} 'de bir pik gözlenmez. Bu spektrumda 1340cm^{-1} ve 2350cm^{-1} 'de iki gerilme titreşimi gözlenmiştir. Bunun nedeni, CO_2 molekülündeki titreşimlerin birbirlerini etkilemeleri ve iki $\text{C} = \text{O}$ bağı olması sebebiyle 1871cm^{-1} 'de çıkan titreşim bandı yerine, iki tane titreşim bandı gözlenmesidir. İşte bu iki titreşim 1340cm^{-1} ve 2350cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Bu olaya titreşimsel çiftlenim denir.

ii) Komşu bağ etkisi : Bir bağa komşu olan bağın kuvvet sabitinin küçülmesi, o bağın kuvvet sabitinin de küçülmesine sebep olur. Böylece titreşim frekansı düşer.

Çizelge 2.3 Grup Frekansları (Rao, 1963)

GRUP	GÖSTERİM	TİTREŞİM DALGA SAYISI ARALIĞI (cm ⁻¹)
-O-H gerilme	$\nu(\text{OH})$	3640-3600
-N-H gerilme	$\nu(\text{NH})$	3500-3380
-C-H gerilme (aromatik halkalarda)	$\nu(\text{CH})$	3100-3000
-C-H gerilme	$\nu(\text{CH})$	3000-2900
-CH ₃ gerilme	$\nu(\text{CH}_3)$	2962 $\pm$ 10 ve 2872 $\pm$ 5
-CH ₂ gerilme	$\nu(\text{CH}_2)$	2926 $\pm$ 10 ve 2853 $\pm$ 10
-C $\equiv$ C gerilme	$\nu(\text{CC})$	2260-2100
-C $\equiv$ N gerilme	$\nu(\text{CN})$	2200-2000
-C $\equiv$ O gerilme	$\nu(\text{CO})$	1800-1600
-NH ₂ bükülme	$\delta(\text{NH}_2)$	1600-1540
-CH ₂ bükülme	$\delta(\text{CH}_2)$	1465 -1450
-CH ₃ bükülme	$\delta(\text{CH}_3)$	1450-1375
C-CH ₃ bükülme	$\rho_r(\text{CH}_3)$	1150-850
-S=O gerilme	$\nu(\text{SO})$	1080-1000
-C=S gerilme	$\nu(\text{CS})$	1200-1050
-C-H düzlem dışı açı bükülme	$\gamma(\text{CH})$	650-800

Frekansın düşmesine sebep olan bu etki komşu bağ etkisi adını alır. Bu etki ters yönde de olabilir. Örneğin, nitril ($\text{R}-\text{C}=\text{N}$, $\text{R}=\text{alkali radikal}$) bileşiklerinde R yerine halojenler geldiği zaman titreşim frekansının düştüğü görülmektedir.

iii) Elektronik etki : Elektronik etkiler; bağın elektron yoğunluğunda değişiklik meydana getiren indüktif etki ve rezonans etki olmak üzere görülebilir.

İndüktif etki, bağın elektron yoğunluğunu artıran pozitif ve azaltan negatif etkiden oluşur. Bu etkide diğer gruptaki elektron dağılımının elektrostatik etkisinin, bir gruba olan etkisi olarak tanımlanabilir.

Rezonans etki ise, sadece elektronların yerlerinin birbirinden farklılık gösterdiği yapılar olarak tanımlanabilir. Bu yapılarda yalnız elektronlar hareket etmekte, çekirdek sabit kalmaktadır (Davies, 1963).

b) Molekül Dışı Etkiler

Bir maddenin spektrumu en iyi gaz halinde iken alınır. Bunun nedeni, madde gaz halinde iken bir molekülün yanında başka bir molekül bulunmaz ve molekül normal titreşimini yapar. Ancak madde sıvı halde iken molekül yakınında bulunan başka moleküllerden etkilenebilir. Bu etkilenme dipolar etkilenme ve hidrojen bağı ile etkilenme olmak üzere iki kısma ayrılır.

i) Dipolar (çift kutupsal) etkilenme : Polar bir molekülün pozitif ucuyla diğer bir molekülün negatif ucunun birbirlerini çekmeleri dipolar etkileşme olarak bilinir.

Örneğin aseton molekülünün ($(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$) gaz halindeki titreşim frekansı 1738 cm^{-1} , sıvı haldeki aynı titreşimin frekansı 1715 cm^{-1} de gözlenmiştir (Albert, 1970). Bunun nedeni, sıvı haldeyken dipol olan iki C=O grubunun birbirlerini çekmeleridir. Böylece bağların polarlığı daha da artar ve karbonil grubunun bağ derecesi düşer. Bu halde meydana gelen kaymalar 25 cm^{-1} civarındadır.

Polar çözücülerde, çözünen-çözücü arasında etkileşim olmaktadır. Dolayısıyla değişik çözücülerde değişik dalga boylarında band oluşabilmektedir (Albert, 1970).

ii) Hidrojen bağı ile etkilenme : Hidrojen bağından ileri gelen kaymalar, dipolar etkilerden ileri gelen kaymalardan daha büyüktür.

Bir molekülün A-H grubu ile diğer bir molekülün donör olan B atomu arasındaki etkileşme olarak tanımlanır (A-H.....B). B atomunun üzerinde ortaklanmamış

elektron çifti bulunur. A ise hidrojenen daha elektronegatif bir atom ihtiva eder. Burada H.....B bağı, normal kovalent bağa göre çok zayıf olduğundan infrared bölgede 300 cm^{-1} 'in altında gözlenir. Buna güzel bir örnek karboksilli asitlerdir. Bunlar polar olmayan çözücüler ile derişik çözeltilerinde assosiye (dimer) moleküllerden oluşurlar. Bu dimerleşmenin nedeni, iki molekül arasında iki hidrojen bağının meydana gelmesidir. Bu tür hidrojen bağları, O-H bağının titreşim dalga sayısını, $3560\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ 'den, $3000\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$ 'e yaklaşık 1000 cm^{-1} kadar düşürür. Hidrojen bağı sonucu aynı zamanda O-H bağının soğurma bandında da genişleme gözlenebilir.

Hidrojen atomu etrafındaki kuvvet alanı A-H.....B bağının oluşumu sonucunda değiştiğinden, A-H titreşim bandları da değişebilir. Hidrojen bağı A-H bağını da zayıflattığı için gerilme titreşim frekansı düşer. Buna karşılık H.....B bağı nedeniyle bükülme frekansı yükselir. Örneğin, primer amidlerde ($\text{R-NH}_2\text{C=O}$) C=O gerilme titreşimleri ve N-H bükülme titreşimlerinin frekansları, hidrojen bağına imkan sağlayan bir ortamda çalışıldığı zaman yaklaşık 40 cm^{-1} düşer. C=O gerilme titreşimleri çok seyreltik çözeltilerde 1690 cm^{-1} 'de, parafin veya KBr içinde 1650 cm^{-1} gözlenmektedir. Çünkü bu ortamlarda amid molekülleri arasında hidrojen bağı meydana gelir. Buna karşılık seyreltik çözeltilerde $1620\text{--}1590\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen N-H gerilme titreşimleri $1650\text{--}1620\text{ cm}^{-1}$ 'e yükselebilmektedir (Colthup, 1964).

2.8 Moleküler Kristallerin Titreşim Spektrumları

Bir maddenin katı sıvı ve gaz fazlarında farklı infrared ve Raman spektrumları elde edilir. Gaz fazında sıvı ve katı faza geçen moleküllerin dönmeleri önleneyeğinden genellikle dönme enerji seviyelerine ait bandlar kaybolur ve titreşim bandları keskinleşir (Nakamoto, 1997). Faz değişimi sonucu titreşim frekanslarında kayma ve ince yapı gözlenir.

Serbest haldeki bir molekülün simetrisi, molekülün kristal yapı içinde sahip olduğu simetriden farklıdır. Bu nedenle spektrumda, serbest molekül titreşimleri

ile birlikte örgü titreşimlerini de gözlememiz gerekir. Sonsuz büyük bir kristal yapıda molekülün ve örgünün titreşim kipleri de sonsuz sayıdadır. Kristal titreşim kipleri, kristali oluşturan birim hücrelerdeki titreşim kipleri ile aynı olmalıdır. Çünkü birim hücrelerdeki titreşim hareketleri ile aynı fazda olan titreşim kipleri infrared veya Raman'da aktiftir. Bu nedenle kristalin normal titreşimleri, sadece bir birim hücre içindeki moleküllerin titreşim kipleri incelenerek bulunabilir.

Kristal içindeki molekülün infrared spektrumlarının farklı olmasının nedeni, kristal alanın serbest molekülün potansiyel enerjisinde oluşturduğu değişiklik yüzündendir. Bu değişiklik temel frekanslarda kaymaya sebep olabilir (Statik alan etkisi). Ayrıca molekülün simetrisinde değişiklik olması nedeniyle dejenere titreşimler yarılabılır ve inaktif titreşimler infrared ve Raman aktif olabilirler (Cotton, 1971).

Molekülün kristal içindeki simetrisi yer simetrisi (site simetri) olarak bilinir. Yer simetrisi etkisiyle oluşan yarılmalara yer-grup yarılmaları denir. Bir kristalin birim hücresindeki simetri elemanlarının uygulanmasıyla, Birim hücre içindeki bir nokta bir başka hücredeki özdeş bir nokta üzerine gelir. Bu işlemler faktör grubu olarak adlandırılan matematiksel bir grup oluşturur. Birim hücre içindeki moleküller arasındaki etkileşme büyükse spektrumda yarılmalar gözlenir. Bu yarılmalara faktör grup yarılmaları denir (Cotton, 1971).

Molekül simetrisi, yer simetrisi ve faktör grup simetrisi birbirleriyle ilgilidir. Yer grubu, moleküler nokta grubu ile kristal faktör grubunun bir alt grubu olmalıdır. Bu nedenle kristal yapı analizinde çoğu kez kristal spektrumları kullanılır. Serbest molekülün moleküler simetrisi biliniyorsa infrared ve Raman spektrumlarından yer simetrisi bulunabilir.

2.9 Molekül Titreşim Türleri

N atomlu bir molekül kapalı bir halka oluşturmuyorsa, N-1 bağı olacağından $3N-6$ titreşiminden $2N-5$ tanesi açı bükülme titreşimi N-1 tanesi bağ gerilme titreşimidir. $3N-5$ titreşime sahip olan lineer molekülde ise $2N-4$ tanesi açı bükülme, N-1 tanesi bağ gerilme titreşimidir.

Çok atomlu moleküllerin titreşimleri dörde ayrılır (Gans, 1971).

1. Gerilme Titreşimi (Stretching) :

Bağın eksenini doğrultusundaki uzama,

kısalma hareketidir. Yer değiştirme

vektörleri bağ uzunluğundaki değişmeyi

verir. Molekülün bütün bağlarının uzaması

veya kısalması simetrik gerilme titreşimidir.

Bir de asimetrik gerilme titreşimi vardır ki,

Bu gerilmede bağların biri veya birkaçı

uzarken diğerleri kısalır. Asimetrik gerilmenin

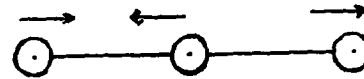
enerjisi, genel olarak simetrik gerilme titreşim

enerjisinden büyüktür. Bağ gerilme

titreşimleri ν ile gösterilir (a,b).



(a) Simetrik, ν_s



(b) Asimetrik ν_{as}

2. Açı Bükülme Titreşimleri (Bending):

İki bağ arasındaki açının periyodik olarak

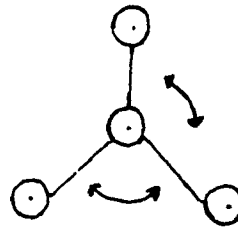
değişim hareketidir. Yer değiştirme vektörleri

bağ doğrultusuna diktir. Atomların hareketi

ile bir düzlemin (bir simetri düzleminin) yok

edilmesi hareketi olarak tanımlanır.

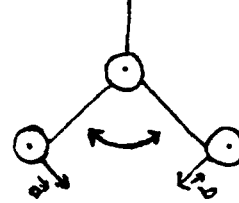
δ ile gösterilir(c).



(c) Açı bükülmesi δ

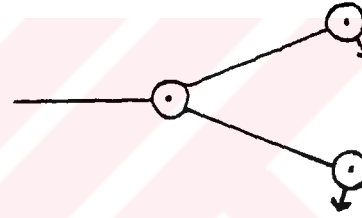
Açı bükülmesinin özel şekilleri ise;

a. *Makaslanma (Scissoring)*: İki bağ arasındaki açının bağlar tarafından kesilmesi ile periyodik olarak oluşan değişim hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağa dik doğrultuda ve zıt yöndedir. δ_s ile gösterilir(d).



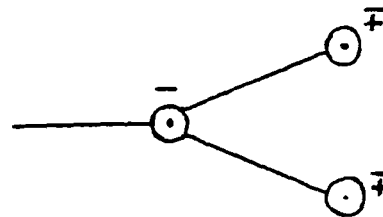
(d) Makaslanma δ_s

b. *Sallanma (Rocking)*: Yer değiştirme vektörleri birbirini takip edecek yöndedir. İki bağ arasındaki veya bir bağ ile bir grup atom arasındaki açının yer değiştirmesidir. Bağ uzunluğu ve açının değeri değişmez kalır. ρ_r ile gösterilir(e).



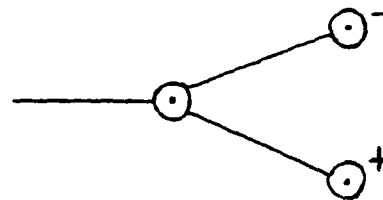
(e) Sallanma ρ_r

c. *Dalgalanma (Wagging)*: Bir bağ ile iki bağ tarafından tanımlanan bir düzlem arasındaki açının değişim hareketidir. Molekülün tüm atomları denge konumunda düzlemsel iken, bir atomun bu düzleme dik hareket etmesidir. w ile gösterilir(f).



(f) Dalgalanma w

d. *Kıvrıma (twisting)*: Lineer ve düzlemsel olmayan moleküllerde bağların atomlar tarafından bükülmesidir.



(g) Kıvrıma t

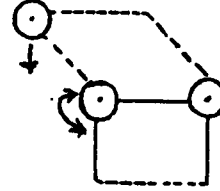
Yer değiştirme vektörleri, bağ doğrultusuna diktir. Burada bağın deformasyonu söz konusu değildir. t ile gösterilir (g).

3. Burulma (Torsion) :İki düzlem

arasındaki açının bir bağ veya

açıyı deforme ederek, periyodik

olarak değişim hareketidir. τ gösterilir (h).



(h)Burulma τ

4. Düzlem Dışı Açı Bükülmesi (Out of plane bending):

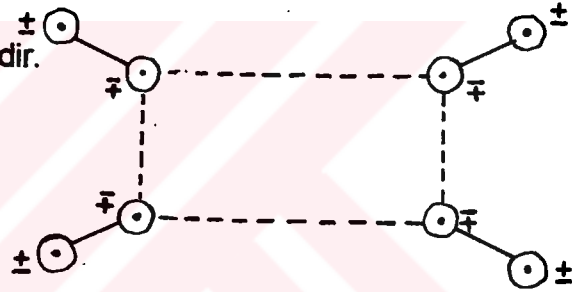
Atomların hareketi ile bir düzlemin(genellikle bir simetri düzlemi) yok edilmesi hareketidir.

Genelde kapalı bir halka oluşturan

moleküllerde görülür ve hareketin

biçiminden dolayı "şemsiye" (umbrella)

titreşimi olarak bilinir. γ ile gösterilir (ı).



(ı)Düzlem dışı açı bükülmesi γ

Şekil 2.3. Moleküler titreşim türleri

3. İYON , LİGAND VE KONUK MOLEKÜL TİTREŞİMLERİ

3.1. $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ İyonunun Temel Titreşimleri ve Simetri Türleri

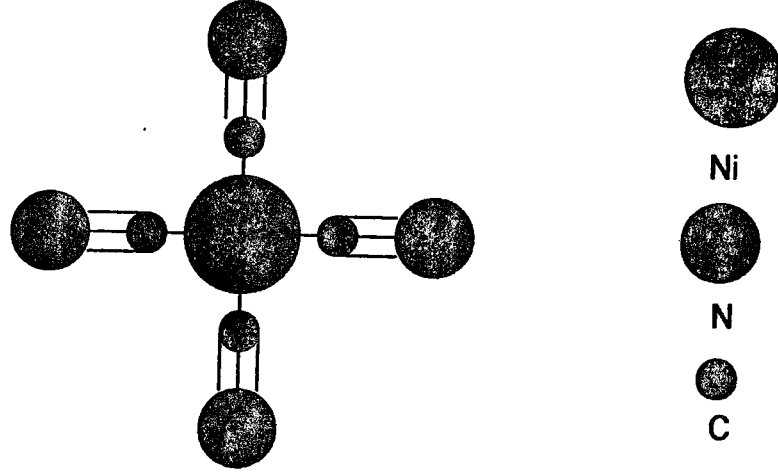
Kare düzlemsel yapıya sahip serbest $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ iyonunun nokta grubu D_{4h} dır (Şekil 3.1). Bu nokta grubunun karakter tablosu Çizelge 3.1 'de verilmiştir. Eşitlik 2.32 'de verilen indirgeme formülünden yararlanılarak simetri türleri için normal koordinat sayısı bulunabilir.

Çizelge 3.1 D_{4h} nokta grubunun grup tablosu

D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	$2S_4$	I		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$\alpha_{xx}+\alpha_{yy}, \alpha_{zz}$
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		
A_{2g}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	R_z	
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	-1	T_z	
B_{1g}	1	-1	1	1	-1	1	1	-1	-1	1		$\alpha_{xx}-\alpha_{yy}$
B_{1u}	1	-1	1	1	-1	-1	-1	1	1	-1		
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1		α_{xy}
B_{2u}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		
E_g	2	0	-2	0	0	-2	0	0	0	2	(R_x, R_y)	α_{yz}, α_{zx}
E_u	2	0	-2	0	0	2	0	0	0	-2	(T_x, T_y)	

Serbest $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ iyonu 9 atomludur. $3N-6=21$ normal titreşiminden 15'i düzlem içi 6'sı düzlem dışı titreşimdir. Düzlem içi ve düzlem dışı titreşimlerin hangi simetri türlerine dağıldığını bulabilmek için molekülün düzlem içi ve düzlem dışı indirgenebilen gösteriminin bulunması gerekir. Düzlem içi ve düzlem dışı indirgenebilen bu gösterimler ve Eşitlik (2.32) kullanılarak $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ iyonunun düzlem içi titreşim kiplerinin $2A_{1g}$, A_{2g} , $2B_{1g}$, $2B_{2g}$, $4E_u$; düzlem dışı titreşim kiplerinin ise $2A_{2u}$, $2B_{2u}$ ve E_g simetri türlerine dağıldığı bulunur. $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ iyonunun normal titreşimlerinden E_u simetri türüne ait olan

$\nu(\text{CN})$, $\nu(\text{NiC})$ gerilme , $\delta(\text{Ni-CN})$ düzlem içi bükülme ve A_{2u} simetri türünde olan $\pi(\text{Ni-CN})$ düzlem dışı bükülme titreşimleri infrared aktiftir. .

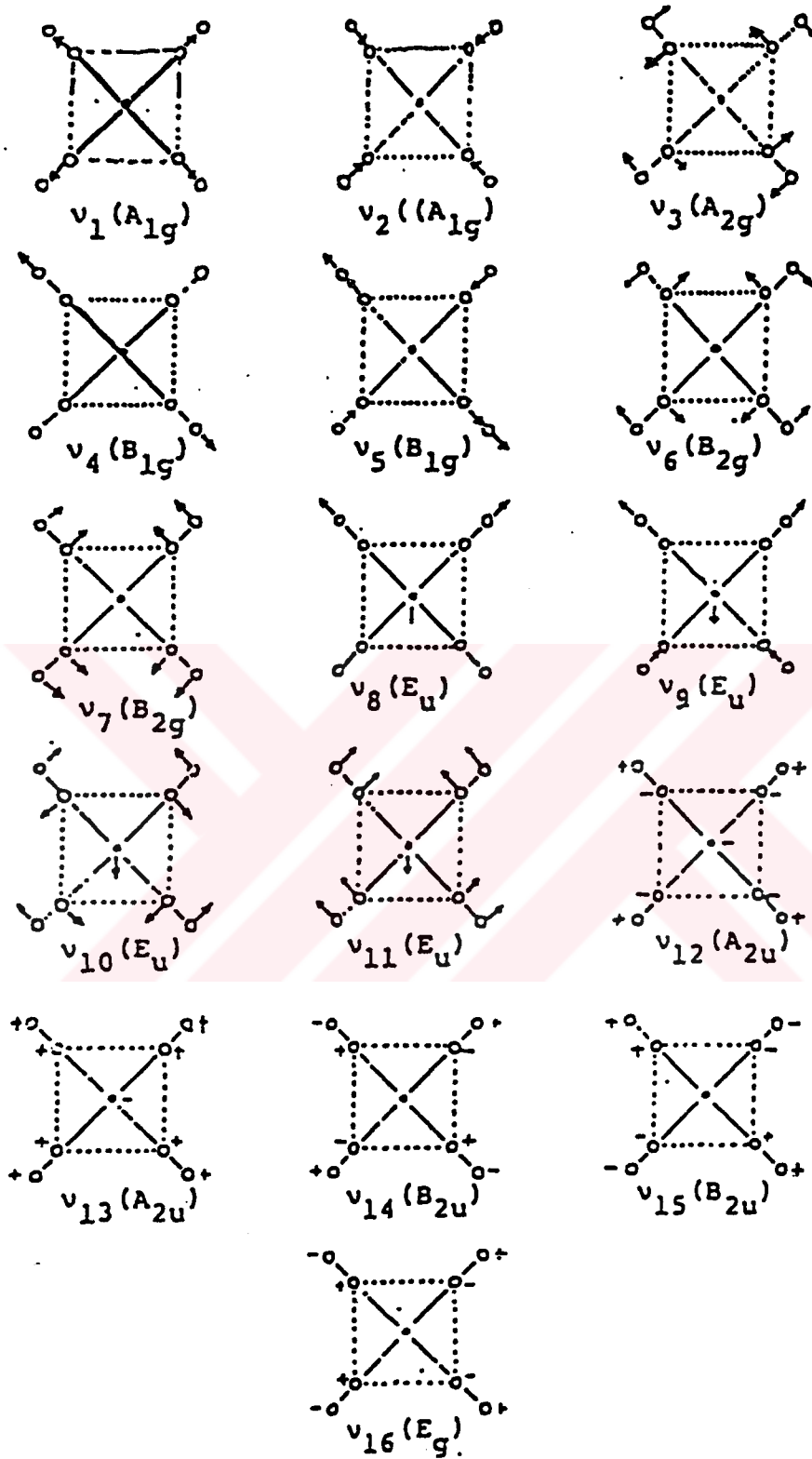


Şekil 3.1 $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ iyonunun şematik gösterimi

Çizelge 3.2 'de $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ iyonunun normal titreşimlerinin simetrileri ve titreşim kiplerinin tanımlanması verilmiştir (McCullough ve arkadaşları 1960). Şekil 3.2'de ise $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ iyonunun normal titreşim kipleri, simetri türlerine göre çizilmiştir (McCullough ve arkadaşları 1960).

Çizelge 3.2 $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ iyonunun temel titreşimlerinin tanımlanması

A_{1g}	ν_1	$C \equiv N$	Simetrik gerilme
	ν_2	$Ni - C$	Gerilme
A_{2g}	ν_3	$Ni - C \equiv N$	Düzlem içi aç bükülme
B_{1g}	ν_4	$C \equiv N$	Gerilme
	ν_5	$Ni - C$	Gerilme
B_{2g}	ν_6	$Ni - C N$	Düzlem içi aç bükülme
	ν_7	$C - Ni - C$	Düzlem içi aç bükülme
E_u	ν_8	$C \equiv N$	Asimetrik gerilme
	ν_9	$Ni - C$	Gerilme
	ν_{10}	$Ni - C \equiv N$	Düzlem içi aç bükülme
	ν_{11}	$C - Ni - C$	Düzlem içi aç bükülme
A_{2u}	ν_{12}	$Ni - C N$	Düzlem dışı aç bükülme
	ν_{13}	$C - Ni - C$	Düzlem dışı aç bükülme
B_{2u}	ν_{14}	$Ni - C N$	Düzlem dışı aç bükülme
	ν_{15}	$C - Ni - C$	Düzlem dışı aç bükülme
E_g	ν_{16}	$Ni - C \equiv N$	Düzlem dışı aç bükülme



Şekil 3.2 $Ni(CN)_4^{2-}$ iyonunun normal kip titreşimleri

(McCullough ve arkadaşları 1960).

3.2. $M'(CN)_4^{2-}$ ($M'=Zn, Cd$ veya Hg) İyonunun Temel Titreşimleri ve Simetri Türleri

Serbest $M'(CN)_4^{2-}$ ($M'=Zn, Cd$ veya Hg) iyonu 9 atomlu olup, siyanür grupları metal atomuna tetrahedral yapı verecek şekilde karbon ucundan bağlıdır (Jones, 1961). $M(CN)_4^{2-}$ iyonu T_d nokta grubunda olup, bu nokta grubunun karakter tablosu Çizelge 3.3 'de verilmiştir.

Çizelge 3.3 T_d nokta grubunun karakter tablosu

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1		$\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}$
A_2	1	1	1	-1	-1		
E	2	-1	2	0	0		$(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} - 2\alpha_{zz}, \alpha_{xy}, \alpha_{yz})$
F_1	3	0	-1	1	-1	(R_x, R_y, R_z)	
F_2	3	0	-1	-1	1	(T_x, T_y, T_z)	

21 temel titreşim modu, $2A_1$, $2E$, $4F_2$ ve F_1 şeklinde simetri türlerine dağılmıştır. $M(CN)_4^{2-}$ iyonunun temel titreşimleri Şekil 3.3 'de verilmiştir ve temel titreşimlerinin hangi simetri türlerine ait oldukları da Çizelge 3.4 'de verilmiştir.

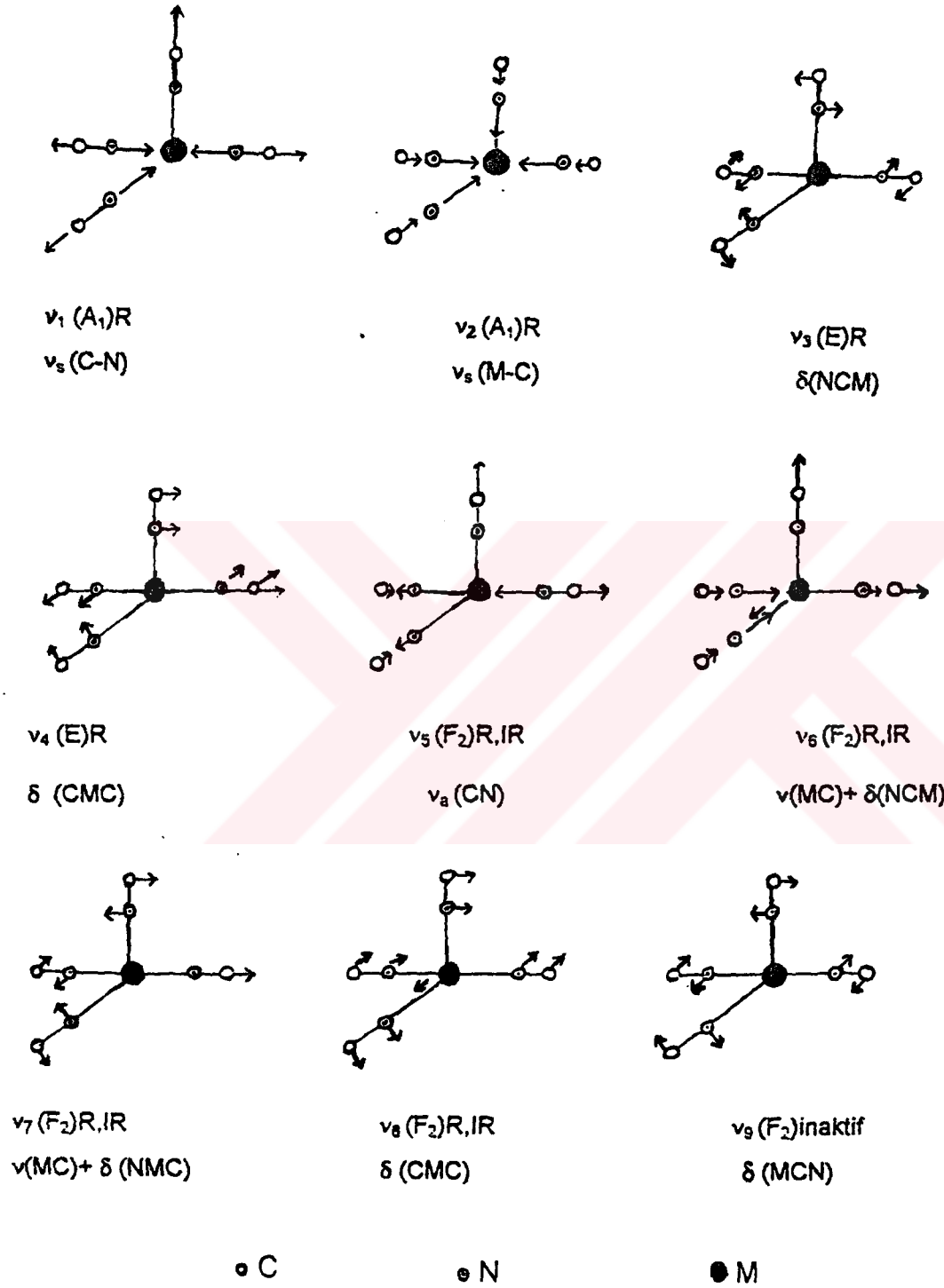
T_d nokta grubunun karakter tablosundan ve Eşitlik 2.32 'den yararlanılarak tetrahedral yapıya sahip olan $M'(CN)_4^{2-}$ ($M'=Zn, Cd$ veya Hg) iyonunun, titreşim türlerine $2A_1$, $2E$, $4F_2$ ve F_1 olarak dağıldıkları bulunmuştur (Cotton, 1971).

$M'(CN)_4^{2-}$ iyonunun A_1 ve E simetri türündeki titreşimleri sadece Raman aktif, F_2 simetri türündeki titreşimleri ise hem Raman hem de infrared aktiftir (Şekil 3.3). Çizelge 3.4 'de $M'(CN)_4^{2-}$ iyonunun temel titreşimlerinin hangi simetri türlerine ait oldukları verilmiştir.

Çizelge 3.4 $M'(CN)_4^{2-}$ iyonunun temel titreşimlerinin tanımlanması

(Jones, 1961)

Titreşim Sırası	Titreşim Kipi	Simetri Türü	Titreşim hareketi
ν_1	$\nu_s (C\equiv N)$	$A_1 (R)$	Simetrik gerilme
ν_2	$\nu_s (M-C)$	$A_1 (R)$	Simetrik gerilme
ν_3	$\delta (M- C\equiv N)$	$E (R)$	Açı bükülme
ν_4	$\delta (C-M-C)$	$E (R)$	Açı bükülme
ν_5	$\nu_a (C\equiv N)$	$F_2 (IR,R)$	Asimetrik gerilme
ν_6	$\nu (M-C), \delta (M- C\equiv N)$	$F_2 (IR,R)$	Gerilme ve açı bükülme
ν_7	$\nu (M-C), \delta (M- C\equiv N)$	$F_2 (IR,R)$	Gerilme ve açı bükülme
ν_8	$\delta (C-M-C)$	$F_2 (IR,R)$	Açı bükülme
ν_9	$\delta (M- C\equiv N)$	$F_1 (-)$	Açı bükülme



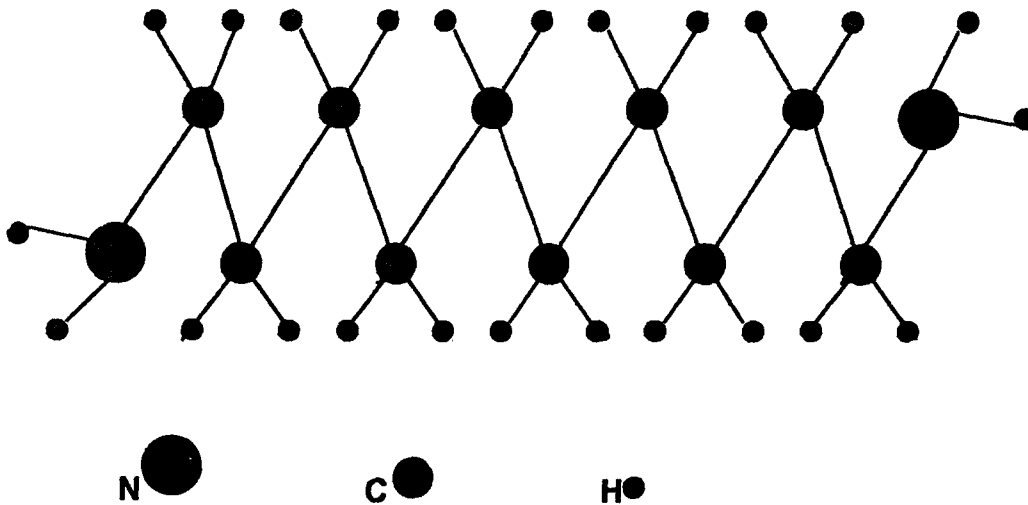
Şekil 3.3 Tetrahedral $M'(CN)_4^{2-}$ ($M'=Zn, Cd$ veya Hg) iyonlarının temel titreşimleri (Jones, 1961).

3.3. 1,10-diaminodekan Molekülünün Temel Titreşimleri ve Simetri

Türleri

Genel adı α,ω -diaminoalkan olan zincirli yapıya sahip moleküllerin bir üyesi olan 1,10-diaminodekan (dadn) molekülü 36 atomdan oluşmuştur ($C_{10}H_{24}N_2$). Bu molekülde karbon ve azot atomları düzlemde, hidrojen atomları bu düzlemin dışında yer alır (Şekil 3.4). Lineer olmayan bir molekül olması sebebiyle $3N - 6 = 102$ temel titreşim moduna sahiptir.

dadn molekülünün ve bu ligand ile Hofmann-dadn veya Hofmann- T_d -tipi konak-konuk veya konak bileşiklerinin X-ışınları toz veya tek kristal yapı çalışmalarına literatürde rastlanmamıştır. Ancak Kasap ve arkadaşlarının 1997 yılında yaptıkları Hofmann-dadn tipi konak-konuk bileşikleri çalışmasında, dadn molekülünün temel titreşimlerinin simetri türlerini ve titreşim frekanslarını vererek çalışmamıza ışık tutmuşlardır (Kasap ve arkadaşları, 1997). dadn molekülünün titreşimleri bu çalışmada olduğu gibi, grup frekansları kavramı ile tayin edilecektir.

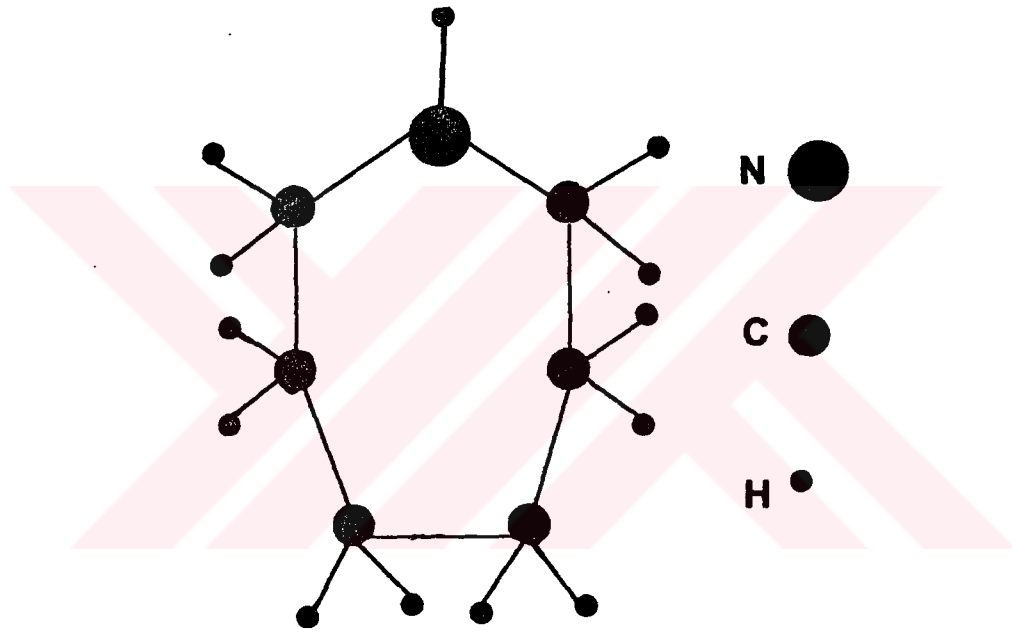


Şekil 3.4 1,10-diaminodekan molekülü

3.4. Heksametileniminin Molekülünün Temel Titreşimleri ve Simetri

Türleri

Serbest heksametileniminin molekülü ($C_6H_{13}N$), pentametilenimin (piperidine) molekülü ile aynı sınıfa aittir ve bu molekülden farklı olarak halkaya bir fazla CH_2 grubu eklenmesiyle oluşur (Şekil 3.5).



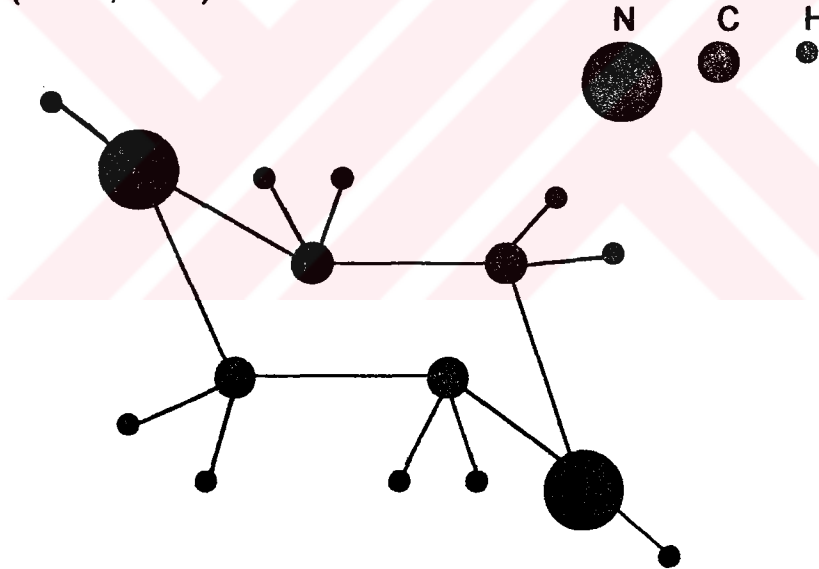
Şekil 3.5. Hekzametileniminin molekülü

Hekzametileniminin molekülü, piperidin molekülünde olduğu gibi bir tek donör atomu olan azot atomuna sahip tek uçlu bir ligand molekülü olarak seçilmiştir. Bugüne kadar bu molekül hakkında çalışmamıza ışık tutacak Hofmann veya T_d – tipi konak-konuk ve konak bileşiklerine rastlanmadığı gibi, bu molekül ile ilgili herhangi bir infrared ve Raman spektroskopi çalışması da bulunamamıştır. Bu molekülün simetrisi hakkında kesin bir bilgi olmadığından, 20 atoma sahip olan heksametileniminin molekülünün 54 temel titreşim modu, grup frekansları metodu ve benzerliğinden dolayı piperidin

molekölünün titreşimleri (Vedal ve arkadaşları, 1976) esas alınarak tayin edilecektir.

3.5. Piperazin Molekölünün Temel Titreşimleri ve Simetri Türleri

Hendra ve Powel, $C_4H_8(NH)_2$ formülü ile verilen piperazin molekülünü dioksan molekülüne benzeterek incelemeye çalışmışlardır (Hendra ve Powell, 1962). Ayrıca Marsh tarafından yapılan X-ışınları çalışmasında, piperazin molekülünün dioksan gibi merkez simetrik bir yapıya sahip olduğu ve konfigürasyonunun ise Şekil 3.6.'daki gibi sandalye şeklinde olduğu anlaşılmıştır (Marsh, 1955).



Şekil 3.6. Piperazin molekülü

Piperazin molekülünün ait olduğu nokta grubu C_{2h} dir. Bu nokta grubunun karakter tablosu Çizelge 3.5. 'de verilmiştir. Bu nokta grubundan yola çıkarak titreşimlerin simetri türlerine göre dağılımını, Hendra ve Powell toplam 36 temel titreşimi inceleyerek

$$9A_u + 9B_u + 11A_g + 7B_g$$

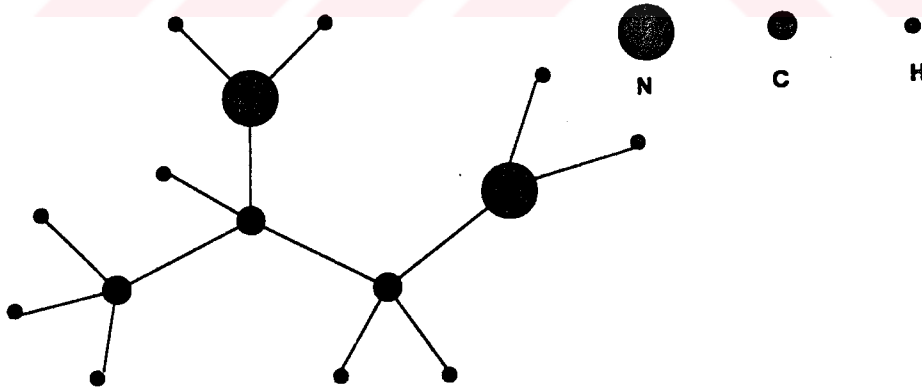
şeklinde vermişlerdir (Hendra ve Powell, 1962). Bu titreşimlerden A_u ve B_u simetri türlerine ait modlar infrared aktif ; A_g ve B_g simetri türlerine ait modlar ise Raman aktiftir. Bu titreşimlerin işaretlemeleri Bölüm.5 'te ayrıntılı olarak tartışılmıştır.

Çizelge 3.5 C_{2h} nokta grubunun karakter tablosu (Davidson, 1971)

C_{2h}	E	C_2	I	σ_h	IR	Raman
A_g	1	1	1	1	R_z	x^2, y^2, z^2, xy
B_g	1	-1	1	-1	R_x, R_y	yz, zx
A_u	1	1	-1	-1	T_z	
B_u	1	-1	-1	1	T_x, T_y	

3.6. Propilendiamin Molekülünün Temel Titreşimleri ve Simetri Türleri

Propilendiamin (dl-pn) molekülü ($C_3H_{10}N_2$) etilendiamin molekülüne fazladan bir metil (CH_3) grubu bağlanarak oluşturulmuştur (Şekil 3.7).



Şekil 3.7 Propilendiamin (dl-pn) molekülü

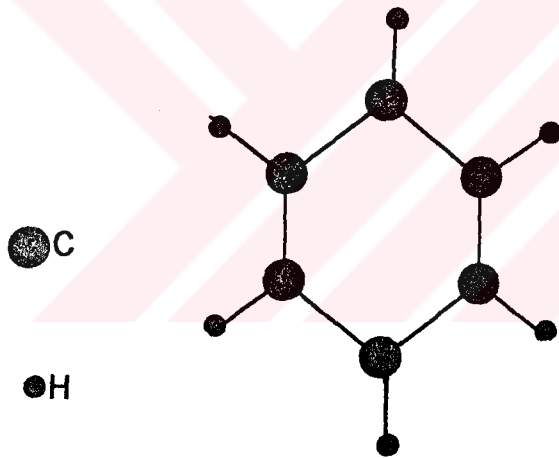
Serbest propilendiamin (1,2-diaminopropan) molekülü, etilendiamin molekülüne benzer şekilde iki uçlu şelat ligandı olarak bilinir (Kantarıcı ve arkadaşları, 1999). Propilendiamin molekülü kullanılarak bugüne kadar yapılan Hofmann-pn ve pn- T_d tipi konak-konuk bileşiklerinin X-ışınları toz (Nishikiori ve arkadaşları, 1980) ve tek kristal (Park ve arkadaşları, 1990 ,

Park ve Iwamoto, 1991,1992) yapı çalışmalarında, bu molekülün yapıdaki M metallerine şelat şeklinde bağlanacağı gösterilmiştir.

Serbest (*dl*-pn) molekülü düşük simetride olup (C_1) olup 45 temel titreşimi vardır. Bu temel titreşimlerin band işaretlemeleri grup frekansları kavramı ile yapılmıştır.

3.7. Konuk Molekül Titreşimleri

3.7.1. Benzen molekülünün temel titreşimleri ve simetri türleri



Şekil 3.8. Benzen Molekülü

12 atomu bulunan benzen molekülü- C_6H_6 (Şekil 3.8), düzgün altıgen yapıda düzlemsel bir moleküldür. Hidrojen ve karbon atomlarının aynı düzlemde olduğu kabul edildiğinde, D_{6h} nokta grubundadır. Bu nokta grubunun karakter tablosu , Çizelge 3.6. 'da verilmiştir. Öteleme ve dönme hareketleri çıkarıldığı zaman molekülün $(3 \times 12 - 6)$ 30 tane temel titreşim modu vardır.

Bir moleküle ait temel titreşim modların hangi simetri türlerine ait olduğu ve infrared ve Raman aktif olup olmadığı, gözlenip gözlenmeyeceği, grup teorisi yardımıyla karakter tabloları kullanılarak bulunabilir. Bunun için indirgeme bağıntısından yararlanılır Eşitlik 2.32 (Gans, 1971).

Benzen molekülünün temel hareketleri ile ilgili bağ ve açı koordinatlarına ait indirgenebilen gösterimi

D _{6h}	E	2C ₆	3C ₂	C ₂	3C ₂ '	3C ₂ "	I	2S ₃	2S ₆	σ _n	3σ _d	3σ _v
Γ _{tit}	36	0	0	0	-4	0	0	0	0	12	0	4
Γ _v (C-C)	6	0	0	0	0	2	0	0	0	6	2	0
Γ _v (C-H)	6	0	0	0	0	2	0	0	0	6	2	0
Γ _a	18	0	0	0	2	0	0	0	0	18	0	2

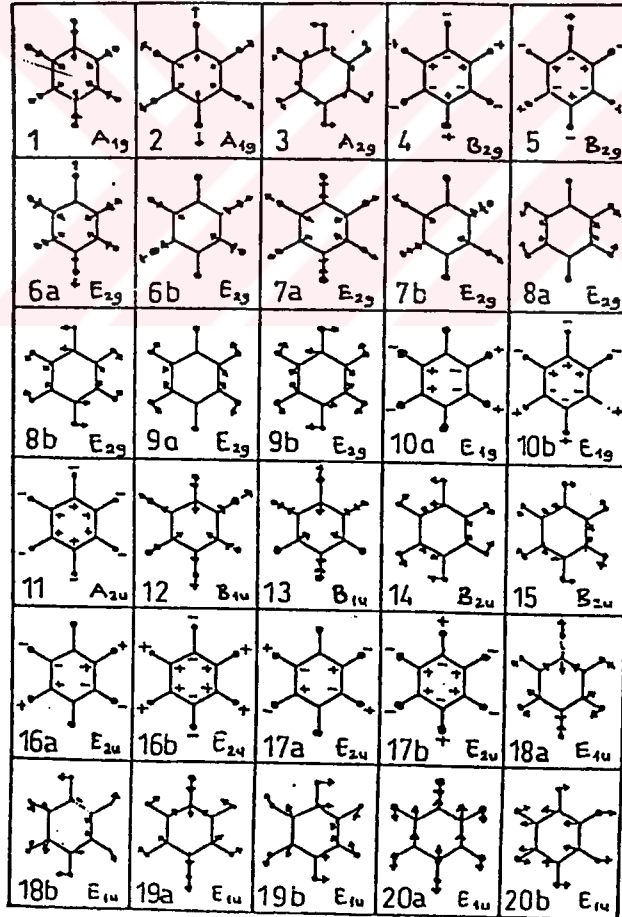
şeklinde. Bunların hangi simetri türlerine dağıldığını bir örnekle gösterelim. A_{1g} simetri türündeki toplam mod sayısı;

$$n_{A_{1g}} = \frac{1}{24} [36.1.1 + 0.1.1 + 0.1.1 + 0.1.1 + (-4).1.3 + 0.1.1 + 0.1.1 + 0.1.1 + 12.1.1 + 0.1.1 + 4.1.3]$$

(2.32) bağıntısı kullanarak diğer simetri türlerine de uygulayarak, benzen molekülünün 30 temel modunun simetri türlerine dağılımı, 2A_{1g} (R), A_{2g}, 2B_{2g}, E_{1g} (R), 4E_{2g} (R), A_{2u} (IR), 2B_{1u}, 2B_{2u}, 3E_{1u} (IR), 2E_{2u} şeklinde olduğu görülebilir (Gleghorn ve arkadaşları, 1976). 20 Temel titreşimden 10'u ikili dejenere, 10'u dejenere olmayan titreşimlerdir. 2A_{1g}, A_{2g}, 4E_{2g}, 2B_{1u}, 2B_{2u}, 3E_{1u} simetri türleri düzlem içi ve 2B_{2g}, E_{1g}, A_{2u}, 2E_{2u} simetri türleri ise, düzlem dışı titreşimlere aittir.

Çizelge 3.6. D_{6h} nokta grubunun karakter tablosu (Cotton, 1971).

D_{6h}	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C_2$	$3C_3$	i	$2S_6$	$2S_3$	σ_h	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	x^2+y^2, z
A_{2g}	1	1	1	1	-1	-1	1	1	1	1	-1	-1		
B_{1g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		
B_{2g}	1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	1		
E_{1g}	2	1	-1	-2	0	0	2	1	-1	-2	0	0	(R_x, R_y)	xz, yz (x^2-y^2, xy)
E_{2g}	2	-1	-1	2	0	0	2	-1	-1	2	0	0		
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	z	(x, y)
A_{2u}	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1		
B_{1u}	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1		
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1		
E_{1u}	2	1	-1	-2	0	0	-2	-1	1	2	0	0	(x, y)	(x, y)
E_{2u}	2	-1	-1	2	0	0	-2	1	1	-2	0	0		



Şekil 3.9. Benzen molekülünün temel titreşimleri ve simetri türleri

(Varsanyi ve Sözeke, 1969).

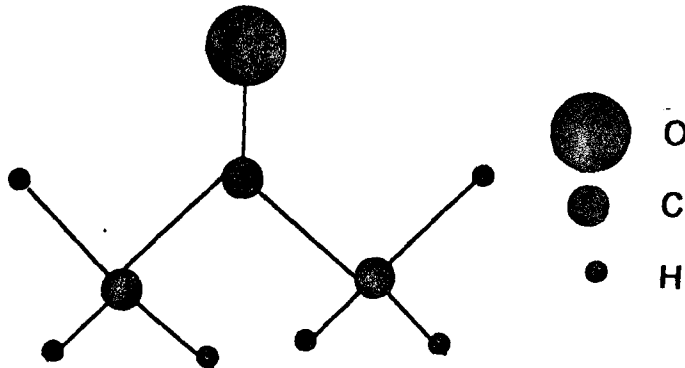
Bu titreşimlerden dördü infrared aktif olup, bunlar A_{2u} simetri türünde CH düzlem dışı titreşim modu ve E_{1u} simetri türünde CH ve CC gerilme ve CH düzlem içi bükülme titreşim modları olarak verilebilir.

Raman aktif titreşimler ise A_{1g} , E_{1g} ve E_{2g} simetri türlerine dağılmıştır. İnfrared ve Raman'da aktif olan 11 titreşim bandı gözlenmelidir (Herzberg, 1945). Şekil 3.9. 'da benzen molekülünün normal titreşimleri verilmiştir.

Benzen molekülünün kristal içindeki simetrisi değişebileceğinden aktif olmayan bandlar aktif hale geçebilir ve infrared spektrumunda gözlenen band sayısı değişebilir (Hollenberg ve Dows, 1962).

3.7.2. Aseton molekülünün temel titreşimleri ve simetri türleri

Aseton molekülü 10 atoma sahiptir ($(CH_3)_2CO$) ve nokta grubu C_{2v} dir (Şekil 3.10.).



Şekil 3.10. Aseton molekülü

Bu molekülün 24 tane temel titreşim modu vardır. C_{2v} nokta grubuna göre (bu nokta grubunun karakter tablosu Çizelge 3.7. 'de verilmişti), bu titreşim modları, simetri türlerine göre

$$8A_1+4A_2+7B_1+5B_2$$

şeklinde verilebilir (Dellepiane ve Overend 1966).

Çizelge 3.7. C_{2v} nokta grubunun karakter tablosu

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ_u		
A_1	1	1	1	1	T_z	$\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$
A_2	1	1	-1	-1	R_z	α_{xy}
B_1	1	-1	1	-1	T_x, R_z	α_{xz}
B_2	1	-1	-1	1	T_y, R_x	α_{yz}

Aseton molekülünün temel titreşimlerinin işaretlenebilmesi için, bu molekül C_{2v} simetrisi ile verilen, COM_2 (M = metil grubu) düzlemsel tetraatomik bir molekül olarak düşünülür (Dellepiane ve Overend, 1966). Yani bu molekülün titreşimlerinin işaretlemeleri, deneysel grup frekansları yardımıyla bulunabilir. Metil grupları için deneysel grup frekansları oldukça başarılıdır. Bu temel titreşim frekansları ve işaretlemeler Bölüm.5. 'te ayrıntılı olarak açıklanmış ve tartışılmıştır.

3.7.3. Klorobenzen molekülünün temel titreşimleri ve simetri türleri

Klorobenzen molekülü, benzen molekülündeki herhangi bir karbon atomuna bağlı hidrojen atomu yerine klor atomu bağlanarak oluşturulmuştur (Şekil 3.11-a). Bu molekül C_{2v} nokta grubundadır. 12 atoma sahip olmasından

dolayı ($3N-6=3 \times 12-6=30$) 30 tane temel titreşime sahiptir. Bu titreşimler simetri türlerine göre yazılacak olursa,

$$11A_1 + 3A_2 + 6B_1 + 10B_2$$

şeklini alır (Mulliken, 1955).

Klorobenzen molekülünün titreşimlerini, halka düzleminde olanlar (düzlem içi) ve halka düzleminin dışında (düzlem dışı) olmak üzere tartışmak uygundur. Düzlem içi titreşimler, Bist ve çalışma grubunun yapmış oldukları (Bist ve arkadaşları, 1970) çalışma; düzlem dışı titreşimler ise Jain ve Bist 'in 1973 yılında yapmış oldukları (Jain ve Bist, 1973) çalışma kullanılarak işaretlenebilir. Bu iki çalışmada, klorobenzen molekülünün simetri türlerine göre titreşim frekansları ve işaretlemeleri verilmiştir. Bu titreşimler Bölüm.5'te ayrıntılı olarak tartışılmıştır.

3.7.4. 1,2 - diklorobenzen molekülünün temel titreşimleri ve simetri türleri

1,2-diklorobenzen molekülü Şekil 3.11-b 'de de görüldüğü gibi benzen molekülünün birinci ve ikinci karbon atomlarına bağlı olan hidrojen atomları yerine klor atomlarının bağlanması ile oluşturulmuştur. Bu molekül literatüre "orto-dichlorobenzene" adıyla geçmiştir. 12 atomdan meydana gelen ($C_6H_4Cl_2$) 1,2 diklorobenzen molekülünün, 30 tane temel titreşim modu vardır. Bu molekül C_{2v} nokta grubundadır ve benzen molekülünde olduğu gibi bütün atomlar aynı düzlemde bulunmaktadır. Bu nokta grubunda olan 1,2 diklorobenzen molekülünün sahip olduğu nokta grubunun karakter tablosu daha önce Çizelge 3.7 'de verilmişti. Bu titreşim modları, simetri türlerine göre dağılımı ise

$$11A_1+5A_2+4B_1+10B_2$$

şeklindedir (Green, 1970).

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.5'te işaretlenmiş ve tartışılmıştır . Green yaptığı bu çalışmada 1,2-diklorobenzen molekülünün sıvı halde titreşim frekanslarını vermiştir. Bu molekülün, ayrıca CCl₄ ve CS₂ çözeltisi içerisindeki titreşim işaretlemelerini de Scherer ve Evans'ın 1963 yılında yaptığı çalışmada vermiştir (Scherer ve Evans, 1963). 1,2-diklorobenzen molekülünün titreşim türleri, frekansları ve işaretlemeleri Bölüm.5'te tartışılmıştır.

3.7.5. 1,3 - diklorobenzen molekülünün temel titreşimleri ve simetri türleri

1,3 - diklorobenzen molekülü (meta – dichlorobenzene) benzen molekülündeki birinci ve üçüncü karbon atomlarına bağlı olan hidrojen atomları yerine klor atomlarının bağlanması ile oluşturulmuştur(Şekil 3.11-c). Bu molekül de 12 atomdan oluşmuştur ve 30 tane temel titreşim moduna sahiptir. 1,2 - diklorobenzen molekülü gibi 1,3 - diklorobenzen molekülü de C_{2v} nokta grubundadır. Bu nokta grubuna göre 30 temel titreşiminin simetri türlerine göre dağılımı

$$11A_1+3A_2+6B_1+10B_2$$

şeklindedir (Green, 1970). Sıvı haldeki 1,3-diklorobenzen molekülünün temel titreşimlerinin simetri türleri ve frekansları Green 'in 1970 yılında yaptığı çalışması esas alınarak işaretlenmiştir (Green, 1970). Ayrıca CCl₄ ve CS₂ çözeltileri içerisinde 1,3-diklorobenzen molekülünün titreşim bandlarının simetri türleri ve frekansları için ise Scherer ve Evans'ın 1963 yılında

yaptıkları çalışma esas alınmıştır (Scherer ve Evans, 1963). Sıvı haldeki 1,3-diklorobenzen molekülün bu titreşimlerden 26 tanesi infrared aktif olup, temel titreşim mahiyetinde olan titreşimler, Bölüm.5'te tartışılmıştır.

3.7.6. 1,4 - diklorobenzen Molekülünün Temel Titreşimleri ve

Simetri Türleri

1,4 - diklorobenzen molekülü literatürde "para-dichlorobenzene" olarak bilinir. Meta- ve orto- diklorobenzen moleküllerine benzer olarak benzen molekülündeki birinci ve dördüncü karbon atomlarına bağlı olan hidrojen atomları yerine klor atomlarının bağlanması ile oluşturulmuştur(Şekil 3.11-c). 1,4 - diklorobenzen molekülünün de ($C_6H_4Cl_2$) 30 tane temel titreşim modu vardır. D_{2h} nokta grubuna sahiptir ve bu nokta grubunun karakter tablosu da Çizelge 3.8. 'de verilmiştir. Bu titreşim modları, simetri türlerine göre dağılımı aşağıdaki gibidir (Green, 1970).

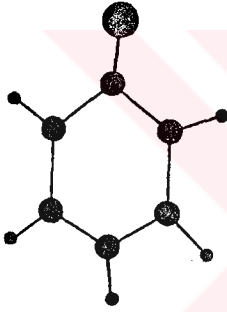
$$6a_g + b_{1g} + 3b_{2g} + 5b_{3g} + 2a_u + 5b_{1u} + 5b_{2u} + 3b_{3u}$$

Green, 1970 yılında yaptığı çalışmasında 1,4-diklorobenzen molekülünün çözelti içerisinde titreşim frekanslarını vermiştir. Ayrıca Scherer ve Evans, 1963 yılında CCl_4 ve CS_2 çözeltileri içerisinde de 1,4-diklorobenzen molekülünün işaretlemelerini vermiştir (Scherer ve Evans, 1963). Bu molekülün titreşim frekans ve işaretlemeleri de, bu iki çalışma esas alınarak Bölüm.5'te ayrıntılı olarak tartışılmıştır.

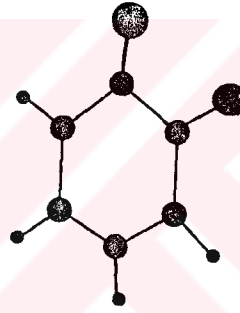
Simetri türlerine göre bu şekilde ayrılan 1,4-diklorobenzen molekülünün titreşimlerinden u alt indisli olanlar, yani 15 tanesi infrared aktif, g alt indisli olanlar ise Raman aktiftir.

Çizelge 3.8. D_{2h} nokta grubunun karakter tablosu

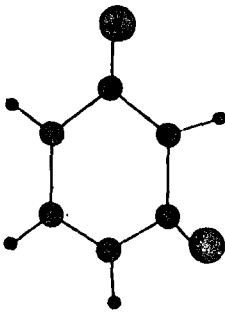
D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	I	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2, y^2, z^2
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	R_z	Xy
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	R_y	Zx
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	R_x	yz
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	T_z	
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	T_y	
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	T_x	



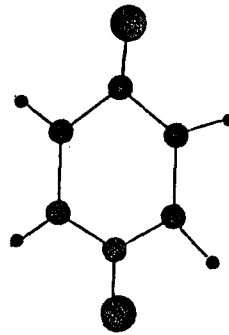
(a) Klorobenzen molekülü



(b) 1,2-diklorobenzen molekülü



(c) 1,3-diklorobenzen molekülü



(d) 1,4-diklorobenzen molekülü

Şekil 3.11 Benzen türevleri

4. DENEYSEL ÇALIŞMA

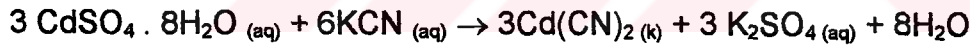
Bu bölümde, hazırlanan Hofmann ve T_d tipi konak-konuk bileşiklerinin hangi yollarla hazırlandığı, deneysel çalışmada kullanılan teknik ve cihazlar, bileşiklerin elemental analiz sonuçları verilmiştir.

4.1. Bileşiklerin Hazırlanması

Bu çalışmadaki konak ve konak-konuk bileşikleri Merck firmasından alınmış kimyasal maddelerle hazırlanmıştır. Öncelikle, örneklerin elde edilişlerinde temel maddeler olan Cd(CN)₂, Hg(CN)₂, K₂Ni(CN)₄, K₂Cd(CN)₄ ve K₂Hg(CN)₄ kompleksleri elde edilmiştir.

i. Cd(CN)₂ kompleksinin hazırlanması

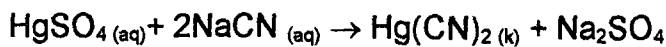
Cd(CN)₂ aşağıdaki reaksiyonla elde edilmiştir.



3 mol CdSO₄ · (8/3) H₂O 'nun (veya 51.301gr) kaynatılmış sudaki derişik çözeltisine 6 mol (veya 26.048gr) saf ve CO₂'siz derişik KCN çözeltisi yavaş yavaş ilave edildi. Bu çözeltinin üzerine bir miktar daha su ilave edilerek, çözelti içindeki K₂SO₄ 'ın tamamının suda çözünmesi sağlandı. Dibe çöken ve suda çözünürlüğü oldukça az olan Cd(CN)₂ vakumla süzöldü. Daha sonra su, etilalkol ve eter ile yıkanıp kurutuldu.

ii. Hg(CN)₂ kompleksinin hazırlanması

Hg(CN)₂ aşağıdaki reaksiyonla elde edilmiştir.



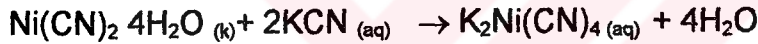
2 mol NaCN (98.02gr) üzerine bir miktar su ilave edilerek bir NaCN çözeltisi hazırlandı. Bu çözelti karıştırken 1 mol HgSO₄ (296.65gr) azar azar karıştırıldı. Renksiz çözelti bundan sonra gri bir renk aldı. Daha sonra metilalkol içerisinde çözünen Hg(CN)₂ süzülerek alındı ve sıcak su banyosunda kurutuldu.

iii. K₂Ni(CN)₄ kompleksinin hazırlanması

K₂Ni(CN)₄ kompleksi aşağıdaki yöntem ile elde edilmiştir.



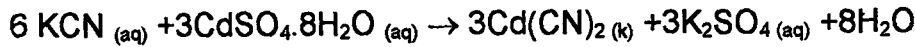
reaksiyonundan sonra elde edilen açık mavi renkteki Ni(CN)₂ · 4H₂O çökeleği üç defa damıtık su ve aseton ile yıkanarak KCl 'den ayrıldı. Elde edilen Ni(CN)₂ · 4H₂O kompleksinden bir mol, damıtık suda çözülerek, üzerine iki mol (70.24gr) damıtık suda çözülmüş KCN eklendi. Yani



reaksiyonu sonucunda, sarı renkli K₂Ni(CN)₄ kompleksi elde edildi.

iv. K₂Cd(CN)₄ kompleksinin hazırlanması

K₂Cd(CN)₄ kompleksi aşağıdaki reaksiyon ile elde edilmiştir.

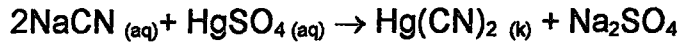


3 mol CdSO₄ · (8/3) H₂O (veya 51.301gr) tuzunun, kaynatılarak oksijenden arındırılmış sudaki çözeltisine 6 mol KCN (veya 26.048gr) azar azar ilave edildi. Karışımın üzerine bir miktar daha su eklenerek K₂SO₄ 'ün tamamı suda çözüldü. Suda çözünürlüğü az olan ve dibe çöken Cd(CN)₂ vakumla süzüldü, birkaç defa saf su, etil alkol ve eterle yıkanarak kurutuldu.

Elde edilen Cd(CN)₂ 'den 2 mol (328.88gr) tartılıp, 4 mol (260.48gr) KCN 'ün sulu çözeltisine ilave edildi. Sıcak su banyosunda kurutularak K₂Cd(CN)₄ elde edildi.

v. $K_2Hg(CN)_4$ kompleksinin hazırlanması

6 mol (294.06gr) NaCN tuzu 50 ml suda çözülerek üzerine 3 mol (889.95gr) $HgSO_4$ tuzu küçük miktarlarda ilave edildi. Karışımın sarı rengi kayboluncaya kadar su banyosunda karıştırıldı. Oda sıcaklığında soğutularak elde edilen katı kütleye 200ml MeOH ilave edildi ve ısıtılarak karıştırıldı ve süzülerek çöken Na_2SO_4 ayrıldı. MeOH içinde çözünen $Hg(CN)_2$ çözeltisi ısıtılarak MeOH uçuruldu ve sıcak su banyosunda kurutuldu.



Elde edilen $Hg(CN)_2$ ' den 2 mol (505.26gr) tartılıp 4 mol (260.48gr) KCN ' ün sulu çözeltisine ilave edildi. Sıcak su banyosunda kurutularak $K_2Hg(CN)_4$ elde edildi.

4.1.1 Hofmann-dadn-tipi $M(dadn)Ni(CN)_4 \cdot 1.5G$ ($M=Co, Ni$ veya Cd ; $G=$ kloro-benzen, 1,2-,1,3-,1,4-diklorobenzen) konak-konuk ve $M(dadn)Ni(CN)_4$ ($M=Co, Ni$ veya Cd) konak bileşikler

1 mmol $MCl_2 \cdot nH_2O$ ($M=Co, Ni$ veya Cd ; $n=$ metal klorürdeki su sayısı) ve 1 mmol (0.259gr) $K_2Ni(CN)_4$ suda çözülerek, üzerine yaklaşık 5 ml (1,4-diklorobenzen molekülünden yaklaşık 3 mmol (≈ 0.441 gr) alkol içerisinde çözülerek) konuk molekül ilave edildi. Bu şekilde 10 dak. karıştırıldı.

Başka bir kaptaki 1.5 mmol (0.2584gr) 1,10-diaminodekan molekülü çözülerek yukarıdaki tuzların üzerine ilave edildi. 5 gün bu şekilde karıştırıldıktan sonra damıtık su (3 kez), etil alkol (2 kez) ve eter ile yıkanarak, kurutuldu. dadn molekülü ile elde ettiğimiz konak bileşikler ise bu metoda benzer şekilde, ortamda konuk molekül olmaksızın hazırlanmıştır.

**4.1.2 Hofmann-T_d- tipi Cd(hm)₂M'(CN)₄ Bz (M'= Cd veya Hg) konak –
konuk ve Cd(hm)₂M'(CN)₄ (M'= Cd veya Hg) konak bileşikler**

2 mmol (0.3288gr) Cd(CN)₂ benzen – su karışımında 15 dak. kadar karıştırıldı. Üzerine 2 mmol Hexametilenimin ilavesiyle karıştırıldı. Dört gün bu şekilde karıştıktan sonra elde edilen çökelek süzülerek üç kez etil alkol bir kez eter ile yıkandı. Cd(hm)Hg(CN)₄ .Bz konak–konuk bileşiğinde ise 2 mmol Cd(CN)₂ yerine, 1 mmol (0.1644gr) Cd(CN)₂ ve 1 mmol (0.2526gr) Hg(CN)₂ kullanılmıştır. hm molekülü ile elde ettiğimiz konak bileşikler ise bu metoda benzer şekilde, ortamda benzen olmaksızın hazırlanmıştır.

**4.1.3 Hofmann-T_d- tipi Cd(pipz)M'(CN)₄ Bz (M'= Cd veya Hg) konak –
konuk ve Cd(pipz)M'(CN)₄ (M'= Cd veya Hg) konak bileşikler**

2 mmol K₂M(CN)₄ (M=Cd veya Hg) ve 2 mmol piperazin benzen – su karışımında 30 dak. karıştırıldı ve yaklaşık 50 C⁰ 'ye ısıtıldı. Başka bir kapta 2 mmol CdCl₂.H₂O (0.4026gr) benzen – su karışımında çözülerek yukarıdaki karışıma damla damla ilave edildi. Bir gün karıştıktan sonra süzüldü. Üç kez etil alkol ile bir kez de eter ile yıkandı. pipz molekülü ile elde ettiğimiz konak bileşikler ise bu metoda benzer şekilde, ortamda benzen olmaksızın hazırlanmıştır.

**4.1.4 Hofmann-T_d-tipi Cd(pipz)M'(CN)₄ Ace (M'= Cd veya Hg) konak-
konuk bileşikler**

2 mmol Cd(CN)₂ yaklaşık 25 ml aseton içinde 10 dak. kadar karıştırıldı. Üzerine 1 mmol piperazin ilavesiyle karışmaya bırakıldı. Üç gün bu şekilde

kariştıktan sonra elde edilen çökelek süzölerek, kendi kendine kurumaya bırakıldı. $\text{Cd}(\text{pip})\text{Hg}(\text{CN})_4$.Aseton konak–konuk bileşiğinde ise 2 mmol $\text{Cd}(\text{CN})_2$ yerine, 1 mmol $\text{Cd}(\text{CN})_2$ ve 1 mmol $\text{Hg}(\text{CN})_2$ kullanılmıştır.

4.1.5. Hofmann- T_d -tipi $\text{Cd}(\text{dl-pn})_2\text{M}'(\text{CN})_4$ Bz ($\text{M}' = \text{Cd}$ veya Hg) konak – konuk ve $\text{Cd}(\text{dl-pn})_2\text{M}'(\text{CN})_4\text{Bz}$ ($\text{M}' = \text{Cd}$ veya Hg) konak bileşikleri

4 mmol $\text{Cd}(\text{CN})_2$ (0.6576gr) benzen – su karişımında 30 dak. kadar kariştırıldı. Üzerine sulu 1,2-diaminopropan çözeltilisinden 4 mmol olacak şekilde eklenerek karişmaya bırakıldı. Bir gün bu şekilde kariştıktan sonra elde edilen çökelek benzen – eter karişımı ile yıkandı. $\text{Cd}(\text{dl-pn})_2\text{Hg}(\text{CN})_4$.Bz konak–konuk bileşiğinde ise 4 mmol $\text{Cd}(\text{CN})_2$ yerine, 2 mmol $\text{Cd}(\text{CN})_2$ ve 2 mmol $\text{Hg}(\text{CN})_2$ kullanılmıştır. dl-pn molekülü ile elde ettiğimiz konak bileşikler ise bu metoda benzer şekilde, ortamda benzen olmaksızın hazırlanmıştır.

4.2. Kullanılan Teknik ve Cihazlar

Elde edilen konak ve konak-konuk bileşiklerin infrared spektrumlarının 4000-400 cm^{-1} bölgesi, Gazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakóltesi Kimya bölümünde bulunan Mattson 1000 FTIR spektrofotometresi ile, 400-200 cm^{-1} bölgesi ise, Gazi Üniversitesi Eczacılık Fakóltesindeki 1330 model Perkin Elmer spektrofotometresi ile kaydedilmiştir. Bu spektrometrelerden Mattson 1000 FTIR 'ın ayırma gücü $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$, Perkin Elmer 'in ise 1000 cm^{-1} 'deki ayırma gücü $\pm 3 \text{ cm}^{-1}$ dir. Raman spektrumları ise, Gazi Üniversitesi Fen- Edebiyat Fakóltesi

Fizik Bölümünde bulunan Jobin-Yvon U 1000 Laser - Raman spektrofotometresi ile kaydedilmiştir.

4.2.1. İnfrared spektrofotometresi

Spektrofotometrenin şematik gösterimi Şekil 4.1.'de verilmiştir. İnfrared spektrometresinin en önemli kısımları ışık kaynağı, monokromatör ve dedektördür.

Işık kaynağı olarak, elektrik akımı yardımı ile ısıtıldıkları zaman siyah cisim ışıması yapan ve yüksek sıcaklıklarda bozunmayan katılar kullanılır. Bunlardan Nernst Glower adını alan kaynak en yaygın olarak kullanılanı olup, 2mm çapında ve 20 mm uzunluğunda olan ve 1800 K'e ısıtılabilen nadir toprak metali (Zr,Y,Er) oksitlerinin karışımından yapılmıştır. Globar adı verilen bir başka kaynak ise, 1600 K sıcaklığına ısıtılmış 5mm çapında 50 mm uzunluğunda bir silisyum karbür çubuktur. Bir nikel-krom alaşımı olan bbn nikron teli de ışık kaynağı olarak kullanılabilir. Nikron telinin yaydığı infared ışınlarının şiddeti Globar ve Nernst Glower kaynaklarına göre daha az olmakla beraber, daha uzun süre kullanılabilmesi ötekilere oranla önemli bir üstünlüktür. IR bölgesinde kullanılan bir başka ışık kaynağı $900-1100\text{ cm}^{-1}$ de ışık yayan CO_2 lazeridir.

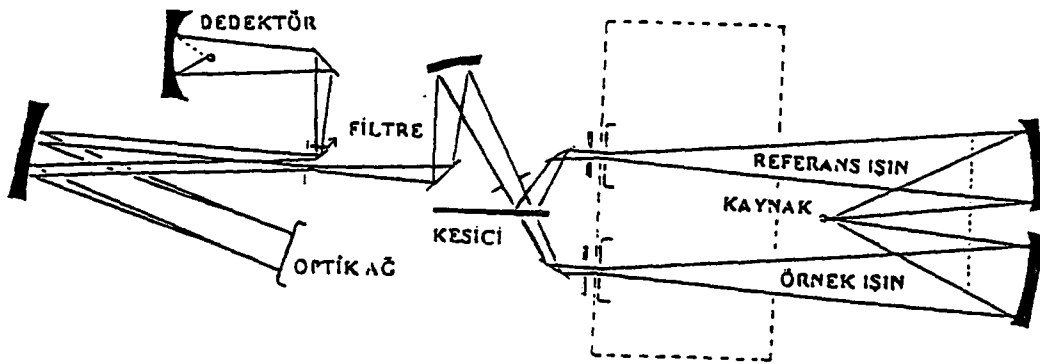
İnfrared spektrometrelerinde dalga seçimi, yani monokromatör görevini yapmak üzere optik ağılar veya prizmalar kullanılır. Normal infrared bölgesinin tümünde iyi bir ayırma elde edebilmek için iki optik ağ birden kullanılmalıdır. Optik ağların ayırdığı ışınların içinde bulunan yüksek dereceli tonların ışık yoluna geçmesini önlemek için burada filtreler kullanılır.

İnfrared ışınlarının şiddetinin ölçülmesi, foton dedektörleri veya ısısal dedektörler ile yapılır. Foton dedektörleri, infrared ışınları ile etkileştikleri zaman iletken olan

ve devrede elektrik akımının geçmesini sağlayan PbS, PbTe, PbSe, InAs, InSb gibi yarıiletkenler maddelerden yapılmıştır. Bu dedektörlere, fotoiletken dedektör adı verilir. Fotoiletken dedektörler, ısısal dedektörlere göre daha hızlı ve daha duyarlı olmakla beraber sadece 10000cm^{-1} ile 2000cm^{-1} arasındaki yakın infrared bölgesinde kullanılabilirler. Isısal dedektörler, infrared fotonlarının soğurulması sonucu ısınarak elektriksel direnç gibi bazı fiziksel özelliklerini değiştiren maddelerden yapılır. Bu tür dedektörlerden en yaygın olarak kullanılanlar termočiftler, termopiller, bolometrelerdir. En yaygın olarak kullanılan termočiftler, iki değişik metal telin birbirine veya siyah bir filmle kaplı bir altın levhaya kaynak yapılmasıyla elde edilir. Bağlantılar arasında oluşan potansiyel farkının değeri, altın levhaya veya bağlantı yerinin üzerine düşen infrared ışınlarının neden olduğu sıcaklık artışı ile doğru orantılı bir şekilde artar. Termočiftlerle ışık şiddeti ölçümü yavaş olmakla beraber, bunlarla yapılan ölçümlerin dalgaboyundan bağımsız olması ve yakın, uzak ve normal infrared tümünde kullanılabilirliği çok önemli bir üstünlüktür. Infrared bölgesinde kullanılan ve sinyal oluşturma süresi en kısa olan ısısal dedektörler, piroelektrik dedektörlerdir. Bu dedektörler bir kristal eksenli boyunca bir iç elektriksel polarlanma özelliği olan triglisin sülfat, baryum titanat, kurşun zirkonat veya lityum tantalat kristallerinin infrared ışımasını soğurması sonucu bu özelliklerini değiştirmeleri ilkesi ile çalışırlar. Bir başka deyişle, bu tür piroelektrik malzemeler, üzerlerine düşen infrared ışınlarının ısı etkisiyle sığaları sıcaklıkla değişen bir kapasitör olarak davranırlar (Yıldız ve arkadaşları, 1997).

Infrared spektrometresinin çalışma prensibi şöyledir. Kaynaktan çıkan ışınlar, numunenin bulunduğu bölgeden geçer ve numune, kimyasal yapısına bağlı olarak kaynaktan gelen beyaz ışığın belirli dalga boylarını soğurur. Dolayısıyla kaynaktan çıkan beyaz ışık aynalar yardımı ile iki özdeş ışına ayrılırlar. Bu ışınlar, saniyede 15 kez dönen bir ışın demeti yolu kesicisi ile modüle edilirler. Kesici ön yüzünde ayna bulunan bir dairedir. Kesiciye gelen bu ışınlar, kesicideki özel bir sistemle, bir defasında referans hücresinden, diğer defasında numuneden

geçerek giriş yarığına ulaşırlar. Yarıktan geçen ışın çift kırınım ağıllı monokromatöre düşer ve kırınım prensibine göre dalga boylarına ayrılır. Burada analizin yapılabilmesi için oldukça dar aralıkta ışık gereklidir. Çıkış yarığından ve filtreden geçen tek frekanslı ışın dedektöre (termoçift) gelir. İnfrared ışınının ısı ışını olması sebebiyle kullanılan dedektörlerin çoğu duyarlı sıcaklık ölçümüne dayanır. Spektrometre cihazının örnek ve referans ışınlarının şiddetleri arasında bir fark yok olduğunda dedektörde değişen bir sinyal oluşur. Değişen bir sinyalin yükseltilmesi doğrusal bir sinyalin yükseltilmesinden daha kolay olduğundan değişen sinyal tercih edilir. Bu sinyal amplifikatör ile yükseltildikten sonra yavaşlatıcı tarağı, örnek ve referans ışınların şiddetleri arasındaki fark yok edilinceye kadar özel bir motorla (senkronize motor) hareket ettirir. Ayrıca bu motor, monokromatörden çıkan tek frekanslı ışına göre spektrum yazıcısını döndüren ikinci bir motor ile uyumlu bir şekilde çalışır. Bu sırada üzerinde spektrum kağıdı bulunan tambur döndürülür ve kağıda yazan kalem tarakla birlikte aşağıya inerek numunenin spektrumunu çizer. Soğurma olmadığı zaman tarak ve kalem aynı anda yukarıya çıkar.

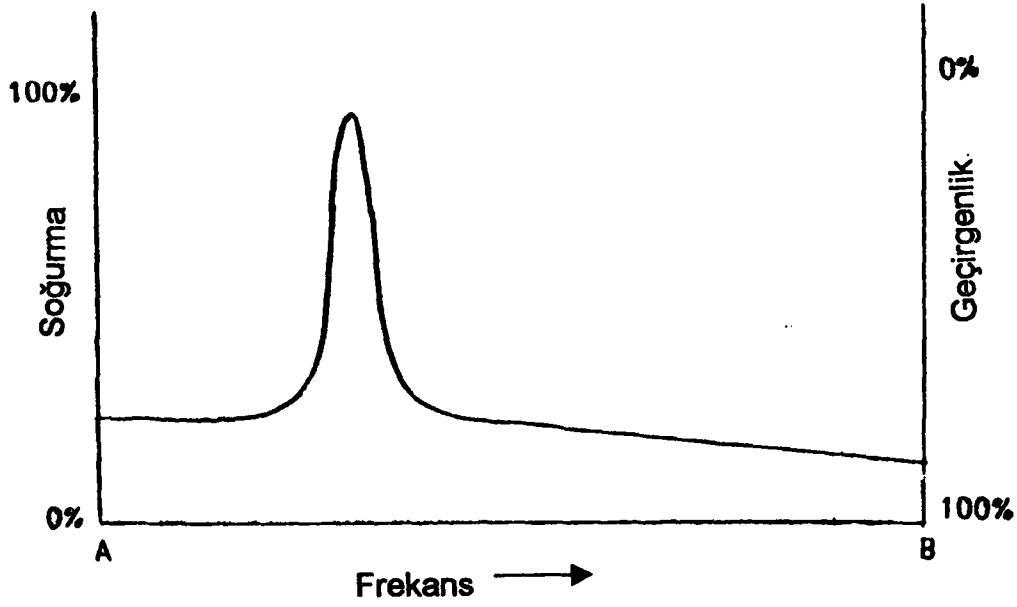


Şekil 4.1. İnfrared spektrofotometresinin şematik gösterimi

4.2.2. Fourier transform infrared spektrofotometresi (FTIR)

Bu kesimde, FTIR tekniğinin temel yapısı kısaca tartışılacaktır. Bu teknik hem soğurma hem de salma spektroskopisine uygulanabilir olmasına rağmen, fourier dönüşümünü salma spektrumu cinsinden ifade etmek daha kolaydır. Bunun için salma radyasyonu içeren bir örnek ele alalım. Bu radyasyonu saf Sinüs dalgası olarak seçelim ve bu dalga hassas ν frekansına sahip olsun. Kullanılan dedektör salınan bu radyasyonu dedekte edebilirse, dedektörün çıkışı ν frekansında salınım yapan bir sinyal olacaktır. Yani dedektörün çıkışı, zamanın bir fonksiyonu değil, frekansın bir fonksiyonudur (Şekil 4.2).

Şimdi bu olayı iki farklı frekansta salınım yapan bir radyasyon için düşünelim. Toplam radyasyonu alan dedektör iki tane Sin dalgasının toplamı olacaktır. Gelen radyasyon ve dedektör çıkış sinyalleri Şekil 4.3 'te verilmiştir. Çıkış sinyalinden de görüldüğü gibi, çıkış iki dalganın frekansına göredir (vuru olayı). Fakat bütün genlikte yavaş bir şekilde artma ve azalmalar vardır. Bunun sebebi, iki Sinüs dalgasının Şekil 4.3-a 'daki A noktasında olduğu gibi, bazen koherent (eş fazlı) olmasıdır. A noktasında iki Sinüs dalgasının genlikleri birbirlerini takviye ederler ki, burada maksimum genlik elde edilir. Bazen de iki dalga koherent değildir ve bunun sonucunda da iki dalga birbirini söndürür. Sinüs dalgaları faz olarak saniyede 10 döngü farklı ise modülasyon frekansı 10 Hz' dir. Aralarında daha az faz farkı bulunan iki Sinüs sinyalin (Şekil 4.3-c) toplamı düşünüldüğünde ise Şekil 4.3-d deki sonuç elde edilir. Bu Sinüs dalgaların sayıları arttıkça dedektörden çıkan toplam dalganın modülasyon frekansı artacaktır (Banwell, 1983). Şekil 4.3-e deki gibi, kompleks bir sinyalin çözülmesi için, Fourier Transformu kullanılır. Bu teknikte çıkış sinyalini değerlendiren bilgisayar her milisaniyede bir veri alır ve onu saklar. Bilgisayar yaklaşık 2000 tane veriyi aldıktan sonra, her iki saniyede bir gelen iki sinyali toplar. Daha sonra saklanan bilgiler ile Fourier Transformu yapılır. Bu şekilde devam edilerek, bileşke Sinüs dalganın şekli çizilir (Banwell, 1983).

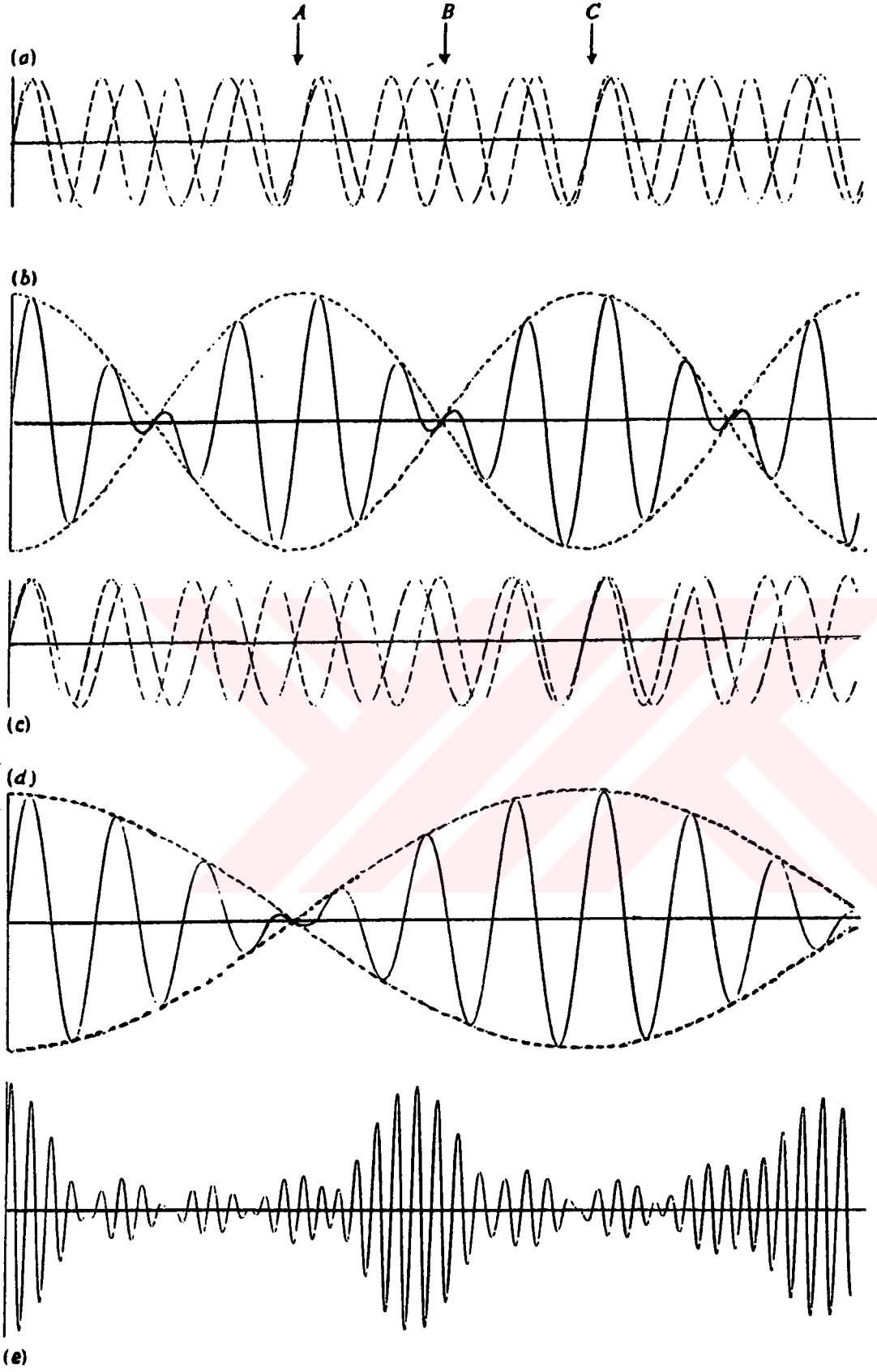


Şekil 4.2. Fourier Transform Spektrumunda dedektör çıkışının frekansa bağıllılığı

Fourier Transformı, Şekil 4.4-a 'da verildiği gibi zaman tabanlı çıkış grafiğini, Şekil 4.4-b 'de verilen frekans tabanlı grafiğe çevirir. Bunu yaparken, dedektör anlık spektral bilgilerin hepsini toplar; bilgisayar da bu bilgileri aşağıda açıklayacağımız gibi, kullanışlı bir hale getirip, spektruma aktarır (Banwell, 1983). Bunun sonucunda, spektral datanın hızlanması sağlanır.

Sonuçta Fourier Transform işlemi, spektrumu radyasyon yayılımı cinsinden kolaylıkla çizmesine rağmen, teknik olarak soğurmaya uygulanır (Banwell, 1983).

Yukarıda bahsedilen tekniği Fourier Transform Spektrofotometreler (FTIR), dalga boylarını seçerek, dalga boyları ile ilgili spektroskopik bilgileri toplarlar. Ayrıca FTIR, seçilen dalga boyunun dışındaki bölgede bulunan bilgileri de toplar. Daha sonra dalga boyu taraması ile tüm dalga boyundaki bilgiler frekans ölçekli soğurma spektrumuna aktarılır. 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, taramalı yöntemde olduğu gibi frekans ölçeği yerine zaman ölçeğinde elde edilir. Zaman ölçeğinde



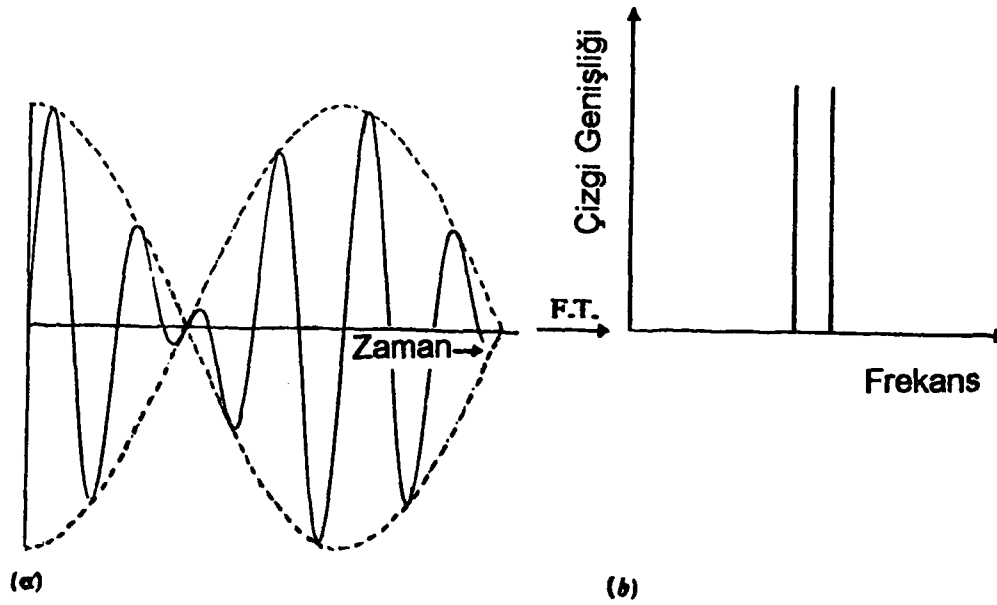
Şekil 4.3. Sinüs dalgaların toplanması

(a) ve (c) Frekansları birbirinden biraz farklı iki Sinüs dalgasının süperpozisyonu,
 (b) ve (d) bu dalgaların toplamı,
 (e) Frekansları farklı beş Sinüs dalgasının toplamı.

elde edilen bilgiler interferogram adını alır. Interferogram, alışılan soğurma spektrumunun Fourier transformudur. Alette bulunan bir bilgisayar, ters Fourier transformu adını alan bir matematiksel işlemle interferogram, frekans ölçeğindeki bilgilere dönüştürür. Böylece alışılan türdeki soğurma spektrumu elde edilmiş olur. Bilgisayarın bir başka rolü de, zaman ölçeğindeki spektrumu birçok kez elde etmek, bu bilgiyi belleğinde biriktirmek ve böylece toplam sinyalin elektronik gürültüden bağımsız bir şekilde ölçümünü sağlamaktır.

Elektronik gürültü sinyali, gelişigüzel bir sinyal olduğu için bu sinyalin birbiri üzerine eklenmesi gürültüyü arttırmaz, gürültü her eklenmede kendi kendini yok eder. Spektrum sinyali ise, gelişigüzel bir sinyal olmadığı için birbirini üzerine eklenir ve gürültüye göre daha belirgin bir biçimde elde edilir. Böylece yöntem, daha duyarlı hale getirilmiş olur.

Fourier transformlı spektrofotometrelerde, Michelson Interferometresi adlı bir düzenek (Şekil 4.5) kullanılır. Işın demeti, bu düzeneğin ortasına yerleştirilen yarı geçirgen bir yüzey yardımıyla şiddetleri birbirine eşit olan iki demete ayrılır. Bu ışınlardan birisi, A ile gösterilen sabit aynaya kadar yol alır ve buradan yansıyarak örneğe ulaşır. Işığın öteki kısmı, belli bir frekansla titreşen ve yerini periyodik olarak değiştiren hareketli bir B aynasından yansıyarak örnekle etkileşir. Böylece örneğe ulaşmadan önce ışığın A aynasından yansıyan demeti sabit bir yol, B aynasından yansıyan demeti ise değişen bir yol almış olur. A ve B aynalarından yansıyarak örneğe ulaşan iki ışın demetinin aldıkları yollar birbirlerine eşit ise, iki ışın arasında yapıcı bir girişim olur ve dalga kuvvetlenir. Bu iki demetin yol farkı $\lambda / 2$ ise, yani B aynası ilk konumuna göre $\lambda / 4$ kadar öteye gitmişse, aralarında yıkıcı bir girişim olur ve dalga tamamen söner. B aynasının ilk konumundan $\lambda / 2$ kadar öteye gitmesi ise, iki ışının yol farkının λ kadar farklı olmasını sağlar ve bu durumda da yapıcı bir girişim ortaya çıkar ve λ dalga boyundaki ışık kuvvetlenir. Michelson interferometresi ışığı dedektöre 2v frekansı ile ulaştırır. Bu frekansa



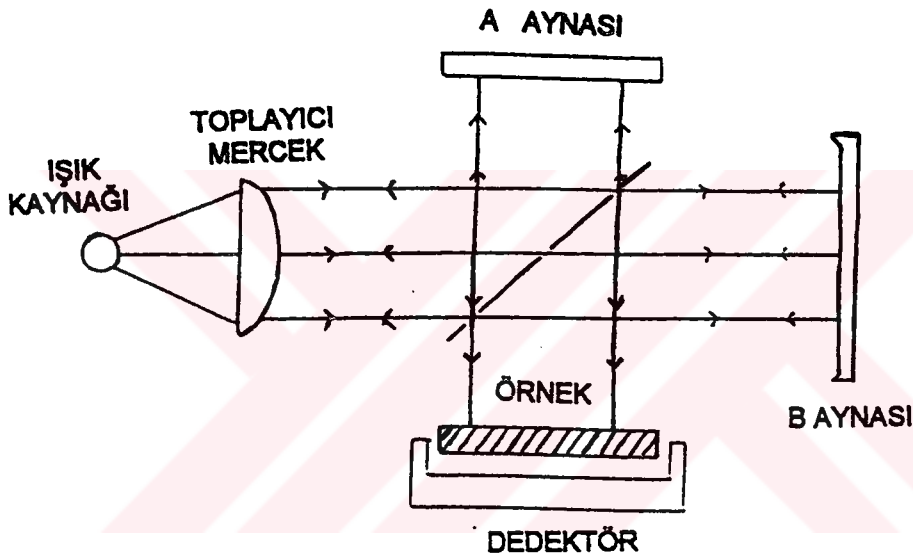
Şekil 4.4. (a) Fourier Transform kullanarak Sinüs dalgaların toplamı
(b) Bu toplamın frekans tabanlı spektrumu

interferogram frekansı (f) denir. f , infrared ışınının frekansı, v ile orantılıdır.

Burada v , hareketli aynanın hızı (cm /s), v ise dalga sayısıdır. 0.01 cm /s ile 10 cm /s arasında bir hızla hareket ettirilen B aynasının her bir konumu için belli bir dalga sayısına sahip infrared ışını, bu eşitliği saplayarak ve yapıcı bir girişim yaparak örneğe ulaşır. Örnek, herhangi bir veya birkaç dalga boyundaki ışığı soğuruyorsa o dalga sayılarındaki ışığın şiddeti azalır. Bu bilgi birbirleriyle örtüşen bir dizi dalga içinde saklı kalır. Ancak ters Fourier işleminden sonra ışığın şiddetinin azaldığı dalga sayısı, yani soğurma spektrumu ortaya çıkar. Tipik bir interferometre için yukarıda verilen modülasyon frekansı birkaç yüz Hz. olduğundan, Fourier transformlu aletlerde hızlı infrared dedektörlerinin kullanılması gerekir. Bu bakımdan Fourier transformlu spektrofotometrelerde hızlı sinyal üreten piezoelektrik dedektörler kullanılır.

Interferometrik spektrum ölçümlerinin alışlagelmiş spektroskopik ölçümlere göre önemli üstünlükleri vardır. Herşeyden önce bu tür aletlerde, ışık kaynağından gelen tüm dalgaboyları, birbiri peşine değil, aynı anda birlikte kullanıldığı gibi, ışık herhangi bir aralıktan da geçirilmez. Bu nedenle interferometrik ölçümlerde hem

duyarlık daha fazladır; hem de ayırma gücü çok daha büyüktür. Ayrıca ölçüm süresi daha kısa olduğundan sonuçlar daha hızlı olarak üretilir. Tüm spektrum 1 saniyeden daha kısa bir sürede elde edilebilir. FTIR spektrofotometrelerinde elde edilen duyarlık, bazı çevre kirleticisi sıcak gazların yaydıkları infrared ışınları birkaç yüz metre uzaktan ölçmek imkanını yaratmıştır. Böylece endüstriyel baca gazlarının uzaktan izlenmesi ve nicel analizi mümkün olmuştur (Yıldız ve arkadaşları 1997).



Şekil 4.5. Michelson interferometresinin şematik gösterimi

Numunelerin infrared spektrumlarının alınması : Katı fazdaki numunelerin infrared spektrumları nujol mull (bulamaç) yöntemi kullanılarak NaCl , KBr ve polietilen pencereleri ile kaydedilebilir. Bu yöntemde, toz halinde az miktardaki numunenin 1-2 damla nujol yağı (sıvı parafin) içerisinde agatta öğütülerek elde edilen bulamaç, kullanılacak pencere arasına sürüldü. 4000 - 600 cm^{-1} arası NaCl veya KBr, 600 - 200 cm^{-1} arası ise polietilen pencereler arasında kaydedildi. Fakat nujol yağının 2900 cm^{-1} , 1460 cm^{-1} , 1375 cm^{-1} ve 720 cm^{-1} de şiddetli soğurma bandları olduğundan, bu bölgeler KBr disk yöntemiyle kaydedildi. Bu teknikte, yaklaşık

1mgr numune 200mgr KBr ile agatta ezmeden karıştırılarak bir kalıp içerisine kondu. Kalıba hidrolik pres yardımıyla yaklaşık 10 ton/cm² 'lik yük kuvveti uygulanarak karışım, şeffaf bir disk haline getirilerek spektrumlar alınmıştır.

Nujol yağının potasyumbromür'ün (KBr) ve Karbontetraklorür 'ün (CCl₄) infrared spektrumları sırası ile Şekil 4.7 , 4.8 ve 4.9 'da verilmiştir. Mattson 1000 FTIR spektrofotometresi inden bandları ile Perkin-Elmer 1330 infrared spektrofotometresi ise 0.05 mm kalınlığındaki polystyren film ile kalibre edildi.

4.2.3. Raman spektrofotometresi

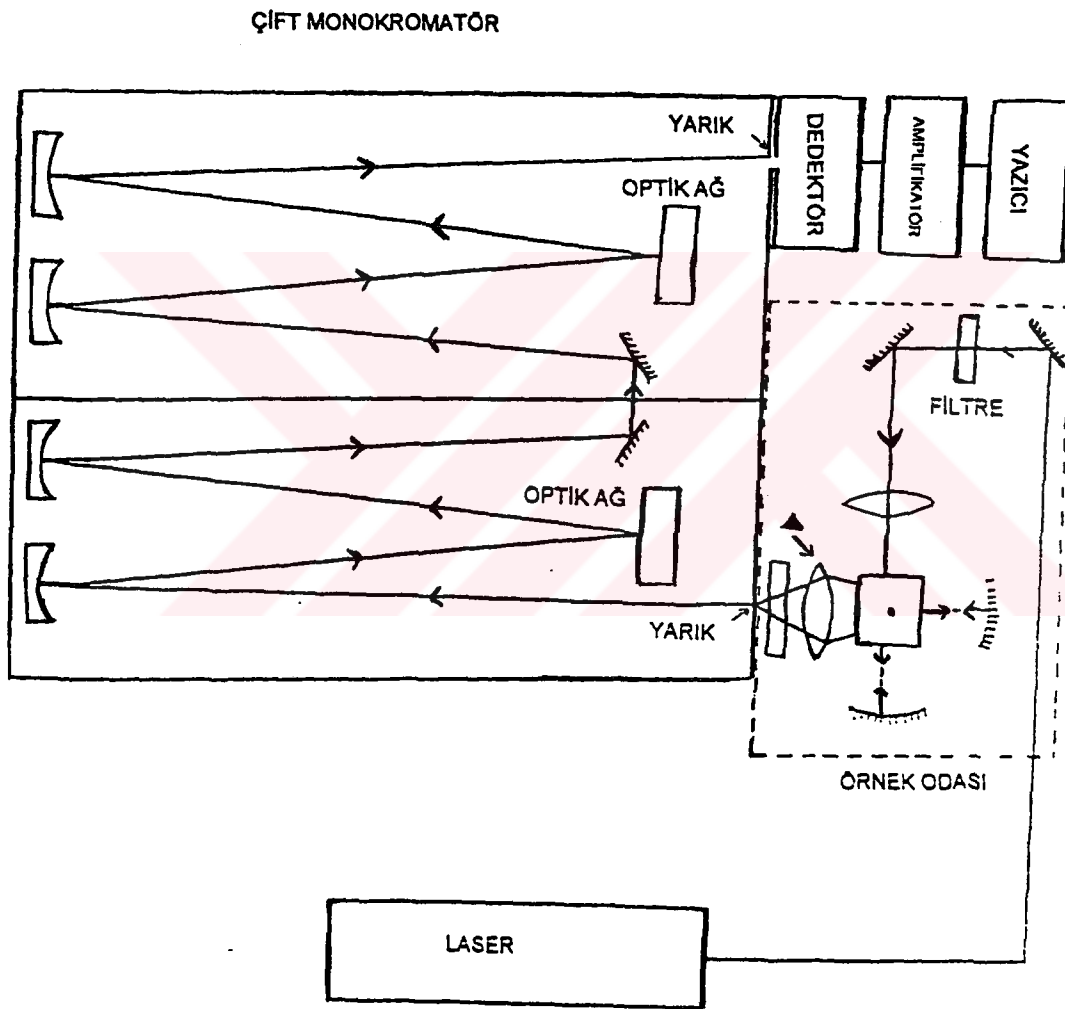
Raman spektrometresinin çalışma prensibinde, incelenecek numune üzerine uygun bir monokromatik kaynaktan ışık gönderilir ve Raman spektrumu, monokromatör, dedektör ve kaydedici olmak üzere komple bir sistem kullanılarak kaydedilir. Raman spektrometresinde (Şekil 4.6) tek dalga boylu, polarize ve şiddetli bir ışık kaynağı olan lazerler kullanılır.

Lazerlerin çok güçlü olmaları, aslında zayıf olan Raman saçılmasına karşılık gelen bandların dedekte edilmesini mümkün kılar. Eğer laser ışın demetinin gücü çok yüksek olursa örnek bozulabilir, buharlaşabilir veya yanabilir. Raman spektrumunun kaydedilmesi için incelenecek örnek üzerine monokromatik bir kaynaktan görünür bölgede ışın gönderilir ve örnek üzerinden saçılan ışınlar dedekte edilerek kaydedilir. Monokromatör, çok dalga boylu ışığı dalga boylarına ayırmak için kullanılır. Deneylerimizde bölümümüzde bulunan çift monokromatörlü Jobin-Yvon U 1000 Raman spektrometresi (λ dalgaboyuna göre çalışan) kullanıldı. Bu monokromatör iki tane düzlem optik ağdan (greeting) meydana gelmiştir. Monokromatörün odak uzaklığı 1m ve optik ağların yüzeyi 110×110 mm² ' dir. Optik ağ yüzeyi üzerinde 1800 yiv/mm bulunmakta ve 440 ile 750 nm arasındaki görünür bölgede ışığın dalga boyunu ayırt etmektedir. Kullanılan monokromatörün ayırma gücü ise 579.1 nm Hg çizgisinde 0.15 cm⁻¹ dir.

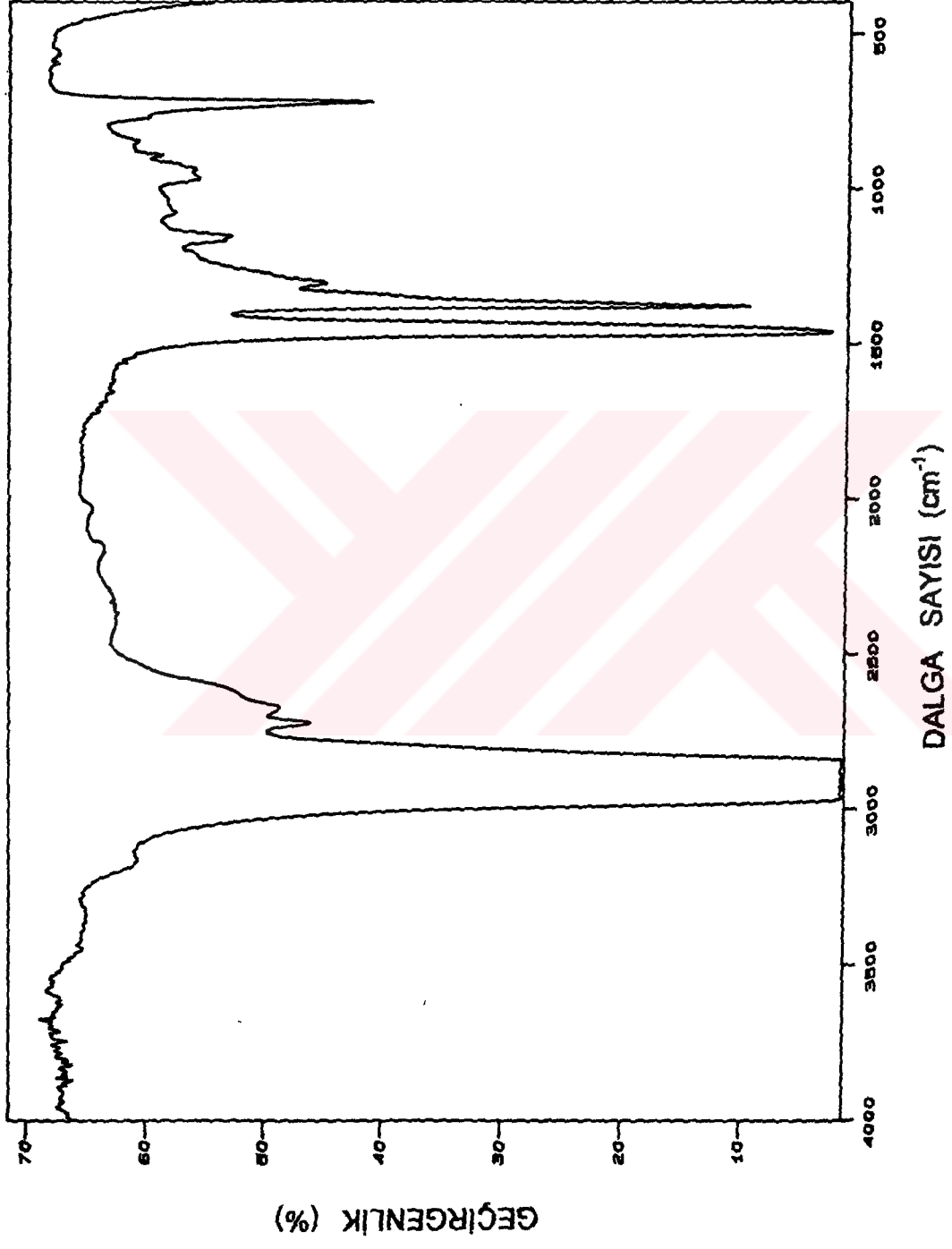
Kullanılan dedektör RCA3103402 model fotoçoğaltıcı tüptür (450-900 nm). Dedektör, monokromatörden aldığı ışığı, sinyal şeklinde direk kaydediciye veya monokromatöre bağlı olan foton sayıcı sistemden sonra kaydediciye gönderir. Sinyaller foton sayıcıda değerlendirildikten sonra kaydedici tarafından spektrum alınır.

Çalışmamızda, ışık kaynağı olarak Spectra- Physics 2016-4S model argon iyon laseri kullanıldı. Laserin 488.0 nm (mavi) veya 514.5 nm (yeşil) uyarıcı dalga boyu ışınlarından kullanılarak spektrumlar $4000-200\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde alındı. Raman spektrometresindeki örnek odasının temel fonksiyonu, maddenin üzerine laser ışını düşürmek ve saçılan ışınları monokromatörün giriş yarığı (slit) üzerine odaklayabilmek için en uygun koşulları sağlayabilmektir. Saçılan ışınların şiddeti aynalar yardımı ile artırılabilir. Spektrometre laser plazma ışınları ile kalibre edildi.

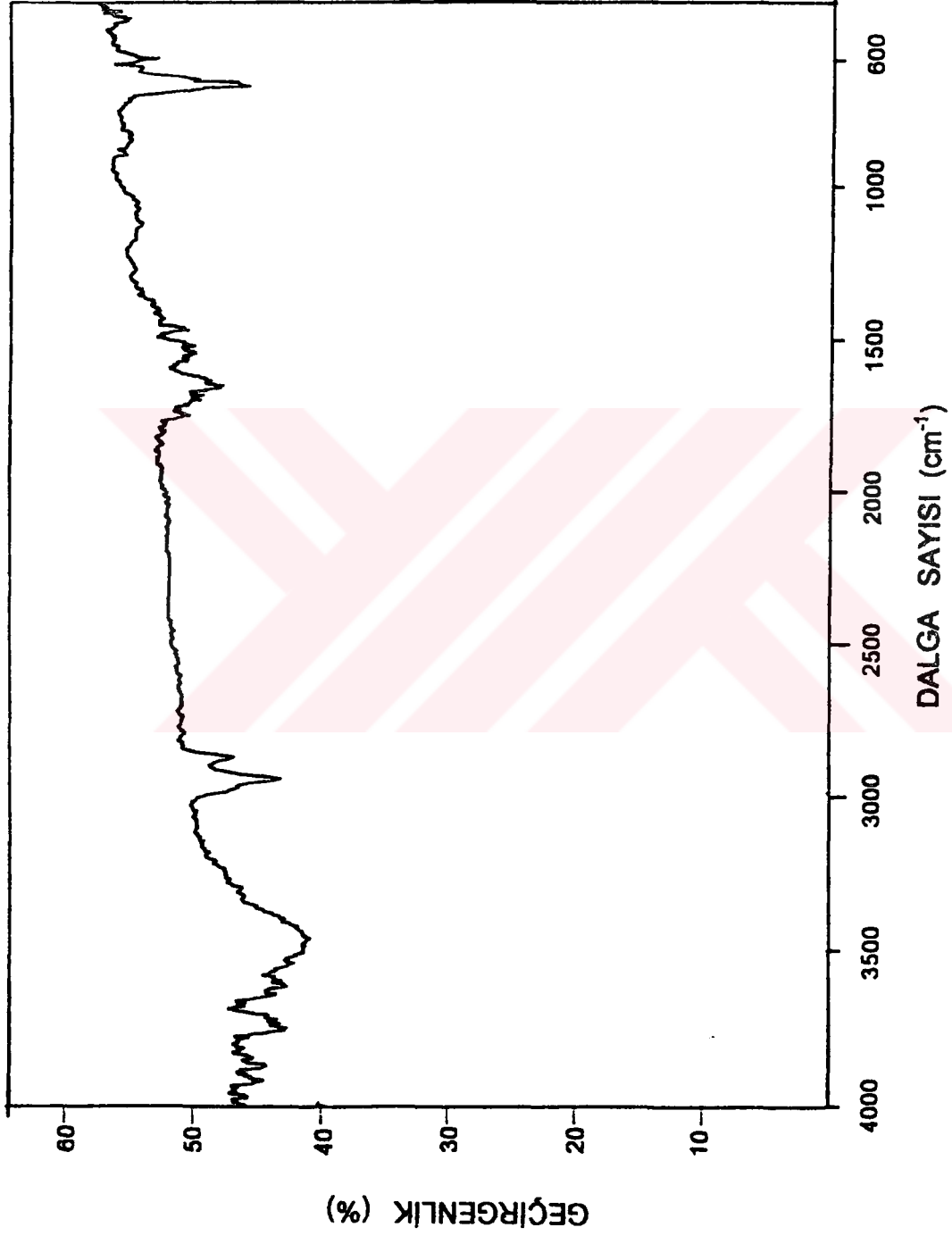
Numunelerin Raman Spektrumlarının Alınması: Toz haline getirilen numune iki cam lam arasına konuldu ve örnek odasına yerleştirildi.



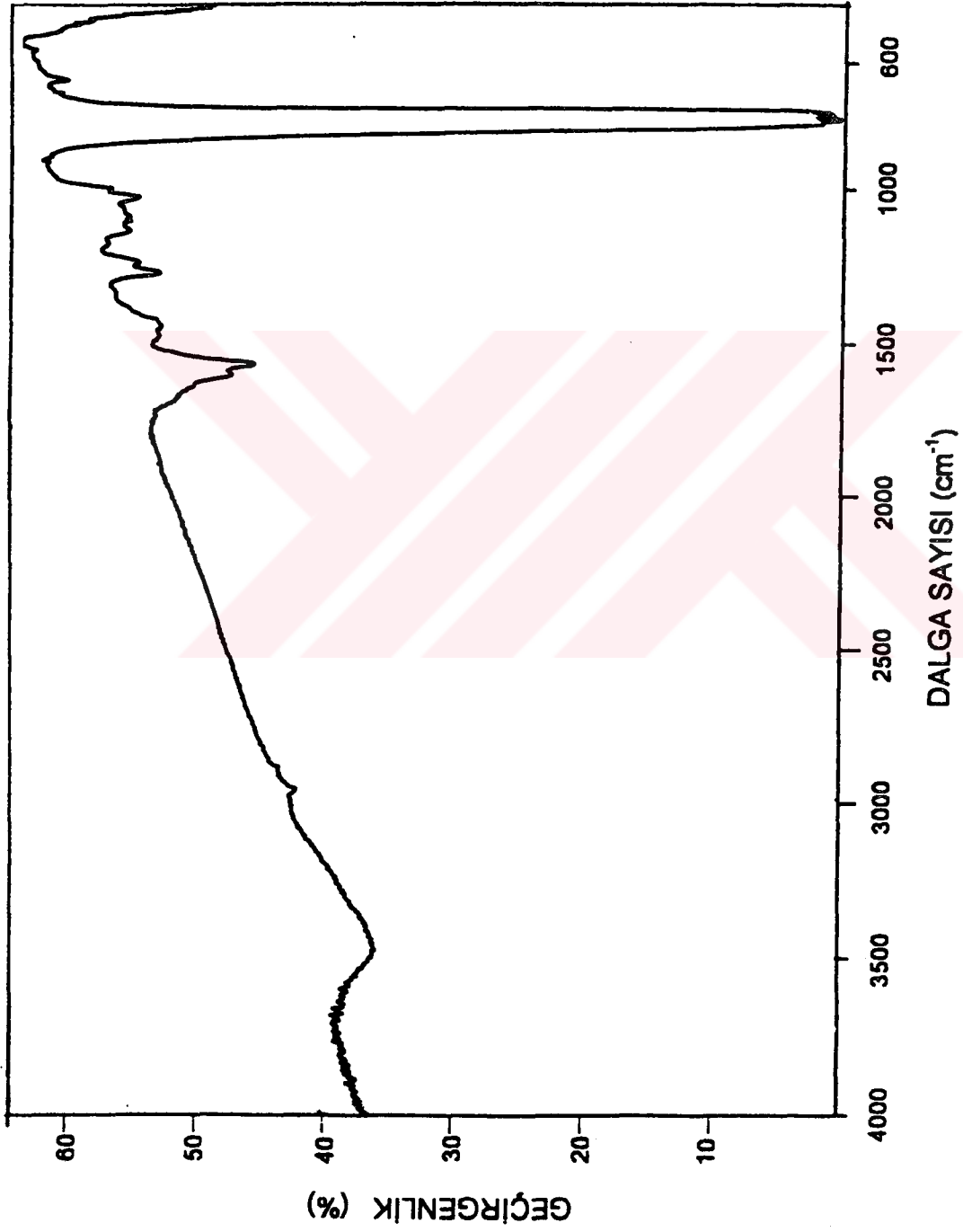
Şekil 4.6. Raman Spektrometresinin şematik gösterimi



Şekil 4.7. Nujol yağının infrared spektrumu



Şekil 4.8. Potasyumbromür 'ün (KBr) infrared spektrumu



Şekil 4.9. Karbontetraklorür'ün (CCl₄) infrared spektrumu

4.3. Bileşiklerin Kimyasal Analizi

Elde edilen konak ve bazı konak-konuk bileşiklerinin C , H ve N mikro analizleri, TÜBİTAK ' da LECO CHNS - 932 elementel analizörü kullanılarak, bazı konak-konuk bileşiklerinin analizleri ise oluşturulan konak yapıların konuk molekül atmosferi içerisine konarak tartım yoluyla hapsedilen konuk molekül sayısı bulunarak yapılmıştır. Kimyasal analiz sonuçları, analiz ve maddelerden gelen hata sınırları içerisinde örneklerin birim formüllerini doğrulamaktadır. Bu analiz sonuçları, Çizelge 4.1'de verilmiştir. Bu çizelgede parantez içerisindeki değerler teorik hesaplamalar, diğerleri analiz sonuçlarıdır. Çizelge 4.1' deki analiz sonuçlarındaki sapmaların nedeni, elde edilen bileşiklerin elde edilmesinden daha sonra kimyasal analizlerinin yapılması ve atmosfer etkisidir.

Çizelge 4.1. Bileşiklerin kimyasal analiz sonuçları

Örnek	Formül Karşılığı	C(%)	H(%)	N(%)
Cd-Cd-(Hm) ₂ -Bz	Cd(C ₆ H ₁₃ N) ₂ Cd(CN) ₄ 2C ₆ H ₆	(49.21) 50.33	(5.60) 5.46	(12.30) 11.87
Cd-Hg-(Hm) ₂ -Bz	Cd(C ₆ H ₁₃ N) ₂ Hg(CN) ₄ 2C ₆ H ₆	(43.58) 44.69	(4.96) 4.77	(10.89) 10.31
Cd-Cd-den	Cd(C ₄ H ₁₀ N ₂)Cd(CN) ₄	(23.15) 24.33	(2.43) 2.67	(20.25) 19.86
Cd-Hg-den	Cd(C ₄ H ₁₀ N ₂)Hg(CN) ₄	(19.10) 20.30	(2.003) 2.14	(16.70) 16.56
Cd-Cd-den-Bz	Cd(C ₄ H ₁₀ N ₂)Cd(CN) ₄ 1.25C ₆ H ₆	(33.93) 29.17	(3.21) 4.18	(15.32) 12.73
Cd-Hg-den-Bz	Cd(C ₄ H ₁₀ N ₂)Hg(CN) ₄ C ₆ H ₆	(30.98) 26.15	(2.93) 2.06	(13.99) 14.46
Cd-Cd-den-Ace	Cd(C ₄ H ₁₀ N ₂)Cd(CN) ₄ C ₃ H ₈ O	(27.92) 28.14	(3.408) 3.403	(17.76) 15.28
Cd-Hg-den-Ace	Cd(C ₄ H ₁₀ N ₂)Hg(CN) ₄ C ₃ H ₈ O	(23.54) 22.13	(2.87) 3.53	(14.97) 15.34
Cd-Cd-(dl-pn) ₂ -Bz	Cd(C ₃ H ₁₀ N ₂) ₂ Cd(CN) ₄ 2C ₆ H ₆	(41.72) 42.30	(5.09) 4.88	(17.69) 16.90
Cd-Hg-(dl-pn) ₂ -Bz	Cd(C ₃ H ₁₀ N ₂) ₂ Hg(CN) ₄ 2C ₆ H ₆	(36.62) 37.76	(4.47) 4.12	(15.53) 15.06

5. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Bu bölümde, çalışmamıza esas teşkil eden konak konuk ve konak bileşiklerinin infrared spektrumları, sonuçları ve yorumları verildi.

Çalışmamızda, sırasıyla 1,10-diaminodekan (dadn), heksametilenimin (hm), piperazin (pipz) ve 1,2-diaminopropan (dl-pn) moleküllerini ligand olarak kullanıp, hazırladığımız konak-konuk ve konak bileşiklerinin titreşimleri

a) Ligand moleküllerinin titreşimleri

b) Polimerik yapı titreşimleri

c) Konuk molekül titreşimleri

şeklinde üç başlık altında incelenmiştir.

dadn molekülü ile hazırlamış olduğumuz Hofmann-dadn-tipi konak-konuk ve konak bileşiklerinin infrared spektrumları ve ilgili çizelgeler 79-100 sayfaları arasında, hm, den ve dl-pn ligand molekülleri ile hazırlamış olduğumuz Hofmann-T_d-tipi konak-konuk ve konak bileşiklerinin infrared spektrumları ve ilgili çizelgeler ise, sırasıyla 116-123 , 134-143 ve 161-168 sayfaları arasında verilmiştir.

5.1. M(dadn)Ni(CN)₄.1.5G (M=Co, Ni veya Cd; G=klorobenzen, 1,2- , 1,3- veya 1,4-diklorobenzen) Konak-Konuk Bileşikleri ve M(dadn)Ni(CN)₄ (M=Co, Ni veya Cd) Konak Bileşikleri

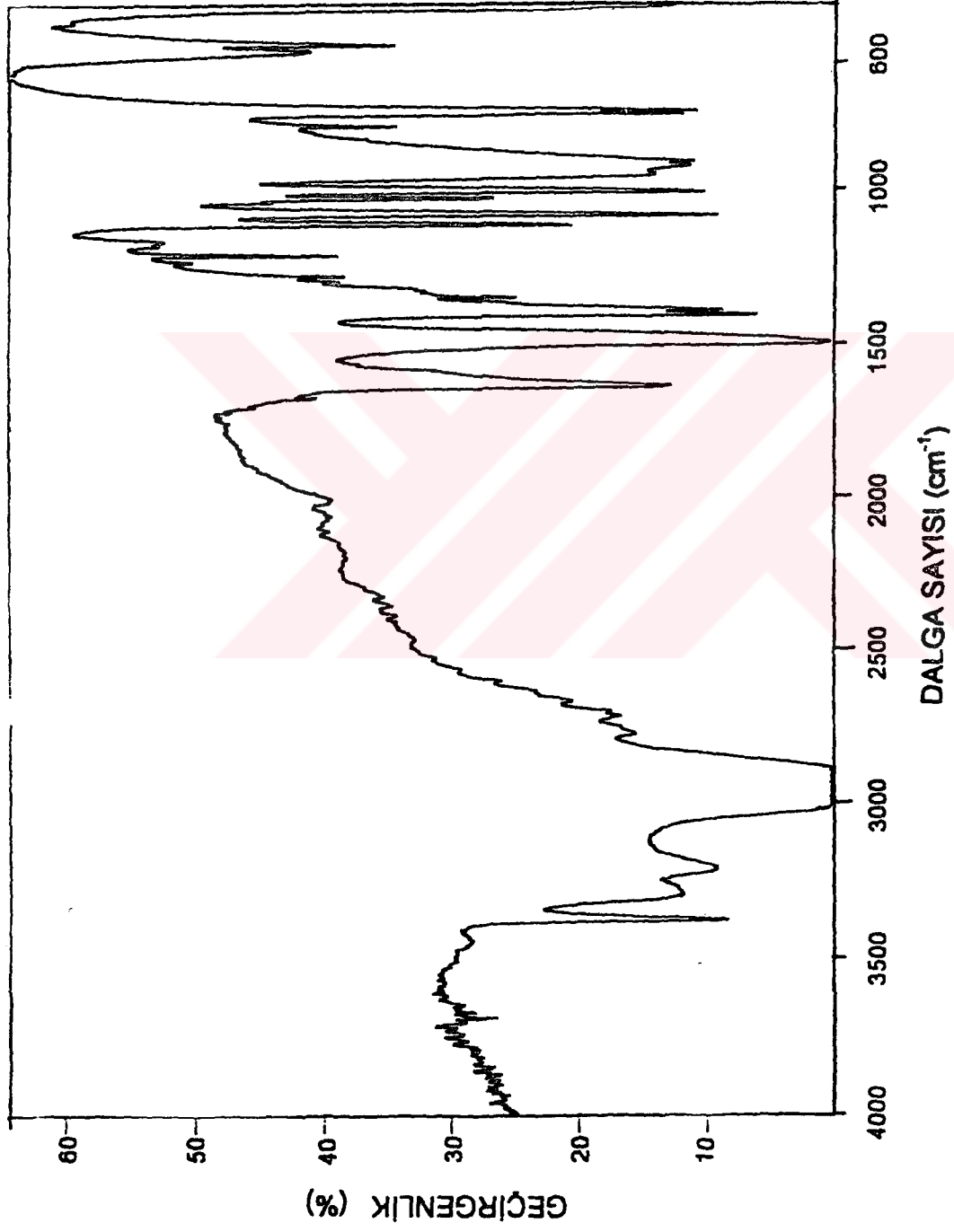
Çalışmamızdaki dört ligand molekülünün ilki olan 1,10-diaminodekan molekülü ile Hofmann-dadn tipi, M(dadn)Ni(CN)₄ . 1.5G (M=Co, Ni veya Cd; G=klorobenzen, 1,2- , 1,3- veya 1,4-diklorobenzen) (kısaltılmış şekli: M-dadn-Ni-G) konak-konuk ve M(dadn)Ni(CN)₄ (M=Co, Ni veya Cd) (kısaltılmış şekli: M-dadn-Ni) konak bileşikleri ilk kez elde edilerek titreşim frekans ve kipleri belirlendi. Titreşim kiplerini ve frekanslarını belirlerken,

hazırlanan numunelerin infrared spektumları (Şekil 5.7 -5.21) alınmış ve bu spektumlar yorumlanmıştır.

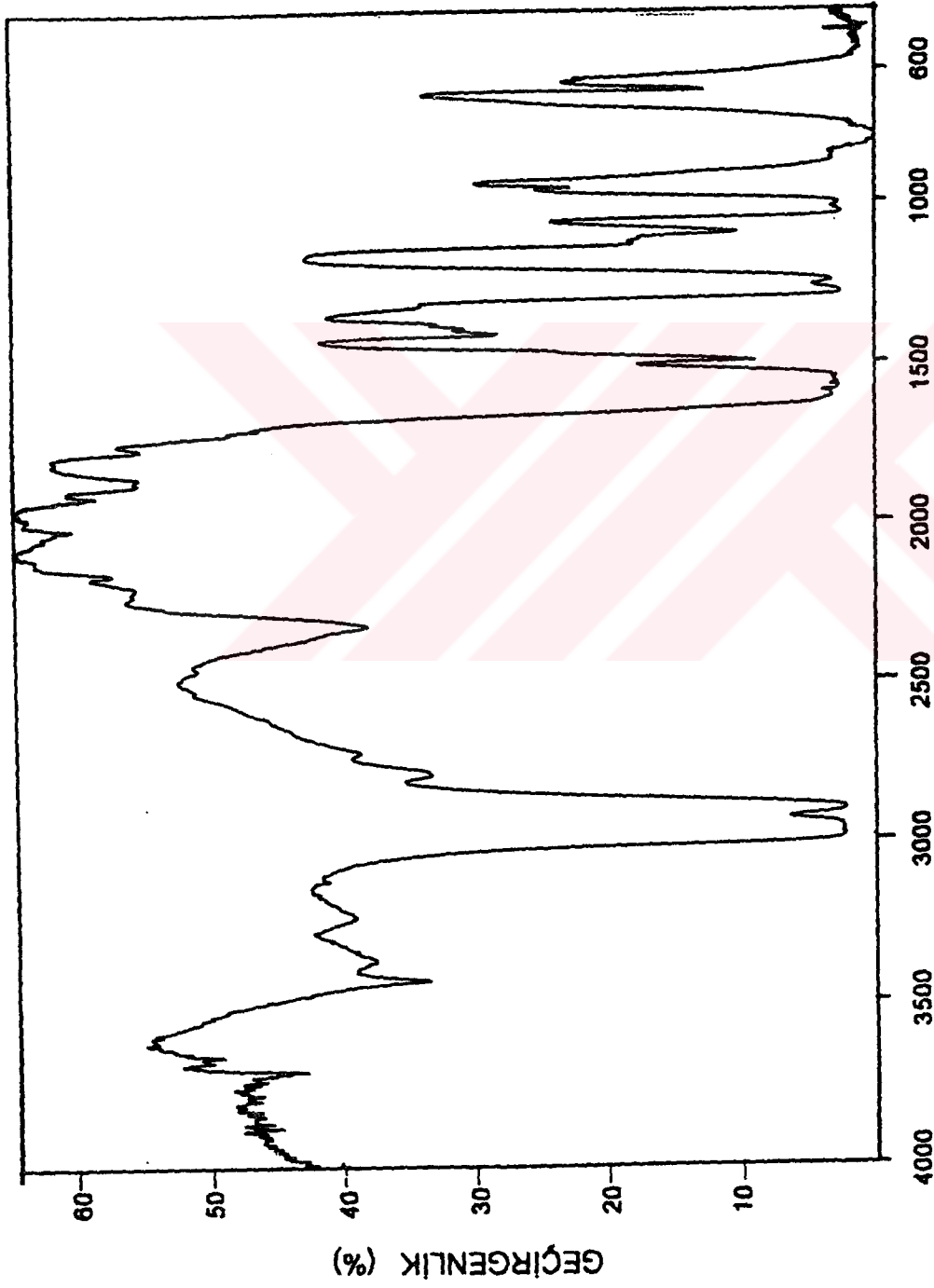
5.1.1. 1,10-diaminodekan (dadn) Ligand Molekülünün Titreşimleri

1,10-diaminodekan (dadn) molekülünü ligand molekül olarak kullanıp ilk kez hazırladığımız $M(dadn)Ni(CN)_4 \cdot 1.5G$ ($M=Co, Ni$ veya Cd ; $G=$ klorobenzen, 1,2- , 1,3- veya 1,4-diklorobenzen) konak-konuk ve $M(dadn)Ni(CN)_4$ ($M=Co, Ni$ veya Cd) konak bileşiklerinin infrared spektumlarından elde edilen dadn molekülüne ait temel titreşim frekansları Çizelge 5.1'de verilmiştir. Çizelgede görüldüğü gibi dadn molekülünün titreşimlerinin işaretlemeleri Giorgini ve arkadaşlarının çalışmasından (Giorgini ve arkadaşları, 1983), bu titreşimlerin frekansları da Kasap ve arkadaşlarının çalışmasından (Kasap ve arkadaşları, 1997) alınmıştır. Giorgini ve arkadaşları 1983 yılında yaptıkları çalışmada; etilendiamin molekülü ve türevlerinin titreşimlerinin, titreşim frekanslarını ve işaretlemelerini vermişlerdir. Etilendiamin molekülü α, ω -diaminoalkan grubunun iki karbonlu üyesi olması sebebiyle, dadn molekülünün titreşimlerine ve işaretlemelerine ışık tutacak niteliktedir. dadn molekülü uzun karbon zincirli α, ω -diaminoalkan grubunun on karbonlu üyesidir. Bu molekül ile ilgili, molekülün yapısını tam olarak veren X-ışını tek kristal yapı çalışması mevcut değildir.

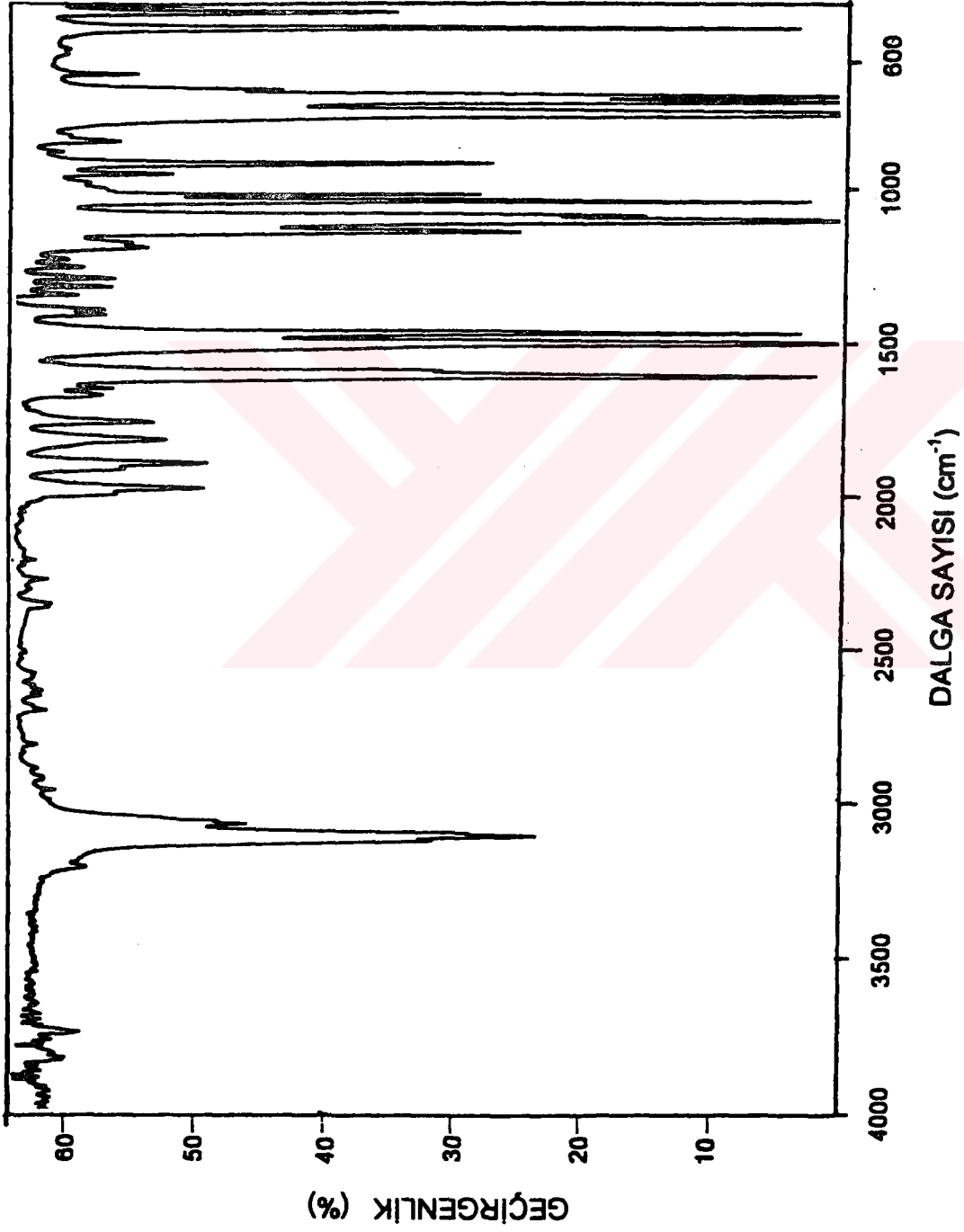
dadn molekülünün titreşim frekansları, bu molekülün CCl_4 içerisindeki çözeltisinin infrared spektrumu alınarak işaretlenmiştir. Çizelge 5.1'de görüldüğü gibi serbest dadn molekülünün titreşim frekansları ile hazırladığımız konak-konuk ve konak bileşiklerindeki dadn molekülüne ait titreşim frekansları karşılaştırıldığında, kimi titreşim frekanslarının yukarı frekans bölgesine, kimilerinin de aşağı frekans bölgesine kaydığı saptanmıştır. Yukarı ve aşağı frekans bölgesine olan bu kaymalara, diamin molekülü olarak bilinen $NH_2(CH_2)_nNH_2$ ($n=2-12$) moleküllerinin ligand olarak kullanılması ve bu ligand moleküllerinin M metaline azot ucundan



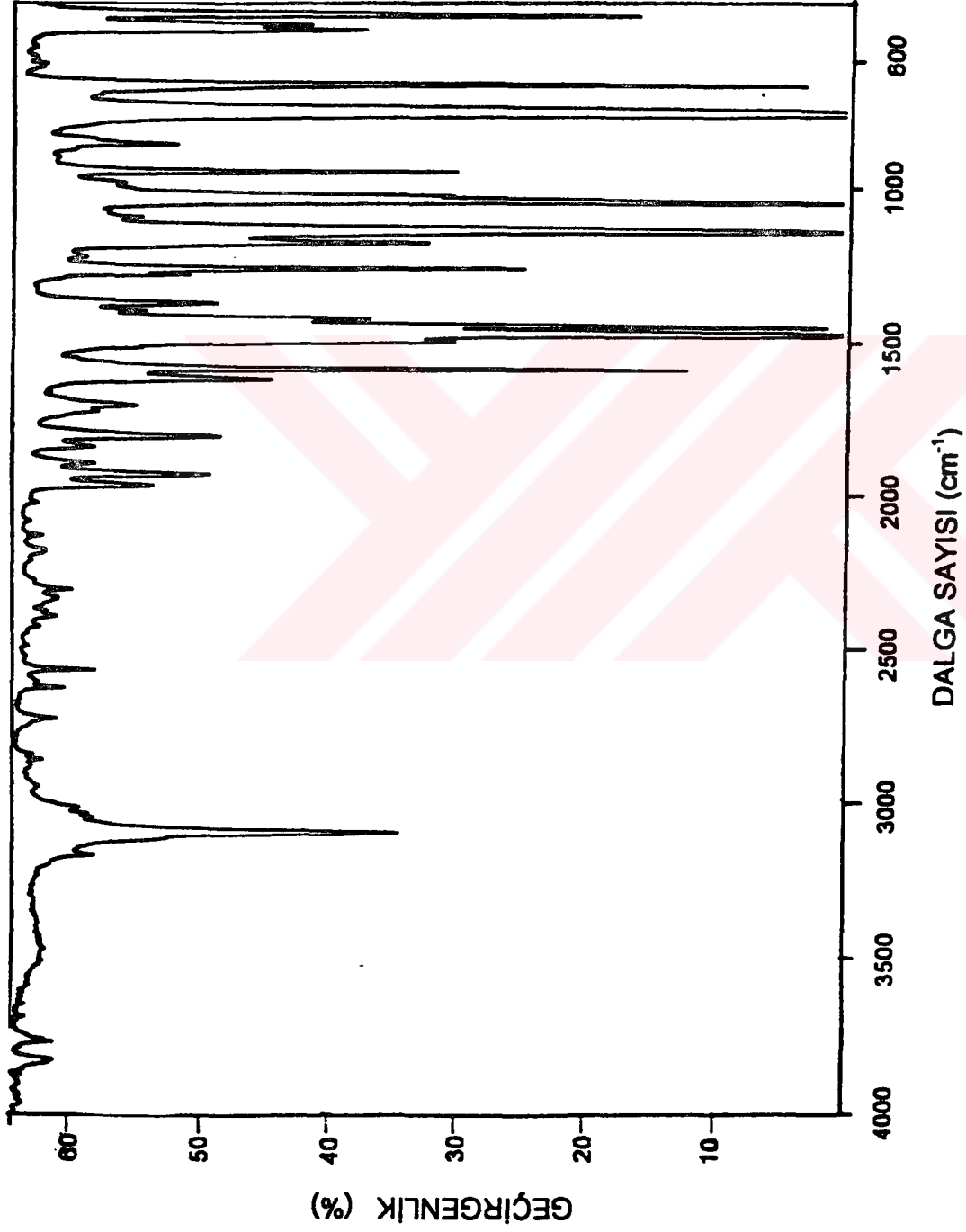
Şekil 5.1 Katı halde 1,10-diaminodekan (dadn) molekülünün infrared spektrumu
(nujol içerisinde)



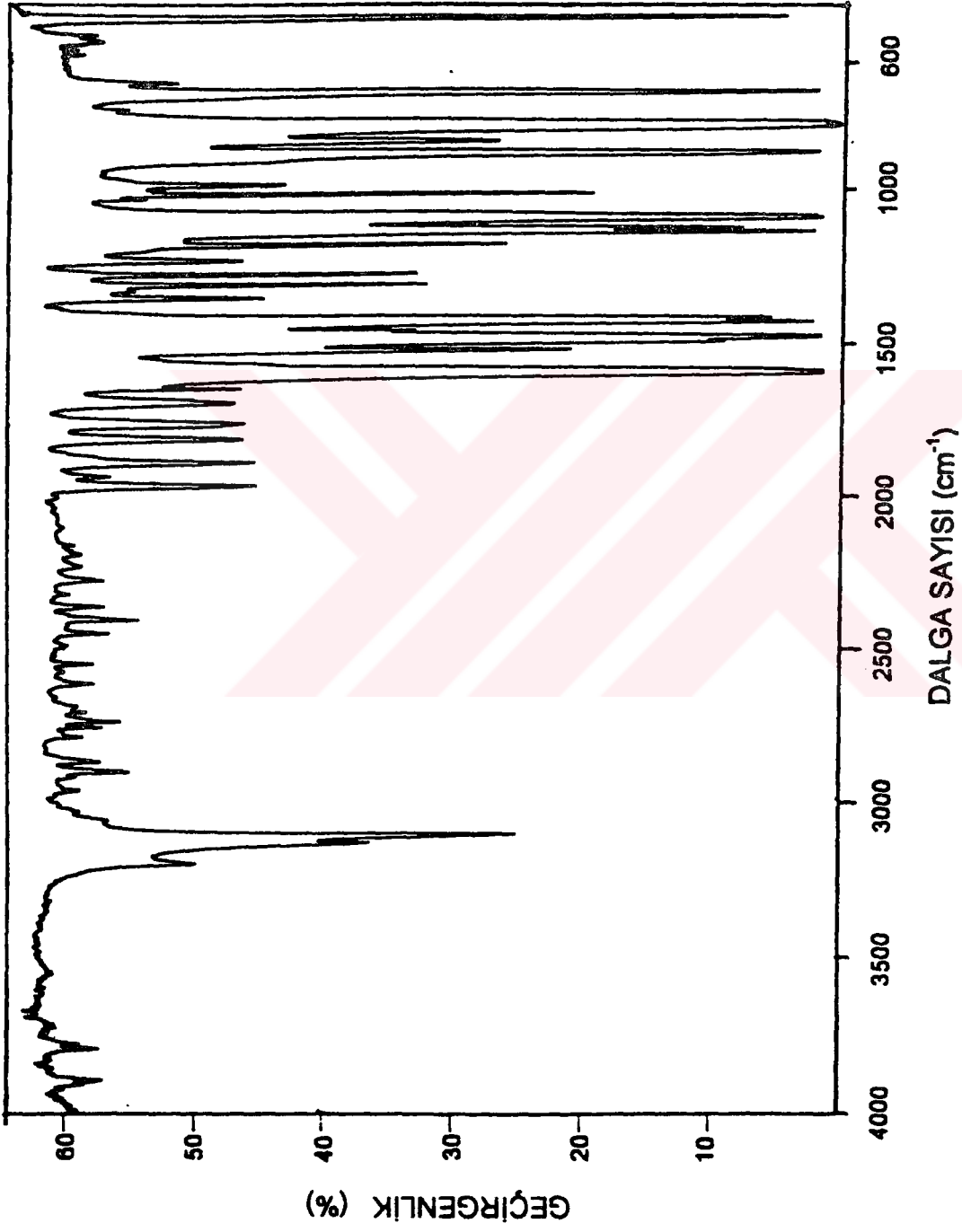
Şekil 5.2 1,10-diaminodekan (dadn) molekülünün infrared spektrumu
(CCl₄ içinde)



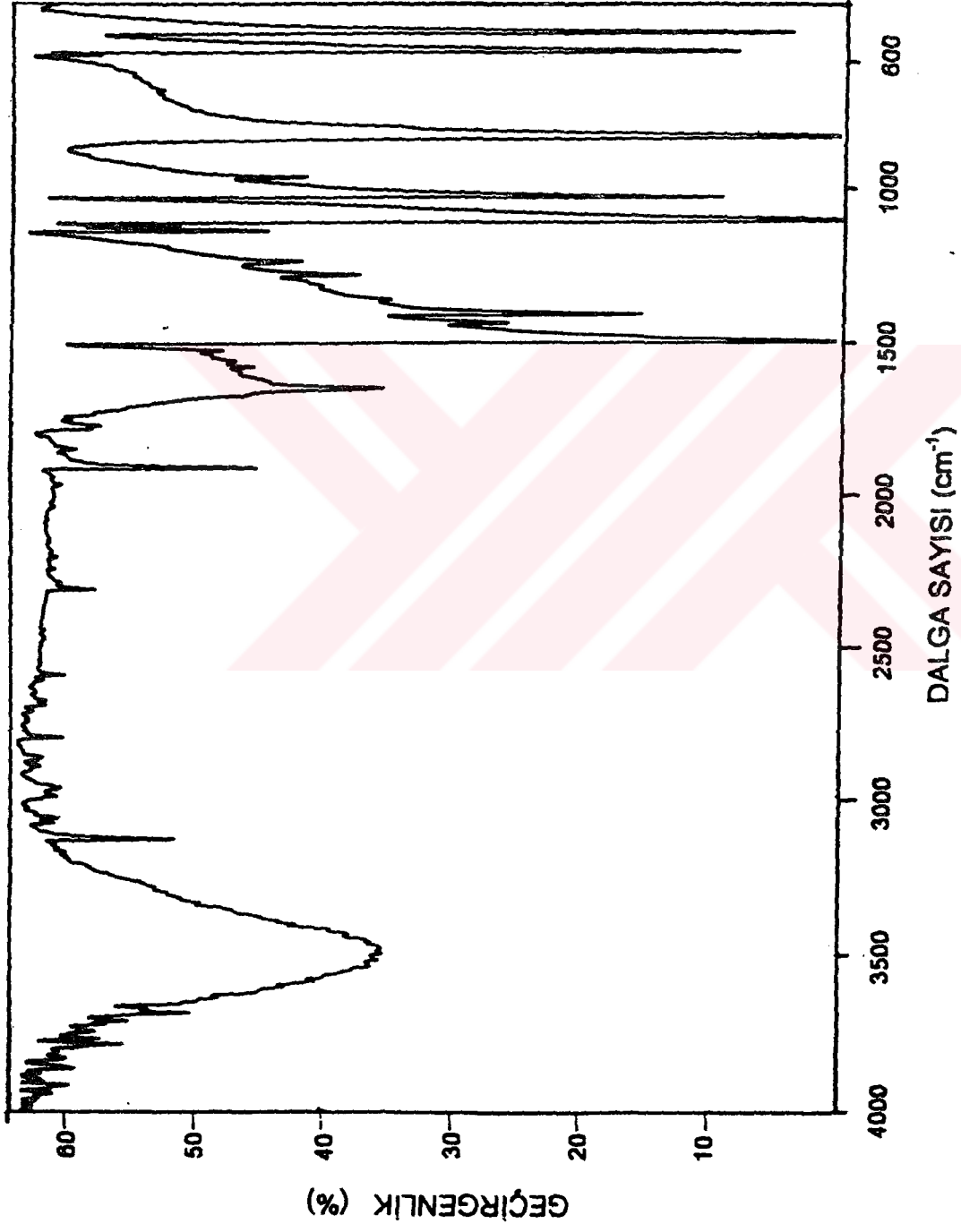
Şekil 5.3 Klorobenzen molekülünün infrared spektrumu



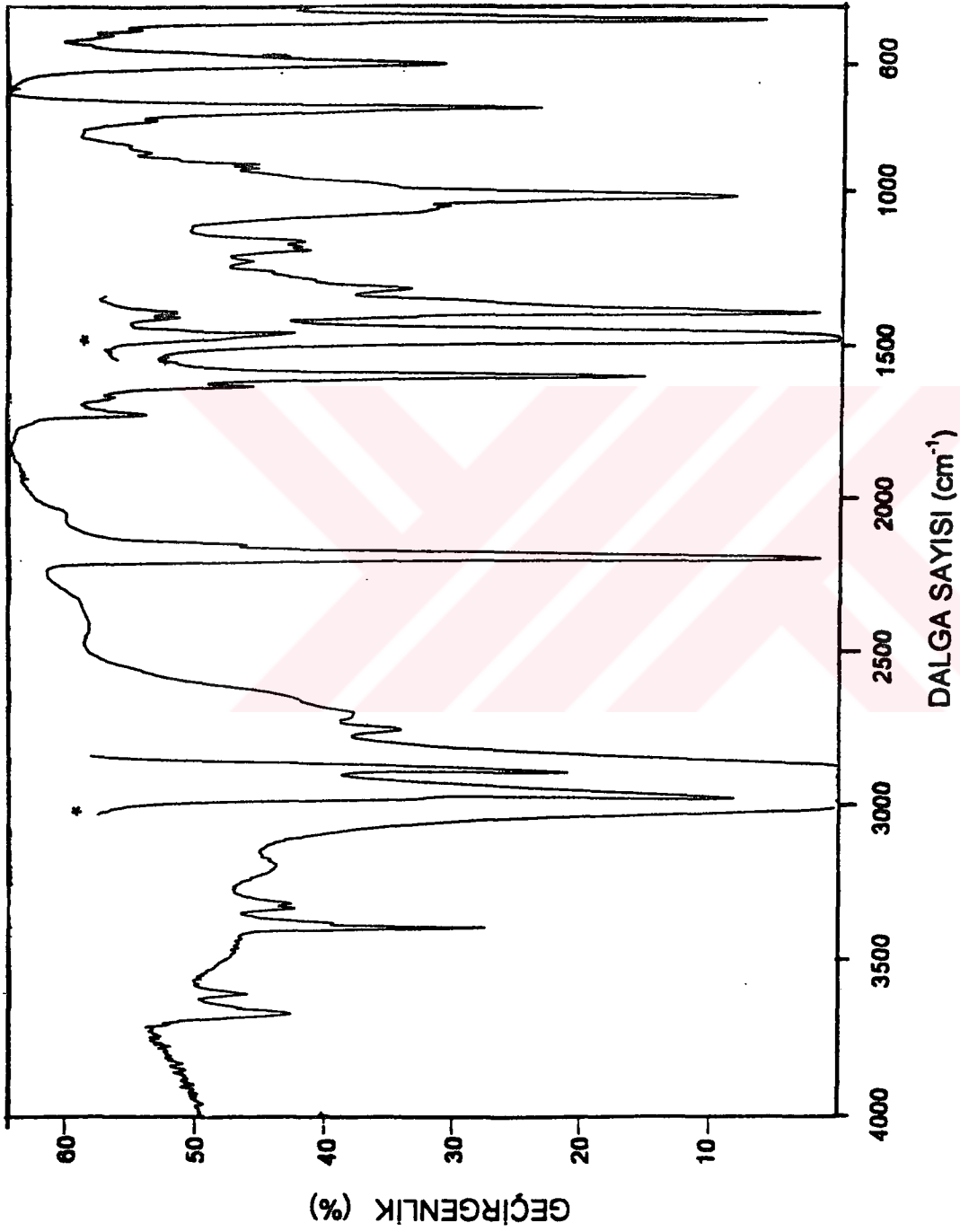
Şekil 5.4 1,2-diklorobenzen molekülünün infrared spektrumu



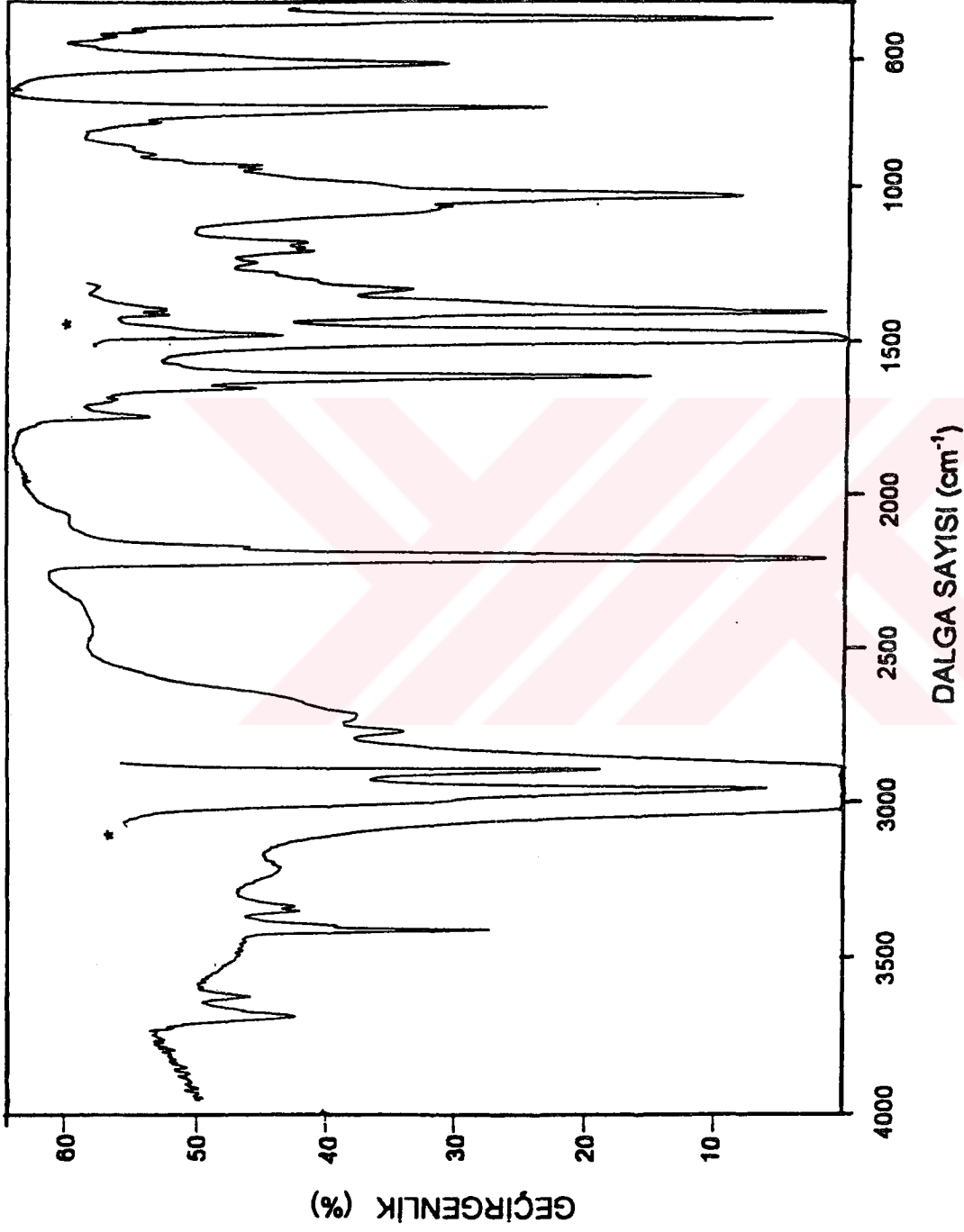
Şekil 5.5 1,3-diklorobenzen molekölünün infrared spektrumu



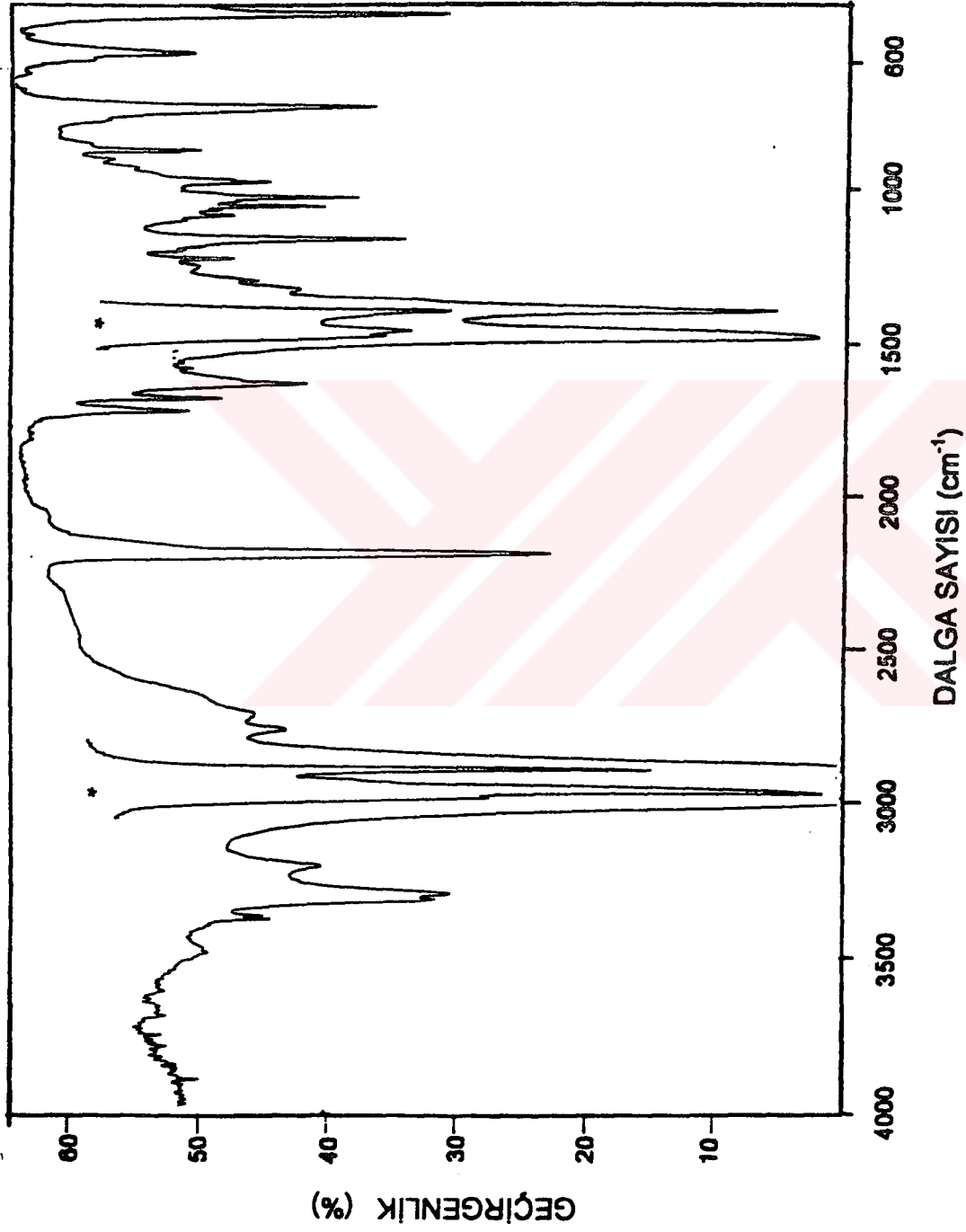
Şekil 5.6 1,4-diklorobenzen molekölünün infrared spektrumu



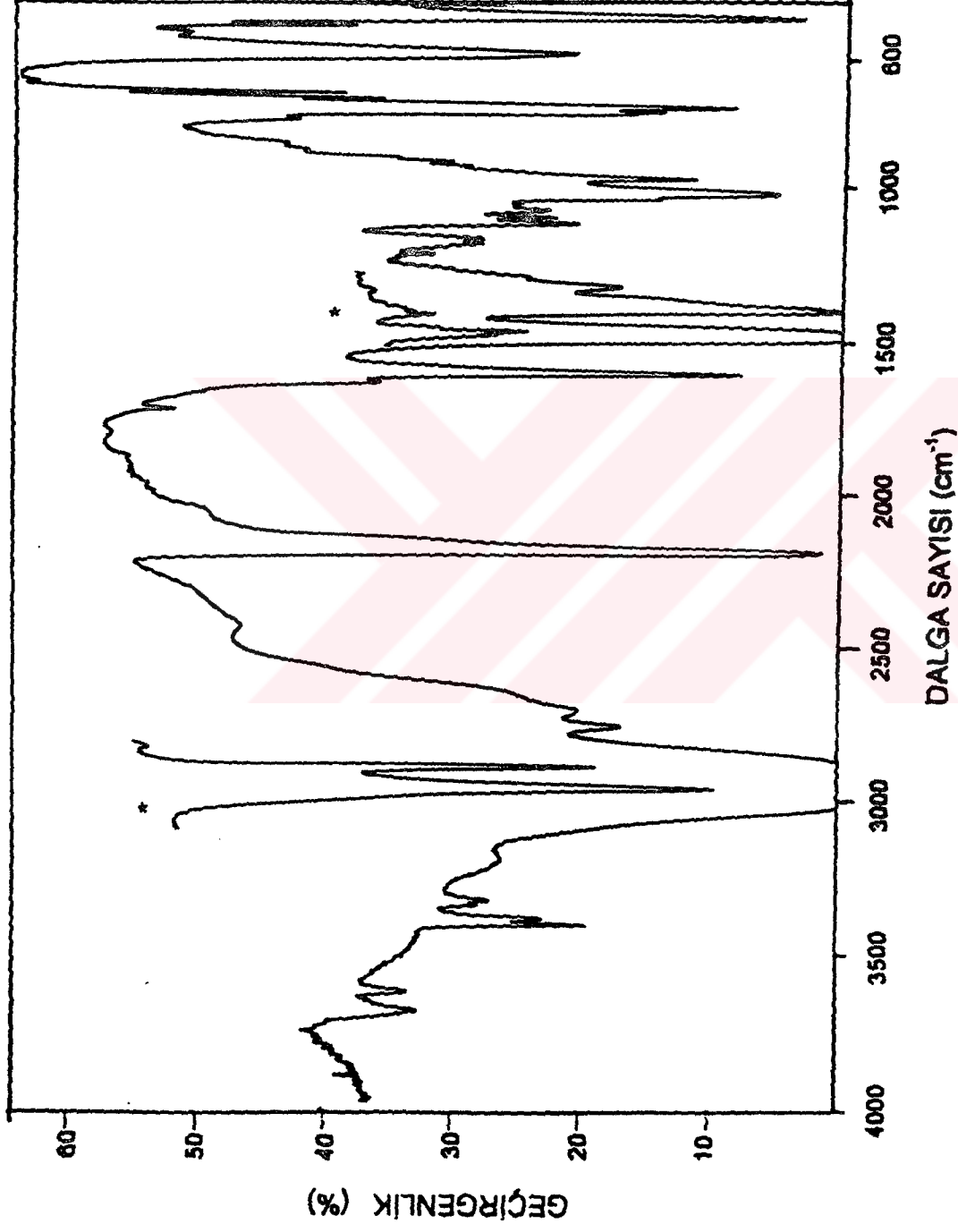
Şekil 5.7 Co(dadn)Ni(CN)₄ konak bileşiğinin infrared spektrumu
(nujol içerisinde) * KBr disk tekniği ile



Şekil 5.8 Ni(dadn)Ni(CN)₄ konak bileşiğinin infrared spektrumu
(nujol içerisinde) * KBr disk tekniği ile



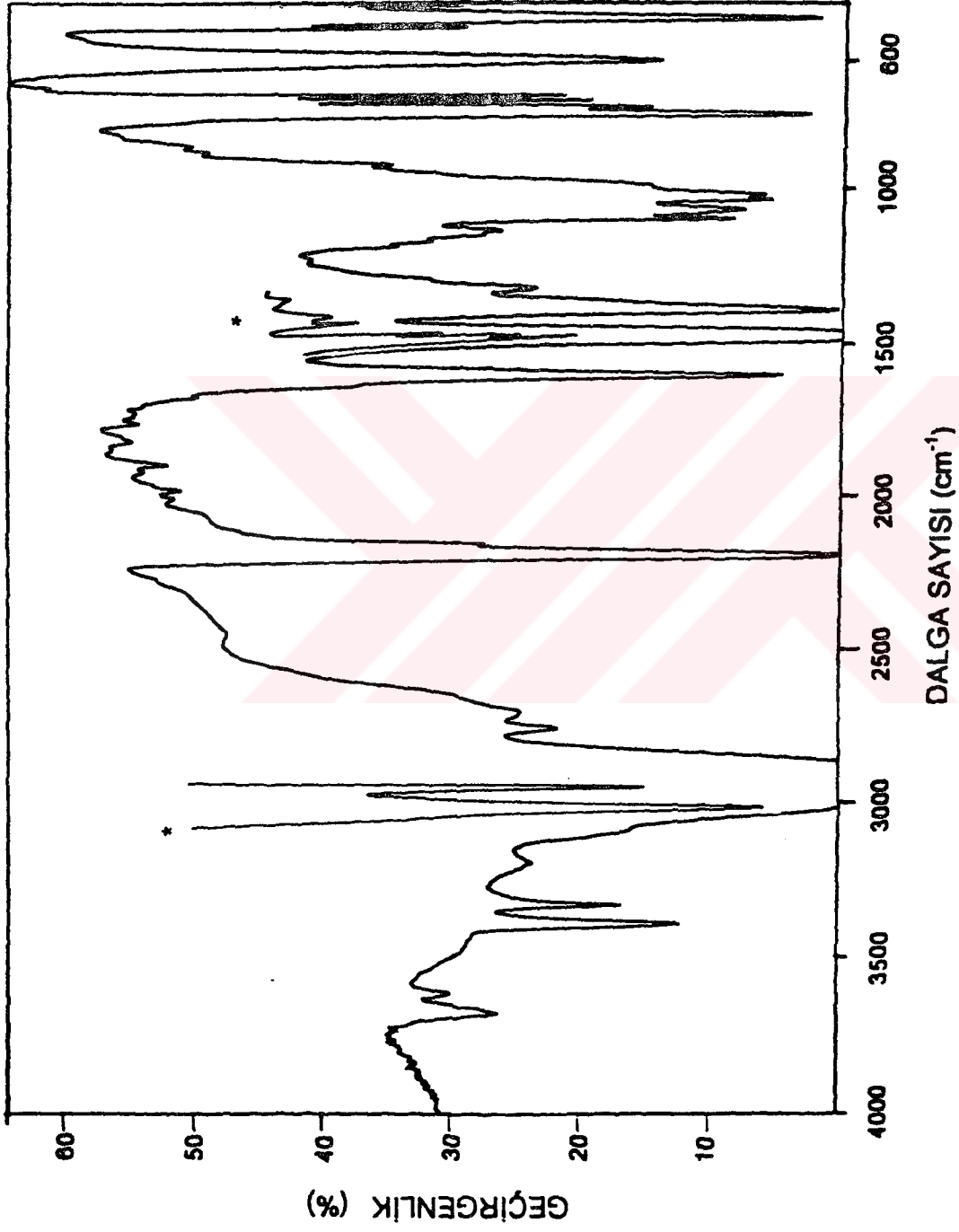
Şekil 5.9 Cd(dadn)Ni(CN)₄ konak bileşiğinin infrared spektrumu
(nujol içerisinde) * KBr disk tekniği ile



Şekil 5.10 Co(dadn)Ni(CN)₄.1.5 klorobenzen konak-konuk bileşiğinin

infrared spektrumu (nujol içerisinde)

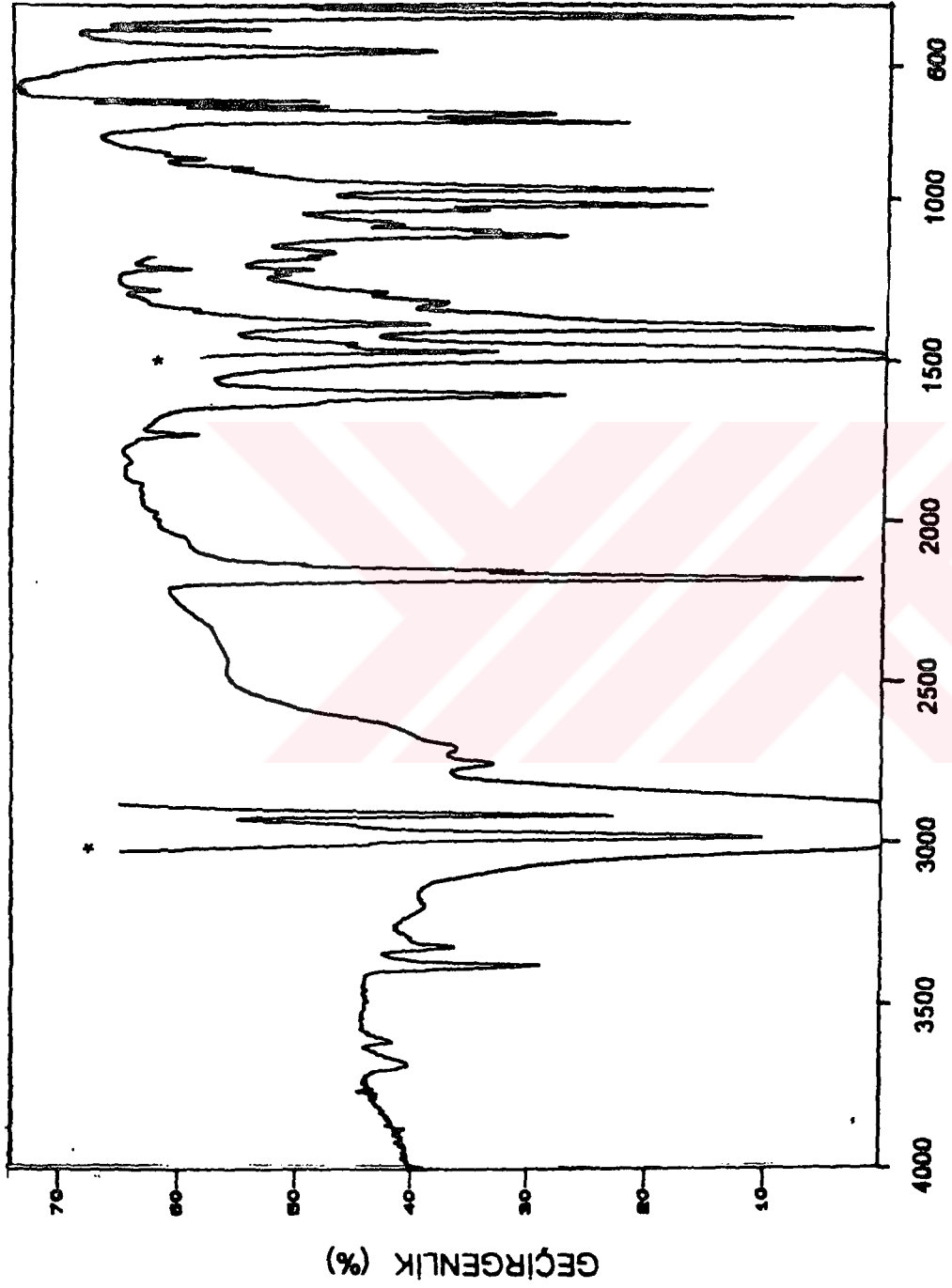
* KBr disk tekniği ile



Şekil 5.11 Ni(dadn)Ni(CN)₄.1.5 klorobenzen konak-konuk bileşiğinin

infrared spektrumu (nujol içerisinde)

* KBr disk tekniği ile

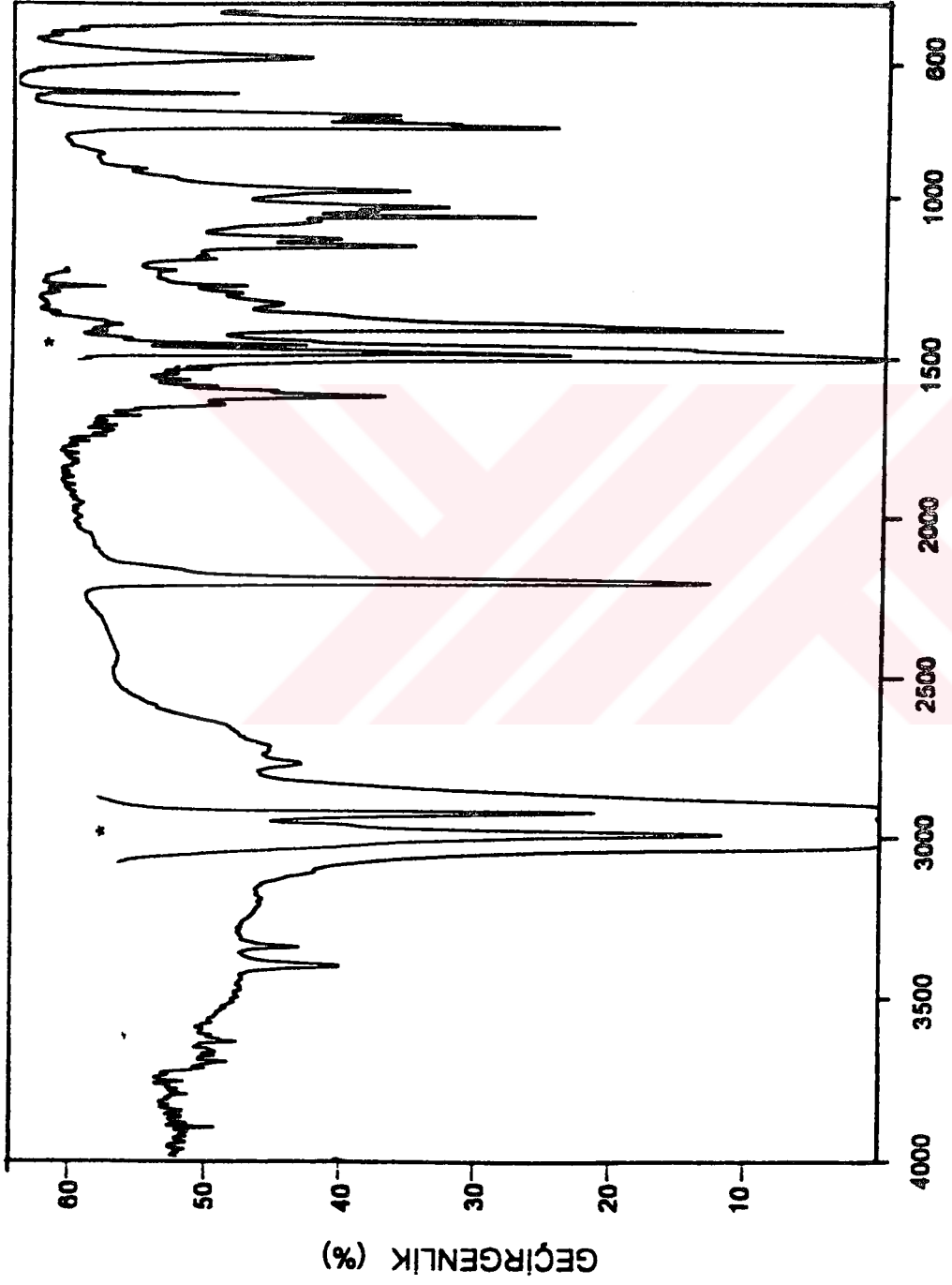


DALGA SAYISI (cm⁻¹)

Şekil 5.12 Cd(dadn)Ni(CN)₄ 1.5 klorobenzen konak-konuk bileşiğinin

infrared spektrumu (nujol içerisinde)

* KBr disk tekniği ile

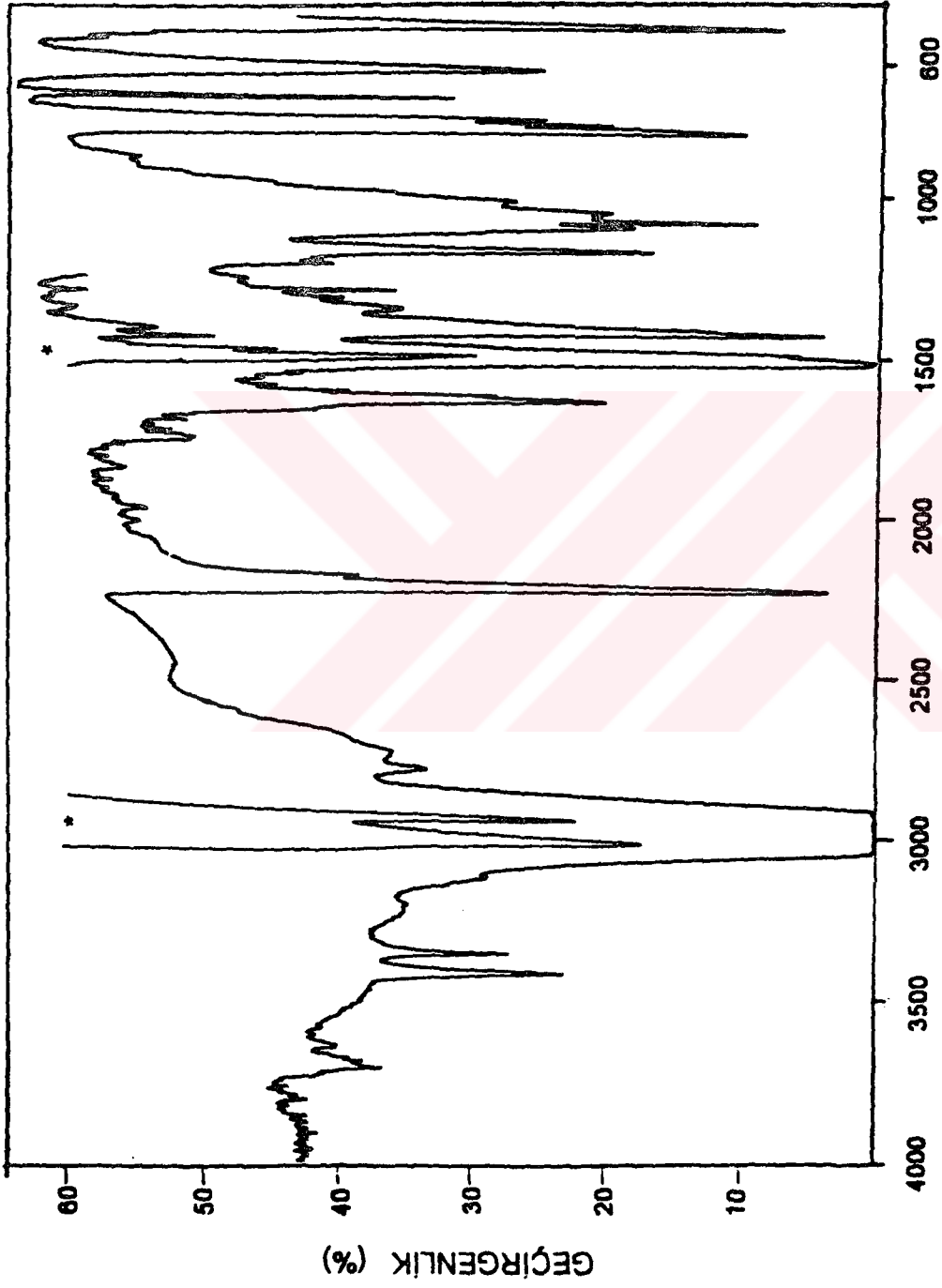


DALGA SAYISI (cm⁻¹)

Şekil 5.13 Co(dadn)Ni(CN)₄.1.5 1,2-diklorobenzen konak-konuk bileşiğinin

infrared spektrumu (nujol içerisinde)

* KBr disk tekniği ile

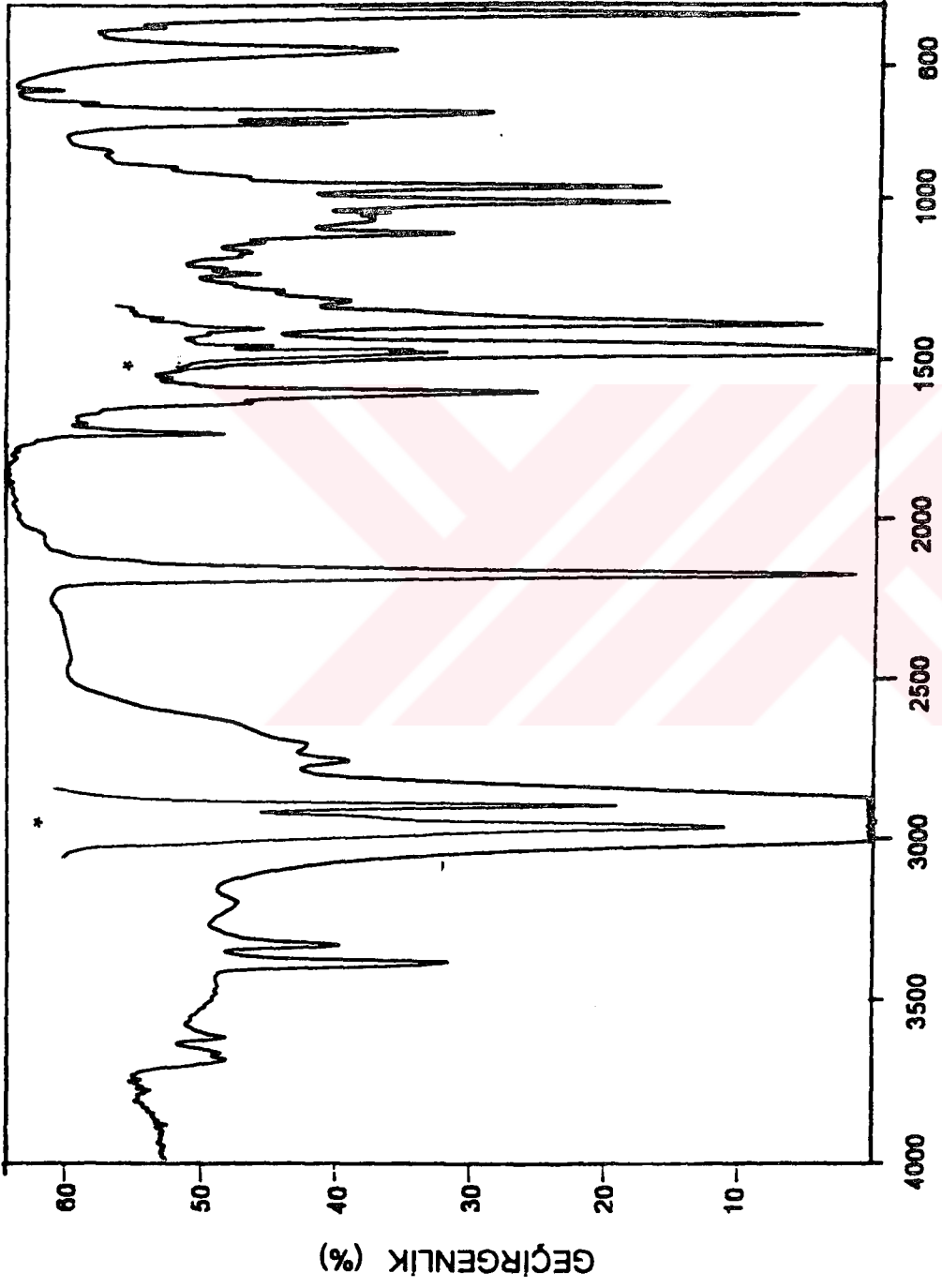


DALGA SAYISI (cm⁻¹)

Şekil 5.14 Ni(dadn)Ni(CN)₄.1.5 1,2-diklorobenzen konak-konuk bileşiğinin

infrared spektrumu (nujol içerisinde)

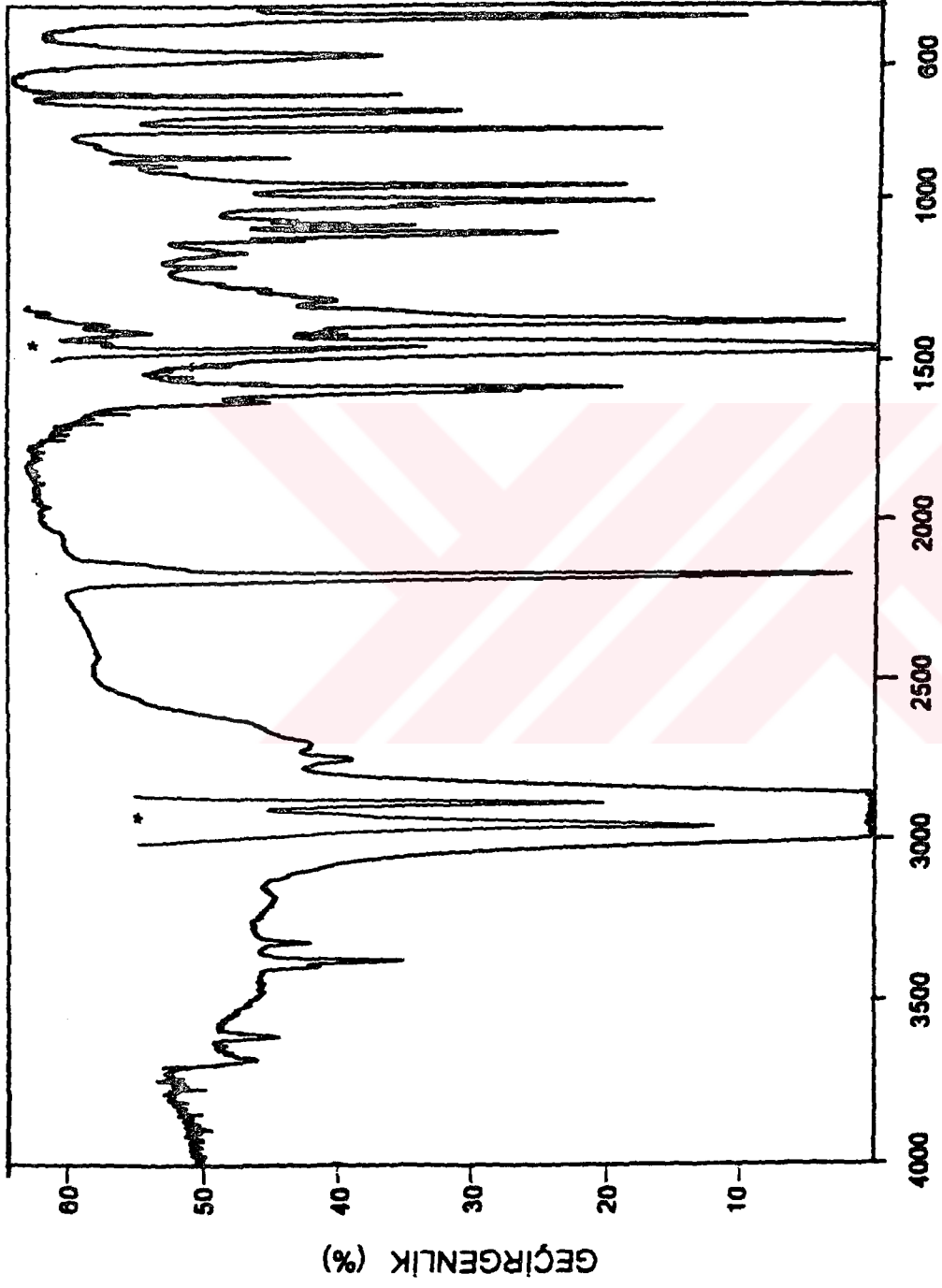
* KBr disk tekniği ile



Şekil 5.15 Cd(dadn)Ni(CN)₄.1.5 1,2-diklorobenzen konak-konuk bileşiğinin

infrared spektrumu (nujol içerisinde)

* KBr disk tekniği ile

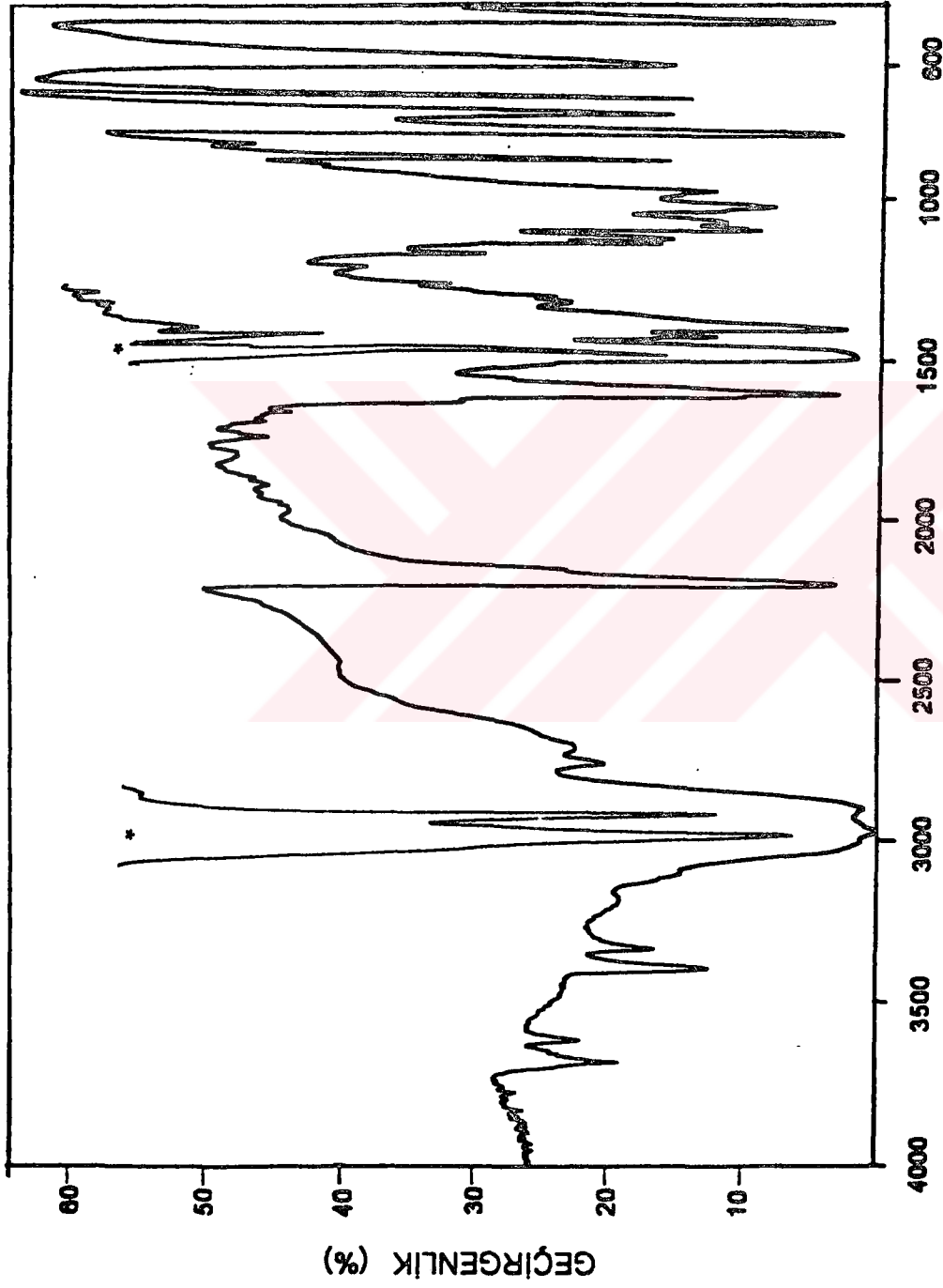


DALGA SAYISI (cm⁻¹)

Şekil 5.16 Co(dadn)Ni(CN)₄ 1,5 1,3-diklorobenzen konak-konuk bileşiğinin

infrared spektrumu (nujol içerisinde)

* KBr disk tekniği ile

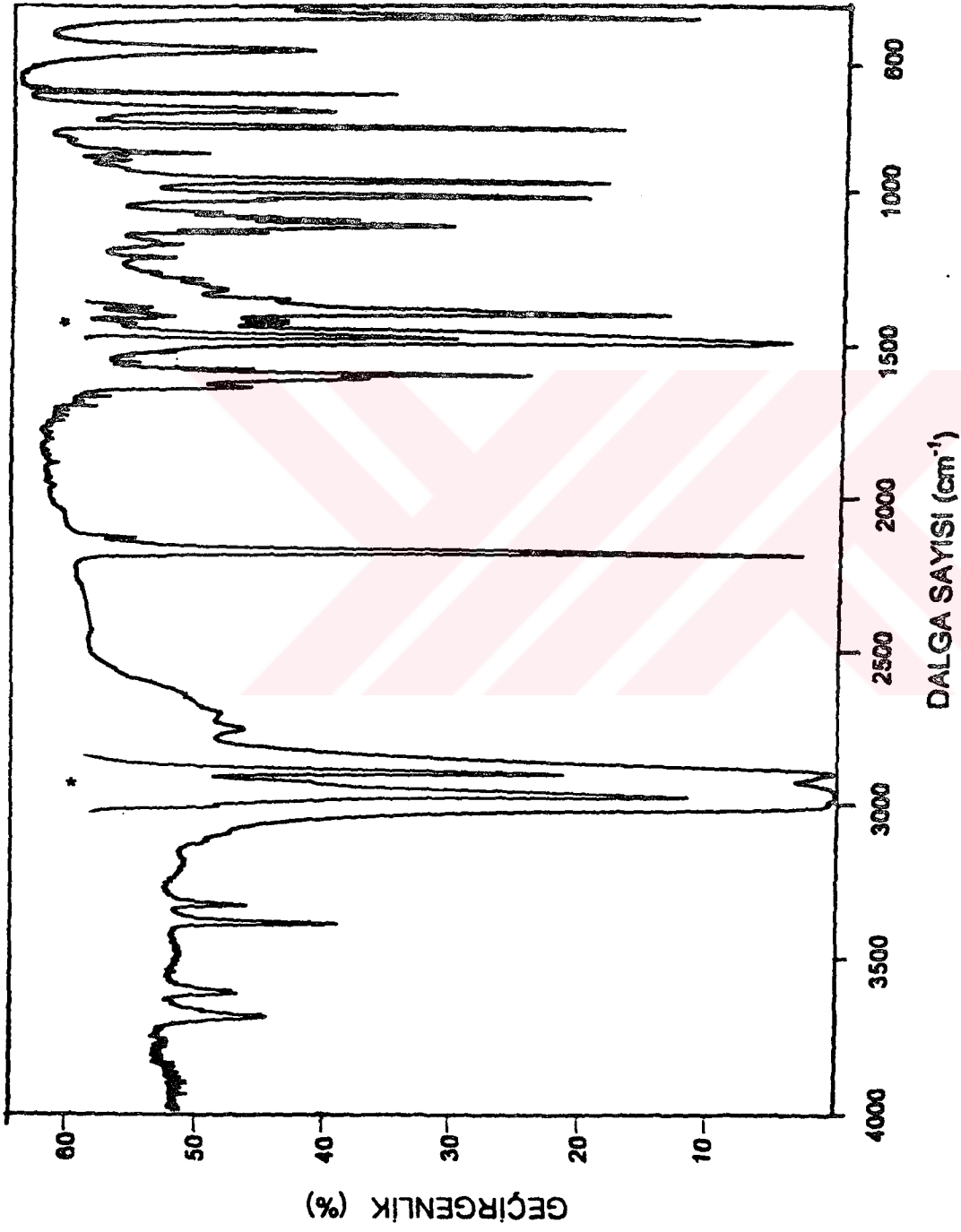


DALGA SAYISI (cm⁻¹)

Şekil 5.17 Ni(dadn)Ni(CN)₄ 1.5 1,3-diklorobenzen konak-konuk bileşiğinin

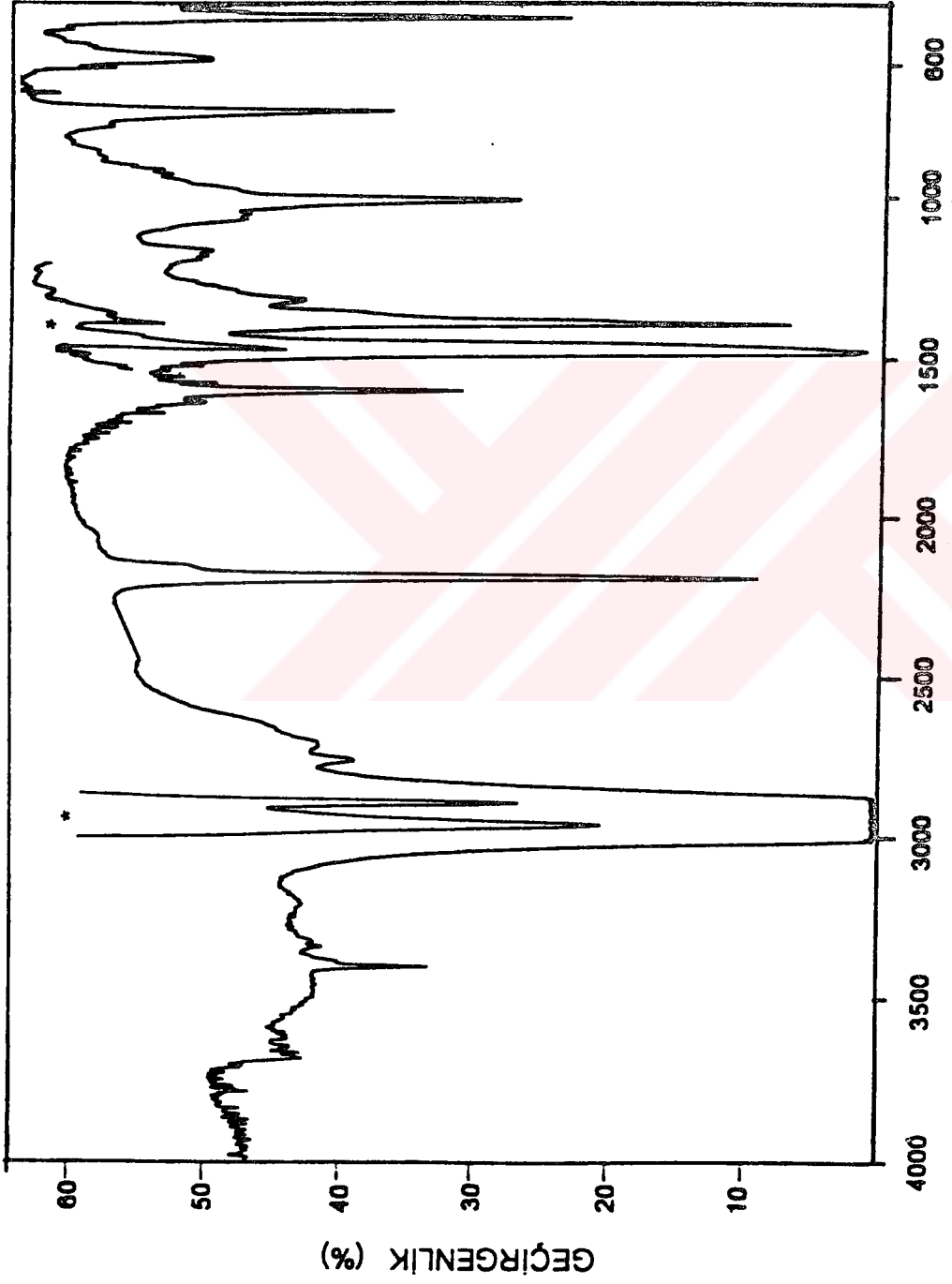
infrared spektrumu (nujol içerisinde)

* KBr disk tekniği ile



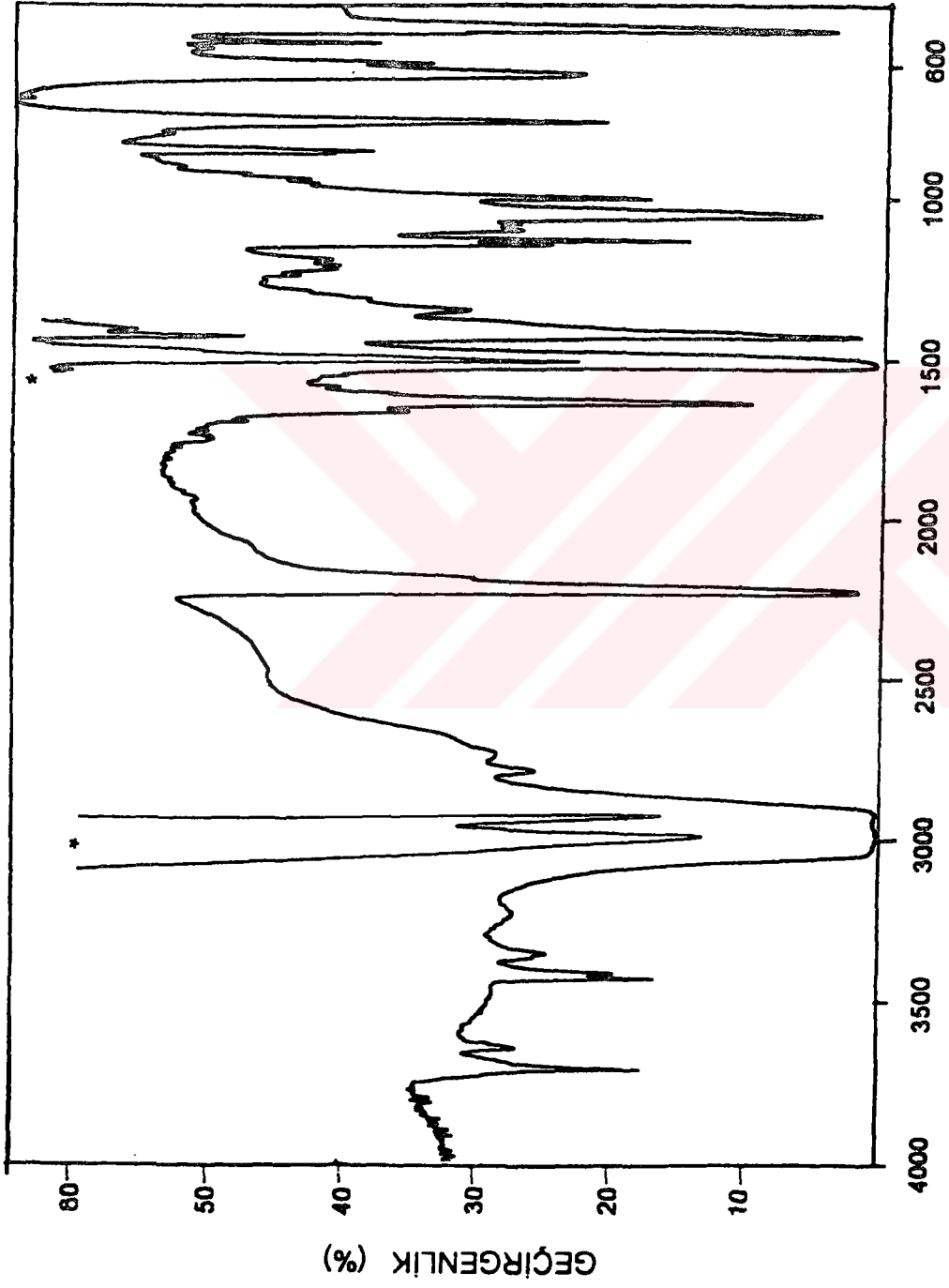
Şekil 5.18 Cd(dadn)Ni(CN)₄ 1.5 1,3-diklorobenzen konak-konuk bileşiğinin infrared spektrumu (nujol içerisinde)

* KBr disk tekniği ile



Şekil 5.19 Co(dadn)Ni(CN)₄.1.5 1,4-diklorobenzen konak-konuk bileşiğinin
infrared spektrumu (nujol içerisinde)

* KBr disk tekniği ile

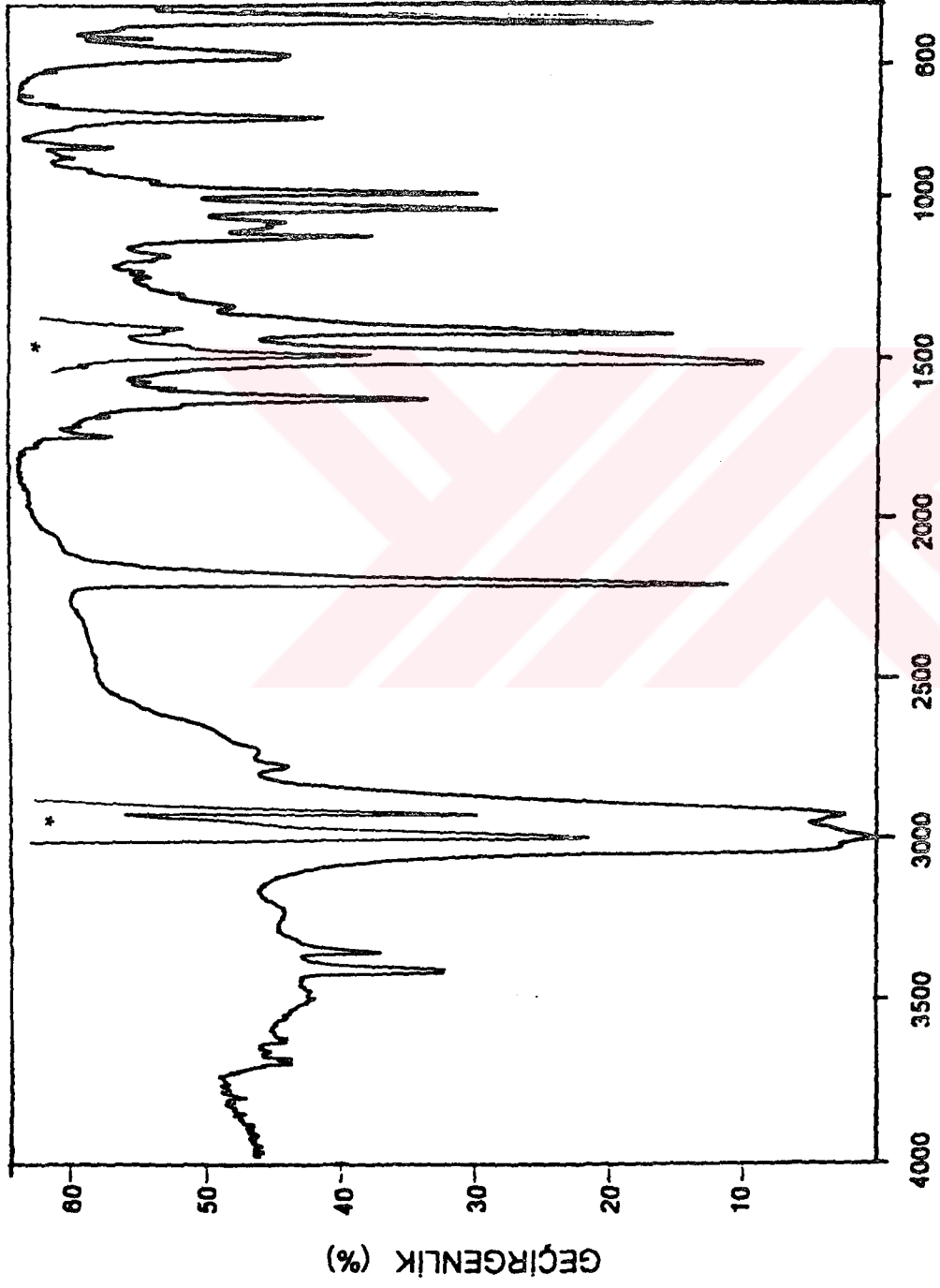


DALGA SAYISI (cm⁻¹)

Şekil 5.20 Ni(dadn)Ni(CN)₄.1.5 1,4-diklorobenzen konak-konuk bileşiğinin

infrared spektrumu (nujol içerisinde)

* KBr disk tekniği ile



Şekil 5.21 Cd(dadn)Ni(CN)₄ 1,4-diklorobenzen konak-konuk bileşiğinin
infrared spektrumu (nujol içerisinde)

* KBr disk tekniği ile

izelge 5.1 M-dadn-Ni-G (M=Co, Ni or Cd, G=klorobenzen, 1,2-, 1,3-, 1,4-diklorobenzen) konak-konuk ve konak bileşiklerindeki 1,10-diaminodekan molekülünün titreşim dalga sayıları (cm^{-1}).

İzleme	Katı	1,10-dadn, KBr disk	1,10-dadn, CCL ₄ içinde	Co-Ni, Cl-Bz	Ni-Ni, Cl-Bz	Cd-Ni, Cl-Bz	Co-Ni, 3Cl-Bz	Ni-Ni, 3Cl-Bz	Cd-Ni, 3Cl-Bz	Co-Ni, 4Cl-Bz	Ni-Ni, 4Cl-Bz	Co-Ni, 4Cl-Bz	Ni-Ni, 4Cl-Bz	Cd-Ni
$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$	3330s	3330s	3392s	3350s	3355s	3356s	3347s	3354s	3350s	3383s	3385s	3384s	3386s	3337s
$\nu_{\text{t}}(\text{NH}_2)$	3248m	3280m	3335s	3282m	3284m	3285m	3289m	3286m	3282m	3287m	3280m	3280m	3287m	3278m
$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	-	2919vs	2927vs	2926vs	2923vs	2922vs	2925vs	2923vs	2925vs	2923vs	2923vs	2923vs	2921vs	2918vs
$\nu_{\text{t}}(\text{CH}_2)$	-	2850vs	2854vs	2850vs	2852vs	2852vs	2852vs	2852vs	2852vs	2851vs	2851vs	2851vs	2851vs	2850vs
$\delta(\text{NH}_2)$	1608s	1605s	1611s	1583s	1587vs	1586s	1586s	1587m	1587m	1583m	1583m	1583m	1583m	1586m
$\delta(\text{CH}_2)$	1481s	1483s	1487s	1488s	1485s	1485s	1470s	1470s	1470s	1487s	1488s	1486s	1486s	1487s
$\delta(\text{CH}_2)$	1435w,sh	1437w	1443m,sh	1445w	1436w	1435w	1438w	1438w	1438w	1437w	1437w	1440w	1440w	1439w
$\rho_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	-	1391m	1388m	1383w	1375w	1379w	1386w	1386w	1383w	1366w	1364w	1366w	1366w	1385w
$\rho_{\text{t}}(\text{CH}_2)$	-	1345w	1369w	1357w	1355w	1355w	1352w	1354w	1354w	1354w	1354w	1353w	1353w	1353w
$\rho_{\text{t}}(\text{CH}_2)$	1330m	1319w	1319w	1336w	1336w	1336w	1342w	1343w	1334w,sh	1339w	1339w	1341w	1338w	1339w
$\rho_{\text{t}}(\text{NH}_2)$	1308w	1302w	1302w	1305w	1304w	1306w	1305w	1307w	1306w	1304w	1305w	1305w	1304w	1309w
$\nu(\text{CN})$	1096s	1092m	1093w,sh	1102m	1120m	1101s	1123w	1108m	1122s	1088m	1090w	1089m,sh	1089w	1088m
$\nu(\text{CN})$	1058s	1058s	1049s	1058m	1052m	1057m,sh	1081m	1055m	1058m	1055m	1058m	1055m	1059m	1088m
$\rho_{\text{t}}(\text{NH}_2)$	1032w,sh	1024w	1017w	1019w,sh	1020w	1020w	1018m	1018w,sh	1014w	1038m	1038m	1040m	1039m	1041m
$\rho_{\text{t}}(\text{CH}_2)$	982s	1008s	982w	1000s	1005m	1001s	1004s	1006s	1001s	998m	1005m	998s	1004s	1011s
$\rho_{\text{t}}(\text{CH}_2)$	818m	818m	835m,br	-	-	-	828w	828w	828w	824w	824w	824w	847w	841w
$\rho_{\text{t}}(\text{CH}_2)$	732m	732m	732w	739w	733w	739wm	725w	730w	730w	739w	739w	739w	733w	733w

Giorgini ve arkadaşları, 1983 v=çok, s=şiddetli, m=orta, w=zayıf ve sh=omuz

bağlanmasından dolayı ardışık CH₂ gruplarının bandları tarafından oluşturulan indüktif etki veya konuk moleküllerin (klorobenzen, 1,2- , 1,3- , 1,4-diklorobenzen) π elektronları ile dadn molekülünün hidrojen atomları arasındaki zayıf hidrojen bağı sebep olmuştur denilebilir. Bu kaymalar, daha önce diamin moleküller ile çalışılan Hofmann tipi konak-konuk bileşiklerinde de gözlenmiştir (Kasap ve arkadaşları., 1997; Kasap ve Özçelik, 1997; Kasap ve Özbay, 1997; Kasap ve arkadaşları., 1997; Kasap ve arkadaşları., 1997; Sağlam ve arkadaşları., 1999; Sertbakan ve arkadaşları., 1999).

1,10-diaminodekan molekülünün N – H gerilme bölgesinde 3392 cm⁻¹ ve 3329 cm⁻¹ 'de gözlenen bandlardan ilki, NH₂ grubunun asimetric gerilme titreşimi, ikincisi ise yine NH₂ grubunun simetric gerilme titreşimidir. Bu iki titreşim elde ettiğimiz konak-konuk ve konak bileşiklerinin infrared spektrumlarının hepsinde düşük frekans bölgesinde gözlenmiştir. Düşük frekansa olan bu kaymaların sebebi, dadn molekülünün azot uçlarından M metallerine bağlanmasıyla oluşan indüktif etki sonucunda, N – H bağının kuvvet sabitinin azalmasıdır (Gutmann, 1976). Konak-konuk bileşiklerindeki bu kaymaya, bir de ligand molekülü ile konuk moleküller arasındaki zayıf hidrojen bağı da katkıda bulunmuştur. NH₂ gerilme titreşimlerinin iki tane gözlenmesi dadn ligand molekülünün M metale, azot uçlarından bağlandığının bir göstergesidir. Elde edilen konak-konuk ve konak bileşiklerinde, dadn molekülünün NH₂ grubuna ait $\delta(\text{NH}_2)$ açılı bükülme ve $\rho_w(\text{NH}_2)$ dalgalanma titreşimlerinin frekanslarında da kaymalar gözlenmiştir. Sözü edilen bu titreşimlerin frekansları serbest dadn molekülünde sırasıyla 1610 cm⁻¹ 'de şiddetli ve 1016 cm⁻¹ 'de çok zayıf bandlar şeklinde ortaya çıkmıştır. Bu titreşimlerden ilki düşük frekans bölgesine, ikincisi ise yüksek frekans bölgesine kaydığı gözlenmiştir. Bu kaymalar da aynı sebeplere bağlanabilir.

Diamin moleküllerin spektrumlarında 2930 – 2840 cm⁻¹ bölgesinde gözlenen $\nu(\text{CH})$ gerilme titreşimleri, dadn molekülünün CCl₄ içerisinde spektrumunda 2927 cm⁻¹ ve 2854 cm⁻¹ 'de şiddetli bandlar şeklinde gözlenmişlerdir. Elde

ettiğimiz konak-konuk ve konak bileşiklerinin infrared spektrumlarında ise bu bandlar düşük frekansa kaymış olarak gözlemlendi. Bu kaymalar da, yukarıda açıklanmaya çalışıldığı gibi dadn molekülünün M metallerine bağlanmasıyla oluşan indüktif etki sebebiyledir.

İnfrared spektrumlarında $1400 - 700 \text{ cm}^{-1}$ bölgesinde gözlenen diğer bandlar, moleküllerin iskelet titreşimleri olarak bilinir. dadn molekülünün iskelet titreşimleri de sözü edilen bu bölgede işaretlenmiştir (Kasap ve arkadaşları., 1997). Hazırladığımız konak-konuk ve konak bileşiklerindeki dadn molekülüne ait iskelet titreşimleri ise spektrumlarda küçük kaymalarla gözlenmiştir. Küçük de olsa bu kaymaların nedeni, dadn molekülünün M metaline azot ucundan bağlanması sonucu oluşan indüktif etkidir (Gutmann, 1976).

5.1.2. $[M-Ni(CN)_4]_{\infty}$ polimerik yapı titreşimleri

1,10-diaminodekan molekülü ile elde ettiğimiz $M(dadn)Ni(CN)_4 \cdot 1.5G$ ($M=Co$, Ni veya Cd ; $G=$ klorobenzen, 1,2- , 1,3- ,1,4-diklorobenzen) konak-konuk ve $M(dadn)Ni(CN)_4$ ($M=Co$, Ni veya Cd) konak bileşiklerinin infrared spektrumlarında gözlenen $Ni(CN)_4^{2-}$ iyonunun titreşimleri simetri türleri ve titreşim dalga sayılarına göre Çizelge 5.2'de verilmiştir.

Serbest $Ni(CN)_4^{2-}$ iyonu D_{4h} simetrisinde olup, 21 tane olan temel titreşim modundan $2A_{2u}$ ve $4E_u$ olmak üzere altı tanesi infrared aktiftir.

Hofmann-tipi konak-konuk bileşikleri üzerine yapılan daha önceki çalışmalarda (Akyüz ve arkadaşları., 1973; Akyüz, 1980; Akyüz ve arkadaşları., 1982; Kantarcı, 1983; Ağustoslu ve arkadaşları., 1984; Ağustoslu ve Akyüz, 1984; Sungur ve arkadaşları., 1987; Kasap ve arkadaşları., 1997,1997,1997; Kasap ve Özbay, 1997; Kasap ve Özçelik, 1997; Sağlam ve arkadaşları., 1999; Sertbakan ve arkadaşları., 1999) olduğu

gibi $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ iyonuna ait E_u simetri türündeki $\nu_8(\text{CN})$ C – N gerilme titreşim bandı, karakteristik band olarak işaretlenmiştir. Yaptığımız çalışmada bu bandı tartışırken, $\text{Na}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ molekülünün $\nu_8(\text{CN})$ C – N gerilme titreşim frekansı ile elde ettiğimiz bileşiklerdeki $\nu_8(\text{CN})$ C – N gerilme titreşim frekansını karşılaştırdık. $\text{Na}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ molekülünde söz konusu bu band 2132 cm^{-1} 'de gözlenirken (McCullough ve arkadaşları., 1960), konak-konuk ve konak bileşiklerimizde ortalama 25 cm^{-1} yüksek frekansa kayarak çok şiddetli bir band olarak gözlenmiştir. Benzer kaymalar, önceki Hofmann-tipi konak-konuk bileşiklerinde de gözlenmiştir. Yüksek frekansa olan bu kayma, CN grubunun, M metale azot ucundan bağlanması ve bunun sonucu olarak $\text{C} \equiv \text{N}$ bağındaki mekanik çiftlenim nedeniyle (Akyüz ve arkadaşları., 1973; Kasap ve arkadaşları., 1997; Kasap ve Özbay, 1997).

$\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ iyonunun $\nu_{10} \delta(\text{Ni-C-N})$ Ni-C-N açılı bükülme titreşimini, McCullough ve arkadaşları $\text{Na}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ yapısında 433 ve 421 cm^{-1} de birer band olarak işaretlemişlerdir. Elde edilen kona-konuk ve konak bileşiklerinde bu titreşime ait bandlar yüksek frekans bölgesine kaymış olarak gözlenmiştir. Bu bandın yüksek frekansa kayması CN grubunun, M metale azot ucundan bağlanması demektir. Yani bu bandın yüksek frekansa kayması Hofmann-dadn konak-konuk yapının oluştuğunun bir göstergesidir.

Hazırlanan konak-konuk ve konak bileşiklerindeki $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ iyonuna ait titreşim bandları, McCullough ve arkadaşlarının 1960 yılında yaptıkları çalışma (McCullough ve arkadaşları., 1960) ve Kasap ve arkadaşlarının dadn ligand molekülü ile yaptıkları $\text{M}(\text{dadn})\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 1.5\text{Bz}$ ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$ veya Cd)(Kasap ve arkadaşları., 1997) çalışma ile karşılaştırılmıştır. $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ iyonunun karakteristik bandı olan $\nu_8(\text{CN})$ gerilme titreşim bandının hazırladığımız konak-konuk ve konak bileşiklerinde yüksek frekans bölgesine kayması, $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ iyonlarının, azot uçlarından M metallerine kare düzlemsel olarak bağlanarak, $[\text{M-Ni}(\text{CN})_4]_\infty$ polimerik tabakalarını oluşturduklarının bir göstergesidir.

Çizelge 5.2. M-dadn-Ni-G (M=Co, Ni or Cd, G=klorobenzen, 1,2-, 1,3-, 1,4-diklorobenzen) konak-konuk ve M-dadn-Ni konak bileşiklerindeki $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ iyonunun titreşim dalga sayıları (cm^{-1})

İşaretleme ^a	$\text{Na}_2\text{Ni}(\text{CN})_4^a$	Co-Ni- Cl-Bz	Ni-Ni- Cl-Bz	Cd-Ni- Cl-Bz	Co-Ni- 2Cl-Bz	Ni-Ni- 2Cl-Bz	Cd-Ni- 2Cl-Bz	Co-Ni- 3Cl-Bz	Ni-Ni- 3Cl-Bz
$\nu_8, \nu(\text{C-N}), E_u$	2132	2158vs	2167vs	2148vs	2158vs	2168vs	2149vs	2156vs	2163vs
$\nu_8, \nu(\text{C-N}), E_u$	2128	-	2127	2130	2127	2129	2128	2130	2127
$\nu^{13}(\text{C-N}), A_{2u}$	2087	2049vw	2056vw	2042vw	2050vw	2050vw	2050vw	2042vw	2040vw
$\nu_9, \nu(\text{Ni-C}), E_u$	543	500vw	500vw	498vw	487vw	487vw	489vw	532vw	526vw
$\nu_{12}, \pi(\text{Ni-C-N}), A_{2u}$	448	455vw	453vw	445vw	453vw	457vw	445vw	452vw	456vw
$\nu_{10}, \delta(\text{Ni-C-N}), E_u$	433	437vs	440vs	-	436vs	439vs	-	435vs	437vs
	421	-	-	424vs	-	-	423vs	-	-

İşaretleme ^a	Cd-Ni- 3Cl-Bz	Co-Ni- 4Cl-Bz	Ni-Ni- 4Cl-Bz	Cd-Ni- 4Cl-Bz	Co-Ni- 2161vs	Ni-Ni- 2168vs	Cd-Ni- 2159vs
$\nu_8, \nu(\text{C-N}), E_u$	2148vs	2162vs	2166vs	2148vs	2161vs	2168vs	2159vs
$\nu_8, \nu(\text{C-N}), E_u$	-	2127	2131	2128	2123sh	2129sh	2130sh
$\nu^{13}(\text{C-N}), A_{2u}$	2046vw	2040vw	2038vw	2046vw	2032vw	2039vw	2036vw
$\nu_9, \nu(\text{Ni-C}), E_u$	522vw	539vw	538vw	515vw	523w	529vw	498w
$\nu_{12}, \pi(\text{Ni-C-N}), A_{2u}$	434vw	455vw	455vw	444vw	472vw	457w,sh	470vw
$\nu_{10}, \delta(\text{Ni-C-N}), E_u$	-	437vs	439vs	-	438vs	441vs	-
	424vs	-	-	422vs	-	-	427vs

McCullough ve arkadaşları, 1960. v=çok, s=şiddetli, m=orta, w=zayıf ve sh=omuz.

5.1.3. Konuk moleküllerin titreşimleri

Çalışmamızın bu kısmında, dadn ligand molekülü kullanılarak elde edilen $M(dadn)Ni(CN)_4 \cdot 1.5G$ ($M=Co, Ni$ veya Cd ; $G=$ klorobenzen, 1,2- , 1,3- ,1,4-diklorobenzen) konak-konuk bileşiklerindeki konuk moleküllerin titreşimleri incelenecektir. Bunun için kullanılan konuk moleküllerin titreşimleri ayrı ayrı incelenmiştir.

5.1.3.1. Konuk klorobenzen molekülünün titreşimleri

Klorobenzen molekülünün temel titreşimleri ve simetri türleri Kesim 3.8.3 'te verilmiştir. C_{2v} simetrisine sahip olan klorobenzen molekülünün infrared aktif olan titreşimlerinin işaretlemeleri, simetri türleri ve titreşim frekansları Çizelge 5.3'te verilmiştir. Bu temel titreşim frekansları Bist ve arkadaşlarının 1970 yılında yaptıkları klorobenzen molekülünün düzlem içi titreşimleri (Bist ve arkadaşları, 1970) ve Jain ve Bist'in 1973 yılında yaptıkları yine klorobenzen molekülünün düzlem dışı çalışmalarından alınmıştır. Bu çalışmalar esas alınarak elde edilen konak-konuk bileşiklerindeki klorobenzen molekülüne ait temel titreşim bandları işaretlenmiştir. Ayrıca elde ettiğimiz konak-konuk Kasap ve Özbay 'ın 1,8-diaminooktan molekülü ile yaptıkları Hofmann-tipi $M(daon)Ni(CN)_4 \cdot G$ ($M=Co, Ni$ veya Cd ; $G=$ benzen, klorobenzen, toluen, p-ksilen, naftalin veya bifenil) (Kasap ve Özbay, 1997) konak-konuk bileşikleri ile karşılaştırmalı olarak Çizelge 5.3 te verilmiştir.

Klorobenzen molekülünün en belirgin ve infrared spektrumundaki en şiddetli banda sahip olan titreşimi, B_1 simetri türündeki (ν_{10}) $\gamma(CH)$ düzlem dışı C – H açılı bükülme titreşimidir. Bu titreşim gaz faz serbest klorobenzen molekülünde 741 cm^{-1} de gözlenmiştir (Jain ve Bist, 1973). Elde ettiğimiz $M(dadn)Ni(CN)_4 \cdot 1.5\text{klorobenzen}$ ($M=Co, Ni$ veya Cd) konak-konuk bileşiklerinde ise bu bandı, sırasıyla 747 cm^{-1} , 747 cm^{-1} ve 748 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Yani bu titreşim, $6 - 7\text{ cm}^{-1}$ yüksek frekansa kaymış olarak

gözlenmiştir. Yüksek frekansa olan bu kayma, klorobenzen molekülünün π elektronlarının, ligand molekülünün hidrojen atomlarıyla yaptıkları zayıf hidrojen bağının etkisiyle olmuştur denilebilir. Benzer kayma, klorobenzen molekülü ile çalışılan $M(\text{daon})\text{Ni}(\text{CN})_4$ klorobenzen ($M=\text{Co}$, Ni veya Cd) 1,8-diaminooktan ligand molekülü Hofmann-tipi konak-konuk bileşiklerinde de (Kasap ve Özbay, 1997) gözlenmiştir. Bu titreşime ait olan bu kayma, benzen molekülünün aynı titreşimindeki kayma ile karşılaştırıldığında benzendeki kaymaya göre daha az olduğu görülmektedir. Bunun sebebi ise, klorobenzen molekülünde, benzendeki bir hidrojen yerine bağlı olan klor atomu olarak verilebilir. Yani klor atomunun hidrojen atomundan daha ağır bir atom olması sebebiyle daha çok elektron çekeceğinden dolayı konuk molekül ile ligand molekül arasındaki $\text{H}\dots\text{klorobenzen}$ şeklindeki hidrojen bağı etkileşmesi daha az olacaktır. Bunun sonucunda da yüksek frekansa kayma daha az olacaktır.

Bu molekülün serbest haldeki infrared spektrumunda A_1 simetri türünde bulunan simetrik $\text{C} - \text{H}$ gerilme titreşimi 3082 cm^{-1} 'de şiddetli bir band olarak gözlenmiştir (Bist ve arkadaşları, 1970). Hazırladığımız bileşiklerde ise bu bandın 13 cm^{-1} düşük frekansa kaydığı gözlenmiştir. Yine B_2 simetri türündeki $\text{C} - \text{C}$ gerilme titreşimi, serbest klorobenzen molekülünün infrared spektrumunda 1598 cm^{-1} 'de şiddetli bir band olarak gözlenirken, bileşiklerimizde 14 cm^{-1} düşük frekansta 1584 cm^{-1} 'de gözlemlendi. Benzer kaymalar bundan önce yapılan 1,8-diaminooktan molekülü ile yapılan konak-konuk bileşiklerinde de gözlenmiştir (Kasap ve Özbay, 1997). Düşük frekans bölgesine olan bu kaymaların sebebi de, yukarıda açıklandığı gibi ligand molekülü ile klorobenzen molekülünün π elektronları arasındaki zayıf hidrojen bağıdır.

Klorobenzen molekülünün Çizelge 5.3'te görüldüğü üzere, 30 tane olan toplam titreşiminden 27 tanesi konak-konuk bileşiklerinin infrared

Çizelge 5.3 M-(dadn)-Ni-1.5Cl (M=Co,Ni or Cd) konak-konuk bileşiklerindeki klorobenzen molekülünün titreşim dalga sayıları (cm^{-1}).

İşaretleme ^{a,b}	Gaz Klorobenzen ^{a,b}	Sıvı Klorobenzen	Co-daon-Ni Cl-Bz ^c	Ni-daon-Ni Cl-Bz ^c	Cd-daon-Ni Cl-Bz ^c	Co-Ni- Cl-Bz	Ni-Ni- Cl-Bz	Cd-Ni- Cl-Bz
ν_{20b} $\nu(\text{CH}), B_2$	3096	-	-	-	-	3090vw	3090vw	3093vw
ν_{20a} $\nu(\text{CH}), A_1$	3082	3085s	-	3087vw	-	3079vw	3079vw	3079vw
ν_{7b} $\nu(\text{CH}), B_2$	3067	3070vs	3078vw	3070vw	3076vw	3069vw	3069vw	3069vw
ν_2 $\nu(\text{CH}), A_1$	3054	3059s	-	-	-	3050vw	3050vw	3050vw
ν_{13} $\nu(\text{CH}), A_1$	3031	3027m	-	3032vw	-	3020vw	3019vw	3022vw
ν_{8b} $\nu(\text{CC}), B_2$	1598	1591m,sh	1580w,sh	-	1579w,sh	1584s	1584s	1584s
ν_{8a} $\nu(\text{CC}), A_1$	1586	1584vs	1560vw	1562vw	1562vw	1561vw	1562vw	1561vw
ν_{18a} $\nu(\text{CC}), A_1$	1483	1477vs	1479w	1477w	1479w	1477vs	1477vs	1470vs
ν_{18b} $\nu(\text{CC}), B_2$	1448	1445vs	1444vw	1444vw	1444vw	1445vw	1445vw	1444vw
ν_{14} $\nu(\text{CC}), B_2$	1326	1325m	-	-	-	1310w	1309w	1315w
ν_3 $\delta(\text{CH}), B_2$	1271	1273m	-	-	-	1272w	1275w	1276w
ν_{8a} $\delta(\text{CH}), A_1$	1153	1157m	-	-	-	-	1120vw	-
ν_{7a} X-sens., A_1	1092	1083vs	1081w	1082w	1080w	1082w	1082w	1083w
ν_{15} $\delta(\text{CH}), B_2$	1068	1068s	-	-	-	1065vw	1065vw	1066vw
ν_{18a} $\delta(\text{CH}), A_1$	1025	1022vs	1021w	1022w	1022w	1020w	1020w	1020w
ν_1 halka gerilme	1003	1002s	1002vw,sh	-	1001vw	-	1005vw	-
ν_5 $\gamma(\text{CH}), B_1$	981	983vw	-	-	-	-	-	-
ν_{17a} $\gamma(\text{CH}), A_2$	961	965vw	-	-	-	960w,sh	-	963w,sh
ν_{17b} $\gamma(\text{CH}), B_1$	902	903s	907vw	-	908vw	904vw	907vw	907vw
ν_{10a} $\gamma(\text{CH}), A_2$	831	830w	-	-	-	835vw	835vw	835vw
ν_{10} $\gamma(\text{CH}), B_1$	741	745vs 738vs	749s	748s	750s	747vs	747vs	748vs
ν_{12} X-sens., A_1	706	702s	701m	702m	700m	703s	702s	702s
ν_4 $\gamma(\text{CC}), B_1$	685	685vs	688m	685m	687m	686m	689m	687m
ν_{6b} halka bükülme	615	614w	-	-	-	-	-	-
ν_{16b} X-sens., B_1	467	468vs	470w	469w	469w	469w	469w	469w
ν_{6a} X-sens., A_1	417	418m	-	-	-	-	-	-

^a Bist ve arkadaşları, 1970, ^b Jain ve Bist, 1973, ^c Kasap ve Özbay, 1997

v:çok, s: şiddetli, m:orta, w: zayıf ve sh:omuz

spektrumlarında, serbest moleküle göre düşük veya yüksek frekansa kaymış olarak gözlemlendi. Buradan, hazırladığımız $M(dadn)Ni(CN)_4 \cdot 1.5$ klorobenzen ($M=Co, Ni$ veya Cd) konak-konuk bileşiklerindeki konak yapıya konuk molekül olarak klorobenzen molekülünün hapsediği sonucuna varılabilir.

5.1.3.2. Konuk 1,2-diklorobenzen molekülünün titreşimleri

1,2-diklorobenzen molekülünün de C_{2v} nokta grubunda olduğu Kesim 3.8.4'te verilmişti. Bu molekülün temel titreşimlerinin işaretlemeleri ve titreşim frekansları, sıvı faz çalışması olan Green'in yaptığı (Green, 1970) ve CCl_4 ve CS_2 çözültisi içerisinde çalışılan Scherer ve Evans'ın yaptığı (Scherer ve Evans, 1973) yaptığı çalışmalardan faydalanılarak yapılmıştır. Ayrıca Sertbakan ve arkadaşlarının 1999 yılında yaptıkları $M(1,8\text{-diamino-oktan})Ni(CN)_4 \cdot G$ ($M=Co, Ni$ veya Cd ; $G=1,2\text{-diklorobenzen}$ veya $1,4\text{-diklorobenzen}$) konak-konuk bileşikleriyle karşılaştırarak, çalışmamızdaki 1,2-diklorobenzen molekülünün temel titreşimleri ve frekansları bu kesimde tartışılmıştır.

Elde ettiğimiz $M(dadn)Ni(CN)_4 \cdot 1.5$ 1,2-diklorobenzen ($M=Co, Ni$ veya Cd) konak-konuk bileşiklerindeki konuk molekül olan 1,2-diklorobenzen molekülünün 18 temel titreşimi Çizelge 5.4 'de verilmiştir. Bu molekülün infrared aktif en şiddetli bandları B_1 simetri türündeki $\gamma(CH)$ düzlem dışı $C-H$ açılı bükülme titreşimi ve B_2 simetri türündeki X -sensitive Cl titreşimi, serbest 1,2-diklorobenzen molekülünün infrared spektrumunda sırasıyla 748 ve 740 cm^{-1} 'de çok şiddetli bandlar olarak gözlenmiştir (Scherer ve Evans, 1973). Hazırladığımız konak-konuk bileşiklerinin infrared spektrumlarında ise konuk molekül olan 1,2-diklorobenzen molekülüne ait bu titreşimleri 760 cm^{-1} ve 739 cm^{-1} 'de gözledik. Yani $\gamma(CH)$ düzlem dışı $C-H$ açılı bükülme titreşimi yaklaşık 12 cm^{-1} yüksek frekans bölgesine kayarken, X -sensitive titreşimi $1-3\text{ cm}^{-1}$ düşük frekans bölgesine kaydığı gözlenmiştir.

Çizelge 5.4 M-(dadn)-Ni-1.5 1,2-diklorobenzen (M=Co,Ni or Cd) konak-konuk bileşiklerindeki 1,2-diklorobenzen molekülünün titreşim dalga sayıları (cm⁻¹).

İşaretleme ^a	1,2-diklorobenzen CCl ₄ ve CS ₂ çözelti ^a	Sıvı 1,2-diklorobenzen ^b	Co-daon-Ni 2Cl-Bz ^c	Ni-daon-Ni 2Cl-Bz ^c	Cd-daon-Ni 2Cl-Bz ^c	Co-Ni- 2Cl-Bz	Ni-Ni- 2Cl-Bz	Cd-Ni- 2Cl-Bz
$\nu(\text{CH})$, A ₁	3072	3072	3078vw	3083vw	3082vw	3061vw	3060vw	3058vw
$\nu(\text{CC})$, A ₁	1576	1576	1571m	1570m	1570m	1588vs	1588vs	1587vs
$\nu(\text{CC})$, A ₁	1458	1458	1455s	1455s	1454s	1456s	1456s	1456s
$\nu(\text{CC})$, B ₂	1438	1438	1434m	1434m	1434m	1436m	1437m	1435m
$\nu(\text{CC})$, A ₁	1276	-	-	-	-	-	-	-
$\beta(\text{CH})$, B ₂	1252	1252	1249w	1250w	1259w	1252w	1252w	1252w
X-sens , A ₁	1159	1155	1157m	1157vw	1157vw	1157m	1157m	1155m
X-sens , B ₂	1129	1130	1122m	1122m	1123m	1126m	1126m	1124m
$\beta(\text{CH})$, B ₂	1038	1038	1037s	1036s	1035s	1036s	1036s	1036s
$\gamma(\text{CH})$, A ₂	975	975	-	-	-	972w,sh	973w,sh	969w,sh
$\gamma(\text{CH})$, B ₁	940	940	947vw	947vw	947vw	945vw	947vw	944vw
$\gamma(\text{CH})$, A ₂	850	850	859vw	860vw	843vw	864vw	868vw	863vw
$\gamma(\text{CH})$, B ₁	748	748	760vs	760vs	760vs	759vs	760vs	759vs
X-sens , B ₂	740	740	736vs	736vs	736s	739s	739s	737s
X-sens , A ₁	660	660	660s	660s	659s	659s	659s	659s
X-sens , A ₁	480	480	486vw	485vw	481vw	486vw	487vw	484vw
$\phi(\text{CC})$, B ₁	435	435	-	-	-	436s	439s	425s
X-sens , B ₂	427	427	-	-	-	419vw	419vw	411vw

^aJ.R. Scherer ve J.C. Evans, 1963, ^bJ.H.S. Green , 1970, ^cSertbakan ve arkadaşları, 1999.

v:çok, s: şiddetli, m:orta, w: zayıf ve sh:omuz

Bu kaymalara, klorobenzen molekülünde olduğu gibi, 1,2-diklorobenzen molekülünün π elektronlarının, ligand molekülünün hidrojen atomları ile yaptıkları zayıf hidrojen bağı sebep olmuştur.

Bu molekülün infrared spektrumundaki diğer bazı titreşimleri, 3072 cm^{-1} 'de gözlenen A_1 simetri türündeki $\nu(\text{CH})$ asimetric $\text{C} - \text{H}$ gerilme titreşimi ve yine A_1 simetri türündeki $\nu(\text{CC})$ simetric $\text{C} - \text{C}$ gerilme titreşimi olarak 1576 cm^{-1} Çizelge 5.4 'de görülmektedir. Bu titreşimlerden ilki, elde edilen konak-konuk bileşiklerinin infrared spektrumlarında $9 - 12 \text{ cm}^{-1}$, ikincisi ise 2 cm^{-1} yüksek frekansa kaymış olarak gözlenmişlerdir. Bu kaymalara, daha önce de söz ettiğimiz gibi, yine zayıf hidrojen bağı sebep olmuştur. Bu ve benzeri kaymalar Sertbakan ve arkadaşlarının 1,2-diklorobenzen molekülü ile yapılan Hofmann-tipi konak-konuk bileşikler çalışmasında da mevcuttur (Sertbakan ve arkadaşları., 1999).

18 temel titreşimini Çizelge 5.4 'te verdiğimiz 1,2-diklorobenzen molekülünün infrared spektrumundaki titreşim frekanslarına göre, elde ettiğimiz konak-konuk bileşiklerindeki konuk molekül titreşimlerinin frekansları düşük veya yüksek frekans bölgesine kaymıştır. Bu kaymaların sonucunda, hazırladığımız $\text{M}(\text{dadn})\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 1.5$ 1,2-diklorobenzen ($\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}$ veya Cd) bileşiklerindeki konak yapıya, konuk molekül olarak kullanılan benzen molekülünde olduğu gibi (Kasap ve arkadaşları, 1997), 1,2-diklorobenzen molekülünün de 1:1.5 oranında hapsediği söylenebilir.

5.1.3.3. Konuk 1,3-diklorobenzen molekülünün titreşimleri

1,3-diklorobenzen molekülü, 1,2-diklorobenzen molekülü gibi C_{2v} nokta grubunda olup, 30 temel titreşiminden 21 tanesinin işaretlemeleri ve simetri türleri Çizelge 5.5 'te verilmiştir. Çizelge' den de görüldüğü gibi, bu molekülün temel titreşimlerinin işaretlemeleri için Green'in 1970 yılında yaptığı sıvı faz çalışması (Green, 1970) ve Scherer ve Evans'ın 1973 yılında

Çizelge 5.5 M-(dadn)-Ni-1.5 1,3-diklorobenzen (M=Co,Ni or Cd) konak-konuk bileşiklerindeki 1,3-diklorobenzen molekülünün titreşim dalga sayıları (cm⁻¹).

Assignment ^a	1,3-diklorobenzen CCl ₄ ve CS ₂ çözelti ^a	Liquid 1,3-diklorobenzen ^b	Co-Ni- 3Cl-Bz	Ni-Ni- 3Cl-Bz	Cd-Ni- 3Cl-Bz
v(CH) , B ₂	3095	-	3084w	3082w	3084w
v(CH) , A ₁	3074	3071	3061w	3065w	3060w
v(CC) , A ₁	1580	1580	1577vs	1577vs	1577vs
v(CC) , B ₂	1464	1464	1460vs	1461vs	1461vs
v(CC) , A ₁	1412	1412	1406m	1405m	1405m
β(CH) , B ₂	1330	-	1336w	1337w	1336w
β(CH) , B ₂	1258	1258	1255w	1254w	1255w
X-sens , B ₂	1161	1161	1161m	1162m	1162m
X-sens , A ₁	1127	1127	1123m	1123m	1122m
β(CH) , B ₂	1079	1079	1079m	1079m	1079m
β(CH) , A ₁	1000	-	1005s	1006s	1003s
γ(CH) , B ₁	966	966	996m,sh	998m,sh	996m,sh
γ(CH) , A ₂	896	896	894w	893w	894w
γ(CH) , B ₁	869	-	-	-	-
X-sens, B ₂	784	784	-	-	-
γ(CH) , B ₁	775	775	782vs	782vs	781vs
γ(CH) , B ₁	674	-	675m	675m	675m
X-sens, A ₁	663	663	668w	-	668w
X-sens, A ₁	428	428	436s	437s	425s
φ(CC) , A ₁	397	397	-	-	-
X-sens, B ₂	364	-	-	-	-

^aJ.R. Scherer ve J.C. Evans ,1963, ^bJ.H.S. Green, 1970. v:çok, s: şiddetli, m:orta, w: zayıf ve sh:omuz

yaptıkları CCl_4 ve CS_2 çözelti çalışmalarından (Scherer ve Evans, 1973) yararlanılmıştır. Hazırladığımız $\text{M}(\text{dadn})\text{Ni}(\text{CN})_4$ 1.5 1,3-diklorobenzen ($\text{M}=\text{Co}$, Ni veya Cd) konak-konuk bileşiklerinin infrared spektrumlarında konuk molekül olan 1,3-diklorobenzen molekülünün temel titreşimleri de aynı çizelgede görülmektedir.

1,3-diklorobenzen molekülünün B_1 simetri türündeki $\gamma(\text{CH})$ düzlem dışı $\text{C} - \text{H}$ açısı bükülme titreşimi CCl_4 ve CS_2 çözeltileri içerisindeki infrared spektrumlarında 775 cm^{-1} de gözlenmişken elde ettiğimiz konak-konuk bileşiklerinde bu titreşim bandı $6-7 \text{ cm}^{-1}$ yüksek frekansa kayarak gözlenmiştir. Düşük frekansa olan bu kaymaya, 1,3-diklorobenzen molekülünün π elektronları ile ligand molekülü arasındaki zayıf hidrojen bağı sebep olmuştur. Elde edilen konak-konuk bileşiklerinin infrared spektrumlarındaki 1,3-diklorobenzen molekülüne ait diğer temel titreşim frekanslarının düşük veya yüksek frekansta olmasının sonucu olarak, ki bu kaymaların sebepleri bundan önceki konuk molekül titreşimlerini tartışırken açıklanmıştı, 1,3-diklorobenzen molekülü, $\text{M}(\text{dadn})\text{Ni}(\text{CN})_4$ ($\text{M}=\text{Co}$, Ni veya Cd) konak yapılarına konuk molekül olarak hapsolmuştur; sonucuna varılabilir.

5.1.3.4. Konuk 1,4-diklorobenzen molekülünün titreşimleri

1,4-diklorobenzen molekülü, D_{2h} simetrisinde olup, 30 temel titreşiminden infrared aktif 15 temel titreşiminin işaretlemeleri ve simetri türleri Çizelge 5.6 da görülmektedir. Bu temel titreşimleri işaretlemeleri Green (Green, 1970) ve Scherer ve Evans (Scherer ve Evans, 1973) tarafından yapılan CCl_4 ve CS_2 içerisinde çözünmüş 1,4-diklorobenzen molekülü çalışmalarından alınmıştır. Ayrıca 1,4-diklorobenzen molekülü ile Hofmann-tipi konak-konuk bileşikler çalışması olan Sertbakan ve arkadaşları tarafından yapılan çalışma (Sertbakan ve arkadaşları., 1999) esas alınıp karşılaştırılarak aynı çizelgede verilmiştir.

Çizelge 5.6 M-(dadn)-Ni-1.5 1,4-diklorobenzen (M=Co,Ni or Cd) konak-konuk bileşiklerindeki 1,4-diklorobenzen molekülünün titreşim dalga sayıları (cm⁻¹).

İzotoplenme ^a	1,3-diklorobenzen	1,4-diklorobenzen ^b	Co-daon-Ni	Ni-daon-Ni	Cd-daon-Ni	Co-Ni-	Ni-Ni-	Cd-Ni-
	CCl ₄ ve CS ₂ çözelti ^a		4Cl-Bz ^c	4Cl-Bz ^c	4Cl-Bz ^c	4Cl-Bz	4Cl-Bz	4Cl-Bz
ν(CH) , B _{2u}	3090	3087	-	-	-	-	-	-
ν(CH) , B _{1u}	-	3078	-	-	-	-	-	-
ν(CC) , B _{1u}	1477	1477	-	-	-	1476s	1475s	1475s,sh
ν(CC) , B _{2u}	1394	1394	1399vw	1399vw	1399vw	1395m	1392m	1392m
ν(CCC) , B _{2u}	1221	1220	1222vw	1223vw	1223vw	1222vw	1223vw	1223vw
ν(CH) , B _{2u}	1107	1107	1105w,sh	1105w,sh	1103w,sh	1100w,sh	1102w,sh	1097w,sh
ν-sens. , B _{1u}	1090	1090	1076m	1068m	1070m	1069w	1068w	1069w
β(CH) , B _{1u}	1015	1015	1014m	1015m	1015m	1008m,sh	1013m,sh	1011m,sh
γ (CH) , A _u	951	951	-	-	-	963m	957m	956m
γ (CH) , B _{2g}	934	934	-	-	-	940w,sh	943w,sh	943w,sh
γ (CH) , B _{3u}	819	819	823s	823s	823s	824m,sh	826m,sh	825m,sh
X-sens. , B _{2g}	687	-	-	-	-	669w	669w	669w
X-sens. , B _{1u}	550	550	-	550vw	550vw	548w,sh	548w,sh	547w,sh
φ(CC) , B _{3u}	485	485	488m	488m	487m	487m	487m	486m
φ(CC) , A _u	407	405	-	-	-	-	-	-

^aJ.R. Scherer and J.C. Evans, 1963 , ^bJ.H.S. Green , 1970 , ^cSertbakan ve arkadaşları, 1999

v:çok, s: şiddetli, m:orta, w: zayıf ve sh:omuz

1,4-diklorobenzen molekülünün B_{3u} simetri türündeki $\gamma(\text{CH})$ düzlem dışı C – H açılı bükülme titreşim bandı, elde edilen konak-konuk bileşiklerinde 6–8 cm^{-1} yüksek frekansa kaymış olarak gözlenmiştir. Bu kaymaların sebebi, yukarıdaki konuk molekül tartışmalarında açıklandığı gibidir.

Serbest 1,4-diklorobenzen molekülünün temel titreşimlerinin frekansları ile hazırlamış olduğumuz $\text{M}(\text{dadn})\text{Ni}(\text{CN})_4$ 1.5 1,4-diklorobenzen ($\text{M}=\text{Co}$, Ni veya Cd) konak-konuk bileşiklerindeki 1,4-diklorobenzen molekülüne ait titreşim frekansları karşılaştırıldığında, bu frekansların serbest moleküle göre düşük veya yüksek frekans bölgesine kaydıkları görülmüştür (Çizelge 5.6). Diğer konuk moleküllerde olduğu gibi bu kaymaların sonucunda, 1,4-diklorobenzen molekülü konak yapıya hapsolmuştur; şeklinde bir yorum yapılabilir.

5.2. $\text{Cd}(\text{hm})_2\text{M}'(\text{CN})_4 \cdot 2\text{Bz}$ ($\text{M}'=\text{Cd}$ veya Hg) Konak-Konuk ve $\text{Cd}(\text{hm})_2\text{M}'(\text{CN})_4$ ($\text{M}'=\text{Cd}$ veya Hg) Konak Bileşikleri

Heksametilenimin ($\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}$, hm) molekülü ile Hofmann- T_d -tipi konak-konuk ve konak bileşiklerini, çalışmamızın bu kesiminde tartıştık. İlk kez elde edilen $\text{Cd}(\text{hm})_2\text{M}'(\text{CN})_4 \cdot 2\text{Bz}$ ($\text{M}'=\text{Cd}$ veya Hg) konak-konuk ve $\text{Cd}(\text{hm})_2\text{M}'(\text{CN})_4$ ($\text{M}'=\text{Cd}$ veya Hg) konak bileşiklerdeki ligand, konak yapı ve konuk benzen molekülünün titreşim frekansları ve kipleri bu kesimde belirlenmiştir. Elde ettiğimiz Hofmann- T_d -tipi konak-konuk ve konak bileşiklerindeki ligand, konak yapı ve konuk benzen moleküllerinin titreşim frekansları belirlenirken, bileşiklerin infrared spektrumları incelenmiş ve yorumlanmıştır (Şekil 5.25-5.28).

5.2.1. Hekzametilenimin (hm) ligand molekülünün titreşimleri

Serbest hm molekülünün titreşimlerine ait işaretlemeler için çalışmamıza ışık tutacak, literatürde her hangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu molekülün,

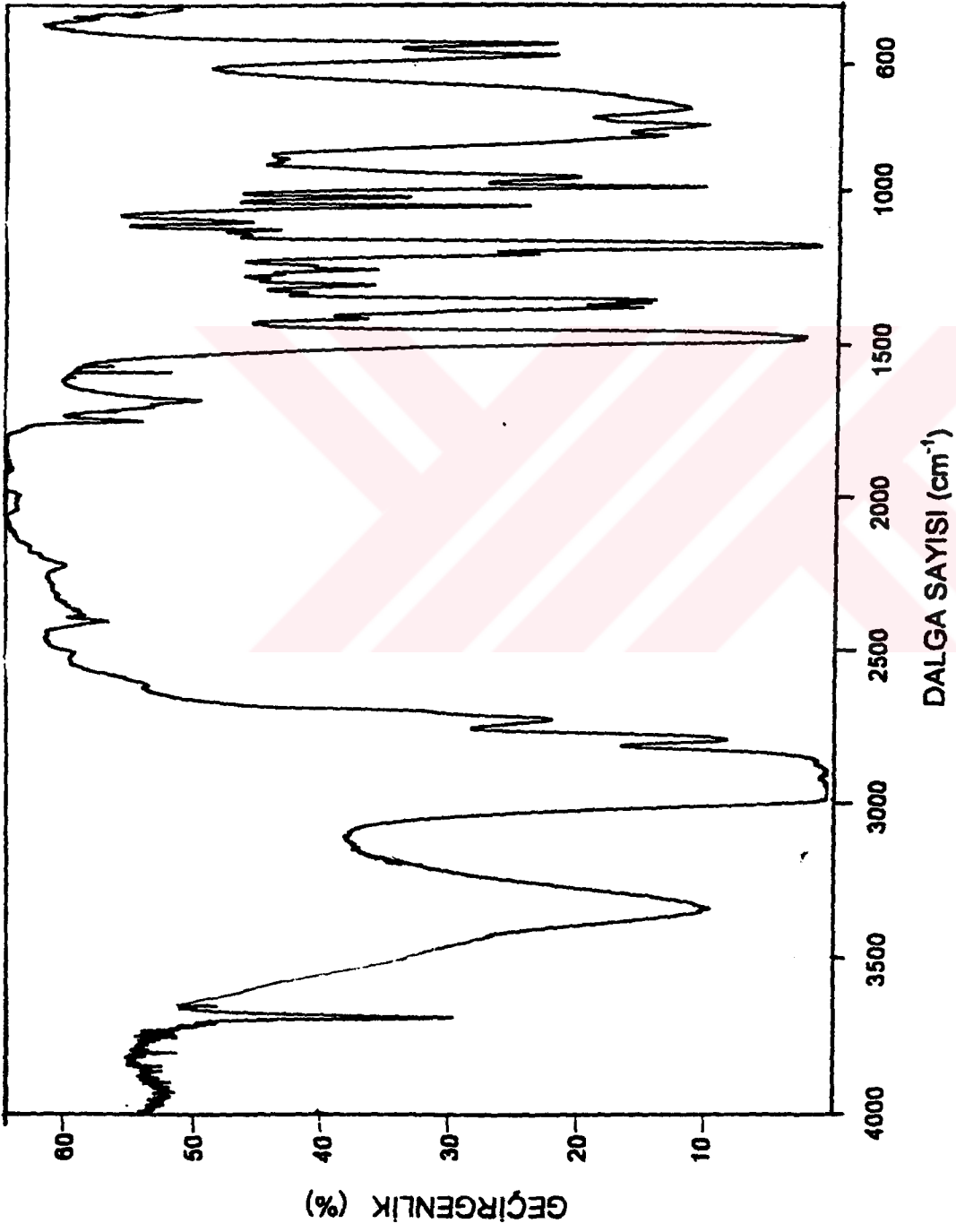
CCl_4 içerisinde infrared spektrumu çekilmiş ve titreşim bandları gözlenmiş olup, benzerliğinden dolayı pentametilenimin (piperidin) molekülünün titreşim frekanslarının verildiği Vedal ve arkadaşlarının 1976 yılında yaptıkları çalışmadan yararlanılarak, titreşim frekansları ve işaretlemeler Çizelge 5.7'de verilmiştir (Vedal ve arkadaşları, 1976).

Hazırlanan bileşiklerin X-ışını tek kristal yapı çalışmaları olmadığından bu moleküle ait titreşim bandlarının işaretlemeleri grup frekansları kavramı ve pentametilenimin molekülünün titreşimleri göz önüne alınarak yapılmıştır. Serbest haldeki sıvı hm molekülünün infrared spektrumunda 3225 cm^{-1} 'de gözlediğimiz titreşim bandını $\nu(\text{NH})$ N – H simetrik gerilme titreşimi olarak işaretledik. Bu band hm molekülünün CCl_4 içindeki infrared spektrumunda ise daha yüksek frekansta, 3293 cm^{-1} gözlenmiştir (Çizelge 5.7). Hazırladığımız hm ligandlı Hofmann- T_d -tipi konak-konuk bileşiklerinde bu bandı $4 - 17 \text{ cm}^{-1}$ düşük frekansta kayarak 3289 cm^{-1} ve 3274 cm^{-1} 'de olmak üzere orta şiddette iki band olarak gözlemlendi. Konak bileşiklerinde ise bu bandlar, düşük frekansta 3288 ve 3275 cm^{-1} 'de gözlenmiştir.

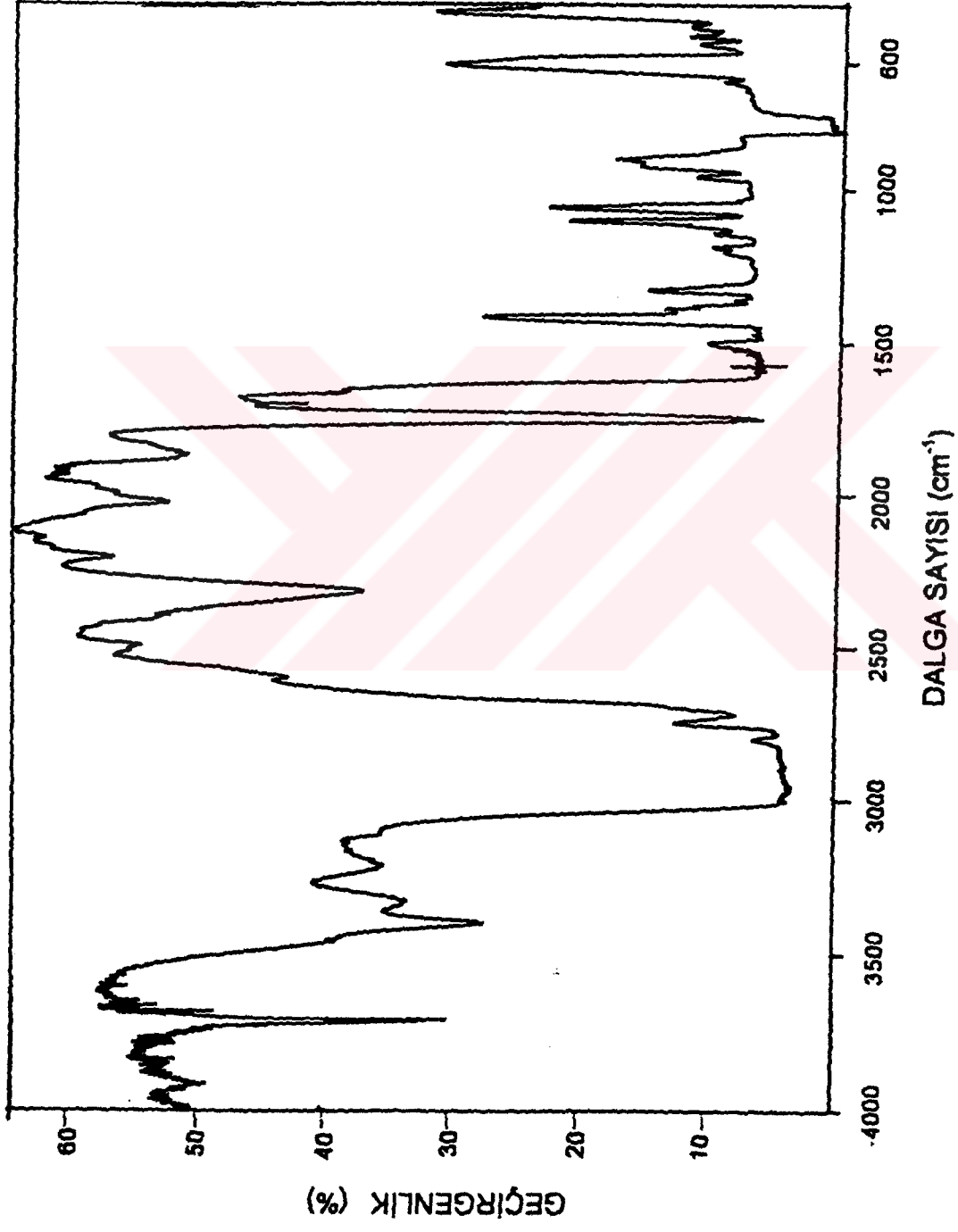
Başka bir NH gerilme titreşimi serbest hm molekülünün infrared spektrumunda 3365 cm^{-1} 'de şiddetli olarak gözlenen band, N – H gerilme titreşimine karşılık gelir. Elde ettiğimiz bileşiklerde, bu titreşim bandını yaklaşık 45 cm^{-1} ve 65 cm^{-1} düşük frekansta olmak üzere iki band olarak gözlemlendi.

hm molekülü tek azot uçlu bir molekül olup, konak-konuk ve konak yapılarında M metale azot uçlarından ve yapıda iki molekül olacak şekilde bağlanır. Bunlardan biri polimerik tabakadaki M metale N ucundan bağlanırken, diğeri ardışık polimerik tabakadaki M metale yine N ucundan bağlanır.

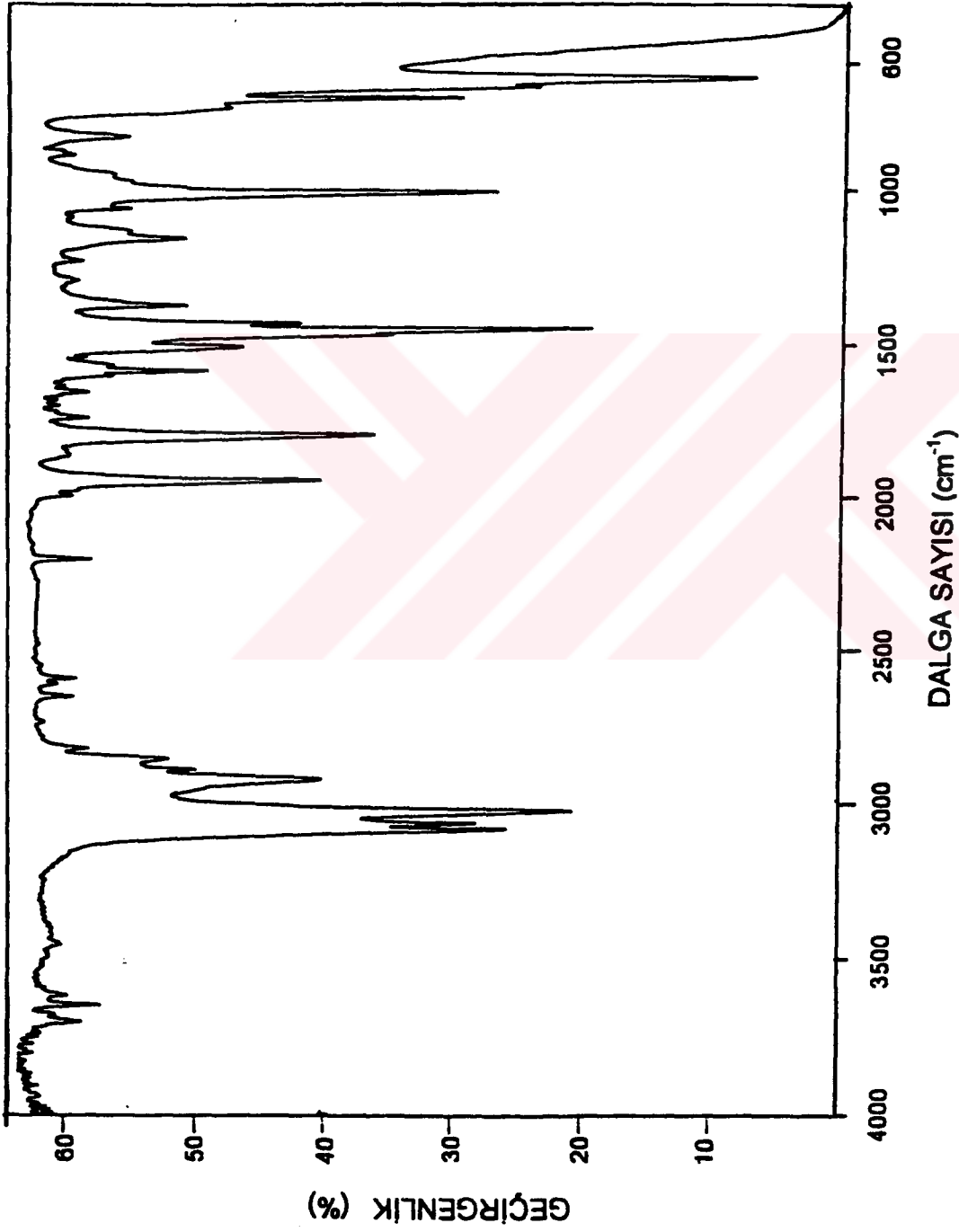
Yukarıda söz ettiğimiz N – H gerilme titreşimlerinin, hazırlanan bileşiklerin infrared spektrumlarında düşük frekansta kaymasının nedeni, hm molekülünün M metale azot ucundan bağlanması sonucunda indüktif etki



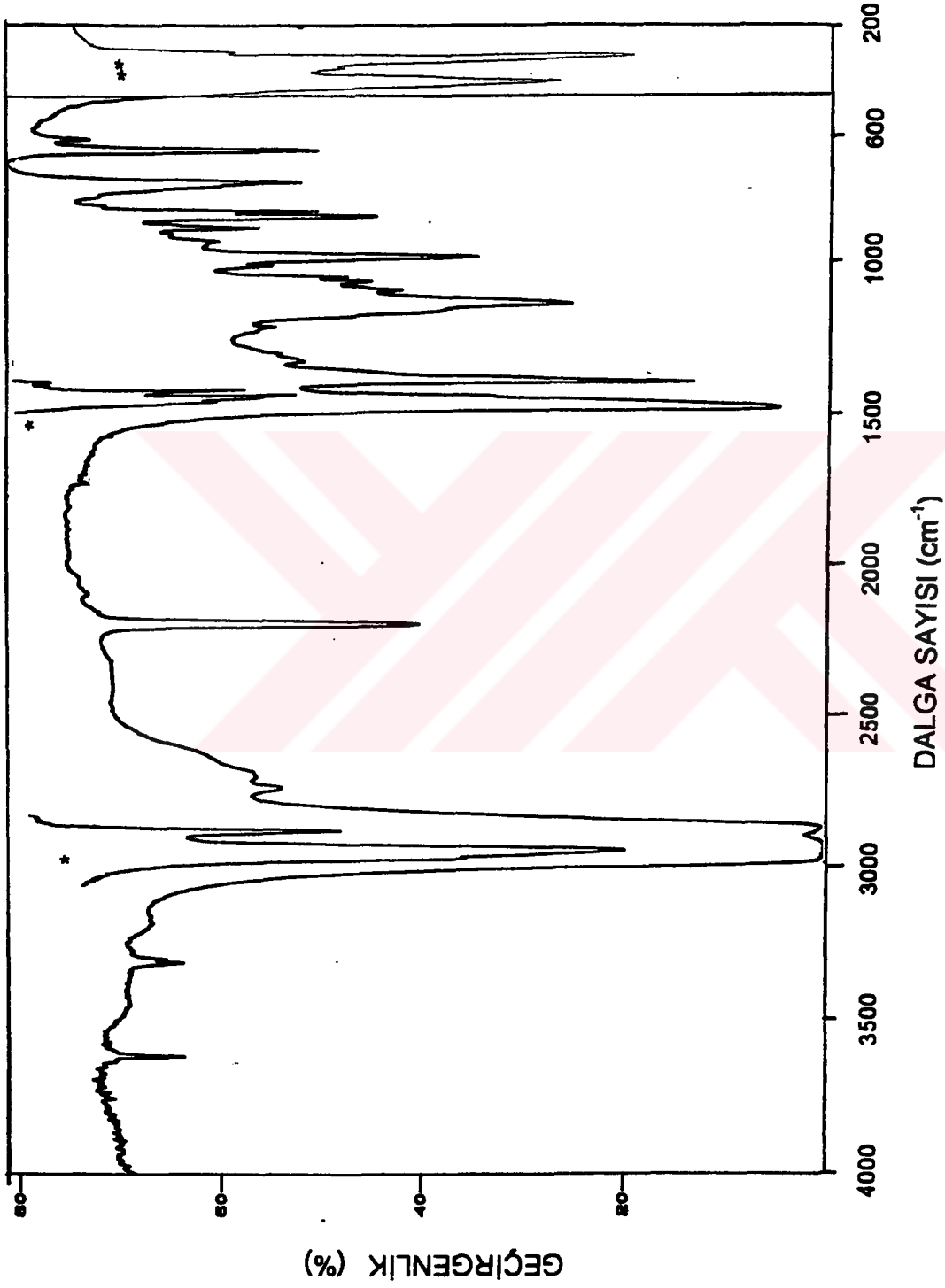
Şekil 5.22 Sıvı heksametileniminin molekülünün infrared spektrumu



Şekil 5.23 Heksametileniminin molekülünün infrared spektrumu (CCl₄ içinde)

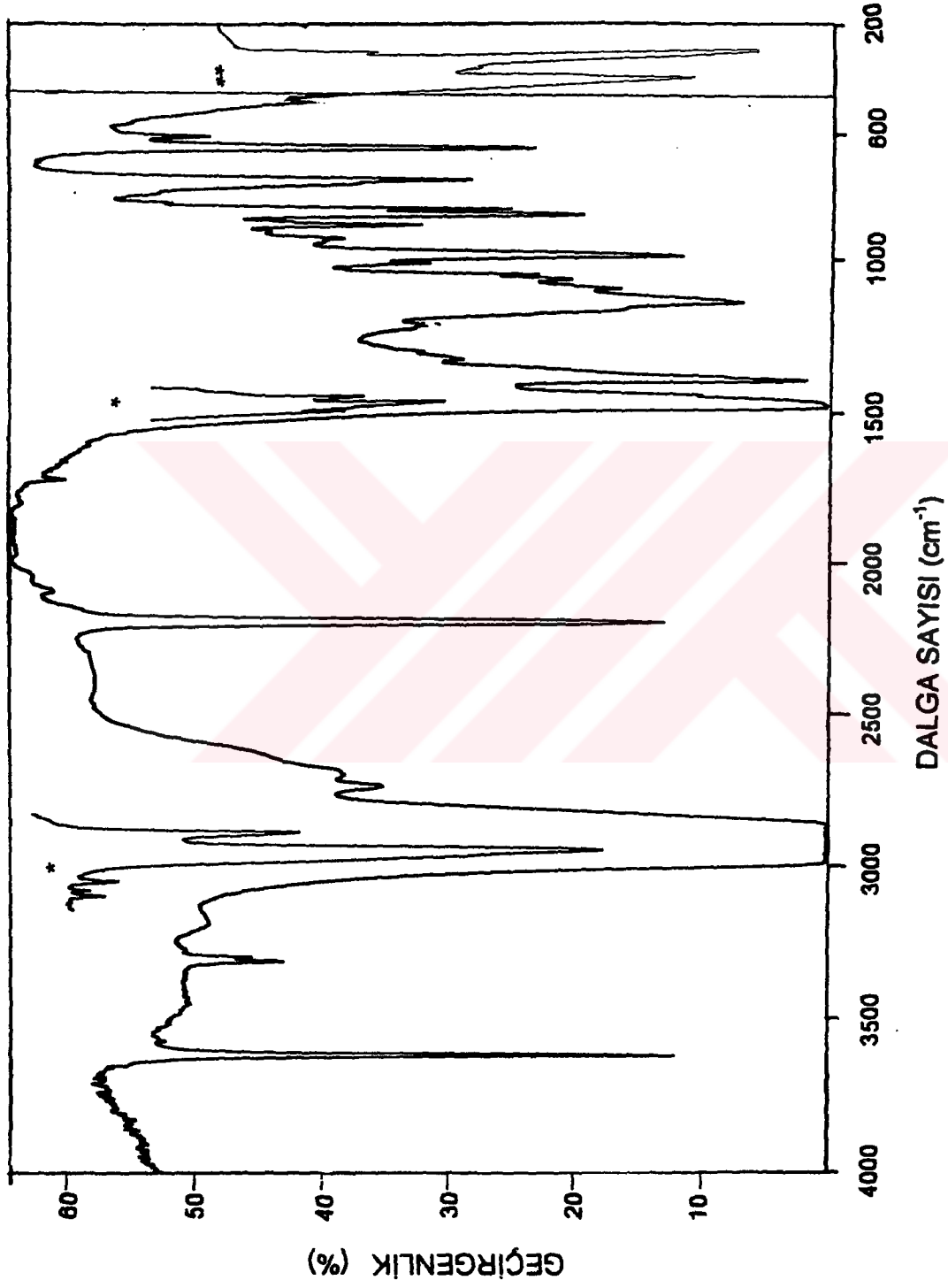


Şekil 5.24 Benzen molekölünün infrared spektrumu



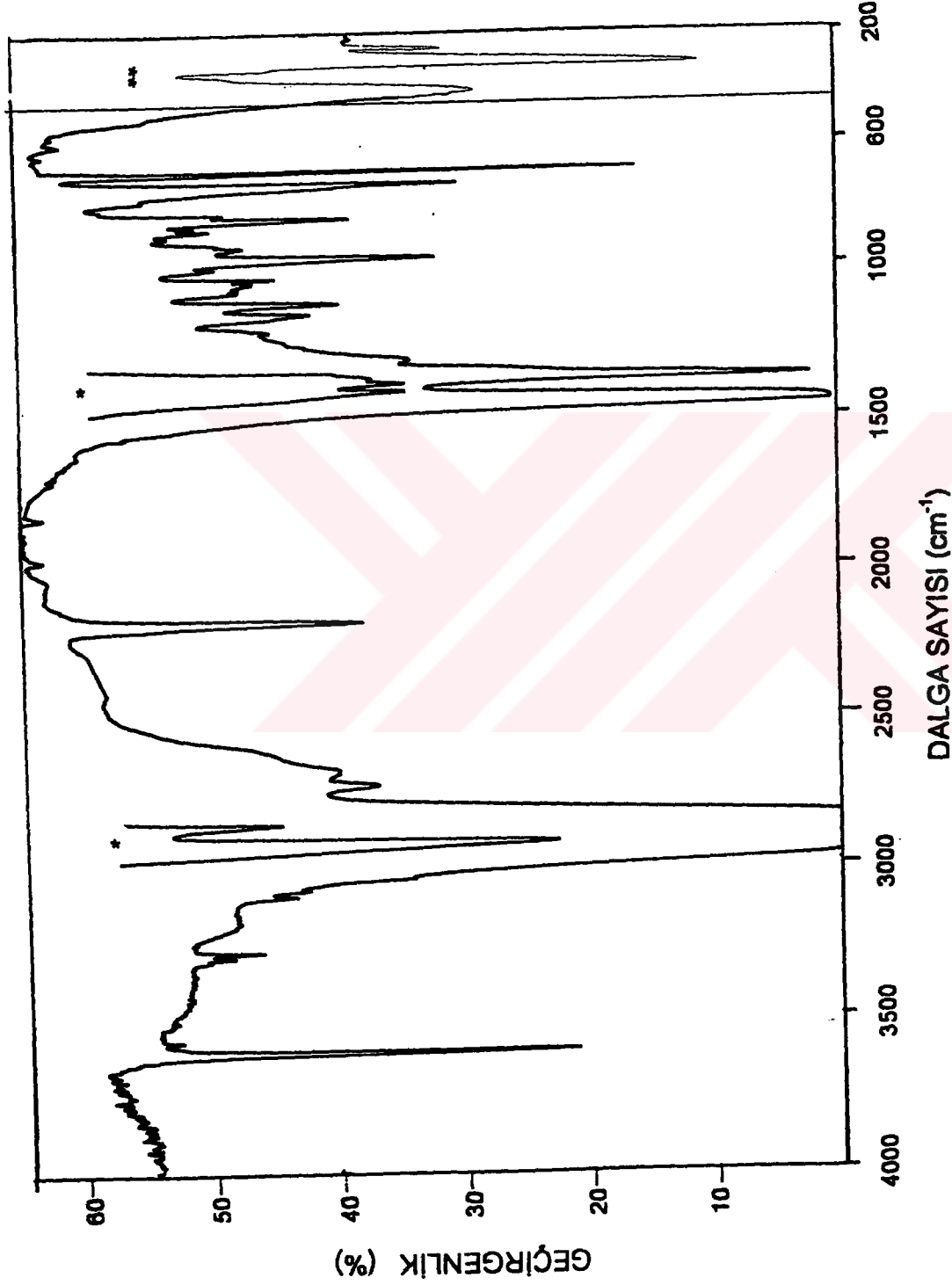
Şekil 5.25 . $\text{Cd}(\text{Hm})_2\text{Cd}(\text{CN})_4$ konak bileşiğinin infrared spektrumu (nujol içerisinde)

* KBr disk tekniği ile ** Polietilen pencere ile



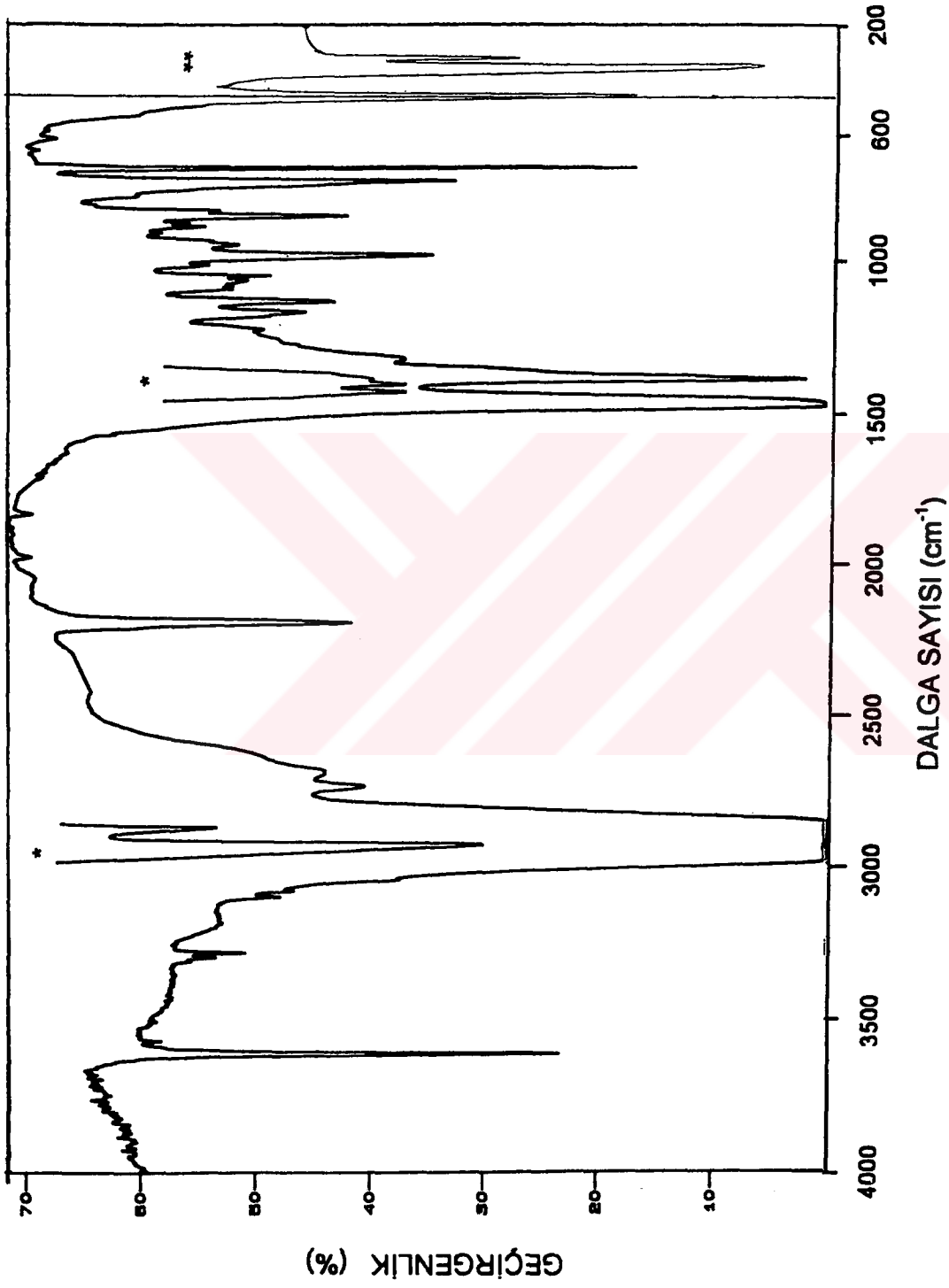
Şekil 5.26 $\text{Cd(Hm)}_2\text{Hg(CN)}_4$ konak bileşiğinin infrared spektrumu (nujol içerisinde)

* KBr disk tekniği ile ** Polietilen pencere ile



Şekil 5.27 Cd(Hm)₂Cd(CN)₄.2Bz konak-konuk bileşiğinin infrared spektrumu (nujol içerisinde)

* KBr disk tekniği ile ** Polietilen pencere ile



Şekil 5.28 Cd(Hm)₂Hg(CN)₄.2Bz konak-konuk bileşiğinin infrared spektrumu (nujol içerisinde)

* KBr disk tekniği ile ** Polietilen pencere ile

Çizelge 5.7 $\text{Cd}(\text{hm})_2\text{-M}'$ konak ve $\text{Cd}(\text{hm})_2\text{-M}'\text{-2Bz}$ ($\text{M}'=\text{Cd}$ veya Hg)

konak- konuk bileşiklerindeki heksametilenimin molekülünün

titreşim dalga sayıları (cm^{-1})

İşaretleme	Sıvı Piperidin ^a	Sıvı hm	hm (CCl_4 içinde)	$\text{Cd}(\text{hm})_2\text{-Cd}$ Bz	$\text{Cd}(\text{hm})_2\text{-Hg}$ Bz	$\text{Cd}(\text{hm})_2\text{-Cd}$	$\text{Cd}(\text{hm})_2\text{-Hg}$
Serbest H_2O	-	3677m	3677s	3610vs	3610vs	3611vs	3611vs
$\nu(\text{NH})$	3341s,bd	3360m,sh	3364s	3316w	3317w	3329w	3323w
				3301s	3301s	3301s	3301s
$\nu(\text{NH})$	3309s,bd	3293s	3293m	3289m	3289m	3288m	3288m
				3274m	3274m	3275vw	3275vw
$\nu(\text{CH})$	-	3078vw	3080w,sh	3071w	3070w	3079w	3071w
$\nu(\text{CH}_2)$	2931vs,bd	2952vs	2961vs	2964m,sh	2963m,sh	2961m,sh	2964m,sh
$\nu(\text{CH}_2)$	2917vs,sh	2926vs	2927vs	2932vs	2927vs	2929vs	2934vs
$\nu(\text{CH}_2)$	2850vs	2863vs	2863vs	2867m,sh	2867m,sh	2867m,sh	2864m,sh
$\nu(\text{CH}_2)$	2812s,sh	2854vs	2854vs	2857s	2857s	2858s	2856s
$\nu(\text{CH}_2)$	2760s,sh	2749vs	2749vs	2725m	2725m	2725m	2725m
$\nu(\text{CH}_2)$	2678m	2684s	2684s	2680w	2680w	2680w	2680w
$\delta(\text{CH}_2)$	1460s	1458vs	1459vs	1477s,sh	1477s,sh	1470s,sh	1478s,sh
$\delta(\text{CH}_2)$	1452vs	1449vs	1450vs	1452vs	1451vs	1452vs	1452vs
$\rho(\text{CH}_2)$	1436m,sh	1435s,sh	1435s,sh	1424s	1423s	1427s	1426s
$\rho_w(\text{CH}_2)$	1386m	1389w	1389w	1384s,sh	1385s,sh	1383s,sh	1384s,sh
$\rho_w(\text{CH}_2)$	1365m	1369m,sh	1369s	1365s,sh	1364s,sh	1365s,sh	1366s,sh
$\rho_t(\text{CH}_2)$	1346m,sh	1355s	1355s	1359m,sh	1358m,sh	1352s,sh	1352s,sh
$\rho_t(\text{CH}_2)$	1332s	1339s	1338s	1340s,sh	1342s,sh	1343s,sh	1343s,sh
$\rho_t(\text{CH}_2)$	1318s	1330s	1330m	1333w	1335w	1333w	1333w
$\rho_t(\text{NH})$	-	1306vw	1306vw	1310m	1308m	1312m	1313m
$\nu(\text{CC})$	1285w	1281w	1281w	1279w,sh	1278w,sh	1287w	1287w
$\rho_t(\text{NH})$	1266m	1261vw	1260vw	1264vw	1264vw	1267vw	1267vw
$\nu(\text{CC})$	1246m	1246vw	1246vw	1246vw	1248vw	1245vw	1245vw
$\rho_t(\text{NH})$	1258m	1232w	1232w	1224vw	1226vw	1224vw	1224vw
$\rho_t(\text{NH})$	-	1222vw	1218vw	1213w,sh	1213w,sh	1213vw	1211vw
$\rho_t(\text{NH})$	1191m	1182m	1182m	1170m,sh	1171m,sh	1168m,sh	1168m,sh
$\delta(\text{CH})$	1146s	1156vs	1156vs	1155s	1155s	1148s,sh	1151s,sh
$\beta(\text{CH})$	-	1120vw	1121vw	1121m	1121m	1121m	1121m
$\nu(\text{CN})$	1105s,sh	1102w	1103w	1109w,sh	1109w,sh	1106w,sh	1106w,sh
$\nu(\text{CN})$	1069w	1077w	1073w	1078w	1078w	1078w	1079w
$\nu(\text{iskelet})$	1045m,sh	1039w,sh	1040w,sh	1048w	1048w	1049m	1049m
$\rho_w(\text{NH})$	1035s	1027s	1028s	1034m	1034m	1034m	1034m
$\nu(\text{iskelet})$	1006m	997m	998m	998m	998m	997m	997m
$\rho_t(\text{CH}_2)$	964m	965s	966s	968s	968s	968s	969s
$\rho_w(\text{NH})$	938m	933m	933m	931w	934w	928vw	929vw
$\rho_t(\text{CH}_2)$	859s	850w,sh	851w	861w	861w	861w	861w
$\rho_t(\text{CH}_2)$	853m	838m,sh	837m,sh	838s	839s	835s	835s
$\rho_t(\text{CH}_2)$	822m	818m,sh	818m,sh	819m,sh	818m,sh	818m,sh	818m,sh
$\rho_t(\text{CH}_2)$	810m,sh	800s	800s	798w	798w	800w,sh	800w,sh
$\gamma(\text{CH})$	743vs,bd	765s	765s	768m	768m	768w	770w
$\rho_t(\text{CH}_2)$	-	711s	711s	718s,sh	718s,sh	711s,sh	711s,sh
$\delta(\text{halka})$	546s	540m	542m	554m,sh	554m,sh	538w,sh	538w,sh
$\delta(\text{halka})$	-	503m	504m	503m,sh	503m,sh	501w,sh	501w,sh

vedal ve arkadaşları, 1976. v:çok, s:şiddetli, w:zayıf, m:orta, sh:omuz, bd:geniş.

ile N – H bağıının kuvvet sabitinin azalmasıdır (Gutmann, 1976). Ayrıca bu kaymaya, konak-konuk bileşiklerindeki konuk moleküller ile ligand molekülleri arasındaki zayıf hidrojen bağıının da sebep olması beklenir (Kasap ve Kantarcı, 1997). NH bölgesinde olan bu kaymalar, bundan önceki Hofmann-T_d-tipi konak-konuk bileşikler çalışmaları da (Iwamoto ve Shriver, 1972; Kasap ve Kantarcı, 1995,1997 ; Kantarcı ve Bayrak, 1998; Kantarcı ve arkadaşları, 1999) gözlenmiştir.

Serbest hm molekülünde üç çeşit CH₂ bulunduğu ve bunların asimetric ve simetric gerilme titreşimleri olduğundan, hm molekülünün, CH₂ grubu bölgesindeki titreşim bandlarının frekansları, CCl₄ içerisinde, 2961 cm⁻¹ , 2927 cm⁻¹, 2863 cm⁻¹ ve 2854 cm⁻¹ 2747 cm⁻¹ , 2684 cm⁻¹ şeklinde altı tanedir (Çizelge 5.7). Bu bandlar, bizim bileşiklerimizde 3 – 5 cm⁻¹ yüksek frekans bölgesine kayarak gözlendi. Bu kaymalar da, NH bölgesindeki kaymalar olduğu gibi önceki Hofmann-T_d-tipi çalışmalarla uyum içindedir. Yüksek frekansa olan bu kaymaların sebebi, hm molekülünün azot uçlarından, ardışık polimerik tabakalardaki M metaline bağlanmasıyla oluşan indüktif etki sonucunda C – H bağıının kuvvet sabitinin artması olarak verilebilir (Gutmann, 1976). Ayrıca konak-konuk bileşiklerindeki konuk moleküller ile ligand molekülleri arasındaki zayıf hidrojen bağı da yüksek frekansa kayma sebebi olabilir (Kasap ve Kantarcı, 1997).

Moleküllerin CH₂ ve NH bölgesindeki titreşimlerinin dışında bir de karakteristik iskelet titreşimleri vardır. Bu iskelet titreşimleri bütün moleküller için infrared spektrumlarında 1400 – 700 cm⁻¹ bölgesinde gözlenir. hm molekülünün iskelet titreşimleri, CCl₄ içerisindeki hm molekülü infrared spektrumunda gözlenmiş ve diğer titreşimlerle birlikte Çizelge 5.7 'de verilmiştir. Hazırladığımız konak-konuk ve konak bileşiklerindeki hm molekülüne ait iskelet titreşimlerinde, serbest hm molekülüne nazaran yüksek ve düşük frekans bölgesine kaymalar gözlenmiştir. Bu kaymaların sebepleri yukarıdaki tartışmalarımızda verilmişti. Ayrıca bu kaymalara, kapalı halka oluşturan hm molekülündeki CH₂ gruplarının, yapı içerisinde

konuk moleküle göre farklı şekiller almaları sebep olabilir. İskelet titreşimlerinde olan bu kaymalar da, bundan önceki Hofmann- T_d -tipi konak-konuk bileşikler çalışmaları (Iwamoto ve Shriver, 1972; Kasap ve Kantarcı, 1995,1997 ; Kantarcı ve Bayrak, 1998 ; Kantarcı ve arkadaşları, 1999) ile uyum içerisinde dir.

Ayrıca hm molekülünün infrared spektrumunda 3677 cm^{-1} de gözlenen şiddetli bandı, molekülün kendi yapısında bulunan serbest su bandı olarak işaretlemek uygun görülmüştür. Bu band, elde edilen bileşiklerde düşük frekansa kaymış olarak yine şiddetli bir şekilde gözlenmiştir. Bu bandın düşük frekansa kaymış olması da molekülün serbest halinde yapısında bulunan serbest su molekülü fikrini doğrular niteliktedir.

hm molekülü ile ilgili T_d -tipi konak-konuk veya konak bileşiklerinin X-ışını tek kristal yapı çalışmaları olmadığından, bu bileşiklerin infrared spektrumlarının incelenmesi sonucunda, hm molekülünün, yapı içerisinde iki adet olmak üzere M metallerine azot uçlarından bağlandığı varsayılabilir. Bu varsayımın kesinliği için hm molekülü ile yapılan yapı çalışması gereklidir.

5.2.2. $[M-M'(CN)_4]_\infty$ ($M'=Cd$ veya Hg) polimerik yapı titreşimleri

Heksametilenimin molekülü ile elde ettiğimiz Hofmann- T_d -tipi benzen konak-konuk ve konak bileşiklerindeki $[M-M'(CN)_4]_\infty$ yapısına ait işaretlemeler yapılırken $M'(CN)_4^{2-}$ ($M'=Cd$ veya Hg) anyonunun serbest haldeki T_d simetrisinden yararlanılmıştır. Ayrıca bu konuda bugüne kadar yapılmış olan infrared çalışmaları da referans alınmıştır. Bu çalışmalarda, bu yapının en karakteristik bandı olan F_2 simetri türündeki $\nu_5(CN)$ gerilme titreşim bandında, simetri düşmesi nedeniyle herhangi bir yarılmaya rastlanmadığı gibi, elde ettiğimiz T_d - tipi B_z - konak - konuk bileşiklerinde de söz konusu titreşimde bir yarıma olmamıştır. $[M-M'(CN)_4]_\infty$ polimerik yapıdaki $M'(CN)_4$ grubunun infrared ve Raman aktif temel titreşim frekansları, Jones'un 1961 yılında

yaptığı (Jones, 1961) işaretlemeleri temel alınarak yapılmıştır. Hazırlanan bileşiklerdeki, bu gruba ait gözlenen titreşim frekansları Çizelge 5.8 'de Jones'un belirlediği temel titreşim frekansları ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Jones, bu çalışmasında $K_2Cd(CN)_4$ ve $K_2Hg(CN)_4$ bileşiklerinin temel titreşim frekanslarını vermiştir. Ayrıca, bu bileşiklerin yapı çalışmaları sonucunda $K_2Cd(CN)_4$ (Zeigler ve Babel, 1991) ve $K_2Hg(CN)_4$ (Gerlach ve Powell, 1986) tuzlarında K – NC bağ uzunluğu $2.9 \text{ \AA}$ iken, en – T_d – tipi konak yapı içerisinde Cd – NC bağ uzunluğu $2.3 \text{ \AA}$ olarak bulunmuştur (Iwamoto ve Shriver, 1972). Bağ uzunluğundaki bu değişiklikten dolayı, T_d –tipi konak yapılarıdaki titreşim frekanslarında artış olması beklenir. Beklenen bu frekans artışı hazırladığımız bileşiklerinin infrared spektrumlarında da gözlenmiştir. $M'(CN)_4^{2-}$ ($M'=Cd$ veya Hg) anyonunun en karakteristik ve en şiddetli titreşim bandı olan, F_2 simetri türündeki $\nu_5(C\equiv N)$ asimetric gerilme titreşimine ait band yaklaşık 35 cm^{-1} yüksek frekansa kaymış olarak gözlemlendi. Bu bandın yüksek frekansa kaymış olması sonucunda, CN^- iyonunun, M metaline azot ucundan bağlanmış; denilebilir. Benzer yüksek frekansa kayma, konu ile ilgili olan Hofmann- T_d -tipi diğer çalışmalarda da gözlenmiştir (Kasap ve Kantarcı, 1995,1997; Kantarcı ve arkadaşları, 1997 ;Kantarcı ve Bayrak, 1998; Kantarcı ve arkadaşları, 1999). Purcell'in (Purcell, 1967) indüktif etkiye dayanan açıklamasına ek olarak temel frekans yükselmesinin nedeni, $C\equiv N$ titreşiminin, M - N ve C - M' bağ gerilme titreşimleri ile eşleşmesidir (Akyüz ve arkadaşları,1973). Ayrıca, elde ettiğimiz konak-konuk ve konak bileşiklerinin ($\nu(MC)$, $\delta(NCM)$) gerilme ve bükülme titreşimlerinin üstüste çıktığı ν_6 ve ν_7 titreşimleri de serbest hale göre, diğer T_d –tipi konak bileşikleri çalışmalarında olduğu gibi, benzer nedenlerden dolayı yüksek frekanslara kayma gözlenmiştir.

5.2.3. Konuk benzen molekülünün titreşimleri

D_{6h} nokta grubuna sahip olan benzen molekülünün 20 adet temel titreşiminden dördü (A_{2u} , $3E_{1u}$) infrared aktif, yedisi ($2A_{1g}$, E_{1g} , $4E_{2g}$) Raman aktiftir.

Çizelge 5.8 $\text{Cd}-(\text{hm})_2\text{-M}'\text{-Bz}$ ($\text{M}'=\text{Cd}$ veya Hg) konak-konuk ve $\text{Cd}-(\text{hm})_2\text{-M}'$ ($\text{M}'=\text{Cd}$ veya Hg) konak bileşiklerdeki $\text{M}'(\text{CN})_4$ grubunun temel titreşimlerinin işaretlemeleri (cm^{-1})*

İşaretleme ^a	$\text{K}_2\text{Cd}(\text{CN})_4^a$	$\text{K}_2\text{Hg}(\text{CN})_4^a$	$\text{Cd}-(\text{hm})_2\text{-Cd-Bz}$	$\text{Cd}-(\text{hm})_2\text{-Hg-Bz}$	$\text{Cd}-(\text{hm})_2\text{-Cd}$	$\text{Cd}-(\text{hm})_2\text{-Hg}$
$\nu_1(\text{CN}) A_1$	(2149)	(2149)	(-)	(-)	(-)	(-)
$\nu_5(\text{CN}) F_2$	2145	2146	2182vs	2181vs	2181vs	2180vs
$\nu_2(\text{MC}) A_1$	(327)	(335)	(-)	(-)	(-)	(-)
$\nu_6[\nu(\text{MC}), \delta(\text{NCM})] F_2$	316	330	354s	352s	350s	348s
$\nu_7[\nu(\text{MC}), \delta(\text{NCM})] F_2$	250	235	252w	252w	260w	260w

*Raman bandları parantez içinde verilmiştir. ^a Jones, 1961

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

Heksametilenimin molekülü ile T_d -tipi benzen konak-konuk bileşikleri olan $Cd(C_6H_{13}N)_2Cd(CN)_4 \cdot 2C_6H_6$ ve $Cd(C_6H_{13}N)_2Hg(CN)_4 \cdot 2C_6H_6$ yapılarının infrared spektrumlarında belirlenen benzen molekülüne ait temel ve birleşim bandları Çizelge 5.9'da verilmiştir.

Hazırladığımız konak-konuk bileşiklerinin infrared spektrumlarında belirlenen benzen molekülüne ait temel ve birleşim titreşim bandlarının işaretlemeleri Wilson'un 1934 yılında yaptığı çalışmasından (Wilson, 1934) alınmıştır. Sıvı faz infrared (Painter ve Koenig, 1977) ve sıvı faz Raman (Davies ve arkadaşları, 1974) spektroskopik çalışmaları ile Kasap ve Kantarcı 'nın amonyak molekülü ile yaptıkları $Cd(NH_3)_2M'(CN)_4 \cdot 2C_6H_6$ ($M'=Cd$ veya Hg) (Kasap ve Kantarcı, 1995) çalışması da temel alınarak, hazırlanan bileşiklerin titreşim frekansları, karşılaştırmalı olarak incelendi (Çizelge 5.9). Çizelgede görüleceği gibi, çevre etkisi ile benzen molekülündeki simetri düşmesi sebebiyle D_{6h} simetrisindeki aktif olmayan A , B ve E simetri türlerindeki titreşim modları aktif hale geçerek gözlenebilmiştir. A simetri türündeki titreşimler oldukça zayıf gözlenmiştir. Aktif olmayan titreşimlerin gözlenme sebebi şu şekilde yorumlanabilir: D_{6h} nokta grubunda bulunan serbest benzen molekülünün infrared aktif dört titreşim modundan fazlası gözlenmiş olduğuna göre, benzen molekülünün kristal yapı içindeki yer simetrisi farklı olmalıdır. Daha önce yapılan benzer çalışmalarda da bu durum gözlenmiş, serbest benzen molekülünün C_{4h} olan yer simetrisi, Hofmann tipi kristal yapı içinde C_{2h} olarak belirlenmiştir (Varsayni ve Sezöke, 1969). Oluşturulan konak-konuk yapılarda, benzen molekülünün simetrisindeki bu düşme nedeniyle, temel titreşim modlarının aktiflikleri değişecektir. Benzen molekülünün yapı içerisindeki titreşim aktifliklerinin değişmesine karşın, titreşim frekanslarında fazla bir kayma gözlenmemiştir.

En fazla kayma A_{2u} simetrlili γ_{11} düzlem dışı CH bükülme titreşiminde gözlenmiştir. Serbest benzen molekülünde 675 cm^{-1} 'de gözlenen (Painter

ve Koenig, 1977) titreşim bandı, elde ettiğimiz konak-konuk bileşiklerinde yüksek frekansa kayarak, $\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N})_2\text{Cd}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ ve $\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N})_2\text{Hg}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ konak-konuk bileşiklerinde 680 cm^{-1} 'de birer band olarak gözlenmiştir.

T_d -tipi konak yapılarıdaki α ve β tipi kaviteler içine hapsolan konuk benzen molekülü, kristal yapı içindeki yönelimleri ve çevre etkileri nedeniyle iki veya üç farklı bandın oluşmasına neden olabilir. Düşük frekanslı band, numune hazırlanması sırasında benzen ayrılarak, nujol içinde çözünmesi sonucunda serbest benzen molekülünün A_{2u} simetrlili γ_{11} düzlem dışı CH bükülme titreşimi olarak verilebilir. Bunun sonucunda da üçlü yarılmalara gözlenebilir. Benzenin titreşim bandlarındaki çevre etkisiyle olan bu yarılmalara, Hofmann-tipi ve Hofmann T_d -tipi konak-konuk bileşiklerinin bundan önceki bazı çalışmalarında da gözlenmiştir. Benzenin en karakteristik bandı olan, A_{2u} simetrlili γ_{11} düzlem dışı CH bükülme titreşimindeki bu yarılmalara. Tekli, ikili veya üçlü olmak üzere çeşitli çalışmalarda gözlenmiştir. Bu bandın, tek olarak gözlemlendiği çalışmalar: $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ (Iwamoto ve arkadaşları, 1968), $\text{M}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ ($\text{M}=\text{Mn, Fe, Ni, Cu, Zn}$ veya Cd) (Akyüz ve arkadaşları, 1974), $\text{Cd}(\text{bipy})\text{M}'(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ ($\text{M}'=\text{Cd}$ veya Hg) (Bayarı ve arkadaşları, 1994), $\text{M}(1,8\text{-diaminooktan})\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ ($\text{M}=\text{Co, Ni}$ veya Cd) (Kasap ve Özbay, 1997), $\text{M}(1,6\text{-diaminohekzan})\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ ($\text{M}=\text{Co, Ni}$ veya Cd) (Kasap ve arkadaşları, 1997), $\text{M}(1,4\text{-diaminobütan})\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 1.5\text{C}_6\text{H}_6$ ($\text{M}=\text{Mn, Fe, Co, Ni}$ veya Cd) (Kasap ve Özçelik, 1997); ikiye yarılmış olarak gözlemlendiği çalışmalar: $\text{Cd}(\text{pyz})\text{M}'(\text{CN})_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ ($\text{M}'=\text{Cd}$ veya Hg) (Ekici ve arkadaşları, 1991), $\text{M}(\text{tn})\text{Zn}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ ($\text{M}=\text{Mn}$ veya Zn) (Kantarıcı ve Bayrak, 1998), $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{M}'(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ ($\text{M}'=\text{Cd}$ veya Hg) (Kasap ve Kantarcı, 1995); üç band olarak gözlenen çalışmalar ise: $\text{M}(\text{en})\text{M}'(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ ($\text{M}=\text{Mn}$ veya Cd , $\text{M}'=\text{Cd}$ veya Hg) (Kasap ve Kantarcı, 1995); $\text{M}(\text{tn})\text{M}'(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ ($\text{M}=\text{Mn}$ veya Cd , $\text{M}'=\text{Cd}$ veya Hg) (Kasap ve Kantarcı, 1997); $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Hg}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ (Iwamoto ve arkadaşları, 1978) şeklinde verilebilir.

Çizelge 5.9. Cd-(hm)₂-M'-Bz (M'=Cd veya Hg) konak-konuk bileşiklerindeki benzen molekölünün titreşim dalga sayıları (cm⁻¹) *

İşaretleme ^a	Sıvı benzen ^b	Cd-(NH ₃)-Cd- Bz ^c	Cd-(NH ₃)-Hg- Bz ^c	Cd-(hm) ₂ -Cd- Bz	Cd-(hm) ₂ -Hg- Bz
2v ₈	(3166)	-	-	-	-
v ₂₀ , E _{1u}	3073	3080m	3076m	3089s	3090s
v ₈ +v ₁₉	3075	3064m	3062m	-	-
v ₁₃ , B _{1u}	3048	3028s	3024m	3039s	3038s
v ₂ , A _{1g}	(3062m)	(3060m)	(3061m)	-	-
v ₇ , E _{2u}	(3050sh)	(3040w)	(3040w)	-	-
v ₅ +v ₁₇ , E _{1u}	1955	-	1966w	1964w	1964w
v ₈ , E _{2g}	(1586)	(1580w)	(1581m)	-	-
v ₁₀ +v ₁₇	1815	-	1823vw	1821w	1821w
v ₁₉ , E _{1u}	1479	1477m	1480s	1482m	1483m
v ₁₄ , B _{2u}	1309	-	-	-	-
v ₉ , E _{2g}	(1177)	(1174m)	(1174m)	-	-
v ₁₅ , B _{2u}	1149	1145sh	1145sh	1148sh	1148sh
v ₁₈ , E _{1u}	1036	1032w	1035m	1036m,sh	1036m,sh
v ₁ , A _{1g}	(991vs)	(989vs)	(987vs)	-	-
v ₅ , B _{2g}	989	-	-	-	-
v ₁₇ , E _{2g}	966	-	-	-	-
v ₁₀ , E _{1g}	(850)	(854w)	(855w)	-	-
v ₁₁ , A _{2u}	670	698s	701s	680vs	680vs
		686vs	688vs	-	-
v ₆ , E _{2g}	(607)	(604m)	(605m)	-	-

*Raman bandları parantez içinde verilmiştir. ^aWilson, 1934, ^bPainter ve Koenig, 1977 ve Davies ve arkadaşları, 1974, ^c Kasap ve Kantarcı, 1995.

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

Konak yapı içindeki benzen molekülünün A_{2u} simetri türüne ait olan γ_{11} titreşiminin yüksek frekansa kayması Akyüz ve arkadaşları tarafından da gözlenmiştir. Bu çalışmada yüksek frekansa kayma, konak yapıdaki amonyak molekülleri, benzen halkasının düzlemi boyunca ve üzerinde yerleşmiş π elektronları arasındaki zayıf hidrojen bağı sebebiyle olduğu açıklanmıştır (Akyüz ve arkadaşları, 1974). Aynı titreşim için Hofmann- T_d -tipi çalışmalarda da (Ekici ve arkadaşları, 1991; Bayarı ve arkadaşları, 1994; Kasap ve Kantarcı 1995,1995,1997, Kantarcı ve Bayrak, 1998; Kantarcı ve arkadaşları,1999) benzer pozitif frekans kayması gözlenmiştir. Buradan sonuç olarak, benzen halkasına iki ucundan zayıf hidrojen bağı ile bağlanmasıyla, daha fazla elektron ilgisine sahip olan heksametilenimin molekülünün azot ucuna bağlı olan hidrojen atomlarının π elektron vericiliğinden dolayı konak-konuk bileşiklerinde frekans kayması olmuştur; denilebilir.

Serbest haldeki benzen molekülünün infrared spektrumunda Painter ve Koenig 'in (Painter ve Koenig, 1977) 1955 ve 1815 cm^{-1} 'de gözlemiş oldukları birleşim bandlarından ilki, ν_5 ve ν_{17} titreşimlerinin toplamı olan birleşim bandı, ikincisi ise ν_{10} ve ν_{17} titreşimlerinin toplamı olan birleşim bandıdır. Elde ettiğimiz konak-konuk bileşiklerinde yüksek frekansa kaymış olarak 1964 cm^{-1} ve 1821 cm^{-1} de gözlenmiştir. Yüksek frekansa olan bu kaymalar, yukarıda açıklanan sebeplere bağlanabilir.

Birim hücrede bir veya birden fazla benzen molekülü bulunması sonucunda moleküller arası etkileşmenin büyük olması sebebiyle, E_{1u} ve E_{2u} simetri türündeki titreşim bandlarında bir yarıma olması beklenirken elde edilen konak-konuk bileşiklerinde söz konusu titreşim bandlarında herhangi bir yarıma gözlenmemiştir. Buradan, yapı içindeki benzen molekülleri arasındaki etkileşmenin, herhangi bir yarılmaya sebep olacak kadar fazla olmadığı sonucuna varılabilir.

5.3. $\text{Cd}(\text{piperazine})\text{M}'(\text{CN})_4.n\text{G}$ ($\text{M}'=\text{Cd}$ veya Mn ; $n=1.25$, $\text{G}=\text{benzen}$ veya $n=1, \text{G}=\text{aseton}$) Konak-Konuk ve $\text{Cd}(\text{piperazine})\text{M}'(\text{CN})_4$ ($\text{M}'=\text{Cd}$ veya Hg) Konak Bileşikleri

Çalışmamızın bu bölümünde, piperazin molekülü ile Hofmann - T_d - tipi $\text{Cd}(\text{pipz})\text{M}'(\text{CN})_4 . n\text{G}$ ($\text{M}'=\text{Cd}$ veya Hg ; $n=1.25$, $\text{G}=\text{benzen}$ veya $n=1$, $\text{G}=\text{aseton}$) konak-konuk ve $\text{Cd}(\text{pipz}) \text{M}' (\text{CN})_4$ ($\text{M}'=\text{Cd}$ veya Hg) konak bileşikleri ilk kez elde edilerek titreşim frekans ve kipleri belirlendi. Bu işlem, çekilen infrared spektrumlarının (Şekil 5.32-5.37) yorumlanması ile yapılmıştır.

5.3.1. Piperazin (pipz) ligand molekülünün titreşimleri

Serbest piperazin molekülünün titreşimlerine ait işaretlemeler, infrared ve Raman çalışması olarak Hendra ve Powell tarafından verilmiştir (Hendra ve Powell, 1962). Sözü edilen bu çalışmada, piperazin molekülünün titreşimlerinin işaretlemeleri $4000-200 \text{ cm}^{-1}$ bölgesi için verilmiştir ve bu çalışma, bizim çalışmamıza ışık tutacak mahiyettedir. Ayrıca, Ramsey (Ramsey, 1947), Burkett ve Badger (Burkett ve Badger, 1950) yapmış oldukları çalışmalarda, piperazin molekülünü dioksan molekülü ile karşılaştırarak, piperazin molekülünün dioksan ile benzer konfigürasyonda olduğunu ve bu molekülün dioksan 'ın temel titreşim işaretlemelerine benzer şekilde yapılabileceğini göstermişlerdir. Piperazin molekülünün, merkez simetrik yapıda ve sandalye konfigürasyonunda olduğu durumdaki temel titreşim işaretlemeleri Çizelge 5.10 'da verilmiştir.

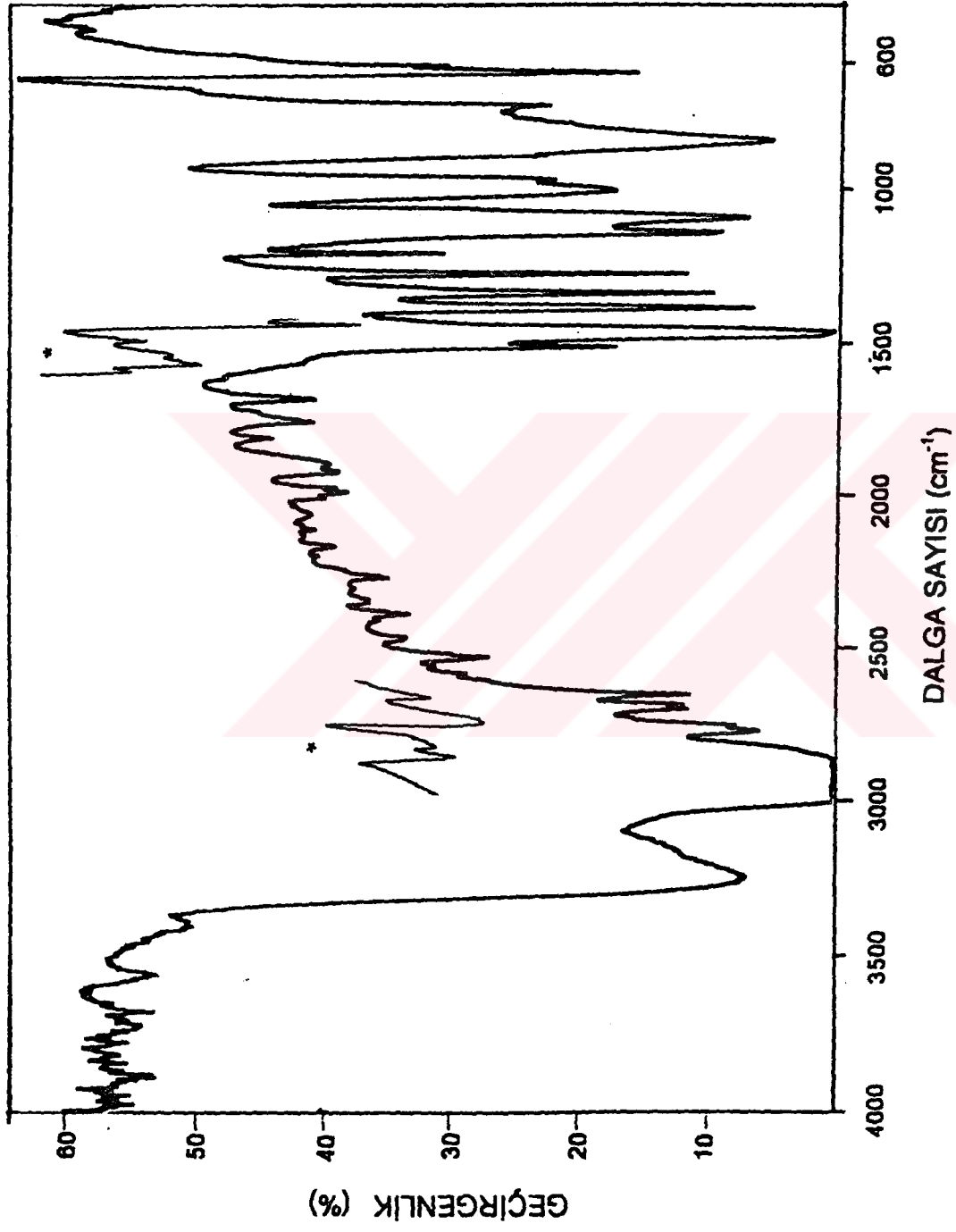
Piperazin molekülü ile Hofmann tipi ilk konak-konuk çalışması Ülkü tarafından yapılmış (Ülkü, 1998) ve bu çalışmada $\text{Cd}(\text{pipz})\text{Ni}(\text{CN})_4.C_4\text{H}_8\text{O}_2$ konak-konuk ve $\text{M}(\text{pipz})\text{Ni}(\text{CN})_4$ ($\text{M}=\text{Co}$, Ni veya Cd) konak bileşikleri elde edilmiştir.

Yaptığımız bu çalışmada, Piperazin molekülü ile bazı Hofmann-T_d-tipi konak-konuk ve konak bileşikleri ilk kez elde edilerek infrared ve Raman spektroskopisi yöntemleri ile incelenmiştir. Bu molekül ile elde ettiğimiz konak-konuk bileşikler; $\text{Cd}(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2)\text{M}'(\text{CN})_4 \cdot \text{G}$ ($\text{M}'=\text{Cd}$ veya Hg , $\text{G}=\text{benzen}$ veya aseton) ve konak bileşikler; $\text{Cd}(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2)\text{M}'(\text{CN})_4$ ($\text{M}'=\text{Cd}$ veya Hg) şeklindedir. Bu bileşiklerin infrared spektrumlarında belirlenen piperazin molekülüne ait titreşim bandları ve işaretlemeleri Çizelge 5.10. 'da verilmiştir.

Piperazin ligandlı elde edilen Hofmann-T_d-tipi konak-konuk bileşiklerinin X-ışını tek kristal yapı çalışmaları olmadığından bu moleküle ait bandların işaretlemeleri Hendra ve Powell ' ın çalışmasından (Hendra ve Powell, 1962) ve grup frekansları kavramından yararlanılarak yapılmıştır. Grup frekansları kavramına göre, piperazin molekülü dört kısımda tartışılabilir. Bunlar; N-H gerilme titreşimleri, N-H deformasyon titreşimleri, CH₂ grup titreşimleri ve iskelet titreşimleridir. İskelet titreşimleri simetri türlerine göre A_g, A_u, B_g ve B_u sınıfları olmak üzere dört simetri türü şeklinde incelenecektir.

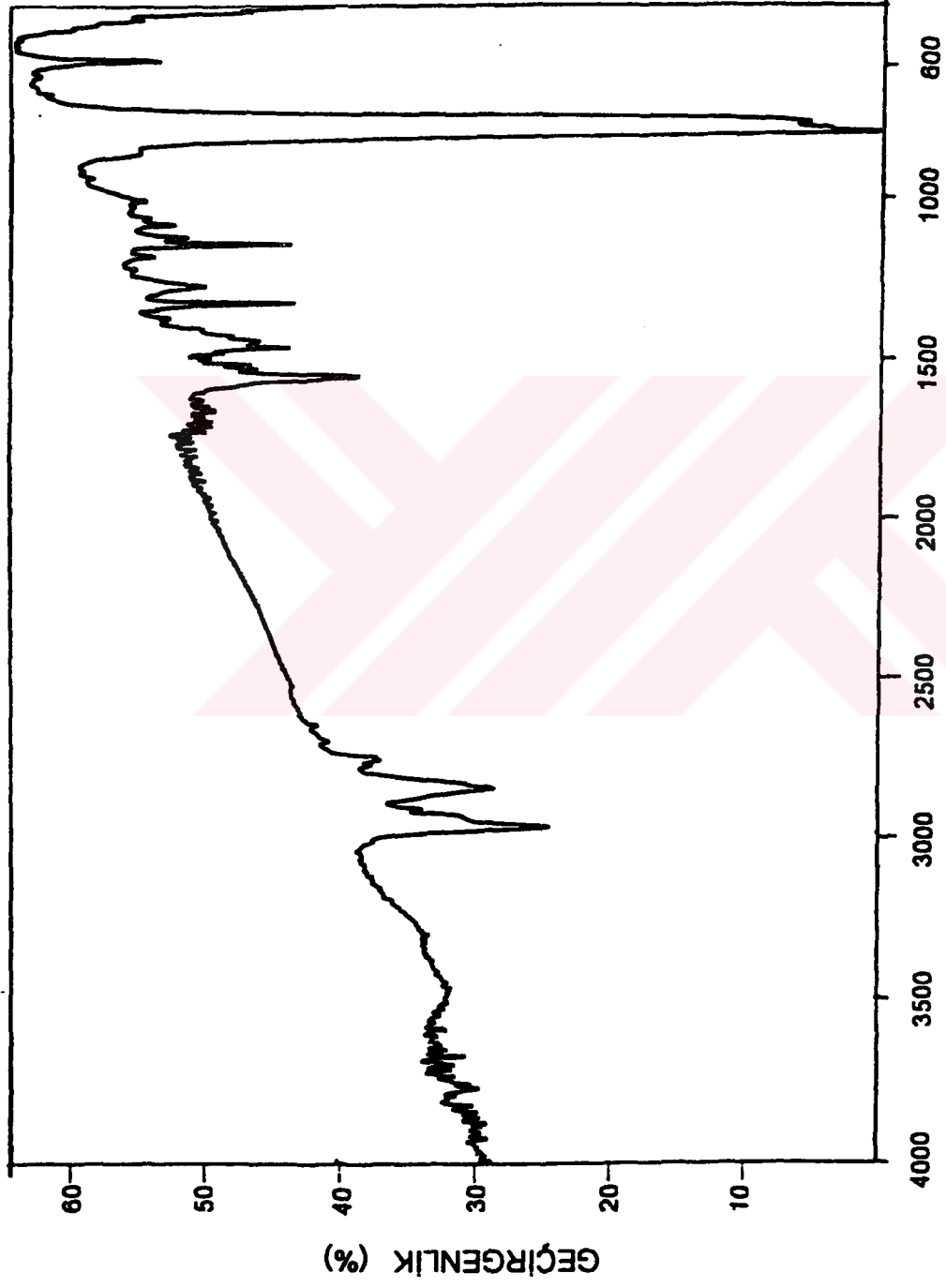
NH Gerilme Titreşimleri

Elde edilen konak-konuk ve konak bileşiklerindeki $\nu(\text{NH})$ gerilme titreşim bandlarında farklı kaymalar gözlenmiştir. Katı haldeki serbest piperazin molekülünün 3225 cm^{-1} 'deki $\nu(\text{NH})$ gerilme titreşim bandı, CCl₄ içindeki piperazin molekülü için 3328 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Bu titreşim bandı, elde edilen konak bileşiklerinde, CCl₄ içinde çözünmüş olan serbest piperazin molekülüne göre yaklaşık $34-40 \text{ cm}^{-1}$, konak-konuk bileşiklerinde ise yaklaşık $61-75 \text{ cm}^{-1}$ düşük frekansa kaymış olarak gözlenmiştir. Bu kaymaların sebebi, piperazin molekülünün azot uçlarından M metale bağlanmasıyla indüktif etki oluşması sonucu N-H bağının kuvvet sabitinin azalması olarak verilebilir (Gutmann, 1976). Ayrıca, konak-konuk

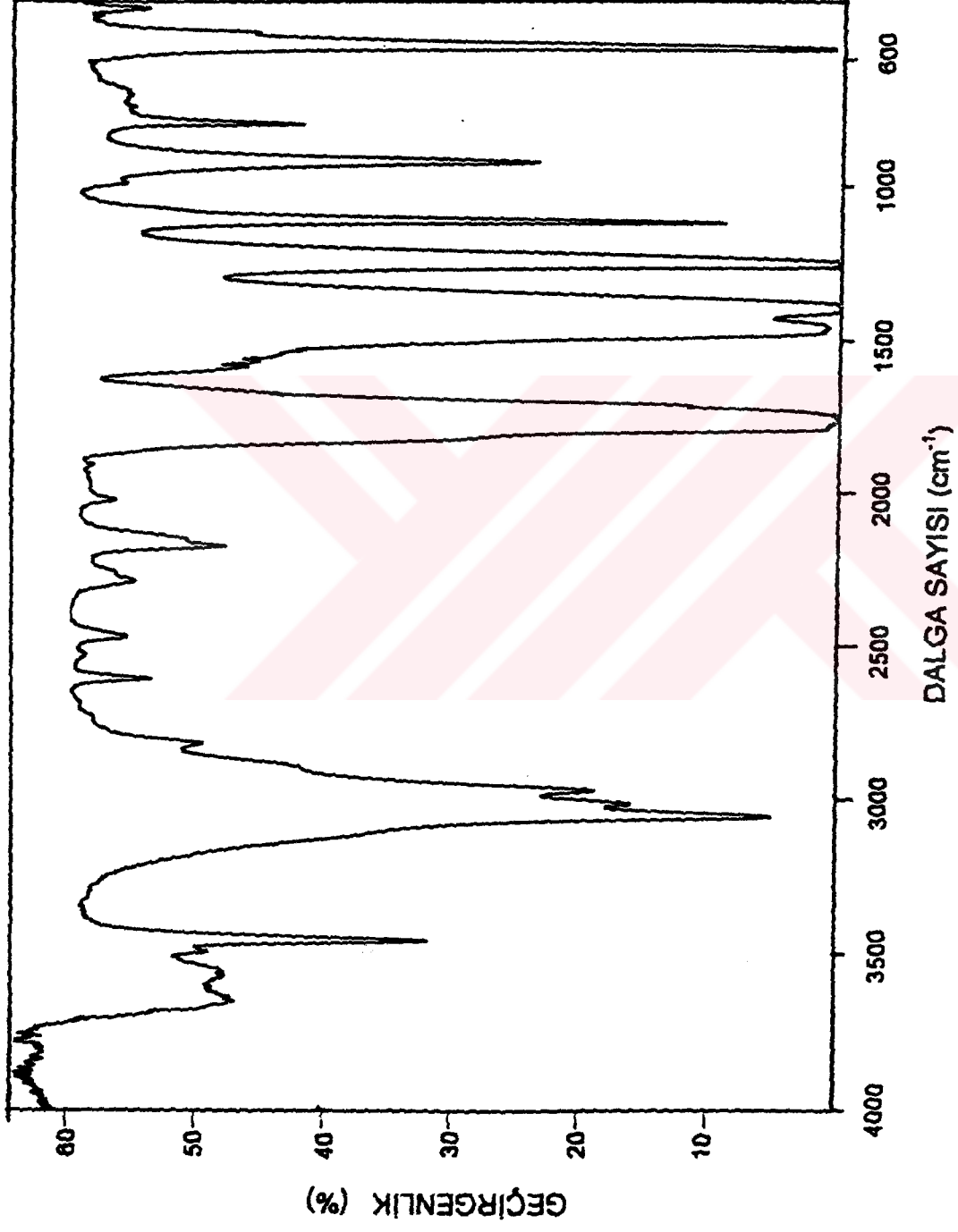


Şekil 5.29 Katı halde piperazin molekülünün infrared spektrumu

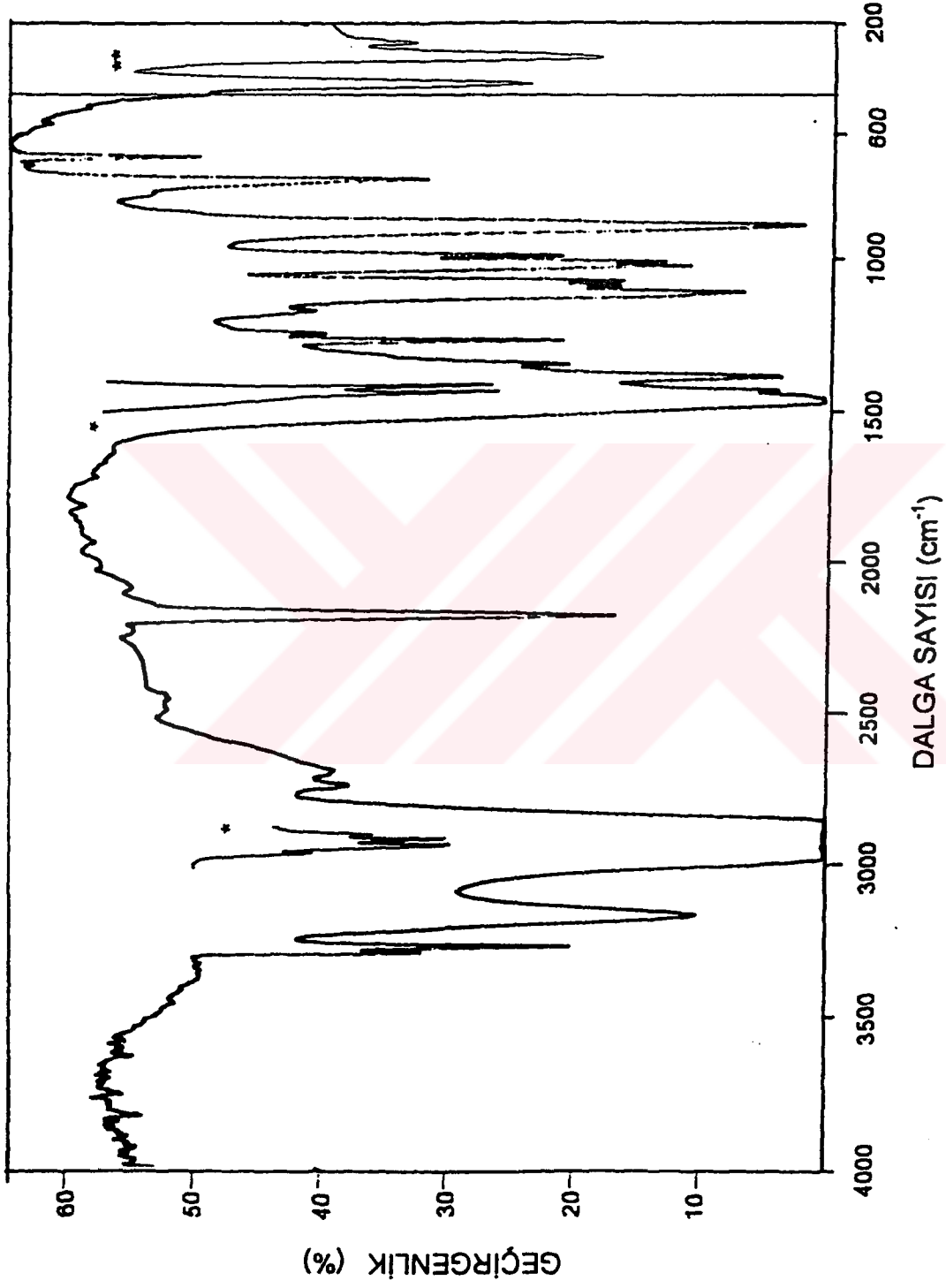
(nujol içinde) KBr disk tekniği ile



Şekil 5.30 Piperazin molekülünün infrared spektrumu (CCl₄ içinde)

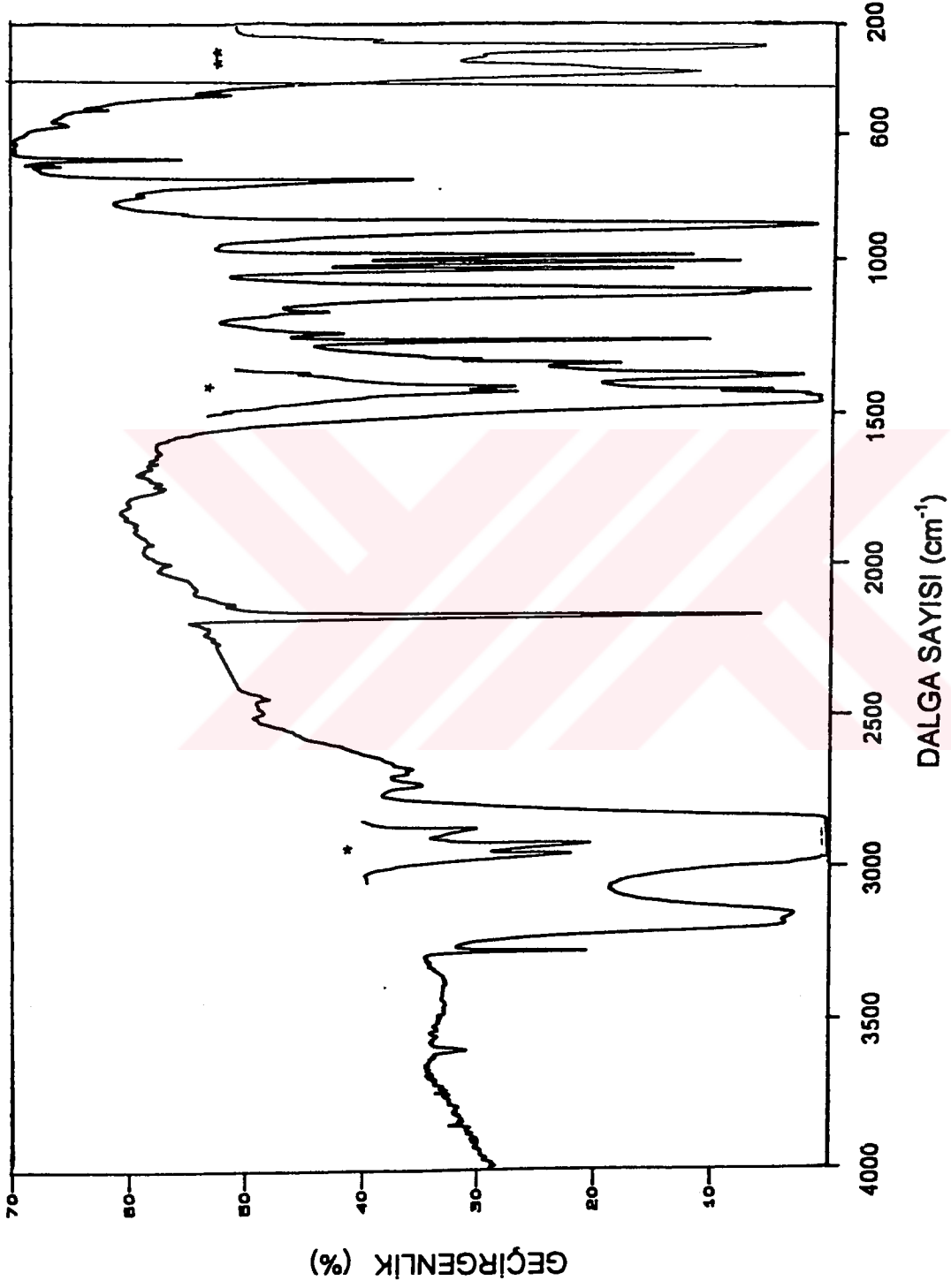


Şekil 5.31 Aseton molekülünün infrared spektrumu



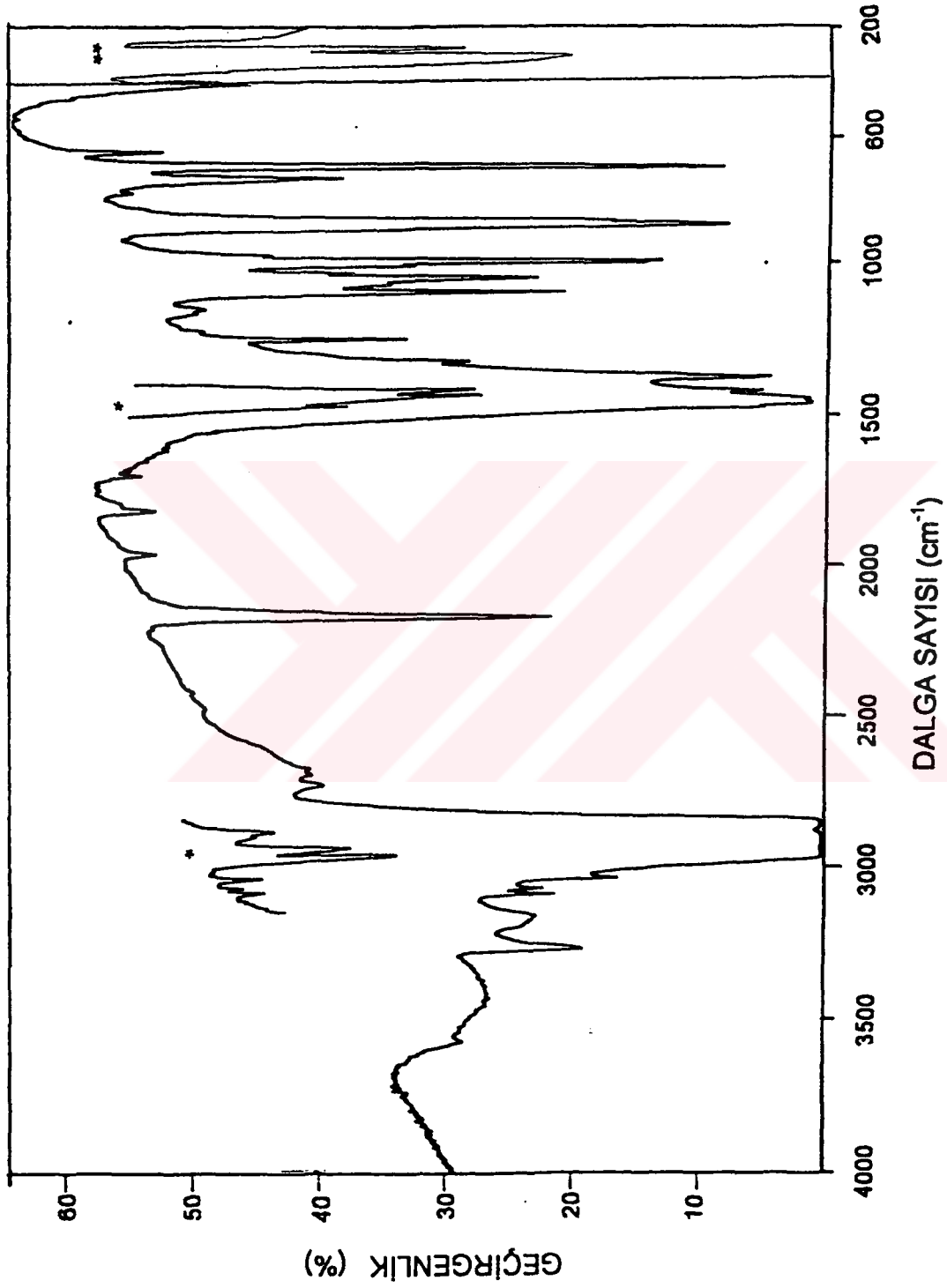
Şekil 5.32 $\text{Cd}(\text{pipz})\text{Cd}(\text{CN})_4$ konak bileşiğinin infrared spektrumu (nujol içerisinde)

* KBr disk tekniği ile ** Polietilen pencere ile



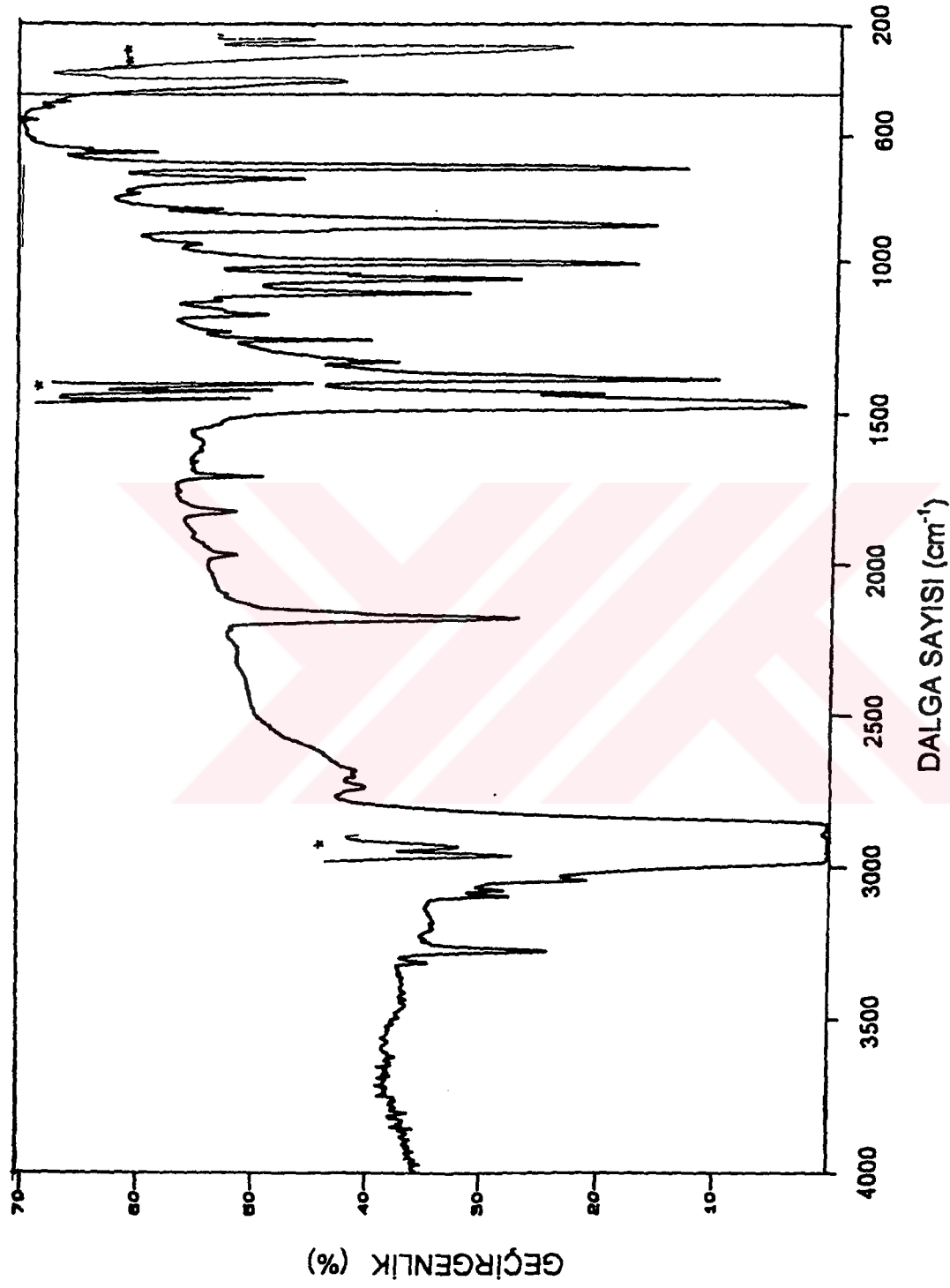
Şekil 5.33 $\text{Cd}(\text{pipz})\text{Hg}(\text{CN})_4$ konak bileşiğinin infrared spektrumu (nujol içerisinde)

* KBr disk tekniği ile ** Polietilen pencere ile



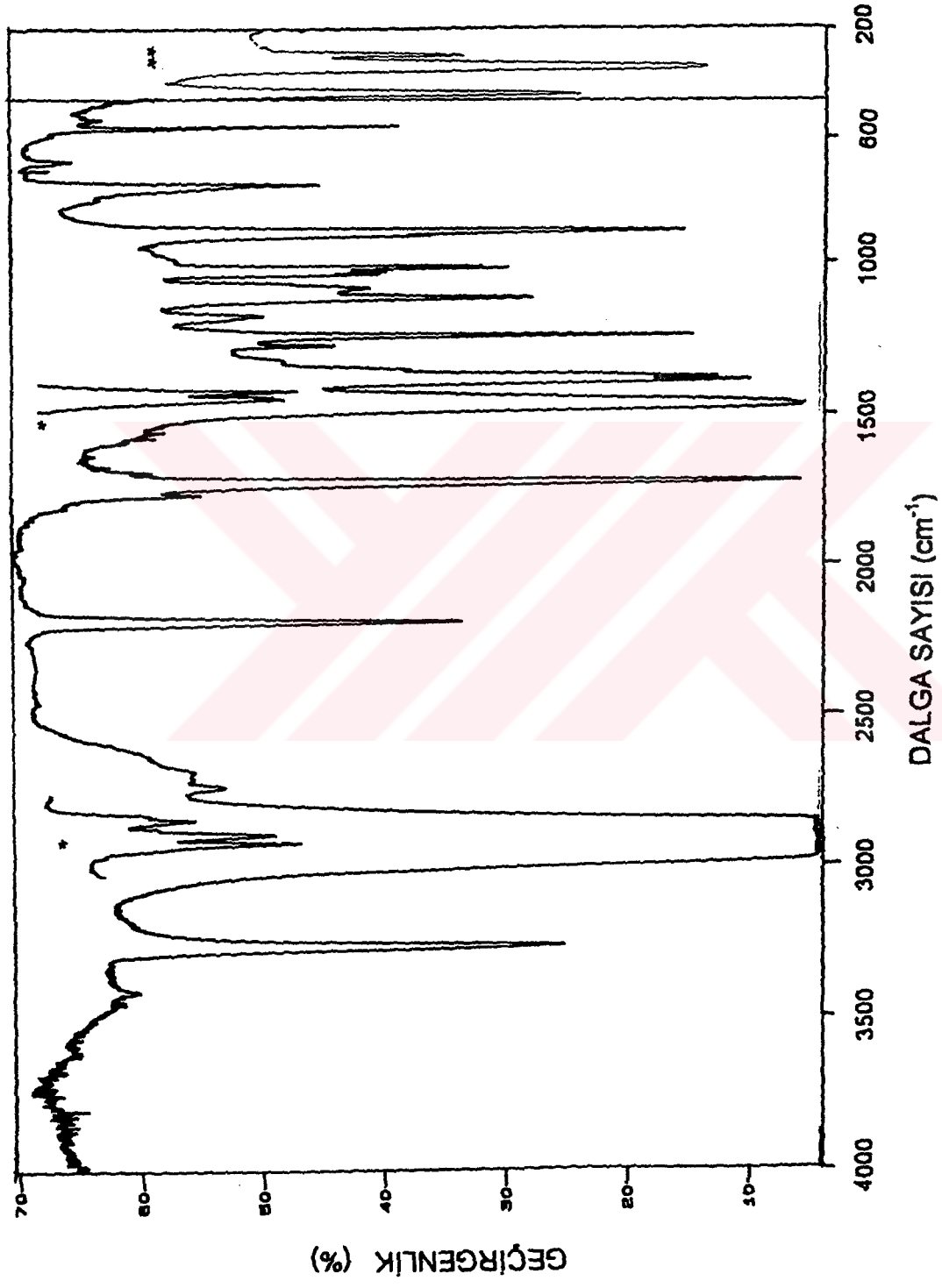
Şekil 5.34 Cd(pipz)Cd(CN)₄ · 1.25 Bz konak-konuk bileşiğinin infrared spektrumu (nujol içerisinde)

* KBr disk tekniği ile ** Polietilen pencere ile



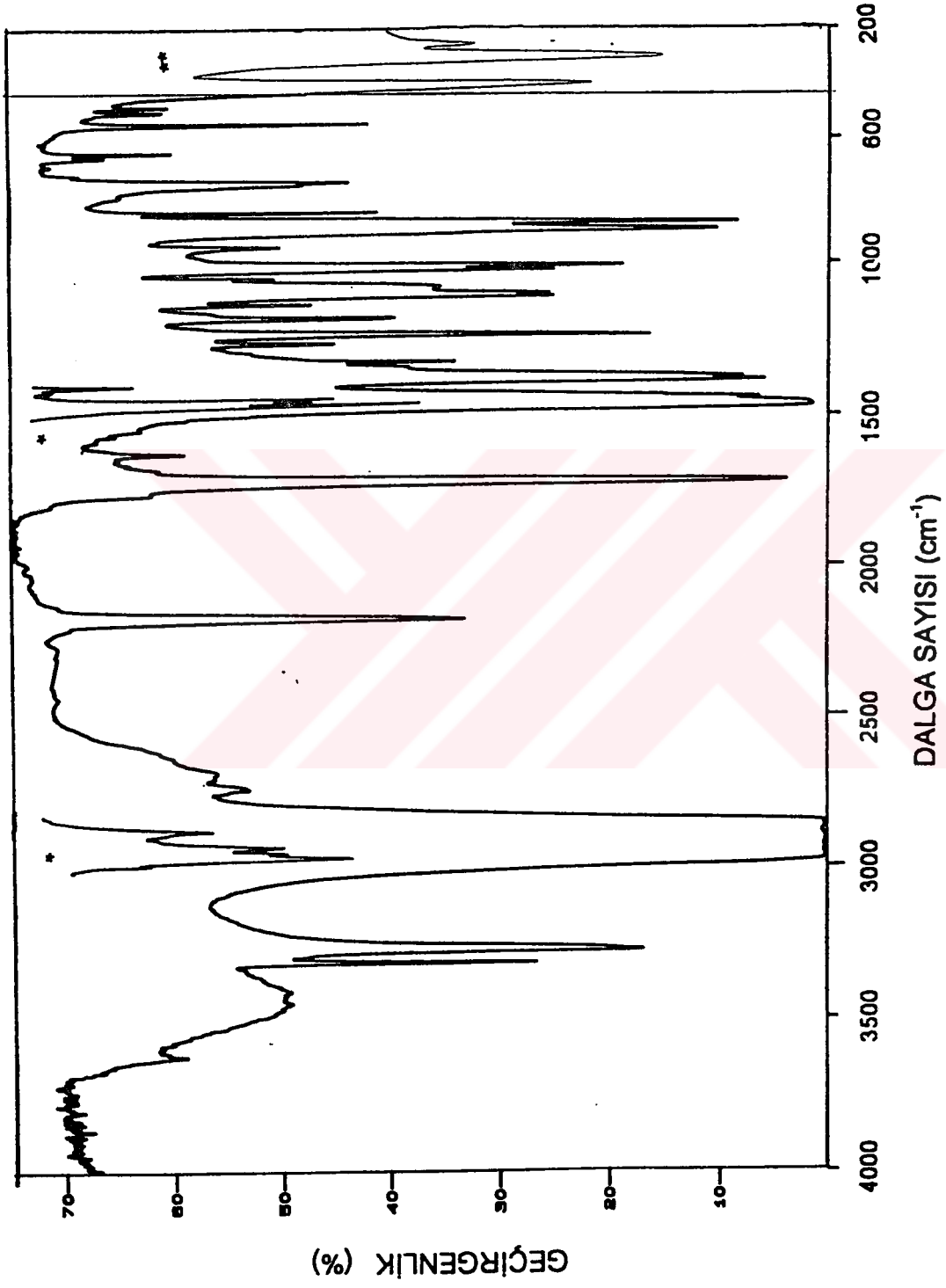
Şekil 5.35 $\text{Cd}(\text{pipz})\text{Hg}(\text{CN})_4$. Bz konak-konuk bileşiğinin infrared spektrumu (nujol içerisinde)

* KBr disk tekniği ile * Polietilen pencere ile



Şekil 5.36 $\text{Cd}(\text{pipz})\text{Cd}(\text{CN})_4$. Ace konak-konuk bileşiğinin infrared spektrumu (nujol içerisinde)

* KBr disk tekniği ile ** Polietilen pencere ile



Şekil 5.37 $\text{Cd}(\text{pipz})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Ace konak-konuk bileşiğinin infrared spektrumu (nujol içerisinde)

* KBr disk tekniği ile

** Polietilen pencere ile

Çizelge 5.10. Cd-pipz-M' konak ve Cd-pipz-M'-G (M'=Cd veya Hg; G=Bz veya Ace) konak ve konak-konuk bileşiklerindeki piperazine molekülünün titreşim dalga sayıları (cm⁻¹)

İşaretleme ^a	pipz, CCl ₄ içinde ^a	Kati pipz ^a	Cd-pipz-Cd	Cd-pipz-Hg	Cd-pipz-Cd-Bz	Cd-pipz-Hg-Bz	Cd-pipz-Cd-Ace	Cd-pipz-Hg-Ace
v(NH)- gerilme	3328s	3225s	3194s	3188vs	3267vs	3261vs	3253vs	3259vs
v(CH ₂)-asimetrik gerilme		(3225s)						
v(CH ₂)-simetrik gerilme	2944vs	2941s	2970s	2963s	2965s	2966s	2970s	2965s
			2926s	2927s	2931s	2933s	2938s	2946s
v(CH ₂)-asimetrik gerilme		(2832s)						
v(CH ₂)-simetrik gerilme	2825vs	2827vs	2876w,sh	2876w,sh	2877m	2881m	2876m	2876m
			2867s	2857s	2861s	2863s	2864s	2865s
N-H deformasyon								
δ _s (CH ₂)-makaslama		(1455m)			1506vw	1502vw	1507vw	1506vw
δ _a (CH ₂)-makaslama	1458s	1479m	1447s	1446s	1477s	1475s	1448s	1446s
δ _a (CH ₂)-makaslama	1444sh	1449w	1437s,sh	1435s	1446s	1446s	1438s	1437s
δ _s (CH ₂)-makaslama		(1446s)						
δ _a (CH ₂)-dalgalanma	1419sh	1414sh	1422s	1426s	1423s	1421s	1426s	1423s
δ _a (CH ₂)-dalgalanma		(1393w)						
δ _i (CH ₂)-kıvrıma	1382w	1369m	1367w	1367w	1375m	1362m	1364m	1383w
δ _i (CH ₂)-kıvrıma	1320vs	1323m	1319w	1317	1323m	1327m	1336w	1331w
δ _i (CH ₂)-kıvrıma		(1297vs)						
δ _i (CH ₂)-kıvrıma	1177s	1174s	1255s	1255vs	1254m	1254m	1256m	1255m
δ _i (CH ₂)-kıvrıma		(1184vs)						
v(halka)-gerilme		(1123m)						
v(halka)-gerilme		(1119s)						
δ _i (CH ₂)-sallanma	1076m	1080m	1097vs	1095vs	1097vs	1097vs	1098s	1097s
v(halka)-gerilme	1056m	1115m	1020s	1018s	1051s	1051s	1020s	1020s
			999s	997s	999sh	1012sh	1012sh	1012sh
δ _i (CH ₂)-sallanma		(1109vs)						
δ _a (CH ₂)-dalgalanma	933m	962m	978s	978s	993vs	993vs	996vs	997vs
v(halka)-gerilme	852s	839m	881vs	879vs	874vs	874vs	878vs	883vs
δ _i (CH ₂)-sallanma		(866vs)						
v(halka)-gerilme		(836vs)						
δ(halka)-bükülme	570vs	616s	648w	644w	636w	638w	646w	642w
δ(halka)-bükülme		(481w)						
δ(halka)-bükülme		(446vw)						
δ(halka)-bükülme		(404vw)						
δ(halka)-bükülme		317s	346s	319s	323s	317s	337s	335s
δ(halka)-bükülme		272vs	281s	245s	248s	272vs	263s	256s

^aHendra ve Powell, 1962 v=çok, s=şiddetli, m=orta, w=zayıf ve sh=omuz. *Raman bandları parantez içerisindedir

bileşiklerinde gözlenen düşük frekansa kaymanın bir başka sebebi de, ligand molekülü ile konuk moleküller arasındaki zayıf hidrojen bağı olarak da verilebilir (Kasap ve Kantarcı, 1997).

NH Deformasyon Titreşimleri

Piperazin molekülünde N-H deformasyon titreşimleri, metilen grubunun bağımsız N-H grup titreşimleriyle tam manasıyla uyuşmamakla birlikte bu grup ile karşılaştırma yaparak, tartışmak uygundur (Hendra ve Powell, 1962). Hendra ve Powell 'ın piperazin molekülü ile ilgili bir başka çalışması olan $\text{CdCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2$ koordinasyon komplekslerinde olduğu gibi, piperazin molekülü, sandalye konfigürasyonunda sonsuz zincirler oluşturulabilir. Bu tür yapıların N-H titreşimleri 1120cm^{-1} yakınlarında şiddetli bir band ve 1000cm^{-1} yakınlarında olmak üzere ikinci bir band olarak verilir. Serbest piperazin molekülünün N-H deformasyon titreşimleri 1138 cm^{-1} 'de ve 1056 cm^{-1} 'de olmak üzere iki tane band olarak gözlenebileceği önerilebilir (Hendra ve Powell, 1962). Elde ettiğimiz tüm konak-konuk ve konak bileşiklerinde bu iki N-H deformasyon titreşiminden, ilki yaklaşık 20 cm^{-1} yüksek frekansa kaymış olarak gözlenmişken, ikincisi $5\text{-}10\text{ cm}^{-1}$ düşük frekansa kaymıştır. Düşük frekansa olan bu kaymanın sebebi, yine, piperazin molekülünün azot uçlarından M metale bağlanmasıyla indüktif etki oluşması sonucu N-H bağının kuvvet sabitinin azalması olarak verilebilir (Gutmann, 1976). Ligand molekülü ile konuk moleküller arasındaki zayıf hidrojen bağı da, düşük frekansa olan bu kaymanın bir başka sebebi olarak verilebilir (Kasap ve Kantarcı, 1997). Yüksek frekansa olan kayma ise yine indüktif etkiye bağlanabilir (Gutmann, 1976).

CH₂ Grup Titreşimleri

CH₂ grubuna ait $\nu(\text{CH}_2)$ gerilme titreşimleri, infrared spektrumlarında $2900\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde gözlenir. Elde ettiğimiz konak-konuk ve konak bileşiklerinin infrared spektrumlarında $\nu(\text{CH}_2)$ gerilme titreşim bandları, ligand molekülünün CCl_4 içindeki değerlerine göre, yüksek frekansa kaymış şekilde

ve dört adet olarak gözlemlendi. Dört band gözlenmesinin sebebi; CH grubunun farklı çevre komşuluğundan dolayı komşu bağ etkisi olarak açıklanabilir. Yüksek frekansa kaymalar ise indüktif etkiden dolayı olabilir (Gutmann, 1976). Benzer yüksek frekansa kayma, α,ω -diaminoalkan ligandlı konak-konuk bileşiklerinde de gözlenmiştir (Kasap ve Kantarcı, 1995, 1997; Kantarcı ve Bayrak, 1998; Kantarcı ve arkadaşları, 1999).

Elde edilen $\text{Cd}(\text{pipz})\text{M}'(\text{CN})_4$ ($\text{M}'=\text{Cd}$ veya Hg) konak bileşiklerinde ise, $\nu(\text{CH})$ gerilme titreşimleri yine yüksek frekansa kaymış olarak dört adet gözlemlendi. Bunun sonuç olarak piperazin molekülünün simetrisinin, konak yapı içerisinde değişmediği anlaşılır. Ancak, bu sonucun kesinliği için, piperazin molekülü ile ilgili X-ışını tek kristal çalışması gereklidir.

İskelet Titreşimleri

Moleküllerin iskelet titreşimleri genellikle $1400\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı arasında gözlenir. Hendra ve Powell yaptıkları çalışmada piperazin molekülünün $1200\text{-}300\text{ cm}^{-1}$ dalga sayıları arasındaki iskelet titreşimlerini, simetri türlerine göre, Ramsey'in teorik hesaplamaları ile (Ramsey, 1947), karşılaştırmalı olarak vermişlerdir (Hendra ve Powell, 1962). Buna göre titreşimlerin hesaplanan değerleri ile gözlenen frekans değerleri arasında yüksek frekansa kayma gibi bir fark vardır. Hendra ve Powell 'ın çalışmasındaki bu iskelet titreşimleri de piperazin molekülünün diğer titreşimleri ile birlikte Çizelge 5.10' da verilmiştir. Elde ettiğimiz konak-konuk ve konak bileşiklerinin iskelet titreşimleri, aynı konuda diğer çalışmalarla uyum içindedir (Kasap ve Kantarcı, 1995, 1995, 1997 ; Kantarcı ve Bayrak, 1998, Kantarcı ve arkadaşları, 1999). Piperazin molekülünün CCl_4 içindeki spektrumundaki titreşim frekansları ile elde edilen konak-konuk ve konak bileşiklerinde gözlenen titreşim bandları arasında az da olsa bir fark vardır. Bu farkın nedeni; piperazin molekülünün, M metaline iki azot ucundan ardışık bağlanmasından dolayı oluşan indüktif etki olarak yorumlamak mümkündür. İskelet titreşimleri simetri türlerine göre aşağıda

verilmiştir (Hendra ve Powell, 1962). Bu simetri türlerinden A_g ve B_g titreşimleri Raman aktif, A_u ve B_u titreşimleri ise infrared aktiftir.

A_g sınıfı titreşimler : Dioksan molekülünün A_g simetri türündeki halka nefes alma (breathing) titreşimi 834 cm^{-1} 'de gözlenirken (Ramsey, 1947), piperazin molekülü için bu titreşim 836 cm^{-1} 'de şiddetli bir Raman bandı olarak gözlenir.

Bu grupta bulunan yüksek frekanstaki halka gerilme titreşimi piperazin molekülünün Raman spektrumunda 1109 cm^{-1} 'de, düşük frekans bölgesinde ise 404 ve 448 cm^{-1} olmak üzere halka bükülme titreşimleri iki band olarak gözlenir. A_g sınıfı bütün titreşimler Raman aktiftir.

A_u sınıfı titreşimler : Piperazin molekülünün titreşim frekanslarını elde etmede, bu molekülün dioksan molekülüne benzerliğinden yola çıkan Hendra ve Powell, dioksan molekülünün A_{1u} simetri türündeki CH_2 sallanma titreşim bandını infrared spektrumunda 1081 cm^{-1} 'de gözlemişlerdir. Bu titreşim, aslında dört C – O bağının da gerilmesine neden olur. Dioksan'daki bu durum, piperazin molekülü için de geçerli olmalıdır. Piperazin molekülünün infrared spektrumunda bu band 1084 cm^{-1} 'de gözlenmiştir (Hendra ve Powell, 1962). Elde ettiğimiz konak-konuk ve konak bileşiklerinde ise bu bandı yüksek frekansa kaymış bir şekilde 1097 cm^{-1} 'de gözledik. Yüksek frekansa olan bu kaymanın sebebi; piperazin molekülünün iki azot ucundan ardışık M metaline bağlanmasıyla oluşan indüktif etki olarak yorumlamak mümkündür (Gutmann, 1976).

Bu simetri türündeki bir diğer titreşim N – H deformasyon titreşimi olarak 1138 cm^{-1} 'de gözlenmiştir (Hendra ve Powell, 1962). Elde ettiğimiz konak-konuk ve konak bileşiklerinde bu bandı, yaklaşık 20 cm^{-1} yüksek frekansa kaymış olarak gözledik.

Piperazin molekülünün halka gerilme titreşim, bu molekülün infrared spektrumunda 852 cm^{-1} 'de gözlenmiştir (Hendra ve Powell, 1962). Elde ettiğimiz bileşiklerde bu bandı yine yüksek frekansa kaymış olarak gözledik.

B_g sınıfı titreşimler : Piperazin molekülünün Raman spektrumunda 1451, 1184, 836 cm^{-1} 'de gözlenen bandlar sırasıyla şu şekilde işaretlenmiştir: orta şiddette CH₂ makaslama, şiddetli CH₂ kıvrırma ve şiddetli CH₂ sallanma (Hendra ve Powell, 1962). Piperazin molekülünün diğer titreşimleri de Çizelge 5.10'da görülmektedir.

B_u sınıfı titreşimler : Dioksan molekülünün infrared spektrumunda E_u simetrisindeki titreşimi iki band olarak 874 cm^{-1} ve 1120 cm^{-1} 'dedir. Piperazin molekülünde ise bu bandlar B_u simetrisinde olmak üzere 933 cm^{-1} ve 1115 cm^{-1} de gözlenmiştir. Bu bandlardan ilki, elde ettiğimiz bileşiklerde yüksek frekansa kaymış olarak 990 cm^{-1} civarında gözlenirken, ikincisi düşük frekanslarda gözlenmiştir.

Piperazin molekülünün infrared spektrumunda, halka aç bükülme titreşimi 571 cm^{-1} 'de gözlenmişken, elde edilen bileşiklerde bu titreşim bandı yüksek frekansa kaymış olarak 640 cm^{-1} dalga sayısı civarında gözlenmiştir.

5.3.2. [M-M'(CN)₄]_∞ (M'=Cd veya Hg) polimerik yapı titreşimleri

Piperazin molekülü ile elde ettiğimiz benzen ve aseton konak-konuk ve konak bileşiklerindeki [M-M'(CN)₄]_∞ yapısına ait işaretlemeler yapılırken M'(CN)₄²⁻ (M'=Cd veya Hg) anyonunun serbest haldeki T_d simetrisi kullanılmıştır. Ayrıca bugüne kadar yapılmış olan konak-konuk bileşiklerinden oluşan infrared çalışmaları referans alınmıştır. Bu çalışmalarda, bu yapının en karakteristik bandı olan F₂ simetri türündeki ν₅(CN) gerilme titreşim bandında, simetri düşmesi nedeniyle herhangi bir yarılmaya rastlanmazken, elde

ettiğimiz konak-konuk bileşiklerinde de herhangi bir yarılamaya rastlanmamıştır.

$[M-M'(CN)_4]_{\infty}$ polimerik yapısındaki $M'(CN)_4$ ($M'=Cd$ veya Hg) grubunun infrared ve Raman aktif temel titreşim frekansları Jones'un (Jones, 1961) işaretlemeleri temel alınarak yapılmıştır. Elde ettiğimiz bileşiklerdeki bu gruba ait gözlenen titreşim frekansları Çizelge 5.11'de Jones'un belirlediği temel titreşim frekansları ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Jones, bu çalışmada $K_2Cd(CN)_4$ ve $K_2Hg(CN)_4$ bileşiklerinin temel titreşim frekanslarını vermiştir. Ayrıca, bu bileşiklerin yapı çalışmaları sonucunda $K_2Cd(CN)_4$ (Zeigler ve Babel, 1991) ve $K_2Hg(CN)_4$ (Gerlach ve Powell, 1986) tuzlarında $K - NC$ bağ uzunluğu 2.9 Å iken, $T_d -$ tipi konak yapı içerisinde $Cd - NC$ bağ uzunluğu 2.3 Å olarak bulunmuştur (Iwamoto ve Shriver, 1972). Bağ uzunluğundaki bu değişiklikten dolayı, $T_d -$ tipi konak yapılardaki titreşim frekanslarında artış olması beklenir. Gerçekten de elde ettiğimiz konak-konuk ve konak bileşiklerinin infrared spektrumlarında, $M'(CN)_4^{2-}$ ($M'=Cd$ veya Hg) anyonunun F_2 simetri türündeki $\nu_5(C\equiv N)$ asimetrik gerilme titreşimi yaklaşık 35 cm^{-1} yüksek frekansa kaymış olduğu gözlemlendi. Bu bandın yüksek frekansa kaymış olmasının bir başka sonucu da CN^- iyonunun M metaline azot ucundan bağlanmış olmasıdır. Benzer yüksek frekansa kayma, konu ile ilgili olan diğer çalışmalarda da gözlenmiştir (Kasap ve Kantarcı, 1995,1995,1997; Kantarcı ve arkadaşları,1997; Kantarcı ve Bayrak, 1998; Kantarcı ve arkadaşları,1999). Purcell'in indüktif etkiye dayanan açıklamasına ek olarak temel frekans yükselmesinin nedeni, $C\equiv N$ titreşiminin, $M-N$ ve $C-M'$ bağ gerilme titreşimleri ile eşleşmesidir (Akyüz ve arkadaşları, 1973). Ayrıca, elde ettiğimiz konak-konuk ve konak bileşiklerinin ($\nu(M'C)$, $\delta(M'CM)$) gerilme ve bükülme titreşimlerinin üstüste gelmesiyle oluşan ν_6 ve ν_7 titreşimleri de serbest hale göre, diğer T_d -tipi konak bileşikleri çalışmalarında olduğu gibi, benzer nedenlerden dolayı yüksek frekanslara kayma gözlenmiştir.

Çizelge 5.11. Cd-pipz-M'-G ($M'=Cd$ veya Hg G=Bz veya Ace) konak-konuk ve Cd-pipz-M' ($M'=Cd$ veya Hg) konak bileşiklerindeki $M'(CN)_4^{2-}$ grubunun temel titreşimlerinin işaretlemeleri (cm^{-1}).

İşaretleme ^a	$K_2Cd(CN)_4^a$	$K_2Hg(CN)_4^a$	Cd-pipz-Cd	Cd-pipz-Hg	Cd-pipz-Cd-Bz	Cd-pipz-Hg-Bz	Cd-pipz-Cd-Ace	Cd-pipz-Hg-Ace
$\nu_1(CN) A_1$	(2149)	(2149)	-	-	(2173vs)	(2174vs)	-	-
$\nu_5(CN) F_2$	2145	2146	2168vs	2168vs	2171vs	2170vs	2175vs	2168vs
$\nu_2(MC) A_1$	(327)	(335)	-	-	-	-	-	-
$\nu_6[\nu(MC), \delta(NCM)] F_2$	316	330	362	369	353	350	348vs	343vs
$\nu_7[\nu(MC), \delta(NCM)] F_2$	250	235	260	259	249	248	242m	243m

^a Jones, 1961¹ Raman bandları parantez içeresindedir,

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

5.3.3. Konuk moleküllerin titreşimleri

Çalışmamızda piperazin molekülü ile $\text{Cd}(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2)\text{M}'(\text{CN})_4$ konak yapıları ve $\text{Cd}(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2)\text{M}'(\text{CN})_4.\text{G}$ ($\text{M}'=\text{Cd}$ veya Hg ; $\text{G}=\text{Bz}$ veya Ac) konak-konuk bileşikleri ilk kez elde edildi. Çalışmamız konuk moleküller başlığı altında iki alt başlık olarak tartışılacaktır.

5.3.3.1. Konuk benzen molekülünün titreşimleri

Kesim 3.8.1.'de anlatıldığı gibi D_{6h} nokta grubuna sahip olan benzen molekülünün 20 adet temel titreşiminden dördü (A_{2u} , $3E_{1u}$) infrared aktif, yedisi ($2A_{1g}$, E_{1g} , $4E_{2g}$) Raman aktiftir.

Piperazin molekülü ile T_d -tipi benzen konak-konuk bileşikleri olan $\text{Cd}(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2)\text{Cd}(\text{CN})_4$, $1.25 \text{ C}_6\text{H}_6$ ve $\text{Cd}(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2)\text{Hg}(\text{CN})_4$. C_6H_6 yapılarının infrared spektrumlarında belirlenen benzen molekülüne ait temel ve birleşim bandları Çizelge 5.12'de verilmiştir.

Elde edilen konak-konuk bileşiklerinin infrared spektrumlarında belirlenen benzen molekülüne ait temel ve birleşim titreşim bandlarının işaretlemeleri Wilson'un çalışmasından (Wilson, 1934) alınmıştır. Ayrıca, sıvı faz infrared (Painter ve Koenig, 1977) ve sıvı faz Raman (Davies ve arkadaşları, 1974) spektroskopik çalışmaları ile Ekici ve arkadaşlarının piperazin molekülü ile yaptıkları (Ekici ve arkadaşları, 1991) $\text{Cd}(\text{pyz})\text{M}'(\text{CN})_4$. Bz ($\text{M}'=\text{Cd}$ veya Hg) çalışması temel alınarak, karşılaştırmalı olarak incelendi (Çizelge 5.12). Bu çizelgede görüleceği gibi, çevre etkisi ile benzen molekülündeki simetri düşmesi sebebiyle D_{6h} simetrisindeki aktif olmayan A, B ve E simetri türlerindeki titreşim modları aktif hale geçerek gözlenmiştir. A simetri türündeki titreşimler oldukça zayıf gözlenmiştir. Aktif olmayan titreşimlerin gözlenme sebebi şu şekilde yorumlanabilir: D_{6h} nokta grubunda bulunan serbest benzen molekülünün infrared aktif dört titreşim

modundan fazlası gözlenmiş olduğuna göre, benzen molekülünün kristal yapı içindeki yer simetrisi farklı olmalıdır. Daha önce yapılan benzer çalışmalarda da bu durum gözlenmiş, serbest benzen molekülünün C_{4h} olan yer simetrisi, Hofmann tipi kristal yapı içinde C_{2h} olarak belirlenmiştir (Varsayni ve Sezöke, 1969). Oluşturulan konak-konuk yapılarda, benzen molekülünün simetrisindeki bu düşme nedeniyle, temel titreşim modlarının aktiflikleri değişecektir. Benzen molekülünün yapı içerisindeki titreşim aktifliklerinin değişmesine karşın, titreşim frekanslarında fazla bir kayma gözlenmemiştir. En fazla kayma A_{2u} simetrlili γ_{11} düzlem dışı CH bükülme titreşiminde gözlenmiştir. Serbest benzen molekülünde 675 cm^{-1} 'de gözlenen (Painter ve Koenig, 1977) titreşim bandı, elde ettiğimiz konak-konuk bileşiklerinde yüksek frekansa kayarak, $\text{Cd}(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2)\text{Cd}(\text{CN})_4 \cdot 1.25\text{ C}_6\text{H}_6$ ve $\text{Cd}(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2)\text{Hg}(\text{CN})_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ konak-konuk bileşiklerinde sırasıyla 685 cm^{-1} ve 683 cm^{-1} 'de birer band olarak gözlenmiştir. Konak yapı içindeki benzen molekülünün A_{2u} simetri türüne ait olan γ_{11} titreşiminin yüksek frekansa kayması Akyüz ve arkadaşları tarafından da gözlenmiştir. Bu çalışmada yüksek frekansa kayma, konak yapıdaki amonyak molekülleri, benzen halkasının düzlemi boyunca ve üzerinde yerleşmiş π elektronları arasındaki zayıf hidrojen bağı sebebiyle olduğu açıklanmıştır (Akyüz ve arkadaşları, 1974). Aynı titreşim için Hofmann- T_d -tipi çalışmalarda da (Ekici ve arkadaşları, 1991 , Kasap ve Kantarcı 1995,1995,1997; Kantarcı ve Bayrak, 1998, Kantarcı ve arkadaşları, 1999) benzer pozitif frekans kayması gözlenmiştir. Buradan sonuç olarak, benzen halkasına iki ucundan zayıf hidrojen bağı ile bağlanmasıyla, daha fazla elektron ilgisine sahip olan piperazin molekülünün, benzen molekülünün hidrojen atomlarına π elektron vericiliğinden dolayı konak-konuk bileşiklerinde frekans kayması olmuştur; denilebilir.

Serbest haldeki benzen molekülünün infrared spektrumunda Painter ve Koenig 'in (Painter ve Koenig, 1977) 1955 ve 1815 cm^{-1} 'de gözlemiş oldukları birleşim bandları, elde ettiğimiz konak-konuk bileşiklerinde yüksek frekansa kaymış olarak 1961 ve $1817, 1819\text{ cm}^{-1}$ de gözlenmiştir.

Çizelge 5.12 Cd-pipz-M'-Bz (M'=Cd veya Hg) konak-konuk bileşiklerindeki benzen molekülünün titreşim dalga sayıları (cm^{-1}).

İşaretleme ^a	Sıvı benzen ^b	Cd-pyz-Cd-Bz ^c	Cd-pyz-Hg-Bz ^c	Cd-pipz-Cd-Bz	Cd-pipz-Hg-Bz
$2\nu_8$	(3166)	(3163vw)	-	-	-
ν_{20}, E_{1u}	3073	3088s	3088s	3088m	3088m
$\nu_8 + \nu_{19}$	3075	-	-	-	-
ν_{13}, B_{1u}	3048	3068m	3068	3068m	3068m
ν_2, A_{1g}	(3062m)	(3062m)	-	-	-
ν_7, E_{2u}	(3050sh)	(3053sh)	-	-	-
$\nu_5 + \nu_{17}, E_{1u}$	1955	1951w	1951	1961w	1961w
ν_8, E_{2g}	(1586)	(1586m)	(1586m)	-	-
$\nu_{10} + \nu_{17}$	1815	-	-	1817w	1819w
ν_{19}, E_{1u}	1479	1479m	1479m	1477w	1475m
ν_{14}, B_{2u}	1309	-	-	-	1313vw
ν_9, E_{2g}	(1177)	(1177m)	(1177m)	-	-
ν_{15}, B_{2u}	1149	1147sh	1147sh	1155w	1155w
ν_{18}, E_{1u}	1036	1035m	1035m	1036sh	1036sh
ν_{11}, A_{1g}	(991vs)	(991vs)	(991vs)	(993vs)	(991vs)
ν_5, B_{2g}	989	-	-	-	-
ν_{17}, E_{2u}	966	975vw	974vw	-	978sh
ν_{10}, E_{1u}	(850)	(855w)	(854vw)	-	-
ν_{11}, A_{2u}	670	685vs 681vs	685vs 681vs	685vs	683vs
ν_6, E_{2g}	(607)	(605)	(608)	-	-

^aRaman bandları parantez içindedir, ^aWilson, 1934, ^bPainter ve Koenig, 1977, Davies ve arkadaşları, 1974, ^cEkici ve arkadaşları, 1991.

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

Birim hücrede bir veya birden fazla benzen molekülü bulunması sonucunda moleküller arası etkileşmenin büyük olması sebebiyle, E_{1u} ve E_{2u} simetri türündeki titreşim bandlarında bir yarıma olması beklenirken elde edilen konak-konuk bileşiklerinde söz konusu titreşim bandlarında herhangi bir yarıma gözlenmemiştir. Bu sebeple, yapı içindeki benzen molekülleri arasındaki etkileşmenin, herhangi bir yarılmaya sebep olacak kadar fazla olmadığı söylenilebilir.

$Cd(pipz)M'(CN)_4 \cdot nBz$ ($M'=Cd$ için $n=1.25$ veya Hg için $n=1$) konak-konuk bileşiklerinin Raman spektrumları da incelenmiş, Benzen molekülüne ait A_{1g} simetri türünde olan halka gerilme titreşimi 993 ve 991 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Yani, bu titreşim de yukarıda bahsettiğimiz sebeplerden dolayı küçük de olsa yüksek frekansa kayma söz konusudur.

5.3.3.2 Konuk aseton molekülünün titreşimleri

Çalışmamızda elde ettiğimiz $Cd(pipz)M'(CN)_4 \cdot Ace$ ($M'=Cd$ veya Hg) konak-konuk bileşiklerinin infrared spektrumlarında (Şekil 5.36–5.37) belirlenen aseton molekülüne ait temel ve birleşim bandları Çizelge 5.13'te verilmiştir. Aseton molekülüne ait bu temel ve birleşim bandları Dellepiane and Overend 'in aseton ve aseton türevleri ile ilgili infrared ve Raman spektroskopi çalışması temel alınarak işaretlendi (Dellepiane ve Overend, 1966). Söz konusu bu çalışmada aseton molekülü gaz, sıvı ve çözelti içerisinde (CCl_4 ve CS_2 çözeltileri) işaretlenmiştir. Yaptığımız bu çalışmada, elde ettiğimiz T_d -tipi aseton konak-konuk bileşikleri, aseton ile ilgili bu çalışma ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir (Çizelge 5.13).

10 tane atoma sahip aseton molekülü C_{2v} simetrisinde olup 24 temel titreşim modu $8A_1$, $4A_2$, $7B_1$ ve $5B_2$ simetri türlerine dağılmıştır. Bu titreşimlerin işaretlemeleri deneysel grup frekanslarından bulunabilir (Dellepiane ve Overend, 1966). Deneysel grup frekansları, aseton molekülünde de yer alan

metil grupları için oldukça başarılı olduğundan, bu moleküldeki metil grupları nokta yük gibi değerlendirilip, aseton molekülü, ağır bir iskelet gibi düşünülebilir. Yani aseton molekülünün iskelet titreşimlerinin işaretlenebilmesi için COM_2 (M = metil grubu) şeklinde düzlemsel tetra atomik bir molekül olarak düşünülür. Böyle bir molekül için A_1 simetri türündeki üç tane iskelet modu; ν_{CO} (C-O gerilme), ν_{CM} (C-M gerilme) ve δ_{MCM} (M-C-M açı bükülme) titreşimleri şeklinde tanımlanır. Bu bandlar infrared ve polarize çizgiler olarak Raman spektrumlarında gözlenir. B_1 simetrisindeki iki iskelet modu da, infrared ve depolarize çizgiler olarak Raman spektrumlarında gözlenir. Bunlar; ν_{CM} (C-M gerilme) ve δ_{CO} (C-O bükülme) titreşimleridir. Bütün bu titreşimler tetra atomik molekülün düzleminde olan titreşimlerdir ve asetonun düzlem içi titreşimleri olarak adlandırılır. Düzlem dışı olan tek mod ise B_2 simetrisindedir. Bu titreşim de, infrared ve depolarize çizgiler olarak Raman aktiftir (Dellepiane ve Overend, 1966).

Şimdi bu iskelet titreşimlerinin frekanslarını ve elde edilen $Cd(pipz)M'(CN)_4$ Ace konak-konuk bileşiklerindeki frekans kaymalarını tartışalım.

Aseton molekülünün en temel titreşimi olan C – O gerilme titreşimi, asetonun, gaz faz infrared spektrumunda oldukça şiddetli bir band olarak 1731 cm^{-1} 'de sıvı faz infrared spektrumunda ise 1710 cm^{-1} 'de gözlenmiştir (Dellepiane ve Overend, 1966). Söz konusu bu band elde ettiğimiz konak-konuk bileşiklerinin infrared spektrumlarında sıvı aseton molekülüne göre 2 cm^{-1} yüksek frekansa kaymış olarak şiddetli bir band olarak gözlemlendi. Sıvı faz infrared spektrumuna göre yüksek frekansa olan bu kayma, benzen molekülünün konuk olarak davrandığı konak-konuk yapılarda olduğu gibi, konak yapıdaki piperazin molekülleri ile aseton molekülünde bulunan π elektronları arasındaki zayıf hidrojen bağından kaynaklandığı söylenebilir.

Çizelge 5.13 Cd-pipz -M'-Ace (M'=Cd or Hg) konak-konuk bileşiklerindeki aseton
molekülünün titreşim dalga sayıları (cm⁻¹)

İşaretleme ^a	Gaz aseton ^a	Aseton CCl ₄ ^a	Aseton CS ₂ ^a	Sıvı Aseton ^a	Cd-pipz-Cd-	Cd-pipz-
		içinde	içinde		Ace	Hg-Ace
$\nu_{13}(B_1), \nu(CH)$	3019s	3007s	3004s	3004s	3007vw	3007vw
$\nu_{20}(B_2), \nu(CH)$	2972s	2965s	2960s	2964s	2970s	2966s
$\nu_2(A_1), \nu(CH)$	2937s	2925s	2921s	2924s	2937s	2924s
$\nu_3(A_1), \nu(CO)$	1731vs	1715vs	1714vs	1710vs	1712vs	1712vs
$\nu_{21}(B_2), \delta(CH_3)$	1454s	-	-	-	-	-
$\nu_4(A_1), \delta(CH_3)$	1435s	1434s	-	-	1427s	1423s
$\nu_{15}(A_1), \delta(CH_3)$	1410s	1418s	-	-	1415s	1417s,sh
$\nu_{16}(B_1), \delta(CH_3)$	1364s	1359vs	1358vs	1361vs	1364vs	1367vs
$\nu_5(A_1), \delta(CH_3)$	-	-	-	-	-	-
$\nu_{17}(B_1), \nu(CC)$	1216vs	1218vs	1217vs	1221vs	1225s	1227s
$\nu_{22}(B_2),$ $w(CH_3)$	1091m	1089m	1089m	1092m	1101s	1100s
$\nu_6(A_1), w(CH_3)$	-	-	-	-	1066m,sh	1066m,sh
$\nu_{18}(B_1),$ $w(CH_3)$	891m	898m	887m	902m	894m	893m
$\nu_7(A_1), \nu(CC)$	777w	782w	-	786w	763w	764w
$\nu_{19}(B_1), \delta(CO)$	530s	530s	530s	-	529s	530s
$\nu_{23}(B_2),$ $w(CH_3)$	484w	488w	-	-	494w	485w
$\nu_8(A_1), \delta(CCC)$	385w	391w	-	-	379m	385m

^aDellepiane ve Overend, 1966, trans dikloroetilen çözeltisi içersinde (Dellepiane ve Overend, 1966).

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

Aseton molekülündeki simetrik C – M gerilme modu Raman spektrumunda 787 cm^{-1} 'de şiddetli polarize çizgiler olarak gözlenebilir. Bu titreşim, infrared spektrumunda ise oldukça zayıf bir band olarak 786 cm^{-1} 'de gözlenmiştir (Dellepiane ve Overend, 1966). Elde edilen $\text{Cd}(\text{pipz})\text{M}'(\text{CN})_4.\text{Ace}$ ($\text{M}'=\text{Cd}$ veya Hg) konak-konuk yapılarının infrared spektrumlarında ise bu band düşük frekansa kaymış olarak gözlenmiştir. Düşük frekansa olan bu kaymanın sebebi; aseton molekülünün C – H grubu ile $\text{C} \equiv \text{N}$ bağının π elektronları arasındaki zayıf hidrojen bağlanması şeklinde açıklanabilir (Dempster ve arkadaşları, 1975).

Aseton diğer bir iskelet titreşimleri olan A_1 simetri türüne ait δ_{MCM} açılı bükülme titreşimi, infrared spektrumunda 385 cm^{-1} 'de işaretlenmiştir. B_1 simetri türündeki iki titreşim olan asimetrik C – C gerilme titreşimi 1216 cm^{-1} 'de çok şiddetli ve δ_{CO} karbon deformasyon bandı ise 530 cm^{-1} 'de şiddetli bandlar şeklinde işaretlenmiştir (Dellepiane ve Overend, 1966). Bir başka iskelet titreşimi olan B_1 simetri türüne ait düzlem dışı mod ise, oldukça zayıf şiddette ve 484 cm^{-1} 'de işaretlenmiştir. Elde edilen konak-konuk bileşiklerinde aseton molekülünün bu titreşim modları yine yukarıda bahsedilen sebeplerden dolayı yüksek frekansa kaymış veya hiç bir kayma olmadan aynı frekansta gözlenmiştir.

Aseton molekülünün yukarıda tartışmaya çalıştığımız iskelet titreşimlerinden başka, $2900\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde C – H gerilme , $1350\text{-}1460\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde CH_3 deformasyon ve $850\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde CH_3 sallanma titreşimleri mevcuttur. Bu titreşim frekansları ile çalışmamızdaki aseton konak-konuk bileşiklerindeki frekanslar karşılaştırmalı olarak Çizelge 5.13'de verilmiştir. Bu titreşimlere ait frekans kaymaları da yine yukarıda bahsedilen sebeplerden dolayıdır.

5.4. $\text{Cd}(\text{dl-pn})_2\text{M}'(\text{CN})_4.2\text{Bz}$ ($\text{M}'=\text{Cd}$ veya Hg) Konak-Konuk ve $\text{Cd}(\text{dl-pn})_2\text{M}'(\text{CN})_4$ ($\text{M}'=\text{Cd}$ veya Hg) Konak Bileşikleri

Propilendiamin (1,2-diaminopropan) molekülü ile Hofmann - T_d - tipi çalışmalarımız bu bölümde sunulmaya çalışıldı. İlk kez elde edilen $\text{Cd}(\text{dl-pn})_2\text{M}'(\text{CN})_4.2\text{Bz}$ ($\text{M}'=\text{Cd}$ veya Hg) konak-konuk bileşikleri ve $\text{Cd}(\text{dl-pn})_2\text{M}'(\text{CN})_4$ ($\text{M}'=\text{Cd}$ veya Hg) konak bileşiklerinin titreşim frekans ve kipleri belirlendi. Bu işlem, çekilen infrared spektrumlarının (Şekil 5.40 - 5.43) yorumlanması ile yapılmıştır.

5.4.1 Propilendiamin (dl-pn) ligand molekülünün titreşimleri

Propilendiamin molekülünün ligand molekül olarak kullanıldığı ilk Hofmann – T_d – tipi konak-konuk bileşikleri çalışması, Iwamoto ve çalışma grubu tarafından yapılmıştır (Iwamoto ve arkadaşları, 1980). Bu çalışmada Iwamoto ve arkadaşları $\text{Cd}(\text{dl-pn})\text{M}'(\text{CN})_4.1,5 \text{ C}_6\text{H}_6$ ($\text{M}'=\text{Cd}$ veya Hg) konak-konuk bileşiklerini elde ederek X-ışınları toz metodu ile kristal yapısını ortaya çıkarmışlardır. Bu çalışmanın ardından Kantarcı ve arkadaşları, titreşim spektroskopisi ile $\text{M}(\text{dl-pn})\text{M}'(\text{CN})_4.n\text{C}_6\text{H}_6$ ($\text{M}=\text{Cd}$, $\text{M}'=\text{Cd}$ veya Hg , $n=1.5$ ve $\text{M}=\text{Mn}$, $\text{M}'=\text{Zn}$, Cd veya Hg , $1 \leq n \leq 1.5$) T_d -tipi dl-pn konak-konuk bileşiklerini elde etmişlerdir (Kantarcı ve arkadaşları, 1999).

Bu çalışmada ise, propilendiamin molekülü 2:1 oranında ligand molekülü olarak kullanılıp, $\text{Cd}(\text{dl-pn})_2\text{M}'(\text{CN})_4.2\text{C}_6\text{H}_6$ ($\text{M}'=\text{Cd}$ veya Hg) T_d - dl-pn -tipi konak-konuk bileşikleri ile $\text{Cd}(\text{dl-pn})_2\text{M}'(\text{CN})_4$ ($\text{M}'=\text{Cd}$ veya Hg) T_d - dl-pn -tipi konak bileşikleri elde edilmiştir. Elde ettiğimiz bu bileşiklerin titreşim frekans ve modları, Kantarcı ve arkadaşlarının çalışmaları ile karşılaştırmalı olarak Çizelge 5.14. ve 5.15. 'de verilmiştir.

Propilendiamin molekülü, serbest etilendiamin ($\text{en} - \text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$) molekülüne metil grubunun eklenmesi ile oluşturulmuştur. Bu molekül bileşiklerde şelat bir yapı oluşturmaktadır (Park ve Iwamoto, 1991). Elde ettiğimiz konak-konuk ve konak bileşiklerinde kullanılan propilendiamin (1,2-diaminopropan) molekülü, genel adı α,ω -diaminoalkan adlı uzun karbon zincirli diğer diammin ligandlarla benzer özellikler taşımakta ve düşük simetriye (C_1) sahip olduğundan, bileşiklerin infrared spektrumlarında gözlenen titreşim bandlarının işaretlenmesi zorlaşmaktadır.

Propilendiamin molekülünün serbest hal ve oluşturulan yapılar içindeki titreşim band işaretlemeleri, grup frekansları (Rao, 1963 ; Szymanski, 1970) ve en molekülü ile oluşturulan T_d – en – tipi bileşiklerle (Kasap ve Kantarcı, 1995) ve propilendiamin molekülünün 1:1 oranında yapıya eklendiği yine T_d – tipi hazırlanan bileşiklerle (Kantarcı ve arkadaşları, 1999) karşılaştırmalı olarak yapılmıştır.

1,2 – diaminopropan (propilendiamin) molekülünün titreşimlerini aşağıda görüldüğü gibi NH_2 , CH_2 ve CH_3 grup titreşimleri olmak üzere üç ana grupta inceleyebiliriz.

NH_2 Grup Titreşimleri

α,ω - diaminoalkan olarak adlandırılan moleküllerin diğerlerinde de olduğu gibi propilendiamin molekülünün $\nu(\text{NH}_2)$ gerilme titreşimleri, iki tanesi asimetrik, iki tanesi de simetrik olmak üzere dört tanedir. Bunlar 3361, 3292, 3272 ve 3182 cm^{-1} titreşim frekanslarında gözlenir. Kantarcı ve arkadaşlarının çalıştığı 1:1 oranında ligand molekülü ile hazırlanan $M(d\ell\text{-pn})M'(\text{CN})_4.n\text{C}_6\text{H}_6$ ($M=\text{Cd}$, $M'=\text{Cd}$ veya Hg , $n=1.5$ ve $M=\text{Mn}$, $M'=\text{Zn}$, Cd veya Hg , $1 \leq n \leq 1.5$) T_d - tipi $d\ell\text{-pn}$ konak-konuk bileşiklerinde olduğu gibi (Kantarcı ve arkadaşları, 1999), çalışmamızdaki 2:1 oranında ligand molekülü ile hazırladığımız $\text{Cd}(d\ell\text{-pn})_2M'(\text{CN})_4.2\text{C}_6\text{H}_6$ ($M'=\text{Cd}$ veya Hg) konak-konuk ve $\text{Cd}(d\ell\text{-pn})_2M'(\text{CN})_4$ ($M'=\text{Cd}$ veya Hg) konak bileşiklerinde

de, N-H gerilme titreşimleri $\nu(\text{NH}_2)$ bölgesinde, yüksek frekans bölgesine kaymış olarak, dört adet band şeklinde işaretlenmiştir.

Bileşiklerin infrared spektrumlarında, $1600 \pm 50 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısında ortaya çıkan NH_2 grubuna ait $\delta(\text{NH}_2)$ makaslama titreşimini elde ettiğimiz yapıların infrared spektrumlarında 1590 cm^{-1} civarında şiddetli ve geniş bir band olarak gözledik. Kantarcı ve arkadaşlarının 1250 cm^{-1} 'de işaretledikleri $\rho_w(\text{NH}_2)$ dalgalanma titreşimi bileşiklerimizde 1275 cm^{-1} civarında gözlenmiştir. Bir başka titreşim olan $\rho_t(\text{NH}_2)$ sallanma titreşimi 1190 cm^{-1} 'de gözlenirken bileşiklerimizde düşük frekansa kaymış olarak 1185 cm^{-1} 'de gözlendi.

Serbest (en) molekülünün $\rho_w(\text{NH}_2)$ dalgalanma titreşimi 900 cm^{-1} 'de gözlenirken bu titreşim bandı serbest (pn) molekülü için 894 cm^{-1} 'de gözlenmiştir (Kantarcı ve arkadaşları, 1999). Söz konusu bu band hazırladığımız bileşiklerde yüksek frekansa kaymış olarak 930 cm^{-1} civarında gözlenmiştir.

Etilendiamin ve trimetilendiamin ile elde edilen metal komplekslerde (Kasap ve Kantarcı, 1995,1997) 610 cm^{-1} civarında gözlenen band $\rho_r(\text{NH}_2)$ sallanma titreşim bandı, bileşiklerimizde 590 cm^{-1} civarında gözlenmiştir. Hazırlanan bileşiklerde ligand molekülü olarak kullanılan pn molekülüne ait temel titreşim frekanslarında olan düşük ve yüksek frekansa olan kaymaların sebebi; diğer ligand molekülleri ile hazırlanmış olan konak-konuk yapılarıdaki ile aynıdır.

CH₂ Grup Titreşimleri

CH_2 grubunda olan asimetric ve simetric $\nu(\text{CH})$ gerilme titreşimleri 2953 ve 2925 cm^{-1} 'de gözlenir. Kantarcı ve arkadaşlarının çalışmalarında, asimetric (CH) gerilme titreşimi 2 cm^{-1} düşük frekansa kayarken, simetric titreşim yüksek frekansa kaymıştır (Kantarcı ve arkadaşları, 1999). Hazırladığımız

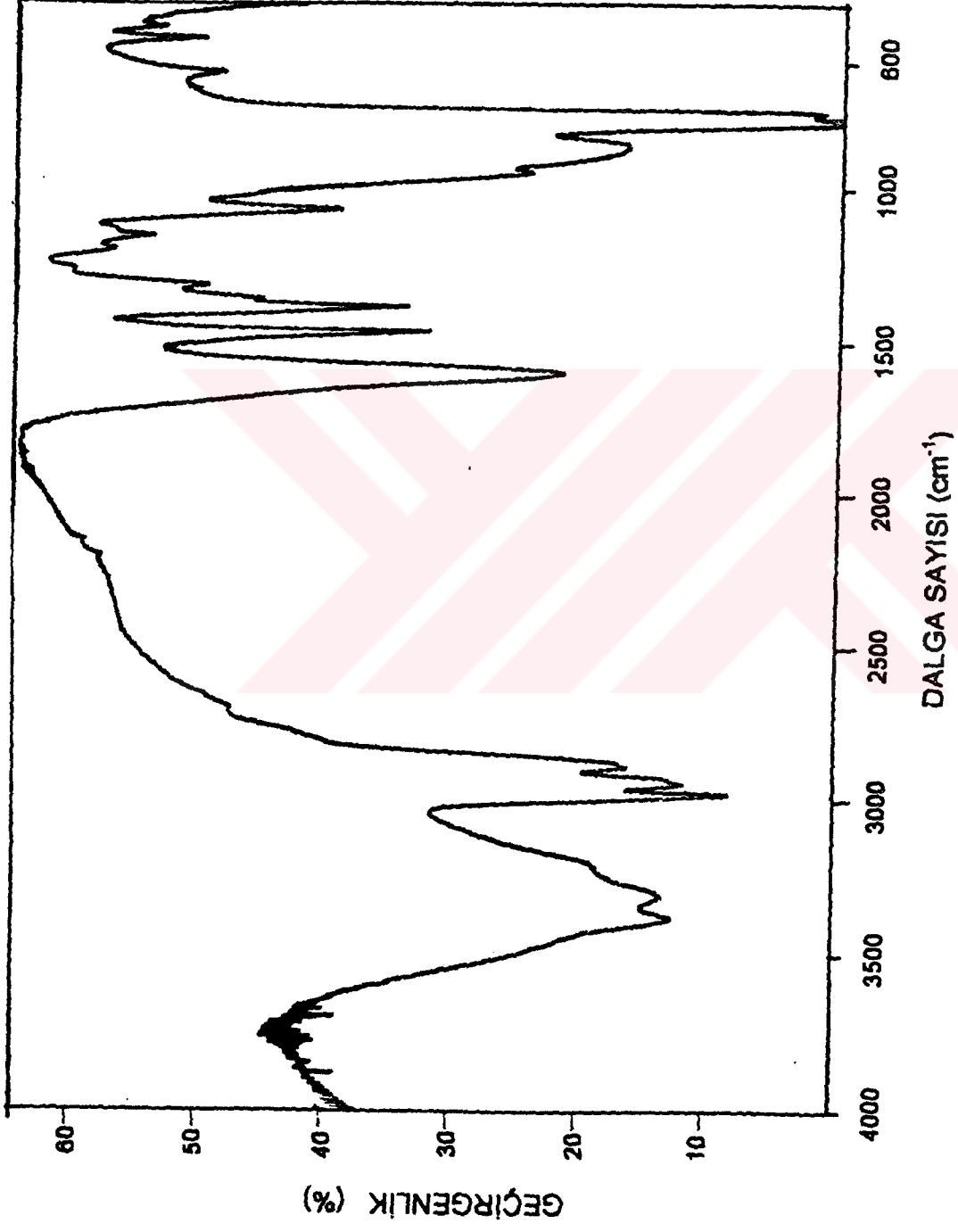
konak-konuk bileşiklerinde ve konak bileşiklerinde de bu titreşimler, yüksek frekansa kaymış olarak gözlenmiştir (Çizelge 5.14-5.15). CH_2 grubunun diğer titreşimleri olan $\delta(\text{CH}_2)$ -makaslama, $\delta_t(\text{CH}_2)$ -kivirma, $\delta_w(\text{CH}_2)$ -dalgalanma, $\delta_r(\text{CH}_2)$ -sallanma titreşimleri serbest propilendiamin molekülüne göre yüksek frekansa kaymış olarak gözlemlendi.

Genel olarak bir ligand molekülü NH_2 grubuna sahipse, bu molekülün konak-konuk bileşiklerinde M metale bağlanmasıyla C – H gerilme titreşimlerinden $\nu_a(\text{CH})$ asimetric gerilme titreşimi düşük frekansa, $\nu_s(\text{CH})$ simetric gerilme titreşimi ise yüksek frekansa kayar. Bu kaymalara, konuk molekül ile ligand molekülü arasındaki zayıf hidrojen bağı sebep olmaktadır (Kasap ve Kantarcı, 1997). Elde ettiğimiz konak-konuk bileşiklerinde de söz konusu olan bu titreşimlerde bu kaymalar gözlenmiştir.

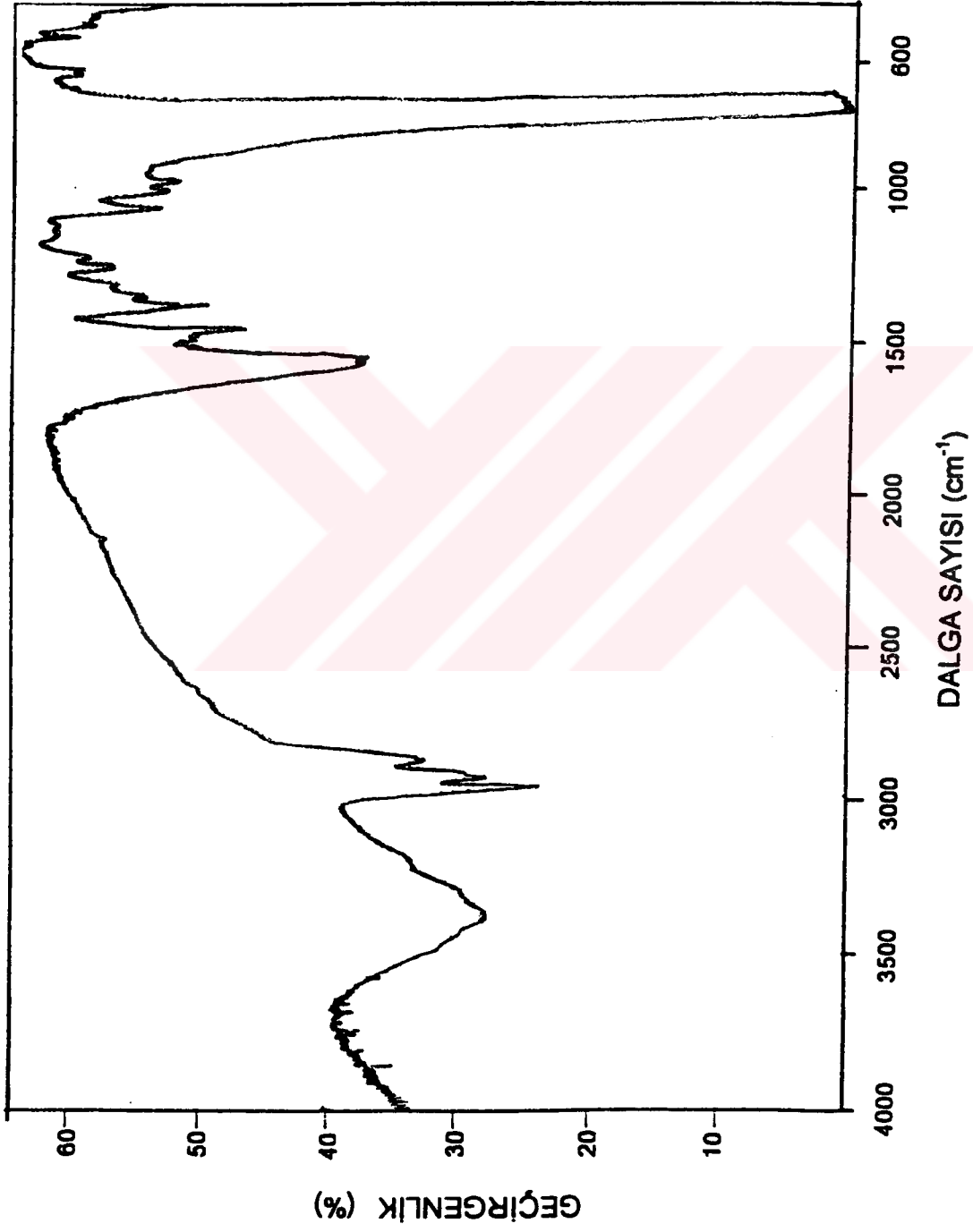
Kantarcı ve arkadaşlarının propilendiamin molekülünü ligand olarak kullanarak yaptıkları çalışmada (Kantarcı ve arkadaşları, 1999) konak-konuk ve konak bileşiklerinin infrared spektrumlarındaki titreşim frekanslarında farklılıklar görmüşler, bu farkı propilendiamin molekülünün konak-konuk bileşiklerinde M metale köprü ligand olarak, konak bileşiklerinde ise şelat yapı olacak şekilde bağlanmıştır; şeklinde yorumlamışlardır. Hazırladığımız bileşiklerde de aynı durum söz konusudur.

CH_3 Grup Titreşimleri

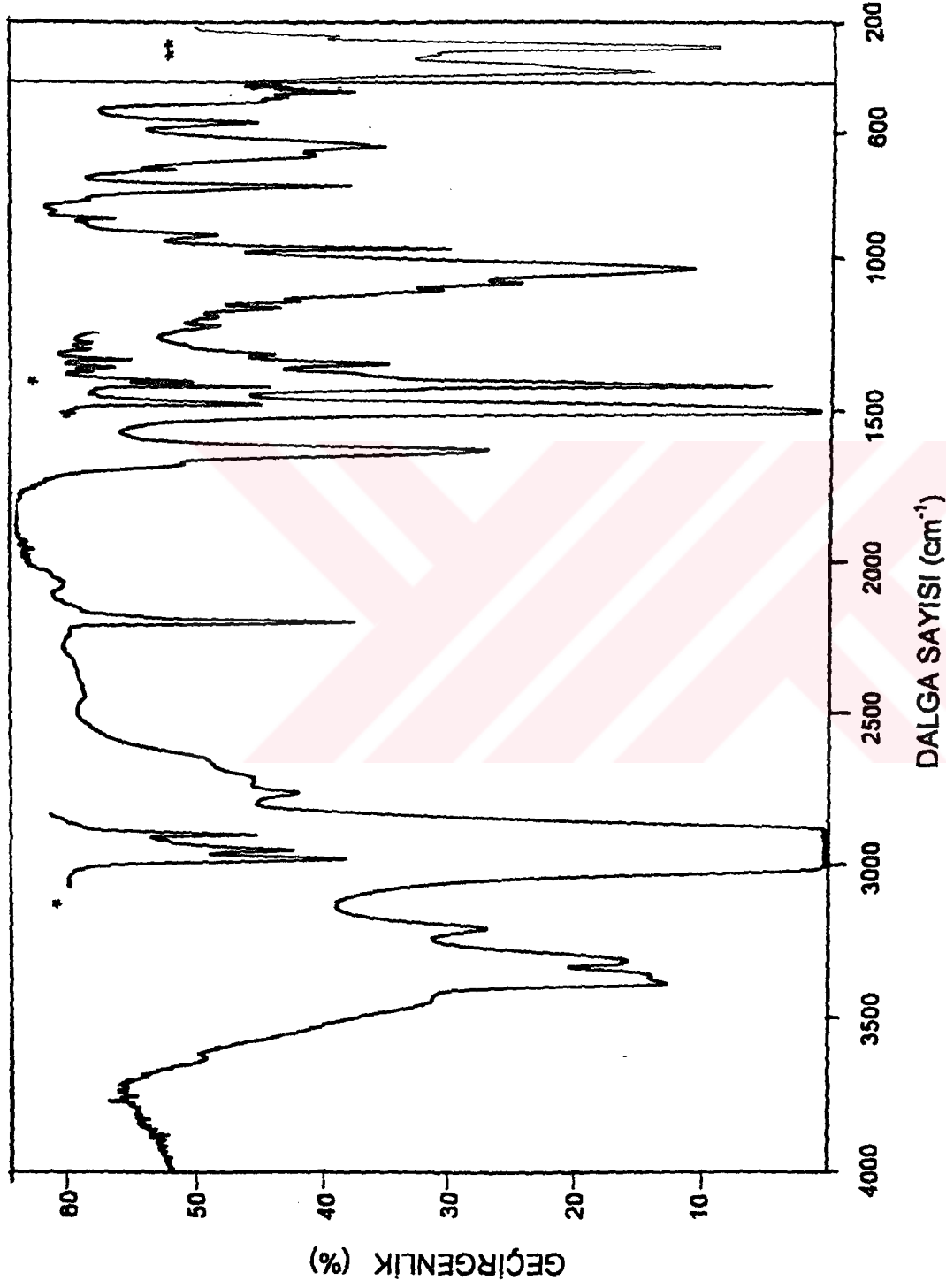
Serbest propilendiamin molekülünün infrared spektrumunda gözlenen $2960 - 2870 \text{ cm}^{-1}$ 'deki bandları, Kantarcı ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, bu molekülde bulunan CH_3 grubunun asimetric ve simetric gerilme titreşimleri olarak işaretlemişlerdir (Kantarcı ve arkadaşları, 1999). Aynı çalışmada propilendiamin molekülü ile hazırlanan konak-konuk bileşiklerinde, bu bandlardan asimetric gerilme titreşimi düşük, simetric gerilme titreşimi ise yüksek frekansa kaymış olarak gözlenmiştir. Elde



Şekil 5.38 Sıvı Propilendiamin molekölünün infrared spektrumu

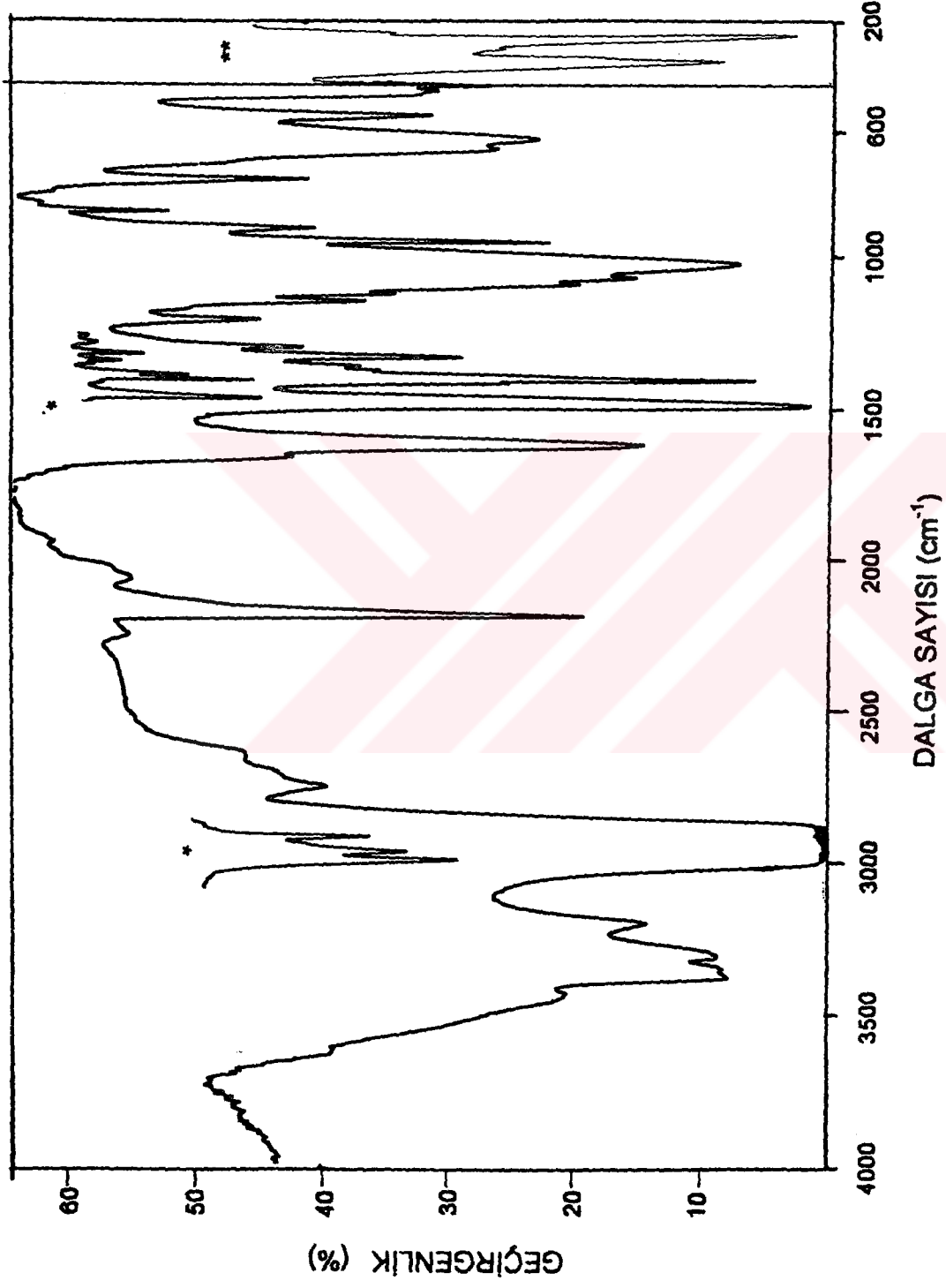


Şekil 5.39 Propilendiamin molekülünün infrared spektrumu (CCl₄ içinde)



Şekil 5.40 $\text{Cd}(\text{d}\ell\text{-pn})_2\text{Cd}(\text{CN})_4$ konak bileşiğinin infrared spektrumu (nujol içerisinde)

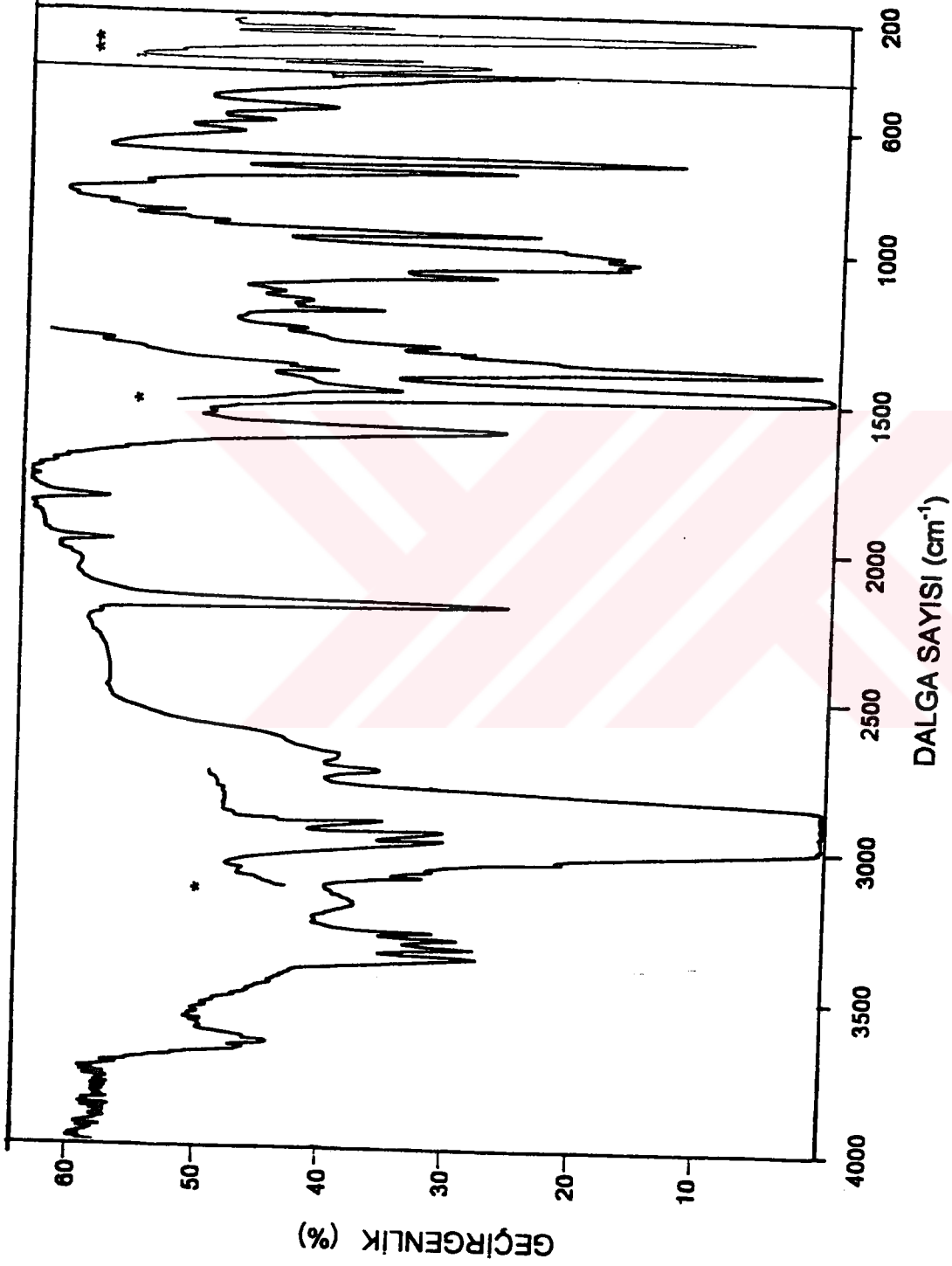
* KBr disk tekniği ile ** Polietilen pencere ile



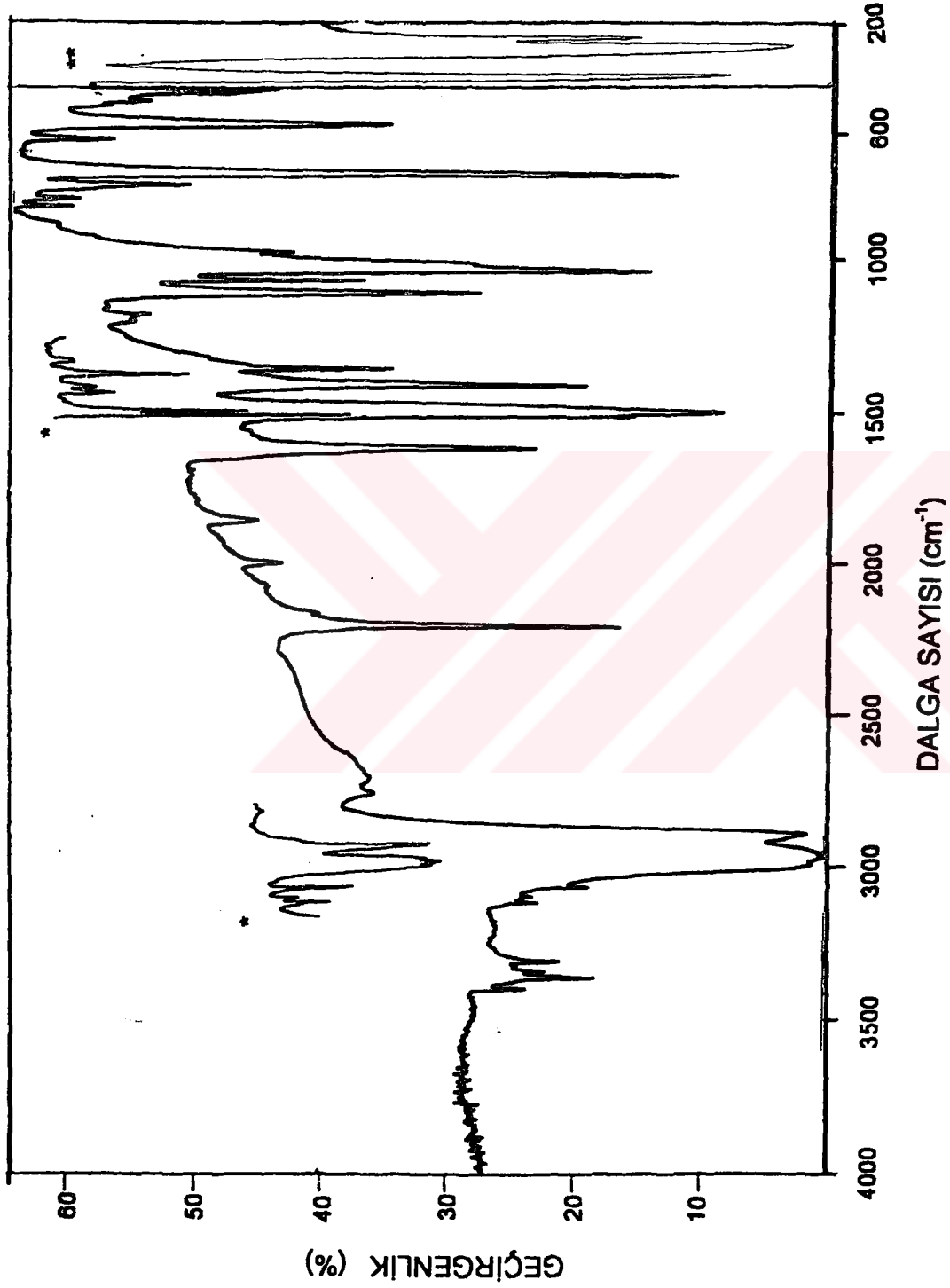
Şekil 5.41 $\text{Cd(d}\ell\text{-pn)}_2\text{Hg(CN)}_4$ konak bileşiğinin infrared spektrumu (nujol içerisinde)

* KBr disk tekniği ile

** Polietilen pencere ile



Şekil 5.42 $\text{Cd(d/pn)}_2\text{Cd(CN)}_4$.Bz konak-konuk bileşiğinin infrared spektrumu (nujol içerisinde)



Şekil 5.43 $\text{Cd}(\text{d}\ell\text{-pn})_2\text{Hg}(\text{CN})_4$. Bz konak-konuk bileşiğinin infrared spektrumu (nujol içerisinde)

* KBr disk tekniği ile

** Polietilen pencere ile

Çizelge 5.14 $\text{Cd}-(\text{dl-pn})_2\text{-M}'\text{-Bz}$ ($\text{M}'=\text{Cd}$ veya Hg) konak-konuk bileşiklerindeki propilendiamin molekülünün titreşim dalga sayıları (cm^{-1})

İşaretleme ^a	pn	Cd-pn-Cd ^a	Cd-pn-Hg ^a	Cd-(pn) ₂ -Cd	Cd-(pn) ₂ -Hg
	(CCl ₄ içinde) ^a				
$\nu(\text{NH}_2)_{\text{as}}$ gerilme	3361s	3344vs	3344s	3357s	3352s
$\nu(\text{NH}_2)_{\text{ss}}$ gerilme	3292s	3296s	3296m	3325s	3326s
$\nu(\text{NH}_2)_s$ gerilme	3272s	3288s	3288m	3290s	3287s
$\nu(\text{NH}_2)_s$ gerilme	3182s	-	-	3276s	3279s
$\nu(\text{CH}_3)_{\text{as}}$ gerilme	2960vs	2951m	2954m	2969s	2969s
$\nu(\text{CH}_2)_{\text{as}}$ gerilme	2929s	2943w	2944ww	2937m	2937m
$\nu(\text{CH}_3)_s$ gerilme	2870m	2895m	2893m	2881m	2880m
$\nu(\text{CH}_2)_s$ gerilme	2853m	2844w	2844w	2842w	2841w
$\delta(\text{NH}_2)$ makaslama	1595vs	1608s	1604m	1592s	1590s
		1585m	1583w	1584w	1584w
$\delta(\text{CH}_3)$ makaslama	1456m	1466w	1466w	1464m	1463m
$\delta(\text{CH}_2)$ makaslama	1433vw	1433m	1429m	1427m	1427m
$\delta(\text{CH}_3)$ makaslama	1377m	1404m	1402w	1397m	1397m
$\rho(\text{CH}_2)$ kıvrıma	1350w	1359w,sh	1350w,sh	1352w,sh	1352w,sh
$\rho_w(\text{NH}_2)$ dalgalanma	1304w	1309w	1311w	1308m	1308m
$\rho_w(\text{NH}_2)$ dalgalanma	1252vw	1278m	1279m	1276m	1276w
$\rho_t(\text{NH}_2)$ kıvrıma	1184ww	1209w,sh	1234w	1245vw	1246w
$\rho_t(\text{CH}_3\text{-C})$ sallanma	1144w	1153w	1153w	1148w	1150w
$\rho_t(\text{CH}_3)$ Sallanma	1093w	1120s	1120s	1123s	1123s
$\nu(\text{CN})$ gerilme	1066w	1076w	1074w	1065w	1065w
$\nu(\text{CC})$ gerilme	1012w	1028s	1030s	1040s	1040s
$\nu(\text{CC})$ gerilme	982m,sh	983vs	985vs	992vs	983vs
$\rho_w(\text{NH}_2)$ dalgalanma	894s	839w	837w	928m	928m
$\rho_t(\text{CH}_2)+\rho_w(\text{NH}_2)$	862m	891s	893s	883m	883m
$\rho_t(\text{CH}_2)$ sallanma	767w	771ww	771ww	768ww	769ww
$\rho_t(\text{CH}_2)$ sallanma	619ww	-	-	-	-
$\delta(\text{iskelet})$		571m	571m	589s	588s
$\delta(\text{iskelet})$	509ww	509m	509m	513m	513m
$\delta(\text{iskelet})$	472vw	455m	455m	445m	445m

^aKantarıcı ve arkadaşları, 1999

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

Çizelge 5.15 $\text{Cd}-(\text{dl-pn})_2\text{-M}'$ ($\text{M}'=\text{Cd}$ veya Hg) konak bileşiklerindeki propilendiamin molekülünün titreşim dalga sayıları (cm^{-1})

İşaretleme ^a	pn (CCl_4 içinde) ^a	Cd-en-Cd- 2Bz ^b	Cd-en-Hg- 2Bz ^b	Cd-pn-Cd- nBz ^a	Cd-pn-Hg- nBz ^a	Cd-(pn) ₂ -Cd- Bz	Cd-(pn) ₂ - Hg-Bz
$\nu(\text{NH}_2)_{\text{as}}$ gerilme	3361s	3316m	3318m	3350s	3348s	3355s	3370s
$\nu(\text{NH}_2)_{\text{ss}}$ gerilme	3292s	-	-	3323m	3321m	3322s	3333s
$\nu(\text{NH}_2)_s$ gerilme	3272s	3283w	3285w	3292s	3290s	3292s	3293s
$\nu(\text{NH}_2)_s$ gerilme	3182s	-	-	3269m	3267m	3269m	3279m
$\nu(\text{CH}_2)_{\text{as}}$ gerilme	2960vs	2974w	2974w	2951m	2951m	2961s	2965s
$\nu(\text{CH}_2)_{\text{ss}}$ gerilme	2929s	-	-	2931vw	2931vw	2931s	2937s
$\nu(\text{CH}_2)_s$ gerilme	2870m	2943m	2943m	2881m	2881m	2878m	2886m
$\nu(\text{CH}_2)_s$ gerilme	2853m	2881w	2882w	2852m	2854w	2850w	2851w
$\delta(\text{NH}_2)$ makaslama	1595vs	1590s	1591s	1587s	1587s	1585s	1582s
$\delta(\text{CH}_3)$ makaslama	1456m	1458m	1458m	1462w	1462w	1462s	1462s
$\delta(\text{CH}_2)$ makaslama	1433vw	-	-	1433vw	1436vw	1434m,sh	-
$\delta(\text{CH}_3)$ makaslama	1377m	-	-	1396w	1394w	1395m	1398m
$\rho_r(\text{CH}_2)$ kıvrırma	1350w	1383vw	-	1352w	1352w	1352sh	1366sh
$\rho_w(\text{NH}_2)$ dalgalanma	1304w	-	-	1300w	1298w	1304w	1308w
$\rho_w(\text{NH}_2)$ dalgalanma	1252vw	-	-	1246vw	1248w	1247w	1250vw
$\rho_r(\text{NH}_2)$ kıvrırma	1184vw	-	-	1184w	1184w	1184m	1182w
$\rho_r(\text{CH}_3\text{-C})$ sallanma	1144w	-	-	1149vw	1149vw	1154w	1154w
$\rho_r(\text{CH}_3)$ sallanma	1093w	1072vs	1072vs	1110vw	1117vw	1125w	1124w
$\nu(\text{CN})$ gerilme	1066w	-	-	1070m	1072m	1071m	1075s
$\nu(\text{CC})$ gerilme	1012w	-	-	1016m	1018m	1015s	-
$\nu(\text{CC})$ gerilme	982m,sh	991vs	990vs-	995m	989m	996s	1001s
$\rho_w(\text{NH}_2)$ dalgalanma	894s	-	-	930m	930m	930s	942m
$\rho_r(\text{CH}_2)+\rho_w(\text{NH}_2)$	862m	769w	768w	878vw	879vw	881vw	877vw
$\rho_r(\text{CH}_2)$ sallanma	767w	-	-	775vw	773vw	770vw	768w
$\rho_r(\text{CH}_2)$ sallanma	619vw	-	-	594vww	596vww	593w	593vw
$\delta(\text{iskelet})$	-	-	-	538w	538w	540vw	540vw
$\delta(\text{iskelet})$	509vw	502s	505s	506w	508m	511m	521m
$\delta(\text{iskelet})$	472vw	-	-	440vw	440vw	444w	446w

^aKantarıcı ve arkadaşları, 1999, ^bKasap ve Kantarcı, 1995 .

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

ettiğimiz $\text{Cd}(\text{dl-pn})_2\text{M}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{Bz}$ ($\text{M}=\text{Cd}$ veya Hg) konak-konuk bileşiklerinde de benzer kaymalar gözlenmiş olup söz konusu bu bandlar sırasıyla 2961 (2965), 2931 (2937) ve 2878 (2886) cm^{-1} dalga sayısındadır (Çizelge 5.14). Burada parantez içindekiler Cd-pn-Hg-Bz , dışındakiler ise Cd-pn-Cd-Bz konak-konuk bileşiklerinin infrared spektrumlarında gözlenmiştir.

Propilendiamin molekülünün infrared spektrumunda 1456 ve 1377 cm^{-1} 'de gözlenen titreşim bandları, CH_3 grubunun sırasıyla asimetric ve simetric makaslama titreşimi, 1093 cm^{-1} 'de gözlenen titreşim bandı $\rho_r(\text{CH}_3)$ sallanma titreşimi olarak işaretlenmiştir (Çizelge 5.14). Elde ettiğimiz konak-konuk bileşiklerinde de bu bandlar yüksek veya düşük frekanslara kaymış olarak gözlenmiştir.

Çalışmamızdaki Hofmann- T_d -tipi konak-konuk bileşiklerindeki benzen molekülünün etkisini incelemek amacıyla propilendiamin molekülü ile yine Hofmann- T_d -tipi konak bileşikleri de elde edilmiştir. Biri benzenli diğeri benzensiz olmak üzere oluşturulan bu iki yapıdaki propilendiamin molekülüne ait titreşim frekanslarında farklılıklar gözlenmiştir. Bu farklılıklar, titreşim frekanslarında düşük ve yüksek frekansa kaymalar şeklindedir.

Konak-konuk ve konak bileşiklerinin infrared spektrumlarında gözlenen titreşim bandlarının farklılığı, propilendiamin ligandının konak bileşiklerde şelat yapı oluşturmasıyla açıklanmıştır (Kantarıcı ve arkadaşları, 1999). Aynı durum bizim bileşiklerimizde de gözlenmiş ve aynı sonuca bağlanmıştır. Bu duruma, $\text{Cd}(\text{en}) \text{M}' (\text{CN})_4$ ($\text{M}'=\text{Cd}$ veya Hg) konak bileşiklerinde de rastlanmıştır (Nishikiori ve Iwamoto, 1985).

N – H gerilme bölgesinde asimetric ve simetric olmak üzere iki titreşim bandının gözlenmesi gerekir. Bu bandlardaki yarıлма, yapıda iki ligand

olması sebebiyle konak-konuk bileşiklerindeki köprü durumunun kaybolması ile açıklanabilir.

5.4.2. $[M-M'(CN)_4]_\infty$ ($M'=Cd$ veya Hg) polimerik yapı titreşimleri

Elde ettiğimiz $Cd(d\ell-pn)_2M'(CN)_4.2Bz$ ($M'=Cd$ veya Hg) konak-konuk ve $Cd(d\ell-pn)_2M'(CN)_4$ ($M'=Cd$ veya Hg) konak bileşiklerinin infrared spektrumlarında $M'(CN)_4^{2-}$ ($M'=Cd$ veya Hg) grubuna ait gözlenen titreşim frekansları, $Cd(d\ell-pn)M'(CN)_4.Bz$ ($M'=Cd$ veya Hg) ve $Cd(en)Cd(CN)_4.2Bz$ konak-konuk bileşikleri, $Cd(d\ell-pn)M'(CN)_4$ ($M'=Cd$ veya Hg) (Kantarıcı ve arkadaşları, 1999) ve $Cd(en)Cd(CN)_4$ konak bileşikleri ile karşılaştırmalı olarak incelenmiştir (Çizelge 5.16).

$M'(CN)_4^{2-}$ ($M'=Cd$ veya Hg) grubuna ait işaretlemeler yapılırken Jones'un çalışması esas alınmıştır (Jones, 1961). Bu grubun infrared aktif en belirgin titreşimi olan F_2 simetri türündeki ν_5 asimetric C – N gerilme titreşimi Çizelge 5.16 'da görüldüğü gibi, daha önceki benzer çalışmalarla karşılaştırdığımız çalışmamızda, Jones'un temel çalışmasına göre $15 - 30 \text{ cm}^{-1}$ yüksek frekansa kaymış olarak gözlenmiştir.

Kantarıcı ve arkadaşlarının propilendiamin molekülü ile tek ligandlı $Cd(d\ell-pn)M'(CN)_4.Bz$ ($M'=Cd$ veya Hg) (Kantarıcı ve arkadaşları, 1999) çalışmasından farklı olarak, yine propilendiamin molekülü ile iki ligandlı olan bu çalışmamızda, ν_5 asimetric C – N gerilme titreşiminin frekansı, tek ligandlı konak-konuk yapıya nazaran daha da yüksek olduğu gözlenmiştir (Çizelge 5.16). Yapıdaki iki ligandan birinin polimerik tabakadaki M metaline azot ucundan köprü ligand olarak, diğerinin ise yine köprü ligand olarak komşu polimerik tabakadaki M metaline bağlandığı söylenebilir. C – N gerilme titreşiminin frekansındaki bu kaymanın sebebi, CN^- iyonunun M metaline azot ucundan, M' metaline ise karbon ucundan bağlanmasıyla $C \equiv N$ bağının

kuvvet sabitinin tek ligandlı yapıya göre daha da artması olarak verilebilir. Bunun yanında $M - N$ ve $C - M'$ bağ gerilmeleri arasındaki çiftlenim de frekans artmasına sebep olmaktadır (Purcell, 1967,1969). Hofmann- T_d -tipi konak-konuk bileşikler adı altındaki daha önceki çalışmalarda da benzer kaymalar gözlenmiştir (Kasap ve Kantarcı, 1995,1995,1997; Kantarcı ve arkadaşları, 1999).

5.4.3. Konuk benzen molekülünün titreşimleri

Propilendiamin molekülü ile T_d -tipi konak-konuk bileşikler olan $Cd(d\ell-pn)_2M'(CN)_4.2Bz$ ($M'=Cd$ veya Hg) yapılarının infrared spektrumlarında belirlenen, benzen molekülüne ait temel ve birleşim bandları Çizelge 5.17'de verilmiştir.

3.Bölüm'de açıklandığı gibi, benzen molekülü, infrared aktif dört temel titreşim (A_{2u} , $3E_{1u}$), Raman aktif yedi titreşim ($2A_{1g}$, E_{1g} , $4E_{2g}$) ve birleşim bandları olmak üzere toplam 20 titreşime sahiptir.

Benzen molekülünün, sıvı halde temel ve birleşim bandlarının işaretlenmesinde, infrared spektroskopi çalışmaları (Szczepaniak ve Person, 1972 ve Varsayni ve Sözeke, 1969) ve Raman çalışması (Davies ve arkadaşları, 1974) esas alınmıştır (Çizelge 5.17). Ayrıca elde edilen konak-konuk bileşiklerinin yapıları, Kasap ve Kantarcı'nın etilendiamin molekülü ile çalışmış oldukları T_d -tipi konak-konuk bileşikler (Kasap ve Kantarcı, 1995) ve Kantarcı ve arkadaşlarının propilendiamin molekülü ile çalışmış oldukları T_d -tipi konak-konuk bileşikler (Kantarcı ve arkadaşları, 1999) ile karşılaştırmalı olarak aynı çizelgede verilmiştir.

Hazırladığımız propilendiamin ligandlı $pn-T_d$ - tipi konak-konuk bileşiklerinin infrared spektrumlarında belirlenen benzen molekülüne ait titreşim frekansları, daha önce yapılmış olan $en-T_d$ -tipi, $tn-T_d$ -tipi ve $pn-T_d$ -tipi

Çizelge 5.16 Cd-(pn)₂-M'-Bz (M'=Cd veya Hg) konak-konuk ve Cd-(pn)₂-M' (M'=Cd veya Hg) konak bileşiklerdeki M'(CN)₄

İşaretleme ^a	K ₂ Cd(CN) ₄ ^a	K ₂ Hg(CN) ₄ ^a	Cd-en-Cd ^b	Cd-en-Cd-2Bz ^b	Cd-pn-Cd ^c	Cd-pn-Hg ^c	Cd-pn-Cd-Bz ^c	Cd-pn-Hg-nBz ^c
$\nu_1(\text{CN}) A_1$	(2149)	(2149)	(-)	(2170vs)	(2169vs)	(2165vs)	(2171s)	(2171s)
$\nu_5(\text{CN}) F_2$	2145	2146	2168vs	2167vs	2164vs	2170vs	2166vs	2166vs
Sıcak Band	-	-	-	-	2113vw	2118vw	2133vw	2129vw
$\nu_2(\text{MC}) A_1$	(327)	(335)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)
$\nu_6[\nu(\text{MC}), \delta(\text{NCM})] F_2$	316	330	352s, br	354s	350s	350s	363s	350s
$\nu_7[\nu(\text{MC}), \delta(\text{NCM})] F_2$	250	235	265w, br	269w	262w	262w	253w	253w

İşaretleme ^a	Cd-(pn) ₂ -Cd	Cd-(pn) ₂ -Hg	Cd-(pn) ₂ -Cd-Bz	Cd-(pn) ₂ -Hg-Bz
$\nu_1(\text{CN}) A_1$	(-)	(-)	(-)	(-)
$\nu_5(\text{CN}) F_2$	2159s	2159s	2173vs	2171vs
Sıcak Band	2140w	2141w	2135w	2127w
$\nu_2(\text{MC}) A_1$	(-)	(-)	(-)	(-)
$\nu_6[\nu(\text{MC}), \delta(\text{NCM})] F_2$	352s	349s	350s	348s
$\nu_7[\nu(\text{MC}), \delta(\text{NCM})] F_2$	258w	258w	250m	250m

^a Jones, 1961, ^b Kasap ve Kantarcı, 1995, ^c Kantarcı ve arkadaşları, 1999. Raman bandları parantez içerisinde, v=çok, s=şiddetli, m=orta, w=zayıf ve sh=omuz

konak-konuk bileşiklerindeki titreşim frekanslarına çok yakın olarak gözlenmiştir (Çizelge 5.17).

Benzen molekülünün sıvı haldeki infrared spektrumunda 675 cm^{-1} 'de gözlenen A_{2u} simetri türündeki $\gamma_{11}(\text{CH})$ düzlem dışı açılı bükülme titreşimi, Cd-en-M'-2Bz ($M'=\text{Cd}$ veya Hg) konak-konuk bileşiklerinde (Kasap ve Kantarcı, 1995) üç adet şiddetli band, Cd-pn-M'-Bz ($M'=\text{Cd}$ veya Hg) konak-konuk bileşiklerinde (Kantarcı ve arkadaşları, 1999) iki adet şiddetli band gözlenmiştir. Elde ettiğimiz konak-konuk bileşiklerinde de bu titreşimi, iki şiddetli band olarak gözledik. Serbest benzen molekülünün infrared spektrumundaki en belirgin titreşim olan A_{2u} simetri türündeki $\gamma_{11}(\text{CH})$ düzlem dışı açılı bükülme titreşim bandının bir veya birden fazla gözlenmesinin nedeni; kristal alan etkileşmesi olarak söylenebilir. Yani konak yapı ile konuk molekül arasındaki kuvvetli etkileşme, bandların bu şekilde gözlenmesinin sebebi olabilir. Sıvı benzen molekülünün infrared spektrumunda $\nu(A_{2u})$ modundaki titreşim frekansının elde edilen konak-konuk bileşiklerinde yüksek frekansa kayması, daha önce çalışılan Hofmann-tipi ve Hofmann- T_d -tipi konak-konuk bileşiklerinde de gözlenmiştir (Kasap ve arkadaşları, 1997; Kasap ve Özbay, 1997; Kasap ve arkadaşları, 1997; Kasap ve Kantarcı, 1995,1997; Ekici ve arkadaşları, 1991; Bayarı ve arkadaşları, 1994 Kantarcı ve Bayrak, 1998; Kantarcı ve arkadaşları, 1999; Sağlam ve arkadaşları, 1999; Sertbakan ve arkadaşları, 1999). Yüksek frekansa kaymalara; ayrıca konak yapıdaki propilendiamin molekülü ile benzen halka düzleminin alt ve üstünde yer alan π elektronları arasındaki zayıf hidrojen bağı sebep olmuştur; denilebilir.

Çizelge 5.17 Cd-(pn)₂-M'-Bz (M'=Cd veya Hg) konak-konuk bileşiklerindeki benzen molekülünün titreşim dalga sayıları (cm⁻¹) *

İşaretleme ^a	Sıvı benzen ^{a,b}	Cd-en-Cd-Bz ^c	Cd-pn-Cd-Bz ^d	Cd-pn-Hg-Bz ^d	Cd-(pn) ₂ -Cd-Bz	Cd-(pn) ₂ -Hg-Bz
2v ₈	(3166)	-	-	-	-	-
v ₂₀ ,E _{1u}	3073	3085m	3086m	3086m	3087m	3085m
v ₈ +v ₁₉	3075	3066m	3065w	3065w	3066w	3067w
v ₁₃ ,B _{1u}	3048	3028s	3032w	3031w	3033w	3033w
v ₂ ,A _{1g}	(3062m)	(3062vw)	-	-	-	-
v ₇ ,E _{2u}	(3050sh)	(3042vw)	-	-	-	-
v ₅ +v ₁₇ ,E _{1u}	1955	1960w	1967w	1969w	1963w	1961w
v ₈ ,E _{2g}	(1586)	(1584m)	-	-	-	-
v ₁₀ +v ₁₇	1815	1818m	1822w	1824w	1821w	1820w
v ₁₉ ,E _{1u}	1479	1477s	1477s	1477s	1477s	1477s
v ₁₄ ,B _{2u}	1309	1309w	1306w	1308w	1305w	1308w
v ₉ ,E _{2g}	(1177)	(1176vw)	-	-	-	-
v ₁₅ ,B _{2u}	1149	1147vw	1149vw	1149vw	1148vw	1146vw
v ₁₈ ,E _{1u}	1036	1033m	1032s	1034s	1034s	1035s
v ₁ ,A _{1g}	(991vs)	(992vs)	(992vs)	(992vs)	(993vs)	(991vs)
v ₅ ,B _{2g}	989	-	-	-	-	-
v ₁₇ ,E _{2g}	966	-	-	-	-	-
v ₁₀ ,E _{1g}	(850)	(853vw)	-	-	-	-
v ₁₁ ,A _{2u}	670	695sh	-	690s	691s	688s
		683vs	683vs	684vs	682vs	683vs
		676sh	679sh	-	-	-
v ₆ ,E _{2g}	(607)	-	-	-	-	-

*Raman bandları parantez içindedir, ^aWilson,1934, ^bDavies et el., 1974, ^cKasap ve Kantarcı,1995, ^dKantarcı ve arkadaşları,1999.

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

6. GENEL SONUÇLAR

Çalışmamızda, Hofmann-dadn ve Hofmann- T_d -tipi olmak üzere iki tip konak ve konak-konuk bileşikleri ilk kez elde edilmiştir. Hofmann-dadn-tipi konak ve konak-konuk bileşiklerini oluştururken ligand olarak 1,10-diaminodekan (dadn), Hofmann- T_d -tipi konak ve konak-konuk bileşiklerini oluştururken ise ligand olarak heksametilenimin (hm), piperazin (pipz) ve 1,2-diaminopropan (dl-pn) molekülleri kullanılmış ve bu bileşikler infrared spektroskopi yöntemi ile incelenmiştir. Bu incelemeler ile, elde ettiğimiz Hofmann-dadn ve Hofmann- T_d -tipi olmak üzere iki tip konak ve konak-konuk bileşiklerinin bundan önce çalışılan Hofmann-dadn-tipi ve Hofmann- T_d -tipi olmak üzere iki tip konak ve konak-konuk bileşikleriyle benzerlik gösterdiği sonucuna varılmıştır.

1,10-diaminodekan molekülü ile elde edilen Hofmann-dadn-tipi konak ve konak-konuk bileşiklerinin infrared spektrumlarının incelenmesi sonucunda, ligand titreşimlerinde yüksek frekans bölgelerine kaymalar gözlenmiştir. Bu kaymalardan dolayı, $M(dadn)Ni(CN)_4$ konak ve $M(dadn)Ni(CN)_4 \cdot 1.5G$ ($M=Co$, Ni veya Cd ; $G=$ klorobenzen, 1,2-, 1,3-, 1,4-diklorobenzen) konak-konuk bileşiklerinde, dadn moleküllerinin yapıdaki M metallerine azot uçlarından bağlanarak, konak yapı olarak adlandırdığımız polimerik yapının içerisine, konak-konuk bileşiklerinde konuk moleküllerin hapsolması için gerekli boşlukların oluşturduğu sonucuna varılmıştır.

Heksametilenimin molekülü ile oluşturulan Hofmann- T_d -tipi $Cd(hm)_2M'(CN)_4$ ($M'=Cd$ veya Hg) konak yapısında, heksametilenimin molekülü, tek azot uçlu olmasından dolayı, iki tanedir. Bunlardan biri, polimerik tabakadaki M metaline azot ucundan bağlanırken, diğeri, komşu polimerik tabakadaki M metaline bağlanarak, α ve β tipi polimerik konak yapıları oluşturmaktadır. Bu sonucu, heksametilenimin molekülünün titreşim frekanslarının yapı içerisinde serbest hale göre yüksek veya düşük frekans bölgesine kaymasından

anlayabiliriz. Bu şekilde oluşmuş konak yapılara, benzen molekülleri $\text{Cd}(\text{hm})_2\text{M}'(\text{CN})_4 \cdot 2\text{Bz}$ ($\text{M}'=\text{Cd}$ veya Hg) konak-konuk yapısını oluşturacak şekilde ve benzenlerden biri α , diğeri β tipi kavitelere olmak üzere hapsoldükleri söylenebilir.

Piperazin molekülünü ligand molekül olarak kullanarak hazırladığımız $\text{Cd}(\text{pipz})\text{M}'(\text{CN})_4 \cdot n\text{G}$ ($\text{M}'=\text{Cd}$ veya Hg ; $n=1.25$, $\text{G}=\text{benzen}$ veya $n=1$, $\text{G}=\text{aseton}$) konak-konuk ve $\text{Cd}(\text{pipz})\text{M}'(\text{CN})_4$ ($\text{M}'=\text{Cd}$ veya Hg) konak bileşiklerinin infrared spektrumlarında gözlenen piperazin molekülüne ait temel titreşim frekanslarının serbest moleküle göre olan kaymalardan dolayı ligand molekülünün polimerik tabakalardan M metallerine azot uçlarından bağlanarak polimerik konak yapıların oluştuğu sonucuna varılabilir. Oluşan bu bileşikler içerisinde benzen 1:1.25, aseton ise 1:1 oranında hapsolmuştur.

Propilendiamin molekülü ile hazırladığımız 1:2 ligand molekülü $\text{Cd}(\text{d}\ell\text{-pn})_2\text{M}'(\text{CN})_4$ ($\text{M}'=\text{Cd}$ veya Hg) şeklindeki konak yapılarda, tek ligandlı yapılara nazaran $\text{M}'(\text{CN})_4^{2-}$ ($\text{M}'=\text{Cd}$ veya Hg) iyonunun $\nu_5(\text{CN})$ gerilme titreşiminin serbest haldeki frekansından daha da yüksek frekansa kaydığını gözleyerek, iki ligand molekülünden birinin, polimerik tabakadaki M metaline köprü şeklinde, diğeri ise komşu polimerik tabakadaki M metaline köprü şeklinde bağlanıp yapıyı oluşturduğu sonucuna varılmıştır. Propilendiamin molekülünün temel titreşimlerindeki frekans kaymalarından dolayı da, M metallerine azot uçlarından bağlandığı söylenebilir. Bu şekilde oluşan konak yapılara benzen molekülleri $\text{Cd}(\text{d}\ell\text{-pn})_2\text{M}'(\text{CN})_4 \cdot 2\text{Bz}$ ($\text{M}'=\text{Cd}$ veya Hg) yapısını oluşturacak şekilde hapsolmuştur.

Elde ettiğimiz bütün α ve β tipi konak yapılara, konuk moleküller hapsolarak ligandlarla zayıf hidrojen bağı yaptıklarını ve bu etkileşme ile konuk moleküllerin bazı titreşim bandlarının yüksek frekansa kaydığı gözlenmiştir. Konuk moleküllerin titreşim bandlarındaki bu kaymalar, bundan önceki çalışmalarla da uyum içerisinde.

KAYNAKLAR

- Ağustoslu, Ş., Akyüz, S. and Davies, J.E.D., 1984, Infrared and Raman studies on Diquiline-metal(II)tetracyanonickelate complexes, $\text{Ni}(\text{C}_8\text{H}_7\text{N})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ and $\text{Cd}(\text{C}_8\text{H}_7\text{N})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$. **J.Mol.Struc.** 114 , 437-440.
- Ağustoslu, Ş. and Akyüz, S., 1984, Low temperature infrared spectra of Cd and Ni diquinoline tetracyanonickelate complexes, **Hacettepe Bull.Naturel Sci. Eng.**, 13,29-32.
- Akyüz, S., Dempster, A.B., Morehouse, R.L. and Suzuki, S., 1973, An infrared and Raman spectroscopic study of some metal pyridine tetracyanonickelate complexes, **J.Mol.Struct.**, 17, 105-112.
- Akyüz, S. , Dempster, A.B. and Morehouse, R.S., 1974 , Host - guest interaction and stability of Hofmann-type benzene and aniline clathrates studied by i.r. spectroscopy, **Spectrochim Acta**, 30 A, 1989-2004.
- Akyüz, S. , 1980 , An infrared spectroscopic study of dianiline-metal(II) tetracyanometalate complexes. **J.Mol.Struc.**, 68, 41-49.
- Akyüz, S., Davies, J.E.D., Demir, Y. et al., 1982 , An infrared and Raman spectroscopic study on Hofmann type complexes of pyridine derivatives, **J. Mol. Struct.** , 79 , 267-
- Akyüz, S. , 1986 , An infrared and Raman spectroscopic investigation of Copper(II) tetracyanonickelate complexes of α -, β - and γ -picoline, **J. Incl. Phenom.** , 4 , 219-

Albert., N.L. , Keiser., W.E. and Szymanski.,H.A. , 1970 , IR theory and practica of infrared spectroscopy. 2nd ed., **Plenum press**, NewYork

Atkins, P.W.,1985, Quanta **Oxford University** Clarendon press.Oxford.

Atwood, J.L., Davies, J.E.D. and MacNicol, D.D. , 1984 , Inclusion Compouds, Structural aspects of inclusion compounds formed by organic host lattices, Vol.1,2,3 **Academic Press**, NewYork

Banwell,C.N.,1983, Fundamentals of Molecular Spectroscopy, 3. ed., **Mc.Graw, Hill**, London.

Barrow,G.M.,1962, Molecular Spctroscopy, **Mc Graw Hill**, London.

Barrow,G.M.,1972, Introduction to Molecular Spectroscopy, **Mc Graw Hill**, London.

Bayarı, S., Kantarcı, Z, and Akyüz, S. , 1994 , An infrared and Raman Spectroscopic study of Td - type 4,4'- bipyridylcadmium(II)tetracyano-metallate (II) benzene (1/2)clatrahes: $\text{Cd}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2) \text{ Cd}(\text{CN})_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ and $\text{Cd}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)\text{Hg}(\text{CN})_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$, **J.Incl.Phenom.**, 17, 291-302.

Bayarı, S., Kantarcı, Z. and Akyüz, S., 1995 , An infrared spectroscopic study on Hofmann-type complexes of Dimethyl Sulfoxide. **J.Mol Struc.**, 351, 19 -23,

Bayrak, C. ,1998, Bazı T_d-tipi konak-konuk ve konak bileşiklerinin infrared ve Raman spektroskopisi ile incelenmesi, (Doktora tezi), **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü** , Ankara

Bist, H.D., Sarin, V.N. , Ojha, A., and Jain, Y.S., 1970 , The planar vibrations of chlorobenzene in the ground state from an analysis of 2699 A^0 electronic band system, *Spectrochim. Acta*, 26A, 841-847

Bransden, B.H., and Joachim, C.J.,1983, *Physics of Atom and Molecules* **Longman**, London.

Burkett, S.C. and Badger, R.M. , 1950 , *J. Am. Chem. Soc.* , 72 , 4397-

Chang, R., 1971, *Basic Principles of Spectroscopy*, **Mc Graw-Hill**, New York.

Colthup, N.B. , Daly, L.H. , Wiberley, S.E. , 1964 , *Introduction to Infrared and Raman spectroscopy* , **Academic press** , New York

Cotton, F.A., 1971 , *Chemical Applications of Group Theory*, 2nd ed. **Wiley**, London.

Davarcioğlu, B., 1992, Pridin, 4 -metilpridin mangan tetrasiyano metalat kompleksleri ve prazin, 4,4'-bipridin mangan tetrasiyanometalat benzen klatratlarının infrared spektroskopisi ile incelenmesi (Doktora Tezi) **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara

Davidson, G., 1971, *Introductory group theory for chemists*, **Elsevier**, London

Davies, J.E.D., Dempster, A.B. and Suzuki, S., 1974, Clatrate and inclusion compound -II (1). The Raman spectra of Hofmann-type benzene- D_6 clatrates, *Spectrochim. Acta.*, 30 A, 1183-1192.

- Davies, M., 1963, Infrared Spectroscopy and Molecular Structure, **Elsevier**, London
- Davies, J.E.D., 1984, Clathrate and inclusion compounds Part 2 , **J. Incl Phenom.** 2, 409 -422.
- Davies, J.E.D., 1985, Clathrate and inclusion compounds Part 8, **J.Incl. Phenom.** 3, 269-275.
- Dellepiane, G. and Overend, J., 1966, Vibrational spectra and assignment of acetone, $\alpha\alpha\alpha$ acetone- d_3 and acetone- d_6 , **Spectrochim. Acta**, 22 , 593-614.
- Dempster, A.B., Morehouse, R.L. and Uslu, H. 1975, Infrared spectra of Hofmann-type furan, thiophene, pyrrole and phenol of clathrates: Further evidence for hydrogen bonding interactions between host- lattice and guest molecules, **Spectrochim Acta**, 31A, 1775-1784.
- Dempster, A.B. and Uslu, H. ,1978, Infrared spectra and stability of Hofmann type dioxane clathrate, **Spectrochim Acta**, 34A, 71-
- Ekici, N., 1989 , Bis(pridin-1-oksit)Metal(II)tetrasiyanonikelat kompleksleri ve benzenli prazin kadmium(II)tetrasiyanometalat(II) konak-konuk bileşiklerinin titreşim spektroskopisi ile incelenmesi , (Doktora Tezi), **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü** , Ankara

Ekici, N., Kantarcı, Z., Akyüz, S., 1991, An Infrared and Raman spectroscopic Study of Pyrazinecadmium (II) Tetracyanometalate (II)Benzene (1/1) Clathrates: $\text{Cd}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)\text{Cd}(\text{CN})_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ and $\text{Cd}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)\text{Hg}(\text{CN})_4\text{C}_6\text{H}_6$, **J.Incl.Phenom.**, 10,9-14.

El – Sayed, M.F.A. and Sheline R. K., 1958, The position of the $\text{C}\equiv\text{N}$ vibrational frequency in organic, inorganic molecules. **J. Inorg. Nucl. Chem.**, 6 , 187-193.

Evans, J. C., 1960, The vibrational assignments and configuration of aniline, aniline- NHD and NH_2 , **Spectrochim Acta**, 16 428- 442.

Evans, R.F., Ormrod, O., Goalbay, B.B. and Staveley, L.A.K., 1950, The purification of benzene, **J.Chem.Soc.**, 3346 -3352.

Gans, P., 1971, Vibrating Molecules, **Chapman and Hall**, London

Gerlach,P.N. and Powell,B.M., 1986 , Crystal structures and phase transition of the cyanospinel $\text{K}_2\text{Hg}(\text{CN})_4$, **J.Chem.Phys.**, 85(10), 6004-6009.

Gleghorn, J.T., Hadjipavlou, S., and Mc Conkey,F.W.,1976, Semi-empirical studies of molecular vibrations:Part 2A study of the vibrations of benzene and perdeutero benzene molecules, **J. Mol. Struct.**, 31,187-198.

Giorgini,M.G., Peletti,M.P., Paliani,G.,and Cataliotti,R.S., 1983, Vibrational Spectra and assignments of ethylene-diamine and its deuterated derivatives,**J.Raman Spect .**, 14, 16-21.

Green., J.H.S. , 1970 , Vibrational spectra of benzene derivatives – IX. o-disubstituted compounds, **Spectrochim. Acta** , 26A , 1913-1923.

Green., J.H.S. , 1970 , Vibrational spectra of benzene derivatives – VIII. m-disubstituted compounds, **Spectrochim. Acta** , 26A , 1523-1533.

Green., J.H.S. , 1970 , Vibrational spectra of benzene derivatives – VI. p-disubstituted compounds, **Spectrochim. Acta** , 26A , 1503-1513.

Gutmann, V., 1976, Empirical parameters for donor and acceptor properties of solvents, **Electrochim. Acta.**, 21, 661-670.

Györyova, K. and Sopkova, A., 1991, Deutared benzene and benzene as guest in the copper (II)-en-type of tetracyanonickelates, **J. Incl. Phenom**, 10, 1-9.

Hagan, M., 1962, Clathrates and inclusion compounds, **Reinhold**, New York

Hasegawa, T., Nishikiori, S., Iwamoto, T., 1984, Inclusion compound Formed between α,ω - (long- carbon-chain) diaminecadmium (II) tetracyanonickelate (II) host and aromatic guest molecules, **J. Incl. Phenom**, 1, 365-368.

Hasegawa, T., Nishikiori, S., Iwamoto, T., 1985, Isomer selection of 1,6-diaminohexanecadmium (II) tetracyanonickelate(II)- m- toluidine (1/1). Inclusion compound and bis (p- toluidine)- 1.6 diaminohexane cadmium (II) tetracyanonickelate (II) complex, **Chem, Lett.**, 1659-1703.

Hasegawa, T., Nishikiori, S., Iwamoto, T., 1986, Ligand -to-guest conversion of *p*-toluidine molecule in metal complex bis (*p*- toluidine)-1.6 diaminohexane cadmium (II) tetracyanonickelate (II) and formation of clathrates compound 1,6- diaminohexane cadmium (II) tetracyanonickelate (II) -*p*-toluidine (1/1), **Chem, Lett.**, 793-796.

Hasegawa, T., Nishikiori, S. and Iwamoto, T., 1984, The crystal structure of α,ω -diaminoalkenecadmium (II), tetracyanonickelate(II)- aromatic molecule inclusion compounds. II. (1.6- diaminohexanecadmium(II) tetracyanonickelate(II)-*p*- toluidine (1/1): $\text{Cd}(\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2)\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot \text{O}-\text{CH}_3\text{C}_6\text{NH}_2$ **J.Incl.Phenom.**, 2, 351-537.

Hasegawa, T. and Iwamoto, T., 1988, The crystal structure of α,ω -diaminoalkenecadmium (II), tetracyanonickelate(II)- aromatic molecule inclusion compounds. IV. (1.6- diaminohexane) cadmium (II) tetracyanonickelate (II)-*m*- toluidine (1/1)-*p*-toluidine (1/1), and 2,-xylidine (1/1) clathrates and the coordination complex bis *p*-toluidine) (1.6-diaminohexane) cadmium (II) tetracyanonickelate(II), **J.Incl.Phenom**, 6, 143-156.

Hashimoto, M., Kitazawa, T., Hasegawa, T. and Iwamoto, T., 1991, The twisted skeleton of 1,9-diaminononane in catena-[catene- μ -(1,9-diaminononane)cadmium(II)tetra- μ -cyanonickelate(II)]-o-xylene(2/1), **J.Incl.Phenom.**, 153-158.

Hendra, P.J. and Powell, D.B. , 1962 , The infrared and Raman spectra of piperazine, **Spectrochim. Acta** , 18 , 299-306.

Herzberg, G., 1945, Molecular Spectra and Molecular Structure V.II, 1 st ed. **Van Nostrand**, New York.

Hofmann, K.A., Küspert, F.Z., 1897, Verbindungen van kohlenwasserstoffen mit an ammonia-nickel cyanide complex, **Nature**, 163-566.

Hollenberg, J.L. and Daws, D.A., 1962, Absolute infrared intensities in crystalline benzene, **J. Chem. Phys.**, 37, 1300-1307.

Iwamoto, T., 1981, Recent developments in the chemistry of Hofmann-type and the analous clathrates, **J.Mol. Struct.**, 75, 51-65.

Iwamoto, T., 1968, The metal ammine Cyanide aromatic clathrates VII. $\text{Cd}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)\text{M}'(\text{CN})_4\cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ ($\text{M}' = \text{Ni}, \text{Pt}$): A new type of clathrates with an etilendiammine- bridged host lattice at three dimension, **Inorg Chim. Acta**, 269-274.

Iwamoto, T. Nakano, T. , Morita, M. et al., 1968 , The metal ammine Cyanide aromatic clathrates V. The Hofmann tpye clathrates: $\text{M}(\text{NH}_3)_2\text{M}'(\text{CN})_4\cdot 2\text{G}$, **Inorg Chim. Acta**, 2 , 313-.

Iwamoto, T. and Ohtsu, Y. , 1972, Thiphenes and pyrrole clathrates of $\text{Cd}(\text{en})\text{Ni}(\text{CN})_4$ host lattice of $\text{Cd}(\text{en})\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ and $\text{Cd}(\text{en})\text{Ni}(\text{CN})_4\cdot 2\text{C}_4\text{H}_4\text{NH}$, **Chem. Lett.** , 463-

Iwamoto, T., Shriver, D.F., 1972, Benzene clathrates with a novel kind of metal complex Iwamoto, T., 1968, The metal ammine cyanide aromatic clathrates VII. host lattice, $\text{Cd}(\text{en})\text{Hg}(\text{CN})_4\cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ **Inorg. Chem.**, 11, 2570-2572.

Iwamoto, T., Kiyoki, M., Matsuura, N., 1975, Thermal stable cyclohexadienyl radicals produced in the benzene clathrates with metal complex host lattices, **Chem. Lett.**, 847-851.

- Iwamoto, T., Kiyoki, M., Ohtsu, Y., et al., 1978, The analogs of Hofmann type clathrate formed between diammine or diammine(II) tetracyanometal(II) host and aromatic guest molecule, **Bull. Chem. Soc. Jpn.**, 51, 488-491
- Iwamoto, T., Nishikiori, S., Hasegawa, T., 1987, Three dimensional metal complex hosts built of α,ω -diaminoalkene ligand bridging two dimensional cyano-metal complex network: Hofmann-diaminoalkene-type clathrates, **J. Incl. Phenom**, 5, 225-228.
- Iwamoto, T., 1996, Past, present and future of the clathrate inclusion compounds built of cyanometallate hosts, **J. Incl. Phenom.**, 24, 61-132
- Jain, Y.S. and Bist, H.D., 1973, The out-of-plane vibrational modes of chlorobenzene in its ground and first singlet excited states, **J. Mol. Spectroscopy**, 47, 126-133.
- Jones, L. H., 1961, Vibrational spectrum and structures of metal cyanide complexes in the solid state V. $K_2Zn(CN)_4$, $K_2Hg(CN)_4$ and $K_2Cd(CN)_4$. **Spectrochim Acta**, 17, 188-200.
- Kantarci, Z., 1983, An infrared spectroscopic study of metal Dimethylsulphoxide tetracyanonickelate complexes. **Hacettepe Bull. Natr. Sci. Eng.**, 12, 187-192.
- Kantarci, Z., 1988, Infrared spectra of Hofmann- T_d - type host complexes: $Cd(pyrinide)_2Cd(CN)_4$ and $Cd(pyridine)_2Hg(CN)_4$, **Commun. Fac. Sci. Univ. Ankara.**, 37, 53-58.

Kantarci, Z., Karacan, N. and Davarcioğlu, B., 1994, Infrared spectroscopic studies on the Hofmann-Td- type complexes: $\text{Mn}(\text{pyridine})_2\text{Cd}(\text{CN})_4$ and $\text{Cd}(\text{pyridine})_2\text{Cd}(\text{CN})_4$ **J.Mol. Struct.**, 323, 53-58.

Kantarci, Z., Bayrak, C. and Bayarı, S., 1997, An infrared and Raman spectroscopic study on the Hofmann-Td-Type complexes. **J. Mol. Struct.**, 407, 155-163.

Kantarci, Z. and Bayrak, C., 1998, Vibrational Spectroscopic studies on the tn-T_d - and the chelated tn-T_d -type clathrates. **J. Incl. Phenom.**, 30, 59-68.

Kantarci, Z., Bayrak, C. and Kasap, E., 1999, An infrared and Raman spectroscopic study of pn-T_d -type dipropylenediaminemetal(II) tetracyano-metallate(II)benzene clathrates: $\text{M}(\text{dl-pn})\text{M}'(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ ($\text{M}=\text{Mn}, \text{M}'=\text{Zn}, \text{Cd}$ or Hg ; $\text{M}=\text{Cd}, \text{M}'=\text{Cd}$ or Hg ; $1 \leq n \leq 1.5$) **J. Incl. Phenom.**, 33, 285-294.

Karacan, N., Kantarci, Z. and Akyüz, S., 1996, Vibrational spectra of dipyridine-1-oxidemetal(II)tetracyanonickelate complexes. **Spect. Acta.**, A 512, 771-780.

Kasap, E. and Kantarci, Z., 1995, Vibrational spectroscopic studies on the en-Td -type benzene clathrates: $\text{M}(\text{ethylenediamine})\text{M}'(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ ($\text{M}=\text{Mn}$ or $\text{Cd}, \text{M}'=\text{Cd}$ or Hg), **J. Incl. Phenom.**, 23, 1-9.

Kasap, E. and Kantarci, Z., 1995, Vibrational spectroscopic studies on the Hofmann-Td-type clathrates: $\text{M}(\text{NH}_3)\text{M}'(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ ($\text{M}=\text{Mn}$ or $\text{Cd}, \text{M}'=\text{Cd}$ or Hg), **J. Incl. Phenom.**, 20, 33-44.

Kasap, E. and Kantarcı, Z., 1997, Vibrational spectroscopic on the Td-type clathrates : $M(\text{trimethylenediamine})M'(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ ($M=\text{Mn}$ or Cd , $M'=\text{Cd}$ or Hg). **J.Incl. Phenom.**, 28,117-124.

Kasap, E. and Özçelik, S., 1997, Vibrational spectroscopic studies on the Hofmann-dabn-type benzene clathrates: $M(1.4\text{-diaminobutane}) \text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 1.5 \text{C}_6\text{H}_6$ ($M=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ or Cd), **J.Incl.Phenom.**, 28, 259-267.

Kasap, E. and Özbay, A., 1997, Infrared spectroscopic study of the Hofmann-daon- type clathrates : $M(1.8\text{-diaminooctane})\text{Ni}(\text{CN})_4\text{G}$ ($M=\text{Ni}, \text{Co}$ and Cd ; $\text{G}=\text{Aromatic guest molecules}$), **J.Incl.Phenom.**, 28, 335-347.

Kasap , E., Özbay, A. and Özçelik, S., 1997, Infrared spectroscopic study of the Hofmann-diam- type clathrates: $M(1,6\text{-diaminohexane})\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ ($M=\text{Ni}, \text{Co}$ or Cd). **Spect. Lett.**, 30(3), 491-496.

Kasap, E., Özbay, A. and Özçelik, S., 1997, An infrared and Raman spectroscopic study on the Hofmann-Type clathrates: $M(1.7\text{-diaminoheptane}) \text{Ni}(\text{CN})_4 \text{G}$ ($M=\text{Ni}$ or Co ; $\text{G}=\text{Chloro-benzene}, \text{m-xylene}$ or naphthalane), **J. Mol. Struct**, 408/409, 425-430.

Kasap, E. , Yumurtacı, G. and Kantarcı, Z. , 1997 , Infrared spectroscopic study of the Hofmann-type clathrates: $M(1,10\text{-diaminodecane}) \text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 1.5\text{C}_6\text{H}_6$ ($M=\text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$ or Cd), **Proc. Suppl. BPL.**, 5, 207-210.

Kasap, E., Sertbakan, T.R. and Kantarcı, Z. , 1997, Infrared spectroscopic study of the Hofmann-dahxn-type clathrates: $M(1,6\text{-diaminohexane}) \text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot \text{toluen}$ ($M=\text{Ni}, \text{Co}$ or Cd), **Proc. Suppl. BPL.**, 5, 247-250.

Kross, R.D., Fassel, V.A. and Margoshes, M. , 1956 ,The infrared spectra of aromatic compounds.II.Evidence concerning the interaction of π -electrons and σ -bond orbitals in C-H out -of-plane bending vibrations,**J.Am.Chem.Soc.**,78,1332-1335.

Kuroda, L., 1973, Metal ammine cyanide aromatic clathrates XV. New type clathrate compound. Crystal structure of $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$. **Inorg. Nucl. Chem Lett.**, 9, 13-17.

Kuroda, R. and Sasaki, T., 1974, The structure of on Hofmann-type clathrate $\text{M}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$. **Acta Cryst .**, B30, 689-690.

Linnett, J.W. and Wheatley, P.J., 1948, A correlation between molecular vibrations and bond-forming orbitals, **Nature**, 161,971-972.

Marsh, R.E. , 1955 , **Acta Cryst.** , 8 , 91-

McCullough, R.L. , Jones, L.H. and Crosby, G.A. , 1960 , An analysis of the vibrational spectrum of the tetracyanonickelate (II) ion in a crystal lattice, **Spectrochim. Acta** , 16 , 929-937

Mulliken, R.S. , 1955 , **J.Chem.Phys.** , 23, 1997-

Nakamoto, K.,1997, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 5th ed.,**Wiley**, New York.

Nishikiori, S. ,Iwamoto, T. and Yoshino, Y. , 1976 , Thermal rearrangement of the bridging etilendiamine ligand to a chelating one accompanied with the liberation of the guest molecule from an en- T_d -type etilendiamine cadmium(II) tetracyanocadmiate-dibenzene $\text{Cd}(\text{en})\text{Cd}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{Bn}$ clathrate, **Chem.Lett.** , 1509-

- Nishikiori, S. , Iwamoto, T. and Yoshino, Y., 1980, Three- dimensional metal complex structure with ambident propyleneciamine ligands saving as the host of the aromatic guest molecules.Hofmann-pn and pn-Td type clathrates., **Bull. Chem. Soc. Jpn.**, 43, 2236-2240.
- Nishikiori, S. and Iwamoto, T., 1982 , Inclusion of aromatic guest molecules with bulky substituents in layered metal complex host trans-bis (dimethylamine) Cadmium(II)tetracyanone- μ -cyano-nickelate(II), **Chem Lett** .,1035-1038.
- Nishikiori, S. and Iwamoto, T., 1983, Bis (2-aminoethanol) cadmium(II) tetracyanonickelate(II) -pyrrol(1/1) and 2-aminoethanol-cadmium(II) tetracyanonickelate(II)-benzene(1/2). Variation of metal complex host structure with the size of aromatic guest molecule, **Bull. Chem.Soc.Jpn.**,56, 3246-3252.
- Nishikiori, S. and Iwamoto, T., 1984, The crystal structures of α,ω -diamino-alkanecadmium(II) aromatic molecule inclusion compound. 1,4-diaminobutanecadmium(II)tetracyanonickelate(II)-2,5-xylidine(1/1): $\text{Cd}(\text{NH}_2(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2)\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2$, **J.Incl.Phenom.**, 2 341-349.
- Nishikiori, S. and Iwamoto,T.,1985, Crystal structure of ethylenediamine cadmium(II)tetracyanocadmiate(II)-benzene(1/2) and ethylenediamine cadmium(II)tetracyanocadmiate(II), **J. Incl. Phenom.**,3, 283-295.
- Nishikiori, S. and Iwamoto, T., 1986, Crystal structures of (α,ω -diaminoalkene) cadmium(II) tetracyanonickelate(II)aromatic molecule inclusion compound 3. (1,4-diaminobutane) cadmium (II) tetracyanonickelate(II) aniline (2/3), and(1,4-diaminobutane) cadmium(II) tetracyanonickelate(II)N,N-dimethylaniline(1/1), **Inorg. Chem.**, 25, 788-794.

- Özbay, A. and Yurdakul, S., 1993, An infrared and Raman spectroscopic study on transition metal diisoquinoline tetracyanonickelate complexes, **J.Mol.Struc.**, 293, 77-80.
- Özbay, A. and Yurdakul, S., 1995, Vibrational spectroscopic studies of 2,4-lutidinemetal(II)tetracyanonickelate complexes, **J.Mol.Struc.**, 349, 13-16.
- Özbay, A. and Yurdakul, S., 1995, Vibrational spectroscopic studies of 3,4-lutidinemetal(II)tetracyanonickelate complexes, **J.Mol.Struc.**, 28, 611-619.
- Painter, P.C. and Koenig, J.L. , 1977 ,A normal vibrational analysis of the benzene, **Spectrochim.Acta.**, 33A, 1019-1024.
- Park., K.M. and Iwamoto., T. , 1981, Novel cage-like cavity accommodating a pair of guest molecules in the structure of catane-[dl-1,2-diaminopropanecadmium(II) tetra- μ -cyanocadmiate (II)]-(1,2-dichloroethane)(1/1), **J. Incl. Phenom.** , 11 , 397-403.
- Park., K.M. , Hashimoto, M. , Kitazawa., T. Iwamoto., T. , 1990 , Novel three-dimensional metal-complex host structures of catane-[propylenediaminecadmium(II) tetra- μ -cyanonickelate(II)] and catane - [propylenediaminecadmium (II) tetra - μ - cyanocadmiate(II)], **Chem.Lett.** 1701-1704.
- Park, K., Iwamoto, T., 1991, Novel Cage - like Cavity Accommodating a pair of Guest Molecules in the Structure of catane - [dl - 1,2-diaminopropanecadmium(II)Tetra- μ -cyanocadmiate(II)]-(1,2Dichloroethane) (1/1), **J. Incl. Phenom** ,.11, 397-403.

- Park., K.M. and Iwamoto., T. , 1992 , Urea and thiourea like host structure of catane-[1,2-diaminopropanecadmium(II) tetra- μ -cyanonic-kelate(II)] accommodating aliphatic and guest, **J. Chem. Soc. Chem. commun**, 72-74.
- Powell, H.M. , Rayner J.H. , 1949 , Clathrate compound formed by benzene with an ammonia-nickel cyanide complex , **Nature**, 163 , 566-
- Powell, H.M., 1964, Non-stoichiometric compounds, 1st ed, Mandelcorn, 1ed., **Academic Press**, New York.
- Purcell, K. F., 1967, An investigation into the source of $C\equiv N$ vibrational frequency shifts, **J. Am. Chem. Soc.**, 82, 247-250.
- Ramsay, D.A. , 1947 , **Proc. Roy. Soc. (London)** , A 190 , 562-
- Rao , C., 1963, Chemical Application of Infrared Spectroscopy, **Academic Press Inc.** New York.
- Rayner , J.H. and Powell, H.M., 1952, Structure of molecular compounds part X* ., Crystal structure of the compounds of benzene with an ammonianickel cyanide complex, **J. Chem. Soc.**, 319-328.
- Sağlam, S., Sertbakan, T.R., Kasap, E. and Kantarcı, Z. , 1999, Investigation of Host-Guest interaction in the Hofmann - dahn- type Clathrates : $M(1,4\text{-diaminobutane})Ni(CN)_4 \cdot 1,5 G$ ($M=Co$ or Ni , $G=$ benzene derivatives) **J. Mol Struct.** , 482-483 , 69-74.
- Sasaki, Y., 1969, The crystal of diamine cadmium(II) tetracyano nickelate (II)benzeneclathrate, **Bull.Chem.Soc.Jpn.**, 42, 2412-2413.

Scherer, J.R. and Evans, J.C. , 1963, Vibrational spectra and assignments for sixteen chlorobenzenes, **Spectrochim. Acta** , 19, 1739-1775

Schomaker, V. and Pauling , L. 1939, The electron diffraction investigation of the structure of benzene, pyridine, pyrazine, butadien-1,3, cyclopentadiene , furan, pyrrole and thiophen **J. Amer. Chem. Soc.**, 61, 1769-1780.

Schonland, D.S. , 1965, Molecular symmetry. An Introduction to Group Theory and its uses in Chemistry, **D. Van Nostrand Company**, London

Segal, L. and Eggerton, F.V., 1961, Infrared spectra of aliphatic normal mono-amines and alpha- omega diamines. **Appl.Spect.**, 15,112-116.

Sequeira, A. and Chidambaram, R. , 1966, Configuration of the cyanide ion in potassium zinc cyanide a neutron diffraction study. **Acta Crsyt.** , 20 , 910-914.

Sertbakan, T.R., Kantarcı, Z. and Kasap, E. ,1998 ,Infrared spectroscopic studies of T_d -type 4,4'-bipyridyl cadmium(II) tetracyanometallate(II) thiophene clathrates: $M(4,4'\text{-bipyridyl}) M'(\text{CN})_4 \cdot 2\text{thiophene}$ ($M=\text{Cd}$ or Mn , $M'=\text{Cd}$ or Hg). **An** , 50 , 211-213

Sertbakan, T.R., Sağlam, S., Kasap, E. and Kantarcı, Z.,1999 ,Infrared spectroscopic studies of the Hofmann- daon- type clathrates: $M(1,8\text{-diaminooctane})Ni(\text{CN})_4 \cdot G$ ($M=\text{Co}$, Ni or Cd ; $G= 1,2\text{-dichlorobenzene}$ or $1,4\text{-dichlorobenzene}$) **J.Mol Struct.** , 482-483 , 75-79.

- Sungur , A., Akyüz, S., Davies, J.E.D., 1987, Vibrational spectroscopic studies of 4,4'- bipyridyl-metal(II) tetracyanonickelat(II)complexes and their clathrates, **J. Incl. Phenom.** 5, 491-497.
- Suzuki, S., Thomas, W.J., Sopkova, A. and Skorsepa,J., 1979, Infrared and Raman Studies on the Hofmann-type clathrates $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Pd}(\text{CN})_4\cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ and $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4\cdot 2\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$. **J.Mol.Struct.**, 54,1-10.
- Szczepaniak, K. And Person, W.B. , 1972 , The infrared spectrum of benzene in solid HCl matrix, **Spectrochim. Acta** , 28A , 15-26
- Szymanski, H. , Keiser, W. and Albert, L.N. , 1970 , Theory and pratica of infrared spectroscopy , **Plenum. Press** , NewYork
- Şimşek, M. and Kantarcı, Z., 1988 , An infrared spectroscopic study of some metal urea tetracyanonickelate coplexes. **Comm. Fac. Scien. Uni. Ankara.**, 37, 79-83.
- Tufan, Y., and Karacan, N., 1997, Infrared spectroscopic study of Bis [1,2-bis (4-pyridyl) ethane] cadmium(II) Tetracyanonickelate(II)-m-Xylene (1/2) Clathrate and Its host structure, **J.Incl. Phenom.** , 27, 193-200
- Tufan, Y., Karacan, N. and Davies, J.E.D., 1999, Vibrational spestros-copic investigations of $\text{M}(\text{imidazole})_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{dioxane}$ clathrates. **J.Incl. Phenom.** , 33, 149-154
- Ülkü, K. , 1998, Hofmann- T_d -tipi piridin-N-oksitli kompleksler ile Hofmann-tipi piperazinli komplekslerin ve dioksanlı klatratın infrared spektroskopisi ile incelenmesi, (Yüksek Lisans Tezi), **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara

Vedal, D. , Ellestad, H. and Klaboe, P. , 1976 , The vibrational spectra of piperidine and morpholine and their N-deuterated analogs , **Spectrochim. Acta** , 32A, 877-890.

Whiffen , D. H., 1971, **Spectroscopy** , Second Edition, **Longman**, London

Wilson, E.B. , 1934 , The normal modes and frequencies of vibration of the regular plane hexagon model of the benzene molecule, **Phys. Rev.**, 45 , 706-714

Wilson , E.B., Decius, J.C. and Cross, P. C., 1955, **Molecular Vibrations the Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra**, **Mc Graw Hill**, NewYork.

Woodward, L. A., 1972, **Introduction to the Theory and Molecular Vibration Spectroscopy**, **Oxford**.

Varsanyi , D. and Sözeke, F., 1969, **Vibrational spectra of benzene derivatives**, 1 st ed., **Acedemic Press**, NewYork.

Yuge, H., Iwamoto,T. , 1992, Crystal structures of catena [Diligato-cadmium(II)] host clathrates: Diamminecadmium (II)Tetracyanocadmiate (II)- Benzene (1/2),Diamminecadmium(II) Tetracyanocadmat (II)- Aniline(1/2), Ethylenediaminecadmium(II)- Aniline(1/2), and a Novel type Bis(aniline)cadmium(II) Tetracyano(II) - Aniline (2/1), **J. Incl. Phenom.**, 14, 217-235.

Yuge, H., Iwamoto, T., 1993, Cyano-linked structures in polymeric cadmium cyanide-pyridine (py) and isoquinoline (iquin) complexes: Crystal structure of $[\text{Cd}(\text{py})_2][\text{Cd}(\text{CN})_4]$, $[\{\text{Cd}(\text{CN})(\text{py})_2\}_3][\text{Cd}_2(\text{CN})_7]$ and $[\text{Cd}(\text{iquin})_2][\text{Cd}(\text{CN})_3(\text{iquin})_2]_2$. **J. Chem. Soc. Dalton Trans.**, 2841-2847.

Yurdakul, Ş., 1997, Fourier transform infrared and Raman spectroscopic studies on 8-hydroxyquinoline metal(II) tetracyanonickelate complexes, **J. Mol. Struc.**, 231-237.

Yurdakul, Ş. and Bahat, M., 1996, Vibrational spectroscopic studies of 4-Tert-butylpyridine tetracyanonickelate dioxane clathrates, **J. Mol. Struc.**, 26, 127-131.

Yurdakul, Ş. and Bahat, M., 1997, Fourier transform infrared and Raman spectroscopic studies on 4 - Tert -butylpyridine and its metal(II) tetracyanonickelate complexes, **J. Mol. Struc.**, 412, 97-102.

Yurdakul, Ş. and Bahat, M., 1997, Fourier transform infrared and Raman spectroscopic studies on metal (II) di-(3,5-dimethylpyridine) tetracyanometalate complexes, **J. Mol. Struc.**, 408/409, 395-398.

Yurdakul, Ş., Akyüz, S. and Davies, J.E.D. 1986, An infrared and Raman spectroscopic study on transition metal diquinoline tetracyanonickelate complexes. **J. Mol. Struc.**, 145, 111-114.

Yurdakul, Ş., Akyüz, S. and Davies, J.E.D., 1987, An infrared and Raman spectroscopic study on some 3,5-Lutidine metal(II) tetracyanonickelate complexes. **J. Mol. Struc.**, 156, 91-95.

Yurdakul, Ş., Güllüoğlu, M.T. and Kantarcı, Z.,1995, An infrared and Raman spectroscopic study on metal(II)Diquinoxaline tetracyanonickelate complexes, $\text{Ni}(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2)_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ and $\text{Cd}(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2)_2\text{Ni}(\text{CN})_4$. **J.Mol.Struc.**, 348, 111-114.

Yurdakul, Ş., Güllüoğlu, M.T., Küçükgürdal, D., and M.Taşdelen, 1997 , Vibrational spectroscopic investigation of metal(II) tetracyanonickelate complexes of 4-acetelpyridine and acridine, **J.Mol.Struct.**, 408 /409,319-324.

Yıldız, A., Genç, Ö. and Bektaş S., 1997, Enstrümental Analiz, **Hacettepe Üniversitesi Yayınları** A-64.

Zengin, T., Kantarcı, Z. and Kasap, E. , 1999, An infrared and Raman spectroscopic study on the Hofmann-Td-type 1,4-dioxane clathrates: $\text{M}(\text{NH}_3)_2\text{M}'(\text{CN})_4.2\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2$ ($\text{M}=\text{Mn}$ or Cd , $\text{M}'=\text{Hg}$, $\text{M}=\text{Cd}$, $\text{M}'=\text{Cd}$), **J.Mol.Struc.**, 482-483, 81-85.

Ziegler, B. and Babel, D.,1991, Die kristallstruktur des Cyanospinells $\text{K}_2\text{Cd}(\text{CN})_4$, **Z..Naturforsch.**, 46b 47-49.

ÖZGEÇMİŞ

Tevfik Raci Sertbakan 1968 yılında Ankara'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Nevşehir'de tamamladı. 1986 yılında girmiş olduğu Gazi Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümünden 1991 yılında mezun oldu. 1991 yılında Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında başladığı, "Bazı T_d -tipi klatratların infrared ve Raman spektroskopileri ile incelenmesi" konulu yüksek lisans çalışmasını 1993 yılında tamamladı. Aynı Enstitüde 1995-1996 bahar döneminde Doktora programına başladı.

1991 yılında Araştırma Görevlisi olarak, Gazi Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nde göreve başlayan T.Raci Sertbakan halen aynı görevi halen sürdürmektedir. Evli ve bir çocuk babasıdır.