

**GEÇİŞ METAL (II) YAPILI
TETRASIYANONİKEL BİLEŞİKLERİN
KIRMIZIALTI SPEKTROSKOPİSİ
İLE İNCELENMESİ**

Ümran (UYGUN) AKDUMAN

**Yüksek Lisans Tezi
FİZİK ANABİLİM DALI
ISPARTA 2006**

**GEÇİŞ METAL (II) YAPILI TETRASIYANONİKEL BİLEŞİKLERİN
KIRMIZIALTI SPEKTROSKOPİSİ İLE İNCELENMESİ**

Ümran (UYGUN) AKDUMAN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI
ISPARTA-2006**

İÇİNDEKİLER**Sayfa**

| | |
|--|------|
| İÇİNDEKİLER..... | i |
| ÖZET | iii |
| ABSTRACT..... | iv |
| TEŞEKKÜR..... | v |
| SİMGELER DİZİNİ..... | vi |
| ŞEKİLLER DİZİNİ | vii |
| ÇİZELGELER DİZİNİ..... | viii |
| 1. GİRİŞ..... | 1 |
| 2. KAYNAK BİLGİSİ..... | 3 |
| 2.1. Elektromagnetik Işıma..... | 3 |
| 2.2. Elektrik Dipol Moment..... | 5 |
| 2.3. İki Atomlu Molekül İçin Titreşim Enerjisi..... | 7 |
| 2.4. Dönme Enerjisi | 10 |
| 2.4.1.Seçim Kuralları..... | 11 |
| 2.5.Kırmızıaltı Bölgesinde Kullanılan Işınlardan Dalgaların Dalgaları ve Dalgaları.. | 11 |
| 2.5.1.Molekül Titreşim Türleri..... | 12 |
| 2.5.1.1.Gerilme Titreşimleri..... | 13 |
| 2.5.1.1.1.Simetrik Gerilme..... | 13 |
| 2.5.1.1.2.Asimetrik Gerilme..... | 13 |
| 2.5.1.2.Açı Bükülme Titreşimleri..... | 13 |
| 2.5.1.2.1.Makaslama..... | 13 |
| 2.5.1.2.2.Sallanma..... | 13 |
| 2.5.1.2.3.Dalgalanma..... | 14 |
| 2.5.1.2.4.Kıvrılma..... | 14 |
| 2.5.1.3.Düzlem Dışı Açık Bükülmesi..... | 14 |
| 2.5.1.4.Burulma..... | 14 |
| 2.6. Kırmızıaltı Işımda Grup Kuramı..... | 16 |
| 2.6.1.Grup Kuramında Temel Kavramlar..... | 16 |
| 2.6.1.1.Tanım..... | 16 |

| | |
|--|----|
| 2.6.1.2. Grup Kuramında Simetri ve Simetri Elemanları..... | 16 |
| 2.6.1.3. Moleküllerin Nokta Grupları..... | 19 |
| 2.6.2. Tetraşyanonikel Grubunun Kırmızıaltı Aktifliği | 21 |
| 2.6.2.1. Ni(CN) ₄ ⁻² Tetraşyanonikel İyonunun Temel Titreşimleri ve Simetri Türleri | 21 |
| 3. MATERYAL VE METOD..... | 25 |
| 3.1. Kırmızıaltı Spektrometreleri Hakkında Genel Bilgi..... | 25 |
| 3.2. Fourier Dönüşümlü Kırmızıaltı Spektrometresi..... | 26 |
| 4. BULGULAR | 28 |
| 4.1. Ligandında Sülfür Atomu Bulunan Tetraşyanonikel Bileşikler..... | 28 |
| 4.1.1 M(1,5 Pentanedithiol)Ni(CN) ₄ (M=Co, Cd) Tetraşyanonikel Bileşiği..... | 28 |
| 4.1.1.1. Örneğin Hazırlanması | 28 |
| 4.1.1.2. Kırmızıaltı Spektrumları | 28 |
| a) Ligand Titreşimleri..... | 32 |
| b) Ni(CN) ₄ ⁻² Grubu Titreşimleri..... | 33 |
| 4.1.2 M(1,8 Octanedithiol)Ni(CN) ₄ (M=Co, Cd) Tetraşyanonikeli..... | 35 |
| 4.1.2.1. Örneğin Hazırlanması | 35 |
| 4.1.2.2. Kırmızıaltı Spektroskopisi ile İnceleme..... | 35 |
| a) Ligand Titreşimleri..... | 40 |
| b) Ni(CN) ₄ ⁻² Grup Titreşimleri..... | 37 |
| 4.2. Ligandında Azot Atomu Bulunan Tetraşyanonikel Yapı..... | 41 |
| 4.2.1 M(1,3 Diaminopropan)Ni(CN) ₄ (M=Co, Cd) Tetraşyanonikel Bileşiği..... | 41 |
| 4.2.1.1. Örneğin Hazırlanması | 41 |
| 4.2.1.2. Kırmızıaltı Spektrumları | 41 |
| a) Ligand Titreşimleri..... | 41 |
| b) Ni(CN) ₄ ⁻² Grup Titreşimleri..... | 45 |
| 5. TARTIŞMA VE SONUÇ | 47 |
| 6. KAYNAKLAR..... | 49 |
| ÖZGEÇMİŞ..... | 51 |

ÖZET**GEÇİŞ METAL (II) YAPILI TETRASIYANONİKEL BİLEŞİKLERİN
KIRMIZIALTI SPEKTROSKOPİSİ İLE İNCELENMESİ****Ümran (UYGUN) AKDUMAN**

Kırmızıaltı spektroskopisi, Hofmann-türü konak-konuk bileşiklerini incelemek için en güçlü yöntemlerden biridir. Bu çalışmada, genel formülü $ML_2Ni(CN)_4$ olan metal (II) yapılu tetrasiyanonikel bileşikleri, $M= Co, Cd$ ile L , sülfür atomunu içeren 1,5 - pentanedithiol ve 1,8 - octanedithiol ile azot atomunu içeren 1,3 – diaminopropan maddeleri kullanılarak elde edilmişlerdir.

Kırmızıaltı spektroskopisi incelemeleri, bu bileşiklerin $[M-Ni(CN)_4]_{\infty}$ biçiminde metal-siyanür köprülerden oluşan polimerik tabakalar olduğunu, ligand moleküllerinin azot uçlarından geçiş metallerine (M) bağlandıklarını ve tabakaların alt ve üstünde yer aldıklarını göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Kırmızıaltı spektroskopisi, tetrasiyanonikel, 1,5-pentanedithiol, 1,8-octanedithiol, 1,3-diaminopropan.

ABSTRACT**INFRARED SPECTROSCOPIC INVESTIGATION OF TRANSITION METAL
(II) TETRACYANONICKELATE COMPLEXES****Ümran (UYGUN) AKDUMAN**

Infrared spectroscopy is one of the most powerful tools to investigate the Hofmann-type host-guest complexes. In this work, the tetracyanonickelate complexes with the metal (II) structure, given by the general formula $ML_2Ni(CN)_4$, are obtained by using $M= Co, Cd$ and $L= 1,5 - pentanedithiol$ and $1,8 - octanedithiol$ which contain the sulphure atoms and $1,3 - diaminopropane$ having the nitrogen atoms.

Infrared spectroscopic studies shows that these complexes are in the forms of polymeric sheets which consist of metal-cyanite bridges as $[M-Ni(CN)_4]_{\infty}$ and the ligand molecules are bound to transition metals (M) from nitrogen ends and they locate above or below the sheets.

Key Words: Infrared spectroscopy, tetracyanonickelates, 1,5-pentanedithiol, 1,8-octanedithiol, 1,3-diaminopropane

TEŞEKKÜR

Bu tezi hazırlamamda her zaman yanımda olan, bilgilerini ve desteğini benden esirgemeyen, çalıőmanın gerçekleőmesi için gerekli laboratuvar ortamını sağlayan danıőman hocam Prof. Dr. Semiha BAHÇELİ' ye ve örneklerin hazırlanmasındaki yardımlarından dolayı Fizik Bölümündeki Spektroskopi Laboratuvarı sorumlusu Nuri ÖZTÜRK'e sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

...../...../ 2006

Ümran (UYGUN) AKDUMAN

SİMGELER DİZİNİ

| | |
|-------------|---|
| M | Çift değerlikli ve altı koordinasyonlu geçiş metalleri |
| M' | Çift değerlikli ve dört koordinasyonlu geçiş metalleri |
| L | İki tane tek dişli veya bir tane çift dişli ligand molekülü |
| G | Konuk molekül |
| λ | Dalga boyu |
| T | Periyot |
| ν | Frekans |
| $\bar{\nu}$ | Dalga sayısı |
| B | Magnetik alan, dönme sabiti |
| ϵ | Elektrik alan |
| h | Plank sabiti |
| μ | İndirgenmiş kütle, dipol moment büyüklüğü |
| t | Titreşim kuantum sayısı |
| D_e | Molekülün spektroskopik ayrışma enerjisi |
| E_j | Dönme enerjisi |
| J | Dönme kuantum sayısı |
| ψ_m | Alt enerji durumuna karşılık gelen dalga fonksiyonu |
| ψ_n | Üst enerji durumuna karşılık gelen dalga fonksiyonu |
| ν_s | Simetrik gerilme |
| ν_a | Asimetrik gerilme |
| δ | Düzlem içi açı bükülmesi |
| π | Düzlem dışı açı bükülmesi |
| τ | Burulma |
| E | Özdeşlik elemanı |
| C_n | $2\pi/n$ ' lik dönme |
| σ | Yansıma |
| S_n | $2\pi/n$ ' lik dönmeyi takip eden yansıma |
| i | Molekülü bir noktaya göre ters çevirir |
| Γ_i | Düzlem içi titreşim kipleri |
| Γ_d | Düzlem dışı titreşim kipleri |

ŞEKİLLER DİZİNİ**Sayfa**

| | |
|---|----|
| Şekil 2.1. Elektromagnetik dalga..... | 3 |
| Şekil 2.2. Sinüs biçimli dalganın dalga boyu | 4 |
| Şekil 2.3. Elektromagnetik ışımaya spektrumu..... | 5 |
| Şekil 2.4. Elektrik dipol momentini..... | 5 |
| Şekil 2.5. İki atomlu sistem..... | 7 |
| Şekil 2.6. Harmonik ve harmonik olmayan iki atomlu molekül için enerji diyagramı..... | 8 |
| Şekil 2.7. Kuantum mekaniğin olarak harmonik salıncığının enerji diyagramı | 9 |
| Şekil 2.8. Molekül titreşim türleri..... | 15 |
| Şekil 2.9. NH ₃ ve CH ₄ moleküllerine uygulanan E, C _n , σ , S _n işlemleri..... | 18 |
| Şekil 2.10. C ₆ H ₆ molekülüne uygulanan i nokta simetrisi..... | 19 |
| Şekil 2.11. Molekülün hangi nokta grubuna ait olduğunu gösteren şema..... | 20 |
| Şekil 2.12. Ni(CN) ₄ ⁻² iyonunun molekül yapısı..... | 21 |
| Şekil 2.13. Ni(CN) ₄ ⁻² iyonunun normal kipleri ve simetri türleri | 23 |
| Şekil 3.1. Kırmızıaltı (IR) spektrumu..... | 25 |
| Şekil 3.2. Deneilerimizde kullanılan kırmızıaltı spektrometresinin diyagramı | 27 |
| Şekil 4.1. Sıvı 1,5-PDT'nin kırmızıaltı spektrumu..... | 29 |
| Şekil 4.2. Co(1,5-PDT)Ni(CN) ₄ bileşiğinin kırmızıaltı spektrumu..... | 30 |
| Şekil 4.3. Cd(1,5-PDT)Ni(CN) ₄ bileşiğinin kırmızıaltı spektrumu..... | 31 |
| Şekil 4.4. Sıvı 1,8-ODT'nin kırmızıaltı spektrumu..... | 36 |
| Şekil 4.5. Co(1,8-ODT)Ni(CN) ₄ bileşiğinin kırmızıaltı spektrumu..... | 37 |
| Şekil 4.6. Cd(1,8-ODT)Ni(CN) ₄ bileşiğinin kırmızıaltı spektrumu..... | 38 |
| Şekil 4.7. Sıvı 1,3-DAP'nin kırmızıaltı spektrumu..... | 42 |
| Şekil 4.8. Co(1,3-DAP)Ni(CN) ₄ bileşiğinin kırmızıaltı spektrumu..... | 43 |
| Şekil 4.9. Cd(1,3-DAP)Ni(CN) ₄ bileşiğinin kırmızıaltı spektrumu..... | 44 |

| ÇİZELGELER DİZİNİ | Sayfa |
|--|--------------|
| Çizelge 2.1. Kırmızıaltı Bölgesinde kullanılan ışınların dalga boyları ve dalga sayıları | 12 |
| Çizelge 2.2. Önemli simetri işlemleri ve simetri elemanları..... | 17 |
| Çizelge 2.3. D_{4h} nokta grubunun karakter tablosu..... | 22 |
| Çizelge 2.4. $Ni(CN)_4^{-2}$ iyonunun temel titreşimleri ve simetri türleri | 24 |
| Çizelge 4.1. Sıvı 1,5-PDT ve $M(1,5-PDT)Ni(CN)_4$ (M= Co. Cd) bileşiklerinin IR titreşim dalga sayıları (cm^{-1})..... | 32 |
| Çizelge 4.2. $Co(1,5-PDT)Ni(CN)_4$ ve $Cd(1,5-PDT)Ni(CN)_4$ tetrasiyanonikel bileşiklerinde, $Ni(CN)_4$ anyonlarının IR titreşim dalga sayıları (cm^{-1})..... | 33 |
| Çizelge 4.3. $M(1,8-ODT)Ni(CN)_4$ (M=Co, Cd) tetrasiyanonikel bileşiklerinde 1,8-ODT ligandının titreşim dalga sayıları (cm^{-1})..... | 39 |
| Çizelge 4.4. $M(1,8-ODT)Ni(CN)_4$ (M=Co, Cd) bileşiklerinde, $Ni(CN)_4^{-2}$ anyonlarının IR titreşim dalga sayıları (cm^{-1})..... | 40 |
| Çizelge 4.5. $M(1,3-DAP)Ni(CN)_4$ (M=Co, Cd) tetrasiyanonikel bileşiklerinde 1,3-DAP ligandının kırmızıaltı titreşim dalga sayıları (cm^{-1})..... | 45 |
| Çizelge 4.6. $M(1,3-DAP)Ni(CN)_4$ (M=Co, Cd) tetrasiyanonikellerdeki $Ni(CN)_4^{-2}$ iyonuna ait titreşim dalga sayıları (cm^{-1})..... | 46 |

1. GİRİŞ

Maddenin ve elektromagnetik dalganın etkileşmesi, molekül spektroskopisinin temelini oluşturur. Elektromagnetik dalganın yapısı ve etkileşme türü spektroskopinin farklı bölgelerinde çalışmayı mümkün kılar. Bu çerçevede, kırmızıaltı (ya da titreşim) spektroskopisi kullanılarak bir yapının çözümlenmesi, son 80 yıl içinde, fizikçiler ve özellikle kimyacılar için verimli bir araştırma konusu olmuştur. Konak-konuk bileşikleri, kafesli bir yapıya sahip olduklarından, içlerine nüfuz edilebilen özelliğe sahiptir ve bugün için başta kimya ve eczacılık olmak üzere pek çok endüstride kullanılmaktadırlar. Benzer bir durum konak yapılar için de geçerlidir. Buna göre, biyoloji ve tıpta yeni bileşiklerin ortaya çıkarılması mümkün olabilmektedir.

Konak-konuk bileşikleri, ilk kez 1897 yılında Hofmann ve Küspert tarafından gerçekleştirilmiştir (Hofmann and Küspert, 1897). Bu bileşik nikel (II) hidroksitin amonyaklı çözeltisinde soluk menekşe renginde tortu halinde bulunmuştur. Birkaç yıl sonra aynı bileşik, nikel (II) siyanürün amonyaklı çözeltisi ile benzeni karıştırarak elde edilmiştir. Benzer bileşikler, anilin ve pirol gibi küçük konuk moleküllerle de elde edilmiştir.

Hofmann-tipi konak yapılar,



genel formülü ile gösterilirler. Burada M, +2 değerlikli ve altı koordinasyonlu (oktahedral), M' ise yine +2 değerlikli ve dört koordinasyonlu (kare düzlemsel), geçiş metalleridir. L ise, iki tane tek dişli (monodentate) veya bir tane çift dişli (bidentate) ligand molekülüdür.

Geçiş metalleri metal katyonunun, (yani elektronu azalmış, pozitif iyon) iki ya da daha fazla iyon ya da molekül ile çevrili olduğu bileşikleri oluşturur. İşte bu metal katyonun etrafındaki anyon, (yani, elektronu artmış ve negatif iyon) ya da moleküllere *ligand* denir.

Çalışmamızda; M' geçiş metali olarak, nikel (Ni) metali kullanılmıştır. Buna göre, Hofmann-türü konak yapı, $Ni(CN)_4^{2-}$ anyonlarının, ML_2^{+2} katyonları ile

çevrelenerek $[M-Ni(CN)_4]_{\infty}$ düzlemsel polimerik tabakalarını oluşturmaktadır. (Iwamoto, 1991).

Nikel atomları, siyanür grubunun dört karbon atomu ile kare düzlem yapı düzeninde, M metal atomları ise, siyanür grubunun dört azotu ve ligand moleküldeki atomlarla oktahedral yapı oluşturur. Bu biçimde oluşan bir yapıda, dikdörtgen prizma şeklindeki boşluklar oluşur ve bu tür boşluklara α -tipi oyuk (kavite) denir (Iwamoto ve Shriver, 1972).

Bu çalışmada, Hofmann-türü konak yapılarda +2 değerlikli geçiş metalleri olarak genellikle, Co ve Cd kullanılmıştır. Ligand molekülleri olarak ta, tek dişli ve sülfür atomu içeren 1,5 – pentanedithiol ve 1,8 – octanedithiol kullanılmıştır.

Sülfür atomu içeren ligand olarak 1,2 – ethanedithiol, $M(1,2$ -ethanedithiol) $Ni(CN)_4$. Benzen (M=Co, Cd) klatratlarında kullanılarak önceki çalışmalarımızda kırmızıaltı spektroskopisi ile incelenmiştir (Uygun ve ortakları, 2006).

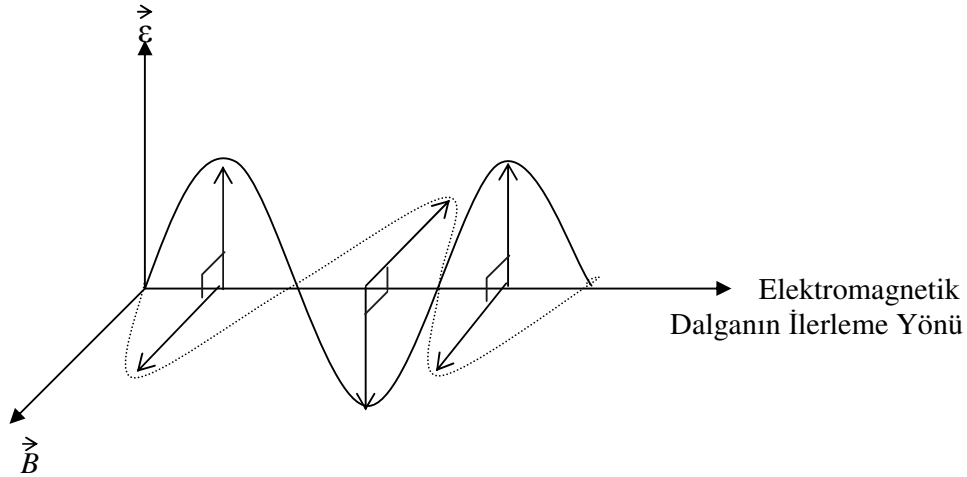
Bu çalışmada, bir başka ligand molekülü olarak, azot atomu içeren 1,3 – diaminopropan kullanılmış ve $M(1,3$ – diaminopropan) $Ni(CN)_4$ Hofmann-türü konak yapısı, kırmızıaltı spektroskopisi yoluyla incelenmiştir.

2. KAYNAK BİLGİSİ

2.1. Elektromagnetik Işıma

Kırmızıaltı ışınması, bir elektromagnetik ışımadır ve kırmızıaltı spektroskopisi de madde ile bu elektromagnetik ışımanın etkileşmesini inceler.

Bir eylemsiz gözlemciye göre durgun bir q yükü, kendisinden r kadar uzaklıkta, yük durgun olduğu için belli bir elektrik alan oluşturur. Yük, hareketli ise, elektrik alanın yanında bir de magnetik alan da oluşur. Bu elektrik ve magnetik alanın bileşkesi, elektromagnetik alanı oluşturur. Elektromagnetik alanın, elektrik alan bileşeni boyuna, magnetik alan bileşeni ise enine dalgadır (Alonso ve Finn, 1975) (Şekil 2.1).

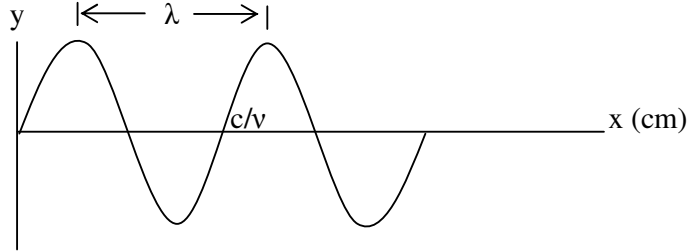


Şekil 2.1. Elektromagnetik dalga

İvmeli olarak hareket eden q yükünün elektromagnetik alanı, elektromagnetik dalga oluşturur ve bu dalga, bir enerji taşır. Elektromagnetik dalga tarafından taşınan enerjiye, *elektromagnetik ışıma* denir. Eğer yük durgunsa veya sabit hızla ilerliyorsa, elektromagnetik ışıma olmaz. Bunun nedeni, elektromagnetik dalganın enerjisinin, zamanla değişmemesidir. Bu nedenle ivmelenmiş bir yük, elektromagnetik ışıma yapar.

Elektromagnetik ışımanın, dalga ve tanecik olmak üzere iki özelliği vardır. Dalga özelliğinin belirtgenleri, dalga boyu (λ), periyot (T), frekans (ν) ve dalga sayısı ($\bar{\nu}$) dır.

Tanecik özelliğinin belirtgenleri ise, kütle, çizgisel ve açısai momentum ile hızdır. Dalga belirtgenlerini Şekil 2.2 yi göz önüne alarak tanımlayalım.



Şekil 2.2. Sinüs biçimli dalganın dalga boyu

Dalga boyu: Işının bir tam dalga hareketini tamamladığında, iki tepe ya da iki çukur arasındaki mesafedir. Birimi, $1 \text{ cm} = 10 \text{ mm} = 10^4 \mu\text{m} = 10^7 \text{ nm} = 10^8 \text{ \AA}$ dur.

Periyod: Bir tam dalganın, sabit bir noktadan geçmesi için gereken süredir ve birimi saniye (s); T ile gösterilir.

Frekans: Bir ışının, bir saniyedeki devir sayısına denir. Birimi, Hertz (Hz) veya s^{-1} dir.

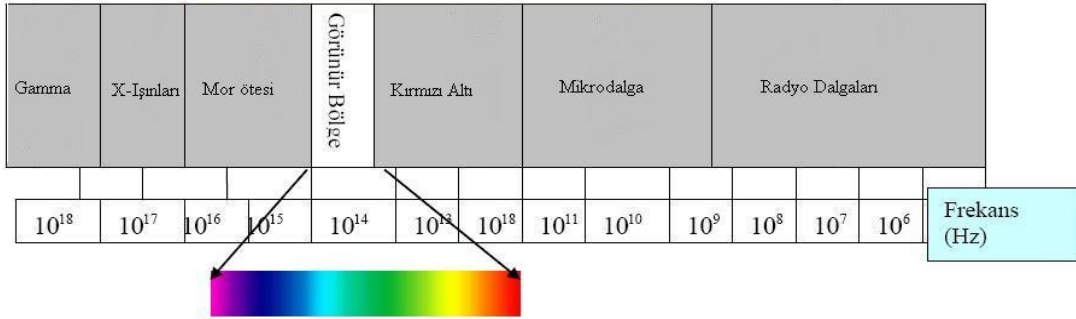
Periyod ile frekans arasında, $\nu = \frac{1}{T}$ bağıntısı vardır.

Dalga Sayısı: Spektroskopide kullanılır ve dalga boyunun tersi olarak tanımlanır $\bar{\nu}$ ve ν ile gösterilir. Buna göre, $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$ dır ve birimi, cm^{-1} dir.

Elektromagnetik ışınım, enerjisine (frekansına ya da dalga boyuna) bağlı olarak madde ile farklı biçimlerde etkileşir. Enerjiye göre elektromagnetik ışınım spektrumu aşağıdaki biçimde ifade edilir.

- ◆ *Gamma Işınları:* Atom çekirdeğini değiştirebilecek kadar yüksek enerjili ışınlardır.
- ◆ *X- ışınları:* Atomdan elektron kopararak atomu iyonlaştıracak kadar enerjiye sahip elektromagnetik ışınlardır: foto iyonlaşma(ışıkla iyonlaşma), Compton saçılması, elektronpozitron çifti üretimi.
- ◆ *Mor ötesi ışınlar:* molekülleri ve atomları iyonlaştıracak kadar enerjiye sahiptirler.
- ◆ *Görünür bölge:* atomları uyarabilecek kadar enerji taşırlar.

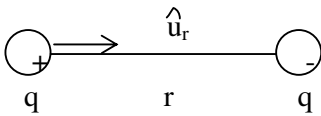
- ◆ *Mor ötesi*: molekülleri titreştirecek kadar enerjiye sahiptirler: bu titreşimler sıcaklık artışına sebep olur.
- ◆ *Mikro dalga ışınları*: molekülleri döndürmek ve titreştirmek için yetecek kadar enerjili ışınlardır, iletişim araçlarında kullanılan elektromagnetik ışınlar mikro dalga bölgesindedirler (Banwell ve McCash, 1996)



Şekil 2.3. Elektromagnetik ışıma spektrumu

2.2. Elektrik Dipol Moment

Birbirine eşit fakat zıt işaretli olan ve aralarında bir mesafe bulunan iki yük, bir elektrik dipol momentini oluşturur (Şekil 2.4). Buna göre, HCl gibi zıt işaretli iki yüke sahip atomlardan oluşmuş moleküllerin elektrik dipol momentini gibi davranışını söyleyebiliriz. Bu durumda elektrik dipol moment, bir molekülün yük asimetrisinin ölçüsü olacaktır ve böylece, atomlar arası uzaklık olan r değiştiğinde molekülün dipol momentini de değişecektir. Tanım olarak, elektrik dipol vektörü μ ya da koku $\vec{\mu}$ olarak yazılır,



Şekil 2.4. Elektrik dipol momentini

$$\vec{\mu} = q \vec{r} = q r \hat{u}_r \quad (2.1)$$

dir. Burada q ; elektrik yükü, \vec{r} ; yükler arasındaki bağıl uzaklık vektörü ve \hat{u}_r de bu mesafe boyunca birim vektörü göstermektedir. Bir moleküldeki atomlar arasındaki uzaklık değiştiğinde, elektrik dipol momentini de değiştirir. Dipol momentinin değişmesi ise kırmızıaltı spektrumun gözlenmesine neden olur. Yani,

$$\frac{\partial \mu}{\partial r} \neq 0 \quad (2.2)$$

olduğu durumda, kırmızıaltı ışınım, madde tarafından soğurulur. Kuantum mekaniği olarak dipol geçiş,

$$\mu_{nm} = \int \psi_n^* \mu \psi_m dV \quad (2.3)$$

şeklinde ifade edilir. Burada ψ_m ve ψ_n , alt ve üst enerji durumuna karşılık gelen dalga fonksiyonudur. Dipol moment, denge konumu civarında,

$$\mu(r) = \mu_0 + \left(\frac{\partial \mu}{\partial r}\right)(r - r_0) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial r^2}\right)(r - r_0)^2 + \dots \quad (2.4)$$

şeklinde seriye açılır. Burada,

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial r}\right)_0 \gg \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial r^2}\right)_0 \gg \left(\frac{\partial^3 \mu}{\partial r^3}\right)_0 \gg \dots \quad (2.5)$$

yaklaşımını Denklem (2.4) de yerleştirirsek,

$$\mu_{nm} = \int \psi_n^* \left(\frac{\partial \mu}{\partial r}\right)_0 (r - r_0) \psi_m dV \neq 0 \quad (2.6)$$

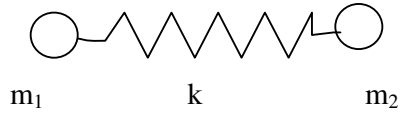
elde ederiz. $\mu_{nm} \neq 0$ ise elektrik dipol geçişi vardır. O halde bir kırmızıaltı spektrum oluşması için, elektrik dipol momentinde değişim olmalıdır (Colthup ve ortakları, 1964).

Buna göre, bir molekülün üzerine düşen ışının elektrik bileşeninin frekansı, molekülde bulunan bir titreşim hareketinin frekansıyla çakışırsa, IR soğurması gerçekleşir. Soğurma sonucu, ışının enerjisi moleküle geçer ve titreşimin genliği büyür. Böylece, molekülün dipol momentini değiştirir. Bu durumu, HCl molekülünde, Cl ve H arasındaki bağın elektron dağılımı eşit olmadığından bağ elektronlarının, daha çok Cl etrafında yoğun olmasıyla açıklayabiliriz. Bu nedenle, HCl elektrik dipol momentini olan

bir moleküldür. Dipol momentteki değişim, bağın etrafında bir elektrik alan oluşturur. Bu elektrik alanın frekansı, bağın üzerine düşen ışının frekansı ile çakışınca, soğurma olur ve molekülün enerjisi artar.

2.3. İki Atomlu Molekül İçin Titreşim Enerjisi

Kütleleri m_1 ve m_2 olan, iki atomlu bir sistemi harmonik bir salıncı olarak düşünebiliriz. (Şekil 2.5).



Şekil 2.5. İki atomlu sistem

Şekil 2.5 de k , iki atom arasındaki bağın güç sabiti ya da basit harmonik titreşken için yay sabitini ifade etmektedir. Bilindiği üzere bu sistemin potansiyel enerjisi,

$$U = \frac{1}{2}kr^2 = \frac{1}{2}k(x^2 + y^2 + z^2) \quad (2.7)$$

dir (Erdik, 1993). Bu sisteme, iki cisim problemi olarak bakıldığında, sistemin μ indirgenmiş kütlesi,

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

olur. Yay sabiti k cinsinden harmonik hareketin frekansını, ν_e , frekansı,

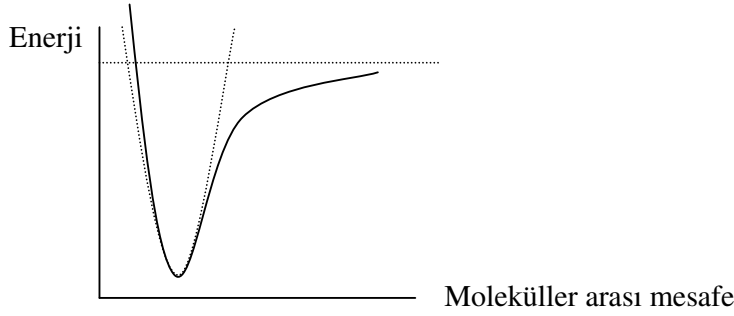
$$\nu_e = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.8)$$

olarak yazabiliriz. Ancak spektroskopide $\bar{\nu}_e$ dalga sayısı,

$$\bar{\nu}_e = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.9)$$

kullanılır.

Ancak; gerçek moleküllerin bağları esnek olmadığından, basit harmonik hareketin Hook yasasına uymazlar. Gerçek moleküllerin potansiyel enerji diyagramı, bu nedenle, tam bir parabol olmaz. İki atomlu molekül örneğine göre enerji diyagramı aşağıdaki gibidir (Şekil 2.6).



Şekil 2.6. Harmonik ve harmonik olmayan iki atomlu molekül için, enerji diyagramı. Burada nokta ile gösterilen eğri harmonik, çizgi ile gösterilen eğri ise, harmonik olmayan iki atomlu moleküle aittir.

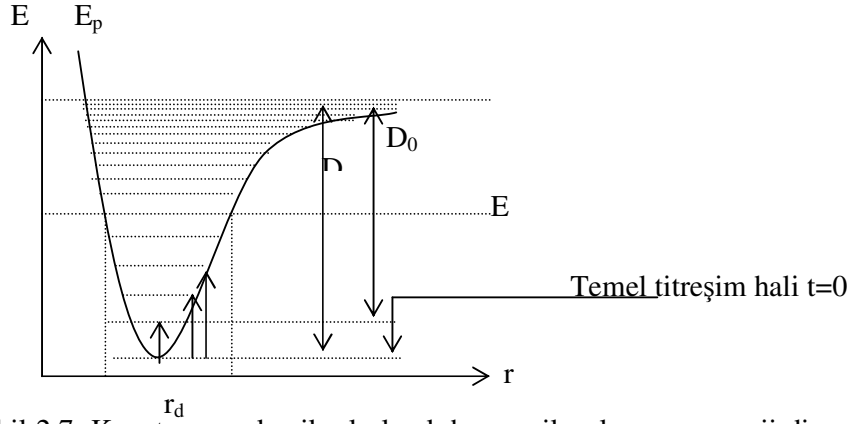
Şekil 2.6 da harmonik ve harmonik olmayan duruma karşılık gelen potansiyel enerji eğrileri birlikte verilmektedir. Öte yandan kuantum mekaniksel incelemeye göre bu diyagram, Şekil 2.7 de sunulmaktadır. Bu incelemeye göre enerji ifadesi Morse fonksiyonu olarak,

$$E = D_e \{ 1 - \exp[a(r_d - r)] \}^2 \quad (2.10)$$

biçiminde verilir (Colthup, 1964). Burada a, bir molekül için sabit, r_d , çekirdekler arasındaki denge uzaklığı ve D_e , ayrılma enerjisidir. Schrödinger eşitliğinde Denklem (2.7) de verilen potansiyel enerji ifadesi yerine Denklem (2.10) kullanılır. Bu durumda, izin verilen titreşim enerji düzeyleri ,

$$\epsilon_t = \left(t + \frac{1}{2}\right) \bar{\nu}_e - \left(t + \frac{1}{2}\right)^2 \bar{\nu}_e x_e \quad \text{cm}^{-1} \quad (t=1, 2, 3, \dots) \quad (2.11)$$

olur. Burada $\bar{\nu}_e$, salıncının frekansıdır, x_e , harmonik olmama sabitidir ve değeri yaklaşık olarak +0,01 dir, t ise, titreşim kuantum sayısıdır. Böylece t' nin artmasıyla birlikte titreşim düzeylerinin yoğunluğu artar (Şekil 2.7).



Şekil 2.7. Kuantum mekanişel olarak harmonik salınıcının enerji diyagramı (Colthup, 1964)

Denklem (2.11) deki ifadeyi tekrar düzenlersek, ilk terim harmoniklik terimi olup, gerçek bir moleköl için enerji ifadesi,

$$\varepsilon_t = (t + \frac{1}{2}) \bar{\nu}_e \left[1 - (t + \frac{1}{2}) x_e \right] \quad (2.12)$$

olarak yazılır. Böylece t sayısı arttıkça salınıcı frekansında bir azalma olur. Varsayılan enerji teriminde $t = -1/2$ (yani Denklem (2.12) ye göre $\varepsilon = 0$ 'da) yerine yazıldığında, moleköl sıfır titreşim enerjisinde olur. O zaman, salınıcının frekansı (cm^{-1} cinsinden),

$$\bar{\nu}_{sal} = \bar{\nu}_e$$

olacaktır. Böylece $\bar{\nu}_e$ yi, harmonik olmayan sistemin, denge salınım frekansı olarak tanımlanır. Böylece; (t=0) taban düzeyinde ,

$$\bar{\nu}_0 = \bar{\nu}_e \left(1 - \frac{1}{2} x_e \right) \quad \text{cm}^{-1} \quad (2.13)$$

ve

$$\varepsilon_0 = \frac{1}{2} \bar{\nu}_e \left(1 - \frac{1}{2} x_e \right) \quad \text{cm}^{-1} \text{ dir.}$$

Sıfır-nokta enerjisinin, harmonik salıncınıninkinden biraz farklı olduğu görülmektedir.

Harmonik olmayan salıncı için seçim kuralları,

$$\Delta t = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

dir.

Sonuç olarak, harmonik olmayan salıncının enerji düzeyleri arasındaki fark,

$$t=0 \text{ dan } t=1 \text{ düzeyine geçişte } \Delta \varepsilon = \bar{\nu}_e (1 - 2x_e) \text{ cm}^{-1}$$

$$t=0 \text{ dan } t=2 \text{ düzeyine geçişte } \Delta \varepsilon = 2\bar{\nu}_e (1 - 3x_e) \text{ cm}^{-1}$$

$$t=0 \text{ dan } t=3 \text{ düzeyine geçişte } \Delta \varepsilon = 3\bar{\nu}_e (1 - 4x_e) \text{ cm}^{-1} \dots$$

olacaktır. Bu ise bize, temel titreşimi $\bar{\nu}_e \text{ cm}^{-1}$ olan bir bandın overtonlarını (üsttonlarını) verir. $t=1$ den $t=2$ düzeyine geçiş için $\Delta t = \bar{\nu}_e$ dir ve $\Delta \varepsilon = \bar{\nu}_e (1 - 4x_e) \text{ cm}^{-1}$ olur.

2.4. Dönme Enerjisi

Moleküle ait titreşim enerjisinin yanında, bir de dönme enerjisi vardır. Bu enerjii,

$$E_{dön} = BhcJ(J+1) \quad (2.14)$$

şeklinde ifade edilir. Burada B; dönme katsayısı, h; plank sabiti, c; ışık hızı, J ise dönme kuantum sayısı olup $J=0,1,2,3,\dots$ gibi değerler alır.

Dönme enerji geçişi için izin verilen seçim kuralı, $\Delta J = \pm 1$ dir. J bir dönme seviyesi için kuantum sayısı ve J+1 bir üst seviye için kuantum sayısıdır. Enerji, molekülün dönme enerjisinin arttığı zaman artar, kırmızıaltı ışığa soğurulunca, J den J+1 e geçişi olur. J ve J+1 seviyeleri arasındaki enerji farkı,

$$\Delta E_{dön} = E_{dön}^{J+1} - E_{dön}^J$$

$$= 2Bhc(J+1) \Rightarrow \frac{\Delta E_{dön}}{hc} (\text{cm}^{-1}) = 2B(J+1) \quad (2.15)$$

şeklindedir (Colthup,1964).

Çizgisel molekül için toplam enerji,

$$E_{\text{tit+dön}}=(t+1/2)hcv_0+BhcJ(J+1) \quad (2.16)$$

şeklindedir. Yukarıdaki enerji ifadesinin ilk bölümü, titreşim enerjisine, ikinci bölümü ise, dönme enerjisine aittir. Dönme enerjisi, titreşim enerjisinin yanında katkı terimi gibidir. Çünkü, bir dönme enerjisinin 10^3 katında titreşim enerjisi gözlenir.

2.4.1. Seçim Kuralları

$t=0$ titreşim düzeyinde bulunan ve v_0 frekansına sahip titreşen bir molekülün $t=1$ titreşim düzeyine uyarılabilmesi için, molekülün v_0 frekansına sahip bir IR ışını ile etkileşmesi gerekir. Bu ışın soğurulması titreşim kuantum sayısının, birer değişmesiyle yani; $\Delta t=\pm 1$ olması ile mümkündür. Diğer bir seçim kuralı ise, IR ışınının soğurulması esnasında, molekülün dipol momentinin değişmesidir. Bu nedenle, dipol momenti bulunmayan, aynı iki atoma sahip moleküller (O_2 , N_2 ,...), IR bölgesinde gözlenemezler. Bir molekülün IR spektrumu verebilmesi için, dipol momentinin titreşim esnasında değişmesi gerekir.

2.5. Kırmızıaltı Bölgesinde Kullanılan Işınlardan Dalga Boyları ve Dalga Sayıları

Kırmızıaltı ışınması, elektromagnetik spektrumda görünür bölge ve mikro dalgalar arasında bulunur ve dalga boyu $0,8-500 \mu\text{m}$ (dalga sayısı $12500-20 \text{ cm}^{-1}$) olan ışımadır.

Bu aralık çok geniş olduğu için, üç soğurma bölgesine ayırarak incelenir. Bunlar;

- 1- Yakın kırmızıaltı soğurma bölgesi,
- 2- Kırmızıaltı soğurma bölgesi,
- 3- Uzak kırmızıaltı soğurma bölgesi, bu bölgede kullanılan ışınların dalga boyları ve dalga sayıları aşağıdaki çizelgede verilmiştir.

Çizelge 2.1. Kırmızıaltı Bölgesinde kullanılan ışınların dalga boyları ve dalga sayıları (Gündüz, 2002)

| | <i>Yakın Kırmızı Altı</i> | <i>Kırmızıaltı</i> | <i>Uzak Kırmızıaltı</i> |
|-----------------------|---------------------------|--------------------|-------------------------|
| $\lambda (\mu m)$ | 0,8-2,5 | 2,5-25 | 25-500 |
| $\bar{\nu} (cm^{-1})$ | 12500-4000 | 4000-400 | 400-20 |

Kırmızıaltı spektrumları iki türlü bilgi verir:

- ◆ Organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonlu gruplar bulunur. Bunun için bilinmeyen maddenin kırmızıaltı spektrumunu değerlendirmek ve güvenilirliği fazla olan soğurma bandlarından yapıdaki fonksiyonlu grupların varlığına (veya yokluğuna) karar vermek gerekir.
- ◆ İki organik bileşiğin aynı olup olmadığı anlaşılır. Bunun için bilinmeyen maddenin, bilinen bir madde ile aynı olup olmadığına karar vermek amacıyla her ikisinin kırmızıaltı spektrumlarının tamamen üst üste çakışabilir olup olmadığını denemek gerekir.

2.5.1. Molekül Titreşim Türleri

N tane atomu bulunan bir molekül, doğrusal ise, $3N-5$ tane, doğrusal değil ise, $3N-6$ tane titreşim kipine sahiptir. Çok atomlu moleküllerin titreşim hareketini aşağıdaki gibi gruplara ayırarak incelenebilir (Alpert ve ortakları, 1964).

1- Gerilme titreşimleri

- a- Simetrik gerilme
- b- Anti-simetrik (asimetrik) gerilme

2- Açık bükülme titreşimleri

- a- Makaslama
- b- Sallanma
- c- Dalgalanma,
- d- Kıvrılma

3- Düzlem dışı açık bükülmesi

4- Burulma

2.5.1.1. Gerilme Titreşimleri

Moleküldeki atomlar arasındaki bağın eksenini doğrultusunda, aynı anda uzama ve kısalma hareketiyle oluşan titreşimlerdir. Bu tür titreşim hareketleri bağ açısını değiştirmez. Simetrik gerilme ve anti-simetrik gerilme olarak ikiye ayrılır. Simgesi v dir.

2.5.1.1.1. Simetrik Gerilme

Molekülün tüm bağlarının aynı anda uzaması ve kısalması hareketidir. Simgesi v_s dir (Şekil 2.8.a).

2.5.1.1.2. Asimetrik Gerilme

Molekülün bağlarının birisi uzarken diğerinin kısalması hareketidir. Simgesi v_a dir (Şekil 2.8.b).

2.5.1.2. Açık Bükülme Titreşimleri

Molekülün bulunduğu düzlem içerisinde, bağ uzunlukları değişmeden, arasındaki açının değişmesidir. Molekül grupları için açı bükülmesinin özel şekli δ gibidir (Şekil 2.8.c). Bu da molekül içerisinde dört şekilde görülür. Bunlar;

2.5.1.2.1. Makaslama

Molekülün bulunduğu düzlem içerisinde, bağlar arasındaki açının simetrik olarak büyüyüp küçülme hareketidir. Simgesi ise δ_s dir. (Şekil 2.8.d)

2.5.1.2.2. Sallanma

Atomlar arasındaki açı değişmeden iki bağ arasında veya bir grubun birlikte öne ya da arkaya sallanma hareketidir. Simgesi δ_r dir. (Şekil 2.8.e)

2.5.1.2.3. Dalgalanma

Bağ uzunlukları ve aralarındaki açı değişmeden, molekülün düzlem dışına hareket etmesiyle oluşur. Simgesi w dir. (Şekil 2.8.f)

2.5.1.2.4. Kıvrılma

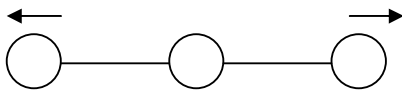
Molekülde bir nokta düzlem içerisinde sabit kalmak üzere, diğer bağların düzlemin dışına ve birbirlerine göre ters yönde hareketidir. Kullanılan simgesi t dir. (Şekil 2.8.g)

2.5.1.3. Düzlem Dışı Açı Bükülmesi

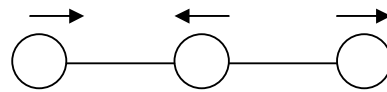
Molekülün bulunduğu düzlem sabit kalmak üzere, molekülün atomlarının birbirlerine göre zıt yönde ve düzleme dik hareketidir. Simgesi π dir. (Şekil 2.8.i)

2.5.1.4. Burulma

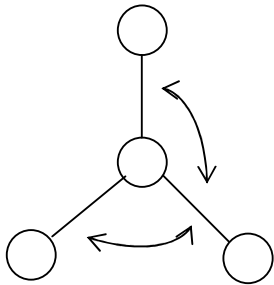
İki düzlem arasındaki açının bir bağ veya açığı bozacak şekilde değişimine neden olan titreşim hareketidir. Simgesi τ dur. (Şekil 2.8.h)



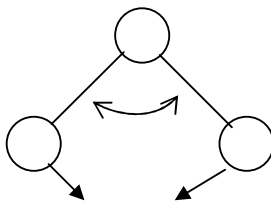
a) Simetrik gerilme



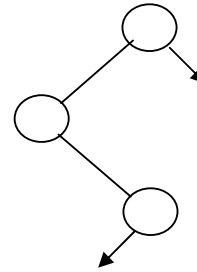
b) Anti-simetrik gerilme



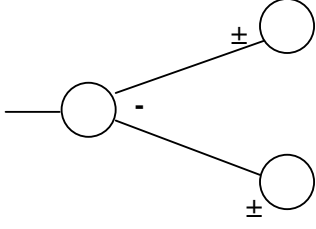
c) Açı bükülmesi



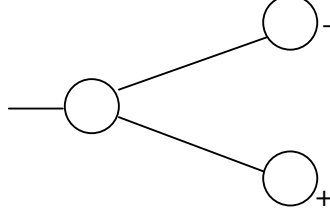
d) Makaslama



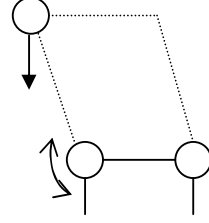
e) Sallanma



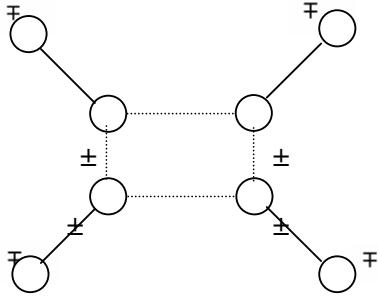
f) Dalgalanma



g) Kıvrılma



h) Burulma



i) Düzlem dışı açılı bükülmesi

Şekil 2.8. Molekül titreşim türleri

2.6. KIRMIZIALTI İŞİMADA GRUP KURAMI

2.6.1. Grup Kuramında Temel Kavramlar

2.6.1.1. Tanım

Klatratlar; kristal yapı, polimer tabakalı bileşikler olduklarından, birim molekülde simetrik bir yapıya sahiptirler. Molekülün bu özelliği de bize, bu yapıları grup kuramı açısından inceleme yolunu açar (Hagan, 1962)

Grup kuramı, moleküllerin uzayda dizilişlerini ve simetrilerini inceler. Moleküller, simetri özelliklerine göre gruplandırılır. Gruplandırmayı yaparken, moleküllerin ilk dizilişi ile simetri işlemleri yapıldıktan sonraki dizilişleri arasında hiç bir fark yoktur.

Grup kuramı, incelenen maddenin, kırmızıaltı spektrumlarının yaptığı bu simetri işlemlerine göre, yorumlanmasında büyük kolaylık sağlar.

Simetri bilimsel olarak, konum veya büyüklüğe göre, herhangi bir cismin parçalarının karşılıklı ilişkisi ve orantılı bir şekilde düzenlenişidir. Simetrinin, sistematik konumunun ele alınış biçimi, grup kuramı diye adlandırılır. Grup kuramı, molekülleri sınıflandırır ve onların özellikleri hakkında genel sonuçlar verir. Bu nedenle, çok büyük ve karmaşık yapıya sahip maddelerin, sahip olduğu simetri durumlarından yararlanmak, madde hakkında bize genel bilgiler verir. Böylece; simetriye tam olarak dayalı basitleştirilmiş problemleri, grup kuramının kaynakları üzerinde çözümlenmek uygun olur.

2.6.1.2. Grup Kuramında Simetri ve Simetri Elemanları

Bir molekülü veya iyonu, başlangıç durumundan ayırt edilemeyen başka bir duruma getiren işleme *simetri işlemi* denir. Grup kuramının ana içeriği, simetri işlemleridir. Örneğin; dönme, asal eksen boyunca iki molekülü değişmeden bırakır. 180^0 de H_2O molekülünün dönmesi bir örnektir. Her bir simetri işlemi yapabilmek için bazı simetri elemanlarına ihtiyaç vardır. Bunlar; bir nokta, bir düzlem veya bir doğru olabilir. En önde gelen simetri işlemleri ve simetri elemanları Çizelge 2.2'de

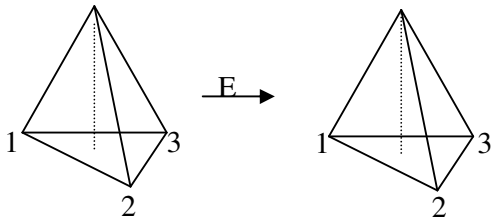
listelenmiştir. Bu işlemler, moleküle uygulandığında, en azından bir noktayı hareketsiz bırakmış demektir. Buna *nokta grup simetrisi* denir.

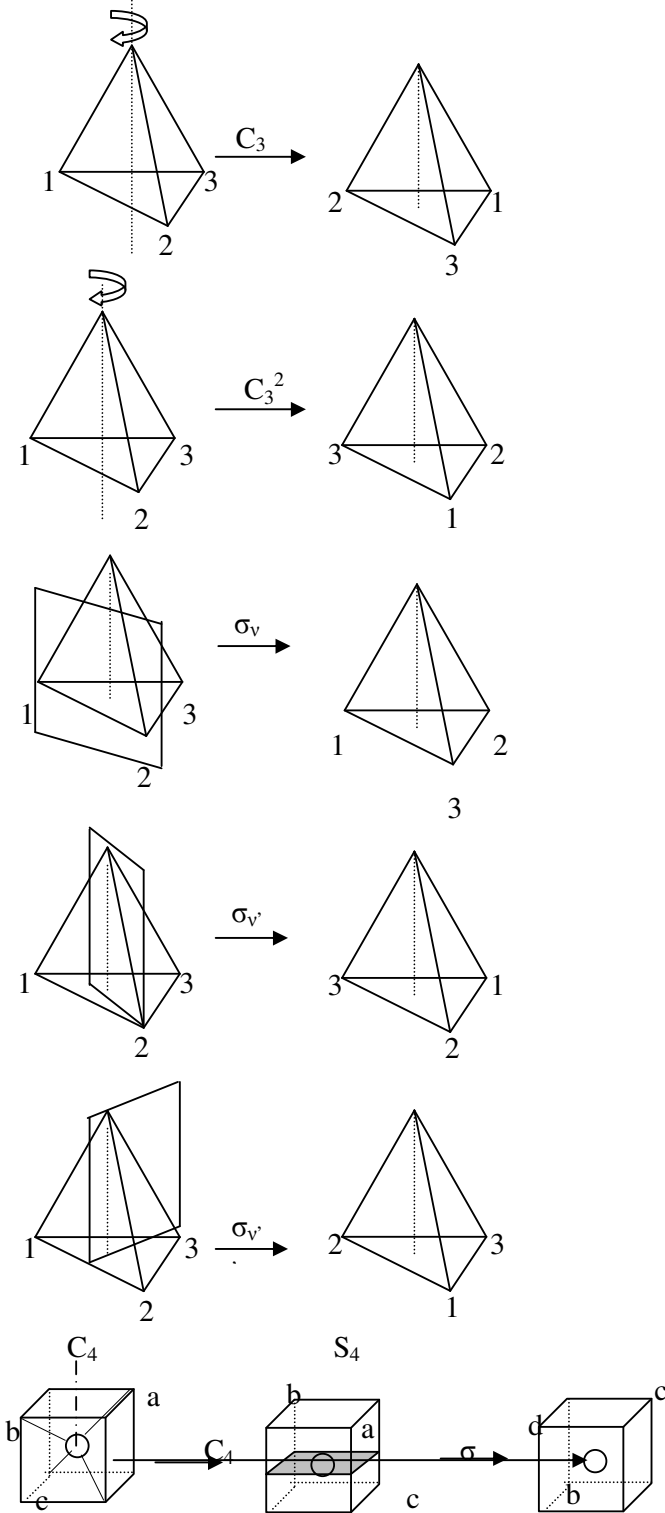
Çizelge 2.2. Önemli simetri işlemleri ve simetri elemanları: (Bishop, 1973)

| <u>Simetri elemanı:</u> | <u>Simetri İşlemi:</u> | <u>Simge:</u> |
|-------------------------|--|---------------|
| | Özdeşlik | E |
| n-katlı simetri eksen | $2\pi/n'$ lik dönme | C_n |
| Ayna düzlemi | Yansıma | σ |
| Dönme - yansıma | $2\pi/n'$ lik dönmeyi takip eden yansıma | S_n |
| Tersine çevirme | Molekülü bir noktaya göre ters çevirir | i |

Özdeşlik işlemi; molekül üzerinde hiç bir değişiklik yapmayan işlemidir. C_n dönme işlemi; molekülü dönme eksenini boyunca $2\pi/n$ açısıyla döndürerek, molekülün yine eski durumundan hiçbir farkı olmayan işlemidir. Yansıma işlemi σ ; molekülün bulunduğu düzleme veya ayna düzlemine göre, simetrik bir hale getirecek yere bir ayna konduğunda ve yansıma işlemi gerçekleştirildiğinde, molekül değişmeden aynı şekilde kaldığı işlemidir. S_n dönme yansıma işlemi ise, moleküle öncelikle bir C_n dönmesi ve bunu takip eden σ yansıması uygulandığında molekülün yine ilk halinde kaldığı işlemidir. Tersine çevirme işlemi i; molekülü bir noktaya göre simetrisini aldığımızda, molekülün değişmeden kaldığı işlemidir.

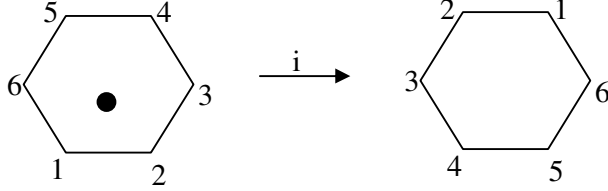
Bu işlemleri kısaca bir üçgen piramit üzerinde (NH_3 molekülünde), şekil olarak göstererek açıklamaya çalışırsak; (Bishop, 1973)





Şekil 2.9. NH_3 ve CH_4 moleküllerine uygulanan E, C_n , σ , S_n işlemleri (Bishop, 1973)

şeklindedir. NH_3 molekülünde, ters alma işlemi, i ' yi göstermemiz mümkün olmadığı için, düzlemsel altıgen olan benzen molekülünü kullanabiliriz.

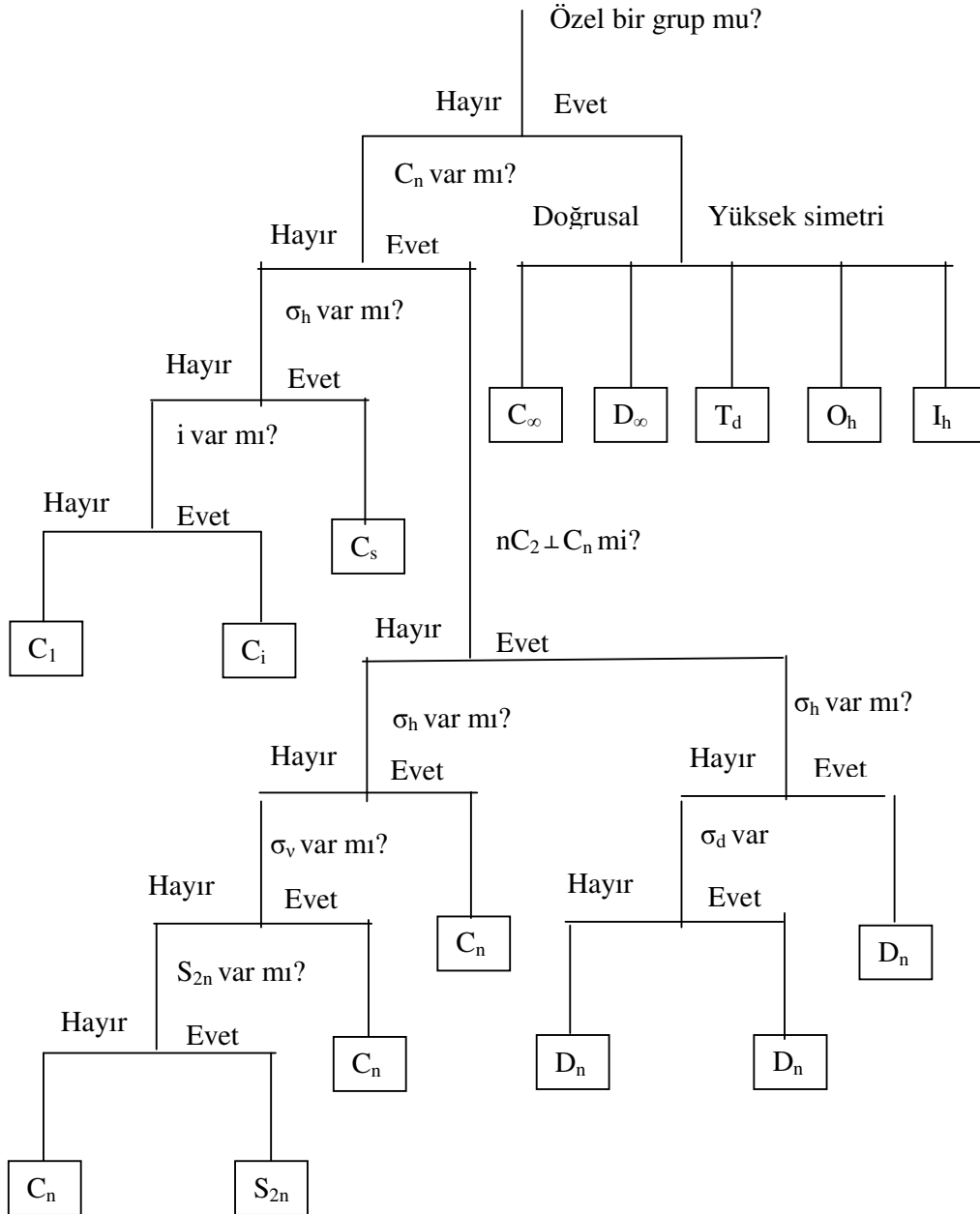


Şekil 2.10. C_6H_6 molekülüne uygulanan i nokta simetrisi (Bishop, 1973)

2.6.1.3. Moleküllerin Nokta Grupları

Molekül geometrileri, nokta grupları ile tanımlanır. Eğer molekül veya iyon üzerine uygulanan simetri işlemleri, molekül veya iyonun bir noktasını (mesela; ağırlık merkezini) değiştiriyorsa, molekülün nokta grubunun yok olduğu söylenir. Molekülün nokta grubunun yok olup olmadığını anlamak için, molekülün simetri elemanlarının kesişme noktasını tayin etmek gerekir. Eğer simetri elemanları bir noktada kesişiyorsa, molekülün nokta grubunun var olduğu söylenir. Bir molekülün nokta grubu biliniyorsa, üzerinde hangi simetri işlemlerinin yapılabileceğini, nokta grubun karakter tablosundan rahatlıkla bulabiliriz. Örneğin H_2O molekülü, C_{2v} nokta grubuna ait bir molekül olup, üzerinde uygulanabilecek işlemler $E, C_2, 2\sigma_v$ dür. Aynı şekilde NH_3 molekülü, C_{3v} nokta grubuna ait olup üzerinde $E, C_3, C_3^2, 3\sigma_v$ işlemleri uygulanabilir.

Bir molekülün, hangi nokta grubuna ait olduğunu, aşağıdaki şemayı izleyerek tayin edebiliriz (Şekil 2.11).



Şekil 2.11. Molekülün hangi nokta gruba ait olduğunu gösteren şema (Shriver ve ortakları, 1994)

Moleküllerin simetri özelliklerinden yararlanarak, karakter tabloları hazırlanmıştır. Grup kuramı yardımı ile karakter tabloları kullanılarak, her bir temel titreşimin indirgenemez gösterimlerinden, hangisine temel oluşturduğu ve hangi simetri

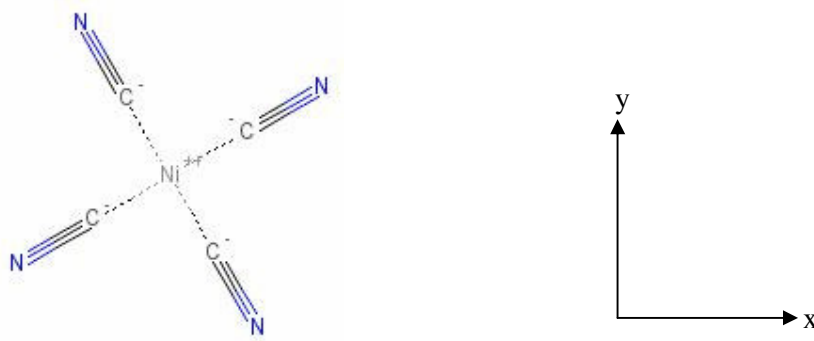
türünde olduğu bulunabilir. Grup teorisini kullanarak, IR ve Raman spektrumları için seçim kuralları ve bandların özellikleri hakkında bilgi edinilebilir. Ayrıca, simetrisi bilinen bir molekülün temel titreşimlerinden hangisi IR, hangisi Raman aktif olduğu da bulunabilir.

IR ve Raman spektrumlarında aktif olma koşulları, farklı olmasından dolayı, molekülün simetrisine bağlı olarak, IR spektrumunda gözlenmeyen bir titreşim spektrumu, Raman spektrumunda gözlenebilir. Bazı titreşim frekansları ise, her ikisinde de gözlenebilir. Eğer; bir molekül simetri merkezine sahipse, IR spektrumunda gözlenen titreşim kipleri, Raman spektrumunda; Raman spektrumunda gözlenen titreşim kipleri de, IR spektrumunda gözlenemez.

2.6.2. Tetrasiyanonikel Grubunun Kırmızıaltı Aktifliği

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

Serbest $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ molekül iyonu, kare düzlemsel yapıdadır ve



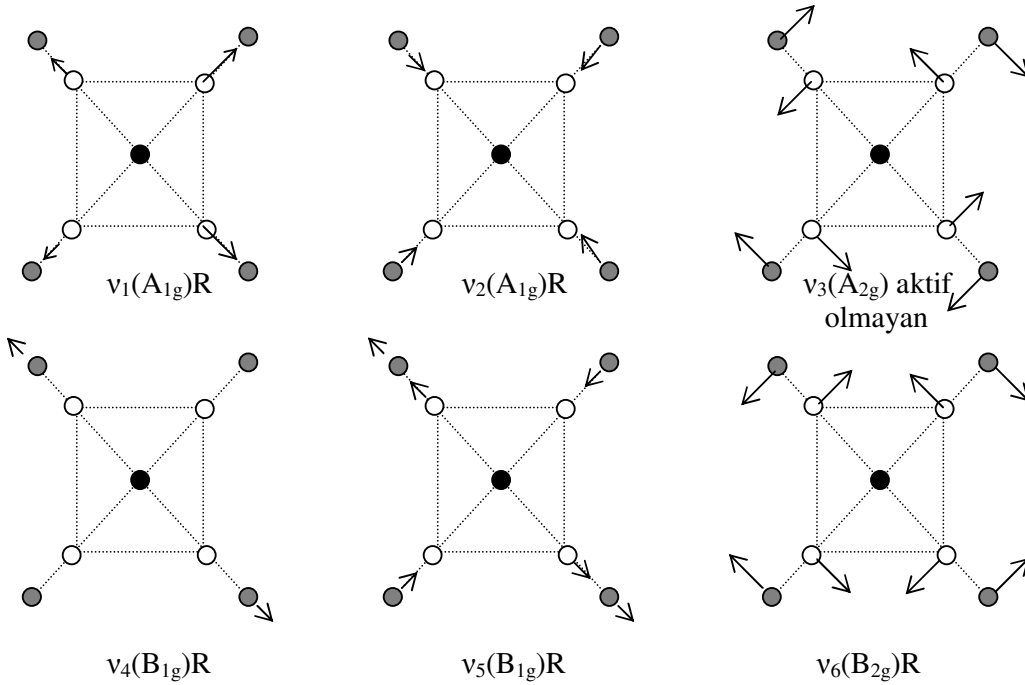
Şekil 2.12. $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ iyonunun molekül yapısı (McCullough ve ortakları, 1960)

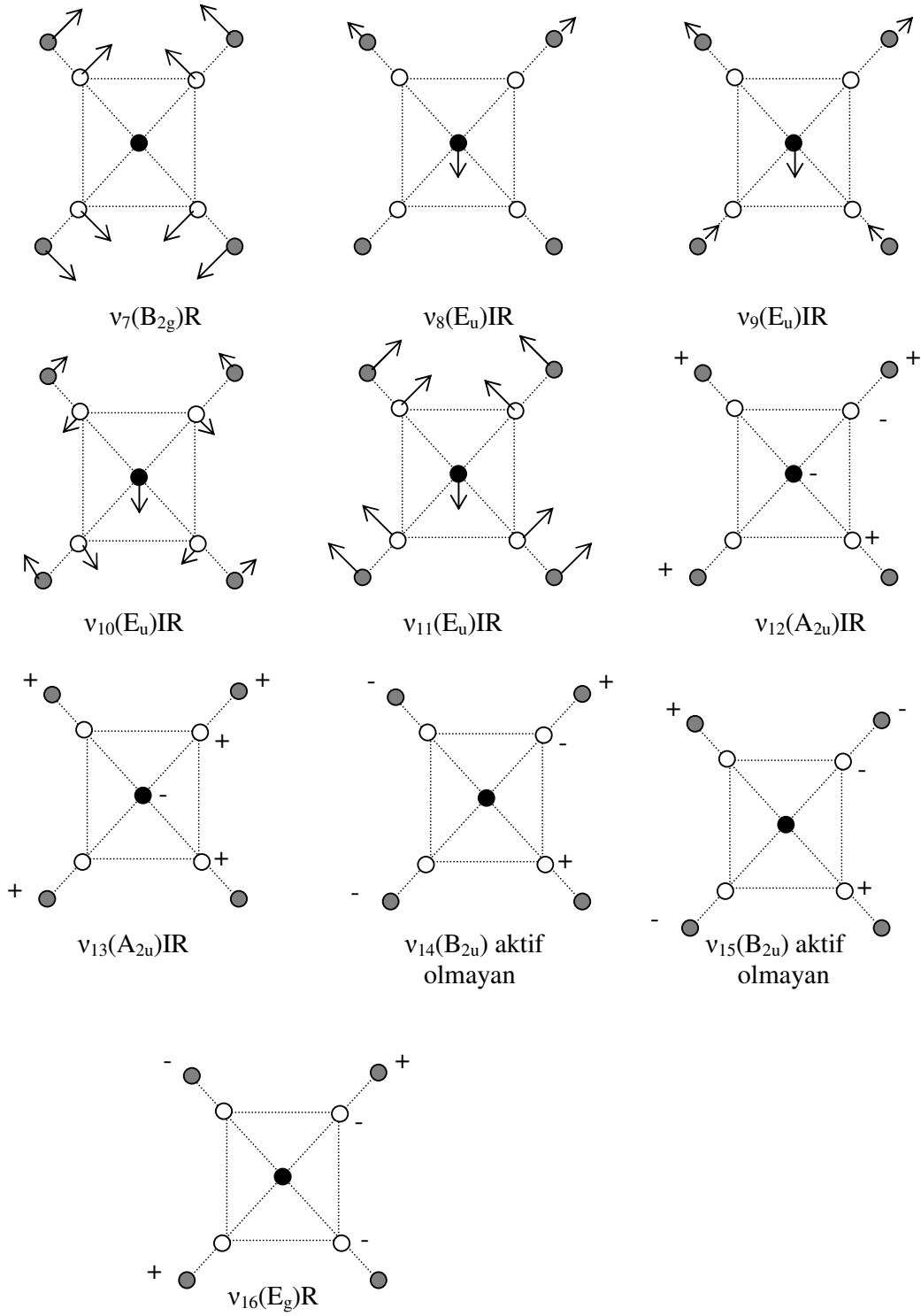
$3N-6=3 \cdot 9-6=21$ tane titreşim serbestlik derecesine sahiptir (Şekil 2.12). Bu serbestlik derecesinin simetri türlerine göre dağılımı şöyledir: $2A_{1g}$, $2A_{2g}$, $3A_{2u}$, $2B_{1g}$, $2B_{2g}$, $2B_{2u}$, $2E_g$, $6E_u$. D_{4h} nokta grubunun karakter tablosu, aşağıdaki gibidir (Çizelge 2.3).

Çizelge 2.3. D_{4h} nokta grubunun karakter tablosu (Bishop, 1973)

| D_{4h} | E | $2C_4$ | C_2 | $2C_2'$ | $3C_2''$ | i | $2S_{4h}$ | σ_h | $2\sigma_v$ | $2\sigma_d$ | |
|----------|----|--------|-------|---------|----------|----|-----------|------------|-------------|-------------|----------------------------|
| A_{1g} | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | x^2+y^2, z^2 |
| A_{2g} | +1 | +1 | +1 | -1 | -1 | +1 | +1 | +1 | -1 | -1 | R_z |
| B_{1g} | +1 | -1 | +1 | +1 | -1 | +1 | -1 | +1 | +1 | -1 | x^2-y^2 |
| B_{2g} | +1 | -1 | +1 | -1 | +1 | +1 | -1 | +1 | -1 | +1 | xy |
| E_g | +2 | 0 | -2 | 0 | 0 | +2 | 0 | -2 | 0 | 0 | (R_x, R_y) (xz, yz) |
| A_{1u} | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | |
| A_{2u} | +1 | +1 | +1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | +1 | +1 | z |
| B_{2u} | +1 | -1 | +1 | -1 | +1 | -1 | +1 | -1 | +1 | -1 | |
| E_u | +2 | 0 | -2 | 0 | 0 | -2 | 0 | +2 | 0 | 0 | (x, y) |

Molekül iyonunun (xy) düzlem içi titreşim sayısı, $2N-3=2 \cdot 9-3=15$ ve düzlem dışı titreşim sayısı $N-3=9-3=6$ dır. Düzlem içi titreşimlerinin simetri türlerine göre dağılımı; $2A_{1g}, A_{2g}, 2B_{1g}, 2B_{2g}, 4E_u$ biçimindedir. Düzlem dışı titreşimin simetri türlerine göre dağılımı ise; $2A_{2u}, 2B_{2u}, E_g$ dir. Bu temel titreşimlerin de sekizi, yani, $2A_{2u}, 2B_{2u}, 4E_u$ kırmızıaltı olarak ve yedi tanesi, yani, $2A_{1g}, 2B_{1g}, 2B_{2g}, E_g$ ise Raman aktiftir (McCullough ve ortakları, 1960).





Şekil 2.13. Ni(CN)_4^{2-} iyonunun normal kipleri ve simetri türleri

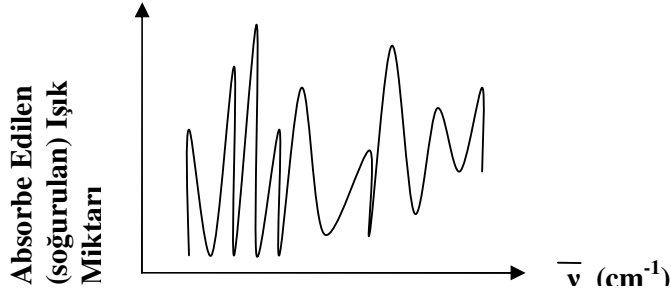
Çizelge 2.4. $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ iyonunun temel titreşimleri ve simetri türleri (McCullough ve ortakları, 1960)

| Titreşim Sırası | Titreşim Kipi | Simetri Türü |
|-----------------|--|--------------------------|
| ν_1 | $\nu_s(\text{C}\equiv\text{N})$ simetrik gerilme | $A_{1g}(\text{R})$ |
| ν_2 | $\nu(\text{Ni-C})$ gerilme | $A_{1g}(\text{R})$ |
| ν_3 | δ (Ni-C \equiv N) düzlem içi açılı bükülme | A_{2g} (aktif olmayan) |
| ν_4 | $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ gerilme | $B_{1g}(\text{R})$ |
| ν_5 | ν (Ni-C) gerilme | $B_{1g}(\text{R})$ |
| ν_6 | δ (Ni-C \equiv N) düzlem içi açılı bükülme | $B_{2g}(\text{R})$ |
| ν_7 | δ (C-Ni-C) düzlem içi açılı bükülme | $B_{2g}(\text{R})$ |
| ν_8 | $\nu_{as}(\text{C}\equiv\text{N})$ asimetrik gerilme | $E_u(\text{IR})$ |
| ν_9 | $\nu(\text{Ni-C})$ gerilme | $E_u(\text{IR})$ |
| ν_{10} | δ (Ni-C \equiv N) düzlem içi açılı bükülme | $E_u(\text{IR})$ |
| ν_{11} | δ (C-Ni-C) düzlem içi açılı bükülme | $E_u(\text{IR})$ |
| ν_{12} | π (Ni-C \equiv N) düzlem dışı açılı bükülme | $A_{2u}(\text{IR})$ |
| ν_{13} | π (C-Ni-C) düzlem dışı açılı bükülme | $A_{2u}(\text{IR})$ |
| ν_{14} | π (Ni-C \equiv N) düzlem dışı açılı bükülme | B_{2u} (aktif olmayan) |
| ν_{15} | π (C-Ni-C) düzlem içi açılı bükülme | B_{2u} (aktif olmayan) |
| ν_{16} | π (Ni-C \equiv N) düzlem dışı açılı bükülme | $E_g(\text{R})$ |

3. MATERYAL VE METOD

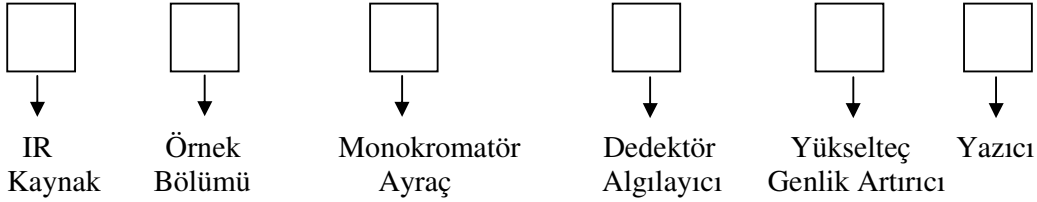
3.1. Kırmızıaltı Spektrometreleri Hakkında Genel Bilgi

Herhangi bir bileşiğin IR spektrumu spektrum kağıdı üzerinde şu eksenlerde çizilmiş olarak alınır.



Şekil 3.1. Kırmızıaltı (IR) spektrumu

Spektrometrenin genel parçalarını şöyle gösterebiliriz:



Kaynaktan gelen ışık örnekten geçirildikten sonra monokromatör bir tür prizma (ayraç) vazifesi görür. Bu bölümde asıl analiz yapılır ve dedektöre verilir. Eğer; dalga boyu değişirse; şiddeti de değişir. Dolayısıyla bir absorpsiyon gözlenir. Daha sonra bu bantlar yükseltilir ve yazıcıya, bilgisayar ekranına verilir.

Burada önemli olan, çift ışınlı spektrometrenin kullanılması gerektiğidir. Tek ışınlı kullanılmaz. Kaynak + numune bölümü arasında çift ışınlı spektrometre kullanılır. Bu ışınlardan biri referans kaynaklı, diğeri ise numuneden geçen ışındır.

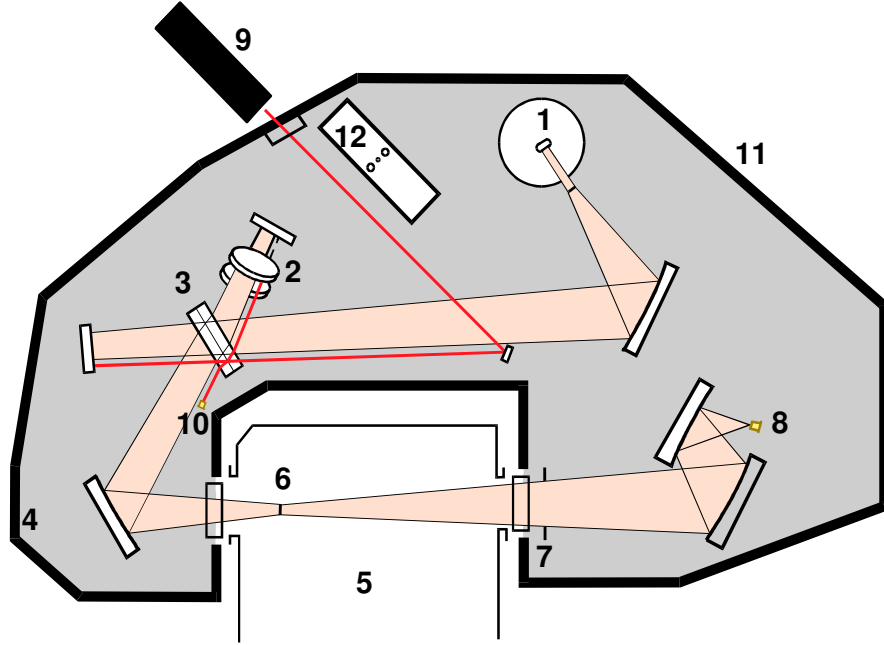
Kırmızıaltı spektrometrelerinin parçalarını kısaca görelim:

- **Kaynak** : IR radyasyon kaynağı, 1200-1500 °C' ye kadar ısıtılmış uygun bileşiklerdir. Isıtma işlemi ya kaynak içinden ya da kaynaktan geçen nikrom telleri ile yapılır.

- **Numune Bölümü** : Hazırlanmış numunenin konduğu yerdir. Kaynaktan çıkan ışık, numunenin konduğu bölüm içinden geçer ve bu arada numunenin kimyasal yapısına göre belirli dalga boylarında numune tarafından absorbe edilir ve absorbe edilmeyen ışık numune bölümünden geçer.
- **Monokromatör (ayrac)** : IR radyasyonunun belirli bir dalga boyunu daha doğrusu dalga boylarının dar bantlarını seçecek şekilde görev yapar. Bu seçim bir prizma ya da ağ yardımı ile olmaktadır. Modern spektrometrelerde prizma yerine ağ kullanılır. Çünkü ağ, radyasyonu daha iyi ayırır.
- **Slitler** : Monokromatörde ayrılan ışının belirli bir kısmını geçirerek dedektör üzerine belirli miktarda ışının düşmesini sağlarlar. Böylece dedektör için gerekli olan minimum miktarda ışığı geçirirler.
- **Dedektör** : Üzerine düşen kırmızıaltı radyasyonunu elektrik sinyaline çevirir.
- **Yazıcı** : Elektrik sinyallerini spektrum olarak yazdırır.

3.2. Fourier Dönüşümlü Kırmızıaltı Spektrometresi

Çalışmamızda, Perkin-Elmer Spectrum One FT-IR (Fourier Transformed Infrared) spektrometresi kullanılmıştır. Bu spektrometrenin açık şeması Şekil 3.2. de gösterildiği gibidir.



Şekil 3.2. Deneylerimizde kullanılan kırmızıaltı spektrometresinin diyagramı (Perkin-Elmer Spectrum One FT-IR Spektrometresi Kullanım Kılavuzu, 2000)

Şekil 3.2.'de görülen sayılar, aşağıda belirtilen, spektrometre bölümlerini göstermektedir.

- 1 Yüksek şiddetli, kara cisim kavite kaynağı
- 2 İnterferometrenin dinamik tarayıcıları
- 3 7800-350 cm^{-1} bölgesini kapsayan çok katlamalı ışın ayırıcısı
- 4 Dış ışın girişi
- 5 Geniş örnek alanı
- 6 IR ışın odaklayıcı konumu
- 7 Şeffaf ve nem korumalı IR pencereleri
- 8 Sıcaklıkça kararlı ve hızlı DTGS algılayıcıları
- 9 HeNe lazer
- 10 Lazer algılayıcı
- 11 Havadan gelen toz, duman ve nemden, tüm optik bileşenleri koruyucu şeffaf temizleyici
- 12 Değiştirilebilir desikant

4. BULGULAR

Bu bölümde sülfür ve azot atomu ihtiva eden sıvı maddeleri ligand olarak almak suretiyle tetraşyanonikel bileşiklerinin kırmızıaltı spektrumları Perkin-Elmer Spectrum One FT-IR (Fourier Transformed Infrared) Spektrometresi kullanılarak elde edilmiştir.

4.1. Ligandında Sülfür Atomu Bulunan Tetraşyanonikel Bileşikler

4.1.1. M(1,5-Pentanedithiol)Ni(CN)₄ Tetraşyanonikel Bileşiği

4.1.1.1. Örneğin Hazırlanması

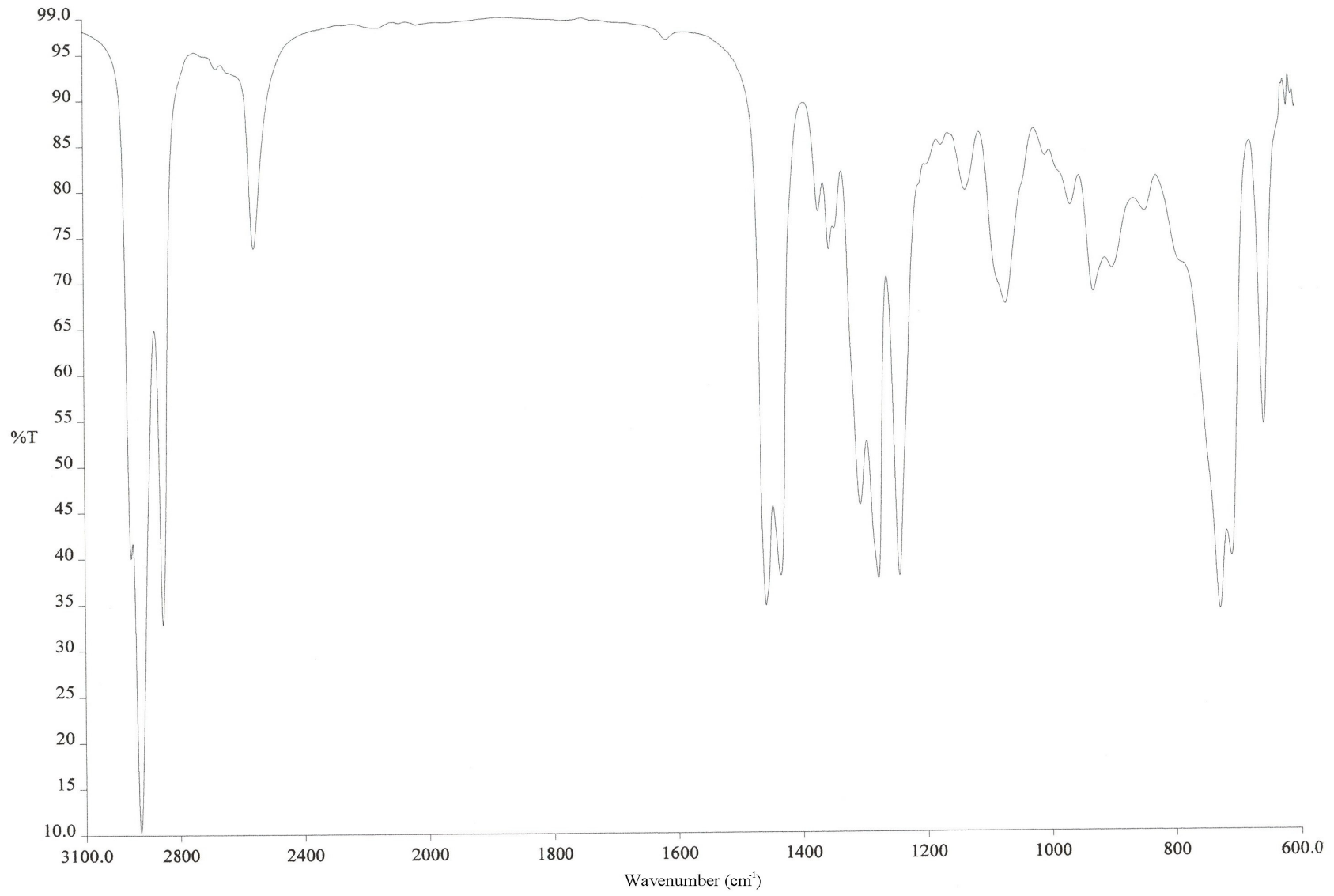
Bu çalışmada ligand olarak kullanılan 1,5-pentanedithiol (ya da kısaca 1,5-PDT) sıvısı, %95 saflıkta Fluka'dan ve potasyum tetracyanonikel (K₂Ni(CN)₄) Aldrich'ten elde edilmişlerdir ve hiç bir saflaştırma işlemi yapılmaksızın kullanılmışlardır.

Konak yapıyı oluşturmak için önce distile edilmiş suda çözülmüş (K₂Ni(CN)₄)'ün 1 mmolüne 1,5-pentanedithiol'ün 1 mmolü ilave edilerek 2-3 dakika boyunca hızlı olarak karıştırılmıştır. Sonra, distile suda çözülmüş MCl₂ (M= Co ve Cd)'nin 1 mmolü karışıma damlatılarak ilave edilmiştir. Daha sonra tüm karışım, 3 gün boyunca karıştırılmıştır. Oluşturulan pelte süzülerek, sırasıyla, saf su, etil alkol ve dietil eterle yıkanarak oda sıcaklığında kurutulmuşlardır. Bu maddelerden Co'lu olanı kahverengi, Cd içereni ise koyu sarı renkte elde edilmişlerdir.

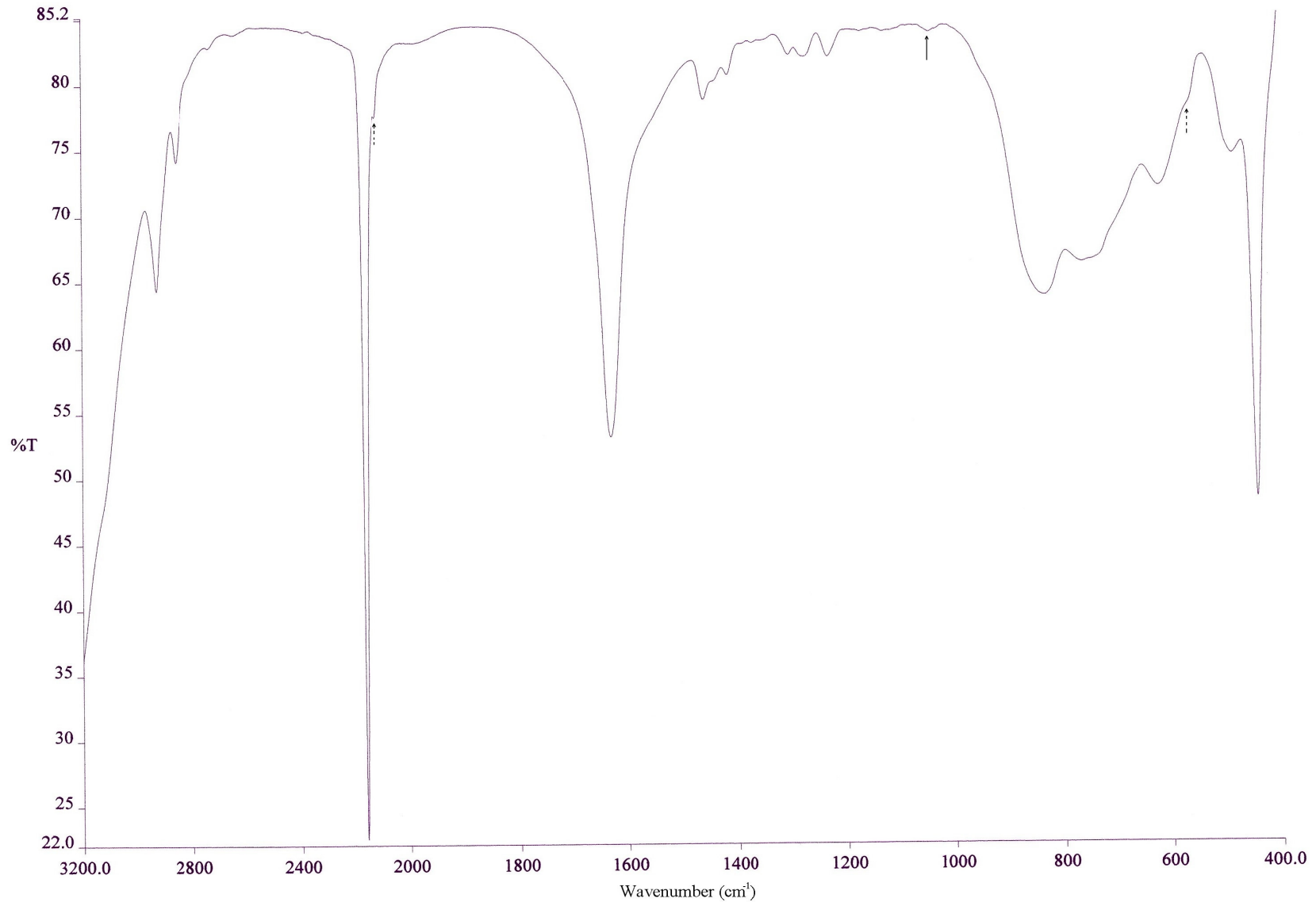
KBr ile hazırlanan örnekler, 3 tonluk pres altında pelet haline getirilerek oda sıcaklığında, geçiş kipindeki 4 cm⁻¹ çözünürlüğü olan Perkin-Elmer Spectrum One FT-IR (Fourier Transformed Infrared) spektrometresi kullanılarak kırmızıaltı spektrumları alınmıştır.

4.1.1.2. Kırmızıaltı Spektrumları

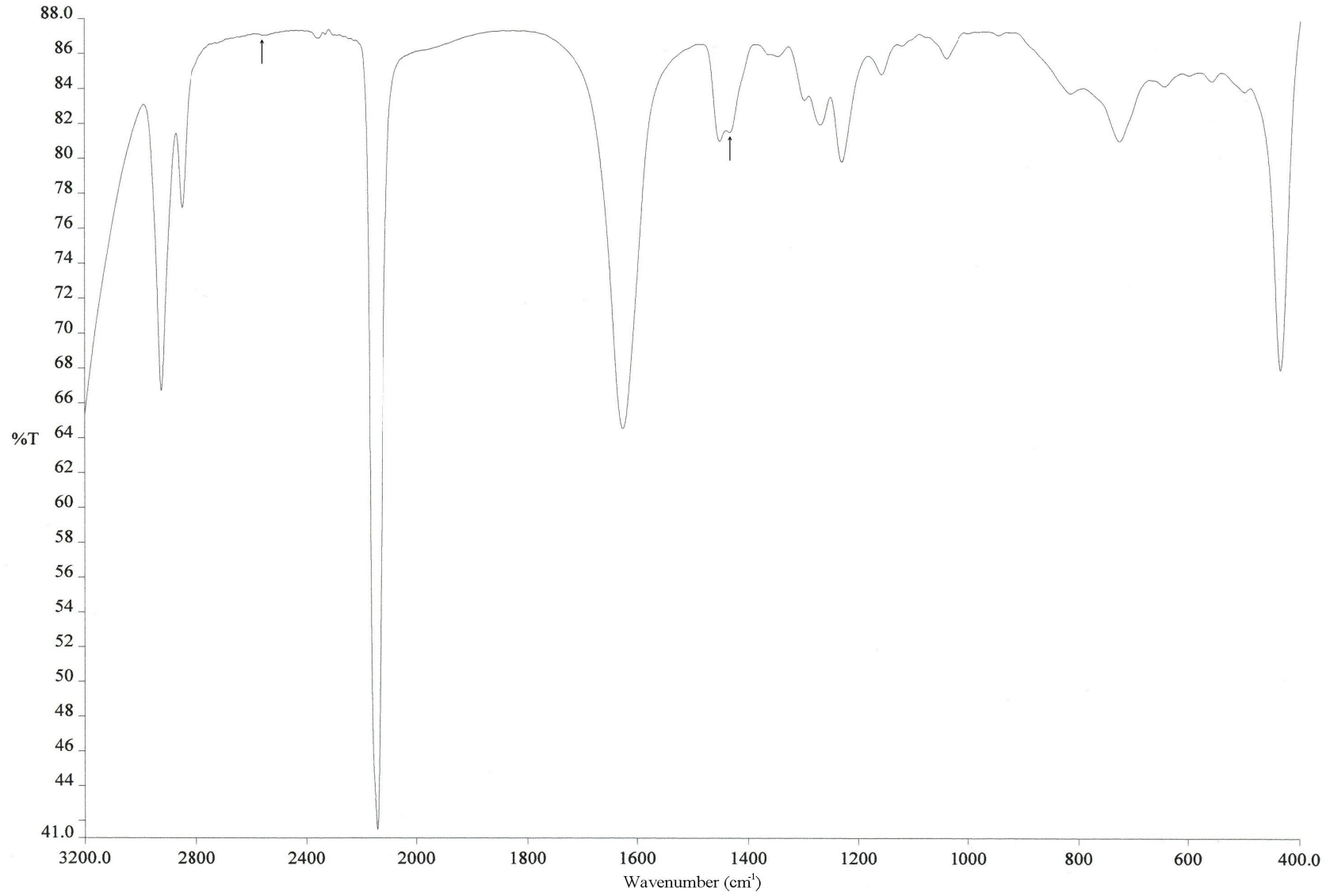
Sıvı haldeki alifatik dithiol olarak bilinen ve açık formülü, C₅H₁₂S₂ olan 1,5-pentanedithiol'ün HATR (Horizontal Attenuated Total Reflectance) aksesuarı kullanılarak alınan kırmızıaltı spektrum Şekil 4.1'de verilmektedir.



Şekil 4.1. Sıvı 1,5-PDT 'nin kırmızıaltı spektrumu



Şekil 4.2. Co(1,5-PDT)Ni(CN)₄ bileşiğinin kırmızıaltı spektrumu



Şekil 4.3. Cd(1,5-PDT)Ni(CN)₄ bileşiğinin kızılötesi spektrumu

Öte yandan $\text{Co}(1,5\text{-PDT})\text{Ni}(\text{CN})_4$ ve $\text{Cd}(1,5\text{-PDT})\text{Ni}(\text{CN})_4$ tetrasiyanonik bileşiklerinin IR spektrumları ise sırasıyla, Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'te verilmektedir. Elde edilen bileşiklerin IR spektroskopisi ile incelenmesi, iki adımda yapılabilir.

- Ligand titreşimleri
- $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ grubu titreşimleri

a) Ligand Titreşimleri

Bu örneklerin IR spektrumlarından elde edilen bilgiler, Çizelge 4.1'de özetlenmiştir.

Çizelge 4.1. Sıvı 1,5-PDT ve $\text{M}(1,5\text{-PDT})\text{Ni}(\text{CN})_4$ (M= Co, Cd) bileşiklerindeki ligand 1,5-PDT'nin IR titreşim dalga sayıları (cm^{-1})

| 1,5- PDT | Atama | $\text{Co}(1,5\text{-PDT})\text{Ni}(\text{CN})_4$ | $\text{Cd}(1,5\text{-PDT})\text{Ni}(\text{CN})_4$ |
|----------|----------------------------|---|---|
| 2928 çş | Asimetrik CH Gerilmesi | 2928 o | 2925 ş |
| 2854 ş | Simetrik CH Gerilmesi | 2855 o | 2851 o |
| 2555 o | SH Gerilmesi | - | 2557 çz |
| 1416 o | CH_2 Eğilmesi | 1456 o | 1452 o |
| 1432 o | CH_2 Eğilmesi | 1437 z | 1433 çz |
| 1275 ş | CH_2 Dalgalanması | 1270 gz | 1270 o |
| 1241 ş | CH_2 Dalgalanması | 1226 o | 1231 ş |
| 1129 o | CH_2 Burulması | - | 1159 ş |
| 1067 o | C-C Gerilmesi | 1039 z | 1041 o |
| 841 o | CSH Deformasyonu | 832 go | 816 z |
| 727 ş | CSH Deformasyonu | 763 çz | 726 ş |
| 654 çş | CS Gerilmesi | 617 ş | 644 z |

Burada ş: şiddetli , çş: çok şiddetli, o:orta, z: zayıf, çz: çok zayıf, om: omuz, g: geniş anlamındadır

Çizelge 4.1.'deki atamalar için Öztürk ve ortakları ile Allinger ve Fan'ın çalışmalarından yararlanılmıştır (Öztürk ve ortakları, 2005, Allinger ve Fan, 1997).

Çizelge 4.1 ve Şekil 4.2 ile Şekil 4.3'ten görüldüğü gibi bir alifatik ditiolat olan 1,5-PDT'nin (yani, $\text{HS}(\text{CH}_2)_5\text{SH}$), asimetrik ve simetrik CH gerilme bandları, özellikle $\text{Cd}(1,5\text{-PDT})\text{Ni}(\text{CN})_4$ tetrasiyanonik bileşiği için çok az da olsa düşük frekans bölgesine kaymaktadır. Öte yandan, sıvı 1,5-PDT'nin 2555 cm^{-1} deki SH

gerilme bandı, $\text{Cd}(1,5\text{-PDT})\text{Ni}(\text{CN})_4$ 'te 2557 cm^{-1} de çok zayıf bir band olarak ortaya çıkmaktadır (Şekil 4.3'de oklu gösterilmiştir). Yüksek ve alçak frekans bölgelere kayma, ligand molekülü için öteki bir çok titreşim bandında da gözlenmektedir. Örneğin; sıvı 1,5-PDT için 1067 cm^{-1} 'de orta bir band olarak gözlenen C-C gerilmesi, $\text{Co}(1,5\text{-PDT})\text{Ni}(\text{CN})_4$ ve $\text{Cd}(1,5\text{-PDT})\text{Ni}(\text{CN})_4$ tetraşyanonikel bileşiklerde, sırasıyla; 1039 cm^{-1} (Şekil 4.2'de okla gösterilmiştir) ve 1041 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. Aynı durum, CSH deformasyon titreşim kipi için de geçerli olmaktadır. Bu tür kaymalar, ligand molekülü olarak kullanılan 1,5-PDT'nin S atomlarının konak yapıdaki M metal atomuna bağlanmalarına dayandırılabilir (Suzuki ve ortakları, 1977).

b) $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ Grubu Titreşimleri

Kesim 2.6.2.1'de açıklandığı gibi, $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ grubu, D_{4h} simetrisine sahiptir ve kırmızıaltı spektroskopisinde dört aktif kipe sahiptir. Bunlar, ν (CN), ν (Ni-CN), π (Ni-CN) ve δ (Ni-CN) dir. IR olarak aktif olan bu kipler, Çizelge 4.2'de adı geçen bileşikler için verilmektedir. $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ 'ün IR titreşim kiplerinin atamaları Uygun ve ortaklarının çalışmalarına dayandırılmaktadır (Uygun ve ortakları, 2005).

Çizelge 4.2. $\text{Co}(1,5\text{-PDT})\text{Ni}(\text{CN})_4$ ve $\text{Cd}(1,5\text{-PDT})\text{Ni}(\text{CN})_4$ tetraşyanonikel bileşiklerinde, $\text{Ni}(\text{CN})_4$ anyonlarının IR titreşim dalga sayıları (cm^{-1})

| Atama | $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ | Co-Ni-(1,5-PDT) | Cd-Ni-(1,5-PDT) |
|------------------------|------------------------------------|-----------------|-----------------|
| $\nu(\text{CN})$ | 2121 | 2161 çş | 2143 |
| Sıcak band | 2085 | 2121 om | |
| $\nu(\text{Ni-CN})$ | 539 | 567 om | 558 o |
| $\pi(\text{Ni-CN})$ | 443 | 484 o | 499 o |
| $\delta(\text{Ni-CN})$ | 416 | 441 | 435 |

Burada ν : gerilme, π : düzlem dışı eğilme, δ : düzlem içi eğilme, ç: şiddetli, om: omuz, o: zayıf anlamına gelmektedir.

Çizelge 4.2'de görüldüğü gibi $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ molekülünde 2121 cm^{-1} 'de gözlenen $\nu(\text{CN})$ gerilme titreşim bandı, $\text{M}(1,5\text{-PDT})\text{Ni}(\text{CN})_4$ (M=Co, Cd) tetraşyanonikel yapılarda, yüksek frekans bölgesine kayarak çok şiddetli birer band olarak gözlenmiştir.

Benzer kaymalar, Hofmann-türü konak yapılarda gözlenmiştir (Kasap ve ortakları, 1997).

Yüksek frekans bölgesine olan bu kayma, CN grubunun M metaline azot ucundan bağlanması ve bundan dolayı $C\equiv N$ bağındaki mekanik çiftlenim nedeniyle olmaktadır. Ayrıca $Ni(CN)_4^{-2}$ anyonunun δ (Ni-CN), yani, düzlem içi bükülme titreşimi de yüksek frekans bölgesine kaymıştır. Bu da, CN grubunun M metalik azot ucundan bağlanması demektir. Sonuç olarak; bu yüksek frekans bölgesine kaymalar, $Ni(CN)_4^{-2}$ anyonlarının N- verici atomundan M(1,5-PDT) katyonlarına bağlandığı ve kare düzlemsel tabakalar oluştuğu söylenebilir.

4.1.2. M(1,8-Octanedithiol)Ni(CN)₄ Tetraşyanonikeli

4.1.2.1. Örneğin Hazırlanması

Bu örneklerde kullanılan 1,8-octanedithiol (ya da kısaca 1,8-ODT) Fluka'dan %95 saflıkta temin edilmiştir. Önceki kesimde açıklandığı gibi; hazırlanan M(1,8-ODT)Ni(CN)₄ (M= Co ve Cd) konak yapılardan Co'lı olanı koyu gül kurusu, Cd'lısı ise açık sarı renkte olmuştur. Bu bileşiklerin kırmızıaltı spektrumları da, yine KBr'lü peletlerde Perkin-Elmer Spectrum One FT-IR spektrometresi kullanılarak, transmisyan kipinde 4 cm⁻¹ 'lik çözünürlükte ve oda sıcaklığında alınmışlardır.

4.1.2.2. Kırmızıaltı Spektroskopisi ile İnceleme

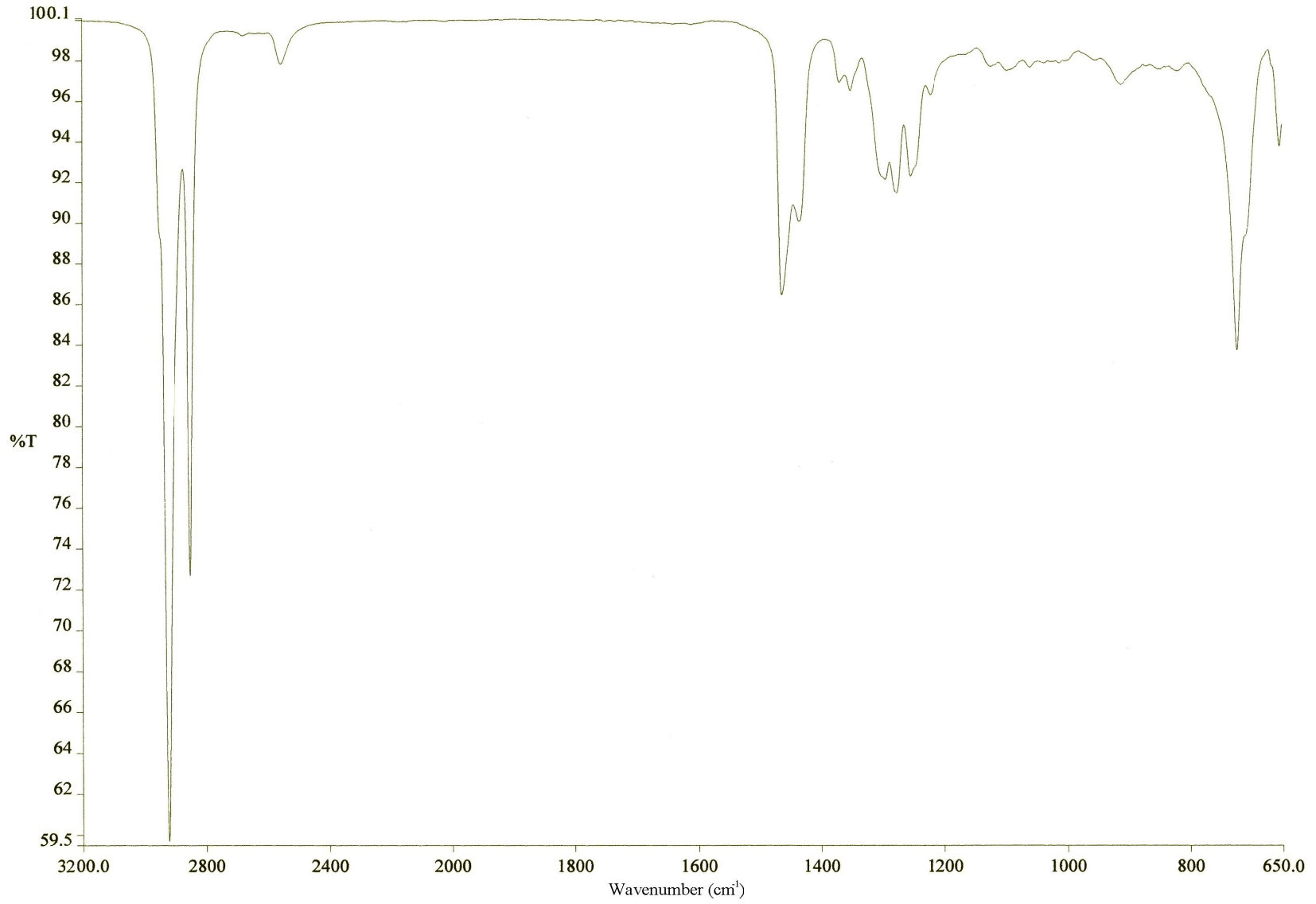
Sıvı 1,8-octanedithiol'ün (C₈H₁₈S₂) IR spektrumu HATR kullanılarak elde edilmiştir ve Şekil 4.4'te verilmektedir. Öte yandan, Co(1,8-ODT)Ni(CN)₄ ve Cd(1,8-ODT)Ni(CN)₄ bileşiklerinin IR spektrumları ise, sırasıyla, Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'da gösterilmektedir. Bu bileşiklerin kırmızıaltı spektrumlarında elde edilen bilgileri yine,

- a) Ligand titreşimleri
- b) Ni(CN)₄⁻² grubu titreşimleri

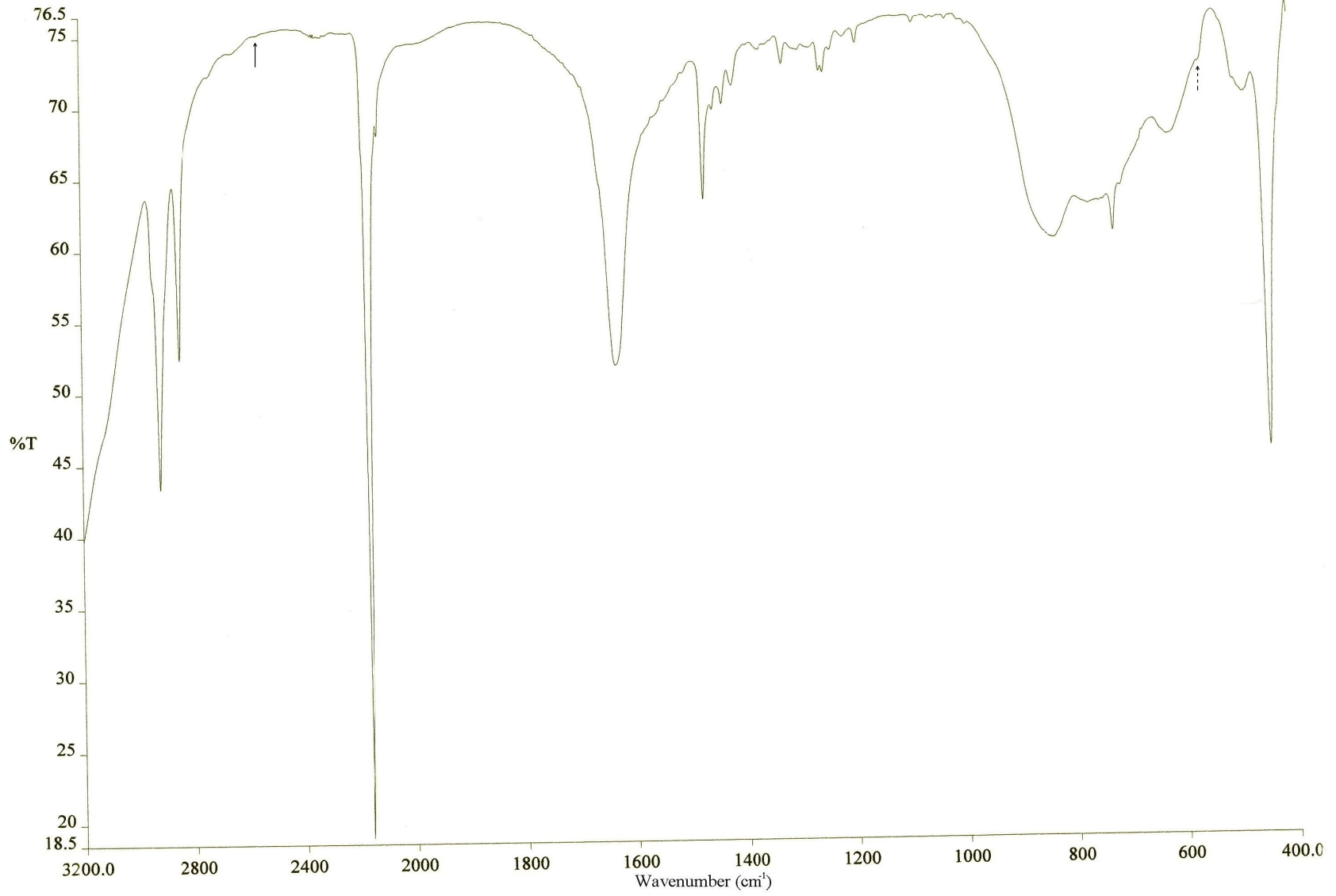
olmak üzere iki aşamada ele almak yararlı olacaktır.

a) Ligand Titreşimleri

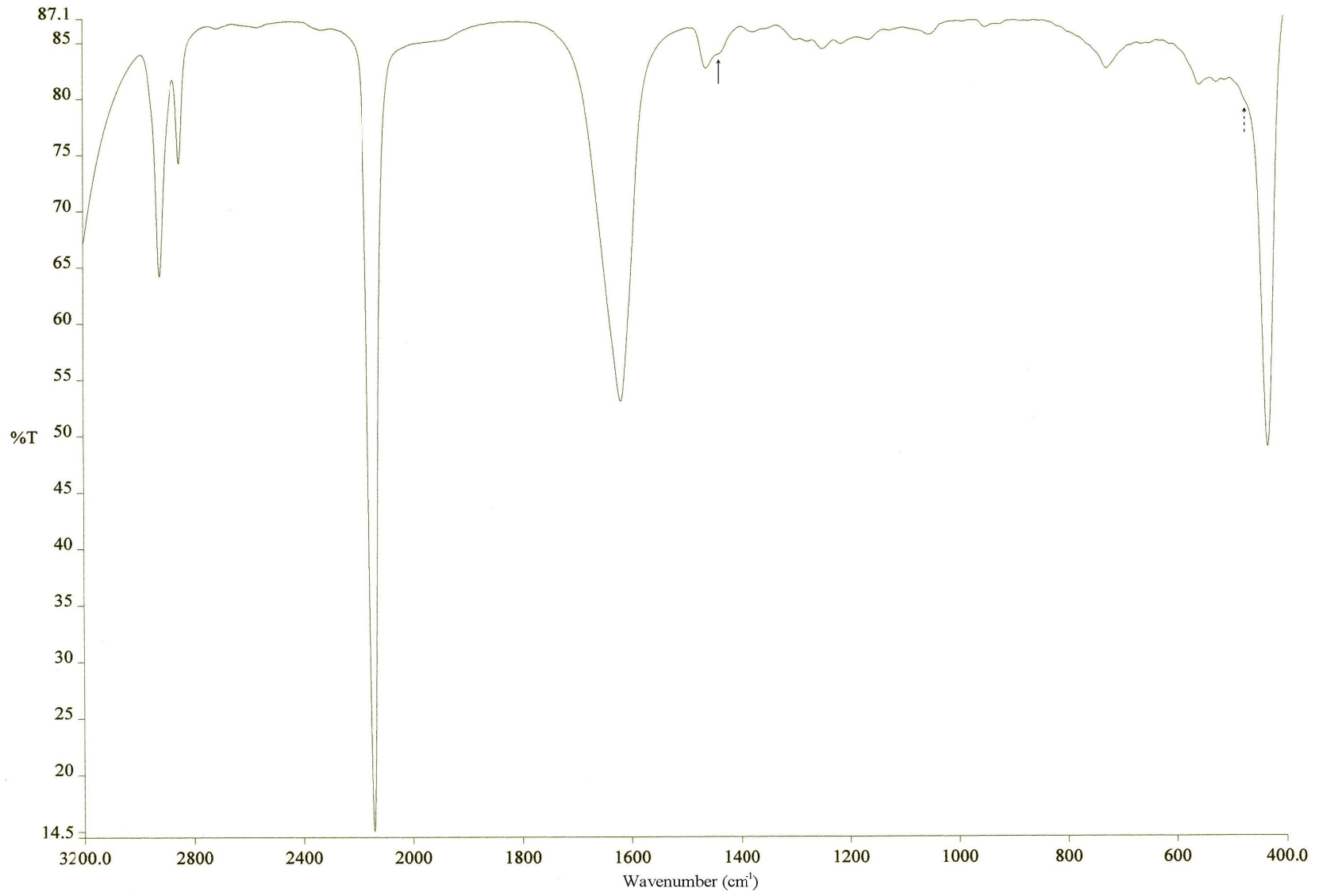
Ligand molekülü olarak kullanılan saf 1,8-ODT ile M(1,8-ODT)Ni(CN)₄ (M=Co, Cd) bileşiklerinin IR spektrumlarından elde edilen bilgiler Çizelge 4.3'de özetlenmiştir.



Şekil 4.4. Sıvı 1,8-ODT'nin kızılötesi spektrumu



Şekil 4.5. $\text{Co(1,8-ODT)Ni(CN)}_4$ bileşiğinin kızılötesi spektrumu



Şekil 4.6. Cd(1,8-ODT)Ni(CN)₄ bileşiğinin kırmızıaltı spektrumu

Çizelge 4.3. $M(1,8\text{-ODT})Ni(CN)_4$ ($M=Co, Cd$) tetraşyanonikel bileşiklerinde 1,8-ODT ligandının titreşim dalga sayıları (cm^{-1})

| 1,8- ODT | Atama | $Co(1,8\text{-ODT})Ni(CN)_4$ | $Cd(1,8\text{- ODT})Ni(CN)_4$ |
|----------|------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| 2924 çş | Asimetrik CH Gerilmesi | 2922 çş | 2925 ş |
| 2852 ş | Simetrik CH Gerilmesi | 2849 ş | 2852 o |
| 2556 o | SH Gerilmesi | 2553 çz | 2332 z |
| 1463 ş | CH_2 Eğilmesi | 1467 ş | 1460 o |
| 1433 o | CH_2 Eğilmesi | 1431 o | 1434 z |
| 1350 z | CH_2 Dalgalanması | - | 1372 z |
| 1294 z | CH_2 Dalgalanması | 1319 o | 1297 z |
| 1253 | CH_2 Dalgalanması | - | 1254 o |
| 1122 o | CH_2 Burulması | - | 1121 z |
| 1058 z | C-C Gerilmesi | 1082 z | 1049 o |
| 817 çz | CSH Deformasyonu | 827 go | - |
| 723 | CS Gerilmesi | 721 o | 724 o |

Burada ş: şiddetli , çş: çok şiddetli, o:orta, z: zayıf, çz: çok zayıf, om: omuz, g: geniş anlamındadır

Çizelge 4.3.'teki atamalar için Öztürk ve ortakları, Uygun ve ortaklarının çalışmalarından yararlanılmıştır (Öztürk ve ortakları, 2005, Uygun ve ortakları, 2006).

Çizelge 4.3'ten 1,8-ODT, ligand molekülü olarak asimetrik ve simetrik CH gerilme titreşimlerinin şiddetli bandlar olarak her iki tetraşyanonikel bileşikte de var olduğunu görmekteyiz.

Ancak; SH gerilme titreşim bandı, Şekil 4.5 (okla gösterilen) ve Şekil 4.6'da görüldüğü gibi çok zayıf bandlar olarak görülmektedir. Ancak; ligand molekülü olarak 1,8-ODT'de mevcut olan S atomu ile ilgili öteki iki banddan CSH deformasyon bandı, sadece $Co(1,8\text{-ODT})Ni(CN)_4$ bileşiğinde, 827 cm^{-1} de geniş orta bir band olarak ortaya çıkarken, CS gerilme titreşim bandı her iki bileşikte, 721-724

cm^{-1} aralığında orta şiddette bandlar olarak gözükmemektedir. Kuşkusuz; sıvı 1,8-ODT için elde edilen titreşim dalga sayıları, ligand molekülü olarak bileşiklerde yer alan 1,8-ODT molekülünün titreşim bandlarında, alçak ya da yüksek frekans bölgelerine kaymış olarak ortaya çıkmaktadır. Bunun nedeni; 1,8-ODT molekülünün, bileşiklerde farklı kimyasal çevreye sahip olmalarına dayandırılabilir.

b) $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ Grubu Titreşimleri

Daha önceki kesimde açıklandığı gibi; $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ iyon grubunun dört belirtgen titreşim kipi, $\text{M}(1,8\text{-ODT})\text{Ni}(\text{CN})_4$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Cd}$) tetrasiyanonikel bileşikleri için Çizelge 4.4'te özetlenmiştir.

Çizelge 4.4. $\text{M}(1,8\text{-ODT})\text{Ni}(\text{CN})_4$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Cd}$) bileşiklerinde, $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ anyonlarının IR titreşim dalga sayıları (cm^{-1})

| Atama | $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ | Co-Ni-(1,8-ODT) | Cd-Ni-(1,8-ODT) |
|------------------------|------------------------------------|--------------------------|--------------------------|
| $\nu(\text{CN})$ | 2121 | 2160 çş | 2142 çş |
| Sıcak band | 2085 | 2120 z | - |
| $\nu(\text{Ni-CN})$ | 539 | 560 çz | 552 z |
| $\pi(\text{Ni-CN})$ | 443 | 480 z | 471 om |
| $\delta(\text{Ni-CN})$ | 416 | 441 ş | 431 ş |

Burada ν : gerilme, π : düzlem dışı eğilme, δ : düzlem içi eğilme, çş: şiddetli, om: omuz, z: zayıf anlamına gelmektedir.

Bu örneklerde de, daha önceki kesimde olduğu gibi $\nu(\text{CN})$ ve $\delta(\text{Ni-CN})$ titreşim kiplerinin dalga sayıları değerleri, daha yüksek frekans bölgesine bir kayma göstermektedir. Bu kayma, metal-azot bağı gerilme titreşimlerini CN gerilme titreşimleriyle çiftleniminden kaynaklanmaktadır. Bu ise, kare düzlemsel yapının oluştuğunu ifade eder.

Sonuç olarak, 1,5-PDT ve 1,8-ODT sıvılarının 1,2-EDT (1,2-ethanedithiol)'ün türevleri olup çift S atomu ihtiva edeler. Her iki ligand da çift dişlidir ve kolaylıkla bileşik oluşturabilirler.

Bu incelemeler, yeni elde edilen bu tetrasiyanonikel bileşiklerinin, sonsuz polimerik tabakalardan, yani; $[\text{M-Ni}(\text{CN})_4]_n$ oluştuğunu göstermektedir.

4.2. Ligandında Azot Atomu Bulunan Tetraşyanonikel Yapı

4.2.1 M(1,3-diaminopropan)Ni(CN)₄ (M= Co, Cd) Tetraşyanonikel Bileşigi

4.2.1.1. Örneğin Hazırlanması

Bu örnek te, Kesim 4.1.1'deki gibi hazırlanmıştır. Ligand molekülü olarak kullanılan 1,3-diaminopropan, %98 saflıkta Fluka'dan temin edilmiştir. Örneklerden Co içeren bileşik, açık kahverengi iken, Cd'lı olanı açık krem renkte olarak elde edilmişlerdir.

KBr'lü pelet olarak hazırlanan örnekler, oda sıcaklığında geçiş kipinde 4 cm^{-1} çözünürlükteki Perkin-Elmer Spectrum One FT-IR (Fourier Transformed Infrared) spektrometresi kullanılarak elde edilmiştir.

4.2.1.2. Kırmızıaltı Spektrumları

Sıvı 1,3-diaminopropan'ın (ya da kısaca 1,3-DAP) açık formülü $\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}_2$ dir ve 1,3- diaminopropane olarak da adlandırılır. Sıvı 1,3-DAP'ın kırmızıaltı spektrumu, Şekil 4.7'de verilmektedir. Ayrıca; $\text{Co}(1,3\text{-DAP})\text{Ni}(\text{CN})_4$ ve $\text{Cd}(1,3\text{-DAP})\text{Ni}(\text{CN})_4$ tetraşyanonikel bileşiklerinin kırmızıaltı spektrumları da, sırasıyla, Şekil 4.8 ve Şekil 4.9'da gösterilmektedir. Bu bileşiklerin kırmızıaltı spektroskopisi ile incelemeleri,

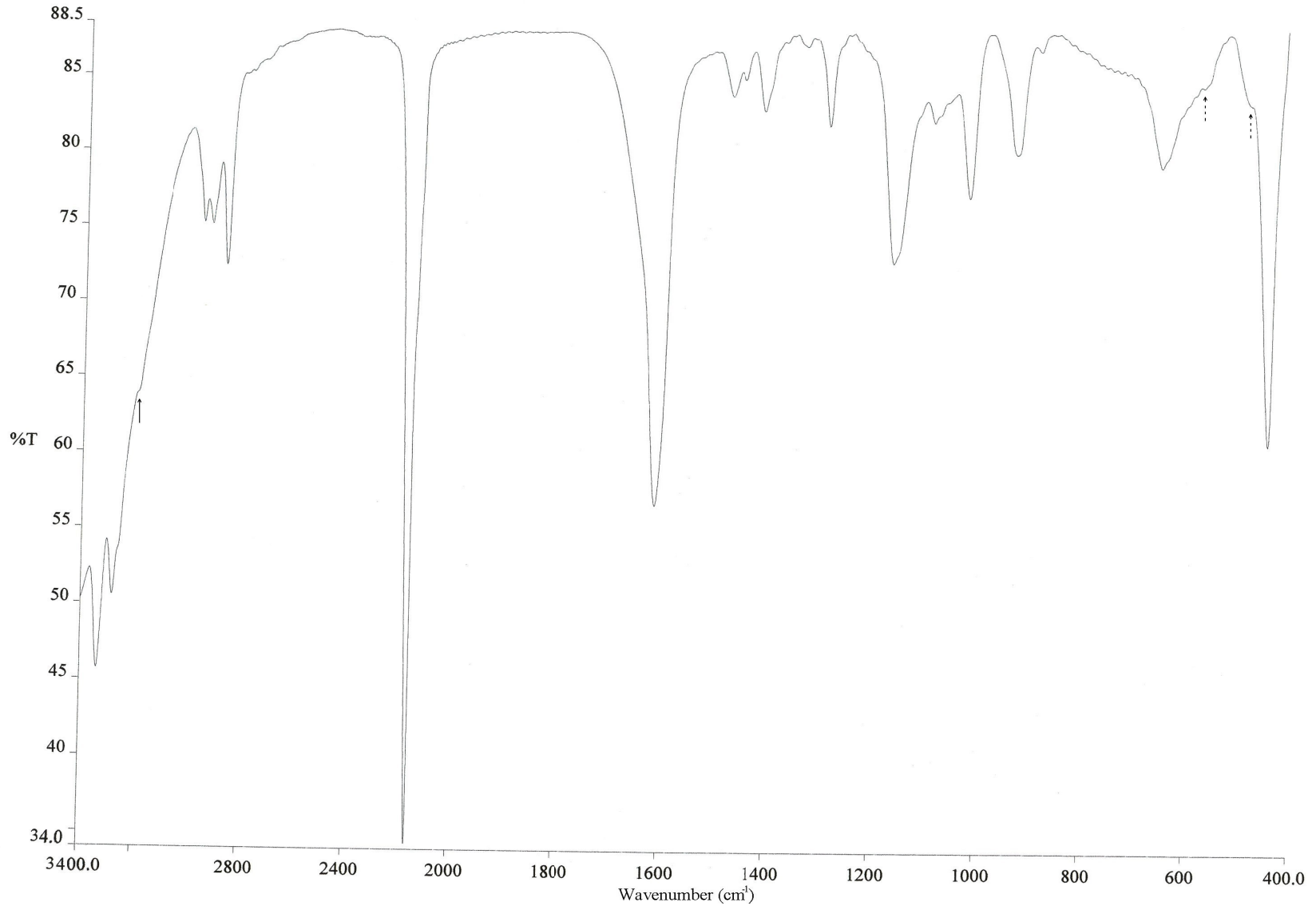
- c) Ligand titreşimleri
 - d) $\text{Ni}(\text{CN})_4^{-2}$ grubu titreşimleri
- olmak üzere iki adımda yapılabilir.

a) Ligand Titreşimleri

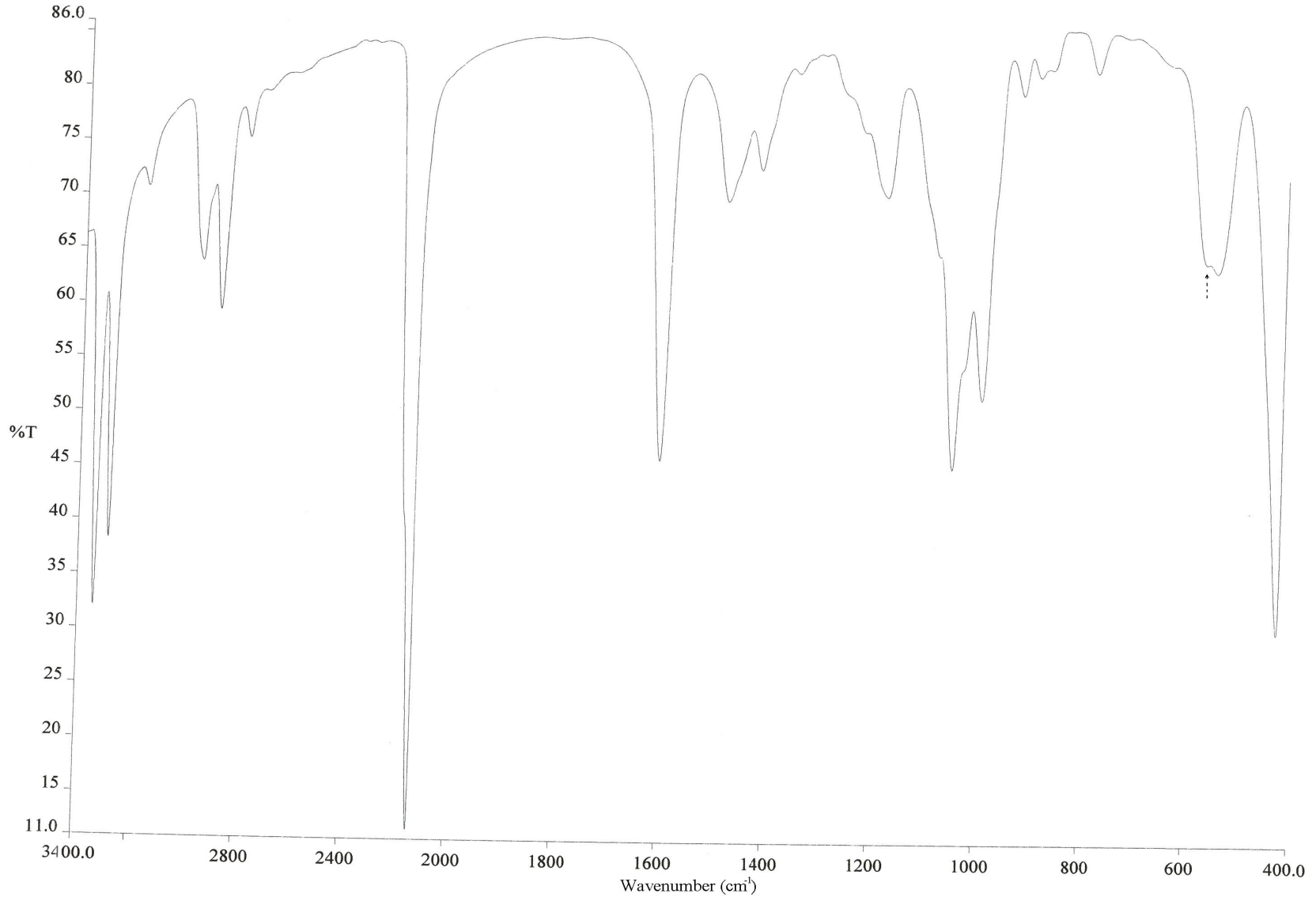
Alifatik amin grubunu içeren 1,3-DAP'ın ligand olarak kullanıldığı M(1,3-DAP)Ni(CN)₄ (M=Co, Cd) konak yapıların IR spektrumlarından elde edilen bilgiler, Çizelge 4.5'te özetlenmiştir.



Şekil 4.7. Sıvı 1,3-DAP'nin kızılötesi spektrumu



Şekil 4.8. Co(1,3-DAP)Ni(CN)₄ bileşiğinin kırmızıaltı spektrumu



Şekil 4.9. Cd(1,3-DAP)Ni(CN)₄ bileşiğinin kızılötesi spektrumu

Çizelge 4.5. $M(1,3\text{-DAP})Ni(CN)_4$ ($M=Co, Cd$) tetraşyanonikel bileşiklerinde 1,3-DAP ligandının kırmızıaltı titreşim dalga sayıları (cm^{-1})

| 1,3-DAP | Atama | $Co(1,3\text{-DAP})Ni(CN)_4$ | $Cd(1,3\text{-DAP})Ni(CN)_4$ |
|---------|---------------------------|------------------------------|------------------------------|
| 3357 ş | Asimetrik NH Gerilmesi | 3337 ş | 3340 çş |
| 3279 ş | Simetrik NH Gerilmesi | 3283 o | 2288 çş |
| 3189 z | Simetrik NH Gerilmesi | 3193 z | 3170 o |
| 2923 ş | Asimetrik CH Gerilmesi | 2922 o | 2954 o |
| 2846 ş | Simetrik CH Gerilmesi | 2863 ş | 2880 ş |
| 2757 o | Simetrik CH_2 Gerilmesi | - | 2784 o |
| 1599 çş | NH Eğilmesi | 1607 ş | 1596 çş |
| 1470 ş | CH_2 Makaslaması | 1463 o | 1471 ş |
| 1433 ş | CH_2 Makaslaması | 1439 z | - |
| 1388 ş | CH_2 Makaslaması | 1401 o | 1406 o |
| 1315 o | CH_2 Burulması | 1318 z | 1335 z |
| 1068 o | CN gerilmesi | 1075 z | 1038 çş |
| 835 go | NH Dalgalanması | 871 o | 873 z |
| 767 z | NH Dalgalanması | ---- | 765 o |

Burada ş: şiddetli , çş: çok şiddetli, o:orta, z: zayıf, çz: çok zayıf, om: omuz, g: geniş anlamındadır

Çizelge 4.5'teki atomlar, Silvester ve ortakları ile Öztürk ve ortakları, tarafından yapılan çalışmalara dayandırılmıştır (Silvester ve ortakları, 1998, Öztürk ve ortakları, 2006).

Şekil 4.8 ve Şekil 4.9'dan ve Çizelge 4.5'ten görüldüğü gibi 1,3-DAP'nın asimetrik NH ve simetrik NH gerilme titreşimleri, $M(1,3\text{-DAP})Ni(CN)_4$ ($M=Co, Cd$) bileşiklerinde kayma olmakla birlikte şiddetli ve orta bandlar biçiminde ortaya çıkmaktadırlar. Ayrıca, asimetrik ve simetrik CH gerilme titreşim bandlarında da alçak ve yüksek frekans bölgelerine kaymalar gerçekleşmekte ve ligand 1,3-DAP molekülleri için şiddetli bandlar olarak görünmektedirler.

Daha önceki kesimlerde açıklandığı gibi; ligand 1,3-DAP moleküllerinin konak yapıdaki bileşik içinde yer aldıklarından, farklı kimyasal çevreyle karşılaşmaları bu kaymaların nedeni olarak açıklanabilir.

b) $\text{Ni}(\text{CN})_4^{-2}$ Grubu Titreşimleri

$\text{Ni}(\text{CN})_4^{-2}$ anyonlarının kırmızıaltı olarak aktif olan dört temel titreşim kiplerinin dalga sayıları, Çizelge 4.6'da özetlenmiştir.

Çizelge 4.6. $\text{M}(1,3\text{-DAP})\text{Ni}(\text{CN})_4$ (M= Co, Cd) tetrasiyanonikellerdeki $\text{Ni}(\text{CN})_4^{-2}$ iyonuna ait titreşim dalga sayıları (cm^{-1})

| Atama | $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ | Co- Ni-(1,3-DAP) | Cd- Ni -(1,3-DAP) |
|------------------------|------------------------------------|------------------|-------------------|
| $\nu(\text{CN})$ | 2121 | 2157 çş | 2138 çş |
| $\nu(\text{Ni-CN})$ | 539 | 560 om | 555 om |
| $\pi(\text{Ni-CN})$ | 443 | 473 om | 534 o |
| $\delta(\text{Ni-CN})$ | 416 | 436 çş | 420 çş |

Burada ν : gerilme, π : düzlem dışı eğilme, δ : düzlem içi eğilme, çş: şiddetli, om: omuz, z: zayıf anlamına gelmektedir.

Çizelge 4.6'da yapılan atamalar için önceki kesimlerde verilen referanslardan yararlanılmıştır. Burada, yine $\nu(\text{CN})$ ve $\delta(\text{Ni-CN})$ titreşim kiplerinde dalga sayılarının yüksek frekans bölgesine kaydıkları ortaya çıkmaktadır. Bu, CN grubunun M metaline azot ucundan bağlanması demektir. Bu durum, Hofmann-tipi tetrasiyanonik el bileşiklerinde gözlenmektedir (Akyüz, 1999).

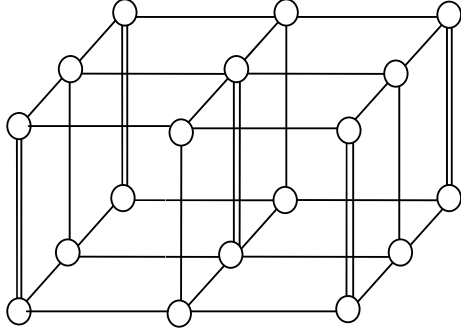
5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada, $ML_2Ni(CN)_4$ genel formülü ile gösterilen tetrasiyanonik el ya da başka bir deyişle Hofmann-türü konak yapılar, $M= Co$ ve Cd , $L= 1,5-PDT$, $1,8-ODT$ ve $1,3-DAP$ kullanılarak elde edilmişler ve kırmızıaltı (IR) spektroskopisi kullanılarak incelenmişlerdir.

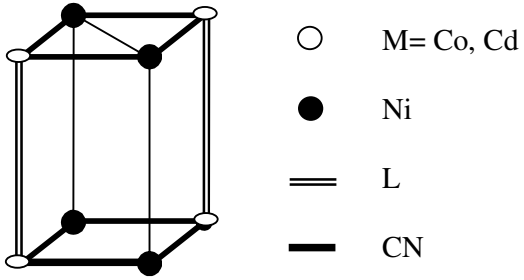
Bu incelemeler sonucunda, ligand moleküllerinin titreşim frekanslarında, saf $1,5-PDT$, $1,8-ODT$ ve $1,3-DAP$ sıvılarının titreşim frekanslarına göre alçak ya da yüksek frekans bölgelerine kayma göstermesi, bu moleküllerin bileşik içinde bulunmaları nedeniyle çevrelerindeki değişime bağlanabilir.

Ayrıca, $Ni(CN)_4^{-2}$ anyonunun kırmızıaltı olarak aktif dört belirtgen titreşim kiplerinden $\nu(CN)$ ve $\delta(Ni-CN)$, yani; CN gerilmesi ve düzlem içi bükülme (eğilme) titreşim kiplerinin, bileşiklerimizde yüksek frekans bölgesine kaymaları, bu anyonların N- verici atomu ucundan, $M(1,5-PDT)$, $M(1,8-ODT)$ ve $M(1,3-DAP)$ ($M=Co, Cd$) katyonlarına bağlandığını ve böylece bu bağlantı yoluyla $Ni(CN)_4^{-2}$ iyon grubunun kare düzlemsel tabakalar oluşturduğunu söyleyebiliriz.

Çalışmamızın sonucu olarak, elde edilen bu tetrasiyanonik el ya da Hofmann-türü konak yapıların, sonsuz polimerik $[M-Ni(CN)_4]_{\infty}$ tabakalardan oluştuğu gözlenmektedir. Başka bir deyişle; $[ML_2]^{+2}$ katyonları ile $Ni(CN)_4^{-2}$ anyonları, sonsuz tabaka yapısı içinde bir araya gelmektedir. Buna göre, çift dişli ligandlar olarak $1,5-PDT$, $1,8-ODT$ ve $1,3-DAP$ molekülleri ile M metalinin, bir oktahedral koordinasyon oluşturduğu yakın iki boyutlu şebekelerin yığılmasıyla, Hofmann-türü konak, yani, $ML_2Ni(CN)_4$ tetrasiyanonikelleri oluşturulmaktadır. Ligandlar, şebekelerinin altında ya da üstünde çıkıntı yapabilirler ve $Ni(CN)_4$ kare düzlemi ise, iki boyutlu şebekeyi oluşturmak üzere köşelerinde dört oktahedrali paylaşmaktadır ve α -tipi kavite oluşturmaktadırlar. Bunu, şekil olarak şöyle gösterebiliriz.



Hofmann-tipi konak yapılar (Iwamoto, 1991).



α -tipi oyuklar (Iwamoto ve ortakları,1972).

6. KAYNAKLAR

- Akyüz, S., 1999, The FT-IR spectroscopic investigation of transition metal (II) 4-aminopyridine tetracyanonickelate complexes, *Journal of Molecular Structure* 482-483, 171-174.
- Allinger, N.L., Fan, Y., 1997, *J. Compt.Chem.*, 18, 1827.
- Alonso, M. and Finn, E.J., 1975, *University Physics, Quantum and Statistical Physics*, Vol.3, 4 p, Addison Wesley.
- Alpert, N.L., Keiser, W.E., Szymanski, H.A., 1964. *IR Theory and Practice of Infrared Spectroscopy*. Plenum Press, 379p. New York.
- Bailar, J.C., 1962. *Clathrate Inclusion Compounds*. Reinhold Publishing Corporation, 189p. New York and London.
- Banwell, C. N., McCash, E.M., 1996. *Fundamentals Of Molecular Spectroscopy*. Tata McGraw-Hill Publishing Company Limited, 308 p., New Delhi.
- Bishop, D.M., 1973. *Group Theory and Chemistry*. Clarendon Press, 294p. Oxford.
- Colthup, N.B., Lawrence, H.D., Wiberley, S.E., 1964. *Introduction to Infrared and Raman Spektroskopiy*. Academic Press, 511s. New York and London.
- Erdik, E., 1993. *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*. Gazi Büro Kitapevi yayını, 531s. Ankara.
- Gündüz, T., 2002. *İnstrümental analiz*. Gazi Kitabevi Tic.Ltd.Şti. yayını, 1357s. Ankara.
- Hagan, M., 1962, *Clathrate Inclusion Compounds*, Reinhold Com., London.
- Hofmann, K.A., Küspert, F.Z., 1897, *Verbindungen van kohlenwasserstofften mit metal falzen*, *Z. Anorg. Chem.*, 15, 204.
- Iwamoto, T., 1991. *Inclusion Compounds in J.L. Atwood, J.E.D. Davies and D.D. McNicol(eds) Vol. 5*, Oxford University Press, London, 177.
- Iwamoto, T. and Shriver, D.F., 1972, *Inorganic Chemistry II*, 2570.
- Jones, L.H., 1961. *Vibrational spectrum and structure of metal cyanide complexes in the solid state-V $K_2Zn(CN)_4$, $K_2Cd(CN)_4$ and $K_2Hg(CN)_4$* , *Spectrochimica Acta*, 17, 188-200.

- Kasap, E., Özbay, A. And Özçelik, E., 1997, An infrared and raman spectroscopic study on the Hofmann-type clathrates, *J. Mol. Struct.*, 408/409, 425-430.
- McCullough, R.L., Jones, L.H., Crosby, G.A., 1960. An analysis of the vibrational spectrum of the tetracyanonickelate(II) ion in a crystal lattice, *Spectrochimica Acta*, 16, 929-944.
- Öztürk, N., 2006, Yüksek Lisans Tezi, SDÜ Fen-Bil. Enst.
- Öztürk, N. and Bahçeli, S., 2006 baskıda, *Z. Naturforsch.*
- Öztürk, N., Çırak, Ç., Bahçeli, S., 2005, FT-IR Spectroscopic Study of 1,5 Pentanedithiol and 1,6 Hexanedithiol Adsorbed on NaA, CaA and NaY Zeolites, *Z. Naturforsch.*, 60a, 633-636.
- Shriver, D.F., Atkins, P.W., Langford, C.H., 1994. *Inorganic Chemistry*, 819 p. Longman.
- Silverstein, R.M. and Webster, F.X., 1998, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 6th Ed. John Wiley and Sons, Inc., Newyork, p: 64-88.
- Spectrum BX Series FT-TR Spectrometers Instrumental Manual –United Kingdom Perkin - Elmer Ltd.*, 1998.
- Suzuki, S., Orville-Thomas, W.S., 1977, Molecular Force Field of Pyridine-metal Complexes, *J. Mol. Struct.* 37, 321.
- Uygun, Ü., Öztürk, N., Çırak, Ç., Türköz, D., Bahçeli, S., 2006. FT-IR Spectroscopic Study of $M(1,2\text{-Ethanedithiol})Ni(CN)_4 \cdot \text{Benzene}$ ($M=\text{Co}, \text{Cd}$) Clathrates, *Journal of Inclusion Phenomena Macrocyclic Chemistry*, 54:187, 192.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Ümran (UYGUN) AKDUMAN

Doğum Yeri : Isparta

Doğum Yılı : 10 / 06 / 1980

Medeni Hali : Evli

Eğitim ve Akademik Durumu:

Lise :1994 - 1998 Isparta Gazi Süper Lisesi

Lisans :1998 – 2002 Süleyman Demirel Üniversitesi Fen – Edebiyat Fakültesi Fizik

Bölümü

Yabancı Dil : İngilizce

İş Deneyimi :

2004 – Göлтаş Çimento/Hazır Beton Kalite Güvence Elemanı