

38296

**KADMIYUMCİLİK ve NİKELCİLİK KİNOKSALIN TETRASİYANONİKEL
KOMPLEKSLERİNİN INFRARED ve RAMAN SPEKTROSKOPİLERİ İLE İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

(FİZİK)

M.Tahir GÜLLÜOĞLU

OCAK 1995

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Bu Tezin Yüksek Lisans Tezi Olarak Uygun Olduğunu Onaylarım.

S. Yurdakul

Danışman
Doç. Dr. Şenay YURDAKUL

Sınav Jürisi

Başkan: Prof. Dr. Ziya KANTARCI

Uye : Prof. Dr. Erol ÖZTEKİN

Uye : Doç. Dr. Şenay YURDAKUL

Şenay Yurdakul

S. Yurdakul

Bu Tez Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım
Esaslarına Uygundur.

Şenay Yurdakul

**KADMIYUM(II) ve NİKEL(II)'Lİ KİNOKSALİN TETRASİYANONİKEL
KOMPLEKSLERİN INFRARED ve RAMAN SPEKTROSKOPİLERİ İLE İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
(FİZİK)**

M.Tahir GÜLLÜOĞLU

OCAK 1995

ÖZ

Bu çalışmada, ilk kez hazırlanan, $\text{Cd}(\text{Kinoksalin})_2$, $\text{Ni}(\text{CN})_4$ ve $\text{Ni}(\text{Kinoksalin})_2$, $\text{Ni}(\text{CN})_4$ bileşiklerinin yapıları infrared ve Raman spektroskopi yöntemleri ile $(4000-200) \text{ cm}^{-1}$ bölgesinde incelendi. Bu bileşiklerin DTA (Diferansiyel Termal Analiz) yöntemi ile yüksek sıcaklıklarda yapılarında olabilecek değişimler incelendi.

Bilim kodu :404.03.01

Anahtar Kelimeler :Infrared, Raman, Kinoksalin ve DTA
(Diferansiyel Thermal Analysis)

Sayfa Adeti :79

Tez Yöneticisi :Doç.Dr. Şenay YURDAKUL

**AN INFRARED AND RAMAN SPECTROSCOPIC STUDIES ON CADMIUM(II)
AND NICKEL(II) QUINOXALINE TETRACYANONICKELATE COMPLEXES**

(M.Sc. Thesis)
M.Tahir GULLUOĞLU

**GAZİ UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
JANUARY 1995**

ABSTRACT

In this study $M(\text{Quinoxaline})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ ($M=\text{cd}$ and Ni) compounds have been prepared for the first time and studied in $4000\text{-}200\text{ cm}^{-1}$ region by Infrared and Raman spectroscopic methods. DTA (Differential Thermal Analysis) spectrum of these compounds is also investigated.

Science code : 404.03.01

Key Words : Infrared, Raman , DTA (Differential Thermal Analysis) ve Quinoxaline

Page Number : 79

Supervisor : Doç.Dr. Şenay YURDAKUL

TEŞEKKUR

Çalıőmalarım sırasında yardımlarını hiç bir zaman esirgemeyen, sürekli destek veren sayın hocam Doç.Dr. Şenay YURDAKUL'a teőekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Gazi Üniversitesi Fen Edebiyat fakültesi fizik bölümündeki Raman spektrometresini ile Raman spektrumlarını kaydeden değerli hocam sayın Prof.Dr. Ziya KANTARCI'ya, kimya bölümündeki D.T.A cihazını kullanmaya izin veren Yrd.Doç.Dr Baki ERDOGAN'a, infrared spektrometresini kullanmama izin veren Eczacılık Fakültesi Farmosötik kimya bölümüne ve atomik absorpsiyon çalıőmalarıma yardım eden O.D.T.U. kimya bölümü'nden sayın Uz. Sevin ULUPINAR'a yardımlarından dolayı teőekkür ederim.

Çalıőmalarım sırasında bilgi ve tecübeleriyle yardımda bulunan sayın Yrd.Doç.Dr Ergün KASAP'a ve çalışma arkadaşım sayın Arő.Gör. Akif ÖZBAY'a teőekkür ederim.

Bu çalışma esnasında gerekli malzemenin temin edilmesi ve bu çalıőmanın poster olarak yurt dışında sunulmasında maddi destek sağlayan dolayı TUBİTAK'a teőekkür ederim.

TABLULARIN LİSTESİ

Tablo. 1 :Elektromanyetik Spektrum Bölgeleri.....	5
Tablo. 2 :Infrared Spektral Bölgeleri.....	12
Tablo. 3 : C_{2v} Nokta Grubunun Karakter Tablosu.....	29
Tablo. 4 :Kinoksalin Molekülünün Düzlem İçi Titreşimlerinin İndirgenebilen Gösterimi.....	30
Tablo. 5 :Kinoksalin Molekülünün Düzlem dışı Titreşimlerinin İndirgenebilen Gösterimi.....	31
Tablo. 6 : D_{4h} Nokta Grubunun Karakter Tablosu.....	32
Tablo. 7 : $Ni(CN)_4$ Molekülünün İndirgenebilen Gösterimi..	32
Tablo. 8 : $Ni(CN)_4$ Molekülünün İşaretlemeşi.....	34
Tablo. 9 :Naftalin, Kinoksalin ve Kinolin Moleküllerinin işaretlemelelerinin birbiriyle karşılaştırılması.....	47
Tablo.10 :Kinoksalin M-Ni-Ox komplekslerinin Temel Titreşim frekansları.....	57
Tablo.11 :Kadmium ve Nikel 'lin İkinci İyonizasyon potansiyel değerleri.....	58
Tablo.12 :M-Ni-L Kompleksinin $Ni(CN)_4$ Grubu Titreşimleri (cm^{-1}) ve Manyetik Momenti (L = Kinoksalin).....	59
Tablo.13 :Kinoksalin Molekülünün Genel Özellikleri.....	71

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil.1	Harmonik Osilatör.....	7
Şekil.2	Harmonik Salınım Yapan Bir İdeal Sistemin Potansiyel Enerji Eğrisi.....	9
Şekil.3	Gerçek Moleküllerde Potansiyel Enerji Eğrisi.....	9
Şekil.4	Katı Cisimlerin Dönme Hareketi.....	10
Şekil.5	Raman Olayının Kuantum Mekaniksel Görüşe Göre Şematik Açıklaması.....	18
Şekil.6	Fermi Rezonans Olayı.....	21
Şekil.7	İdealize Edilmiş Bir D.T.A Eğrisi.....	23
Şekil.8	Kinoksalin Molekülünün Geometrik Yapısı.....	27
Şekil.9	$Ni_2(CN)_4$ Molekülünün Geometrik Yapısı.....	31
Şekil.10	Infrared Spektrometresinin Şematik Diyagramı.....	38
Şekil.11	Nujol Yağının Infrared Spektrumu.....	40
Şekil.12	KBr 'ın Infrared Spektrumu.....	41
Şekil.13	Raman Spektrometresinin Şematik Diyagramı.....	43
Şekil.14	Serbest Kinoksalin Molekülünün Infrared Spektrumu.....	50
Şekil.15	$Cd(OX)_2Ni(CN)_4$ Kompleksinin Nujol Mull Tekniği ile Kaydedilmiş Infrared Spektrumu.....	51
Şekil.16	$Cd(OX)_2Ni(CN)_4$ Kompleksinin KBr Tekniği ile Kaydedilmiş Infrared Spektrumu.....	52
Şekil.17	$Cd(OX)_2Ni(CN)_4$ Kompleksinin Raman Spektrumu....	53
Şekil.18	$Ni(OX)_2Ni(CN)_4$ Kompleksinin Nujol Mull Tekniği ile Kaydedilmiş Infrared Spektrumu.....	54

Şekil.19 $\text{Ni}(\text{OX})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ Kompleksinin KBr Tekniği ile Kaydedilmiş Infrared Spektrumu.....	55
Şekil.20 $\text{Cd}(\text{OX})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ Kompleksinin Termal Spektrumu.....	62
Şekil.21 100°C Isıtılmış $\text{Cd}(\text{OX})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ Kompleksinin KBr Tekniği ile Kaydedilmiş Infrared Spektrumu.....	63
Şekil.22 270°C Isıtılmış $\text{Cd}(\text{OX})_2\text{Ni}_2(\text{CN})_4$ Kompleksinin KBr Tekniği ile Kaydedilmiş Infrared Spektrumu.....	64
Şekil.23 330°C Isıtılmış $\text{Cd}(\text{OX})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ Kompleksinin KBr Tekniği ile Kaydedilmiş Infrared Spektrumu.....	65
Şekil.24 $\text{Ni}(\text{OX})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ Kompleksinin Termal Spektrumu.....	68
Şekil.25 100°C Isıtılmış $\text{Ni}(\text{OX})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ Kompleksinin KBr Tekniği ile Kaydedilmiş Infrared Spektrumu.....	69
Şekil.26 285°C Isıtılmış $\text{Ni}(\text{OX})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ Kompleksinin KBr Tekniği ile Kaydedilmiş Infrared Spektrumu.....	70
Şekil.25 370°C Isıtılmış $\text{Ni}(\text{OX})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ Kompleksinin KBr Tekniği ile Kaydedilmiş Infrared Spektrumu.....	71

İÇİNDEKİLER

ÖZ.....	III
ABSTRACT.....	IV
TEŞEKKUR.....	V
TABLoların Listesi.....	VI
ŞEKİLLERİN Listesi.....	VII
İÇİNDEKİLER.....	IX
GİRİŞ.....	1

BÖLÜM .I

1.1.1. MOLEKÜLER SPEKTROSPİSİNE GİRİŞ.....	3
1.1.2. Moleküllere Ait Enerjinin İncelenmesi.....	6
1.1.3. Harmonik Osilatör Yaklaşımı.....	6
1.1.4. Dönme Hareketi.....	10
1.2.1. Infrared ve Raman Spektroskopisi.....	12
1.2.2. Raman Saçılması.....	16
1.2.3. Raman ve Infrared Spektroskopisine Genel Bakış..	19
1.3.1. Raman ve Infrared Spektrumunda Gözlenen Bandlar...	20
1.3.2. Temel Titreşim Frekansları.....	20
1.3.3. Üst-Ton Titreşim Frekansları.....	20
1.3.4. Fermi Rezonans.....	21
1.3.5. Grup Frekansları.....	22
1.3.6. İzotopik Yer Değiştirme.....	22
1.4.1. Diferansiyel Termal Analiz	23
1.4.2. D.T.A Tekniğinin Kullanım Alanları.....	23

BÖLÜM 2

2.1.1 Molekül Titreşimleri ve Mod Analizi.....	26
2.1.2 Kinoksalin Molekülü.....	27
2.1.1 Ni(CN) ₄ İyonunun Temel Titreşim ve Simetrisi..	31

BÖLÜM 3

3.1.1 Deneysel Çalışma	35
3.1.2 Örneklerin Elde Edilişi.....	35
3.1.3 Cd(Kinoksalin) ₂ Ni(CN) ₄ Kompleksinin Elde Edilişi.	36
3.1.3 Ni(Kinoksalin) ₂ Ni(CN) ₄ Kompleksinin Elde Edilişi.	36
3.2.1 Infrared Spektrumlarının Kaydedilmesi.....	37
3.2.2 Infrared Spektrofotometresi.....	37
3.3.1 Raman Spektrumlarının Kaydedilmesi.....	42
3.3.2 Raman Spektrofotometresi.....	42

BÖLÜM 4

4.1.1 Deneysel Sonuçlar ve Tartışma.....	44
4.1.2 Serbest Kinoksalin Molekülünün Titreşimleri....	44
4.1.3 M(COX) ₂ Ni(CN) ₄ Kompleksinin Temel Titreşim ve Frekans Kaymalarının İncelenmesi.....	46
4.2.1 Manyetik Duygunluk Ölçümleri.....	59
4.3.1 Yüksek Sıcaklıkdaki Değişmeler.....	60
4.4.1 Komplekslerin Kimyasal Analizi.....	67

GEENEL SONUÇLAR.....72

KAYNAKLAR.....74

ÖZGEÇMİŞ.....79

GİRİŞ

Hofmann ve K sper 1897 yılında amonyaklı $\text{Ni}(\text{CND})_2$  keltisini benzen ile  alkalayınca, $\text{Ni}(\text{CND})_2 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ formülü ile verdikleri bir  okeleđin olduğunu gösterdiler. İlk defa Hofmann tarafından yapılan $\text{Ni}(\text{CND})_2 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ klatratı, Hofmann benzen klatratı olarak bilinir. Rayner ve Powell tek kristal ile yaptıkları X-ışınları kırınım çalışmaları sonucunda bu bileşiğin yapısını  ozerek birim hücre formülünü $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{Ni}(\text{CND})_4 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_6$ olarak verirler [1,2].

Hofmann tipi klatratların genel formülü $\text{M}(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{Ni}(\text{CND})_4 \cdot 2\text{G}$ olarak verilir. Burada $\text{M}(\text{+2})$ artı iki değerlikli geçiş metalidir, G benzen, anilin gibi küçük yapılı moleküllerdir. Hofmann tipi klatratlarda $\text{Ni}(\text{CND})_4^{-2}$ anyonları, ML^{+2} kasyonları ile çevrelenerek $[\text{M}-\text{Ni}(\text{CND})_4]_{\infty}$ sonsuz tabakalar oluşturur. (NH_3) grubları bu tabakanın alt ve üstünde yer almaktadır. $\text{Ni}(\text{CND})_4^{-2}$ iyonundaki Nikel atomu düzgün karesel düzende dört siyan anyonunun karbonu ile çevrilidir. M atomları, siyan grubunun dört azotu ve ligand molekülünün iki azotu ile çevrili oktahedral düzendedir. Hofmann tipi klatratlarda NH_3 yerine başka ligandlar kullanılarak benzer yapıda pek çok yeni kompleks elde edilebilir. Bu bileşikler $\text{M}(\text{L})_2 \text{Ni}(\text{CND})_4$ genel formülü ile verilir [3-8]. Burada (M) artı iki değerlikli geçiş metalidir, L=ligand molekülüdür. Bu yapıda uzun tabakalar arasındaki boşluklara su, aseton,

dioksan gibi küçük moleküller konuk olarak girebilmektedir. Konuk molekül, ve ana örgü atomları arasında kimyasal bağ yoktur. Konuk moleküller yapıdan, vakum, ezme, ısıtma gibi işlemler sonucu çıkartılabilirler. Bu güne kadar sentez edilen bu tip bileşikler $Ni(CN)_4^{-2}$ anyonunun simetrisine göre "Hofmann tipi" (Kare düzlem) veya Hofmann Td-tipi kompleksler olarak bilinir [9-11].

Bu çalışmada, benzer yapı gösteren bileşikler üzerine bugüne kadar yapılan çalışmalarını genişletmek ve bu türe yeni bileşikler kazandırmak amacıyla, $M(Cinoksalin)_2Ni(CN)_4$ (M=Cd, Ni) kompleksleri ilk defa kimyasal yoldan elde edilmiştir. Yeni hazırlanan bu komplekslerin yapı titreşimleri infrared ve Raman spektroskopisi ile incelenmiş ve manyetik momentlerinin ölçümleri yapılmıştır. Ayrıca yapı titreşimlerinin belirli sıcaklıklar altındaki gösterdikleri değişmeler DTA (Diferansiyel Termal Analiz) tekniği ile incelenmiştir.

BÖLÜM I

1.1.1 Moleküler Spektroskopisine Giriş

Spektroskopi kısaca madde üzerine gönderilen elektromanyetik dalga ile maddenin karşılıklı etkileşmesi üzerine yapılan çalışmaları içerir.

Infrared spektroskopisi, görünür bölge ile mikrodalga bölgesi arasında yani infrared bölgedeki elektromanyetik dalganın moleküller veya kimyasal gruplar tarafından absorplanmasını inceler. Bu yöntemle, bir organik bileşiğin, yapısının aydınlatılması yanında, hidrojen bağlarının saptanması, konfigürasyon tayini ve bağ uzunlukları ile bağ açılarının saptanması da mümkündür. Yöntem, belirli dalga boylarında örnek hücresine giren ve çıkan ışınların şiddetlerinin karşılaştırılması ve dalga boylarına göre grafiğe geçirilmesine dayanır. Eğer absorpsiyon veya geçirgenlik yüzdesi frekansa karşı grafiğe geçirilirse bir "**Infrared spektrumu**" elde edilir [12].

Bir elektromanyetik radyasyon demeti madde içerisinden geçirildiği zaman, elektromanyetik dalganın frekansına ve moleküllerin yapısına bağlı olarak madde tarafından absorbe edilir veya geçmesine izin verilir. (Tablo.1)'de elektromanyetik dalga alan bölgeleri verilmiştir. Gönderilen elektromanyetik

dalga absorplandığı zaman elektromanyetik dalga ile madde arasında enerji alış-verişi olur. Ne kadar enerji kazandığı ise absorplanan radyasyonun frekansına bağlıdır.

Bu durum $E_1 \rightarrow E_2$ enerji geçişi olarak tanımlanır ve bu olayda enerji değişimi ΔE ile gösterilir.

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1-1)$$

Burada,

ΔE = Enerji değişimi

h = Planck sabiti

ν = Radyasyon frekansı

c = Işık hızı

λ = Dalgaboyu

ifade eder. Absorblanan radyasyonun moleküller üzerine etkisi ile molekülün dönü, titreşim ve elektronik spektrumu hakkında bilgi elde edilir [13].

Mor üstü görünür bölge mor üstü bölge için dalgaboyu (λ), [200-400 nm] ve görünür bölge için dalgaboyu (λ), [400-800 nm] dir. Bu bölgede molekülün elektronik enerji seviyelerindeki dış kabuktaki değişiklikleri incelenir.

Infrared bölge dalgaboyu (λ) [2,5 - 15,4 μm], veya $\bar{\nu}$ [200 - 4000 cm^{-1}]. Bu bölgede molekülün titreşimsel ve dönüsel hareketlerindeki değişiklikler ve özel titreşim frekanslarına sahip fonksiyonel grupların saptanmasını incelenir.

Mikrodalga bölge frekansı (Ƴ) [$9,5 \times 10^9$ Hz] **ESR Elektron Spin Rezonans veya Paramanyetik Rezonans Bölge**; Bu bölgede çiftlenmemiş elektrona sahip sistemlerin manyetik özelliklerindeki değişimler incelenir. Serbest radikallerin saptanması ve örneğin bir elektronun komşu protonlarla olan etkileşimi incelenebilir.

Radyo frekans bölge frekansı (Ƴ) [60 - 300 MHz] veya **NMR Nükleer Manyetik Rezonans bölge**; Bu bölgede atom çekirdeklerinin manyetik özelliklerindeki değişimi incelenir(14).

Tablo.1 Elektromanyetik Spektrum Bölgeleri(14)

<i>Bölgeler</i>	<i>Dalgaboyu(m)</i>	<i>Frekansı (Hz)</i>
Kozmik Işınlr	$10^{-14} - 10^{-11}$	$10^{22} - 10^{19}$
Gama Işınları	$10^{-11} - 10^{-9}$	$10^{19} - 10^{17}$
X-Işınları	$10^{-9} - 10^{-7}$	$10^{17} - 10^{16}$
Uzak Ultraviolet	$10^{-7} - 10^{-6}$	$10^{16} - 10^{14}$
Görünen Bölge	$10^{-6} - 10^{-5}$	$10^{14} - 10^{13}$
Infrared Bölge	$10^{-5} - 10^{-4}$	$10^{13} - 10^{12}$
Uzak Infrared	$10^{-4} - 10^{-3}$	$10^{12} - 10^{11}$
Mikrodalga	$10^{-3} - 10^{-2}$	$10^{11} - 10^{10}$
Radar	$10^{-2} - 10^0$	$10^{10} - 10^8$
Televizyon	$10^0 - 10^1$	$10^8 - 10^7$
Nükleer Manyetik Rezonans	$10^1 - 10^2$	$10^7 - 10^6$

1.1.2 Molekülere Ait Enerjinin İncelenmesi

Molekül, moleküle ait atomların çekirdek ve elektronlar arasındaki çekme ve itme kuvvetlerinin dengelendiği bir uzaklıkta bir arada tutulması ile oluşur. Başka bir deyişle moleküller, iki ya da daha fazla atomun iyonik, kovalent, Van-der Waals yada metalik bağlardan biri ile birbirine bağlanması ile oluşurlar. Molekül üzerine bir elektromanyetik dalga gönderildiğinde molekül, elektromanyetik alan etkisinde kalarak Bohr kuramına göre,

$$\Delta E = h\nu \quad (1-2)$$

enerjisini soğurabilir veya salabilir. Burada,

$\Delta E = E_s - E_1$ molekülün iki kuantize durumu arasındaki enerji farkı,

h = Planck sabiti,

ν = Elektromanyetik dalganın frekansıdır.

Bu olay atomların elektronik uyarılma enerjisi olarak da bilinir ve moleküller için de aynıdır [15]. Ancak moleküllerde elektronik uyarılma enerjileri yanında titreşim ve dönme enerjileri de vardır. Bir molekülün enerjisi,

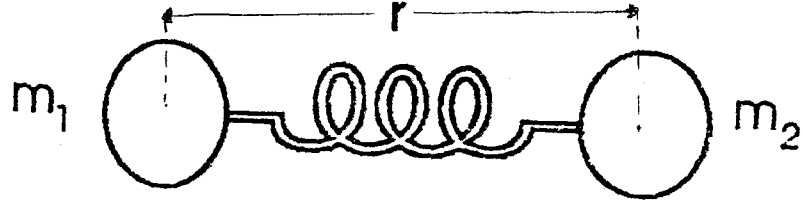
$$E = E_{\text{Elektronik}} + E_{\text{Titreşim}} + E_{\text{Dönü}} \quad (1-3)$$

şeklinde tanımlanabilir. Bu enerjilerin tümü kuantumludur [10].

1.1.3 Harmonik Osilatör Yaklaşımı

Infrared radyasyon absorplanması sonucu oluşan, titreşim

hareketi basit iki atomlu bir bileşik üzerinde açıklanabilir. (Şekil.1)'deki gibi molekül bir yayla tutturulmuş iki atom (kütle) olarak düşümlenebilir.



Şekil.1 Harmonik Osilatör

Yayla birbirine tutturulmuş iki kütleye dışardan bir kuvvet uygulanarak kütleleri denge konumundan uzaklaştırırsak aradaki uzaklık $\Delta \vec{r}$ kadar değişecektir. Hooke kanununa göre sistem bu değişikliğe ters yönde etkiyen bir \vec{F} kuvvetiyle karşı koyacak ve salınıma geçecektir[16].

$$\vec{F} = k \cdot \Delta \vec{r} \quad (1-4)$$

Burada

k = Yay sabiti

$\Delta \vec{r}$ = Denge konumundan uzaklaşma ölçüsü

Newtonun ikinci yasasından faydalanarak,

$$\vec{F} = m\vec{a} = -k\vec{x} \quad (1-5)$$

ifadesinde $\omega^2 = k/m$ olarak elde edilir. Burada m yerine μ kullanılırsa $\omega = (k/\mu)^{1/2}$ olur.

μ = İndirgenmiş kütle

ω = Açısal frekansdır.

iki enerji seviyesi arasındaki fark,

$$\Delta E = \hbar \omega = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (1-6)$$

eşitliği ile verilir. Burada, μ

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (1-7)$$

olur. Bu enerji farkına karşılık gelecek ışımının dalga sayısı,

$$\Delta E = h c \bar{\nu} \quad (1-8)$$

eşitliğinden çıkartılabilir.

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (1-9)$$

Bu bağıntı bağ gerilme frekanslarının spektrumda nerede çıkması gerektiğini teorik olarak veren bir ifadedir [16].

Moleküllerde titreşim hareketi temelde basit harmonik harekettir. Basit harmonik titreşimcinin enerji formülü,

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu \quad v = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (1-10)$$

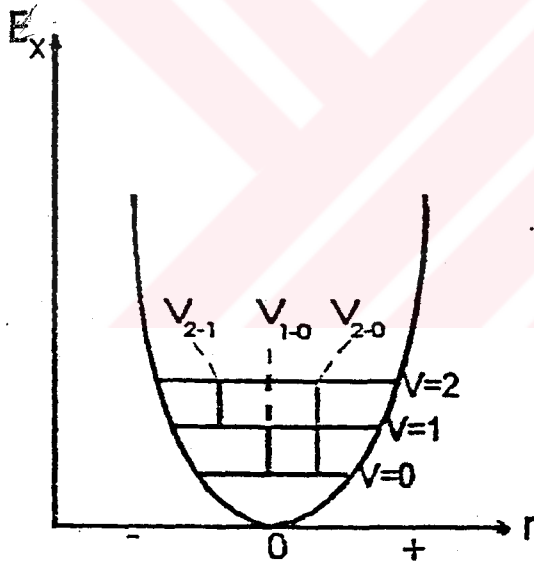
Burada,

v = Titreşim kuantum sayısı

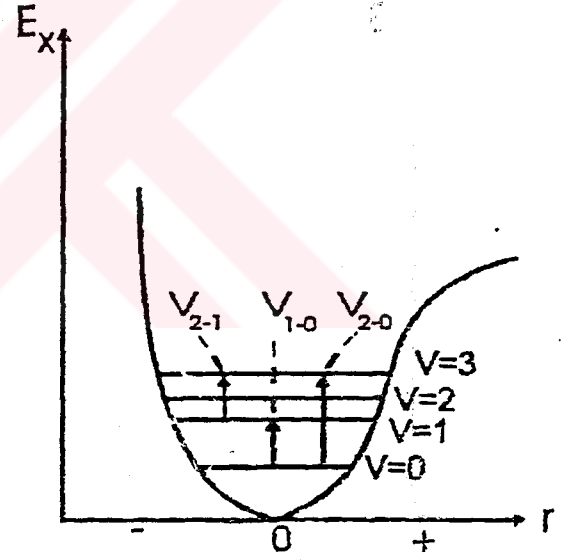
ν = Titreşim frekansı

h = Planck sabiti

Harmonik salınım hareketi yapan bir sistemde potansiyel enerji değişimi uzaklığa bağlı olarak (Şekil.2)'de verilmiştir. Anharmonik titreşim hareketi yapan gerçek bir sistemde ise potansiyel enerji değişimi uzaklığa bağlı olarak (Şekil.3)'de verilmiştir[15,17].



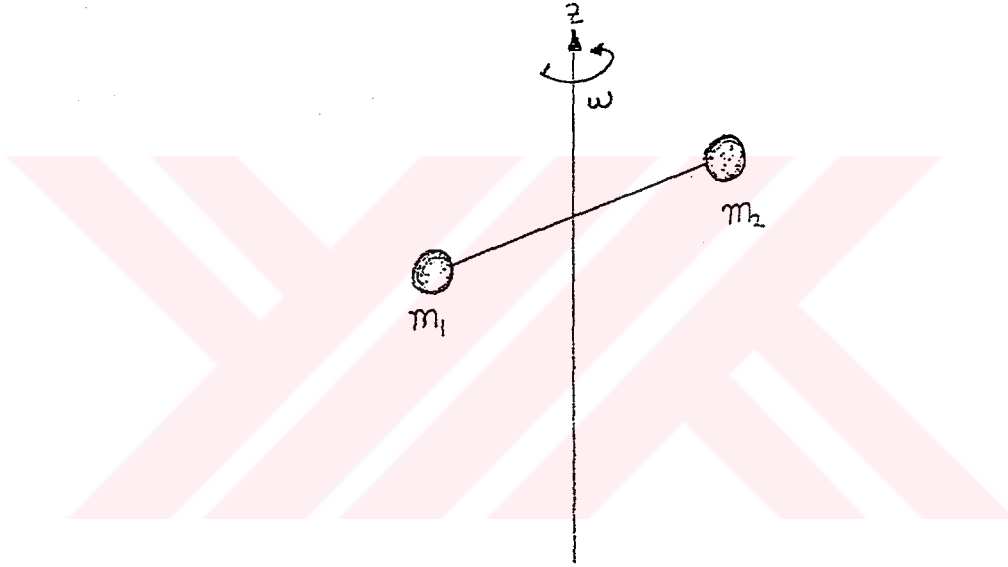
Şekil.2 Harmonik Salınım Yapan Bir İdeal Sistemin Potansiyel Enerji Eğrisi.



Şekil.3 Gerçek Moleküllerde Potansiyel Enerji Eğrisi (Morse Eğrisi)

1.1.4 Dönme Hareketi

İki atomlu katı dönücü modelinde, molekül içinde atomlar birbirine katı bir çubukla **Şekil.4**'deki gibi bağlı kabul edilir. Dönme hareketi sırasında sistemin kütle merkezi (KMD) etrafında ortak bir açısal hızla (ω) döndüğü kabul edilirse,



Şekil.4 Katı Cisimlerin Dönme Hareketi

Buna göre sistemin kinetik enerjisi,

$$E_k = \frac{1}{2} m_1 v_1^2 + \frac{1}{2} m_2 v_2^2 \quad (1-11)$$

ile verilir. Burada, $v_1 = \omega \cdot r_1$ ve $v_2 = \omega \cdot r_2$ olacağından (1-11) ifadesi yeniden düzenlenecek olursa,

$$E_k = \frac{1}{2} m_1 r_1^2 \omega^2 + \frac{1}{2} m_2 r_2^2 \omega^2 \quad (1-12)$$

eşitliği elde edilir. Sistemin eylemsizlik momenti ise,

$$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 \quad (1-13)$$

alınarak (1-13) denklemi, (1-12) ifadesinde yerine yazılarak sistemin dönme enerjisi,

$$E_{\text{dönü}} = \frac{1}{2} I \omega^2 \quad (1-14)$$

olur.

$$E_{\text{dönü}} = \frac{1}{2} I \omega^2 = \frac{(I\omega)^2}{2I} = \frac{L^2}{2I} \quad (1-15)$$

olarak da yazılabilir. Kuantum mekanik teoride,

L= Yörüngesel açısal momentum,

J= Dönme açısal momentum kuantum sayısı

olmak üzere,

$$L = \hbar J(J+1) \quad (J = 0,1,2,3,\dots) \quad (1-16)$$

ile verilir. Bu nedenle,

$$E_{\text{dönü}} = J(J+1) \frac{\hbar^2}{2I} \quad (1-17)$$

olur. Moleküllerde elektronik uyarma, titreşim ve dönme enerjileri kuantumludur. Serbest bir molekülün toplam enerjisi Born Oppenheimer yaklaşımına göre,

$$E_{\text{top}} = E_{\text{elek}} + E_{\text{tit}} + E_{\text{dönü}} \quad (1-18)$$

ile verilir. Bu durumda molekülün elektronik spektrumu üzerine binmiş titreşim ve dönme hareketi de gözlenir. Bu ayırım elektronun hızının çekirdeğin hızı ve moleküler dönü hızlarının farklı mertebelerde olması ile açıklanır [18]. Bu ayırım,

$$\Delta E_{\text{elek}} \cong \Delta E_{\text{tit}} \cdot 10^3 \cong \Delta E_{\text{dönü}} \cdot 10^6 \quad (1-19)$$

şeklinde verilebilir [19].

1.2.1 Infrared ve Raman Spektroskopisi

Infrared Spektroskopisi, Bölüm I.1.1 de açıklandığı gibi görünür bölge ile mikrodalga bölgesi arasında, yani infrared bölgesinde elektromanyetik dalganın moleküller tarafından absorplanması üzerine dayanan bir spektroskopi dalıdır. Homonükleer N_2, O_2, Cl_2 gibi moleküller hariç birçok molekül infrared ışınlarını absorplar ve infrared spektrumu verirler [20].

Infrared ışık absorpsiyonu bir molekülün titreşim ve dönü enerji düzeylerinde değişiklikler meydana getirir. Genel olarak infrared bölge (Tablo.2)'de verildiği gibi üç bölgeye ayrılır

Tablo.2 Infrared Spektral Bölgeleri [15]

Bölge	Dalga Boyu(λ) aralığı(μm)	Dalga sayısı($\bar{\nu}$) aralığı(cm^{-1})	Frekansı(ν) aralığı(Hz)
Yakın	0,78-2,5	12800-4000	$3,8 \times 10^{14}$ - $1,2 \times 10^{14}$
Orta	2,5-50	4000-200	$1,2 \times 10^{14}$ - $6,0 \times 10^{12}$
Uzak	50-1000	200-10	$6,0 \times 10^{12}$ - $3,0 \times 10^{13}$

Infrared soğurma olayı, klasik elektrodinamiğe ve kuantum mekaniksel fiziğe göre iki farklı açıdan incelenebilir.

Bir molekül üzerine ν frekanslı elektromanyetik dalga gönderildiği zaman, elektromanyetik dalganın elektrik alan vektörü molekülün, elektronlarına ve çekirdeklerine etki ederek molekülü deformasyona uğratar. Bu nedenle başlangıçta bir dipol momentine sahip olmayan bir molekül, elektriksel alan etkisi

ile (+) ve (-) yük merkezlerine sahip olur. Bu olay molekülde bir dipol moment oluşturur. Başlangıçta molekül bir dipol momente sahip ise bu dipol momentini indüklenir. Indüklenen dipol moment (μ) elektromanyetik dalganın elektrik alanı ile orantılıdır.

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E} \quad (1-20)$$

Burada,

$\vec{\mu}$ = Elektriksel dipol moment

α = Kutuplanma yatkınlığı

\vec{E} = Elektrik alan

($\vec{\mu}$); elektriksel dipol momentini bir vektördür. Molekül, üzerine gelen ν frekanslı bir radyasyonu soğurduğunda, molekülün $\vec{\mu}$ elektriksel dipol moment bileşenlerinden en az biri bu frekansta titreşecektir. Böylece elektromanyetik dalga ile molekülün dipol momentini etkileşerek, molekül ve elektromanyetik dalga arasında enerji alış-verişi olur. Bu etkileşmeden oluşan enerji infrared bölgede gözlenir.

Basit harmonik yaklaşıma göre dipol momentinin titreşim genliği bütün Q titreşim modlarının bir fonksiyonudur. Molekülün denge konumu civarında $\vec{\mu}$ dipol momentinin Taylor serisine açılımı,

$$\mu(r) = \mu_0 + \left[\frac{\partial \mu}{\partial r} \right]_0 Q + \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 \mu}{\partial r^2} \right]_0 Q^2 + \dots \quad (1-21)$$

Burada,

μ_0 = Daimi elektriksel dipol momentini

$Q = r - r_0$ denge konumundan uzaklaşma ölçüsü

Sonuç olarak bir titreşimin infrared aktif olabilmesi yani infrared bölgede gözlenebilmesi için, titreşim sırasında molekülün değişen bir dipol momenti olması şarttır.

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial r} \right) \neq 0 \quad (i = x, y, z) \quad (1-22)$$

Bu da infrared aktiflik şartıdır [21].

Elektromanyetik dalganın maddeyi oluşturan atomlarla etkileşmesi, molekülün değişik enerji düzeyleri arasında geçişlere sebep olur. Bu geçişler, gelen elektromanyetik dalganın enerjisine bağlı olarak değişir [19]. ψ_n^* ve ψ_m ile temsil edilen dalga fonksiyonları ile belirtilen iki titreşim enerji düzeyi arasında geçiş olabilmesi için, radyasyonun soğurma şiddetini gösteren $\mu_{n,m}$ elektriksel geçiş dipol momentinin bileşenlerinden en az birinin sıfırdan farklı olması gerekir.

$$\mu_{n,m} = \int \psi_n^* \mu \psi_m d\tau \neq 0 \quad (1-23)$$

Burada,

$\mu_{n,m}$ = Elektriksel geçiş dipol momentini.

ψ_n^* = n seviyesinin dalga fonksiyonu

ψ_m = m seviyesinin dalga fonksiyonu

$d\tau$ = Uzayın hacim elemanı

$$[\mu_x]_{nm} = \int \Psi_n^* \mu_x \Psi_m \cdot d\tau \quad (1-24)$$

$$[\mu_y]_{nm} = \int \Psi_n^* \mu_y \Psi_m \cdot d\tau \quad (1-25)$$

$$[\mu_z]_{nm} = \int \Psi_n^* \mu_z \Psi_m \cdot d\tau \quad (1-26)$$

Denklem (1-21), (1-23) de yerine konarak

$$\mu = \mu_0 \int \Psi_n^* \Psi_m \cdot d\tau + \left(\frac{\partial \mu}{\partial r} \right)_0 \int \Psi_n^* Q \Psi_m \cdot d\tau + \dots \quad (1-27)$$

Birinci terimdeki Ψ_n^* ve Ψ_m dalga fonksiyonları ortogonal fonksiyonlar olduğu için

$$\int \Psi_n^* \Psi_m \cdot d\tau = 0 \quad (1-28)$$

dolayısıyla birinci terim sıfır olur.

$$\mu_{n,m} = \sum_{k=1}^{3n-6} \left(\frac{\partial \mu}{\partial Q} \right)_0 \int \Psi_n^* Q_k \Psi_m \cdot d\tau \quad (1-29)$$

(1-29) denkleminde $\mu_{n,m} \neq 0$ olması durumunda geçiş vardır. Geçiş olasılığı da $(\mu_{n,m})^2$ ile orantılıdır [10,21,22].

1.2.2 Raman Saçılması

Tek renkli (monokromatik) ışık, molekül üzerine gönderildiği zaman ışığın bir kısmı ortamdaki moleküller tarafından saçılır. Raman spektroskopisinde, molekül tarafından saçılan ışık incelenir. Saçılma olayında iki sistem (molekül ve ışık) arasında enerji alış-verişi olması gerekir. Bu olay sırasında molekülün titreşim ve dönü enerji düzeyleri değişir. Raman spektrumu da saçılan ışığın dedekte edilmesi sonucu elde edilir ve bu spektrum elde edilirken numunenin, soğurma yapmaması istenir. Gelen ışığın elektriksel alan vektörü ile molekülün dipol momentinin ($\vec{\mu}$) etkileşmesi incelenir. $\vec{\mu}$ ile \vec{E} arasındaki ilişki, $\vec{\mu} = \alpha \vec{E}$ şeklinde denklem (1-20) verilmişti. Denklem (1-20)'daki \vec{E} ve $\vec{\mu}$ vektörel niceliklerdir. Ancak α basit bir skaler gibi davranmaz. Denklem (1-20) yeniden ifade edilirse,

$$\mu_x = \alpha_{xx} \cdot E_x + \alpha_{xy} \cdot E_y + \alpha_{xz} \cdot E_z \quad (1-30)$$

$$\mu_y = \alpha_{yx} \cdot E_x + \alpha_{yy} \cdot E_y + \alpha_{yz} \cdot E_z \quad (1-31)$$

$$\mu_z = \alpha_{zx} \cdot E_x + \alpha_{zy} \cdot E_y + \alpha_{zz} \cdot E_z \quad (1-32)$$

μ 'nün üç bileşeninin her biri E 'nin üç bileşeninin etkisi altındadır. α kutuplanabilme yatkınlığı dokuz tane bileşene karşılık gelmektedir. Bu ise α 'nın bir tensör olduğunu gösterir. Bu durum matris formunda gösterilirse,

$$\begin{bmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix} \quad (1-33)$$

Molekülün titreşimi (veya dönmesi) ile kutuplanma yatkınlığı değişiyorsa $\vec{\mu}$ dipolü, hem elektrik alanın değişimi, hem de α katsayısının değişimi nedeni ile değişecektir. Kutuplanma yatkınlığının denge konumu civarında Taylor serisine açılımı,

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial Q^2} \right)_0 Q^2 + \dots \quad (1-34)$$

ile verilir. Burada,

α_0 = Molekülün denge konumundaki kutuplanabilme yatkınlığı
 $Q = r - r_0$ denge konumundan uzaklaşma ölçüsü

Denklem (1-34), (1-29)'da yerine yazılırsa,

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E} = \alpha_0 \vec{E} + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q \vec{E} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial Q^2} \right)_0 Q^2 \vec{E} + \dots \quad (1-35)$$

elde edilir. Burada,

$$E = E_0 \cdot \sin(2\pi \nu t) \quad (1-36)$$

$$Q = Q_0 \cdot \sin(2\pi \nu_{tit} \cdot t) \quad (1-37)$$

E = Elektrik alan

Q = Titreşim koordinatı

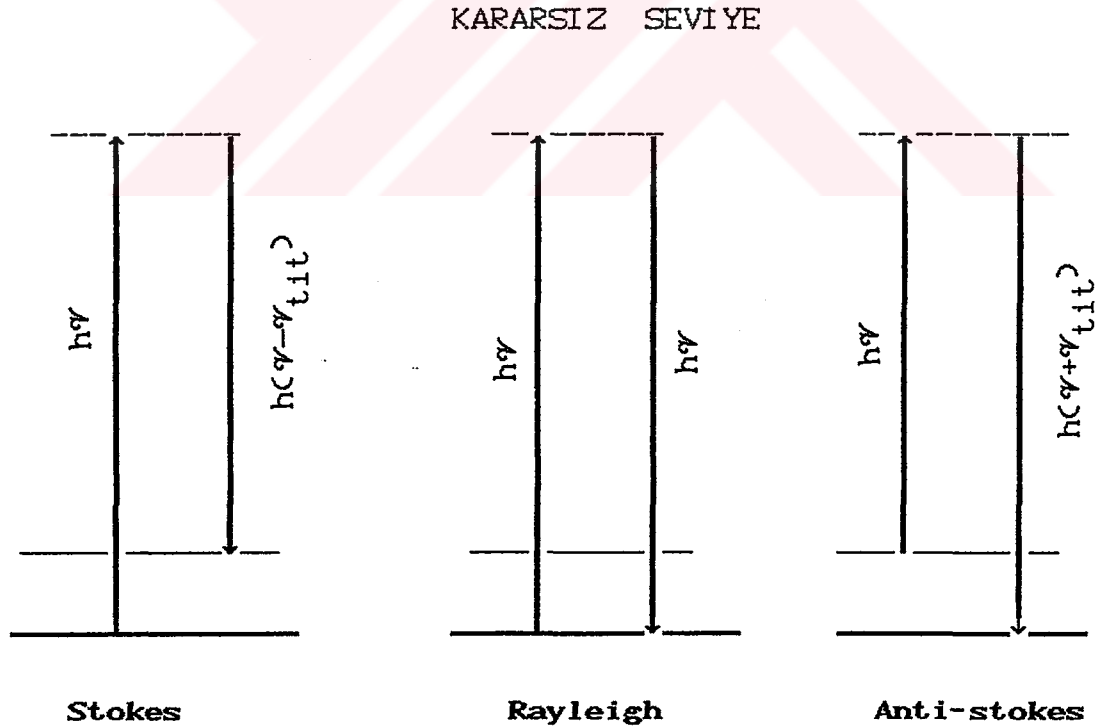
olarak alınıp (1-35) denkleminde ilk iki terim yerine yazılacak olursa,

$$\mu = \left[\alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q_0 \sin(2\pi \nu_{tit} \cdot t) \right] \cdot E_0 \sin(2\pi \nu t) \quad (1-38)$$

Trigonometrik özdeşlikler (1-38) denkleminde kullanıldığında,

$$\mu = \alpha_0 E_0 \sin(2\pi \nu t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 E_0 \cdot Q_0 \left[\left[\cos 2\pi(\nu - \nu_{tit})t - \cos 2\pi(\nu + \nu_{tit})t \right] \right] \quad (1-39)$$

(1-39) denkleminde ilk terim örnek tarafından saçılan ν frekanslı ışığa Rayleigh saçılmasını gösterir. Örnek tarafından $(\nu \mp \nu_{tit})$ frekansları ile saçılma ise Raman saçılma olarak bilinir [21,24-27]. Raman olayının kuantum mekaniksel açıklaması şematik olarak (Şekil.5)'de verilmiştir.



Şekil.5 Raman Olayının Kuantum Mekaniksel Görüşüne Göre Şematik Açıklaması [10]

$$\mu_{nm} = \int \Psi_n^* \alpha \Psi_m d\tau \quad (1-41)$$

$\mu_{n,m}$ = Elektriksel geçiş dipol momenti.

Ψ_n^* = n seviyesinin dalga fonksiyonu

Ψ_m = m seviyesinin dalga fonksiyonu

α = Kutuplanma yatkınlığı

$d\tau$ = Uzayın hacim elemanı

Bir titreşimin Raman'da gözlenebilmesi için $\mu_{nm} \neq 0$ olması gerekir. Oda sıcaklığında taban titreşim enerji seviyesindeki moleköl sayısı birinci uyarılmış titreşim enerji seviyesindeki moleköl sayısından daha fazladır (Boltzmann Dağılımı). Bu nedenle Stokes saçılması, anti-Stokes saçılmasından daha şiddetli gözlenir [21].

1.2.3 Infrared ve Raman Spektroskopisine Genel Bakış.

Raman spektroskopisinde, moleköl üzerine gönderilen tek renkli monokromatik ışığın moleköl tarafından saçılması incelenir. Infrared spektroskopisinde ise infrared bölgede elektromanyetik dalganın moleköl tarafından soğrulması incelenir. Raman ve infrared spektrumundan bir maddenin titreşim frekansları hakkında bilgi elde edilir. Infrared ve Raman spektroskopilerinde aktiflik şartları birbirinden farklı olduğundan, molekölün simetrisine bağılı olarak infrared de gözlenmeyen bir titreşim frekansı Raman da gözlenebilir. Bunun terside mümkündür, bazı titreşim frekansları her ikisinde de aktif veya inaktif olabilir [10,21].

Özellikle molekül terslenme merkezine sahipse infrared aktif titreşimler Raman inaktif, infrared inaktif titreşimler ise Raman aktiftir. Buna karşılıklı dışarlama kuralı denir. Infrared ve Raman aktiflik şartları birbirinden farklı olduğundan bu iki spektroskopi birbirinin tamamlayıcısıdır [28].

1.3.1 Infrared ve Raman Spektrumunda Gözlenen Bandlar.

- Temel titreşim frekansları
- Ust-ton titreşim frekansları
- Fermi rezonans

1.3.2 Temel Titreşim Frekansları

Bir molekülün infrared spektrumunda en şiddetli bandlar en fazla geçiş olasılığına sahip taban titreşim seviyesinden birinci titreşim seviyesine olan $V(O \rightarrow 1)$ geçişine karşılık gelir. Bunun nedeni Boltzmann olasılık dağılımına göre moleküllerin oda sıcaklığında taban titreşim enerji düzeyinde bulunmasıdır. Bu nedenle $V(O \rightarrow 1)$ geçiş olasılığı en fazla olan geçiştir. Bu geçişlerin oluşturduğu frekanslara temel titreşim frekansları denir [25].

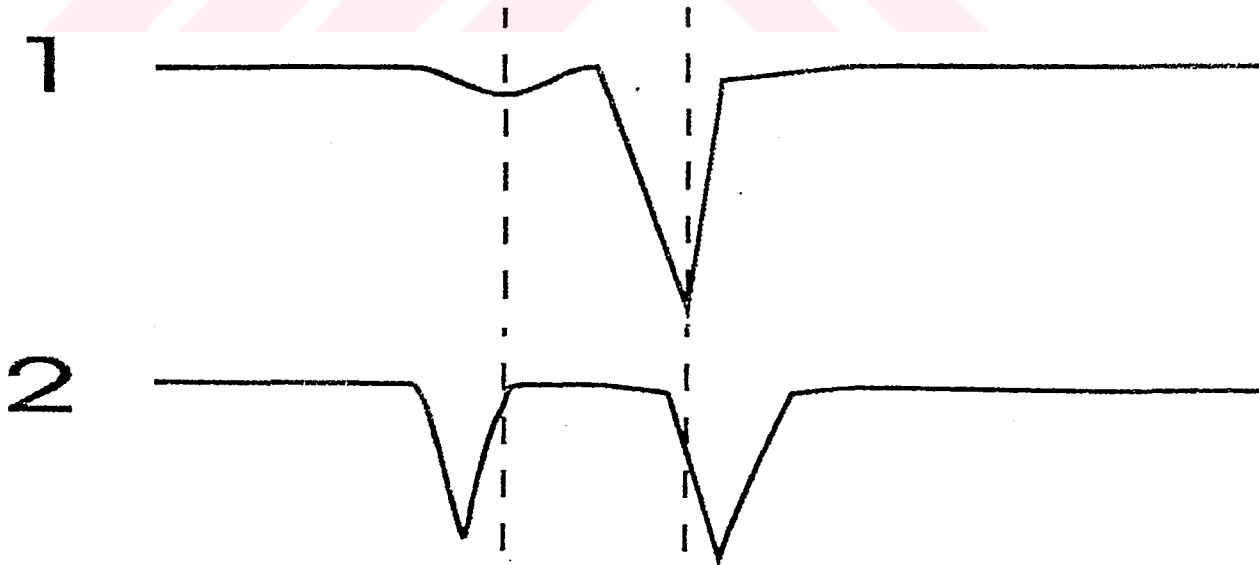
1.3.3 Ust-ton Titreşim Frekansları

Molekülün gerçek yapısının anharmonik yapıda olması nedeniyle $V(O \rightarrow 2)$ ve $V(O \rightarrow 3)$ geçişleri de gözlenebilir. Bu geçişlerin şiddeti temel bandların şiddeti ile karşılaştırıldığında oldukça zayıftır. İki veya daha fazla temel titreşim frekansının toplamı veya farkı olarak ortaya çıkan frekanslar da birleşim veya fark bandlarını oluşturur [10].

1.3.4 Fermi Rezonans

Aynı simetri türünde olan bir temel titreşim ile bir üst-ton veya birleşim frekansı birbirine çok yakın frekanslara sahip olabilir. Bu titreşimlerin etkileşmesi sonucu spektrumda bir şiddetli temel frekans bandı ve bir zayıf üst-ton (veya birleşim) bandı gözlenmesi yerine, gerçek yerlerinden sapmış iki şiddetli band gözlenebilir. Kuantum mekaniğine göre enerji seviyeleri yakın (yaklaşık aynı frekansta) iki titreşim birbirleriyle etkileşerek biri daha düşük, diğeri daha yüksek frekansta iki yeni ve şiddetli band oluştururlar. Bu etkileşme olayı (Şekil.6) da verilmiştir ve ilk defa Fermi tarafından karbon monoksit molekülünün frekanslarının incelenmesi sırasında gözleendiğinden "Fermi Rezonansı" adı verilmiştir [19].

Bir bandın Fermi rezonansından kaynaklandığını anlamak için spektrumu farklı çözücülerde almak veya numunenin frekans ayarını değiştirmek gerekir. Her iki durumda da rezonans şartı ortadan kaldırmak amaçlanmıştır.



Şekil.6 Fermi Rezonans Olayı

1) Fermi rezonans olmadığı durum 2) Fermi rezonans olduğu durum

1.3.5 Grup Frekansları

Normal titreşimde molekülün bütün atomlarının aynı frekansta hareket ettikleri düşünülür. Deneysel veriler, $-NH_2$, $-C=N-$, $C-N$, $C=O$ gibi bazı grupların, infrared veya Raman spektrumlarında molekül grubu çevreye bağlı olmaksızın yaklaşık aynı frekansta soğurma gösterebilirler. Bu gruplar molekülün geri kalan kısmından bağımsız olarak hareket edebilirler[29].

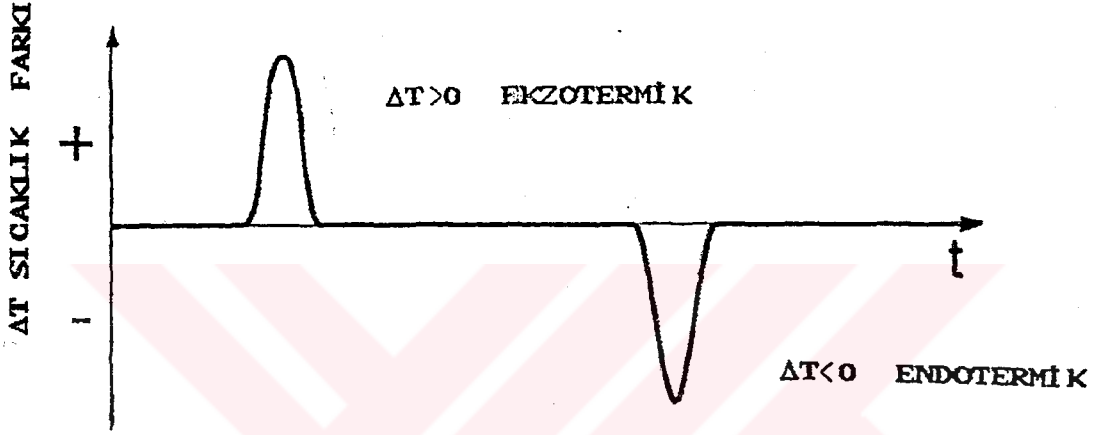
1.3.6 İzotopik Yer Değiştirme

Spektrum analizinde bir atomun izotopu ile yer değiştirmesi ile önemli bilgiler elde edilir. Molekül içindeki atomlardan birinin izotopu ile yer değiştirmesi sonucu molekülün şekli ve potansiyel enerjisi önemli bir değişiklik göstermez. Buna karşın, molekülün titreşim frekansı kütleye bağlı olduğu için frekansta belirli ölçüde bir kayma ortaya çıkacaktır. Örneğin, Hidrojen atomu, döteryum ile yer değiştirdiğinde kütle iki kat değişir. Bu yüzden frekansta önemli bir kayma gözlenir. Sadece Hidrojen atomlarını kapsayan titreşim frekansı $1/\sqrt{2}$ faktörü kadar değişecektir[30].

1.4.1 Diferansiyel Termal Analiz.

Örnek sıcaklığı ile referans madde sıcaklığı arasındaki sıcaklık farkının (ΔT), zamanla veya sıcaklıkla değişimini inceleyen bir tekniktir. Ölçümler, kontrollü ısı programını gerektirir.

1.4.2 D.T.A Tekniğinin Kullanım Alanları.

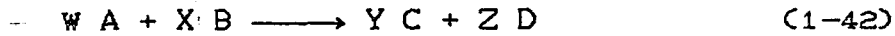


Şekil.7 İdealize Edilmiş Bir DTA Eğrisi

(Şekil.7)'de verildiği gibi bir sistemin DTA eğrileri yukarıya doğru maksimumlu (ekzotermik) pikler ve aşağıya doğru minimumlu (endotermik) piklerden oluşur. DTA çalışmalarında, bu piklerin nitel ve nicel analizleri yapılarak örneğe ait özel bilgiler elde edilebilir. Bu çalışmaların bazıları aşağıda verilmiştir.

- Termal sabitlerin tayini
- Faz değişimleri
- Kinetik çalışmalar
- Maddenin karakterizasyonu
- Termal bozulma
- Kalite kontrol

Kısaca DTA tekniğinde, kendiliğinden ard arda meydana gelen kimyasal reaksiyonlar sonucundaki sıcaklık değişimleri incelenir. Elde edilen bir DTA eğrisinde $\Delta T > 0$ olayları ekzotermik, $\Delta T < 0$ olayları endotermik olaylar olarak kabul edilir. Bunun nedeni, ekzotermik olaylarda örnek sıcaklığı, referans sıcaklığından daha büyüktür. Endotermik olaylarda ise, numunenin sıcaklığı referans sıcaklığından daha küçüktür [31].



şeklinde gösterilen bir kimyasal reaksiyon incelendiğinde sistemin eşitliğine Gibbs-Helmholtz eşitliği denir. Basitçe, sistemin serbest enerji değişimi

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (1-43)$$

ile ifade edilir. Burada,

ΔG = Sistemin serbest enerji değişimi

ΔH = Sistemin entalpi değişimi

ΔS = Sistemin entropi değişimi

T = Sıcaklık

Kimyasal reaksiyonun gerçekleşmesi için sağ taraftaki ürünlerin serbest enerjileri toplamı, sol taraftakilerin serbest enerji toplamından az ise, serbest enerji değişimi ΔG negatif ($\Delta G < 0$) olur. Bu durumda reaksiyon kendiliğinden ok yönünde ilerler. $\Delta G > 0$ ise reaksiyon kendiliğinden ilerlemez ve reaksiyonun oluşması için dışarıdan etki gerekir. $\Delta G = 0$ durumunda ise sistem dengededir.

Örneğin entalpi değişimi ΔH ile ifade edilir. Bu nedenle ekzotermik ve endotermik değişimler entalpi değişmesine sebep olur. Sabit basınçta entalpi değişmesi, termal analizde reaksiyon ısısına karşılık gelir. ($\Delta H < 0$) durumunda yani ΔH negatif değer almış ise sistem çevreye ısı veriyor demektir. Bunun nedeni son entalpi değerinin başlangıç entalpi değerinden daha az olmasıdır. Bu durum endotermik reaksiyona karşılık gelir. Bunun tersi durum, yani ($\Delta H > 0$) ekzotermik reaksiyona karşılık gelir [32].



BÖLÜM 2

2.1.1 Molekül Titreşimleri ve Mod Analizi

Hidrojen atomu gibi basit yapıları atomların Schrödinger denklemi ile analitik çözümü yapılarak enerjisi ve dalga fonksiyonları tam olarak elde edilebilir. Çok atomlu (kompleks) yapılarının Schrödinger denklemi ile analitik çözümleri mümkün değildir. Bu yapıların çözümleri için çeşitli yaklaşım metotları vardır. Bu yaklaşım metodlarından biride **Grup teorisi**'dir. Bu teoride, spektroskopik verilerden, simetri fonksiyonlarından ve özel matematiksel terimlerden faydalanarak kimyasal sistemin yapısı için tahminlerde bulunulur.

Bir molekülün temel titreşim kiplerinin simetri türlerine dağılımı, grup teorisi yardımı ile karakter tablolarından bulunabilir. Bunun için indirgeme formülünden yararlanılır. Molekül atomlarının uzaydaki dizilişi molekülün simetrisi olarak tanımlanır. Simetri işlemleri (terslenme, yansıma, döndü, vs gibi) simetri elemanları moleküle uygulandığında molekülün simetrisi değişmez. Molekülün bu simetri işlemleri bir grup oluşturur ve bu grubada nokta grubu denir [33]. Herhangi bir simetri türündeki titreşim modu sayısı,

$$a_i = \frac{1}{h} \sum_S M_S X_i(R) X(R) \quad (2-1)$$

eşitliğinden bulunur.

Burada;

a_i = i simetri türündeki normal koordinat sayısı

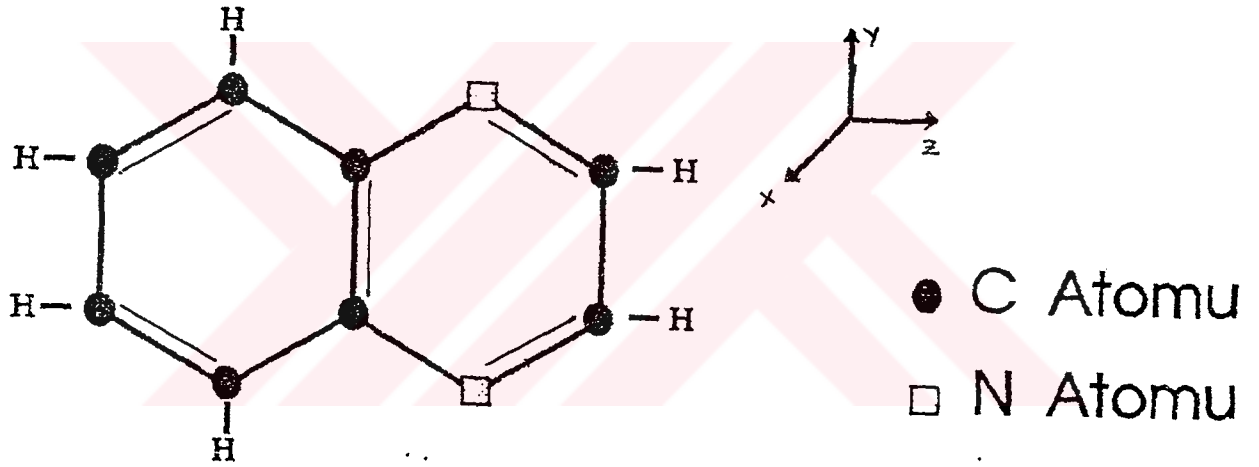
h = Grubun derecesi

M_S = Bir sınıftaki simetri işlem sayısı

$X_i(R)$ = i . simetri türündeki indirgenemeyen gösterim

$X(R)$ = İndirgenebilen gösterimdir.

2.1.2 Kinoksalin Molekülü.



Şekil.8 Kinoksalin Molekülünün Geometrik Yapısı

Serbest kinoksalin molekülü ($C_8H_6N_2$) (Şekil.8)'de verildiği gibi 16 atomlu olup, düzlemsel yapıya sahiptir. Lineer olmayan bir molekül olduğundan $3N-6=42$ tane serbest titreşim modu vardır. Kinoksalin simetri elemanları $\langle E, C_2(z), \Gamma_V(xz), \Gamma_V(yz) \rangle$ olduğu için bu molekül C_{2v} nokta grubundadır [34]. Bu nokta grubunun karakter tablosu ise (Tablo.3)'de verilmiştir [33].

Kinoksalin molekülünün, (2-1) bağıntısından faydalanarak simetri titreşim kiplerinin, hesaplanan simetri türlerine dağılımı aşağıda verilmiştir.

$$n_{A_1} = \frac{1}{4} (1 \cdot 1 \cdot 48 + 1 \cdot 1 \cdot 0 + 1 \cdot 1 \cdot 16 + 1 \cdot 1 \cdot 0) = \frac{64}{4} = 16A_1$$

$$n_{A_2} = 8A_2$$

$$n_{B_1} = 16B_1$$

$$n_{B_2} = 8B_2$$

$$\tau_{3n} = 16A_1 + 8A_2 + 16B_1 + 8B_2$$

Tablo.3 C_{2v} Nokta Grubunun Karakter Tablosu

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

(Tablo.3)'den faydalanarak τ_{3n} ifadesinden $(A_1 + A_2 + 2B_1 + 2B_2)$ çıkarıldığında toplam titreşim T_{tit} elde edilir. Bu işlemde A_1 simetri türündeki tek öteleme hareketinin T_z , toplam titreşim kip sayısından çıkarılarak kinoksalin molekülünün A_1 simetrisinde 15 normal titreşim kipinin olduğu belirlenir. Bu işlemler diğer simetri türlerine de uygulanarak serbest kinoksalinin titreşim kiplerinin $15A_1, 7A_2, 14B_1$ ve $8B_2$ şeklinde simetri türlerine dağıldığı gösterilebilir [35].

$$T_{\text{tit}} = 15A_1 + 7A_2 + 14B_1 + 6B_2$$

Kinoksalin molekülünün 42 temel titreşim kipinden, $2N-3=29$ tanesi düzlem içi, $N-3=13$ tanesi düzlem dışına ait titreşim kipidir. Düzlem içi titreşimlerin indirgenebilen gösterimi **(Tablo.4)**'de, düzlem dışı titreşimlerin indirgenebilen gösterimi **(Tablo.5)**'de verilmiştir. Bu düzlem içi titreşim kiplerinin, simetri türlerine $15A_1$, $14B_1$ şeklinde dağıldığı ve düzlem dışı titreşim kiplerinin ise $7A_2$, $6B_2$ şeklinde simetri türlerine dağıldığı gösterilmiştir. Serbest kinoksalin molekülünün A_1 , B_1 ve B_2 simetri türleri hem infrared aktif hem de Raman aktiftir. A_2 titreşimleri ise Raman aktif olan titreşimlerdir.

Tablo.4 Kinoksalin Molekülünün Düzlem İçi Titreşimlerinin İndirgenebilen Gösterimi

C_{2v}	E	$C_2(z)$	$\Gamma_v(xz)$	$\Gamma_v(yz)$	
$\tau_v(C-C)$	7	3	7	3	$5A_1 + 2B_1$ (d.i)
$\tau_v(C-N)$	4	0	4	0	$2A_1 + 2B_1$ (d.i)
$\tau_v(C-H)$	6	0	6	0	$3A_1 + 3B_1$ (d.i)
$\tau_\delta(C\hat{C}H)$	10	0	10	0	$5A_1 + 5B_1$ (d.i)
$\tau_\delta(N\hat{C}H)$	7	3	7	3	$A_1 + B_1$ (d.i)
$\tau_\delta(C\hat{C}C)$	4	0	4	0	$3A_1 + 3B_1$ (d.i)
$\tau_\delta(C\hat{N}C)$	6	0	6	0	$A_1 + B_1$ (d.i)
$\tau_\delta(C\hat{C}N)$	4	0	4	0	$2A_1 + 2B_1$ (d.i)

Tablo.5 Kinoksalin Molekülünün Düzlem Dışı Titreşimlerinin İndirgenebilen Gösterimi

C_{2v}	E	$C_2(z)$	$\tau_v(xz)$	$\tau_v(yz)$	
$\tau(C-\hat{C}-C)$	8	0	-8	0	$4A_2 + 4B_2$ (d.d)
$\tau(C\hat{N}C)$	2	0	-2	0	$A_2 + B_2$ (d.d)
$\tau(C-H)$	6	0	-6	0	$3A_2 + 3B_2$ (d.d)

$C_2(z)$ eksenine simetrik olan titreşimler A, asimetric titreşimler B ile ifade edilir ve $\Gamma_v(xz)$ düzlemine simetrik olan titreşimler 1, asimetric olan titreşimler 2 indisi alır [16]. Bu kural kinoksalin molekülünün fazla olan titreşim modlarının bulunmasını kolaylaştırır. Buna göre, Düzlem içi 29 tane temel titreşim kipinin dağılımı aşağıdaki gibi elde edilmiştir. A_1 ve B_1 temel titreşim kipleri hem infrared hem de Raman aktif titreşimlerdir.

$$\tau_v(C-C) = 3A_1 + 2B_1$$

$$\tau_v(C-N) = A_1 + B_1$$

$$\tau_v(C-H) = 3A_1 + 3B_1$$

$$\tau_\delta(C\hat{C}H) = 3A_1 + 3B_1$$

$$\tau_\delta(C\hat{N}H) = A_1 + B_1$$

$$\tau_\delta(C\hat{C}C) = 3A_1 + B_1$$

$$\tau_\delta(C\hat{N}C) = A_1 + B_1$$

$$\tau_\delta(C\hat{C}N) = A_1 + B_1$$

Düzlem dışı 13 tane temel titreşim kipinin dağılımı ise aşağıdaki gibi elde edilmiştir. A_2 sadece Raman aktif olup, B_2 hem Raman hem de infrared aktif titreşimlerdir.

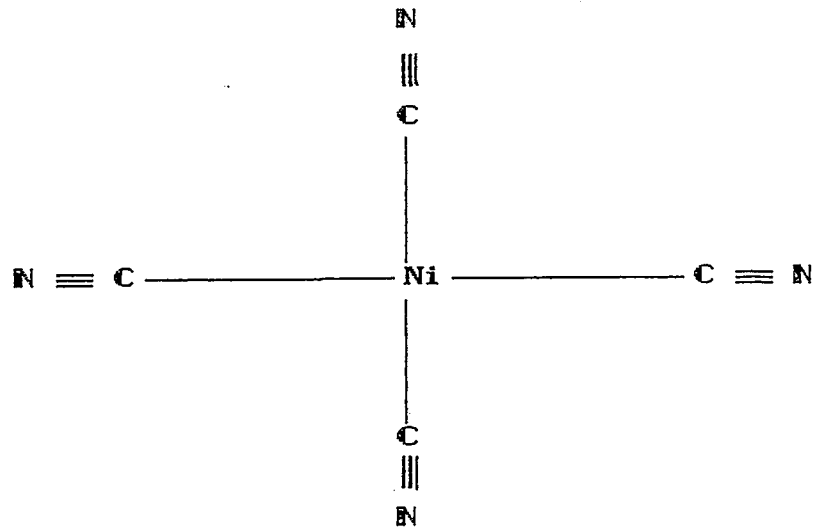
$$\tau (C-H) = 3A_2 + 3B_2$$

$$\tau (C\hat{N}C) = 3A_2 + 2B_2$$

$$\tau (C\hat{C}C) = A_2 + B_2$$

2.1.1 $Ni(CND)_4$ İyonunun Temel Titreşim ve Simetrisi

Serbest tetrasiyanonikel $Ni(CND)_4$ molekülü (Şekil.9)'de gösterildiği gibi dokuz atomlu olup, düzgün karesel yapıya sahiptir. Lineer olmayan bir molekül olduğundan $3N-6=21$ normal titreşim modu vardır. Tetrasiyanonikel molekülünün simetri elemanları E , $2C_4$, C_2 , $2C'_2$, $2C''_2$, i , $2s_4$, Γ_h , $2\Gamma_v$ ve $2\Gamma_d$ dir. Bu simetri elemanları D_{4h} nokta grubuna girer [36]. Bu nokta grubunun indirgenemiyen gösterimi (Tablo.6)'da verilmiştir [33].



Şekil.9 $Ni(CND)_4$ Molekülünün Gometrik Yapısı

Tablo.6 D_{4h} Nokta Grubunun Karakter Tablosu

D _{4h}	E	2C ₄	C ₂	2C ₂	2C ₂	i	2S ₄	Γ _h	2Γ _v	2Γ _d	IR	Raman
A _{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	---	x ² +y ² +z ²
A _{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	R _z	---
B _{1g}	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	-	x ² -y ²
B _{2g}	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	-	xy
E _g	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0	R _z , R _y	yx, zx
A _{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-	---
A _{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	T _z	---
B _{1u}	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-	---
B _{2u}	1	-1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	-1	---	---
E _u	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0	T _z , T _y	---

Tablo.7 Ni(CN)₄ Molekülünün İndirgenebilen Gösterimleri

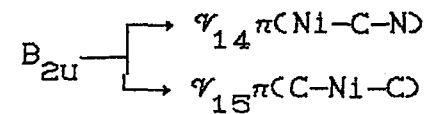
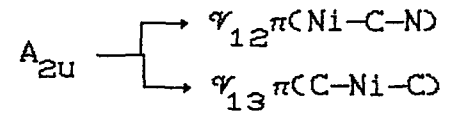
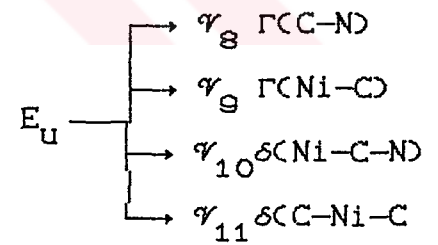
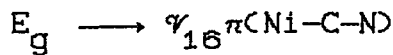
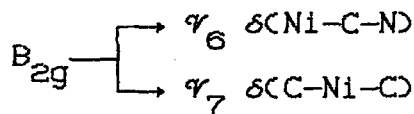
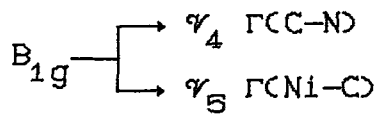
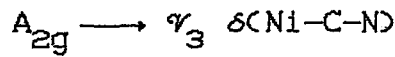
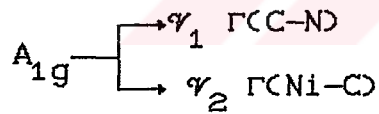
D _{4h}	E	2C ₄	C ₂	2C ₂	2C ₂	i	2S ₄	τ _h	2τ _v	2τ _d
Γ(C-N)d.i	4	0	0	2	0	0	0	4	2	0
Γ(Ni-C)d.i	4	0	0	2	0	0	0	4	2	0
Γ(Ni-C-N)d.i	4	0	0	-2	0	0	0	4	-2	0
Γ(C-Ni-C)d.i	4	0	0	0	2	0	0	4	0	2
Γ(Ni-C-N)d.d	4	0	0	-2	0	0	0	-4	2	0
Γ(C-Ni-C)d.d	4	0	0	0	-2	0	0	-4	0	2

$\text{Ni}(\text{CND})_4^{-2}$ iyonunun düzlem-içi ve düzlem-dışı titreşimlerinin indirgenebilen gösterimleri ise **(Tablo.7)**'de verilmiştir. Bu gösterimlerden faydalanarak normal titreşimlerinin hangi simetri türlerine dağıldıkları bulunur.

Tablo.8 $\text{Ni}(\text{CND})_4$ Molekülünün İşaretlemesi

$\Gamma(\text{C-N})$ d.i	A_{1g}	B_{1g}	E_u
$\Gamma(\text{Ni-C})$ d.i	A_{1g}	B_{1g}	E_u
$\Gamma(\text{Ni-C-N})$ d.i	A_{2g}	B_{2g}	E_u
$\Gamma(\text{C-Ni-C})$ d.i	B_{2g}	E_u	--
$\Gamma(\text{Ni-C-Ni})$ d.d	E_g	A_{2u}	B_{2u}
$\Gamma(\text{C-Ni-C})$ d.d	A_{2u}	B_{2u}	--

$$\Gamma_{\text{Tit}} = 2A_{1g} + A_{2g} + 2B_{1g} + 2B_{2g} + E_g + 2A_{2u} + 2B_{2u} + 4E_u$$



r = Gerilme , δ = Açılı Bükülmesi

Serbest tetrasiyanonikel $\text{Ni}(\text{CN})_4$ iyonunun dört siyan (CN) gerilme titreşiminden ikisi Raman aktiftir. Bunlar, A_{1g} ve B_{1g} simetri türünde titreşimlerdir. Raman spektrumların da siyan (CN) gerilme titreşimleri $(2140-2180) \text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenir. Diğer iki (CN) gerilme titreşimi ise infrared aktiftir ve E_u simetri türünde dejenere bir titreşimdir. Infrared spektrumlarında siyan (CN) gerilme titreşimleri $(2130-2170) \text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenir.

Komplekslerde $\text{Ni}(\text{CN})_4$ grubuna ait olan diğer titreşim kiplerinden $\text{Ni}-\text{C}\equiv\text{N}$ bükülme titreşimi E_u simetri türünde ve infrared spektrumlarında 430 cm^{-1} yakınlarında gözlenir [37].

Çalışmalarımızda $\text{Ni}(\text{CN})_4$ anyonları, M-kinoksalin katyonları ile tabaka yapısı içinde bir araya gelmiştir. Kinoksalin molekülleri tabakaların alt ve üstünde yer almaktadır. Bu değerler, $\text{M}(\text{kinoksalin})_2 \text{Ni}(\text{CN})_4$ (M = Cd, Ni) kompleksleri için (Tablo.12)'de verilmiştir.

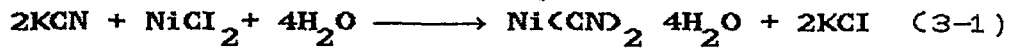
BÖLÜM 3

3.1.1 Deneysel Çalışma

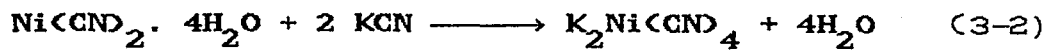
Bu bölümde komplekslerin hazırlanma şekli ile kullanılan teknik ve cihazlar hakkında bilgiler verilmiştir. Komplekslerin hazırlanmasında kullanılan kimyasal maddeler " KCN, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve kinoksalin "Quinaxaline" merck firmasından temin edilmiştir.

3.1.2 Örneklerin Elde Edilişi

Bu çalışmada genel formülü $\text{M}(\text{kinoksalin})_2\text{Ni}(\text{CND})_4$ ($\text{M} = \text{Cd}, \text{Ni}$) ile verilen Hofmann tipi kompleksler kimyasal sentez yoluyla, ilk kez **Gazi Üniversitesi** fen edebiyat fakültesi fizik laboratuvarında hazırlandı. Bu bileşiklerin elde edilmesinde temel madde olarak kullanılan $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CND})_4$ bileşiğinin elde edilme yöntemi aşağıda verilmiştir.



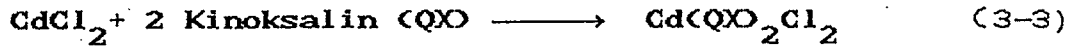
açık mavi renkdeki $\text{Ni}(\text{CND})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ çökeleği üç defa damıtık su ve asetonla yıkanarak KCl'den ayrıldı ve kurutuldu. Elde edilen $\text{Ni}(\text{CND})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kompleksinden bir mol damıtık suda çözülerek üzerine 2 mol damıtık suda çözülmüş KCN ilave edildi.



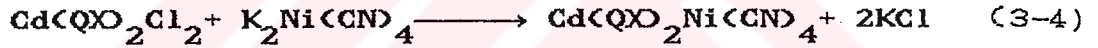
Sonuçta sarı renkli $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CND})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ elde edildi.

3.1.3 Cd(Kinoksalin)₂Ni(CN)₄ Kompleksinin Elde Edilişi:

Bir kaba iki mili mol (0,403 gr) CdCl₂.H₂O konularak etil alkolde çözüldü ve üzerine dört mili mol (0,5603 gr) Kinoksalin damla damla ilave edilerek beyaz renkte Cd(QX)₂Cl₂ kompleksi elde edildi.



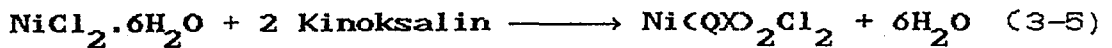
Elde edilen Cd(QX)₂Cl₂ üzerine bir mili mol K₂Ni(CN)₄ (0,518 gr) damla damla ilave edildi. Çökelti manyetik karıştırıcı üzerinde karışmaya bırakıldı. Daha sonra süzülerek üç defa damıtık su ve etil alkolle yıkanarak KCl'den ayrıldı ve kurutuldu.



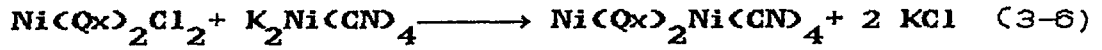
Böylece bej renkte Cd(QX)₂Ni(CN)₄ kompleksi elde edildi.

3.1.3 Ni(Kinoksalin)₂Ni(CN)₄ Kompleksinin Elde Edilişi

Bir kaba iki mili mol (0,475 gr) NiCl₂.6H₂O konularak etil alkolde çözüldü ve üzerine dört mili mol (0,5603 gr) Kinoksalin damla damla ilave edilerek kirli beyaz renkte Ni(QX)₂Cl₂ kompleksi edildi.



Elde edilen Ni(QX)₂Cl₂ üzerine bir mili mol K₂Ni(CN)₄ (0,518 gr) damla damla ilave edildi. Çökelti manyetik karıştırıcı üzerinde karışmaya bırakıldı. Daha sonra süzülerek üç defa damıtık su ve asetonla yıkanarak KCl'den ayrıldı ve kurutuldu.



Böylece yeşil renkte $\text{Ni}(\text{Qx})_2\text{Ni}(\text{CND})_4$ kompleksi elde edildi.

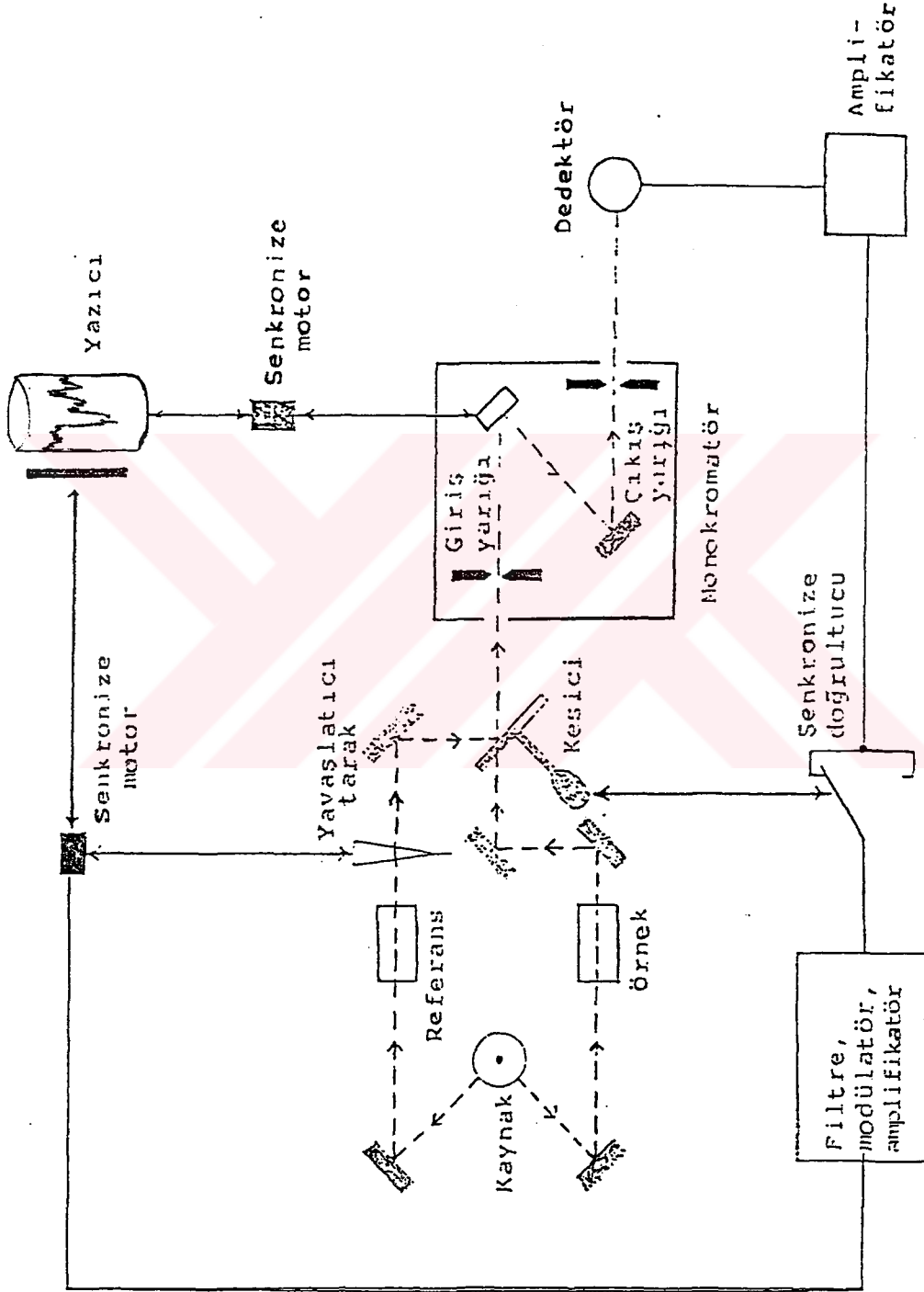
3.2.1 Infrared Spektrumlarının Kaydedilmesi

Elde edilen komplekslerin infrared spektrumu G.U Ecz. Fakültesindeki "Perkin-Elmer 1330 model çift ışınlı infrared spektrofotometresi" ile $4000-200 \text{ cm}^{-1}$ bölgesinde kaydedildi.

3.2.2 Infrared Spektrofotometresi

Infrared spektrofotometresi beş önemli sisteme sahiptir. Bunlar: Işık kaynağı, yarık sistemi, monokromatör, dedektör ve yazıcıdır.

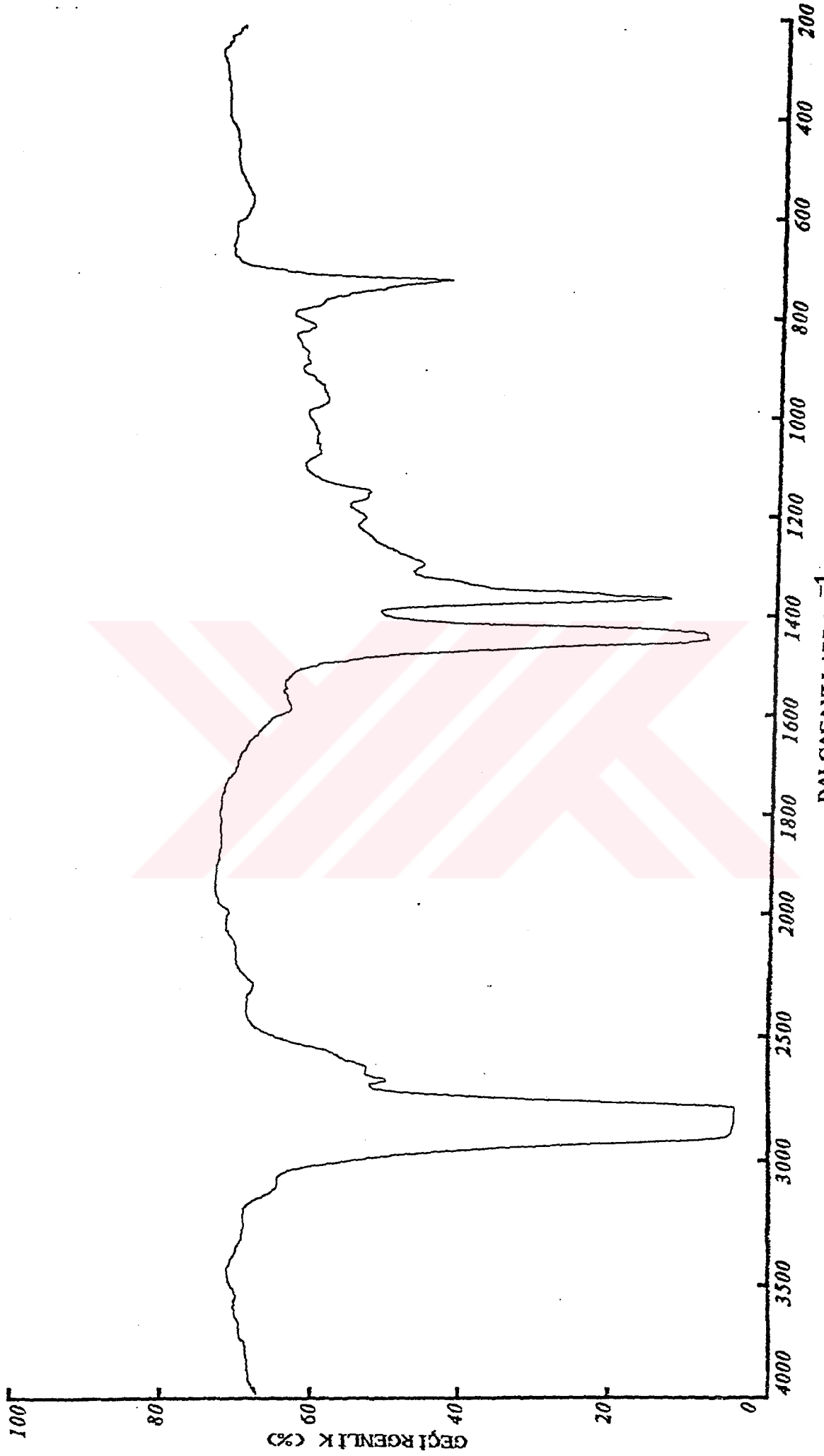
Infrared ışık kaynağı yaklaşık 1-2 mm çapında ve 20 mm boyunda nadir toprak element oksitlerinden yapılmış olan Nernst Glower'dir. Kaynaktan çıkan ışınlar aynalar yardımıyla özdeş örnek ve referans ışınlarına ayrılırlar. Örnekten geçen ışınlar örneğin kimyasal yapısına göre belirli dalga boylarında, örnek tarafından soğrulur. Geçen bu ışınlar saniyede 15 kez dönen bir ışın demeti yolu kesicisi ile, bir defasında örnekten, diğer defasında referanstan geçerek giriş yarığına gelir. Yarıktan geçen ışın çift kırınım ağılı 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 gelir. Infrared spektroskopisinde kullanılan dedektörlerin çoğu ısıya duyarlı termo-çift dedektörlerdir. Dedektörden çıkan sinyal



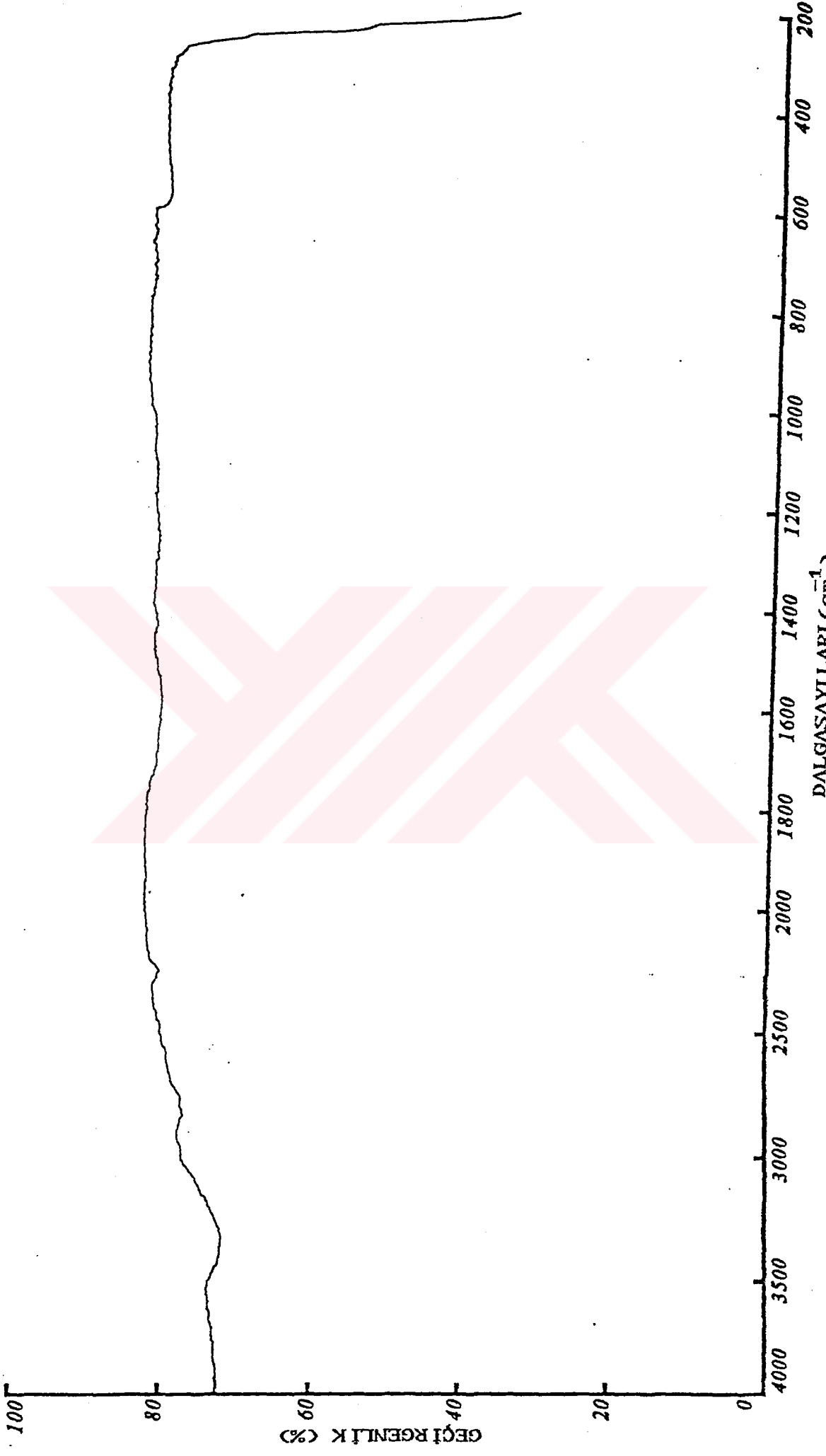
Şekil.10 : Infrared Spektrometresinin Şematik Diyagramı

yükseltilir, örnek ve referans ışınların şiddetleri arasındaki fark yok edilinceye kadar yavaşlatıcı tarak olan özel bir motoru (senkronize motor) hareket ettirir. Bu sırada kağıda yazan kalem de tarakla birlikte aşağıya inerek örnek maddenin soğurma bandını çizer. Soğurma olmadığı zaman tarak ve kalem aynı zamanda yukarıya çıkar.

Katı fazdaki örneklerin infrared spektrumları Nujol mull (bulamaç) tekniği kullanılarak NaCl, KBr, CsI ve polietilen pencereler yardımı ile kaydedilir. Bunun için toz halindeki az miktardaki örnek madde ağatta öğütülür. Daha sonra 1-2 damla nujol yağı (sıvı parafin) ile karıştırılır. Elde edilen bulamaç pencereler arasına sürülür. Kullanılan pencereler, NaCl pencere ise $4000-550 \text{ cm}^{-1}$, KBr pencere ise $4000-385 \text{ cm}^{-1}$ ve CsI penceresi $4000-200 \text{ cm}^{-1}$ arasında geçirgendir. Örneğin spektrumu, nujol yağı kullanılarak alınmış ise nujol yağının 2900 cm^{-1} , 1460 cm^{-1} ve 1375 cm^{-1} de kuvvetli, 720 cm^{-1} de ise zayıf şiddette soğurma bandları bulunmasından dolayı örneğin spektrumu alınırken bu bölgeleri kapatır. Nujol yağının infrared spektrumu (Şekil.11)'de verilmiştir. Bu bandların kapattığı bölgeler tekrar KBr disk tekniği ile kaydedildi. KBr'in infrared spektrumu (Şekil.12)'de verilmiştir. KBr disk tekniğinde ise, yaklaşık bir mili gram örnek, ikiyüz mili gram KBr ile ağatta karıştırılarak kalıp içersine kondu. Hidrolik pres yardımıyla kalıba 10 ton/cm^2 'lik kuvvet uygulanarak karışım şeffaf bir disk haline getirildikten sonra spektrumu alındı.



Şekil.11 : Nujol Yağının Infrared Spektrumu



Şekil.12 : KBr' in Infrared Spektrumu

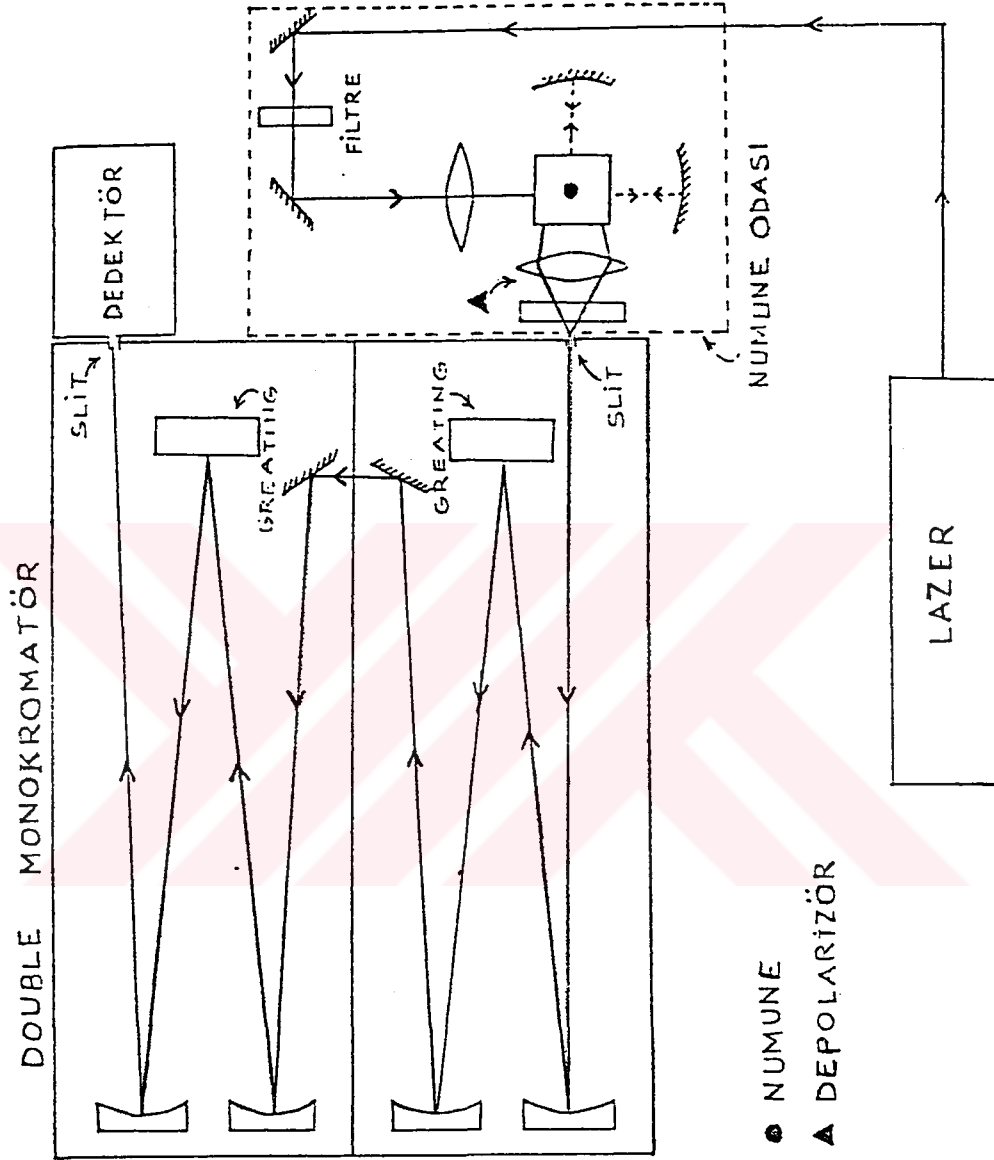
3.3.1 Raman Spektrumlarının Kaydedilmesi

3.3.2 Raman Spektrofotometresi

Raman spektroskopisinde, tek renkli "monokromatik" ışık örnek üzerine gönderilir ve örnek üzerinden saçılan bu ışığın dedekte edilmesi sonucu Raman spektrumu elde edilir. Raman spektrometresi kaydedici, monokromatör ve dedektör olmak üzere üç kısımdan oluşan bir sistemdir. Raman spektrometre cihazında, ışık kaynağı olarak lazerler kullanılır. Lazer kaynağı kullanmanın avantajı tek dalga boyunda şiddetli ışık üretebilmesidir.

Deneyler, Gazi Üniversitesi fizik bölümü laboratuvarında bulunan çift monokromatörlü "JOBIN YVON U-1000" model Raman spektrometresi kullanılarak yapıldı. Monokromatörün, odak uzaklığı bir metre ve 1800 grooves/mm'lik iki taraftan oluşmuştur. Taraklar 440-750 nanometre arasındaki görünür bölgedeki ışıkların dalga boyunu analiz eder. Kullanılan bu monokromatörün ayırma gücü 579.1 nanometre Hg çizgisinde 0.15 cm^{-1} dir. Dedektör C-31034 model fotoçoğaltıcı tüptür. Dedektör monokromatörden aldığı ışığı sinyal şeklinde kaydediciye veya monokromatöre bağlı foton sayıcı sisteme gönderir. Sinyaller foton sayıcı tarafından değerlendirildikten sonra da kaydediciden elde edilir.

Bu çalışmada ışık kaynağı olarak "Spectra-Physics 2016 model" Argon-ion lazerinin 514 nm dalga boyundaki yeşil ışığı kullanıldı. Numunenin spektrumunu alabilmek için toz halindeki numuneler cam lamalar arasına yerleştirildi. Numunelerin spektrumları ($4000-150 \text{ cm}^{-1}$) dalga sayısı aralığında ve $100 \mu\text{m}$ yarık "slit" genişliğinde kaydedildi.



Şekil.13 Raman Spektrometresinin Şematik Diyagramı

BÖLÜM IV

4.1.1 Deneysel Sonuçlar ve Tartışma

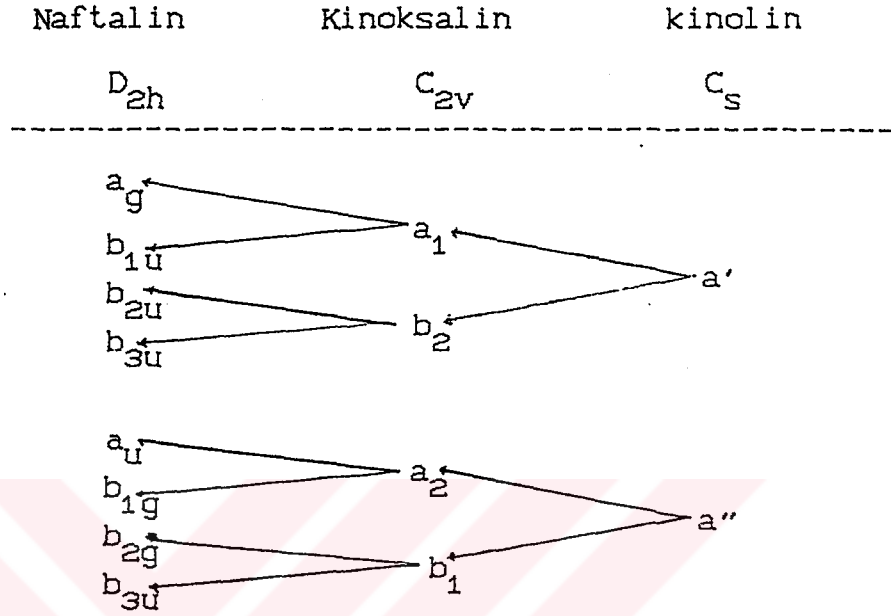
İlk kez elde edilen $M(\text{Kinoksalin})_2\text{Ni}(\text{CND})_4$ ($M = \text{Cd}, \text{Ni}$) komplekslerinin infrared ve Raman spektrumları kaydedildi. İncelenen bileşiklerin infrared ve Raman spektrumlarında, kinoksalin molekülünün titreşimleri ve $\text{Ni}(\text{CND})_4$ grubuna ait titreşim frekans ve kipleri gözlemlendi. Komplekslerde gözlenen kinoksalin bandları ile serbest kinoksalin molekülünün bandları karşılaştırıldı. Komplekslerde gözlenen kinoksalin bandlarının, serbest kinoksalin molekülünün bandlarına göre daha yükseğe kaydığı gözlemlendi. Ayrıca bu bileşiklerin yüksek sıcaklıktaki davranışları DTA (Diferansiyel Termal Analiz) tekniği ile araştırıldı.

4.1.2 Serbest Kinoksalin Molekülünün Titreşimleri

Serbest kinoksalin molekülü C_{2v} nokta grubunda ve 42 tane temel titreşim kipine sahiptir. Bu titreşim kiplerinin simetri türlerine dağılımı ise $15a_1(\text{IR},\text{R}) + 7a_2(\text{R}) + 14b_1(\text{IR},\text{R}) + 6b_2(\text{IR},\text{R})$ şeklinde (Bölüm II.2.1)'de verilmiştir. Serbest kinoksalin molekülünün a_2 titreşim kipi dışındaki titreşimleri infrared ve Raman aktif titreşimlerdir. Sadece $a_2(\text{R})$ titreşiminin kipi Raman aktif (infrared inaktif) olması nedeni ile kinoksalin molekülünün simetrisinde bir değişme olması halinde a_2 titreşimlerinin infrared aktif hale gelmesi mümkün olabilir.

Serbest kinoksalin molekülünün titreşim frekans ve kipleri, çeşitli araştırmacılar tarafından incelenmiştir. Billing (1969) yaptığı çalışmada kinoksalin molekülünün (1700-200) cm^{-1} aralığında infrared bandlarını ve işaretlemesini vermiştir. Aynı çalışma, bundan sonra yapılan infrared çalışmalarının bir çoğunda kaynak olarak alınmıştır [34]. Lumme ve Lindroos (1990)'da yaptıkları çalışmada, Billing'in işaretlemesini referans alarak serbest kinoksalin molekülünü (3500-200) cm^{-1} aralığında infrared spektrumunu ve frekans bandlarının işaretlemesini vermiştir [37]. Ancak Lumme tarafından kinoksalin molekülü üzerine yapılan çalışmalar birbiri ile tutarsız olduğundan, bu çalışmada Billing'in yaptığı çalışma referans olarak alınmıştır. Serbest kinoksalin molekülünün Raman çalışmaları detaylı olarak Beck ve Brus (1981) tarafından (1600-700) cm^{-1} aralığında Raman spektrumu ve frekans bandları verilmiştir. Ancak kinoksalin molekülünün işaretlemesi hakkında bilgi verilmemiştir [38]. Kessler ve Tripathi (1987) tarafından (1600-350) cm^{-1} aralığında serbest kinoksalin molekülünün Raman spektrumu ve frekans bandlarının işaretlemesi verilmiştir. Bu araştırmacıların yaptıkları işaretleme çalışması, **(Tablo.9)**'da verildiği gibi naftalin ve kinolinin yapılmış olan işaretlemeleri referans alınarak kinoksalin molekülünün titreşim modları işaretlenmeye çalışılmıştır [35]. Ancak bu işaretlenme yapılırken naftaline ait titreşim frekans ve kiplerinin bazıları ilgili kaynaktan yanlış alınmıştır.

Tablo.9 Naftalin, Kinoksalin ve kinolin Moleküllerinin İşaretlemelerinin Birbirleriyle Karşılaştırılması



Yapılan literatür çalışmasında, serbest kinoksalin molekülüne ait infrared ve Raman titreşim bandlarının işaretlemesi ile ilgili yeterli bilgi bulunmamaktadır.

4.1.3 $M(OX)_2Ni(CN)_4$ (M = Cd veya Ni) Kompleksinin Temel

Titreşim ve Frekans Kaymalarının İncelenmesi

Literatürde $M(\text{kinoksalin})_2Ni(CN)_4$ (M = Cd veya Ni) kompleksleri ile ilgili yapılan titreşimsel spektroskopi çalışmaları raslanmadı. Yalnız kinoksalinin; halojenli, siyanürlü ve nitratlı bileşikler üzerinde infrared spektroskopisi ile ilgili yapılmış çalışmalara rastlanmıştır. Underhill ve Billing (1965) tarafından yapılan çalışmada $CuX_2(OX)$ (X = Cl, Br, I, ve CN) kompleksleri incelenmiş ve kinoksalin molekülünün ana yapıya iki azot uçtan köprü kuracak şekilde bağlandığı saptanmıştır [39].

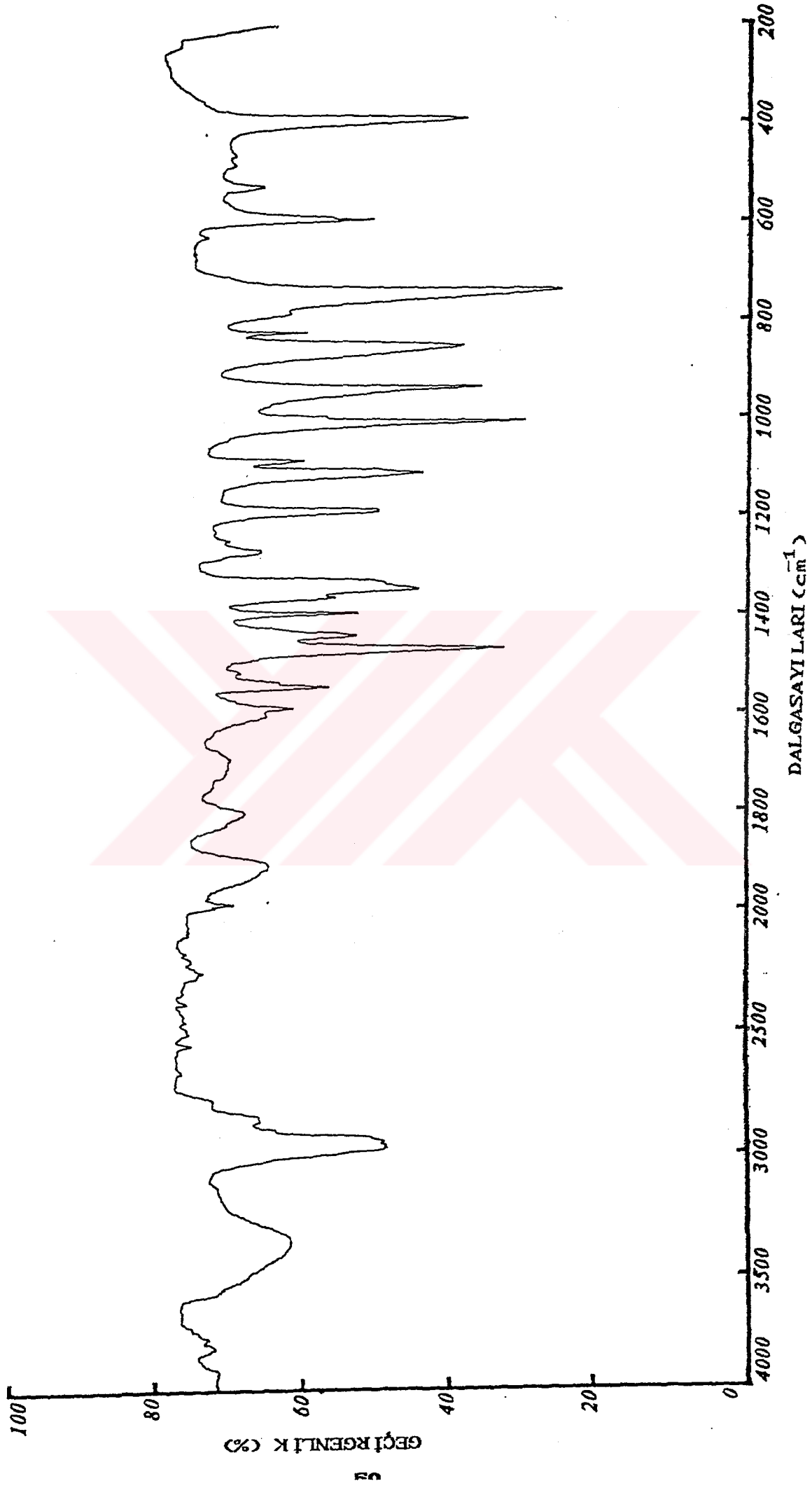
Underhill (1965) yaptığı çalışmada $(OX)CuX_2$ ($X=Cl, Br, NO_3$) ve $(CH_3.CO.O)$ komplekslerinde ligand (kinoksalin) ana yapıya iki azot uçundan köprü kuracak şekilde bağlandığını vermiştir. Aynı çalışmada kinoksalin molekülü ile pirazin molekülünü karşılaştırılmıştır, kinoksalin molekülünün daha kuvvetli bir şekilde metal iyonuna bağlandığı sonucu verilmiştir. [36]. Lever et al., (1962)'deki çalışmasında pirazin molekülünün tek azot uçundan mı yoksa her iki azot uçundan mı metale bağlı olduğunu Pyz_2CoX_2 ($X = Cl, Br$ ve I) komplekslerini inceleyerek vermiştir [37]. Billing (1969)'da yapmış olduğu çalışmada kinoksalin molekülünün işaretlemesini yaparak bu işaretlemede ν_{39} (783 cm^{-1}) bandının karakteristik olduğunu bu bandın tek ve şiddetli gözlenmesi halinde kinoksalin molekülünün tek azot uçundan metale bağlanacağı sonucunu, Lever'in çalışmasını referans alarak vermiştir [30]. Lumme et al., (1987)'de $[Cu_2(C_8H_6N_2)_3(ClO_4)](ClO_4)$ kompleksi üzerine yaptığı X-ışını ve infrared spektroskopi çalışması sonucunda kinoksalin molekülünün yapıya iki azot uçundan köprü kuracak şekilde bağlandığını vermiştir. Aynı çalışmada serbest kinoksalin molekülünde gözlenemeyen 860 cm^{-1} de ilave bir pik gözlemiş olması kinoksalin molekülünün yapıya iki azot uçundan köprü kuracak şekilde bağlandığını vermiştir [38]. Lumme et al., (1988)'de yaptığı çalışmada Billing (1969)'da yapmış olduğu çalışmayı referans alarak $(940-750)\text{ cm}^{-1}$ aralığında çok şiddetli keskin tek bir karakteristik pikin olması kinoksalin molekülünün tek azot uçundan metale bağlandığını vermiştir. kinoksalin molekülünün $(604)\text{ cm}^{-1}$ deki pikinin yükseğe kayması

veya yarılması kinoksalin molekülünün düzlem içi bozulmasını göstereceğini ve 430 cm^{-1} deki pikin yükseğe kayması veya yarılması halinde ise kinoksalin molekülünün düzlem dışı bozulma olacağını vermiştir [39]. Yine Lumme et al., (1990)'da yaptıkları çalışmada, (1988) ve daha önceki yaptığı çalışmaların tam tersi açıklamada bulunuyor [37]. Bu nedenle yapılan literatür çalışması sonucun da, Billing tarafından yapılmış olan serbest kinoksalin molekülünün işaretlemesi referans alınmıştır.

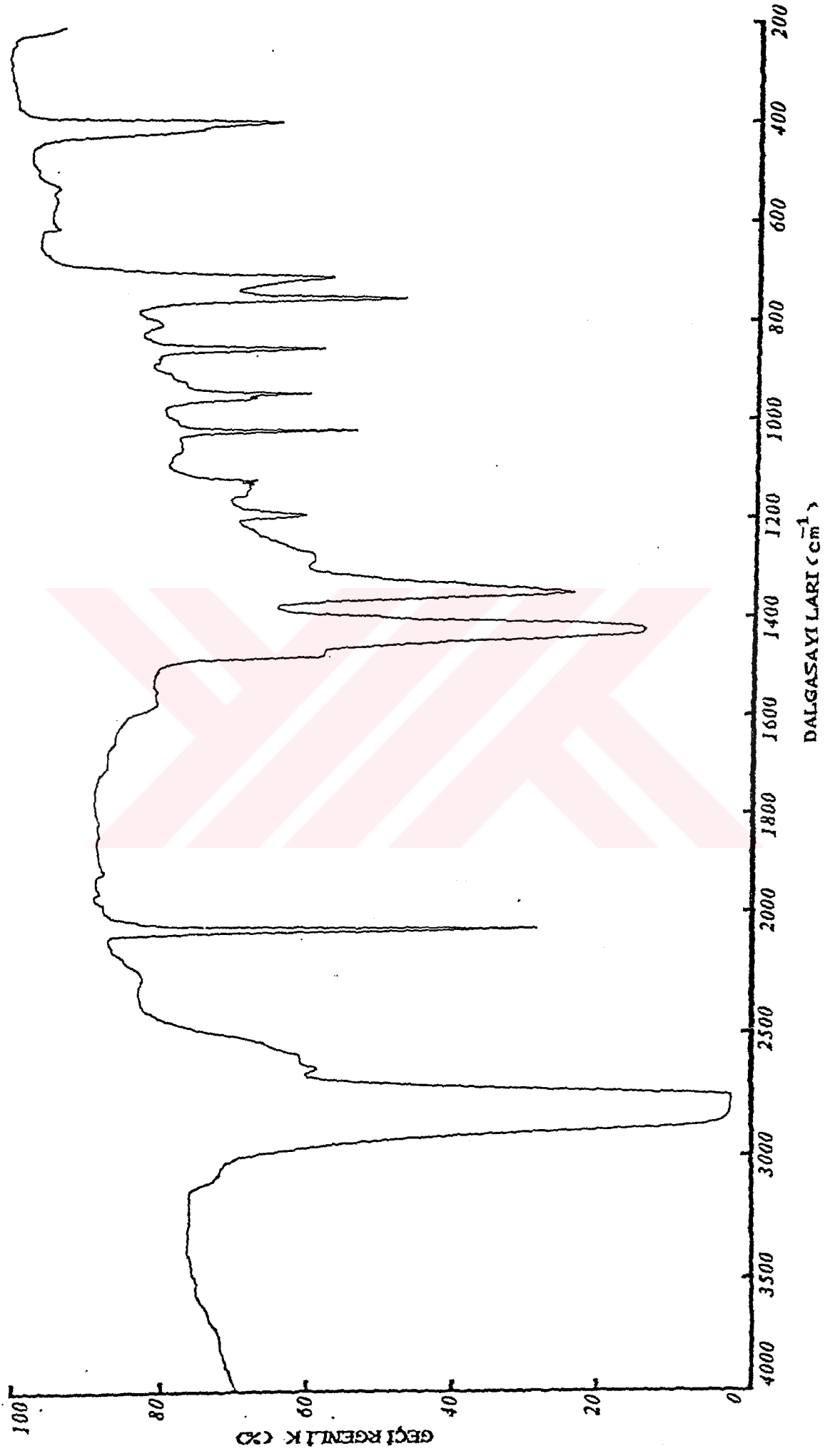
$M(Qx)_2Ni(CN)_4$ ($M = Ni$ ve Cd) komplekslerinde kinoksalin molekülünün alttan ve üstten olmak üzere iki azot uçundan iki M metali ile köprü kuracak şekilde sonsuz tabakalar oluşturması durumunda kinoksalin molekülünün, C_{2v} nokta grubunun değişmemesi beklenir. Ancak tek uçtan bir azot ucuyla M metaline bağlanması durumunda C_{2v} nokta grubunun yer simetrisi değişeceğinden kinoksalin molekülünün simetrisi küçülerek C_s veya C_1 'ye düşecektir [44,45]. Ancak faktör grubu belli olmadığından kinoksalin molekülünün hangi simetriye düştüğünü kesin olarak saptamak mümkün değildir. Bu durumda kinoksalin molekülünün inaktif olan A_2 simetri türündeki titreşimi infrared aktif olması beklenebilir. $M(Qx)_2Ni(CN)_4$ ($M=Ni$ ve Cd) komplekslerinin infrared ve Raman spektrumları incelenerek, kinoksalin molekülünün tek azot uçundan mı yoksa iki azot uçundan mı metale bağlandığını titreşim frekans ve kiplerini inceleyerek karar verilememiştir [46,47]. Bunun nedeni serbest kinoksalin molekülü üzerine detaylı bir titreşimsel işaretleme olmadığından bu tür bir yorum yapmak zordur. Böyle bir yorumun yapılabilmesi için detaylı işaretlemeye

ihtiyaç vardır. Bu nedenle komplekslerin C,H,N analizi yapılmış ve analiz sonucunda yapıda kinoksalin molekülünün tek azot uçundan metale bağlanmış olduğu sonucuna varılmıştır.

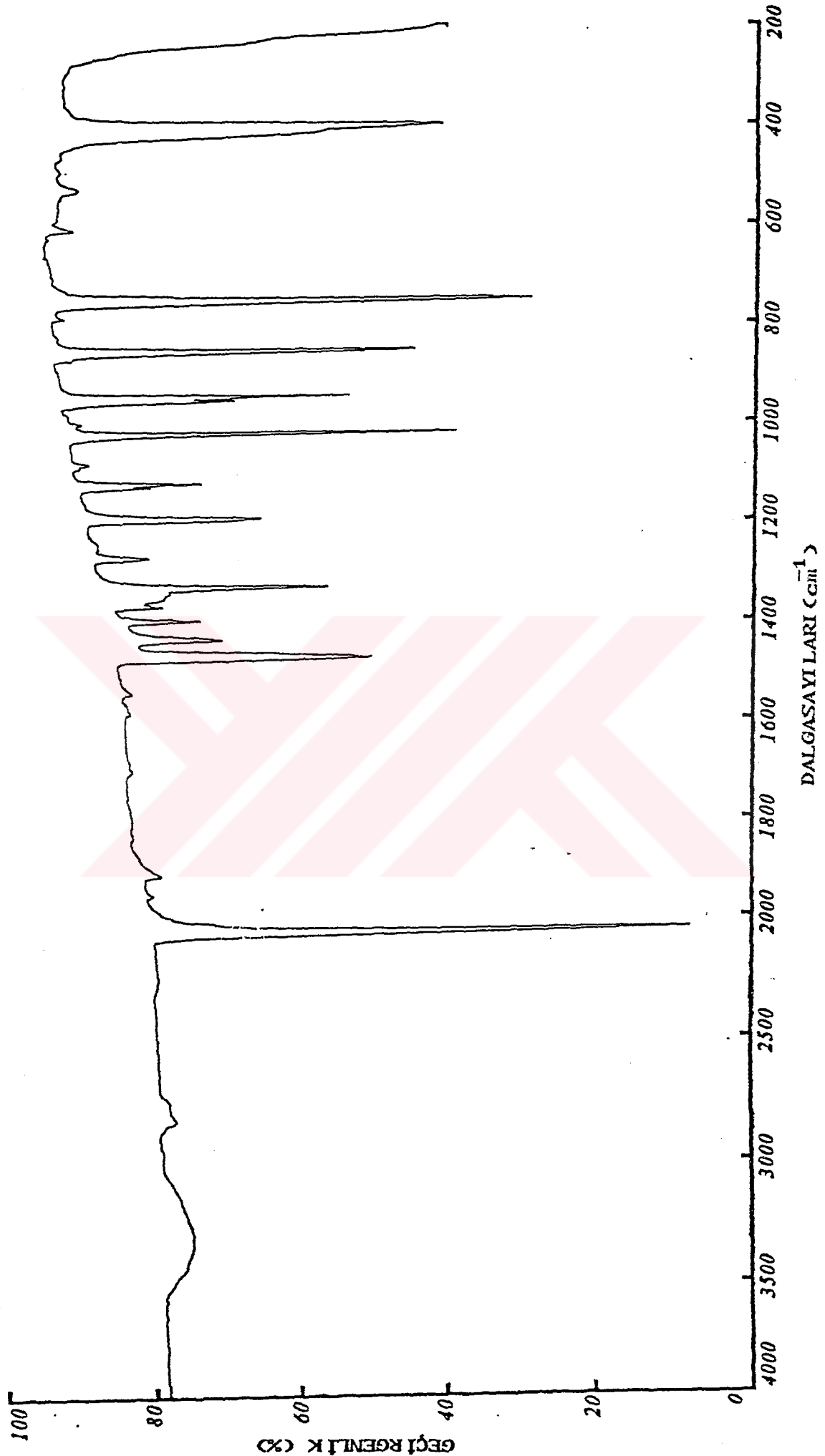
Bu çalışmada, $M(Qx)_2Ni(CND)_4$ ($M = Ni$ ve Cd) komplekslerinin infrared ve Raman spektrumları kaydedildi. Komplekslerde kinoksalin molekülüne ait titreşim frekans ve kiplerinin serbest kinoksalin molekülü titreşim bandlarına göre yükseğe kaydığı gözlemlendi. Bu kayma ligandın iç titreşimleri ile metal-ligand bağı titreşimleri arasındaki mekanik çiftlenim nedeni ile ortaya çıkmıştır. $Cd(Qx)_2Ni(CND)_4$ kompleksi, serbest kinoksalin molekülüne göre toplam 111 cm^{-1} yükseğe kaydığı gözlemlendi. $Ni(Qx)_2Ni(CND)_4$ kompleksi ise serbest kinoksalin molekülüne göre toplam 126 cm^{-1} yükseğe kaydığı gözlemlendi. Nikel kompleksi kadmiyumlu komplekse göre 15 cm^{-1} daha fazla kaymıştır. Bu sıra metallerin ikinci iyonizasyon potansiyeli ile de uyum içindedir. Bununla ilgili sonuçlar (Tablo.10)'da ve (Tablo.11)'de verilmiştir. Komplekslerde kinoksalin molekülü bandlarında gözlenen kaymalar metale göre değişmektedir. Bu kaymalar literatürdeki benzer çalışmalar ile de uyum içindedir [4-10].



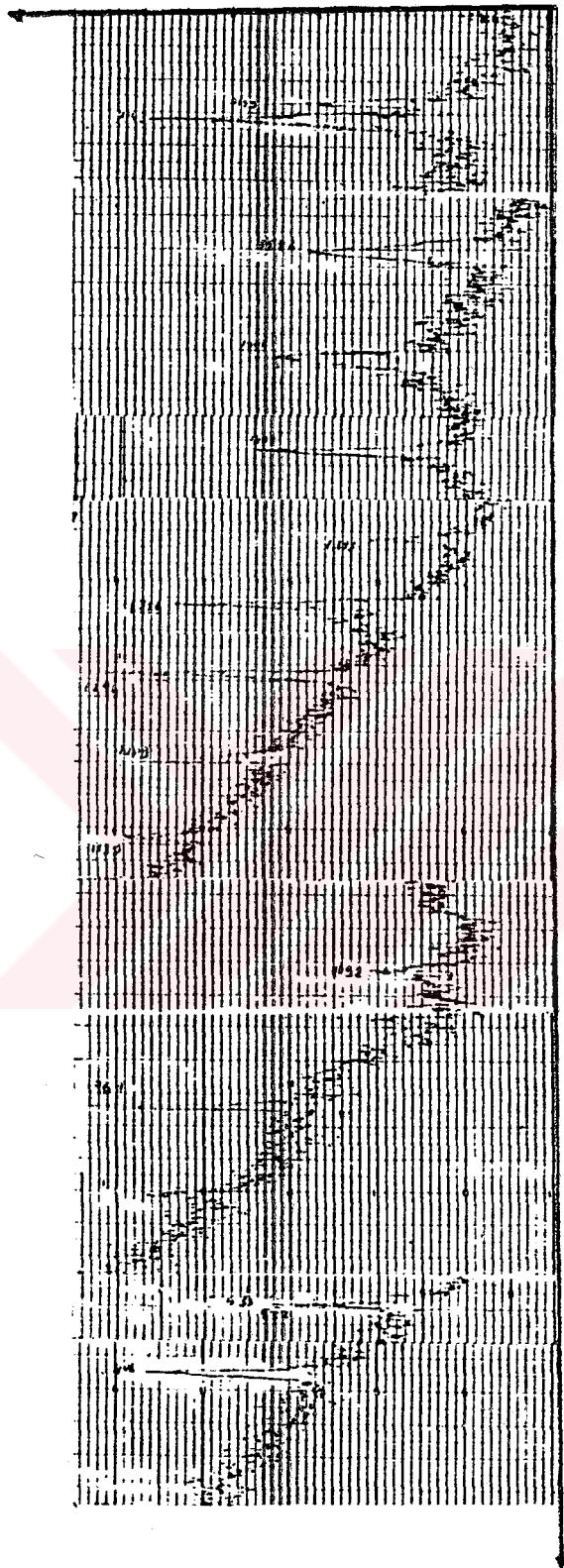
Şekil.14 : Serbest Kinoksalin Molekülünün Infrared Spektromu



Şekil 1.15 CdC₂O₄.Ni(CN)₄ Kompleksinin Nujol Mulli Tekniği ile Kaydedilmiş Infrared Spektrumu

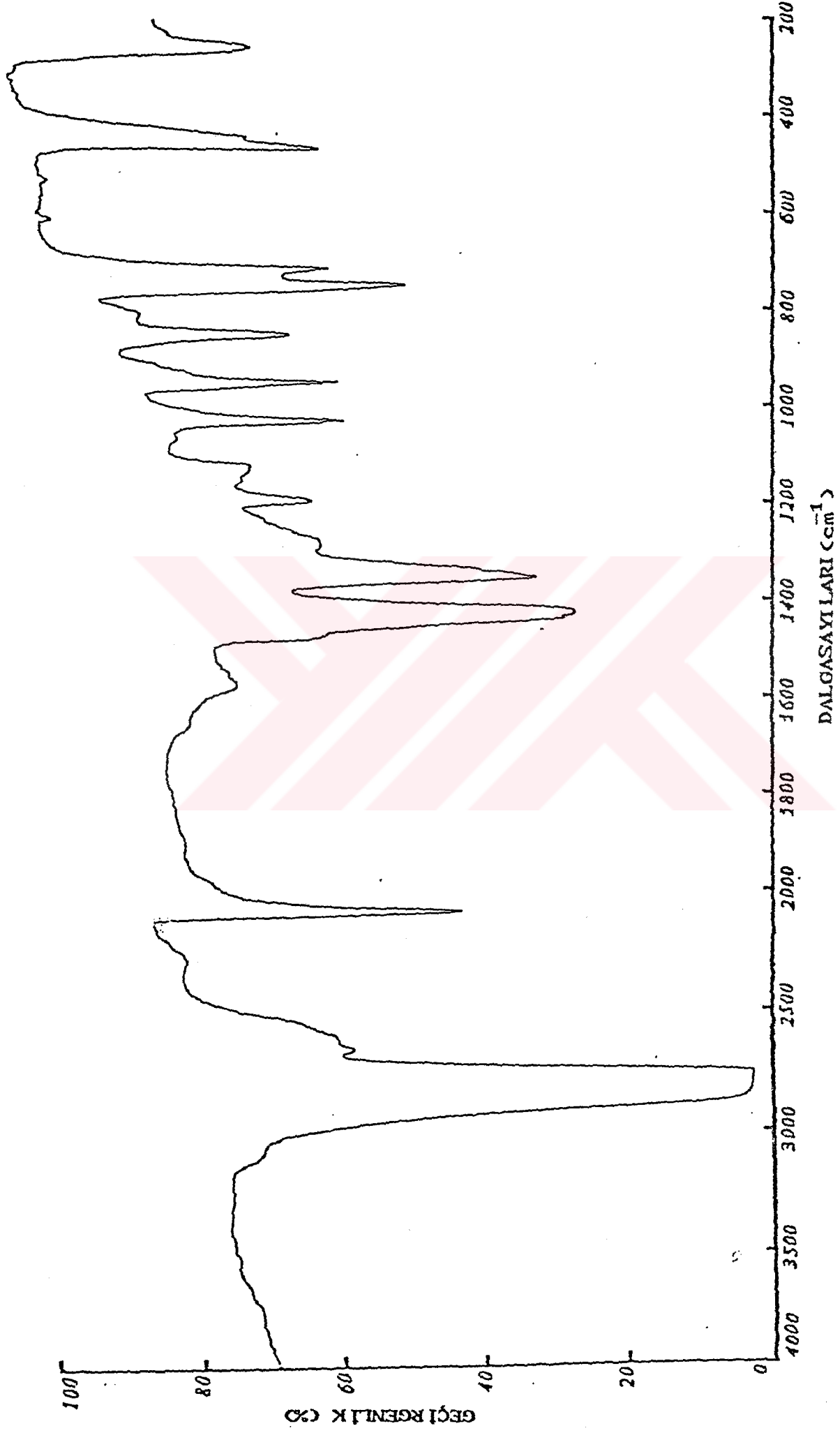


Şekil 1.16 $\text{Cd}(\text{CN})_2 \cdot \text{Ni}(\text{CN})_4$ Kompleksinin KBr Tekniği ile Kaydedilmiş Infrared Spektrumu

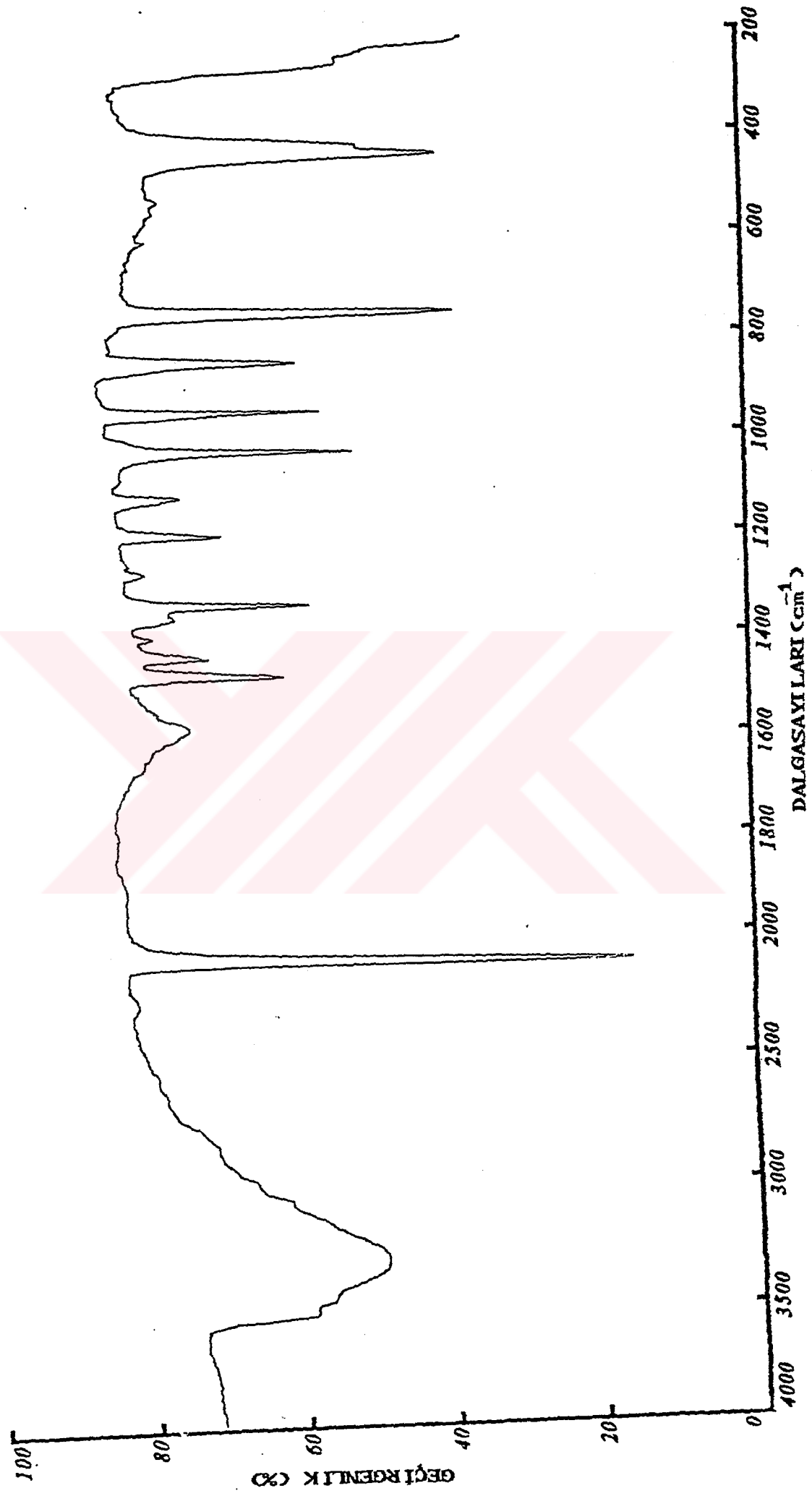


DALGASAYI LARI (cm⁻¹)

Şekil.17 Cd(OH)₂Ni(CN)₄ Kompleksinin Raman Spektrumu



Şekil 1.18 $\text{Ni(CO)}_2\text{Ni(CN)}_4$ Kompleksinin Nujol Mulli Tekniği ile Kaydedilmiş Infrared Spektrumu



Şekil.19 $\text{Ni(OH)}_2 \cdot 2\text{Ni(CN)}_4$ Kompleksinin KBr Tekniği ile Kaydedilmiş Infrared Spektrumu

Tablo 10

Serbest kinoksalin ve M-Ni-Qx (M= Cd, Ni) komplekslerinde kinoksalin temel titreşim dalga sayıları (cm^{-1})

Titreşim no	Serbest IR*	Kinoksalin Raman**	Cd(Qx) ₂ IR	Ni(CN) ₄ Raman	Ni(Qx) ₂ IR	Ni(CN) ₄ Raman
16	1622w 1608w	1623vw --	1620vw --	-- --	1611vw --	1608vw --
3	1570m	1570m	1572vw	1572m	1573vw	1580m
44	1495s	1498vw	1503s	1502m	1504s	1501w
17	1463s	1464vw	1463s	--	1465m	--
	1416m	1415vs	1422vs	1422s	1422m	1422m
32	1370m	1369vs	1376s, sh	1373w	1381m	--
4	1356m, sh --	-- 1286s	1355vs 1292s	1356vs 1294vs	1355s 1289w	1355s --
I	1267vw	1261vw	1273vw	--	--	1275w
II	1209m	--	1216m	1209m	1218sh	--
V	1204m	1205m	1212sh	--	1213m	--
	--	--	1146m	--	1150sh	--
III	1128m	1130m	1138m	1139w	1133m	1132m
VI	1099w	1096vw	1098vw	1092w	1100vw	1093m
IV	1025vs --	1022vs 1010m	1037vs 1013vw	-- 1008w	1042s 1016vw	-- 992w
	--	--	970sp	--	972sh	--
XV	953s	954w	961s	--	963s	--
XIX	867s	--	868vs	870w	864m	867w
39	783vw	--	797vw	--	798vw	--
XVII	756vs	756vs	765vs	767s	767vs	767s
35	603m	604vw	618vw	--	619vw	--
48	535vw --	535w 529m	538vw --	535sp 532m	536vw --	541m 538m
24	402s	--	408s	406m	418m	--
Toplam kayma			111		126	

* Infrared titreşimleri Ref.[34]

** Raman titreşimleri Ref.[35]

vs: çok kuvvetli , s: kuvvetli , m: orta , w: zayıf , vw: çok zayıf , sp: yarılma ve sh: omuz.

Tablo.11 Kadmiyum ve Nikel'in İkinci İyonizasyon Potansiyel Değerleri

Geçiş Metali	II. İyonizasyon Pot.(eV)
Ni	18.15
Cd	16.90

$\text{Ni}(\text{CN})_4$ grubuna ait titreşim frekans ve kipleri (Bölüm II.2.3)'de verildiği gibi D_{4h} simetri grubunda ve $4(\text{CN})$ gerilme titreşimine sahiptir. Bu $\nu(\text{CN})$ gerilme titreşimlerinin, ikisi Raman aktif (A_{1g} ve B_{1g}) infrared inaktif titreşimlerdir. Diğer iki titreşimi ise ikili dejenere infrared aktif (E_u) Raman inaktif titreşimlerdir. İncelenen $\text{Cd}(\text{Qx})_2 \text{Ni}(\text{CN})_4$ kompleksinde infrared aktif $\nu(\text{CN})$ frekansı (E_u) titreşim bandı 2140 cm^{-1} tek ve keskin bir band olarak gözlemlendi. Raman aktif $\nu(\text{CN})$ titreşim frekansları (A_{1g}) 2159 cm^{-1} ve (B_{1g}) 2143 cm^{-1} 'de iki band olarak gözlemlendi. $\text{Cd}(\text{Qx})_2 \text{Ni}(\text{CN})_4$ kompleksinin infrared spektrumu (Şekil.15), (Şekil.16)'da ve Raman spektrumu (Şekil.17) de verilmiştir. $\text{Ni}(\text{Qx})_2 \text{Ni}(\text{CN})_4$ kompleksinde ise infrared aktif $\nu(\text{CN})$ titreşim frekansı (E_u) bandı 2160 cm^{-1} tek ve keskin bir band olarak gözlemlendi. $\text{Ni}(\text{Qx})_2 \text{Ni}(\text{CN})_4$ kompleksinin infrared spektrumu (Şekil.18), (Şekil.19)'da verilmiştir. Raman aktif $\nu(\text{CN})$ titreşim frekansları (A_{1g}) 2173 cm^{-1} ve (B_{1g}) 2160 cm^{-1} de iki band olarak gözlemlendi. Bu gruba ait $\nu(\text{CN})$ ve $\delta(\text{Ni-CN})$ frekans değerleri (Tablo.12)'de verilmiştir. Bu veriler polimerik tabaka yapısı gösteren Hofmann tipi klatratlara oldukça yakındır. Spektroskopik benzerlikten dolayı komplekslerin $\text{Ni}(\text{CN})_4^{-2}$ anyonlarının, ML^{+2} katyonları ile çevrelenmesi ile $[\text{M-Ni}(\text{CN})_4]_{\infty}$

tabakalardan oluştuğu saptandı. Ligand (kinoksalin) molekülleri tabakaların alt ve üstünde yer almaktadır. Nikel atomu düzgün karesel yapıda siyan molekülüne ait dört karbon atomuyla, M atomları ise siyan grubunun dört azotu ve iki ligand molekülünün azotu ile çevrili oktahedral düzendedir. Benzer yapı Hofmann tipi klatratlarda gözlenmiştir [48,49].

Tablo.12 M-Ni-L Komplekslerinin $Ni(CN)_4$ Grubunun Titreşimleri (cm^{-1}) ve Manyetik Momenti (L= Kinoksalin)

İşaretleme	$Cd(Qx)_2Ni(CN)_4$	$Ni(Qx)_2Ni(CN)_4$	$Cdpy_2Ni(CN)_4^*$
$A_{1g}\nu(CN)$	(2159) <i>vs</i>	(2173) <i>vs</i>	(2172) <i>vs</i>
$B_{1g}\nu(CN)$	(2143) <i>s</i>	(2160) <i>s</i>	(2160) <i>s</i>
$E_g\nu(CN)$	2140 <i>vs</i>	2159 <i>vs</i>	2154 <i>vs</i>
$E_g\nu(NiC)$	--	565 <i>vw</i>	543 <i>w</i>
$A_{2g}\pi(NiCN)$	467 <i>vw</i>	468 <i>sh</i>	--
$E_g\delta(NiCN)$	420 <i>s</i>	438 <i>s</i>	425 <i>s</i>
μ_{eff}	Diamanyetik	2.58	--

* [Ref. 48].

Infrared bandları parentezsiz olarak verilmiştir.

Raman bandları parentezli olarak verilmiştir.

vs:çok kuvvetli, s: kuvvetli, m:orta, w: zayıf, vw:çok zayıf,

sp:yarılma ve sh:omuz

Sonuçta, Cd ve Ni dikioksalin tetrasiyanonikel komplekslerinde, kinoksalin molekülüne ait titreşimlerin dalga sayılarının serbest kinoksalin molekülüne göre daha yüksek frekanslara kayma gösterdiği gözlemlendi. Bu olay kinoksalin molekülünün yapı içerisinde boşluklarda konuk olarak bulunmayıp metale bağlandığını göstermektedir. Bu nedenle komplekslerde gözlenen kaymaların

ligandın iç titreşimleri ile $\nu(M-N)$ metal-ligand bağı titreşimleri arasındaki mekanik çiftlenim nedeni ile ortaya çıktığı saptanmıştır. Kayma metalin elektronegatifliğine ve ligandın kuvvetine bağlı olarak gözlenir [32].

4.2.1 Manyetik Duygunluk Ölçümleri

Elde edilen komplekslerde iki geçiş metali M (Cd veya Ni) ve Ni olduğundan kinoksalin molekülünün hangisine bağlı olduğunu saptamak için manyetik duygunluk ölçümü yapıldı.

$M(Ox)_2Ni(CN)_4$ (M = Ni ve Cd) kompleksleri titreşim spektroskopisi ile incelendiğinde, kinoksalin titreşim modlarının serbest kinoksalin molekülüne göre daha yükseğe kayma göstermesi kinoksalin molekülünün metale bağlı olduğunu gösterir. Fakat kinoksalin molekülünün hangi metale bağlı olduğu hakkında bir yorum yapılamaz. $M(Ox)_2Ni(CN)_4$ (M = Ni veya Cd) komplekslerin diamanyetik veya paramanyetik olması kinoksalin molekülünün hangi metale (M=Ni veya Cd) bağlı olduğunu gösteren bir parametredir. Cd^{+2} atomunun elektron dağılımı $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, \dots, 4d^{10}$ olduğundan son yörüngesinde 10 elektronu vardır. 3d yörüngesindeki bütün orbitaller dolu olduğundan ligandla (kinoksalinle) çevrelenmesi ne olursa olsun Cd mutlaka diamanyetiktir. Ni^{+2} atomunun elektron dağılımına göre son yörüngesinde sekiz elektronu vardır. Kinoksalinle çevrelenmesine bağlı olarak diamanyetik veya paramanyetik olabilir. Kristal alan teorisine göre; Ni^{+2} atomunu ligandlarla düzgün karesel düzende çevrelenmiş ise diamanyetiktir. Ni^{+2} atomu ligandlarla düzgün oktahedral düzende çevrelendiğinde paramanyetiktir [11].

$Cd(Qx)_2 Ni(CN)_4$ ve $Ni(Qx)_2 Ni(CN)_4$ komplekslerinin manyetik duygunluk ölçümleri Ankara Üniversitesi'nde Gouy terazisi kullanılarak oda sıcaklığında yapıldı. $Cd(Qx)_2 Ni(CN)_4$ kompleksinin diamanyetik, $Ni(Qx)_2 Ni(CN)_4$ kompleksinin paramanyetik oldukları bulundu. Bu sonuç bize kinoksalinin azot uçundan metale yani Cd veya Ni'le bağlı olduğunu göstermiştir. Manyetik duygunluk ölçüm sonuçları (Tablo.12)'de verilmiştir.

4.3.1 Yüksek Sıcaklıkdaki Değişmeler

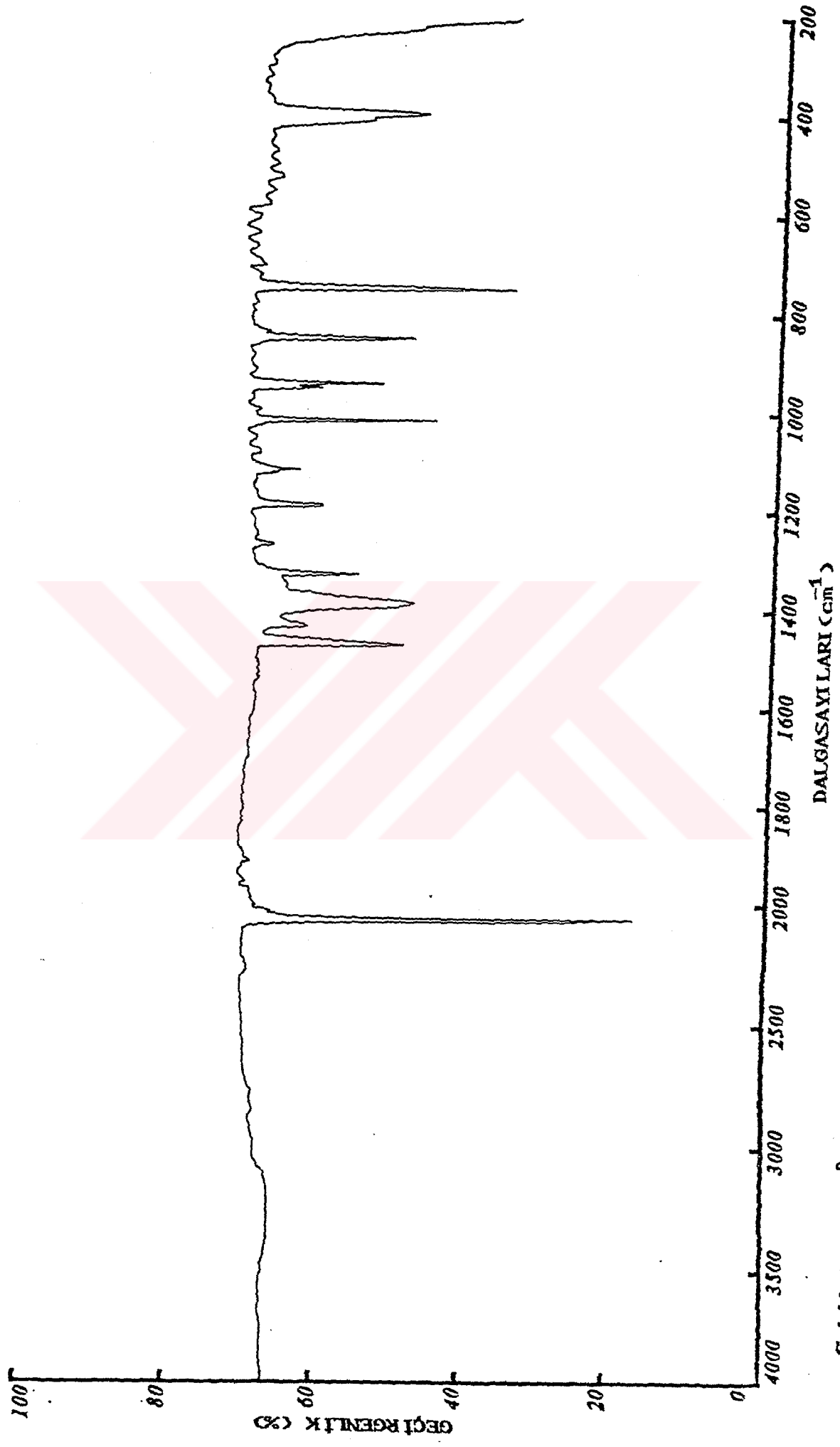
Cd ve Ni dikioksalin tetrasiyanonikel komplekslerinin yüksek sıcaklıkta bozunmaları önce DTA (Diferansiyel Termal Analiz) yolu ile sonra da infrared spektroskopisi ile incelendi. (D.T.A) Analiz için, Netzsch "Thermal Analysis" model ısı analiz aleti kullanıldı. Çalışmada oda sıcaklığında ısıtılan örnek maddesi ile referans maddesi arasındaki sıcaklık farkı, sıcaklığa karşı grafiğe geçirildi. Deney esnasında örnek maddenin ve referans maddenin oksitlenmesini önlemek için azot atmosferi kullanıldı. Elde edilen her bir endotermik pikte ısıtma kesilip örneğin infrared spektrumu kaydedildi.

$Cd(Kinoksalin)_2 Ni(CN)_4$ kompleksinin D.T.A ile alınan termal spektrumunda (Şekil.20) $100^{\circ}C$, $270^{\circ}C$, $330^{\circ}C$ de endotermik pikler saptandı. Gözlenen her bir endotermik pikte ısıtma kesilip ısıtılmış örneğin infrared spektrumu alınmıştır. Bu spektrumlar yeni hazırlanmış kompleksin spektrumu ile karşılaştırılarak ısıtılmış örnekte ne tür değişmeler olduğu araştırılmıştır. $100^{\circ}C$ ye kadar ısıtılmış örneğin infrared spektrumu (Şekil.21)'de

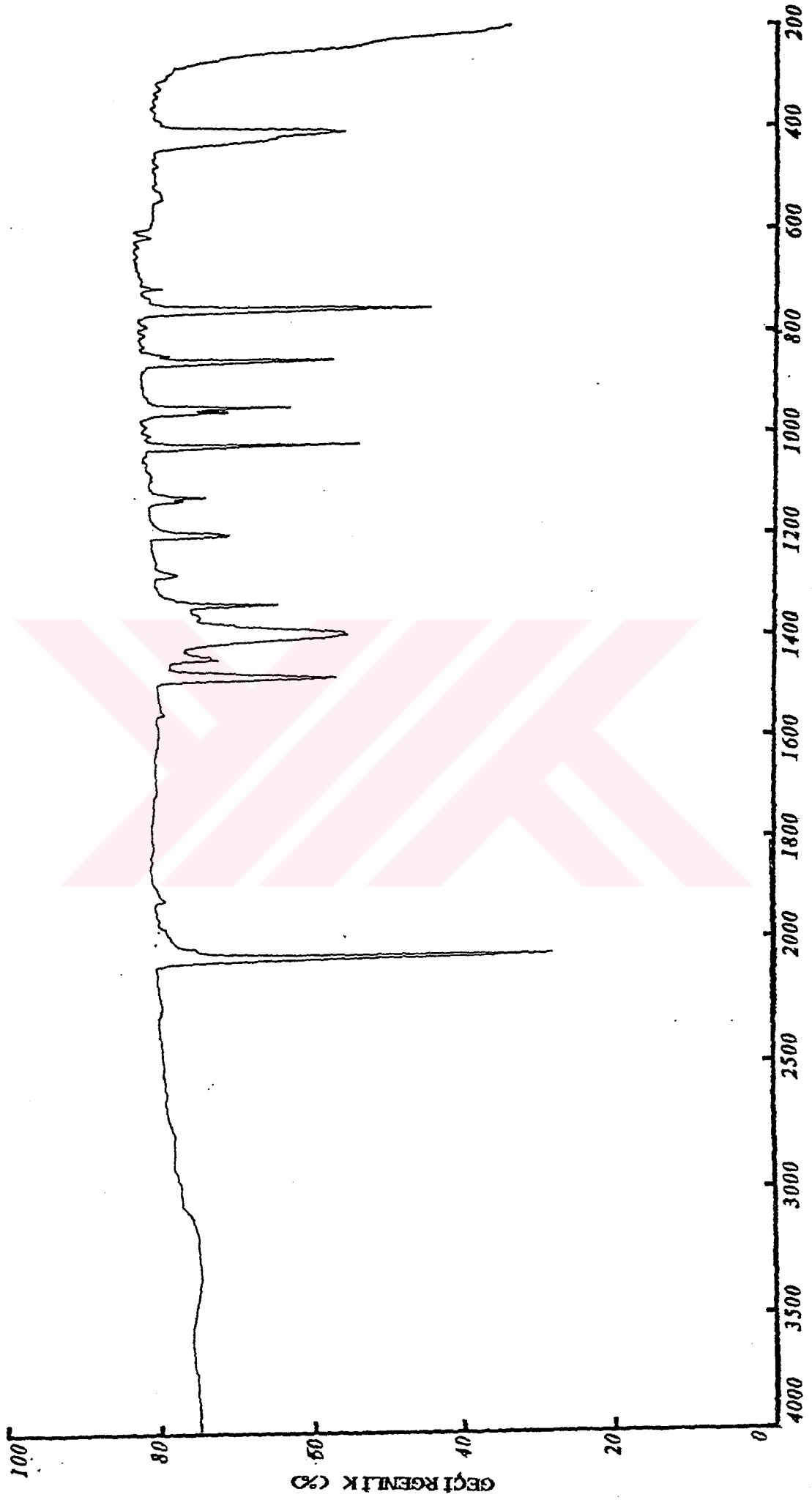
verilmiştir. Bu spektrum, yeni hazırlanmış kompleksin spektrumu (Şekil.15) ile karşılaştırıldığında, kinoksalin molekülünün ve $Ni(CN)_4$ grubu titreşim bandlarında, frekans ve şiddet olarak herhangi bir değişme olmadığı saptandı. Bu sıcaklıkta yapı içerisindeki boşluklarda bulunan konuk suyun yapıyı terk ettiği düşünüldü. Örneğin $270\text{ }^{\circ}\text{C}$ ye kadar ısıtıldığında kaydedilen infrared spektrumu ise (Şekil.22) 'de verilmiştir. Bu spektrum ile $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ye kadar ısıtılmış örneğin infrared spektrumu aynıdır. Kompleksin $330\text{ }^{\circ}\text{C}$ ye kadar ısıtıldığında kaydedilen infrared spektrumu (Şekil.23) 'de verilmiştir. Bu spektrumda kinoksalin molekülünün frekansların değişmediği ancak şiddetlerinde azalma olduğu saptandı. $Ni(CN)_4$ grubu titreşimlerinde, frekans ve şiddet bakımından değişmeler gözlemlendi. Yeni hazırlanan örnekte 2140 cm^{-1} de gözlenen $\nu(CN)$ bandı $330\text{ }^{\circ}\text{C}$ ye kadar ısıtılmış örnekte bu band 2128 cm^{-1} ve 2116 cm^{-1} olarak ikiye ayrılmış olarak gözlemlendi. Bu bozulmalar $Ni(CN)_4$ yapısının bozulmaya uğradığını göstermektedir. Yeni hazırlanan örnekte 420 cm^{-1} de şiddetli olarak gözlenen $\delta(Ni-CN)$ bandının ise genişlererek 428 cm^{-1} ye kaydığı gözlemlendi. Bu bozulmalar ise kinoksalin molekülünün ve $Ni(CN)_4$ grubuna ait bozulma olduğunu göstermektedir. Serbest kinoksalin molekülünün (Tablo.13) 'de verildiği gibi $229,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ de kaynama noktasına sahiptir. Hangi sıcaklıkta kinoksalin molekülünün yapıyı tamamen terk edeceğide araştırıldı. $470\text{ }^{\circ}\text{C}$ ye kadar ısıtılmış örneğin infrared spektrumunda ise kinoksalin molekülüne ve $Ni(CN)_4$ grubuna ait titreşim bandlarının tamamen kaybolduğu gözlemlendi. Bu sıcaklıkta yapının tamamen bozulduğu düşünüldü.



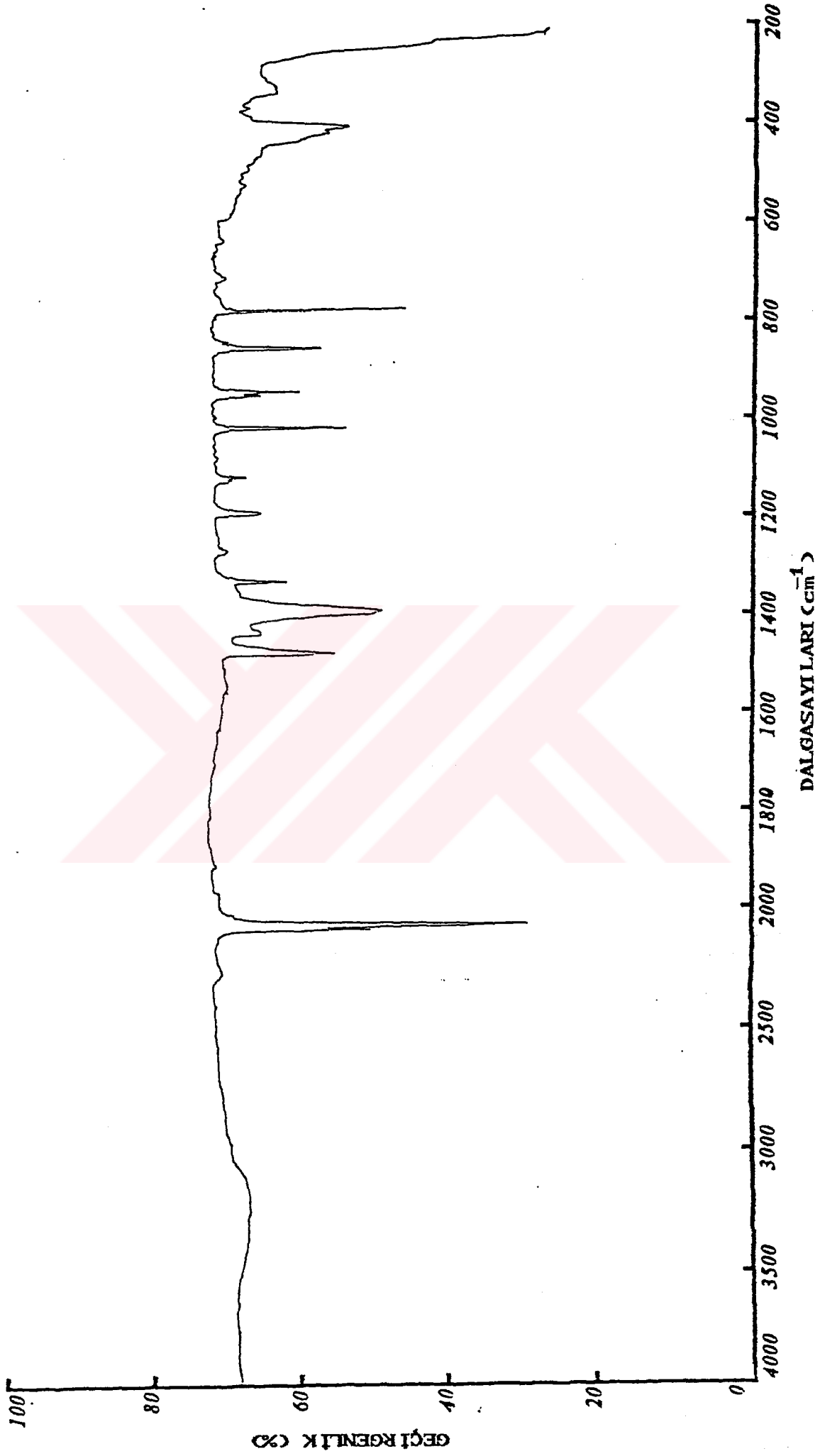
Şekil 1.20 $\text{CdCO}_3 \cdot \text{Ni(CN)}_4$ Kompleksinin Termal Spektrumu



Şekil 11.21 100 °C Isıtılmış CdCQD₂·Ni(CN)₄ Kompleksinin KBr Tekniği ile kaydedilmiş Infrared Spektrumu



Şekil 11.22 270 °C Isıtılmış CdQO₂·Ni(CN)₄ Kompleksinin KBr Tekniği ile kaydedilmiş Infrared Spektrumu



Şekil.23 330 °C Isıtılmış Cd(COO)₂Ni(CN)₄ Kompleksinin KBr Tekniği ile kaydedilmiş Infrared Spektrumu

Tablo.13 Kinoksalin Molekülünün Genel Özellikleri

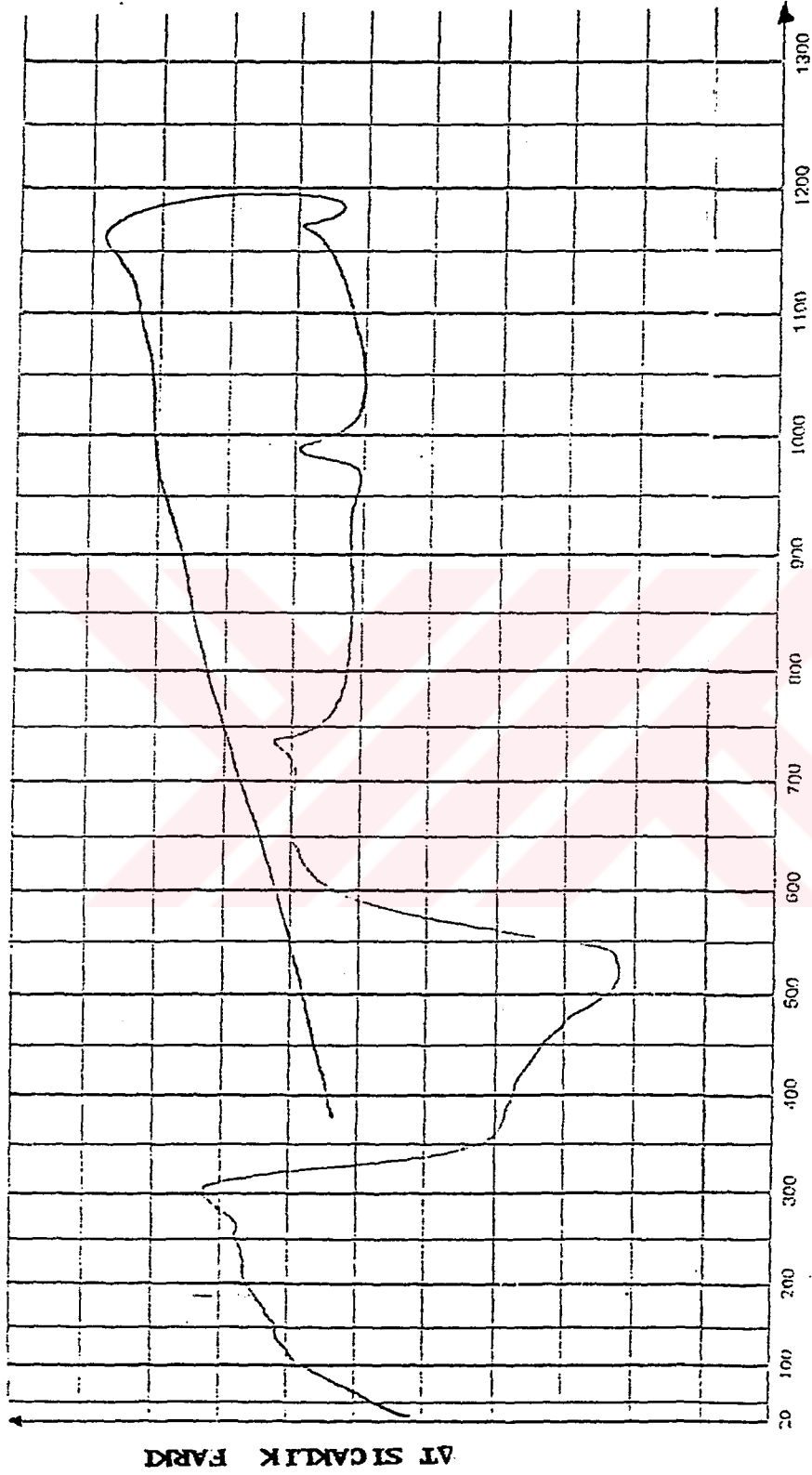
Mol ağırlığı	Kaynama noktası(°C)	Donma noktası(°C)	Yoğunluğu(g/cm ³)
130,15	229,5	28	1,6231

$Ni(Kinoksalin)_2Ni(CN)_4$ kompleksinin D.T.A termal analiz çalışma sırasın da benzer olayla karşılaşıldı. Kompleksin D.T.A ile alınan termal spektrumu (Şekil.24) verilmiştir. Bu spektrum da 100 °C, 285 °C, 370 °C de endotermik pikler gözlemlendi. Herbir endotermik pikte ısıtma kesilip örneğin infrared spektrumu alınmıştır. Bu spektrumlar yeni hazırlanmış kompleksin spektrumu ile karşılaştırılarak ısıtılmış örnekte ne tür değişimler olduğu araştırılmıştır. 100 °C ye kadar ısıtılmış örneğin infrared spektrumu (Şekil.25) de verilmiştir. Bu spektrum, yeni hazırlanmış kompleksin spektrumu (Şekil.18) ile karşılaştırıldığında, kinoksalin molekülünün ve $Ni(CN)_4$ grubu titreşim bandlarında, frekans ve şiddet olarak herhangi bir değişim olmadığı saptandı. Bu sıcaklıkta yapı içerisindeki boşluklarda bulunan konuk suyun yapıyı terk ettiği düşünüldü. Örneğin 285 °C ye kadar ısıtıldığında kaydedilen infrared spektrumu ise (Şekil.26)'de verilmiştir. Bu spektrum ile 100 °C ye kadar ısıtılmış örneğin infrared spektrumu aynıdır. Kompleksin 370 °C ye kadar ısıtıldığında kaydedilmiş olan infrared spektrumu (Şekil.27)'de verilmiştir. Bu spektrumda kinoksalin molekülünün frekanslarının değişmediği ancak şiddetlerinde azalma olduğu saptandı. $Ni(CN)_4$ grubu titreşimlerinde, frekans ve şiddet bakımından değişimler gözlemlendi.

Yeni hazırlanan örnekte 2154 cm^{-1} de gözlenen $\nu(\text{CND})$ bandı $370 \text{ }^\circ\text{C}$ ye kadar ısıtılmış örnekte bu band 2132 cm^{-1} ve 2126 cm^{-1} olarak ikiye ayrılmış olarak gözlemlendi. Bu bozulmalar $\text{Ni}(\text{CND})_4$ tabaka yapısının bozulmaya uğradığını göstermektedir. Yeni hazırlanan örnekte 438 cm^{-1} de şiddetli olarak gözlenen $\delta(\text{Ni-CN})$ bandı ise genişleyerek 442 cm^{-1} ye kaydığı gözlemlendi. Bu bozulmalar ise kinoksalin molekülünün ve $\text{Ni}(\text{CND})_4$ grubuna ait tabaka yapısında bozulma olduğunu göstermektedir.

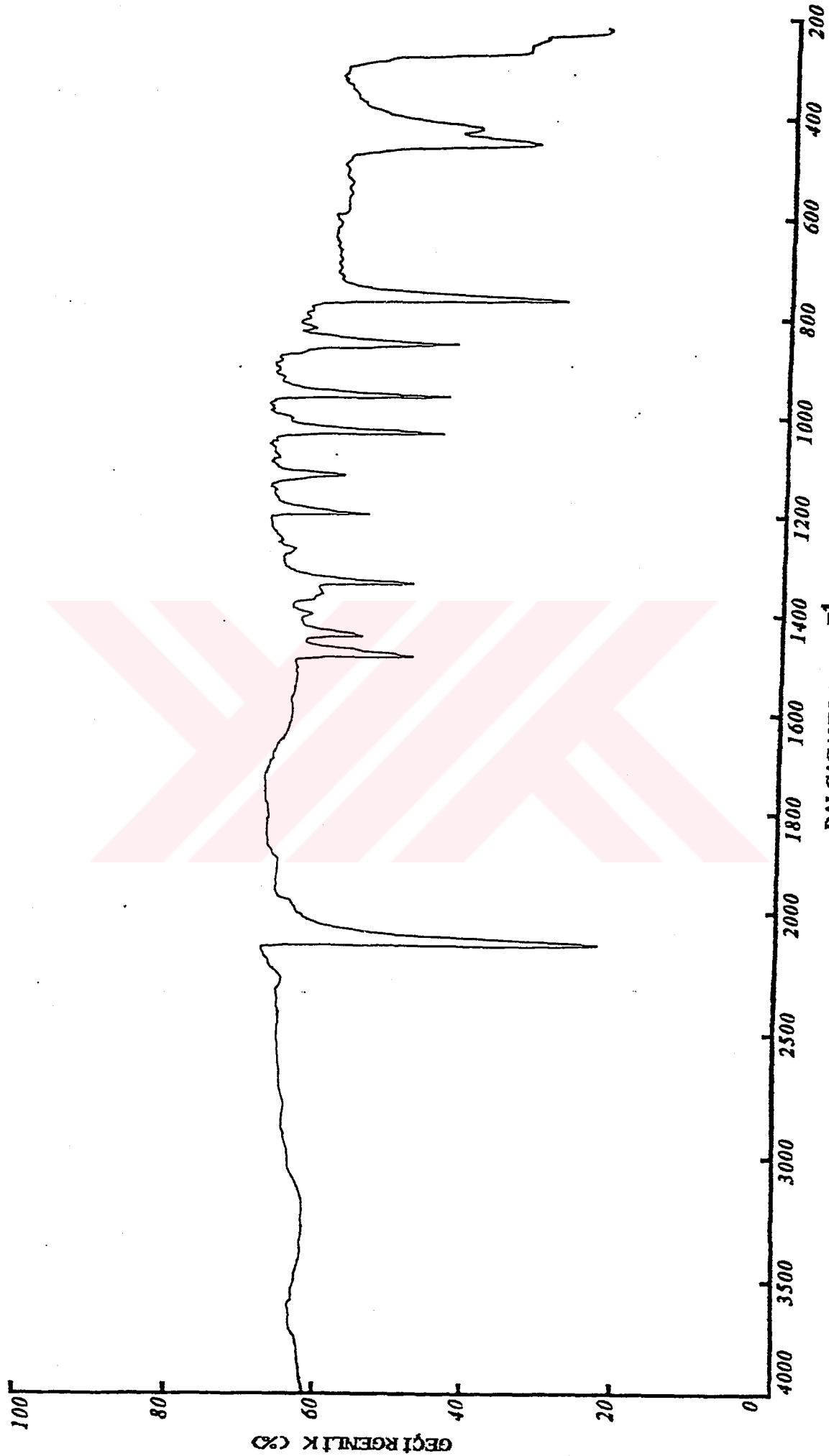
4.4.1 Komplekslerin Kimyasal Analizi

Elde edilen örneklerin C, H ve N analizleri, model-185 C, H, N analizleri kullanılarak yapılmıştır. $\text{Cd}(\text{Qx})_2\text{Ni}(\text{CND})_4$ kompleksinin kimyasal analiz sonuçları deneysel olarak $\text{C}=43.47$, $\text{H}=2.38$ ve $\text{N}=20.75$ olarak bulunmuştur. Bu değerler $\text{C}=44.86$, $\text{H}=2.26$ ve $\text{N}=20.93$ olarak verilen teorik değerle uyum içerisindedir.



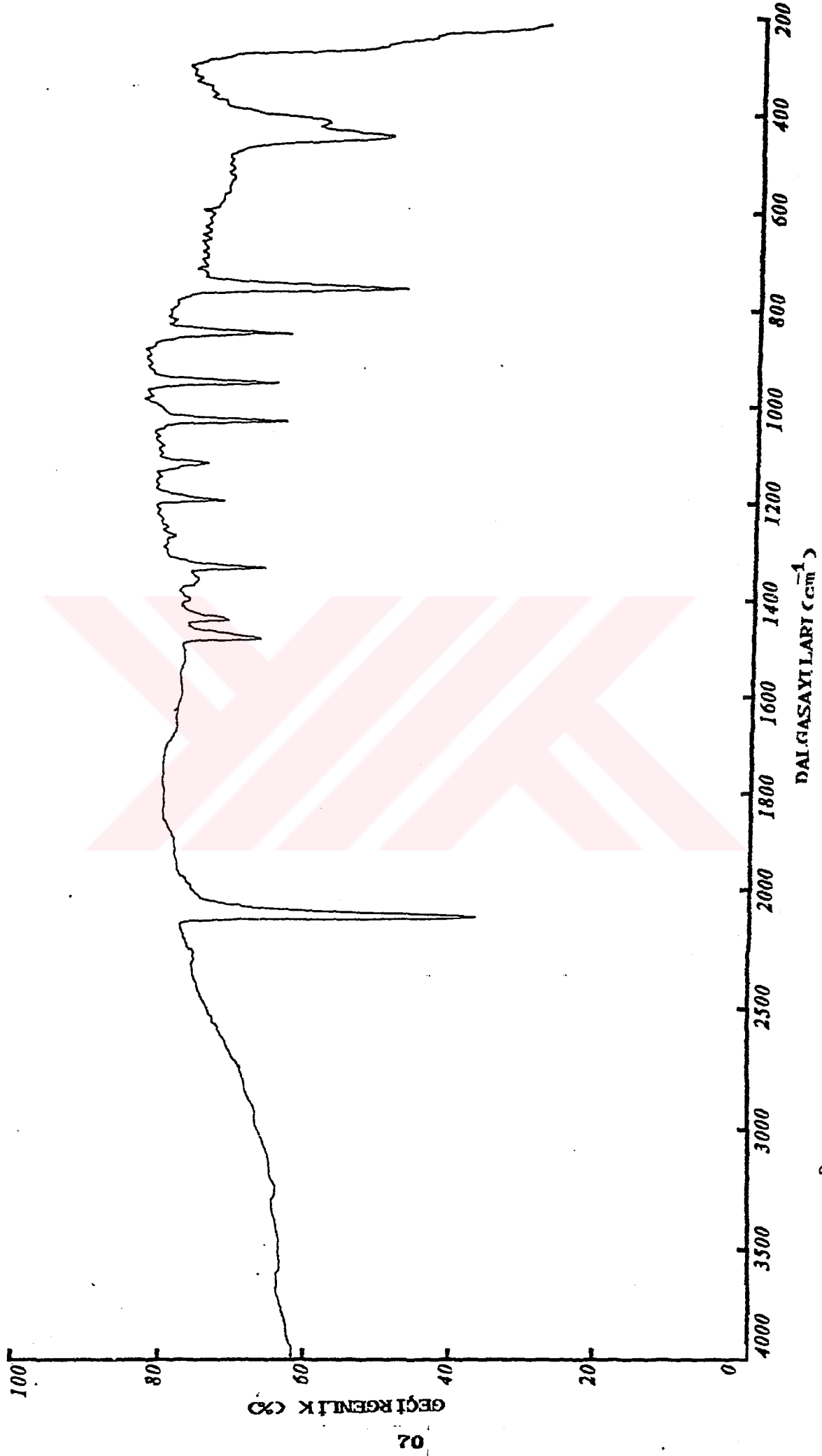
SICAKLIK

Şekil 1.24 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{Ni(OH)}_2$ Kompleksinin Termal Spektrumu

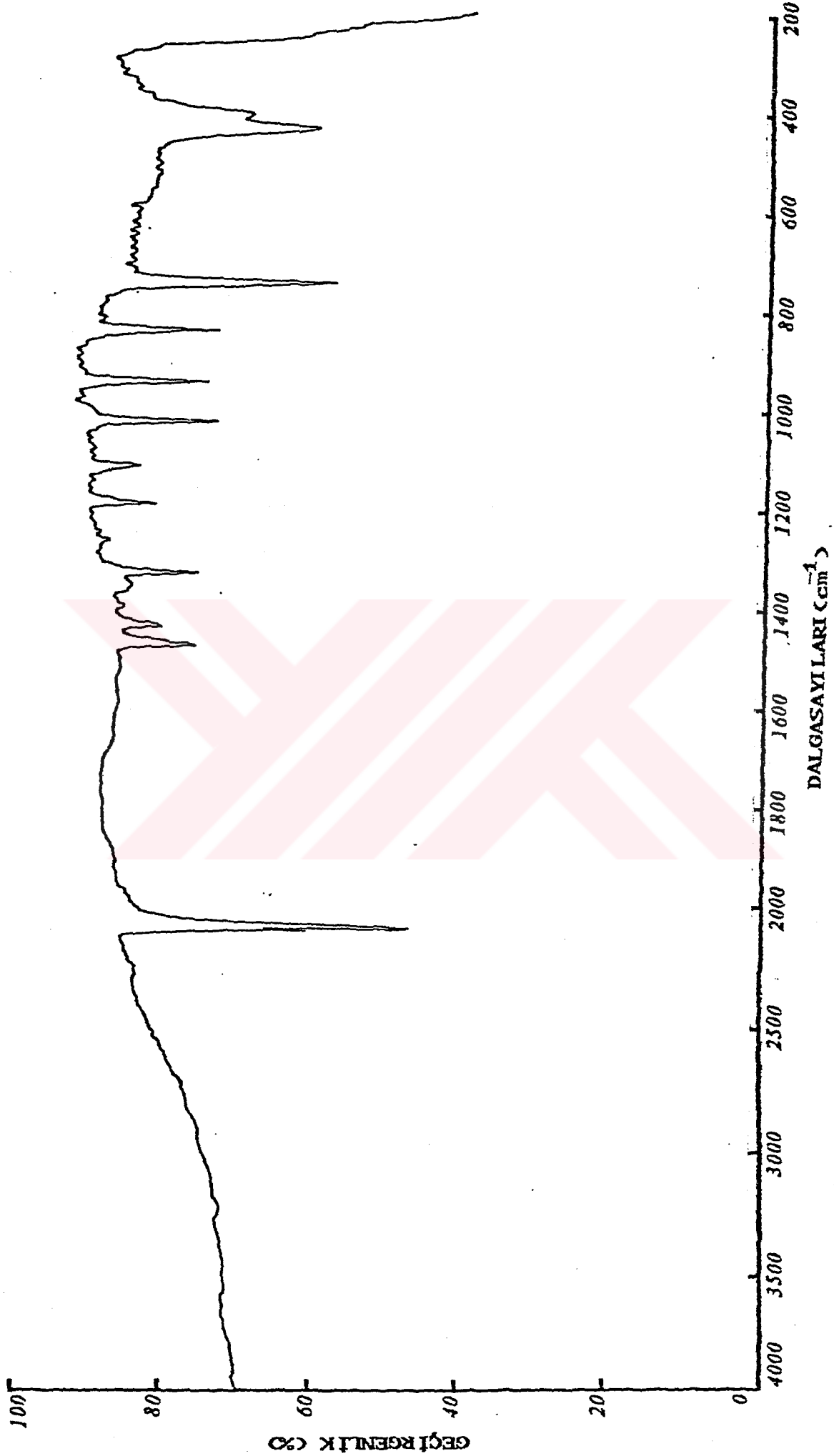


DALGASAYI LARI (cm⁻¹)

Şekil.25 100 °C Isıtılmış Ni(CO)₂Ni(CN)₄ Kompleksinin KBr Tekniği ile kaydedilmiş Infrared Spektrumu



Şekil.26 285 °C Isıtılmış Ni(CO)₂Ni(CN)₄ Kompleksinin KBr Tekniği ile kaydedilmiş Infrared Spektrumu



Şekil.27 370 ° Isıtılmış $\text{Ni(CO)}_2\text{Ni(CN)}_4$ Kompleksinin KBr Tekniği ile kaydedilmiş Infrared Spektrumu

GENEL SONUÇLAR

Bu çalışmada $M(\text{Kinoksalin})_2 \text{Ni}(\text{CND})_4$ ($M = \text{Cd}$ veya Ni) kompleksleri ilk kez kimyasal yoldan elde edilerek, infrared ve Raman spektrumları verildi. Elde edilen komplekslerin infrared ve Raman spektrumlarında ligand (kinoksalin) molekülünden ve $\text{Ni}(\text{CND})_4$ grubundan ileri gelen titreşim frekansları ve kipleri gözlemlendi. Komplekslerde gözlenen kinoksalin bandları ile serbest kinoksalin molekülünün bandları arasında kaymalar gözlemlendi. Bu kaymalar ligandın iç titreşimleri ile metal-ligand bağı titreşimleri arasındaki mekanik çiftlenim nedeni ile ortaya çıkmıştır. $\text{Cd}(\text{Qx})_2 \text{Ni}(\text{CND})_4$ kompleksindeki kinoksalin bandları, serbest kinoksalin molekülüne göre toplam 111 cm^{-1} yükseğe kaydığı gözlemlendi. $\text{Ni}(\text{Qx})_2 \text{Ni}(\text{CND})_4$ kompleksi ise serbest kinoksalin molekülüne göre toplam 126 cm^{-1} yükseğe kaydığı gözlemlendi. Nikel kompleksi Kadmiyumlu komplekse göre 15 cm^{-1} daha fazla kaymıştır. Bu sıra metallerin ikinci iyonizasyon potansiyeli ile uyum içindedir. Çalışmada kaymaların Cd<Ni sırasına göre yükseldiği saptandı. Bu sıra metallerin ikinci iyonizasyon potansiyeline ve literatürdeki benzer çalışmalar ile uyum göstermiştir [37].

Elde edilen komplekslerin $\text{Ni}(\text{CND})_4$ grubuna ait titreşim frekans ve kipleri (Tablo.12)'de verilmiştir. Bu veriler polimerik tabaka yapısı gösteren Hofmann tipi klatratlara ve komplekslere oldukça yakındır. Spektroskopik benzerlikten dolayı komplekslerin

$\text{Ni}(\text{CND})_4^{-2}$ anyonlarının, ML^{+2} kationları ile çevrelenmesi ile $[\text{M}-\text{Ni}(\text{CND})_4]_\infty$ tabakalarından oluştuğu saptandı. Ligand (kinoksalin) molekülleri tabakaların alt ve üstünde yer almaktadır. Nikel atomu düzgün karesel yapıda siyan molekülüne ait dört karbon atomuyla, M atomları ise siyan grubunun dört azotu ve iki ligand molekülünün azotu ile çevrili oktahedral düzendedir. Benzer yapı Hofmann tipi klatratlarda gözlenmiştir [32].

Örneklerde iki geçiş metali (M = Cd veya Ni) ve Ni olduğundan, ligandın bu metallere hangisine bağlı olduğunu saptamak için komplekslerin manyetik duyguluk ölçümleri, Gouy terazisi kullanılarak oda sıcaklığında yapıldı. $\text{Cd}(\text{Qx})_2 \text{Ni}(\text{CND})_4$ kompleksinin diamanyetik, $\text{Ni}(\text{Qx})_2 \text{Ni}(\text{CND})_4$ kompleksinin paramanyetik olduğu bulundu. Bu sonuçlar, kinoksalin molekülünün metale (M = Cd veya Ni) bağlı olduğunu gösterdi.

Ayrıca C, H ve N analiz sonuçları verildi. Bu deneysel sonuçlar, teorik değerlerle uyum içerisindedir. Böylece $\text{Cd}(\text{Kinoksalin})_2 \text{Ni}(\text{CND})_4$ ve $\text{Ni}(\text{Kinoksalin})_2 \text{Ni}(\text{CND})_4$ ile verilen kompleks formülleri de doğrulanmıştır.

KAYNAKLAR

- 1- Iwamoto. T., "Recent Developments in The Chemistry of Hofmann-type and The Analogous Clathrates"., J.Mol.Struct ., 51,75,(1981)
- 2- Powell. H.M., Rayner. J.H., " Structure of Molecular Compounds Part X. Crystal Structure of the Compounds of Benzene with an Ammonia-Nickel Cyanide Complex "Struc.Mol.Comp., 319,(1952)
- 3- Iwamoto.T., Nakano.T., Morita.M ., Miyamoto and Sasaki.Y "The Hofmann-type Clathrates: $M(NH_3)_2 M(CN)_4 \cdot 2G$ "., Inorg.Chim. Acta ., 313-316,(1968)
- 4- Yurdakul. Ş., Akyüz. S., " An Infrared and Raman Spectroscopic Study on Transition Metal Diquinoline Tetracyanonickelate complexes" ., J. Mol. Struct.., 145,111-114, (1986)
- 5- Ağustoslu. Ş ., Akyüz. S., Davies. J.E.D., "Infrared and Raman Studies on Diquinoline Metal (II) Tetracyanonickelate complexes $Cd(C_9H_7N)_2 Ni(CN)_4$ and $Ni(C_9H_7N)_2 Ni(CN)_4$ " ., J.Mol.Struct.., 114, 437-440, (1984)
- 6- Yurdakul. Ş., Akyüz. S., " An Infrared and Raman Spectroscopic Study on Some 3,5-Lutidine Metal (II) Tetracyanonickelate complexes"., J.Molecular Struct.., 156,91-95, (1987)
- 7- Akyüz. S., " An Infrared Spectroscopic Study of Dianiline Metal(II) Tetracyanonickelate complexes" J.Molecular Struct.., 68,41-49 (1980)

- 8- Akyüz. S., Davies, J.E.D., Demir, Y., and Varman. N., " Infrared and Raman Spectroscopic Study on Hofmann Type Complexes of Pyridine Derivative " ., J.Mol. Struct., 79, 267-272, (1982)
- 9- Özbay. A., Yurdakul. Ş., " An Infrared and Raman Spectroscopic Study on Transition Metal Diisoquinoline Tetracyanonickelate complexes"., J.Molecular Struc., 293, 77-80, (1993)
- 10- Akyüz. S., " An Infrared and Raman Spectroscopic Invertigation of Copper(II) Tetracyanonickelate complexes of α - , β - and ν -Picoline"., J.Incl.Pheno., 4, 219-223, (1986)
- 11- Akyüz.S., Dempster.A.B., and Morehause, R.L., " Host-guest interaction and stability of Hofmann-type bezene and aniline clatrates studied by i.r. spectroscopy"., Spect.Acta ., 30A, 1991-2004, (1974)
- 12- Chang. R ., Basic prinisples of spectroscopy , 1th Edition Mc Gray Hill., London, (1971)
- 13- E. Aygün., M. Zengin., Kuantum fiziği., A.U Fen Fak. Fizik Bölümü, Ankara, (1992)
- 14- Spectroscopi 88 Karadeniz Tek.Un.Fen Ed.Fak.Kimya Bölümü(1988)
- 15- E. Aygün., M. Zengin., Atom ve Molekul fiziği., A.U Fen Fak. Fizik Bölümü, Ankara, (1992)
- 16- Pain. H.J., The Physics of Vibrations and Wawe ., 3rd Edition John Wiley (1983)
- 17- Aroca. R., Robinson. A.E "Molecular Vibrational Constant and Chemical Bonding"., J.Phys.Chem ., 86, 894-899, (1982)
- 18- Nakamoto, K., Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds ,4 th ed.,Wiley, New York (1986)

- 19- Banwell, C.N., Fundamentals of Molecular Spectroscopy ,3rd ed., Mc Gray Hill., London, (1983)
- 20- Gündüz, T., Instrumental Analiz ., A.U. Fen Kimya Bölümü., Ankara, (1992)
- 21- Woodward, L.A., Indroduction to the theory of Molecular Vibration and Vibrational Spectroscopy ,Oxford (1972)
- 22- Douglas, A. S.,Principles of Instrumental Analysis.,Saunders college Publ., Wiley, New York (1985)
- 23- Whiffen,D.H.,Spectroscopy, Second Edition Longman, London(1971)
- 24- Long, D.A., Raman Spectroscopy , Mc Gray Hill., London, (1977)
- 25- Ergün, K., Doktora Tezi , G.U. Fen Bilimleri Enst., (1992)
- 26- Wilson E.B., Dedijs J.C., Cross P.C., Molecular Vibration Mc Gray Hill., London, (1955)
- 27- Weber A., Raman Spectroscopy of Gases and Liquids.. New York (1979)
- 28- Cotton, F.A., Chemical Applications of Grup Theory, Wiley, New York (1970)
- 29- Herzberg, G., Molecular Spectra and Molecular Structure " 1st ed., Van Nostrand (1945)
- 30- Hill, R.R., Rendell, D.A.E., The Interpretation of Infrared Spectra , 1 st Ed., Heyden, (1975)
- 31- James, W., Analytical Chemistry , London, (1987)
- 32- Ağustoslu Ş ., Doktora Tezi , H.U. Fizik Müh.Böl .,(1985)
- 33- Davidson, George., Introductory Grup Theory for Chemists.. Mc Gray Hill., London, (1971)

- 34- Billing, D.E., " The Infrared Spectra of Some Cobalt, Nickel and copper Complexes of Heteroaromatic Amines" ., J.Inorg.Nucl. Chem. ., 31, 137-43, (1969)
- 35- Kessler, R.J., Tripathi, G.N.R., " Triplet state Resonance Raman Spectroscopy of Some Azanaphalenes " J.Chem.Phys. ., 86(8), 4347-4352, (1987)
- 36- McCullough, R.L., Jones, L.H., Crosby, G.A., "An Analysis of the Vibrational Spectrum of the Tetracyanonickelate(II) ion in a Crystal Lattice", Spect.Acta, 16, 929 (1960)
- 37- Lumme, P.O., Lindroos, S., " Infrared, Thermal and Structural Properties of First Transition Series Metal Chloride and Perchlorate Complexes of Quinoxaline" Therm.Acta ,162,375-387 (1990)
- 38- Benk, S.M., Brus, L.E., "Transient Spontaneous Raman Observation of the Reaction Dynamics of Triplet Quinoxaline in Aqueous Solution" J.Chem.phys 75(10), 4934, (1981)
- 39- Billing, D.E., Underhill. A.E " Transition metal Quinoxaline Part(II) Complexes Copper(I)"., J.Chem.Soc. ., 6639-6642, (1965)
- 40- Underhill. A.E " Quinoxaline Complexes Copper(II)"., J.Chem. Soc. ., 4337-3339, (1965)
- 41- Lever, A.B.P., Lewis .J., " Metal-prazine Complexes Part(I) Compounds with Cobalt(I)"., J.Chem.Soc(A) ., 1235-1246, (1962)
- 42- Lumme, P.O., Lindroos, S., Lindell, E., " Catena- μ -perchlorato O,O-tris- μ -quinoxaline- N,N-dicopper(I) perchlorate"., Acta Cryst.(C) ., 43, 2053-2056, (1987)

- 43- Lumme, P.O., Lindroos, S., Lindell, E., " Crystal and Molecular Structure Magnetic and spectral Properties of Triquabis (quinoxaline) copper(II) perchlorate"., Inorg.Chimica Acta., 144, 75-79, (1988)
- 44- Metz, J., Schneider, O., Harack .M "Infrared and far Infrared Studies of monomeric and Polymeric base adducts of phthalocyaninato Transition metal(II) Complexes"., Spec.Acta., 38(A), 1265-1273, (1982)
- 45- Loise, J., Lucarre, P.J., " Spectres Infrarouges du Furanne et du Thiophene Aux Basses Temperatures"., J.Mol.Struc., 17, 341-354, (1973)
- 46- Kantarcı, Z., Ekinçi, N., "An Infrared and Raman Spectroscopic Study of Pyrazinecadmium(II) Tetracyanonickelate Benzene (1\1)Clathrates $Cd(C_4H_4N_2)_2Cd(CN_4) \cdot C_6H_6$ and $Cd(C_4H_4N_2)_2Hg(CN_4) \cdot C_6H_6$ "., J.Incl.Phen.Mol .Rec.Chem., 10, 9-18, (1991)
- 47- Akyüz, S., Sungur, A., " Vibrational Spectroscopic Studies of 4-4 Bipyridyl Metal(II) Tetracyanonickelate complexes and their Clathrates"., J.Incl.Phen.Mol .Rec.Chem., 5, 491-497, (1987)
- 48- Akyüz.S., Dempster.A.B., and Morehouse, R.L., " Infrared and Raman Spectroscopic Study of Some Metal Pyridine Tetracyano Nickelate complexes"., J.Molecular Struc., 17, 105-125, (1973)
- 49- Akyüz, T., Akyüz, S., Davies, J.E., " Vibrational Spectroscopic Studies of Three Dimensional Host Lattice Formed by Pyrazine Bridges Between Tetracyanonickelate Layers", J.Incl.Phen.Mol .Rec.Chem., 9, 349-354, (1990)
- 50- C.R.C Handbook of Chemistry and Physics 65.th edition C.R.C Press (1984-1985)

ÖZGEÇMİŞ

1966 yılında Şanlıurfa'da doğdu. İlköğrenimini Kayseri merkez ilkokulunda, orta ve lise öğrenimini Şanlıurfa'da tamamladı. 1986 yılında Trakya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümüne girdi. 1987 yılında Gazi Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümüne yatay geçiş yaptı. 1991 yılında Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde yüksek lisans programına girdi. 1992 yılında Gazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümüne Araştırma Görevlisi olarak atandı ve halen bu göreve devam etmektedir.