

**1-FENİLPİPERAZİN MOLEKÜLÜNÜN TİTREŞİM
BANDLARININ KUANTUM KİMYASAL
HESAPLAMALARLA BELİRLENMESİ VE
BU MOLEKÜLE AİT HOFMANN TİPİ KOMPLEKS
VE KLATRATLARIN TİTREŞİM
SPEKTROSKOPİSİYLE İNCELENMESİ**

**Cemal PARLAK
Doktora Tezi**

**Fizik Anabilim Dalı
Nisan – 2009**

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Cemal Parlak'ın “1-Fenilpiperazin Molekülünün Titreşim Bandlarının Kuantum Kimyasal Hesaplamalarla Belirlenmesi ve Bu Moleküle Ait Hofmann Tipi Kompleks ve Klatratların Titreşim Spektroskopisiyle İncelenmesi” başlıklı Fizik Anabilim Dalındaki, Doktora Tezi 27.04.2009 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	: Prof. Dr. MUSTAFA ŞENYEL
Üye	: Prof. Dr. KUDRET ÖZDAŞ
Üye	: Prof. Dr. ALAETTİN GÜVEN
Üye	: Prof. Dr. ATALAY KÜÇÜKBURSA
Üye	: Yard. Doç. Dr. GÜNEŞ S. KÜRKÇÜOĞLU

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET

Doktora Tezi

1-FENİLPIPERAZİN MOLEKÜLÜNÜN TİTREŞİM BANDLARININ KUANTUM KİMYASAL HESAPLAMALARLA BELİRLENMESİ VE BU MOLEKÜLE AİT HOFMANN TİPİ KOMPLEKS VE KLATRATLARIN TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİYLE İNCELENMESİ

Cemal PARLAK

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mustafa ŞENYEL
2009, 140 sayfa

Bu çalışmada önce 1-Fenilpiperazin (pp) ligand molekülünün titreşim işaretlemeleri ve frekansları hem deneysel olarak hem de bazı kuantum kimyasal hesaplamalarla teorik olarak belirlenmiştir. Daha sonra, pp ligand molekülü kullanılarak $M(pp)_2Ni(CN)_4$ ($M = Ni, Co, Cd, Pd$ ve Mn) ve $M(pp)_2Ni(CN)_4 \cdot 2G$ ($M = Ni, Co$ ve $Cd, G = Anilin$ ve $1,4$ -dioksan) genel formülüne sahip Hofmann-tipi kompleks ve klatratlar ilk kez kimyasal yollardan sentezlenmiş ve bunların infrared spektrumları ($4000 - 400$) cm^{-1} spektroskopik bölgede kaydedilmiştir. M metal atomu Cd olan bileşiklerin de ($2800 - 1550$) cm^{-1} aralığında Raman spektrumları alınmıştır. Bu spektrumların sonuçlarına göre bileşiklerin yapıları titreşim spektroskopisi ile aydınlatılmaya çalışılmıştır. Yapı analizini desteklemek amacıyla tüm bileşiklerin M, C, H, N elementel, termo-gravimetrik (TGA) ve diferansiyel termal (DTA) analizleri yapılarak, M metal atomu Ni olan bileşiklerin yapıları da geçirmeli elektron mikroskobu (TEM) ile incelenmiştir. Tüm sonuçlar sentezlenen bu $M(pp)_2Ni(CN)_4$ ($M = Ni, Co, Cd, Pd$ ve Mn) ve $M(pp)_2Ni(CN)_4 \cdot 2G$ ($M = Ni, Co$ ve $Cd, G = Anilin$ ve $1,4$ -dioksan) bileşiklerinin yapısal olarak sırasıyla $M(L)Ni(CN)_4$ ve $M(L)Ni(CN)_4 \cdot nG$ genel formülleri ile temsil edilen Hofmann tipi kompleks ve klatratlara benzediğini ortaya koymaktadır.

Anahtar Kelimeler: Hofmann-tipi Kompleks ve Klatratlar, İnfrared ve Raman Spektroskopisi, 1-Fenilpiperazin, Anilin, 1,4-Dioksan, Yoğunluk Fonksiyonel Teori.

ABSTRACT**PhD Dissertation****DETERMINATION OF VIBRATIONAL BANDS WITH QUANTUM
CHEMICAL CALCULATIONS AND VIBRATIONAL SPECTROSCOPIC
INVESTIGATION OF HOFMANN TYPE COMPLEXES AND
CLATHRATES OF 1-PHENYLPYPERAZINE****Cemal PARLAK****Anadolu University
Graduate School of Sciences
Physics Program****Supervisor: Prof. Dr. Mustafa ŞENYEL
2009, 140 pages**

In this study, at first, the vibrational assignments and frequencies of 1-Phenylpiperazine (pp) ligand molecule have been determined both experimentally and theoretically with some quantum chemical calculations. Later Hofmann type complexes and clathrates, formulated as $M(pp)_2Ni(CN)_4$ ($M = Ni, Co, Cd, Pd$ or Mn) and $M(pp)_2Ni(CN)_4 \cdot 2G$ ($M = Ni, Co$ or Cd and $G = Aniline$ or $1,4$ -dioxane) have been synthesized chemically for the first time using pp molecule as ligand and their infrared spectra have been reported in the spectroscopic region of the $(4000 - 400) \text{ cm}^{-1}$. The Raman spectra of compounds which possess $M = Cd$ have been also reported in the region of the $(2800 - 1550) \text{ cm}^{-1}$. According to results of these spectra, the structures of compounds have been tried to clarify with the vibrational spectroscopy. In order to support structure analysis, the M, C, H, N elemental, thermo-gravimetric (TGA) and differential thermal (DTA) analysis of all compounds have been made and the compounds which possess $M = Ni$ have been also examined via transmission electron microscope (TEM). All results have suggested that these synthesized $M(pp)_2Ni(CN)_4$ ($M = Ni, Co, Cd, Pd$ or Mn) and $M(pp)_2Ni(CN)_4 \cdot 2G$ ($M = Ni, Co$ or Cd and $G = Aniline$ or $1,4$ -dioxane) compounds are similar in structure to the Hofmann-type complexes and clathrates which are represented with $M(L)Ni(CN)_4$ and $M(L)Ni(CN)_4 \cdot nG$ general formulas, respectively.

Keywords: Hofmann-type Complexes and Clathrates, Infrared and Raman Spectroscopy, 1-Phenylpiperazine, Aniline, 1,4-Dioxane, Density Functional Theory.

TEŞEKKÜR

Doktora tezimin hazırlanmasında bana rehber olan ve her türlü desteği sağlayan tez danıőmanım Sayın Prof. Dr. Mustafa ŞENYEL'e en içten teőekkürlerimi sunarım.

Çalıőmam süresince özellikle teorik hesaplamalarda yakın ilgi ve yardımlarını gördüğüm Anadolu Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı Öğretim Üyesi Sayın Prof. Dr. Alaettin GÜVEN'e teşekkür ederim.

Çalıőmam süresince laboratuvar, malzeme ve diğer imkanlarından istifade ettiğim Anadolu Üniversitesi Bitki İlaç ve Bilimsel Araőtırmalar Merkezi'ne ve Fizik Bölümü'ne teőekkürü bir borç bilirim.

Cemal PARLAK

Nisan – 2009

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	x
1. GİRİŞ	1
2. MOLEKÜLER TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ	6
2.1. Moleküler Titreşimler.....	8
2.2. İnfrared Spektroskopisi.....	12
2.2.1. Klasik kuram.....	13
2.2.2. Kuantum kuramı.....	14
2.3. Raman Spektroskopisi.....	15
2.3.1. Klasik kuram.....	16
2.3.2. Kuantum kuramı.....	18
2.4. Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimleri.....	20
2.5. Moleküler Simetri ve Grup Teori.....	20
2.6. Grup Frekansları.....	22
2.7. Grup Frekanslarını Değiştiren Etkiler.....	23
2.7.1. Çiftlenim.....	24
2.7.2. Komşu bağın kuvvet sabiti etkisi.....	25
2.7.3. Elektronik etki.....	25
2.7.4. Dipolar etkilenme.....	27
2.7.5. Hidrojen bağı ile etkilenme.....	28
2.8. Katıların Titreşim Spektrumları.....	28
2.9. Moleküler Titreşim Türleri.....	29

3. İYON VE KONUK MOLEKÜL TİTREŞİMLERİ	32
3.1. Ni(CN) ₄ ⁻² İyonunun Temel Titreşimleri ve Simetri Türleri.....	32
3.2. 1,4-Dioksan Molekülünün Temel Titreşimleri ve Simetri Türleri.....	34
3.3. Anilin Molekülünün Temel Titreşimleri ve Simetri Türleri.....	36
4. KİMYASAL HESAPLAMALAR	38
4.1. Moleküler Mekanik Yöntemler.....	38
4.2. Elektronik Yapı Yöntemleri	39
4.2.1. Yarı-deneysel yöntemler.....	39
4.2.2. Ab-initio yöntemler.....	40
4.2.3. DFT yöntemleri.....	41
4.3. Elektronik Yapı Yöntemlerinde Teoriler.....	41
4.3.1. Fiziko-kimyasal model.....	41
4.3.2. Moleküler Hamiltoniyen.....	43
4.4. Hartree-Fock Teorisi.....	43
4.4.1. Schrödinger denklemi.....	44
4.4.2. Anti-simetriyelik ve elektron spini.....	44
4.4.3. Rölativistik olmayan çözümler.....	46
4.4.4. Born-Oppenheimer yaklaşımı.....	46
4.4.5. Tek parçacık yaklaşımı.....	47
4.4.6. Atomik orbitallerin lineer kombinasyonları.....	47
4.4.7. Varyasyon prensibi ve Roothan-Hall denklemleri.....	49
4.5. Baz Setleri.....	50
4.5.1. Minimum baz setleri.....	50
4.5.2. Yarılmış valans baz setleri.....	51
4.5.3. Polarize baz setleri.....	51
4.5.4. Difüze baz setleri.....	52
4.5.5. Yüksek açısal momentum baz setleri.....	53
4.6. Elektron Korelasyonu.....	54
4.6.1. Konfigürasyon – etkileşim.....	54
4.6.2. Moller-Plesset pertürbasyonu.....	55
4.6.3. DFT hesaplamaları.....	56

4.7. Açık – Kapalı Kabuk Hesaplamaları.....	58
5. TEORİK - DENEYSEL ÇALIŞMA	60
5.1. Teorik Hesaplamalar.....	60
5.2. Hofmann-Tipi Kompleks ve Klatratların Elde Edilmesi.....	60
5.2.1. $K_2Ni(CN)_4$ bileşiğinin elde edilmesi.....	61
5.2.2. $M(pp)_2Ni(CN)_4$ komplekslerinin elde edilmesi.....	61
5.2.3. $M(pp)_2Ni(CN)_4.2G$ klatratlarının elde edilmesi.....	61
5.3. Kullanılan Teknik ve Cihazlar.....	62
5.3.1. FT-IR spektrometresi.....	62
5.3.2. Katıların infrared spektrumlarının alınması.....	64
5.3.3. Kompleks ve klatrat bileşiklerinin infrared spektrumları.....	66
5.3.4. Raman spektrometresi ve bileşiklerin Raman spektrumları.....	66
5.3.5. Kompleks ve klatrat bileşiklerinin elementel analizleri.....	67
5.3.6. Kompleks ve klatrat bileşiklerinin DTA ve TGA analizleri.....	69
5.3.7. Kompleks ve klatrat bileşiklerinin TEM görüntüleri.....	72
6. TEORİK - DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA	74
6.1. 1-Fenilpiperazin Ligand Molekülünün Teorik ve Deneysel Olarak Titreşim Bandlarının İncelenmesi.....	74
6.1.1. Deneysel inceleme.....	75
6.1.2. Teorik inceleme.....	77
6.2. 1-Fenilpiperazin Molekülünün Frekans Kaymalarının İncelenmesi.....	86
6.3. $Ni(CN)_4$ Polimerik Yapı Titreşimlerinin İncelenmesi.....	90
6.4. Anilin Konuk Molekülünün Frekanslarının İncelenmesi.....	92
6.5. 1,4-dioksan Konuk Molekülünün Frekanslarının İncelenmesi.....	94
6.6. Bileşiklerin TGA ve DTA Analizlerinin Değerlendirilmesi.....	95
6.7. Bileşiklerin TEM Analizlerinin Değerlendirilmesi.....	97
7. SONUÇ VE ÖNERİLER	98
KAYNAKLAR	103

Ek-1	Nujolun İnfrared Spektrumu.....	113
Ek-2	Heksakloro-1,3-butadin'in (C_4Cl_6) İnfrared Spektrumu.....	114
Ek-3	1,4-dioksan Molekülünün İnfrared Spektrumu.....	115
Ek-4	Anilin Molekülünün İnfrared Spektrumu.....	116
Ek-5	1-Fenilpiperazin (pp) Ligand Molekülünün İnfrared Spektrumu.....	117
Ek-6	Ni-pp-Ni Kompleksinin Nujol İçinde İnfrared Spektrumu.....	118
Ek-7	Ni-pp-Ni Kompleksinin C_4Cl_6 İçinde İnfrared Spektrumu.....	119
Ek-8	Co-pp-Ni Kompleksinin Nujol İçinde İnfrared Spektrumu.....	120
Ek-9	Co-pp-Ni Kompleksinin C_4Cl_6 İçinde İnfrared Spektrumu.....	121
Ek-10	Cd-pp-Ni Kompleksinin Nujol İçinde İnfrared Spektrumu.....	122
Ek-11	Cd-pp-Ni Kompleksinin C_4Cl_6 İçinde İnfrared Spektrumu.....	123
Ek-12	Pd-pp-Ni Kompleksinin Nujol İçinde İnfrared Spektrumu.....	124
Ek-13	Pd-pp-Ni Kompleksinin C_4Cl_6 İçinde İnfrared Spektrumu.....	125
Ek-14	Mn-pp-Ni Kompleksinin Nujol İçinde İnfrared Spektrumu.....	126
Ek-15	Mn-pp-Ni Kompleksinin C_4Cl_6 İçinde İnfrared Spektrumu.....	127
Ek-16	Ni-pp-Ni-An Klatratının Nujol İçinde İnfrared Spektrumu.....	128
Ek-17	Ni-pp-Ni-An Klatratının C_4Cl_6 İçinde İnfrared Spektrumu.....	129
Ek-18	Co-pp-Ni-An Klatratının Nujol İçinde ($*C_4Cl_6$) İnfrared Spektrumu....	130
Ek-19	Cd-pp-Ni-An Klatratının Nujol İçinde ($*C_4Cl_6$) İnfrared Spektrumu....	131
Ek-20	Ni-pp-Ni-D Klatratının Nujol İçinde İnfrared Spektrumu.....	132
Ek-21	Ni-pp-Ni-D Klatratının C_4Cl_6 İçinde İnfrared Spektrumu.....	133
Ek-22	Co-pp-Ni-D Klatratının Nujol İçinde İnfrared Spektrumu.....	134
Ek-23	Co-pp-Ni-D Klatratının C_4Cl_6 İçinde İnfrared Spektrumu.....	135
Ek-24	Cd-pp-Ni-D Klatratının Nujol İçinde İnfrared Spektrumu.....	136
Ek-25	Cd-pp-Ni-D Klatratının C_4Cl_6 İçinde İnfrared Spektrumu.....	137
Ek-26	Cd-pp-Ni Kompleksinin Raman spektrumu ($*pp$ ligand molekülünün hem IR hem R aktif ν_{17} titreşim bandı).....	138
Ek-27	Cd-pp-Ni-An Klatratının Raman spektrumu ($*pp$ ligand molekülünün hem IR hem R aktif ν_{17} titreşim bandı).....	139
Ek-28	Cd-pp-Ni-D Klatratının Raman spektrumu ($*pp$ ligand molekülünün hem IR hem R aktif ν_{17} titreşim bandı).....	140

ŞEKİLLER DİZİNİ

1.1. Ni(NH ₃) ₂ Ni(CN) ₄ .2C ₆ H ₆ klatratının kristal yapısı.....	2
1.2. Hofmann tipine benzer kompleks ve klatratların türetilmesi.....	3
1.3. Hofmann-tipi konak yapı modeli ve bu yapıda oluşan boşluk tipi.....	4
2.1. İki atomlu bir molekül için elektronik, titreşim ve dönme geçişleri.....	9
2.2. Kuantum mekaniksel olarak Raman saçılmasının şematik gösterimi.....	19
2.3. Asetaldehit ve asetilklorür moleküllerinde pozitif indüktif etki.....	26
2.4. Aseton molekülünde negatif indüktif etki.....	26
2.5. 3-buten-2-on molekülünün rezonans durumları.....	27
2.6. Moleküler titreşim türleri.....	31
3.1. Ni(CN) ₄ ⁻² iyonunun şematik gösterimi.....	32
3.2. Ni(CN) ₄ ⁻² iyonunun normal kip titreşimleri.....	33
3.3. 1,4-dioksan molekülü.....	34
3.4. Anilin molekülü.....	36
4.1. İki elektronik yük etkileşiminin vektör diyagramı.....	42
4.2. Üstel-gaussian fonksiyonlarının (a) ve üç gaussian fonksiyonunun toplamı ile aynı üstel fonksiyonun (b) karşılaştırılması.....	48
4.3. Baz seti genişlemesi.....	51
4.4. Kapalı ve açık kabuk hesaplamaları için elektron işaretlemeleri.....	58
5.1. FT-IR spektrometresinin şematik gösterimi.....	63
5.2. Raman mikroskobu.....	67
5.3. M metal atomu Ni olan kompleks ve klatratların TGA ve DTA eğrileri...	71
5.4. Ni(pp) ₂ Ni(CN) ₄ kompleksinin TEM görüntüsü.....	72
5.5. Ni(pp) ₂ Ni(CN) ₄ .An klatratının TEM görüntüsü.....	73
5.6. Ni(pp) ₂ Ni(CN) ₄ .2D klatratının TEM görüntüsü.....	73
6.1. Serbest pp ligand molekülü.....	74
6.2. Koordinasyon yapan pp ligand molekülü.....	75
6.3. Deneysel ve yarı deneysel yöntemlerle hesaplanan titreşim frekanslarının korelasyon grafikleri.....	85
6.4. Deneysel ve HF (a), BLYP (b), B3LYP (c) ile hesaplanan titreşim frekanslarının korelasyon grafikleri.....	86

ÇİZELGELER DİZİNİ

2.1. Elektromagnetik spektrum bölgeleri ve bölgelere ait spektroskopi türleri	8
2.2. İnfrared spektrum bölgeleri.....	13
2.3. Simetri elemanları ve işlemleri.....	21
2.4. Bazı grup frekansları.....	23
3.1. D _{4h} nokta grubunun grup tablosu.....	33
3.2. Ni(CN) ₄ ²⁻ iyonunun temel titreşimleri.....	34
3.3. C _{2h} nokta grubunun grup tablosu.....	35
3.4. 1,4-dioksan molekülünün simetri türleri ve titreşim modları.....	35
3.5. C _s ve C _{2v} nokta gruplarının grup tabloları.....	36
3.6. Anilin molekülünün simetri türleri ve titreşim modları.....	37
4.1. Metanolde ve metoksi anyonunda difüze fonksiyonların etkisi.....	53
5.1. Elde edilen kompleks ve klatrat bileşiklerinin elementel analiz sonuçları	69
6.1. pp ligand molekülünün deneysel titreşim işaretlemeleri ve frekansları.....	76
6.2. pp molekülünün gözlenen ve yarı deneysel yöntemlerle hesaplanan titreşim işaretlemelerinin ve frekanslarının (cm ⁻¹) karşılaştırılması.....	79
6.3. pp molekülünün gözlenen ve HF, BLYP ve B3LYP ile hesaplanan titreşim işaretlemelerinin ve frekanslarının (cm ⁻¹) karşılaştırılması.....	81
6.4. M-pp-Ni (M = Ni, Co, Cd, Pd ve Mn) komplekslerindeki pp ligand molekülünün titreşim frekansları (cm ⁻¹).....	87
6.5. M-pp-Ni-An (M = Ni, Co ve Cd) klatratlarındaki pp ligand molekülünün titreşim frekansları (cm ⁻¹).....	89
6.6. M-pp-Ni-D (M = Ni, Co ve Cd) klatratlarındaki pp ligand molekülünün titreşim frekansları (cm ⁻¹).....	90
6.7. Elde edilen kompleks ve klatrat bileşiklerindeki Ni(CN) ₄ grubunun titreşim frekansları (cm ⁻¹).....	91
6.8. M-pp-Ni-An (M = Ni, Co ve Cd) klatratlarındaki anilin molekülünün titreşim frekansları (cm ⁻¹).....	93
6.9. M-pp-Ni-D (M = Ni, Co ve Cd) klatratlarındaki 1,4-dioksan molekülünün titreşim frekansları (cm ⁻¹).....	94
6.10. Elde edilen kompleks ve klatrat bileşiklerinin bozunma sıcaklıkları.....	96

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ**Simgeler**

M	:	Metal
L	:	Ligand
G	:	Konuk molekül
n	:	Konuk molekül sayısı
T _d	:	Tetrahedral
N	:	Atom sayısı
h	:	Planck sabiti
$\bar{\nu}$:	Dalga sayısı
ν	:	Titreşim frekansı
λ	:	Dalga boyu
k	:	Kuvvet sabiti
μ	:	Elektrik dipol moment
α	:	Kutuplanma yatkınlığı

Kısaltmalar

IR	:	Infrared
R	:	Raman
FTIR	:	Fourier Transform Infrared
pp	:	1-Fenilpiperazin
D	:	1,4-dioksan
An	:	Anilin
DFT	:	Density Functional Theory
HF	:	Hartree-Fock
TGA	:	Termo-Gravimetrik Analiz
DTA	:	Diferansiyel Termal Analiz
TEM	:	Transmission Electron Microscope
NMR	:	Nükleer Manyetik Rezonans
ICP-OES	:	Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy

1. GİRİŞ

Konak - konuk bileşikleri biri konak (host), diğeri konuk (guest) olmak üzere iki bileşenli moleküler yapılardır. Konak olarak adlandırılan ana örgü yapıda farklı boyut ve şekillerde boşluklar oluşur. İkinci bileşen olan konuk moleküller bu boşluklara değişik oranlarda girebilirler. Böyle bir yapı konak - konuk bileşiği (inclusion compound) yada kafes şeklinde bir yapıya sahip olduğundan Latince “ Clathratus ” kelimesinden alınan klatrat adını alır [1].

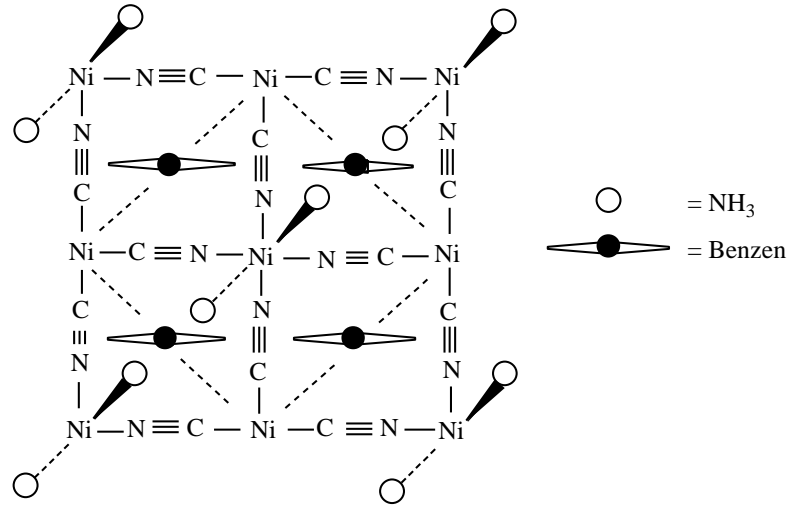
Klatratlar düzgün kristal yapıya sahip bileşiklerdir. Kristallografik veriler konak örgü ile konuk moleküller arasında kimyasal bir bağ olmadığını gösterir. Dolayısıyla, konuk moleküller söz konusu boşlukları doldurabildikleri gibi yapıyı terk de edebilirler. Konuk moleküller ısıtma, ezme veya vakum gibi işlemler sonucunda yapıdan ayrılabilirler [2].

Klatrat yapılarıdaki konak - konuk etkileşimleri yapı üzerindeki klatratlaşma etkileri ve hem konuk hem de konak yapının spektroskopik özellikleri için bir çok veriler sağlamaktadır. Bu etkileşmeler zayıf olmasına rağmen, konak-konuk bileşiklerinin IR, Raman, EPR, NMR ve optiksel spektrumlarında önemli değişiklikler meydana getirmektedir [3-15].

Klatratlar teknolojide ilaçların mikro kapsülasyonu, kanser kemoterapisi, kısa ömürlü radikallerin oluşturulması, deniz suyunun damıtılması, kötü kokuların tutulması, izomerlerin ayrılması ve moleküler elek gibi bir çok alanda kullanım imkanına sahiptirler [16-18]. Bunlarla beraber, Hofmann-tipi klatratlar benzenin saflaştırılmasında, Hofmann-T_d-tipi klatratlar ise benzen radikali oluşturulmasında kullanılmışlardır [19, 20].

Hofmann ve Küspert tarafından 1897’de amonyaklı nikel siyanür çözeltisine benzen ilavesi ile elde edilen çökelek Hofmann-tipi klatratlara başlangıç oluşturmuştur [21]. Kimyasal formülü Ni(CN)₂.NH₃.C₆H₆ olarak verilen bu çökeleğin klatrat yapıda olduğu ise 1949’da Powell ve Rayner tarafından açıklanmıştır [1]. Aynı araştırmacılar 1952’de, tek kristal X-ışını kırınım çalışması sonucunda, bu yapının kesin geometrisini bulmuşlar ve birim hücre formülünü tetragonal yapıda Ni(NH₃)₂Ni(CN)₄.2C₆H₆ olarak vermişlerdir [22]. Bu yapıda Ni(NH₃)₂⁺² katyonlarının paramagnetik Ni atomları Ni(CN)₄⁻²

anyonları ile bir araya gelerek düzlemsel $|\text{Ni-Ni}(\text{CN})_4|_\infty$ polimerik tabakalarını oluşturmaktadır. Diamagnetik Ni atomları siyanür (CN) grubunun dört karbon atomuna kare düzlem düzende bağlıdır. Paramagnetik Ni atomları ise (CN) grubunun dört azotu ve iki amonyak molekülünün iki azotu ile oktahedral düzende çevrilidir (Şekil 1.1). $|\text{Ni-Ni}(\text{CN})_4|_\infty$ tabakasına bağlı amonyak molekülü bir sonraki tabakaya ait amonyak molekülünün hemen altında bulunduğundan, yapıda içine benzen moleküllerinin girebileceği büyüklükte yaklaşık dikdörtgenler prizması şeklinde boşluklar oluşur [4-10, 17, 18, 22]. Konuk moleküller ile ana örgü atomları arasında doğrudan bir kimyasal bağ olmadığından, konuk moleküller genellikle yapı içerisinde yaptıkları zayıf hidrojen bağı sayesinde hapsolurlar.



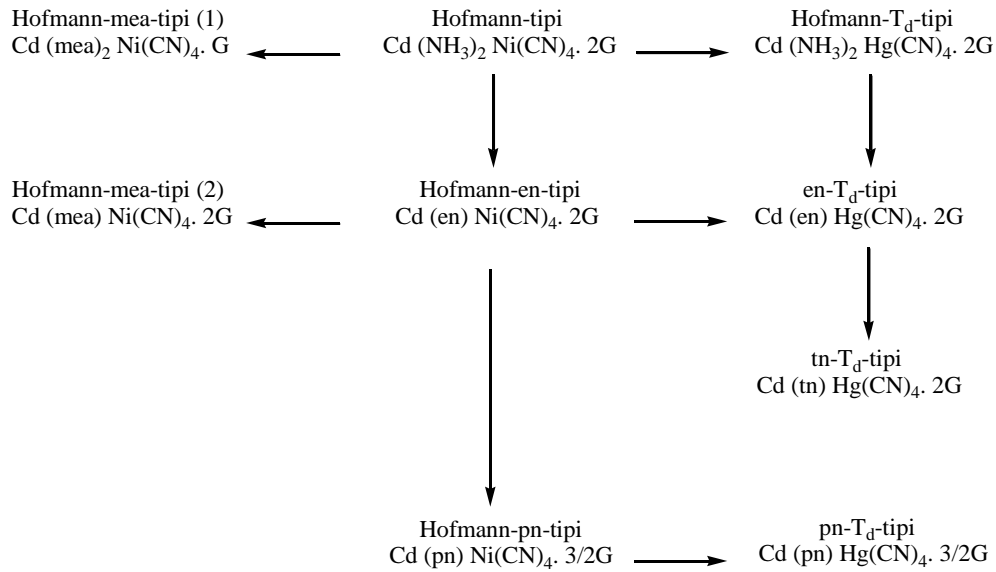
Şekil 1.1. $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ klatratının kristal yapısı [22]

Genel formülleri $\text{M}(\text{L})\text{M}'(\text{CN})_4$ ve $\text{M}(\text{L})\text{M}'(\text{CN})_4 \cdot n\text{G}$ olarak verilen Hofmann tipi ve benzeri kompleks ve klatratlarda, M: Ni, Mn, Fe, Zn, Co, Cu veya Cd gibi oktahedral düzende çevrili iki değerlikli geçiş metallerini, M': kare düzlem düzende iki değerlikli Ni, Pt ve Pd veya tetrahedral düzende Cd, Hg ve Zn gibi geçiş metallerini, L: bir tane çift dişli (iki donör atomlu) yada iki tane tek dişli (tek donör atomlu) ligand molekülünü ve n ise genellikle benzen, benzen türevleri, anilin, pirol, naftalin, aseton, dioksan gibi aromatik veya aromatik olmayan konuk molekül (G) sayısını göstermektedir.

Değişik konak yapı, ligand ve konuk moleküller kullanılarak bir çok yeni kompleks ve klatrat sentezlenmiştir. Bugüne kadar üzerinde çalışılan bu tip bileşikler özellikle konak yapıyı temsil eden $M'(CN)_4^{-2}$ anyonunun simetrisine göre “ Hofmann-tipi ” ve “ Hofmann- T_d -tipi ” kompleks veya klatratlar olmak üzere iki ana grupta toplanabilir [16-18]. Çünkü değişik bir ligand veya konuk molekül kullanmak yeni bir tip oluşumu gibi görünse de, meydana gelen yapı sonuçta bu yapılardan birine aittir. En genel durumda, Hofmann-tipi kompleks ve klatratlardan türetilen Hofmann tipine benzer kompleks ve klatratlar için şu üç türetme işlemi kullanılır:

- Bir çift NH_3 ligandı yerine en (etilendiamin), tn (trimetilendiamin), pn (propilendiamin) veya mea (monoetanoldiamin) gibi çift dişli bir ligand kullanmak.
- Kare düzlemsel tetraşyanometalat (II) yerine $Cd(CN)_4$, $Hg(CN)_4$ veya $Zn(CN)_4$ gibi bir tetrahedral tetraşyanometalat (II) kullanmak.
- NH_3 ligandı yerine mea gibi bir amin kullanmak. Mea'nın çift dişli veya tek dişli ligand gibi davranabildiği unutulmamalıdır.

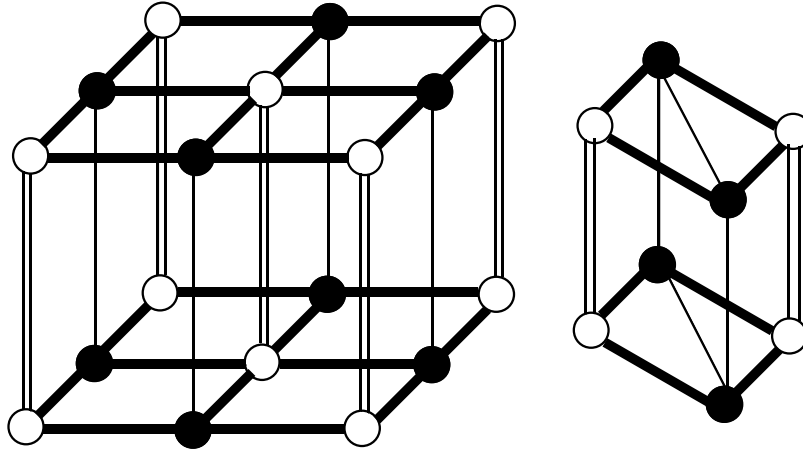
Hofmann tipi komplekslerden türetilmiş komplekslerin hepsi oktahedral düzende çevrili Cd atomu ile sınırlandırılarak, bu kompleks yapıları içeren klatratlar model yapılarıyla birlikte Şekil 1.2'de gösterilmektedir [23].



Şekil 1.2. Hofmann tipine benzer kompleks ve klatratların türetilmesi [23]

i) Hofmann-Tipi Kompleks ve Klatratlar

Genel formülleri $M(L)M'(CN)_4$ olan Hofmann-tipi komplekslerde, kare düzlem $M'(CN)_4^{-2}$ ($M' = Ni, Pt$ veya Pd) anyonları $M(L)^{+2}$ katyonları ile çevrelenerek $|M-M'(CN)_4|_{\infty}$ polimerik tabakaları oluşturmaktadır. Oluşan bu yapıda M' atomları siyanür anyonlarının dört karbon atomu ile kare düzlem düzende çevrilmiştir. M atomları ise siyanür anyonlarının dört azot atomu ve trans konumdaki ligand molekülünün donör atomları ile oktahedral düzende çevrilmiştir. Böyle bir yapıda yaklaşık dikdörtgenler prizması şeklinde boşluklar oluşur (Şekil 1.3). Oluşan bu boşluğa uygun büyüklükte organik moleküller hapsedilerek $M(L)M'(CN)_4.nG$ genel formülüne sahip Hofmann-tipi klatratlar elde edilir. Şekil 1.3' de Hofmann-tipi konak yapı modeli ve bu yapıda oluşan boşluk tipi gösterilmektedir [5-7, 18, 23-24]. Aşağıda görülen yapılarda boş daireler oktahedral düzende M metal atomunu, dolu daireler kare düzlem düzende M' metal atomunu, boş kolonlar bir çift veya çift dişli bir ligand molekülünü, kalın çizgiler CN köprüsünü ve ince çizgi boşluk kenarlarını ifade etmektedir.



Şekil 1.3. Hofmann-tipi konak yapı modeli ve bu yapıda oluşan boşluk tipi [24]

Günümüze kadar bir çok Hofmann-tipi kompleks [25-36] ve klatrat [1, 4-15, 20-22, 24, 37-47] çalışması yapılmıştır. Ayrıca, bu çalışmada da üzerinde durulan Hofmann-tipi anilin [48-52] ve dioksan [52-59] klatratları da elde edilmiştir. Hofmann tipi anilin veya dioksan klatratları üzerindeki çalışmaların Hofmann tipi

benzen klatratları üzerindeki çalışmalara göre daha sınırlı olduğu görülür. Literatüre bakıldığında, sentezlenen çoğu kompleks ve klatratlarda genellikle azot donör atomlu ligandlar kullanılmıştır. Oksijen donör atomlu ligandlar ile sadece kompleks bileşikler hazırlanabilmiştir. Kükürt donör atomlu ligandlar ise çalışma koşullarının zorluğundan dolayı tercih edilmemektedir.

ii) Çalışmanın Amacı

Bu çalışmanın amacı 1-Fenilpiperazin (pp) ligand molekülünün titreşim işaretlemeleri ve frekanslarını deneysel ve teorik olarak belirlemek ve bu ligand molekülünü kullanarak bugüne kadar yapılan Hofmann-tipi kompleks ve klatrat çalışmalarını genişleterek, bu tipe yeni bileşikler kazandırmaktır. Bu amaç doğrultusunda, önce pp ligand molekülünün titreşim işaretlemeleri ve frekansları deneysel olarak belirlenmiş, daha sonra teorik olarak yarı deneysel yöntemlerden MNDO, AM1, PM3 ve PM5 yöntemleri, 6-31G(d) baz seti ile Ab-initio yöntemlerinden HF ve DFT yöntemlerinden de BLYP ve B3LYP yöntemleri ile hesaplanmıştır. Çalışmanın tamamen deneysel olan kısmında ise pp ligand molekülü kullanılarak $M(pp)_2Ni(CN)_4$ ($M = Ni, Co, Cd, Pd$ ve Mn) ve $M(pp)_2Ni(CN)_4 \cdot 2G$ ($M = Ni, Co$ ve $Cd, G = Anilin$ ve $1,4$ -dioksan) genel formülüne sahip Hofmann-tipi kompleks ve klatratlar ilk kez kimyasal yollardan sentezlenmiştir.

Elde edilen tüm bileşiklerin infrared (IR), M metal atomu Cd olan bileşiklerin ise Raman (R) spektrumları alınmış ve bu spektrumların sonuçlarına göre bileşiklerin yapıları titreşim spektroskopisi ile aydınlatılmaya çalışılmıştır. Tüm bileşiklerin formüllerini doğrulamak ve klatrat bileşiklerindeki konuk molekül sayılarını belirlemek için de bileşiklerin metal ve C, H, N elementel analizleri yapılmıştır. Yapı analizini desteklemek amacıyla tüm bileşiklerin termogravimetrik (TGA) ve diferansiyel termal (DTA) analizleri yapılarak, bileşiklerin termo-gram ve termal bozunma eğrileri elde edilmiştir. Ayrıca, M metal atomu Ni olan bileşiklerin yapıları da geçirmeli elektron mikroskobu (TEM) ile incelenmiştir.

2. MOLEKÜLER TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ

Spektroskopi elektromanyetik ışınının madde ile etkileşmesini inceleyen bilim dalıdır. Elektromanyetik ışınının etkileştiği madde atom, molekül veya iyon olabilir. Moleküler spektroskopi elektromanyetik ışınının molekül ile olan etkileşimini inceler. Moleküllerin titreşim hareketlerinde bir değişmeye neden olan, madde ile elektromanyetik ışınlar arasındaki her türlü etkileşim ise moleküler titreşim spektroskopisinin konusunu oluşturur. Molekül titreşimleri infrared ve Raman spektroskopi yöntemleri ile incelenir. Bu spektroskopi dalları bölüm içinde açıklanmaktadır. Bu incelemeler sonucunda molekül simetrisi, bağ uzunluğu, bağlar arasındaki açılar gibi molekül yapısı ile ilgili bilgilerin yanında, moleküllerin kimyasal ve fiziksel özellikleri olan bağ kuvvetleri, molekül içi ve moleküller arası kuvvetler, molekülün elektronik dağılımı gibi bilgiler de elde edilebilir [60].

Elektromanyetik ışınım ile madde molekülleri arasındaki etkileşme molekülün enerji düzeyleri arasında geçişlere neden olur. Yani moleküle Bohr frekansına göre alandan bir enerji transferi olur;

$$\Delta E = E_s - E_i = h\nu \quad (2.1)$$

Burada ΔE ; iki seviye arasındaki enerji farkı ($E_s > E_i$), h ; Planck sabiti ve ν ise elektromanyetik ışınının frekansıdır. Molekülde alt enerji seviyesinden üst enerji seviyesine geçilmesi elektromanyetik ışınının soğurulmasına, üst seviyeden alt seviyeye geçilmesi ise elektromanyetik ışınının yayınlanmasına neden olur. Bu seviyeler arasındaki geçişler gelen elektromanyetik ışınının enerjisine (frekansına veya dalgaboyuna) bağlı olarak değişik spektrum bölgelerine ayrılır (Çizelge 2.1).

Moleküllerde birden fazla atom ve çok sayıda elektron bulunduğundan moleküler spektroskopi atomik spektroskopiye göre daha karmaşıktır. Çünkü, molekül içinde bulunan ve birbirine bağlı atomların yaptıkları ortak titreşim ve dönme hareketlerinin yanında, elektronik uyarılmalar da vardır. Dolayısıyla, bir molekülün hareketini tanımlarken molekülün ötelenme, dönme, titreşim ve elektronik hareketlerini tanımlamak gerekir. Ötelenme molekülün bütünüyle

ağırlık merkezinin yer değiştirmesi hareketidir. Fakat, molekülün ötelenme enerjisi kuantumlu olmadığı için spektroskopide gözlenmez. Bir molekülün toplam enerjisi Born - Oppenheimer yaklaşımına göre dönme, titreşim ve elektronik enerjilerinin toplamı,

$$E_{toplam} = E_d + E_t + E_e \quad (2.2)$$

şeklindedir [61]. Dönme hareketi molekülün bütünü ile ağırlık merkezi etrafında dönmesi olup, dönme enerjisi molekülün bütünüyle kendi kütle merkezi etrafında dönmesinden kaynaklanır. Titreşim hareketi molekülün kararlı durumları arasında gerilme veya iç bağları etrafında dönme hareketidir. Titreşim enerjisi de molekülü oluşturan atomların denge konumlarından ayrılarak periyodik olarak yer değiştirmesinden kaynaklanır. Molekülün elektronik enerjisi ise moleküldeki elektronların sürekli hareketlerinden kaynaklanır. Bir molekülde toplam enerji değişimi;

$$\Delta E_{toplam} = \Delta E_d + \Delta E_t + \Delta E_e \quad (2.3)$$

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

$$\Delta E_e = 10^3 \times \Delta E_t = 10^6 \times \Delta E_d \quad (2.4)$$

şeklindedir [61]. Gelen elektromanyetik ışınımın dalga boyuna veya frekansına göre elektromagnetik spektrum bölgelere ayrılmaktadır. Elektromanyetik spektrum bölgeleri ve bu bölgelere ait spektroskopi türleri ilgili bölgenin dalga boyu aralığı ile birlikte Çizelge 2.1'de verilmektedir.

Bir moleküldeki titreşim ve dönme enerji seviyeleri arasındaki geçişler infrared bölgesinde incelenir. Yani, molekülün titreşim frekansları bu bölgede spektrum verir. Titreşim enerji seviyeleri arasındaki geçişler iki önemli teknik ile incelenir. Bu tekniklerden ilki, pratikte $(4000-10) \text{ cm}^{-1}$ bölgesinde kullanılan infrared soğurma spektroskopisi, ikincisi ise görünür bölgede kullanılan ve

moleküler sistemin genel olarak $(4000-2) \text{ cm}^{-1}$ bölgesine düşen titreşimleri inceleyen Raman saçılmasıdır.

Çizelge 2.1. Elektromagnetik spektrum bölgeleri ve bölgelere ait spektroskopik türleri [60]

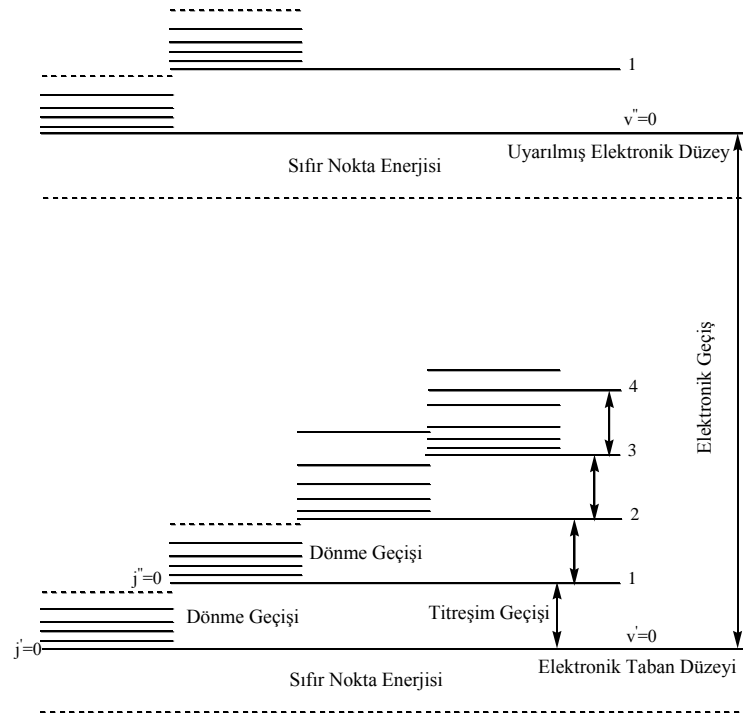
Bölge	Dalga boyu	Spektroskopi Türü
Radyo-dalgaları Bölgesi	10 m - 1 m	NMR ve ESR Spektroskopisi
Mikrodalga Bölgesi	1 cm - 100 μm	ESR ve Dönme Spektroskopisi
İnfrared Bölgesi	100 μm - 1 μm	Titreşim ve Dönme Spektroskopisi
Görünür - Morötesi Bölgesi	1 μm - 10 nm	Dış Kabuktaki Elektronik Geçişler (UV-VIS Spektroskopisi)
X - Işınları Bölgesi	10 nm - 100 pm	İç Kabuktaki Elektronik Geçişler
γ - Işınları Bölgesi	100 pm -	Nükleer Geçişler

Elektron veya çekirdeğin spininin işaret değiştirmesinden kaynaklanan enerji değişimlerinin spektrumu radyo dalgaları bölgesindedir. Elektron spin rezonans (ESR) veya nükleer spin rezonans (NMR) bu bölgede kullanılan spektroskopik türleridir. Mikrodalga bölgesi molekülün dönmesinin incelendiği bölgedir. Dönme enerjilerinin arasındaki geçişlerin spektrumu bu bölgede meydana gelir. Bu bölgede molekülü ESR tekniği ve dönme spektroskopisi inceler. Görünür – Morötesi bölgesi bir atom veya molekülün dış kabuğundaki geçişlerin incelendiği bölgedir. Bir atom veya molekülde iç kabuk elektronlarının geçişleri ise X-ışınları bölgesinde incelenir. Son olarak, γ -ışınları bölgesinde çekirdeğin içindeki enerji seviyeleri arasındaki geçişler incelenir. Bu geçişlerde çekirdek çok kısa süre uyarılmış seviyede kaldıktan sonra temel hale döner. Geçişlerde kaybedilen enerji yüksek frekanslıdır ve dolayısıyla oldukça büyüktür.

2.1. Moleküler Titreşimler

Atomların belirli enerji düzeyleri olduğu gibi moleküllerinde enerji düzeyleri vardır. Ancak, moleküllerde atomların birbirine göre yaptıkları dönme ve titreşim gibi bağıl hareketlere karşılık gelen enerji düzeyleri ve elektronların bağıl hareketlerinden oluşan elektronik enerji düzeyleri de vardır (Şekil 2.1). Dönme enerji düzeyleri birbirine yakın olduğundan, bu düzeyler arasındaki

geçişler düşük frekanslarda (uzun dalga boylarında) meydana gelir. Bir molekül yeteri kadar uyarıldığında dönme hareketi yaptığı gibi titreşim hareketi de yapabilir. Bu durumda bağ açıları ve uzunlukları değiştiğinden titreşim kuantum düzeyleri arasında büyük enerji farkları vardır. Bu nedenle, geçişler daha yüksek frekanslarda (kısa dalga boylarında) meydana gelir. Gaz haldeki moleküllerin titreşim enerjisi değişirken dönme enerjisi de değişeceğinden titreşim bantları dönme bantları ile modüle olur. Sıvı veya katı haldeki molekülün ise hareketleri kısmen veya tamamen engellendiği için infrared spektrumunda dönme bantları gözlenmez. Titreşim enerji düzeyleri kimyasal bağın kuvvetine, kütlelerine, açılara ve titreşimin şiddetine bağlıdır. Moleküller gibi elektronlar da büyüklüğü elektronların çekirdekten uzaklığına bağlı olan çeşitli enerji düzeylerinde bulunurlar. Elektronik enerji düzeyleri ise moleküler orbitallerin yapısına, dolu veya boş olmalarına bağlıdır. Moleküldeki elektronların uyarılmasından kaynaklanan elektronik enerji düzeyleri arasında çok büyük enerji farkları vardır. İki atomlu bir molekül için dönme, titreşim ve elektronik geçişler Şekil 2.1'de gösterilmiştir. Her geçişte bir elektronik düzeye ait pek çok titreşim ve bir titreşim düzeyine ait pek çok dönme düzeyi söz konusudur.



Şekil 2.1. İki atomlu bir molekül için elektronik, titreşim ve dönme geçişleri [62]

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

$$x_1(1), x_1(2), \dots, x_2(1), x_2(2), \dots, x_3(1), x_3(2), \dots, x_3(N) \quad (2.5)$$

şeklinde gösterilir. p. atom için bu sistemdeki dik eksenler;

$$x_1^{(p)} = x_{3p-2}, \quad x_2^{(p)} = x_{3p-1}, \quad x_3^{(p)} = x_{3p} \quad (2.6)$$

şeklindedir. Her x_k koordinatındaki m_k kütlesi yazılacak olursa;

$$m_{3p-2} = m_{3p-1} = m_{3p} = m^{(p)} \quad (2.7)$$

olur. Burada, $m^{(p)}$ p. atomun kütlesidir. Bu koordinat sisteminde molekülün kinetik enerjisi;

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

ile ifade edilir. Bu eşitlik kütle ağırlıklı koordinatlar olarak basitleştirilirse,

$$y_k = x_k \sqrt{m_k};$$

$$T = -\frac{h^2}{8\pi^2} \sum_{k=1}^{3N} \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} \quad (2.9)$$

şeklini alır. Molekülün potansiyel enerjisi ise molekül denge konumunda ve bütün x_k koordinatları sıfırken mümkün olan minimum değerini alır. Bu minimum değer potansiyel skalasının sıfırı olarak seçilir. Molekülde bu sıfır koordinatından

herhangi bir sapma, yani bir titreşim esnasında potansiyelin negatif olmadığı değerlere sahip bir konfigürasyon oluşur. Böyle bir konfigürasyonda molekülün bağ uzunlukları ve açıları denge konumundakinden farklıdır. Bu büyüklükler ile molekülü denge konumuna getirecek kuvvetler doğru orantılıdır. Bu orantılardaki orantı sabitlerine kuvvet sabitleri denir. Sonuç olarak, potansiyel enerji molekülün bağ uzunlukları ve açılarındaki değişikliklerin karesinin bir fonksiyonudur. Buna göre potansiyel enerji;

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{3N} V_{ij} x_i x_j \quad (2.10)$$

şeklindedir. Burada, V_{ij} katsayıları kuvvet sabitlerine bağlıdır. Benzer şekilde, kütle ağırlıklı koordinatlarda potansiyel enerji;

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3N} V_{ij} y_i y_j \quad (2.11)$$

olur. Burada, ilgili kütle terimleri katsayı içine atılmıştır.

y_1, \dots, y_{3N} koordinatları belli bir orto-normal baza göre molekülün kütle ağırlıklı konfigürasyon uzayında bir noktanın koordinatlarıdır. Bu orto-normal baz Q_1, \dots, Q_{3N} gibi değiştirilerek yeni bir bazda $3N$ koordinat tanımlanabilir. Bu son değişiklikler ile kinetik ve potansiyel enerjiler tekrar yazılırsa;

$$T = -\frac{h^2}{8\pi^2} \sum_{k=1}^{3N} \frac{\partial^2}{\partial Q_k^2}; \quad V = \frac{1}{2} \sum_{r,s=1}^{3N} V_{rs} Q_r Q_s \quad (2.12)$$

elde edilir. Potansiyel enerji ifadesinde $r \neq s$ ise $V_{rs} = 0$ 'dır. Bu durumda potansiyel enerji;

$$V = \frac{1}{2} \sum_{r=1}^{3N} \lambda_r Q_r^2 \quad (2.13)$$

olur. Burada, $V_{rr} = \lambda_r$ 'dir.

İşte kinetik ve potansiyel enerjideki bu Q_k koordinatları normal koordinatlar adını alır. Normal koordinatların önemi moleküler titreşimler için Schrödinger denkleminin çözümünü sağlayabilecek yapıda olmalarıdır. N atomlu bir molekülde her atomun konumu x, y, z yer değiştirme koordinatları ile verilir. Çok atomlu moleküllerin titreşim hareketi oldukça karışıktır. Bir molekülün temel titreşim kipleri (normal mod) bütün atomların aynı fazda ve frekansta yaptıkları titreşim hareketidir. N atomlu bir molekülün $3N$ tane serbestlik derecesi vardır. Molekülün toplam hareket serbestliğinden üç tanesi x, y, z eksenleri boyunca ötelenme hareketini belirler. Diğer üç tanesi de molekülün x, y, z eksenleri etrafındaki dönme hareketini belirler. Lineer moleküllerde molekül eksen etrafındaki dönme molekülün tümünün yer değiştirmesi açısından bir anlam taşımayacağından, sadece diğer iki eksen etrafındaki dönmeler alınır. Sonuçta, açılı bir molekül $(3N-6)$ tane, lineer bir molekül ise $(3N-5)$ tane temel titreşim hareketine sahiptir. Bu temel titreşimler titreşim spektroskopisi ile incelenir. Titreşim spektroskopisi infrared (IR) soğurma ve Raman (R) saçılma spektroskopileri olmak üzere iki kısımda incelenmektedir.

2.2. İnfrared Spektroskopisi

İnfrared spektroskopisi maddelerin görünür bölge ile mikrodalga bölgesi arasındaki infrared ışınlarını soğurmasına dayanan bir yöntemdir. Molekül v frekanslı bir ışın soğurduğunda, molekülün $\vec{\mu}$ elektriksel dipol momentinin bileşenlerinden en az biri bu frekansta titreşir. İşte bu titreşim spektrumunda infrared bölgede gözlenebilir. Hem cihaz hem de uygulama açısından infrared spektroskopisi yakın, orta ve uzak infrared bölge olmak üzere üç kısma ayrılır. İnfrared spektrum bölgelerinin dalga boyu, dalga sayısı ve frekans aralıkları Çizelge 2.2'de gösterilmiştir. İnfrared spektroskopisinde genellikle frekans yerine dalga sayısı ($\bar{\nu} = 1/\lambda$) kullanılır.

Yakın infrared bölgesi molekül titreşim frekanslarının üst-tonları ve harmoniklerinin gözleendiği bölgedir. Moleküllerin hemen tüm titreşimlerinin gözleendiği bölge orta infrared bölgesidir. Uzak infrared bölgesinde ise örgü

titreşimleri ve ağır atomların titreşimleri incelenir. Ayrıca, bu bölge mikrodalga bölgesine yakın olduğu için moleküllerin dönme hareketleri de incelenebilir.

Çizelge 2.2. İnfrared spektrum bölgeleri [62]

Bölge	Dalga boyu (μm)	Dalga sayısı (cm^{-1})	Frekans (Hz)
Yakın IR	0.78 - 2.5	12800 - 4000	3.8×10^{14} - 1.2×10^{14}
Orta IR	2.5 - 50	4000 - 400	1.2×10^{14} - 6×10^{14}
Uzak IR	50 - 1000	400 - 10	6×10^{14} - 3×10^{14}

İnfrared aktiflik için gerekli koşul molekülün titreşim esnasında değişen bir dipol momentinin olmasıdır. Sistemde dipol moment değişikliği ne kadar fazla ise infrared soğurma bandı o kadar şiddetlidir. İnfrared ışının soğurulabilmesi için bir molekülün dipol momentinde bir değişme meydana gelmesi gerektiğinden, aynı cins atomlardan oluşan moleküller (homonükleer) ve en üst seviyede simetrik moleküller dışındaki diğer tüm moleküller infrared ışını soğurabilirler. Bahsedilen titreşimlerle ilgili olan soğurma klasik ve kuantum mekaniksel olarak aşağıda incelenmektedir.

2.2.1. Klasik kuram

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

Molekülün $\vec{\mu}$ elektriksel dipol moment vektörü μ_x , μ_y , μ_z şeklinde üç bileşeni olan bir vektördür. Molekülün ν frekanslı bir ışını soğurabilmesi için molekülün elektriksel dipol momentinin veya bileşenlerinden en az birinin bu frekansta titreşim yapması gerekir. Basit harmonik yaklaşıma göre, moleküler dipol momentin titreşim genliği bütün Q titreşim koordinatlarının bir fonksiyonudur. Molekülün dipol momentinin denge konumu yakınında Taylor serisine açılımı;

$$\bar{\mu} = \bar{\mu}_0 + \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial \bar{\mu}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \right\} + \frac{1}{2} \sum_k \left\{ \frac{\partial^2 \bar{\mu}}{\partial Q_k^2} Q_k^2 \right\} + \text{yük. mer. terimler} \quad (2.14)$$

şeklindedir. Burada, sıfır indisi molekülün denge durumuna karşı gelir. k ise tüm titreşim koordinatlarının üzerinden toplamı göstermektedir. Küçük genlikli salınımlar için ilk iki terim alınıp, daha yüksek mertebeden terimler ihmal edilebilir. Bu durumda elektriksel dipol moment vektörü;

$$\bar{\mu} = \bar{\mu}_0 + \sum_k \left(\frac{\partial \bar{\mu}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \quad (2.15)$$

şeklinde yazılabilir [63]. Klasik teoriye göre, bir titreşimin infrared aktif olabilmesi için o molekülün elektriksel dipol momentindeki veya bileşenlerinden en az birindeki değişimin sıfırdan farklı olması gerekir. Bu duruma bir dipolün infrared soğurması için klasik seçicilik kuralı da denir [63];

$$\left(\frac{\partial \bar{\mu}_i}{\partial Q_k} \right)_0 \neq 0 \quad (i = x, y, z) \quad (2.16)$$

2.2.2. Kuantum kuramı

Kuantum mekaniksel teoriye göre, $\psi^{(n)}$ ve $\psi^{(m)}$ dalga fonksiyonları ile karakterize edilen taban ve uyarılmış titreşim enerji düzeyleri arasındaki geçiş dipol momentini;

$$\bar{\mu}_{nm} = \int \psi^{(n)} \bar{\mu} \psi^{(m)} d\tau \quad (2.17)$$

şeklinde tanımlanır. $\bar{\mu}_{nm}$, n. ile m. titreşim düzeyleri arasındaki geçiş dipol momentidir ve üç bileşene sahip bir vektördür. İki titreşim enerji düzeyi arasındaki geçiş olasılığı $|\bar{\mu}_{nm}|^2$ ile orantılıdır [60]. Kuantum mekaniğine göre, $\psi^{(n)}$ ve $\psi^{(m)}$ dalga fonksiyonları ile tanımlanan taban ve uyarılmış enerji

düzeyleri arasında geçiş olabilmesi için, $\bar{\mu}_{nm}$ geçiş dipol momentinin veya bileşenlerinden en az birinin sıfırdan farklı olması gerekir [61];

$$\bar{\mu}_{nm} = \int \psi^{(n)} \bar{\mu} \psi^{(m)} d\tau \neq 0 \quad (2.18)$$

Bu denklemde, $\bar{\mu}$ yerine (2.15) ile verilen değeri yazılırsa;

$$\bar{\mu}_{nm} = \bar{\mu}_0 \int \psi^{(n)} \psi^{(m)} d\tau + \sum_k [(\partial \bar{\mu} / \partial Q_k)_0] \int \psi^{(n)} Q_k \psi^{(m)} d\tau \quad (2.19)$$

elde edilir. $\psi^{(n)}$ ve $\psi^{(m)}$ dalga fonksiyonları ortogonal olduğundan ($n \neq m$), eşitliğin sağ tarafındaki ilk terim sıfırdır. Bu durumda, elektriksel dipol momentteki değişimin ve (2.19) denkleminin sağ tarafında yer alan ikinci terimindeki integral ifadesinin sıfırdan farklı olması gerekir.

2.3. Raman Spektroskopisi

Genellikle Raman ve infrared spektrumlarının bazı kısımları her biri bir moleküldeki farklı bir dizi titreşim modu ile ilişkili olarak birbirlerinin tamamlayıcısıdır. Raman spektroskopisinde molekül üzerine görünür bölgede monokromatik (tek frekanslı) bir elektromagnetik dalga gönderilerek saçılan ışınım incelenir. Yani, Raman spektroskopisi moleküler titreşim spektroskopisinin diğer bir metodudur. Bir molekülden ışık saçıldığı zaman frekansta değişme olur. Frekanstaki bu değişme titreşim frekansı ile eşittir. Raman tekniği soğurmayı içermediği için infrared spektroskopisinde yasaklanan geçişler gözlenebilir. Bu nedenle, bu iki metot birbirini tamamlayan karakterdedirler. Her iki metot da moleküllerdeki atomların titreşim frekanslarının belirlenmesinde kullanıldığı halde, temel dayanakları farklıdır. İnfrared spektroskopisi uyarıcı ışınla molekülün dipol momentinin değişmesine, Raman spektroskopisi ise bir ışınım sonucu molekülün kutuplanabilme yatkınlığının (polarizebilitesinin) değişmesine dayanır. İnfrared spektroskopisi gibi Raman saçılması da klasik ve kuantum mekaniksel olarak açıklanabilir.

2.3.1. Klasik kuram

Klasik teoriye göre moleküller üzerine ν frekanslı ve elektrik alanı;

$$\vec{E} = E_0 \sin(2\pi\nu t) \quad (2.20)$$

ile verilen bir elektromanyetik dalga gönderildiğinde, elektromanyetik dalganın elektrik alanı ile molekülün pozitif ve negatif yük merkezleri etkileşir. Bu etkileşme sonucunda eğer molekül başlangıçta elektrik dipol momente sahip değilse, etkileşmeden sonra bir elektrik dipol moment kazanır. Başlangıçta molekülün elektrik dipol momenti varsa, bu dipol moment değişir. Oluşan veya değişen bu dipol moment elektromanyetik dalganın elektrik alanı ile orantılıdır;

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

Burada, $\vec{\mu}$ indüklenen elektrikselsel dipol moment ve α katsayısı ise molekülün kutuplanabilme yatkınlığını (polarizebilitesi)'dir. α katsayısı dokuz elemanlı simetrik bir tensör özelliği gösterir. Bu denklem matris formda;

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

şeklinde yazılabilir. Ayrıca, α tüm normal titreşim koordinatlarının genel bir fonksiyonudur;

$$\alpha = \alpha_0 + \sum_k [(\partial\alpha/\partial Q_k)_0 Q_k] \quad (2.23)$$

Burada α_0 , denge konumu yakınındaki α tensörüdür. İkinci terim ise k. normal mod için titreşim sırasında kutuplanabilme yatkınlığındaki değişimi ifade eder.

Buna göre, indüklenmiş dipol moment;

$$\vec{\mu} = \alpha_0 \vec{E} + \sum_k [(\partial\alpha/\partial Q_k)_0 Q_k] \vec{E} \quad (2.24)$$

şeklinde yazılabilir. İndüklenmiş dipol momentin x bileşeni ise;

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

ile verilir [64]. Bu denklemin sağ tarafındaki ilk ifadede α_0 'ın her bileşeni basit bir moleküler sabittir. \vec{E} 'nin her bileşeni ise gelen ışının ν frekansı ile titreşmektedir. Böylece, $\vec{\mu}$ 'nin bileşenleri de aynı frekansta titreşir. Gelen ışın molekül ile etkileştikten sonra çeşitli titreşimlere karşı gelen ışınlar yayınlar. Bu yayınlanan ışınlar Raman saçılmasını oluşturur. Denklemin sağ tarafındaki ikinci kısımda $(\partial\alpha/\partial Q_k)_0$ türevli tensörün her bileşeni basit bir sabittir. Q_k ise zamana bağlı normal koordinatlardır. \vec{E} , ν frekansı ile titreşirken Q_k molekülün titreşim frekansı olan ν_{tit} ile titreşir. Molekülün titreşimi veya dönmesi ile α değişiyorsa molekülün titreşim frekansı ν_{tit} için denklem (2.23)'de verilen α katsayısının denge konumu civarında Taylor serisine açılımı;

$$\alpha = \alpha_0 + (\partial\alpha/\partial Q)_0 Q + 1/2(\partial^2\alpha/\partial Q^2)_0 Q^2 + \text{yük. mer. terimler} \quad (2.26)$$

şeklindedir [64]. (2.26) denklemindeki Q titreşim koordinatı ise;

$$Q = Q_0 \text{Sin}(2\pi\nu_{tit} t) \quad (2.27)$$

şeklinde yazılabilir.

Denge konumu civarındaki küçük titreşimler için denklem (2.26) ile verilen α eşitliğindeki ikinci ve daha yüksek mertebeden terimler ihmal edilebilir. Böylece, kutuplanabilme yatkınlığı;

$$\alpha = \alpha_0 + (\partial\alpha/\partial Q)_0 Q \quad (2.28)$$

şeklini alır. (2.21) denkleminde α , \vec{E} ve Q 'ya karşı gelen (2.28), (2.20) ve (2.27)'de verilen ifadeleri yerine yazılırsa;

$$\bar{\mu} = [\alpha_0 + (\partial\alpha/\partial Q)_0 Q_0 \text{Sin}(2\pi\nu_{it}t)] E_0 \text{Sin}(2\pi\nu t) \quad (2.29)$$

eşitliği elde edilir. Trigonometrik özdeşliklerden yararlanarak bu eşitlik;

$$\begin{aligned} \bar{\mu} = & \alpha_0 E_0 \text{Sin}(2\pi\nu t) + \\ & 1/2(\partial\alpha/\partial Q)_0 E_0 Q_0 [\text{Cos}2\pi(\nu - \nu_{it})t - \text{Cos}2\pi(\nu + \nu_{it})t] \end{aligned} \quad (2.30)$$

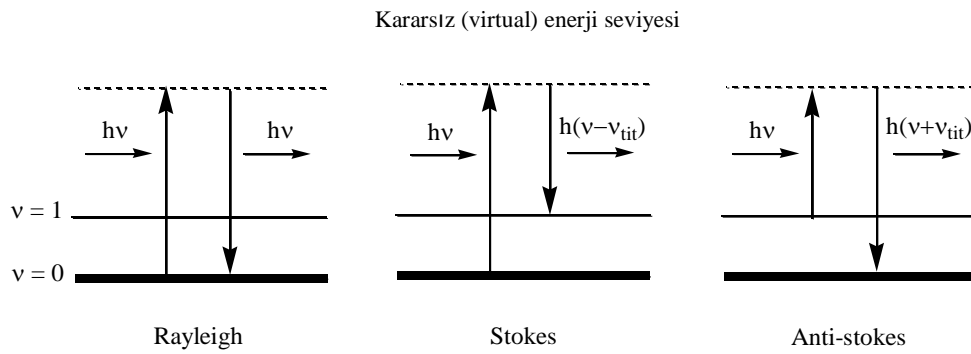
haline getirilir. Bu denklemde ilk terim Rayleigh saçılmasına, diğer iki terim ile verilen $\nu \pm \nu_{it}$ frekanslarındaki saçılmalar ise Raman saçılması olarak bilinen Stokes ve Anti-stokes saçılmalarına karşılık gelir. Bu durumda bir titreşimin Raman spektrumunda gözlenebilmesi için molekülün titreşimi sırasında kutuplanma yatkinlığının değişmesi gerekir. Bu, Raman aktifliği için bir seçim kuralıdır ve genel bir ifade ile şöyle verilir:

$$(\partial\alpha_{ij}/\partial Q_k) \neq 0 \quad (i, j = x, y, z) \quad (2.31)$$

2.3.2. Kuantum kuramı

Raman saçılması kuantum mekaniği ile de açıklanabilir. Örnek moleküller ν frekanslı elektromagnetik dalganın $h\nu$ enerjili fotonlarıyla etkileştiğinde, esnek veya esnek olmayan çarpışma yapabilirler. Esnek çarpışmada enerji kaybı olmayacağından, moleküller tarafından saçılan fotonun frekansı ν olur (Şekil 2.2). Bu tür saçılmaya Rayleigh saçılması denir. Esnek olmayan çarpışmada ise $h\nu$ enerjisine sahip foton ile örnek moleküller arasında enerji alışverişi olur. Bunun sonucunda örnek moleküllerin enerji düzeyleri değişebilir. Böylece, taban titreşim enerji düzeyinde bulunan bir molekül $h\nu$ enerjisini soğurarak üst kararsız (virtual)

titreşim enerji seviyesine uyarılır. Molekül $h(\nu-\nu_{\text{tit}})$ enerjili foton yayınlarken da bu kararsız enerji seviyesinden başka bir uyarılmış titreşim seviyesine geçiş yapar [60]. $(\nu-\nu_{\text{tit}})$ frekansına sahip bu saçılmaya Stokes saçılması denir (Şekil 2.2). Birinci uyarılmış titreşim seviyesinde bulunan moleküller ise $h\nu$ enerjisini alarak üst kararsız enerji seviyesine uyarılır. Buradan da $h(\nu+\nu_{\text{tit}})$ enerjili foton yayınlarken taban titreşim seviyesine geçerler [60]. $(\nu+\nu_{\text{tit}})$ frekanslı saçılmaya ise Anti-stokes saçılması denir (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. Kuantum mekaniksel olarak Raman saçılmasının şematik gösterimi [23]

İnfrared ve Raman aktiflik şartlarının farklı olmasından dolayı, molekülün simetrisine bağlı olarak infrared spektrumunda gözlenmeyen bir titreşim frekansı Raman spektrumunda gözlenebilir. Bunun tersi de söz konusu olabilir. Bazı titreşim frekansları ise her ikisinde de gözlenmeyebilir. Eğer bir molekülün simetri merkezi varsa, infrared spektrumunda gözlenen titreşimler Raman spektrumunda, Raman spektrumunda gözlenen titreşimler de infrared spektrumunda gözlenemez. Bu kural “ karşılıklı dışlama kuralı ” olarak bilinir [65]. Ayrıca, çok atomlu moleküllerin temel titreşimleri sırasında geçiş momentinin sıfırdan farklı olup olmadığı grup teorisinden yararlanılarak bulunabilir. Grup teorisi kullanılarak temel frekansların sayısı ve dejenere durumları, infrared ve Raman spektrumları için seçim kuralları ve bantların özellikleri hakkında bilgi edinilebilir. Bu konu ile ilgili detaylı bilgi kesim (2.5)’ de verilmektedir.

2.4. Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimleri

Bir molekülün tüm atomlarının aynı frekans ve fazda basit harmonik hareket yaptıkları titreşimlere temel titreşimler veya normal kipler denir. Boltzmann olasılık dağılımına göre moleküller oda sıcaklığında genellikle taban titreşim enerji düzeyinde, çok az bir kısmı ise birinci uyarılmış titreşim enerji düzeyinde bulunabilir. Bu nedenle, bir molekülün infrared spektrumunda en şiddetli bandlar temel titreşim düzeyinden birinci uyarılmış titreşim düzeyine olan geçişlerde gözlenir. $\nu: 0 \rightarrow 1$ şeklinde temsil edilen geçiş temel geçiş olarak bilinir ve bu geçişlerde gözlenen titreşim frekanslarına temel titreşim frekansları denir. Bu titreşimler sırasında molekülün kütle merkezi değişmez.

Temel titreşim frekansları ile oluşan temel titreşim bandlarının dışında üst-ton, birleşim ve fark bandları ile sıcak bandlar da gözlenir. Temel titreşim frekanslarının iki, üç veya daha fazla katlarında oluşan geçişlere üst-ton bandları ve gözlenen titreşim frekanslarına da üst-ton frekansları denir ($2\nu, 3\nu, \dots$). İki veya daha fazla temel titreşim frekansının toplamı veya farkı olarak ortaya çıkan bandlara ise kombinasyon (birleşim veya fark) bandları denir. Üst-ton ve kombinasyon bandları temel titreşim bandlarından daha zayıf şiddettedir. Ayrıca, üst uyarılmış titreşim düzeylerinden başlayan geçişlerde ($1 \rightarrow 2, 1 \rightarrow 3, 2 \rightarrow 3, \dots$) ortaya çıkan bandlar da sıcak bandlar olarak adlandırılır.

Aynı simetri türüne sahip bir temel titreşim ile bir üst-ton veya birleşim titreşim frekansı birbirine çok yakın ise aralarında bir etkileşme (rezonans) olur. Bu durumda spektrumda şiddetli bir temel titreşim bandı ile zayıf bir üst-ton veya birleşim bandı yerine, temel titreşim bandı yakınlarında gerçek değerinden sapsmış iki şiddetli titreşim bandı gözlenir. Bu olay ilk kez Fermi tarafından gözlemlendiğinden, bu etkileşme Fermi rezonansı olarak bilinir [61].

2.5. Moleküler Simetri ve Grup Teori

Molekül atomlarının uzaydaki geometrik düzeni molekül simetrisini oluşturur. Bir moleküle bazı simetri elemanları uygulandığında, molekül ilk durumuna göre değişmeden kalabiliyorsa molekülün sahip olduğu tüm simetri

elemanları bir grup oluşturur. Simetri elemanlarının uygulanması sonucunda molekülün en az bir noktası (kütle merkezi veya simetri elemanlarının kesiştiği nokta) yer değiştirmeden, bu gruplara nokta gruplar denir [66]. Çizelge 2.3’de simetri elemanları ve işlemleri listelenmiştir. Moleküller bu simetri elemanlarının ve işlemlerinin sayısına ve özelliklerine göre belirli gruplar içinde sınıflandırılmıştır (C_v , D_{3d} , D_{4h} , T_d , ...).

Çizelge 2.3. Simetri elemanları ve işlemleri [66]

Simetri Elemanı	Simge	Simetri İşlemi
Özdeşlik	E	Molekülde hiçbir değişikliğe neden olmaz (360° dönme)
Dönme eksen	C_n	Eksen etrafında $360^\circ / n$ ’ lik dönme
Simetri düzlemi	σ	Düzlemden yansıma
Simetri merkezi	i	Bir merkeze göre tüm atomların inversiyonu
Dönme-yansıma eksen	S_n	Eksen etrafında $360^\circ / n$ ’ lik dönme ve bu dönme eksenine dik düzlemde yansıma veya tersi

Moleküllerin simetri özelliklerinden yararlanılarak karakter tabloları hazırlanmıştır. Grup teorisi yardımı ile karakter tabloları kullanılarak her bir temel titreşimin indirgenemez gösterimlerinden hangisine temel oluşturduğu ve hangi simetri türünde olduğu bulunabilir [66]. Dolayısıyla, titreşen bir molekülün normal titreşimleri belirli simetri özelliği gösterdiğinden karakter tabloları kullanılarak simetrisi bilinen molekülün ($3N-6$) temel titreşiminden hangilerinin infrared, hangilerinin Raman aktif olduğu bulunur. İndirgenemez gösterimden yararlanarak bir molekülün toplam titreşimlerinin hangi simetri türünde oldukları indirgeme formülü kullanılarak bulunabilir [66];

$$n = \frac{1}{h} \sum_s \chi_R \chi_I N \quad (s: \text{bütün sınıflar üzerinden}) \quad (2.32)$$

Bu eşitlikte, n ; indirgenebilir gösterimin bileşeni olan bir indirgenemez gösterimin oluşma sayısını, h ; grubun mertebesini (gruptaki eleman sayısı), χ_R ; indirgenebilir gösterimi, χ_I ; indirgenemez gösterimi ve N ; sınıftaki simetri işlemlerinin sayısını temsil etmektedir.

2.6. Grup Frekansları

Çok atomlu moleküllerin titreşim spektrumlarının yorumlanmasında kullanılan yöntemlerden birisi grup frekansları yöntemidir. Grup frekansları temel olarak moleküldeki bir grup atomun titreşiminin molekülün geri kalan kısmına ait titreşimlerden nispeten bağımsız olduğu gerçeğine dayanılarak açıklanır. Temel titreşimlerde molekülün bütün atomları aynı fazda ve aynı frekansta hareket ederler. Genlikler ise kütleler ile ters orantılı olduğundan birbirinden farklıdır. Bu genlik farkı bazı atom gruplarının molekülün geri kalan kısmından bağımsız hareket etmelerine neden olur. Böylece, bazı gruplar molekülün geri kalan kısmından bağımsız olarak oldukça dar bir frekans aralığında soğurma yaparlar. Bu frekanslara grup frekansları denir [62].

Eğer molekül içindeki bir grup moleküldeki diğer atomlara oranla daha hafif (OH, NH, NH₂, CH₃) veya daha ağır atomlar (F, Cl, Br) içeriyorsa bu tip grupların bağımsız olarak hareket ettiği kabul edilir. Çünkü bu grupların harmonik titreşimlerinin genliği molekülün diğer atomlarına oranla daha büyük veya daha küçüktür. Birden fazla bağ içeren grupların (C≡N, C=C) titreşimleri de eğer gruplar konjüge sisteme ait değilse molekülün geri kalan kısmından bağımsız olabilir. Atomların denge pozisyonunda kuvvet sabitinin büyük olması hareketin zorlaşmasına neden olur. Bu nedenle, ikili ve üçlü bağların gerilme frekansları tekli bağlardan daha yüksek olur. Çizelge 2.4’de verildiği gibi bir çok organik ve inorganik grupların frekansları bellidir ve bunlar yapı analizlerinde sık kullanılır. Grup frekansı temel bir frekans olduğundan, aynı grubu içeren farklı moleküllerde grubun karakteristik infrared soğurma bandı hemen hemen aynı frekanstadır. Moleküllerin normal titreşimleri iskelet ve karakteristik grup titreşimleri olarak ikiye ayrılır. İnfrared soğurma bölgesinin (1400-700) cm⁻¹ iskelet titreşim bölgesindeki bandlar molekülün yapısından çok etkilenir. Bu bölgede bandların tümü incelenen moleküle özgüdür ve bu bölgeye parmak izi bölgesi de denir. Tek bağ soğurma bandlarının çoğu bu bölgede toplanır ve bandların hangi tür titreşimler olduğunu belirlemek daha zorlaşır. Kompleks bir molekülün infrared spektrumu grup frekansları yöntemi ile incelendiğinde molekülün yapısı hakkında önemli bilgiler elde edilir.

Çizelge 2.4. Bazı grup frekansları [62, 67-68]

Grup	Gösterim	Dalga sayısı aralığı (cm ⁻¹)
- O - H gerilme	v(OH)	3650-3400
- N - H gerilme	v(NH)	3500-3300
- C - H gerilme (aromatik)	v(CH)	3100-3000
- C - H gerilme (alifatik)	v(CH)	3000-2900
- CH ₃ gerilme	v(CH ₃)	2962 ± 10 - 2972 ± 5
- CH ₂ gerilme	v(CH ₂)	2926 ± 10 - 2853 ± 10
- S - H gerilme	v(SH)	2600-2450
- C ≡ N gerilme	v(CN)	2300-2200
- C ≡ C gerilme	v(CC)	2260-2100
- C = O gerilme	v(CO)	1900-1600
- C = N gerilme	v(CN)	1700-1600
- C = C gerilme	v(CC)	1650-1550
- NH ₂ bükülme	δ(NH ₂)	1600-1540
- CH ₂ bükülme	δ(CH ₂)	1465-1450
- CH ₃ bükülme	δ(CH ₃)	1450-1375
C - CH ₃ bükülme	ρ _r (CH ₃)	1150-850
- S = O gerilme	v(SO)	1080-1000
- C = S gerilme	v(CS)	1200-1050
- C - F gerilme	v(CF)	1300-1100
- C - Cl gerilme	v(CCl)	800-700
- C - Br gerilme	v(CBr)	600-500

2.7. Grup Frekanslarını Değiştiren Etkiler

Grup frekanslarının grup farklı moleküller içinde olsa da hemen hemen aynı yerde titreşim piki vermesi gerçeği grubun çevresinin farklı moleküllerde de olsa aynı olmasıyla mümkündür. Eğer grup ciddi çevre değişiklikleri altındaysa bu grubun izole haldeki frekans değerinde kaymalar meydana gelir. Grup frekanslarına etki eden faktörler molekül içi ve molekül dışı etkiler olmak üzere ikiye ayrılır [68]. Bir molekülde frekansı birbirine yakın iki titreşim arasında görülen titreşimsel çiftlenme, komşu bağın kuvvet sabiti etkisi ve bir bağın elektron yoğunluğunda değişiklik oluşturan elektronik etki molekül içi etkilerdir. Dipolar etkilenme ve hidrojen bağı ile etkilenme ise molekül dışı etkilerdir. Grup frekanslarını değiştiren bu etkiler aşağıda açıklanmaktadır.

2.7.1. Çiftlenim

Çiftlenim bir atoma bağlı iki titreşim arasında veya bir molekülde frekansları birbirine yakın iki titreşim arasında gözlenir ve band ikiye yarılr [62]. Bileşenlerden birisi temel frekanstan düşük, diğeri ise yüksek frekansta gözlenir. Bağ yapısı (X=Y) şeklinde olduğu düşünölen bir molekülün gerilme titreşimi için ν_1 temel titreşim frekansı bulunmuş olsun. Bu iki atomlu molekülden türetilen (X=Y=X) şeklinde bağ yapısına sahip bir molekülün soğurma bandı incelendiğinde ν_1 frekansında bir şey görülmez. Ancak, $\nu_a < \nu_1$ ve $\nu_b > \nu_1$ frekanslarında gerilme titreşiminin soğurma bandları görülür. Bunun nedeni, YX_2 molekülündeki titreşimlerin birbirini etkileyerek ν_1 frekanslı titreşimde ν_a ve ν_b frekanslı iki titreşim meydana gelmesidir. Bu olaya çiftlenim denir. Çiftlenim sonucu meydana gelen soğurma frekanslarından asimetrik olanı ν_1 frekansından büyük, simetrik olanı ise küçüktür. Bir molekülde çiftlenim sonucu meydana gelen titreşim frekanslarının toplamı düşünölen molekül için hesaplanan frekansın yaklaşık iki katına eşittir ($2\nu_1 \cong \nu_a + \nu_b$).

Çiftlenim çizgisel moleküllerde en fazla, açılı moleküllerde ise açıldaki artışa bağlı olarak azalmaktadır. Dik açılı moleküllerde ise sıfırdır. Çiftlenim CO_2 ve SO_2 molekülleri üzerinde basitçe açıklanabilir. Hipotetik iki atomlu C=O molekülünde gerilme titreşimi 1871 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. CO_2 'nin spektrumu alındığında bu bölgede bir titreşim bandı gözlenmez. Ancak, spektrumda 1350 cm^{-1} 'de simetrik ve 2350 cm^{-1} 'de asimetrik olan iki titreşim bandı gözlenir [68]. Bunun nedeni, CO_2 'deki titreşim merkezleri arasındaki çiftlenim sonucu iki tane 1871 cm^{-1} titreşimi yerine ayrı ayrı iki farklı titreşim meydana gelmesidir. Açılı olan SO_2 molekülünde ise çiftlenim etkisi daha azdır. Hipotetik S=O molekülü için yapılan hesaplama titreşim bandının 1260 cm^{-1} 'de gözleneceğini ifade eder. Fakat SO_2 'nin spektrumunda 1150 cm^{-1} 'de simetrik, 1360 cm^{-1} 'de ise asimetrik titreşim bandları gözlenir [68]. Bu iki örnekteki sayısal değerlere dikkat edilirse CO_2 kaymaları SO_2 kaymalarından çok daha fazladır. Son olarak, titreşim yapan merkezler arasında iki bağ uzunluğundan daha fazla bir uzaklık olduğunda ve titreşim yapan merkezler birbirine çok yakın, fakat titreşim frekansları çok farklı olduğunda ise çiftlenim gözlenmez [67].

2.7.2. Komşu bağın kuvvet sabiti etkisi

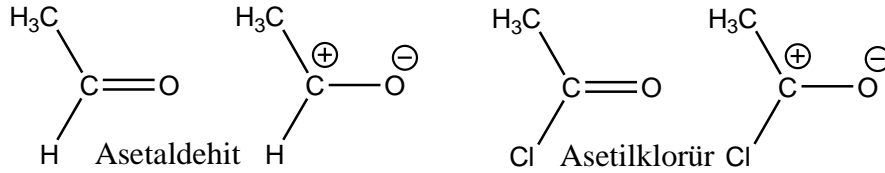
Bir bağa komşu olan bağın kuvvet sabitinin küçülmesi veya büyümesi o bağın da kuvvet sabitinin sırasıyla küçülmesine veya büyümesine neden olur. Böylece, titreşim frekansları düşer veya yükselir. Bu şekilde komşu bağın etkisiyle bir bağın frekansının düşmesine veya yükselmesine komşu bağ etkisi denir [68]. Mesela, nitril ($R-C\equiv N$, $R =$ alkali radikal) bileşiklerinde R yerine Br, Cl, I gibi halojenler geldiği zaman titreşim frekanslarının düştüğü gözlenir. Bu kaymaları daha önce bahsedilen çiftlenim ile açıklamak mümkün değildir. Çünkü, X halojen olmak üzere X-C frekansı üçlü bağ frekansından çok farklıdır ve küçüktür. Bu kadar farklı frekanslar arasında çiftlenim olmaz. Kaymalar aşağıda incelenecek olan elektronik etki ile de açıklanamaz. Çünkü, kaymalar elektronik etkiden olsaydı halojenlerin tümü benzer elektronik özellikler taşıdıklarından kaymaların aynı yönde olması gerekirdi. Bu kaymalar kütle etkisi nedeniyle de açıklanamaz. Yapılan hesaplamalar C atomu yerine değil bir halojen, çok ağır atomlar geldiği zaman bile frekans kaymasının çok az olacağını göstermektedir. Dolayısıyla, bu kaymaların sebebi komşu bağın kuvvet sabiti etkisidir. Bir frekans kaymasının komşu bağın kuvvet sabiti etkisinden gelip gelmediğini anlamak için en uygun yol söz konusu maddeye çok benzer bir örnek seçmektir.

2.7.3. Elektronik etki

Söz konusu bağın elektron yoğunluğunda değişiklik meydana getiren etki elektronik etkidir. Elektronik etki indüktif ve rezonans etki olarak iki kısımda incelenir. İndüktif etki bağ elektronlarının atomlar arasında ortaklaşılmasını zincir boyunca atomdan atoma değiştiren etki olarak tanımlanır, pozitif ve negatif etki olarak ikiye ayrılır. Pozitif ve negatif etki bağın elektron yoğunluğunu sırasıyla arttırır ve azaltır. Bunun sonucunda bağın karakteri artar veya azalır. Böylece, titreşim frekansı artmış veya azalmış olur.

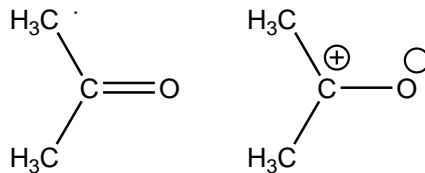
Pozitif indüktif etki Şekil 2.3'de verilen asetaldehit ve asetilklorür molekülleri ile örneklenebilir. Asetaldehit şeklindeki gibi iki rezonans haline sahiptir ve karbonil grubundaki çift bağ karakteri çok fazla güçlü değildir.

Asetaldehitteki H atomu yerine Cl atomu geçerse, Cl atomu bağın elektronlarını kendine çeker. Böylece, C atomu etrafındaki elektron yoğunluğu azalır ve bu atom elektron eksikliğini gidermek için C=O çift bağındaki elektronları aldehitte olduğundan daha fazla kendine doğru çekmeye başlar. Başka bir deyişle, elektronegativitesi artan C atomu çift bağın elektronlarını O ile ortak kullanmaya başlar. Asetilklorürdeki C=O çift bağın karakteri asetaldehittekine göre daha güçlü olur. Asetaldehit ve asetilklorür için karbonil absorpsiyonun 1730 cm^{-1} ve 1802 cm^{-1} 'de olduğu görülür. Böylece, asetilklorürde pozitif indüktif etki sonucu karbonil grubunun çift bağ karakteri yükselmiş olur.



Şekil 2.3. Asetaldehit ve asetilklorür moleküllerinde pozitif indüktif etki [68]

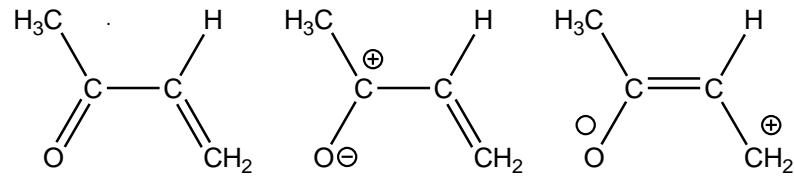
Negatif indüktif etki için ise Şekil 2.4'de gösterilen aseton molekülü incelenebilir. Asetaldehitteki H atomu yerine metil grubu geldiğinde, alkil grupları bağlı oldukları atoma kısmen de olsa elektron verme özelliğine sahip oldukları için karbon atomuna metil grubundan az olsada elektron akışı olur. Böylece, karbonilde kısmen pozitif yüklü olan C atomu elektron eksikliğini bu şekilde karşılar ve O atomu ile arasındaki bağın elektronlarına ilgisiz davranır. Sonuçta, karbonilin çift bağ karakteri zayıflar. Bu nedenle, asetondaki karbonil frekansı asetaldehittekine göre daha düşük bölgede (1719 cm^{-1}) ortaya çıkar.



Şekil 2.4. Aseton molekülünde negatif indüktif etki [68]

Rezonans etki sadece elektronların yerlerinin birbirinden farklılık gösterdiği yapılar olarak tanımlanabilir. Bu yapılarda sadece elektronlar hareket eder,

çekirdek sabit kalır. Rezonans etki söz konusu bağın zayıflamasına ve titreşimin düşük frekansa kaymasına neden olur. Asetaldehitteki H atomu yerine bir vinil grubu geçerse 3-buten-2-on molekülü elde edilir. Bu molekül Şekil 2.5’de verildiği gibi üç rezonans haline sahiptir. Molekülde karbonil frekans 1686 cm^{-1} ’de ortaya çıkar. Böyle bir sonuç karbon oksijen bağının asetaldehitteki bağdan bile zayıf olduğunu, çift bağın rezonans nedeniyle büyük ölçüde tek bağa dönüştüğünü ve rezonansın bağı zayıflattığını gösterir.



Şekil 2.5. 3-buten-2-on molekülünün rezonans durumları [68]

2.7.4. Dipolar etkilenme

Bir maddenin en iyi spektrumu gaz fazındaki spektrumudur. Çünkü madde gaz halindeyken, bir molekülün yanında başka bir molekül bulunmaz ve molekül normal titreşimini yapar. Buna karşılık, madde sıvı fazdayken aynı molekül yakınında bulunan başka molekülden etkilenir. Bu etki molekül dışı dipolar etkilenmedir. Polar bir molekülün pozitif ucuyla diğer bir molekülün negatif ucunun birbirlerini çekmeleri dipolar etkileşme olarak bilinir. Dipolar etkilenme de aseton molekülü ile açıklanabilir (Şekil 2.4). Aseton karbonilinin sıvı fazdaki titreşimi 1719 cm^{-1} , gaz fazdaki titreşimi ise 1742 cm^{-1} ’dir [67]. Bunun nedeni, aseton karbonilinin karşılaştığı bir başka aseton karbonili ile meydana getireceği dipol - dipol etkileşmesidir. Sıvı fazda bu karşılaşma olasılığı yüksek, gaz fazda daha düşük olduğundan dipolar etkilenme sonucu sıvı halde düşük frekans bölgesine kayma gözlenir. Dipolar etkilenmeyle grup bağlarının polarlığı artar, bağ dereceleri düşer ve meydana gelen kaymalar küçüktür. Böyle meydana gelen kaymalar en çok 25 cm^{-1} civarındadır. Polar çözücülerde çözünen - çözücü arasında etkileşim olmaktadır. Dolayısıyla, değişik çözücülerde değişik dalga boylarında band oluşabilmektedir.

2.7.5. Hidrojen bağı ile etkilenme

Bir diğerk molekül dışı etki hidrojen bağı ile etkilenmedir. Dipolar etkilenme sonucu meydana gelen kaymalar düşük olmasına rağmen, hidrojen bağı ile meydana gelen kaymalar büyük değerlerde olabilir. Hidrojen bağı basitçe $X - H \dots Y$ şeklinde gösterilir. Y atomunun üzerinde ortaklanmamış elektron çifti bulunur. X atomu ise hidrojenden daha elektronegatif bir atom ihtiva eder. Eğer bu etkileşme aynı molekül içinde gerçekleşiyorsa molekül içi hidrojen bağı, moleküller arasında gerçekleşiyorsa moleküller arası hidrojen bağı adını alır. Molekül içi hidrojen bağına klorofenol, moleküller arası hidrojen bağına ise karboksilli asitler örnek verilebilir. Bu bağıın oluşma nedeni $X - H$ 'da H atomunun kısmen pozitif olması nedeniyle elektron verebilen atom veya molekülleri çekerek 0,1 eV gibi çok düşük mertebelerde olsa bile bir bağı oluşturmasıdır. Bu bağı oluşumu sonucu $X - H$ gerilme titreşim frekansında düşük frekans bölgesine kayma gözlenirken, aynı grubun bükülme titreşim frekansında ise yüksek frekansa kayma gözlenir [68]. Hidrojen bağı ile meydana gelen frekans kaymalarının büyüklüğü hidrojen bağıının şiddetine bağlıdır.

2.8. Katıların Titreşim Spektrumları

Bir maddenin katı, sıvı ve gaz fazlarında farklı infrared ve Raman spektrumları elde edilir. Gaz fazında sıvı ve katı faza geçen moleküllerin dönmeleri önleneceğinden genellikle dönme enerji seviyeleri ait bandlar kaybolur ve titreşim bandları keskinleşir [65]. Faz değışimi sonucu titreşim frekanslarında kayma ve ince yapı gözlenir.

Serbest haldeki bir molekülün simetrisi molekülün kristal yapı içinde sahip olduğı simetriden farklıdır. Bu nedenle, spektrumda serbest molekül titreşimleri ile birlikte örgü titreşimleri de gözlenir. Sonsuz büyük bir kristal yapıda molekülün ve örgünün titreşim kipleri de sonsuz sayıdadır. Kristal titreşim kipleri kristali oluşturan birim hücrelerdeki titreşim kipleri ile aynı olmalıdır. Çünkü birim hücrelerdeki titreşim hareketleri ile aynı fazda olan titreşim kipleri infrared

veya Raman aktiftir. Bu nedenle, bir kristalin normal titreşimleri sadece bir birim hücre içindeki molekülün titreşim kipleri incelenerek bulunabilir.

Kristal içindeki molekülün infrared spektrumlarının farklı olmasının nedeni, kristal alanın serbest molekülün potansiyel enerjisinde oluşturduğu değişikliktir. Bu değişiklik temel frekanslarda kaymaya neden olabilir (statik alan etkisi). Ayrıca, molekülün simetrisinde değişiklik olması nedeniyle dejenere titreşimler yarılabılır ve aktif olmayan titreşimler infrared ve Raman aktif hale gelebilir [69].

Molekülün kristal içindeki simetrisi yer simetrisi (site simetri) olarak bilinir. Serbest molekül için dejenere olan bazı titreşim bantlarında yer simetri etkisiyle yarılmalar gözlenebilir. Bu gibi yarılmalara yer - grup yarılmaları denir [69]. Bir kristalin birim hücresine simetri elemanları uygulandığında, birim hücre içindeki bir nokta komşu birim hücredeki özdeş bir nokta üzerine gelir. Bu işlemler sonucunda faktör grubu olarak adlandırılan matematiksel bir grup oluşur. Birim hücre N moleküle sahip ise titreşim modu N katlı dejenere olur. Eğer kristal içinde moleküller arası etkileşim büyükse, dejenerelik ortadan kalkar ve spektrumda yarılmalar gözlenir. Bu yarılmalara faktör grup veya kristal alan yarılmaları denir.

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

2.9. Moleküler Titreşim Türleri

N atomlu bir molekül kapalı halka oluşturuyorsa, N-1 bağı olacağından açılı moleküllerin $(3N-6)$ titreşiminden $(2N-5)$ tanesi açı bükülme ve $(N-1)$ tanesi gerilme titreşimidir. $(3N-5)$ titreşime sahip lineer moleküllerde ise $(2N-4)$ tane açı bükülme ve $(N-1)$ tane gerilme titreşimi söz konusudur [70]. Şekil 2.6 ile verilen çok atomlu moleküllerin titreşim hareketleri dört grupta incelenebilir.

a) Gerilme Titreşimi (stretching): Bağın eksenine doğrultusunda periyodik uzama ve kısalma hareketine neden olan titreşimlerdir. Bu titreşim hareketleri bağ açısını değiştirmez ve ν ile gösterilir. Bu titreşimler simetrik ve asimetric gerilme

olarak ikiye ayrılır. Simetrik gerilme (v_s) moleküldeki tüm bağların uzaması ve kısılması hareketidir. Asimetrik gerilmede (v_{as}) ise moleküldeki bağların bir veya birkaçı uzarken diğerleri kısılır. Asimetrik gerilmenin enerjisi genellikle simetrik gerilme titreşim enerjisinden büyüktür.

b) Açık Bükülme Titreşimi (bending): İki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişmesine neden olan titreşimlerdir ve δ ile gösterilir. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna diktir. Molekül grupları için açı bükülmesinin makaslama, sallanma, dalgalanma ve kıvrırma gibi özel durumları vardır.

- Makaslama (scissoring): İki bağ arasındaki açının bağlar tarafından kesilmesi ile periyodik olarak oluşan değişim hareketidir ve δ_s ile gösterilir. Yer değiştirme vektörleri bağa dik doğrultuda ve aynı noktaya doğrudur.

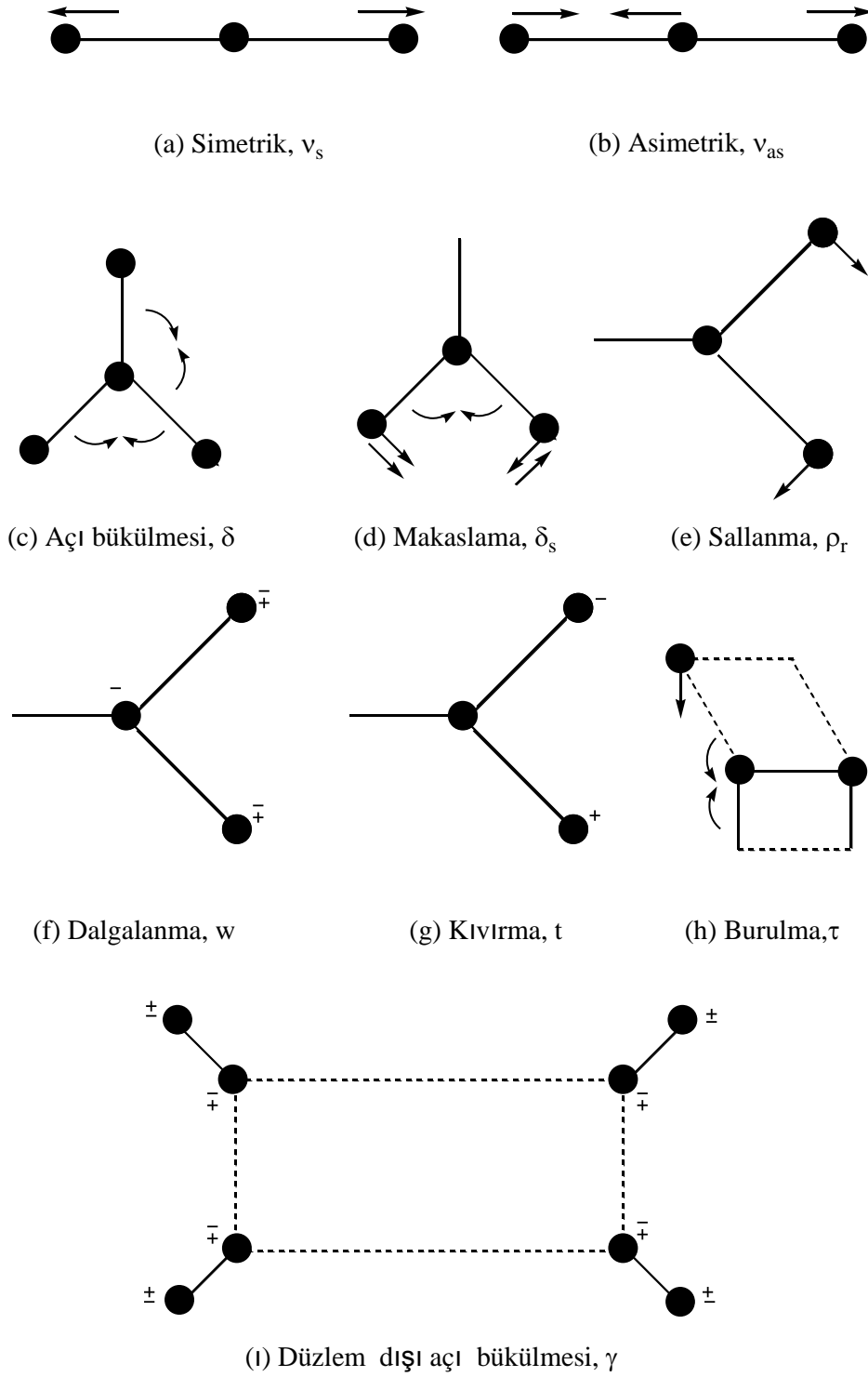
- Sallanma (rocking): Atomlar arasındaki açı değişmeden iki bağ arasındaki veya bir grup atomla bir bağ arasındaki açının bükülmesine neden olan titreşim hareketidir. Yer değiştirme vektörleri birbirini takip edecek yöndedir ve ρ_r ile gösterilir.

- Dalgalanma (wagging): Bir bağ ile iki bağ tarafından tanımlanan bir düzlem arasındaki açının değişimine neden olan titreşim hareketidir ve w ile gösterilir. Molekülün tüm atomları denge konumunda düzlemsel iken bir atomu bu düzleme dik hareket eder.

- Kıvrırma (twisting): Bir bağ ile düzlem arasındaki açının değişimine neden olan titreşim hareketidir ve t ile gösterilir. Lineer ve düzlemsel olmayan moleküllerde bağların atomlar tarafından bükülmesine neden olur. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna dik ve zıt yöndedir.

c) Burulma Titreşimi (torsion): İki düzlem arasındaki açının bir bağ veya açığı deforme edecek şekilde değişimine neden olan titreşimlerdir ve τ ile gösterilir.

d) Düzlem Dışı Açık Bükülme Titreşimi (out of plane bending): Bir düzleme (genellikle en yüksek simetriye sahip düzlem) dik doğrultudaki açı değişimine neden olan titreşimlerdir. Atomların hareketi ile bir düzlem yok edilmiş olur. Bu titreşim hareketi γ ile gösterilir. Genelde kapalı bir halka oluşturan moleküllerde görülür ve hareketin biçiminden dolayı şemsiye (umbrella) titreşimi adını alır.



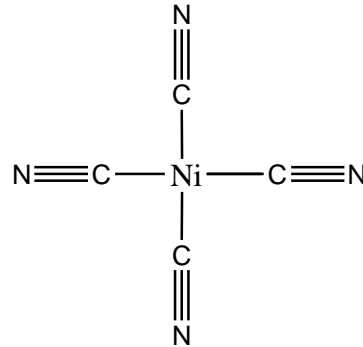
Şekil 2.6. Moleküler titreşim türleri [23]

3. İYON VE KONUK MOLEKÜL TİTREŞİMLERİ

Bu kesimde çalışmada elde edilen Hofmann-tipi kompleks ve klatratların tabaka yapısını meydana getiren $\text{Ni}(\text{CN})_4^{-2}$ iyonunun ve klatrat bileşikleri için kullanılan 1,4-dioksan ve anilin konuk moleküllerinin yapıları, temel titreşim ve simetri türleri gibi bazı özellikleri verilmektedir.

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

Serbest haldeki $\text{Ni}(\text{CN})_4^{-2}$ iyonu Şekil 3.1’de görüldüğü gibi kare düzlemsel bir yapıya sahiptir. Bu iyon D_{4h} nokta grubu aittir ve bu nokta grubunun karakter tablosu Çizelge 3.1’de verilmektedir [66]. Bir önceki bölümde verilen (2.32) indirgeme denklemi ile iyonun simetri türleri için normal koordinat sayısı bulunabilir.



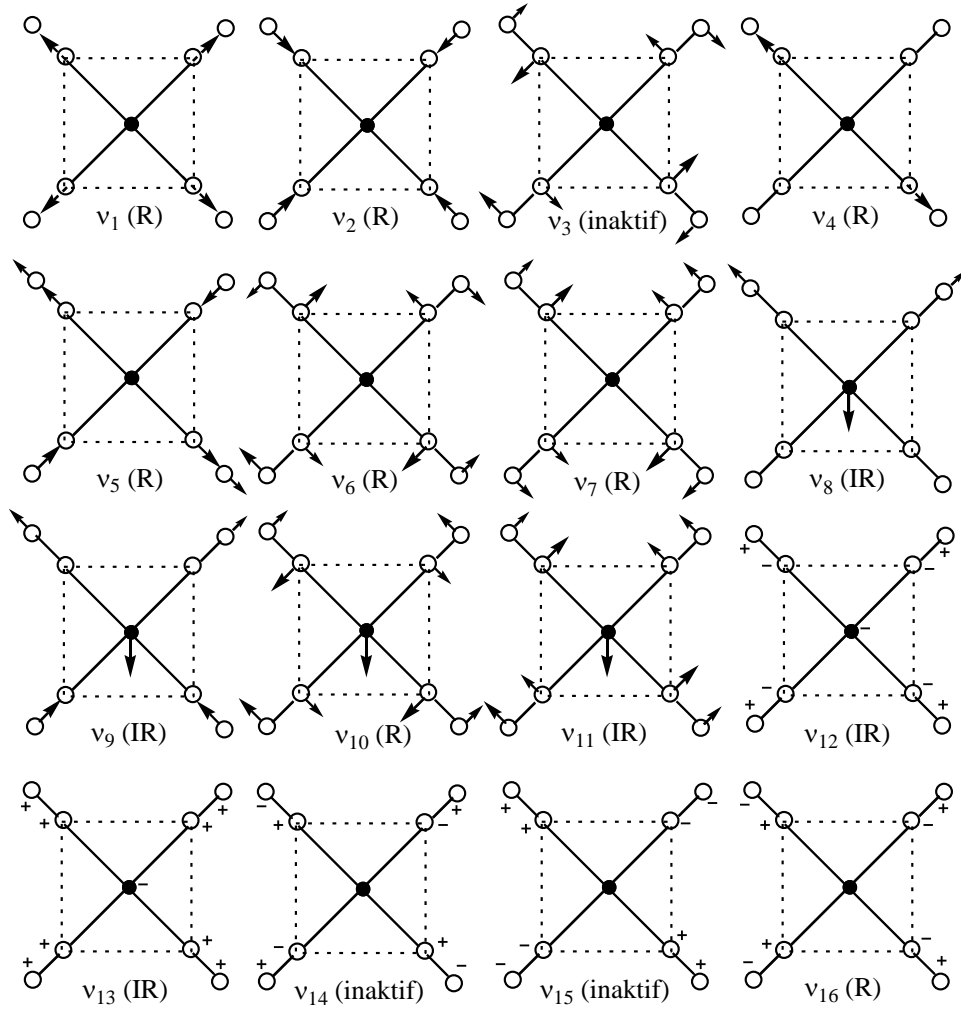
Şekil 3.1. $\text{Ni}(\text{CN})_4^{-2}$ iyonunun şematik gösterimi

İyon serbest halde dokuz atomdan oluşur ve $3N-6$ ’dan yirmi-bir normal titreşime sahiptir. Bu titreşimlerden on-beş tanesi düzlem içi, altısı ise düzlem dışıdır. Düzlem içi titreşimlerinin simetri türlerine dağılımı $2A_{1g}$, A_{2g} , $2B_{1g}$, $2B_{2g}$ ve $4E_u$ şeklindedir. Düzlem dışı titreşimlerinin simetri türlerine dağılımı ise $2A_{2u}$, $2B_{2u}$ ve E_g şeklindedir. Bu temel titreşimlerden sekizi ($2A_{2u}$, $2B_{2u}$, $4E_u$) infrared, yedisi ise ($2A_{1g}$, $2B_{1g}$, $2B_{2g}$, E_g) Raman aktiftir.

Çizelge 3.2’de $\text{Ni}(\text{CN})_4^{-2}$ iyonunun normal titreşimlerinin simetrisi ve titreşim kiplerinin tanımlanması, Şekil 3.2’de ise bu iyonun normal titreşim kiplerinin simetri türlerine göre çizimleri verilmektedir [71].

Çizelge 3.1. D_{4h} nokta grubunun grup tablosu [66]

D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	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_{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	(x, y)

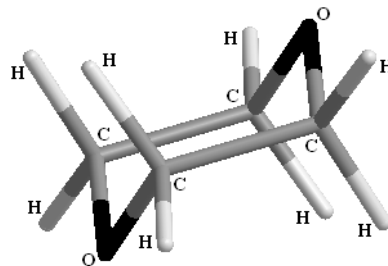
Şekil 3.2. $Ni(CN)_4^{2-}$ iyonunun normal kip titreşimleri [71]

Çizelge 3.2. Ni(CN)₄⁻² iyonunun temel titreşimleri [71]

Simetri Türü	Titreşim Sırası	Titreşim Modu
A _{1g}	v ₁	C≡N simetrik gerilme
	v ₂	Ni-C gerilme
A _{2g}	v ₃	Ni-C≡N düzlem içi açı bükülme
B _{1g}	v ₄	C≡N gerilme
	v ₅	Ni-C gerilme
B _{2g}	v ₆	Ni-C≡N düzlem içi açı bükülme
	v ₇	C-Ni-C düzlem içi açı bükülme
E _u	v ₈	C≡N asimetrik gerilme
	v ₉	Ni-C gerilme
	v ₁₀	Ni-C≡N düzlem içi açı bükülme
	v ₁₁	C-Ni-C düzlem içi açı bükülme
A _{2u}	v ₁₂	Ni-C≡N düzlem dışı açı bükülme
	v ₁₃	C-Ni-C düzlem dışı açı bükülme
B _{2u}	v ₁₄	Ni-C≡N düzlem dışı açı bükülme
	v ₁₅	C-Ni-C düzlem dışı açı bükülme
E _g	v ₁₆	Ni-C≡N düzlem dışı açı bükülme

3.2. 1,4-Dioksan Molekülünün Temel Titreşimleri ve Simetri Türleri

C₄H₈O₂ molekül formülüne sahip olan 1,4-dioksan molekülü sıvı ve gaz fazda Şekil 3.3’de verildiği gibi sandalye (iskemle) konformasyonuna sahiptir [72]. 1,4-dioksan molekülü bu konformasyonda C_{2h} nokta grubuna aittir [73]. Bu nokta grubunun karakter tablosu Çizelge 3.3’de verilmektedir [66].

**Şekil 3.3.** 1,4-dioksan molekülü [82]

Çizelge 3.3. C_{2h} nokta grubunun grup tablosu [66]

C _{2h}	E	C ₂	i	σ _h	
A _g	1	1	1	1	R _z x ² , y ² , z ² , xy
B _g	1	-1	1	-1	R _x , R _y xz, yz
A _u	1	1	-1	-1	z
B _u	1	-1	-1	1	x, y

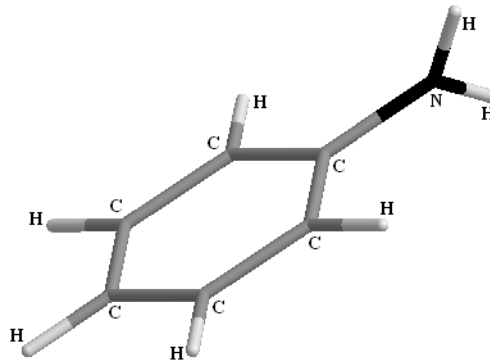
On-dört atomdan meydana gelen 1,4-dioksan molekülü 3N-6'dan otuz-altı titreşim moduna sahiptir. Titreşim modlarının simetri türlerine dağılımı 10A_g, 8B_g, 9A_u ve 9B_u şeklindedir. Bu titreşim modlarından 9A_u ve 9B_u infrared aktif, 10A_g ve 8B_g ise Raman aktiftir. 1,4-dioksan molekülü için karşılıklı dışlama kuralı geçerlidir. Sıvı 1,4-dioksan molekülüne ait simetri türleri ve titreşim modları Çizelge 3.4'de verilmektedir.

Çizelge 3.4. 1,4-dioksan molekülünün simetri türleri ve titreşim modları [73]

Simetri Türü	Titreşim Sırası	Simetri Türü	Titreşim Sırası	Titreşim Modu
A _u (IR)	v ₁₁	A _g (R)	v ₁	CH ₂ -gerilme
	v ₁₂		v ₂	CH ₂ -gerilme
	v ₁₃		v ₃	CH ₂ -makaslama
	v ₁₄		v ₄	CH ₂ -dalgalanma
	v ₁₅		v ₅	CH ₂ -kivırma
	v ₁₆		v ₆	Halka gerilmesi
	v ₁₇		v ₇	CH ₂ -sallanma
	v ₁₈		v ₈	Halka gerilmesi
	v ₁₉		v ₉	Halka bükülmesi
				v ₁₀
B _u (IR)	v ₂₈	B _g (R)	v ₂₀	CH ₂ -gerilme
	v ₂₉		v ₂₁	CH ₂ -gerilme
	v ₃₀		v ₂₂	CH ₂ -makaslama
	v ₃₁		v ₂₃	CH ₂ -dalgalanma
	v ₃₂		v ₂₄	CH ₂ -dalgalanma
	v ₃₃		v ₂₅	CH ₂ -kivırma
	v ₃₄		v ₂₆	Halka gerilmesi
	v ₃₅		v ₂₇	CH ₂ -sallanma
	v ₃₆			Halka bükülmesi

3.3. Anilin Molekülünün Temel Titreşimleri ve Simetri Türleri

C_6H_7N molekül formülüne sahip olan anilin molekülünü $C_6H_5(NH_2)$ şeklinde göstermek daha doğru olur. Çünkü molekülün sıvı veya gaz fazda düzlemsel olup olmaması NH_2 grubunun konumuna bağlıdır. Şekil 3.4’de görülen anilin molekülü düzlemsel veya düzlemsel olmayan modelde bulunabilir [74]. Molekül düzlemsel modelde C_{2v} , düzlemsel olmayan modelde ise C_s nokta grubuna aittir. Bu nokta gruplarının karakter tabloları Çizelge 3.5’de verilmektedir [66].



Şekil 3.4. Anilin molekülü

Molekülün titreşim işaretlemeleri ve termodinamik özellikleri için düzlemsel olmayan ve C_s nokta grubuna ait olan model kabul edilmektedir [84]. On-dört atomdan meydana gelen anilin molekülü $3N-6$ ’dan otuz-altı titreşim moduna sahiptir. Bu modelde titreşim modlarının simetri türleri $20A'$ ve $16A''$ şeklindedir ve tüm titreşimler infrared ve Raman aktiftir. Fakat, Raman spektrumunda $20A'$ titreşim modu polarizeyken, $16A''$ titreşim modu polarize değildir. Bunun nedeni fenil ve NH_2 grupları arasında meydana gelen zayıf çiftlenimdir.

Çizelge 3.5. C_s ve C_{2v} nokta gruplarının grup tabloları [66]

C_s	E	σ_h			C_{2v}	E	C_2	σ	σ'		
A'	1	1	x, y, R_z	x^2, y^2, z^2, xy	A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A''	1	-1	z, R_x, R_y	yz, xz	A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
					B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
					B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	yz

Bu nedenle, bu titreşim modları için C_{2v} modelindeki kurallardan yararlanılır ve fenil titreşimleri daha rahat incelenir [74]. C_{2v} modelinde titreşim modlarının simetri türlerine dağılımı $13A_1$, $4A_2$, $12B_1$ ve $7B_2$ şeklindedir. Bu titreşim modlarından $13A_1$, $12B_1$ ve $7B_2$ hem infrared hem de Raman aktif, $4A_2$ ise sadece Raman aktiftir. C_s modeline göre sıvı anilin molekülünün simetri türleri ve titreşim modları Çizelge 3.6'da verilmektedir [74].

Çizelge 3.6. Anilin molekülünün simetri türleri ve titreşim modları [74]

Titreşim Modu	Simetri Türü	Titreşim Modu	Simetri Türü
NH ₂ -gerilme	A' (IR-R)	Kombinasyon ve üst-ton	A' (IR)
Kombinasyon ve üst-ton		Kombinasyon ve üst-ton	
CH-gerilme		Kombinasyon ve üst-ton	
CH-gerilme		Kombinasyon ve üst-ton	
CH-gerilme		CH-düzlem dışı bükülme	
NH ₂ -bükülme		Düzlem dışı X-sensitif	
Halka gerilmesi		CH-gerilme	A'' (IR)
Halka gerilmesi		Kombinasyon ve üst-ton	
Kombinasyon ve üst-ton		Halka gerilmesi	
Kombinasyon ve üst-ton		Kombinasyon ve üst-ton	
X-sensitif		Halka gerilmesi	
CH-düzlem içi bükülme		CH-düzlem içi bükülme	
Halka breathing		Kombinasyon ve üst-ton	
CH-düzlem dışı bükülme		NH ₂ -kıvrırma	
CH-düzlem dışı bükülme		CH-düzlem dışı bükülme	
X-sensitif		NH ₂ -gerilme	A'' (IR-R)
Düzlem dışı halka def.		CH-gerilme	
NH ₂ -dalgalanma		Halka gerilmesi	
Düzlem içi X-duyarlı		CH-düzlem içi bükülme	
Kombinasyon ve üst-ton	A' (R)	CH-düzlem içi bükülme	
Kombinasyon ve üst-ton		CH-düzlem içi bükülme	
Düzlem dışı X-sensitive		CH-düzlem dışı bükülme	
Düzlem içi halka def.	A'' (R)	Düzlem içi halka def.	
Kombinasyon ve üst-ton	A' (IR)	Düzlem içi X-sensitif	

4. KİMYASAL HESAPLAMALAR

Kimyasal hesaplama kimyasal problemleri çözmek için matematiksel ve teorik prensiplerin uygulaması olarak tanımlanabilir. Gaussian, Cache, Mopac, Ampac, Hyperchem, Quanta, Alchemy ve benzer bir çok yazılımla yapılabilen kimyasal hesaplamalar sonucunda moleküllerin veya reaksiyonların bir çok özellikleri teorik olarak belirlenebilmektedir. Bu özelliklerden bazıları; moleküler enerjiler ve yapılar, geçiş durumlarının enerjileri ve bunların yapıları, bağ ve reaksiyon enerjileri, moleküler orbitaller, çok-kutuplu momentler, atomik yükler, elektrostatik potansiyeller, elektronik geçişler (UV-spektrumu), titreşim frekansları (IR/R-spektrumları), magnetik perdeleme etkisi (NMR-spektrumu ve NMR özellikler), kutuplanabilme yatkınlıkları ve termokimyasal özellikler (entropi, entalpi gibi) şeklindedir [75-77].

Kimyasal hesaplamalar için iki ana yöntem vardır. Bu yöntemlerden biri moleküler mekanik yöntemler, diğeri ise kuantum kimyasal hesaplamalar olarak da ifade edilen elektronik yapı yöntemleridir. Her iki yöntem de benzer temel işlemler üzerine kurulmuştur. Bu temel işlemlerden biri moleküler yapının en düşük enerjili olduğu yeri bulmak için yapılan geometri optimizasyonudur. Geometri optimizasyonları atomik konumlar ile ilgili olarak enerjinin birinci türevine bağlıdır. Bir diğeri işlem molekül içindeki atomların hareketlerini göz önünde tutarak moleküllerin titreşim frekanslarının hesaplanmasıdır. Titreşim frekansları ise atomik yapı ile ilgili olarak enerjinin ikinci türevine bağlıdır ve tüm yöntemlerde frekans hesaplamasını yapmak mümkün değildir [75-77].

4.1. Moleküler Mekanik Yöntemler

Moleküler mekanik yöntemler moleküllerin yapılarını ve özelliklerini belirlemek için klasik fizik yasalarını (Newton mekaniğini) kullanmaktadırlar. Bir çok farklı moleküler mekanik yöntem vardır. Bu yöntemler MMX (MM; moleküler mekanik, X; 1, 2, ...), Hyperchem, Quanta, Sybyl ve Alchemy gibi programlarla kullanılabilir. Mekanik yöntemler bir moleküler sistemde elektronları göz önüne almazlar. Bunun yerine, çekirdekler arasındaki

etkileşimlere dayanan hesaplamaları yaparlar. Elektronik etkiler dolaylı olarak hesaba katılır. Bu yaklaşım mekanik hesaplamaları maliyet (hız ve zaman) olarak daha ucuz hale getirir ve binlerce atom içeren protein, enzim, polimer gibi çok büyük sistemlerin incelenmesini sağlar. Moleküler mekanik yöntemlerde elektronlar ihmal edildiğinden, elektronik etkilerin baskın olduğu kimyasal problemler bu yöntemlerle incelenemez [75]. Örneğin, bu yöntemler bağ oluşum veya bozulmalarını içeren sistemleri ve ince elektronik detaylara bağlı olan moleküler özellikleri tanımlayamazlar.

4.2. Elektronik Yapı Yöntemleri

Elektronik yapı yöntemleri hesaplamalarında, klasik fizik yasaları yerine, kuantum mekanik yasalarını kullanmaktadır. Kuantum mekaniği bir molekülün enerjisinin ve diğer bir çok özelliğinin Schrödinger denkleminin çözülmesi ile elde edilebileceği düşüncesi üzerine kurulduğundan, bu yöntemler sistemin ilgili Schrödinger denkleminin çözülmesi üzerine işlemektedir. Ancak Schrödinger denkleminin büyük moleküller için günümüzde kesin ve tam bir çözümü henüz mümkün olmadığından, bu yöntemler bazı yaklaşımlar yaparak bu denklemin yaklaşık çözümünü bulurlar. Elektronik yapı yöntemleri yarı deneysel (semi-empirical) ve ab-initio yöntemler olarak iki gruba ayrılmıştır. Fakat, son zamanlarda yoğunluk fonksiyonel yöntemler (Density functional theory-DFT) elektronik yapı yöntemlerinin üçüncü bir grubu olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Günümüzde en çok tercih edilen yöntemler ise ab-initio ve DFT yöntemlerinin birleştirilmesiyle oluşan hibrit yöntemlerdir [75-77].

4.2.1. Yarı-deneysel yöntemler

Bu yöntemlerde Mopac, Gaussian, Cache gibi benzer bir çok programa yerleştirilmiş MNDO (Modified Neglect of Differential Overlap), AM1 (Austin Model 1), PM3 (Parametric Model 3), PM5 (Parametric Model 5) ve benzeri yöntemlerle, deneysel çalışmalardan elde edilen bazı parametrelerin kullanılmasıyla hesaplamalar basitleştirilmektedir. Hesaplamalarda kullanılan

parametreler incelenen sistem için uygun olduğunda, bu yöntemler ile yapılan hesaplamalarda Schrödinger denkleminin yaklaşık çözümü ile iyi sonuçlar elde etmek mümkündür. Bu yöntemler HF (Hartree-Fock) teorisinin basit versiyonlarıdır. HF teorisi Born-Oppenheimer yaklaşımı kullanır. Bu yöntemler HF teorisindeki Coulomb ve değiş-tokuş integrallerini ihmal eder veya bunların deneysel parametrelerini kullanır. Bununla birlikte, yarı-deneysel hesaplamalar çoğu yönteminde tüm orbitalleri küresel simetrik olarak ele alırlar ve sadece valans elektronlarını göz önünde tutarlar. Yarı-deneysel yöntemler yüzlerce atom içeren büyük moleküllerin optimizasyonları ve incelemeleri için yaygın olarak kullanılmaktadır.

4.2.2. Ab-initio yöntemler

Ab-initio temel prensiplerden türetilmiş ve hazır parametreler kullanılmadan yapılan hesaplama uygulamaları demektir. Moleküler mekanik yöntemlerden ve yarı-deneysel yöntemlerden farklı olarak, bu yöntemlerle yapılan hesaplamalarda herhangi bir hazır deneysel parametre kullanılmamaktadır. Bunun yerine, hesaplamalar sadece kuantum mekanik yasalarına ve bazı fiziksel sabitlerin değerlerine bağımlı olarak yapılır. Bu fiziksel sabitler ışık hızı, Planck sabiti, elektronların ve çekirdeğin kütleleri ve yükleridir. HF teorisi kullanan ab-initio yöntemlerde elektron korelasyonları ihmal edilmeyip, sadece ortalama bir değer olarak hesaba katılmaktadır. Yani, her elektron için ortalama bir elektron yoğunluğu ele alınır. Bu yaklaşım HF hesaplamalarının bazı sistemler için daha az doğrulukla sonuçlanmasına neden olmaktadır.

Yarı-deneysel ve ab-initio yöntemleri hesaplama maliyetleri (hız ve zaman) ve sonuçlarının doğrulukları bakımından büyük farklılıklar gösterirler. Yarı-deneysel yöntemler ab-initio yöntemlere göre daha hızlıdır ve iyi parametreleri olan sistemlerde kabul edilebilir düzeyde yaklaşımlar sağlar. Ab-initio yöntemler hesaplama maliyetleri bakımından yarı deneysel yöntemlere göre dezavantajlı olmalarına rağmen, incelenen bir çok sistem için yüksek kaliteli yaklaşımlar sunarlar. Günümüzde kullanılan ab-initio yöntemleri yüzlerce atomdan oluşan çok

karmaşık yapıların bile çeşitli özelliklerinin hesaplanmasını, donanımlı bilgisayarlar ile kısa sürede gerçekleştirebilmektedir.

4.2.3. DFT yöntemleri

Son zamanlarda yaygınlaşan bu yöntemler elektronik yapı yöntemlerinin üçüncü grubunu oluşturmaktadır. Yöntemin adındaki yoğunluk elektron yoğunluğunu ifade eder. Dolayısıyla, DFT yöntemleri tanımlanabilir her büyüklüğün elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olması gerektiği üzerine işlemektedir [75-77]. DFT yöntemleri bir çok bakımdan ab-initio yöntemlere benzerlik gösterir. DFT yöntemleri elektron korelasyon etkilerini içerdiğinden, yani bir moleküler sistemde elektronlar arasındaki etkileşimleri de göz önüne aldıklarından daha caziptirler. Fakat, günümüzde yaygın olarak kullanılan yöntemler ab-initio ve DFT yöntemlerinin birleştirilmesinden yapılan, karma baz setleri taşıyan ve hibrit fonksiyonları kullanan DFT-hibrit yöntemlerdir. Örneğin, B3LYP yöntemi Lee-Yang-Parr korelasyon fonksiyonunu ve Becke tipi 3 parametrelili DFT kullanmaktadır [78].

4.3. Elektronik Yapı Yöntemlerinde Teoriler

Bu kesimden itibaren elektronik yapı yöntemlerinde (yarı-deneysel yöntemler hariç) kullanılan fiziko-kimyasal model, moleküler Hamiltoniyen, HF teorisi, yapılan yaklaşımlar, baz setleri, elektron korelasyonu, DFT gibi konular hakkında bilgiler verilmektedir.

4.3.1. Fiziko-kimyasal model

Elektronik yapı yöntemleri tüm kimyasal özelliklerin moleküllerde bulunan elektronik yükler arasındaki etkileşimlerden tanımlanabileceğine dayanmaktadır. Kuantum mekaniği bir molekülün enerjisinin ve diğer bir çok özelliğinin Schrödinger denkleminin çözülmesi ile belirlenebileceğini ifade ettiğinden, bu yöntemlerde amaç söz konusu sistem için bu denklemin çözümünü sağlamaktır [75-77]. Buna göre, sistemin toplam enerjisi;

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (4.1)$$

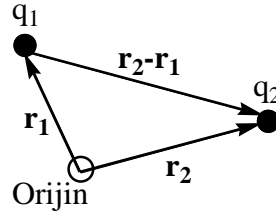
şeklindedir. Burada, \hat{H} , sistemin kinetik (\hat{T}) ve potansiyel (\hat{V}) enerjilerinin toplamını temsil eden Hamiltoniyen operatörüdür. Kuantum mekaniksel sistemlerde bir parçacığın kinetik enerjisi;

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \quad (4.2)$$

ifadesi ile belirlenir. Burada, m parçacığın kütlesi ve \hbar Planck sabiti olup, ∇^2 ;

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (4.3)$$

şeklindedir. Şekil 4.1'den görüldüğü gibi, elektrostatik sistemler için potansiyel enerji yüklü parçacıklar arasındaki etkileşmeler ile ifade edilir.



Şekil 4.1. İki elektronik yük etkileşiminin vektör diyagramı [77]

Bu durumda potansiyel enerji ϵ_o , serbest uzayın permitivitesi ve $|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|$, yükler arasındaki uzaklık olmak üzere aşağıdaki gibi verilir;

$$\hat{V} = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_o} \frac{1}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} \quad (4.4)$$

4.3.2. Moleküler Hamiltoniyen

Moleküler Hamiltoniyen de denklem (4.1) formuna sahiptir [75]. Bunun yanında, kinetik enerji moleküldeki tüm parçacıklar üzerinden ifade edilirken;

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{1}{m_i} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) \quad (4.5)$$

potansiyel enerji de her bir yüklü parçacık arasındaki etkileşimleri içerir;

$$\hat{V} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_j \sum_{k < j} \frac{q_j q_k}{|\vec{r}_k - \vec{r}_j|} \quad (4.6)$$

Moleküler sistemler için tam Hamiltoniyen;

$$\hat{H} = \hat{T}_N(\vec{R}) + \hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{V}_{eN}(\vec{r}, \vec{R}) + \hat{V}_{ee}(\vec{r}) + \hat{V}_{NN}(\vec{R}) \quad (4.7)$$

şeklinde de gösterilebilir [75]. Burada N çekirdekleri, e ise elektronları temsil edip, \vec{R} çekirdeğin, \vec{r} ise elektronun yer vektörünü ifade etmektedir. Denklemde ilk terim çekirdekler, ikinci terim elektronlar için kinetik enerji operatörleridir. Son üç terim ise sırasıyla elektron-çekirdek, elektron-elektron ve çekirdek-çekirdek arasındaki Coulomb etkileşmelerini tanımlamaktadır.

4.4. Hartree-Fock Teorisi

Burada HF teorisi için Schrödinger denklemi, anti simetrilik ve elektron spini, rölativistik olmayan çözümler, Born-Oppenheimer yaklaşımı, tek parçacık yaklaşımı, atomik orbitallerin lineer kombinasyonları (LCAO), varyasyon prensibi ve Roothan-Hall denklemleri hakkında bilgiler verilmektedir.

4.4.1. Schrödinger denklemi

Kimyasal bağların kuantum mekaniksel tanımlaması zamana ve konuma bağlı olasılık dağılımı ile verilir. Bu ifade $\Psi_{mol}(t)$ moleküler dalga fonksiyonu olmak üzere;

$$\hat{H}_{mol} \Psi_{mol}(t) = i\hbar \frac{\partial \Psi_{mol}(t)}{\partial t} \quad (4.8)$$

ile verilir. Eğer potansiyel enerji operatörü zamandan bağımsız ise, değişkenlerin ayrılması ile çözüme gidilir. Moleküler dalga fonksiyonu;

$$\Psi_{mol}(t) = \Psi_{mol} e^{-iE_{mol}t/\hbar} \quad (4.9)$$

olur. Burada Ψ_{mol} zamandan bağımsız Schrödinger denklemini karşılar ve E_{mol} molekülün toplam enerjisi olmak üzere;

$$\hat{H}_{mol} \Psi_{mol} = E_{mol} \Psi_{mol} \quad (4.10)$$

şeklindedir. Zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin çözümleri molekülün kararlı yada yarı-kararlı elektronik konfigürasyonlarına karşı çeşitli durağan (sabit) durumlarını temsil eder. En düşük enerjili durağan durum taban durum olarak adlandırılır.

4.4.2. Anti-simetriyelik ve elektron spini

Standart elektronik yapı yöntemleri birden çok elektronu tanımlayarak kurulan moleküler dalga fonksiyonunun tek elektron dalga fonksiyonlarının bir çarpımı şeklinde yazılabileceği varsayar. Bu, n elektron içeren bir molekül için;

$$\Psi_{mol}(1,2,\dots,n) = \Psi(1)\Psi(2)\dots\Psi(n) \quad (4.11)$$

şeklinde yazılır. Elektronlar kendine has bir açısız momentuma ve $\pm 1/2$ değeriyle bir spine sahiptir. $1/2$ ve bunun tam katları olan spin kuantum sayıları elektronların anti-simetrik olduğunu ifade eder. Elektronlar yer-değiştirdiğinde, bir çift i ve j elektronları ile tanımlanan dalga fonksiyonu işaret değiştirir;

$$\Psi(i, j) = -\Psi(j, i) \quad (4.12)$$

Moleküler orbitallerin en basit anti-simetrik kombinasyonu bir matris determinantıdır. Bir HF dalga fonksiyonu elektronların moleküler orbitallere ($\phi(r)$) zıt spinli olarak yerleştirilmesiyle kurulur ve iki spin fonksiyonu, α ve β , kullanılarak determinant şekillenir;

$$\alpha(\uparrow) = 1 \quad \alpha(\downarrow) = 0 \quad \beta(\uparrow) = 0 \quad \beta(\downarrow) = 1 \quad (4.13)$$

i ve j elektronları için toplam dalga fonksiyonu;

$$\Psi(i, j) = \phi(r) \begin{vmatrix} \alpha(i) & \beta(i) \\ \alpha(j) & \beta(j) \end{vmatrix} \quad (4.14)$$

şeklini alır ve bu determinant açılırsa;

$$\Psi(i, j) = \frac{\phi(r)}{\sqrt{2}} [\alpha(i)\beta(j) - \beta(i)\alpha(j)] \quad (4.15)$$

elde edilir. n elektrondan oluşan bir molekül için dalga fonksiyonu Slater determinantı olarak şu şekilde ifade edilir;

$$\Psi_{mol} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1)\alpha(1) & \phi_1(1)\beta(1) & \dots & \phi_{n/2}(1)\alpha(1) & \phi_{n/2}(1)\beta(1) \\ \phi_1(2)\alpha(2) & \phi_1(2)\beta(2) & \dots & \phi_{n/2}(2)\alpha(2) & \phi_{n/2}(2)\beta(2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ \phi_1(n)\alpha(n) & \phi_1(n)\beta(n) & \dots & \phi_{n/2}(n)\alpha(n) & \phi_{n/2}(n)\beta(n) \end{vmatrix} \quad (4.16)$$

4.4.3. Rölativistik olmayan çözümler

Tipik ab-initio yöntemleri zamandan bağımsızdır ve sadece konuma bağlı $\Psi(\vec{r})$ dalga fonksiyonu çözümlerini incelerler. Bu yaklaşım bir çok kimyasal sistem için uygundur. Fakat, geçiş metali gibi büyük atom içeren hesaplamalarda hiçbir şey üretemezler. Çünkü bu tür atomların iç kabuk elektronları ışık hızına yaklaşım gösterirler.

4.4.4. Born-Oppenheimer yaklaşımı

Moleküllerde elektronlar çekirdeklerden daha hafiftirler ve genellikle çok yüksek hızlara sahiptirler. Bu nedenle, bir çok durumda elektronların çekirdeklerin yer-değiştirmelerini anlık olarak karşıladığı varsayılır. Yani, çekirdekler sabit konumlarında “ dondurulabilir ” olarak kabul edilirler. Bu, pratik olarak moleküler Hamiltoniye'nin çekirdek konumlarını sabit varsayarak yazılabileceğini ifade eder ve çekirdek kinetik enerjileri ihmal edilir. Denklem (4.1) formunda olan moleküler Hamiltoniye, (4.5) ve (4.6) denklemlerinin toplamıyken, bu ihmaller ile;

$$\hat{H}_{mol} = \hat{T}_e + V = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^{elektronlar} \nabla_i^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_o} \sum_i \sum_{k>j} \frac{q_j q_k}{|\vec{r}_k - \vec{r}_j|} \quad (4.17)$$

şekline indirgenir [77]. En genel halde denklem (4.7) gibi de yazılabilen Hamiltoniye ise;

$$\hat{H} = \hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{V}_{eN}(\vec{r}, \vec{R}) + \hat{V}_{ee}(\vec{r}) + \hat{V}_{NN}(\vec{R}) \quad (4.18)$$

şeklini alır [75]. Bu denklemde $\hat{V}_{NN}(\vec{R})$ terimide ihmal edilir. Çünkü etkileşme sürecinde R sabit olduğundan $\hat{V}_{NN}(\vec{R})$ sabit olur. Bu durumda ifade;

$$\hat{H} = \hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{V}_{eN}(\vec{r}, \vec{R}) + \hat{V}_{ee}(\vec{r}) \quad (4.19)$$

şekline indirgenmektedir. Bu denklemde (4.17) denklemi ile özdeşdir.

Born-Oppenheimer yaklaşımında sadece çok elektronlu sistem ile ilgilenildiği görülür. Bu yaklaşım sayesinde kuantum çok cisim problemi ilk orijinal halinden daha basittir. Fakat, hala çözülmesi oldukça zordur. (4.19) denklemini daha basit forma indirgeyecek HF ve DFT gibi yöntemler vardır. Sonuç olarak, bir çok ab-initio hesaplaması bu yaklaşımı kullanarak moleküler dalga fonksiyonunun sadece elektronik kısmını çözer. Bu nedenle, bu yöntemler elektronik durumların güçlü olarak çekirdek titreşimleri ile çiftlendiği sistemler için uygun değerlerdir.

4.4.5. Tek parçacık yaklaşımı

Standart elektronik yapı yöntemleri tek elektron dalga fonksiyonlarının çarpımı olarak çok elektronlu bir sistemin toplam dalga fonksiyonuna yaklaşım yaparlar (denklem 4.11). Bu yaklaşım elektronlar ve çekirdek tarafından üretilen elektrik alanda hareket eden bir moleküldeki her elektronu tanımlayabilen HF teorisinin özüdür. Bir tek parçacık teorisi olan HF teorisi moleküler enerjileri olduğundan daha fazla bulur. Çünkü teori Coulomb etkileşmelerinden kaynaklanan elektron korelasyonlarını ihmal eder.

4.4.6. Atomik orbitallerin lineer kombinasyonları

Birden fazla elektron içeren sistemlerde (4.10) denklemi ile verilen zamandan bağımsız Schrödinger denklemi için kesin ve tam analitik çözümler olmamasına rağmen, yaklaşık çözümler standart nümerik teknikler kullanılarak elde edilebilir. Tüm ab-initio yöntemlerinin yaklaşımı sistemin çoğalan kritik özelliklerine yatkın olan ve matematiksel fonksiyonlarla ifade edilen baz seti ile toplam dalga fonksiyonunu kurmaktır. Bir moleküler orbital (MO);

$$\phi_i(\vec{r}) = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \chi_{\mu}(\vec{r}) \quad (4.20)$$

şeklinde tanımlanır. Burada, $c_{\mu i}$ moleküler orbital genişleme katsayılarını ve $\chi_{\mu}(\vec{r})$ ise normalize olmuş baz fonksiyonlarını temsil eder.

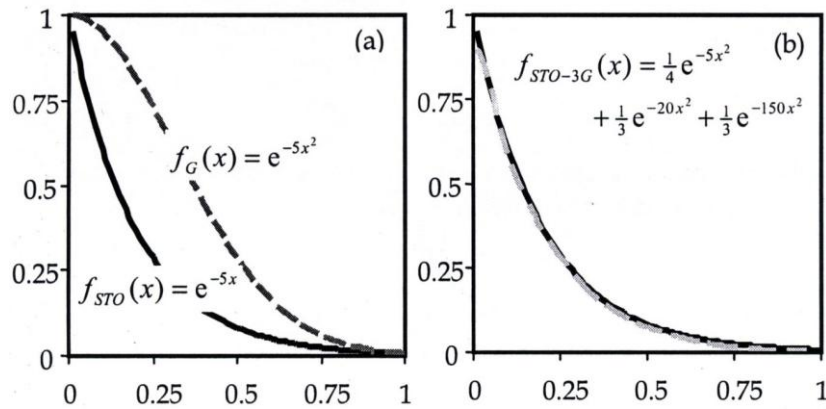
Moleküldeki atomların elektronik orbitalleri moleküler dalga fonksiyonu için bir baz fonksiyonu seti oluşturur. Bu atomik orbitaller farklı tipteki matematiksel fonksiyonlar ile temsil edilebilir. Yüksek doğruluk derecesi olan bir atomik orbital seti (Slater tipi orbitaller veya STO) aşağıdaki forma sahip olan hidrojenik dalga fonksiyonlarına dayandırılır;

$$\chi_{STO}(\vec{r}) \approx C e^{-\alpha r} \quad (4.21)$$

Üstel fonksiyonlar nümerik işlemlere pek uygun değildir. Bundan dolayı, Gaussian ve diğer elektronik yapı programları baz fonksiyonu olarak gaussian-tipi fonksiyonlar kullanırlar [75]. Bu hesaplamalarda gaussian-tipi fonksiyonların lineer bir kombinasyonu ile Slater tipi orbitallere yaklaşım yapılır;

$$\chi_{STO}(\vec{r}) \approx \chi_{\mu} = \sum_{\nu} d_{\nu} e^{-\alpha_{\nu} r^2} \quad (4.22)$$

Burada, d_{ν} ve α_{ν} uygun parametrelerdir. Şekil 4.2'den görüldüğü gibi gaussian-tipi fonksiyonlar çok küçük veya büyük elektron-çekirdek ayrılması dışında Slater tipi orbitallere uygun yaklaşım sağlarlar.



Şekil 4.2. Üstel-gaussian fonksiyonlarının (a) ve üç gaussian fonksiyonunun toplamı ile aynı üstel fonksiyonun (b) karşılaştırılması [77]

Basit gaussian fonksiyonlarının lineer kombinasyonları kısaltılmış gaussian fonksiyonları olarak ifade edilirler. Standart ab-initio program paketleri moleküler sistemlerde daha çok kimyasal özellik üretmek için optimize kısaltılmış gaussian fonksiyonlarını içeren baz setlerinin seçilmesi sağlarlar. Moleküler baz setleri ile ilgili detaylı bilgiler ileride açıklanmaktadır.

4.4.7. Varyasyon prensibi ve Roothan-Hall denklemleri

Yukarıda bir LCAO-MO setinden determinantlı bir dalga fonksiyonu kurmak için bir metot tanımlanmıştır. Şuan geriye kalan belirli bir sistemde (4.17) denklemi ile verilen optimize dalga fonksiyonu için MO genişleme katsayılarını belirleyen bir metot tanımlamaktır. Varyasyon modeli (4.4.2.) kesminde verildiği gibi herhangi bir yaklaşık dalga fonksiyonu için enerji öz-değer çözümlerinin daima kesin ve tam dalga fonksiyonlarının kullanılması ile elde edilen enerjilerden daha büyük olduğunu gösterir. Bu, sonuçlanan dalga fonksiyonunun minimum enerjili katsayı setinin seçilen bir baz setinden tam dalga fonksiyonuna yapılan en iyi yaklaşımı vereceğini ifade eder.

Varyasyon $c_{\mu i}$ için aşağıdaki gibi matris formda ifade edilen cebirsel bir denklem setinin (Roothan-Hall) kurulmasını gerektirir [77];

$$F C = S C \varepsilon \quad (4.23)$$

Bu matris formda C; MO genişleme katsayı matrisini, F (Fock matris); sadece çekirdek alanında bulunan bir elektronun enerjisini temsil eden terimin ve elektron yoğunluğunun ortalama bir alanda elektron-elektron itmesini tanımlayan teriminin toplamını ifade eden matrisi, S; üst üste binen moleküler orbitalleri tanımlayan matrisi ve son olarak ε ise her moleküler orbitalin tek elektron enerjisini içeren köşegen bir matrisi tanımlamaktadır.

F matrisi içindeki terimler elektron yoğunluğuna ve dolayısıyla moleküler orbital genişleme katsayıları matrisi (C) ile tanımlanan moleküler dalga fonksiyonlarına da bağlı olduğundan Roothan-Hall denklemleri lineer değildir. Bu nedenle, bu denklemler kendisi ile uygun alan (self-consistent field-SCF) yöntemi

olarak adlandırılan bir işlem ile çözülür. SCF yöntemine göre; minimum enerjili moleküler orbitaller aynı orbitallerden dolayı oluşan elektrik alana neden olurlar. Sonuç olarak, burada kendi alanı ile uygunluk söz konusudur.

4.5. Baz Setleri

Bir baz seti moleküldeki moleküler orbitallerin matematiksel bir temsili olup, her bir elektronun özel bir bölgeye sınırlandırılması olarak açıklanır [75]. Elektronik yapı hesaplamaları için standart baz setleri orbitallerin şekline göre gaussian-tip fonksiyonların lineer kombinasyonlarını kullanırlar. Bir s-tipi kabuk tek, p-tipi kabuk üç, sp-tipi kabuk ise bir tane s ve üç tane p-tipi olmak üzere dört tane baz fonksiyonu içerir. Bu baz fonksiyonları gaussian-tipi fonksiyonların lineer kombinasyonlarından oluşur. Kesim 4.4.6'da değinildiği gibi böyle baz fonksiyonları kısaltılmış gaussian fonksiyonları olarak adlandırılır. Tek bir gaussian-tip fonksiyondan oluşan baz fonksiyonuna ise kısaltılmamış gaussian-tipi fonksiyon denir. Büyük baz setleri büyük ve daha çok baz fonksiyonu içerirler. Dolayısıyla, bu baz setleri daha fazla hesaplama kaynakları gerektirir ve doğru moleküler dalga fonksiyonu için daha iyi bir yaklaşım sağlarlar. Kullanılmakta olan tüm baz setleri aşağıda ayrıntılı bir şekilde açıklanmaktadır.

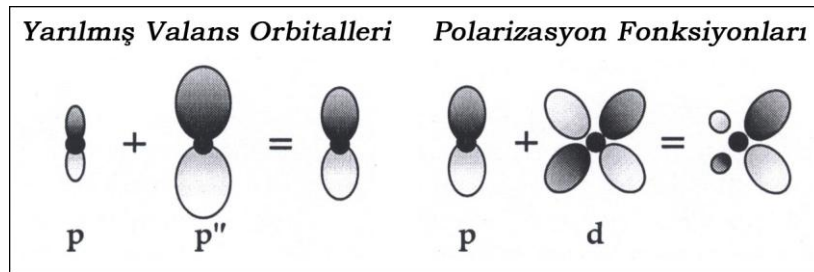
4.5.1. Minimum baz setleri

Minimum baz setleri her bir atom için ihtiyaç duyulan minimum sayıda baz fonksiyonu ve sabit büyüklükte atomik orbital tipini kullanırlar (H ve He için 1s, Li-Ne aralığı için 1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z). STO-3G baz seti minimum bir baz setidir ve her baz fonksiyonuna üç gaussian-tip fonksiyon (3G) kullanan Slater orbitallerinin yaklaşımını ifade etmektedir (Şekil 4.2b). Mesela bu baz seti bir karbon atomunda iki kabuk tanımlar. İlki 1s Slater orbitali ile s kabuğu, diğeri 2s ve 2p Slater tipi orbitalleri ile sp kabuğudur. Sonuçta, bu baz seti karbon atomu için 5 fonksiyon kullanır (1s, 2s, 2p_x, y, z). Minimum baz setleri moleküler enerjilerin uygun ve doğru tahmini için önerilmemesine rağmen, aşağıda değinilecek olan 3-21G baz setinin bile kullanılmadığı basit yapılarda kimyasal

bağların nitel bakışı için iyi bir imkan sağlarlar. Minimum baz setleri üzerindeki genişlemeler aşağıda verilmekte ve Şekil 4.3'te gösterilmektedir.

4.5.2. Yarılmış valans baz setleri

Bir baz setini daha da genişletmenin bir yolu atom başına baz fonksiyonlarının sayısını arttırmaktır. Yarılmış valans baz setlerinde orbitalin büyüklüğü değişir (Şekil 4.3).3-21G, 4-31G, 6-21G, 6-31G ve 6-311G (G; George Peterson) gibi baz setleri yarılmış valans baz setleridir. Yarılmış valans baz setleri valans orbitalleri için ayrılan fonksiyon sayısı ile karakterize edilir. Dunning-Huzinaga baz seti (D95) gibi çift zeta baz setleri tanımlı valans elektronları için iki, 6-311G gibi üçlü zeta valans baz setleri ise üç baz fonksiyonu kullanmaktadır. 3-21G baz seti karbon atomu için 9 fonksiyon kullanmaktadır (1s, 2s, 3s, 2p, 3p). 6-21G baz seti altı basit gaussian fonksiyonundan oluşan bir kısaltılmış gaussian-tip fonksiyon ile bir iç kabuk atomik orbitalini, iki basit gaussian fonksiyonundan oluşan bir kısaltılmış gaussian-tip fonksiyon ile bir iç valans kabuğunu ve bir basit gaussian fonksiyonu ile bir dış valans kabuğunu tanımlar.



Şekil 4.3. Baz seti genişlemesi [77]

4.5.3. Polarize baz setleri

Polarize fonksiyonlar yüksek açısız momentum kuantum sayısına sahip atom orbitallerini tanımlar ve çekirdekten uzakta bulunan elektronların düzenli olmayan yer değiştirmeleri için kullanılır. Yarılmış valans baz setlerinde orbitallerin büyüklüğü değişebilir, fakat şekilleri değişmez. Polarize baz setleri ise bu sınırlamayı kaldırmaktadır. Örneğin, polarize baz setleri karbon atomlarına d,

geçiş metallerine ise f-tipi fonksiyonlar eklemektedir. Bunun yanında, bazı polarize baz setleri hidrojen atomlarına da p-tipi fonksiyon eklerler. Karbon atomuna d-tipi fonksiyon eklenmesinin nedeni; orbitallerin hibritleşmesidir. Mesela, karbon atomu için sp^3 hibrit orbitalleri 2s ve 2p orbitalleri ile oluşur. Bu konudan sonra görülecek olan difüze baz setlerinde ise benzer şekilde 3s orbitalleri söz konusudur.

6-31G(d) baz seti polarize bir baz setidir. Bu baz seti her ağır atoma eklenen altı d-tipi basit gaussian fonksiyonları ile incelenen 6-31G baz setini ifade eder. Bu baz seti karbon atomu için 15 fonksiyon kullanır (1s, 2s, 3s, 2p, 3p, 3d). 6-31G* şeklinde de tanımlanan bu baz seti orta büyüklükte sistemler için çok yaygın kullanılmaktadır. Yaygın kullanılan diğer bir polarize baz seti ise 6-31G** olarak ta ifade edilen 6-31G(d,p) baz setidir. Bu baz seti ağır atomlara d, hidrojen atomlarına ise p-tipi fonksiyonlar ekler ve özellikle hidrojen atomunun köprü atom olduğu sistemlerde iyi sonuçlar verir.

4.5.4. Difüze baz setleri

Difüze fonksiyonlar s ve p-tipi fonksiyonların daha geniş büyüklüklü versiyonlarıdır. Bu fonksiyonlar orbitallerin daha geniş bir bölgeyi işgal ettiği durumları ele alırlar. Difüze fonksiyonlu baz setleri elektronların nispeten çekirdekten uzak olduğu sistemler, negatif yüklü iyon yada diğer sistemler, düşük potansiyelli sistemler, uyarılmış durumdaki sistemler ve ortaklanmamış elektron çifti taşıyan sistemler için önemlidir. 6-31G+(d) baz seti ağır atomlara eklenen difüze fonksiyonlarla 6-31G(d) baz setini ifade eder. Karbon atomu için bu baz seti 19 fonksiyon kullanır. 6-31++G(d) baz setinde ise hidrojen atomlarına da difüze fonksiyonlar eklenmiş demektir. Hidrojen atomuna difüze fonksiyon ekleyen baz setleri nadiren önemli farklılıklar gösterirler. Görüldüğü gibi ağır atomlara difüze fonksiyonların eklenmesi +, hem hidrojen hem de ağır atomlara eklenmesi ise ++ işareti ile ifade edilir.

Yapılar üzerinde difüze fonksiyonların etkisini belirlemek için 6-31G(d) ve 6-31+G(d) baz setlerini kullanarak metanol ve metoksi anyonunun geometri optimizasyonları incelenmiştir. Çizelge 4.1'de görüldüğü gibi difüze fonksiyonlar

metanolun yapı optimizasyonunda çok küçük etkilere, metoksi anyonunda ise önemli değişikliklere neden olmuştur.

Çizelge 4.1. Metanolde ve metoksi anyonunda difüze fonksiyonların etkisi [75]

Metanol	6-31G(d)	6-31+G(d)	Deneyssel
CO Band	1.3966	1.4019	1.427 ± 0.007
CH Band	1.0873	1.0863	1.096 ± 0.01
COH Açı	109.406	110.346	108.9 ± 2.0
HCH Açı	108.412	108.655	109.3 ± 0.75
Metoksi Anyonu			
CO Band	1.3107	1.3304	1.3223
CH Band	1.1332	1.121	1.1209
HCH Açı	101.571	103.429	103.290
OCH Açı	116.537	114.991	115.109

4.5.5. Yüksek açısız momentum baz setleri

Yüksek açısız momentum baz setleri geniş baz setleri olarak da adlandırılır. Bir çok sistem için kullanılmakta olan geniş baz setleri üçlü zeta baz setlerine her atom için katlı polarize fonksiyonların eklenmesiyle oluşmaktadır. Katlı polarize fonksiyonlara sahip baz setleri HF hesaplamaları için gerekmezken, 4.6 kesminde incelenecek olan elektron korelasyon yöntemlerinde elektronlar arasındaki etkileşimleri tanımlamak için kullanılırlar. 6-311++G(3df,3pd) baz setinde 311 valans fonksiyonlarının yanında, hem ağır atomlara hem de hidrojen atomlarına difüze fonksiyonlar ve ağır atomlara bir tane f ve üç tane d-tipi, hidrojen atomlarına ise bir tane d ve üç tane p-tipi fonksiyon olmak üzere katlı polarize fonksiyonlar kullanılmıştır. Bunun yanında 6-311+G(2d,p) ve 6-311+G(2df,2p) baz setleri gibi bir çok geniş baz vardır. Bunlardan daha geniş bir baz seti de 6-311G(3df,2df,p) şeklinde olabilir. Bu baz setinde katlı polarize fonksiyonlar $Z > 11$ olan atomlara üç tane d ve bir tane f-tipi, ilk sıra atomlarına (Li-Ne) iki tane d ve bir tane f-tipi ve hidrojen atomlarına da bir tane p-tipi fonksiyon şeklinde kullanılmıştır [77]. Geniş baz setleri doğruluğu daha yüksek sonuçlar verir, daha çok zaman ve daha fazla disk alanı gerektirir.

4.6. Elektron Korelasyonu

HF teorisi tek parçacık yaklaşımıdır ve elektron-elektron etkileşmelerinden dolayı oluşan elektron korelasyonunu yeterli düzeyde inceleyemez. Elektron korelasyonlarının ihmal edilmesi bağ uzunluklarının beklenenden düşük çıkması ve titreşim frekanslarının ise yüksek çıkması gibi sistematik HF hataları meydana getirir. Bu hataları düzeltmek için HF-SCF teorisi eklenmiş yöntemler elektron korelasyon yada post-HF yöntemleri olarak adlandırılır. Elektron korelasyonları konfigürasyon-etkileşim (CI), Moller-Plesset (MP) ve DFT yöntemleri gibi üç tip teori ile incelenir.

4.6.1. Konfigürasyon – etkileşim

Bir molekülün bir HF dalga fonksiyonu bir tane determinanta sahiptir ve bu yüzden bir molekülde sadece bir elektronik konfigürasyon tanımlanabilir. Bu yaklaşım çok sınırlayıcıdır. HF teorisi en basit molekülün ayrılmasında bile çöker. Ancak, dalga fonksiyonuna ekstra konfigürasyonlar eklendiği zaman doğru ayrılmalar hesaplanabilir. Konfigürasyon-etkileşim yöntemleri orijinal HF determinantını ele alarak yeni determinantlar elde eder. Yeni determinantlardaki dalga fonksiyonunda mevcut konum konfigürasyonları hesaba katılır. Yeni determinantlar işgal edilmemiş orbitaller ile işgal edilmiş orbitallerin yer değişimi ile oluşturulur. Determinantlardaki değişim sayısı CI'nın mertebesini belirler. Mesela, tek değişim (CIS) bir çift işgal edilmiş ve işgal edilmemiş orbitallerin değişimi ile;

$$\begin{aligned}\Psi_{HF} &= |\phi_1, \dots, \phi_j, \dots, \phi_{HOMO}, \phi_{LUMO}, \dots, \phi_i, \dots, \phi_n| \\ \Psi_{CIS} &= |\phi_1, \dots, \phi_i, \dots, \phi_{HOMO}, \phi_{LUMO}, \dots, \phi_j, \dots, \phi_n|\end{aligned}\quad (4.24)$$

şeklinde gerçekleşir ve bu bir elektron uyarılmasına eşittir. Yüksek mertebedeki CI hesaplamaları çift değişim (CID) gerektirir. Hem çift hem tek değişim (CISD) yapılan yöntemde iki orbital çifti değiştirilmiş determinantlar kullanılır. Benzer şekilde tek, çift ve üçlü değişim (CISDT) yönteminde ise üç orbital çifti

değiştirilerek elde edilen determinantlar kullanılır. Bir başka yorumla CISD tek ve çift, CISDT ise tek, çift ve üç elektronun uyarılmasına karşı gelir. Bu genişlemenin teorik sınırı incelenen sisteme bağlıdır. Bir sistem için tam CI hesaplaması HF determinantı ve mümkün olan tüm değişmiş determinantların lineer bir kombinasyonu ile dalga fonksiyonunu şekillendirir;

$$\Psi_{tamCI} = a_o \Psi_{HF} + \sum_{n>0} a_n \Psi_{S,D,T,\dots} \quad (4.25)$$

Burada, a_i katsayıları toplam dalga fonksiyonunun minimum enerjisi ile belirlenir. Bir moleküler sistem için tam CI hesaplaması tamamen rölativistik olmayan bir işlemdir. Bu hesaplamalar bilgisayarı son derece yorar ve genellikle önerilmezler.

4.6.2. Moller-Plesset pertürbasyonu

Bu teori elektron korelasyon etkilerini önemsiz varsayar ve HF çözümlerine yapılan küçük düzeltmeler olarak tanımlanabilir. Aslında MP yöntemleri (4.10) denkleminde verilen ve iki kısma ayrılabilen doğru moleküler Hamiltoniyeni ele alır ve;

$$\hat{H}_{mol} = \hat{H}_{tek e^-} + \lambda \hat{P}_{çok e^-} \quad (4.26)$$

şeklinde yeni Hamiltoniyen oluşturur. Eşitliğin sağındaki ilk terim HF-SCF ile çözülebilen tek-elektron katkılarını, ikinci terim ise elektron korelasyonundan kaynaklanan katkılarını ifade eder. λ katsayısı ise enerji ve moleküler dalga fonksiyonunun yüksek seri genişlemelerini türetmek için kullanılır:

$$\begin{aligned} E_{mol} &= E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \lambda^3 E^{(3)} + \dots \\ \Psi_{mol} &= \Psi^{(0)} + \lambda \Psi^{(1)} + \lambda^2 \Psi^{(2)} + \lambda^3 \Psi^{(3)} + \dots \end{aligned} \quad (4.27)$$

Oluşan bu seriler denklem (4.26) ile verilen değiştirilmiş Hamiltoniyen kullanılarak moleküler Schrödinger denkleminde yerine konur ve her terim değerlendirilir. İlk iki enerji terimi HF enerjisini oluşturur;

$$E_{HF} = E^{(0)} + E^{(1)} \quad (4.28)$$

ve bu terimler b_i katsayıları ile birlikte değişmiş determinantların lineer bir kombinasyonundan oluşan $\Psi^{(1)}$ dalga fonksiyonunu değerlendirmek için kullanılırlar;

$$\Psi^{(1)} = \sum_n b_n \Psi_{S,D,T...} \quad (4.29)$$

b_i katsayıları taban-uyarılmış enerji düzeyleri arasındaki farkla ters orantılıdır.

$\Psi^{(1)}$ dalga fonksiyonu $E^{(2)}$ enerjisini hesaplamak için kullanılır ve istenen mertebedeki düzeltmelere kadar benzer işlemler devam eder. MP teorisi yapılan pertürbasyon düzeltmesinin mertebesi ile ifade edilir. İkinci mertebeden enerji terimi, $E^{(2)}$, HF enerjisine birinci mertebeden yapılan düzeltmedir ve bu MP2 ile gösterilir. Aynı şekilde MP3, MP4, MP5 gibi gösterimler de bu şekilde açıklanabilir.

4.6.3. DFT hesaplamaları

DFT teorisinin tarihi 20. yüzyılın ilk otuzlu yıllarına kadar gider. DFT yöntemi Hohenberg ve Kohn tarafından ortaya konulmuş teoremler yardımıyla 1964 yılında kurulmuştur. Teori elektron korelasyonunu elektron yoğunluğunun (ρ) bir fonksiyoneli olarak modeller. Bir fonksiyonel bir fonksiyon ile tanımlanan başka bir fonksiyondur, yani bir fonksiyonun fonksiyonudur. Geçerli DFT yöntemleri tarafından kullanılan fonksiyonel Kohn-Sham denklemleri yardımıyla elektronik enerjiyi şu şekilde ayırır [77];

$$E = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (4.30)$$

Eşitliğin sağındaki ilk terim elektronların hareketinden kaynaklanan kinetik enerji, ikinci terim çekirdek-elektron ve çekirdek-çekirdek etkileşmelerini içine alan potansiyel enerji, üçüncü terim elektron-elektron itme ve son terim elektron korelasyon terimidir. Çekirdek-çekirdek itmesi dışındaki tüm terimler elektron yoğunluğunun fonksiyonudur. İlk üç terimin toplamı elektron dağılımının klasik enerjisini verirken, son terim hem elektron spinini açıklayan kuantum mekaniksel değiş-tokuş enerjisini hem de elektronların ortak hareketinden kaynaklanan dinamik korelasyon enerjisini ifade eder. Kuantum mekaniksel değiş-tokuş enerjisi anti-simetrik dalga fonksiyonlarının türetilmesi ile HF teorisinde açıklanır. Böylece, Coulomb enerjisi HF teorisinde bulunan elektron korelasyon tipi olarak göz önüne alınır. Saf DFT yöntemleri bir korelasyon fonksiyonu ile bir değiş-tokuş fonksiyonunun çiftlenimi ile değiş tokuş – korelasyon enerjisini hesaplar. Bundan dolayı bu yöntemler kombinasyon seçimi ile belirtilirler. Mesela, BLYP yöntemi Becke'nin gradyent kısaltılmış değiş-tokuş fonksiyonu ile Lee, Yang ve Parr'ın gradyent kısaltılmış korelasyon fonksiyonunun birleşmesi ile oluşur [79-80].

DFT hesaplamalarında üç genel kategoride yaklaşım yapılabilir; bunlar yerel yoğunluk yaklaşımları (LDA), genelleştirilmiş gradyent yaklaşımları (GGA) ve DFT-HF terimlerinin hibrit kombinasyonları şeklindedir. LDA değiş tokuş – korelasyon fonksiyonları sadece elektron yoğunluğu ile ilgili terimleri içerir. Bu yaklaşım belirli bir elektron yoğunluğuna bağlı olarak değiş tokuş – korelasyon enerjisinin maddenin sabit yoğunluklu sonsuz küçük hacimlere bölünerek bulunabileceğini ifade eder. Buna göre her bir hacim toplam değiş tokuş – korelasyon enerjisine eşit miktarda katkıda bulunur, bu ise ana maddenin bu hacimde yoğunluğunun sabit olduğunu ifade eder. Hiçbir teori değiş tokuş – korelasyon enerjisinin bu şekilde bulunmasını doğrudan sağlamaz. Bu sadece kabul edilebilir bir tahmindir. Bu düzenleme ile LDA'nın yavaş değişen yoğunluklu sistemler için daha iyi performans göstermesi beklenir. Fakat, yaklaşım izole olmuş moleküllerde kimyasal özelliklere ait beklenen doğru sonuçları vermez.

LDA'yı daha da iyileştirmek için atılacak bir sonraki adım her bir sonsuz küçük hacmin değiş tokuş – korelasyonuna katkısını sadece bu hacimdeki yerel

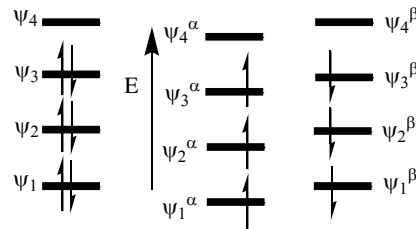
yoğunluğa bağımlı kılmak değil, aynı zamanda komşu hacimlerdeki yoğunluklara da bağımlı kılmaktır. Diğer bir deyişle, yoğunluğun gradyenti rol oynayacaktır. Bu nedenle bu yaklaşım genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGA) adını alır. GGA fonksiyonları hem elektron yoğunluğu hem de yoğunluk gradyentlerine bağlı olan terimleri içerir.

Becke LDA fonksiyonlarını kendi parametrelerine göre yeniden düzenlemiş ve kendi formüllerini geliştirmiştir [79]. Sonradan bu denklemlerin LDA yöntemine bir düzeltme olduğu ifade edilmiştir. Benzer şekilde, kullanılan ve günümüze kadar giderek geliştirilen bir çok LDA ve GGA değiş tokuş – korelasyon fonksiyonu bulunmaktadır. Mesela en iyi bilinen yukarıda açıklanan BLYP fonksiyonudur [81].

GGA elektronların Coulomb etkileşmelerini ihmal eder. Bu nedenle bazı reaksiyonların aktivasyon enerjileri düşük değerde bulunur. Bu problem DFT değiş tokuş – korelasyonu ile HF etkileşme düzeltmelerinin birleşmesi ile oluşan DFT-hibrit yöntemler ile giderilir. B3LYP ve B3PW91 yöntemleri birer hibrit yöntemdir. Bu yöntemlerdeki B3 Becke'nin 3 parametrelili hibrit fonksiyonunu [78-79], LYP ve PW91 ise Lee-Yang-Parr ve Perdew-Wang'ın gradyent kısaltılmış korelasyon fonksiyonlarını ifade eder [80-82]. Son zamanlarda burada açıklandığı gibi oluşturulan bir çok hibrit fonksiyonlu baz setleri yapılmakta ve bunlar ile oluşan yöntemler yaygın olarak kullanılmaktadır.

4.7. Açık – Kapalı Kabuk Hesaplamaları

Moleküler orbital hesaplamalarına girerken elektron spin kavramı açıkça belirtilmelidir. Molekül bir açık kabuk (open shell) yada kapalı kabuk (closed shell) modeli kullanılarak tanımlanır. Şekil 4.4'de açık ve kapalı kabuk hesaplamaları için elektron yerleşimleri gösterilmektedir.



Şekil 4.4. Kapalı ve açık kabuk hesaplamaları için elektron işaretlemeleri [77]

Çoğu molekül sıfır toplam elektron spini ile tekli elektronik taban durumuna sahiptir. Bunlar çift sayıda elektron içerir. HF modellerinde elektronlar çift sayıda göz önüne alınır ve bunlar sınırlanmış spin kapalı kabuk hesaplamaları olarak adlandırılır. Bu seçim kimyasal sistemlerin en tipik özellikleri için yeterlidir. Spini sınırlanmış dalga fonksiyonları spin operatörünün öz fonksiyonları değildir ve bundan dolayı bu dalga fonksiyonları spin durumları arasında iç karışımına uğrar. Ayrıca, çiftlenmemiş elektronların açık bir şekilde göz önüne alınması gereken durumlar vardır. Bunlar da sınırlanmamış spin açık kabuk modelleri ile tanımlanır. Bu durumlar elektronların spin aşağı ve spin yukarı durumları için ayrı moleküler orbitallerin türetilmesi ile incelenirler. Spin sınırlamayan hesaplamalar tek sayıda elektrona sahip moleküller (iyon veya radikaller), uyarılmış durumlar, elektron çiftlerini ayıran işlemler (ayrılma gibi) ve yüksek spin taban durumunda olan moleküller gibi sistemlere uygulanırlar.

Çoğu açık kabuk sistemde spin hesabı ihmal edilir. Spini hesaba katma mertebesi baz setinin büyüklüğü ile azalır. Özellikle işgal edilmiş ve işgal edilmemiş orbitaller dejenere olduğunda spin hesabı etkileri artar. Spin hesabını ortadan kaldırmak ihmal etmekten daha çok istenir. Spin hesabını ortadan kaldırma en basit post-HF yöntemlerinin alanı ötesindedir. Her elektron için farklı orbitaller kullanılması bu elektronların konum olarak uzakta olmasını sağladığından, açık kabuk HF dalga fonksiyonları bazı elektron korelasyonlarını etkili bir şekilde ortaya çıkarır. Bundan dolayı, MP2 veya CI gibi en basit korelasyon düzeltmeleri spini hesaba katan HF dalga fonksiyonlarını geliştiremez [77]. Spini ortadan kaldırmak için önerilen yöntemler yüksek elektron korelasyon düzeylerini ve planlanan spin enerji düzeltmelerini içerir veya çeşitli sınırlanmış açık kabuk dalga fonksiyonlarını kullanır.

Kuantum kimyasal yöntemler sol taraflarına R, U veya RO simgeleri eklenerek komutlanabilir. Sınırlanmış kapalı kabuk dalga fonksiyonu seçimi için R, sınırlanmamış açık kabuk dalga fonksiyonu seçimi için U ve sınırlanmış kapalı kabuk dalga fonksiyonu seçimi içinde RO simgesi kullanılır (RHF, UMP2 ve ROHF gibi). Gaussian programı otomatik olarak UHF hesaplamalarında spini ortadan kaldırma işlemi içine alır [76]. DFT yöntemleri de spin hesabının etkilerini azaltmaya çalışır.

5. TEORİK - DENEYSEL ÇALIŞMA

Bu bölümde pp ligand molekülünün titreşim işaretlemeleri ve frekansları için yapılan teorik hesaplamalar, kompleks ve klatratların elde edilmesi, kullanılan tüm cihazlar ve teknikler, elde edilen bileşiklerin IR ve R spektrumları, hem metal hem de C, H, N elementel analizleri, TGA ve DTA termal bozunma eğrileri ve TEM görüntüleri hakkında bilgiler verilmektedir.

5.1. Teorik Hesaplamalar

Kimyasal hesaplama türleri ve bunların teorileri, kullanılan baz setleri gibi bir çok bilgi kimyasal hesaplamalar başlığı ile önceki bölümde açıklanmıştır. Çalışmada pp molekülünün titreşim işaretlemeleri ve frekansları bazı kuantum kimyasal yöntemlerle belirlenmiştir. Bu kuantum kimyasal yöntemlerden yarı deneysel yöntem olarak MNDO, AM1, PM3 ve PM5, ab-initio yöntemlerinden HF ve DFT yöntemlerinden BLYP [79-80] ve B3LYP [78] yöntemleri kullanılmıştır. HF, BLYP ve B3LYP yöntemleri ile yapılan hesaplamalarda 6-31G(d) baz seti uygulanmıştır. PM5 hesaplaması için Cache 6.0 [83], diğer tüm hesaplamalar için Gaussian 03 ve molekülün titreşim işaretlemelerinin belirlenmesi için de GaussView 3.0 bilgisayar programları kullanılmıştır [84-85]. Yapılan bu hesaplamaların sonuçları ve değerlendirmeleri bir sonraki bölümde ayrıntılı bir şekilde verilmektedir.

5.2. Hofmann-Tipi Kompleks ve Klatratların Elde Edilmesi

Bu çalışmada genel formülü $M(pp)_2Ni(CN)_4$ ($M = Ni, Co, Cd, Pd$ ve Mn ; M -pp-Ni) ve $M(pp)_2Ni(CN)_4.2G$ ($M = Ni, Co$ ve Cd , $G = Anilin$ ve $1,4$ -dioksan; M -pp-Ni-G) olan Hofmann-tipi kompleks ve klatratlar kimyasal yollardan elde edildi. Numunelerin elde edilmesinde $K_2Ni(CN)_4$ başlangıç bileşiğinden yararlanılmıştır. Numunelerde kullanılan 1-Fenilpiperazin (Acros, % 97) ligand molekülü, MCl_2 (Merck, % 99) metal klorürler ve 1,4-dioksan ile anilin konuk molekülleri (Merck, % 99) kullanılmadan önce hiçbir işleme tabi tutulmamıştır.

5.2.1. $K_2Ni(CN)_4$ bileşiminin elde edilmesi

14,5 g $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 100 ml kaynayan su içinde çözüldü. 100 ml suda çözülen 7 g KCN bu çözeltiye damla damla ilave edilerek magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Hazırlanan bu karışım büyük bir behere süzüldü. Geride kalan madde için karışım yapılan kap 20 ml' lik kısımlar halinde su ile beş defa çalkalanarak ve süzgeç kağıdı da 10 ml su ile iki defa yıkandı. Bu çözeltinin üzerine 15 ml suda çözülen 7 g KCN daha damla damla ilave edilerek manyetik karıştırıcı ile karıştırıldıktan sonra açık sarı (kavun-içi) renginde $K_2Ni(CN)_4 \cdot H_2O$ bileşiği elde edildi.

5.2.2. $M(pp)_2Ni(CN)_4$ komplekslerinin elde edilmesi

1 mmol $K_2Ni(CN)_4$ 'ün sudaki çözeltisi hazırlandı. Magnetik karıştırıcı karıştırılırken, üzerine sıvı olan 2 mmol pp ligand molekülü ilave edilerek karıştırılmaya devam edildi. Son olarak, suda çözülen 1 mmol MCl_2 ($M = Ni, Co, Cd, Pd$ ve Mn) karışıma ilave edildi ve bu son karışım magnetik karıştırıcı ile yaklaşık 5 gün karıştırılarak kompleksler elde edildi. Elde edilen kompleksler sırasıyla üç defa distile saf su, iki defa etil alkol ve bir defa da eterle yıkandıktan sonra, içerisinde P_2O_5 bulunan desikatörde kurumaya bırakıldılar. Ni-pp-Ni ve Pd-pp-Ni komplekslerinin mor, Co-pp-Ni'nin pembe, Mn-pp-Ni'nin kahverengi ve Cd-pp-Ni'nin ise beyaz rengi aldığı gözlemlendi.

5.2.3. $M(pp)_2Ni(CN)_4 \cdot 2G$ klatratlarının elde edilmesi

1 mmol $K_2Ni(CN)_4$ 'ün sudaki çözeltisi hazırlandı. Magnetik karıştırıcı karıştırılırken, üzerine sıvı olan 2 mmol pp ligand molekülü ilave edilerek karıştırılmaya devam edildi. Karıştırma işlemi devam ederken, 3 mmol sıvı olan anilin konuk molekülü karışıma eklendi. Son olarak, suda çözülen 1 mmol MCl_2 ($M = Ni, Co$ ve Cd) karışıma ilave edildi ve bu son karışım magnetik karıştırıcı ile yaklaşık 6 gün karıştırılarak klatratlar elde edildi. Aynı işlemler sıvı 1,4-dioksan konuk molekülü ile de tekrarlandı. Elde edilen klatratlar sırasıyla üç defa distile

saf su, iki defa etil alkol ve bir defa da eterle yıkandıktan sonra, içinde ilgili konuk moleküllerin bulunduğu desikatörlerde kurumaya bırakıldılar. Klatratların da kendi kompleks numuneleri ile aynı rengi aldıkları, fakat daha koyu tonda oldukları gözlemlendi.

5.3. Kullanılan Teknik ve Cihazlar

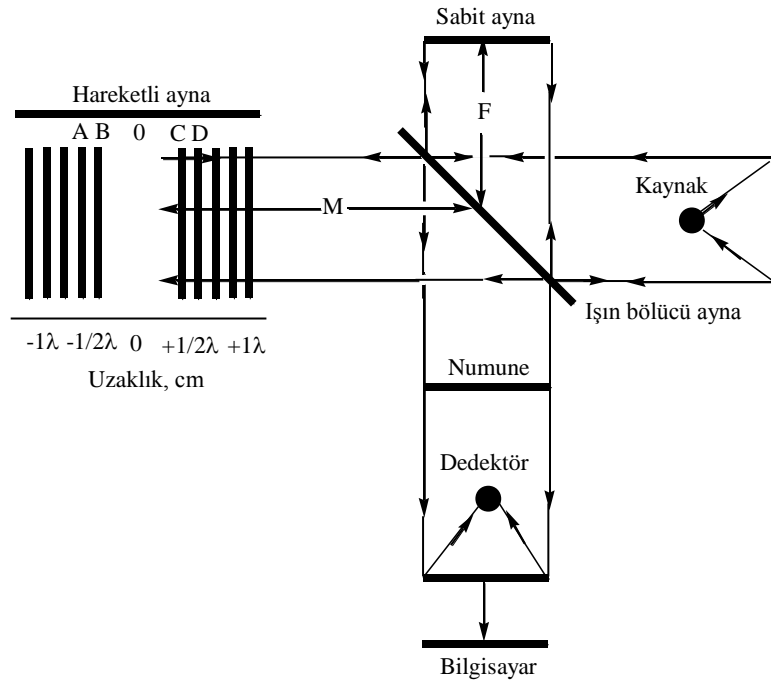
Elde edilen tüm Hofmann-tipi kompleks ve klatrat bileşiklerinin infrared, M metal atomu Cd olan bileşiklerin Raman spektrumları alınmıştır. Tüm bileşiklerin metal ve C, H, N elementel, DTA ve TGA analizleri yapılmış ve M metal atomu Ni olan bileşiklerin de TEM görüntüleri alınmıştır. Tüm incelemelerde kullanılan cihazlar ve teknikler ile ilgili ve bileşiklerin ilgili cihazdan elde edilen spektrum veya eğri gibi çıktıları hakkındaki bilgiler aşağıda verilmektedir.

5.3.1. FT-IR spektrometresi

Çalışmada elde edilen tüm numunelerin infrared spektrumları Anadolu Üniversitesi Bitki İlaç ve Bilimsel Araştırma Merkezi'nde bulunan Perkin-Elmer FT-IR 2000 (Fourier Transform Infrared) spektrometresi ile 4 cm^{-1} çözünürlükle, $(4000 - 400) \text{ cm}^{-1}$ bölgesinde alınmıştır.

Maddelerin infrared spektrumlarının alınmasında Fourier dönüşümlü spektrometrelerin kullanılmasının bir çok üstünlüğü vardır. Bunlardan ilki, bu spektrometrelerde çok az optik elemanın kullanılmış olmasıdır. Bunun sayesinde dedektöre ulaşan ışınların şiddeti dispersif cihazlara oranla daha büyük olmakta ve daha büyük sinyal gözlenebilmektedir. İkinci üstünlüğü, ayırım güçlerinin büyük ve dalga boyu tekrarlanabilirliğinin iyi olmasıdır. Bu ise birbirleriyle örtüşerek oluşan karmaşık spektrumlardaki çizgilerin analizini mümkün kılar. Diğer bir üstünlüğü de numunedeki bütün elementlerin sinyallerinin dedektöre aynı zamanda gelmesidir. Bu özellik spektrumun tümünü bir saniye veya daha az bir süre içinde almayı sağlar [62].

FT-IR spektrometrelerde ışığın her dalga boyunun şiddetini değiştirmek için bir interferometre ve genellikle Michelson interferometresi kullanılır [62]. Michelson informetre ışın demetlerini yaklaşık eşit güçte iki demete ayırıp, daha sonra iki demetin ışık yolları farkının fonksiyonu olarak demetin şiddet değişimleri ölçülebilecek şekilde yeniden birleştirilmesini sağlayan bir düzendir. Şekil 5.1’de bir FT-IR spektrometresinin şematik gösterimi verilmektedir.



Şekil 5.1. FT-IR spektrometresinin şematik gösterimi [23]

Işın bölücü ayna infrared kaynağından gelen ışığın yarısını geçirip, yarısını yansıtarak birbirine eşit iki demete ayırır. Böylece farklı iki optik yol oluşur. İlk yolda ışın sabit aynaya kadar gider ve buradan yansıtılarak ışın bölücü aynaya gelir. Buraya gelen ışının bir bölümü yansıtılarak kaynağa gider, diğere kısmı da dedektöre ulaşır. Diğere optik yoldaki ışın ise ileri geri hareket edebilen ama daima kendisine paralel durumda kalan hareketli aynayla yansıtılır. Yansıtılarak ışın bölücü aynaya gelen ışığın bir kısmı kaynağa geri döner, diğere kısmı ise yansıtılarak dedektöre ulaşır. Dedektöre ulaşan enerji bu iki ışının enerjisinin toplamına eşittir. Işın kaynağına gidenler de aynı bilgiyi içermesine rağmen, analitik amaçla sadece numuneden dedektöre gidenler kullanılır.

Eğer iki ayna ışın bölücü aynadan eşit uzaklıkta ise iki ışında eşit mesafede yol alır ve ayrılan iki demet birleştirildiğinde tam olarak aynı fazda olduklarından, ışın gücü maksimum olur (Şekil 5.1, 0 pozisyonu). Bu durumda dedektör sinyalinin şiddeti en büyük değerindedir. Hareketli ayna hareket ettirildiğinde bu eşitlik bozulur ve meydana gelen yol farkına optik yol farkı (δ) denir. Eğer hareketli ayna x kadar yer değiştirirse, $\delta = 2x$ olur (Şekil 5.1, $\delta = 2[M-F]$). Hareketli ayna $\lambda/4$ kadar yer değiştirirse, $\delta = \lambda/2$ şeklindedir. Bu durumda iki ışın arasında bozucu girişim meydana gelir ve sinyal yok olur (Şekil 5.1, B veya C konumları). Hareketli ayna $\lambda/2$ kadar hareket ettirildiğinde ise $\delta = \lambda'$ dir. Bu durumda ise yapıcı girişim gözlenir ve sinyal kuvvetlenir. Optik yol farkı kaynağın dalga boyunun tam katlarına eşitse ($\delta = n\lambda$; $n = \dots-1, 0, 1, \dots$) yapıcı girişim meydana gelir ve sinyal kuvvetlenir. Optik yol farkının $\delta = (n+1/2)\lambda$ olması durumunda ise bozucu girişim meydana gelir ve sinyal yok olur.

Bu uygulamalarda spektrum için frekans ölçeği yerine zaman ölçeği kullanılır. Zaman ölçeğinde elde edilen bilgilere interferogram (zamana karşı şiddet) denir. Bu başka bir ifadeyle dedektörden alınan çıktı gücün optik yola göre grafiğidir. Dolayısıyla, interferogram bilinen spektrumun Fourier dönüşümüdür. İnterferogramın matematiksel şekli bilinirse, spektrum Fourier dönüşümü olarak bilinen matematiksel bir işlemle hesaplanabilir. Cihazda bulunan bilgisayarla ters Fourier dönüşümü kullanılarak, interferogram frekans ölçeğindeki (frekansa karşı şiddet) bilgilere dönüştürülür ve soğurma spektrumu frekans ölçeğinde alınmış olur.

5.3.2. Katıların infrared spektrumlarının alınması

Maddelerin infrared spektrumlarının alınması için çeşitli yöntemler vardır. Bu yöntemler maddenin gaz, sıvı, katı veya çözelti halinde oluşuna göre değişirler. Maddenin fiziksel durumuna göre moleküller arası etkileşmeler değişeceğinden, farklı fazlarla alınan spektrumlarda frekans kaymaları ve farklı bantlar ortaya çıkar. Bu nedenle, spektrumun hangi faz ve yöntemde alındığı mutlaka belirtilmelidir. Katı maddelerin infrared spektrumları süspansiyon haline

getirme tekniği (Mull tekniği), alkali halojenür disk hazırlama tekniği ve çözeltili haline getirme tekniği ile alınır.

Süspansiyon haline getirme tekniği katı maddenin uygun bir sıvı ortamda dağıtılmasına dayanır. Dağıtma ortamı olarak genellikle sıvı parafin kullanılır. En çok kullanılan sıvı parafin de nujol'dur. (2-3) mg örnek madde agat havanda dövülerek toz haline getirilir. Üzerine bir iki damla nujol damlatılarak düzenli bir karışım elde edilinceye kadar karıştırılır. Elde edilen bulamaç KBr diskleri arasında hava kabarcığı kalmayacak şekilde konulup diskler sıkıştırılır. Hazır hale gelen KBr diskleri spektrometredeki örnek bölmesine yerleştirilerek spektrum alınır.

Nujol'un 2925 cm^{-1} , 2858 cm^{-1} , 1461 cm^{-1} ve 1377 cm^{-1} dalga sayılarında kuvvetli ve 720 cm^{-1} dalga sayısında ise zayıf şiddette bandları vardır. Bu nedenle, maddenin spektrumunda bazı bandlar nujol bandları ile örtülür ve spektrum başka bir dağıtma ortamı kullanarak yine süspansiyon haline getirme tekniği veya alkali halojenür disk hazırlama tekniği ile alınabilir. Bu teknikte dağıtma ortamı olarak genellikle KBr kullanılır. Çünkü KBr ($4000 - 400$) cm^{-1} aralığında geçirgendir ve infrared ışınını soğurmaz. Örnek katı maddeden (0,5-2) mg alınıp (100-200) mg KBr ile agat havanda dövülerek karıştırılır ve homojen bir karışım elde edilir. Karışım çelikten bir cihaz içinde iki disk arasında konularak havası boşaltılır. Hidrolik preste yaklaşık 10 tonluk bir basınçla birkaç dakika basılır. Hazırlanan KBr tableti cihazdaki örnek bölmesine konularak spektrum alınır.

Madde katı halde iken moleküller arası hidrojen bağları yapabilir. Bundan dolayı, maddenin çözeltili halinde spektrumunun alınması o madde hakkında daha fazla bilgi verebilir. Çözeltili haline getirme tekniğinde bir katının spektrumunu almak için en iyi yol onu uygun bir çözücüde çözeltili haline getirmektir. Bunun için maddenin oldukça derişik bir çözeltilisi hazırlanır. Kullanılan çözücü örnek madde ve konulan pencerenin yapıldığı madde ile etkileşmemeli, çalışılan bölgede soğurma yapmamalıdır.

Bu çalışmada numunelerin infrared spektrumları süspansiyon haline getirme tekniği kullanılarak alınmıştır. Dağıtma ortamı olarak nujol kullanılmıştır. Numunelerin spektrumlarındaki bazı bandların nujol bandları ile örtülmesinden dolayı, bu bandların belirlenmesinde ise dağıtma ortamı olarak heksakloro-1,3-butadin (C_4Cl_6) kullanılarak yine süspansiyon haline getirme tekniği

uygulanmıştır. Bu maddenin incelenen bölgede 655 cm^{-1} , 793 cm^{-1} , 852 cm^{-1} , 941 cm^{-1} , 981 cm^{-1} , 1170 cm^{-1} , 1564 cm^{-1} ve 1610 cm^{-1} dalga sayılarında bandları olduğundan, nujol ile örtülen bandlar net bir şekilde belirlenmiştir.

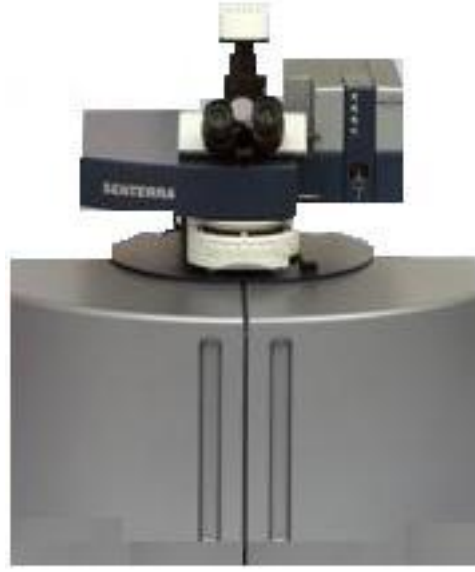
5.3.3. Kompleks ve klatrat bileşiklerinin infrared spektrumları

Numunelerin infrared spektrumlarının alınmasında dağıtma ortamı olarak kullanılan nujol ve heksakloro-1,3-butadin (C_4Cl_6)'in infrared spektrumları Ek 1-2, 1,4-dioksan (D) ve anilin (An) konuk moleküllerinin Ek 3-4 ve ligand olarak kullanılan pp molekülünün spektrumu ise Ek-5'te sunulmaktadır. Ek 6-25'te ise hem nujol hem de heksakloro-1,3-butadin ile alınan tüm kompleks ve klatrat bileşiklerinin ($4000 - 400$) cm^{-1} bölgesindeki infrared spektrumları verilmektedir.

5.3.4. Raman spektrometresi ve bileşiklerin Raman spektrumları

Raman spektrometresinin çalışma prensibinde incelenecek numune üzerine uygun bir monokromatik kaynaktan ışık gönderilir ve spektrum monokromatör, dedektör ve kaydedici olmak üzere komple bir sistem kullanılarak kaydedilir. Bu cihazlarda tek dalga boylu, polarize ve şiddetli bir ışık kaynağı olan lazerler kullanılır. Lazerlerin çok güçlü olmaları zayıf bandların şiddetlerini artırarak bu bandların belirlenmesini sağlar. Eğer lazer ışık kaynağının şiddeti çok yüksek olursa örnek bozulabilir, buharlaşabilir veya yanabilir. Spektrum örnek üzerine monokromatik bir kaynaktan görünür bölgede ışın gönderip, örnek üzerinden saçılan ışınların dedekte edilmesiyle kaydedilir.

M metal atomu Cd olan bileşiklerimizin Raman spektrumları Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü'nde bulunan Bruker Senterra Dispersif Raman Mikroskobu ile alınmıştır. Dispersif Raman mikroskobu dispersif Raman teknolojisinin duyarlılığı ile FT-Raman teknolojisinin doğru ve kesin dalga boyu özelliğini birleştirmektedir. Bu birleşim analizin doğru ve yüksek performansta yapılmasını ve cihazın daha az yer kaplamasını sağlamaktadır (Şekil 5.2).



Şekil 5.2. Raman mikroskobu

Çalışmada ışık kaynağı olarak 532 nm (yeşil) dalga boylu ve 20 mW gücünde 3B diode lazeri kullanılarak, spektrumlar (2800 – 1550) cm^{-1} bölgesinde alınmıştır. Numunelerin Raman spektrumlarının alınması toz haline getirilen numunenin cam lam üzerine konulması ve bunun da sadece örnek odasına bırakılması şeklinde olmuştur. Bileşiklerin alınan Raman spektrumları Ek 26-28’de verilmektedir.

5.3.5. Kompleks ve klatrat bileşiklerinin elementel analizleri

Her elementin karakteristiği olan, farklı uyarılma seviyelerine karşılık gelen fotonların belirli dalga boyları mevcuttur. Hem atomik absorpsiyon hem de atomik emisyon spektroskopisinin temeli her elementin farklı uyarılma seviyelerine karşılık farklı dalga boylarındaki fotonların tespitine dayanır. Ayrıca, farklı mekanizmalarla uyarılan atomların temel hale geçerken yaydıkları fotonların yoğunlukları incelenen maddeye ait derişim bilgilerini içermektedir.

Optiksel emisyon spektrometresinde (OES) incelenecek olan örnek çok yüksek sıcaklıklara (6000 °K – 10000 °K) maruz bırakılarak atomların hem ayrışması hem de iyonlaşması yada uyarılması sağlanmaktadır. Atomlar yada iyonlar üst enerji seviyelerine uyarıldıklarında, termal yolla yada emisyon yoluyla

tekrar daha düşük enerji seviyelerine dönerler. İndüklenmiş çiftlenim plazma - optiksel emisyon spektrometrelerinde (ICP-OES) ise belirli dalga boylarında yayılan fotonların yoğunlukları yada intensiteleri ölçülür ve analizi yapılan numunedeki ilgili elementin konsantrasyonu bulunur.

Kompleks ve klatrat bileşiklerinin metal analizleri Anadolu Üniversitesi Bitki İlaç ve Bilimsel Araştırma Merkezi'nde bulunan Perkin-Elmer 4300 ICP-OES spektrometresi ile yapılmıştır. Numunelerde bulunan Ni, Co, Mn, Cd ve Pd metalleri için sırasıyla 231,604 nm, 228,616 nm, 257,61 nm, 228,802 nm ve 340,458 nm dalga boyları kullanılmıştır. Numuneleri çözelti haline getirmek için NH_3 , HCl ve HNO_3 çözücülerini denenmiştir. Metal analiz sonuçları Çizelge 5.1'de verilmektedir.

C, H, N, S analizlerinde örneğin yüksek sıcaklıkta (1000 °C - 1100 °C) yakılmasıyla örnekteki element yüzdeleri tayin edilmektedir. Bu analizlerde yanma sonucu karbon CO_2 , hidrojen H_2O , azot N_2 ve kükürt SO_2 gazlarına dönüşmektedir. Cihaz oluşan bu gazlar üzerinden numunedeki C, H, N ve S miktarlarını yüzde olarak vermektedir.

Bileşiklerin C, H, N elementel analizleri ise Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan Varian III C, H, N, O, S elementel analiz cihazı ile yapılmıştır. Bu analiz sonuçları da Çizelge 5.1'de verilmektedir. Çizelgede parantez içerisindeki değerler hesaplanan, diğerleri ise deneysel sonuçları göstermektedir.

Kompleksler için elde edilen deneysel elementel analiz sonuçlarının hesaplanan değerler ile uyumlu olduğu görülmektedir. C, H, N miktarları için korelasyon değerleri sırasıyla 0,99974, 0,99877 ve 0,99882 olarak bulunmuştur. Ni ve M metal atomlarının miktarları için korelasyon değerleri ise 0,99998 ve 0,99992 olarak bulunmuştur. Tüm bileşikler için C, H, N, Ni ve M metal atomları için bulunan korelasyon değerleri ise sırasıyla 0,99888, 0,99809, 0,99577, 0,99992 ve 0,99987 şeklindedir. Elde edilen bu korelasyon değerleri de yapılan deneysel analizlerin başarılı olduklarını göstermektedirler.

Anilin ve 1,4-dioksan konuk moleküllerini içeren klatrat bileşiklerinde elementel analiz sonuçlarını değerlendirirken bu bileşiklerin klatrat olduğunu ve konuk moleküllerin söz konusu boşlukları doldurabildikleri gibi yapıyı terk de

edebilecekleri unutulmamalıdır. Yapılan karşılaştırmalara göre, anilin ve 1,4-dioksan konuk molekülü içeren klatrat bileşiklerinde yapıya giren konuk molekül sayısının $n = 2$ olduğu görülmektedir.

Çizelge 5.1. Elde edilen kompleks ve klatrat bileşiklerinin elementel analiz sonuçları

Örnek / Molekül Ağırlığı	C (%)	H (%)	N (%)	Ni (%)	Co/Cd (%)
Ni(C ₁₀ H ₁₄ N ₂) ₂ Ni(CN) ₄ 545.92	52.39 (52.80)	5.02 (5.17)	19.98 (20.53)	21.16 (21.50)	- -
Co(C ₁₀ H ₁₄ N ₂) ₂ Ni(CN) ₄ 546.16	52.29 (52.78)	5.01 (5.17)	19.91 (20.51)	10.54 (10.75)	10.58 (10.79)
Cd(C ₁₀ H ₁₄ N ₂) ₂ Ni(CN) ₄ 599.64	47.74 (48.07)	4.59 (4.71)	18.33 (18.69)	9.55 (9.79)	18.51 (18.74)
Pd(C ₁₀ H ₁₄ N ₂) ₂ Ni(CN) ₄ 593.65	48.18 (48.56)	4.64 (4.75)	18.48 (18.87)	9.71 (9.89)	17.61 (17.93)
Mn(C ₁₀ H ₁₄ N ₂) ₂ Ni(CN) ₄ 542.17	52.65 (53.17)	5.03 (5.20)	20.02 (20.67)	10.62 (10.83)	9.93 (10.13)
Ni(C ₁₀ H ₁₄ N ₂) ₂ Ni(CN) ₄ .2C ₆ H ₅ NH ₂ 732.17	58.92 (59.06)	5.66 (5.78)	18.88 (19.13)	15.81 (16.03)	- -
Co(C ₁₀ H ₁₄ N ₂) ₂ Ni(CN) ₄ .2C ₆ H ₅ NH ₂ 732.41	58.93 (59.04)	5.65 (5.78)	18.86 (19.12)	7.88 (8.01)	7.89 (8.05)
Cd(C ₁₀ H ₁₄ N ₂) ₂ Ni(CN) ₄ .2C ₆ H ₅ NH ₂ 785.89	54.86 (55.02)	5.26 (5.39)	17.66 (17.82)	7.34 (7.47)	14.06 (14.30)
Ni(C ₁₀ H ₁₄ N ₂) ₂ Ni(CN) ₄ .2C ₄ H ₈ O ₂ 722.13	53.04 (53.22)	5.98 (6.14)	15.17 (15.52)	16.09 (16.26)	- -
Co(C ₁₀ H ₁₄ N ₂) ₂ Ni(CN) ₄ .2C ₄ H ₈ O ₂ 722.37	52.99 (53.20)	5.95 (6.14)	15.13 (15.51)	8.01 (8.13)	8.05 (8.16)
Cd(C ₁₀ H ₁₄ N ₂) ₂ Ni(CN) ₄ .2C ₄ H ₈ O ₂ 775.85	49.31 (49.54)	5.57 (5.72)	14.02 (14.44)	7.42 (7.56)	14.35 (14.49)

5.3.6. Kompleks ve klatrat bileşiklerinin DTA ve TGA analizleri

Bir maddenin belli bir sıcaklık programı altında özelliklerinde meydana gelen değişiklerin incelenmesi, tepkimede absorplanan veya açığa çıkan ısının ölçülmesi için kullanılan metotların hepsine termal analiz metotları denir [86]. Termal analiz metotları polimerlerin, alaşımların, killerin, komplekslerin, tuzların incelenmesinde ve kalite kontrol amaçlı kullanılır. Bu incelemelerde maddelerdeki kristalografik dönüşümler, eritme, bileşimsel bozuşma ve su kaybı gibi özellikler belirlenir. Termal analiz ölçümleri oda sıcaklığından başlayıp 1600 °C kadar ulaşan sıcaklık aralıklarında ve farklı gazlar altında uygulanabilir.

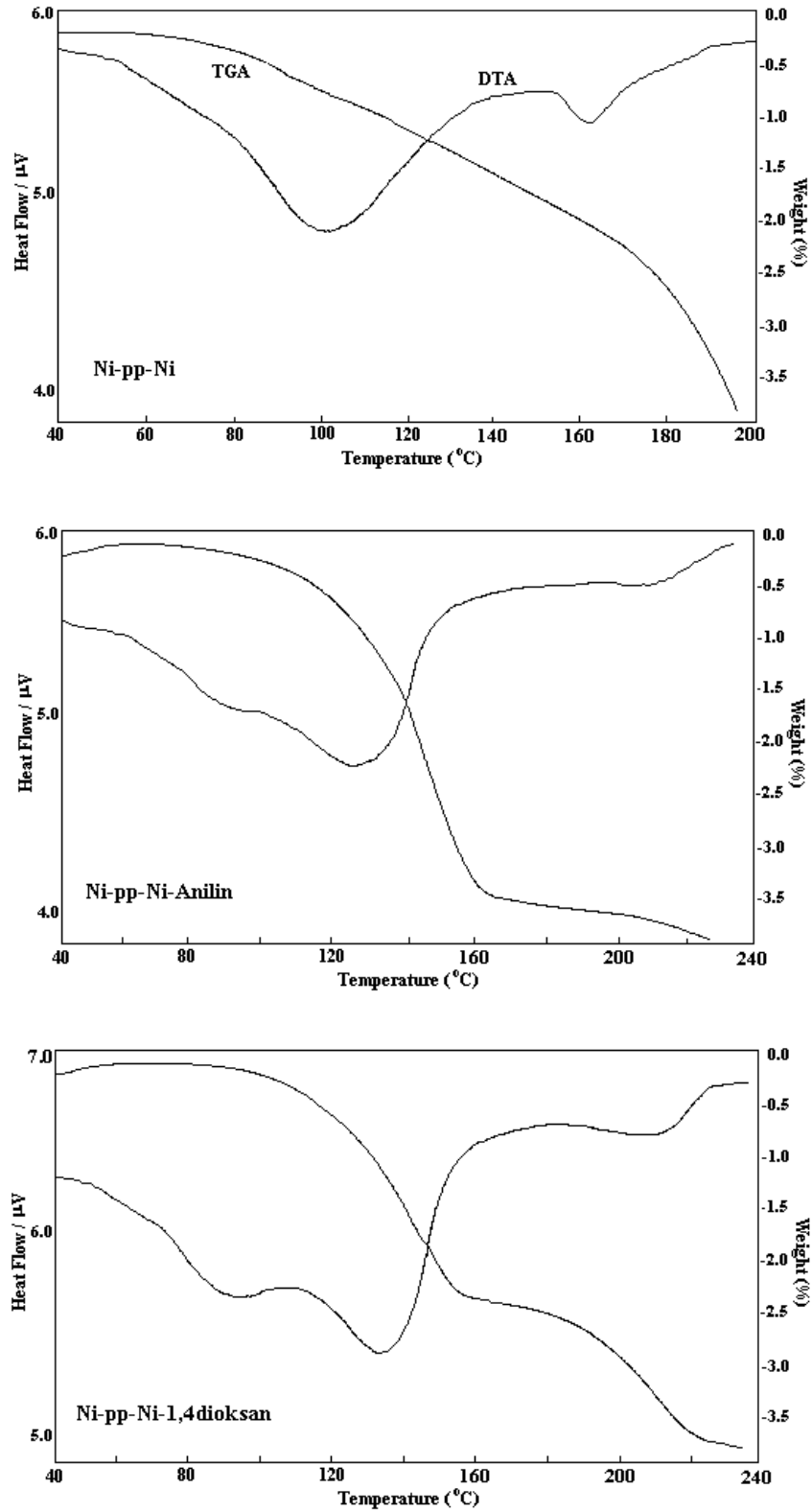
En çok kullanılan termal analiz metotları termo-gravimetri (TGA), diferansiyel termal (DTA) ve diferansiyel tarama kalorimetre (DSC) analizleridir. Termo-gravimetri yönteminde arttırılan veya azaltılan sıcaklık sonucunda analiz

edilecek maddenin kütlesinde meydana gelecek olan azalmalar sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak incelenir. Sonuçta elde edilen sıcaklık-kütle eğrilerine termo-gram veya termal bozunma eğrileri denir [86]. Sıcaklık artışı sonucunda meydana gelen kütle kayıpları genel olarak su gibi uçucu bileşiklerin yapıdan ayrılması veya maddenin ayrışmasıdır. TG yönteminin kullanım alanı diğer yöntemlere göre daha sınırlıdır.

DTA yönteminde numune ve termal olarak inert olan referans maddeye aynı sıcaklık programı uygulanır. İkisi arasındaki fark, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülür. TG'deki gibi sadece kütle kaybına bağımlı olmadığı için daha geniş bir kullanım alanı vardır. Isının absorplandığı veya açığa çıktığı her numuneye uygulanabilir. Fiziksel olarak absorpsiyon ve kristalizasyon olayı ekzotermik, desorpsiyon, süblimleşme, erime ve buharlaşma olayları ise endotermiktir. Kimyasal olarak polimerleşme ve oksitlenme ekzotermik, bozunma, dehidrasyon ve indirgenme olayları ise endotermiktir. Yapılan analizle söz konusu madde için endotermik yada ekzotermik pikler elde edilir ve bunlar incelenir.

DCS yönteminde örnek ve referans maddesine aynı sıcaklık uygulanırken, örnekte meydana gelecek bir değişiklik anında örneğe veya referansa elektrik devre yardımı ile dışarıdan ısı eklenerek her ikisinde aynı sıcaklıkta kalması sağlanır. Sonuçta, elde edilen termo-gram eklenen ısının sıcaklığa karşı çizilen grafiğidir.

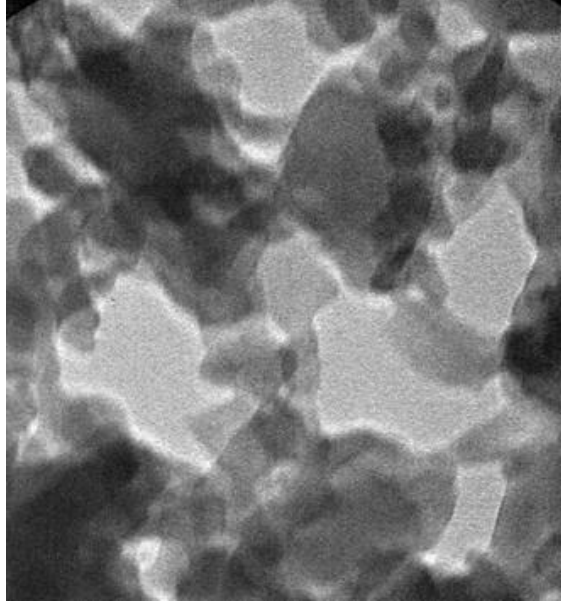
Elde edilen kompleks ve klatrat bileşiklerinin TGA ve DTA analizleri Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan Seteram Labsys TG/DTA cihazı ile yapılmıştır. Bu analizler 10 °C – 240 °C aralığında, argon gazı altında ve 5° s⁻¹ tarama hızıyla 6,2 mg madde kullanarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.3'de örnek olarak M metal atomu Ni olan kompleks ve klatrat bileşiklerinin TGA ve DTA termal bozunma eğrileri verilmektedir. Bu eğrilerin detaylı incelemeleri ve sonuçları hakkında ayrıntılı tartışma bir sonraki bölümde yapılmaktadır.



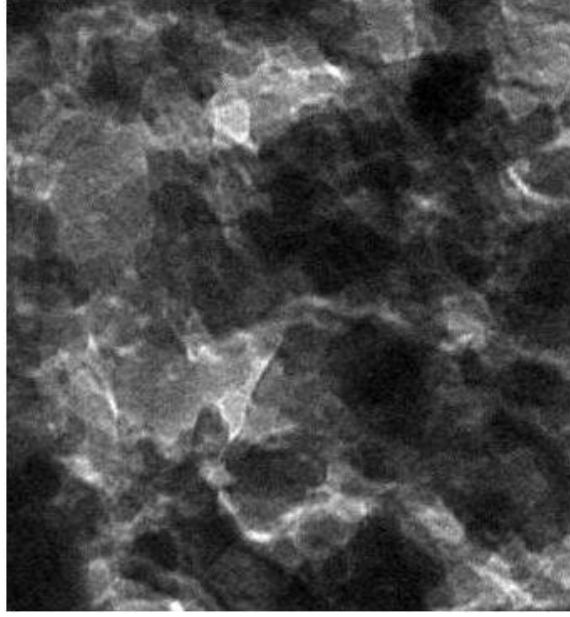
Şekil 5.3. M metal atomu Ni olan kompleks ve klatratların TGA ve DTA eğrileri

5.3.7. Kompleks ve klatrat bileşiklerinin TEM görüntüleri

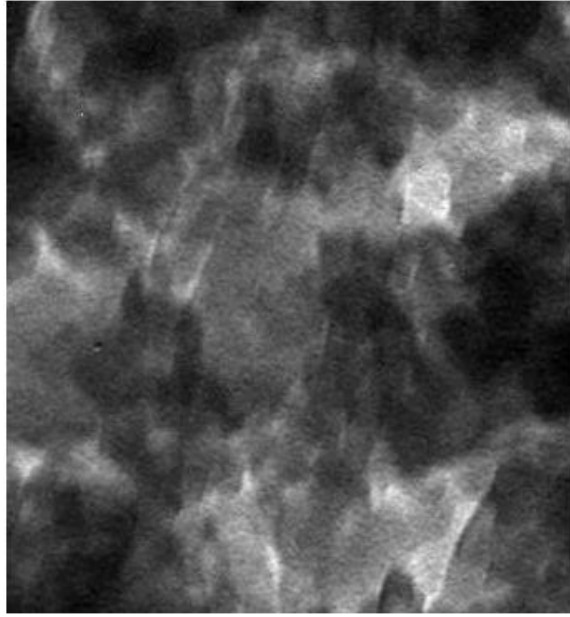
M metal atomu Ni olan kompleks ve klatrat bileşiklerinin TEM analizleri Anadolu Üniversitesi Bitki İlaç ve Bilimsel Araştırma Merkezi'nde bulunan G2 Spirit BioTwin (FEI Company Tecnai) geçirmeli elektron mikroskobu ile yapılmıştır. Analizler 120 kV hızlandırıcı ve 11 mega piksel Morada kamera ile gerçekleştirilmiştir. Kullanılan yöntem ise şu şekilde özetlenebilir; 50 ml absöü alkolde çözülen 5 mg madde pastör pipeti ile 4-5 damla 300 mesh'lik formvar kaplı gridlerin üzerine damlatılmış, sonra fazla alkolü bırakması için kurutma kağıdının üzerine alınmış ve kuruyan gridler holder üzerinde cihaza verilmiştir. Şekil 5.4 – 5.6'da M metal atomu Ni olan kompleks ve klatrat bileşiklerinin TEM görüntüleri verilmektedir.



Şekil 5.4. Ni(pp)₂Ni(CN)₄ kompleksinin TEM görüntüsü



Şekil 5.5. Ni(pp)₂Ni(CN)₄.An klatratının TEM görüntüsü



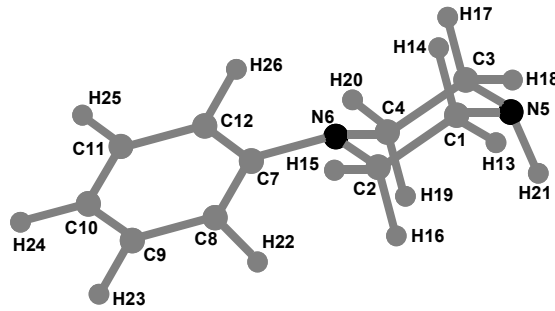
Şekil 5.6. Ni(pp)₂Ni(CN)₄.2D klatratının TEM görüntüsü

6. TEORİK – DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde pp ligand molekülünün teorik – deneysel titreşim bandları ve bu molekülü kullanarak kimyasal yollardan ilk defa elde edilen Hofmann tipi kompleks ve klatratların ligand, polimerik yapı ve konuk molekül titreşimleri incelenerek tartışılmaktadır. Ayrıca, bu bileşiklerin TGA ve DTA termal bozunma eğrileri ve TEM görüntüleri de incelenmektedir.

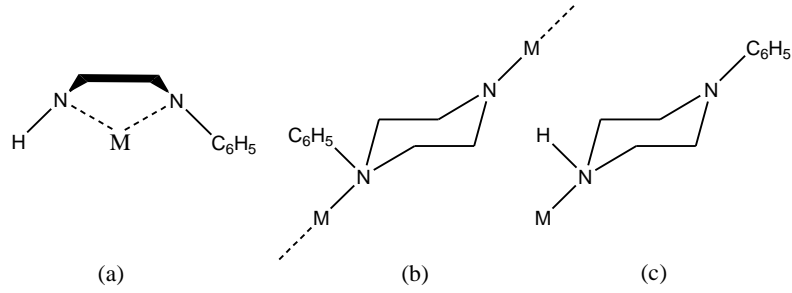
6.1. 1-Fenilpiperazin Ligand Molekülünün Teorik ve Deneysel Olarak Titreşim Bandlarının İncelenmesi

$C_{10}H_{14}N_2$ molekül formülüne sahip olan 1-fenilpiperazin (pp) molekülü piperazin molekülünün ($C_4H_{10}N_2$) azot atomlarından birine büyük hacimli bir fenil grubunun ($-C_6H_5$) bağlanmasıyla oluşur. Bu molekül çeşitli kompleks çalışmalarında ligand molekülü olarak kullanılmaktadır [87-93]. Serbest halde, bir başka deyişle koordinasyon yapmayan pp molekülü sandalye konformasyonunda bulunur (Şekil 6.1) Bu molekülün serbest halde sandal konformasyonunda da bulunabileceği düşünülebilir. Fakat sandal konformasyonundaki sterik etkiden dolayı, bu molekül serbest halde sandalye konformasyonunda bulunmaktadır [87].



Şekil 6.1. Serbest pp ligand molekülü

Koordinasyon yapan pp ligand molekülü çift dişli bir ligand olarak (a) sandal konformasyonunda [88], çift dişli bir ligand olarak (b) sandalye konformasyonunda [89-91] veya sadece N5 – H21 azotundan koordinasyonla tek dişli bir ligand olarak (c) sandalye konformasyonunda [87] bulunabilmektedir. M metal atomu olmak üzere, bu konformasyonlar Şekil 6.2’de görülmektedir.



Şekil 6.2. Koordinasyon yapan pp ligand molekülü [87]

Serbest pp ligand molekülünün titreşim işaretlenmeleri ve frekansları üzerine, $(4000-400) \text{ cm}^{-1}$ infrared bölgesi için literatürde diğer araştırmacılar tarafından yapılmış bir çalışmaya tarafımızdan rastlanmamıştır. Daha önce yapılan çalışmalarda pp ligand molekülü ile elde edilen komplekslerin yapıları incelenmiş, bu kompleksler için önemli olan bazı titreşim bandlarının değişimleri üzerinde durulmuştur [87-93]. Bu çalışmaların birinde pp molekülünün sadece seçilen altı infrared absorpsiyon bandı incelenmiştir [87]. Serbest pp ligand molekülünün $(4000-400) \text{ cm}^{-1}$ infrared bölgesindeki tüm titreşim işaretlemeleri ve frekansları deneysel ve teorik olarak bu çalışmada belirlenmektedir.

6.1.1. Deneysel inceleme

Yirmi-altı atomdan meydana gelen pp molekülünün $(3N-6)$ ifadesine göre 72 tane normal titreşim moduna sahip olması beklenir. Molekül sadece özdeşlik (E) simetri elemanı veya operasyonu ile C_1 nokta grubuna aittir. Düşük simetriye sahip pp molekülünün titreşim işaretlemelerinin yapılması zorlaşır ve serbest pp molekülünün titreşim işaretlemeleri için moleküler yapısından dolayı serbest piperazin [94] ve bifenil [30] moleküllerinin titreşim işaretlemelerinden yararlanılır.

Çalışmada önce serbest halde bulunan sıvı pp molekülünün $(4000-400) \text{ cm}^{-1}$ infrared bölgesinde spektrumu alınmıştır (Ek-5). Daha sonra deneysel olarak elde edilen bu titreşim frekansları piperazin, bifenil ve kendisinin daha önce belirlenen altı titreşim frekansı ve işaretlemeleri ile Çizelge 6.1'de listelenmiştir. Molekülün 3278 cm^{-1} 'de güçlü-yayvan bir pik olarak gözlenen N-H gerilme titreşimi piperazin molekülünden kaynaklanır.

Çizelge 6.1. pp ligand molekülünün deneysel titreşim işaretlemeleri ve frekansları (cm⁻¹)

^a İşt.	^a Bifenil	^b İşt.	^b Piperazin (CCl ₄ içinde)	^b Piperazin (katı)	^c İşt.	^c pp	pp
-	-	N-H g.	3276 s	3225 s	v(NH)	3280 sb	3278 sb
v(CH)	3088 s	-	-	-	-	-	3091 m
v(CH)	3076	-	-	-	-	-	-
v(CH)	3054 s	-	-	-	-	-	3059 m
v(CH)	3047 s	-	-	-	-	-	3036 m
v(CH)	3038	-	-	-	-	-	3023 m
-	-	CH ₂ g.	2945 vs	2940 s	-	-	2944 s, 2910 m
-	-	CH ₂ g.	2825 vs	2827 vs	-	-	2881 w, 2824 vs
-	-	-	-	-	(NH) _{def.}	1660 w	1670 w
v _{halka}	1597 vw	-	-	-	-	-	1621 sh
-	-	-	-	-	v(C=C)	1600 s	1600 vs
v _{halka}	1570 s	-	-	-	-	-	1579 m
v _{halka}	1481 m	-	-	-	-	-	1498 vs
-	-	CH ₂ mk.	1456 s	1455 s	-	-	1452 s
v _{halka}	1435	CH ₂ mk.	1435 sh	1446 sh	-	-	-
-	-	CH ₂ d.	1419 sh	1414 sh	-	-	1407 sh
-	-	CH ₂ d.	1398 sh	1369 m	-	-	-
-	-	-	-	-	v(NC ₆ H ₅)	1380 s	1380 s
v _{halka}	1343	CH ₂ k.	1319 vs	1325 m	-	-	1325 s
v _{halka} +δ(CH)	-	-	-	-	-	-	1285 m
δ(CH)	1265 m	CH ₂ k.	1265 s	1266 s	-	-	1235 vs
δ(CH)	1168	-	-	-	-	-	1190 m
δ(CH)	1152	v ₁₆ (a _u)	1136 vs	1132 vs	-	-	1146 s
δ(CH)	1089	CH ₂ sal.	1072 m	1084 m	-	-	1081 m
-	-	halka g.	1055 m	1000 m	-	-	1059 s
v _{halka}	1038 w	-	-	-	-	-	1032 s
halka b.	1005 m	-	-	-	-	-	992 s
γ(CH)	982	-	-	-	-	-	-
γ(CH)	966	-	-	-	-	-	-
-	-	CH ₂ d.	930 m	962 m	-	-	937 s
γ(CH)	902	halka g.	849 s	833 s	-	-	881 s
-	-	-	-	-	-	-	800 mb
-	-	-	-	-	(CH) _{def.}	750 s	758 vs
γ(CH)	731	-	-	-	-	-	735 sh
γ _{halka}	698	-	-	-	-	-	693 vs
δ _{halka}	610 w	halka band	567 vs	616 s,591s	-	-	625 s
δ _{halka}	550	-	-	-	-	-	517 vs
-	-	-	-	-	(NH)sal.	-	485 w
δ _{halka}	460 m	-	-	-	-	-	437 m

a, b, c [30, 94, 87]'den alınmıştır. v: çok, s: güçlü, m: orta, w: zayıf, b: yayvan, sh: omuz, def.: deformasyon, İşt.: işaretleme, b.: breathing, g.: gerilme, mk.: makaslama, d.: dalgalanma, k.: kıvrıma, sal.: sallanma.

Benzer şekilde, (3000-3100) cm⁻¹ arasında görülen orta şiddetli C-H gerilme titreşimleri fenil grubundan, 2944 cm⁻¹ ve 2824 cm⁻¹'de gözlenen güçlü ve çok güçlü CH₂ asimetrik ve simetrik gerilme titreşim bandları ise piperazin molekülünden kaynaklanır. Piperazin molekülünün azot atomlarından birine fenil

grubunun bağlanması kaynaklanan CN gerilme titreşimi ise 1380 cm^{-1} 'de güçlü bir pik olarak gözlenmektedir. pp molekülünün bu pikleri dışındaki diğer titreşim işaretlemeleri ve frekansları çizelgede açık bir şekilde görülmektedir. Gözlenen frekanslar deneysel olarak belirlenen titreşim işaretlemeleri ile uyumludur. Bu yöntemle başka moleküllerin titreşim işaretlemeleri için de benzer çalışmalar yapılmaktadır [27, 34].

6.1.2. Teorik inceleme

Ligand pp molekülü serbest halde sandalye konformasyonunda iken N5 – H21 ve fenil grupları aksiyel veya ekvatoryel pozisyonda olabilirler. Bu pozisyonlar grupların C1-C2 ve C3-C4 atomları arasındaki bağların bulunduğu düzleme dik yada paralel olması ile belirlenir. Grup bu düzleme dik ise aksiyel, paralel ise ekvatoryel konumda bulunur. Böylece, pp molekülü dört ayrı konformasyonda incelenebilir.

Önceki bir çalışmada Brouwer, pp ve radikal katyonunun (pp^+) bazı geometrik parametrelerini hesaplamıştır [95]. Çalışmada pp molekülü için N-H grubu ekvatoryel pozisyonda ele alınarak, 6-31G(d) baz seti ile B3LYP yöntemi kullanılmıştır. pp^+ için N-H grubu hem aksiyel hem ekvatoryel pozisyonda düşünülerek, 6-31G(d) baz seti ile B3LYP yöntemi ve N-H grubu aksiyel konumda tutularak gene aynı baz seti ile BLYP yöntemi kullanılmıştır. Çalışmada fenil grubunun konumundan söz edilmemiştir. Fakat verilen şekilden bu grubun ekvatoryel pozisyonda olduğu görülür [95]. pp molekülünün optimizasyon enerjisi hakkında herhangi bir bilgi verilmezken, pp^+ 'nin N-H grubunun aksiyel olduğu pozisyonda en düşük enerjiye sahip olduğu ifade edilmiştir.

Ayrıca, başka bir çalışmada ise pp türevleri ve ilgili moleküllerin kristal yapıları incelendiğinde, piperazin halkasına bağlanan fenil gruplarının daima ekvatoryel pozisyonda olduğu görülmüştür [96]. Bunların yanında, NMR çalışmaları da piperazin halkasındaki azotlu (N) süstitüentlerin ekvatoryel pozisyonda olduğunu söylemektedir [97]. Referanslar doğrultusunda bu çalışmada kullanılan tüm yöntemler için N-H grubunun aksiyel, fenil grubunun ise ekvatoryel pozisyonda olduğu konformasyon incelenmektedir (Şekil 6.1).

Molekülün titreşim işaretlemelerini ve frekanslarını belirlemek için öncelikle molekül optimize edildi. MNDO, AM1, PM3 ve PM5 yarı deneysel yöntemler için optimizasyon sırasıyla MNDO, AM1, PM3 ve PM5' de yapıldı. Bu şu şekilde de ifade edilir; MNDO/MNDO, AM1/AM1, PM3/PM3 ve PM5/PM5. HF, BLYP ve B3LYP yöntemleri için optimizasyon 6-31G(d) baz setinde yapıldı. Benzer şekilde bunlarda; HF/6-31G(d), BLYP/6-31G(d) ve B3LYP/6-31G(d) şeklinde ifade edilir. Optimizasyon işlemlerinde molekülün yukarıda söylenen konformasyonu ele alınmıştır. Bu işlemler dışında yaptığımız bir inceleme de bu konformasyonu doğrulamaktadır. Şöyle ki; molekül fenil grubunun ekvatoryel ve N-H grubunun aksiyel veya ekvatoryel olduğu konformasyonlarda düşünülerek, 6-31G(d) baz setini ile HF yöntemi kullanılarak ayrı ayrı optimize edildi. Elde edilen optimizasyon enerjilerine bakıldığında, N-H grubunun aksiyel konumda olduğu konformasyonun daha düşük enerjiye sahip olduğu bulunmuştur (N-H aksiyel için: $E(\text{RHF}) = -495,74720363$ a.u., N-H ekvatoryel için: $E(\text{RHF}) = -495,72331158$ a.u.).

Optimizasyon işleminden sonra, molekülün gaz fazında titreşim frekansları hesaplandı. Yarı deneysel yöntemler için titreşimler sırasıyla MNDO, AM1, PM3 ve PM5' de hesaplandı. HF, BLYP ve B3LYP yöntemleri için titreşimler 6-31G(d) baz setinde hesaplandı ve sırasıyla 0,8929 [75, 98-102], 0,9940 [75, 100] ve 0,9613 [75, 101-102] katsayıları ile skalandı. En genel durumda, bu işlemler HF/6-31G(d)/6-31G(d), BLYP/6-31G(d)/6-31G(d) ve B3LYP/6-31G(d)/6-31G(d) şeklinde gösterilir.

Hesaplamalarda tüm frekanslar pozitif çıkmıştır. Bundan dolayı da doğru bir optimizasyon yaptığımızı ve potansiyel enerji yüzeyindeki minimumları (en düşük enerji durumunu) doğru belirlediğimizi söyleyebiliriz. Eğer molekülün titreşim frekansından bir tanesi bile negatif olsaydı, doğru bir optimizasyona ve gerçek frekans değerlerine ulaşamazdık. Bu durumda molekülün optimizasyonu için moleküldeki atomlara ait bazı açı ve dihedral açı değişimleri yapmamız gerekirdi.

Molekülün yarı deneysel ve 6-31G(d) baz seti ile HF, BLYP ve B3LYP yöntemlerinden elde edilen titreşim frekansları ile DFT (BLYP ve B3LYP) yöntemlerinden çıkarılan titreşim işaretlemeleri, deneysel işaretlemeleri ve frekansları ile karşılaştırmalı olarak Çizelge 6.2 ve 6.3' de listelenmiştir.

Çizelge 6.2. pp molekülünün gözlenen ve yarı deneysel yöntemlerle hesaplanan titreşim işaretlemelerinin ve frekanslarının (cm^{-1}) karşılaştırılması

Mod	a Yakaşık mod tanımlaması	b Deneysel İşaretleme		Yarı deneysel yöntemler ile hesaplanan IR frekansları				
		ν	Deneyel IR	MNDO	AMI	PM3	PM5	
V ₁	N(5)-H(21) g.+C(3)H ₂ as. g.		v(NH)	3278 sb	3513 (1.71)	3389 (6.99)	3362 (5.21)	3357 (4.96)
V ₂	C(8;10)-H(22;24) g.		-	-	3420 (1.46)	3203 (46.14)	3080 (32.04)	3102 (24.59)
V ₃	C(10;11;12)-H(24;25;26) g.		-	-	3412 (5.64)	3189 (12.87)	3063 (32.84)	3085 (17.56)
V ₄	C(10;12)-H(24;26) g.		-	-	3409 (1.53)	3187 (80.23)	3058 (1.05)	3075 (2.55)
V ₅	C(9;11;12)-H(23;25;26) g.		v(CH)	3091 m	3403 (1.09)	3181 (1.37)	3022 (10.65)	3047 (17.85)
V ₆	C-H g.		v(CH)	-	3401 (0.52)	3180 (9.71)	3020 (23.39)	3041 (8.66)
V ₇	C(3;4)-H(17;20) g.		v(CH)	3059 m	3272 (5.02)	3064 (3.33)	3013 (2.91)	3030 (1.77)
V ₈	C(2)-H(15) g.+C(1)H ₂ as. g.		v(CH)	3036 m	3270 (10.44)	3062 (3.46)	3012 (2.51)	3024 (3.56)
V ₉	C(1)-H(13) g.+C(3)H ₂ as. g.		v(CH)	3023 m	3259 (7.07)	3049 (3.13)	2975 (4.31)	3001 (5.85)
V ₁₀	C(1;2)-H(13;15) g.		-	-	3257 (15.87)	3042 (4.41)	2973 (2.72)	2986 (1.02)
V ₁₁	C(1;3)-H ₂ g.		CH ₂ g.	2944 s	3213 (28.08)	3001 (5.13)	2948 (3.93)	2965 (2.14)
V ₁₂	C(1;3)-H ₂ g.		CH ₂ g.	2910 m	3210 (4.78)	2999 (0.05)	2946 (0.03)	2959 (1.05)
V ₁₃	C(2;4)-H ₂ g.		CH ₂ g.	2881 w	3175 (45.49)	2961 (4.98)	2904 (2.01)	2921 (1.56)
V ₁₄	C(2;4)-H ₂ g.		CH ₂ g.	2824 vs	3172 (0.77)	2956 (4.39)	2903 (2.19)	2911 (0.93)
V ₁₅	di halka g.+NH def.		(NH) _{def}	1670 w	1733 (20.53)	1780 (64.97)	1792 (67.81)	1775 (25.36)
V ₁₆	C=C g.+CH b. def.		v _{halka}	1621 sh	1702 (1.12)	1743 (6.16)	1771 (3.05)	1760 (8.63)
V ₁₇	C=C g.+CH b. def.		v(C=C)	1600 vs	1636 (81.32)	1664 (102.55)	1597 (124.69)	1599 (103.56)
V ₁₈	(di halka+C-C) g.+C(2;4)H ₂ m.		v _{halka}	1579 m	1598 (7.99)	1575 (2.88)	1550 (6.21)	1561 (1.02)
V ₁₉	C(2;4)H ₂ m.+di N(5)-H(21) b.		-	-	1534 (9.21)	1538 (2.99)	1432 (0.33)	1476 (1.36)
V ₂₀	C(1;3)H ₂ m.+di N(5)-H(21) b.		-	-	1517 (41.10)	1526 (19.77)	1422 (0.45)	1442 (1.77)
V ₂₁	di halka g.+C(1;2)H ₂ m.+di N(5)-H(21) b.		v _{halka}	1498 vs	1495 (15.49)	1473 (27.29)	1397 (0.13)	1414 (0.98)
V ₂₂	C(1;3)H ₂ m.		CH ₂ mk.	1452 s	1470 (30.32)	1467 (16.36)	1392 (34.77)	1410 (15.77)
V ₂₃	C(1;2)H ₂ m.+di N(5)-H(21) b.		v _{halka} +CH ₂ mk.	-	1465 (1.83)	1430 (8.44)	1381 (6.82)	1391 (5.84)
V ₂₄	di C(3)-H(18) b.+C(2)H ₂ d.		CH ₂ d.	1407 sh	1464 (9.82)	1425 (3.51)	1378 (1.88)	1385 (0.55)
V ₂₅	di C(1;3)-H(13;18) b.+C(2;4)H ₂ d.		CH ₂ d.	-	1455 (33.71)	1398 (1.04)	1364 (4.02)	1370 (3.87)
V ₂₆	C(1;3)H ₂ d.+ di C(2)-H(16) b.+N(6)-C(7) g.		v(NC ₆ H ₅)	1380 s	1449 (24.31)	1387 (0.64)	1354 (0.83)	1361 (1.15)
V ₂₇	di N(5)-H(21) b.+CH ₂ d.		-	-	1437 (72.24)	1384 (0.59)	1329 (24.63)	1345 (7.77)
V ₂₈	di C-H b.+N(6)-C(7) g.+C(2;4)H ₂ k.		-	-	1432 (5.11)	1382 (10.43)	1318 (17.93)	1329 (11.02)
V ₂₉	di N(5)-H(21) b.+CH ₂ k.+di halka g.		v _{halka} +CH ₂ k.	1325 s	1427 (10.89)	1378 (1.66)	1294 (0.02)	1315 (3.45)
V ₃₀	di halka g.+ di C(1)-H(14) b.+C(2;3;4)H ₂ k.		v _{halka} + δ (CH)	1285 m	1399 (0.44)	1372 (8.57)	1269 (11.21)	1298 (5.02)
V ₃₁	di [C(8;12)-H(22;26)+N(5)-H(21)] b.+CH ₂ d.		-	-	1367 (0.15)	1338 (2.41)	1250 (2.73)	1265 (0.06)
V ₃₂	di [C-H+N(5)-H(21)] b.+N(6)-C(7) g.+CH ₂ k.		δ (CH)+CH ₂ k.	1235 vs	1332 (10.19)	1325 (0.15)	1215 (1.78)	1230 (3.45)
V ₃₃	di C(8;9;11;12)-H(22;23;25;26) b.		δ (CH)	1190 m	1277 (8.28)	1295 (8.67)	1158 (2.13)	1178 (0.12)
V ₃₄	CH ₂ d.+ di N(5)-H(21) b.		-	-	1272 (0.29)	1281 (0.33)	1154 (0.82)	1161 (2.11)

Çizelge 6.2. (Devam)

Mod	a Yaklaşık mod tanımlaması	b Deneysel İşaretleme	c Deneysel IR	Yarı deneysel yöntemler ile hesaplanan IR frekansları				
				MNDO	AMI	PM3	PM5	
V ₃₅	di C-H b.	-	-	1267 (19.85)	1248 (10.84)	1136 (44.64)	1149 (17.12)	
V ₃₆	di C(8;10)-H(22;24) b.+C4-N6-C2 as. b.	δ(CH)+ν _{rel} (a _u)	1146 s	1224 (2.57)	1205 (27.48)	1124 (0.11)	1140 (0.13)	
V ₃₇	di [C(12)-H(26)+N(5)-H(21)] b.+CH ₂ k.	-	-	1221(0.94)	1197 (1.89)	1116 (1.05)	1121 (1.15)	
V ₃₈	di C-H b.+CH ₂ sal.	δ(CH)+CH ₂ sal.	1081 m	1209 (0.32)	1195 (4.41)	1111 (4.71)	1098 (3.02)	
V ₃₉	di halka g.+di N(5)-H(21) b.+N(6)-C(2)-H(15) s. b.	halka g.	1059 s	1197 (1.51)	1188 (1.41)	1100 (2.61)	1075 (4.86)	
V ₄₀	di C(8;9;11;12)-H(22;23;25;26) b.+CH ₂ d.	-	-	1171 (7.59)	1180 (0.64)	1098 (0.01)	1061 (2.15)	
V ₄₁	di halka g.+C(3)H ₂ d.	ν _{halka}	1032 s	1160 (5.61)	1160 (1.84)	1084 (2.55)	1047 (2.01)	
V ₄₂	di N(5)-H(21) b.+dd halka t.	halka breathing	-	1155 (0.54)	1145 (4.23)	1072 (0.02)	1019 (0.56)	
V ₄₃	halka breathing	-	992 s	1125 (11.34)	1127 (27.72)	1053 (19.35)	1010 (11.25)	
V ₄₄	dd C-H b.+dd halka t.	γ(CH)	-	1123 (7.01)	1109 (8.11)	1014 (1.02)	1001 (0.96)	
V ₄₅	dd C-H b.	γ(CH)	-	1077 (0.89)	1092 (3.19)	1008 (4.83)	982 (0.87)	
V ₄₆	dd C-H b.+C(2)H ₂ d.	CH ₂ d.	937 s	1069 (3.51)	1035 (0.51)	973 (2.53)	965 (4.55)	
V ₄₇	di N(5)-H(21) b.+N(6)-C(2)-C(4) s. b.	-	-	1063 (4.11)	1031 (0.72)	971 (0.02)	940 (0.22)	
V ₄₈	dd C(8;10;11;12)-H(22;24;26) b.	-	-	1038 (0.23)	1019 (3.81)	947 (3.39)	921 (4.01)	
V ₄₉	dd C(8;10;12)-H(22;24;26) b.+di N(5)-H(21) b.	-	-	998 (0.04)	1000 (1.51)	941 (1.05)	897 (0.23)	
V ₅₀	dd C(9;11)-H(23;25) b.+di N(5)-H(21) b.+dd halka t.	γ(CH)+halka g.	881 s	995 (7.37)	980 (0.21)	939 (29.33)	876 (10.19)	
V ₅₁	dd C(8;10;12)-H(22;24;26) b.+dd halka t.	-	-	981 (1.49)	936 (8.52)	925 (13.42)	855 (7.18)	
V ₅₂	C(1;4)-H ₂ k.+ dd C(2;3)-H(16;18) b.+dd halka t.	-	-	916 (0.55)	903 (109.81)	891 (61.51)	839 (0.93)	
V ₅₃	dd C(8;9;11;12)-H(22;23;25;26) b.+di N(5)-H(21) b.	-	800 mb	882 (0.11)	878 (3.22)	842 (0.05)	828 (0.46)	
V ₅₄	N(5)-H(21) as. b.+C-H def.	(CH) _{def}	758 vs	874 (53.76)	865 (7.27)	823 (0.03)	797 (2.81)	
V ₅₅	dd C(9;10;11)-H(23;24;25) b.	γ(CH)	735 sh	836 (15.39)	859 (3.19)	807 (14.01)	765 (0.56)	
V ₅₆	di halka g.+N(6)-C(7) g.+di N(5)-H(21) b.+C(1)H ₂ d.	-	-	827 (11.25)	809 (85.73)	772 (58.91)	741 (1.02)	
V ₅₇	dd halka def.+dd C(8)-H(22) b.	ν _{halka}	693 vs	687 (11.56)	692 (1.35)	657 (4.15)	678 (3.42)	
V ₅₈	di halka g.	-	-	681 (17.34)	664 (15.68)	638 (9.11)	655 (0.25)	
V ₅₉	N(6)-C(7) g.+di halka b.+C(1;3)H ₂ k.	δ _{halka} +halka band	625 s	622 (0.08)	653 (3.18)	632 (0.07)	637 (0.23)	
V ₆₀	di halka b.+dd [C(1;3;4)-H(14;18;19)+N(5)-H(21)] b.	δ _{halka}	517 vs	564 (0.07)	600 (0.36)	547 (2.57)	550 (3.91)	
V ₆₁	dd [N(5)-H(21)+C(2)-H(16)] b.+dd halka t.	-	-	524 (4.97)	541 (3.48)	491 (2.24)	512 (0.63)	
V ₆₂	dd [N(5)-H(21)+C(1)-H(14)] b.	-	-	513 (0.18)	517 (2.57)	488 (1.57)	495 (1.58)	
V ₆₃	C(4)H ₂ k.+C(3)H ₂ d.+N(5)-H(21) sal.+di halka b.	(NH) _{sal}	485 w	439 (7.26)	477 (3.46)	439 (0.97)	463 (0.97)	
V ₆₄	di halka b.	δ _{halka}	437 m	369 (0.02)	373 (0.34)	367 (11.91)	398 (5.22)	

Hesaplanan IR intensiteleri (km/mol) parantez içindedir. v, çok; s, güçlü; m, orta; w, zayıf; sh, omuz; b, yayvan; g, gerilme; b., bükülme; def., deformasyon; t., torsion; k., kıvrım; mk., makaslama; d., dalgalanma; sal., sallanma; s., simetrik; as., asimetrik; di, düzlem içi; dd, düzlem dışı.

^a DFT hesaplamalarından çıkarılan titreşim işaretlemeleri. ^b pp molektül ile ilgili titreşim işaretlemelerinin birleştirilmesi ile oluşan deneysel işaretlemeler.

^c Deneysel IR frekansları.

Çizelge 6.3. pp molekülünün gözlenen ve HF, BLYP ve B3LYP ile hesaplanan titreşim işaretlemelerinin ve frekanslarının (cm^{-1}) karşılaştırılması

Mod	^a Yaklaşıklık mod tanımlaması	^b Deneysel İşaretleme	^c Deneysel IR	Hesaplanan IR Frekansları / 6-31G(d) baz seti		
				^d HF	^e BLYP	^f B3LYP
V ₁	N(5)-H(21) g.+C(3)H ₂ as. g.	v(NH)	3278 sb	3363 (16.63)	3297 (17.89)	3291 (22.85)
V ₂	C(8;10)-H(22;24) g.	-	-	3158 (0.61)	3135 (0.83)	3141 (1.55)
V ₃	C(10;11;12)-H(24;25;26) g.	-	-	3132 (1.01)	3121 (0.02)	3127 (0.65)
V ₄	C(10;12)-H(24;26) g.	-	-	3115 (2.55)	3107 (1.41)	3110 (2.15)
V ₅	C(9;11;12)-H(23;25;26) g.	v(CH)	3091 m	3081 (11.55)	3095 (15.62)	3096 (13.46)
V ₆	C-H g.	v(CH)	-	3070 (0.56)	3079 (1.59)	3075 (1.21)
V ₇	C(3;4)-H(17;20) g.	v(CH)	3059 m	3046 (31.67)	3048 (21.24)	3051 (18.57)
V ₈	C(2)-H(15) g.+C(1)H ₂ as. g.	v(CH)	3036 m	3029 (24.48)	3023 (34.81)	3031 (35.11)
V ₉	C(1)-H(13) g.+C(3)H ₂ as. g.	v(CH)	3023 m	3008 (10.11)	3011 (28.66)	3017 (32.11)
V ₁₀	C(1;2)-H(13;15) g.	-	-	2981 (1.74)	2999 (1.66)	3001 (0.12)
V ₁₁	C(1;3)-H ₂ g.	CH ₂ g.	2944 s	2929 (49.11)	2938 (50.57)	2936 (53.98)
V ₁₂	C(1;3)-H ₂ g.	CH ₂ g.	2910 m	2897 (28.63)	2933 (38.02)	2919 (35.43)
V ₁₃	C(2;4)-H ₂ g.	CH ₂ g.	2881 w	2841 (9.74)	2890 (7.55)	2873 (7.12)
V ₁₄	C(2;4)-H ₂ g.	CH ₂ g.	2824 vs	2810 (115.03)	2831 (127.53)	2819 (133.84)
V ₁₅	di halka g.+NH def.	(NH) _{def}	1670 w	1659 (2.13)	1662 (1.81)	1663 (2.40)
V ₁₆	C=C g.+CH b. def.	V _{halka}	1621 sh	1614 (0.17)	1629 (0.77)	1634 (1.45)
V ₁₇	C=C g.+CH b. def.	v(C=C)	1600 vs	1591 (21.90)	1600 (74.07)	1607 (19.66)
V ₁₈	(di halka+C-C) g.+C(2;4)H ₂ m.	V _{halka}	1579 m	1563 (13.19)	1571 (12.36)	1570 (17.35)
V ₁₉	C(2;4)H ₂ m.+di N(5)-H(21) b.	-	-	1544 (2.54)	1539 (12.11)	1534 (6.21)
V ₂₀	C(1;3)H ₂ m.+di N(5)-H(21) b.	-	-	1525 (5.61)	1520 (0.45)	1517 (8.55)
V ₂₁	di halka g.+C(1;2)H ₂ m.+di N(5)-H(21) b.	V _{halka}	1498 vs	1498 (24.4)	1501 (51.01)	1496 (55.55)
V ₂₂	C(1;3)H ₂ m.	CH ₂ m.	1452 s	1472 (5.32)	1441 (6.97)	1447 (6.60)
V ₂₃	C(1;2)H ₂ m.+di N(5)-H(21) b.	V _{halka} +CH ₂ m.	-	1435 (0.57)	1428 (0.42)	1430 (0.55)
V ₂₄	di C(3)-H(18) b.+C(2)H ₂ d.	CH ₂ d.	1407 sh	1424 (0.76)	1412 (0.88)	1413 (1.12)
V ₂₅	di C(1;3)-H(13;18) b.+C(2;4)H ₂ d.	CH ₂ d.	-	1397 (1.15)	1388 (0.61)	1390 (0.24)
V ₂₆	C(1;3)H ₂ d.+ di C(2)-H(16) b.+N(6)-C(7) g.	v(NC ₆ H ₅)	1380 s	1367 (106.42)	1377 (59.61)	1377 (47.25)
V ₂₇	di N(5)-H(21) b.+CH ₂ d.	-	-	1351 (2.55)	1355 (1.24)	1359 (1.22)
V ₂₈	di C-H b.+N(6)-C(7) g.+C(2;4)H ₂ k.	-	-	1331 (1.16)	1336 (2.15)	1341 (0.45)
V ₂₉	di N(5)-H(21) b.+CH ₂ k.+di halka g.	V _{halka} +CH ₂ k.	1325 s	1310 (14.53)	1324 (16.55)	1319 (28.32)
V ₃₀	di halka g.+ di C(1)-H(14) b.+C(2;3;4)H ₂ k.	V _{halka} +δ(CH)	1285 m	1273 (3.27)	1299 (3.69)	1276 (7.24)
V ₃₁	di [C(8;12)-H(22;26)+N(5)-H(21)] b.+CH ₂ d.	-	-	1239 (0.56)	1255 (0.76)	1246 (1.27)
V ₃₂	di [C-H+N(5)-H(21)] b.+N(6)-C(7) g.+CH ₂ k.	δ(CH)+CH ₂ k.	1235 vs	1210 (53.48)	1219 (108.74)	1231 (77.71)
V ₃₃	di C(8;9;11;12)-H(22;23;25;26) b.	δ(CH)	1190 m	1188 (6.22)	1190 (7.22)	1190 (5.79)
V ₃₄	CH ₂ d.+ di N(5)-H(21) b.	-	-	1171 (0.56)	1180 (0.54)	1178 (1.17)

Çizelge 6.3. (Devam)

Mod	^a Yaklaşıklık mod tanımlaması	^b Deneysel İşaretleme	^c Deneysel IR	Hesaplanan IR Frekansları / 6-31G(d) baz seti		
				^d HF	^e BLYP	^f B3LYP
V ₃₅	di C-H b.	-	-	1153 (0.09)	1164 (0.61)	1161 (1.04)
V ₃₆	di C(8;10)-H(22;24) b.+C4-N6-C2 as. b.	δ(CH)+ν ₁₆ (a _u)	1146 s	1136 (7.40)	1141 (10.54)	1141 (26.07)
V ₃₇	di [C(12)-H(26)+N(5)-H(21)] b.+CH ₂ k.	-	-	1119 (2.16)	1130 (0.78)	1126 (1.43)
V ₃₈	di C-H b.+CH ₂ sal.	δ(CH)+CH ₂ sal.	1081 m	1074 (2.07)	1086 (6.26)	1089 (7.42)
V ₃₉	di halka g.+di N(5)-H(21) b.+N(6)-C(2)-H(15) s. b.	halka g.	1059 s	1042 (11.56)	1045 (14.95)	1051 (10.44)
V ₄₀	di C(8;9;11;12)-H(22;23;25;26) b.+CH ₂ d.	-	-	1037 (0.11)	1034 (1.71)	1039 (1.02)
V ₄₁	di halka g.+C(3)H ₂ d.	ν _{halka}	1032 s	1020 (12.11)	1026 (7.82)	1012 (4.96)
V ₄₂	di N(5)-H(21) b.+dd halka t.	-	-	1005 (0.08)	1007 (1.93)	999 (0.58)
V ₄₃	halka breathing	halka breathing	992 s	979 (6.93)	994 (8.23)	980 (6.36)
V ₄₄	dd C-H b.+dd halka t.	γ(CH)	-	965 (3.69)	976 (2.76)	972 (3.44)
V ₄₅	dd C-H b.	γ(CH)	-	950 (0.93)	961 (0.67)	960 (0.49)
V ₄₆	dd C-H b.+C(2)H ₂ d.	CH ₂ d.	937 s	929 (9.21)	939 (5.47)	945 (7.63)
V ₄₇	di N(5)-H(21) b.+N(6)-C(2)-C(4) s. b.	-	-	919 (0.07)	921 (2.85)	927 (4.16)
V ₄₈	dd C(8;10;12)-H(22;24;25;26) b.	-	-	910 (0.78)	910 (1.99)	909 (4.81)
V ₄₉	dd C(8;10;12)-H(22;24;26) b.+di N(5)-H(21) b.	-	-	904 (3.07)	899 (1.79)	897 (1.55)
V ₅₀	dd C(9;11)-H(23;25) b.+di N(5)-H(21) b.+dd halka t.	γ(CH)+halka g.	881 s	897 (97.37)	871 (89.33)	889 (75.93)
V ₅₁	dd C(8;10;12)-H(22;24;26) b.+dd halka t.	-	-	844 (2.15)	852 (3.11)	858 (1.54)
V ₅₂	C(1;4)-H ₂ k.+ dd C(2;3)-H(16;18) b.+dd halka t.	-	-	832 (1.75)	823 (1.88)	825 (0.45)
V ₅₃	dd C(8;9;11;12)-H(22;23;25;26) b.+di N(5)-H(21) b.	-	-	817 (4.15)	800 (9.21)	810 (11.91)
V ₅₄	N(5)-H(21) as. b.+C-H def.	(CH) _{def}	800 mb	781 (26.32)	784 (75.81)	772 (35.36)
V ₅₅	dd C(9;10;11)-H(23;24;25) b.	γ(CH)	758 vs	745 (5.39)	742 (2.86)	744 (2.65)
V ₅₆	di halka g.+N(6)-C(7) g.+di N(5)-H(21) b.+C(1)H ₂ d.	-	-	707 (1.25)	717 (3.87)	718 (4.53)
V ₅₇	dd halka def.+dd C(8)-H(22) b.	ν _{halka}	693 vs	681 (7.54)	684 (15.20)	699 (17.43)
V ₅₈	di halka g.	-	-	656 (3.66)	628 (0.09)	636 (0.77)
V ₅₉	N(6)-C(7) g.+di halka b.+C(1;3)H ₂ k.	δ _{halka} +halka band	625 s	596 (8.39)	609 (5.31)	613 (10.22)
V ₆₀	di halka b.+dd [C(1;3;4)-H(14;18;19)+N(5)-H(21)] b.	δ _{halka}	517 vs	510 (33.57)	521 (16.97)	515 (30.07)
V ₆₁	dd [N(5)-H(21)+C(2)-H(16)] b.+dd halka t.	-	-	498 (0.44)	505 (1.83)	503 (2.79)
V ₆₂	dd [N(5)-H(21)+C(1)-H(14)] b.	-	-	477 (4.55)	494 (3.41)	491 (3.03)
V ₆₃	C(4)H ₂ k.+C(3)H ₂ d.+N(5)-H(21) sal.+di halka b.	(NH) _{sal}	485 w	468 (0.66)	471 (2.38)	473 (0.39)
V ₆₄	di halka b.	δ _{halka}	437 m	419 (2.15)	424 (6.48)	430 (2.02)

Hesaplanan IR intensiteleri (km/mol) parantez içindedir. v, çok; s, güçlü; m, orta; w, zayıf; sh, omuz; b, yayvan; g., gerilme; b., bükülme; def., deformasyon; m., makaslama; t., torsiyon; k., kıvrıma; d., dalgalanma; sal., sallanma; s., simetrik; as., asimetrik; di, düzlem içi; dd, düzlem dışı.

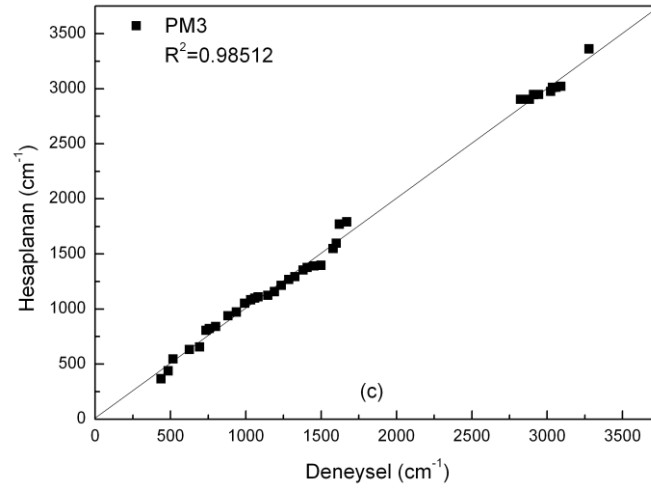
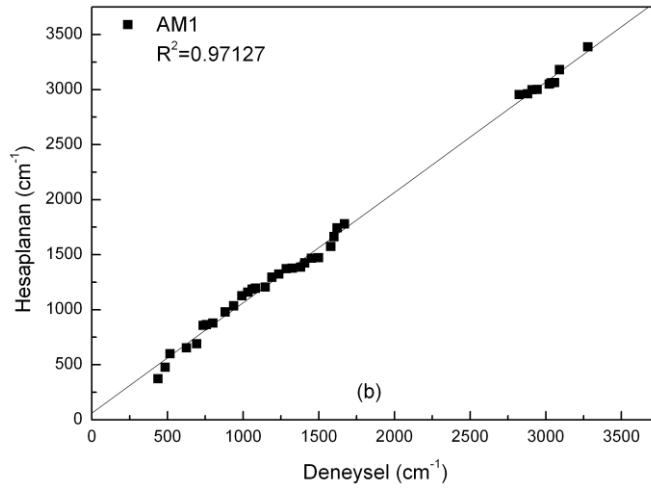
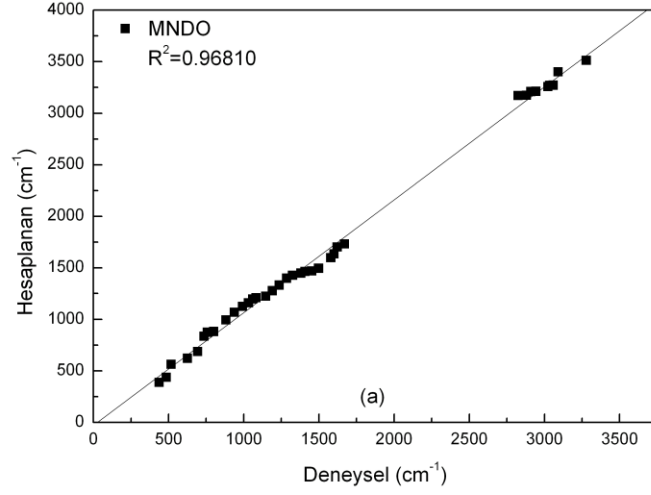
^a DFT hesaplamalarından çıkarılan titreşim işaretlemeleri. ^b pp molekülü ile ilgili moleküllerin titreşim işaretlemelerinin birleştirilmesi ile oluşan deneysel işaretlemeler. ^c Deneysel IR frekansları. ^{d, e, f} 6-31G(d) baz seti için HF, BLYP ve B3LYP için skala faktörleri = 0.8929, 0.9940, 0.9613.

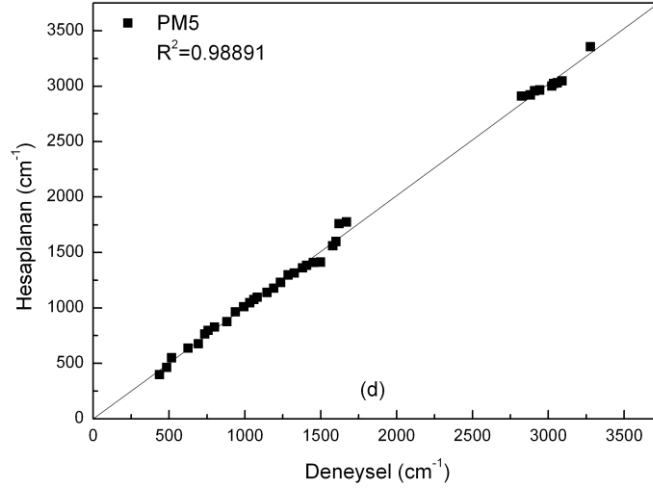
Çizelge 6.2'den görüldüğü gibi, MNDO yöntemi sadece 17-18, 21-22, 57 ve 59 kodlu titreşim modlarında orta derecede uyum gösterirken, AM1 yöntemi bunlara ek olarak 7-9, 24, 26 ve 63 modlarında da deneysel sonuçlara yaklaşım göstermiştir. PM3 hesaplamaları bu iki yöntemle göre biraz düzelirken, PM5 sonuçları hemen hemen tüm modlarda diğer yarı deneysel yöntemlerden daha üstün gözükmektedir. Fakat, açık bir şekilde bu yarı deneysel yöntemlerde tatmin edici sonuçlar elde edilememiştir. Bunun nedenleri de çok açıktır. Bu yöntemlerin teorilerinde yapılan yaklaşımlar iyi sonuçlar elde etmek için yeterli değildir. Bilindiği gibi kuantum kimyasal hesaplamalar içinde en zayıf yöntemler yarı deneysel yöntemlerdir.

6-31G(d) baz seti ile HF, BLYP ve B3LYP yöntemleri kullanılarak yapılan hesaplamalara göre molekülün sekiz titreşim modu 400 cm^{-1} bölgesinin altındadır. Dolayısıyla, bu titreşimler ele alınmamıştır. Çizelge 6.3'de titreşim işaretlemeleri bire bir incelenirse, deneysel olarak elde edilen işaretlemelerin DFT yöntemlerinden belirlenen işaretlemelerle uyum içinde olduğu görülmektedir. Bununla birlikte, titreşim frekanslarındaki uyumda çok iyi düzeydedir. Deneysel olarak 3278 cm^{-1} 'de gözlenen NH gerilme frekansı HF ile 3363 cm^{-1} , BLYP ile 3297 cm^{-1} ve B3LYP ile 3291 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. $(3100-2800)\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenen CH ve CH_2 gerilme titreşim bandları için bulunan sonuçlar da deneysel frekanslarla uyumludur. Deneysel olarak 1380 cm^{-1} 'de gözlenen güçlü CN gerilme bandı ise HF için 1367 cm^{-1} , BLYP ve B3LYP için de 1377 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. Deneysel ve teorik frekanslar incelendiğinde en büyük frekans kaymasının HF yöntemi için 85 cm^{-1} , BLYP için 26 cm^{-1} ve B3LYP için 20 cm^{-1} olduğu görülmektedir. Yüksek frekans bölgesi için teorik olarak belirlenen intensiteler deneysellere göre yüksek, düşük frekans bölgesinde ise uyum içindedir. Tüm işaretleme, frekans ve intensite kıyaslamalarında deneysel gözlemlerin molekülün sıvı fazında, seçilen konformasyon ile teorik hesaplamaların ise gaz fazında yapıldığı unutulmamalıdır.

Molekülün deneysel ve teorik titreşim frekanslarını birbiriyle karşılaştırmak için Şekil 6.3 ve 6.4'de korelasyon grafikleri sunulmuştur. MNDO, AM1, PM3 ve PM5 yöntemleri için korelasyon değerleri sırasıyla 0,96810, 0,97127, 0,98512 ve

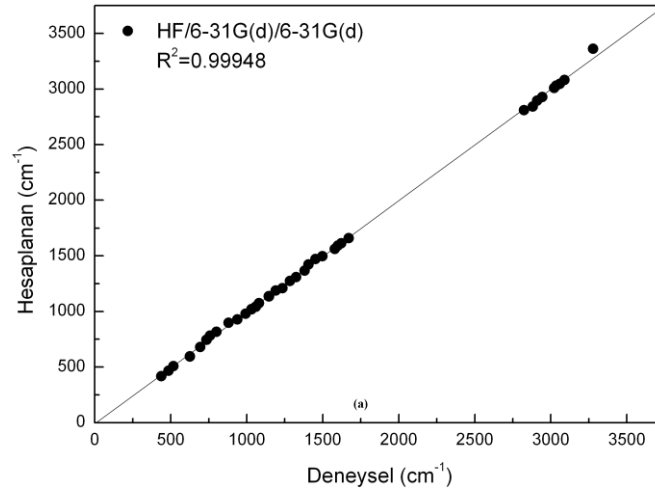
0,98891 olarak bulunmuştur (Şekil 6.3). Bu sonuçlar da PM5 yönteminin diğer yarı deneysel yöntemlerden daha üstün olduğunu ifade etmektedir.

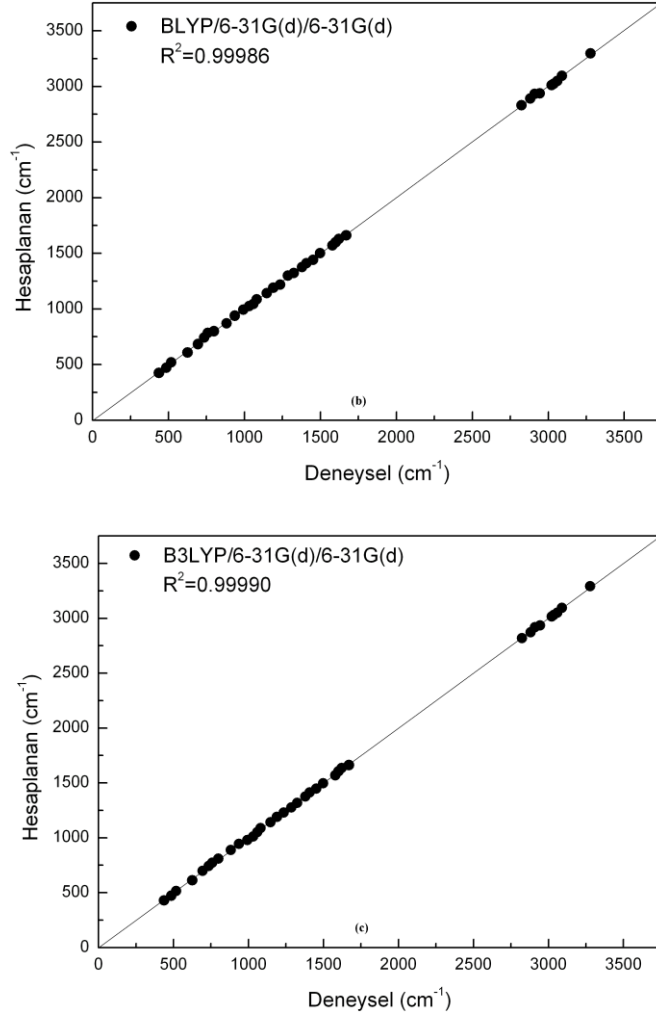




Şekil 6.3. Deneysel ve yarı deneysel yöntemlerle hesaplanan titreşim frekanslarının korelasyon grafikleri

6-31G(d) baz seti ile HF, BLYP ve B3LYP yöntemleri için korelasyon değerleri ise sırasıyla 0,99948, 0,99986 ve 0,99990 şeklinde bulunmuştur (Şekil 6.4). Bu sonuçlar hesaplamaların deneysel frekanslar ile yakın uyum içinde olduğunu ve DFT yöntemi olan B3LYP'nin BLYP ve HF yöntemlerinden daha üstün olduğunu göstermektedir. Eğer hesaplanan frekanslar molekül için elektron korelasyonunu, baz seti yetersizliğini ve anharmonikliği karşılayarak elde edilmişse, yapılan çalışmalar DFT hesaplamalarının organik moleküllerin titreşim işaretlemelerini ve frekanslarını neredeyse kusursuz bir şekilde belirlediğini ortaya koymaktadır [75, 78-80, 98-105]. Diğer bir çok çalışmada da titreşim frekansları için DFT yöntemlerinin diğer yöntemlerden daha üstün olduğu görülmektedir [100-105].





Şekil 6.4. Deneysel ve HF (a), BLYP (b), B3LYP (c) ile hesaplanan titreşim frekanslarının korelasyon grafikleri

6.2. 1-Fenilpiperazin Molekülünün Frekans Kaymalarının İncelenmesi

Yukarıdaki çalışmamızda serbest pp ligand molekülünün (4000-400) cm⁻¹ infrared bölgesindeki titreşim işaretlemeleri ve frekanslarını hem deneysel hem de teorik olarak belirlemiştik. Elde edilen kompleks ve klatratların infrared spektrumlarında pp ligand molekülüne ait titreşim frekansları serbest pp molekülünün titreşim frekansları ile birlikte karşılaştırılmalı olarak Çizelge 6.4 – 6.6’da verilmektedir.

Çizelge 6.4. M-pp-Ni (M = Ni, Co, Cd, Pd ve Mn) komplekslerindeki pp ligand molekülünün titreşim frekansları (cm^{-1}).

^a Mod	^b İşaretleme	^c pp	Ni-pp-Ni	Co-pp-Ni	Cd-pp-Ni	Pd-pp-Ni	Mn-pp-Ni
v ₁	v(NH)	3278 sb	3256 s	3255 s	3254 s	3257 s	3251 s
v ₅	v(CH)	3091 m	3092 m	3092 m	3093 m ^d	3091 m	3092 m ^d
v ₇	v(CH)	3059 m	3069 w ^d	3068 w ^d	3067 w ^d	3069 w ^d	3066 sh ^d
v ₈	v(CH)	3036 m	3033 w ^d	3032 sh ^d	3031 w ^d	-	3032 m ^d
v ₉	v(CH)	3023 m	3019 m ^d	3018 m ^d	3013 m ^d	3021 m ^d	3019 m ^d
v ₁₁	v(CH ₂)	2944 s	2957 s ^d	2956 s ^d	2953 s ^d	2957 vs ^d	2952 s ^d
v ₁₃	v(CH ₂)	2881 w	2894 w ^d	2897 w ^d	2896 w ^d	2894 w ^d	2894 m ^d
v ₁₄	v(CH ₂)	2824 vs	2827 s ^d	2825 s ^d	2827 s ^d	2829 vs ^d	2825 s ^d
v ₁₅	(NH) _{def.}	1670 w	1640 w	1638 vw	1641 w	1640 w	1645 w
v ₁₇	v(CC)	1600 vs	1603 vs	1603 vs	1601 vs	1602 vs	1601 vs
v ₁₈	v _{ring}	1579 m	1574 m	1573 m	1573 m	1577 m	1574 m
v ₂₁	v _{ring}	1498 vs	1502 vs	1502 vs	1502 vs	1499 vs	1501 vs
v ₂₂	δ _s (CH ₂)	1452 s	1453 s ^d	1452 s ^d	1452 s ^d	1453 vs ^d	1452 vs ^d
v ₂₄	w(CH ₂)	1407 sh	1423 w ^d	1422 w ^d	1424 m ^d	1421 sh ^d	1423 w ^d
v ₂₆	v(CN)	1380 s	1380 s ^d	1380 s ^d	1380 s ^d	1380 s ^d	1380 s ^d
v ₂₉	v _{ring} + t(CH ₂)	1325 s	1337 s	1337 m	1336 m	1337 s	1336 m
v ₃₂	δ(CH)+t(CH ₂)	1235 vs	1255 vs	1254 vs	1254 vs	1255 vs	1253 vs
v ₃₃	δ(CH)	1190 m	1180 m	1178 m	1182 m	1178 m	1178 m
v ₃₆	δ(CH)+v ₁₆ (a _u)	1146 s	1159 m	1158 m	1153 m	1159 m	1153 m
v ₃₈	δ(CH)+ρ _r (CH ₂)	1081 m	1112 s	1111 s	1111 s	1112 s	1110 m
v ₃₉	v _{ring}	1059 s	1046 s	1043 s	1040 s	1044 s	1040 m
v ₄₁	v _{ring}	1032 s	1024 m	1024 m	1023 m	1025 s	1023 m
v ₄₃	ring breathing	992 s	1006 s, 990 m	1001 s, 989 s	1000 m, 987 s	1005 s, 990 s	1005 s, 989 m
v ₄₆	w(CH ₂)	937 s	923 vs	921 vs	923 vs	923 vs	922 vs
v ₅₀	γ(CH)+v _{ring}	881 s	866 m	865 m	868 m	863 m	865 m
v ₅₃	-	800 mb	811 sh	808 vw	805 vw	804 w	805 vw
v ₅₄	(CH) _{def.}	758 vs	762 vs	763 vs	760 vs	763 vs	760 vs
v ₅₅	γ(CH)	735 sh	728 w	727 w	726 w	732 w	725 w
v ₅₇	γ _{ring}	693 vs	689 vs	690 s	688 s	692 vs	689 s
v ₅₉	δ _{ring} +ring band	625 s	652 m	650 m	647 m	652 m	639 m
v ₆₀	δ _{ring}	517 vs	521 s	521 s	517 s	523 vs	520 s
v ₆₃	ρ _r (NH)	485 w	487 m	487 m	484 m	487 m	486 m
v ₆₄	δ _{ring}	437 m	obs. ^e	obs. ^e	obs. ^e	obs. ^e	obs. ^e

v, çok; s, güçlü; m, orta; w, zayıf, sh, omuz; b, yayvan. ^a DFT hesaplamalarından çıkarılan titreşim modları. ^b pp molekülünün deneysel işaretlemeleri. ^c pp molekülünün deneysel IR frekansları. ^d Heksakloro-1,3-butadin ile belirlenen bandlar. ^e obs.; obscure (örtülü - bu pikler tabaka yapısının çok güçlü piki tarafından örtülmektedir).

Tüm bileşiklerin infrared spektrumlarındaki pp molekülüne ait titreşim frekansları çizelgelerden görüldüğü gibi koordinasyon yapmış bir ligandın karakteristiklerini ortaya koymaktadır. Kompleks ve klatrat oluşumu nedeniyle, pp ligandındaki piperazin molekülünden gelen NH ve CH₂ gerilme frekansları sırasıyla düşük ve yüksek frekans bölgesine kaymıştır. Bu kaymalar pp ligand molekülünün N-H azotundan M metal atomlarına bağlanmasıyla oluşan ve ard arda gelen indüktif etkilerden kaynaklanmaktadır (Koordinasyon ile birlikte NH ve NC bağları zayıflar ve CH bağları güçlenir) [106]. Bilindiği üzere, indüktif etki molekül içi-elektronik etkiler grubuna girer ve söz konusu bağın elektron yoğunluğunu arttıran ve azaltan indüktif etkiler olarak ikiye ayrılır. Gözlenen bu frekans kaymaları piperazin molekülüne ait Hofmann-T_d-tipi kompleks ve klatrat bileşiklerindeki kaymalar ile de uyum içindedir [107].

Frekanslardaki bu kaymalar genel olarak M-N titreşimleri ile pp molekülünün iç titreşim modları arasındaki çiftlenim ile de açıklanmaktadır [4-10, 25-59]. Komplekslerde kullanılan her bir farklı metal için pp ligand molekülünün frekanslarındaki genel kayma Pd > Ni > Co > Cd > Mn sırasındadır. Bu sıralama bu metallerin ikinci iyonizasyon potansiyellerinin sıralaması ile de uyum içindedir [108]. Piperazin molekülünün azotlarından birine fenil grubunun bağlanmasından kaynaklanan ve pp ligand molekülünün spektrumunda güçlü bir pik olarak gözlenen CN gerilme frekansı tüm kompleks ve klatrat bileşiklerinde bir frekans kayması göstermemektedir. Çizelge 6.4 – 6.6’da görülen küçük frekans kaymaları ise pp ligand molekülündeki fenil grubundan ve koordinasyon sonucu molekülün çevresini değiştirmesinden kaynaklanmaktadır.

Bu incelemeler pp molekülünün ligand olarak kullanıldığı diğer komplekslerdeki davranışları ile karşılaştırıldığında [87-89, 92], elde edilen kompleks ve klatratlarda bulunan pp ligand molekülünün sadece N-H azotundan M (kompleksler için Ni, Co, Cd, Pd ve Mn, klatratlar için Ni, Co ve Cd) metal atomuna bağlanarak, yani tek dişli bir ligand olarak sandalye konformasyonunda koordinasyon yaptığını söyleyebiliriz. Serbest pp ligand molekülünün infrared spektrumunda 1670 cm⁻¹’de gözlenen NH deformasyon modunun komplekslerde (25-32) cm⁻¹, anilin klatratlarında (28-30) cm⁻¹ ve dioksan klatratlarında ise (35-37) cm⁻¹ kadar düşük frekans bölgesine kayması ve yukarıda bahsedildiği gibi

CN gerilme frekansında herhangi bir kayma olmaması da elde edilen bu kompleks ve klatratlarda pp ligand molekülünün tek dışlı bir ligand olarak bulunduğunu desteklemektedir [87].

Çizelge 6.5. M-pp-Ni-An (M = Ni, Co ve Cd) klatratlarındaki pp ligand molekülünün titreşim frekansları (cm^{-1}).

^a Mod	^b İşaretleme	^c pp	Ni-pp-Ni-An	Co-pp-Ni-An	Cd-pp-Ni-An
v ₁	v(NH)	3278 sb	3256 s	3255 s	3256 s
v ₅	v(CH)	3091 m	3091 w	3092 w	3093 w
v ₈	v(CH)	3036 m	3037 s	3035 m	3031 w ^d
v ₉	v(CH)	3023 m	3016 w	3016 w	3013 w ^d
v ₁₁	v(CH ₂)	2944 s	2951 s ^d	2951 vs ^d	2950 s ^d
v ₁₃	v(CH ₂)	2881 w	2894 m ^d	2894 m ^d	2893 w ^d
v ₁₄	v(CH ₂)	2824 vs	2828 vs ^d	2827 s ^d	2826 s ^d
v ₁₅	(NH) _{def.}	1670 w	1642 w	1640 w	1640 w
v ₁₇	v(CC)	1600 vs	1603 vs	1603 vs	1601 vs
v ₂₁	v _{ring}	1498 vs	1499 vs	1500 vs	1501 vs
v ₂₂	δ _s (CH ₂)	1452 s	1453 s ^d	1453 s ^d	1452 s ^d
v ₂₆	v(CN)	1380 s	1380 s ^d	1380 s ^d	1380 s ^d
v ₂₉	v _{ring} +t(CH ₂)	1325 s	1336 s	1339 s	1340 s
v ₃₂	δ(CH)+t(CH ₂)	1235 vs	1254 vs	1254 vs	1254 vs
v ₃₃	δ(CH)	1190 m	1177 vs	1176 s	1182 s
v ₃₆	δ(CH)+v ₁₆ (a _u)	1146 s	1156 m	1156 s	1152 m
v ₃₈	δ(CH)+ρ _r (CH ₂)	1081 m	1112 s	1111 s	1111 s
v ₃₉	v _{ring}	1059 s	1045 s	1040 vs	1039 s
v ₄₁	v _{ring}	1032 s	1026 m	-	-
v ₄₃	ring breathing	992 s	1007 m	1001 s	989 vs
			990 s	990 s	
v ₄₆	w(CH ₂)	937 s	923 vs	922 vs	923 vs
v ₅₀	γ(CH)+v _{ring}	881 s	882 s	882 s	881 s
v ₅₃	-	800 mb	806 s	806 s	803 sh
v ₅₄	(CH) _{def.}	758 vs	755 vs	756 vs	757 vs
v ₅₇	γ _{ring}	693 vs	691 vs	690 vs	690 vs
v ₅₉	δ _{ring} +ring band	625 s	651 m	650 m	646 m
v ₆₀	δ _{ring}	517 vs	521 s	520 s	519 m
v ₆₄	δ _{ring}	437 m	obs. ^e	obs. ^e	obs. ^e

v, çok; s, güçlü; m, orta; w, zayıf, sh, omuz; b, yayvan. ^a DFT hesaplamalarından çıkarılan titreşim modları. ^b pp molekülünün deneysel işaretlemeleri. ^c pp molekülünün deneysel IR frekansları. ^d Heksakloro-1,3-butadin ile belirlenen bandlar. ^e obs; obscure (örtülü - bu pikler tabaka yapısının çok güçlü piki tarafından örtülmektedir).

Çizelge 6.6. M-pp-Ni-D (M = Ni, Co ve Cd) klatratlarındaki pp ligand molekülünün titreşim frekansları (cm^{-1}).

^a Mod	^b İşaretleme	^c pp	Ni-pp-Ni-D	Co-pp-Ni-D	Cd-pp-Ni-D
v ₁	v(NH)	3278 sb	3256 s	3255 s	3256 s
v ₅	v(CH)	3091 m	3091 w	3092 w	3093 w
v ₈	v(CH)	3036 m	3034 m ^d	3031 m ^d	3032 m ^d
v ₉	v(CH)	3023 m	3019 m ^d	3019 m ^d	3020 m ^d
v ₁₁	v(CH ₂)	2944 s	2956 s ^d	2956 s ^d	2955 s ^d
v ₁₃	v(CH ₂)	2881 w	2895 w ^d	2897 w ^d	2896 w ^d
v ₁₄	v(CH ₂)	2824 vs	2829 s ^d	2828 s ^d	2828 s ^d
v ₁₅	(NH) _{def.}	1670 w	1635 w ^d	1633 w ^d	1635 w
v ₁₇	v(CC)	1600 vs	1603 vs	1604 vs	1602 vs
v ₁₈	v _{ring}	1579 m	1573 m	1574 m	1573 m
v ₂₁	v _{ring}	1498 vs	1503 vs	1503 vs	1503 vs
v ₂₂	δ _s (CH ₂)	1452 s	1452 vs ^d	1453 vs ^d	1451 vs ^d
v ₂₄	w(CH ₂)	1407 sh	1423 w ^d	1423 w ^d	1424 w ^d
v ₂₆	v(CN)	1380 s	1380 s ^d	1380 s ^d	1380 s ^d
v ₂₉	v _{ring} +t(CH ₂)	1325 s	1338 s	1337 s	1340 s
v ₃₂	δ(CH)+t(CH ₂)	1235 vs	1255 vs	1256 vs	1255 vs
v ₃₃	δ(CH)	1190 m	1181 m	1180 m	1182 m
v ₃₆	δ(CH)+v ₁₆ (a _u)	1146 s	1159 m	1154 m	1151 m
v ₃₈	δ(CH)+ρ _r (CH ₂)	1081 m	1113 s	1112 s	1111 s
v ₄₁	v _{ring}	1032 s	1024 m	1024 m	1023 m
v ₄₃	ring breathing	992 s	1006 s	1002 s	1000 s
			990 m	989 s	987 m
v ₄₆	w(CH ₂)	937 s	923 vs	923 vs	923 vs
v ₅₀	γ(CH)+v _{ring}	881 s	865 m	865 m	866 m
v ₅₄	(CH) _{def.}	758 vs	763 vs	765 vs	759 vs
			757 vs	759 vs	
v ₅₅	γ(CH)	735 sh	724 w	724 sh	724 w
v ₅₇	γ _{ring}	693 vs	688 vs	691 vs	687 vs
v ₅₉	δ _{ring} +ring band	625 s	651 m	649 m	640 m
v ₆₀	δ _{ring}	517 vs	521 s	522 s	516 s
v ₆₃	ρ _r (NH)	485 w	487 m	486 m	483 m
v ₆₄	δ _{ring}	437 m	obs. ^e	obs. ^e	obs. ^e

v, çok; s, güçlü; m, orta; w, zayıf, sh, omuz; b, yayvan. ^a DFT hesaplamalarından çıkarılan titreşim modları. ^b pp molekülünün deneysel işaretlemeleri. ^c pp molekülünün deneysel IR frekansları. ^d Heksakloro-1,3-butadin ile belirlenen bandlar. ^e obs; obscure (örtülü - bu pikler tabaka yapısının çok güçlü piki tarafından örtülmektedir).

6.3. Ni(CN)₄ Polimerik Yapı Titreşimlerinin İncelenmesi

Elde edilen kompleks ve klatrat bileşiklerindeki Ni(CN)₄ grubuna ait titreşim bandları McCullough ve ark. [71] tarafından katı haldeki Na₂Ni(CN)₄ tuzundaki Ni(CN)₄⁻² iyonu için yapılan işaretlemeler kullanılarak Çizelge 6.7’de

verilmektedir. Tuzlardaki $\text{Ni}(\text{CN})_4^{-2}$ iyonları K^+ (veya Na^+) kanyonlarıyla bağılı olmadığından, D_{4h} simetrisinde izole birimler olarak düşünülür. $\text{Ni}(\text{CN})_4^{-2}$ iyonları izole birimler olarak düşünüldüğünden, $M - \text{NC}$ etkileşmesi sonucunda titreşim frekanslarında metale bağılı kaymalar meydana gelir.

Çizelge 6.7. Elde edilen kompleks ve klatrat bileşiklerindeki $\text{Ni}(\text{CN})_4$ grubunun titreşim frekansları (cm^{-1}).

^a İşaretleme	^a $\text{Na}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$	Ni-pp-Ni	Co-pp-Ni	Cd-pp-Ni	Pd-pp-Ni	Mn-pp-Ni
$\nu_1(\text{CN}), A_{1g}$	(2149)	-	-	(2162) vs	-	-
$\nu_4(\text{CN}), B_{1g}$	(2141)	-	-	(2151) vs	-	-
$\nu_8(\text{CN}), E_u$	2132	2166 vs	2159 vs	2147 vs	2169 vs	2144 vs
$\nu_9(\text{NiC}), E_u$	543	562 m	558 m	557 w	563 w	557 w
$\delta(\text{NiCN}), E_u$	433	440 vs	436 vs	424 vs	441 vs	436 vs
^a $\text{Na}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$	M-pp-Ni-An			M-pp-Ni-D		
	Ni	Co	Cd	Ni	Co	Cd
(2149)	-	-	(2161) vs	-	-	(2162) vs
(2141)	-	-	(2150) vs	-	-	(2150) vs
2132	2165 vs	2154 vs	2143 vs	2167 vs	2159 vs	2148 vs
543	562 m	561 m	557 m	562 m	555 m	556 m
433	441 vs	433 vs	426 vs	440 vs	437 vs	424 vs

v, çok; s, güçlü; m, orta; w, zayıf. ^a [71]'den alınmıştır. Parantez içindeki veriler Raman bandlarını vermektedir.

Çizelge 6.7'den görüldüğü gibi serbest $\text{Ni}(\text{CN})_4$ grubunun infrared aktif $\nu_8(\text{CN}), E_u$ gerilmesi 2132 cm^{-1} 'de meydana gelir. Elde edilen komplekslerde bu gerilme modu $(12-37) \text{ cm}^{-1}$ arasında bir artma göstermektedir. İlgili mod anilin ve dioksan klatratlarında ise sırasıyla $(11-33) \text{ cm}^{-1}$ ve $(16-35) \text{ cm}^{-1}$ arasında bir artma göstermektedir. Yine Çizelge 6.7'den görüldüğü gibi serbest $\text{Ni}(\text{CN})_4$ grubunun Raman aktif $\nu_1(\text{CN}), A_{1g}$ ve $\nu_4(\text{CN}), B_{1g}$ gerilmeleri 2149 cm^{-1} ve 2141 cm^{-1} 'de meydana gelir. Bileşiklerdeki bu modlar da sırasıyla yaklaşık 13 cm^{-1} ve 10 cm^{-1} yüksek frekans bölgesine kaymaktadır.

Bu tür yüksek frekans bölgesine kaymalar diğer bir çok Hofmann tipi komplekslerde [25-36], Hofmann tipi klatratlarda [4-10, 37-47], Hofmann tipi anilin klatratlarında [48-52] ve Hofmann tipi dioksan klatratlarında [52-59] da gözlenmektedir ve bu kaymaların $\text{Ni}(\text{CN})_4$ grubunun iç titreşim modları ile $M - \text{NC}$ titreşimleri arasındaki mekanik çiftlenme nedeniyle ortaya çıktığı düşünülmektedir. Bu incelemeler doğrultusunda elde edilen bileşiklerin

yapısındaki $Ni(CN)_4$ gruplarının N uçlarından M metal atomlarına bağlandığı görülmektedir.

6.4. Anilin Konuk Molekülünün Frekanslarının İncelenmesi

Anilin molekülünün konformasyonu, titreşim işaretlemeleri ve frekansları ile ilgili bilgiler Bölüm 3'te verilmişti. Elde edilen anilin klatratlarındaki anilin konuk molekülüne ait titreşim bandları anilin molekülünün sıvı ve gaz fazında alınmış frekans değerleriyle [74] birlikte Çizelge 6.8'de verilmektedir.

Konuk anilin molekülünün bazı titreşim modları ligand pp molekülünün ilgili bandları ile üst üste gelmesine rağmen, sunulan tablolardan ve gösterilen spektrumlardan da görüleceği gibi sıvı anilin molekülünün titreşim modlarının kıyaslaması klatratlardaki anilin moleküllerinin karakteristik bandlarının varlığını ortaya koymaktadır. Klatratların infrared spektrumlarındaki anilinin titreşim frekansları hem serbest haldeki anilin hem de daha önce yapılan anilin klatratlarındaki frekanslar ile uyum içindedir [48-52].

Daha önce yapılan Hofmann tipi anilin klatratlarında anilinin $\gamma(CH)$ düzlem dışı deformasyon modu serbest aniline göre (751 cm^{-1}) yaklaşık 14 cm^{-1} yüksek bölgeye kayma göstermektedir [48]. Bu kayma konak yapıdaki ligand molekülü ile fenil halkasının (anilin) π -elektronları arasında oluşan zayıf hidrojen bağının oluşmasını açıklamaktadır [48-49]. Bu bilgiyle beraber çalışmada elde edilen anilin klatratlarına bakıldığında, anilin konuk molekülünün karakteristik $\gamma(CH)$ düzlem dışı deformasyon bandı ile pp ligand molekülünün CH deformasyon bandının (ν_{54}) üst üste geldiği görülür. Fakat, bu anilin klatratlarının komplekslerinde pp ligandının bu bandı M= Ni, Co ve Cd için sırasıyla, 762 cm^{-1} , 763 cm^{-1} ve 760 cm^{-1} 'de gözlenirken, aynı mod söz konusu klatratlarda ise sırasıyla, 756 cm^{-1} , 756 cm^{-1} ve 757 cm^{-1} 'de gözlenmektedir (Çizelge 6.5 ve 6.8). Bu değerlere göre ilgili mod komplekslere göre düşük, anilin molekülüne göre ise yüksek frekans bölgesine kaymaktadır. Üstelik, bu band hem komplekslerde hem de klatratlarda çok güçlü olmasına karşın, klatratlarda gözlenen infrared intensiteleri komplekslerde gözlenenlerden daha büyük ve keskindir. Tüm bu olumlu veri ve gözlemlere rağmen, pp ligand molekülü ile anilin arasında kesin ve

güçlü bir hidrojen bağı olduğunu söylemek tam doğru olmaz. Fakat, zayıf bir etkileşme olduğu söylenebilir. Bu etkileşme şu bilgilerle de desteklenmektedir;

Çizelge 6.8. M-pp-Ni-An (M = Ni, Co ve Cd) klatratlarındaki anilin molekülünün titreşim frekansları (cm^{-1}).

^a İşaretleme	^a Sıvı Anilin	^a Gaz Anilin	Ni-pp-Ni-An	Co-pp-Ni-An	Cd-pp-Ni-An
NH ₂ gerilme A''	3440 s	3500	3471 m	3469 m	3467 m
NH ₂ gerilme A'	3360 vs	3418	3367 vs	3362 vs	3372 s
2 x 1620 A'	3212 w	3230	3213 w	3210 w	3205 sh
	-	-	3151 w	-	3151 w
CH gerilme A'	3072 w	-	3072 w	3070 w	3071 w
CH gerilme A'	3037 vw	3047	3037 s ^b	3035 m ^b	-
CH gerilme A''	3010 vw	3025	-	3005 w	-
2 x 968 A'	1926 w	1922	1928 m	1929 m	1930 m
874 + 968 A'	1837 w	1830	1837 m	1837 w	1838 w
NH ₂ bükülme A'	1618 vs	1619	1620 vs	1619 vs	1619 vs
Halka gerilmesi A'	1600 s	-	1603 vs ^b	1603 vs ^b	1601 vs ^b
Halka gerilmesi A''	1586 vw	-	-	1560 sh	-
Halka gerilmesi A'	1500 s	1503	1499 vs ^b	1500 vs ^b	1501 vs ^b
Halka gerilmesi A''	1468 vs	-	1467 s ^c	1461 s ^c	1460 s ^c
CH bükülme ip A''	1312 w	-	1312 w	-	-
X-sensitif A'	1278 s	1279	1275 s	1274 s	1274 s
CH bükülme ip A''	1175 s	1173	1177 vs ^b	1176 s ^b	1182 s ^b
CH bükülme ip A''	1154 s	-	1156 m ^b	1156 s ^b	1152 m ^b
CH bükülme op A'	880 m	874	882 s ^b	882 s ^b	881 s ^b
CH bükülme op A'	826 vw	825	821 vw	825 vw	-
CH bükülme op A''	751 vs	750	756 vs ^b	756 vs ^b	757 vs ^b
Ring def.op A'	691 s	690	691 vs ^b	690 vs ^b	690 vs ^b
NH ₂ sallanma	670 w	664	670 w	670 w	-
Halka def. ip A''	618 m	-	618 w	618 w	619 w
X-sensitif ip A'	527 m	-	540 w	541 m	-
X-sensitif op A'	501 s	500	504 vs	503 s	502 vs

v, çok; s, güçlü; m, orta; w, zayıf, sh, omuz; ip, düzlemde; op, düzlem dışı; def, deformasyon.

^a [74]' den alınmıştır. ^b pp ligand molekülünün bandları ile üst üste gelmektedir. ^c Heksakloro-1,3-butadin ile alınmıştır.

Hofmann tipi anilin klatratlarında anilinin $\nu_a(\text{NH}_2)$ ve $\nu_s(\text{NH}_2)$ modları gaz haldeki aniline göre (3500 cm^{-1} ve 3418 cm^{-1}) düşük frekansa, sıvı aniline göre (3440 cm^{-1} ve 3360 cm^{-1}) ise yüksek frekansa kaymaktadır. Bu kaymalar da yukarda değinilen zayıf hidrojen bağının oluşumunu açıklamaktadır ve bu hidrojen bağının kuvveti serbest anilinde oluşandan daha azdır [48]. Çalışmada elde edilen Hofmann tipi anilin klatratlarında anilin molekülünün bu modları

sırasıyla (3467-3471) cm^{-1} ve (3362-3372) cm^{-1} bölgelerinde gözlenmektedir (Çizelge 6.8). Bu değerler yukarıda tartışılan değerlerle uyum içindedir ve söz konusu zayıf hidrojen bağıını ifade etmektedir. Ayrıca, yapılan elementel analiz sonuçları anilin konuk molekülü içeren klatrat bileşiklerinde yapıya giren konuk molekül sayısının $n = 2$ olduğunu göstermektedir. Bu sonuçta diğer Hofmann tipi anilin klatratları ile uyum içindedir [48-52].

6.5. 1,4-dioksan Konuk Molekülünün Frekanslarının İncelenmesi

1,4-dioksan molekülünün konformasyonu, titreşim işaretlemeleri ve frekansları ile ilgili bilgiler Bölüm 3'te verilmişti. Bu molekül üzerine yapılan bazı infrared ve Raman çalışmaları 1,4-dioksan molekülünün serbest halde (hem gaz hem sıvı fazda) [72-73], bazı komplekslerde [109] ve bazı Hofmann tipi dioksan klatratlarında [58] C_{2h} simetri grubuyla sandalye konformasyonunda bulunduğunu göstermektedir. Elde edilen dioksan klatratlarındaki dioksan molekülünün titreşim işaretlemeleri ve frekansları sıvı dioksan molekülün frekansları ile karşılaştırmalı olarak Çizelge 6.9'da verilmektedir.

Çizelge 6.9. M-pp-Ni-D (M = Ni, Co ve Cd) klatratlarındaki 1,4-dioksan molekülünün titreşim frekansları (cm^{-1}).

^a İşaretleme	^a Sıvı Dioksan	Ni-pp-Ni-D	Co-pp-Ni-D	Cd-pp-Ni-D
ν_{11} gerilme	2963	2965 s ^b	2965 s ^b	2964 s ^b
$\nu_{13} + \nu_{22}$	2917	2919 w ^b	-	2918 vw ^b
ν_{12} CH ₂ gerilme	2852	2861 s ^b	2861 s ^b	2859 s ^b
ν_{30} CH ₂ makaslama	1454	-	-	-
ν_{13} CH ₂ makaslama	1445	1440 w ^b	1441 w ^b	1441 w ^b
ν_{31} CH ₂ dalgalanma	1375	-	-	-
ν_{32} CH ₂ kıvrırma	1289	1293 m	1293 s	1293 m
ν_{15} CH ₂ kıvrırma	1256	-	-	-
ν_{16} halka gerilmesi	1121	1122 s	1121 s	1120 s
ν_{17} CH ₂ sallanma	1083	1083 m	1083 s	1083 m
ν_{33} halka gerilmesi	1048	1046 s	1048 s	1044 s
ν_{34} CH ₂ sallanma	888	894 m ^b	896 s	895 m
ν_{18}	873	874 vs	874 vs	873 vs
ν_{35}	614	611 m	612 s	613 m

v, çok; s, güçlü; m, orta; w, zayıf. ^a [73]'den alınmıştır. ^b Heksakloro-1,3-butadin ile alınmıştır.

Klatratların infrared spektrumlarındaki dioksanın titreşim frekansları hem serbest haldeki sıvı dioksanın frekansları hem de daha önce yapılan dioksan klatratlarındaki veriler ile çok yakın uyum içindedir [53-54, 57-58]. Molekülün bir çok titreşiminde çok küçük kaymalar meydana gelirken, birkaç titreşimide pp ligand molekülünün çok güçlü pikleri ile aynı bölgeye düştüğü için gözlenememiştir. Bu incelemelerden sonra daha önceki çalışmalara da dayanarak klatratlardaki dioksan moleküllerinin serbest halde bulunduğu gibi gene sandalye konformasyonunda olduğu sonucuna varılabilir [53-54, 57-58]. Bu da konak yapı ile dioksan konuk molekülü arasında çok zayıf bir etkileşme olduğunu ifade etmektedir. Ayrıca, yapılan elementel analiz sonuçları 1,4-dioksan konuk molekülü içeren klatrat bileşiklerinde yapıya giren konuk molekül sayısının $n = 2$ olduğunu göstermektedir. Bu sonuçta diğer Hofmann tipi dioksan klatratları ile uyum içindedir [53-54].

6.6. Bileşiklerin TGA ve DTA Analizlerinin Değerlendirilmesi

Çalışmada elde edilen tüm kompleks ve klatrat bileşiklerinin TGA ve DTA analizlerine önceki bölümde değinilmiş ve bazı bileşiklerin analiz eğrileri Şekil 5.22’de verilmişti. Bununla beraber, tüm eğrilerden alınan kompleks ve klatrat bileşiklerine ait bozunma sıcaklıkları ise Çizelge 6.10’da verilmektedir.

Kompleks bileşiklerinin analizlerinde TGA sonuçlarına göre örnekler oda sıcaklığında kararlıdır. Sıcaklığın artmasıyla kütlenin giderek azaldığı, komplekslerde bulunan iki pp ligand molekülünün (40 °C - 140 °C) aralığında yapıdan çıktığı görülmektedir. DTA eğrileri ise bu bileşikler için iki tane bozunma pikinin veya endotermik geçişin olduğunu göstermektedir. 100 °C civarında meydana gelen ilk bozunma pp ligand molekülünün kare düzlem konak yapıdan çıktığını ifade eder. 160 °C civarında oluşan diğer bozunma ise metal-siyan bağının koptuğunu, bir başka ifade ile karakteristik siyan piklerinin yarıldığını ve konak yapının tamamen bozulduğunu ifade etmektedir.

Klatrat bileşiklerinin analizlerinde de TGA sonuçlarına göre örnekler oda sıcaklığında kararlıdır. Sıcaklığın artmasıyla kütlenin giderek azaldığı, klatratlarda bulunan iki pp ligand ve ilgili konuk molekülün gene (40 °C - 140 °C) aralığında

yapıdan çıktığı görülmektedir. DTA eğrileri ise bu bileşikler için üç tane bozunma pikinin veya endotermik geçişin olduğunu göstermektedir. 88 °C civarında oluşan ilk bozunma anilin veya 1,4-dioksan konuk molekülünün ilgili yapıyı terk ettiğini açıklamaktadır. Ortalama 133 °C dolaylarında meydana gelen ikinci bozunma pp ligand molekülünün konak yapıdan çıktığını ifade eder. 209 °C civarında oluşan son aşama ise metal-siyan bağının koptuğunu (karakteristik siyan piklerinin yarıldığını) ve konak yapının tamamen bozulduğunu ifade etmektedir.

Çizelge 6.10. Elde edilen kompleks ve klatrat bileşiklerinin bozunma sıcaklıkları

Örnek	Bozunma (°C)		
	I	II	III
Ni(C ₁₀ H ₁₄ N ₂) ₂ Ni(CN) ₄	102.81	160.41	-
Co(C ₁₀ H ₁₄ N ₂) ₂ Ni(CN) ₄	101.54	160.33	-
Cd(C ₁₀ H ₁₄ N ₂) ₂ Ni(CN) ₄	103.19	163.72	-
Pd(C ₁₀ H ₁₄ N ₂) ₂ Ni(CN) ₄	102.23	159.11	-
Mn(C ₁₀ H ₁₄ N ₂) ₂ Ni(CN) ₄	100.72	159.27	-
Ni(C ₁₀ H ₁₄ N ₂) ₂ Ni(CN) ₄ .2An	88.68	131.46	208.17
Co(C ₁₀ H ₁₄ N ₂) ₂ Ni(CN) ₄ .2An	88.33	131.88	208.22
Cd(C ₁₀ H ₁₄ N ₂) ₂ Ni(CN) ₄ .2An	88.75	134.79	210.26
Ni(C ₁₀ H ₁₄ N ₂) ₂ Ni(CN) ₄ .2D	88.65	135.42	209.91
Co(C ₁₀ H ₁₄ N ₂) ₂ Ni(CN) ₄ .2D	88.19	135.61	209.85
Cd(C ₁₀ H ₁₄ N ₂) ₂ Ni(CN) ₄ .2D	89.11	136.04	211.17

Literatüre bakıldığında Hofmann tipi kompleks ve klatrat bileşiklerinin TGA, DTA veya DSC analizlerinin yapıldığı çok az çalışmaya rastlanmaktadır [14, 110-111]. Bu çalışmalardan biri Hofmann tipi kompleksler (TGA ve DTA) ve bir diğeri Hofmann tipi pirol klatratı (TGA ve DSC) üzerinde yapılmıştır. Üçüncü çalışma ise bize ait bir çalışma olup, Hofmann-T_d-tipi benzen klatratları (TGA ve DTA) üzerinde yapılmıştır. Bu çalışmada elde ettiğimiz sonuçlar diğer çalışmalar ile uyum içindedir. Bu çalışmalar kompleks ve klatrat bileşiklerinde bu tür analizlerle meydana gelecek bozunma sayısının ve sıcaklıklarının daha çok kullanılan ligand molekülü olmak üzere, metal ve konuk moleküle de bağlı olduğunu göstermektedir. Bundan dolayı, elde ettiğimiz bozunma sayılarının ve aşama sıcaklıklarının pp ligand molekülü ile oluşturulan konak ve konak – konuk yapılarına ait olduğu unutulmamalıdır.

6.7. Bileşiklerin TEM Analizlerinin Değerlendirilmesi

Literatürde şüana kadar Hofmann tipi kompleks veya klatrat bileşiklerine ait bir TEM analiz çalışmasına rastlanmamıştır. Dolayısıyla, alınan bu görüntüler son derece güncel ve genişlemeye açık durumdadır. M metal atomu Ni olan bileşiklerin TEM analizlerine önceki bölümde değinilmiş ve bu bileşiklerin TEM görüntüleri Şekil 5.23 – 5.25’de verilmişti. Verilen TEM görüntüleri 10 mikron boyutunda alınmış ve kompleks için 220000, anilin ve dioksan klatratları içinse sırasıyla 105000 ve 135000 kez büyütülmüştür. Metal atomu Ni olan kompleksin TEM görüntüsüne bakıldığında (Şekil 5.23) koyu bölgelerin oluşan konak yapıya karşılık geldiği, gri bölgelerin ise konak yapıda konuk moleküller için meydana gelen boşlukları temsil ettiği söylenebilir. Görüntülerin alınmasında kullanılan 300 mesh’lik formuar kaplı gridlerin tabanı gri renkte olduğundan oluşan boşluklar bu renkte görülmektedir. Metal atomu Ni olan anilin ve dioksan klatratlarının TEM görüntülerine bakıldığında ise koyu bölgelerin daha fazlaştığı ve gri bölgelerin daha azaldığı görülür (Şekil 5.24-5.25). Bundan dolayı, söz konusu boşluklara ilgili konuk moleküllerin girdiği söylenebilir.

7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapılan bu çalışmada pp ligand molekülünün titreşim işaretlemeleri ve frekanslarını deneysel ve teorik olarak belirlemek ve bu ligand molekülünü kullanarak bugüne kadar yapılan Hofmann-tipi kompleks ve klatrat çalışmalarını genişleterek, bu tipe yeni bileşikler kazandırmak amaçlanmıştır.

Bu amaç doğrultusunda önceki bölümde verildiği ve tartışıldığı gibi pp ligand molekülünün titreşim işaretlemeleri ve frekansları önce deneysel olarak belirlenmiş, daha sonra teorik olarak yarı deneysel yöntemlerden MNDO, AM1, PM3 ve PM5 yöntemleri, 6-31G(d) baz seti ile ab-initio yöntemlerinden HF ve DFT yöntemlerinden de BLYP ve B3LYP yöntemleri ile hesaplanmıştır. MNDO, AM1, PM3 ve PM5 yarı deneysel yöntemler için korelasyon değerleri sırasıyla 0,96810, 0,97127, 0,98512 ve 0,98891 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar PM5 yönteminin diğer yarı deneysel yöntemlerden daha üstün olduğunu ifade etmektedir. Fakat, açık bir şekilde bu yarı deneysel yöntemlerde tatmin edici sonuçlar elde edilememiştir. Bunun nedeni de bu yöntemlerin teorilerinde yapılan yaklaşımların iyi sonuçlar elde etmek için yeterli olmamasıdır. Zaten konuyla ilgili çalışmalar incelendiğinde de kuantum kimyasal hesaplamalar içinde en zayıf yöntemlerin yarı deneysel yöntemler olduğu görülür. 6-31G(d) baz seti ile HF, BLYP ve B3LYP yöntemleri için korelasyon değerleri ise sırasıyla 0,99948, 0,99986 ve 0,99990 şeklinde bulunmuştur. Bu sonuçlar yapılan hesaplamaların deneysel sonuçlar ile çok yakın uyum içinde olduğunu ve diğer bir çok çalışmada olduğu gibi DFT yöntemi olan B3LYP'nin BLYP ve HF yöntemlerinden daha üstün olduğunu göstermektedir.

Çalışmanın tamamen deneysel olan diğer kısmında ise pp ligand molekülü kullanılarak $M(pp)_2Ni(CN)_4$ ($M = Ni, Co, Cd, Pd$ ve Mn) ve $M(pp)_2Ni(CN)_4 \cdot 2G$ ($M = Ni, Co$ ve $Cd, G = Anilin$ ve $1,4$ -dioksan) genel formülüne sahip Hofmann-tipi kompleks ve klatratlar ilk kez kimyasal yollardan sentezlenmiştir. Tüm bileşikler $(4000 - 400) \text{ cm}^{-1}$ spektroskopik bölgede infrared, M metal atomu Cd olan bileşikler ise $(2800 - 1550) \text{ cm}^{-1}$ aralığında Raman spektroskopisi ile incelenmiş ve bu bileşiklerin yapıları titreşim spektroskopisi ile aydınlatılmaya çalışılmıştır.

Elde edilen bileşiklerin infrared ve Raman spektrumları incelendiğinde her birinin kendi grubu içinde çok benzer olduğu görülmüştür. Bu benzerlikler komplekslerin veya klatratların kendi aralarında benzer yapısal özelliklere sahip olduklarını göstermektedir. Bu ise tüm bileşiklerde pp ligand molekülünün, $Ni(CN)_4$ gruplarının ve klatratlar için ek olarak konuk moleküllerin kendi çevreleri ile olan etkileşimlerinin incelenen her kompleks veya klatrat için hemen hemen aynı olduğunu ifade eder. Elde edilen komplekslerde işaretlemeler ligand molekül olarak kullanılan pp ve $Ni(CN)_4$ grupları, klatratlarda ise bunlara ek olarak konuk moleküller (Anilin ve 1,4-dioksan) için ayrı ayrı yapılmıştır.

Sentezlenen kompleks ve klatratların infrared spektrumlarındaki pp molekülüne ait bandlarda serbest pp molekülünün bandlarına göre yüksek yada düşük frekans bölgesine kaymalar gözlenmiştir. Gözlenen kaymalar önceki bölümde tartışıldığı gibi daha önce elde edilen Hofmann tipi kompleks ve klatratlarda gözlenen kaymalar ile uyum içindedir. Bu kaymalar pp ligand moleküllerinin N – H grubundaki N uçlarından M metallerine bağlanmasıyla oluşan indüktif etki sonucunda N – H bağının kuvvet sabitinin azalmasından kaynaklanmaktadır. Frekanslardaki bu kaymalar genel olarak M – N titreşimleri ile pp molekülünün iç titreşim modları arasındaki çiftlenim ile de açıklanabilir. Molekülün tüm titreşim bandları incelendiğinde ve bunlar literatürdeki diğer komplekslerdeki davranışları ile karşılaştırıldığında, elde edilen bileşiklerde bulunan pp ligand molekülünün sadece N – H azotundan M metal atomlarına bağlandığı (tek dişli) ve sandalye konformasyonunda koordinasyon yaptığı sonucuna varılmaktadır. Serbest pp ligand molekülünün infrared spektrumunda 1670 cm^{-1} 'de gözlenen NH deformasyon modunun tüm kompleks ve klatratlarda 1600 cm^{-1} bölgesine doğru azalması ve özellikle pp ligand molekülündeki piperazin ve fenil gruplarını birleştiren CN gerilme frekansında herhangi bir kayma olmaması elde edilen bu bileşiklerde pp ligand molekülünün tek dişli bir ligand olarak bulunduğunu destekleyen en önemli sonuçlardandır.

$Ni(CN)_4$ iyonuna ait bandların işaretlenmesinde McCullough ve ark. tarafından yapılan çalışma temel alınmıştır. Hazırlanan tüm bileşiklerde $Ni(CN)_4$ grubu ait karakteristik infrared aktif $\nu_8(CN)$ ve Raman aktif $\nu_1(CN)$ ve $\nu_4(CN)$ gerilme titreşim bandları serbest haldeki $Ni(CN)_4$ grubunun titreşim bandlarına

göre sırasıyla (11-37) cm^{-1} , 13 cm^{-1} ve 10 cm^{-1} yüksek frekans bölgesinde gözlenmiştir. Gözlenen bu kaymalar diğer Hofmann tipi kompleks ve klatrat çalışmaları ile uyumludur. Bu yüksek frekansa kaymalar konak yapı oluşumundan dolayıdır ve bize $\text{Ni}(\text{CN})_4^{-2}$ anyonlarının N atomlarından $\text{M}(\text{pp})_2^{+2}$ kationlarının M metal atomlarına bağlandığını göstermektedir. Çünkü CN iyonunun M metallerine azot ucundan, Ni metaline ise karbon ucundan bağlanması $\text{C}\equiv\text{N}$ bağının titreşim frekansında artışa neden olur. Bununla birlikte, M – N ve C – Ni bağ gerilmeleri arasındaki çiftlenimin de frekans artmasına neden olması beklenmektedir.

Elde edilen bileşiklerin konak yapısında bulunan $\text{Ni}(\text{CN})_4^{-2}$ anyonları $\text{M}(\text{pp})_2^{+2}$ kationları ile çevrelenerek $|\text{M}-\text{Ni}(\text{CN})_4|_\infty$ polimerik tabakaları oluşturmaktadır. Oluşan bu yapıda Ni atomları CN anyonlarının dört karbon atomu ile kare düzlem düzende çevrilmiştir. M atomları ise CN anyonlarının dört azot atomu ve pp ligand molekülünün N-donör atomları ile oktahedral düzende çevrilmiştir. Ligand pp molekülü M metal atomuna direk olarak, dört CN grubu ise her biri diğerine karşılıklı olarak bağlanmıştır. Oluşan bu konak yapıda yaklaşık dikdörtgenler prizması şeklinde boşluklar oluşur. Klatratlarda bulunan anilin veya 1,4-dioksan konuk molekülleri ise bu boşluklarda hapsedilmektedir.

Klatratların spektrumları incelendiğinde anilin ve 1,4-dioksan konuk moleküllerinin klatrat oluştuktan sonraki bir çok titreşim bandlarında önemsiz kaymalar olduğu görülmüştür. Bu gözlenen küçük kaymaların konuk moleküllerin klatrat oluşturması nedeniyle çevresinin değişmesinden kaynaklandığı belirlenmiştir. Bu durum özellikle dioksan molekülü için hemen hemen tamamen geçerlidir. Çünkü klatratlarda dioksanın titreşim bandları serbest haline göre önemsiz kaymalar göstermiştir ve bu sonuç diğer dioksan klatrat çalışmaları ile de uyumludur. Bundan dolayı, klatratlardaki dioksan moleküllerinin serbest halde bulunduğu gibi gene sandalye konformasyonunda olduğu düşünülmektedir.

Bununla birlikte, anilin moleküllerinin de bir çok titreşim bandı çevre değişimi nedeniyle önemsiz kaymalar gösterirken, bazı belirgin titreşim bandları ise yüksek veya düşük frekans bölgesine kaymıştır. Bu kaymaların ise anilin konuk moleküllerinin π elektronları ile konak örgüdeki pp ligand molekülünün hidrojen atomları arasındaki zayıf hidrojen bağından kaynaklandığı söylenebilir.

Anilin moleküllerinde gözlenen bu kaymalar da diğer anilin klatrat çalışmaları ile uyum içindedir. Ayrıca, tüm bileşiklerin formüllerini doğrulamak ve klatrat bileşiklerindeki konuk molekül sayılarını belirlemek için yapılan metal ve C, H, N elementel analiz sonuçlarından da meydana gelen boşlukların iki tane konuk molekülü alabilecek büyüklükte olduğu belirlenmiştir.

Tüm bileşikler için yapılan TGA ve DTA çalışmaları da yapı analizlerini desteklemektedir. TGA sonuçlarına göre örneklerin oda sıcaklığında kararlı olduğu ve sıcaklığın artmasıyla kütlenin giderek azaldığı, kompleks ve klatratlarda bulunan iki pp ligand molekülünün ve klatratlardaki iki konuk molekülün (40 °C - 140 °C) aralığında yapıdan çıktığı görülmektedir. DTA analizlerinden elde edilen termal bozunma eğrileri ise kompleksler için iki, klatratlar için üç tane bozunma pikinin veya endotermik geçişin olduğunu göstermektedir. Klatratlar için yaklaşık 88 °C civarında oluşan bozunma anilin veya 1,4-dioksan konuk molekülünün ilgili yapıyı terk ettiğini açıklamaktadır. Kompleksler için yaklaşık 100 °C ve klatratlar için 133 °C civarlarında meydana gelen bozunma pp ligand moleküllerinin kare düzlem konak yapıdan çıktığını ifade ederken, benzer şekilde kompleksler için yaklaşık 160 °C ve klatratlar için 209 °C civarlarında oluşan diğer bozunma ise yukarıda açıklanan metal-siyan bağının koptuğunu, bir başka ifade ile karakteristik CN piklerinin yarıldığını ve konak yapının tamamen bozulduğunu açıklamaktadır. Bileşiklerin bu termal davranışları da yapılan diğer çalışmalarla uyumludur.

M metal atomu Ni olan bileşiklerin TEM görüntüleri incelendiğinde, kompleks bileşiğinin görüntüsünde oluşan konak yapı ve bu konak yapıda konuk moleküller için meydana gelen boşluklar net bir şekilde görülmektedir. Klatratların görüntülerinde ise bu boşlukların konuk moleküller ile dolduğu açıktır. Sınırlı düzeyde olsa da yapı analizlerini destekleyen bu TEM görüntüleri güncel ve genişlemeye açık durumdadır.

Sonuç olarak, sunulan bu çalışmada infrared ve Raman spektral veriler ve bunlara ek olarak yapılan elementel, TGA ve DTA termal analizler ile TEM görüntüleri pp ligand molekülü kullanılarak yeni sentezlenen bu $M(pp)_2Ni(CN)_4$ (M = Ni, Co, Cd, Pd ve Mn) komplekslerinin ve $M(pp)_2Ni(CN)_4 \cdot 2G$ (M = Ni, Co ve Cd, G = Anilin ve 1,4-dioksan) klatratlarının yapısal olarak $M(L)Ni(CN)_4$ ve

$M(L)Ni(CN)_4 \cdot nG$ genel formülleri ile temsil edilen Hofmann tipi kompleks ve klatratlara benzediğini ve elde edilen bileşiklerin bunların yeni birer örnekleri olduğunu ortaya koymaktadır.

KAYNAKLAR

- [1] Powell H.M., Rayner J.H., “Clathrate compound formed by benzene with an ammonia-nickel cyanide complex”, *Nature*, **163**, 566, 1949.
- [2] Hagan S.M., *Clathrate inclusion compounds*, Reinhold Pub., New York, 1962.
- [3] Neumann M. and Kearley G.J., “Rotation-precession of NH₃ groups in Hofmann clathrates”, *Chem. Phys.* **215**, 253-260, 1997.
- [4] Kasap E., Özbay A., Özçelik S., “Infrared and Raman spectroscopic study of the Hofmann-type clathrates M(1,7-diaminoheptane)Ni(CN)₄.G (M=Ni or Co; G=chlorobenzene, m-xylene or naphthalene)”, *J. Mol. Struct.*, **408**, 425, 1997.
- [5] Şenyel M., Aytekin M.T. and Kantarcı Z., “An infrared spectroscopic study on the Hofmann-diam-type 1,9-Diaminononanemetal (II) tetracyanonickelate-(II)-aromatic guest clathrates: M(H₂N(CH₂)₉NH₂)Ni(CN)₄.G (M = Cd or Ni; G = benzene, naphthalene, anthracene or phenanthrene)”, *J. Incl. Phenom.*, **39**, 169-174, 2001.
- [6] Şenyel M., Sertbakan T.R., Kürkçüoğlu G.S., Kasap E., Kantarcı Z., “Infrared spectroscopic studies on the Hofmann-diam-type clathrates”, *J. Incl. Phenom.* **39**, 175-180, 2001.
- [7] Kürkçüoğlu G.S., Kantarcı Z., Coşkun R., Şenyel M., “Infrared spectroscopic and gravimetric studies on the dicyclohexylaminocadmium (II) tetracyanopalladate (II) host-aromatic guest systems”, *J. Incl. Phenom.*, **45**, 129, 2003.
- [8] Kasap E., Ozbay A., “Infrared spectroscopic study of the Hofmann-daon-type clathrates: M(1,8-diaminooctane)Ni(CN)₄.G (M = Co, Ni or Cd; G = Aromatic guest molecules)”, *J. Incl. Phenom.*, **28**, 335-347, 1997.
- [9] Kasap E., Özçelik S., “Vibrational spectroscopic studies on the Hofmann-dabn-type benzene clathrates: M(1,4-diaminobutane)Ni(CN)₄.1.5C₆H₆ (M = Mn, Fe, Co, Ni or Cd)”, *J. Incl. Phenom.*, **28**, 259-267, 1997.
- [10] Kasap E., Özbay A., Özçelik S., “Infrared spectroscopic study of the Hofmann-diam-type clathrates: M(1,6-diaminohexane)Ni(CN)₄.C₆H₆ (M = Ni, Co or Cd)”, *Spectroscopy Lett.*, **30**, 491-496, 1997.
- [11] Murugesan R., Subramanian S., “Electron spin resonance of copper (II) in Hofmann-type benzene and aniline clathrates”, *J. Magn. Reson.* **36**, 389-

399, 1979.

- [12] Nishikiori S., Ratcliffe C.I. and Ripmeester J.A., "Solid-State H-2 and H-1-NMR of guest and host motions in the Hofmann type and related benzene clathrates", *J. Phys. Chem.*, **95**, 1589-1596, 1991.
- [13] Nishikiori S., Ratcliffe C.I. and Ripmeester J.A., "Molecular motion of guests trapped in N-methyl-1,3-diaminopropanecadmium(II) tetracyanonickelate (II) host lattices", *Can. J. Chem.* **71**, 1810-1815, 1991.
- [14] Nishikiori S., Takahashi A., Ratcliffe C.I. and Ripmeester J.A., "X-ray and 2H-NMR studies of structure and dynamics in the Hofmann-type and the Hofmann-(en)-type pyrrole clathrates", *J. Supramol. Chem.* **2**, 483, 2002.
- [15] Havighorst M. and Prager M., "Ammonia tunnelling in Hofmann clathrates: consistent description by internal and centre of mass quantum rotation", *Chem. Phys. Lett.* **250**, 232-237, 1996.
- [16] Atwood J.L., Davies J.E.D., Mac Nicol D.D., 'Structural aspects of inclusion compounds formed by organic host lattices, inclusion compounds physical properties and applications', Vol.2-3, Academic Press, New York, 1984.
- [17] Iwamoto T., "Past, present and future of the clathrate inclusion compounds built of cyanometallate hosts", *J. Incl. Phenom.*, **24**, 61-132, 1996.
- [18] Iwamoto T., "Inclusion compounds of multi dimensional cyanometal complex hosts, in: Atwood J.L., Davies J.E.D. and MacNicol D.D. (eds.), Inclusion compounds", Vol. 5, Oxford University Press, London, 1991.
- [19] Evans R.F., Ormrod O., Goalbay B.B. and Staveley L.A.K., "The purification of benzene", *J. Chem. Soc.*, 3346-3352, 1950.
- [20] Iwamoto T., Kiyoki M., Matsuura N., "Cyclohexadienly radicals in γ -irradiated catena- μ -cyanomercurate (II)-benzene (1/2) and the analogous clathrates", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 390, 1978.
- [21] Hofmann K.A., Kuspert F.Z., "Verbindungen von kohlenwasserstoffen mit metal falzen", *Z. Anorg. Chem.*, **15**, 204, 1897.
- [22] Rayner J.H., Powell H.M., 'Structure of molecular compounds part X. crystal structure of the compounds of benzene with an ammonia-nickel cyanide complex', *J. Chem. Soc.*, 319-328, 1952.
- [23] Parlak C., Hofmann-T_d-tipi klatratların infrared spektroskopik bölgesinde

- incelenmesi, Ni(1,9-diaminononan)M(CN)₄.2G; (M = Cd veya Hg; G = Benzen, 1,2-diklorobenzen, 1,4-diklorobenzen), Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya, 2004.
- [24] Iwamoto T., “Recent developments in the chemistry of Hofmann-type and the analogous clathrates”, *J. Mol. Struct.*, **75**, 51-65, 1981.
- [25] Şenyel M., “An infrared spectroscopic study on some N,N- Dimethyl-formamide metal (II) tetracyanonickelate (II) complexes”, *Bulletin of Pure and Applied Sciences*, **20D**, 61-65, 2001.
- [26] Şenyel M., Kürkçüoğlu G.S., “Infrared spectroscopic study of N,N-Dimethyl thioformamide complexes of the Hofmann-type”, *J. Applied Spectroscopy*, **68**, 862-866, 2001.
- [27] Şentürk Ş., Parlak C., Aytekin M.T., Şenyel M., “FT-IR spectroscopic study on some 4-(3-cyclohexen-1-yl)pyridine metal (II) tetracyanonickelate complexes”, *Z. Naturforsch. A*, **60**, 532-536 2005.
- [28] Akyüz S., “FT-IR spectroscopic investigation of transition metal (II) 2-amino-pyridine tetracyanonickelate complexes”, *Vib. Spectrosc.*, **22**, 49-54, 2000.
- [29] Akyüz S., “The FT-IR spectroscopic investigation of transition metal (II) 4-aminopyridine tetracyanonickelate complexes”, *J. Mol. Struct.*, **483**, 171-174, 1999.
- [30] Akyüz S., Dempster A.B., Morehouse R.L., Suzuiki S., “An IR and Raman spectroscopic study of some metal pyridine tetracyanonickelate complexes”, *J. Mol. Struct.*, **17**, 105-125, 1973.
- [31] Akyüz S., “The FT-IR spectra of transition metal 3-aminopyridine tetracyano-nickelate complexes”, *J. Mol. Struct.*, **449**, 23-27, 1998.
- [32] Akyüz S., Paşaoğlu H., Davies J.E.D., “A vibrational spectroscopic study of Hofmann-type complexes of 3-methylpyridines and 4-methylpyridines”, *J. Mol. Struct.*, **317**, 215-221, 1994.
- [33] Yurdakul Ş., Güllüoğlu T. and Kantarcı Z., “An IR and Raman spectroscopic study on metal (II) diquinoxaline tetracyanonickelate complexes”, *J. Mol. Struct.*, **348**, 111-114, 1995.
- [34] Bayarı S., Topaçlı A., Aydınlı A., “The infrared and Raman spectra of

- 4-phenylpyridine and its Hofmann type complexes”, *Spectroscopy Lett.*, **27**, 1083-1096, 1994.
- [35] Bayarı S., Kantarcı Z., Akyüz S., “An infrared spectroscopic study on Hofmann-type complexes of dimethyl-sulfoxide”, *J. Mol. Struct.*, **351**, 19-24, 1995.
- [36] Karacan N., Kantarcı Z., Akyuz S., “Vibrational spectra of dipyrindine-1-oxide metal (II) tetracyanonickelate complexes”, *Spectrochim. Acta A*, **52**, 771-777, 1996.
- [37] Iwamoto T., Nishikiori S., Hasrgawa T., “Three dimensional metal complex hosts built of a, w-diaminoalkane ligand bridging two dimensional cyano metal complex network: Hofmann diaminoalkane type clathrates”, *J. Incl. Phenom.*, **5**, 225-228, 1987.
- [38] Nishikiori S. and Iwamoto T., “The crystal structures of α -w-diamino-alkane cadmium (II) aromatic molecule inclusion compound, 1,4-diaminobutane cadmium (II) tetracyanonickelate (II) -2.5-xylydine (1/1): $\text{Cd}(\text{NH}_2(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2)\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2$ ”, *J. Incl. Phenom.*, **2**, 341-349, 1984.
- [39] Nishikiori S. and Iwamoto T., “Crystal structures of (α -w-diaminoalkane) cadmium (II) tetracyanonickelate (II) aromatic molecule inclusion compound 3, (1,4-diaminobutane) cadmium tetracyanonickelate (II) aniline (2/3) and (1,4-diaminobutane) cadmium tetracyanonickelate (II) N, N-dimethylanilin (1/1)”, *Inorg. Chem*, **25**, 788-794, 1986.
- [40] Davies J.E.D., Dempster A.B. and Suzuki S., “Clathrate and inclusion compound-(II). The Raman spectra of Hofmann-type benzene- D_6 clathrates”, *Spectrochim. Acta*, **30A**, 1183-1192, 1974.
- [41] Kantarcı Z., Gümüş K.Z., Ozisik H., “Vibrational spectroscopic studies on the dicycloheptylaminecobalt (II) tetracyanonickellate (II) host-aromatic guest systems”, *J. Incl. Phenom.*, **53**, 219-229, 2005.
- [42] Kantarcı Z., Bayrak C., “Infrared spectroscopic and gravimetric studies on the dicyclopentylaminemetal (II) tetracyanonickellate (II) host-aromatic guest systems”, *J. Incl. Phenom.*, **45**, 59-67, 2003.
- [43] Sertbakan T.R., Sağlam S., Kasap E., Kantarcı Z., “Infrared spectroscopic study of the Hofmann-dadn-type clathrates: M(1,10-diaminodecane)

- Ni(CN)₄.1,5G (M = Co, Ni or Cd; G = chlorobenzene, 1,2-, 1,3- or 1,4-dichlorobenzene)”, *Vib. Spectrosc.*, **24**, 249-255, 2000.
- [44] Sertbakan T.R., Sağlam S., Kasap E., Kantarcı Z., “Infrared spectroscopic studies of the Hofmann-daon-type clathrates: M(1,8-diaminooctane)Ni(CN)₄.G (M = Co, Ni or Cd; G = 1,2-dichlorobenzene or 1,4-dichlorobenzene)”, *J. Mol. Struct.*, **483**, 75-79, 1999.
- [45] Sağlam S., Sertbakan T.R., Kasap E., Kantarcı Z., “Investigation of host-guest interactions in the Hofmann-dabn-type clathrates: M(1,4-diaminobutane)Ni(CN)₄.1.5G (M = Co or Ni, G = benzene derivatives)”, *J. Mol. Struct.*, **483**, 69-74, 1999.
- [46] Tufan Y., Karacan N., Davies J.E.D., “Vibrational spectroscopic investigations of M(imidazole)₂Ni(CN)₄.2C₆H₁₂ clathrates”, *Vibrational Spectroscopy*, **23**, 51-55, 2000.
- [47] Kartal Z., Turkoz D., Bahceli S., “An IR study of M(1-propanethiol)₂Ni(CN)₄.G (M = Cd, Ni and G = benzene) clathrates”, *Acta Phys. Slovaca*, **54**, 97-103, 2004.
- [48] Akyüz S., Dempster A.B., Morehouse R.L., “Host-guest interactions and stability of Hofmann-type benzene and aniline clathrates studied by IR spectroscopy”, *Spectrochim. Acta*, **30A**, 1989-2004, 1974.
- [49] Akyüz S., Dempster A.B., Davies J.E.D. and Holmes K.T., “Clathrate and inclusion compounds, Part V: An infrared and Raman study of the decomposition of the Hofmann aniline clathrates, M(NH₃)₂Ni(CN)₄.2C₆H₅NH₂ {M = Cd (II) and Ni (II)}”, *J. Mol. Struct.*, **38**, 43-50, 1977.
- [50] Akyüz S., Akyüz T. and Dames J.E.D., “A Fourier-transform infrared and laser-Raman spectroscopic investigation of 4,4-bipyridyl-transition metal (II) tetracyanonickelate clathrates”, *J. Incl. Phenom.*, **26**, 111-117, 1996.
- [51] Nishikiori S., Iwamoto T., “Crystal structure of the Hofmann-dma type clathrate”, *J. Struct. Chem.*, **40**, 726-749, 1999.
- [52] Sungur A., Akyüz S. and Davies J.E.D., “Vibrational spectroscopic studies of 4,4'-bipyridyl metal (II) tetracyanonickelate complexes and their clathrates”, *J. Incl. Phenom.*, **5**, 491-497, 1987.
- [53] Dempster A.B., Uslu H., “Infrared spectra and stability of Hofmann-type

- dioxane clathrates”, *Spectrochim. Acta*, **34A**, 71-75, 1978.
- [54] Tufan Y., Karacan N. and Davies J.E.D., “Vibrational spectroscopic investigations of $M(\text{imidazole})_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{dioxane}$ clathrates”, *J. Incl. Phenom.*, **33**, 149-154, 1999.
- [55] Güllüoğlu M.T., Yurdakul Ş., “Infrared spectroscopic studies of some piperidine metal (II) clathrates: $M(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N})_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot G$ ($M = \text{Co}, \text{Ni}$; $G = m\text{-xylene}, p\text{-xylene}$ or $o\text{-xylene}$; $M = \text{Ni}$; $G = \text{dioxane}$)”, *Vib. Spectrosc.*, **25**, 205-211, 2001.
- [56] Kartal Z., ‘IR spectroscopic study of $M(\text{Benzoic Acid})_2\text{Ni}(\text{CN})_4(1,4\text{-dioxane})$ ($M = \text{Ni}, \text{Cd}$ and Co) clathrates’, *Z. Naturforsch. A*, **60**, 469-472, 2005.
- [57] Yurdakul Ş. and Banat M., “Vibrational spectroscopic studies of 4-tert-butylpyridine tetracyanonickelate dioxane clathrates”, *J. Incl. Phenom.*, **26**, 127-131, 1996.
- [58] Kendi E., Ülkü D., “The crystal structure of the cadmium-nickel dioxane clathrate”, *Z. Kristallogr.*, **144**, 91-96, 1976.
- [59] Şentürk Ş., “FT-IR spectroscopic study of the Hofmann type clathrates: $M(4\text{-Chpy})_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot nG$ ($M = \text{Ni}$ or Co ; $G = 1,4\text{-dioxane}$)”, *Vib. Spectrosc.*, **44**, 179-181, (2007).
- [60] Chang R., *Basic principles of spectroscopy*, McGraw Hill, New York, 1971.
- [61] Banwell C.N., “Fundamentals of molecular spectroscopy”, McGraw Hill, London, 1983.
- [62] Skoog D.A., Holler F.J. and Nieman T.A. (Çev. Kılıç E., Köseoğlu H., Yılmaz H.), ‘Enstrümental analizin ilkeleri’, Bilim yayıncılık, İstanbul, 1998.
- [63] Bransden B.H., Joachain C.J., “Physics of atoms and molecules”, Longman, London, 1983.
- [64] Woodward, L.A., “Introduction to the theory of molecular vibration and vibrational spectroscopy”, Oxford, 1972.
- [65] Nakamoto K., “Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds”, Wiley, New York, 1986.
- [66] Vincent A., “Molecular symmetry and group theory”, Wiley, London, 1977.
- [67] Erdik E., “Organik kimyada spektroskopik yöntemler”, Gazi kitapevi, Ankara, 1993.

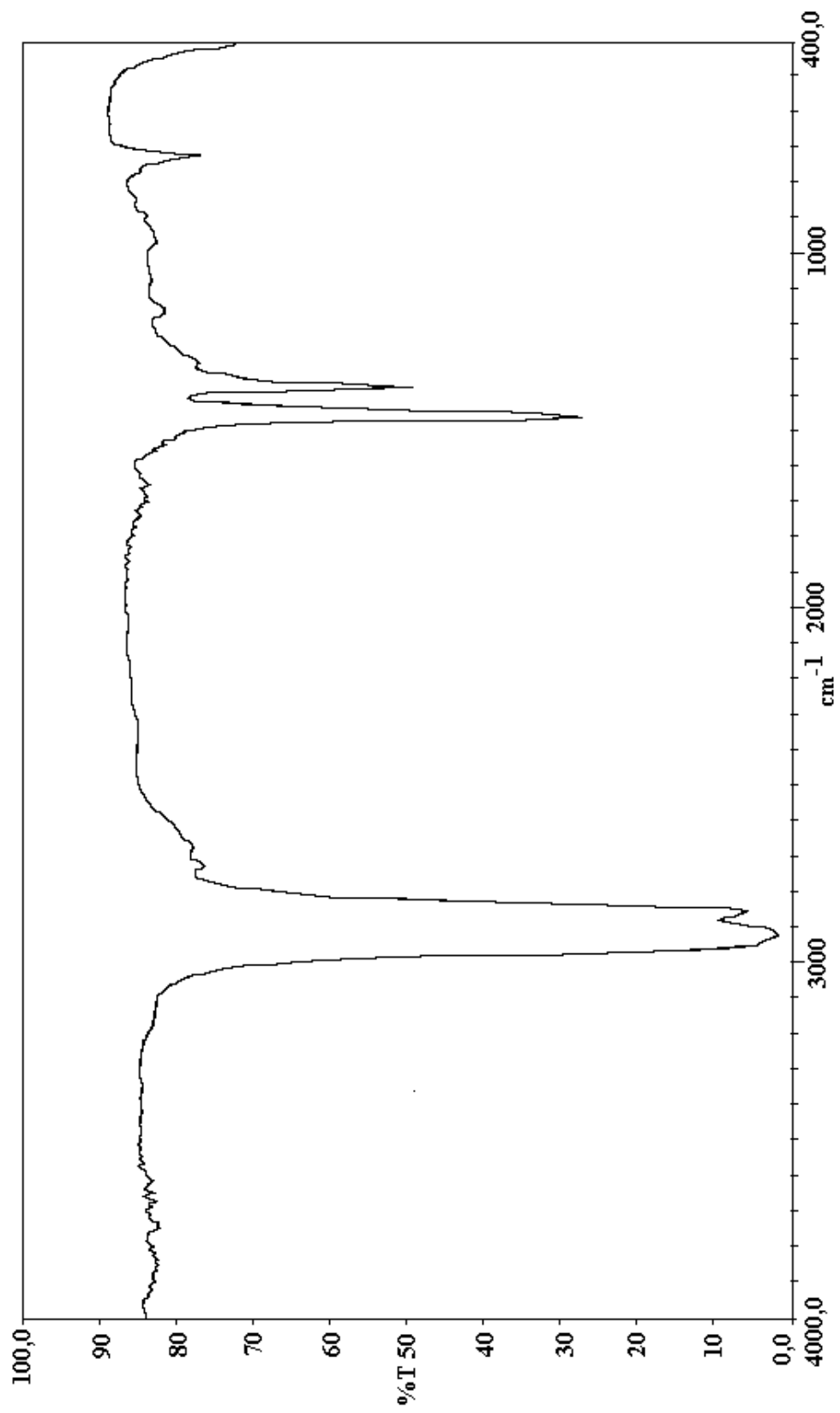
- [68] Gündüz T., “İnstrümental analiz, Gazi kitapevi”, 5. Baskı, Ankara, (1999).
- [69] Turrell G., “Infrared and Raman spectra of crystals, Academic Press”, New York, 1972.
- [70] Gans P., “Vibrating molecules”, Chapman and Hall, London, 1971.
- [71] McCullough R.L., Jones L.H. and Crosby G.A., “An analysis of the vib. spectrum of the tetracyanonickelate (II) ion in a crystal lattice”, *Spectrochimica Acta*, **16**, 929-944, 1960.
- [72] Ramsay D.A., “The vibration spectrum and molecular configuration of 1,4-dioxane”, *Proc. Roy. Sec.*, **190 A**, 562-574, 1947.
- [73] Ellestad O.H., Klaboe P. and Hagen G., “The vibrational spectra of 1,4-dioxan-d₀ and 1,4-dioxan-d₈”, *Spectrochimica Acta*, **27A**, 1025, 1971.
- [74] Evans J.C., “The vibrational assignments and configuration of aniline, aniline-NHD and aniline-ND₂”, *Spectrochimica Acta*, **16**, 428-442, 1960.
- [75] Foresman J.B. and Frisch A., “Exploring chemistry with electronic structure methods”, Second edition, Gaussian, Inc., Pittsburgh, 1996.
- [76] Gaussian 03 User’s Reference, Gaussian, Inc., Pittsburgh, 2003.
- [77] Dorsett H.E. and White A., “Overview of molecular modelling and ab-initio molecular orbital methods suitable for use with energetic materials”, DSTO technical report, Australia, 2000.
- [78] Becke A.D., “Density-functional thermochemistry; III. The role of exact exchange”, *J. Chem. Phys.*, **98**, 5648-5652, 1993.
- [79] Becke A.D., “Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior”, *Phys. Rev. A*, **38**, 3098-3100, 1988.
- [80] Lee C., Yang W. and Parr R.G., “Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density”, *Phys. Rev. B*, **37**, 785-789, 1988.
- [81] Kohn W., Becke A.D. and Parr R.G., “Density functional theory of electronic structure”, *J. Phys. Chem.*, **100**, 12974-12980, 1996.
- [82] Perdew J.P., Burke K. and Wang Y., “Generalised gradient approximation for the exchange correction hole of a many electron system”, *Phys. Rev. B*, **54**, 16533-16539, 1996.
- [83] Cache 6.0, Cache Group, Fijitsu America, Inc., 2003.

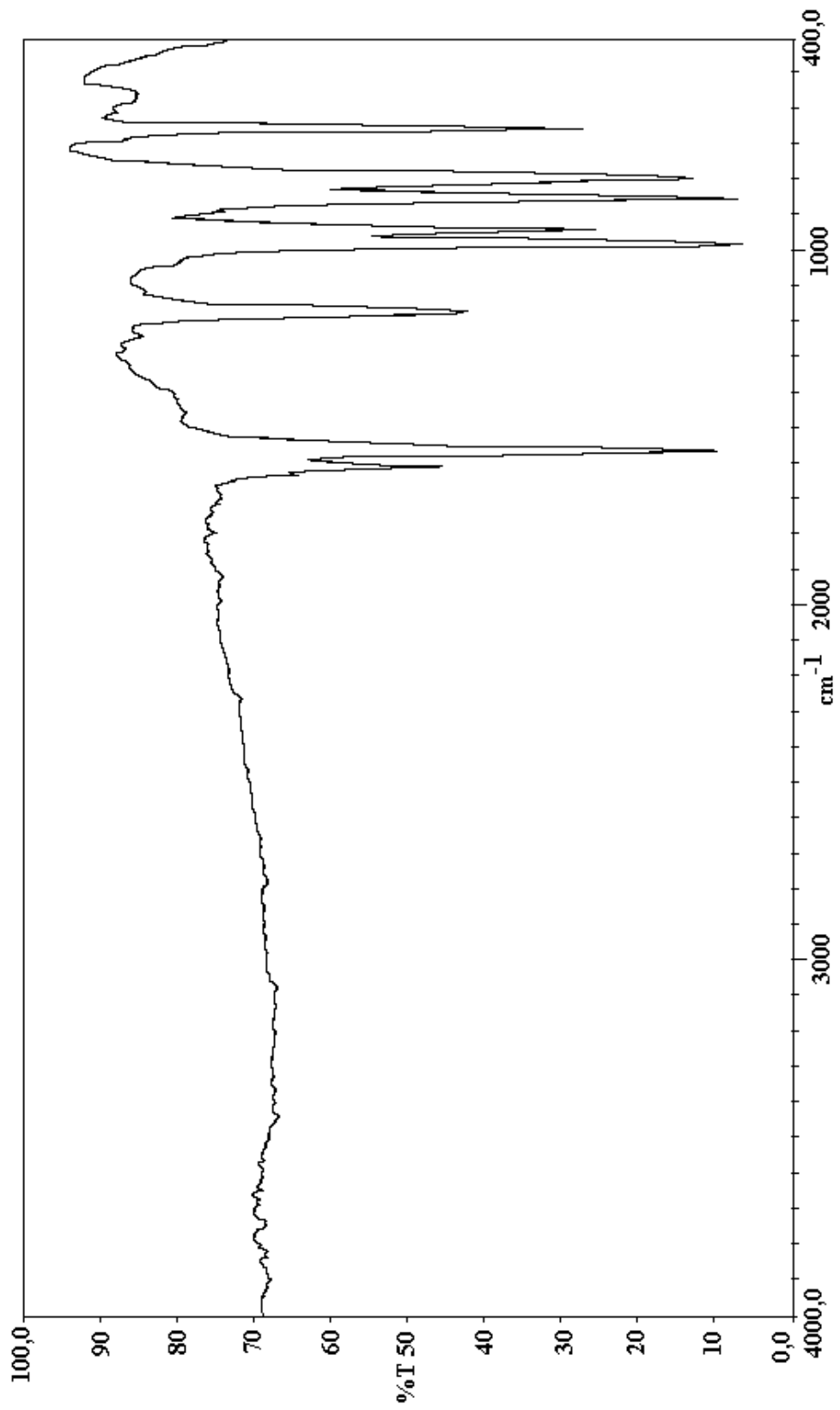
- [84] Frish A., Nielsen A.B., Holder A.J., Gaussview Users Manual, Gaussian Inc., 2000.
- [85] Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery J.A., Vreven J.T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., Pople J.A., Gaussian 03-Revision C.02, Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 2003.
- [86] Speyer R.F., "Thermal analysis of materials", Marcel Dekker Inc., New York, 1994.
- [87] Trikha A.K., Kumar A., Kaur S., "Complexes of Ln III thenoyltrifluoroacetylacetonates with 1-phenylpiperazine: synthesis and characterization", *J. Fluorine Chem.*, **78**, 109-112, 1996.
- [88] Manhas B.S., Trikha A.K., Singh M., "Complexes of uranyl acetate, uranyl chloride and uranyl nitrate with N-methylpiperazine, 2-methylpiperazine, N-phenylpiperazine and N,N'-dimethyl piperazine", *Indian J. Chem. A*, **16**, 431-433, 1978.
- [89] Manhas B.S. and Trikha A.K., "Synthesis and characterisation of uranium IV nitrate complexes with piperazines", *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **9**, 1985-1987, 1985.
- [90] Manhas B.S., Trikha A.K., Singh M., "Complexes of thorium tetranitrate with N-methylpiperazine, 2-methylpiperazine, N-phenylpiperazine and N,N'-

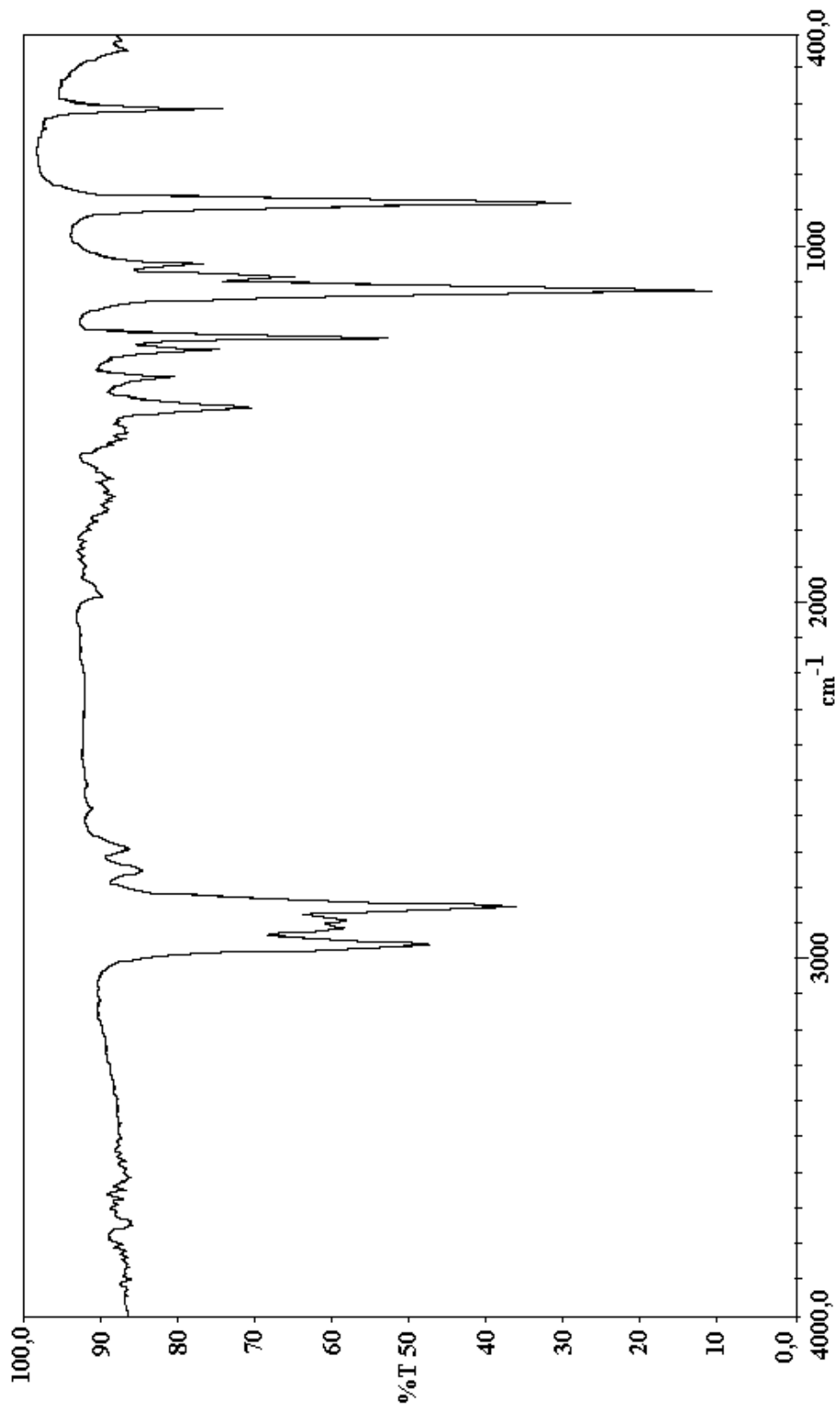
- dimethylpiperazine”, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **43**, 305-307, 1981.
- [91] Manhas B.S., Trikha A.K., Singh M., “Complexes of samarium (III) and dysprosium (III) with piperazines”, *Indian J. Chem. A*, **20**, 919-920, 1981.
- [92] Manhas B.S., Sardana A.K., Kalia S.B., “Synthesis, magnetic and spectroscopic characterization of copper (II) toluate complexes with substituted piperazines”, *Syn. React. Inorg. Met.*, **35**, 171-179, 2005.
- [93] Stocker F.B., Staeva T.P., Rienstra C.M., Britton D., “Crystal structures of a series of complexes produced by reaction of copper (I) cyanide with diamines”, *Inorg. Chem.*, **38**, 984-991, 1999.
- [94] Hendra P.J. and Powell D.B., “The Infrared and Raman spectra of piperazine”, *Spectrochimica Acta*, **18**, 299-306, 1962.
- [95] Brouwer A.M., “Ab initio study of the structures and vibrational spectra of some diamine radical cations”, *J. Phys. Chem.*, **101**, 3626-3633, 1997.
- [96] Allen F.H., Davies J.E., Galloy J.J., Johnson O., Kennard O., Macrae C.F., Mitchell E.M., Mitchell G.F., Smith J.M., Watson D.G., “The development of versions 3 and 4 Cambridge structural database system”, *J. Chem. Inf. Comp. Sci.*, **31**, 187-204, 1991.
- [97] Lett R.G., Petrakis L., Ellis A.F. and Jensen R.K., “NMR resonance spectral parameters and ring interconversion of a series of piperazines”, *J. Phys. Chem.*, **74**, 2816-2822, 1970.
- [98] Lee S.Y., Boo B.H., “Density functional theory study of vibrational spectra of anthracene neutral and radical cation”, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **17**, 754-759, 1996.
- [99] Lee S.Y., Boo B.H., “Molecular structure and vibrational spectra of 9-fluorenone density functional theory study”, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **17**, 760-764, 1996.
- [100] Kurt M. and Yurdakul Ş., “Molecular structure and vibrational spectra of 1,2-bis(4-pyridyl)ethane by density functional theory and ab initio Hartree Fock calculations”, *J. Mol. Struct.*, **654**, 1-9, 2003.
- [101] Scott A.P. and Radom L., “Harmonic vibrational frequencies: An evaluation of Hartree-Fock, Moller-Plesset, quadratic configuration interaction, density functional theory and semi-empirical scale factors”, *J.*

- Phys. Chem., **100**, 16502-16513, 1996.
- [102] Atalay Y., Avcı D., Başoğlu A., Öztürk A., “Molecular structure and vibrational spectra of N-mesylyhydroxylamin and N-mesyly-O-methylhydroxylamin by density functional theory and ab initio Hartree Fock calculations”, J. Mol. Struct. (Theochem), **730**, 105-109, 2005.
- [103] Handy N.C., Murray C.W. and Amos R.D., “Study of CH₄, C₂H₂, C₂H₄ and C₆H₆ using Kohn-Sham theory”, J. Phys. Chem., **97**, 4392-4396, 1993.
- [104] Devlin F.J., Finley J.W., Stephens P.J. and Frisch M.J., “Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields: A comparison of local, nonlocal and hybrid density functionals”, J. Phys. Chem., **99**, 16883-16902, 1995.
- [105] Rauhut G. and Pulay P., “Transferable scaling factors for density functional derived vibrational force fields”, J. Phys. Chem., **99**, 3093-3100, 1995.
- [106] V. Gutmann, “Empirical parameters for donor and acceptor properties of solvents”, Electrochim. Acta **21**, 661-670, 1976.
- [107] Z. Kantarcı, T.R. Sertbakan and E. Kasap, “Infrared spectroscopic study of T_d-type piperazinemetallate(II) tetracyanometallate(II) benzene (1/1) clathrates: Cd(C₄H₁₀N₂)Cd(CN)₄.C₆H₆ and Cd(C₄H₁₀N₂)Hg(CN)₄.1,25C₆H₆”, Spectrosc. Lett. **38**, 583-594, 2005.
- [108] L. E. Orgel, “An Introduction to Transition-Metal Chemistry”, Methuen, London, 1967.
- [109] G.W.A. Fowles, D.A. Rice, R.A. Walton, “The Raman spectra of metal halide complexes containing 1,4-dioxan”, Spectrochim. Acta A **26**, 143-151, 1970.
- [110] Yılmaz V.T., Karadağ A., “Thermal decomposition of Hofmann type complexes of di and tri ethanolamine”, Thermochemica Acta, **348**, 121-127, 2000.
- [111] Kartal Z., Parlak C., Şentürk Ş., AYTEKİN M. T. and ŞENYEL M., “FT-IR spectroscopic study on the Hofmann-T_d-type clathrates: Ni(1,9-diaminononane)M'(CN)₄.2G (M' = Cd or Hg, G = Benzene, 1,2-dichlorobenzene or 1,4-dichlorobenzene)”, Croatica Chemica Acta, **80**, 9-15, 2007.

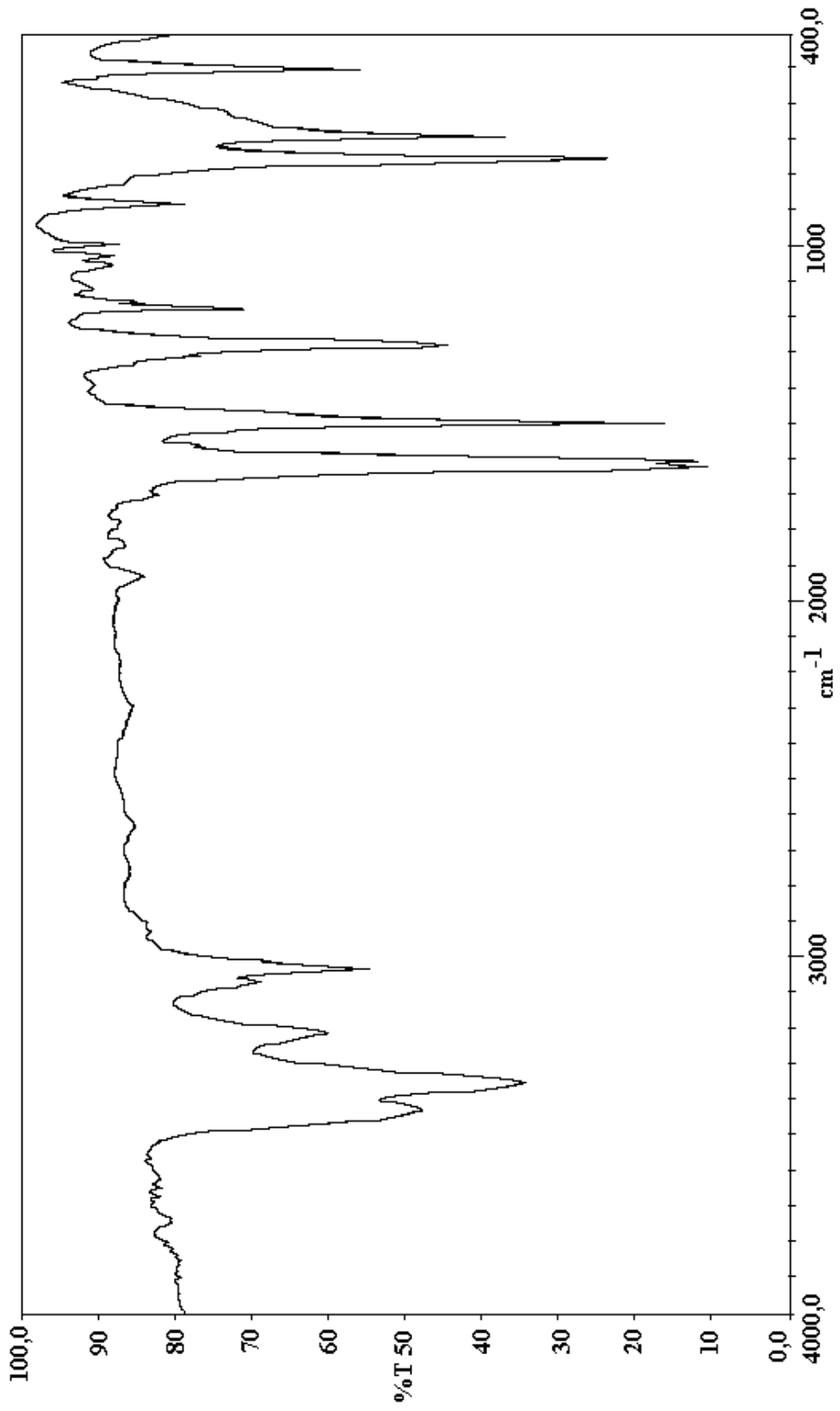
Ek-1 Nujolun Infrared Spektrumu

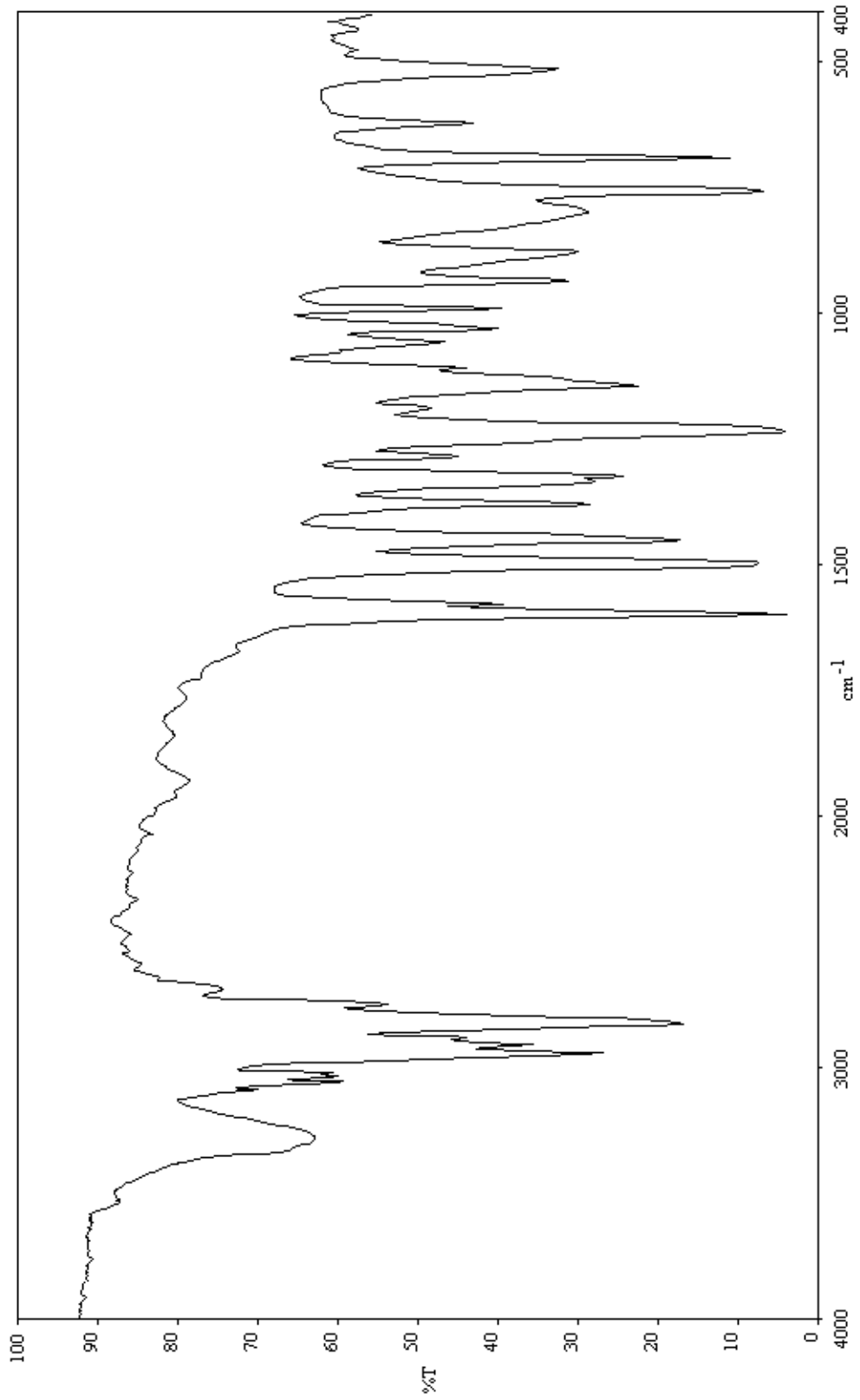


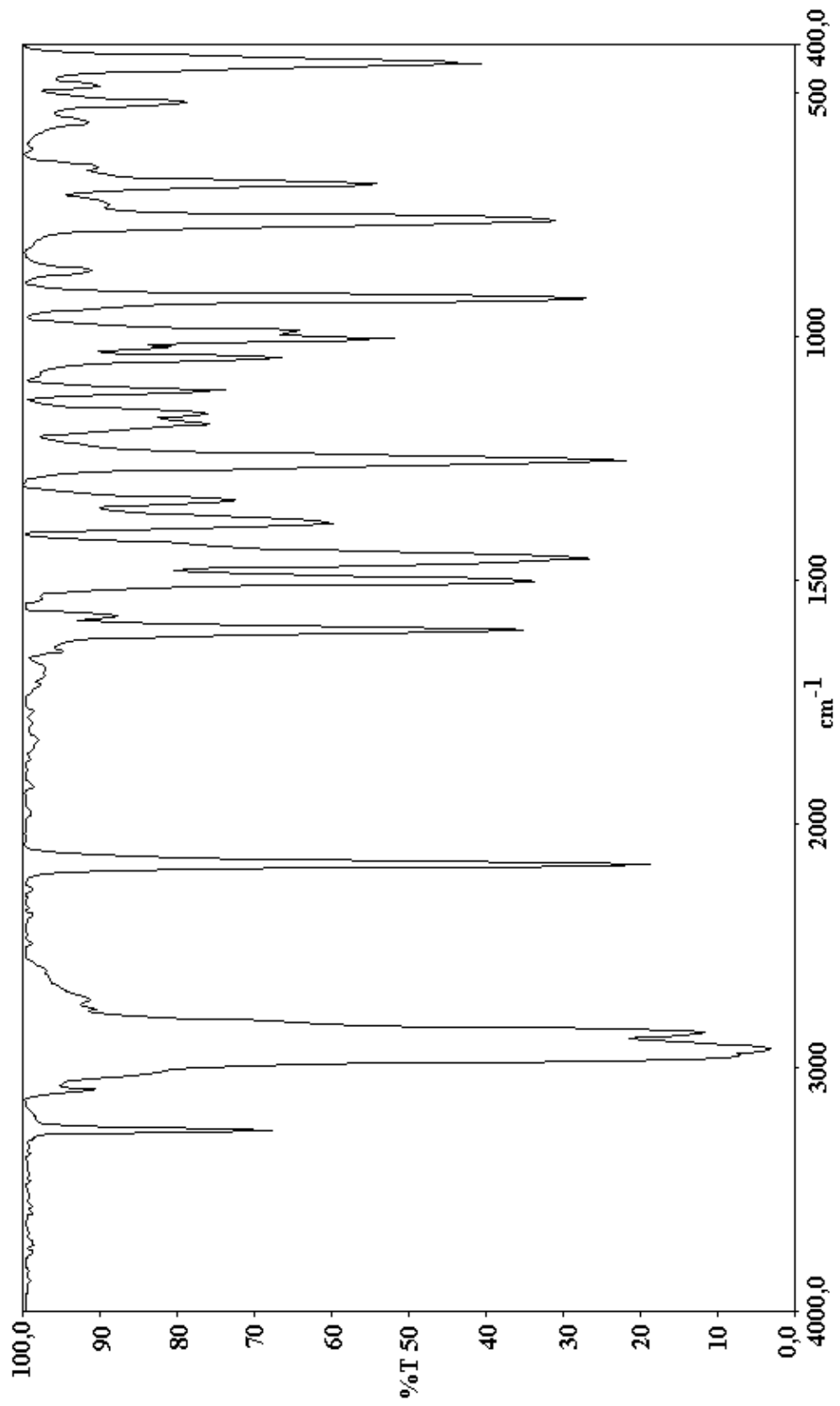
Ek-2 Heksakloro-1,3-butadin'in (C_4Cl_6) İnfrared Spektrumu

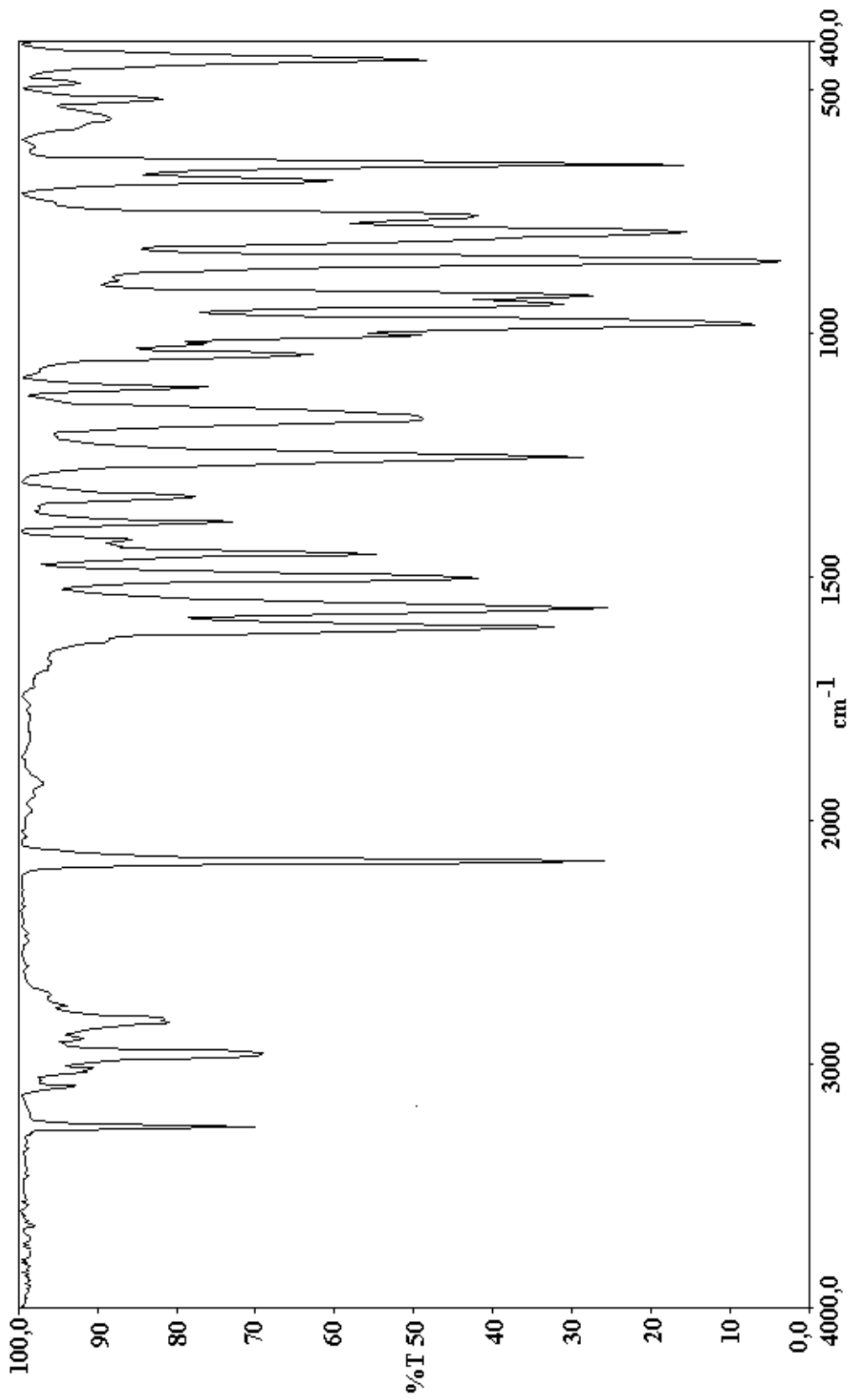
Ek-3 1,4-dioksan Molekülünün İnfrared Spektrumu

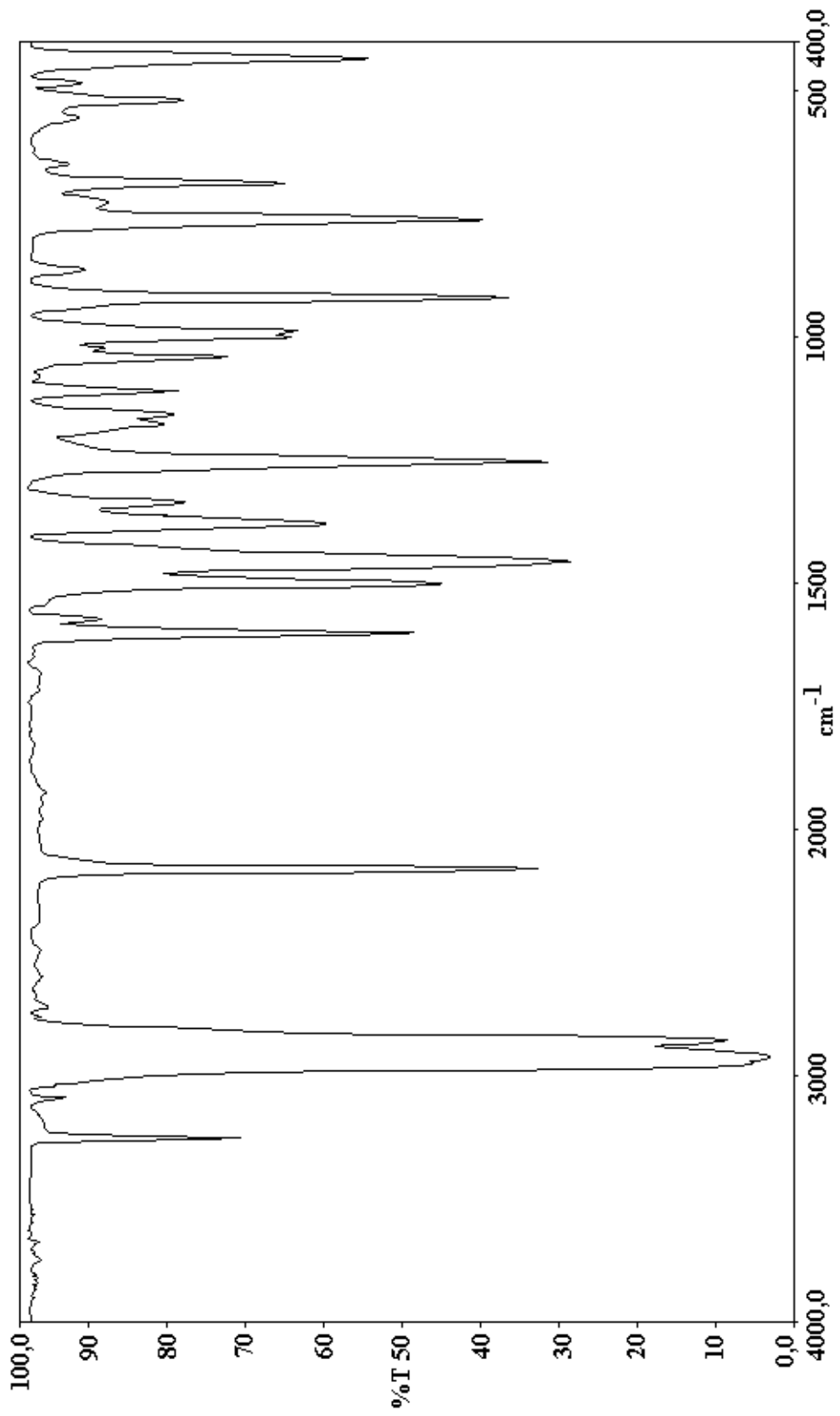
Ek-4 Anilin Molekülünün İnfrared Spektrumu

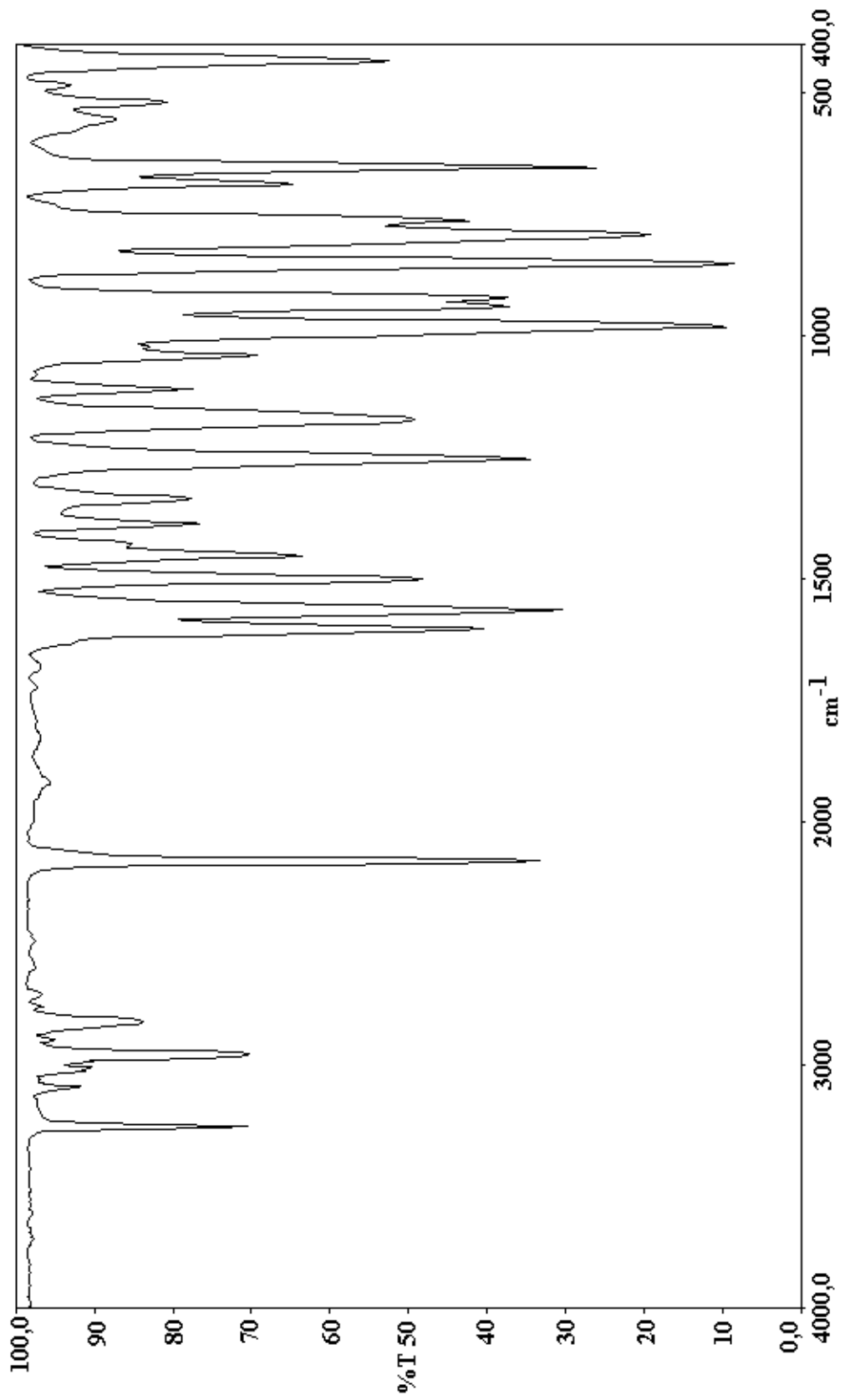


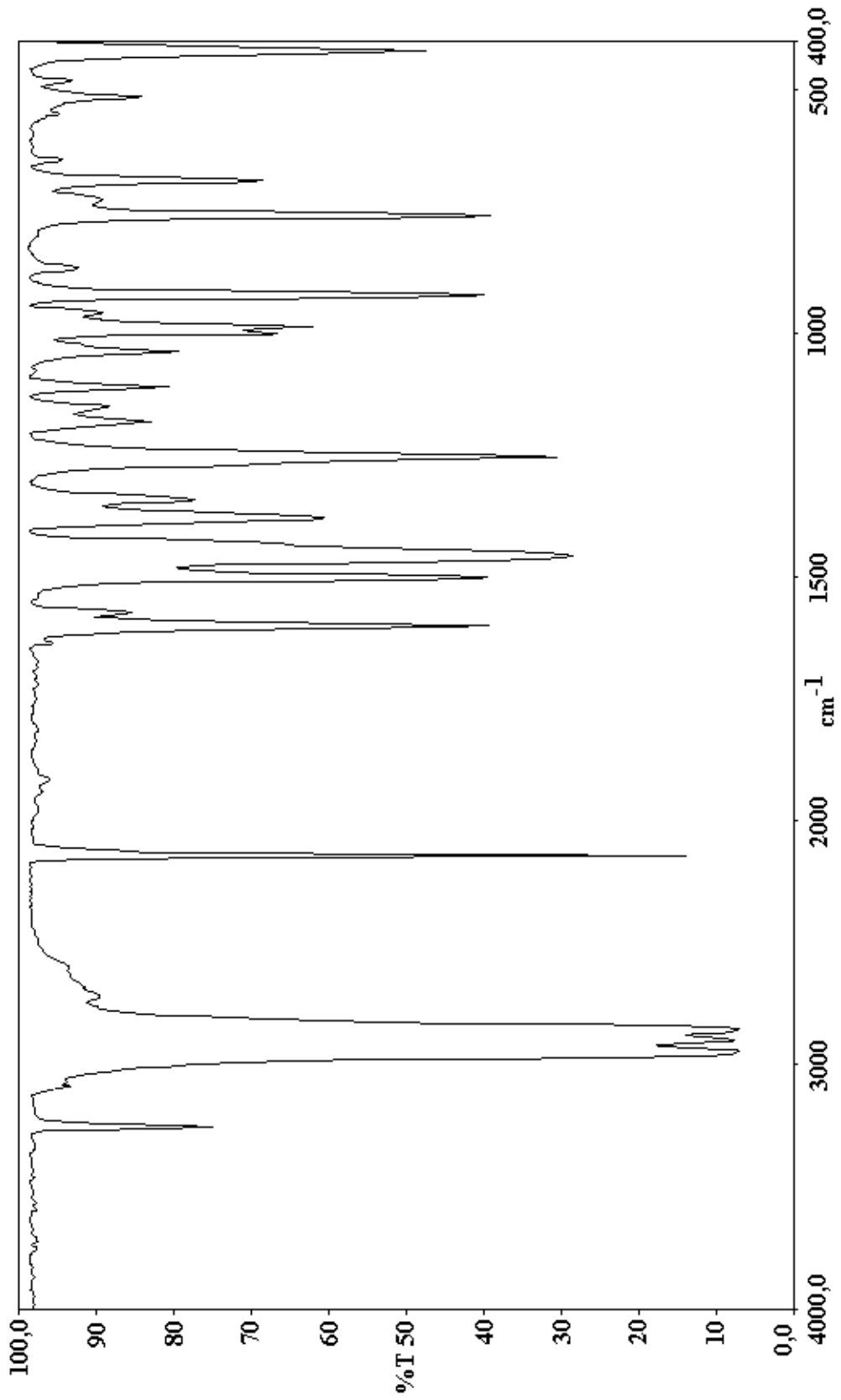
Ek-5 1-Fenilpiperazin (pp) Ligand Molekülünün İnfrared Spektrumu

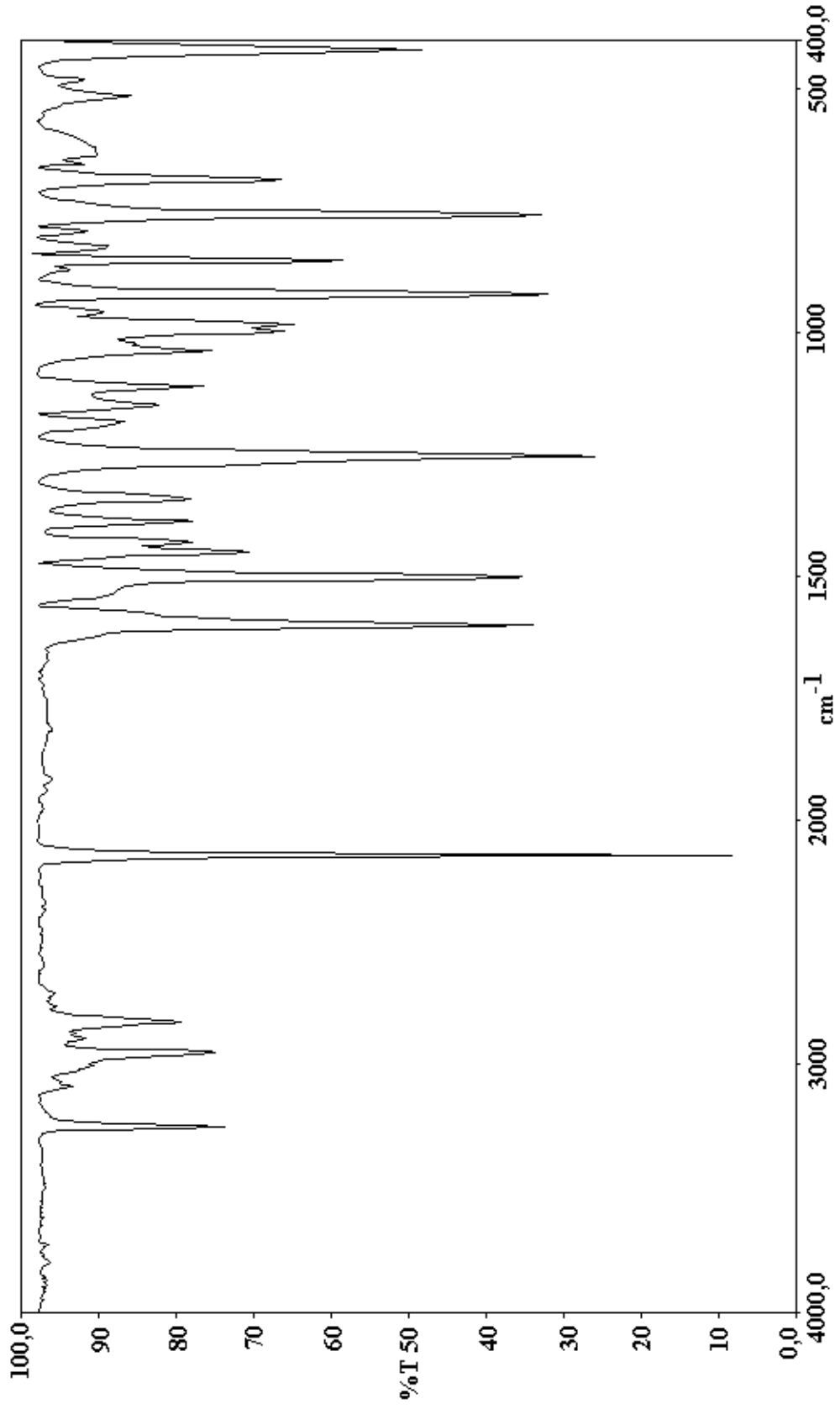
Ek-6 Ni-pp-Ni Kompleksinin Nujol İçinde İnfrared Spektrumu

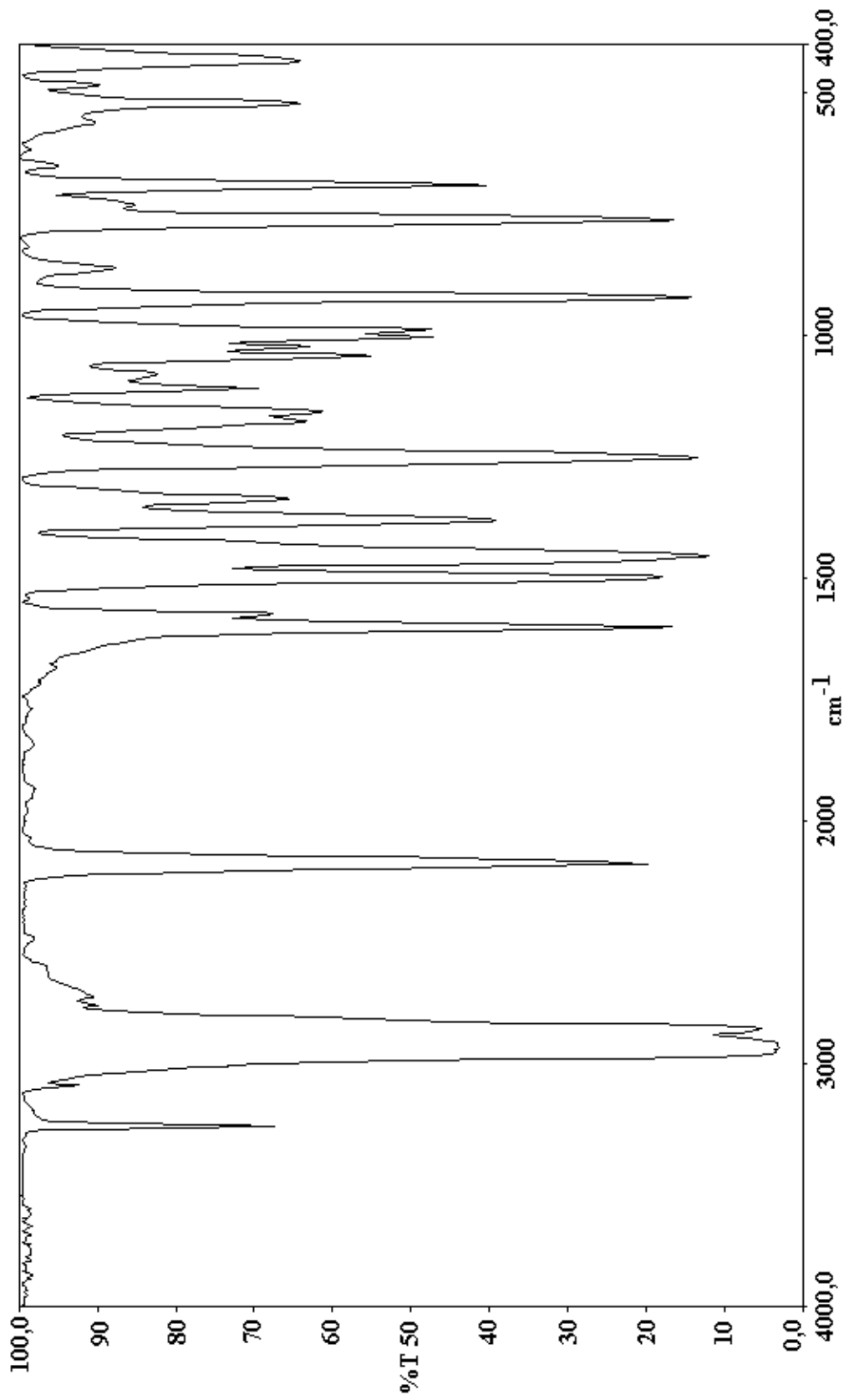
Ek-7 Ni-pp-Ni Kompleksinin C₄Cl₆ İçinde İnfrared Spektrumu

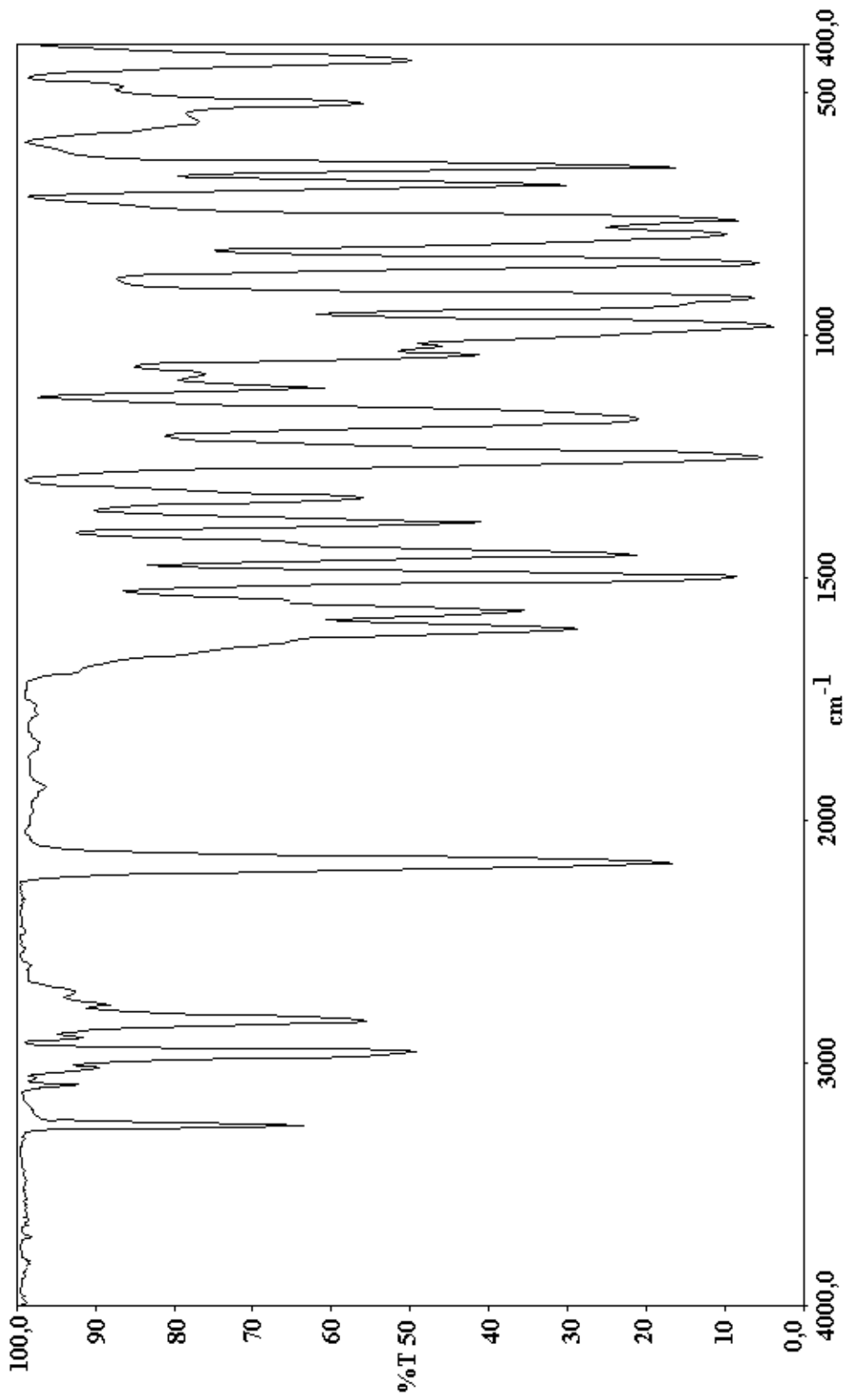
Ek-8 Co-pp-Ni Kompleksinin Nujol İçinde İnfrared Spektrumu

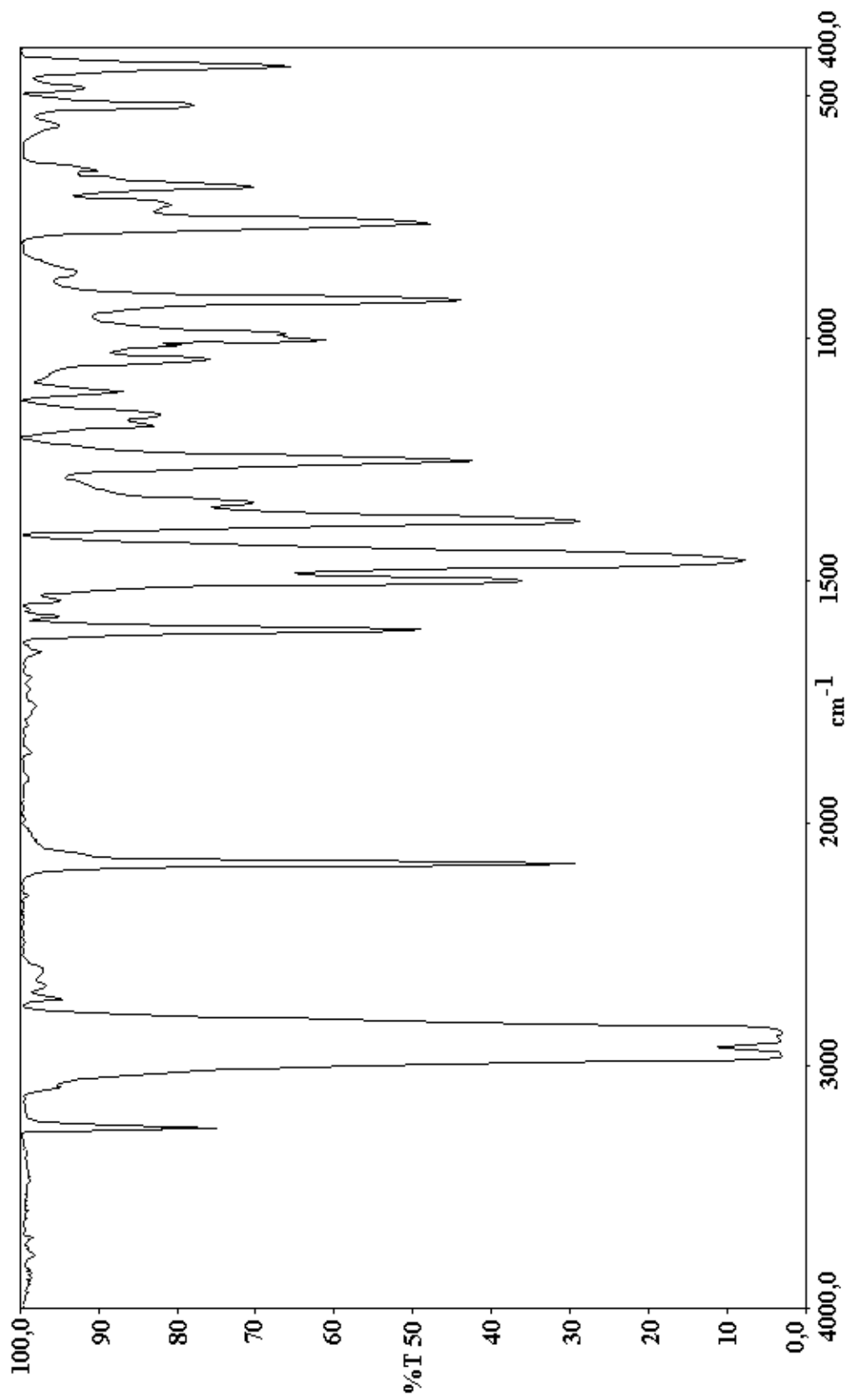
Ek-9 Co-pp-Ni Kompleksinin C₄Cl₆ İçinde İnfrared Spektrumu

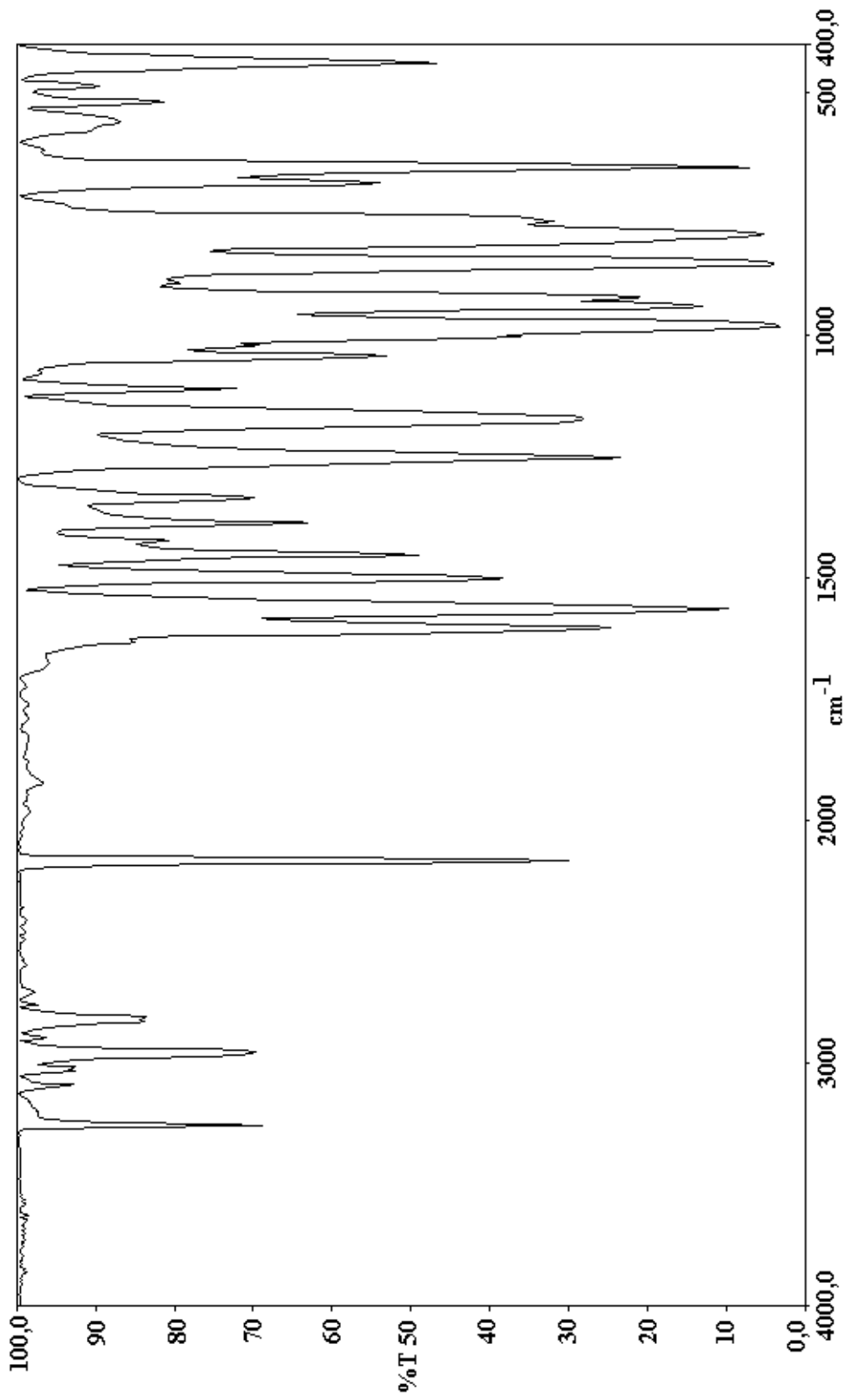
Ek-10 Cd-pp-Ni Kompleksinin Nujol İçinde İnfrared Spektrumu

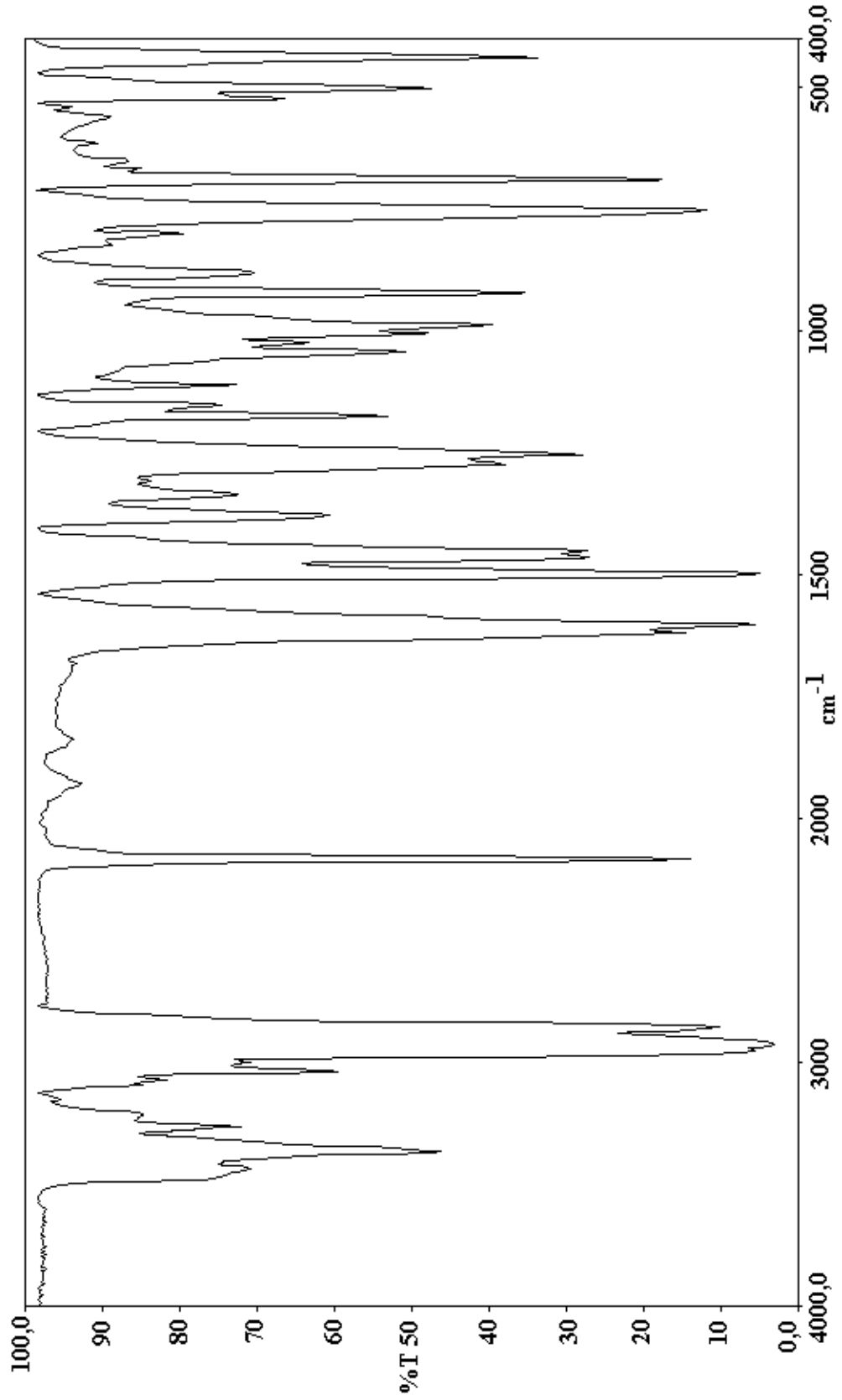
Ek-11 Cd-pp-Ni Kompleksinin C₄Cl₆ İçinde İnfrared Spektrumu

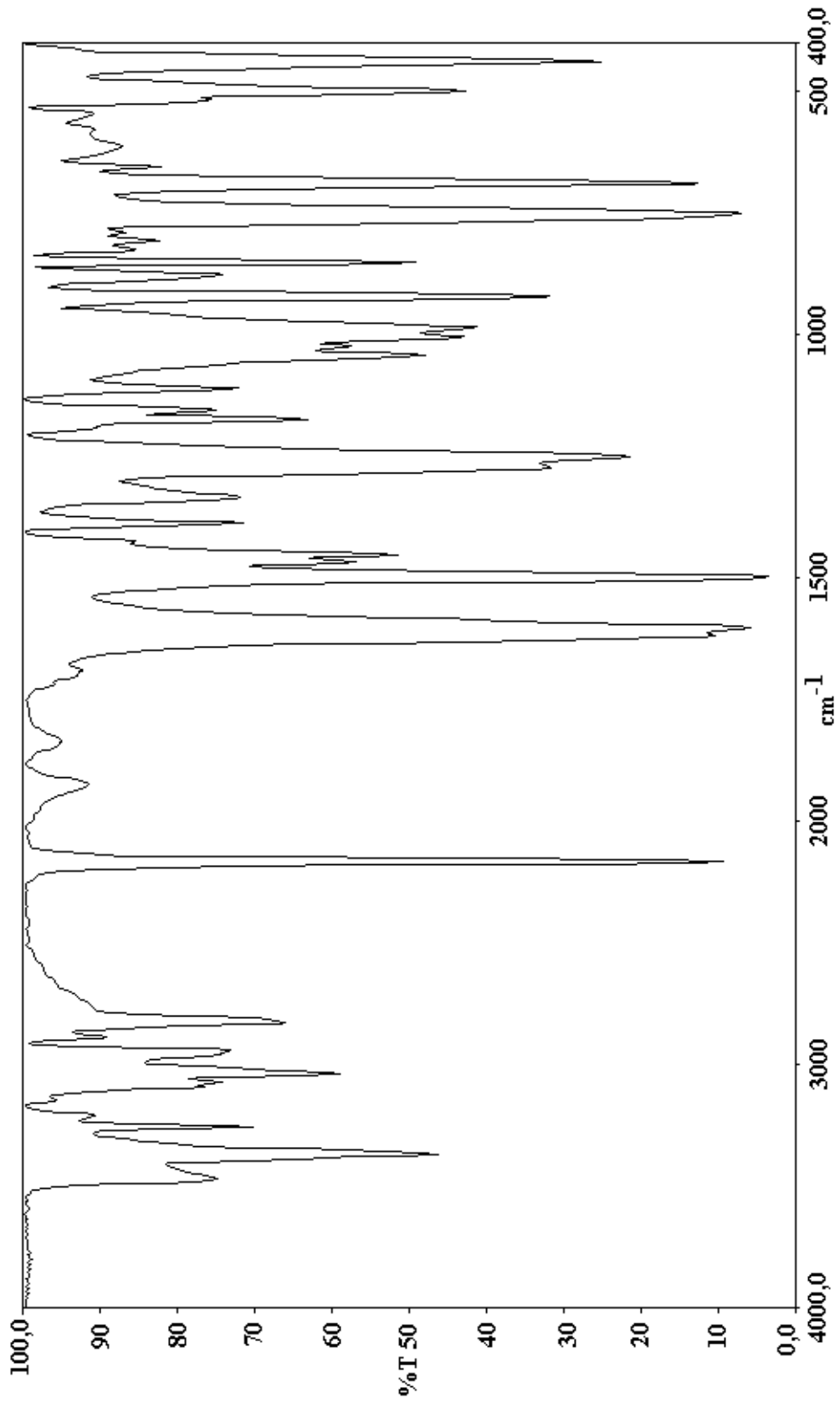
Ek-12 Pd-pp-Ni Kompleksinin Nujol İçinde İnfrared Spektrumu

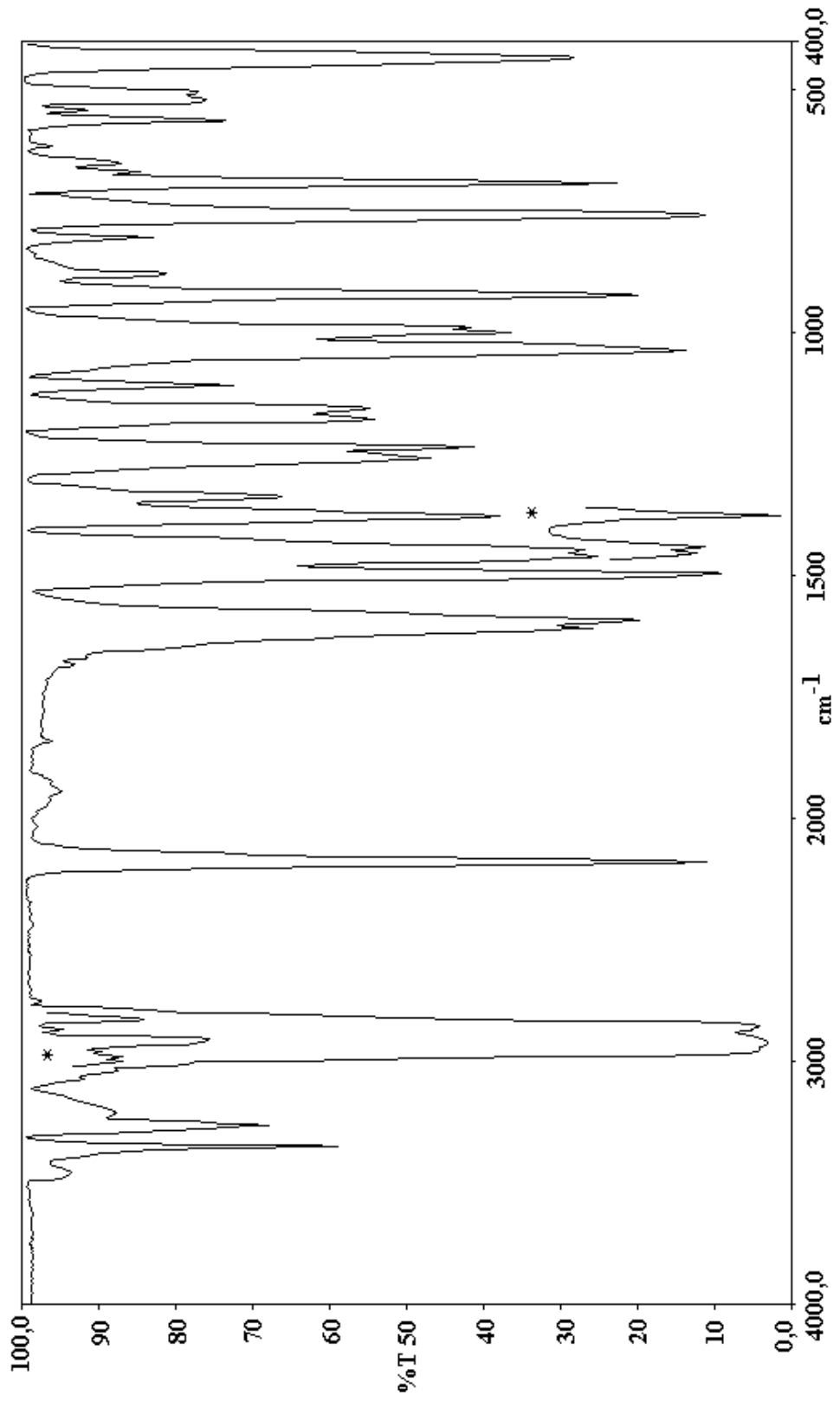
Ek-13 Pd-pp-Ni Kompleksinin C₄Cl₆ İçinde İnfrared Spektrumu

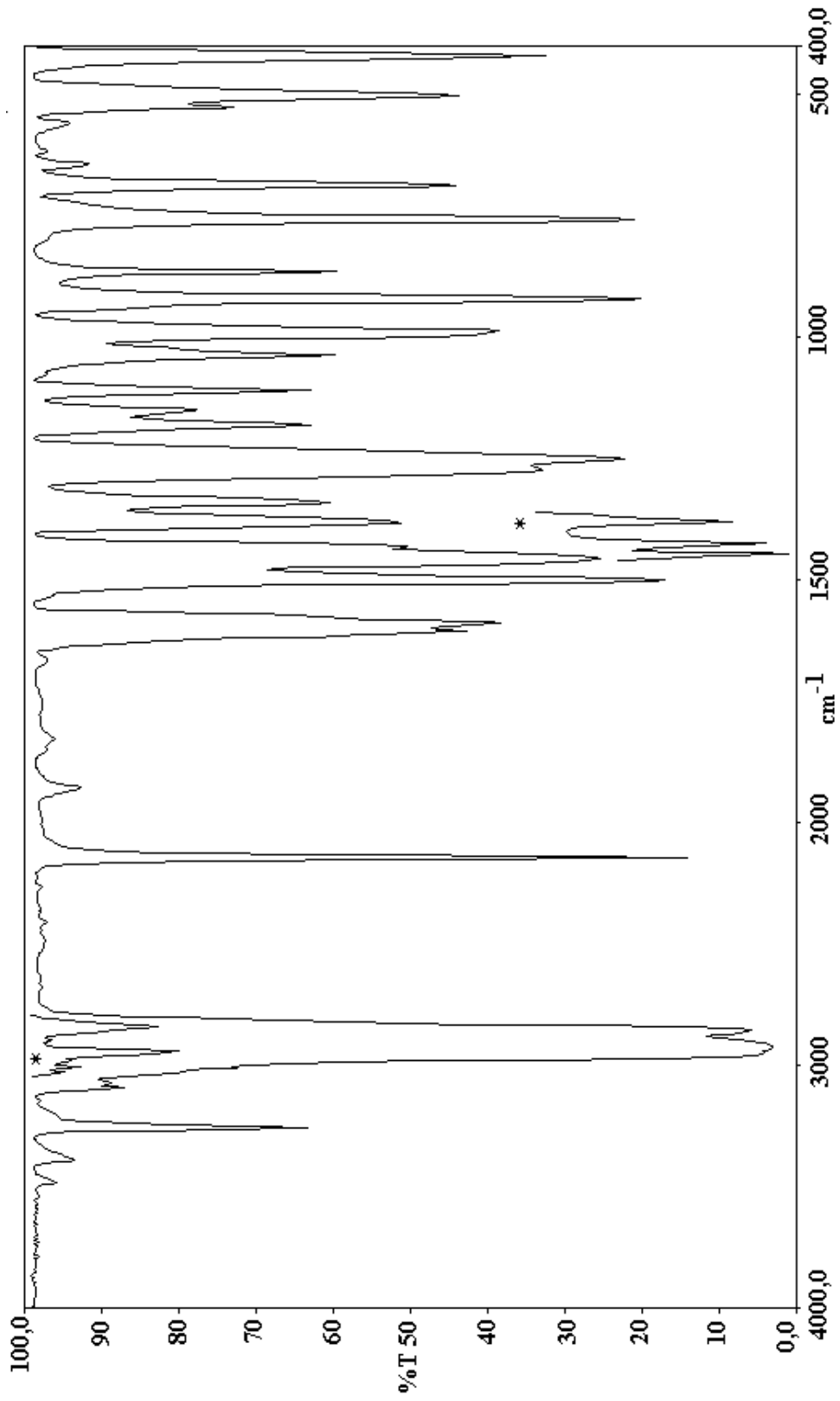
Ek-14 Mn-pp-Ni Kompleksinin Nujol İçinde İnfrared Spektrumu

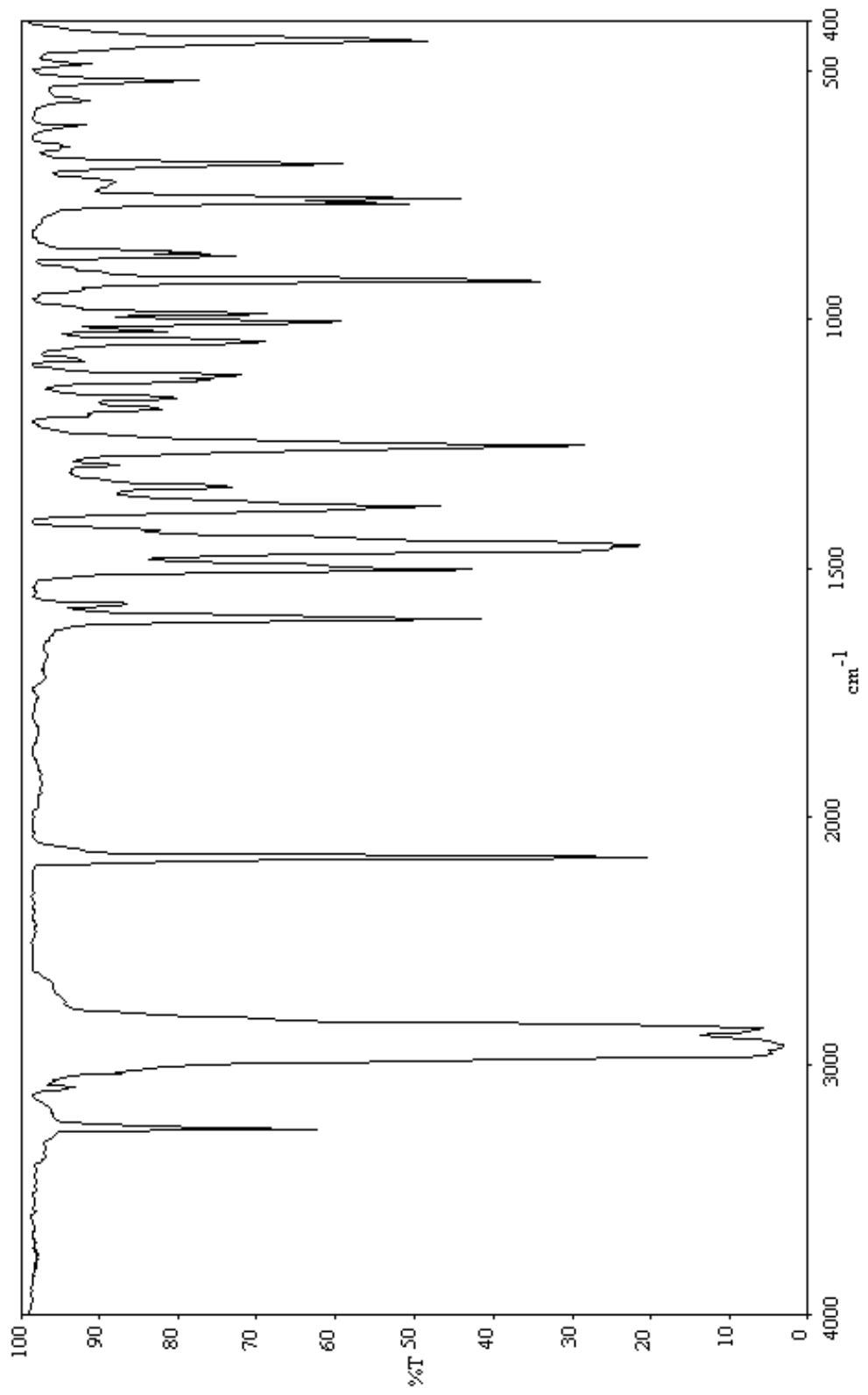
Ek-15 Mn-pp-Ni Kompleksinin C₄Cl₆ İçinde İnfrared Spektrumu

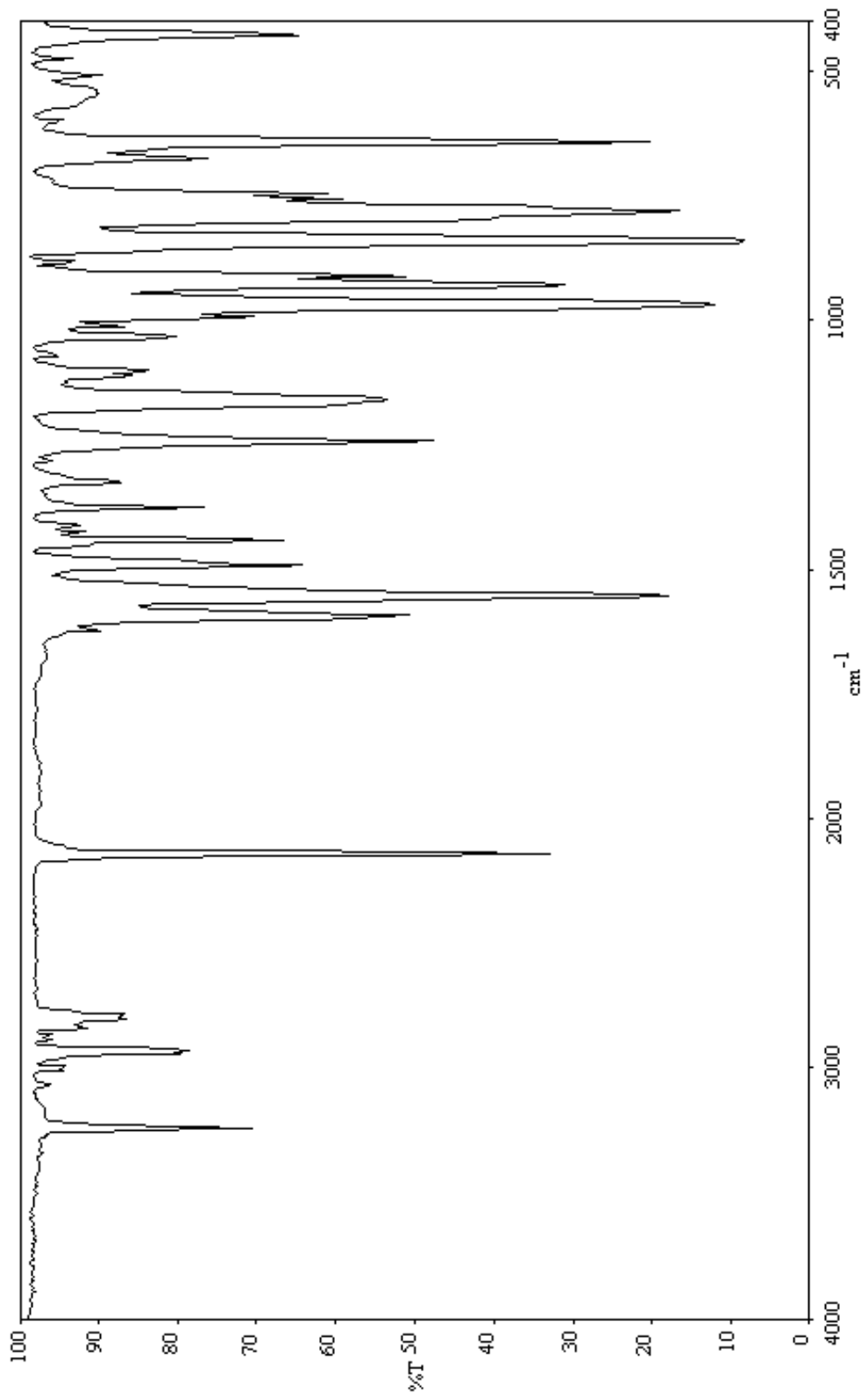
Ek-16 Ni-pp-Ni-An Klatratının Nujol İçinde İnfrared Spektrumu

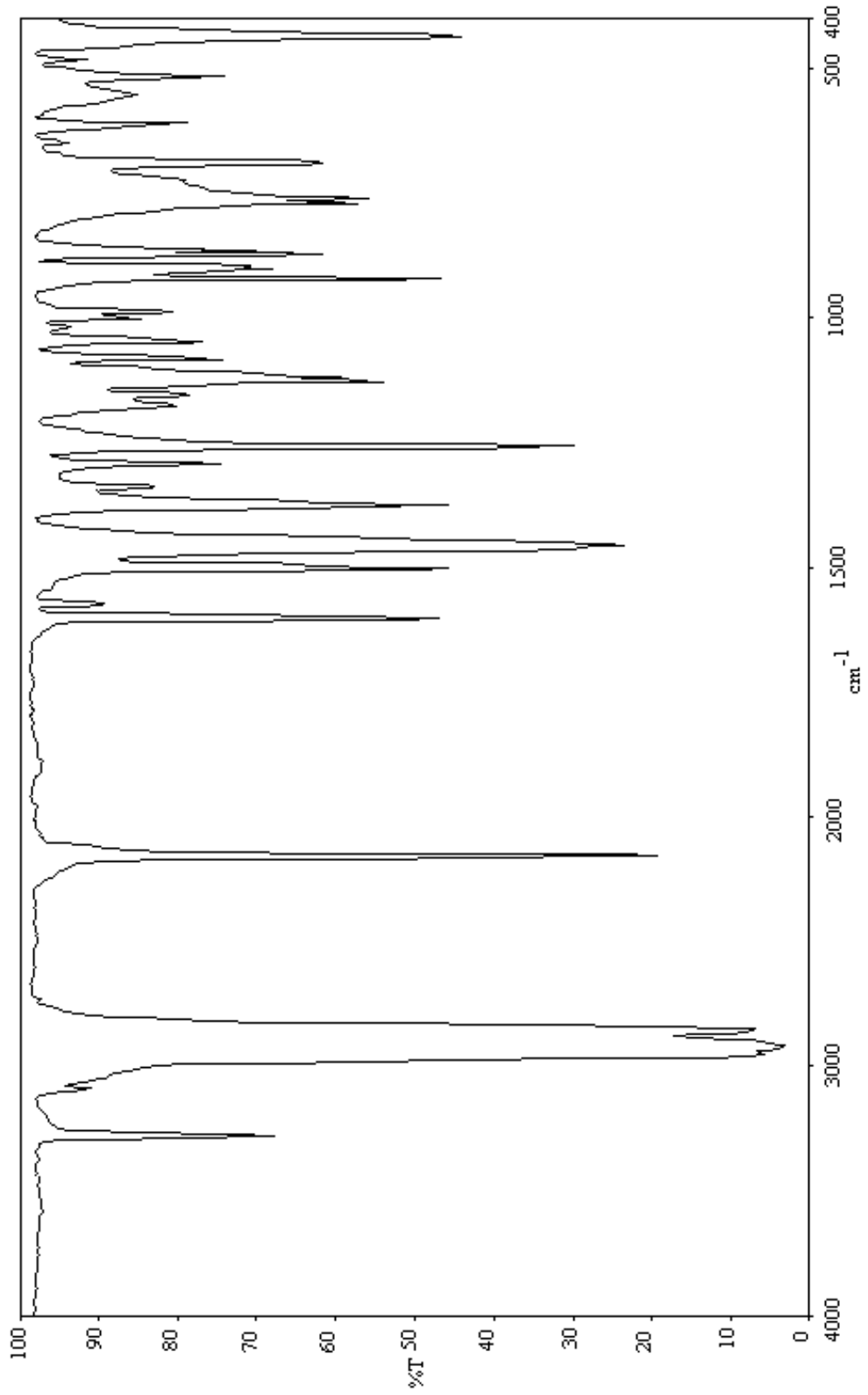
Ek-17 Ni-pp-Ni-An Klatratının C₄Cl₆ İçinde İnfrared Spektrumu

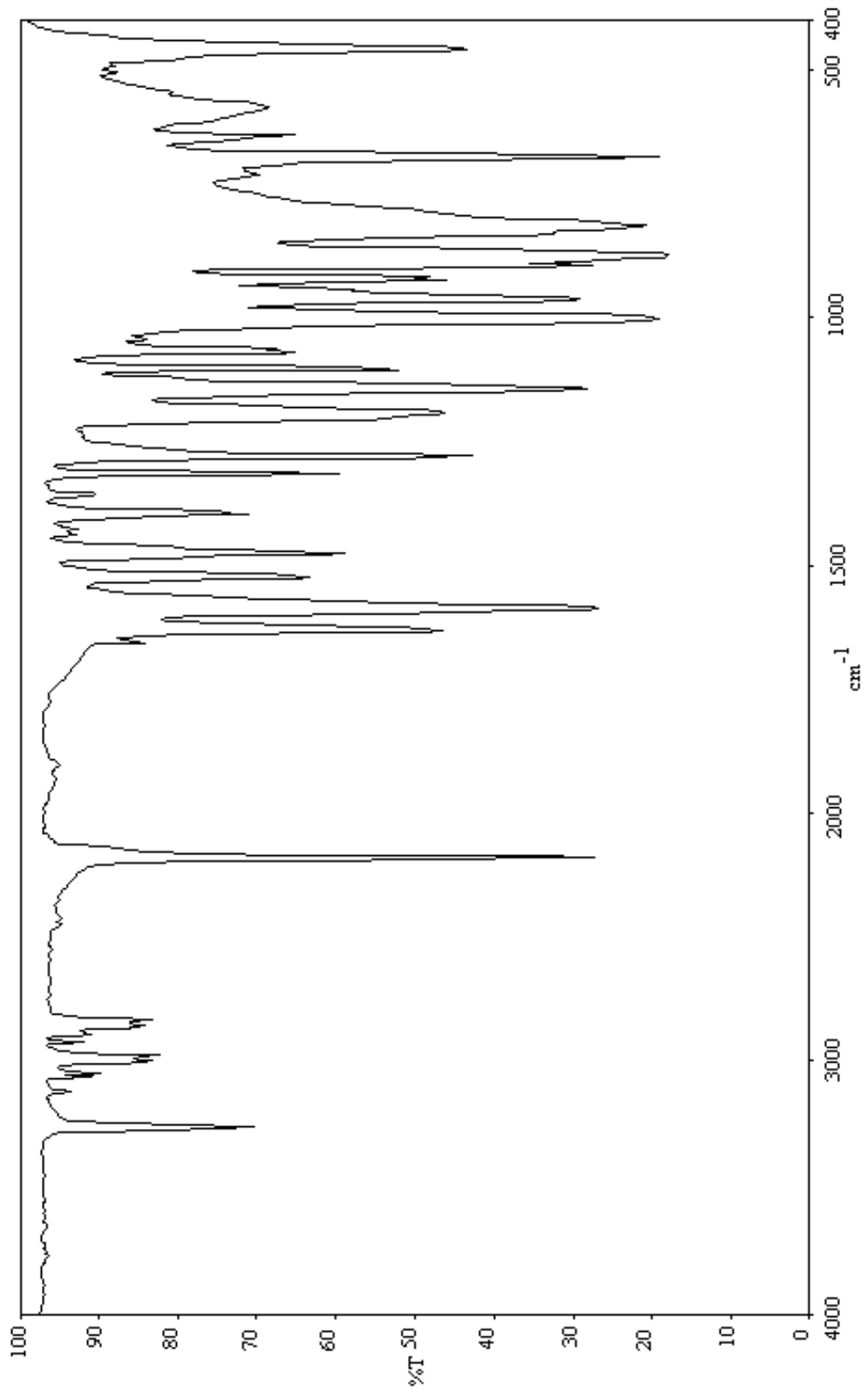
Ek-18 Co-pp-Ni-An Klatratının Nujol İçinde (*C₄Cl₆) İnfrared Spektrumu

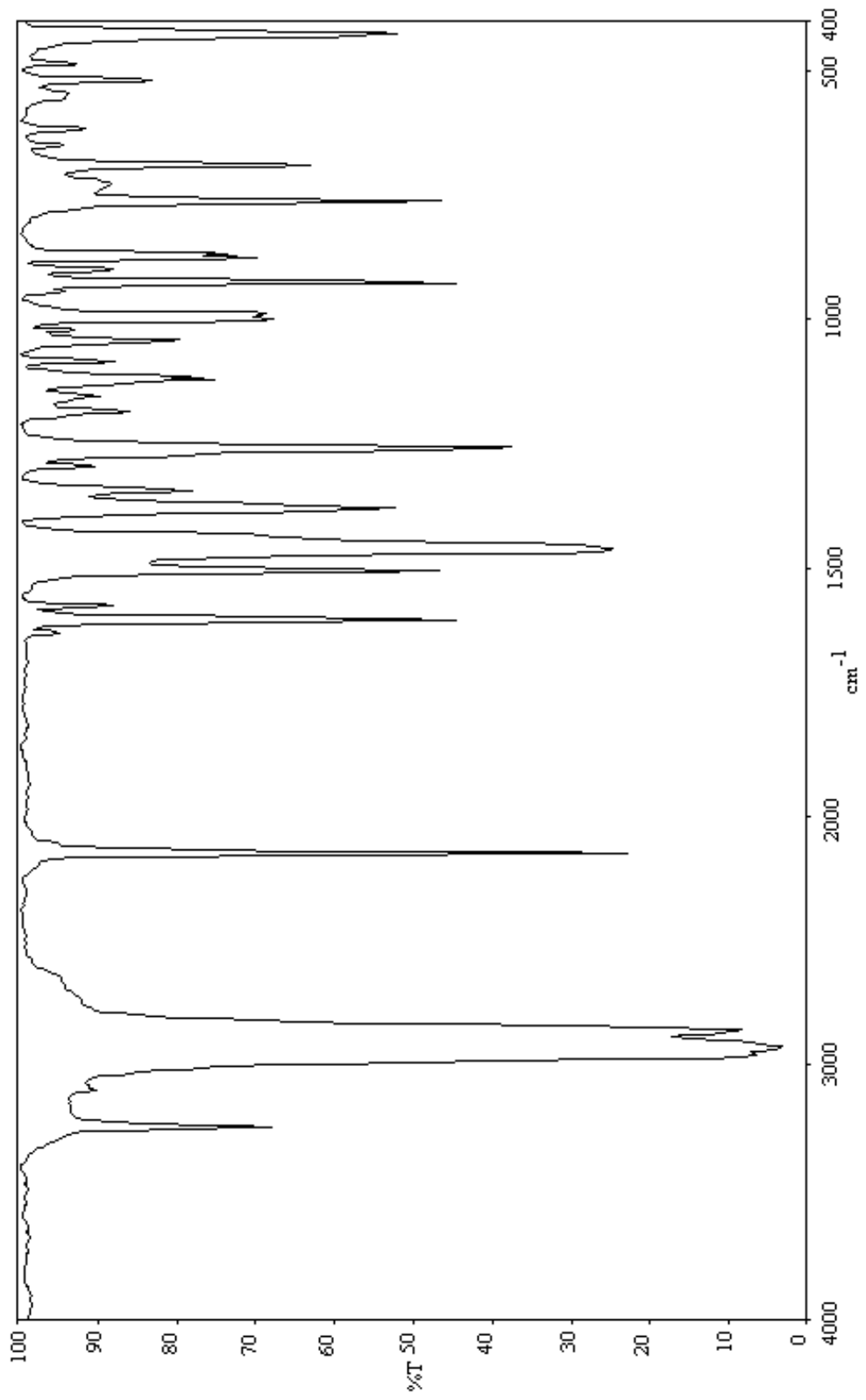
Ek-19 Cd-pp-Ni-An Klatratının Nujol İçinde (*C₄Cl₆) İnfrared Spektrumu

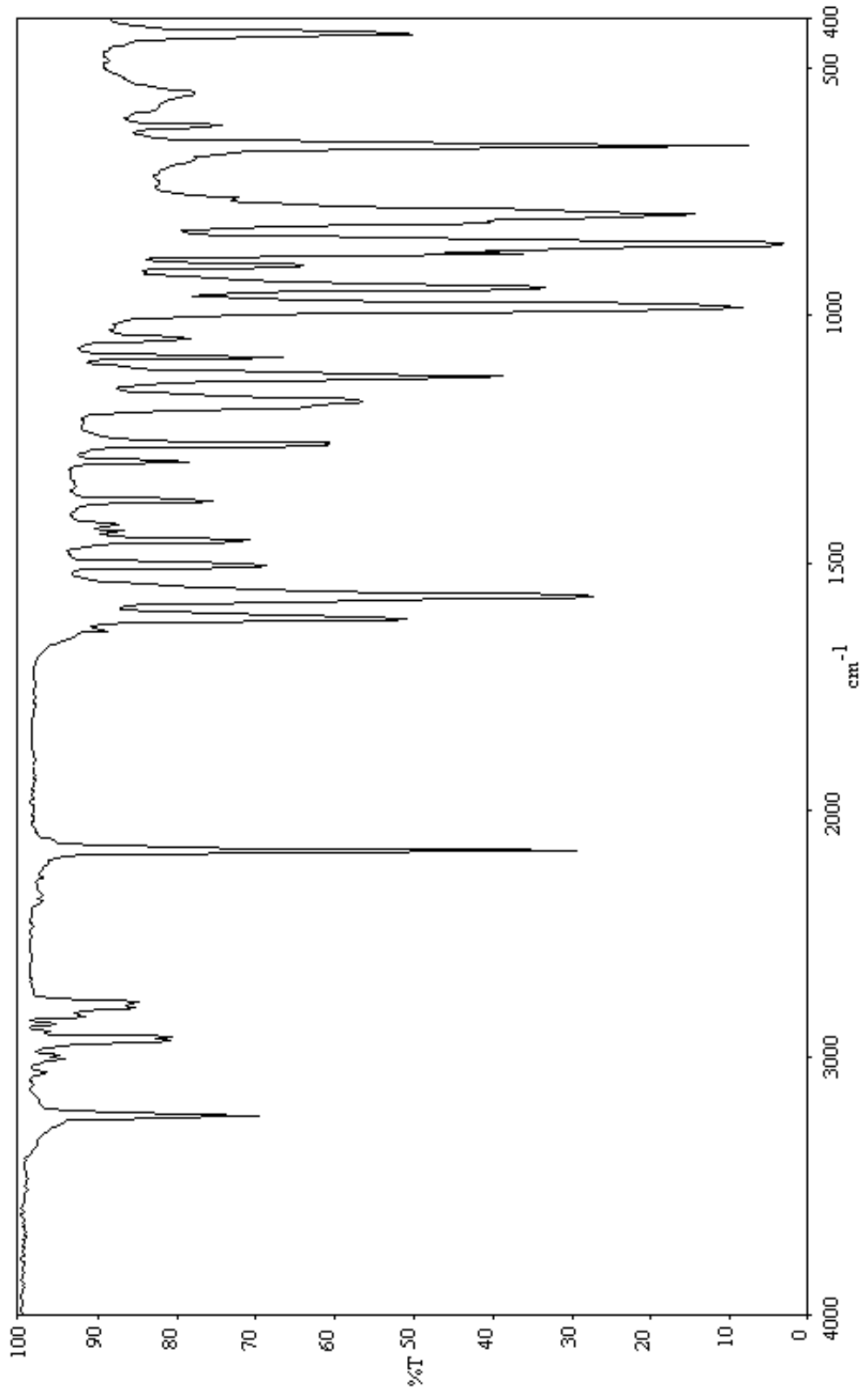
Ek-20 Ni-pp-Ni-D Klatratının Nujol İçinde İnfrared Spektrumu

Ek-21 Ni-pp-Ni-D Klatratının C₄Cl₆ İçinde İnfrared Spektrumu

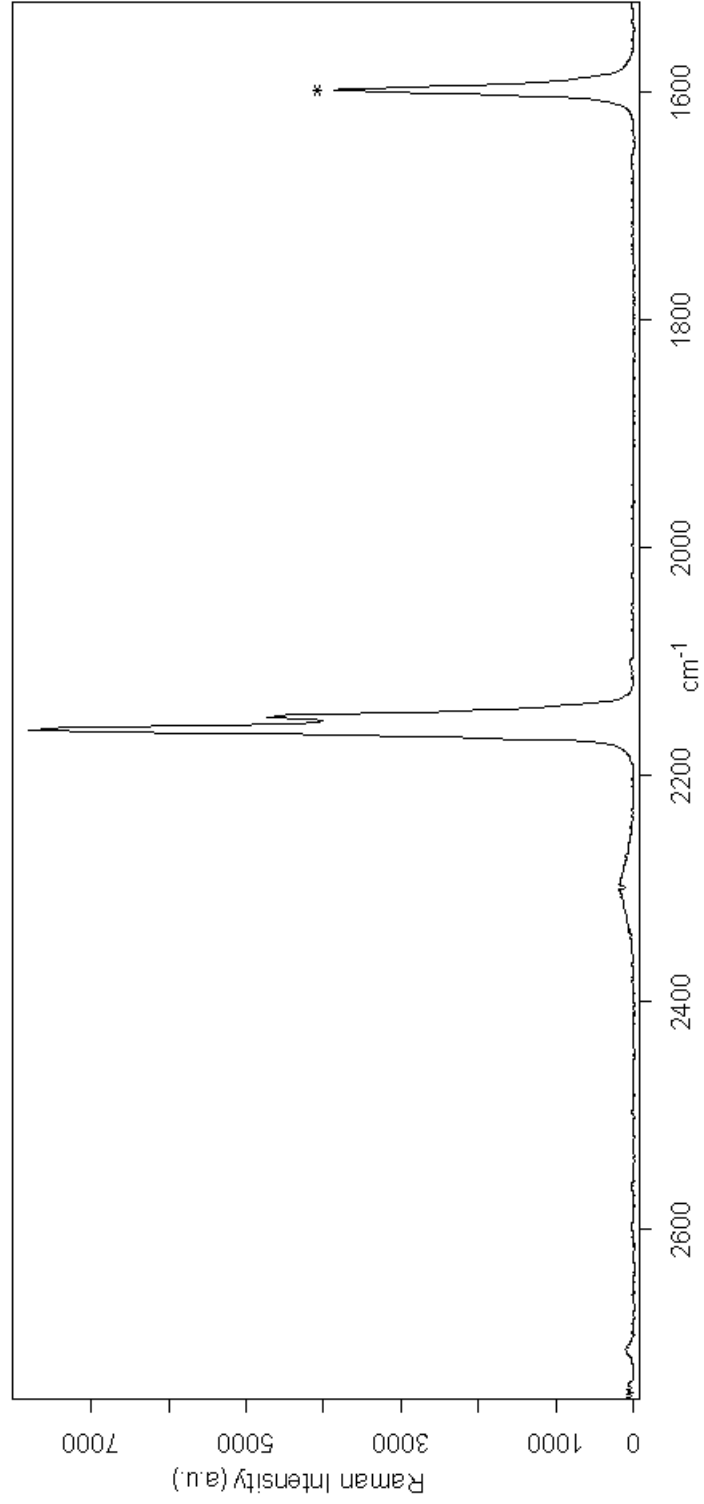
Ek-22 Co-pp-Ni-D Klatratının Nujol İçinde İnfrared Spektrumu

Ek-23 Co-pp-Ni-D Klatratının C₄Cl₆ İçinde İnfrared Spektrumu

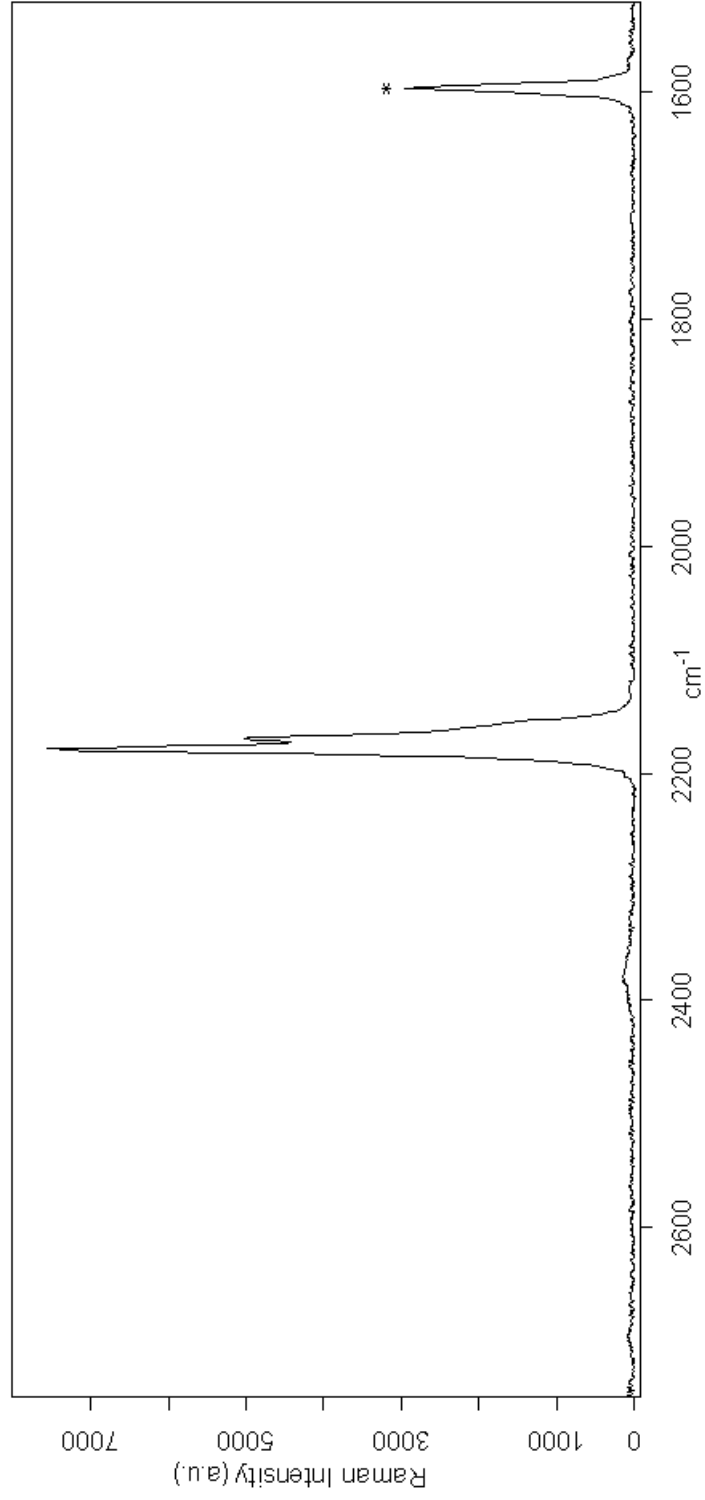
Ek-24 Cd-pp-Ni-D Klatratının Nujol İçinde İnfrared Spektrumu

Ek-25 Cd-pp-Ni-D Klatratının C₄Cl₆ İçinde İnfrared Spektrumu

Ek-26 Cd-pp-Ni Kompleksinin Raman spektrumu (*pp ligand molekülünün hem IR hem R aktif ν_{17} titreşim bandı)



Ek-27 Cd-pp-Ni-An Klatratının Raman spektrumu (*pp ligand molekülünün hem IR hem R aktif ν_{17} titreşim bandı



Ek-28 Cd-pp-Ni-D Klatratının Raman spektrumu (*pp ligand molekülünün hem IR hem R aktif ν_{17} titreşim bandı

