

23647

N,N DİMETİLASETAMİD
TETRASIYANONİKEL KOMPLEKSLERİNİN
IR SPEKTROSKOPİK BÖLGESİNDE İNCELENMESİ

Güneş Süheyla ŞAPÇI

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Fizik Anabilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman: Yrd.Doç.Dr.Mustafa ŞENYEL

ŞUBAT-1992

Güneş Süheyla Şapçı'nın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "N,N DİMETİLASETAMİD TETRASIYANONİKEL KOMPLEKSLERİNİN IR SPEKTROSKOPİK BÖLGESİNDE İNCELENMESİ" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

11 / 02 / 1992

Üye : Prof. M. Selami KILIÇKAYA *S. Kılıçkaya*

Üye : Prof. Ertunç ARAL *EP*

Üye : Yrd. Doç. Dr. Mustafa ŞENYEL *M. Şenyel*

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun... 12. 02. 1992... gün
ve. 304-10... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Rüstem Kaya

Prof. Dr. Rüstem KAYA

Enstitü Müdürü.

ÖZET

Bu çalışmada $M(\text{DMA})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ ($M=\text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ veya Cd) formülü ile verilen N,N Dimetilasetamid metal (II) tetrasiyanonikel kompleksleri kimyasal yollardan elde edildi. Shimadzu IR 435 model spektrometre ile $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ spektroskopik bölgesinde infrared soğrulma spektrumları meydana getirildi ve titreşim frekansları incelendi. Titreşim frekans ve modları N,N-Dimetilasetamid ve bu molekülün diğer komplekslerinin titreşim spektrumları ile karşılaştırılarak belirlendi.

Bazı titreşim modlarında kompleks oluşumu nedeniyle serbest moleküle göre yüksek frekansa kayma gözlemlendi. Bu kaymalar metale bağlıdır. Metal-ligand titreşim modları ve çiftlenim nedeniyle ortaya çıkmaktadır.

Komplekslerdeki $\nu(\text{C}=\text{O})$ frekansının, serbest DMA molekülünün $\nu(\text{C}=\text{O})$ frekansına göre düşük frekansa doğru kayma gösterdiği belirlendi. Bu kaymalar metale bağlılıktan ileri gelmektedir ve ligand moleküllerinin metal atomuna oksijen atomuyla bağlı olduklarını gösterir.

Spektrumların incelenmesi, komplekslerinin yapılarının $[\text{M}-\text{Ni}(\text{CN})_4]_{\infty}$ polimerik tabakalardan oluştuğunu göstermiştir. Yapıda ligand molekülleri oksijen ucundan metale bağlanmıştır. Komplekslerde (Cu'lu hariç) nikel atomu düzgün karesel düzende siyan molekülüne ait dört karbon atomuyla, metal atomları ise siyan grubunun dört

azotu ve ligand moleküllerinin iki oksijeni ile çevrilidir. Bakırlı komplekslerde ise $[\text{Cu-Ni}(\text{CN})_4]_{\infty}$ polimerik tabakalarının diğer komplekslerden daha düşük simetride olduğu tesbit edildi. Bu durum Cu-NC bağlarının, Cu üzerindeki terslenme merkezini koruyacak şekilde iki uzun iki kısa bağ halinde olduğu şeklinde, Jahn-Teller Olayı ile açıklanmıştır. Tabakalar arasındaki boşluklara ise küçük moleküller konuk olarak girebilmektedir (Şenyel, 1988).

N,N Dimetilasetamid molekülü azot atomuna bağlı iki metil grubu ve karbonil karbonuna bağlı metil grubundan oluşan düzgün karesel düzende bir yapı gösterir.

SUMMARY

In this study, N,N Dimethylacetamide metal (II) tetracyanonickelate complexes, which are formulated as $M(\text{DMA})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ ($M=\text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ or Cd); are provided by the chemical means. Vibrational spectra are obtained with Shimadzu IR 435 model spectrometer in the spectral region $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ and vibrational frequencies are examined. By comparing the vibrational spectra of N,N Dimethylacetamide and the other complexes of this molecule, vibrational frequencies and their modes are determined.

It is observed that some vibrational modes shift towards upper frequencies according to free molecule because of formation complexes. These shifts depend on metal. These shifts are observed because of metal-ligand vibration modes and coupling.

It is observed that in complexes $\nu(\text{C}=\text{O})$ frequencies shift towards lower frequencies than the level of $\nu(\text{C}=\text{O})$ frequencies of free N,N Dimethylacetamide molecule. These shifts occur because of metal bound and shows that ligand molecules bound to metal atom with O-donor atom.

As a result of the investigation of the spectra, it is shown that complexes are consisting of $[\text{M}-\text{Ni}(\text{CN})_4]_{\infty}$ polymeric layers with the ligand molecules bound to metal, M, through the O-donor atom. In the complexes (except those with Cu), nickel atoms are surrounded by four carbon atoms of cyanide groups in a square-planar

environment. The metal atoms are surrounded by the four nitrogen of cyanide groups and two oxygens of the ligand molecules. In copper complexes, it is observed that $[\text{Cu-Ni}(\text{CN})_4]_{\infty}$ polymeric layers are at lower symmetry, when compared with the other complexes. This is explained with Jahn-Teller effect, where Cu-NC bonds are of two pairs of short and long bonds in trans positions around the copper. Empty spaces formed between the layers may be occupied by the small guest molecules (Şenyel, 1988)

N,N Dimethylacetamide molecule shows regular square structure two methyl groups which bound to nitrogen and one methyl group which bound to carbonyl carbon.

TEŐEKKÜR

Bu alıőmanın gerekleőmesi esnasında gstermiő olduğu yakın ilgi ve yardımlarından dolayı Sayın Hocam Yrd. Doç. Dr. Mustafa ŞENYEL'e teőekkür ederim.

Çalıőmam suresince gerek duyduğum laboratuvar, malzeme ve aletlerin kullanılmasında bütün kolaylığı sağlayan Sayın Prof.Dr.Cemil ÜRETİR'e, spektrometrenin kullanımına izin veren Sayın Prof.Dr.K.Hsn C.BAŐER'e teőekkür ederim.

Ayrıca spektrumların alınmasında yardımcı olan gr.Gr.Erol AÇIKKALP, Arő.Gör.Mine KRKOğLU, Arő.Gör.Mine YALÇINKAYA ve Arő.Gör.Hüseyin BERBER'e teőekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	iii
SUMMARY.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİ.....	4
2.1. Giriş.....	4
2.2. Klasik Mekanikte Küçük Titreşimler.....	9
2.3. Normal Koordinatlar.....	13
2.4. Dalga Mekaniğinde Harmonik Osilatör Modelinin Titreşimi.....	14
2.5. Titreşim Spektroskopisi.....	18

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
2.5.1. INFRARED spektroskopisi.....	18
2.5.2. Raman spektroskopisi.....	22
2.6. Moleküler Simetri ve Titreşim Spektroskopisine Etkisi.....	26
2.7. Titreşim Frekans ve Modlarının Bulunması.....	28
2.7.1. Grup frekansları..... ..	28
2.7.2. İzotopik yerdeğiştirme ve kayma.	32
2.7.3. Anharmoniklik etkisi.....	32
2.8. Katıların INFRARED Spektrumları.....	32
2.9. Klatrat.....	34
2.10. Ligand Alan Teorisi.....	37
3. DENEYSEL TEKNİK.....	39
3.1. Kullanılan Teknik ve Düzenekler.....	39
3.1.1. INFRARED spektrometresi..... ..	39
3.1.2. Fraksiyonlu damıtma.....	40

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
3.1.3. Katıların Infrared spektrumlarının alınması.....	42
3.2. DMA Tetrasiyanonikel Komplekslerinin Elde Edilişi.....	42
4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	45
4.1. DMA Tetrasiyanonikel kompleksleri... ..	45
4.1.1. DMA molekülünün frekans kaymalarının incelenmesi.. ..	45
4.1.2. M-Ni-DMA Komplekslerinin Tabaka Yapısı Frekanslarının İncelenmesi	47
4.2. Cu-Ni-DMA Kompleksleri.....	57
5. SONUÇLAR.....	59
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	61

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Elektromagnetik Spektrum.....	6
2.2. Raman olayının Kuantum Mekaniksel Görüşü Göre Şematik Olarak Açıklanması.....	25
2.3. Gerilme Titreşimleri.....	29
2.4. Bükülme Titreşimleri.....	30
2.5. Hidrokinon Molekülü.....	35
2.6. Ni-Ni-Benzen klatratın Kristal Yapısı....	36
2.7. d, s ve p Orbitallerinin Hibridleşmesi...	38
2.8. Ni(CN) ₄ ²⁻ Kompleksinin Yapısı.....	38
3.1. IR 435 Spektrometresinin Optik Sistemi...	40
3.2. Fraksiyonlu Damıtma Düzeneği.....	41
4.1. Mn-Ni-DMA Kompleksinin Infrared Spektrumu	51
4.2. Cd-Ni-DMA Kompleksinin Infrared Spektrumu.	52
4.3. Co-Ni-DMA Kompleksinin Infrared Spektrumu..	53
4.4. Ni-Ni-DMA Kompleksinin Infrared Spektrumu	54
4.5. Cu-Ni-DMA Kompleksinin Infrared Spektrumu.	55
4.6. Sıvı DMA'nın Infrared Spektrumu.....	56
4.7. Oktahedral Çevrede "d" Yörüngelerinin Enerji Seviyeleri.....	57
5.1. M-Ni-L Kompleksinin Spektroskopik Verilere Göre Düşünülen Yapısı.....	60

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Spektroskopik Soğrulma Teknikleri.....	7
2.2. Bazı Grup Frekansları.....	31
4.1. M-Ni-DMA Komplekslerindeki DMA Infrared Absorpsiyonu Dalga Sayıları.....	46
4.2. M-Ni-DMA Komplekslerinin Tabaka Yapısı Titreşim Dalga Sayıları.....	48

1.GİRİŞ

Klatratlar iki karakteristik bileşenli moleküler bir yapıdır. Böyle bir yapıda bileşenlerden biri olan konuk molekül, ikinci bileşenin oluşturduğu ana örgü ile çevrili değişik şekil ve büyüklükteki boşlukları doldurur. Bütün boşlukların konuk moleküller ile doldurulması gerekli olmadığı gibi, mümkün de olmayabilir. Bu nedenle konuk moleküllerin ana örgü atomlarına oranı her zaman aynı olmayabilir. Vakum, ezme, ısıtma gibi işlemler sonucu konuk moleküller yapıyı terkedebilir. Konuk moleküller ile ana örgü atomları arasında kimyasal bir bağ yoktur (Davies,1983).

İlk bilinen klatrat, hidrokinon klatratıdır (Mandercorn,1964). Dianin'li klatratlar, klatrat hidratlar ve Hofmann tipi klatratlar daha sonraları elde edilmişlerdir (Davies,1983). Hofmann klatratı ilk olarak 1897 yılında Hofmann ve Küssper tarafından elde edilmiş olup genel formülü; $Ni(NH_3)_2Ni(CN)_4 \cdot 2\text{Benzen}$ ile verilir. Daha sonraları çalışmalarda formüldeki Ni atomları, başka metal atomlarıyla, NH_3 ise başka ligandlarla değiştirilerek bir seri bileşikler elde edilmiştir.

Hofmann tipi klatratların genel formülü $ML_2M'(CN)_4 \cdot nG$ ile verilir.Bu eşitlikte:

- M : Mn, Cu, Co, Fe, Zn, Cd,
- M' : Ni, Pd, Pt, Cd, Hg,
- L : İki tane monodentate ya da bir tane bi-dentate ligand molekülü,

olmaktadır. Bu sınıf bileşikler literatürde iki yönde çalışılmıştır. Bunlar $Ni(NH_3)_2Ni(CN)_4 \cdot 2C_6H_6$, $Ni(NH_3)_2Ni(CN)_4 \cdot 2C_6H_5NH_2$ (Akyüz, 1973; Iwamoto, 1981), gibi Hofmann-tipi klatratlar ile $Mpy_2Ni(CN)_4$ (Akyüz, 1973), $M(DMSO)_2Ni(CN)_4$ (Kantarıcı, 1983), $Mq_2Ni(CN)_4$ (Ağustoslu, 1985), $M(DMF)_2Ni(CN)_4$, $M(DEF)_2Ni(CN)_4$ (Şenyel, 1988) gibi Hofmann tipi klatratların kafes yapısına uygun bileşiklerdir. Bu tür bileşiklerde $Ni(CN)_4^{2-}$ anyonları ML_2^{2+} kationları ile çevrelenerek $[M-Ni(CN)_4]_{\infty}$ düzlemsel tabakalarını oluşturmaktadır. Ligand molekülü bu tabakanın alt ve üstünde yer almaktadır. Nikel atomu düzgün karesel düzende siyan anyonunun dört karbon atomu ile metal atomları ise siyan grubunun dört azotu ile çevrilidir. Ayrıca metal atomları elektron verici iki ligand molekülünün atomları ile düzlem dışında alt ve üstten çevrilmiştir.

Klatratlar ve kafes yapıllı bileşikler geniş ölçüde moleküler elek olarak kimyasal saflaştırmada ve izomerlerin ayrılmasında kullanılmaktadır (Davies, 1983).

Şimdiye kadar yapılan çalışmalarda genellikle kuvvetli bağlanma özellikleri olan, elektron verici azot atomlarını içeren moleküller ligand olarak kullanılmıştır. İlk kez elektron verici oksijen atomu içeren ligand molekülü kullanılarak yapılan çalışma $M(DMSO)_2Ni(CN)_4$ (Kantarıcı, 1983) kompleksidir. Bu çalışmada bileşiklerin $[M-Ni(CN)_4]_{\infty}$ şeklinde düzlemsel polimerik tabakalardan oluştuğu ve dimetilsulfoksit moleküllerinin metal atomuna oksijen atomundan bağlı oldukları belirlenmiştir. Daha sonraki çalışma $M(DMF)_2Ni(CN)_4$, $M(DEF)_2Ni(CN)_4$ (Şenyel, 1988) kompleksi olup bu çalışmada da bileşiklerin $[M-Ni(CN)_4]_{\infty}$ polimerik tabakalardan oluştuğu ve yapıda ligand moleküllerinin oksijen ucundan metale bağlandığı ifade edilmiştir.

Yapılan bu çalışma ile elektron verici oksijen atomu içeren ligand molekülü olan, N,N Dimetilasetamid (DMA) molekülünü kullanarak tetrasiyanonikel kompleksleri

oluşturulmuştur. Çalışmada DMA komplekslerinin frekanslarında kompleks oluşumu nedeniyle serbest moleküle göre kaymalar gözlenmiştir. Bu kaymalar ligandın i titreşimleriyle M-O (ligand) bağı titreşimleri arasındaki çiftlenim nedeniyle ortaya çıkmaktadır (Bellamy, 1954; Jungbauer, 1964; Kantarcı, 1983).



2. MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİ

2.1. Giriş

Moleküler spektroskopi elektromagnetik dalganın madde ile olan etkileşmesini inceler. Elektromagnetik dalga, yayılma doğrultusuna ve birbirine dik, elektrik ve magnetik alanların titreşmesinden meydana gelir. Elektromagnetik dalganın madde ile etkileşmesi halinde, dalganın elektrik alan bileşeni atom ve moleküllerin elektriksel, magnetik alan bileşeni ise magnetik özellikleri ile etkileşir. Bu etkileşim neticesinde molekülün iç enerjisinde değişme meydana gelir.

Bir elektromagnetik ışın demeti bir madde içerisinden geçirildiği zaman frekansına ve karşılaştığı moleküllerin yapılarına bağlı olarak, ya madde tarafından soğurulur veya geçmesine müsaade edilir. Elektromagnetik ışınım bir enerji olduğu için, bir molekül bir elektromagnetik ışınımı soğurduğu zaman enerji kazanır. Kazanılan enerji soğurulan ışınımın frekansına (veya dalga boyuna) bağlıdır. Bu durum $E_1 \rightarrow E_2$ enerji geçişi olarak tanımlanır ve kazanılan enerji ΔE ile gösterilir.

$$\Delta E = (E_2 - E_1) = hc/\lambda = h\nu \quad (2.1)$$

Bu eşitlikte:

- ΔE ; molekülün iki enerji seviyesi arasındaki farkı veren enerji kuantumu (J.),
- h ; Planck sabiti ($6,626 \cdot 10^{-34}$ J.s.),
- ν ; elektromağnetik ışınının frekansı (Hz.),
- c ; ışık hızı ($2,998 \cdot 10^8$ m.s.⁻¹),
- λ ; dalga boyu (m.)

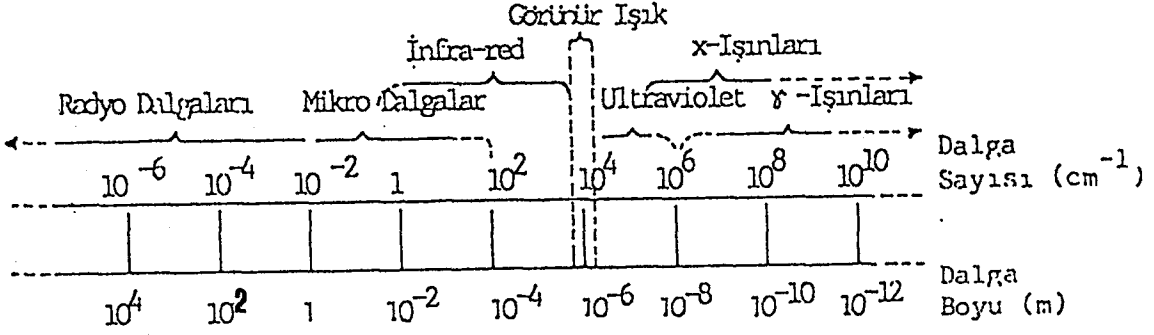
olmaktadır. Moleküller de atomlar gibi belirli elektronik enerji seviyelerine sahiptir. Fakat moleküllerde, atomların birbirlerine göre yaptıkları bağıl hareketlere karşılık gelen enerji seviyeleri de söz konusudur. Bu bağıl hareketler titreşim ve dönme hareketleridir. Born-Oppenheimer yaklaşımıyla bir molekülün toplam enerjisi, dönme (E_r), titreşim (E_v) ve elektronik (E_e) enerjilerinin toplamı;

$$E = E_r + E_v + E_e \quad (2.2)$$

olarak yazılabilir (Chang, 1971). Öteleme enerjisi kuantumlu olmadığından (2.2) ifadesinde göz önüne alınmamıştır. Bu enerjiler arasındaki fark her bir enerjideki değişimler dikkate alındığında,

$$\Delta E_e \approx \Delta E_v \times 10^3 \approx \Delta E_r \times 10^6 \quad (2.3)$$

olarak verilir (Banwell, 1972). Şekil 2.1 de elektromağnetik spektrum ve spektroskopik bölgeler verilmiştir.



Şekil 2.1 : Elektromagnetik Spektrum

Elektromagnetik ışınımın molekül tarafından soğurulması sonucu kazanılan enerji; atomların titreşim ve dönmelerinde artış meydana getirebilir, elektronları daha yüksek enerji seviyelerine yükseltebilir, molekülün yapısına bağlı olarak magnetik özelliklerde değişiklikler meydana getirebilir.

Çizelge 2.1'de, spektroskopik soğurulma teknikleri ile bunlardan elde edilebilen bilgilerin bir özeti verilmiştir.

SOĞURULAN IŞINIM	MOLEKÜL ÜZERİNE ETKİSİ
Ultraviyole-görünür bölge λ : 200-400nm ve 400-800nm	Molekül içinde elektronik enerji seviyelerinde değişiklikler. (π -elektron sistemlerinin mertebesi, konjuge doymamışlığın varlığı ve bağ yapmamış elektronlar ile konjugasyon)
Infrared λ : 2.5-15.4 μ m $\bar{\nu}$: 400-4000 cm^{-1}	Molekülün titreşim ve dönme hareketlerinde değişiklikler. (Spesifik titreşim frekanslarına sahip fonksiyonel grupların saptanması, örneğin OH, C \equiv N, C=O, NH ₂ , vb.)
Mikrodalga ν : 9.5×10^9 Hz	Elektron spin rezonans veya elektron paramagnetik rezonans; çiftlenmemiş elektronların magnetik özelliklerinde değişiklikler meydana getirir. (Serbest radikallerin saptanması ve örneğin bir elektronun komşu protonlarla etkileşimi.)
Radyofrekans ν : 60-300 MHz.	Nükleer magnetik rezonans; bazı atom çekirdeklerinin magnetik özelliklerinde değişiklikler meydana getirir.
Elektron-demeti çarpması E: 70 eV, 6000 KJ/mol.	Kütle; molekül iyonlaşması ve fragment iyonları oluşturmak üzere fragmentasyon (molekül ağırlığının saptanması ve fragment iyonlardan molekül yapısının aydınlatılması.)

Çizelge 2.1. : Spektroskopik Soğurulma Teknikleri

Enerji dağılımına göre bir bileşiğin moleküllerinin çoğu, taban titreşim seviyesindeyken, pek çok dönme seviyelerinde bulunurlar. Bir molekül, bir enerji kuantumu soğurduğunda taban seviyeden ilk titreşim seviyesine atlar ve aynı anda dönme enerji değişimleri de olur. Sonuç olarak bir gazın infrared saf titreşim soğurma frekansının iki tarafında keskin çizgiler ortaya çıkar. Bu spektrumdan, molekülün dönmesi hakkında bilgi alınmış olur. Madde yoğun bir fazda incelenirse, yani sıvı veya katı fazda, infrared spektrumunda dönme çizgileri bulunmaz.

Dönme spektrumları, dönme enerji durumları arasındaki geçişlerden meydana gelir. Yalnız elektrik dipol momentine sahip moleküller böyle geçişlerde elektromağnetik ışınları soğurabilir veya yayabilirler. Moleküllerin saf dönme geçişleri 1cm^{-1} - 10^2cm^{-1} dalga sayısı (0,1mm ve 1cm dalga boyu) aralığına düşer. Bu değişimler mikrodalga ve far infrared spektroskopisiyle incelenir.

Bir molekül yeteri kadar uyarıldığı zaman dönme gibi titreşim de yapabilir. ν_0 frekansı ile titreşen herhangi bir dipol, yalnız aynı frekanslı elektromağnetik ışınları soğurabilir veya yayabilir ve ν_0 frekanslı bütün kuantumlar $h\nu_0$ enerjisine sahiptirler. Titreşen dipol belli bir zamanda yalnız $\Delta E=h\nu_0$ enerjisini soğurabilir. Bu durumda dipolün enerjisi $(\nu+1/2)h\nu_0$ dan $(\nu+1/2+1)h\nu_0$ değerine artar. Aynı şekilde titreşen dipol belli bir zamanda yalnız $h\nu_0$ enerjisini yayabilir. Böyle bir durumda da enerjisi $(\nu+1/2)h\nu_0$ dan $(\nu+1/2-1)h\nu_0$ değerine azalır. Böylece seçim kuralı $\Delta\nu = \pm 1$ olur.

Titreşim hareketlerinin enerji seviyeleri kimyasal bağın kuvvetine, kütlelere, açılara ve titreşimin şiddetine bağlıdır. Bu yüzden titreşim enerji seviyeleri arasındaki geçişler daha yüksek frekanslarda olur. Bu geçişler 10cm^{-1} ve 10^4cm^{-1} dalga sayısı (1 μm ve 1mm dalga boyu) aralığındadır. Titreşim enerjisindeki değişimler infrared ve Raman spektroskopileriyle incelenir. Katı ve

sıvı halde moleküllerin serbest dönme hareketleri kısmen veya tamamen önlendiği için sadece titreşim spektrumları gözlenir. Gaz halindeki örneklerde ise titreşim enerjisi değişirken, dönme enerjisi de değişebileceğinden titreşim bandlarıyla üst üste binmiş olarak dönme ince yapısı da gözlenebilir.

Elektronik enerji seviyeleri ise moleküler orbitallerin yapısına, dolu veya boş olmalarına bağlıdır. Bu yüzden elektronik enerji seviyeleri arasındaki geçişler, titreşim ve dönme seviyelerine göre oldukça uzak frekans bölgesine düşer. Bu geçişler 10^4cm^{-1} ve 10^8cm^{-1} dalga sayısı ($10^{-4}\mu\text{m}$ ve $1\mu\text{m}$ dalga boyu) aralığındadır. Moleküler elektronik durumlar daha yüksek enerjilere sahiptirler. Değerlik elektronlarının enerji düzeyleri arasındaki tipik ayrılmalar bir kaç elektronvolt mertebesindedir. Elektronik enerji seviyesindeki geçişler UV- Vis spektroskopileriyle incelenir.

2.2 Klasik Mekanikte Küçük Titreşimler

Bir molekülün titreşiminin, moleküle birlikte hareket eden bir koordinat sisteminin kullanılması ve bazı şartların sağlanması ile dönmeden bağımsız olarak incelenebilir. Klasik mekaniğin küçük titreşimler için verdiği çözüm kuantum mekaniği çözümünden daha kolaydır. Bu nedenle burada, önce klasik mekaniği kullanacağız. Harmonik osilatör yaklaşımında moleküler model, ağırlıksız yaylarla birarada tutulan nokta kütleler takımı olarak kabul edilmektedir.

Molekülün kinetik enerjisi şu şekilde verilir;

$$2T = \sum_{\alpha=1}^N m_{\alpha} \left[(\Delta\dot{X}_{\alpha})^2 + (\Delta\dot{Y}_{\alpha})^2 + (\Delta\dot{Z}_{\alpha})^2 \right] \quad (2.4)$$

buradaki $\Delta X_1, \dots, \Delta Z_N$ koordinatlarını aşağıda, tanımı verilen yeni bir koordinat takımı ile değiştirmek daha kullanışlıdır. Bunlar,

$$\begin{aligned} q_1 &= \sqrt{m} \Delta X_1, \quad q_2 = \sqrt{m} \Delta Y_1, \quad q_3 = \sqrt{m} \Delta Z_1, \\ q_4 &= \sqrt{m} \Delta X_2, \dots \end{aligned} \quad (2.5)$$

olan kütleyle bağlı kartezyen yerdeğiştirme koordinatlarıdır. X_1, \dots, Z_N değerleri, N atomlu molekülle birlikte dönen koordinat sistemine göre atomların denge konumunda olan ayrılmalarıdır (m_α , α 'nıncı atomun kütlesidir). Bu koordinatların zamana göre türevleri cinsinden kinetik enerji,

$$2T = \sum_{i=1}^{3N} \dot{q}_i^2 = \dot{\mathbf{q}}^T \mathbf{E} \dot{\mathbf{q}} \quad (2.6)$$

Potansiyel enerji, yer değiştirmelerin ve dolayısıyla q 'ların fonksiyonu olacaktır. Molekülün toplam potansiyel enerjisi, q_i yer değiştirmelerinin bir kuvvet serisi olarak ifade edilebilir.

$$2V = 2V_0 + 2 \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_0 q_i + \sum_{ij=1}^{3N} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right) q_i q_j + q^3 \quad (2.7)$$

mertebesinde ve daha yüksek terimler.

Denge konumunda enerjinin sıfır seçilmesi ile V_0 yok edilebilir. Bundan başka bütün q 'lar sıfır olduğu zaman atomlar denge konumundadırlar; enerji, $q_i=0$, $i=1, 2, \dots$ için en küçük olmalıdır. Onun için,

$$\left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_0 = F_i = 0 \quad i=1, 2, \dots, 3N$$

dir. Üçüncü terimdeki katsayılar, denge konumundaki ikinci türevler olup, harmonik kuvvet sabitleridir ve

$$\left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right) = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_j \partial q_i} \right) = F_{ij} \quad (2.8)$$

şeklinde yazılabilir. Kübik ve daha yüksek terimlerin katsayıları anharmonik kuvvet sabitleridir. Küçük genlikli titreşimler için poliatomik moleküllerde ihmal edilebilir. Böylece,

$$2V = 2V_0 + 2 \sum_{i=1}^{3N} F_{ij} q_i + \sum_{ij=1}^{3N} F_{ij} q_i q_j + \text{yük. dereceden terimler}$$

bağıntısı

$$2V = \sum_{ij=1}^{3N} F_{ij} q_i q_j = \tilde{q} F q \quad (2.9)$$

olur.

Newton'un hareket denklemlerinin Lagrange şekli böyle bir sistem için şöyledir,

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial T}{\partial \dot{q}_j} \right) + \frac{\partial V}{\partial q_j} = 0 \quad j=1, 2, \dots, 3N \quad (2.10)$$

şeklinde yazılabilir. T ve V için yukarıda yazılan eşitlikler 2.10'da yerine konursa,

$$\ddot{q}_j + \sum_{i=1}^{3N} F_{ij} q_i = 0 \quad j=1, 2, \dots, 3N \quad (2.11)$$

eşitliğini verir. Bu ikinci dereceden diferansiyel denklemler grubunun mümkün olan bir çözümü;

$$q_i = A_i \cos(\lambda^{1/2} t + \phi) \quad (2.12)$$

şeklindedir . Burada A_j, λ ve ϕ 'ye, uygun seçilen bir sabittir. Eğer bu çözüm diferansiyel eşitliklere yerleştirilirse aşağıdaki cebirsel denklemler elde edilir

$$\sum_{i=1}^{3N} (f_{ij} - \delta_{ij}\lambda) A_i = 0 \quad j=1, 2, \dots, 3N \quad (2.13)$$

Burada δ_{ij} , Kronocker sembolüdür. $i=j$ için $\delta_{ij}=1$, $i \neq j$ için $\delta_{ij}=0$ dır. 2.13 denklemleri $3N$ bilinmeyenli A_i genlikli homojen lineer cebirsel eşitliklerdir. Ancak λ 'nın özel değerleri için 2.13 çözümleri vardır: Diğer bütün λ değerleri için çözüm, $A_i=0$ $i=1, 2, 3 \dots N$, titreşim olmayan haldir. A_i değişkenlerinin gerçek değerleri için katsayılar determinantı sıfır olmalıdır. λ 'nın özel değerleri secular determinant denilen katsayılar determinantını sağlar.

$$\begin{vmatrix} f_{11}-\lambda & f_{12} & f_{13} & \dots & f_{1;3N} \\ f_{21} & f_{22}-\lambda & f_{23} & & f_{2;3N} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ f_{3N,1} & f_{3N,2} & f_{3N,3} & \dots & f_{3N;3N}-\lambda \end{vmatrix} \equiv |f_{ij} - \delta_{ij}\lambda| = 0 \quad (2.14)$$

2.14 Secular eşitliğinin titreşim çalışmalarında büyük önemi vardır. Bu temel denklem açıldığında $3N$ 'inci dereceden elde edilen cebirsel denklemin ilk iki terimi, $\pm \lambda^{3N}$ şeklinde olur. Fakat köklerden altısının sıfır olduğu ve denkleminin $3N-6$ 'ncı dereceye indirgendiği görülür. Bunun nedeni secular determinantın sıfır olmayan $3N-6$ kökünün olmasıdır. Her λ_k kökü A_{ik} genlikler takımına karşılık gelir ve 2.12 ifadesi hareket denkleminin bir çözümü olur.

2.12 eşitliği her atomun denge konumu çevresinde A_k genlikli $\lambda_k^{1/2}/2\pi$ frekanslı ve ϕ_k fazlı basit bir harmonik hareketle titreştiğini gösterir. Bundan başka secular denklemleri verilen bir λ_k çözümüne karşılık olan her koordinat için hareketin frekansı ve fazı aynıdır, fakat genlikler çoğunlukla her koordinat için farklıdır. Her atom aynı anda, en büyük yer değiştirme durumundadır ve her atom aynı anda denge konumundan geçer. Bütün bu özelliklere sahip olan titreşim moduna normal titreşim modu ve frekansına, molekülün normal veya temel titreşimi denir. Lineer olmayan moleküller için $3N-6$ normal modun hepsi farklı frekanslı değildir. Bazı frekanslar birden fazla görülebilir. Böyle frekansların dejenere olduğu söylenir.

2.3 Normal Koordinatlar

Moleküler titreşimlerin kuantum mekaniğinde incelenmesinde Q_k , $k=1,2,3,\dots,3N$ olan ve normal koordinatlar denilen yeni bir koordinat takımını kullanmak kolaylık sağlar. Hareketin bir normal modu ile ilgili bir normal koordinatın olduğu bulunmuştur Normal koordinatlar kütleyle bağlı Kartezyen yer değiştirme koordinatları cinsinden lineer bir dönüşümle,

$$Q_k = \sum_{i=1}^{3N} L_{ki} q_i \quad k=1,2,3,\dots,3N \quad (2.15)$$

şeklinde tanımlanır; veya matris gösterimi ile $Q=Lq$ dur. L matrisinin elemanları o şekilde seçilir ki yeni koordinatlar cinsinden kinetik ve potansiyel enerjiler,

$$2T = \sum_{k=1}^{3N} \dot{Q}_k^2 \quad \text{veya} \quad 2T = \tilde{Q} E \dot{Q} \quad (2.16)$$

$$2V = \sum_{k=1}^{3N} \lambda_k Q_k^2 \quad \text{veya} \quad 2V = \tilde{Q} \Lambda Q \quad (2.17)$$

şeklindedir.

Normal koordinatlar kullanılıncaya hareket denklemleri,

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial T}{\partial \dot{Q}_k} + \frac{\partial V}{\partial Q_k} = \ddot{Q}_k + \lambda_k Q_k = 0 \quad k=1, 2, \dots, 3N \quad (2.18)$$

bunların çözümleri ,

$$Q_k = A_k \cos \left(\lambda_k^{1/2} t + \phi_k \right), \quad k=1, 2, \dots, 3N \quad (2.19)$$

ve frekans

$$\nu_k = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\lambda_k} \quad (2.20)$$

olur. Böyle bir titreşime normal titreşim denir. Genel olarak N atomlu molekül için normal titreşimlerin sayısı, ancak $3N-6$ 'dır; çünkü bir bütün olarak molekülün dönme ve ötelemesini belirtmek için üçerden altı koordinat gereklidir.

2.4 Dalga Mekaniğinde Harmonik Osilatör Modelinin Titreşimi

Klasik mekanik kullanıldığında bir molekülün dönme ve titreşimi birbirinden ayrı olarak incelenebileceği

bilinmektedir. Dalga mekaniği kullanıldığı zaman da dönme ve titreşim yaklaşık olarak ayrılabilir. Atomların hareketi için toplam dalga fonksiyonu olan Ψ , titreşim dalga fonksiyonu Ψ_v ve dönme dalga fonksiyonu Ψ_R nin bir çarpımı olarak,

$$\Psi \cong \Psi_v \Psi_R \quad (2.21)$$

şeklinde yazılabilir. Ψ_R fonksiyonu, dönen koordinat sisteminin uzayda yönelişini belirten θ, ϕ ve χ Eulerian açılarının bir fonksiyonudur. Dönme, dalga eşitliğinin çözümü ile elde edilir.

Ψ_v titreşim dalga fonksiyonu, iç koordinatlarının bir fonksiyonu (genellikle normal koordinatlar kullanılır) ve titreşim dalga denkleminin bir çözümüdür. Titreşim kinetik ve potansiyel enerjileri, Q_k normal koordinatlar cinsinden,

$$2T = \sum_{k=1}^{3N-6} \dot{Q}_k^2 \quad 2V = \sum_{k=1}^{3N-6} \lambda_k Q_k^2 \quad (2.22)$$

ifadeleri ile belirlidir; buna göre titreşim dalga denklemi,

$$-\frac{h^2}{8\pi^2} \sum_{k=1}^{3N-6} \frac{\partial^2 \Psi_v}{\partial Q_k^2} + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} \lambda_k Q_k^2 \Psi_v = \omega_v \Psi_v \quad (2.23)$$

şeklinde olur. Burada ω_v titreşim enerjisi, h Planck sabitidir.

Normal koordinatları kullanmanın sağladığı kolaylık, şimdi açıkça görülmektedir. Çünkü 2.23 dalga eşitliği bu şekilde her normal koordinat için bir tane olmak üzere $3N-6$ eşitliğe ayrılabilir.

$$\omega_v = \omega(1) + \omega(2) + \dots + \omega(3N-6) \quad (2.24)$$

ve

$$\Psi_v = \Psi(Q_1) \Psi(Q_2) \dots \Psi(Q_{3N-6}) \quad (2.25)$$

dir. Eğer $\Psi(Q_k)$ fonksiyonları ve ω_k enerjileri,

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2} \frac{d^2 \Psi(Q_k)}{dQ_k^2} + \frac{1}{2} \lambda_k Q_k \Psi(Q_k) = \omega(k) \Psi(Q_k) \quad (2.26)$$

tipindeki eşitlikleri sağlarsa, 2.23 dalga denklemi sağlanmış olur. 2.26 eşitliklerinin her biri, bir Q_k değişkenli toplam diferansiyel denklemdir ve bilinen x koordinatı yerine Q_k normal koordinat terimiyle ifade edilen, lineer harmonik osilatör için evvelce de bilinen dalga denklemleridir. Titreşim probleminin Ψ_v çözümü, böylece her normal koordinat için $\Psi(Q_k)$ harmonik osilatör fonksiyonlarının bir çarpımı olarak ifade edilir. ω_v toplam titreşim enerjisi, $3N-6$ harmonik osilatörlerin enerji seviyelerinin toplamı olur.

Kuantum mekaniği çözümleri, bir lineer harmonik osilatörün enerji seviyeleri için,

$$\omega = (v+1/2)h\nu \quad v = 0,1,2,\dots \quad (2.27)$$

ifadesini vermektedir. Burada, v kuantum sayısı, ν sistemin klasik frekansı olan bir molekülün titreşim enerjisi, (2.24) eşitliğinden,

$$\omega = (v_1+1/2)h\nu_1 + (v_2+1/2)h\nu_2 + \dots + (v_{3N-6}+1/2)h\nu_{3N-6} \quad (2.28)$$

olur. Yani her Q_k normal koordinatı, bir v_k kuantum sayısı ve bir V_k normal frekansla ilgilidir. Bu frekanslar, titreşim klasik frekansları olmaktadır.

En düşük enerji seviyesi için bütün kuantum sayıları sıfırdır ve buna taban seviyesi denir. Bu seviyede molekülün enerjisi sıfır değildir.

$$\frac{1}{2} h \sum_{k=1}^{3N-6} v_k \quad (\text{Sıfır-nokta enerjisi})$$

değerindedir. Poliatomik moleküllerde sıfır-nokta enerjisi önemli bir miktar olabilir. Kuantum sayılarından birisinin birim değerlerinin sıfır olduğu enerji seviyelerine, temel seviyeler denir. Ancak bir normal titreşim uyarıldığı zaman, yani bir V_k sıfırdan farklı fakat kuantum sayısı birden büyükse, karşılık olan enerji seviyelerine harmonik seviyeler denir. İki veya daha fazla kuantum sayıları sıfırdan farklı değerlerde olduğu zaman sonuç seviyelere kombinasyon seviyeler denir.

Bir molekülün yayınladığı veya soğurduğu ışığın frekansı, Bohr frekans kuralına göre,

$$v_{n'n'} = v_{n'n''} = \frac{\omega_{n'} - \omega_{n''}}{h} \quad (2.29)$$

şeklinde bağlıdır. Burada $\omega_{n'}$, üst seviyenin $\omega_{n''}$, alt seviyenin enerjisidir. Bunun 2.28 ile birleşiminden taban seviyeden, $v_k=1$ olan bir üst seviyeye geçişin k'nıncı normal titreşim modunun klasik frekansında olduğu görülmektedir. Böyle frekanslar temel frekanslar olarak bilinir.

Benzer şekilde taban seviyeden harmonik seviyelere geçişler, harmonikler ve taban seviyeden kombinasyon seviyelere geçişler ise kombinasyon frekansları olarak

bilinir. Soğurma spektrumlarında taban seviyeden gelen geçişler, önemlidir. Çünkü genel olarak bu seviye moleküllerin çoğunun bulunduğu yerdir. Fakat bazı geçişler uyarılmış seviyelerden başlar ve daha yükseğinde son bulabilir.

Bazı moleküllerde bir dalga fonksiyonundan daha fazlasına ait olan enerji seviyeleri olabilir. Bunlara dejenere enerji seviyeleri denir. Örneğin, eğer molekülün bir çift dejenere $V_k = V_1$ normal frekansı varsa ki buna iki Q_k ve Q_1 normal koordinatı karşılık gelir. Bu uyarılmış normal modların bulunduğu seviyelere karşılık gelen kuantum mekaniksel enerji seviyelerinin dejenere olacağı açıktır (V_k veya $V_1 \neq 0$ dir). Enerji formülündeki v_k ve v_1 'e bağlı terimler, bir tek terimle birleştirilebilir.

$$(v_k + v_1 + 1) h\nu_k \quad (2.30)$$

ve enerji v_k ve v_1 'in tek tek değerlerine bağlı olmayıp onların toplamına bağlı olarak, $v_k=0$, $v_1=1$ ve $v_k=1$, $v_1=0$ seviyeleri aynı enerjilidir. Fakat farklı dalga fonksiyonludur.

2.5 Titreşim Spektroskopisi

2.5.1. INFRARED spektroskopisi

Infrared spektroskopisinde, örnek moleküller, infrared bölgedeki ışınım ile ışınlanarak, geçen veya soğrulan ışınım incelenir. Klasik elektrodinamiğe göre sistem periyodik olarak elektrik dipol momentini değiştirdiğinde ışınım yayınlar. Yayınlanan ışınımın frekansı dipolün titreşim frekansıdır. Bir dipolün $\vec{\mu}$ elektrik dipolü bir vektördür. Molekül ν frekanslı bir ışınım soğurduğunda, $\vec{\mu}$ aynı frekansla titreşir. Dipol

moment atomların uzaysal dağılımının bir fonksiyonudur. Bu yüzden molekül titreştiği zaman dipol moment değişir. Basit harmonik yaklaşımda bütün moleküler titreşimler, her biri normal frekansı ν_k olan sınırlı sayıdaki normal mod veya bunların üst üste binmesi olarak kabul edilir. Öyleyse elektrik dipol moment sadece molekülün normal frekanslarında titreşir ve sadece bu frekanstaki ışınımları soğurur. Bu tür ışınımlar infrared bölgesindedir. Bazı normal modlarda ise elektrik dipolün titreşim genliği ister istemez sıfır olacaktır. Bu normal frekansta soğurulan ışınının da şiddeti sıfır olur. Fakat bu tür soğurmalar seçicilik kurallarıyla yasaklanmıştır. Moleküler dipol moment, titreşim koordinatları (Q)'nın fonksiyonudur. Dipol momentin Taylor serisine açılımı:

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right) Q_k \right\} + \text{yük.der.terimler} \quad (2.31)$$

şeklinde yazılır. Burada;

• Sıfır indisi molekülün denge durumunu

ifade eder. Normal titreşimlerin genlikleri çok küçüktür. Bu yüzden yüksek dereceden terimleri ihmal etmek iyi bir yaklaşıklık olur. Böylece;

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right) Q_k \right\} \quad (2.32)$$

yazabiliriz. Eşitlik 2.32 eğer molekül titreşim süresince dipol momentini değiştiriyorsa, yani $\left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right)_0$ sıfırdan farklı ise dipol momentin ν_k frekansı ile titreşeceğini ifade eder. Başka bir deyişle bu normal frekans soğurma yapmaya

uygundur. Bu durum infrared soğurması için klasik seçicilik kuralıdır. Kuantum mekaniksel olarak da aynı sonuca varmak mümkündür. Geçiş elektrik dipol momentini ($\vec{\mu}_{nm}$)

$$\vec{\mu}_{nm} = \int \psi^{(n)} \vec{\mu} \psi^{(m)} d\tau \quad (2.33)$$

ile verilir. Bu eşitlikte;

$\psi^{(n)}$ ve $\psi^{(m)}$ sırasıyla alçak ve yüksek enerji seviyelerindeki dalga fonksiyonları $d\tau$, ise hacim elemanı,

olmaktadır. Geçiş momentini geçiş esnasındaki ışımının şiddetini belirler. Şiddet ise $\vec{\mu}_{nm}$ 'in büyüklüğünün karesiyle orantılıdır. Bu şiddet, klasik düşüncedeki dipol momentin titreşim genliğine karşılık gelmektedir. Benzer şekilde nasıl klasik düşüncede genliğin sıfır olduğu geçiş yasaklanmışsa, kuantum mekaniksel olarak $\vec{\mu}_{nm}=0$ ise bu soğurma yasaklanmıştır. Dipol momentin Taylor açılımını veren 2.32. eşitliğini, geçiş momentinin tanım eşitliği olan 2.33 de yerine koyarsak:

$$\vec{\mu}_{nm} = \mu \int \psi^{(n)} \psi^{(m)} d\tau + \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right) \right\} \int \psi^{(n)} Q_k \psi^{(m)} d\tau \quad (2.34)$$

ifadesi elde edilir. Bu eşitlikte n ve m aynı iki durumu göstermedikçe eşitliğin sağındaki birinci terim sıfırdır. Çünkü bu terimdeki dalga fonksiyonları ortonormaldir. Öte yandan n ve m'in aynı durumu göstermesi ise geçişin olmamasına karşılık gelir. Bu yüzden soğurmada birinci terim sıfır alınır. Böylece açıkça görülür ki eşitlik

2.34'de $\left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k}\right)_0$ sıfırdan farklı ise dipol moment V_k frekansıyla titreşir. Yani bu normal frekans soğurma yapmaya uygundur. Dikkat edilirse kuantum mekaniksel düşünceyle ulaştığımız bu sonuç klasik düşünceyle bulduğumuz seçicilik kuralıyla uyushmaktadır.

Yalnız, her iki halde de bu kural iki özel yaklaşıma bağlıdır. Bu yaklaşımlardan birincisinde moleküler titreşimler basit harmonik titreşim olarak alınır. İkincisine göre ise normal koordinatların fonksiyonu olan elektrik dipol momentin Taylor serisine açılımında birinci dereceden terim yanında daha yüksek dereceden terimler ihmal edilebilir.

Görülüyor ki infrared'de bir ışınının soğurulabilmesi için molekülün titreşim hareketi esnasında değişen bir elektrik dipol momentinin olması gerekir.

Infrared bölge dalga boyuna bağlı olarak üçe ayrılır:

i) Yakın Infrared Bölge (Near Infrared): 14000cm^{-1} ile 4000cm^{-1} dalga sayısı ($0.7\mu\text{m}$ ile $2.5\mu\text{m}$ dalga boyu) aralığındadır. Molekül titreşim frekanslarının üsttonları ve kombinasyonları bu bölgeye rastlar.

ii) Orta Infrared Bölge (Infrared): 4000cm^{-1} ile 400cm^{-1} dalga sayısı ($2.5\mu\text{m}$ ile $25\mu\text{m}$ dalga boyu) aralığındadır. Birçok molekülün titreşimleri bu bölgede olmaktadır.

iii) Uzak Infrared Bölge (Far Infrared): 400cm^{-1} ile 10cm^{-1} dalga sayısı ($25\mu\text{m}$ ile 1mm dalga boyu) aralığındadır. Moleküllerin iskeletlerini oluşturan ağır atomların titreşimleri ile çoğunlukla da örgü titreşimlerinin gözleendiği bölgedir.

2.5.2. Raman spektroskopisi

Infrared spektroskopik tekniğinin tamamlayıcısı olan Raman spektroskopisinde ise, örnek moleküller görünür bölgedeki tek frekanslı bir elektromagnetik dalga ile ışınlanır ve saçılan elektromagnetik dalga incelenir. Raman saçılması olayı klasik görüşe göre şu şekilde açıklanmaktadır: Örnek moleküller üzerine ν frekanslı bir elektromagnetik ışınım gönderildiği zaman, moleküller elektrik alan içerisinde elektron ve çekirdeklerine etkiyen kuvvet nedeniyle deformasyona uğrar. Bu sebeple eğer molekülün başlangıçta bir elektrik dipol momentini yoksa dipol moment indüklenir. Eğer başlangıçta elektrik dipol momentini varsa bu dipol momente ilave olarak dipol moment indüklenir. Bu indüklenen dipol moment ($\vec{\mu}$) elektromagnetik ışınımın, elektrik alanı (\vec{E}) ile orantılıdır. Böylece;

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E} \quad (2.35)$$

yazılır . Bu eşitlikte,

α : Molekülün kutuplanabilme yatkınlığı (polarizibilite) katsayısıdır.

Elektromagnetik ışınım ν frekanslı ise elektrik alanı; (E) ,

$$E = E_0 \sin 2\pi \nu t \quad (2.36)$$

olarak yazılabilir. Böylece $\vec{\mu}$, elektromagnetik ışınımın titreşen elektrik alanının etkisi ile titreşir ve klasik görüşe göre, gönderilen ışınım ile aynı frekansta dalga yayar. Bu RAYLEIGH saçılmasının klasik açıklamasıdır.

Molekülün titreşimi (veya dönmesi) ile (α) kutuplanabilme yatkınlığı değişiyorsa, ($\vec{\mu}$) elektrik dipolü; hem (\vec{E}) elektrik alanının, hem de (α) katsayısının değişimi nedeniyle titreşecektir. Molekülün titreşim frekansı (ν_{tit}) için kutuplanabilme yatkınlığı;

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial Q^2} \right)_0 Q^2 + \text{yük. der. ter} \quad (2.37)$$

bağıntısı ile verilir. Burada;

- α_0 denge konumundaki kutuplanabilme yatkınlığı,
- Q normal titreşim koordinatı,

olmaktadır. Öte yandan normal titreşim koordinatı Q için;

$$Q = Q_0 \sin 2\pi\nu_{tit}t \quad (2.38)$$

ifadesi yazılabilir. Eşitlik 2.37'de birinci dereceden terim yanında daha üst dereceden terimleri ihmal etmek iyi bir yaklaşıklıktır. Böylece;

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q \quad (2.39)$$

yazılabilir. Eşitlik 2.35, 2.36, 2.38 ve 2.39 kullanılarak elektrik dipol momentin büyüklüğü;

$$\mu = \left[\alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q_0 \sin 2\pi\nu_{tit}t \right] E_0 \sin 2\pi\nu t \quad (2.40)$$

olarak yazılır. Bu eşitlikte,

$$\sin\alpha.\sin\beta = \frac{1}{2} [\cos(\alpha-\beta) - \cos(\alpha+\beta)]$$

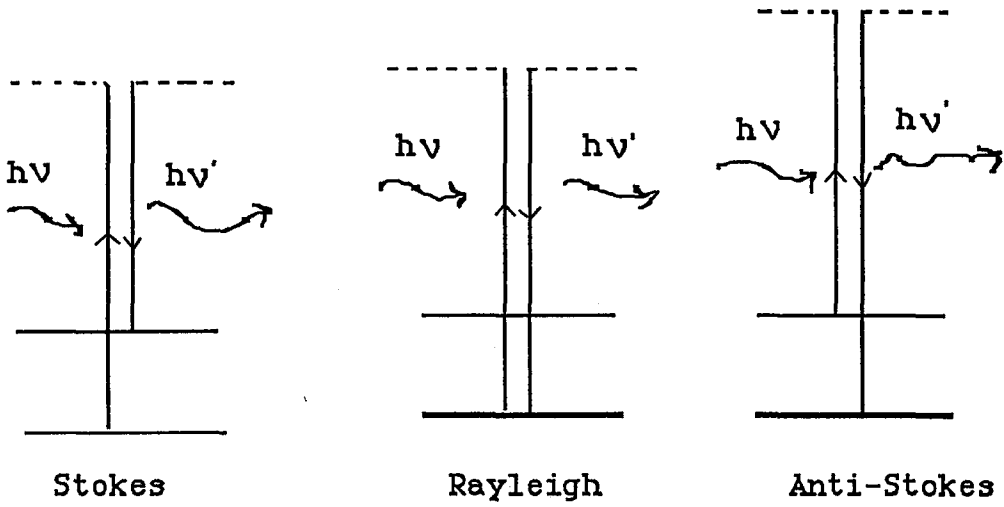
trigonometrik özelliği kullanılırsa eşitlik 2.40,

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

(2.41)

şeklinde yazılabilir. $(\nu \pm \nu_{tit})$ frekanslarındaki saçılmalar Raman saçılmasıdır. Bu tür saçılmalar ancak molekülün titreşmesi (veya dönmesi) sırasında kutuplanabilme yatkınlığının değişmesi durumunda gözlenebilir. Bu titreşime de Raman aktif titreşim adı verilir.

Raman olayı kuantum mekaniksel görüşe göre ise şu şekilde açıklanmaktadır: Örnek moleküller, ν frekansında elektromagnetik ışınım ile etkilenince, bu $h\nu$ enerjili fotonlarla esnek veya esnek olmayan çarpışmalar yapabilirler. Esnek çarpışmada saçılan fotonun enerjisi, gönderilen fotonunkine eşittir. Bu Rayleigh Saçılması adını alır. Eğer örnek moleküller fotonlarla esnek olmayan çarpışma yaparlarsa kuantum şartlarına uygun olarak enerji seviyelerini (titreşim veya dönme) değiştirirler. Enerjideki değişme ΔE ise saçılan fotonun enerjisi $h\nu \pm \Delta E$ olur. Kısaca saçılan fotonun frekansı $\nu \pm \nu_i$ ile verilir. Bu ifade de ν_i molekülün dönme veya titreşim frekansıdır. Bu tür saçılmaya Raman saçılması adı verilir. Ayrıca $\nu + \nu_i$ saçılması anti-Stokes; $\nu - \nu_i$ saçılması ise Stokes saçılması olarak bilinir. Olay şematik olarak şekilde gösterilmiştir.



Şekil 2.2 :Raman Olayının Kuantum Mekaniksel Görüşü Göre Şematik Olarak Açıklanması

Oda sıcaklığında taban titreşim enerji seviyesindeki molekül sayısı, birinci uyarılmış titreşim seviyesindeki molekül sayısından fazla olduğundan titreşim Raman spektroskopisinde Stokes saçılmaları, anti-Stokes saçılmalarından daha şiddetlidir Bu yüzden titreşim Raman spektroskopisinde Stokes çizgileri incelenir.

Infrared ve Raman spektroskopilerinde aktiflik şartları farklı olduğundan, molekülün simetrisine bağlı olarak Infrared'de aktif olmayan bir titreşim frekansı Raman'da aktif olabilir. Bunun tersi de olabileceği gibi, hiçbirinde gözlenemeyen titreşim frekansları da vardır. Özellikle molekül terslenme merkezine sahipse, infrared aktif titreşimler Raman'da, Raman aktif titreşimler ise infrared' de gözlenemez. Bu özellik karşılıklı dışarlama kuralı olarak bilinir.

Infrared ve Raman spektrumları genel olarak benzer tipteki bilgileri verirler. Her ikisi de incelenerek moleküllerin dönme, titreşim, dönme+titreşim enerji

seviyeleri ve etkileşmeleriyle ilgili bilgi edinilebilir. Ayrıca bu metodlar entropi ve ısı kapasitesi gibi termodinamik niceliklerin istatistik metodla tayininde kullanılır. Bu metodlarla moleküllerin yapısal tayini ve simetri özellikleriyle ilgili bilgi de edinilebilir.

2.6 Moleküler Simetri ve Titreşim Spektroskopisine Etkisi

Molekül atomlarının uzaydaki dağılımları molekülün simetrisi olarak bilinir. Belirli bir yapının incelenmesinde, en önemli nokta simetri elemanlarını tanımak ve molekülün ait olduğu nokta grubu araştırmaktır. Simetri; elemanı nokta, doğru veya düzlem olabilen geometrik bir niceliktir. Terslenme, yansıma veya dönme gibi simetri işlemlerinden herhangi biri moleküle uygulandığında molekül değişmez.

Simetri özelliği normal mod ve titreşim frekanslarının hesaplanmasını oldukça kolaylaştırır. Moleküler yapının geometrisi ve simetrisi şu konularda faydalı bilgi verebilir:

- Temel frekansların sayısı ve dejenere durumları,
- Infrared ve Raman spektrumları için seçim kuralları,
- Secular denklemin faktörize olabilme derecesi,
- Infrared bandlarının dönme yapılarının tabiatı,
- Raman çizgilerinin polarizasyon özellikleri.

Molekülü oluşturan çekirdeklerin özel geometrik düzenlenmesi, molekülün simetrisini tayin eder. Bir düzlemden yansıma, bir eksen etrafında dönme gibi bir işlem sonucunda molekül, ilk düzenine eşit bir düzene geliyorsa, böyle bir işleme simetri operasyonu, bu operasyonla ilgili geometrik niceliğe de simetri elemanı denir.

Moleküllerde bulunabilecek simetri elemanları ve operasyonları şunlardır:

- Simetri düzlemi, σ (düzlemde yansıma işlemi)
- Simetri merkezi, i (bütün atomların merkezden yansıması)
- n dönerli simetri eksen, C_n (eksen çevresinde $360^\circ/n$ açısı kadar dönme)
- n dönerli dönme-yansıma eksen, S_n (eksen çevresinde $360^\circ/n$ açısı kadar dönme ve sonra bu eksene dik düzlemde yansıma)

Bir molekülün sahip olduğu simetri operasyonlarının tamamı bir matematiksel grup (nokta grup) teşkil eder. Pek çok molekül simetri elemanlarının sayısına ve tabiatına göre, belirli sayıdaki gruplar içinde sınıflandırılmıştır. Bu gruplara simetri nokta gruplar denilir. Moleküllerin simetri özelliklerinden faydalanarak karakter tabloları hazırlanmıştır (Woodward, 1972). Bu tablolar yardımıyla simetrisi bilinen N atomlu bir molekülün $(3N-6)$ temel titreşiminden hangilerinin Infrared'de hangilerinin Raman'da gözlenebileceği bulunabilir. Bir titreşimin Infrared'de gözlenebilmesi için;

$$\mu_{nm} = \int \psi_n^* \mu \psi_m d\tau$$

ifadesinin, Raman'da gözlenebilmesi için ise;

$$\mu_{nm} = \int \psi_n^* \alpha \psi_m d\tau$$

ifadesinin sıfırdan farklı olması gerektiğini belirtmiştik. Bu eşitliklerde:

- . μ_{nm} geçiş dipol momentini,
- . Ψ_n ve Ψ_m n ve m seviyelerindeki dalga fonksiyonlarını,
- . μ elektrik dipol momentini,
- . α kutuplanabilme yatkınlığı katsayısını,
- . $d\tau$ hacim elemanını

göstermektedir. m düzeyinden n düzeyine geçiş ihtimali Ψ_{nm} 'in karesiyle orantılıdır.

Infrared spektroskopisinde en şiddetli bandlar ($v=0 \rightarrow 1$) geçişlerinde gözlenir. Bu geçişlere karşılık gelen frekanslara temel titreşim frekansları denir.

2.7 Titreşim Frekans ve Modlarının Bulunması

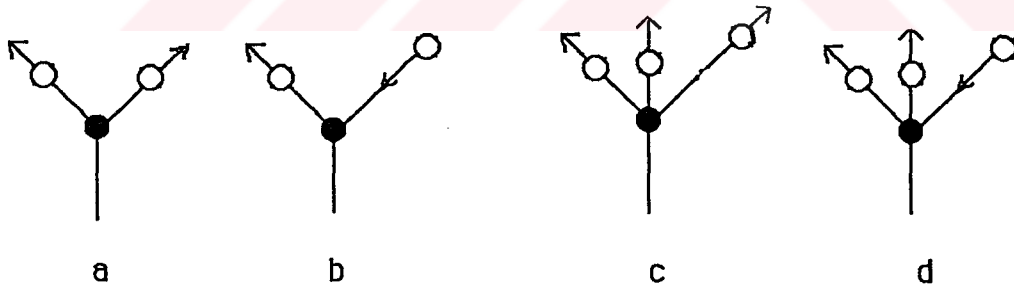
Molekülün titreşim frekans ve modlarının bulunmasında grup frekansları ve izotopik yer değiştirmenin önemli bir yeri vardır. Ayrıca normal koordinat analizi yaparak simetri özelliklerini de kullanmak suretiyle teorik olarak da molekülün titreşim frekanslarını hesaplamak mümkündür.

2.7.1. Grup frekansları

Grup frekansı temel bir frekanstır. Aynı grubun bulunduğu değişik moleküllerde, grubun karakteristik infrared bandının, yaklaşık aynı frekansta olduğu bulunmuştur. Grup frekanslarının sabit olmasının nedeni bağ kuvvet sabitlerinin molekülden moleküle değişmeyişinin bir sonucudur. Karışık bir molekülün karakteristik grup frekanslarından oluşan infrared spektrumunun incelenmesi, infrared spektroskopisinin yapı analizinde önemli bir metod olduğunu ortaya koyar.

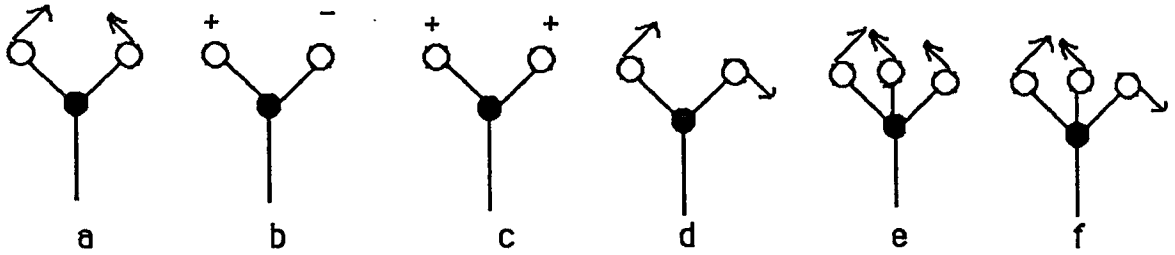
Normal frekansta molekülün aynı frekansta ve fazda hareket ettiği bilinmektedir. Fakat genlik genel olarak farklıdır. İşte bu genlik farkı bazı özel grupların molekülün geri kalan kısmından bağımsız hareket etmesine neden olabilir. Böyle gruplar molekülün diğer atomlarına kıyasla hafif atomlar ($-CH_3, C=O$) veya ağır atomlar ($\equiv C-Br, \equiv C-F$) içeren gruplardır.

Kovalent bağlı atomlarda ilgili titreşimleri, hareket şekillerine göre gerilme (stretching) ve bükülme (bending) titreşimleri olarak iki gruba ayırabiliriz. Gerilme titreşimleri atomlar arası bağların periyodik olarak gerilme ve büzülmelerini içerir. Bükülme titreşimleri ise bağların periyodik eğilmelerini içerir. Bükülme kuvvet sabiti gerilme kuvvet sabitinden daha küçüktür. Bu nedenle gerilme titreşiminin neden olduğu frekans bölgesi bükülme titreşiminin neden olduğundan daha yüksek bölgededir. Aynı atoma bağlı bağların aynı anda gerildiği ve büküldüğü titreşim tipleri de mümkündür. Aynı grubun bulunduğu çeşitli moleküllerde çevre düzeni farklı olduğundan dolayı grup frekanslarında da küçük değişimler söz konusudur. Farklı tipteki XY_2 ve XY_3 gruplarının gerilme ve bükülme titreşimleri şekil 2.3 ve 2.4 'de gösterilmiştir.



Şekil 2.3 : Gerilme Titreşimleri

- a) XY_2 simetrik gerilme
- b) XY_2 asimetric gerilme
- c) XY_3 simetrik gerilme
- d) XY_3 asimetric gerilme



Şekil 2.4 : Bükülme (deformasyon) titreşimleri :

- a) XY_2 düzlemde deformasyon (veya scissoring)
- b) XY_2 düzlem dışı deformasyon (veya twisting)
- c) XY_2 deformasyon veya wagging
- d) XY_2 rocking
- e) XY_3 simetrik deformasyon
- f) XY_3 asimetric deformasyon

((+) ve (-), sırasıyla kağıt düzleminin üstüne ve altına doğru olan hareketleri göstermektedir.)

Bu karakteristik grup frekanslarından molekül yapısının aydınlatılmasında yararlanılır. Örneğin $X=Y$ gerilme titreşimleri ($C=C$, $C=O$,... gibi) $1500-2000\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığındadır. $C=O$ titreşimleri ketonlarda $1870-1540\text{ cm}^{-1}$, amidlerde ise $1630-1700\text{ cm}^{-1}$ aralığındadır. $X\equiv Y$ gerilme titreşimleri ise $2000-2300\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığındadır ($C\equiv C$, $C\equiv N$,... gibi). Bu şekildeki bir çok organik ve inorganik grupların frekansları belirlidir ve tablolar yardımıyla bulunabilir (Çizelge 2.2).

Çizelge 2.2 : Bazı Grup Frekansları (cm^{-1})

$=\text{CH}_2$
2960-2850 (s)2 veya 3 band
 $-\text{CH}_3$

$\equiv\text{CH}$2890-2880 (w)-C-H Gerilme

$-\text{C}\equiv\text{N}$2260-2200 (v)-C \equiv N Gerilme

$=\text{C}=\text{O}$1670-1630 (s)-C=O Gerilme
 (Tersiyer amid)

$=\text{CH}_2$
1470-1430..... $\equiv\text{C}$ -H Deformasyon
 $-\text{CH}_3$

$-\text{CH}_3$ 1390-1370 (m) .-CH₃ Simetrik Deformasyon

$=\text{CH}_2$720 (w) $=\text{CH}_2$ Irgalama

2.7.2. İzotopik yer değiştirme ve kayma

Molekül içindeki atomlardan bazılarının izotopuyla yer değiştirmesidir. Bu durumda molekülün şeklinin ve potansiyel enerjisinin ihmal edilebilecek kadar az değişmesine karşılık, kütle değiştiğinden, titreşim frekansı değişir. Bu yüzden frekans kayması meydana gelir. Örneğin C^{12} 'nin C^{13} ile yer değiştirmesinde kütle değiştiğinden frekansta kayma gözlenir. Molekülün yalnız karbon atomlarının hareketini kapsayan titreşim modu frekansı değişeceğinden, bu frekans kayması spektrumun analizine önemli açıklama getirir.

2.7.3. Anharmoniklik etkisi

Harmonik osilatör modeli sadece temel titreşim frekanslarını içerir. Bu model temel titreşim frekanslarının katları olan "overtone" ve toplamı veya farkı olan "combination" piklerinin açıklanmasında yetersiz kalır. Bu pikler potansiyel enerji fonksiyonunda üç veya daha yukarı dereceden terimlerin göz önüne alınması sonucu bulunabilir. Bu pikler temel titreşim pikinin frekanslarıysa; birinci "overtone" pikleri $2V_1$ ve $2V_2$ frekanslarında, "combination" pikleri ise (V_1+V_2) veya (V_1-V_2) frekanslarında görülür. Fakat bunların aktif olabilmeleri yine molekülün simetrisine bağlıdır.

2.8 Katıların INFRARED Spektrumları

Gaz haldeki moleküllerin infrared spektrumlarında titreşim bandları dönme bandları ile modüle olmuştur. Sıvı veya katı halde moleküllerin serbest dönme hareketleri kısmen veya tamamen engellendiğinden infrared spektrumunda dönme bandları kaybolur. Dolayısıyla titreşim bandları daha keskin olarak gözlenir. Hal değişimi ile molekülün titreşim frekanslarında ve şiddetlerinde oluşan küçük

değişiklikler ise molekülün çevre etkisinden ileri gelir. Katı haldeki örnek, kristal yapıda ise, kristalin sonsuz sayıdaki titreşim modları; her bir birim hücredeki titreşim modları özdeş olarak düşünüldüğünde, bütün kristal yerine yalnız bir birim hücrenin incelenmesiyle bulunabilir. Sadece birim hücrelerin aynı fazdaki titreşim modları seçicilik kurallarına uygun olarak infrared ve Raman'da gözlenebilir. Aralarında faz farkı olan özdeş titreşim modları ise gözlenemez (Davies, 1963). Bu nedenle kristal yapıdaki örneklerin titreşim modlarının incelenmesi yalnız birim hücrelerin normal titreşimlerinin incelenmesine indirgenebilir.

Kristal yapıdaki örneklerin infrared spektrumları, serbest molekülün spektrumlarından iki yönden farklıdır. Birincisi, potansiyel alanının değişimi, kuvvet sabitlerinde değişmeye, bu da temel titreşim frekanslarında kaymalara neden olur. Bu tür kaymalara statik alan kayması adı verilir. İkincisi ise potansiyel alanının simetrisinin değişimi ile seçim kurallarındaki değişikliktir. Molekülün kristal içindeki simetrisine "site simetri" adı verilir. Site simetri etkisiyle serbest molekül için aktif olmayan bazı modlar aktif hale gelebileceği gibi, serbest hal için dejenere olan bazı titreşim bandlarında yarılımlar gözlenebilir. Site simetri etkisiyle oluşan bu yarılımlara site grup veya statik alan yarılması denilmektedir. Kristal spektrumun analizi serbest molekülün simetrisinden çok, site simetriye dayanır.

Eğer birim hücrede N molekül varsa ve moleküller arası etkileşmeyi düşünmezsek, her titreşim modu N katlı dejenere'dir. Fakat moleküller arası etkileşme potansiyelinin büyük olduğu hallerde bu dejenere durum ortadan kalkar ve etkileşme potansiyelinin büyüklüğüne bağlı yarılımlar gözlenir. Bu tür yarılımlara faktör grup veya kristal alan yarılması denilmektedir.

Moleküler simetri, molekülün kristal içerisindeki site simetrisi ve birim hücre veya faktör grup simetrisiyle ilgilidir. Site simetrisi molekülün nokta grubunun ve kristalin birim hücre faktör grubunun bir alt grubu olmalıdır. Bu durum kristal yapı analizinde önemlidir. Serbest molekülün simetrisi ve kristal yapı, dolayısıyla kristal simetri biliniyorsa kristalin infrared ve Raman spektrumları analiz edilebilir.

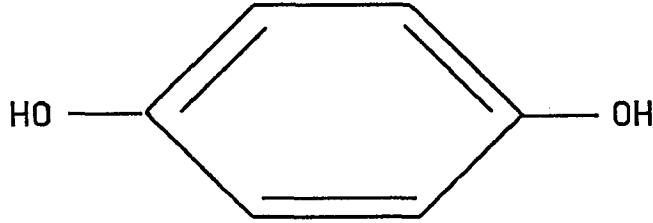
2.9 Klatrat

Klatrat iki bileşenli moleküler bir yapıdır. Böyle bir bileşikte bileşenlerden biri olan konuk molekül, ikinci bileşenin oluşturduğu ana örgü ile çevrilidir. Konuk molekül ile ana örgü atomları arasında kimyasal bağ yoktur. Kafesli yapıda olduklarından, Latince "Clathratus" kelimesinden alınan "Clathrate" (klatrat) adı verilmiştir.

Klatratlar basit birer karışım değildir. Kristal yapıdadırlar. Bütün boşlukların konuk moleküller ile dolması şart değildir. Bu nedenle konuk molekülün ana örgü atomlarına oranı her zaman aynı olmayabilir. Ezilme esnasında konuk molekül ortamı terk edebilir. Konuk molekül ana örgü atomuna kimyasal bağ ile bağlı olmadığından dönebilir.

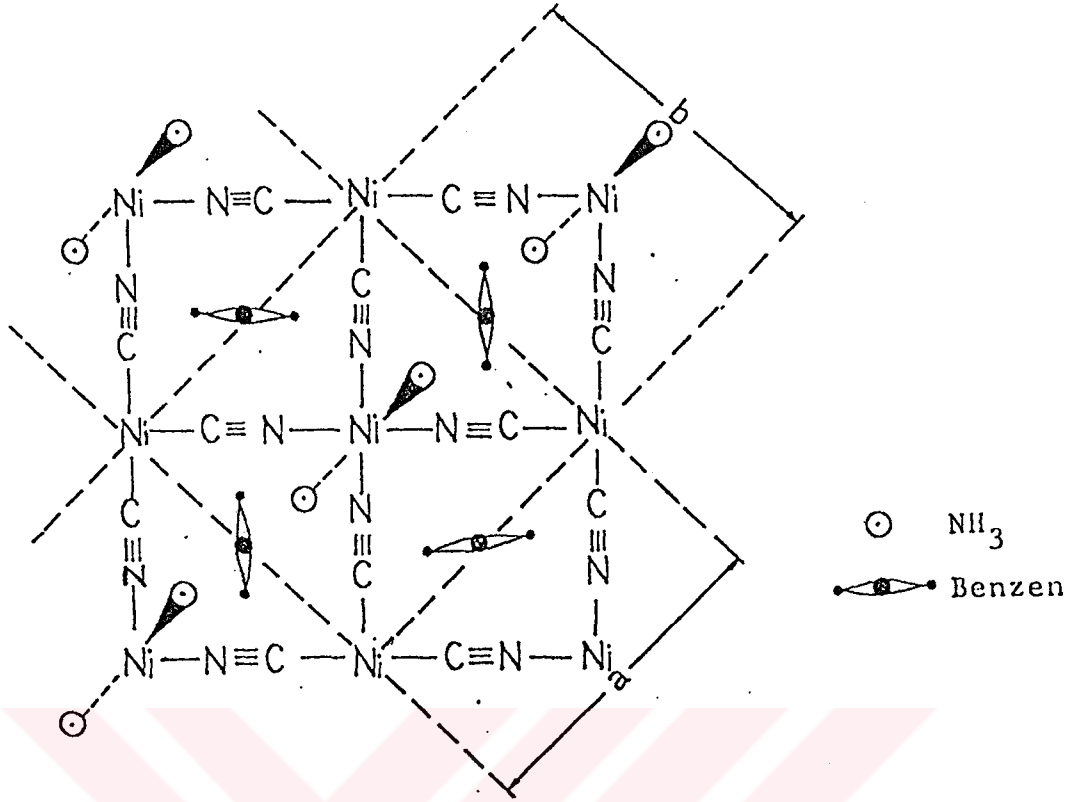
İlk bilinen klatrat, SO_2 'li hidrokinon klatratıdır (Mandercorn, 1964). Şekil 2.5'de görülen hidrokinon molekülleri hidrojen bağı ile birbirlerine bağlanarak, üç boyutlu birbiri içinden geçen özdeş iki kristal örgü oluşturur. SO_2 molekülleri bu örgüler arasındaki boşluklarda yer almıştır. Önceleri bu yapının bir kimyasal bileşik olduğu düşünülmüştü. Fakat bileşiğin ezildiği zaman SO_2 kokusu vermesi, ancak ezme işlemi sırasında kristal yapının parçalanıp kafeslerin aralanması

ile mümkündür. Çünkü kimyasal bağ yapan bir molekülün, lokal ısıtma ve ezme gibi işlemlerle bağının koparılması imkansızdır. Bu klatratın yapısı 1947'de Powell tarafından çözülmüştür.



Şekil 2.5 : Hidrokinon molekülü

Hofmann tipi klatratlar ise ilk defa 1897 yılında Hofmann ve Küsper tarafından elde edilmiştir. Genel formülü $M(NH_3)_2Ni(CN)_4 \cdot 2G$ olarak verilir. Burada M iki değerlikli bir geçiş metali; G ise benzen, anilin gibi konuk moleküller olmaktadır. Hofmann tipi klatratlarda $Ni(CN)_4^{2-}$ anyonları ML_2^{2+} katyonları ile çevrelenerek $[M-Ni(CN)_4]_{\infty}$ tabakalarını oluşturmaktadır. NH_3 grupları bu tabakanın alt ve üstünde yer almaktadır. Nikel atomu düzgün karesel düzende dört siyan anyonunun karbonu ile çevrilidir. Metal atomları siyan grubunun dört azotu ve iki ligand molekülünün azotu ile çevrili oktahedral düzendedir. Şekil 2.6 da Ni-Ni-Benzen klatratın yapısı şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.6 :Ni-Ni-Benzen Klatratın kristal yapısı
 (..... çizgiler birim hücreyi göstermektedir)
 (Akyüz'den, 1973) .

Hofmann tipi klatratlarda NH_3 yerine başka ligandlar kullanılarak benzer yapıda çok sayıda yeni kompleksler elde edilmiştir. Bu bileşikler $\text{ML}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ genel formülü ile verilir ve Hofmann tipi kompleksler olarak bilinir. Burada;

- M:İki değerlikli bir geçiş metali,
- L:Piridin, anilin, DMSO, kinolin, lutidin,...,gibi ligand molekülü olmaktadır.

Bir klatratda ancak belirli moleküller uygun konuk moleküller olabilir. Bileşiklerde tabakalar arasındaki boşluklara su, aseton,..., gibi küçük moleküller konuk olarak girebilir. Bu yüzden geniş ölçüde moleküler elek olarak kimyasal saflaştırmada ve izomerlerin ayrılmasında kullanılır.

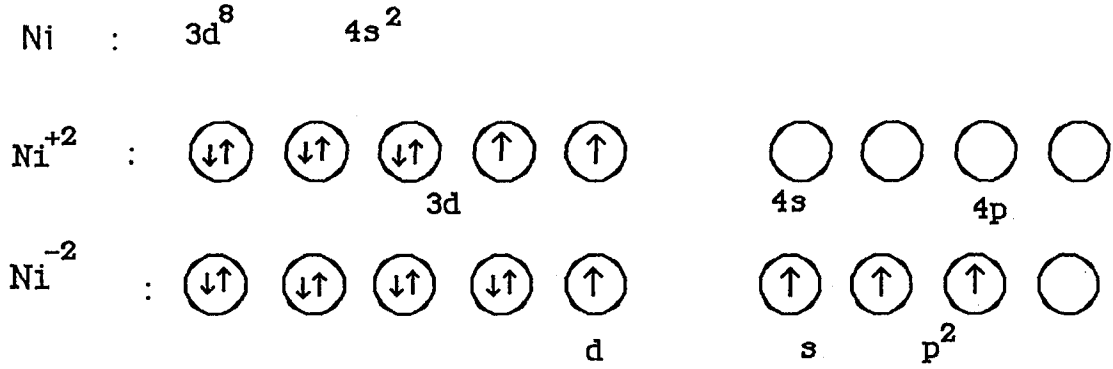
2.10 Ligand Alan Teorisi

Geçiş elementlerinin belirgin bir özelliği kompleks iyon verme eğilimleridir. Bu elementlerin iyonları kompleks iyonlar içinde kendilerine bağlı belirli sayıda gruplar tarafından sarılırlar. Bu grupların yük bulutları geçiş elementleri atomlarının elektron yapılarını büyük ölçüde etkilerler. İster F^- , CN^- gibi iyon, ister H_2O , NH_3 gibi molekül olsun, bir geçiş elementi katyonuna bağlı gruplara ligand denir. İşte bunların çevreledikleri katyonla karşılıklı etkileşmelerini inceliyen teoriye "Ligand-alan teorisi" denir. Teori kristal içindeki iyonların elektron yapılarının, etraflarında bulunan iyonlarla nasıl bir değişmeye uğradığının araştırılmasıyla ortaya çıkmıştır. Bu şekilde bir teoriye daha geniş bir ligand-alan teorisi olan kristal-alan teorisi denir.

Periyodik cetvelin ilk üç periyodundaki elementlerin yaptıkları bağlar s ve p elektronları ile olan bağlardır. Dördüncü, beşinci vb. periyodlardaki geçiş elementlerinde ise kimyasal bağ sorunu incelenirken d elektronları da göz önüne alınmalıdır. Örneğin kobalt, demir, nikel, altın, bakır gibi geçiş elementleri bağ yaparken d elektronları da rol oynamaktadır.

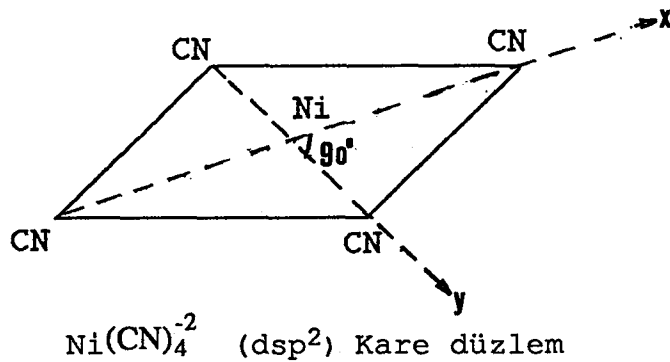
Şimdi d elektronlarının hibridleşmede kullanıldığı Co, Ni, Fe, Au, Cu gibi geçiş elementlerinden Nikel'in yaptığı koordinasyon bileşiğini ele alalım:

Nikel tetra siyanür ($Ni(CN)_4$); bu bileşikte koordinasyon sayısı 4 olup kare düzlem yapısını gösterir. Ni, Ni^{+2} ve Ni^{-2} elektron konfigürasyonları şöyledir:



Şekil 2.7 : d, s ve p orbitallerinin hibridleşmesi

Ni⁺² iyonunun elektron konfigürasyonu $3d^8$ olup bu elektronların dağılımı şekil 2.7'de görülmektedir. CN⁻ gruplarından birer elektron alıp Ni⁺² ye katarsak Ni⁻² elde ederiz. Ni⁻² deki bir d, bir s ve iki p orbitalleri hibridleşirse 4 tane birbirinin aynı olan dsp^2 orbitali elde edilir. Bu yeni dört orbital düzlemdeki karenin dört köşesine doğru yönelmiş olur. Dört yeni orbital ile CN⁻ gruplarındaki karbonların birer elektronu bağ yapar ve $Ni(CN)_4^{-2}$ kompleksi oluşur (Şekil 2.8).



Şekil 2.8 : $Ni(CN)_4^{-2}$ Kompleksinin Yapısı

3. DENEYSEL TEKNİK VE DÜZENEKLER

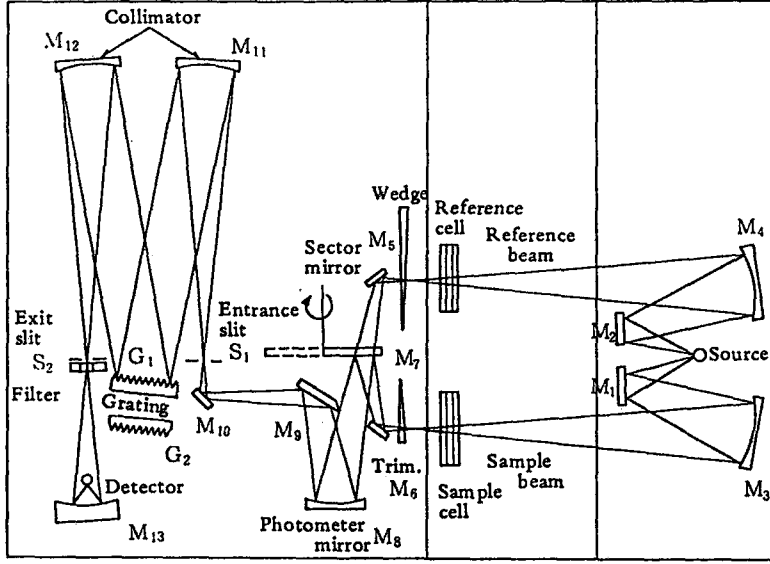
3.1. Kullanılan Teknik ve Düzenekler

Bu çalışmada üniversitemiz Tıbbi Bitkiler Araştırma Merkezi'nde bulunan Infrared spektrometresi kullanılmıştır.

3.1.1 INFRARED spektrometresi

Elde edilen örneklerin Infrared spektrumları Shimadzu IR 435 çift ışınlı spektrometresi ile 4000-400 cm^{-1} bölgesinde kaydedildi. IR 435 spektrometresi, soğurulmayı, dalga sayısına göre kaydeden optik sıfırlamalı fotometrik sisteme sahip çift ışınlı bir alettir. Aletin optik diyagramı şekil 3.1'de verilmiştir.

Spektrometrenin kaynağı 'globalar-silicon carbide' dir. Kaynaktan çıkan ışınlar M_1 M_3 ve M_2 M_4 aynaları yardımıyla örnek ve referans ışınlarına ayrılırlar. Yarı dairesel döner ayna (M_7) alternatif olarak bir durumda örnekten gelen ışınları geçirip, diğer durumda örnekten gelen ışınları yansıtarak monokromotöre gönderir. Monokromotör; giriş yarığı, kolimatör ayna, grating ve çıkış yarığından oluşur. Çıkış yarığından ve filtreden geçen tek frekanslı (monokromatik) ışın, yüksek hassasiyetli vakumlu termo-çift olan dedektöre gelir. Örnek ve referans ışınlarının şiddetinde bir fark olduğunda dedektörde değişen bir sinyal oluşur. Bu sinyal yavaşlatıcı tarağı örnek ve referans şiddetleri arasındaki fark yok edilinceye kadar hareket ettirir. Bu hareket kaleme iletilerek örnek maddenin soğurma bandı çizilir.



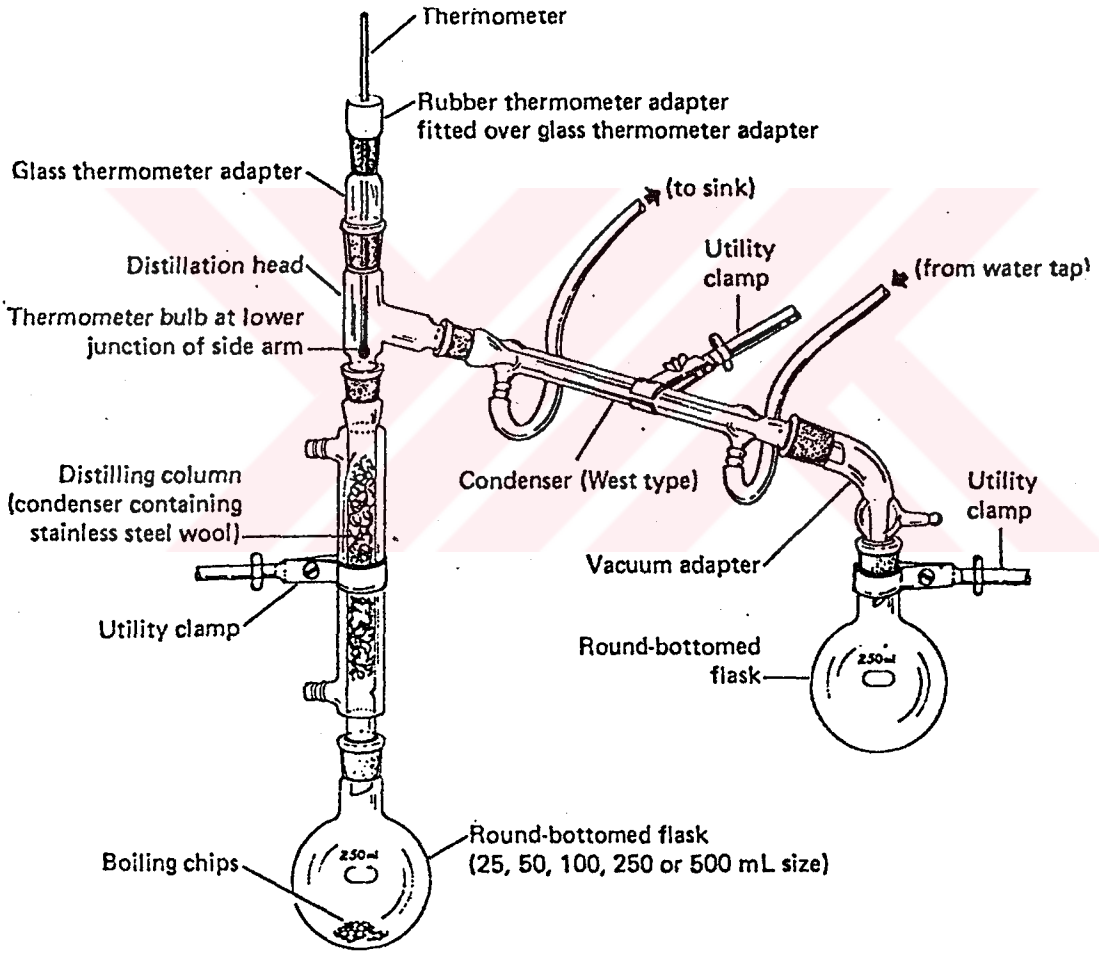
Şekil 3.1 IR 435 Spektrometresinin Optik Sistemi
(Shimadzu Infrared Spectrometer Instruction
Manual'den)

3.1.2. Fraksiyonlu damıtma

Birbirinden ayrılacak maddelerin, kaynama noktaları ne kadar yakınsa bu maddeleri ayırmak o kadar güçtür. Kaynama noktaları onar derece farklı olanları bile normal damıtmayla kesin olarak ayıramaz. Ayırma, normal damıtma düzeneğine bir fraksiyon başlığı takılarak yapılır. Fraksiyon başlıkları, buhar fazı içine sıralanmış kondensyon sistemleridir. Değişik şekillerde yapılan damıtma başlıklarının her parçası içinde buhar, havanın soğutucu etkisiyle sıvı haline geçer. Aşağıdan gelen yeni buharlar yolları üstündeki bu sıvının içinden sıyrılarak ilerlemek zorunda kalırlar. Bu sırada buharın daha az uçucu kısımları başlığın alt kısımlarında yoğunlaşıp geri dönerken kolay uçucu olanlar başlığın üst kısmına geçerler. Bu olay fraksiyon başlığında bir çok defa tekrarlanır. Böylece fraksiyonları toplayıp yeniden damıtmaya gerek kalmadan yalnız bir kolonda bileşenleri

ayırma gerçekleşmiş olur. Başlık yanıcı olmayan yalıtkan bir malzeme ile sarılarak ısı kayıpları en aza indirilebilir.

Kaynama sıcaklıkları arttıkça, fraksiyonlu damıtma ile sıvıların birbirinden ayrılması zorlaşır. Bunun için, kaynama noktaları 120°C 'den yukarı olan sıvı karışımlarının ayrılmasında önce bir kaç fraksiyon ayrılır. Sonra bu fraksiyonlar küçük damıtma balonlarında yeniden fraksiyonlu damıtılır.



Şekil 3.2 Fraksiyonlu Damıtma Düzeneği
(Modern experimental organic chemistry, Miller, Neuzil'den)

3.1.3 Katıların Infrared spektrumlarının alınması

Katı fazdaki örneklerin infrared spektrumları Mull tekniği ve alkali halojenür tekniğiyle kaydedildi. Mull tekniği katı maddelerin uygun bir sıvı ortamda dağıtılması ilkesine dayanır. Dağıtma ortamı olarak genellikle sıvı parafin kullanılır. Bunlardan en çok bilineni "Nujol" dur. Mull hazırlamak için 2-3 mg. örnek agat havanda dövülerek bir iki damla Nujol damlatılır. Düzenli bir karışım elde edilinceye kadar karıştırılır. Oluşan bulamaç KBr pencereleri arasına sürülerek, iki pencere arasında hava kabarcığı kalmayacak şekilde pencereler sıkıştırılır. KBr 4000-385 cm^{-1} dalga sayısı aralığında geçirgendir. Nujol'un ise 2900 cm^{-1} , 1475 cm^{-1} ve 1375 cm^{-1} dalga sayılarında kuvvetli, 720 cm^{-1} dalga sayısında ise zayıf şiddette bandları vardır. Örneklerin spektrumlarının alınmasında "Nujol" olarak sıvı parafin (Merck, spektroskopik) kullanılmıştır. Alkali halojenür tekniği ise katı örneklerin yine katı ortamda dağıtılarak disk haline getirilmesi ilkesine dayanır. Dağıtma ortamı olarak yine KBr kullanıldı. Bu teknikte yaklaşık 1 mg. kadar örnek, 200 mg. KBr ile agat havanda dövülerek uygun kalıp içerisine yerleştirilir. Hidrolik pres yardımıyla kalıba 10 tonluk basınç kuvveti uygulanarak karışım şeffaf disk haline getirilir. KBr 4000-385 cm^{-1} bölgesinde geçirgen olduğundan dolgu maddesi olarak KBr kullanılmıştır. Spektrometre, standard polystyrene kaydedilerek kalibre edilmiştir.

3.2 DMA Tetrasiyanonikel Komplekslerinin Elde Edilişi

Bu çalışmada formülü $\text{M}(\text{DMA})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ ile verilen N,N-Dimetilasetamid (DMA) tetrasiyanonikel kompleksleri elde edildi. Elde edilen komplekslerin Infrared spektrumları kaydedilerek titreşim frekansları saptandı.

İncelenen kompleksler Hofmann tipi klatratlara ve Hofmann tipi komplekslere benzemektedir (Iwamoto, 1981).

Komplekslerin elde edilmesinde kullanılan N,N-Dimetilasetamid (Merck, %99) kullanılmadan önce 'Fraksiyonlu Damıtım' yöntemiyle iki kez saflaştırıldı. Katı madde olarak kullanılan $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck, %98), $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Merck, %96), $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Merck, %99), $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck, %99) ve $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Merck, %98) ise kullanılmadan önce hiç bir işleme tabi tutulmamışlardır. Komplekslerin elde edilmesinde aşağıda belirtilen kimyasal sentez yolları kullanılmıştır:

i) $\text{Ni}(\text{DMA})_2 \text{Ni}(\text{CN})_4$ kompleksi aşağıda belirtilen yöntemle elde edildi: $\text{Ni}(\text{CN})_2$, Fernelius tarafından belirtilen yöntemle hazırlandı (Fernelius, 1946). Cam göbeği mavi renkteki bu kompleks 180°C sıcaklıktaki etüvde 3-4 saat bekletildikten sonra sarı kahverengi susuz $\text{Ni}(\text{CN})_2$ elde edildi. Susuz nikel (II) siyanür, 50 ml.'lik cam kaba konarak üzerine DMA ilave edilerek teflon kaplı mağnetik karıştırıcı ile 72 saat karıştırılmak suretiyle yeşil renkteki kompleks elde edildi. Bu kompleks asetonla (Merck, pure) bir kaç kez yıkanarak, içerisinde P_2O_5 (Merck, pure) bulunan desikatörde bekletildi.

ii) Diğer kompleksler ise şu yolla elde edildi: 1 mol NiCl_2 ile 1 mol MCl_2 (M = Mn, Cd, Co veya Cu) sudaki çözeltileri hazırlandı. Bunlar karıştırılarak, beherde hazırlanmış bulunan 4 mol KCN çözeltisi üzerine damla damla ilave edilirken teflon kaplı mağnetik karıştırıcı ile karıştırmaya devam edildi. Elde edilen bileşikler distile saf su ile bir kaç kez yıkanarak açık havada kurutuldu. Kurutulan bu bileşikler 50 ml.'lik erlen içerisinde konularak DMA ile birlikte mağnetik karıştırıcıda 72 saat karıştırılarak kompleksler elde edildi. Elde edilen kompleksler asetonla yıkanarak, içerisinde P_2O_5 bulunan desikatörde saklandı. Elde edilen komplekslerin Mn ile yapılanların sütlü kahverengi, Co ile yapılanların koyu mavi rengi, Cd ile yapılanların krem rengi, Cu ile yapılanların ise yeşil rengi aldıkları görüldü.

Kompleksler açık havada hazırlandıklarından dolayı geniş su bantları gözlemlendi. Bu durum yapıdaki boşluklara konuk olarak suyun girdiğini göstermektedir. Kompleksler su tutma özelliğine sahiptir. Kompleksler vakum altında su banyosunda ısıtılarak, yapıya giren konuk su moleküllerinin dışarıya atılmasına çalışıldı. Kompleksler, içerisinde fosfor pentoksit bulunan desikatörde bir kaç gün bekletildikten sonra, polystrene ile kalibre edilmiş spektrometrede Mull tekniği ile spektrumları kaydedildi. Mull tekniğinde ortam olarak kullanılan Nujol'un 2900 cm^{-1} 1475 cm^{-1} ve 1375 cm^{-1} dalga sayılarında kuvvetli, 720 cm^{-1} dalga sayısında ise zayıf şiddette bantları bulunmaktadır. Aynı dalga sayıları bölgesinde DMA'in de bantları vardır ve bir kısmı Nujol bantları tarafından örtülmüştür. Bu durumu ortadan kaldırmak için komplekslerin 4000 cm^{-1} - 400 cm^{-1} dalga sayısı aralığında KBr disk yöntemiyle tekrar spektrumları alındı. Böylece Nujol bantlarıyla aynı bölgelere düşen DMA bantları tesbit edilmiş oldu .

4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1 DMA Tetrasiyanonikel Kompleksleri

4.1.1. DMA molekülünün frekans kaymalarının incelenmesi

Bu çalışmada elde edilen $M(DMA)_2Ni(CN)_4$ ($M=Mn, Co, Ni, Cu$ veya Cd) komplekslerinin infrared spektrumlarındaki DMA molekülüne ait titreşim frekansları sıvı DMA ve diğer araştırmacılar tarafından yapılmış DMA kompleksleriyle karşılaştırılarak incelendi.

Komplekslerdeki DMA molekülünün titreşim frekanslarında belirgin frekans kaymaları gözlenmiştir. Bu kaymalar DMA molekülünün kompleksteki bağlantısından dolayı olmayıp, bileşik oluşturması nedeniyle çevresinin değişmesinden kaynaklanmaktadır. Komplekslerin incelenmesi sonucunda $\nu(C=O)$ ve $\pi(N-C=O)$ frekanslarında önemli kaymalarla karşılaşmıştır. Sıvı DMA spektrumunda 1651.3 cm^{-1} 'de tayin edilen $\nu(C=O)$ frekansı, komplekslerde $14-17\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı kadar düşük frekans bölgesine kaymıştır. Bu kayma DMA molekülünün oksijeninden metale bağlı olduğunu gösterir. Aynı zamanda çiftlenim nedeniyle de yüksek frekansa kayma olmaktadır. Öte yandan, temel titreşim frekansının üsttonlarının, $\nu(C=O)$ titreşim frekansı ile hemen hemen aynı bölgeye rastlamasıyla oluşan etkileşmelerden dolayı doğan fermi rezonansı sonucu $\nu(C=O)$ frekansında yarılma gözlenmektedir. Benzer yarılmalar DMA molekülünün geçiş metalleriyle yapmış olduğu çeşitli komplekslerde de gözlenmiştir (Carty, 1966).

Çizelge 4.1: M-Ni-DMA Komplekslerindeki DMA Infrared Absorpsiyonu Dalga Sayıları (cm-1)

İŞARETLEME	SIVI-DMA	Mn-Ni-DMA	Cd-Ni-DMA	Co-Ni-DMA	Ni-Ni-DMA	Cu-Ni-DMA
$\nu(\text{C-H})$	2950.0 (s)	2950.0 (m)	2916.6 (s)	2933.3 (w)	2933.3 (s)	2933.0 (s)
$\nu(\text{C=O})$	1651.3 (s)	1656.5 (m)	1655.1 (s)	1656.6 (s)	1654.9 (s)	1655.7 (m)
$\nu(\text{C-N})$	1547.5 (m)	1615.4 (s)	1619.2 (s)	1607.2 (s)	1611.5 (s)	1613.4 (s)
$\delta_a(\text{N-CH}_3)$	1420.0 (w)	1511.8 (w)	1500.0 (w)	1505.0 (w)	1500.0 (w)	1500.4 (sh)
$\delta_s(\text{N-CH}_3)$	1400.0 (s)	1420.8 (s)	1425.0 (s)	1421.6 (w)	1420.7 (m)	1421.0 (m)
$\delta_s(\text{C-CH}_3)$	1356.7 (s)	1396.8 (s)	1400.0 (s)	1400.0 (w)	1390.0 (m)	1398.0 (s)
$\nu(\text{CH}_3\text{-N})$	1264.4 (s)	1310.3 (w)	1307.8 (w)	1304.8 (w)	1316.9 (sh)	1303.6 (w)
$\delta_{\text{rock}}(\text{CH}_3\text{-N})$	1186.6 (s)	1261.4 (m)	1259.9 (w)	1255.7 (m)	1263.4 (m)	1269.3 (w)
$\delta_{\text{rock}}(\text{CH}_3\text{-C})$	1012.0 (s)	1188.8 (w)	1189.8 (w)	1191.9 (w)	1190.3 (m)	1190.4 (w)
$\nu_{\text{ske1}}(\text{C-C-N-C})$	958.5 (w)	1015.4 (m)	1023.1 (m)	1016.4 (w)	1023.1 (s)	1015.4 (w)
$\pi(\text{N-C=O})$	735.9 (m)	961.4 (w)	960.6 (w)	976.9 (w)	978.1 (w)	961.7 (w)
		740.5 (s)	739.9 (s)	746.2 (sh)	766.9 (m)	757.7 (sh)

ν =Gerilme, δ =Bükülme, δ_{rock} =Irgalanma, π =Düzlem Dışı Bükülme;

a=Asimetrik, s=Simetrik;

s=Kuvvetli, m=Orta, w=Zayıf, sh=Omuz

Bunun dışında sıvı DMA spektrumunda 735.9 cm^{-1} 'de görülen $\pi(\text{N-C=O})$ frekansı, komplekslerde $4-31 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı kadar yüksek frekans bölgesine kayma göstermektedir. Bu kayma da metale bağlılıktan ileri gelmektedir. Çünkü CO-M bandının kuvveti arttıkça N-C=O düzlem dışı bükülme frekansı yükselir (Jungbauer, 1964).

Çizelge 4.1'de komplekslerdeki DMA frekansları sıvı DMA molekülü ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Çizelgeye dikkat edilirse komplekslerdeki DMA molekülüne ait titreşim frekanslarındaki bu kaymalar ligandın iç titreşimleriyle M-O (ligand) bağı titreşimleri arasındaki çiftlenim nedeniyle ortaya çıkmaktadır (Bellamy, 1954; Kantarcı, 1983).

4.1.2 M-Ni-DMA komplekslerinin tabaka yapısı frekanslarının incelenmesi

Komplekslerin tabaka yapısı, düzgün karesel düzende çevrelenmiş $\text{Ni}(\text{CN})_4$ grubu ve metal köprülerinden ibarettir (Şenyel, 1988)

Komplekslerin infrared spektrumları incelendiğinde, komplekslerde $\text{M-C}\equiv\text{N-Ni}$ tabaka yapısından ileri gelen dört temel titreşim bandı gözlenir. Bu bandlar $\nu(\text{C-N})$ gerilme, $\nu(\text{Ni-C})$ gerilme, $\pi(\text{Ni-CN})$ düzlem dışı bükülme ve $\delta(\text{Ni-CN})$ düzlem içi bükülme titreşim bandlarıdır.

$\text{M}(\text{DMA})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ (M=Mn, Co, Ni, Cu, veya Cd) komplekslerinin temel titreşim bandları Çizelge 4.2'de gösterilmiştir. Bu bandlar $\text{Ni}(\text{DMF})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ (Şenyel, 1988) kompleksinin benzer titreşimleriyle karşılaştırılarak incelenmiştir.

M-Ni-DMA kompleksleri, serbest örnek ile karşılaştırıldığında $\nu(\text{C-N})$ gerilme titreşim bandında 20-

Çizelge 4.2: M-Ni- DMA Komplekslerinin Tabaka Yapısı Titreşim Dalga Sayıları (cm-1)

İŞARETLEME	Ni-Ni-DMF*	Mn-Ni-DMA	Cd-Ni-DMA	Co-Ni-DMA	Ni-Ni-DMA	Cu-Ni-DMA
v(C-N)	2166.5 (s)	2155.5 (s)	2158.5 (s)	2166.5 (s)	2169.0 (s)	2200.0 (s)
hotv(C-N)	2140.0 (w)	2115.3 (sh)	2115.3 (sh)	-	2115.3 (sh)	2175.0 (sh)
v(NiC)	556.7 (w)	553.9 (w)	547.4 (w)	562.4 (w)	569.3 (w)	583.6 (w)
π (NiCN)	450.0 (sh)	475.6 (w)	475.8 (w)	-	479.2 (w)	-
δ (NiCN)	442.7 (s)	432.7 (s)	428.5 (s)	441.9 (s)	443.1 (s)	456.1 (s)

*Şenyel, 1988

s=Kuvvetli, m=Orta, w=Zayıf, sh=Omuz

40 cm^{-1} dalga sayısı kadar, $\delta(\text{Ni-CN})$ düzlem içi bükülme bandında ise 11-39 cm^{-1} dalga sayısı kadar yüksek frekans bölgesine kayma gözlenmiştir. Her iki banddaki yüksek frekansa kayma metale bağlılıktan ileri gelmektedir. Metale bağlı olan bu kaymalar, metal-azot bağı gerilme titreşimlerinin, CN gerilme titreşimleriyle çiftleniminden ileri gelmektedir. CN gerilme titreşim frekansları ayrıca metalin elektronegatifliği, koordinasyon sayısı ve oksidasyon durumu gibi diğer etkenlere de bağlıdır (El-Sayed, 1958). Metale az bağlılık gösteren $\nu(\text{Ni-C})$ gerilme titreşimi ise 550 cm^{-1} dalga sayısı yakınlarında zayıf bir band olarak gözlenmiştir. $\pi(\text{Ni-CN})$ düzlem dışı bükülme titreşim frekansı 475 cm^{-1} bölgesinde oldukça zayıf şiddettedir.

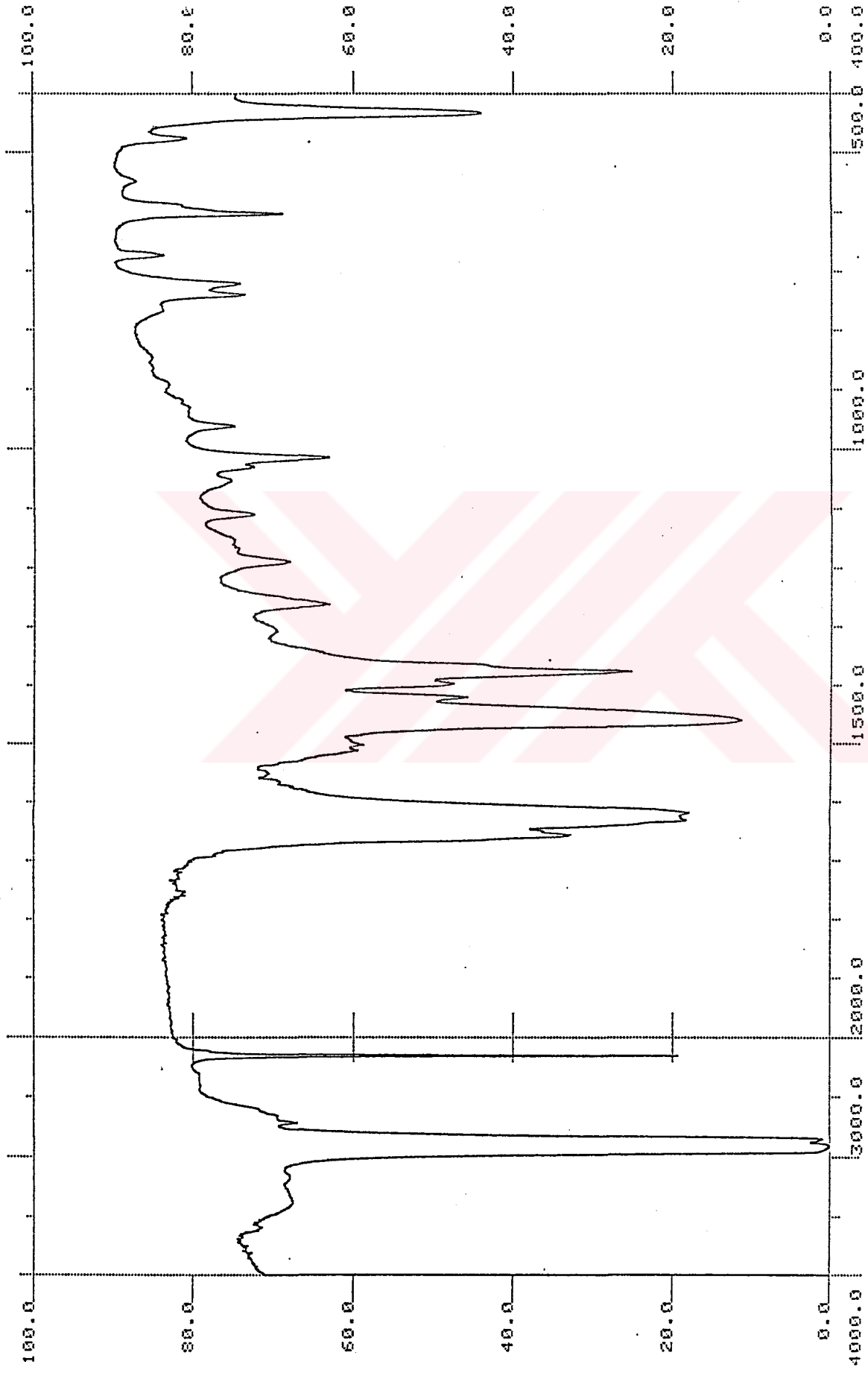
Komplekslerin infrared spektrumlarından elde edilen bandlar $\text{Na}_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Mc Cullough, 1960) kristalleri ile benzer polimerik tabaka yapısı gösteren $\text{NiPy}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ (Akyüz, 1973), $\text{Ni}(\text{DMSO})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ (Kantarıcı, 1983), $\text{Ni}(\text{DMF})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ ve $\text{Ni}(\text{DEF})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ (Şenyel, 1988) komplekslerindeki bandlarla karşılaştırıldığında, infrared spektrumlarındaki benzerlik sonucu komplekslerin (Cu'lu hariç) yapısının, $[\text{M-Ni}(\text{CN})_4]_\infty$ sonsuz polimerik tabakalardan oluştuğunu göstermektedir. Buna göre $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ anyonları, M-DMA^{2+} katyonları ile tabaka yapısı içinde bir araya gelmektedir. DMA molekülleri tabakaların alt ve üstünde yerleşmişlerdir. Ni atomları düzgün karesel düzende CN grubunun dört karbonu ile metal atomları ise CN grubunun dört azotu ve DMA moleküllerinin iki oksijeni ile çevrilidir.

Bakırlı komplekslerin yapısı ise Kesim 4.2'de açıklandığı gibi, diğer komplekslerin yapısından farklıdır. Diğer metallerle elde edilen DMA tetrasiyanonikel komplekslerinin infrared spektrumlarında tek, keskin ve şiddetli bir band olarak gözlenen $\nu(\text{CN})$ titreşim modu, bakırlı komplekste ikiye yarılmaktadır. Bu yarıma, yapıda bozulma sonucu ortaya çıkmaktadır. Bu

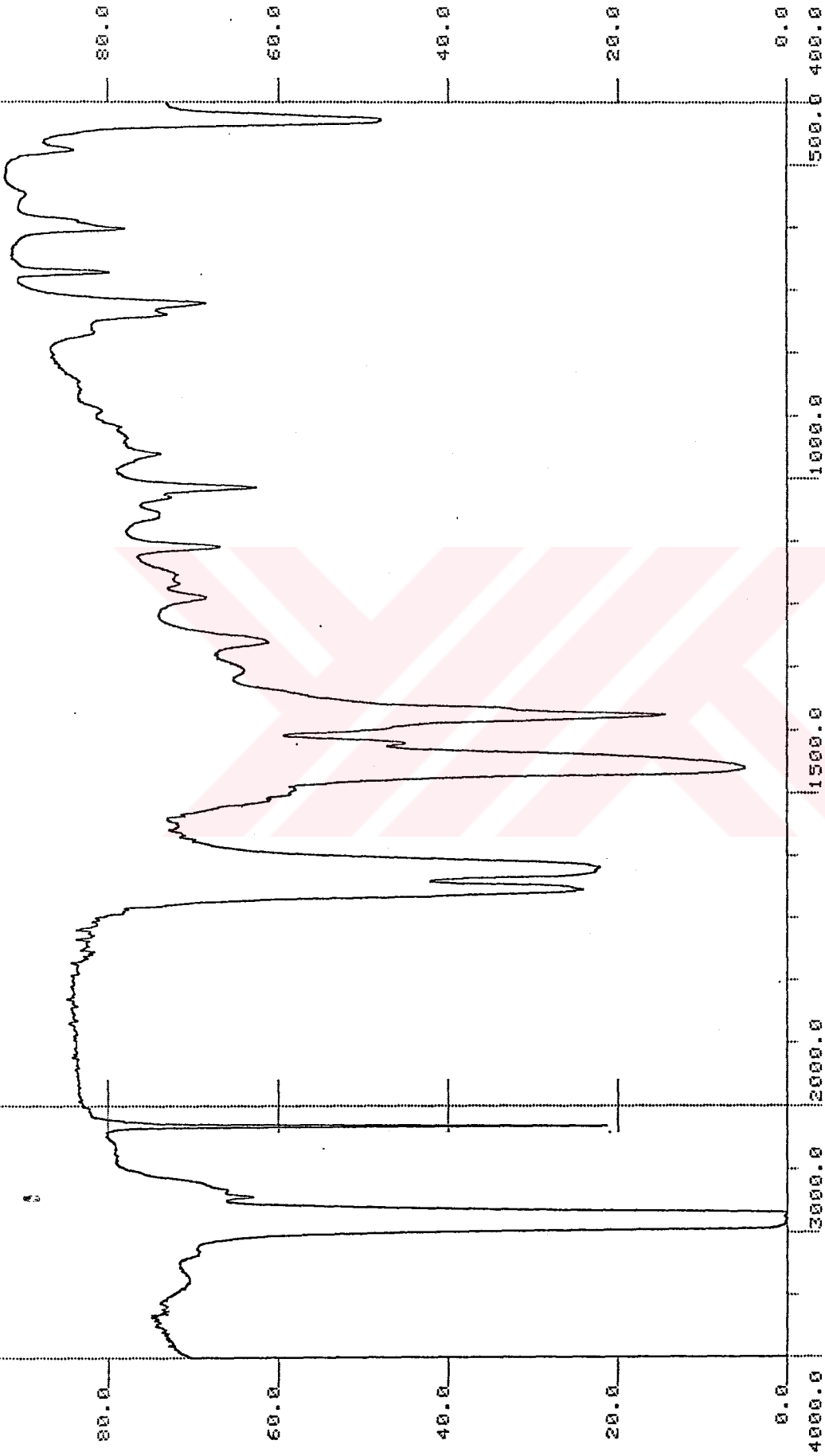
nedenle bakırlı komplekslerin tabaka yapısı düzgün karesel düzende olmayıp, daha düşük simetridedir.

Komplekslerin infrared spektrumları şekil 4.1, 4.2, 4.3, 4.4, ve 4.5'de sıvı DMA'in infrared spektrumu ise şekil 4.6'da verilmiştir.

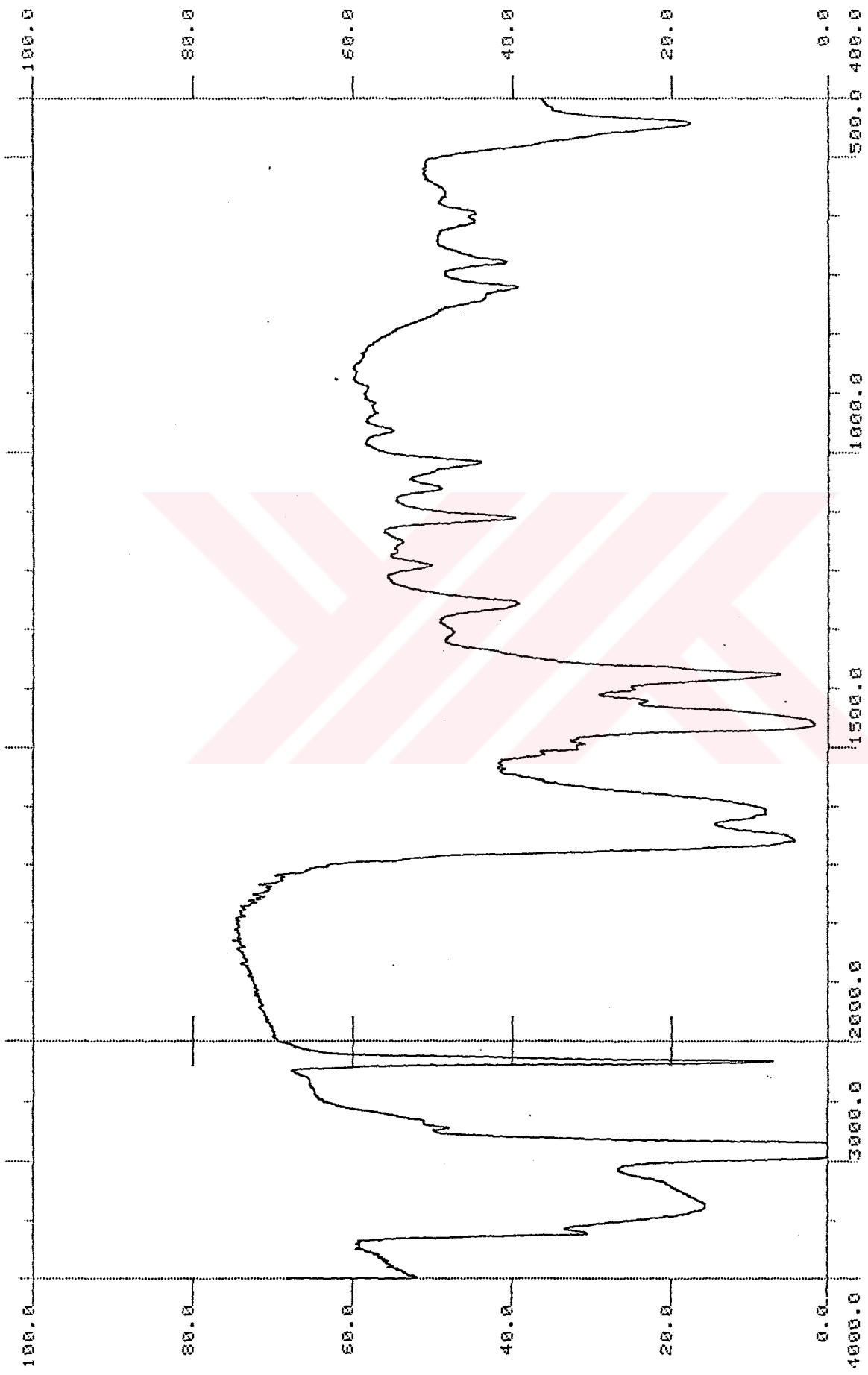




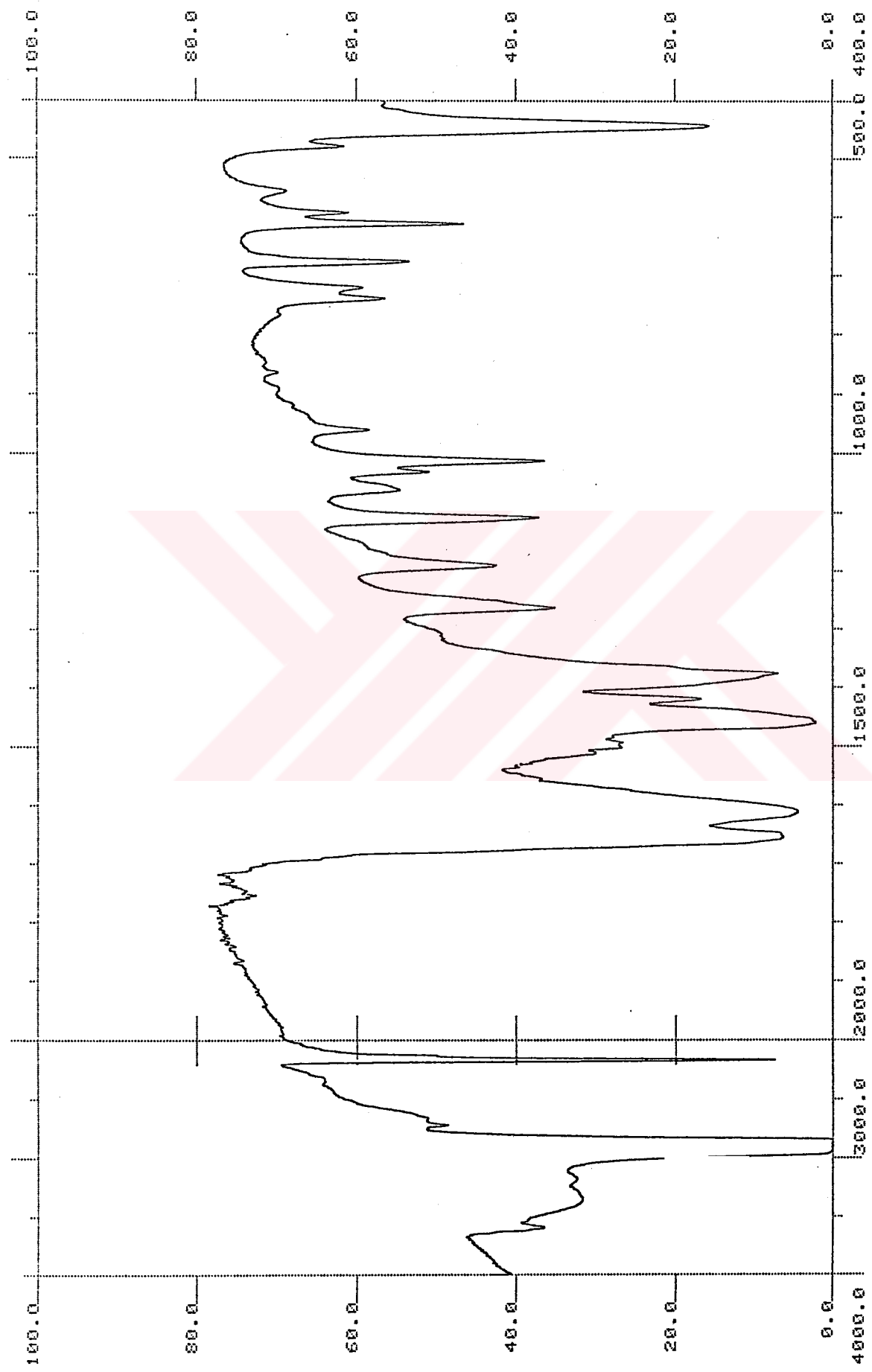
Şekil 4.1 : Mn-Ni-DMA Kompleksinin Infrared Spektrumu



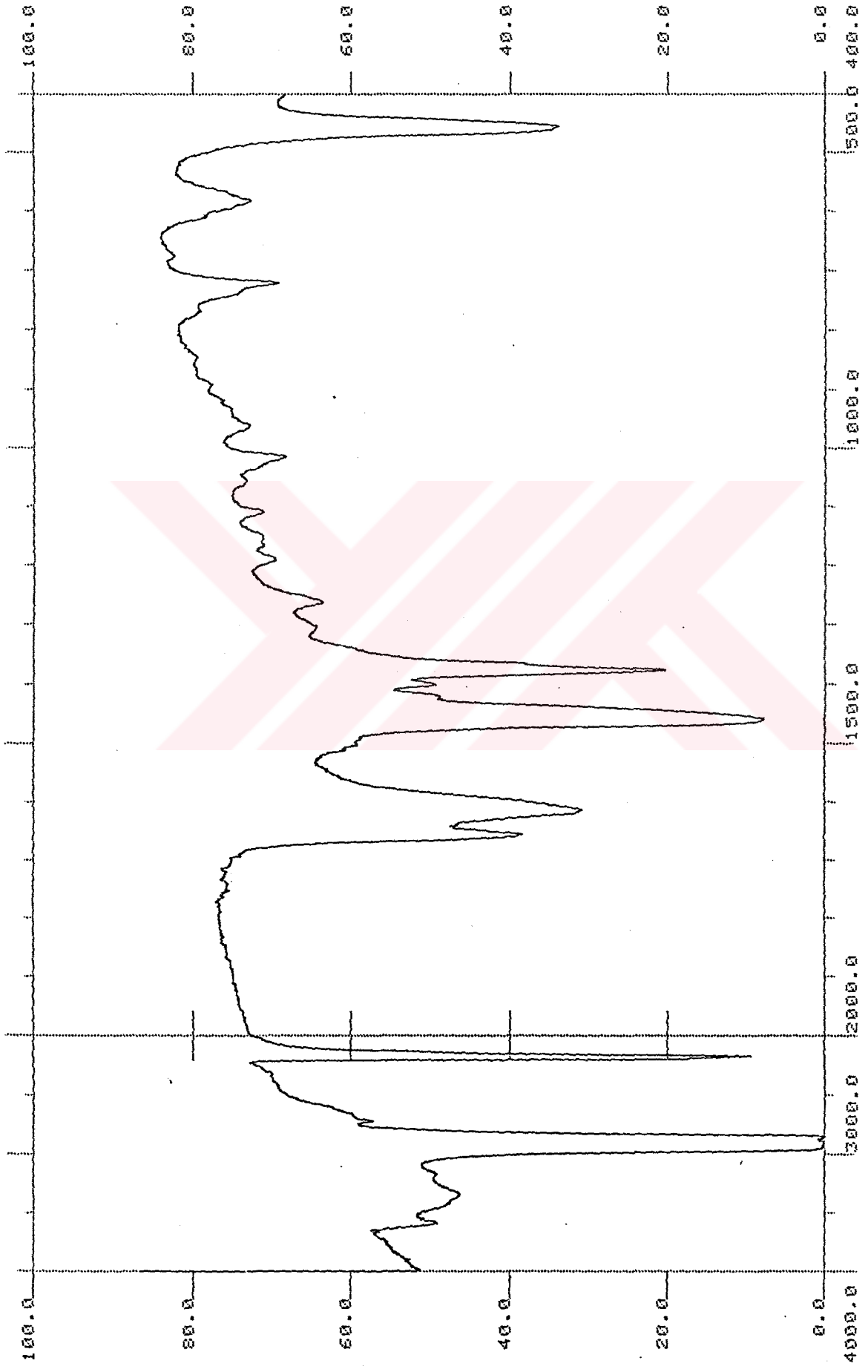
Şekil 4.2 : Cd-Ni-DMA Kompleksinin Infrared Spektrumu



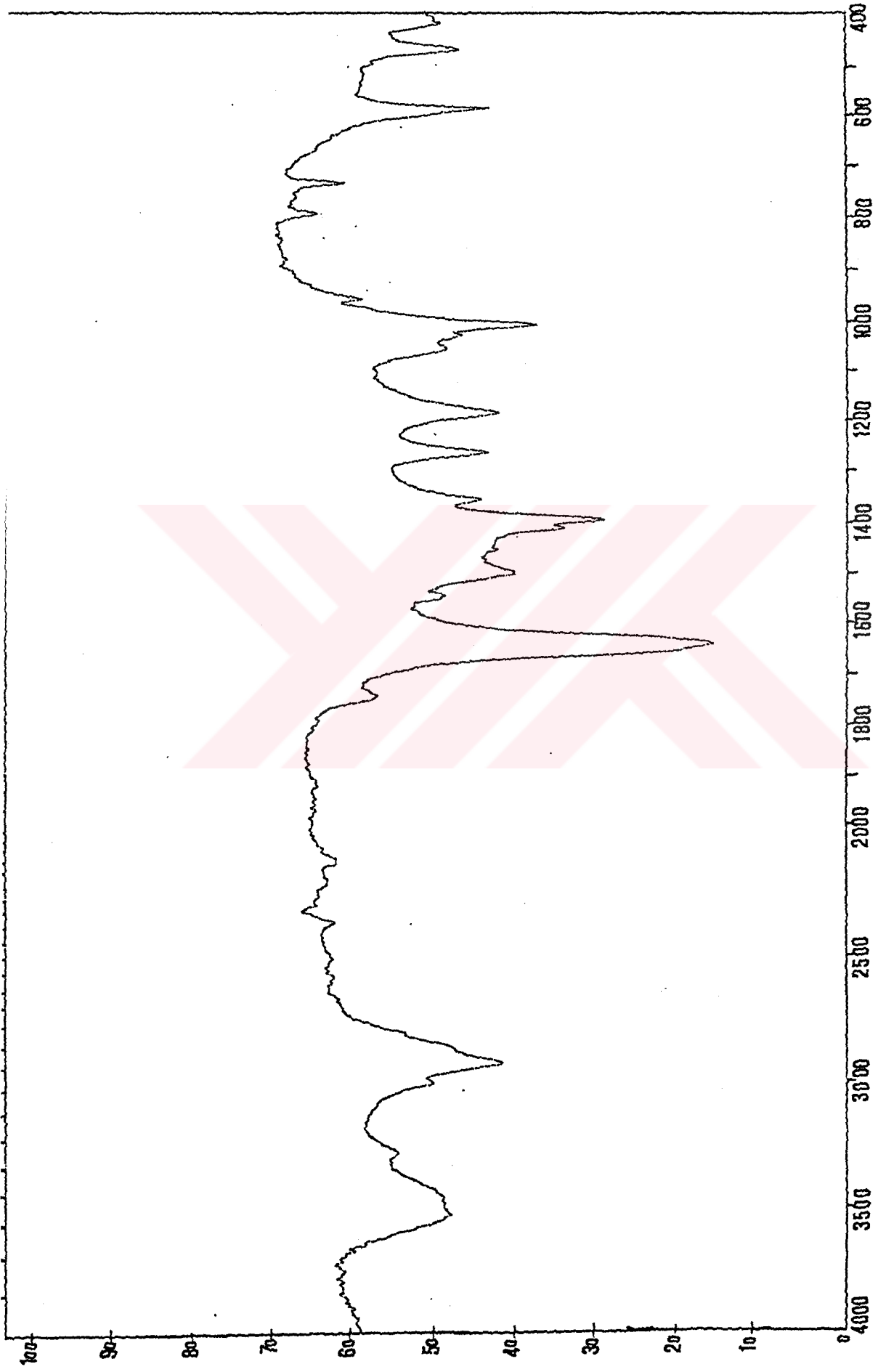
Şekil 4.3 : Co-Ni-DMA Kompleksinin Infrared Spektrumu



Şekil 4.4 : Ni-Ni-DMA Kompleksinin Infrared Spektrumu



Şekil 4.5 : Cu-Ni-DMA Kompleksinin Infrared Spektrumu

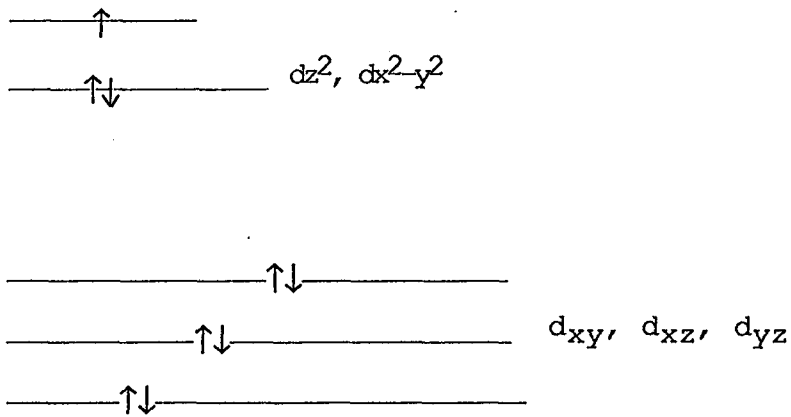


Şekil 4.6 : Sıvı DMA'in Infrared Spektrumu

4.2 Cu-Ni-DMA Kompleksleri

Çizelge 4.2 incelendiğinde bakırlı komplekste $V(CN)$ gerilme bandının diğer metal komplekslerindeki gibi ikiye yarıldığı görülür. Bu yarıma bakırlı komplekslerde $[Cu-Ni(CN)_4]_{\infty}$ polimerik tabakalarının daha düşük simetride olduğunu gösterir (Akyüz, 1973). Bu durum Jahn-Teller olayı ile açıklanmaktadır (Şenyel, 1988). Cu^{2+} iyonunun dokuz "d" elektronu vardır. Oktahedral çevrede bu iyonun enerji seviyeleri Şekil 4.7'de verilir (Orgel, 1960).

Dokuz "d" elektronu bu enerji seviyelerine $(t_{2g})^6$ ve $(e_g)^3$ olarak dağılır. (e_g) ikili dejenere seviyesindeki üç elektron ise $(d_{z^2})^2 (d_{x^2-y^2})^1$ veya $(d_{z^2})^1 (d_{x^2-y^2})^2$ şeklinde dağılabilir. Cu^{2+} iyonunun düzgün oktahedral çevredeki elektron dağılımının $(t_{2g})^6 (d_{z^2})^2 (d_{x^2-y^2})^1$ olduğu hali inceliyelim. Cu^{2+} iyonunun tüm "d" yörüngeleri dolu olan iyondan farkı $(d_{x^2-y^2})$ yörüngesinde bir elektronun az olmasıdır. Bu yörünge xy düzleminde bağlar doğrultusunda ve z eksenini doğrultusunda elektron dağılımı yoktur. Bu yörünge dolu olmadığından xy düzlemindeki ligandlar z eksenindeki ligandlara göre daha kuvvetle



Şekil 4.7 : Oktahedral Çevrede "d" Yörüngelerinin Enerji Seviyeleri.

çekirdeğe doğru çekilirler. Böyle bir iyonda simetrik olmayan bir etkileşme, bağ uzunluklarının da farklı olmasına sebep olur. Sonuçta oktahedral çevrelenmiş Cu^{2+} iyonunun, dört bağının kısa iki bağının uzun olması beklenir. Eğer Cu^{2+} iyonunun elektron dağılımı $(t_{2g})^6 (d_{z^2})^1 (d_{x^2-y^2})^2$ şeklinde göz önüne alınsaydı, bu halde ise z eksenine doğrultusundaki bağların kısa xy eksenleri doğrultusundaki bağların uzun olması beklenirdi. Dokuz "d" elektronu bulunan bütün iyonlarda görülen bu olay Jahn-Teller olayı olarak bilinir (Orgel, 1960).

Bakırlı komplekslerin infrared spektrumları Jahn-Teller olayı dikkate alınarak incelendiğinde, bakırı çevreleyen dört (CN) ligandının ikisinin farklı uzunlukta olduğu anlaşılır (Şenyel, 1988). Benzer yapı $\text{CuPy}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ (Akyüz, 1973), $\text{Cu}(\text{Lu})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ (Ağustoslu, 1985), $\text{Cu}(\text{DMF})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ ve $\text{Cu}(\text{DEF})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ (Şenyel, 1988) komplekslerinde de gözlenmiştir.

5. SONUÇLAR

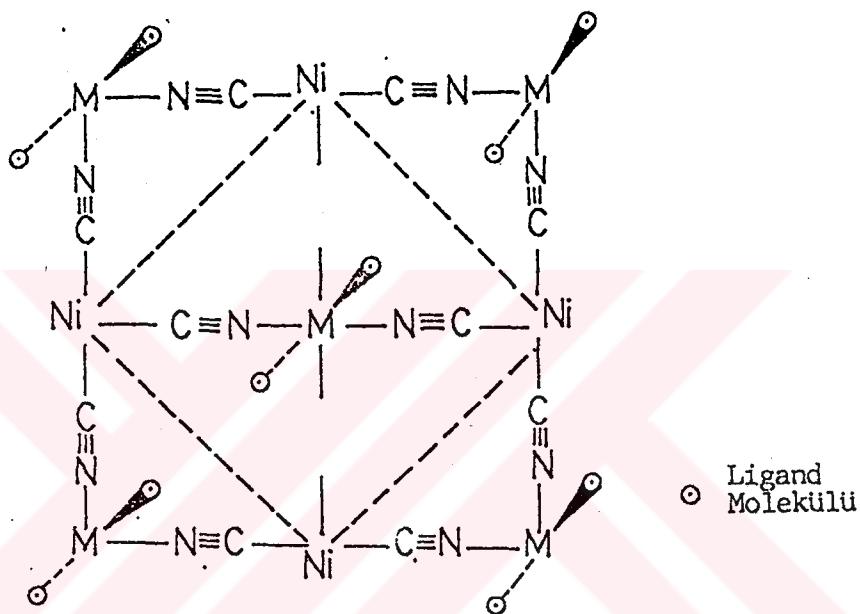
Bu çalışmada $M(\text{DMA})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ ($M=\text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ veya Cd) formülü ile verilen N,N dimetilasetamid metal (II) tetrasiyanonikel kompleksleri kimyasal yollardan elde edildi. Kompleksler $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ infrared spektroskopik bölgesinde incelenmiştir. Komplekslerin infrared spektrumunda DMA molekülünden ve $\text{Ni}(\text{CN})_4$ grubundan ileri gelen titreşim bandları tayin edildi.

Bileşiklerin DMA frekanslarında kompleks oluşmasından dolayı serbest moleküle göre kaymalar gözlemlendi. Bu kaymalar $\nu(\text{C}=\text{O})$ gerilme titreşim bandında ve $\pi(\text{N}-\text{C}=\text{O})$ düzlem dışı bükülme titreşim bandında daha belirgin olarak görülmektedir. $\nu(\text{C}=\text{O})$ frekansı komplekslerde düşük frekans bölgesine ve $\pi(\text{N}-\text{C}=\text{O})$ frekansı ise yüksek frekans bölgesine kayma göstermektedir. Bu kaymalar DMA molekülünün oksijeninden metale bağlı olduğunu gösterir. Bununla beraber komplekslerde $\nu(\text{C}=\text{O})$ frekansında görülen yarılma fermi rezonansı nedeniyle ortaya çıkmaktadır. Kesim 4.1.1'de açıklandığı gibi komplekslerdeki DMA molekülüne ait titreşim frekanslarındaki bu kaymalar M-O (ligand) bağı titreşimleri ile ligandın iç titreşimleri arasındaki çiftlenimden kaynaklanmaktadır.

Komplekslerin infrared spektrumları incelendiğinde, komplekslerde $\text{M}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{Ni}$ tabaka yapısından dolayı dört temel titreşim bandının gözlemlendiği Kesim 4.1.2'de açıklandı. Komplekslerin $\text{Ni}(\text{CN})_4$ grubunu belirleyen karakteristik $\nu(\text{C}-\text{N})$ ve $\delta(\text{Ni}-\text{CN})$ frekans değerleri Hofmann tipi komplekslere benzemektedir. Infrared spektrumlarındaki benzerlik sonucu komplekslerin Cu'lu hariç) yapısının, $[\text{M}-\text{Ni}(\text{CN})_4]_{\infty}$ sonsuz polimerik tabakalarından oluştuğunu göstermektedir. Buna göre $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ anyonları, $\text{M}-\text{DMA}^{2+}$

katyonları ile tabaka yapısı içinde bir araya gelmektedir. DMA molekülleri tabakaların alt ve üstünde yer almaktadır. Ni atomları düzgün karesel düzende CN grubunun dört karbonu ile metal atomları ise CN grubunun dört azotu ve DMA moleküllerinin iki oksijeni ile çevrilidir.

Spektroskopik sonuçlara dayanılarak komplekslerin yapısının şekil 5.1'de görüldüğü gibi olacağı düşünülmüştür.



Şekil 5.1 :M-Ni-L Kompleksinin (M=Mn, Co, Ni veya Cd; L=DMA) Spektroskopik Verilere Göre Düşünülen Yapısı

Bakırlı komplekslerde $\nu(\text{CN})$ gerilme bandının diğer metal komplekslerinden farklı olarak ikiye yarıldığı görülmüştür. Bu yarıma bakırlı komplekslerde $[\text{Cu-Ni}(\text{CN})_4]_{\infty}$ polimerik tabakalarının daha düşük simetride olduğunu gösterir. Bakırlı komplekslerde, Cu-NC bağları, iki uzun iki kısa bağ şeklinde olmaktadır. Bu durum Jahn-Teller olayı ile açıklanmaktadır.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Ağustoslu, Ş., 1985, Bazı organometalik bileşiklerinin titreşim frekans ve kiplerinin saptanması ve yapı içindeki etkileşimlerinin incelenmesi; Doktora Tezi, Hacettepe üniversitesi.
- Akyüz, S., Dempster, A.B., Morehouse, R.L., Uslu, H., Zengin, N., 1972, Hofmann'ın Benzen Clathrate'inin IR Bölgesinde Spektroskopik İncelenmesi-I: Hacettepe Fen ve Mühendislik bilimleri dergisi, 2, 1-8.
- Akyüz, S., 1973, Bazı Hofmann tipi clathrate'ler ve pyridine komplekslerinin IR Bölgede Spektroskopik İncelenmesi: Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi.
- Akyüz, S., Dempster, A.B., Morehouse, R.L., Suzuki, S., 1973, An Infrared and Raman Spectroscopic study of some metal pyridine tetracyanonickelate complexes: J. Mol. Structure., 17, 105-125.
- Akyüz, S., 1980, An Infrared spectroscopic study of dianiline metal (II) tetracyanometalate complexes: J. Mol. Structure., 68, 41, 49.
- Akyüz, S., Davies, J.E.D., Demir, Y., Varman, N., 1982, An Infrared and Raman Spectroscopic study on Hofmann complexes of pyridine derivatives: J. Mol. Structure., 79, 267-272
- Banwell, C.N., 1972, Fundamentals of molecular spectroscopy: McGraw-Hill, London, 348 p.
- Bellamy, L.J. and Branch, R.F., 1954, The Infrared spectra of chelate compounds : J. Chem. Soc., 4491.
- Bishop, D.M., 1973, Group Theory and Chemistry: Northern Ireland Universities Press, Belfast, 294 p.
- Chang, R., 1971, Basic principles of spectroscopy: McGraw Hill-Koga Kusha, Tokyo, 304 p.
- Carty, A.J. 1966, Proton Magnetic Resonance and Infrared spectra of some complexes of N,N Dimethylacetamide; C. Journal of Chem. Vol. 44, Number 16

- Davies, M., 1963, Infrared spectroscopy and molecular structure: Elsevier, Amsterdam, 408 p.
- Davies, D., 1977, Species in layers, Cavities and Channels; Journal of Chem. Educ., 54, 536-539.
- Davies, J.E.D., Kelculu, W., Powell, H.M., Smith, N.O., 1983, Inclusion compounds, past present and future: J. Inclusion Phenomena, 1, 3-44.
- El-Sayed, M.F. and Shelline, R.K., 1958, The position of the $C\equiv N$ stretching frequency in organic and inorganic molecules: J. Inorganic Nucl. Chem., 6, 187-193.
- Fernelius, W.C. and Burbage, J., 1946, "Nickel Cyanide" in Inorganic Synthesis : 11, 228, McGraw-Hill, London.
- Hofmann, K.A., Küssper, F., 1897; Z. Anorg. Chem., 15, 204.
- Iwamoto, T., 1981, Recent developments in the Chemistry of Hofmann-type and the Analogous Clathrates; J. Mol. Structure, 75, 51-65.
- Kantarci, Z., 1983, An infrared spectroscopic study of metal dimethyl-sulfoxide tetracyanonickelate complexes: Hacettepe Bulletin of Natural Sciences and Engineering, 12, 187-199.
- Mandercorn, L., (ED.,) 1964, Non stoichiometric compounds: Academic Press, New York.
- Mc Cullough, R.L., Jones, L.H., Crosby G.A., 1960, An analysis of the vibrational spectrum of the tetracyanonickelate (II) ion in a crystal lattice: Spect. Acta; 16, 929-944.
- Nakamoto, K., 1970, Infrared spectra of inorganic and coordination compounds: Wiley, New York, 338 p.
- Orgel, L.E., 1960, An introduction to transition metal Chemistry: Wiley, London.
- Rao, C.N.R., 1963, Chemical applications, of infrared spectroscopy: Academic Press, New York, 638 p.
- Silverstein, R.M., Bassler, G.C. and Morrill, T.C., 1974 Spectrometric Identification of organic compounds: John Wiley, New York, 340 p.
- Şenvar, C., 1982, Fizikokimya, cilt V: Atom, Molekül ve Çekirdek: Hacettepe Üniversitesi Yayınları-A 42, Ankara, 658 sayfa

Şenyel, M., 1988, N,N Dimetilformamid ve N,N Dietilformamid tetraşiyanonikel komplekslerinin IR spektroskopik bölgede incelenmesi; Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi.

Walker, S. and Straw, H., 1962, Spectoscopy: Science paperbacks, Norwich, 386 p

Woodward, L.A., 1972, Introduction to the theory of moleculer vibrations and vibrational spectroscopy: Clarendon Press, Oxford, 368 p.

