



FUMARİK ASİT LİGANT MOLEKÜLÜNÜN GEÇİŞ METALLERİ İLE OLUŞTURDUĞU
HOFMANN TİPİ KOMPLEKS VE KLATRATLARIN
SENTEZİ VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİN İNCELENMESİ

Abdülkerim YAVUZ

Yüksek Lisans Tezi

Fizik Anabilim Dalı

Temmuz - 2017

FUMARİK ASİT LİGANT MOLEKÜLÜNÜN GEÇİŞ METALLERİ İLE OLUŞTURDUĞU
HOFMANN TİPİ KOMPLEKS VE KLATRATLARIN
SENTEZİ VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİN İNCELENMESİ

Abdülkerim YAVUZ

Dumlupınar Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliği Uyarınca
Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman: Prof. Dr. Zeki KARTAL

Temmuz - 2017

KABUL VE ONAY SAYFASI

Abdülkerim YAVUZ'un YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "FUMARİK ASİT LİGANT MOLEKÜLÜNÜN GEÇİŞ METALLERİ İLE OLUŞTURDUĞU HOFMANN TİPİ KOMPLEKS VE KLATRATLARIN SENTEZİ VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİN İNCELENMESİ" başlıklı bu çalışma, jürimizce Dumlupınar Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

13/07/2017

Üye : Prof. Dr. Zeki KARTAL (danışman)

Üye : Prof. Dr. Mustafa ŞENYEL

Üye : Prof. Dr. Cengiz YENİKAYA

Fen Bilimleri Enstitüsün Yönetim Kurulu'nun/...../..... gün ve
sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Hasan GÖÇMEZ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

Bu tezin hazırlanmasında Akademik kurallara riayet ettiğimizi, özgün bir çalışma olduğunu ve yapılan tez çalışmasının bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olduğunu, çalışma kapsamında teze ait olmayan veriler için kaynak gösterildiğini ve kaynaklar dizininde belirtildiğini, Yüksek Öğretim Kurulu tarafından kullanılmak üzere önerilen ve Dumlupınar Üniversitesi tarafından kullanılan İntihal Programı ile tarandığını ve benzerlik oranının %25 çıktığını beyan ederiz. Aykırı bir durum ortaya çıktığı takdirde tüm hukuki sonuçlara razı olduğumuzu taahhüt ederiz.

Prof. Dr. Zeki KARTAL

Abdülkerim YAVUZ

**FUMARİK ASİT LİGANT MELOKÜLÜNÜN GEÇİŞ METALLERİ İLE
OLUŞTURDUĞU HOFMANN TİPİ KOMPLEKS VE KLATRATLARIN SENTEZİ VE
SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Abdülkerim YAVUZ

Fizik Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2017

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Zeki KARTAL

ÖZET

Bu çalışmada, fumarik asit (H_2fum), metal(II) tuzları ve $K_2[Ni(CN)_4]$ tepkimelerinden Hofmann tipinde $M(fum)Ni(CN)_4$ ($M = Mn, Fe, Co, Ni, Zn$ ve Hg) kompleksleri ile $M(fum)Ni(CN)_{4.n}G$ ($M = Mn, Ni, Zn$ ve Cd ; $G = Anilin$) ve $M(fum)Ni(CN)_{4.n}G$ ($M = Co, Ni, Cd$ ve Hg ; $G = 1,4-Dioksan$) klatratları ilk kez elde edilmiştir. Sentezlenen kompleks ve klatratların yapıları İnfrared $4000-400\text{ cm}^{-1}$, Raman $4000-50\text{ cm}^{-1}$, toz kristal X-ışını kırınımı (XRD) ve termal analiz metotları ile önerilmiştir. Ayrıca $\{[Zn_2(\mu-fum)(NH_3)_4Ni(\mu-CN)_2(CN)_2].2H_2O\}_n$ bileşiğinin yapısı tek kristal X-ışını metodu ile aydınlatılmıştır. Spektroskopik sonuçlara göre sentezlenen kompleks ve klatratların Hofmann tipi bileşiklere benzer yapıda oldukları ve bu yapıların metal(II) atomuna bağlı fumarat iyonu ile $[M-Ni(CN)_4]_{\infty}$ polimerik tabakalardan meydana geldikleri gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: 1,4-Dioksan, Anilin, Fumarat iyonu (fum), Fumarik asit (H_2fum), Hofmann tipi kompleks ve klatratlar, İnfrared spektroskopisi, Raman spektroskopisi, Çok kristal XRD, Tek kristal XRD.

**THE SYNTHESIS HOFMANN TYPE COMPLEX AND CLATHRATES OF FUMARIC
ACID LIGAND WITH TRANSITION METALS AND THE EXAMINATION OF THEIR
SPECTROSCOPIC PROPERTIES**

Abdülkerim YAVUZ

Physics Department, M.S Thesis, 2017

Thesis Supervisor: Prof. Dr. Zeki KARTAL

SUMMARY

In this study, Hofmann type $M(\text{fum})\text{Ni}(\text{CN})_4$ ($M = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Zn}$ and Hg) complexes, $M(\text{fum})\text{Ni}(\text{CN})_{4.n}\text{G}$ ($M = \text{Mn, Ni, Zn}$ and Cd ; $\text{G} = \text{Aniline}$) and $M(\text{fum})\text{Ni}(\text{CN})_{4.n}\text{G}$ ($M = \text{Co, Ni, Cd}$ and Hg ; $\text{G} = 1,4\text{-Dioxane}$) clathrates, have been prepared firstly among fumaric acid (H_2fum), metal(II) salts and $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$. The structures for metal complexes and clathrates have been proposed by using Infrared $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$, Raman $4000\text{--}50\text{ cm}^{-1}$, powder X-ray diffraction (XRD) and thermal analysis techniques. In addition, single crystal X-ray diffraction technique was applied to compound $\{[\text{Zn}_2(\mu\text{-fum})(\text{NH}_3)_4\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$. The spectroscopic results show that the structures of these complexes and clathrates are similar to Hofmann type compounds, and it has been observed that the structures consist of polymeric layers of $[\text{M-Ni}(\text{CN})_4]_\infty$ and the fumarate ion bounded to the metal(II) atom.

Keywords: 1,4-Dioxane, Aniline, Fumarate ion (fum), Fumaric acid (H_2fum), Hofmann type complexes and clathrates, Infrared spectroscopy, Raman spectroscopy, Poly crystal XRD, Single crystal XRD.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca her türlü kolaylığı gösteren, bilgi ve deneyimlerini esirgemeyen danışmanım Sayın Prof. Dr. Zeki KARTAL'a çok teşekkür ederim.

Dünyaya gelmeme vesile olan, yaşamım boyunca yanımda olmadıkları zaman bile varlıklarını hissettiren, dualarını, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen Babam Ahmet YAVUZ ve Annem Zeynep YAVUZ'a sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Termal analizlerimin alınmasında bana yardımcı olan Dumlupınar Üniversitesi Kimya bölümü öğretim üyesi Sayın Yrd. Doç. Dr. Halil İLKİMEN'e teşekkürü bir borç bilirim.

Raman analizlerinin alınmasında yardımcı olan Anadolu Üniversitesi Fizik bölümü öğretim üyesi Sayın Prof. Dr. Mustafa ŞENYEL'e ve Sayın Araş. Gör. Özge BAĞLAYAN'a teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Çalışmalarım sırasında elde edilen tek kristalin verilerini toplayan Sinop Üniversitesi Bilimsel ve Teknoloji Araştırmalar ve Uygulama ve Araştırma Merkezi (SÜBİTAM)'a teşekkürlerimi sunarım. Tek kristalin yapısının çözümlenmesinde yardımcı olan Sinop Üniversitesi Fizik Bölümü öğretim üyesi Sayın Doç. Dr. Cem Cüneyt ERSANLI'ya teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Çalışmalarım sırasında elde ettiğim Hofmann tipi kompleks ve klatratların toz XRD grafiklerini alan Dumlupınar Üniversitesi İleri Teknoloji Merkezine (İLTEM) teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez Dumlupınar Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığının (BAP) 2015-66 numaralı projesi tarafından desteklenmiştir. Maddi katkılarından dolayı Dumlupınar Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığına ve teknik yardımlarından dolayı Dumlupınar Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik ve Kimya bölümlerine ve Anadolu Üniversitesi Fizik bölümüne teşekkürlerimi sunarım.

Burada şu an ismini yazamadığım tez çalışmam sırasında manevi yardımlarını ve dualarını esirgemeyen tüm büyüklerime ve arkadaşlarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xv
1. GİRİŞ	1
2. SPEKTROSKOPİ	5
2.1. Elektromanyetik Dalga.....	5
2.2. Elektromanyetik Spektrum.....	6
3. MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİ.....	8
3.1. Moleküler Titreşim	10
3.2. İnfrared Spektrum	10
3.2.1. Klasik kuram.....	11
3.2.2. Kuantum kuram	12
3.3. Raman Spektroskopisi.....	13
3.3.1. Klasik kuram.....	13
3.3.2. Kuantum kuram	15
3.4. Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimleri	16
3.5. Moleküler Simetri ve Grup Teorisi	17
3.6. Moleküler Titreşim Türleri	18
3.6.1. Gerilme titreşimi (stretching).....	18
3.6.2. Açık bükülme titreşimi (bending).....	19
3.6.3. Burulma (torsion).....	20
3.6.4. Düzlem dışı açı bükülme titreşimi (out of plane bending).....	21
3.7. Grup Frekansı.....	21
3.8. Grup Frekansını Etkileyen Faktörler.....	22
3.8.1. Çiftlenim	23
3.8.2. Komşu bağın kuvvet sabiti etkisi.....	24
3.8.3. Elektronik etki.....	24

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
3.8.4. Dipolar etkilenme	24
3.8.5. Hidrojen bağı ile etkileşme	25
4. TERMAL ANALİZ YÖNTEMLER.....	26
4.1. Termogravimetri (TG)	26
4.2. Diferansiyel Termal Analiz (DTA).....	27
4.3. Diferansiyel Termogravimetrik Analiz (DTG)	29
5. Ni(CN) ₄ ²⁻ İYONU VE KONUK MOLEKÜL TİTREŞİMLERİ.....	30
5.1. Ni(CN) ₄ ²⁻ İyonunun Temel Titreşimleri.....	30
5.2. 1,4-Dioksan Molekülünün Temel Titreşimleri.....	31
5.3. Anilin Molekülünün Temel Titreşimleri	33
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	35
6.1. Hofmann Tipi Kompleks ve Klatratların Elde Edilmesi.....	35
6.1.1. K ₂ Ni(CN) ₄ .H ₂ O Bileşiğinin elde edilmesi	35
6.1.2. M(fum)Ni(CN) ₄ Komplekslerinin elde edilmesi	35
6.1.3. M(fum)Ni(CN) ₄ .nAn Klatratlarının elde edilmesi	36
6.1.4. M(fum)Ni(CN) ₄ .nD Klatratlarının elde edilmesi.....	36
6.2. Kullanılan Teknik ve Cihazlar	36
6.2.1. FT-IR spektrometresi	37
6.2.2. Katıların infrared spektrumlarının alınması.....	38
6.2.3. Elde edilen Hofmann tipi kompleks ve klatratların infrared spektrumları	39
6.2.4. Elde edilen Hofmann tipi kompleks ve klatratların raman spektrumları	48
6.2.5. Elde edilen Hofmann tipi kompleks ve klatratların termal analiz spektrumları	55
6.2.6. Elde edilen Hofmann tipi kompleks ve klatratların çok kristal XRD spektrumları	61
7. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	64
7.1. Fum İyonunun Frekans Kaymalarının İncelenmesi	64
7.2. 1,4-Dioksan Molekülünün Frekans Kaymalarının İncelenmesi.....	73
7.3. Anilin Molekülünün Frekans Kaymalarının İncelenmesi	77
7.4. Ni(CN) ₄ Polimerik Yapı Titreşimlerinin İncelenmesi.....	80
7.5. Elde Edilen Hofmann Tipi Kompleks ve Klatratların Termal Analiz Sonuçları	83

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

7.6. Cd–fum–Ni Hofmann Tipi Kompleksinin ve Cd–fum–Ni–G [G = 1,4–Dioksan (D) ve Anilin (An)] Hofmann tipi Klatratlarının Çok Kristal XRD Sonuçları.....	85
7.7. Elde Edilen $\{[\text{Zn}_2(\mu\text{-fum})(\text{NH}_3)_4\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2].2(\text{H}_2\text{O})\}_n$ Tek Kristalinin İncelenmesi	86
7.7.1. $\{[\text{Zn}_2(\mu\text{-fum})(\text{NH}_3)_4\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2].2(\text{H}_2\text{O})\}_n$ Kristalinin sentezi.....	86
7.7.2. Kristalin özellikleri	86
7.7.3. Elde Edilen $\{[\text{Zn}_2(\mu\text{-fum})(\text{NH}_3)_4\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2].2(\text{H}_2\text{O})\}_n$ Kristalin IR spektroskopisi ile incelenmesi.....	90
8. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	92
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	94
ÖZGEÇMİŞ	

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Ni(NH ₃) ₂ Ni(CN) ₄ .2C ₆ H ₆ klatratının kristal yapısı	2
1.2. Hofmann tipi konak yapı modeli ve bu yapıda oluşan boşluk tipi.....	2
1.3. Hofmann tipine benzer klatratların türetilmesi	3
2.1. Elektromanyetik ışınım.	5
2.2. Klasik sinüs dalgası.....	6
2.3. Elektromanyetik spektrum bölgeleri.	7
3.1. İki Atomlu bir molekülün enerji diyagramı	10
3.2. Kuantum mekaniksel olarak Raman saçılmasının şematik gösterimi.	16
3.3. Simetrik vs ve asimetrik vas gerilme titreşim hareketi.....	19
3.4. Açık bükülme titreşim (δ) hareketi.....	19
3.5. Makaslama titreşim (δ_s) hareketi.....	19
3.6. Sallanma titreşim (ρ_r) hareketi.	20
3.7. Dalgalanma titreşim (ρ_w) hareketi.....	20
3.8. Kıvrırma titreşim (ρ_r) hareketi.....	20
3.9. Burulma titreşim (τ) hareketi.....	21
3.10. Düzlem dışı açı bükülme titreşimi (γ) hareketi.....	21
4.1. Termal analiz cihazı blok diyagramı.....	26
4.2. Termal bir terazinin kısımları.....	27
4.3. Ekzotermik ve Endotermik pikleri gösteren DTA eğrisi.	28
4.4 Diferansiyel termal analiz sisteminin şematik diyagramı.	29
5.1. Ni(CN) ₄ ²⁻ iyonu.....	30
5.2. 1,4-Dioksan molekülü.....	32
5.3. Anilin molekülü.....	33
6.1. FT-IR spektrometresinin şematik gösterimi.....	37
6.2. H ₂ fum molekülüne ait infrared spektrumu.....	40
6.3. Mn–fum–Ni kompleksine ait infared spektrumu.....	40
6.4. Fe–fum–Ni kompleksine ait infared spektrumu.....	41
6.5. Co–fum–Ni kompleksine ait infared spektrumu.....	41
6.6. Ni–fum–Ni kompleksine ait infared spektrumu.....	42
6.7. Zn–fum–Ni kompleksine ait infared spektrumu.....	42
6.8. Hg–fum–Ni kompleksine ait infared spektrumu.....	43
6.9. Anilin konuk molekülüne ait infared spektrumu.....	43

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
6.10. Mn–fum–Ni–An klatratına ait infared spektrumu.....	44
6.11. Ni–fum–Ni–An klatratına ait infared spektrumu.....	44
6.12. Zn–fum–Ni–An klatratına ait infared spektrumu.....	45
6.13. Cd–fum–Ni–An klatratına ait infared spektrumu.....	45
6.14. 1,4-Dioksan konuk molekülüne ait infared spektrumu.....	46
6.15. Co–fum–Ni–D klatratına ait infared spektrumu.....	46
6.16. Ni–fum–Ni–D klatratına ait infared spektrumu.....	47
6.17. Cd–fum–Ni–D klatratına ait infared spektrumu.....	47
6.18. Hg–fum–Ni–D klatratına ait infared spektrumu.....	48
6.19. H ₂ fum molekülüne ait Raman spektrumu.....	49
6.20. Mn–fum–Ni kompleksine ait Raman spektrumu.....	49
6.21. Ni–fum–Ni kompleksine ait Raman spektrumu.....	50
6.22. Zn–fum–Ni kompleksine ait Raman spektrumu.....	50
6.23. Hg–fum–Ni kompleksine ait Raman spektrumu.....	51
6.24. Aniline konuk molekülüne ait Raman spektrumu.....	51
6.25. Zn–fum–Ni–An klatratına ait Raman spektrumu.....	52
6.26. Cd–fum–Ni–An klatratına ait Raman spektrumu.....	52
6.27. 1,4-Dioksan konuk molekülüne ait Raman spektrumu.....	53
6.28. Co–fum–Ni–D klatratına ait Raman spektrumu.....	53
6.29. Ni–fum–Ni–D klatratına ait Raman spektrumu.....	54
6.30. Cd–fum–Ni–D klatratına ait Raman spektrumu.....	54
6.31. Hg–fum–Ni–D klatratına ait Raman spektrumu.....	55
6.32. Fe–fum–Ni kompleksine ait termal analiz spektrumu.....	56
6.33. Co–fum–Ni kompleksine ait termal analiz spektrumu.....	56
6.34. Ni–fum–Ni kompleksine ait termal analiz spektrumu.....	57
6.35. Hg–fum–Ni kompleksine ait termal analiz spektrumu.....	57
6.36. Mn–fum–Ni–An klatratına ait termal analiz spektrumu.....	58
6.37. Ni–fum–Ni–An klatratına ait termal analiz spektrumu.....	58
6.38. Zn–fum–Ni–An klatratına ait termal analiz spektrumu.....	59
6.39. Cd–fum–Ni–An klatratına ait termal analiz spektrumu.....	59
6.40. Co–fum–Ni–D klatratına ait termal analiz spektrumu.....	60
6.41. Ni–fum–Ni–D klatratına ait termal analiz spektrumu.....	60

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
6.42. Hg–fum–Ni–D klatratına ait termal analiz spektrumu.	61
6.43. Cd–fum–Ni kompleksine ait XRD spektrumu.	62
6.44. Cd–fum–Ni–An klatratına ait XRD spektrumu.	62
6.45. Cd–fum–Ni–D klatratına ait XRD spektrumu.	63
7.1. H ₂ fum ligant molekülünün moleküler yapısı.	64
7.2. H ₂ fum ligant molekülünün protonlanması ile oluşan fumaratın moleküler yapısı.....	65
7.3. {[Zn ₂ (μ–fum)(NH ₃) ₄ Ni(μ–CN) ₂ (CN) ₂].2(H ₂ O)} _n kristalinin asimetrik kısmının yapısı.	87
7.4. {[Zn ₂ (μ–fum)(NH ₃) ₄ Ni(μ–CN) ₂ (CN) ₂].2(H ₂ O)} _n kristalinin polimerik yapısının a eksenine boyunca bir boyutlu zig-zag zincir yapısı.	87
7.5. {[Zn ₂ (μ–fum)(NH ₃) ₄ Ni(μ–CN) ₂ (CN) ₂].2(H ₂ O)} _n kristalinin paketlenmiş hali.	88
7.6. {[Zn ₂ (μ–fum)(NH ₃) ₄ Ni(μ–CN) ₂ (CN) ₂].2(H ₂ O)} _n kristalinin IR spektrumu.	90

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
3.1. İnfrared spektral bölgeler	11
3.2. Bazı grup frekansları	23
5.1. Ni(CN) ₄ ²⁻ iyonunun simetri türleri ve titreşim modları	31
5.2. 1,4-Dioksan molekülünün simetri türleri ve titreşim modları	32
5.3. Anilin molekülünün simetri türleri ve titreşim modları	34
7.1. M-fum-Ni (M = Mn, Fe, Co, Ni, Zn ve Hg) komplekslerindeki fumarat iyonunun titreşim dalga sayıları (cm ⁻¹).	66
7.2. M-fum-Ni-D (M = Co, Ni, Cd ve Hg) klatratlarındaki fumarat iyonunun titreşim dalga sayıları (cm ⁻¹).	68
7.3. M-fum-Ni-An (M = Mn, Ni, Zn ve Cd) klatratlarındaki fumarat iyonunun titreşim dalga sayıları (cm ⁻¹).	70
7.4. M-fum-Ni-D (M = Co, Ni, Cd ve Hg) klatratlarındaki konuk molekül D titreşim dalga sayıları (cm ⁻¹).	74
7.5. M-fum-Ni-An (M = Mn, Ni, Zn ve Cd) klatratlarındaki konuk molekül An titreşim dalga sayıları (cm ⁻¹).	78
7.6. M-fum-Ni (M = Mn, Fe, Co, Ni, Zn ve Hg) komplekslerindeki polimer yapı titreşim dalga sayıları (cm ⁻¹).	81
7.7. M-fum-Ni-D (M = Co, Ni, Cd ve Hg) klatratlarındaki polimer yapı titreşim dalga sayıları (cm ⁻¹).	82
7.8. M-fum-Ni-An (M = Mn, Ni, Zn ve Cd) klatratlarındaki polimer yapı titreşim dalga sayıları (cm ⁻¹).	82
7.9. Elde edilen komplekslerin bozunma sıcaklıkları.	83
7.10. Elde edilen klatratların bozunma sıcaklıkları.....	84
7.11. Elde edilen bazı kompleks ve klatratların kristal yapı sabitleri.....	85
7.12. {[Zn ₂ (μ-fum)(NH ₃) ₄ Ni(μ-CN) ₂ (CN) ₂].2(H ₂ O)} _n kristalinin seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).	88
7.13. {[Zn ₂ (μ-fum)(NH ₃) ₄ Ni(μ-CN) ₂ (CN) ₂].2(H ₂ O)} _n kristalinin bazı yapı özellikleri.....	89

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
λ	Dalga boyu
T	Periyot
A	Genlik
ν	Gerilme frekansı
ν_{as}	Asimetrik gerilme titreşimi
ν_s	Simetrik gerilme titreşimi
δ	Açı bükülme titreşimi
δ_s	Makaslama titreşimi
ρ_r	Sallanma titreşimi
ρ_w	Dalgalanma titreşimi
ρ_t	Kıvrıma titreşimi
τ	Burulma titreşimi
γ	Düzlem dışı açı bükülme titreşimi
E	Özdeşlik
C_n	Dönme eksenini
σ	Simetri düzlemi
i	Simetri merkezi
S_n	Dönme – yansıma
<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
M	Oktehdral düzende çevrili iki değerlikli geçiş metali
M'	Kare düzlem düzende çevrili iki değerlikli geçiş metali
L	Ligant molekül
G	Konuk molekül
n	Konuk molekül sayısı
TG	Termogravimetri
DTA	Diferansiyel termal analiz
DTG	Diferansiyel termogravimetrik analiz
XRD	X-Işını kırınım deseni
N	Atom sayısı
IR	İnfrared spektroskopisi
FT-IR	Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
D	1,4-Dioksan
An	Anilin
H ₂ fum	Fumarik asit
fum	fumarat iyonu



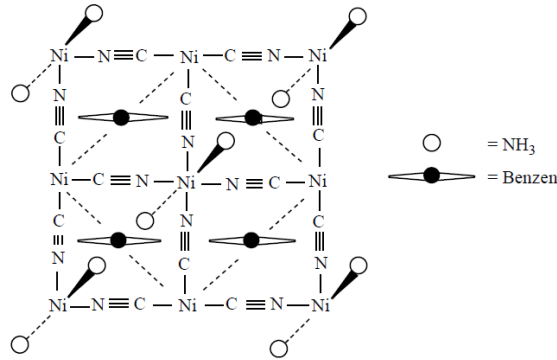
1. GİRİŞ

Konak–konuk bileşikleri biri konak (host), diğeri konuk (guest) olmak üzere iki bileşenli moleküler yapılardır. Bu bileşikler kafes yapılara sahip olduklarından Latince “Clathratus” kelimesinden dolayı “Klatrat” adını almışlardır (Powell ve Rayner, 1949).

Konak olarak adlandırılan ana örgü yapıda farklı boyut ve şekillerde boşluklar oluşur. İkinci bileşen olan konuk moleküller bu boşluklara değişik oranlarda girebilirler (Powell, 1964). Bu nedenle konuk moleküller konak örgüdeki bir boşluğu doldurabildiği gibi ısıtma, vakumlama ve ezme gibi işlemler sonucu yapıyı terk de edebilir (Hogan, 1962). Konak yapıdaki boşluğun büyüklüğüne uygun büyüklükte konuk molekülün hapsedilmesi nedeniyle konaklar bir seçicilik özelliği gösterirler. Bu nedenle de konak–konuk yapılar moleküler elek olarak kabul edilebilirler (Davies, 1998). Bu nedenle konak-konuk bileşikleri kimyasal saflaştırmada ve kimyasal izomerlerin ayrılmasında kullanılabilir.

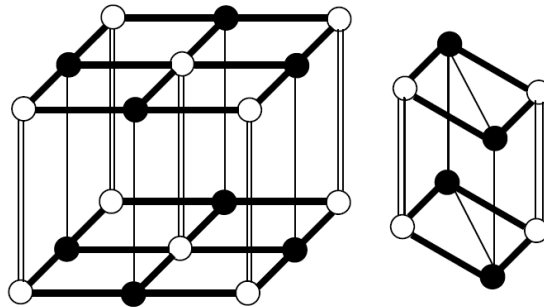
Hofmann ve Küspert tarafından 1897’de amonyaklı nikel siyanür çözeltisine benzen ilavesi ile elde edilen kimyasal bileşik Hofmann tipi klatratlara başlangıç oluşturmuştur (Hofmann ve Küspert, 1897). Hofmann’ın benzen bileşiğini keşfetmesinden sonra 1949 yılında Powell ve Rayner basit formülü $Ni(CN)_2NH_3.C_6H_6$ olan bileşiğin kristal yapısını X–ışını toz kırınım yöntemi ile inceledi. Bu bileşiğin $Ni(NH_3)_2Ni(CN)_4.2C_6H_6$ kimyasal formülü ile klatrat yapıda oluştuğunu ifade ederek Hofmann’ın görüşünü doğrulamıştır (Powell ve Rayner, 1949). Bu yapıda $Ni(NH_3)_2^{+2}$ katyonlarının Ni atomları $Ni(CN)_4^{-2}$ anyonları ile bir araya gelerek düzlemsel $[Ni-Ni(CN)_4]_{\infty}$ polimerik tabakalarını oluşturmaktadır. $Ni(CN)_4^{-2}$ grubundaki Ni atomları siyanür (CN) grubun dört karbon atomuna kare düzlem düzende bağlıdır. $Ni(NH_3)_2^{+2}$ grubundaki Ni atomları ise (CN) grubunun dört azotu ve iki amonyak molekülünün iki azotu ile oktahedral düzende çevrilidir (Şekil 1.1). Konuk moleküller ile ana örgü atomları arasında doğrudan bir kimyasal bağ olmadığından, konuk moleküller genellikle yapı içerisinde zayıf hidrojen bağı sayesinde hapis olurlar.

Hofmann tipine benzer kompleks ve klatratlar sırası ile $M(L)M'(CN)_4$ ve $M(L)M'(CN)_4.nG$ genel formülü ile verilirler. Burada, M: oktahedral düzende çevrili iki değerlikli (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg) geçiş metallerini, M': kare düzlem düzende çevrili iki değerlikli (Ni, Pd, Pt) geçiş metallerini, L: bir tane çift dişli (iki donör atomlu) ya da iki tane tek dişli (tek donör atomlu) ligant molekülünü, G konak yapının içine girmiş konuk molekülü ve n ise genellikle benzen, benzen türevleri, anilin, naftalin, aseton, dioksan gibi aromatik veya aromatik olmayan konuk molekül (G) sayısını göstermektedir.



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 (Hofmann ve Küspert, 1897).

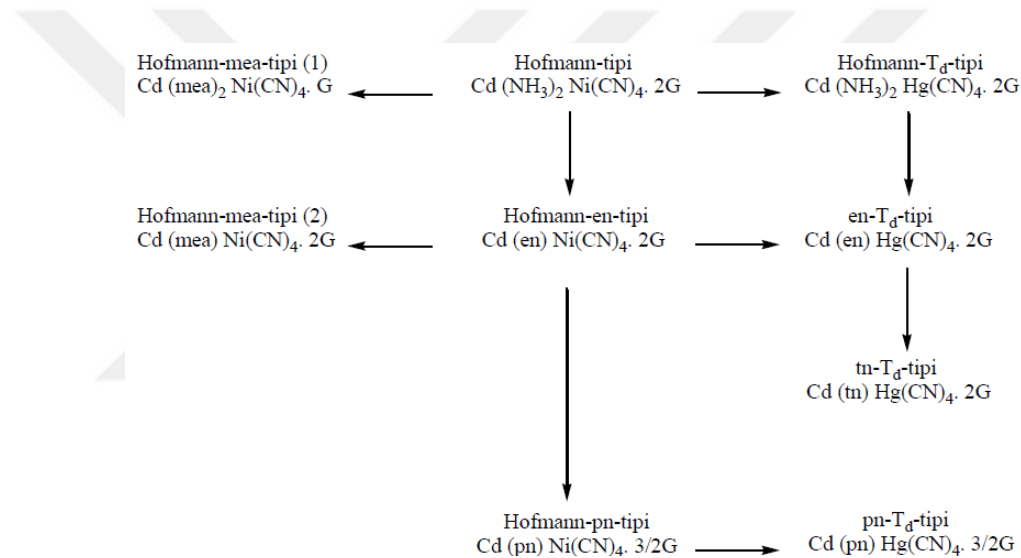
$\text{M}(\text{L})\text{M}'(\text{CN})_4$ formülü ile tanımlanan Hofmann tipi bileşiklerindeki M' (Ni, Pd, Pt) atomu CN grubunun dört tane karbon atomu ile beraber kare düzlemsel bir yapı meydana getirir. M (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg) atomları CN grubunun dört azot atomu ve bir veya iki tane ligant molekülünün iki azot atomu ile çevrili olduğu altı koordinasyonlu bir yapıdır. X-ışını toz kırınım yöntemi ile yapılan çalışmada $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ bileşiğinin birim hücresinin tabanının kare düzlemsel yapıda olduğu ve $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2^{+2}$ kationlarına ait Ni atomlarının $\text{Ni}(\text{CN})_4^{-2}$ anyonları ile düzlemsel polimerik üç boyutlu tabakalarını oluşturduğu görülmüştür. NH_3 ligant molekülü yerine farklı ligant moleküller kullanılarak polimerik tabakalar arasında farklı boyutta boşluklar elde edilebilir (Iwamoto vd., 1968). Aşağıda görülen yapılarda (Şekil 1.2) boş küreler oktahedral düzende M metal atomunu, dolu küreler kare düzlem düzende M' metal atomunu, boş kolonlar bir çift tek dişli veya çift dişli bir ligant molekülünü, kalın çizgiler CN köprüsünü ve ince çizgi boşluk kenarlarını ifade etmektedir.



Şekil 1.2. Hofmann tipi konak yapı modeli ve bu yapıda oluşan boşluk tipi.

Hofmann tipine benzer değişik konak yapı, ligant ve konuk molekül kullanılarak bir çok yeni kompleks ve klatrat sentezlenmiştir. Hofmann tipi kompleks ve klatratlardan türetilen Hofmann tipine benzer kompleks ve klatratlar için şu türetme işlemi kullanılır.

- Bir çift NH_3 ligantı yerine en (etilendiamin), tn (trimetilendiamin), pn (propilendiamin) veya mea (monoetanoldiamin) gibi çift dişli bir ligant kullanmak.
- Kare düzlemsel tetrasiyanometalat (II) yerine $\text{Zn}(\text{CN})_4$, $\text{Cd}(\text{CN})_4$ veya $\text{Hg}(\text{CN})_4$ gibi bir tetrahedral tetrasiyanometalat (II) kullanmak.
- NH_3 ligantı yerine mea gibi bir amin kullanmak. Mea'nın çift dişli veya tek dişli ligant gibi davranabildiği unutulmamalıdır.



Şekil 1.3. Hofmann tipine benzer klatratların türetilmesi.

Bu çalışmada fumarik asit (H_2fum) ligant molekülü ile 1,4–dioksan (D) ve anilin (An) konuk molekülleri kullanılarak Hofmann tipi kompleks ve klatrat bileşikleri kimyasal yollardan ilk kez elde edilmiştir. Bu çalışmanın amacı H_2fum ligantı kullanılarak bugüne kadar yapılan Hofmann tipi kompleks ve klatrat çalışmalarını genişleterek, bu tipe yeni örnekler kazandırmaktır. H_2fum ligant molekülü, kapalı formülü $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ olan bir bileşiktir ve bu molekülle ilgili ayrıntılı bilgiler başlık 7.1’de verilmiştir. H_2fum ligant molekülünü kullanarak $\text{M}(\text{fum})\text{Ni}(\text{CN})_4$ ($\text{M} = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Zn}$ ve Hg) ve $\text{M}(\text{fum})\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot n\text{G}$ ($\text{M} = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Hg}$, $\text{G} = 1,4\text{-dioksan, anilin}$) genel formülüne sahip Hofmann tipi kompleks ve klatratlar ilk kez kimyasal yollardan sentezlenmiştir.

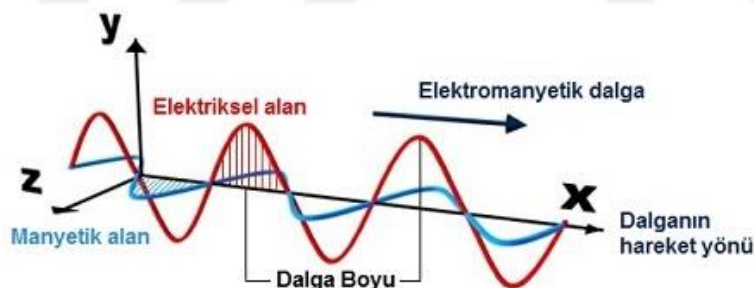
Elde edilen kompleks ve klatratlar titreşim spektroskopisi ile (IR 4000-400 cm^{-1} , Raman 4000-50 cm^{-1}) bölgesinde incelenmiş ve elde edilen sonuçlar diğer araştırmacılar tarafından sentezlenen benzer kompleks ve klatratların titreşim spektrumları ile karşılaştırılmıştır. Yapı analizini desteklemek amacıyla tüm bileşikler kuru havada 20–800 °C sıcaklık aralığında Termogravimetri (TG), diferansiyel termal analiz (DTA) ve diferansiyel termogravimetrik analiz (DTG) yöntemleri ile incelenmiştir. Elde ettiğimiz ve başkaları tarafından elde edilen Hofmann tipi kompleks ve klatratların bir çoğunun yapısının kristal olmasında beklenmektedir. Bu durumun gerçekliği toz yapıdaki Hofmann tipi kompleks ve klatratların XRD grafiklerinden anlaşılmaktadır. Çünkü kristal yapıdaki bir maddenin toz XRD desenindeki pikler oldukça düzgün, ince ve şiddetlidir. Hofmann tipi kompleks ve klatratların toz XRD grafikleri de bu duruma uymaktadır. Bilinmeyen çok kristal XRD deseninin analizinde ilk basamak desende gözlenen tüm pikleri açıklayan bir kristal sistemi bulmaktır. Bu nedenle bazı kompleks ve klatratların çok kristal XRD verilerinden yararlanılarak onların kristal yapıda olduklarını ispatlayan örgü sabitleri (a , b , c , α , β , γ) bulunmuştur.

2. SPEKTROSKOPİ

Spektroskopi, elektromanyetik dalganın madde ile etkileşmesine dayalı bir bilim dalıdır (Iwamoto ve Shriver, 1972). Spektroskopik metodlar elektromanyetik dalganın dalga boyuna bağlı olarak isimlendirilir. Elektromanyetik dalganın etkileştiği madde atom, molekül, elektron veya iyon olabilir (Skoog vd., 1998). Atom, molekül, elektron veya iyonlar üzerine düşen elektromanyetik dalgayı soğurarak, yayarak veya önünü keserek enerji düzeylerinde değişime neden olurlar. Spektroskopide ele alınan elektromanyetik dalga olduğu için öncelikle bu elektromanyetik dalganın tanımlanması gerekir.

2.1. Elektromanyetik Dalga

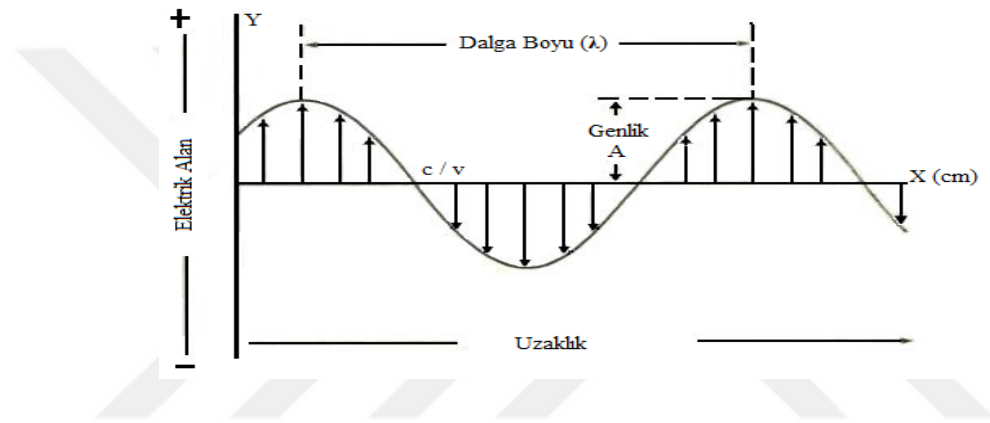
Elektromanyetik dalga teorisi, 1864 yılında İskoçyalı teorik fizikçi ve matematikçi James Clerk Maxwell'in doğanın dört temel elektriksel etkileşim denklemini bir araya toplaması ile oluşturuldu. İvmeli hareket eden elektrik yükleri tarafından meydana getirilen, uzayda sonsuza kadar yayılan, birbirlerine ve yayılma doğrultularına dik olan elektrik ve manyetik alanların oluşturduğu yapıya elektromanyetik dalga denir (Şekil 2.1). Bir ortamda ilerleyen elektromanyetik dalga tarafından enerji taşınır.



Şekil 2.1. Elektromanyetik ışınım.

Elektromanyetik dalganın, elektrik alan bileşeni etkileştiği maddenin elektrik, manyetik alan bileşeni ise manyetik özelliklerinde değişime neden olur. Elektromanyetik dalganın elektrik bileşeni yansıma, kırılma, soğurma ve geçirgenlik gibi olaylardan sorumlu iken manyetik bileşeni ise nükleer manyetik rezonans olayında, radyo frekansı bölgesindeki elektromanyetik dalgaların soğurulmasından sorumludur. Elektromanyetik dalganın dalga ve tanecik yapısı olmak üzere iki özelliği vardır. Dalga modeli ile frekans (ν), dalga boyu (λ), periyot (T) ve genlik (A) gibi özellikleri incelenebilir (Şekil 2.2). Fakat emd enerjisinin soğurulması ve yayımlanması ile ilgili olayların açıklanmasında dalga modeli başarılı olmamıştır. Bu nedenle,

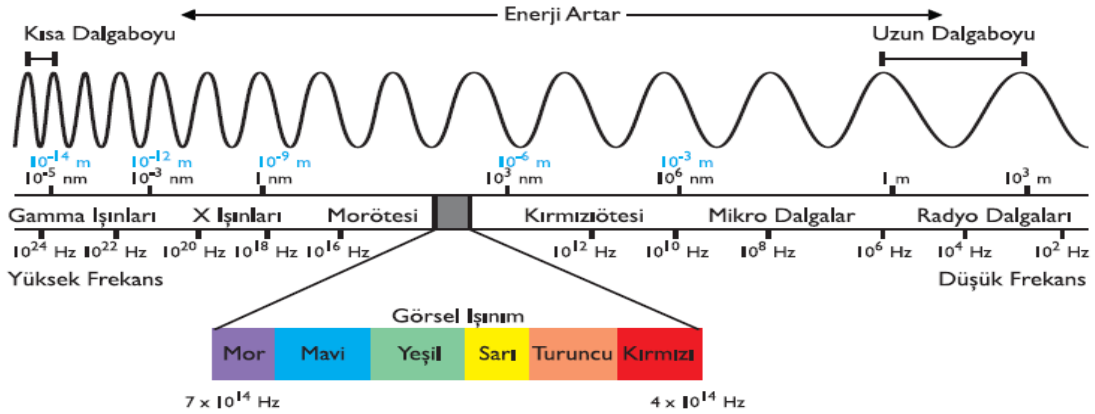
elektromanyetik dalganın diğerk bir özelliği olan tanecik modeli geliştirilmiştir. Bu modelde elektromanyetik dalganın, enerjileri frekansıyla orantılı olan ve foton adı verilen parçacık paketlerinden oluştuğu kabul edilir. Işık elektromanyetik dalganın gözle görülebilen kısmıdır. Bu yüzden ışığın hem dalga hem de parçacık özellikleri ile açıklanabilen olayları da vardır. Dalga–parçacık ikililiği teorisi tüm maddelerin yalnızca kütlesi olan bir parçacık değil aynı zamanda da enerji aktarımı yapan bir dalga olduğunu gösterir. Dalga–parçacık ikililiği elektron, proton ve diğerk temel parçacıkların (Leptonların) davranışlarını açıklamada kullanılmıştır (Skoog vd, 1998).



şekil 2.2. Klasik sinüs dalgası.

2.2. Elektromanyetik Spektrum

Elektromanyetik dalgayı dalga boylarına veya frekanslarına göre sınıflandırarak elektromanyetik spektrum elde edilir (şekil 2.3). Bir ışımının dalga boyu arttıkça frekansı azalır, frekansın azalması ise enerjinin azalmasına neden olur. Elektromanyetik dalganın, maddeyi oluşturun atom, molekül, elektron veya iyon ile etkileşmesi, elektromanyetik dalganın dalga boylarına göre, molekülün enerji düzeyleri arasında geçişlere neden olur. Elektromanyetik dalganın madde ile kendine has bir etkileşimi vardır. Elektromanyetik dalgalar, oluşum biçimlerine göre adlandırılır ve frekanslarıyla tanımlanırlar.



Şekil 2.3. Elektromanyetik spektrum bölgeleri.

Elektromanyetik spektrum bölgeleri aşağıdaki gibi özetlenebilir.

1. *Radyo dalgaları bölgesi:* Elektron veya çekirdek spininin işaret değiştirmesinden kaynaklanan enerji değişmelerinin spektrumu bu bölgededir. Uzun dalga boyuna sahiptir. Enerjisi çok düşüktür. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) ve Elektron Spin Rezonans (ESR) spektrumları bu bölgededir.
2. *Mikrodalga bölgesi:* Molekülün dönme enerjileri arasındaki geçişler bu bölgede spektrum verir. Elektron Spin Rezonans (ESR) çalışmaları bu bölgede yer alır.
3. *İnfrared bölgesi:* Bir molekülün titreşim ve dönme enerji seviyeleri arasındaki geçişler infrared bölgesinde spektrum verir.
4. *Görünür (VIS)–Morötesi (UV) bölgesi:* Atom veya moleküle ait olan dış kabuktaki elektronların yer değiştirmesi esastır. Bu nedenle bu bölgedeki spektroskopi elektronik spektroskopi adını alır.
5. *X-ışınları bölgesi:* Bir atom veya molekülün iç orbitallerindeki elektron geçişleri bu bölgede incelenir.
6. *γ (gama)–ışınları bölgesi:* Çekirdek enerji seviyeleri arasındaki geçişler gama ışınları bölgesinde incelenir. Bu geçişteki enerjinin dalga boyu çok küçüktür, dolayısıyla enerjisi çok büyüktür. Gama ışını geçişlerinde çekirdek çok kısa bir süre uyarılmış seviyede kaldıktan sonra enerjisini kaybeder ve temel hale geçer. Kaybedilen bu enerji yüksek frekanslıdır, dolayısıyla yüksek enerjilidir.

3. MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİ

İki ya da daha fazla atomun kararlı bir düzen oluşturmaları molekül ve molekül sistemlerini meydana getirir. Bu moleküler yapının aydınlatılmasında kullanılan spektroskopiye “Moleküler Spektroskopi” denir.

Moleküler spektroskopi elektromanyetik dalga ile molekülün etkileşimini inceler. Bu etkileşim sonucunda molekülün yapısı (molekül simetrisi, bağ uzunluğu, bağlar arasındaki açılar) ve moleküllerin fiziksel ve kimyasal özellikleri (elektronik dağılım, bağ kuvvetleri, molekül içi etkileşimler, moleküller arası etkileşimler) gibi moleküle ilgili bilgiler elde edilir (Chang, 1971). Serbest bir molekülün toplam enerjisi;

$$E_{\text{toplam}} = E_{\text{ö}} + E_{\text{nük.d}} + E_{\text{d}} + E_{\text{t}} + E_{\text{e}} \quad (3.1)$$

olarak yazılabilir. Öteleme enerjisi ($E_{\text{ö}}$) molekülün bütünüyle ağırlık merkezinin yer değiştirmesi hareketidir. Molekülün öteleme enerjisi kuantumlu olmadığı için spektroskopide gözlenmez. Nükleer dönme enerjisi ($E_{\text{nük.d}}$) çok küçüktür bu yüzden ihmal edilir (Zengin, 2000). Born-Oppenheimer yaklaşımına göre serbest bir molekülün toplam enerjisi;

$$E_{\text{toplam}} = E_{\text{d}} + E_{\text{t}} + E_{\text{e}} \quad (3.2)$$

şeklindedir (Banwell, 1983). Dönme hareketi molekülün bütünü ile ağırlık merkezi etrafında dönmesi olup, dönme enerjisi (E_{d}) molekülün bütünü ile kendi kütle merkezi etrafında dönmesinden kaynaklanır. Titreşim hareketi molekülün kararlı durumları arasında gerilme veya iç bağları etrafında dönme hareketidir. Titreşim enerjisi (E_{t}) molekülü oluşturan atomların denge konumlarından ayrılarak periyodik olarak yer değiştirmesinden kaynaklanır. Molekülün elektronik enerjisi (E_{e}) moleküldeki elektronların kararlı enerji seviyeleri arasındaki sürekli hareketlerinden kaynaklanır. Bir moleküldeki toplam enerji değişimi;

$$\Delta E_{\text{toplam}} = \Delta E_{\text{d}} + \Delta E_{\text{t}} + \Delta E_{\text{e}} \quad (3.3)$$

ifadesi ile belirlenir. Bu ifadede toplam enerji değişimini oluşturan dönme enerjisi değişimi, titreşim enerjisi değişimi ve elektronik enerji değişimlerinin birbirlerine göre oranları;

$$\Delta E_{\text{e}} = \Delta E_{\text{t}} \times 10^3 = \Delta E_{\text{d}} \times 10^6 \quad (3.4)$$

şeklindedir. Elektromanyetik ışınım ile molekülün etkileşimi sonucunda molekül tarafından soğurulan ve yayılan enerji;

$$\Delta E = h\nu = E_1 - E_0 \quad (3.5)$$

olarak tanımlanır. Burada;

ΔE = Molekülün iki kuantize olmuş enerji durumları arasındaki enerji farkıdır

h = Plank sabitidir.

ν = Elektromanyetik dalganın frekansıdır.

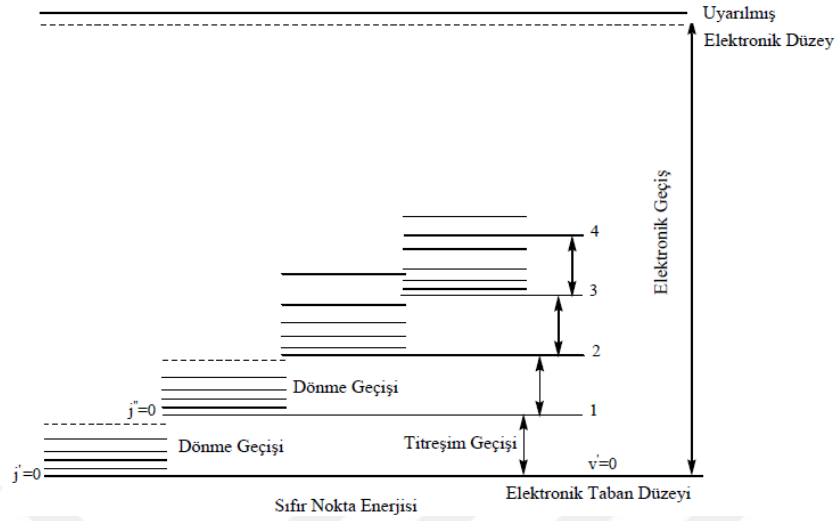
Kararlı haldeki bir molekül ΔE enerjisine sahip elektromanyetik ışınımı soğurarak E_0 enerji seviyesinden E_1 enerji seviyesine uyarılır. Burada 10^{-8} s kaldıktan sonra molekül soğurduğu enerjiyi salarak yeniden kararlı hale geri döner. Bu kararlı hale geçiş esnasında molekül tarafında salınan elektromanyetik dalga molekülün titreşim, dönme ve elektronik spektrumu hakkında bilgi verir (Bransden ve Joachin, 1983).

Molekülün dönme enerji seviyelerinin elektronik ve titreşim enerji düzeylerine göre birbirlerine çok yakın olmasında ötürü bu seviyeler arasındaki geçişler daha düşük frekanslarda gözlenir.

Bir molekül yeteri kadar uyarılması durumunda dönme hareketlerinin yanı sıra titreşim hareketi de yapar. Molekülün bağ açıları ve uzunlukları değiştiğinden titreşim enerji düzeyleri arasında büyük enerji farkları meydana gelir. Bunun sonucu olarak geçişler daha yüksek frekanslarda gözlenir. Titreşim enerji düzeyleri kimyasal bağın kuvvetine (bağ sabitine), bağın uçlarındaki atomların kütlelerine, bağ açılarına ve titreşimin şiddetine bağlıdır.

Atomlarda olduğu gibi moleküllerde de elektronlar çekirdeğe olan uzaklıklarına göre farklı enerji seviyelerinde yer alırlar. Elektronların enerji seviyeleri moleküler orbitalin yapısına, dolu ya da boş olma durumuna göre değişkenlik gösterir. Moleküldeki elektronların uyarılmasından kaynaklanan elektronik enerji düzeyleri arasında çok büyük enerji farkları vardır.

İki atomlu bir moleküle ait enerji seviyesindeki geçişler (dönme, titreşim ve elektronik) Şekil 3.1'de görülmektedir (Skoog vd., 1998). Her geçişte bir elektronik düzeye ait pek çok titreşim ve bir titreşim düzeyine ait pek çok dönme düzeyi söz konusudur.



Şekil 3.1. İki Atomlu bir molekülün enerji diyagramı (Skoog vd., 1998).

3.1. Moleküler Titreşim

N atomlu bir molekülde her bir atomun uzaydaki konumu x , y , z yer değiştirme koordinatları ile verilir. Çok atomlu bir molekülün titreşim hareketi oldukça karışıktır. Bir molekülün temel titreşim kipleri bütün atomların aynı fazda ve frekansta yaptıkları titreşim hareketidir. N atomlu bir molekülde $3N$ serbestlik derecesi vardır. Bu $3N$ serbestlik derecesinden 3 tanesi molekülün öteleme, 3 tanesi dönme, geri kalan $(3N-6)$ tanesi ise temel titreşim serbestliğini belirler. Fakat lineer (doğrusal) moleküllerde molekül eksenine etrafındaki dönme, molekülün tümünün yer değiştirmesi açısından bir anlam taşıyamayacağından, sadece diğer iki eksen etrafındaki dönmeler alınır. Sonuçta, açılı bir molekül $(3N-6)$ tane, lineer (doğrusal) bir molekül ise $(3N-5)$ tane temel titreşim serbestliğine sahip olurlar. Bu temel titreşimler titreşim spektroskopisi ile belirlenir. Titreşim spektroskopisi infrared (IR) soğurma, Raman yayılım spektroskopileri olmak üzere iki kısımda incelenmektedir.

3.2. İnfrared Spektrum

İnfrared spektroskopisi elektromanyetik dalganın görünür bölge ve mikrodalga bölgesi arasındaki infrared ışınlarını soğurması üzerine kurulmuş olan ve daha çok moleküler yapı analizinde kullanılan bir yöntemdir. Bir molekül ν frekanslı infrared ışınını soğurduğunda, molekülün $\vec{\mu}$ elektriksel dipol momentinin bileşenlerinden en az biri bu frekansta titreşir. İşte bu titreşim spektrumu da infrared bölgede gözlenebilir. İnfrared bölgesi (infrared spektroskopisi) dalga boyuna, frekansa veya dalga sayısına göre hem cihaz hem de uygulama açısından yakın,

orta ve uzak infrared bölge olmak üzere üç kısımda incelenir. Bu kısımlar çizelge 3.1’de verilmiştir.

Yakın İnfrared bölgesi, molekülün temel titreşim bandlarının ve harmoniklerinin gözlemlendiği bölgedir. Bu bölgede, gözlenen soğurma bandlarının hemen hepsi Hidrojen (H) atomu içeren fonksiyonel grupların titreşimlerinden meydana gelir. Orta İnfrared bölgesi, moleküllerin hemen hemen tüm titreşimlerin gözlemlendiği bölgedir. Bu bölge, kendi içinde grup frekansı bölgesi ve parmak izi bölgesi olmak üzere iki gruba ayrılabilir. Uzak İnfrared bölgesi, örgü titreşimleri ve ağır atomların titreşimlerini inceler. Bu bölge, mikrodalga bölgesine yakın olduğu için moleküllerin dönme hareketleri de incelenebilir.

Çizelge 3.1. İnfrared spektral bölgeler (Skoog vd., 1998).

Bölge	Dalga boyu (μm)	Dalga sayısı (cm^{-1})	Frekans (Hz)
Yakın IR	0,78 – 2,5	12800 – 4000	$3,8 \times 10^{14} - 1,2 \times 10^{14}$
Orta IR	2.5 – 50	4000 – 400	$1,2 \times 10^{14} - 6 \times 10^{14}$
Uzak IR	50 – 1000	400 – 10	$6 \times 10^{14} - 3 \times 10^{14}$

Hooke yasasına göre nokta yükler olarak düşündüğümüz atomların etkileşmesi sonucu molekül bir dipol momente sahip olur. İnfrared aktiflik için gerekli şart molekülün titreşim esnasında bir dipol momentinin olmasıdır. Sistemdeki dipol moment değişikliği ne kadar fazla ise infrared soğurma bandı o kadar şiddetli olur. İnfrared ışınının soğurulabilmesi için bir molekülün dipol momentinde bir değişme olması gerektiğinden, N_2 , O_2 , Cl_2 gibi homonükleer ve CCl_4 gibi simetrik moleküller hariç tüm moleküller infrared ışınını soğurur ve infrared spektrumu verirler. İnfrared ışınını soğuran maddelere “İnfrared aktif maddeler” denir. Söz konusu bu titreşimlerle ilgili soğurma, klasik ve kuantum mekaniksel olarak aşağıda incelenmektedir.

3.2.1. Klasik kuram

Klasik elektrodinamiğe göre bir sistem emd yayınlıyorsa, o sistemdeki elektrik dipol momentinde bir değişme olur. Bu dipol titreşimlerinin frekansı ile yayımlanan emd’nin frekansı birbirine eşittir. Soğurma ise yayınlamanın tam tersi olarak bilinir ve bir sistem yayınlayabildiği frekansa eşdeğer frekanslı bir emd’yi soğurabilir.

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

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum_k \left[\left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \right] + \frac{1}{2} \sum_k \left[\left(\frac{\partial^2 \vec{\mu}}{\partial Q_k^2} \right)_0 Q_k^2 \right] + \text{yük. mer. terimler} \quad (3.6)$$

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

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum_k \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \quad (3.7)$$

şeklinde yazılabilir (Bransden and Joachain, 1983). Bu 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 denir (Bransden and Joachain, 1983).

3.2.2. Kuantum kuram

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

$$\vec{\mu}_{nm} = \int \Psi^{(n)} \vec{\mu} \Psi^{(m)} d\tau \quad (3.8)$$

şeklinde tanımlanır. $\vec{\mu}_{nm}$, n . ile m . titreşim düzeyleri arasındaki geçiş dipol momentidir ve üç bileşeni olan bir vektördür. İki titreşim enerji düzeyleri arasındaki geçiş olasılığı $|\vec{\mu}_{nm}|^2$ ile orantılıdır (Chang, 1971). Kuantum mekaniksel teoriye göre $\Psi^{(n)}$ ve $\Psi^{(m)}$ dalga fonksiyonları ile tanımlanan taban ve uyarılmış enerji düzeyleri arasında geçiş olabilmesi için $\vec{\mu}_{nm}$ geçiş dipol momentinin veya bileşenlerinden en az birinin sıfırdan farklı olması gerekir (Banwell, 1983; Iwamoto, 1968).

$$\vec{\mu}_{nm} = \int \Psi^{(n)} \vec{\mu} \Psi^{(m)} d\tau \neq 0 \quad (3.9)$$

Bu denklemde, $\vec{\mu}$ yerine (3.7) ile verilen değeri yazılırsa;

$$\vec{\mu}_{nm} = \vec{\mu}_0 \int \Psi^{(n)} \Psi^{(m)} d\tau + \sum_k \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right)_0 \int \Psi^{(n)} Q_k \Psi^{(m)} d\tau \quad (3.10)$$

elde edilir. $\Psi^{(n)}$ ve $\Psi^{(m)}$ dalga fonksiyonları ortogonal olduğundan ($n \neq m$), eşitliğin sağ tarafındaki ilk terim sıfırdır ve bu durumda, elektriksel dipol momentteki değişimin ve (3.10) denkleminin sağ tarafında yer alan ikinci terimdeki integral ifadesinin sıfırdan farklı olması gerekir.

3.3. Raman Spektroskopisi

Raman spektrumunun ve infrared spektrumunun bazı kısımları her biri bir moleküldeki farklı bir dizi titreşim modu ile ilişkili olarak birbirlerinin tamamlayıcısıdır. Raman spektroskopisinde molekül üzerine görünür bölgede monokromatik bir elektromanyetik dalga gönderilerek saçılan ışınım incelenir. Bir başka deyişle, Raman spektroskopisi moleküler titreşim spektroskopisinin diğer bir metodudur. Bir molekülden ışık saçıldığı zaman frekansta değişme olur, frekanstaki bu değişme molekülün titreşim frekansına eşittir. Raman tekniği soğurmayı içermediği için infrared spektroskopisinde yasaklanan geçişler gözlenebilir. Bu nedenle, Raman ve infrared spektroskopisi birbirini tamamlayan karakterdedirler. Raman ve infrared spektroskopisi moleküllerdeki atomların titreşim frekanslarının belirlenmesinde kullanıldığı halde, temel dayanakları farklıdır. Raman spektroskopisi de infrared spektroskopisi gibi klasik ve kuantum mekaniksel olarak açıklanabilir.

3.3.1. Klasik kuram

Klasik teoriye göre moleküller üzerine ν frekanslı;

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \sin(2\pi\nu t) \quad (3.11)$$

formülü ile verilen bir elektromanyetik dalga gönderildiğinde, elektromanyetik yük ile molekülün pozitif ve negatif yük merkezleri etkileşir. Etkileşme sonucunda eğer molekül başlangıçta elektrik dipol momente sahip değil ise, etkileşmeden sonra bir elektrik dipol moment kazanır. Eğer başlangıçta bir dipol momente sahip ise, bu dipol moment değişikliğe uğrar. Bu oluşan veya değişen dipol moment elektromanyetik dalganın elektrik alanı ile orantılıdır.

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E} \quad (3.12)$$

Burada $\vec{\mu}$, indüklenen elektriksel dipol moment \vec{E} , uygulanan elektrik alan vektörü ve α , kutuplanabilme yatkınlığı (polarizebilitesi)'dir. α dokuz elemanlı simetrik bir tensör özelliği gösterir. Bu denklem matris formunda;

$$\begin{bmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix} \quad (3.13)$$

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

$$\alpha = \alpha_0 + \sum_k \left[\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \right] \quad (3.14)$$

Burada α_0 , denge konumu civarındaki α tensörüdür. İkinci terim ise k. normal mod için titreşim sırasında kutuplanabilme yatkınlığındaki değişimi ifade eder. Buna göre, indüklenmiş dipol moment;

$$\vec{\mu} = \alpha_0 \vec{E} + \sum_k \left[\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \right] \vec{E} \quad (3.15)$$

şeklinde yazılabilir. İndüklenmiş dipol momentin x bileşeni ise;

$$\begin{aligned} \mu_x = & (\alpha_{xx})_0 E_x + (\alpha_{xy})_0 E_y + (\alpha_{xz})_0 E_z + \left[\left(\frac{\partial \alpha_{xx}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \right] E_x \\ & + \left[\left(\frac{\partial \alpha_{xy}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \right] E_y + \left[\left(\frac{\partial \alpha_{xz}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \right] E_z \end{aligned} \quad (3.16)$$

ile verilir (Woodward, 1972). Bu denklemin sağ tarafındaki α_0 'ın her bileşeni basit bir moleküler sabittir. \vec{E} 'nin her bileşeni ise gelen dalganın ν frekansı ile titreşmektedir ve böylece, $\vec{\mu}$ 'nin bileşenleri de aynı frekansta titreşir. Denklemin sağ tarafındaki ikinci kısımda $(\partial \alpha / \partial Q_k)_0$ türevli tensörün her bileşeni basit bir sabittir. Q_k 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 (3.14)'de verilen α 'nın denge konumu civarında Taylor serisine açılımı;

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q + \frac{1}{2} \sum_k \left[\left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial Q^2} \right)_0 Q^2 \right] + \text{yük. mer. terimler} \quad (3.17)$$

şeklindedir (Woodward, 1972). (3.17) denklemindeki Q titreşim koordinatları ise;

$$Q = Q_0 \sin(2\pi\nu_{\text{tit}}t) \quad (3.18)$$

şeklinde yazılabilir. Denge konumu civarındaki küçük titreşimler için denklem (3.17) ile verilen α eşitliğindeki ikinci ve daha yüksek mertebeden terimler ihmal edilebilir. Böylece, kutuplanabilme yakınlığı;

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q}\right)_0 Q \quad (3.19)$$

şeklini alır. (2.12) denkleminde α , \vec{E} ve Q 'ya karşı gelen (3.19), (3.11) ve (3.18)'de verilen ifadeleri yerine yazılırsa;

$$\vec{\mu} = \left[\alpha_0 + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q}\right)_0 Q_0 \sin(2\pi\nu_{\text{tit}}t) \right] \vec{E} \quad (3.20)$$

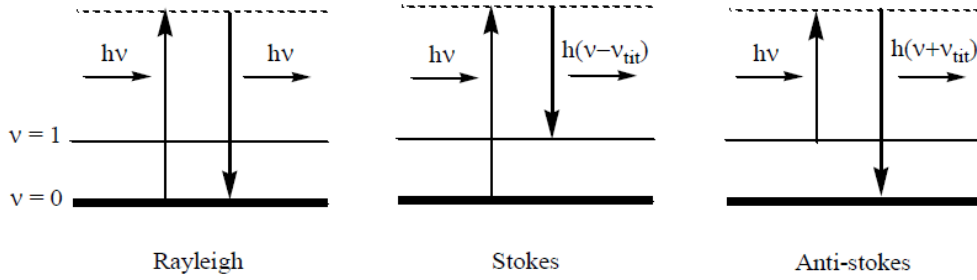
eşitliği elde edilir. Trigonometrik özdeşliklerden yararlanarak bu eşitlik;

$$\begin{aligned} \vec{\mu} &= \alpha_0 E_0 \sin(2\pi\nu t) \\ &+ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q}\right)_0 E_0 Q_0 [\cos 2\pi(\nu - \nu_{\text{tit}})t - \cos 2\pi(\nu + \nu_{\text{tit}})t] \end{aligned} \quad (3.21)$$

şeklinde yazılır. Denklem (3.21)'de ilk terim Rayleigh saçılmasına, diğer iki terim ile verilen $\nu \pm \nu_{\text{tit}}$ 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 yatkınlığının değişmesi gerekir, bu ise Raman aktifliği için bir seçim kuralıdır.

3.3.2. Kuantum kuram

Raman saçılması kuantum mekaniksel olarak da açıklanabilir. Molekül ν frekanslı elektromanyetik dalganın $h\nu$ enerjili fotonlarıyla etkileşerek, esnek veya esnek olmayan çarpışma yapabilirler.



Şekil 3.2. Kuantum mekaniksel olarak Raman saçılmasının şematik gösterimi.

Esnek olan çarpışmada enerji kaybı olmayacağından, moleküller tarafından saçılan fotonun frekansı ν olur. Bu saçılma (Şekil 3.2)'de görülen Rayleigh saçılmasıdır. Esnek olmayan çarpışmada ise $h\nu$ enerjisine sahip foton ile moleküller arasında enerji alış verişi olur. Bu etkileşme sonucunda moleküllerin enerji düzeyleri değişebilir. Bu durumda, taban titreşim enerji düzeyinde bulunan bir molekül $h\nu$ enerjisini soğurarak üst kararsız titreşim enerji seviyesine uyarılır. Böylece, molekül $h(\nu - \nu_{\text{tit}})$ enerjili foton yayınlarken da bu kararsız enerji seviyesinden başka bir uyarılmış titreşim seviyesine geçiş yapar (Chang, 1971). Bu saçılma (Şekil 3.2)'de görülen Stokes saçılmasıdır. Birinci uyarılmış titreşim seviyesinde bulunan moleküller ise $h\nu$ enerjisini alarak kararsız bir enerji seviyesine uyarılır. Buradan $(\nu + \nu_{\text{tit}})$ enerjili foton yayınlarken taban titreşim seviyesine geçerler (Chang, 1971). Bu saçılma (Şekil 3.2)'de görülen Anti-stokes saçılmasıdır.

Raman ve infrared aktiflik şartlarının farklı olmasından dolayı, molekülün simetrisine bağlı olarak infrared spektrumunda gözlenemeyen bir titreşim frekansı Raman spektrumunda gözlenebilir. Bu durumun tersi de söz konusudur. 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 (Nakamoto, 2009). Bu kural “karşılıklı dışlama kuralı” olarak bilinir.

3.4. Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimleri

Bir molekülün tüm atomlarının aynı faz veya frekansta yaptıkları titreşimlere temel titreşimler ya da normal kipler denir.

Temel titreşim frekansları: Boltzmann olasılık dağılımına göre molekülün oda sıcaklığında büyük bir kısmı taban titreşim düzeyinde, az bir kısmı uyarılmış enerji düzeyinde bulunabilir. Molekülün infrared spektrumunda en şiddetli bandlar taban titreşim seviyesinden

birinci uyarılmış seviyeye olan ($v = 0 \rightarrow 1$) geçişlerde gözlenir ve geçişler sırasında oluşan frekanslar temel titreşim frekanslarıdır.

Üst-ton frekansları: Molekülün gerçek yapısının anharmonik olmasından dolayı temel titreşim frekanslarının iki, üç veya daha fazla katlarında oluşan geçişlerdir.

Kombinasyon (birleşim veya fark) titreşimi: iki veya daha fazla temel titreşimin üst üste binen frekansların toplamı veya farkı olarak ortaya çıkan bantlardır.

Sıcak band titreşimi: Oda sıcaklığında bulunan moleküllerin bir kısmı uyarılmış enerji seviyelerinde bulunabilirler. Bu tür bantların şiddeti oldukça düşüktür.

Fermi rezonansı: Temel titreşim ile üst-ton veya kombinasyon titreşim frekansı birbirine çok yakın ise aralarında bir etkileşme olabilir. Bu etkileşme rezonans meydana getirir. Böyle bir durumda spektrumda şiddetli bir temel titreşim bandı yakınlarında gerçek değerinden sapmış iki şiddetli titreşim bandı gözlenir. Bu olay ilk kez İtalyan fizikçi Enrico Fermi tarafından gözlemlendiğinden etkileşme Fermi rezonansı olarak bilinir (Banwell, 1983).

3.5. Moleküler Simetri ve Grup Teorisi

Molekül simetrisi atomların uzaydaki geometrik düzenidir. Bir moleküle bazı simetri elemanları uygulandığında, eğer molekül değişmeden kalabiliyorsa molekülün sahip olduğu tüm simetri elemanları bir grup oluşturur. Simetri elemanlarına simetri işlemleri uygulandığında molekülün en az bir noktası yer değiştirmedikinden, bu gruplara nokta grupları denir (Nakamoto, 2009).

Simetri işlemleri; Özdeşlik (E), Dönme eksenini (C_n), Simetri düzlemi (σ), Simetri merkezi (i), Dönme–Yansıma eksenini (S_n) olarak gruplandırılabilir.

Özdeşlik İşlemi (E): Bir molekülü kütle merkezinden geçen herhangi bir eksen etrafında 2π radyan kadar döndürürsek molekülün tüm atomlarının konumlarında hiçbir değişim olmaz. Bu simetri elemanına tüm moleküller sahiptir. Bu elemana özdeşlik elemanı denir. 2π radyanlık dönme hareketi de özdeşlik işlemidir.

Simetri Merkezi (i): Eğer moleküldeki her atomun koordinatları (x, y, z) terslenecek şekilde yani (-x, -y, -z) olacak şekilde değiştiğinde, molekül orijinal konfigürasyonundan ayırt edilemeyecek bir duruma geliyorsa molekül simetri merkezi işlemine sahiptir. Kütle merkezi mutlaka orijin olarak alınan bir nokta olmalıdır. Molekülün simetri merkezi ancak molekülün kütle merkezi olabilir. Simetri merkezinin diğer bir adı da terslenme merkezidir.

Simetri Düzlemi (σ): Eğer molekülü kütle merkezinden geçen bir düzlemden yansıttığımızda molekül değişmeden kalıyorsa molekül simetri düzlemi işlemine sahiptir. Düzlemsel olan bütün moleküller en az bir simetri düzlemine sahiptir. Moleküler eksen molekülün en yüksek katlı dönme eksenidir. Bu eksen z eksenine doğrultusuyla belirlenir.

Dönme Eksen (C_n): Molekülü kütle merkezinden geçen bir eksen etrafında $2\pi/n$ radyan döndürdüğümüzde molekül şeklini değiştirmiyorsa bu eksen n-katlı dönme eksenidir. Bir dönme eksenine dönme işlemi (n-1) kez uygulanabilir. n. kez döndürmede molekül ilk durumuna özdeş hale gelir.

Moleküllerin simetri özelliklerinden yararlanılarak karakter tabloları hazırlanmıştır. Grup teorisi yardımıyla karakter tabloları kullanılarak her bir temel titreşimin indirgenemez gösterimlerinden hangisine temel oluşturduğu ve hangi simetri türünde olduğu bulunabilir (Vincent, 1977). Titreşen bir molekülün normal titreşimleri belli bir simetri özelliği gösterdiğinden bu karakter tabloları kullanılarak simetrisi bilinen molekülün temel titreşimlerinden hangilerinin infrared, hangilerinin Raman aktif olduğu bulunabilir.

3.6. Moleküler Titreşim Türleri

Bir molekülün herhangi bir frekanstaki titreşim hareketinin belirlenmesine işaretleme adı verilir (Gans, 1971). N atomlu molekül kapalı bir halka oluşturuyorsa, açılı moleküllerin $(3N-6)$ titreşiminden $(2N-5)$ tanesi açılı bükülme ve $(N-1)$ tanesi gerilme titreşimidir veya $(3N-5)$ titreşime sahip lineer moleküllerde ise $(2N-4)$ tanesi açılı bükülme ve $(N-1)$ tanesi de gerilme titreşimidir.

3.6.1. Gerilme titreşimi (stretching)

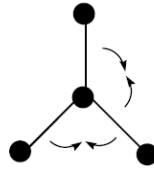
Kimyasal bir bağın eksenine doğrultusunda uzama ve kısılması hareketidir. Bu titreşim hareketi bağ açısını değiştirmez. ν sembolü ile gösterilir. Bu gerilme titreşimi simetrik ve asimetric olarak ikiye ayrılır. Simetrik gerilme (ν_s), bütün bağların aynı anda uzaması veya kısılması hareketidir. Asimetric gerilme (ν_{as}), bağların bir veya birkaçı uzarken diğerlerinin kısılması hareketidir. Moleküldeki asimetric gerilmenin enerjisi genellikle simetrik gerilme titreşim enerjisinden büyüktür.



Şekil 3.3. Simetrik (v_s) ve asimetrik (v_{as}) gerilme titreşim hareketi.

3.6.2. Açık bükülme titreşimi (bending)

İki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişmesine neden olan titreşimdir. δ sembolü ile gösterilir. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna diktir. Açık bükülme titreşimi makaslama, sallanma, dalgalanma, kıvrırma olarak kendi içinde dört alt başlığa ayrılır.



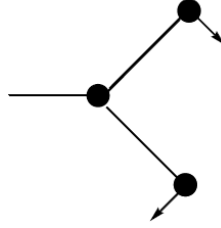
Şekil 3.4. Açık bükülme titreşim (δ) hareketi.

Makaslama (scissoring): İki bağ arasındaki açının bağlar tarafından kesilmesi ve periyodik olarak oluşan değişim hareketidir ve δ_s sembolü ile gösterilir. Makaslama hareketinde yer değiştirme vektörleri bağa dik doğrultuda ve zıt yöndedir.



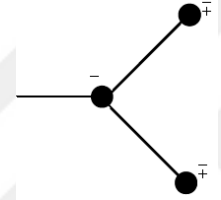
Şekil 3.5. Makaslama titreşim (δ_s) hareketi.

Sallanma (rocking): İki bağ arasındaki veya bir grup ile bir bağ arasındaki açının bükülmesine neden olan titreşim hareketidir. Açının değeri ve bağ uzunluğu değişmez ve ρ_r sembolü ile gösterilir.



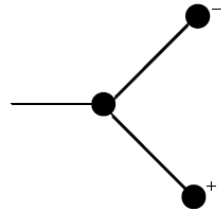
Şekil 3.6. Sallanma titreşim (ρ_r) hareketi.

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



Şekil 3.7. Dalgalanma titreşim (ρ_w) hareketi.

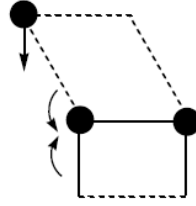
Kıvrırma (twisting): Bir bağ ile düzlem arasındaki açının değişmesine neden olan titreşim hareketidir. Lineer ve düzlemsel olmayan moleküllerde bağların atomlar tarafından bükülmesine neden olur ve ρ_t sembolü ile gösterilir. Kıvrırma, yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna dik ve zıt yöndedir.



Şekil 3.8. Kıvrırma titreşim (ρ_t) hareketi.

3.6.3. Burulma (torsion)

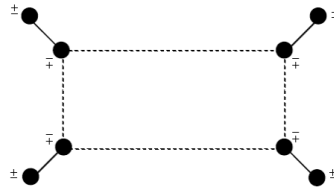
İki düzlem arasındaki açının bir bağ veya açığı deforme edecek şekilde değişime neden olan titreşime denir ve τ sembolü ile gösterilir.



Şekil 3.9. Burulma titreşim (τ) hareketi.

3.6.4. Düzlem dışı açılı bükülme titreşimi (out of plane bending)

Bir düzlemin (genellikle en yüksek simetriye sahip düzlem) dik doğrultuda açılı değişmesine neden olan titreşim türüdür. Genelde kapalı bir halka oluşturan moleküllerde görülür ve γ sembolü ile gösterilir. Düzlem dışı açılı bükülme titreşiminde atomların hareketi ile bir düzlem yok edilmiş olur.



Şekil 3.10. Düzlem dışı açılı bükülme titreşimi (γ) hareketi.

3.7. Grup Frekansı

Çok atomlu moleküllerin titreşim spektrumlarının yorumlanmasında sıkça kullanılan yöntemlerden birisi de grup frekansları yöntemidir. Grup frekansları temel olarak moleküldeki bir grup atomun titreşiminin molekülünün geri kalan kısmına ait titreşimlerden nispeten bağımsız olduğu durumuna dayanılarak açıklanır. Molekülün temel titreşim genlikleri, molekülün bütün atomlarının aynı faz ve frekansta hareket etmesi, titreşim frekanslarının kütle ile ters orantılı olmalarından dolayı birbirinden farklıdır. Bu oluşan genlik farkı bazı atom gruplarının molekülün geri kalan kısmından bağımsız hareket etmelerine sebep olur. Böylece, bazı gruplar molekülün geri kalan kısmından bağımsız olarak oldukça dar bir frekans aralığında soğurma yaparlar. Bu frekanslara grup frekansları denir (Skoog, 1998).

Molekülün içindeki bir grup, moleküldeki diğer atomlara oranla daha hafif (OH, NH, NH₂, CH₃ gibi) veya daha ağır atomlar (CCl, CBr, CF gibi) içeriyorsa bu tip grupların bağımsız olarak hareket ettiği kabul edilir. Çünkü bu grupların harmonik titreşim genliklerinin (ya da

hızlarının) molekülün diğer atomların oranla daha büyük ya da daha küçük olmasıdır. Yani moleküldeki bir grup titreşirken bunun titreşim potansiyeline katkısı ile molekülün geri kalan kısmında olan titreşimlerin potansiyele olan katkısı oldukça farklıdır. Bu nedenden dolayı, molekülde titreşen grup molekülün geri kalan kısmından bağımsız titreşiyormuş gibi düşünülebilir.

Harmonik titreşimin frekansı,

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (3.21)$$

ifadesi ile verilir. Burada; k: bağın kuvvet sabiti, μ : indirgenmiş kütedir. Bu formüle göre bağın kuvvet sabitinin büyük olması atomların denge konumunda hareketinin zorlaşmasına sebep olacağından ikili bağların (C=C, C=O, C=N gibi) ve üçlü bağların (C≡C, C≡N gibi) gerilme frekansları aynı atomlar arasındaki tekli bağların gerilme frekanslarından yüksektir. Grup frekanslarının bazıları Çizelge 3.2’de verilmiştir. Moleküllerin normal titreşimleri iskelet ve grup titreşimleri olarak iki gruba ayrılabilir. 1400–700 cm^{-1} dalga sayısı aralığında çok farklı frekanslarda bantların gözlendiği iskelet titreşim bölgesine parmak izi bölgesi denir.

3.8. Grup Frekansını Etkileyen Faktörler

Grup frekanslarının farklı moleküller içinde olsa da hemen hemen aynı yerde titreşim piki vermesi gerçeği grubun çevresinin farklı moleküllerde de olsa aynı olması ile mümkündür. Grup frekanslarını etkileyen faktörler molekül içi ve molekül dışı olmak üzere iki kısımda incelenir (Gündüz, 1999).

Çizelge 3.2. Bazı grup frekansları (Gündüz, 1999; Skoog vd., 1998).

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±10-2953±5-10
-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

Bir molekülde frekansı birbirine yakın iki titreşim arasından görülen titreşimsel çiftlenim, komşu bağın kuvvet sabiti etkisi ve elektronik etki molekül içi etkilerdir. Dipolar etkilenme ve hidrojen bağı ile etkilenme molekül dışı etkilenmedir. Grup frekanslarını değiştiren bu etkiler aşağıda açıklanmaktadır

3.8.1. Çiftlenim

Çiftlenim bir atoma bağlı iki titreşim arasında veya bir molekülde frekansları birbirlerine yakın iki titreşim arasında gözlenir ve çiftlenim sonucunda band ikiye ayrılır

(Skoog vd., 1998). Bu bileşenlerden birisi temel frekanstan düşük, diğeri ise yüksek frekansta gözlenir. Çiftlenim çizgisel moleküllerde en fazla, açılı moleküllerde ise açıldaki artışa bağlı olarak azalmaktadır. Dik açılı moleküllerde ise sıfırdır. Çiftlenim CO₂ molekülü üzerinden basitçe açıklanabilir. Bu molekülde gerilme titreşimi teorik olarak 1871 cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır. CO₂'nin infrared spektrumu alındığında bu bölgede bir titreşim bandı gözlenmez. CO₂'nin infrared spektrumuna bakıldığında 1871 cm⁻¹ de gözlenmeyen bu pik 1350 cm⁻¹ de simetrik ve 2350 cm⁻¹ de asimetrik olan iki titreşim bandı gözlenir (Gündüz, 1999). Bunun sebebi, CO₂ molekülündeki titreşimlerin birbirlerini etkilemeleri ve iki C–O bağı oluşmasıdır.

3.8.2. Komşu bağı kuvvet sabiti etkisi

Bir bağı komşu olan bağı kuvvet sabitinin küçülmesi veya büyümesi, o bağı da kuvvet sabitinin küçülmesine veya büyümesine neden olur. Bu şekilde komşu bağı etkisiyle bir bağı frekansının düşmesine veya yükselmesine komşu bağı etkisi denir (Gündüz, 1999). Örneğin, nitril (R–C=N, R = alkali radikal) bileşiklerinde R yerine, Br, Cl, I gibi halojenler geldiği zaman titreşim frekanslarının düştüğü gözlenir. Bu kaymaların sebebi komşu bağı kuvvet sabiti etkisidir.

3.8.3. Elektronik etki

Söz konusu bağı elektron yoğunluğunda değişiklik meydana getiren etkiye elektronik etki denir. Elektronik etki indüktif ve rezonans etki olarak iki kısımdır. İndüktif etki bağı elektronlarının atomlar arasında ortaklaşmasını zincir boyunca atomdan atoma değiştiren etki olarak tanımlanır, pozitif etki ve negatif etki ikiye ayrılır. Pozitif ve negatif etki bağı elektron yoğunluğunu sırasıyla artırır ve azaltır. Rezonans etki ise, sadece elektronların yerlerinin birbirinden farklılık gösterdiği yapılar olarak tanımlanır. Bu yapılarda yalnız elektronlar hareket etmekte ve çekirdek sabit kalmaktadır (Davies, 1963).

3.8.4. Dipolar etkilenme

Polar bir molekülün pozitif ucuyla diğeri bir molekülün negatif ucunun birbirlerini çekmeleri dipolar (çift kutupsal) etkileşmedir. Bu dipolar etkileşmeyi aseton molekülü ile açıklayalım. Aseton molekülündeki karbonil (C=O) gerilme titreşimi gaz halinde 1738 cm⁻¹, sıvı halde titreşim frekansı 1715 cm⁻¹ olarak gözlenmiştir (Kuruda, 1973). Bunun nedeni sıvı halde iken dipol olan iki C=O grubunun birbirlerini çekmeleri ve böylece bağların polarlığı daha da artar ve karbonil grubunun bağı derecesi düşer. Bu şekilde meydana gelen kaymalar 25 cm⁻¹

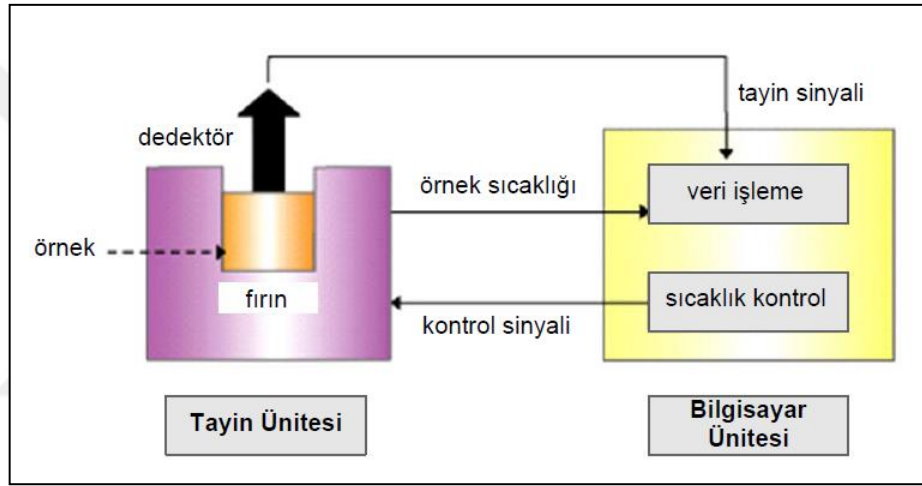
civarındadır. Polar çözücülerde çözünen ve çözücü arasında etkileşim olmaktadır. Dolayısıyla, değişik çözücülerde değişik dalga boylarında bantlar oluşabilmektedir (Kuruda, 1973).

3.8.5. Hidrojen bağı ile etkileşme

Dipolar etkilenme sonucu meydana gelen kaymalar düşük olmasına rağmen, hidrojen bağı ile meydana gelen kaymalar büyük değerlerde olabilir. Hidrojen bağı basitçe X-H...Y şeklinde gösterilir. Y atomunun üzerinde ortaklanmamış elektron çifti bulunur. X atomu ise hidrojeninden 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 bağ oluşturmasıdır. Bu bağ oluşumu sonucu X-H gerilme titreşimi frekansında düşük frekans bölgesine kayma gözlenirken, aynı grubun bükülme titreşim frekansında ise yüksek frekansa kayma gözlenir. Hidrojen bağı ile meydana gelen frekans kaymalarının büyüklüğü hidrojen bağıının şiddetine bağlıdır.

4. TERMAL ANALİZ YÖNTEMLERİ

Termal analiz yöntemleri, numune sıcaklığı kontrollü şekilde değiştirilirken numunenin herhangi bir fiziksel özelliğinin (ağırlık, enerji v.s.) sıcaklıkla değişimin sürekli bir şekilde ölçüldüğü yöntemler topluluğuna termal yöntemler denir (Speyer, 1994). Termal analiz yöntemleriyle maddelerdeki kristalografik dönüşümler, erime, bileşimsel bozuşma ve su kaybı gibi özellikler belirlenir. Şekil 4.1’de termal analiz cihazı blok diyagramı görülmektedir. En çok kullanılan yöntemlerden bazıları, termogravimetri (TG), diferansiyel termal analiz (DTA) ve diferansiyel termogravimetrik analiz (DTG) yöntemleridir.



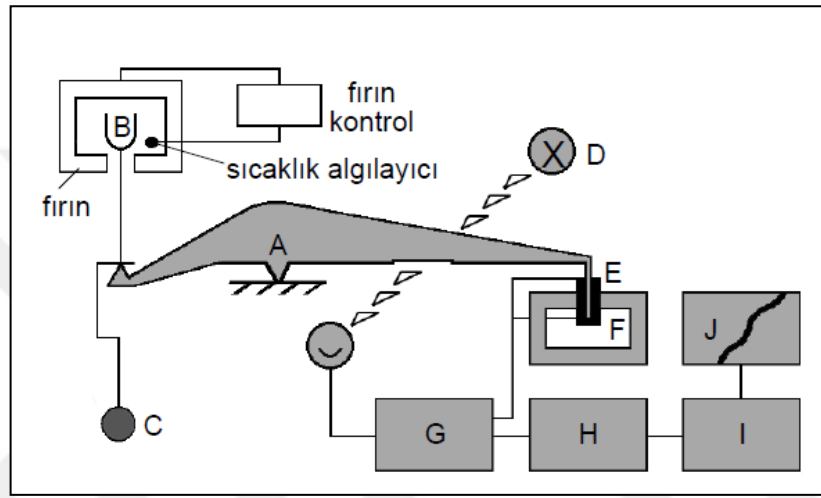
Şekil 4.1. Termal analiz cihazı blok diyagramı (http://www.bayar.edu.tr/besergil/23_BOLUM_6.pdf).

4.1. Termogravimetri (TG)

Termogravimetri (TG), kontrollü ısıtma programı uygulanan bir numunenin ağırlığının sıcaklıkla değişiminin ölçüldüğü bir tekniktir. Kütlenin değişiminin sıcaklığa karşı çizilen grafiğine "termogram" denir. Kütle değişiminin olduğu bir olay termogravimetri yöntemi ile incelenebilir. Bu yöntemde kütle değişimlerinin sebebi, suyun kaybı, uçucu bileşenlerin ortamdaki uzaklaşması ya da maddenin ayrışması olabilir. Erime gibi kütle değişimine neden olmayan faz değişimleri termogravimetrik analiz yöntemi ile incelenebilir.

Termogravimetrik sistemlerde Cahn elektromanyetik terazisi kullanılır. Bu terazi ile örnek ısıtılırken ağırlığa çok duyarlı bir mikron terazisi ile devamlı olarak ölçülür. Örnek, bir kap içerisinde terazinin bir kefesine yerleştirilmiştir. Bu yöntemde 5-25 mg'lık örnek kütleleri

ile çalışılır. Kuartz bir maddeden yapılmış olan terazi kolu elektromıknatısın kutupları arasına yerleştirilmiş bir metalik kola tutturulmuştur. Örnek kütleindeki değişim ışın kaynağından foto tüpe ulaşan ışık miktarında bir değişim meydana getirir. Işık kaynağındaki bu değişim elektromıknatıstan geçen akım ile terazi kolu başlangıçtaki konumuna geri döner. Örnek kütle ile orantılı olan bu akım elektriksel sinyale dönüştürülerek büyütülür ve sonunda kaydedilir. Şekil 4.2’de termal bir terazini kısımları görülmektedir.



Şekil 4.2. Termal bir terazinin kısımları (http://www.bayar.edu.tr/besergil/23_BOLUM_6.pdf).

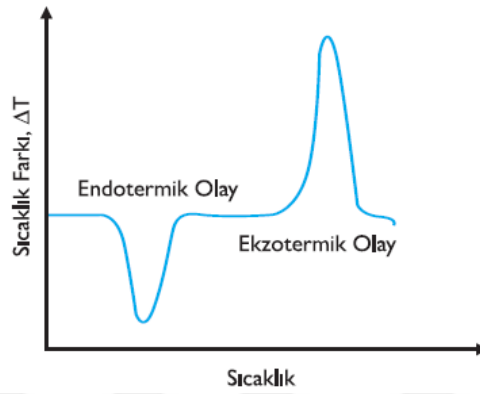
Burada A: Denge noktası (kama), B: örnek kabı ve tutucu, C: karşı ağırlık, D: lamba ve fotodiyotlar, E: sarım, F: magnet, G: kontrol amplifiyer, H: dara, I: amplifiyer, J: kaydedicidir.

Terazinin kafesine yerleştirilmiş olan örnek kabı Şekil 4.2.B’de görüldüğü gibi elektrik fırınının içerisine yerleştirilmiştir. Fırınlar, örnek maddesinin düzgün bir şekilde ısıtılmasını sağlayacak şekilde tasarlanmıştır. Terazinin diğer kısımlarının sıcaklıktan etkilenmesini engellemek için fırının etrafı soğutulur. Fırının sıcaklığı oda sıcaklığından başlatılarak 5-25 °C/dak’lık ısıtma hızlarında 1200 °C’ye kadar artırılabilir. Fırın sıcaklığı örnek maddesine mümkün olduğu kadar yakın yerleştirilmiş bir termoçift yardımı ile ölçülür. Yükseltgen bir atmosfer istendiğinde hava ya da oksijen gazları, etkisiz (inert) bir ortam istendiğinde azot veya argon gazları kullanılır.

4.2. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

Diferansiyel termal analiz (DTA), kimyasal sistem (örnek) ile termal olarak inert olan bir karşılaştırma maddesi (alüminyum, silisyum karbür veya cam parçacıklar olabilir) arasındaki

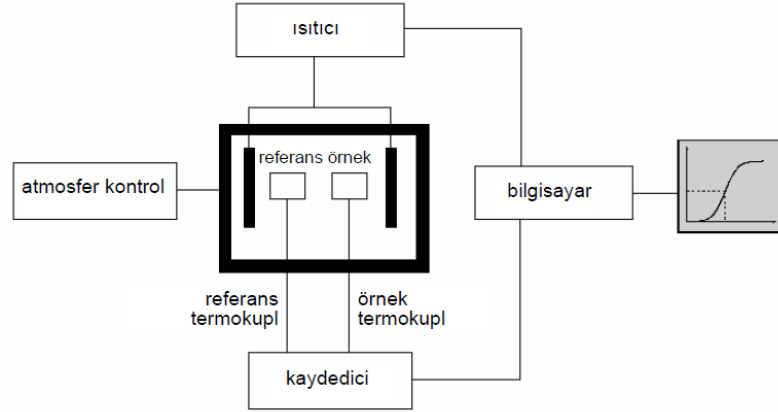
sıcaklık farkı, her iki maddeye de aynı sıcaklık programı uygulanarak ölçülür. Sistem ve referansın sıcaklıkları sabit bir hızda artırılır. Örnek ve referans arasındaki sıcaklık farkı sıcaklığın fonksiyonu olarak izlenir. Diferansiyel termal analiz (DTA) cihazının kullanımı termogravimetrik (TG) cihazından daha çok yaygındır. Diferansiyel termal analiz sadece kütle değişimini içeren tepkimelerle sınırlı değildir, ısının absorplandığı ya da verildiği her şartta uygulanabilir. Şekil 4.3’de ekzotermik ve endotermik pikleri gösteren termal analiz eğrisi görülmektedir.



Şekil 4.3. Ekzotermik ve Endotermik pikleri gösteren DTA eğrisi.

Ekzotermik ısı formunda enerji salan bir işlem veya reaksiyonu tanımlar. Endotermik, ekzotermik bir işlemin zıddı, ısı formunda enerji alan bir işlemdir. Örnek verecek olursak; desorpsiyon, absorpsiyon, erime, buharlaşma ve süblimleşme verilebilir. Kimyasal tepkimeler hem ekzotermik hem de endotermik pikler oluşturur. Absorpsiyon olayı genellikle ekzotermik bir değişimdir, buna karşılık kristal faz değişimleri ekzotermik ya da endotermik olabilir.

Şekil 4.4’de diferansiyel termal-analiz sistemi görülmektedir. Örnek ve referans madde hassas terazide ölçülerek küçük tavalar içine konur ve fırına yerleştirilir. Sisteme bağlı olan bir programlayıcıdaki kontrol termokuplu, fırının sıcaklığının doğrusal bir hızla yükselmesini kontrol eder. Örnek ve referans termokuplları seri olarak bağlanmışlardır. Örnek veya referansın sıcaklıkları arasındaki farklılık bir akım doğmasına neden olur ve yükseltilecek akım programlayıcıdaki kalemin konumunu değiştirir (http://www.bayar.edu.tr/besergil/23_BOLUM_6.pdf). Burada Termokupl bir tür sıcaklık sensörüdür. Farklı iki iletken malzemeden oluşur. Bu malzemelerin iki ucu birleştirilir (sıcak nokta) ve ısıtılırsa, diğer uçlarda (soğuk nokta) gerilim elde edilir (<https://tr.wikipedia.org/wiki/Termokupl>).



Şekil 4.4 Diferansiyel termal analiz sisteminin şematik diyagramı (http://www.bayar.edu.tr/besergil/23_BOLUM_6.pdf).

4.3. Diferansiyel Termogravimetrik Analiz (DTG)

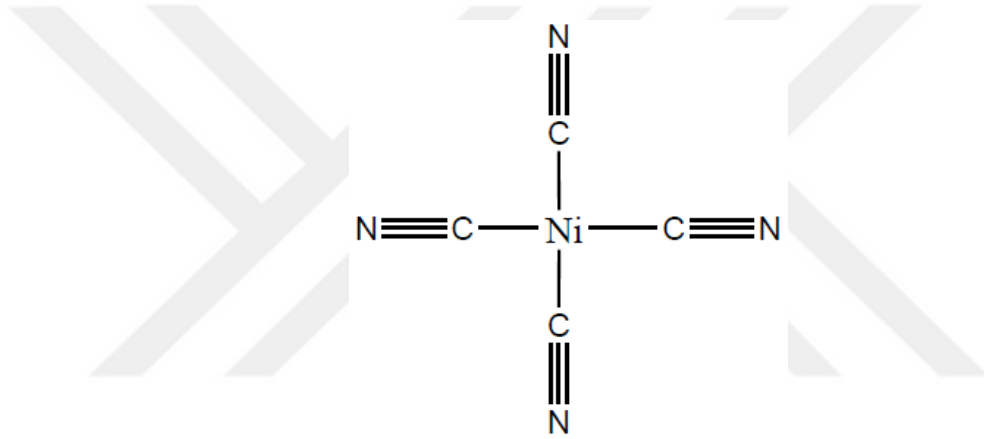
Diferansiyel termogravimetrik analiz (DTG), Termogravimetrik (TG) sonuçlarının zamana veya sıcaklığa göre birinci türevlerinin alınması ile elde edilen eğrilere DTG eğrileri denir. DTG eğrileri genelde bu olaya karşılık gelen diferansiyel termal analiz (DTA) ve Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) eğrilerine benzer. Bu yöntemle elde edilen eğrilerde, eğri altında kalan kısımda gerçekleşen toplam ağırlık değişimi görülmektedir (Şensöğüt vd., 2002). Bu eğrilerin tepe noktası bize kütle kaybının maksimum olduğu noktayı verir. Kantitatif tayin Termogravimetrik (TG), kalitatif değerlendirme ise Diferansiyel termogravimetrik analiz (DTG) eğrisi üzerinden yapılır. Diferansiyel termogravimetrik analiz (DTG), ağırlık değişimi sırasında meydana gelen dönüşümleri ve onların karakteristik sıcaklıklarını, özellikle dönüşümlerin başlangıç ve bitişini Diferansiyel termal analiz (DTA) eğrisinden daha kesin bir şekilde gösterir.

5. Ni(CN)₄²⁻ İYONU VE KONUK MOLEKÜL TİTREŞİMLERİ

Bu bölümde elde edilen Hofmann tipi kompleks ve klatratların tabaka yapısını meydana getiren Ni(CN)₄²⁻ iyonunu ve klatrat bileşikleri elde etmek için kullanılan 1,4-dioksan ve anilin konuk moleküllerinin yapıları, temel titreşimleri ve simetri türleri gibi bazı özellikler verilmektedir.

5.1. Ni(CN)₄²⁻ İyonunun Temel Titreşimleri

Şekil 5.1'de görüldüğü gibi serbest haldeki Ni(CN)₄²⁻ iyonu kare düzlemsel bir yapıya sahiptir.



Şekil 5.1. Ni(CN)₄²⁻ iyonu.

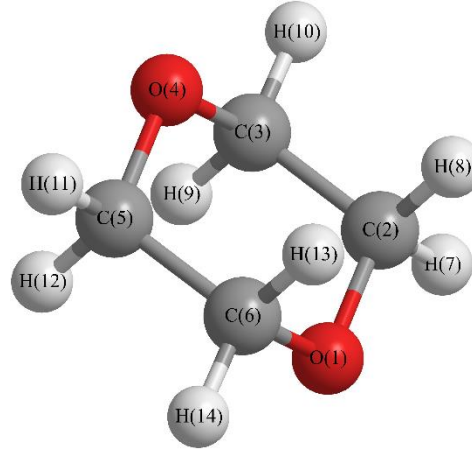
İyon serbest halde 9 atomdan oluşur ve 3N-6 bağıntısına göre 21 tane temel titreşime sahiptir. Ni(CN)₄²⁻ iyonunun temel titreşimleri ve simetrisi Çizelge 5.2'de verilmektedir (McCullough vd., 1960).

Çizelge 5.1. Ni(CN)₄²⁻ iyonunun simetri türleri ve titreşim modları (McCullough vd., 1960).

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 açılı bükülme
B_{1g}	v ₄	C≡N gerilme
	v ₅	Ni-C gerilme
B_{2g}	v ₆	Ni-C≡N düzlem içi açılı bükülme
	v ₇	C-Ni-C düzlem içi açılı bükülme
E_u	v ₈	C≡N asimetrik gerilme
	v ₉	Ni-C gerilme
	v ₁₀	Ni-C≡N düzlem içi açılı bükülme
	v ₁₁	C-Ni-C düzlem içi açılı bükülme
A_{2u}	v ₁₂	Ni-C≡N düzlem dışı açılı bükülme
	v ₁₃	C-Ni-C düzlem dışı açılı bükülme
B_{2u}	v ₁₄	Ni-C≡N düzlem dışı açılı bükülme
	v ₁₅	C-Ni-C düzlem dışı açılı bükülme
E_g	v ₁₆	Ni-C≡N düzlem dışı açılı bükülme

5.2. 1,4-Dioksan Molekülünün Temel Titreşimleri

Klatrat bileşikleri elde etmek için kullanılan konuk 1,4-dioksan molekülü C₄H₈O₂ kimyasal formülüne sahiptir. 1,4-Dioksan molekülü hem sıvı ve hem gaz fazda Şekil 5.2'deki sandalye durumunu göstermektedir (Ramsay, 1960). 1,4-Dioksan konuk molekül olduğu gibi aynı zamanda iyi bir çözücüdür. 1,4-Dioksan molekülü 14 atomdan oluşur ve 3N-6 bağıntısına göre 36 tane titreşim moduna sahiptir. Titreşim modları, 10A_g, 8B_g, 9A_u ve 9B_u şeklindedir. Bu titreşim modlarından 9A_u ve 9B_u tanesi infrared aktif, 10A_g ve 8B_g tanesi ise Raman aktiftir. 1,4-Dioksan molekülü için karşılıklı dışlama kuralı geçerlidir. 1,4-Dioksan molekülüne ait simetri türleri ve titreşim modları Çizelge 5.4'de verilmektedir.



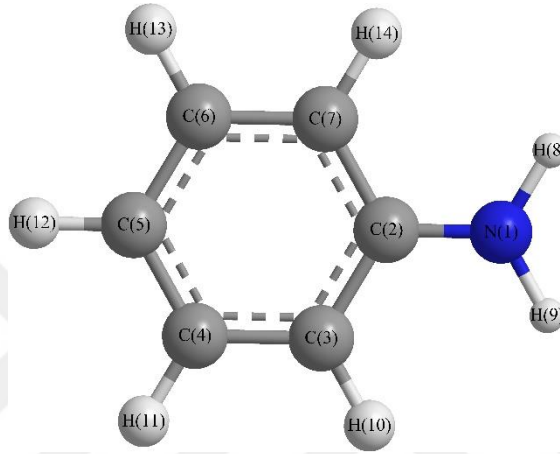
Şekil 5.2. 1,4-Dioksan molekülü.

Çizelge 5.2. 1,4-Dioksan molekülünün simetri türleri ve titreşim modları (Ellestad vd., 1971).

Simetri Türü	Titreşim Sırası	Simetri Türü	Titreşim Sırası	Titreşim Modu
A_u(IR)	V ₁₁	A_g(IR)	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 kıvrırma
	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	Halka bükülmesi
B_u(IR)	V ₂₈	B_g(IR)	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 kıvrırma
	V ₃₄		V ₂₆	Halka gerilmesi
	V ₃₅		V ₂₇	CH ₂ sallanma
	V ₃₆			Halka bükülmesi

5.3. Anilin Molekülünün Temel Titreşimleri

Klatrat bileşikleri elde etmek için konuk molekül olarak kullanılan anilin molekülü $C_6H_5(NH_2)$ kimyasal formülüne sahiptir. Molekülün sıvı ya da gaz fazda düzlemsel olup olmaması NH_2 grubunun durumuna bağlıdır. Şekil 5.3'de görülen anilin molekülü düzlemsel veya düzlemsel olmayan modelde bulunabilir (Evans, 1930).



Şekil 5.3. Anilin molekülü.

Molekülün titreşim işaretlemeleri için C_s nokta grubuna ait olan model kabul edilmektedir. Anilin molekülü 14 atoma sahiptir ve $3N-6$ bağıntısına göre 36 adet titreşim moduna sahiptir. Bu modelde titreşim modlarının simetri türleri $20A'$ ve $16A''$ şeklindedir. Fakat Raman spektrumunda $20A'$ titreşim modu polarizyken, $16A''$ titreşim modu polarize değildir. Bunun nedeni fenil ve NH_2 grupları arasında meydana gelen zayıf çiftlenimdir.

Bu titreşim modları için C_{2v} modelindeki kurallardan yararlanılır ve fenil titreşimleri daha rahat incelenir (Evans, 1960). 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 iken $4A_2$ ise sadece Raman aktiftir. C_s modeline göre anilin molekülünün simetri türleri ve titreşim modları Çizelge 5.6'da görülmektedir (Evans, 1960).

Çizelge 5.3. Anilin molekülünün simetri türleri ve titreşim modları (Evans, 1960).

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-sensitive	
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 -kivirme	
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 dışı 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-sensitive	

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu bölümde başlangıç maddeleri, kompleks ve klatrat bileşiklerin elde edilmesi, kullanılan tüm cihazlar ve teknikler, elde edilen bileşiklerin IR ve Raman spektrumları, çok kristal XRD spektrumları, TG, DTG ve DTA termal bozunma eğrileri hakkında bilgiler verilmektedir.

6.1. Hofmann Tipi Kompleks ve Klatratların Elde Edilmesi

Bu çalışmada genel formülü $M(\text{fum})\text{Ni}(\text{CN})_4$ ($M = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Zn ve Hg}$) olan Hofmann-tipi kompleksler, $M(\text{fum})\text{Ni}(\text{CN})_4.n\text{G}$ ($M = \text{Co, Ni, Cd ve Hg, G = 1,4-Dioksan}$) ve $M(\text{fum})\text{Ni}(\text{CN})_4.n\text{G}$ ($M = \text{Mn, Ni, Zn ve Cd, G = Anilin}$) olan Hofmann-tipi klatratlar kimyasal yollardan ilk kez elde edildi. Numunelerin elde edilmesinde $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ başlangıç bileşiğinden yararlanılmıştır. Numunelerin elde edilmesinde kullanılan ligant molekülü H_2fum ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$, %99), HgCl_2 (%99,50) acros organics'den, MnCl_2 anhydrous (%98), $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (%98), CuCl_2 anhydrous (%97), ZnCl_2 (%98) Fluka'dan, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (%97), $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (%99), 1,4-dioksan (%99) Merck'den ve anilin (%99,9) VWR'den alınmıştır. Bu kimyasallar kullanılmadan önce hiçbir işleme tabi tutulmamıştır.

6.1.1. $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Bileşiğinin elde edilmesi

Oda sıcaklığında 1 mol $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve 4 mol KCN ayrı ayrı saf suda çözüldü, sonra NiCl_2 çözeltisi üzerine damla damla KCN çözeltisi damlatıldı. Reaksiyon sonucunda berrak açık kavun-ıçi renginde bir çözelti elde edildi. Çözelti 12 saat karıştırıldıktan sonra süzülme ve süzünü kristalleşme için bekletildi. Sonuçta $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bileşiği elde edildi.

6.1.2. $M(\text{fum})\text{Ni}(\text{CN})_4$ Komplekslerinin elde edilmesi

İlk olarak 1 mmol $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'nun saf sudaki çözeltisi hazırlandı. Bu çözelti manyetik karıştırıcıda karıştırılırken içine 1 mmol H_2fum eklendi. Bu karışım hızlı bir şekilde yaklaşık beş dakika karıştırıldı. Ardından 1 mmol MCl_2 ($M = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Zn ve Hg}$) bileşiklerinin saf sudaki çözeltileri önceki karışımın içine damla damla katıldı. Son olarak tüm karışımın içine KOH çözeltisi eklenerek pH derecesi 5 olarak ayarlandı ve yedi gün karıştırılmaya devam edildi. Elde edilen bileşik süzülüp; üç defa saf su, iki defa etil alkol ve bir defa da dietileter ile yıkanıp, nem tutucu silika jelin bulunduğu desikatör içinde kurumaya bırakıldı.

6.1.3. M(fum)Ni(CN)₄.nAn Klatratlarının elde edilmesi

İlk olarak 1 mmol K₂Ni(CN)₄.H₂O'nun saf sudaki çözeltisi hazırlandı. Bu çözelti manyetik karıştırıcıda karıştırılırken içine 1 mmol H₂fum eklendi. Bu karışım hızlı bir şekilde yaklaşık beş dakika karıştırıldı. Sonra yaklaşık 6 mmol konuk An molekülü ortama katılıp, hızlı bir şekilde yaklaşık on dakika karıştırıldı. Ardından 1 mmol MCl₂ (M = Mn, Ni, Zn ve Cd) saf sudaki çözeltileri hazırlandı. Son olarak tüm karışımın içine KOH çözeltisi eklenerek pH derecesi 5 olarak ayarlandı ve yedi gün karıştırılmaya devam edildi. Elde edilen bileşik süzülüp; üç defa saf su, iki defa etil alkol ve bir defa da dietileter ile yıkanıp, konuk madde An ile birlikte nem tutucu silika jelin bulunduğu desikatör içinde kurumaya bırakıldı.

6.1.4. M(fum)Ni(CN)₄.nD Klatratlarının elde edilmesi

İlk olarak 1 mmol K₂Ni(CN)₄.H₂O'nun saf sudaki çözeltisi hazırlandı. Bu çözelti manyetik karıştırıcıda karıştırılırken içine 1 mmol H₂fum eklendi. Bu karışım hızlı bir şekilde yaklaşık beş dakika karıştırıldı. Sonra yaklaşık 6 mmol konuk D molekülü ortama katılıp, hızlı bir şekilde yaklaşık on dakika karıştırıldı. Ardından 1 mmol MCl₂ (M = Co, Ni, Cd ve Hg) saf sudaki çözeltileri hazırlandı. Son olarak tüm karışımın içine KOH çözeltisi eklenerek pH derecesi 5 olarak ayarlandı ve yedi gün karıştırılmaya devam edildi. Elde edilen bileşik süzülüp; üç defa saf su, iki defa etil alkol ve bir defa da dietileter ile yıkanıp, konuk madde D ile birlikte nem tutucu silika jelin bulunduğu desikatör içinde kurumaya bırakıldı.

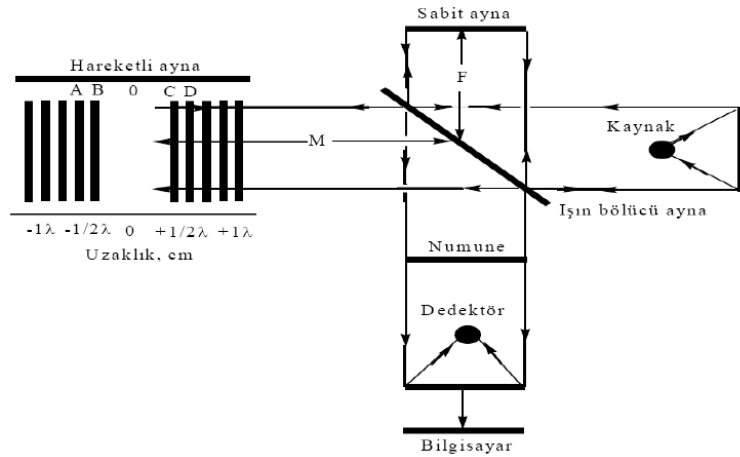
6.2. Kullanılan Teknik ve Cihazlar

Bu çalışmada elde edilen kompleks ve klatratların IR spektrumları Dumlupınar Üniversitesi Fizik Bölümü Atom ve Molekül Fiziği Araştırma Laboratuvarında bulunan Vertex 70 (Fourier Transform Infrared) spektrometresi ile 4000–400 cm⁻¹ bölgesinde 2 cm⁻¹ çözünürlükte, Raman spektrumları Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü'nde bulunan Bruker Senterra Dispersif Raman Mikroskobu (ışık kaynağı olarak 532 nm (yeşil) dalga boylu ve 20 mW gücünde 3B diode lazer) kullanılarak 2 cm⁻¹ çözünürlükte 4000 - 50 cm⁻¹ bölgesinde, termal analiz grafiği Dumlupınar Üniversitesi Kimya Bölümünde Pelkin Elmer SII EXSTAR 6000 TG/DTA 6300 cihazı ile kuru hava ortamında 20-800 °C aralığında, toz kırınım deseni Dumlupınar Üniversitesi İleri Teknolojiler Araştırma Merkezi (İLTEM)'nde bulunan PANalytical Empyrean Diffractometer X-ışınları toz difaktometresinde 5° ile 50° aralığında elde edilmiştir.

6.2.1. FT-IR spektrometresi

Maddelerin IR spektrumlarının alınmasında Fourier dönüşümlü spektrometrelerin kullanılmasının birçok üstünlüğü vardır. Bunlardan ilki, bu spektrometrelerde çok az optik elemanının kullanılmış olmasıdır ve bunun sayesinde dedektöre ulaşan ışınların şiddeti dispersif cihazlara oranla daha büyük olmakta ve daha büyük sinyal gözlenebilmektedir. İkinci bir üstünlüğü ayırım güçlerinin büyük ve dalga boyu tekrarlana bilirliliğinin iyi olmasıdır. Bu 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 (Skoog vd., 1998).

FT-IR spektrometresinde ışığın dalga boyunun şiddetini değiştirmek için bir interferometre kullanılır ve genellikle bu interferometre Michelson-Morley interferometresidir. Michelson-Morley interferometresi ışın demetlerini yaklaşık eşit güçte iki demete ayırıp, daha sonra iki demetin ışın yolları farkının fonksiyonu olarak demetin şiddet değişimleri ölçülebilecek şekilde yeniden birleştirilmesini sağlayan düzenektir. Şekil 6.1'de bir FT-IR spektrometresinin şematik gösterimi verilmektedir (Skoog vd., 1998).



Şekil 6.1. FT-IR spektrometresinin şematik gösterimi.

Işın bölücü ayna IR kaynağından gelen ışığı birbirine eşit iki demete ayırır, üzerine düşen ışının yarısını geçirip diğer yarısını yansıtır (Perkins, 1986). Bu şekilde farklı iki optik yol oluşur. Bu yollardan ilkinde ışın sabit aynaya kadar gider ve buradan yansyarak ışın bölücü aynaya geri gelir. Işın bölücü aynaya gelen ışının bir bölümü yansyarak kaynağa gider, diğer

kısmı da dedektöre ulaşır. Diğer optik yolu izleyen ışın ise ileri geri hareket edebilen ama daima kendisine paralel durumda kalan hareketli aynayla yansıtılır. Yansıyarak ışın bölücü aynaya gelen ışığın bir kısmı kaynağa geri döner, diğer kısmı ise yansıyarak dedektöre ulaşır ve dedektöre ulaşan enerji bu iki ışının enerjisinin toplamına eşittir. 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 6.1 - 0 pozisyonu). Dolayısıyla 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 optik yol farkı, $\delta = 2x$ olur (şekil 6.1- $\delta = 2[M-F]$). Hareketli ayna $\lambda/4$ kadar yer değiştirirse yol farkı $\delta = \lambda/2$ olur. Bu durumda iki ışın arasında bozucu girişim meydana gelir ve sinyal yok olur (Şekil 6.1'de B veya C konumları). Hareketli ayna $\lambda/2$ kadar hareket ettirildiğinde ise yol farkı $\delta = \lambda$ olur. 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 $\delta = \left(n + \frac{1}{2}\right)\lambda$ olması durumunda ise bozucu girişim meydana gelir ve sinyal yok olur.

Bu tür uygulamalarda spektrum frekans ölçeği yerine zaman ölçeği kullanılır. Zaman ölçeğinde elde edilen bilgilere interferogram (zamana karşı şiddet) denir. Bir başka deyişle interferogram dedektörden alınan çıktı gücün δ 'ya karşı grafiğidir. Dolayısıyla interferogram bilinen spektrumun Fourier dönüşümüdür. Eğer interferogramın matematiksel şekli bilinirse spektrum Fourier dönüşümü olarak bilinen matematiksel işlemle hesaplanabilir. Cihazda bulunan bilgisayarla ters Fourier dönüşümü kullanılarak interferogram frekans ölçeğindeki (frekansa karşı şiddet) bilgilere dönüştürülür. Dolayısıyla soğurma spektrumu frekans ölçeğinde alınmış olur.

6.2.2. Katıların infrared spektrumlarının alınması

Maddelerin infrared spektrumlarının alınması için birçok yöntem vardır. Bu yöntemler maddenin gaz, sıvı, katı veya çözelti halinde oluşuna göre değişiklik gösterirler. Maddenin fiziksel durumuna göre moleküller arası etkileşimler değişeceğinden, farklı fazlarla alınan spektrumlarda farklı bantlar ve frekans kaymaları ortaya çıkar. Bunun için spektrumun hangi faz ve yöntemde alındığı mutlaka belirtilmelidir.

Süspansiyon haline getirme tekniği katı maddenin uygun bir sıvı içinde dağıtılmasına dayanır. Dağıtma ortamı olarak genellikle sıvı parafin kullanılır. Sıvı parafin olarak en çok

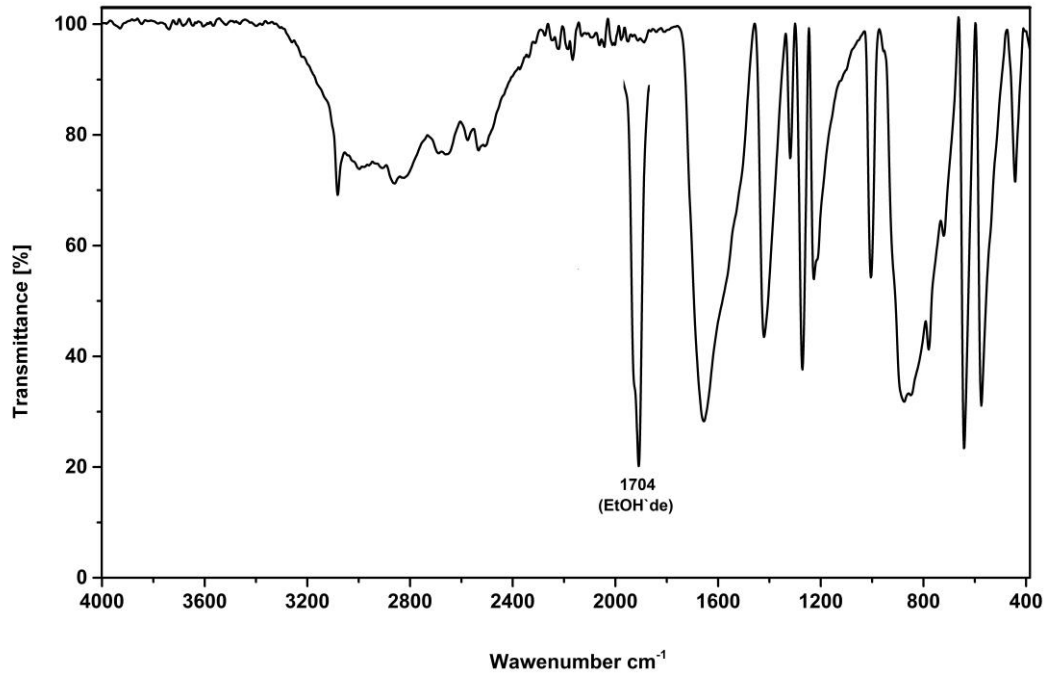
kullanılan nujol'dur. 2–3 mg örnek madde agat havanda dövülerek toz haline getirilir. Üzerine bir iki damla nujol damlatılarak düzenli bir karışım elde edilinceye kadar karıştırılır. Elde edilen bulamaç KBr diskleri arasına hava kabarcığı kalmayacak şekilde konulup diskler sıkıştırılır. Hazır hale gelen 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 bandlara sahiptir. 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 molekülü kullanılır. Çünkü KBr molekülü $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ aralığında geçirgendir ve infrared ışınını soğurmaz. Örnek katı maddeden $0,5\text{--}2\text{ mg}$ alınıp $100\text{--}200\text{ mg}$ KBr molekülü ile agat havanda ezilerek karıştırılır ve homojen bir karışım elde edilir. Karışım çelikten bir cihaz içinde iki disk arasına konularak havası boşaltılır. Hidrolik preste cm^2 'ye yaklaşık 8 tonluk bir basınçla birkaç dakika basılır. Hazırlanan KBr tableti cihazdaki örnek bölmesine konularak spektrum alınır.

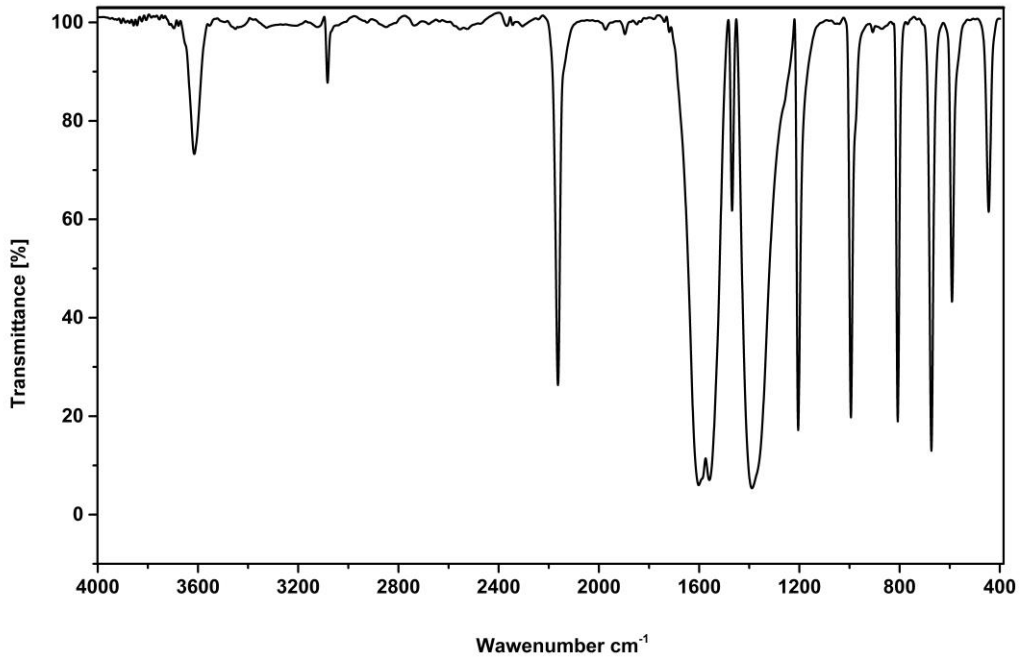
Madde katı halde iken moleküller arası hidrojen bağları yapabilir. Bundan dolayı, maddenin çözelti halinde spektrumunun alınması o madde hakkında daha fazla bilgi verebilir. Çözelti haline getirme tekniğinde bir katımın spektrumunu almak için en iyi yol onu uygun bir çözücüde çözelti haline getirmektir.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

6.2.3. Elde edilen Hofmann tipi kompleks ve klatratların infrared spektrumları

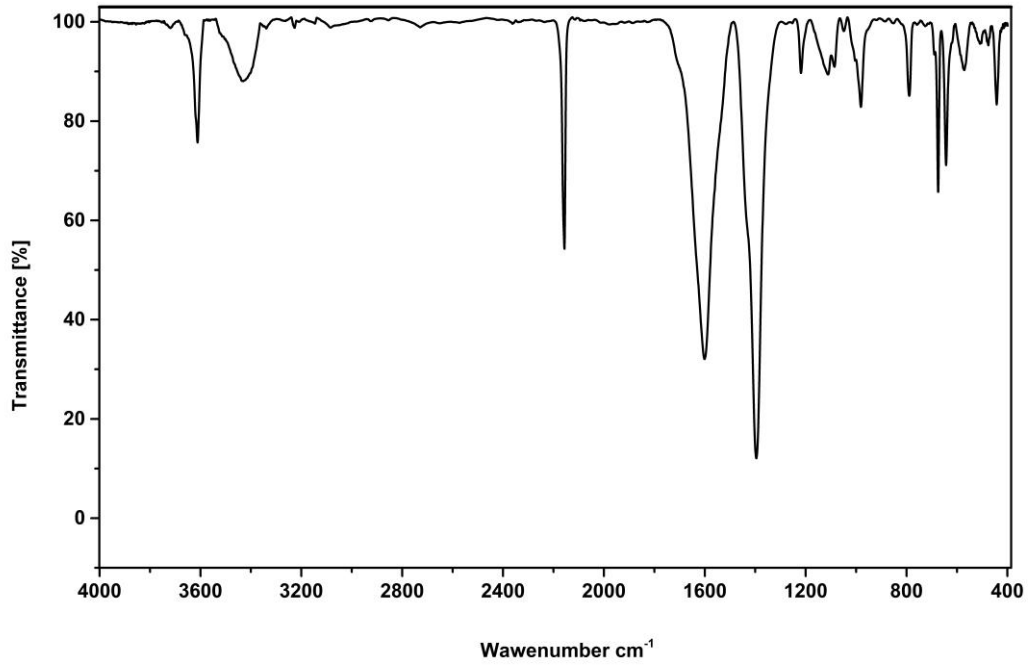
Bu kısımda H_2fum ligant, D ve An konuk molekülleri ile elde edilen Hofmann tipi kompleks ve klatratların IR spektrumları verilmektedir (Şekiller 6.3–6.18). Bu çalışmada elde edilen kompleks ve klatratların IR spektrumları halojenür disk hazırlama tekniği kullanılarak alındı. Bu teknikte dağıtma ortamı olarak KBr (potasyum bromür) kullanılır. Örnek katı maddeden $0,5\text{--}2\text{ mg}$ alınıp $100\text{--}200\text{ mg}$ KBr ile agat havanda dövülerek karıştırıldı ve homojen bir karışım elde edildi. Hidrolik preste cm^2 'ye yaklaşık 8 tonluk bir basınçla birkaç dakika basıldı. Hazır hale gelen KBr tableti cihazdaki örnek bölmesine konularak spektrum alındı.



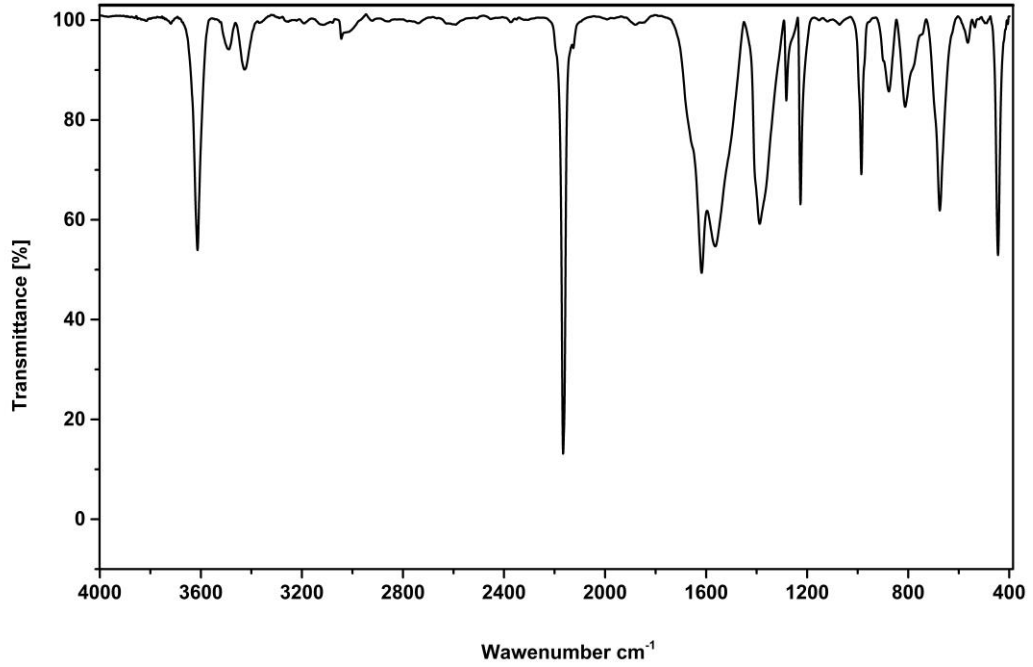
Şekil 6.2. H₂fum molekülüne ait infrared spektrumu.



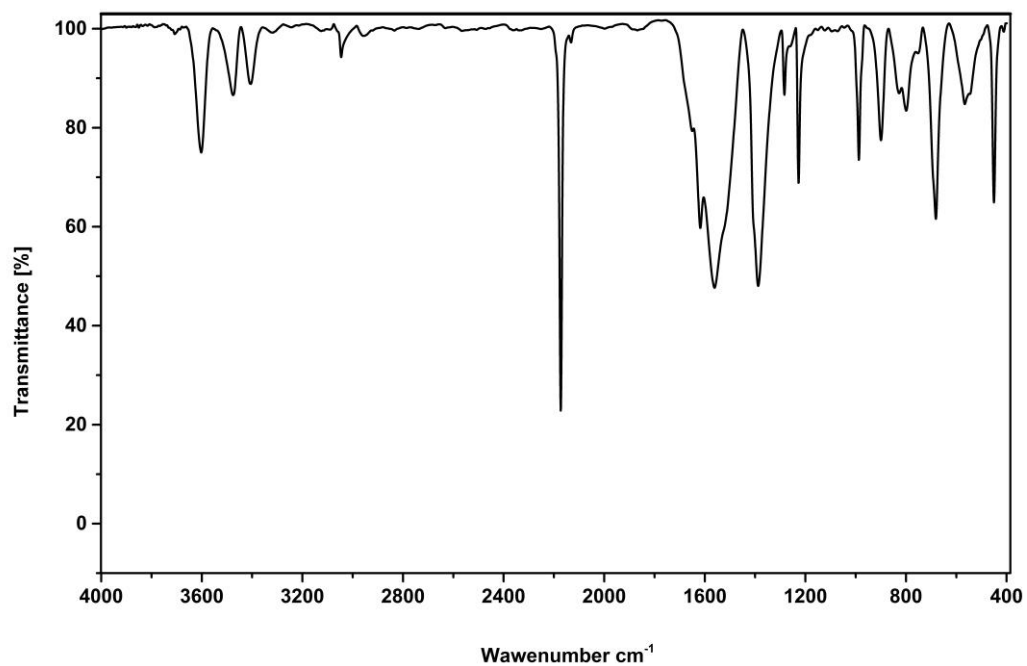
Şekil 6.3. Mn-fum-Ni kompleksine ait infared spektrumu.



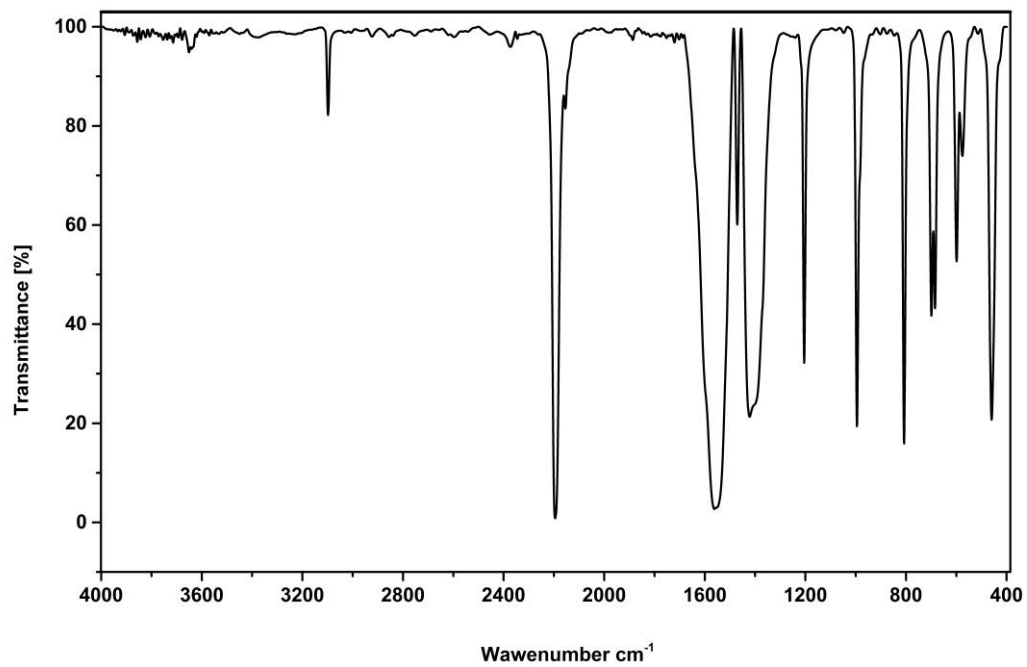
Şekil 6.4. Fe-fum-Ni kompleksine ait infared spektrumu.



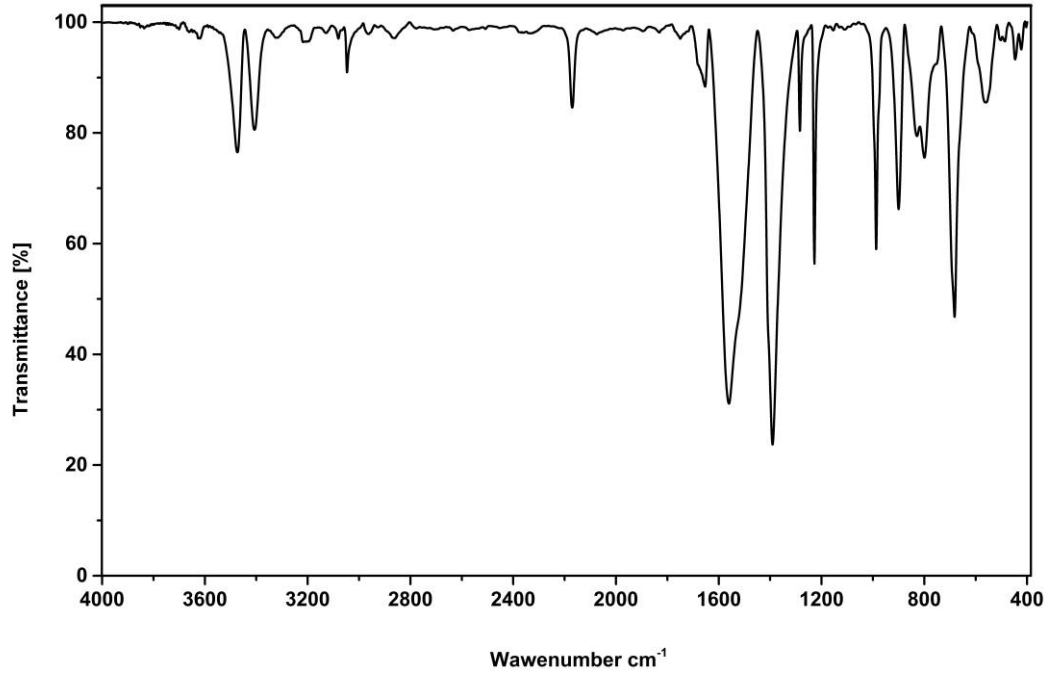
Şekil 6.5. Co-fum-Ni kompleksine ait infared spektrumu.



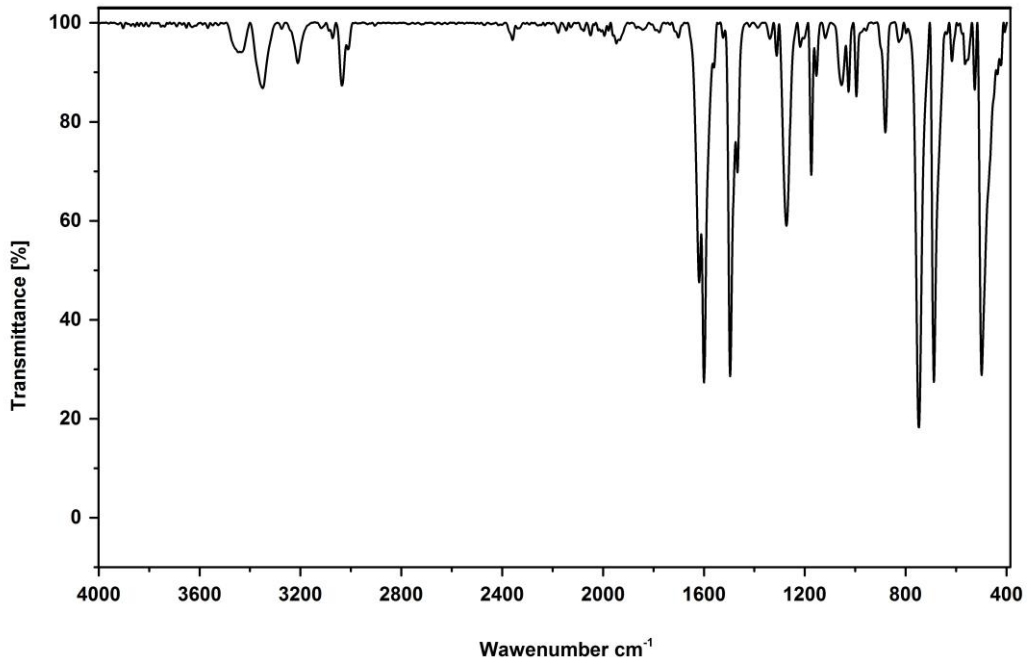
Şekil 6.6. Ni-fum-Ni kompleksine ait infared spektrumu.



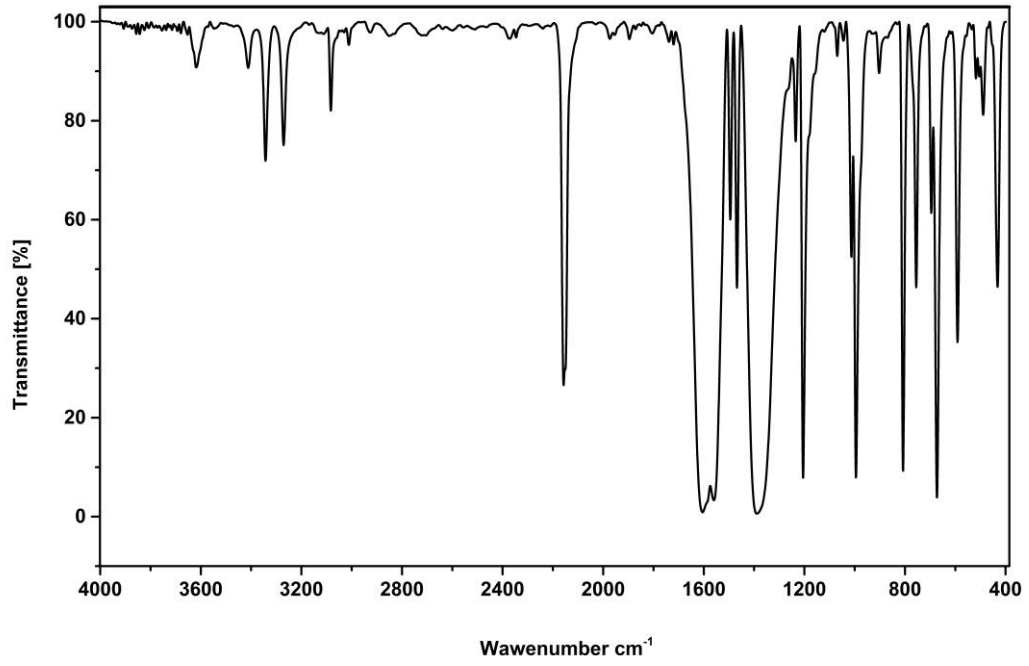
Şekil 6.7. Zn-fum-Ni kompleksine ait infared spektrumu.



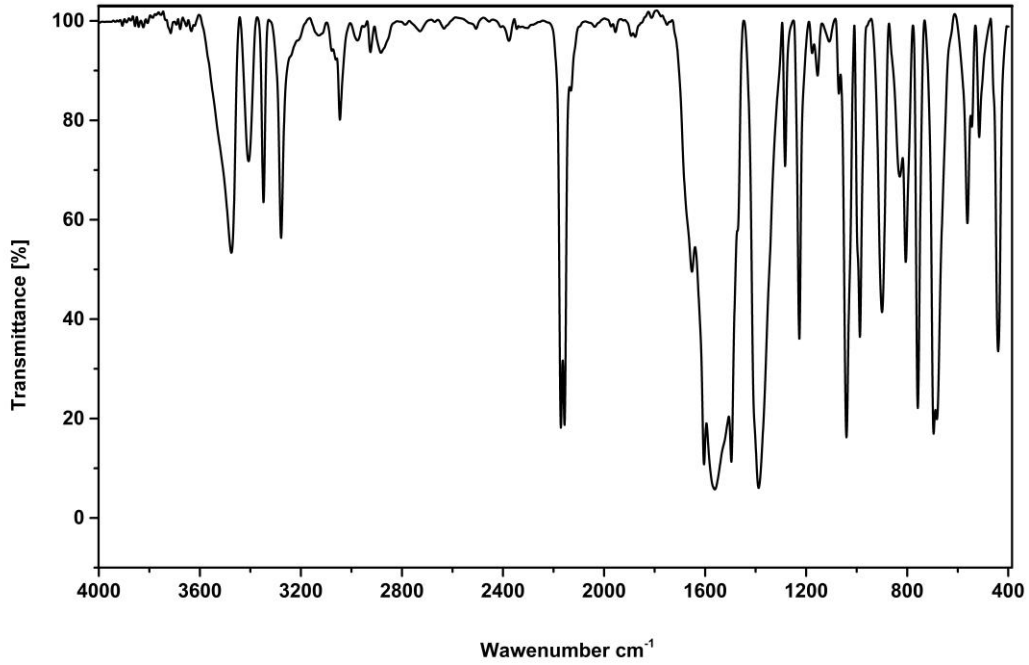
Şekil 6.8. Hg-fum-Ni kompleksine ait infared spektrumu.



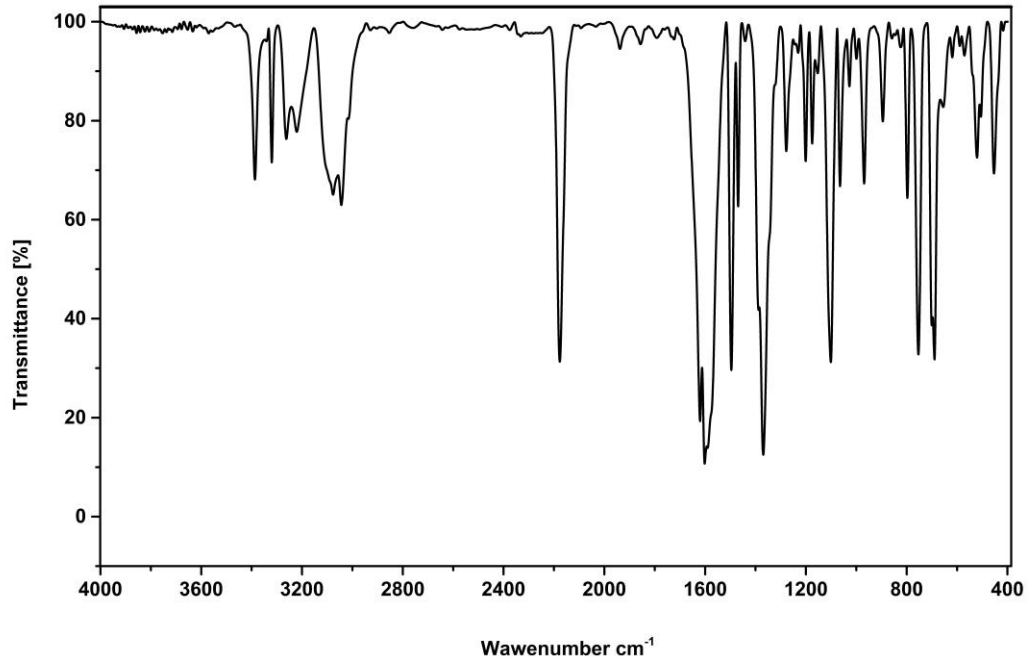
Şekil 6.9. Anilin konuk molekülüne ait infared spektrumu.



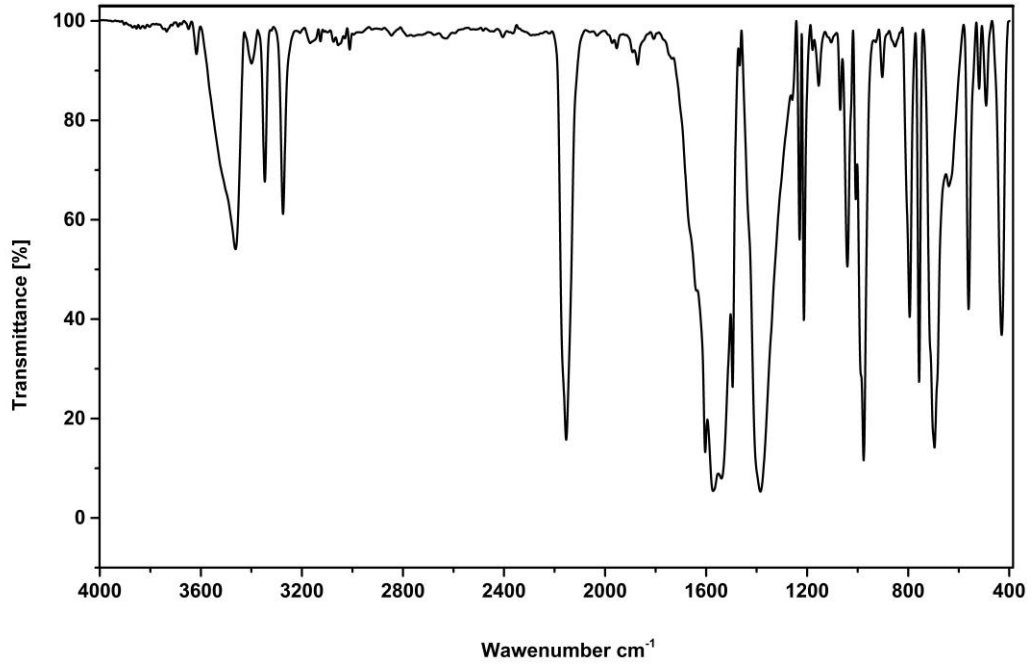
Şekil 6.10. Mn-fum-Ni-An klatratına ait infared spektrumu.



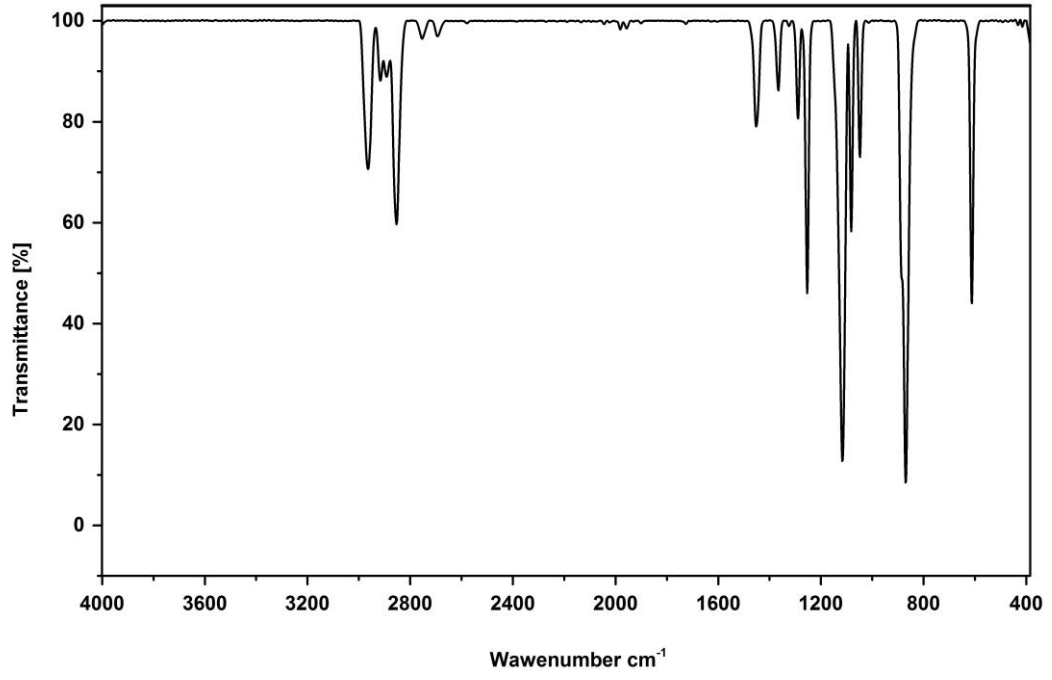
Şekil 6.11. Ni-fum-Ni-An klatratına ait infared spektrumu.



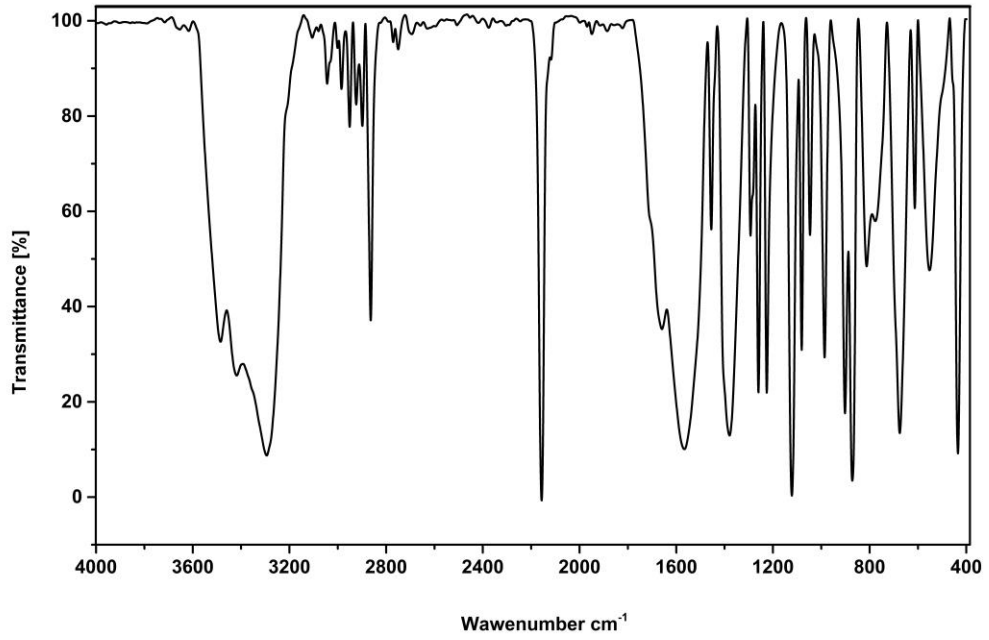
Şekil 6.12. Zn-fum-Ni-An klatratına ait infared spektrumu.



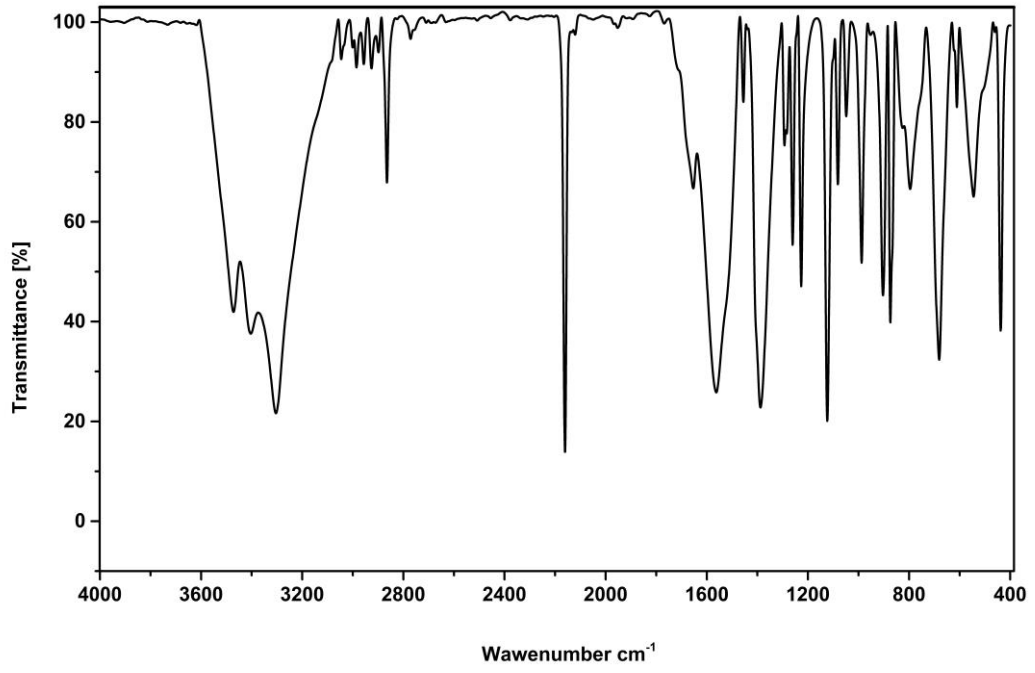
Şekil 6.13. Cd-fum-Ni-An klatratına ait infared spektrumu.



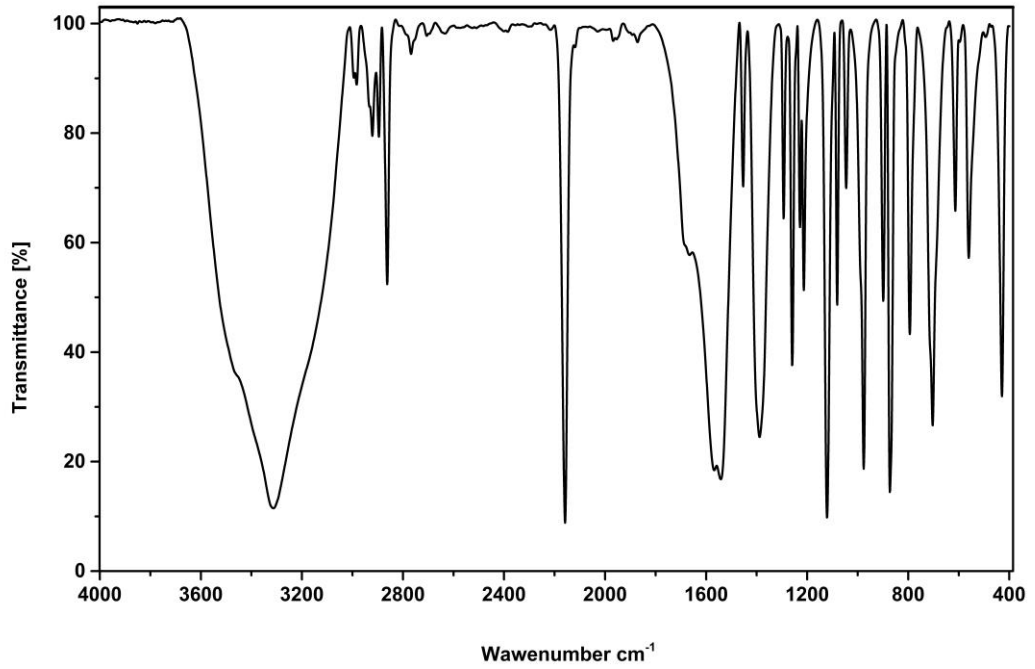
Şekil 6.14. 1,4-Dioksan konuk molekülüne ait infared spektrumu.



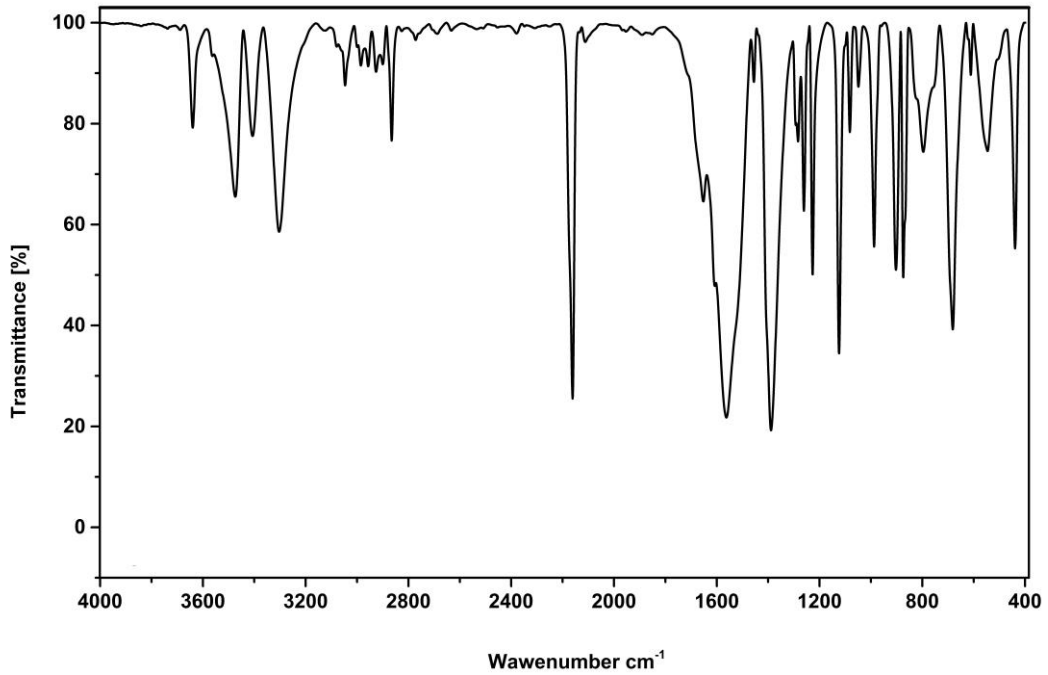
Şekil 6.15. Co-fum-Ni-D klatratına ait infared spektrumu.



Şekil 6.16. Ni-fum-Ni-D klatratına ait infared spektrumu.



Şekil 6.17. Cd-fum-Ni-D klatratına ait infared spektrumu.

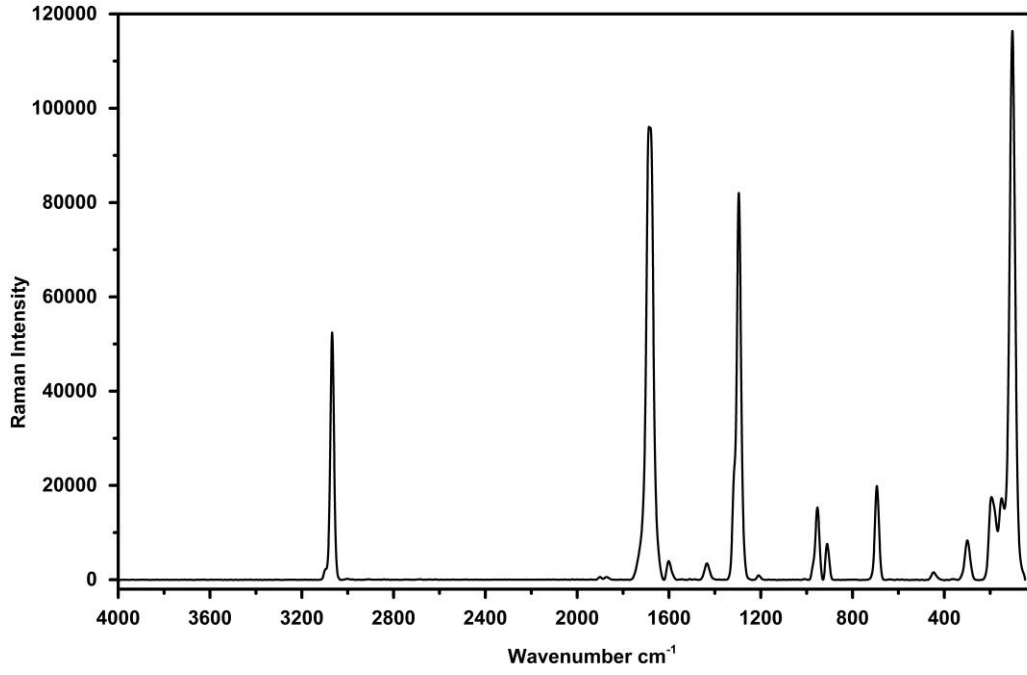


Şekil 6.18. Hg-fum-Ni-D klatratına ait infrared spektrumu.

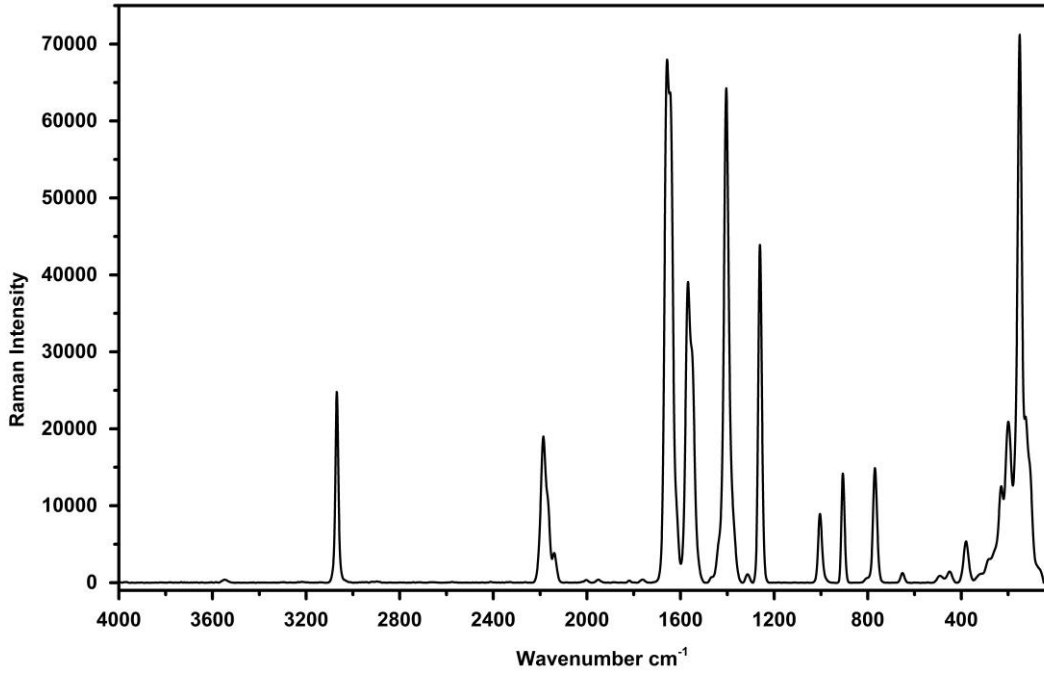
6.2.4. Elde edilen Hofmann tipi kompleks ve klatratların raman spektrumları

Bu kısımda H₂fum, D, An moleküllerinin ve elde edilen Hofmann tipi kompleks ve klatratların Raman spektrumları verilmektedir (Şekiller 6.19–6.31). 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.

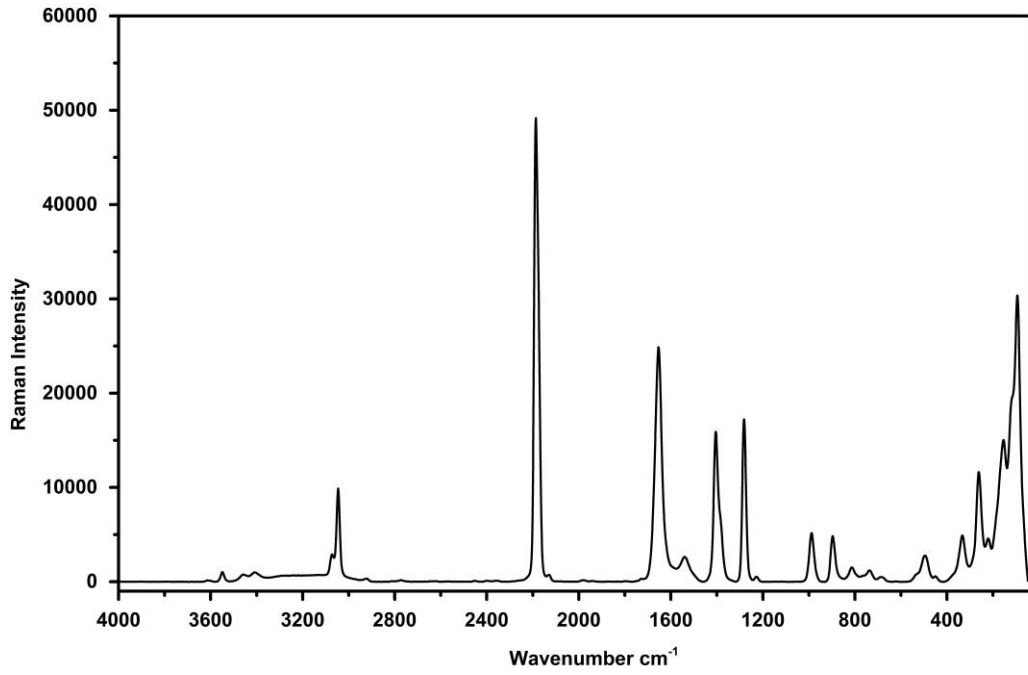
Çalışmada, ışık kaynağı olarak 532 nm (yeşil) dalga boylu ve 20 mW gücünde 3B diode lazeri kullanılarak, spektrumlar 4000–50 cm⁻¹ bölgesinde alınmıştır.



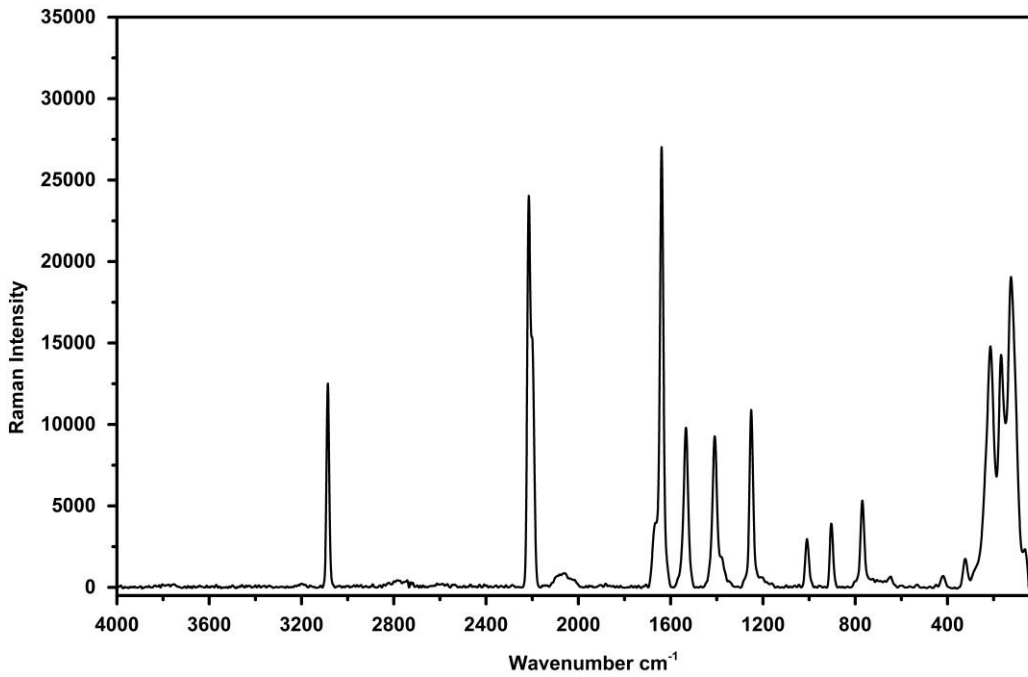
Şekil 6.19. H₂fum molekülüne ait Raman spektrumu.



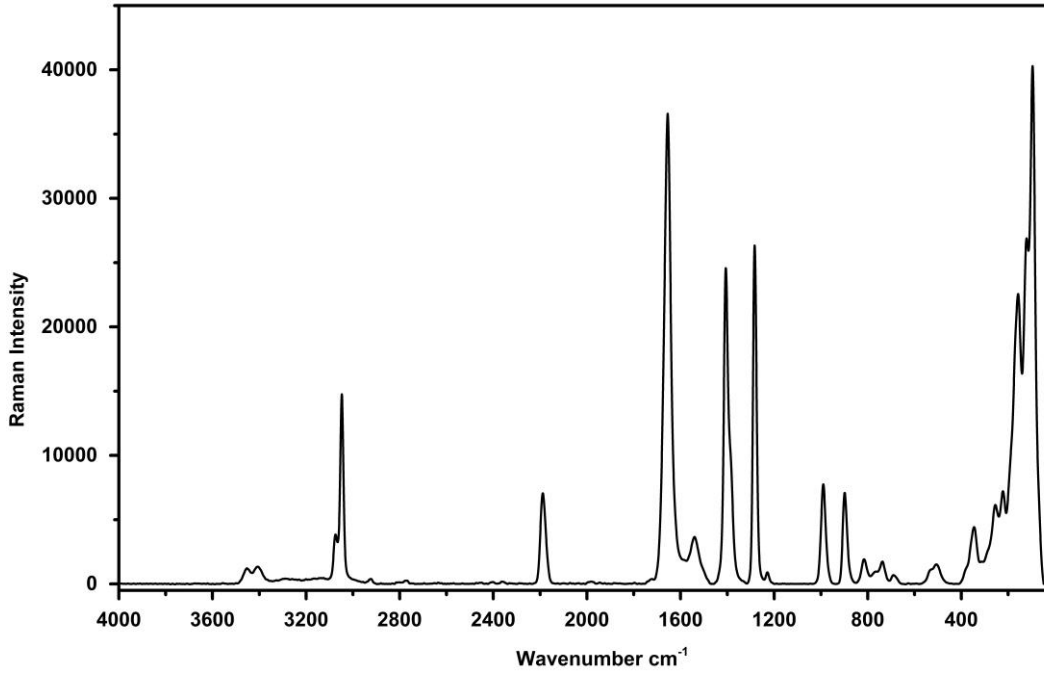
Şekil 6.20. Mn-fum-Ni kompleksine ait Raman spektrumu.



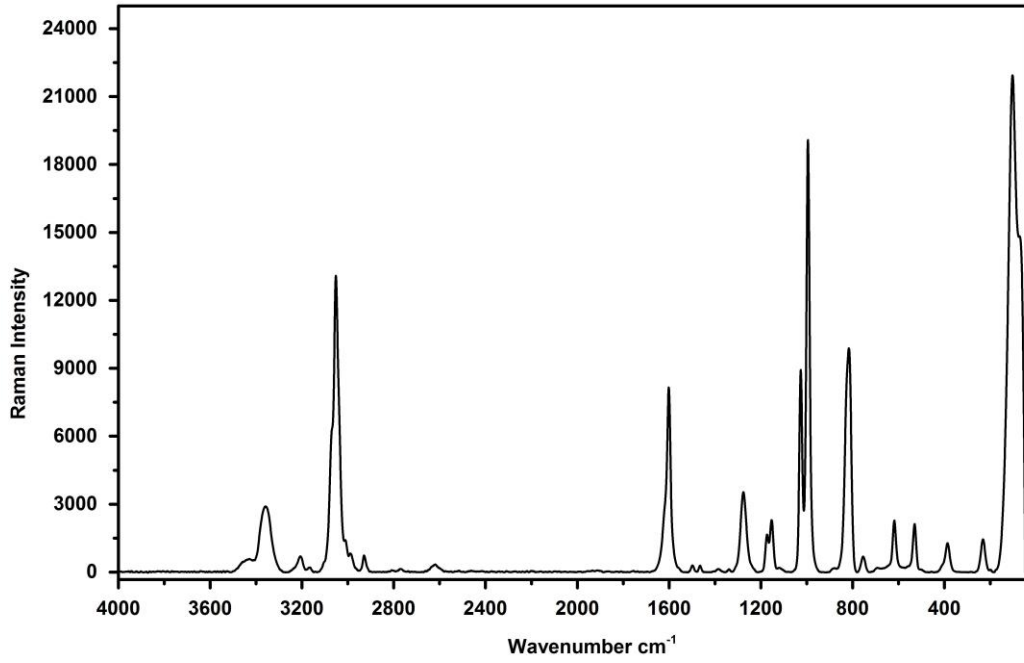
Şekil 6.21. Ni-fum-Ni kompleksine ait Raman spektrumu.



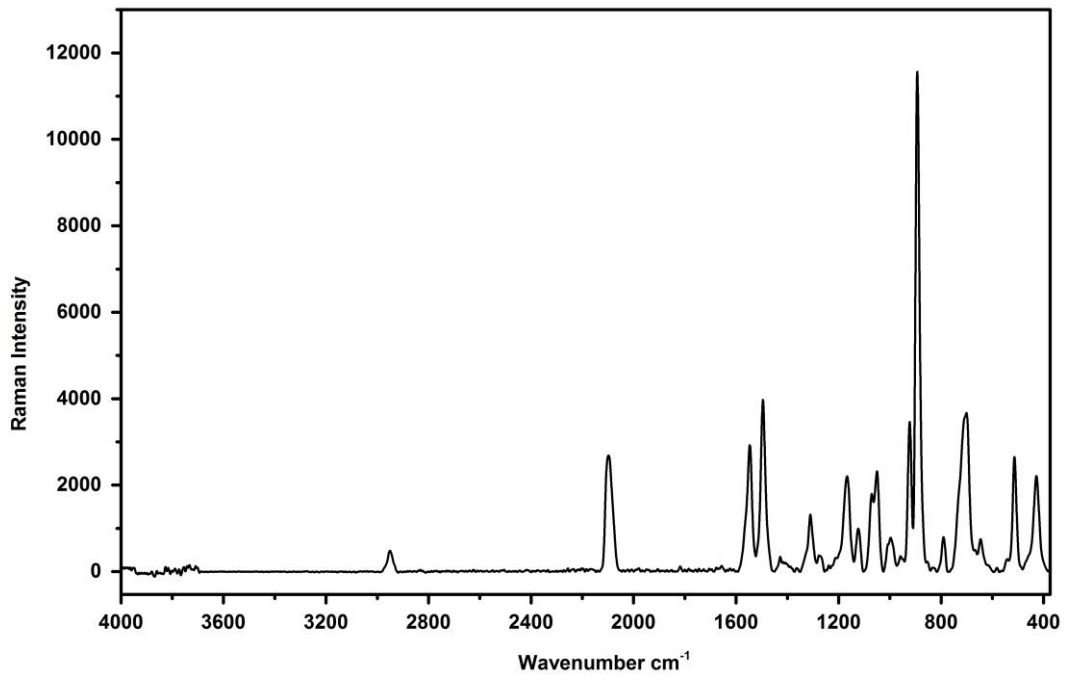
Şekil 6.22. Zn-fum-Ni kompleksine ait Raman spektrumu.



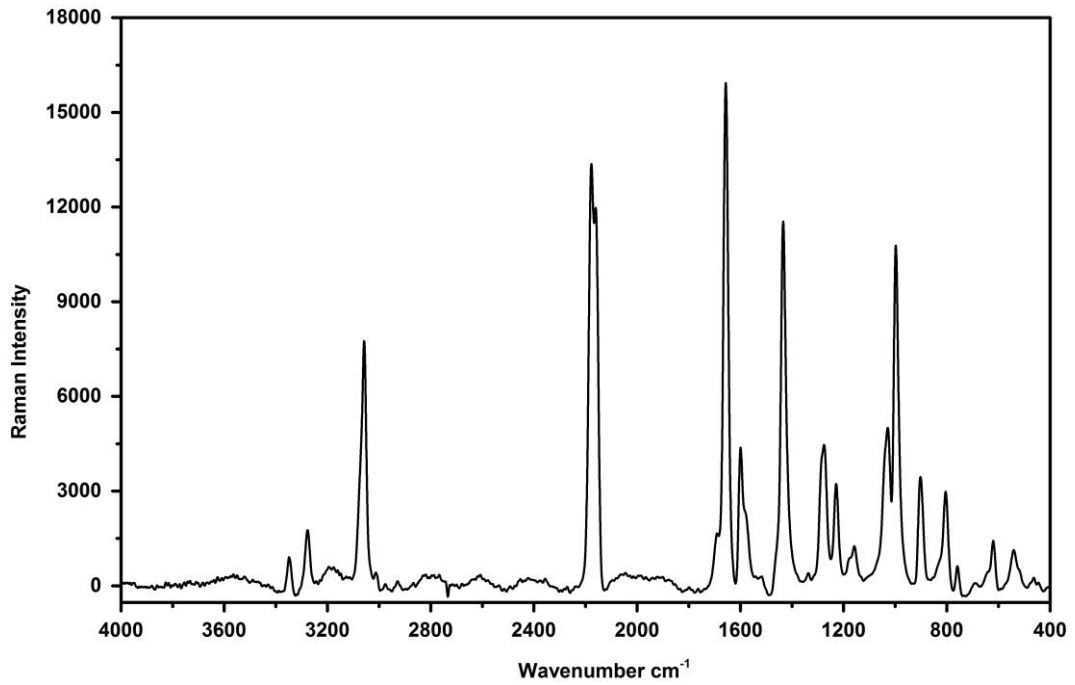
Şekil 6.23. Hg-fum-Ni kompleksine ait Raman spektrumu.



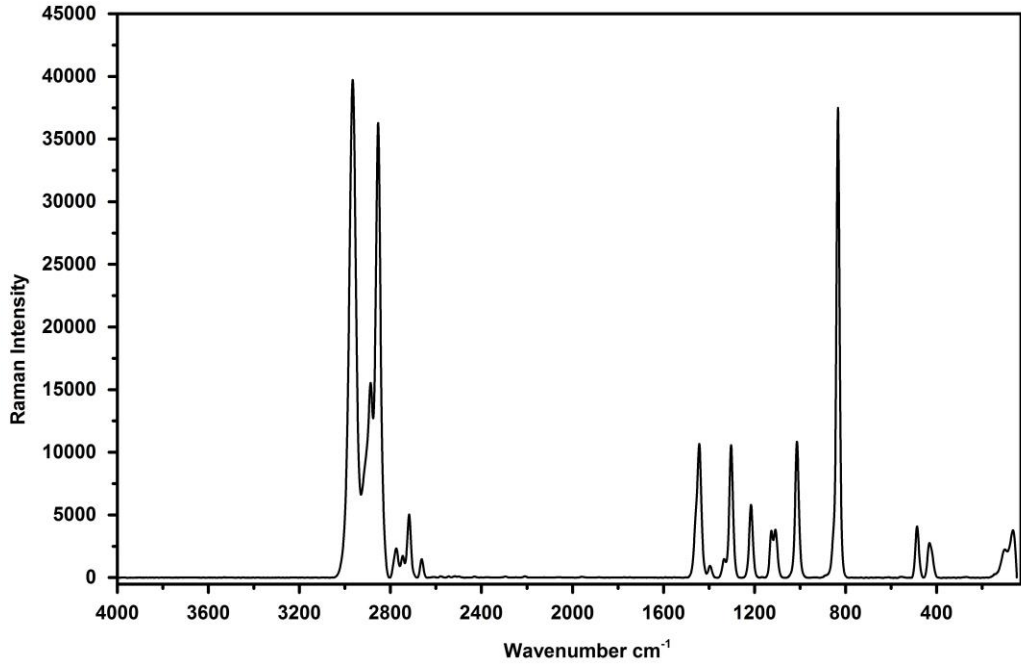
Şekil 6.24. Aniline konuk molekölüne ait Raman spektrumu.



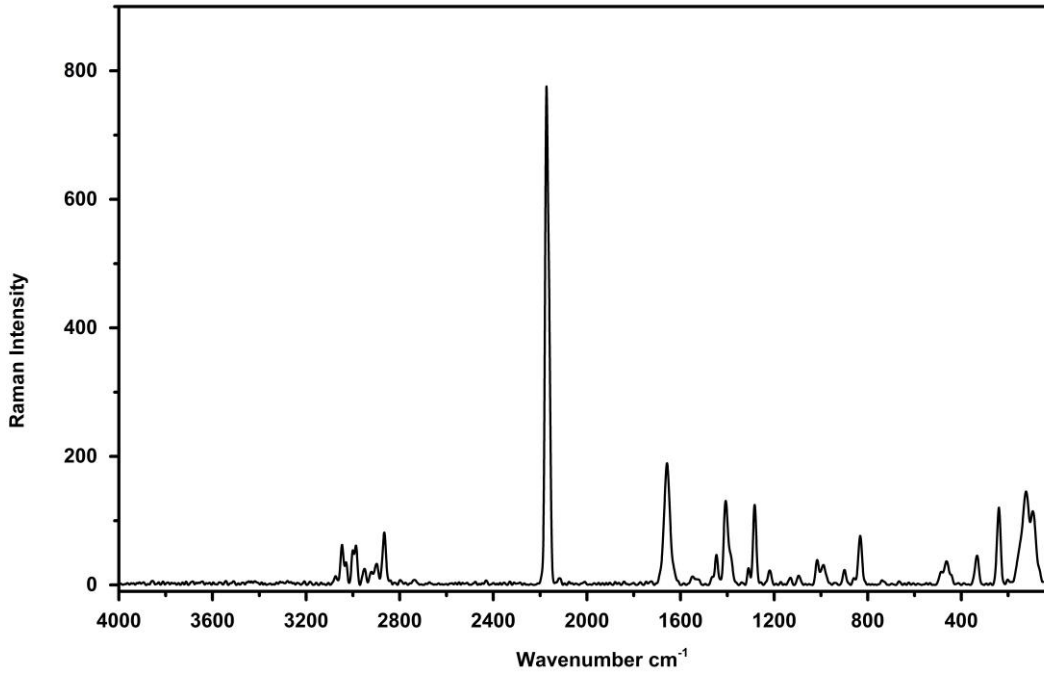
Şekil 6.25. Zn-fum-Ni-An klatratına ait Raman spektrumu.



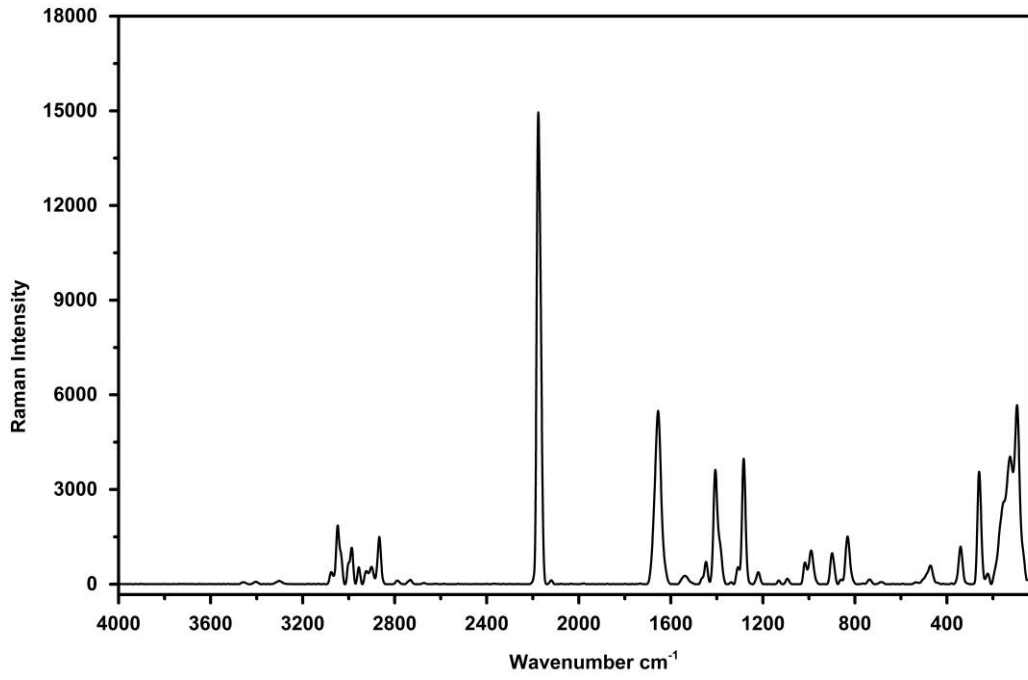
Şekil 6.26. Cd-fum-Ni-An klatratına ait Raman spektrumu.



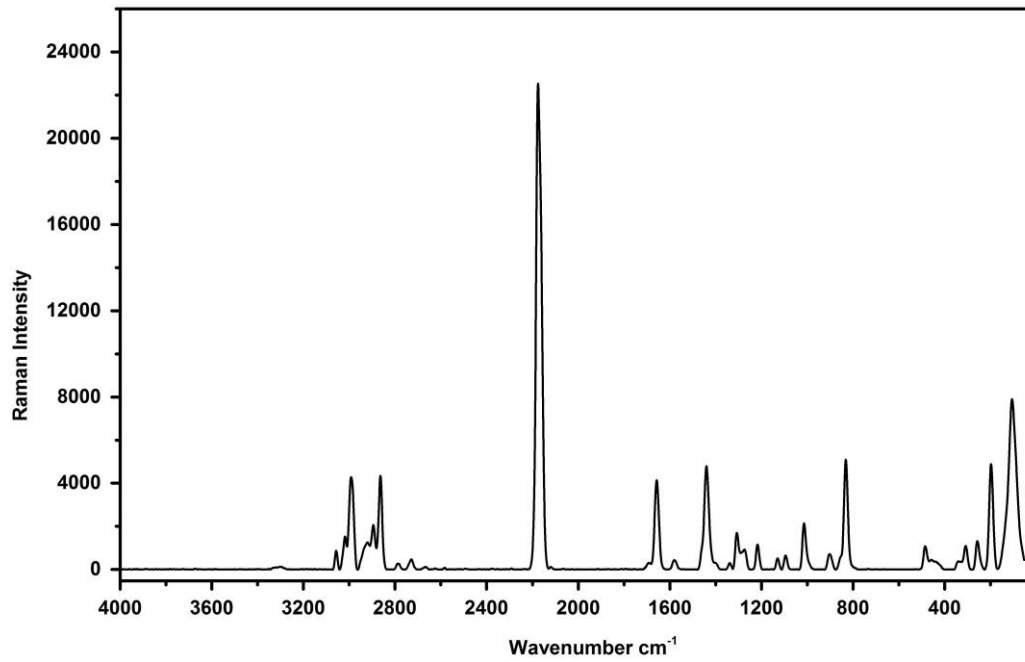
Şekil 6.27. 1,4-Dioksan konuk molekülüne ait Raman spektrumu.



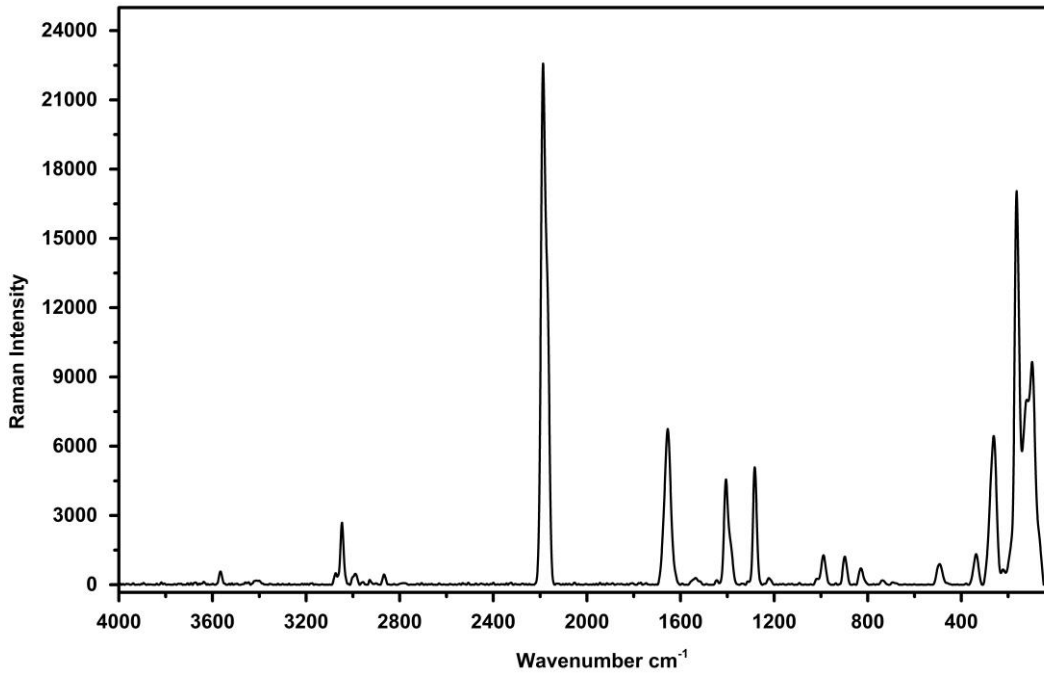
Şekil 6.28. Co-fum-Ni-D klatratına ait Raman spektrumu.



Şekil 6.29. Ni-fum-Ni-D klatratına ait Raman spektrumu.



Şekil 6.30. Cd-fum-Ni-D klatratına ait Raman spektrumu.

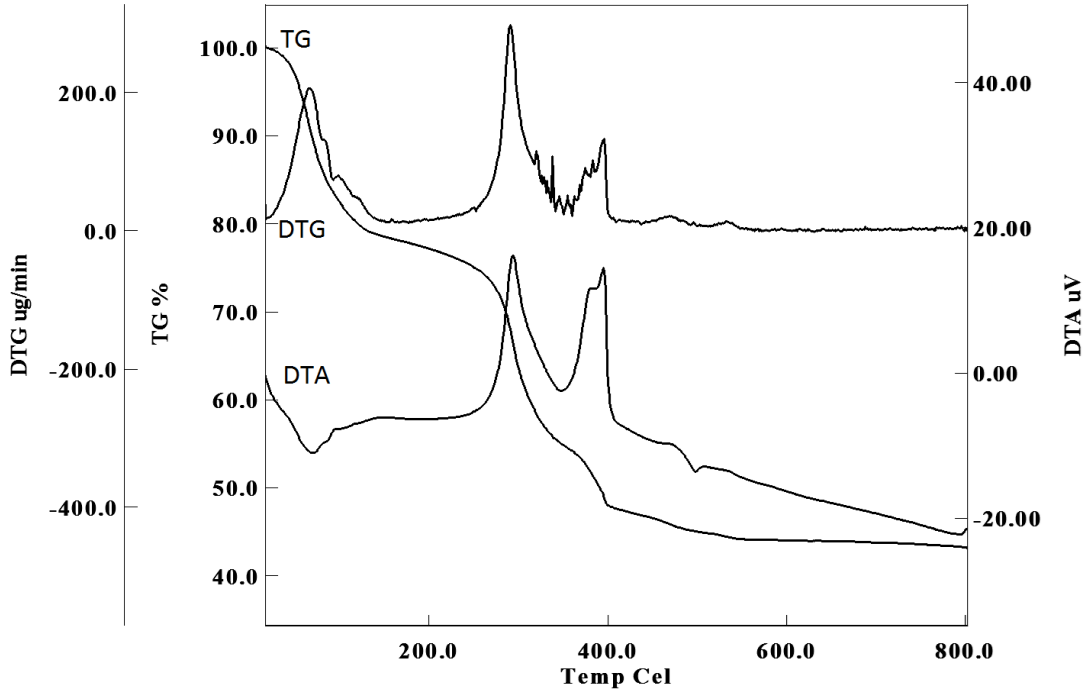


Şekil 6.31. Hg-fum-Ni-D klatratına ait Raman spektrumu.

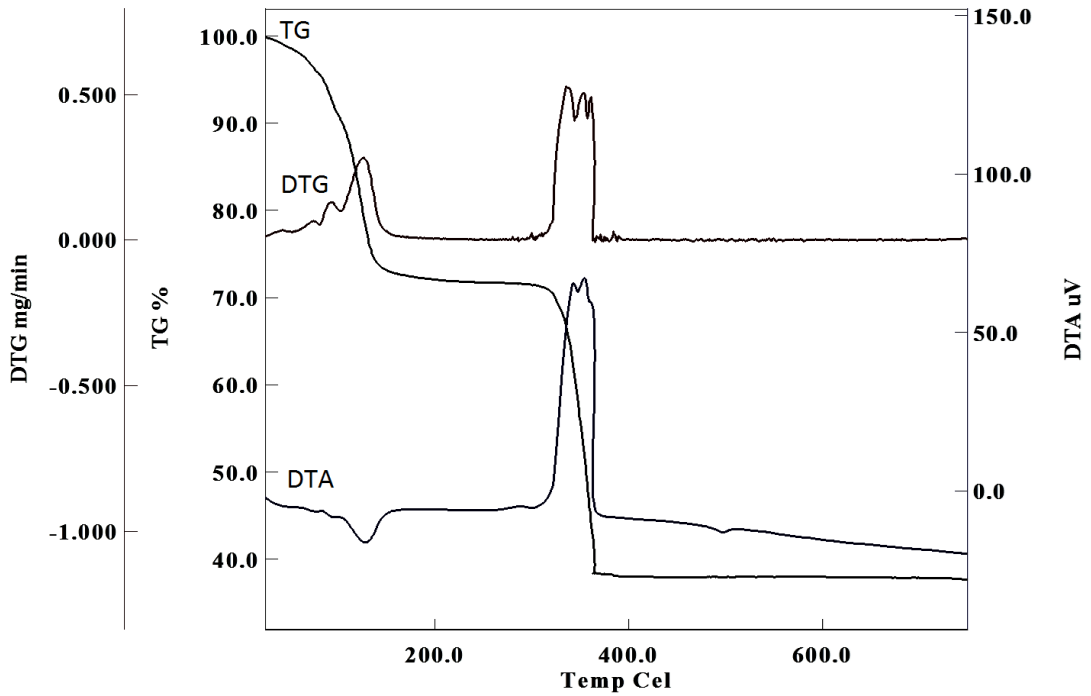
6.2.5. Elde edilen Hofmann tipi kompleks ve klatratların termal analiz spektrumları

Bu kısımda elde edilen Hofman tipi kompleks ile klatratların termal analiz spektrumları verilmektedir (Şekiller 6.32–6.42). Termal Analiz, numune sıcaklığı kontrollü bir şekilde değiştirilirken numunenin herhangi bir fiziksel özelliğinin (kütle kaybı, maddeye göre sıcaklık değişimi v.s) sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü yöntemleri içerir.

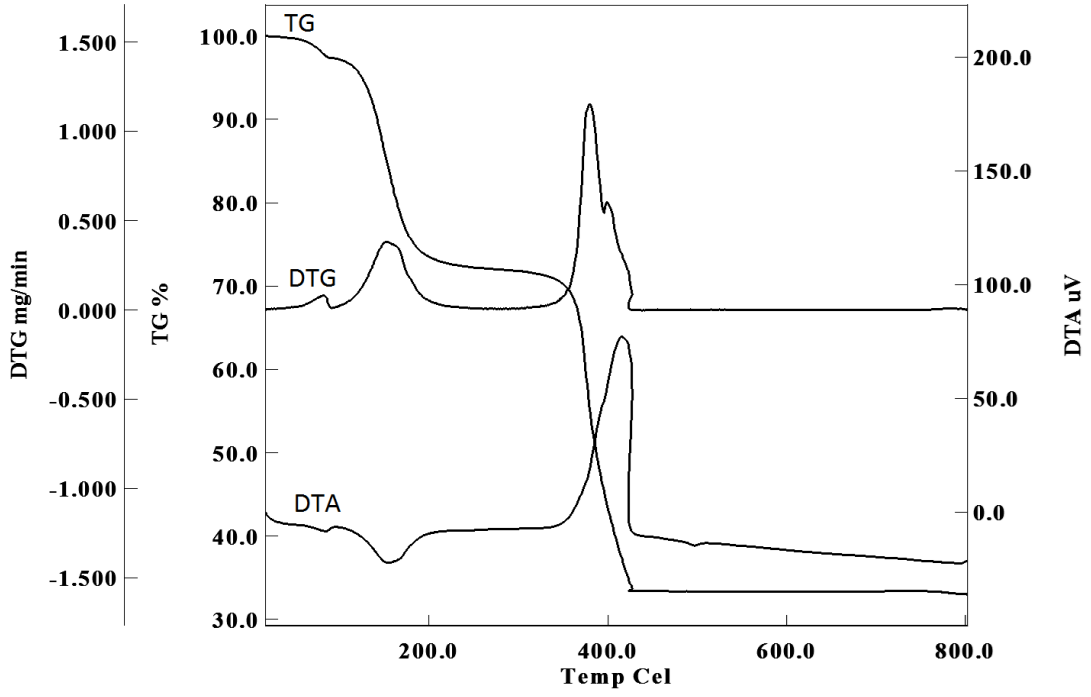
Çalışmada, yapı analizini desteklemek amacıyla bazı Hofman tipi kompleks ve klatratların kuru havada 20–800 °C sıcaklık aralığında Termogravimetri (TG), diferansiyel termal analiz (DTA) ve diferansiyel termogravimetrik analiz (DTG) yöntemleri ile incelendi.



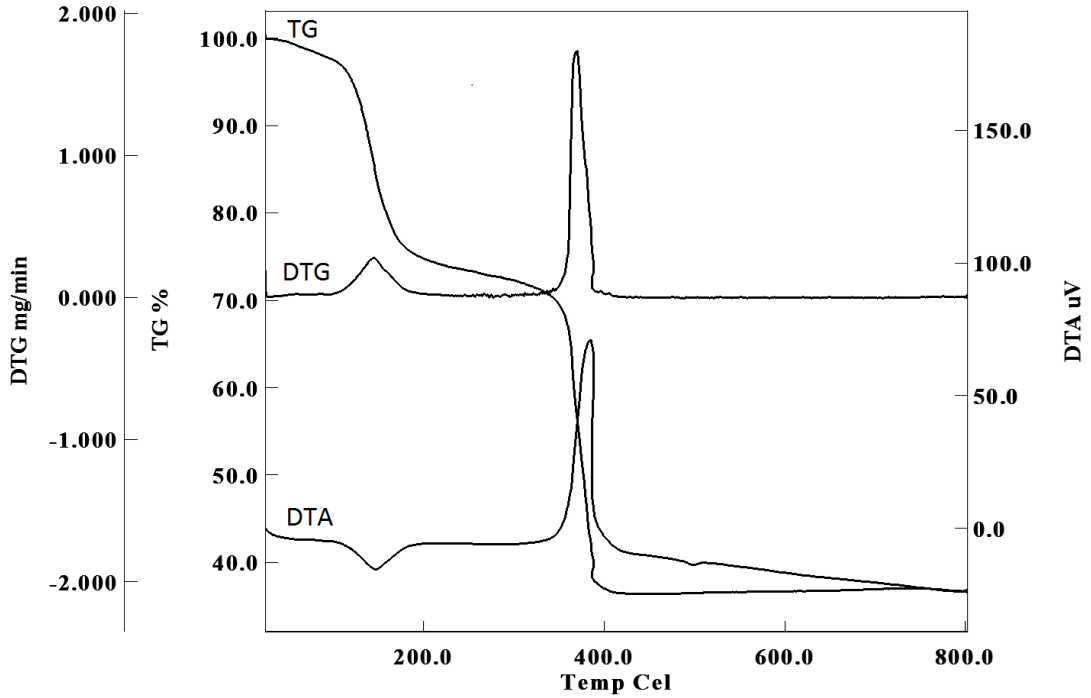
Şekil 6.32. Fe-fum-Ni kompleksine ait termal analiz spektrumu.



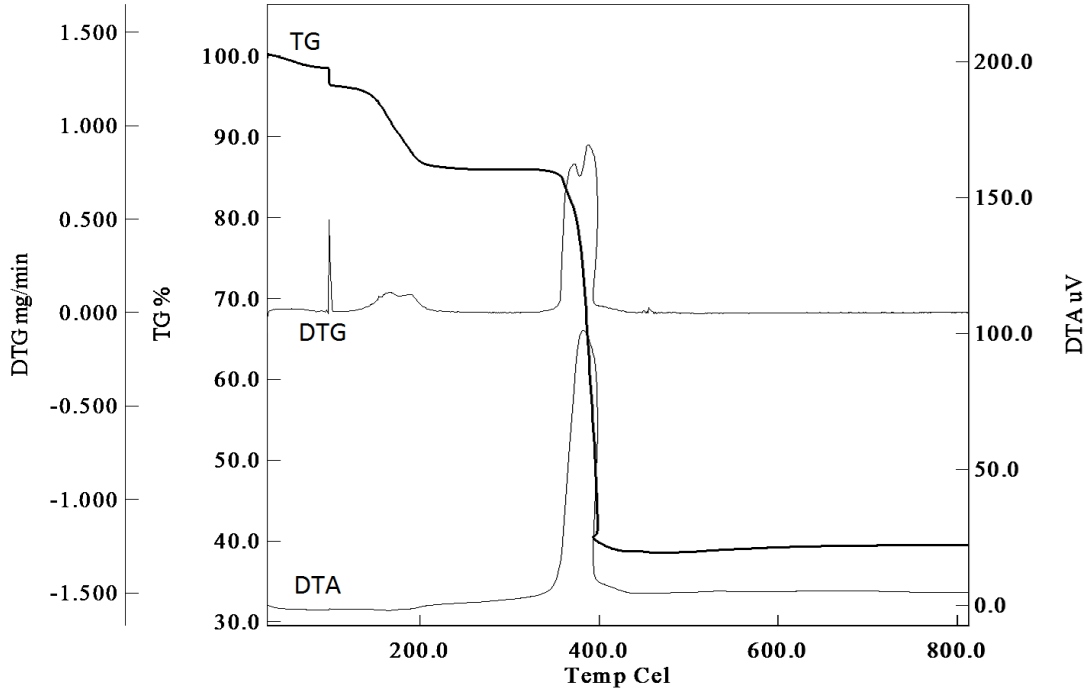
Şekil 6.33. Co-fum-Ni kompleksine ait termal analiz spektrumu.



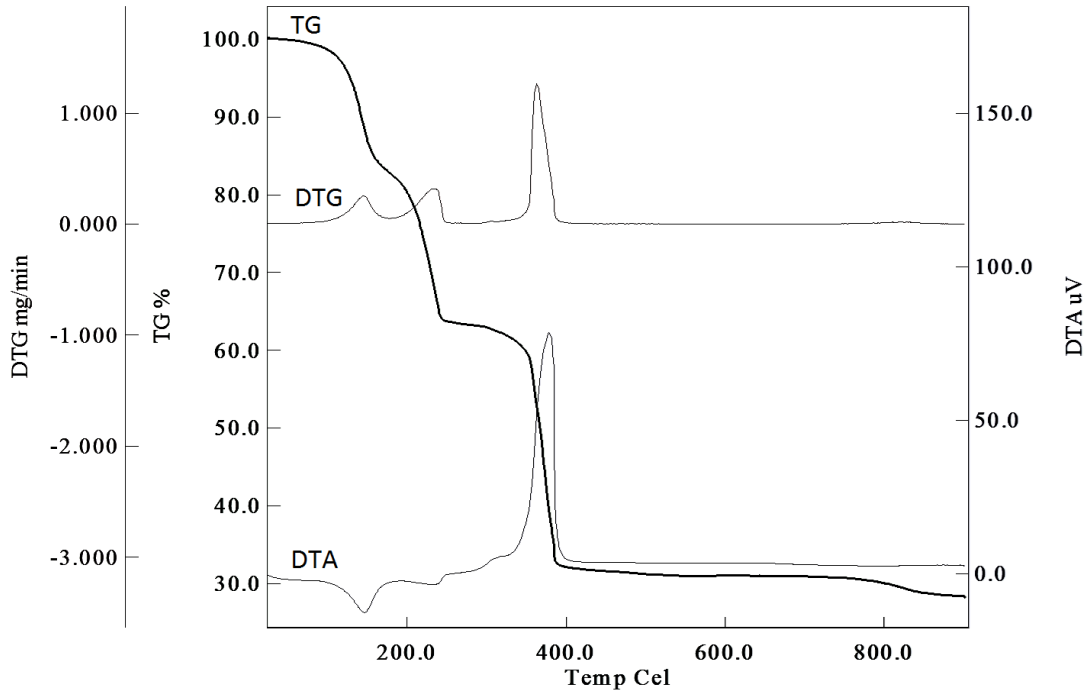
Şekil 6.34. Ni-fum-Ni kompleksine ait termal analiz spektrumu.



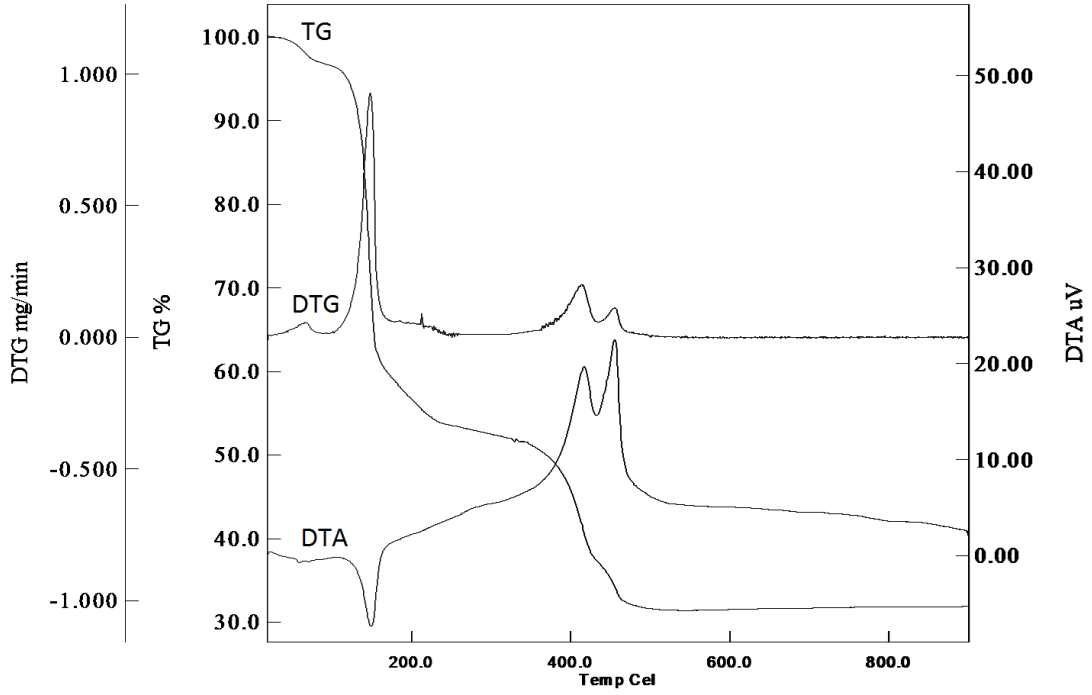
Şekil 6.35. Hg-fum-Ni kompleksine ait termal analiz spektrumu.



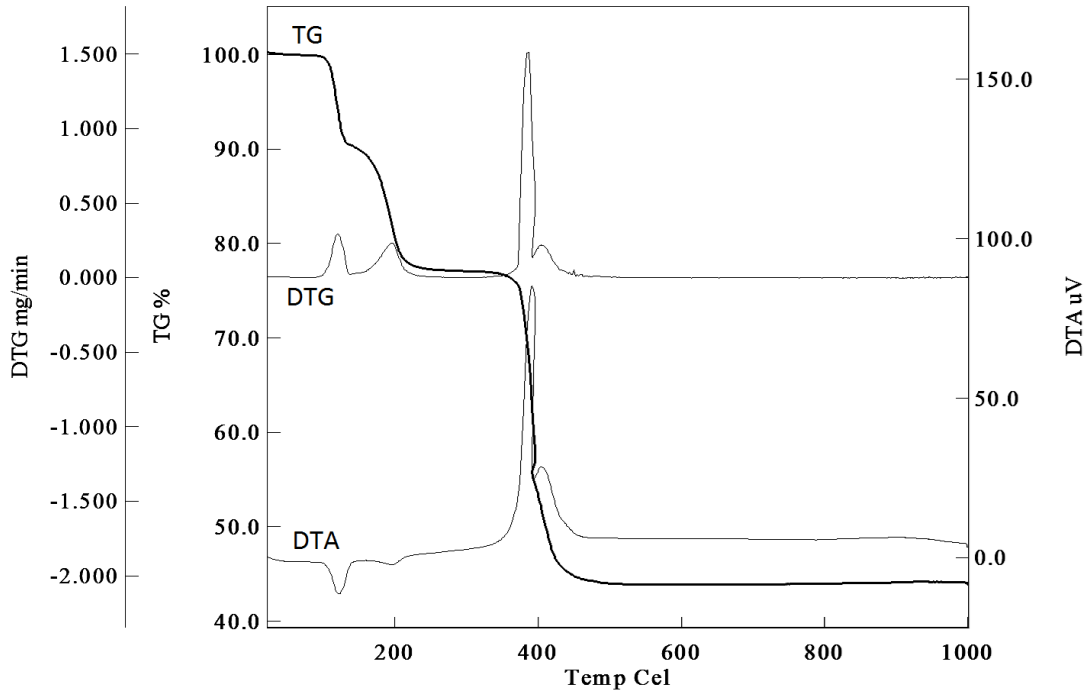
Şekil 6.36. Mn-fum-Ni-An klatratına ait termal analiz spektrumu.



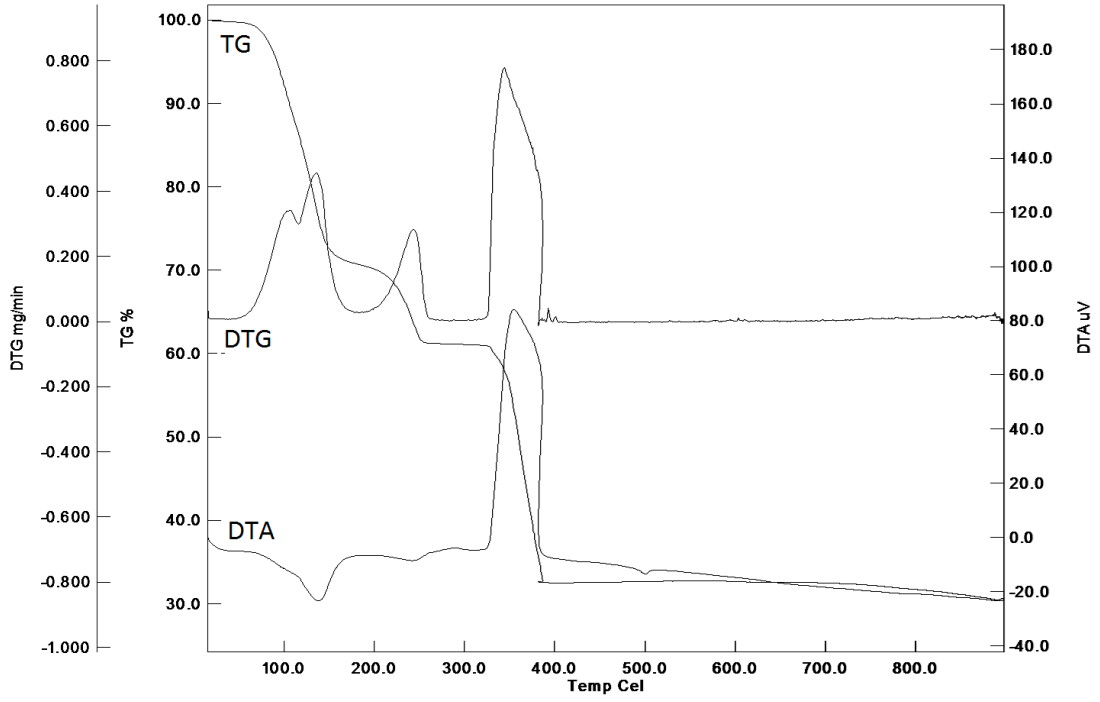
Şekil 6.37. Ni-fum-Ni-An klatratına ait termal analiz spektrumu.



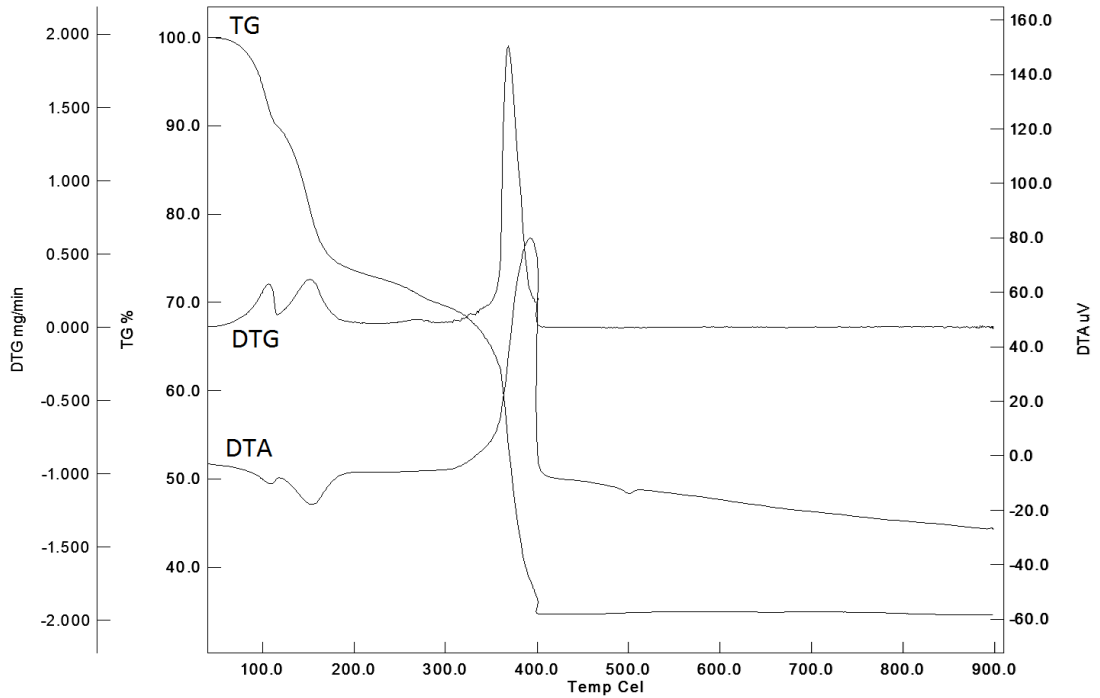
Şekil 6.38. Zn-fum-Ni-An klatratına ait termal analiz spektrumu.



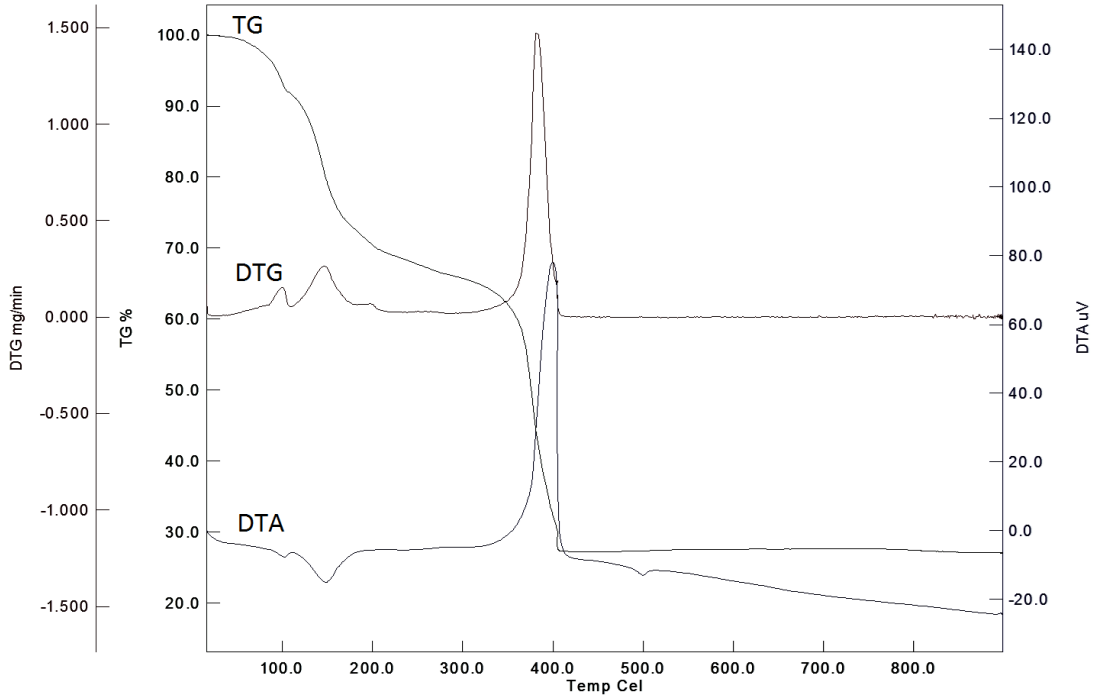
Şekil 6.39. Cd-fum-Ni-An klatratına ait termal analiz spektrumu.



Şekil 6.40. Co-fum-Ni-D klatratına ait termal analiz spektrumu.



Şekil 6.41. Ni-fum-Ni-D klatratına ait termal analiz spektrumu.

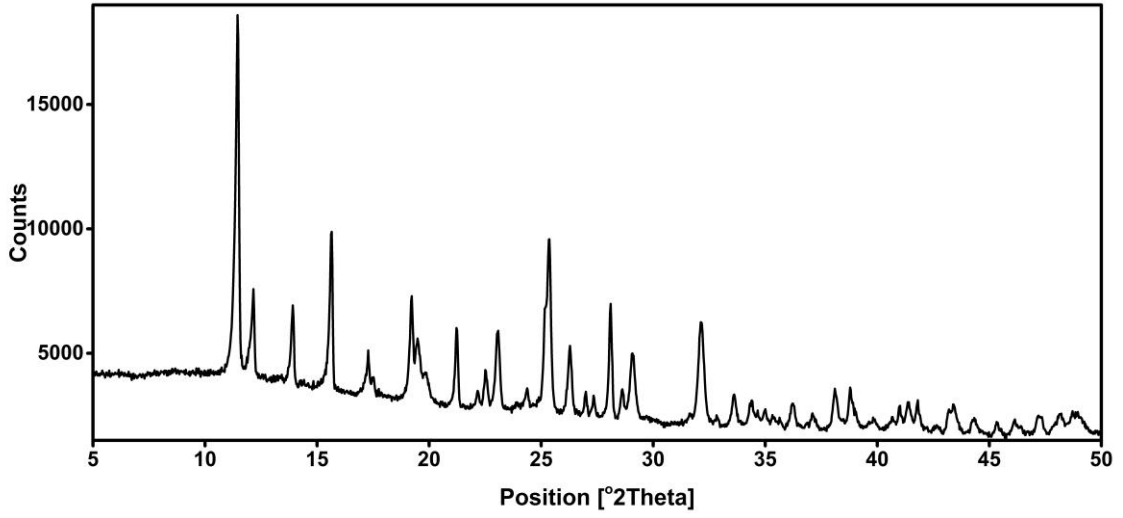


Şekil 6.42. Hg-fum-Ni-D klatratına ait termal analiz spektrumu.

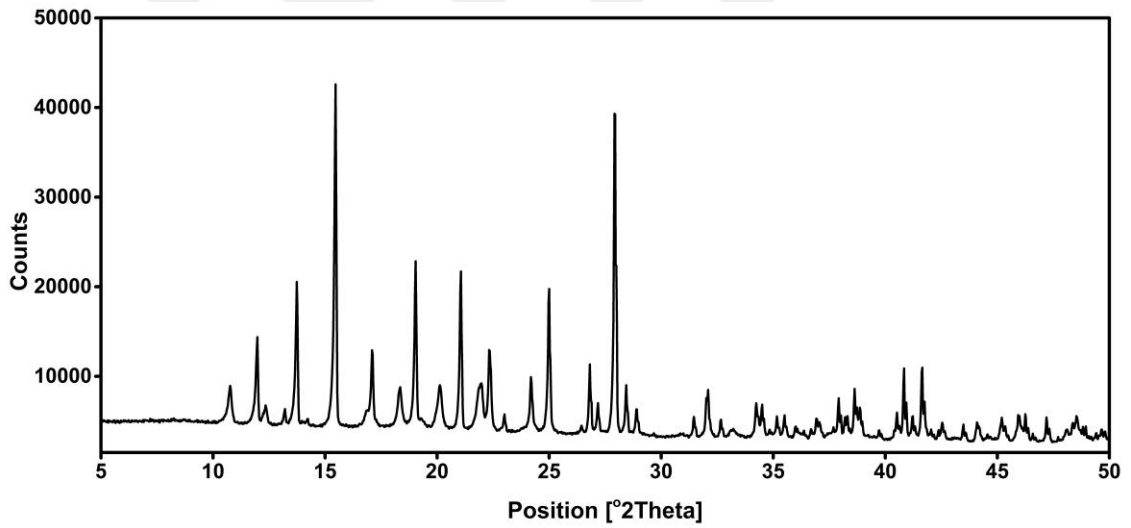
6.2.6. Elde edilen Hofmann tipi kompleks ve klatratların çok kristal XRD spektrumları

Elde ettiğimiz Hofmann tipi kompleks ve klatratların ve başkaları tarafından elde edilen Hofmann tipi kompleks ve klatratların birçoğunun yapısının kristalik olması beklenmektedir. Bu durumun gerçekliği toz yapıdaki Hofmann tipi kompleks ve klatratların çok kristal XRD grafiklerinden anlaşılmaktadır. Bilinmeyen çok kristal XRD deseninin analizinde ilk basamak spektrumunda gözlenen tüm pikleri açıklayan bir kristal sistemi bulmaktır. İndisleme işlemlerinde kırınım desenine ait yansıma açısı (2θ), düzlemler arası mesafe (d), ve şiddet (I) bilgileri kullanılır ve örgü sabitlerini (a , b , c , α , β , γ) bulunmaya çalışılırlar. Elde edilen Cd-fum-Ni, Cd-fum-Ni-An ve Cd-fum-Ni-D maddelerinin çok kristal XRD grafikleri şekiller 6.43–6.45`de verilmiştir.

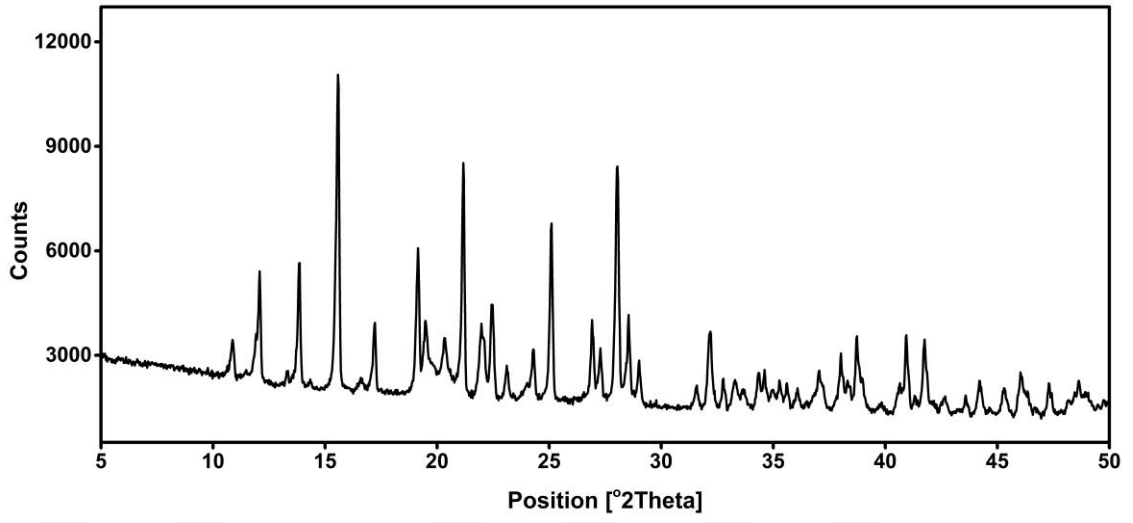
Bu işlem analitik metot ya da TREOR (veya MILLER.FOR, DICVOL06, ITO v.s.) gibi bilgisayar programları ile yapılabilir.



Şekil 6.43. Cd-fum-Ni kompleksine ait XRD spektrumu.



Şekil 6.44. Cd-fum-Ni-An klatratına ait XRD spektrumu.



Şekil 6.45. Cd-fum-Ni-D klatratına ait XRD spektrumu.

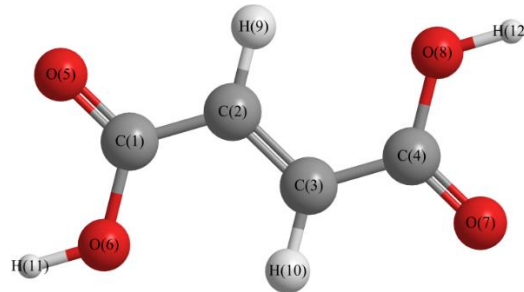
7. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde, genel formülü $M(\text{fum})\text{Ni}(\text{CN})_4$ ($M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$ ve Hg) olan Hofmann-tipi kompleksler, $M(\text{L})\text{Ni}(\text{CN})_4.n\text{G}$ ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cd}$ ve Hg , $\text{G} = 1,4\text{-Dioksan}$) ve $M(\text{L})\text{Ni}(\text{CN})_4.n\text{G}$ ($M = \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Zn}$ ve Cd , $\text{G} = \text{Anilin}$) olan Hofmann-tipi klatratların IR ve Raman, termal analiz ve XRD spektrumlarına ait sonuçlar yer almaktadır. XRD spektrumları, TG, DTG ve DTA termal bozunma eğrileri hakkında bilgiler verilmektedir.

7.1. Fum İyonunun Frekans Kaymalarının İncelenmesi

H_2fum , kimyasal formülü $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ olan kimyasal bir bileşiktir. Bu beyaz kristalli bileşik izomerik doymamış dikarboksilik asittir. H_2fum 'de, karboksilik asit grupları trans (E) formundadır. Fumarik asitin tuzları ve esterleri fumaratlar olarak bilinir. Dimetil fumaratın multipl skleroz hastalığında özürülük ilerlemesini anlamlı olarak azalttığı bilinmektedir (http://tr.wikipedia.org/wiki/Fumarik_asit). H_2fum , karbonil fonksiyonel gruplarındaki oksijen atomları üzerinde bulunan ortaklanmamış elektronlardan dolayı iki dişli ligant olarak davranır.

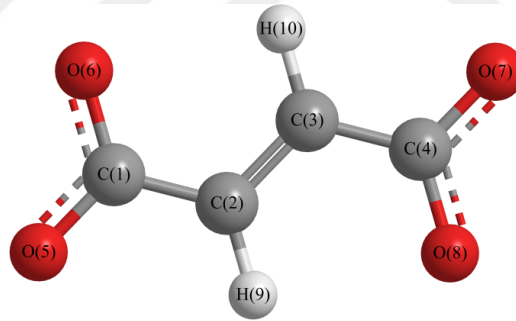
H_2fum ligant molekülü C_s , C_1 ve C_{2h} nokta gruplarına, toplam olarak 12 atoma sahip olduğundan ve $\Gamma = 5A_u + 11A_g + 10B_u + 4B_g$ şeklinde gruplanmış toplam 30 titreşim moduna sahiptir (Macôas vd., 2001). H_2fum ligant molekülünün yapısı Şekil 7.1'de görülmektedir. Yük davranışları, asitlik özelliği ve metal/yüzey bağlanma özelliklerinden dolayı H_2fum ligant molekülünün yapısındaki en önemli gruplar karboksil gruplarıdır. Bu molekülün birçok kimyasal özelliği yüksek oranda oksijen bulunduran karboksil grubundan ileri gelmektedir. H_2fum ligant molekülünün karboksil fonksiyonel gruplarındaki oksijen atomları üzerinde ortaklanmamış elektron çiftleri bulunmaktadır.



Şekil 7.1. H_2fum ligant molekülünün moleküler yapısı.

Bu çalışmamızda H₂fum ligant molekülü, geçiş metali atomlarına bu oksijen atomlarından bağlanarak Hofmann tipi kompleks ve klatratları oluşturmaktadır. Literatürde H₂fum ligant molekülü ile ilgili yapılmış çeşitli çalışmalar vardır (NéJera vd., 2010; Larkin vd., 2014). H₂fum ligant molekülünün geçiş metalleri ile bileşik oluşturduğu zaman değişiklik meydana gelecek en önemli titreşim modları $\nu(\text{C}=\text{O})$ gerilme titreşimleridir. H₂fum ligant molekülünde $\nu(\text{C}=\text{O})$ gerilme titreşimi H₂fum'un infrared grafiğinde 1704 cm⁻¹ dalga sayısında orta şiddette bir band olarak gözlenmiştir. Bu band Hofmann tipi kompleks ve klatratlarda gözlenmemiştir. Bu durumun sebebi ortamın pH değerinin 5,5 olarak ayarlanması sırasında hidroksil gruplarının hidrojenlerini kaybetmesidir. Yani H₂fum molekülü fumarat (fum) iyonuna dönüşmüştür.

Hidroksil grubunun hidrojenini kaybetmesi sonucu oluşan karboksilat anyonundaki iki eşdeğer C–O bağı oradaki elektron yoğunluğunu eşit olarak paylaşırlar. Protonlanmış H₂fum'nın (fumarat'ın) moleküler yapısı Şekil 7.2'de görülmektedir. Bu iki eşdeğer C–O bağları ya ikisi birden veya birer tanesi geçiş metali atomlarına bağlanır. Benzer durumlar diğer araştırmacıların çalışmalarında da görülmüştür (Hay ve Myneni, 2007).



Şekil 7.2. H₂fum ligant molekülünün protonlanması ile oluşan fumaratın moleküler yapısı.

Fumarik asitin hidrojenini kaybetmesiyle karboksilat anyonundaki elektrın yoğunluğu eşit iki C-O bağı tarafından paylaşılır. Bu eşit iki C-O bağı değer olarak çiftli bağdan daha az, tekli bağdan daha çok değerdedir. Oluşan bu iki eşdeğer C-O bağı $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ ve $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ gerilme titreşimlerinin oluşumlarına eşit katkıda bulunurlar (Hay ve Myneni, 2007). Bu bilgilerden yararlanılarak Çizelgeler 7.1–7.3 oluşturulmuştur.

Çizelge 7.1. M–fum–Ni (M = Mn, Fe, Co, Ni, Zn ve Hg) komplekslerindeki fumarat iyonunun titreşim dalga sayıları (cm⁻¹).

İşaretleme	Fumarik Asit		Mn-fum-Ni		Fe-fum-Ni	Co-fum-Ni	Ni-fum-Ni		Zn-fum-Ni		Hg-fum-Ni	
	IR	Raman	IR	Raman	IR	IR	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman
v(OH) (b _u)	3560 vw	—	α	α	α	α	α	α	α	α	α	α
v(OH') (a _g)	—	—	α	α	α	α	α	α	α	α	α	α
v(CH') (a _g)	2979 w	3068 s	3082 w	3069 m	—	3044 vw	3046 vw	3073w 3046 vw	3098 w	3086 m	3047 w	3074 w 3047 m
v(CH) (b _u)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
v(C=O) (b _u)	1704 s	—	α	—	α	α	α	—	α	—	α	—
v(C=C) (a _g)	1650 sh	1687 s	1602 vs	1657 vs	1601 s, br	1618 m	1618 m	1639 s	—	1639 vs	1653 w	1655 vs
v _{as} (COO ⁻)**			1559 vs	1566 s	Ört.	1564 m	1562 s	1541vw	1562 vs	1534 m	1561 vs	1540 w
v(C–O) (b _u)	1421 s	1435 vw	α	α	α	α	α	α	α	α	α	α
v _s (COO ⁻)**			1389 vs	1405 vs	1396 vs	1388 m	1389 s	1405 m	1394 sh	1409 m	1391 vs	1406 s
v(C–O') (a _g)	1318 s	—	α	—	α	α	α	—	α	—	α	—
δ(CCH) (b _u)	1272 s	1296 s	Ört.	1261 s	Ört.	1282 w	1284 w	1282 m	—	1251 m	1284 w	1283 m
δ(CCH') (a _g)	1211 m	1209 vw	1205 vs	—	1219 w	1227 m	1227 m	1228 vw	1205 s	1204 vw	1228 m	—

α: Protonlanmadan dolayı kaybolan pikler, **: Protonlanmadan dolayı oluşan pikler, vs: çok güçlü, s: güçlü, m: orta, w: zayıf, vw: çok zayıf, sh: omuz, br: geniş, Ört.: Örtülmüş, —: Gözlenmeyen pikler, ^a(Macôas vd., 2001)'den alınmıştır.

Çizelge 7.1. M–fum–Ni (M = Mn, Fe, Co, Ni, Zn ve Hg) komplekslerindeki fumarat iyonunun titreşim dalga sayıları (cm⁻¹) (devam).

^a İşaretleme	Fumarik Asit		Mn–fum–Ni		Fe–fum–Ni	Co–fum–Ni	Ni–fum–Ni		Zn–fum–Ni		Hg–fum–Ni	
	IR	Raman	IR	Raman	IR	IR	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman
δ(COH') (a _g)	1121 vw	—	—	—	1111 w	—	—	—	—	—	—	—
γ(CH) (b _g)	983 w	953 w	995 s	1004 w	981 w	985 m	987 m	989 w	995 s	1009 w	987 m	990 w
γ(CH') (a _u)	912 vw	911 w	907 vw	906 w	—	899 sh	—	897 w	—	904	900 m	899 w
ν(C–C) (b _u)	892 vw	—	—	—	—	876 w	900 m	—	—	—	—	—
γ(C=O') (a _u)	780 w	—	807 s	—	789 w	812 w	800 w	—	807 s	—	800 w	—
τ(C–O') (a _u)	681 w	694 w	673 s	541 vw	675 w	675 m	681 m	688 vw	695 m	646 vw	682 s	690 vw
									685 m			
δ(OCO') (a _g)	643 s	—	Ört.	—	643 m	Ört.	Ört.	—	—	—	—	—
τ(C–O) (b _g)	576 s	—	590 s	—	571 vw	564 vw	566 w	—	598 m	—	Ört.	—
δ(CC=O) (b _g)	443 m	447 vw	Ört.	450 vw	476 vw	Ört.	Ört.	451 vw	Ört.	—	Ört.	—
δ(CCC') (a _g)	—	300 w	—	Ört.	—	—	—	Ört.	—	Ört.	—	Ört.
τ(C=C) (a _u)	—	150 vw	—	Ört.	—	—	—	155 w	—	168 s	—	157 m
δ(CCC) (b _u)	—	104 s	—	Ört.	—	—	—	Ört.	—	Ört.	—	121 s

vs: çok güçlü, s: güçlü, m: orta, w: zayıf, vw: çok zayıf, sh: omuz, br: geniş, Ört.: Örtülmüş, —: Gözlenmeyen pikler, ^a(Macôas vd., 2001)'den alınmıştır.

Çizelge 7.2. M–fum–Ni–D (M = Co, Ni, Cd ve Hg) klatratlarındaki fumarat iyonunun titreşim dalga sayıları (cm⁻¹).

^a İşaretleme	Fumarik Asit		Co–fum–Ni–D		Ni–fum–Ni–D		Cd–fum–Ni–D		Hg–fum–Ni–D	
	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman
v(OH) (b _u)	3560 vw	—	□	□	□	□	□	□	□	□
v(OH') (a _g)	—	—	□	□	□	□	□	□	□	□
v(CH') (a _g)	2979 w	3068 s	3001 w	3046 w	3001 w	3048 w	2995 w	3018 w	3046 w	3047 w
v(CH) (b _u)	—	—	2985 w	Ört.	2985 w	Ört.	2983 w	Ört.	2985 w	Ört.
v(C=O) (b _u)	1704 s	—	□	—	□	—	□	—	□	—
v(C=C) (a _g)	1650 sh	1687 s	1659 m	1658 m	1654 m	1655 m	1660 sh	1657 m	1652 m	1655 m
v _{as} (COO ⁻)**			1566 s	1548 vw	1563 s	1539 vw	1568 s	1580 vw	1563 s	1536 vw
v(C–O) (b _u)	1421 s	1435 vw	□	□	□	□	□	□	□	□
v _s (COO ⁻)**			1379 s	1407 w	1388 s	1407 m	1389 s	1401 vw	1389 vs	1406 m
v(C–O') (a _g)	1318 s	—	□	—	□	—	□	—	□	—
δ(CCH) (b _u)	1272 s	1296 s	1293 m	1283 w	1293 m	1283 m	1293 m	1274 w	1283 m	1283 m
δ(CCH') (a _g)	1211 m	1209 vw	1226 s	Ört.	1227 m	Obs.	1229 m	Ört.	1227 m	Ört.
δ(COH') (a _g)	1121 vw	—	Obs.	—	Ört.	—	Ört.	—	Ört.	—

□: Protonlanmadan dolayı kaybolan pikler, **: Protonlanmadan dolayı oluşan pikler, vs: çok güçlü, s: güçlü, m: orta, w: zayıf, vw: çok zayıf, sh: omuz, br: geniş, Ört.: Örtülmüş, —: Gözlenmeyen pikler, ^a(Macôas vd., 2001)'den alınmıştır.

Çizelge 7.2. M–fum–Ni–D (M = Co, Ni, Cd ve Hg) klatratlarındaki fumarat iyonunun titreşim dalga sayıları (cm⁻¹) (devam).

İşaretleme	Fumarik Asit		Co–fum–Ni–D		Ni–fum–Ni–D		Cd–fum–Ni–D		Hg–fum–Ni–D	
	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman
$\gamma(\text{CH}) (b_g)$	983 w	953 w	986 s	989 w	988 s	990 w	976 s	—	988 m	989 vw
$\gamma(\text{CH}') (a_u)$	912 vw	911 w	Ört.	899 vw	Ört.	899 w	Ört.	902 vw	Ört.	898 w
$\nu(\text{C–C}) (b_u)$	892 vw	—	Ört.	—	Ört.	—	Ört.	—	Ört.	—
$\gamma(\text{C=O}') (a_u)$	780 w	—	812 m	—	826 sh	—	—	—	827 sh	—
$\tau(\text{C–O}') (a_u)$	681 w	694 w	777 m	739 vw	796 m	736 vw	794 s	—	796 m	737 vw
$\delta(\text{OCO}') (a_g)$	643 s	—	675 s	—	681 s	—	703 s	—	681 s	—
$\tau(\text{C–O}) (b_g)$	576 s	—	Ört.	—	Ört.	—	Ört.	—	Ört.	—
$\delta(\text{CC=O}) (b_g)$	443 m	447 vw	Ört.	463 vw	Ört.	Ört.	Ört.	Ört.	Ört.	Ört.
$\delta(\text{CCC}') (a_g)$	—	300 w	—	—	—	Ört.	—	Ört.	—	Ört.
$\tau(\text{C=C}) (a_u)$	—	150 vw	—	Ört.	—	Ört.	—	197 m	—	164 s
$\delta(\text{CCC}) (b_u)$	—	104 s	—	95 w	—	95 m	—	Obs.	—	97 m

vs: çok güçlü, s: güçlü, m: orta, w: zayıf, vw: çok zayıf, sh: omuz, br: geniş, Ört.: Örtülmüş, —: Gözlenmeyen pikler, ^a(Macôas vd., 2001)'den alınmıştır.

Çizelge 7.3. M–fum–Ni–An (M = Mn, Ni, Zn ve Cd) klatratlarındaki fumarat iyonunun titreşim dalga sayıları (cm⁻¹).

^a İşaretleme	Fumarik Asit		Mn–fum–Ni–An	Ni–fum–Ni–An	Zn–fum–Ni–An		Cd–fum–Ni–An	
	IR	Raman	IR	IR	IR	Raman	IR	Raman
v(OH) (b _u)	3560 vw	—	□	□	□	□	□	□
v(OH') (a _g)	—	—	□	□	□	□	□	□
v(CH') (a _g)	2979 w	3068 s	—	—	2977 vw	Ört..	2952 vw	Ört..
v(CH) (b _u)	—	—	—	—	—	—	—	—
v(C=O) (b _u)	1704 s	—	□	□	□	□	□	□
v(C=C) (a _g)	1650 sh	1687 s	1637 sh	Ört..	1652 m	1652 m	Ört.	1657 s
v _{as} (COO ⁻)**			1540 sh	1560 vs	1562 s	1534 vw	1590 vs	1574 sh
v(C–O) (b _u)	1421 s	1435 vw	□	□	□	□	□	□
v _s (COO ⁻)**			1385 s	1389 vs	1388 vs	1379 vw	1370 vs	1335 vw
v(C–O') (a _g)	1318 s	—	□	□	□	□	□	□
δ(CCH) (b _u)	1272 s	1296 s	1259 sh	1265 sh	—	—	—	—
δ(CCH') (a _g)	1211 m	1209 vw	1213 m	—	—	Ört.	1201 m	Ört.
δ(COH') (a _g)	1121 vw	—	—	—	Ört.	—	Ört.	—

□: Protonlanmadan dolayı kaybolan pikler, **: Protonlanmadan dolayı oluşan pikler, vs: çok güçlü, s: güçlü, m: orta, w: zayıf, vw: çok zayıf, sh: omuz, br: geniş, Ört.: Örtülmüş, —: Gözlenmeyen pikler, ^a(Macôas vd., 2001)'den alınmıştır.

Çizelge 7.3. M–fum–Ni–An (M = Mn, Ni, Zn ve Cd) klatratlarındaki fumarat iyonunun titreşim dalga sayıları (cm⁻¹) (devam).

^a İşaretleme	Fumarik Asit		Mn–fum–Ni–An	Ni–fum–Ni–An	Zn–fum–Ni–An		Cd–fum–Ni–An	
	IR	Raman	IR	IR	IR	Raman	IR	Raman
γ(CH) (b _g)	983 w	953 w	976 s	995 vs	987 s	Ört.	969 m	Ört.
γ(CH') (a _u)	912 vw	911 w	902 w	903 vw	900 s	Ört.	—	—
ν(C–C) (b _u)	892 vw	—	Ört.	—	—	—	895 w	—
γ(C=O') (a _u)	780 w	—	796 m	—	—	—	—	—
τ(C–O') (a _u)	681 w	694 w	696 s	Ört.	Ört.	684 vw	Ört.	691 vw
δ(OCO') (a _g)	643 s	—	639 w	Ört.	Ört.	648 sh	Ört.	641 sh
τ(C–O) (b _g)	576 s	—	—	591 s	562 m	—	571 w	—
δ(CC=O) (b _g)	443 m	447 vw	Ört.	Ört.	Ört.	—	Ört.	—

vs: çok güçlü, s: güçlü, m: orta, w: zayıf, vw: çok zayıf, sh: omuz, br: geniş, Ört.: Örtülmüş, —: Gözlenmeyen pikler, ^a(Macôas vd., 2001)'den alınmıştır.

Çizelge 7.1'den de anlaşıldığı üzere M–fum–Ni (M = Mn, Co, Ni, Zn ve Hg) komplekslerindeki $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ titreşim modu infrared spektrumlarına bakıldığında sırasıyla 1559, 1564, 1562, 1562 ve 1561 cm^{-1} dalga sayılarında titreşim vermiştir. Fe–fum–Ni kompleksinde bu titreşim modu gözlenmemiştir. Bunun nedeni infared spektrumuna bakıldığında $\nu(\text{C}=\text{C})$ titreşim modu geniş bir spektrum vermesidir. Yani $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ titreşimi $\nu(\text{C}=\text{C})$ titreşimi tarafından örtülmüştür. M–fum–Ni (M = Mn, Fe, Co, Ni, Zn ve Hg) komplekslerinde $\nu_s(\text{COO}^-)$ titreşim modu infrared spektrumlarına bakıldığında sırasıyla 1389, 1396, 1388, 1389, 1394 ve 1391 cm^{-1} dalga sayılarında titreşim vermiştir.

Diğer yandan M–fum–Ni (M = Mn, Ni, Zn ve Hg) komplekslerinin Raman spektrumlarına bakıldığında $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ titreşim modu sırasıyla 1566, 1541, 1534 ve 1540 cm^{-1} dalga sayılarında $\nu_s(\text{COO}^-)$ titreşim modu sırasıyla 1405, 1405, 1409 ve 1406 cm^{-1} dalga sayılarında titreşim vermiştir.

Çizelge 7.2'den de anlaşıldığı üzere M–fum–Ni–D (M = Co, Ni, Cd ve Hg) klatratları için $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ titreşim modu sırasıyla 1566, 1563, 1568 ve 1563 cm^{-1} dalga sayılarında titreşim vermiştir. $\nu_s(\text{COO}^-)$ titreşim modu sırasıyla 1379, 1388, 1389 ve 1389 cm^{-1} dalga sayılarında titreşim vermiştir.

Diğer yandan M–fum–Ni–D (M = Co, Ni, Cd ve Hg) klatratlarının Raman spektrumlarına bakıldığında $\nu_s(\text{COO}^-)$ titreşim modu sırasıyla 1548, 1539, 1580 ve 1536 cm^{-1} dalga sayılarında titreşim vermiştir. $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ titreşim modu sırasıyla 1407, 1407, 1401 ve 1406 cm^{-1} dalga sayılarında titreşim vermiştir.

Çizelge 7.3'den de anlaşıldığı üzere M–fum–Ni–An (M = Mn, Ni, Zn ve Cd) klatratlarındaki $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ titreşim modu sırasıyla 1540, 1560, 1562 ve 1590 cm^{-1} dalga sayılarında titreşim vermiştir. $\nu_s(\text{COO}^-)$ titreşim modu sırasıyla 1385, 1389, 1388 ve 1370 cm^{-1} dalga sayılarında titreşim vermiştir.

Diğer yandan M–fum–Ni–An (M = Zn ve Cd) klatratlarının Raman spektrumlarına bakıldığında $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ titreşim modu sırasıyla 1534 ve 1574 cm^{-1} dalga sayılarında titreşim vermiştir. $\nu_s(\text{COO}^-)$ titreşim modu sırasıyla 1379 ve 1335 cm^{-1} dalga sayılarında titreşim vermiştir.

Tüm elde ettiğimiz Hofman tipi komplekslerin ve klatratların infrared ve Raman spektrumlarındaki H_2fum molekülüne ait titreşim frekansları çizelgelerden görüldüğü gibi koordinasyon yapmış bir liganın karakteristiklerini ortaya koymaktadır. Komplekslerin ve

klaratlarının oluşumu nedeniyle, H₂fum ligant molekülünün titreşim modlarındaki frekansların bazıları düşük ve bazıları da yüksek frekans bölgesine kaymıştır. Bu kaymalar H₂fum ligant molekülünün M metal atomlarına bağlanmasıyla oluşan etkileşimlerden kaynaklanmaktadır.

Benzer şekilde H₂fum ligant molekülünde 1650 cm⁻¹ dalga sayısında şiddetli bir band olarak gözlenen $\nu(\text{C}=\text{C})$ gerilme titreşimi kompleks ve klaratlarda bazılarının da düşük frekans bölgesine kayma bazılarında da yüksek frekans bölgesine kayma gözlenmiştir. Bu kaymaların sebebi karboksil gruplarındaki oksijen atomları üzerindeki ortaklanmamış elektronların geçiş metali atomları ile bağ yapması sonucu buralarda azalan elektron yoğunluğunun C=C çift bağı üzerindeki π bağı elektronlarının indüktif etki sonucu oraya akarak doldurmasıdır. Kaymalar H₂fum ligant molekülünün iki eşdeğer C–O bağındaki oksijen atomlarından bileşik oluşturduğunu belirtir. Bu çalışma diğer araştırmacılar tarafından yapılan Hofmann–tipi kompleksler ile uyum içerisinde oldukları gözlenmiştir (Kartal ve Şentürk, 2005; Kartal, 2012; Parlak, 2009; Büyükmurat ve Akyüz, 2002; Akyuz, 2009).

7.2. 1,4-Dioksan Molekülünün Frekans Kaymalarının İncelenmesi

1,4-Dioksan konuk molekülünün serbest haldeki titreşim dalga sayılarıyla birlikte, M–fum–Ni–D (M = Co, Ni, Cd ve Hg) Hofmann tipi klaratlar oluşuktan sonraki dalga sayıları Çizelge 7.4’de verilmiştir. Konuk D molekülüne ait temel titreşim bantlarının işaretlemelerinde Zengin ve arkadaşlarının (Zengin vd., 1998) yapmış olduğu çalışma temel alınmıştır.

D konuk molekülünün birçok konak yapıda konuk molekül olması kendi titreşim frekanslarında fazla bir değişime neden olmamaktadır. D titreşim bantlarında kaymanın olmaması M–fum–Ni–D (M = Co, Ni, Cd ve Hg) Hofmann tipi klaratların konak yapı ile konuk D molekülü arasında kimyasal etkileşmelerinin olmaması veya çok zayıf olmasından ileri gelmektedir.

M–fum–Ni–D (M = Co, Ni, Cd ve Hg) Hofmann tipi klaratlarının titreşim frekanslarının incelenmesi ilk kez tarafımızdan yapılmış olup, diğer araştırmacılar tarafından yapılan Hofmann–tipi klaratlar ile uyum içerisinde oldukları gözlenmiştir (Kartal ve Sayın, 2011; Kartal ve Türk, 2012).

Çizelge 7.4. M–fum–Ni–D (M = Co, Ni, Cd ve Hg) klatratlarındaki konuk molekül D titreşim dalga sayıları (cm⁻¹).

^a İşaretleme	1,4-Dioksan		Co–fum–Ni–D		Ni–fum–Ni–D		Cd–fum–Ni–D		Hg–fum–Ni–D	
	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman
CH ₂ a-str (a _g), (b _g)	—	2966 vs	—	2987 w	—	2987 w	—	2991 w	—	2990 vw
CH ₂ a-str (a _u), (b _u)	2960vs	—	2951 w	—	2957 vw	—	2934 sh	—	2957 vw	—
CH ₂ s-str (a _g), (b _g)	—	2854 s	—	2866 w	—	2867 w	—	2864 w	—	2867 w
CH ₂ s-str (a _u), (b _u)	2853 s	—	2864 s	—	2865 m	—	2863 m	—	2865 m	—
CH ₂ scis (b _g)	—	1459m,sh	—	—	—	—	—	—	—	—
CH ₂ scis (b _u)	1452 m	—	Ört.	—	Ört.	—	Ört.	—	Ört.	—
CH ₂ scis (a _u)	1446s,sh	—	1455 m	—	1456 w	—	1454 m	—	1456 w	—
CH ₂ scis (a _g)	—	1443 m	—	1447 w	—	1447 w	—	1440 w	—	1440 vw
CH ₂ wag (a _g)	—	1396 w	—	—	—	—	—	—	—	—
CH ₂ wag (b _u)	1374 m,sh	—	Ört..	—	Ört.	—	Ört.	—	Ört.	—
CH ₂ wag (a _u)	1366 w	—	Ört..	—	Ört.	—	Ört.	—	Ört.	—
CH ₂ wag (b _g)	—	1334 w	—	—	—	—	—	—	—	—
CH ₂ twist (a _g)	—	1303 w	—	1309 w	—	1308 w	—	1308 w	—	1314 vw

vs: çok güçlü, s: güçlü, m: orta, w: zayıf, vw: çok zayıf, sh: omuz, br: geniş, Ört.: Örtülmüş, —: Gözlenmeyen pikler, ^a(Zengin vd., 1998)'den alınmıştır.

Çizelge 7.4. M–fum–Ni–D (M = Co, Ni, Cd ve Hg) klatratlarındaki konuk molekül D titreşim dalga sayıları (cm⁻¹) (devam).

^a İşaretleme	1,4-Dioksan		Co–fum–Ni–D		Ni–fum–Ni–D		Cd–fum–Ni–D		Hg–fum–Ni–D	
	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman
CH ₂ twist (b _u)	1289 w	—	1293 m	—	1293 w	—	1293 m	—	1293 sh	—
CH ₂ twist (a _u)	1254 s	—	1260 s	—	1260 s	—	1259 s	—	1261s	—
CO str (a _u)	1116 vs	—	1122 s	—	1123 s	—	1121 vs	—	1124 s	—
CH ₂ twist (b _g)	—	1216 m	—	1219 w	—	1220 w	—	1217 w	—	1223 m
CH ₂ rock (a _g)	—	1126 w	—	1130 w	—	1131 w	—	1130 w	—	1126 vw
CO str (b _g)	—	1109 w	—	1095 w	—	1094 w	—	1095 w	—	1091 vw
CH ₂ rock (a _u)	1083 s	—	1081 s	—	1082 m	—	1081 s	—	1082 m	—
CH ₂ rock (b _u)	1048 s	—	1047 m	—	1049 w	—	1046 m	—	1049 w	—
CC str (a _g)	—	1014 m	—	1016 vw	—	1017 vw	—	1014 w	—	1018 vw
CO str (b _u)	885 sh	—	902 s	—	903 s	—	898 m	—	903 s	—
CC str (a _u)	869 vs	—	872 s	—	874 s	—	873 s	—	874 s	—
CH ₂ rock (b _g)	—	853m,sh	—	—	—	—	—	—	—	—
CO str (a _g)	—	834 vs	—	832 w	—	832 w	—	832 m	—	829 w
OCC deform (b _u)	612 s	—	613 m	—	611 w	—	614 m	—	611 w	—

vs: çok güçlü, s: güçlü, m: orta, w: zayıf, vw: çok zayıf, sh: omuz, br: geniş, Ört.: Örtülmüş, —: Gözlenmeyen pikler, ^a(Zengin vd., 1998)'den alınmıştır.

Çizelge 7.4. M–fum–Ni–D (M = Co, Ni, Cd ve Hg) klatratlarındaki konuk molekül D titreşim dalga sayıları (cm⁻¹) (devam).

^a İşaretleme	1,4-Dioksan		Co–fum–Ni–D		Ni–fum–Ni–D		Cd–fum–Ni–D		Hg–fum–Ni–D	
	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman
OCC deform (b _g)	—	486 w	—	n.o.	—	—	—	Ört.	—	Ört.
OCC deform (a _g)	—	432 w	—	Ört.	—	Ört.	—	—	—	—
COC deform (a _g)	—	424m	—	—	—	—	—	—	—	—

vs: çok güçlü, s: güçlü, m: orta, w: zayıf, vw: çok zayıf, sh: omuz, br: geniş, Ört.: Örtülmüş, —: Gözlenmeyen pikler, ^a(Zengin vd., 1998)'den alınmıştır.

Sonuç olarak yapılan bu çalışmada spektral veriler M–fum–Ni–D (M = Co, Ni, Cd ve Hg) Hofmann tipi klatratlarının kafes yapıda olduğunu ve bu kafes yapıya konuk D molekülünün hapsedildiğini göstermiştir. Bu bileşiklerinin yapısal olarak $M(L)M'(CN)_4.nD$ (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu Zn, Cd ile $M' = Ni, Pt$ ve Pd) genel formülü ile temsil edilen Hofmann tipi klatratlara benzediğini ortaya koymaktadır (Kartal, 2005; Kartal, 2009; Sayın vd., 2015).

7.3. Anilin Molekülünün Frekans Kaymalarının İncelenmesi

Anilin konuk molekülünün serbest haldeki titreşim dalga sayılarıyla birlikte, M–fum–Ni–An (M = Mn, Ni, Zn ve Cd) Hofmann tipi klatratları oluştuktan sonraki dalga sayıları Çizelge 7.5’de verilmiştir. Konuk An molekülüne ait temel titreşim bantlarının işaretlemelerinde Evans’ın (Evans, 1960) yapmış olduğu çalışma temel alınmıştır.

İnfrared spektrumlarında yapılan incelemeler sonucunda 3428 cm^{-1} dalga sayısında bulunan NH_2 asimetric gerilme titreşimi M–fum–Ni–An (M = Mn ve Zn) Hofmann tipi klatratları için sırasıyla 16 ve 41 cm^{-1} kadar aşağı frekanslara kaymıştır. M–fum–Ni–An (M = Ni ve Cd) Hofmann tipi klatratları için NH_2 asimetric gerilme titreşimi yarılmaya uğrayarak, Ni–fum–Ni–An klatratı için 47 cm^{-1} yukarı, 21 cm^{-1} aşağı frekansa, Cd–fum–Ni–An klatratı için 35 cm^{-1} yukarı 28 cm^{-1} aşağı frekansa kaydıkları gözlenmiştir. Bu yarılmalar NH_2 simetric gerilme titreşimi için de söz konusudur. M–fum–Ni–D (M = Co, Ni, Cd ve Hg) Hofmann tipi klatratlarındaki bu yarılmalar sırasıyla $80 - 8\text{ cm}^{-1}$, $73 - 3\text{ cm}^{-1}$, $31 - 9\text{ cm}^{-1}$ ve $71 - 4\text{ cm}^{-1}$ aşağı frekanslara kaymıştır.

Raman spektrumlarında yapılan incelemeler sonucunda 3349 cm^{-1} değerinde bulunan NH_2 simetric gerilme titreşimi Zn–fum–Ni–An klatratında gözlenmemiştir. Cd–fum–Ni–An klatratı için NH_2 simetric gerilme titreşimi yarılmaya uğrayarak 1 cm^{-1} ve 72 cm^{-1} aşağı frekansa kaydıkları gözlenmiştir.

Çizelge 7.5’de görüleceği üzere klatrat oluşumundan sonra aniline ait bazı titreşim frekansları elde edilen klatratların spektrumlarında gözlenmemektedir. Bunun nedeni ligant molekülü olarak kullanılan H_2fum molekülüne ait titreşim bandları anilin molekülüne ait titreşim bandlarını örtmüştür veya ligant molekülü ve $Ni(CN)_4^{-2}$ iyonunun titreşimleriyle etkileşmeleri sonucunda simetri değişimlerine uğradıkları için bu durumlar ortaya çıkmıştır. Benzer yorumlar daha önceki çalışmalarda da yapılmıştır (Kartal, 2009; Parlak, 2009).

Çizelge 7.5. M–fum–Ni–An (M = Mn, Ni, Zn ve Cd) klatratlarındaki konuk molekül An titreşim dalga sayıları (cm⁻¹).

^a İşaretleme	Anilin		Mn–fum–Ni–An	Ni–fum–Ni–An	Zn–fum–Ni–An		Cd–fum–Ni–An	
	IR	Raman	IR	IR	IR	Raman	IR	Raman
NH ₂ gerilme A''	3428 m	—	3412 w	3475 s 3407 m	3387 m	—	3463 m 3400 w	—
NH ₂ gerilme A'	3351 m	3349 w	3343 m 3271 m	3348 m 3278 m	3342 vw 3320 m	—	3347 m 3274 m	3348 vw
CH gerilme A'	3071 w		3083 m	3046 vw	3077 m	—	3057 vw	3277 vw
CH gerilme A'	—	3050 s	—	—	—	3056 vw	—	3058 m
NH ₂ bükülme A'	1619 s		Ört.	Ört.	1620 vs	—	1603 w	—
Halka gerilmesi A'	1599 vs	1604 m	1605 vs	1604 vs	1602 vs	1601 m	1573 s	1599 w
Halka gerilmesi A'	1495 s	1494 vw	1495 m	1495 vs	1496 s	—	1495 m	—
Halka gerilmesi A''	1470 vs	1468 vw	1468 s	1470 sh	1469 m	1416 w	1467 vw	1434 m
CH bükülme ip A''	1311 w	—	Ört.	Ört.	1318 sh	—	—	—
X-sensitif A'	1272 s	1276 w	1263 sh	1284 m	1278 m	1273 m	—	1275 w
CH bükülme ip A''	1174 s	1172 w	1169 w	1175 w	1175 m	—	—	—
CH bükülme ip A''	1154 s	1155 w	1145 vw	1155 w	1153 w	1156 m	1154 w	1158 w

vs: çok güçlü, s: güçlü, m: orta, w: zayıf, vw: çok zayıf, sh: omuz, br: geniş, Ört.: Örtülmüş, —: Gözlenmeyen pikler, ^a(Evans, 1960)'den alınmıştır.

Çizelge 7.5. M–fum–Ni–An (M = Mn, Ni, Zn ve Cd) klatratlarındaki konuk molekül An titreşim dalga sayıları (cm⁻¹) (devam).

^a İşaretleme	Anilin		Mn–fum–Ni–An	Ni–fum–Ni–An	Zn–fum–Ni–An		Cd–fum–Ni–An	
	IR	Raman	IR	IR	IR	Raman	IR	Raman
CH bükülme ip A'	—	1026 m	—	—	—	1103 vw	—	1129 w
CH bükülme ip A'	—	1002 vs	—	—	—	999 vs	—	988 m
CH bükülme op A'	881 m	—	869 vw	Ört.	859 vw	897 m	852 vw	—
CH bükülme op A'	824 w	815 m	—	830 m	824 vw	807 m	-	902 w
CH bükülme op A''	748 vs	755 vw	755 s	758 vs	753 vs	752 vw	757 s	759 vw
Ring def. op A'	687 s	—	695 m	689 vs	695 s	—	—	—
NH ₂ sallanma	657 w	—	—	—	655 w	—	—	—
Halka def. ip AA'	619 m	619 w	619 vw	—	619 vw	620 m	—	620 vw
X-sensitif ip A'	528 m	533 w	518 w	515 w	521 w	524 m	520 w	541 vw
X-sensitif op A'	497 s	—	489 w	—	505 w	—	492w	—

vs: çok güçlü, s: güçlü, m: orta, w: zayıf, vw: çok zayıf, sh: omuz, br: geniş, Ört.: Örtülmüş, —: Gözlenmeyen pikler, ^a(Evans, 1960)'den alınmıştır.

Sonuç olarak yapılan bu çalışmada spektral veriler M–fum–Ni–An (M = Mn, Ni, Zn ve Cd) Hofmann tipi klatratlarının kafes yapıda olduğunu ve bu kafes yapıya konuk An molekülünün hapsedildiğini göstermiştir. Bu bileşiklerinin yapısal olarak $M(L)M'(CN)_{4.n}An$ (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd ile M' = Ni, Pt ve Pd) genel formülü ile temsil edilen Hofmann–tipi klatratlara benzediğini ortaya koymaktadır.

7.4. Ni(CN)₄ Polimerik Yapı Titreşimlerinin İncelenmesi

Ni(CN)₄ polimerik yapısının K₂Ni(CN)₄ tuzundaki titreşim dalga sayılarıyla birlikte, M(fum)Ni(CN)₄ (Mn, Fe, Co, Ni, Zn ve Hg) Hofmann tipi kompleksleri oluştuktan sonraki dalga sayıları Çizelge 7.6'da M(fum)Ni(CN)_{4.n}G (Co, Ni, Cd ve Hg, G = 1,4–Dioksan) Hofmann tipi klatratları oluştuktan sonraki dalga sayıları Çizelge 7.7'de ve M(fum)Ni(CN)_{4.n}G (Mn, Ni, Zn ve Cd, G = Anilin) Hofmann tipi klatratları oluştuktan sonraki dalga sayıları Çizelge 7.8'de verilmiştir. Polimerik yapıya ait temel titreşim bantlarının işaretlemelerinde McCullough ve arkadaşlarının (McCullough vd., 1960) yapmış olduğu çalışma temel alınmıştır.

Elde edilen Hofmann tipi kompleks ve klatratlarda $\nu_8(C\equiv N)$ titreşim modu kompleksler için 35 – 73 cm⁻¹, D klatratları için 35 – 39 cm⁻¹ ve An klatratları için 32 – 71 cm⁻¹ yüksek frekanslara kaymıştır. $\nu_1(C\equiv N)$ titreşim modu kompleksler için 26 – 54 cm⁻¹, D klatratları için 13 – 37 cm⁻¹ ve An klatratları için 17 – 44 cm⁻¹ yüksek frekanslara kaymıştır. $\nu_4(C\equiv N)$ titreşim modu kompleksler için 3 – 64 cm⁻¹ ve Cd–fum–Ni–An klatratı için 24 cm⁻¹ yüksek frekansa kaymıştır. $\nu_4(C\equiv N)$ titreşim modu Zn–fum–Ni–An klatratı için gözlenmemiştir. $\nu_4(C\equiv N)$ titreşim modu D klatratların da gözlenmemiştir. Bu kaymaların nedenleri kompleks ve klatratların oluşumuyla CN iyonunun Ni metaline karbon ucundan, M (M = Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd ve Hg) metaline ise azot ucundan bağlanması ile C≡N bağının titreşim frekansının yükselmesi ve Ni–N ile C–M (M = Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd ve Hg) bağ gerilmeleri arasındaki çiftlenimdir. Benzer yorumlar daha önce de yapılmıştır (Bellamy ve Branch, 1954; Davies, 1963; Nakamoto, 2009; Karaağaç ve Kürkçüoğlu, 2015; Sayın ve Kürkçüoğlu, 2016; Karaağaç vd., 2017).

Çizelge 7.6. M–fum–Ni (M = Mn, Fe, Co, Ni, Zn ve Hg) komplekslerindeki polimer yapı titreşim dalga sayıları (cm⁻¹).

^a İşaretleme	K ₂ Ni(CN) ₄ .H ₂ O	M–fum–Ni					
		Mn	Fe	Co	Ni	Zn	Hg
$\nu_1(\text{C}\equiv\text{N}), A_{1g}$	(2160) vs	(2186) m			(2187) vs	2214 vs	2189 w
$\nu_4(\text{C}\equiv\text{N}), B_{1g}$	(2137) m	(2140) w			(2130) vw	(2201 sh)	—
$\nu_8(\text{C}\equiv\text{N}), E_u$	2122 vs	2163 s	2157 m	2164 vs	2173 vs	2195 vs	2170 w
$\nu_{\text{Sıcak band}}$	—	—	—	2126 sh	2132 sh	—	—
$\nu_9(\text{Ni-CN}), E_u$	544 w	—	Ört.	Ört.	549 sh	576 w	559 w, br
$\delta(\text{Ni-C-N}), B_{2g}$	(488) w	(491 vw)			(495) vw	(—)	(488 vw)
$\pi(\text{Ni-CN}), E_{2u}$	442 w	—	Ört.	488 vw	Ört.	Ört.	447 vw
$\delta(\text{Ni-CN}), E_u$	420 s	445 m	443 w	445 s	450 m	459 s	423 vw
$\pi(\text{Ni-C-N}), E_g$	(303) s	(388 vw)			(333) vw	(323) vw	(346) w
$\delta(\text{C-Ni-C}), E_{2g}$	(108) s	(123 m) (151 s)			(95) s	(125) s	(96) s

vs: çok güçlü, s: güçlü, m: orta, w: zayıf, vw: çok zayıf, sh: omuz, br: geniş, Ört.: Örtülmüş, —: Gözlenmeyen pikler, ^a(McCullough vd., 1960)'dan alınmıştır. () içindeki değerler, Raman değerlerini göstermektedir.

Çizelge 7.7. M–fum–Ni–D (M = Co, Ni, Cd ve Hg) klatratlarındaki polimer yapı titreşim dalga sayıları (cm^{-1}).

^a İşaretleme	$\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	M–fum–Ni–D			
		Co	Ni	Cd	Hg
$\nu_1(\text{C}\equiv\text{N}), A_{1g}$	(2160) vs	(2173) vs	(2176) vs	(2176) vs	(2187) vs
$\nu_4(\text{C}\equiv\text{N}), B_{1g}$	(2137) m	(–)	(–)	(–)	(–)
$\nu_8(\text{C}\equiv\text{N}), E_u$	2122 vs	2157 vs	2161 vs	2159 vs	2161 vs
$\nu_{\text{Sıcak band}}$	—	2118 sh	2121 sh	2120 sh	2121 sh
$\nu_9(\text{Ni-CN}), E_u$	544 w	552 m	545 m	560 m	545 m
$\delta(\text{Ni-C-N}), B_{2g}$	(488) w	(487) vw	(471) w	(485) w	(492) w
$\pi(\text{Ni-CN}), E_{2u}$	442 w	467 sh	461 vw	494 vw	—
$\delta(\text{Ni-CN}), E_u$	420 s	435 s	438 s	429 s	438 s
$\pi(\text{Ni-C-N}), E_g$	(303) s	(333) w	(341) w	(309) vw	(337) w
$\delta(\text{C-Ni-C}), E_{2g}$	(108) s	(124) w	(126) m	(106) m	(120) m

Çizelge 7.8. M–fum–Ni–An (M = Mn, Ni, Zn ve Cd) klatratlarındaki polimer yapı titreşim dalga sayıları (cm^{-1}).

^a İşaretleme	$\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	M–fum–Ni–An			
		Mn	Ni	Zn	Cd
$\nu_1(\text{C}\equiv\text{N}), A_{1g}$	(2160) vs			(2204) vs	(2177) vs
$\nu_4(\text{C}\equiv\text{N}), B_{1g}$	(2137) m			(–)	(2161) vs
$\nu_8(\text{C}\equiv\text{N}), E_u$	2122 vs	2158 s	2171 vs 2157 vs	2177 s	2154 s
$\nu_9(\text{Ni-CN}), E_u$	544 w	544 w	—	544 m	521 vw
$\delta(\text{Ni-C-N}), B_{2g}$	(488) w			(–)	(–)
$\pi(\text{Ni-CN}), E_{2u}$	442 w	464 sh	457 sh	453 m	—
$\delta(\text{Ni-CN}), E_u$	420 s	432 s	440 s	417 vw	430 m

vs: çok güçlü, s: güçlü, m: orta, w: zayıf, vw: çok zayıf, sh: omuz, br: geniş, Ört.: Örtülmüş, —: Gözlenmeyen pikler, ^a(McCullough vd., 1960)'dan alınmıştır. () içindeki değerler, Raman değerlerini göstermektedir.

7.5. Elde Edilen Hofmann Tipi Kompleks ve Klatratların Termal Analiz Sonuçları

Elde edilen Hofmann tipi kompleks ve klatratların termal davranışlarını inceleyebilmek için termal analizleri alınmıştır. Çalışmada elde edilen komplekslerin bozunma sıcaklıkları Çizelde 7.9'da ve klatratların bozunma sıcaklıkları Çizelde 7.10'da verilmiştir. TG sonuçlarına göre kompleks ve klatratların oda sıcaklığında belirli bir süre için değişmedikleri gözlemlenmiştir. Birkaç ay gibi uzun sürelerde bazı kompleks ve klatratların oda sıcaklığında bozuldukları gözlemlenmiştir. Ancak sıcaklık artışında yaklaşık olarak 20–800 °C aralığında kütlelerin giderek azaldığı görülmektedir.

Komplekslerin termal analizi için DTG sonuçlarına bakıldığında ilk basamakta (1.) fum iyonunun yapıdan ayrıldığı ikinci basamakta (2.) sıcaklık artışına bağlı olarak metal–siyan (M–C≡N) yapısının deforme olduğu, bir başka deyişle karakteristik siyan köprülerinin parçalandığı yani metallerin (M) oksitlendiği ve elde edilen komplekslerin tamamen bozulduğu düşünülmektedir.

Çizelge 7.9. Elde edilen komplekslerin bozunma sıcaklıkları.

Basamak	Kompleksler	DTG _{max} (°C)	Ayrılan Grup	Kalan Ürün
1.	[Fe(fum)Ni(CN) ₄] _m	290,5	m.fum	FeNi(CN) ₄
2.	[FeNi(CN) ₄] _m	396,3	m.CN	FeO + NiO
1.	[Co(fum)Ni(CN) ₄] _m	125,5	m.fum	CoNi(CN) ₄
2.	[CoNi(CN) ₄] _m	335,4	m.CN	CoO + NiO
1.	[Ni(fum)Ni(CN) ₄] _m	154,1	m.fum	NiNi(CN) ₄
2.	[NiNi(CN) ₄] _m	379,2	m.CN	NiO + NiO
1.	[Hg(fum)Ni(CN) ₄] _m	143,7	m.fum	HgNi(CN) ₄
2.	[HgNi(CN) ₄] _m	370,3	m.CN	HgO + NiO

Klatratların termal analizi için DTG sonuçlarına bakıldığında ilk basamakta (1.) 1,4–dioksan ve aniline konuk moleküllerinin yapıdan ayrıldığı düşünülmektedir. Konuk moleküller ısıtma, vakumlama ve ezme gibi işlemler sonucunda veya zamanla konak yapıyı terk edebilir. İkinci basamakta (2.) sıcaklığın artışına bağlı olarak fum iyonunun yapıdan ayrıldığı ve üçüncü basamakta (3.) sıcaklık artışına bağlı olarak metal-siyan (M–C≡N) yapısının deforme olduğu, bir başka deyişle karakteristik siyan köprülerinin parçalandığı yani metallerin oksitlendiği ve elde edilen komplekslerin tamamen bozulduğu düşünülmektedir.

Çizelge 7.10. Elde edilen klatratların bozunma sıcaklıkları.

Basamak	Klatratlar	DTG _{max} (°C)	Ayrılan Grup	Kalan Ürün
1.	[Mn(fum)Ni(CN) ₄ .nAn] _m	98,7	n.An	Mn(fum)Ni(CN) ₄
2.	[Mn(fum)Ni(CN) ₄] _m	190	m.fum	MnNi(CN) ₄
3.	[MnNi(CN) ₄] _m	387,50	m.CN	MnO + NiO
1.	[Ni(fum)Ni(CN) ₄ .nAn] _m	144,8	n.An	Ni(fum)Ni(CN) ₄
2.	[Ni(fum)Ni(CN) ₄] _m	235,8	m.fum	NiNi(CN) ₄
3.	[NiNi(CN) ₄] _m	363,3	m.CN	NiO + NiO
1.	[Zn(fum)Ni(CN) ₄ .nAn] _m	67	n.An	Zn(fum)Ni(CN) ₄
2.	[Zn(fum)Ni(CN) ₄] _m	148,50	m.fum	ZnNi(CN) ₄
3.	[ZnNi(CN) ₄] _m	413,50	m.CN	ZnO + NiO
1.	[Cd(fum)Ni(CN) ₄ .nAn] _m	120	n.An	Cd(fum)Ni(CN) ₄
2.	[Cd(fum)Ni(CN) ₄] _m	196	m.fum	CdNi(CN) ₄
3.	[CdNi(CN) ₄] _m	387	m.CN	CdO + NiO
1.	[Co(fum)Ni(CN) ₄ .nD] _m	135	n.D	Co(fum)Ni(CN) ₄
2.	[Co(fum)Ni(CN) ₄] _m	242,50	m.fum	CoNi(CN) ₄
3.	[CoNi(CN) ₄] _m	341	m.CN	CoO + NiO
1.	[Ni(fum)Ni(CN) ₄ .nD] _m	107,1	n.D	Ni(fum)Ni(CN) ₄
2.	[Ni(fum)Ni(CN) ₄] _m	195,1	m.fum	NiNi(CN) ₄
3.	[NiNi(CN) ₄] _m	368,3	m.CN	NiO + NiO
1.	[Hg(fum)Ni(CN) ₄ .nD] _m	99	n.D	Hg(fum)Ni(CN) ₄
2.	[Hg(fum)Ni(CN) ₄] _m	144,8	m.fum	HgNi(CN) ₄
3.	[HgNi(CN) ₄] _m	381	m.CN	HgO + NiO

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar diğer çalışmalar ile uyum içindedir (İzgi, 2007; Kaya, 2009; Parlak, 2009; Doğruyol, 2010; Kartal ve Sayın, 2011; Kartal ve Türk, 2012) . Bu çalışmalar Hofmann tipi kompleks ve klatratların bu tür analizlerle meydana gelecek bozunma sayısının, konak-konuk yapıyı meydana getiren ligant molekülü (fum) ile konuk moleküllere (1,4-dioksan ve anilin) ve metal atomuna da bağlı olduğunu göstermektedir.

7.6. Cd–fum–Ni Hofmann Tipi Kompleksinin ve Cd–fum–Ni–G [G = 1,4–Dioksan (D) ve Anilin (An)] Hofmann tipi Klatratlarının Çok Kristal XRD Sonuçları

Elde ettiğimiz Hofmann tipi klatratların ve başkaları tarafından elde edilen Hofmann tipi klatratların birçoğunun yapısının kristalite olması beklenmektedir. Bu durumun gerçekliği Hofmann tipi klatratların çok kristal XRD grafiklerinden anlaşılmaktadır. Bilinmeyen çok kristal XRD desenini analizinde ilk basamak spektrumunda gözlenen tüm pikleri açıklayan bir kristal sistemini bulmaktır. İndisleme işlemlerinde kırınım desenine ait yansıma açısı (2θ), düzlemler arası mesafe (d), yansıma açısı (2θ), ve şiddet (I) bilgileri kullanılır ve örgü sabitleri (a, b, c, α , β , γ) ile her pik için Miller indisleri (hkl) bulunmaya çalışılır. Bu işlem analitik metot ya da MILLER.FOR, DICVOL06, ITO ve TREOR gibi bilgisayar programları ile yapılabilir.

Örnek olarak Cd–fum–Ni kompleksinin ve Cd–fum–Ni–G [G = 1,4–Dioksan (D) ve Anilin (An)] klatratlarının çok kristal XRD verileri bilgisayar programı ile incelenmiş, tüm pikler indislenmiş ve çözümlenme sonucunda Çizelge 7.11 oluşturulmuştur.

Çizelge 7.11. Elde edilen bazı kompleks ve klatratların kristal yapı sabitleri.

Kristal Sabitleri	Bileşikler		
	Cd–fum–Ni	Cd–fum–Ni–D	Cd–fum–Ni–An
a (Å)	15,6678	15,5495	15,9962
b (Å)	10,6275	22,8594	20,9792
c (Å)	9,1171	9,8990	11,2820
α (°)	113,43	90	90
β (°)	106,28	92,10	104,32
γ (°)	80,68	90	90
Birim Hücre Hacim (Å ³)	1334,83	3516,23	3668,42
Kristal Sistemi	Triklinik	Monoklinik	Monoklinik
Uzay Grubu	P1	P12 ₁ 1	P12 ₁ 1

Çizelge 7.11’de yer alan kristal yapı sabitleri Expo2014 (Altomare vd., 2013) programı içine gömülü N-TREOR (Altomare vd., 2013) programı yardımıyla çözümlenmiştir. İşlem yapılırken gereksiz pikler (gürültü seviyesi) çıkartılmış ve gerekli düzeltmeler sonucunda bu verilere ulaşılmıştır. Başlık 6.2.6’da yer alan grafiklere bakıldığında çok keskin ve düzgün pikler görülmektedir. Bunun anlamı elde edilen Hofmann tipi kompleks ve klatratların kristalite

yapıda olduğudur. Çizelge 7.11’de bulunan Cd–fum–Ni kompleksine ait hacim $1334,83 \text{ (\AA)}^3$ dür. Diğer bir yandan Cd–fum–Ni–G [G = 1,4–Dioksan (D) ve Anilin (An)] klatratlarının hacimleri ise sırasıyla $3516,23 \text{ (\AA)}^3$ ve $3668,42 \text{ (\AA)}^3$ dür. Bu elde edilen verilere göre kesinlikle klatrat yapı kompleks yapıdan daha büyüktür. Bu verilerden elde edilen sonuca göre ise klatratlarda konak yapı molekülün içinde konuk yapının varlığından bahsedilebilir. Konak yapının içine konuk molekülün hapis olması durumunda konak yapıyı meydana getiren $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ iyonu, ligant molekülü ve metal atomları ile konuk molekülün atomları arasındaki itici Coulomb etkileşmelerinin çekici Coulomb etkileşmelerinden daha büyük olduğu görülmektedir. Bu durum titreşim spektroskopisi, termal analiz sonuçları ile de uyum halindedir.

7.7. Elde Edilen $\{[\text{Zn}_2(\mu\text{-fum})(\text{NH}_3)_4\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2].2(\text{H}_2\text{O})\}_n$ Tek Kristalinin İncelenmesi

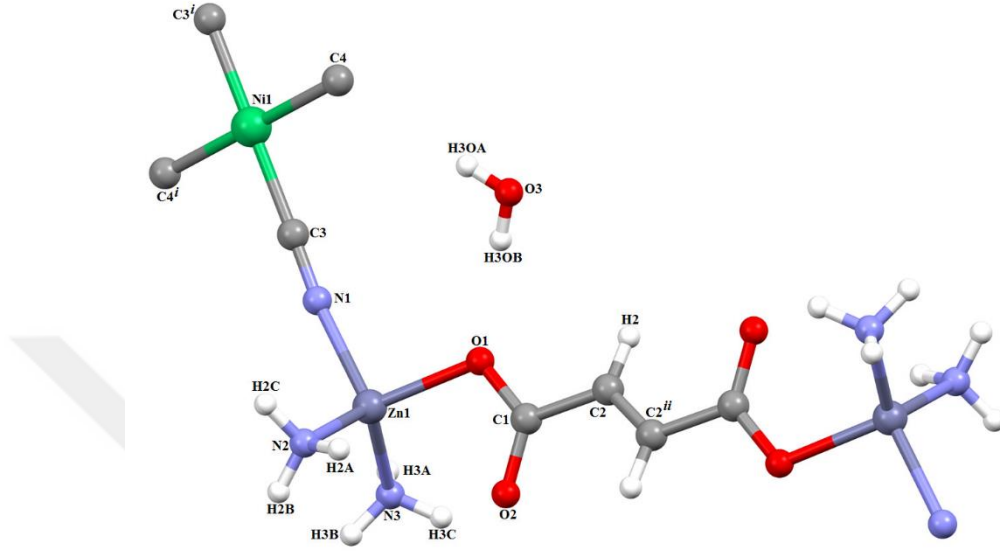
7.7.1. $\{[\text{Zn}_2(\mu\text{-fum})(\text{NH}_3)_4\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2].2(\text{H}_2\text{O})\}_n$ Kristalinin sentezi

$\{[\text{Zn}_2(\mu\text{-fum})(\text{NH}_3)_4\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2].2(\text{H}_2\text{O})\}_n$ kristali kimyasal yollardan ilk kez elde edildi. Bu kristalin elde edilmesinde kullanılan H_2fum , ZnCl_2 ve amonyak kullanılmadan önce hiçbir işleme tabi tutulmadı. İlk önce 1 mmol H_2fum 20 ml saf su içinde çözüldü. Ardından sırasıyla 0,5 mmol $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ başlangıç maddesi ve 1 mmol ZnCl_2 bu karışımın içine atıldı. Bu karışım bir saat hızlı bir şekilde yaklaşık $50 \text{ }^\circ\text{C}$ bir sıcaklıkta karıştırıldı. Bir saat sonunda bu karışımın içine 5 dakika aralıklar ile 1 mL amonyak damla damla eklendi. Bu ilave işleme karışım şeffaf bir hale gelene kadar devam edildi. Şeffaf karışım bir müddet karıştırıldıktan sonra en sıkı süzgeç kâğıdı ile süzülerek kristalleşme için beklemeye alındı. $\{[\text{Zn}_2(\mu\text{-fum})(\text{NH}_3)_4\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2].2(\text{H}_2\text{O})\}_n$ kristalinin oluşma süresi yaklaşık 3 aydır.

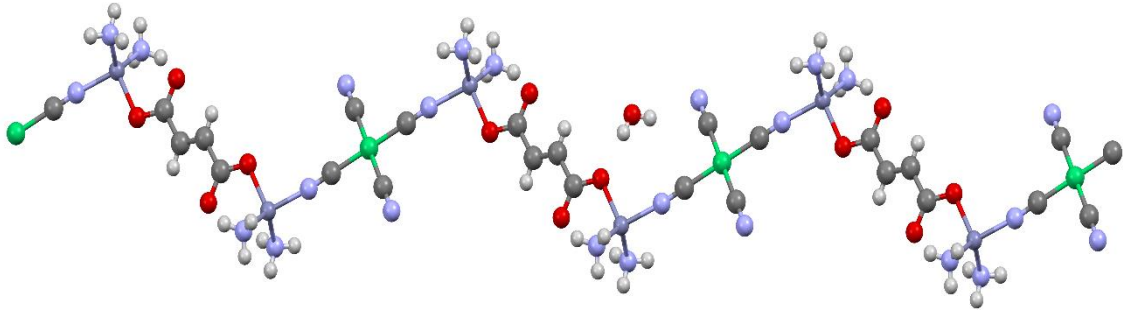
7.7.2. Kristalin özellikleri

Kristalin çözümlenmesinde D8-QUEST X-Işını Kırınım Difraktometresi (XRD) kullanılmıştır. Deney 296 K sıcaklığında ve grafit-monokromatik $\text{Mo-K}\alpha$ ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) radyasyon kaynağı kullanılarak elde edilmiştir. Kristalin yapısı SHELXS-97 (Sheldrick, 2008) yöntemi kullanılarak çözülmüş ve F^2 tam matrisli en küçük kareler yöntemi ile SHELXL-2013 kullanılarak elde edilmiştir (Sheldrick, 2015). Veri toplama işlemi Bruker APEX2 (Apex2, 2013) ile grafikler için MERCURY programı (Mercury, 2016) ve gerekli bütün veriler WinGX (Farrugia, 1999) yazılımı kullanarak elde edilmiştir. Kristalin asimetric yapısı Şekil 7.3’de, polimerik yapısının a eksenini boyunca bir boyutlu zig-zag zincir yapısı Şekil 7.4’de ve paketlenmiş hali Şekil 7.5’de verilmektedir. Elde edilen kristal yapının seçilmiş bazı bağ

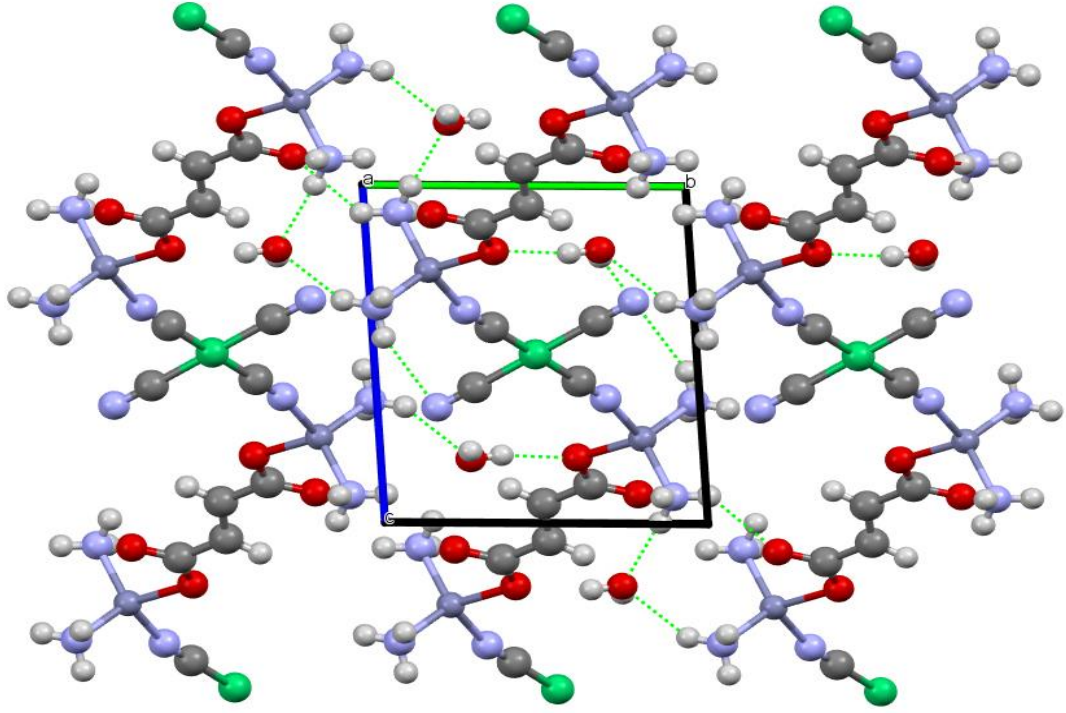
uzunlukları ve bağ açıları Çizelge 7.12, seçilmiş bazı yapısal özellikleri de Çizelge 7.13 verilmiştir.



Şekil 7.3. $\{[\text{Zn}_2(\mu\text{-fum})(\text{NH}_3)_4\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2].2(\text{H}_2\text{O})\}_n$ kristalinin asimetric kısmının yapısı.



Şekil 7.4. $\{[\text{Zn}_2(\mu\text{-fum})(\text{NH}_3)_4\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2].2(\text{H}_2\text{O})\}_n$ kristalinin polimerik yapısının a ekseni boyunca bir boyutlu zig-zag zincir yapısı.



Şekil 7.5. $\{[Zn_2(\mu\text{-fum})(NH_3)_4Ni(\mu\text{-CN})_2(CN)_2].2(H_2O)]_n\}$ kristalinin paketlenmiş hali.

Çizelge 7.12. $\{[Zn_2(\mu\text{-fum})(NH_3)_4Ni(\mu\text{-CN})_2(CN)_2].2(H_2O)]_n\}$ kristalinin seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları ($^\circ$).

Bağ Uzunlukları (Å)		Bağ Açıları ($^\circ$)	
Zn1—O3	1.9875 (10)	O3—Zn1—N2	108.84 (5)
Zn1—N2	1.9933 (13)	O3—Zn1—N3	108.78 (6)
Zn1—N3	1.9980 (13)	N2—Zn1—N3	116.12 (6)
Zn1—N1	2.0124 (13)	O3—Zn1—N1	99.61 (5)
Ni1—C3	1.8653 (15)	N2—Zn1—N1	108.16 (6)
Ni1—C3 ⁱ	1.8653 (15)	N3—Zn1—N1	113.99 (6)
N3—H3C	0.8900	C3—Ni1—C4 ⁱ	89.98 (6)
N2—H3A	0.8900	C3 ⁱ —Ni1—C4 ⁱ	90.02 (6)
N1—C3	1.139 (2)	C4 ⁱ —Ni1—C4	180.0
C1—C2	1.4940 (18)	C1—O3—Zn1	111.43 (9)

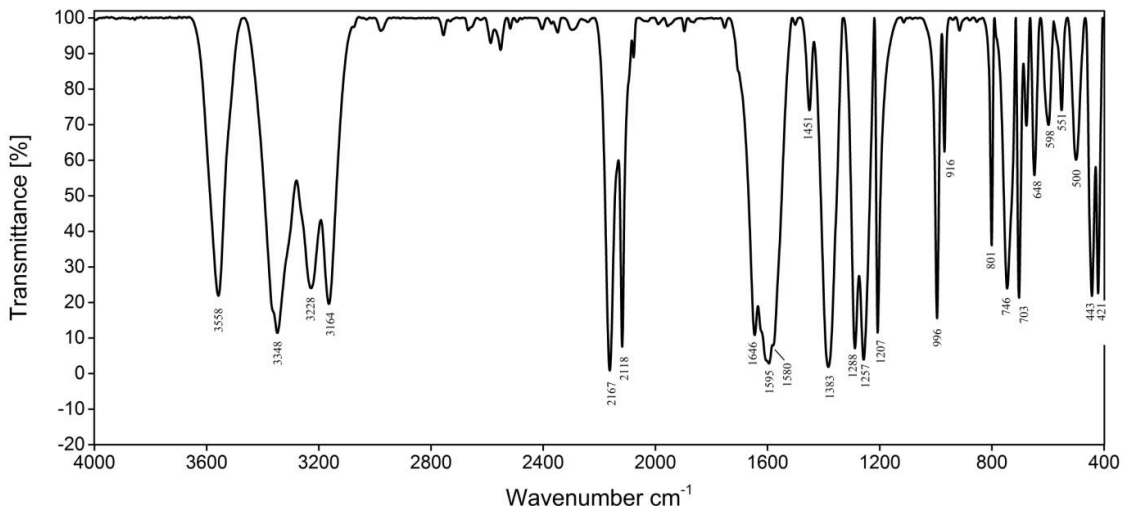
Simetri kodları: (i) $-x+2, -y+1, -z+1$; (ii) $-x, -y+1, -z$.

Çizelge 7.13. $\{[\text{Zn}_2(\mu\text{-fum})(\text{NH}_3)_4\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]\cdot 2(\text{H}_2\text{O})\}_n$ kristalinin bazı yapı özellikleri.

Kristal Verileri	$\{[\text{Zn}_2(\mu\text{-fum})(\text{NH}_3)_4\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]\cdot 2(\text{H}_2\text{O})\}_n$
Kapalı Formülü	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_8\text{NiO}_4\text{Zn}_2\cdot 2(\text{H}_2\text{O})$
Molekül Ağırlığı	511,75
Dalga Boyu (Å)	0.71073
Sıcaklık (K)	296
Kristal Sistemi	Triklinik, $P\bar{1}$
Hücre Boyutları (Å, °)	a = 6,0575 (10) b = 7,9293 (14) c = 9,5863 (16) α = 85,679 (6) β = 81,524 (5) γ = 85,832 (5)
Birim Hücre Hacmi (Å ³)	453.24 (13)
Radyasyon tipi	Mo $K\alpha$
Z	4
Kristal boyutu (mm)	0,13 × 0,12 × 0,09
μ (mm ⁻¹)	3.70
Bilgi Toplama	
Difraktometre	Bruker <i>APEX-II</i> CCD
T_{\min} , T_{\max}	0,439. 0,746
R_{int}	0.027
(sin θ/λ)max (Å ⁻¹)	0.668
$\Delta\rho_{\text{max}}$, $\Delta\rho_{\text{min}}$ (eÅ ⁻³)	0.43, - 0.31

7.7.3. Elde Edilen $\{[Zn_2(\mu\text{-fum})(NH_3)_4Ni(\mu\text{-CN})_2(CN)_2].2(H_2O)]_n$ Kristalin IR spektroskopisi ile incelenmesi

$\{[Zn_2(\mu\text{-fum})(NH_3)_4Ni(\mu\text{-CN})_2(CN)_2].2(H_2O)]_n$ kristalinin IR spektrumu Şekil 7.6'da görülmektedir. $\{[Zn_2(\mu\text{-fum})(NH_3)_4Ni(\mu\text{-CN})_2(CN)_2].2(H_2O)]_n$ kristalinin IR spektrumları amonyak, fum ve $Ni(CN)_4$ polimerik yapı olmak üzere 3 grupta incelenecektir. Amonyakın titreşim bantları ve titreşim sayıları incelendiğinde; $\nu_{as}(NH_3)$ 3448 cm^{-1} , $\nu_s(NH_3)$ 3228 cm^{-1} , $\delta_s(HNH)$ 1595 cm^{-1} ve $\rho_r(NH_3)$ 648 cm^{-1} 'de gözlemlenmektedir. Bu sonuç Nakamoto'nun (Nakamoto, 2009) çalışmaları ile uyum içindedir. Diğer bir yandan yapıda bulunan su molekülü için titreşim bantları ve titreşim sayıları incelendiğinde; $\nu(OH)$ 3558 cm^{-1} ve $\delta(HOH)$ 1646 cm^{-1} 'de gözlemlenmektedir.



Şekil 7.6. $\{[Zn_2(\mu\text{-fum})(NH_3)_4Ni(\mu\text{-CN})_2(CN)_2].2(H_2O)]_n$ kristalinin IR spektrumu.

H_2fum ligant molekülü $\{[Zn_2(\mu\text{-fum})(NH_3)_4Ni(\mu\text{-CN})_2(CN)_2].2(H_2O)]_n$ kristali içinde fumarat (fum) haline dönüşmüştür. Bu konuyla ilgili bütün açıklamalar $\{[Zn_2(\mu\text{-fum})(NH_3)_4Ni(\mu\text{-CN})_2(CN)_2].2(H_2O)]_n$ kristali içinde geçerlidir. Kristalin yapısına bakıldığında bu fumaratlaşma görülebilmektedir. Fum'un bazı titreşim bantları ve titreşim sayıları incelendiğinde; $\nu_{as}(COO^-)$ 1580 cm^{-1} , $\nu_s(COO^-)$ 1383 cm^{-1} , $\delta(CCH)$ 1288 cm^{-1} , $\delta(CCH')$ 1207 cm^{-1} , $\gamma(CH)$ 996 cm^{-1} , $\gamma(CH')$ 916 cm^{-1} 'de gözlemlenmektedir. En son olarak $Ni(CN)_4$ polimerik yapının titreşim bantları ve titreşim sayıları incelendiğinde; $\nu_8(C\equiv N)$ titreşim bandının ikiye yarıldığı IR spektrumunda açıkça görülmektedir. Bu titreşim bandı 2167 cm^{-1} ve 2118 cm^{-1} 'de görülmektedir. Bunun anlamı merkezde bulunan Ni atomu ve onu çevreleyen 4 tane siyanür

(C≡N) grubunun ikisinin köprü oluşturup, diğer ikisinin de terminal oluşturulduğu şekil 7.4'de açıkça görülmektedir. $\nu_9(\text{Ni-CN})$ 551 cm^{-1} , $\pi(\text{Ni-CN})$ 443 cm^{-1} , $\delta(\text{Ni-CN})$ 421 cm^{-1} de gözlemlenmektedir. Bu sonuçlara göre IR spektrumundan elde edilen değerler $\{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2(\mu\text{-fum})\text{Ni}(\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ kristalinin yapısı ile uyum içinde olduğu görülmektedir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar diğer çalışmalar ile uyum içindedir (Janiak vd., 1999; Sopková, 1986; Solanki ve Hogarth, 2015).

Çalışmalar sırasında elde edilen $\{[\text{Zn}_2(\mu\text{-fum})(\text{NH}_3)_4\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n(\text{H}_2\text{O})_2\}$ kristali incelemeler sonucunda daha önce diğer araştırmacılar tarafından elde edilip makale haline getirilmiştir (Sayın vd., 2015). Fakat araştırmacılar tarafından bu kristal 100 K sıcaklıkta X-Işını Kırınım Difraktometresi (XRD) ile incelenmiştir. Bizim çalışmamızda ise bu sıcaklık 296 K sıcaklıktır. Kullandığımız sıcaklığın diğer araştırmacıya göre büyük değerde olması sıcaklığın etkisiyle kristalin boyutlarını diğer araştırmacınıninkine oranla daha büyütüştür. Diğer araştırmacının makalesinde alınan bazı veriler; Triclinic, $a = 6,0373$ (2) Å, $b = 7,9044$ (2) Å, $c = 9,4483$ (3) Å, $\alpha = 85,901$ (3)°, $\beta = 80,834$ (2)°, $\gamma = 86,024$ (3)°, $V = 443,22$ (2) Å³ şeklindedir.

8. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada genel formülü $M(\text{fum})\text{Ni}(\text{CN})_4$ ($M = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Zn ve Hg}$), olan Hofmann tipi kompleksler ile $M(\text{fum})\text{Ni}(\text{CN})_{4.n}\text{G}$ ($M = \text{Co, Ni, Cd ve Hg, G = 1,4-Dioksan}$) ve $M(\text{fum})\text{Ni}(\text{CN})_{4.n}\text{G}$ ($M = \text{Mn, Ni, Zn ve Cd, G = Anilin}$) olan Hofmann tipi klatratları kimyasal yollardan ilk kez elde edildi. Elde edilen Hofmann tipi kompleks ve klatratlar titreşim spektroskopisi (IR 4000-400 cm^{-1} , Raman 4000-50 cm^{-1}) bölgesinde incelenmiş ve diğer araştırmacılar tarafından sentezlenen benzer Hofmann tipi kompleks ve klatratların titreşim spektrumları ile karşılaştırılmıştır.

Elde edile olan Hofmann tipi kompleks ve klatratların IR ve Raman spektrumları incelendiğinde birbirine çok benzer olduğu görülmüştür. Bu benzerlikler elde edilen Hofmann tipi kompleks ve klatratların benzer yapısal özelliklere sahip olduklarını göstermektedir.

Tüm elde edilen Hofmann tipi kompleks ve klatratların titreşim (infrared ve Raman) spektrumlarındaki H_2fum molekülüne ait titreşim frekansları çizelgelerden görüldüğü gibi koordinasyon yapmış bir ligantın karakteristiklerini ortaya koymaktadır. Kompleks ve klatratların oluşumu nedeniyle, H_2fum ligant molekülünün titreşim modlarındaki frekansların bazıları düşük ve bazıları da yüksek frekans bölgesine kaymıştır. Bu kaymalar H_2fum ligant molekülünün M metal atomlarına bağlanmasıyla oluşan etkileşimlerden kaynaklanmaktadır. Konuk molekül D ve An titreşim frekanslarında çok az kaymalar meydana gelmiştir. Bunun nedeni konuk moleküllerin çevrelerinde meydana gelen küçük değişikliklerdir.

$\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ anyonuna ait bandların işaretlenmesinde McCullough ve arkadaşlarının (McCullough vd., 1960) çalışması temel alınmış ve katı fazda $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ tuzunun titreşimsel verileri kullanılmıştır. $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ anyonuna ait $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ gerilme titreşim bandları serbest halde IR için 2122 cm^{-1} ve Raman için 2137 cm^{-1} ve 2160 cm^{-1} frekansında gözlenmiştir. Bu anyonunun N-donör atomlarından $M(\text{fum})^{+2}$ katyonun metal atomuna bağlanmasıyla oluşan kompleks ve klatratlardaki titreşim bandları serbest haldeki $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ anyonuna ait titreşim bandlarına göre daha yüksek frekansta olduğu gözlenmiştir. Gözlenen bu titreşim bandlarındaki kaymalar daha önceden elde edilen diğer Hofmann tipi kompleks ve klatratlardaki titreşim bandlarındaki kaymalar ile uyum içindedir.

H_2fum ligant molekülündeki en önemli grup karbonil grubudur. Fakat bu çalışmada hidroksil grubunun hidrojenini kaybetmesi sonucu oluşan karboksilat anyonundaki iki eşdeğer C–O bağı oradaki elektron yoğunluğunu eşit olarak paylaşırlar. Bu iki eşdeğer C–O gruplarından biri geçiş metali atomlarına bağlanır. Başka bir deyişle H_2fum molekülünde

bulunan 2 tane hidrojenini kaybederek fum iyonu haline dönmüştür. Fum iyonunun geçiş metalleri ile birlikte $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ anyonlarına bağlanarak Hofmann tipi kompleks ve klatratlar meydana gelmiştir.

Sonuç olarak yapılan bu çalışmada spektral veriler yeni elde edilen $\text{M}(\text{fum})\text{Ni}(\text{CN})_4$ (Mn, Fe, Co, Ni, Zn ve Hg) Hofmann tipi komplekslerinin kafes yapıda olduğunu göstermiştir. Bu bileşikler yapısal olarak $\text{M}(\text{L})\text{M}'(\text{CN})_4$ (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu Zn, Cd ile M' = Ni, Pt ve Pd) genel formülü ile temsil edilen Hofmann tipi komplekslere benzediğini ortaya koymaktadır. Aynı zamanda spektral veriler yeni elde edilen $\text{M}(\text{fum})\text{Ni}(\text{CN})_{4.n}\text{G}$ (M = Co, Ni, Cd ve Hg, G = 1,4-Dioksan) ve $\text{M}(\text{fum})\text{Ni}(\text{CN})_{4.n}\text{G}$ (M = Mn, Ni, Zn ve Cd, G = Anilin) Hofmann tipi klatratlarının da kafes yapıda olduğunu göstermiştir. Bu klatratlar, yapısal olarak $\text{M}(\text{L})\text{M}'(\text{CN})_{4.n}\text{G}$ (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu Zn, Cd ile M' = Ni, Pt ve Pd ile G = Konuk molekül) genel formülü ile temsil edilen Hofmann tipi klatratlara benzediğini ortaya koymaktadır.

Hofmann tipi kompleks ve klatratların fum iyonunun eşdeğer oksijenlerinden birisinin geçiş metali atomlarına bağlanmasıyla oluştuğu ve $[\text{M}-\text{Ni}(\text{CN})_4]_{\infty}$ polimerik tabakalarının ($-\text{M}-\text{fum}-\text{M}-$) zincirleri tarafından birbirine paralel halde tutulduğu anlaşılmıştır. Klatrat yapılarında paralel tabakalar arasında oluşan boşluklara D ve An molekülleri konuk olarak girmiştir. Bu çalışmamızda Hofmann tipi kompleks ve klatratlara yeni örnekler kazandırılmıştır.

Elde ettiğimiz yeni Hofmann tipi kompleks ve klatrat yapılar, yapısı H_2fum 'ya benzeyen farklı ligand ve konuk moleküller kullanılarak bu çalışma genişletilebilir. Ayrıca elde edilen tüm kompleks ve klatratların tek kristallerinin elde edilmesine yönelik çalışmalar yapılabilir. Buna rağmen tek kristali elde edilemeyen kompleks ve klatratların çok kristal XRD verilerinden bunların kristal yapıları uygun bilgisayar programları (EXPO, FOX ve diğerleri...) ile çözümlenebilir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Akyüz, S., (2000), FT-IR spectroscopic investigation of transition metal(II) 2-aminopyridine tetracyanonickelate complexes, *Vibrational Spectroscopy* 22, s.49-54.

Altomare, A., Cuocci, C., Giacobazzo, C., Moliterni, A., Rizzi, R., Corriero, N., Falcicchio, A., (2013), EXPO2013: a kit of tools for phasing crystal structures from powder data, *Journal of Applied Crystallography* 46(4), s.1231-1235.

Apex2, (2013), Bruker AXC Inc. Madison Wisconsin, Amerika Birleşik Devleti.

Banwell, C.N., (1983), Fundamentals of molecular spectroscopy, McGraw Hill, London.

Bellamy, L.J., Branch, R.F., (1954), The infra-red spectra of chelate compounds. Part II. Metal chelate compounds of β -diketones and of salicylaldehyde, *Journal of the Chemical Society*, s. 4491-4494.

Bransden, B.H., Joachin, C.J., (1983), Physics of atoms molecules, Longman, London.

Büyükmurat, Y., Akyüz, S., (2002), Theoretical and experimental studies of IR spectra of 4-aminopyridine metal(II) complexes, *Journal of Molecular Structure* 651–653, s.533-539.

Chang, R., (1971), Basic principles of spectroscopy, McGraw Hill, New York.

Davies, M., (1963), Infrared spectroscopy and molecular structure, Elsevier, London.

Davies, J.E.D., (1998), Vibrational spectroscopic studies of host-guest compounds, *An International Journal for Physical and Engineering Sciences* 52(2), s.120-125.

Ellestad, O.H., Klabe, P., Hagen, G., (1971), The vibrational spectra of 1,4-dioxan-d₀ and 1,4-dioxan-d₈, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* 27(7), s.1025-1048.

Ermelinda, M.S. Maçôas., R, Fausto., J, Lundell., M, Pettersson., L, Khriachtchev., M, Räsänen., (2001), A Matrix Isolation Spectroscopic and Quantum Chemical Study of Fumaric and Maleic Acid, *J. Phys. Chem. A* 105 (15), s.3922-3933.

Evans, J.C., (1960), The vibrational assignments and configuration of aniline, aniline-NHD and aniline-ND₂, *Spectrochimica Acta* 16, s.428-442.

Farrugia, L.J., (1999), WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography, *Journal of Applied Crystallography* 32, s.837-838.

Gans, P., (1971), Vibrating molecules, Chapman & Hall, London.

Gündüz, T., (1999), Enstrümental analiz, Gazi kitapevi, Ankara.

Hofmann, K.A., Küspert, F.Z., (1897), Verbindungen von Kohlenwasserstoffen mit Metallsalzen, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 15(1), s.204-207.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Hay, M.B., Myneni, S.C.B., (2007), Structural environments of carboxyl groups in natural organic molecules from terrestrial systems. Part 1: Infrared spectroscopy, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71(14), s.3518-3532.

Hogan, M., (1962), Clathrates and inclusion compounds, Reinholdi, New York.

http://www.bayar.edu.tr/besergil/23_BOLUM_6.pdf.

http://tr.wikipedia.org/wiki/Fumarik_asit.

<http://tr.wikipedia.org/wiki/Termokupl>.

Iwamoto, T., Nakano, T., Morita, M., Miyoshi, T., Miyamoto, T., Sasaki, Y., (1968), The Hofman-type clathrate: $M(NH_3)_2M'(CN)_4 \cdot 2G$, *Inorganica Chimica Acta* 2, s.313-316,

Iwamoto, T., Shriver, D., (1972), Benzene clathrates with a novel kind of metal complex host lattice. $Cd(en)Cd(CN)_4 \cdot 2C_6H_6$ and $Cd(en)Hg(CN)_4 \cdot 2C_6H_6$, *Inorg. Chem.*, 1972, 11 (10), s.2570-2572.

İzgi, T., (2007), 2-(1-Siklohekzenil)Etilamin Tetraşyanonikelat kompleksleri ile Hofmann-tipi klatratların spektroskopik ve gravimetric olarak incelenmesi, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

Janiak, C., Wu, H.-P., Klüfers, P., Mayer, P., (1999), A molecular tetraamminecopper(II)-trans-diamminecopper(II) tetracyanonickelate(II) coordination compound, *Acta Crystallographica Section C*, s.1966-1969.

Karaağaç, D., Kürçüoğlu, G.S., (2015), Syntheses, spectroscopic and thermal analyses of the Hofmann-type metal(II) tetracyanonickelate(II) pyridazine complexes: $\{[M(pdz)Ni(CN)_4] \cdot H_2O\}_n$ (M = Zn(II) or Cd(II)), *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia* 29(3), s.415-422.

Karaağaç, D., Kürçüoğlu, G.S., Şenyel, M., Şahin, O., (2017), Synthesis, spectroscopic, thermal and structural properties of 4-(2-aminoethyl)pyridinium tetracyanometallate(II) complexes, *Journal of Molecular Structure* 1136, s.281-287.

Kartal, Z., Şentürk, Ş., (2005), FT-IR spectroscopic study of $M(\text{Benzoic Acid})_2Ni(CN)_4$ Complexes (M = Ni, Cd, Co and Mn), *Z. Naturforsch* 60a, s.285-288.

Kartal, Z., (2009), FT-IR spectroscopic study on some Hofmann-type clathrates: $M(p\text{-Benzoquinone})Ni(CN)_4 \cdot 2G$ (M = Mn, Co, Ni or Hg; G = Aniline), *Journal of Molecular Structure* 938(1-3), s.70-75.

Kartal, Z., Sayın, E., (2011), FTIR spectroscopic and thermal study of $M(\text{Cyclohexanethiol})_2Ni(CN)_4 \cdot (1,4\text{-dioxane})$ clathrate (M = Mn, Co, Ni and Cd), *Journal of Molecular Structure* 994, s.170-178.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Kartal, Z., (2012), FT-IR spectroscopic and thermal study of M(1,6-hexanedithiol)Ni(CN)₄·2(1,4-dioxane) clathrate (M = Mn, Co, Ni and Cd), Journal of Molecular Structure 1014, s.74-80

Kartal, Z., Türk, T., (2012), Vibrational Spectroscopic Investigation on Some M(Benzonitrile)₂Ni(CN)₄ Complexes (M = Ni, Zn, Cd, and Hg), Brazilian Journal of Physics 42(1), s.6-13.

Kaya, N., (2009), Hofmann-Benzoil Klorür ve Hofmann-sikloheksanon türü klatratların kırmızıaltı spektroskopisi ile incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.

Keşan, G., (2010), Hofmann-T_d-Tipi Ni(Benzoik Asit)₂M(CN)₄·2G Konak-konuk bileşiklerinin kırmızı-altı spektroskopisi ile incelenmesi (M = Zn, Cd, Hg; G = 1,4-Dioksan, Anilin), Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya.

Kuruda, L., (1973), A new type clathrate compound: The crystal structure of Cd(NH₃)₂Hg(CN)₄·2C₆H₆, Inorganic and Nuclear Chemistry Letters 9(1), s.13-18.

Larkin, P.J., Dabros, M., Sarsfield, B., Chan, E., Carriere, J.T., Smithd, B.C., (2014), Polymorph Characterization of Active Pharmaceutical Ingredients (APIs) Using Low-Frequency Raman Spectroscopy 68(7), s.758-776.

Maçóas, E.M.S., Fausto, R., Lundell, J., Pettersson, M., Khriachtchev, L., Räsänen, M., (2001), A Matrix Isolation Spectroscopic and Quantum Chemical Study of Fumaric and Maleic Acid, The Journal of Physical Chemistry A 105, s.3922-3933.

McCullough, R.L., Jones, L.H., Crosby, G.A., (1960), An analysis of the vibrational spectrum of the tetracyanonickelate (II) ion in a crystal lattice, Spectrochim Acta 16, s.929-944.

Mercury, (2016), version3.9: CCDC, available online via ccdc.cam.ac.uk/products/mercury.

Nakamoto, K., (2009), Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, A-Wiley-Interscience Publication, New York.

Néjera, J.J., Percival, C.J., Horn, S.B., (2010), Kinetic studies of the heterogeneous oxidation of maleic and fumaric acid aerosols by ozone under conditions of high relative humidity, Physical Chemistry Chemical Physics 12, s.11417-11427.

Parlak, C., (2009), 1-Penilpiperazi Molekülünün Titreşim Bandalarının Kuantum Kimyasal Hesaplamalarla Belirlenmesi ve Bu Moleküle Ait Hofmann Tipi Kompleks ve Klatratların Titreşim Spektroskopisiyle İncelenmesi, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

Perkins, W.D., (1986), Fourier transform-infrared spectroscopy: Part 1. Instrumentation, Journal of Chemical Education 63(1), s.A5-A10.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Powell, H.M., Rayner, J.H., (1949), Clathrate Compound Formed by Benzene with an Ammonia–Nickel Cyanide Complex, *Nature* 163, s.566-567.

Powell, H.M., (1964), Non-Stoichiometric compounds, 1st edition, Mondelcorn, led, Academic Press, New York.

Ramsay, D.A., (1947), The Vibration Spectrum and Molecular Configuration of 1: 4-dioxane, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 190, s.562-574

Sayın, E., Kürkçüoğlu, G.S., (2016), Syntheses, structures and physical properties of cyanide-bridged M(II)-Ni(II) bimetallic complexes with 2-pyridineethanol (M(II) = Fe, Co and Ni), *Anadolu University Journal of Science and Technology A- Applied Sciences and Engineering* 17(1), s.37-49.

Sayın, E., Kurkçuoğlu, G.S., Yeşilel, O.Z., Hökelek, T., (2015), One-dimensional cyanide- and fumaratebridged heteronuclear complex, poly[μ -fumaratotetraaminedizinc(II)di- μ -cyanodicyanonickel(II) dihydrate], *Z. Kristallogr.* 230(3), s.193-198.

Sertbakan, T.R., (2000), Hofmann-dadn ve Hofmann-T_d Tipi bazı konak-konuk Bileşiklerinin titreşim spektroskopisi ile incelenmesi, *Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.*

Sheldrick, G.M., (2008), A short history of SHELX, *Acta Crystallographica Section A* 64(1), s.112-122.

Sheldrick, G.M., (2015), Crystal structure refinement with SHELXL, *Acta Crystallographica Section C* 71(1), s.3-8.

Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A., (1999), Enstrümental analiz ilkeleri, (çev: Kılıç, E., Köseoğlu, F., Yılmaz, H.), *Bilim Yayıncılık, İstanbul.*

Sopková, A., Kalavsky, F., Snglíar, M., Bubanec, J., (1986), Influence of auxiliary solvents on tetracyano complex compounds, *Chemical Papers* 40(b) s.735-745.

Solanki, D., Hogarth, G., (2015), Synthesis and molecular structure of [Cu(NH₃)₄][Ni(CN)₄]: A missing piece in the [Cu(NH₃)_n][Ni(CN)₄] story, *Journal of Molecular Structure* 1099, s.388-392.

Speyer, R.F., (1994), Thermal analysis of materials, Mercel Dekker Inc., New York.

Şensöğüt, C., Yıldırım, Ö.S., Çınar, İ., Özdeniz, A.H., (2002), *Türkiye 13. Kömür kongresi bildiriler kitabı, TMMOB maden mühendisleri odası Zonguldak şubesi, Zonguldak.*

Vincent, A., (1977), Molecular symmetry and group theory, Wiley, London.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Werner, P.E., Eriksson, L., Westdahl, M., (1985), TREOR, a semi-exhaustive trial-and-error powder indexing program for all symmetries, *Journal of Applied Crystallography* 18, s.367-370.

Woodward, L.A., (1972), Introduction to the Theory of Molecular Vibrations and Vibrational Spectroscopy, Oxford, İngilete.

Zengin, T., Kantarcı, Z., Kasap, E., (1999), An infrared and Raman spectroscopic study on the Hofmann-T_d-type 1,4-dioxane clathrates: M(NH₃)₂M'(CN)₄·2C₄H₈O₂(M=Mn or Cd, M'=Hg; M=Cd, M'=Cd), *Journal of Molecular Structure* 482-483, s.81-85.

Zengin, T., (2000), Bazı Hofmann ve T_d-tipi klatratların İnfrared ve Raman spektroskopisi ile incelenmesi, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Abdülkerim YAVUZ

Uyruğu : T.C.

Doğum Yeri : Zonguldak

Doğum Tarihi : 01.12.1989

E-Posta : abdulkerimyavuz@outlook.com.tr

İnternet Adresi : <http://www.abdulkerimyavuz.com>

Uzmanlık Alan : Titreşim (İnfrared ve Raman) Spektroskopisi, X-Işını Spektroskopisi, Termogravimetrik Yöntemler (TG-DTA-DTG), Siyanür köprülü bileşikler.

Öğrenim Durumu :

Derece	Bölüm	Üniversite	Bitirme Yılı
Ortaöğretim	Bilgisayar Donanım	Zonguldak Teknik Lisesi	2008
Önlisans	Bilgisayar Teknolojisi ve Progr.	Eskişehir Osmangazi Üniversitesi	2010
Lisans	Fizik	Dumlupınar Üniversitesi	2014
Pedagojik Formasyon	Fizik Öğretmenliği	Dumlupınar Üniversitesi	2015