

4-PRİDİNKARBOKSİALDEHİT LİGAND MOLEKÜLÜNDEN ELDE EDİLEN HOFMANN  
TİPİ KONAK-KONUK BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ İLE SPEKTROSKOPİK  
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Ömer İlhan KARATEPE

Kütahya 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-2019

## KABUL VE ONAY SAYFASI

Ömer İlhan KARATEPE'nin YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "4-PRİDİNKARBOKSİALDEHİT LİGAND MOLEKÜLÜNDEN ELDE EDİLEN HOFMANN TİPİ KONAK-KONUK BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ İLE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ" başlıklı bu çalışma, jürimizce Kütahya Dumlupınar Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

12/07/2019

Prof. Dr. Önder UYSAL  
Enstitü Müdürü, Fen Bilimleri Enstitüsü

Prof. Dr. Atalay KÜÇÜKBURSA  
Anabilim Dalı Başkanı, Fizik Anabilim Dalı

Prof. Dr. Zeki KARTAL  
Danışman, Fizik Anabilim Dalı

### Sınav Komitesi Üyeleri

Prof. Dr. Zeki KARTAL  
Fizik Bölümü, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi

Prof. Dr. Güneş Ş. KÜRKÇÜOĞLU  
Fizik Bölümü, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi

Prof. Dr. Kaan MANİSA  
Fizik Bölümü, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi

-----  


ZKartal

ZKartal

-----  


İs. Moim

## 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 Kütahya Dumlupınar Üniversitesi tarafından kullanılan İntihal Programı ile tarandığını ve benzerlik oranının % 27 çıktığını beyan ederiz. Aykırı bir durum ortaya çıktığı takdirde tüm hukuki sonuçlara razı olduğumuzu taahhüt ederiz.

Prof. Dr. Zeki KARTAL

*ZKartal*

Ömer İlhan KARATEPE

*Ömer İlhan*



## 4-PRİDİNKARBOKSİALDEHİT LİGAND MOLEKÜLÜNDEN ELDE EDİLEN HOFMANN TİPİ KONAK-KONUK BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ İLE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Ömer İlhan KARATEPE

Fizik, Yüksek Lisans Tezi, 2019

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Zeki KARTAL

### ÖZET

Genel formülü  $M(L)M'(CN)_4.nG$  ile verilen Hofmann-tipi klatratlarda, M: Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn veya Cd gibi oktahedral düzende çevrili iki değerlikli geçiş metalleri, M': kare düzlem düzende iki değerlikli Ni, Pd ve Pt veya tetrahedral düzende Zn, Cd ve Hg gibi geçiş metalleri, L: bir tane çift dişli (iki donör atomlu) ya da iki tane tek dişli (tek donör atomlu) ligand molekülünü, G: konuk molekülü ve n: konuk molekül sayısını göstermektedir. Değişik ligand ve konuk moleküller kullanılarak birçok yeni Hofmann-tipi kompleks ve Hofmann-tipi klatrat sentezlenmiştir. Bugüne kadar üzerinde çalışılan bu tip bileşikler özellikle konak yapıyı oluşturan bileşenlerden birisi olan  $M'(CN)_4^{-2}$  anyonunun simetrisine göre "Hofmann-tipi" ve " Hofmann-T<sub>d</sub>-tipi" kompleks veya klatratlar olmak üzere iki ana grupta toplanabilir. Bu çalışmada ilk kez toz şeklinde elde edilen  $M(4\text{-Pridinkarboksialdehid})Ni(CN)_4.G$  (M = Ni, Cd ve G = Anilin) klatratlarının kızılötesi spektrumları alınarak soğurma titreşimlerinin işaretlemeleri yapıldı. Bu işaretlemeler literatürde yer alan diğer Hofmann-tipi klatratlar ile karşılaştırıldı ve benzer sonuçlar gözlemlendi. Bu çalışmamızdaki Hofmann tipi anilin klatratları 4-Pridinkarboksialdehid ligand molekülünün piridin halkası üzerindeki azot atomu ve aldehit (-CH=O) grubunun oksijen atomunun geçiş metali atomlarına bağlanmasıyla oluştuğu ve  $[M-Ni(CN)_4]_{\infty}$  polimerik tabakalarının ise (-M-4PCA-M-) zincirleri tarafından paralel halde tutulduğu anlaşılmıştır. Ayrıca klatratların termal özellikleri de incelenmiştir. Bu çalışma sonucunda Hofmann-tipi klatratlara dört yeni örnek kazandırılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Kızılötesi Spektroskopisi, Hofmann-Tipi Klatratlar, 4-Pridinkarboksialdehid, Anilin, 1,4-Dioksan

**SYNTHESIS OF THE HOFMANN TYPE HOST GUEST COMPOUNDS OBTAINED  
FROM 4-PYRIDINECARBOXYALDEHYDE LIGANS MOLECULES AND  
INVESTIGATION OF THEIR SPECTROSCOPIC PROPERTIES**

Ömer İlhan KARATEPE

Physics, M.Sc. Thesis, 2019

Thesis Supervisor: Prof. Dr. Zeki KARTAL

**SUMMARY**

$M(L)M'(CN)_4.nG$  given in Hofmann-type clathrates, M: Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn or Cd octahedral, such as surrounded by octahedral transition metals, M': square plane such as transition metal in the divalent Ni, Pd and Pt or tetrahedral order Zn, Cd and Hg, L: one bidentate (with two donor atoms) or two monodentate (single donor atom) ligand molecule, G: guest molecule and n: denotes the number of guest molecules. Many new Hofmann-type complexes and Hofmann-type clathrate were synthesized using different ligand and guest molecules. To date, such compounds are studied in two main groups as "Hofmann-type" and "Hofmann- $T_d$ -type" complex or clathrates according to the symmetry of  $M'(CN)_4^{2-}$  anion which is one of the components of the host structure. In this study, for the first time,  $M(4\text{-Pridinecarboxaldehyde})Ni(CN)_4.G$  (M = Ni, Cd and G = Aniline) clathrates were obtained by infrared spectra and the absorption vibrations were marked. These markers were compared to other Hofmann-type clathrates in the literature and similar results were observed. In this study, Hofmann type aniline clathrates are formed by the nitrogen atom on the pyridine ring and the oxygen atom of the aldehyde ( $-CH=O$ ) group to the transition metal atoms of the 4-pridinecarboxaldehyde ligand molecule. It is understood that it is held in parallel by (-M-4PCA-M-) chains. The thermal properties of the clathrates were also investigated. As a result of this study, two new examples of Hofmann-type clathrates were introduced.

**Keywords:** Infrared Spectroscopy, Hofmann-Type Clathrates, 4-Pridinecarboxaldehyde, Aniline, 1,4-Dioxane

## TEŞEKKÜR

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

Tez çalışmam sırasında manevi yardımlarını ve dualarını esirgemeyen tüm büyüklerime ve arkadaşlarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarına desteklerinden dolayı eşim İlkay KARATEPE ve oğlum Ahmet Utku KARATEPE'ye sevgilerimi sunarım.



## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

ÖZET.....	v
SUMMARY .....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xiv
1. GİRİŞ .....	1
2. SPEKTROSKOPİ.....	5
2.1. Elektromanyetik Dalga .....	5
2.2. Elektromanyetik Spektrum .....	5
3. MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİ.....	8
3.1. Moleküler Simetri .....	10
3.1.1. Özdeşlik elemanı (E).....	10
3.1.2. Terslenme merkezi (i) .....	11
3.1.3. Yansıma elemanı ( $\sigma$ ).....	11
3.1.4. n-katlı dönü eksenini ( $C_n$ ).....	11
3.1.5. n-katlı dönü-yansıma eksenini ( $S_n$ ).....	11
3.2. Simetri Nokta Grupları .....	11
3.3. Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimi .....	12
3.3.1. Temel titreşim frekansları .....	12
3.3.2. Üst-ton titreşim frekansları.....	12
3.3.3. Fermi rezonansı.....	13
3.3.4. Sıcak bant titreşimi.....	13
3.3.5. Kombinasyon titreşim .....	13
3.4. Molekül Titreşim Türleri .....	13
3.4.1. Gerilme titreşimi .....	14
3.4.2. Açık bükülme titreşimleri.....	14
3.4.3. Burulma .....	16
3.4.4. Düzlem dışı açı bükülmesi .....	16

## İÇİNDEKİLER (devam)

### Sayfa

3.5. Grup Frekansları .....	17
3.6. Grup Frekanslarını Etkileyen Faktörler.....	18
3.6.1. Titreşimsel çiftlenim .....	18
3.6.2. Komşu bağ etkisi.....	18
3.6.3. Elektronik etki.....	19
3.6.4. Dipolar (çift kutupsal) etkilenme.....	19
3.6.5. Hidrojen bağı ile etkilenme .....	19
3.7. Titreşim Spektroskopisi .....	19
3.7.1. Kızılötesi spektroskopisi .....	19
3.7.2. Raman spektroskopisi .....	21
4. KONAK-KONUK BİLEŞİKLERİ .....	26
4.1. Hofmann Tipi Konak-Konuk.....	26
4.2. Hofmann Tipine Benzer Konak-Konuk Bileşikleri.....	28
4.2.1. Hofmann-en-tipi konak-konuk bileşikleri .....	29
4.2.2. Hofmann-T <sub>d</sub> -tipi konak-konuk bileşikleri .....	30
4.2.3. Hofmann-en-T <sub>d</sub> tipi ve tn-T <sub>d</sub> -tipi konak-konuk bileşikleri .....	30
4.2.4. Hofmann-pn-tipi ve pn-T <sub>d</sub> -tipi konak-konuk bileşikleri .....	31
4.2.5. Hofmann-mea-tipi(1) ve Hofmann-mea-tipi(2) konak-konuk bileşikleri .....	32
4.3. Ligand Alan Teorisi ve Kristal Alan Teorisi.....	33
5. DENEYSEL ÇALIŞMA.....	37
5.1. Hofmann Tipi Konak-Konuk Bileşiklerinin Oluşturulması .....	37
5.1.1. 4PCA ligand molekülünden konak-konuk bileşiklerinin elde edilmesi .....	37
5.2. Kullanılan Yöntem ve Aygıtlar.....	37
5.2.1. FT- Kızılötesi spektrometresi.....	37
5.2.2. Kızılötesi spektrumların kaydedilmesi .....	38
5.2.3. ATR Tekniği .....	39
5.3. Termal Analiz Yöntemleri .....	41
5.3.1. Termogravimetri (TG) .....	41
5.3.2. Diferansiyel termal analiz (DTA).....	42
5.3.3. Diferansiyel termogravimetrik analiz (DTG) .....	44



**İÇİNDEKİLER (devam)**

	<b><u>Sayfa</u></b>
6. DENEY SONUÇLARI .....	45
6.1. M(4PCA)Ni(CN) <sub>4</sub> .G Konak-Konuk Bileşiklerindeki 4PCA Molekülünün Frekans Kaymalarının İncelenmesi .....	45
6.2. M(4PCA)Ni(CN) <sub>4</sub> .An Konak-Konuk Bileşiklerindeki [Ni(CN) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> İyonlarının Titreşimleri .....	50
6.3. Konuk Moleküllerin Titreşim Spektrumlarının İncelenmesi .....	52
6.3.1. Anilin molekülünün titreşim spektrumlarının incelenmesi .....	52
6.3.2. 1,4-Dioksan molekülüne ait titreşim spektrumunun incelenmesi .....	55
6.4. Temogravimetrik Analizlerin İncelenmesi .....	61
7. TARTIŞMA VE SONUÇ .....	63
KAYNAKLAR DİZİNİ .....	65
ÖZGEÇMİŞ	

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Ni(CN) <sub>4</sub> .2C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> klatratının kristal yapısı.....	2
1.2. Hofmann tipi konak yapı modeli ve bu yapıda oluşan boşluk tipi. ....	3
1.3. Hofmann tipine benzeyen klatratların elde edilmesi. ....	4
2.1. Elektromanyetik ışınım. ....	5
2.2. Elektromanyetik spektrum alanları. ....	6
3.1. Çift atomlu tek molekülün enerji diyagramı. ....	10
3.2. Fermi rezonans olayı. ....	13
3.3. Simetrik ve asimetrik gerilme titreşim hareketi. ....	14
3.4. Açık bükülme titreşim hareketi. ....	14
3.5. Makaslama titreşim hareketi. ....	15
3.6. Sallanma titreşim hareketi. ....	15
3.7. Dalgalanma titreşim hareketi. ....	15
3.8. Kıvrırma titreşim hareketi. ....	16
3.9. Burulma titreşim hareketi. ....	16
3.10. Düzlem dışı açı bükülme titreşimi. ....	17
3.11. Kuantum mekanişel olarak Raman açılmasının şematik gösterimi. ....	25
4.1. Hidrokinon molekülünün yapısı. ....	26
4.2. Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Ni(CN) <sub>4</sub> .2C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> konak-konuk bileşiklerinin kristal yapısı ....	27
4.3. Hofmann tipi gibi konak-konuk bileşiklerin elde edilmesi ....	29
4.4. Hofmann tipine benzer konak-konuk bileşiklerinin yapısı ....	30
4.5. Cd(en)Cd(CN) <sub>4</sub> .2C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> tetragonal birim hücrenin yapısal modelinin a-ekseni ve c-ekseni boyunca izdüşümleri ....	31
4.6. Cd(me <sub>a</sub> ) <sub>2</sub> Ni(CN) <sub>4</sub> .C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N'nin yapısı. ....	32
4.7. Cd(me <sub>a</sub> )Ni(CN) <sub>4</sub> .2C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> 'nin yapısı.....	33
4.8. Beş d orbitalinde elektron yoğunluğu dağılımı. ....	35
4.9. d orbital enerjilerine ligand alanının etkisi. ....	35
5.1. Michealson-Morley interferometresi. ....	38
5.2. Zayıflatılmış toplam yansıma cihazı. (a) Yansıma plakasına monte edilmiş bir numune, (b) İç yansıma adaptörü (Foxboro Company, Foxboro, MA). ....	40
5.3. Termogravimetrik düzenek. ....	42

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.4. Isı veren ve ısı alan pikleri işaret eden DTA eğrisi. ....	43
5.5. Diferansiyel termal analiz sisteminin şematik gösterimi. ....	44
6.1. Serbest 4PCA ligand molekülünün kızılötesi spektrumu. ....	46
6.2. Ni(4PCA)Ni(CN) <sub>4</sub> .An konak-konuk bileşiğine ait kızılötesi spektrumu. ....	46
6.3. Cd(4PCA)Ni(CN) <sub>4</sub> .An konak-konuk bileşiğine ait kızılötesi spektrumu. ....	47
6.4. Serbest anilin konuk molekülüne ait kızılötesi spektrumu. ....	47
6.5. 4PCA ligand molekülünün yapısı. ....	48
6.6. [Ni(CN) <sub>4</sub> ] <sup>-2</sup> iyonunun yapısı. ....	51
6.7. Anilin molekülü birim hücresi. ....	52
6.8. 1,4-Dioksan molekülünün yapısı. ....	55
6.9. Ni(4PCA)Ni(CN) <sub>4</sub> .D konak-konuk bileşiğine ait kızılötesi spektrumu. ....	56
6.10. Cd(4PCA)Ni(CN) <sub>4</sub> .D konak-konuk bileşiğine ait kızılötesi spektrumu. ....	56
6.11. Serbest dioksan konuk molekülüne ait kızılötesi spektrumu. ....	57
6.12. Ni.(4PCA).Ni.An konak-konuk bileşiği için TG ve DTG eğrileri. ....	62
6.13. Cd.(4PCA).Ni.An konak-konuk bileşiğine ait TG ve DTG eğrileri. ....	62

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Elektromanyetik ışınımına göre spektroskopik yöntemler.....	7
3.1. Grup frekansları .....	18
3.2. Kızılötesi spektral bölge.....	21
4.1. d→d geçişleriyle ilgili soğurma maksimumlarına ligandların etkisi.....	36
6.1. Serbest 4PCA ve M-4PCA-Ni-An (M = Ni ve Cd) konak-konuk bileşiklerindeki 4PCA'in kızılötesi soğurma dalga sayıları (cm <sup>-1</sup> ). .....	50
6.2. M-4PCA-Ni-An (M = Ni ve Cd) konak-konuk bileşiklerindeki Ni(CN) <sub>4</sub> grubu titreşim dalga sayıları (cm <sup>-1</sup> ).....	51
6.3. Ni-4PCA-M-G (M = Cd ve Ni; G = An) konak-konuk bileşiklerindeki Anilin konuk molekülünün titreşim dalga sayıları (cm <sup>-1</sup> ). .....	54
6.4. Serbest 4PCA ve M-4PCA-Ni-D konak-konak bileşiklerindeki 4PCA'in kızılötesi absorbe etme dalga sayıları (cm <sup>-1</sup> ). .....	58
6.5. M-4PCA-Ni-D (M = Ni ve Cd) konak-konuk bileşiklerindeki Ni(CN) <sub>4</sub> grubu titreşim dalga sayıları (cm <sup>-1</sup> ) .....	60
6.6. M-4PCA-Ni-G (M = Ni ve Cd; G = D) konak – konuk bileşiklerindeki Dioksan konuk molekülünün titreşim dalga sayıları (cm <sup>-1</sup> ) .....	61

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<b><u>Simgeler</u></b>	<b><u>Açıklama</u></b>
M	Metal
L	Ligand
G	Konuk molekül
n	Konuk molekül sayısı
T <sub>d</sub>	Tedrahedral
N	Atom sayısı
h	Planck sabiti
$\bar{\nu}$	Dalga sayısı
$\nu$	Titreşim frekansı
$\lambda$	Dalga boyu
k	Kuvvet sabiti
t	Titreşim kuantum sayısı
$\mu$	Elektrik dipol moment
$\alpha$	Kutuplanma yatkınlığı
$\psi^n$	n seviyesindeki titreşim dalga fonksiyonu
$\psi^m$	m seviyesindeki titreşim dalga fonksiyonu
$d\tau$	Hacim elemanı

<b><u>Kısaltmalar</u></b>	<b><u>Açıklama</u></b>
R	Raman
FTIR	Fourier transform kızılötesi
en	Etilendiamin
tn	Trimetilendiamin
pn	Propilendiamin
mea	Monoetanoldiamin
Ni	Nikel
Cd	Kadmiyum
D	1,4 – Dioksan
An	Anilin

## 1. GİRİŞ

Konak-konuk bileşiklerinin konak ve konuk şeklinde anılan iki bileşenli yapıları vardır. Bu bileşiklerin Latince de “Clathratus” anlamına gelen “Klatrat” adını almalarının nedeni kafesli yapıya sahip olmalarıdır (Powell ve Rayner, 1949). Ana örgü yapıda yani konakta değişik ebat ve şekillerde olmak üzere boşluklar oluşur. Bu boşluklar, konuk moleküller yani ikinci bileşenler tarafından değişik oranlarda doldurulur (Powell, 1964). Bu tür yapılarda yapıyı oluşturan bileşenlerden birisi konak molekül, diğer bileşen ise konak yapının oluşturduğu kafes örgüde bulunan değişik şekil ve büyüklükteki boşlukları dolduran konuk moleküllerdir. Konak yapı ise konuk moleküller arasında herhangi bir kimyasal bağ yoktur. Bundan dolayı konuk moleküller konak örgüdeki bir boş kısmı doldurur. Isıl işlemler, ezme ve vakumlama gibi faaliyetler nedeniyle de yapıdan uzaklaşır (Hogan, 1962).

Konuk moleküller konak örgüdeki farklı boyut ve şekillerdeki boşluklara farklı oranlarda girebilir ve dolayısıyla konak yapıdaki bazı boşluklar işgal edilmeyebilir (Powel, 1962). Bu sebeple konak-konuk bileşiklerinden arılaştırma ve bileşiklerine ayrılmasında faydalanılır.

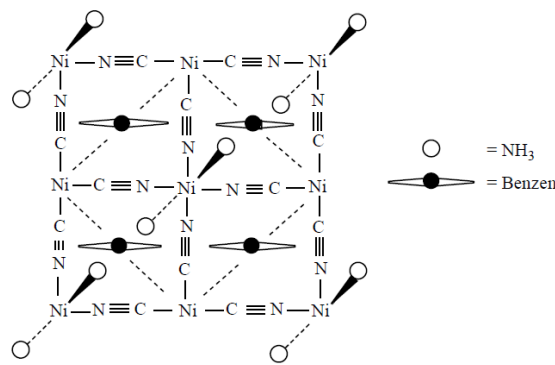
Konak-konuk moleküllerinin teknoloji alanında geniş bir kullanım alanı vardır. Bunlardan bazıları: deniz suyunun damıtılması, kötü kokuların hapsedilmesi, güneş pillerinin yapımı, kanser kemoterapisi ve izomerlerin ayrılmasında kullanıldığı söylenebilir.

Konak konuk bileşiklerde,  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  anyonları,  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$  kationlarının Ni(II) atomlarının çevrenmesi ile konak yapıyı veren  $[\text{Ni}-\text{Ni}(\text{CN})_4]$  düzlemsel polimerik kısımları meydana getirmektedir. Diamanyetik nikel atomları siyanür grubunun dört karbon atomuyla beraber kare düzlem yapı düzeninde, paramanyetik nikel atomlarıyla siyanür grubuna ait dört azot ve amonyak molekülüne ait iki azotla beraber oktahedral yapı oluşturur. Bu şekilde oluşan bir yapıda, yapı içerisinde konuk molekülünün girmesini sağlayacak boşluklar oluşturmaktadır.

Konak yapıdaki boşlukla orantılı büyüklükte konuk molekülün hapsedilmesinden dolayı konakların seçici bir özelliği vardır. Bu nedenle de konak-konuk bileşikleri uçucu materyallerin saklanması ve karışımların ayrılmasında kullanılabildiği gibi toksin ve zararlı maddeler içeren bir maddeyi saklama ve elde tutma problemlerinde ve vitamin oksitlenmesinin azaltılmasında da kullanılabilirler (Weber, 1997). Konak-konuk bileşikleri ilk olarak Powel tarafından  $3\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2.\text{SO}_2$  (hidrokinon) yapısı için önerilmiştir (Powel ve Rayner, 1949). Bu nedenle kükürt dioksitli hidrokinon konak-konuk bileşiği bilinen ilk konak-konuk bileşiğidir. Daha sonra Hofmann-tipi konak-konuk bileşikleri elde edilmiştir.

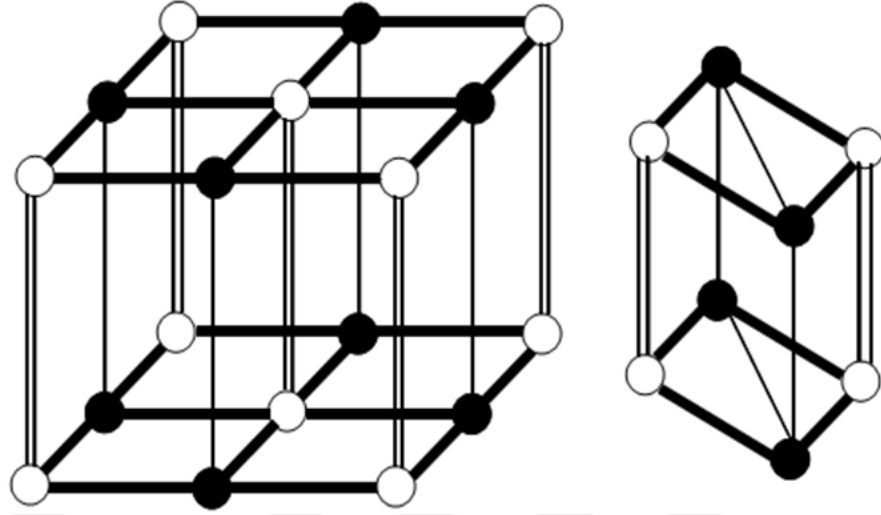
Konak-konuk bileşiklerinde önemli bir yeri bulunan Hofmann-tipi konak-konuk bileşikler ilk olarak 1897 yılında Hofmann ve Küspert'in amonyaklı nikel(II) üzerine benzen eklenmesiyle oluşturulmuştur (Iwamoto, 1996). Benzen bileşiğinin Hofmann tarafından keşfetmesinin ardından Powel ve Rayner  $\text{Ni}(\text{CN})_2\text{NH}_3\text{C}_6\text{H}_6$  şeklinde ifade edilen bileşiği X-ışını toz kırınım metoduyla inceleyerek yapının  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4$  konak yapıyla konuk benzen molekülleri arasında konak-konuk yapıda meydana geldiğini belirterek Hofmann'ın fikrinin doğruluğunu göstermiştir (Powell ve Rayner, 1949).

Bu çalışmalardan sonra yapısı Hofmann tipi konak-konuk bileşiklerine benzeyen ve ifadesi  $\text{M}(\text{L})_2\text{M}'(\text{CN})_{4.n}\text{G}$  şeklinde olan pek çok bileşik sentezlenmiştir. Hofmann tipine benzeyen kompleks ve klatratlar  $\text{M}(\text{L})\text{M}'(\text{CN})_4$  ve  $\text{M}(\text{L})\text{M}'(\text{CN})_{4.n}\text{G}$  formülüyle ifade edilirler. Bu formülde, M: oktahedral düzende çevrili çift değerlikli (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg) geçiş metallerini, M': kare düzlem düzende çevrili iki değerlikli (Ni, Pd, Pt) geçiş metallerini, L: tek adet iki dişli ya da iki adet bir dişli ligand molekülünü, G konak yapıya dahil olan konuk molekülü ve n ise konuk molekül (G) sayısını ifade etmektedir.



**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).

$\text{M}(\text{L})\text{M}'(\text{CN})_4$  formülüyle ifade edilen Hofmann tipi bileşiklerindeki M' (Ni, Pd, Pt) atomu CN grubuna ait dört adet karbon atomuyla birlikte kare düzlemsel bir yapı meydana getirmektedir. M (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg) atomları CN grubunun dört azot atomu ve tek ya da iki adet ligand molekülünün iki azot atomu ile çevrili olduğu altı koordinasyonlu bir yapıya sahiptir.  $\text{NH}_3$  liganda alternatif değişik ligand molekülleri kullanılarak polimerik tabakalar arasında değişik ebatlarda boşluklar meydana getirir (Iwamoto vd. 1968). Yapılarda (Şekil 1.2) boş küreler oktahedral düzende M metal atomunu, dolu küreler kare düzlem düzende M' metal atomunu, boş kolonlar tek çift bir dişli ya da iki dişli tek ligand molekülünü, kalın çizgi CN köprüsünü ve ince çizgiler boşluk kenarlarına karşılık gelmektedir.

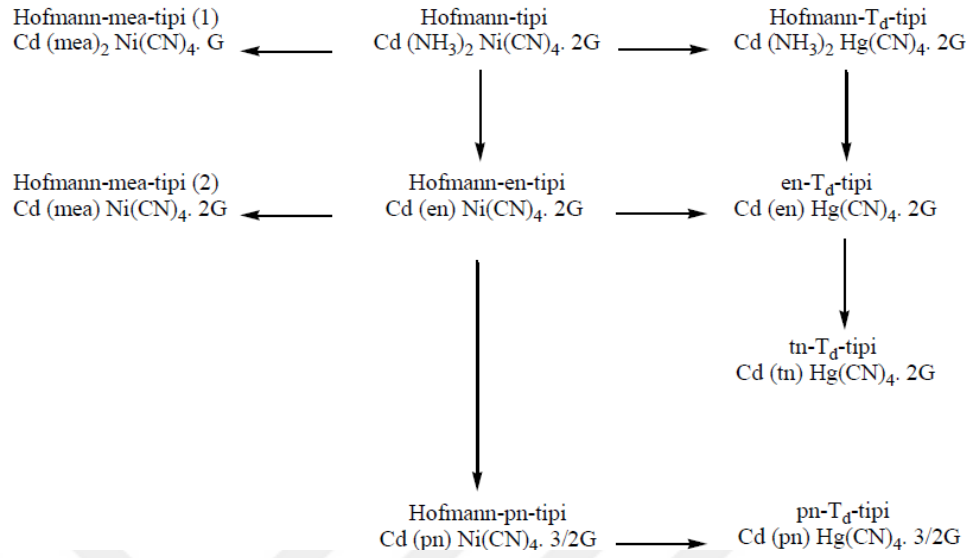


Şekil 1.2. Hofmann tipi konak yapı modeli ve bu yapıda oluşan boşluk tipi.

Hofmann tipine benzeyen farklı alternatif konak yapı, ligand ve konuk molekülleriyle birçok kompleks ve klatrat yapımı gerçekleştirilmiştir. Hofmann tipi kompleks ve klatratlardan elde edilen Hofmann tipine benzeyen kompleks ve klatratlar için şu türetme işlemi kullanılmaktadır.

- Bir çift  $\text{NH}_3$  ligandına alternatif olarak en (etilendiamin), tn (trimetilendiamin), pn (propilendiamin) veya mea (monoetanoldiamin) gibi iki dişli bir ligand kullanılması.
- Kare düzlemsel tetrasiyanometalat(II)'a alternatif olarak  $\text{Zn}(\text{CN})_4$ ,  $\text{Cd}(\text{CN})_4$  veya  $\text{Hg}(\text{CN})_4$  gibi bir tetrahedaltetrasiyanometalat(II) kullanılması.
- $\text{NH}_3$  ligandına alternatif olarak mea gibi bir amin kullanması. mea'nın iki dişli ya da bir dişli ligand özellik gösterebildiği göz önünde bulundurulmalıdır.





**Şekil 1.3.** Hofmann tipine benzeyen klatratların elde edilmesi.

Çalışmamızda 4-Pridinkarboksialdehid (4PCA) ligand molekül ile Anilin (An) ve 1,4-Dioksan (D) konuk molekülleri kullanılarak Hofmann-tipi konak-konuk yapıya sahip bileşikler ilk defa oluşturulmuştur. Elde edilen konak-konuk bileşiklerinin yapıları kızılötesi spektroskopisi ile  $(400-4000) \text{ cm}^{-1}$  aralığında çalışılan benzer konak-konuk bileşiklerinin kızılötesi spektrumları ile karşılaştırılmıştır.

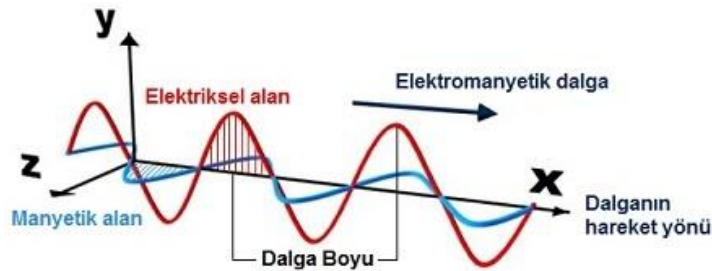
Sonuçta oluşturulan bu kompleks ve klatrat yapılar titreşim spektroskopisiyle (Kızılötesi  $400-4000 \text{ cm}^{-1}$ , Raman  $50-4000 \text{ cm}^{-1}$ ) alanında analiz edilmiş ve ulaşılan veriler benzer çalışmaların kompleks ve klatrat yapılarına ait titreşim spektrumlarıyla kıyaslanmıştır. Yapı incelemesini doğrulamak için bütün bileşikler nem içermeyen ortamda  $(20-800) ^\circ\text{C}$  değerlerinde termogravimetri (TG), diferansiyel termal analiz (DTA) ve diferansiyel termogravimetrik analiz (DTG) yöntemleriyle analiz edilmiştir.

## 2. SPEKTROSKOPİ

Işığın renklerinin dalga boylarına göre dizilişi anlamında kullanılmış olan spektrum kelimesi 1686 yılında Newton'un bir prizmadan geçen güneş ışığının renklere ayrıldığını gözlemesi ile bilim diline girmiştir. Elektromanyetik ışınların herhangi bir maddeyle olan etkileşimini ve bunun neticesindeki durumları araştıran bilim dalına spektroskopi adı verilir (Iwamoto ve Shriver, 1972). Elektromanyetik ışınım atomla, iyonla ya da molekülle etkileşime girebilir. Atomlar, moleküller ya da iyonlar elektromanyetik ışınımaları absorblayarak, salma veya önünü kesme yoluyla enerji seviyelerinde farklılığa sebep olmaktadır. Bu değişimler üzerinde çalışılarak ilgili türün fiziksel ve kimyasal yapısı hakkında fikir sahibi olunabilir.

### 2.1. Elektromanyetik Dalga

Bir elektromanyetik ışınım birbirlerine ve yayılma doğrultularına dik olan manyetik ve elektrik alan bileşenlerinden oluşmuştur (Şekil 2.1). Madde ile etkileşen ışınımın elektrik alan bileşeni maddenin elektriksel, manyetik alan bileşeni ile manyetik özelliklerinde farklılığa sebep olur. Elektromanyetik ışınımın elektriksel bileşeni yansıma, kırılma, absorbe etme ve geçirgenlik gibi olaylardan mesulken manyetik bileşeni ise nükleer manyetik rezonans olayında radyo frekansındaki dalgaların absorbe edilmesinden mesuldür.



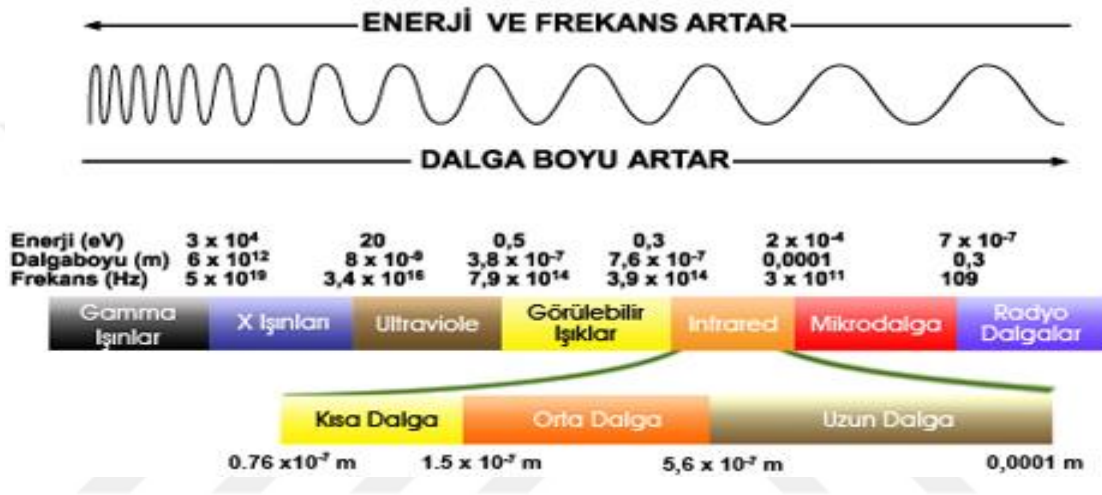
Şekil 2.1. Elektromanyetik ışınım.

### 2.2. Elektromanyetik Spektrum

Elektromanyetik ışınımın meydana getirdiği olayların incelenmesiyle onun dalga ve tanecik yapısına sahip olduğu anlaşılmıştır. Klasik teoriye göre elektromanyetik ışınım dalga özelliğinde ve sürekli bir enerji dağılımına sahiptir. Kuantum mekaniksel teoriye göre ise elektromanyetik ışınım enerji değerleri kuantumlaşmış ve foton olarak adlandırılan parçacıklardan meydana gelmektedir. Bu durum elektromanyetik ışınımın soğurulması ya da salınım yapması olaylarını açıklar. Bir madde üzerine düşürülen elektromanyetik ışınımından

sadece bazılarını soğurur. Madde ışınımı soğurarak uyarılmış hale geçer ve burada  $10^{-8}$  sn kaldıktan sonra kararlı haline geri döner. Bu dönüş esnasında soğurulan ışın ya aynen geri salınır ya da ısı enerjisi olarak madde ortamına verilir.

Bir enerji şekli olan elektromanyetik ışınım uzayda yüksek bir hızla ilerler. Elektromanyetik ışınım çeşitleri dalga boylarına ve frekans değerlerine göre gruplandırılarak elektromanyetik spektrum oluşturulur (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. Elektromanyetik spektrum alanları.

Her maddenin elektromanyetik ışınım ile kendine özgü bir etkileşimi vardır. Elektromanyetik ışınım ile etkileşen maddenin atom veya moleküllerinin dönme, titreşim ve elektronik enerjilerinde meydana gelen değişimler en önemli spektroskopi türlerini oluşturur. Elektromanyetik ışınımaya dayanan spektroskopik yöntemler Çizelge 2,1'de belirtilmektedir.

**Çizelge 2.1.** Elektromanyetik ışınımına göre spektroskopik yöntemler (Barrow, 1972).

Bölge	Dalga Boyu	Dalga Sayısı Aralığı, $cm^{-1}$	Spektroskopi Türü	Kuantum Geçiş Tipi
Radyo Dalgaları	$10^{-2}$ - $10^0$	0,017-1000	NMR	Elektron veya Çekirdek Spini
Mikrodalga	$10^{-3}$ - $10^{-2}$	13-27	ESR ve Moleküler Dönme	Moleküler Dönme
Kızılötesi	$10^{-5}$ - $10^{-4}$	13000-33	Kızılötesi ve Raman	Moleküler Titreşim ve Dönme
Görünür-Mor Ötesi	$10^{-6}$ - $10^{-5}$	50000-13000	Elektronik Geçişler (UV)	Dış Elektronlar
X-Işınları	$10^{-9}$ - $10^{-7}$	-	Elektronik Geçişler	İç Elektronlar
Gama ışınları	$10^{-11}$ - $10^{-9}$	-	Nükleer Geçişler	Nükleer

Bu bölgeleri inceleyelim;

1. Radyo dalgaları bölgesi: Elektron veya çekirdek spininin işaret değiştirmesi nedeniyle oluşan enerji değişimleri bu alanda spektrum verir.
2. Mikrodalga bölgesi: Bu bölgede çiftlenmemiş elektronu bulunan sistemlerin manyetik özelliklerindeki değişimler incelenir.
3. Kızılötesi bölgesi: Molekülün titreşim ve dönme enerji düzeyleri arasındaki geçişler, yani titreşim frekansları kızılötesi bölgesinde spektrum meydana getirir.
4. Görünür ışık ve mor ötesi (UV) bölgesi: Bir molekül veya atomda dış kabuktaki geçişler bu bölgede spektrum verir.
5. X-Işınları bölgesi: Atom ya da bir molekülün iç orbitallerindeki elektron geçişleri bu kısımda meydana gelir.
6. Gama Işınları bölgesi: Çekirdek içerisindeki enerji düzeyleri arasındaki geçişler bu alanda yer alır. Geçiş anındaki enerji değeri çok yüksektir. Uyarılmış çekirdek mikro saniye gibi kısa sürede enerjisini kaybederek temel hale döner. Yitirilen bu enerjinin frekansı yüksektir.

### 3. MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİ

En az iki veya ikiden daha çok atomun kararlı yapı oluşturmalarıyla molekül ve molekül sistemleri oluşur. Oluşan sistemlerin incelenmesinde kullanılan spektroskopi “Moleküler Spektroskopi” şeklinde tanımlanır.

Moleküler spektroskopide elektromanyetik ışınının molekülle etkileşmesi incelenmektedir. Bunun neticesinde molekül simetrisi, bağ uzunluğu, molekül içindeki ve moleküller arasındaki kuvvetler, elektronik dağılım ve bağlar arasındaki açılar gibi molekülle alakalı verilere ulaşılır (Chang, 1971).

Serbest bir moleküle ait enerji toplamı;

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

şeklinde yazılır. Ötelenen enerji ( $E_{\text{ö}}$ ) kuantumlu değildir ve spektroskopik olarak fark edilmez. Nükleer dönme enerjisi ( $E_{\text{nük.d}}$ ) dikkate alınmayacak derecede küçük bir değerde olduğundan hesaba katılmaz (Zengin, 2000).

Serbest bir moleküle ait enerji toplamı;

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

olarak yazılabilir (Banwell, 1983). Dönmeden kaynaklanan enerji ( $E_{\text{d}}$ ) molekülün kendi kütle merkezi çevresindeki hareketi ile meydana gelir. Titreşimden kaynaklanan enerji ( $E_{\text{t}}$ ) molekülün kararlı durumları arasındaki gerilme veya iç bağları etrafında dönme hareketi neticesinde molekülü meydana getiren atomların denge konumundan periyodik olarak yer değiştirmesi sonucunda oluşur. Elektronik enerji ( $E_{\text{e}}$ ) ise molekülün sahip olduğu elektronların kararlı enerji düzeylerinde devamlı hareket etmesi nedeniyle oluşur.

Dönme olayı  $10^{-10}$  s, titreşim hareketi  $10^{-12}$  s sürede tanımlanırken, elektronik geçiş hareketi yaklaşık  $10^{-15}$  s’ de tamamlanır. Bir molekülün  $E_{\text{d}}$ ,  $E_{\text{t}}$ ,  $E_{\text{e}}$  enerjileri birbirinden farklı büyüklüktedir.

$$\Delta E_{\text{e}} = \Delta E_{\text{t}} \times 10^3 = \Delta E_{\text{d}} \times 10^6 \quad (3.3)$$

Molekülün elektromanyetik dalgayla etkileşmesi neticesinde madde tarafından absorbe edilen ve salınan enerjinin değeri;

$$\Delta E = h\nu = E_1 - E_0 \quad (3.4)$$

şeklinde ifade edilir. İfade de;

$\Delta E$  =Molekülün iki kuantize olmuş durumu arasındaki enerji farkı,

$h$  = Plank sabiti,

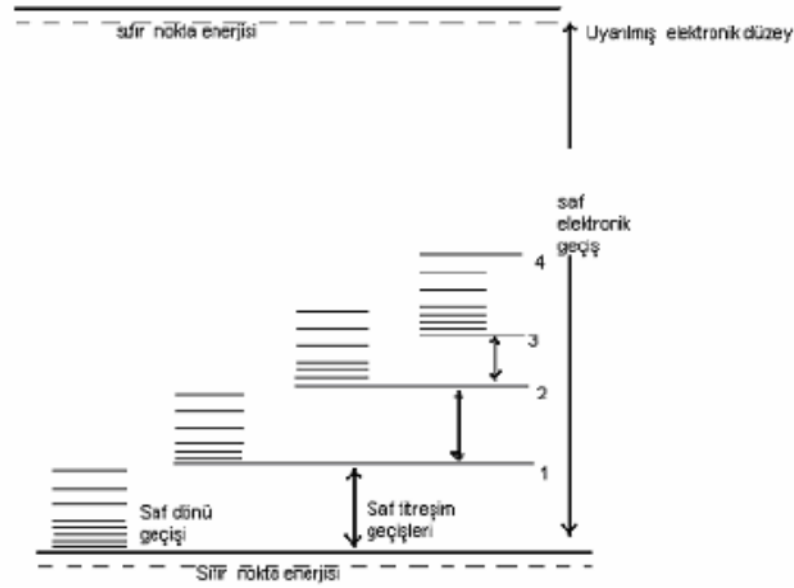
$\nu$  = Elektromanyetik dalganın frekansını ifade eder.

Kararlı durumdaki bir molekül  $\Delta E$  enerjisi bulunan elektromanyetik ışınımı absorbe ederek  $E_1$  enerji düzeyinden  $E_2$  enerji düzeyine uyarılır ve  $10^{-8}$  s gibi kısa bir süre içinde tekrar kararlı haline geri döner. Bu süre içerisinde molekül tarafından soğurulan elektromanyetik ışınım molekülün dönme, elektronik ve titreşim spektrumuyla ilgili veri sağlar (Bransden ve Joachain, 1983).

Eğer bir molekül uygun miktarda uyarılırsa dönme hareketleri ile birlikte titreşim hareketinde yapabilir. Molekülün bağ açılarının ve uzunluklarının değişimi titreşim enerji seviyeleri arasında yüksek enerji değişiklikleri oluşturur. Neticede de geçişler daha büyük frekans değerlerinde izlenir. Titreşim enerji seviyeleri moleküldeki kimyasal bağın bağ sabitine, kütlelerine, açı değerlerine ve titreşimin şiddetiyle ilgilidir.

Hem atomlarda hem de moleküllerde de elektronlar çekirdek mesafelerine göre farklı enerji düzeylerinde bulunurlar. Elektronların enerji seviyeleri molekülerin orbital yapısından, boş ya da dolu olma durumlarından dolayı farklılıklar arz edebilir. Elektronik enerji seviyeleri arasında çok fazla enerji farkının olmasının sebebi moleküldeki elektronların uyarılmasıdır.

Herhangi bir molekülün enerji düzeylerindeki geçişler Şekil 3.1'de gösterilmektedir (Aygün ve Zengin, 1992).



Şekil 3.1. Çift atomlu tek molekülün enerji diyagramı.

### 3.1. Moleküler Simetri

Bir molekülün sahip olduğu atomların geometrik düzenine moleküler simetri denir. Nokta, eksen ya da düzlem gibi geometrik kavramları da simetri elemanları arasında sayabiliriz. Molekülün simetri elemanlarının tamamı grup oluşturur ve simetri elemanlarına simetri işlemleri uygulandığında molekülün en az bir noktasının (kütle merkezi) yer değiştirmemesi nedeniyle bu gruplara nokta grupları denir (Nakamoto, 1986). Simetri özelliklerine göre birden fazla sayıda moleküller, kısıtlı sayıdaki bu gruplarda yer aldığından önem arz etmektedir. Molekülün simetri özelliğinden yararlanılarak karakter çizelgeleri oluşturulmuştur. Böylece simetrisini bildiğimiz molekülün temel titreşimlerine bakılarak nelerin Kızılötesi ya da hangilerinin Raman spektrumlarında yer alacağı tespit edilir.

Simetri elemanları; Özdeşlik (E), Terslenme (i), Yansıma ( $\sigma$ ), n katlı dönme eksenini ( $C_n$ ), n katlı dönme eksenini-yansıma ( $S_n$ ) olarak sınıflandırılabilir.

#### 3.1.1. Özdeşlik elemanı (E)

Bir molekülü kütle merkezinden geçen herhangi bir eksen etrafında  $360^\circ$  döndürürsek molekülün bütün atomlarının yerlerinde bir farklılık oluşmaz. Pozisyon olarak ilk haline geri döner. Tüm moleküllerin simetri elemanı vardır ve bu elemana özdeşlik elemanı adı verilir.  $360$  derecelik dönme hareketi de özdeşlik işlemidir.

### 3.1.2. Terslenme merkezi (i)

Şayet moleküle ait bütün atomların koordinatları (x, y, z) terslenecek biçimde yani (-x, -y, -z) olacak biçimde değişikliğe uğradığında, molekül orijinal konfigürasyonundan fark edilemeyecek bir hala gidiyorsa molekül terslenme elemanına uymaktadır denir. Merkez seçilen nokta kesinlikle molekülün kütle merkezi olması lazımdır. Bu nokta molekülün terslenme merkezidir veya da simetri merkezidir denilir.

### 3.1.3. Yansıma elemanı ( $\sigma$ )

Şayet molekülü kütle merkezinden geçen bir düzlemden yansıttığımızda molekül olduğu gibi durabiliyorsa molekül yansıma işlemine sahiptir. Bu düzleme yansıma düzlemi, yansıma hareketine de yansıma işlemi denir. Düzlemsel olan tüm moleküllerin en azından bir tane simetri düzlemi mevcuttur. Moleküler eksen molekülün en yüksek katlı dönü eksenidir ve z eksenini doğrultusuyla belirlenir.

### 3.1.4. n-katlı dönü eksenini ( $C_n$ )

Molekülü kütle merkezinden geçen bir eksen çevresinde  $2\pi/n$  radyan hareket ettirdiğimizde molekül biçimini aynen koruyorsa bu eksen molekülün n-katlı dönme eksenidir ve molekül n-katlı dönme eksenine sahiptir denir. Bir n-katlı dönü eksenine dönü işlemi (n - 1) defa tekrar edilebilir. 'n.' uygulamada molekül ilk halindeki aynı duruma gelir.

### 3.1.5. n-katlı dönü-yansıma eksenini ( $S_n$ )

Molekülü n-katlı dönme eksenini boyunca  $2\pi/n$  radyan miktarında hareket ettirilip, bu eksene dik düzlemden yansıttığımızda molekül biçimini koruyorsa molekülün  $S_n$  simetri elemanına sahip olduğu söylenir.

## 3.2. Simetri Nokta Grupları

Bir molekülün simetri nokta grubunu bulabilmemiz için aşağıdaki kuralları bilmemiz gerekir (Chang, 1971);

1. Önce molekül özel bir nokta grubunda mı değil mi ona bakarız. Bu özel nokta grupları: çizgisel, tetrahedral veya oktahedral olabilir. a) Molekülümüz çizgiselse; terslenme merkezinin olup olmadığına bakarız. Şayet terslenme merkezi varsa  $D_{\infty h}$ , terslenme merkezi yoksa  $C_{\infty v}$  nokta grubundadır. b) Molekülün düzgün dörtyüzlü bir yapısı varsa tetragonal, düzgün sekizyüzlü bir yapısı varsa oktahedral bir yapıda olduğu söylenir.



2. Molekülümüz belirtilen özel nokta gruplarına dahil değilse ve herhangi bir dönme eksenini yok fakat (a) sadece  $\sigma_v$  yansıma düzlemi varsa  $C_s$  nokta grubu, (b) yalnızca terslenme merkezine varsa  $C_i$  nokta grubu, (c) yalnızca S simetri işlemi varsa  $S_n$  nokta grubuna dahildir.
3. Bunlardan herhangi birine sahip değil ise  $C_1$  nokta grubuna dahildir.

### 3.3. Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimi

N atomlu bir molekül  $3N$  serbestlik derecesine sahiptir. Lineer olmayan bir molekül için üç eksen boyunca öteleme ve üç eksen etrafında dönme serbestlik derecelerinin çıkartılmasıyla  $3N-6$  serbestlik derecesine ulaşılır. Lineer moleküllerin serbestlik derecesi  $3N-5$ 'e eşittir (Gündüz, 1992). N atomlu kapalı bir halka meydana getirmeyen molekülün N-1 adet bağ gerilmesi,  $2N-5$  tane de açılı bükülme titreşimi yapar.

Bir molekülün kızılötesi spektrumunda;

1. Temel titreşim frekansları
2. Üst-ton frekansları
3. Fermi rezonansı
4. Sıcak bant titreşimi
5. Kombinasyon titreşim bantları gözlenebilir.

#### 3.3.1. Temel titreşim frekansları

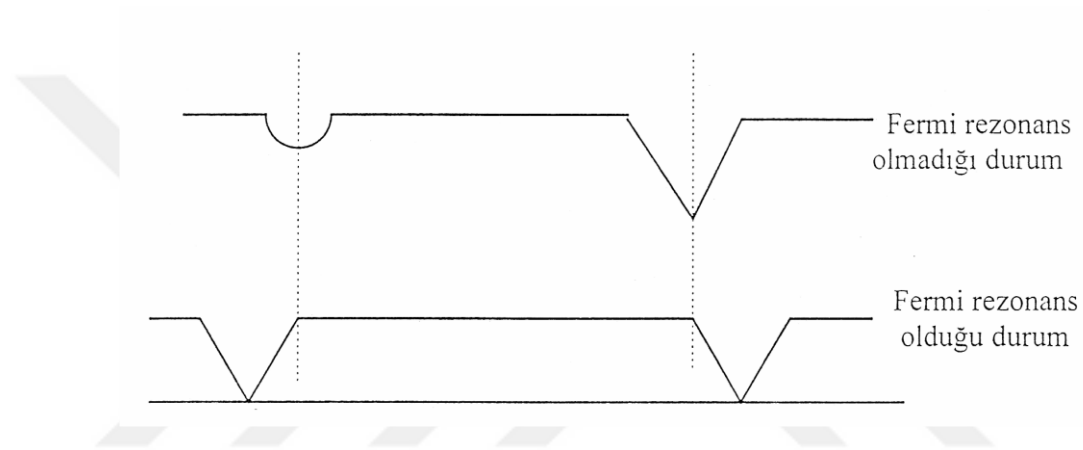
Herhangi bir molekülde kızılötesi spektrumun ait en çok geçiş ihtimaline sahip taban titreşim düzeyinden birinci titreşim düzeyine olan ( $v = 0 \rightarrow 1$ ) geçişine rastlayan bantlar en kuvvetli bantlardır. Nedeni ise Boltzmann olasılık dağılımına göre moleküller normal oda sıcaklığında genellikle taban titreşim enerji seviyesinde olduğundan ( $v = 0 \rightarrow 1$ ) geçiş ihtimali en fazla olan geçişlerdir. Bu esnadaki frekanslara temel titreşim frekansları denir.

#### 3.3.2. Üst-ton titreşim frekansları

Temel bantların şiddetinden daha az şiddetli bantları izlemekte olasıdır. Molekülün yapısının anharmonik olması nedeniyle ( $v = 0 \rightarrow 1$ ) geçişleri haricinde ( $v = 0 \rightarrow 2$ ) ve ( $v = 0 \rightarrow 3$ ) geçişleri de izlenebilir. Geçişlerin şiddeti Boltzmann dağılımına göre temel bant geçişleri yanında oldukça düşüktür.

### 3.3.3. Fermi rezonansı

Temel titreşimle bir üst-ton ya da birleşim frekansı aynı simetri türündeysen birbirine çok yakın frekanslara sahip olabilirler. Bu titreşimlerin etkileşmesi sonucunda spektrumda bir şiddetli temel frekans bandı ile güçsüz bir üst-ton bandı olması yerine, gerçek konumlarından sapsmış iki şiddetli bant gözlenebilir (Şekil 3.2). Kuantum mekaniğine göre enerji seviyeleri yakın olan iki titreşim birbiri ile etkileştiğinde biri daha düşük, diğeri daha yüksek frekansta iki yeni ve şiddetli bant oluştururlar. Bu olaya “Fermi Rezonans Olayı “ denir (Banwell, 1983).



Şekil 3.2. Fermi rezonans olayı.

### 3.3.4. Sıcak bant titreşimi

Sıcaklık yönünden oda koşullarına uygun olan moleküllerin bir bölümü, Boltzmann olasılık dağılımına göre üst uyarılmış enerji seviyelerinde bulunabilir. Bir molekülün kızılötesi spektrumunda olasılığı az da olsa ( $v = 1 \rightarrow 2$ ), ( $v = 1 \rightarrow 3$ ) geçişlerine karşılık gelen bantlar sıcak bantıdır. Bu tip bantların şiddeti oldukça zayıftır.

### 3.3.5. Kombinasyon titreşim

En az iki tane veya daha fazla sayıda temel titreşim frekansının üst üste gelen toplamı veya farkları biçiminde oluşan frekanslarda toplam veya fark bantlarını oluşturur.

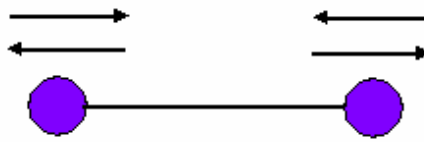
## 3.4. Molekül Titreşim Türleri

Molekülün temel titreşim hareketlerinin tespit edilmesi çok kolayda olabileceği gibi, çok kompleks de olabilmektedir. Molekül temel titreşim hareketlerinden yalnızca tekini gerçekleştirebileceği gibi tek temel titreşim hareketini gerçekleştirirken başka bir temel titreşim hareketi de oluşturabilir. Bu şekilde oluşan karmaşık titreşim hareketi temel titreşimlerine

ayrılarak incelenmelidir. Herhangi bir moleküle ait bir frekans değerindeki titreşim hareketinin tespit edilmesine o titreşimin hareketinin işaretlenmesi adı verilir (Gans, 1971). Titreşim hareketleri aşağıda incelenmektedir.

### 3.4.1. Gerilme titreşimi

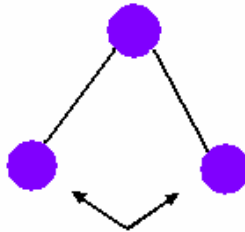
Bağın eksen boyunca uzaması veya kısılması olayıdır. Yer değiştirme vektörleri bağlar doğrultusundadır. Bağların tamamının periyodik olarak uzaması ya da küçülmesi biçiminde oluyorsa buna simetrik gerilme titreşimi denir. Asimetrik gerilme titreşimi ise bağlardan birinin boyu artarken diğerlerinin boyunun küçülmesi biçiminde olur. Asimetrik gerilme titreşiminin enerjisi genel olarak simetrik gerilme titreşim enerjisinden büyüktür. Bağ gerilme titreşimleri  $v_s$ ,  $v_{as}$  şeklinde ifade edilir.



Şekil 3.3. Simetrik ve asimetrik gerilme titreşim hareketi.

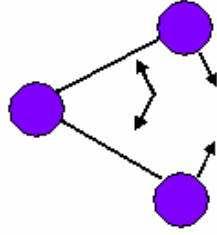
### 3.4.2. Açık bükülme titreşimleri

İki bağ arasında kalan açının belli zaman aralıklarında değişmesidir. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuyla 90 derecelik açı yapar. Atomların hareketiyle düzlemin ortadan kaldırılması şeklinde tarif edilir.  $\delta$  şeklinde de simgelenir. Açık bükülme titreşimi kendi içerisinde dört alt başlıkta toplanır.



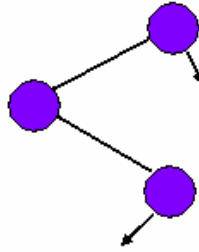
Şekil 3.4. Açık bükülme titreşim hareketi.

**Makaslama:** İki bağ arasındaki açının bağlarca kesilmesiyle periyodik olarak meydana gelir. Yer değiştirme vektörleri bağa dik konumda ve yön olarak zıt istikamettedir ve  $\delta_s$  şeklinde yazılır.



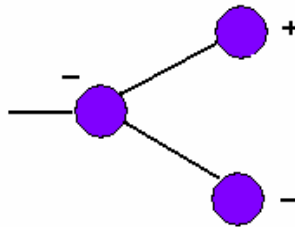
Şekil 3.5. Makaslama titreşim hareketi.

**Sallanma:** Yer değiştirme vektörleri birbirini izleyecek doğrultudadır. İki bağ arasındaki ya da bir bağ ile bir grup atomlar arasındaki açının yer değiştirmesidir. Bağ uzunluğu ve açının büyüklüğü aynı kalır ve  $\delta_v$  şeklinde yazılır.



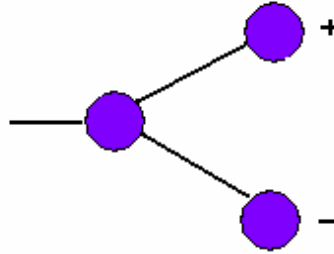
Şekil 3.6. Sallanma titreşim hareketi.

**Dalgalanma:** Bir bağ ile iki bağ tarafından tanımlanan bir düzlem arasındaki açının değişim hareketidir. Molekülün atomlarının tamamı denge konumundan düzlemsel olarak bulunurken, bir atomun bu düzleme dik hareket etmesidir. Bu titreşim hareketi  $\delta_w$  şeklinde ifade edilir.



Şekil 3.7. Dalgalanma titreşim hareketi.

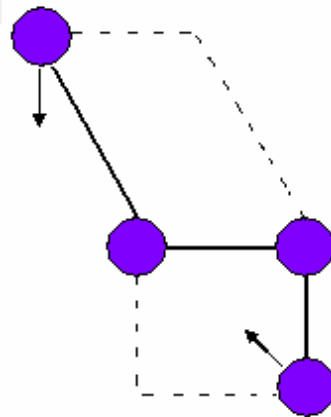
**Kıvrıma:** Moleküllerde bağların atomlar tarafından bükülmesidir. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuyla 90 derecelik açı yapar. Burada bağın bozulması mümkün değildir. Bu titreşim hareketi  $\delta_i$  şeklinde yazılır.



Şekil 3.8. Kıvrıma titreşim hareketi.

### 3.4.3. Burulma

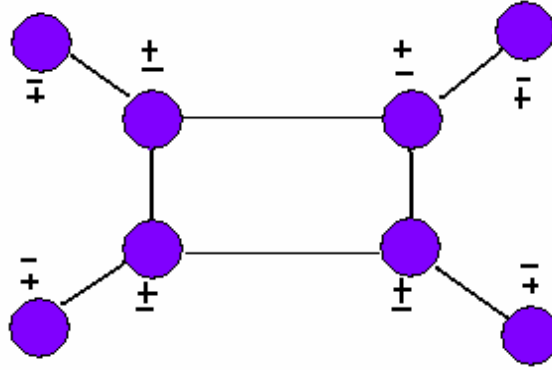
İki düzlem arasındaki açının bir bağ ya da açığı bozarak periyodik olarak değişim hareketidir. Bu titreşim hareketi  $\delta_i$  ile şeklinde ifade edilir.



Şekil 3.9. Burulma titreşim hareketi.

### 3.4.4. Düzlem dışı açı bükülmesi

Atomların hareket etmesiyle düzlemin (çoğunlukla bir simetri düzlemi) ortadan kaldırılması hareketine verilen addır. Çoğunlukla kapalı bir halka meydana getiren moleküllerde izlenir. Hareket sırasında şemsiye biçiminde bir görünüm ortaya çıkar bundan dolayı şemsiye titreşimi şeklinde tanınır.  $\delta_\gamma$  şeklinde ifade edilir.



Şekil 3.10. Düzlem dışı açılı bükülme titreşimi.

### 3.5. Grup Frekansları

Bu yöntem birden fazla atom içeren moleküllerde titreşim spektrumlarının açıklanmasında yoğun olarak kullanılmaktadır. Molekülün temel titreşim genlikleri, molekülün sahip olduğu tüm atomların aynı faz ve frekansta hareket etmesi, titreşim frekanslarının kütle ile ters orantılı olmaları nedeninden otürü değişiktir.

Molekül içindeki bir grup, moleküldeki diğer atomlara kıyasla daha hafif (OH, NH, NH<sub>2</sub>, CN<sub>2</sub> gibi) ya da daha ağır atomlar bulunduruyorsa (CCl, CBr, CI gibi), bu tür grupların molekülün geri kalan bölümünden bağımsız olarak hareket ettiği düşünülür. Bunun sebebi bu grupların harmonik titreşim genliklerinin (veya hızlarının) molekülün kalan atomlarına kıyasla daha büyük ya da daha küçük olmasıdır. Yani bir moleküldeki bir grup titreşirken bunun titreşim potansiyeline etkisi ile molekülün geri kalan kısmında olan titreşimlerin potansiyele olan etkisi büyük oranda aynı değildir. Dolayısıyla, molekülde titreşen grup molekülün geri kalan bölümünden bağımsız titreşiyormuş şeklinde yorumlanabilir.

Harmonik titreşicinin frekansı,

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (3.5)$$

şeklinde ifade edilir. İfade de; k: kuvvet sabiti,  $\mu$  : indirgenmiş kütedir. Kuvvet sabiti büyükse atomların denge durumundaki hareketleri zorlaşır. Bu nedenle ikili ve üçlü bağların (C=C, C=O, C=N, C≡C, C≡N gibi) gerilme frekansları tekli bağlardan daha fazladır. Bazı grup frekansları Çizelge 3.1'de gösterilmiştir. Çoğu inorganik ve organik grupların frekansları belli olduğundan yapı incelemesinde kullanılmaktadır (Nakamoto, 1997). Moleküllerin doğal titreşimlerini iskelet ve grup titreşimleri şeklinde çift başlıkta toplayabiliriz.

**Çizelge 3.1.** Grup frekansları (Rao, 1963).

Grup	Gösterim	Titreşim Dalga Sayısı Aralığı (cm <sup>-1</sup> )
-O-H gerilme	$\nu(\text{OH})$	3640–3600
-N-H gerilme	$\nu(\text{NH})$	3500–3380
-C-H gerilme (aromatik halkalarda)	$\nu(\text{CH})$	3100–3000
-C-H gerilme	$\nu(\text{CH})$	3000–2900
-CH <sub>3</sub> gerilme	$\nu(\text{CH}_3)$	3962±10 ve 2872±5
-CH <sub>2</sub> gerilme	$\nu(\text{CH}_2)$	2926±10 ve 2853±10
-C≡C gerilme	$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$	2260–2100
-C≡N gerilme	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	2200–2000
-C≡O gerilme	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$	1800–1600
-NH <sub>2</sub> bükülme	$\delta(\text{NH}_2)$	1600–1540
-CH <sub>2</sub> bükülme	$\delta(\text{CH}_2)$	1465–1450
-CH <sub>3</sub> bükülme	$\delta(\text{CH}_3)$	1450–1375
C-CH <sub>3</sub> bükülme	$\rho_r(\text{CCH}_3)$	1150–850
-S=O gerilme	$\nu(\text{S}=\text{O})$	1080–1000
-C=S gerilme	$\nu(\text{C}=\text{S})$	1200–1050
-C-H düzlem dışı açı bükülme	$\nu(\text{CH})$	650–800

### 3.6. Grup Frekanslarını Etkileyen Faktörler

Grup frekanslarını değiştirebilen etmenler molekül dışı ve molekül içi şeklinde iki bölümde incelenir (Colthup, et al. 1964). Molekülde frekans değerleri yaklaşık olarak aynı olan iki titreşim arasında izlenen titreşimsel çiftlenme, bir bağın elektron yoğunluğunda farklılık meydana getiren elektronik etki ve komşu bağın kuvvet sabiti etkisi molekül içi etkilerdir. Dipolar etkilenme ve hidrojen bağı ile etkilenme ise molekül dışı etkilerdir. Bu etkiler aşağıda ifade edilmektedir.

#### 3.6.1. Titreşimsel çiftlenme

Tek atoma bağlı çift titreşim esnasında gözlemlenir. Misalen C=O molekülü örnek gösterilebilir. Moleküldeki gerilme titreşimi 1871 cm<sup>-1</sup> de izlenmesi lazımken, CO<sub>2</sub> molekülünün kızılötesi spektrumunda 1871 cm<sup>-1</sup> de bir pik görülmeyip 1340 cm<sup>-1</sup> ve 2350 cm<sup>-1</sup> şeklinde iki gerilme titreşim görülmektedir. Buna sebep, CO<sub>2</sub> molekülündeki titreşimlerin birbirlerini etkilemeleri ve iki C–O bağı bulunmasıdır. Bu olay titreşimsel çiftlenme şeklinde adlandırılır.

#### 3.6.2. Komşu bağ etkisi

Bu etkide esas neden bağlar arasındaki kuvvet sabitidir. Komşu bağlar arasındaki kuvvet sabitinin azalması o bağın kuvvet sabitinin de azalmasına meydan verdiğinden, bağın titreşim frekansı da azalır. Bu olaya komşu bağ etkisi denilmektedir.

### 3.6.3. Elektronik etki

Bağın elektron yoğunluğunda farklılık ortaya çıkaran etkiler bütünüdür. İndüktif etki ve rezonans etki olarak iki bölümde irdelenebilir. İndüktif etki bağın elektron yoğunluğunu çoğaltan pozitif ve azaltan negatif etkiden ileri gelir. Bu etki diğer gruplardaki elektron dağılımının elektrostatik etkisinin bir gruba olan etkisi şeklinde ifade edilebilir. Rezonans etkisi ise, yalnızca elektronların konumlarının farklılık arz ettiği oluşumlar şeklinde ifade edilebilir. Bu oluşumlarda sadece elektronlar hareket ederken çekirdek hareket etmemektedir (Davies, 1963).

### 3.6.4. Dipolar (çift kutupsal) etkilenme

Polar bir molekülün artı ucuyla diğer molekülün eksi ucunun birbirlerini çekmeleri sonucunda oluşan dipolar etkileşmedir. Örneğin aseton molekülünün  $((\text{CH}_3)_2\text{-C=O})$  gaz durumundaki titreşim frekansı  $1738\text{ cm}^{-1}$ , sıvı haldeki aynı titreşimin frekansı  $1715\text{ cm}^{-1}$  de görülmüştür (Kuruda,1973). Bunun sebebi sıvıyken dipol olan iki C=O grubunun birbirlerini çekmeleridir. Bu sayede bağların polarlığı çoğalır ve karbonil grubunun bağ derecesi azalır. Bu halde oluşan kaymalar  $25\text{ cm}^{-1}$  seviyesindedir. Polar çözücülerde çözünen ve çözücü arasında etkileşim gerçekleşmektedir. Neticede, farklı çözücülerde farklı dalga boylarında bantlar meydana gelmektedir. (Kuruda, 1973).

### 3.6.5. Hidrojen bağı ile etkilenme

Dipolar etkilenme neticesinde oluşan kaymalar zayıf olmasına rağmen, hidrojen bağı ile oluşan kaymalar yüksek değerlerde olabilir. Hidrojen bağı basitçe X-H...Y şeklinde ifade edilir. Bu bağı oluşumu sonucu X-H gerilme titreşimi frekansında düşük frekans bölgesine kayma görülürken, ifade edilen grubun bükülme titreşim frekansında ise yüksek frekansa kayma görülür (Parlak, 2009). Hidrojen bağı ile oluşan frekans kaymalarının büyüklüğü hidrojen bağının şiddeti ile ilgilidir.

## 3.7. Titreşim Spektroskopisi

### 3.7.1. Kızılötesi spektroskopisi

Maddenin kızılötesi ışınlarını absorplanmasının üstüne kurulmuş spektroskopiye kızılötesi spektroskopisi adı verilir.  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$  gibi homonükleer ve  $\text{CCl}_4$  gibi simetrik moleküller dışında bütün moleküller kızılötesi ışınlarını absorplar ve kızılötesi spektrumu oluştururlar. Bir maddenin kızılötesi ışınımı ile etkileşimi dipol momentinin değişmesi ile ilgilidir. Kızılötesi ışınlarını absorplayan maddelere “Kızılötesi aktif maddeler” adı verilir (Gündüz, 1992).



Klasik kuram: Klasik elektrodinamiğe göre bir sistem ışın yayıyorsa o sistemin elektrik dipol momentinde farklılık oluyor anlamına gelir. Bu dipol momentin titreşimlerinin frekansı ile yayımlanan ışının frekansı aynıdır. Absorbe etme ise yayınlamanın tam tersi şeklinde tanınır. Şöyle ki; bir sistem yayımlayabildiği frekansa eşdeğer frekanslı bir ışını absorbe edebilir.

Molekülün  $\vec{\mu}$  elektriksel dipol moment vektörü  $\mu_x$ ,  $\mu_y$  ve  $\mu_z$  ekinde üç bileşeni olan bir vektördür. Molekülün  $\nu$  frekanslı bir ışını absorbe edebilmesi için onun elektriksel dipol momentinin veya bileşenlerinden asgari birinin bu frekansta titreşim yapması şartı vardır. Molekülün dipol momentinin denge konumu civarında Taylor serisine açılımı;

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

şeklindedir. Burada, sıfır indisi molekülün denge durumuna karşı gelir.  $k$  ise tüm titreşim koordinatlarının üzerinden toplamı ifade etmektedir. Genliği küçük olan salınımlarda ilk iki terim alınıp, daha yüksek mertebeden terimler göz ardı edilebilir. Bu durumda elektriksel dipol moment vektörü;

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

biçiminde ifade edilir. Klasik teoriye göre, bir titreşime kızılötesi faal denebilmesi için o molekülün elektriksel dipol momentindeki ya da bileşenlerinden asgari birindeki değişimin sıfır olmaması gerekmektedir (Bransden ve Joachain, 1983).

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

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

biçiminde ifade edilir.  $\vec{\mu}_{nm}$ ,  $n$ . ile  $m$ . titreşim düzeyleri arasındaki geçiş dipol momentidir ve üç bileşeni olan bir vektördür. İki titreşim enerji düzeyi arasındaki geçiş ihtimali  $|\vec{\mu}_{nm}|^2$  ile orantılıdır (Chang, 1971). Kuantum mekaniğine göre  $\Psi^{(n)}$  ve  $\Psi^{(m)}$  dalga fonksiyonları ile ifade edilen taban ve uyarılmış enerji seviyeleri arasında geçiş meydana gelebilmesi için  $\vec{\mu}_{nm}$  geçiş dipol momentinin veya bileşenlerden asgari birinin sıfır olmaması gereklidir (Iwamoto ve arkadaşları, 1968).

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

Bu ifade de, yerine (3.3) ile verilen değeri yazılırsa;

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

sonucuna ulaşılır.  $\Psi^{(n)}$  ve  $\Psi^{(m)}$  dalga fonksiyonları ortogonal olduğundan ( $n \neq m$ ), ifadenin sağ tarafındaki ilk terim sıfırdır. Böyle olunca, elektriksel dipol momentteki değişimin ve (3.10) denkleminin sağ tarafında bulunan ikinci terimindeki integral ifadesinin sıfır olmaması gerekir.

Görülüyor ki kızılötesi titreşiminde bir ışınının soğurulabilmesi için molekülün titreşim hareketi esnasında değişen bir elektrik dipol momentine sahip olması gerekir. Kızılötesi bölgesi dalga boyuna, frekansa veya dalga sayısına göre yakın, orta ve uzak kızılötesi bölge şeklinde üç bölüme ayrılır. Bu kısımlar Çizelge 3.2' de verilmiştir.

**Çizelge 3.2.** Kızılötesi spektral bölge.

BÖLGE	$\lambda(\mu\text{m})$	$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$	$\nu$ (Hz)
Yakın Kızılötesi	0,78 – 2,5	12800 - 4000	$3,8 \times 10^{14} - 1,2 \times 10^{14}$
Orta Kızılötesi	2,5 – 5,0	4000 – 400	$1,2 \times 10^{14} - 6,0 \times 10^{14}$
Uzak Kızılötesi	50 – 1000	400 – 10	$6,0 \times 10^{14} - 3,0 \times 10^{14}$

**Yakın Kızılötesi:**  $12800 \text{ cm}^{-1}$  ile  $4000 \text{ cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığındadır. Molekülün titreşim frekanslarının üst ton ve harmoniklerinin gözleendiği bölgedir.

**Orta Kızılötesi:**  $4000 \text{ cm}^{-1}$  ile  $400 \text{ cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığındadır. Moleküllerin neredeyse bütün titreşimleri bu bölgede izlenmektedir. Bu bölge grup frekansı bölgesi ve parmak izi bölgesi şeklinde ikiye ayrılmıştır.

**Uzak Kızılötesi:**  $400 \text{ cm}^{-1}$  ile  $10 \text{ cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığındadır. Moleküllerin iskeletlerini oluşturan ağır atomların titreşimleri ile çoğunlukla da örgü titreşimlerinin gözleendiği bölgedir.

### 3.7.2. Raman spektroskopisi

Raman spektroskopisinin kızılötesi spektroskopisiyle pek çok ortak tarafı bulunmaktadır ve çoğu zaman birbirlerini tamamlar. Bir kap içinde bulunan madde (gaz ve çözelti) üzerine monokromatik (tek frekanslı) ışık gönderilirse kabın etrafında az sayıda olsa başka ışınlarla da karşılaşılır. Bu olay ilk defa 1923 yılında Smekal tarafından gözlenmiş ve daha sonra Hintli Fizikçi Raman tarafından bundan yararlanma yolları araştırılmıştır.

Kabın çevresinde rastlanan diğer ışınlar Raman ışınları, gelen ışının frekansıyla bu ışınların frekansları arasındaki frekans farklarına Raman kaymaları adı verilir. Raman

spektroskopisinin dayanak noktası bu kaymalardır. İşte bu özellikten yararlanarak yapılan spektroskopiye Raman spektroskopisi adı verilir. Raman spektroskopisi kalitatif ve kantitatif analizinden fazla yapı aydınlatılmasında yararlanır. Kızılötesi spektroskopisi gibi Raman spektroskopisi de klasik ve kuantum mekaniksel şekilde ifade edilebilir.

**Klasik kuram:** Klasik elektrodinamiğe göre örnek molekül üzerine  $\nu_0$  frekanslı ve elektrik alan ifadesi;

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

ile verilen bir elektromanyetik dalga gönderildiğinde, elektromanyetik alan ile molekülün pozitif ve negatif yük odakları etkileşime girer. Şayet molekülün başlangıçta elektrik dipol momenti yoksa etkileşimin akabinde bir elektriksel dipol moment kazanır. Başlangıçta molekülün elektrik dipol momenti varsa bu dipol moment değişir. Meydana gelen ya da değişen bu dipol moment elektromanyetik dalganın elektrik alanı ile orantılıdır.

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

Burada  $\vec{\mu}$ , indüklenen elektriksel dipol moment  $\vec{E}$  vektörü, uygulanan elektrik alan vektörüdür.  $\alpha$  katsayısına da molekülün kutuplanabilme yatkınlığı (polarizabilitesi) denir.  $\alpha$  katsayısı dokuz elemanlı simetrik bir tensör özelliği gösterir. Bu denklem matris formunda;

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

olarak ifade edilebilir.

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

olarak gösterilir.

Burada,  $\alpha_0$  denge konumundaki  $\alpha$  tensörüdür. İkinci terim ise k. normal mod için titreşim sırasında kutuplanabilme yatkınlığındaki değişimi anlatır.

Buna göre indüklenmiş dipol moment;

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

halinde ifade edilebilir. 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. Bu denklemin sağındaki ilk ifade de  $\alpha_0$ 'ın her bileşeni basit bir moleküler sabittir.  $\vec{E}$ 'nin her bileşeni ise gelen ışığın  $\nu$  frekansı ile titreşmektedir. Gelen ışın molekül ile etkileştikten sonra molekül çeşitli titreşimlere karşı gelen ışınlar yayınlar. Bu yayınlanan ışınlar Raman saçılmasını oluşturur. Denklemin sağındaki ikinci kısımda  $(\partial\alpha/\partial Q_k)_0$  türevli tensörün her bileşeni basit bir sabittir.  $Q_k$  ise zamana bağlı normal koordinatlardır.  $\vec{E}$ , frekansı ile titreşirken  $Q_k$  molekülün titreşim frekansı olan  $\nu_{ii}$  ile titreşir. Molekülün titreşimi ve veya dönmesi  $\alpha$  ile değişiyorsa molekülün titreşim frekansı  $\nu_{ii}$  için denklem (3.12)'de verilen  $\alpha$  katsayısının 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. (3.13) denklemindeki  $Q$  titreşim koordinatı ise;

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

Denge konumu civarındaki küçük titreşimler için denklem (3.13) ile verilen  $\alpha$  eşitliğindeki ikinci ve daha yüksek seviyeden terimler göz ardı edilebilir.

Böylece kutuplanabilme yatkınlığı;

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

şeklını alır. (3.12) denkleminde ve  $\alpha$ ,  $\vec{E}$  ve  $Q$  'ya karşı gelen (3.19), (3.11) ve (3.18)'de verilen ifadeleri yerine yazılırsa;

$$\vec{\mu} = \left[ \alpha_0 + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q_0 \text{Sin}(2\pi\nu_{ii}t) \right] E_0 \text{Sin}(2\pi\nu t) \quad (3.20)$$

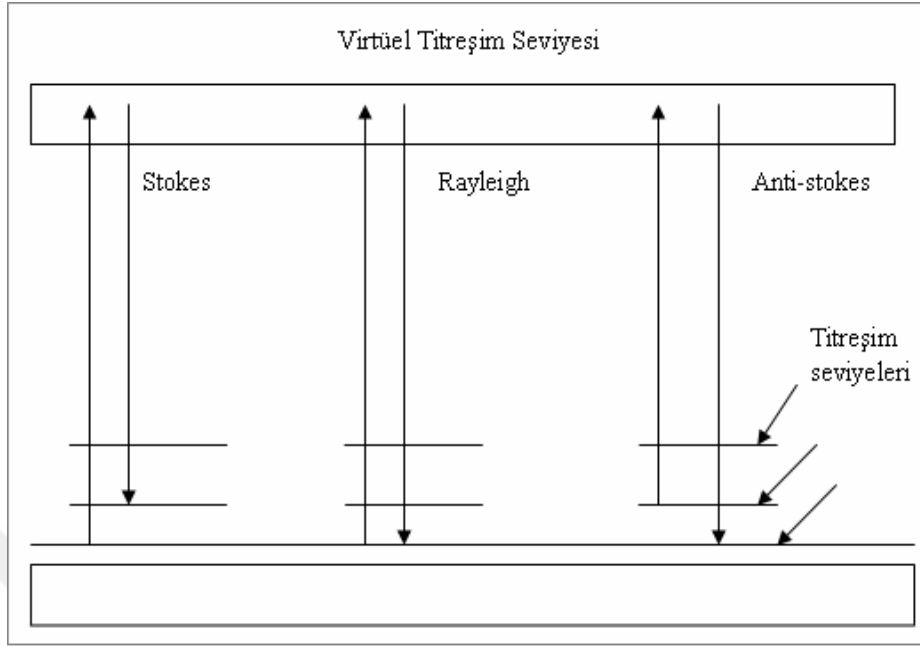
eşitliği elde edilir. Trigonometrik özdeşlikler kullanılarak bu eşitlik;

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

haline getirilir. Bu denklemde ilk terim Rayleigh saçılmasına, diğer iki terim ile verilen  $\nu \pm \nu_{it}$  frekanslarındaki saçılmalar ise Raman saçılması diye bilinen Stokes ve Anti-Stokes saçılmalarına karşılık gelir. Bu durumda bir titreşimin Raman spektrumunda izlenebilmesi için molekülün titreşimi esnasında kutuplanma yatkınlığının değişmesi gerekir. Bu, Raman aktiflik için bir seçim kuralıdır ve genel bir ifade ile şöyle gösterilir:

$$\left( \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k} \right) \neq 0 \quad (i, j = x, y, z) \quad (3.22)$$

Kuantum kuramı: Raman saçılması kuantum mekaniği ile de açıklanabilir. Örnek moleküller  $\nu$  frekanslı elektromanyetik dalganın  $h\nu$  enerjili fotonlarıyla etkileştiğinde, esnek ya da esnek olmayan çarpışma gerçekleştirebilirler. Esnek çarpışmada enerji kaybı olmaması nedeniyle, moleküllerce saçılan fotonun frekansı  $\nu$  olur (Şekil 3.11). Bu tür saçılmaya Rayleigh saçılması denir. Esnek olmayan çarpışmada ise  $h\nu$  enerjisi olan foton ile örnek moleküller arasında enerji alışverişi gerçekleşir. Bunun neticesinde örnek moleküllerin enerji seviyeleri farklılaşabilir. Böylece, taban titreşim enerji seviyesinde bulunan bir molekül  $h\nu$  enerjisini absorbe ederek üst kararsız (virtual) titreşim enerji düzeyine uyarılır. Molekül  $h(\nu - \nu_{it})$  enerjili foton yayınlayarak da bu kararsız enerji düzeyinden başka bir uyarılmış titreşim seviyesine geçer.  $h(\nu - \nu_{it})$  frekansına sahip bu saçılmaya Stokes saçılması denir (Şekil 3.2). Birinci uyarılmış titreşim seviyesinde bulunan moleküller ise  $h\nu$  enerjisini alarak üst kararsız enerji seviyesine uyarılır. Buradan da  $h(\nu + \nu_{it})$  enerjili foton yayınlayarak taban titreşim seviyesine geçerler (Chang, 1971).  $h(\nu + \nu_{it})$  frekanslı saçılmaya ise Anti-Stokes saçılması adı verilir (Şekil 3.11).



**Şekil 3.11.** Kuantum mekaniksel olarak Raman açılımının şematik gösterimi.

Kızılötesi ve Raman aktiflik koşullarının aynı olmaması sebebiyle molekülün simetrisiyle alakalı olarak kızılötesi spektrumunda izlenmeyen bir titreşim frekansı Raman spektrumunda izlenebilir. Bunun aksi de mümkündür. Kimi titreşim frekansları ise her ikisinde de izlenmeyebilir. Şayet bir molekülün simetri merkezi mevcut ise, kızılötesi spektrumunda izlenen titreşimler Raman spektrumunda, Raman spektrumunda görülebilen titreşimler de kızılötesi spektrumunda izlenemez. Bu kural "karşılıklı dışlama kuralı" adıyla ifade edilir. Ayrıca, birden fazla atomu olan moleküllerin temel titreşimleri sırasında geçiş dipol momentinin sıfırdan farklı olup olmadığı grup teorisinden faydalanılarak tespit edilebilir (Chang, 1971). Grup teorisinden faydalanılarak temel frekansların sayısı ve yozlaşmış halleri kızılötesi ve Raman spektrumları için seçim kuralları ve bantların özellikleri konusunda bilgi elde edilebilir.

## 4. KONAK-KONUK BİLEŞİKLERİ

Konak-konuk bileşikleri bir tanesi konak öteki konuk şeklinde anılan çift bileşenli moleküler yapılardır. Bu bileşiklerin kafes şeklinde bir yapısı bulunduğundan Latince Clathratus sözcüğünden alınan konak-konuk bileşikleri ismiyle anılmışlardır (Powell ve Rayner, 1949). Konak şeklinde ifade edilen ana örgü yapıda oluşan değişik ebat ve şekillerdeki boşluklara ikinci bileşen olan konuk moleküller farklı değerlerde dâhil olabilirler. Konuk moleküller ısıtma, ezme ve vakumlama gibi işlemler sonucunda yapıdan ayrılabilirler (Kuruda, 1973).

Kükürt dioksitli hidrokinon konak-konuk bileşikleri,  $3C_6H_4(OH)_2 \cdot SO_2$ , bilinen ilk konak-konuk bileşikleridir (Iwamoto, 1996). Hidrokinon moleküllerinin hidrojen bağları ile birbirine bağlanıp ve bunların birbiri içinden geçirilmesiyle üç boyutlu aynı yapı ve aynı özellikte iki kristal örgü meydana gelir. Konuk molekül olan  $SO_2$  molekülleri iki kristal örgü arasında oluşan boşluklara yerleşmektedir Şekil 4.1'de hidrokinon molekülünün yapısı görülmektedir. Daha sonraları dianinli konak-konuk bileşikleri, konak-konuk bileşikleri hidratlar ve Hofmann tipi konak-konuk bileşikleri elde edilmişlerdir.

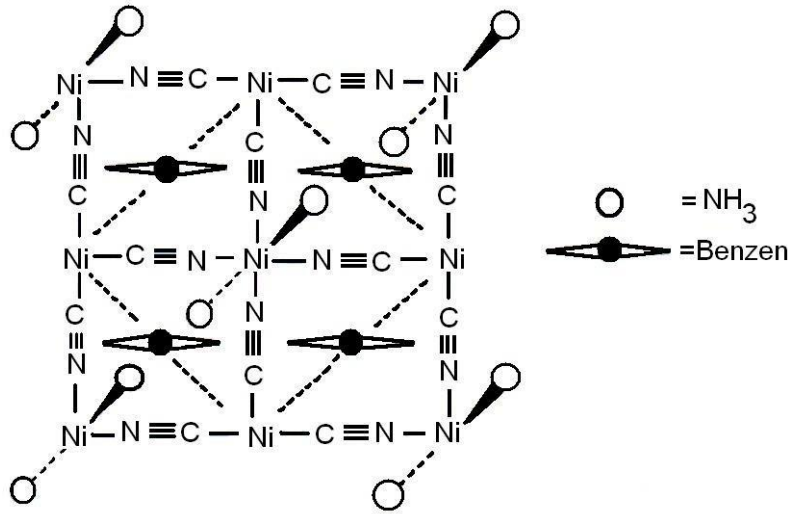


Şekil 4.1. Hidrokinon molekülünün yapısı.

### 4.1. Hofmann Tipi Konak-Konuk

Hofmann ve Küspert eliyle 1897'de amonyaklı nikel siyanür çözeltisi içerisine benzen eklenerek oluşturulan çökelek Hofmann tipi konak-konuk bileşiklere başlangıç teşkil etmiştir. Kimyasal formülü  $Ni(CN)_2 \cdot NH_3 \cdot C_6H_6$  olarak verilen bu çökeleğin konak-konuk bileşikliği yapısında olduğu ise 1949'da Powell ve Rayner tarafından açıklanmıştır (Sertbakan, 2000). Aynı araştırmacılar 1952'de ise tek kristal X ışınları kırınım çalışması sonucunda bu yapının kesin geometrisini bulmuşlar ve birim hücre formülünü tetragonal yapıda  $Ni(NH_3)_2Ni(CN)_4 \cdot 2C_6H_6$  olarak vermişlerdir (Powell ve Rayner, 1949). Bu yapıda  $Ni(NH_3)_2^{+2}$  katyonlarının paramanyetik Ni atomları  $Ni(CN)_4^{2-}$  anyonlarıyla birleşerek düzlemsel  $[Ni-Ni(CN)_4]_\infty$  polimerik tabakalarını meydana getirmektedir. Diyamanyetik Ni atomları siyanür grubunun dört karbon atomuna kare düzlem düzende bağlıdır. Paramanyetik Ni atomları ise siyanür grubunun dört azotu ve iki amonyak molekülünün iki azotu ile oktahedral düzende sarılıdır (Şekil 4.2).  $[Ni-Ni(CN)_4]_\infty$  tabakasına bağlı amonyak molekülü bir sonraki tabakaya ait amonyak molekülünün hemen

altında bulunduğundan yapıda içine benzen moleküllerinin girebileceği büyüklükte yaklaşık dikdörtgenler prizması şeklinde boşluklar oluşur (Jones, 1961; Perkins, 1986).



**Şekil 4.2.**  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$  konak-konuk bileşiklerinin kristal yapısı (Fahrenfort, 1961).

Bu çalışmalardan sonra kapalı formülü Hofmann tipi konak-konuk bileşiklerine benzeyen pek çok bileşik üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Formülü  $\text{M}(\text{L})\text{M}'(\text{CN})_4 \cdot n\text{G}$  olarak ifade edilen Hofmann tipi konak-konuk bileşiklerinde, M: oktahedral düzende çevrili çift değerlikli geçiş metallerini (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn veya Cd), M': kare düzlemde çift değerlikli Ni, Pt, Pd, L: tek adet iki dişli veya iki adet bir dişli ligand molekülünü, G: konuk molekülünü (genellikle anilin, pirol, benzen, benzen türevleri, naftalin, su, aseton, dioksan gibi) ve n ise konuk molekül sayısını göstermektedir.

Birim hücrenin c boyutu yani komşu tabakalar arasındaki yapısal boşluklar konuk molekülün büyüklüğüne bağlıdır. Genel olarak anilin konak-konuk bileşikleri en büyük c'yi, pirol konak-konuk bileşikleri ise en küçük c'yi verir. Tabakalardan ligand çıkması ve M ile M' metalleri arasındaki çift dişli CN köprüsünün uzunluk sınırlaması yüzünden halojen, alkil, azot gibi büyük hacimli sübstitüentlere sahip beş veya altı üyeli aromatik moleküller Hofmann tipi konaklarda hapsedilemeyebilir. Bugüne kadar en büyük konak olan  $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Pd}(\text{CN})_4$  konuk olarak florobenzeni yapıya hapsedebilmiştir (Chang, 1971). Hofmann tipi konak-konuk bileşikleri konuk molekülleri er ya da geç serbest bıraktıklarından çevre koşullarında genellikle kararsızdırlar. M = Zn konaklar ise oldukça kararsızdırlar. Konuk moleküller gibi ligandlar da konak-konuk bileşiklerinden ayrılma eğilimindedirler. Bundan dolayı genellikle M = Cd konaklar tercih edilirler.

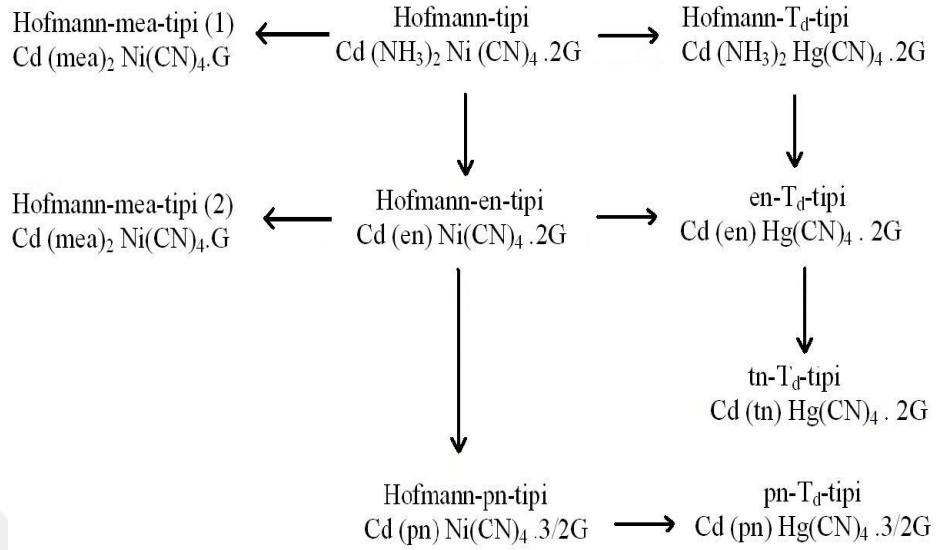


## 4.2. Hofmann Tipine Benzer Konak-Konuk Bileşikleri

Genel formülü  $M(L)M'(CN)_4.nG$  olarak ifade edilen Hofmann tipi konak-konuk bileşiklerinin konak kısımlarının uygun ligand molekülü ve metal atomlarının yer değişimi ile benzer konak-konuk bileşikleri çeşitleri elde edilmiştir. Bu ifade de M: oktahedral düzende sarılı çift değerlikli geçiş metallerini (Ni, Mn, Fe, Zn, Co, Cu veya Cd), M': kare düzlemde çift değerlikli Ni, Pt, Pd ve tetrahedral düzende Cd, Hg veya Zn olmak üzere geçiş metallerini, L: tek adet iki dişli veya çift adet bir dişli ligand molekülünü, G konuk molekülünü (genellikle anilin, pirol, benzen, benzen türevleri, naftalin, aseton, dioksan vb.) ve n ise konuk molekül sayısını temsil eder. Konuk moleküllerin sayısı yapının genelinde oluşan ligandların çokluğuna bağlı olarak 2'den 1'e kadar 3/2 adımlarla kademeli olarak değişir. Hofmann tipine benzer birçok konak-konuk bileşikleri türetilmiştir. Hofmann tipi konaklardan türetilmiş konakların hepsi oktahedral düzende çevrili M = Cd atomu ile sınırlandırılarak bu konak yapıları içeren konak-konuk bileşikleri model yapılarıyla birlikte Şekil 4.3'de gösterilmiştir (Sertbakan, 2000).

Hofmann tipine benzer çok sayıda konak-konuk bileşikleri türetilmiştir. Hofmann tipi konak-konuk bileşiklerinden elde edilen Hofmann tipine benzer konak-konuk bileşikleri için aşağıdaki türetme işlemleri takip edilir:

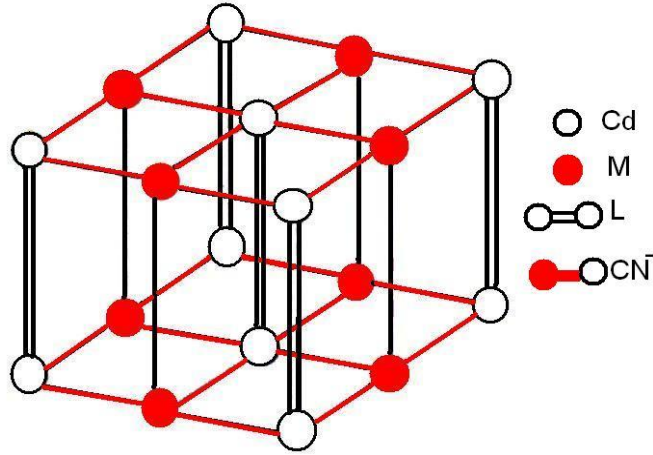
- Bir çift  $NH_3$  ligandı yerine en (etilendiamin), tn (trimetilendiamin), pn (propilendiamin) ya da mea (monoetanoldiamin) şeklinde iki dişli tek ligand kullanılır.
- Kare düzlemsel tetrasiyanometalat(II) yerine  $Cd(CN)_4$ ,  $Hg(CN)_4$  veya  $Zn(CN)_4$  şeklinde bir tetrahedral tetrasiyanometalat (II) kullanılır.
- $NH_3$  ligandı yerine mea gibi bir amin kullanılır. Mea'nın iki dişli ya da bir dişli ligand gibi görev yapabildiği göz önünde bulundurulmalıdır.



Şekil 4.3. Hofmann tipi gibi konak-konuk bileşiklerin elde edilmesi (Adwood vd. 1984).

#### 4.2.1. Hofmann-en-tipi konak-konuk bileşikleri

Hofmann-en-tipi konaklar Hofmann tipi konaktaki bir çift  $\text{NH}_3$  ligandı yerine çift dişli bir en ligandı kullanılarak elde edilirler. Bu konaklar metal siyanür tabakalarında bulunan Cd (II) atomları arasındaki en köprüsüyle birlikte üç boyutlu bir yapıya sahiptirler. Hofmann-en-tipi konak-konuk bileşiklerinin yapısal boşlukları Hofmann tipi konak-konuk bileşikleri yapısal boşluklarına göre daha küçüktür. Tabakalar arasındaki en boşlukları büzölmeye neden olur. Bu sebepten Hofmann-en-tipi konak anilin, konuk molekülünü yapı içinde tutamayabilir. Hofmann-en-tipi konaklar üç boyutlu bir yapıya sahiptir. Böyle bir yapıya sahip olmalarına rağmen Hofmann-en-tipi konak-konuk bileşikleri kararsızdırlar ve çevre şartlarında Hofmann tipi konak-konuk bileşikleri gibi konuk molekülleri serbest bırakarak yavaş yavaş ayrışır. Bu tip konak-konuk bileşiklerinin yapısal durumları Şekil 4.4'de verilmiştir.



Şekil 4.4. Hofmann tipine benzer konak-konuk bileşiklerinin yapısı (Iwamoto, 1981).

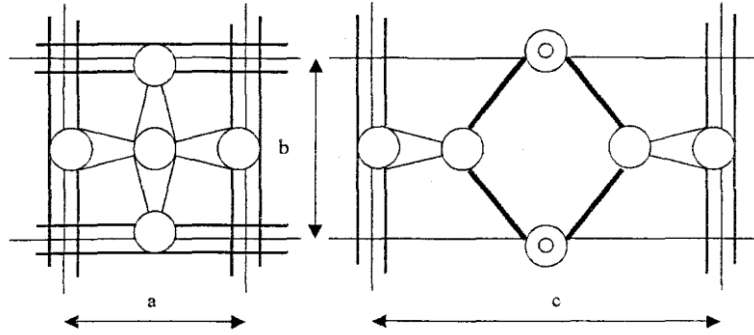
#### 4.2.2. Hofmann-T<sub>d</sub>-tipi konak-konuk bileşikleri

Hofmann tipi konak-konuk bileşiklerinde (konuklardaki) kare düzlemsel tetraşyanometalat (II) yerine tetrahedral M'(CN)<sub>4</sub> (M' = Cd, Hg ya da Zn) kullanılarak kapalı genel ifadesi M(L)M'(CN)<sub>4</sub>.nG olan Hofmann-T<sub>d</sub>-tipi konak-konuk bileşikleri elde edilmiştir. Bu konak-konuk bileşiklerinin konak yapısında bulunan M'(CN)<sub>4</sub><sup>-2</sup> anyonları M(L)<sup>+2</sup> katyonları ile üç boyutlu polimerik bir yapıyı oluşturmaktadır. Oluşan bu yapıda M' atomları siyanür anyonlarının dört karbon atomu ile tetrahedral düzende çevrilmiştir. M atomları ise siyanür anyonlarının dört azot atomu ve ligand molekülünün donör atomları ile oktahedral düzende çevrilmiştir. Ligand molekülü M metal atomuna direk olarak, 4CN grubu ise her biri diğerine karşılıklı olarak bağlanmıştır. M'(CN)<sub>4</sub> grupları M(L) tarafından üç boyutlu ağ şeklinde birbirine bağlanmıştır. Hofmann-T<sub>d</sub>-tipi konak-konuk bileşiklerinin tek kristal X-ışınları kırınım çalışmaları sonucunda yapı içinde iki tür boşluk bulunduğu saptanmıştır. Bunlardan biri dikdörtgen prizma şeklindeki  $\alpha$  boşluğu diğeri ise biprizmatik  $\beta$  boşluğudur.  $\beta$  boşluğu  $\alpha$  boşluğunun yaklaşık küp kabul edilerek köşegenler doğrultusunda kesilip 90° döndürülmesiyle elde edilir (Kuruda,1973). Konuk moleküller yapıdaki bu  $\alpha$  ve  $\beta$  tipi boşluklarda bulunmaktadır. Hofmann-T<sub>d</sub>-tipi yapı Hofmann tipi yapıya göre konuk molekülleri bünyesinde daha uzun süre tutabilmektedir. Hofmann-T<sub>d</sub>-tipi konak-konuk bileşiklerinin yapısal durumları Şekil 4.4'de gösterilmiştir.

#### 4.2.3. Hofmann-en-T<sub>d</sub> tipi ve tn-T<sub>d</sub>-tipi konak-konuk bileşikleri

Hofmann-en-T<sub>d</sub>-tipi ve Hofmann tn-T<sub>d</sub>-tipi konaklar Hofmann tipi konaktaki bir çift NH<sub>3</sub> ligandı yerine sırayla en ve tn ligandı kullanılarak elde edilirler. Çift dişli en ve tn ligandlar

tetrahedral kısımların kurulduğu üç boyutlu yapıları kuvvetlendirirler. Bu konakların yapısal modeli  $\text{Cd(en)Cd(CN)}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$  ile temsil edilerek Şekil 4.5'te gösterilmiştir (Atwood, ve arkadaşları, 1984).



**Şekil 4.5.**  $\text{Cd(en)Cd(CN)}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$  tetragonal birim hücrelerinin yapısal modelinin a-ekseni ve c-ekseni boyunca izdüşümleri (Boş daire oktahedral düzende Cd atomu, dolu daire tetrahedral düzende Cd atomu, ince çizgi en köprüsü ve kalın çizgi  $\text{CN}^-$  köprüsüdür).

$\text{tn-T}_d$ -tipi konaklarda  $\text{tn}$  köprüsü konuk anilin molekülünü hapsedebilmek için yeterince uzunken  $\text{en-T}_d$ -tipi konaklardaki en köprüsü çok kısadır.  $\text{en-T}_d$ -tipi ve  $\text{tn-T}_d$ -tipi konakların kuvvetlendirilmiş üç boyutlu yapıları Hofmann-tipi ve Hofmann-en-tipi konaklardan daha sağlamdır.  $\text{en-T}_d$ -tipi ve  $\text{tn-T}_d$ -tipi konak-konuk bileşikleri konuk molekülleri çevre şartlarında serbest bırakırlar.

#### 4.2.4. Hofmann-pn-tipi ve pn- $\text{T}_d$ -tipi konak-konuk bileşikleri

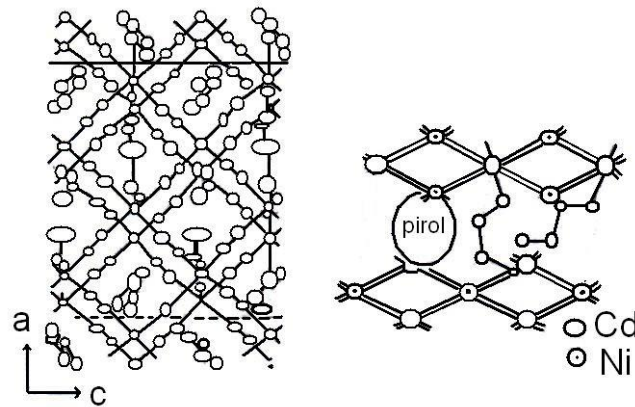
Amino ligand moleküllerdeki büyük hacme sahip olan sübsitüentler bir konuk molekül yerine konak yapı içerisinde bulunan bir boşluğu işgal ederler. Diamin ligandının büyüklüğü kontrol edilerek  $\text{Cd(diam)M'(CN)}_4 \cdot n\text{G}$  için  $n = 3/2$  ile pn-tipi serisi ve  $n=1$  ile de mea-tipi serisi elde edilmiştir.

$\text{Cd(pn)M'(CN)}_4 \cdot 3/2\text{G}$  bileşimine sahip Hofmann-pn-tipi ve pn- $\text{T}_d$ -tipi konak-konuk bileşikleri, Hofmann-en-tipi ve en- $\text{T}_d$ -tipi konak-konuk bileşiklerindeki en yerine pn kullanılarak elde edilirler. Hofmann-pn-tipi konak-konuk bileşikleri için  $\text{M}'=\text{Ni}$  ve pn- $\text{T}_d$ -tipi konak-konuk bileşikleri için  $\text{M}' = \text{Cd, Hg veya Zn}$  şeklindedir. Konuk molekül G ise pirol, benzen ve tiyofen olabilir.  $n = 3/2$  sayısı konak yapı içindeki dört boşluktan birisinin iki metil grubu tarafından işgal edildiği durumdan anlaşılabilir. Bu iki metil grubu konuk molekül yerine alınan iki pn molekülüne aittir. pn ligand için atomik parametreler belirlenememiştir. Her boşluk kristallografik olarak eşit

olduğu için pirol molekülü %75'lik bir işgal faktörüne ve iki metil grubu bir boşlukta %25'lik bir işgal faktörüne sahiptir.

#### 4.2.5. Hofmann-mea-tipi(1) ve Hofmann-mea-tipi(2) konak-konuk bileşikleri

Hofmann-mea-tipi (I) ve Hofmann-mea-tipi (2) konak-konuk bileşikleri incelenirken mea ligandlarının çift dişli ya da tek dişli ligand şeklinde görev yapabildiği göz önünde tutulmalıdır. Bu konak-konuk bileşikler elde edilirken mea ligandları en ligandlarında ki N-C-C-N zincirine benzeyen N-C-C-O iskelet zincirine sahip olduğu için Hofmann-en-tipi konak-konuk bileşiklerine benzer bir yapı beklenmiştir. Bunun yanında pirol konak-konuk bileşikler Cd(me<sub>a</sub>)<sub>2</sub>Ni(CN)<sub>4</sub>.C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>N bileşimini sağlayan analitik sonuçlar vermiştir. Şekil 4.6'de görülen Cd(me<sub>a</sub>)<sub>2</sub>Ni(CN)<sub>4</sub>.C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>N konak-konuk bileşikler yapıları değiştirilmiş Hofmann tipi konak – konuk bileşikler olarak kabul edilebilir (Iwamoto, 1981). Her iki mea molekülü birbirinden farklıdır. Konuk pirol molekülü yerine bir boşluğu işgal eden mea molekül çifti arasında hidrojen bağları olabilir. Şekil 4.6'de görüldüğü gibi bir boşluk bir pirol molekülü tarafından diğer bir boşluk ise mea moleküllerine ait iki hidroksil etil grubu tarafından çevrilidir. Mea moleküllerinden birisi her bir boşluğu bölen b-ekseni boyunca bir sütun gibi davranırken diğeri ise boşluk içinde kıvrılır. Konağın zikzaklı yapısı kristal yapıyı sağlam tutmak için pirol molekülü ile hidroksil etil grupları arasındaki hacim dengesizliğini ortadan kaldırır.



Şekil 4.6. Cd(me<sub>a</sub>)<sub>2</sub>Ni(CN)<sub>4</sub>.C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>N'nin yapısı.

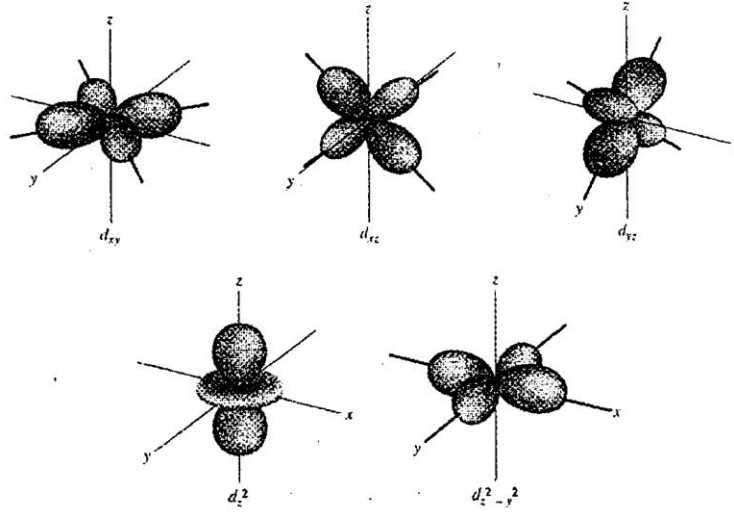
Bunun yanında tiyofen konak-konuk bileşikler da pirol konak-konuk bileşikler ile aynı olup Şekil 4.7'de yapısı verilen benzen konak-konuk bileşikler ise pirol ve tiyofen konak-konuk bileşiklerinden oldukça farklı olup birim hücre boyutlarında Hofmann-en-tipi konak-konuk bileşiklerine benzer (Iwamoto, 1981). Bu yapı işgal faktörü % 25 olan her bir iskelet atomu için



enerjilerini etkileyerek kompleksin enerjisinin nasıl değiştiğini incelemek şeklindedir. Bundan dolayı teoriyi anlamak için d orbitallerinin şekillerini ve uzayda birbirlerine göre nasıl yöneldiklerini bilmek gerekir. Geçiş metalleri her biri birer elektron çifti barındırabilen beş adet kısmen dolu d orbitaline sahip olmalarıyla (ilkinde 3d ve ikincide 4d orbitalleri) nitelenirler. Geçiş elementi atomlarının en dış enerji düzeylerinin altında dolmamış enerji düzeyleri vardır.

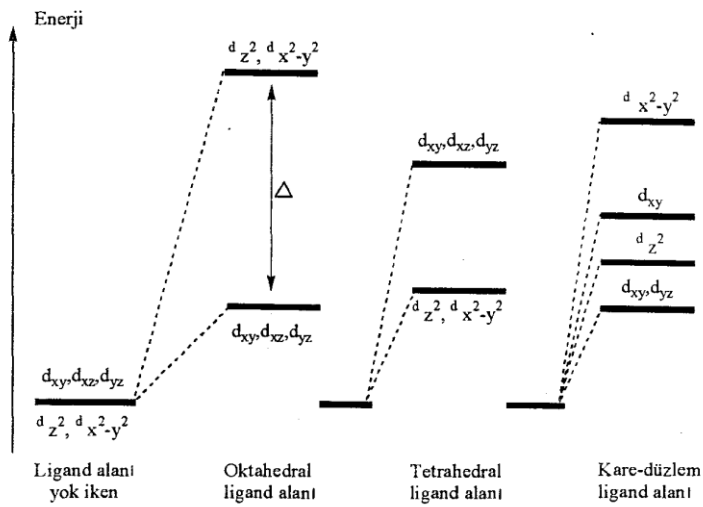
Ligand alan teorisi kristal alan teorisinin değişik bir şeklidir. Bir geçiş elementi merkez atomu ya da iyonu ile onu geometrik kaidelere uygun çevreleyen bir iyonlar ya da moleküller kümesi koordinasyon bileşiklerini oluşturur. Koordinasyon bileşiklerinin oluşturduğu karmaşık merkez atomu ve onunla uyum sağlamış grupların taşıdığı yüklere göre bir anyon, bir katyon ya da nötral bir molekül olabilir. Koordinasyon bileşiklerinde merkez atomunu çevreleyen gruplara ligand denir.  $CN^{-1}$ ,  $Cl^{-1}$  şeklinde iyonlar yüklü ligandlara ve  $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $CH_2$  şeklinde moleküller de yüksüz ligandlara misal olarak gösterilebilir.

Bir dış elektriksel ya da manyetik alan yokluğunda beş adet d orbitalinin enerjisi aynıdır ve elektronların bir orbitalden diğerine hareketi için ışın soğurulması gerekli değildir. Buna karşılık çözültide metal iyonu ile bir ligand arasında kompleks oluşumu gerçekleştiğinde d orbitallerinin farklı enerji seviyesine ayrılması ortaya çıkar. Bu etki donör atomun elektron çifti ile merkezi metal iyonunun çeşitli d orbitallerin elektronları arasındaki elektrostatik itmenin farklılaştırıcı kuvvetlerinden ileri gelir. Bu enerjilerin ayrılmasını anlamak için çeşitli d orbitallerindeki elektronların uzaysal dağılımları dikkate alınmalıdır. Çekirdek çevresinde beş d orbitalinin elektron yoğunluğu dağılımı şekil 4,8'de gösterilmiştir. Bu orbitallerden üçü başlıca  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  ve  $d_{yz}$  orbitalleridir. Bunlar uzaysal yönelimleri dışında her yönden benzerdirler. Bu orbitallerin üç koordinat eksenin arasındaki boşlukları kapladığı görülür ve bunun sonucu olarak eksenler boyunca elektron yoğunlukları en az ve eksenler arasındaki köşegenler üzerinde yük yoğunlukları en fazladır.



**Şekil 4.8.** Beş d orbitalinde elektron yoğunluğu dağılımı.

Bunun tersine  $d_{x^2-y^2}$  ve  $d_z^2$  orbitallerinin elektron yoğunlukları eksenler boyunca yönelmiştir. Altı su molekülüne koordine olmuş bir geçiş metal iyonu ele alındığında bu ligand moleküllerinin bir ligandın şekil 4,8'de gösterilen üç eksenin her iki ucunda yer alacak şekilde merkez atomunun etrafında simetrik olarak dağıldıkları düşünülür. Ortaya çıkan oktahedral yapı geçiş metal komplekslerinde görülen yaygın yönelimdir.



**Şekil 4.9.** d orbital enerjilerine ligand alanının etkisi.



Şekil 4.9'da gösterildiği gibi oktahedral yapıya özgü enerji seviye diyagramı tüm d orbitallerinin enerjilerinin bir ligand alanı varlığında arttığını, ancak buna ek olarak d orbitallerini enerjileri  $\Delta$  kadar farklı olan seviyelere ayırdığını gösterir. Ayrıca şekilde tetrahedral ve kare düzlem yapıya sahip komplekslerin enerji diyagramları da verilmektedir.

Ayrılma enerjisi  $\Delta$ 'nın şiddeti metal iyonunun yükü ve merkez elementin periyodik çizelgedeki konumu gibi unsurları da içine alan bir dizi faktöre bağlıdır. Liganda bağlı önemli bir değişken ligand alan kuvvetidir. Ligand alan kuvveti kompleks oluşturan bir grubun d elektronlarının enerjilerini ne derece ayırabileceğinin ölçüsüdür. Yani yüksek ligand alan kuvvetine sahip bir kompleksleştirici ayrılma enerjisi  $\Delta$ 'nın büyük olmasına yol açar. Çizelge 4.1'de görüldüğü gibi ayrılma enerjisi artan alan kuvvetleri ile arttığından soğurma maksimumlarının ligand alanları azalır.

**Çizelge 4.1.** d→d geçişleriyle ilgili soğurma maksimumlarına ligandların etkisi.

Merkez iyon	Belirtilen ligandlar için maksimum $\lambda$ (nm)				
	Artan ligand alan kuvveti →				
	$6\text{Cl}^{-1}$	$6\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_3$	3en	$6\text{CN}^{-1}$
Cr(III)	736	573	462	456	380
Co(III)		538	435	428	294
Co(II)	-	1345	980	909	-
Ni(II)	1370	1279	925	863	
Cu(II)	-	794	663	610	-

## 5. DENEYSEL ÇALIŞMA

Bu bölümde başlangıç maddelerinin ve Hofmann tipi konak-konuk bileşiklerinin oluşturulması, kullanılan aygıtlar, yöntemler, oluşturulan maddelerin kimyasal analizleri ve spektrumları ile ilgili veriler göz önüne serilmektedir.

### 5.1. Hofmann Tipi Konak-Konuk Bileşiklerinin Oluşturulması

Çalışmamızda ifadesi  $M(4PCA)Ni(CN)_4$  konak bileşikleri ve  $M(4PCA)Ni(CN)_4.nG$ ; ( $M = Ni, Cd$ ;  $G = 1,4$ -Dioksan ve Anilin) ile verilen Hofmann-tipi konak-konuk bileşikleri kimyasal yollardan elde edildi. Bileşiklerin elde edilmesinde başlangıç maddeleri olarak  $K_2Ni(CN)_4$  bileşiklerinden yararlanılmıştır. Bileşiklerin elde edilişlerinde kullanılan 4-Pridinkarboksialdehid ( $C_6H_5NO$ ; Fluka, %99), ile  $NiCl_2.6H_2O$  (Fluka, %98) ve  $CdCl_2.2H_2O$  (Fluka, %96), Anilin ( $C_6H_5NH_2$ , Merck, %99) ve 1,4-Dioksan ( $C_4H_8O_2$ ) (Merck, %99) kullanılmadan önce hiçbir işlemde geçirilmemişlerdir.

#### 5.1.1. 4PCA ligand molekülünden konak-konuk bileşiklerinin elde edilmesi

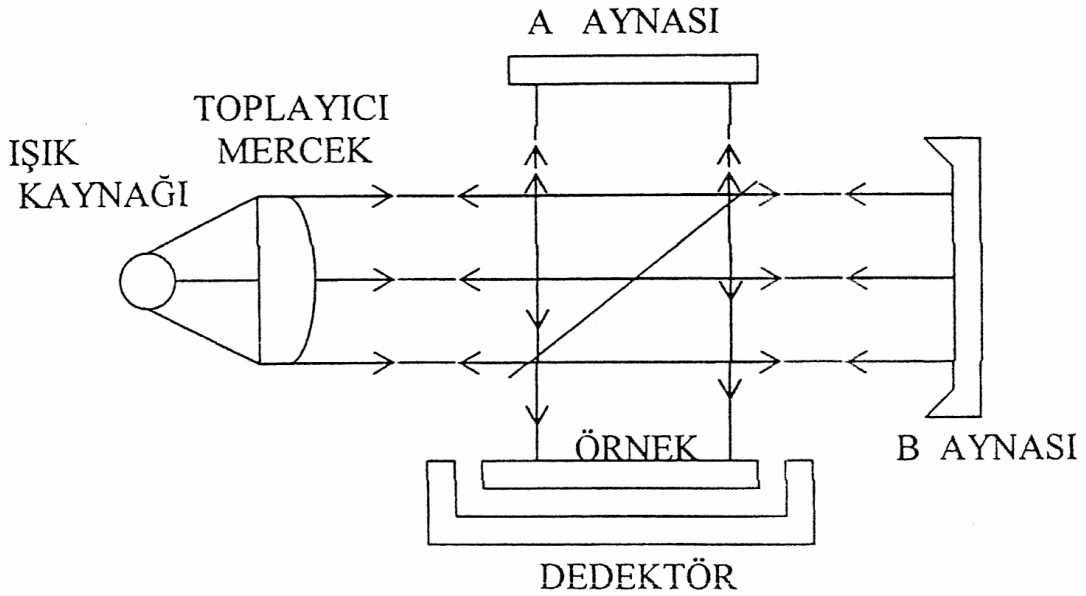
Öncelikle 1 mmol  $K_2[Ni(CN)_4].H_2O$ 'nun arı su ile homojen karışımı oluşturuldu. Bu homojen karışım içerisine 1 mmol 4PCA'dan küçük damlalar halinde ilave edilirken karışması sağlandı. Bu işlem 4-6 dakika kadar sürdürüldü sonraki basamakta Anilin ve Dioksan konuk moleküllerinden 5 mmol hazırlanan homojen karışıma küçük damlalar halinde eklendi. Sonrasında 1 mmol  $MCl_2$  ün ( $M = Ni$  ve  $Cd$ ) arı sulu homojen karışımları hazır hale getirildi. Hazır hale getirilen bu homojen karışım ilk homojen karışımın içine damlacıklar halinde eklenip beş gün boyunca karıştırılma işlemi sürdürüldü. Son olarak oluşturulan bileşiklere süzme işlemi uygulanıp; üçer kez arı su, ikişer kez etil alkol ve bir kez de dietil eterle yıkanıp, içerisinde Anilin ve 1,4-Dioksan buharının ve silika jelinin de yer aldığı kapta kuruma işlemine tabi tutuldu.

## 5.2. Kullanılan Yöntem ve Aygıtlar

### 5.2.1. FT- Kızılötesi spektrometresi

Monokromotörler kullanılarak belirlenen dalga boylarının ölçme işleminin gerçekleştirildiği spektrofotometrelerde istenilen zamanda seçilen dalga boyundaki spektroskopik özellikler elde edilir. Bu dalga boyunun dışındaki bölgede bulunan bilgilerden ise o anda yararlanılmaz. Ancak dalga boyunun bir değerden bir değere değiştirilmesiyle, yani dalga boyu taraması tüm dalga boylarındaki bilgiler çeşitli zamanlarda toplanır ve böylece frekans ölçekli absorpsiyon spektrumu elde edilir. Spektrofotometrelerde, bazı spesifik yöntem, tekniklerle

frekansların tamamındaki verileri eş zamanlı olarak alabilme imkanı vardır. Bu tür spektrofotometrelerde ışık sağlayıcıdan gönderilen bütün frekansların numuneyle eş zamanlı etkileşmelerine imkan verilir bütün frekansları içeren bu verilerin farklılaşması takip edilir. Farklı ifadeyle ulaşılan verilere interferogram denir. İnterferogram bildiğimiz emilim spektrumunun Fourier transformudur. Alette yer alan bilgisayar yardımıyla ters Fourier transformu denilen matematiksel hesaplamayla interferogram frekans ölçeğindeki verilere çevrilir. Bu sayede alışlagelmiş tarzdeki emilim spektrumuna ulaşılmış olur. Bilgisayarın diğer görevi de spektrumu defalarca oluşturma bu veriyi hafızasında depolamak, bunun sonucunda da tüm sinyalin net olarak sayısal tespitini yapmaktır.



Şekil 5.1. Michealson-Morley interferometresi.

### 5.2.2. Kızılötesi spektrumların kaydedilmesi

Bileşiklerin kızılötesi spektrumlarının elde edilmesi amacıyla değişik yöntem teknikler vardır. Bu yöntem teknikler bileşiğin fiziksel hali veya homojen karışım şeklinde oluşuna uygun olarak değişirler. Bileşiğin katı, sıvı, gaz olmasına bağlı olarak moleküller arası etkileşimler farklılaşacağından her üç fiziksel halden biri ya da homojen karışım halde alınan spektrumlarda frekans kaymaları ve değişik bantlar hasil olur. Bundan dolayı spektrum ne tür teknikle elde edildiği mutlaka ifade edilmelidir. Katı maddelerin kızılötesi spektrumları Mull tekniği, alkali halojenür disk hazırlama tekniği, çözelti haline getirme tekniği ve ATR tekniği ile alınır.

Mull tekniği katı maddeyi uyumlu bir sıvı ortamda dağıtma Őeklidir. Bu teknikte çoğunlukla sıvı parafin tercih edilir. En çok kullanılan sıvı parafin de Nujol'dur. Örnek katı maddeden (2-3) mg alınıp küçük tanecikler haline dönüŐtürölür. Bunun ićine iki damla nujol eklenerek bir karıŐım oluŐturulur. OluŐturulan karıŐım KBr diskleri arasına özenle yerleŐtirilerek spektrumu alınmak üzere numune bölgesine konur.

Nujol'un  $2900\text{ cm}^{-1}$ ,  $1475\text{ cm}^{-1}$ ,  $1375\text{ cm}^{-1}$  dalga sayılarında güçlü ve  $720\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısında küçük kuvvette bantları vardır. Dolayısıyla maddenin spektrumunda bazı bantların nujol bantları ile örtölmesi söz konusudur.

### 5.2.3. ATR Tekniği

#### Azaltılmış Toplam Yansıma Spektrometresi

İć yansıma spektroskopisi, çözünürlüğü sınırlı katılar, filmler, lifler, pasta halindeki maddeler; yapıŐtırıcı maddeler ve tozlar gibi deđiŐik maddelerin kızılötesi spektrumlarını alabilmek için kullanılan bir tekniktir (Skoog vd, 1999).

#### Yöntem İlkesi

İŐık ışını yoğun bir ortamdan yoğunluğu daha az olan bir ortama gećiyorsa yansıma olayı ortaya çıkar. Gelen ışının yansıyan kısmı gelme açısının artmasıyla artar, kritik açıdan sonra gelen ışın tamamen yansımaya uğrar. Yansıma olayı sırasında hem teorik hem de deneysel olarak ışın demetinin yansıma olayından önce az yoğun ortamın ićine doğru küçük bir mesafe kat ettiği gösterilmiŐtir (Skoog vd, 1999). Az yoğun ortamda ışığın aldığı yolun derinliği gelen ışının dalga boyu, iki maddenin kırma indisi ve gelen ışının gelme açısına bağlıdır. IŐığın az yoğun ortama gelen kısmı, yavaş yavaş kaybolan dalga olarak bilinir. Eđer bu yavaş yavaş kaybolan ışın az yoğun ortam tarafından absorblanıyorsa, absorbsiyon bantlarının dalga boylarında azalma meydana gelir.

#### ATR cihazı

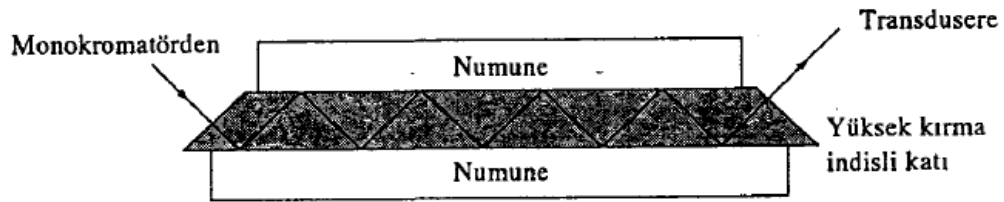
Şekil 5.2'de azaltılmış toplam yansıma ölçümü için bir cihaz görölüyor. Şekil 5.2 de görölüğü gibi, numune (burada bir katı), talyum bromür/talyum iyodürün bir karıŐık kristali ya da bir Ge ve Zn selenür levhalar yoğunluğu yüksek saydam olan kristalin birbirine bakan yüzlerine konulur. IŞın detektöre ulaŐır.

Şekil 5.2 (b)'de, birçok kızılötesi spektrometrenin hücre alanına takılabilen ve azaltılmış toplam yansıma ölçümüne imkân veren ticari bir adaptörün optik diyagramı görülmektedir. Gelme açısı  $30^\circ$ ,  $45^\circ$  ve  $60^\circ$ 'ye ayarlanabilmektedir. Sıvı numuneler için de hücreler mevcuttur.

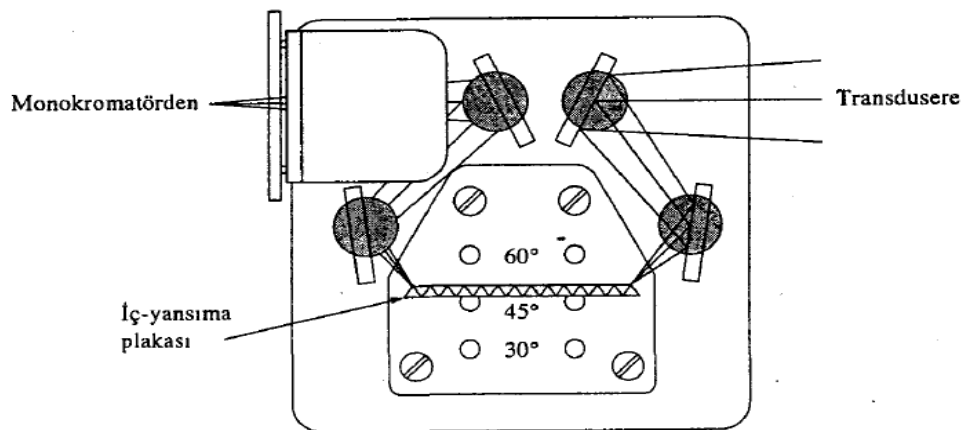
### Azaltılmış Toplam Yansıma Spektrumları

Azaltılmış toplam yansıma spektrumları bilindik soğurma spektrumlarına uymakla beraber tıpatıp aynı olmazlar. Gözlenen pikler aynı olup büyüklükleri farklıdır.

Toplam azaltılmış yansıma spektroskopinin soğurma spektrumlarından üstün tarafı, çok az bir uğraşla, çok farklı tipteki numunelere uygulanabilir olmasıdır. Pasta toz ya da süspansiyon halinde ki numuneler aynı işlemle incelenebilirler. Sulu çözeltiler de suda çözünmeyen bir kristal kullanılarak incelenebilir.



(a)



(b)

**Sekil 5.2.** Zayıflatılmış toplam yansıma cihazı. (a) Yansıma plakasına monte edilmiş bir numune, (b) İç yansıma adaptörü (Foxboro Company, Foxboro, MA).

Sıvı numunelerde spektrum almak amacıyla ATR kristali sıvıya daldırılır. Toplam azaltılmış yansıma spektroskopisi polimerler, kauçuklar vb. katı maddelere de

uygulanabilmektedir. Bu yöntemde elde edilen spektrumlar daha önceki bölümde bahsedilen girişimlerden etkilenmemektedir. Bu çalışmada katı ve sıvı örneklerin tümünün kızılötesi spektrumları ATR tekniği ile alınmıştır.

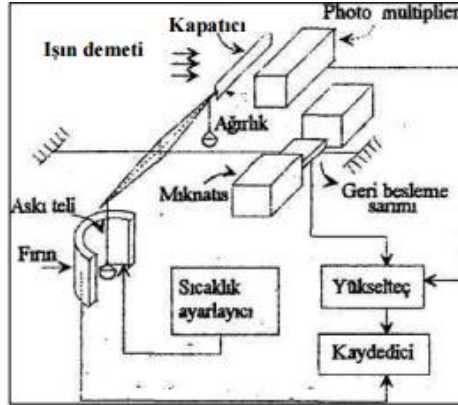
### **5.3. Termal Analiz Yöntemleri**

Bu yöntemler maddenin belli sıcaklık değerlerinde oluşan değişikliklerin incelenmesiyle, maddenin ya da tepkime çıktılarının fiziki özelliklerini sıcaklık fonksiyonu şeklinde ölçme yöntemlerinin hepsine denir.

#### **5.3.1. Termogravimetri (TG)**

Termogravimetri (TG) yöntemi, sıcaklık artışına karşılık gelen numunenin sahip olduğu kütledeki değişimi belirler. Bu sıcaklık-kütle eğrilerine termogram adı verilir. Madde miktarının değiştiği herhangi durum TG yöntemiyle ele alınabilir. Genellikle madde miktarının değişme nedeni, su gibi buharlaşıcı maddelerin uçması veya maddenin ayrışmasıdır. Madde miktarında değişikliğe yol açmayan hal değiştirmeler termogravimetri yöntemle incelenemez.

Bu sonuçlardan ilki, termogramdaki kütle değişimlerin gerçekleştiği sıcaklıklardır. Kütle değişimlerinin meydana geldiği sıcaklıklar deneysel şartlardan etkilendiğinden dolayı, nitel analiz çalışmalarında kütle değişimlerinin kullanılması daha fazla tercih edilir. Bunun nedeni, kütle değişimleri sıcaklıktan bağımsız olup yalnızca tepkimenin stokiyometresine bağlıdır. Termogravimetri iki bileşeni bilinen örneklerin kesin sayısal incelemeleri yapılabildiği gibi yapıları bilinmeyen bileşiklerin bileşimleri de öngörülebilir. Şekil 5.3.'de görülen bir termogravimetri cihazı temel olarak hassas bir analitik terazi, ısıtma bölgesi, sıcaklık ölçüm ve kontrol birimi, madde miktarı ve sıcaklık değerlerini kaydedebilen bir sistem ve örneğin yer aldığı ortamı denetleyen bir düzenekten oluşur.



Şekil 5.3. Termogravimetrik düzenek.

Termogravimetrik analiz ölçümünde numunenin sıcaklığı artırılırken ağırlığı oldukça hassas mikro teraziyle sürekli tartılır. Numune kaba konularak tartı aletinin bir gözüne konulmuştur. Yapısında kuartz içeren terazi kolu, metal bir kola sabitlenmiştir. Terazinin dengesi bozulduğunda ışık kaynağından foto tüpe varan ışık değerinde farklılık oluşur ve sonuçta elektromıknatıstan geçen akım ile terazi kolu ilk halini tekrar alır. Örnek madde miktarına bağımlı olan akım elektrik sinyaline çevrilerek artırılıp, kayıt altına alınır.

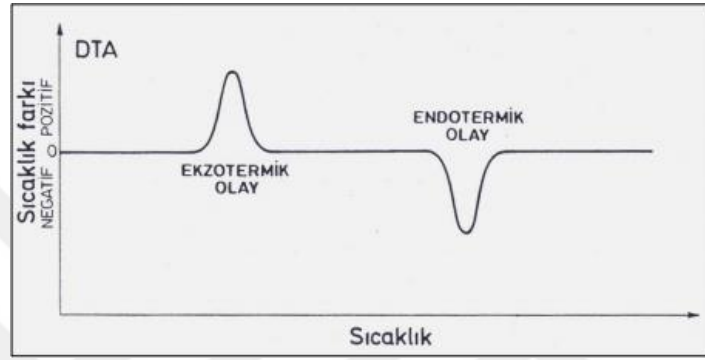
Terazinin gözüne konulan örnek kabı bir elektrik fırınının içine konmuştur. Fırınlarda, örnek maddesinin sıcaklığının uygun olarak artırılmasını kontrol edilebilecek tarzda planlanır, kalan bölümlerin ısı artışından etkilenmemesi amacıyla fırının etrafı soğutulur. Fırınlarda sıcaklık genel olarak 1200 °C sıcaklığa dek çıkartılabilir yine genelde (5-25) °C/dak'lık ısıtma hızları kullanılır. Fırın sıcaklık değeri numuneye oldukça yakınında konumlandırılmış olan termoçift sayesinde okunur. Örnek ile termoçift arasındaki sıcaklık farkı, sıcaklık artış hızına, fırındaki gaz atmosferinin termal iletkenliğine ve gaz akış hızına bağlıdır. Termal analiz cihazları fırından devamlı gaz akışını sağlayacak teknik donanıma sahiptir. İnert bir ortam arzulandığında azot ya da argon, yükseltgen hava ortamı arzulanırsa hava veya O<sub>2</sub> gazları kullanılır.

### 5.3.2. Diferansiyel termal analiz (DTA)

Diferansiyel termal analiz, numuneye ısı olarak inert olan bir kıyaslama maddesi arasındaki sıcaklık değişimi, maddelerin ikisine de tek tip sıcaklık ayarı tatbik edilerek okunur.

Isıl eğri, sıcaklık değişiminin maddelerden herhangi birisinin sıcaklığının fonksiyonu şeklinde çizgiye dökülmesi yardımıyla sağlanır.

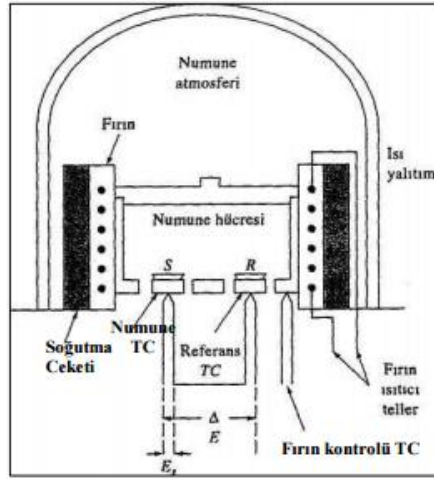
Numuneye karşılaştırma maddesi arasındaki sıcaklık değişimi, numunede bir kimyasal reaksiyon, faz değişikliği ya da yapısında herhangi bir farklılık oluştuğunda görülecektir. Şekil 5.4’de ısı veren ve ısı alan pikleri işaret eden ısı analiz eğrisi gösterilmektedir.



Şekil 5.4. Isı veren ve ısı alan pikleri işaret eden DTA eğrisi.

Diferansiyel ısı analiz cihazı termogravimetrik (TG) cihazdan fazla kullanılır. Buna sebep yalnızca madde miktarındaki farklılaşmayı kapsayan reaksiyonlarla sınırlı olmayıp, ısının soğrulduğu ya da dışarıya aktarıldığı tüm koşullara uygulanabilmesidir. Isı veren reaksiyonlara misal verecek olursak; erime, buharlaşma, süblimleşme, soğurma ile desorpsiyon verilebilir. Soğurma çoğunlukla ısı alan değişimdir ancak kristal faz farklılaşmaları ısı veren ya da ısı alandır. Kimyasal reaksiyonlar her iki ısı alan ve ısı veren pikleri de meydana getirirler. Piklerin görüldüğü sıcaklık ile biçimi örnek maddesinin bileşiminin belirlerken kullanılabilir. Pik alanıysa reaksiyon ısısı ve kütle ile paralellik gösterir. Şekil 5.5’de diferansiyel termal analiz cihazının şematik gösterimi verilmektedir.





Şekil 5.5. Diferansiyel termal analiz sisteminin şematik gösterimi.

### 5.3.3. Diferansiyel termogravimetrik analiz (DTG)

Diferansiyel termogravimetrik analizde, örnekteki termal etkileme sebebiyle hasıl olan kütle farklılaşmasının zamana bağlı ilk türevi alınmaktadır. İlgili yöntem ile oluşturulan eğrilerde, eğrinin alt bölümünde oluşan total kütle farklılaşması görülebilir. (Şensöğüt vd. 2002). DTG eğrileri, kütle eksilmesinin en fazla olduğu yerleri ifade eder. Kantitatif ölçüm TG, kalitatif ölçümse DTG eğrisi sayesinde yapılır. Ancak DTG eğrisi doğruya daha yakın sonuç verir. DTG, kütle farklılaşması esnasında oluşan dönüşümleri, onlara özgü sıcaklıklarını, bilhassa dönüşümlerin başı ile sonunu DTA eğrisine oranla oldukça net olarak göz önüne serer.(Alp vd. 2008).

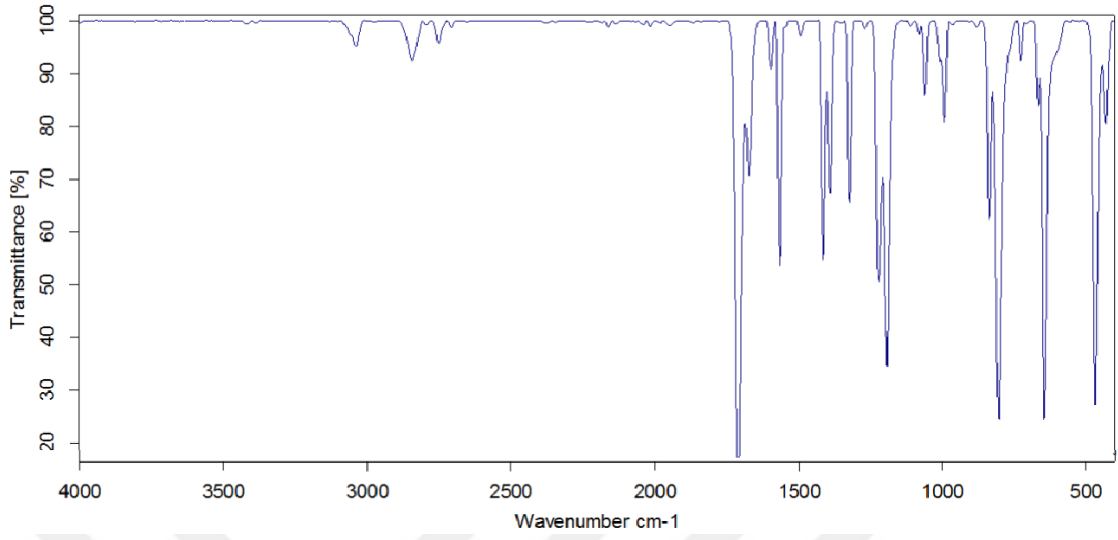
## 6. DENEY SONUÇLARI

Bu çalışmada 4-Pridinkarboksialdehid (4PCA) ligand molekülü kullanılarak kimyasal yollardan ilk kez hazırlanan Hofmann tipi konak-konuk bileşiklerine ait kızılötesi spektrumlarıyla ve termogravimetrik analizler ile ilgili bulgular yer almaktadır. Bu sonuçlar ligand molekülü, polimerik yapı ve konuk moleküllerinin titreşimi olmak üzere üç başlık altında toplanmıştır.

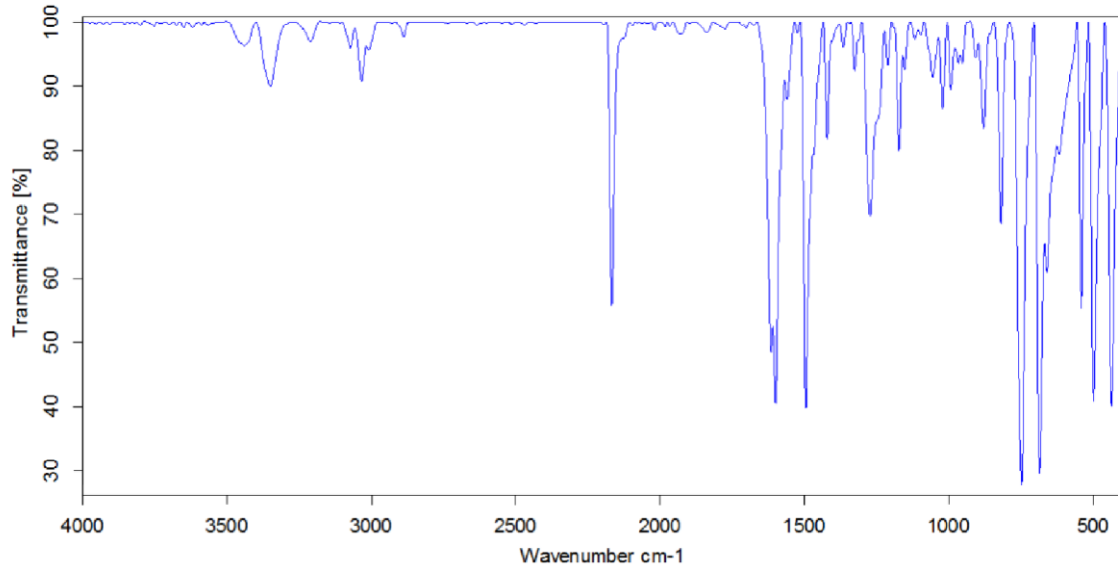
### 6.1. M(4PCA)Ni(CN)<sub>4</sub>.G Konak-Konuk Bileşiklerindeki 4PCA Molekülünün Frekans Kaymalarının İncelenmesi

Pridinkarboksialdehidler (2PCA, 3PCA ve 4PCA) C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>NCHO formülünde olup, karakteristik kokuya sahip rengi olmayan, yağ benzeri sıvı organik bileşiklerdir. Koordinasyon kimyası ile eczacılık alanındaki ilginç diğer bileşikler oluşturmak amacıyla ilk madde amaçlı kullanıma sahiptirler. Pridinkarboksialdehidler, aldehid fonksiyonel grubundaki O<sub>2</sub> atomu ile pridin halkasındaki N atomunda ortaklanmamış elektronlar nedeniyle çift dişli ligand gibi davranış sergilerler (Wikipedia). Pridinkarboksialdehidlerin metal bileşiklerinde üç çekirdekli, üç boyutlu birden fazla çekirdekli ağların ve kare piramidal yapıların ortaya çıkmasına yol açanda budur. (Melnik ve Macaskova, 1993; Yu vd., 2002 ve Lu ve Babb, 2001).

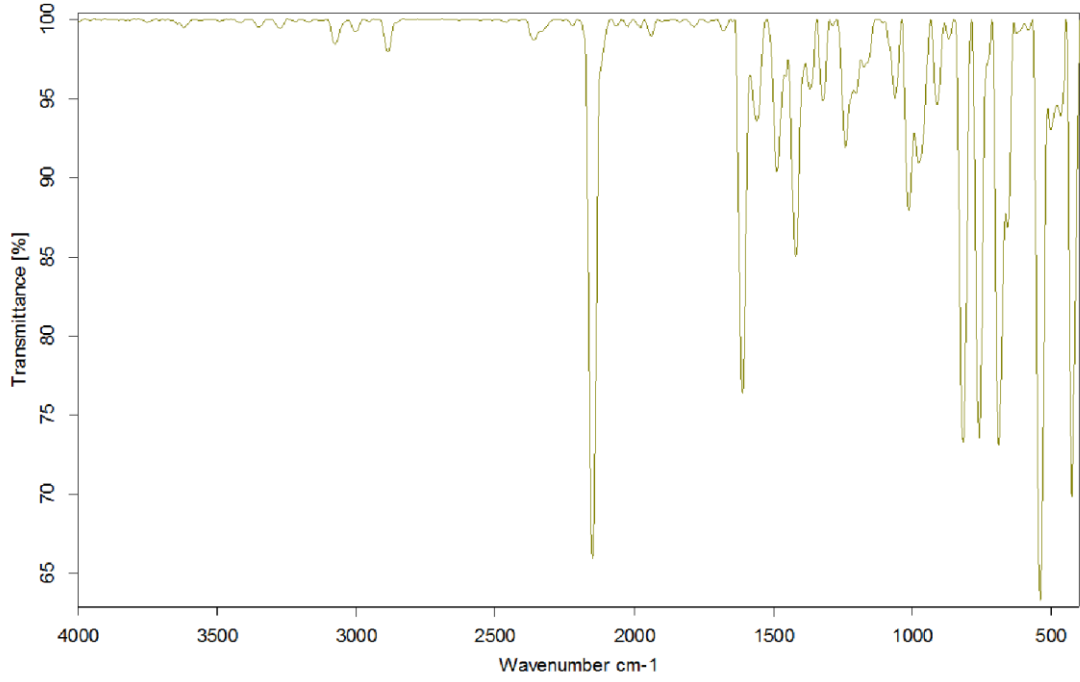
4PCA ligand molekülünün yapısı düzlem şeklinde olup yapıya ve C<sub>s</sub> nokta grubuna ve  $\Gamma = 23A' + 10A''$  olarak grup oluşturmuş totalde 33 titreşim modu içerir (Umar, 2009). Şekil 6.1. 4PCA ligand molekülünü göstermektedir. 4PCA ligand molekülünün aldehit fonksiyonel grubunda bulunan O<sub>2</sub> atomu ve pridin halkasındaki N atomunda yer alan ortaklanmamış elektron çiftleri vardır. Söz konusu çalışmamız içeriğinde 4PCA ligand molekülü geçiş metali atomlarına N atomu ve O<sub>2</sub> atomlarından bağlanarak M(4PCA)Ni(CN)<sub>4</sub>.An (M = Ni ve Cd) konuk-konak bileşiklerini meydana getirmektedir. Serbest 4PCA ligand molekülünün ve elde edilen M(4PCA)Ni(CN)<sub>4</sub>.An (M = Ni ve Cd) konak-konuk bileşiklerinin ve Anilin molekülünün kızılötesi grafikleri sırasıyla şekiller 6.1. - 6.4.'te verilmiştir.



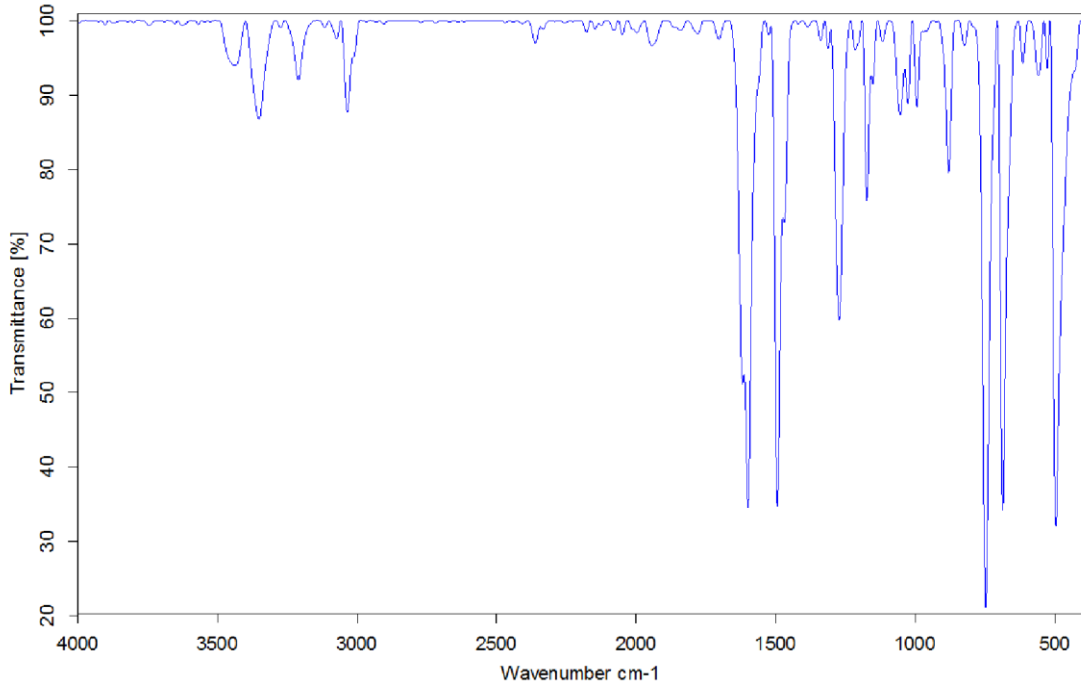
Şekil 6.1. Serbest 4PCA ligand molekülünün kızılötesi spektrumu.



Şekil 6.2. Ni(4PCA)Ni(CN)<sub>4</sub> An konak-konuk bileşiğine ait kızılötesi spektrumu.

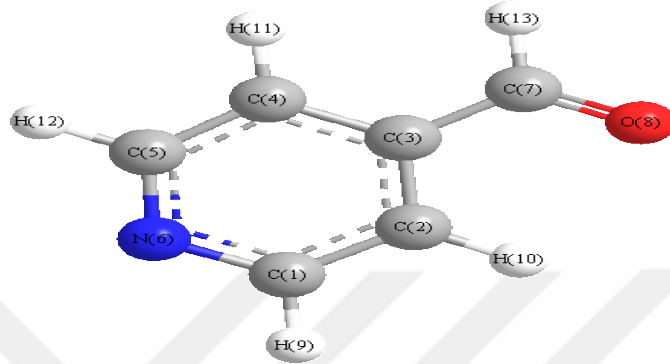


Şekil 6.3. Cd(4PCA)Ni(CN)<sub>4</sub> An konak-konuk bileşiğine ait kızılötesi spektrumu.



Şekil 6.4. Serbest anilin konuk molekülüne ait kızılötesi spektrumu.

4PCA ligand molekülüyle alakalı farklı çalışmalar yapılmıştır (Karabatsos ve Vane, 1963; Lunazzi vd, 1976; Georgiou ve Roussy, 1980; Sağlam vd., 2007; Umar, 2009; Małecki ve Zwolin'ski, 2012). Çalışmamızda 4PCA ligand molekülünün kızılötesi bant gösterimlerinde (Umar, 2009)'ın çalışmaları baz alınmıştır.



Şekil 6.5. 4PCA ligand molekülünün yapısı.

Serbest haldeki 4PCA molekülüne ait titreşim frekansları ile hazırlanan konak–konuk bileşiklerindeki 4PCA molekülünün titreşim frekansları karşılaştırıldığında bazı frekanslarda kaymalar olduğu gözlenmiştir (Çizelge 6.1). Küçük frekans kaymaları 4PCA molekülünün çevresinin değişiminden ve M–O (M = Ni ve Cd) gerilme titreşimi ile 4PCA molekülünün bazı titreşimlerinin çiftleniminden kaynaklanmaktadır (Stepanian vd.1996; Kartal vd. 2005). Aynı zamanda C=O gerilme titreşiminde de büyük frekans kaymaları gözlenmiştir. Serbest haldeki 4PCA molekülünde  $1740\text{ cm}^{-1}$  de görülen C=O gerilme titreşimi hazırlanan Cd(4PCA)Ni(CN)<sub>4</sub>.D ve Ni(4PCA)Ni(CN)<sub>4</sub>.D bileşiklerinde  $(88-89)\text{ cm}^{-1}$  ve Ni(4PCA)M(CN)<sub>4</sub>.D bileşiklerinde ise  $(135 - 136)\text{ cm}^{-1}$  kadar düşük frekansa kaydığı gözlenmiştir. Bu kaymalar M (M = Ni ve Cd) atomunun 4PCA molekülündeki karbonil grubunun oksijen atomu ile doğrudan bağ yaptığını gösterir. Ayrıca bu bağlanma sonucunda hazırlanan konak–konuk bileşiklerinin 4PCA ligand molekülüne ait C–O eğilme titreşimlerin Ni(4PCA)Ni(CN)<sub>4</sub>.An bileşikleri için gözlenememiştir. Ni(4PCA)<sub>2</sub>M(CN)<sub>4</sub>.D bileşikleri için ise  $(18 - 21)\text{ cm}^{-1}$  kadar düşük frekansa kaydığı gözlenmiştir. Bu kaymalar M (M = Ni ve Cd) atomunun 4PCA molekülündeki diğer oksijen atomu ile etkileşmesinden kaynaklanmaktadır. Serbest haldeki 4PCA molekülünün titreşim frekansları ile hazırlanan konak–konuk bileşiklerinde 4PCA molekülüne ait titreşim frekanslarının karşılaştırılmasında dikkat çeken bir diğer ayrıntı M(4PCA)Ni(CN)<sub>4</sub>.D bileşiklerinde gözlenen OH gerilme titreşimindeki frekans kaymalarıdır. Serbest haldeki 4PCA molekülünde  $3341\text{ cm}^{-1}$  de gözlenen OH gerilme titreşimi bileşikleri için  $(36 - 53)\text{ cm}^{-1}$  kadar düşük frekansa kaydıkları gözlenmektedir. Burada hidroksil grubunda yer alan oksijen atomunun

karboksil grubundaki oksijen atomuna oranla daha zayıf oranla M (M = Ni ve Cd) atomuna bağlandığı düşünülebilir. Ancak  $M(4PCA)_2Ni(CN)_4$  bileşiklerinde gözlenen bu durum  $M(4PCA)_2Ni(CN)_4$  bileşikleri için gözlenmemiştir. Bunun nedeni olarak An molekülüne ait NH gerilme titreşim bantları OH gerilme bantlarını örtmesidir şeklinde açıklanabilir. 4PCA ligand molekülü geçiş metalleriyle bileşik yaptığında farklılık oluşturacak en mühim titreşim modları  $\nu(C=O)$  gerilme titreşimi, piridin halkası titreşimleridir (Ataç ve Bardak, 2006). Eğer piridin ve piridin türevlerinde bileşik yapma piridin halkasındaki N'den kaynaklanırsa  $\nu(C=O)$  gerilme titreşimi ve piridin halkası titreşimleri yüksek frekans bölümüne sapar (Yurdakul, Ataç, Şahin ve İde, 2003; Yurdakul ve Ataç, 2004). Fakat bunun tamamen tersi de oluşur. Şayet bileşik yapma karbonilin  $O_2$ 'sinde gerçekleşirse  $\nu(C=O)$  gerilme titreşimi, piridin halkası titreşimleri oldukça kuvvetli şekilde düşük frekans bölümüne sapar (Nakamoto, 1970; Can, Ataç, Bardak et al, 2005). Sıvı durumdaki 4PCA ligand molekülünde  $\nu(C=O)$  gerilme titreşimi  $1708\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısında güçlü tek bant şeklinde görülmüştür. Bu bant klatratlarda  $25\text{ cm}^{-1}$  kadar düşük frekansa sapmıştır. Aynı tarzda 4PCA ligand molekülünde  $1564\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısında normal kuvvette bir bant olan CC+CN gerilme titreşimi klatratlarda  $3-4\text{ cm}^{-1}$  kadar düşük frekansa kaymıştır. Her iki moddaki düşük frekansa kaymalar 4PCA ligand molekülündeki karbonilin ve piridin halkasının N atomlarından bileşik meydana getirdiğini ifade eder (Nakamoto, 1970; Can vd. 2005). Bahsedilen nedenlerden ötürü oluşan düşük frekansa sapsmalar Çizelge 6.2.'de yeşil olarak gösterilmiştir. 4PCA ligand molekülünde  $1491\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısında düşük değerde bir bant olan CC+CN gerilme titreşimi klatratlarda görülmemektedir. Bu modun konuk anilin molekülünün Ring stretch A' modu tarafından örtülmüş olduğu düşünülmektedir. Buna benzer birtakım modun da konuk anilin molekülünün kimi modlarınca üzeri kapatılmış olduğu sanılmaktadır.

Ek olarak metale bağlı olmayı işaret eden gerilme titreşimi modlarında ki farklılıklar aynı modlara ait eğilme titreşimleri içinde de yüksek ya da düşük moda sapsmalara yol açar. Yüksek frekansa sapsmalar da Çizelge 6.2.'de belirtilmiştir.

**Çizelge 6.1.** Serbest 4PCA ve M-4PCA-Ni-An (M = Ni ve Cd) konak-konuk bileşiklerindeki 4PCA'in kızılötesi soğurma dalga sayıları (cm<sup>-1</sup>)

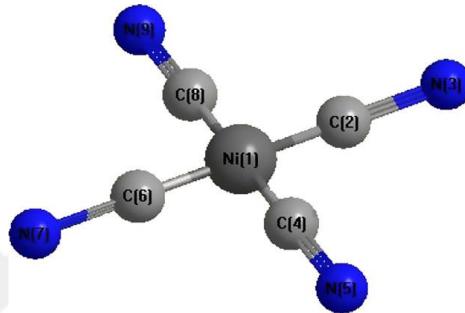
İşaretleme*	4PCA	Ni-4PCA-Ni-An	Cd-4PCA-Ni-An
CH stretching		3073 z	3071 z
CH stretching	3037 z	3035 z	3034 z
CH stretching (CHO)	2841 z	2890 çz	2886 z
C=O stretching	1708 k	1683 z	1683 z
CC stretching	1594 z	Ört	Ört
CC+CN stretching	1564 o	1560 k	1561 z
CC+CN stretching	1491 çz	Ört	Ört
CC stretching	1412 o	1422 z	1423 z
CHO deformation	1389 o	1367 z	1365 z
CH bending	1321 o	1326 çz	1322 çz
CH bending	1267 çz	Ört	Ört
CH bending	1220 o	1212 z	1210 z
CH bending	1191 o	1174 z	1174 z
CH bending	1079 çz	1099 çz	1102 çz
CH bending	1059 z	1057 z	1057 z
CH bending (out of plane)	1007çz	1023 z	1013 z
CH bending (out of plane)	991 z	994 z	988 z
Ring bending, CH bending (out of plane)	965 çz	968 z	969 sh
CH bending (out of plane)	877 çz	Ört	Ört
Ring bending	836 çz	Ört	Ört
CC bending (out of plane)	803 k	820 o	817 o
CH bending(out of plane)	726 z	Ört	Ört
CO bending	666 z	-	-
CCN bending	644 k	661 z	660 z
Ring bending	467 k	-	-
CC bending (out of plane)	431 z	Ört	Ört

\* (Umar, 2009) çk: Çok kuvvetli, k: Kuvvetli, o: Orta, z: Zayıf, çz: Çok zayıf, om: Omuz, Ört: Örtül

## 6.2. M(4PCA)Ni(CN)<sub>4</sub>.An Konak-Konuk Bileşiklerindeki [Ni(CN)<sub>4</sub>]<sup>-2</sup> İyonlarının Titreşimleri

[Ni(CN)<sub>4</sub>]<sup>-2</sup> iyonuna ait yapı Şekil 6.2.'de gösterilmektedir. Yapının D<sub>4h</sub> simetrisi bulunduğundan titreşim spektrumunda yedi normal modu vardır. Bunların dördü kızılötesi spektrumu içinde faalken diğerleri Raman spektrumunda faaldir. Kızılötesi faal titreşim modları E<sub>u</sub>δ(CN), E<sub>u</sub>v(Ni-CN), A<sub>2u</sub>π(Ni-CN) ve E<sub>u</sub>δ(Ni-CN) dir. Bu dört bandı bileşiklerimizin kızılötesi spektrumlarında gördüğümüzden bileşiklerimizin kare düzlemsel yapısı vardır. Bileşiklerdeki [Ni(CN)<sub>4</sub>]<sup>-2</sup> grubunun titreşim frekanslarının gösterimleri Mc Cullough'un (Mc Cullough, 1960) Na<sub>2</sub>Ni(CN)<sub>4</sub> deki [Ni(CN)<sub>4</sub>]<sup>-2</sup> iyonlarıyla olan çalışmaların esas alınmasıyla oluşturulmuştur. M(4PCA)Ni(CN)<sub>4</sub>.An (M = Ni ve Cd) konak-konuk bileşiklerindeki [Ni(CN)<sub>4</sub>]<sup>-2</sup> iyonuna ait

titreşim dalga sayıları, benzer titreşim bantlarıyla karşılaştırılarak Çizelge 6.3.'de verilmiştir (Kartal, 2012).  $K_2[Ni(CN)_4].H_2O$ 'daki CN grubuna ait gerilme titreşim frekansları  $2122\text{ cm}^{-1}$  bölgesi içinde kuvvetli bir bant şeklinde görülürken M-4PCA-Ni-An (M = Ni ve Cd) konak-konuk bileşiklerindeki  $\nu(CN)$  gerilme titreşim bandı ( $20 - 46\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısı miktarında yüksek frekans bölümüne sarmıştır. CN gerilme titreşim frekans değerleri ayrıyeten metalin elektronegatifliği, koordinasyon sayısı ve oksidasyon hali benzeri başka faktörlerle de ilgilidir (Bellamy ve Branch, 1954; Davies, 1963)



Şekil 6.6.  $[Ni(CN)_4]^{2-}$  iyonunun yapısı.

M-4PCA-Ni-An (M = Ni ve Cd) konak-konuk bileşiklerindeki benzer yüksek frekanslara sarma  $\delta(Ni-CN)$  düzlem içi bükülme titreşimlerinde de oluşmuş ve büyüklüğü ( $6 - 17\text{ cm}^{-1}$  kadardır. Dikkate değer iki bant da metale bağlıdır. Öyle ise sarmalar metalle paraleldir. Metal ile bağlı bulunan söz konusu sarmaların, metal-N bağı gerilme titreşimlerinin CN gerilme titreşimleriyle çiftlenimidir.  $\nu(Ni-CN)$  gerilme titreşimleri ve  $\pi(Ni-CN)$  eğilme titreşimleri bu bölgede şiddetli bantlara sahip 4PCA ligand ve konuk molekül olan anilin molekülünün titreşimleri tarafından örtülmüştür.

**Çizelge 6.2.** M-4PCA-Ni-An (M = Ni ve Cd) konak-konuk bileşiklerindeki  $Ni(CN)_4$  grubu titreşim dalga sayıları ( $\text{cm}^{-1}$ ).

İşaretleme *	$K_2[Ni(CN)_4].H_2O$	Ni-4PCA-Ni-An	Cd-4PCA-Ni-An
$\nu(CN)$	2122 çk	2168 k	2142 k
Hot bant	2118 om	-	-
$\nu(Ni-CN)$	544 z	Ört	ört.
$\pi(Ni-CN)$	442 z	Ört	ört
$\delta(Ni-CN)$	420 k	437 k	426 o

\* (Mc Cullough, 1960) \*\* (Kartal 2009) k: Kuvvetli, o: Orta, z: Zayıf, om: Omuz, Ört: Örtülmüş

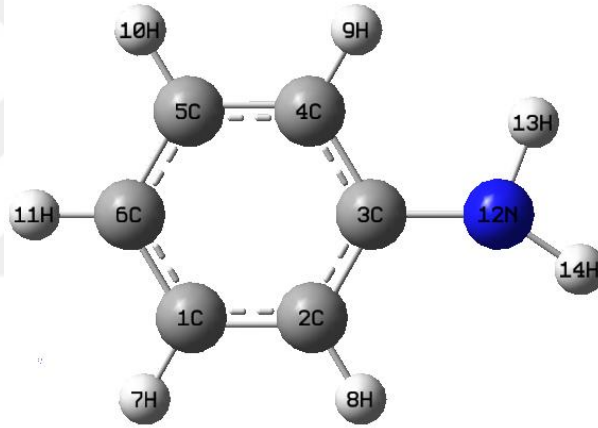


### 6.3. Konuk Moleküllerin Titreşim Spektrumlarının İncelenmesi

Hazırladığımız Hofmann tipi konak-konuk bileşiklerinde konuk molekül olarak Dioksan ve Anilin molekülleri kullanılmıştır. Konuk moleküllere ait frekans kaymaları ve nedenleri aşağıda tartışılmıştır.

#### 6.3.1. Anilin molekülünün titreşim spektrumlarının incelenmesi

Anilin molekülü  $C_6H_5(NH_2)$  kapalı formülü ile gösterilir. Bu bileşiğin herhangi bir fazda düzlem şeklinde bulunup bulunmaması  $NH_2$  gurubunun haliyle ilgilidir. Şekil 6.3' te anilin molekülünün düzlem halindeki şekli verilmektedir ve bu halde bulunan anilin molekülü  $C_{2v}$  düzlemsel olmayan halde ise  $C$  nokta grubuna aittir (Evans, 1960).



Şekil 6.7. Anilin molekülü birim hücresi.

Anilin molekülü için düzlemsel olmayan ve  $C_s$  nokta grubunun sahip olduğu model olarak alınmaktadır. Anilinin 14 atomu, 36 titreşim modu vardır. Söz edilen modelin titreşim modlarındaki simetri çeşitleri  $20A'$  ve  $16A''$  olup tüm titreşimler kızılötesi ve Raman aktiftir. Ancak Raman spektrumu içinde  $20A'$  titreşim modu polarize olup,  $16A''$  titreşim modu polarize olmamıştır. Buna sebep fenil ve  $NH_2$  grupları arasında oluşan güçsüz çiftlenimdir.

Anilin molekülüne ait titreşim dalga sayıları Çizelge 6.3'te verilmiştir. Yapılan incelemeler sonucunda serbest halde sıvı fazda bulunan anilin molekülünün simetrik olan ve olmayan NH gerilme titreşimlerinde sıra ile  $(79-84) cm^{-1}$  ve  $(78-86) cm^{-1}$  kadar düşük frekansa kaydığı gözlenmiştir. Bu kaymalar konuk molekülü olarak kullanılan anilin molekülünün  $NH_2$  grubunun konak yapıyla zayıf etkileştiğini göstermektedir. Ayrıca bu konak-konuk bileşiklerine ait anilinin CH düzlem dışı deformasyon modu serbest aniline göre  $9 cm^{-1}$  kadar yüksek bölgeye kayma göstermektedir. Bu kayma konak yapıdaki ligand molekülü ile fenil halkasının (anilin)  $\pi$ -

elektronları arasında oluşan zayıf hidrojen bağının oluşmasını açıklamaktadır. Aynı zamanda düzlem dışı  $\text{NH}_2$  torsyon hareketi ve düzlem içi CN bending hareketlerine ait dalga sayılarında serbest haldeki An molekülüne göre sırasıyla  $(25-27) \text{ cm}^{-1}$  ve  $(15-17) \text{ cm}^{-1}$  kadar kayma gözlenmektedir. Bu kaymalar konuk molekül olarak yapıda yer alan An molekülünün konak yapı ile etkileşiminden kaynaklanmaktadır. Çizelge 6.3.'ten görüleceği üzere konak-konuk meydana gelmesinden itibaren anilin bazı titreşim değerleri hazırlanan yapılar içerisinde görülmemektedir. Buna sebep ligand molekülü şeklinde kullanılan 4PCA molekülünün titreşim bantları anilin molekülünün titreşim bantlarının üstünü kapatmıştır denilebilir.



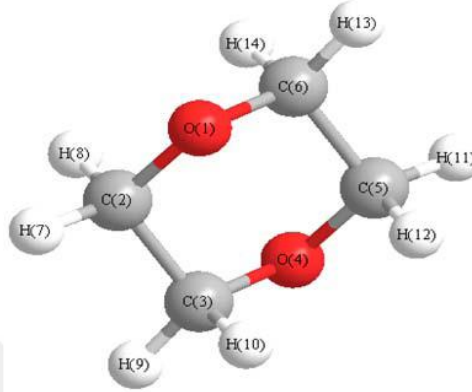
**Çizelge 6.3.** Ni-4PCA-M-G (M = Cd veNi; G = An) konak–konuk bileşiklerindeki Anilin konuk molekülünün titreşim dalga sayıları ( $\text{cm}^{-1}$ ).

İşaretlemeler <sup>a,b</sup>	Anilin	Ni-4PCA-Ni-An	Cd-4PCA-Ni-An
$\nu(\text{NH})_2$ A'	3428 o	3346 z	3344 z
$\nu(\text{NH})_2$ A''	3351 o	3270 z	3265 z
$\nu(\text{CH})$ A'	3071 z	-	-
$\delta(\text{NH})_2$ A'	1620 k	1604 k	1604 k
Halka str. A'	1599 çk	1578 om	1571 om
Halka str. A'	1496 k	1495 k	1495 k
Halka str. A''	1470 çk	1466 z	1466 z
$\delta(\text{CH})$ i.p. A''	1311 z	1311 z	1312 çz
x-sens A' , $\nu(\text{CN})$	1272 k	1274 o	-
$\delta(\text{CH})$ i.p. A''	1174 k	1176 z	-
$\delta(\text{CH})$ i.p. A''	1154 k	1155 z	1155 çz
NH <sub>2</sub> twist A''	1052 z	-	1035 om
$\delta(\text{CH})$ i.p. A'	1027 o	-	-
Ring breadth A'	995 k	986 k	997 k
$\nu(\text{CH})$ o.p. A'	824 z	804 çz	805 o
$\nu(\text{CH})$ A''	747 çk	756 çk	756 çk
Halka. Def. o.p. A'	687 k	694 k	695 k
NH <sub>2</sub> wag. A'	618 o	560 om	559 çz
X-sens o.p. A'	527 z	522 o	513 o
$\tau_1$ halka, $\tau_3$ halka, $\gamma(\text{CN})$ A'	501 z	-	-
$\tau_2$ halka, $\tau_3$ halka A''	415 z	-	-
$\beta(\text{CN})$ , $\beta_3$ halka A''	390 k	365 o	363 o
tors NH <sub>2</sub> A''	277 k	261 o	262 o
$\tau_3$ halka, $\gamma(\text{CN})$ , $\tau_2$ halka A''	217 z	-	-

ç = çok, k = kuvvetli, m = orta, z = zayıf, om = omuz, br = geniş

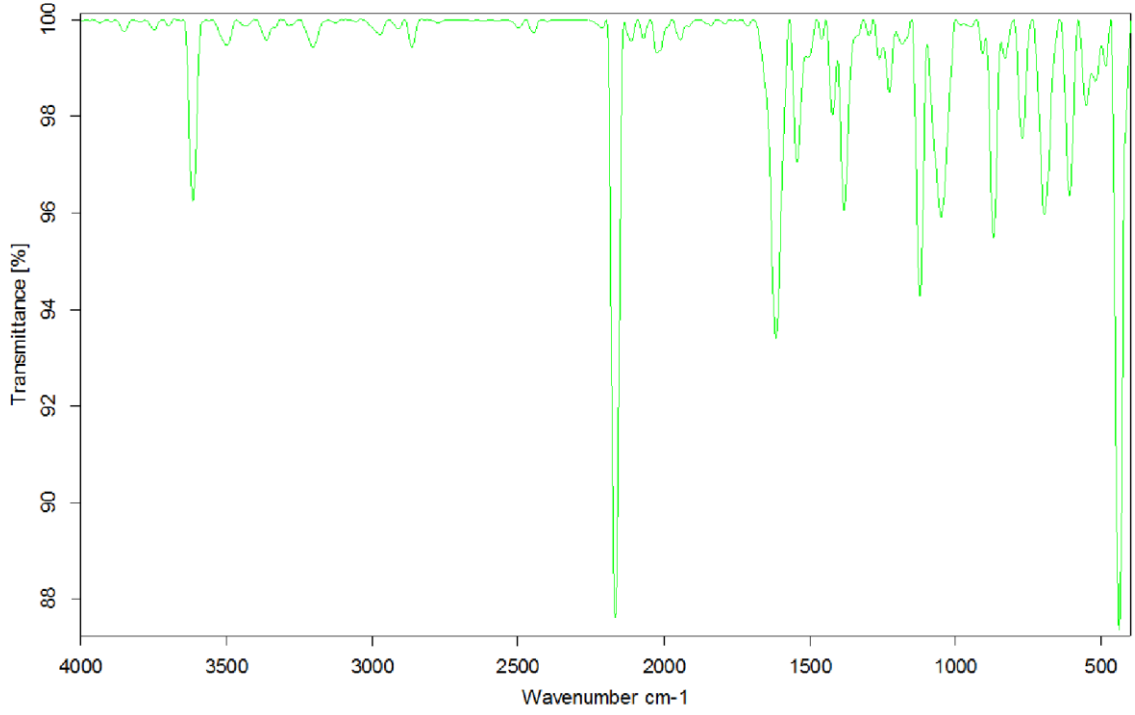
### 6.3.2. 1,4-Dioksan molekülüne ait titreşim spektrumunun incelenmesi

Kızılötesi spektrum ölçümleri Dioksan molekülünün hem sıvı hem de gaz fazdayken sandalye yapısına sahip olduğunu göstermektedir. Aynı zamanda i simetrisine sahip olduğu bu ölçümler sonrasında gözlenebilmektedir (Dempster ve Uslu, 1978).

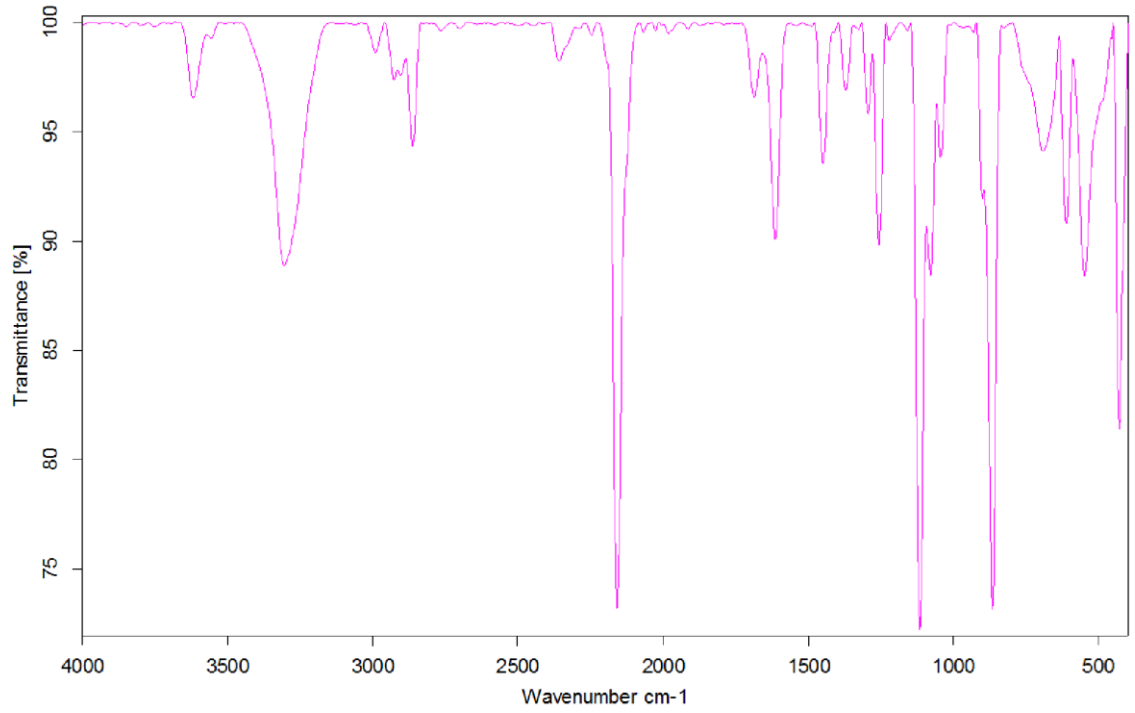


**Sekil 6.8** 1,4-Dioksan molekülünün yapısı.

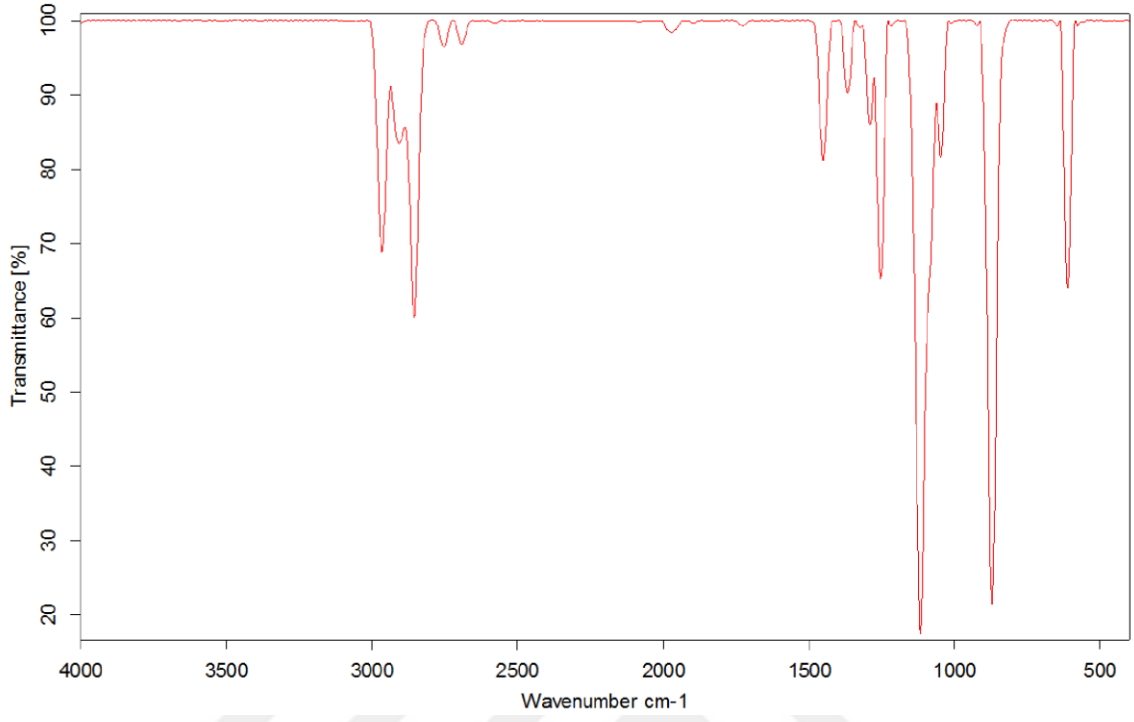
4PCA ligand molekülündeki aldehit fonksiyonel grubunda O atomu ile pridin halkasındaki N atomu üstünde yer alan ortaklanmamış elektron çiftleri vardır. Söz konusu çalışmamızda 4PCA ligand molekülü geçiş metali atomlarına bu N atomu ve O atomları üstünden bağ yaparak  $M(4PCA)Ni(CN)_4 \cdot D$  ( $M = Ni$  ve  $Cd$ ) konak-konuk bileşiklerini meydana getirmektedir. Serbest 4PCA ligand molekülünden elde edilen  $M(4PCA)Ni(CN)_4 \cdot D$  ( $M = Ni$  ve  $Cd$ ) konak-konuk bileşiklerinin ve Dioksan molekülünün kızılötesi grafikleri sırasıyla şekiller 6.9. - 6.11.'te verilmiştir.



**Şekil 6.9.** Ni(4PCA)Ni(CN)<sub>4</sub>.D konak-konuk bileşiğine ait kızılötesi spektrumu.



**Şekil 6.10.** Cd(4PCA)Ni(CN)<sub>4</sub>.D konak-konuk bileşiğine ait kızılötesi spektrumu.



**Şekil 6.11.** Serbest dioksan konuk molekülüne ait kızılötesi spektrumu.

**Çizelge 6.4.** Serbest 4PCA ve M-4PCA-Ni-D konuk-konak bileşiklerindeki 4PCA'in kızılötesi absorbe etme dalga sayıları ( $\text{cm}^{-1}$ ).

İşaretlemeler*	4PCA	Ni-4PCA-Ni-D	Cd-4PCA-Ni-D
CH stretching		3068 çz	3071 z
CH stretching	3037 z	3037 çz	-
CH stretching (CHO)	2841 z	2864 z	2895 z
C=O stretching	1708 k	1684 z	1687 z
CC stretching	1594 z	-	-
CC+CN stretching	1564 o	1545 z	1559 z
CC+CN stretching	1491 çz	1502çz	1508 çz
CC stretching	1412 o	1421 z	1421 çz
CHO deformation	1389 o	ört	ört
CH bending	1321 o	-	-
CH bending	1267 çz	-	-
CH bending	1220 o	-	-
CH bending	1191 o	1195 çz	1173 z
CH bending	1079 çz	1080 z	ört
CH bending	1059 z	1049 z	ört
CH bending (out of plane)	1007çz	1026 z	1025 çz
CH bending (out of plane)	991 z	988 çz	-
Ring bending, CH bending (out of plane)	965 çz	-	954 çz
CH bending (out of plane)	877 çz	ört	ört
Ring bending	836 çz	831 çz	ört
CC bending (out of plane)	803 k	818 çz	811 çz
CH bending(out of plane)	726 z	729 çz	723 çz
CO bending	666 z	670 z	671 çz
CCN bending	644 k	-	-
Ring bending	467 k	-	-
CC bending (out of plane)	431 z	ört	ört

\*(Umar, 2009) çk: Çok kuvvetli, k: Kuvvetli, o: Orta, z: Zayıf, çz: Çok zayıf, Ört: Örtülmüş

4PCA ligand molekülü geçiş metalleriyle bileşik yaptığında farklılık oluşturacak esas mühim titreşim modları  $\nu(\text{C}=\text{O})$  gerilme titreşimi ile piridin halkasının yaptığı titreşimdir (Ataç A., Bardak F., 2006). Şayet piridin ile piridinin türevlerinde bileşik oluşturma piridinin halkasındaki N'den olursa  $\nu(\text{C}=\text{O})$  gerilme titreşimi ve piridin halkası titreşimleri yüksek frekans bölümüne sapar (Yurdakul S., Ataç A., Şahin E. ve İde S., 2003]. Fakat tam tersi de bir durum oluşabilir. Şayet bileşik yapma karbonilin  $\text{O}_2$ 'den de kaynaklanırsa  $\nu(\text{C}=\text{O})$  gerilme titreşimi ile piridin halkası titreşimleri kuvvetli şekilde düşük frekans bölümüne sapar (Nakamoto K., 1970). Çizelge 6.4'de ifade edildiği şekliyle, sıvı fazdaki 4PCA ligand molekülü içinde  $\nu(\text{C}=\text{O})$  gerilme titreşimi  $1708 \text{ cm}^{-1}$  dalga sayısında şiddetli band şeklinde görülmüştür. Söz konusu band klatratlarda  $(21-24) \text{ cm}^{-1}$  miktarınca düşük frekansa sapsmıştır. Yine 4PCA ligand molekülü içinde  $1564 \text{ cm}^{-1}$  dalga sayısında normal kuvvette bir bant olan CC+CN gerilme titreşimi, Ni-4PCA-Ni-D ve Cd-4PCA-Ni-D konak-konuk bileşiklerinde sıra ile, 19 ve  $5 \text{ cm}^{-1}$  düşük frekans bölümüne

sapmıştır. Söz konusu frekanslara sapmanın nedeni karbonilin O<sub>2</sub> atomuyla piridin halkası içinde konumlanan N atomundaki ortaklanmamış elektronların metal atomlarıyla bağ kurmasıdır. Her iki moddaki sapmalar 4PCA ligand molekülü içindeki karbonil ile piridin halkasının N atomlarından bileşik yaptığını ifade eder (Nakamoto K., 1970). İfade edilen nedenlerden ötürü oluşan düşük frekansa sapmalar Çizelge 6.4.'de yeşil ile gösterilmiştir. 4PCA ligand molekülü içinde 1491 cm<sup>-1</sup> dalga sayısında oldukça düşük şiddetli band izlenimi veren CC+CN gerilme titreşimi klatratlarda (11-17) cm<sup>-1</sup> dalga sayısı miktarınca yüksek frekansa sapmıştır. Öbür yüksek frekansa sapmalar Çizelge 6.4'de açık mavi ile gösterilmiştir. Bununla birlikte CHO deformation ve CC bending (oop) gibi benzeri bazı modun da konuk D molekülü [Ni(CN)<sub>4</sub>]<sup>-2</sup> iyonlarının kimi modlarınca üzeri kapatılmış olarak farz edilmektedir.

Diğer yandan metale bağlı olduğunu işaret eden gerilme titreşimi modları içindeki farklılıklar bu modların eğilme titreşimlerinde dahi yüksek ya da düşük moda doğru sapmalara yol açar. Göz önüne alınması gereken yüksek frekansa sapmalar da Çizelge 6.4.'de açık mavi ile gösterilmiştir.

M(4PCA)Ni(CN)<sub>4</sub>.D ve (M = Ni ve Cd) konuk-konak bileşiklerindeki [Ni(CN)<sub>4</sub>]<sup>-2</sup> iyonuna ait titreşim dalga sayıları Çizelge 6.5.'de belirtilmiştir. Verilen çizelgedeki rakamlar literatürde yer alan diğer bir benzer çalışmayla uyumludur (Kartal Z. ve Sayın E.,2011). K<sub>2</sub>[Ni(CN)<sub>4</sub>].H<sub>2</sub>O içindeki CN grubuna ait gerilme titreşim frekansı 2122 cm<sup>-1</sup> bölümünde kuvvetli bant şeklinde görülürken M-4PCA-Ni-D (M = Ni ve Cd) klatratlar içindeki ν(CN) gerilme titreşim bandı (35-44) cm<sup>-1</sup> dalga sayısı miktarınca yüksek frekans bölümüne sapmıştır. CN gerilme titreşim frekanslarının değeri yine metalin elektronegatifliği, koordinasyon sayısı ve oksidasyon durumu benzeri faktörlerle de ilgilidir. (Davies M., 1963 ). M-4PCA-Ni-D (M = Ni ve Cd) klatratları içindeki yüksek frekanslara sapma δ(Ni-CN) düzlem içi bükülme titreşimleri içinde de oluşmuş olup değeri (6-20) cm<sup>-1</sup> dir. Dikkat ettiğimiz bantların ikisinde metale bağlıdır. Demek ki sapmalar metal ile kaymalar metale bağlıdır. Metalle alakalı olan söz konusu sapmalar, metal-N bağına ait gerilme titreşimlerinin CN gerilme titreşimleri ile çiftlenim yapmasından kaynaklanmaktadır. Hem δ(Ni-CN) gerilme titreşimleri hem de δ(Ni-CN) eğilme titreşimleri sıra ile (2-12) cm<sup>-1</sup> ve (30-40) cm<sup>-1</sup> miktarınca yüksek frekanslara sapmıştır.



**Çizelge 6.5.** M-4PCA-Ni-D (M = Ni ve Cd) konak-konuk bileşiklerindeki Ni(CN)<sub>4</sub> grubu titreşim dalga sayıları (cm<sup>-1</sup>)

İşaretleme *	K <sub>2</sub> [Ni(CN) <sub>4</sub> ].H <sub>2</sub> O	Ni-4PCA-Ni-D	Cd-4PCA-Ni-D
v(CN)	2122 çk	2166 k	2157 k
v(Ni-CN)	544 z	556 z	546 z
π(Ni-CN)	442 z	482 z	472 çz
δ(Ni-CN)	420 k	440 k	426 o

\* (Mc Cullough, 1960) \*\* (Kartal 2009) k: Kuvvetli, o: Orta, z: Zayıf, om: Omuz, Ört: Örtülmüş

1.4-Dioksan molekülünün 14 atomu bulunduğu için (3N-6, N = 14) 36 titreşim modu vardır. Titreşim modları, 10A<sub>g</sub>, 8B<sub>g</sub>, 9A<sub>u</sub> ve 9B<sub>u</sub> halindedir. Bunlardan 9A<sub>u</sub> ve 9B<sub>u</sub> kızılötesi faal ve 10A<sub>g</sub> ve 8B<sub>g</sub> Raman aktif titreşim modlarıdır. 1.4-Dioksan molekülü için karşılıklı dışlama ilkesi geçerliliğini korur. Titreşim dalga sayıları Çizelge 6.6.'da verilmiştir. Dioksan bandlarında kaymanın olması, konak konuk etkileşiminin var olmasından ileri gelmektedir (Kartal, 2005). Konak yapının bozulması, bazı Dioksan bantlarında görülen kayma ve şiddet değişiklikleri konak yapının bozulması, bazı Dioksan moleküllerinin yapıya bağlanması, yapıyı terk etmesiyle oluşmaktadır. (Kartal, 2005). Serbest haldeki D molekülünde 869 cm<sup>-1</sup> de gözlenen ν<sub>18</sub>(α<sub>v</sub>) titreşimi oluşan konuk – konuk bileşiklerinde; Ni-PCA-Zn-D için 901-869 cm<sup>-1</sup>, Ni-PCA-Cd-D için (899-868) cm<sup>-1</sup> ve Ni-PCA-Hg-D için ise (901-867) cm<sup>-1</sup> şeklinde yarılmalar gözlenmiştir. Bu yarılmalar konak yapı ile konuk moleküller arasında kuvvetli bir kristal alan etkileşimi olduğunu göstermektedir (Evans, 1960).

**Çizelge 6.6.** M-4PCA-Ni-G (M = Ni ve Cd; G = D) konak – konuk bileşiklerindeki Dioksan konuk molekülünün titreşim dalga sayıları ( $\text{cm}^{-1}$ )

İşaretleme <sup>a,b</sup>	Sıvı	Ni-4PCA-	Cd-4PCA-
$\nu_{11}(a_u), \nu_{28}(b_u)$	2960 çk	2978 om	2977 om
$\nu_{12}(a_u), \nu_{29}(b_u)$	2853 çk	2865 k	2864 çk
$\nu_{30}(b_u)$	1452 k	1453 k	1453 k
$\nu_{14}(a_u)$	1366 k	1376 o	1375 o
$\nu_{32}(b_u)$	1289 k	1293 o	1293 o
$\nu_{15}(a_u)$	1254 k	1259 k	1259 k
$\nu_{16}(a_u)$	1116 çk	1118 z	1118 z
$\nu_{17}(a_u)$	1083 k	1081 o	1081 o
$\nu_{33}(a_u)$	1048 k	1445 k	1045 k
$\nu_{18}(a_u)$	869 k	899 o	901 o
$\nu_{35}(a_u)$	612 k	611 k	612 k
$\nu_{19}(a_u)$	250 z, om	253 o	263 z
$\nu_{36}(a_u)$	242 o	234 o	235/239 o
$\nu_4(a_u) - \nu_{33}(a_u)$	211 çz	214 o	216 k

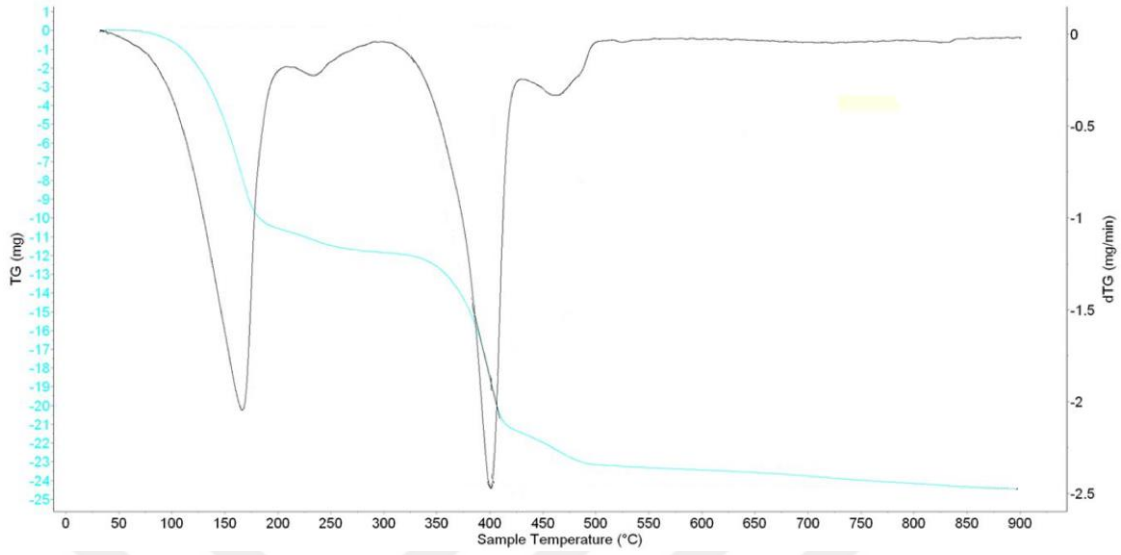
ç = çok, k = kuvvetli, o = orta, z = zayıf, om = omuz, br = geniş

#### 6.4. Temogravimetrik Analizlerin İncelenmesi

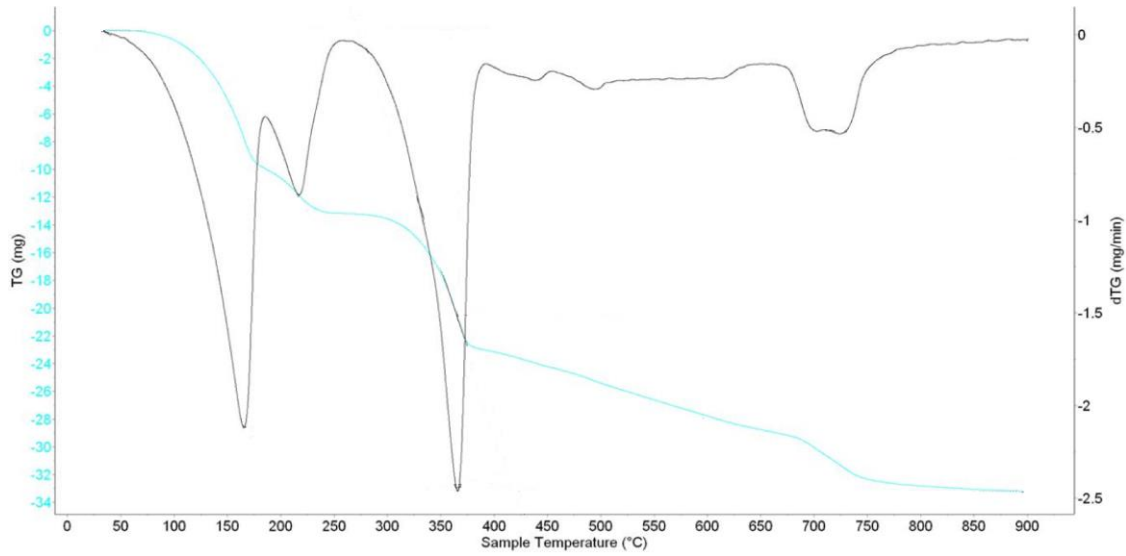
Elde edilen konak-konuk bileşiklerinin termal analizleri Dumlupınar Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde SII EXTAR 6000 TG/DTA 6300 aygıtıyla yapılmıştır.

Çalışmada elde edilen Ni.(4PCA).Ni.An konak-konuk bileşiklerinin termal analizlerine bakıldığında TG sonuçlarına göre bileşiklerin oda sıcaklığında kısa süre için kararlı olduğu gözlenmiştir. Sıcaklıkların artmasıyla kütlelerin giderek azaldığı ve yapının giderek bozulmaya başladığı görülür. İlk olarak (125 - 180) °C aralığında yapıdan konuk molekül anilinin ayrıldığı daha sonra (200 - 260) °C aralığında yapıdan 4PCA ligand molekülünün ayrıldığı ve son olarak (350 - 750) °C aralığında Ni(CN)<sub>4</sub> polimerik yapısı bozulur ve ortamda sadece NiO bileşiği kalır.

Aynı şekilde elde edilen Cd.(4PCA).Ni.An konak-konuk bileşiklerinin termal analizlerine bakıldığında TG sonuçlarına göre bileşiklerin oda sıcaklığında kısa süre için kararlı olduğu gözlenmiştir. Sıcaklıkların artmasıyla kütlelerin giderek azaldığı ve yapının giderek bozulmaya başladığı görülür. İlk olarak (115 - 185) °C aralığında yapıdan konuk molekül anilinin ayrıldığı daha sonra (220 - 270) °C aralığında yapıdan 4PCA ligand molekülünün ayrıldığı ve son olarak (370 - 810) °C aralığında Ni(CN)<sub>4</sub> polimerik yapısı bozulur ve ortamda sadece NiO ve CdO bileşikleri kalır.



Şekil 6.12. Ni.(4PCA).Ni.An konak-konuk bileşiği için TG ve DTG eğrileri.



Şekil 6.13. Cd.(4PCA).Ni.An konak-konuk bileşiğine ait TG ve DTG eğrileri.

Yapılan çalışmanın neticesinde alınan termogravimetrik sonuçlar diğer çalışmalarla uyumludur (İzgi, 2007; Kaya, 2009; Parlak, 2009; Kartal ve Sayın, 2011; Kartal ve Türk, 2012).

## 7. TARTIŞMA VE SONUÇ

Yapılan bu çalışmada  $M(4PCA)Ni(CN)_4 \cdot G$ ; ( $M = Ni$  ve  $Cd$  ;  $G = Anilin, 1.4-Dioksan$ ) konak-konuk bileşikleri ilk kez kimyasal yollardan elde edilerek ( $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ ) kızılötesi spektroskopik bölgesinde incelendi. Konak-konuk bileşiklerinin kızılötesi spektrumları ( $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ ) incelendiğinde birbirlerine çok benzer oldukları görülmüştür. Bu benzerliklerden yola çıkarak Hofmann tipi konak-konuk yapı bakımından özelliklerinin benzer olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen bulgular Hofmann tipi konak-konuk bileşiklerin kızılötesi spektrumlarındaki ligand 4PCA molekülünün,  $Ni(CN)_4^{2-}$  grubu ve konuk moleküllerin kendi çevreleri ile olan etkileşimlerinin hemen hemen aynı oldukları görülmüştür. Elde edilen konak-konuk bileşiklerde işaretlemeler ligand molekülü 4PCA,  $Ni(CN)_4^{2-}$  grubu ve konuk moleküller (Anilin ve Dioksan) için ayrı ayrı yapılmıştır.

Hazırlanan konak-konuk bileşiklerin kızılötesi spektrumlarındaki 4PCA molekülüne ait bazı bantlarda serbest 4PCA molekülünün bantlarına göre yüksek ya da düşük frekans bölgelerine kaymalar tespit edilmiştir. Gözlenen kaymaların daha önce farklı ligand molekülü ile çalışılan Hofmann tipi konak-konuk bileşiklerinde tespit edilen kaymalar ile uyumlu olduğu bulunmuştur. Bu kaymalar 4PCA ligand moleküllerinin oksijen (O) uçlarından M (Ni ve Cd) metallerine bağlanmasıyla oluşan indüktif etki sonucunda CN bağının kuvvet sabitinin azalmasından kaynaklanmaktadır. Bunun dışında bu kaymalara 4PCA ligand molekülü ile konuk moleküller arasındaki zayıf hidrojen bağının ve van der Waals etkileşimlerinin sebep olması beklenir.

Konak-konuk bileşiklerinin spektrumları incelendiğinde konuk moleküllerin konak-konuk bileşikleri oluştuktan sonraki birçok titreşim bantlarında önemsiz kaymalar olduğu gözlenmiştir. Bu gözlem sonucu birkaç  $\text{cm}^{-1}$ 'lik kaymaların konuk moleküllerin konak-konuk bileşikleri oluşturması nedeniyle çevresinin değişmesinden kaynaklandığı belirlenmiştir. Bununla birlikte konuk moleküllerinin bazı belirgin titreşim bantlarında ise yüksek veya düşük frekansta kaymalar olduğu gözlenmiştir. Bu kaymaların ise konuk moleküllerinin halka düzlemlerinin altında ve üstünde yer alan  $\pi$  elektronları ile konak örgüdeki 4PCA molekülünün hidrojen atomları arasındaki zayıf hidrojen bağından kaynaklandığı söylenebilir. Konuk moleküllerde gözlenen bu kaymalar da diğer benzer çalışmalarla uyumlu bir haldedir.

Çalışmamızda spektral veriler yeni hazırlanan bu  $M(4PCA)Ni(CN)_4 \cdot nG$  ( $M = Ni$  ve  $Cd$ ;  $G = 1.4-Dioksan, Anilin$ ) konak-konuk bileşiklerinin ve kafes yapısına sahip olduklarını ve yapısal olarak  $M(L)Ni(CN)_4 \cdot nG$  genel formülü ile gösterilen Hofmann tipi konak-konuk bileşiklerine benzediğini ortaya koymaktadır.

Daha ileri riki çalışmalarda aynı ligand molekülünü ve farklı geçiş metalleri ile farklı konuk moleküller kullanılarak yeni örnekler elde edilip, onların çeşitli özellikleri incelenebilir.



## 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., Giacobuzzo, 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 AXS Inc. *Madison Wisconsin*, Amerika Birleşik Devleti.
- Ataç A., Bardak F., (2006). Synthesis and Vibrational Spectroscopic Study of Some Metal(II) Halide and Tetracyanonickelate Complexes of Isonicotinic Acid, *Turkish Journal of Chemistry*, 30(5): 609-618.
- 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  $\beta$ -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-d<sub>0</sub> and 1,4-dioxan-d<sub>8</sub>, *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-ND<sub>2</sub>, *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.

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

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

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

<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-Sikloheksenil)Etilamin Tetrasiyanonikelat 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) pyridazşne 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 tetracyanomallate(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.

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Kartal, Z., Sayın, E., (2011). FTIR spectroscopic and thermal study of  $M(\text{Cyclohexanethiol})_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot (1,4\text{-dioxane})$  clathrate ( $M = \text{Mn, Co, Ni and Cd}$ ), *Journal of Molecular Structure* 994, s.170-178.
- Kartal, Z., (2012). FT-IR spectroscopic and thermal study of  $M(1,6\text{-hexanedithiol})\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2(1,4\text{-dioxane})$  clathrate ( $M = \text{Mn, Co, Ni and Cd}$ ), *Journal of Molecular Structure* 1014, s.74-80
- Kartal, Z., Türk, T., (2012). Vibrational Spectroscopic Investigation on Some  $M(\text{Benzonitrile})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$  Complexes ( $M = \text{Ni, Zn, Cd, and Hg}$ ), *Brazilian Journal of Physics* 42(1), s.6-13.
- Kaya, N., (2009). Hofmann-Benzoil Klorür ve Hofmann-sikloheksanon türü klatratların infrared spektroskopisi ile incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- Keşan, G., (2010). Hofmann- $T_d$ -Tipi  $\text{Ni}(\text{Benzoik Asit})_2\text{M}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{G}$  Konak-konuk bileşiklerinin kırmızı-altı spektroskopisi ile incelenmesi ( $M = \text{Zn, Cd, Hg}$ ;  $G = 1,4\text{-Dioksan, Anilin}$ ), Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya.
- Kuruda, L., (1973). A new type clathrate compound: The crystal structure of  $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Hg}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ , *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](http://ccdc.cam.ac.uk/products/mercury).
- Nakamoto K., (1970). *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 2nd Edition, WileyInterscience, New York. Compounds, A-Wiley-Interscience Publication, New York.
- Nakamoto, K., (2009). *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination*
- 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.



### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

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 I. Instrumentation, Journal of Chemical Education 63(1), s.A5-A10.

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*, 1<sup>st</sup> 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., Kürçüoğlu, 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.

Sertbakan, T.R., (2000). Hofmann-dadn ve Hofmann-T<sub>d</sub> 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., Sıngıar, 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(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>][Ni(CN)<sub>4</sub>]: A missing piece in the [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>][Ni(CN)<sub>4</sub>] story, *Journal of Molecular Structure* 1099, s.388-392.

Speyer, R.F., (1994). *Thermal analysis of materials*, Merceel 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.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

Umar Y., (2009). *Spectrochimica Acta Part A* 71 1907–1913

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

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.

Yurdakul S., Ataç A., Şahin E. and İde S., (2003). Synthesis, spectroscopic and structural studies on metal halide complexes of isonicotinamide, *Vibrational Spectroscopy*, 31 (1): 41-49.

Zengin, T. Kantarcı, Z., Kasap, E., (1999). An infrared and Raman spectroscopic study on the Hofmann- $T_d$ -type 1,4-dioxane clathrates:  $M(NH_3)_2M'(CN)_4 \cdot 2C_4H_8O_2$  ( $M=Mn$  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

### Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : Karatepe Ömer İlhan  
Doğum tarihi ve yeri : 16.05.1974 – Çubuk/Ankara  
e-mail : omerilhankaratepe@hotmail.com

### Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek lisans	Fen Bilimleri Enstitüsü – Dumlupınar Üniversitesi	2019
Lisans	Fizik Bölümü – Selçuk Üniversitesi	1995