

**2-(1-SİKLOHEKZENİL)ETİLAMİN TETRASIYANONİKELAT
KOMPLEKSLERİ İLE HOFMANN-TİPİKLATRATLARININ
SPEKTROSKOPİK VE GRAVİMETRİK OLARAK İNCELENMESİ**

Tekin İZGİ
Doktora tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü
Atom ve Molekül Fiziği Bilim Dalı
Mayıs-2007

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Tekin İZGİ'nin "2-(1-Siklohekzenil)etilamin Tetraşyanonikelat Kompleksleri İle Hofmann-Tipi Klatratlarının Spektroskopik ve Gravimetrik Olarak İncelenmesi" başlıklı Fizik Anabilim Dalındaki, Doktora tezitarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı): Prof. Dr. Mustafa ŞENYEL
Üye : Prof. Dr. Kudret ÖZDAŞ
Üye : Prof. Dr. Atalay KÜÇÜKBURSA
Üye : Prof. Dr. Rıdvan SAY
Üye : Yard. Doç. Dr. M. Türkay AYTEKİN

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

Enstitü Müdürü
Prof. Dr. Altuğ İFTAR

ÖZET

Doktora Tezi

2-(1-SİKLOHEKZENİL)ETİLAMİN TETRASIYANONİKELAT KOMPLEKSLERİ VE HOFMANN TİPİ KLATRATLARININ SPEKTROSKOPİK VE GRAVİMETRİK İNCELENMESİ

Tekin İZGİ

**Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı**

**Danışman: Prof.Dr. Mustafa ŞENYEL
2007, 135 sayfa**

Bu çalışmada Hofmann-tipine benzer $M(C_8H_{15}N)_2Ni(CN)_4$ ($M=Ni$ yada Cd) konak ve $M(C_8H_{15}N)_2Ni(CN)_4.nG$ ($M=Ni$ yada Cd ; $G=benzen$, 1,2-diklorobenzen, 1,3-diklorobenzen, 1,4-diklorobenzen, naftalin; $n=konuk$ molekül sayısı) konak-konuk bileşikler kimyasal yollardan elde edilmiş ve bu bileşiklerin infrared spektrumları, ligand molekülün, $Ni(CN)_4^{2-}$ iyonunun ve konuk moleküllerin titreşim dalga sayıları FT-IR spektrometresi ile $4000-400\text{ cm}^{-1}$ spektroskopik bölgesinde kaydedilmiştir. Konak bileşiklerde konuk moleküllerin serbest bırakılma süreçleri oda sıcaklığında gravimetrik metod ile incelenerek konak ve konak-konuk bileşiklerin elementel analizleri ile tanımlanmıştır. Bileşiklerin termal davranışları Termo-gravimetri (TGA)-Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Diferansiyel Kalorimetrik tarama (DSC) ile incelenmiştir. Sonuç olarak elde edilen bileşiklerin Hofmann-tipi bileşiklere benzer yapıda oldukları ve bu yapıların metal (M) atomuna bağlı 2-(1-Siklohekzenil)etilamin ile $([M-Ni(CN)_4]_{\infty})$ polimerik tabakalardan meydana geldikleri gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: 2-(1-Siklohekzenil)etilamin, İnfrared Spektrumu, Hofmann-tipi kompleksler, Tetraşiyanonikelat, Konak yapı.

ABSTRACT

PhD Thesis

THE SPECTROSCOPIC AND GRAVIMETRIC STUDY OF 2-(1-CYCLOHEXENYL)ETHYLAMINE TETRACYANONICKELATE COMPLEXES OF HOFMANN TYPE CLATHRATES

Tekin İZGİ

Anadolu University
Graduate School of Sciences
Physics Program

Supervisor: Prof. Dr. Mustafa ŞENYEL
2007, 135 pages

In this study, similar to Hofmann type $M(C_8H_{15}N)_2Ni(CN)_4$ ($M=Ni$ or Co) host and $M(C_8H_{15}N)_2Ni(CN)_4.nG$ ($M=Ni$ or Cd ; $G=benzene$, 1,2-dichlorobenzene, 1,3-dichlorobenzene, 1,4-dichlorobenzene, naphthalene; $n=$ the number of guest) host-guest compounds have been obtained chemically. The infrared spectra of these compounds, the vibrational wave numbers of ligand molecule and $Ni(CN)_4^{2-}$ ion and guest molecules have been recorded by FT-IR spectrometer in the spectroscopic region of $(4000-400) cm^{-1}$ from these spectra. The liberation processes of the guest molecules in the host compounds have examined at room temperature by gravimetric method and have determined by applying elemental analysis of host and host-guest compounds. The thermal behaviors of these compounds have been investigated by thermal-gravimetric analysis (TGA), differential thermal analysis (DTA) and differential scanning calorimetry (DSC). The results show that these compounds are similar in structure to Hofmann type compounds and it has been observed that structures consist of polymeric layers $[M-Ni(CN)_4]_{\infty}$ and the 2-(1-Cyclohexenyl)ethylamine (CyHEA) molecule which have bounded to the metal atom (M).

Keywords: 2-(1-Cyclohexenyl)ethylamine, Infrared spectra, Hofmann type complexes, Tetracyanonickelate, Host structure.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleşmesinde desteğini ve yardımlarını esirgemeyen hocam Sayın Prof. Dr. Mustafa ŞENYEL'e teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince destek ve yardımlarını esirgemeyen Yard. Doç. Dr. M. Türkay AYTEKİN'e teşekkür ederim.

FT-IR spektrometresini kullanmama izin veren Anadolu Üniversitesi Bitki İlaç ve Bilimsel Araştırmalar Merkezi'ne teşekkür ederim. Çalışmalarım süresince yardımlarından dolayı Araş. Gör. Cemal PARLAK'a teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince manevi desteklerinden dolayı eşim ve kızıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tekin İZGİ

Mayıs 2007

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
2. TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ	4
2.1. Spektroskopi	4
2.2. Moleküler Spektroskopi	6
2.3. Molekül Titreşim Türleri	7
2.4. Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimleri	10
2.5. Moleküler Simetri.....	11
2.6. İnfrared (Kırmızı Altı) Spektroskopisi	14
2.6.1. Klasik Kuram.....	15
2.6.2. Kuantum Kuramı	16
2.7. Raman Spektroskopisi	20
2.8. Grup Frekansları.....	23
2.9. Grup Frekanslarını Etkileyen Faktörler.....	24
2.9.1. Çiftlenim (Coupling)	24
2.9.2. Komşu bağın kuvvet sabiti etkisi	25
2.9.3. Elektronik Etki.....	26
2.9.4. Molekül dışı etkiler.....	29
2.10. Katıların Titreşim Spektrumları	30
3. KONAK-KONUK BİLEŞİKLERİ (KLATRATLAR)	32
3.1. Hofmann Tipine Benzer Konak-konuk Bileşikleri.....	35
3.2. Hofmann-T _d -tipi Konak-konuk bileşikleri	37

3.3. Hofmann-En-Tipi Konak-Konuk Bileşikleri	38
3.4. Hofmann-en-T _d -tipi ve tn-T _d -tipi Konak-Konuk Bileşikleri	38
3.5. Hofmann-mea-tipi(1) ve mea-tipi(2) -tipi Konak-Konuk Bileşikleri...	39
3.6. Hofmann-pn-tipi ve pn-T _d -tipi Konak-Konuk Bileşikleri	41
3.7. Kimyasal Bağlanma.....	42
3.8. Ligand Alan Teorisi ve Kristal Alan Teorisi	43
3.9. Ni(CN) ₄ ²⁻ İyonunun Temel Titreşimleri ve Simetri Türleri	45
3.10. 2-(1-Sikloheksenil)etilamin Molekülünün Temel Titreşimleri ve Simetri Türleri.....	45
3.11. Konuk Molekül Titreşimleri ve Simetri Türleri	46
3.11.1. Benzen Molekülünün Temel Titreşimleri ve Simetri Türleri	46
3.11.2. Klorobenzen Molekülünün Temel Titreşimleri ve Simetri Türleri	47
3.11.3. 1,2-diklorobenzen Molekülünün Temel Titreşimleri ve Simetri Türleri	48
3.11.4. 1,3-diklorobenzen Molekülünün Temel Titreşimleri ve Simetri Türleri	49
3.11.5. 1,4-diklorobenzen Molekülünün Temel Titreşimleri ve Simetri Türleri	50
3.11.6. Naftalin Molekülünün Temel Titreşimleri ve Simetri Türleri	51
3.12. Kimyasal Hesaplamalar	52
4. DENEYSEL TEKNİK VE CİHAZLAR	55
4.1. Konak ve Konak-konuk bileşiklerinin Elde edilmesi.....	55
4.2. Kullanılan Teknik ve Düzenekler	56
4.3. Fourier Transform İnfrared Spektrometresi	56
4.4. Katı maddelerin İnfrared Spektrumlarının Alınması.....	59
4.5. Elementel Analiz Cihazı.....	60
4.6. Gravimetrik (Tartım) Analiz	61
4.7. Termal Analiz Yöntemleri.....	61

5. DENEYSEL SONUÇLAR	67
5.1. $M(\text{CyHEA})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ (CyHEA= $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}$; M = Ni, Co), $M(\text{CyHEA})_2$ $\text{Ni}(\text{CN})_{4.n}\text{G}$ (CyHEA= $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}$;M =Ni ya da Cd; G =benzen, 1,2-di- klorobenzen, 1,3- diklorobenzen, 1,4-diklorobenzen, naftalin; n = Konuk molekül sayısı) konak ve konak-konuk bileşikleri	67
5.2. $[\text{M-Ni}(\text{CN})_4]_\infty$ Polimerik Yapı Titreşimleri.....	67
5.3. 2-(1-Siklohekzenil)Etilamin Ligand Molekülünün Titreşimleri	70
5.4. Konak Moleküllerin Titreşim Frekanslarının İncelenmesi	84
5.4.1. Benzen Molekülünün Titreşimlerinin İncelenmesi	84
5.4.2. 1,2-diklorobenzen Molekülünün Titreşimlerinin İncelenmesi .	86
5.4.3. 1,3-diklorobenzen Molekülünün Titreşimlerinin İncelenmesi .	88
5.4.4. 1,4-diklorobenzen Molekülünün Titreşimlerinin İncelenmesi .	90
5.4.5. Naftalin Molekülünün Titreşimlerinin İncelenmesi	91
5.5. Konak ve Konak-Konak Bileşiklerinin Elementel Analiz Sonuçları .	93
5.6. Termal Analiz Ölçümleri	94
5.6.1. Termogravimetrik ve Diferansiyel Termal Analiz (TGA -DTA) Sonuçları	94
5.6.2. Diferansiyel Kalorimetrik tarama Analiz (DSC) sonuçları.....	95
5.7. Gravimetrik (Tartım) Analiz Sonuçları	96
6. SONUÇ VE TARTIŞMA	99
KAYNAKLAR	102
EKLER	108
EK-1 Hofmann-CyHEA-Tipi Konak ve Konak-Konuk Bileşiklerinin İnfrared Spektrumları	108

ŞEKİLLER DİZİNİ

2.1	Moleküler Titreşim Türleri	9
2.2	n-katlı Dönme Eksenine Sahip Olan H ₂ O (C ₂) Molekülü.....	12
2.3	S _n Dönme Yansıma Elemanı İçin CH ₄ Molekülünün Gösterimi	13
2.4	Simetri Merkezi Elemanına Sahip Olan C ₂ H ₂ Molekülünün Gösterimi.....	13
2.5	Su Molekülünün Simetrisi ve Üç Temel Titreşimi	19
2.6	Su Molekülüne Ait Olan Titreşimlerin Meydana Getirdikleri Dipol Momentler.....	20
2.7	Kuantumsal Olarak Raman Saçılmasının Şematik Gösterimi	21
2.8	X-CN de C≡N Üçlü Bağ Titreşim Frekansının X(F, Cl, Br, I)'a Göre Değişimi	26
3.1	Hidrokinon Bileşiğinin Yapısal Şekli.....	32
3.2	Hofmann-Tipi Benzen Konak-Konuk Bileşiklerinin Kristal Yapısı	33
3.3	Hofmann-tipine benzer konak-konuk bileşiklerinin yapısı.....	37
3.4	Hofmann-Tipi Kafes Yapısındaki α-Tipi Boşluk ve T _d -Tipi Kafes Yapısındaki β-Tipi Boşluk.....	37
3.5	Cd(en)Cd(CN) ₄ .2C ₆ H ₆ tetragonal birim hücrenin yapısal modelinin a-ekseni ve c-ekseni boyunca izdüşümleri.....	39
3.6	Cd(me _a) ₂ Ni(CN) ₄ .C ₄ H ₅ N'nin yapısı (a) b- eksteni boyunca görüntü, (b) C ₄ H ₅ N ile me _a molekülleri tarafından işgal edilmiş boşlukların bir örnek modeli	40
3.7	Cd(me _a) ₂ Ni(CN) ₄ .2C ₆ H ₆ konak-konuk bileşiğinin yapısı	41
3.8	5d orbitalinde elektron yoğunluğu dağılımı	44
3.9	2-(1-Siklohekzenil)etilamin (CyHEA) molekülü.....	46
3.10	Benzen molekülünün geometrik yapısı	47
3.11	Klorobenzen molekülünün geometrik yapısı.....	48
3.12	1,2-diklorobenzen molekülünün geometrik yapısı	49
3.13	1,3-diklorobenzen molekülünün geometrik yapısı	50
3.14	1,4-diklorobenzen molekülünün geometrik yapısı	50

3.15	Naftalin molekülünün geometrik yapısı	52
3.16	Hesaplamalı kimyada kullanılan hesaplama yöntemler	53
4.1	FT-IR spektrometresinin şematik gösterimi	57
4.2	CuSO ₄ ·5H ₂ O bileşiğine ait termogravimetrik eğri	62
4.3	Termo-gravimetrik düzenek	63
4.4	Ekzotermik ve Endotermik pikleri gösteren DTA eğrisi.....	64
4.5	Diferansiyel termal analiz sisteminin şematik gösterimi.....	65
5.1	Ni(CN) ₄ ²⁻ iyonunun şematik gösterimi	68
5.2	CyHEA molekülünün optimize edilmiş moleküler yapısı.....	74
5.3	CyHEA molekülünün deneysel ve teorik olarak hesaplanan korelasyon grafiği	74
5.4	Ni-CyHEA-Ni-1,4-diklorobenzen konak-konuk bileşiğinin TGA- DTA eğrisi	94
5.5	Ni-CyHEA-Ni-1,4-diklorobenzen konak-konuk bileşiğinin DSC eğrisi	96
5.6	Ni-CyHEA-Ni-Benzen konak-konuk bileşiği için benzenin serbest bırakılma süreci	98
5.7	Cd-CyHEA-Ni-Benzen konak-konuk bileşiği için benzenin serbest bırakılma süreci	98
El.1	Nujol (hava ile beraber) yağının İnfrared Spektrumu.....	109
El.2	Hegzakloro-1,3-bütadien yağının İnfrared Spektrumu.....	110
El.3	Sıvı 2-(1-Siklohekzenil)etilamin molekülünün İnfrared Spektrumu.....	111
El.4	Ni-CyHEA-Ni konak bileşiğinin İnfrared Spektrumu.....	112
El.5	Co-CyHEA-Ni konak bileşiğinin İnfrared Spektrumu	113
El.6	Ni-CyHEA-Ni-Benzen konak-konuk bileşiğinin İnfrared Spektrumu.....	114
El.7	Ni-CyHEA-Ni-1,2-Diklorobenzen konak-konuk bileşiğinin İnfrared Spektrumu	115
El.8	Ni-CyHEA-Ni-1,3-Diklorobenzen konak-konuk bileşiğinin İnfrared Spektrumu.....	116

El.9	Ni-CyHEA-Ni-1,4-Diklorobenzen konak-konuk bileşığının İnfrared Spektrumu.....	117
El.10	Ni-CyHEA-Ni-Naftalin konak-konuk bileşığının İnfrared Spektrumu.....	118
El.11	Cd-CyHEA-Ni-Benzen konak-konuk bileşığının İnfrared Spektrumu.....	119
El.12	Cd-CyHEA-Ni-1,2-Diklorobenzen konak-konuk bileşığının İnfrared Spektrumu.....	120
El.13	Ni-CyHEA-Ni-1,3-Diklorobenzen konak-konuk bileşığının İnfrared Spektrumu.....	121
El.14	Cd-CyHEA-Ni-1,4-Diklorobenzen konak-konuk bileşığının İnfrared Spektrumu.....	122
El.15	Ni-CyHEA-Ni-Naftalin konak-konuk bileşığının İnfrared Spektrumu.....	123
El.16	Ni-CyHEA-Ni konak bileşığının İnfrared Spektrumu (Hegzakloro-1,3-bütadien içinde).....	124
El.17	Co-CyHEA-Ni konak bileşığının İnfrared Spektrumu (Hegzakloro-1,3-bütadien içinde).....	125
El.18	Ni-CyHEA-Ni-Benzen konak-konuk bileşığının İnfrared Spektrumu (Hegzakloro-1,3-bütadien içinde)	126
El.19	Ni-CyHEA-Ni-1,2-Diklorobenzen konak-konuk bileşığının İnfrared spektrumu (Hegzakloro-1,3-bütadien içinde)	127
El.20	Ni-CyHEA-Ni-1,3-Diklorobenzen konak-konuk bileşığının İnfrared Spektrumu (Hegzakloro-1,3-bütadien içinde)	128
El.21	Ni-CyHEA-Ni-1,4-Diklorobenzen konak-konuk bileşığının İnfrared Spektrumu (Hegzakloro-1,3-bütadien içinde)	129
El.22	Ni-CyHEA-Ni-Naftalin konak-konuk bileşığının İnfrared spektrumu (Hegzakloro-1,3-bütadien içinde).....	130
El.23	Cd-CyHEA-Ni-Benzen konak-konuk bileşığının İnfrared Spektrumu (Hegzakloro-1,3-bütadien içinde)	131
El.24	Cd-CyHEA-Ni-1,2-Diklorobenzen konak-konuk bileşığının İnfrared Spektrumu (Hegzakloro-1,3-bütadien içinde)	132

El.25 Cd-CyHEA-Ni-1,3-Diklorobenzen konak-konuk bileşğinin İnfrared spektrumu (Hegzakloro-1,3-bütadien içinde)	133
El.26 Cd-CyHEA-Ni-1,4-Diklorobenzen konak-konuk bileşğinin İnfrared Spektrumu (Hegzakloro-1,3-bütadien içinde)	134
El.27 Cd-CyHEA-Ni-Naftalin konak-konuk bileşğinin İnfrared Spektrumu (Hegzakloro-1,3-bütadien içinde)	135

ÇİZELGELER DİZİNİ

2.1 Spektroskopik uygulama alanları	5
2.2 İnfrared spektral Bölgeleri.....	14
2.3 Grup frekansları tablosu	24
3.1 Hofmann-tipi konak-konuk bileşikleri	34
3.2 Hofmann-tipine benzer konak-konuk bileşiklerin türetilmesi.....	35
3.3 D _{4h} nokta grubunun grup tablosu	45
3.4 D _{6h} nokta grubunun grup tablosu	46
3.5 C _{2v} nokta grubunun karakter tablosu.....	49
3.6 D _{2h} nokta grubunun karakter tablosu.....	51
3.7 D _{2h} grubunun simetri türleri	52
5.1 M(CyHEA) ₂ Ni(CN) ₄ (M= Ni, Co); M(CyHEA) ₂ Ni(CN) ₄ .nG (M=Ni yada Cd; G=benzen, 1,2-diklorobenzen, 1,3-diklorobenzen, 1,4-diklorobenzen, naftalin; n=konuk molekül sayısı) konak ve konak-konuk bileşiklerindeki Ni(CN) ₄ ²⁻ iyonuna ait olan titreşim dalga sayıları.....	69
5.2 Serbest halde gözlenen 2-(1-Siklohekzenil)etilamin molekülünün titreşim frekansları.....	72
5.3 CyHEA molekülünün deneysel ve teorik titreşim frekanslarının karşılaştırılması.....	76
5.4 2-(1-Siklohekzenil)etilamin ligand molekülünün titreşim frekanslarının deneysel ve teorik hesaplamalarının karşılaştırılması.....	77
5.5 Konak bileşiklerinin titreşim frekansları ve işaretlemeleri	78
5.6 M(CyHEA) ₂ Ni(CN) ₄ .nG (CyHEA=2-(1-Siklohekzenil)etilamin (C ₈ H ₁₅ N);M=Ni yada Cd, G=benzen, 1,2-diklorobenzen, 1,3- diklorobenzen,1,4-diklorobenzen, naftalin; n= konuk molekül sayısı) konak-konuk bileşiklerindeki 2-(1-Siklohekzenil)etilamin ligand molekülünün titreşim dalga sayıları	83
5.7 M-Ni- Bz (M=Ni, Cd) konak-konuk bileşiklerindeki benzen molekülünün titreşim dalga sayılar	86
5.8 M-Ni-1,2- Bz (M = Ni, Cd) konak-konuk bileşiklerindeki	

1,2- dikloro-benzen molekülünün titreşim dalga sayıları.....	88
5.9 M-Ni- Bz (M=Ni, Cd) konak-konuk bileşiklerindeki 1,3- dikloro benzen molekülünün titreşim dalga sayıları	89
5.10 M-Ni- Bz (M=Ni, Cd) konak-konuk bileşiklerindeki 1,4- diklorobenzen molekülünün titreşim dalga sayıları	91
5.11 M-Ni- Bz (M=Ni, Cd) konak-konuk bileşiklerindeki naftalin molekülünün titreşim dalga sayıları	92
5.12 M (CyHEA) ₂ Ni(CN) ₄ (CyHEA=2-(1-Siklohekzenil)etilamin (C ₈ H ₁₅ N);M=Ni yada Co), M(CyHEA) ₂ Ni(CN) ₄ .nG (CyHEA=2-(1-Siklohekzenil)etilamin (C ₈ H ₁₅ N); M=Ni yada Cd; G=benzen, 1,2-diklorobenzen, 1,3-diklorobenzen, 1,4-diklorobenzen, naftalin; n= konuk molekül sayısı) konak ve konak-konuk bileşiklerinin elementel analiz sonuçları	93
5.13 Konak-konuk bileşiklerinin TGA-DTA sonuçları	95
5.14 Konak-konuk bileşiklerinin DSC sonuçları	96
5.15 M-CyHEA-Ni (CyHEA=2-(1-Siklohekzenil)etilamin; M=Ni veya Cd) konak bileşiklerine hapsedilen konuk moleküllerin sayısı ve hapsedilme süreleri	97

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

M	: Metal
L	: Ligand
G	: Konuk molekül
IR	: Infrared
FT-IR	: Fourier Transform Infrared
B3LYP	: Becke-3-Lee-Yang-Parr
BLYP	: Becke-Lee-Yang-Parr
HF	: Hartree-Fock
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
TGA	: Termogravimetrik Analiz
DSC	: Diferansiyel kalorimetrik tarama
λ	: Dalga boyu
ν	: Titreşim kuantum sayısı
J	: Dönme kuantum sayısı
μ	: Dipol moment vektörü
Ψ_n	: n seviyesindeki titreşim dalga fonksiyonu
Ψ_m	: m seviyesindeki titreşim dalga fonksiyonu
E	: Elektrik alan vektörü
Q	: Titreşim koordinatı
CyHEA	: Siklohekzeniletülamın
En	: Etilendiamin
tn	: Trimetilendiamin
Pn	: Propilendiamin
mea	: Monoetanölamın
Bz	: Benzen

1. GİRİŞ

Konak-konuk bileşikleri iki bileşene sahip moleküler yapılardan meydana gelirler. Bu bileşikler kafes şeklinde yapılara sahip olduklarından Latince “Clathratus” kelimesinden dolayı “Klatrat” adını almışlardır [1]. Bu tür yapılarda yapıyı oluşturan bileşenlerden birisi konak molekül, diğer bileşeni ise konak yapının oluşturduğu kafes örgüde bulunan değişik şekil ve büyüklükteki boşlukları dolduran konuk moleküllerdir. Konak yapı ile konuk moleküller arasında herhangi bir kimyasal bağ yoktur. Bu nedenle konuk moleküller konak örgüdeki bir boşluğu doldurabildiği gibi ısıtma, vakum ve ezme gibi işlemler sonucu yapıyı terk de edebilir [2]. Konuk moleküller konak yapıdaki farklı boyut ve şekillerdeki boşluklara farklı oranlarda girebilir ve dolayısıyla konak yapıdaki bazı boşluklar işgal edilmeyebilir [3]. Bu nedenle konak-konuk bileşikleri kimyasal saflaştırmada ve kimyasal izomerlerin ayrılmasında kullanılabilir. Konak yapıdaki boşluğun büyüklüğüne uygun büyüklükte konuk molekülün hapsedilmesi nedeniyle konaklar bir seçicilik özelliği gösterirler. Bu nedenle de konak-konuk yapılar moleküler elek olarak kabul edilebilir [4].

Ayrıca, 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 [5].

Konak-konuk bileşikleri ilk olarak Powell tarafından $3C_6H_4(OH)_2 \cdot SO_2$ (hidrokinon) yapısı için önerilmiştir [1]. Bu nedenle, bilinen ilk konak-konuk bileşiği “hidrokinon” konak-konuk bileşiğidir. Daha sonra Hofmann tipi konak-konuk bileşikleri elde edilmiştir.

Konak-konuk bileşiklerinde ilk gözlenenler arasında önemli bir yeri bulunan Hofmann tipi konak-konuk bileşikleri ilk olarak 1897 yılında Hofmann ve Küspert tarafından amonyaklı nikel (II) siyanür çözeltisi üzerine benzen ilave edilmesiyle elde edilmiştir [6]. Hofmann’ın benzen bileşiğini keşfetmesinden sonra 1949 yılında Powell ve Rayner basit formülü $Ni(CN)_2NH_3 \cdot C_6H_6$ olan bileşiğin kristal yapısını X-ışını toz kırınım yöntemi ile inceleyerek bu bileşiğin

$\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ konak ile konuk benzer molekülleri arasında konak-konuk yapıda oluştuğunu ifade ederek Hofmann'ın görüşünü doğrulamıştır [1].

Genel olarak Hofmann tipine benzer konak-konuk bileşikleri, $\text{ML}_2\text{M}'(\text{CN})_{4.n}\text{G}$ genel formülü ile gösterilir. Bu formülde M oktahedral düzende çevrili iki değerlikli bir geçiş metalini (Cu, Zn, Cd, Ni, Mn, Co,), M' kare düzlemsel dört koordinasyonlu iki değerlikli geçiş metalini (Pd, Pt, Ni,), G ise aromatik konuk molekülü (benzen, anilin, naftalin, furan, tiyofen gibi aromatik veya su, dioksan gibi aromatik olmayan molekülleri) gösterir. Burada L bir tane çift dişli ligand yada iki tane tek dişli ligand molekülünü gösterir. Buradaki genel formülden de görüleceği gibi Ni atomu CN grubunun dört tane karbon atomu ile beraber kare düzlemsel bir yapı meydana getirir. Metal atomları CN grubunun dört azot atomu ve bir veya iki tane ligand molekülünün iki azot atomu ile çevrili olduğu altı koordinasyonlu bir yapıdadır. X-ışını toz kırınım yöntemi ile yapılan çalışmada bileşiğin birim hücreninin kare düzlemsel yapıda olduğu ve $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ kationlarına ait Ni atomlarının $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ anyonları ile düzlemsel polimerik üç boyutlu tabakalarını oluşturduğu ve NH_3 gruplarının bu tabakaların altında ve üstünde yer aldıkları görülmüştür. Burada NH_3 ligand molekülü yerine farklı ligand molekülleri kullanılarak polimerik tabakalar arasında farklı boyutta boşluklar elde edilebilir [7]. Dolayısıyla, Hofmann-tipi konak yapılar yukarıda ifade edildiği gibi meydana gelir [8].

Bu çalışmada 2-(1-Siklohekzenil)etilamin ligand molekülü ile benzen, 1,2-diklorobenzen, 1,3-diklorobenzen, 1,4-diklorobenzen ve naftalin konuk molekülleri kullanılarak Hofmann-tipi konak ve konak-konuk bileşikler kimyasal yollarla ilk kez elde edilmiştir. Elde edilen konak ve konak-konuk bileşiklerinin yapıları infrared spektroskopisi ile (4000–400) cm^{-1} bölgesinde incelenmiş ve elde edilen konak ve konak-konuk bileşiklerinin infrared spektrumları diğer araştırmacılar tarafından sentezlenen benzer konak ve konak-konuk bileşiklerinin infrared spektrumları ile karşılaştırılarak ligand moleküle, konuk moleküllere ve tabaka yapısının ($\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$) titreşimleri ayrı ayrı incelenmiştir. Şu ana kadar, ligand 2-(1-Siklohekzenil)etilamin molekülüne ait başka araştırmacılar tarafından yapılmış herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Dolayısıyla, ligand molekülün yapısında bulunan siklohekzen ve etilamine ait diğer araştırmacılar tarafından

yapılan çalışmalardan yararlanılmıştır. Bunun yanında, ligand molekülün titreşim işaretlemeleri ve frekansları HF (Hartree-Fock), BLYP (Becke-Lee-Yang-Parr) ve B3LYP (Becke-3-Lee-Yang-Parr) metodları kullanılarak 6-31G(d,p) baz seti ile hesaplanmıştır. Yapılan teorik çalışmada Gaussian 03W programı kullanılmıştır. Gravimetrik yöntem ile konuk moleküllerin konak bileşikleri tarafından hapsedilme ve serbest bırakılma süreçleri oda sıcaklığında incelenmiştir. Elde edilen bileşiklerin karbon (C), hidrojen (H) ve azot (N) elementel analizleri yapılarak, hesaplanan değerleri ile karşılaştırılmıştır. Ayrıca, bu bileşiklerin termal özellikleri de DTA (Diferansiyel Termal Analiz), TGA (Termo-gravimetrik Analiz) ve DSC (Diferansiyel Kalorimetrik Tarama) analizleri ile ortaya konulmuştur.

2. TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ

2.1. Spektroskopi

Spektroskopi elektromanyetik ışınının madde ile etkileşimini inceleyen bilim dalıdır. Burada sözü edilen madde atom, molekül ya da iyon olabilir. Maddenin elektromanyetik ışına ile kendine has bir ilişkisi vardır. Dönme, titreşim ve elektronik enerjilerdeki değişiklikler spektroskopinin en önemli özelliklerini meydana getirirler. Uygulanan spektroskopik yöntem ile söz konusu maddenin yapısını, fiziksel ve kimyasal özelliklerini incelemek ve nicel yada nitel analizler yapmak mümkündür [9].

Elektromanyetik ışınım ışık hızıyla ilerleyen ve tipik dalga davranışı gösteren, bağlaşıklık elektrik ve manyetik salınımlardır [11]. Görünür ışık, X-ışınları, ultraviyole, infrared, mikrodalga ve radyo dalgaları elektromanyetik ışınım çeşitleridir. Elektromanyetik ışınım dalga ve tanecik olmak üzere çift karakterlidir ve girişim-kırınım gibi olayları tanımlamak için dalga özelliğinden faydalanılır. Işımanın madde ile olan etkileşimini açıklamak için dalga-tanecik ikilemi bir arada düşünülmelidir [12]. Elektromanyetik ışınım farklı spektroskopik yöntemlere göre uygun enerji bölgelerine ayrılabilir. Bir madde üzerine düşürülen değişik dalga boylarındaki ışımalarından sadece belli bir kısmını soğurabilir. Soğurma ile ışınım enerjisi maddenin iyon, atom ya da moleküllerine aktarılır. Bu durumda söz konusu olan atom, iyon ya da molekül uyarılmış hale geçer.

Uyarılmış atom, iyon ya da molekül soğurduğu ışınım enerjisini geri vererek temel enerji seviyesine geri döner. Bir maddenin temel hali ile uyarılmış hali arasındaki enerji farkları, başka bir maddenin durumundan farklı olduğu için, her maddenin kendine ait soğurma spektrumu vardır. Soğurma spektrumunu iki ana başlık altında toplayabiliriz. Birincisi elektronların bir enerji düzeyinden başka bir enerji düzeyine geçişi olan atomik soğurma spektrumudur. İkincisi ise elektronik düzeyler arasındaki geçişlere ek olarak dönme ve titreşim enerji düzeyleri arasındaki geçişler olan moleküler soğurma spektrumudur [13].

Elektromanyetik ışınım hem yayılma yönüne hem de birbirine dik elektrik ve manyetik alanların titreşmesinden meydana gelir. Maddenin bir elektromanyetik ışın ile etkileşmesi durumunda elektromanyetik ışınımın elektrik

alan bileşeni maddenin atom ve moleküllerinin elektriksel, manyetik alan bileşeni ise magnetik özelliklerine etki ederek moleküllerin iç enerjisinde değişmeler meydana getirir. Elektromagnetik ışınının elektriksel bileşeni geçirgenlik, yansıma, kırılma ve soğurma gibi olaylardan, magnetik bileşeni ise nükleer magnetik rezonans olayında radyo frekansındaki dalgaların soğurulmasından sorumludur. Elektromagnetik spektrum bölgelerinde uygulanabilecek spektroskopik uygulama alanları Çizelge 2.1’de gösterilmiştir [10].

Çizelge 2.1. Spektroskopik uygulama alanları [10]

Spektroskopi Tipi	Dalga boyu Bölgesi	Dalga sayısı Aralığı, cm^{-1}	Kuantum Geçiş Tipi
γ — ışını yayınıcı	0,005 – 1,4 Å	-	Nükleer
X-ışını soğurması, yayınıcı ve kırınıcı	0,1 – 100 Å	-	Elektronik geçişler, atomik seviyelerin X-ışını ışınmasının kırınıcı ve yansıması
Görünür–Ultraviyole (UV) soğurması ve yayınıcı	180 – 780 nm	50000 -13000	Elektronik enerji, bağ elektronları
İnfrared (IR) soğurması ve Raman (R) saçılması	0,78 – 300 μm	13000 - 33	Moleküllerin dönmesi, titreşimi ve moleküllerin dönme-titreşimi
Mikrodalga soğurması	0,75–3,75 mm	13 – 27	Moleküllerin dönmesi
Elektron spin rezonansı (ESR)	3 cm	0,33	Manyetik alandaki elektronların spinleri
Nükleer magnetik rezonans (NMR)	0,6 – 10 m	0,017 – 1000	Manyetik alandaki çekirdeklerin spinleri

Elektron veya çekirdeğin spininin işaret değiştirmesinden kaynaklanan enerji değişimlerinin spektrumu radyo dalgaları bölgesindedir. Elektron spin rezonans (ESR) veya nükleer magnetik rezonans (NMR) bu bölgede kullanılan spektroskopi türleridir. Mikrodalga bölgesi molekülün dönmesinin incelendiği bölgedir. Dönme enerjilerinin arasındaki geçişlerin spektrumu bu bölgede meydana gelir. ESR tekniğinde molekül bu bölgede de incelenir. Bir moleküldeki titreşim ve dönme enerji seviyeleri arasındaki geçişler infrared bölgesinde incelenir. Yani, molekülün titreşim frekansları bu bölgede spektrum verir.

Titreşim enerji seviyeleri arasındaki geçişler infrared soğurma ve Raman saçılma spektroskopileri ile incelenir. Görünür - Ultraviyole bölgesi bir atom veya molekülün elektronik geçişlerinin incelendiği bölgedir.

Bir atom veya moleküldeki iç kabuk elektronlarının geçişleri ise X-ışınları bölgesinde incelenir. Son olarak, γ -ışınları bölgesinde ise çekirdeğin içindeki enerji seviyeleri arasındaki geçişler incelenir. Bu geçişlerde çekirdek çok kısa süre uyarılmış seviyede kaldıktan sonra temel hale döner. Bu geçişlerde kaybedilen enerji yüksek frekanslıdır ve dolayısıyla oldukça büyüktür.

2. Moleküler Spektroskopi

Moleküler spektroskopi elektromanyetik ışınının molekülle olan etkileşimini inceler. Moleküller de atomlardaki gibi, uygun enerjili fotonlarla etkileştiklerinde bu fotonları soğurarak uyarılmış duruma geçerler ve uyarılmış durumda olan moleküller kararsız durumdan üzerlerinde bulunan fazla enerjiyi dağıtarak kurtulmaya çalışır [6]. Bunun sonucunda molekül simetrisi, bağ uzunluğu, bağlar arasındaki açılar, bağ kuvvetleri, molekül içi ve moleküller arasındaki kuvvetler, elektronik dağılım gibi moleküllerin fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkında bilgiler elde edilir [14].

Elektromagnetik ışınının molekül ile olan etkileşimi molekülün değişik enerji seviyeleri arasındaki geçişlere neden olur. Gelen elektromagnetik ışınının enerjisine bağlı olarak bu geçişler değişik spektrum bölgelerine ayrılırlar (Çizelge 2.1). Kuantum teorisine göre bir fotonun enerjisi ($h\nu$) bir molekül tarafından soğurulabilir veya yayınlanabilir.

Eğer bir molekül elektromagnetik alana konulduğunda enerji kaybederse enerji değişimi negatif olur ve foton yayınlanır. Ancak, elektromagnetik alanda enerji kazanırsa enerji değişimi pozitif olur ve sonuçta bir foton soğurulur [15]. Serbest bir molekülün toplam enerjisi $E_{\text{öteleme}}$, $E_{\text{nükleer dönme}}$, $E_{\text{dönme}}$, $E_{\text{titreşim}}$ ve $E_{\text{elektronik}}$ enerjilerinin toplamı olarak yazılır. Burada öteleme enerjisi sürekli bir enerji olduğundan, spektroskopide gözlenmez. Nükleer dönme enerjisi ise çok küçük olduğundan, diğer enerjilerle karşılaştırıldığında ihmal edilir [16]. Sonuç olarak, serbest bir molekülün toplam enerjisi Born-Oppenheimer yaklaşımına göre dönme, titreşim ve elektronik enerjilerinin toplamı,

$$E_{\text{toplam}} = E_{\text{dönme}} + E_{\text{titreşim}} + E_{\text{elektronik}} \quad (2.1)$$

şeklinde yazılabilir [17]. Buradaki toplam enerji bir molekülde elektronik, dönme ve titreşim enerjilerinin birbirinden bağımsız olduğu yaklaşıma göre yazılmıştır. Bir moleküldeki toplam enerji değişimi ise,

$$\Delta E_{\text{toplam}} = \Delta E_{\text{dönme}} + \Delta E_{\text{titreşim}} + \Delta E_{\text{elektronik}} \text{ (cm}^{-1} \text{)} \quad (2.2)$$

şeklinde yazılır, bu enerji değişimlerinin birbirlerine göre oranları ise,

$$\Delta E_{\text{elektronik}} \equiv \Delta E_{\text{titreşim}} 10^3 \equiv \Delta E_{\text{dönme}} 10^6 \quad (2.3)$$

şeklindedir [18].

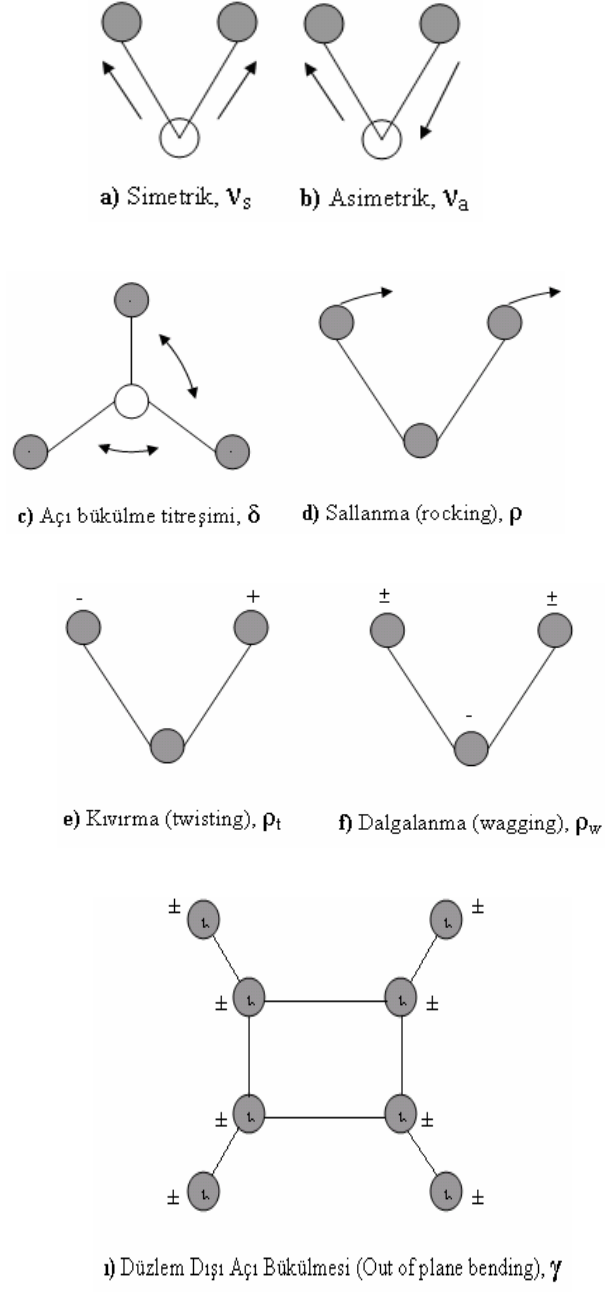
2.3 Molekül Titreşim Türleri

Çok atomlu moleküllerin titreşimleri genel olarak dört titreşim türüne ayrılırsa, bu titreşimler gerilme ve eğilme titreşimleri olarak iki ana grupta toplanabilir [19]. Gerilme titreşimleri iki atom arasındaki bağ eksenini boyunca atomlar arasındaki uzaklığın devamlı değişmesi sonucu olurken, eğilme titreşimleri ise iki bağ arasındaki açının değişmesi ile karakterize edilir ve dört türü vardır. Bunlar makaslama, sallanma, salınma ve burkulmadır [20].

1- Gerilme Titreşimleri (stretching): Bağ eksenini doğrultusundaki periyodik bir şekilde kısalma ya da uzama hareketi olarak tanımlanır. Yer değiştirme vektörleri bağ uzunluğundaki değişme durumlarını verir. Molekülün tüm bağlarının birlikte uzaması veya kısalması hareketi (simetrik gerilme) olabildiği gibi, bağların bir ya da birkaç tanesi uzarken diğerinin kısalma (asimetrik gerilme) hareketide olabilir. Şekil 2.1 (a,b)'de gösterilen gerilme titreşimlerinden simetrik gerilme titreşimleri ν_s ile temsil edilirken, asimetrik gerilme titreşimleri ise ν_a ile temsil edilir.

2- Açık bükülme titreşimleri (bending): İki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişmesidir. Şekil 2.1 (c)'de gösterildiği gibi yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna diktir ve açı bükülme titreşimleri δ ile temsil edilir. Bunlarda kendi aralarında ikiye ayrılır ve sonuç olarak açı bükülme titreşimleri aşağıda açıklandığı gibi dört türe ayrılmaktadır.

- i. **Sallanma (rocking):** Açı bükülmesinin özel bir durumudur. Tek bağ ile bir grup atom arasındaki açının ya da iki bağ arasındaki açının değişmesi sonucunda meydana gelen bir titreşim hareketidir. Yer değiştirme vektörleri birbirini takip edecek yöndedir. Şekil 2.1 (d)'de gösterilen bu titreşim ρ ile temsil edilir [19].
 - ii. **Kıvrma (twisting):** Doğrusal ve aynı düzlemde olmayan moleküllerde bağların atomlar tarafından bükülmesi hareketidir. Buradaki harekette bağın deformasyonu söz konusu değildir. Şekil 2.1 (e)'de görüldüğü gibi yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna dik durumdadır ve kıvrma titreşimi ρ_t ile temsil edilir [19].
 - iii. **Dalgalanma (wagging):** Bir bağ ile düzlem arasındaki açı değişimi olarak ifade edilir. Burada molekülün bütün atomları denge durumunda düzlemsel durumda iken bir atomun bu düzleme dik olarak hareket etmesidir. Şekil 2.1 (f) ile gösterilen dalgalanma titreşim hareketi ρ_w ile temsil edilir [19].
 - iv. **Makaslama (scissoring):** İki bağ arasındaki açının değişmesidir. İki bağ arasındaki açı tercihe göre artacak yada azalacak şekilde çizilebilir. Burada yer değiştirme vektörleri birbirine zıt konumdadır. Şekil 2.1 (g) ile gösterilen makaslama titreşim hareketi açı bükülmesinin değişik bir şekli olup, δ_s ile temsil edilir [19].
- 3- Burulma (torsion):** Burulma hareketi iki düzlem arasındaki açının bir bağ ya da açığı deforme ederek periyodik bir şekilde değişmesi hareketidir. Burulma titreşimi düzlem dışı titreşim hareketi olup τ ile temsil edilir [19].
- 4- Düzlem Dışı Açı Bükülmesi (Out of plane bending):** Atomların hareketi ile bir düzlemin ortadan kaldırılması hareketi olarak bilinen düzlem dışı açı bükülmesi, genel olarak kapalı bir halka meydana getiren moleküllerde görülür. Bu titreşim hareketin biçimsel özelliğinden dolayı “şemsiye (umbrella) titreşimi” olarak ifade edilir ve γ ile temsil edilir. Şekil 2.1 (ı)'de gösterilen bu titreşimde (+) ve (-) durumlar sırasıyla kâğıt düzleminin altına ve üstüne doğru olan hareketleri göstermektedir [19].



Şekil 2.1. Moleküler titreşim türleri [20]

2.4 Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimleri

Bir molekülün bütün atomlarının aynı frekans ve fazda yapmış oldukları titreşim hareketlerine temel titreşim ya da normal mod adı verilir. N atomlu bir molekülde toplam $3N$ serbestlik derecesi bulunmaktadır. Burada üç eksen boyunca ötelenme ve üç eksen etrafında dönme serbestlik dereceleri çıkartılırsa, molekülün temel titreşim serbestlik derecesi $3N-6$ tane olurken, lineer molekülde ise $3N-5$ olur [21].

Çok atomlu moleküllerin herhangi bir titreşimi $3N-6$ temel titreşiminden birkaçının üst üste gelmesi şeklinde ifade edilebilir. Herhangi bir molekülün infrared spektrumunda bulunan en kuvvetli bandlar taban titreşim seviyesinden ilk titreşim seviyesine olan geçişlerinde ($v=0 \rightarrow v=1$) gözlenmektedir. Bu geçişlerin meydana getirdiği frekanslara “temel titreşim frekansları” adı verilir. Temel titreşim bandlarının yanında üstton (overtone), fark (difference) ve birleşim (combination) titreşim bandları da gözlenmektedir. Bazı durumlarda temel titreşim frekanslarının iki yada üç katı frekanslarda ($2v, 3v, 4v, \dots$) üstton bandları gözlenir. İki ya da daha fazla temel titreşim frekansının toplamı ya da farkı olarak birleşim ya da fark bandları ortaya çıkar. Burada üstton, birleşim ve fark bandlarının şiddetleri temel titreşim bandlarına göre çok zayıf gözlenir. Bu bandlara ek olarak bir de sıcak (hot) bandlar vardır. Bu bandlar bir üst uyarılmış seviyelerden başlayan geçişlerle gözlenebilen bandlardır ($v=1 \rightarrow 2, v=1 \rightarrow 3$) [22].

Aynı simetri özelliğine sahip olan bir temel titreşim ile bir üstton ya da birleşim frekansı birbirlerine yakınsa aralarında etkileşme (rezonans) meydana gelir. Bu nedenle, spektrumda şiddetli bir temel titreşim bandı ve zayıf üstton yada birleşme bandı gözlenmesi beklenirken, asıl yerlerinden kaymış temel titreşim band etrafında iki tane oldukça şiddetli band gözlenir. Bu durum ilk defa Fermi'nin CO_2 molekülünün frekanslarının incelenmesinde gözlendiği için bu olay “Fermi rezonansı” diye bilinir [18]. Üstton ile birleşme bandları oldukça zayıf bandlar oldukları için Raman spektrumlarında çok az gözlenebilirler. Ancak, infrared spektrumunda zayıf şiddetli olmalarına rağmen gözlenebilme olasılıkları mevcuttur.

2.5 Moleküler Simetri

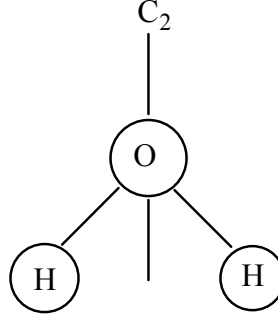
Moleküler simetri bir molekülü meydana getiren atomların uzaydaki geometrik düzenidir. Bir molekülün denge konumundaki simetri özellikleri molekülün simetri elemanlarına ve bununla beraber bir nokta grubuna sahip oluşu ile ifade edilir. Nokta, eksen, düzlem gibi geometrik simetri elemanları moleküle uygulandığı zaman molekül ilk durumuna göre değişmeden kalır. Bir molekülün bütün simetri elemanları bir grubu meydana getirir. Eğer bir işlemci denge konumunda bulunan bir moleküle uygulandığı zaman molekül başlangıçtaki konumundan ayırt edilemeyen bir konuma gelirse, bu durumda bu işlemci bir simetri işlemcisi olarak ifade edilir [23].

Simetri işlemlerinin uygulanması ile molekülün en az bir noktası (simetri elemanlarının kesiştiği nokta yada kütle merkezi) yer değiştirmemiş olarak kaldığından bu gruplara “nokta grubu” adı verilir [24]. Moleküllerin birçoğu simetri elemanlarının sayısına ve özelliklerine bağlı olarak belli bir nokta grubu içinde yer bulurlar. Moleküllerin simetri özelliklerinden yararlanılarak karakter tabloları oluşturulur. Grup teorisi kullanılarak karakter tabloları vasıtasıyla her bir temel titreşimin indirgenemez gösterimlerden hangisine temel oluşturduğu ve hangi simetri türünde olduğu elde edilebilir [24]. Genel olarak nokta grubun elemanlarının molekülün simetri işlemcileri olduğundan söz edilirken “nokta” ifadesi kullanılır. Bir molekülün kütle merkezi daima böyle bir noktayı tanımlar. Bir nokta grubunu meydana getiren simetri işlemcileri aşağıda verilen dört özelliğe sahip olmalıdır.

- a. Bir grup birim işlemcisi (I) yani etkisiz elemana sahip olmalıdır. Birim eleman I, R grubun bir elemanı olmak üzere $I, RI = IR = R$ özelliğine sahip olmalıdır.
- b. Grupta bulunan herhangi iki elemanın çarpımları da grubun bir elemanı olmalıdır (kapalılık özelliği).
- c. Grupta bulunan her bir elemanın tersi olmalıdır. S grubun herhangi bir elemanı ise S^{-1} de grubun bir elemanı olur. $SS^{-1} = S^{-1}S = I$ eşitliğini sağlamalıdır.
- d. Grup içerisinde bulunan elemanların (P, Q ve R) çarpımları birleşme özelliğini sağlamalıdır. $P(QR) = (PQ)R$ şeklinde olmalıdır.

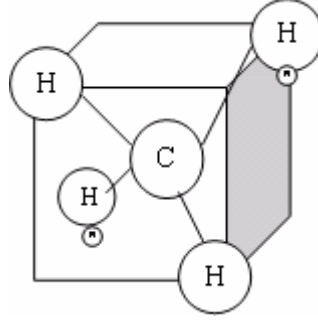
Simetri işlemcileri ve simetri elemanları ise aşağıda verildiği gibidir:

1. **Özdeşlik (Identity) işlemcisi (E veya I):** Özdeşlik elemanı gerçekte bir simetri elemanı olarak sayılmaz. Çünkü, bu işlem esnasında atomların hareketi söz konusu değildir. Bu elemanın faydası grup teori yöntemi ile genel olarak bilimsel ve spektroskopik temele dayanan problemlerin çözümünde ortaya çıkar. Burada özdeşlik elemanı molekülü değiştirmeden olduğu gibi bırakır.
2. **Dönme (rotation) işlemcisi (C_n):** n-katlı dönme eksenini C_n molekülün eksen etrafında $2\pi/n$ radyan kadar bir açı ile saat yönünde dönmesi olarak tanımlanır. Burada, $n = 1, 2, 3, \dots, \infty$ değerlerini alabilir. Şekil 2.2'de H_2O molekülü için n-katlı dönme eksenini örnek olarak gösterilmiştir.



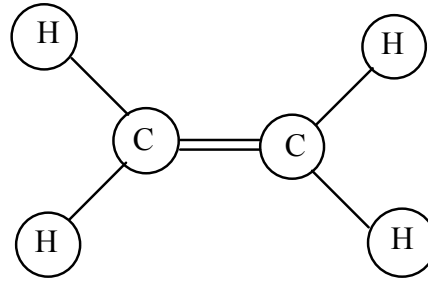
Şekil 2.2. n-katlı dönme eksenine sahip olan H_2O (C_2) molekülü.

3. **Simetri düzlemi (σ):** Düzlemde yansıma işlemidir. Simetri düzlemi olan bir molekülde düzlemin her iki tarafında ya da içinde veya her ikisinde de birden çok eşdeğer atomlar bulunmalıdır. Simetri işlemi düzlemin her iki tarafındaki atomların ayna düzlemine dik doğrultuda ayna yönünde ve düzlemden uzaklığın iki katı kadar hareket ettirilmesiyle gerçekleşir.
4. **Dönme-yansıma işlemcisi (S_n):** n-katlı dönme-yansıma eksenini molekülün eksen etrafında $2\pi/n$ kadar dönmesi ve bu eksene dik düzlemde yansıması ile tanımlanır ve $S_n = \sigma C_n$ yada $S_n = C_n \sigma$ şeklinde ifade edilir. Şekil 2.3'de n-katlı dönme yansıma eksenine sahip olan CH_4 molekülü örnek olarak verilmiştir.



Şekil 2.3. S_n dönme yansıma elemanı için CH_4 molekülünün gösterimi.

5. Simetri merkezi işlemcisi (i): Molekülde bulunan bütün atomların düzlem içerisinde yansıması olarak tanımlanır. Molekülün herhangi bir yerinde seçilen bir nokta doğrultusunda bütün atomlar hareket ederek bu noktaya göre (a, b, c) koordinatları (-a, -b, -c) şekline dönüşür. Molekülde bulunan bu nokta merkezde bulunur ve işlem bittiğinde bileşenler ters çevrilir. Sonuçta, bu işlem neticesinde eşdeğer yönelimli moleküller meydana gelir. Simetri merkezi işlemcisi (i) tersinirdir ve $i^2 = E$ şeklinde ifade edilir. Simetri merkezi işlemcisi için C_2H_2 molekülü örnek olarak Şekil 2.4’de verilmiştir.



Şekil 2.4. Simetri merkezi elemanına sahip olan C_2H_2 molekülünün gösterimi.

Grup teorisi kullanılarak temel frekansların sayısı ve dejenere durumları, Raman ve infrared spektrumları için seçim kuralları ile beraber bandları hakkında bilgiler elde edilebilir [25]. Genellikle, bir temel geçişin infrared aktif olabilmesi için sahip olduğu dipol momentin x, y, z bileşenlerinden birinin simetrisi ile normal modların simetrilerinin aynı olmaları gerekir.

İnfrared ile Raman aktiflik koşulları birbirlerinden farklı olduğundan, molekülün simetrisine bağlı olarak infrared ile gözlenemeyen bir titreşim frekansı Raman ile gözlenme olasılığına sahiptir. Bunun tersinin olma olasılığının yanında,

bazı titreşim frekansları her ikisinde de gözlenmeyebilir. Şayet, bir molekül i simetri merkezine sahip ise infrared ile gözlenebilen titreşimler Raman’da, Raman’da gözlenebilen titreşimler de infrared ile gözlenemez. Bu duruma “Karşılıklı dışlama yasası” denir [26].

2.6. İnfrared (Kırmızı Altı) Spektroskopisi

İnfrared spektroskopisi maddenin ışınları soğurması temeline kurulmuş olan bir spektroskopi dalıdır. Homonükleer moleküller (N_2 , H_2 , O_2 , Cl_2) dışında bütün moleküller infrared ışınlarını soğurur ve bunun sonucunda infrared spektrumu verirler. İnfrared spektroskopisinde genel olarak dalga boyları (25000-2500) nm arasında bulunan infrared ışınları kullanılır. İnfrared spektroskopisinde ışınlar genel olarak dalga sayıları ile temsil edilirler [27].

İnfrared spektroskopisi dalga boyuna bağlı olarak yakın (near), orta (middle) ve uzak (far) infrared bölge olmak üzere üç farklı bölgeye ayrılır. Bu infrared spektral bölgeleri aşağıdaki Çizelge 2.2’de verilmiştir [20].

Çizelge 2.2. İnfrared spektral bölgeleri [20].

Bölge	Dalgaboyu(λ) aralığı, μm	Dalga sayısı(ν) aralığı, cm^{-1}	Frekans(ν) aralığı, Hz
Yakın(Near) Bölge	0,78–2,5	12800–4000	$3,8 \times 10^{14}$ – $1,2 \times 10^{14}$
Orta(Middle) Bölge	2,5–50	4000–200	$1,2 \times 10^{14}$ – $6,0 \times 10^{12}$
Uzak(Far) Bölge	50–1000	200–10	$6,0 \times 10^{12}$ – $3,0 \times 10^{11}$
Ençok kullanılan Bölge	2,5–15	4000–670	$1,2 \times 10^{14}$ – $2,0 \times 10^{13}$

1. Yakın (Near) İnfrared Bölgesi: Molekül titreşim frekanslarının üstton ve harmoniklerinin gözlenebildiği bu infrared bölgesi, $(12800–4000) cm^{-1}$ ($0,78–2,5 \mu m$ dalgaboylu) dalga sayısı aralığında bulunan bölge olarak tanımlanır.

2. Orta (Middle) İnfrared Bölgesi: Birçok molekülün titreşimleri bu infrared bölgesinde olup, dalga sayısı $(4000–200) cm^{-1}$ ($2,5–50 \mu m$ dalgaboylu) dalga

sayısı aralığında bulunan bölge olarak tanımlanır.

3. Uzak (Far) İnfrared Bölgesi: Genellikle ağır atomlar ile örgü titreşimlerinin incelendiği bölge olarak bilinir. $(200-10) \text{ cm}^{-1}$ ($50-1000 \text{ }\mu\text{m}$ dalgaboylu) dalga sayısı aralığında bulunan bölge olarak tanımlanır.

Bir maddenin infrared ışınını soğurması hem klasik hem de kuantum kuramları yardımıyla açıklanabilir.

2.6.1. Klasik Kuram

Klasik elektrodinamikte bir sistemin elektrik dipol momenti değişime uğruyorsa bu sistem çevresine radyasyon yayınlar. Dolayısıyla, yayınlanan bu radyasyonun frekansı dipol titreşimleri ile aynı frekansa sahip olur. Soğurma da ise, yayınlamanın tam tersi bir durum olmaktadır. Bir molekülün sahip olduğu elektrik dipol, $\vec{\mu}$, bir vektörü ifade etmekte olup, kartezyen koordinatlarda üç tane bileşene sahiptir. Molekülün ν frekanslı bir ışın yayabilmesi yada soğurabilmesi ancak elektrik dipol momentinin bu frekansta bir titreşim hareketi yapması ile gerçekleşir. Basit harmonik yaklaşıma göre, molekülün sahip olduğu dipol momenti Q titreşim koordinatlarının bir fonksiyonu olup, molekülün $\vec{\mu}$ dipol momentine denge konumundayken Taylor seri açılımı uygulanırsa;

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_o + \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right)_o Q_k \right\} + \frac{1}{2} \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial^2 \vec{\mu}}{\partial Q_k^2} \right) Q_k^2 \right\} + \text{yüksek dereceden terim} \quad (2.4)$$

elde edilir. Bu ifadedeki k değeri bütün titreşim koordinatları üzerinden toplam değerleri belirtmektedir [22]. Küçük genlikli salınımları görebilmek için (2.4)'deki ifadeden ilk terim alınıp yüksek dereceden terimler ihmal edilirse,

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_o + \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right)_o Q_k \right\} \quad (2.5)$$

şeklinde bir ifade elde edilir. Denklem (2.5)'e göre bir molekülün ν_k frekansına sahip bir titreşiminin infrared aktif olabilmesi demek o molekülün elektriksel dipol momentindeki değişimin sıfırdan farklı olması demektir. Bu aşağıdaki eşitlikle verilebilir [28];

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial Q_k}\right)_o \neq 0 \quad (i = x, y, z) \quad (2.6)$$

(2.6)'daki şartın sağlanması durumunda molekülün infrared aktif olduğunu söyleyebiliriz. Yani, molekülün titreşim hareketi esnasında sürekli değişen bir dipol momentini ile ışının elektrik alan bileşeni birbirleri ile etkileşir. Bu durumda enerji alışverişi oluşarak enerji seviyeleri arasında geçişler oluşur.

2.6.2. Kuantum Kuramı

Kuantum mekaniksel olarak dalga fonksiyonları $\Psi^{(n)}$ ve $\Psi^{(m)}$ ile belirtilen n ve m seviyeleri arasında geçiş olabilmesi için ışınının sahip olduğu $\vec{\mu}_{mn}$ geçiş dipol momentinin bileşenlerinden birinin sıfırdan farklı bir değerde olması gerekir. Bu durum aşağıdaki denklemle gösterilebilir;

$$\vec{\mu}_{mn} = \int \Psi^{(n)} \vec{\mu} \Psi^{(m)} d\tau \neq 0 \quad (2.7)$$

$\Psi^{(n)}$ n. dereceden üst enerji seviyesindeki bir molekülün titreşim dalga fonksiyonunu, $\Psi^{(m)}$ bir molekülün taban enerji seviyesindeki titreşim dalga fonksiyonunu, $d\tau$ hacim elemanını ve $\vec{\mu}$ ise elektriksel dipol momentini göstermektedir. Burada, denklem (2.5) denklem (2.7)'de yerine yazılırsa,

$$\vec{\mu}_{mn} = \int \Psi^{(n)} \vec{\mu} \Psi^{(m)} d\tau + \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right)_o \int \Psi^{(n)} Q_k \Psi^{(m)} d\tau \right\} \quad (2.8)$$

ifadesi elde edilir. Bu ifadede $\Psi^{(n)}$ ile $\Psi^{(m)}$ dalga fonksiyonları ortogonal oldukları için ($m \neq n$) birinci ifade sıfır olur. Bundan dolayı, infrared spektroskopisinde bir moleküler titreşimin gözlenebilmesi için sahip olduğu elektriksel dipol momentindeki değişimin sıfırdan farklı olması gerekir. m ve n seviyelerine ait dalga fonksiyonlarını, normal moda sahip dalga fonksiyonlarının çarpımları olarak yazılabilir,

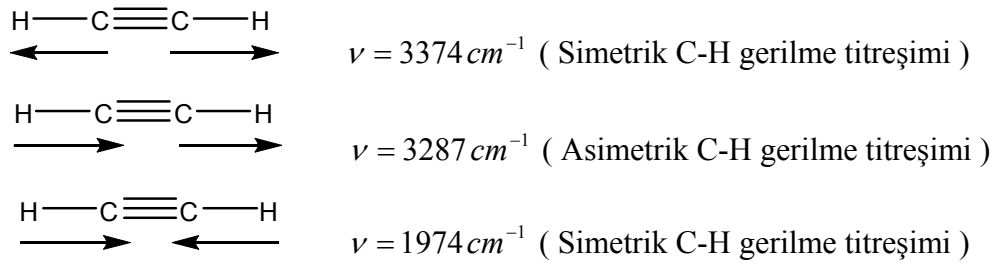
$$\Psi^{(n)} = \prod_k \Psi_k^{(n)} \text{ ve } \Psi^{(m)} = \prod_k \Psi_k^{(m)} \quad (2.9)$$

Bu ifadeler denlem (2.8)'de yerine koyulup, düzenlenirse;

$$\int \left(\prod_k \Psi_k^{(n)} \right) \rho_k \left(\prod_k \Psi_k^{(m)} \right) d\tau = \int \Psi_1^{(n)} \Psi_1^{(m)} dQ_1 \int \Psi_2^{(n)} \Psi_2^{(m)} dQ_2 \int \Psi_k^{(n)} \Psi_k^{(m)} dQ_k \dots \int \Psi_{k+1}^{(n)} \Psi_{k+1}^{(m)} dQ_{k+1} \dots \quad (2.10)$$

şeklinde bir denklem elde edilir. Bu denklem bize harmonik yaklaşım ile ifade edilmektedir. Sağ taraftaki terimleri gösteren dalga fonksiyonları yukarıda da ifade edildiği gibi ortogonal oldukları için sıfır olur. Buradaki k'lı terimler sıfırdan farklı değerler almalıdır [15,22]. Buradan da anlaşılacağı gibi bir moleküler titreşimin infrared aktif olabilmesi için sürekli değişen bir dipol momentinin olması gerekir. Eğer, bir molekülün sahip olduğu dipol momentini temel titreşim boyunca değişmiyorsa bu titreşim infrared aktif olmayan bir titreşim olur. Bu yüzden bazı moleküllerin infrared spektrumlarında beklenenden fazla titreşim gözlenir. Bu moleküller genellikle simetrik moleküller olarak bilinir. Simetrik bir molekülün dipol momentini daima sıfırdan farklı olduğundan titreşimlerinin tümü infrared aktif durumdadır.

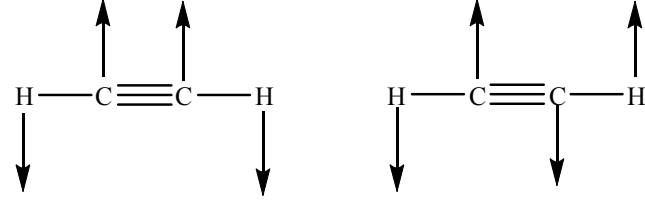
Örneğin; asetilen C_2H_2 ($H-C \equiv C-H$) molekülü çizgisel bir moleküldür. $3N - 5 = 3 \times 4 - 5 = 7$ tane titreşim beklenir. Bunların 3 tanesi gerilme titreşimine, 4 tanesi de bükülme titreşimine aittir. Gerilme titreşimleri aşağıdaki gibidir:



3374 cm^{-1} , 3287 cm^{-1} , 1974 cm^{-1} frekans değerlerinin gözlenmesi beklenir. Fakat, asetilen spektrumunda bu 3 frekanstan sadece $\nu = 3287 \text{ cm}^{-1}$ deki asimetrik C-H gerilme titreşimi görülür, diğer ikisi gözlenmez. Bunun nedeni tamamen infrared aktiflik şartından ileri gelmektedir. Çünkü, her iki simetrik gerilme titreşimi esnasında asetilenin dipol momentini değişmediğinden asetilen uygun enerjili fotonlar ile etkileşse bile bu fotonları soğurmaz. Bükülme titreşimleri ise aşağıdaki gibidir:

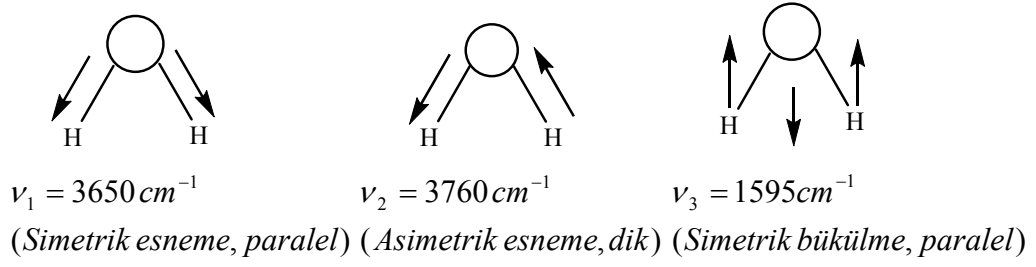


(Simetrik düzlem içi titreşimi)



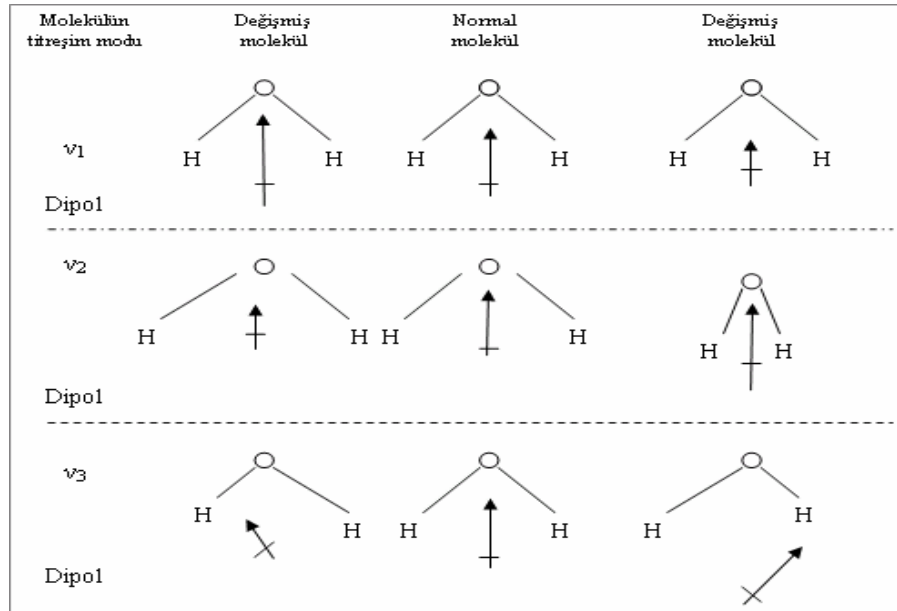
(Asimetrik düzlem dışı titreşimi)

Molekülün bükülme titreşimlerinden simetrik olan ikisi ve asimetrik olan diğer ikisi eş-enerjili titreşimlerdir. Bu nedenle, molekülün infrared spektrumunda 4 bükülme titreşimi yerine 2 bükülme titreşiminin gözlenmesi beklenir. Teorik hesaplamalar sonucu simetrik bükülme titreşiminin 729 cm^{-1} , asimetrik bükülme titreşiminin 612 cm^{-1} 'de gözlenmesi beklenir. Simetrik bükülme titreşimi sırasında molekülün dipol momentı de değıştiğinden $\nu = 729 \text{ cm}^{-1}$ 'deki bant asetilenin IR spektrumunu ortaya çıkarır. Fakat, asimetrik bükülme titreşim sırasında molekülün dipol momentı değışmediğinden infrared aktiflik şartından dolayı, 612 cm^{-1} 'deki bükülme titreşimi asetilenin IR spektrumunda gözlenmez. Sonuç olarak, $3N-5$ ifadesine göre asetilenin beklenen 7 titreşim bandından spektrumunda sadece $\nu = 3287 \text{ cm}^{-1}$ 'deki asimetrik C-H gerilme titreşim bandı ve $\nu = 729 \text{ cm}^{-1}$ 'deki simetrik bükülme titreşim bandı olmak üzere iki bandı gözlenir. Suda (H_2O) ise durum bundan farklıdır. Su açılı bir molekül olduğundan $3N-6$ formülüne göre $3 \times 3 - 6 = 3$ tane titreşim frekansı gözlenmesi beklenir. Bu titreşim bandları 3650 cm^{-1} 'deki simetrik gerilme titreşim, 3760 cm^{-1} asimetrik gerilme titreşimi ve 1595 cm^{-1} 'deki simetrik düzlem içi titreşimlerdir. Su simetri merkezi bulunmayan bir molekül olduğu için bu hareketlerin tümü periyodik bir dipol moment değışimine sebep olur. Uygun enerjili infrared fotonu soğurarak titreşim geçişini gerçekleştirmesi sırasında molekülün dönme enerjileri de değışebilir. Bu nedenle, infrared bandları elektronik geçiş bandları kadar olmasa da belirli bir genişliğe sahiptir. Bu yüzden birbiri ile yakın frekanstaki komşu bandlar bazen birbirleri ile örtüşebilir. Bunun sonucu olarak örtüşen iki band sanki tek bandmış gibi gözlenir. Su molekülünün simetrisi ve üç temel titreşimi (ν_1 , ν_2 , ν_3) görülmektedir [33].



Şekil 2.5. Su molekülünün simetrisi ve üç temel titreşimi [30]

Her atomun ucundaki oklar atomların hareket doğrultularını göstermektedir. Molekülün ağırlık merkezi sabit tutulmak zorunda olduğundan oksijen atomunun hareketi burada ihmal edilmelidir. Şekil 2.5'deki her hareket ya asimetrik yada simetrik olarak tanımlanır. Su molekülü tek bir simetri eksenine sahip olup, moleküler titreşimler bu eksene göre belirtilir. Sürekli dipol moment değişimi simetri eksenine paralel veya dik olmak zorundadır. Şekil 2.6'da su molekülüne ait üç titreşimin her birinin dipol momentte ortaya çıkardıkları değişimler gösterilmektedir.

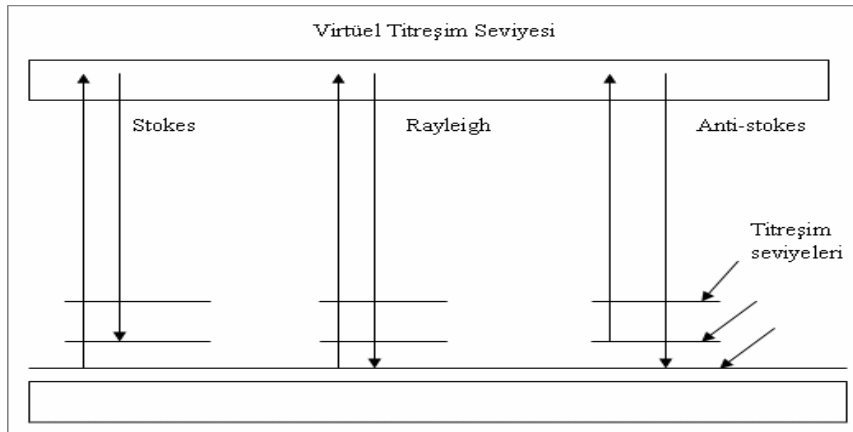


Şekil 2.6. Su molekülüne ait olan titreşimlerin meydana getirdikleri dipol momentler [30]

2.7. Raman Spektroskopisi

Işın geçirgen bir ortamdan geçerken ortamdaki türler, gelen ışın demetinin bir kısmını değişik yönlere doğru saçarlar. 1928’de Hintli Fizikçi C. V. Raman belirli moleküllerce saçılan ışının ufak bir kesrinin görünür bölgedeki dalga boyunun gelen ışığın dalga boyundan farklı olduğunu ve buna ek olarak dalga boyundaki kaymaların saçılmadan sorumlu moleküllerin kimyasal yapısına bağlı olduğunu buldu [29]. İnfrared spektroskopisinin tamamlayıcısı olan Raman spektroskopisinde bir molekülün tek frekanslı (monokromatik) bir ışınımında meydana getirdiği saçılma incelenir.

Moleküller $h\nu_o$ enerjili elektromanyetik bir dalga ile etkileştiği zaman, molekül $h\nu_o$ enerjili fotonlar ile esnek ve esnek olmayan çarpışma yapabilir. Bu çarpışmalardan esnek çarpışmada bir enerji kaybı olmayacağından molekül tarafından saçılan fotonun enerjisi $h\nu_o$ olacaktır. Esnek olmayan çarpışmada ise $h\nu_o$ enerjili fotonlar ile örnek moleküller arasında kuantumsal özelliklere uyan bir enerji değişimi söz konusu olur. Dolayısıyla, örnek moleküllerin enerji düzeyi değişebilir. Taban seviyesinde bulunan bir molekül $h\nu_o$ enerjisini alarak bir üst kararsız titreşim enerji seviyesine uyarılır ve $h(\nu_o - \nu_k)$ enerjili bir foton yayınlarken ayrı bir uyarılmış titreşim seviyesine geçiş yapar [32].



Şekil 2.7. Kuantumsal olarak Raman Saçılmasının şematik gösterimi

Bu olay yukarıda verilen Şekil 2.7 ile gösterilmektedir. Bu şekilden görüleceği gibi $\nu_o - \nu_k$ frekanslı saçılmaya “Stokes” saçılması, $\nu_o + \nu_k$ frekanslı

olan saçılmaya ise ‘‘Anti-Stokes’’ saçılması adı verilir [22].

Elektromanyetik bir dalga bir molekül üzerine gönderildiği zaman elektronlar ile çekirdek Coulomb kanununa göre birbirlerine göre zıt yönde hareket ederler. Böylelikle uygulanan elektrik alan moleküle bir dipol moment indüklemiş olur. İndüklenen elektriksel dipol moment elektromanyetik dalganın elektrik alanı ile doğru orantılıdır.

$$\vec{\pi} = \alpha \vec{E} \quad (2.11)$$

İndüklenen elektriksel dipol vektörü $\vec{\pi}$ ile uygulanan elektrik alan çoğu zaman farklı doğrultuda olur. Bu nedenle kutuplanabilme yatkınlığı dokuz elemanlı simetri tensör özelliği gösterir. Kutuplanabilme yatkınlığı molekülün normal titreşim koordinatlarının birer fonksiyonudur. Bu Taylor seri açılımı kullanarak yazılırsa;

$$\alpha = \alpha_o + \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_o Q_k \right\} \quad (2.12)$$

şeklinde bir ifade elde edilir. Raman spektroskopisinde bir molekül görünür bölgede ν_o frekanslı monokromatik bir ışın yardımı ile uyarıldığı zaman indüklenmiş elektrik dipol momentini,

$$\vec{\pi} = \alpha \vec{E} = \alpha_o \vec{E} + \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_o Q_k \right\} \vec{E} \quad (2.13)$$

elde edilir. İndüklenmiş elektrik dipol momentinin x-bileşeni,

$$\pi_x = \left(\alpha_{xx} \right)_o E_x + \left(\alpha_{xy} \right)_o E_y + \left(\alpha_{xz} \right)_o E_z + \sum_k \left\{ \left[\left(\frac{\partial \alpha_{xx}}{\partial Q_k} \right)_o E_x + \left(\frac{\partial \alpha_{xy}}{\partial Q_k} \right)_o E_y + \left(\frac{\partial \alpha_{xz}}{\partial Q_k} \right)_o E_z \right] Q_k \right\} \quad (2.14)$$

yazılabilir. α_o 'ın her bileşeni birer moleküler sabit olduğu için E'nin her bileşeni gelen ışığın frekansı ν_o ile titreşir. Dolayısıyla, kutuplanabilme yatkınlığı da aynı frekans ile titreşim hareketi yapar ve gelen ışının molekül ile etkileşmesinden sonra değişik titreşimlere karşılık gelen ışınlar ortaya çıkarır. Ortaya çıkan bu ışınlar ‘‘Raman Saçılması’’ denir. Yine bu denklemin sağ tarafında bulunan ikinci taraf da her bileşen basit bir sabittir. Burada Q_k , zamana bağlı olan normal

koordinatları temsil etmektedir. ν_k normal titreşim frekansı ile titreşirler.

$$Q_k = Q_o \sin(2\pi\gamma_k t) \quad (2.15)$$

Bir titreşim yada Raman spektrumunun gözlenebilmesi için molekülün kutuplanma yatkınlığının değişiyor olması gerekir. Yani,

$$\left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k}\right) \neq 0 \quad (i, j = x, y, z) \quad (2.16)$$

değerinin sürekli sıfırdan farklı bir değerde olması gerekir. Bu ifade Raman aktiflik için bir seçim kuralıdır.

Raman çizgilerinin şiddeti ise titreşim hareketi yapan bir molekülün foton ile etkileşirken meydana gelen kutuplanabilmenin değişim hızına bağlıdır. Birinci uyarılmış titreşim seviyesinde bulunan moleküllerin sayısı temel titreşim seviyesinde bulunan moleküllerin sayısından çok küçük olduğu için Anti-Stokes çizgileri Stokes çizgilerinden daha zayıftır [31]. Neticede bir titreşim hareketinin infrared ve Raman spektroskopisinde gözlenebilmesi için,

$$\mu_{nm} = \int \Psi_n \mu \Psi_m d\tau \neq 0 \quad (2.17)$$

ve

$$\alpha_{nm} = \int \Psi_n \alpha \Psi_m d\tau \neq 0 \quad (2.18)$$

olması gereklidir. Ψ_n ve Ψ_m ayrı iki titreşim seviyesini karakterize eden dalga fonksiyonlarını, $\vec{\mu}$ dipol momentini, α ise kutuplanabilme yatkınlığını ifade etmektedir. İnfrared aktiflik şartının koşulu molekülün titreşim hareketi esnasında sürekli değişen bir dipol momente sahip olmasıdır. Raman aktiflik şartı için ise gerekli olan koşul molekülün kutuplanabilme yatkınlığının değişiyor olmasıdır. İnfrared spektroskopisi ile Raman spektroskopisi genel olarak birbirlerini tamamlar ve çoğu zaman beraber kullanılırlar. Moleküler simetriden dolayı infrared spektrumunda gözlenemeyen spektrumlar Raman da gözlenebildiği gibi bunun tam tersini de düşünmek mümkündür.

Boltzmann olasılık dağılımı ele alındığında, normal koşullar altında taban

durum enerji seviyesinde bulunan molekül sayısı bir üst enerji seviyesinde bulunan molekül sayısından daha fazla olduğu için Stokes saçılmaları, Anti-Stokes saçılmalarından çok daha şiddetlidir. Bu yüzden Raman spektroskopisinde Stokes bandları daha şiddetli görünme özelliğine sahiptir.

2.8. Grup Frekansları

Çok atomlu moleküllerin titreşim spektrumlarının tanımlanması ve yorumlanmasında yaygın olarak kullanılan yöntemlerden birisi grup frekanslarıdır. Grup frekansı temel bir frekanstır. Bir molekül içinde belirli alt gruplar bulunduğu için, bu grupların her zaman aynı spektral bölge içinde soğurum bandları verdiği deneysel olarak gözlenmiştir [33]. Bu bandlar karakteristik grup frekanslarında meydana gelir. Kompleks bir molekülün bir dizi karakteristik grup frekansından meydana gelen infrared spektrumu dikkatle incelendiğinde molekülün yapısı hakkında önemli bilgiler elde edilir [26].

Grup frekansı temel bir frekans olduğu için molekülün yapısından hemen hemen bağımsız olur. Ancak, molekül içinde bir grup molekül içinde bulunan diğer atomlar ile karşılaştırıldığında daha hafif ise (OH, NH, NH₂ gibi) yada daha ağır (CCl, CBr, Cl gibi) atomlardan meydana geliyorsa, bu tür grupların molekülün geri kalan kısmından bağımsız olarak hareket ettiği kabul edilebilir.

Grup frekanslarından yararlanılarak bir molekülün yapısı hakkında bilgi elde edilebilir. Örneğin, C=C, C-O, gibi X=Y esneme titreşimleri (2000–1500) cm⁻¹ aralığında bulunur. Ketonlarda C=O titreşimi, (1870–1540) cm⁻¹ ve amidlerde ise (1700–1630) cm⁻¹ aralığında bulunur. C≡C, C≡N gibi X≡Y esneme titreşimleri ise (2300–2000) cm⁻¹ aralıklarında gözlenirler. Organik ve inorganik grupların frekansları genel olarak bellidir. Bunlar yapı analizi ve yorumlarında kullanılır [26]. Aşağıda Çizelge 2.3 ile bazı grup frekansları verilmektedir.

Genel olarak moleküllerin sahip oldukları normal titreşimlerini iskelet (skeletal) ve karakteristik grup titreşimleri şeklinde iki grup altında toplayabiliriz. İskelet titreşimleri genelde (1400–700) cm⁻¹ aralıklarında gözlenir. Bu frekans bölgesinde çok farklı bandlar gözlendiği için bu bölgeye “Parmak izi bölgesi“ adı verilir. Grup titreşim frekansları iskelet titreşim frekanslarından düşük yada yüksek frekansa sahiptirler [35].

Çizelge 2.3. Grup frekansları tablosu [34]

Grup	Simge	Titreşim Dalga Sayısı(cm^{-1})
-O-H gerilmesi	ν (OH)	3640–3600
-N-H gerilmesi	ν (NH)	3500–3380
-C-H gerilmesi	ν (CH)	3100–3000
-CH ₃ gerilmesi	ν (CH ₃)	2960–2870
-CH ₂ gerilmesi	ν (CH ₂)	2930–2855
-C \equiv C gerilmesi	ν (CC)	2260–2100
-C \equiv N gerilmesi	ν (CN)	2200–2000
-C=O gerilmesi	ν (CO)	1800–1600
-NH ₂ bükülmesi	δ (NH ₂)	1540
-CH ₂ bükülmesi	δ (CH ₂)	1465
-CH ₃ bükülmesi	δ (CH ₃)	1450–1375
C-CH ₃ bükülmesi	ρ_r (CH ₃)	1150–850
-S=O gerilmesi	ν (SO)	1080–1000
-C=S gerilmesi	ν (CS)	1200–1050

2.9 Grup Frekanslarını Etkileyen Faktörler

Bir grubun soğurma frekansında kaymalara neden olan etkiler iki kısma ayrılabilir.

1. Molekül içi etkiler; çiftlenim (coupling), komşu bağın kuvvet sabiti etkisi ve elektronik etki.
2. Molekül dışı etkiler; dipolar etkileşme ve hidrojen bağı ile etkileşme.

2.9.1. Çiftlenim (Coupling)

Coupling etkisi bir atoma bağlı iki titreşim arasında veya bir molekülde birbirine yakın frekansa sahip iki titreşim arasında ortaya çıkar. Eğer, titreşim merkezleri birbirinden iki bağdan fazla uzakta ise veya titreşim frekansları birbirlerinden çok farklı ise böyle bir etkiden söz etmek mümkün olmaz. Bu etkiyi şu şekilde örnekleyebiliriz; Hipotetik iki atomlu C=O grubu için esneme titreşimleri hesaplanacak olursa bunun 1871 cm^{-1} olduğu gözlenir. Ancak, $O = C = O$ şeklindeki CO₂ molekülünün IR spektrumu alındığında 1871 cm^{-1} 'de hiç birşey gözlenmez. CO₂ spektrumu 1337 cm^{-1} ve 2349 cm^{-1} 'de iki tane esneme

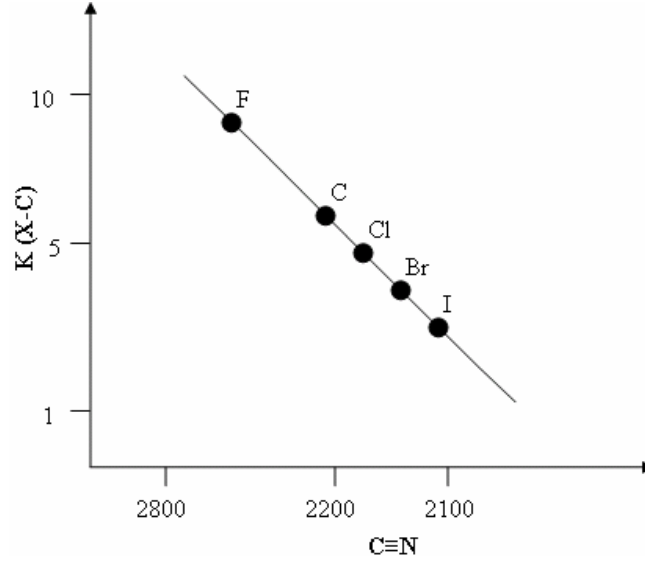
titreşim bandı ortaya çıkar. Bunun nedeni, CO₂'deki iki tane C=O esneme titreşiminin birbirini etkilemeleri sonucu, 1871 cm⁻¹'deki titreşim bandı yerine çiftlenim nedeni ile 1337 cm⁻¹'de simetrik ve 2349 cm⁻¹'de ise asimetric absorpsiyon bandlarının oluşmasıdır. Bu sonucun çiftlenimden kaynaklandığını şu şekilde görebiliriz; $[(1337 + 2349)cm^{-1} \approx 2 \times 1871cm^{-1}]$ işlemi yapılırsa, birbirlerine eşit oldukları görülür. Benzer bir durum SO₂ molekülünde de ortaya çıkar. CO₂ molekülü lineer moleküller için örnek olarak verilirken, SO₂ ise açılı moleküller için örnek olarak verilir.

Titreşim yapan merkezler arasında iki bağdan fazla bir uzaklık olursa veya titreşim yapan merkezler birbirine çok yakın ancak titreşim frekansları çok farklıysa çiftlenim gözlenmez [31]. Bu durumda çiftlenim etkisi lineer moleküllerde en çok, açılı moleküllerde ise daha az hissedilir. Ayrıca, dik açılı moleküllerde çiftlenim meydana gelemez.

2.9.2. Komşu bağın kuvvet sabiti etkisi

Bir bağa komşu olan bağın kuvvet sabitinin küçülmesi o bağın kuvvet sabitinin de küçülmesine sebep olur. Bu nedenle titreşim frekansı düşer. C≡N grubunun titreşim frekansları incelendiğinde aşağıdaki değerler görülür.

Molekül Adı	$\nu(C\equiv N) \text{ cm}^{-1}$
CH ₃ CN	2267
FCN	2319
ClCN	2215
BrCN	2200
ICN	2158
CH ₃ CH ₂ CN	2265
FCH ₂ CN	2266
ClCH ₂ CN	2256
BrCH ₂ CN	2249
ICH ₂ CN	2248



Şekil 2. 8. X-CN de C≡N üçlü bağ titreşim frekansının X(F, Cl, Br, I)'a göre değişimi

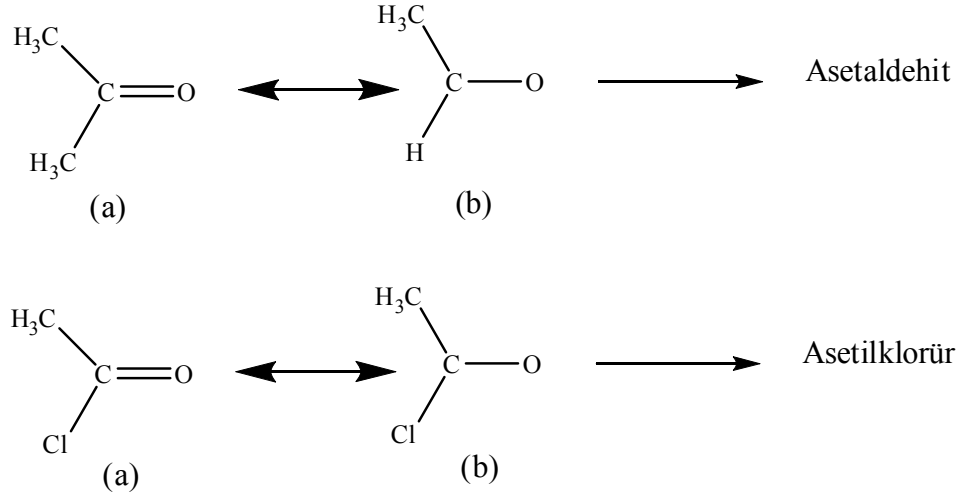
Şekil 2.8'deki grafikte X-CN'de, C≡N üçlü bağ titreşim frekansının X'in değişimine göre değişimi görülmektedir. Bu değişimi çiftlenim ile açıklamak mümkün değildir. X-C frekansı C≡N frekansından çok farklıdır. Bu değişimin nedeni olarak kütle farkı düşünülse de X yerine değil halojenler çok daha ağır atomlar gelse dahi yapılan hesaplamalar frekans kaymalarının bu kadar olmayacağını gösterir. Bu kaymaları ileride sözünü edeceğimiz elektronik etki ile de açıklayamayız. Çünkü, böyle bir etki söz konusu olsa frekans kaymalarının bütün halojenler için karbona göre aynı tarafta olması beklenir. Bu etki komşu bağın kuvvet sabitinin etkisidir. Örneğin, komşu bağın kuvvet sabiti küçülüyorsa bağın kuvvet sabiti küçülür ve bunun sonucu titreşim frekansı düşük frekans bölgesine kayar. Bu durum Cl, Br, I'da görülmektedir. X yerine F geldiği zaman F-C bağının kuvvet sabiti artar. Bunun sonucu C≡N bağının kuvvet sabiti artar. Neticede titreşim frekansı yüksek frekans bölgesine kayar.

2.9.3. Elektronik Etki

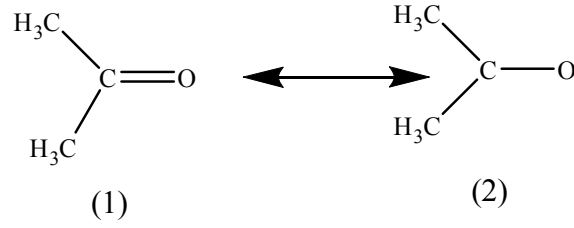
Söz konusu bağın elektron yoğunluğunda değişiklik meydana getiren etki olarak tanımlanır. İndüktif etki ve rezonans etki olmak üzere iki gruba ayrılır.

1. İndüktif Etki: Bağ elektronlarının atomlar arasında ortaklaşmasını zincir boyunca atomdan atoma değiştiren etkidir. İndüktif etki söz konusu bağın elektron yoğunluğunu arttıran pozitif indüktif etki ve söz konusu bağın elektron

yoğunluğunu azaltan negatif indüktif etki şeklinde iki başlık altında toplanabilir. Söz konusu bağın elektron yoğunluğunu arttıran pozitif indüktif etkiyi incelemek için, asetilklorür ele alınabilir.

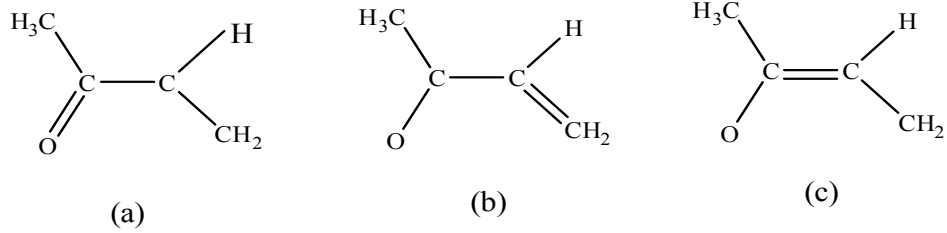


Asetaldehitdeki polar aldehit grubu (a) ve (b) hallerindeki gibi iki rezonans halinde bulunur. Gerçek yapı bu iki hal arasındaki melez yapıdır. Asetaldehitdeki H atomu yerine Cl atomu bağlandığında asetilklorür elde edilir. Asetilklorürdeki Cl elektronegatif bir atom olduğundan C ile yaptığı bağın elektronlarını kendine doğru çeker. Bunun sonucu C etrafındaki elektron yoğunluğu azalır. Karbon bu elektron eksikliğini gidermek için O ile yaptığı çift bağın elektronlarını aldehitte olduğundan daha çok kendine çekmeye çalışır. Başka bir deyişle, C'nun elektronegativitesi artar ve çift bağın elektronlarını oksijenle ortaklaşa kullanmaya çalışır. Böylece asetilklorür de daha çok (a) hali görülür. Bu durum bu maddelerin IR spektrumundaki karbonil değerlerinden de anlaşılır. Asetaldehit 1730 cm^{-1} de absorpsiyon yaparken asetilklorürde karbonil absorpsiyonu 1802 cm^{-1} de gözlenir. Bağın elektron yoğunluğunu azaltan negatif indüktif etki ise aseton molekülü ile incelenilir. Aseton asetaldehitdeki hidrojen yerine metil (CH_3) gelmesiyle oluşan bir yapıdır.



Asetonda H yerine gelen alkil grubu kısmen de olsa bağlı olduğu C atomuna elektron verir. C atomundaki bu elektron fazlalığı C atomunun O ile yaptığı bağın elektronlarına ilgisiz kalmasına neden olur. Böylece C-O arasındaki çift bağ karakteri zayıflar. Yani, aseton daha çok büten halini alır. Bu durum asetondaki karbonil absorpsiyonun 1719 cm^{-1} de görülmesine sebep olur.

2. Rezonans Etki: Asetaldehitdeki H yerine bir vinil grubu geçerse 3 büten-2on elde edilir. Bu madde yüksek derecede melez bir maddedir ve şekilde verilen a, b, c durumlarının bir karışımı olarak bulunur.



Bu molekülün IR spektrumu alındığında karbonil karbonuna ait absorpsiyon frekansının 1686 cm^{-1} de olduğu görülür. Dikkat edilirse bu değer asetondakinden bile daha azdır. Şu halde C-O bağı asetondakinden bile daha zayıf çift bağ karakteri taşımaktadır. Bunun nedeni rezonanstır. Çünkü, bir molekülde rezonansın olması ikili bağın bağ derecesini azaltırken tekli bağın bağ derecesini artırır. Buda ikili bağa ait frekansın büyük ölçüde düşük frekans bölgesine kaymasına neden olur. Sonuçta asetaldehit, asetilklorür, aseton ve 3-büten-2on moleküllerinde karbonil grubunun çift bağ karakteri büyükten küçüğe doğru sıralanacak olursa, bu sıranın asetilklorür>asetaldehit>aseton>3-büten 2-on şeklinde olması gerekir.

2.9.4. Molekül dışı etkiler

Bir maddenin en iyi spektrumu buhar halindeki spektrumudur. Çünkü, madde buhar halinde iken bir molekülün yakınında bir başka molekül bulunmadığından molekül normal titreşimini yapar. Buna karşılık madde sıvı halde iken bir molekül yakınındaki başka molekülden etkilenerek spektrumunda değişimler meydana gelir. Bu etkileşimler dipolar etkilenme ve H-bağı ile etkilenme durumlarıdır.

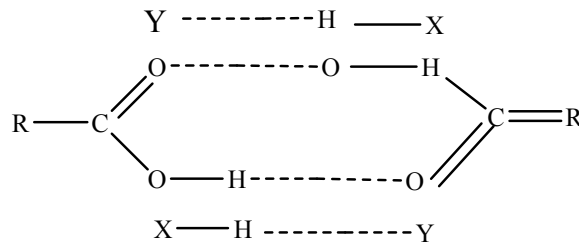
1. Dipolar etkilenme: Aseton karbonili gaz halinde iken 1742 cm^{-1} , sıvı halde iken 1719 cm^{-1} de titreşim bandı verir. Bunun nedeni, sıvı halde karşılıklı gelen iki aseton molekülüne ait karbonillerin bir dipol davranışı göstererek birbirlerini çekmeleridir. Bunun sonucu bağda polarlık artar ve karbonun bağ derecesi düşer. Buda titreşim frekansının düşmesine sebep olur. Polar çözücüler içinde çözünen ile çözücü arasında etkileşim bulunduğundan, farklı çözücülerde farklı dalga boylarında badlar ortaya çıkabilir [36].

2. H bağı ile etkilenme: Dipolar etkilenmede kaymalar küçük olduğu halde H- bağı ile etkilenmede görülen kaymalar oldukça büyüktür. Şöyle ki, bazı H-bağı durumunda 1000 cm^{-1} lik kaymalara rastlanmıştır. H-bağı kısacası X-H...Y şeklinde gösterilir. İki türlü H-bağı vardır.

a. Molekül içi H bağları (intramoleküler)

b. Molekül dışı H bağları (intermoleküler)

Eğer X, H ve Y aynı moleküle ait ise oluşan H-bağı molekül içi, X ve H bir moleküle, Y ise başka bir moleküle ait ise oluşan H-bağı molekül dışı olur. X: F, Cl, Br, I, O, N, S, P, C ve Y: F, Cl, Br, I, O, N, S ve bazen π bağı olmak üzere H-bağına en iyi örnek RCOOH şeklinde gösterilen karboksilli asitlerdir.



İki karboksilli asit molekülü polar olmayan bir çözelti içerisinde şekildeki gibi karşılaştıklarında “ assosiyasyon moleküller ” oluşur. Bu oluşumun nedeni iki molekül arasında iki H-bağının meydana gelmesidir. H-bağı X-H bağının zayıflamasına sebep olur. Bu nedenle X-H esneme frekansı düşer. Fakat Y..H nedeniyle X-H grubuna ait (karboksilli asitte O-H) bükülme frekansı yükselir. H-bağı CCl₄ gibi polar olmayan çözücülerdeki Cl atomları tarafından da oluşturulabilir. Öte yandan benzen gibi π bağı olan çözücülerde H-bağı yapma eğilimindedirler. Asitliğin artması H-bağı verme eğilimini artırır ve frekans kaymalarını artırır. H-bağı ile etkilenmeye en iyi örnek primer amidlerdir. Primer amidleri’de C=O esneme titreşimleri ve N-H eğilme titreşimleri ortam H-bağına imkan sağlıyorsa beklenenden farklı değerlerde çıkar. Şöyle ki, C=O esneme titreşimi 40 cm⁻¹ kadar düşer, N-H eğilme titreşimleri ise 30 cm⁻¹ kadar artar.

2.10. Katıların Titreşim Spektrumları

Gaz fazından sıvı ve katı faz durumuna geçen moleküllerin Raman ve infrared spektrumlarında, moleküllerin dönme hareketleri engelleneceği için genel olarak dönme enerji seviyelerine ait olan bandlar ortadan kaybolurlar. Bunun sonucunda titreşim bandları keskinleşir [37]. Ayrıca, faz değişiminden dolayı molekülün titreşim frekanslarında ve şiddetlerinde çok az farklılıklar ortaya çıkabilir. Bir molekülün moleküler kristal içerisindeki normal simetrisi serbest durumdaki simetrisinden oldukça farklıdır. Bundan dolayıdır ki, bir molekülün kendi normal titreşimine ek olarak sahip olduğu örgü titreşimlerinin de göz önüne alınması gerekir. Kristal titreşim modlarının kristali meydana getiren birim hücredeki titreşim frekansları ile uyumlu olması gerekir. Çünkü, birim hücredeki titreşim hareketlerinin aynı olduğu titreşim frekansları Raman yada infrared aktif durumdadır. Kristal içerisindeki moleküllerin titreşim frekanslarının farklı olmasının nedeni, bu moleküllerin potansiyel enerjilerindeki değişimdir. Meydana gelen bu değişim temel titreşim frekanslarında kaymalar oluşturur. Oluşan bu kaymalara ise “statik kayma“ adı verilir.

Ayrıca potansiyel alanındaki simetri değişimi ile seçim kuralları da değişim gösterir. Molekülün kristal içindeki simetrisine yer simetrisi (site symmetry) adı verilir. Yer simetri elemanları bir molekülün kütle merkezinden geçen kristal

simetri elemanları olarak bilinir. Yer simetri etkisi ile serbest durumdaki bir molekül için dejenere olan bazı titreşim bandlarında yarılmalar ortaya çıkabilir. Ortaya çıkan bu yarılmalara “yer-grup yarılmaları” (site-group splitting) adı verilir.

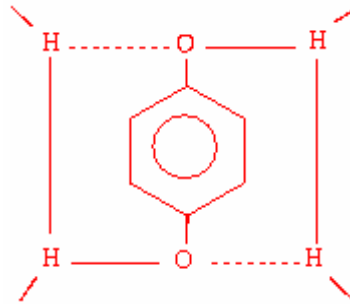
Bir kristalin birim hücresine simetri elemanlarının uygulanması ile birim hücre içindeki bir nokta komşu birim hücre içindeki benzer bir noktaya taşınır. Bu işlemler “faktör grubu“ olarak tanımlanan matematiksel bir grup meydana getirir. Eğer, birim hücrede N tane molekül varsa titreşim frekansı N katlı dejenere olur. Kristalin içerisinde moleküller arasında olan etkileşim çok büyükse bu dejenerelik ortadan kalkarak spektrumda yarılmalar ortaya çıkarır. Bu yarılmalara “faktör grubu” yada “kristal alan yarılmaları” adı verilir [38].

Yer simetrisi hem faktör grubunun hem de moleküler nokta grubunun bir alt grubu sayılır. Moleküler nokta grubu, birim hücredeki molekül sayısı ve kristalin uzay grubu tanımlanıyorsa yer simetrisi kolaylıkla tayin edilebilir.

3. KONAK-KONUK BİLEŞİKLERİ (KLATRATLAR)

Konak-konuk bileşikleri biri konak, diğeri konuk olmak üzere iki bileşenli moleküler yapılardır. Bu bileşikler kafes şeklinde bir yapıya sahip olduklarından Latince ‘‘Clathratus’’ kelimesinden alınan ‘‘klatrat’’ adını almışlardır [1]. Konak olarak adlandırılan ana örgü yapıda oluşan farklı boyut ve şekillerdeki boşluklara ikinci bileşen olan konuk moleküller değişik oranlarda girebilirler. Konak-konuk bileşikleri düzgün kristal yapıya sahip bileşiklerdir. Kristallografik veriler konak örgü ile konuk moleküller arasında kimyasal bir bağ olmadığını gösterir. Dolayısıyla konuk moleküller sözü edilen bu boşlukları doldurabildikleri gibi yapıyı terk de edebilirler. Konuk moleküller ısıtma, ezme ve vakum gibi işlemler sonucunda yapıdan ayrılabilirler [2].

Kükürt dioksitli hidrokinon konak-konuk bileşiği, $3C_6H_4(OH)_2 \cdot SO_2$, bilinen ilk konak-konuk bileşiğidir [6]. 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 3.1’de hidrokinon molekülünün yapısı görülmektedir. Daha sonraları dianinli konak-konuk bileşikler, konak-konuk bileşikli hidratlar ve Hofmann tipi konak-konuk bileşikler elde edilmişlerdir.

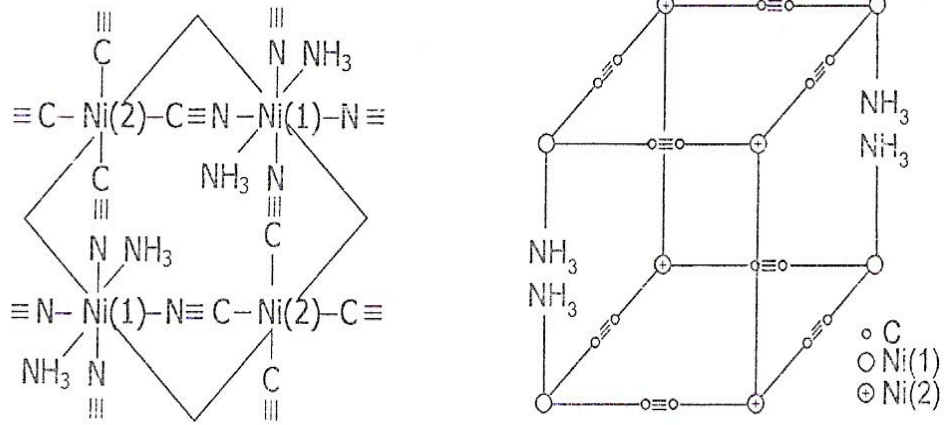


Şekil 3.1. Hidrokinon bileşiğinin yapısal şekli

Hofmann ve Küspert tarafından 1897’de amonyaklı nikel siyanür çözeltisine benzen ilavesi ile elde edilen çökelek Hofmann tipi konak-konuk bileşiklere başlangıç oluşturmuştur [40].

Kimyasal formülü $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ olarak verilen bu çökeleğin konak-konuk yapıda oluştuğu ise 1949'da Powell ve Rayner tarafından açıklanmıştır [1]. Aynı araştırmacılar 1952'de tek kristal X-ışınları kırınım çalışması sonucunda bu yapının kesin geometrisini bulmuşlar ve birim hücre formülünü tetragonal yapıda $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ olarak vermişlerdir [41].

Bu yapıda $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ katyonlarının paramagnetik Ni atomları $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ anyonları ile bir araya gelerek düzlemsel $|\text{Ni}-\text{Ni}(\text{CN})_4|_\infty$ polimerik tabakalarını oluşturmaktadır. Diamagnetik Ni atomları siyanür grubunun dört karbon atomuna kare düzlem düzende bağlıdır. Paramagnetik Ni atomları ise siyanür grubunun dört azotu ve iki amonyak molekülünün iki azotu ile oktahedral düzende çevrilidir (Şekil 3.2). $|\text{Ni}-\text{Ni}(\text{CN})_4|_\infty$ tabakasına bağlı amonyak molekülü bir sonraki tabakaya ait amonyak molekülünün hemen altında bulunduğu yapıda içine benzen moleküllerinin girebileceği büyüklükte yaklaşık dikdörtgenler prizması şeklinde boşluklar meydana gelir [41, 42].



Şekil 3.2. Hofmann-tipi benzen konak-konuk bileşiklerinin kristal yapısı [41]

Bu çalışmalardan sonra kapalı formülü Hofmann tipi konak-konuk bileşiklere benzeyen pek çok bileşik üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Genel formülü $\text{M}(\text{L})\text{M}'(\text{CN})_4 \cdot n\text{G}$ olarak verilen Hofmann tipi konak-konuk bileşiklerinde, M: oktahedral düzende çevrili iki değerlikli geçiş metallerini (Ni, Mn, Fe, Zn, Co, Cu veya Cd), M': kare düzlem düzende iki değerlikli Ni, Pt, Pd,

L: bir tane çift dişli (iki donör atomlu) yada iki tane tek dişli (tek donör atomlu) 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 bileşiği en büyük c'yi, pirol konak-konuk bileşiği ise en küçük c'yi verir. Bunlarla ilgili Çizelge 3.1'de bazı örnekler verilmiştir [8]. Tabakalardan ligand çıkması ve M ile M' metalleri arasındaki çift dişli CN⁻ köprüsünün uzunluk sınırlaması yüzünden halojen, alkil, azot gibi büyük hacimli süstitüentlere sahip beş veya altı üyeli aromatik moleküller Hofmann tipi konaklarda hapsedilemeyebilir. Bugüne kadar en büyük konak olan Cd(NH₃)₂Pd(CN)₄ konuk olarak florobenzeni yapıya hapsedebilmiştir [6]. Hofmann tipi konak-konuk bileşikler konuk molekülleri er yada 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.

Çizelge 3.1. Hofmann tipi konakların c boyutu ve yapısal boşluğu (Å) [8]

Konak	Konuk			
	Pirol	Tiyofen	Benzen	Anilin
Ni(NH ₃) ₂ Ni(CN) ₄	7.98	8.07	8.277	9.33
Cu(NH ₃) ₂ Ni(CN) ₄	7.97	8.09	8.360	8.81
Cd(NH ₃) ₂ Ni(CN) ₄	8.13	8.22	8.317	8.66
Cd(NH ₃) ₂ Pd(CN) ₄	-	-	8.38	8.65
Cd(en) ₂ Ni(CN) ₄	7.861	7.90	8.056	9.33

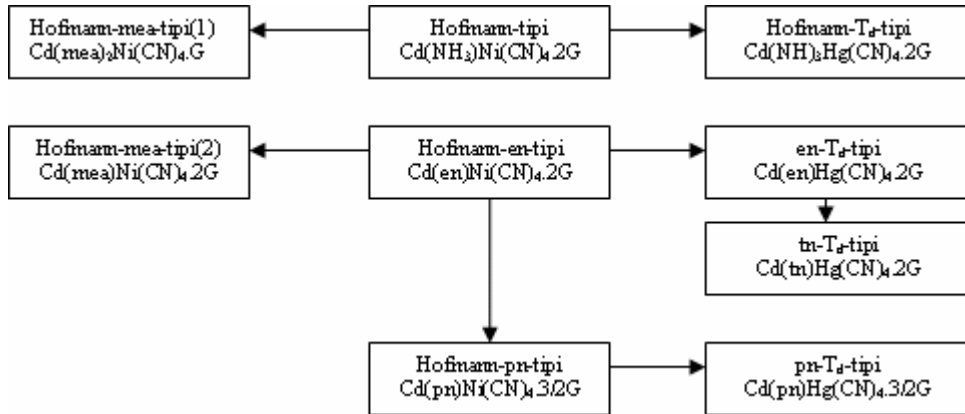
3.1. Hofmann Tipine Benzer Konak-konuk Bileşikleri

$M(L)M'(CN)_4.nG$ genel formülüne sahip Hofmann tipi konak-konuk bileşiklerin yapısal özellikleri üzerine kurulmuş benzer konak-konuk bileşiklerin çeşitli serileri, konak kısımların uygun yer değişimi ile elde edilmiştir. Burada M: oktahedral düzende çevrili iki değerlikli geçiş metallerini (Ni, Mn, Fe, Zn, Co, Cu veya Cd), M': kare düzlem düzende iki değerlikli Ni, Pt, Pd ve tetrahedral düzende Cd, Hg veya Zn olmak üzere geçiş metallerini, L: bir tane çift dişli (iki donör atomlu) yada iki tane tek dişli (tek donör atomlu) ligand molekülünü, G: konuk molekülünü (genellikle anilin, pirol, benzen, benzen türevleri, naftalin, su, aseton, dioksan gibi) ve n ise konuk molekül sayısını göstermektedir. Konuk moleküllerin sayısı (n) yapının çoğunluğunda oluşan ligandların çokluğuna bağlı olarak 2'den 1'e 3/2 adımlarla kademeli olarak değişir. Hofmann tipine benzer birçok konak-konuk bileşiği türetilmiştir. Hofmann tipi konaklardan türetilmiş konakların hepsi oktahedral düzende çevrili M = Cd atomu ile sınırlandırılarak bu konak yapıları içeren konak-konuk bileşikler model yapılarıyla birlikte Çizelge 3.2'de gösterilmiştir [43].

Konak yapı modelleri aşağıda gösterildiği gibi üç gruba ayrılır:

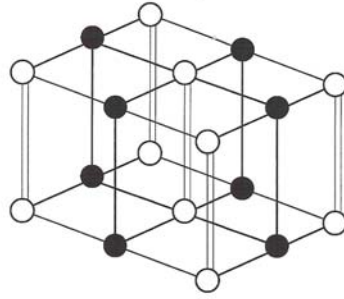
- Hofmann-tipi, Hofmann-en-tipi ve Hofmann-mea-tipi
- Hofmann- T_d -tipi ve en- T_d -tipi
- Hofmann-pn-tipi

Çizelge 3.2. Hofmann-tipine benzer konak-konuk bileşiklerin türetilmesi

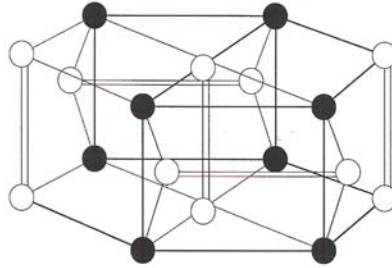


Hofmann-tipine benzer konak-konuk bileşiklerini türetmek için üç kural vardır:

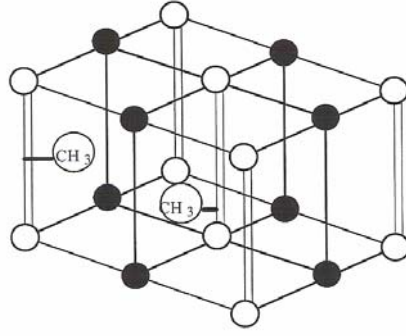
1. Bir NH_3 ligand yerine en (etilendiamin), tn (trimetilendiamin), pn (propilendiamin) ya da mea (monoetanolamin) gibi bir çift dişli ligand kullanmak,
2. Kare düzlemsel tetraşyanometalat yerine $\text{Cd}(\text{CN})_4$ ya da $\text{Hg}(\text{CN})_4$ gibi tetrahedral tetraşyanometalat kullanmak,
3. NH_3 ligand yerine süstitüe edilmiş olan mea gibi bir amin kullanmak gerekir. Ancak burada mea 'nın çift dişli ligand ya da tek dişli ligand gibi davranış gösterdiğine dikkat edilmelidir. Hofmann-tipine benzer konak-konuk bileşiklerin yapısal şekilleri ise Şekil 3.3'de gösterilmiştir [8].



- a. Hofmann-tipi, Hofmann-en-tipi ve Hofmann-mea-tipi (2)konak-konuk bileşikleri



- b. Hofmann-T_d-tipi, en-T_d-tipi ve tn-T_d tipi konak-konuk bileşikleri

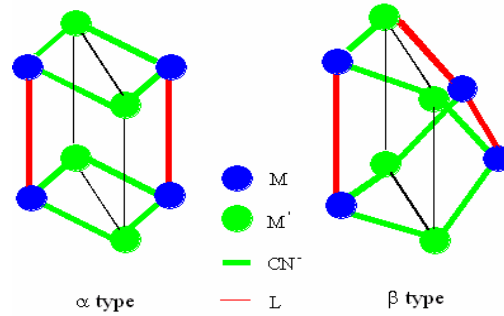


c. Hofmann-pn-tipi konak-konuk bileşikleri

Şekil 3.3. Hofmann-tipine benzer konak-konuk bileşiklerinin yapısı; boş daire altı koordinasyonlu Cd(M), dolu daire kare düzlemsel ya da tetrahedral Hg(M'), boş kolon çift ligand ya da çift dişli bir ligand; kalın çizgi CN⁻ köprüsü [8]

3.2. Hofmann-T_d-Tipi Konak-Konuk Bileşikleri

Tetrahedral M'(CN)₄²⁻ (M'=Cd ya da Hg) anyonlarına azot uçlarından bağlanan Cd metali değişik şelat ve ligand molekülleri ile Cd(L)M'(CN)₄.nG konak-konuk bileşiklerini oluşturur [8]. Bu tür konak-konuk bileşiklerinin tek kristal X-ışınları toz kırınım çalışmaları sonucunda bu bileşiklerin içerisinde iki türlü boşluğun olduğu gözlenmiştir [44]. Bu boşluklardan biri Hofmann-tipi konak yapı ile benzer olan dikdörtgenler prizması şeklindeki α-boşluğu, diğer boşluk ise α-boşluğunun ayna düzleminde boşluğun yarısının kendi ekseninde 90° döndürülmesi ile elde edilen β-boşluğudur (Şekil 3.4). β-boşluğu hacminin oldukça kararsız C₆H₇ radikali oluşumunda etkili olduğu görülmüştür. Ancak Hofmann-tipi konak-konuk bileşiklerinin radikal oluşturmadıkları ESR(Elektron Spin Rezonans) çalışmaları sonucunda doğrulanmıştır [45].



Şekil 3.4. Hofmann-tipi kafes yapısındaki α-tipi boşluk ve T_d-tipi kafes yapısındaki β-tipi boşluk [44]

T_d -tipi konak yapıların Hofmann-tipi konak yapılara nispeten oldukça kararlı bir yapıya sahip oldukları ve bu yüzden konuk moleküllerin yapısında çok daha uzun bir süre hapsedilebildiği ve konuk molekülleri yapıdan uzaklaştırmak için uygulanan vakum, ezme, ısıtma gibi işlemlerle dahi konuk moleküllerin yapıdan kolay kolay ayrılmadığı gözlenmiştir [46,47]. T_d -tipi konak-konuk ve konak bileşikler ile yapılan çalışmaların birçoğunda N-donör atomlu ligand moleküller kullanılmıştır. Hofmann- T_d -tipi konak-konuk bileşiklerinin kristal yapısı Şekil 3.3(b)'de gösterilmiştir.

3.3. Hofmann-En-Tipi Konak-Konuk Bileşikleri

Bir çift dişli NH_3 ligand molekülü yerine çift dişli etilendiamin (en) yerleştirilmesi ile Hofmann-en-tipi konak-konuk bileşikleri elde edilir. Sahip oldukları c boyutları $Cd(NH_3)_2Ni(CN)_4 \cdot 2G$ 'nin c boyutuna göre oldukça küçük sayılır. Dolayısıyla Hofmann-en-tipi konak yapı konuk molekül olarak kullanılan anilin molekülünü yapısında hapsedemeyebilir. X-ışını toz kırınım çalışmaları benzen ve pirol konuk molekülleri için yapılmış ve sonuçta $Cd(en)Ni(CN)_4 \cdot 2C_6H_6$ 'nin kristal yapısının tetragonal ve dikdörtgene benzer bir boşluğunun olduğu gözlenmiştir.

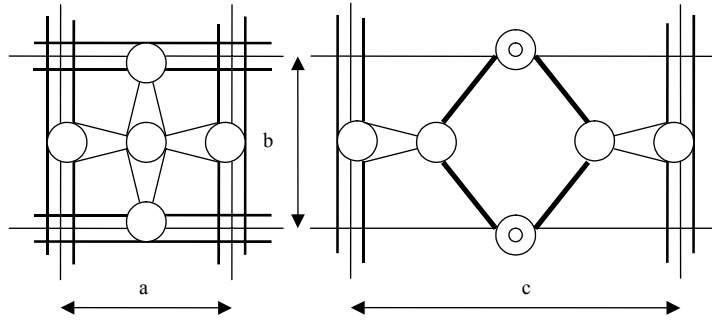
Hofmann-en-tipi konak-konuk bileşikler kararsız bir yapıya sahiptirler ve çevre koşullarında kullanılan konuk molekülleri serbest bırakarak ayrışım gösterirler. Kristal yapısı Şekil 3.3 (a)'da gösterilmiştir.

3.4. Hofmann-en- T_d -Tipi ve $tn-T_d$ -Tipi Konak-Konuk Bileşikleri

Hofmann-en- T_d -tipi ile $tn-T_d$ -tipi konak yapılar, Hofmann- T_d -tipi konak bir yapıda bir çift NH_3 ligand molekül yerine (en) ve (tn) ligand moleküllerinin kullanılması ile elde edilirler. Bir çift dişli (en) ve (tn) ligand moleküller genel olarak tetrahedral yapıların oluşturulduğu üç boyutlu yapıları sağlamlaştırırlar. Genel olarak $Cd(en)Cd(CN)_4 \cdot 2C_6H_6$ genel formülü ile temsil edilirler. Şekil.3.5'de bileşiklerin yapısal şekilleri gösterilmektedir. Bu yapılar tetragonal bir sistemde kristalleşirler [48].

Hofmann-en- T_d -tipi ve $tn-T_d$ -tipi konak yapılar, Hofmann-tipi ve Hofmann-en-tipi konak yapılardan oldukça kuvvetlidirler. Tetrahedral Hofmann- T_d -tipi, tn -

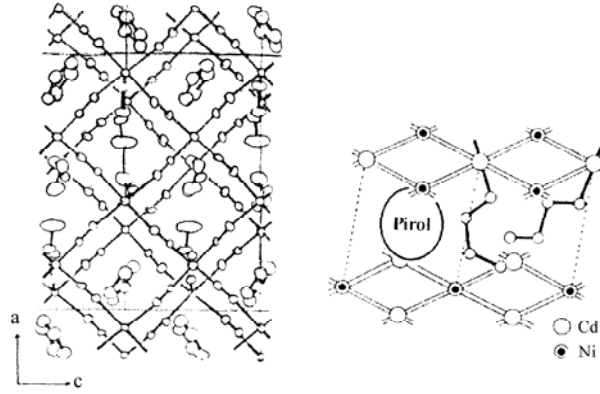
T_d -tipi ve en- T_d -tipi konak yapılar sıvı azot sıcaklığında γ -ışıması yardımı ile hapsedilmiş benzen molekülerinden türetilmiş C_6H_7 temel maddelerini stabil hale getirerek kararlı olmasını sağlarlar. Tetrahedral yapı C_6H_7 temel maddeleri için iyi bir depo yeri olarak düşünülür. Ancak aydınlatılmış saf benzen ya da organik benzen çözeltileri içinde termal olarak kararsız bir yapıya sahiptirler. Aşağıdaki şekilde görüleceği gibi, boş daire altı koordinasyonlu Cd; gölgeli daire tetrahedral Cd; ince çizgi en köprüsü; koyu çizgi CN^- köprüsüdür.



Şekil 3.5. $Cd(en)Cd(CN)_4 \cdot 2C_6H_6$ tetragonal birim hücrelerinin yapısal modelinin a-ekseni ve c-ekseni boyunca izdüşümleri [8]

3.5. Hofmann-mea-Tipi(1) ve mea-tipi(2)-Tipi Konak-Konuk Bileşikleri

En-tipi konak-konuk bileşiklerinde N-C-C-N zincir yapısına uyan N-C-C-O iskelet zincirine sahip olduğundan dolayı Hofmann-en-tipine benzer bir yapı incelenmiştir. Bunun yanında pirol konak-konuk bileşiği, $Cd(mea)_2Ni(CN)_4 \cdot C_4H_5N$ yapısını sağlayan analitik sonuçlar elde edilmiştir. Burada $Cd(mea)_2Ni(CN)_4 \cdot C_4H_5N$ bileşiği, yapısı değiştirilmiş bir Hofmann-tipi konak-konuk bileşiği gibi görülebilir. Cd metali, NH_3 -azotu gibi Hofmann-tipine benzer trans durumundaki iki tane mea-azotu ile çevrilidir. Şekil.3.3(a)'da $Cd(mea)_2Ni(CN)_4 \cdot C_4H_5N$ 'ün yapısal şekli gösterilmiştir. İki (mea) molekülü eşit değildir. Konuk molekül olan pirol molekülü yerini bir boşluğu işgal eden (mea) çiftleri arasında hidrojen bağları olabilir.

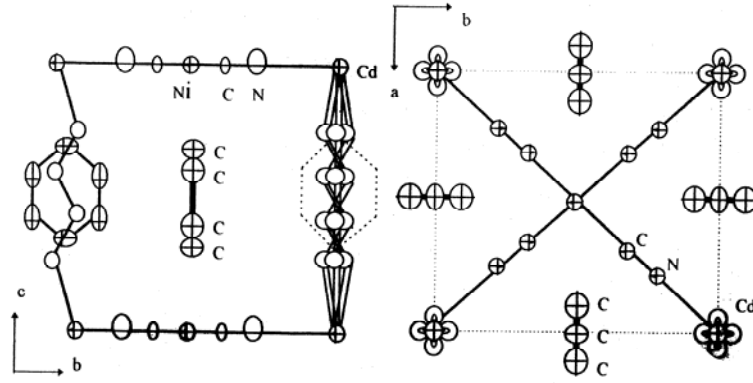


Şekil 3.6. $\text{Cd}(\text{mea})_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot \text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ 'nin yapısı (a) b- eksenini boyunca görüntü, (b) $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ ile mea molekülleri tarafından işgal edilmiş boşlukların bir örnek modeli [8]

Şekil 3.6'da görüldüğü gibi bir boşluk bir pirol molekülü tarafından diğer boşluk ise (mea) moleküllerinin iki tane hidroksil etil grubu ile çevrelenmiştir. (mea) moleküllerinden birisi her bir boşluğu bölen b-ekseni boyunca bir sütun şeklinde davranmaktadır. Diğer bir (mea) molekülünün iskelet zinciri boşluk içerisinde bir yılan gibi kıvrılır. Konak yapının bu durumu kristal yapıyı sağlam tutmak için pirol molekülü ile hidroksil etil grupları arasındaki hacim dengesizliğini iptal eder. Tiyofen konak-konuk bileşiği, başlangıçta belirlenmiş bir uzay grubunun farklı olmasına rağmen pirol konak-konuk bileşiği ile aynıdır. Fakat benzen konak-konuk bileşiği pirol ile tiyofen konak-konuk bileşiklerinden çok farklıdır, sadece birim hücre boyutlarında Hofmann-en-tipi benzen yapısına benzer. Bunun yapısı da Şekil 3.7'de gösterildiği gibi Hofmann-en-tipi benzen konak-konuk bileşiğine benzer. (mea) molekülünün Hofmann-mea-tipi (1) pirol ve tiyofen konak-konuk bileşiklerindeki gibi tek dişli ligand olarak ve Hofmann-mea-tipi (2) benzen konak-konuk bileşiklerindeki çift dişli ligand olarak iki farklı davranışı konuk molekülün büyüklüğüne bağlıdır. Bir ligand molekül olarak (mea)'nın tek dişli davranışı çift dişli ligand molekül olmayı tercih edecekmiş gibi görünür. Bunun iki nedeni vardır:

1. (mea)'nın oksijen ucu ile bağlantı kenarı olarak azot ucundan çok az aktif durumdadır.

2. Benzen konak-konuk bileşiği o kadar kararsız bir durumdadır ki kristalleri yalnızca 4–5 °C deki bir sıcaklıkta hazırlanır.



Şekil 3.7. Cd(meā)₂Ni(CN)₄·2C₆H₆ konak-konuk bileşiğinin yapısı [8]

3.6. Hofmann-pn-tipi ve pn-T_d-tipi Konak-Konuk Bileşikleri

Amino ligand moleküllerdeki büyük hacme sahip olan süstitütentler bir konuk molekül yerine konak yapı içerisinde bulunan bir boşluğu işgal ederler. Daimin ligandının büyüklüğü kontrol edilerek Cd (diam) M' (CN)₄.nG için n = 3/2 ile pn-tipi serisi ve n = 1 ile de mea-tipi serisi elde edilmiştir. Genel formülde diam, bir tane diamini, çift dişli bir diamini, bir monoetanolamini (mea) ya da iki tane tek dişli monoetanolamini (mea) gösterir. M'(CN)₄ kare düzlemsel ya da tetrasiyanometalat (II)'yi ifade eder. G ise burada küçük bir aromatik konuk molekülü temsil eder. Konuk moleküllerin sayısı n, yapının çoğunluğunda meydana gelen diamin ligandların çokluğuna bağlı olarak 2'den 1'e 3/2 kadarlık adımlarla aşamalı olarak değişim gösterir.

Hofmann-en-tipi ve en-T_d-tipi konak-konuk bileşiklerindeki (en) yerine (pn) kullanılarak Cd (pn) M' (CN)₄.3/2G yapısına sahip (pn) tipi ve pn-T_d-tipi konak-konuk bileşikler elde edilebilir. Burada konak yapı içerisinde bulunan dört boşluktan birisi iki tane metil grubu tarafından işgal edildiği için konuk molekül sayısı 3/2 olur. İki metil grubu konuk molekül yerine alınan iki tane (pn) molekülüne aittir. (pn) ligand molekülü için atomik parametreler belirlenememiştir. pn-T_d-tipi konak-konuk için en-T_d-tipi konak-konuk bileşiği

benzediğini, ancak yapıdaki dört boşluktan bir tanesinin bir çift pn-metil grubu tarafından keyfi olarak işgal edilmiş olduğu düşünülebilir. Şekil 3.3 (c)'de pn-tipi konak-konuk bileşiğinin yapısı gösterilmiştir.

3.7 Kimyasal Bağlanma

Kimyasal bağlar iyon bağı, kovalent bağ ve metal bağı olmak üzere üç grupta toplanabilir. İyon bağı artı ve eksi iyonlar arasındaki elektrostatik etkileşimlerden kaynaklanmaktadır. Aynı tür atomlar arasında elektron alış veriş kimyasal bağların açıklanması için yeterli değildir. Bu durumlarda bağ, elektronların ortaklaşa kullanılmasıyla açıklanmaktadır.

Moleküllerde, atomları bir arada tutan atomlar arasındaki kovalent bağlardır. Kovalent bağ, atomların değerlik elektronlarının ortaklaşa kullanılmasıyla oluşur. Ortaklaşmadan sonra bağ elektronları atomlardan hiçbirine tamamen ait değildir. Bir kovalent bağda atom orbitallerinde bulunan elektronların ortaklaşa kullanılması için, elektronları içeren atom orbitallerinin örtüşmesi gerekmektedir. Bunun içinde önce atomların birbirine yeterince yaklaşması gerekmektedir.

Kovalent bağları açıklamak üzere değerlik bağ (VB) kuramı ve molekül orbital (MO) kuramı olmak üzere önerilen iki kuram vardır. Valans band kuramına göre: moleküllerin oluşmasında, atomların değerlik elektronları etkilenmektedir. Kimyasal bağlar, bu elektronların ortaklaşa kullanılmasıyla oluşmaktadır. Molekül orbitali kuramında ise molekülü oluşturan atomların çekirdeklerinin denge konumlarında buldukları hal göz önüne alınıp, atomların orbitallerinin birbiri ile çakışması sonucu oluşan bağ ele alınmaktadır.

Valans bağ kuramının geliştiği dönemlerde Kristal alan kuramı da önerilmişti. Ancak kristal alan kuramı 1950'li yıllara kadar gerekli ilgiyi görmemişti. Kristal alan kuramında merkez atom ve çevresindeki ligand adı verilen atom veya atom grupları arasındaki etkileşim sadece elektrostatik etkileşimdir. Merkez atom ve ligand orbitalleri arasındaki örtüşme dikkate alınmamaktadır. Kristal alan kuramı bugün de bileşiklerin birçok kimyasal ve fiziksel özelliklerini açıklamada kullanılmaktadır. Ancak daha ayrıntılı açıklamalar için molekül orbitali kuramına gerek duyulmaktadır.

3.8. Ligand Alan Teorisi ve Kristal Alan Teorisi

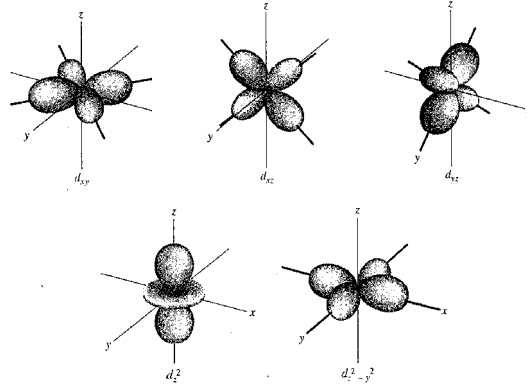
Ligand alan teorisi ile kristal alan teorisi geçiş elementi olan metal iyonlarının d orbitalleri üzerine kurulmuştur. Kimyasal bileşiklerin valans bağ teorisi ile beraber elektrostatik teoriler ile açıklanamayan bazı özelliklerini tanımlayabilmek için 1929 yılında Bethe tarafından kristal alan teorisi geliştirildi. Bethe tarafından ortaya atılan teori kısa bir zamanda uygulanabilir bir yöntem halini aldı.

Koordinasyon bileşiklerinde katyon ya da anyon merkez atomuna bağlı olan yüklü ya da yüksüz gruplara “Ligand” adı verilir. CN^{-1} , Cl^{-1} , $\text{C}_2\text{O}_4^{-2}$ gibi iyonlar yüklü olan ligandlara, H_2O , NH_3 , $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, NH_2 , CH_3 , CH_2 gibi moleküllerde yüksüz olan ligandlara örnek verilebilir. Yüksüz ligandlar polar moleküllerdir ve en az bir tane atomunda negatif yük yoğunluğu fazlalığı vardır. Bu negatif yük yoğunluğu fazlalığı bir ortaklanmamış elektron çiftinden gelebildiği gibi bir çifte bağdan da gelebilir.

Kristal alan teorisi başlangıçta geçiş metal iyonlarının kristaller içindeki davranışlarını açıklamak için kullanılmıştır. Sonra teorinin geçiş metal kompleksleri için de uygun olduğu bulunmuştur. Teorinin yaklaşımı ligandlara ait negatif yüklerin metal iyonunun d orbitallerinin 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 (ilk seride 3d ve ikincide 4d orbitalleri) nitelenirler. Geçiş metallerinin spektral özellikleri bu d orbitallerinin çeşitli enerji seviyeleri arasındaki elektronik geçişlerle belirlidir. Geçiş elementi atomlarının en dış enerji düzeylerinin altında dolmamış enerji düzeyleri vardır. Kristal alan teorisi yardımı ile komplekslerin renklerini ve manyetik özelliklerini açıklayabilmek mümkündür. Bununla beraber kristal alan teorisi ile komplekslerin redoks potansiyelleri, yüksek basınç spektrumları ve sağlamlıkları tanımlanabilir [49].

Dış elektriksel veya manyetik alan olmadığı zaman 5 tane d orbitalinin enerjisi aynıdır ve elektronların bir orbitalden diğerine hareketi için ışın soğurulmasına gerek yoktur. Buna karşılık çözültide metal iyonu ile bir ligand

arasında kompleks oluşumu gerçekleştiğinde d orbitallerinin farklı enerji seviyelerine 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 3.8’de gösterilmiştir [50]. 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 3.8. 5d orbitalinde elektron yoğunluğu dağılımı [50]

Aksine $d_{x^2-y^2}$ 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 3.9’da gösterilen üç eksenin her iki ucunda yer alacak şekilde merkez atomunun etrafında simetrik olarak dağıldıkları düşünülür.

Ligand alan teorisi, merkez atomu ile beraber ligand atomları arasında π bağlarının da meydana gelebileceğini doğrular. Burada ki bağ merkez atomunda bir d orbitali ile ligand atomlarında bulunan bir orbital arasında oluşur ve bu bağa ait olan elektronlar merkez atomu tarafından sağlanır.

3.9. Ni(CN)₄²⁻ İyonunun Temel Titreşimleri ve Simetri Türleri

C kare düzlemsel bir yapıya sahip olup serbest iyonunun nokta grubu D_{4h}'dir. Çizelge 3.3'de bu nokta grubuna ait karakter tablosu verilmiştir. İndirgenme formülünden yararlanılarak simetri türleri için normal koordinat sayısı bulunabilir. Serbest Ni(CN)₄²⁻ iyonu 9 atoma sahiptir. 3N-6=21 normal titreşiminden 15 tanesi düzlem içi 6 tanesi de düzlem dışına aittir. Düzlem içi ve düzlem dışı titreşimlerin hangi simetri türlerine dağıldığını bulabilmek için molekülün düzlem içi ve düzlem dışı indirgenebilen gösteriminin bulunması gerekir. Düzlem içi ve düzlem dışı indirgenebilen bu gösterimler kullanılarak Ni(CN)₄²⁻ iyonunun düzlem içi titreşim kiplerinin 2A_{1g}, A_{2g}, 2B_{2g}, 4E_u; düzlem dışı titreşim kiplerinin ise 2A_{2u}, 2B_{2u} ve E_g simetri türlerine dağıldığı bulunur.

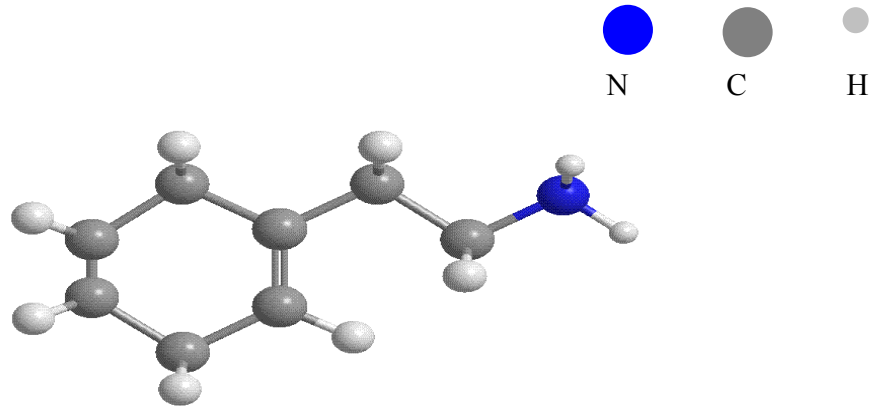
Ni(CN)₄²⁻ iyonu normal titreşimlerinden E_u simetri türüne ait olan ν(CN), ν(NiC) gerilme, δ(Ni-CN) düzlem içi bükülme ve A_{2u} simetri türünde olan π(Ni-CN) düzlem dışı bükülme titreşimleri infrared aktiftir.

Çizelge 3.3. D_{4h} nokta grubunun grup tablosu

D _{4h}	E	2C ₄	C ₂	2C ₂	2C ₂	σ _h	2σ _v	2σ _d	2S ₄	i		
A _{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		α _{xx} +α _{yy} α _{zz}
A _{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		
A _{2g}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	R _z	
A _{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	-1	T _z	
B _{1g}	1	-1	1	1	-1	1	1	-1	-1	1		α _{xx} +α _{yy}
B _{1u}	1	-1	1	1	-1	-1	-1	1	1	-1		
B _{2g}	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1		α _{xx}
B _{2u}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		
E _g	2	0	-2	0	0	-2	0	0	0	2	(R _x ,R _y)	α _{yz} ,α _{xz}
E _u	2	0	-2	0	0	2	0	0	0	-2	(T _x ,T _y)	

3.10. 2-(1-Siklohekzenil)etilamin Molekülünün Temel Titreşimleri ve Simetri Türleri

2-(1-Cyclohexenyl)ethylamine (CyHEA) molekülü (C₈H₁₅N), cyclohexene molekülüne bir etilamin grubu bağlanarak oluşturulmuştur (Şekil 3.9).



Şekil 3.9. 2-(1-Siklohekzenil)etilamin (CyHEA) molekülü

Serbest halde 2-(1-Cyclohexenyl)ethylamine (CyHEA) molekülü düşük bir simetriye sahip (C_1) olup 66 adet temel titreşim modu vardır. Bu temel titreşimlerin band işaretlemeleri grup frekansları kavramı ile ele alınmıştır.

3.11. Konuk Molekül Titreşimleri ve Simetri Türleri

3.11.1. Benzen Molekülünün Temel Titreşimleri ve Simetri Türleri

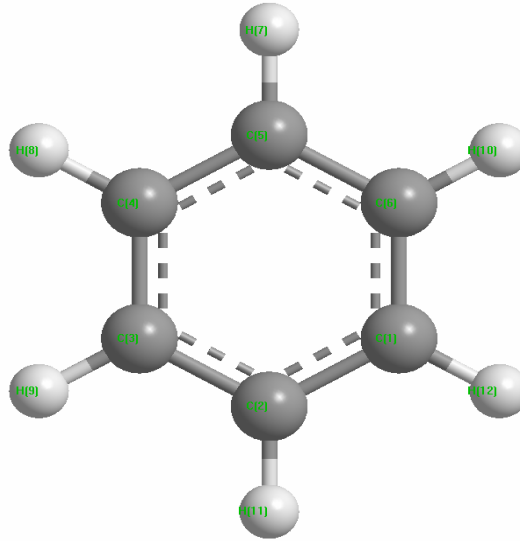
Benzen molekülü 12 atomu bulunan düzgün altıgen yapıya sahip düzlemsel bir moleküldür (Şekil 3.10). Hidrojen ile karbon atomları aynı düzlem içerisinde kabul edildiğinde nokta grubu D_{6h} olur. Bu nokta grubuna ait karakter tablosu Çizelge 3.4'de verilmiştir. Öteleme ve dönme hareketleri çıkarıldığında molekülün toplam $(3 \times 12 - 6) = 30$ tane temel titreşim modu vardır. Bir moleküle ait temel titreşim modların hangi simetri türlerine ait olduklarını ve bu molekülün infrared ve Raman aktif olup olmadığını, gözlenip gözlenemeyeceğini grup teorisi yardımı ile karakter tabloları kullanılarak elde edilebilir.

Çizelge 3.4. D_{6h} nokta grubunun grup tablosu

D_{6h}	E	$2C_6$	$3C_3$	C_2	$3C_2'$	$3C_2''$	I	$2S_3$	$2S_6$	σ_h	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$
Γ_{it}	36	0	0	0	-4	0	0	0	0	12	0	4
$\Gamma_v(C-C)$	6	0	0	0	0	2	0	0	0	6	2	0
$\Gamma_v(C-H)$	6	0	0	0	0	2	0	0	0	6	2	0
Γ_a	18	0	0	0	2	0	0	0	0	18	0	2

Benzen molekülünün 30 temel modunun simetri türlerine göre dağılımları, $2A_{1g}$ (R), A_{2g} , E_{1g} , (R), $4E_{2g}$, (R), A_{2u} (IR), $2B_{1u}$, $2B_{2u}$, $3E_{1u}$, (IR), $2E_{2u}$ şeklinde olduğu görülebilir [51]. 20 titreşiminden 10 tanesi ikili dejenere, 10'u dejenere olmayan titreşimlerdir. $2A_{1g}$, A_{2g} , $4E_{2g}$, $2B_{1u}$, $2E_{2u}$, $3E_{1u}$ simetri türleri düzlem içi ve $2B_{2g}$, E_{1g} , A_{2u} , $2E_{2u}$ simetri türleri ise, düzlem dışı titreşim hareketleridir. Bu titreşimlerden dört tanesi infrared aktif olup, bunlar A_{2u} simetri türünde C-H düzlem dışı titreşim modu ve E_{1u} simetri türünde C-H, C-C gerilme ve C-H düzlem içi bükülme titreşim modları olarak verilebilir. A_{1g} , E_{1g} ve E_{2g} ise Raman aktif titreşim türlerine ayrılmışlardır. Hem infrared hem de Raman'da aktif olan 11 titreşim bandının gözlenmesi gereklidir [52].

Benzen molekülünün kristal içerisinde simetrisi değişebileceğinden aktif olmayan bandlar aktif duruma gelebilir ve infrared spektrumunda gözlenen band sayısı da değişim gösterebilir [51].



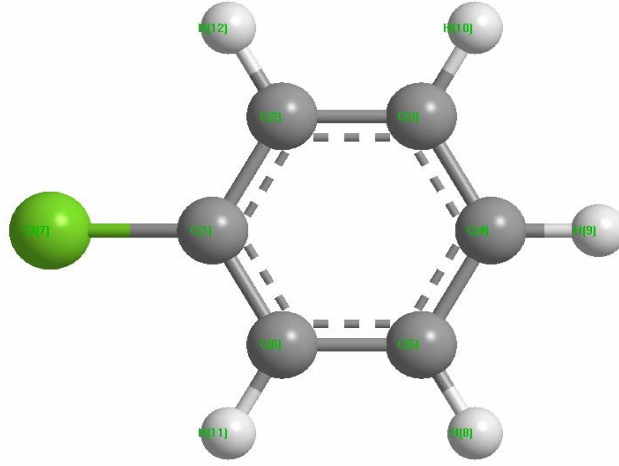
Şekil 3.10. Benzen molekülünün geometrik yapısı

3.11.2. Klorobenzen Molekülünün Temel Titreşimleri ve Simetri Türleri

Benzen molekülündeki herhangi bir karbon atomuna bağlı hidrojen atomunun yerine klor atomu bağlanarak oluşturulur (Şekil 3.11). Klorobenzen

molekülünün nokta grubu C_{2v} 'dir. 12 atoma sahip olmasından dolayı 30 tane temel titreşim moduna sahiptir.

Klorobenzen molekülünün titreşimleri, halka düzleminde olanlar için “düzlem içi” ve halka düzleminin dışında olanlar için “düzlem dışı” olmak üzere iki gruba ayrılır.

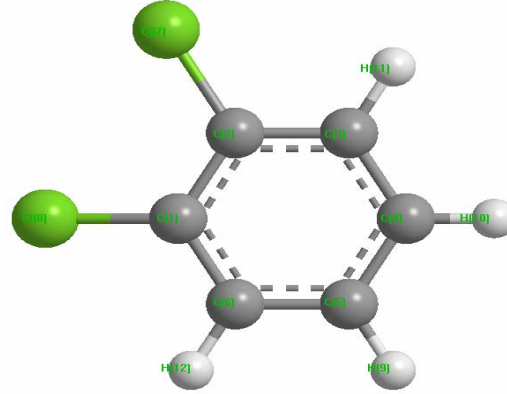


Şekil 3.11. Klorobenzen molekülünün geometrik yapısı

3.11.3. 1,2-diklorobenzen Molekülünün Temel Titreşimleri ve Simetri Türleri

Benzen molekülünün birinci ve ikinci karbon atomlarına bağlı olan hidrojen atomlarının yerine klor atomlarının bağlanması ile oluşturulur (Şekil 3.12). Bu molekül literatürde genel olarak “orto-dichlorobenzene” adıyla geçmiştir. 12 tane atomdan meydana gelen 1,2-diklorobenzen ($C_6H_4Cl_2$) molekülünün 30 tane temel titreşim modu olup C_{2v} nokta grubundadır. Benzen molekülünde olduğu gibi bütün atomlar aynı düzlemedir. Bu nokta grubunda olan 1,2-diklorobenzen molekülünün sahip olduğu nokta grubunun karakter tablosu Çizelge 3.5’de verilmektedir. Burada yapmış olduğumuz çalışmada konuk molekül olarak kullanılan 1,2-diklorobenzen molekülü ile ilgili olarak Green’in 1970 yılında yapmış olduğu çalışma gözönüne alınarak, molekülün titreşim türleri ve frekansları 5. Bölümde işaretlenmiş ve tartışılmıştır. Green tarafından yapılmış olan bu çalışmada 1,2-diklorobenzen molekülünün sıvı halde titreşim frekansları

verilmiştir. Ayrıca CCl_4 ve CS_2 çözücüsü içerisindeki titreşim işaretlemelerini de Scherer ve Evans 1963 yılında yapmış oldukları çalışmada vermiştir [53].



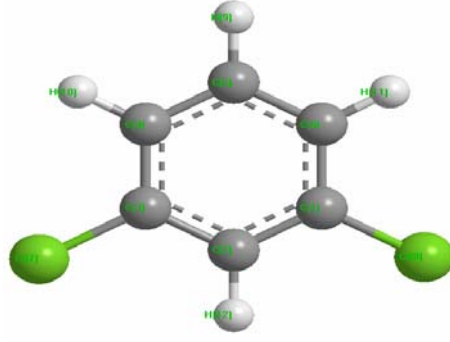
Şekil 3.12. 1,2-diklorobenzen molekülünün geometrik yapısı

Çizelge 3.5. C_{2v} nokta grubunun karakter tablosu

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ_u		
A_1	1	1	1	1	T_z	$\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$
A_2	1	1	-1	-1	R_z	α_{xy}
B_1	1	-1	1	-1	T_x, R_z	α_{xz}
B_2	1	-1	-1	1	T_y, R_x	α_{yz}

3.11.4. 1,3-diklorobenzen Molekülünün Temel Titreşimleri ve Simetri Türleri

Benzen molekülündeki birinci ve üçüncü karbon atomlarına bağlı olan hidrojen atomlarının yerine klor atomları bağlanması ile oluşturulmaktadır (Şekil 3.13). Bu molekül literatürde genel olarak “meta-dichlorobenzene” adıyla geçmektedir. Yine bu molekülde 12 atomdan oluşmuştur ve 30 tane temel titreşim modu olup C_{2v} nokta grubundadır. Molekülün temel titreşimlerinin simetri türleri ve frekansları Green’in 1970 yılında yaptığı çalışması gözönüne alınarak yapılmıştır.



Şekil 3.13. 1,3-diklorobenzen molekülünün geometrik yapısı

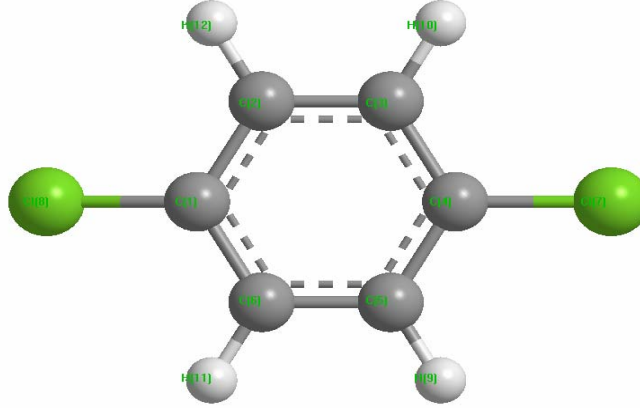
Ayrıca CCl_4 ve CS_2 çözücülerinde 1,3-diklorobenzen molekülünün titreşim bandlarının simetri türleri ve frekansları için Scherer ve Evans'ın 1963 yılında yapmış oldukları çalışmalar gözönüne alınmıştır [53].

3.11.5. 1,4-diklorobenzen Molekülünün Temel Titreşimleri ve Simetri Türleri

Benzen molekülündeki birinci ve dördüncü karbon atomlarına bağlı olan hidrojen atomları yerine klor atomlarının bağlanması ile oluşturulmuştur (Şekil 3.14). Bu molekül literatürde genel olarak “para-dichlorobenzene” adıyla geçmektedir. 1,4-diklorobenzen molekülünün de 30 tane temel titreşim modu bulunmaktadır. D_{2h} nokta grubuna sahip olup karakter tablosu Çizelge 3.6’da verilmektedir. Molekülün temel titreşimlerinin simetri türleri ve frekansları Green ‘in 1970 yılında yaptığı çalışması gözönüne alınarak yapılmıştır. Ayrıca CCl_4 ve CS_2 çözücülerinde 1,4-diklorobenzen molekülünün titreşim bandlarının simetri türleri ve frekansları için Scherer ve Evans’ın 1963 yılında yapmış oldukları çalışmalar gözönüne alınmıştır [53]. Simetri özelliğine göre ayrılan 1,4-diklorobenzen molekülünün titreşimlerinden “u” alt indisli olanların 15 tanesi infrared aktif, “g” alt indisli olanlar ise Raman aktiftir.

Çizelge 3.6. D_{2h} nokta grubunun karakter tablosu

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2, y^2, z^2
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	R_z	X_y
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	R_y	Z_x
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	R_x	yz
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	T_z	
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	T_y	
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	T_x	



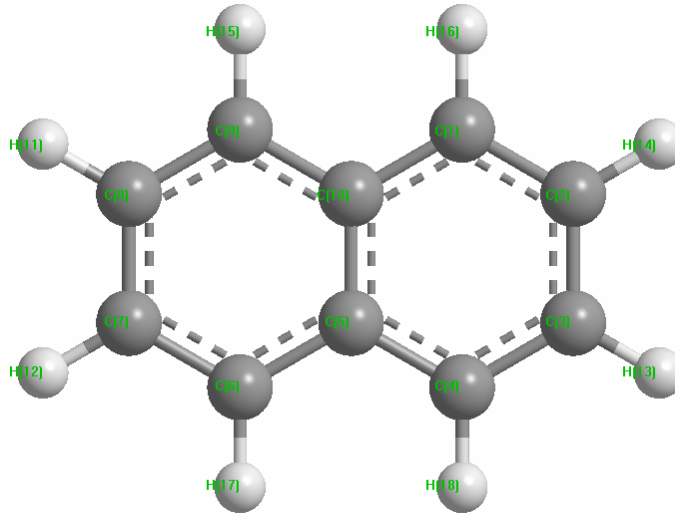
Şekil 3.14. 1,4-diklorobenzen molekülünün geometrik yapısı

3.11.6. Naftalin Molekülünün Temel Titreşimleri ve Simetri Türleri

Naftalin molekülü genel olarak düzlemsel yapı, bihekzagonal ve D_{2h} simetri yapısından oluşmaktadır (Şekil 3.15). 48 tane temel titreşim hareketi vardır. Çeşitli simetri türleri arasındaki frekans dağılımları ve seçim kuralları D_{2h} için Çizelge 3.7’de verilmektedir.

Çizelge 3.7. D_{2h} grubunun simetri türleri

Tür	Titreşim sayısı	Aktiflik	a
A_g	9	R	()
A_u	4	Hareketsiz	(⊥)
B_{1g}	8	R	()
B_{1u}	4	I, R	(⊥)
B_{2g}	3	R	(⊥)
B_{2u}	8	I, R	()
B_{3g}	4	R	(⊥)
B_{3u}	8	I, R	()



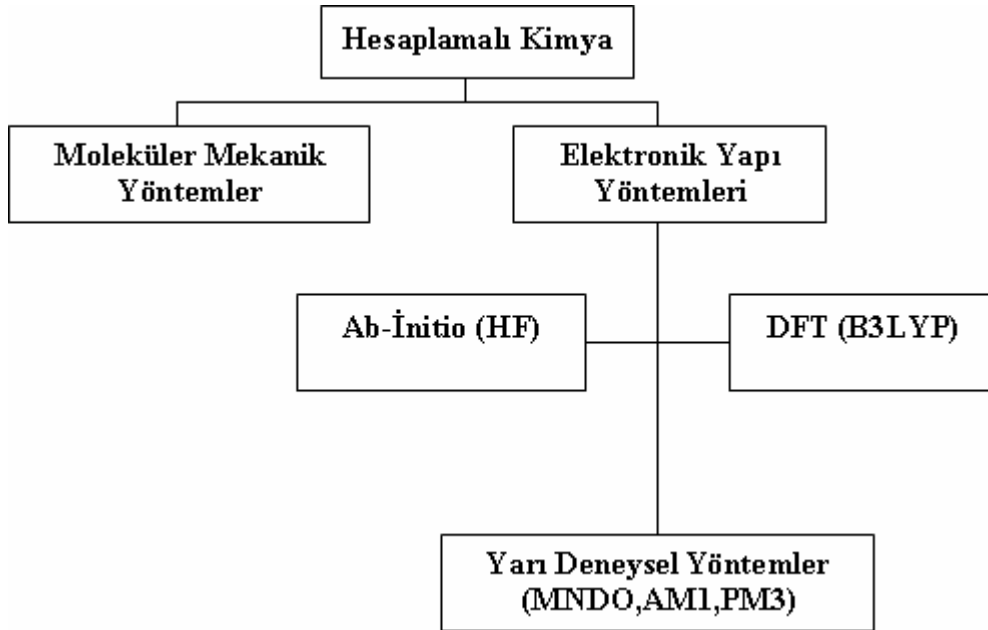
Şekil 3.15. Naftalin molekülünün geometrik yapısı

3.12. Kimyasal Hesaplamalar

Teorik kimyanın sonuçlarını moleküllerin ve katıların yapılarını ve özelliklerini bilgisayar programları ile birleştiren ve bu programları asıl kimyasal problemlere uygulayan bir kimya dalıdır. Moleküllerin özellikleri arasında molekülün yapısal şekli, enerjisi, etkileşme enerjisi, yükleri, dipolleri, çok kutuplu momentleri, titreşim frekansları ve spektroskopik nicelikler sıralanabilir.

Kimyasal hesaplama kelime anlamı olarak, bilgisayar bilimi ve kimya arasında kalmış olan bilimsel alanların herhangi birisini tanımlayabilmek için de kullanılır.

Teorik kimya istatistiksel mekanik, termodinamik özellikler ile elektronik denge enerjileri arasında geçiş sağlar [54]. Teorik kimya, kimyanın matematiksel bir türü olarak da ifade edilebilir. Ancak hesaplamalı bir kimya genel olarak bir bilgisayar ortamında belirli komutlar ile uygulanabilecek düzeyde geliştirilmiş matematiksel bir yöntem varken kullanılır. Moleküller elektron ve çekirdeklerden meydana geldiği için kuantumsal metotlar uygulanır. Hesaplamalı kimyayı kullananlar genel olarak, tamamen rölativistik Schrödinger denkleminin çözümünde aşama kaydetmelerine rağmen rölativistik olmayan Schrödinger denklemini çözmeye çalışırlar. Günümüzde kimyacılar 40 elektrondan fazlasını içermeyen moleküllerin özelliklerini DFT (Density Functional Theory) gibi yöntemler ile hesaplayabilmektedirler. Ab-initio, DFT ve semi-empirical olmak üzere 3 gruba ayrılır (Şekil 3.16).



Şekil 3.16. Hesaplamalı kimyada kullanılan hesaplama yöntemler

Teorik kimyada, kimyacılar ve fizikçiler atomik ve moleküler özellikleri ve kimyasal reaksiyon yöntemlerini belirlemek için algoritmalar ve bilgisayar programları geliştirmişlerdir. Hesaplamalı kimyada ise kimyacılar diğer grupların aksine mevcut olan bilgisayar programları ve metotları kullanabilirler.

Hesaplamalı kimyada farklı iki durum bulunmaktadır. Bunlardan birincisi, bir laboratuvar çalışması için çıkış noktası belirlemek veya spektroskopik piklerin nedenleri ve yerleri gibi deneysel verileri anlamaya yardımcı olmak için kullanılabilir. Bir diğeri ise, şu ana kadar tamamen bilinmeyen moleküllerin önceden belirlenmesi için veya deneysel anlamda kolaylıkla çalışılmamış reaksiyon mekanizmalarını araştırmak için kullanılabilir.

Ab-initio elektronik yapı hesabının en basit örneği Coulombic elektron-elektron itmelerinin belirgin bir şekilde hesaba katılmadığı Hartree-Fock (HF) şemasıdır [55]. Elektron-elektron etkileşmeleri için ortalama bir potansiyel baz alınır. Bu yaklaşım, molekül frekanslarının hesaplanması ve molekül geometrisinin belirlenmesi için uygundur.

DFT yöntemi (Density Functional Theory) enerji içeren elektronik yoğunluktan türetilen, bir kimyasal sistemin bütün elektronik özelliklerine bağlı olan bir hesaplama yöntemidir. Yerel Density Functional Theory, elektron ilişkilerini (korelasyon) hesaba katan, kimyasal hesaplama gruplarında devamlı gündem kazanan bir teoridir. Ab-initio metotlardan daha az bilgisayar zamanı ve disk alanı gerektirdiği için büyük atomlar ve moleküler sistemler ile ilgilenmeyi mümkün kılar [56].

4. DENEYSEL TEKNİK VE CİHAZLAR

Bu bölümde başlangıç maddesinin elde edilmesi, Hofmann-tipi konak ve konak-konuk bileşiklerinin elde edilmesi, kullanılan cihazlar ve teknikler ile ilgili bilgiler verilmektedir.

4.1. Konak ve Konak-Konuk Bileşiklerinin Elde edilmesi

Yapılan çalışmada Hofmann-tipi konak ve konak-konuk bileşiklerinin elde edilmesinde kullanılan 2-(1-Siklohekzenil)etilamin ligand molekülü (Aldrich, %97) ile birlikte NiCl₂ (Merck, %99), CdCl₂ (Merck, %98) ve CoCl₂ (Merck, %98) metalleri kullanılmadan önce hiçbir işleme tabi tutulmamıştır. Konak ve konak-konuk bileşiklerinin ve bu bileşiklerin hazırlanmasında kullanılan başlangıç maddesinin elde edilmesinde aşağıda belirtilen kimyasal yöntemler kullanılmıştır.

i) 14.5 gram NiCl₂.6H₂O 100 ml kaynayan su içinde çözüldü. 100 ml su içinde çözülen 7 gram KCN bu çözeltiye damla damla ilave edilerek manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Hazırlanan bu karışım ve kabın dibindeki Ni(CN)₂ çökeleği süzgece aktarılıp aşağıya bastırılarak 20 ml'lik kısımlar halinde sıcak su ile üç defa yıkandı. Geriye kalan madde ve ufak parçalara ayrılan süzgeç kâğıdı da yaklaşık 10 ml su ile yıkandı. Süzgeç kâğıdı altındaki çözeltinin üstüne 15 ml su içinde çözünen 7 gram KCN eklendi. Bu karışım manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra, su banyosu ile yapısındaki su atıldı. Açık sarı (kavun-ıç) renkte elde edilen K₂Ni(CN)₄ kurumaya bırakıldı.

ii) M(CyHEA)₂Ni(CN)₄ (M=Ni, Co) konak ve M(CyHEA)₂Ni(CN)₄.nG (M=Ni, Cd); G = Benzen, 1,2-diklorobenzen, 1,3-diklorobenzen, 1,4-diklorobenzen, naftalin; n=konuk molekül sayısı) konak-konuk bileşiklerinin elde edilmesi:

1 mmol K₂Ni(CN)₄'ün sudaki çözeltisi hazırlandı. Manyetik karıştırıcıda karıştırılırken üzerine 1 mmol konuk sıvı benzen molekülü ilave edilip, karıştırılmaya devam edildi. Karıştırma işlemi devam ederken 1 mmol'den daha fazla ligand molekül siklohekzeniletamin yavaş yavaş karışıma eklendi. Son olarak suda çözülen 1 mmol MCl₂ (M=Ni, Co ve Cd) karışıma ilave edildi. Son karışım manyetik karıştırıcı ile yaklaşık 72 saat karıştırıldı ve sırasıyla üç kez

distile saf su, iki defa etil alkol ve bir kez de eterle yıkandıktan sonra ilgili desikatörde kurumaya bırakıldı. Aynı işlemler diğer konuk moleküller ile de tekrarlandı. Yine, 1,2-diklorobenzen ve 1,3-diklorobenzen molekülleri sıvı olduğu için karışıma direk ilave edilirken, 1,4-diklorobenzen ve naftalin molekülleri ise katı olduğu için etil alkolde çözülerek karışıma ilave edilmiştir. Konak bileşiklerinin elde edilmesinde de aynı yöntem konuk molekül konmaksızın uygulanmıştır. Elde edilen bu kompleksler nem kapmaması açısından içinde P_2O_5 bulunan desikatörde saklanırken, konak-konuk bileşikleri ise içerisinde ilgili konuk moleküllerinin bulunduğu desikatörlerde muhafaza edilmiştir.

4.2. Kullanılan Teknik ve Düzenekler

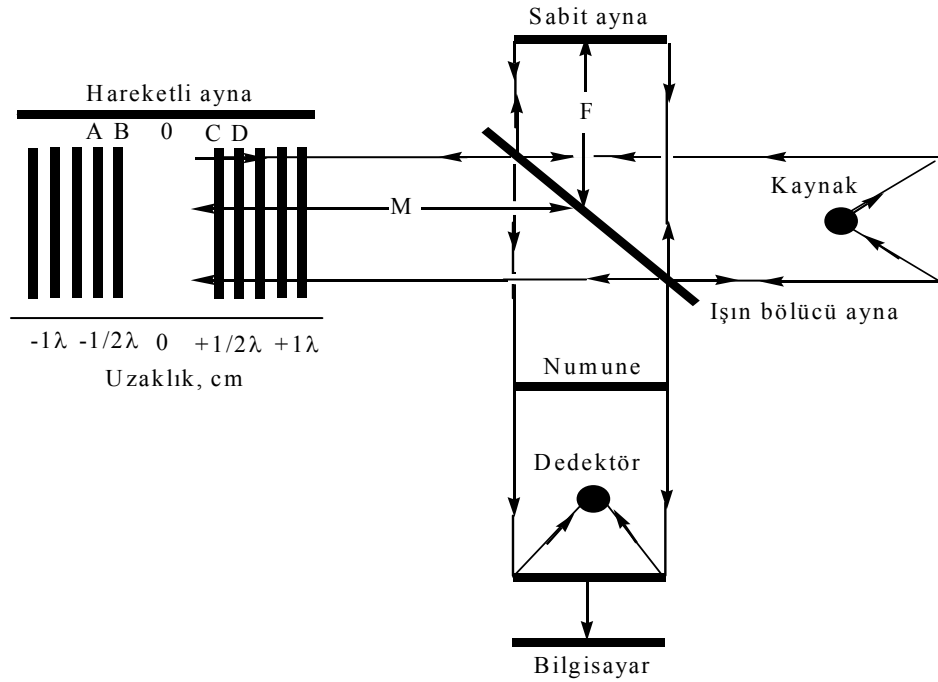
Bu çalışmada elde edilen konak ve konak-konuk bileşiklerinin İnfrared spektrumları için Anadolu Üniversitesi Bitki İlaç ve Bilimsel Araştırmalar Merkezinde bulunan Perkin Elmer 2000 (FT-IR) spektrometresi kullanılmıştır. Bileşiklerin Elementel analizleri, Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Araştırma laboratuvarında bulunan Vario EL III CHNSO Elementel Analyzer cihazı yardımıyla elde edilmiştir. Gravimetrik analizler, Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü Atom ve Molekül Fiziği Araştırma laboratuvarında bulunan analitik terazi kullanılarak elde edilmiştir. TGA-DTA analizleri, Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Araştırma laboratuvarında bulunan Labsys TGA-DTA cihazı yardımıyla elde edilmiştir. DSC analizleri ise Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik bölümü Genel Fizik Araştırma laboratuvarında bulunan DSC-151R cihazı yardımıyla elde edilmiştir.

4.3. Fourier Transform İnfrared Spektrometresi

Maddelerin infrared spektrumlarının alınmasında Fourier dönüşümlü spektrometrelerin kullanılmasının birçok üstünlüğü vardır. Bunlardan ilki, bu spektrometrelerde çok az optik elemanın kullanılmış olmasıdır. Bunun sonucunda dedektöre ulaşan ışınların şiddeti dispersif cihazlara oranla daha büyük olmakta ve daha büyük sinyal gözlenebilmektedir. İkinci üstünlüğü ayırım güçlerinin büyük ve dalga boyu tekrarlanabilirliğinin iyi olmasıdır. Bu birbirleriyle örtüşerek

oluşan karmaşık spektrumlardaki çizgilerin analizini mümkün kılar. Diğer bir üstünlüğü ise numunedeki bütün elementlerin sinyallerinin dedektöre aynı zamanda gelmesinden kaynaklanır. Bu özellik spektrumun tümünü bir saniye veya daha az bir süre içinde almayı sağlar [50].

FTIR spektrometresinde ışığın her dalga boyunun şiddetini değiştirmek için bir interferometre kullanılır [57]. Fourier dönüşümlü infrared spektrometrelerin çoğu Michelson interferometreye dayanır [50]. Michelson interferometre ışın demetlerini yaklaşık eşit güçte iki demete ayırıp, daha sonra iki demetin ışık yolları farkının fonksiyonu olarak demetin şiddet değişimleri ölçülebilecek şekilde yeniden birleştirilmesini sağlayan bir düzendir. Şekil 4.1’de bir FTIR spektrometresinin şematik gösterimi verilmektedir [50].



Şekil 4.1. FTIR spektrometresinin şematik gösterimi [50]

Işın bölücü ayna üzerine düşen ışının yarısını geçirip diğer yarısını yansıtır [57]. Işın bölücü ayna infrared kaynağından gelen ışığı birbirine eşit iki demete ayırır. Böylece farklı iki optik yol oluşur. Bu yollardan ilkinde ışın sabit aynaya kadar gider ve buradan yansyarak ışın bölücü aynaya gelir. Buraya gelen ışının bir bölümü yansyarak kaynağa gider, diğer kısmı da dedektöre ulaşır. Diğer optik yolu izleyen ışın ise ileri geri hareket edebilen ama daima kendisine paralel

durumda kalan hareketli aynayla yansıtılır. Yansıyarak ışın bölücü aynaya gelen ışığın bir kısmı kaynağa geri döner, diğer kısmı ise yansıyarak dedektöre ulaşır. Dedektöre ulaşan enerji bu iki ışının enerjisinin toplamına eşittir. Işın kaynağına gidenler de aynı bilgiyi içermesine rağmen analitik amaçla sadece numuneden dedektöre gidenler kullanılır.

Eğer iki ayna ışın bölücü aynadan eşit uzaklıkta ise iki ışında eşit mesafede yol alır ve ayrılan iki demet birleştirildiğinde tam olarak aynı fazda olduklarından ışın gücü maksimum olur (Şekil 4.1 -0 pozisyonu). Dolayısıyla dedektör sinyalinin şiddeti en büyük değerindedir. Hareketli ayna hareket ettirildiğinde bu eşitlik bozulur ve meydana gelen yol farkına “optik yol farkı (δ)” denir. Eğer hareketli ayna x kadar yer değiştirirse optik yol farkı, $\delta = 2x$ olur (Şekil 4.1 - $\delta = 2[M-F]$). Hareketli ayna $\lambda/4$ kadar yer değiştirirse yol farkı $\delta = \lambda/2$ olur. Bu durumda iki ışın arasında bozucu girişim meydana gelir ve sinyal yok olur (Şekil 4.1’de B veya C konumları). Hareketli ayna $\lambda/2$ kadar hareket ettirildiğinde ise yol farkı $\delta = \lambda$ olur. Bu durumda ise yapıcı girişim gözlenir ve sinyal kuvvetlenir. Optik yol farkı kaynağın dalga boyunun tam katlarına eşitse ($\delta = n\lambda$; $n = \dots-1, 0, 1, \dots$) yapıcı girişim meydana gelir ve sinyal kuvvetlenir. Optik yol farkının $\delta = (n+1/2)\lambda$ olması durumunda ise bozucu girişim meydana gelir ve sinyal yok olur.

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

4.4. Katı maddelerin İnfared Spektrumlarının Alınması

Katı halindeki maddelerin infrared spektrumları, süspansiyon haline getirme tekniği, alkali halojenür disk hazırlama tekniği ve çözelti hazırlama tekniği ile alınır.

Katı maddeyi uygun bir sıvı ortamda dağıtma ilkesine dayanan süspansiyon haline getirme tekniğinde dağıtma ortamı olarak genelde sıvı parafin kullanılır. Genellikle kullanılan parafin Nujol'dur. Bu teknikte, örnek hazırlamak için 2-3 mg katı örnek agat havanda dövülerek toz haline getirilir. Örnek toz haline getirildikten sonra iki damla Nujol damlatılıp düzenli bir karışım elde edilinceye kadar karıştırılır. Elde edilen karışım bir KBr diski üzerine sürülür ve ikinci bir KBr diski bunun üzerine kapatılarak karışımın düzgün bir şekilde yayılması sağlanır. Aralarında hava kabarcığı kalmayacak şekilde sıkıştırılan diskler spektrometredeki özel metalik çerçeveye yerleştirilerek spektrum alınır.

Nujol'un 2900 cm^{-1} , 1475 cm^{-1} , 1375 cm^{-1} de kuvvetli 720 cm^{-1} 'de ise zayıf şiddette bantları vardır. Bundan dolayıdır ki, maddenin spektrumunda bazı bantların Nujol bantları ile örtülme olasılığı vardır. Bunu ortadan kaldırmak için ya "alkali halojenür disk hazırlama tekniği" ya da "farklı bir sıvı ile süspansiyon tekniği" kullanılır. Bu teknikte 0,5–2 mg katı örnek agat havanda toz haline getirilir. Toz haline getirilen örnek üzerine yaklaşık olarak 100 mg KBr tozu eklenir ve ezmeden karıştırılarak ince homojen bir karışım elde edilir. Bu karışım uygun bir kalıp içine yerleştirilir. Kalıba hidrolik pres yardımıyla yaklaşık 10 tonluk basınç uygulanır ve karışım parlak geçirgen bir disk haline getirilir. KBr ($4000\text{--}385$) cm^{-1} aralığında geçirgendir ve İnfrared ışınını soğurmaz. Bu yüzden dolgu maddesi olarak çoğu kez KBr tercih edilir. KBr'den başka alkali halojenürler de disk hazırlamada kullanılır. Uzun dalga boylarında alınacak ölçümler için CsI (sezyum iyodür) ve CsBr (sezyum bromür) kullanılabilir.

Madde katı durumda iken dimerleşme ve moleküller arası hidrojen bağları yapabilir. Bu yüzden maddenin bir kez de çözelti durumunda iken spektrumunun alınması, yapısı hakkında daha çok bilgi verebilir. Bunun olması için oldukça derişik (%0,1-%10) bir çözelti hazırlanır. Kullanılan çözücü, çözeltinin konulduğu pencerenin yapıldığı maddeyi çözmemesi gerekir. Aynı zamanda çözelti hazırlanırken kullanılan çözücünün madde ile etkileşmemesine ve çalışma

yapılan bölgede soğurma yapmaması için dikkat edilmelidir. Eğer böyle bir çözücü bulunmazsa çift ışınlı spektrometreler kullanılarak spektrum alınabilir. Bu durumda ışın yolunun birine çözeltili diğerine çözücü konularak spektrum alınır. Genel olarak çözücü olarak CCl₄ (karbon tetraklorür) ve CS₂ (karbon sülfür) kullanılır.

Bu çalışmada katı haldeki örneklerin infrared spektrumları “süspansiyon haline getirme tekniği” kullanılarak alınmıştır. Ayrıca, örneklerin spektrumlarındaki bazı bandların nujol bandları ile örtülmesinden dolayı bu bandların belirlenmesinde ise farklı bir çözücü olan 1,3-hegzakloro-bütadien yağı kullanılmıştır.

4.5. Elementel Analiz Cihazı

Elementel analiz cihazı yardımı ile homojen durumda bulunan bütün organik bileşiklerin mikro numune analizleri yaklaşık olarak 3 mg katı veya sıvı numuneler için yapılabilir. Yapılan analizlerin doğruluğunu ve hassasiyetlerini arttırmak için genel olarak numunelerin toz halinde olmaları tercih edilir.

Elementel analiz cihazları temelde organik olan bileşiklerin yüksek sıcaklık analizi temeline uyar. CHN ve CHNS değerlerinin tayini nicel bir ölçüm yani miktara bağlı olan “dinamik parlak yakma” yöntemidir. Elde edilen konak ve konak-konuk bileşiklerinden yaklaşık olarak 3–4 mg örnek kalay kapsüller içerisine konularak örnek yükleme kaplarına yerleştirilir. Bütün bileşikler hazırlanıp örnek yükleme kaplarına yerleştirildikten sonra sürekli bir helyum akışı yardımı ile temizlenir ve daha sonra yüksek sabit sıcaklıkta (yaklaşık olarak 1000–1200 °C) fırın içerisine daha önceden belirlenmiş aralıklarla düşürülür. Yüksek sıcaklıkta kalan örnekler yanma sonucunda kül haline gelirler. Bu yanma sonucu karbon, karbondioksit (CO₂) hidrojen, su(H₂O), azot (N₂) ve kükürt, kükürt dioksit (SO₂) gazlarına dönüşür. Cihaz meydana gelen bu gazlar ile örnek içerisindeki karbon (C), hidrojen(H), azot (N) ve (S) miktarlarını yüzde olarak belirler.

4.6. Gravimetrik (Tartım) Analiz

Kimyasal analiz, maddelerin kimyasal bileşiminin belirlenmesi ile ilgilidir. Kimyasal analizin amacı maddelerin bileşenlerini yani iyonlarını, atomlarını ya da moleküllerini nitel olarak incelemek ve madde içerisinde mevcut olan bu bileşenlerin bağıl miktarlarını nicel olarak belirlemektir [58].

Gravimetrik analiz, analitik yöntemler arasında eski bir uygulama olması ve doğru bir yöntem olmasına karşın oldukça uzun bir süre alan bir analiz yöntemidir. Bundan dolayı gravimetrik analiz yönteminde tartımı yapılacak örnek ile beraber nicel olarak etkileşen bir başka maddenin miktarını tayin etmek yeterli olur. Elektrogravimetrik, buharlaştırma ve çöktürme gibi yöntemler genel ayırma yöntemlerinden birkaç tanesidir. Doğrudan yapılan gravimetrik ölçümlerde katı ya da sıvı madde atmosferi içerisine konulan ve daha önceden tartılmış soğurucu örnekteki kütle artışı ölçülür. Numunenin kütle artışı sabit bir değer alıncaya kadar ölçüm alınmaya devam edilir. Numunenin kütlesi başlangıçta bilindiği için atmosferi içerisine konulan maddenin miktarı hesaplanabilir. Gravimetrik analiz yönteminde organik maddelerdeki elementlerin mikro miktarlarının belirlenmesi oldukça basit bir hale getirilir.

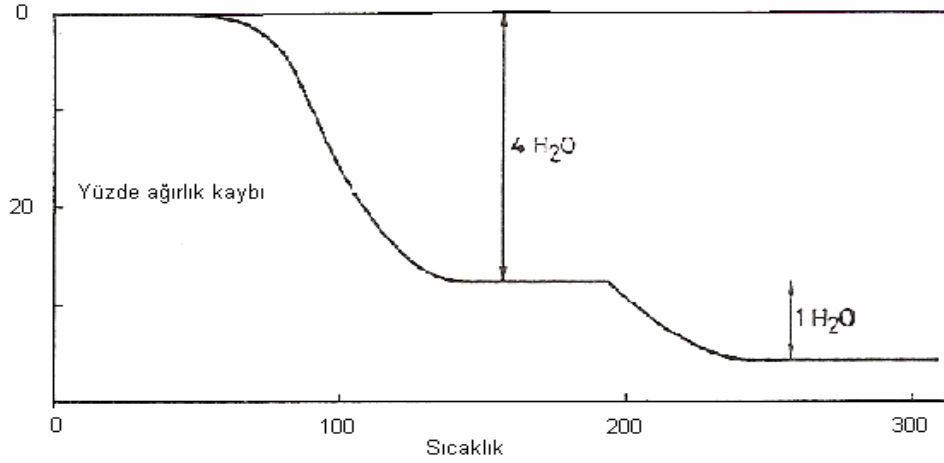
4.7. Termal Analiz Yöntemleri

Termal analiz, numuneye ait herhangi bir fiziksel özelliğin sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçüldüğü yada bir tepkime esnasında absorplanan veya açığa çıkan ısının izlendiği yöntemleri ifade eder. Bu yöntemlerden bazıları, termogravimetri (TG), diferansiyel termal analiz (DTA) ve Diferansiyel kalorimetrik tarama (DSC) yöntemlerdir.

1. Termogravimetri (TG)

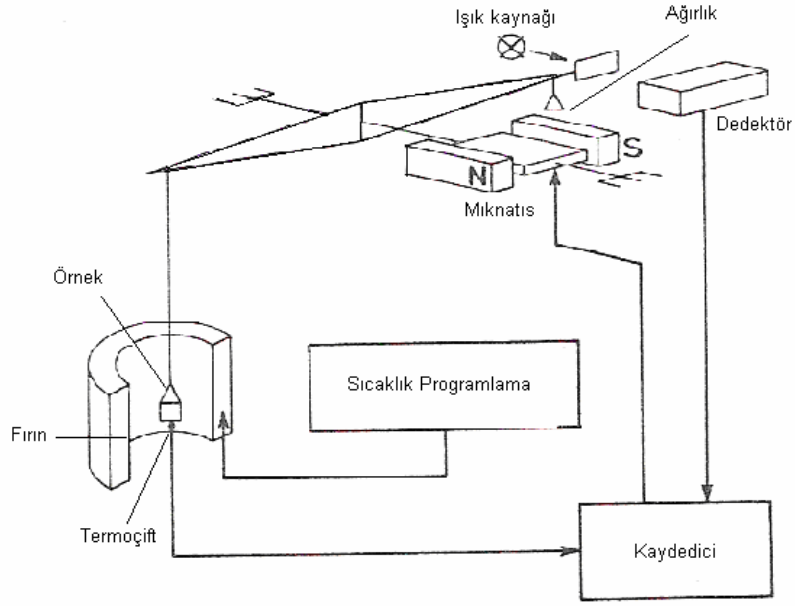
Termo-gravimetri (TG) yöntemi, sıcaklık artışına karşılık gelen numunenin sahip olduğu kütledeki değişimi belirler. Bu sıcaklık-kütle eğrilerine “termogram” denir. Kütle değişiminin olduğu herhangi bir olay termo-gravimetri yöntemi ile incelenebilir. Genellikle kütle değişimlerinin sebebi, su gibi uçucu bileşenlerin uzaklaşması yada maddenin ayrışmasıdır. Erime gibi kütle değişimine neden olmayan faz değişimleri termo-gravimetri yöntemle incelenemez.

Şekil 4.2’de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (bakır sülfat pentahidrat)’ın kristal suyunu kaybetmesine ait basit bir termogram görülmektedir. Burada analitik açıdan iki tane önemli sonuç çıkarılabilir.



Şekil 4.2. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ bileşiğine ait termo-gravimetrik eğri [59]

Bu sonuçlardan ilki, termogramdaki kütle değişimlerinin büyüklüğü, ikincisi ise bu değişimlerin gerçekleştiği sıcaklıklardır. Kütle değişimlerinin meydana geldiği sıcaklıklar deneysel koşullardan etkilendiğinden dolayı, nitel analiz çalışmalarında kütle değişimlerinin kullanılması daha fazla tercih edilir. Bunun nedeni, kütle değişimleri sıcaklıktan bağımsız olup yalnızca tepkimenin stokiyometrisine bağlıdır. Termo-gravimetri ile nitel bileşimi bilinen numunelerin kesin nicel analizleri yapılabildiği gibi yapıları bilinmeyen bileşiklerin bileşimleri de öngörülebilir. Şekil 4.3’de görülen bir termo-gravimetri cihazı temel olarak hassas bir analitik terazi, ısıtma bölgesi, sıcaklık ölçüm ve kontrol birimi, kütle ve sıcaklık değişimlerini otomatik olarak kaydeden bir sistem ve numunenin içinde bulunduğu atmosferi kontrol eden bir düzenekten oluşur.



Şekil 4.3. Termo-gravimetrik düzenek [59]

Termo-gravimetrik analiz ölçümünde örnek ısıtılırken ağırlığı çok duyarlı bir mikroterazi ile devamlı olarak ölçülür. Örnek bir kap içerisinde terazinin bir kefesine yerleştirilmiştir. Genel olarak 5–25 mg’lık örnek kütleleri ile çalışılır. Kuartz bir maddeden yapılmış olan terazi kolu, bir elektromıknatısın kutupları arasına yerleştirilmiş bir metalik kola tutturulmuştur. Terazi denge konumundan uzaklaştığında ışık kaynağından foto tüpe ulaşan ışık miktarında bir değişim meydana gelir ve sonuçta elektromıknatıstan geçen akım ile terazi kolu başlangıçtaki konumuna geri döner. Örnek kütlesi ile orantılı olan bu akım elektrik sinyaline dönüştürülerek büyütülür ve kaydedilir.

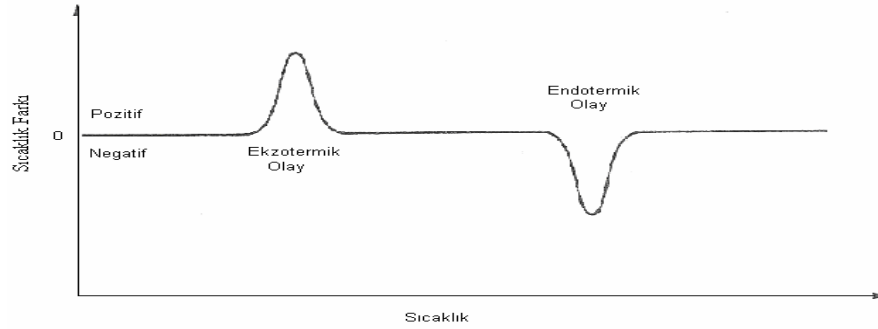
Terazinin kefesine yerleştirilmiş olan örnek kabı bir elektrik fırınının içerisine yerleştirilmiştir. Fırınlarda, örnek maddesinin düzgün bir şekilde ısıtılmasını sağlayacak şekilde tasarlanır ve terazinin diğer kısımlarının sıcaklıktan etkilenmesini engellemek için fırının etrafı soğutulur. Fırınlarda sıcaklık genel olarak 1200 °C’ye kadar arttırılabilir ve genelde 5-25°C/dak’lık ısıtma hızları kullanılır. Fırın sıcaklığı örnek maddesine mümkün olduğu kadar yakın yerleştirilmiş bir termoçift yardımı ile ölçülür. 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 atmosfer istendiğinde azot yada

argon, yükseltgen bir atmosfer istendiğinde ise hava yada oksijen gazları kullanılır.

2. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

Diferansiyel termal analiz (DTA), örnek ile termal olarak inert olan bir karşılaştırma maddesi arasındaki sıcaklık farkı, her iki maddeye de aynı sıcaklık programı uygulanarak ölçülür. Termal eğri, sıcaklık farkının iki maddeden birinin sıcaklığının fonksiyonu olarak çizilmesi yardımı ile elde edilir.

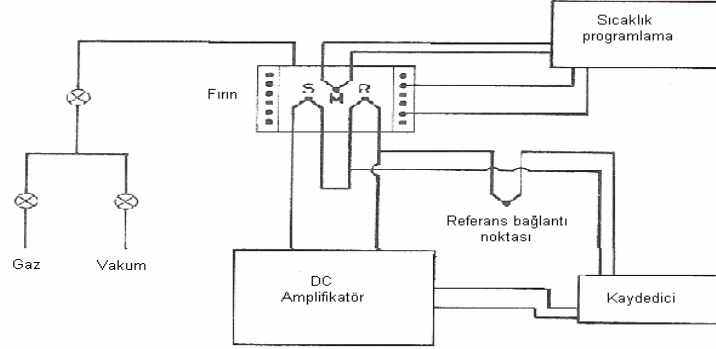
Örnek ile karşılaştırma maddesi arasında bir sıcaklık farkı, örnekte bir kimyasal tepkime, faz değişimi ya da yapısal değişim gibi bir olay gerçekleştiği zaman gözlenecektir. Eğer bu olaylarda ΔH pozitif ise (endotermik tepkime), örnek sıcaklığı karşılaştırma maddesinin sıcaklığının gerisinde kalacak, ΔH değeri negatif ise (ekzotermik tepkime), örnek sıcaklığı karşılaştırma maddesinin sıcaklığını geçecektir. Şekil 4.4’de ekzotermik ve endotermik pikleri gösteren termal analiz eğrisi gösterilmektedir.



Şekil 4.4. Ekzotermik ve Endotermik pikleri gösteren DTA eğrisi [59]

Diferansiyel termal analiz cihazının kullanımı termo-gravimetrik (TG) cihazdan daha çok yaygındır. Çünkü sadece kütle değişimini içeren tepkimelerle sınırlı değildir, ısının absorplandığı ya da verildiği her koşula uygulanabilir. Endotermik olaylara örnek verecek olursak; erime, buharlaşma, süblimleşme, absorpsiyon ve desorpsiyon verilebilir. Adsorpsiyon olayı genellikle ekzotermik bir değişimdir, buna karşılık kristal faz değişimleri ekzotermik ya da endotermik olabilir. Kimyasal tepkimeler hem endotermik hem de ekzotermik pikler oluşturur. DTA eğrileri hem nicel hem de nitel analize uygundur. Piklerin

gözlendiği sıcaklık ve şekli örnek maddesinin bileşiminin belirlerken kullanılabilir. Pik alanı ise tepkime ısı ve madde miktarı ile doğru orantılıdır. Şekil 4.5’de diferansiyel termal analiz cihazının şematik gösterimi verilmektedir. Burada S, R ve M sırası ile örnek, karşılaştırma ve fırın sıcaklığını kontrol eden termoçiftleri göstermektedir.



Şekil. 4.5. Diferansiyel termal analiz sisteminin şematik gösterimi [59]

3. Diferansiyel Kalorimetrik Tarama (DSC)

Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC), numune ile referansın ısı akışı arasındaki farkı, kontrollü bir sıcaklık programı uygulayarak sıcaklığın bir fonksiyonu olarak inceleyen termal bir yöntem olarak tanımlanabilir. Diferansiyel taramalı kalorimetri ile diferansiyel termal analiz arasındaki temel fark, birincisinin enerji farklarının ölçüldüğü kalorimetrik bir yöntem olması, diğerinin ise sıcaklık farkı ölçümüne dayanmasıdır. Her iki yöntemde kullanılan sıcaklık programları birbirlerine benzerdir.

Diferansiyel taramalı kalorimetri verilerinin elde edilmesinde iki tip yöntem uygulanmaktadır. “Güç dengeli” diferansiyel taramalı kalorimetride, numune ve referans maddeler ayrı ısıtıcılarla sıcaklıkları eşitleninceye kadar sıcaklıkları doğrusal olarak artırılır (ya da azaltılabilir). “Isı akışlı” Diferansiyel taramalı kalorimetri’de, ısı akışında numuneye ve referans maddeye ısı akışı farkı, numunenin sıcaklığı doğrusal olarak artarken (ya da azalırken) ölçülür.

Diferansiyel taramalı kalorimetri eğrileri, eklenen ısının sıcaklığa karşı çizilmesi ile elde edilen grafiklerdir. Pikin altında kalan alan, tepkimede absorplanan ya da açığa çıkan ısı ile pik yükseklikleri ise tepkime hızı ile doğru

orantılıdır. ΔH pozitif ise, örnek ısıtıcısına ısı eklenir ve dolayısıyla pozitif bir sinyal verir. Eğer ΔH negatif ise, karşılaştırma maddesinin ısıtıcısına ısı eklenir ve dolayısıyla negatif bir sinyal elde edilir. Bu piklerin integrali örnek maddesinin aldığı ya da verdiği ısı miktarına eşittir. Diferansiyel taramalı kalorimetri sadece entalpi değişiminin olduğu durumlara duyarlı değil aynı zamanda örnek ile karşılaştırma maddesinin ısı kapasiteleri arasındaki farka karşı da duyarlıdır.

5. DENEYSEL SONUÇLAR

Bu bölümde elde edilen konak ve konak-konuk bileşiklerinin, 2-(1-Siklohekzenil)etilamin ligand molekülünün infrared spektrumları, bunlara ait tabloları ve sonuçları incelenerek gerekli yorumları verilmiştir. Konak ve konak-konuk bileşiklerinin termal davranışları (TGA-DTA /DSC) ve konuk moleküllerin konak bileşikleri tarafından hapsedilme ve serbest bırakılma süreleri oda sıcaklığında gravimetrik(tartım) analizler yapılarak incelenmiştir. Ayrıca elde edilen bileşiklerdeki konuk molekül sayısının belirlenmesi için bileşiklerin Elementel analiz sonuçları da verilmiştir.

5.1. $M(\text{CyHEA})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ (CyHEA = $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}$; M = Ni, Co), $M(\text{CyHEA})_2\text{Ni}(\text{CN})_{4.n}\text{G}$ (CyHEA = $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}$; M = Ni yada Cd; G = benzen, 1,2-diklorobenzen, 1,3-diklorobenzen, 1,4-diklorobenzen, naftalin; n = konuk molekül sayısı) konak ve konak-konuk bileşikleri

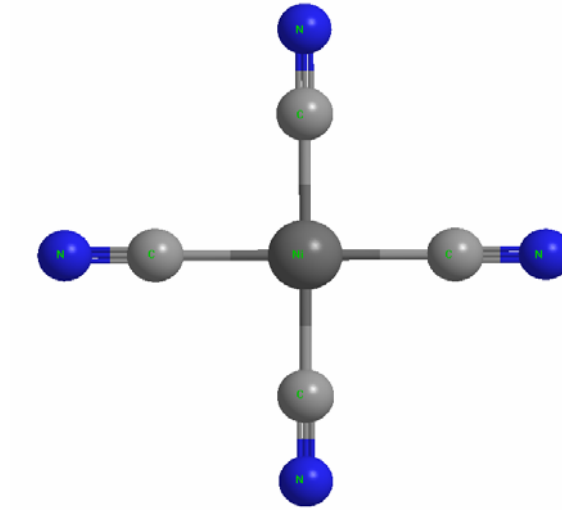
Burada yapılan çalışmada 2-(1-Siklohekzenil)etilamin ligand molekülü kullanılarak Hofmann-CyHEA-tipi $M(\text{CyHEA})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ (CyHEA= $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}$; Ni yada Co), $M(\text{CyHEA})_2\text{Ni}(\text{CN})_{4.n}\text{G}$ (CyHEA= $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}$; M = Ni yada Cd; G = Benzen, 1,2-diklorobenzen, 1,3-diklorobenzen, 1,4-diklorobenzen, naftalin; n=konuk molekül sayısı) konak ve konak-konuk bileşikleri ilk defa elde edilerek infrared spektroskopik bölgesinde (4000–400) cm^{-1} aralığında titreşim dalga sayıları incelenmiştir. Kimyasal yollarla elde edilen konak ve konak-konuk bileşiklerinin infrared spektrumları yorumlanarak titreşim dalga sayıları tayin edilmiştir. Bileşiklerin infrared spektrumları EK-1’de verilmiştir.

5.2. $[\text{M-Ni}(\text{CN})_4]_{\infty}$ Polimerik Yapı Titreşimleri

2-(1-Siklohekzenil)etilamin ligand molekülü kullanılarak elde edilen $M(\text{CyHEA})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ (M=Ni yada Co); $M(\text{CyHEA})_2\text{Ni}(\text{CN})_{4.n}\text{G}$ (M=Ni yada Cd; G=benzen, 1,2-diklorobenzen, 1,3-diklorobenzen, 1,4-diklorobenzen, naftalin; n=konuk molekül sayısı) konak ve konak-konuk bileşiklerinin infrared spektrumlarında $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ iyonuna ait olan titreşimlerin simetri türleri ve bunlara

ait titreşim dalga sayıları Çizelge 5.1’de verilmiştir. Şekil 5.1’de $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ iyonunun şematik gösterimi verilmiştir.

Burada görüldüğü gibi $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ iyonu kare düzlemsel bir yapıya sahiptir. Ni atomu köşegenlerin kesişim merkezinde, azot atomları karelerin köşelerinde ve karbon atomları da nikel ve azot atomları arasında köşegenlerin üst kısımlarında bulunur. Burada referans olarak ele alınan $\text{Na}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ tuzunda $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ iyonu Na^+ iyonuna bağlı olmadığı için $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ iyonu bir izole birim olarak düşünülebilir. Bu yüzden bu tuz ile ilgili çalışma Ni-NC ve Cd-NC bağları meydana geldiği zaman oluşan titreşim dalga sayılarındaki değişimleri ifade etmek için değerlendirilebilir.



Şekil 5.1. $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ iyonunun şematik gösterimi

Çizelge 5.1. $M(\text{CyHEA})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ ($M= \text{Ni}, \text{Co}$); $M(\text{CyHEA})_2\text{Ni}(\text{CN})_4.n\text{G}$ ($M=\text{Ni}$ yada Cd ; $\text{G}=\text{benzen}, 1,2\text{-diklorobenzen}, 1,3\text{-diklorobenzen}, 1,4\text{-diklorobenzen}, \text{naftalin}$; $n=\text{konuk molekül sayısı}$) konak ve konak-konuk bileşiklerindeki $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ iyonuna ait olan titreşim dalga sayıları (cm^{-1}) [60]

İşaret- karakter ^a	$\text{Na}_2\text{Ni}(\text{CN})_4^b$	Ni-Ni	Co-Ni	Ni-Ni-Bz	Cd-Ni-Bz	Ni-Ni-1,2bz	Cd-Ni-1,2bz	Ni-Ni-1,3bz	Cd-Ni-1,3bz	Ni-Ni-1,4bz	Cd-Ni-1,4bz	Ni-Ni-Np	Cd-Ni-Np
$\nu(\text{CN}), E_g$	2128 vw 2132 vs	2171 vs	2165 vs	2130 vw 2171 vs	2151 vs	2127 vw 2166 vs	2151 vs	2130 vw 2168 vs	2151 vs	2130 vw 2168 vs	2152 vs	2130 vw 2171 vs	2149 vs
$\nu(\text{NiC}), E_g$	543 w	554 w	543 w	554 w	538 m	553 vw	561 vw	554 vw	556 vw	553 vw	546 w	554 w	542 m
$\pi(\text{NiC}), A_{1g}$	448 w	456 vw	455 vw	-	453 vw	470 vw	454 vw	-	464 vw	-	448 vw	456 vw	-
$\delta(\text{NiCN}), E_g$	427 vs	441 vs	437 vs	440 vs	423 vs	438 vs	422 vs	438 vs	423 vs	439 vs	423 vs	440 vs	423 vs

vs: çok şiddetli, s: şiddetli, m: orta, w: zayıf, vw: çok zayıf, sh: omuz, -=gözlenemedi

Burada spektrumu alınan örneklerde 400 cm^{-1} 'in üstündeki aralıklarda $\nu(\text{CN})$, $\nu(\text{NiC})$, $\delta(\text{Ni-CN})$ ve $\pi(\text{Ni-CN})$ türünde dört tane temel titreşim beklenir. $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ iyonunun karakteristik olan $\nu(\text{CN})$ ve $\delta(\text{Ni-CN})$ titreşim bandları kimyasal yollarla elde edilen konak ve konak-konuk bileşikleri infrared spektrumlarında genel olarak şiddetli, orta ve keskin bandlar şeklinde gözlenmiştir. $\text{Na}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ tuzunun infrared spektrumunda 2132 cm^{-1} ve 2128 cm^{-1} dalga sayısı çiftine sahip olup $\nu(\text{CN})$ gerilme titreşimi elde edilen konak ve konak-konuk bileşiklerinde yaklaşık olarak 39 cm^{-1} yüksek frekansa kaymış şiddetli ve keskin bir band olarak görülmüştür. Buna benzer meydana gelen frekans kaymaları bazı araştırmacılar tarafından yapılan Hofmann-tipi konak-konuk yada konak bileşiklerinde de tespit edilmiştir. Yüksek frekans bölgelerine kaymalar C-N grubunun M metaline azot ucundan bağlanması nedeniyle $\text{C}\equiv\text{N}$ bağındaki çiftlenimden dolayı gözlenir. Burada $\nu(\text{CN})$ titreşim frekanslarının metale bağlılığı metal ile N bağının şiddetini de ortaya çıkarabilir. Dolayısıyla bağ ne kadar şiddetli olursa titreşim frekansı da yüksek olur. Buda $\nu(\text{CN})$ esneme frekansının bağ şiddetine bağlı olarak artması demektir.

$\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ iyonu için bükülme titreşimini McCullough ve diğer araştırmacılar yaklaşık olarak 433 cm^{-1} 'de işaretlemiş olup, burada elde edilen konak ve konak-konuk bileşiklerinde titreşim bandı genelde yüksek frekans bölgesine kaymış olarak gözlenmiştir. Buda bize Hofmann-tipi konak ve konak-konuk yapının oluştuğunu göstermektedir. Kimyasal yollarla elde edilen konak ve konak-konuk bileşiklerindeki $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ iyonu ile ilgili titreşim bandları McCullough ve diğer araştırmacıların yapmış oldukları çalışmalar $\text{M}(\text{Cpa})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ ($\text{M}=\text{Co}$ yada Cd) ile karşılaştırılmış ve bunlarla benzer oldukları gözlenmiştir.

$\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ iyonuna ait olan $\nu(\text{CN})$ esneme titreşim bandı ve $\delta(\text{Ni-CN})$ bükülme titreşim bandının buradaki konak ve konak-konuk bileşiklerinde yüksek frekans bölgesine kayması $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ iyonunun azot uçlarından M metallerine bağlanarak üç boyutlu polimerik tabakalar meydana getirdiğinin bir göstergesidir.

5.3. 2-(1-Siklohekzenil)Etilamin Ligand Molekülünün Titreşimleri

Yapılan literatür çalışmalarında 2-(1-Siklohekzenil)etilamin ligand molekülünün kristal yapısı, işaretlemeleri ile ilgili başka araştırmacılar tarafından yapılmış olan herhangi bir çalışmaya tarafımızdan rastlanmamıştır. CyHEA ligand molekülü 24 tane atomdan oluşmaktadır. Dolayısıyla 66 tane normal titreşim modu olup, C_1 nokta grubuna aittir. Serbest halde ligand molekülünün işaretlemeleri, siklohekzen [61] ve etilamin [62] moleküllerinin işaretlemeleri ve titreşim frekansları kullanılarak uygun bir şekilde Çizelge 5.2'de elde edilmiştir. Çünkü ligand molekülümüz iki moleküler yapıdan oluşmaktadır. 2-(1-Siklohekzenil)etilamin ligand molekülünün spektral özellikleri, serbest halde ligand molekülünün titreşim frekansları teorik olarak hesaplanarak değerlendirildi. Buna ilaveten, 2-(1-Siklohekzenil)etilamin ligand molekülünün normal mod frekansları Gaussian 03W programı kullanılarak B3LYP/6-31G(d), BLYP/6-31G(d) ve HF/6-31G(d) metodları ve baz setleri kullanılarak hesaplandı. 2-(1-Siklohekzenil)etilamin ligand molekülünün deneysel ve hesaplanan infrared spektral dataları Çizelge 5.4'de verilmiştir.

Ligand molekülü olarak kullanılan 2-(1-Siklohekzenil)etilamin molekülünün serbest haldeki temel titreşim dalga sayıları ve ilk olarak bu molekül

kullanılarak elde edilen $M(\text{CyHEA})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ ($\text{CyHEA} = (\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N})$;Ni,Co), $M(\text{CyHEA})_2\text{Ni}(\text{CN})_4.n\text{G}$ ($\text{CyHEA} = (\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N})$;M=Ni ya da Cd; G=benzen, 1,2-diklorobenzen, 1,3-diklorobenzen, 1,4-diklorobenzen, naftalin; n=konuk molekül sayısı) konak ve konak-konuk bileşiklerinin infrared spektrumlarından elde edilen temel titreşim dalga sayıları Çizelge 5.5 ve Çizelge 5.6'da verilmiştir. Burada kullanılan ligand molekül 2-(1-Siklohekzenil)etilamin'in titreşim dalga sayıları infrared spektrumu alınarak tayin edilmiştir. Serbest haldeki ligand molekül 2-(1-Siklohekzenil)etilamin'in titreşim dalga sayıları kimyasal yollardan elde edilen konak ve konak-konuk bileşiklerindeki 2-(1-Siklohekzenil)etilamin molekülüne ait titreşim dalga sayıları ile karşılaştırıldığı zaman yüksek veya düşük frekans bölgelerine kaymaların olduğu gözlenmiştir.

2-(1-Siklohekzenil)etilamin molekülünün N-H gerilme bölgesinde 3366 cm^{-1} ve 3288 cm^{-1} 'de gözlenen bandlarından birincisi N-H grubunun asimetric gerilme titreşimini, bir diğeri ise simetric gerilme titreşimine aittir. 3366 cm^{-1} ve 3288 cm^{-1} güçlü bir band olarak gözlenen N-H asimetric ve simetric gerilme bandları etilaminden kaynaklanmaktadır. $(3000-3100) \text{ cm}^{-1}$ arasında gözlenen orta ν_1 ve zayıf ν_{23} bandlar siklohekzenden kaynaklanırken 2995 cm^{-1} deki orta C-H gerilme bandı ise etilaminden kaynaklanmaktadır. Siklohekzene bağıli etilaminden kaynaklanan çok güçlü bandlar $(2830-2920) \text{ cm}^{-1}$ arasında gözlenmektedir. 1300 cm^{-1} 'in altındaki bandların çoğu siklohekzenden kaynaklanmaktadır. Asimetric gerilme titreşimi ile simetric gerilme titreşimi elde edilen konak ve konak-konuk bileşiklerinin infrared spektrumlarının hepsinde düşük frekans bölgesine kaymış oldukları gözlenmiştir.

Çizelge 5.2. Serbest halde gözlenen 2-(1-Siklohekzenil)etilamin molekülünün titreşim frekansları (cm⁻¹)

^a İşar.	^a Siklohekzen	^b İşar.	^b Etilamin	CyHEA
-	-	N-H a-str	3412	3366 s
-	-	N-H s-str	3345	3288 s
v ₂₃	3067	-	-	3097 w
v ₁	3026	-	-	3043 m
-	-	C-H str (CH ₃)	2985	2995 m
v ₂₄	2960	-	-	-
v ₂	2940	C-H str (CH ₃)	2924	2926 vs
v ₃	2916	-	-	-
v ₂₅	2898	C-H str (CH ₂)	2906	2894 vw
v ₂₆	2882	-	-	2877 vw
v ₄	2865	-	-	-
v ₂₇	2860	C-H str (CH ₃)	2860	2857 vs
v ₅	2839	C-H str (CH ₂)	2840	2836 vs
v ₆	1656	-	-	1666 m
-	-	NH ₂ sciss	1622	1600 mb
-	-	CH ₂ sciss	1487	1505 vw
-	-	C-H bend (CH ₃)	1465	1473 vw
v ₂₈	1450	C-H bend (CH ₃)	1455	1448 vw
v ₂₉	1443	-	-	-
v ₈	1436	-	-	1438 s
-	-	CH ₂ wag	1397	1384 w
v ₉	1353	C-H bend (CH ₃)	1378	1370 vw
v ₁₀	1343	-	-	1344 m
v ₃₀	1338	-	-	1334 w
v ₃₁	1321	-	-	-
-	-	NH ₂ twist	1293	1307 w
v ₃₂	1265	-	-	1269 m
v ₁₁	1241	CH ₂ twist	1238	1242 w
v ₁₂	1222	-	-	1215 w
v ₃₄	1139	-	-	1136 m
-	-	CH ₃ rock	1117	-
-	-	(C-C,C-N) a-str	1086	1086 w
v ₁₅	1068	-	-	1066 w
v ₃₅	1040	-	-	1049 w
v ₃₆	1009	CH ₃ rock	1016	1022 w
v ₁₆	996	-	-	966 w
v ₃₇	917	-	-	919 m
v ₁₇	905	-	-	906 vw
-	-	(C-C,C-N) s-str	892	-
v ₃₈	878	-	-	857 w
v ₁₈	822	CH ₂ rock	816	829 m
v ₁₉	789	NH ₂ wag	773	800 m
v ₃₉	721	-	-	720 sh
v ₄₀	643	-	-	647 w
v ₂₀	495	-	-	497 vw
v ₄₁	455	-	-	448 w
-	-	(C-C-N) bend	403	-

^{a, b} [61,62], vs: çok şiddetli, s: şiddetli, m: orta, w: zayıf, vw: çok zayıf, sh: omuz, -=gözlenemedi

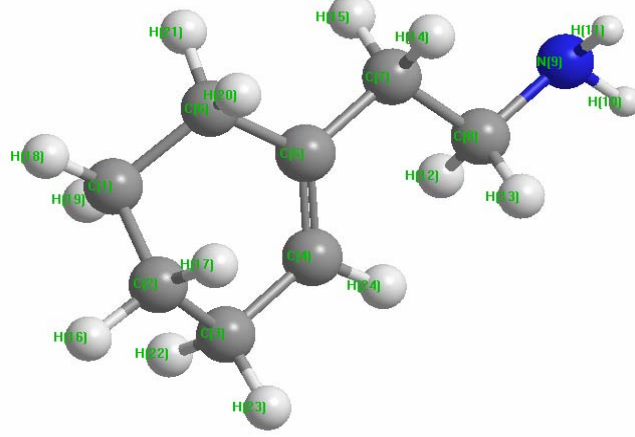
Bu düşük frekans kaymalarının nedeni 2-(1-Siklohekzenil)etilamin molekülünün azot uçlarından M metal atomlarına bağlanması ile meydana gelen indüktif etki sonucunda N-H bağının zayıflaması olarak ifade edilebilir.

CyHEA ligand molekülünün teorik olarak titreşim frekansları hesaplandı. Daha sonra DFT (Density Functional Theory) hesaplamaları ile “Yaklaşık mod tanımlaması” belirlendi. Bu hesaplamalar için CyHEA ligand molekülünün moleküler yapısı optimize edildi (Şekil 5.2). CyHEA ligand molekülünün teorik titreşim frekansları ve işaretlemeleri deneysel sonuçlar ile karşılaştırıldı. Elde edilen sonuçlar Çizelge 5.3’de verilmektedir. Hesaplamalara bakıldığında CyHEA ligand molekülünün normal titreşim modlarından 8 tanesi 400 cm^{-1} ’in altındadır. Çizelge 5.3’de görüldüğü gibi, titreşim işaretlemeleri birebir incelendiğinde, molekül ile ilgili elde edilen işaretlemelerin DFT (Density Functional Theory) hesaplamaları ile belirlendiği, $(4000-400)\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde deneysel ve teorik titreşim frekansları arasında HF (Hartree-Fock) sonuçları hariç mükemmel bir uyum gösterdikleri gözlenmiştir. Ancak $(400-1700)\text{ cm}^{-1}$ arasındaki deneysel titreşim bandları teorik HF (Hartree-Fock) sonuçları ile oldukça uyumlu oldukları gözlemlendi.

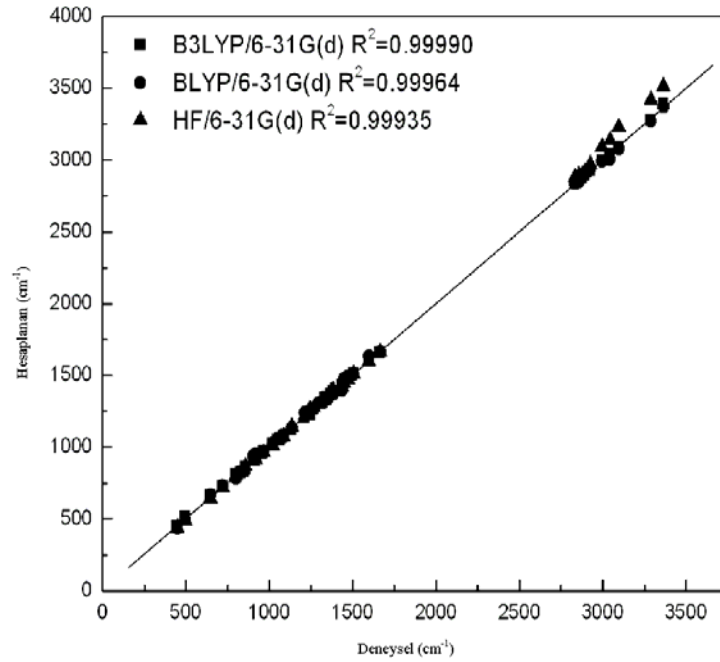
3366 cm^{-1} ve 3288 cm^{-1} de gözlenen N-H asimetric ve simetric gerilme bandları teorik olarak hesaplanan değerleri 3394 cm^{-1} (B3LYP), 3374 cm^{-1} (BLYP), 3513 cm^{-1} (HF) ve 3276 cm^{-1} (B3LYP), 3273 cm^{-1} (BLYP), 3412 cm^{-1} (HF) olarak gözlemlendi. Deneysel ve teorik olarak hesaplanan frekanslar arasındaki en büyük fark, B3LYP için 28 cm^{-1} , BLYP için 37 cm^{-1} ve HF için ise 147 cm^{-1} dir. Hesaplanan frekanslar değerleri HF, BLYP ve B3LYP için sırası ile 0.8929, 0.9940 ve 0.9613 skala faktörleri kullanıldı. Genel olarak frekans şiddetlerimiz yüksek frekans bölgesi ile karşılaştırıldığında yüksek oldukları gözlenmiştir. Deneysel ve teorik olarak hesaplanan frekanslar arasındaki en iyi uyuma düşük frekans bölgesinde rastlanmaktadır. Burada elde edilen deneysel sonuçların sıvı fazda ve teorik sonuçların gaz fazında olduğuna dikkat edilmelidir.

Deneysel frekansları karşılaştırmak için, teorik hesaplamalar üzerine dayalı korelasyon katsayılarını veren grafik Şekil 5.3’de verilmiştir. Korelasyon katsayıları B3LYP için 0.99990, BLYP için 0.99964 ve HF için ise 0.99935 6-

31G(d) baz seti kullanılarak bulundu. Sonuçlardan da görüldüğü gibi B3LYP hesabı BLYP ve HF hesaplamalarından daha iyi olduğu söylenebilir.



Şekil 5.2. CyHEA molekülünün optimize edilmiş moleküler yapısı



Şekil 5.3. CyHEA molekülünün deneysel ve teorik olarak hesaplanan korelasyon grafiği

Mod	^a Yaklaşık Mod tanımlaması	^b Den. İş.	^c Den. IR Frek.	Hesaplanan IR frekansları / 6-31G(d) baz seti		
				^d HF Frek.	^e BLYP Frek.	^f B3LYP Frek.
v ₁	N(9)-H ₂ a-str	N-H a-str	3366 s	3513 (26.18)	3374 (17.99)	3394 (19.80)
v ₂	N(9)-H ₂ s-str	N-H s-str	3288 s	3421 (12.73)	3273 (12.22)	3276 (14.11)
v ₃	C(4)-H str	v ₂₃	3097 w	3231 (3.92)	3080 (2.26)	3090 (2.61)
v ₄	C(1;2)-H ₂ a-str	v ₁	3043 m	3137 (28.29)	3008 (32.23)	3044 (19.76)
v ₅	C(1;3)-H ₂ a-str+C(2)-H ₂ s-str	C-H str (CH ₃)	2995 m	3091 (18.61)	2993 (17.06)	2996 (15.29)
v ₆	C(1;2;6)-H ₂ a-str	-	-	3072 (0.98)	2988 (3.19)	2990 (1.89)
v ₇	C(7;8)-H ₂ a-str	-	-	3045 (1.12)	2982 (2.35)	2981 (1.61)
v ₈	C(1;2)-H ₂ a-str+C(3;6)-H(14;17) str	-	-	3020 (1.49)	2981 (0.19)	2975 (1.21)
v ₉	C(1;2;6)-H ₂ s-str	-	-	3005 (2.23)	2964 (2.73)	2958 (2.52)
v ₁₀	C(1;2)-H ₂ a-str	-	-	2995 (1.96)	2949 (2.37)	2940 (0.79)
v ₁₁	C(7;8)-H ₂ s-str	v ₂ +C-H str (CH ₃)	2926 vs	2972 (38.08)	2934 (55.56)	2928(46.12)
v ₁₂	C(6)-H ₂ s-str	-	-	2931 (0.78)	2913 (1.32)	2910 (2.03)
v ₁₃	C(3;7)-H ₂ s-str	v ₂₅ +C-H str (CH ₂)	2894 vw	2919 (2.19)	2901(3.77)	2898 (2.43)
v ₁₄	C(7)-H ₂ s-str+C(3)-H(14) str	v ₂₆	2877 vw	2901 (2.46)	2899 (1.37)	2881 (2.57)
v ₁₅	C(7)-H ₂ s-str	v ₂₇ +C-H str (CH ₃)	2857 vs	2895 (103.83)	2848 (138.87)	2858 (120.7)
v ₁₆	C(8)-H(22) s-str	v ₅ +C-H str (CH ₃)	2836 vs	2881 (7.75)	2838 (6.22)	2840 (4.59)
v ₁₇	N(9)-H ₂ s-str+C(4)-H a-str+C(7)- H ₂ wag +ip C(3;6)-H(15-18) bend	v ₆	1666 m	1663 (8.80)	1662 (5.46)	1660 (6.66)
v ₁₈	N(9)-H ₂ sciss	NH ₂ sciss	1600 mb	1600 (5.44)	1633 (7.45)	1610 (7.25)
v ₁₉	C(8)-H ₂ sciss	-	-	1577 (0.96)	1515 (0.56)	1557 (0.74)
v ₂₀	ip C(1;2)-H(10-13) bend+ C(8)-H ₂ sciss	CH ₂ sciss	1505 vw	1510 (1.18)	1505 (0.45)	1514 (1.16)
v ₂₁	ip C(1)-H(10) bend+C(2;3)-H ₂ sciss	-	-	1499 (2.24)	1494 (0.43)	1501 (1.45)
v ₂₂	C(2;3;6)-H ₂ sciss+ip C(7)-H(20) bend	C-H bend (CH ₃)	1473 vw	1473 (2.29)	1492 (3.35)	1479 (3.87)
v ₂₃	C(2;3)-H ₂ sciss	-	-	1462 (0.55)	1485 (0.76)	1465 (1.41)
v ₂₄	C(7;8)-H ₂ twist	v ₂₈ +C-H bend (CH ₃)	1448 vw	1451 (1.76)	1475 (2.65)	1447 (2.24)
v ₂₅	N(9)-H ₂ twist+C(7;8)-H ₂ wag+ip C(4)-H bend	v ₈	1438 s	1417 (11.30)	1401(12.19)	1428 (12.74)
v ₂₆	N(9)-H ₂ twist+C(1;2;7;8)-H ₂ wag+ip C(4)-H bend	CH ₂ wag	1384 w	1401 (1.19)	1373 (1.86)	1387 (1.25)
v ₂₇	ip ring str+ip C(7)-H(19) bend	v ₉ +C-H bend (CH ₃)	1370 vw	1388 (0.14)	1363 (0.48)	1372 (0.74)
v ₂₈	N(9)-H ₂ twist+C(1;2;6)-H ₂ wag+ ip C(3;4;8)-H(14;16;21) bend	v ₁₀	1344 m	1337 (3.95)	1346 (2.15)	1351 (2.92)
v ₂₉	C(1;2)-H ₂ twist+C(3;6)-H ₂ wag+ip C(4)-H bend	v ₃₀	1334 w	1330 (2.55)	1329 (1.36)	1340 (2.43)
v ₃₀	N(9)-H ₂ twist+C(7;8)-H ₂ wag	-	-	1326 (1.08)	1316 (1.58)	1320 (1.14)
v ₃₁	N(9)-H ₂ twist+C(2;8)-H ₂ twist+C(7;8)-H ₂ rock+ ip C(1;3;4)-H(11;15;16) bend	NH ₂ twist	1307 w	1308 (1.81)	1313 (1.54)	1309 (1.28)

Çizelge 5.3. devamı

Mod	^a Yaklaşık mod tanımlaması	^b Den. İş.	^c Den. IR Frek.	Hesaplanan IR frekansları / 6-31G(d) baz seti		
				^d HF Frek.	^e BLYP Frek.	^f B3LYP Frek.
v ₃₂	C(7;8)-H ₂ twist+ip C(1;4)-H(10-16) bend	-	-	1300 (1.58)	1300 (0.96)	1295(1.77)
v ₃₃	ip ring str+N(9)-H ₂ twist	v ₃₂	1269 m	1278 (2.60)	1269 (2.93)	1271 (3.77)
v ₃₄	ip C(4)-H bend+C(1;2;7;8)-H ₂ twist+N(9)-H ₂ twist	v ₁₁ +CH ₂ twist	1242 w	1262 (2.26)	1254 (6.56)	1228 (3.71)
v ₃₅	N(9)-H ₂ twist+C(8)-H ₂ rock+C(1;2;3;6)-H ₂ twist	v ₁₂	1215 w	1218 (2.51)	1239 (2.64)	1211 (2.13)
v ₃₆	ip ring str+C(1)-H ₂ wag	-	-	1185 (2.16)	1191 (1.43)	1184 (1.85)
v ₃₇	N(9)-H ₂ twist+C(7)-H ₂ rock+C(1;2;3;6)-H ₂ twist	-	-	1161 (1.81)	1176 (0.99)	1165 (1.02)
v ₃₈	N(9)-H ₂ twist+C(3;7;8)-H ₂ twist+ip C(1;2;6)-H(10;13;17) bend	-	-	1150 (2.74)	1147 (4.37)	1141 (4.89)
v ₃₉	N(9)-H ₂ twist+ip C(7)-H(19) bend+C(1;2)-H ₂ twist+C(3)-H ₂ rock	v ₃₄	1136 m	1144 (3.74)	1133 (1.58)	1124 (1.06)
v ₄₀	C(1;2)-H ₂ rock+C(3)-H ₂ wag+C(7)-C(8)-N(9) a-str	(C-C,C-N) a-str	1086 w	1074 (1.02)	1084 (2.18)	1079 (1.06)
v ₄₁	ip ring str+N(9)-H ₂ wag	v ₁₅	1066 w	1065 (2.78)	1068 (1.85)	1067 (1.60)
v ₄₂	ip ring str+N(9)-H ₂ twi+ip C(7;8)-H(19;21) bend	v ₃₅	1049 w	1047 (1.24)	1057 (1.09)	1051 (0.98)
v ₄₃	ip ring str+N(9)-H(24) bend+C(7;8)-H ₂ twist	-	-	1030 (1.80)	1034 (1.56)	1036 (0.44)
v ₄₄	ip ring str+N(9)-H(24) bend+C(7;8)-H ₂ rock	v ₃₆ +CH ₃ rock	1022 w	1014 (1.90)	1024 (1.41)	1022 (2.28)
v ₄₅	N(9)-H ₂ twist+ip C(8)-H(21) bend+C(7)-H ₂ wag+ip ring str	v ₁₆	966 w	964 (2.11)	964 (1.04)	973 (1.56)
v ₄₆	N(9)-H ₂ twist+C(7;8)-H bend.+opp ring torsion	v ₃₇	919 m	917 (4.17)	953 (3.41)	937 (3.78)
v ₄₇	N(9)-H ₂ twist+C(1;2;3;6)-H ₂ twist	v ₁₇	906 vw	902 (1.25)	942 (0.96)	925 (1.22)
v ₄₈	opp [N(9)-H(23) bend+ring torsion+C(4)-H bend]	-	-	875 (1.68)	882(1.64)	895 (1.80)
v ₄₉	N(9)-H ₂ twist+C(7;8)-H ₂ rock+ip ring str	v ₃₈	857 w	866 (1.42)	836(2.88)	862 (2.76)
v ₅₀	opp[N(9)-H(23)+C(1)-H(10)] bend+C(7;8)-H ₂ twist+C(3)-H ₂ rock	v ₁₈ +CH ₂ rock	829 m	833 (7.80)	830 (9.17)	822 (7.85)
v ₅₁	N(9)-H ₂ wag+C(7;8)-H ₂ rock+opp ring bend	v ₁₉ +NH ₂ wag	800 m	803 (3.29)	781 (4.26)	808 (5.47)
v ₅₂	opp[N(9)-H(23)+ring] bend+C(7;8)-H ₂ rock	-	-	749 (2.61)	766 (6.76)	769 (5.42)
v ₅₃	N(9)-H ₂ wag+C(1;2;3)-H ₂ rock+C(6)-H ₂ twist	-	-	741 (2.61)	759 (3.73)	742 (2.45)
v ₅₄	N(9)-H ₂ wag+C(1;8)-H ₂ rock	v ₃₉	720 sh	719 (1.77)	733 (1.72)	730 (0.57)
v ₅₅	N(9)-H ₂ wag+C(7)-H ₂ wag+ip ring str+opp C(4)-H bend	v ₄₀	647 w	645 (2.92)	671 (7.08)	664 (8.23)
v ₅₆	N(9)-H ₂ twist+C(7)-H ₂ wag+ip ring bend	-	-	541 (1.07)	533 (3.86)	525 (2.33)
v ₅₇	ip ring bend+C(7)-H ₂ twi.	v ₂₀	497 vw	487 (1.64)	499 (1.15)	515 (1.18)
v ₅₈	C(7)-H ₂ twist+ip ring bend	v ₄₁	448 w	440 (1.59)	436(3.79)	450 (2.09)

Parentez içinde olanlar IR şiddetleridir. (km/mol). İş.,işaretleme; Den.,deneysel; Frek., frekans; v, çok; s,güçlü; m, orta; w, zayıf, sh, omuz, b,yayvan; str, gerilme; bend, bükülme; sciss, makaslama; twist,burulma; wag,sallanma; s, simetrik; a, asimetrik; ip, düzlem içi; opp, düzlem dışı. ^aDFT hesaplamalarında çıkarılan titreşim işaretleri. ^bCyHEA molekülü ile ilgili titreşim işaretlerinin birleştirilmesi ile oluşan deneysel işaretlemeler. ^cDeneysel IR frekansları. ^{d,e,f} 6-31G(d) baz seti için HF, BLYP, B3LYP için skala faktörleri = 0.8929, 0.994, 0.9613 [63-68].

Çizelge 5.3. CyHEA molekülünün deneysel ve teorik titreşim frekanslarının karşılaştırılması (cm⁻¹)

Çizelge 5.4. 2-(1-Siklohekzenil)etilamin ligand molekülünün titreşim frekanslarının deneysel ve teorik hesaplamalarının karşılaştırılması (cm^{-1})

İşaretlemeler	Deneyisel			
	CyHEA (Sıvı)	HF (Şiddet)	BLYP (Şiddet)	B3LYP (Şiddet)
N-H a-str	3366 s	3513 (26.18)	3374 (17.99)	3394 (19.80)
N-H s-str	3288 s	3421 (12.73)	3273 (12.22)	3276 (14.11)
ν_{23}	3097 w	3231 (3.92)	3080 (2.26)	3090 (2.61)
ν_1	3043 m	3137 (28.29)	3008 (32.23)	3044 (19.76)
C-H str (CH_3)	2995 m	3091 (18.61)	2993 (17.06)	2996 (15.29)
ν_2 +C-H str (CH_3)	2926 vs	2972 (38.08)	2934 (55.56)	2928(46.12)
-	-	2931 (0.78)	2913 (1.32)	2910 (2.03)
ν_{25} +C-H str (CH_2)	2894 vw	2919 (2.19)	2901(3.77)	2898 (2.43)
ν_{26}	2877 vw	2901 (2.46)	2899 (1.37)	2881 (2.57)
ν_{27} +C-H str (CH_3)	2857 vs	2895 (103.83)	2848 (138.87)	2858 (120.7)
ν_5 +C-H str (CH_3)	2836 vs	2881 (7.75)	2838 (6.22)	2840 (4.59)
ν_6	1666 m	1663 (8.80)	1662 (5.46)	1660 (6.66)
NH_2 sciss	1600 mb	1600 (5.44)	1633 (7.45)	1610 (7.25)
CH_2 sciss	1505 vw	1510 (1.18)	1505 (0.45)	1514 (1.16)
C-H bend (CH_3)	1473 vw	1473 (2.29)	1492 (3.35)	1479 (3.87)
ν_{28} +C-H bend (CH_3)	1448 vw	1451 (1.76)	1475 (2.65)	1447 (2.24)
ν_8	1438 s	1417 (11.30)	1401(12.19)	1428 (12.74)
CH_2 wag	1384 w	1401 (1.19)	1373 (1.86)	1387 (1.25)
ν_9 +C-H bend (CH_3)	1370 vw	1388 (0.14)	1363 (0.48)	1372 (0.74)
ν_{10}	1344 m	1337 (3.95)	1346 (2.15)	1351 (2.92)
ν_{30}	1334 w	1330 (2.55)	1329 (1.36)	1340 (2.43)
NH_2 twist	1307 w	1308 (1.81)	1313 (1.54)	1309 (1.28)
ν_{32}	1269 m	1278 (2.60)	1269 (2.93)	1271 (3.77)
ν_{11} + CH_2 twist	1242 w	1262 (2.26)	1254 (6.56)	1228 (3.71)
ν_{12}	1215 w	1218 (2.51)	1239 (2.64)	1211 (2.13)
ν_{34}	1136 m	1144 (3.74)	1133 (1.58)	1124 (1.06)
(C-C,C-N) a-str	1086 w	1074 (1.02)	1084 (2.18)	1079 (1.06)
ν_{15}	1066 w	1065 (2.78)	1068 (1.85)	1067 (1.60)
ν_{35}	1049 w	1047 (1.24)	1057 (1.09)	1051 (0.98)
ν_{36} + CH_3 rock	1022 w	1014 (1.90)	1024 (1.41)	1022 (2.28)
ν_{16}	966 w	964 (2.11)	964 (1.04)	973 (1.56)
ν_{37}	919 m	917 (4.17)	953 (3.41)	937 (3.78)
ν_{17}	906 vw	902 (1.25)	942 (0.96)	925 (1.22)
ν_{38}	857 w	866 (1.42)	836(2.88)	862 (2.76)
ν_{18} + CH_2 rock	829 m	833 (7.80)	830 (9.17)	822 (7.85)
ν_{19} + NH_2 wag	800 m	803 (3.29)	781 (4.26)	808 (5.47)
ν_{39}	720 sh	719 (1.77)	733 (1.72)	730 (0.57)
ν_{40}	647 w	645 (2.92)	671 (7.08)	664 (8.23)
ν_{20}	497 vw	487 (1.64)	499 (1.15)	515 (1.18)
ν_{41}	448 w	440 (1.59)	436(3.79)	450 (2.09)

vs: çok şiddetli, s: şiddetli, m: orta, w: zayıf, vw: çok zayıf, sh: omuz, b:geniş,-= gözlenemedi

Çizelge 5.5. Konak bileşiklerinin titreşim frekansları ve işaretlemeleri (cm⁻¹)

^a İşaretlemeler	^a CyHEA (Deneysel)	^a CyHEA B3LYP (6-31G(d)) (Hesaplanan)	Ni-CyHEA-Ni	Co-CyHEA-Ni
N-H a-str	3366 s	3374	3354 m	3354 m
N-H s-str	3288 s	3273	3286 m	3287 m
v ₂₃	3097 w	3080	-	-
v ₁	3043 m	3008	3043 vw	3046 vw
C-H str (CH ₃)	2995 m	2993	2994 w	2995 vw
v ₂ +C-H str (CH ₃)	2926 vs	2934	2928 vs*	2928 vs*
v ₂₅ +C-H str (CH ₂)	2894 vw	2901	2911 w	2911 w
v ₂₆	2877 vw	2899	2885 sh	2888 sh
v ₂₇ +C-H str (CH ₃)	2857 vs	2848	2855 m*	2854 m*
v ₅ +C-H str (CH ₃)	2836 vs	2838	2834 vs	2834 vs
v ₆	1666 m	1662	1665 w	1665 vw
NH ₂ sciss	1600 mb	1633	1590 m	1590 m
CH ₂ sciss	1505 vw	1505	1505 vw	1505 vw
C-H bend (CH ₃)	1473 vw	1492	1460 w*	1460 w*
v ₂₈ +C-H bend (CH ₃)	1448 vw	1475	-	-
v ₈	1438 s	1401	1437 m	1437 m
CH ₂ wag	1384 w	1373	-	-
v ₉ +C-H bend (CH ₃)	1370 vw	1363	1361 sh*	1365 sh*
v ₁₀	1344 m	1346	1343 vw	1346 vw
v ₃₀	1334 w	1329	-	-
NH ₂ twist	1307 w	1313	1307 w	1307 vw
v ₃₂	1269 m	1269	1270 w	1270 w
v ₁₁ +CH ₂ twist	1242 w	1254	1242 vw	1242 vw
v ₁₂	1215 w	1239	1217 w	1217 vw
v ₃₄	1136 m	1133	1138 m	1138 m
(C-C,C-N) a-str	1086 w	1084	1093 m	1092 m
v ₁₅	1066 w	1068	1062 w	1061 w
v ₃₅	1049 w	1057	1038 s	1036 s
v ₃₆ +CH ₃ rock	1022 w	1024	-	-
v ₁₆	966 w	964	985 s	981 s
v ₃₇	919 m	953	919 vw	919 vw
v ₁₇	906 vw	942	900 vw	900 vw
v ₃₈	857 w	836	868 vw	868 vw
v ₁₈ +CH ₂ rock	829 m	830	819 w	820 w
v ₁₉ +NH ₂ wag	800 m	781	801 m	801 m
v ₃₉	720 sh	733	723 vw	723 vw
v ₄₀	647 w	671	653 vw	649 vw
v ₂₀	497 vw	499	499 vw	492 vw
v ₄₁	448 w	436	472 vw	473 vw

^a [61,62], vs: çok şiddetli, s: şiddetli, m: orta, w: zayıf, vw: çok zayıf, sh: omuz, -=gözlenemedi

İşaretlemeler	CyHEA (Sıvı)	Hesaplanan (6-31G)			Ni-Ni-Bz	Cd-Ni-Bz
		HF	BLYP	B3LYP		
N-H a-str	3366 s	3513	3374	3394	3354 s	3355 s
N-H s-str	3288 s	3421	3273	3276	3289 m	3287 m
v ₂₃	3097 w	3231	3080	3090	3094 vw	3091 vw
v ₁	3043 m	3137	3008	3044	3043 w	3047 vw
C-H str (CH ₃)	2995 m	3091	2993	2996	2995 vw	2995 vw
v ₂ +C-H str (CH ₃)	2926 vs	2972	2934	2928	2926 vs	2926 vs
v ₂₅ +C-H str (CH ₂)	2894 vw	2919	2901	2898	2910 vw	2894 vw
v ₂₆	2877 vw	2901	2899	2881	2887 sh	2879 w
v ₂₇ +C-H str (CH ₃)	2857 vs	2895	2848	2858	2855 m	2856 m
v ₅ +C-H str (CH ₃)	2836 vs	2881	2838	2840	2834 vs	2834 vs
v ₆	1666 m	1663	1662	1660	1666 w	1667 vw
NH ₂ sciss	1600 mb	1600	1633	1610	1611 m	1611 m
CH ₂ sciss	1505 vw	1510	1505	1514	1506 vw	1509 vw
C-H bend (CH ₃)	1473 vw	1473	1492	1479	1470 vw	1475 vw
v ₂₈ +C-H bend (CH ₃)	1448 vw	1451	1475	1447	1461 w	1459 vw
v ₈	1438 s	1417	1401	1428	1437 m	1437 m
CH ₂ wag	1384 w	1401	1373	1387	1386 vw	1386 w
v ₉ +C-H bend (CH ₃)	1370 vw	1388	1363	1372	1374 vw	1373 vw
v ₁₀	1344 m	1337	1346	1351	1343 vw	1347 vw
v ₃₀	1334 w	1330	1329	1340	1320 vw	1339 vw
NH ₂ twist	1307 w	1308	1313	1309	1306 vw	1312 vw
v ₃₂	1269 m	1278	1269	1271	1270 w	1270 w
v ₁₁ +CH ₂ twist	1242 w	1262	1254	1228	1242 w	1242 w
v ₁₂	1215 w	1218	1239	1211	1216 vw	1221 w
v ₃₄	1136 m	1144	1133	1124	1138 w	1136 w
(C-C,C-N) a-str	1086 w	1074	1084	1079	1092 w	1093 w
v ₁₅	1066 w	1065	1068	1067	1075 vw	1062 vw
v ₃₅	1049 w	1047	1057	1051	1063 w	1047 vw
v ₃₆ +CH ₃ rock	1022 w	1014	1024	1022	1022 vw	1022 vw
v ₁₆	966 w	964	964	973	971 sh	960 sh
v ₃₇	919 m	917	953	937	922 w	921 vw
v ₁₇	906 vw	902	942	925	910 vw	910 vw
v ₃₈	857 w	866	836	862	848 vw	849 w
v ₁₈ +CH ₂ rock	829 m	833	830	822	820 w	823 vw
v ₁₉ +NH ₂ wag	800 m	803	781	808	801 m	801 m
v ₃₉	720 sh	719	733	730	724 vw	723 vw
v ₄₀	647 w	645	671	664	653 vw	651 vw
v ₂₀	497 vw	487	499	515	497 vw	498 vw
v ₄₁	448 w	440	436	450	455 vw	448 vw

İşaretlemeler	CyHEA (Sıvı)	Hesaplanan (6-31G)			Ni-Ni-1,2Bz	Cd-Ni-1,2Bz
		HF	BLYP	B3LYP		
N-H a-str	3366 s	3513	3374	3394	3355 s	3354 s
N-H s-str	3288 s	3421	3273	3276	3288 m	3285 m
v ₂₃	3097 w	3231	3080	3090	3097 vw	3097 vw
v ₁	3043 m	3137	3008	3044	3046 vw	3043 vw
C-H str (CH ₃)	2995 m	3091	2993	2996	2997 vw	2995 vw
v ₂ +C-H str (CH ₃)	2926 vs	2972	2934	2928	2925 vs	2926 vs
v ₂₅ +C-H str (CH ₂)	2894 vw	2919	2901	2898	2894 vw	2892 vw
v ₂₆	2877 vw	2901	2899	2881	2872 vw	2871 vw
v ₂₇ +C-H str (CH ₃)	2857 vs	2895	2848	2858	2856 m	2857 m
v ₅ +C-H str (CH ₃)	2836 vs	2881	2838	2840	2835 vs	2834 vs
v ₆	1666 m	1663	1662	1660	1667 vw	1667 vw
NH ₂ sciss	1600 mb	1600	1633	1610	1611 m	1611 m
CH ₂ sciss	1505 vw	1510	1505	1514	1509 vw	1507 vw
C-H bend (CH ₃)	1473 vw	1473	1492	1479	1480 vw	1474 vw
v ₂₈ +C-H bend (CH ₃)	1448 vw	1451	1475	1447	1447 vw	1448 vw
v ₈	1438 s	1417	1401	1428	1437 m	1436 m
CH ₂ wag	1384 w	1401	1373	1387	1375 w	1375 vw
v ₉ +C-H bend (CH ₃)	1370 vw	1388	1363	1372	1363 vw	1362 vw
v ₁₀	1344 m	1337	1346	1351	1344 vw	1343 vw
v ₃₀	1334 w	1330	1329	1340	1330 vw	1339 vw
NH ₂ twist	1307 w	1308	1313	1309	1306 vw	1309 vw
v ₃₂	1269 m	1278	1269	1271	1270 m	1270 w
v ₁₁ +CH ₂ twist	1242 w	1262	1254	1228	1241 w	1240 w
v ₁₂	1215 w	1218	1239	1211	1225 w	1220 w
v ₃₄	1136 m	1144	1133	1124	11137 vw	1138 vw
(C-C,C-N) a-str	1086 w	1074	1084	1079	1094 w	1092 w
v ₁₅	1066 w	1065	1068	1067	1064 w	1063 vw
v ₃₅	1049 w	1047	1057	1051	1049 vw	1048 vw
v ₃₆ +CH ₃ rock	1022 w	1014	1024	1022	1022 sh	1021 sh
v ₁₆	966 w	964	964	973	972 sh	972 sh
v ₃₇	919 m	917	953	937	919 m	919 m
v ₁₇	906 vw	902	942	925	911 vw	910 vw
v ₃₈	857 w	866	836	862	835 vw	833 vw
v ₁₈ +CH ₂ rock	829 m	833	830	822	822 vw	820 vw
v ₁₉ +NH ₂ wag	800 m	803	781	808	800 m	800 w
v ₃₉	720 sh	719	733	730	722 vw	722 vw
v ₄₀	647 w	645	671	664	615 vw	670 sh
v ₂₀	497 vw	487	499	515	516 vw	524 vw
v ₄₁	448 w	440	436	450	456 vw	448 vw

İşaretlemeler	CyHEA (Sıvı)	Hesaplanan (6-31G)			Ni-Ni-1,3Bz	Cd-Ni-1,3Bz
		HF	BLYP	B3LYP		
N-H a-str	3366 s	3513	3374	3394	3354 s	3354 s
N-H s-str	3288 s	3421	3273	3276	3289 m	3285 m
v ₂₃	3097 w	3231	3080	3090	3097 vw	3095 vw
v ₁	3043 m	3137	3008	3044	3044 vw	3044 vw
C-H str (CH ₃)	2995 m	3091	2993	2996	2995 vw	2995 vw
v ₂ +C-H str (CH ₃)	2926 vs	2972	2934	2928	2926 vs	2928 vs
v ₂₅ +C-H str (CH ₂)	2894 vw	2919	2901	2898	2912 vw	2893 vw
v ₂₆	2877 vw	2901	2899	2881	2882 sh	2872 sh
v ₂₇ +C-H str (CH ₃)	2857 vs	2895	2848	2858	2856 m	2856 m
v ₅ +C-H str (CH ₃)	2836 vs	2881	2838	2840	2834 vs	2834 vs
v ₆	1666 m	1663	1662	1660	1666 w	1667 vw
NH ₂ sciss	1600 mb	1600	1633	1610	1611 m	1611 m
CH ₂ sciss	1505 vw	1510	1505	1514	1505 vw	1506 vw
C-H bend (CH ₃)	1473 vw	1473	1492	1479	1475 vw	1475 vw
v ₂₈ +C-H bend (CH ₃)	1448 vw	1451	1475	1447	1448 vw	1448 vw
v ₈	1438 s	1417	1401	1428	1438 m	1437 m
CH ₂ wag	1384 w	1401	1373	1387	1375 w	1374 vw
v ₉ +C-H bend (CH ₃)	1370 vw	1388	1363	1372	1359 vw	1365 vw
v ₁₀	1344 m	1337	1346	1351	1346 vw	1346 vw
v ₃₀	1334 w	1330	1329	1340	1321 vw	1329 vw
NH ₂ twist	1307 w	1308	1313	1309	1307 vw	1308 vw
v ₃₂	1269 m	1278	1269	1271	1270 w	1270 w
v ₁₁ +CH ₂ twist	1242 w	1262	1254	1228	1242 vw	1243 vw
v ₁₂	1215 w	1218	1239	1211	1219 w	1217 vw
v ₃₄	1136 m	1144	1133	1124	1138 m	1138 w
(C-C,C-N) a-str	1086 w	1074	1084	1079	1091 w	1091 vw
v ₁₅	1066 w	1065	1068	1067	1064 w	1061 vw
v ₃₅	1049 w	1047	1057	1051	1039 w	1032 w
v ₃₆ +CH ₃ rock	1022 w	1014	1024	1022	1024 vw	1024 vw
v ₁₆	966 w	964	964	973	971 sh	970 sh
v ₃₇	919 m	917	953	937	922 vw	920 vw
v ₁₇	906 vw	902	942	925	911 vw	910 vw
v ₃₈	857 w	866	836	862	851 sh	850 w
v ₁₈ +CH ₂ rock	829 m	833	830	822	825 vw	832 vw
v ₁₉ +NH ₂ wag	800 m	803	781	808	801 sh	800 sh
v ₃₉	720 sh	719	733	730	726 vw	723 vw
v ₄₀	647 w	645	671	664	613 vw	632 vw
v ₂₀	497 vw	487	499	515	497 vw	490 vw
v ₄₁	448 w	440	436	450	455 vw	453 vw

İşaretlemeler	CyHEA (Sıvı)	Hesaplanan (6-31G)			Ni-Ni- 1,4Bz	Cd-Ni-1,4Bz
		HF	BLYP	B3LYP		
N-H a-str	3366 s	3513	3374	3394	3353 m	3355 s
N-H s-str	3288 s	3421	3273	3276	3289 w	3278 m
v ₂₃	3097 w	3231	3080	3090	3097 vw	3097 vw
v ₁	3043 m	3137	3008	3044	3043 vw	3042vw
C-H str (CH ₃)	2995 m	3091	2993	2996	2995 vw	2996 vw
v ₂ +C-H str (CH ₃)	2926 vs	2972	2934	2928	2926 vs	2924 vs
v ₂₅ +C-H str (CH ₂)	2894 vw	2919	2901	2898	2911 vw	2891 vw
v ₂₆	2877 vw	2901	2899	2881	2882 sh	2873 sh
v ₂₇ +C-H str (CH ₃)	2857 vs	2895	2848	2858	2855 m	2856 m
v ₅ +C-H str (CH ₃)	2836 vs	2881	2838	2840	2834 vs	2835 vs
v ₆	1666 m	1663	1662	1660	1666 vw	1667 vw
NH ₂ sciss	1600 mb	1600	1633	1610	1611 vw	1611 m
CH ₂ sciss	1505 vw	1510	1505	1514	1508 vw	1507 vw
C-H bend (CH ₃)	1473 vw	1473	1492	1479	1489 vw	1488 vw
v ₂₈ +C-H bend (CH ₃)	1448 vw	1451	1475	1447	1460 w	1458 vw
v ₈	1438 s	1417	1401	1428	1437 m	1437 w
CH ₂ wag	1384 w	1401	1373	1387	1375 w	1378 vw
v ₉ +C-H bend (CH ₃)	1370 vw	1388	1363	1372	1360 vw	1363 vw
v ₁₀	1344 m	1337	1346	1351	1341 vw	1345 vw
v ₃₀	1334 w	1330	1329	1340	1323 vw	1321 vw
NH ₂ twist	1307 w	1308	1313	1309	1307 vw	1309 vw
v ₃₂	1269 m	1278	1269	1271	1270 w	1269 w
v ₁₁ +CH ₂ twist	1242 w	1262	1254	1228	1243 vw	1246 vw
v ₁₂	1215 w	1218	1239	1211	1215 vw	1201 vw
v ₃₄	1136 m	1144	1133	1124	1128 m	1138 m
(C-C,C-N) a-str	1086 w	1074	1084	1079	1075 vw	1069 vw
v ₁₅	1066 w	1065	1068	1067	1063 w	1064 vw
v ₃₅	1049 w	1047	1057	1051	1033 w	1031 w
v ₃₆ +CH ₃ rock	1022 w	1014	1024	1022	1022 sh	1022 sh
v ₁₆	966 w	964	964	973	964 sh	971 sh
v ₃₇	919 m	917	953	937	914 vw	911 vw
v ₁₇	906 vw	902	942	925	894 vw	896 vw
v ₃₈	857 w	866	836	862	866 vw	872 w
v ₁₈ +CH ₂ rock	829 m	833	830	822	847 vw	849 w
v ₁₉ +NH ₂ wag	800 m	803	781	808	801 m	800 vw
v ₃₉	720 sh	719	733	730	724 vw	722 vw
v ₄₀	647 w	645	671	664	670 vw	670 vw
v ₂₀	497 vw	487	499	515	501 vw	520 vw
v ₄₁	448 w	440	436	450	456 sh	460 vw

Çizelge 5.6. $M(\text{CyHEA})_2\text{Ni}(\text{CN})_4.n\text{G}$ (CyHEA = 2-(1-Siklohekzenil)etilamin ($\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}$); M = Ni ya da Cd; G=benzen, 1,2-diklorobenzen, 1,3-diklorobenzen, 1,4-diklorobenzen, naftalin; n=konuk molekül sayısı) konak-konuk bileşiklerindeki 2-(1-Siklohekzenil) etilamin ligand molekülünün titreşim dalga sayıları (cm^{-1})

İşaretlemeler	CyHEA (Sıvı)	Hesaplanan (6-31G)			Ni--Ni-Np	Cd-Ni-Np
		HF	BLYP	B3LYP		
N-H a-str	3366 s	3513	3374	3394	3354 s	3344 s
N-H s-str	3288 s	3421	3273	3276	3289 m	3283 m
v ₂₃	3097 w	3231	3080	3090	3097 vw	3097 vw
v ₁	3043 m	3137	3008	3044	3043 vw	3049 vw
C-H str (CH ₃)	2995 m	3091	2993	2996	2995 vw	2997 vw
v ₂ +C-H str (CH ₃)	2926 vs	2972	2934	2928	2926 vs	2922 vs
v ₂₅ +C-H str (CH ₂)	2894 vw	2919	2901	2898	2911 vw	2896 vw
v ₂₆	2877 vw	2901	2899	2881	2881 vw	2876 vw
v ₂₇ +C-H str (CH ₃)	2857 vs	2895	2848	2858	2855 m	2855 m
v ₅ +C-H str (CH ₃)	2836 vs	2881	2838	2840	2834 vs	2834 vs
v ₆	1666 m	1663	1662	1660	1665 vw	1666 w
NH ₂ sciss	1600 mb	1600	1633	1610	1611 m	1611 m
CH ₂ sciss	1505 vw	1510	1505	1514	1508 vw	1507 w
C-H bend (CH ₃)	1473 vw	1473	1492	1479	1487vw	1488 vw
v ₂₈ +C-H bend (CH ₃)	1448 vw	1451	1475	1447	1447 vw	1447 vw
v ₈	1438 s	1417	1401	1428	1437 m	1437 m
CH ₂ wag	1384 w	1401	1373	1387	1376 w	1373 vw
v ₉ +C-H bend (CH ₃)	1370 vw	1388	1363	1372	1359 w	1362 w
v ₁₀	1344 m	1337	1346	1351	1344 w	1346 w
v ₃₀	1334 w	1330	1329	1340	1323 vw	1314 vw
NH ₂ twist	1307 w	1308	1313	1309	1307 w	1307 vw
v ₃₂	1269 m	1278	1269	1271	1271 w	1289 w
v ₁₁ +CH ₂ twist	1242 w	1262	1254	1228	1243 w	1243 w
v ₁₂	1215 w	1218	1239	1211	1217 w	1219 w
v ₃₄	1136 m	1144	1133	1124	1128 sh	1129 sh
(C-C,C-N) a-str	1086 w	1074	1084	1079	1094 sh	1098 w
v ₁₅	1066 w	1065	1068	1067	1063 w	1067 w
v ₃₅	1049 w	1047	1057	1051	1039 w	1064 vw
v ₃₆ +CH ₃ rock	1022 w	1014	1024	1022	1012 vw	1011 vw
v ₁₆	966 w	964	964	973	970 sh	966 sh
v ₃₇	919 m	917	953	937	920 w	917 w
v ₁₇	906 vw	902	942	925	911 vw	908 vw
v ₃₈	857 w	866	836	862	868 w	852 vw
v ₁₈ +CH ₂ rock	829 m	833	830	822	820 w	828 w
v ₁₉ +NH ₂ wag	800 m	803	781	808	801 m	807 sh
v ₃₉	720 sh	719	733	730	721 vw	724 w
v ₄₀	647 w	645	671	664	632 vw	661 vw
v ₂₀	497 vw	487	499	515	498 vw	492 vw
v ₄₁	448 w	440	436	450	421 vw	456 vw

vs: çok şiddetli, s: şiddetli, m: orta, w: zayıf, vw: çok zayıf, sh: omuz, ,-= gözlenemedi

Çizelgelerde gözlenen frekansların, düşük frekans bölgesine kayması 2-(1-Siklohekzenil)etilamin ligand molekülü ile burada kullanılan konuk moleküller arasında zayıf hidrojen bağı etkili olmuş olabilir. N-H gerilme titreşimlerinde gözlenen frekans düşmesi, konuk moleküllerin π elektronları ile 2-(1-

Siklohekzenil)etilamin ligand molekülü arasındaki zayıf hidrojen bağından dolayı gözlenmiş olduğu düşünülebilir. 2-(1-Siklohekzenil)etilamin ligand molekülünde iki tane N-H gerilme titreşimlerinin gözlenmesi ligand molekülün M metal atomlarına azot uçlarından bağlandığının bir göstergesidir. Buna benzer frekans kaymalarını örnekleyecek olursak, M-danon tipi konak-konuk bileşikler [69] için de benzer frekans kaymaları da gözlenmiştir. Daimin moleküllerinin infrared spektrumlarında yaklaşık olarak 2930 cm^{-1} ile 2840 cm^{-1} aralıklarında gözlenen $\nu(\text{CH})$ gerilme titreşim dalga sayıları sıvı halde infrared spektrumu alınan 2-(1-Siklohekzenil)etilamin ligand molekülünde 2926 cm^{-1} ve 2836 cm^{-1} 'de oldukça şiddetli bandlar gözlenmiştir. Kimyasal yollarla elde edilen konak ve konak-konuk bileşiklerinde ligand moleküle ait olan C-H gerilme titreşim dalga sayıları tüm konak ve konak-konuk bileşiklerinde düşük frekans bölgelerine kaymış oldukları gözlemlendi. Bu durumu da ligand molekülünün M metal atomlarına bağlanması nedeniyle meydana gelen indüktif etki ile açıklayabiliriz.

5.4. Konuk Moleküllerin Titreşim Frekanslarının İncelenmesi

Çalışmamızın bu kısmında, CyHEA ligand molekülünün kullanılması ile elde edilen $\text{M}(\text{CyHEA})_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot n\text{G}$ (CyHEA=2-(1-Siklohekzenil)etilamin ($\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}$); M =Ni yada Cd; G=benzen, 1,2-diklorobenzen, 1,3-diklorobenzen, 1,4-diklorobenzen, naftalin; n=konuk molekül sayısı) konak-konuk bileşiklerindeki konuk olarak kullanılan moleküllerin titreşimleri incelenecektir.

5.4.1. Benzen molekülünün titreşimlerinin incelenmesi

Benzen molekülünün temel titreşimleri ve simetri türleri Bölüm 3.10.1'de verilmiştir. D_{6h} simetrisine sahip olan konuk benzen molekülünün İnfrared aktif olan titreşimlerinin işaretlemeleri, simetri türleri ve titreşim frekansları Çizelge 5.7'de verilmiştir. Bu temel titreşimlerin frekansları Painter ve Koenig'in 1977 yılında yaptıkları benzen molekülünün sıvı haldeki titreşim spektrumları adlı çalışmasından alınmıştır. Bu çalışmada esas alınarak elde edilen konak-konuk bileşiklerindeki benzen molekülüne ait temel titreşim bandları işaretlenmiştir.

Ligand molekülü olarak kullanılan 2-(1-Siklohekzenil)etilamin molekülünün

serbest haldeki temel titreşim dalga sayıları ve ilk olarak bu molekül kullanılarak elde edilen $M(\text{CyHEA})_2\text{Ni}(\text{CN})_4.n\text{G}$ (CyHEA=2-(1-Siklohekzenil)etilamin; M=Ni yada Cd; G=benzen,;n=konuk molekül sayısı) konak-konuk bileşiklerinin infrared spektrumlarından elde edilen temel titreşim frekanslarının incelenmesi yapılmış olup başka araştırmacılar tarafından yapılmış olan konuk molekül benzene ait olan titreşim frekansları, işaretlemeleri ile karşılaştırıldığında uyum içerisinde oldukları gözlenmiştir.

Benzen molekülünün en belirgin ve infrared spektrumundaki en şiddetli banda sahip olan titreşimi; ν_{11} , A_{2u} simetri türündeki titreşimidir. Bu titreşim serbest sıvı benzen molekülünde 670 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Elde ettiğimiz $(\text{CyHEA})_2\text{Ni}(\text{CN})_4.n\text{G}$ (CyHEA=2-(1-Siklohekzenil)etilamin; M=Ni yada Cd; G=benzen,;n=konuk molekül sayısı) konak-konuk bileşiklerinde ise bu band, 673 cm^{-1} ve 670 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Yani bu titreşim, 3 cm^{-1} yüksek frekans bölgesine kaymış olarak gözlenmiştir. Yüksek frekans bölgesine olan bu kayma, benzen molekülünün π elektronları ile ligand molekülü arasındaki zayıf hidrojen bağından kaynaklanmaktadır. Bu molekülün serbest haldeki infrared spektrumunda; E_{1u} , ν_{20} simetri türünde bulunan titreşimi 3073 cm^{-1} zayıf bir band olarak gözlenmiştir. Elde edilen konak-konuk bileşiklerinde ise bu bandın $1 \text{ cm}^{-1} - 2 \text{ cm}^{-1}$ düşük frekans bölgelerine kaydıkları gözlenmiştir. Yine; ν_6 , ν_{17} simetri türünde bulunan titreşimi serbest benzen molekülünün İnfrared spektrumunda 1572 cm^{-1} 'de şiddetli bir band olarak gözlenirken, bileşiklerimizde $18 \text{ cm}^{-1} - 14 \text{ cm}^{-1}$ yüksek frekans bölgelerine kaydıkları gözlenmiştir. Yüksek frekans bölgelerine olan kaymaların sebebi ise, yukarıda açıklandığı gibi ligand molekülü ile benzen molekülünün π elektronları arasındaki zayıf hidrojen bağıdır.

Sonuç olarak burada hazırladığımız $M(\text{CyHEA})_2\text{Ni}(\text{CN})_4.n\text{G}$ (CyHEA=2-(1-Siklohekzenil)etilamin; M=Ni yada Cd; G=benzen; n=konuk molekül sayısı) konak-konuk bileşiklerindeki konak yapıya konuk molekül olarak benzen molekülünün hapsoldüğü sonucuna varılabilir.

Çizelge 5.7. M-Ni- Bz (M = Ni, Cd) konak-konuk bileşiklerindeki benzen molekülünün titreşim dalga sayılar (cm^{-1})

^a İşaretleme	^a Sıvı benzen	Ni-CyHEA-Ni-Bz	Cd-CyHEA-Ni-Bz
$\nu_8+\nu_{19}$	3075	-	-
E_{1u}, ν_{20}	3073	3071 vw	3072 vw
B_{1u}, ν_{13}	3062	3020 vw	3037 vw
$\nu_6+\nu_{18}$	1642	1634 vw	1634 vw
$\nu_6+\nu_{17}$	1572	1590 s	1586 s
$\nu_{10}+\nu_{11}$	1519	1530 vw	1523 vw
E_{1u}, ν_{19}	1479	1486 vw	1488 vw
$\nu_5+\nu_{16}$	1393	1397 vw	1395 vw
$\nu_{15}+\nu_{2u}$	1149	1160 w	1160 w
$\nu_4+\nu_{16}$	1107	1108 vw	1106 vw
E_{1u}, ν_{18}	1036	1038 s	1034 s
E_{2u}, ν_{17}	966	985 vs	977 vs
A_{2u}, ν_{11}	670	673 m	670 m
E_{2u}, ν_{16}	404	411 vw	408 vw

^a [70]; vs: çok şiddetli, s: şiddetli, m: orta, w: zayıf, vw: çok zayıf, - = gözlenemedi

5.4.2. 1,2-diklorobenzen molekülünün titreşimlerinin incelenmesi

1,2-diklorobenzen molekülünün C_{2v} nokta grubunda olduğu Bölüm 3.10.2’de verilmiştir. Bu molekülün temel titreşimlerinin işaretlemeleri ve titreşim frekansları, Green tarafından 1970 yılında yapılan sıvı faz çalışmasından faydalanılarak yapılmıştır. Elde ettiğimiz $(\text{CyHEA})_2\text{Ni}(\text{CN})_4.n\text{G}(\text{CyHEA}=2-(1\text{-Sikloheksenil})\text{etilamin}; M=\text{Ni}$ yada $\text{Cd}; G=1,2\text{-diklorobenzen}; n=\text{konuk molekül sayısı})$ konak-konuk bileşiklerindeki konuk molekül olan 1,2-diklorobenzen molekülünün 18 tane olan temel titreşimi Çizelge 5.8’de verilmiştir. Bu molekülün infrared aktif en şiddetli bandları B_1 simetri türündeki $\gamma(\text{CH})$ düzlem dışı C-H açılı bükülme titreşimi, serbest 1,2-diklorobenzen molekülünün infrared spektrumunda 748 cm^{-1} çok şiddetli band verirken, elde ettiğimiz konak-konuk bileşiklerinin infrared spektrumlarında ise konuk molekül olan 1,2-diklorobenzen molekülüne ait bu titreşim 750 cm^{-1} ’de gözlemlendi. Yani

$\gamma(\text{CH})$ düzlem dışı C-H açılı bükülme titreşimi yaklaşık olarak 2 cm^{-1} yüksek frekans bölgesine kaymaktadır. Bu kaymaya benzen molekülünde olduğu gibi, 1,2-diklorobenzen molekülünün π elektronları ile ligand molekül arasındaki zayıf hidrojen bağı neden olmuştur.

Molekülün spektrumundaki diğer bazı titreşimleri, 3072 cm^{-1} 'de gözlenen A_1 simetri türündeki $\nu(\text{CH})$ asimetric C-H gerilme titreşimi ve yine A_1 simetri türündeki $\nu(\text{CC})$ simetric C-C gerilme titreşimi olarak 1576 cm^{-1} Çizelge 5.8'de görülmektedir. Bu titreşimlerden birincisi, elde edilen konak-konuk bileşiklerinin infrared spektrumlarında 5 cm^{-1} düşük frekans bölgesine kayarken ikincisi $13-4 \text{ cm}^{-1}$ yüksek frekans bölgelerine kaymış olarak gözlenmişlerdir. Bu kaymaların nedeni daha önce söz ettiğimiz gibi, zayıf hidrojen bağı sebep olmuştur.

Çizelge 5.8'de verdiğimiz 1,2-diklorobenzen molekülünün 18 temel titreşimini infrared spektrumundaki titreşim frekanslarına göre, elde edilen konak-konuk bileşiklerindeki konuk molekül titreşimlerinin frekansları yüksek yada düşük frekans bölgesine kaymıştır. Bu kaymaların sonucunda hazırladığımız $M(\text{CyHEA})_2\text{Ni}(\text{CN})_4.n\text{G}$ (CyHEA=2-(1-Siklohekzenil)etilamin; M=Ni yada Cd; G=1,2-diklorobenzen ; n=konuk molekül sayısı) konak-konuk bileşiklerindeki konak yapıya konuk molekül olarak kullanılan 1,2-diklorobenzen molekülünün hapsediği sonucuna varılabilir.

Çizelge 5.8. M-Ni-1,2- Bz (M = Ni, Cd) konak-konuk bileşiklerindeki 1,2-diklorobenzen molekülünün titreşim dalga sayıları (cm⁻¹)

^a İşaretleme	^a 1,2-dikloro- benzen	Ni-CyHEA- Ni-G-1,2-Bz	Cd-CyHEA- Ni-G-1,2-Bz
v(CH), A ₁	3072	3067 w	3067 wv
v(CC), A ₁	1576	1589 vs	1580 s
v(CC), A ₁	1458	1457 vs	1457 vs
v(CC), B ₂	1438	1420 vw	1421 vw
v(CC), A ₁	1276	1290 vw	1290 vw
β(CH), B ₂	1252	1251w	1251 w
X-sens., A ₁	1155	1162 w	1166 w
X-sens., B ₂	1130	1129 vs	1129 m
β(CH), B ₂	1038	1037 vs	1035 vs
γ(CH), A ₂	975	983 s	980 s
γ(CH), B ₁	940	939 w	940 vw
γ(CH), A ₂	850	850 w	848 w
γ(CH), B ₁	748	750 s	750 s
X-sens., B ₂	740	739 vw	736 sh
X-sens., A ₁	660	660 s	660 m
X-sens., A ₁	480	488 vw	489 vw
Φ (CC), B ₁	435	421 vw	437 sh
X-sens., B ₂	427	421 vw	407 vw

^a [71]; vs: çok şiddetli, s: şiddetli, m: orta, w: zayıf, vw: çok zayıf, - : gözlenemedi, sh: omuz

5.4.3. 1,3-diklorobenzen molekülünün titreşimlerinin incelenmesi

1,3-diklorobenzen molekül, 1,2-diklorobenzen molekülü gibi C_{2v} nokta grubunda olduğu Bölüm 3.10.3'de verilmiştir. 30 tane temel titreşiminden 21 tanesinin işaretlemeleri ve simetri türleri Çizelge 5.9'da verilmiştir. Çizelgeden de görüldüğü gibi, bu molekülün temel titreşimlerinin işaretlemelerini yapabilmek için Green'in 1970 yılında yapmış olduğu sıvı faz çalışması kullanılmıştır.

Çizelge 5.9. M-Ni- Bz (M = Ni, Cd) konak-konuk bileşiklerindeki 1,3-diklorobenzen molekülünün titreşim dalga sayıları (cm⁻¹)

^a İşaretleme	^a 1,3-diklorobenzen	Ni-CyHEA- Ni-1,3-Bz	Cd-CyHEA- Ni-1,3-Bz
v(CH), B ₂	3095	-	-
v(CH), A ₁	3071	3068 vw	3067 vw
v(CC), A ₁	1580	1579 vs	1578 vs
v(CC), B ₂	1464	1460 vs	1461 vs
v(CC), A ₁	1412	1413 w	1413 w
β(CH), B ₂	1289	1288 vw	1290 vw
β(CH), B ₂	1258	1254 w	1254 vw
X-sens., B ₂	1161	1162 w	1161 w
X-sens., A ₁	1127	1124 sh	1124 w
β(CH), B ₂	1080	1080 vw	1080 w
β(CH), A ₁	1073	1073 vw	1072 vw
γ(CH), B ₁	966	985 vs	980 s
γ(CH), A ₂	896	898 w	896 vw
γ(CH), B ₁	-	-	-
X-sens., B ₂	784	783 vw	774 w
γ(CH), B ₁	775	780 vs	783 vs
γ(CH), B ₁	-	-	-
X-sens., A ₁	663	673 s	674 s
X-sens., A ₁	428	418 vw	415 vw
Φ(CC), A ₁	397	-	-
X-sens., B ₂	-	-	-

^a [72]; vs: çok şiddetli, s: şiddetli, m: orta, w: zayıf, vw: çok zayıf, - : gözlenemedi, sh: omuz

Elde edilen M(CyHEA)₂Ni(CN)₄.nG (CyHEA=2-(1-Siklohekzenil)etilamin; M=Ni yada Cd; G=1,3-diklorobenzen; n=konuk molekül sayısı) konak-konuk bileşiklerinin infrared spektrumlarında konuk molekül olarak kullanılan 1,3-diklorobenzen molekülünün temel titreşimleri de yukarıdaki çizelgede verilmektedir. 1,3-diklorobenzen molekülünün B₁ simetri türündeki γ(CH) düzlem dışı C-H açılı bükülme titreşimi 775 cm⁻¹'de gözlenmişken, elde etmiş olduğumuz konak-konuk bileşiklerinde bu titreşim bandı 5 cm⁻¹ – 8 cm⁻¹ yüksek frekansa kaydığı gözlenmiştir.

Bu kaymanın nedeni ise, konuk molekül olarak kullanılan 1,3-diklorobenzen molekülünün π elektronları ile ligand molekülü arasındaki zayıf hidrojen bağından kaynaklandığı düşünülmektedir. Sonuç olarak konuk molekül olarak kullanılan 1,3-diklorobenzen molekülü, $M(\text{CyHEA})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ ($M=\text{Ni}$ yada Cd) konak yapıya konuk molekül olarak hapsolmuştur denilebilir.

5.4.4. 1,4-diklorobenzen molekülünün titreşimlerinin incelenmesi

1,4-diklorobenzen molekülünün D_{2h} simetrisinde olduğu Bölüm 3.10.4'de verilmiştir. 30 tane temel titreşiminden infrared aktif 15 temel titreşiminin işaretlemeleri ve simetri türleri Çizelge 5.10'da verilmektedir. Bu temel titreşimlerin işaretlemeleri, 1970 yılında Green tarafından gaz fazında yapılmış olan 1,4-diklorobenzen molekülü çalışması kullanılarak faydalanılmıştır.

Serbest 1,4-diklorobenzen molekülünün temel titreşimlerinin frekansları ile hazırlanmış olduğumuz $M(\text{CyHEA})_2\text{Ni}(\text{CN})_{4.n}\text{G}$ ($\text{CyHEA}=2-(1\text{-Siklohekzenil})\text{etilamin}$; $M=\text{Ni}$ yada Cd ; $\text{G}=1,4\text{-diklorobenzen}$; $n=\text{konuk molekül sayısı}$) konak-konuk bileşiklerindeki 1,4-diklorobenzen konuk molekülüne ait olan titreşim frekansları ile karşılaştırıldığı zaman, bu frekansların serbest moleküle göre yüksek yada düşük frekans bölgesine kaydıkları gözlenmiştir. Bu frekans kaymalarının nedeni konuk molekül 1,4-diklorobenzenin π elektronları ile ligand molekül arasındaki zayıf hidrojen bağının sebep olduğu söylenebilir. Yukarıdaki konuk moleküllerde olduğu gibi bu kaymaların sonucunda konuk molekül olarak kullanılan 1,4-diklorobenzen molekülü konak yapıya hapsolmuştur denilebilir.

Çizelge 5.10. M-Ni- Bz (M = Ni, Cd) konak-konuk bileşiklerindeki 1,4-diklorobenzen molekülünün titreşim dalga sayıları (cm⁻¹)

^a İşaretleme	^a 1,4-diklorobenzen (Gas Phase)	Ni-CyHEA- Nİ-1,4-Bz	Cd-CyHEA- Nİ-1,4-Bz
v(CH) , B _{2u}	3087	-	-
v(CH), B _{1u}	3078	-	-
v(CC), B _{1u}	1477	1476 m	1477 m
v(CC), B _{2u}	1394	1393 w	1392 w
α(CCC), B _{2u}	1220	1220 w	1222 w
β(CH), B _{2u}	1107	1103 sh	1103 sh
X-sens., B _{1u}	1090	1092 s	1089 s
β(CH), B _{1u}	1015	1014 w	1014 w
γ(CH), A _u	951	984 m	978 m
γ(CH), B _{2g}	934	924 sh	921 vw
γ(CH), B _{3u}	819	811 vw	817vw
X-sens., B _{2g}	-	-	-
X-sens., B _{1u}	550	578 w	560 vw
Φ(CC), B _{3u}	485	485 w	485 w
Φ(CC), A _u	405	414 vw	403 vw

^a [73]; vs: çok şiddetli, s: şiddetli, m: orta, w: zayıf, vw: çok zayıf, - : gözlenemedi, sh: omuz.

5.4.5. Naftalin molekülünün titreşimlerinin incelenmesi

Konuk molekül olarak kullanılan naftalin molekülünün titreşim dalga sayıları kimyasal yollardan elde edilen konak-konuk bileşiklerinin infrared spektrumlarındaki titreşim dalga sayıları ile karşılaştırıldığı zaman Çizelge 5.11’de görüleceği gibi serbest moleküle göre 10 cm⁻¹ ile 30 cm⁻¹ aralıklarında düşük ve yüksek frekans bölgelerine kaymaların olduğu gözlenmiştir. Bu kaymaların nedeni konuk molekül olan naftalinin π elektronları ile ligand molekül 2-(1-Siklohekzenil)etilamin arasında meydana gelen zayıf hidrojen bağı olduğu düşünülebilir. Ligand moleküllerin konak-konuk bileşiklerinde konuk moleküllerin hapsedilmesi üzerindeki etkilerine bağlı olarak, konak-konuk bileşiklerin infrared spektrumlarında önemli spektral özellikler ortaya çıkmıştır. Elde edilen verilere dayanılarak ligand veya konuk moleküllerin konak ve konak-konuk bileşiklerindeki düzenlenişlerini belirlemek mümkün değildir. Hofmann

tipi benzen konak-konuk bileşiklerindeki gibi 2-(1-Siklohekzenil)etilamin molekülünün NH bağlarının konuk molekülün π elektron bulutunun eksenine göre bağıl yönelimi hidrojen bağının varlığını gösteren en önemli bulgudur.

Çizelge 5.11. M-Ni- Bz (M = Ni, Cd) konak-konuk bileşiklerindeki naftalin molekülünün titreşim dalga sayıları (cm^{-1})

İşaretleme ^a	^a naftalin	Ni-CyHEA-	Cd-CyHEA-
	(CCl ₄ veya CS ₂)	Ni-Naftalin	Ni-Naftalin
v ₄₁ , B _{3u}	3072 vs	3069 vw	3063 vw
v ₂₉ , B _{2u}	3014 s	3023 w	3022 w
v ₄₂ , B _{2u}	2976 m	2974 w	2971 sh
v ₃₀ , B _{2u}	2947 m	2954 w	2940 vw
v ₄₃ , B _{3u}	1680m	1682 vw	1683 vw
v ₃₁ , B _{2u}	1595 s	1591 vs	1586 s
v ₄₄ , B _{3u}	1510 m	1523 vw	1522 vw
v ₃₂ , B _{2u}	1387 vs	1377 m	1388 w
v ₁₉ , B _{1g}	1337 w	1337 vw	1339 vw
v ₃₃ , B _{2u}	1268 vs	1270 m	1268 m
v ₄₅ , B _{3u}	1211 s	1211 vw	1213 vw
v ₃₄ , B _{2u}	1139 s	1139 s	1137 m
v ₄₆ , B _{3u}	1012 s	1093 s	1034 s
v ₂₂ , B _{1u}	957 s	985 vs	981 s
v ₄₇ , B _{3u}	876 m	900 w	868 vw
v ₂₃ , B _{1u}	782 vs	780 m	792 s
v ₃₅ , B _{2u}	752 s	752 w	756 w
v ₄₈ , B _{3u}	618 s	611 w	618 w
v ₂₄ , B _{1u}	475 s	475 w	479 m

^a [74]; vs: çok şiddetli, s: şiddetli, m: orta, w: zayıf, vw: çok zayıf, - : gözlenemedi, sh: omuz

5.5. Konak ve Konak-Konuk bileşiklerinin Elementel Analiz Sonuçları

Elde edilen konak ve konak-konuk bileşiklerinin Elementel Analizleri Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan Vario EL III CHNSO Elementel Analyzer marka Elementel analiz cihazı yardımı ile yapılmıştır. Elde edilen konak-konuk bileşiklerinin birim formülleri kullanılarak hesaplanan Karbon (C), Azot (N) ve Hidrojen (H) yüzde oranları Elementel analiz sonuçları ile elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında analiz sonuçlarının konak ve konak-konuk bileşiklerinin birim formüllerini doğruladıkları görülmüştür. Yapılan analiz sonuçları ve hesaplanan karbon, azot ve hidrojen yüzde miktarları Çizelge 5.12’de verilmiştir. Bu çizelgede parantez içerisindeki değerler teorik hesaplamalar, diğerleri ise analiz sonuçlarıdır. Analiz sonuçlarındaki sapmaların nedeni, konak-konuk bileşiklerin elde edilmesinden sonra kimyasal analizlerinin yapılması ve atmosfer etkisi olabilir.

Çizelge 5.12. $M(\text{CyHEA})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ (CyHEA=2-(1-Siklohekzenil)etilamin ($\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}$); M=Ni yada Co), $M(\text{CyHEA})_2\text{Ni}(\text{CN})_{4.n}\text{G}$ (CyHEA=2-(1-Siklohekzenil)etilamin ($\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}$); M=Ni yada Cd; G=benzen, 1,2-diklorobenzen, 1,3-diklorobenzen, 1,4-diklorobenzen, naftalin; n= konuk molekül sayısı) konak ve konak-konuk bileşiklerinin elementel analiz sonuçları

Örnek	Formül Karşılığı	C(%)	H(%)	N(%)
Ni-Ni-CyHEA-Boş	$\text{Ni}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$.Boş	(50.91) 50.94	(6.40) 6.32	(17.80) 17.55
Co-Ni-CyHEA-Boş	$\text{Co}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$.Boş	(50.87) 48.94	(6.40) 5.95	(17.80) 16.85
Ni-Ni-CyHEA-Bz	$\text{Ni}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$.1/2 C_6H_6	(54.06) 53.04	(6.51) 6.59	(15.28) 16.00
Ni-Ni-CyHEA-1,2-Bz	$\text{Ni}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$. $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$	(50.45) 49.57	(5.53) 5.63	(13.57) 13.24
Ni-Ni-CyHEA-1,3-Bz	$\text{Ni}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$. $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$	(50.45) 50.30	(5.53) 5.63	(13.57) 13.83
Ni-Ni-CyHEA-1,4-Bz	$\text{Ni}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$. $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$	(46.57) 43.37	(5.55) 5.74	(13.58) 16.56
Ni-Ni-CyHEA-Np	$\text{Ni}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$.1/5 C_{10}H_8	(53.11) 52.23	(6.40) 6.79	(16.89) 16.97
Cd-Ni-CyHEA-Bz	$\text{Cd}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$.1/2 C_6H_6	(48.92) 47.78	(5.89) 5.45	(14.89) 13.61
Cd-Ni-CyHEA-1,2-Bz	$\text{Cd}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$. $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$	(46.42) 46.71	(5.09) 4.00	(12.49) 11.64
Cd-Ni-CyHEA-1,3-Bz	$\text{Cd}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$. $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$	(46.42) 45.29	(5.09) 4.88	(12.49) 11.71
Cd-Ni-CyHEA-1,4-Bz	$\text{Cd}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$. $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$	(46.42) 44.40	(5.09) 4.53	(12.49) 12.85
Cd-Ni-CyHEA-Np	$\text{Cd}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$.1/2 C_{10}H_8	(50.92) 50.00	(5.82) 5.80	(14.25) 14.43

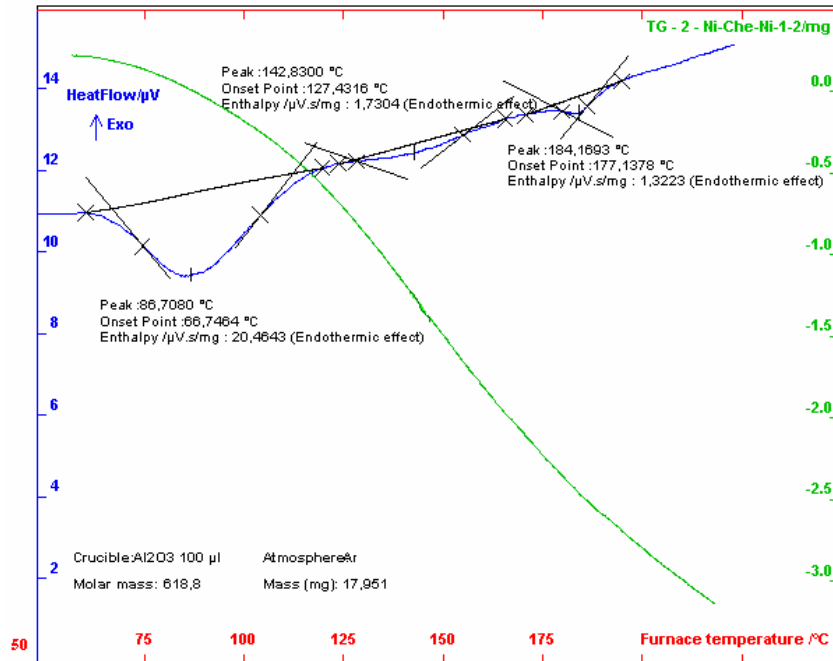
* Parantez içindeki değerler teorik hesaplamaları göstermektedir.

5.6. Termal Analiz Ölçümleri

5.6.1. Termogravimetrik ve Diferansiyel Termal Analiz (TGA -DTA)

Sonuçları

Elde edilen konak ve konak-konuk bileşiklerinin termal davranışlarını ve faz geçişlerini inceleyebilmek için TGA-DTA analizleri yapılmıştır. Yapılan analiz sonucunda, örneklerin oda sıcaklığında değişmedikleri gözlenmiştir. Ancak sıcaklık arttıkça yaklaşık olarak 25–225 °C aralığında ve 10 derece/dakika'lık tarama hızı ile incelenen konak-konuk bileşiklerinde ilk basamakta konuk moleküllerin yapıdan yavaş yavaş ayrıldığı daha sonra ligand molekülün yapıdan ayrıldığı ve en son basamakta ise sıcaklık artışına bağlı olarak konak-konuk bileşiklerinin sahip oldukları C-N bağlarının deformasyona uğradığı gözlenmiştir. CN bağlarının deformasyona uğraması konak-konuk bileşiklerinin sahip oldukları tabaka yapılarının bozulmasına sebep olmaktadır. Yapılan ölçümlerde ısıl işleme tabi tutulan örneklerin sıcaklık artışına bağlı olarak kütle kaybı, yani termogravimetrik (TGA) sonuçlarının da gözlemlendiği görülmüştür.



Şekil 5.4. Ni-CyHEA-Ni-1,4-diklorobenzen konak-konuk bileşiğinin TGA-DTA eğrisi

Elde edilen grafiklerden Ni-CyHEA-Ni-1,4-diklorobenzen konak-konuk bileşiğinin TGA-DTA eğrisi Şekil 5.4’de verilmiştir. Konak ve konak-konuk bileşiklerinin DTA-TGA sonuçları Çizelge 5.13’de verilmiştir.

Çizelge 5.13. Konak-konuk bileşiklerinin TGA-DTA sonuçları

Örnek	Konuk molekülün Ayrılma sıcaklığı	CyHEA’nın ayrılma sıcaklığı	CN bağının deformasyona uğradığı sıcaklık
Ni-CyHEA-Ni-Boş	-	135 °C	178 °C
Co-CyHEA-Ni-Boş	-	136 °C	190 °C
Ni-Ni-CyHEA-Bz	77 °C	145 °C	185 °C
Ni-Ni-CyHEA-1,2-Bz	84 °C	147 °C	185 °C
Ni-Ni-CyHEA-1,3-Bz	71 °C	135 °C	185 °C
Ni-Ni-CyHEA-1,4-Bz	67 °C	127 °C	184 °C
Ni-Ni-CyHEA-Np	66 °C	131 °C	175 °C
Cd-Ni-CyHEA-Bz	72 °C	140 °C	188 °C
Cd-Ni-CyHEA-1,2-Bz	72 °C	133 °C	188 °C
Cd-Ni-CyHEA-1,3-Bz	75 °C	136 °C	190 °C
Cd-Ni-CyHEA-1,4-Bz	68 °C	134 °C	190 °C
Cd-Ni-CyHEA-Np	67 °C	120 °C	160 °C

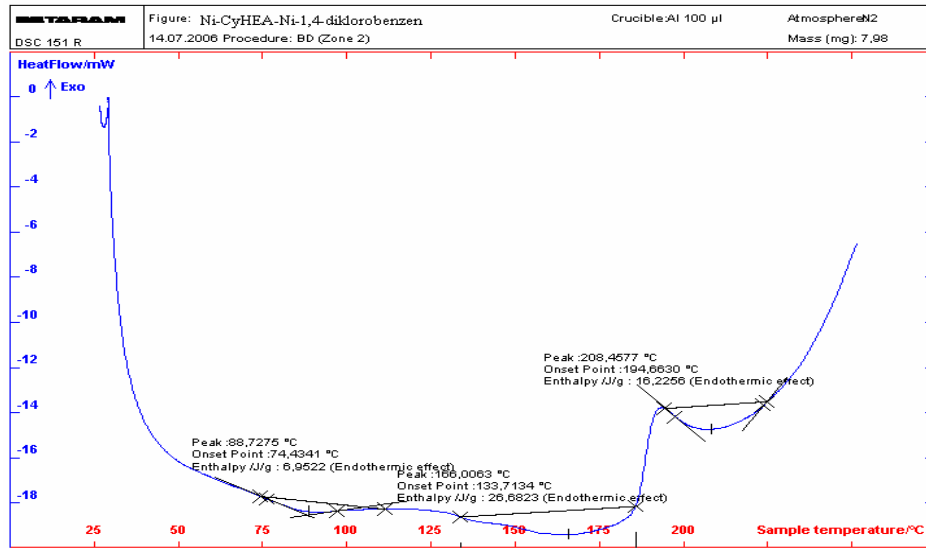
5.6.2. Diferansiyel Kalorimetrik tarama Analiz (DSC) sonuçları

Elde edilen konak-konuk bileşiklerinin termal davranışlarını ve faz geçişlerini inceleyebilmek için DSC analizleri yapılmıştır. Yapılan analiz sonucunda, örneklerin oda sıcaklığında değişmedikleri gözlenmiştir. Ancak sıcaklık arttıkça yaklaşık olarak 25–225 °C aralığında ve 10 derece/dakika’lık tarama hızı ile incelenen konak-konuk bileşiklerinde ilk basamakta konuk moleküllerin yapıdan ayrıldığı daha sonra ligand molekülün yapıdan ayrıldığı ve en son basamakta ise sıcaklık artışına bağlı olarak konak-konuk bileşiklerinin sahip oldukları CN bağlarının deformasyona uğradığı gözlenmiştir. CN bağlarının deformasyona uğraması konak-konuk bileşiklerinin sahip oldukları tabaka yapılarının bozulmasına sebep olmaktadır. Diferansiyel Kalorimetrik tarama (DSC) ölçümü yapılan örneklerden bazılarında herhangi bir faz geçişi gözlenmemiştir. Benzer çalışmalar Cd-(NH₃)-Ni-pirol, Cd-(en)-Ni-pirol konak-konuk bileşikleri için diğer araştırmacılar tarafından yapılmıştır [75]. Örneklerin Diferansiyel Kalorimetrik tarama (DSC) sonuçları Çizelge 5.14’de verilmiştir. Ni-

CyHEA-Ni-1,4-diklorobenzen konak-konuk bileşiğinin Diferansiyel Kalorimetrik tarama (DSC) eğrisi Şekil 5.5’de verilmiştir

Çizelge 5.14. Konak-konuk bileşiklerinin DSC sonuçları

Örnek	Konuk molekülün Ayrılma sıcaklığı	CyHEA'nın ayrılma sıcaklığı	CN bağının deformasyona uğradığı sıcaklık
Ni-Ni-CyHEA-Bz	82 °C	187 °C	210
Ni-Ni-CyHEA-1,2-Bz	-	-	-
Ni-Ni-CyHEA-1,3-Bz	-	-	-
Ni-Ni-CyHEA-1,4-Bz	76 °C	147 °C	195 °C
Ni-Ni-CyHEA-Np	56 °C	128 °C	180 °C
Cd-Ni-CyHEA-Bz	89 °C	147 °C	180 °C
Cd-Ni-CyHEA-1,2-Bz	-	-	-
Cd-Ni-CyHEA-1,3-Bz	44 °C	138 °C	180 °C
Cd-Ni-CyHEA-1,4-Bz	83 °C	126 °C	195 °C
Cd-Ni-CyHEA-Np	105 °C	124 °C	185 °C



Şekil .5.5. Ni-CyHEA-Ni-1,4-diklorobenzen konak-konuk bileşiğinin DSC eğrisi

5.7. Gravimetrik (Tartım) Analiz Sonuçları

Elde edilen konak yapılar, çevre koşulları altında içerisinde katı ya da sıvı fazda konuk buharı ile dolu olan bir desikatör içerisine konulduğu zaman konuk moleküller buhar basıncına bağlı olarak konak yapılar tarafından soğurulurlar.

Soğurulan konuk molekül miktarı, konak yapı sabit ağırlığa ulaşınca kadar konuk ortamında tutularak gravimetrik (tartım) analiz yöntemi ile belirlendi. Konak yapıların moleküler formülü başına konuk moleküllerin sayısı n ve konuk moleküllerin soğurulma süreçleri yani sabit bir ağırlığa ulaşmak için gerekli olan süreler Çizelge 5.15’de verilmiştir. Konak-konuk bileşikleri konuk molekül ortamından açık havaya çıkarıldığı zaman konuk molekül sayısı n 'nin n=1.5'a kadar hızlı bir şekilde azaldığı ve daha sonra daha yavaş azalmaya devam ettiği gözlenmiştir.

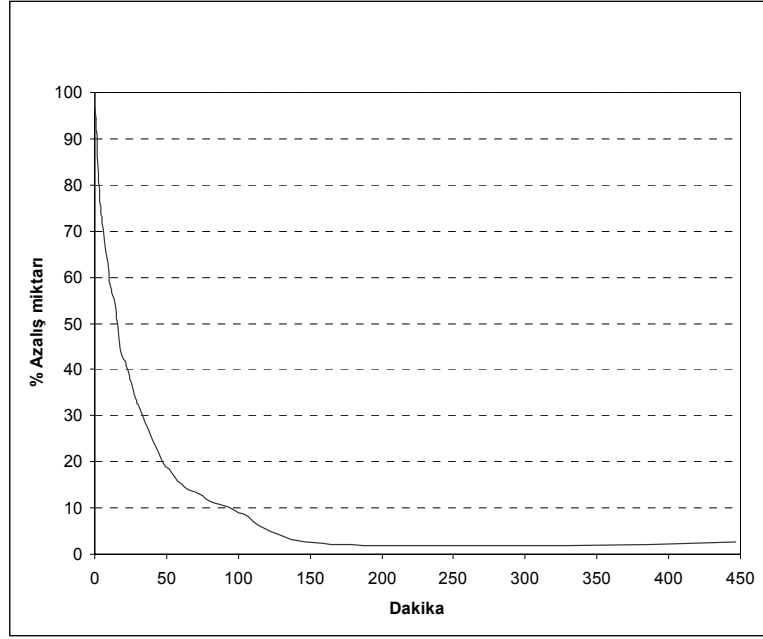
Çizelge 5.15 M-CyHEA-Ni (CyHEA=2-(1-Siklohekzenil)etilamin; M=Ni veya Cd) konak bileşiklerine hapsedilen konuk moleküllerin sayısı ve hapsedilme süreleri

Konak	Konuk	n	Süre (yaklaşık)
Ni-CyHEA-Ni	Benzen	1.5	60 gün
Cd-CyHEA-Ni	Benzen	1.5	60 gün

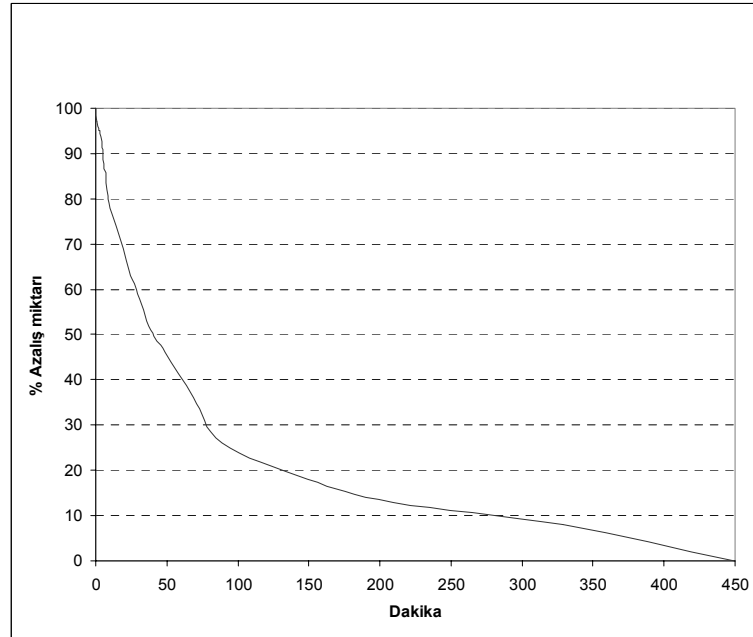
Gravimetrik ölçümü yapılan Ni-CyHEA-Ni-Benzen ve Cd-CyHEA-Ni-benzen konak-konuk bileşiklerindeki konuk moleküllerin serbest bırakılma süreçlerini gösteren grafikleri sırasıyla Şekil 5.6 ve Şekil 5.7’de verilmiştir. Elde edilen grafiklerde gözlenen eğriler konuk molekül miktarının zamana karşı azalmasını göstermektedir. Buna benzer çalışmalar Co-CHA-Ni-Benzen, Cd-CHA-Ni-Benzen, Co-CHA-Ni-Toluen konak-konuk bileşikleri için diğer araştırmacılar tarafından yapılmıştır [76].

Konak ve konuk bileşiklerin oluşturduğu spektral davranışların nedeni, elde edilen konak-konuk bileşiklerin spektrumlarında konuk moleküllere ait olan C-H düzlem dışı titreşim dalga sayılarında konak yapının içerisine hapsedilmeyen serbest konuk moleküllerinkine göre fazla kaymalar gözlenememiştir. Konak-konuk bileşiklerinin spektrumlarında gözlenen küçük C-H düzlem dışı kaymalarının konuk moleküllerden, konak yapıya bağlanması sonucu oldukça elektronegatif özelliğe sahip olan ligand molekülün N-H grubuna ait hidrojen atomlarına π elektronunu vermesi sonucunda gözlendiği söylenebilir. Frekans kaymaları konuk molekülünün büyüklüğü arttıkça daha da azalır. Buna benzer

frekans kaymaları ile ilgili çalışmalar başka araştışıcılar tarafından yapılmıştır [77].



şekil 5.6. Ni-CyHEA-Ni-Benzen konak-konuk bileşiği için benzenin serbest bırakılma süreci



şekil 5.7. Cd-CyHEA-Ni-Benzen konak-konuk bileşiği için benzenin serbest bırakılma süreci

6. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu çalışmada Hofmann-CyHEA-tipi $M(\text{CyHEA})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ (CyHEA= $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}$; M=Ni yada Co), $M(\text{CyHEA})_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot n\text{G}$ (CyHEA= $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}$; M=Ni yada Cd; G= Benzen, 1,2-diklorobenzen, 1,3-diklorobenzen, 1,4-diklorobenzen, naftalin; n=konuk molekül sayısı) konak ve konak-konuk bileşikleri ilk kez elde edilmiştir. Ligand molekülü olarak kullanılan 2-(1-Siklohekzenil)etilamin ile beraber benzen, 1,2-diklorobenzen, 1,3-diklorobenzen, 1,4-diklorobenzen ve naftalin konuk molekülleri kimyasal yöntemlerle elde edilen konak ve konak-konuk bileşiklerinin yapısal özellikleri infrared spektroskopik, gravimetrik analiz, elementel analiz ve termal analiz (TGA-DTA)-(DSC) yöntemleri ile incelenmiştir.

Ayrıca CyHEA ligand molekülünün normal mod frekansları, Gaussian 03W programı kullanılarak HF, BLYP ve B3LYP metodları ve 6-31G(d,p) baz seti kullanılarak, DFT yöntemlerinden çıkarılan titreşim işaretlemeleri, deneysel olan işaretlemeleri ve frekansları ile karşılaştırılarak tablo halinde listelenmiştir. CyHEA ligand molekülünün teorik olarak titreşim frekansları hesaplanmıştır. Sonra DFT (Density Functional Theory) hesaplamaları ile “Yaklaşık Mod Tanımlanması” belirlenmiştir. Bu hesaplamalar için CyHEA ligand molekülünün moleküler yapısı optimize edilmiştir. Yapılan hesaplamalarda bütün frekans değerlerimiz pozitif çıkmıştır. Bu nedenle doğru bir optimizasyon yapıldığı söylenebilir. Eğer molekülün sahip olduğu 66 titreşim frekansından bir tanesi negatif bulunsaydı doğru bir optimizasyon ve gerçek frekans değerleri ortaya konulmazdı. Bu durumda molekülün uygun optimizasyonu için moleküldeki atomlara ait bazı açı ve dihedral açı değişimleri yapılması gerekecekti. Hesaplamalara bakıldığında CyHEA ligand molekülünün normal titreşim modlarından 8 tanesi 400 cm^{-1} 'in gözlenmiştir.

Bu CyHEA ligand molekülünün kristal yapısı ve işaretlemeleri ile ilgili başka araştırmacılar tarafından yapılmış herhangi bir çalışmaya tarafımızdan rastlanmamıştır. Ligand molekülün işaretlemeleri, siklohekzen [61] ve etilamin [62] moleküllerinin işaretlemeleri ve titreşim frekansları kullanılarak belirlenmiştir. Elde edilen konak ve konak-konuk bileşiklerinin infrared spektrumları diğer araştırmacılar tarafından incelenen benzer konak ve konak-konuk bileşiklerinin infrared spektrumları ile karşılaştırmalar yapılarak ligand moleküle,

$\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ iyonuna ve konuk moleküllere ait olan titreşim dalga sayıları belirlenmiştir. Bu çalışmalar sonucunda Hofmann-CyHEA-tipi konak-konuk bileşiklerinin başka araştırmacılar tarafından incelenen Hofmann-tipine benzer konak-konuk bileşiklerine benzer oldukları gözlenmiştir [7, 79].

CyHEA ligand molekülü yardımı ile elde edilen Hofmann-CyHEA-tipi konak ve konak-konuk bileşiklerinin infrared spektrumlarında 2-(1-Siklohekzenil)etilamine ait olan N-H titreşim dalga sayılarında konak ve konak-konuk bileşiklerinin oluşumu nedeniyle serbest durumdaki moleküle göre kaymaların olduğu gözlenmiştir. Simetrik ve asimetrik N-H gerilme titreşimlerinde gözlenen düşük frekans bölgelerine kaymalar 2-(1-Siklohekzenil)etilamin'in azot uçlarından metal atomlarına bağlı olduklarını göstermektedir. Buradan konuk moleküllerin konak yapı içine hapsolması için tabakalar arasında boşlukların oluştuğu sonucuna varılmıştır. CN grubunun esneme ve bükülme titreşim dalga sayılarında gözlenen kaymaların da metale bağlılıktan ileri geldiği ve bu kaymaların CN grubunun M metal atomuna azot ucundan bağlanması sonucu CN bağındaki çiftlenim nedeniyle gözlendiği sonucuna varılmıştır

Bu sonuçlardan dolayı elde edilen konak ve konak-konuk bileşiklerinin Hofmann-CyHEA-tipi konak-konuk bileşik yapısının oluştuğunun bir sonucudur. Yapılan literatür çalışmaları sonucunda benzer frekans kaymaları $\text{M}(\text{danon})_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot \text{G}$ (M = Ni yada Cd; G = benzen, naftalin, fenantren, antrasen) [80], $\text{M}(\text{CPA})_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ (M = Cd yada Co; G = benzen) konak-konuk bileşiklerinde de gözlenmiştir [77, 78].

Gravimetrik analiz yöntemi ile oda sıcaklığında konuk moleküllerin konak bileşikleri tarafından hapsedilme ve serbest bırakılma süreleri incelenmiştir. Elde edilen konak-konuk bileşiklerinin infrared spektrumlarında, konuk moleküllere ait olan C-H düzlem dışı titreşim dalga sayılarında çok küçük kaymalar gözlenmiştir. Bu kaymaların nedeni ise ligand molekülün N-H grubuna ait olan hidrojen atomlarına konuk moleküllerden π elektronu verilmesi olarak düşünülmüştür. Konuk moleküllerin titreşim dalga sayılarında büyük kaymalar gözlenmemiştir. Sadece çevre etkisinden kaynaklanan küçük kaymalar gözlenmiştir. Bu sonuç

konak yapı içerisinde konuk moleküllerin diğer moleküllerle herhangi bir kimyasal bağ yapmadıklarını göstermektedir.

Konak ve konak-konuk bileşiklerinin termal davranışlarını gözlemek için (TGA-DTA)/DSC analizleri yapılmıştır. Yapılan analiz sonuçlarında sıcaklık artışıyla konak-konuk bileşiklerinden konuk moleküllerin uzaklaştığı, ligand molekülün ve CN bağlarının sıcaklığa bağlı olarak deformasyona uğradıkları ve bu nedenle tabaka yapılarının da bozulduğu gözlenmiştir.

Elde edilen konak ve konak-konuk bileşiklerinin elementel analizleri yapılmıştır. Elementel analiz sonuçları da ortaya konulan molekül yapısını desteklediği görülmüştür. Her bir konak-konuk bileşiğinin birim formülleri kullanılarak hesaplanan karbon (C), hidrojen (H) ve azot (N) yüzde miktarları elementel analiz sonuçları ile karşılaştırıldığında analiz sonuçlarının bileşiklerin birim formüllerini doğruladıkları gözlenmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Powell, H.M. and Rayner, J.H., “Clathrate compounds formed by benzene with an ammonian nickel cyanide complex”, *Nature*, **163**, 566-567 (1949).
- [2] Hogan, M., “Clathrates and inclusion compounds”, Reinhold, New York, (1962).
- [3] Powell, H.M., “Non-Stichiometric Compounds”, 1st edition, Mandelcorn, led., Academic Press, New York, (1964).
- [4] Davies, J.E.D., “Vibrational spectroscopic studies of host-guest compounds” *Arı*, **51**, 120-125 (1998).
- [5] Weber, E., Inclusion compounds, *Encyclopedia of separation technology* (Ed: Ruthven, D. M.), John Wiley and Sons, New York, 1027-1059 (1997).
- [6] Iwamoto, T., “Past, present and future of the clathrates inclusion compounds built of cyanometallate hosts”, *J. Incl. Phenom. Md. Recognit. Chem.*, **24**, 61-132 (1996).
- [7] Iwamoto, T., Nakano, T., Morita, M., Miyoshi, T., Miyamoto, T. and Sasaki, T., “The Hofmann-type clathrate: $M(NH_3)_2M'(CN)_4 \cdot 2G$ ”, *Inorg. Chim. Acta*, **2**, 313–316 (1968).
- [8] Iwamoto, T., “Recent developments in the chemistry of Hofmann-type and the analogous clathrates”, *J. Mol. Struc.*, **75**, 51-65 (1981).
- [9] Kuli-Zade, C.M., “Atom spektroskopisinin temelleri”, *İ. Ü. Fen Fakültesi Yayınları*, 3855, 237, İstanbul, Türkiye (1995).
- [10] Baver, H.H., Christian, G.D., and O’ Reilly, J.E., “İnstrümental analysis”, Allyn and Bacon, Inc., Boston, London, Sydney, Toronto (1978).
- [11] Beiser, A., “Modern Fiziğin Kavramları”, İstanbul, Aralık (1997).
- [12] Özpozan, T., “Titreşim Spektroskopisi (IR-Raman) teori ve uygulamaları”, Erciyes Üniversitesi yayınları, No: 96, Kayseri, Türkiye (1996).
- [13] Gündüz, T., “İnstrümental Analiz”, Gazi kitapevi, Ankara, Türkiye (1999).
- [14] Chang, R., “Basic Principles of spectroscopy”, Mc Graw-Hill, New York (1971).

- [15] Colthup, N.B., "Introduction to infrared and Raman spectroscopy", Academic Press., San Diego, USA (1990).
- [16] Whiffen, D.H., "Spectroscopy ", Second Edition, Longman, London (1971).
- [17] Braniden, B.H., and JOACHIM, C.J., Physics of Atom and Molecules Longman, London (1983).
- [18] Banwell, C.N., "Fundamentals of Molecular Spectroscopy", 3 nd. ed., McGraw-Hill, London (1983).
- [19] Gans, P., "Vibrating Molecules", Chapman and Hall, London (1971).
- [20] Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A., "Principles Instrumental Analysis", fifth edition, (1992).
- [21] Wilson, E.B., "Molecular vibrations", McGraw-Hill, New York, USA (1995).
- [22] Woodward, L.A., "Introduction to the theory of molecular vibrations and vibrational spectroscopy", Oxford University Press, London, UK (1972).
- [23] Vincent, A., "Molecular symmetry and group theory", John Wiley and Sons, Chichester, UK (1977).
- [24] Cotton, F.A., "Chemical applications of group theory", Wiley, London, (1970).
- [25] Cotton, F.A., "Chemical applications of group theory", 2.nd edition, Wiley, New York, (1971).
- [26] Nakamoto, K., "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", 4th ed., Wiley, New York, (1986).
- [27] Stuart, B., "Modern infrared spectroscopy", John Wiley, and Sons, Chichester, UK (1996).
- [28] Herzberg, G., "Molecular spectra and Molecular structure", 1st ed., Van Nostrand, New York (1945).
- [29] Ferrano, J.R. and NAKAMOTO, K., "Introductory Raman Spectroscopy", New York: Academic Pres, (1994).
- [30] Gündüz, T., "İnstrümental analiz", A.Ü. Fen Fakültesi Kimya Bölümü, 3. Baskı, Ankara (1993).

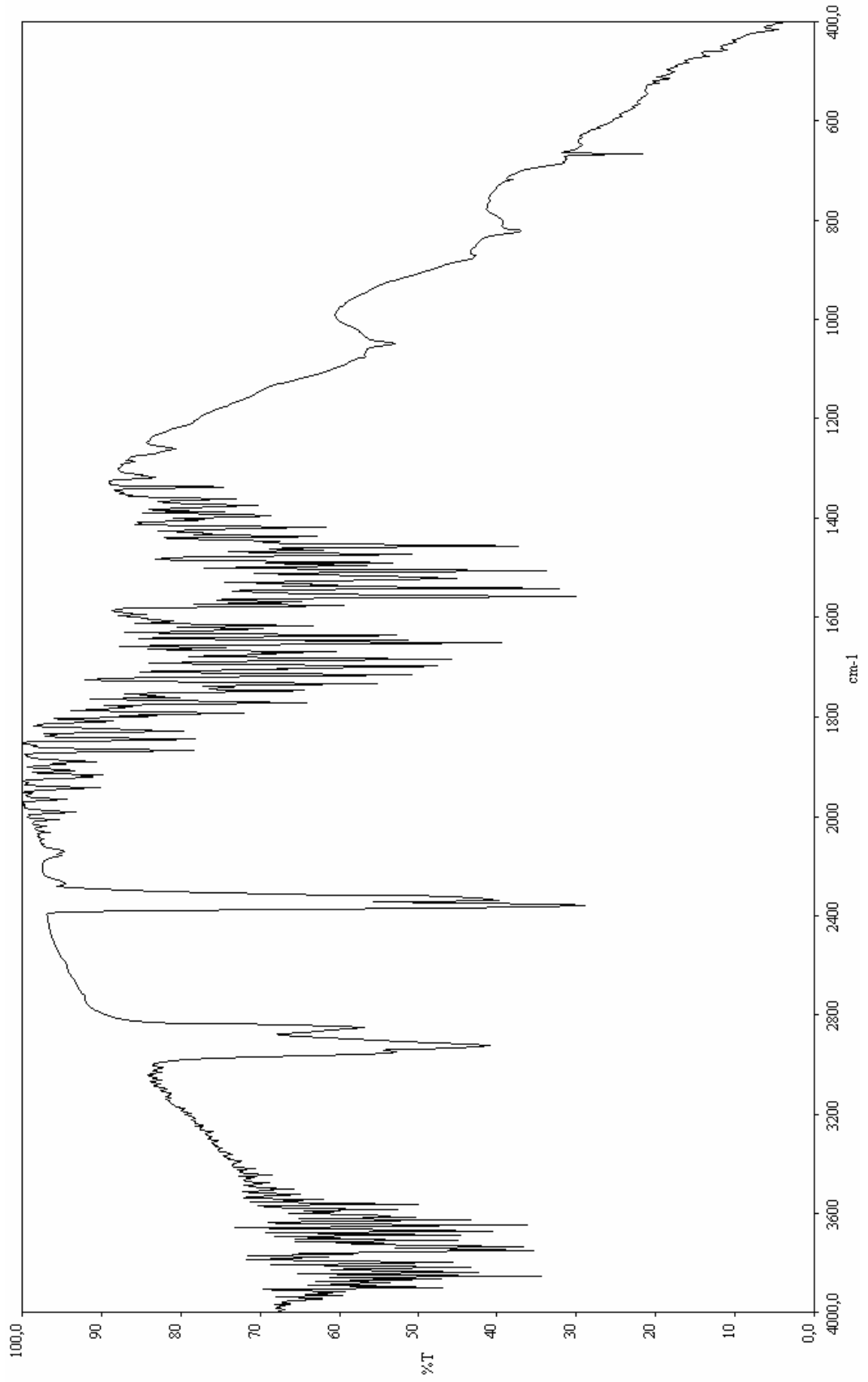
- [31] Skoog, D.A., and Leory, J.J., "Principles of instrumental analysis", CRC, USA (1993).
- [32] Chang, R., "Basic principles of spectroscopy", McGraw-Hill, New York, (1971).
- [33] Colthup, N.B., Daly, L.H., Wiberley, S.E., "Introduction to infrared and Raman spectroscopy", Academic Press, New York, (1964).
- [34] Rao, C., "Chemical Applications of infrared spectroscopy", Academic Press Inc. New York (1963).
- [35] Albert, N.L., Keiser, W.E. and Szymanski, H.A., "IR Theory and Practica of infrared spectroscopy", 2 nd ed., Plenum Pres, New York, (1970).
- [36] Lambert, J.B., "Organic structural spectroscopy", prentice hall, New Jersey, USA (1998).
- [37] Turrell, G., "Infrared and Raman spectra of Crystals", Academic Press, New York, (1972).
- [38] Davies, M., "Infrared spectroscopy and Molecular Structure", Elsevier, London, (1963).
- [39] Hagan, S.M., "Clathrate İnclusion Compounds", Reinhold Pub. Corp., New York, (1962).
- [40] Hofmann, K.A., Küspert, F.Z., "Verbindungen Von Kohlenwasserftoffen Mit Metal Falzen", Z. Anorg. Chem., **15**, 204, (1897).
- [41] Rayner, J.H., Powell, H.M., "Structure of Molecular Compounds Part X. Crystal Structure of the Compounds of Benzene with an Ammonia-Nickel Cyanide Complex", J. Chem. Soc., 319, (1952).
- [42] Rayner, J.H., Powell, H.M., "Crystal structure of the a Hydrated Nickel Cyanide Ammoniate", J. Chem. Soc., **534**, 3412, (1958).
- [43] Aytekin, M.T., "Hofmann-danon-tipi klatratların infrared spektroskopik bölgesinde incelenmesi: M(1.9diaminononan) Ni(CN)₄.G (M=Ni veya Cd; G=Naftalin, benzen, antrasen, fenantren), Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye (1999).
- [44] Iwamoto, T., Shriver, D., "Benzene clathrates with Novel Kind of Metal Complex Host Lattice Cd(en)Ni(CN)₄.2C₆H₆", Inorg. Chim., **11**, 2570, (1970).

- [45] Iwamoto, T., Kiyoki, M., Matsuura, N., “Cyclohexadienly Radicals in- γ -Irradiatedcatena-M-cyanomercurate (II)- Benzene (1/2) and the Analogous Clathrates”, *Bull. Chem. Soc., Japan*, **51**, 390, (1978).
- [46] Iwamoto, T., Kiyoki, M., Matsuura, N., “Thermally Stable Cyclohexadienly Radicals Produced in Benzene Clathrates with Metal Complex Host Lattice”, *Chem. Lett.*, 847 (1975).
- [47] Nishikiori, S., Iwamoto, T., “Crystal structure of etilendiamine Cadmium (II) Tetracyanocadmiate (II)-Benzene (1/2) and etilendiamine Cadmium (II) Tetracyanocadmiate (II)”, *J. Inc. Phenom*, **3**, 283 (1985).
- [48] Iwamoto, T., “The crystal structure of a Hofmann-en type pyrrole clathrate, catena- μ -ethylenediaminecadmium (II) catena-tetra- μ -cyanonickelate (II) pyrrole (1/2), *Bull. Chem. Soc., Japan*, **42**, 2414-2416, (1975).
- [49] Gündüz, T., “Koordinasyon Kimyası”, Gazi kitapevi, Ankara, Türkiye (1998).
- [50] Skoog, D.A., Koller, F.J. and Nieman, T.A., “Enstrümental analizin ilkeleri”, Bilim yayıncılık, 846s. İstanbul (1998).
- [51] Hollenberg, J.L. and Daws, D.A., “Absolute infrared intensities in crystalline benzene”, *J. Chem. Phys.*, **37**, 1300-1307, (1962).
- [52] Herzberg, G., *Molecular Spectra and Molecular Structure V.II*, 1 st. ed. Van Nostrand, New York, (1945).
- [53] Scherer, J.R. and Evans, J.C., “Vibrational spectra and assignments for sixteen chlorobenzenes”, *Spectrochim. Acta*, **19**, 1739–1775, (1963).
- [54] D.C., young, “Computational Chemistry”, A partical Guide for Applying Techniques to real world problems., New York, Chichester, Toronto:A John Wiley&Sons, Inc., (2001).
- [55] B., Schrader, “Infrared and Raman Spectroscopy”, Chapter 4, Schrader, B. ed., VCH Publishers Inc.:New York, (1995).
- [56] J.K., Labanowski and J.W., Andzelm “Density Functional Methods in Chemistry”, Springer-Verlag, New York, (1991).
- [57] Perkins, W.D., “Fourier transform-Infrared spectroscopy”, *J. Chem. Education*, **63-1**, 5-9 (1996).

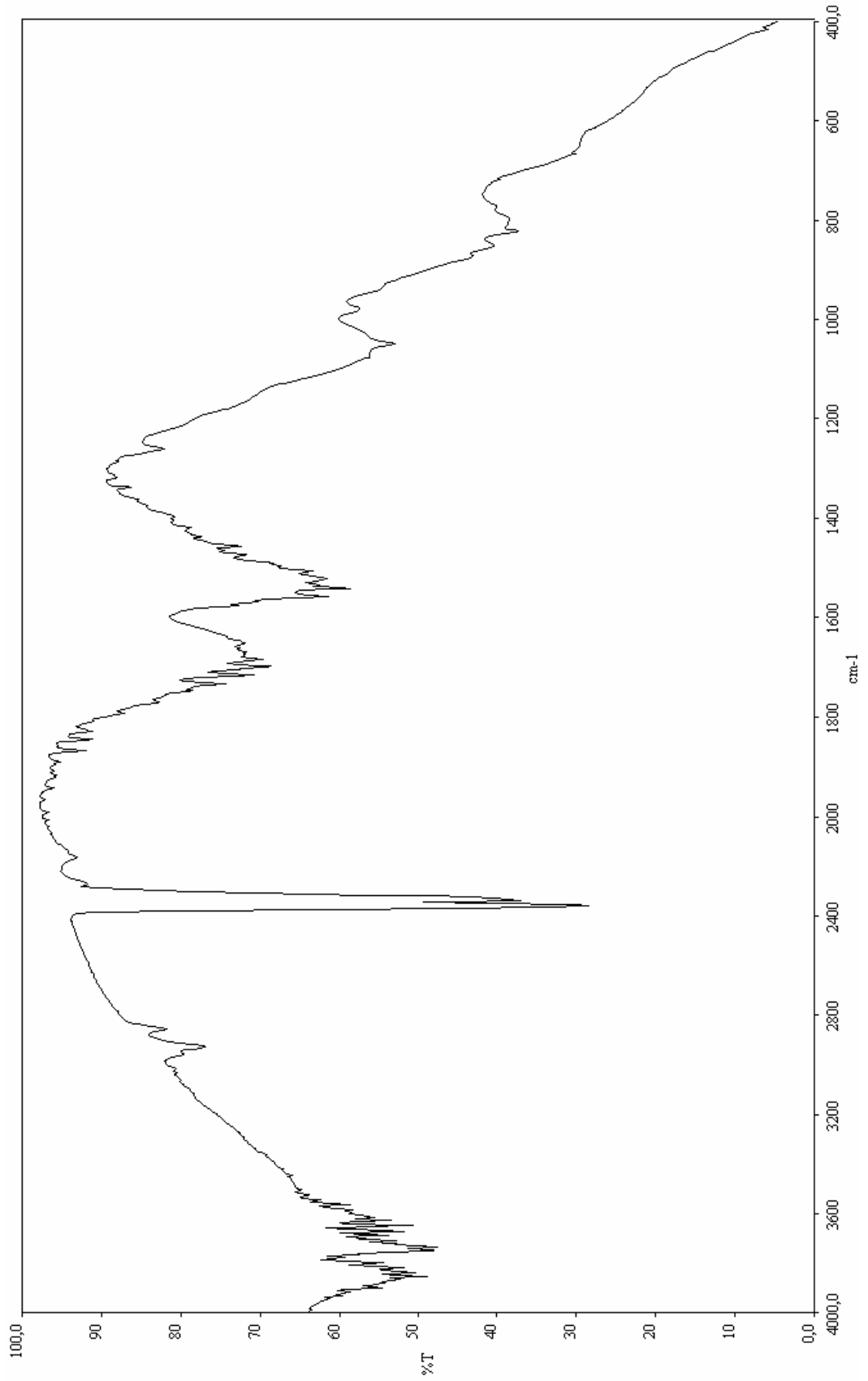
- [58] Aytekin, M.T., “Hofmann-CBA-tipi bazı konak ve konak-konuk bileşiklerinin titreşim spektroskopik ve gravimetrik yöntem ile incelenmesi”, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye (2005).
- [59] Yıldız, Prof. Dr. Atilla, “Enstrümental Analiz Yöntemler”, 2. baskı, Hacettepe Üniversitesi yayınları A-64, (1997).
- [60] Mccullough, R.L., Jones, L.H. and Crosby, G.A., “An analysis of the vibrational spectrum of the tetracyanonickelate (II) ion in a crystal lattice”, *Spectrochim. Acta*, **16**, 929–944 (1960).
- [61] Neto, N., and Di Lauro, C. and Castelucci, E. and Califano, S., “Vibrational spectra and molecular conformation of cyclenes-I vibrational assignment and valence force of cyclohexene and cyclohexene-d₁₀”, *Spectrochim. Acta*, **23A**, (1967).
- [62] Zeroka, D., Jensen, J.O., Samuels, A.C., “Infrared spectra of some isotopomers of ethylamine and the ethylammonium ion: a theoretical study”, *Journal of Molecular Structure*, **465**, 119-139 (1999).
- [63] S.Y. Lee, B.H. Boo, *Bull. Korean Chem. Soc.* **17**, 754-759 (1996).
- [64] S.Y. Lee, B.H. Boo, *Bull. Korean Chem. Soc.* **17**, 760-764 (1996).
- [65] J. B. Foresman and A. Frisch., *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, second ed., Gaussian, Inc., Pittsburgh, 1996.
- [66] A.P. Scott and L. Radom, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 16502-16513.
- [67] Y. Atalay, F. Yakuphanoglu, M. Sekerci, *Spectrochim. Acta A* **65** (2006) 964-968.
- [68] M. Kurt and Ş. Yurdakul, *J. Mol. Struct.* **654** (2003) 1-9.
- [69] Şenyel, M., Aytekin, T. and Kantarci, Z., “Infrared spectroscopic studies on the Hofmann-danon-type clathrates: $M(H_2N(CH_2)_9.NH_2)Ni(CN)_4.G$ ”, *J. Incl. Phenom. Md. Recognit. Chem.*, **39(1/2)**, 169-174 (2001).
- [70] Painter, P.C. and Koenig, L., “Liquid phase vibrational spectra of ¹³C-isotopes of benzene”, *Spectrochim. Acta*, **33 A**, pp 1003 to 1018, (1977).
- [71] Green, J.H.S., “Vibrational spectra of benzene derivatives-IX. o-Disubstituted compounds”, *Spectrochim. Acta*, **26 A** pp. 1913 to 1923 pergamon pres., (1970).

- [72] Green, J.H.S., "Vibrational spectra of benzene derivatives-VIII. m-Disubstituted compounds", *Spectrochim. Acta*, **26 A** pp. 1523 to 1533 pergamon pres., (1970).
- [73] Green, J.H.S., "Vibrational spectra of benzene derivatives-VI. p-Disubstituted compounds", *Spectrochim. Acta*, **26 A** pp. 1503 to 1513 pergamon pres., (1970).
- [74] O'reilly, E.J., "Vibrational spectra and assignment of Naphthalene-d-8", *Journal of Chemical Physics*, **23**, Number 2: (1955).
- [75] Nishikiori, S., Takahashi, A., Ratcliffe, C.I. and Ripmeester, J.A., "X-ray and ²H NMR Studies of Structure and Dynamics in the Hofmann-Type and the Hofmann-(en)-Type Pyrole Clathrates", *J. Supramolecular Chem.*, **2**, 483-496 (2002).
- [76] Kantarci, Z. and Bülbül, M.M., "Infrared spectroscopic and gravimetric studies on the dicyclohexylaminemetal (II) tetracyanonickellate (II) host-aromatic guest systems", *J. Incl. Phenom. Md. Recognit. Chem.*, **40**, 105-116 (2001).
- [77] Kantarci, Z. and Bayrak, C., "Infrared spectroscopic and gravimetric studies on the dicyclopentylaminemetal (II) tetracyanonickellate (II) host-aromatic guest systems", *J. Incl. Phenom. Md. Recognit. Chem.*, **45**, 59-67 (2003).
- [78] Gleghorn, J.T., Hadjipavlou, S., and Mc Conkey, F.W., "Semi empirical studies of molecular vibrations: Part 2A study of the vibrations of benzene and perdeutero molecules", *J. Mol. Struct.*, **31**, 187-198, (1976).
- [79] Akyüz, S., Dempster, A.B. ve Morehouse, R.L., "Host-guest interactions and stability of Hofmann-type benzene and aniline clathrates studied by i.r. spectroscopy", *Spectrochim. Acta*, **30A**, 1989-2004 (1974).
- [80] Şenyel, M., Aytakin, T. ve Kantarcı, Z., "Infrared spectroscopic studies on the Hofmann-danon-type clathrates: $M(H_2N(CH_2)_9NH_2)Ni(CN)_4 \cdot G$ ", *J. Incl. Phenom. Md. Recognit. Chem.*, **39(1/2)**, 169-164 (2001).

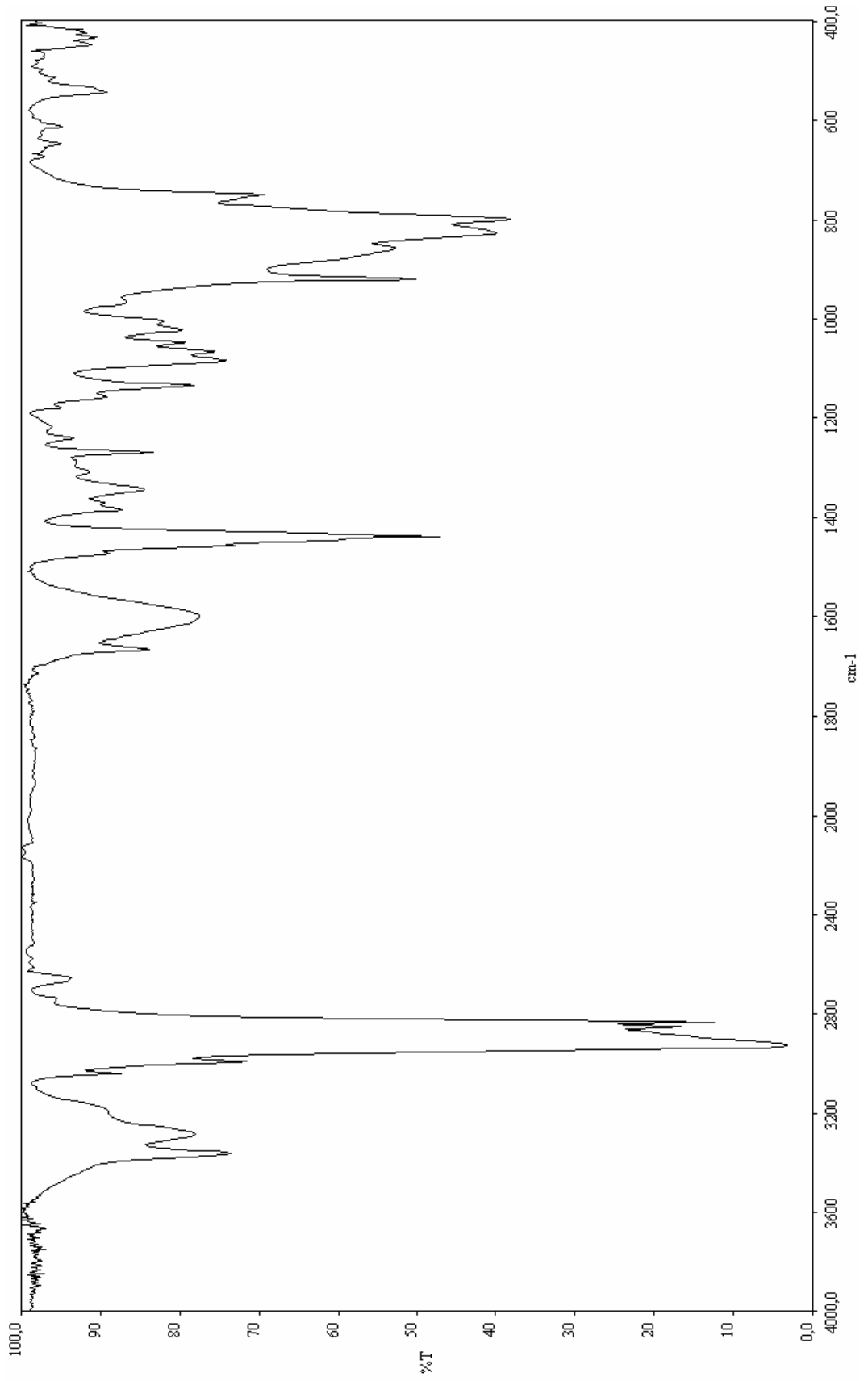
EK-1
HOFMANN-CYHEA-TİPİ KONAK VE KONAK-KONUK
BİLEŞİKLERİNİN İNFRARED SPEKTRUMLARI



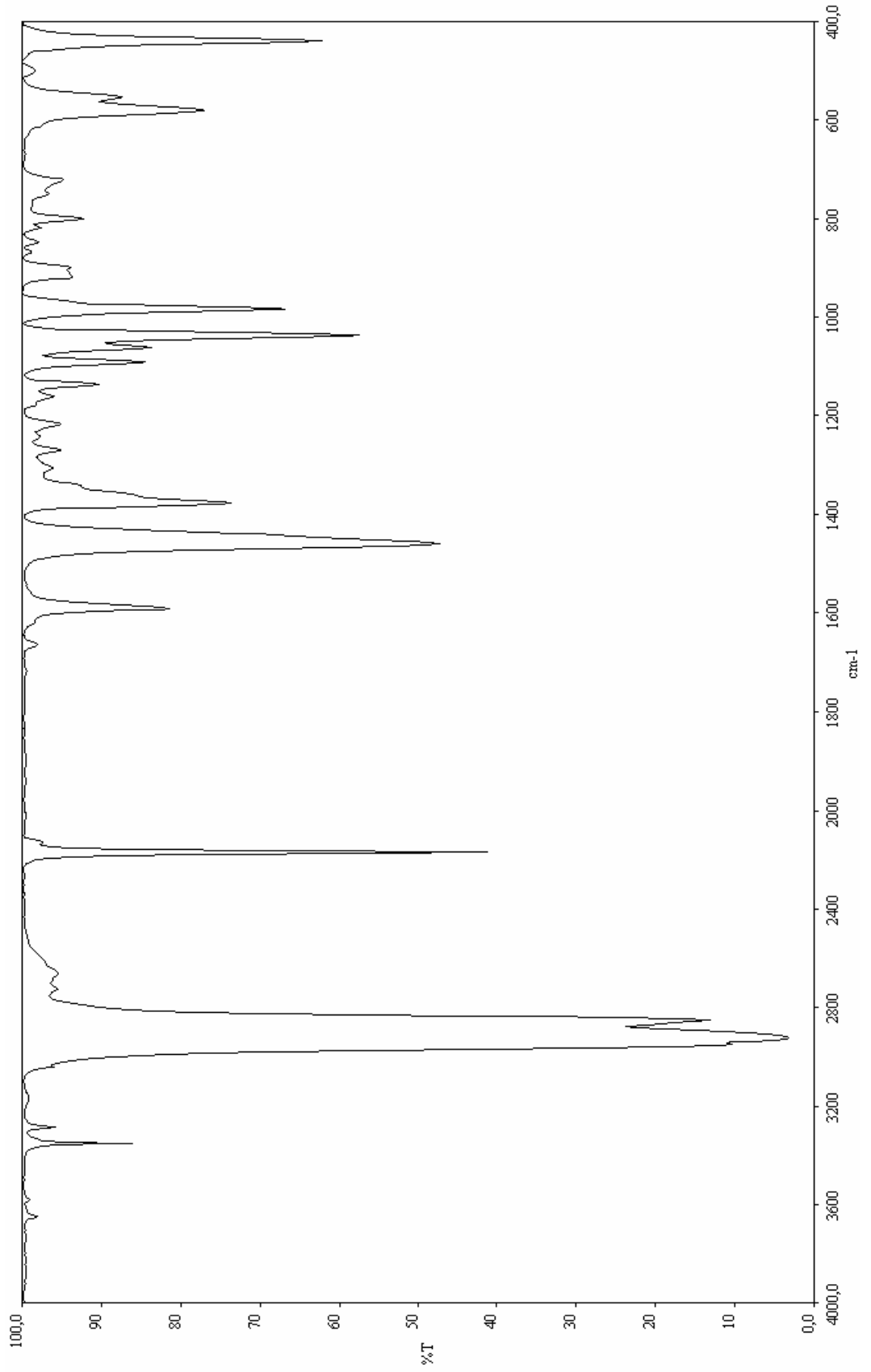
Şekil E1.1 Nujol (hava ile beraber) yağının infrared spektrumu



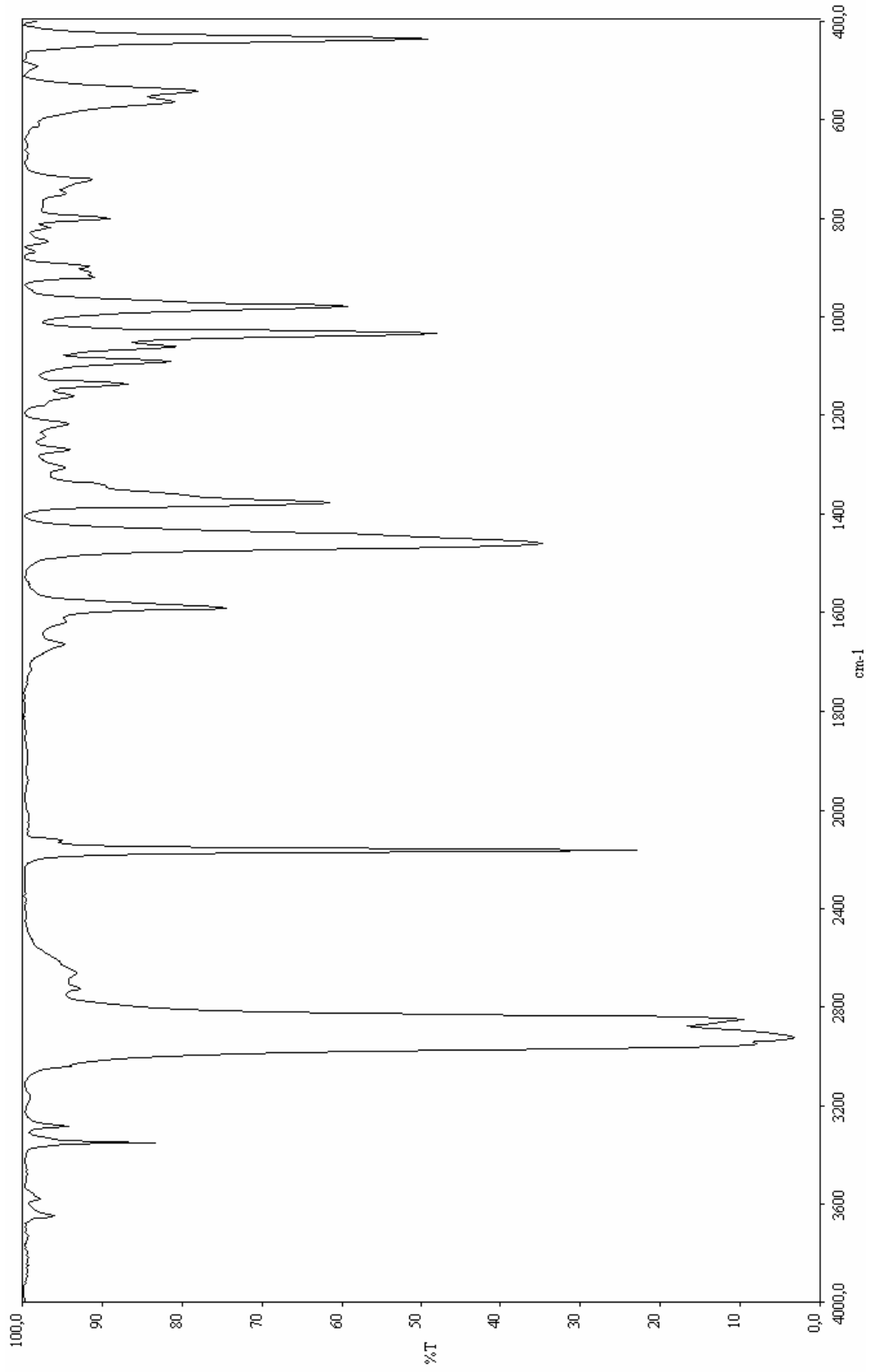
Şekil E1.2 Hegzakloro-1,3-bütadien yağının infrared spektrumu



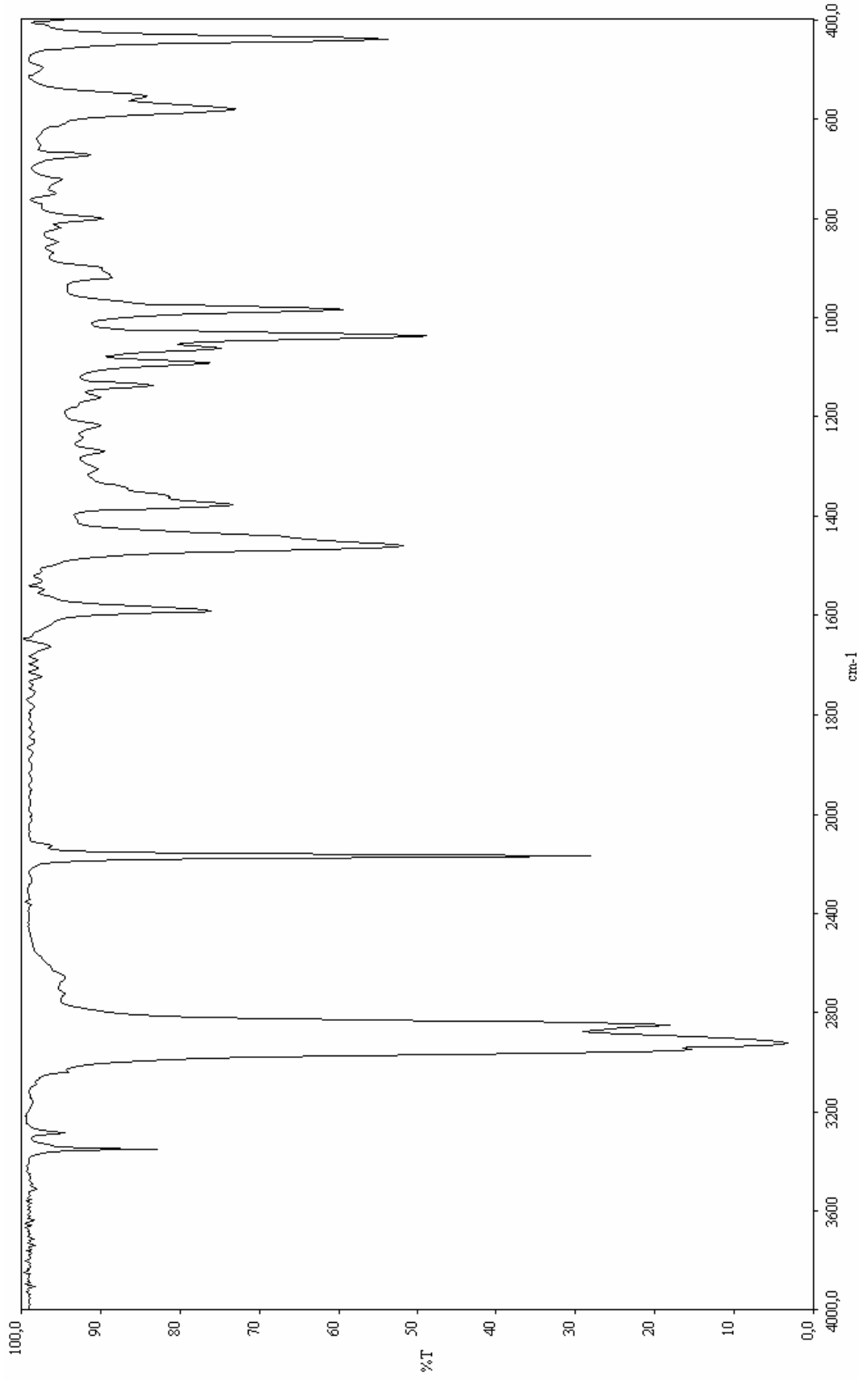
Şekil E1.3 Sıvı 2-(1-Siklohekzenil)etilamin molekülünün infrared spektrumu



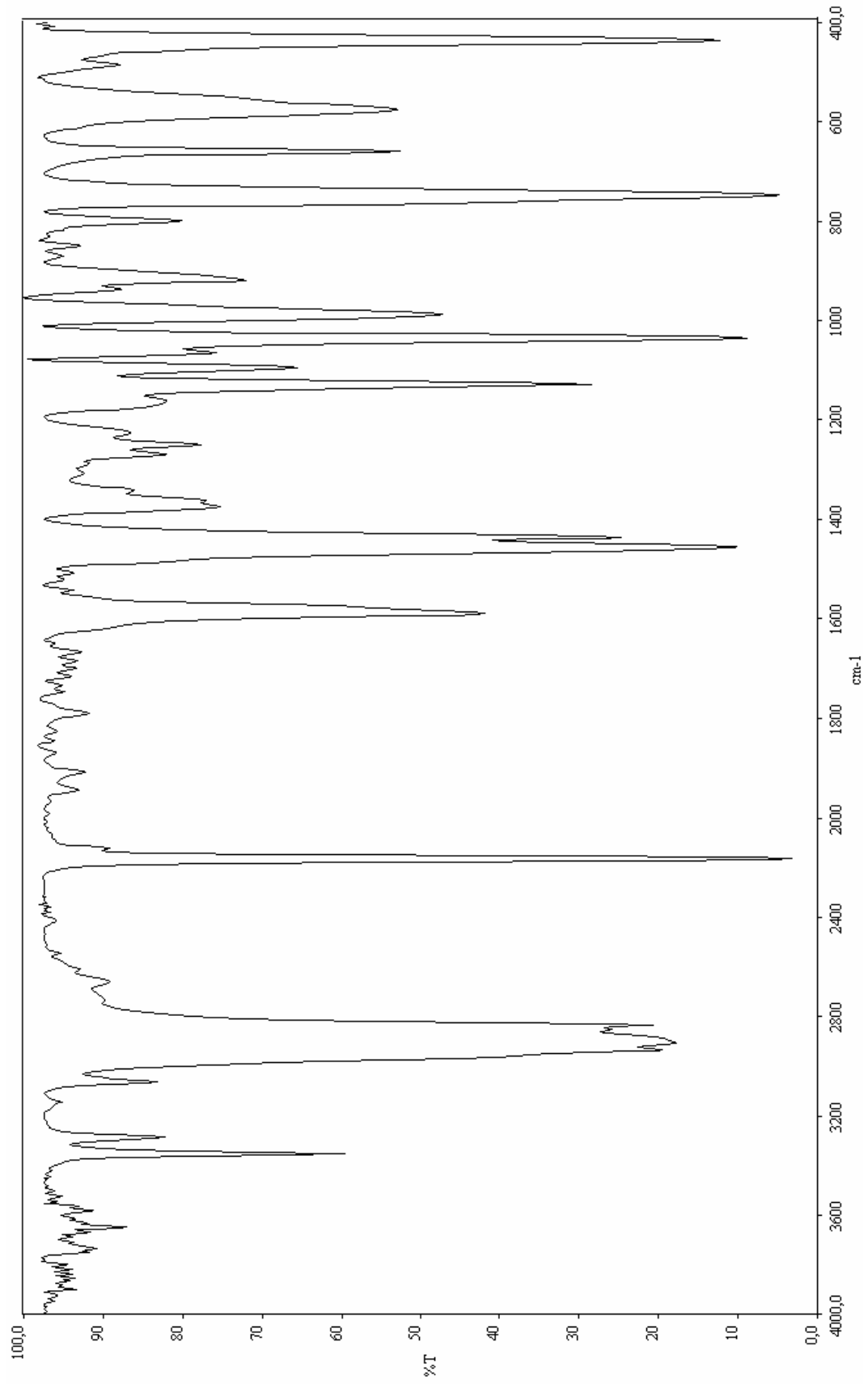
Şekil E1.4 Ni-CyHEA-Ni konak bileşiğinin infrared spektrumu (Nujol içinde)



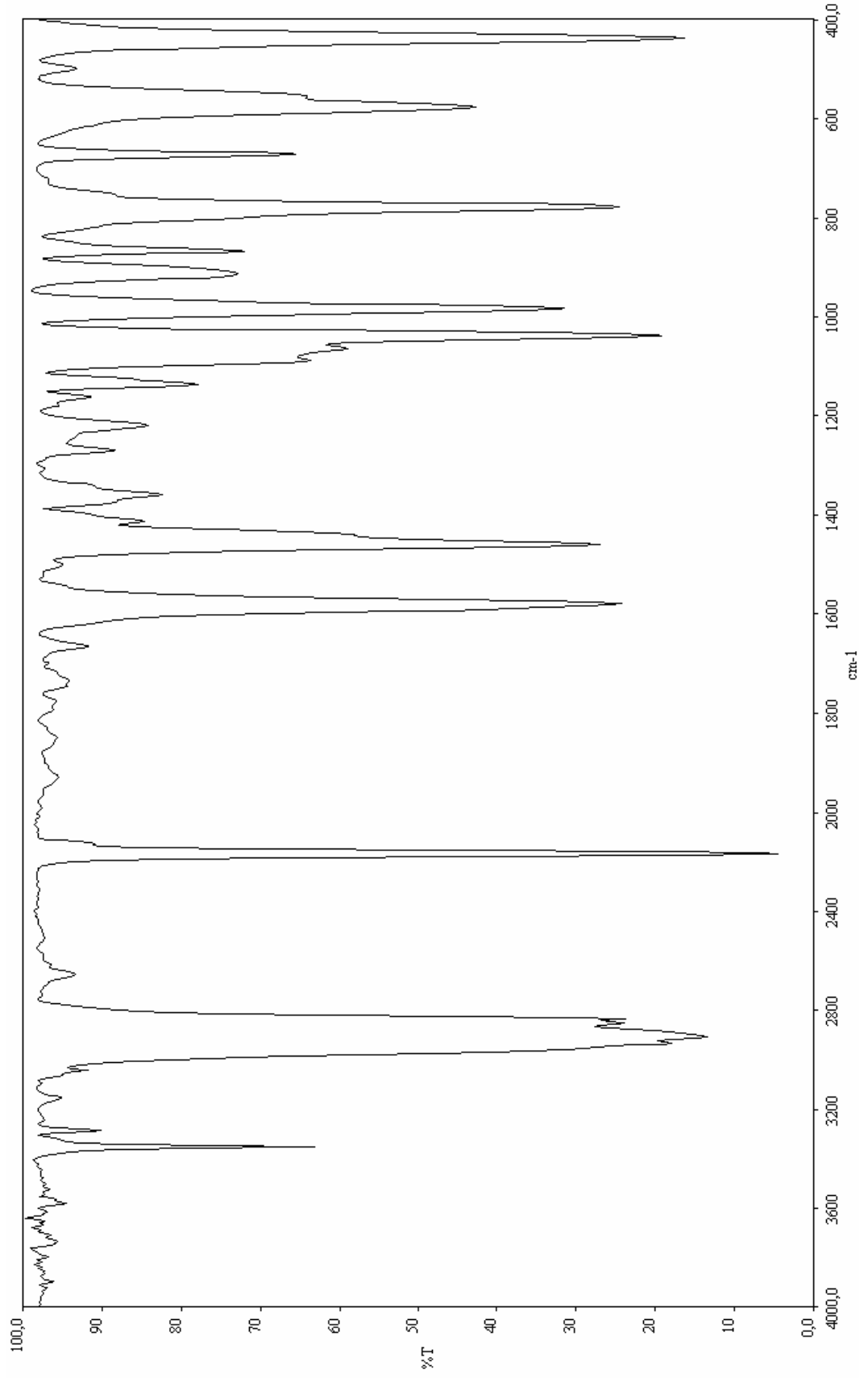
Şekil E1.5 Co-CyHEA-Ni konak bileşiminin infrared spektrumu (Nujol içinde)



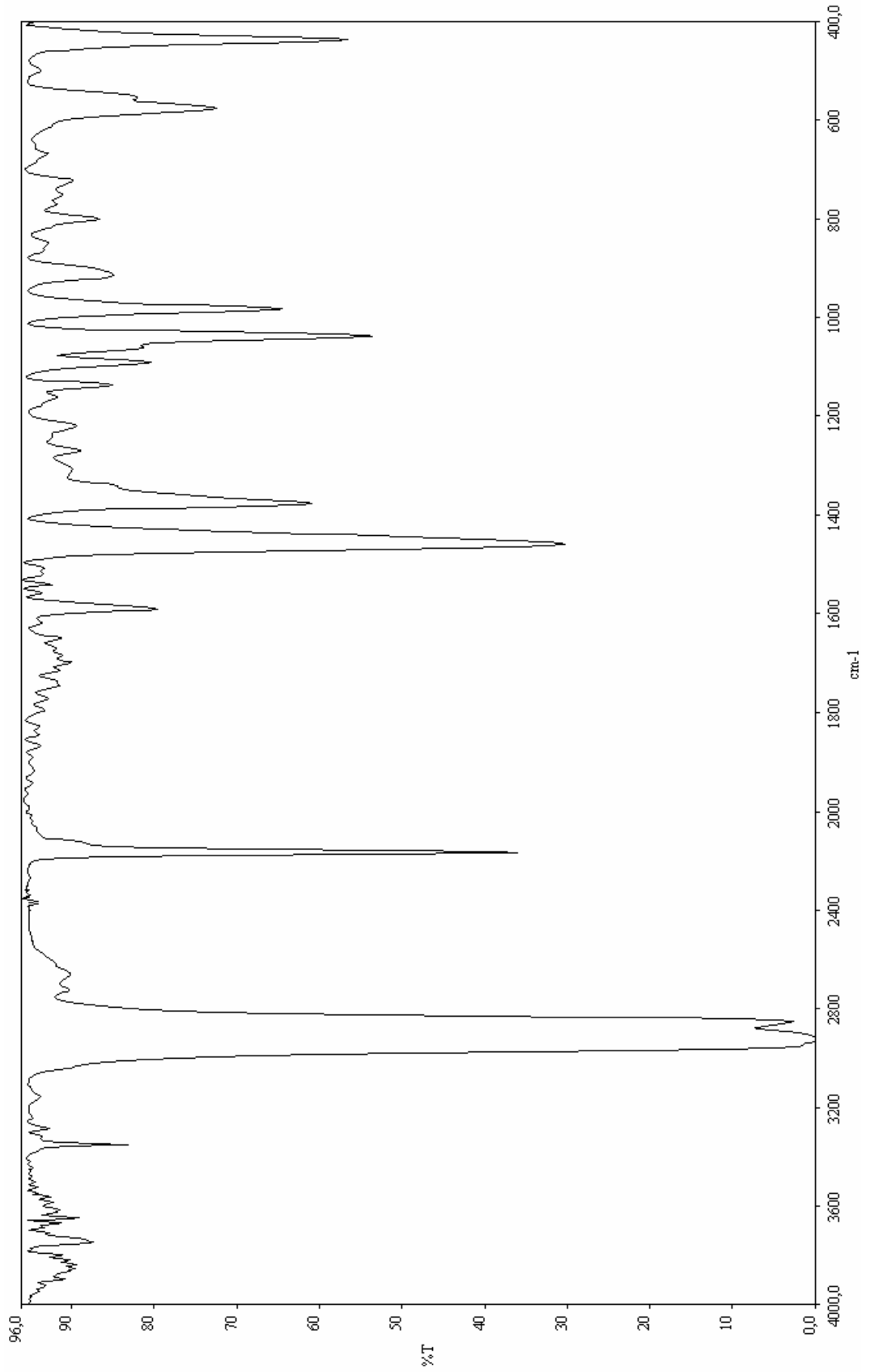
Şekil E1 6 Ni-CyHEA-Ni-Benzen konak-konuk bileşiğinin infrared spektrumu (Nujol içinde)



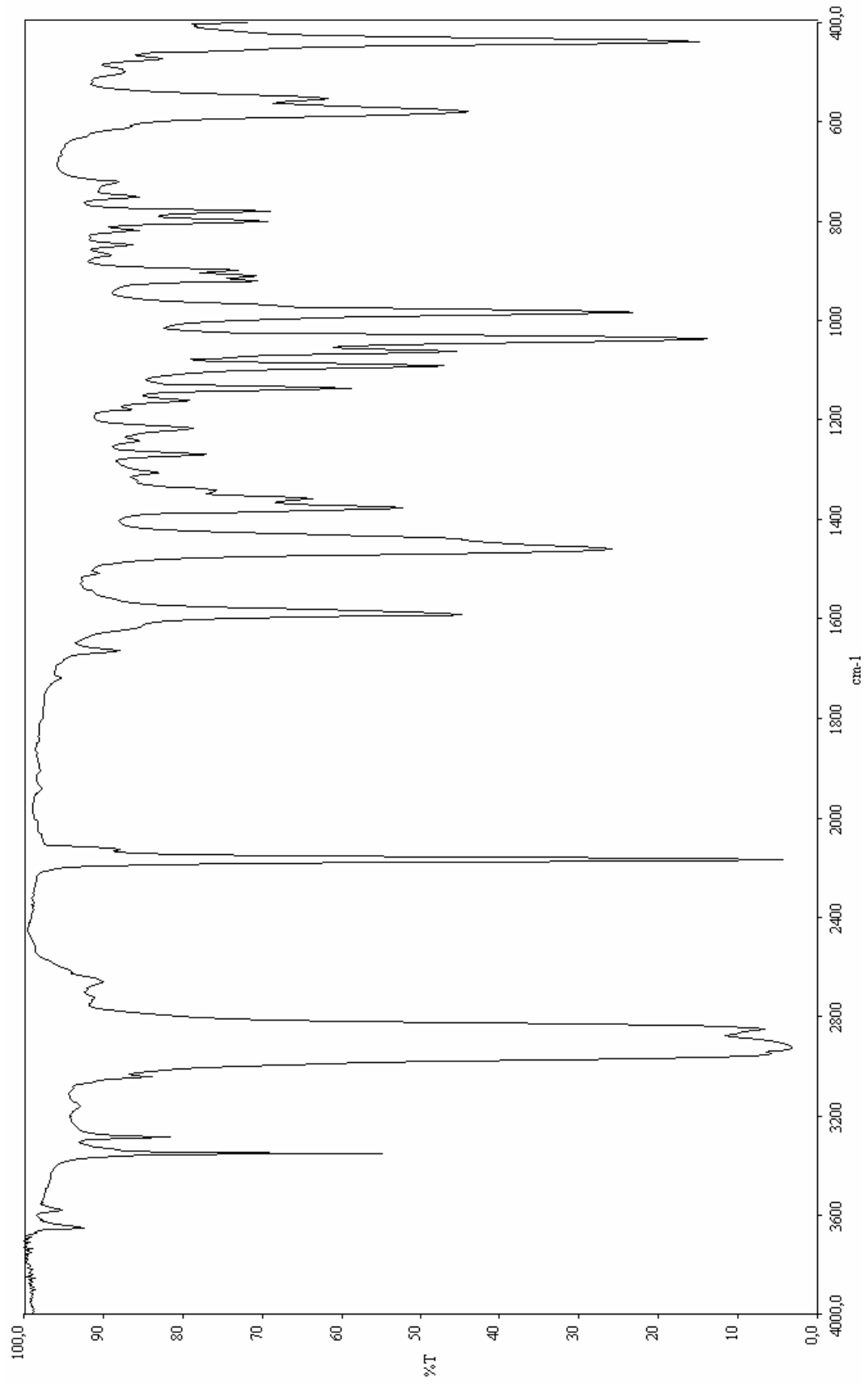
Şekil E1.7 Ni-CyHEA-Ni-1,2-Diklorobenzen konak-konuk bileşiğinin infrared spektrumu (Nujol içinde)



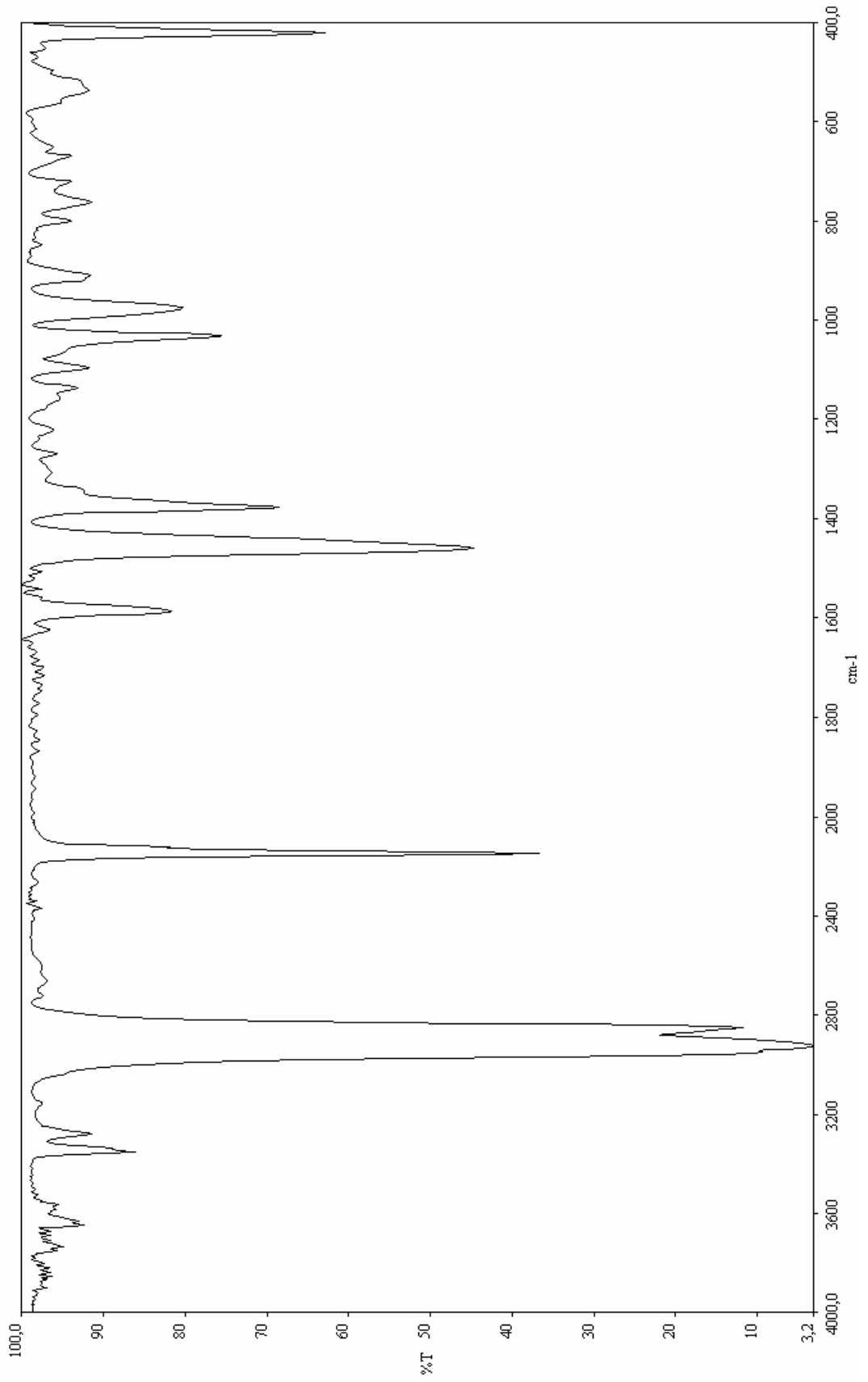
Şekil E1.8 Ni-CyHEA-Ni-1,3-Diklorobenzen konak-konuk bileşiğinin infrared spektrumu (Nujol içinde)



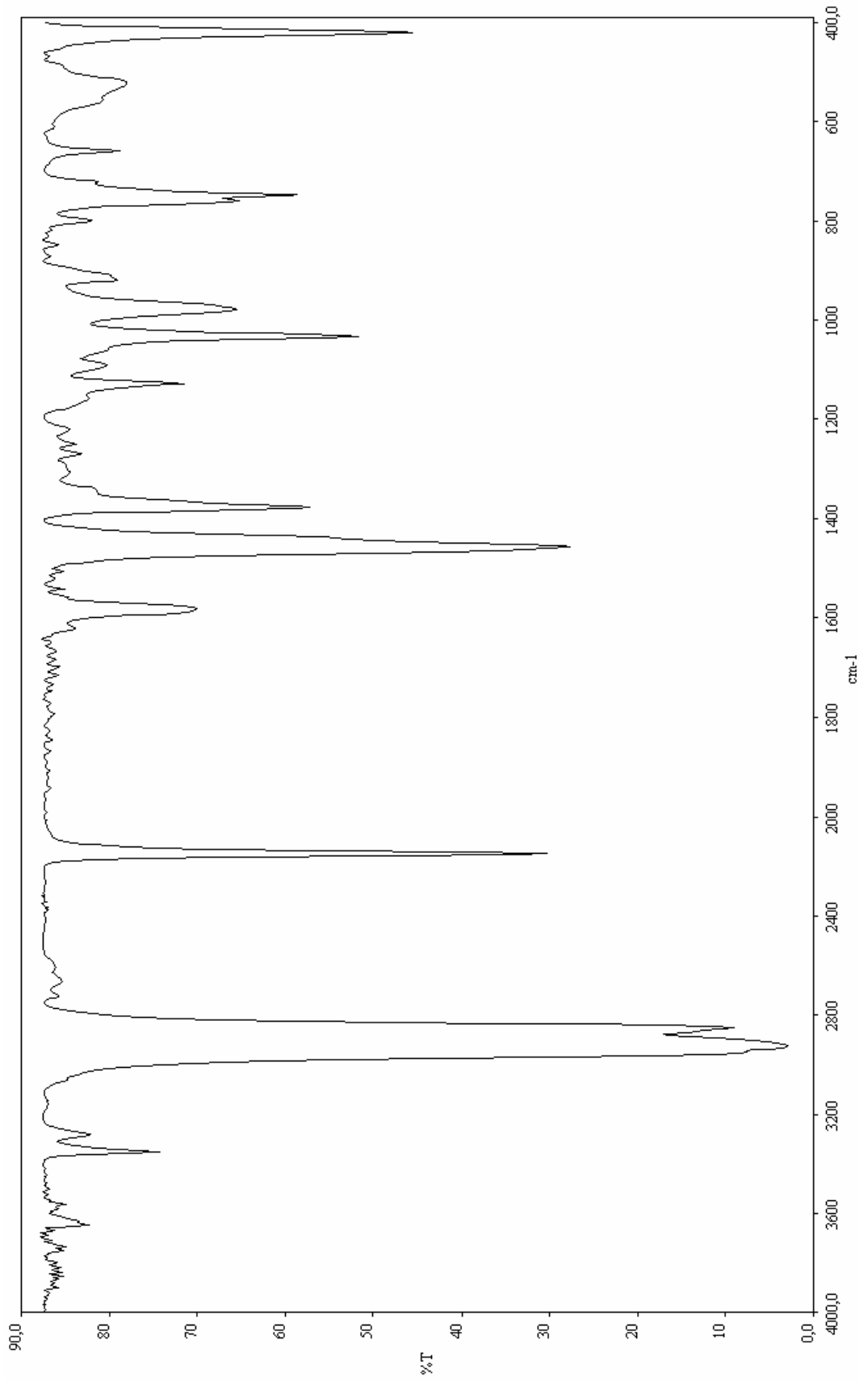
Şekil E1.9 Ni-CyHEA-Ni-1,4-Diklorobenzen konak-konuk bileşiginin infrared spektrumu (Nujol içinde)



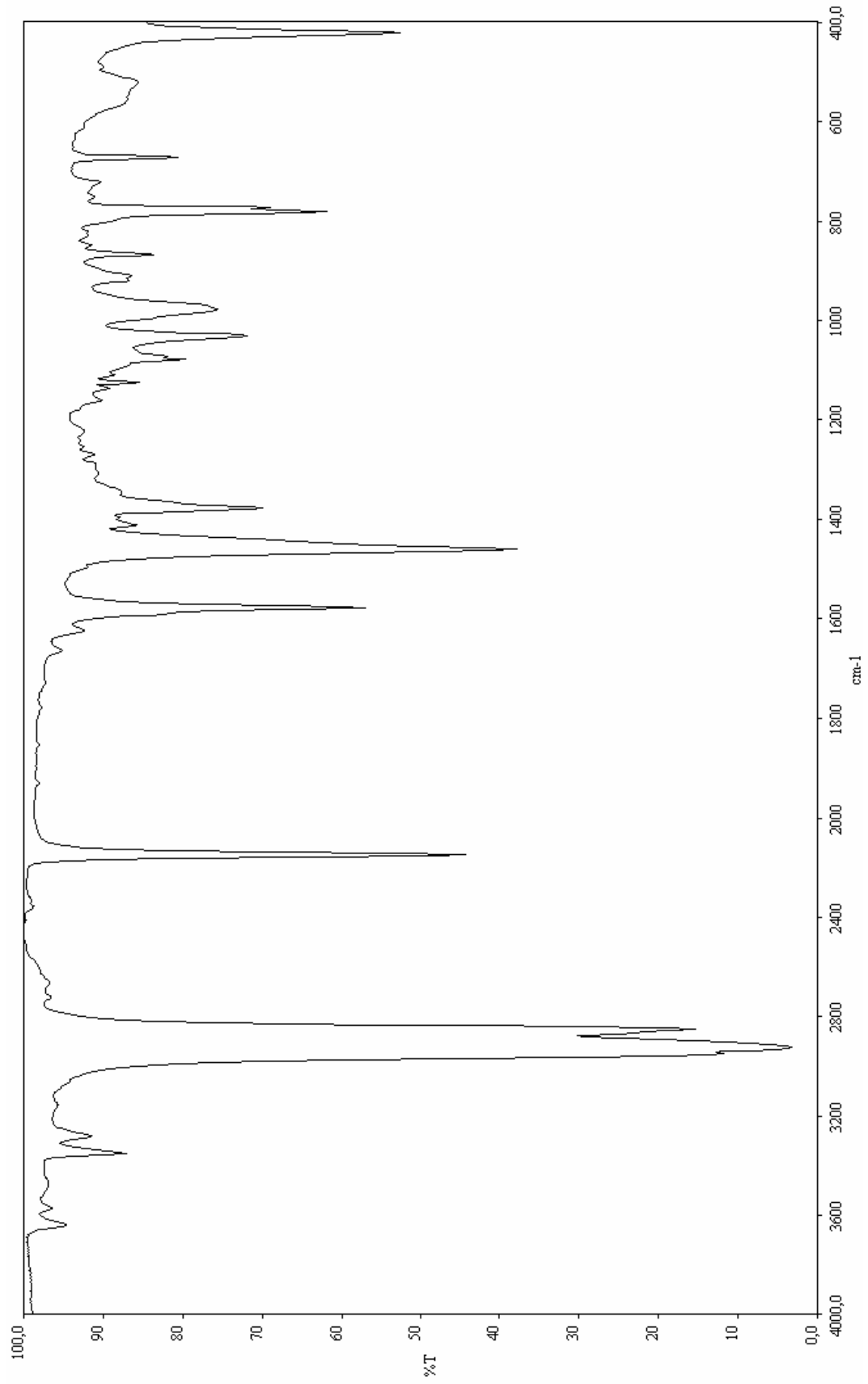
Şekil E1.10 Ni-CyHEA-Ni-Naftalin konak-konuk bileşiğinin infrared spektrumu (Nujol içinde)



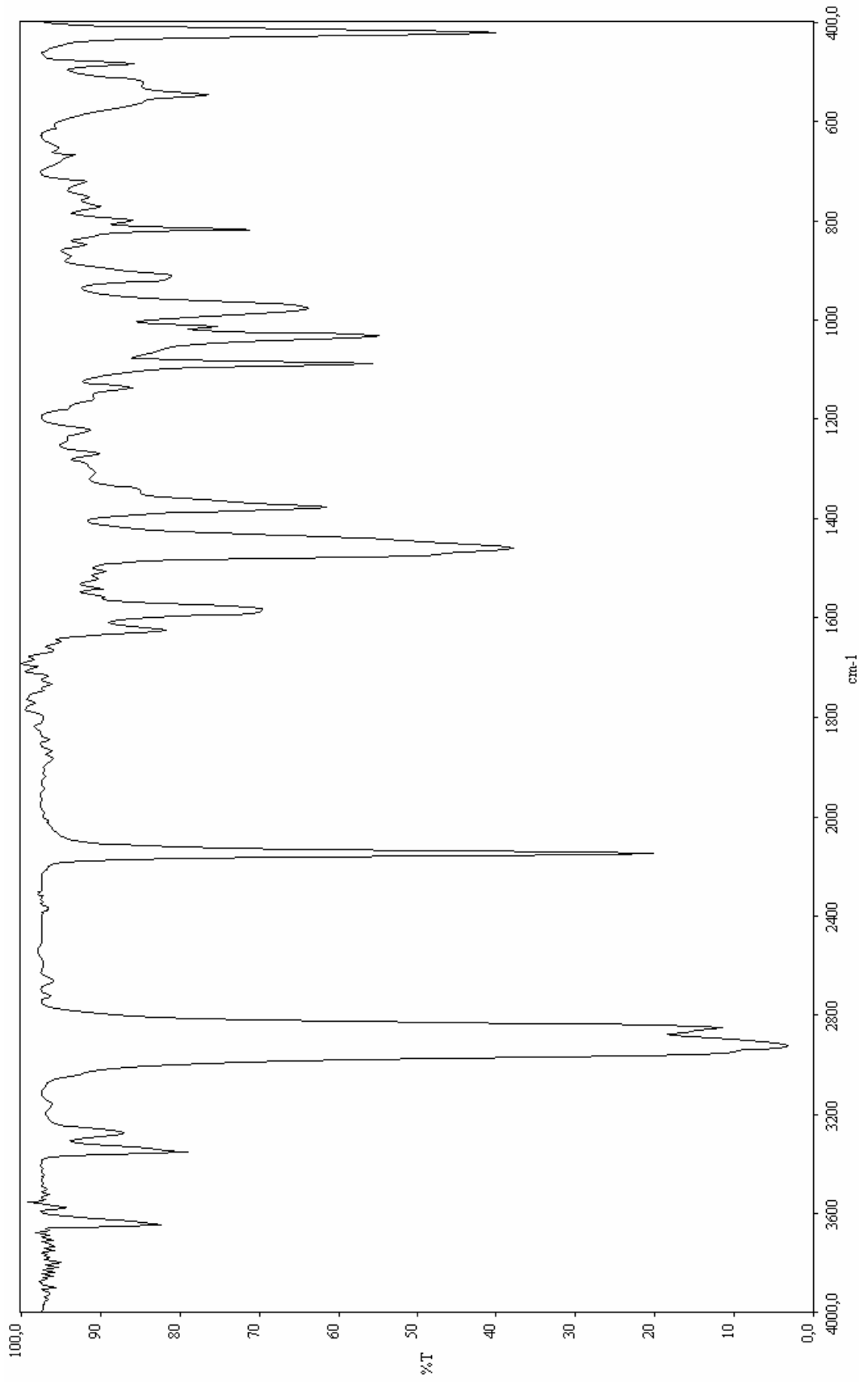
Şekil E1.11 Cd-CyHEA-Ni-Benzen konak-konuk bileşiğinin infrared spektrumu (Nujol içinde)



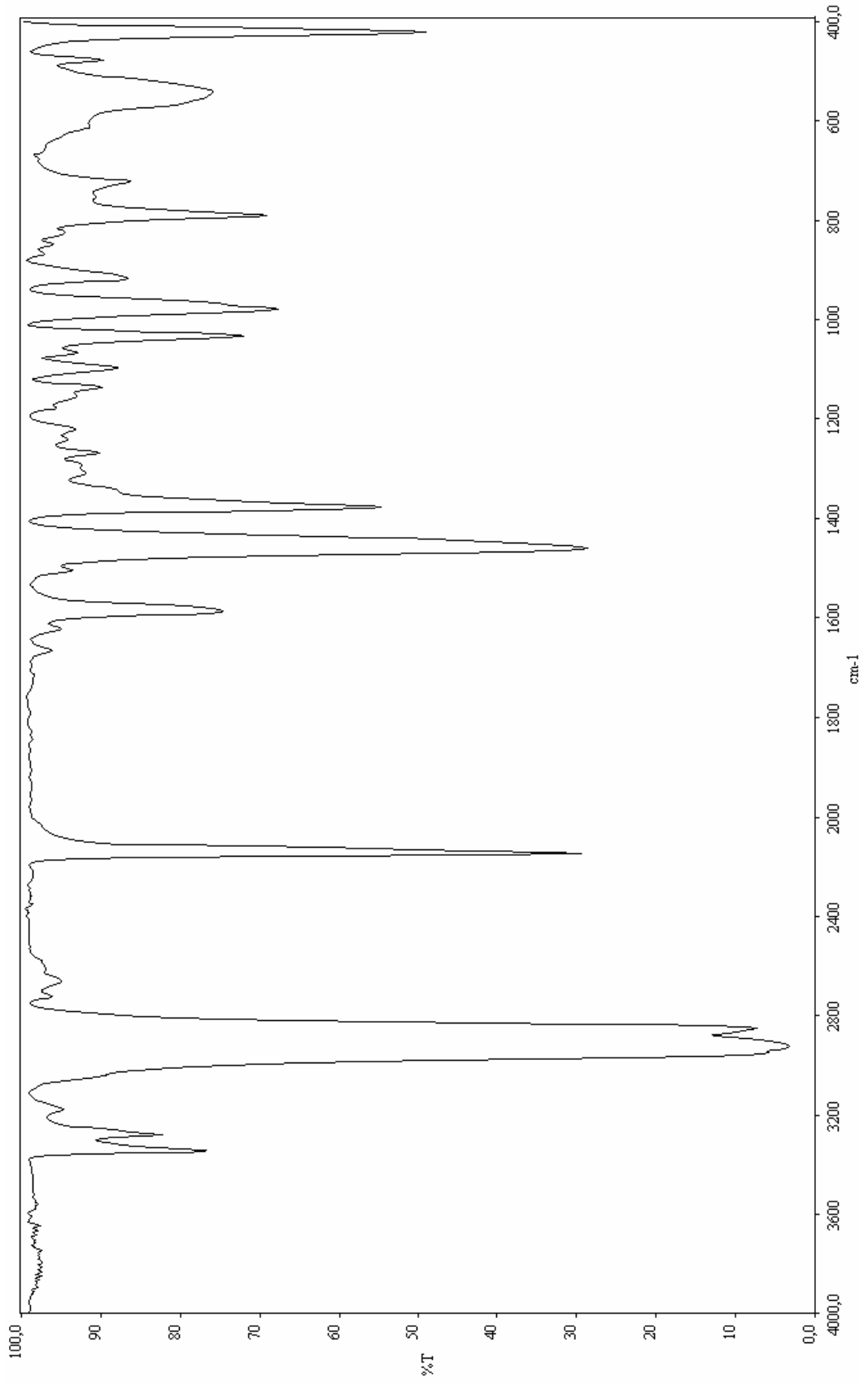
Şekil E1.12 Cd-CyHEA-Ni-1,2-Diklorobenzen konak-konuk bileşğinin infrared spektrumu (Nujol içinde)



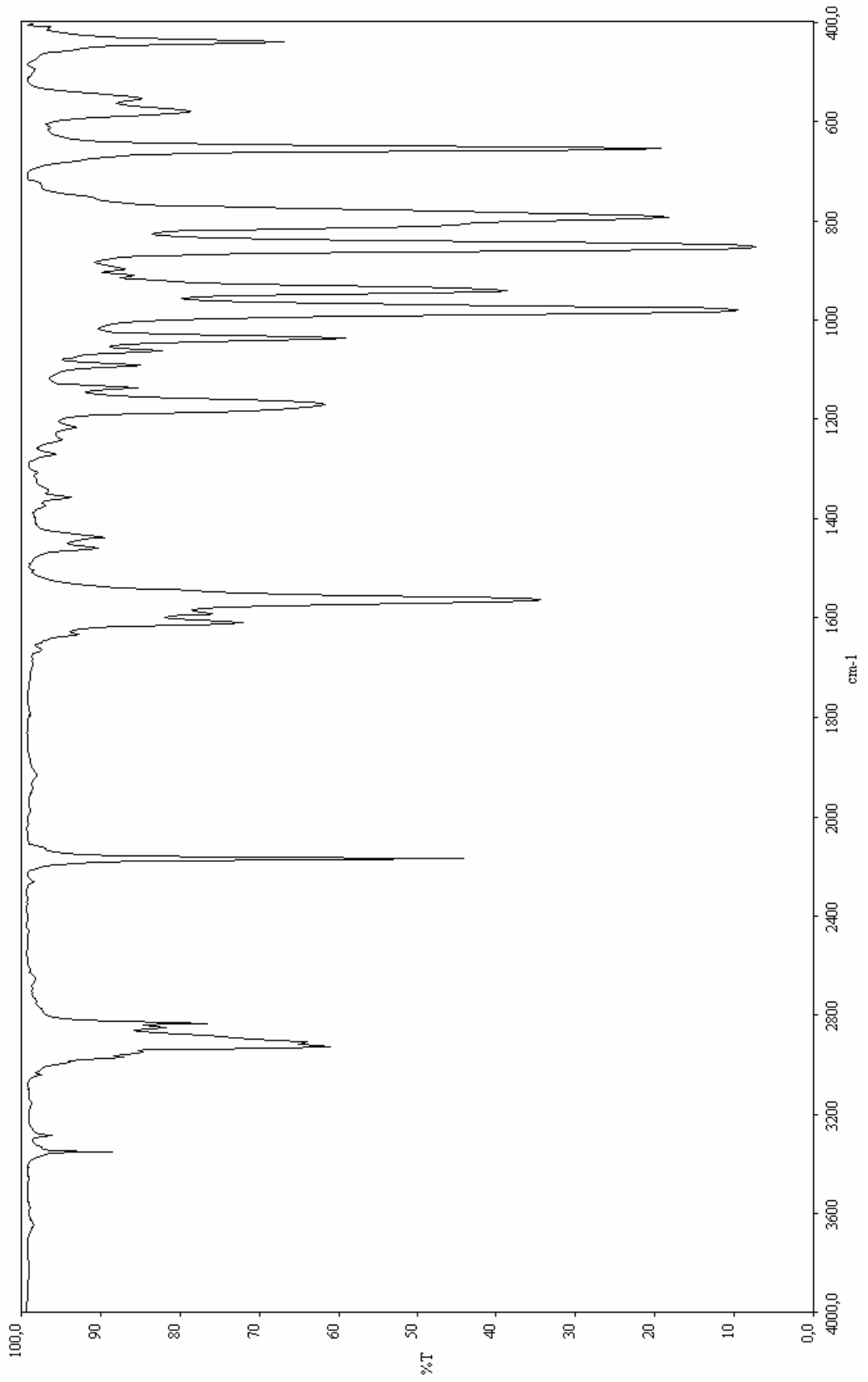
Şekil E1.13 Cd-CyHEA-Ni-1,3-Diklorobenzen konak-konuk bileşiğinin infrared spektrumu (Nujol içinde)



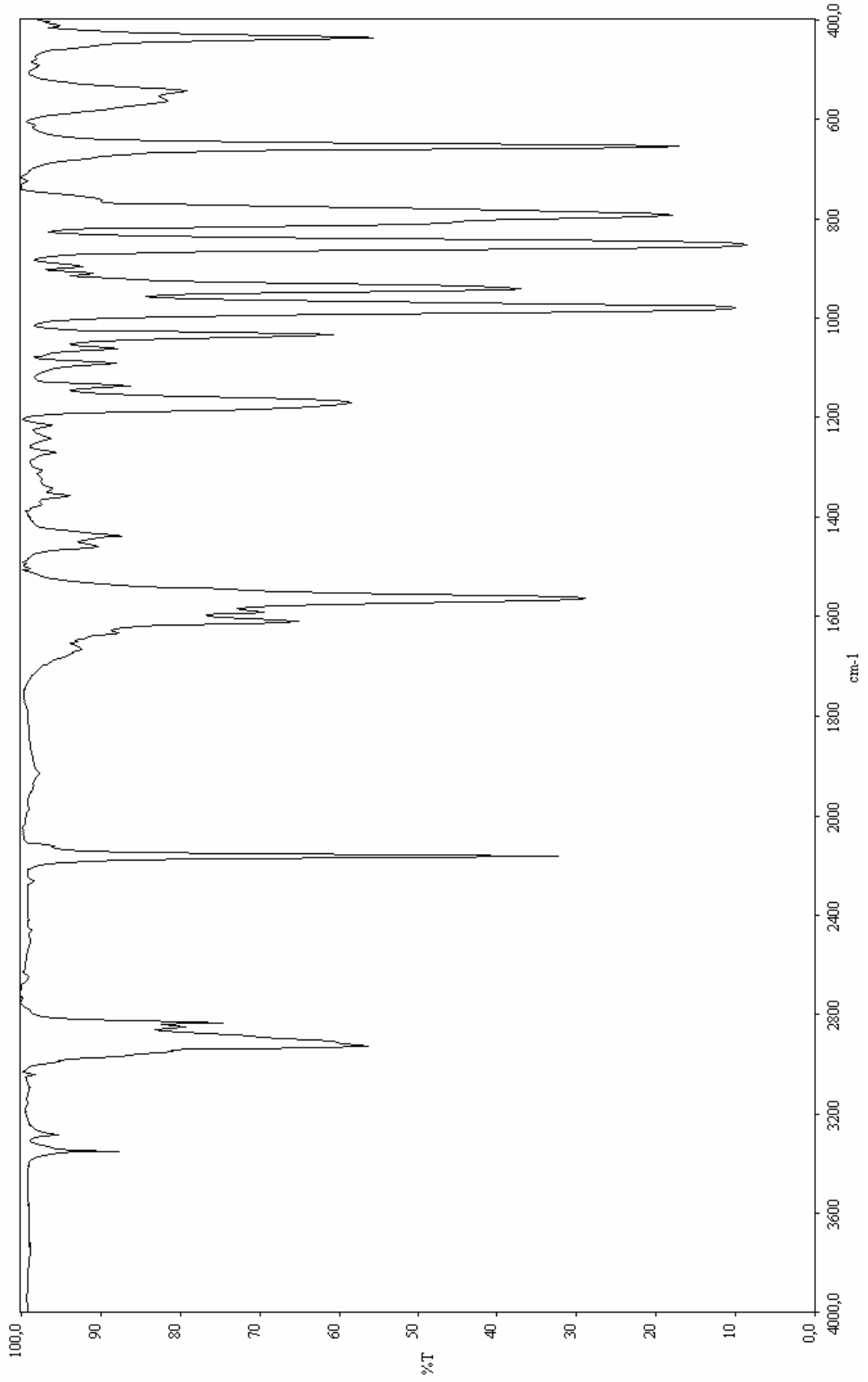
Şekil E1.14 Cd-CyHEA-Ni-1,4-Diklorobenzen konak-konuk bileşiginin infrared spektrumu (Nujol içinde)



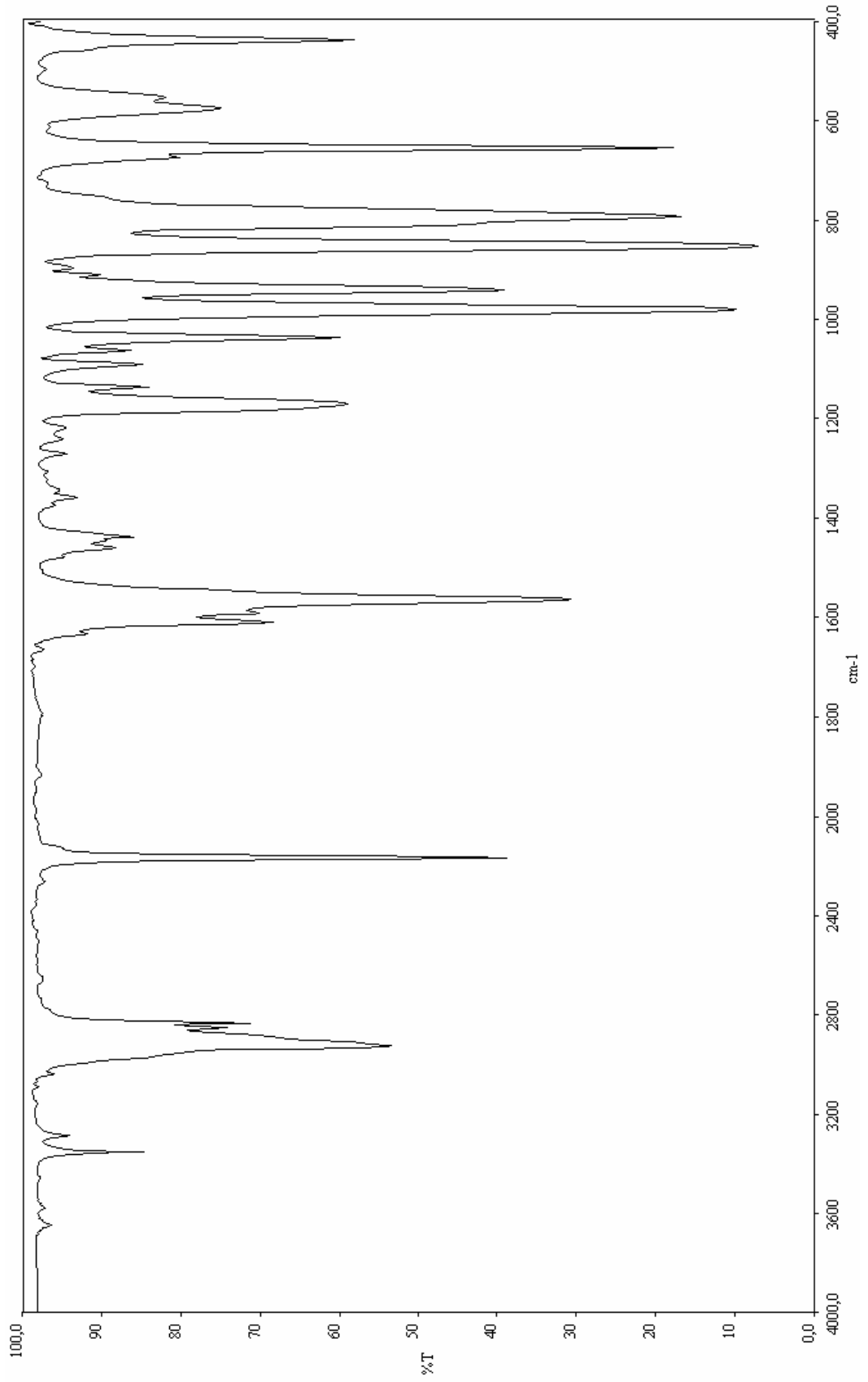
Şekil E1.15 Cd-CyHEA-Ni-Naftalin konak-konuk bileşiğinin infrared spektrumu (Nujol içinde)



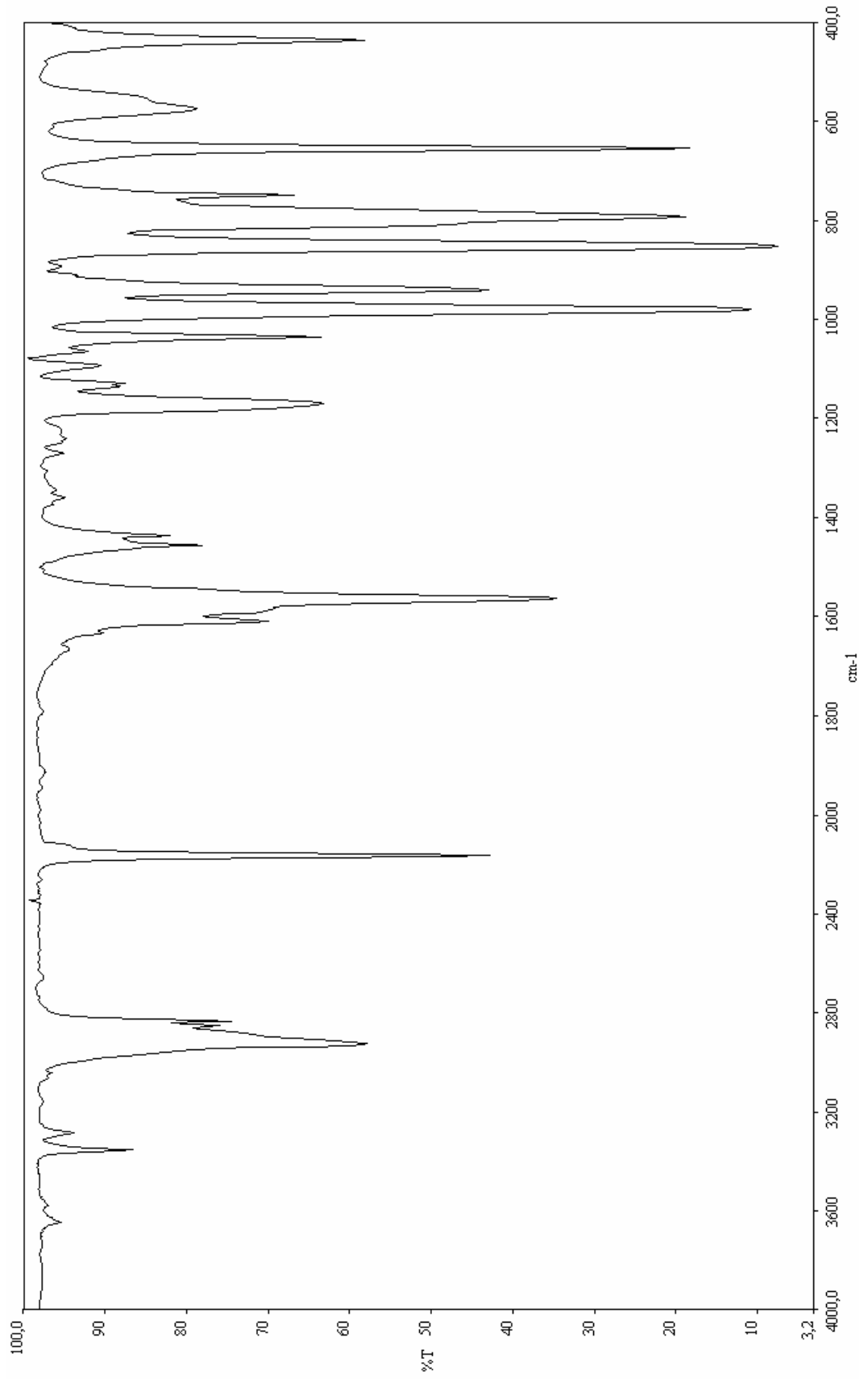
Şekil E1.16 Ni-CyHEA-Ni konak bileşiğinin infrared spektrumu (Hegzakloro-1,3-bütadien içinde)



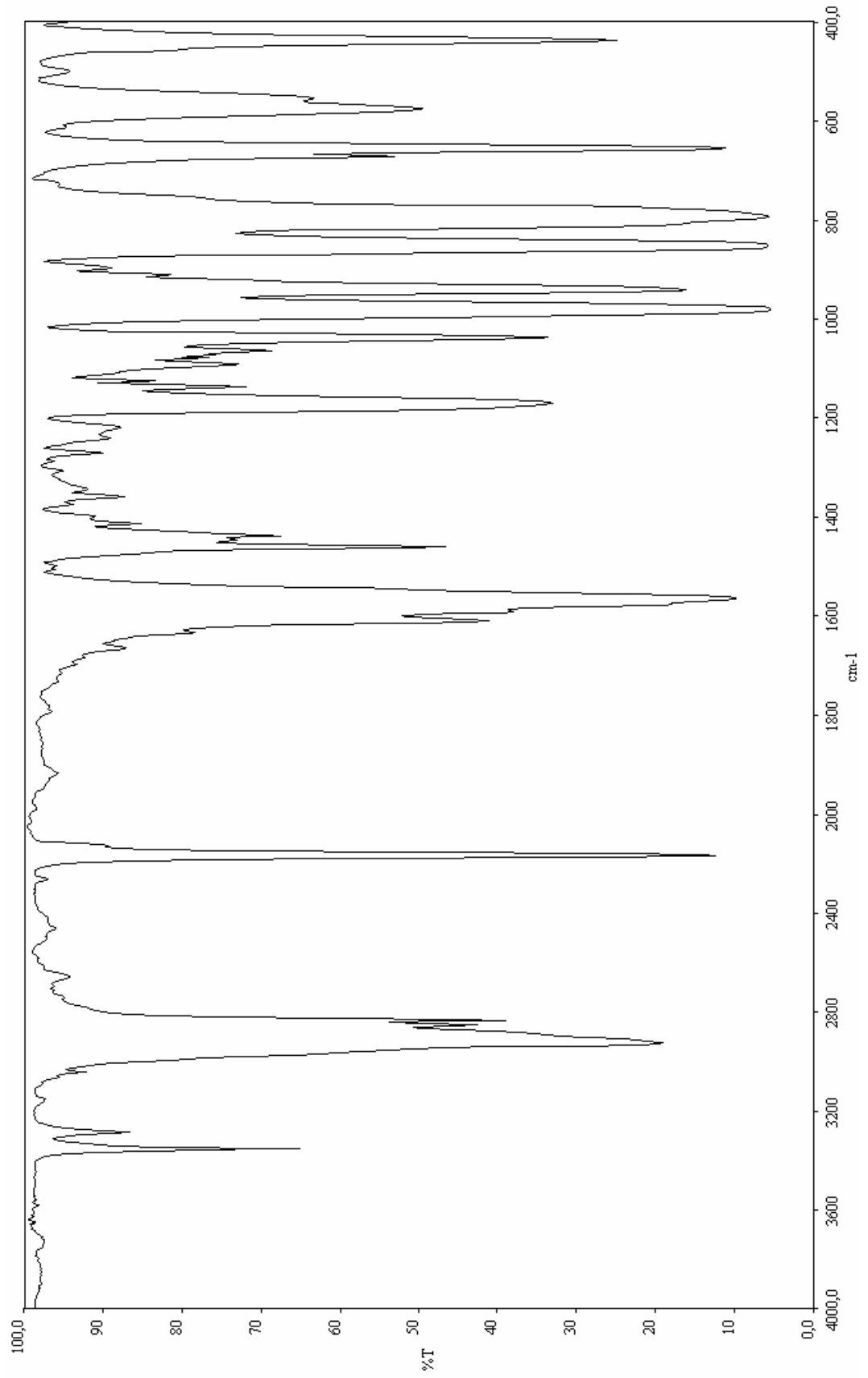
Şekil E1.17 Co-CyHEA-Ni konak bileşiğinin infrared spektrumu (Hegzakloro-1,3-bütadien içinde)



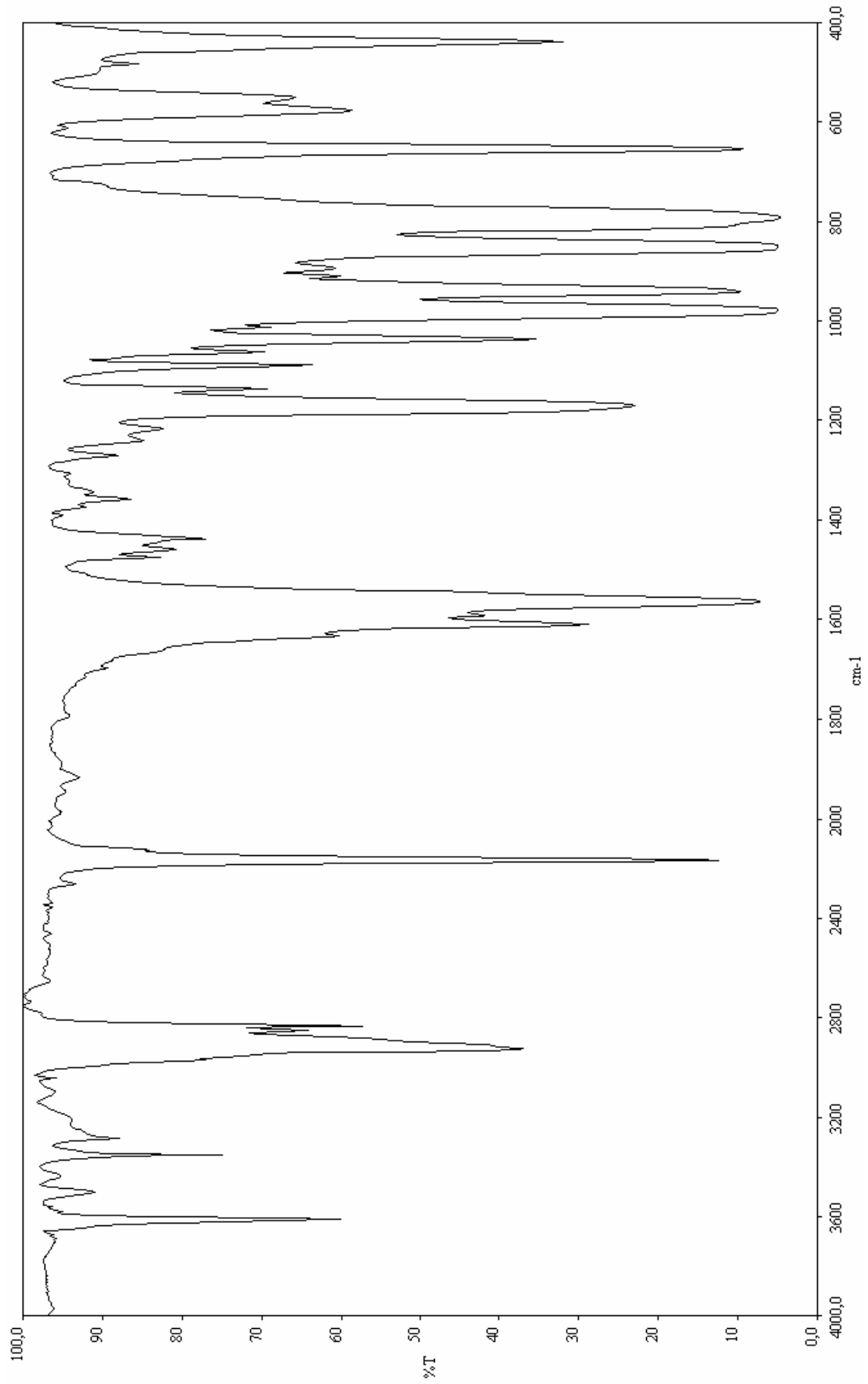
Şekil E1.18 Ni-CyHEA-Ni-Benzen konak-konuk bileşiminin infrared spektrumu (Hegzakloro-1,3-bütadien içinde)



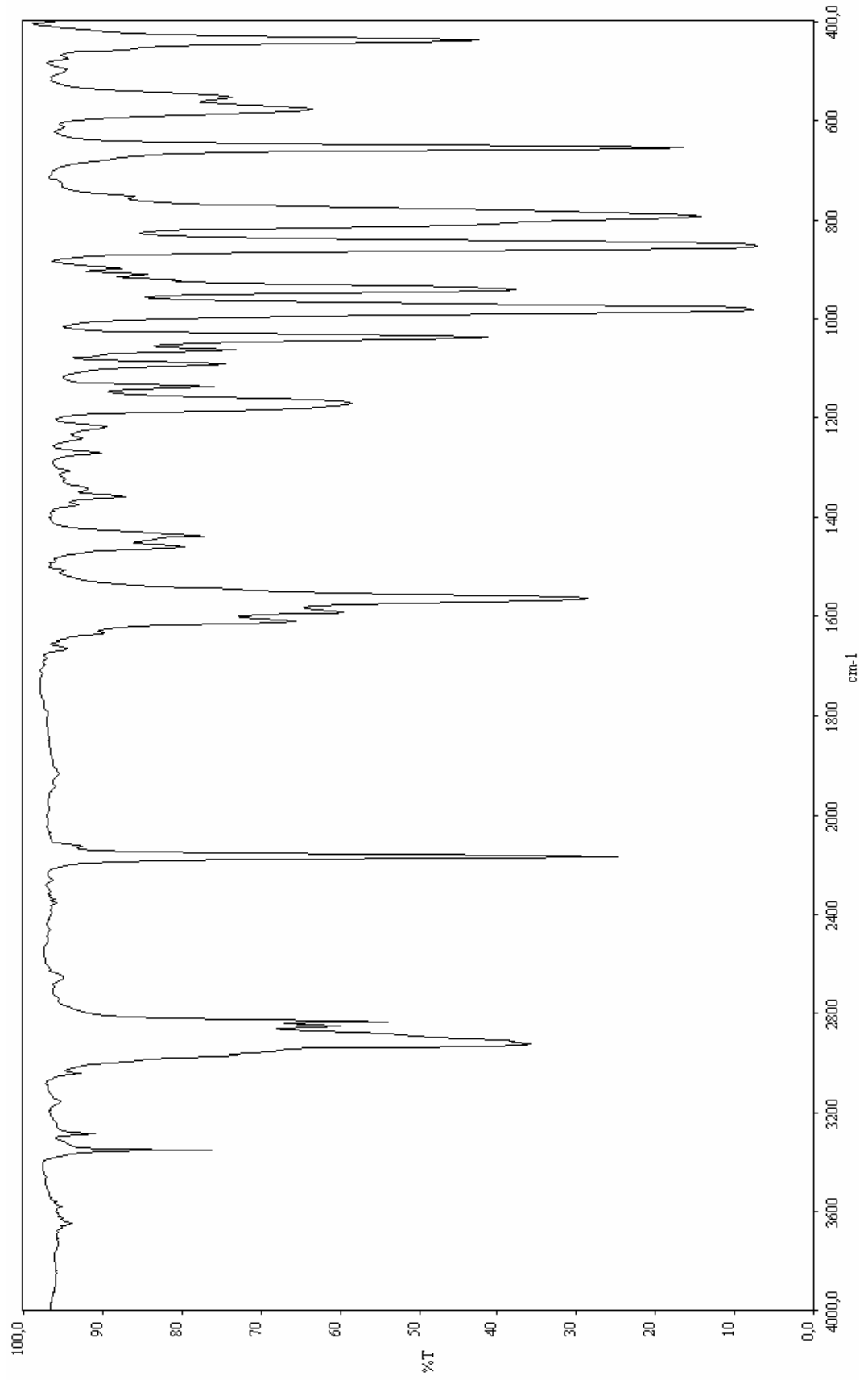
Şekil E1.19 Ni-CyHEA-Ni-1,2-diklorobenzen konak-konuk bileşiğinin infrared spektrumu (Hegzakloro-1,3-bütadien içinde)



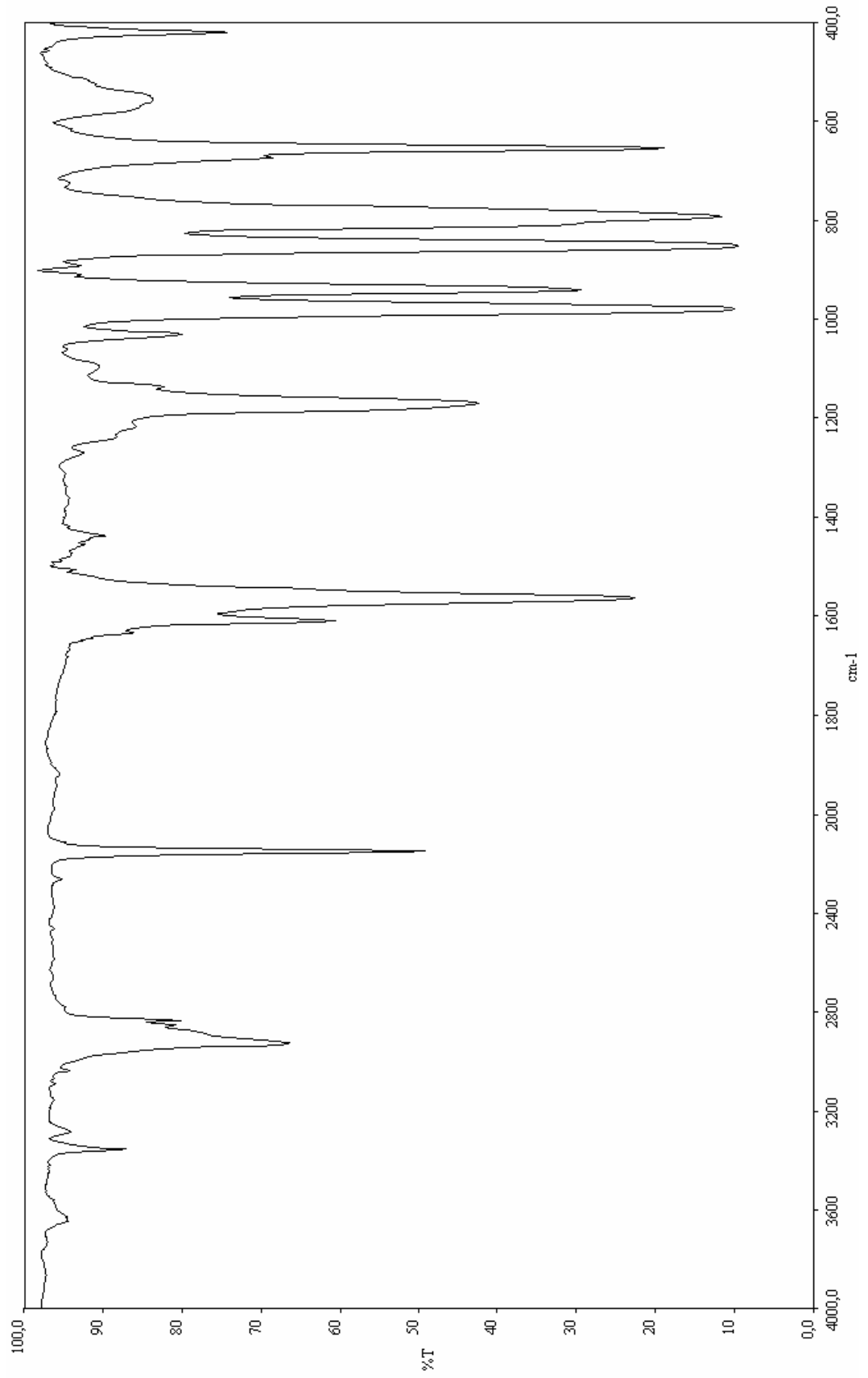
Şekil E1.20 Ni-CyHEA-Ni-1,3-diklorobenzen konak-konuk bileşiğinin infrared spektrumu (Hegzakloro-1,3-bütadien içinde)



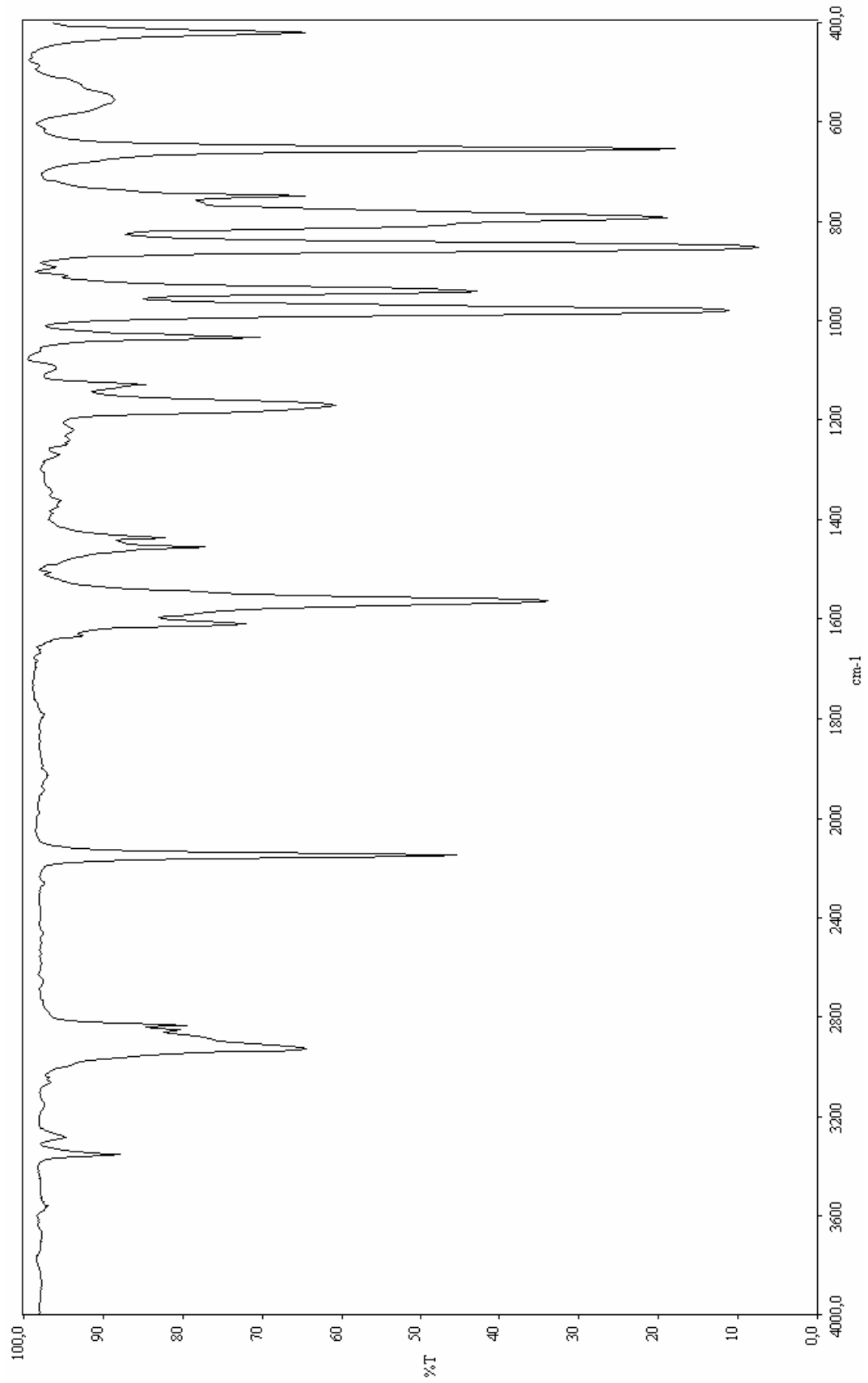
Şekil E1.21 Ni-CyHEA-Ni-1,4-diklorobenzen konak-konuk bileşiğinin infrared spektrumu (Hegzakloro-1,3-bütadien içinde)



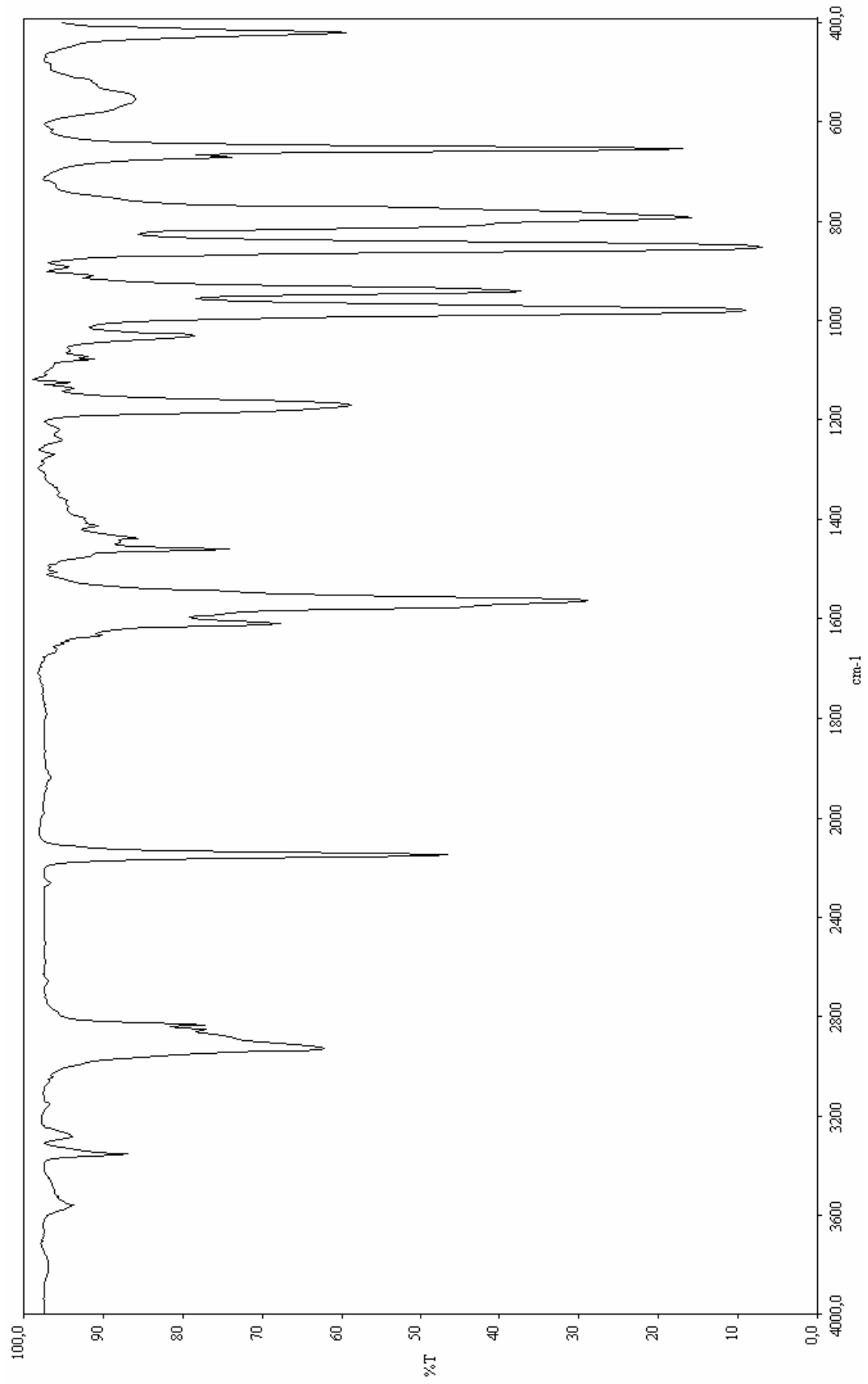
Şekil E1.22 Ni-CyHEA-Ni-Naftalin konak-konuk bileşiğinin infrared spektrumu (Hegzakloro-1,3-bütadien içinde)



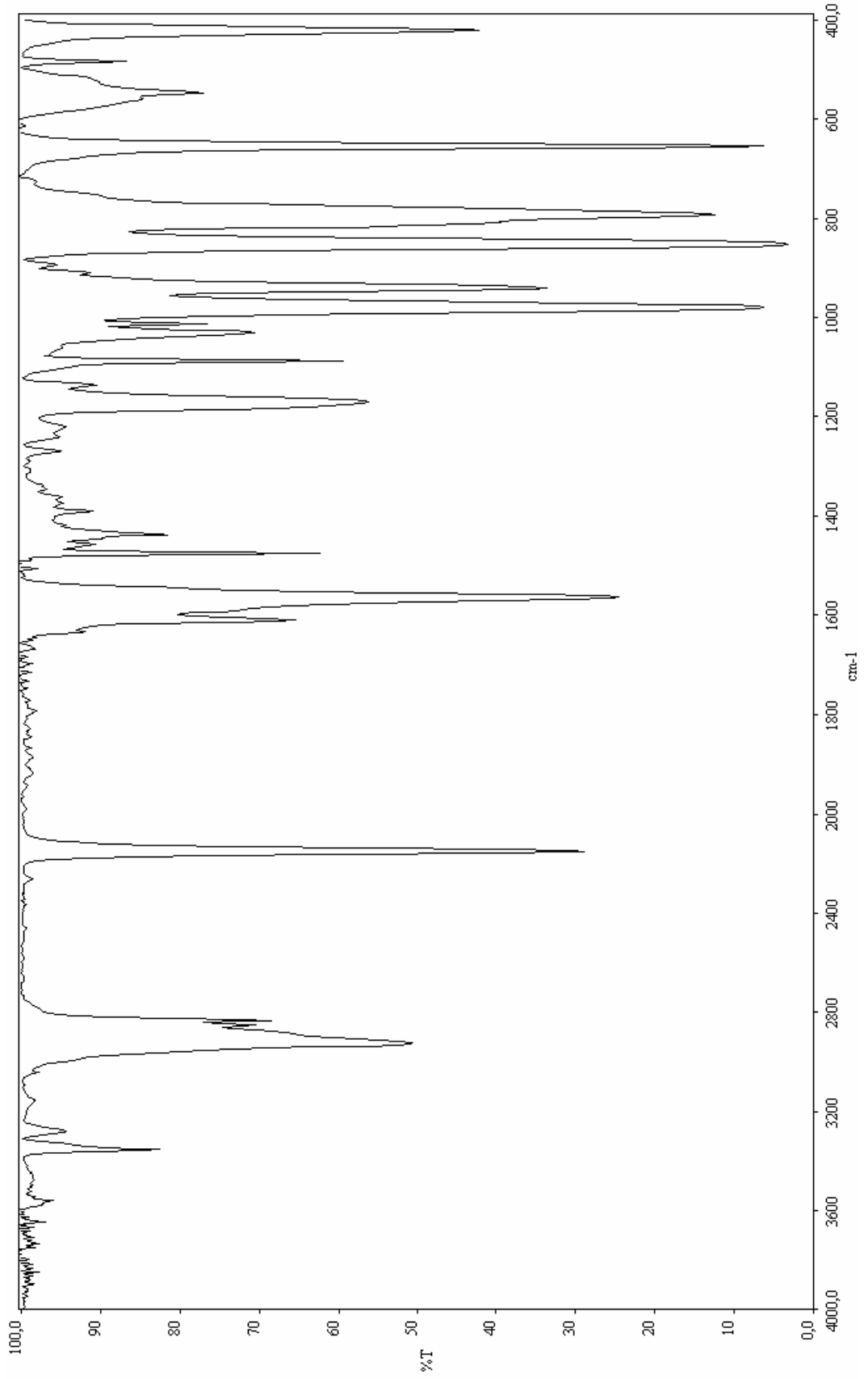
Şekil E1.23 Cd-CyHEA-Ni-Benzen konak-konuk bileşiğinin infrared spektrumu (Hegzakloro-1,3-bütadien içinde)



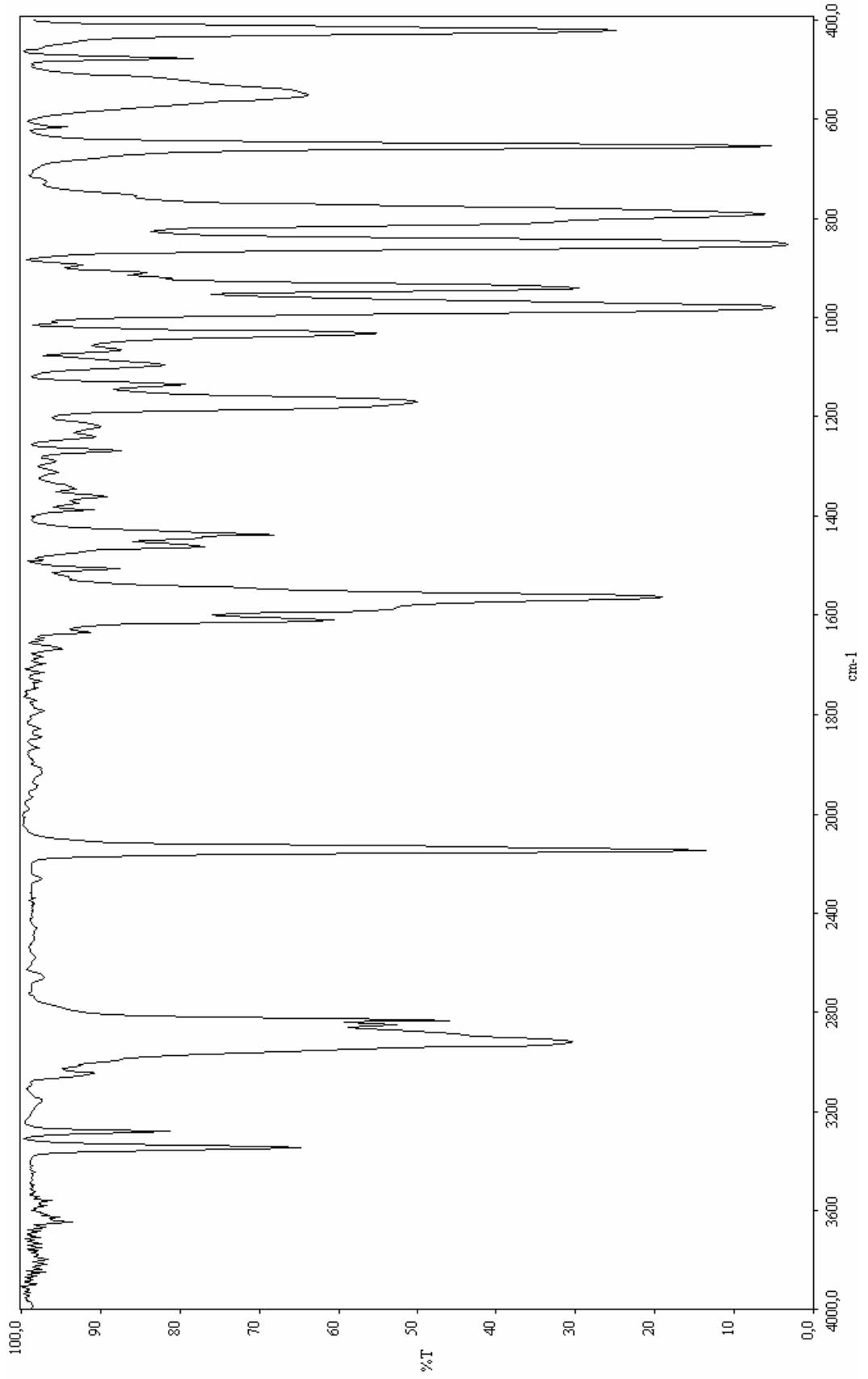
Şekil E1.24 Cd-CyHEA-Ni-1,2-diklorobenzen konak-konuk bileşiğinin infrared spektrumu (Hegzakloro-1,3-bütadien içinde)



Şekil E1.25 Cd-CyHEA-Ni-1,3-diklorobenzen konak-konuk bileşiğinin infrared spektrumu (Hegzakloro-1,3-bütadien içinde)



Şekil E1.26 Cd-CyHEA-Ni-1,4-diklorobenzen konak-konuk bileşiğinin infrared spektrumu (Hegzakloro-1,3-bütadien içinde)



Şekil E1.27 Cd-CyHEA-Ni-Naftalin konak-konuk bileşiğinin infrared spektrumu (Hegzakloro-1,3-bütadien içinde)