

**3,5 LUTİDİN METAL TETRASIYANONİKEL
KOMPLEKSLERİNİN İNFRA-RED
SPEKTROSKOPİSİ VE DTA TEKNİĞİ İLE
İNCELENMESİ**

34625

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
(FİZİK)**



GÖKHAN SAĞLAM

KASIM 1994

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Bu Tezin Yüksek Lisans Tezi Olarak Uygun Olduğunu Onaylarım.

S. Yurdakul

Danışman

Doç.Dr. Şenay YURDAKUL

Sınav Jürisi

Başkan : Doç.Dr. Şenay YURDAKUL

Üye : Prof. Dr. Ziya KANTARCI

Üye : Yrd.Doç.Dr. Ergün KASAP

S. Yurdakul

Ziya Kantarci

E. Kasap

Bu tez Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım esaslarına uygundur.

E. Zengin

**3,5 LUTİDİN METAL TETRASIYANONİKEL
KOMPLEKSLERİNİN İNFRARED SPEKTROSKOPİSİ VE
DTA TEKNİĞİ İLE İNCELENMESİ
(YÜKSEK LİSANS TEZİ)**

**Gökhan SAĞLAM
GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Kasım 1994**

ÖZ

Bu çalışmada $M(3,5 \text{ lutidin})_2 Ni(CN)_4$ ($M=Cd, Ni$) bileşikleri infra-red ve Diferansiyel Termal Analiz tekniği ile incelendi. Komplekslerin infra-red spektrumları kaydedilerek titreşim frekans ve kipleri saptandı. Diferansiyel Termal Analiz tekniği ile yüksek sıcaklıklarda, örneklerin bozulması araştırıldı.

Bilim Kodu : 404.03.01
Anahtar Kelimeler : 3,5 lutidin Infra-red, Diferansiyel Termal
Analiz, Infra-red Spektroskopisi
Sayfa Adedi : 51
Tez Yöneticisi : Doç.Dr. Şenay YURDAKUL

**THE INVESTIGATION OF THE 3,5 LUTIDINE METAL
TETRACYANONICKELATE COMPLEXES BY INFRA-RED
SPECTROSCOPY AND DTA TECHNIQUE**

(M.Sc. Thesis)

Gökhan SAĞLAM

GAZI UNIVERSITY

INSTITUS OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

Kasım 1994

ABSTRACT

In this study the $M(3,5 \text{ lutidine})_2 Ni(CN)_4$ ($M=Cd, Ni$) compounds have been studied by differential thermal analysis and Infra-red spectroscopy technique. It is also given the behaviour of the compounds at high temperatures.

Science Code : 404.03.01
Key Words : 3,5 lutidin Infra-red, Differential Thermal
Analysis, Infra-red spectroscopy
Pape : 51
Süpervisor : Doç.Dr. Şenay YURDAKUL

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleşmesinde değerli yardımları, yakın ilgisi ve sürekli desteği için tez yöneticim Sayın Doç. Dr. Şenay Yurdakul'a teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarında yardımlarını esirgemeyen G.Ü. Eczacılık Fakültesine, G.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne ve Sayın Yrd. Doç. Dr. Baki Erdoğan'a, Fizik Bölümünden Sayın Arş. Görevlisi Akif Özbay'a teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarında yardım ve desteğini esirgemeyen arkadaşım Sayın Arş. Görevlisi M.Tahir Güllüoğlu'na çok teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmalarım boyunca manevi destek ve fedakarlığından dolayı aileme teşekkürlerimi sunarım.

TABLULARIN LİSTESİ

Sayfa

Tablo-I.1. Elektromagnetik spektrum bölgeleri.....	4
Tablo-I.2. D_{4h} Nokta grubu.....	11
Tablo-I.3. C_{2v} Nokta grubu.....	12
Tablo-III.1. $M(3,5 \text{ lutidin})_2 Ni(CN)_4$ ($M=Cd, Ni$) komplekslerinin infra-red spektrumlarında saptanan 3,5 lutidin temel titreşim dalga sayıları (cm^{-1}).....	25
Tablo-III.2. $M(3,5 \text{ lutidin})_2 Ni(CN)_4$ komplekslerinin tabaka yapısı titreşim dalga sayıları.....	26

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Sayfa

Şekil-I.1.	$\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ iyonunun şematik gösterimi.....	10
Şekil-I.2.	3,5 lutidin molekülünün şematik gösterimi.....	11
Şekil-I.3.	İdeal DTA eğrisi.....	13
Şekil-I.4.	DTA Termal analiz sisteminin şematik gösterimi.....	14
Şekil-I.5.	DSC Termal Analiz sisteminin şematik gösterimi.....	15
Şekil-I.6.	DTA Sisteminin şematik diyagramı.....	16
Şekil-II.1.	KBr İnfra-red spektrumu.....	20
Şekil-II.2.	Çift ışın demetli infra-red spektrometresinin şematik diyagramı.....	21
Şekil-III.1.	Sıvı 3,5 lutidinin infra-red spektrumu.....	27
Şekil-III.2.	$\text{Cd}(\text{3,5 lutidin})_2 \text{Ni}(\text{CN})_4$ Kompleksinin Nujol Mull teknîği ile infra-red spektrumu.....	28
Şekil-III.3.	$\text{Ni}(\text{3,5 lutidin})_2 \text{Ni}(\text{CN})_4$ Kompleksinin Nujol Mull teknîği ile infra-red spektrumu.....	29
Şekil-III.4.	$\text{Cd}(\text{3,5 lutidin})_2 \text{Ni}(\text{CN})_4$ Kompleksinin KBr tekniği ile infra-red spektrumu.....	33
Şekil-III.5.	$\text{Ni}(\text{3,5 lutidin})_2 \text{Ni}(\text{CN})_4$ Kompleksinin KBr tekniği ile infra-red spektrumu.....	34
Şekil-III.6.	$\text{Ni}(\text{3,5 lutidin})_2 \text{Ni}(\text{CN})_4$ Kompleksinin DTA eğrisi....	35
Şekil-III.7.	$\text{Ni}(\text{3,5 lutidin})_2 \text{Ni}(\text{CN})_4$ Kompleksinin 160°C'ye ısıtıldıktan sonraki infra-red spektrumu.....	36
Şekil-III.8.	$\text{Ni}(\text{3,5 lutidin})_2 \text{Ni}(\text{CN})_4$ Kompleksinin 320°C'ye ısıtıldıktan sonraki infra-red spektrumu.....	37
Şekil-III.9.	$\text{Ni}(\text{3,5 lutidin})_2 \text{Ni}(\text{CN})_4$ Kompleksinin 450°C'ye ısıtıldıktan sonraki infra-red spektrumu.....	38

Sayfa

Şekil-III.10. $\text{Ni(3,5 lutidin)}_2 \text{Ni(CN)}_4$ Kompleksinin 550°C'ye ısıtıldıktan sonraki infra-red spektrumu.....	39
Şekil-III.11. $\text{Ni(3,5 lutidin)}_2 \text{Ni(CN)}_4$ Kompleksinin 1200°C'ye ısıtıldıktan sonraki infra-red spektrumu.....	40
Şekil-III.12. $\text{Cd(3,5 lutidin)}_2 \text{Ni(CN)}_4$ Kompleksinin DTA eğrisi...	41
Şekil-III.13. $\text{Cd(3,5 lutidin)}_2 \text{Ni(CN)}_3$ Kompleksinin 160°C'ye ısıtıldıktan sonraki infra-red spektrumu.....	42
Şekil-III.14. $\text{Cd(3,5 lutidin)}_2 \text{Ni(CN)}_4$ Kompleksinin 350°C'ye ısıtıldıktan sonraki infra-red spektrumu.....	43
Şekil-III.15. $\text{Cd(3,5 lutidin)}_2 \text{Ni(CN)}_4$ Kompleksinin 410°C'ye ısıtıldıktan sonraki infra-red spektrumu.....	44
Şekil-III.16. $\text{Cd(3,5 lutidin)}_2 \text{Ni(CN)}_4$ Kompleksinin 550°C'ye ısıtıldıktan sonraki infra-red spektrumu.....	45

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZ.....	iii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR.....	v
TABLoların LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	vii
GİRİŞ.....	1

BÖLÜM I

I.1. Moleküler Spektroskopisi.....	3
I.2. Moleküler Titreşimler.....	5
I.3. Moleküler Simetri.....	5
I.4. Grup Frekansları.....	6
I.5. Katıların Infra-red Spektrumları.....	7
I.6. Infra-red Geçiş Kuralları.....	8
I.6.1. Infra-red Soğurma Klasik Teori.....	8
I.6.2. Infra-red Soğurma Kuantum Teori.....	8
I.7. $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ İyonunun Temel Titreşimleri ve Simetri Türleri....	9
I.8. 3,5 Lutidin Molekülünün Temel Titreşimleri ve Simetri Türleri.....	11
I.9. Termal Analiz ve Sıcaklık.....	12
I.10. Diferansiyel Termal Analiz.....	13

BÖLÜM II

DENEYSEL ÇALIŞMA.....	17
II.1. Kullanılan Malzeme ve Cihazlar.....	17
II.2. Komplekslerin Elde Edilmesi.....	17
II.3. Infra-red Spektrumlarının Kaydedilmesi.....	18

BÖLÜM III

DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	22
III.1. 3,5 Lutidin Molekülünün Normal Titreşimleri ve Frekans Kaymalarının İncelenmesi.....	22
III.2. Tabaka Yapısı Titreşimleri.....	23
III.3. Yüksek Sıcaklıkta Titreşimlerdeki Değişimlerin İncelenmesi.....	30
GENEL SONUÇLAR.....	46
KAYNAKLAR.....	47
ÖZGEÇMİŞ.....	51

G İ R İ Ő

Konak-konuk bileŐikleri, birbirinden bağımsız iki bileŐenli moleküler yapılardır. Bu bileŐiklere kafesli yapıda olduklarından latince "Clathratus" kelimesinden alınan Klatrat "Clathrate" adı verilmiŐtir (1). Klatratlar basit birer karışım değıldirler, özellikleri vardır. Kristal yapıda olup stokiyometrik olmayabilirler. Klatratlar geniş ölçüde moleküler elek.olarak kimyasal saflaŐtırmada, izomerlerin ayrılmasında, (2, 3) deniz suyunun damıtılmasında, kanser hastalığına yol ačan DNA'nın normal kopyalama olayının önlenmesinde ve endüstride kullanılmaktadır (4).

Hofmann tipi klatratların baŐlangıcı, HOFMANN ve KUSPERT tarafından 1897'de amonyaklı nikel siyanür çözeltisine benzen ilavesiyle kimyasal formülü $Ni(CN)_2 \cdot NH_3 \cdot C_6H_6$ olan bir çökelek elde etmelerine dayanır (5). 1952'de POWELL ve RAYNER tek kristal X-ışınları kırınım çalışması ile bu yapının geometrisini de belirlemiŐlerdir (6). Bu klatratda, $Ni(CN)_4^{2-}$ anyonları $(NH_3)_2^{2+}$ katyonlarının Ni atomları ile çevrelenerek konak yapıyı veren $[Ni-Ni(CN)_4]_{\infty}$ düzlemsel polimerik tabakaları oluŐturmaktadır. Diamagnetik nikel atomları siyanür grubunun dört karbon atomu ile kare düzlemsel düzende, paramagnetik nikel atomları ise siyanür grubunun dört azotu ve amonyak molekülünün iki azotu ile oktahedral düzende çevrilmiŐtir. Amonyak molekülleri polimerik tabakanın alt ve üstünde yer almaktadır (7,8).

Hofmann tipi klatratlarda NH_3 yerine başka ligandlar kullanılarak benzer yapıda pek çok yeni kompleks elde edilebilir. Bu bileşikler ML_2 $Ni(CN)_4$ genel formülü ile verilir ve Hofmann tipi kompleksler olarak bilinir. Burada M iki değıerlikli geğıŐ metalı, L=Ligand molekülüdür.

Bu tür bileşiklere örnekler $M(Py)_2 Ni(CN)_4$ (9), $M(an)_2 Ni(CN)_4$ (10,11) $M(mepy)_2 Ni(CN)_4$ (12) kompleksleri verilebilir.

Çalışmada 3,5 Lutidin metal komplekslerinin yapılarında infra-red spektroskopisi ve DTA tekniği ile sıcaklığa bağlı ne tür değişimler olduğu araştırıldı. Daha önceki çalışmalarda nitratlı, tiyasiyanürlü bileşikler ve 3,5 lutidin üzerinde Infra-red spektroskopisiyle yapılmış çalışmalara rastlanmıştır. (13,14,15,16) 3,5 Lutidinli kompleksler kimyasal yollardan elde edilerek, infra-red spektrumları verildi. Bileşiklerin Infra-red spektrumlarında 3,5 lutidin molekülünden ve $Ni(CN)_4$ grubundan ileri gelen titreşim frekans ve kipleri gözlemlendi. Bileşiklerin 3,5 lutidin frekanslarında, kompleks oluşumu nedeniyle serbest moleküle göre kayma gözlemlendi. Bu kaymalar metale bağlıdır. Komplekslerde gözlenmiş bu kaymaların ligandın iç titreşimleri ile M-N (ligand) bağı titreşimleri arasındaki mekanik çiftlenim nedeniyle ortaya çıktığı kuramsal olarak saptanmıştır (16,17). Komplekslerde $Ni(CN)_4$ grubuna ait olarak gözlenen titreşim frekans ve kipleri benzer yapı gösteren bileşiklerle karşılaştırıldı ve yapı hakkında yorum yapıldı (16). Çalışmada komplekslerin sıcaklığa bağlı değişimi Diferansiyel Termal Analiz Tekniği ile incelenerek bozunum sıcaklıkları tespit edildi ve ne tür değişimler olduğu araştırıldı.

BÖLÜM I

MOLEKÜLER TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ

I.1. MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİ

Molekül yapılarının aydınlatılmasında spektroskopi yöntemleri kullanılır. Moleküler spektroskopi maddeyle, elektromagnetik ışının etkileşmesini inceleyen bilim dalıdır. Gelen elektromagnetik ışının molekül tarafından soğrulması ve salınması değişik enerji düzeyleri arasında geçişlere neden olur. Serbest bir molekül çeşitli enerji düzeylerine sahiptir (18). Molekül elektromagnetik alan etkisinde kaldığında alandan

$$\Delta E = h\nu \quad (1.1)$$

enerjisini soğurabilir. Burada $\Delta E = E'' - E'$ molekülün iki kuantize durumu arasındaki enerji farkı h plank sabiti, ν ise elektromagnetik dalganın frekansıdır. Elektromagnetik spektrum, gönderilen elektromagnetik ışının dalga boyuna ve molekülün değişen enerjisine göre değişik bölgelere ayrılmıştır. Tablo 1.1.

Infra-red bölge elektromagnetik spektrumun görünür bölgesi ile mikrodalga bölgesi arasında yer alır. Bu bölge 14.000 cm^{-1} - 20 cm^{-1} arasındadır. Uygulamaların çoğu temel bölge olan 4000 cm^{-1} - 200 cm^{-1} arasındaki bölgede sınırlanmıştır. Infra-red bölgede bir titreşim bandının gözlenebilmesi için molekülün titreşimi sırasında elektriksel dipol momentinin değişmesi gerekir.

Tablo 1.1. Elektromagnetik spektrum bölgeleri (19)

DALGA BOYU	BÖLGE	SPEKTROSKOPİ TÜRÜ
300 m-3 m	Radyofrekans	NMR ve NQR
30 m-0,3 m	Mikrodalga	ESR ve Moleküler dönme
300 μ m-1 μ m	Infra-red	Moleküler dönme ve titreşim
1 μ m-300 Å	Görünür-Morötesi	Elektronik geçişler (Dış é-)
100 Å-0,3 Å	X ışınları	Elektronik geçişler (İç é-)
0,3 Å-0,003 Å	γ ışınları	Nükleer geçişler

Dipolün titreşim frekansı molekülün titreşim frekansına eşittir, bu bölgede gönderilen elektromagnetik ışınım ile etkileşmesi sonucu aralarında bir enerji alış verişi olur. Molekülde gönderilen ışının elektriksel alanı ile orantılı bir dipol moment indüklenir.

$$\mu = \alpha E \quad (1.2)$$

Burada α kutuplanma yatkınlığı, E ise elektriksel alandır. Bir moleküler titreşim veya dönmenin Raman spektroskopisi ile

gözlenebilmesi için α kutuplanma yatkınlığının molekülün titreşimi veya dönmesi sonucunda değişmesi gerekir. Moleküllerin infra-red ve Raman spektrumları incelenerek simetrisi, dönme ve titreşim enerji seviyeleri ve bağ özellikleri hakkında bilgi edinilebilir.

I.2. MOLEKÜLER TİTREŞİMLER

Infra-red spektroskopisinde çoğunlukla taban titreşim düzeyinden 1. uyarılmış düzey olan ($V = 0 \rightarrow 1$) geçişleri en şiddetli bandlar olarak gözlenir. Bu geçiş sırasında ortaya çıkan frekanslara temel titreşim frekansları denir. Temel titreşim frekansının iki veya daha fazla katlarında ($2V, 3V \dots$) üst ton geçişleri gözlenir. Birleşim ve fark frekansları sırasıyla iki veya daha fazla temel titreşim frekanslarının toplamı ve farkı olarak ortaya çıkar. Eğer bir rezonans yoksa, bu bandların şiddetleri, temel titreşim bandlarına nazaran oldukça düşüktür. Bu yüzden genellikle spektrumda kolayca ayırt edilebilirler.

Kartezyen koordinatlarda N atomlu bir molekülün $3N$ serbestlik derecesi vardır. 3 eksen etrafında öteleme ve 3 eksen etrafında dönme serbestlik derecelerini çıkartırsak $3N-6$ (lineer moleküllerde $3N-5$) temel titreşim serbestlik derecesi elde edilir. N atomlu bir molekül kapalı bir halka teşkil etmiyorsa $N-1$ bağ olacağından $3N-6$ normal titreşiminden $N-1$ tanesi bağ gerilme $2N-5$ tanesi de açılı bükülme titreşimi olacaktır. Çok atomlu moleküller için moleküler simetri ile titreşim kipleri belirlenebilir.

I.3. MOLEKÜLER SİMETRİ

Molekülü oluşturan atomların uzaydaki düzeni molekül simetrisi olarak bilinmektedir. Simetri işlemleri (terslenme, yansıma, dönme) simetri elemanına uygulandığında molekül değişmemiş olarak kalıyorsa molekülün sahip olduğu tüm simetri elemanları bir grup oluşturur.

Simetri elemanlarının uygulanmasıyla molekülün en az bir noktası (kütle merkezi) yer değiştirmedikinden bu gruplara nokta grubu denir. Moleküllerin simetri özelliklerinden yararlanılarak karakter tabloları hazırlanmıştır. Titreşen bir molekülün normal kipleri belirli simetri özellikleri gösterdiğinden, karakter tablolarından yararlanılarak simetrisi bilinen bir molekülün $3N-6$ temel titreşiminden hangilerinin infra-red hangilerinin Raman spektrumunda gözlenebileceği bulunur (19,20).

Bir titreşimin Infra-red ve Ramanda gözlenebilmesi için sırasıyla

$$\mu_{nm} = \int \Psi_n^* \mu \Psi_m d\tau \quad (1.3)$$

$$\mu_{nm} = \int \Psi_n^* \alpha \Psi_m d\tau \quad (1.4)$$

ifadelerinin sıfırdan farklı olması gerekir. Burada Ψ_n ve Ψ_m üst ve alt titreşimsel dalga fonksiyonları; μ elektriksel dipol moment; α kutuplanma yatkınlığı; $d\tau$ hacim elemanı; μ_{nm} ise m düzeyi ile n düzeyi arasında geçiş dipol momentidir. İki düzey arasındaki geçiş olasılığı $|\mu_{nm}|^2$ ile orantılıdır (19).

Infra-red spektroskopisinde çoğunlukla taban titreşim düzeyinden 1. uyarılmış düzeye olan geçişler incelenir. ($V = 0 \rightarrow 1$) Bir molekül i tersleme merkezine sahipse Infra-red aktif titreşimler Raman inaktif; Raman aktif titreşimler Infra-red inaktif olacaktır.

1.4. GRUP FREKANSLARI

Infra-red ve Raman spektrumları incelenirken bazı grupların molekülün geri kalan kısmı ne olursa olsun yaklaşık aynı frekansta soğurma verdikleri saptanmıştır. Normal titreşim, molekülün tüm atomlarının aynı fazda ve aynı frekansta yaptıkları titreşim hareketine denir. Fakat genlikler farklı olabilir. Genlik farkı, bazı atom

gruplarının molekülün geri kalan kısmından bağımsız gibi hareket etmelerine neden olur. Genellikle böyle gruplar molekülün diğer atomlarına nazaran hafif veya ağır atom içeren gruplardır.

Bir çok organik ve inorganik grupların frekansı belirlidir (21).

1.5. KATILARIN INFRA-RED SPEKTRUMLARI

Serbest haldeki bir molekülün simetrisi molekülün kristal yapı içinde sahip olduğu simetriden farklıdır. Bu yüzden spektrumda serbest molekül titreşimleriyle birlikte örgü titreşimlerini de gözlememiz gerekir. Kristal titreşim kipleri, kristali oluşturan birim hücredeki titreşim kipleri ile aynı olmalıdır. Çünkü birim hücredeki titreşim hareketlerinin aynı fazda olduğu titreşim kipleri Infra-red veya Raman aktiftir. Bu nedenle kristalin normal titreşimleri, sadece bir birim hücre içindeki moleküllerin titreşim kipleri incelenerek bulunabilir.

Kristal içindeki molekülün Infra-red spektrumlarının farklı olmasının nedeni kristal alanının serbest molekülün potansiyel enerjisinde oluşturduğu değişiklik yüzündendir. Bu değişiklik temel frekanslarda kaymaya sebep olabilir. Ayrıca molekülün simetrisinde değişiklik yapması nedeniyle dejenere titreşimler yarılabılır, inaktif titreşimler Infra-red ve Raman da aktif olabilir.

Molekülün kristal içindeki simetrisi yer simetrisi (site simetrisi) olarak bilinir. Yer simetrisi etkisiyle oluşan yarılmalara yer grup yarılmaları denir. Bir kristalin birim hücresindeki simetri elemanlarının uygulanmasıyla, birim hücre içindeki bir nokta bir başka hücredeki özdeş bir nokta üzerine gelir. Bu işlemler faktör grubu olarak isimlendirilen matematiksel bir grup oluşturur.

I.6. INFRA-RED GEÇİŞ KURALLARI

I.6.1. INFRA-RED SOĞURMA KLASİK TEORİ

Bir molekülün μ elektrik dipol momenti kartezyen sistem μ_x , μ_y , μ_z gibi üç bileşenli bir vektördür. Molekül ν frekanslı bir ışın soğurduğu zaman μ , bu frekansla titreşecektir.

Basit harmonik yaklaşımda moleküler dipol momenti, Q titreşim koordinatlarının bir fonksiyonudur. Molekülün denge konumu yakınında μ dipol momentinin Taylor serisine açılımı;

$$\mu = \mu_0 + \sum_k \left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_i} \right)_0 Q_i + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial Q_i^2} \right)_0 Q_i^2 + \text{daha yüksek mertebeden terimler (I.5)}$$

Normal titreşim genlikleri çok küçük olduğundan iyi bir yaklaşımla ilk iki terim alınarak

$$\mu = \mu_0 + \sum_k \left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_i} \right)_0 Q_i \quad (I.6)$$

yazılır. Bir titreşimin infra-red aktif olabilmesi için ν_i frekansı ile titreşen moleküler dipol moment değişiminin

$$\left(\frac{\partial \mu_k}{\partial Q_i} \right)_0 \neq 0 \quad (k=x, y \text{ veya } z) \quad (I.7)$$

şartını sağlaması gerekir. (Infra-red aktiflik şartı.)

I.6.2. INFRA-RED SOĞURMA KUANTUM TEORİ

Bir titreşimin Infra-red'de gözlenebilmesi için

$$\mu_{i0} = \int \Psi_i^* \mu \Psi_0 d\tau \neq 0 \quad (I.8)$$

olması gerekir. μ dipol momentinin (I.6) ile verilen Taylor serisine açılımı (I.8) ifadesinde yerine konursa μ_{i0} ;

$$\mu_{i0} = \mu_0 \int \Psi_i^* \Psi_0 d\tau + \sum_i (\partial\mu/\partial Q_i)_0 \int \Psi_i^* Q_i \Psi_0 d\tau \quad (I.9)$$

olarak yazılabilir. Ψ_i^* ve Ψ_0 sırasıyla üst ve taban titreşimsel dalga fonksiyonları, $d\tau$ hacim elemanı μ_{i0} geçiş dipol momentini olup, i. düzey ile taban düzey arasındaki geçiş olasılığı $|\mu_{i0}|^2$ ile orantılıdır. Birinci terimdeki Ψ_i ve Ψ_0 dalga fonksiyonları ortogonal olduğundan bu terim sıfırdır.

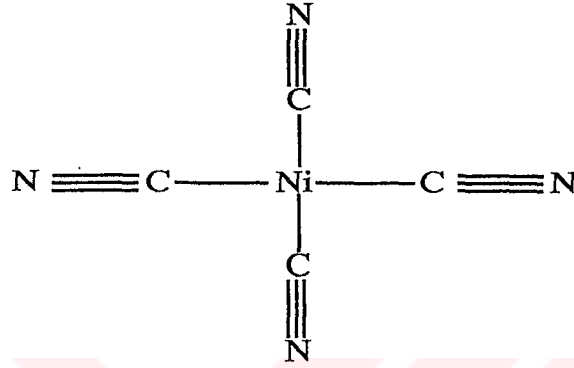
Bir moleküle sahip olduğu bir simetri işlemi uygulandığında molekül ilk durumuna göre değişmediğinden (I.9) ifadesinin ikinci terimine herhangi bir simetri işlemi uygulandığında üçlü çarpımın işaret değiştirmemesi gerekir. Eğer üçlü çarpım işaret değiştirirse integral değeri sıfırdır. Taban titreşim dalga fonksiyonu tüm simetri işlemleri altında değişmez (invariant) ve tam simetriktir. Ψ_i ise Q_i ile aynı simetri türündedir. Bir temel geçişin infra-red aktif olması için μ dipol moment vektörünün x,y,z koordinatlarının biri veya diğerleriyle aynı simetri türünde olması gerekir. Böylece moleküler simetrinin kullanılması molekülün titreşim kiplerinin spektroskopik aktifliğini belirler (22).

I.7. $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ İYONUNUN TEMEL TİTREŞİMLERİ VE SİMETRİ TÜRLERİ

Serbest $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ iyonu kare düzlemsel yapıya sahip olup nokta grubu D_{4h} 'dir.

$$n_i = \frac{1}{h} \sum Q_R \times_i(R) \times (R) \quad (I.10)$$

İndirgeme formülünden yararlanılarak simetri türleri için normal koordinat sayısı, burada h = grubun derecesi; O_R bir sınıftaki simetri işlemi sayısı, $X_i(R)$ i. simetri türündeki indirgenemeyen gösterim; $X(R)$ indirgenebilen gösterim (20)'e aittir.



Şekil I.1. $Ni(CN)_4^{2-}$ iyonunun şematik gösterimi (6)

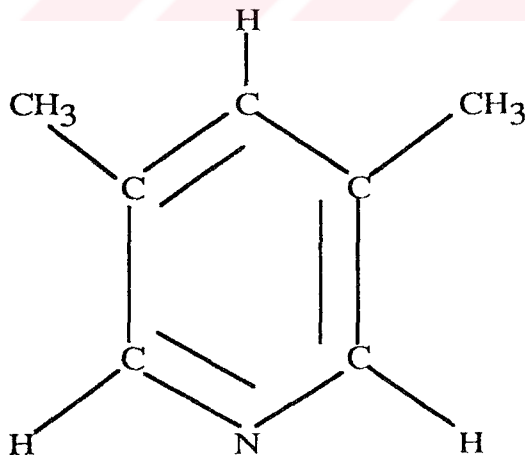
Serbest $Ni(CN)_4^{2-}$ iyonu dokuz atomludur. $3N-6=21$ normal titreşiminden 15'i düzlem içi, 6'sı düzlem dışı titreşimdir. Düzlem içi ve düzlem dışı titreşimlerin hangi simetri türlerine dağıldığını bulabilmek için molekülün düzlem içi ve düzlem dışı indirgenebilen gösterimler (I.10) eşitliği kullanılarak $Ni(CN)_4^{2-}$ iyonunun düzlem içi titreşim kiplerinin $2 A_{1g}$, A_{2g} , $2 B_{1g}$, $2 B_{2g}$, $4 E_u$ düzlem dışı titreşim kiplerinin ise $2 A_{2u}$, $2 B_{2u}$ ve E_g simetri türlerine dağıldığı bulunur.

$Ni(CN)_4^{2-}$ iyonunun normal titreşimlerden E_u simetri türüne ait olan $\nu(CN)$, $\nu(NiC)$ gerilme $\sigma(NiCN)$ düzlem içi bükülme ve A_{2u} simetri türünde olan $\pi(NiCN)$ düzlem dışı bükülme titreşimleri infra-red aktiftir.

D_{4h}	E	$2C_4$	C_2''	$2C_2$	$2C_2'$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	$2S_4$	i		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2,z^2
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		x^2-y^2
B_{1u}	1	-1	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1		
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1		xy
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	yz, xz
E_u	2	0	-2	0	0	2	0	0	0	-2	T_x, T_y	

Tablo 1.2. D_{4h} Nokta grubu (23)

I.8. 3,5 LUTİDİN MOLEKÜLÜNÜN TEMEL TİTREŞİMLERİ VE SİMETRİ TÜRLERİ



Şekil I.2. 3,5 Lutidin molekülünün şematik gösterimi (16)

Serbest 3,5 Lutidin molekülü Şekil I.2.'deki yapıya sahip olup metil grubu bir bütün olarak alınıp, bu gruptaki hidrojenlerin yönelimi ihmal edildiğinde serbest molekül pridine benzer, C_{2v} nokta grubundadır. Molekülün 17 atomu vardır. $3N-6=45$ temel titreşime sahiptir (23).

İndirgeme formülünden yararlanarak Pridin molekülünün düzlem içi titreşimlerinin simetri türlerine $10A_1$, $9B_1$ şeklinde dağıldıkları bulunmuştur. Pridin molekülünün düzlem dışı titreşim kiplerinin simetri türlerine $3A_2$, $5B_2$ olarak dağıldıkları bulunur. Pridin molekülünün 27 temel titreşimi dört simetri türüne $10A_1$, $3A_2$, $5B_1$, $9B_2$ şeklinde dağılmıştır.

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$		
A_1	1	1	1	1	T_z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-	T_x, R_y	zx
B_2	1	-1	-1	1	T_y, R_x	yz

Tablo I.3. C_{2v} Nokta grubu (23)

3,5 Lutidinin 45 temel titreşiminin 18 titreşimi iki metil grubuna aittir. 3,5 Lutidinin 39 temel titreşimi hem Infra-red hem de Raman da gözlenebilir. 6 titreşimi ise sadece Raman da gözlenir.

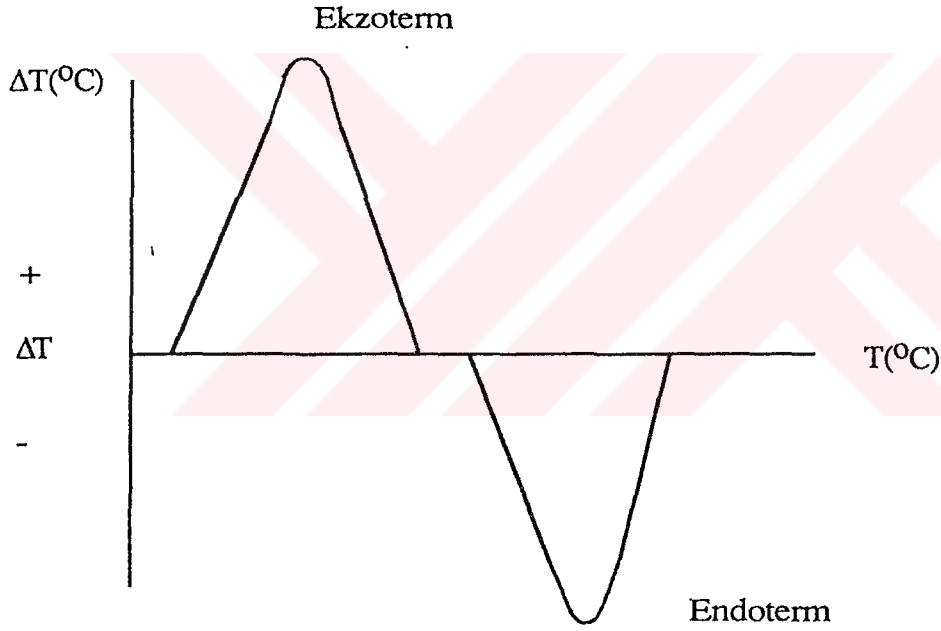
I.9. TERMAL ANALİZ VE SICAKLIK

Sıcaklık bir maddenin diğer maddelerden ısı aktarma veya alma yeteneğini tayin eden durumdur. Termal analiz ise numunenin sıcaklığını kontrollü bir şekilde değiştirirken numunenin herhangi bir fiziksel özelliği (ağırlık, boyut, iletkenlik, magnetik özellik vs.)

sıcaklıkla değişiminin sürekli bir şekilde ölçüldüğü yöntemler topluluğuna denir.

I.10. DİFERANSİYEL TERMAL ANALİZ

Diferansiyel Termal Analiz kısaca DTA olarak yazılır. DTA numune sıcaklığı ile referans madde sıcaklığı arasındaki sıcaklık farkının ΔT , sıcaklıkla değişiminin veya zamanla değişiminin ölçüldüğü tekniktir.

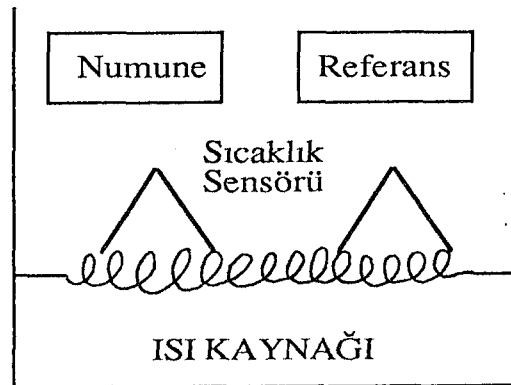


Şekil I.3. İdeal DTA eğrisi (24)

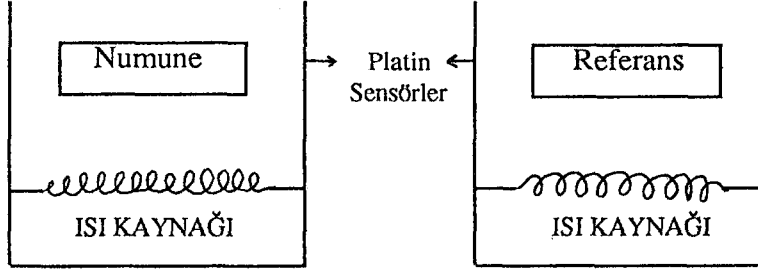
İdealize edilmiş bir DTA eğrisi ΔT faktörü ordinata T ise apsise kaydedilmiştir. Endoterm olaylar aşağı uzanan pikler, egzoterm olaylar yukarıya uzanan pikler vermektedir. Egzotermik olaylarda numunenin sıcaklığı referansın sıcaklığından büyüktür. Endotermik olaylarda ise numune sıcaklığı referansinkinden geride kalır. Kısaca DTA eğrisinin maddenin karakteristik bir parmak izi olduğu söylenebilir.

Bir madde fiziksel veya kimyasal bir değişime uğradığında ya ısı absorblar ya da ısı açığa çıkarır. Bu durum sırasıyla endotermik veya egzotermik değişmelere karşılık gelir. Endotermik fiziksel değişmelere erime olayları, egzotermik fiziksel değişmelere adsorpsiyon olayları girer. Termal olaylar, fiziksel veya kimyasal olaylardan kaynaklanır. DTA ve DSC (Diferansiyel Tarama (scanning) Kalorimetrisi) yöntemleri ısıtılan veya soğutulan bir numunede ortaya çıkan enerji değişmelerini tespit eder. DTA'de bir maddedeki ısı değişmeleri numune (N) ve inert referans (R) maddelerinin sıcaklık farkları ΔT ölçülerek izlenir. DSC'de ise alet N ve R'deki sıcaklıkları eşit tutabilmek için numune veya referansa sağlanacak ısı miktarı uygulanan sıcaklık aralığında sürekli bir şekilde ölçülür. Bu kaydedilen ısı akışı belirli bir termal olayda alınan veya salınan enerji miktarının ölçüsünü verir. Bu şekilde doğrudan kalorimetrik ölçümler elde edilir.

DTA ve DSC teknikleri arasındaki fark, DTA sistemlerinde hem numune hem de referans kabı aynı düzeneğe ile ısıtılır N ve R arasındaki sıcaklık farkı (ΔT) sıcaklığın (T) veya zamanın (t) fonksiyonu olarak kaydedilir. DSC'de numune ve referans maddelerinin ayrı ayrı kendi sıcaklık sensörleri vardır. Bu durum N ve R'nin aynı kaynaktan ısıtıldığı DTA tekniğine ters düşmektedir. Şekil I.4 ve Şekil I.5.



Şekil I.4. DTA Termal Analiz sisteminin şematik gösterimi (24)



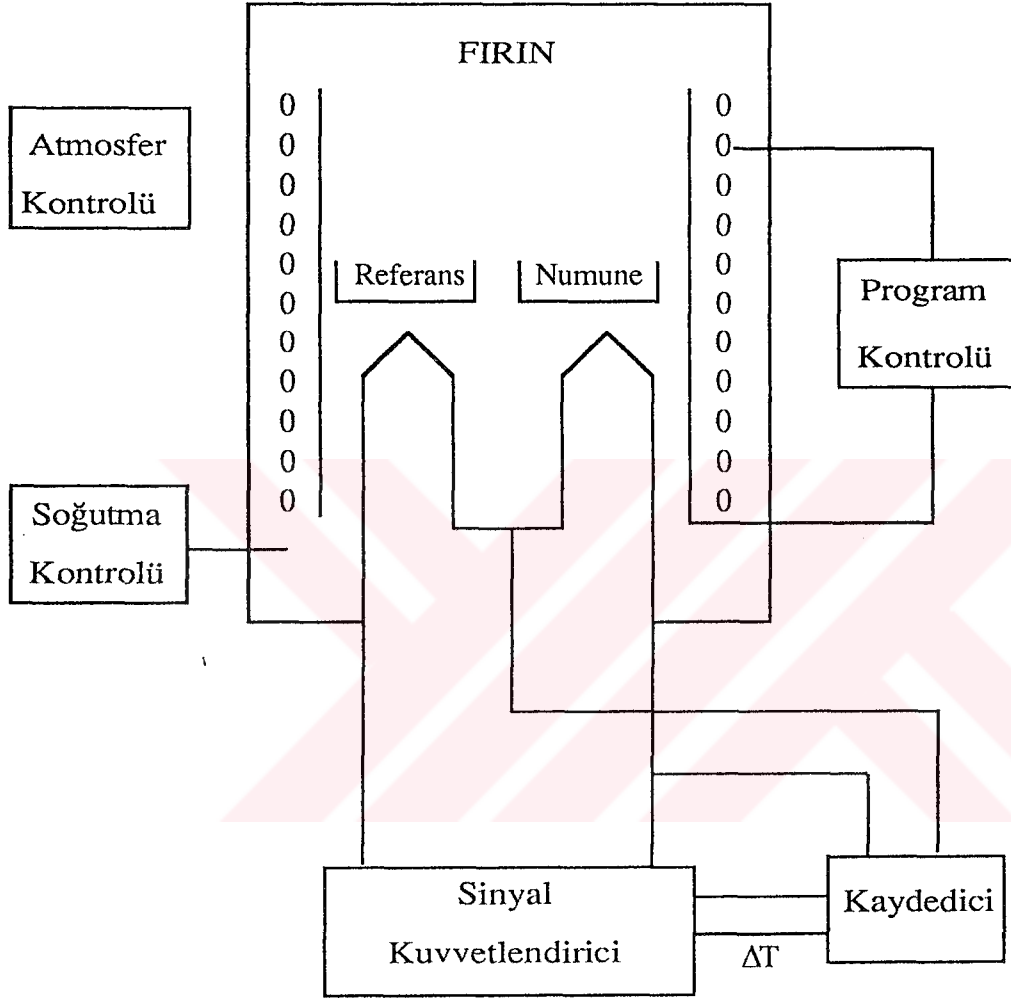
Şekil I.5. DSC Termal Analiz sisteminin şematik gösterimi (24)

Egzoterm olaylar eğride yukarı doğru maksimumlu pikler, endoterm olaylar da aşağıya doğru minimumlu pikler verirler. Bu eğriler nicel ve nitel değerlendirmelerde kullanılır. Pik pozisyonları ve profilleri numuneye has özellikler gösterir. Gerçekten DTA eğrilerinin mevcut ticari kolleksiyonları kullanılarak maddelerin teşhisi yapılabilir. DTA pik alanı kullanılan madde miktarına (m), reaksiyon ısısına (ΔH), bunlara ilaveten numune geometrisi ve termal iletkenlik gibi faktörlere bağlıdır. Son iki faktör K gibi bir ampirik faktöre sebep olur. Pik alanı

$$A = \pm K \Delta H.m \quad (I.11)$$

$\Delta H > 0$ gösterimi endotermik reaksiyonlarda pozitif $\Delta H < 0$ gösterimi ekzotermik reaksiyonlarda negatif olacaktır. K'nın değeri bilinmedikçe pik alanları kütle ve enerji birimlerine doğrudan dönüştürülemez.

Bir Diferansiyel Termal Analiz cihazı aşağıdaki ana bileşenlerden oluşmaktadır. Bunlar numune ve referans tutucu sistemi, termokapıl ve bunların bağlantıları, fırın veya ısıtma cihazı, yükseltici, atmosfer kontrolü, soğutma kontrolü ve yazıcı olarak Şekil I.6'da verilmiştir.



Şekil. I.b. DTA Sisteminin şematik diyagramı (24)

BÖLÜM II

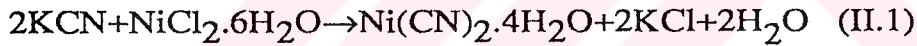
DENEYSEL ÇALIŞMA

II.1. KULLANILAN MALZEME VE CİHAZLAR

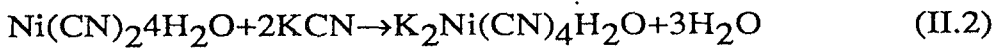
Komplekslerin infra-red spektrumları $4000-200\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde çift ışıklı spektro-fotometre ile G.Ü. Eczacılık Fakültesinde kaydedildi. Termal Analiz çalışması G.Ü. Fen-Edebiyat Fak. Kimya Bölümünde bulunan DTA kullanılarak yapıldı.

II.2. KOMPLEKSLERİN ELDE EDİLMESİ

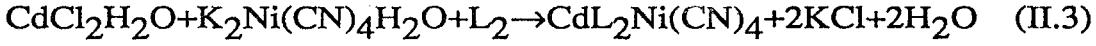
Çalışmada $M(3,5\text{ lutidin})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ ($M=\text{Ni},\text{Cd}$) kompleksleri elde edildi. Önce, komplekslerin oluşmasında kullanılan $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ çözeltisinin elde edilmesiyle başlandı, bu çözelti iki aşamada elde edildi. İlk olarak $0,002\text{ mol NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve $0,004\text{ mol KCN}$ suda çözüldü ve karıştırıldı.



(II.1) denkleminin ikinci kısmı elde edildi. Elde edilen çözelti üç defa su bir defa asetonla yıkanarak santrifüj ile 2 KCl 'den ayrıldı, kurutuldu geriye yeşil-mavi renkte $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kaldı. İkinci basamakta $0,002\text{ mol Ni}(\text{CN})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ suda $0,004\text{ mol KCN}$ suda çözülerek karıştırıldı.



(II.2) denkleminin ikinci kısmında elde edilen kurutulmuş sarı renkli katı $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ elde edildi. $\text{Cd}(3,5\text{ lutidin})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ 'ü elde etmek için $0,002\text{ mol CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ etil alkolde çözüldü üzerine $0,004\text{ mol L}$ ($L=3,5\text{ lutidin}$) ilave edildi, bunların üzerine $0,002\text{ mol}$ suda çözülen $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ilave edildi, magnetik karıştırıcıda üç gün karıştırıldı.



(II.3) denklemine göre elde edilen $\text{CdL}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ süzgeç kağıdından üç kere su bir kere asetonla yıkanarak süzüldü ve kurutuldu.

$\text{NiL}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ 'ü elde etmek için ise $\text{CdL}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ 'ü hazırlamak için uygulanan yöntem kullanıldı. Sonuçta mavi renkli $\text{NiL}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ bileşiği elde edildi.

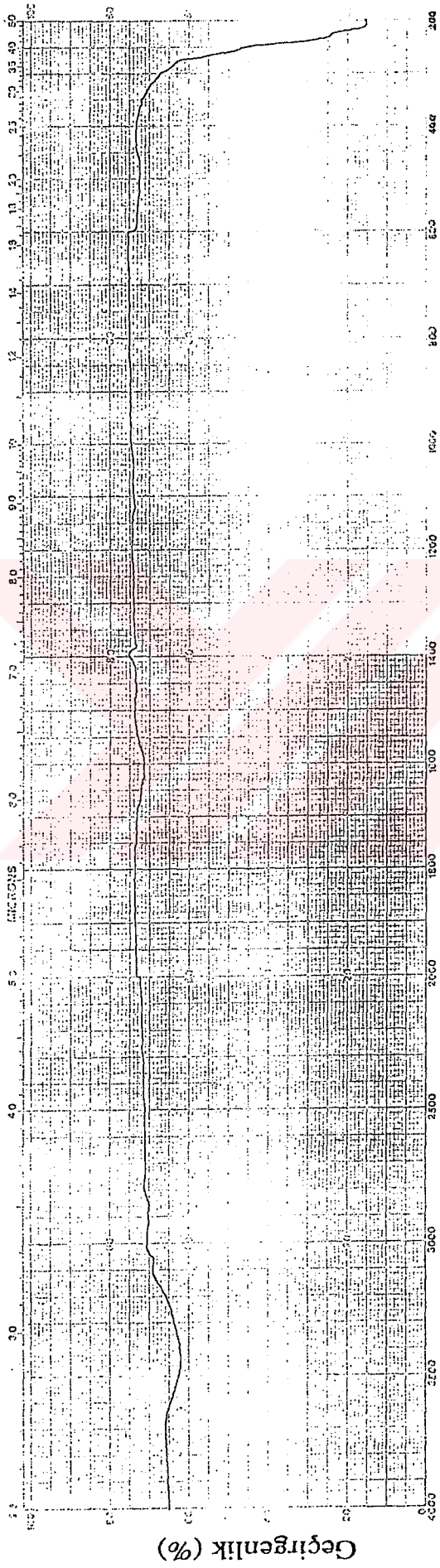
II.3. INFRA-RED SPEKTRUMLARININ KAYDEDİLMESİ

Hazırlanan örneklerin spektrumlarını kaydetmede Nujol Mull ve KBr disk tekniği kullanıldı. Nujol Mull tekniğinde, az miktarda örnek havanda öğütüldü üzerine nujol yağı damlatıldı bulamaç haline getirildi. CsI pencereler arasına sürülerek spektrumları kaydedildi. Nujol yağının 2900 cm^{-1} 1474 cm^{-1} ve 1378 cm^{-1} 'de kuvvetli 720 cm^{-1} 'de zayıf şiddetli bandları gözlemlendi.

KBr disk tekniğinde az miktarda örneğe beş kat KBr ilave edilerek öğütüldü homojen bir yapıda kalıp içine kondu. Hidrolik pres yardımıyla kalıba 11 tonluk bir yük kuvveti uygulanarak disk haline getirildi, spektrumları kaydedildi. KBr'in Infra-red spektrumu şekil II.1'de verildi.

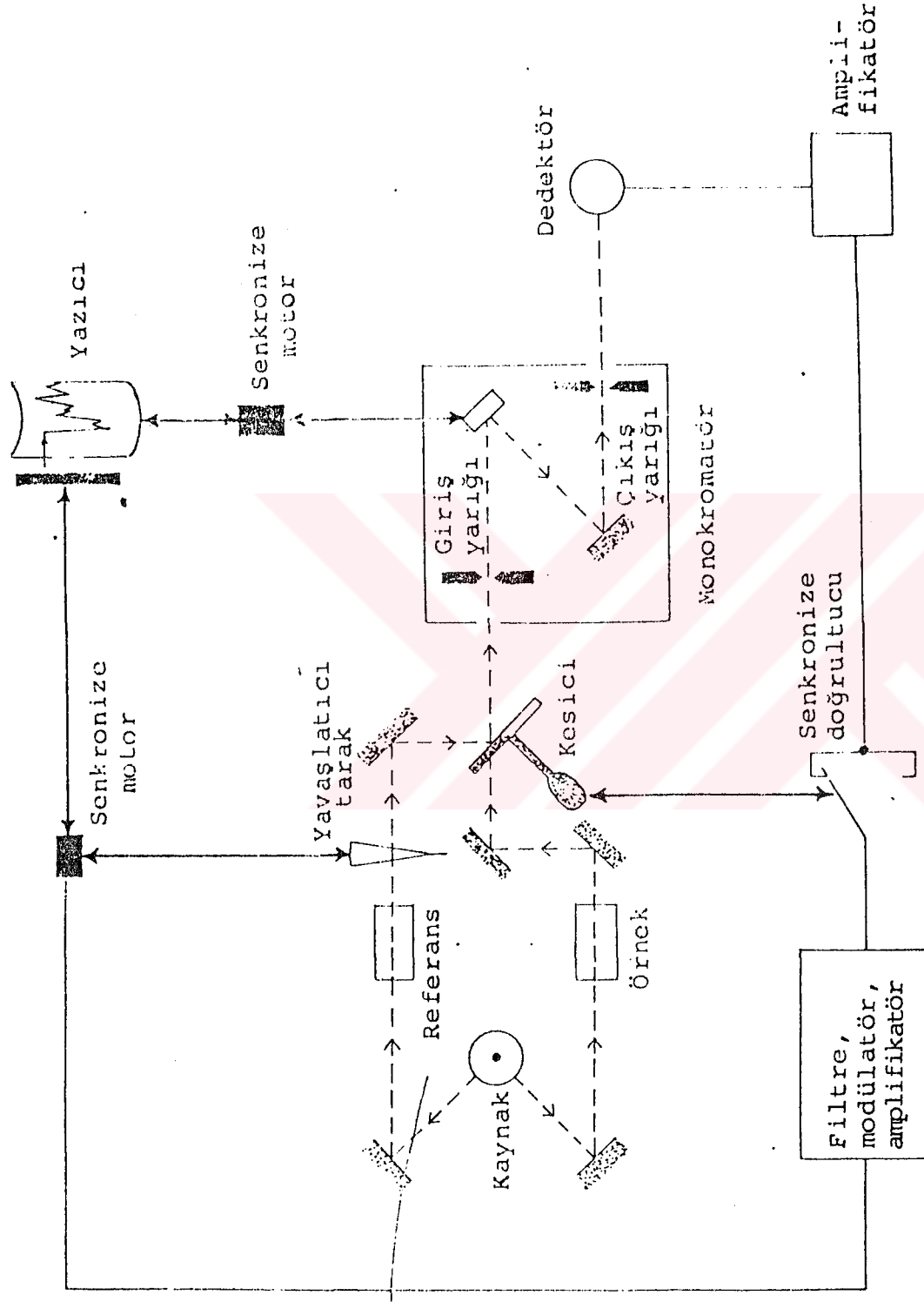
Infra-red spektrofotometresinde önemli beş sistem vardır. Bunlar ışık kaynağı, yarık sistemi, monokromatör, dedektör ve yazıcıdır. Böyle bir spektrofotometrenin şematik diyagramı Şekil II.2'de gösterilmiştir. Infra-red ışık kaynağı, yaklaşık 1-2 mm çapında ve 20 mm boyunda nadir toprak element oksitlerinden yapılmış olan Nernst Glower'dir. Kaynaktan çıkan ışınlar aynalar yardımıyla iki özdeş örnek ve referans ışınlarına ayrılırlar. Buradan saniyede 3 kez dönen kesici ile

ıkan ışınlar modüle edilir. Kesici ön yüzünde ayna bulunan bir dairedir. Kesicinin hareketi ile bir defasında örnekten diğerk defasında referanstan geçen ışınlar giriş yarığına gelir. rnek hücreden geçen ışınlar, rneğinkimyasal yapısına bağlı olarak belirli dalga boylarında örnek tarafından soğrulur. Yarıktan geçen ışın çift kırınım ağlı monokromatöre düşer ve kırınım prensibine göre dalga boylarına ayrılır. Burada analizin yapılabilmesi için olabildiğince dar aralıkta ışın gereklidir. ıkış yarığından ve filtreden geçen tek frekanslı ışın dedektöre gelir. Spektrofotometre cihazında örnek ve referans ışınlarının şiddetinin eşıt olmasını sağlayan dişleri testereye benzeyen bir tarak kullanılır. rnek ve referans ışınların şiddetinde bir fark olduğunda dedektörde değişen bir sinyal oluşur. Doğrusal sinyal yerine değişen sinyalin yükseltilmesi daha kolaydır ve bu yüzden tercih edilir. Bu sinyal amplikatr ile yükseltildikten sonra yavaşlatıcı tarağı, örnek ve referans ışınların şiddetleri arasındaki fark yok oluncaya kadar senkronize motoru hareket ettirir. Ayrıca bu motor monokromatörden çıkan tek frekanslı ışına göre spektrum yazıcısını döndüren ikinci bir motorla uyumlu olarak çalışır. Bu sırada üzerinde spektrum kağıdı bulunan tambur döndürülür ve kağıda yazan kalem de tarakla birlikte aşığıya inerek, kalem örnek maddenin soğurma bandını çizer. Soğurma olmadığı zaman tarak ve kalem aynı zamanda yukarı çıkarlar.



Dalga sayıları (cm⁻¹)

Şekil II.1. KBr'in Infra-red spektrumu



Şekil II.2. Çift Işın demetli infra-red spektrofotometresinin şematik diyagramı

BÖLÜM III

DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

III.1. 3,5 LUTİDİN MOLEKÜLÜNÜN NORMAL TİTREŞİMLERİ VE FREKANS KAYMALARININ İNCELENMESİ

Serbest 3,5 lutidin molekülünün C_{2v} nokta grubunda olduğu açıklanmıştı [Bölüm I.8]. Çalışmada incelenen $NiL_2Ni(CN)_4$ ve $CdL_2Ni(CN)_4$ komplekslerinin infra-red spektrumlarında saptanan 3,5 lutidin pikleri, sıvı 3,5 lutidin pikleri ile karşılaştırılarak işaretlendi. Sonuçlar Tablo III.1'de sunuldu. Ayrıca Şekil III.1, Şekil III.2, Şekil III.3, Şekil III.4 ve Şekil III.5'de sıvı 3,5 lutidin ve $CdL_2Ni(CN)_4$ $NiL_2Ni(CN)_4$ lutidin komplekslerinin infra-red spektrumları sırayla verilmiştir. Tablo III.1'de bu çalışmada saptanan sıvı 3,5 lutidin titreşim frekans ve kipleri (26), (16) incelenmiştir. İncelenen komplekslerde 3,5 lutidin frekanslarının işaretlenmesinde sıvı 3,5 lutidin bandları esas alındı. Komplekslerde 3,5 lutidin frekanslarında sıvı 3,5 lutidine göre yüksek frekansa kayma gözlemlendi. Örneğin $CdL_2Ni(CN)_4$ örneğinde ligand titreşimlerinde sıvı liganda göre toplam kayma miktarı 104 iken, $NiL_2Ni(CN)_4$ örneğinde bu miktar 126'dır. Bu değerler Tablo III.1'in altında verilmiştir. Sonuçta kaymalar metale bağlıdır. Bu da lutidin moleküllerinin yapı içindeki boşluklarda konuk olarak bulunmayıp, doğrudan metale bağlı olduğunu gösterir.

Ayrıca bu kaymalar metallerin II. iyonizasyon potansiyeli ile de uyum içerisindedir.

Geçiş Metali	II. iyonizasyon potansiyeli (ev)
Cd	16.90
Ni	18.15

Gerçekte M^{2+} iyonunun II. iyonizasyon potansiyelinin büyük olması M- ligand (3,5 lutidin) bağının kuvvetli olmasına, bu da M-N (3,5 lutidin) frekanslarının yükselmesine neden olur. 3,5 lutidin molekülünün iç titreşim kipleri ile M-N(3,5 lutidin) bağı titreşim kipleri arasında çiftlenim varsa, M-N frekanslarında ve ligand frekanslarında metale bağlı değişim söz konusudur. Tablo III.1. Bu nedenle incelenen komplekslerde gözlenen kaymaların ligandın iç titreşimleri ile metal-N (ligand) bağının çiftleniminden ileri geldiği düşünüldü.

Gözlenen frekans kayması sırasının metal azot (3,5 lutidin) bağı kuvvetine, $\nu(M-N)$ titreşim frekansının artış sırasına da uygun olması beklenir. Far infra-red çalışma yapılamadığından bu titreşim frekansı saptanamadı.

III.2. TABAKA YAPISI TİTREŞİMLERİ

Di (3,5 lutidin) metal tetraşyanonikel komplekslerinin infra-red ve Raman spektrumlarında $M-C\equiv N-Ni$ tabaka yapısından ileri gelen titreşim kipleri gözlemlendi. Serbest $Ni(CN)_4$ iyonu D_{4h} simetrisindedir (28). Bu iyonun 4CN gerilme titreşimlerinden ikisi Ramanda aktif (ν , A_{1g} ve ν_4 , B_{1g}), ikisi infra-red aktiftir. E_u $\nu(CN)$ infra-red'de gözlenen dejenere bir titreşimdir. Buna göre Infra-red'de bir Ramanda iki CN gerilme titreşim bandlarının gözlenmesi gerekir. Infra-red spektrumunda ayrıca bu gruba ait temel titreşim bandları ise $\nu(NiC)$ gerilme $\pi(NiCN)$ düzlem dışı bükülme ve $\sigma(NiCN)$ düzlem içi bükülme kipleridir. Komplekslerde $Ni(CN)_4$ grubuna ait diğer titreşim kiplerinden $Ni-C\equiv N$ bükülme titreşimi ($\sigma(NiCN), E_u$) ise Infra-red'de 430 cm^{-1} yakınlarında gözlenir (10). Ni-C gerilme titreşimi ise zayıf bir band olarak 550 cm^{-1} yakınlarında gözlenir. $M(3,5\text{ lutidin})_2 Ni(CN)_4$ komplekslerinin infra-red ve raman spektrumlarında $Ni(CN)_4$ grubuna ait bandları Tablo III.2'de verilmiştir. Tablo III.2'den de

görüldüğü gibi elde edilen bileşiklerin infra-red ve Raman spektrumlarından tabaka yapılarının $Mpy_2 Ni(CN)_4$ komplekslerine benzer olduğu görülmektedir. Buna göre $Ni(CN)_4$ anyonları, M-3,5 lutidin katyonları ile tabaka yapısı içinde bir araya gelmiştir. 3,5 lutidin molekülleri tabakaların alt ve üstünde yer almaktadır. Komplekslerde Ni atomları düzgün karasel düzende CN grubunun dört karbonu ile metal atomları ise oktahedral düzende CN grubunun dört azotu ve iki 3,5 lutidin molekülünün azotu ile çevrilidir.



Tablo III.1. $M(3,5 \text{ lutidin})_2 \text{ Ni(CN)}_4$ ($M=\text{Cd}, \text{Ni}$) komplekslerinin infra-red spektrumlarında saptanan 3,5 lutidin temel titreşim dalga sayıları (cm^{-1})

<u>İŞARETLEME</u>	<u>*SIVI 3.5 LUTİDİN</u>	<u>$\text{Ni(3.5)}_2\text{Ni(CN)}_4$</u>	<u>$\text{Cd(3.5)}_2\text{Ni(CN)}_4$</u>
$\nu_1(a_1)$		3057 vw	3056 vw
$\nu_2(a_1)\nu_{1g}(b_2)$	3029 vs	3017	
$\nu_3(a_1)$	1602 s	1598 vs	1600 s
$\sigma_{as}(\text{CH}_3)\nu_4(a_1)$	1463 vs	1460 s	1466 m 1459
$\nu_{21}(b_2)$	1426 vs	1439 s	1433 m
$\nu_{22}(b_2)$	1320 m	1322 w	1329 w
$\nu_5(a_1)$	1273 w	1280 vw	1280 w
$\nu_{23}(b_2)$	1232 s	1243 m	1252 m
$\nu_{24}(b_2)$	1164 vs	1182 m	1173 vs
$\nu_6(a_1)$	1138 s	1149 vs	1148 vs
$\nu_7(a_1)$	1032 s	1044 m	1036 m
$\nu_{25}(b_2)$	1011 m	1017 w	1018 m
$\nu_{11}(a_2)$	944 w	944 vw	940 w
$\nu_{14}(b_1)$	929 w	937 w	923 w
$\nu_{15}(b_1)$	857 vs	865 s	864 vs
$\nu_8(a_1)$	715 vs	752	757 vs
$\nu_{16}(b_1)$	710 vs	705 vs	699 vs
$\nu_9(a_1)$	539 m	556 vw	550 w
$\nu_{26}(b_2)$	532 w	536 w	537 w
$\nu_{12}(a_2)$	498 w	498 vw	495 vw
$\nu_{27}(b_2)$	395 w	419 sp	413 vw
$\nu_{as}(\text{CH}_3)$	2985 vs 2971 sh	2965 vw	2961 vw
$\nu_s(\text{CH}_3)$	2930 vs	2920 m	2919 w
$2\sigma_{as}(\text{CH}_3)$	2896 s	2862 vw	2866 vw
$2\sigma_s(\text{CH}_3)$	2738 w	2742 vw	2741 vw
$\sigma_{as}(\text{CH}_3)\nu_4(a_1)$	1463 vs	1460 s	1464 m 1459
$\sigma_s(\text{CH}_3)$	1379 s	1382 m	1383 m
$\text{CH}_3 \text{ rock}$	1043 sh	1045 sh	1048 sh

Toplam Kayma =

126

104

* Ref. (29)'dan alınmıştır.

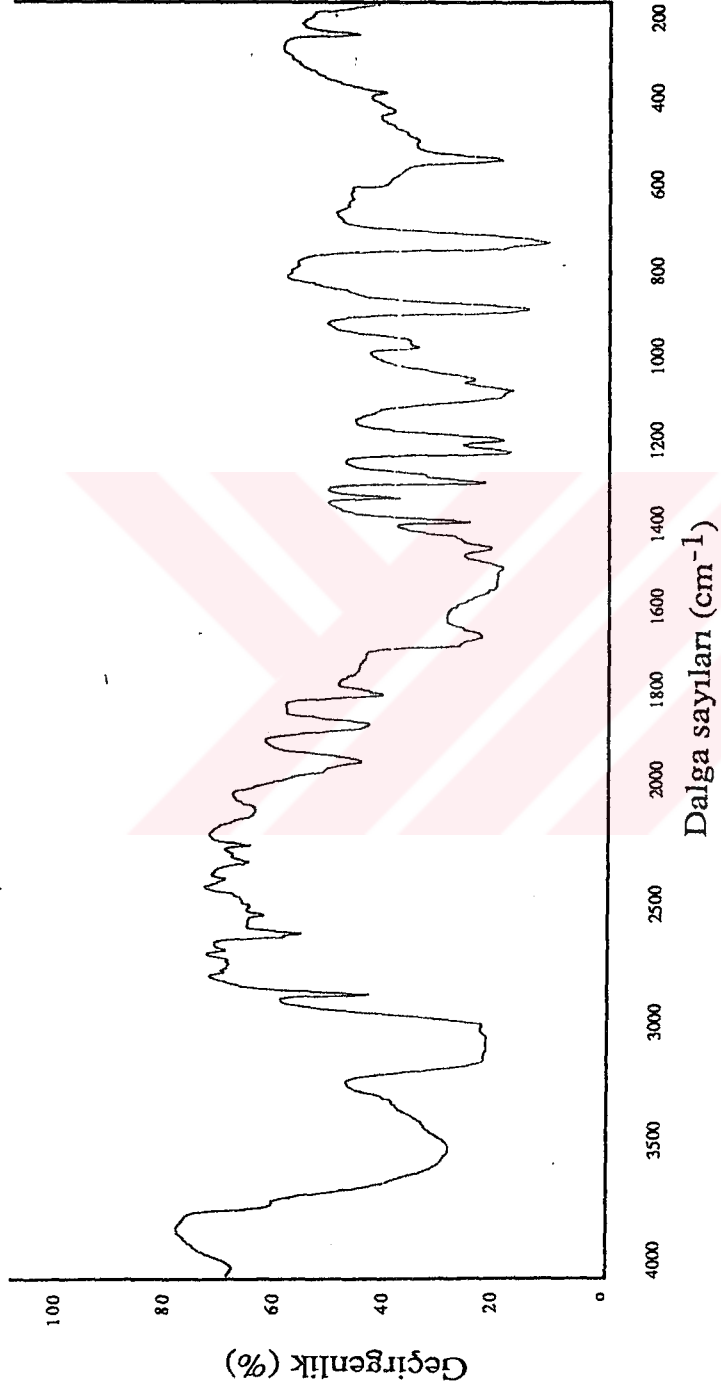
vs = çok kuvvetli s = kuvvetli m = orta w = zayıf vw = çok zayıf sh = omuz sp = yarıлма

Tablo III.2. $M(3,5 \text{ lutidin})_2 \text{ Ni(CN)}_4$ komplekslerinin tabaka yapısı titreşim dalga sayıları (cm^{-1}).

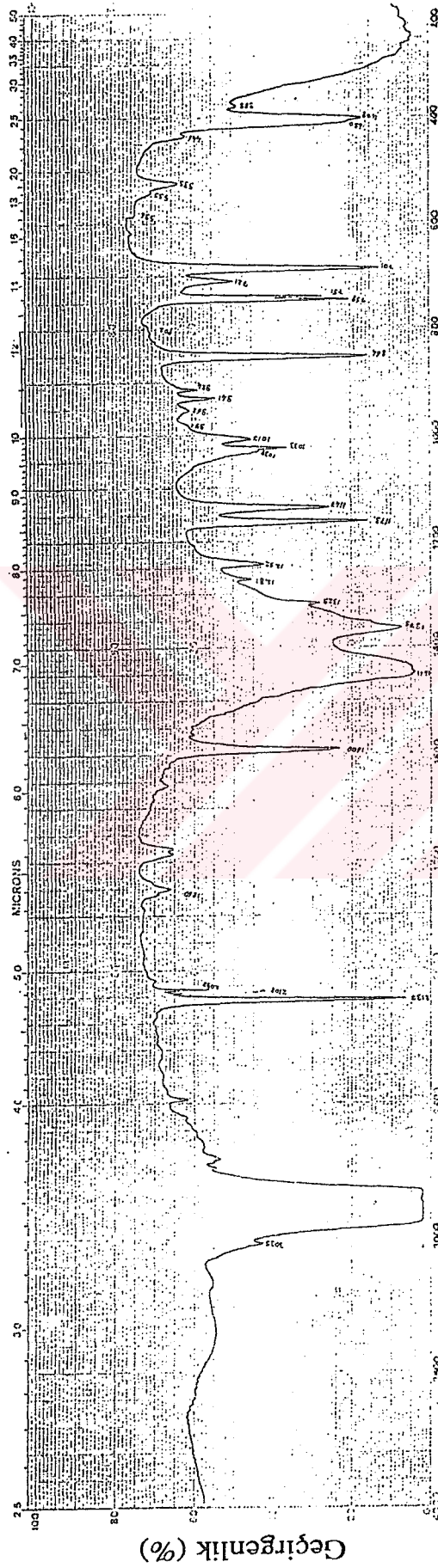
<u>İŞARETLEME</u>	<u>$\text{NiL}_2(\text{CN})_4$</u>	<u>$\text{CdL}_2\text{Ni(CN)}_4$</u>
$A_{1g} \nu(\text{CN})$	(2178) vs	(2158) vs
$B_{1g} \nu(\text{CN})$	(2168) sh	(2148) s
$E_u \nu(\text{CN})$	2160 vs	2139 vs
hot $\nu(\text{CN})$	-	2114 sh
$\nu(^{13}\text{CN})$	2126 w	2099 vw
$E_u \nu(\text{NiC})$	546 sh	543 sh
$A_{2u} \pi(\text{NiCN})$	450 sh	443 vw
$E_u \sigma(\text{NiCN})$	430 vs	425 vs

(İnfra-redde gözlenen bandlar parantezsiz, Raman'da gözlenenler ise parantez içinde verilmiştir.)

vs = çok kuvvetli s = kuvvetli m = orta w = zayıf vw = çok zayıf
sh = omuz br = geniş

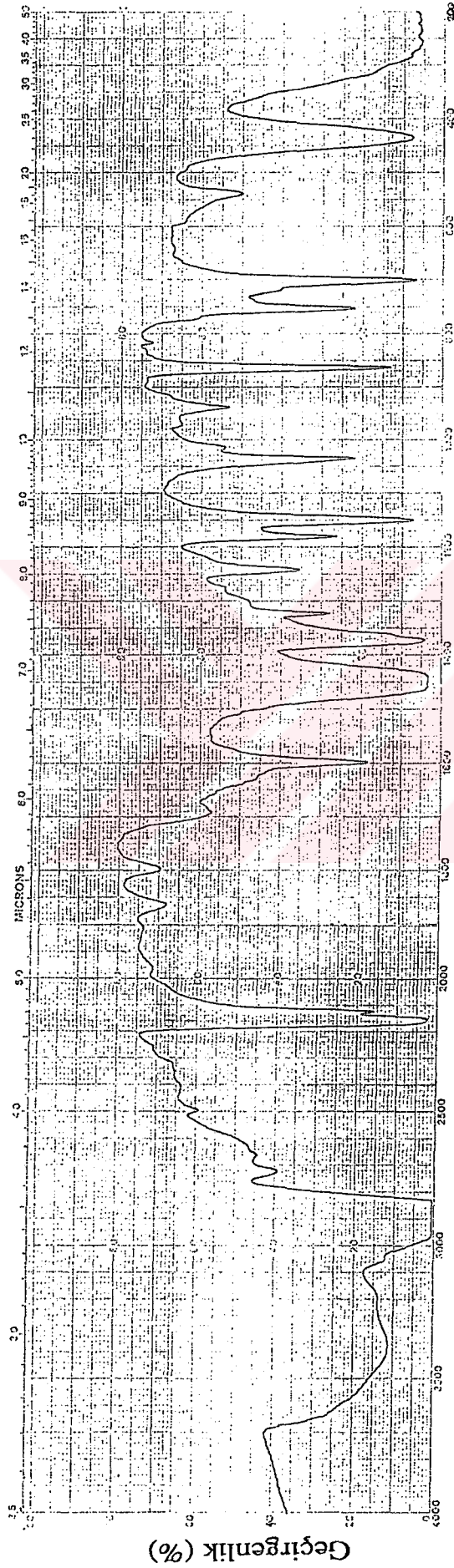


Şekil III.1. Sıvı 3,5 lutidin infra-red spektrumu



Dalga sayıları (cm⁻¹)

Şekil III.2. Cd (3,5 Lutidin)₂ Ni(CN)₄ Kompleksinin Nujol Mull tekniği ile infra-red spektrumu



Şekil III.3. Ni (3,5 Lutidin)₂ Ni(CN)₄ Kompleksinin Nujol Mull tekniği ile infra-red spektrumu

III.3. YÜKSEK SICAKLIKTAKİ DEĞİŞMELERİN İNCELENMESİ

$ML_2Ni(CN)_4$ ($M=Cd, Ni$) ($L=3,5$ lutidin) komplekslerinin yüksek sıcaklıkta bozunmaları önce termal analiz yolu ile sonrada Infra-red spektroskopisi ile incelendi. Şekil III.6'da $Ni(3,5 \text{ lutidin})_2 Ni(CN)_4$ örneğinin DTA spektrumu verilmiştir. Burada kaydetme hızı $10^\circ C/dak.$ olarak ayarlandı. Oksitlenmeyi önlemek için azot atmosferi kullanıldı. Her bir endotermik pikte komplekslerdeki değişimi saptamak için o sıcaklıkta ısıtma kesilip örneğin infra-red spektrumu kaydedildi.

$NiL_2Ni(CN)_4$ bileşiğinin termal spektrumunda $160^\circ C$ $320^\circ C$ $450^\circ C$ ve $550^\circ C$ de endotermik pikler gözlemlendi. $CdL_2Ni(CN)_4$ bileşiğinin termal spektrumunda ise $160^\circ C$ $350^\circ C$ $410^\circ C$ ve $550^\circ C$ de endotermik pikler saptandı.

$160^\circ C$ 'ye kadar ısıtılmış $NiL_2Ni(CN)_4$ kompleksinin infra-red spektrumu Şekil III.7.'de verilmiştir. Bu spektrumun, ısıtılmadan önceki örneğin spektrumu ile karşılaştırıldığında 3,5 lutidin bandlarında ve $Ni(CN)_4$ grubu titreşimlerinde gerek frekans gerekse şiddet olarak değişme olmadığı saptandı. Bu nedenle bu sıcaklıkta yapı içerisinde boşluklarda bulunan konuk suyun yapıyı terk ettiği düşünüldü. $160^\circ C$ 'deki endotermik pik konuk suya aittir. Infra-red'de su bandlarının olması ise spektrum çekene kadar geçen sürede konuk molekül olarak yapıya tekrar suyun girmesi şeklinde yorumlandı.

$320^\circ C$ 'ye kadar ısıtılmış $NiL_2Ni(CN)_4$ kompleksinin infra-red spektrumu ise Şekil III.8'de verildi. $320^\circ C$ 'ye kadar ısıtılmış kompleksin infra-red spektrumu ısıtılmadan önceki örneğin spektrumu ile karşılaştırıldığında 3,5 lutidin bandlarında ve $Ni(CN)_4$ grubu titreşimlerinde gerek frekans gerek şiddet olarak değişmelerin olduğu

saptandı. Isıtılmış örnekte 3,5 lutidin bandlarının şiddetinde azalma gözlemlendi bazı frekanslarında ise kayma gözlemlendi. Örneğin ısıtılmamış örnekte 1598 cm^{-1} bandının 1597 cm^{-1} 'e 1460 cm^{-1} bandının 1462 cm^{-1} 'e 1439 cm^{-1} bandının 1435 cm^{-1} 'e 1322 cm^{-1} bandının 1324 cm^{-1} 'e 1149 cm^{-1} bandının 1153 cm^{-1} 'e kaydığı saptandı. $\text{Ni}(\text{CN})_4$ grubu titreşimlerinden 2157 cm^{-1} bandının 2162 cm^{-1} 'e 427 cm^{-1} bandının 442 cm^{-1} 'e kaydığı gözlemlendi. Bu sıcaklıkta örnekteki 3,5 lutidin bağlarından birinin kopup, yerine suyun bağlanabileceği düşünüldü.

450°C 'ye kadar ısıtılmış kompleksin kaydedilen infra-red spektrumu Şekil III.9'da verilmiştir. Bu spektrumda 3,5 lutidin bandlarına rastlanmamıştır. Yapıda 3,5 lutidin bandları olmamasından bu sıcaklıkta Ni-L bağının koptuğu ve 3,5 lutidin molekülünün yapıyı terk ettiği saptandı. Ayrıca ısıtılmamış örnekte 2157 cm^{-1} 'de gözlenen $\nu(\text{CN})$ gerilme bandının 2200 cm^{-1} 'e kaydığı gözlemlendi. Bu da metale 3,5 lutidin bağlı olmayan Ni-Ni(CN)₄ köprü yapısına aittir.

550°C 'de ve 1200°C 'de ısıtılmış komplekslerin kaydedilen infra-red spektrumu Şekil III.10, Şekil III.11'de verildi. Bu sıcaklıklarda kompleksin tamamen bozulduğu saptandı.

Cd-Ni-L kompleksinin termal spektrumunda 160°C , 350°C , 410°C ve 550°C 'de endotermik pikleri gözlemlendi Şekil III.12.

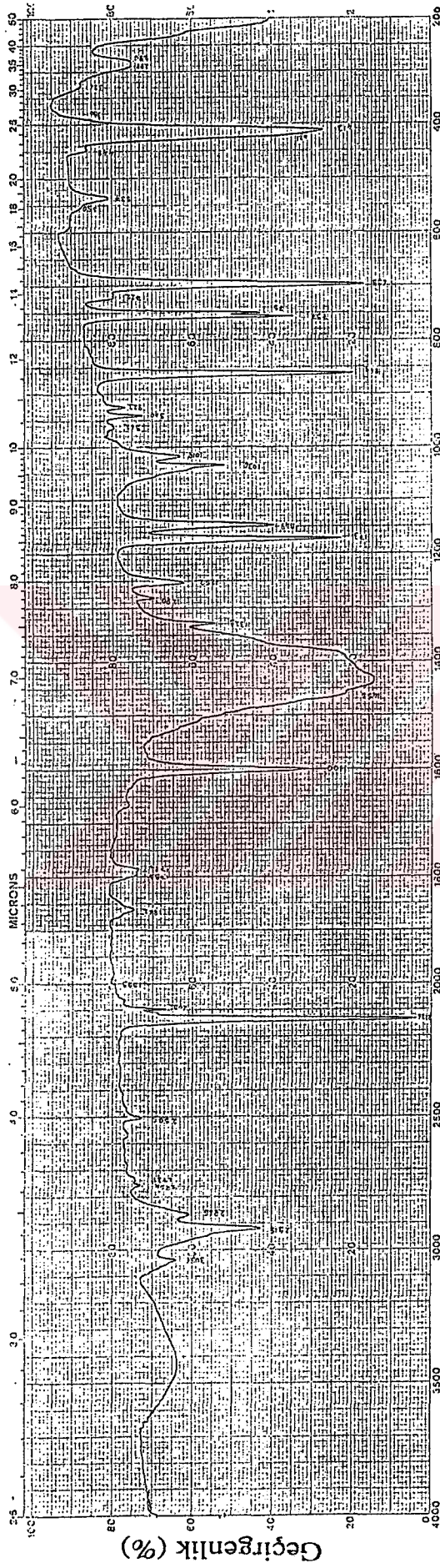
160°C 'ye kadar ısıtılmış Cd-Ni-L kompleksinin infra-red spektrumu Şekil III.13'de verilmiştir. Bu spektrum, ısıtılmadan önceki örneğin spektrumu ile karşılaştırıldığında 3,5 lutidin bandlarında ve Ni(CN)₄ grubu titreşimlerinde gerek frekans, gerekse şiddet olarak değişme olmadığı saptandı. Bu nedenle bu sıcaklıkta yapı içerisinde boşluklarda bulunan konuk suyun yapıyı terk ettiği düşünüldü.

Infra- red'de su bandının olması spektrum çekene kadar geçen sürede konuk molekül olarak yapıya tekrar suyun girmesi şeklinde yorumlandı.

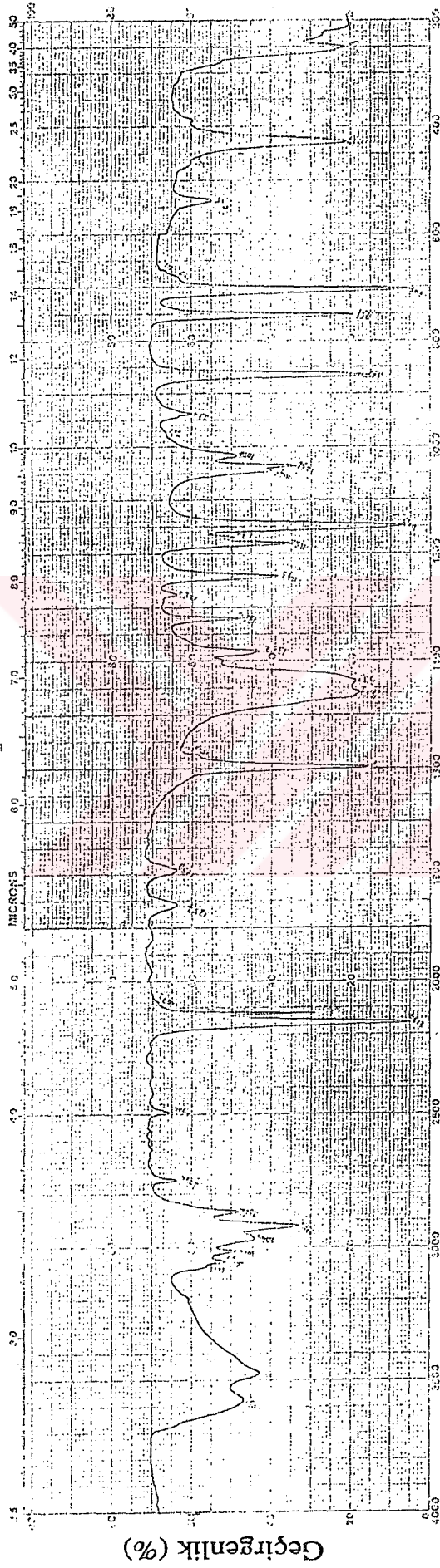
350°C'ye kadar ısıtılmış kompleksin infra-red spektrumu Şekil III.14'de verildi. 350°C'ye kadar ısıtılmış kompleksin infra-red spektrumu ısıtılmadan önceki örneğin spektrumu ile karşılaştırıldığında 3,5 lutidin bandlarına rastlanmadı. Bu sıcaklıkta Cd-3,5 lutidin bağının koptuğu ve ligandın yapıyı terk ettiği saptandı. Örnekte 2136 cm⁻¹'de gözlenen $\nu(\text{CN})$ gerilme bandında ise 2187 cm⁻¹, 2178 cm⁻¹ ve 2148 cm⁻¹'de yarılmalara gözlemlendi. 2187 cm⁻¹, 2178 cm⁻¹'de gözlenen yarılmalara metale, 3,5 lutidin veya su bağlı olmıyan Cd-Ni(CN)₄ köprü yapısına ait $\nu(\text{CN})$ titreşimleri olabilir. 2148 cm⁻¹'de gözlenen siyanür gerilme titreşimi çıkan 3,5 lutidin moleküllerinin yerine suyun girmesi ile oluşan Cd(H₂O)₂ Ni(CN)₄ bileşiğine aittir.

410°C'ye kadar ısıtılmış Cd-Ni-L kompleksinin infra-red spektrumu Şekil III.15'de verilmiştir. Bu spektrumun, ısıtılmadan önceki örneğin spektrumu ile karşılaştırıldığında $\nu(\text{CN})$ gerilme titreşiminin iyice genişlediği ve yarılmalara verdiği gözlemlendi. KCN'de $\nu(\text{CN})$ frekansı 2082 cm⁻¹, serbest Ni(CN)₄²⁻ iyonunda ise bu frekans 2124 cm⁻¹ olarak bilinir (4). Bu nedenle 2131 cm⁻¹'de 2128 cm⁻¹'de gözlenen bandlar sırasıyla serbest CN ve Ni(CN)₄ iyonuna aittir. Sonuç olarak, bu sıcaklıkta Ni(CN)₄ köprü yapısının da bozulmaya başladığı ve serbest siyanürün oluştuğu düşünüldü.

550°C'ye kadar ısıtılmış Cd-Ni-L kompleksinin infra-red spektrumu Şekil III.16'da verilmiştir. Bu spektrumun ısıtılmadan önceki örneğin spektrumu ile karşılaştırıldığında yapının tamamen bozulduğu düşünüldü.

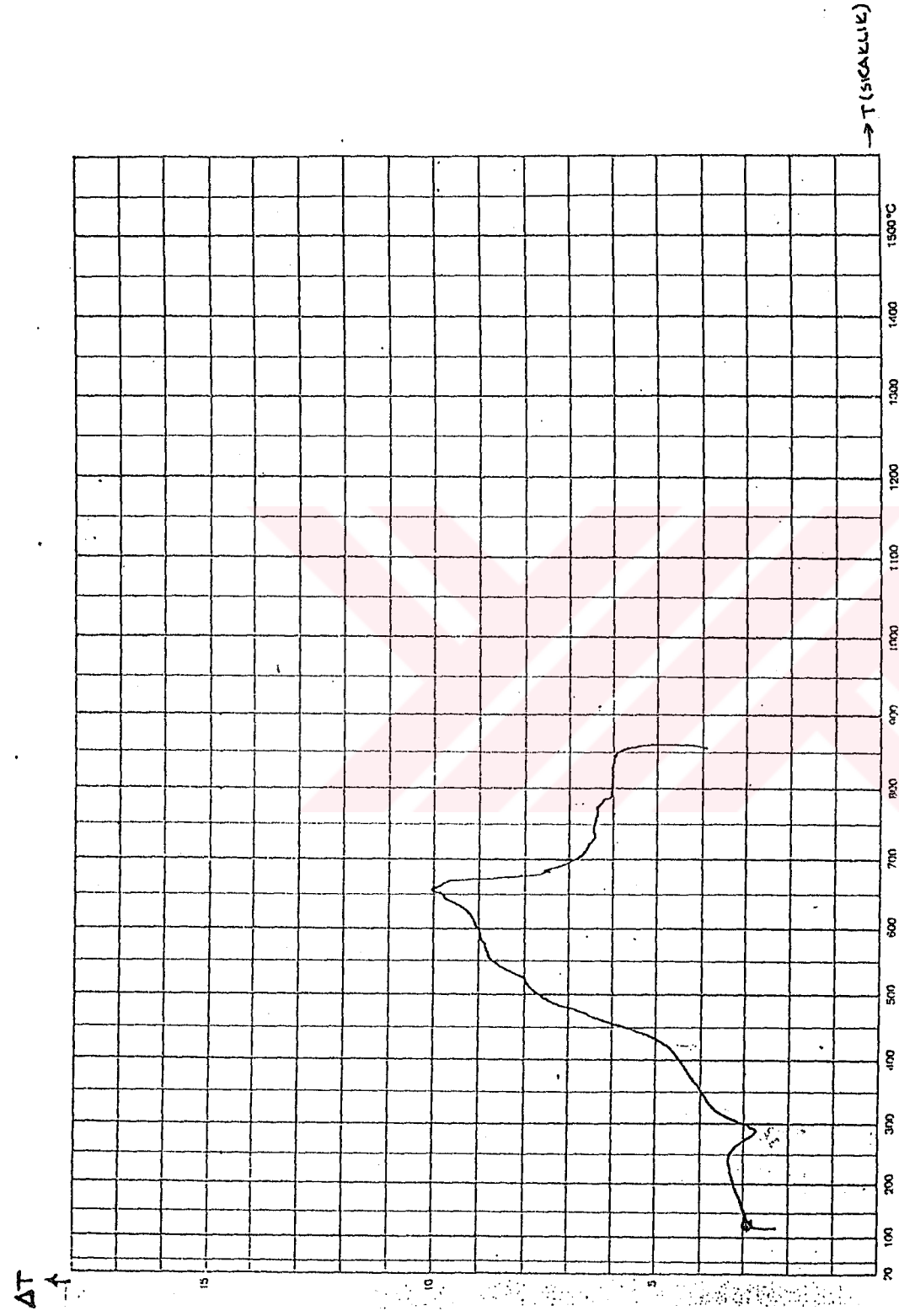


Şekil III.4. Cd (3,5 Lutidin)₂ Ni(CN)₄ Kompleksinin KBr ileinfra-red spektrumu

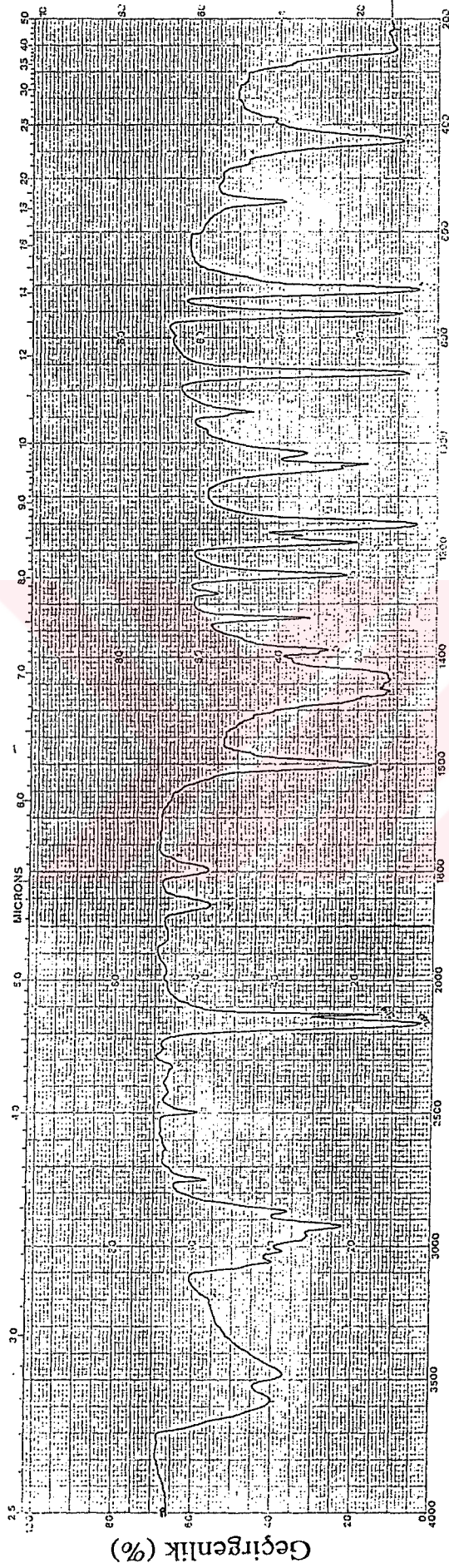


Dalga sayıları (cm⁻¹)

Şekil III.5. Ni (3,5 Lutidin)₂ Ni(CN)₄ Kompleksinin KBr ile infra-red spektrumu

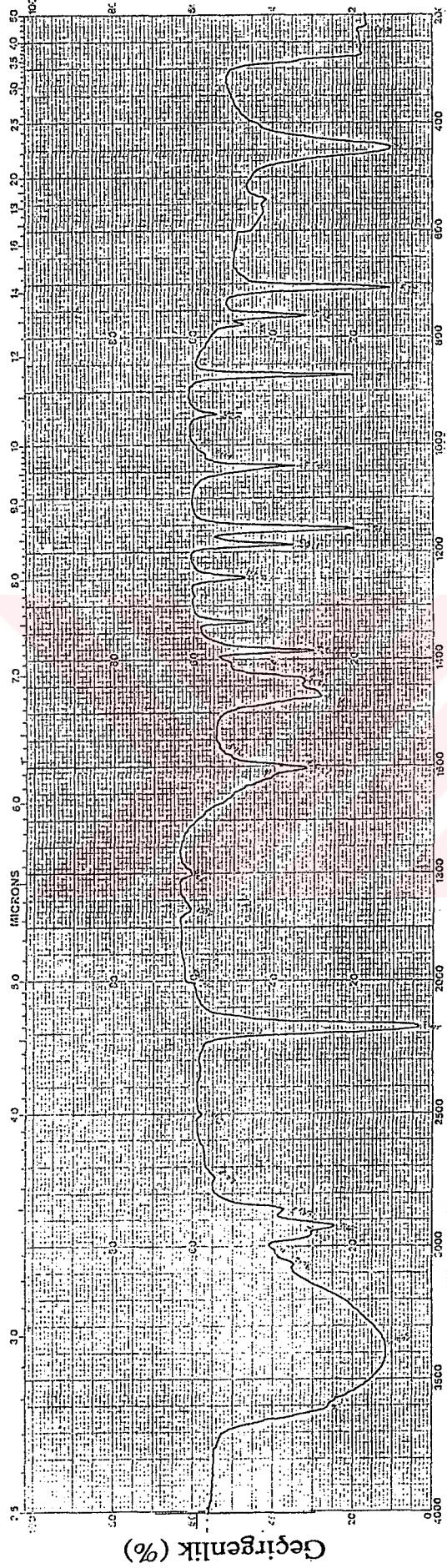


Şekil III.6. $\text{Ni}(\text{3,5 Lutidin})_2 \text{Ni}(\text{CN})_4$ Kompleksinin DTA eğrisi



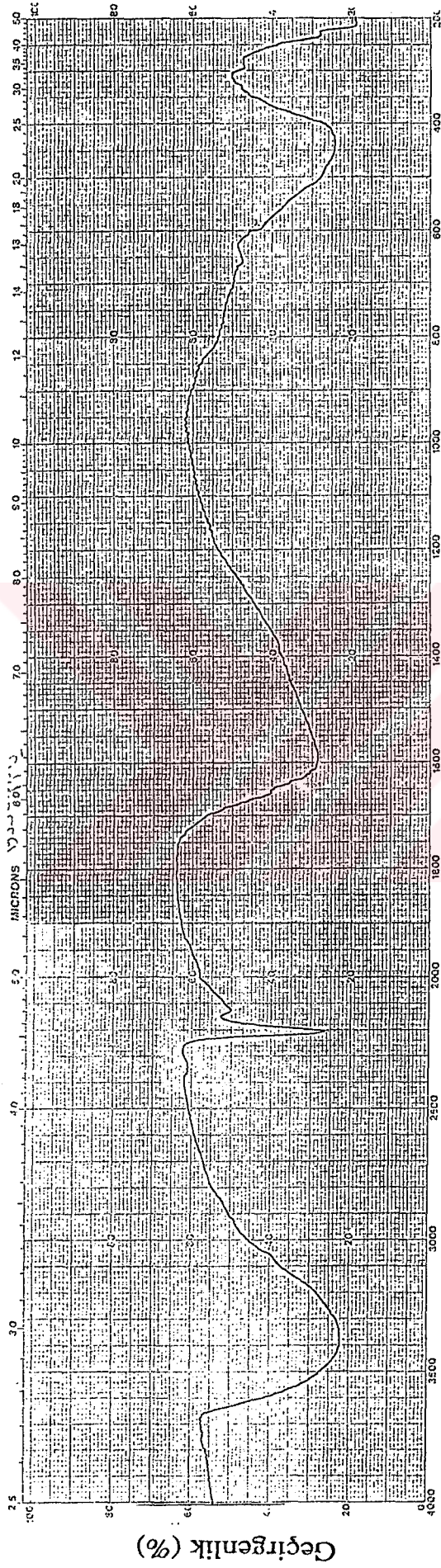
Şekil III.7. $\text{Ni (3,5 Lutidin)}_2 \cdot \text{Ni(CN)}_4$ Kompleksinin 160 °C ye ısıldıktan sonra alınan infra-red spektrumu

Dalga sayıları (cm^{-1})



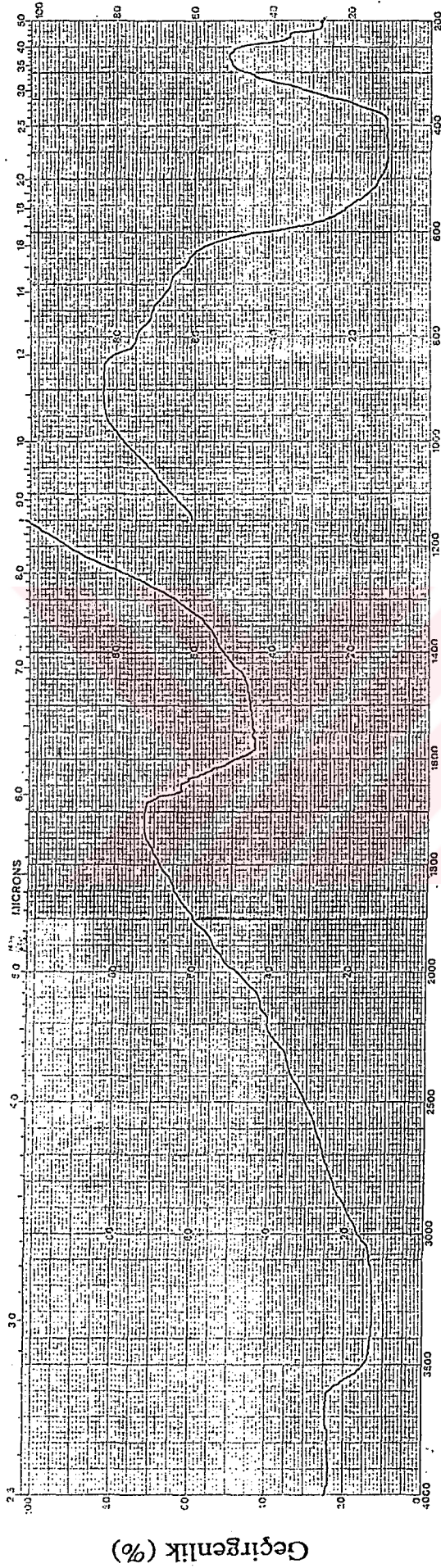
Dalga sayıları (cm^{-1})

Şekil III.8. Ni (3,5 Lutidin)₂ Ni(CN)₄ Kompleksinin 320 °C ye ısıtıldıktan sonra alınan infra-red spektrumu



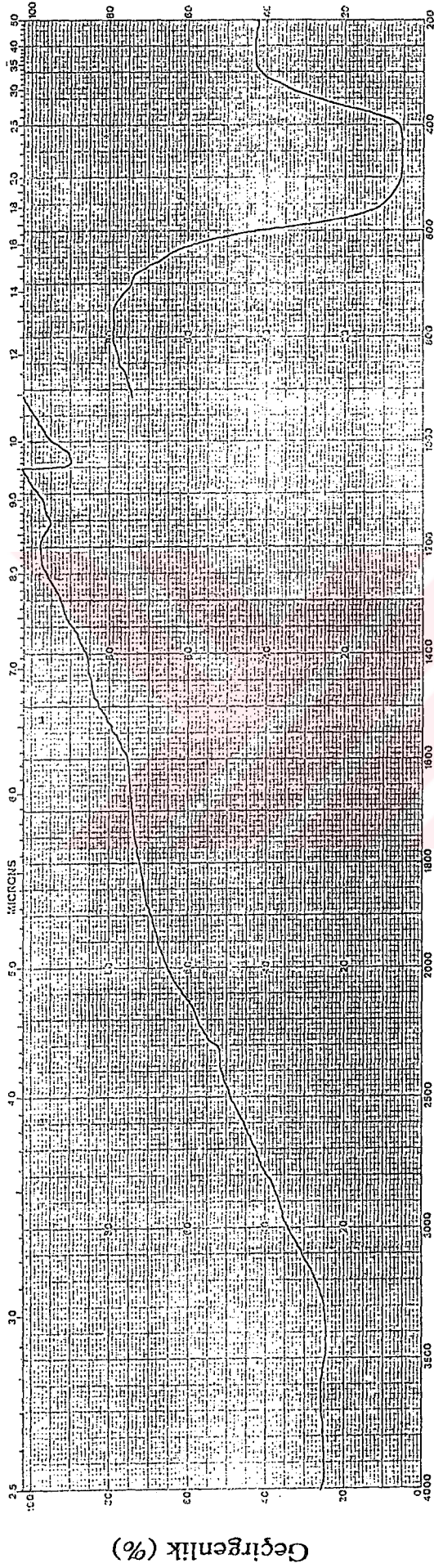
Şekil III.9. Ni (3,5 Lutidin)₂ Ni(CN)₄ Kompleksinin 450 °C ye ısıldıktan sonra alınan infra-red spektrumu

Dalga sayıları (cm⁻¹)



Dalga sayıları (cm^{-1})

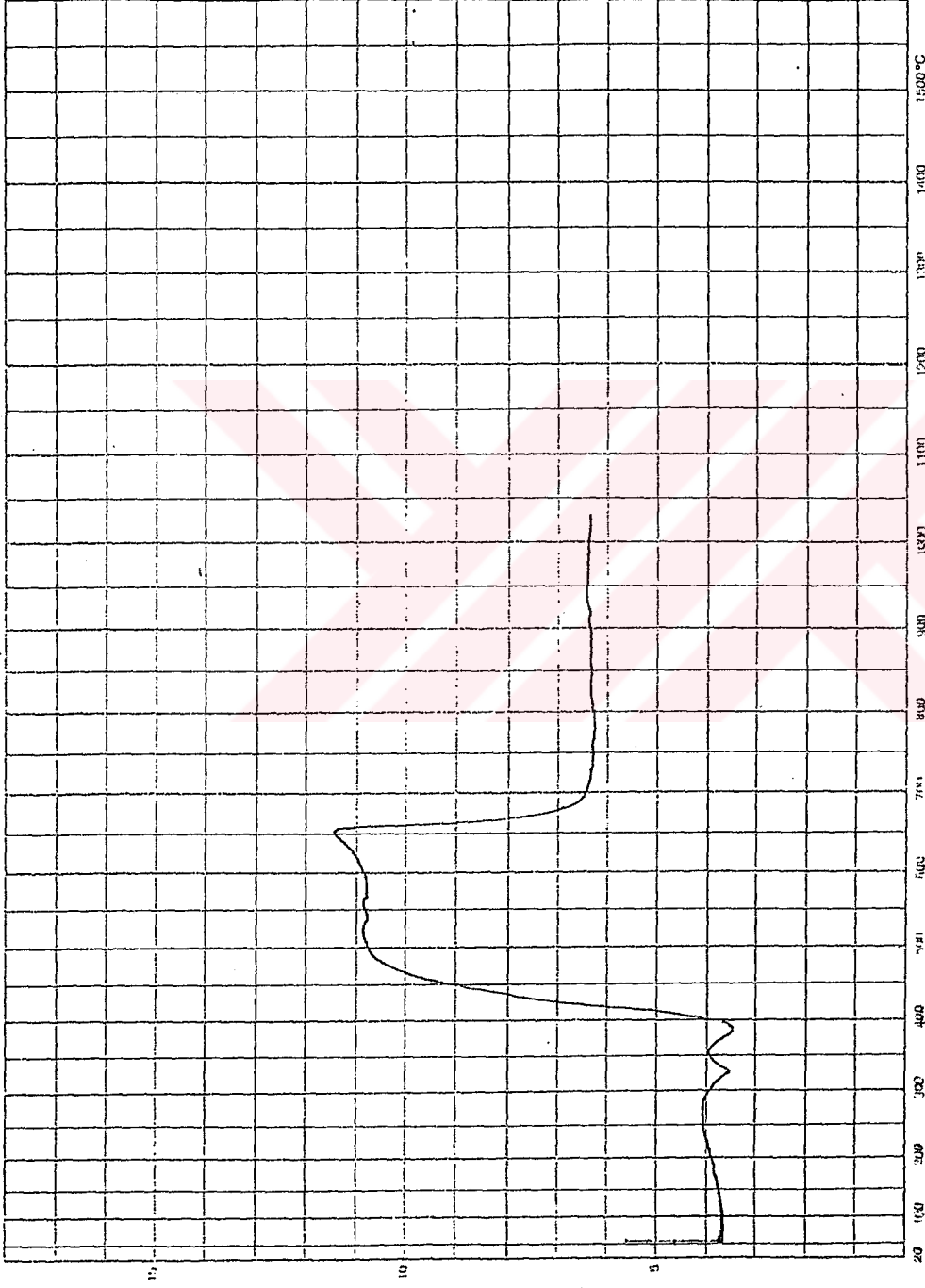
Şekil III.10. $\text{Ni (3,5 Lutidin)}_2 \text{Ni(CN)}_4$ Kompleksinin 550°C ye ısıtıldıktan sonra alınan infra-red spektrumu

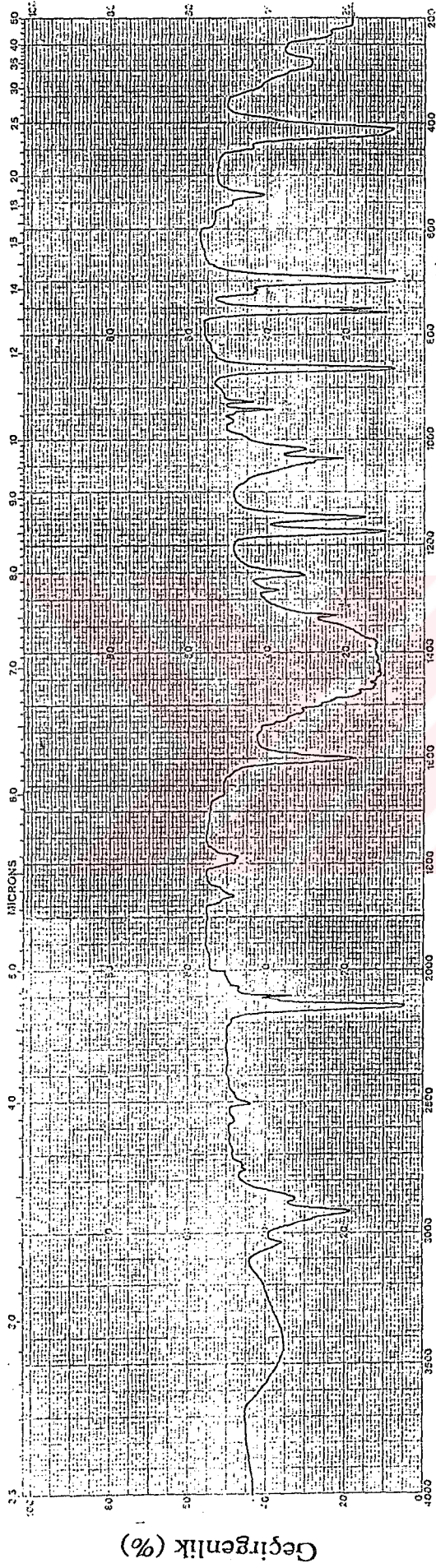


Dalga sayıları (cm^{-1})

Şekil III.11. Ni (3,5 Lutidin)₂ Ni(CN)₄ Kompleksinin 1200 C ye ısıtıldıktan sonra alınan infra-red spektrumu

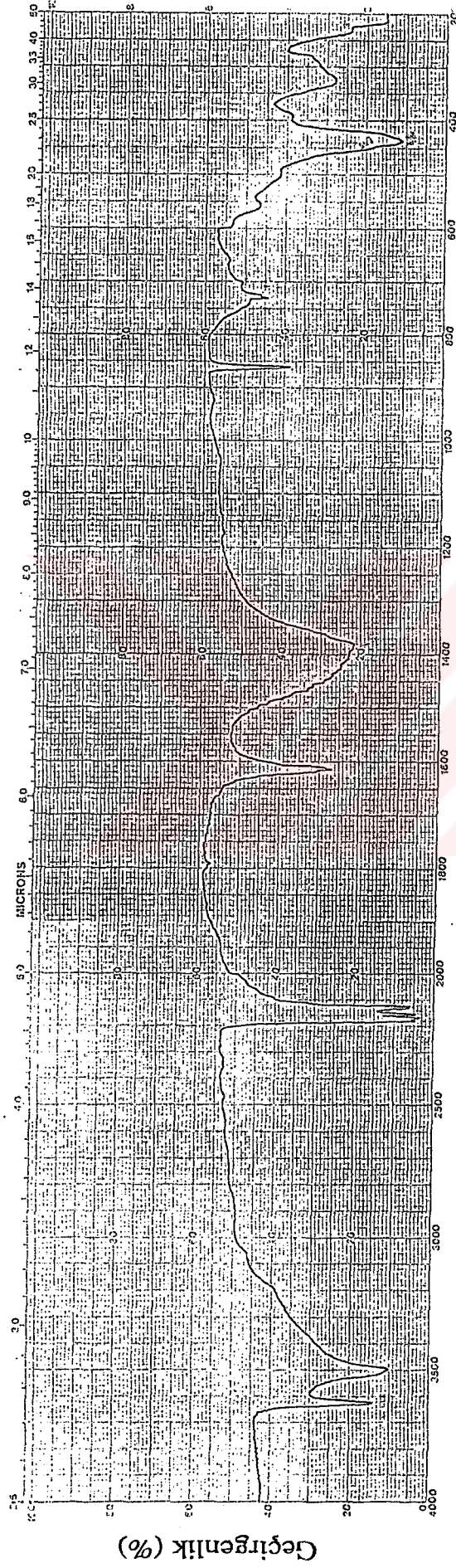
Şekil III.12. Cd (3,5 Lutidin)₂ Ni(CN)₄ Kompleksinin DTA eğrisi





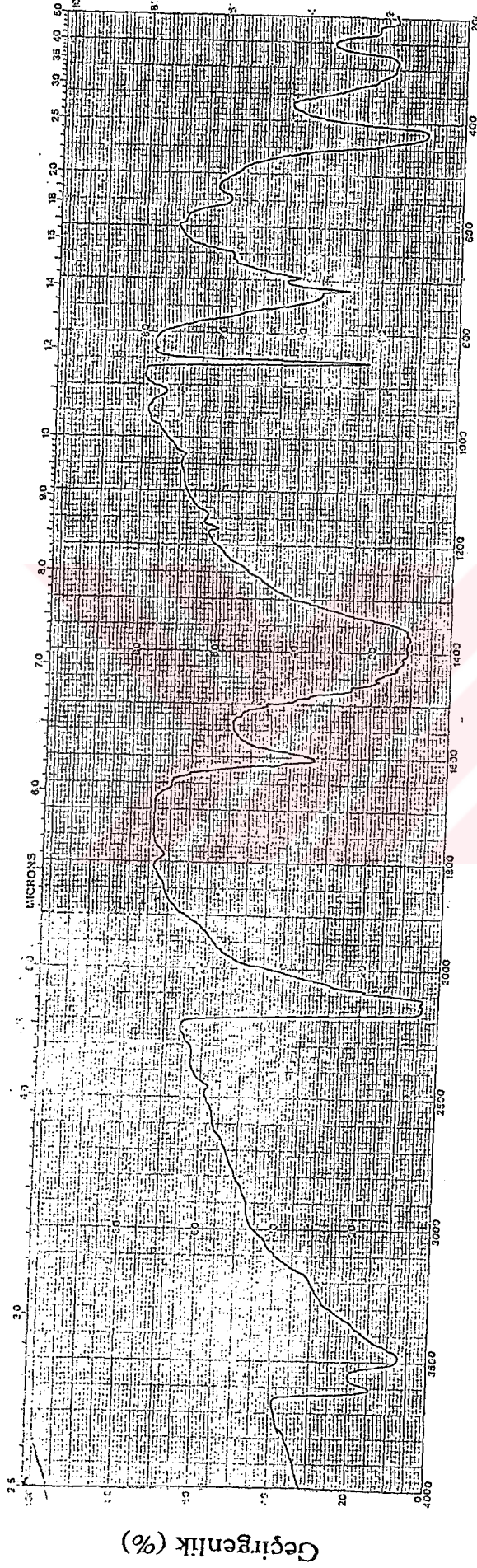
Dalga sayıları (cm^{-1})

Şekil III.13. Cd (3,5 Lutidin)₂ Ni(CN)₄ Kompleksinin 160 C ye ısıtıldıktan sonra alınan infra-red spektrumu



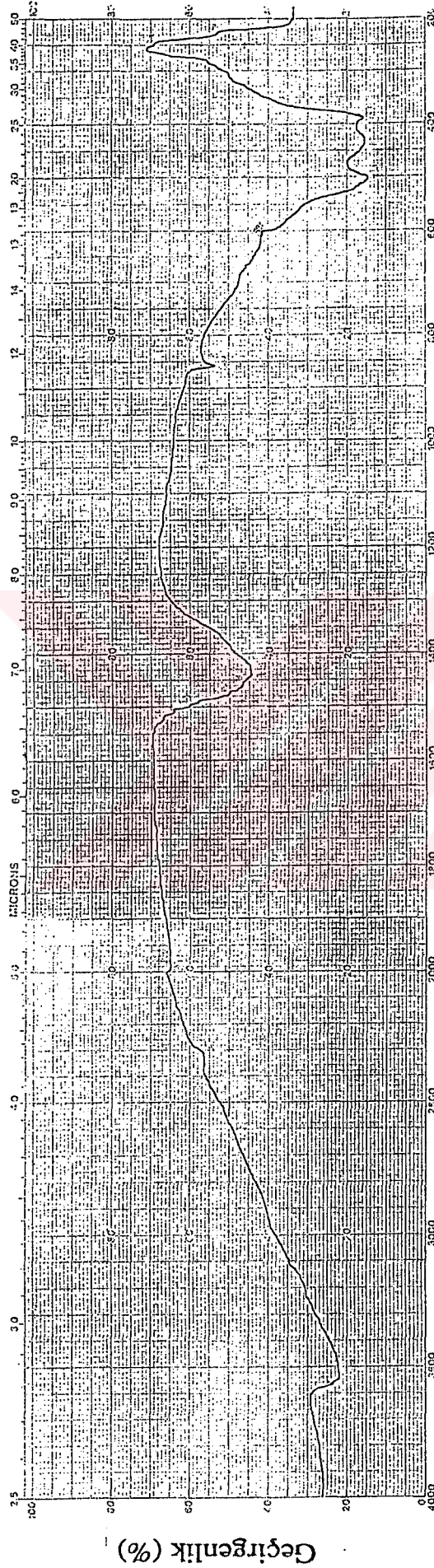
Dalga sayıları (cm⁻¹)

Şekil III.14. Cd (3,5 Lutidin)₂ Ni(CN)₄ Kompleksinin 350 °C ye ısıtıldıktan sonra alınan infra-red spektrumu



Şekil III.15. $\text{Cd (3,5 Lutidin)}_2 \text{ Ni(CN)}_4$ Kompleksinin 410°C ye ısıtıldıktan sonra alınan
infra-red spektrumu

Dalga sayıları (cm^{-1})



Dalga sayıları (cm⁻¹)

Şekil III.16. Cd (3,5 Lutidin)₂ Ni(CN)₄ Kompleksinin 550 C ye ısıtıldıktan sonra alınan infra-red spektrumu

GENEL SONUÇLAR

Bu çalışmada $M(3,5 \text{ lutidin})_2 \text{Ni(CN)}_4$ ($M=\text{Cd,Ni}$) kompleksleri kimyasal yoldan elde edilerek infra-red spektrumları verildi. Bileşiklerin infra-red spektrumlarında ligand molekülünden ve Ni(CN)_4 grubundan ileri gelen titreşim frekans ve kipleri gözlemlendi (10,11,17).

Komplekslerde 3,5 lutidin frekanslarının kompleks oluşumu nedeniyle sıvı 3,5 lutidin frekanslarına göre oldukça yükseğe kaydığı gözlemlendi. Komplekslerde 3,5 lutidin frekanslarının, serbest molekülden çok komplekslere yakın olması ve metale bağlı kayma gözlenmesi ligand moleküllerinin yapı içindeki boşluklarda konuk olarak bulunmayıp, doğrudan metale bağlı olduğunu kanıtlar. Bu kaymalar Ağustoslu (16) ve Akyüz (10),(11) çalışmaları ile uygunluk göstermektedir.

Ayrıca bu çalışmada komplekslerin sıcaklığa bağlı değişimleri önce Diferansiyel Termal Analiz tekniği ile incelendi. Daha sonra infra-red spektrumları kaydedildi. Örneklerin bozunma sıcaklıkları saptandı ve yapıda olabilecek değişimler yorumlandı.

KAYNAKLAR

- (1) Hagan, M., Clathrate Inclusion Compounds, 1st ed., Reinhold, New York (1962).
- (2) Powell, H.M., Non-Stoichiometric Compounds, 1st ed., Mandelcom, L Ed., Academic Press New York (1964).
- (3) Kamula, W., "Importance of Inclusion Phenomena in Chemistry" Pol. J. chem., 56, 243 (1982).
- (4) Davies, J.E.D., Kemula, W., Powell, H.M. et. al., "Inclusion Compounds-Past Present and Future" J. Incl. Phenome, 1,3 (1983).
- (5) Hofmann, K.A., Küspert, F., "Verbindungen von Kohlenwasserstoffen mit Metallsalzen" Z. Anorg. Chem., 15, 204 (1897).
- (6) Rayner, I.H., Powell, H.M., "Crystal Structure of the a Hydrated Nickel Cyanide Ammoniate.", J. Chem Soc. 534, 3412 (1958).
- (7) Bhatnagar, V.M., "Benzene Clathrate" I. Chem. Educ., 40, 646 (1963).
- (8) Jacobs G.D., "A Physical Chemistry Experiment on Clathrates" J. Chem. Educ., 47, 394 (1970).
- (9) Akyüz, S., Dempster, A.B., Morehouse, R.L., Suzuki, S., "An Infra-red and Raman spectroscopic study of some metal pyridine Tetracyanonickelate Complexes.", J. Mol. Struct., 17, 105-125 (1973).
- (10) Akyüz, S., "An Infra-red spectroscopic study of dianilinmetal (II) Tetracyanometalate complexes.", J. Mol. Struct., 68, 41-49

(1980).

- (11) Akyüz, S., Davies, J.E.D.R., "Solis State vibrational spectroscopy. Part. II. An Infra-red Raman vibrational spectroscopic study of metal (II) halide aniline cmplexes.", J. Mol. Struct., 95, 157-168 (1982).
- (12) Ülkü, D., "Die kristallstruktur des dipyridin - cadmium tetracyanonickelats $\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ " Zeitschrift für Kristallogr., 142, 271-280 (1975).
- (13) Williams, C.S., and Fouche, K.F., "The Infra-red absorption spectra of the addition complexes of quinoline with copper salts" Z. Naturforschg, 19a, 363-370 (1964).
- (14) Goldstein, M., Mooney, E.F., Anderson, A., Gebbie, H.A., "The Infra-red spectra and structure of complexes of copper (II) halides and heterocyclic bases" Spect. Acta, 21, 105-117 (1965).
- (15) Foulds, G.A., Hodgson, J.B., Hutton, A.T., Niven, M.L., Percy, G.C., Rutherford, P.E., Thgrnton D.A., Examination of the radio $\nu_{\text{D}}/\nu_{\text{H}}$ for infra-red bands assigned to the C-H(D) and ring vibrations in metal complexes of quinoline, pyridine, aniline and their fully-deuterated analogues: Spect. Letters, 12,1, 25-32. (1979).
- (16) Ağustoslu Ş., Bazı Organometalik Bileşiklerinin Titreşim Frekans ve Kiplerinin Saptanması ve Yapı İçindeki Etkileşmelerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, H.Ü. Fen. Bil. Enst., (1986).
- (17) Suzuki, S. and Orville-Thomas, W.J., "Molecular force field of pyridine and its application to pyridinemetal complexes" J. Mol. Struct., 37, 321-327 (1977).

- (18) Banwell C.N., Fundamentals of molecular spectroscopy, Mc Graw-Hill, London (1966).
- (19) Chang, R., "Basic Principles of Spectrescop", 1st. ed. Mc Grow New York (1971).
- (20) Cotton, F.A., ChemicalApplications of Group Theory, 2nd ed., Wiley, New York, (1971).
- (21) Nakamato, K., Infra-red spectra of inorganic and coordination compounds, Wiley, New York (1970).
- (22) Hornig, F.D., "THE Vibrational Spectra of Molecules and Complex Ions in Crystals. I. General Theory", J. Chem. Phys. V. 16, Num. 1 (1948).
- (23) Davidson, G., Introductory Group Theory for Chemists, 1st ed., Elsevier, London, (1971).
- (24) Dod, James W. Analytical Chemistry by open learning. Thermal Methods. (1987).
- (25) Skogo, D.A., West, D.M., Principles of Instrumental Analysis, 1st ed., Rinenhart, New York (1971).
- (26) Coulson, E.A., Cox, J.D., Herington, E.F.G., "Martin, J.F., Preparation and physical properties of the pure lutidines" J. Chem. Soc., (1959).
- (27) Suzuki, S., and Cruille-Thomas, W.J., "Molecular force field of pyridine and its application to pyridine metal complexes" J. Mol. Struct., 37 (1977).

- (28) Mc Collough, R.L., Janer, L.H., Crosby, G.A., "An analysis of the vibrational spectrum of the tetracyono nickelate (II) ion in a crystal lattice": Spect. Acta, 16 (1960).
- (29) Green, J.H.S., Parrison, D.J., Kynaston, W., Paisley, H.M., "The vibrational spectra of the dimethylpyridines" Spectro. Chim. Acta, 26A, (1970).



ÖZGEÇMİŞ

1966 yılında Ankara'da doğdu, ilk ve orta öğrenimini Ankara'da tamamladıktan sonra 1985 yılında Gazi Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümüne girdi ve 1991 yılında mezun oldu. Aynı yıl Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde yüksek lisans programına kayıt oldu.

