

BAZI METAL(II) NİKOTİNAMİD VE İZONİKOTİNAMİD BİLEŞİKLERİNİN
YAPILARININ İNCELENMESİ

AHMET ATAÇ

725823

DOKTORA TEZİ
(FİZİK)

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

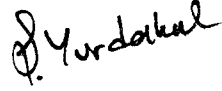
GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ŞUBAT 2002

ANKARA

725823

Ahmet Ataç tarafından hazırlanan *Bazı metal(II) nikotinamid ve izonikotinamid bileşiklerinin yapılarının incelenmesi araştırılması* adlı bu tezin Doktora tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.



Prof. Dr. Şenay YURDAKUL

Tez Yöneticisi

Bu çalışma, jürimiz tarafından Fizik Ana Bilim Dalında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Atilla ÖZMEN



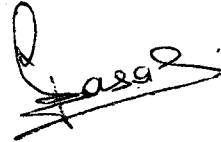
Üye : Prof. Dr. Şenay YURDAKUL



Üye : Prof. Dr. Sevgi BAYARI



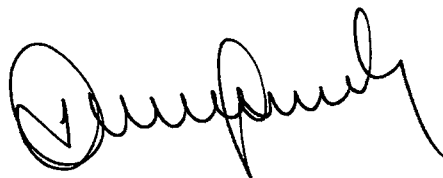
Üye : Prof. Dr. Ergun KASAP



Üye : Doç. Dr. Semra İDE



Bu tez Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım kurallarına uygundur.



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜR.....	v
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	viii
1.GİRİŞ.....	1
2. MOLEKÜL TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ.....	7
2. 1. Molekül Titreşimleri.....	7
2. 2. İnfrared spektroskopisi.....	10
2. 2. 1. Klasik kuram.....	11
2. 2. 2. Kuantum kuramı.....	12
2. 2. 3. Moleküler simetri ve infrared aktiflik.....	14
2. 2. 4. Çok atomlu moleküllerin titreşimleri.....	15
2. 3. Grup Frekansları.....	16
2. 3. 1. Grup frekanslarını etkileyen faktörler.....	17
2. 4. Molekül Gruplarında Titreşim Türleri.....	21
2. 4. 1. Gerilme titreşimi.....	21
2. 4. 2. Açık bükülme titreşimleri.....	21
2. 4. 3. Düzlem dışı açı bükülme.....	22
2. 5. Katıların Titreşim Spektrumları.....	24
2.6 Kristal Alan Yarılmaları ve Etkileri.....	25

3. İYON VE LİGAND TİTREŞİMLERİ.....	26
3. 1. $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ İyonunun Temel Titreşimleri ve Simetri Türleri.....	27
3. 2. CN^- Anyonunun Bağ Oluşturmasının Açıklanması.....	31
3. 3. İzonikotinamid Molekülünün Temel Titreşimleri ve Simetri Türleri.....	32
3. 4. Nikotinamid Molekülünün Temel Titreşimleri ve Simetri Türleri.....	34
4. X-IŞINLARI.....	37
4. 1. X-Işınları Toz Kırınımı ile Madde Analizi.....	39
4. 2. Kristaller.....	41
4. 2. 1. Kristal sistemleri.....	41
4. 2. 2. Ters örgü kavramı ve Bragg kırınım koşulu.....	44
4. 3. X-Işınlarının Kristallerden Saçılması.....	45
4. 3. 1. Elektrondan saçılma.....	45
4. 3. 2. Atomdan saçılma.....	47
4. 3. 3. Birim hücreden saçılma.....	48
4. 4. Kristallerin Geometrik Verilerinin Toplanması.....	50
4. 4.1. Kırınım metre.....	50
5. DENEYSEL ÇALIŞMA.....	53
5. 1. Bileşiklerin Hazırlanması.....	53
5.1.1. $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ kompleksinin hazırlanması.....	53
5. 1. 2. $\text{M}(\text{izo})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Cd}$) komplekslerinin hazırlanması..	54
5. 1. 3. $\text{M}(\text{nik})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Cd}$) komplekslerinin hazırlanması..	54
5. 1. 4. Metal halojen bileşiklerinin hazırlanması.....	55
5. 2. Bileşiklerin Kimyasal Analizi.....	55

5. 3. Kullanılan Teknik ve Çalışılan Düzenekler.....	56
5. 3. 1. İnfrared spektrofotometresi.....	57
5. 3. 2. Fourier transform infrared spektrofotometresi (FTIR).....	60
5. 3. 3. Numunelerin İnfrared spektrumlarının alınması.....	63
6. MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİDE BİLGİSAYARLI HESAPLAMALAR...	66
6. 1. Kuantum Mekaniksel Enerji İfadeleri ve DFT.....	67
6. 2. B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi.....	70
6. 3. Temel Setler ve 6-31 G* Temel Seti.....	71
6. 4. Geometrik Optimizasyon.....	75
6. 5. Hesaplama Yöntemi.....	78
6. 5. 1. Yoğunluk fonksiyonu teorisinde öz uyumlu alan yöntemi.....	78
6. 5. 2. SQM metodu.....	79
7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	82
7. 1. Metal (II) İzonikotinamid Tetrasiyanonikelat Bileşikleri.....	82
7. 2. M(izo) ₂ Ni(CN) ₄ Bileşiğinde Ni(CN) ₄ Grubuna Ait Titreşimler.....	86
7. 3. Metal Halojen ve Toz Kırınım Sonuçları.....	87
7. 4. Teorik Hesaplama Sonuçları.....	98
7. 5. Nikotinamid Metal (II) Tetrasiyanonikelat Bileşikleri.....	102
7. 5. 1. M(nik) ₂ Ni(CN) ₄ Bileşiğinde Ni(CN) ₄ Grubuna Ait Titreşimler.....	105
7. 6. Zn(nikotinamid) ₂ Cl ₂ Tek Kristalinin Yapısı ve Titreşimleri.....	108
7. 6. 1. Zn(nikotinamid) ₂ Cl ₂ tek kristalin hazırlanması.....	109

8. GENEL SONUÇLAR.....	136
KAYNAKLAR.....	140
ÖZGEÇMİŞ.....	148



BAZI METAL(II) NİKOTİNAMİD VE İZONİKOTİNAMİD BİLEŞİKLERİNİN YAPILARININ İNCELENMESİ

AHMET ATAÇ

(Doktora Tezi)

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ŞUBAT 2002

ÖZET

Bu çalışmada Hofmann tipi $M(\text{izonikotinamid})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ [$M = \text{Cd}, \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Cu}$], $M(\text{nikotinamid})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ [$M = \text{Cd}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Co}, \text{Mn}$] metal(II) tetrasiyanonikelat kompleksleri, $M(\text{izonikotinamid})_n\text{Br}_2$ [$M = \text{Mn}, \text{Co } n = 2; M = \text{Hg } n = 1$], $M(\text{izonikotinamid})\text{I}_2$ [$M = \text{Zn}, \text{Cu}$] metal halojen bileşikleri ve $\text{Zn}(\text{nikotinamid})_2\text{Cl}_2$ tek kristali kimyasal yollardan ilk kez elde edildi. Ayrıca, $M(\text{izonikotinamid})_2\text{X}_2$ [$M = \text{Cd}, \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Co } X = \text{Cl}; M = \text{Cd}, \text{Zn } X = \text{Br}; M = \text{Cd } X = \text{I}$] metal halojen bileşikleri de elde edildi. Elde edilen bileşiklerin ve tek kristalin infrared spektrumları $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ bölgesinde kaydedildi. Ayrıca $\text{Mn}(\text{izonikotinamid})_2\text{Cl}_2$, $\text{Zn}(\text{izonikotinamid})_2\text{Br}_2$, $\text{Hg}(\text{izonikotinamid})\text{Br}_2$ bileşiklerinin yapıları karakterize edildi ve $\text{Zn}(\text{nikotinamid})_2\text{Cl}_2$ tek kristalinin X-ışınları kırınım yöntemiyle yapısı tayin edildi. Serbest ligand molekülü (izonikotinamid veya nikotinamid) ve bileşik yapıdaki ligand molekülünün titreşim frekansları karşılaştırıldı. Bileşiklerin ligand frekanslarında bileşik oluşumu nedeniyle, serbest ligand moleküllerine göre kaymalar gözlemlendi. Bu kaymaların; metale bağlı olarak değiştiği ve ligandın iç titreşimleri ile $M\text{-N}(\text{ligand})$ bağı titreşimleri arasındaki mekanik

çiftlenimden kaynaklandığını düşünmekteyiz. Metal(II) tetraşyanonikelat bileşik yapıları ise $[M-Ni(CN)_4]_{\infty}$ polimerik tabakalarından oluşmaktadır. $M(\text{izonikotinamid})_2X_2$ [$M = Cd, Mn, Co$ $X = Cl, Br$ ve $M = Cd$ $X = I$], $M(\text{izonikotinamid})X_2$ [$M = Zn, Cu$ $X = I$ ve $M = Hg$ $X = Br$], $Zn(\text{izonikotinamid})_2X_2$ [$X = Cl, Br$] metal halojen bileşiklerinin ve $Zn(\text{nikotinamid})_2Cl_2$ tek kristalinin yapılarının da sırasıyla polimerik oktahedral, dimerik oktahedral tetrahedral ve bozuk tetrahedral konfigürasyonda olduğu belirlendi. Ayrıca serbest nikotinamid molekülünün Gaussian98 paket programı kullanılarak bağ uzunlukları, bağ açıları, IR titreşim frekansları hesaplandı. Bileşiklerin ve tek kristalin elemental analiz sonuçları verildi.

Bilim Kodu :

Anahtar Kelimeler : İzonikotinamid, nikotinamid, Hofmann tipi ve metal halojenür bileşikleri, Zn kristali, Gaussian98, İnfrared

Sayfa Adedi : 163

Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Şenay YURDAKUL

INVESTIGATION OF THE STRUCTURE OF SOME METAL(II) NICOTINAMIDE AND ISONICOTINAMIDE COMPOUNDS

AHMET ATAÇ

(Ph. D. Thesis)

February 2002

ABSTRACT

In this study, Hofmann type $M(\text{isonicotinamide})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ [$M = \text{Cd, Zn, Ni, Cu}$], $M(\text{nicotinamide})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ [$M = \text{Cd, Ni, Cu, Co, Mn}$], metal(II) tetracyanonickelate complexes, $M(\text{isonicotinamide})_n\text{Br}_2$ [$M = \text{Mn, Co}$ $n = 2$; $M = \text{Hg}$, $n = 1$], $M(\text{isonicotinamide})\text{I}_2$ [$M = \text{Zn, Cu}$] metal halogen compounds and single crystal of $\text{Zn}(\text{nicotinamid})_2\text{Cl}_2$ have been prepared for the first time. $M(\text{isonicotinamide})_2\text{X}_2$ [$M = \text{Cd, Mn, Zn, Co}$ $X = \text{Cl}$; $M = \text{Cd, Zn}$ $X = \text{Br}$; $M = \text{Cd}$, $X = \text{I}$] metal halogen compounds have been prepared. The infrared spectra of all these compounds and the single crystal have been recorded between $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ region. Also the structure of $\text{Mn}(\text{isonicotinamide})_2\text{Cl}_2$, $\text{Zn}(\text{isonicotinamide})_2\text{Br}_2$, $\text{Hg}(\text{isonicotinamide})\text{Br}_2$ compounds have been characterized, and the structure of the single crystal $\text{Zn}(\text{nicotinamid})_2\text{Cl}_2$ determined by the X-ray diffraction methods. The vibrational frequencies of the free ligand molecules were compared with the frequencies of the the ligand molecule in complex structures. In the complex structure some shifts have been observed according to the free ligand molecules, due to the complex formation. It is commented that these shifts are metal dependent and explained by the coupling of the internal modes of ligand molecules with the $M\text{-N}(\text{ligand})$ vibration. The structure of the metal(II) tetracyanonickelate complexes consists of polymeric layers of $[\text{M-Ni}(\text{CN})_4]_{\infty}$. It is pointed that the structure of $M(\text{isonicotinamide})_2\text{X}_2$

$[M-Ni(CN)_4]_{\infty}$. It is pointed that the structure of $M(\text{isonicotinamide})_2X_2$ [$M = Cd, Mn, Co$ $X = Cl, Br$ and $M = Cd$ $X = I$], $M(\text{isonicotinamide})X_2$ [$M = Zn, Cu$ $X = I$ and $M = Hg$ $X = Br$], $Zn(\text{isonicotinamid})_2X_2$ [$X = Cl, Br$] metal halogen compounds and the single crystal of $Zn(\text{nicotinamide})_2Cl_2$ are polymeric octahedral, dimeric octahedral, tetrahedral and distorted tetrahedral configuration respectively. In addition to these, the bond lengths, bond angles, and the IR frequencies of the free nicotinamide have been calculated by the programme of Gaussian98. The elemental analyses results of the complexes and single crystal knowledge have been given.

Science Code :

Key Words : Isonicotinamide, nicotinamide, Hofmann-type complexes, metal halogen compounds, The crystal of Zn, Gaussian98, Infrared

Page Number : 153

Supervisor : Prof Dr. Şenay YURDAKUL

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım süresince; bana karşı her zaman hoşgörülü, sabırlı bir şekilde davranan, bilgi birikimini ve ilgisini benden esirgemeyen sayın hocam Prof. Dr. Şenay YURDAKUL' a teşekkür ederim.

Çalışmalarımın X-ışınları ile yapı tayini aşamasında bana güler yüzle davranan, zamanını ve bilgi birikimini paylaşan Hacettepe Üniv. Müh. Fak. Fizik Müh. Böl. Öğretim Üyelerinden Sayın Doç. Dr. Semra İDE' ye de teşekkür ederim.

Infrared spektrumlarımın kaydedilmesinde yardımcı olan Uzman Şükrü KALAYCI' ya teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Çalışmalarım sırasından benden hiçbir desteği esirgemeyen Araştırma Görevlileri Mustafa KURT, Mustafa Kemal ÖZTÜRK, Nefise DİLEK, Aynur ÖZCAN ve oda arkadaşlarıma da teşekkür ederim.

Eğitim öğrenim hayatım başlangıcından bugüne kadar; madden, manen beni hep destekleyen, yanımda olan ve motive eden sevgili Anne ve Babama şükranlarımı sunuyor ve bu tezi kendileriyle beraber kızıma ithaf ediyorum.

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Elektromagnetik spektrum bölgeleri.....	8
Çizelge 2.2. İnfrared Spektral Bölge.....	10
Çizelge 2.3. Grup frekansları.....	19
Çizelge 3.1. D _{4h} Nokta grubunun karakter tablosu.....	28
Çizelge 3.2. Ni(CN) ₄ ²⁻ İyonunun temel titreşimlerinin tanımlanması.....	29
Çizelge 3.3. C _{2v} Nokta grubunun karakter tablosu.....	33
Çizelge 3.4. İzonikotinamid molekülünün D. İçi bağ gerilme titreşimleri.....	33
Çizelge 3.5. İzonikotinamid molekülünün D. İçi aç bükülme titreşimleri.....	33
Çizelge 3.6. İzonikotinamid molekülünün D. dışı bağ gerilme titreşimleri.....	33
Çizelge 3.7. İzonikotinamid molekülünün D. dışı burulma titreşimleri.....	34
Çizelge 3.8. C _s Nokta grubunun karakter tablosu.....	35
Çizelge 3.9. Nikotinamid molekülünün D. İçi bağ gerilme titreşimleri.....	35
Çizelge 3.10. Nikotinamid molekülünün D. İçi aç bükülme titreşimleri.....	35
Çizelge 3.11. Nikotinamid molekülünün D. dışı aç bükülme titreşimleri.....	35
Çizelge 3.12. Nikotinamid molekülünün burulma titreşimleri.....	35
Çizelge 4.1. Kristal sistemleri.....	42
Çizelge 5.1. M(izo) ₂ Ni(CN) ₄ bileşiklerinin kimyasal analiz sonuçları.....	56
Çizelge 5.2. M(izo) _n X ₂ (M = Co, Hg, Cu, Cd; n =1,2; X = Cl, Br, I) bileşiklerinin kimyasal analiz sonuçları.....	56
Çizelge 6.1. Enerji türevlerinin fiziksel büyüklüklere göre dağılımı.....	68
Çizelge 6.2. Hidrojen, Karbon ve Azot atomları için 6-31G* temel fonksiyonunun sabitleri.....	73-74

Çizelge 7.1 $M(\text{izo})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ [$M=\text{Cd}, \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Cu}$] Bil. ait Tit. Dalga Say.....	85
Çizelge 7.2. $M(\text{izo})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ [$M=\text{Cd}, \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Cu}$] Bileşiklerinde $\text{Ni}(\text{CN})_4$ Grup titreşimleri.....	86
Çizelge 7. 3 $\text{Cd}(\text{izo})_2\text{X}_2$ [$\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$] Bil. ait titreşim dalga sayıları.....	88
Çizelge 7.4. Polimerik oktahedral izonikotinamid bileşiklerinin titreşim dalga sayıları.....	89
Çizelge 7.5. Tetrahedral İzonikotinamid bileşiklerinin titreşim dalga sayıları.....	91
Çizelge 7.6. Dimerik oktahedral izonikotinamid bileşiklerinin titreşim dalga sayıları.....	92
Çizelge 7.7. $\text{Mn}(\text{izonikotinamid})_2\text{Cl}_2$, $\text{Zn}(\text{izonikotinamid})_2\text{Br}_2$ $\text{Hg}(\text{izonikotinamid})\text{Br}_2$ Bileşikleri X Işınları toz difraktometre data sonuçları.....	97
Çizelge 7.8. Nikotinamid molekülünün bağ uzunlukları (A^0), Bağ açıları(^{0})..	100
Çizelge 7.9. Nikotinamid molekülünün deneysel ve teorik titreşim dalga sayıları.....	101
Çizelge 7.10. $M(\text{nik})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ [$M=\text{Cd}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Co}, \text{Mn}$] bileşiklerine ait titreşim dalga sayıları.....	107
Çizelge 7.11. $M(\text{nik})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ [$M=\text{Cd}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Co}, \text{Mn}$] bileşiklerinde $\text{Ni}(\text{CN})_4$ grubuna ait titreşim dalga sayıları.....	108
Çizelge 7.12. $\text{Zn}(\text{nikotinamid})_2\text{Cl}_2$ Tek kristalinin kristal data sonuçları.....	110
Çizelge 7.13. $\text{Zn}(\text{nikotinamid})_2\text{Cl}_2$ Tek kristalinin son atomik Par.....	113
Çizelge 7.14. $\text{Zn}(\text{nikotinamid})_2\text{Cl}_2$ Tek kristaline ait bağ Uz.ve bağ açıları..	114
Çizelge 7.15. Nikotinamid Molekülü ve $\text{Zn}(\text{nikotinamid})_2\text{Cl}_2$ Tek kristalinin titreşim dalga sayıları ve işaretlemeleri.....	115

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Hofmann-tipi benzen konak-konuk bileşiklerindeki atom, molekül ve iyonların bağlanış şekilleri.....	3
Şekil 1.2. Konak yapılar.....	4
Şekil 2.1. İki Atomlu bir molekül için elektronik, titreşim ve dönü geçişleri.....	9
Şekil 2.2. Moleküler titreşim türleri.....	23
Şekil 3.1. $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ İyonunun şematik gösterimi.....	28
Şekil 3.2. $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ İyonunun normal kip titreşimleri.....	30
Şekil 3.3. Serbest izonikotinamid molekülü.....	36
Şekil 3.3. Serbest Nikotinamid molekülü.....	36
Şekil 4.1. X-Işınları tüpünün şematik gösterimi.....	39
Şekil 4.2. Bravious örgüsü.....	43
Şekil 4.3. Kristal düzlemlerden ışınların yansıması.....	44
Şekil 4.4. X-Işınlarının tek elektrondan kohorent saçılması.....	45
Şekil 4.5. Atom konumunun yansıyan ışınlar arasındaki faz farkı.....	48
Şekil 4.6. Enraf Nonius Cad4.....	51
Şekil 4.7. Difraktometrenin ekvatorial geometrisi.....	52
Şekil 5.1. İnfrared spektrofotometresinin şematik gösterimi.....	59
Şekil 5.2. Michelson İnterferometresinin şematik gösterimi.....	62
Şekil 5.3. Nujol yağının infrared spektrumu.....	64
Şekil 5.4. Potasyumbromür 'ün (KBr) infrared spektrumu.....	65

Şekil 6.1. İki Atomlu bir molekülde elektronik enerjinin atomlar arasındaki mesafeye bağımlılığı.....	75
Şekil 6.2. Potansiyel enerji yüzeyleri.....	76
Şekil 6.3. Enerjinin yakınsaması ile işlem sayısı arasındaki ilişki.....	79
Şekil 7.1. $Mn(izonikotinamid)_2Cl_2$, $Zn(izonikotinamid)_2Br_2$ Hg(izonikotinamid) Br_2 bileşikler X-ışınları toz difraksiyon desenleri.....	95
Şekil 7.2. $Mn(izonikotinamid)_2Cl_2$, $Zn(izonikotinamid)_2Br_2$ Hg(izonikotinamid) Br_2 bileşiklerinin genel geometrik konformasyonları.....	96
Şekil 7.3. $Zn(nikotinamid)_2Cl_2$ tek kristalinin şematik gösterimi	109
Şekil 7.4. $Zn(nikotinamid)_2Cl_2$ tek kristalinin Mo1EN Ver. Ortep Çizimi.....	116
Şekil 7.5. İzonikotinamidin IR spektrumu.....	117
Şekil 7.6. $Cu(İzo)_2Ni(CN)_4$ bileşiğinin IR spektrumu KBr ve nujol ile.....	118
Şekil 7.7. $Zn(İzo)_2Ni(CN)_4$ bileşiğinin IR spektrumu KBr ve nujol ile.....	119
Şekil 7.8. $Cd(İzo)_2Ni(CN)_4$ bileşiğinin IR spektrumu KBr ve nujol ile.....	120
Şekil 7.9. $Zn(İzo)_2Cl_2$ bileşiğinin IR spektrumu KBr ve nujol ile.....	121
Şekil 7.10. $Zn(İzo)_2Br_2$ bileşiğinin IR spektrumu KBr ve nujol ile.....	122
Şekil 7.11. $Mn(İzo)_2Cl_2$ bileşiğinin IR spektrumu KBr ve nujol ile.....	123
Şekil 7.12. $Mn(İzo)_2Br_2$ bileşiğinin IR spektrumu KBr ve nujol ile.....	124
Şekil 7.13. $Co(İzo)_2Cl_2$ bileşiğinin IR spektrumu KBr ve nujol ile.....	125
Şekil 7.14. $Co(İzo)_2Br_2$ bileşiğinin IR spektrumu KBr ve nujol ile.....	126
Şekil 7.15. $Cd(İzo)_2Cl_2$ bileşiğinin IR spektrumu KBr ve nujol ile.....	127
Şekil 7.16. $Cd(İzo)_2Br_2$ bileşiğinin IR spektrumu KBr ve nujol ile.....	128
Şekil 7.17. $Cd(İzo)_2I_2$ bileşiğinin IR spektrumu KBr ve nujol ile.....	129
Şekil 7.18. $Cu(İzo)_2I_2$ bileşiğinin IR spektrumu KBr ve nujol ile.....	130

Şekil 7.19.Hg(İzo)Br ₂ bileşiğinin IR spektrumu KBr ve nujol ile.....	131
Şekil 7.20.Nikotinamidin IR spektrumu KBr ile.....	132
Şekil 7.21.Co(nik) ₂ Ni(CN) ₄ bileşiğinin IR spektrumu KBr ve nujol ile.....	133
Şekil 7.22.Ni(nik) ₂ Ni(CN) ₄ bileşiğinin IR spektrumu KBr ve nujol ile.....	134
Şekil 7.23.Mn(nik) ₂ Ni(CN) ₄ bileşiğinin IR spektrumu KBr ve nujol ile.....	135



1. GİRİŞ

Bu çalışmada Hofmann tipi $M(\text{izonikotinamid})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ [$M = \text{Cd}, \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Cu}$], $M(\text{nikotinamid})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ [$M = \text{Cd}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Co}, \text{Mn}$] metal(II) tetrasiyanonikelat kompleksleri, $M(\text{izonikotinamid})_n\text{Br}_2$ [$M = \text{Mn}, \text{Co } n = 2; M = \text{Hg } n = 1$], $M(\text{izonikotinamid})_2$ [$M = \text{Zn}, \text{Cu}$] metal halojen bileşikleri ve $\text{Zn}(\text{nikotinamid})_2\text{Cl}_2$ tek kristali kimyasal yollardan ilk kez elde edildi. Ayrıca, $M(\text{izonikotinamid})_2\text{X}_2$ [$M = \text{Cd}, \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Co } X = \text{Cl}; M = \text{Cd}, \text{Zn } X = \text{Br}; M = \text{Cd } X = \text{I}$], $M(\text{izonikotinamid})\text{X}_2$ [$M = \text{Zn}, \text{Cu}; X = \text{I}$] metal halojen bileşikleri de kimyasal yollardan elde edildi. Bu bileşiklerin tümünün FTIR spektrumları $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ bölgesinde kaydedildi. Ayrıca $\text{Mn}(\text{izonikotinamid})_2\text{Cl}_2$, $\text{Zn}(\text{izonikotinamid})_2\text{Br}_2$, $\text{Hg}(\text{izonikotinamid})\text{Br}_2$ bileşiklerinin yapıları X-ışınları toz kırınım yöntemiyle karakterize edildi. $\text{Zn}(\text{nikotinamid})_2\text{Cl}_2$ tek kristalinin yapısı da X-ışınları kırınım yöntemiyle tayin edildi. Spektrumlar incelenerek, bileşiklerin olabilecek mümkün yapıları tartışıldı. Aynı zamanda serbest nikotinamid molekülünün GAUSSIAN98 paket programı kullanılarak bağ uzunlukları, bağ açıları ve infrared titreşim dalga sayıları hesaplandı. Kimyasal yapı ve ligand moleküllerinin titreşim simetri türleri araştırıldı. Elde edilen bileşiklerin C, H, N analiz sonuçları verildi.

Bu çalışmada; elde edilen sonuçlar, infrared spektroskopi yöntemleri, X-ışınları toz ve tek kristal kırınım yöntemi ve teorik hesaplamalar hakkında bilgiler verilecektir.

i) Hofmann tipi bileşikler:

Konak-konuk bileşiklerinin önemli bir kısmını oluşturan Hofmann tipi ve T_d -tipi konak-konuk bileşiklerine temel oluşturan ilk bileşik 1897 yılında Hofmann ve Küssper[1] tarafından amonyaklı nikel siyanür çözeltisine benzen ilavesiyle elde edilmiştir. Genel formülü $\text{Ni}(\text{CN})_2.\text{NH}_3.\text{C}_6\text{H}_6$ olarak verilen çökeleğin konak-konuk yapıda oluştuğunu 1949 yılında Powell ve Rayner [2]

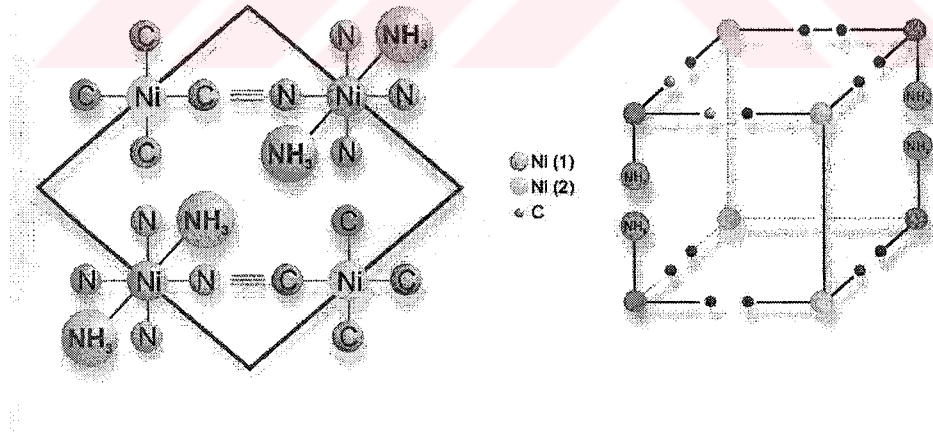
önermişlerdir. 1952 yılında yine Powell ve Rayner, bu yapının, tek kristal X-ışınları kırınım çalışmasını da yaparak, kristal yapısı hakkında bilgiler vermişlerdir [3]. Bu çalışmada; $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2^{2-}$ katyonlarının Ni atomları, $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ anyonları ile bir araya gelerek düzlemsel $[\text{Ni-Ni}(\text{CN})_4]_\infty$ polimerik tabakalarını oluşturduğu ve NH_3 grupları, bu tabakaların alt ve üstünde yer aldığı belirtilmektedir. Konak-konuk bileşikler konuk molekül ve ana örgü olmak üzere iki bileşenden oluşmaktadır. Bu bileşikler kafes şeklinde bir yapıya sahiptir. Konak yapı kafes şeklinde olduğundan farklı boyut ve şekillerdeki boşluklara, ikinci bileşen olan konuk moleküllerin değişik oranlarda girebilecekleri, Davies ve arkadaşları tarafından belirlendi [4]. Konuk molekül ile konak yapıyı oluşturan ana örgü arasında doğrudan bir kimyasal bağ yoktur. Bu nedenle konuk molekül, konak yapıdan vakum, ezme veya ısıtma gibi işlemler sonucunda ayrılabilirler [5, 6]. Konak-konuk bileşikler, teknolojiye kullanım alanları; ilaçların mikrokapsülasyonu, kanser kemoterapisi, kötü kokuların tutulması, deniz suyunun damıtılması, kısa ömürlü radikallerin oluşturulması, moleküler elek, izomerlerin ayrılması, güneş pilleri vs. şeklinde sıralanabilir [6]. Ayrıca Hofmann tipi konak-konuk bileşikler benzenin saflaştırılmasında Evans ve arkadaşları [7] tarafından 1950 yıllarında kullanılmıştır.

Şekil 1.1 'de görüldüğü gibi iki tip Ni atomundan biri, CN^- iyonlarının karbon atomlarına düzgün karesel düzende bağlıdır. Diğer Ni atomu ise dört CN^- iyonunun ve iki amonyak molekülünün azot atomları ile oktahedral düzende çevrilidir. $[\text{Ni-Ni}(\text{CN})_4]_\infty$ tabakasına bağlı amonyak molekülünün oluşturduğu yapı içine konuk molekülünün girmesini sağlayacak büyüklükte yaklaşık dikdörtgenler prizması şeklinde boşluklar oluşur [3].

Hofmann tipi konak-konuk bileşikler ile ilgili bugüne kadar yapılan çalışmalarda genellikle azot-donor atomlu ligandlar kullanılmıştır. Oksijen donor atomlu ligandlar ile sadece konak bileşikler hazırlanabilmiştir. Genel

formülü $M(L)M'(CN)_4.nG$ ile verilen bu bileşiklerde kare düzlem $M'(CN)_4^{2-}$ ($M' = Ni, Pd, Pt$) anyonlarına azot ucundan bağlanan M ($M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$ veya Cd) metallerinin oluşturduğu polimerik tabakalar arasına, çeşitli ligandlarla dikdörtgenler prizması şeklinde (Şekil.1.2a) boşluklar oluşturulur. Burada $M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$ veya Cd gibi iki değerlikli (divalent) geçiş metalleri, oktahedral düzende çevrilidir. M' ise Ni, Pd veya Pt kare düzlemsel düzende iki değerlikli geçiş metalleridir. L ise bir tane, iki uçlu donör atomlu veya iki tane, tek uçlu donör atomlu ligand molekülünü, G :konuk molekülü (anilin, benzen, klorobenzen, ksilen, su gibi kafes yapının içine girebilecek küçük moleküller), n ise yapı içine giren konuk molekül sayısını göstermektedir.

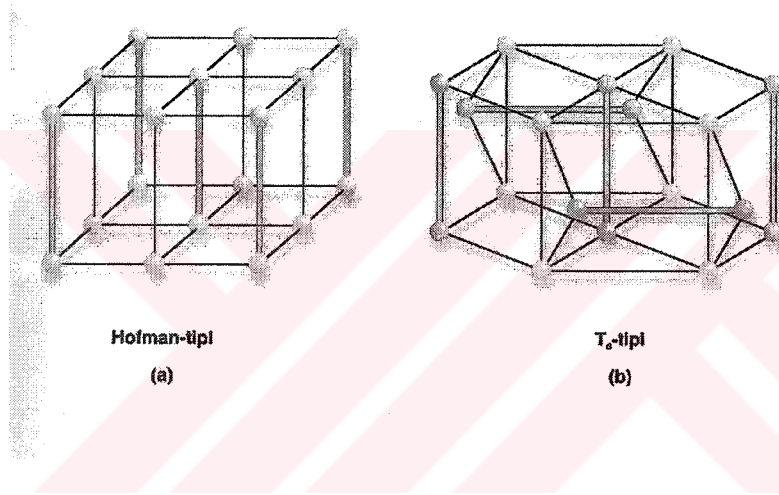
Bugüne kadar sentezlenen bu tip bileşikler $M'(CN)_4^{2-}$ anyonunun simetrisine göre "Hofmann tipi" (kare düzlem) ve " T_d -tipi" (tetragonal) olmak üzere iki ana gruba ayrılmıştır [6]. Bu tip yapılara Hofmann tipi konak yapılar denir [8]. Oluşan bu boşluğa, uygun büyüklükte organik moleküller girerek Hofmann tipi konak-konuk bileşikler elde edilir [6].



Şekil 1.1. Hofmann-tipi benzen konak-konuk bileşiklerindeki atom, molekül ve iyonların bağlanış şekilleri [3]

ii) T_d -tipi konak-konuk bileşikler

Tetrahedral $M'(CN)_4^{2-}$ ($M' = Cd, Hg$ veya Zn) anyonlarına azot uçlarından bağlanan M ($M = Cd, Zn, Mn$) metali çeşitli ligandlarla $M(L)M'(CN)_4 \cdot nG$ konak-konuk yapısı oluşturur [9]. Bu tip konak-konuk bileşiklerinin tek kristal X-ışınları kırınım çalışmaları, Şekil.1.2.'de görüldüğü gibi yapı içinde iki tür kavite olduğu gösterilmiştir [6,10].



Şekil 1. 2. Konak yapılar [9]

iii) Metal Halojenür kompleksleri

Genel formülü $M(L)_nX_2$ ($M =$ Geçiş metalleri, $L =$ Ligand molekülü, $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6$ ve $X = Cl, Br$ veya I halojenürler) olarak verilen metal halojenür kompleksleri, genellikle metale bağlı olarak tetrahedral, oktahedral, polimerik-dimerik oktahedral yapı göstermektedir. Lever ve arkadaşları[11] tarafından 1962 yılında yapılan çalışmada, ligand molekülü olarak pirazin, metilpirazin, 2,5 ve 2,6-dimetilpirazin kullanılmış ve Co metaline Cl, Br ve I atomları bağlanarak metal halojenür kompleksleri elde edilmiştir. Lever ve arkadaşları

yaptıkları bu çalışmada, elde edilen bileşiklerin renklerine ve infrared spektrumlarına bakarak, titreşim frekanslarındaki kaymaları değerlendirerek metal atomunun, ligand molekülüne ve halojenür atomlara ya dimerik tetrahedral yapıda ya da polimerik oktahedral yapıda bağlandığını önermişlerdir. Bu bileşiklerin infrared spektrumlarından ligand molekülünün, metale hangi donöründen bağlandığı ligand frekanslarındaki kaymalar değerlendirilerek te bulunabilir. Ligand molekülünün metale bir donordan bağlanması sonucu spektrumlarda; iki donordan bağlanma durumundan farklı olarak fazladan bandlar gözlenmiştir. Bu ise ligand molekülüne bağlıdır. Yine, bu komplekslere örnek olarak Billing'in 1969 yılında yaptığı çalışma verilebilir. Billing [12] Co, Ni ve Cu' lı kinoksalin halojenür komplekslerini elde etmişlerdir.

Metal halojenür komplekslere birkaç örnek de, Akyüz ve arkadaşları [13] tarafından yapılan piridin Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd ve Hg halojenür kompleksleri, Yurdakul ve arkadaşları tarafından elde edilen [14] kinolin Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, ve Hg halojenür kompleksleri, Güllüoğlu ve Yurdakul'un [15] 4-asetilpiridin Ni, Cd ve Zn halojenür kompleksleri verilebilir.

Bu çalışmada izonikotinamid, nikotinamid molekülleri kullanılarak aşağıda genel formülleri verilen bileşikler Gazi Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü araştırma laboratuvarlarında kimyasal sentez yoluyla ilk kez elde edilmiştir. Bunlar;

1. Genel formülü $ML_2Ni(CN)_4$. [M = Cd, Zn, Ni, Cu]; (L=izonikotinamid) ile verilen Hofmann tipi kompleksler,
2. $M(izonikotinamid)_2Cl_2$ (M = Mn, Cd, Co, Zn)
3. $M(izonikotinamid)_nBr_2$ n=1,2 (M = Mn, Cd, Co, Zn, n = 2; Hg, n = 1)
4. $M(izonikotinamid)_nI_2$ (M = Cd n=2; M =,Zn, Cu n = 1) tipi metal halojenür kompleksleri,

5. Genel formülü $ML_2Ni(CN)_4$. [$M = Mn, Co, Ni, Cu, Cd$]; (L =nikotinamid) ile verilen Hofmann tipi kompleksler,

6. $Zn(nikotinamid)_2Cl_2$ tek kristali' dir.

Nikotinamid ligandının teorik olarak GAUSSIAN98 paket programı yardımıyla IR titreşim frekansları, bağ uzunlukları, bağ açıları HF ve DFT metodlarında hesaplanmıştır.

Çalışmamızda; ilk olarak serbest izonikotinamid ve nikotinamid molekülleri ve elde edilen tüm bileşiklerin infrared spektrumları kaydedildi. Ayrıca $Mn(izonikotinamid)_2Cl_2$, $Zn(izonikotinamid)_2Br_2$, $Hg(izonikotinamid)Br_2$ metal halojen bileşiklerinin X-ışınları toz kırınım desenleri elde edilerek karakterize edildi. Elde edilen bileşiklere ait spektrumların incelenmesi sonucunda liganda(izonikotinamid ve nikotinamid) ait olan piklerde bileşik oluşumu nedeniyle amid grubu hariç pozitif katmalar gözlemlendi. Benzer yapı gösteren bileşiklerde bu kayma değerlerinin metale ve halojene bağlı olarak hangi sıralamayla değiştiği, nedenleri ve bileşiklerin olabilecek mümkün yapıları araştırıldı.

$Zn(nikotinamid)_2Cl_2$ tek kristali hazırlanarak; infrared spektrumu kaydedildi ve Hacettepe Üniv. Müh. Fak. Fizik Müh. Bölümü X-ışınları laboratuvarında x-ışını kırınım verileri toplandı. $Mn(izonikotinamid)_2Cl_2$, $Zn(izonikotinamid)_2Br_2$, $Hg(izonikotinamid)Br_2$ infrared spektrumu yanında toz kırınım desenleri de kaydedildi.

Ayrıca serbest nikotinamid molekülünün teorik olarak IR titreşim frekansları, bağ uzunlukları ve bağ açıları GAUSSIAN98 paket programı yardımıyla HF ve DFT metodlarıyla hesaplandı.

Çalışmanın bir kısmını oluşturan Hofmann-tipi komplekslerin infrared spektrumları incelendiğinde ligand moleküllerine (izonikotinamid ve nikotinamid) ve $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ grubuna ait titreşim frekans ve kipleri gözlemlendi. Elde edilen bileşiklerden bazılarının C, H ve N analizleri yaptırılarak teorik değerlerle karşılaştırıldı.

2. MOLEKÜL TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ

2.1. Molekül Titreşimleri

Molekül titreşim spektroskopisi, maddenin elektromanyetik dalgayla etkileşmesini inceler. Molekülün yapısıyla ilgili olan molekül simetrisi, bağ uzunluğu, bağlar arasındaki açılar, bağ kuvvetleri, molekül içi ve moleküller arası kuvvetler ile elektronik dağılım gibi molekülün fiziksel ve kimyasal özellikleriyle ilgili olan bilgiler spektroskopi çalışmalarından elde edilebilir [16].

Elektromanyetik dalganın maddeyi oluşturan moleküllerle etkileşmesi, molekülün değişik enerji düzeyleri arasındaki geçişe sebep olur. Bu geçişler gelen elektromanyetik dalganın enerjisine bağlı olarak değişik spektrum bölgelerine ayrılır (Çizelge 2.1) [17].

Çizelge 2.1 Elektromanyetik spektrum bölgeleri [17]

λ (Dalga Boyu)	Bölgesi	Spektroskopisi	Frekans(Hz)
300m-3 m	Radyo Frekans	NMR ve NQR	$10^6 - 10^8$
30m- 0,3 m	Mikrodalga	ESR ve Moleküler Dönme	$10^{10} - 10^{12}$
$300\mu\text{m}-1\mu\text{m}$	Infrared	Moleküler Dönme ve Titreşim	$10^{12} - 3.10^{14}$
$1\mu\text{m}- 300\text{\AA}$	Görünür veya Morötesi (UV)	Elektronik Geçişler Dış e^-	$3.10^{14} - 10^{16}$
$100\text{\AA} - 0.3\text{\AA}$	X- Işınları	Elektronik Geçişler İç e^-	$3.10^{16} - 10^{19}$

Serbest bir molekülün toplam enerjisi; titreşim, dönme, elektronik, öteleme ve nükleer dönme enerjileri olmak üzere beş kısımda incelenir. Bunlardan öteleme enerjisi sürekli bir enerji olmasından dolayı dikkate alınmaz. Nükleer dönme enerjisi ise diğerlerinin yanında çok küçük olduğundan ihmal edilebilir [18]. Elektronik titreşim ve dönme enerjilerinin birbirinden çok farklı mertebelerde olduğunu varsayan Born Oppenheimer yaklaşımına göre toplam enerji;

$$E_T = E_{T_{it}} + E_{dön} + E_{elek} \quad (2.1)$$

titreşim, dönü ve elektronik enerjilerinin toplamı olarak yazılabilir [19]. Bir moleküldeki toplam enerjinin değişimi;

$$\Delta E_{toplam} = \Delta E_{T_{it}} + \Delta E_{dön} + \Delta E_{elek} \quad (2.2)$$

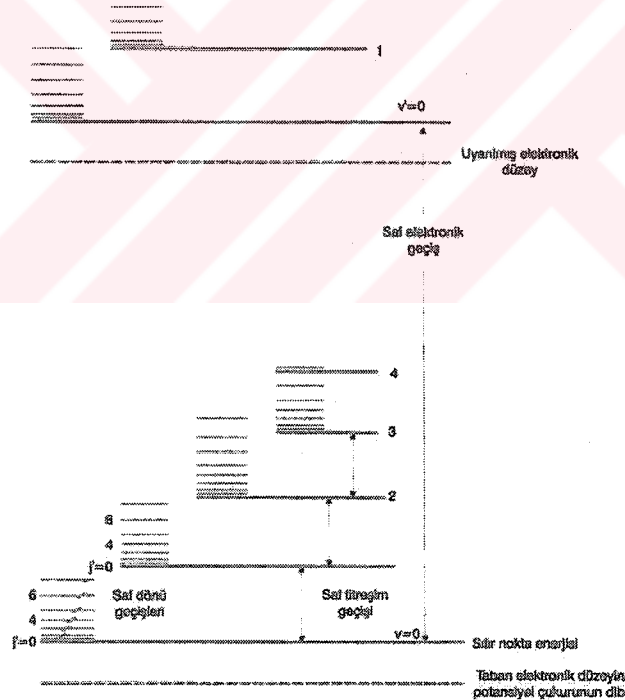
ile verilir. Bu enerjilerin birbirlerine oranları ise

$$\Delta E_{elek} = \Delta E_{T_{it}} \cdot 10^3 = \Delta E_{dön} \cdot 10^6 \quad (2.3)$$

şeklinde ifade edilir [20].

Molekölün dönme enerji seviyeleri birbirine çok yakın olduğu için düşük frekanslarda oluşur. Genel olarak molekülün saf dönme geçişleri 1cm^{-1} - $1\mu\text{m}$ dalga boyu aralığına düşen Mikrodalga spektroskopisi ve uzak infrared spektrum bölgesinde incelenir. Titreşim enerji seviyesi arasındaki geçişler Infrared ve Raman spektroskopisi ile incelenir.

Gaz fazındaki örneklerin titreşim enerji geçişleri sırasında dönme enerjisi de değişebildiğinden titreşim bandları ile üst üste binmiş dönü ince yapısı da gözlenebilir. Görünür veya mor ötesi spektroskopisi ile moleküllerin elektronik geçişleri incelenir. İki atomlu bir molekül için elektronik, titreşim ve dönü geçişleri Şekil 2.1' de verilmiştir.



Şekil 2.1. İki atomlu bir molekül için elektronik, titreşim ve dönü geçişleri [21]

Şekil 2.1 de görüldüğü gibi j dönü kuantum sayısı arttıkça dönü seviyesi arası artar. Aynı zamanda v titreşim kuantum sayısı arttıkça titreşim seviyeleri

arası azalır. Her bir elektronik seviyenin altındaki noktalı çizgilerle gösterilmiş eksenler mutlak sıfır sıcaklığında sıfır nokta enerjisini göstermektedir. Bu seviyeler arasındaki geçişlerin izinli mi yoksa yasak mı olduğu ilgili seçim kurallarına göre belirlenebilir. Bu sırada molekülün simetrisi de belirlenebilir.

2.2. İnfrared Spektroskopisi

Bu spektroskopi dalında, örnek infrared bölgede tüm frekansları içeren elektromanyetik dalga ile ışınlanır geçen veya soğurulan ışınım incelenir [22].

Molekül ν frekanslı bir ışın soğurduğunda, molekülün $\vec{\mu}$ elektriksel dipol moment (veya bileşenlerinden en az biri) bu frekansta titreşecektir. Böyle bir titreşim spektrumun infrared bölgesine düşer. İnfrared spektroskopisi dalga boyuna, frekansa veya dalga sayısına göre yakın, orta ve uzak infrared bölge olmak üzere üç kısımda incelenir. Bunlar Çizelge 2.2 de verilmiştir.

Çizelge 2.2 İnfrared spektral bölge

BÖLGE	$\lambda(\mu\text{m})$	$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$	$\nu(\text{Hz})$
Yakın IR	0,78-2,5	12800-4000	$3,8 \times 10^{14}$ - $1,2 \times 10^{14}$
Orta IR	2,5-50	4000-200	$1,2 \times 10^{14}$ - $6,0 \times 10^{12}$
Uzak IR	50-1000	200-10	$6,0 \times 10^{12}$ - $3,0 \times 10^{11}$

1. *Yakın İnfrared* : Bu bölgede molekül titreşimlerinin üst ton ve harmonikleri incelenir. 12800 ile 4000 cm^{-1} arasındadır.

2. *Orta İnfrared* : Moleküllerin hemen hemen bütün titreşimlerinin gözlemlendiği bölgedir. Yani infrared spektroskopisi denince akla bu bölge gelir. Dalga sayısı cinsinden 4000-200 cm^{-1} arasındadır.

3. *Uzak Infrared* : Moleküllerin saf dönü hareketiyle ilgilidir. Ağır atomların titreşimlerinin incelendiği bölgedir. Mikrodalga bölgesine yakın olduğu için moleküllerin dönme hareketleri de incelenebilir. $200-10\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı arasındadır. Kimyasal spektroskopide nadiren kullanılır. Kristal örgü titreşimlerinin incelendiği bölgedir.

Moleküllerin titreşimleri ile ilgili olan, Infrared soğurma, iki kısımda incelenebilir. Bunlar; klasik kuram ve kuantum kuramı olmak üzere aşağıda ayrıntılı olarak verilmiştir.

2.2.1. Klasik kuram

Klasik elektrodinamiğe göre, bir sistemin elektrik dipol momentinde bir değişme oluyorsa, o sistem radyasyon yayınlayabilir. Değişen bu dipol titreşimlerinin frekansı ile yayınlanan radyasyonun frekansı birbirine eşittir. Soğurma ise yayınlamanın tam tersi olarak düşünülebilir. Yani bir sistem yayınlayabildiği frekansa eşdeğerdeki frekansa sahip bir ışını soğurabilir.

Molekülün elektrik dipol moment $\vec{\mu}$, kartezyen koordinat sisteminde μ_x , μ_y , μ_z şeklinde üç bileşeni olan bir vektördür. Bir molekül, üzerine düşen ν frekanslı bir ışını soğurduğunda, molekülün $\vec{\mu}$ elektriksel dipol moment $\vec{\mu}$ veya bileşenlerinden en az biri, bu frekansta titreşecektir. Yani genel anlamda, bir molekülün ν frekanslı bir ışını soğurabilmesi veya yayabilmesi için, $\vec{\mu}$ elektrik dipol momentinin bu frekansta bir titreşim yapması gereklidir. Bu titreşim, spektrumun infrared bölgesine düşer.

Basit harmonik yaklaşımda, moleküler dipol momentin titreşim genliği, bütün Q titreşim koordinatlarının bir fonksiyonudur. $\vec{\mu}$ dipol momenti, molekülün denge konumu civarında Taylor serisine açılırsa;

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum \left\{ \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \right\} + \frac{1}{2} \sum_k \left\{ \frac{\partial^2 \vec{\mu}}{\partial Q_k^2} Q_k^2 \right\} + \text{yüksek mertebeden terimler}$$

(2.4) şeklinde olacaktır. Burada toplamın k üzerinden alınması, dipol momentin, bütün titreşim koordinatları üzerinden olduğunun bir göstergesidir. Küçük genlikli salınımlar için, iyi bir yaklaşımla Q_k 'nın birinci dereceden terimini alıp, daha yüksek mertebeden terimler ihmal edilirse ; molekülün elektrik dipol momentini,

$$\frac{1}{2} \sum_k \left\{ \frac{\partial^2 \vec{\mu}}{\partial Q_k^2} Q_k^2 \right\} \quad (2.5)$$

şeklinde yazılabilir [23].

Klasik teoriye göre, bir titreşimin aktif olabilmesi için o molekülün elektriksel dipol momentindeki (veya bileşenlerinden en az birindeki) değişimin sıfırdan farklı olması gerekir. Yani,

$$\left(\frac{\partial \vec{\mu}_i}{\partial Q_k} \right)_0 \neq 0 \quad (i=x,y,z) \quad (2.6)$$

olmalıdır [23].

2.2.2. Kuantum kuramı

Kuantum mekaniğine göre, $\Psi^{(n)}$ ve $\Psi^{(m)}$ dalga fonksiyonları ile belirtilen n. ve m. iki titreşim enerji düzeyi arasında geçiş olabilmesi için , ışınının soğurulma şiddetinin bir ölçüsü olan $\left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right)_0$ geçiş dipol momentinin veya bileşenlerinden en az birinin sıfırdan farklı olması gerekir.

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

Burada $\Psi^{(n)}$;n. uyarılmış enerji seviyesindeki molekülün titreşim dalga fonksiyonu, $\Psi^{(m)}$; taban enerji seviyesindeki molekülün titreşim dalga fonksiyonu, $d\tau$ hacim elemanı, $\vec{\mu}$ ise elektriksel dipol moment operatörüdür. Eşitlik (2.5), Eşitlik (2.7)' de yerine konursa;

$$\vec{\mu}_{nm} = \mu_0 \int \Psi^{(n)} \Psi^{(m)} d\tau + \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right)_0 \int \Psi^{(n)} Q_k \Psi^{(m)} d\tau \right\} \quad (2.8)$$

elde edilir. Burada ilk terimdeki $\Psi^{(n)}$ ve $\Psi^{(m)}$ ortogonal fonksiyonlar olduklarından ($n \neq m$) bu terim sıfır olur. Taban enerji düzeyinden, uyarılmış enerji düzeyine geçiş olasılığı, $|\mu_{nm}|^2$ ile orantılıdır. Bu nedenle, infrared spektroskopisinde bir molekülün herhangi bir titreşiminin gözlenebilmesi için, söz konusu titreşimi sırasında molekülün, elektriksel dipol momentindeki değişiminin sıfırdan farklı olması gerekir.

Genel olarak m. ve n. düzeylere ait toplam dalga fonksiyonları, her bir normal moda ait dalga fonksiyonlarının çarpımları olarak yazılabilir.

$$\Psi^{(n)} = \Psi_1^{(n)}(Q_1) \Psi_2^{(n)}(Q_2) \dots \Psi_k^{(n)}(Q_k) = \prod_k \Psi_k^{(n)} \quad (2.9)$$

$$\Psi^{(m)} = \Psi_1^{(m)}(Q_1) \Psi_2^{(m)}(Q_2) \dots \Psi_k^{(m)}(Q_k) = \prod_k \Psi_k^{(m)} \quad (2.10)$$

Bu eşitlikler kullanılarak (2.8) eşitliğini tekrar yazılırsa,

$$\begin{aligned} \int \left(\prod_k \Psi_k^{(n)} \right) Q_k \left(\prod_k \Psi_k^{(m)} \right) d\tau &= \int \Psi_1^{(n)} \Psi_1^{(m)} dQ_1 \int \Psi_2^{(n)} \Psi_2^{(m)} dQ_2 \\ &\cdot \int \Psi_k^{(n)} \Psi_k^{(m)} dQ_k \int \Psi_{k+1}^{(n)} \Psi_{k+1}^{(m)} dQ_{k+1} \end{aligned} \quad (2.11)$$

şeklinde olacaktır. Bu ifadenin sıfırdan farklı olması için a) k modu hariç bütün modların aynı olması, b) k'ncı mod için $n-m=1$ olması gerekir. Sonuç

olarak, ν_k frekanslı ışının soğurulması olayında sadece k modunun titreşim kuantum sayısı bir birim kadar değişmeli ve diğerlerinin kuantum sayıları değişmemelidir. Yani (2.11) eşitliği harmonik yaklaşımla ifade edilmektedir. Sağ taraftaki ilk terimler $\Psi^{(n)}$ ve $\Psi^{(m)}$ ortogonal fonksiyonlar olduğundan sıfırdır. m düzeyinden n düzeyine geçiş olabilmesi için k 'lı terimlerin sıfırdan farklı olması gerekmektedir. Bu durum ancak $n-m=1$ (n =tek, m =çift) olması durumunda mümkündür [16].

2.2.3. Moleküler simetri ve infrared aktiflik

Molekülü oluşturan atomların uzaydaki geometrik düzeni molekülün simetrisini oluşturur. Bir molekülün nokta, eksen ve düzlem gibi simetri elemanları bir grup meydana getirir. Simetri işlemleri sonunda molekülün en az bir noktası yer değiştirmemiş olarak kaldığında bu gruplara nokta grupları denir. Çok sayıdaki molekül, simetri elemanlarının sayısına ve özelliklerine göre sınırlı sayıda gruplar içinde sınıflandırılmıştır.

Moleküllerin simetri özelliklerinden yararlanılarak karakter tabloları hazırlanmıştır. Grup teorisi kullanılarak, karakter tabloları yardımıyla her bir temel titreşimin indirgenemez gösterimlerden hangisine temel oluşturduğu ve hangi simetri türünde olduğu bulunabilir. Böylelikle simetrisi bilinen bir molekülün $3N-6$ tane titreşiminden hangilerinin infrared aktif olduğu bulunur [24].

Kuantum mekaniğine göre bir titreşimin infrared aktif olabilmesi için;

$$\bar{\mu}_{nm} = \int \Psi^{(n)} \bar{\mu} \Psi^{(m)} d\tau \quad (2.12)$$

ifadesinin (veya bileşenlerinden en az birinin) sıfırdan farklı olması gerekir. İki düzey arasındaki geçiş olasılığı infrared de $[\vec{\mu}_{nm}]$ nin karesi ile orantılıdır [17].

Bir moleküle ait olduğu nokta grubunun simetri işlemi uygulandığında molekül ilk durumuna göre değişmez kalır. Bu yüzden yukarıdaki integral terimine bir simetri işlemi uygulandığında değişmemesi gerekir. Yani integral içindeki üç terimin her biri bir indirgenemez temsile karşılık gelir ve bu üç indirgenemez temsilin direkt çarpımı tamamen simetrik olan indirgenemez temsile karşılık gelmeli ya da onu içermelidir. Taban titreşim dalga fonksiyonu $\{\psi^{(n)}\}$ tüm simetri işlemleri altında değişmez ve tam simetriktir. Üst titreşim dalga fonksiyonu $\{\psi^{(m)}\}$ ise Q_k ile aynı simetri türünde olduğu zaman üçlü direkt çarpımı tamamen simetrik olan taban titreşim dalga fonksiyonu ile aynı olur ve bu durumda infrared aktiflik söz konusudur. Bir temel geçişin infrared aktif olabilmesi için $\vec{\mu}$ dipol moment vektörünün x, y, z bileşenlerinden birinin simetrisi ile normal modların simetrisi aynı olmalıdır [24].

2.2.4. Çok atomlu moleküllerin titreşimleri

N atomlu bir molekülde her atomun konumu x, y, z yer değiştirme koordinatları ile verilir. Çok atomlu moleküllerin titreşim hareketi genel olarak oldukça karışıktır. Bir molekülün temel titreşim kipleri (normal mod), bütün atomların aynı fazda ve aynı frekansta yaptıkları titreşim hareketidir. N atomlu bir molekülün $3N$ tane serbestlik derecesi vardır. Lineer olmayan bir molekül için 3 tane eksen boyunca ötelenme ve 3 eksen etrafında dönme (doğrusal moleküllerde iki) titreşimleri, serbestlik derecesinden çıkarılırsa, $3N-6$ tane (molekül lineer ise $3N-5$) temel titreşim elde edilir [25]. [Kapalı bir halka oluşturmayan N atomlu bir molekülün $N-1$ bağ gerilmesi, $2N-5$ açılma (lineer ise $2N-4$) titreşimi vardır]. Çok atomlu bir molekülün herhangi bir titreşim hareketi $3N-6$ temel titreşiminden bir veya birkaçının üstüste binmesi şeklinde tanımlanabilir[16].

Boltzman olasılık dağılımına göre moleküller oda sıcaklığında taban titreşim enerji düzeyinde, çok az bir kısmı da uyarılmış titreşim enerji düzeyinde bulunabilir. Bu nedenle bir molekülün infrared spektrumunda en şiddetli bandlar birinci titreşim düzeyinden kaynaklanan ($\nu = 0 \rightarrow 1$) geçişlerinde gözlenir. Bu geçişlerde gözlenen titreşim frekanslarına temel titreşim frekansı denir. Temel titreşim bandları yanında, üst ton, birleşim ve fark bandları ortaya çıkar. Temel titreşim frekansının iki, üç veya daha fazla katlarında (2ν , 3ν) üst ton geçişleri gözlenir. İki veya daha fazla temel titreşim frekansının toplamı ve farkı olarak ortaya çıkan frekanslarda da birleşim ve fark bandları oluşur. Bu bandların şiddeti, temel titreşim bandlarına göre oldukça zayıftır. Bu titreşimlerin aktif olması daha önce ifade ettiğimiz aktiflik şartı ile aynıdır.

Aynı simetri türünde olan bir titreşim ile bir üst ton ve birleşim frekansı birbirine çok yakın ise aralarında bir etkileşme (rezonans) olur. Bu durumda spektrumda şiddetli bir temel titreşim bandı ile zayıf bir üst ton veya birleşim bandı gözleneceği yerde, temel titreşim bandı civarında gerçek değerlerden sapmış iki şiddetli band gözlenir. Bu olay ilk kez Fermi tarafından gözlemlendiğinden Fermi rezonansı olarak adlandırılır [20].

2.3. Grup Frekansları

Grup frekansı yöntemi, çok atomlu moleküllerin titreşim spektrumlarının yorumlanmasında en çok kullanılan yöntemlerden birisidir. Molekülün bütün atomlarının aynı faz ve frekansta hareket etmesi anlamına gelen temel titreşimlerin genlikleri, titreşim frekanslarının kütle ile ters orantılı olmalarından dolayı birbirinden farklıdır.

Molekül içindeki bir grup, moleküldeki diğer atomlara oranla daha hafif (OH, NH, NH₂, CN gibi) veya daha ağır atomlar içeriyorsa (CCl, CBr, Cl gibi), bu

tip grupların molekülün geri kalan kısmından bağımsız olarak hareket ettiği kabul edilir. Bunun nedeni bu grupların harmonik titreşim genliğinin (yada hızının) molekülün diğer atomlara oranla daha büyük veya daha küçük olmasıdır. Yani bir moleküldeki bir grup titreşirken, bunun titreşim potansiyeline katkısı ile molekülün geri kalan kısmında olan titreşimlerin potansiyele olan katkısı oldukça farklıdır. Bundan dolayı molekülde titreşen grup, molekülün geri kalan kısmından bağımsız titreşiyormuş gibi düşünülebilir.

Harmonik titreşicinin frekansı,

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.13)$$

ifadesi ile verilir. Burada; k : kuvvet sabiti, μ : indirgenmiş kütledir. Kuvvet sabitinin büyük olması atomların denge pozisyonunda hareketin zorlaşmasına ve daha fazla enerji gereksinimine sebep olacağından ikili ve üçlü bağların ($C=C$, $C=O$, $C=N$, $C\equiv C$, $C\equiv N$ gibi) gerilme frekansları tekli bağlardan daha yüksektir. Grup frekanslarının bazıları Çizelge 2.3 de verilmiştir. Birçok inorganik ve organik grupların frekansları belirli olup bunlar yapı analizinde kullanılır [21]. Moleküllerin normal titreşimlerini iskelet ve grup titreşimleri olarak iki gruba ayırabiliriz. $1400-700 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında çok farklı frekanslarda bandların gözlemlendiği iskelet titreşim bölgesine; her moleküle ait bandlar farklı olduğundan parmak izi bölgesi de denir.

2.3.1. Grup frekanslarına etkiyen faktörler

Grup Frekanslarına Etkiyen Faktörler molekül içi ve molekül dışı olmak üzere iki kısımda incelenir [26].

Molekül İçi Etkiler:

Titreşimsel çiftlenim (coupling), komşu bağ etkisi ve elektronik etki olmak üzere üç kısma ayrılır.

Titreşimsel Çiftlenim (Coupling) : Bir molekülde frekansı birbirine yakın iki titreşim veya bir atoma aynı iki bağın titreşimi arasında görülür. Buna örnek olarak iki atomlu $C=O$ molekülü verilebilir. Bu molekülde gerilme titreşimi teorik olarak 1871 cm^{-1} de gözlenmesi gerekirken (Bu hesap CO_2 den elde edilen kuvvet sabiti kullanılarak yapılmıştır), CO_2 molekülünün infrared spektrumuna baktığımızda 1871 cm^{-1} de bir pik gözlenmeyip 1340 cm^{-1} ve 2350 cm^{-1} olmak üzere iki gerilme titreşimi gözlenmektedir. Bunun nedeni, CO_2 molekülündeki titreşimlerin birbirlerini etkilemeleri ve iki $C - O$ bağı olmasıdır. Bu olaya titreşimsel çiftlenim denir.

Komşu Bağ Etkisi: Bu etkide önemli olan bağlar arasındaki kuvvet sabitidir. Bir bağa komşu olan bağın kuvvet sabitinin küçülmesi, o bağın kuvvet sabitinin de küçülmesine de sebep olduğundan, bağın titreşim frekansı da düşer. Buna komşu bağ etkisi denir. Bunun tersi de doğrudur. Örneğin, nitril ($R-C\equiv N$, R : alkali radikal) bileşiklerinde R yerine halojenler geldiği zaman titreşim frekansının düştüğü görülmektedir.

Elektronik Etki: Bağın elektron yoğunluğunda değişiklik meydana getiren etkilerdir. Bunlar indüktif ve rezonans etkisi olmak üzere iki kısımda incelenebilir. İndüktif etki bağın elektron yoğunluğunu artıran pozitif ve azaltan negatif etkiden oluşur. Bu etki, diğer gruptaki elektron dağılımının elektrostatik etkisinin, bir gruba olan etkisi olarak tanımlanabilir. Rezonans etkisi ise, sadece elektronların yerlerinin birbirinden farklılık gösterdiği yapılar olarak tanımlanabilir. Bu yapılarda yalnız elektronlar hareket etmekte, çekirdek sabit kalmaktadır [27].

Çizelge 2.3. Grup frekansları [28]

Grup	Gösterim	Titreşim Dalga Sayısı Aralığı (cm ⁻¹)
-O-H gerilme	$\nu(\text{OH})$	3640-3600
-N-H gerilme	$\nu(\text{NH})$	3500-3380
-C-H gerilme (aromatik halkalarda)	$\nu(\text{CH})$	3100-3000
-C-H gerilme	$\nu(\text{CH})$	3000-2900
-CH ₃ gerilme	$\nu(\text{CH}_3)$	2962±10 ve 2872±5
-CH ₂ gerilme	$\nu(\text{CH}_2)$	2926±10 ve 2853±10
-C≡C gerilme	$\nu(\text{CC})$	2260-2100
-C≡N gerilme	$\nu(\text{CN})$	2200-2000
-C≡O gerilme	$\nu(\text{CO})$	1800-1600
-NH ₂ bükülme	$\delta(\text{NH}_2)$	1600-1540
-CH ₂ bükülme	$\delta(\text{CH}_2)$	1465-1450
-CH ₃ bükülme	$\delta(\text{CH}_3)$	1450-1375
C-CH ₃ bükülme	$\rho_r(\text{CH}_3)$	1150-850
-S=O gerilme	$\nu(\text{SO})$	1080-1000
-C=S gerilme	$\nu(\text{CS})$	1200-1050
-C-H düzlem dışı açı bükülme	$\gamma(\text{CH})$	650-800

Molekül Dışı Etkiler :

Bir maddenin spektrumu en iyi gaz fazında iken alınır. Bunun nedeni madde gaz halinde iken moleküller arası uzaklık fazla olduğundan molekül normal titreşimini yapar. Ancak madde sıvı halde iken molekül yakınında bulunan başka moleküllerden etkilenebilir. Bu etkilenme dipolar etkilenme ve hidrojen bağı ile etkilenme olmak üzere iki çeşittir.

Dipolar (çift kutupsal) etkilenme : Polar bir molekülün pozitif ucuyla diğer bir molekülün negatif ucunun birbirlerini çekmeleri dipolar etkileşmedir. Örneğin aseton molekülünün ($(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$) gaz halindeki titreşim frekansı 1738 cm^{-1} , sıvı haldeki aynı titreşimin frekansı 1715 cm^{-1} de gözlenmiştir [29]. Bunun nedeni sıvı haldeyken dipol olan iki C=O grubunun birbirlerini çekmeleridir. Böylece bağların polarlığı daha da artar ve karbonil grubunun bağ derecesi düşer. Bu halde meydana gelen kaymalar 25 cm^{-1} civarındadır.

Polar çözücülerde, çözünen ve çözücü arasında etkileşim olmaktadır. Dolayısıyla değişik çözücülerde değişik dalga boylarında bandlar oluşabilmektedir [29].

Hidrojen bağı ile etkilenme: Hidrojen bağından ileri gelen kaymalar, dipolar etkilerden ileri gelen kaymalardan daha büyüktür.

Bir molekülün A-H molekülü ile diğer molekülün donörü olan ve üzerinde ortaklanmamış elektron çifti bulunan B atomu arasındaki etkileşme olarak tanımlanır (A-H...B). A; hidrojenden daha elektronegatif bir atom ihtiva eder. Burada H...B bağı, normal kovalent bağa göre çok zayıf olduğundan infrared bölgede 300 cm^{-1} in altında gözlenir. Buna örnek olarak karboksilli asitler verilebilir. Bunlar polar olmayan çözücüler ile derişik çözeltilerinde assosiye (dimer) moleküllerden oluşurlar. Bu dimerleşmenin nedeni iki molekül arasında iki hidrojen bağının meydana gelmesidir. Bu tür hidrojen bağları O-H bağının titreşim dalga sayısını, $3560\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ den $3000\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$ 'e yaklaşık 1000 cm^{-1} kadar düşürür. Hidrojen bağı sonucu aynı zamanda O-H bağının soğurma bandında da genişleme gözlenebilir.

Hidrojen atomu etrafındaki kuvvet alanı A-H....B bağının oluşumu sonucunda değiştiğinden, A-H titreşim bandları da değişebilir. Hidrojen bağı A-H bağını da zayıflattığı için gerilme titreşim frekansı da düşer. Buna karşılık H....B bağı nedeniyle bükülme frekansı yükselir. Örneğin primer amidlerde ($\text{R-NH}_2\text{ C}=\text{O}$)

C=O gerilme titreşimleri ve NH bükülme titreşimlerinin frekansları hidrojen bağına imkan sağlayan bir ortamda çalışıldığı zaman yaklaşık 40 cm^{-1} düşer. C=O gerilme titreşimleri çok seyreltik çözeltilerde 1690 cm^{-1} de, KBr içinde 1650 cm^{-1} gözlenmektedir. Çünkü bu ortamda amid molekülleri arasında hidrojen bağı meydana gelir. Buna karşılık seyreltik çözeltilerde $1620\text{-}1590\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen N-H gerilme titreşimleri $1650\text{-}1620\text{ cm}^{-1}$ 'e yükselebilmektedir [26].

2.4. Molekül Gruplarında Titreşim Türleri

Çok atomlu moleküllerin titreşimleri “grup frekansı” kavramı bakımından dörde ayrılır [30].

2.4.1. Gerilme titreşimi (Stretching):

Bağ eksenini doğrultusunda periyodik olarak uzama kısılma hareketidir. Yer değiştirme vektörü bağ uzunluğundaki değişmeyi verir. Molekülün tüm bağlarının uzaması veya kısılması hareketi (simetrik gerilme) olabildiği gibi, bağların biri veya birkaçı uzarken diğeri kısılma (asimetrik gerilme) ya da bunun tam tersi hareket yapabilir. Gerilme titreşimleri ν ile verilir Şekil 2.2 a ve b.

2.4.2. Açık bükülme titreşimleri (Bending):

İki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişim hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna diktir. Açık bükülme titreşimleri δ ile gösterilir Şekil 2.2 c.

Açık bükülmesinin özel şekilleri ise;

a. Makaslama (Scissoring): İki bağ arasındaki açının bağlar tarafından kesilmesi ile periyodik olarak değişim hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağa dik doğrultuda aynı noktaya doğrudur. δ_s ile gösterilir Şekil 2.2 d.

b. Sallanma (Rocking): Yer değiştirme vektörleri birbirini takip edecek yöndedir. İki bağ arasındaki veya bir bağ ile bir grup atom arasındaki açının yer değiştirmesidir. Bağ uzunluğu ve açının değeri değişmez kalır. ρ_r ile gösterilir Şekil 2.2 e.

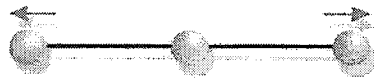
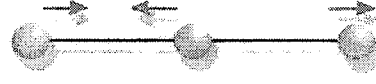
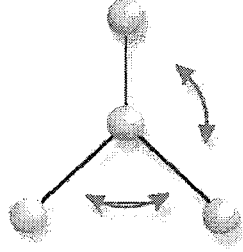
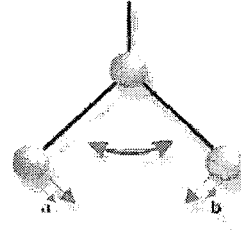
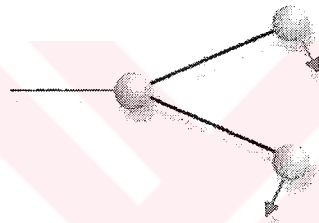
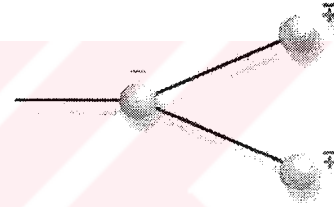
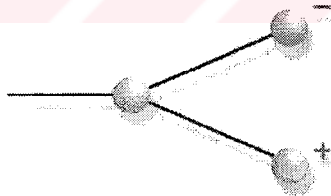
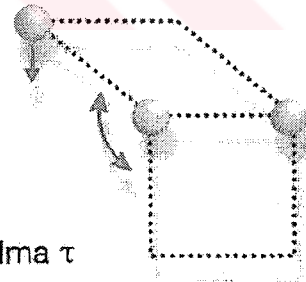
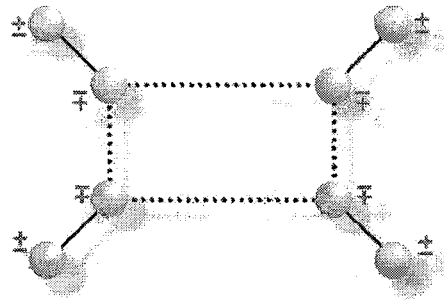
c. Dalgalanma (Wagging): Bir bağ ile iki bağ tarafından tanımlanan bir düzlem arasındaki açının değişim hareketidir. Molekülün tüm atomları denge konumunda düzlemsel iken, bir atomun bu düzleme dik hareket etmesidir. w ile gösterilir Şekil 2.2 f.

d. Kivırma (twisting): Doğrusal ve düzlemsel olmayan moleküllerde bağların atomlar tarafından bükülmesidir. Burada bağın deformasyonu söz konusu değildir. Yer değiştirme vektörü bağ doğrultusuna diktir. t ile gösterilir Şekil 2.2 g.

e. Burulma (Torsion): İki düzlem arasındaki açının bir bağ veya deforme açığı bozarak periyodik olarak değişim hareketidir. τ ile gösterilir Şekil 2.2 h.

2.4.3. Düzlem dışı aç bükülme (Out of Plane Bending):

Atomların hareketi ile bir düzlemin (genellikle bir simetri düzlemi) yok edilmesi hareketidir. Genelde kapalı bir halka oluşturan moleküllerde görülür ve hareketin biçiminden dolayı şemsiye titreşimi denir ve γ ile gösterilir Şekil 2.2 ı.

(a) Simetrik gerilme ν (b) Asimetrik gerilme ν_{as} (c) Açık bükülmesi δ (d) Makaslama δ_s (e) Sallanma ρ_r (f) Dalgalanma w (g) Kıvrırma t (h) Burulma τ 

Şekil 2.2 Moleküler Titreşim Türleri

2.5. Katıların Titreşim Spektrumları

Bir maddenin katı, sıvı ve gaz fazlarında farklı infrared spektrumları elde edilir. Gaz fazından, sıvı ve katı faza geçen moleküllerin dönmeleri önleneyeğinden genellikle dönme enerji seviyelerine ait bandlar kaybolur ve titreşim bandları keskinleşir [31].

Faz değışimi sonucu frekanslarda kayma ve ince yapı gözlenir. Serbest haldeki bir molekülün simetrisi, molekülün kristal yapı içinde sahip olduğı simetriden farklıdır. Bu nedenle molekülün kendi normal titreşimlerine ek olarak örgü titreşimlerini de gözlememiz gerekir. Genellikle 200 cm^{-1} in altında gözlendiklerinden, yüksek frekanslarda temel titreşimlerle birleşim bandları şeklinde gözlenir. Kristalin titreşim modları kristali oluşturan birim hücredeki titreşim modları ile aynı olmalıdır. Bundan dolayı kristalin normal titreşimleri sadece bir birim hücre içerisindeki moleküllerin titreşim modları incelenerek bulunabilir. Kristalin içerisindeki moleküllerin titreşim spektrumlarının farklı olmasının bir diğer nedeni, bu moleküllerin potansiyel enerjilerindeki değışimdir. Bu değışim temel titreşim frekanslarında küçük kaymalara neden olur [24]. Bu çeşit kaymalara statik kayma denir. Diğer bir neden de yer simetri faktörüdür. Molekülün kristal içindeki simetrisine yer simetrisi denir. Molekülün kristal içindeki simetri elemanları, kristalin simetri elemanının bir kısmı şeklindedir. Molekülün ait olduğı nokta grubunda aktif olmayan bir titreşim, kristal içindeki yer simetrisinde aktif olabilir. Bunun tersi de mümkündür. Yer simetri etkisiyle, serbest molekül için dejenere olan bazı titreşim bandlarında yarılmalar da gözlenebilir [24]. Bu yarılmalara yer grup yarılmaları denir.

Bir kristalin simetri hücresindeki birim elemanlarının uygulanmasıyla, birim hücre içindeki bir nokta, başka hücredeki özdeş bir nokta üzerine gelir. Bu işlemler faktör grubu olarak isimlendirilen matematiksel bir grup oluşturur. N

moleküllü bir birim hücrede, N katı dejenere titreşim modu vardır. Kristal içinde moleküller arası etkileşim büyükse bu dejenerelik kalkarak spektrumda yarılmalar gözlenir. Bu yarılmalara faktör grup yarılmaları veya kristal alan yarılmaları denir [24,27].

2.6. Kristal Alan Yarılmaları ve Etkileri

Ligandların eksi yüklü noktalar olarak kabul edildiği kristal alan yarıma kuramı H. Bethe tarafından 1929 yılında önerilmiştir. Ligand ile merkez atomu arasındaki etkileşme sadece elektrostatik etkileşme olduğundan buna elektrostatik alan kuramı da denir.

Kristal alan kuramı ligandların iç yapılarını dikkate almaz. Ligandları bir eksi yük gibi kabul ederek eksi yüklü noktaların oluşturduğu elektrik alan ile merkez atomunun d yörüngelerindeki elektronlar arasındaki itme enerjilerini belirleyen etkileşmedir. Örnek olarak, koordinat eksenleri boyunca merkezden eşit uzaklıklarda bulunan noktasal eksi yüklü altı ligandın oktahedral elektrik alanını ele alalım. Toplam elektirik alan şiddeti oktahedral alanın küresel alana eşit olduğu varsayımından yola çıkıldığında d yörüngelerinin toplam enerjisi küresel simetrideki enerjilerinin aynıdır. Ancak yönelmeleri farklı olan d yörüngeleri ligandlardan farklı etkileneceğinden d yörüngelerinin birbirine göre bağıl enerjileri farklı olur. Ligandlar koordinat eksenleri üzerinde olduğundan (d_z^2), ($d_{x^2-y^2}$) yörüngeleri elektriksel alandan çok fazla etkilenirler. Dolayısıyla yörünge enerjileri yükselir. d_{xy} , d_{xz} ve d_{yz} yörüngeleri daha az etkilendiği için yörünge enerjileri daha düşük olur. Bu durum d yörüngelerinde yarılmalar meydana getirir [32].

3. İYON VE LİGAND TİTREŞİMLERİ

Bir molekülün simetrisi, atomlarının uzaydaki geometrik dağılımıyla oluşmaktadır. Molekülün simetrisindeki nokta, eksen ve düzlem gibi geometrik elemanlar bir grup oluşturur ve bunlara simetri işlemi uygulanarak moleküle ait nokta grubu bulunur.

Moleküle ait temel titreşim modların hangi simetri türlerine ait olduğu ve bu titreşimlerin infrared aktif olup olmadığı; grup teori yardımıyla karakter tabloları kullanılarak bulunabilir. Bunun için indirgeme bağıntısından yararlanılır [30].

$$n_i = \frac{1}{h} \sum_s n_r \chi(R) \chi_i(R) \quad (3.1)$$

Burada

n_i = i. simetri türündeki titreşim mod sayısı

h = grubun derecesi (simetri elemanı sayısı)

n_r = R sınıfındaki simetri elemanı sayısı

$\chi(R)$ = R simetri elemanına ait indirgenebilir temsilin karakteri

$\chi_i(R)$ = i. simetri türündeki R elemanına ait indirgenemez temsilin karakteri

N tane atomdan oluşan bir molekülde, 3N tane temel titreşim olduğunu, Bu titreşimlerden dönme ve öteleme hareketleri molekülün şekline bağlı olarak çıkartıldığını ve molekül doğrusal ise 3N-5, değilse 3N-6 tane temel titreşim sayısı olduğunu daha önce belirtmiştik. İndirgeme formülünden bulunan sonuçlarla moleküle ait temel titreşimlerin toplam sayısı bulunur.

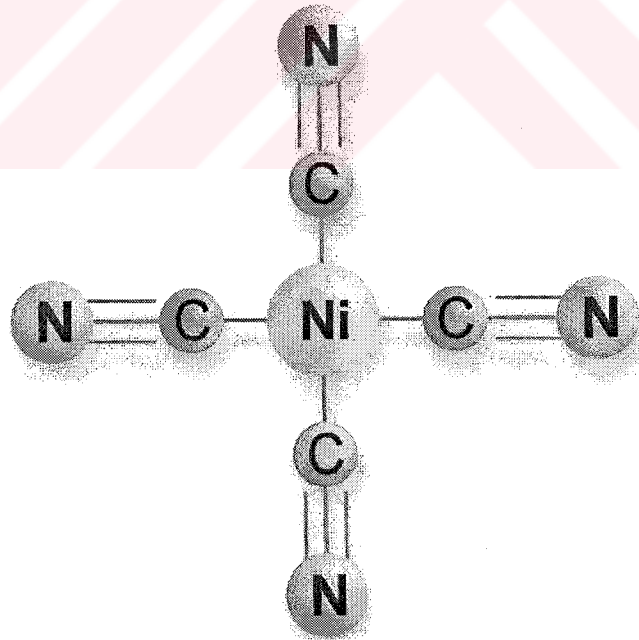
3.1. $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ İyonunun Temel Titreşimleri ve Simetri Türleri

9 atomlu serbest $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ iyonu, Şekil 3.1 de görüldüğü gibi kare düzlemsel yapıya sahiptir. Azot atomları düzlemin köşesinde, Ni atomu ise azot atomları ile birlikte oluşan kare düzlemsel yapının merkezindedir. Karbon atomları kare düzlem üzerindeki azot atomları ile Nikel atomları arasında yer almaktadır. Bu geometrik yapı, simetrisi sebebiyle D_{4h} nokta grubundadır. Bu nokta grubunun karakter tablosu Çizelge 3.1 'de verilmiştir.

$\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ iyonu; $N = 9$ (atom sayısı) olmak üzere $3N-6 = 21$ tane temel titreşime sahiptir. Simetri türlerine göre dağılımı $2A_{1g} + A_{2g} + 2B_{1g} + 2B_{2g} + 2A_{2u} + 2B_{2u} + E_g + 4E_u$ şeklindedir. Bu titreşimlerin 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 gösteriminin bulunması gerekir. İndirgeme formülünden yararlanılarak elde edilen titreşimlerin tablosu Çizelge 3.2 'de verilmiştir. $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ iyonunun temel titreşimlerinin simetrileri ve titreşim kiplerinin işaretlemeleri literatürde verilmiştir [33]. $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ iyonunun düzlem içi titreşim kiplerinin simetri türlerine göre $2A_{1g}$, A_{2g} , $2B_{1g}$, $2B_{2g}$, $4E_u$. ve benzer şekilde düzlem dışı titreşim kiplerinin de simetri türlerine göre $2A_{2u}$, $2B_{2u}$ ve E_g şeklinde olduğu bulunabilir. Şekil 3.2 de $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ iyonunun normal kip titreşimleri verilmiştir [34].

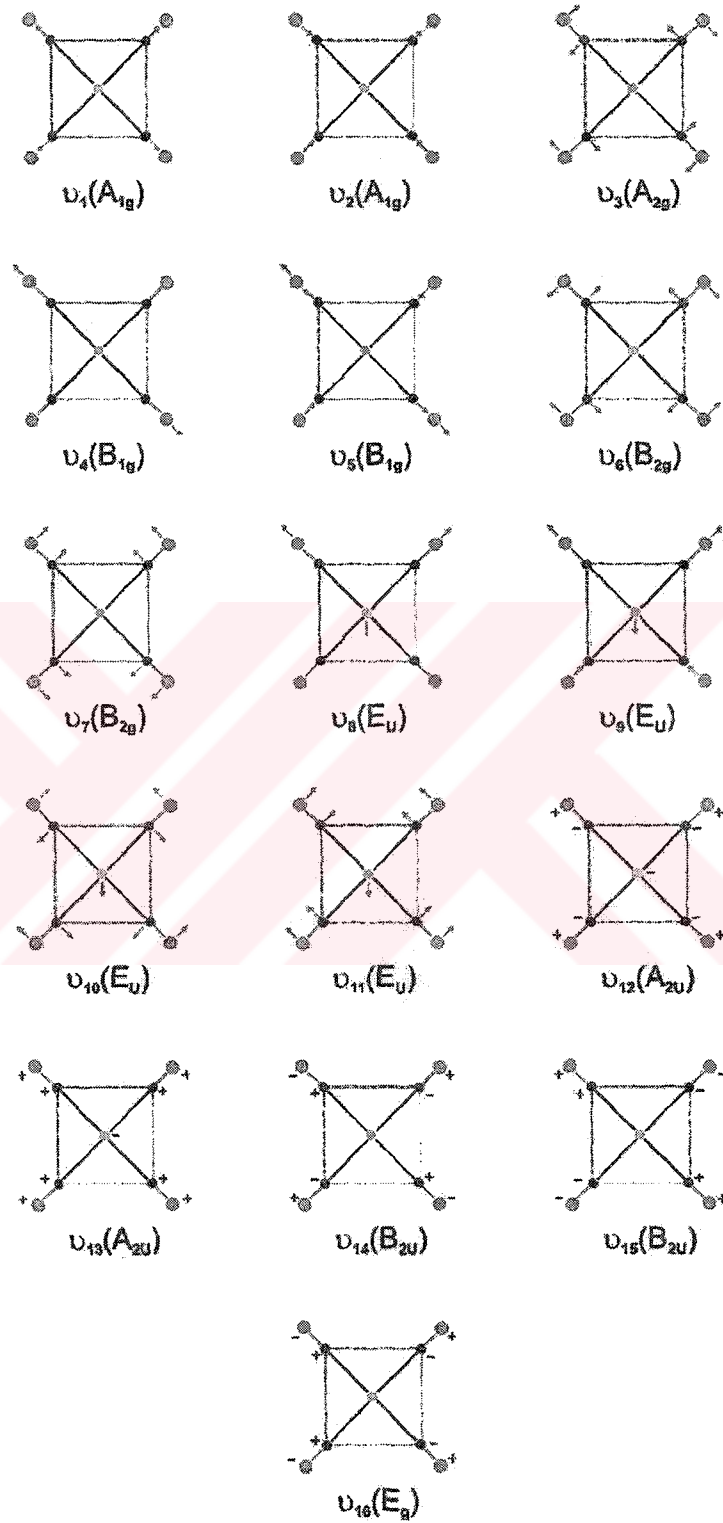
Çizelge 3. 1. D_{4h} nokta grubunun karakter tablosu

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		$\alpha_{xx} + \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$
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		$\alpha_{xx} - \alpha_{yy}$
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_{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)	α_{yz}, α_{xz}
E_u	2	0	-2	0	0	2	0	0	0	-2	(T_x, T_y)	

Şekil 3.1. $Ni(CN)_4^{2-}$ iyonunun şematik gösterimi

Çizelge 3. 2. $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ iyonunun temel titreşimlerinin tanımlanması

Titreşim Türü		Titreşim Modu	Tanım
A_{1g}	ν_1	$\nu(\text{C} \equiv \text{N})$	Simetrik gerilme
	ν_2	$\nu(\text{Ni} - \text{C})$	Gerilme
A_{2g}	ν_3	$\delta(\text{Ni} - \text{C} \equiv \text{N})$	Düzlem içi açı bükülme
B_{1g}	ν_4	$\nu(\text{C} \equiv \text{N})$	Gerilme
	ν_5	$\nu(\text{Ni} - \text{C})$	Gerilme
B_{2g}	ν_6	$\delta(\text{Ni} - \text{C} \equiv \text{N})$	Düzlem içi açı bükülme
	ν_7	$\delta(\text{C} - \text{Ni} - \text{C})$	Düzlem içi açı bükülme
E_u	ν_8	$\nu(\text{C} \equiv \text{N})$	Asimetrik gerilme
	ν_9	$\nu(\text{Ni} - \text{C})$	Gerilme
	ν_{10}	$\delta(\text{Ni} - \text{C} \equiv \text{N})$	Düzlem içi açı bükülme
	ν_{11}	$\delta(\text{C} - \text{Ni} - \text{C})$	Düzlem içi açı bükülme
A_{2u}	ν_{12}	$\pi(\text{Ni} - \text{C} \equiv \text{N})$	Düzlem dışı açı bükülme
	ν_{13}	$\pi(\text{C} - \text{Ni} - \text{C})$	Düzlem dışı açı bükülme
B_{2u}	ν_{14}	$\pi(\text{Ni} - \text{C} \equiv \text{N})$	Düzlem dışı açı bükülme
	ν_{15}	$\pi(\text{C} - \text{Ni} - \text{C})$	Düzlem dışı açı bükülme
E_g	ν_{16}	$\pi(\text{Ni} - \text{C} \equiv \text{N})$	Düzlem dışı açı bükülme



Şekil 3. 2. $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ iyonunun normal kip titreşimleri [22]

3.2. CN^- Anyonunun Bağ Oluşturmasının Açıklaması

CN^- iyonunda 10 tane değerlik elektronu bulunur. Bu iyon için $:\text{C}:::\text{N}:$ şeklindeki elektron-nokta formülü, karbon ve azot atomlarının iki tane bağ yapmamış değerlik elektronlarına sahip olduğunu gösterir. CN^- iyonu için valans bağ teorisine göre iki rezonans yapı yazılabilir.



(a)

(b)

(a) yapısında, karbon atomu üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftinin kullanılması ile metal CN arasında σ bağı oluşur. Böylece negatif yük ortadan kalkarak, daha kısa ve daha büyük kuvvet sabitli CN bağı oluşur. Bu nedenle ν_{CN} frekansı da artar. CN^- iyonu köprü ligand olarak da davranabilir. Bunun sonucunda her iki karbon ucundan iki metal iyonuna bağlanır. Ve sonuçta köprü liganda ait ν_{CN} frekansı, tek uçlu CN grubuna ait frekanstan daha yüksek frekansa kayar.

CN^- iyonunun temel halinin elektronik dağılımı $(1s\sigma)^2(1s\sigma^*)^2(2\sigma_{\text{N}})^2(2\sigma)^2(2\pi)^4(2\sigma_{\text{C}})^2$ şeklindedir. Burada $(2\sigma_{\text{N}})^2$ ve $(2\sigma_{\text{C}})^2$, azot ve karbon atomları üzerinde yer alan 2s-2p hibritleşmesinden meydana gelen bağ yapmayan orbitalleri temsil eder. $(2\sigma)^2$ ve $(2\pi)^4$ ise $\text{C}\equiv\text{N}$ üçlü bağın gösterimidir. CN^- iyonu hem σ donör, hem de π akseptördür. CN^- iyonu M metal iyonuna karbon atomu üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftlerini vererek σ bağı oluşturur. X-ışını kırınım çalışmaları sonuçları da bunu doğrulamaktadır [35,36].

Bu durum moleküler orbital teori ile şöyle açıklanabilir: Karbon atomu üzerindeki bağ yapmayan orbital, azot atomundakine oranla daha yüksek enerjiye sahip olduğundan elektron çiftini kolayca vererek σ bağı oluşturur. Böylece CN^- iyonu üzerindeki negatif yük yoğunluğu azalacağından $\text{C}\equiv\text{N}$ bağı simetrikleşerek kuvvetlenir.

Siyano kompleksleri infrared spektroskopisi ile iyi bir şekilde incelenebilir [31]. Çünkü siyano kompleksleri $2200-2000\text{ cm}^{-1}$ aralığında ν_{CN} 'a ait çok keskin pik verirler. Sulu çözeltide serbest CN^- 'a ait ν_{CN} titreşimi 2080 cm^{-1} 'dedir. Bir metal iyonuna bağlanma sonucunda ν_{CN} daha yüksek frekansa kayması, metal atomunun elektronegativitesine, metalin yükseltgenme basamağına ve metalin koordinasyon sayısına bağlıdır [37].

Purcell [38] yaptığı koordinat analizi ve moleküller orbital hesaplamaları ile, M metale bağlanma sonucu CN bağ kuvveti sabitinin artması sonucunda, $\nu(\text{CN})$ gerilme titreşim frekansında artış olduğunu göstermiştir.

Diğer yandan, karbonun bağ yapmayan elektron çifti ile yaptığı koordinasyon, azot anyonunun bağ yapmayan orbitalinin donör gücünü arttırmaktadır. Böylece $\text{M}'\text{-CN-M}$ ligandının oluşumu açıklanmış olur.

3.3. İzonikotinamid Molekülünün Temel Titreşimleri ve Simetri Türleri

İzonikotinamid; $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}$ kapalı formülünde 15 atomlu bir moleküldür. 3-piridin karboksilik asit olarak ta bilinir. Şekil 3.3 de görüldüğü gibi bir piridin halkasına üçüncü karbondan bağlı bir amid grubundan oluşmaktadır. Bu amid grubu A gibi bir top kabul edilirse; molekülün C_{2v} nokta grubunda olduğu anlaşılır. Bu durumda molekül 11 atomlu olup; 19 tane düzlem içi, 8 tane düzlem dışı olmak üzere toplam 27 tane temel titreşim modu vardır. Bunlara ek olarak amid grubundan kaynaklanan 9 titreşim modu daha vardır.

Bunların simetri türlerine göre dağılımı $15\text{A}_1 + 12\text{B}_2$ olmak üzere 27 tane düzlem içi, $5\text{A}_2 + 6\text{B}_2 = 11$ tane de düzlem dışı titreşimi vardır. Fazlalıklar kendini yenileyen titreşimler olup dejenere durumlara karşılık geldiğinden dikkate alınmamaktadır. Aşağıdaki çizelgelerde C_{2v} nokta grubuna ait

karakter tablosu, ligand molekülün bağ gerilme ve açı bükülme titreşimleri verilmiştir.

Çizelge 3. 3. C_{2v} nokta grubuna ait karakter tablosu

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

Çizelge 3. 4. İzonikotinamid molekülünün düzlem içi bağ gerilme titreşimleri

Atomlar/ C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	İşaretleme
C-H	4	0	0	4	$2A_1+2B_2$
C-C	4	0	0	4	$2A_1+2B_2$
C-N	2	0	0	2	A_1+B_2
C-A	1	1	1	1	A_1

Çizelge 3. 5. İzonikotinamid molekülünün düzlem içi açı bükülme titreşimleri

Atomlar/ C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	İşaretleme
ACC	2	0	0	2	A_1+B_2
CCC	3	1	1	3	$2A_1+B_2$
CCH	6	0	0	6	$3A_1+3B_2$
CNC	1	1	1	1	A_1
CCN	2	0	0	2	A_1+B_2
HCN	2	0	0	2	A_1+B_2

Çizelge 3. 6. İzonikotinamid molekülünün düzlem dışı bağ gerilme titreşimleri

Atomlar/ C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	İşaretleme
C-H	4	0	0	-4	$2A_2+2B_1$
C-A	1	-1	1	-1	B_1

Çizelge 3. 7. Izonikotinamid molekülünün düzlem dışı burulma titreşimleri

Atomlar/C _{2v}	E	C ₂	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	İşaretleme
CCCC	6	0	0	-6	3A ₂ +3B ₂

Çizelgelerdeki verilerine göre izonikotinamid molekülünün; 11 tane bağ gerilme, 16 tane aç bükülme olmak üzere toplam 27 tane düzlem içi titreşimi vardır. Düzlem dışı titreşimleri ise; 5 tane aç bükülme, 6 tane burulma olmak üzere toplam 11 tanedir.

Buna göre molekülde $27+11 = 38$ titreşim bulunmaktadır. Bağintıya göre 27 temel titreşim olması gerekirken 11 tane fazla çıkmıştır. Bunun nedeni molekül; bir titreşim modunda titreşirken o anda bir başka titreşimin de olabileceğidir.

3.4. Nikotinamid Molekülünün Temel Titreşimleri ve Simetri Türleri

Bu molekülde yine Şekil 3. 4 den de anlaşılacağı gibi bir piridin halkasına azottan sonra ikinci karbondan bağlı bir amid grubundan oluşmaktadır. Izonikotinamid'de olduğu gibi amid grubunu A gibi bir atom kabul edersek; $N = 11$ (atomdaki molekül sayısı) olmak üzere 27 tane temel titreşimi vardır. Bunların titreşim türlerine göre dağılımı ise;

A₁ simetri türünde; 11 tane düzlem içi bağ gerilme, 16 tane aç bükülme ve A₂ simetri türünde 5 tane düzlem dışı aç bükülme, 6 tane de burulma olmak üzere düzlem dışı 11 tane titreşimi vardır. Fazlalıklar ise izonikotinamid molekülünde ifade ettiğimiz nedenlerden kaynaklanmaktadır. Molekülümüz C_s nokta grubunda olup aşağıda verilen çizelgelerde bu gruba ait karakter tablosu, ligand molekülün bağ gerilme ve aç bükülme titreşimleri verilmiştir.

Çizelge 3. 8. C_s nokta grubunun karakter tablosu

Atomlar/ C_s	E	σ_h	IR	Raman
A_1	1	1	T_x, T_y, R_z	x^2, y^2, z^2, xy
A_2	1	-1	T_z, R_x, R_y	yz, xz

Çizelge 3. 9. Nikotinamid molekülünün düzlem içi bağ gerilme titreşimleri

Atomlar/ C_s	E	σ_h	işaretleme
C-H	4	4	$4A_1$
C-C	4	4	$4A_1$
C-N	2	2	$2A_1$
C-A	1	1	A_1

Çizelge 3. 10. Nikotinamid molekülünün düzlem içi açı bükülme titreşimleri

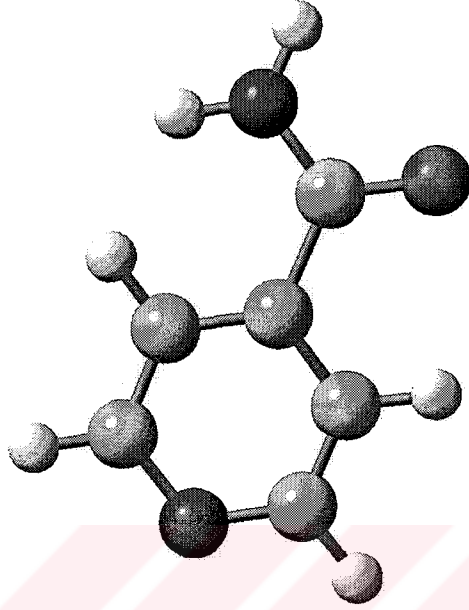
Atomlar/ C_s	E	σ_h	işaretleme
ACC	2	2	$2A_1$
CCC	3	3	$3A_1$
CCH	6	6	$6A_1$
CNC	1	1	A_1
CCN	2	2	$2A_1$
HCN	2	2	$2A_1$

Çizelge 3. 11. Nikotinamid molekülünün düzlem dışı açı bükülme titreşimleri

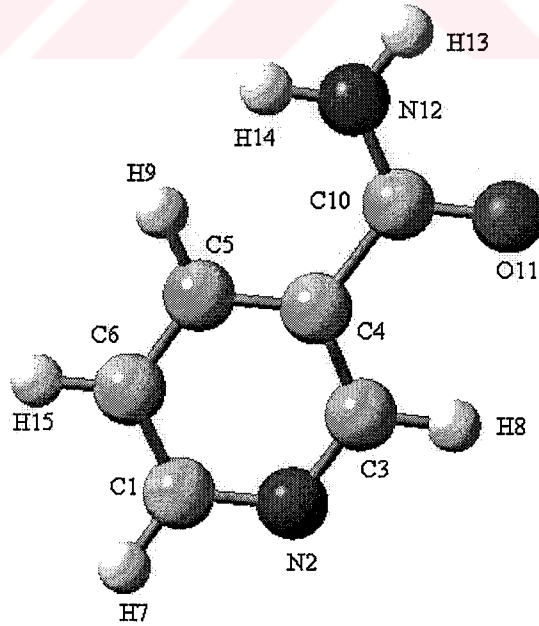
Atomlar/ C_s	E	σ_h	işaretleme
C-H	4	-4	$4A_2$
C-A	1	-1	A_2

Çizelge 3. 12. Nikotinamid molekülünün burulma titreşimleri

Atomlar/ C_s	E	σ_h	işaretleme
CCCC	6	-6	$6A_2$



Şekil 3. 3. Serbest İzonikotinamid molekülü



Şekil 3. 4. Serbest Nikotinamid molekülü

4. X-IŞINLARI

X-ışınları 1895 yılında Alman fizikçisi Roentgen [39] tarafından keşfedilmiş ve içeriği bilinmediğinden X-ışınları denilmiştir. Normal ışığın tersine, X-ışınları görülmez, fakat normal ışık gibi doğrusal olarak yayılır ve fotoğraf filmine etki eder. Öte yandan dalga boyu küçük olduğundan X-ışınları giricilik özelliğine sahiptir ve insan vücudundan, ince katı maddelerden ve diğer bir çok opak maddelerden kolayca geçebilirler.

Bir atom veya molekülün iç kabuğundaki elektronların yörüngeleri arası geçişleri sonucunda açığa çıkan elektromagnetik dalga X-ışınları bölgesinde olur. Başka bir ifadeyle X-ışınları atom veya moleküllerde, iç orbitallerdeki elektronların enerji seviyelerinin değişmesini sağlar.

X-ışınlarının günümüzde kullanıldığı en önemli dört alan şunlardır.

Radyografi

X-ışınlarının maddelerden soğurulması temeline dayanan bu metod, katı maddelerin test edilmesinde kullanılır. Metallerdeki çatlakların, iç boşlukların ve kusurlarının belirlenmesinde, hastanelerde; kırık kemiklerin, yabancı maddelerin ve zarar görmüş iç organların incelenmesinde kullanılır.

X-ışınları Kristalografisi

X-ışınlarının elektromagnetik dalga karakterine sahip olması temeline dayanır. Katı bir kristalden saçılan her X-ışınının konumları ve şiddetleri bize kristal kusurları, tercihli yönelmeler, değişik şekillerde kristalleşme (polymorphizm), düzensiz yapılaşma ve kristal yapı hakkında yararlı bilgiler verir.

X-Işınları Floresans Analizi

Elementlerin nitel ve nicel olarak analizinde kullanılır. Yüksek enerjili X-ışınları demeti atomların karakteristik X-ışınları üretmesini sağlar. Karakteristik ışımının dalga boylarından elementler tanımlanır ve şiddet ölçümlerinden atomun konsantrasyonu tayin edilir.

Radyoterapi

X-ışınları canlı bölgelere zarar verir ve bu özellik radyoterapide kullanılır. Cerrahi müdahalelerle alınamayan zararlı tümörlerin yok edilmesinde γ -ışınlarının yanı sıra X-ışınları da kullanılmaktadır [40].

X-Işınlarının Üretimi

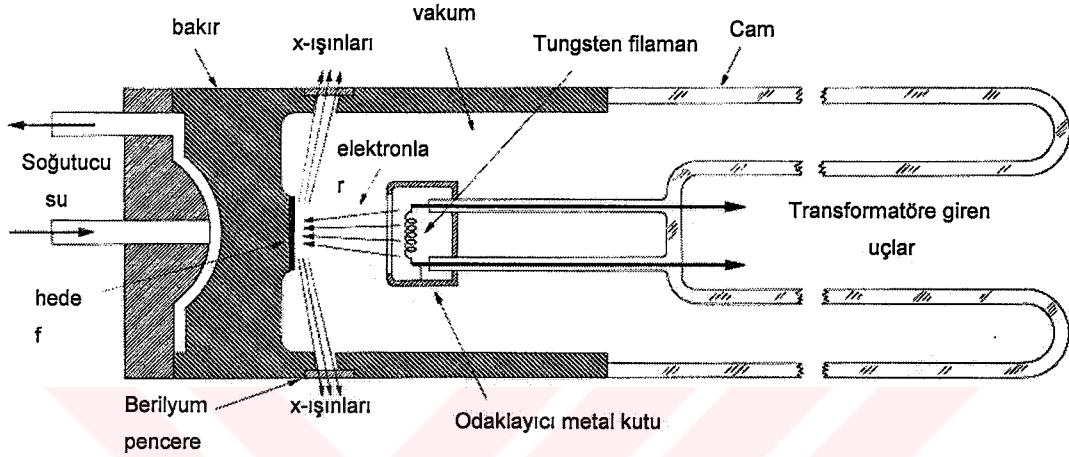
X-ışınları genellikle atomun K tabakasındaki elektronların uyarılmaları ile oluşturulur. Genel olarak uyarma hızlandırılmış elektronlarla yapılır. X-ışınları üretecek herhangi bir X-ışınları tüpünde temelde şu üç eleman bulunur.

- a) Elektron kaynağı
- b) Yüksek gerilim
- c) Hedef

Ayrıca hızlandırılan elektronların sahip olduğu enerjinin büyük bir kısmı hedef üzerinden ısıya dönüştüğünden hedefin erimesini önleyecek su soğutma sistemi bulunur.

Bütün X-ışınları tüplerinde anot ve katot olmak üzere iki elektrot bulunur. Anot toprak potansiyelinde tutulurken, katot amaca uygun şekilde 30 000 Volt'tan yüksek negatif gerilimde tutulur. Tüplerdeki anot ve katot havası boşaltılmış camla çevrelenmiştir. Katot genellikle eşik enerjisi düşük

olduğundan, tungsten flamandan oluşurken, anot istenilen hedef metali içeren su soğutmalı bakır bloktan oluşur. Şekil 4. 1 de bir tütün iç yapısı görölmektedir.



Şekil 4. 1 X-ışınları tütünün şematik gösterimi

Flaman yaklaşık olarak 3 amperlik akım ile ısıtılır ve buradan yayılan elektronlar tütün içerisindeki yüksek gerilim nedeni ile hedefe doğru hızlandırılır. Hızlanan elektronlar enerjilerinin bir kısmını hedef atomlara aktararak karakteristik ışınım yayınlanmasına neden olur [39].

4.1. X-ışınları Toz Kırınımı ile Madde Analizi

Kristalografik yapıya sahip bir cisim gerek saf halde gerekse karışım halinde bulunsun, her zaman karakteristik bir difraksiyon demeti oluşturur. Kimyasal madde analizi X-ışınları difraksiyonu yanında, kimyasal yöntemlerle de yapılabilir. Difraksiyon analizinin üstün tarafı bir cismin sadece hangi maddelerden oluştuğunu değil aynı zamanda cisim oluşturan maddelerin molekül sayılarını da belirleyebilmesidir. Örneğin bir cisim A_xB_y bileşiğini içeriyorsa, difraksiyon analizi A_xB_y bileşiğini olduğu gibi açığa çıkarmasına rağmen kimyasal analiz yöntemi cisimde sadece A ve B elementlerinin varlığını açığa çıkarabilir.

Bir cismin toz deseni o cismin bir karakteristiği olup cismi tanımlayan parmak izi gibidir. Bilinmeyen desene uyan maddeyi bulabilmek için öncelikle tüm maddelerin bilinen desenlerine ait bilgileri içeren listelere ihtiyaç vardır. Böyle bir liste 1936 yılında Hanawalt tarafından geliştirilmiştir [41]. Herhangi bir toz deseni 2θ açılarının değerleri ve bağıl I şiddetleri ile karakterize edilir. Fakat açısal konumlar kullanılan ışığın dalga boyuna bağlı olarak değişeceğinden, açısal konumlar yerine her bir örgü düzlemleri arasındaki d uzaklık değeri maddeler için daha temel bir büyüklüktür. Bu nedenle Hanawalt herhangi bir desenin difraksiyon çizgilerinin d ve I değerlerini listeleyerek maddeleri tanımlamış ve bilinen desenleri de desendeki en şiddetli çizginin d uzaklığının azalan değerlerine göre düzenlemeye karar vermiştir. Bu düzenleme istenilen deseni cismin kristal yapısı bilinmese dahi, kolayca bulma olanağını sağlamıştır.

Maddelerin desenlerinin derlenmesi olayı Hanawalt, Rinn ve Frevel tarafından 1000 civarındaki farklı cisme ait difraksiyon bilgilerinin deneysel olarak elde edilip sınıflandırılması ile başladı. Bu bilgiler 1941'den itibaren Amerikan Maddeleri Test Kurumu (American Society for Testing and Materials = ASTM)'na ve diğer bir çok teknik ve endüstriyel kuruluşlara büyük bir potansiyel oluşturdu. 1941-1969 yılları arasında ASTM, her bir kartta bir cismin desenine ait bilgilerin bulunduğu 3x5 inç'lik kartlar düzenleyerek pazarladı. Bu çalışmalar 1969 yılından bu yana Toz Difraksiyon Standartları Birleşik Komisyonu (Joint Committee on Powder Diffraction Standards = JCPDS) tarafından yürütülmektedir. 1976' da toz difraksiyon dosyaları 26 takımda yaklaşık 26 000 difraksiyon deseni içermekte olup her yıl yaklaşık 2000 desenlik yeni takımlar eklenmektedir. Desenlerin ait olduğu cisimler, elementler, alaşımlar, inorganik bileşikler, mineraller, organik bileşikler ve organometalik bileşiklerden oluşmaktadır.

4.2. Kristaller

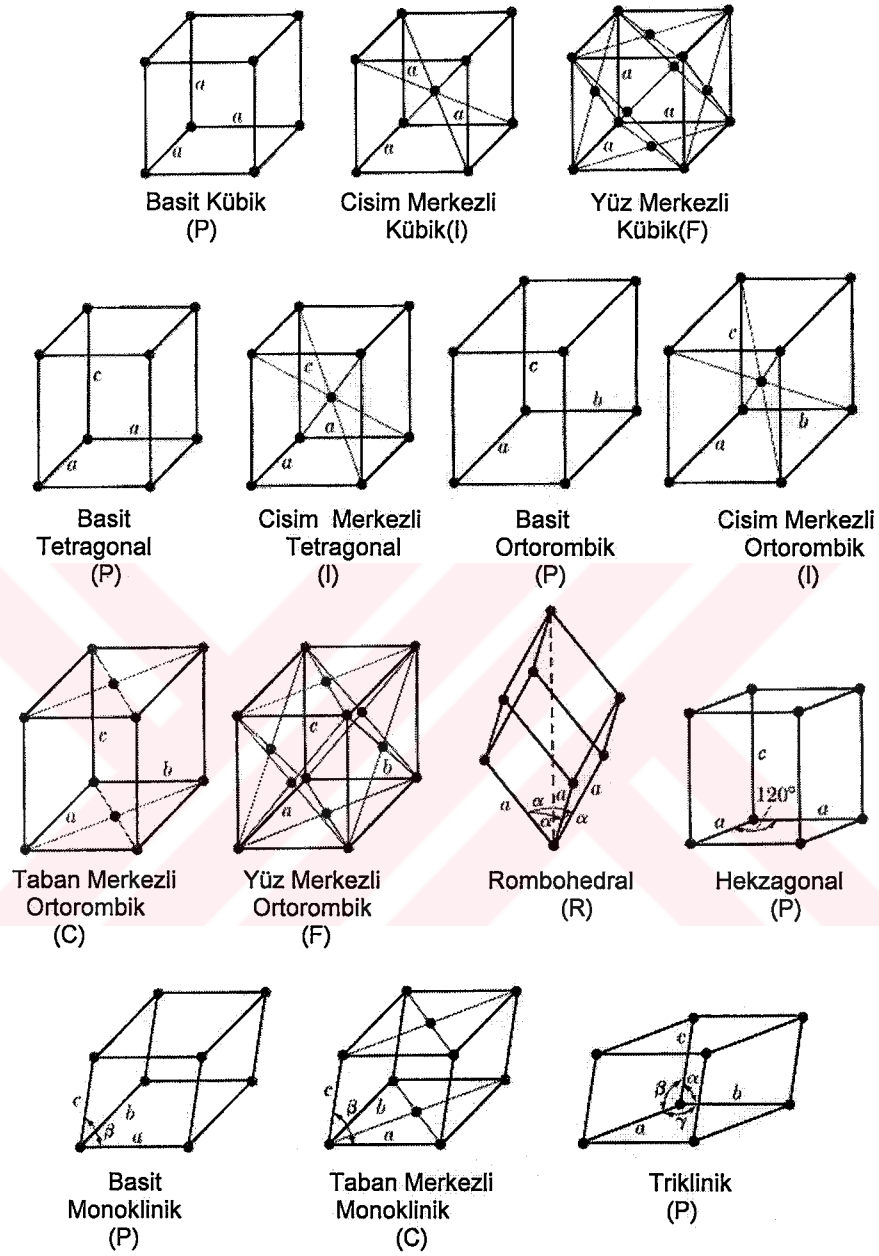
Kristaller üç boyutlu uzayda periyodik olarak tekrarlanan bir desenin atomlarından oluşmuş bir katıdır [39]. Bir örgüdeki kristalin özelliklerini taşıyan en küçük birime birim hücre denir. Birim hücre üç boyutta kendini tekrar ederek kristal yapıyı oluşturur. Birim hücrenin yerleştiği noktalar bir örgü (lattice) oluşturur. Örgü, uzayda her noktası belirli sınırlara sahip noktalar dizisidir. Birim hücrenin büyüklük ve biçimi üç vektörle tanımlanır. Orijin olarak alınan bir köşeden hücrenin kristalografik eksenleri olarak adlandırılan **a**, **b** ve **c** vektörleri çizilir. Bu eksenlerin uzunluklarına (a, b, c) ve aralarındaki açılara (α, β, γ) örgü sabitleri veya birim hücre parametreleri denir.

4.2.1. Kristal sistemleri

Birim hücre parametrelerinin tüm olası durumları dikkate alındığında yedi tane farklı *kristal sistemleri* elde edilir. 1848 de Bravais Kristal sistemleri ve bunlar içerisindeki atomların olası konumlarını dikkate alarak 14 mümkün örgü olduğunu göstermiştir. Bunlar literatürde Bravais örgüleri olarak bilinip Çizelge 4.1 ve Şekil 4.2 de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1. Kristal sistemleri

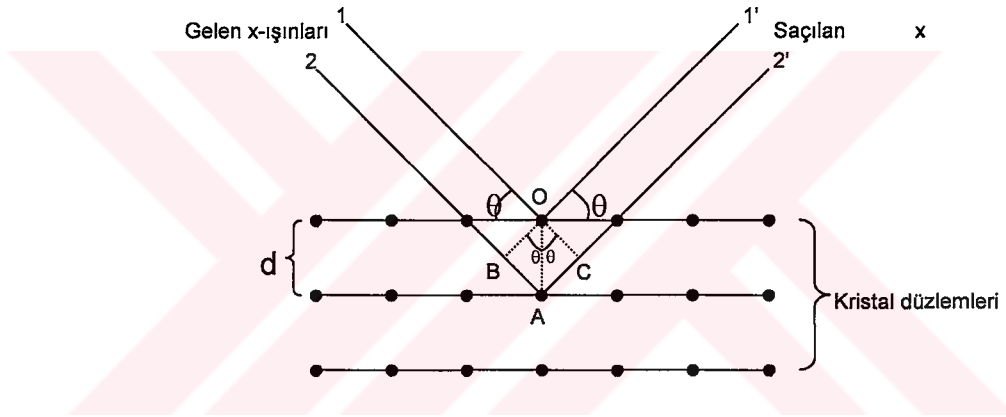
SİSTEM	Eksen uzunlukları ve açılar	Bravais Örgüsü	Örgü sembolü
Kübik	$a=b=c, \alpha=\beta=\gamma=90^0$	Basit Cisim merkezli Yüz merkezli	P I F
Tetragonal	$a=b \neq c, \alpha=\beta=\gamma=90^0$	Basit Cisim merkezli	P I
Ortorombik	$a \neq b \neq c, \alpha=\beta=\gamma=90^0$	Basit Cisim merkezli Taban merkezli Yüz merkezli	P I C F
Rombohedral	$a=b=c, \alpha=\beta=\gamma \neq 90^0$	Basit	R
Hexagonal	$a=b \neq c, \alpha=\beta=90^0, \gamma=120^0$	Basit	P
Monoklinik	$a \neq b \neq c, \alpha=\gamma=90^0, \beta \neq 90^0$	Basit Taban merkezli	P C
Triklinik	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^0$	Basit	P



Şekil 4. 2. Bravais Örgülerileri

4.2.2. Ters örgü kavramı ve Bragg Kırınım Koşulu

Bir kristal örgü içinde, her bir rasyonel düzleme bir nokta karşılık getirilerek kurulan noktalar kümesine Ters Örgü denir. Bir kristal üzerine düşen X-ışınları demeti kristal içindeki tüm atomlar tarafından saçılır. Saçılan ışınların yapıcı girişim oluşturabilmesi için yapı faktörünün sıfırdan farklı olması, dolayısı ile atomların uygun konumda bulunarak saçılan ışınlar arasındaki faz farkının dalga boyunun tam katlarına eşit olması gerekir [42]. Şekil 4. 3 den de görüleceği gibi;



Şekil 4. 3 Kristal düzlemlerinden ışınlarının yansıması

$$d \sin \theta + d \sin \theta = n \lambda$$

$$2d \sin \theta = n \lambda$$

ifadeleri elde edilir.

Bu denkleme Bragg yasası denir. Burada

λ : ışığın dalga boyu

n : Difraksiyon derecesi

θ : Bragg saçılma açısıdır.

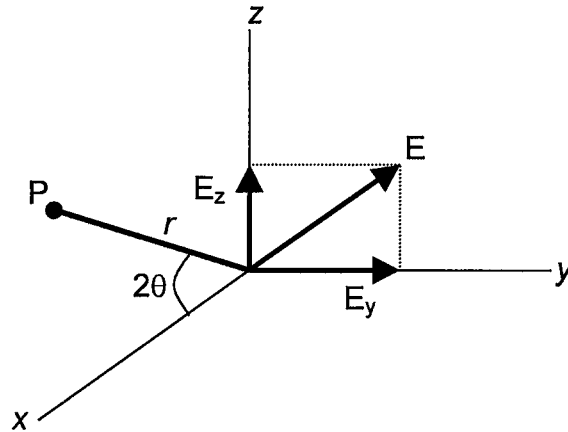
4. 3. X-Işınlarının Kristallerden Saçılması

4.3.1. Elektrondan saçılma

X-ışınları herhangi bir noktadaki büyüklüğü zamanla sinüzoidal olarak değişen elektrik ve manyetik alan vektörleriyle karakterize edilen elektromanyetik dalgalar. Elektrik alan, elektron gibi yüklü parçacıklara bir kuvvet uygulayacağından; x-ışınlarının salınım yapan elektrik alanı da karşılaştığı elektronlara salınım hareketi yaptıracaktır. Bu hareket sonucu ivmeli hareket yapan bu elektronlar elektromanyetik ışımaya yayarlar ve böylece x-ışınları elektronlardan her doğrultuda saçılmış olur. Bu saçılma gelen ve saçılan(difraksiyona uğrayan) ışının dalga boyunun değişmediği kohorent bir saçılma. Saçılan ışınların şiddeti saçılma açısına bağlıdır. Bu saçılma olayını ilk olarak J.J. Thomson incelemiştir (Şekil 4. 4). Thomson, e (coulomb) yüklü ve m (kg) kütleli bir elektrondan saçılan ışının elektrondan r kadar uzağında bulunan bir noktadaki şiddetini

$$I = I_0 \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \left(\frac{e^4}{m^2 r^2} \right) \sin^2 \alpha = I_0 \frac{K}{r^2} \sin^2 \alpha \quad (4.1)$$

denklemleriyle ifade etmiştir.



Şekil 4. 4. X-Işınlarının tek elektrondan kohorent saçılması

Burada I_0 gelen ışının şiddeti, $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ m kg C}^{-2}$, K = sabit ve α elektronun titreşim doğrultusu ile saçılma doğrultusu arasındaki açıdır. OX doğrultusunda gelen ışın O noktasında elektronlarla karşılaşmıştır. Polarize edilmemiş gelen ışın, yz düzleminde gelişigüzel bir doğrultuda E elektrik alan vektörüne sahiptir. Bu ışın düzlemsel polarize edilmiş E_y ve E_z bileşenlerine ayrılabilir.

$$E^2 = E_y^2 + E_z^2 \quad (4.2)$$

E' nin doğrultusu tamamen gelişigüzel olduğundan, ortalama olarak E_y ve E_z eşit olacaktır bu nedenle;

$$E_y^2 = E_z^2 = (1/2)E^2 \quad (4.3)$$

yazılabilir. Elektrik alan dalganın genliğinin bir ölçüsü olduğu için gelen ışının şiddeti elektrik alan vektörlerinin karesiyle orantılıdır.

$$I_{0y} = I_{0z} = (1/2) I_0 \quad (4.4)$$

Gelen ışının y bileşeni elektronu OY doğrultusunda titreşime geçirir. Eşit (4.1) e göre $\alpha = \pi/2$ olduğundan P noktasında saçılmış ışığın y bileşeni;

$$I_{py} = I_{0y} \frac{K}{r^2} \quad (4.5)$$

Benzer şekilde z bileşeni;

$$(\alpha = \frac{\pi}{2} - 2\theta) \quad (4.6)$$

$$I_{pz} = I_{0z} \frac{K}{r^2} \cos^2 2\theta \quad (4.7)$$

Bu iki bileşenin toplamı P noktasındaki toplam şiddeti verir.

$$I_p = I_{py} + I_{pz}$$

$$I_p = I_0 \frac{K}{r^2} \left(\frac{1 + 2 \cos^2 2\theta}{2} \right) \quad (4.8)$$

Bu ifade tek bir elektron tarafından saçılan x-ışınları için *Thomson eşitliği*dir. Saçılan ışının şiddeti gelen ışının şiddetinin yalnızca çok küçük bir kesridir ve

saçılan ışının şiddeti elektrondan olan uzaklığın karesiyle ters orantılı olarak azalır. $\frac{1}{2}(1 + 2 \cos^2 2\theta)$, polarizasyon faktörü olarak adlandırılır. Bu faktör tüm şiddet hesaplamalarında yaygın olarak kullanılır.

4.3.2. Atomdan saçılma

Bir kristalde saçılmayı gerçekleştiren birim elektrondur, ama kolaylık olması açısından atomik boyutta saçılma olayı tanımlanır. Bir atomun saçılma faktörü (f), bir atom tarafından saçılan dalganın genliğinin bir elektron tarafından saçılan dalganın genliğine oranıdır.

Atomdaki yük dağılımı, $\rho(r)$, küresel simetriye sahip ise yarıçapı r olan atom üzerine, atomun soğurma kenarına yakın enerji değerine sahip olmayan X-ışınları gönderildiğinde atomik saçılma faktörü

$$f = \frac{4\pi}{e} \int_0^\infty r^2 \rho(r) \frac{\sin kr}{kr} dr \quad (4.9)$$

şeklinde yazılabilir. Burada $k = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$ dır.

Kuantum mekaniksel Yaklaşımda Schrödinger denklemin tam olarak çözülebildiği hidrojen atomu temel durumu için [43],

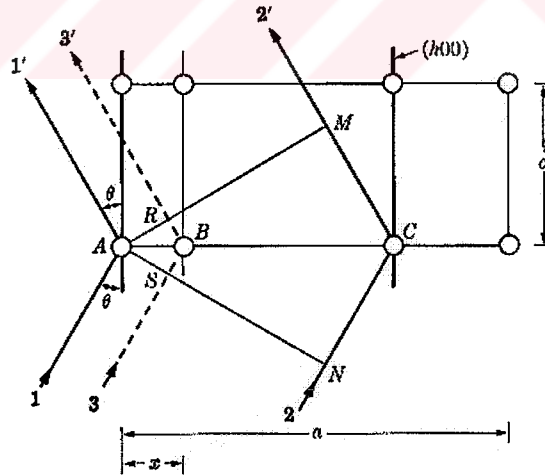
$$f = \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{2\pi a_0 \sin \theta}{\lambda}\right)^2\right]^2} \quad (4.10)$$

şeklinde yazılır. a_0 = Bohr yarıçapı olup $0.529 \text{ \AA}$ dur. Bu ifadeden de görüldüğü gibi maksimum saçılma $\frac{\sin \theta}{\lambda} = 0$ olması durumuna karşılık gelir ve $f_H = z = 1$ olduğunda hidrojenin atom numarasını verir.

4.3.3 Birim hücreden saçılma

Kristallerden elde edilen difraksiyon demetinin şiddetine ait bir ifade bulmak için, izole edilmiş tek bir atomu değil, kristali oluşturan bütün atomlardan oluşan koherent saçılmayı dikkate almalıyız. Difraksiyona uğrayan ışınların doğrultuları Bragg şartı ile belirlenir. Bazı atomik düzlemlerde ise Bragg kanunun gerçekleşmesine rağmen yine difraksiyon demetlerinin gözlenmediği görülür. Çünkü birim hücre içerisindeki atomların konumları difraksiyona uğrayan ışınların gözlenen şiddetini etkiler.

Atomların konumları, difraksiyona uğrayan ışınların arasındaki faz farkını etkiler. Bu faz durumuna ait bir ifade bulmak için Şekil 4. 5 inceleyelim



Şekil 4.5. Atom konumunun yansıyan ışınlar arasındaki faz farkı

2^1 ve 1^1 ışınlarının yapıcı girişim oluşturabilmesi için yol farkı dalga boyu katları olmalıdır.

$$\delta_{211} = MCN = \lambda = 2d_{h00} \sin \theta \quad (4.11)$$

Miller indisleri tanımından $d_{h00} = AC = a/h$

A noktasından yansıyan ışın A^1 dan x uzaklığında bulunan B atomundan yansıyan ışın arasındaki yol farkı ise;

$$\delta_{311} = RBS = \frac{AB}{AC}(\lambda) = \frac{x}{a/h} \lambda \text{ dır} \quad (4.12)$$

Faz farkı uzunluk cinsinden yazılabildiği gibi açısal olarak da ifade edilebilir. 2π radyanlık açısal faz farkı λ kadarlık yol farkına karşılık gelir. O halde açısal faz farkı ϕ ise;

$$\phi = \frac{\delta}{\lambda} (2\pi) \quad (4.13)$$

$$\phi_{311} = \frac{\delta_{311}}{\lambda} (2\pi) = \frac{2\pi hx}{a} = 2\pi hu \quad (4.14)$$

Tek boyuttaki bu ifade üç boyutta

$$\phi = 2\pi(hu + kv + lw)$$

şeklinde yazılabilir.

Birim hücredeki tüm atomlar tarafından saçılan dalgaların, faz ve genlik farklarını içine alacak şekilde, bileşkesine yapı faktörü denir ve F ile gösterilir.

Yapı faz farkı ve dalga genliğini içeren ifade;

$$F = \sum_{n=1}^N f_n e^{2\pi i(hu_n + kv_n + lw_n)} \quad (4.15)$$

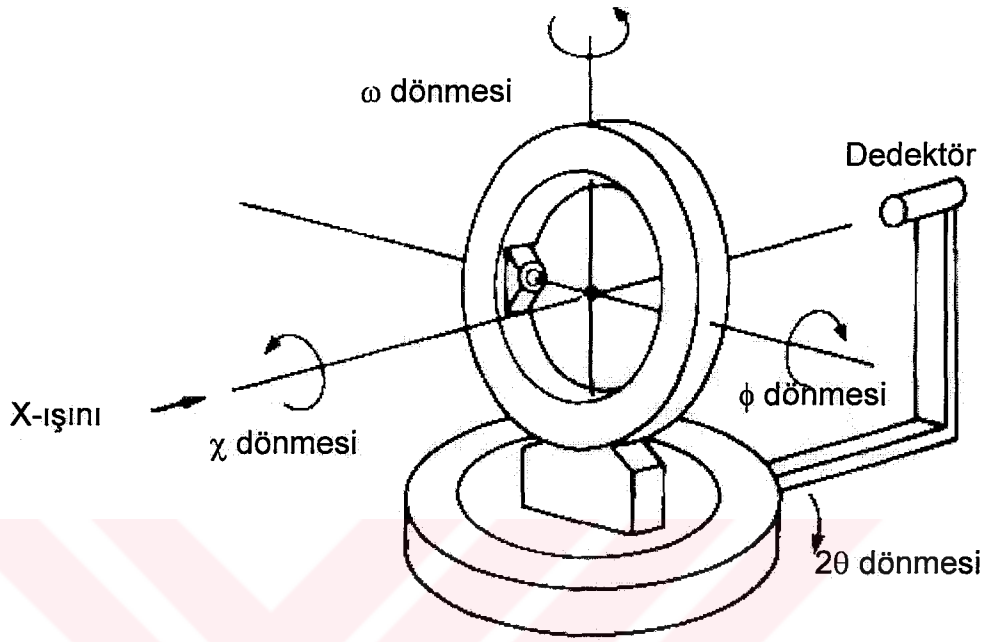
şeklinde. Burada N, birim hücredeki örgü noktası, (atom veya molekül) sayısıdır. Kristalden difraksiyona uğrayan ışın demetlerinin gözlenebilmesi için yapı faktörünün sıfırdan farklı bir değer alması gereklidir.

4.4. Kristal Verilerinin Toplanması

X-ışınları tek kristal yöntemi ile yapının tayini için kullanılan programda kristalin birim hücre parametrelerinin ve uzay grubunun giriş verisi olarak kullanılması gerekir. Bunun için birim hücre parametresinin ve uzay grubunun bilinmesine gerek duyulur. Bu bilgilerin elde edilmesinde fotoğraflık çalışmalar temel oluşturmuştur. Ancak x-ışını yansımalarının kaydedildiği iki boyutlu olduğu için, üç boyutlu kristalin bütün düzlemleri hakkında bilgi edinmek mümkün olmamaktadır [44]. Bu eksikliğin giderilebilmesi için hareketli filmler kullanılmıştır. Aynı zamanda çeşitli tabaka seçici perdeler yardımı ile h , k , l indislerinden biri sabit tutulup, diğer indisler kullanılarak üç boyuta geçiş sağlanmıştır. Bu işlemlerin yapılabilmesi için ise, teknik açıdan farklılıklar taşıyan yöntemler geliştirilmiştir. Bu teknik yöntemlerden en yaygın kullanıma sahip olanlar; Buerger presesyon, Weissenberg, döner kristal yöntemleridir [44].

4.4.1. Kırınım metre

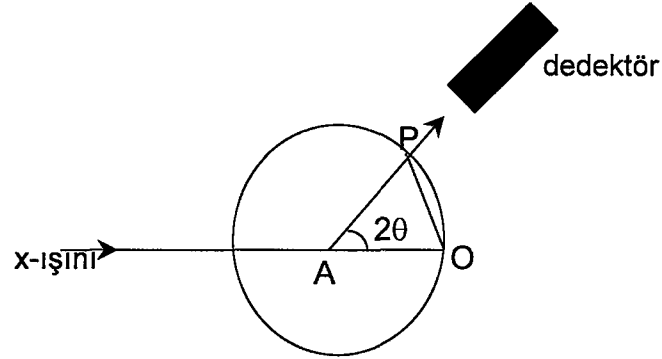
Kristal için kırınım verileri Enraf-Nonius CAD-4 difraktometresi ile Hacettepe Üniv. Müh. Fak. Fizik Müh. Bölümünde Doç. Dr. Semra İDE tarafından elde edildi. Bu difraktometre bir dört çember difraktometresi'dir. Dört çember ifadesi dört farklı düzlemde dönmeyi anlatır.



Şekil 4. 6 Enraf Nonius CAD4

Tek dedektör difraktometreleri, bir x-ışını kaynağı, bir x-ışını dedektörü, dedektör tarafından algılanan difraksiyona uğramış x-ışını için kristali yönlendiren bir ganyometre, ganyometre ve dedektörü kontrol eden bir bilgisayardan oluşur. Dedektör genellikle bir floresans maddeyi uyaran ve böylece uygun yolla ölçülebilecek görünür ışın oluşturan bir sintilasyon sayacıdır [43].

Difraksiyona uğramış ışınlardaki ekvatorial geometriyi kullanan difraktometreler, gelen x-ışını ve kristali kesen eksen etrafında dedektörün dönmesiyle tanımlanmış yatay düzlemde ölçüm alırlar. Dedektör gelen ışınla 2θ açısı yapacak şekilde sadece bu düzlemde hareket eder (Şekil 4.7). Şekilde P noktası Ewald küresi üzerindedir ve dolayısıyla saçılmış ışın tespit edilir. Difraksiyonu gözlemek için, tüm ters örgü noktaları, ekvatorial düzlem ve yansıma küresinin kesişimi ile tanımlanan daire üzerinde bulunmalıdır.



Şekil 4. 7. Difraktometrenin ekvatorial geometrisi

Euler dönmesini kullanan ganyometre tipi en yaygın olarak kullanılanıdır (Şekil 4. 7). Alet ekvatorial düzleme (Difraksiyon düzlemi) dik olan ve kristali kesen bir ana eksene sahiptir. χ halkası kristal ile ganyometre başlığını taşır. Ana eksen etrafında halkanın dönmesi ω açısı ile; ganyometre başlığının mil eksen etrafında dönmesi ϕ açısı ile tanımlanır. Böylece kristalin dönmesini tanımlayan χ ve ϕ dönmeleri, halkanın dönmesini tanımlayan ω dönmesi ve ana eksen etrafında dedektörün dönmesini sağlayan 2θ dönmesi ile difraktometrenin dört farklı dönüşü sağlanır. ω ve 2θ dönmelerinin her ikisi de ana eksen etrafında oluşur. Tek fark birincisinde dedektörün ikincisinde halkanın hareketli oluşudur.

5. DENEYSEL ÇALIŞMA

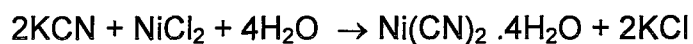
Bu bölümde, çalışmanın büyük bir kısmını oluşturan ve ilk kez hazırlanan Hofmann tipi bileşiklerin, metal halojen komplekslerinin ve $\text{Zn}(\text{nikotinamid})_2\text{Cl}_2$ tek kristalinin hazırlanışı anlatılmış; aynı zamanda bazı bileşiklerin elemental analiz sonuçları ve yapılan deneysel çalışmalarda kullanılan teknik ve cihazlar hakkında bilgiler verilmiştir.

5.1. Bileşiklerin Hazırlanışı

Çalışmalarda kullanılan kimyasal maddeler Sigma Merck ve Aldrich firmalarından temin edilmiştir. Hoffman tipi bileşiklerin elde edilişlerinde, başlangıç maddesi olarak kullanılan $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ kompleksi iki aşamada Gazi Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü araştırma laboratuvarlarında hazırlanmıştır.

5.1.1. $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ kompleksinin hazırlanması

İlk olarak $\text{Ni}(\text{CN})_2$ kompleksi; 2 mol KCN ve 1 mol $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ saf suda ayrı ayrı çözülüp oda sıcaklığında 2 gün karıştırılarak aşağıda verilen reaksiyona göre elde edilmiştir.



Bu tepkime sonucu elde edilen açık mavi renkli $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ çökeleği üçer defa saf su ve aseton ile yıkanarak santrifüj yardımıyla KCl 'den ayrıldı. $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kompleksi elde edildi. İkinci aşama $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kompleksinden bir mol, saf suda çözünerek, üzerine iki mol, yine saf suda çözünmüş KCN eklendi. Aşağıda verilen reaksiyona göre



sarı renkli çözelti ortalama yedi sekiz gün kuruması için bekletilip $K_2Ni(CN)_4$ kompleksi elde edildi.

5.1.2. $M(\text{izonikotinamid})_2Ni(CN)_4$ ($M=Ni, Co, Cu$ ve Cd) komplekslerinin hazırlanışı

$M(C_6H_6N_2O)_2Ni(CN)_4$ kompleksleri aşağıdaki reaksiyona göre hazırlanmıştır.
 $MCl_2 + 2(C_6H_6N_2O) + K_2[Ni(CN)_4] \rightarrow M(C_6H_6N_2O)_2 Ni(CN)_4 + 2KCl$ [$M = Cd, Zn, Ni, Cu$]

2mmol izonikotinamid molekülü sıcak etil alkolde çözüldü. Bu karışım üzerine 1mmol MCl_2 ($M=Ni, Co, Cu$ ve Cd) tuzlarından biri saf su veya etil alkolde çözülerek izonikotinamid çözeltisine ilave edildi. Daha sonra 1mmol $K_2Ni(CN)_4$ saf suda çözülerek bu karışımın üzerine damla damla ilave edildi. Bir hafta boyunca oda sıcaklığında magnetik karıştırıcı yardımıyla karışmaya bırakıldı. Daha sonra karıştırıcının üzerinden alınarak üç defa saf su veya metil alkol ile yıkanarak KCl den ayrıldı ve kurutuldu.

5.1.3. $M(\text{nikotinamid})_2Ni(CN)_4$ ($M = Mn, Co, Ni, Cu, Cd$) komplekslerinin hazırlanışı

$M(C_6H_6N_2O)_2Ni(CN)_4$ kompleksleri

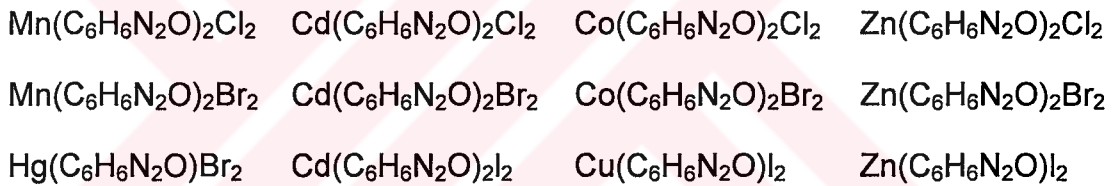
$MCl_2 + 2(C_6H_6N_2O) + K_2[Ni(CN)_4] \rightarrow M(C_6H_6N_2O)_2 Ni(CN)_4 + 2KCl$ [$M=Ni, Co, Mn, Cd, Cu$]

reaksiyonuna göre $M(\text{izonikotinamid})_2Ni(CN)_4$ ($M=Ni, Co, Cu$ ve Cd) komplekslerinin hazırlanmasında izlenen yollar aynen takip edilerek hazırlanmıştır

5.1.4. Metal halojen bileşiklerinin hazırlanması

Genel formülleri $M(\text{izonikotinamid})_2X_2$ ($M = \text{Mn, Cd, Co, Zn; X = Cl, Br}$), $M(\text{izonikotinamid})_nX_2$ ($M = \text{Hg } n=1 \text{ X = Br; M = Cd } n=2 \text{ X = I; M = Zn, Cu } n=1; \text{ X = I}$) ile verilen metal halojen bileşikleri

$MX_2 + 2 (\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}) \rightarrow M(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2X_2$ ($M = \text{Mn, Cd, Co, Zn, Cu veya Hg; X = Cl, Br, I}$) reaksiyonuna göre elde edilmiştir. Bunun için, 2mmol izonikotinamid molekülü sıcak etil alkol içerisinde çözülerek, üzerine yine sıcak etil alkolde çözünmüş 1mmol MX_2 ($M = \text{Mn, Cd, Co, Zn, Cu veya Hg; X = Cl, Br, I}$) tuzlarından biri ilave edilip oda sıcaklığında beş gün boyunca manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Daha sonra karıştırıcının üzerinden alınarak saf su veya metil alkol ile yıkanarak kurutuldu. Bu şekilde aşağıdaki metal halojen bileşikleri elde edildi.



5.2. Bileşiklerin Kimyasal Analizi

Elde edilen Hofmann tipi komplekslerin klorlu, bromlu ve iyotlu metal halojen bileşiklerinin C, H ve N mikro analizleri, TÜBİTAK'da LECO CHNS-932 elementel analizörü kullanılarak yapıldı. Kimyasal analiz sonuçların, analiz ve maddelerden gelen hata sınırları içerisinde örneklerin birim formülleri ile uyumlu olduğu görülmektedir.

Çizelge 5.1 M(izo)₂Ni(CN)₄ bileşiklerinin analiz sonuçları

Bileşikler	%C hesaplanan/bulunan	%H hesaplanan/bulunan	%N hesaplanan/bulunan
Cd(izo) ₂ Ni(CN) ₄	31,00 /32,71	1,51/1,81	21,18 /20.82
Zn(izo) ₂ Ni(CN) ₄	34,95 /35,80	1,81/2,04	24,03/20,00

Çizelge 5. 2 M(izo)_nX₂ (M= Co, Zn, Hg, Cu, Cd,; n=1,2; X=Cl, Br, I) bileşiklerinin analiz sonuçları

Bileşikler	%C hesaplanan/bulunan	%H hesaplanan/bulunan	%N hesaplanan/bulunan
Co(izo) ₂ Cl ₂	38,49/38,91	3,20/2,77	14,96/14,93
Co(izo) ₂ Br ₂	31,10/32,54	2,79/3,38	12,00/13,41
Zn(izo) ₂ Cl ₂	37,84/38,38	3,15/2,63	14,71/14,70
Zn(izo)I ₂	22,90/23,67	1,90/1,83	8,90/9,70
Hg(izo)Br ₂	14,92/15,28	1,24/1,56	5,80/5,87
Cu(izo)I ₂	23,08/23,19	1,91/1,44	8,95/8,89
Cd(izo) ₂ Cl ₂	33,67/33,56	2,80/2,64	13,09/12,80
Co(izo) ₂ I ₂	35,28/32,38	3,78/4,32	11,76/12,19

5.3. Kullanılan Teknik ve Çalışılan Düzenekler

Elde edilen Hofmann tipi komplekslerin ve metal halojen bileşiklerin infrared spektrumları, Gazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünde bulunan ve ayırma gücü $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ olan Mattson 1000 FTIR spektrofotometresi ile 4000-400 cm^{-1} bölgesinde kaydedildi.

5.3.1. İnfrared spektrofotometresi

İnfrared spektrometresinin en önemli kısımları ışık kaynağı, monokromatör ve dedektördür. Işık kaynağı olarak, elektrik akımı yardımı ile ısıtıldıkları zaman siyah cisim ışıması yapan ve yüksek sıcaklıklarda bozunmayan katılar kullanılır. Bunlardan Nernst Glower adını alan kaynak en yaygın olarak kullanılanı olup, 2mm çapında ve 20 mm uzunluğunda olan ve 1800 K'e ısıtılabilen nadir toprak metali (Zr,Y,Er) oksitlerinin karışımından yapılmıştır. İnfrared kaynağı olarak kullanılan bir başka kaynak Globar'dır. Globar 1600 K sıcaklığına ısıtılmış 5mm çapında 50 mm uzunluğunda bir silisyum karbür çubuktur. Spektrometre'de ışık kaynağı olarak nikel-krom alaşımı olan bir nikron tel de kullanılabilir. Nikron telinin yaydığı infrared ışınlarının şiddeti Globar ve Nernst Glower kaynaklarına göre daha az olmakla beraber, daha uzun süre kullanılabilmesi ötekilere oranla önemli bir üstünlüktür. IR bölgesinde kullanılan bir başka ışık kaynağı $900-1100\text{ cm}^{-1}$ de ışık yayan CO_2 lazeridir.

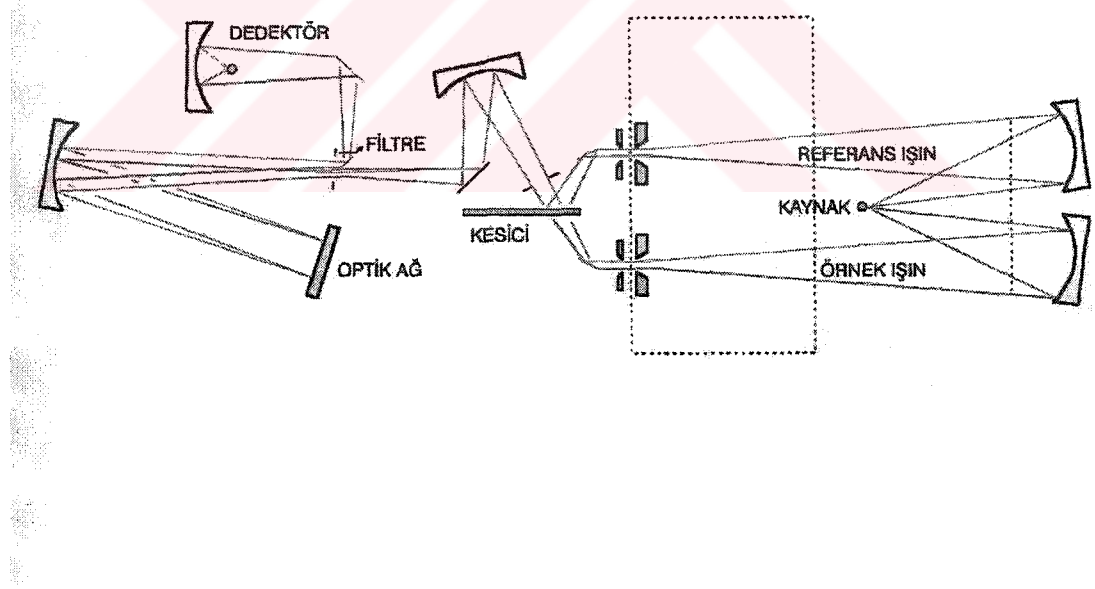
İnfrared spektrometrelerinde monokromatörün görevi optik ağılar veya prizmalar kullanarak dalga seçimini yapmaktır. İnfrared bölgenin tümünde iyi bir ayırma elde edebilmek için iki optik ağ birden kullanılmalıdır Optik ağılar tarafından ayrılan ışınlardan iyi bir spektrum elde etmek için yüksek dereceli ışın tonların ışık yoluna geçmesini önlemek için filtreler kullanılır.

İnfrared ışınlarının şiddetinin ölçülmesi, foton dedektörleri veya ısısal dedektörler ile yapılır. Foton dedektörleri, PbS, PbTe, PbSe, InAs, InSb gibi yarıiletken maddelerden yapılmıştır. İnfrared ışınları ile etkileştikleri zaman iletken hale gelerek devrede elektrik akımının geçmesini sağlayan bu dedektörlere fotoiletken dedektör adı verilir. Fotoiletken dedektörler, ısısal dedektörlere göre daha hızlı ve daha duyarlıdır. Ancak 10000 cm^{-1} ile 2000 cm^{-1} arasındaki yakın infrared bölgesinde kullanılabilirler. Isısal dedektörler,

infrared fotonlarının soğurulması sonucu ısınarak elektriksel direnç gibi bazı fiziksel özelliklerini değiştirebilen maddelerden yapılır. Bu tür çalışan dedektörlerin en yaygın olarak kullanılanları termoçiftler, termopiller ve bolometrelerdir. En yaygın olarak kullanılan termoçiftler, iki değişik metal levha birbirine veya siyah bir filmle kaplı altın levhaya kaynak yapılmasıyla elde edilir. İki metal levha arasında oluşan potansiyel farkının değeri bağlantı yerinin üzerine düşen infrared ışınlarının neden olduğu sıcaklık artışı ile doğru orantılı olarak artar bu yöntemle spektrum elde edilir. Termoçiftlerle yapılan ışık şiddeti ölçümü yavaş olmakla beraber yapılan ölçümlerin dalgaboyundan bağımsız olması ve yakın, uzak ve orta infrared bölgelerin tümünde termoçiftlerin kullanılabilmesi çok önemli bir üstünlüktür. Pizoelektrik dedektörler bir kristal eksenine boyunca bir iç elektriksel polarlanma özelliği olan triglisin sülfat, baryum titanat, kurşun zirkonat veya lityum tantalat kristallerinin infrared ışınlarını soğurması sonucu bu özelliklerini değiştirmeleri ilkesi ile çalışırlar. Bir başka deyişle, bu tür pizoelektrik malzemeler, üzerlerine düşen infrared ışınlarının ısı etkisiyle sığaları sıcaklıkla değişen bir kapasitör olarak davranırlar. Diğer dedektörden üstünlüğü infrared bölgesinde kullanılan ve sinyal oluşturma süresi en kısa olan ısısal dedektörlerdir [45].

Infrared spektrometrelerinde kaynaktan çıkan ışınlar, numunenin üzerinden geçerek maddenin kimyasal yapısına bağlı olarak kaynaktan gelen beyaz ışığı belirli dalga boylarını soğurma prensibi ile çalışır. Kaynaktan çıkan beyaz ışık aynalar yardımı ile iki özdeş ışına ayrılır. Bu ışınlar, saniyede 15 kez dönen bir ışın demeti yolu kesicisi ile modüle edilirler. Kesici, ön yüzünde ayna bulunan bir daireden oluşur. Bu ışınlar, kesicideki özel bir sistemle, bir defasında referans hücresinden, diğer defasında numuneden geçerek giriş yarığına ulaşırlar. Yarıktan geçen ışın çift kırınım ağıllı monokromatöre düşer ve kırınım prensibine göre dalga boylarına ayrılır. Analizin yapılabilmesi için oldukça dar aralıkta ışık gereklidir. Çıkış yarığından ve filtreden geçen tek frekanslı ışın dedektöre (termoçift) gelir. Infrared ışınının ısı ışını olması

sebebiyle kullanılan dedektörlerin çoğu duyarlı sıcaklık ölçümüne dayanır. Spektrometre cihazının örnek ve referans ışınlarının şiddetleri arasında bir fark yok olduğunda dedektörde değişen bir sinyal oluşur. Değişen bir sinyalin yükseltilmesi doğrusal bir sinyalin yükseltilmesinden daha kolay olduğundan değişen sinyal tercih edilir. Bu sinyal amplifikatör ile yükseltildikten sonra yavaşlatıcı tarağı, örnek ve referans ışınların şiddetleri arasındaki fark yok edinceye kadar özel bir motorla (senkronize motor) hareket ettirir. Ayrıca bu motor, monokromatörden çıkan tek frekanslı ışına göre spektrum yazıcısını döndüren ikinci bir motor ile uyumlu bir şekilde çalışır. Bu sırada üzerinde spektrum kağıdı bulunan tambur döndürülür ve kağıda yazan kalem tarakla birlikte aşağıya inerek numunenin spektrumunu çizer. Soğurma olmadığı zaman tarak ve kalem aynı anda yukarıya çıkar. Spektrofotometrenin şematik gösterimi Şekil 5.1.'de verilmiştir.



Şekil 5.1. Infrared spektrofotometresinin şematik gösterimi

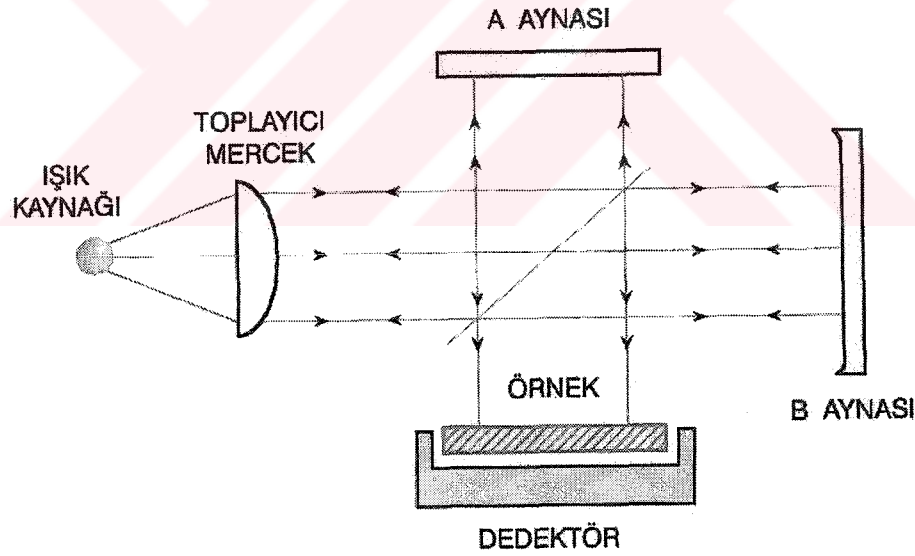
5.3.2. Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi (FTIR)

Fourier Transform Infrared Spektrofotometresine kısaca FTIR spektrofotometresi denir. Bu teknik hem soğurma hem de salma spektroskopisine uygulanabilir. Salma spektrumu için salma radyasyonu ν frekanslı bir sinüs dalgası olarak kabul edelim. Dedektörün çıkışından sinüs dalgayı frekansın bir fonksiyonu elde edilen monokromatörler yardımı ile dalga boylarını seçerek ölçümün yapıldığı spektrofotometrelerde herhangi bir anda seçilen dalga boyundaki spektroskopik bilgi toplanır. Bu dalga boyunun dışındaki bölgede bulunan bilgiler de elde edilir. Bu dalga boyunun dışındaki bölgede bulunan bilgilerden ise o anda yararlanılamaz. Ancak dalga boyunun bir değerden bir değere değiştirilmesi ile yani dalga boyu taraması ile tüm dalga boyundaki bilgiler çeşitli zamanlarda toplanır ve böylece frekans ölçekli soğurma spektrumu elde edilir. Spektrometrelerde, bazı özel yöntemler kullanarak tüm frekanslardaki bilgileri aynı anda elde etmek de mümkündür. Bu tür spektrofotometrelerde monokromatör kullanılmaz ve ışık kaynağından gelen tüm frekansların örnek ile aynı anda etkileşmesi sağlanır ve tüm frekansları kapsayan bu bilgilerin zamanla değişimi izlenir. Bir başka tanımla, bu tür uygulamada spektrum, taramalı yöntemde olduğu gibi frekans ölçeği yerine zaman ölçeğinde elde edilir. Zaman ölçeğinde elde edilen bilgiler interferogram adını alır. Interferogram, alışılan soğurma spektrumunun Fourier Transformıdır. Alette bulunan bir bilgisayarda ters Fourier transformu adını alan bir matematiksel işlemle interferogram frekans ölçeğindeki bilgilere dönüştürülür. Böylece alışılan türdeki soğurma spektrumu elde edilmiş olur. Bilgisayarın bir başka rolü de zaman ölçeğindeki spektrumu birçok kez elde etmek, bu bilgiyi belleğinde biriktirmek ve böylece toplam sinyalin elektronik gürültüden bağımsız bir şekilde ölçümünü sağlamaktır. Elektronik gürültü sinyali, gelişigüzel bir sinyal olduğu için bu sinyalin birbiri üzerine eklenmesi gürültüyü arttırmaz, gürültü her eklemede kendi kendini telafi eder. Spektrum sinyali ise, gelişigüzel bir sinyal olmadığı

için birbiri üzerine eklenir ve gürültüye göre daha belirgin bir biçimde elde edilir. Böylece yöntem, daha duyarlı hale getirilmiş olur.

Fourier transformlu spektrofotometrelerde, Michelson İnterferometresi adlı bir düzene (Şekil 5. 2) kullanılır. Işın demeti, bu düzeneğin ortasına yerleştirilen yarı geçirgen bir yüzey yardımıyla şiddetleri birbirine eşit olan iki demete ayrılır. Bu ışıklardan birisi, A ile gösterilen sabit aynaya kadar yol alır ve buradan yansarak örneğe ulaşır. Işığın öteki kısmı, belli bir frekansla titreşen ve yerini periyodik olarak değiştiren hareketli bir B aynasından yansarak örnekle etkileşir. Böylece örneğe ulaşmadan önce ışığın A aynasından yansıyan demeti sabit bir yol, B aynasından yansıyan demeti ise değişen bir yol almış olur. A ve B aynalarından yansarak örneğe ulaşan iki ışın demetinin aldıkları yollar birbirlerine eşit ise, iki ışın arasında yapıcı bir girişim olur ve dalga kuvvetlenir. Bu iki demetin yol farkı $\lambda/2$ ise, yani B aynası ilk konumuna göre $\lambda/4$ kadar öteye gitmişse, aralarında yıkıcı bir girişim olur ve dalga tamamen söner. B aynasının ilk konumundan $\lambda/2$ kadar öteye gitmesi ise, iki ışının yol farkının λ kadar farklı olmasını sağlar. Bu durumda da yapıcı bir girişim ortaya çıkar ve λ dalga boyundaki ışık kuvvetlenir. Michelson interferometresi ışığı dedektöre 2ν frekansı ile ulaştırır. Bu frekansa interferogram frekansı, f denir. f , infrared ışınının frekansı, ν ile orantılıdır. Burada ν , hareketli aynanın hızı (cm /s), ν ise dalga sayısıdır. 0.01 cm/s ile 10 cm/s arasında bir hızla hareket ettirilen B aynasının her bir konumu için belli bir dalga sayısına sahip infrared ışını, bu eşitliği saptayarak ve yapıcı bir girişim yaparak örneğe ulaşır. Örnek, herhangi bir veya birkaç dalga boyundaki ışığı soğuruyorsa o dalga sayılarındaki ışığın şiddeti azalır. Bu bilgi birbirleriyle örtüşen bir dizi dalga içinde saklı kalır. Ancak ters Fourier işleminden sonra ışığın şiddetinin azaldığı dalga sayısı, yani soğurma spektrumu ortaya çıkar. Fourier transformlu aletlerde hızlı infrared dedektörlerinin kullanılması gerekir. Bu bakımdan Fourier transformlu spektrofotometrelerde hızlı sinyal üreten pizoelektrik dedektörler kullanılır.

İnterferometrik spektrum ölçümlerinin alışıla gelmiş spektroskopik ölçümlere göre önemli üstünlükleri vardır. Herşeyden önce bu tür aletlerde, ışık kaynağından gelen tüm dalga boyları, birbiri peşine değil, aynı anda birlikte kullanılmadığı gibi, ışık herhangi bir aralıktan da geçirilmez. Bu nedenle interferometrik ölçümlerde hem duyarlık daha fazladır hem de ayırma gücü çok daha büyüktür. Ayrıca ölçüm süresi daha kısa olduğundan sonuçlar daha hızlı olarak üretilir. Tüm spektrum bir saniyeden daha kısa bir sürede elde edilebilir. FTIR spektrometrelerinde elde edilen duyarlık, bazı çevre kirletici sıcak gazların yaydıkları infrared ışınları birkaç yüz metre uzaktan ölçmek olanağını yaratmıştır. Böylece endüstriyel baca gazlarının uzaktan izlenmesi ve nicel analizi mümkün olmuştur [45].

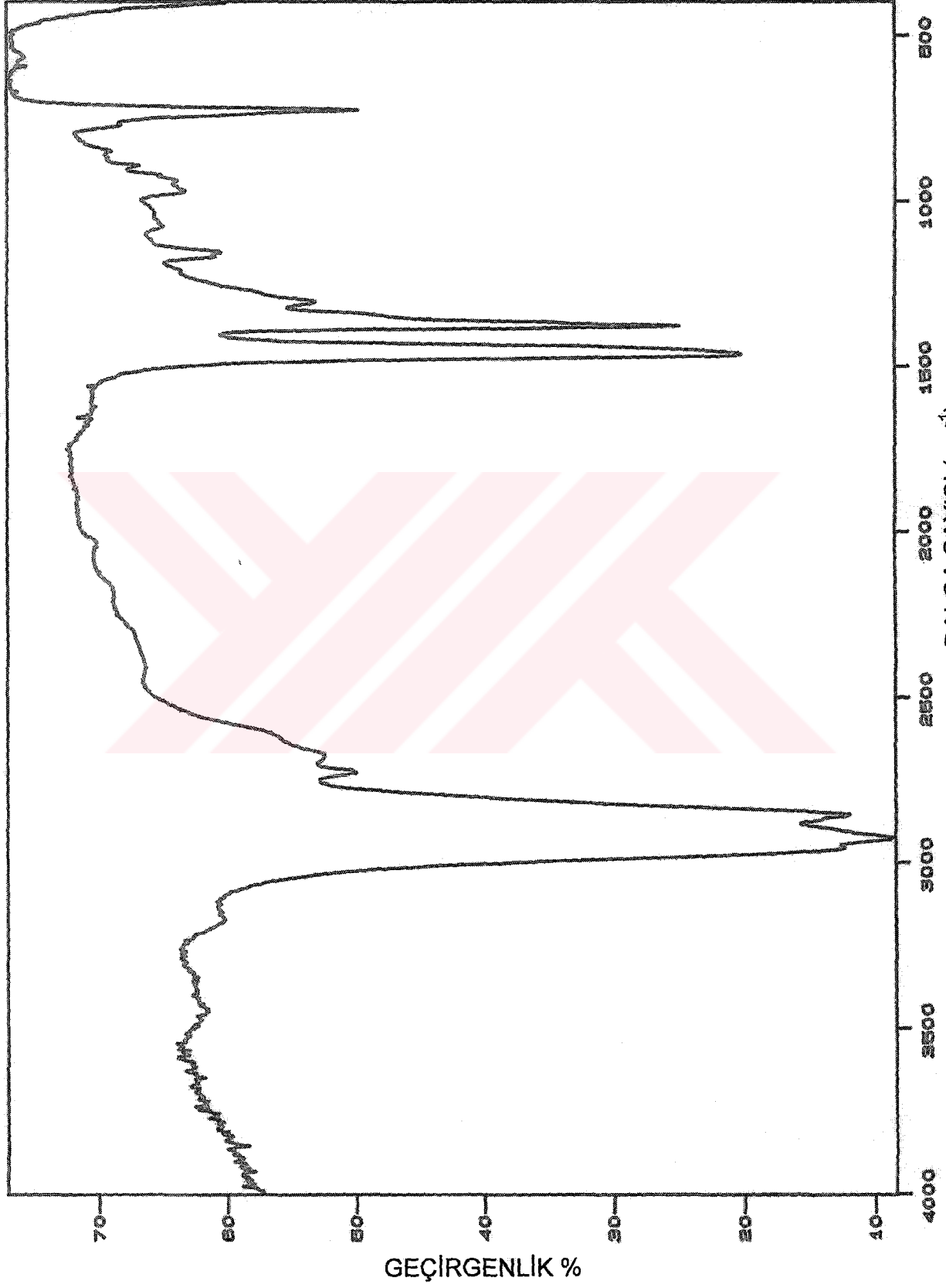


Şekil 5. 2 Michelson interferometresinin şematik gösterimi

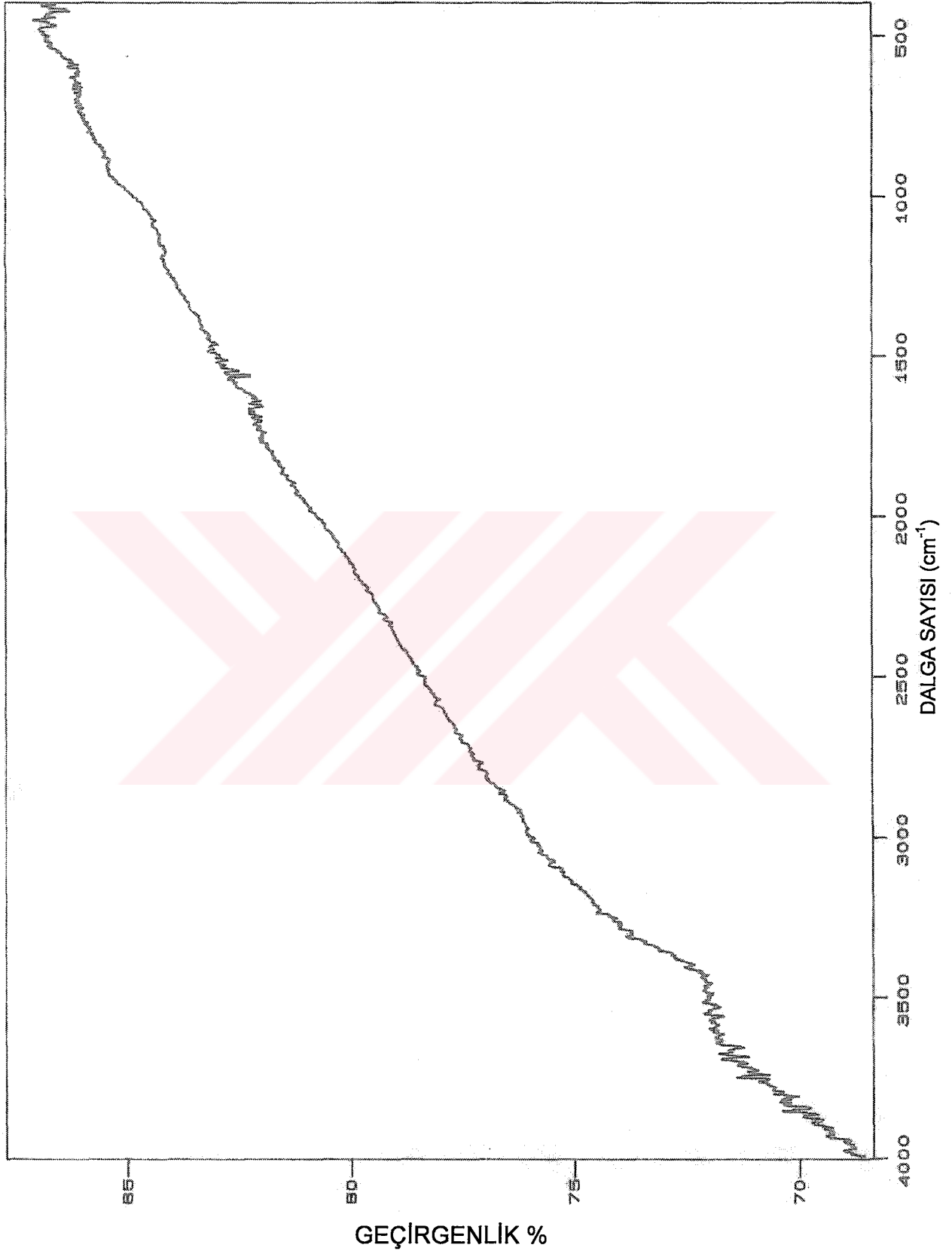
5.3.3 Numunelerin İnfrared Spektrumlarının Alınması

Katı fazdaki numunelerin infrared spektrumları nujol mull (bulamaç) yöntemi kullanılarak NaCl, Csl pencereleri ve KBr disk ile kaydedilebilir. Bu yöntemde, toz halinde az miktardaki numunenin 1-2 damla nujol yağı (sıvı parafin) içerisinde ağatta öğütülerek elde edilen bulama, kullanılacak pencere arasına sürüldü. 4000 - 400 cm^{-1} arası NaCl ve KBr disk ile kaydedildi. Nujol yağının 2900 cm^{-1} , 1460 cm^{-1} , 1375 cm^{-1} ve 722 cm^{-1} de soğurma bandları olduğundan bu bandların kapattığı yerler KBr disk yöntemiyle kaydedildi. Bu teknikte, yaklaşık 1mg örnek 200mg KBr ile ağatta ezilip karıştırılarak bir kalıp içerisine kondu. Kalıba hidrolik pres yardımıyla yaklaşık 10 ton/ cm^2 'lik basınç uygulanarak karışım, şeffaf bir disk haline getirilerek spektrumlar kaydedildi.

Nujol yağının ve KBr' nin infrared spektrumları sırası ile Şekil 5. 3 ve Şekil 5. 4 'de verilmiştir. Mattson 1000 FTIR spektrofotometresinde bandlar 0.05 mm kalınlığındaki polystyren film ile kalibre edildi.



Şekil 5.3 Nujol yağının IR spektrumu



Şekil 5.4 KBr nin IR spektrumu

6. MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİDE BİLGİSAYARLI HESAPLAMALAR

Bilgisayar hesaplamalı moleküler spektroskopisi, bir simülasyon metodu olup fizik yasalarını esas alarak; moleküler yapıyı, kimyasal reaksiyonları, spektroskopik büyüklükleri tayin etmede kullanılır. Bundan sonra Teorik hesaplamalar diye adlandıracağımız bu metod moleküler mekanik ve elektronik yapı teorisi olarak ikiye ayrılır. Her ikisi de benzer tip hesaplamalar yapar. Bunlar kısaca;

Belli bir moleküler yapının enerjisinin hesaplanması,

Geometrik optimizasyon; En kararlı duruma karşılık gelen başka bir deyişle en düşük enerjili moleküler yapının geometrisini bulmak demektir. Geometrik optimizasyon enerjinin atomik koordinatlara göre birinci türevine yani gradyentine dayanır.

Frekans hesabı; atomların hareketinden kaynaklanıyor olup enerjinin atomik koordinatlara göre ikinci türevinden hesaplanmasından ibarettir.

Moleküler mekanik hesaplamalarda klasik fizik yasaları, Elektronik yapı metodlarında ise kuantum mekaniksel yasalar kullanılır. Kuantum mekaniğine göre bir molekülün enerjisi Schrödinger denklemi ile verilir. Çok küçük sistemler hariç Schrödinger denkleminin tam çözümü mümkün değildir. Bu nedenle simülasyonla yaklaşık çözümler yapılır. Elektronik yapı metodları ikiye ayrılır; Yarı deneysel metodlar ve *ab initio* metodlar.

Yarı deneysel metodlarda oldukça fazla deneysel veri kullanılır. MNDO, AM1, PM3 yarı deneysel metodlara örnektir. *Ab initio* metodlar ise moleküler mekanik ve yarı deneysel metodların aksine, hesaplanan molekül için ışık hızı Planck sabiti, elektronların hızı ve kütlesi gibi temel fiziksel büyüklükler hariç deneysel değerler kullanılmaz [46,47].

Moleküllerin titreşim spektrumların ve kuvvet alanlarının kuantum mekaniksel ab initio yöntemler ile hesaplanması P. Pulay'ın [47] 1969 da ki klasik çalışmasına dayanır. Bu çalışmada; kuvvet veya gradyent metodu denilen metot önerilmiştir. Bu metot çok atomlu moleküllerin kuvvet alanlarının hesaplanmasında gerçekçi bir yaklaşımdır. Bu çalışmada atomlara etki eden kuvvetlerin ab initio metotlarda analitik olarak elde edilebileceği gösterilmiştir. İkinci ve daha üst mertebeden analitik türevlerin elde edilmesi kuantum mekaniksel hesaplama yöntemleri için çok büyük bir gelişme olmuştur. Ab initio metotlardan Hartree- Fock (HF), yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT), Möller Pleset teorisi (MP2) 1970-1980'li yıllarda enerji ifadesinin 1. ve 2. analitik türevleri alınarak spektroskopik büyüklüklerin hesabı için kullanılmışlardır [47,49]. Birinci türevlerin hesaplanması geometrik optimizasyonunu, ikinci türevler ise kuvvet sabitini dolayısıyla titreşim frekanslarını verir. IR şiddetleri ise hesaplama zamanı açısından fazla maliyetli olmaması için dipol momentlerin türevinden bulunur. Günümüzde kuantum mekaniksel yöntemler ile hesaplama yapan GAUSSIAN XX, GAMESS, HONDO, Q-CHEM gibi paket programların tamamında değişik mertebelerden analitik türevler kullanılır. Çizelge 6.1' de enerjinin türevlerinden hangi büyüklüklerin hesaplanabileceği verilmektedir.

Burada E_e toplam elektronik enerjiye, R atomik koordinatlara, ϵ elektririk alan bileşenine karşılık gelir [49].

6.1. Kuantum Mekaniksel Enerji İfadeleri ve DFT

Bir molekülün enerjisi ve diğer fiziksel büyüklüklerin kuantum mekaniksel olarak Schrödinger dalga denkleminin çözümü ile elde edileceğini daha önce ifade etmiştik. Schrödinger denklemi;

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (6.1)$$

ile verilir. Burada $\hat{H}$ moleküler etkileşimleri tanımlayan bir operatör, Ψ moleküler dalga fonksiyonu, E ise moleküler sistemin farklı kararlı durumlarına karşılık gelen enerjileridir.

Çizelge 6.1. Enerji türevlerinin fiziksel büyüklüklere göre dağılımı [47,49]

Enerji Türevi	Hesaplanan Büyüklükler
$\frac{\partial E_e}{\partial R}$	Atomlara etki eden kuvvetler, moleküllerin geometrisi, kararlı noktalar
$\frac{\partial^2 E_e}{\partial R_i \partial R_j}$	Kuvvet sabitleri, Temel titreşim frekansları, infrared ve Raman spektrumları, titreşim genlikleri
$\frac{\partial^2 E_e}{\partial R_i \partial \epsilon_\alpha}$	Dipol moment türevleri, harmonik yaklaşımda infrared şiddetleri
$\frac{\partial^2 E_e}{\partial R_i \partial \epsilon_\alpha \partial \epsilon_\beta}$	Kutuplanabilirlik türevleri, harmonik yaklaşımda Raman şiddeti

Moleküller kuantum mekaniksel olarak incelenirken moleküler hareket çekirdeğin hareketi ve elektronların hareketi olmak üzere iki kısma ayrılır. Çekirdeğin kütlesi elektronun kütlesine göre çok büyük olduğu için bu iki hareket ayrı ayrı incelenebilir. Bu yaklaşıma *Born-Oppenheimer* yaklaşımı adı verilir.

Bir molekülün elektronik enerjisini kuantum mekaniksel olarak

$$E_e = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (6.2)$$

yazabiliriz. Burda E^T elektronların hareketinden kaynaklanan kinetik enerji, E^V çekirdek elektron çekim ve çekirdek çiftleri arasındaki itme potansiyel enerjisidir. E^J elektron elektron itme terimi, $E^{XC} = E^X + E^C$ ise değiş tokuş (E^X) ve korelasyon (E^C) terimi olup elektron elektron etkileşmelerinin geri kalan kısmını kapsar. Biraz daha açıklamak istersek değiş tokuş enerjisi zıt spinli elektronlar arasındaki etkileşme enerjisidir. Kuantum mekaniksel dalga

fonksiyonunun antisimetrikliğinden ortaya çıkar. Korelasyon enerjisi ise aynı spinli elektronlar arasındaki etkileşme enerjisidir. Ne atomunun enerjilerini, bu enerjiler hakkında bilgi edinmek için örnek olarak verebiliriz.

Atomik birimler cinsinden Ne atomunun hesaplanmış enerjileri $E = -129,4$, $E^T = 129$, $E^V = -312$, $E^J = 66$, $E^X = -12$, $E^C = -0,4$ atomik birim (hartree) dir. [1 Hartree (H) = 27,192 eV' tur] [47,50].

Eğer enerjinin açık ifadesi moleküler dalga fonksiyonu ψ ye bağımlı ise bu Hartree-Fock (HF) modeli olarak bilinir. HF modeli korelasyon yani etkileşim enerjilerini dikkate almaz. Eğer enerji ifadesi elektron yoğunluğu ρ ya bağımlı ise buna da yoğunluk fonksiyonu modeli denir ve DFT ile gösterilir.

Yoğunluk fonksiyonu teorisinde sık kullanılan iki kavram vardır. Bunlar;

Elektron yoğunluğu, $\rho = \rho(r)$: herhangi bir noktadaki elektron yoğunluğu,

Tekdüze Elektron Gazı Modeli: Bir bölgedeki yük dağılımının, sisteme düzgün dağılmış n tane elektron ve sistemi nötralize edecek kadar pozitif yükten oluştuğu varsayımına dayalı idealize edilmiş bir modeldir. Klasik DFT modellerinde enerji ifadeleri elde edilirken elektron dağılımının V hacimli bir küp içinde olduğu ve elektron yoğunluğunun $\rho = n/V$ ile verildiği ve sistemde $n, V \rightarrow \infty$ olduğu varsayımı yapılmıştır, yani ρ sabit kabul edilmiştir. Bağımsız x değişkenine bağımlı değişkene fonksiyon denilir. ve $f(x)$ ile gösterilir. Bir F fonksiyonunun $f(x)$ e bağımlı ise bu bağımlılığa fonksiyonel denilir ve $F[f]$ ile gösterilir [47,50].

6.2. B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi

Dalga mekaniğine dayanan HF teorisinin değiş tokuş enerjisi için iyi sonuç vermemesi ve korelasyon enerjilerin hesaplayamaması ancak kinetik enerji için uygun bir ifade vermesi, saf DFT modellerinin ise değiş tokuş ve korelasyon enerjilerini daha iyi vermesi nedeni ile tam enerji ifadesi için saf HF veya saf DFT modelleri yerine bu modellerin her ikisinin de enerji ifadelerinin toplam elektronik enerji ifadesinde kullanılmaları sonucu karma modeller üretilmiştir. Bu modeller toplam enerji bağ uzunlukları iyonizasyon enerjileri gibi birçok büyüklükleri saf modellerden daha iyi hesaplamaktadır.

Kinetik enerji fonksiyoneli: H28, TF27

Değiş tokuş enerji fonksiyoneli: F30, D30,

Korelasyon enerji fonksiyonelleri: LYP, VWN,...

Gibi enerji fonksiyonelleri çok sık karşılaştığımız fonksiyonellerdir.

Bir karma model bu enerji ifadelerin birleştirilerek yeni bir enerji ifadesi elde edebilir. Becke değiş tokuş ve korelasyon enerjisi XC için aşağıdaki karma modeli ortaya çıkarmıştır.

$$E_{karma}^{XC} = c_{HF} E_{HF}^X + c_{DFT} E_{DFT}^{XC} \quad (6.3)$$

Burada c'ler sabitlerdir. Becke'nin önerdiği karma modeller BLYP ve B3LYP dir. Bu karma modellerin en iyi sonuç verenlerinden biri; LYP korelasyon enerjili üç parametrelili Becke karma metodu B3LYP dir. Bu modelde değiş tokuş ve korelasyon enerjisi;

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^X + c_0 (E_{HF}^X - E_{LDA}^X) + c_1 \Delta E_{B88}^X + E_{VWN3}^C + c_2 (E_{LYP}^C + E_{VWN3}^C) \quad (6.4)$$

ifadesi ile verilmektedir. Burada c_0 , c_1 , ve c_2 katsayıları deneysel değerlerden türetilmiş sabitler olup değerleri sırası ile 0,2, 0,7, 0,8 dir. Dolayısı ile B3LYP modelinde bir molekülün toplam elektronik enerji ifadesi;

$$E_{B3LYP} = E_V + E_J + E_{B3LYP}^{XC} \quad (6.5)$$

olarak elde edilir [47,51].

6.3. Temel Setler ve 6-31 G* Temel Seti

Bu kısımda teorik hesaplamalarda kullandığımız baz setleri hakkında bilgiler verilecektir.

Atomik orbitallerin matematiksel olarak ifadesine Temel set denmektedir. Moleküllerin atomlardan oluşması ve aynı cins atomların farklı moleküllerde benzer özellikler göstermelerin dolayı moleküler orbitaller atomik orbitallerin lineer toplamaları olarak yazılabilir. ψ_i moleküler orbitali, ϕ_μ de atomik orbitali göstermek üzere aralarında aşağıdaki bağıntı vardır.

$$\Psi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \phi_\mu \quad (6.6)$$

Burada $c_{\mu i}$ moleküler orbital açılım katsayıları olarak; ϕ_μ atomik orbitallerini ise temel fonksiyonlar olarak adlandırılır.

Gaussian tipi atomik fonksiyonları;

$$g(\alpha, r) = cx^n y^m z^l e^{-\alpha r^2} \quad (6.7)$$

şeklinde verilir. Burada α fonksiyonunu genişliğini ifade eden bir sabit, c ise α , l, m ve n ye bağlı sabittir. s p_y ve d_{xy} tipi gaussian fonksiyonlar aşağıda verilmiştir.

$$g_s(\alpha, \vec{r}) = \left(\frac{2\alpha}{\pi} \right)^{3/4} e^{-\alpha r^2} \quad (6.8)$$

$$g_y(\alpha, \vec{r}) = \left(\frac{128\alpha^5}{\pi^3} \right)^{1/4} xye^{-\alpha r^2} \quad (6.9)$$

$$g_{xy}(\alpha, \vec{r}) = \left(\frac{2048\alpha^7}{\pi^3} \right)^{1/4} xye^{-\alpha^2} \quad (6.10)$$

Bunlara ilkel gaussianlar denir sınırlandırılmış olanlar ise;

$$\phi_m = \sum_p d_{\mu p} g_p \quad (6.11)$$

ifadesi ile verilmekte olup $d_{\mu p}$ ler herhangi bir temel set için sınırlı sayıda sabitlerdir. Sonuçta bir moleküler orbital,

$$\Psi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \phi_{\mu} = \sum_{\mu} c_{\mu i} \left(\sum_p d_{\mu p} g_p \right) \quad (6.12)$$

ile verilmektedir. Moleküler orbital veya dalga fonksiyonu ile ilgili hesaplamalarda karşılaşılan temel sorun $c_{\mu i}$ lineer açılım katsayısının her bir orbital için hesaplanmasıdır.

Atomik orbitaller için bir çok temel set önerilmiştir. Bunlardan Minimal temel setler; herhangi bir atom için gerektiği sayıda temel fonksiyon içerir. Örneğin, H: 1s, 1s'

C: 1s, 2s, 2s', 2p_x, 2p_y, 2p_z, 2p_x', 2p_y', 2p_z'

Burada ' işaretli ve işaretsiz orbitallerin büyüklükleri farklıdır. 3-21G, 4-21G, 6-31G setleri temel minimal setlerdir. Split valans temel setler orbitallerin büyüklüğünü değiştirir fakat şeklini değiştirmez. Polarize temel setler ise bir atomun taban durumunu tanımlamak için gerekenden daha fazla açısal momentumu orbitallere ekleyerek orbitallerin şeklini değiştirir. Örneğin temel polarize setler karbon atomları için d fonksiyonlarını da göz önüne alır. 4-21G* (4-21G(d)), 6-31G* (6-31G(d)) gibi. Hidrojen atomunda p orbitali de göz önüne alınmış ise bu durumda temel setler 6-31G** (6-31G(d,p)) olarak gösterilir [47,52].

Hesaplamamızda kullanılan 6-31G* temel seti için ifadeler aşağıda ve ilgili sabitlerde çizelge 6.2 de verilmiştir.

Hidrojen atomu için s atomik orbitalleri,

$$\phi'_{1s}(\bar{r}) = \sum_{k=1}^3 d'_k g_s(a'_k, \bar{r}) \text{ ve } \phi''_{1s}(\bar{r}) = \sum_{k=1}^3 d''_k g_s(a''_k, \bar{r}) \quad (6.13)$$

olarak yazılabilir. Karbon ve azot atomları için s ve p atomik orbitalleri,

$$\phi'_{1s}(\bar{r}) = \sum_{k=1}^6 d'_{1s,k} g_s(a'_{1k}, \bar{r}), \quad \phi'_{2s}(\bar{r}) = \sum_{k=1}^3 d'_{2s,k} g_s(a'_{2k}, \bar{r}) \quad (6.14)$$

$$\phi'_{2px}(\bar{r}) = \sum_{k=1}^3 d'_{2p,k} g_{px}(a'_{2k}, \bar{r}) \quad (6.15)$$

$$\phi''_{2s}(\bar{r}) = \sum_{k=1}^3 d''_{2s,k} g_s(a''_{2k}, \bar{r}), \quad \phi''_{2pxs}(\bar{r}) = \sum_{k=1}^3 d''_{2p,k} g_{px}(a''_{2k}, \bar{r}), \quad (6.16)$$

şeklinde yazılabilir.

Karbon ve azot atomları için virtuel bir orbital olup kısıtlanmamıştır. Yani

$\phi_d = g_d(a_d)$ ifadesi ile verilmektedir. ϕ' ve ϕ'' fonksiyonları valans kabuğunun iç ve dış kısımlarına karşılık gelir [47,53, 54].

Çizelge 6.2 Hidrojen, Karbon ve azot atomları için 6-31G* temel fonksiyonunun Sabitleri [47, 53, 54]

Hidrojen atomu için;		
a	d	a''
1,300773	3,349460	1,219492
1,962079	2,347270	
4,445290	8,137573	

(Çizelgenin devamı)

Karbon atomu için;						
a_1	d_{1s}	A_2	d_{2s}	d_{2p}	A''	a_d
3,047525	1,834737	7,868272	-1,193324	6,899907	1,559860	0,8
4,573695	1,403732	1,881289	-1,608542	3,164240		
1,039487	6,884262	5,442493	1,143456	7,443083		
2,921016	2,321844					
9,28663	4,679413					
3,163927	3,623120					

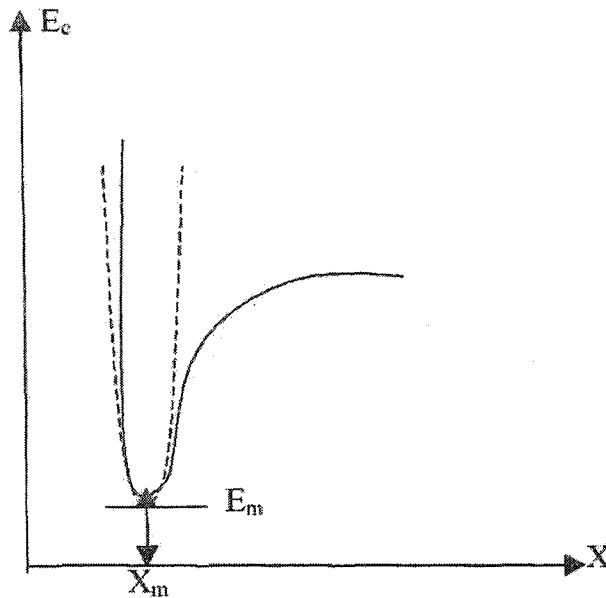
Azot atomu için;						
a_1	d_{1s}	a_2	d_{2s}	d_{2p}	a''	
4,173511	1,834772	1,186242	-1,149612	6,757974	2,207742	0,8
6,274579	1,399463	2,771432	-1,691175	3,239073		
1,429021	6,858655	7,878976	1,145852	7,408951		
4,023433	2,322409					
1,282021	4,690699					
4,390437	3,604552					

6.4. Geometrik Optimizasyon

Bu kısımda kararlı hal (denge durum) geometrisinin nasıl hesaplandığı hakkında bilgiler verilecektir.

Kullandığımız yöntem gradyent optimizasyonu veya kuvvet metodu olarak bilinir. Bilgisayarlı hesaplama tekniğinde hesaplamalar moleküler sistem belirli bir geometride iken gerçekleştirilir. Moleküllerdeki yapısal değişiklikler molekülün enerjisinde ve diğer birçok özelliklerinde kayda değer değişiklikler gösterir. Molekülün yapısındaki küçük değişiklikler sonucunda oluşan enerjinin koordinata bağımlılığı potansiyel enerji yüzeyi olarak adlandırılır. Potansiyel enerji yüzeyi moleküler yapı ile sonuç enerjisi arasındaki ilişkidir.

Bir molekül için potansiyel enerji eğrilerini veya yüzeyini bilirsek denge durumundaki geometriye karşılık gelen minimum enerjili nokta bulunabilir. İki atomlu bir molekülde bağ gerilmesine karşılık gelen elektronik enerji grafiği Şekil 6. 1 deki gibidir. Burada minimum enerjili nokta E_m ve X_m ile gösterilmektedir.



Şekil 6.1 iki atomlu bir molekülde elektronik enerjinin atomlar arasındaki mesafeye bağımlılığı.

Gradyent vektörü

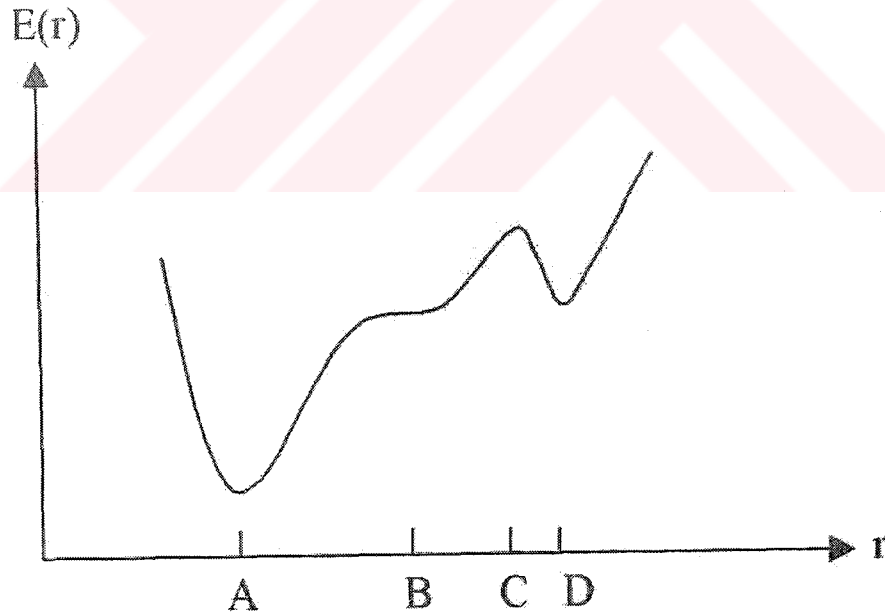
$$\nabla E = g = \left(\frac{\partial E}{\partial x_1}, \frac{\partial E}{\partial x_2}, \dots \right)$$

ile verilir. Burada E enerji x_1, x_2 de konumu ifade etmektedir.

Moleküler geometri optimizasyonu bu konumlara karşılık gelen minimum enerjili noktaları bulmak demektir. Bu da ilk aşamada yukarda verilen gradyent vektörünü bulmak, daha sonrada bu vektörü sıfır vektör yapan noktaları bulmaya karşılık gelir.

$$\nabla E = (0, 0, \dots)$$

Gradyent vektörünün sıfır olduğu noktalar minimum enerjili duruma karşılık gelir ve molekülün bu durumdaki geometrisine de denge durumu geometrisi adı verilir. Şekil 6. 2' de görüldüğü gibi bir molekül için potansiyel enerji yüzeyinde birçok maksimum ve minimumlar görülür.



Şekil 6. 2 İki boyutta potansiyel enerji yüzeyleri

Şimdi bu maksimum ve minimumlar nelere karşılık gelmektedir bunları irdeleyelim.

Potansiyel enerji yüzeyindeki minimumlar sistemin dengede olduğu yerdir. Tek bir molekül için farklı minimumlar farklı konformasyonlara veya yapısal izomerlere karşılık gelir. Sırtlardaki düşük nokta bir yönde yerel minimum, diğer yönden bir maksimumdur. Bu tür noktalara eyer noktaları denir. Bunlar iki denge yapısı arasındaki geçiş yapısına karşılık gelir.

Geometri optimizasyonları genellikle potansiyel enerji yüzeyindeki minimumları araştırır, bunun neticesinde de moleküler sistemlerin denge yapılarını tahmin eder. Optimizasyon aynı zamanda da geçiş yapılarını araştırır.

Minimumlarda ve eyer noktalarında enerjinin birinci türevi yani gradyent sıfırdır. Kuvvet gradyentin negatifidir, bu nedenle bu noktalarda kuvvet de sıfırdır. Potansiyel enerji yüzeyinde gradyent vektörü $\mathbf{g}$ nin sıfır olduğu noktaya kararlı noktalar adı verilir. Tüm başarılı geometri optimizasyonları bu kararlı noktaları bulmayı hedefler.

Geometri optimizasyonu giriş geometrisindeki moleküler yapıdan başlayarak potansiyel enerji yüzeyini dolaşır. Bu noktada enerji ve gradyenti hesaplar ve hangi yöne doğru ne kadar gidileceğine karar verir. Gradyent eğimin dikliğini verdiği kadar yüzey boyunca mevcut noktadan enerjinin çok hızlı düştüğü noktayı da verir.

Enerjinin atomik koordinatlara göre ikinci türevi kuvvet sabitini verir. Optimizasyon algoritmalarının çoğu kuvvet sabitleri matrisini de hesaplar. Kuvvet sabitleri bu noktadaki yüzeyin eğriliğini tanımlayarak bir sonraki aşamanın belirlenmesinde ek bilgi verir. Optimizasyon, yakınsama gerçekleştiğinde tamamlanmış olur. Yani hesaplanan geometride $\mathbf{g}$ vektörü sıfır ve bir sonraki aşamada hesaplanan geometrik parametrelerin değerleri ile hesaplanan değerler arasındaki fark ihmal edilebilir bir değerde ise optimizasyon tamamlanmış olur [47,55].

6.5. Hesaplama Yöntemi:

6.5.1. Yoğunluk fonksiyonu teorisinde öz uyumlu alan yöntemi (DFT-SCF)

Bu kısımda Gaussian 98 paket programı kullanılarak yoğunluk fonksiyonu çerçevesinde bir molekülün spektroskopik büyüklüklerinin nasıl hesaplandığını anlatacağız. Bu bölümde daha önce kullanılan bağıntılar bazen tekrar bazen de modifiye edilerek tekrar kullanılacaktır.

Bir molekülün enerjisi ve geometrik parametreleri DFT modelinde SCF yöntemi ile aşağıda belirtilen yol izlenerek hesaplanır.

i) Yaklaşık bir moleküler orbital ifadesi giriş değeri olarak tahmin edilir. Bu tahmin atomik orbitallerinin çizgisel kombinasyonlarını esas alır. Atomik orbital olarak 6-31G* temel seti kullanılır.

ii) Elektron yoğunluğu bu tahmini moleküler orbitalden hesaplanır ve giriş değeri olarak kabul edilir.

iii) Tahmini enerji ifadeleri hesaplanır.

iv) Aşağıdaki ifadelerle verilen $S_{\mu\nu}$, $H_{\mu\nu}$, $J_{\mu\nu}$ hesaplanır bir sonraki aşamada $F_{\mu\nu}$ değeri hesaplanır.

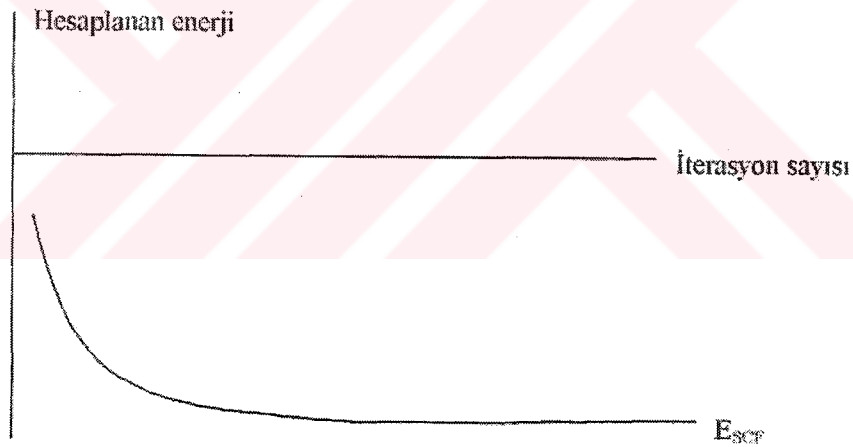
$$S_{\mu\nu} = \int \phi_\mu(\vec{r}) \phi_\nu(\vec{r}) d\vec{r}, \quad H_{\mu\nu} = \int \phi_\mu(\vec{r}) \left(\frac{-1}{2\nabla^2} - \sum_a \frac{Z_a}{|\vec{r} - \vec{R}_a|} \right) \phi_\nu(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (6.17)$$

$$J_{\mu\nu} = \sum_{\lambda\sigma}^N P_{\lambda\sigma}(\mu\nu|\lambda\sigma) = \iint \phi_\mu(\vec{r}) \phi_\nu(\vec{r}) \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \phi_\lambda(\vec{r}') \phi_\sigma(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}' \quad (6.18)$$

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{core} + J_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}^{XC} \quad (6.19)$$

- v) Karakteristik denkleminde ε_i ve C_{vi} hesaplanır
- vi) Hesaplanan C_{vi} lerden ψ_i ler tekrar hesaplanır.

Yukarda ifade edilen aşamalardan başlangıç değeri hesaplanır, bu başlangıç değeri hesaplamalarından sonra SCF çevirimi tekrar başlar. Yani elektron yoğunluğu ρ ve $S_{\mu\nu}, H_{\mu\nu}^{core}, J_{\mu\nu}, F_{\mu\nu}^{XC}, \varepsilon_i, c_{vi}, E_e, \frac{\partial E_e}{\partial R}$ hesaplanır. Bu işlem hesaplanan bu büyüklüklerin bir önceki değeri ile hesaplanan değeri arasındaki fark kabul edilebilir bir seviyeye inene kadar devam edilir. Örnek olarak enerjinin yakınsamasını göz önüne alalım ;hesaplanan enerji değerleri arasındaki fark kabul edilebilir bir toleransta bir birine yakın ise hesaplama işlemi yani SCF iterasyonu durdurulur. Enerjinin yakınsaması ile işlem sayısı arasındaki ilişki Şekil 6. 3 de verilmiştir [47,55].



Şekil 6. 3. Enerjinin yakınsaması ile işlem sayısı arasındaki ilişki

6.5.2. SQM Yöntemi

Pulayın [48] kuvvet veya gradyent metodu; çok atomlu moleküllerin kuvvet alanlarının ab initio modeller ile hesabında en önemli gelişme olarak bilinir. Bu metot da enerjinin koordinata göre birinci türevinin sıfır olduğu durumda molekülün denge durum geometrisi bulunur. Hartree-Fock modeli için birinci analitik türev Pulay [48] tarafından formüle edilmiştir. Enerjinin koordinata

göre ikinci türevi ise kuvvet sabitini verir. Kuvvet sabitinden ise molekülün titreşim sabitleri hesaplanabilir. Çok atomlu moleküllerin kuvvet sabitlerinin ilk sistematik hesaplamaları 1970' li yıllarda yapılmıştır. Özellikle HF modeli ile yapılan hesaplamalar [54]; hesap edilen kuvvet sabitleri ve frekanslarla ilgili olarak sistematik ama %10-15 hatalı sonuçlar vermiştir.

Hesaplanan kuvvet sabitlerindeki bu hata miktarı sonuçta titreşim frekanslarının da etkilemektedir. Ölçülen frekans değerleri ile hesaplanan frekans değerleri arasındaki farkı gidermek amacı ile ölçekleme metodu geliştirilmiştir. Bu alandaki ilk ciddi çalışmalar; etilen ve asetilenin kuvvet alanı çalışmalarında Pulay ve Meyer [57] tarafından 1974 te kullanılan basit ölçeklemelerdir. Bu kuvvet sabitlerinin gerçeğinden büyük hesaplanması sistematik olduğu için hesaplanan değerler sabit ölçekleme faktörleri ile çarpılarak gerilmelerde %10 bükülmelerde %20 azaltılmış hale getirilmiştir. Benzer çalışmalarda aynı dönemlerde farklı gruplarca yapılmıştır [47,58,59].

Sistematik bir şekilde model olarak ölçekleme Pulay ve arkadaşları[58] tarafından geliştirilmiş ve kullanılmıştır. Pulay ve arkadaşları HF/4-21 G ve HF/4-21 G^{*} için ölçeklemeyi sistematik hale getirmişler ve bu model HF/4-21 G ve HF/4-21 G^{*} tabanlı SQM modeli olarak adlandırılmıştır.

DFT/B3LYP 6-31 G^{*} modeli için SQM metodu P. Pulay ve G. Rauhut [61] tarafından 1995 yılında geliştirilmiştir. 20 tane basit organik molekül için (C,H,N,O...içeren) geometrik optimizasyon DFT/B3LYP 6-31 G^{*} metodu kullanılarak optimize edilmiş ve hesaplanan geometride bu moleküllere ait 347 tane temel titreşim frekansı yine DFT/B3LYP 6-31 G^{*} kullanılarak hesaplanmış ve deneysel değerlerle karşılaştırılarak ölçekleme faktörleri belirlenmiştir.

Genellikle DFT/B3LYP 6-31 G^{*} düzeyindeki bir teori ile yapılan hesaplamada frekanslar deneysel değerlerden ortalama %5 daha büyük hesaplanmaktadır. Parmak izi bölgesinde modelin verdiği frekans değerlerinin deneysel

değerlerden farkının RMS değeri $\approx 74 \text{ cm}^{-1}$, SQM uygulandıktan sonra ise $\approx 13 \text{ cm}^{-1}$ kadardır. Bunun temel nedeni ise anharmoniklik, modelin eksikliği, molekül geometrisindeki hata miktarı gibi etkenler sıralanabilmektedir [61].

Bu hesaplamalarda takip ettiğimiz yol işlem sırasına göre aşağıda verilmiştir.

1. İncelenecek molekülün yaklaşık geometrisinin veri olarak girilmesi
2. Geometri optimizasyonun yapılması; Önce hesaplama metodu ve kullanılacak temel set seçilir. Geometri optimizasyonu seçilen model çerçevesinde enerjinin birinci analitik türevinden hesaplanır. Enerjinin birinci analitik türevi gradyent vektörü g' yi verir. g nin sıfır olması moleküler sistemin dengede olması demektir. Bu durumda molekülün yapısı hesaplanır.
3. Molekülün titreşim frekansının hesaplanması; Geometri optimizasyonu ile elde edilen geometri veri olarak girilir ve hesaplama modeli seçilir. Seçilen modelde enerjinin ikinci analitik türevi hesaplanır. İkinci türev bize kuvvet sabitlerini verir. Kuvvet sabitlerinden titreşim frekansları harmonik yaklaşımda hesaplanır.
Yukarda anlatılan hesaplamalar, yani geometri optimizasyonu ve titreşim frekans hesabı GAUSSIAN 98 paket programında DFT B3LYP/631G* modeli kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

4. Titreşim frekansları uygun ölçekleme faktörleri kullanılarak ölçeklenir.

7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

7.1. Metal (II) İzonikotinamid Tetrasiyanonikelat Bileşikleri

İzonikotinamid kuvvetli anti-tubercular, anti-piretik, fibrinolitik, ve anti-bakteriyal özellikleri olan, γ -pozisyonunda amid grubu (-CONH₂) olan bir piridin türevidir. Bir çok farmakolojik özelliklerinden dolayı izonikotinamidin metal tuzları ilaç yapımında, biyoloji ve tıp alanında etkin olarak kullanılmaktadır [62]. Bundan dolayı metal bileşikleri serbest liganda göre daha da önem kazanmaktadır.

Kesim 3. 3' te; izonikotinamid molekülündeki amid grubu tek bir atom gibi düşünüldüğünde (Şekil 3.3), molekülün C_{2v} nokta grubunda olduğu açıklanmıştır. Molekülün 19 tane düzlem içi, 8 tane düzlem dışı olmak üzere toplam 27 tane halka titreşimi vardır.

Yapılan kaynak taramalarında İzonikotinamid molekülünün tam bir titreşimsel işaretlemesine rastlanmamıştır. Ahuja ve Prasad [62] tarafından yapılan ve genel formülü M(izonikotinamid)₂X₂ [M = Cd, Mn, Zn, Co X = Cl; M = Cd, Zn X = Br; M= Cd X = I] ile verilen metal halojen bileşikler dışında izonikotinamid molekülüyle ilgili çalışma bulunmamaktadır. Ahuja ve Prasadın bu çalışmasında izonikotinamid molekülünün sadece NH ve CN bandları verilmiştir.

Çalışmanın bu aşamasında genel formülü M(izonikotinamid)₂Ni(CN)₄ (M = Cd, Zn, Ni, Cu) ile verilen metal (II) izonikotinamid tetrasiyanonikelat bileşikler ilk kez elde edildi. Elde edilen bileşiklerin infrared spektrumları kaydedildi. Spektrumlarında incelenmesi sonucunda ligand (izonikotinamid) ve Ni(CN)₄ grubuna ait titreşim frekans ve kipleri gözlemlendi. Serbest ve bileşik yapıdaki izonikotinamid frekansları karşılaştırıldığında bileşik yapılarda izonikotinamid frekanslarında (amid grubu dışında) kayma ve bu kaymaların metale bağlı olduğu gözlemlendi. Ayrıca çalışmada serbest izonikotinamid

molekölünün frekanslarının işaretlemesi Ahuja ve Prasadın çalışması [62], piridin [63], metil piridin [64], amid grubu [65] ve Yoshida tarafından yapılan [66] çalışmalar dikkate alınarak yapıldı.

Izonikotinamidin amid grubuna bağlı önemli soğurma bandları $\nu(\text{NH})$ (3370-3187 cm^{-1}), $\nu(\text{CO})$ (1668 cm^{-1}) ve $\nu(\text{CN})$ (1122 cm^{-1}) de gözlenmiştir.

Izonikotinamid molekülünün biri piridin azotu diğeri karbonil grubu (karbonil oksijeni ve NH_2) olmak üzere iki tane donoru bulunmaktadır. Bu tür ligandlar da bağlanmalar ya piridin azotundan, karbonil grubundaki oksijenden veya NH_2 den gerçekleşmektedir.

Amid bileşiklerinde ve diğeri karbonil grubu içeren moleküllerde karbonil oksijeninden metalin bağ yapması durumunda karbonil frekansında [65] düşük frekans bölgesine kaymalar gözlenmiştir. Metal(II) tetraşyanonikelat bileşiklerinde karbonil frekansında bu tür kayma gözlenmezken tam tersi olarak yukarı frekans bölgesine kayma gözlemlendi.

Serbest izonikotinamidin infrared spektrumunda $\nu(\text{NH})$ ve $\nu(\text{CN})$ titreşim frekansları, metal(II) tetraşyanonikelat bileşiklerindeki aynı bandlarla karşılaştırıldığında yukarı frekans bölgesine kaymalar gözlenmiştir.

Serbest izonikotinamidin piridin halkasına ait 1595 cm^{-1} , 993 cm^{-1} ve 627 cm^{-1} de gözlenen önemli şiddetli titreşimlerinde de yukarı kaymalar gözlenmiştir.

Anilin ve anilin türevlerinde NH_2 grubu titreşimleri kompleks yapıdan çok etkilenmektedir [68,69]. Serbest ligandın NH_2 grubuna ait gerilme frekanslarının, kompleks oluşumu nedeniyle düşük frekans bölgesine doğru kaydığı gözlenmiştir. Bu durum azot atomunun metal atomuna bağlanması ile

oluşan elektron akışı sonucunda N-H bağının zayıflaması olarak açıklanmıştır [68].

Izonikotinamid tetraşiyanonikelat bileşiklerde metale bağlanmalar karbonil grubundaki NH_2 den gerçekleşmemesinden dolayı; NH_2 gerilme frekanslarında yükseğe kayma gözlemlendi. Bu nedenlerle bileşiklerde metale bağlanmanın piridin azotundan olduğunu düşünmekteyiz.

Bu bileşiklerde gözlenen izonikotinamid molekülüne ait titreşim frekansları serbest izonikotinamid frekansları ve önerilen işaretleme ile birlikte Çizelge 7.1 de verilmiştir. Ayrıca serbest izonikotinamid molekülüne ve bileşiklerine ait infrared spektrumları Şekil 7. 5 –8 de verilmiştir.

Çizelge 7. 1. $M(\text{izo})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ [$M=\text{Cd}, \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Cu}$: izo=izonikotinamid]
bileşiklerinde izonikotinamid molekülüne ait titreşim dalga
sayıları(cm^{-1})

Izo	Cd	Zn	Ni	Cu	işaretleme
3370 vs	3409 vs	3405s,sh	3405s	3404 sh	NH ₂ asy str
3301 vw	3302 w	3313 w	3298 s	3301 s	
3187 vs	3178 s	3165 s	3159 vs	3158 vs	NH ₂ sym str
3063 m	3060 w	3066 w	3063 sh	3064 sh	CH str
1668 vs	1678 vs	1678 vs	1682 vs	1680 vs	C=O str (am)
1623 vs	1623 s	1628 m	1629 s	1629 s	NH ₂ def(am)
1595 s	1611 vs	1613 s	1617 s	1618 s	ring str
1552 s	1557 vs	1558 s	1551 s	1552 s	ring str
1496 w	1498 vw	1506 w	1504 vw	1507 vw	ring str
1458 vw	1456 sh	1456 sh	1457 vw	1456 vw	CH asy bend
1410 vs	1417 vs	1421 vs	1418 vs	1425 vs	CC str
1391 vs	1386 vs	1400 vs	1400 vs	1399 vs,sh	CN str(am)
1321 vw	1324 vw	1320 vw	1326 w	1326 w	CC str
1294 vw	1307 vw	1304 vw	1309 vw	1309 vw	i.p.CH
1226 sp	1230 m	1229 m	1233 m	1233 m	i.p.CH
1218 m	1217 sp		1220 sp	1220 sp	CC str
1148 m	1151 m	1155 m	1158 m	1153 m	NH ₂ rock
1122 m	1120 w	1125 vw	1133 m	1133 m	CC str
1084 w	1100 w	1105 w	1106 m	1106 m	C-O str
1063 m	1065 s	1066 m	1063 m	1062 m	i.p.CH
1001 vw					
993 m	1016 s	1024 m	1030 m	1030 m	ring str
878 vw	878 vw	878 w	878 vw	878 vw	o.p.CH
853 s	850 s	852 m	856 s	856 s	o.p.CH
797 s	809 w	816 m	808 w	807 w	o.p.CH
777 m	784 vw		785 w	793 w	CC ring breat(py)
757 m	765 m	759 m	761 m	761 m	
707 w			704 sh	703 vw	o.p.ring def
671 s	693 vw	693 w	668 m	669 m	CC str
658 s	665 vw	667 w	657 m	657 m	NH ₂ wogg
627 vs	639 vs	645 s	642 s	642 s	O=CN bend(am)
594 sh					
541 m	550 m	535 m	540 m	539 m	Pl. Ring def
486 sh			485 w	485 w	o.p.CH
443 vw	446 vw				
412 s	405 m	406 m	419 m	419 m	non pl ring def
Toplam Kayma	149	204	207	215	

Py:piridin; am:amid; asy:asimetrik; sym:simetrik; rock:sallanma; str:gerilme; i.p:düzlem içi;breath:nefes alma; o.p:düzlem dışı; pl:düzlemsel; def:deforme; vs:çok kuvvetli; s:kuvvetli; m:orta; w;zayıf; vw:çok zayıf; sh: omuz non pl.düz. olmayan

7.2. $M(\text{izo})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ bileşiklerinde $\text{Ni}(\text{CN})_4$ grubuna ait titreşimler

Kesim 3.1 de açıklandığı gibi serbest $\text{Ni}(\text{CN})_4$ iyonu D_{4h} simetrisindedir. Serbest $\text{Ni}(\text{CN})_4$ iyonunun 4 CN gerilme titreşimlerinden ikisi infrared aktiftir. Infrared de gözlenen bu titreşimler ikili çakışiktır. Dolayısıyla infrared de bir CN gerilme titreşim bandının gözlenmesi gerekir. $\text{Ni}(\text{CN})_4$ iyonunun infrared deki diğer titreşim bandları $\nu(\text{Ni-C})$ gerilme $\pi(\text{Ni-CN})$ düzlem dışı bükülme ve $\delta(\text{Ni-CN})$ düzlem dışı bükülme titreşimleridir.

Nikel atomunun siyan grubu D_{4h} çevrimi ile çevrelendiğinde sadece $\nu(\text{CN})$ (E_u) bandının infrared' de tek ve keskin bir band olarak 2160 cm^{-1} civarında gözlenmesi beklenmektedir. Bileşiklerin $\text{Ni}(\text{CN})_4$ grubuna ait titreşim dalga sayıları Çizelge 7. 2 'de verilmiştir. Kaydedilen spektrumlar incelendiğinde; $\text{Cd}(\text{izo})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ bileşiğinde 2142 cm^{-1} ve 2154 cm^{-1} , $\text{Zn}(\text{izo})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ bileşiğinde 2143 cm^{-1} ve 2156 cm^{-1} , $\text{Ni}(\text{izo})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ bileşiğinde 2138 cm^{-1} ve 2164 cm^{-1} , $\text{Cu}(\text{izo})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ bileşiğinde 2139 cm^{-1} ve 2165 cm^{-1} de sırasıyla $\nu(\text{CN})$ (E_u) ve $\delta(\text{NiCN})$ (E_u) ya ait tek ve keskin bir pik yerine iki şiddetli pik gözlemlendi. CN gerilme pikinde gözlenen bu tür yarılmalar anilin kompleks ve klatratlarında da gözlenmiş ve bu grupta Ni atomu etrafında düzgün karesel düzenden sapma ve simetrinin zayıflaması şeklinde açıklanmıştır [66]. Tabaka yapısı titreşimlerinin bu benzerliğinden dolayı elde edilen bileşiklerde Hofmann tipi bileşiklerdir.

Çizelge 7.2. $M(\text{izo})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ [$M=\text{Cd, Zn, Ni, Cu}$], (izo = izonikotinamid) bileşiklerinde (cm^{-1}) $\text{Ni}(\text{CN})_4$ titreşimleri

İşaretleme	Cd	Zn	Ni	Cu
$E_u \nu(\text{CN})$	2155 vs 2142 vs	2156 vs 2143 vs	2164 s 2138 vs	2165 s 2139 vs
Sıcak $\nu(\text{CN})$	2115 sh	2115 sh	2101 sh	2102 sh
$E_u \delta(\text{NiCN})$	428 s 416 s	429 s 417 s	447 s 441 s	447 s 442 s

vs: çok kuvvetli, s: kuvvetli, sh: omuz

7.3. Metal Halojen ve Toz Difraktometre Sonuçları

Çalışmamızın bu kısmında genel formülleri $M(\text{izo})_2X_2$ [$M=\text{Co, Mn, Zn; X=Cl}$]; $M(\text{izo})_2X_2$ [$M=\text{Co, Mn, Zn; X=Br}$]; $M(\text{izo})X_2$ [$M=\text{Zn, Cu, X=I; M=Hg; X=Br}$]; $M(\text{izo})_2I_2$ [$M=\text{Cd}$] ile verilen bileşikler hazırlandı. Ahuja ve Prasad $M(\text{izo})_2X_2$ [$M=\text{Mn, Co, Zn, Ni, Hg; X=Cl; M=Zn; X=Br}$] komplekslerini elektronik, infrared ve manyetik duygululuk ölçümü yaparak incelemişlerdir [62]. Fakat bileşiklerdeki ligand frekanslarındaki serbest ligand frekanslarına göre değişimin metale ve halojene bağıllığı kapsamlı bir şekilde araştırılmamıştır.

Bu çalışmada elde edilen bileşiklerin infrared spektrumları kaydedildi. Spektrumların incelenmesi sonucu liganda (izonikotinamid) ait frekanslar gözlemlendi. Bu frekanslarda serbest izonikotinamid frekansları ile karşılaştırıldığında kaymalar gözlemlendi. Kaymaların aynı yapı gösteren bileşiklerde metale ve halojene göre değiştiği gözlemlendi.

Infrared'de aynı yapı gösteren bileşiklerin benzer band şekilleri verdiği bilinmektedir. $\text{Cd}(\text{izo})_2X_2$ [$X = \text{Cl, Br, I}$] bileşiklerinin polimerik oktahedral olduğu bilinmektedir [62]. Bu bileşiklerde izonikotinamid'e ait titreşim frekansları Çizelge 7. 3 de verilmiştir. Çizelgeden görüldüğü gibi izonikotinamid bileşiklerindeki liganda ait titreşim frekansları (amid grubu dışında), serbest izonikotinamid molekülün titreşim frekanslarına göre yukarı kaymıştır. Çizelgelerin altında bu kaymaların toplamı verilmiştir.

$M(\text{izo})_2\text{Cl}_2$ [$M=\text{Mn, Co}$] komplekslerinin daha önceden polimerik oktahedral yapıda olduğu bilinmektedir [62]. $M(\text{izo})_2\text{Br}_2$ [$M=\text{Mn, Co}$] bileşiklerinin titreşim spektrumları da bu bileşiklere benzer band şekilleri göstermiştir. Bu nedenle bu bileşiklerin polimerik oktahedral yapıda olduğunu düşünmekteyiz. Çizelge 7.4 te bu bileşiklerde liganda ait titreşim frekansları ve altında toplam kayma miktarı verilmiştir.

Çizelge 7.3. $\text{Cd(izo)}_2\text{X}_2$ [$\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; izo = izonikotinamid] bileşiklerine ait titreşim dalga sayıları(cm^{-1})

Izo	$\text{Cd(izo)}_2\text{Cl}_2$	$\text{Cd(izo)}_2\text{Br}_2$	$\text{Cd(izo)}_2\text{I}_2$	İşaretleme
3370 vs	3407 vs	3425 vs	3422 vs	NH_2 asy str
3301 vw	3300 w	3295 w	3306 w	
3187 vs	3172 vs	3172 s	3180 s	NH_2 sym str
3063 m	3065 m	3062 m	3060 w	CH str
1668 vs	1699 vs	1700 vs	1702 vs	$\text{C}=\text{O}$ str (am)
1623 vs	1622 s	1621 m	1619 m	NH_2 def(am)
1595 s	1611 vs	1607 vs	1604 m	ring str
1552 s	1555 s	1555 m	1549 m	ring str
1496 w				ring str
1458 vw	1459 vw	1458 vw	1456 vw	CH asy bend
1410 vs	1417 vs	1415 vs	1417 s	CC str
1391 vs	1398 vs	1381 vs	1388 s	CN str(am)
1321 vw	1323 w	1324 w	1329 w	CC str
1294 vw	1309 vw			i.p.CH
1226 sp	1230 m	1234 m	1222 m	i.p.CH
1218 m	1216 m	1215 m	1216 m	CC str
1148 m	1151 m	1147 m	1147 w	NH_2 rock
1122 m	1122 m	1118 m	1117 w	CC str
1084 w	1105 vw	1101 w	1098 w	$\text{C}-\text{O}$ str
1063 m	1065 m	1063 m	1063 m	i.p.CH
1001 vw				
993 m	1016 s	1014 s	1011 m	ring str
878 vw	885 vw	890 vw	874 vw	o.p.CH
853 s	850 vs	845 s	847 m	o.p.CH
797 s				o.p.CH
777 m	793 vw	790 vw	782 vw	CC ring breat
757 m	765 m	760 s	765 m	
707 w	717 vw	724 w	721 w	o.p.ring def
671 s	684 vw	680 vw	683 vw	CC str
658 s	665 vw	669 vw	667 w	NH_2 wogg
627 vs	638 vs	637 vs	631 vs	$\text{O}=\text{CN}$ bend(am)
594 sh				
541 m	555 m	548 m	540 m	Pl. Ring def
486 sh	518 s	504 s		o.p.CH
443 vw				
412 s	405 s	408 m	403 m	non pl ring def
Toplam kayma	176	128	95	

Py:piridin; am:amid; asy:asimetrik; sym:simetrik; rock:sallanma; str:gerilme; i.p:düzlem içi;breath:nefes alma; o.p:düzlem dışı; pl:düzlemsel; def:deforme; vs:çok kuvvetli; s:kuvvetli; m:orta; w;zayıf; vw:çok zayıf; sh: omuz non pl.düz. olmayan

Çizelge 7.4. Polimerik Oktahedral–Izonikotinamid bileşiklerinin titreşim dalga sayıları (cm^{-1}), (izo = izonikotinamid)

Izo	Mn(izo) ₂ Cl ₂	Mn(izo) ₂ Br ₂	Co(izo) ₂ Cl ₂	Co(izo) ₂ Br ₂	İşaretleme
3370vs	3415vs	3421vs	3416vs	3419vs	NH ₂ asy str
3301vw	3305s	3303w	3300w	3300w	
3187vs	3177vs	3174s	3190s	3180vs	NH ₂ sym str
3063m	3070sh	3070sh	3075sh	3080sh	CH str
1668vs	1704vs	1702vs	1713vs	1701vs	C=O str (am)
1623vs	1622w	1648vw	1628s	1622s	NH ₂ def(am)
1595s	1611s	1611s	1613vs	1610s	ring str
1552s	1555m	1554m	1555s	1551s	ring str
1496w	1508vw	1509vw	1504vw	1500vw	ring str
1458vw	1456vw	1457vw	1447vw	1456vw	CH asy bend
1410vs	1416s	1416s	1417vs	1416vs	CC str
1391vs	1388s	1383s	1383vs	1397s	CN str(am)
1321vw	1325w	1327vw	1328sh	1330sh	CC str
1294vw			1289vw		i.p.CH
1226sp	1228m	1231vw	1232w	1230w	i.p.CH
1218m	1216w	1216w	1219m	1223w	CC str
1148m	1152w	1149w	1151w	1151w	NH ₂ rock
1122m	1122w	1120w	1122w	1121vw	CC str
1084w	1099sh	1101w	1095w	1097w	C-O str
1063m	1065w	1065w	1065m	1059w	i.p.CH
1001vw					
993m	1014s	1014s	1020s	1018s	ring str
878vw	883vw			881vw	o.p.CH
853s	849s	844vw	857w	855m	o.p.CH
797s	793w	789vw	775w	787vw	o.p.CH
777m					CC ring breath
757m	765s	759m	758s	759s	
707w	727w	725w	737w	734w	o.p.ring def
671s	680vw		688vw	678w	CC str
658s	668vw	668w	670vw	669w	NH ₂ wagg
627vs	638vs	638s	644vs	641s	O=CN bend(am)
594sh		591sh		596w	
541m	554m	545w	547m	539w	Pl. Ring def
486sh	511vs	499s	496s	496m	o.p.CH
443vw			429vw	423vw	
412s	407vw	414w	410vw		non pl ring def
Toplam kayma	234	219	238	228	

am:amid; asy:asimetrik; sym:simetrik; rock:sallanma; str:gerilme; i.p:düzlem içi;breath:nefes alma; o.p:düzlem dışı; pl:düzlemsel; def:deforme; vs:çok kuvvetli; s:kuvvetli; m:orta; w:zayıf; vw:çok zayıf; sh: omuz, non pl: düz.olmayanzayıf; vw:çok zayıf; sh: omuz, non pl:düz olmayan

$Zn(izo)_2X_2$ [$X=Cl, Br$] bileşiklerinin tetrahedral yapıda olduğu bilinmektedir [62]. Bu bileşiklerde izonikotinamide ait titreşim frekansları Çizelge 7.5 verilmiştir.

$M(izo)X_2$ [$M=Zn, Cu, ; X=I; M=Hg; X=Br$] kompleksleri ilk kez hazırlandı. Bu bileşiklerin infrared spektrumlarında band şekilleri piridin ve anilin halojen komplekslerinininki ile benzerlik göstermektedir Bu benzerlikten dolayı bu bileşiklerin dimerik oktahedral yapıda olduğunu düşünmekteyiz. Dimerik oktahedral bileşiklerinde izonikotinamide ait titreşim dalga sayıları Çizelge 7.6 da verilmiştir.



Çizelge 7. 5. Tetrahedral izonikotinamid bileşiklerinin titreşim dalga sayıları (cm^{-1}) , (izo = izonikotinamid)

Izo	Zn(izo) ₂ Cl ₂	Zn(izo) ₂ Br ₂	İşaretleme
3370vs	3433vs	3440vs	NH ₂ asy str
3301vw	3319vw	3319m	
3187vs	3158m	3158m	NH ₂ sym str
3063m	3070sh	3070sh	CH str
1668vs	1710m	1695vs	C=O str (am)
1623vs	1637w	1637w	NH ₂ def(am)
1595s	1595m	1595m	ring str
1552s	1554m	1554m	ring str
1496w	1502vw	1502vw	ring str
1458vw	1459vw	1459vw	CH asy bend
1410vs	1422s	1422s	CC str
1391vs	1398s	1398s	CN str(am)
1321vw	1328vw	1328vw	CC str
1294vw	1289vw	1287vw	i.p.CH
1226sp	1236w	1236w	i.p.CH
1218m	1222w	1222w	CC str
1148m	1150w	1150w	NH ₂ rock
1122m	1120vw	1120vw	CC str
1084w	1093vw	1093vw	C-O str
1063m	1060m	1060m	i.p.CH
1001vw			
993m	1028m	1028m	ring str
878vw	881vw	881vw	o.p.CH
853s	854sh	854sh	o.p.CH
797s	799w	799w	o.p.CH
777m			CC ring breat
757m	758vw	758vw	
707w	708vw	708vw	o.p.ring def
671s	688vw	688vw	CC str
658s	650m	650m	NH ₂ wagg
627vs	623m	623m	O=CN bend(am)
594sh	597m	597m	
541m			Pl. Ring def
486sh	504m	504m	o.p.CH
443vw	432vw	432vw	
412s	412vw	412vw	non pl ring def
Toplam kayma	221	213	

am:amid; asy:asimetrik; sym:simetrik; rock:sallanma;str:gerilme; i.p:düzlem içi;breat:nefes alma; o.p:düzlem dışı; pl:düzlemsel; def:bozulma vs:çok kuvvetli; s:kuvvetli; m:orta; w:zayıf; vw:çok zayıf; sh: omuz, non pl: düz olmayan

Çizelge 7.6. Dimerik oktahedral–Izonikotinamid bileşiklerinin titreşim dalga sayıları (cm^{-1}) , (izo = izonikotinamid)

Izo	Zn(izo) I_2	Hg(izo) Br_2	Cu(izo) I_2	İşaretleme
3370vs	3392s	3409s	3434vs	NH ₂ asy str
3301vw	3303mm	3307m	3297w	
3187vs	3188m	3180m	3157s	NH ₂ sym str
3063m	3060sh	3060m	3088sh	CH str
1668vs	1697sh	1703vs	1711vs	C=O str (am)
1623vs	1620sh		1619s	NH ₂ def(am)
1595s	1595s	1608s	1605s	ring str
1552s	1551s	1555m	1552m	ring str
1496w	1509sh	1507vw	1509vw	ring str
1458vw	1457vw	1457vw	1459vw	CH asy bend
1410vs	1420vs	1418s	1413s	CC str
1391vs	1400s	1395m	1381s	CN str(am)
1321vw	1326sh	1326sh	1321vw	CC str
1294vw			1288vw	i.p.CH
1226sp	1228m	1238vw	1223vw	i.p.CH
1218m	1220m	1217m	1217w	CC str
1148m	1141vw	1143vw	1147w	NH ₂ rock
1122m	1118m	1118w	1114w	CC str
1084w	1103vw	1086vw		C-O str
1063m	1059s	1066m	1058w	i.p.CH
1001vw				
993m	1025m	1018w	1018w	ring str
878vw		878w	881vw	o.p.CH
853s	857s	844m	848m	o.p.CH
797s	782vw		780vw	o.p.CH
777m				CC ring breat
757m	761s	760m	756m	
707w	714w	708vw		o.p.ring def
671s		678vw	673vw	CC str
658s	666vs	665vw	667w	NH ₂ wagg
627vs	629s	623m	640vw	O=CN bend(am)
594sh	596s	593vw	592vw	
541m		523m		Pl. Ring def
486sh	489w		499s	o.p.CH
443vw	443vw	453vw	439vw	
412s	414vw	421vw	421vw	non pl ring def
Toplam kayma	145	150	156	

am:amid; asy:asimetrik; sym:simetrik; rock:sallanma; str:gerilme; i.p:düzlem içi;breatnefes alma; o.p:düzlem dışı; pl:düzlemsel; def:deforme; vs:çok kuvvetli; s:kuvvetli; m:orta; w:zayıf; vw:çok zayıf; sh: omuz

İzonikotinamid'de amid grubuna bağlı soğurma bandları 3370cm^{-1} , 3187cm^{-1} $\nu(\text{CO})$ (1668cm^{-1}) ve $\nu(\text{CN})$ (1122cm^{-1}) gözlenmiştir. Amid komplekslerinde [64] ve diğer karbonil vericilerinde [68] metalin, karbonil oksijeninden bağ yapması durumunda karbonil frekansında negatif kaymalar gözlenmektedir. Serbest izonikotinamid molekülünün 1668 cm^{-1} de gözlenen karbonil frekansında metal halojen bileşiklerinde bu tür negatife kaymalar gözlenmemiştir. $\nu(\text{NH})$ ve $\nu(\text{CN})$ frekanslarında serbest izonikotinamid molekülüne göre pozitif kaymalar mevcuttur. NH ve CO gerilme modlarındaki bu pozitif kaymalar İzonikotinamidin metal halojen bileşiklerinde bağlanmanın karbonil oksijeninden olmadığını göstermektedir.

Serbest izonikotinamidin önemli halka titreşimleri sırasıyla 1595 cm^{-1} , 993 cm^{-1} 627 cm^{-1} de komplekslerin infrared spektrumlarında yüksek frekanslara kaydığı gözlenmiştir.

Anilin ve anilin türevlerindeki NH_2 grup titreşimlerinin kompleks yapıdan çok etkilendiği bilinmektedir [67,68]. Bu bileşiklerde metale bağlanma N ucundan olacağından, NH_2 gerilme frekanslarının düşüğe kaydığı gözlenmiştir. Bu metal atomunun azota bağlanması sonucu oluşan elektron akışı ile N-H bağının zayıflaması olarak açıklanmıştır [68].

Çizelgelerden de görüldüğü gibi amid grubu hariç izonikotinamid molekülünün bir çok titreşim modunda serbest frekanslara göre komplekslerde yükseğe kaymalar gözlenmiştir. Bu frekanslardaki kaymaların toplamı ve bu toplamların büyüklük sıralaması kaymaların metale bağlılığını ortaya çıkarmaktadır. Toplam kaymalar tabloların alt kısmında verilmiştir. Bu kayma değerleri bileşiklerin kimyasal yapısına, metale bağlılığa ve Cl, Br, I' a göre değişmektedir. Bu kayma değerleri izomorf bileşiklerde metallerin ikinci iyonizasyon enerjisindeki ($\text{Cd} < \text{Zn} < \text{Ni} < \text{Cu}$) sıralamaya göre artma göstermektedir. Benzer kaymalar piridin ve piridin türevlerinin halojen komplekslerinde de görülmüş; piridin veya piridin türevinin M-N(piridin veya türevi) atomlarının mekanik çiftlenimleri, ile açıklanmıştır [63,69,70]. Biz bu bilgilerin ışığında M-N(izo) bağ gerilmesi ve buradan M-N gerilme frekanslarının aynı sıraya göre artmakta olduğunu düşünmekteyiz. Aynı

zamanda izomorf bileşiklerinde kayma değerleri halojene bağlı olup $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ sıralamasıyla azalmaktadır.

Çalışmada ayrıca X-ışınları toz kırınım desenleri elde edilip ALCHEMY 2000 proramında enerji minimizasyonu yapılarak bileşiklerin üç boyutlu geometrisi tahmin edilmiştir.

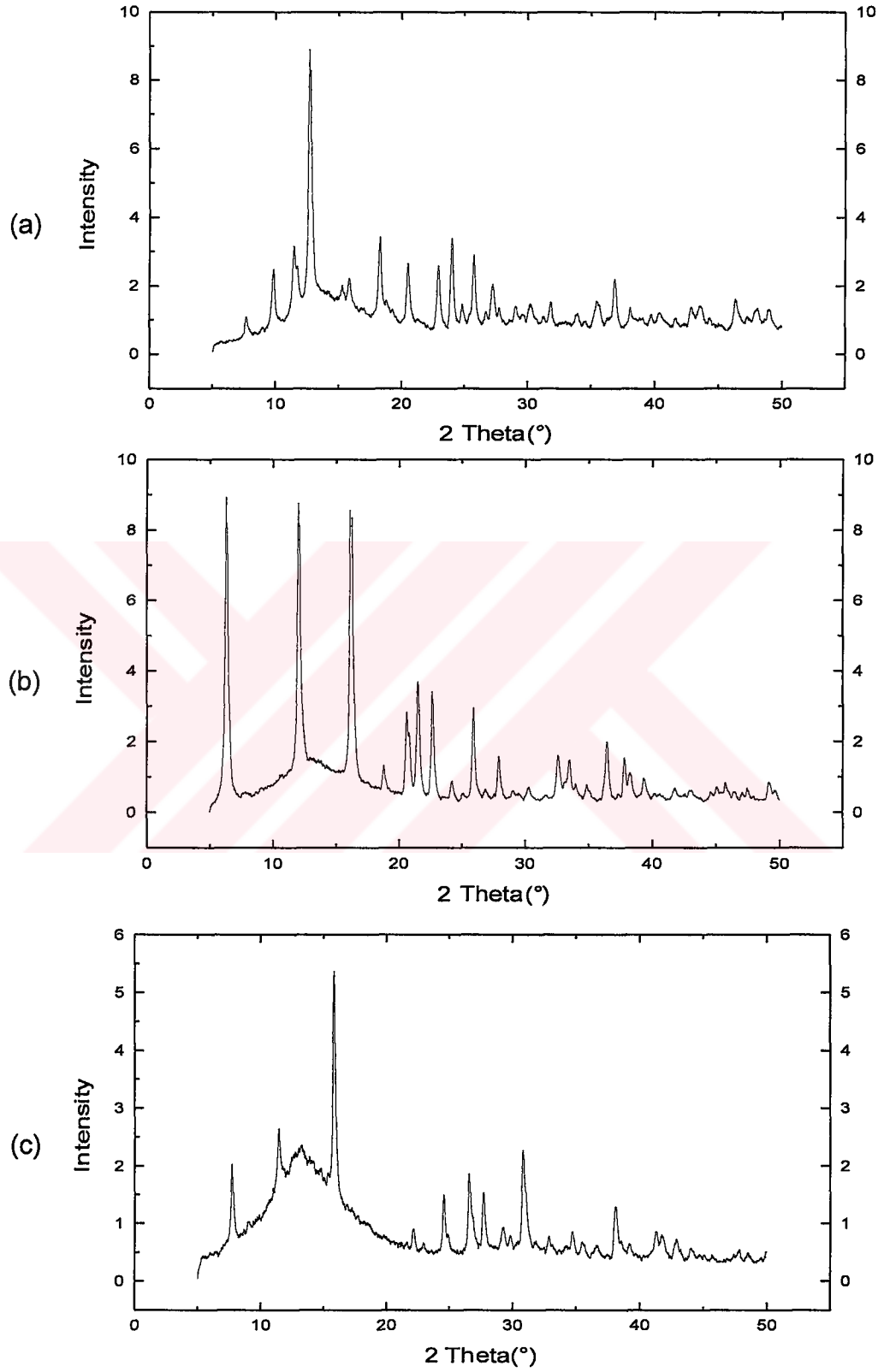
Bu amaçla elde edilen bileşiklerden $\text{Mn(izonikotinamid)}_2\text{Cl}_2$, $\text{Zn(izonikotinamid)}_2\text{Br}_2$ ve $\text{Hg(izonikotinamid)}\text{Br}_2$ için X-ışınları toz kırınım çalışması yapılmıştır. Bu sonuçların; elemental analiz sonuçları ve IR spektrumlarının değerlendirilmesi sonucu, öngörülen yapılarla uygun olduğu görüldü. Bu bileşiklere ait toz kırınım desenleri Şekil 7.1 de verilmiştir.

Enerji minimizasyon üç atomlu düzlem için Çizelge 7.7 de verilmiştir. Bu düzlemler MX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) ve iki tane M(izo) atomlu grubu içermektedir. Hg(izo)Br_2 , $\text{Zn(izo)}_2\text{Br}_2$, $\text{Mn(izo)}_2\text{Cl}_2$ bileşiklerinin en düşük enerji değerleri sırasıyla 87,917(5), 87,675(5) ve 107,206(8) kkal/mol şeklinde gözlenmiştir. $\text{Mn(izo)}_2\text{Cl}_2$ kompleksinin toz difraksiyon desenlerindeki büyük enerji değerleri düşük θ bölgesinde olup bu bileşiğin amorf özellikte olduğunu gösterir. Bunun sonucu olarak $\text{Mn(izo)}_2\text{Cl}_2$ nin Hg(izo)Br_2 , $\text{Zn(izo)}_2\text{Br}_2$ bileşiklerine göre daha çok kristalize olabileceğini düşünmekteyiz.

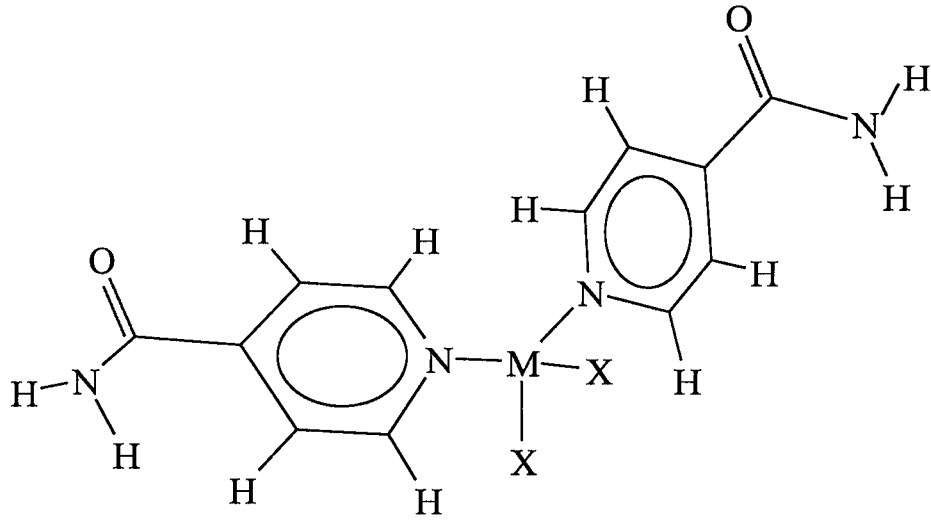
MX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) bağ uzunluklarındaki intra ve intermoleküler etkileşmeler kristal sistemlerde toz difraksiyon desenlerinde farklılıklara sebep olmaktadır.

Mn-Cl , Hg-Br , ve Zn-Br' nin ortalama bağ uzunlukları sırasıyla 2,56(5), 2,56(9), 2,39(3) Å dır[71]. Bu bilgilerin ve moleküler konformasyonun yardımıyla bileşiklerin birim hücre parametrelerinin yakın değerlerde olduğunu söyleyebiliriz. Bu bileşiklere ait genel konformasyon Şekil 7.2 de verilmiştir.

Hazırlanan bu bileşiklere ait toz kırınım verileri Çizelge 7. 7 de verilmiştir. Bu sonuçlara göre hazırlanan bileşiklerin yapılarının tayininde X-ışınları toz kırınım çalışmaları sonucunda elde edilen bilgilerle infrared sonuçlarının uyumlu olduğunu düşünmekteyiz.



Şekil 7.1 a) Hg(izo)Br₂ b) Zn(izo)₂Br₂, c) Mn(izo)₂Cl₂ bileşiklerine ait toz kırınım desenleri (intensity = yoğunluk; 2Theta = açı)



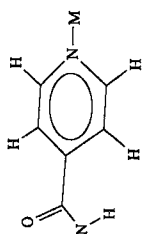
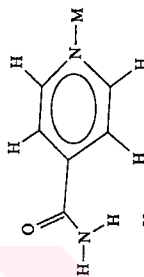
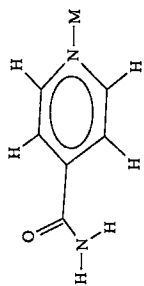
M: Hg, Zn, Mn

X: Br, Cl

Şekil 7.2 Hg(izo)Br₂ , Zn(izo)₂Br₂, Mn(izo)₂Cl₂ bileşiklerinin genel geometrik konformasyonu

Çizelge 7.7 Hg(izo)Br₂ Zn(izo)₂Br₂ ve Mn(izo)₂Cl₂ bileşiklerinin toz kırınım verileri

Hg(izo)Br ₂			Zn(izo) ₂ Br ₂			Mn(izo) ₂ Cl ₂		
2θ(□) d(Å)	I/I ₀		2θ(□) d(Å)	I/I ₀		2θ(□) d(Å)	I/I ₀	
6.4	13.81	97.4	7.7	11.48	19.6	7.7	11.48	41.5
12.1	7.32	92.3	9.9	8.93	30.1	11.4	7.76	51.9
16.2	5.47	100	11.4	7.76	35.3	13.2	6.71	47.4
18.8	4.72	19.2	11.7	7.56	30.7	15.8	5.61	100.0
20.6	4.31	32.1	12.6	7.03	100.0	22.1	4.02	24.4
20.8	4.27	27.6	15.3	5.79	32.7	24.5	3.63	32.6
21.5	4.13	39.1	15.8	5.61	27.5	26.5	3.36	38.5
22.6	3.93	37.2	18.3	4.85	37.9	27.7	3.22	33.3
24.2	3.68	15.4	20.5	4.33	31.4	29.3	3.05	25.2
25.9	3.44	33.3	22.9	3.88	30.7	30.8	2.90	45.2
27.9	3.20	21.8	24.0	3.71	37.9	34.7	2.59	22.2
32.6	2.75	22.4	24.8	3.59	21.6	38.1	2.36	29.6
33.5	2.68	20.5	25.7	3.47	33.3	41.3	2.19	22.2
36.4	2.47	25.0	27.2	3.28	25.5	41.7	2.17	18.5
37.8	2.38	21.2	27.8	3.21	21.6			
38.2	2.36	16.0	29.2	3.06	22.2			
39.4	2.29	15.4	30.2	2.96	22.8			
			31.8	2.81	22.8			
			35.4	2.54	22.8			
			36.8	2.44	27.5			
			38.0	2.37	20.3			
			42.8	2.11	20.3			
			43.6	2.08	20.9			
			46.3	1.96	22.2			
			48.0	1.90	20.3			
			49.0	1.86	20.3			



7.4. Teorik Hesaplama Sonuçları

Çalışmanın bu kısmında serbest nikotinamid molekülünün bilgisayarlı hesaplama tekniği ile HF ve DFT teorilerinde bağ uzunlukları, bağ açıları, infrared titreşim frekansları teorik olarak hesaplanmıştır.

J.J Pavelites ve arkadaşları [74] yapmış oldukları bir çalışmada nikotinamidin 1,4 dihydronikotinamid, nikotinamide adenin dinucleotid (NAD^+) ve NAD hidrid (NADH) gibi yapıların ab initio datalarını, konformasyonel enerjilerini, dipol momentlerini, suyla etkileşmelerini, infrared titreşim frekanslarını hesaplamış ve bunların kristal data sonuçlarıyla uyum içerisinde olduğunu ifade etmiştir. Başka bir çalışmada Sonia Ilieva [75] o-metilformalde bileşiğinde amid grubuna bağlı konformasyonlar için ab initio metodu ile HF/4-31G baz setini kullanarak amid grubunun trans ve cis durumlarına karşılık gelen molekül içindeki farklı konfigürasyonlar için enerji değerlerini hesaplamış, en düşük enerji ve en yüksek enerji değerlerine karşılık gelen konformasyonları belirlemiştir. Ayrıca infrared spektrumunda gözlenen 3441 cm^{-1} ve 3407 cm^{-1} gözlenen piklerin trans $-\text{NH}-\text{CO}$ ve cis $\text{NH}-\text{CO}$ bağ gerilmelerine karşılık geldiğini belirtmiştir.

Başka bir çalışmada S.Bohn ve J. Kuthan [76] ab initio metoduyla STO-3G baz setini kullanarak yapmış olduğu hesaplamada; amid grubuyla piridin halka düzlemi arasındaki açının 25° olduğunu bununda Wright' [77] in deneysel sonuçlarındaki 26° ile uyum içerisinde olduğu yorumunu yapmıştır.

Bir diğer çalışmada R.H. Abu Eittah [78] yapmış olduğu moleküler orbital hesaplamada yarı deneysel metodla (MNDO-SCF) ile geometrik optimizasyon, bağ uzunlukları, bağ açılarını hesaplamış, uyarılmış düzeylerin özellikleri de INDO/ S-CI ile hesaplanmış amid grubunun farklı konformasyonları için dipol momentlerini hesaplamış ve deneysel sonuçlarla en iyi örtüşen konformasyonu belirlemiştir.

Yine aynı çalışmada; MO hesaplamalarında denge durum gerometrisinin düzlemsel olduğu bulunmuş, dipol momenti ise 4.38 Debye olarak hesaplanmış ve 3.07 Debyelik deneysel sonuçla uyumlu olduğu şeklinde yorumlanmıştır.

Diğer bir çalışmada G.De.Luca [79] nikotinamid molekülünün amid grubunun piridin düzlemiyle yapmış olduğu açılar $\phi = 180^\circ, 60^\circ, 120^\circ$ ve NH' in amid grubuyla yapmış olduğu açının $\psi = 0^\circ, 180^\circ, 90^\circ$ için farklı konformasyonlara göre enerji değerlerini BP, B3LYP' de hesaplamış, en kararlı yapının $\phi = 180^\circ$ de olduğunu ve bunun da amid grubunun mümkün olan minumun düzlemsellik için uygun açı olduğunu belirtmiş, deneylerle uyumlu en kararlı yapının cis konformasyonuna karşılık geldiğini ifade etmiştir.

Bu çalışmada serbest nikotinamid molekülünün bağ uzunlukları, bağ açıları, infrared titreşim frekansları bilgisayarlı hesaplama tekniği kullanılarak hesaplandı. Hesaplama Gaussian 98 paket programında HF/631G(d), B3LYP/631G(*) baz setleri kullanıldı. Bağ uzunluklarının, bağ açılarının daha önce W.B.Wright [77] tarafından yapılan X-ışınları çalışmasındaki deneysel sonuçlarla uyumlu olduğu görüldü. Wright' ın ve bizim çalışmamızdaki sonuçlar Çizelge 7.8' de verilmiştir. Çizelgeden de anlaşılacağı gibi deneysel sonuçlarla teorik hesaplamalarda elde edilen sonuçların uyum içinde olduğu görülmektedir. Yine nikotinamid molekülü için infrared titreşim frekansları literatürde en çok kullanılan ve en iyi sonuçları veren HF/631G(d) ve B3LYP/631G(*) baz setlerinde hesaplanmış bunlar literatürlerde önerilen ölçekleme faktörleriyle (HF/631G(d) için 0.8953, B3LYP/631G(*) için 0.9613) [80-85] çarpılarak deneysel sonuçlarımızla birlikte Çizelge 7.9' da verilmiş ve mümkün işaretlemeler nikotinamidin işaretlemelerinin ve hesaplamalardaki örnek gösterimlerin yardımıyla yapılmıştır. Deneysel sonuçlarla teorik hesaplamalardaki farklılıklar literatürlerdeki hata payı içersindedir [80-85]. Bu hata birçok makalede sonuçlar ölçekleme faktörüyle çarpıldıktan sonra yaklaşık % 5 olarak verilmektedir. Bu bilgiler göz önüne alındığında teorik

hesaplamalarda elde ettiğimiz sonuçlarla deneysel sonuçların uyum içinde olduğunu söyleyebilmekteyiz.

Çizelge 7.8. Nikotinamid molekülünün Bağ uzunlukları ($\text{\AA}$) ve Bağ açıları($^{\circ}$)

Atomlar	Deneysel*	B3LYP6-31G(*)	HF6-31G(d)
N ₁ -C ₁	1,370	1,3373	1,3179
C ₁ -C ₂	1,388	1,4011	1,3916
C ₂ -C ₃	1,397	1,3994	1,3873
C ₃ -C ₄	1,409	1,3901	1,3826
C ₄ -C ₅	1,396	1,3973	1,3841
C ₅ -N ₁	1,349	1,3387	1,322
C ₂ -C ₆	1,524	1,5022	1,4967
C ₆ -N ₂	1,336	1,3735	1,3643
C ₆ -O	1,217	1,2244	1,198
C ₅ -N ₁ -C ₁	118,4	117,16	117,837
N ₁ -C ₁ -C ₂	121,4	124,05	123,6551
C ₁ -C ₂ -C ₃	120,1	117,70	117,7582
C ₂ -C ₃ -C ₄	118,6	118,95	118,93
C ₃ -C ₄ -C ₅	118,0	118,4491	118,1547
C ₄ -C ₅ -N ₁	123,4	123,66	123,6335
C ₃ -C ₂ -C ₆	117,1	118,09	123,9651
C ₁ -C ₂ -C ₆	122,7	124,19	118,2624
C ₂ -C ₆ -N ₂	116,8	116,37	116,2793
C ₂ -C ₆ -O	118,2	121,57	121,7133
N ₂ -C ₆ -O	125,0	122,04	121,9972

Çizelge 7.9. Nikotinamid molekülünün deneysel ve teorik titreşim dalga sayıları (cm^{-1})

Serbest nikotinamid (KBr)	HF631G(d)	B3LYP631G(*)	İşaretleme
3368 vs	3420	3420	NH ₂ asy str
3161 s	3053	3104	NH ₂ sym str
3060 w	3044	3085	C-H str
1679 vs	1622	1584	ring str (py)
1618 vs	1612	1583	NH ₂ ring def
1592 vs	1593	1562	CC str (py)
1484 m	1479	1466	CN str (am)
1423 vs	1423	1406	CC str (py)
1395 vs	1337	1330	
1339 s	1323	1320	i.p. CH (py)
1230 vw	1201	1261	CC str (py)
1201 s	1145	1190	NH ₂ rock
1153 m	1121	1095	CC str (py)
1123 m	1081	1058	i.p. CH (py)
1106 vw	1064	1024	
1090 vw	1018	1000	ring str (py)
1028 s	1001	973	ring str (py)
995 vw	991	949	o.p.CH (py)
970 vw	970	914	o.p.CH (py)
829 m	829	814	o.p. ring def (py)
778 m	754	752	NH ₂ wagging
702 s	693	695	O=CN bend (am)
644 m	621	620	
622 vs	599	594	
602 vs	548	545	o.p.CH (py)
510 m	490	478	
411 m	417	406	

Py:piridin; am:amid; asy:asimetrik; sym:simetrik; rock:sallanma ;str:gerilme; i.p:düzlem içi;breat:nefes alma; o.p:düzlem dışı; pl:düzlemsel; def:bozulma vs:çok kuvvetli; s:kuvvetli; m:orta; w;zayıf; vw:çok zayıf; sh: omuz

7.5. Nikotinamid Molekülünün Metal (II) Tetraşyanonikelat Bileşikleri

Nikotinamid birçok farmakolojik, biyolojik etkileri olan bir molekül olarak bilinmektedir. Nikotinamid biyolojik sistemlerde elektron geçişlerinde önemli rol oynamaktadır [86]. Ayrıca birçok vitamin yapımında etken madde olarak kullanılmaktadır. Etken madde olarak kullanılan vitaminleri insanlarda pellegra hastalığına karşı koruyucu özelliğe sahiptir [87]. Yine Nikotinamid vitaminlerinin kalp fonksiyonlarının düzenleyici etkisi olduğu ve hücre replikasyonlarını artırıcı özelliklerinin olduğu bilinmektedir [78]. Nikotinamidin daha önce yapılan çalışmalardan kalp mitokondrilerine karşı koruyucu bir özelliğe sahip olduğu ve B vitamini ailesinin vazgeçilmez bir etken maddesi olduğu da bilinmektedir [74].

Kesim 3.4 te belirtildiği gibi serbest nikotinamid molekülünün piridin halkasına bağlı bir amid grubu olduğu Şekil 3.4 den görülmektedir. Bu amid grubu tek bir atom gibi düşünüldüğünde adı geçen molekül C_s nokta grubunda olup; 19 tane düzlem içi, 8 tane düzlem dışı olmak üzere toplam 27 tane halka titreşimi bulunmaktadır.

Nikotinamidin biri piridin azotu, diğeri karbonil oksijeni olmak üzere iki tane donörü (verici) bulunmaktadır. Bu tür ligandlarda metale bağlanmalar ya piridin azotundan ya da karbonil grubundan gerçekleşmektedir.

Nikotinamid molekülü birçok alanlarda bilimsel çalışmalar için materyal olmuştur. 1954 yılında W. B Wright [77] kristalografik olarak nikotinamidin yapısını tayin etmiş, kristali oluşturan atomlar arası bağ uzunluklarını ve açılarını hesaplamış amid grubunun piridin düzleminden 26° saptığını belirtmiş ve bu çalışma bu alandaki birçok çalışmaya ışık tutmuştur.

Jan Monkol [88] tarafından hazırlanan CuX_2L_2 ; $\text{X} = \text{CH}_3\text{CHClCOO}^-$, $\text{CH}_3\text{Cl}_2\text{COO}^-$, $\text{ClCH}_2\text{CHClCOO}^-$; $\text{L} =$ nikotinamid olmak üzere bakırlı bileşiklerini hazırlamış ve bunların oktahedral yapıda olduğunu belirtmiştir.

A Vegas [89] ise CoCl_2L_2 ; $\text{L} =$ nikotinamid bileşiğini hazırlamış ve Co atomunun bozuk oktahedral çevrimde olduğunu ve Co atomunun liganda piridin azotundan bağlandığını ifade etmiştir.

Başka bir çalışmada R.C.Paul ve arkadaşları [70] $\text{ML}_2(\text{NiCS})_2$ $\text{M} = \text{Fe, Co, Ni, Zn, Cd, Hg, Cu, Mn, Pd}$; $\text{L} =$ nikotinamid bileşiklerini hazırlamış; metalin liganda bağlanmasının piridin azotundan ve karbonil oksijeninden gerçekleştiğini ifade etmişlerdir.

Wright tan sonra Yoshihisa Miva [90] yapmış olduğu çalışmasında farklı sıcaklıklarda elektrostatik özelliklerin molekülün konformasyonuna bağlı olduğunu yani piridin halka düzleminin ve buna bağlı amid grubunun farklı dönme konfigürasyonların önemli rol oynadığını ifade etmiştir. 150K, 295K de X-ışınları difraksiyon sonuçlarını ve nötron difraksiyonu sonuçlarını vermiştir. Bu durumlar için bağ uzunlukları, bağ açıları ve diğer özelliklerini incelemiş, Wrigth'ın çalışmasıyla kıyaslama yapmış uyum içinde olduğunu göstermiştir.

Çalışmanın bu aşamasında kapalı formülü $\text{ML}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ ($\text{M} = \text{Ni, Zn, Cd, , Mn, Co, Cu}$; $\text{L} =$ nikotinamid) ile verilen Hofmann tipi kompleksler hazırlandı. Hazırlanan bu bileşiklerin infrared spektrumları kaydedildi.

Nikotinamidin işaretlemesi piridin [63], metil piridin [64], amid grubu [65] ve izonikotinamidle kıyaslanarak yapılmıştır. Birkaç band için titreşimsel işaretlemesi ve bazı metal halojen bileşikleri S. Çakır ve arkadaşları [91], Sonia Ilieva tarafından yapılmıştı [75]. Çalışmamızda nikotinamid molekülünün titreşim dalga sayıları ve işaretlemelerinin bu sonuçlarla uyum içinde olduğu görüldü.

Nikotinamid molekülünün amid grubuna bağlı önemli soğurma bandları $\nu(\text{NH})$ ($3368\text{--}3161\text{cm}^{-1}$), $\nu(\text{CO})$ (1679cm^{-1}) ve $\nu(\text{CN})$ (1395cm^{-1}) de gözlenmiştir.

Amid bileşiklerinde [65] ve diğer karbonil grubu içeren moleküllerde [69], karbonil oksijeninden metalin bağ yapması durumunda karbonil frekansında negatif kaymalar gözlenmiştir.

$\text{M}(\text{nikotinamid})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ [$\text{M} = \text{Cd}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$] metal(II) tetrasiyanonikelat bileşiklerinde 1679cm^{-1} de gözlenen karbonil frekansında bu türnegatif kaymalar gözlenmiştir. Bu nedenle bu bileşiklerde metale bağlanmalar karbonil grubundaki oksijenden gerçekleştiğini düşünmekteyiz.

Serbest nikotinamidin $\nu(\text{NH})$ ve $\nu(\text{CN})$ frekanslarında metale bağlanma nedeniyle metal(II) tetrasiyanonikelat bileşiklerinde bu frekanslarda yukarı kaymalar gözlenmiştir.

Serbest nikotinamidin piridin halkasına ait 1592cm^{-1} , 995cm^{-1} ve 622cm^{-1} de gözlenen titreşimlerinde de yukarı kaymalar gözlenmiştir.

Nikotinamid metal(II) tetrasiyanonikelat bileşiklerinin NH_2 gerilme frekanslarında bağlanmaların amid grubundaki NH_2 den gerçekleşmemesinden dolayı bu frekanslarda yükseğe kayma gözlemlendi.

Bu bileşiklerde gözlenen nikotinamid molekülüne ait titreşim frekansları nikotinamid frekansları ve önerilen işaretleme ile birlikte Çizelge 7.10 de verilmiştir.

Serbest nikotinamid molekülüne ve bileşiklerine ait nujol ve(ya) KBr tekniği ile kaydedilen IR spektrumları Şekil 7.21-24 da verilmiştir.

7.5.1. $M(\text{nikotinamid})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ Bileşiklerinde $\text{Ni}(\text{CN})_4$ Grubuna ait Titreşimler

Kesim 3.1 de açıklandığı gibi serbest $\text{Ni}(\text{CN})_4$ iyonu D_{4h} simetrisindedir. Serbest $\text{Ni}(\text{CN})_4$ iyonunun 4 CN gerilme titreşimlerinden ikisi infrared aktiftir. Infrared de gözlenen bu titreşimler ikili çakışıktır. Dolayısıyla infrared de bir CN gerilme titreşim bandının gözlenmesi gerekir. $\text{Ni}(\text{CN})_4$ iyonunun infrared deki diğer titreşim bandları $\nu(\text{Ni-C})$ gerilme $\pi(\text{Ni-CN})$ düzlem dışı bükülme ve $\delta(\text{Ni-CN})$ düzlem dışı bükülme titreşimleridir.

Nikel atomunun siyan grubu D_{4h} çevrimi ile çevrelendiğinde $\nu(\text{CN})$ (E_u) bandının infrared de tek ve keskin bir band olarak 2160 cm^{-1} civarında gözlenmesi beklenmektedir. Bileşiklerin $\text{Ni}(\text{CN})_4$ grubuna ait titreşim dalga sayıları Çizelge 7. 11 de verilmiştir. $M(\text{nikotinamid})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ [$M = \text{Cd}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}$] bileşiklerinin infrared spektrumlarında $\nu(\text{CN})$ (E_u) ve $\delta(\text{NiCN})$ (E_u)' ya ait tek ve keskin bir pik gözlenmiştir. Nikotinamid metal(II) tetraasiyanonikelat bileşiklerinde $\text{Ni}(\text{CN})_4$ grubuna ait gözlenen titreşim bandları polimerik tabaka yapısı gösteren bileşiklere ve Hofmann tipi klatratlara büyük benzerlik göstermektedir. Tabaka yapısı titreşimlerinin bu benzerliğinden dolayı elde edilen bileşikler Hofmann tipi bileşiklerdir. Yapıları ise $[\text{M-Ni}(\text{CN})_4]_\infty$ polimerik tabakalardan oluşmaktadır. Buna göre $\text{Ni}(\text{CN})_4$ anyonları M nikotinamid katyonları ile birlikte bir tabaka yapısı oluşturmaktadırlar. Nikotinamid molekülleri bu tabakaların altında ve üstünde yer almaktadırlar. Ni atomları düzgün karesel düzende CN grubunun 4 karbonu ile, metal atomu da oktahedral düzende CN grubunun 4 azotu ve nikotinamid molekülünün iki azotu ile çevrilidir.

Ancak $\text{Cu}(\text{nik})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ bileşiğinde $\nu(\text{CN})$ (E_u) ' ya ait titreşim bandı ikiye yarılmış olarak gözlemlendi. Bakırlı bileşikte gözlenen bu farklılık bu bileşiğin tabaka yapısının diğer bileşiğin tabaka yapısına benzemediğini göstermektedir.

D_{4h} simetrisinde $\nu(\text{CN})$ (E_u) ve $\delta(\text{NiCN})$ (E_u) titreşim modları ikili çakışıkır. Bakırlı bileşikte gözlenen bu ikiye yarılmalr simetrinin zayıflaması ve çakışık durumun ortadan kalkması ile mümkündür.

9 d elektronu olan Cu^{2+} iyonunda elektronlar, oktahedral düzende enerji düzeylerine göre $(t_{2g})^6 (e_g)^3$ şeklinde dağılır. İkili çakışık düzey $(e_g)^3$ de bulunan üç elektron ise $(d_z^2)^2 (d_{x^2-y^2})^1$ veya $(d_z^2)^1 (d_{x^2-y^2})^2$ şeklinde dağılıbilir. Bunlardan Cu^{2+} iyonunun oktahedral düzendeki elektron dağılımının $(t_{2g})^6 (d_z^2)^2 (d_{x^2-y^2})^1$ şeklinde olduğu hali incelenebilir. Tüm d yörüngeleri dolu olan element küresel simetriye sahiptir. Cu^{2+} iyonunun küresel simetrik bir iyondan farkı $d_{x^2-y^2}$ yörüngesinde bir elektronun az olmasıdır. $d_{x^2-y^2}$ yörüngesi xy düzleminde bağlar doğrultusundadır. z eksenı boyunca elektron dağılımı yoktur. Bu yörünge dolu olmadığından xy düzlemindeki ligandlar z eksenindekilere göre çekirdeğe doğru daha kuvvetli bir şekilde çekilirler. Simetrik olmayan bu etkileşme, bağ uzunluklarının da farklı olmasına neden olur. Sonuç olarak oktahedral düzende Cu^{2+} iyonunu dört bağının kısa, iki bağında uzun olması beklenir. Eğer Cu^{2+} iyonunu elektron dağılımı $(d_z^2)^1 (d_{x^2-y^2})^2$ şeklinde ise z eksenı doğrultusundaki bağlar kısa, xy düzlemi doğrultusundaki bağlar uzun olur. Cu^{2+} iyonunun d yörüngesinde bir elektronunun eksik olma durumundan kaynaklanan bu olay Jahn-Teller olayı olarak bilinir.

Bakırlı bileşiğin infrared spektrumu bu olay gözönüne alınarak incelendiğinde bakırı çevreleyen dört CN-Cu bağının ikisinin farklı uzunlukta olduğu anlaşılır. Buna göre Cu-CN bağlarının Cu üzerindeki terslenme merkezini koruyacak şekilde trans durumunda iki kısa iki uzun bağ şeklinde olduğu düşünöldü. Simetrinin zayıflaması nedeniyle $\nu(\text{CN})$ (E_u) titreşim bandı artık çakışık olmayıp iki şiddetli band olarak gözlendi.

Çizelge 7.10. $ML_2Ni(CN)_4$ bileşiklerine ait titreşim dalga sayıları (cm^{-1}) ve işaretlemeleri (M = Cd, Ni, Cu, Co, Mn; L = nikotinamid)

L ₂ (KBr)	Cd	Ni	Cu	Co	Mn	İşaretleme
3368 vs	3475 m	3484 s	3465 s	3484 vw	3481 m	NH ₂ asy str
3161 s	3182 s	3168 vw	3181 s	3210 s	3193 vw	NH ₂ sym str
3060 w	3066 sh	3064 sh	3109 w	3088 sh	3060 sh	CH str (py)
1697sh						
1679 vs	1677 vs	1675 vs	1680 vs	1675 vs	1677 vs	C=O str (am)
1618 vs						NH ₂ def (am)
1592 vs	1596 vs	1598 vs	1599 vs	1597 vs	1599 vs	Ring str (py)
1573 s	1573 s	1571 sh	1574 sh	1572 sh	1573 sh	Ring str (py)
1484 m	1476 m	1478 sh	1478 w	1477 m	1476 sh	Ring str (py)
1423 vs	1436 m	1436 m	1438 m	1435 m	1441 m	CC str (py)
1395 vs	1399 vs	1398 vs	1399 vs	1396 vs	1402 s	CN str (am)
1254 vw		1241 sh			1254 vw	ring str (py)
1230 vw			1235 vw	1235 vw		i.p. CH (py)
1201 s	1198 m	1199 s	1199 s	1198 vw	1202 s	CC str (py)
1153 m	1138sh	1150 sh	1153 vw	1144 sh		NH ₂ rock
1123 m					1133 vw	CC str (py)
1106 vw	1138 sh	1119 vw	1138 m	1136 m		CO str
1090 vw	1088 vs	1079 sh	1098 w	1095 vw	1086 m	i.p. CH (py)
1028 s	1047 m	1051 m	1055 m	1049 m	1048 vw	ring str (py)
995 vw	1030 sh	1034 sh	1032 w	1034 sh	1033 vw	ring str (py)
970 vw	963 vw	985 vw	960 vw	985 sh	960 vw	ring str (py)
936 vw	943 w	943 vw	945 w	943 w	943 vw	o.p.CH (py)
829 m	877 vw	869 vw	877 vw	880 vw	863 vw	o.p.CH (py)
778 m	782 vw	791 vw	795 sh	789 vw	789 m	CC ring breat(py)
702 s	762 m	752 vw	772 w	755 w	766 vw	o.p ring def
644 m	689 s	690 s	688 vs	690 vs	692 s	NH ₂ wagging
622 vs	646 w	648 m	652 vw	647 m	645 w	O=CN bend (am)
602 vs	634 m	630 m			618 vw	
590 sh	547 sh	576 sh	557 vw	550 w	576 sh	
510 m	495 s	509 vw	513 s	507 w	484 m	o.p.CH (py)
411 m	448 sh	438 vw	436 sh	419 vw	431 s	non pl ring def
Toplam Kayma	252	252	336	318	311	

Py:piridin; am:amid; asy:asimetrik; sym:simetrik; rock:sallanma ; str:gerilme; i.p:düzlem içi; breat:nefes alma; o.p:düzlem dışı; pl:düzlemsel; def:bozulma vs:çok kuvvetli; s:kuvvetli; m:orta; w:zayıf; vw:çok zayıf; sh: omuz

Çizelge 7.11. $M(\text{nikotinamid})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ [$M=\text{Cd, Ni, Cu, Mn, Co}$] bileşiklerinde (cm^{-1}) $\text{Ni}(\text{CN})_4$ grup titreşimleri

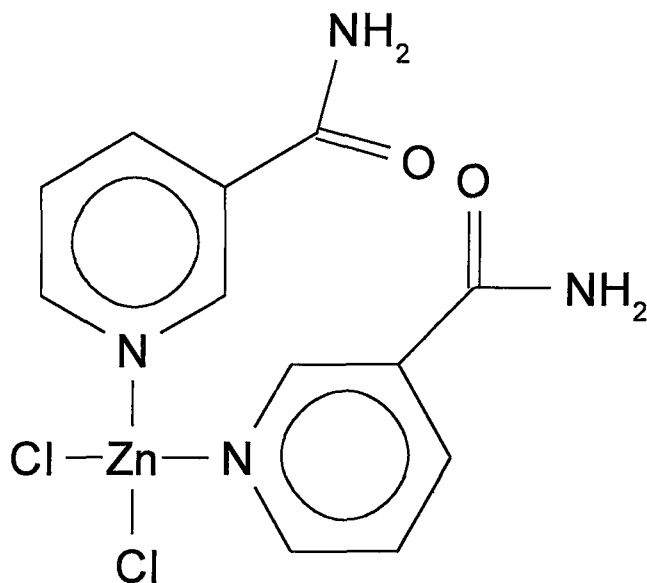
İşaretleme	Cd	Ni	Cu	Mn	Co
$E_u \nu(\text{CN})$	2145 vs	2160 s	2171 s 2133 s	2151 vs	2156 vs
Sıcak $\nu(\text{CN})$					
$E_u \delta(\text{NiCN})$	426 s	424 s	425 s	431 s	436 s

vs : çok kuvvetli, s : kuvvetli

7.6. $\text{Zn}(\text{nikotinamid})_2\text{Cl}_2$ Tek Kristalinin Yapısı ve Titreşimleri

Çalışmanın bu kısmında $\text{Zn}(\text{nikotinamid})_2\text{Cl}_2$ tek kristalin yapısı; X-ışınları kırınım yöntemiyle, kristalografik olarak incelendi. Ayrıca bu bileşiğin infrared spektrumu incelendi. Kristalin elemental analiz (C, H, N) sonucu verildi. Yapıda $\text{Zn}(\text{II})$ atomunun; 2 tane Cl ve nikotinamid molekülünün piridin halkasındaki azotundan bağlandığı ve bozuk tetrahedral koordinasyonla çevrildiği anlaşıldı. Kristalografik çalışma sonuçlarına göre bağ uzunlukları sırasıyla Zn-N; 2,058(3), 2,057(4); Zn-Cl; 2,221(1) ve 2,209(1) Å ve bağ açıları da sırasıyla N-Zn-N; 101,8(1) ve Cl-Zn-Cl; 121,81(5)° olduğu bulundu.

Çinko atomunun biyolojik organizmalarda önemli bir role sahip olduğu bilinmektedir [92]. Nikotinamidin ise birçok farmakolojik etkileri olduğu ve ilaç sanayiinde kullanıldığı yapılan çalışmalardan anlaşılmaktadır [93]. Çalışmamızın bu kısmında şekil 7.3 de verilen $\text{Zn}(\text{nikotinamid})_2\text{Cl}_2$ kristalinin hazırlanışı, elemental analiz ve infrared sonuçları ve kristal data sonuçları verilmiş böylece yapısı tayin edilmiştir.



Şekil 7. 3 Zn(nikotinamid)₂Cl₂ kompleksinin kimyasal diyagramı

7.6.1. Zn(nikotinamid)₂Cl₂ Tek Kristalinin Hazırlanışı

Kristal; sıcak etil alkolde hazırlanan 0,001 mol ZnCl₂ çözeltisine, sıcak etil alkolde hazırlanan 0,002 mol çözeltisi ilave edilerek elde edildi. Hazırlanan bu solüsyon yaklaşık yedi gün süreyle +6 °C ile -6 °C arasında değişen sıcaklıkta bekletildi ve çözeltinin alt kısmında kristal oluştuğu gözlemlendi.

Elde edilen kristalin C, H, N analizleri; CHN (LECO, CHN-600) cihazı kullanılarak yapılmış, aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

(%Bulunan /%Hesaplanan)

Zn(C₆H₆N₂O)₂Cl₂:

C=38,51/37,84, H=3,31/3,15 N=15,20/14,71

Kristalin infrared spektrumu daha önceki çalışmalarımızda diğer bileşikler için kullanılan Mattson 1000 FTIR spektrometresi kullanılarak kaydedildi.

Kristal verileri; Semra İDE tarafından 0,60X0,40X0,25 mm boyutlu kristal için monokromatik CuK_α ışını kullanılan, Enraf-Nonius CAD-4 difraktometresinde toplandı. Çizelge 7.12 de kristal data sonuçları verilmiştir. Birim hücre

parametreleri 25 yansımanın açısız yapılanmasından elde edilmiş 3450 yansıma ölçülmüştür. Yapı Simpel-MoLEN paket programı kullanılarak çözülmüş ve arıtım işlemi ise LSFM-MoLEN [94] de gerçekleştirilmiştir(Şekil 7.4).

Çizelge 7. 12 Kristal verileri[94]

Kimyasal formülü	$\text{ZnCl}_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2$
Atom ağırlığı (amu)	380,53
Kristal sistemi	monoklinik
Uzay grubu; Z	$P2_1/a$ (no.14); 4
Örgü sabitleri (Å) [293 K] de	$a=9,904(4)$, $b=13,428(1)$, $c=11,624(1)$, $\beta=102,04(2)$
Hücre Hacmi $V(\text{\AA}^3)$	1151,8(7)
d_c (g cm ⁻³) ; μ (mm ⁻¹)	1,672 ; 3,18
$\lambda(\text{CuK}\alpha)$ Å	1,54184
Tarama; θ_{max}	$w/2\theta$; 74°
Soğurma düzeltmeleri	basit ψ taramalı (2)
$T_{\text{ort.}}$	0,743
h,k,l sınırları	$0 \leq h \leq 12$, $-16 \leq k \leq 0$, $-14 \leq l \leq 14$
$N_{\text{bir.}}$; $N_{\text{göz.}}$ ($I > 3\sigma(I)$); $N_{\text{değ}}$	2803, 2707, 197
R ve R_w değerleri	0,048, 0,0602
$w=1/[\sigma(F^2)+(0,02F)^2+1]$	Killean & Lawrence ağırlık şeması
Max. (σ/Δ)	0,0001
Max. and Min. elektron yoğunluğu	0,475, -0,851 e.Å

Bazı hidrojen atomlarının durumları farklı Fourier sentezlerinden alınmış ve iki tanesi de izotropik olarak arıtılmıştır. Diğer H atomları 0,95Å uzunluğuyla geometrik olarak diğer atoma bağlanmışlardır. Molekül içi ve moleküller (Intra ve Intermolecular) arası H bağları PARTS kullanılarak hesaplanmıştır[94].

En son atomik parametreler Çizelge 7.13' de verilmiş, bağ uzunlukları ve bağ açıları Çizelge 7.14 de verilmiştir. MoLEN versiyonu ortep çizimi Şekil 7.4 de verilmiştir.

Zn atomu etrafında bağ uzunlukları ve bağ açıları beklenen değerlerde çıkmış ve $\text{ZnCl}_2(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2\text{O})_2$, $\text{ZnCl}_2(\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_3)_2$ benzer komplekslerinki ile [95-97] uyumlu sonuçlar vermiştir. Çinko atomu etrafında dihedral koordinasyon iki tane Cl ve ligandın N atomlarını içermekte olup bozuk tetrahedral yapıdadır. Zn atomu etrafında ideal tetrahedral geometriden bozukluğun derecesi minimum ve maximum değerler olarak verilmiştir. Bu açılar N1-Zn-N1' için $101,8(1)^\circ$, Cl-Zn-Cl' için $121,81(5)^\circ$ dir.

İki ligandın piridin halkalarının ve amid gruplarının yapısal parametreleri iyi değerlerde olup $\text{Zn}(4\text{-vipy})_2\text{Cl}_2$ sonuçlarıyla uyum içindedir [94]. Piridinin iki halkası da aslında düzlemsel olup düzlemden sapması $0,013\text{\AA}$ dan küçük veya eşittir. Piridin düzlemleri arasındaki dihedral açı $85,8(1)^\circ$ dir. Bu da iki tane çift dişli ligandın birbirlerine göre trans durumunda olduğunu gösterir.

İki amid grubunun iki farklı burulma açısı $40,1(2)^\circ$ ve $25,1(7)^\circ$ olarak ayırt edildi Bunun sonucu olarak da iki farklı amid grubu için farklı C—H...O moleküler içi hidrojen bağları gözlemlendi. Bunlar (C4-O1(1-x,1-y,1-z) $2,796(5)$; C4¹-O1¹ (-1/2+x, 1/2-y,z) $3,306(6)$; C6¹-O1(-1/2+x,1/2-y,z) $3,148(5)$ Å) dır. Kristal yapı içindeki bu etkileşmeler iki amid grubundaki burulma açıları arasındaki farkı açıklayabilmektedir. Diğer taraftan iki tane molekül içi hidrojen bağları gözlemlendi. Bunlar (C2¹-O1¹, $2,796(5)$; C2-O1, $2,913(5)$ Å) dır. Bu molekül içi ve moleküller arası bağlar katı içinde 3 boyutlu bir ağ meydana getirmektedir.

Nikotinamid molekülünün titreşim dalga sayıları $\text{Zn}(\text{nikotinamid})_2\text{Cl}_2$ kristalinin dalga sayıları ile birlikte Çizelge 7.15 de verilmiştir.

Nikotinamid molekülünün amid grubuna bağlı önemli soğurma bandları $\nu(\text{NH})$ ($3368\text{-}3161\text{cm}^{-1}$), $\nu(\text{CO})$ (1679cm^{-1}) ve $\nu(\text{CN})$ (1395 cm^{-1}) de gözlenmiştir.

Nikotinamid molekülünün biri piridin azotu diğeri karbonil oksijeni olmak üzere iki tane donoru bulunmaktadır. Bu tür ligandlarda bağlanmalar ya piridin azotundan ya da karbonil grubundan gerçekleşmektedir.

Amid bileşiklerinde [65] ve diğerkarbonil grubu içeren moleküllerde [69], karbonil oksijeninden metalin bağ yapması durumunda karbonil frekansında negatif kaymalar gözlenmiştir.

Serbest nikotinamidin $\nu(\text{NH})$ ve $\nu(\text{CN})$ frekanslarında $\text{Zn}(\text{nikotinamid})_2\text{Cl}_2$ kristalinde yukarı kaymalar gözlenmiştir.

Serbest nikotinamidin piridin halkasına ait 1592 cm^{-1} , 995 cm^{-1} ve 622 cm^{-1} de gözlenen önemli şiddetli titreşimlerinde de yukarı kaymalar gözlenmiştir.

Zn komplekslerinde karbonil frekansı, serbest durumla karşılaştırıldığında çok fazla yükseğe kaymıyor bu molekül içi hidrojen bağlarından kaynaklanmaktadır. Serbest nikotinamid molekülündeki $\nu(\text{NH})$ frekansı çok az miktarda yukarı kaymıştır. Piridin halkasındaki azotun verici gücünün kuvvetli olduğu bilinmekte olup [94], diğertaraftan serbest nikotinamid molekülünün piridin halka titreşimi $\text{Zn}(\text{nikotinamid})_2\text{Cl}_2$ kompleksinin infrared spektrumunda önemli derecede yükseğe kaymıştır.

Bu frekans analizleri; Zn metali atomunun serbest nikotinamide bağlanmasının nikotinamid molekülündeki piridin azotundan gerçekleştiğini bize göstermektedir. Bu bilgilerde X-ışınları sonuçlarıyla uyum içerisindedir.

Çizelge 7. 13 Zn(nik)₂Cl₂ Kompleksinin atomik parametreleri (Å)

$$B_{eq} = (8\pi^2/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j \text{ [94]}$$

Atom	x	y	z	B _{eq} (Å)
Zn	0,55501(5)	0,10403(4)	0,76115(4)	2,70(1)
Cl	0,5240(1)	-0,03918(8)	0,66366(9)	3,37(2)
Cl'	0,7627(1)	0,15743(9)	0,84654(9)	3,87(2)
O1	0,5874(3)	0,5139(2)	0,6658(3)	3,60(6)
O1'	0,5492(3)	0,2774(2)	1,1859(3)	3,42(6)
N1	0,4560(4)	0,2137(3)	0,6515(3)	2,89(6)
N1'	0,4412(3)	0,1007(2)	0,8903(3)	2,67(6)
N2	0,3641(4)	0,5554(3)	0,6554(3)	3,44(7)
N2'	0,3278(3)	0,2884(3)	1,2058(3)	3,13(7)
C2	0,4951(4)	0,3089(3)	0,6688(3)	2,81(8)
C2'	0,4698(4)	0,1635(3)	0,9819(3)	2,61(7)
C3	0,4175(4)	0,3874(3)	0,6120(3)	2,63(7)
C3'	0,3869(4)	0,1728(3)	1,0630(3)	2,41(7)
C4	0,2967(5)	0,3657(3)	0,5316(4)	3,23(8)
C4'	0,2706(4)	0,1131(3)	1,0499(4)	3,03(8)
C5	0,2587(5)	0,2678(4)	0,5115(4)	3,77(9)
C5'	0,2411(5)	0,0473(4)	0,9569(4)	3,62(9)
C6	0,3379(5)	0,1938(3)	0,5729(4)	3,62(9)
C6'	0,3274(4)	0,0436(3)	0,8784(4)	3,19(8)
C7	0,4641(4)	0,4913(3)	0,6459(3)	2,77(7)
C7'	0,4263(4)	0,2495(3)	1,1574(3)	2,58(7)

Çizelge 7.14. $\text{Zn}(\text{nikotinamid})_2 \cdot \text{Cl}_2$ Kristaline ait bağ uzunlukları ve bağ açıları(Å) [94]

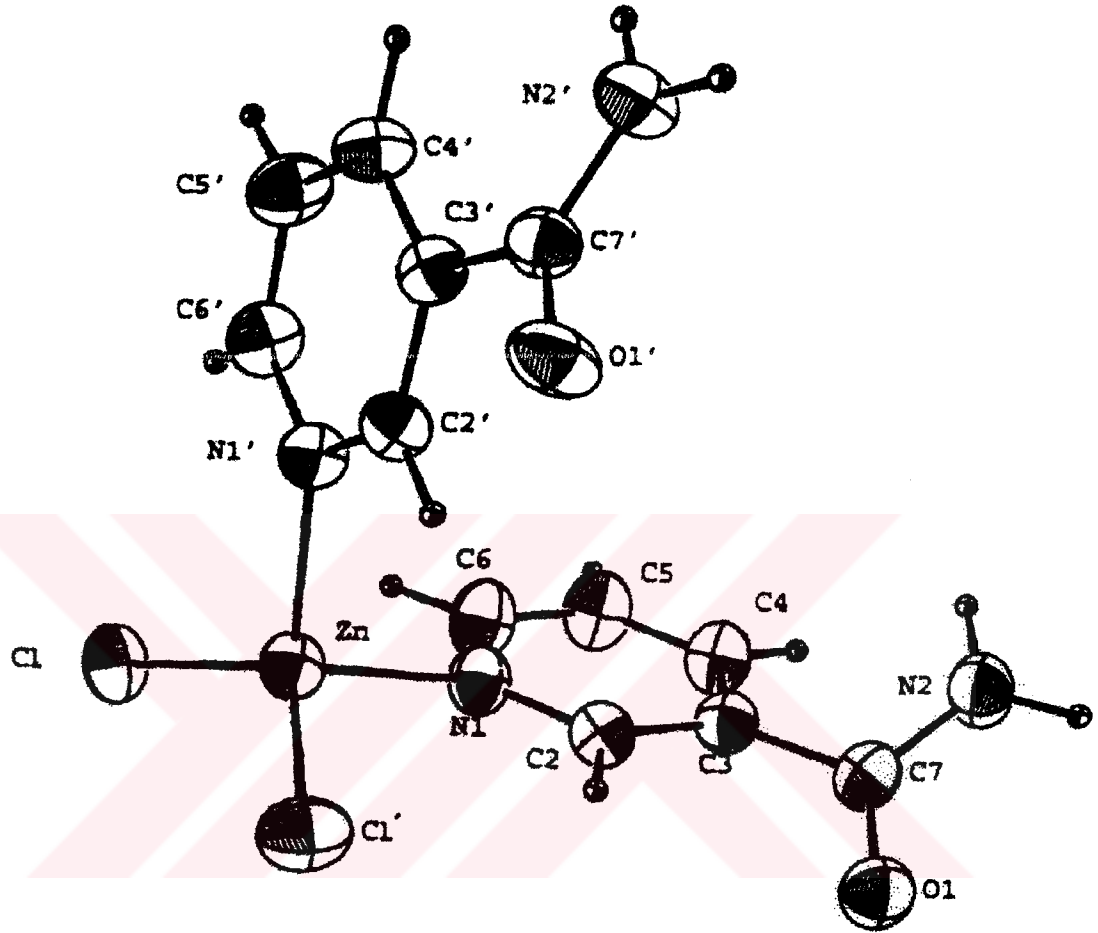
Zn	Cl	2,221(1)	N2	C7	1,334(6)
Zn	Cl'	2,209(1)	C2'	C3'	1,378(6)
Zn	N1	2,058(3)	C2	C3	1,388(5)
Zn	N1'	2,057(4)	C3'	C4'	1,386(6)
O1'	C7'	1,250(4)	C3'	C7'	1,496(5)
O1	C7	1,232(5)	C3	C4	1,387(5)
N1	C2	1,339(5)	C3	C7	1,496(6)
N1	C6	1,352(5)	C4	C5	1,374(6)
N1'	C2'	1,342(5)	C4'	C5'	1,380(6)
N1'	C6'	1,346(5)	C5'	C6'	1,375(7)
N2'	C7'	1,331(5)	C5	C6	1,371(6)

Cl	Zn	Cl'	121,81(5)	C4'	C3'	C7'	124,2(4)
Cl	Zn	N1	107,8(1)	C2	C3	C4	118,4(4)
Cl	Zn	N1'	108,3(1)	C2	C3	C7	118,2(3)
Cl'	Zn	N1	109,0(1)	C4	C3	C7	123,3(3)
Cl'	Zn	N1'	106,26(9)	C3	C4	C5	118,8(4)
N1	Zn	N1'	101,8(1)	C3'	C4'	C5'	119,5(4)
Zn	N1	C2	120,3(2)	C4'	C5'	C6'	118,9(4)
Zn	N1	C6	120,7(3)	C4	C5	C6	119,9(4)
C2	N1	C6	118,2(3)	N1	C6	C5	121,9(4)
Zn	N1'	C2'	120,5(3)	N1'	C6'	C5'	122,3(4)
Zn	N1'	C6'	120,8(3)	O1	C7	N2	123,3(4)
C2'	N1'	C6'	118,3(4)	O1	C7	C3	121,2(4)
N1'	C2'	C3'	122,8(4)	N2	C7	C3	115,5(4)
N1	C2	C3	122,6(3)	O1'	C7'	N2'	122,0(4)
C2'	C3'	C4'	118,2(4)	O1'	C7'	C3'	119,4(4)
C2'	C3'	C7'	117,6(3)	N2'	C7'	C3'	118,6(3)

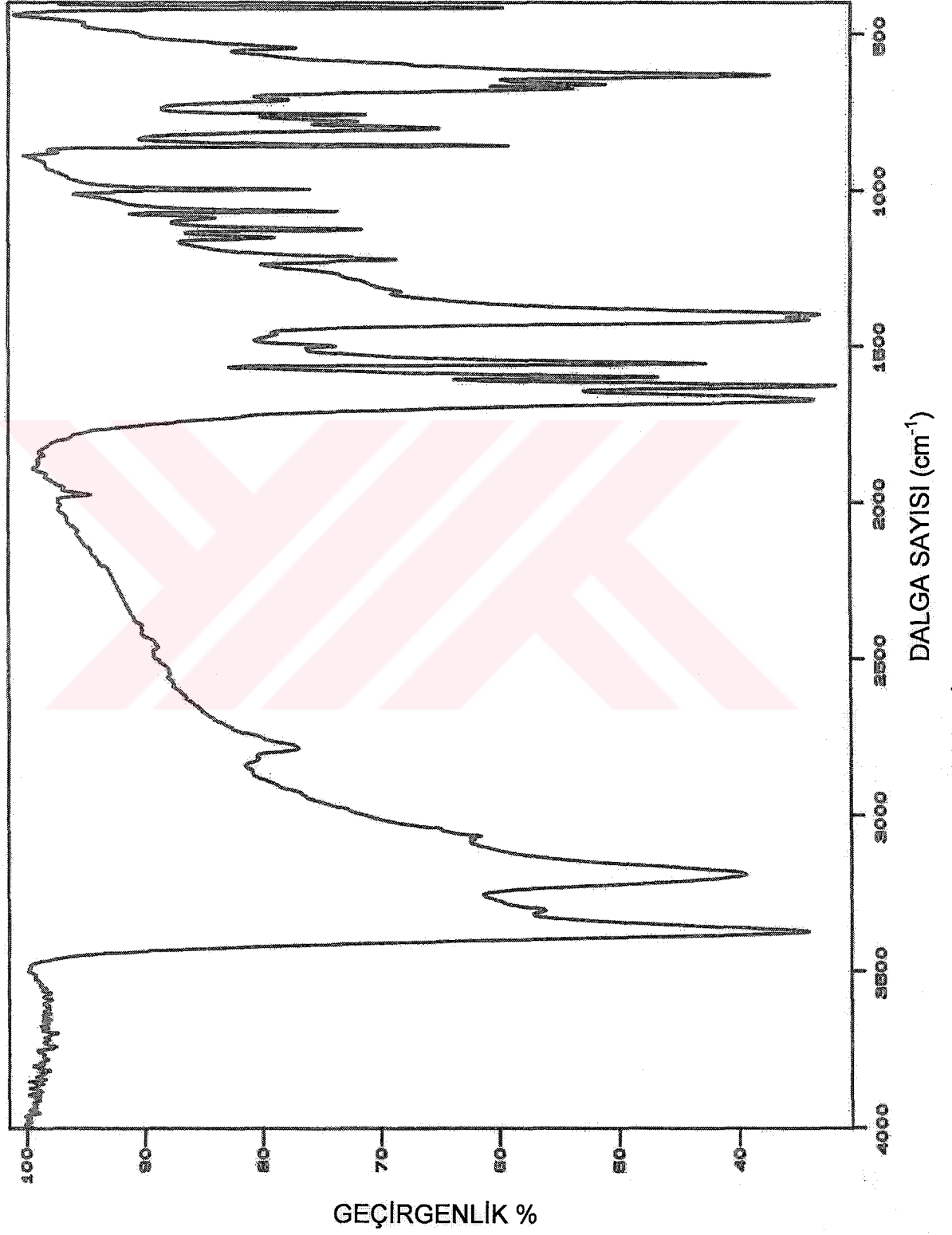
Çizelge 7.15 Nikotinamid molekülü ve Zn(nikotinamid)₂Cl₂ kristali için titreşim dalga sayıları ve işaretlemeleri [94]

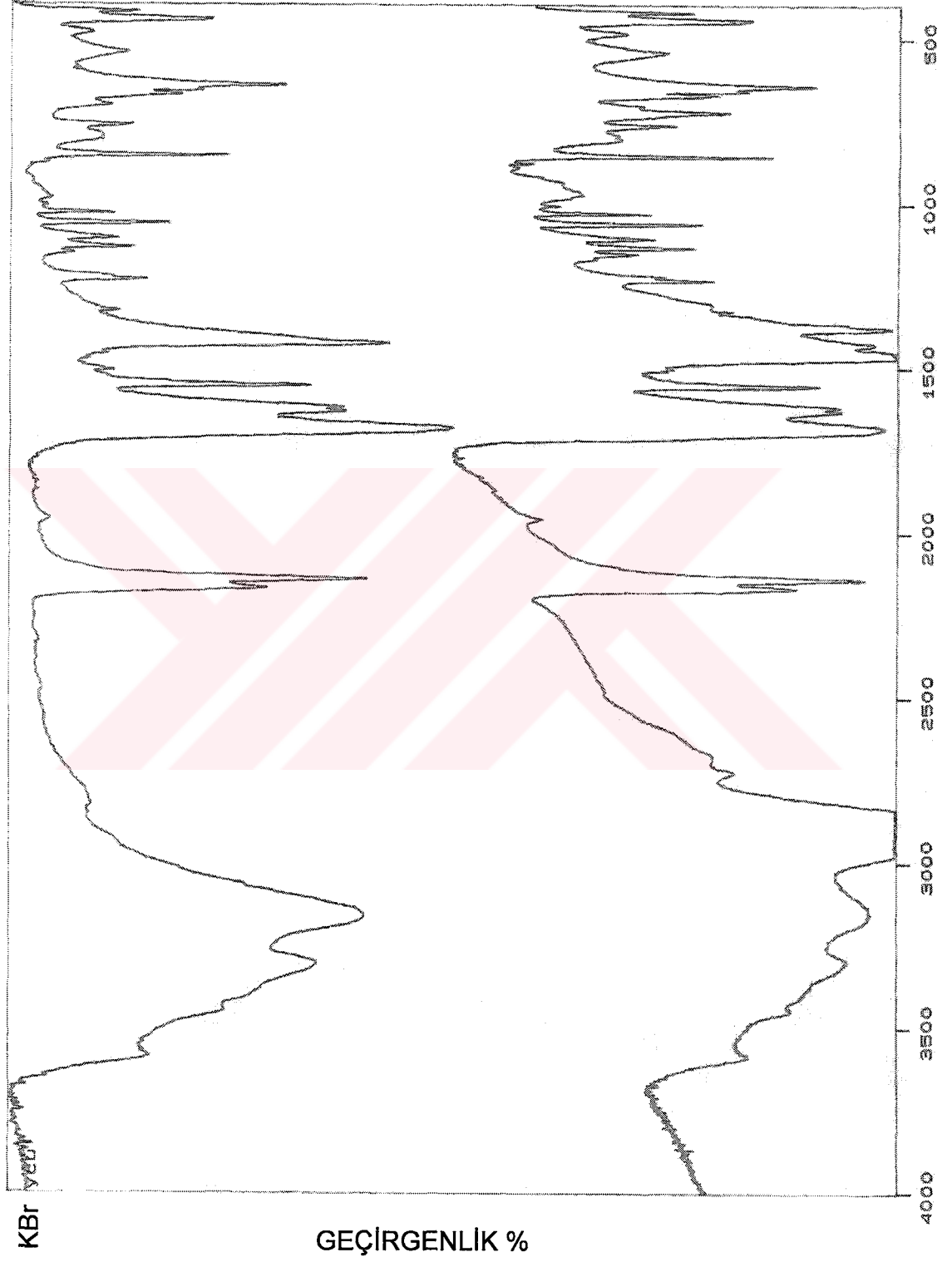
Serbest Nikotinamid (KBr)	Zn(nik) ₂ Cl ₂	İşaretleme
3368 vs	3370 m	NH ₂ asy str
3161 s	3171 s	NH ₂ sym str
3060 m	3060 sh	CH str (py)
1679 vs	1680 vs	C=O str (am)
1618 vs	1622 s	NH ₂ def (am)
1592 vs	1604 vs	ring str (py)
1573 s	1569 m	ring str (py)
1484 m	1489 vw	
1423 vs	1438 s	CC str (py)
1395 vs	1387 vs	CN str (am)
1339 s	1330 vw	CC str (py)
1254 vw	1243 vw	
1230 vw		i.p. CH (py)
1201 s	1204 s	CC str (py)
1153 m	1156 m	NH ₂ rock
1123 m	1138 s	CC str (py)
1106 vw	1107 m	
1090 vw		i.p. CH (py)
1028 s	1052 s	
995 vw	1024 m 997 vw	ring str (py)
970 vw	962 vw	ring str (py)
936 vw	943 w	o.p.CH (py)
829 m	829 m	o.p.CH (py)
778 m	808 m	CC ring breat (py)
702 s	991 s	o.p. ring def (py)
644 m	656 s	NH ₂ wagging
622 vs	636 w	O=CN bend (am)
602 vs	610 s	
590 sh	590 vw	
510 m	523 vw	o.p.CH (py)
411 m	427 m	non pl ring def
	417 vw	

Py:piridin; am:amid; asy:asimetrik; sym:simetrik; rock:sallanma; str:gerilme; i.p:düzlem içi; breat:nefes alma; o.p:düzlem dışı; pl:düzlemsel; def.bozulma vs:çok kuvvetli; s:kuvvetli; m:orta; w;zayıf; vw:çok zayıf; sh: omuz; non pl:düz. olmayan

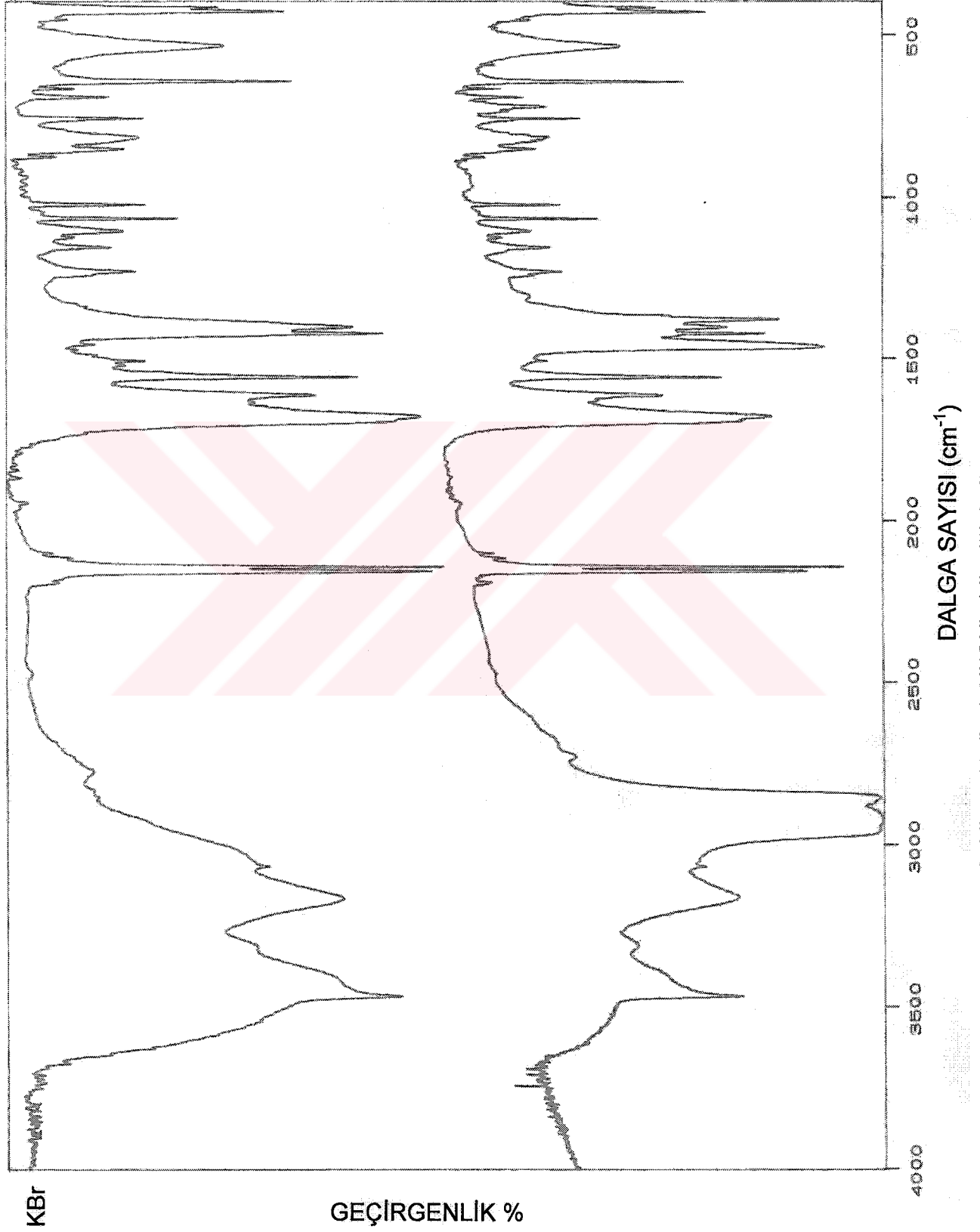


Şekil 7.4 MoLEN versiyonu ortep çizimi [94]

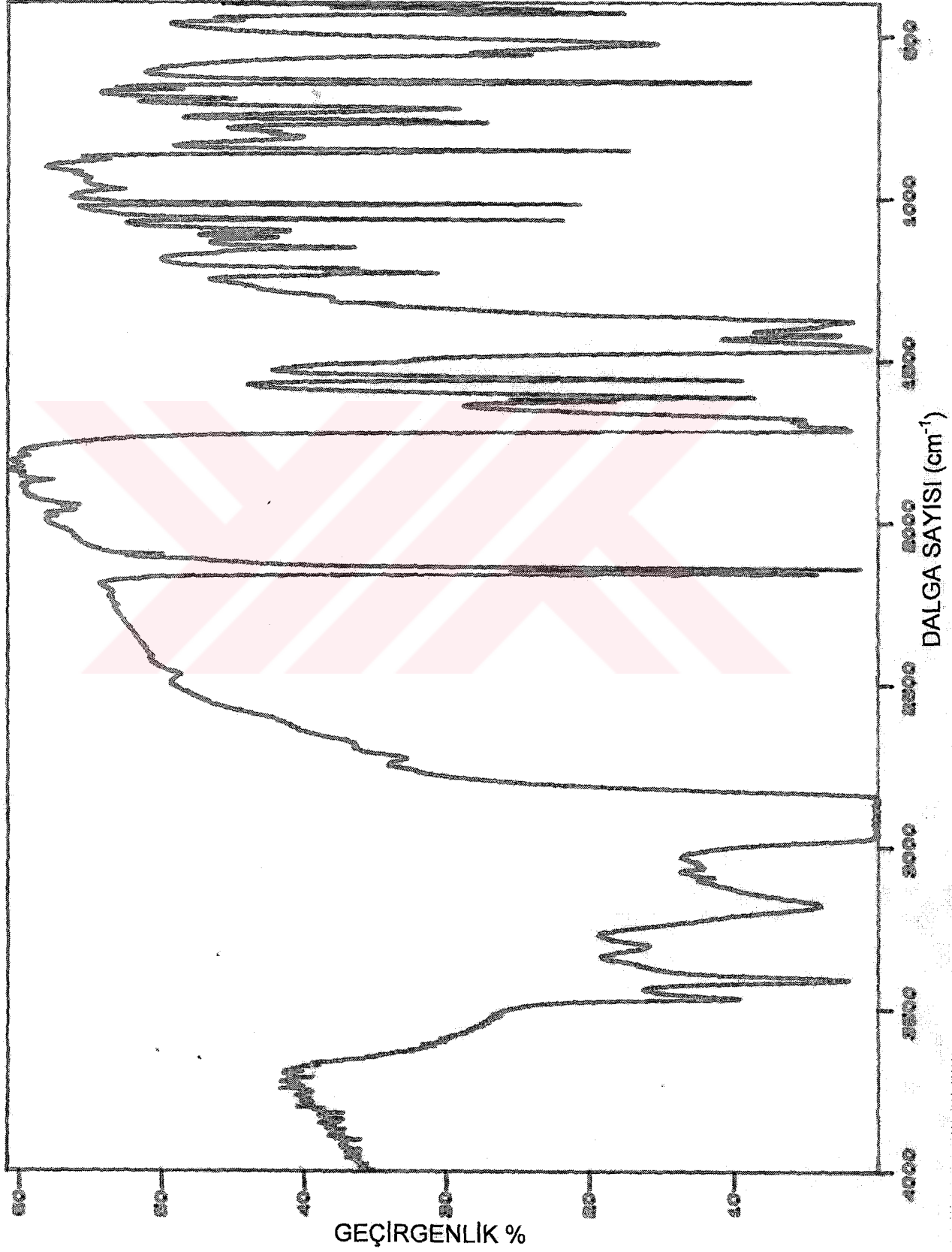




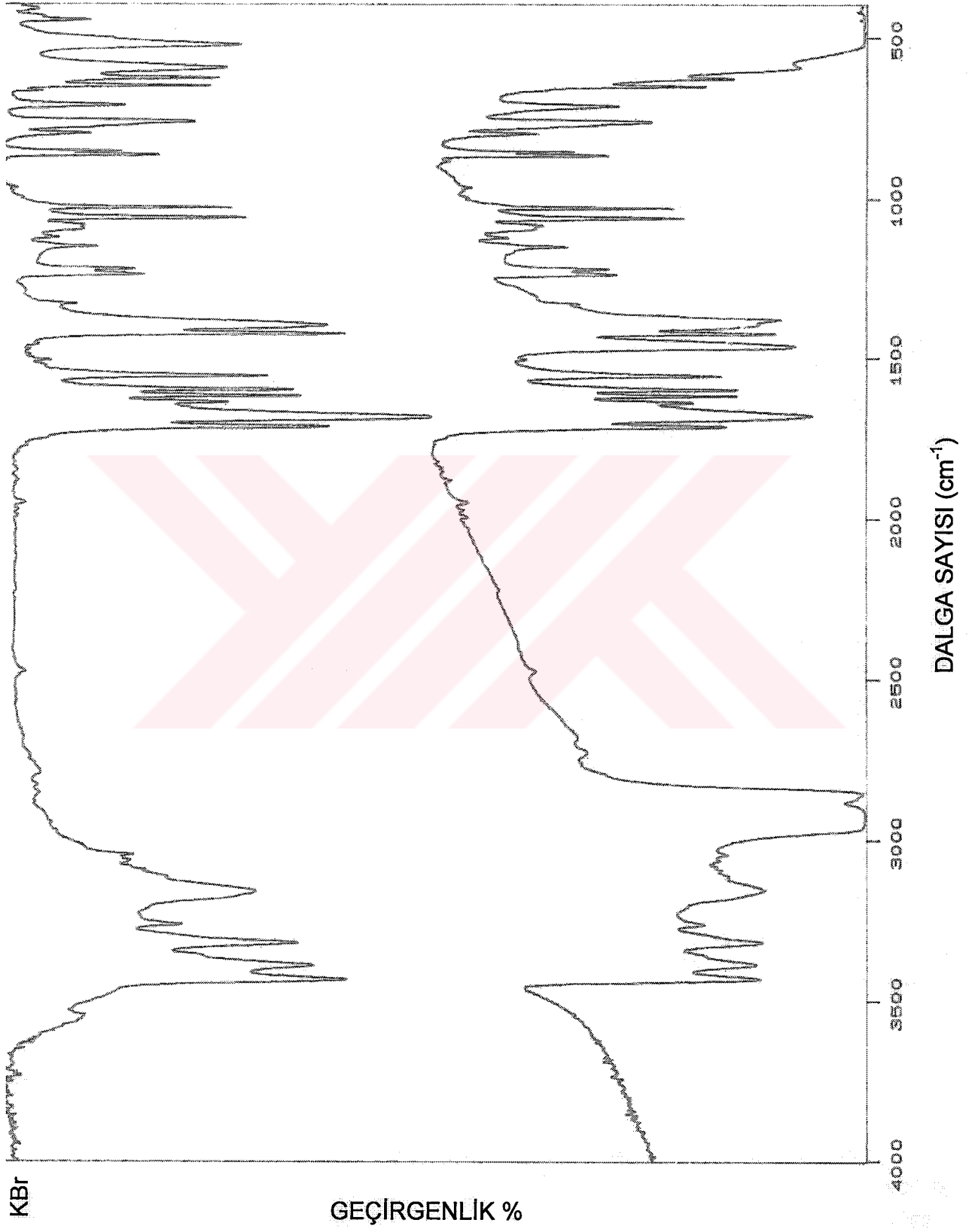
Şekil 7.6 Cu(izo)₂Ni(CN)₄ bileşiğinin IR spektrumu KBr ve nujol ile



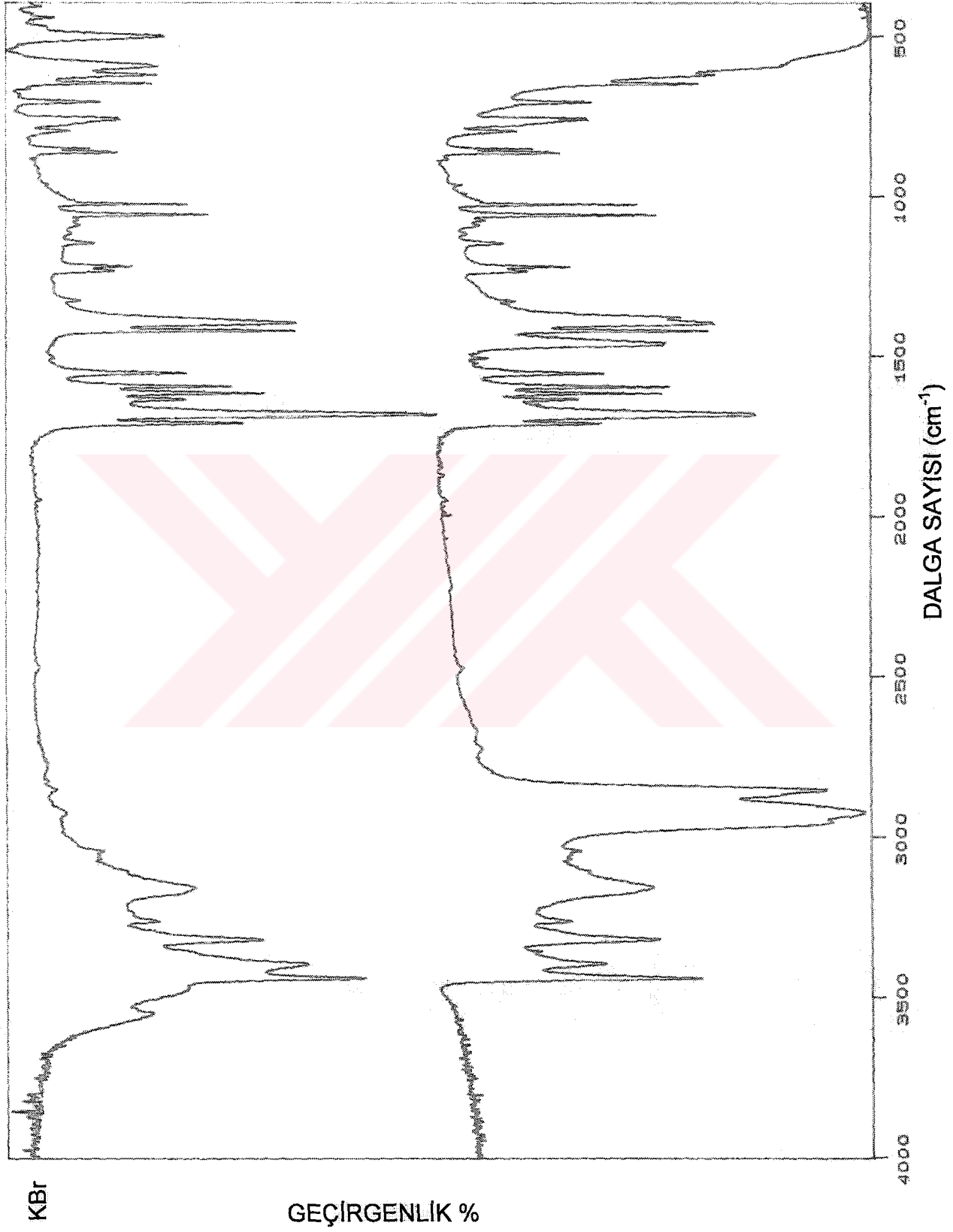
Şekil 7.7 Zn(izo)₂Ni(CN)₄ bileşiğinin IR spektrumu KBr ve nujol ile



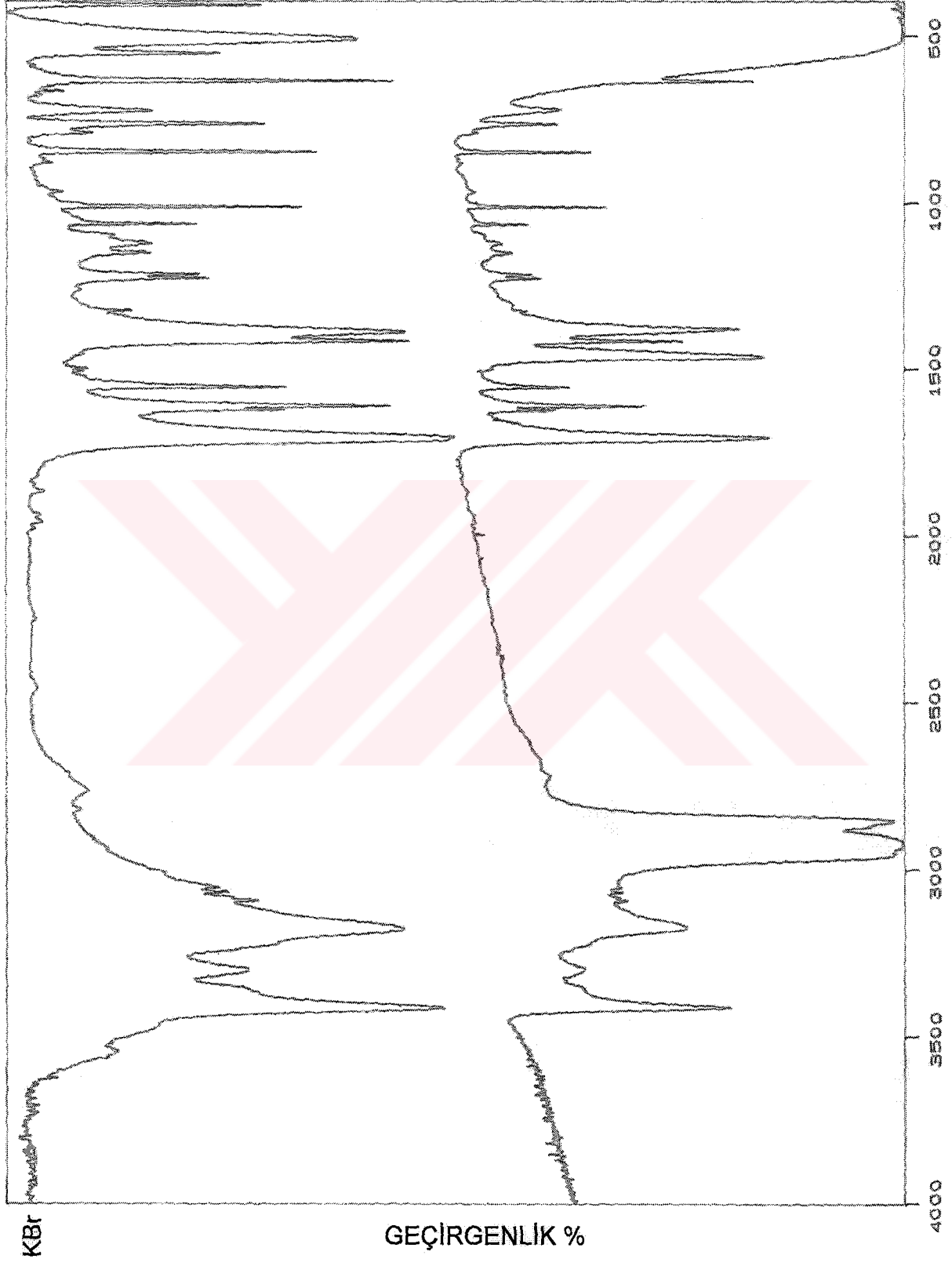
Şekil 7.8 Cd(izo)₂Ni(CN)₄ Bileşiğinin IR spektrumu nujol ile



Şekil 7.9 $\text{Zn(izo)}_2\text{Cl}_2$ bileşiğinin IR spektrumu KBr ve nujol ile

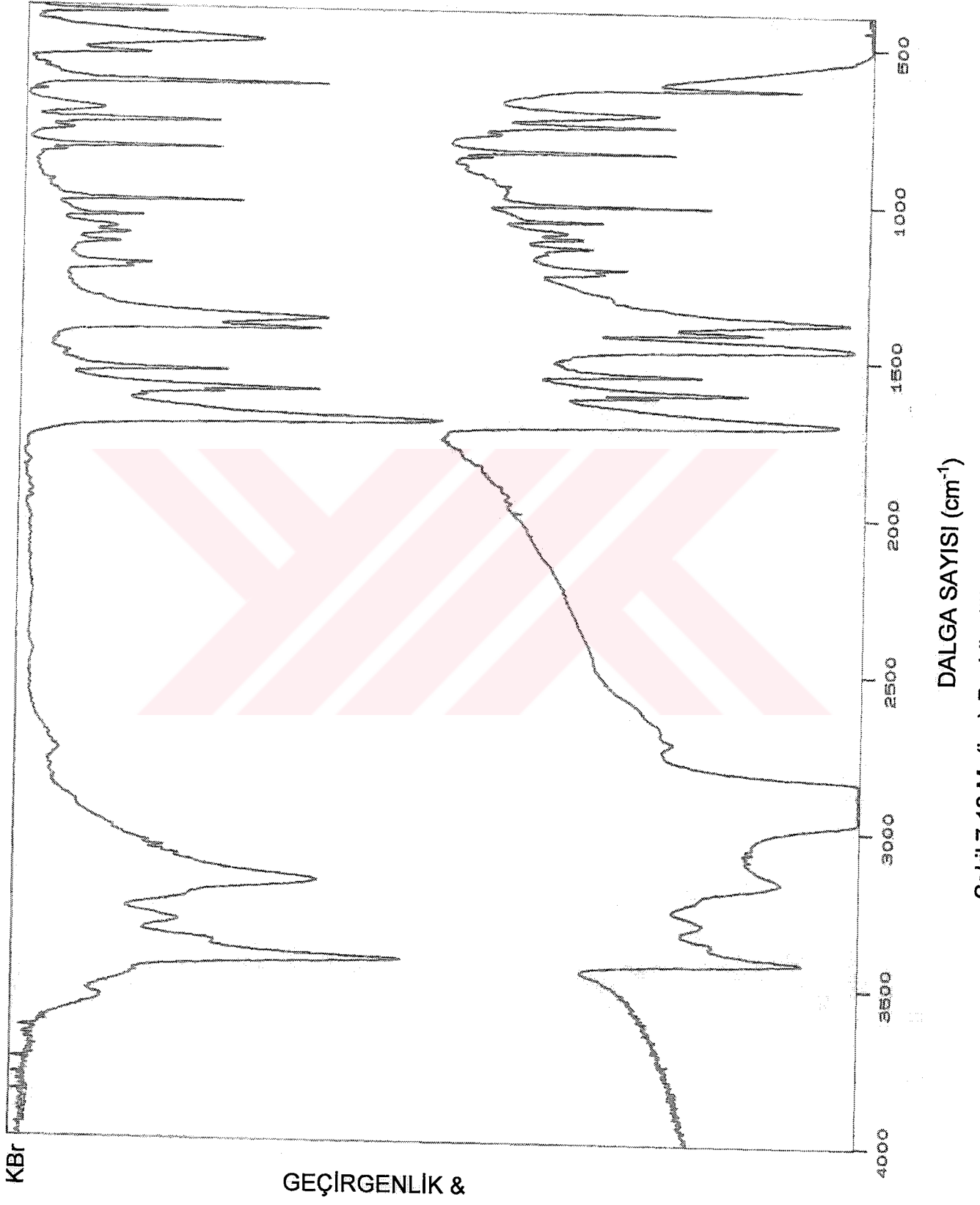


Şekil 7.10 $\text{Zn(izo)}_2\text{Br}_2$ bileşiğinin IR spektrumu KBr ve nujol ile

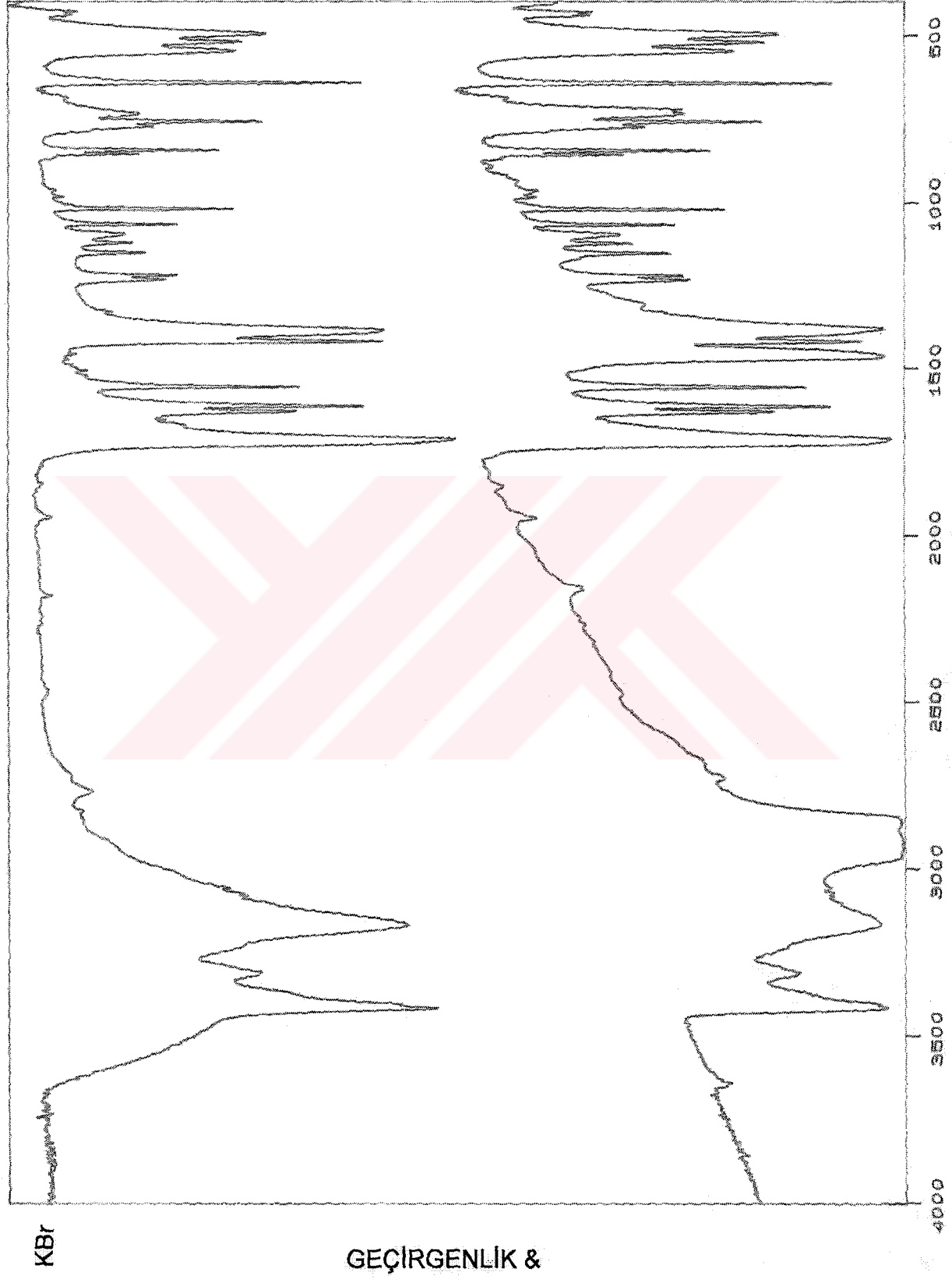


DALGA SAYISI (cm^{-1})

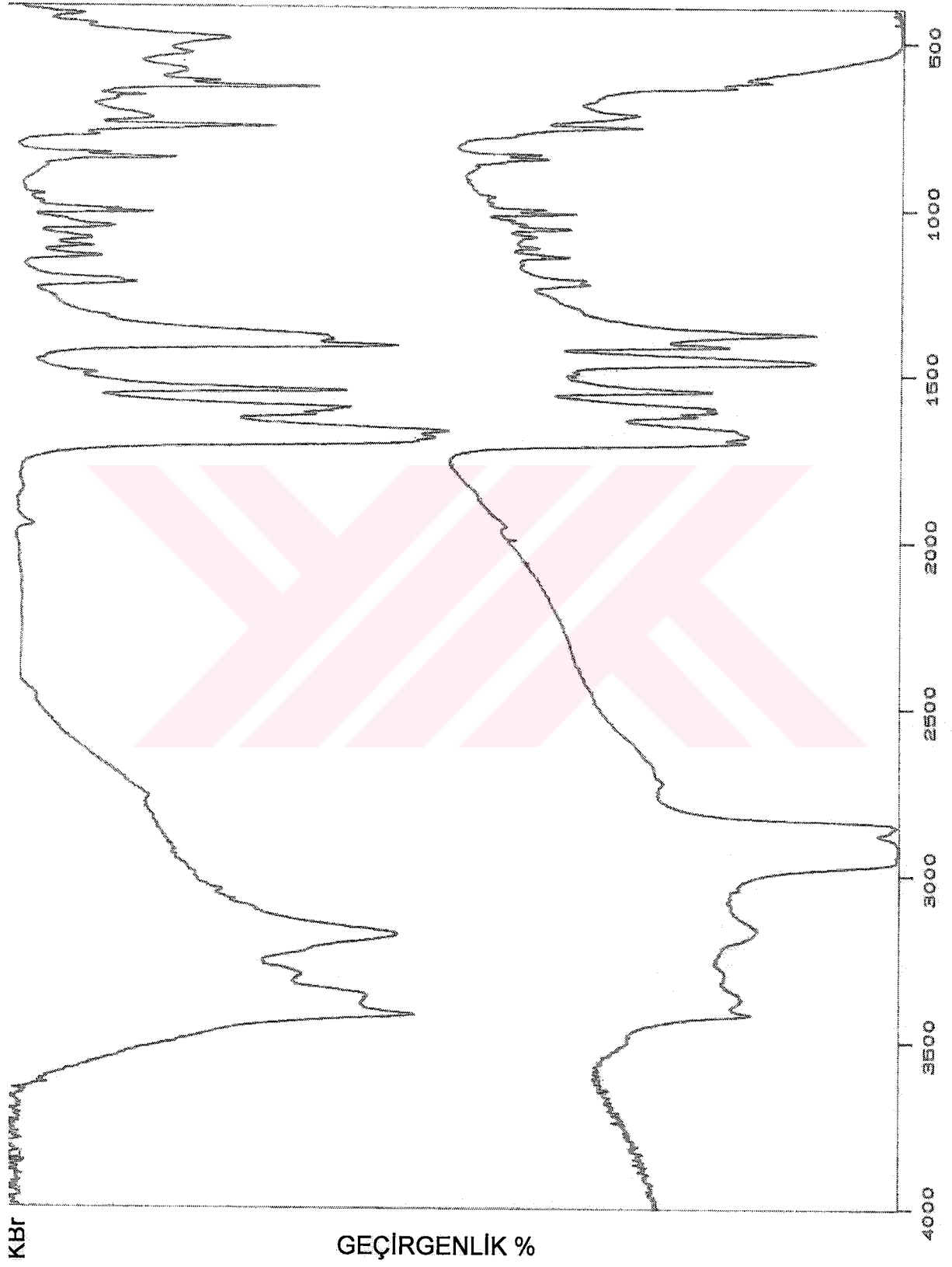
Şekil 7.11 $\text{Mn(izo)}_2\text{Cl}_2$ bileşiğinin IR spektrumu KBr ve nujol ile



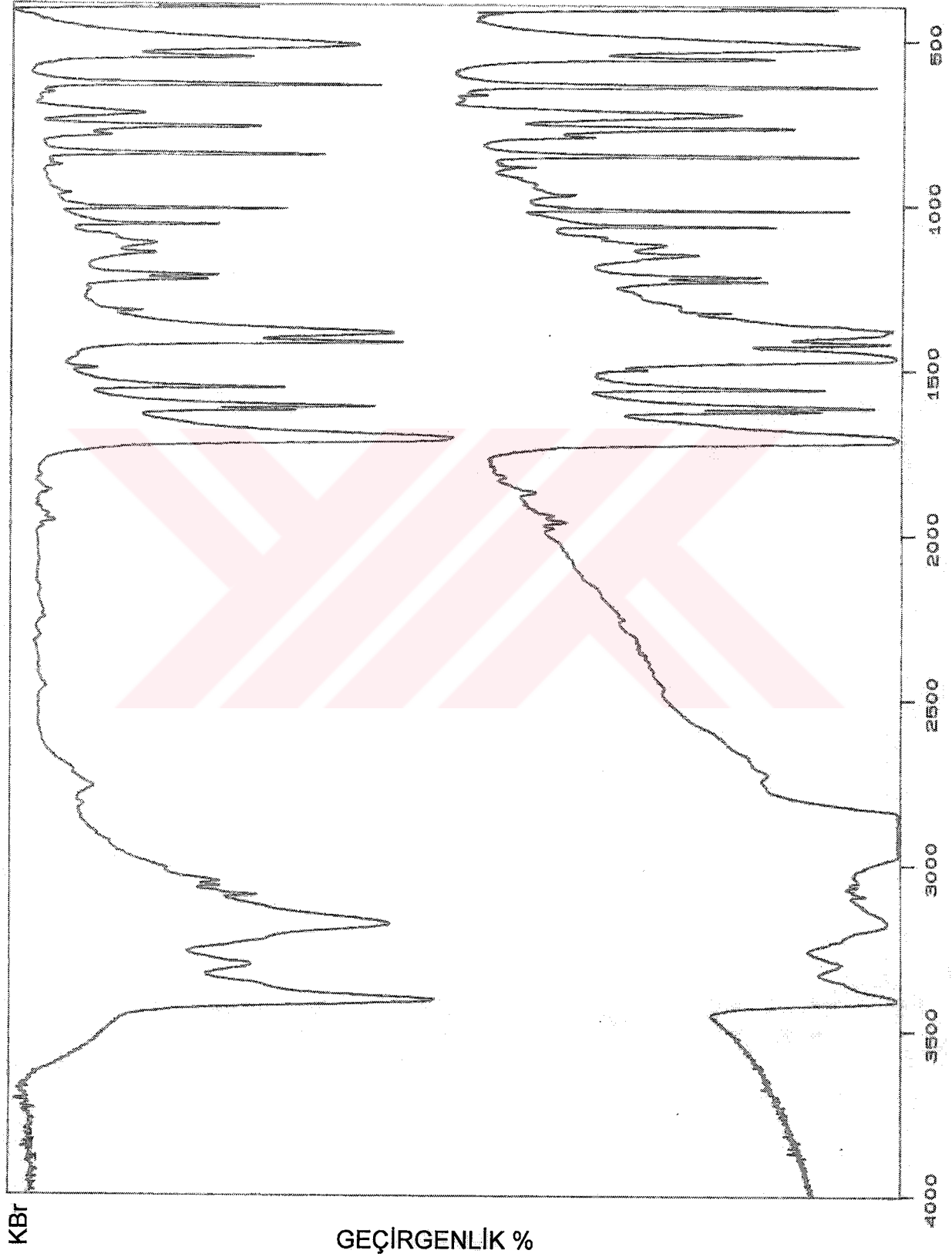
Şekil 7.12 Mn(izo)₂Br₂ bileşiğinin IR spektrumu KBr ve nujol ile



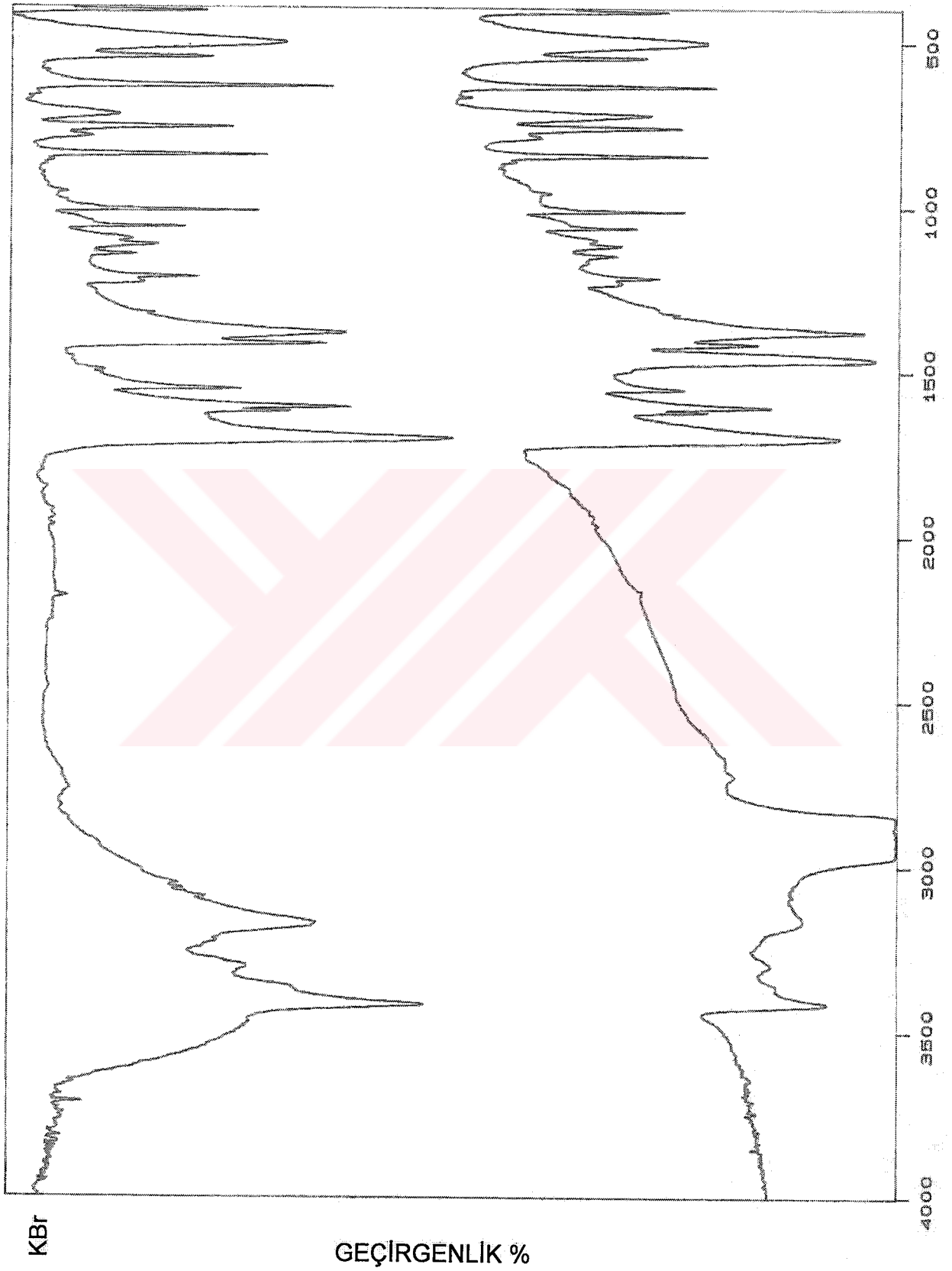
Şekil 7.13 $\text{Co(izo)}_2\text{Cl}_2$ bileşiğinin IR spektrumu KBr ve nujol ile



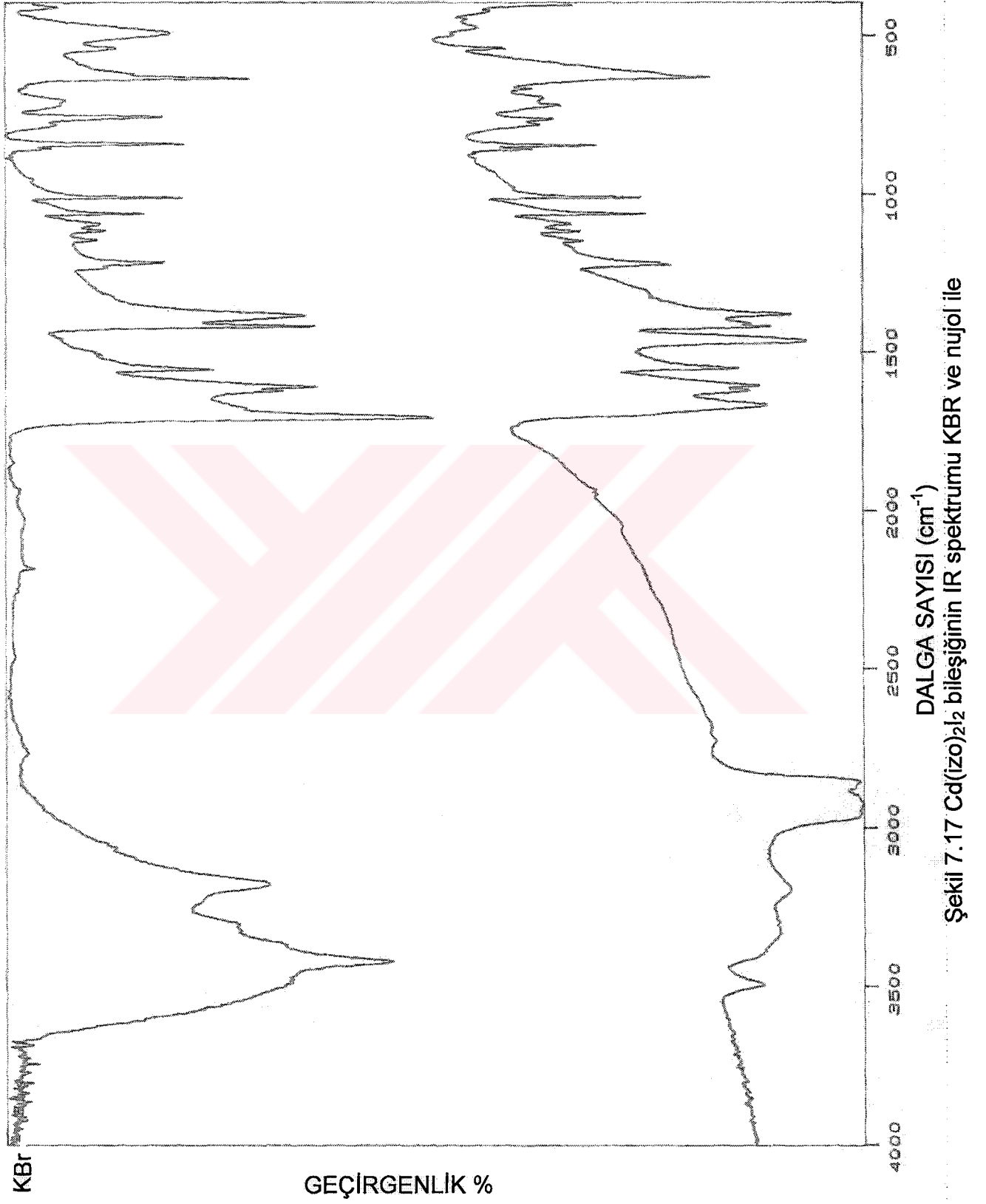
Şekil 7.14 Co(izo)₂Br₂ bileşiğinin IR spektrumu KBr ve nujol ile

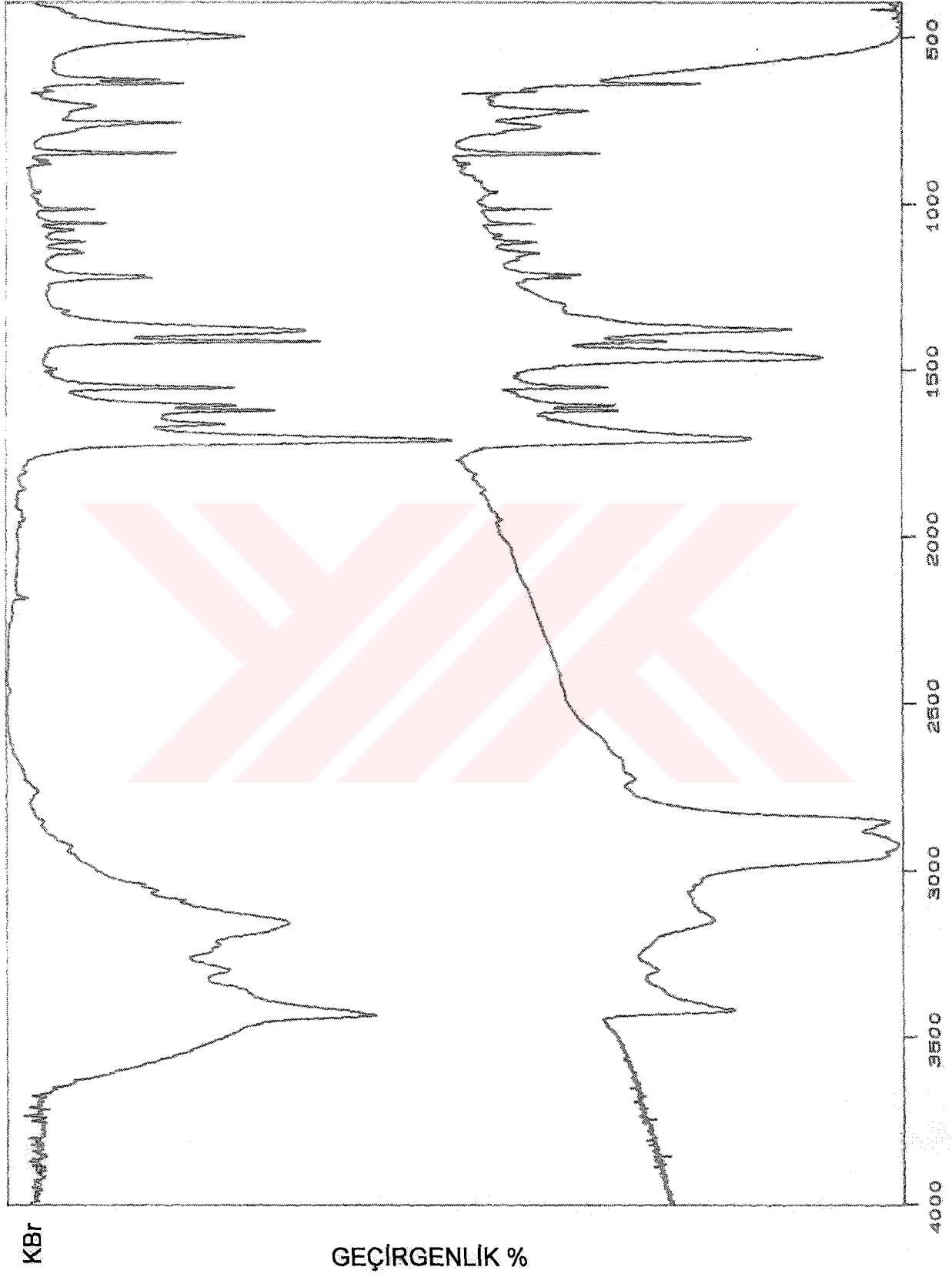


Şekil 7.15 Cd(izo)₂Cl₂ bileşiğinin IR spektrumu KBr ve nujol ile

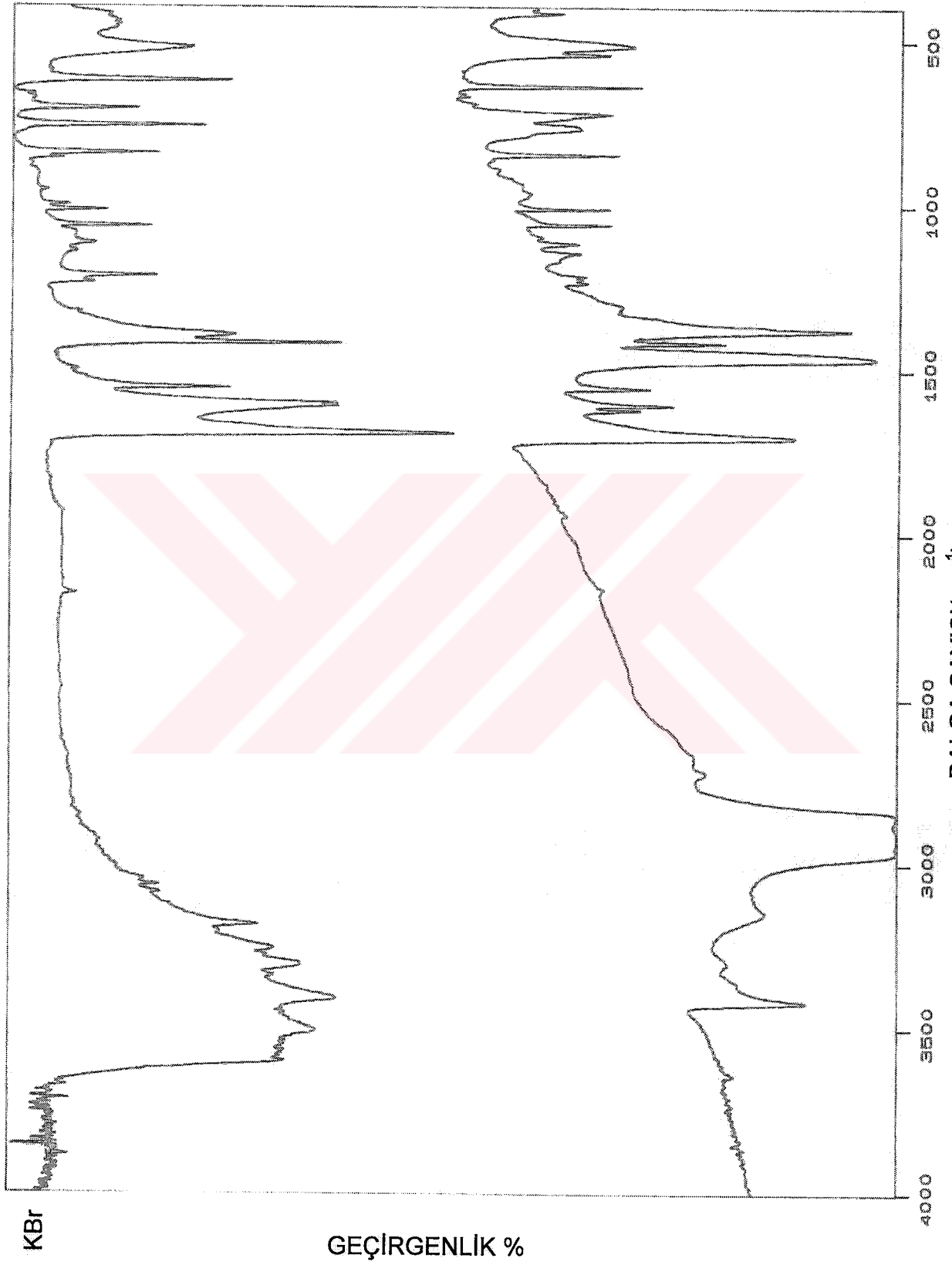


Şekil 7.16 Cd(izo)₂Br₂ bileşiğinin IR spektrumu KBr ve nujol ile

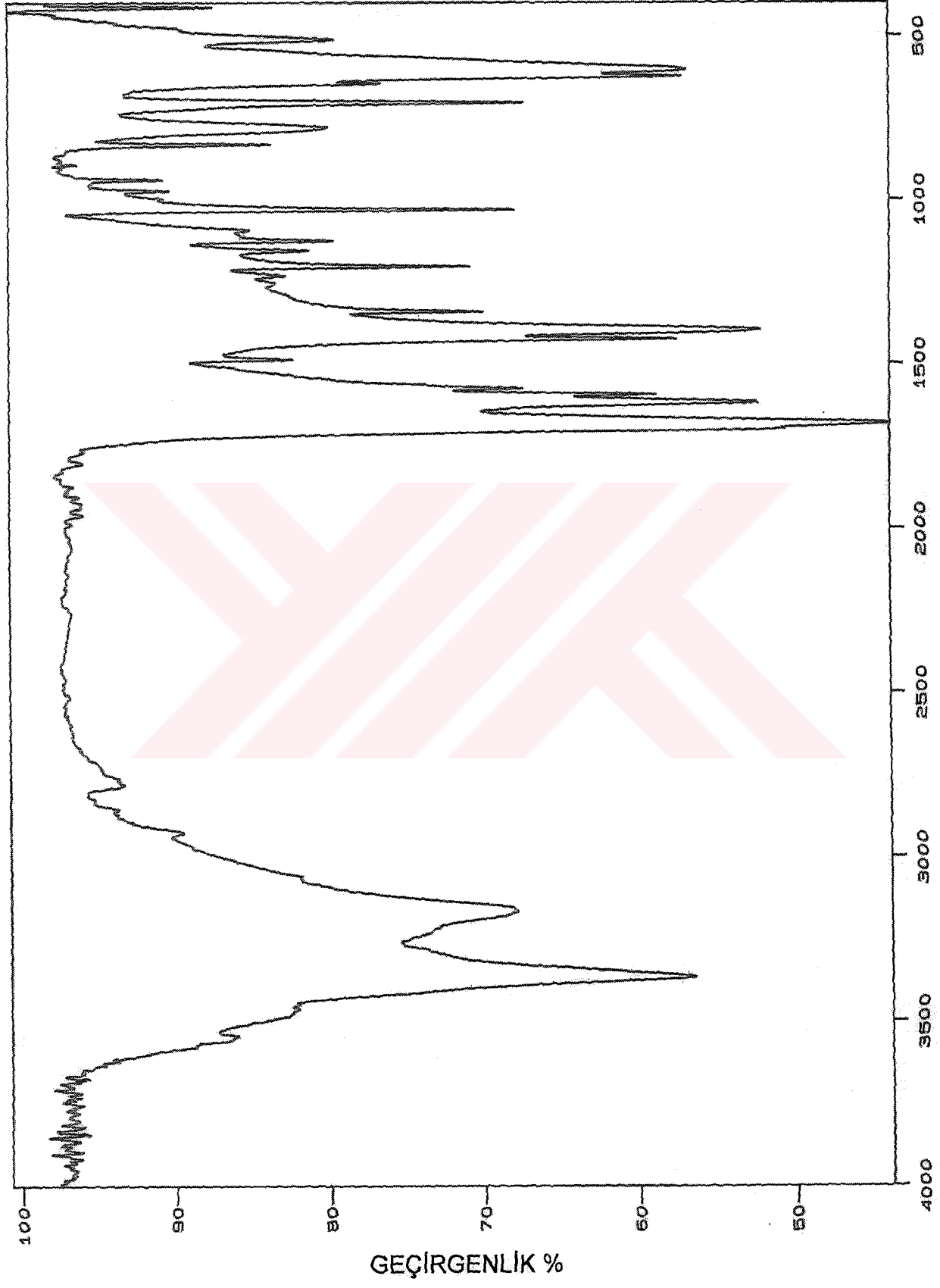




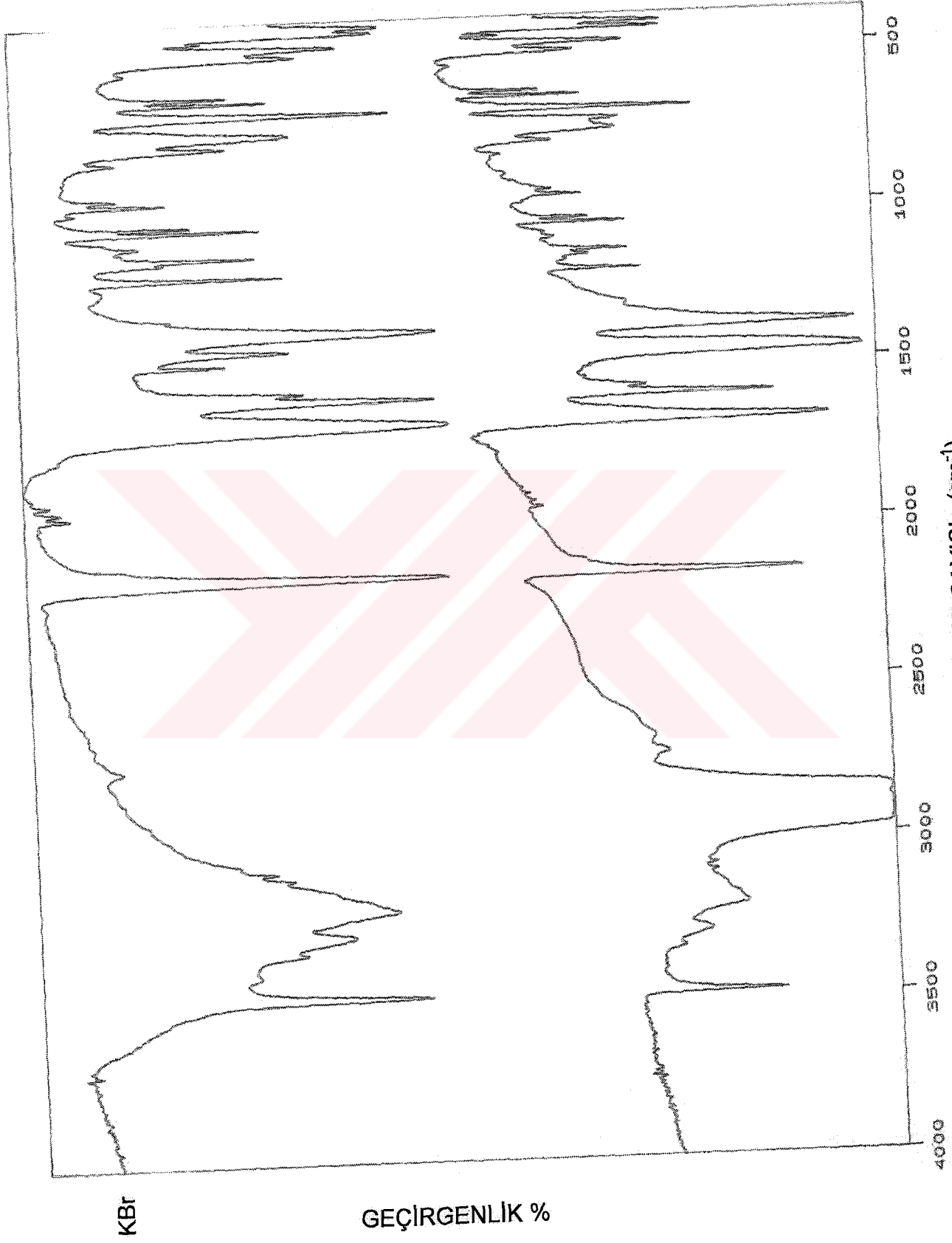
Şekil 7.18 Cu(izo)I₂ bileşiğinin IR spektrumu KBr ve nujol ile



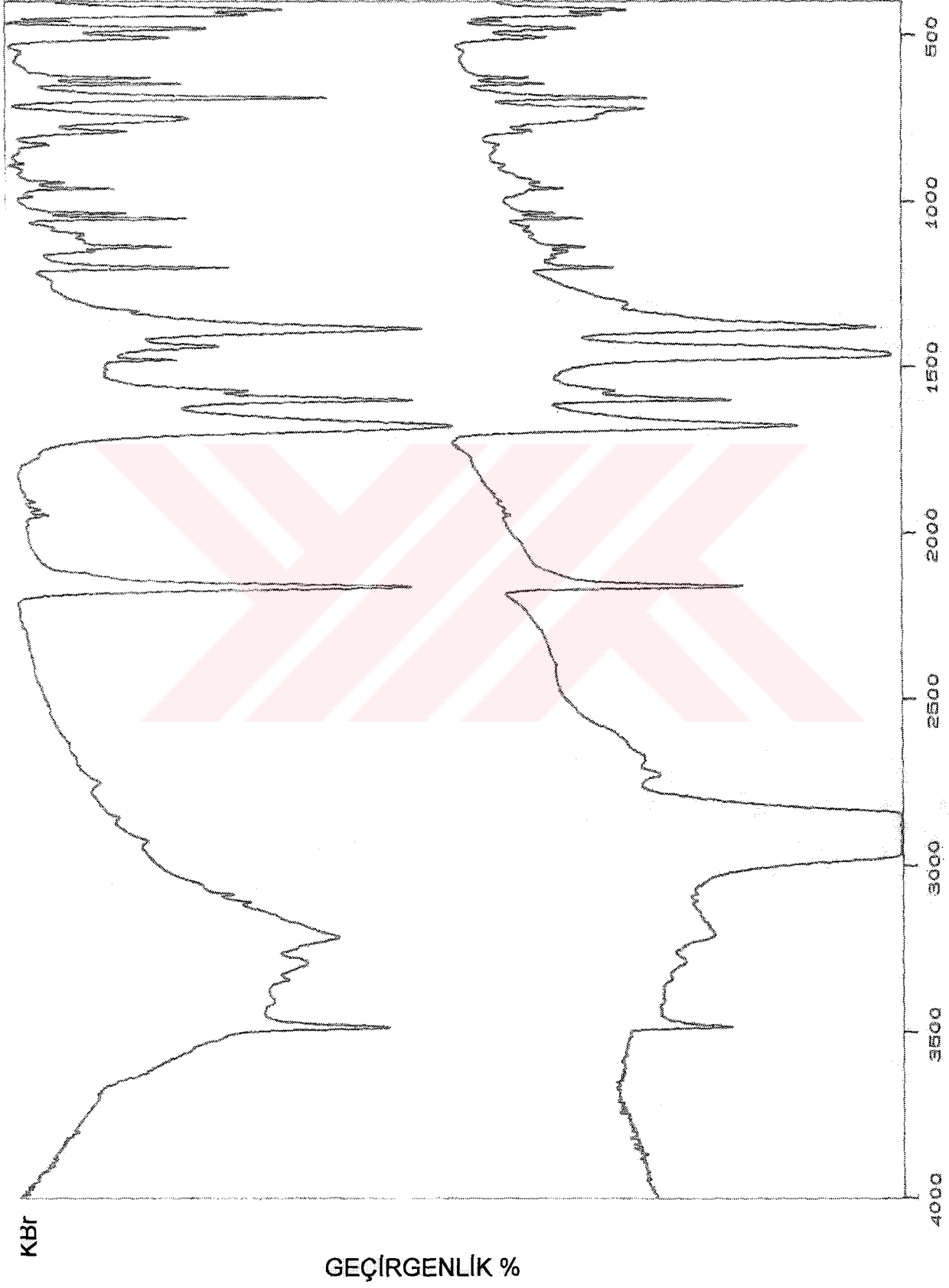
Şekil 7.19 Hg(izo)Br₂ bileşiğinin IR spektrumu KBr ve nujol ile



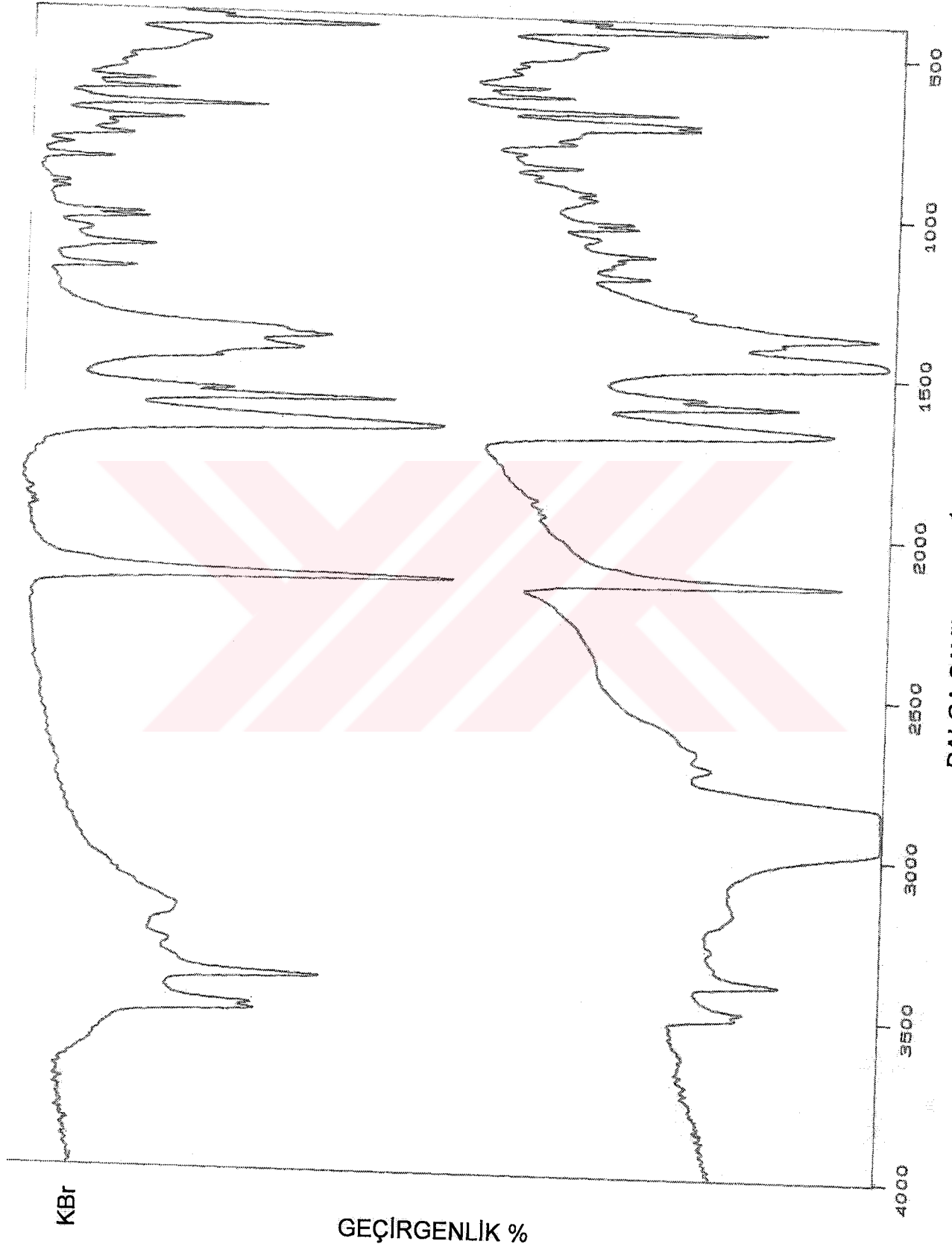
Şekil 7.20 Nikotinamid molekülün IR spektrumu KBr ile



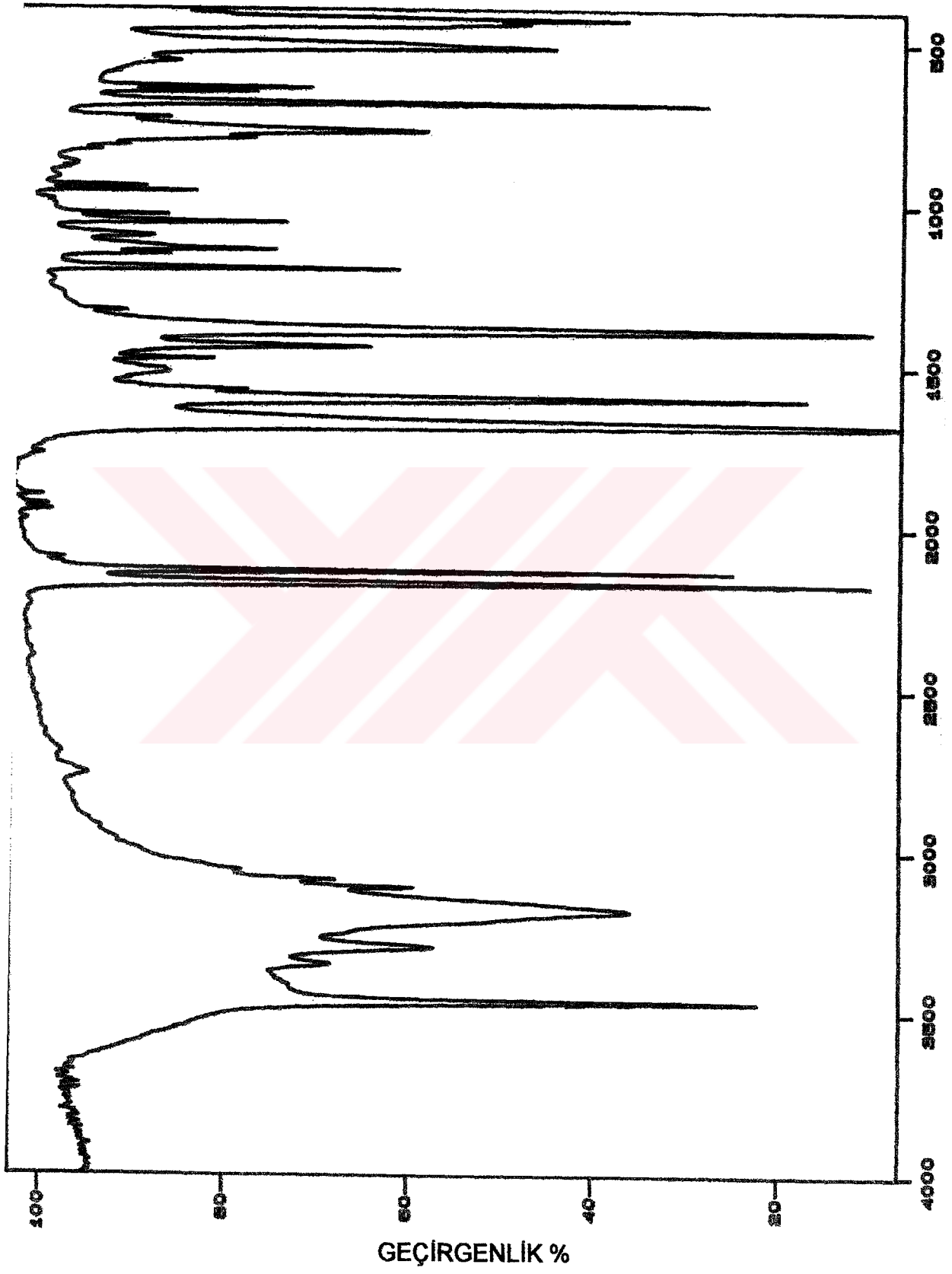
Şekil 7.21 $\text{Co}(\text{nik})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ bileşiğinin IR spektrumu KBr ve nujol ile



Şekil 7.22 Ni(nik)₂Ni(CN)₄ bileşiğinin IR spektrumu KBr ve nujol ile



Şekil 7.23 $\text{Mn}(\text{nik})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ bileşiğinin IR spektrumu KBr nujol ile



Şekil 7.24 $\text{Cu}(\text{nik})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ bileşiğinin IR spektrumu KBr ile

8. GENEL SONUÇLAR

Bu çalışmada Hofmann tipi $M(\text{izonikotinamid})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ [$M = \text{Cd}, \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Cu}$], $M(\text{nikotinamid})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ [$M = \text{Cd}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Co}, \text{Mn}$] metal(II) tetrasiyanonikelat kompleksleri, $M(\text{izonikotinamid})_n\text{Br}_2$ [$M = \text{Mn}, \text{Co } n = 2; M = \text{Hg } n = 1$], $M(\text{izonikotinamid})\text{I}_2$ [$M = \text{Zn}, \text{Cu}$] metal halojen bileşikleri ve $\text{Zn}(\text{nikotinamid})_2\text{Cl}_2$ tek kristali kimyasal yollardan ilk kez elde edildi. Ayrıca, $M(\text{izonikotinamid})_2\text{X}_2$ [$M = \text{Cd}, \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Co } X = \text{Cl}; M = \text{Cd}, \text{Zn } X = \text{Br}; M = \text{Cd } X = \text{I}$], $M(\text{izonikotinamid})\text{X}_2$ [$M = \text{Zn}, \text{Cu}; X = \text{I}$] metal halojen bileşikleri de elde edildi. Elde edilen bileşiklerin ve tek kristalin infrared spektrumları $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ bölgesinde kaydedildi. Ayrıca $\text{Mn}(\text{izonikotinamid})_2\text{Cl}_2$, $\text{Zn}(\text{izonikotinamid})_2\text{Br}_2$, $\text{Hg}(\text{izonikotinamid})\text{Br}_2$ bileşiklerinin yapıları X-ışınları toz kırınım çalışması yapılarak karakterize edildi. $\text{Zn}(\text{nikotinamid})_2\text{Cl}_2$ tek kristalinin yapısı ise X-ışınları kırınım yöntemiyle tayin edildi. Bu bileşiklerin C, H, N analizlerinin sonuçları verildi. Çalışmaların başlangıcında öncelikle serbest izonikotinamid ve nikotinamidin infrared spektrumları kaydedildi. Bu spektrumlar Aldrich kataloğundakilerle [95] karşılaştırıldı ve uyum içinde olduğu görüldü. Serbest ligand moleküllerinin (izonikotinamid veya nikotinamid) titreşim frekansları ile bileşik yapılarıdaki ligand molekülünün titreşim frekansları karşılaştırıldı. Bileşiklerin ligand frekanslarında bileşik oluşumu nedeniyle, serbest ligand moleküllerine (amid grubu hariç) göre kaymalar gözlemlendi. Spektrumların incelenmesi sonucunda bu kaymaların; metale bağlı olarak değiştiği ve ligandın iç titreşimleri ile M-N(ligand) bağı titreşimleri arasındaki mekanik çiftlenimden kaynaklandığı sonucuna varıldı. Bu kaymaların metallerin ikinci iyonizasyon potansiyellerinin artış sıralamasıyla ($\text{Cd} < \text{Co} < \text{Ni} < \text{Cu}$) uygun olduğu görüldü. Komplekslerde $\text{Ni}(\text{CN})_4$ tabaka yapısına ait titreşimler çizelgelerde verilmiş olup $\nu(\text{CN})$ ve $\delta(\text{NiCN})$ gerilme ve bükülme titreşim değerleri Hofmann tipi bileşiklerdeki değerlere oldukça yakın çıkmıştır.

Izonikotinamid metal (II) tetrasiyanonikelat bileşiklerinin infrared spektrumlarında $\nu(\text{CN})$ ve $\delta(\text{NiCN})$ tek ve keskin bir pik yerine iki şiddetli pik

gözlemlendi. CN gerilme pikinde gözlenen bu tür yarılmalarda anilin kompleks ve klatratların da gözlenmiş ve bu grupta Ni atomu etrafında düzgün karesel düzenden sapma ve simetrisinin zayıflaması şeklinde açıklanmıştır. Tabaka yapısı titreşimlerinin bu benzerliğinden dolayı elde edilen bileşikler Hofmann tipi bileşiklerdir.

Nikotinamid metal (II) tetrasiyanonikelat bileşiklerinin infrared spektrumlarında $\nu(\text{CN})$ (E_u) ve $\delta(\text{NiCN})$ (E_u)' ya ait tek ve keskin bir pik gözlenmiştir. Bu bileşiklerin $\text{Ni}(\text{CN})_4$ grubuna ait gözlenen titreşim bandları polimerik tabaka yapısı gösteren bileşiklere ve Hofmann tipi klatratlara büyük benzerlik göstermektedir. Bu bilgilerin ışığında Nikotinamid metal(II) tetrasiyanonikelat bileşik yapılarının $[\text{M-Ni}(\text{CN})_4]_\infty$ polimerik tabakalardan oluştuğunu düşünmekteyiz. Buna göre $\text{Ni}(\text{CN})_4$ anyonları M-nikotinamid kationları ile bir tabaka yapısı oluşturmaktadırlar. Nikotinamid molekülleri bu tabakaların altında ve üstünde yer almaktadırlar. Ni atomları düzgün karesel düzende CN grubunun dört karbonu ile, metal atomu da oktahedral düzende CN grubunun dört azotu ve nikotinamid molekülünün iki azotu ile çevrilidir.

Metal halojen izonikotinamid bileşiklerinde ligand molekülüne ait titreşim frekanslarının serbest ligand molekülünün titreşim frekanslarına göre yükseğe kaydığı anlaşıldı. Bu da bize izonikotinamidin bileşiklerde serbest halde olmayıp bağlı olduğunu göstermektedir. Ayrıca yine çizelgelerden ve spektrumlardan anlaşılabileceği gibi kaymalar metalden metale farklılık göstermektedir. Benzer kaymalar piridin[64], Anilin[68] ve Anilin türevlerinin[69] bileşiklerinde de gözlenmiş olup izonikotinamid molekülünün iç titreşimleri ile M-N(izonikotinamid) titreşimleri arasında mekanik çiftlenimden kaynaklandığını düşünmekteyiz. Bu komplekslerde yüksek frekansa kaymalar, bileşiklerde metale bağlanmanın liganddaki karbonil oksijeninden değil de piridin halkasındaki azottan olduğu yorumunu yapmamızı sağladı. Benzer yapı gösteren bileşiklerde bu kayma değerleri

metallerin ikinci iyonizasyon potansiyellerindeki sıralamaya ($\text{Cd} < \text{Co} < \text{Ni} < \text{Cu}$) uygundur. Yine benzer yapı gösteren aynı metalli bileşiklerde bu kaymalar halojene bağlı olup $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ sıralamasına uygundur. Hazırlanan metal halojen bileşiklerinden $\text{Mn}(\text{izonikotinamid})_2\text{Cl}_2$, $\text{Zn}(\text{izonikotinamid})_2\text{Br}_2$, $\text{Hg}(\text{izonikotinamid})\text{Br}_2$ X-ışınları toz difraksiyon metodu ile incelenmiş ve elde edilen sonuçlar çizelgelerde verilmiştir. Bu sonuçların elde edilen komplekslerin yapılarının tayininde infrared spektrumlarının incelenmesi sonucu önerilen yapılarla uyumlu olduğu görülmüştür.

$\text{Zn}(\text{nikotinamid})_2\text{Cl}_2$ tek kristali ilk kez sentezlenmiş ve yapı çözümü Semra İDE tarafından X-ışınları tek kristal yöntemi ile tayin edilmiş, yine bu kristalin yapısının infrared spektrumuna göre önerilen yapıyla aynı olduğu saptanmış ve bunlara ait sonuçlar çizelgelerde verilmiştir. Bu sonuçlar değerlendirilerek ortak bir çalışma olarak düzenlenmiş ve yayın halini almıştır [94].

Elde edilen bilgilerin ışığında $\text{M}(\text{izonikotinamid})_2\text{X}_2$ [$\text{M} = \text{Cd}, \text{Mn}, \text{Co}$ $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ve $\text{M} = \text{Cd}$ $\text{X} = \text{I}$], $\text{M}(\text{izonikotinamid})\text{X}_2$ [$\text{M} = \text{Zn}, \text{Cu}$ $\text{X} = \text{I}$ ve $\text{M} = \text{Hg}$ $\text{X} = \text{Br}$], $\text{Zn}(\text{izonikotinamid})_2\text{X}_2$ [$\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$] metal halojen bileşiklerinin ve $\text{Zn}(\text{nikotinamid})_2\text{Cl}_2$ tek kristalinin yapılarının da sırasıyla polimerik oktahedral, dimerik oktahedral tetrahedral ve bozuk tetrahedral konfigürasyonda olduğunu düşünmekteyiz.

İzonikotinamid metal (II) tetrasiyanonikelat ve $\text{Cd}(\text{izo})_2\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) halojen bileşikleri için elde edilen sonuçlar değerlendirilerek makale haliner getirilmiş ve sunulmuştur [96].

İzonikotinamid metal halojen bileşiklerinin infrared sonuçları, toz kırınım çalışması ve elemental analiz sonuçları ortak bir çalışmayla makale haline getirilip sunulmuştur [97].

Serbest nikotinamid molekülünün atomlar arası bağ uzunlukları, bağ açıları ve infrared titreşim frekansları GAUSSIAN98 paket programı yardımıyla Hartree-Fock ve Yoğunluk Fonksiyon Teorisinde hesaplanmıştır. Bağ uzunlukları ve bağ açıları serbest nikotinamid molekülünün kristal[77] çalışmasında elde edilen deneysel sonuçlarla uyum içerisinde olduğu görülmüştür. Elde edilen bu sonuçlar yine çizelgelerde listelenmiştir. Titreşim frekansları ise kendi deneysel sonuçlarımızla karşılaştırılmış, literatürlerdeki hata payı ölçüsünde uyumlu sonuçlar vermiştir.



KAYNAKLAR

1. Hofmann, K.A., Küspert, F.Z., 1897, Verbindungen van kohlenwasserstoffen mit an ammonia-nickel cyanide complex, **Nature**, 163-566.
2. Powell, H.M., Rayner J.H. , 1949 , Clathrate compound formet by benzene with an ammonia-nickel cyanide complex , **Nature**, 163 , 566
3. Rayner, J.H. and Powell, H.M., 1952, Structure of molecular compounds port X^* ., Crystal structure of the compounds of benzene with on ammonianickel cyanide complexes, **J. Chem. Soc.**, 319-328.
4. Davies, J.E.D., Dempster, A.B. and Suzuki, S., 1974, Clatrate and inclusion compound -II (1).The Raman spectra of Hofmann-type benzene- D_6 clatrates, **Spectrochim. Acta.**, 30 A, 1183-1192.
5. Hagan, M.,1962, Clathrates and inclusion compounds, **Reinhold**, NewYork.
6. Atwood, J.L., Davies, J.E.D. and MacNicol, D.D. , 1984 , Inclusion Compouds, Structural aspects of inclusion compounds formed by organic host lattices, Vol.1,2,3 **Academic Press**, NewYork.
7. Evans, J. C., 1960, The vibrational assignments and configuration of aniline, aniline- NHD and NH_2 , **Spectrochim Acta**, 16, 428- 442.
8. Iwamoto, T. ,1996 , Past, present and future of the clathrate inclusion compounds built of cyanometallate hosts, **J. Incl. Phenom.**, 24, 61-132.
9. Iwamoto, T., 1981, Recent developments in the chemistry of Hofmann type and the analous clathrates,**J.Mol. Struct.**, 75, 51-65.

10. Iwamoto, T. and Ohtsu, Y. , 1972, Thiophene and pyrrole clathrates of Cd(en)Ni(CN)_4 host lattice of $\text{Cd(en)Ni(CN)}_4 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ and $\text{Cd(en)Ni(CN)}_4 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_4\text{NH}$, **Chem. Lett.** , 463.
11. Lever A. B. P., Lewis J. And Nyholm R. S. 1962, **Angew. Chem.**, **72**, 1235-1246.
12. Billing D.E., 1969, The infrared spectra of some cobalt, nickel and copper complexes of heteroaromatic amines., **J. Inorg. Chem**, 31, 137-143.
13. Akyüz, S. And Dempster, A.B., 1976, An infrared and Raman spectroscopic study of metal halide pyridine complexes, **Journal of Chem. Soc. Dalton**, 1746-1749.
14. Yurdakul, Ş., Akyüz, S. and Davies, J.E.D. 1988, An infrared and Raman spectroscopic study on transition metal(II) Halide Quinoline complexes. **J.Mol.Struc.**,174,435-441.
15. Güllüoğlu M.T., Yurdakul Ş., 1998, Vibrational spectroscopic studies of transition metal(II) halide 4-acetylpyridine complexes. **Ari**, 50, 227- 229
16. Woodward, L. A., 1972, Introduction to the Theory and Molecular Vibration Spectroscopy, **Oxford**.
17. Chang,R.,1971, Basic Principles of Spectroscopy, **Mc Graw-Hill**, New York.
18. Whiffen, D. H., 1971,Spectroscopy , Second Edition, **Longman** London
19. Bransden, B.H., and Joachim, C.J.,1983, Physics of Atom and Molecules **Longman**, London.
20. Banwell,C.N.,1983, Fundamentals of Molecular Spectroscopy, 3. ed., **Mc.Graw, Hill**, London.

21. Nakamoto, K.,1997, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 5th ed.,**Wiley**, New York.
22. Atkins, P.W.,1985, Quanta **Oxford University** Clarendon press. Oxford.
23. Bransden, B.H., and Joachim, C.J., 1983, Physics of Atom and Molecules **Longman**, London.
24. Cotton, F.A.,1971 , Chemical Applications of Group Theory,2nd ed. **Wiley**, London.
25. Wilson , E.B., Decius, J.C. and Cross, P. C., 1955, Molecular Vibrations the Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra, **Mc Graw Hill**, NewYork.
26. Colthup, N.B. , Daly, L.H. , Wiberley, S.E. , 1964 , Introduction to Infrared and Raman spectroscopy , **Academic press** , NewYork
27. Davies, M.,1963, Infrared Spectroscopy and Molecular Structure, **Elsevier**, London.
28. Rao, C., 1963, Chemical Application of Infrared Spectroscopy, **Academic Press Inc.** NewYork.
29. Albert., N.L. , Keiser., W.E. and Szymanski.,H.A. , 1970 , IR theory and practica of infrared spectroscopy. 2nd ed., Plenum press, NewYork.
30. Gans, P., 1971, Vibrating Molecules, **Chapman and Hall**, London
31. Nakamoto, K., 1997, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 5th ed., **Wiley**, New York.
32. Tunalı, N. K., 1997,Anorganik Kimya, **Gazi Üniversitesi Yayınları**, Ankara.

33. Jones, L. H., 1961, Vibrational spectrum and structures of metal cyanide complexes in the solid state V. $K_2Zn(CN)_4$, $K_2Hg(CN)_4$ and $K_2Cd(CN)_4$. **Spectrochim Acta**, 17, 188-200.
34. McCullough, R.L. , Jones, L.H. and Crosby, G.A. , 1960 , An analysis of the vibrational spectrum of the tetracyanonickelate (II) ion in a crystal lattice, **Spectrochim. Acta** , 16 , 929-937
35. Kuroda, R. and Sasaki, T., 1974, The structure of on Hofmann-type clathrate $M(NH_3)_2Ni(CN)_4 \cdot 2C_6H_6$. **Acta Cryst.**, B30, 689-690.
36. Sasaki, Y., 1969, The crystal of diamine cadmium(II) tetracyanonickelate (II)benzeneclathrate, **Bull.Chem.Soc.Jpn.**, 42,2412-2413.
37. El – Sayed, M.F.A. and Sheline R. K., 1958, The position of the $C \equiv N$ vibrational frequency in organic, inorganic molecules. **J. Inorg. Nucl. Chem.** , 6 , 187-193.
38. Purcell, K. F., 1967, An investigation in to the source of $C \equiv N$ vibrational frequency shifts, **J.Am.Chem. Soc.**,82,247-250.
39. Cullity, B.D., 1978, Elements of X-Ray Diffraction, **Addision-Wesley Publishing Company**, London.
40. Whiston, C., 1987, X-Ray Methods, **John Wile and Sons Inc**, New York.
41. İde, S., 1993, Doktora Tez, **Hacettepe Üniv, Fen Bil. Enst.** Ankara.
42. Stout, G.H., Jensen. L.H., 1989, X-Ray Determination, **JohnWiley and Sons**. New York, Chischester, Brisbono, Toronto, Singapere, 453
43. Azaroff, L.V., 1968, Elements of X-Ray Crystallography, **Mc Graw-Hill Book Company**, New York.

44. Buerger, M.J., 1964, Crystal Structure Analysis, **John Wiley and Sons. Inc.**, New York.
45. Yıldız, A., Genç, Ö. and Bektaş S., 1997, Enstrümental Analiz, **Hacettepe Üniversitesi Yayınları** A-64.
46. Jensen F., 1999, Introduction to Computational Chemistry, **John-Wiley and Sons Inc.** New York
47. Bahat. M., 2000, Doktora Tez. **Gazi Üniv. Fen Bil. Enst.** Ankara
48. Pulay P., 1969, **Mol. Phys.**17, 197.
49. Pulay P., 1987, Analytical derivative methods in quantum chemistry, Ab initio Methods in Quantum Chemistry-11, Ed. By K. P. Lawley, **John Wiley and Sons Inc.** New York.
50. Gill P. M. W., DFT, HF and self consistent field, Enc. of Comp. Chemistry, **John-Wiley and Sons Inc.** New York.
51. Becke A.D., 1993, Density functional thermochemistry. III. The role of exact exchange., **J. Chem. Phys.** **98**, 5648.
52. Levine I. N., 1991, Quantum Chemistry, **Prentice-Hall**, USA.
53. Ditchfield R., Hehre W. J. Pople J. A., 1971, Self-consistent molecular orbital methods. IX. An extended Gaussian-type basis for molecular orbital studies of organic molecules, **J. Chem. Phys.**, 54(2), 724.
54. Hariharan P. C., Pople J. A., 1973, The influence of polarization functions on molecular orbital hydrogenation energies, **Theoret. Chim. Acta**, 28, 213.
55. Csizmadia G. L., Computational Adv. in Inorganic Chem.: Molecular Str. and Reactivity, Ed. by Öğretir C., Csizmadia G. L., NATO ASI series, **Kluwer Academic Publishers** USA.

56. Pulay, P., 1979, An efficient ab initio gradient program, **Theoret. Chim. Acta**, 50, 299.
57. Pulay P., Meyer W., 1974, **Mol, Phys.** 27, 473.
58. Botschvina P., Bleicher W., 1979, **Mol, Phys.**, 30,1029.
59. Blom C. E., Altona C., 1976, **Mol, Phys.**, 31, 1377.
60. Pulay P., 1983, Combinational and Theoretical ab initio and experimental information to obtain reliable harmonic force constants scaled quantum mechanical (SQM) force fields for glyoxal, acrolein, butadiene, formaldehyde and ethylene, **J. Am. Chem. Soc.**, 105, 7037.
61. Rauhut G. and Pulay P., 1995, Trasferable scaling factors for density functional derived vibrational force fields, **J. Phys. Chem.**, 99(10), 3094.
62. I. S. Ahuja, and I. Prasad , 1976, **Inorg. Nucl. Chem. Letters**, 12, 777.
63. Akyüz, S., Dempster A. B. Morehouse. R.L., 1973, **J. Mol. Struct.** 17, 105
64. Akyüz S., Davies J. E. D., Holmes K. T., 1977, **J. Mol. Struct.** 42, 59.
65. Paul R. C., Sreenathan B. R., Chadha S. L., 1966, **J. Inorg. Nucl. Chem.**, 28, 1225.
66. Yoshida S., 1963, **Chem. Farm. Bull.** (Tokyo) 11, 628.
67. Jungbauer M. A. J., Curran C., 1965, **Spectrochim. Acta**, 21, 641.
68. Akyüz S., Dempster A. B., Davies J. E. D., Holmes K. T., 1977, **J. Mol. Struct.**, 38, 43
69. Akyüz S., Dempster A. B., Davies J. E. D., 1976, **J. Chem. Soc. Dalton**, 1746
70. Paul R. C., Chadha S. L., 1969, **J. Inorg. Nucl. Chem**, 31, 2753.

71. Rayner J. H., Powell H. M., 1952, **J. Chem. Soc**, 319.
72. Iwamoto T., Nakano T., Morita M., Miyoshi T., Miyamoto T., Sasaki Y., 1968, **Inorg. Chim. Acta**, 2, 313
73. A. Guy Orpen L., Brammer, F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson and R. Taylor. 1989, **J. Chem. Soc. Dalton. TransSupplement**, S1-S83.
74. Joseph J., Pavelites., Jiali Gao., Paul A. Bash., Alexander D. Mackerell, Jr., 1997, **Journal of Computational Chemistry**, 18, 221-239.
75. Sonia Ilieva., Boriana Hadjieva., Boris Galabov., 1996, **Journal of Molecular Structure**, 476, 151-156.
76. Bohn S., Kuthan J., 1983, **Collection Czechoslovak Chem. Commun.**, 48, 1842.
77. Wright W. B., King G. S., 1954, **Acta Cryst**, 7, 283.
78. Abu Ettah R. H., Hamed M. M., Mohamed A. A., 1997, **International Journal Quantum Chemistry**, 64, 689-701.
79. Luca G. De, Marino T., Mineva T., Russo N., M., 2000, **Journal of Molecular Structure (Theochem)**, 501-502, 215-220.
80. Binkley J. S., Pople J. A., Hehre, W. J. 1980, **Journal of American Chemical Society**, 102, 930.
81. Gordon M. S., Binkley J. S., Pople J. A., Pietro, W. J., Hehre, W. J., 1982, **Journal of American Chemical Society**, 104, 2797.
82. Pietro, W. J., Francl, M. M., Hehre, W. J., Defrees D. J., Pople J. A., Binkley J. S., 1982, **Journal of American Chemical Society**, 104, 5039.

83. Pople J. A., Schlegel H. B., Krishnan R., Defrees D. J., Binkley J. S., Frisch M. J., Whiteside R. A., Hout R. F., Hehre, W. J., 1981, **International Journal Quantum Chemistry**, S15, 269.
84. Pulay P., Fogarasi G., Pongar G., Boggs J. E., Vargha A., 1983, **Journal of American Chemical Society**, 105, 7037-7047.
85. Tripathi G. N. R., Su Yali, Bentley John., 1995, **Journal of American Chemical Society**, 117, 5540-5549.
86. W. A. Sexton, 1949, **Chem. Constitution and Biological Activity**, E and F. N. Spon, London.
87. Zubay G., 1989, **Biochemistry**, Macmillan, New York.
88. Moncol Jan, Koman Marian, Melnik Milan, Cernakova Marta, Glowiak Tadeusz, 2000, **Polyhedron**, 19, 2573-2577.
89. Vegas A., Perez-Salazar A., Silio F., 1981, , **Acta Cryst**, B37, 1916-1918.
90. Miwa Yoshihisa, Mizuno Takashi, Tsuchida Kazunori, Taga Tooru, Iwata Yutaka, 1999, **Acta Cryst**, B55, 78-84.
91. Çakır S., Biçer E., İçbudak H., Naumov P., Korkmaz H., Çakır O., 2001, **Polish J. Chemistry**, 75, 371-377.
92. Raj S.S.S., Fun H. K., Zhao P.S., Jian F.F., Lu L.D., Yang X.J., Wang X., 2000, **Acta Cryst.**, C56, 742-743.
93. Brühlmann U., Hayon E., 1974, **J.Am.Chem.Soc.** 96 (19) , 6169-6175
94. İde S., Ataç A., Yurdakul Ş., 2002 **J. Mol. Struct.** 605, 103-107
95. Aldrich Library of FT-IR spectra, 1997, 3, 3805 B, **USA**
96. Yurdakul Ş., Ataç A., **Spectroscopy Letters**, sunuldu.
97. Yurdakul Ş., Ataç A., Şahin E., İde S., **Vibrational Spectroscopy**, sunuldu.

ÖZGEÇMİŞ

Ahmet Ataç 1971 yılında Kahramanmaraş'ta doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Kahramanmaraş'ta tamamladı. 1989 yılında girmiş olduğu Çukurova Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümünden 1993 yılında mezun oldu. 1993 yılında Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında yüksek lisansa başladı. 1994 yılında Celal Bayar Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde Araştırma Görevlisi oldu. 1996 yılında Yüksek Lisans çalışmasını tamamladı. Aynı yıl Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsüne Doktora Programına başladı. 1999 yılında; 2547 sayılı kanunun 35. maddesi hükmünce aynı Enstitüdeye bağlı olarak Gazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde Araştırma Görevlisi kadrosunda göreve başladı.

Halen bu görevini sürdüren Ahmet Ataç evli ve bir çocuk babasıdır.

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**