

N, N DİMETİLFORMAMİD ve N, N DİETİLFORMAMİD
TETRASIYANONİKEL KOMPLEKSLERİNİN
IR SPEKTROSKOPİK BÖLGESİNDE İNCELENMESİ

Mustafa Şenyel /

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Fizik Anabilim Dalında
DOKTORA TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır.

T. C.
ANADOLU ÜNİVERSİTESİ
MERKEZ KÜTÜPHANESİ

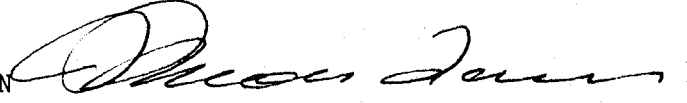
Danışman: Prof.Dr.Numan Zengin

Haziran - 1988

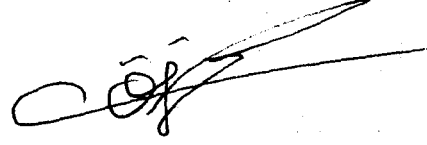
Mustafa Şenyel'in DOKTORA tezi olarak hazırladığı
"N, N DİMETİLFÖRMAMİD ve N, N DİETİLFÖRMAMİD TETRASIYANONİKEL
KOMPLEKSLERİNİN IR SPEKTROSKOPİK BÖLGESİNDE İNCELENMESİ" baş-
lıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğinin ilgili
maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

17.1.6.1988

Başkan : Prof.Dr.Numan ZENGİN



Üye : Prof.Dr.Cemil ÖĞRETİR



Üye : Doç.Dr.Ziya KANTARCI



Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 22.6.1988
gün ve ...180-1.... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof.Dr.Rüstem KAYA



Enstitü Müdürü

Ö Z E T

Bu çalışmada $M(\text{DMF})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ ve $M(\text{DEF})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ ($M = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ veya Cd) formülü ile verilen, N,N Dimetilformamid ve N,N Dietilformamid metal (II) tetrasiyanonikel kompleksleri ilk kez elde edildi. Elde edilen komplekslerin nicel analizleri atomik absorpsiyon spektrometresiyle yapıldı. Shimadzu IR 435 model spektrometre ile $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ spektroskopik bölgesinde infra-red absorpsiyon spektrumları kaydedilerek, titreşim frekansları bulundu. Spektrumların incelenmesi, komplekslerin yapılarının $[\text{M}-\text{Ni}(\text{CN})_4]_\infty$ polimerik tabakalardan oluştuğunu göstermiştir. Yapıda ligand molekülleri oksijen ucundan metale bağlanmıştır. Komplekslerde (Cu 'lu hariç) nikel atomu düzgün karesel düzende siyan molekülüne ait dört karbon atomuyla, metal atomları ise siyan grubunun dört azotu ve ligand moleküllerinin iki oksijeni ile çevrilidir. Bakırlı komplekslerde ise $[\text{Cu}-\text{Ni}(\text{CN})_4]_\infty$ polimerik tabakalarının diğer komplekslerden daha düşük simetride olduğu tesbit edildi. Bu durum $\text{Cu}-\text{NC}$ bağlarının, Cu üzerindeki terslenme merkezini koruyacak şekilde iki uzun iki kısa bağ halinde olduğu şeklinde, Jahn-Teller olayı ile açıklanmıştır. Tabakalar arasındaki boşluklara ise küçük moleküller konuk olarak girebilmektedir.

Bileşiklerin DMF veya DEF molekülü $\text{C}=\text{O}$ frekanslarında, kompleks oluşumu nedeniyle sıvı DMF veya DEF molekülü frekansına göre düşük frekans bölgesine kayma gözlemlendi. Bu kaymalar, metale bağlılıktan ileri gelmektedir ve ligand moleküllerinin metal atomuna oksijen atomuyla bağlı olduklarını gös-

terir. Komplekslerdeki farklı metallere bağlı kaymalar $Mn < Cd < Co < Ni < Cu$ sırasına göre yükselmektedir. Bu yükselme, aynı metallerin II. iyonizasyon potansiyelleri sırasına da uygunluk göstermektedir.

S U M M A R Y

In this study, N,N Dimethylformamide and N,N Diethylformamide metal (II) tetracyanonickelate complexes, which are formulated as $[M(DMF)_2Ni(CN)_4]$, $[M(DEF)_2Ni(CN)_4]$, are presented for the first time. Quantitative analysis of the produced complexes are realized through the use of the atomic absorption spectrometer. Vibrational spectra are recorded on Shimadzu IR 435 model spectrometer in the spectral region $4000-400\text{ cm}^{-1}$. As a result of the investigation of the spectra, it is shown that complexes are consisting of $[M-Ni(CN)_4]_{\infty}$ polymeric layers with the ligand molecules bound to metal, M, through the O-donor atom. In the complexes (except those with Cu), nickel atoms are surrounded by four carbon atoms of cyanide groups in a square-planar environment. The metal atoms are surrounded by the four nitrogen of cyanide groups and two oxygens of the ligand molecules. In copper complexes, it is observed that $[Cu-Ni(CN)_4]_{\infty}$ polymeric layers are at lower symmetry, when compared with the other complexes. This is explained with Jahn-Teller effect, where Cu-NC bonds are of two pairs of short and long bonds in trans positions around the copper. Empty spaces formed between the layers may be occupied by the small guest molecules.

It is observed that the frequencies of the C=O of the dimethylformamide or diethylformamide complexes, when compared with the liquid DMF or DEF molecules frequencies, shift toward lower frequencies and the shifts are metal dependent. Thus, these observations indicate that the ligand molecules are coordinated to metal through the O-donor atoms of the ligands. It is noted that the frequency shifts for the metals in the complexes studied are in the order of $Mn < Cd < Co < Ni < Cu$, which is in agreement with the increasing order of the second ionization potentials of the metals.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleşmesinde gösterdiği çok değerli yardımları ve yakın ilgisi için tez danışmanım Sayın Prof.Dr. Numan ZENGİN'e teşekkür ederim.

Çalışmam esnasında sürekli destek ve yardımlarını gördüğüm Sayın Doç.Dr.Ziya KANTARCI'ya, laboratuvar çalışmalarım için gerekli kolaylığı gösteren Sayın Prof.Dr.Musa ŞENEL'e, yakın ilgi ve yardımlarını esirgemeyen Dekanımız Sayın Prof.Dr.Ercan GÜVEN'e, spektrometrelerin kullanımında gerekli kolaylığı gösteren Sayın Prof.Dr.K.Hüsnü C.BAŞER ve Sayın Prof.Dr.Cemil ÖĞRETİR'e, yardımlarını gördüğüm bütün arkadaşlarıma teşekkür borçluyum.

Ayrıca spektrumların alınmasında yardımcı olan Kim. Müh.Mine KÜRKÇÜOĞLU, Kim.Müh.Arslan TEKER ve Kim.Müh.Tahsin UĞURLUBİLEK'e, bu tezi özenle daktilo eden Sevinç VURANOĞLU'na ve şekillerin çizilmesinde titizlikle çalışan Mehmet KÜÇÜKKAYA'ya teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	
SUMMARY	
ŞEKİLLER DİZİNİ	
TABLolar DİZİNİ	
1. GİRİŞ	1
2. MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİ	4
2.1. Giriş	4
2.2. Titreşim Spektroskopisi	7
2.2.1. INFRA-RED spektroskopisi	7
2.2.2. Raman spektroskopisi	10
2.3. Moleküler Simetri ve Titreşim Spektroskopisine Etkisi	14
2.4. Titreşim Frekans ve Kiplerinin Bulunması	17
2.4.1. Grup frekansları	17
2.4.2. İzotopik yer değiştirme ve kayma	19
2.4.3. Anharmoniklik etkisi	20
2.5. Katıların INFRA-RED Spektrumları	20
2.6. Klatrat	22
3. DENEYSEL TEKNİK	25
3.1. Kullanılan Teknik ve Düzenekler	25

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
3.1.1. INFRA-RED spektrometresi	25
3.1.2. Atomik absorbsiyon spektrometresi	26
3.1.3. Azot temizleme ve kurutma sistemi	27
3.1.4. Katıların Infra-red spektrumlarının alınması	27
3.2. DMF ve DEF Tetrasiyanonikel Komplekslerinin Elde Edilişi	28
4. DENEYSEL SONUÇLAR ve TARTIŞMA	31
4.1. DMF Tetrasiyanonikel Kompleksleri	31
4.1.1. DMF molekülünün frekans kaymalarının incelenmesi	31
4.1.2. M-Ni-DMF komplekslerinin tabaka yapısı frekanslarının incelenmesi	33
4.1.3. M-Ni-DMF komplekslerinin nicel analiz sonuçları	42
4.2. DEF Tetrasiyanonikel Kompleksleri	43
4.2.1. DEF molekülünün frekans kaymalarının incelenmesi	43
4.2.2. M-Ni-DEF komplekslerinin tabaka yapısı frekanslarının incelenmesi	45
4.2.3. M-Ni-DEF komplekslerinin nicel analiz sonuçları	47
4.3. Cu-Ni-DMF ve Cu-Ni-DEF Kompleksleri	54
5. SONUÇLAR	56
KAYNAKLAR DİZİNİ	59

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Elektromagnetik Spektrum	5
2.2. İki Atomlu Bir Molekül İçin Titreşim Dönü ve Elektronik Geçişler	6
2.3. Raman Olayının Kuantum Mekaniksel Görüşü Göre Şematik Olarak Açıklanması	13
2.4. Gerilme Titreşimleri	18
2.5. Bükülme Titreşimleri	18
2.6. Hidrokinon Molekülü	22
2.7. Ni-Ni-Benzen Klatratın Kristal Yapısı	23
3.1. IR 435 Spektrometresinin Optik Sistemi	26
4.1. Mn-Ni-DMF Kompleksinin İnfra-red Spektrumu	36
4.2. Cd-Ni-DMF Kompleksinin İnfra-red Spektrumu	37
4.3. Co-Ni-DMF Kompleksinin İnfra-red Spektrumu	38
4.4. Ni-Ni-DMF Kompleksinin İnfra-red Spektrumu	39
4.5. Cu-Ni-DMF Kompleksinin İnfra-red Spektrumu	40
4.6. Sıvı DMF'in İnfra-red Spektrumu	41
4.7. Mn-Ni-DEF Kompleksinin İnfra-red Spektrumu	48
4.8. Cd-Ni-DEF Kompleksinin İnfra-red Spektrumu	49
4.9. Co-Ni-DEF Kompleksinin İnfra-red Spektrumu	50
4.10. Ni-Ni-DEF Kompleksinin İnfra-red Spektrumu	51
4.11. Cu-Ni-DEF Kompleksinin İnfra-red Spektrumu	52
4.12. Sıvı DEF'in İnfra-red Spektrumu	53
4.13. Oktahedral Çevrede "d" Yörüngelerinin Enerji Seviyeleri	55
4.14. M-Ni-L Kompleksinin Spektroskopik Verilere Göre Düşünülen Yapısı	57

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Bazı Grup Frekansları	19
4.1. M-Ni-DMF Komplekslerindeki DMF İnfra-red Absorbsiyonu Dalga Sayıları	32
4.2. 1.Sıra Geçiş Metallerinden Bazılarıyla, Cd'un II. İyonizasyon Potansiyelleri	33
4.3. M-Ni-DMF Komplekslerinin Tabaka Yapısı Titreşim Dalga Sayıları	34
4.4. M-Ni-DMF Komplekslerinin Nicel Analiz Sonuçları .	43
4.5. M-Ni-DEF Komplekslerinin DEF İnfra-red Absorbsiyonu Dalga Sayıları	44
4.6. M-Ni-DEF Komplekslerinin Tabaka Yapısı Titreşim Dalga Sayıları	46
4.7. M-Ni-DEF Komplekslerinin Nicel Analiz Sonuçları .	54

1. GİRİŞ

Klatratlar iki karakteristik bileşenli moleküler bir yapıdır. Böyle bir yapıda bileşenlerden biri olan konuk molekül, ikinci bileşenin oluşturduğu ana örgü ile çevrili değişik şekil ve büyüklükteki boşlukları doldurur. Bütün boşlukların konuk moleküller ile doldurulması gerekli olmadığı gibi, mümkün de olmayabilir. Bu nedenle konuk moleküllerin ana örgü atomlarına oranı her zaman aynı olmayabilir. Vakum, ezme, ısıtma gibi işlemler sonucu konuk moleküller yapıyı terk edebilir. Konuk moleküller ile ana örgü atomları arasında kimyasal bir bağ yoktur (Davies, 1983).

İlk bilinen klatrat, hidrokinon klatratıdır (Mandercorn, 1964). Dianin'li klatratlar, klatrat hidratlar ve Hofmann tipi klatratlar daha sonraları elde edilmişlerdir (Davies, 1983). Hofmann klatratı ilk olarak 1897 yılında Hofmann ve Küsser tarafından elde edilmiş olup genel formülü;
 $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2 \text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{Benzen}$ ile verilir. Daha sonraki çalışmalarda formüldeki Ni atomları, başka metal atomlarıyla, NH_3 ise başka ligandlarla değiştirilerek bir seri bileşikler elde edilmiştir. Hofmann tipi klatratların genel formülü $\text{ML}_2\text{M}'(\text{CN})_4n\text{G}$ ile verilir. Bu eşitlikte:

- . M : Mn, Cu, Co, Fe, Zn, Cd,
- . M' : Ni, Pd, Pt, Cd, Hg,
- . L : İki tane mono-dendate ya da bir tane bi-dendate ligand molekülü,

olmaktadır. Bu sınıf bileşikler literatürde iki yönde çalışılmıştır. Bunlar $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$, $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ (Akyüz, 1973; Iwamoto, 1981), gibi Hofmann-tipi klatratlar ile $\text{Mpy}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ (Akyüz, 1973), $\text{M}(\text{DMSO})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ (Kantarıcı, 1983), $\text{Mq}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ (Ağustoslu, 1985), gibi Hofmann-tipi klatratların kafes yapısına uygun bileşiklerdir. Bu tür bileşiklerde $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ anyonları ML_2^{2+} katyonları ile çevrelenerek $[\text{M}-\text{Ni}(\text{CN})_4]_\infty$ düzlemsel tabakalarını oluşturmaktadır. Ligand molekülü bu tabakanın alt ve üstünde yer almaktadır. Nikel atomu düzgün karesel düzende siyan anyonunun dört karbon atomu ile metal atomları ise siyan grubunun dört azotu ile çevrilidir. Ayrıca metal atomları elektron verici ikiligand molekülünün atomları ile düzlem dışında alt ve üstten çevrilmiştir.

Klatratlar ve kafes yapıları bileşikler geniş ölçüde moleküler elek olarak kimyasal saflaştırmada ve izomerlerin ayrılmasında kullanılmaktadır (Davies, 1983).

Şimdiye kadar yapılan çalışmalarda genellikle kuvvetli bağlanma özellikleri olan, elektron verici azot atomlarını içeren moleküller ligand olarak kullanılmıştır. İlk kez elektron verici oksijen atomu içeren ligand molekülü kullanılarak yapılan çalışma $\text{M}(\text{DMSO})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ (Kantarıcı, 1983) kompleksidir. Bu çalışmada bileşiklerin $[\text{M}-\text{Ni}(\text{CN})_4]_\infty$ şeklinde düzlemsel polimerik tabakalardan oluştuğu ve dimetil sulfoksit moleküllerinin metal atomuna oksijen atomundan bağlı oldukları belirlenmiştir.

Yaptığımız bu çalışmada amacımız elektron verici oksijen atomu içeren ligand molekülleri, N,N Dimetil formamid (DMF) ve N,N Dietil formamid (DEF) kullanarak tetrasiyanonikel komplekslere yeni örnekler kazandırmak olmuştur. Literatürde bu tür çalışmalara rastlanmamıştır. Bu nedenle formülü $\text{M}(\text{DMF})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ ve $\text{M}(\text{DEF})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ veya Cd)

ile verilen kompleksler kimyasal yollardan ilk kez elde edilerek infra-red spektroskopisi ile incelenmiştir. Kesim 4.1.1 ve Kesim 4.2.1'de açıklandığı gibi DMF veya DEF komplekslerinin frekanslarında kompleks oluşumu nedeniyle serbest moleküle göre kaymalar gözlenmiştir. Bu kaymalar ligandın iç titreşimleriyle M-O (ligand) bağı titreşimleri arasındaki çiftlenim nedeniyle ortaya çıkmaktadır (Bellamy, 1954; Jungbauer, 1964; Kantarcı, 1983).

Ayrıca atomik absorpsiyon spektrometresi ile bileşiklerdeki metal miktar tayinleri yapılmış ve teorik olarak elde edilen değerlere uygun sonuçlar elde edilmiştir.

2. MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİ

2.1 Giriş

Moleküler spektroskopî elektromagnetik ışınının madde ile etkileşmesini inceler. Elektromagnetik ışınım, yayılma doğrultusuna ve birbirlerine dik, elektrik ve magnetik alanların titreşmesinden meydana gelir. Elektromagnetik ışınının madde ile etkileşmesi halinde, ışınının elektrik alan bileşeni atom ve moleküllerin elektrikselsel, magnetik alan bileşeni ise magnetik özellikleri ile etkileşir. Bu etkileşim neticesinde molekülün iç enerjisinde değişme meydana gelir. Molekül ışınım etkisinde kaldığında;

$$\Delta E = h\nu \quad \dots(2.1)$$

enerjisini soğurabilir veya salabilir. Bu eşitlikte :

- . $\Delta E = E'' - E'$, molekülün iki enerji seviyesi arasındaki farkı veren enerji kuantumu,
- . h , Planck sabiti,
- . ν , elektromagnetik ışınının frekansı,

olmaktadır. Moleküller de atomlar gibi belirli elektronik enerji seviyelerine sahiptir. Fakat moleküllerde, atomların birbirlerine göre yaptıkları bağıl hareketlere karşılık gelen enerji seviyeleri de söz konusudur. Bu bağıl hareketler titreşim ve dönme hareketleridir. Born-Oppenheimer yaklaşı-

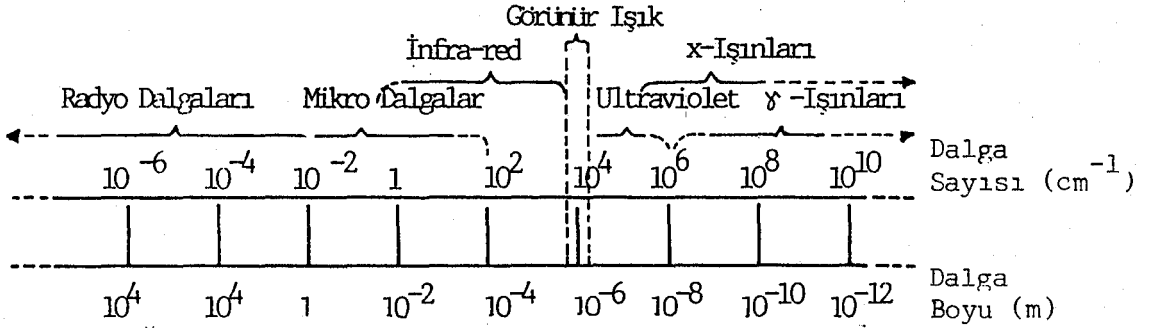
mıyla bir molekülün toplam enerjisi, dönme (E_r), titreşim (E_v) ve elektronik (E_e) enerjilerinin toplamı ;

$$E = E_r + E_v + E_e \quad \dots(2.2)$$

olarak yazılabilir (Chang, 1971). Ötelenme enerjisi kuantumlu olmadığından 2.2 ifadesinde gözönüne alınmamıştır. Bu enerjiler arasındaki fark her bir enerjideki değişimler dikkate alındığında,

$$\Delta E_e \sim \Delta E_v \times 10^3 \sim \Delta E_r \times 10^6 \quad \dots(2.3)$$

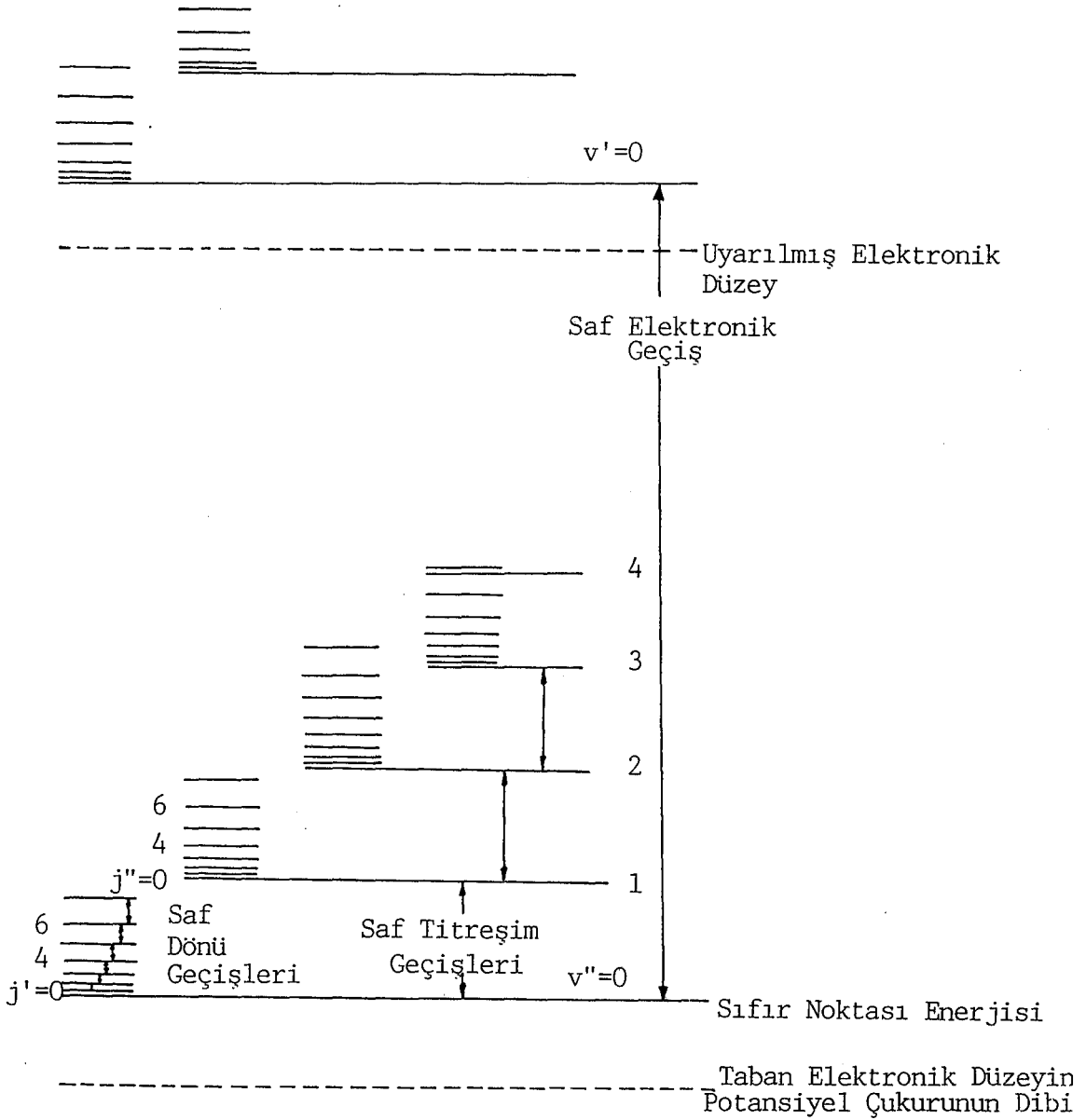
olarak verilir (Banwell, 1972). Şekil 2.1'de elektromagnetik spektrum ve spektroskopik bölgeler verilmiştir.



Şekil 2.1 : Elektromagnetik Spektrum

Moleküldeki atomların kütleleri ve aralarındaki uzaklık ile kısmen kuvvet sabiti dönme enerji seviyelerini saptar. Bu yüzden molekülün dönme enerji seviyeleri arasındaki geçişler daha düşük frekanslarda olur. Moleküllerin saf dönme geçişleri 1 cm^{-1} - 10^2 cm^{-1} dalga sayısı (0,1 mm ve 1 cm dalga boyu) aralığına düşer. Bu değişimler mikrodalga ve far-infra-red spektroskopisiyle incelenir.

Titreşim hareketlerinin enerji seviyeleri kimyasal bağın kuvvetine, kütlelere, açılara ve titreşimin şiddetine bağlıdır. Bu yüzden titreşim enerji seviyeleri arasındaki geçişler daha yüksek frekanslarda olur. Bu geçişler 10 cm^{-1} ve 10^4 cm^{-1} dalga sayısı ($1 \text{ }\mu\text{m}$ ve 1 mm dalga boyu) aralığının



Şekil 2.2 : İki Atomlu Bir Molekül İçin Titreşim, Dönü ve Elektronik Geçişler

dadır. Titreşim enerjisindeki değişimler infra-red ve Raman spektroskopileriyle incelenir. Katı ve sıvı halde moleküllerin serbest dönme hareketleri kısmen veya tamamen önlendiği için sadece titreşim spektrumları gözlenir. Gaz halindeki örneklerde ise titreşim enerjisi değişirken, dönme enerjisi de değişebileceğinden titreşim bandlarıyla üst üste binmiş olarak dönme ince yapısı da gözlenebilir.

Elektronik enerji seviyeleri ise moleküler orbitallerin yapısına, dolu veya boş olmalarına bağlıdır. Bu yüzden elektronik enerji seviyeleri arasındaki geçişler, titreşim ve dönme seviyelerine göre oldukça uzak frekans bölgesine düşer. Bu geçişler 10^4 cm^{-1} ve 10^8 cm^{-1} dalga sayısı ($10^{-4} \mu\text{m}$ ve $1 \mu\text{m}$ dalga boyu) aralığındadır. Bu geçişler görünür ve mor-ötesi spektroskopileriyle incelenir. Elektronik spektrum daha karmaşıktır. Çünkü bu spektrumda, titreşim ve dönme enerjilerindeki değişimler de gözlenebilir. Şekil 2.2' de bu geçişler şematik olarak gösterilmiştir.

2.2 Titreşim Spektroskopisi

2.2.1. INFRA-RED spektroskopisi

Infra-red spektroskopisinde, örnek moleküller, infra-red bölgedeki ışınlam ile ısıtılarak, geçen veya soğurulan ışınlam incelenir. Klasik elektrodinamiğe göre sistem periyodik olarak elektrik dipol momentini değiştirdiğinde ışınlam yayınlar. Yayınlanan ışınlamın frekansı dipolün titreşim frekansı ile aynıdır. Bir molekülün $\vec{\mu}$ elektrik dipolu bir vektördür. Molekül ν frekanslı bir ışınlam soğurduğunda, $\vec{\mu}$ aynı frekansla titreşir. Dipol moment atomların uzaysal dağılımının bir fonksiyonudur. Bu yüzden molekül titreştiği zaman dipol moment değişir. Basit harmonik yaklaşımda bütün moleküler titreşimler, herbiri normal frekansı ν_k olan sınırlı sayıda normal mod veya bunların üst üste binmesi

olarak kabul edilir. Öyleyse elektrik dipol moment sadece molekülün normal frekanslarında titreşir ve sadece bu frekanstaki ışınlımları soğurur. Bu tür ışınlımlar infra-red bölgesindedir. Bazı normal modlarda ise elektrik dipolün titreşim genliği ister istemez sıfır olacaktır. Bu normal frekansta soğurulan ışınlımında şiddeti sıfır olur. Fakat bu tür soğurmalar seçicilik kurallarıyla yasaklanmıştır. Moleküler dipol moment, titreşim koordinatları (Q)'nın fonksiyonudur. Dipol momentin Taylor serisine açılımı :

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \right\} + \text{Daha yüksek dereceden terimler} \quad \dots(2.4)$$

şeklinde yazılır. Burada;

. Sıfır indisi molekülün denge durumunu,

ifade eder. Normal titreşimlerin genlikleri çok küçüktür. Bu yüzden yüksek dereceden terimleri ihmal etmek iyi bir yaklaşıklık olur. Böylece;

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \right\} \quad \dots(2.5)$$

yazabiliriz. Eşitlik 2.5 eğer molekül titreşim süresince dipol momentini değiştiriyorsa, yani $\left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right)_0$ sıfırdan farklı ise dipol momentin ν_k frekansı ile titreşeceğini ifade eder. Başka bir deyişle bu normal frekans soğurma yapmaya uygundur. Bu durum infra-red soğurması için klasik seçicilik kuralıdır. Kuantum mekaniksel olarak da aynı sonuca varmak mümkündür. Geçiş elektrik dipol momentini ($\vec{\mu}_{nm}$);

$$\vec{\mu}_{nm} = \int \Psi^{(n)} \vec{\mu} \Psi^{(m)} d\tau \quad \dots(2.6)$$

ile verilir. Bu eşitlikte:

- . $\psi^{(n)}$ ve $\psi^{(m)}$ sırasıyla alçak ve yüksek enerji seviyelerindeki dalga fonksiyonları,
- . $d\tau$, ise hacim elemanı,

olmaktadır. Geçiş momenti geçiş esnasındaki ışımanın şiddetini belirler. Şiddet ise $\vec{\mu}_{nm}$ 'in büyüklüğünün karesiyle orantılıdır. Bu şiddet, klasik düşüncedeki dipol momentin titreşim genliğine karşılık gelmektedir. Benzer şekilde nasıl klasik düşüncede genliğin sıfır olduğu geçiş yasaklanmışsa, kuantum mekaniksel olarak da $\mu_{nm} = 0$ ise bu soğurma yasaklanmıştır. Dipol momentin Taylor açılımını veren 2.4 eşitliğini, geçiş momentinin tanım eşitliği olan 2.6'da yerine koyarsak :

$$\mu_{nm} = \mu_0 \int \psi^{(n)} \psi^{(m)} d\tau + \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right)_0 \int \psi^{(n)} Q_k \psi^{(m)} d\tau \right\} \quad \dots(2.7)$$

ifadesi elde edilir. Bu eşitlikte n ve m aynı iki durumu göstermedikçe eşitliğin sağındaki birinci terim sıfırdır. Çünkü bu terimdeki dalga fonksiyonları ortonormaldir. Öte yandan n ve m 'in aynı durumu göstermesi ise geçişin olmamasını karşılık gelir. Bu yüzden soğurmada birinci terim sıfır alınır. Böylece açıkça görülür ki eşitlik 2.7'de $\left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right)_0$ sıfırdan farklı ise dipol moment ν_k frekansı ile titreşir. Yani bu normal frekans soğurma yapmaya uygundur. Dikkat edilirse kuantum mekaniksel düşünceyle ulaştığımız bu sonuç, klasik düşünceyle bulduğumuz seçicilik kuralıyla uyumaktadır.

Yalnız, her iki halde de bu kural iki özel yaklaşıma bağlıdır. Bu yaklaşımlardan birincisinde moleküler titreşimler basit harmonik titreşim olarak alınır. İkincisine göre ise, normal koordinatların fonksiyonu olan elektrik dipol momentin Taylor serisine açılımında birinci dereceden terim yanında daha yüksek dereceden terimler ihmal edilebilir.

Görülüyor ki infra-red'de bir ışınının soğurulabilmesi için molekülün titreşim hareketi esnasında değişen bir elektrik dipol momentinin olması gerekir.

Infra-red bölge dalga boyuna bağlı olarak üçe ayrılır:

i) Yakın Infra-red Bölge : (Near Infra-red) 14000 cm^{-1} 4000 cm^{-1} dalga sayısı ($0.7 \text{ }\mu\text{m}$ ile $2.5 \text{ }\mu\text{m}$ dalga boyu) aralığındadır. Molekül titreşim frekanslarının üsttonları ve kombinasyonları bu bölgeye rastlar.

ii) Orta Infra-red Bölge : (Infra-red) 4000 cm^{-1} ile 400 cm^{-1} dalga sayısı ($2.5 \text{ }\mu\text{m}$ ile $25 \text{ }\mu\text{m}$ dalga boyu) aralığındadır. Birçok molekülün titreşimleri bu bölgede olmaktadır.

iii) Uzak Infra-red Bölge : (Far Infra-red) 400 cm^{-1} ile 10 cm^{-1} dalga sayısı ($25 \text{ }\mu\text{m}$ ile 1 mm dalga boyu) aralığındadır. Moleküllerin iskeletlerini oluşturan ağır atomların titreşimleri ile çoğunlukla da örgü titreşimlerinin (lattice kips) gözlemlendiği bölgedir.

2.2.2 Raman spektroskopisi

Infra-red spektroskopik tekniğinin tamamlayıcısı olan Raman spektroskopisinde ise, örnek moleküller görünür bölgedeki tek frekanslı bir elektromagnetik dalga ile ışınlanır ve saçılan elektromagnetik dalga incelenir. Raman saçılması olayı klasik görüşe göre şu şekilde açıklanmaktadır : Örnek moleküller üzerine ν frekanslı bir elektromagnetik ışınlam gönderildiği zaman, moleküller elektrik alan içerisinde elektron ve çekirdeklerine etkiyen kuvvet nedeniyle deformasyona uğrar. Bu sebeple eğer molekülün başlangıçta bir elektrik dipol momentı yoksa dipol moment indüklenir. Eğer başlangıçta elektrik dipol momentı varsa, bu dipol momente ilave olarak dipol moment indüklenir. Bu indüklenen dipol moment ($\vec{\mu}$) elektromagnetik ışınlamın, elektrik alanı ($\vec{E}$) ile orantılıdır. Böylece;

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E}$$

$$\dots(2.8)$$

yazılır. Bu eşitlikte;

. α : Molekülün kutuplanabilme yatkınlığı (polarizibilite) katsayısıdır. Elektromagnetik ışınım ν frekanslı ise elektrik alanı; (E),

$$E = E_0 \sin 2\pi \nu t \quad \dots(2.9)$$

olarak yazılabilir. Böylece $\vec{\mu}$, elektromagnetik ışınının titreşen elektrik alanının etkisi ile titreşir ve klasik görüşe göre, gönderilen ışınım ile aynı frekansta dalga yayar. Bu RAYLEIGH saçılmasının klasik açıklamasıdır.

Molekülün titreşimi (veya dönmesi) ile (α) kutuplanabilme yatkınlığı değişiyorsa, ($\vec{\mu}$) elektrik dipolü; hem ($\vec{E}$) elektrik alanının, hem de (α) katsayısının değişimi nedeniyle titreşecektir. Molekülün titreşim frekansı (ν_{tit}) için kutuplanabilme yatkınlığı ;

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q}\right)_0 Q + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial Q^2}\right)_0 Q^2 + \text{Daha yüksek dereceden terimler} \quad \dots(2.10)$$

bağıntısı ile verilir. Burada;

. α_0 denge konumundaki kutuplanabilme yatkınlığı,

. Q normal titreşim koordinatı,

olmaktadır. Öte yandan normal titreşim koordinatı Q için;

$$Q = Q_0 \sin 2\pi \nu_{tit} t \quad \dots(2.11)$$

ifadesi yazılabilir. Eşitlik 2.10'da birinci dereceden terim yanında daha üst dereceden terimleri ihmal etmek iyi bir yaklaşıklıktır. Böylece;

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q}\right)_0 Q \quad \dots(2.12)$$

yazılabilir. Eşitlik 2.8, 2.9, 2.11 ve 2.12 kullanılarak elektrik dipol momentin büyüklüğü;

$$\mu = [\alpha_o + (\frac{\partial \alpha}{\partial Q})_o Q_o \sin 2\pi v_{tit} \cdot t] E_o \sin 2\pi v t \quad \dots(2.13)$$

olarak yazılır. Bu eşitlikte,

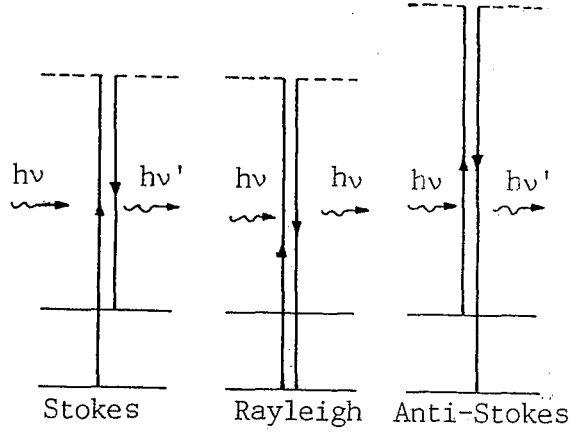
$$\sin \alpha \cdot \sin \beta = \frac{1}{2} [\cos(\alpha - \beta) - \cos(\alpha + \beta)]$$

trigonometrik özelliği kullanılırsa eşitlik 2.13,

$$\mu = \alpha_o E_o \sin 2\pi v t + \frac{1}{2} (\frac{\partial \alpha}{\partial Q})_o E_o Q_o [\cos 2\pi (v - v_{tit}) \cdot t - \cos 2\pi (v + v_{tit}) \cdot t] \quad \dots(2.14)$$

şeklinde yazılabilir. $(v \pm v_{tit})$ frekanslarındaki saçılmalar Raman saçılmasıdır. Bu tür saçılmalar ancak molekülün titreşmesi (veya dönmesi) sırasında kutuplanabilme yatkınlığının değişmesi durumunda gözlenebilir. Bu titreşime de Raman aktif titreşim adı verilir.

Raman olayı kuantum mekaniksel görüşe göre ise şu şekilde açıklanmaktadır : Örnek moleküller, v frekansında elektromagnetik ışınım ile etkilenince, bu $h\nu$ enerjili fotonlarla esnek veya esnek olmayan çarpışmalar yapabilirler. Esnek çarpışmada saçılan fotonun enerjisi, gönderilen fotonunkine eşittir. Bu Rayleigh saçılması adını alır. Eğer örnek moleküller fotonlarla esnek olmayan çarpışma yaparlarsa kuantum şartlarına uygun olarak enerji seviyelerini (titreşim veya dönme) değiştirirler. Enerjideki değişme ΔE ise, saçılan fotonun enerjisi $h\nu \pm \Delta E$ olur. Kısaca saçılan fotonun frekansı $v \pm v_i$ ile verilir. Bu ifade de v_i molekülün dönme veya titreşim frekansıdır. Bu tür saçılmaya Raman saçılması adı verilir. Ayrıca $v + v_i$ saçılması anti-Stokes, $v - v_i$ saçılması ise Stokes saçılması olarak bilinir. Olay şematik olarak Şekil 2.3'de gösterilmiştir.



Şekil 2.3 : Raman Olayının Kuantum Mekaniksel Görüşe Göre Şematik Olarak Açıklanması

Oda sıcaklığında taban titreşim enerji seviyesindeki molekül sayısı, birinci uyarılmış titreşim seviyesindeki molekül sayısından fazla olduğundan titreşim Raman spektroskopisinde Stokes saçılmaları, anti-Stokes saçılmalarından daha şiddetlidir. Bu yüzden titreşim Raman spektroskopisinde Stokes çizgileri incelenir.

Infra-red ve Raman spektroskopilerinde aktiflik şartları farklı olduğundan, molekülün simetrisine bağlı olarak infra-red'de aktif olmayan bir titreşim frekansı Raman'da aktif olabilir. Bunun tersi de olabileceği gibi, hiçbirinde gözlenemeyen titreşim frekansları da vardır. Özellikle molekül terslenme merkezine sahipse, infra-red aktif titreşimler Raman'da, Raman aktif titreşimler ise infra-red'de gözlenemez. Bu özellik karşılıklı dışarlama kuralı olarak bilinir.

Infra-red ve Raman spektrumları genel olarak benzer tipteki bilgileri verirler. Her ikisi de incelenerek moleküllerin dönme, titreşim, dönme + titreşim enerji seviyele-

ri ve etkileşmeleriyle ilgili bilgi edinilebilir. Ayrıca bu metodlar entropi ve ısı kapasitesi gibi termodinamik niceliklerin istatistik metodla tayininde kullanılır. Bu metodlarla moleküllerin yapısal tayini ve simetri özellikleriyle ilgili bilgi de edinilir.

2.3 Moleküler Simetri ve Titreşim Spektroskopisine Etkisi

Molekül atomlarının uzaydaki düzenlenişleri molekülün simetrisi olarak bilinir. Simetri; elemanı nokta, doğru veya düzlem olabilen geometrik bir niceliktir. Terslenme, yansıma veya dönme gibi simetri işlemlerinden herhangi biri moleküle uygulandığında molekül değişmez.

Bir molekülün tüm simetri elemanları bir noktada kesişir ve matematiksel bir grup oluşturur. Bu gruba nokta grubu denir. Simetri özelliklerine göre, bütün moleküller sınırlı sayıdaki bu gruplarla sınıflandırılır. Moleküllerin simetri özelliklerinden faydalanarak karakter tabloları hazırlanmıştır (Woodward, 1972). Bu tablolar yardımıyla simetrisi bilinen N atomlu bir molekülün $(3N-6)$ temel titreşiminden hangilerinin infra-red'de hangilerinin Raman'da gözlenebileceği bulunabilir. Bir titreşimin infra-red'de gözlenebilmesi için;

$$\mu_{nm} = \int \Psi_n^* \mu \Psi_m d\tau \quad \dots(2.15)$$

ifadesinin, Raman'da gözlenebilmesi için ise;

$$\mu_{nm} = \int \Psi_n^* \alpha \Psi_m d\tau \quad \dots(2.16)$$

ifadesinin sıfırdan farklı olması gerekir. Bu eşitliklerde;

μ_{nm} geçiş dipol momentini,

- . Ψ_n ve Ψ_m n ve m seviyelerindeki dalga fonksiyonlarını,
- . μ elektrik dipol momentini,
- . α kutuplanabilme yatkınlığı katsayısını,
- . $d\tau$ hacim elemanını,

göstermektedir. m düzeyinden n düzeyine geçiş ihtimali Ψ_{nm}' in karesiyle orantılıdır.

Infra-red spektroskopisinde en şiddetli bandlar ($v = 0 \rightarrow 1$) geçişlerinde gözlenir. Bu geçişlere karşılık gelen frekanslara temel titreşim frekansları denir. Molekölün temel titreşim kiplerinden biri "k" olsun. Bu durumda 2.15 ve 2.16 eşitlikleri temel geçişler için;

$$\mu_{10} = \int \Psi_k^1 \mu \Psi_k^0 d\tau \quad \dots(2.17)$$

$$\mu_{10} = \int \Psi_k^1 \alpha \Psi_k^0 d\tau \quad \dots(2.18)$$

olarak yazılır. Bu eşitliklerde;

- . Ψ_k^0 k'ıncı temel titreşimin taban dalga fonksiyonu
- . Ψ_k^1 k'ıncı temel titreşimin birinci uyarılmış dalga fonksiyonu ,

olmaktadır.

Bir moleküle sahip olduğu bir simetri işlemi uygulandığında molekül değişmediğinden, potansiyel ve kinetik enerjisi dolayısıyla Hamiltonien'i değişmez. Molekölün gözlenebilir hiçbir niceliği değişmediğinden 2.17 ve 2.18 eşitliklerine simetri işlemi uygulandığı zaman bu eşitliklerin de değişmemesi gerekir. Bu ise eşitliklerdeki $(\Psi_k^1 \mu \Psi_k^0)$ ve $(\Psi_k^1 \alpha \Psi_k^0)$ üçlü çarpımlarının tüm simetri işlemlerine göre

simetrik olması ile mümkündür. O halde bu üçlü çarpımların simetrilerini incelememiz gerekir.

→ $\vec{\mu}$ dipol momenti vektörel bir nicelik olduğu için $\vec{x}$, $\vec{y}$, $\vec{z}$ vektörlerinden en az biri ile aynı simetri özelliğindedir. Taban titreşim dalga fonksiyonu;

$$\psi_k^0(Q_k) = \left(\frac{1}{a_k \pi}\right)^{1/4} \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{Q_k^2}{a_k}\right) \quad \dots(2.19)$$

eşitliğiyle verilir (Chang, 1971). 1. uyarılmış dalga fonksiyonu ise;

$$\psi_k^1(Q_k) = \left(\frac{1}{a_k^3 \pi}\right)^{1/4} Q_k \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{Q_k^2}{a_k}\right) \quad \dots(2.20)$$

olarak yazılır. İşareti ise Q_k 'ya bağlıdır (Chang, 1971). Bu eşitliklerde;

- . Q_k molekülün titreşim kiplerinden biri,
- . a ise k 'ya bağlı bir sabit,

olmaktadır.

Taban dalga fonksiyonu 2.19 her zaman molekülün tüm simetri işlemlerine göre simetrik olduğundan $(\psi_k^1 \psi_k^0)$ üçlü çarpımının simetrik olması $(\psi_k^1 \mu)$ ikili çarpımının simetrik olması yani ψ_k^1 ile μ 'nün aynı simetri türünde olması ile mümkündür. ψ_k^1 dalga fonksiyonunun işareti Q_k 'ya bağlı olarak değişeceğinden k 'ıncı temel titreşimde ($v = 0 \rightarrow 1$) geçişinin gözlenebilmesi bu Q_k titreşim kipi ile μ 'nün en az bir bileşeninin aynı simetri türünden olması ile mümkündür. Sonuç olarak molekülün herhangi bir titreşim kipinin simetri türü $\vec{x}$, $\vec{y}$, $\vec{z}$ öteleme vektörlerinden en az biri ile aynı

simetri türünde ise o titreşim infra-red'de gözlenebilir. Kutuplanabilme yatkınlığı ise bir tensör olup xx , yy , zz , xy , yz , xz çarpımlarından en az biri ile aynı simetri türündendir. Yukarıdaki açıklamaya benzer olarak α 'nın sahip olduğu simetri türündeki bir titreşim Raman'da gözlenebilir.

Şu halde simetri özelliklerinden faydalanarak N atomlu bir molekülün $3N-6$ (lineer ise $3N-5$) titreşim kiplerinden hangilerinin infra-red'de hangilerinin ise Raman'da gözlenebileceği bulunur. Bu söylediklerimiz simetri açısından teorik olarak geçerlidir. Simetri açısından gözlenebileceği beklenen bandlar, uygulamada her zaman gözlenemiyebilir. Çünkü, şiddetler bağ özelliklerine, atomik kütlelere ve bu kütlelerin uzaysal dağılımına bağlıdır.

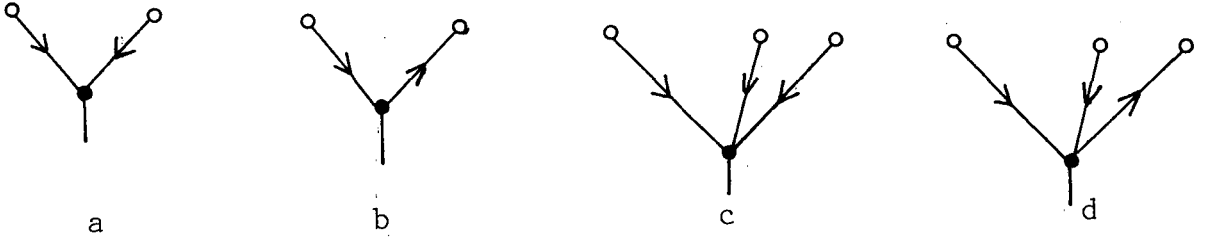
2.4 Titreşim Frekans ve Kiplerinin Bulunması

Molekülün titreşim frekans ve kiplerinin bulunmasında grup frekansları ve izotopik yerdeğiştirmenin önemli bir yeri vardır. Ayrıca normal koordinat analizi yaparak, simetri özelliklerini de kullanmak suretiyle teorik olarak da molekülün titreşim frekanslarını hesaplamak mümkündür.

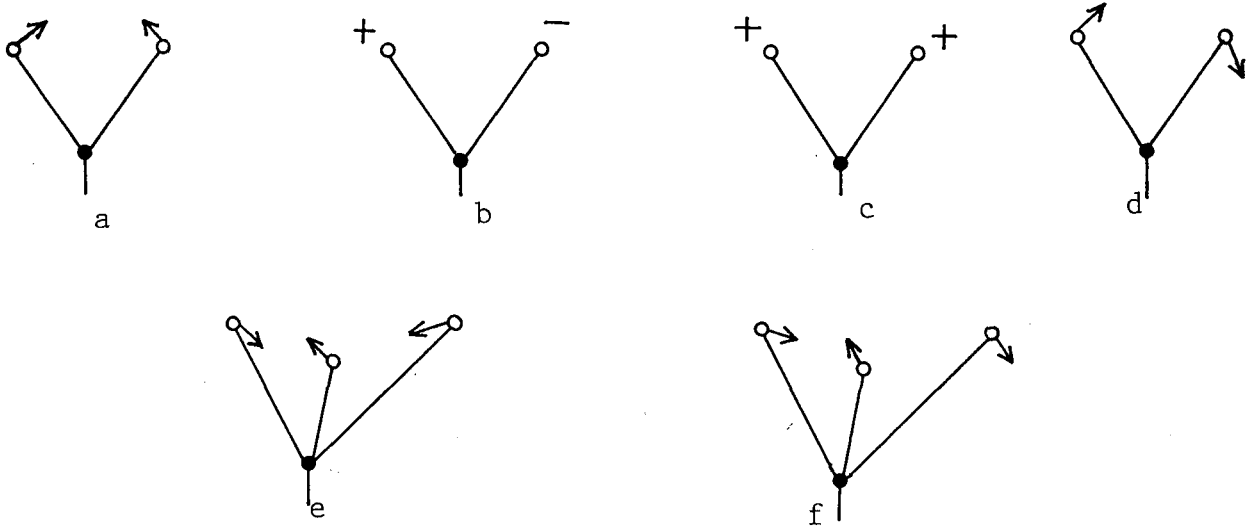
2.4.1. Grup frekansları

Infra-red ve Raman spektrumları incelenirken bazı grupların karakteristik soğurma bandları molekülün tümüne bakmaksızın yaklaşık olarak grubun vereceği aynı frekansta oluşur. Normal frekansta molekülün aynı frekansta ve fazda hareket ettiği bilinmektedir. Fakat genlik genel olarak farklıdır. İşte bu genlik farkı bazı özel grupların molekülün geri kalan kısmından bağımsız hareket etmesine neden olabilir. Böyle gruplar molekülün diğer atomlarına kıyasla hafif atomlar ($-\text{CH}_3$, $\text{C} = \text{O}$) veya ağır atomlar ($\geq \text{C}-\text{Br}$, $\geq \text{C} = \text{F}$) içeren gruplardır.

Ayrıca titreşimleri gerilme (stretching) ve bükülme (bending) titreşimleri olarak iki gruba ayırabiliriz. Gerilme titreşimleri atomlararası bağların periyodik olarak gerilme ve büzülmelerini içerir. Bükülme titreşimleri ise bağların periyodik eğilmelerini içerir. Bükülme kuvvet sabiti gerilme kuvvet sabitinden daha küçük şiddettedir. Bu yüzden çevreden daha çok etkilenir. Farklı tipteki XY_2 ve XY_3 gruplarının gerilme ve bükülme titreşimleri Şekil 2.4 ve 2.5'de gösterilmiştir.



Şekil 2.4 : Gerilme Titreşimleri : a) XY_2 Simetrik, b) XY_2 Asimetrik, c) XY_3 Simetrik, d) XY_3 Asimetrik.



Şekil 2.5 : Bükülme Titreşimleri : a) XY_2 Düzlem İçi (Makaslanma), b) XY_2 Düzlem Dışı (Burkulma), c) XY_2 Düzlem Dışı (Sallanma), d) XY_2 Irgalanma, e) XY_3 Simetrik, f) XY_3 Asimetrik (+ ve - işaretleri kağıt düzleminden dışarı ve içeri olan yönleri gösterir).

Bu karakteristik grup frekanslarından molekül yapısının aydınlatılmasında yararlanılır. Örneğin $X = Y$ gerilme titreşimleri ($C = C$, $C = O$..., gibi) $1500-2000 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığındadır. $C = O$ titreşimleri ketonlarda $1870 - 1540 \text{ cm}^{-1}$, amidlerde ise $1630 - 1700 \text{ cm}^{-1}$ aralığındadır. $X \equiv Y$ gerilme titreşimleri ise $2000 - 2300 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığındadır ($C \equiv C$, $C \equiv N$., gibi). Bu şekildeki birçok organik ve inorganik grupların frekansları belirlidir ve tablolar yardımıyla bulunabilir (örneğin: Tablo 2.1).

Infra-red ve Raman spektrumlarının analizinde, molekül yapısının aydınlatılmasında, bu tür tablolardan büyük ölçüde yararlanılır.

Tablo 2.1 : Bazı Grup Frekansları (cm^{-1})

$\left. \begin{array}{l} >\text{CH}_2 \\ - \text{CH}_3 \end{array} \right\}$	2960 - 2850 (s)	2 veya 3 band
$\geq \text{CH}$	2890 - 2880 (w)	$\geq \text{C-H}$ Gerilme
$- \text{C} \equiv \text{N}$	2260 - 2200 (v)	$- \text{C} \equiv \text{N}$ Gerilme
$>\text{C} = \text{O}$	1670 - 1630 (s)	$>\text{C} = \text{O}$ Gerilme (Tertiary amid)
$\left. \begin{array}{l} >\text{CH}_2 \\ - \text{CH}_3 \end{array} \right\}$	1470 - 1430	$\geq \text{C} - \text{H}$ Deformasyon
$- \text{CH}_3$	1390 - 1370 (m)	$- \text{CH}_3$ Simetrik Deformasyon
$>\text{CH}_2$	720 (w)	$>\text{CH}_2$ Irgalanma

2.4.2. İzotopik yer değiştirme ve kayma

Molekül içindeki atomlardan bazılarının izotopuyla yer değiştirmesidir. Bu durumda molekülün şeklinin ve potansiyel enerjisinin ihmal edilebilecek kadar az değişmesine karşılık, kütle değiştiğinden, titreşim frekansı değişir. Bu yüzden frekans kayması meydana gelir. Örneğin C^{12} 'nin C^{13}

ile yer değiştirmesinde kütle değiştiğinden frekansta kayma gözlenir. Molekülün yalnız karbon atomlarının hareketini kapsayan titreşim kipi frekansı değişeceğinden, bu frekans kayması spektrumun analizine önemli açıklama getirir.

2.4.3. Anharmoniklik etkisi

Harmonik ossilatör modeli sadece temel titreşim frekanslarını içerir. Bu model temel titreşim frekanslarının katları olan "overtone" ve toplam veya farkı olan "combination" piklerinin açıklanmasında yetersiz kalır. Bu pikler potansiyel enerji fonksiyonunda üç veya daha yukarı dereceden terimlerin gözönüne alınması sonucu bulunabilir. Bu pikler temel titreşim piklerinden daha zayıftır. ν_1 ve ν_2 iki temel titreşim pikinin frekanslarıysa; birinci "overtone" pikleri $2\nu_1$ ve $2\nu_2$ frekanslarında, "combination" pikleri ise $(\nu_1 + \nu_2)$ veya $(\nu_1 - \nu_2)$ frekanslarında görülür. Fakat bunların aktif olabilmeleri yine molekülün simetrisine bağlıdır.

2.5 Katıların INFRA-RED Spektrumları

Gaz haldeki moleküllerin infra-red spektrumlarında titreşim bandları dönme bandları ile modüle olmuştur. Sıvı veya katı halde moleküllerin serbest dönme hareketleri kısmen veya tamamen engellendiğinden infra-red spektrumunda dönme bandları kaybolur. Dolayısıyla titreşim bandları daha keskin olarak gözlenir. Hal değişimi ile molekülün titreşim frekanslarında ve şiddetlerinde oluşan küçük değişiklikler ise molekülün çevre etkisinden ileri gelir. Katı haldeki örnek, kristal yapıda ise, kristalin sonsuz sayıdaki titreşim kipleri; herbir birim hücredeki titreşim kipleri özdeş olarak düşünöldüğünde, bütün kristal yerine yalnız bir birim hücrenin incelenmesiyle bulunabilir. Sadece birim hücrelerin aynı fazdaki titreşim kipleri seçicilik kurallarına uygun olarak infra-red ve Raman'da gözlenebilir. Aralarında

faz farkı olan özdeş titreşim modları ise gözlenemez (Davies, 1963). Bu nedenle kristal yapıdaki örneklerin titreşim kiplerinin incelenmesi yalnız birim hücrelerin normal titreşimlerinin incelenmesine indirgenebilir.

Kristal yapıdaki örneklerin infra-red spektrumları, serbest molekülün spektrumlarından iki yönden farklıdır. Birincisi, potansiyel alanın değişimi, kuvvet sabitlerinde değişmeye, bu da temel titreşim frekanslarında kaymalara neden olur. Bu tür kaymalara statik alan kayması adı verilir. İkincisi ise potansiyel alanın simetrisinin değişimi ile seçim kurallarındaki değişikliktir. Molekülün kristal içerisindeki simetrisine "site simetri" adı verilir. Site simetri etkisiyle serbest molekül için aktif olmayan bazı kipler aktif hale gelebileceği gibi, serbest hal için dejenerenere olan bazı titreşim bandlarında yarılmalar gözlenebilir. Site simetri etkisiyle oluşan bu yarılmalara site grup veya statik alan yarılması denilmektedir. Kristal spektrumun analizi serbest molekülün simetrisinden çok, site simetriye dayanır.

Eğer birim hücrede N molekül varsa, ve moleküller arası etkileşmeyi düşünmezsek, her titreşim modu N katlı dejeneredir. Fakat moleküller arası etkileşme potansiyelinin büyük olduğu hallerde bu dejenerenere durum ortadan kalkar ve etkileşme potansiyelinin büyüklüğüne bağlı yarılmalar gözlenir. Bu tür yarılmalara faktör grup veya kristal alan yarılması denilmektedir.

Moleküler simetri, molekülün kristal içerisindeki site simetrisi ve birim hücre veya faktör grup simetrisiyle ilgilidir. Site simetrisi molekülün nokta grubunun ve kristalin birim hücre faktör grubunun bir alt grubu olmalıdır. Bu durum kristal yapı analizinde önemlidir. Serbest molekülün simetrisi ve kristal yapı, dolayısıyla kristal simetri biliniyorsa kristalin infra-red ve Raman spektrumları analiz edilebilir.

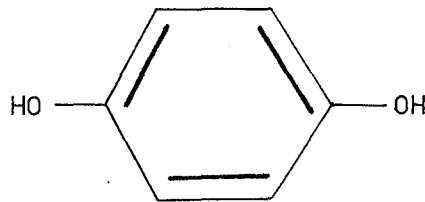
T. C.

2.6 Klatrat

Klatratlar iki bileşenli moleküler bir yapıdır. Böyle bir bileşikte bileşenlerden biri olan konuk molekül, ikinci bileşenin oluşturduğu ana örgü ile çevrilidir. konuk molekül ile ana örgü atomları arasında kimyasal bağ yoktur. Kafesli bir yapıda olduklarından, Latince "Clathratus" kelimesinden alınan "Clathrate" (Klatrat) adı verilmiştir

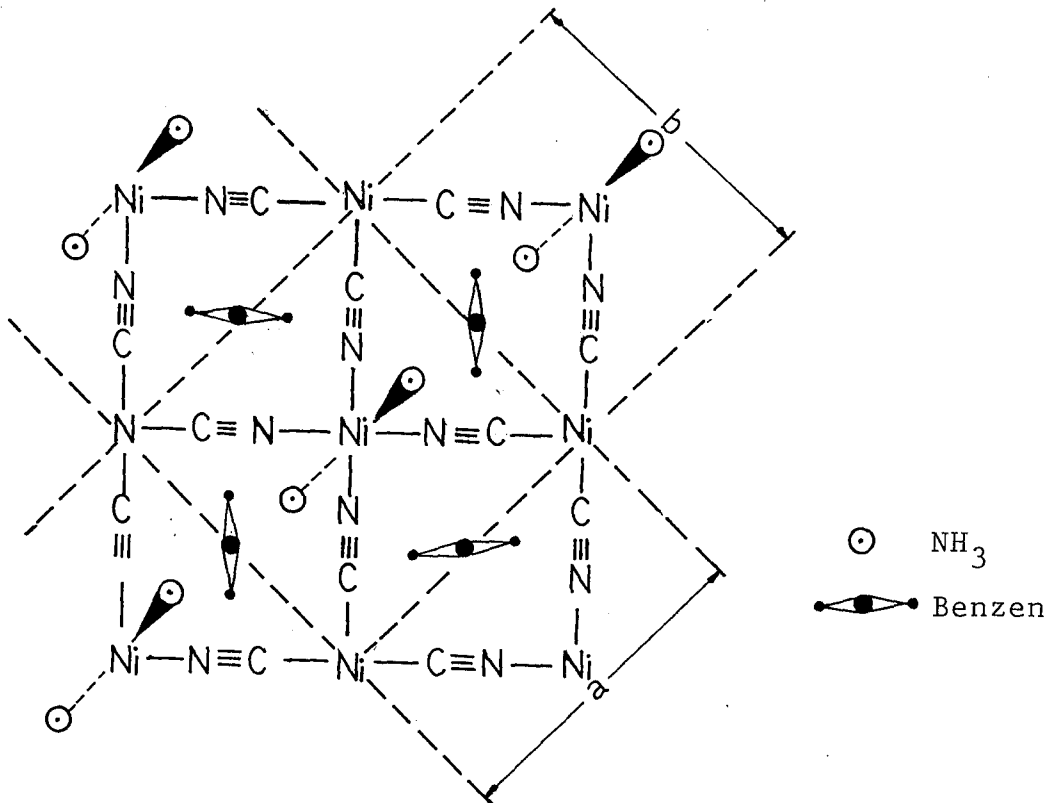
Klatratlar basit birer karışım değildir. Kristal yapıdadırlar. Bütün boşlukların konuk moleküller ile dolması şart değildir. Bu nedenle, konuk molekülün ana örgü atomlarına oranı her zaman aynı olmayabilir. Ezilme esnasında konuk molekül ortamı terk edebilir. Konuk molekül ana örgü atomuna kimyasal bağ ile bağlı olmadığından dönebilir.

İlk bilinen klatrat, SO_2 'li hidrokinon klatratıdır (Mandercorn, 1964). Şekil 2.6'da görülen hidrokinon molekülleri hidrojen bağı ile birbirlerine bağlanarak, üç boyutlu bir biri içinden geçen özdeş iki kristal örgü oluşturur. SO_2 molekülleri bu örgüler arasındaki boşluklarda yer almıştır. Önceleri bu yapının bir kimyasal bileşik olduğu düşünülüyordu. Fakat bileşiğin ezildiği zaman SO_2 kokusu vermesi, ancak ezme işlemi sırasında kristal yapının parçalanıp kafeslerin aralanması ile mümkündür. Çünkü kimyasal bağ yapan bir molekülün, lokal ısıtma ve ezme gibi işlemlerle bağının koparılması imkansızdır. Bu klatratın yapısı 1947'de Powell tarafından çözülmüştür.



Şekil 2.6 : Hidrokinon Molekülü

Hofmann tipi klatratlar ise ilk defa 1897 yılında Hofmann ve Küsper tarafından elde edilmiştir. Genel formülü $M(NH_3)_2Ni(CN)_4 \cdot 2G$ olarak verilir. Burada M iki değerlikli bir geçiş metali; G ise benzen, anilin gibi konuk moleküller olmaktadır. Hofmann tipi klatratlarda $Ni(CN)_4^{2-}$ anyonları ML_2^{2+} katyonları ile çevrelenerek $[M-Ni(CN)_4]_\infty$ tabakalarını oluşturmaktadır. NH_3 grupları bu tabakanın alt ve üstünde yer almaktadır. Nikel atomu düzgün karesel düzende dört siyan anyonunun karbonu ile çevrilidir. Metal atomları siyan grubunun dört azotu ve iki ligand molekülünün azotu ile çevrili oktahedral düzendedir. Şekil 2.7'de Ni-Ni-Benzene klatratın yapısı şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.7 : Ni-Ni-Benzene Klatratın Kristal Yapısı
(--- çizgiler birim hücreyi göstermektedir)
(Akyüz'den, 1973).

Hofmann tipi klatratlarda NH_3 yerine başka ligandlar kullanılarak benzer yapıda çok sayıda yeni kompleksler elde edilmiştir. Bu bileşikler $\text{ML}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ genel formülü ile verilir ve Hofmann tipi kompleksler olarak bilinir. Burada;

- . M ; iki değerlikli bir geçiş metali,
- . L ; piridin, anilin, DMSO, kinolin, lutidin..., gibi ligand molekülü olmaktadır.

Bir klatratatta ancak belirli moleküller uygun konuk moleküller olabilir. Bileşiklerde tabakalar arasındaki boşluklara su, aseton .., gibi küçük moleküller konuk olarak girebilir. Bu yüzden geniş ölçüde moleküler elek olarak kimyasal saflaştırmada ve izomerlerin ayrılmasında kullanılır.

3. DENEYSEL TEKNİK

3.1 Kullanılan Teknik ve Düzenekler

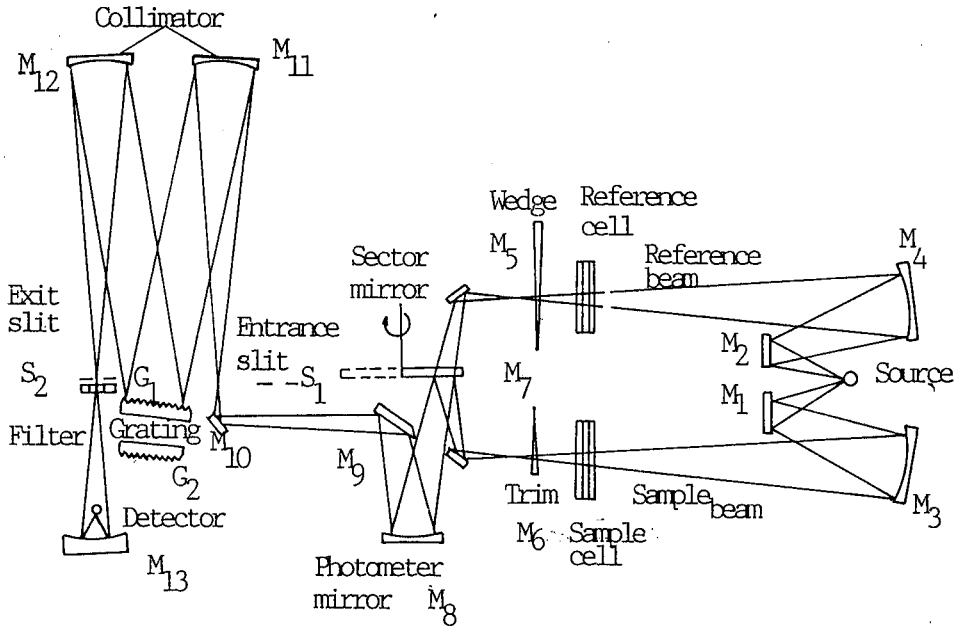
Bu çalışmada Üniversitemiz Tıbbi Bitkiler Araştırma Merkezi'nde bulunan infra-red spektrometresi ile Fen-Edebiyat Fakültesi'nde bulunan atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılmıştır.

3.1.1. INFRA-RED spektrometresi

Elde edilen örneklerin infra-red spektrumları Shimadzu IR 435 çift ışınlı spektrometresi ile $4000-400\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde kaydedildi. IR 435 spektrometresi absorpsiyonu, dalga sayısına göre kaydeden optik sıfırlamalı fotometrik sisteme sahip çift ışınlı bir alettir. Aletin optik diyagramı Şekil 3.1'de verilmiştir.

Spektrometrenin kaynağı-globar-silicon carbide'dir. Kaynaktan çıkan ışınlar M_1 M_3 ve M_2 M_4 aynaları yardımıyla örnek ve referans ışınlarına ayrılırlar. Yarı dairesel döner ayna (M_7) alternatif olarak bir durumda referans hücre-sinden gelen ışınları geçirip, diğer durumda örnekten gelen ışınları yansıtarak monokromatöre gönderir. Monokromatör; giriş yarığı, kolimatör ayna, grating ve çıkış yarığından oluşur. Çıkış yarığından ve filtreden geçen tek frekanslı (monokromatik) ışın, yüksek hassasiyetli vakumlu termo-çift olan dedektöre gelir. Örnek ve referans ışınlarının şiddetinde bir fark olduğunda dedektörde değişen bir sinyal olu-

şur. Bu sinyal yavaşlatıcı tarağı örnek ve referans ışın şiddetleri arasındaki fark yok edilinceye kadar hareket ettirir. Bu hareket kaleme iletilerek örnek maddenin soğurma bandı çizilir.



Şekil 3.1 : IR 435 Spektrometresinin Optik Sistemi
(Shimadzu Infra-red Spectrometer
Instruction Manual'den).

3.1.2. Atomik absorpsiyon spektrometresi

Komplekslerdeki geçiş metallerinin tayinleri Hitachi 180-70 Model Zeeman yarılmalı atomik absorpsiyon cihazı ile yapıldı. Aletin alev modülleri ile yapılan analiz sonucu bulunan metal miktarları komplekslerin stokiyometrik formülü ile hesaplanan değerlerle karşılaştırıldı. Girişimi önlemek amacıyla alete verilen stok çözeltiler de numunede bulunan iyonları içerecek şekilde hazırlandı.

3.1.3. Azot temizleme ve kurutma sistemi

Kullanılan azot gazı OKSAN firmasından alınmış olup, temizlenmesi ve kurutulması için aşağıda belirtilen sırada bir seri işlemden geçirilmiştir.

- a) Emniyet Kabı : Basınç oluşumunu engellemek için konulmuş civa dolu bir balondur.
- b) Sülfürük Asit : Azotu içerdiği nem ve bazik safsızlıklardan arıtmak için kullanılmıştır.
- c) Katalizör : Azotu oksijenden arıtmak için kullanılmıştır. Cu_2O ile doldurulmuş kolondan ibarettir. Kolonun çevresi direnç telleriyle sarılmış ve izole edilmiştir. Sıcakta aktif olan katalizör deney süresince $110-120^\circ\text{C}$ arasında tutulmuştur. Siyah renkteki aktif katalizörün (Cu_2O) renginin yeşile dönmesinden aktifliğini kaybettiği anlaşılr.
- d) Potasyom Hidroksit : Oksijenden arınmış azotun asidite safsızlığını sağlamak için kullanılmıştır.
- e) Fosfor Pentoksit : Azotun nemini tamamen almak için kullanılmıştır.
- f) Gaz İndikatörü : Azot kabı ile sistem arasına sistemde bir tıkanıklık olduğu zaman doğacak basınç oluşumunu önlemek ve gaz çıkışını kontrol etmek için konulmuş civa dolu bir balondur.

3.1.4. Katıların Infra-red spektrumlarının alınması

Katı fazdaki örneklerin infra-red spektrumları Mull tekniği ve alkali halojenür tekniğiyle kaydedildi. Mull tekniği katı maddelerin uygun bir sıvı ortamda dağıtılması ilkesine dayanır. Dağıtma ortamı olarak genellikle sıvı parafin kullanılır. Bunlardan en çok bilineni "Nujol"dur. Mull hazırlamak için 2-3 mg. örnek agat havanda dövülerek bir iki damla Nujol damlatılır. Düzenli bir karışım elde edilinceye

kadar karıştırılır. Oluşan bulamaç KBr pencereler arasına sürülerek, iki pencere arasında hava kabarcığı kalmayacak şekilde pencereler sıkıştırılır. KBr 4000-385 cm^{-1} dalga sayısı aralığında geçirgendir. Nujol'un ise 2900 cm^{-1} , 1475 cm^{-1} ve 1375 cm^{-1} dalga sayılarında kuvvetli, 720 cm^{-1} dalga sayısında ise zayıf şiddette bandları vardır. Örneklerin spektrumlarının alınmasında "Nujol" tekniği sıvı parafin (Merck, spektroskopik) kullanılmıştır. Alkali halojenür tekniği ise katı örneklerin yine katı ortamda dağıtılarak disk haline getirilmesi ilkesine dayanır. Dağıtma ortamı olarak yine KBr kullanıldı. Bu teknikte yaklaşık 1 mgr. örnek, 200 mgr. KBr ile agat havanda dövülerek uygun kalıp içerisine yerleştirilir. Hidrolik pres yardımıyla kalıba 10 tonluk basınç kuvveti uygulanarak karışım şeffaf disk haline getirilir. KBr 4000-385 cm^{-1} bölgesinde geçirgen olduğundan dolgu maddesi olarak KBr kullanılmıştır.

Spektrometre, standard polystyrene film kaydedilerek kalibre edilmiştir.

3.2 DMF ve DEF Tetrasiyanonikel Komplekslerinin Elde Edilişi

Bu çalışmada formülü $\text{M}(\text{DMF})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ ve $\text{M}(\text{DEF})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$, (M = Mn, Co, Ni, Cu ve Cd) ile verilen sırasıyla N,N Dimetil formamid (DMF) ve N,N Dietil formamid (DEF) tetrasiyanonikel kompleksleri ilk kez elde edildi. Elde edilen komplekslerin nicel analizleri atomik absorpsiyon spektrometresiyle yapıldı. Infra-red spektrumları kaydedilerek titreşim frekansları saptandı.

İncelenen kompleksler Hofmann tipi klatratlara ve Hofmann tipi komplekslere benzemektedir (Iwamoto, 1981). Bu çalışmada amaçlanan oksijen atomuyla metale bağlanan ligandlar kullanarak Hofmann tipi komplekslere yeni örnekler kazandırmaktır.

Açık havada yapılan komplekslerde, geniş su bandları gözlemlendiğinden, kompleksler Kesim 3.1.3'de anlatılan azot atmosferinde hazırlandı. Susuz kompleksler azot atmosferinde elde edilerek kurutuldu. Buradan alınan kompleksler içinde fosfor pentoksit bulunan desikatörde birkaç gün bekletildikten sonra, polystrene ile kalibre edilmiş spektrometrede Mull tekniği ile spektrumları kaydedildi. Fakat, bilindiği gibi Mull tekniğinde ortam olarak kullanılan Nujol'un 2900 cm^{-1} , 1475 cm^{-1} ve 1375 cm^{-1} dalga sayılarında kuvvetli, 720 cm^{-1} dalga sayısında ise zayıf şiddetle bandları bulunmaktadır. Aynı dalga sayıları bölgesinde DMF ve DEF'in de bandları vardır. Bu yüzden bu bölgede DMF ve DEF bandları, Nujol bandlarıyla örtülmüştür. Bu durumu ortadan kaldırmak için de komplekslerin $4000\text{ cm}^{-1} - 600\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında KBr disk yöntemiyle tekrar spektrumları alındı. Bu yöntemle alınan spektrumlarda geniş su bandları gözlemlendi. Fakat, böylece Nujol bandlarıyla aynı bölgelere düşen DMF ve DEF bandları da tesbit edilmiş oldu.

4. DENEYSEL SONUÇLAR ve TARTIŞMA

4.1 DMF Tetrasiyanonikel Kompleksleri

4.1.1. DMF molekülünün frekans kaymalarının incelenmesi

Bu çalışmada elde edilen $M(DMF)_2Ni(CN)_4$ ($M = Mn, Co, Ni, Cu$ veya Cd) komplekslerinin infra-red spektrumlarındaki DMF molekülüne ait titreşim frekansları sıvı DMF ve diğer araştırmacılar tarafından yapılmış DMF kompleksleriyle karşılaştırılarak incelendi.

Literatürde DMF tetrasiyanonikel kompleksleri üzerinde diğer araştırmacılar tarafından yapılmış hiçbir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu yüzden $M(DMF)_2Ni(CN)_4$ kompleksleri ilk kez elde edilerek, infra-red spektroskopik bölgesinde $400-4000\text{ cm}^{-1}$ dalgasayısı aralığında incelenmiştir.

İncelenen komplekslerin DMF molekülü frekanslarında gözlenen küçük frekans kaymaları, DMF molekülünün kompleks-teki bağlantısından dolayı olmayıp, bileşik oluşturması nedeniyle çevresinin değişmesinden kaynaklanmaktadır. Öte yandan $\nu(C=O)$ ve $\pi(N-C=O)$ frekanslarında ise önemli kaymalar gözlenmiştir. Sıvı DMF spektrumunda $1673,6\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen $\nu(C=O)$ frekansı, komplekslerde $8-20\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı kadar düşük frekans bölgesine kaymıştır. Bu kayma DMF molekülünün doğrudan doğruya oksijeninden metale bağlı olduğunu gösterir. Ayrıca sıvı DMF spektrumunda $658,5\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen $\pi(N-C=O)$ frekansı, komplekslerde $20-23\text{ cm}^{-1}$ dalgasayısı kadar yüksek frekans bölgesine kayma göstermektedir. Bu kayma da metale

Tablo 4.1 : M-Ni-DMF Komplekslerindeki DMF Infra-red Absorbsiyonu Dalga Sayıları (cm^{-1})

İşaretleme	Sıvı DMF	Mn-Ni-DMF	Cd-Ni-DMF	Co-Ni-DMF	Ni-Ni-DMF	Cu-Ni-DMF
$\nu_a(\text{C-H})$	2980 sh	2980 w	2978 m	--	2975 sh	2980 w
$\nu_s(\text{C-H})$	2923,5 s	2936 m	2935 m	2935 m	2934 m	2933 s
$\nu(\text{C=O})$	1673,6 m	1653,5 s	1655,3 s	1656,9 s	1657,7 s	1665,7 s
$\delta_a(\text{CH}_3)$	1498,7 w	1498,2 m	1497,4 m	1496 m	1494,4 m	1495,6 m
$\delta_a(\text{CH}_3)$	1437 m	1436,6 m	1440 m	1440 m	1441,3 m	1440 m
$\delta_a(\text{CH}_3)$	1420 m	1421,9 m	1421,7 m	1422,8 m	1421,3 m	1419,0 m
$\delta_s(\text{CH}_3)$	1380 s	1384,2 s	1380,4 s	1386,7 s	1384 s	1387 s
$\nu(\text{Skeletal})$	1255,6 s	1251,3 m	1252,0 m	1250,4 w	1250 m	1254,4 m
$\delta_{\text{rock}}(\text{CH}_3)$	1110,0 s	1111,7 s	1110,8 s	1111,7 m	1110,9 s	1110 s
$\delta_{\text{rock}}(\text{CH}_3)$	1062,7 m	1063 m	1063,7 m	1062 m	1063,7 m	1064,6 m
$\delta_{\text{rock}}(\text{CH}_3)$	1021,7 w	1016 m	1014 m	1016 w	1016 m	1016 w
$\delta_{\text{rock}}(\text{CH}_3)$	864,1 w	863,6 w	863,6 w	865,3 w	866,6 m	865,5 w
$\pi(\text{N-C=O})$	658,5 s	678,0 s	679,0 s	681,1 w	682,3 s	681,3 m

ν = Gerilme , δ = Bükülme, δ_{rock} = Irgalanma, π = Düzlem Dışı Bükülme; a=Asimetrik, s=Simetrik
s = Kuvvetli , m = Orta , w = Zayıf , sh = Omuz

bağıllılıktan ileri gelmektedir. Çünkü CO-M bandının kuvveti arttıkça N-C=O düzlem dışı bükülme frekansı yükselir (Jungbauer, 1964). Tablo 4.1'de komplekslerdeki DMF frekansları sıvı DMF molekülü ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Bu tabloya dikkat edilirse $\nu(\text{C=O})$ frekansındaki kayma metale bağlı olarak değişmekte ve $\text{Mn} < \text{Cd} < \text{Co} < \text{Ni} < \text{Cu}$ sırasına göre yükselmektedir. Bu yükseliş aynı metallerin Tablo 4.2'de görülen II. iyonizasyon potansiyelleri sırasına da uygunluk göstermektedir. Bu kaymalar ligandın iç titreşimleriyle M-O (ligand) bağı titreşimleri arasındaki çiftleşim nedeniyle ortaya çıkmaktadır (Bellamy, 1954; Kantarcı, 1983).

Tablo 4.2 : 1. Sıra Geçiş Metallerinden Bazılarıyla, Cd'un II. İyonizasyon Potansiyelleri

Geçiş Metali	II.İyonizasyon Potansiyelleri (eV)
Mn	15,64
Co	17,05
Ni	18,15
Cu	20,28
Cd	16,90

4.1.2. M-Ni-DMF komplekslerinin tabaka yapısı frekanslarının incelenmesi

Komplekslerin tabaka yapısı, düzgün karesel düzende çevrelenmiş $\text{Ni}(\text{CN})_4$ grubu ve metal köprülerinden ibarettir. Gözlenen infra-red spektrumu Kesim 2.5'de belirtildiği gibi birim hücrenin yalnız bir tabakayı kapsadığı hale özdeştir.

Komplekslerin infra-red spektrumlarında $\text{M-C} \equiv \text{N-Ni}$ tabaka yapısından ileri gelen dört temel titreşim bandı beklenir. Bunlar $\nu(\text{CN})$ gerilme, $\nu(\text{Ni-C})$ gerilme, $\pi(\text{Ni-CN})$ düzlem dışı bükülme ve $\delta(\text{NiCN})$ düzlem içi bükülme titreşim bandlarıdır.

Tablo 4.3 : M-Ni-DMF Komplekslerinin Tabaka Yapısı Titreşim Dalga Sayıları (cm^{-1})

*						
<u>İşaretleme</u>	<u>Ni-Ni-DMSO</u>	<u>Mn-Ni-DMF</u>	<u>Cd-Ni-DMF</u>	<u>Co-Ni-DMF</u>	<u>Ni-Ni-DMF</u>	<u>Cu-Ni-DMF</u>
ν (CN)	2165 s	2153,5s	2156,5s	2166,0s	2166,5s	2177 s 2144 m
hot ν (CN)	2137 w	2132 w	2134 w	2140 sh	2140 w	--
ν (^{13}CN)	2123 w	2123,5w	2120 w	--	2120 w	2124 w
ν (NiC)	543 w	550,5w	549,4w	543,4w	556,7w	560 w
π (NiCN)	452 w	--	--	454 sh	450 sh	--
δ (NiCN)	438 s	433,3s	431,7s	442,4s	442,7s	453 s 433 sh

* Kantarcı, 1983

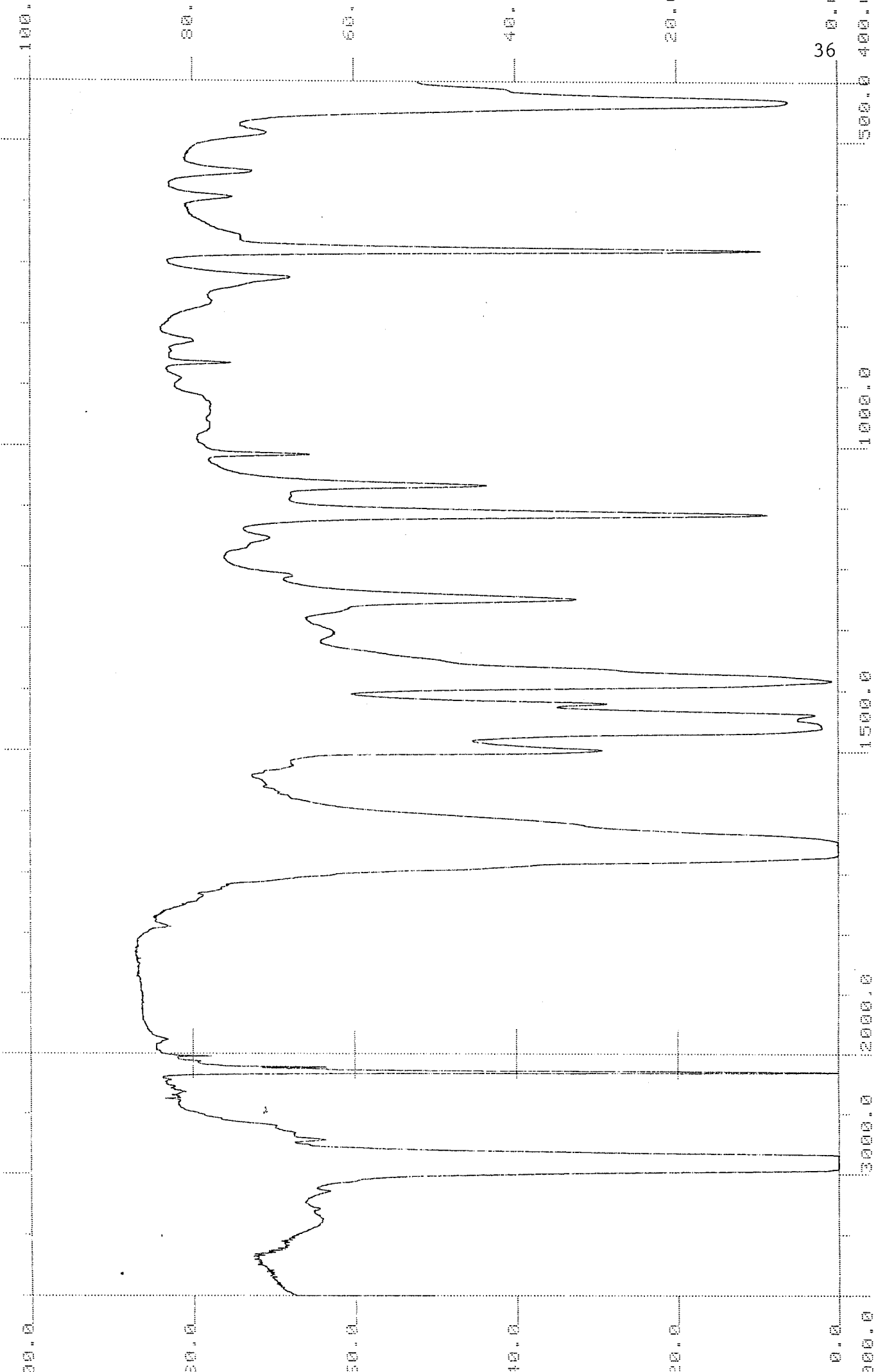
s = Kuvvetli, m = Orta, w = Zayıf, sh = Omuz

$M(DMF)_2Ni(CN)_4$ ($M = Mn, Co, Ni, Cu$ veya Cd) komplekslerinin $Ni(CN)_4$ grubuna ait gözlenen temel titreşim bandları Tablo 4.3'de verilmiştir. Bu bandlar $Na_2Ni(CN)_4 \cdot 3H_2O$ (Mc Cullough, 1960) kristalleri ile benzer polimerik tabaka yapısı gösteren $NiPy_2(Ni(CN)_4)$ (Akyüz, 1973) ve $Ni(DMSO)_2Ni(CN)_4$ (Kantarıcı, 1983) komplekslerinin benzer titreşimleriyle karşılaştırılarak tesbit edilmiştir.

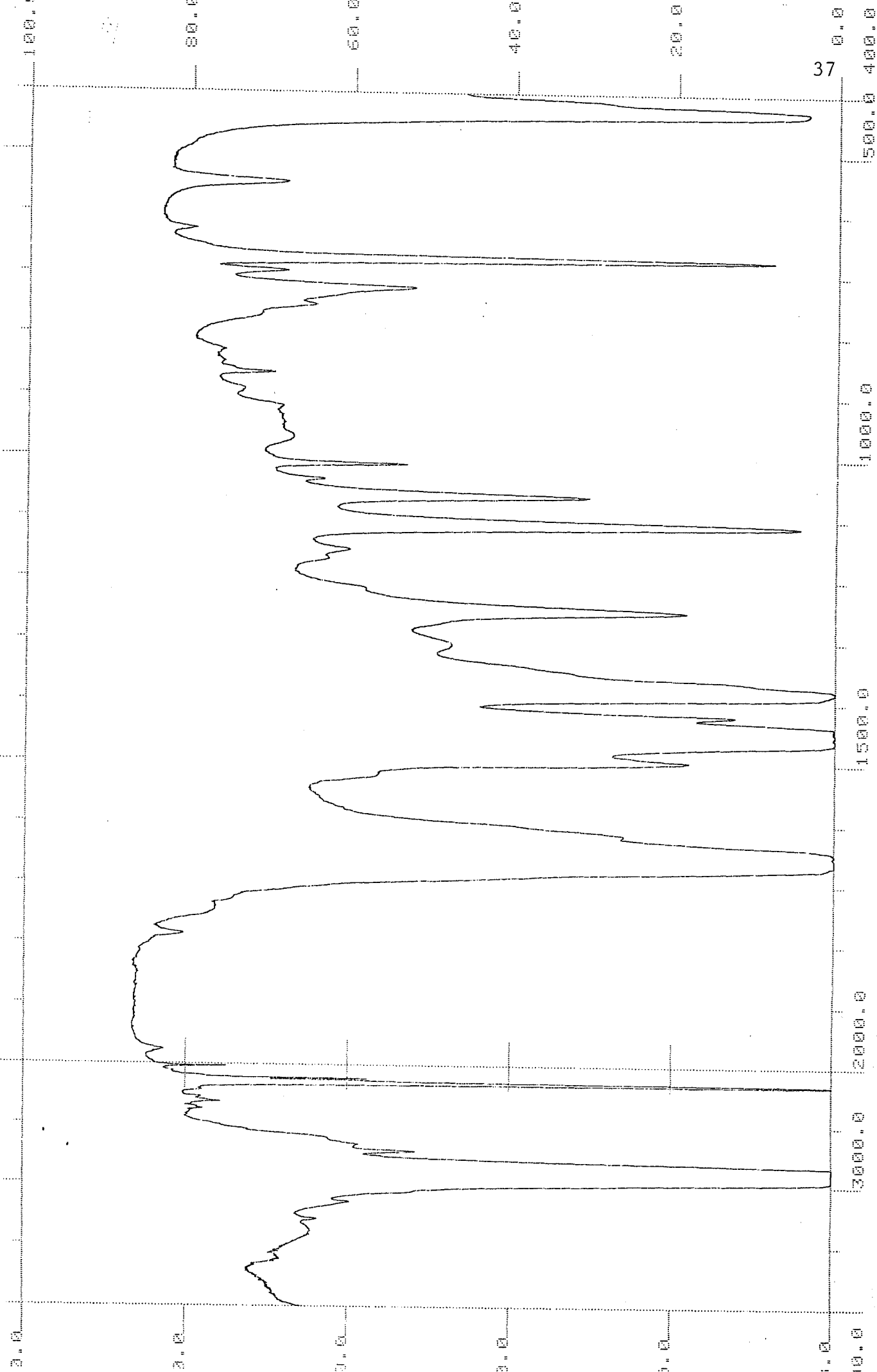
$M-Ni-DMF$ komplekslerinin $\nu(CN)$ gerilme titreşim bandı, serbest örnek ile karşılaştırıldığında $23-26 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı kadar yüksek frekans bölgesine kaymıştır. Aynı kayma $\delta(NiCN)$ düzlem içi bükülme frekansında da vardır. Fakat bu kaymalar daha azdır (10 cm^{-1} kadar). Dikkat edilirse her iki band da metale bağlıdır. Şu halde kaymalar metale bağlılık göstermektedir. Metale bağlı kaymalar, metal-azot bağı gerilme titreşimlerinin CN gerilme titreşimleri ile çiftleniminden ileri gelmektedir. CN gerilme titreşim frekansları ayrıca metalin elektronegatifliği, koordinasyon sayısı ve oksidasyon durumu gibi diğer etkenlere de bağlıdır (El-Sayed, 1958). Metale az bağlı $\nu(Ni-CN)$ gerilme titreşimi ise 550 cm^{-1} dalga sayısı yakınlarında zayıf bir band olarak gözlenmiştir. $\pi(Ni-CN)$ düzlem dışı bükülme titreşim frekansı ise ancak bazı komplekslerde omuz olarak görülmüştür.

Bazı komplekslerin $\nu(CN)$ gerilme titreşim frekanslarının, düşük frekans bölgesinde zayıf şiddette iki band gözlenmiştir. Bunlar C^{13} izotoplarından gelen bandlar veya "hot band" olarak yorumlanmıştır. Benzer bandlar daha önce yapılan çalışmalarda da görülmüştür.

Daha önce yapılan çalışmalarla karşılaştırıldığında, infra-red spektrumlarındaki benzerlik sonucu komplekslerin (Cu 'lu hariç) yapısının sonsuz polimerik $[M-Ni(CN)_4]_{\infty}$ tabakalarından oluştuğu ortaya çıkmaktadır. Buna göre $Ni(CN)_4^{2-}$ anyonları, $M-DMF^{2+}$ katyonları ile tabaka yapısı içinde bir araya gelmiştir. DMF molekülleri tabakaların alt ve üstünde

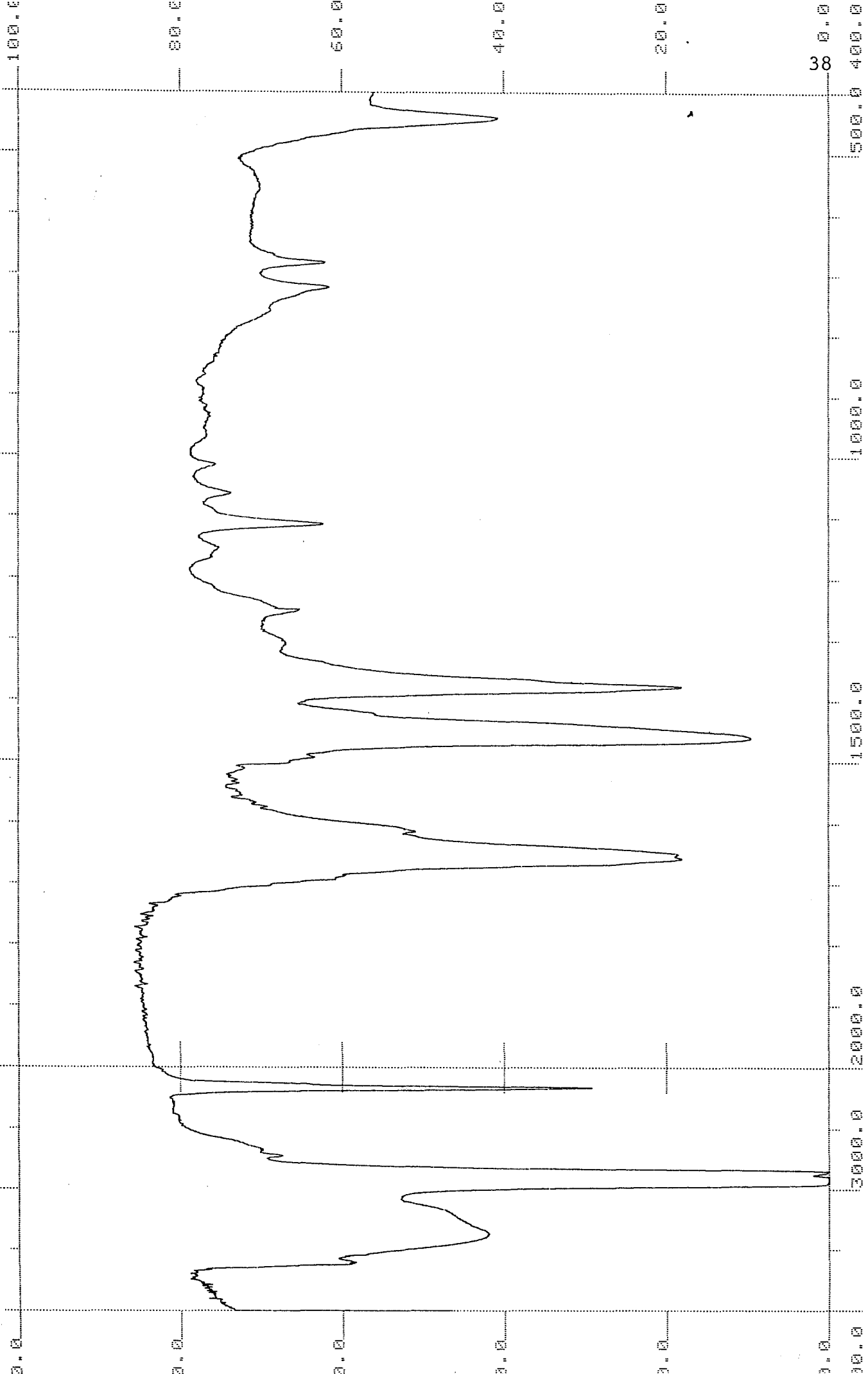


Şekil 4.1 : Mn-Ni-DMF Kompleksinin İnfra-red Spektrumu



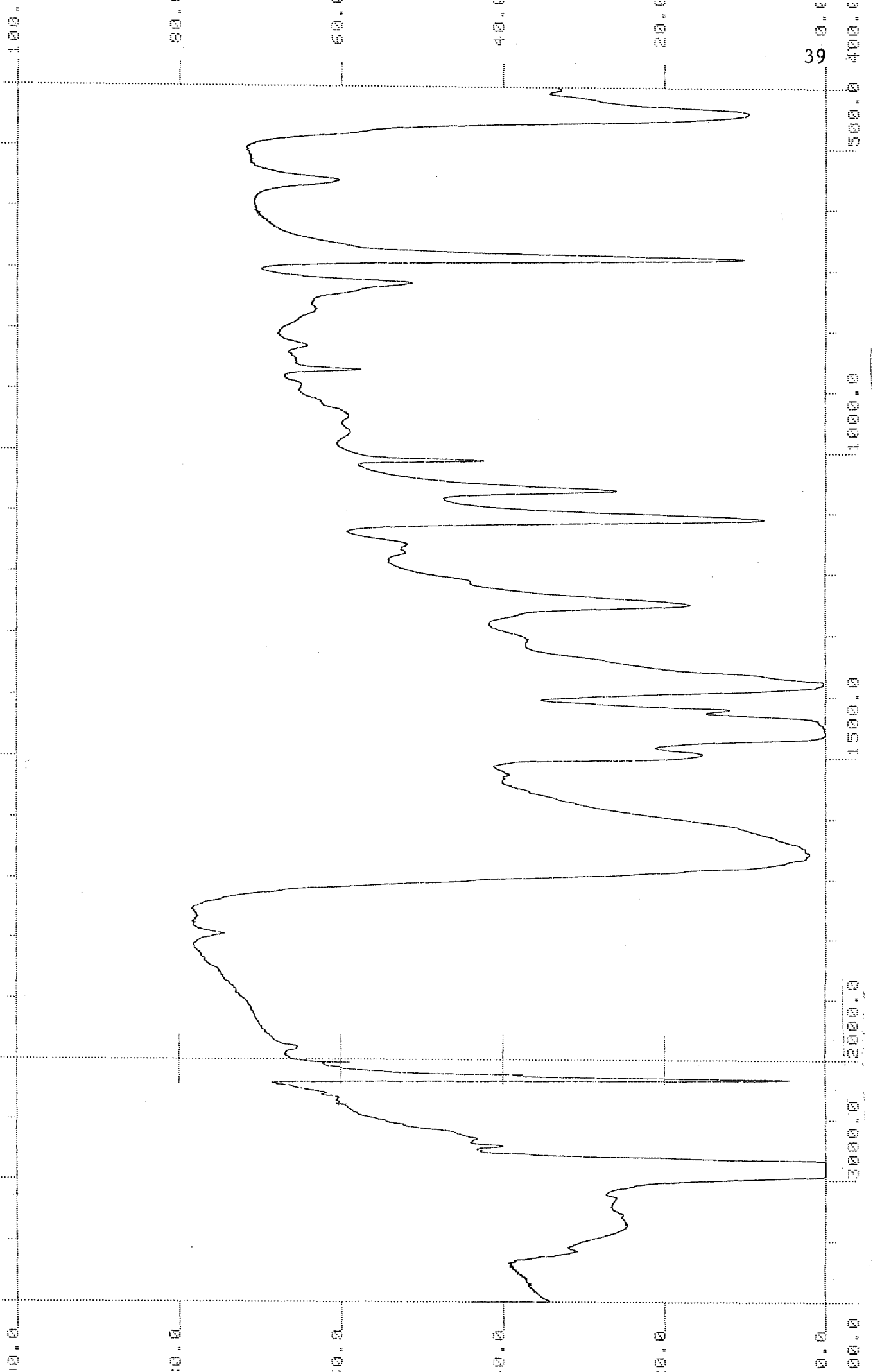
37

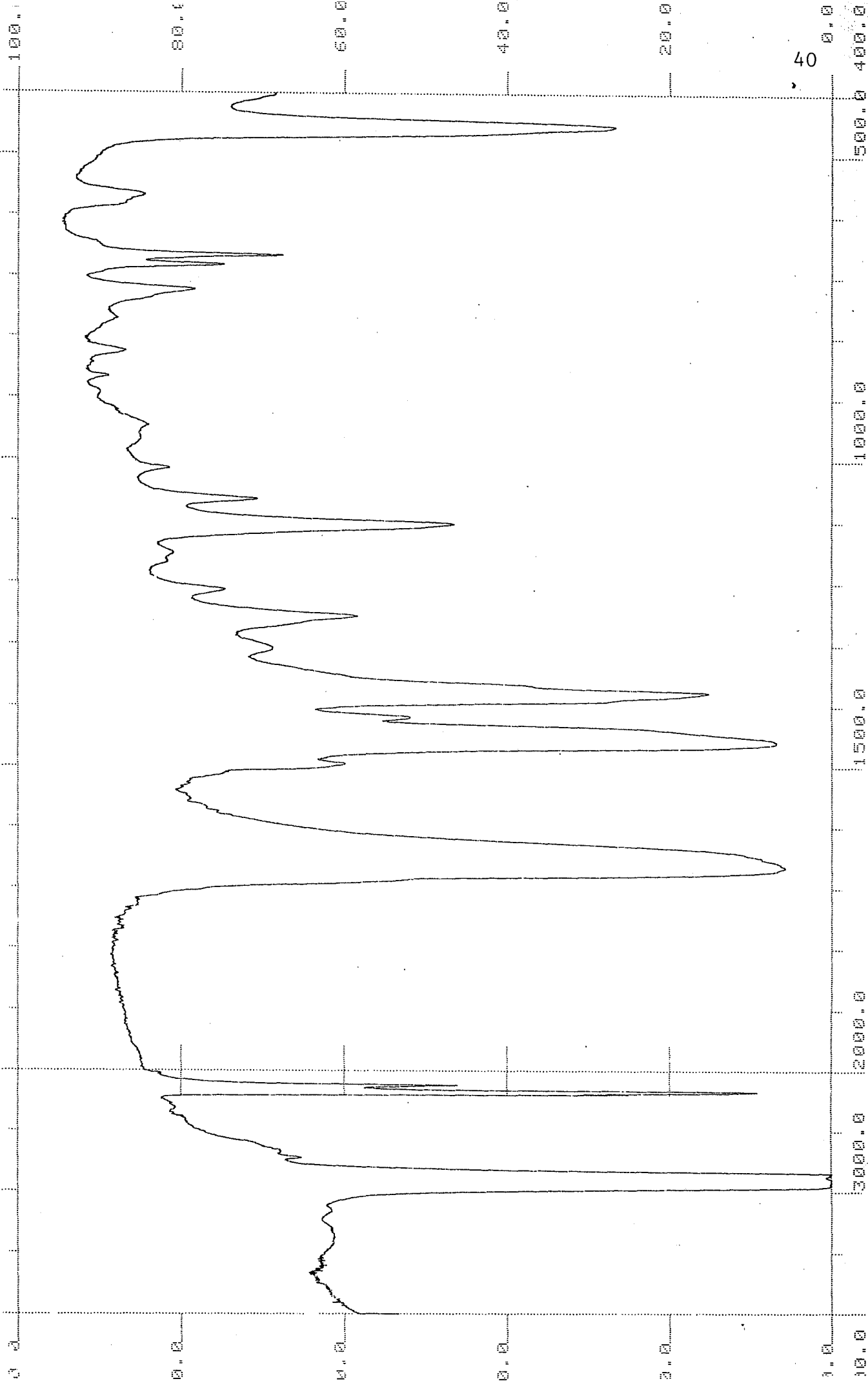
Sekil 4.2 : Cd-Ni-DMF Kompleksinin Infra-red Spektrumu



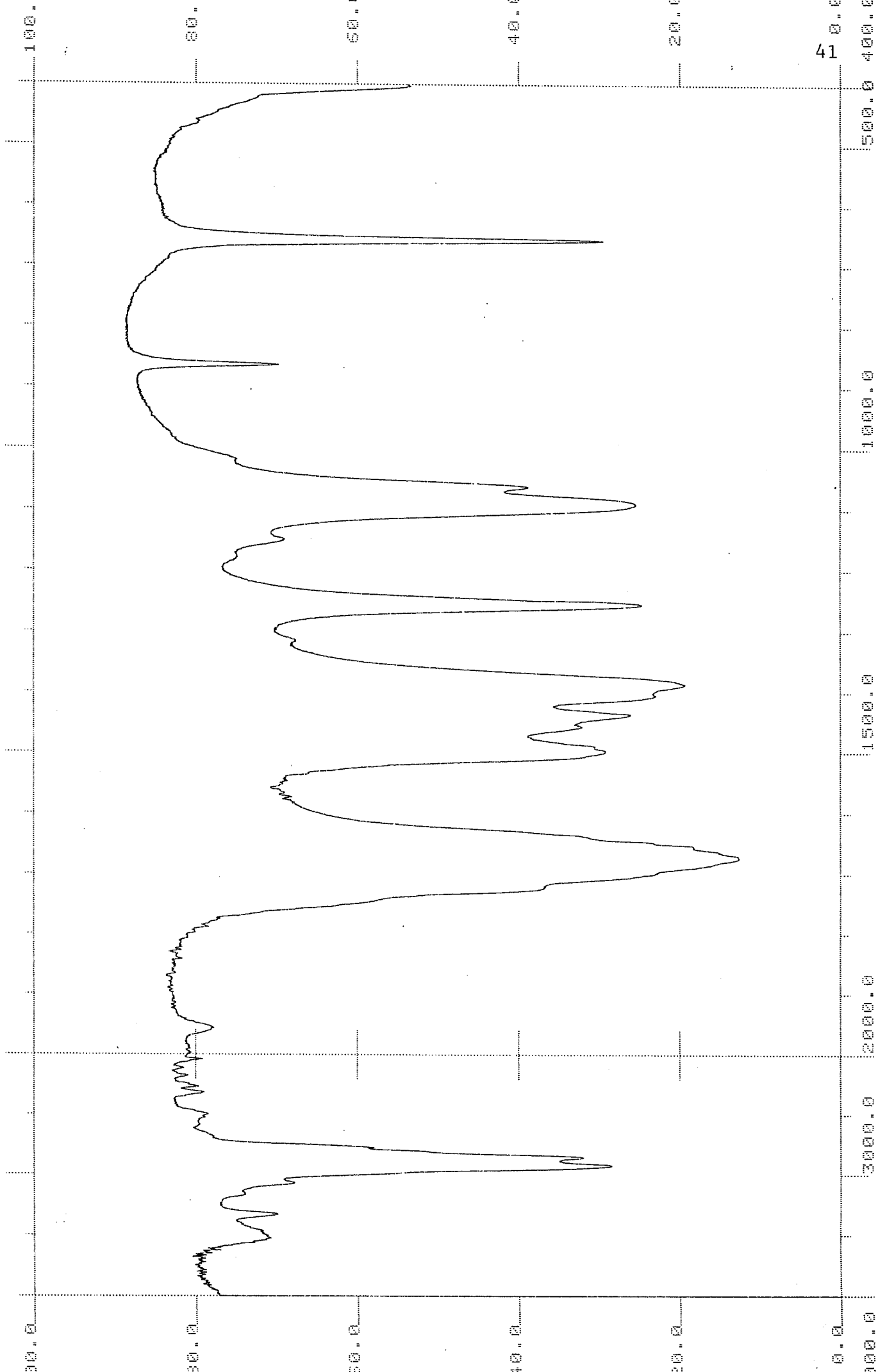
38

Şekil 4.3 : Co-Ni-DMF Kompleksinin İnfra-red Spektrumu.





Şekil 4.5 : Cu-Ni-DMF Kompleksinin Infra-red Spektrumu



Şekil 4.6 : Sıvı DMF'in infra-red Spektrumu

yer almaktadır. Ni atomları düzgün karesel düzende CN grubunun dört karbonu ile metal atomları ise CN grubunun dört azotu ve DMF moleküllerinin iki oksijeni ile çevrilidir.

Bakırlı komplekslerin yapısı ise Kesim 4.3'de açıklandığı nedenle diğer komplekslerdekinden farklıdır. $M(DMF)_2Ni(CN)_4$ (M = Mn, Co, Ni veya Cd) komplekslerinin infra-red spektrumlarında tek, keskin ve şiddetli bir band olarak gözlenen $\nu(CN)$ titreşim kipi, $Cu(DMF)_2Ni(CN)_4$ kompleksinde ikiye ayrılmaktadır. Bu ise yapıda bozulma sonucu ortaya çıkmaktadır. Bu yüzden bakırlı komplekslerin tabaka yapısı düzgün karesel düzende olmayıp, daha düşük simetridedir.

Komplekslerin infra-red spektrumları Şekil 4.1, 4.2, 4.3, 4.4 ve 4.5'de sıvı DMF'in infra-red spektrumu ise Şekil 4.6'da verilmiştir.

4.1.3. M-Ni-DMF komplekslerinin nicel analiz sonuçları

Komplekslerin nicel analizleri atomik absorpsiyon spektrometresinden faydalanılarak yapıldı. 10-100 mgr. arasında alınan kompleks, önce 10 ml. amonyakta çözüldükten sonra su ile 100 ml.'ye tamamlanarak, komplekslerin sudaki çözeltileri hazırlandı. Bu çözeltilerdeki metallerin (Mn, Cd, Co, Cu) ve nikel miktarlarının tayinleri atomik absorpsiyonla ölçüldü. Öte yandan komplekslerin öngörülen yapı formülünden hareket ederek teorik olarak da komplekslerdeki metal ve nikel miktarları hesaplandı. Bu değerler Tablo 4.4'de % olarak karşılaştırılmıştır. Tablodan da görüleceği gibi kompleksler de ölçülen metal ve nikel miktarları, kompleksin öne sürülen yapısında bulunması gereken teorik miktarlara son derece uymaktadır. Bu sonuç ise kompleksin öngörülen yapıda olduğunu gösterir.

Tablô 4.4 : M-Ni-DMF Komplekslerinin Nicel Analiz Sonuçları

	% Metal	% Metal	% Nikel	% Nikel
	Hesaplanan	Ölçülen	Hesaplanan	Ölçülen
Mn-Ni-DMF	16,1	16,7	16,0	15,7
Cd-Ni-DMF	26,8	26,7	14,0	13,9
Co-Ni-DMF	16,0	15,7	15,9	15,8
Cu-Ni-DMF	17,0	17,1	15,8	15,8
Ni,Ni-DMF	----	----	31,9	32,7

4.2 DEF Tetrasiyanonikel Kompleksleri

4.2.1. DEF molekülünün frekans kaymalarının incelenmesi

Bu çalışmada elde edilen $M(DEF)_2Ni(CN)_4$ ($M = Mn, Co, Ni, Cu$ veya Cd) komplekslerinin infra-red spektrumlarındaki DEF molekülüne ait titreşim frekansları sıvı DEF titreşim frekanslarıyla karşılaştırılarak incelendi.

Literatürde DEF tetrasiyanonikel kompleksleri üzerinde yapılmış hiçbir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu komplekslerde ilk defa elde edilerek, infra-red spektroskopik bölgesinde incelenmiştir.

İncelenen komplekslerin DEF molekülü, frekanslarındaki küçük kaymalar, DEF'in bileşik oluşturması nedeniyle çevresinin değişmesinden kaynaklanmaktadır. Molekülün bileşikteki bağlantısından dolayı iki titreşim bandında kayma görülmektedir. Bunlar $\nu(C=O)$ gerilme titreşimi ve $\pi(N-C=O)$ düzlem dışı bükülme titreşimi frekanslarıdır. $\nu(C=O)$ gerilme titreşim bandı, sıvı DEF'e nazaran $20-32\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı kadar düşük frekans bölgesine kaymaktadır. Bu kayma DEF molekülünün doğrudan doğruya oksijeninden metale bağlandığını gösterir. $\pi(N-C=O)$ düzlem dışı bükülme bandı ise $18-23\text{ cm}^{-1}$ dalgasayısı

Tablo 4.5 : M-Ni-DEF Komplekslerindeki DEF İnfra-red Absorbsiyonu Dalga Sayıları (cm⁻¹)

İşaretleme	Sıvı DEF	Mn-Ni-DEF	Cd-Ni-DEF	Co-Ni-DEF	Ni-Ni-DEF	Cu-Ni-DEF
ν_a (C-H)	2980 m	2980 m	2985 m	2980 m	2980 m	2980 m
ν_s (C-H)	2935,5 s	2935 m	2940 m	2940 m	2940 m	2940 m
ν (C=O)	1686,6 s	1654,6 s	1656,7 s	1656,9 s	1658,0 s	1666,5 s
δ_a (CH ₃)	1502,4 w	1497,7 w	1495,6 w	1492,3 w	1496 w	1492,3 w
δ_a (CH ₃)	1453,2 s	1450 s	1445 s	1450 s	1445 s	1445 s
δ_a (CH ₃)	1430,7 s	1421,7 w	1419,5 w	1420 w	1422 w	1420 w
δ_s (CH ₃)	1384 s	1384,0 s	1385 s	1386 s	1377,4 s	1377,1 s
δ_s (CH ₃)	1307 m	1310,4 m	1312,8 m	1317,5 w	1309,6 w	1313,3 w
δ_s (CH ₃)	1261,9 s	1273 m	1271,4 m	1268,9 w	1267,7 m	1270 m
ν (Skeletal)	1250 m	1248 m	1250 m	1250 w	1253 w	---
δ_{rock} (CH ₃)	1217 s	1215 m	1215,7 m	1215,3 w	1212,2 m	1210,9 m
δ_{rock} (CH ₃)	1108,8 s	1110 s	1112 m	1115 m	1111 m	1108 m
δ_{rock} (CH ₃)	1013,9 w	1015 w	1015 w	1015 w	1018 w	1015 w
δ_{rock} (CH ₃)	941,9 m	949,4 m	948,0 m	948 w	944 m	947,6 w
δ_{rock} (CH ₃)	821,7 s	829,2 m	828,8 m	828 w	828,4 m	828 w
π (N-C=O)	641,9 m	659,5 m	660 m	660 w	660,1 m	664,3 w

ν = Gerilme, δ = Bükülme, δ_{rock} = Irgalanma, π = Düzlem Dışı Bükülme; a = Asimetrik

s = Simetrik, s = Kuvvetli, m = Orta, w = Zayıf, sh = Omuz

kadar yüksek frekans bölgesine kaymıştır. Bu kayma da DEF molekülünün metale bağlanmasından ileri gelmektedir. Çünkü $\pi(N-C=O)$ frekansı CO-M bandının şiddeti arttıkça yükselmektedir. Tablo 4.5'de komplekslerdeki DEF frekansları sıvı DEF frekansları ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Bu tabloya dikkat edilirse, komplekslerin yukarıda belirtilen frekans kaymaları, $Mn < Cd < Co < Ni < Cu$ sırasına göre yükselmektedir. Bu yükselme aynı metallerin Tablo 4.2'de görülen II. iyonizasyon potansiyelleri sırasına da uygundur. Bu kaymalar ligandın iç titreşimleri ile M-O (ligand) bağı titreşimleri arasındaki çiftlenim nedeniyle ortaya çıkmaktadır.

4.2.2. M-Ni-DEF komplekslerinin tabaka yapısı frekanslarının incelenmesi

Bu komplekslerde Kesim 4.2.1'de tartışılan M,Ni-DMF kompleksleriyle aynı tabaka yapısındadır. Komplekslerde $M-C \equiv N-Ni$ tabaka yapısından ileri gelen dört temel titreşim bandı beklenir. Bu titreşim bandları Tablo 4.6'da verilmiştir. Bu frekanslar daha önce yapılan çalışmalardaki benzer titreşimlerle karşılaştırılarak tesbit edilmiştir.

M-Ni-DEF kompleksleri, serbest örnek ile karşılaştırıldığında $\nu(CN)$ gerilme titreşim bandında $23-46 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı kadar, $\delta(NiCN)$ düzlem içi bükülme bandında ise 10 cm^{-1} dalga sayısı kadar yüksek frekans bölgesine kayma gözlenmiştir. Her iki band da metale bağlıdır. Şu halde bu frekanslardaki kaymalar metale bağlılık göstermektedir. Metale bağlı olan bu kaymalar, metal-azot bağı gerilme titreşimlerinin, CN gerilme titreşimleri ile çiftleniminden ileri gelmektedir. Metale az bağlılık gösteren $\nu(Ni-C)$ gerilme titreşimi ise 550 cm^{-1} dalga sayısı yakınlarında zayıf bir band olarak gözlenmiştir. $\pi(Ni-CN)$ düzlem dışı bükülme titreşimi ise gözlenmemiştir.

Tablo 4.6 : M-Ni-DEF Komplekslerinin Tabaka Yapısı Titreşim Dalga Sayıları (cm^{-1})

İşaretleme	*					
	Ni-Ni-DMSO	Mn-Ni-DEF	Cd-Ni-DEF	Co-Ni-DEF	Ni-Ni-DEF	Cu-Ni-DEF
$\nu(\text{CN})$	2165s	2153 s	2154 s	2156 s	2169,5s	2178,5s 2158 m
$\text{hot}\nu(\text{CN})$	2137w	2112,5w	2115 w	--	--	--
$\nu(^{13}\text{CN})$	2123w	2090 w	--	--	--	--
$\nu(\text{NiC})$	543w	547,7w	544,9w	560 w	543,4w	562 w
$\pi(\text{NiCN})$	452w	--	--	--	--	--
$\delta(\text{NiCN})$	438s	432,9s	428 s	443,1m	444,9s	464 sh 454,5m

* Kantarcı, 1983

s = Kuvvetli, m = Orta, w = Zayıf, sh = Omuz

Bazı komplekslerin $\nu(\text{CN})$ gerilme titreşim frekansının düşük frekans bölgesinde gözlenen zayıf şiddetteki iki band, C^{13} izotoplarından gelen bandlar ve "hot band" olarak yorumlanmıştır. Benzer bandlara önceki çalışmalarda da rastlanmıştır.

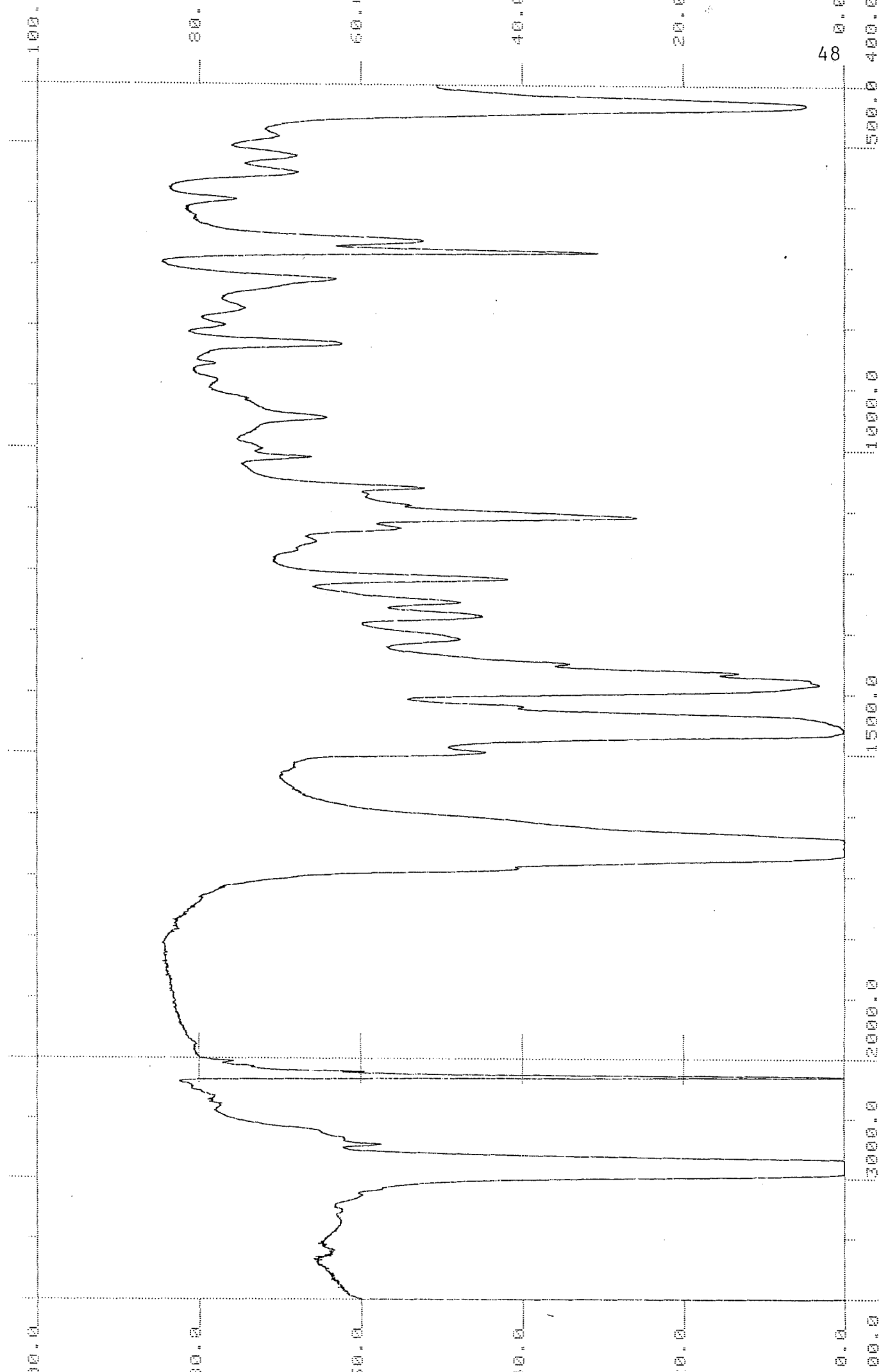
Infra-red spektrumlarındaki benzerlik komplekslerin (Cu'lu hariç) yapısının, $[\text{M}-\text{Ni}(\text{CN})_4]_{\infty}$ sonsuz polimerik tabakalarından oluştuğunu göstermektedir. $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ anyonları, $\text{M}-\text{DEF}^{2+}$ katyonları ile tabaka yapısı içinde bir araya gelmiştir. DEF molekülleri tabakaların alt ve üstünde yer almaktadır. Ni atomları düzgün karesel düzende CN grubunun dört karbonu ile metal atomları ise CN grubunun dört azotu ve DEF moleküllerinin iki oksijeni ile çevrilidir.

Bakırlı komplekslerin yapısı Kesim 4.3'de açıklandığı gibi, diğer komplekslerin yapısından farklıdır. Diğer metallerle elde edilen DEF tetrasiyanonikel komplekslerinin infra-red spektrumlarında tek, keskin ve şiddetli bir band olarak gözlenen $\nu(\text{CN})$ titreşim kipi, bakırlı komplekste ikiye ayrılmaktadır. Bu yarılma yapıdaki bozulma (simetride düşme) sonucu ortaya çıkmaktadır.

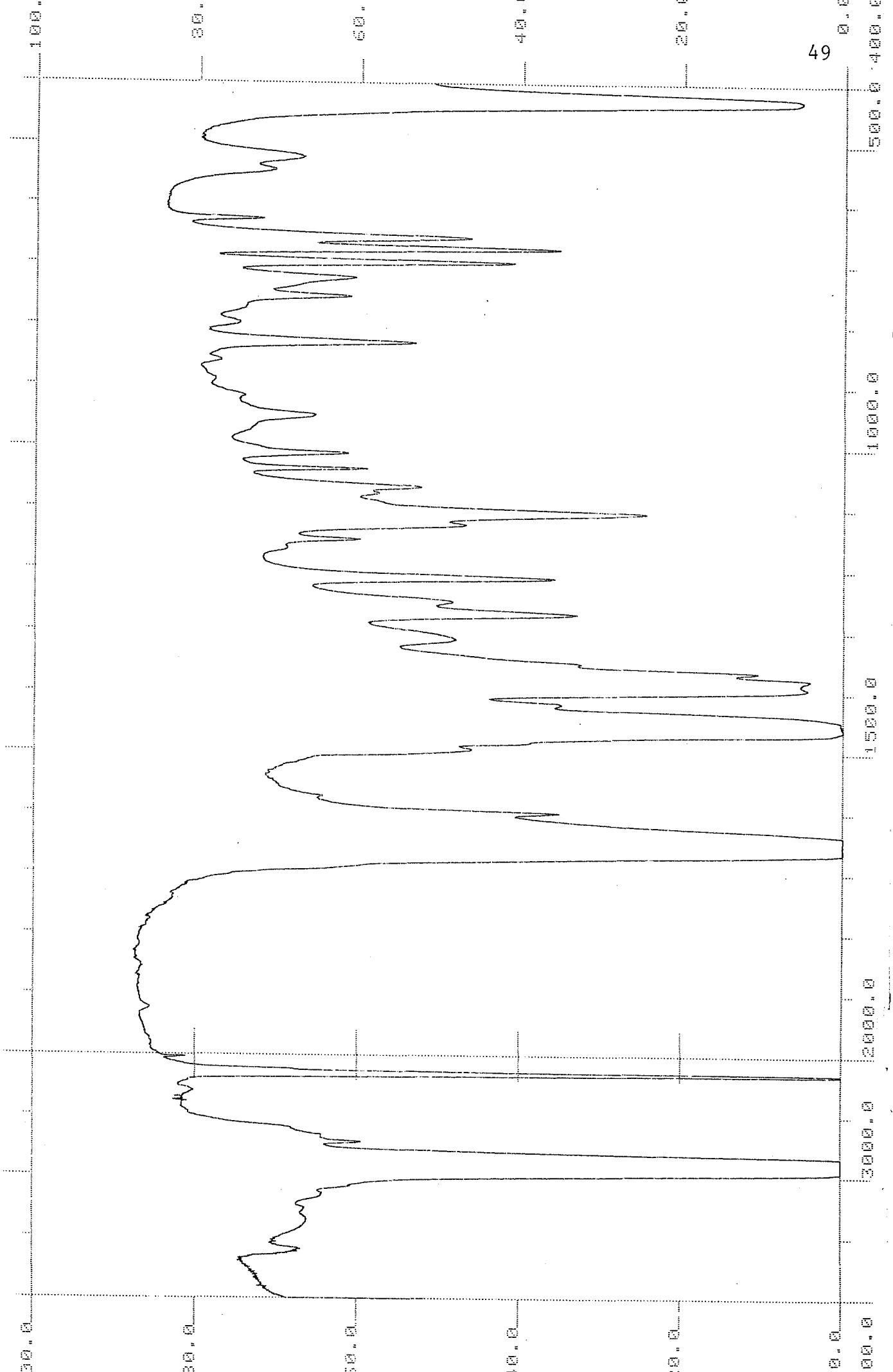
Komplekslerin infra-red spektrumları Şekil 4.7, 4.8, 4.9, 4.10 ve 4.11'de sıvı DEF'in infra-red spektrumu ise Şekil 4.12'de verilmiştir.

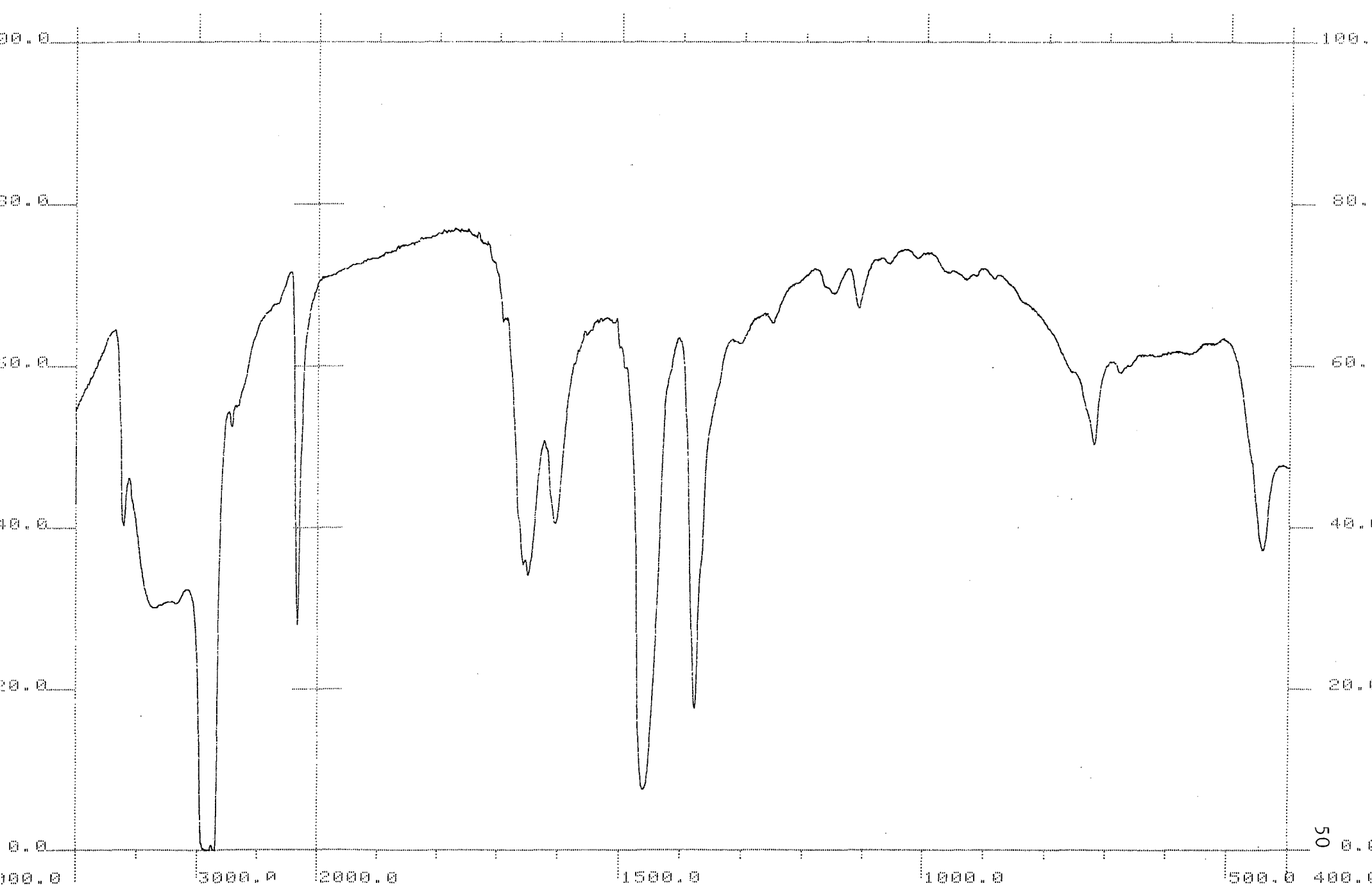
4.2.3 M-Ni-DEF komplekslerinin nicel analiz sonuçları

Kesim 4.1.3'de açıklandığı gibi bu komplekslerde de atomik absorpsiyonla metal (Mn, Cd, Co, Cu) ve nikel miktarları

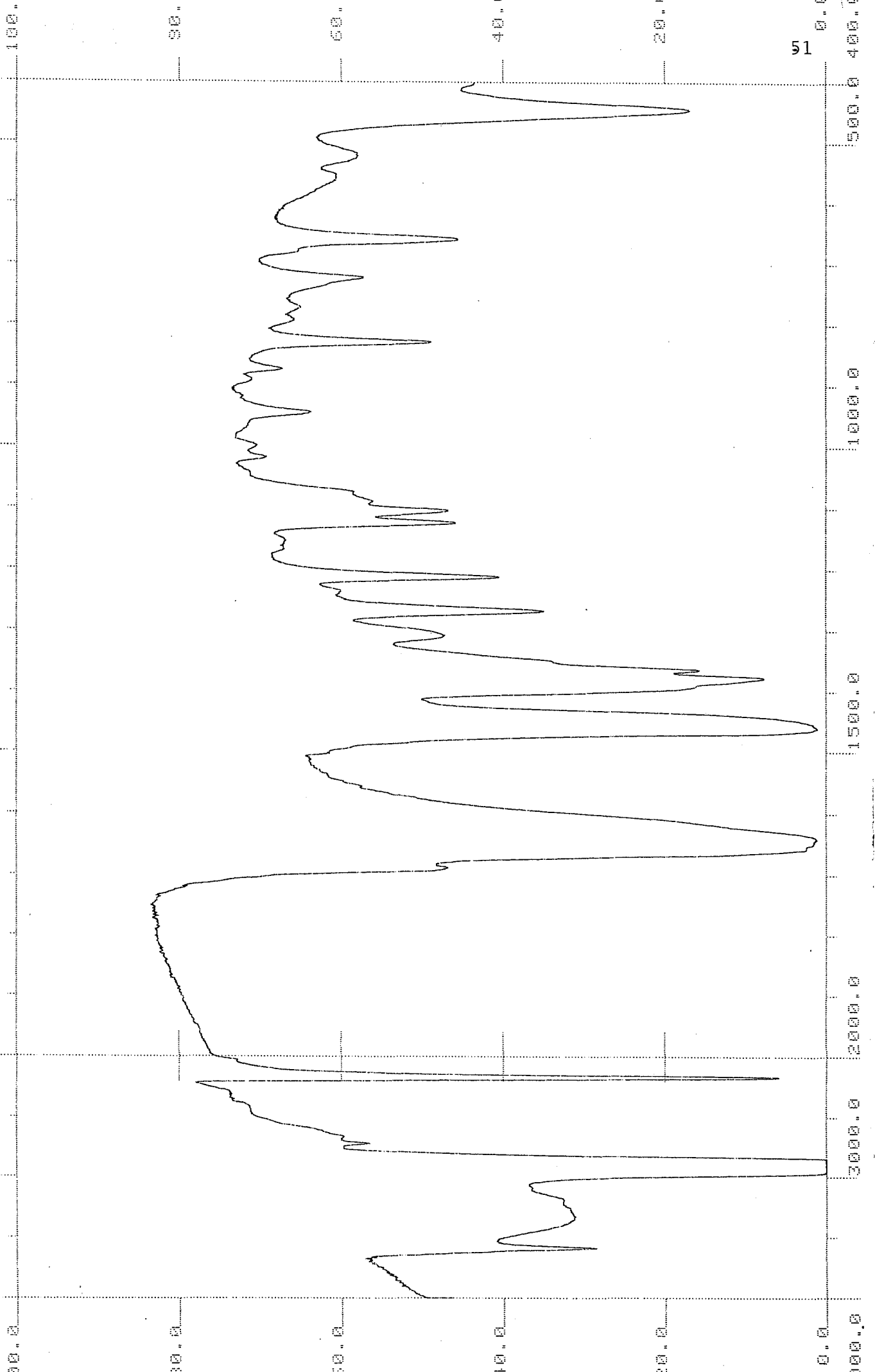


Şekil 4.7 : Mn-Ni-DEF Kompleksinin İnfra-red Spektrumu.

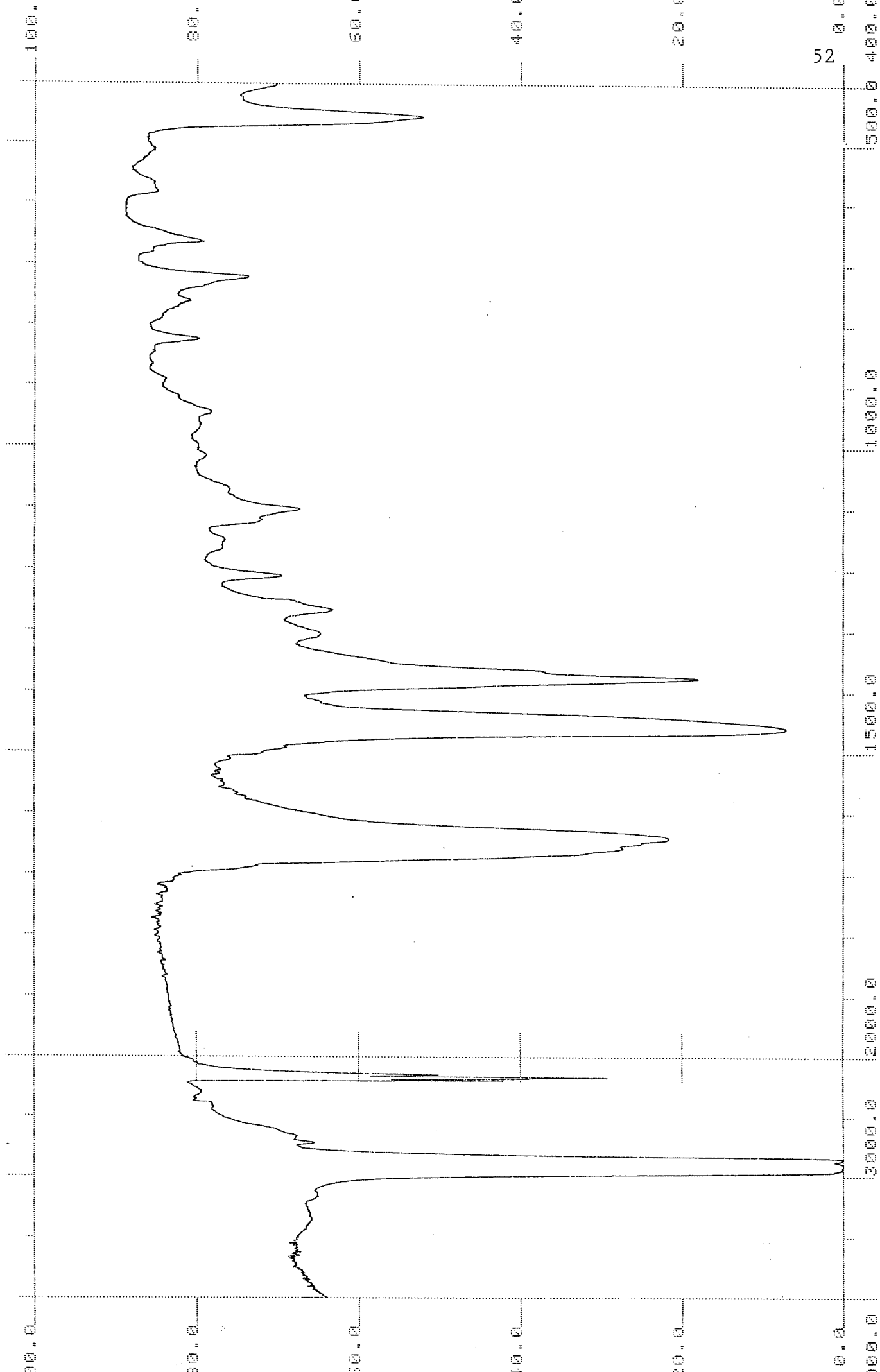




Şekil 4.9 : Co-Ni-DEF Kompleksinin İnfra-red Spektrumu

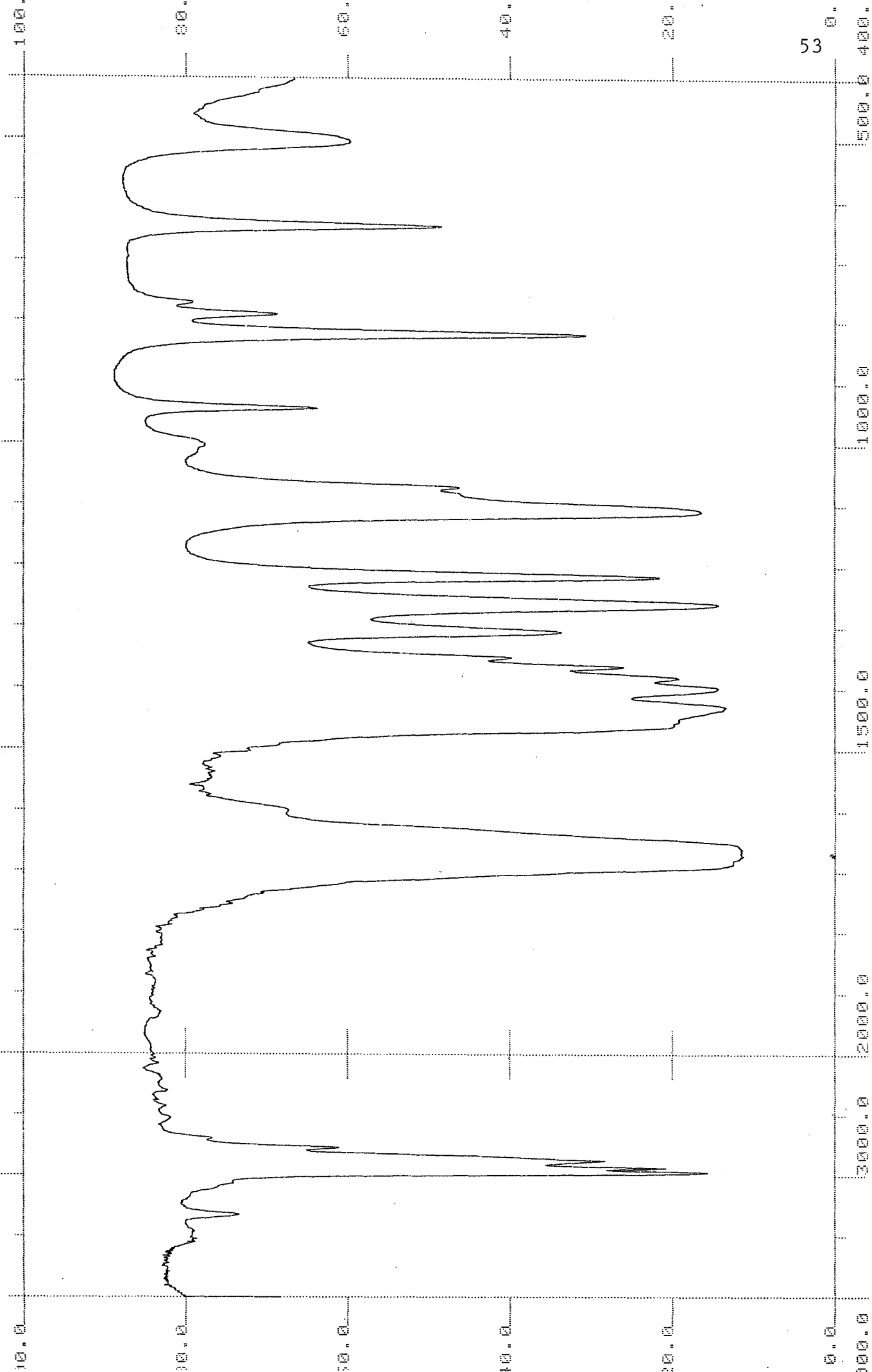


Şekil 4.10 : Ni-Ni-DEF Kompleksinin İnfra-red Spektrumu



52

Sekil 4.11 : Cu-Ni-DEF Kompleksinin infra-red Spektrumu



tain edildi. Ayrıca teorik olarak da komplekslerdeki metal ve nikel miktarları hesaplandı. Tablo 4.7'de bu sonuçlar % olarak karşılaştırmalı şekilde verilmiştir. Tablodan da görüleceği gibi M-Ni-DEF komplekslerindeki ölçülen metal ve nikel miktarları teorik olarak hesaplanan değerlere son derece uygundur. Bu sonuç ise komplekslerin öngörülen yapıda olduğunu gösterir.

Tablo 4.7 : M-Ni-DEF Komplekslerinin Nicel Analiz Sonuçları

	% Metal Hesaplanan	% Metal Ölçülen	% Nikel Hesaplanan	% Nikel Ölçülen
Mn-Ni-DEF	13,0	12,6	14,0	13,8
Cd-Ni-DEF	23,5	22,9	12,3	12,0
Co-Ni-DEF	16,0	15,7	15,9	15,4
Cu-Ni-DEF	14,8	14,9	13,7	13,8
Ni-Ni-DEF	---	---	27,7	28,4

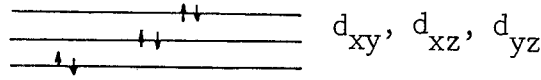
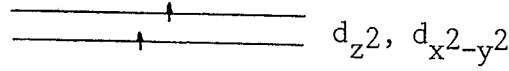
4.3 Cu-Ni-DMF ve Cu-Ni-DEF Kompleksleri

Tablo 4.3 ve 4.6'ya bakılırsa bakırlı komplekslerde $\nu(\text{CN})$ gerilme bandının diğer metalli komplekslerdekinin aksine ikiye yarılmış olduğu görülür. Bu sonuç bakırlı komplekslerde $[\text{Cu-Ni}(\text{CN})_4]_{\infty}$ polimerik tabakalarının daha düşük simetride olduğunu gösterir (Akyüz, 1973). Bu durum Jahn Teller olayı ile açıklanmaktadır.

Cu^{2+} iyonunun dokuz "d" elektronu vardır. Oktahedral çevrede bu iyonun enerji seviyeleri Şekil 4.13'de verilir (Orgel, 1960).

Dokuz "d" elektronu bu enerji seviyelerine $(t_{2g})^6$ ve $(e_g)^3$ olarak dağılır. (e_g) ikili dejenere seviyesindeki 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 dağılabilir. Cu^{2+} iyonunun düzgün oktahedral çevredeki elek-

tron dağılımının $(t_{2g})^6(d_{z^2})(d_{x^2-y^2})^1$ olduğu hali inceleyelim. Cu^{2+} iyonunun tüm "d" yörüngeleri dolu olan iyonundan farkı $(d_{x^2-y^2})$ yörüngesinde bir elektronunun az olmasıdır. Bu yörünge xy düzleminde bağlar doğrultusundadır ve z eksenini doğrultusunda elektron dağılımı yoktur. Bu yörünge dolu



Şekil 4.13 : Oktahedral Çevrede "d" Yörüngelerinin Enerji Seviyeleri

olmadığından xy düzlemindeki ligandlar z eksenindekilere göre daha kuvvetle çekirdeğe doğru çekilirler. Böyle bir iyon-da simetrik olmayan bir etkileşme, bağ uzunluklarının da farklı olmasına sebep olur. Sonuçta oktahedral çevrelenmiş Cu^{2+} iyonunun, dört bağının kısa iki bağının uzun olması beklenir. Eğer Cu^{2+} iyonunun elektron dağılımı $(t_{2g})^6(d_{z^2})^1(d_{x^2-y^2})^2$ şeklinde gözönüne alınsaydı, bu halde ise z eksenini doğrultusundaki bağların kısa xy eksenleri doğrultusundaki bağların uzun olması beklenirdi. Dokuz "d" elektronu bulunan bütün iyonlarda görülen bu olay Jahn-Teller olayı olarak bilinir (Orgel, 1960).

Bakırlı komplekslerin infra-red spektrumları Jahn-Teller olayı gözönüne alınarak incelendiğinde, bakırı çevreleyen dört (CN) ligandının ikisinin farklı uzunlukta olduğu anlaşılır. Benzer yapı $Cu_2Ni(CN)_4$ (Akyüz, 1973) ve $Cu(Lu.)_2Ni(CN)_4$ (Ağustoslu, 1985) komplekslerinde de gözlenmiştir.

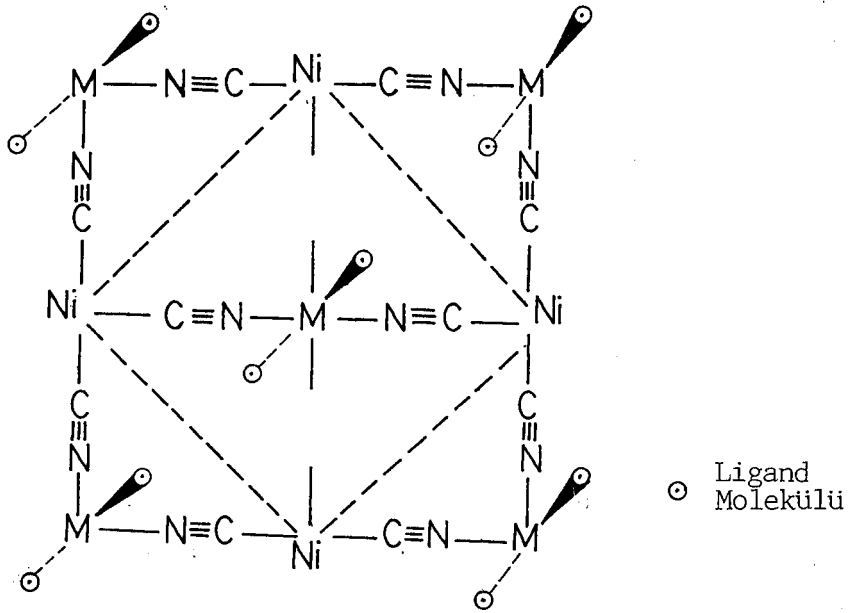
5. SONUÇLAR

Bu çalışmada $M(\text{DMF})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ ve $M(\text{DEF})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ ($M = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ veya Cd) kompleksleri kimyasal yollardan ilk kez elde edilerek, infra-red spektroskopik bölgesinde incelenmiştir. Komplekslerin infra-red spektrumlarından ligand (dimetil formamid veya dietil formamid) moleküllerinden ve $\text{Ni}(\text{CN})_4$ grubundan ileri gelen titreşim bandları tesbit edildi.

Bileşiklerin DMF ve DEF frekanslarında kompleks oluşumu nedeniyle Kesim 4.1.1 ve Kesim 4.2.1'de açıklandığı gibi serbest moleküle göre kaymalar gözlemlendi. Küçük kaymalar molekülün çevresinin değişmesinden kaynaklanmaktadır. Fakat, $\nu(\text{C} = \text{O})$ gerilme titreşim bandında gözlenen düşük frekans bölgesine kaymalar ile $\pi(\text{N}-\text{C} = \text{O})$ düzlem dışı bükülme titreşim bandında görülen yüksek frekans bölgesine kaymalar, metale bağıllılıktan ileri gelmektedir. Kaymalar $\text{Mn} < \text{Cd} < \text{Co} < \text{Ni} < \text{Cu}$ sırasına göre yükselmekte, bu yükselme ise aynı metallerin II. iyonizasyon potansiyelleri sırasına da uygunluk göstermektedir. Frekans kaymaları $\text{M}-\text{O}$ (ligand) bağı titreşimleri ile ligandın iç titreşimleri arasındaki çiftlenim nedeniyle ortaya çıkmaktadır. Bu sonuç, ligand moleküllerinin yapı içindeki boşluklarda konuk olarak bulunmayıp, doğrudan doğruya oksijeninden metale bağlı olduğunu gösterir.

Komplekslerin $\text{Ni}(\text{CN})_4$ grubuna ait titreşim frekansları ise Kesim 4.1.2 ve Kesim 4.2.2'de tartışıldı. Komplekslerin bu gruba ait karakteristik $\nu(\text{CN})$ ve $\delta(\text{NiCN})$ frekans değerleri, polimerik tabaka yapısı gösteren Hofmann tipi komplekslere

benzemektedir. Infra-red spektrumlarındaki benzerlikten dolayı komplekslerin (Cu'lu hariç), $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ anyonlarının, ML^{2+} katyonları ile çevrelenmesiyle, $[\text{M}-\text{Ni}(\text{CN})_4]_\infty$ polimerik tabakalarından oluştuğu görülmektedir. Ligand molekülleri (DMF veya DEF) bu tabakaların alt ve üstünde yer almaktadır. Nikel atomu düzgün karesel düzende siyan molekülüne ait dört karbon atomuyla, metal atomları ise siyan grubunun dört azotu ve ligand moleküllerinin iki oksijeni ile çevrilidir. Spektroskopik sonuçlara dayanılarak komplekslerin yapısının Şekil 4.14'de görüldüğü gibi olacağı düşünülmüştür.



Şekil 4.14 : M-Ni-L Kompleksinin (M=Mn,Co,Ni veya Cd; L=DMF ve DEF) Spektroskopik Verilere Göre Düşünülen Yapısı

Bakırlı komplekslerde ise, diğer metallerle elde edilen komplekslerde şiddetli, keskin ve tek band olarak gözlenen $\nu(\text{CN})$ dejenere titreşim frekansının ikiye yarıldığı görülmüştür. Bu yarıma bakırlı komplekslerdeki $[\text{Cu}-\text{Ni}(\text{CN})_4]_\infty$ polimerik tabakalarının, diğer metalli komplekslerdekine göre daha düşük simetride olduğunu gösterir. Bakırlı komplekslerde, Cu-NC bağladı, iki uzun iki kısa bağ şeklinde olmaktadır. Bu durum Jahn-Teller olayı ile açıklanmaktadır.

Öte yandan komplekslerin atomik absorpsiyonla alınan nicel analiz sonuçlarına göre, komplekslerde ölçülen metal miktarları, komplekslerin, düşünülen yapılarından, teorik yolla hesaplanan metal miktarlarına son derece uygunluk göstermektedir. Bu ise komplekslerin düşünülen yapıda olduğu fikrini kuvvetlendirmektedir.

Ayrıca, açık havada bırakılan komplekslerin infra-red spektrumlarında geniş su bandları görülmektedir. Bu durum yapıdaki boşluklara konuk olarak suyun girdiğini göstermektedir. Şu halde, kompleksler su tutma özelliğine sahiptir. Kompleksler vakum altında su banyosunda ısıtılırsa, yapıya giren konuk su moleküllerini dışarı atmakta ve aynı amaçla tekrar kullanılabilir hale gelmektedir.

Sonuç olarak, bu çalışmada elde edilen kompleksler genel formülü $ML_2Ni(CN)_4$ ile verilen Hofmann tipi komplekslere yeni örnekler teşkil etmektedir. Ayrıca komplekslerin su tutma özelliklerinden dolayı moleküler elek olarak da kullanılacakları görülmektedir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Ağustoslu, Ş., 1985, Bazı organometalik bileşiklerinin titreşim frekans ve kiplerinin saptanması ve yapı içindeki etkileşimlerinin incelenmesi; Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi.
- Akyüz, S., Dempster, A.B., Morehouse, R.L., Uslu, H., Zengin, N., 1972, Hofmann'ın Benzen Clathrate'inin IR Bölgesinde Spektroskopik İncelenmesi-I: Hacettepe Fen ve Mühendislik bilimleri dergisi, 2, 1-8.
- Akyüz, S., 1973, Bazı Hofmann tipi clathrate'ler ve pyridine komplekslerinin IR Bölgede Spektroskopik İncelenmesi: Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi.
- Akyüz, S., Dempster, A.B., Morehouse, R.L., Suzuki, S., 1973, An İnfra-red and Raman Spectroscopic study of some metal pyridine tetracyanonic kelate complexes: J.Mol. Structure., 17, 105-125.
- Akyüz, S., 1980, An İnfra-red spectroscopic study of dianiline-metal (II) tetracyanometalate complexes : J.Mol. Structure., 68, 41-49.
- Akyüz, S., Davies, J.E.D., Demir, Y., Varman, N., 1982, An İnfra-red and Raman Spectroscopic study on Hofmann complexes of pyridine derivativies : J.Mol.Structure, 79, 267-272.
- Banwell, C.N., 1972, Fundamentals of molecular spectroscopy: McGraw-Hill, London, 348 p.
- Bellamy, L.J. and Branch, R.F., 1954, The İnfra-red spectra of chelate compounds: J.Chem.Soc., 4491.
- Bishop, D.M., 1973, Group Theory and Chemistry : Northern Ireland Universities Press, Belfast, 294 p.
- Chang, R., 1971, Basic principles of spectroscopy: McGraw-Hill-Koga Kusha, Tokyo, 304 p.
- Davies, M., 1963, Infra-red spectroscopy and molecular structure : Elsevier, Amsterdam, 408 p.

- Davies, D., Eric, J., 1977, Species in Layers, Cavities and Channels; Journal of Chem.Educ., 54, 536-539.
- Davies, J.E.D., Kelculu, W., Powell, H.M., Smith, N.O., 1983, Inclusion compounds, past, present and future: J.Inclusion Phenomena, 1, 3-44.
- El-Sayed, M.F. and Shelline, R.K., 1958, The position of the $C \equiv N$ stretching frequency in organic and inorganic molecules : J.Inorganic Nucl. Chem., 6, 187-193.
- Fernelius, W. C. and Burbage, J., 1946, "Nickel Cyanide" in Inorganic Synthesis : 11, 228, McGraw-Hill, London.
- Hofmann, K.A., K  sper, F., 1897; Z.Anorg.Chem., 15, 204.
- Iwamoto, T., 1981, Recent developments in the Chemistry of Hofmann - type and the Analogous Clathrates; J.Mol. Structure, 75, 51-65.
- Kantar  , Z., 1983, An infra-red spectroscopic study of metal dimethyl-sulfoxide tetracyanonickelate complexes : Hacettepe Bulletin of Natural Sciences and Engineering, 12, 187-199.
- Mandercorn, L., (ED.,) 1964, Non stoichiometric compounds: Academic Press, New York.
- Mc Cullough, R.L., Jones, L.H., Crosby G.A., 1960, An analysis of the vibrational spectrum of the tetracyanonickelate (II) ion in a crystal lattice: Spect. Acta; 16, 929-944.
- Nakamoto, K., 1970, Infra-red spectra of inorganic and Coordination compounds: Wiley, New York, 338 p.
- Orgel, L.E., 1960, An introduction to transition metal Chemistry : Wiley, London.
- Rao, C.N.R., 1963, Chemical applications, of infra-red spectroscopy: Academic Press, New York, 638 p.
- Silverstein, R.M., Bassler, G.C. and Morrill, T.C., 1974 Spectrometric Identification of organic compounds: John Wiley, New York, 340 p.
- Walker, S. and Straw, H., 1962, Spectroscopy; Science Paperbacks, Norwich, 386 p.
- Woodward, L.A., 1972, Introduction to the theory of molecular vibrations and vibrational spectroscopy: Clarendon Press, Oxford, 368 p.