

Bazı Geçiş Metallerinin Karışık Liganlı (*1*-metilimidazol ve 2-metilimidazol)
Tetrasiyanoalatat(II) Komplekslerinin Sentezi, Spektroskopik, Termik ve Yapısal
Özelliklerinin Araştırılması

İlkay aylı

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fizik Anabilim Dalı

Eylül 2010

The Investigation of Syntheses, Spectroscopic, Thermal and Structural Properties of
Some Transition Metals of Mixed-Ligand (*1*-methylimidazole and 2-methylimidazole)
Tetracyanopalladate(II) Complexes

İlkay aylı

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Physics

September 2010

Bazı Geçiş Metallerinin Karışık Ligantlı (1-metilimidazol ve 2-metilimidazol)
Tetrasiyanoalatat(II) Komplekslerinin Sentezi, Spektroskopik, Termik ve Yapısal
Özelliklerinin Araştırılması

İlkay aylı

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmelięi Uyarınca
Fizik Anabilim Dalı
Atom ve Molekül Fizięi Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Doç. Dr. Güneş Süheyla KÜRKÇÜOĞLU

Eylül 2010

ONAY

Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi İlkay Çaylı'nın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “Bazı Geçiş Metallerinin Karışık Liganlı (1-metilimidazol ve 2-metilimidazol) Tetrasiyanoalat(II) Komplekslerinin Sentezi, Spektroskopik, Termik ve Yapısal Özelliklerinin Araştırılması” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Güneş Süheyla KÜRKCÜOĞLU

İkinci Danışman : -

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye : Doç. Dr. Güneş Süheyla KÜRKCÜOĞLU

Üye : Doç. Dr. Zeki KARTAL

Üye : Doç. Dr. Okan Zafer YEŞİLEL

Üye : Yrd. Doç. Dr. Tevfik ÜNALDI

Üye : Yrd. Doç. Dr. Cemal PARLAK

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

Prof. Dr. Nimetullah BURNAK

Enstitü Müdürü

ÖZET

Bu çalışmada, siyano köprülü [MLPd(CN)₄] (M = Ni (II), Cu(II), Zn(II) veya Cd(II); L= C₄H₆N₂, 1-meim = 1-metilimidazol ve 2-meim = 2-metilimidazol) kompleksleri ilk kez sentezlendi. Elde edilen komplekslerin yapıları titreşim (FT-IR ve Raman) spektroskopisi, termal ve elementel analiz teknikleri kullanılarak belirlendi. Ayrıca X-ışınları tek kristal çalışmalarıyla [Zn(1-meim)₃Pd(μ-CN)₂(CN)₂] (**3**) ve [Cd(1-meim)₂Pd(μ-CN)₄] (**4**) komplekslerinin yapıları kesin olarak aydınlatıldı.

Kristalografik verilere göre **3** kompleksinin monoklinik kristal sisteme ve *P2₁/c* uzay grubuna sahip olduğu belirlendi. **3** kompleksi bozunmuş üçgen çift piramit geometriye sahiptir. **4** kompleksi ise monoklinik kristal sisteme ve *C2/m* uzay grubuna sahiptir. **4** kompleksinde Cd(II) iyonunun çevresindeki bağ açıları ve bağ uzunlukları dikkate alındığında, bu kristalin bozunmuş sekizyüzlü geometride olduğu söylenebilir.

Ni(II), Cu(II), Zn(II) ve Cd(II) komplekslerinin karakteristik özellikleri titreşim (FT-IR ve Raman) spektroskopisiyle belirlendi. Komplekslerin titreşim spektrumlarından ligantların fonksiyonel gruplarına ait titreşim bantları incelendi. Ligantların metale hangi donör atomları üzerinden koordine olduğu ve koordine biçimi hakkında önemli sonuçlar çıkarıldı. Komplekslerin kırmızı-altı spektrumlarında; kullanılan ligantların karakteristik bantlarından yüksek frekansa kaymaların olduğu gözlemlendi. Gözlenen kaymaların temel nedeni ligantların metale koordine olmasıyla açıklanabilir.

Termal analiz tekniği ile metal komplekslerin bozunmaları açık havada 700 °C ye kadar incelendi. Komplekslerin termal bozunma eğrilerinden; ilk aşamada su içeren komplekslerde kristal su moleküllerin bozunduğu, ikinci aşamada ilgili ligantların endotermik olarak tamamen bozunduğu, daha sonraki aşamada ise CN gurubunun ekzotermik olarak yandığı gözlemlendi. Son bozunma ürünü metal oksitlerdir.

Anahtar Kelimeler: Metilimidazol kompleksleri, siyano kompleksleri, titreşim spektroskopisi, X-ışını, termik analiz.

SUMMARY

In this work, cyano-bridged [MLPd(CN)₄] (M = Ni (II), Cu(II), Zn(II) or Cd(II); L = C₄H₆N₂ = *l*-meim = *l*-methylimidazole and 2-meim = 2-methylimidazole) complexes were synthesized for the first time. Structures of the obtained complexes were determined by using vibrational (FT-IR and Raman) spectroscopy, thermal and elemental analysis techniques. Also, structures of [Zn(*l*-meim)₃Pd(μ-CN)₂(CN)₂] (**3**) and [Cd(*l*-meim)₂Pd(μ-CN)₄] (**4**) complexes certainly were determined by X-ray single crystal studies.

Using crystallographic data, it was determined that **3** complex has a monoclinic crystal system and *P2*₁/*c* space group. **3** complex has distorted triangular double pyramidal geometry. **4** complex has a monoclinic crystal system and *C2*/*m* space group. When the bond angles and bond lengths around Cd(II) ion in **4** complex were taken into account, it may be said that crystal has a distorted octahedral geometry.

Characteristic properties of Ni (II), Cu(II), Zn(II) and Cd(II) complexes were determined by vibrational (FT-IR and Raman) spectroscopy. Vibration bands belong to functional groups of ligands were examined from vibration spectra of the complexes. Important results about ligands' coordination to the metal through which donor atoms and the coordination form were inferred. It was observed from infrared spectra of complexes that there are shifts through higher frequencies from the characteristic bands of the ligands used. Main reason for these observed shifts were interpreted by the coordination of ligands to metals.

The decompositions of metal complexes were investigated up to 700 °C using thermal analysis techniques. From thermal decomposition curves of complexes, it was observed that crystalline water molecules in water containing complexes were decomposed at first stage, related ligands were absolutely decomposed endothermically at second stage and CN groups were burned exothermically at the last stage. Resultant decomposition products were metal oxides.

Keywords: Methylimidazole complexes, cyano complexes, vibrational spectroscopy, X-ray, thermal analysis.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde bilimsel katkılarını ve tecrübelerini esirgemeyen çalışmalarım süresince beni yönlendiren ve her türlü olanağı sağlayan danışmanım Sayın hocam Doç. Dr. Güneş Süheyla KÜRKÇÜOĞLU'na,

Çalışmalarım sırasında her türlü desteği sağlayan Sayın Doç. Dr. Okan Zafer YEŞİLEL'e,

Kristallografik verilerin alınmasında yardımcı olan Sayın Prof. Dr. Orhan BÜYÜKGÜNGÖR'e,

Raman spektrumlarının alınmasına olanak sağlayan Sayın Prof. Dr. Mustafa ŞENYEL'e

Laboratuvar çalışmalarım sırasında destek ve yardımları olan; Raman spektrumlarının alınmasında Arş. Gör. Özge BAĞLAYAN'a ve Tülay TIRAŞ'a, termik analiz eğrilerinin alınmasında Arş. Gör. Hakan ERER'e, Güneş GÜNAY'a ve Fatih SEMERCİ' ye, sentez aşamasında yanımda olan arkadaşım İlkan KAVLAK'a

ve

Yaşamım boyunca her zaman yanımda olan aileme,

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
1.1. Siyano Ligantı ve Yapısal Özellikleri	2
1.2. Nötral Ligantlar ve Yapısal Özellikleri	3
1.3. Siyano Köprülü Polimerik Kompleksler	4
1.4. Siyano Köprülü Polimerik Komplekslerin Uygulama Alanları	12
2. GENEL BİLGİLER	14
2.1. Moleküler Spektroskopi	14
2.2. Moleküler Titreşimler	16
2.3. Titreşim Spektroskopisi	19
2.3.1. Kırmızı-altı spektroskopisi	19
2.3.2. Raman spektroskopisi	24
2.4. Grup Frekansları	29
2.5. Grup Frekanslarını Etkileyen Faktörler	30
2.5.1. Çiftlenme	30

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
2.5.2. Komşu bağı kuvvet sabiti etkisi	31
2.5.3. Elektronik etki	32
2.5.4. Molekül dışı etkiler	33
2.6. X-ışınlarının Bir Kristalden Kırınımı	34
2.7. Molekül Simetrisi ve Grup Teori	38
2.8. Pd(CN) ₄ ⁻² İyonun Temel Titreşimleri ve Simetri Türleri.....	39
3. MATERYAL VE METOT.....	41
3.1. Materyal	41
3.2. Metot.....	41
3.3. Komplekslerin Sentezi	42
3.3.1. K ₂ [Pd(CN) ₄]·H ₂ O kompleksinin sentezi	43
3.3.2. [MPd(CN) ₄]·H ₂ O (M = Ni, Cu, Zn ve Cd) kompleksinin sentezi.....	43
3.3.3. Karışık ligantlı komplekslerin sentezi	43
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	45
4.1. Elementel Analiz	45
4.2. Titreşim (kırmızı-altı ve Raman) Analizleri.....	46
4.2.1. Pd(CN) ₄ polimerik yapı titreşimlerinin incelenmesi	46
4.2.2. 1-metilimidazolün titreşim frekanslarının incelenmesi	51
4.2.3. 2-metilimidazolün titreşim frekanslarının incelemesi	58
4.3. X-Işınları Tek Kristal Sonuçları	64

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
4.3.1. [Zn(1-Meim) ₃ Pd(μ-CN) ₂ (CN) ₂] kompleksi	64
4.3.2. Cd(<i>I</i> -Meim) ₂ Pd(μ-CN) ₄ kompleksi	69
4.4. Termik Analiz Sonuçları	73
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	80
6. KAYNAKLAR DİZİNİ	82

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1	Çift karakterli CN ligantının şekli 2
1.2	Siyano ligantının köprü yapıcı bağlanma şekli..... 3
1.3	Bazı imidazol türevlerinin açık yapıları: (a) imidazol, (b) <i>l</i> -metilimidazol, (c) 2-metilimidazol ve (d) 4(5)-metilimidazol 3
1.4	Metal-ligant-metal köprü bağlantılı polimerik komplekslerin yapısı..... 4
1.5	Tek boyutlu siyano köprülü polimerik sistemlerin olası şekilleri 6
1.6	[Ni(en) ₂ Pd(CN) ₄] kompleks yapısının 2,2-TT zinciri 7
1.7	[Cu(dpt)Pd(CN) ₄] _n (dpt = 3,3'-iminobispropylamine) kompleksinin yapısı 7
1.8	[Cu{Pd(CN) ₄ }(pn)] _n (pn = 1,3-diaminopropane) kompleksinin yapısı..... 8
1.9	(a) Cu(bmen) ₂ Pd(CN) ₄ (bmen = <i>N,N'</i> -dimethyl-1,2-diamino ethane) kompleksinin molekül yapısı (b) kompleksin kristal paketlemesi ve 4,4-merdiven yapısı 8
1.10	[Cd(<i>N</i> -meim) ₂ Ni(μ-CN) ₄] kompleksinin kristal yapısı 9
1.11	[Cd(Im) ₄ Ni(CN) ₄] kompleksinin moleküler yapısı 10
1.12	[Zn(<i>N</i> -meim) ₂ Ni(μ-CN) ₄] kompleksinin moleküler yapısı 10
1.13	[Cd(2-meim) ₂ Ni(μ-CN) ₄] kompleksinin moleküler yapısı..... 11
1.14	[Cu(4(5)-meim) ₄ Ni(CN) ₄]·H ₂ O kompleksinin moleküler yapısı 12
2.1	Gerilme Titreşimleri: a) Bağ gerilmesi, b) Açık bükülmesi 17
2.2	Gerilme ve Açık Bükülme Titreşimleri: a) Makaslama δ _s , b) Sallanma ρ _r c) Dalgalanma ρ _w , d) Kıvrırma ρ _t , e) Burulma τ, f) Düzlem dışı açı bükülmesi δ 18
2.3	Kuantumsal olarak Raman Saçılmasının şematik gösterimi 25
2.4	Bragg yasasının şematik açıklaması 35
2.5	İmidazol halkaları arasında meydana gelen aromatik etkileşimler 36
2.6	Halka sistemleri arasında meydana gelen C-H···π etkileşimleri..... 37
2.7	Anagustik etkileşim (R, organik grup; M, metal atomu)..... 37
2.8	[Pd(CN) ₄] ²⁻ iyonunun yapısı 39

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.1	K ₂ [Pd(CN) ₄] kompleksinin kırmızı-altı spektrumu 46
4.2	K ₂ [Pd(CN) ₄] kompleksinin Raman spektrumu..... 47
4.3	<i>I</i> -metilimidazolün kırmızı-altı spektrumu..... 51
4.4	[Ni(<i>I</i> -meim) ₄ Pd(CN) ₄] kompleksinin (a) kırmızı-altı ve (b) Raman spektrumları 54
4.5	[Cu(<i>I</i> -meim) ₄ Pd(CN) ₄]·H ₂ O kompleksinin (a) kırmızı-altı ve (b) Raman spektrumları 55
4.6	[Zn(<i>I</i> -meim) ₃ Pd(μ-CN) ₂ (CN) ₂] kompleksinin (a) kırmızı-altı ve (b) Raman spektrumları 56
4.7	[Cd(<i>I</i> -meim) ₂ Pd(μ-CN) ₄] kompleksinin (a) kırmızı-altı ve (b) Raman spektrumları 57
4.8	2-metilimidazol ligantının kırmızı-altı spektrumu 58
4.9	[Cu(2-meim) ₂ Pd(CN) ₄] kompleksinin (a) kırmızı-altı ve (b) Raman spektrumları 61
4.10	[Zn(2-meim) ₄ Pd(CN) ₄]·H ₂ O kompleksinin (a) kırmızı-altı ve (b) Raman spektrumları 62
4.11	[Cd(2-meim) ₂ Pd(CN) ₄] kompleksinin (a) kırmızı-altı ve (b) Raman spektrumları 63
4.12	[Zn(1-Meim) ₃ Pd(μ-CN) ₂ (CN) ₂] kompleksinin molekül yapısı..... 66
4.13	[Zn(1-Meim) ₃ Pd(μ-CN) ₂ (CN) ₂] kompleksinin üç boyutlu birim hücre yapısı..... 68
4.14	[Zn(1-Meim) ₃ Pd(μ-CN) ₂ (CN) ₂] kompleksine ait molekül moleküller arası etkileşimler..... 68
4.15	[Zn(1-meim) ₃ Pd(μ-CN) ₂ (CN) ₂] kompleksinin kristal paketlenmesi 69
4.16	[Cd(<i>I</i> -Meim) ₂ Pd(μ-CN) ₄] kompleksinin molekül yapısı..... 71
4.17	[Cd(<i>I</i> -Meim) ₂ Pd(μ-CN) ₄] kompleksindeki π···π etkileşimleri..... 72
4.18	[Ni(<i>I</i> -Meim) ₄ Pd(CN) ₄] kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri..... 73

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.19	[Cu(<i>l</i> -Meim) ₄ Pd(CN) ₄]·H ₂ O kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri 74
4.20	[Zn(<i>l</i> -Meim) ₃ Pd(μ-CN) ₂ (CN) ₂] kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri ... 75
4.21	[Cd(<i>l</i> -Meim) ₂ Pd(μ-CN) ₄] kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri..... 76
4.22	[Cu(<i>2</i> -Meim) ₂ Pd(CN) ₄] kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri..... 77
4.23	[Zn(<i>2</i> -Meim) ₄ Pd(CN) ₄]·H ₂ O kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri 78
4.24	[Cd(<i>2</i> -Meim) ₂ Pd(CN) ₄] kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri 79

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Spektroskopik uygulama alanları.....	15
2.2 Grup frekansları tablosu	30
2.3 Simetri elemanları ve simetri işlemleri	38
2.4 D_{4h} nokta grubunun karakter tablosu.....	40
4.1 Komplekslerin elementel analiz sonuçları	45
4.2 Komplekslerdeki $Pd(CN)_4$ grubunun kırmızı-altı dalga sayıları (cm^{-1})	50
4.3 M-Pd-1-meim komplekslerindeki 1-meim ligantına ait titreşim dalga sayıları (cm^{-1})	52
4.4 M-Pd-2-meim komplekslerindeki 1-meim ligantına ait titreşim dalga sayıları (cm^{-1})	59
4.5 $[Zn(1-meim)_3Pd(\mu-CN)_2(CN)_2]$ kompleksine ait kristalografik veriler.....	65
4.6 $[Zn(1-meim)_3Pd(\mu-CN)_2(CN)_2]$ kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları ($^{\circ}$)	67
4.7 $[Cd(1-meim)_2Pd(\mu-CN)_4]$ kompleksine ait kristalografik veriler	70
4.8 $[Cd(1-meim)_2Pd(\mu-CN)_4]$ kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları ($^{\circ}$).....	72
4.9 M-Pd-1-meim komplekslerinin termoanalitik verileri	77
4.10 M-Pd-2-meim komplekslerinin termoanalitik verileri	79

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

Açıklama

λ	Dalga boyu
h	Planck sabiti
ν	Titreşim kuantum sayısı
J	Dönme kuantum sayısı
μ	Dipol moment vektörü
ν	Titreşim frekansı
Ψ_n	n seviyesindeki titreşim dalga fonksiyonu
Ψ_m	m seviyesindeki titreşim dalga fonksiyonu
\vec{E}	Elektrik alan vektörü
Å	Angström

Kısaltmalar

Açıklama

M	Metal
L	Ligant
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kırmızı-altı
IR	Kırmızı-altı
R	Raman
<i>1</i> -meim	<i>1</i> -metilimidazol
<i>2</i> -meim	<i>2</i> -metilimidazol
TG	Termogravimetri
DTA	Diferansiyel termik analiz
DTG	Diferansiyel termogravimetri

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Bir merkez atomunun, ligant adı verilen çeşitli atom veya atom grupları tarafından koordine edilmesi ile oluşan bileşiğe *koordinasyon bileşiği* veya *kompleks* adı verilir. Genellikle geçiş metalleri sınıfından olan merkez atomları elektron çifti alıcı Lewis asidi, ligantlar ise elektron çifti verici Lewis bazı olarak davranır. Koordinasyon bileşikleri katyonik, nötral veya anyonik olabilir ve çift tuzlardan farklı olarak özelliklerini hem kristal fazda hem de sulu çözeltide koruyan bileşiklerdir.

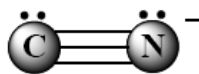
Günümüze kadar pek çok koordinasyon bileşiği sentezlenmiştir. İlk koordinasyon bileşikleri arasında yer alan siyano köprülü komplekslerin yapıları ve özellikleri titreşim (FT-IR ve Raman) spektroskopisi, EPR (Elektron Paramanyetik Rezonans) spektroskopisi, X-ışınları kırınımı, termal analiz, elementel analiz gibi değişik teknikler kullanılarak aydınlatılmaya çalışılmaktadır (Hofmann and Küspert, 1897; Sharpe, 1976; Kürkçüoğlu vd., 2009 a, b, c, d, e).

Titreşim spektroskopisi ile kompleksin yapısında bulunan ligantlara ait fonksiyonel grupların karakteristik titreşim frekansları belirlenir. Bu titreşimlerden yola çıkılarak ligantların metal iyonuna koordine olup olmadığı hangi donörler üzerinden koordine olduğu ve koordine biçimi gibi özelliklere ulaşılabilmektedir. Yapıda kristal su molekülünün ya da su ligantının var olup olmadığı bu teknikle anlaşılabilir. X-ışınları kırınım tekniği ile kompleksdeki merkez atomuna koordine olan ligantların sayısı ve konumları, hangi atomlar üzerinden koordine oldukları, kompleksdeki atomlara ait bağ uzunlukları, bağ açıları, kompleksin geometrisi, birim hücrenin türü, birim hücredeki molekül sayısı ve birim hücrenin hacmi gibi kristal parametreler belirlenir. Ayrıca X-ışınları kırınım tekniği, moleküler paketlenme ve molekül içi etkileşimler hakkında da bilgiler vermektedir. Termik analiz teknikleri (TG, DTG ve DTA) ile kompleksin yapısından ayrılan grupları, bozunma basamaklarına ait kinetik verileri, termik kararlılıkları, bozunma sıcaklığı ve erime noktası gibi veriler belirlenmektedir. Elementel analiz ile de bileşiğin yapısında bulunan C, H, N ve S miktarları bulunabilmektedir.

Yapılan bu çalışma kapsamında, $[\text{Ni}(I\text{-meim})_4\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (**1**), $[\text{Cu}(I\text{-meim})_4\text{Pd}(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**2**), $[\text{Zn}(I\text{-meim})_3\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]$ (**3**), $[\text{Cd}(I\text{-meim})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_4]$ (**4**), $[\text{Cu}(2\text{-meim})_2\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (**5**), $[\text{Zn}(2\text{-meim})_4\text{Pd}(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**6**) ve $[\text{Cd}(2\text{-meim})_2\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (**7**) siyano köprülü polimerik komplekslerin sentezi ve yapılarının titreşim (FT-IR ve Raman) spektroskopisi, X-ışını kırınım analiz tekniği, termik (TG, DTG ve DTA) ve elementel analiz yöntemleri ile aydınlatılması amaçlandı. Ayrıca farklı konumlarda metil grupları içeren ikincil ligantların komplekslerin özelliklerine etkileri incelendi.

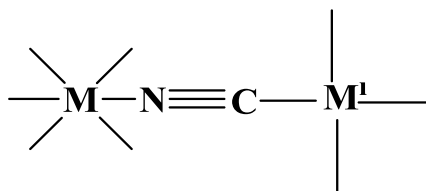
1.1. Siyano Ligantı ve Yapısal Özellikleri

Siyano köprülü koordinasyon polimerlerinin sentezinde çeşitli bağlanma şekilleri sergileyebilen siyano ligantı sıklıkla tercih edilmektedir. Koordinasyon kimyasında çeşitli komplekslerin ve büyük moleküllerin sentezinde, (Braustein et al., 1991; Fritz et al., 1992; Scott and Holm, 1993) supramoleküler kimya alanında bir, iki ve üç boyutlu yapıların oluşturulmasında siyano ligantından faydalanılmaktadır (Iwamoto, 1996). Siyano ligantı hem σ -verici ($L \rightarrow M$) hem de π -alıcı ($M \rightarrow L$) olarak davranması, negatif yükü ve çift karakterli (ambidant) özelliğinden dolayı çok yönlü bir liganttır (Şekil 1.1).



Şekil 1.1. Çift karakterli CN ligantının şekli.

Farklı potansiyel verici atomlara sahip olan bir liganta çift karakterli denilmektedir. Siyano ligantı hem karbon hem de azot ucundan metale koordine olabildiği için ambidanttır. Bu özelliğinden dolayı da polimerik kompleks sentezinde köprü yapıcı ligant olarak kullanılmaktadır.

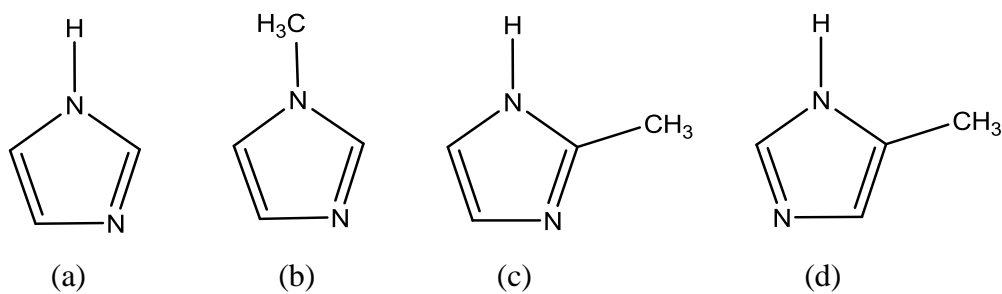


Şekil 1.2. Siyano ligantının köprü yapıcı bağlanma şekli.

Siyano ligantının tek boyutlu siyano komplekslerinde karşımıza çıkan en yaygın iki bağlanma şekli vardır. Siyano grubu karbon atomuyla bir uç ligant olarak veya hem karbon hem de azot atomlarıyla bağlanarak μ_2 -köprü ligantı olarak davranabilmektedir (Şekil 1.2). Siyano grubunun C ucu kuvvetli alan etkisi oluştururken, N ucu ile amonyaktan daha düşük ligant alan kuvvetiyle orta kuvvette ligant olarak davranır (Sharpe, 1976).

1.2. Nötral Ligantlar ve Yapısal Özellikleri

Siyano köprülü komplekslerin sentezinde elektron verici atomu azot olan nötral *1*-metilimidazol ve *2*-metilimidazol ligantları kullanıldı. $C_4H_6N_2$ molekül formülüne sahip olan *1*-metilimidazol ligantı, imidazol molekülünün ($C_3H_4N_2$) azot atomlarından birine hidrojen yerine metil ($-CH_3$) grubunun bağlanmasıyla oluşmuştur. Aynı molekül formülüne sahip olan *2*-metilimidazol ligantı ise imidazol molekülünün ($C_3H_4N_2$) azot atomları arasındaki tek karbon atomuna bağlı olan hidrojen yerine metil ($-CH_3$) grubunun bağlanmasıyla oluşmuştur.

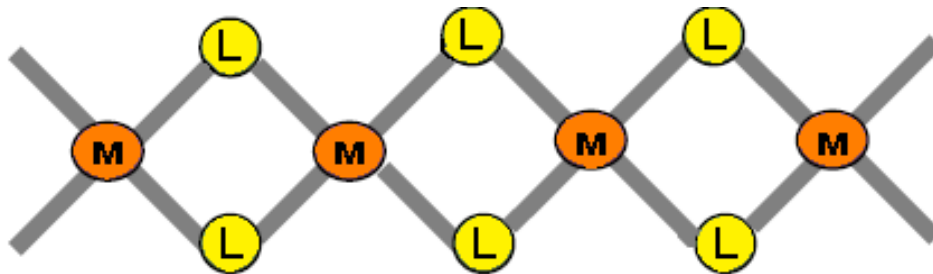


Şekil 1.3. Bazı imidazol türevlerinin açık yapıları: (a) imidazol, (b) *1*-metilimidazol, (c) *2*-metilimidazol ve (d) *4(5)*-metilimidazol.

İmidazol, 1-metilimidazol, 2-metilimidazol ve 4(5)-metilimidazol ligantlarının elektron verici azot atomu üzerinden metale koordine olması en olası durumdur (Şekil 1.3). İmidazol, 1-metilimidazol, 2-metilimidazol ve 4(5)-metilimidazol gibi tek dişli davranan moleküller komplekslerin oluşmasında rol oynamaktadır (Sheinker et.al., 1973; Kürkçüoğlu vd., 2009 a, d; Bellocq and Garrigou-Lagrange, 1969).

1.3. Siyano Köprülü Polimerik Kompleksler

Siyano köprülü komplekslerin polimerik yapılar oluşturabilecekleri son otuz yıldır yapılan çalışmalarla belirlenmiştir. Organik polimerlerin aksine anorganik polimerler organik olmayan birçok monomerdan (tekrarlayan birimler) oluşan büyük moleküllerdir. Anorganik polimerler genellikle iki metal atomu arasında organik veya anorganik köprüler içermektedir. Bu köprüler zincir boyunca metal atomları arasındaki bağlantıyı oluştururlar (Pittman et. al., 1990; Roy et. al., 1995).



Şekil 1.4. Metal-ligant-metal köprü bağlantılı polimerik komplekslerin yapısı.

Polimerik metal kompleksleri özellikle metal-metal veya metal-ligant-metal köprü bağlantılarından oluşan makromoleküler yapılar olup bir, iki veya üç boyutlu yapıda olabilir (Şekil 1.4). Bu tür kompleksler kimya, biyoloji ve materyal bilimi gibi farklı alanlarda uygulama alanlarına sahip olmalarından dolayı son zamanlarda birçok araştırmacının ilgi odağı haline gelmiştir. Böyle yapılar çok işlevli olarak katalizör, doğrusal olmayan optik, moleküler mıknatıs, moleküler elek, moleküler tanıyıcı ve iyon değiştirici materyaller gibi birçok uygulama alanı bulmuştur (Kumar and Goldberg, 1998; Keller and Lopez, 1999; Lin et al., 1998; Groeneman et al., 1998).

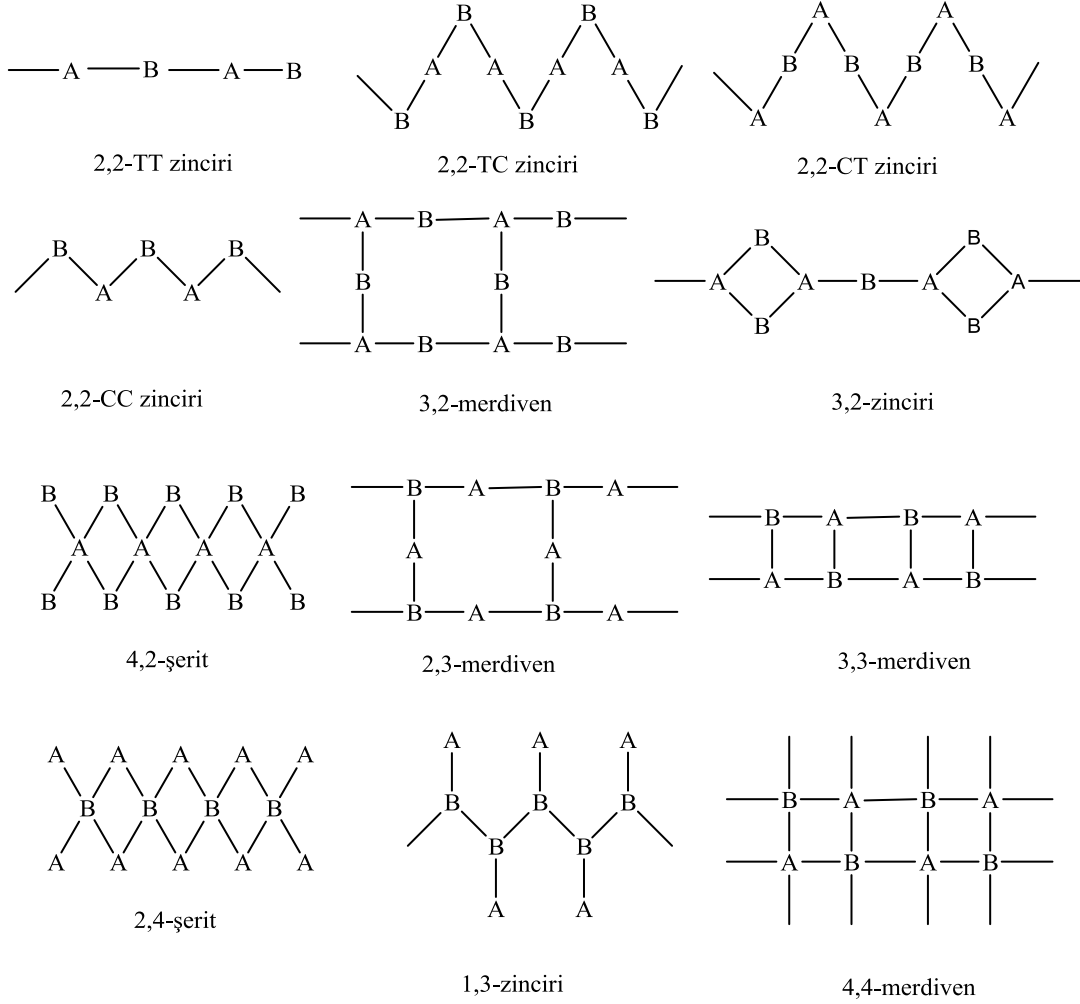
Fonksiyonel polimerik siyano kompleksleri iki veya çok dişli nötral ligantlar kullanılarak hazırlanabilmektedir. Bu tür maddeler köprü gruplarla ve moleküller arası etkileşimlerle istiflenip kristal yapıları oluştururlar. Bu üç boyutlu yapılar çeşitli boyutlarda örgü boşlukları ve kanallar içerirler. Kullanılan nötral ligantın türüne ve bağlanma şekline göre değişik yapılarda polimerler elde edilebilmektedir. Bu tür boşlukların yapısına ve büyüklüğüne bağlı olarak elde edilecek kompleksler konuk-konak davranışı gösterebilmekte ve bunun sonucunda çeşitli kimyasal maddelerin tutulmasında kullanılabilir (Cram, 1988; Iwamoto, 1996; Kim et al., 1996).

Genel formülü $[MLM'(CN)_4]$ olarak verilen siyano köprülü komplekslerde $M = Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II)$ veya $Cd(II)$ gibi sekizyüzlü düzende çevrili iki değerlikli geçiş metallerini, $M' = Ni(II), Pd(II)$ veya $Pt(II)$ gibi kare düzlem düzende iki değerlikli geçiş metallerini, L: bir tane çift dişli (iki donör atomlu) ya da iki tane tek dişli (tek donör atomlu) ligant molekülünü göstermektedir. Farklı ligant ve geçiş metalleri kullanılarak yeni kompleksler sentezlenmektedir. Bu kompleksler $[ML_2]^{2+}$ katyonları ve $[M'(CN)_4]^{2-}$ anyonlarından oluşmuş iki boyutlu polimerik yapıdan ibarettir. M' atomu kare düzlemsel bir geometride CN gruplarının dört karbon atomuna bağlıdır. M atomu sekizyüzlü düzende dördü CN birimlerinden ve diğer ikisi ligant molekülünden olmak üzere altı N atomu tarafından çevrelenmiştir. Oluşan yapıya örgü ya da kafes adı verilir (Iwamoto et al., 1984).

Yapısal olarak bakıldığında siyano köprülü polimerik komplekslerin tek boyutlu sistemleri bir yönde uzayan zincirler içerir. Bu yapılar doğrusal, zigzag, merdiven, şerit ve boru benzeri düzenlerde zincirler oluşturabilirler (Şekil 1.5). Bu zincirlerde yapı taşları μ -köprülü siyano grupları tarafından bağlanır.

A-B-A-B-A-B- olarak gösterilen değişken bloklu basit zincire, 2,2 zinciri denilebilir. Bu gösterimde A harfi katyonik $[ML_2]^{2+}$ bloğunun M atomunu, B harfi ise $[M'(CN)_4]^{2-}$ anyonunun M' atomunu gösterir. Katyonik $[ML_2]^{2+}$ bloğunun M atomuna

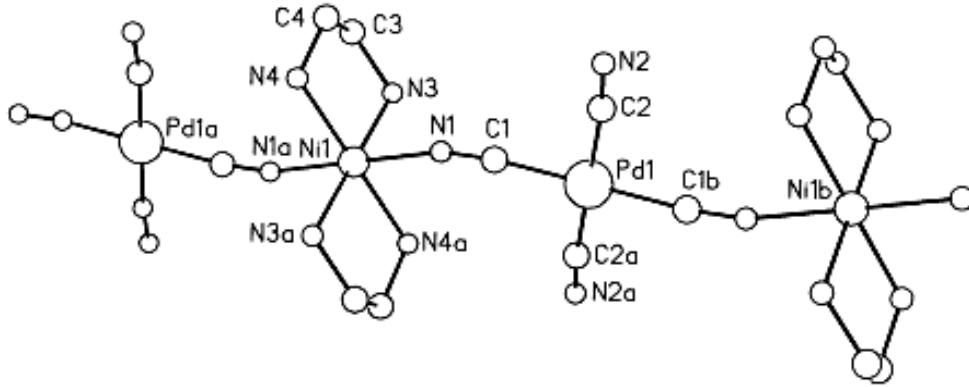
bağlı olan köprü CN gruplarının pozisyonlarını göstermek için T (*trans*), C (*cis*), F (*fac*) veya M (*mer*) sembolleri kullanılmaktadır.



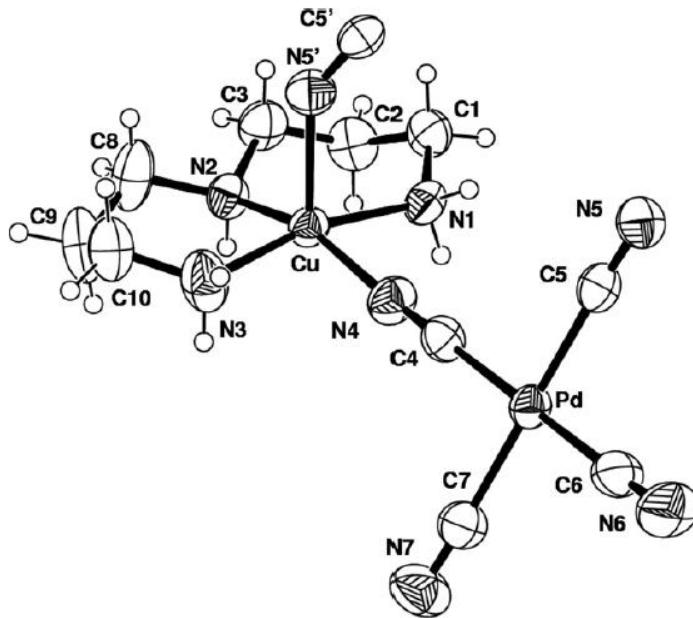
Şekil 1.5. Tek boyutlu siyano köprülü polimerik sistemlerin olası şekilleri.

Siyano köprülü polimerik komplekslerde kullanılan $[M'(CN)_4]^{2-}$ yapısındaki anyonlarda bulunan dört CN grubunun köprü oluşturabilme özelliğine sahip olduğu bulunmuştur. Ancak iki siyano grubunun köprü karakterde olması daha sık rastlanan bir durumdur. Bu tür yapıların doğrusal 2,2-TT veya -CT, -TC, -CC biçimindeki zigzag benzeri zincirler oluşturduğu görülmüştür. Bu yapılardan daha yaygın olan 2,2-TT zinciri ilk kez $[Ni(en)_2Pd(CN)_4]$ kompleksinde bulunmuştur (Şekil 1.6).

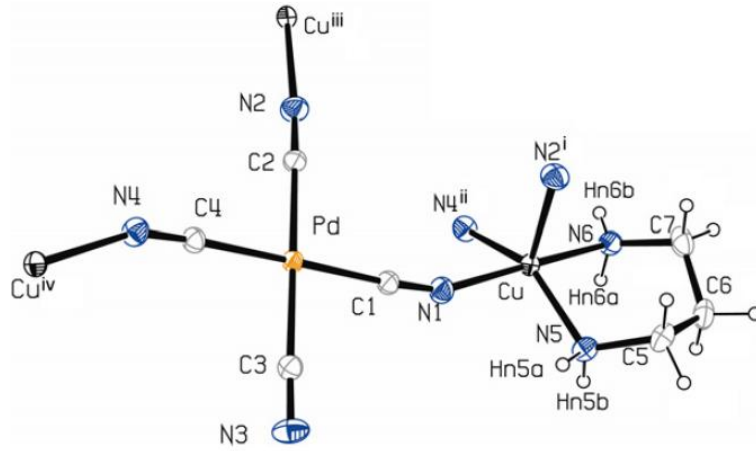
Geçekleştirilen literatür araştırması sonucunda $[\text{Ni}(\text{en})_2\text{Pd}(\text{CN})_4]$, $[\text{Cu}(\text{dpt})\text{Pd}(\text{CN})_4]_n$, $\text{Cu}(\text{bmen})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ ve $\text{Cu}(\text{bmen})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ gibi bir, iki ve üç boyutlu siyano köprülü polimerik komplekslerin kristalografik çalışmalarına rastlanmıştır (Şekil 1.6-1.9).



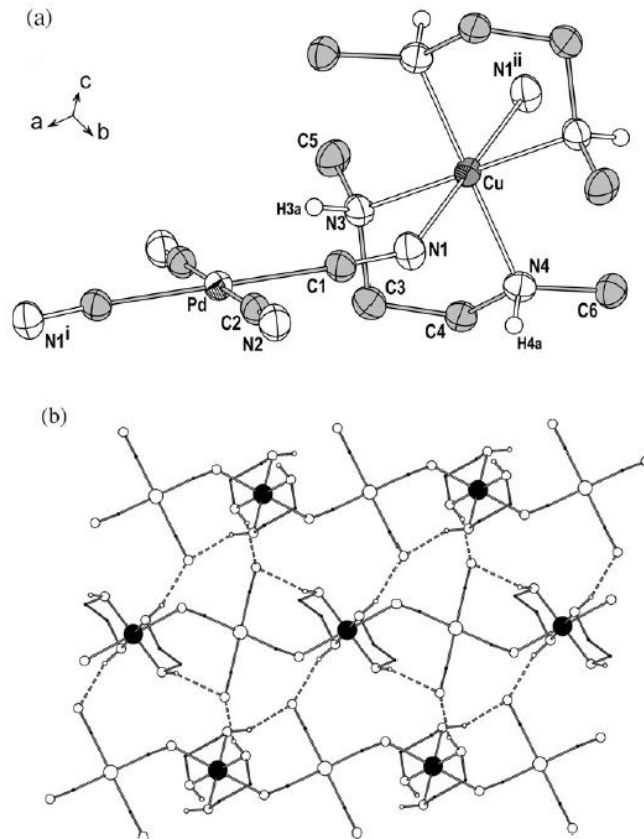
Şekil 1.6. $[\text{Ni}(\text{en})_2\text{Pd}(\text{CN})_4]$ kompleks yapısının 2,2-TT zinciri (Ruegg and Lüdi, 1971).



Şekil 1.7. $[\text{Cu}(\text{dpt})\text{Pd}(\text{CN})_4]_n$ (dpt = 3,3'-iminobispropylamine) kompleksinin yapısı (Manna et al., 2007).

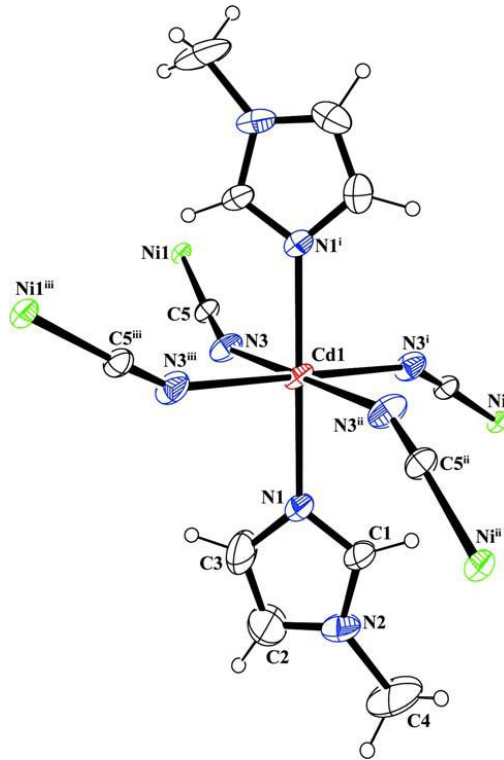


Şekil 1.8. $[\text{Cu}\{\text{Pd}(\text{CN})_4\}(\text{pn})]_n$ ($\text{pn} = 1,3\text{-diaminopropane}$) kompleksinin yapısı (de Oliveira Legendre et al., 2008).



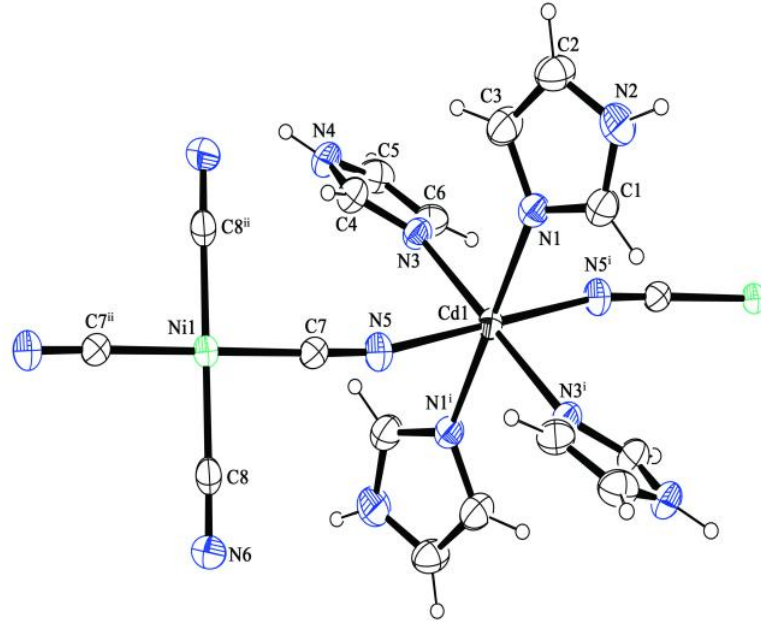
Şekil 1.9. (a) $\text{Cu}(\text{bmen})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ ($\text{bmen} = N,N'\text{-dimethyl-1,2-diaminoethane}$) kompleksinin molekül yapısı (b) kompleksin kristal paketlenmesi ve 4,4-merdiven yapısı (Hanko et al., 2007).

[Cd(*N*-meim)₂Ni(μ-CN)₄] kompleksinde, Cd(II) iyonu CN gruplarının dört azot atomu ve *trans*-şeklindeki iki *N*-metilimidazol ligantının azot atomları tarafından sekizyüzlü olarak koordine edilmiştir. 4,4 merdiven yapısına sahip olan iki boyutlu Cu(bmen)₂Pd(CN)₄ ve [Cd(*N*-meim)₂Ni(μ-CN)₄] komplekslerinin yapıları Şekil 1.9 ve 1.10'da verildi.

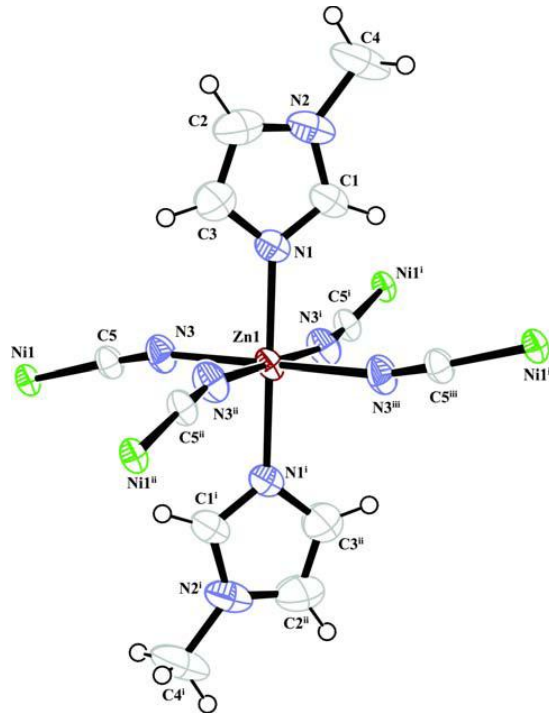


Şekil 1.10. [Cd(*N*-meim)₂Ni(μ-CN)₄] kompleksinin kristal yapısı(Kürkçüoğlu vd., 2009 d).

Bu çalışma kapsamında, [Ni(*I*-meim)₄Pd(CN)₄] (**1**), [Cu(*I*-meim)₄Pd(CN)₄]·H₂O (**2**), [Zn(*I*-meim)₃Pd(μ-CN)₂(CN)₂] (**3**), [Cd(*I*-meim)₂Pd(μ-CN)₄] (**4**) komplekslerinin yapıları ve özellikleri ilk kez açıklandı. **1** ve **2** komplekslerinde sırasıyla Ni(II) ve Cu(II) iyonlarına ekvator düzleminde dört *I*-metilimidazol ligantının elektron verici azot atomu üzerinden koordine olduğu, **1** ve **2** komplekslerinin Şekil 1.11'de verilen [Cd(Im)₄Ni(CN)₄] kompleksinin moleküler yapısına benzer olduğu söylenebilir.

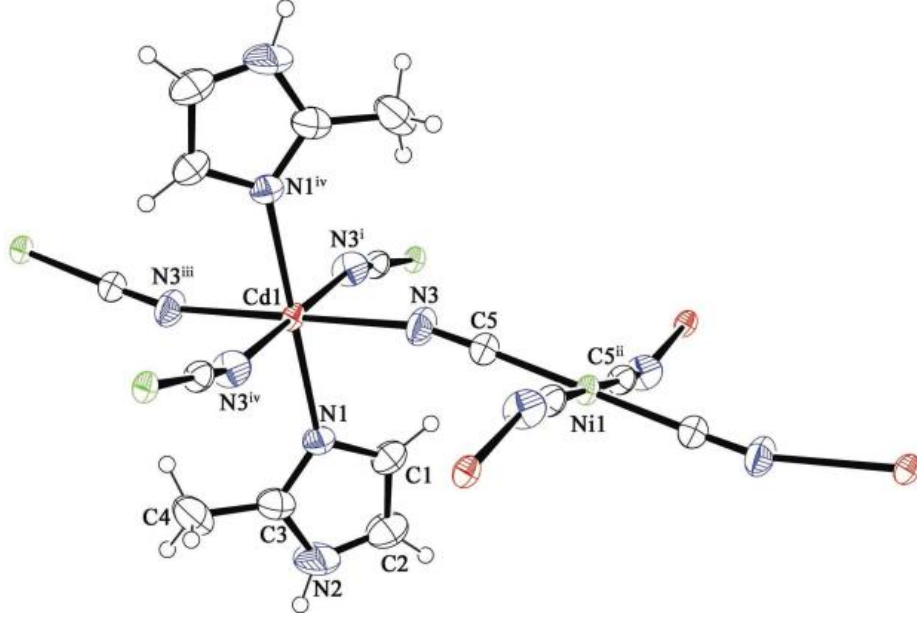


Şekil 1.11. $[\text{Cd}(\text{Im})_4\text{Ni}(\text{CN})_4]$ kompleksinin moleküler yapısı (yayımda).



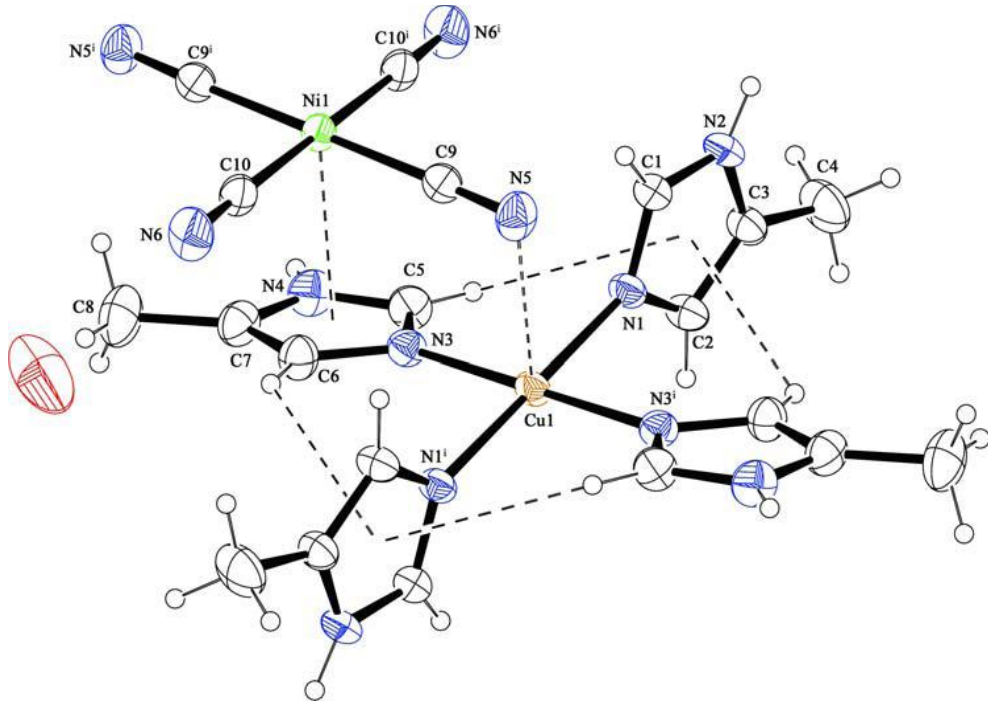
Şekil 1.12. $[\text{Zn}(\text{N-meim})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]$ kompleksinin moleküler yapısı (Kürkçüoğlu vd., 2009 d).

X-ışınları verilerine göre **3** kompleksinin üç tane *l*-metilimidazol ligantının azot atomundan Zn(II) iyonuna ekvator düzleminde bağlandığı görüldü. Bununla beraber, moleküler yapısı aydınlatılan **4** kompleksinde Cd(II) iyonuna *trans* şeklinde iki tane *l*-metilimidazol ligantının elektron verici azot atomu üzerinden bağlandığı görüldü (Şekil 1.12).



Şekil 1.13. $[\text{Cd}(2\text{-meim})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]$ kompleksinin moleküler yapısı (yayımda).

Yapılan literatür araştırması sonucunda $[\text{Cu}(2\text{-meim})_2\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (**5**), $[\text{Zn}(2\text{-meim})_4\text{Pd}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**6**) ve $[\text{Cd}(2\text{-meim})_2\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (**7**) kompleksleri üzerine yapılmış herhangi bir spektroskopik ve kristalografik çalışmaya rastlanmadı. Ancak Kürkçüoğlu ve arkadaşları tarafından $[\text{Cd}(2\text{-meim})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]$ kompleksinin sentezi, FT-IR, Raman spektroskopik incelemesi, X-ışını kırınımı, termik ve elementel analizleri yapıldı. Bu çalışma yayım aşamasındadır. Yapılan nicel analizler sonucunda açık formülleri belirlenen **5** ve **7** komplekslerinde sırasıyla Cu(II) ve Cd(II) iyonlarına iki 2-metilimidazol ligantının, $[\text{Cd}(2\text{-meim})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]$ kompleksinde görüldüğü gibi (Şekil 1.13) eksenlerden azot atomu üzerinden bağlandığı düşünülebilir.



Şekil 1.14. $[\text{Cu}(4(5)\text{-meim})_4\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin moleküler yapısı (Kürkçüoğlu vd., 2009 a).

6 kompleksinde 5 ve 7 komplekslerinden farklı olarak, $[\text{Cu}(4(5)\text{-meim})_4\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin moleküler yapısından görüldüğü gibi (Şekil 1.14) Zn(II) iyonuna ekvator düzleminde dört 2-metilimidazol ligantının elektron verici azot atomu üzerinden bağlandığı söylenebilir (Kürkçüoğlu vd., 2009 a).

1.4. Siyano Köprülü Polimerik Komplekslerin Uygulama Alanları

Siyano komplekslerin canlı-taklit (bio-mimic) modeller, katalizörler, absorpsiyon maddeleri ve doğrusal-olmayan (nonlinear) optikler olarak kullanımları araştırılmış ve uygulamaları gerçekleştirilmiştir (Iwamoto et. al., 1993; 1995; Kim et al., 1996; Kitazawa et al., 1994).

Siyano köprülü kompleksler zeolit tipi doğal minerallere benzer (mineralomimetik yapılar) ve konak-konuk ilişkisine sahip çeşitli yapılar oluşturabildiklerinden; iyon değiştiriciler, molekül elekler veya gaz depolama materyalleri olarak kullanılırlar. Örneğin, hekzasiyano- ve pentasiyanonitrosil kompleksleri gazları ayırmada, hekzasiyanoferratlar da sulu çözeltilerden gümüş iyonu birikimi veya radyoaktif atık sulardan radyoaktif sezyum absorpsiyonu için kullanılırlar (Abrahams et al., 1990; Iwamoto et al., 1996; Kämper et al., 1979; Soma et al., 1996).

Siyano komplekslerinin homo- ve heterobimetalik katalizörler, nano-boyutlu tozlar ve ışık-algılayıcılar olarak kullanımları da rapor edilmiştir (Boellaard et al., 1994; Brahmi et al., 1998; 1999; Ferrere et al., 2000; Sadaoka et al., 1998).

İki boyutlu siyano kompleksleri çok tabakalı ince filmler oluşturabilirler (Bell et al., 1994; Kimizuki et al., 1994).

$[M(CN)_6]_n^-$ (M = Geçiş metali) ve metal iyonlarından (örneğin; Cu^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+}) türetilen siyano-köprülü iki metalli bileşikler moleküler mıknatısların eldesinde kullanılmaktadır (Ferlay et al., 1999; Ohba et al., 1997).

Siyano-köprülü iki çekirdekli kompleksler; yapısal, redoks, spektroskopik ve yük transferi özelliklerinden dolayı elektrokromik cihazlar, güneş enerjisi çevrimi, manyetizma v.b. elektronik özellikler için potansiyel uygulama alanlarına sahiptir (Laidler et al., 1993; Vahrenkamp et al., 1997).

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Moleküler Spektroskopi

Spektroskopi; maddenin soğurduğu veya yaydığı fotonlar incelenerek maddenin içyapısı hakkında bilgi edinmemizi sağlayan, elektromanyetik ışımının madde ile etkileşmesini konu alan bilim dalıdır. Elektromanyetik ışınımın etkileştiği madde atom, molekül veya iyon olabilir. Spektroskopinin çalışma alanları atomlar, moleküller veya iyonlar tarafından soğurulan, salınan veya önü kesilen radyasyonun ve ilgili kimyasal türlerin enerji düzeylerindeki değişmelerin gözlenmesidir. Spektroskopik yöntem ile maddenin yapısını, fiziksel ve kimyasal özelliklerini incelemek ve nitel ya da nicel analizler yapmak mümkündür.

Moleküllerde birden fazla atom ve çok sayıda elektron bulunduğundan moleküler spektroskopi, atomik spektroskopiye göre daha karmaşıktır. Çünkü molekül içinde bulunan ve birbirine bağlı atomların yaptıkları ortak titreşim ve dönme hareketlerinin yanında elektronik uyarılmalara da sahiptir. Dolayısıyla bir molekülün hareketini tanımlarken molekülün, elektronik, titreşim ve dönme hareketlerini tanımlamak gerekir. Serbest bir molekülün toplam enerjisi,

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

şeklinindedir. Toplam enerjiyi oluşturan elektronik, titreşim ve dönme enerjilerinin birbirine göre oranları

$$\Delta E_{\text{elektronik}} \cong \Delta E_{\text{titreşim}} \cdot 10^3 \cong \Delta E_{\text{dönme}} \cdot 10^6 \quad (2.2)$$

şeklinde verilir (Banwell, 1983).

Molekülün bütün olarak ağırlık merkezi etrafında dönmesi dönme hareketini buna bağlı olarak dönme enerjisini (E_d) oluşturur. Titreşim hareketi molekülün kararlı durumları arasında gerilme ya da iç bağları etrafında dönme hareketidir. Titreşim

enerjisi (E_v) molekülü oluşturan atomların denge konumlarından ayrılarak periyodik olarak yer değiştirmesinden, molekülün elektronik enerjisi (E_e) ise moleküldeki elektronların sürekli hareketlerinden kaynaklanır. Maddenin bir elektromanyetik ışın ile etkileşmesi durumunda elektromanyetik ışınının elektrik alan bileşeni maddenin atom ve moleküllerinin elektriksel, manyetik alan bileşeni ise manyetik özelliklerine etki ederek moleküllerin iç enerjisinde değişimler meydana getirir. Elektromanyetik ışınının elektriksel bileşeni geçirgenlik, yansıma, kırılma ve soğurma gibi olaylardan sorumluyken manyetik bileşeni ise nükleer manyetik rezonans olayında radyo frekansındaki dalgaların soğurulmasından sorumludur. Elektromanyetik spektrum bölgelerinde uygulanabilecek spektroskopik uygulama alanları Çizelge 2.1’de gösterildi (Baver et al., 1978).

Çizelge 2.1. Spektroskopik uygulama alanları

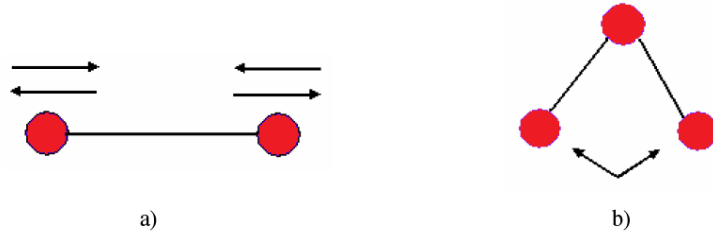
Spektroskopi Tipi	Dalga boyu Bölgesi	Dalga sayısı Aralığı, cm^{-1}	Kuantum Geçiş Tipi
γ - ışını yayınımları	0,005-1,4 Å	-	Nükleer
X-ışını soğurması, yayınımları ve kırınımları	0,1-100 Å	-	Elektronik geçişler, atomik seviyelerin X-ışını ışınının kırınımları ve yansıması
Görünür – Ultraviyole (UV) soğurması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

2.2. Moleküler Titreşimler

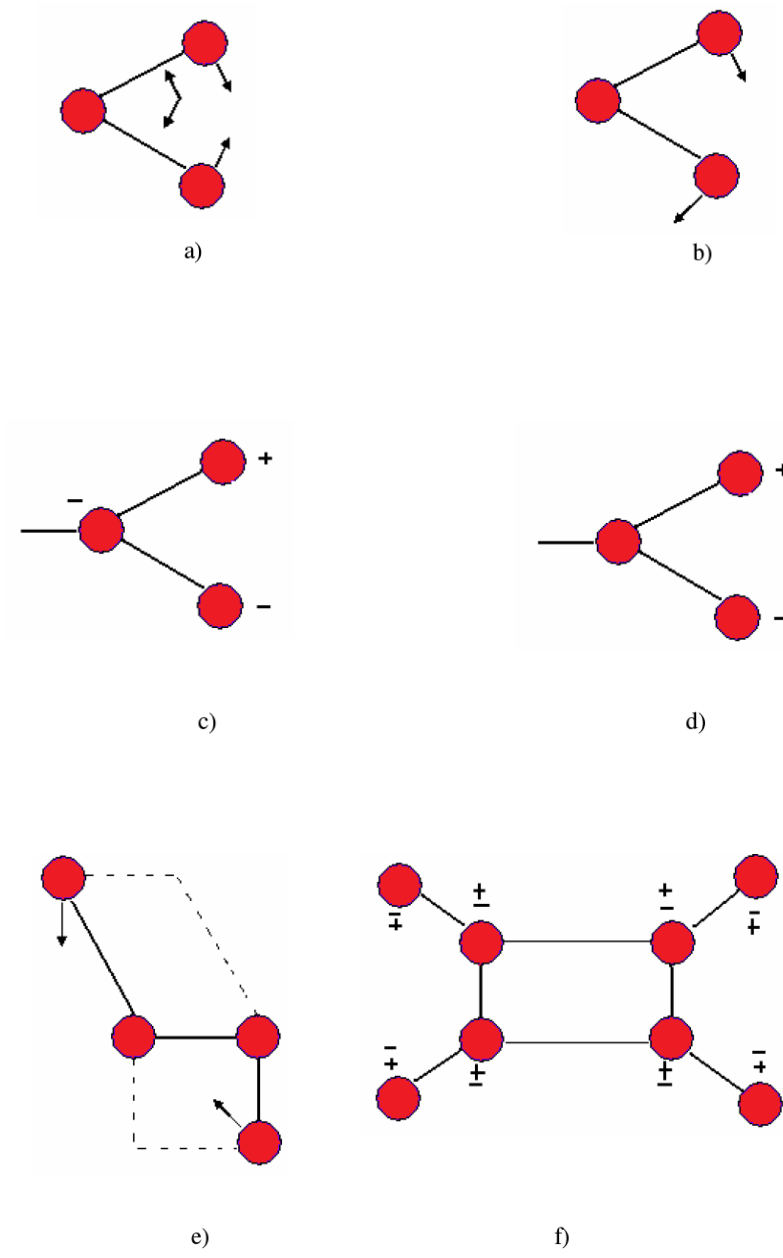
N atomlu bir molekül kapalı halka oluşturmuyorsa, N-1 bağı olacağından açılı moleküllerin $3N-6$ titreşiminden $2N-5$ tanesi açı bükülme ve N-1 tanesi gerilme titreşimidir. $3N-5$ titreşime sahip lineer moleküllerde ise $2N-4$ tane açı bükülme ve N-1 tane gerilme titreşimi söz konusudur (Gans, 1971). Şekil 2.1 ve Şekil 2.2’de verilen çok atomlu moleküllerin titreşim hareketleri bağ gerilmesi, açı bükülmesi (sallanma, kıvrırma, makaslama, dalgalanma), burulma ve düzlem dışı olarak dört grupta incelenir (Gans, 1992).

- a) Bağ gerilmesi “ ν ” : Bağın eksenini doğrultusunda periyodik olarak uzama ve kısalma hareketidir. Simetrik gerilme bir molekülde tüm bağların aynı anda uzayıp kısalması durumudur. Asimetrik gerilmede ise bağların bir kısmı uzarken bir kısmı uzamamaktadır. Genellikle asimetrik gerilmelerin enerjisi simetrik gerilmelerin enerjisinden büyüktür.
- b) Açı bükülmesi “ δ, γ ” : İki bağ arasındaki açı değişimidir. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultularına diktir. Açı bükülmesi tüm atomlar aynı düzlemde kalacak şekilde oluyorsa bu durum δ ile gösterilir. Düzlem dışı açı bükülmesi γ ile gösterilir. Düzlem dışı açı bükülme hareketlerine çoğu kez halkalı yapıdaki moleküllerde rastlanır.
 - *Makaslama (Scissoring)* “ δ_s ” : İki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişim hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna dik, birbirine zıt yöndedir.
 - *Sallanma (Rocking)* “ ρ_r ” : Açı bükülmesinin özel bir durumudur. Atomlar arasındaki açı yer değiştirmeden, bir grup atomla bir bağ arasındaki açının bükülmesidir. Yer değiştirme vektörleri birbirini takip edecek yöndedir.

- *Dalgalanma (Wagging)* “ ρ_ω ” : Bir bağ ile bir düzlem arasındaki açı değişimidir. Molekülün tüm atomları denge konumunda bir düzlemde bulunurken, atomlardan birinin bu düzleme dik hareket etmesi halidir.
- *Kıvrırma (Twisting)* “ ρ_t ” : Bir bağ ile düzlem arasındaki açı değişimidir. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna diktir. Kıvrırma hareketinde bağın değişimi söz konusu değildir.
- c) *Burulma (Torsion)* “ τ ” : İki düzlem arasındaki açının bir bağ veya açığı deforme ederek periyodik olarak değişim hareketidir.
- d) *Düzlem dışı açı bükülme “ δ ”* : Molekül düzlemine (en yüksek simetriye sahip düzlem) dik doğrultudaki açı değişimidir. + ve – işaretleri sırayla kâğıt düzleminin üstüne ve altına hareketleri göstermektedir.



Şekil 2.1. Gerilme Titreşimleri: a) Bağ gerilmesi, b) Açı bükülmesi.



Şekil 2.2. Açılı Bükülme Titreşimleri: a) Makaslama δ_s , b) Sallanma ρ_r ,
 c) Dalgalanma ρ_w , d) Kivirma ρ_t , e) Burulma τ , f) Düzlem dışı açılı bükülmesi δ .

2.3. Titreşim Spektroskopisi

Moleküllerin titreşim hareketlerinde değişmeye neden olan madde ve elektromanyetik ışınım arasındaki etkileşmeler titreşim spektroskopisinin inceleme alanına girer. Titreşim enerji seviyeleri arasındaki geçişler kırmızı-altı soğurma ve Raman saçılma spektroskopisi ile incelenir. Her iki spektroskopi de moleküllerdeki veya katılardaki atomların titreşim frekanslarının belirlenmesinde kullanıldığı halde temel dayanakları farklıdır. Kırmızı-altı spektroskopisi uyarıcı ışınla molekülün dipol momentinin değişmesine, Raman spektroskopisi ise bir ışınım etkisinde kalması sonucu molekülün kutuplanabilme yatkınlığının (polarizebilitesinin) değişmesine dayanır.

2.3.1. Kırmızı-Altı spektroskopisi

Kırmızı-altı spektroskopisi maddenin ışınları soğurması temeline kurulmuş olan bir spektroskopi dalıdır. Homonükleer moleküller (N_2 , H_2 , O_2 , Cl_2 gibi) dışında bütün moleküller kırmızı-altı ışınlarını soğurur ve bunun sonucunda kırmızı-altı spektrumu verirler. Kırmızı-altı spektroskopisinde genel olarak dalga boyları (25000-2500) nm arasında bulunan kırmızı-altı ışınları kullanılır. Kırmızı-altı spektroskopisinde ışınlar genel olarak dalga sayıları ile temsil edilirler (Lambert, 1998). Kırmızı-altı spektroskopisi dalga boyuna bağlı olarak yakın (near), orta (middle) ve uzak (far) kırmızı-altı bölge olmak üzere üç farklı bölgeye ayrılır (Cotton, 1970).

Molekül titreşim frekanslarının üstton ve harmoniklerinin gözlenebildiği bu yakın kırmızı-altı bölgesi, $12800-4000\text{ cm}^{-1}$ (0,78-2,5 μm dalga boyu) dalga sayısı aralığındadır. Yakın kırmızı-altı bölgesi, saf maddelerin değerlerinin düşük molar soğurmalar ve saçılmalar ile kolaylıkla bulunmasıyla, kalibrasyon ve analizde çok sayıda dalga boyuna olan gereksinimi azaltan geniş, üst üste çakışan bantlar ile karakterize edilir. Birçok molekülün titreşimleri orta kırmızı-altı bölgesinde olup, $4000-200\text{ cm}^{-1}$ (2,5-50 μm dalga boyu) dalga sayısı aralığında bulunan bölgedir. Orta kırmızı-altı bölgede spektrumu alınan bir organik bileşiğin tanımlanması iki adımlı bir süreçtir. İlk adım yaklaşık 3600 cm^{-1} 'den 1200 cm^{-1} 'e kadar olan grup frekans bölgesinin incelenerek hangi fonksiyonel grupların mevcut olduğunun belirlenmesidir.

İkinci adım ise ilk adımda bulunan fonksiyonel grupların bilinmeyen numunenin spektrumunda olup olmadıklarının araştırılmasıdır. Uzak kırmızı-altı bölgesi $200-10\text{ cm}^{-1}$ ($50-1000\ \mu\text{m}$ dalga boyu) dalga sayısı aralığında ağır atomlar ile örgü titreşimlerinin incelendiği bölgedir. Ayrıca mikrodalga bölgesine yakın olduğu için moleküllerin dönme hareketleri de bu bölgede incelenebilir.

Kırmızı-altı ışınımı bir elektronu uyarmak için yeterli enerjiye sahip değildir. Bir madde kırmızı-altı ışınımını soğurduğu zaman bağ yapan atomların titreşim genliğinin artmasını sağlar. Moleküllerin kırmızı-altı ışınımı soğurmalarını klasik ve kuantum mekaniksel teorisinin bir arada düşünülmesiyle açıklanabilir. Kovalent bağlarla bağlı atomların çekirdekleri, bir yayla birbirine bağlı iki kürenin hareketine benzer ve bu iki küre birbirleriyle titreşim veya salınım hareketi yapar. Moleküller kırmızı-altı ışığı soğurdukları zaman, soğurulan enerji, bağlı atomların titreşim genliklerinde bir artmaya sebep olur. Bu durum, molekülün “uyarılmış titreşim” halidir. Molekül temel hale dönerken soğurulan enerji ısı olarak açığa çıkar. Bağların titreşim halleri sabit ya da paketlenmiş enerji seviyelerinden oluşur. Belirli bir bağ türünün belirli bir dalga boyundaki ışınımı soğurması temel hal ve uyarılmış hal arasındaki enerji farkına bağlıdır. Kırmızı-altı ışınımının enerjisi, bağları bozmaya yetmez elektronik uyarma da yapamaz fakat atomların kütlelerine, bağların gücüne ve molekül geometrisine bağlı olarak bağların titreşim genliklerini artırır. Kırmızı-altı soğurma bantları olarak görülen titreşmeler, molekülde bağların ve atom gruplarının dipol momentlerinde değişme yapabilen titreşmelerdir.

İki atomlu (m_1 ve m_2 kütleli) bir sistemin gerilme frekansını hesaplamak için sistemin basit titreşim hareketi yaptığını kabul edelim. Bu sistemde yayın kütleyle uyguladığı kuvvet yer değiştirme ile orantılıdır. Bu durum Hooke yasasına uyar. Klasik teoride enerji değişimi süreklilik gösterirken, kuantum mekaniksel teoride moleküllerin titreşim enerjileri kuantumludur ve herhangi bir sistem için izinli titreşim enerjileri Schrödinger denkleminde hesaplanabilir.

Basit harmonik salınım yapan bir molekülün titreşim enerji seviyeleri kuantum mekaniksel olarak;

$$E_v = (v+1/2)hv \quad (2.3)$$

şeklindedir (Skoog et al., 1998).

Burada, h ; Planck sabiti, ν ; titreşimin frekansı ve v ; titreşim kuantum sayısı ($v = 0, 1, 2, \dots$) dır.

Titreşim frekansı $\bar{\nu}$;

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu_{ind}}} \quad (2.4)$$

şeklindedir. Denklemde k ; kuvvet sabiti ve μ_{ind} büyüklüğü bağı oluşturan atomlara ait sistemin indirgenmiş kütesidir. Kırmızı-altı spektroskopisinde çoğunlukla dalga sayısı kullanıldığından titreşim frekansı şöyledir;

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu_{ind}}} \quad (2.5)$$

Kuantum mekaniksel salınım için en düşük titreşim enerjisi ($v = 0$) $1/2hv$ 'dür. Mutlak sıfır sıcaklığında (0°K) bile molekül bu titreşim enerjisine sahiptir. Sıfır nokta enerjisi olarak bilinen bu enerji klasik teori ile kuantum mekanik teori arasındaki farklılıklardan biridir. $v = 0$ titreşim düzeyinde bulunan ve ν frekansı ile titreşen bir molekülün $v = 1$ titreşim düzeyine uyarılabilmesi için molekülün ν frekansına sahip bir kırmızı-altı ışını ile etkileşmesi gerekir. Titreşim enerji durumları arasındaki geçişler için seçim kuralı $\Delta v = \pm 1$ şeklindedir. Bu ışının soğurulması ancak titreşim kuantum sayısının birer değişmesiyle gerçekleşir. Yani enerji $(v+1/2)hv$ 'den $(v+1/2+1)hv$ 'e yükselebilir veya $(v+1/2)hv$ 'den $(v+1/2-1)hv$ 'e azalabilir. Bu sebeple ardışık titreşim

enerji düzeyleri arasında geçiş meydana gelebilir. Diğer bir seçim kuralı da molekülün kırmızı-altı ışınını soğurması durumunda molekülün dipol momentinin değişmesi durumudur. Dipol moment bir molekülün yük asimetrisinin bir ölçümü olup molekülü meydana getiren atomların uzaydaki konumlarının bir fonksiyonudur ve $\vec{\mu}$ şeklinde gösterilir. Klasik teoriye göre, molekülün $\vec{\mu}$ elektriksel dipol moment vektörü, μ_x, μ_y, μ_z şeklinde üç bileşene sahip olan bir vektördür. Bir molekül ν frekanslı bir ışını soğurduğunda molekülün elektriksel dipol momentini $\vec{\mu}$ (veya bileşenlerden en az biri) bu frekansta titreşecektir. Böyle bir titreşim kırmızı-altı bölgeye düşer. Basit harmonik yaklaşıma göre moleküler dipol momentin titreşim genliği bütün Q titreşim koordinatlarının bir fonksiyonudur. Molekülün $\vec{\mu}$ dipol momentinin denge konumu yakınında Taylor serisine açılımı:

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \right\} + \frac{1}{2} \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial^2 \vec{\mu}}{\partial Q_k^2} \right) Q_k^2 \right\} + \text{yüksek dereceden terim} \quad (2.6)$$

dir. Burada $\vec{\mu}_0$; daimi elektriksel dipol moment ve Q; $r-r_0$ denge konumundan uzaklaşmadır. Bu denklemde 0 (sıfır) indisi molekülün denge durumuna karşı gelirken k ise bütün titreşim koordinatlarının üzerinden toplamı göstermektedir. Küçük genlikli salınımlar için ilk iki terim alınıp daha yüksek mertebeden terimler ihmal edilebilir.

Dolayısıyla denklemimiz;

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \right\} \quad (2.7)$$

şeklinde yazılabilir (Bransden and Joachain, 1983).

Klasik teoriye göre bir titreşimin kırmızı-altı aktif olabilmesi için o molekülün elektriksel dipol momentindeki veya bileşenlerinden en az birindeki değişimin sıfırdan farklı olması gerekir. Bu duruma bir dipolün kırmızı-altı soğurması için "klasik seçicilik kuralı" denir (Bransden and Joachain, 1983).

$$\left(\frac{\partial \bar{\mu}_i}{\partial Q_k}\right)_0 \neq 0 \quad (i = x, y, z) \quad (2.8)$$

Kuantum mekaniksel teoriye göre $\Psi^{(n)}$ ve $\Psi^{(m)}$ dalga fonksiyonları ile karakterize edilen taban ve uyarılmış titreşim enerji düzeyleri arasındaki geçiş dipol momenti,

$$\vec{\mu}_{mn} = \int \Psi^{(n)} \vec{\mu} \Psi^{(m)} d\tau \quad (2.9)$$

şeklinde verilmektedir. Burada $\vec{\mu}_{mn}$ n. ve m. titreşim düzeyleri arasındaki geçiş dipol momentidir ve üç bileşene sahip bir vektör, $d\tau$ hacim elemanıdır. İki titreşim enerji düzeyi arasındaki geçiş olasılığı $|\mu_{nm}|^2$ ile orantılıdır (Chang, 1971). Kuantum mekaniksel teoriye göre $\Psi^{(n)}$ ve $\Psi^{(m)}$ dalga fonksiyonları ile tanımlanan taban ve uyarılmış iki enerji düzeyi arasında geçiş olabilmesi için $\vec{\mu}_{mn}$ geçiş dipol momentinin veya bileşenlerinden en az birinin sıfırdan farklı olması gerekir (Banwell, 1983).

$$\vec{\mu}_{mn} = \int \Psi^{(n)} \vec{\mu} \Psi^{(m)} d\tau \neq 0 \quad (2.10)$$

Bu denklemde $\vec{\mu}$ yerine (2.7) ile verilen değeri yazılırsa,

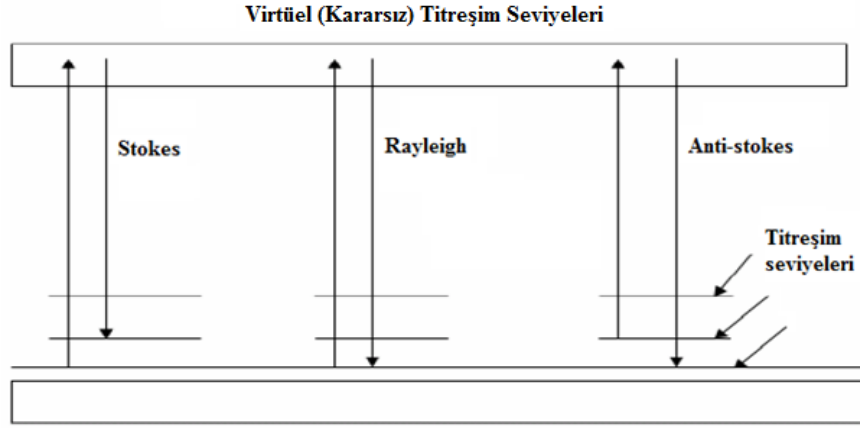
$$\vec{\mu}_{nm} = \bar{\mu}_0 + \int \Psi^{(n)} \vec{\mu} \Psi^{(m)} d\tau + \sum_k \left(\frac{\partial \bar{\mu}}{\partial Q_k}\right)_0 \int \Psi^{(n)} Q_k \Psi^{(m)} d\tau \quad (2.11)$$

elde edilir. $\Psi^{(n)}$ ve $\Psi^{(m)}$ dalga fonksiyonları ortogonal olduğundan ($n \neq m$) eşitliğin sağ tarafındaki ilk terim sıfırdır. Bu durumda elektriksel dipol momentteki değişimin ve (2.11) denkleminin sağ tarafında yer alan ikinci terimindeki integral ifadesinin sıfırdan farklı olması gerekir. Bir molekülde simetri merkezi varsa bu merkeze göre simetrik bağlara ait gerilme titreşmeleri kırmızı-altı spektrumda gözlenmez, bunlara "izinsiz geçişler" denir. Çünkü bağın titreşmesine ait dipol moment değişikliği sıfırdır. Sistemde dipol moment değişikliği ne kadar fazlaysa yani sistem ne kadar polarsa kırmızı-altı soğurma bandı o kadar şiddetlidir. Bazı durumlarda kırmızı-altı spektrumunda gözlenmeyen titreşim bantları Raman spektrumunda gözlenebilir.

2.3.2 Raman spektroskopisi

Moleküllerin şiddetli bir monokromatik ışın demeti ile etkileşmesi sırasında, ışık absorpsiyon olayı gerçekleşmiyorsa, ışık saçılması olayı meydana gelir. Işık saçılması sırasında saçılan ışığın büyük bir kısmının enerjisi madde ile etkileşen ışığın enerjisine eşit olur ve bu tür elastik saçılma olayına *Rayleigh saçılması* denir. Elastik saçılma olayının yanısıra saçılan ışığın çok az bir kısmı ise molekül ile etkileşmeye giren ışığın enerjisinden daha farklı enerjilerle saçılır. Bu tür elastik olmayan saçılma olayı ise, *Raman saçılması* adını alır. Rayleigh saçılması olayında, Raman saçılmasına göre 10^4 - 10^5 kez daha şiddetli bir saçılmış ışık oluşur. Raman saçılması sırasında saçılan ışığın enerjisinde, molekülle etkileşen ışığına göre oluşan fazlalık veya azlık, ışıkla etkileşen molekülün titreşim enerji düzeyleri arasındaki enerji farkları kadardır. Bu nedenle Raman saçılmasının spektroskopik incelenmesi ile de moleküllerin titreşim enerji düzeyleri hakkında bilgi edinilebilir. Bu tür bir spektroskopik yöntem, Raman spektroskopisi adını alır. Bu yöntemde, molekül ile etkileşen ışığın dalga boyuna göre saçılan ışığın dalga boyunda oluşan farklar ölçülür. Bu farklar Raman kayması olarak adlandırılır. Moleküllerle etkileştirilen ışığın kaynağı olarak özellikle son yıllarda genellikle lazer türü kaynaklar kullanıldığı bu yöntem Lazer Raman spektroskopisi denir (Yıldız vd., 1997).

Moleküller $h\nu_0$ enerjili elektromanyetik bir dalga ile etkileştiği zaman, molekül $h\nu_0$ enerjili fotonlar ile esnek ve esnek olmayan çarpışma yapabilir. Bu çarpışmalardan esnek çarpışmada bir enerji kaybı olmayacağından molekül tarafından saçılan fotonun enerjisi $h\nu_0$ olacaktır. Esnek olmayan çarpışmada ise $h\nu_0$ enerjili fotonlar ile örnek moleküller arasında kuantumsal özelliklere uyan bir enerji değişimi söz konusu olur. Dolayısıyla, örnek moleküllerin enerji düzeyi değişebilir. Taban seviyesinde bulunan bir molekül $h\nu_0$ enerjisini alarak bir üst kararsız titreşim enerji seviyesine uyarılır ve $h(\nu_0-\nu_k)$ enerjili bir foton yayınlarak ayrı bir uyarılmış titreşim seviyesine geçiş yapar (Skoog et al., 1998).



Şekil 2.3. Kuantumsal olarak Raman Saçılmasının şematik gösterimi.

Şekil 2.3’de görüldüğü gibi $\nu_0 - \nu_k$ frekanslı saçılmaya “Stokes” saçılması, $\nu_0 + \nu_k$ frekanslı olan saçılmaya ise “anti-Stokes” saçılması adı verilir (Woodward, 1972). Moleküller üzerine ν frekanslı ve elektrik alanı;

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \sin(2\pi\nu t) \quad (2.12)$$

ile verilen bir elektromanyetik dalga gönderildiğinde elektromanyetik dalganın elektriksel alanı ile molekülün pozitif ve negatif yük merkezleri etkileşir. Bu etkileşme sonucunda eğer molekül elektromanyetik dalga ile etkileşmeden önce elektriksel dipol momente sahip değilse etkileşmeden sonra bir elektriksel dipol moment kazanır. Etkileşmeden önce elektriksel dipol momente sahip ise etkileşmeden sonra bu değişir. İndüklenen elektriksel dipol moment vektörü ($\vec{\mu}$) elektromanyetik dalganın elektrik alanı ile orantılıdır.

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E} \quad (2.13)$$

Burada α katsayısına, molekülün kutuplanabilme yatkınlığı (polarizebilitesi) denir. Kutuplanabilme yatkınlığı dokuz elemanlı simetrik bir tensör özelliği gösterir.

Bu denklem;

$$\begin{bmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix} \quad (2.14)$$

şeklinde matris formda yazılabilir. Kutuplanma yatkınlığı tüm normal titreşim koordinatlarının genel bir fonksiyonudur.

$$\alpha = \alpha_0 + \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \right\} \quad (2.15)$$

Burada α_0 denge konumu yakınındaki kutuplanabilme yatkınlığı tensörüdür. $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0$ ise k normal mod için titreşim sırasındaki kutuplanabilme yatkınlığındaki değişimi ifade eder. Buna göre indüklenmiş dipol moment;

$$\vec{\mu} = \alpha_0 \vec{E} + \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \right\} \vec{E} \quad (2.16)$$

şeklinde yazılabilir. İndüklenmiş dipol momentin x bileşeni ise

$$\begin{aligned} \mu_x = & (\alpha_{xx})_0 E_x + (\alpha_{xy})_0 E_y + (\alpha_{xz})_0 E_z + \left\{ \left(\frac{\partial \alpha_{xx}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \right\} E_x + \left\{ \left(\frac{\partial \alpha_{xy}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \right\} E_y + \\ & \left\{ \left(\frac{\partial \alpha_{xz}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \right\} \end{aligned} \quad (2.17)$$

ile verilir (Woodward, 1972). Bu denklemin sağ tarafındaki ilk ifadede α_0 'ın her bileşeni basit bir moleküler sabittir. \vec{E} 'nin her bileşeni ise gelen ışının ν frekansı ile titreşmektedir. Böylece $\vec{\mu}$ 'nin bileşenleri de aynı frekansta titreşir. Gelen ışın molekül ile etkileştikten sonra çeşitli titreşimlere karşı gelen ışınlar yayınlar. Bu yayınlanan ışınlar Raman saçılmasını oluşturur. Denklemdeki sağ tarafındaki ikinci kısımda ise $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0$ türevli tensörün her bileşeni basit bir sabittir. Q_k ise zamana bağlı normal

koordinatlarıdır. \vec{E} , ν frekansı ile titreşirken Q_k molekülün titreşim frekansı olan ν_{tit} ile titreşir. Molekülün titreşimi veya dönmesi ile kutuplanabilme yakınlığı değişiyorsa molekülün titreşim frekansı ν_{tit} için denklem (2.15)'de verilen α katsayısının denge konumu civarında Taylor sensine açılımı;

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k}\right)_0 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial Q^2}\right)_0 Q^2 + \text{yüksek mertebeden terimler} \quad (2.18)$$

şeklindedir (Whiffen, 1971). (2.28) denklemindeki Q titreşim koordinatı ise

$$Q = Q_0 \sin(2\pi\nu_{tit}t) \quad (2.19)$$

şeklinde yazılabilir. Denge konumu civarındaki küçük titreşimler için denklem (2.18) ile verilen kutuplanabilme yakınlığı ifadesindeki ikinci ve daha yüksek mertebeden terimler ihmal edilebilir. Böylece kutuplanabilme yakınlığı ifadesi;

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k}\right)_0 Q \quad (2.20)$$

şeklini alır. (2.13) ile verilen $\vec{\mu} = \alpha\vec{E}$ denkleminde α , \vec{E} ve Q ' ya karşı gelen (2.20), (2.12) ve (2.18)'de ki ifadeleri yerine yazılırsa;

$$\vec{\mu} = \left\{ \alpha_0 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q}\right)_0 \sin(2\pi\nu_{tit}t) \right\} E_0 \sin(2\pi\nu t) \quad (2.21)$$

denklemini elde edilir. Trigonometrik özdeşliklerden yararlanarak bu denklem;

$$\vec{\mu} = \alpha_0 E_0 \sin(2\pi\nu t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial Q^2}\right)_0 E_0 Q_0 \{ \cos 2\pi(\nu - \nu_{tit}) t - \cos 2\pi(\nu + \nu_{tit}) t \} \quad (2.22)$$

haline getirilir. Bu denklemdeki ilk terim Rayleigh saçılmasına, diğer iki terim ile verilen $\nu \pm \nu_{tit}$ frekanslarındaki saçılmalar ise Raman saçılması olarak bilinen Stokes ve anti-Stokes saçılmalarına karşılık gelir. Bu durumda bir titreşimin Raman'da

gözlenebilmesi için molekülün titreşimi sırasında kutuplanma yatkınlığının değişmesi gerekir. Bu, Raman aktifliği için bir seçim kuralıdır ve genel bir ifade ile şöyle verilir:

$$\left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k}\right)_0 \neq 0 \quad (ij = x, y, z) \quad (2.23)$$

Sonuç olarak kırmızı-altı aktiflik için gerekli koşul molekülün titreşim esnasında değişen bir dipol momentinin olması, Raman aktiflik için ise gerekli şart molekülün kutuplanabilme yatkınlığının değişmesidir. Kırmızı-altı ve Raman aktiflik şartlarının farklı olmasından dolayı molekülün simetrisine bağlı olarak kırmızı-altı spektrumunda gözlenmeyen bir titreşim frekansı Raman'da gözlenebilir. Bunun tersi de söz konusu olabilir. Bazı titreşim frekansları ise her ikisinde de gözlenemeyebilir. Eğer bir molekül simetri merkezine sahip ise kırmızı-altı spektrumunda gözlenen titreşimler Raman spektrumunda, Raman spektrumunda gözlenen titreşimler de kırmızı-altı spektrumunda gözlenemez. Bu kural “karşılıklı dışlama kuralı” olarak bilinir (Nakamoto, 1986).

Genellikle Raman ve kırmızı-altı spektrumlarının bazı kısımları her biri bir moleküldeki farklı bir dizi titreşim modu ile ilişkili olarak birbirlerinin tamamlayıcısıdır. Bundan dolayı Raman ve kırmızı-altı spektroskopileri çoğu kez birlikte kullanılırlar. Moleküler simetriden dolayı kırmızı-altı spektrumunda gözlenmeyen bazı pikler Raman spektrumunda gözlenebildiği gibi bunun tersi de mümkündür. Bazı problemler için kırmızı-altı yöntemi daha üstün iken, diğerleri için Raman işlemi daha yararlı spektrumlar verir. Bir molekülün kırmızı-altı ve Raman spektrumları birlikte değerlendirildiği zaman söz konusu molekülün hemen hemen tüm titreşimleri incelenebilir ve molekülün yapısı daha iyi belirlenebilir.

2.4. Grup Frekansları

Çok atomlu moleküllerin titreşim spektrumlarının tanımlanması ve yorumlanmasında yaygın olarak kullanılan yöntemlerden birisi grup frekanslarıdır. Grup frekansı temel bir frekanstır. Bir molekül içinde belirli alt gruplar bulunduğu için, bu grupların her zaman aynı spektral bölge içinde soğurum bantları verdiği deneysel olarak gözlenmiştir (Colthup et al., 1964). Bu bantlar karakteristik grup frekanslarında meydana gelir. Kompleks bir molekülün bir dizi karakteristik grup frekansından meydana gelen kırmızı-altı spektrumu dikkatle incelendiğinde molekülün yapısı hakkında önemli bilgiler elde edilir (Nakamoto, 1986). Grup frekansı temel bir frekans olduğu için molekülün yapısından hemen hemen bağımsız olur. Ancak, molekül içinde bir grup molekül içinde bulunan diğer atomlar ile karşılaştırıldığında daha hafif ise (OH, NH, NH₂ gibi) ya da daha ağır (CCl, CBr, Cl gibi) atomlardan meydana geliyorsa, bu tür grupların molekülün geri kalan kısmından bağımsız olarak hareket ettiği kabul edilebilir.

Grup frekanslarından yararlanılarak bir molekülün yapısı hakkında bilgi elde edilebilir. Örneğin, C=C, C=O, gibi X=Y gerilme titreşimleri 2000-1500 cm⁻¹ aralığında bulunur. Ketonlarda C=O titreşimi, 1870 - 1540 cm⁻¹ ve amidlerde ise 1700 -1630 cm⁻¹ aralığında bulunur. C≡C, C≡N gibi X≡Y gerilme titreşimleri ise 2300- 2000 cm⁻¹ aralıklarında gözlenirler. Organik ve inorganik grupların frekansları genel olarak bellidir. Bunlar yapı analizi ve yorumlarında kullanılır (Nakamoto, 1986).

Çizelge 2.2’de bazı grup frekansları verilmektedir. Genel olarak moleküllerin sahip oldukları normal titreşimlerini iskelet (skeletal) ve karakteristik grup titreşimleri şeklinde iki grup altında toplayabiliriz. İskelet titreşimleri genelde 1400-700 cm⁻¹ aralıklarında gözlenir. Bu frekans bölgesinde çok farklı bantlar gözlendiği için bu bölgeye “Parmak izi bölgesi” adı verilir. Grup titreşim frekansları iskelet titreşim frekanslarından düşük ya da yüksek frekansa sahiptirler (Albert et al., 1970).

Çizelge 2.2. Grup frekansları tablosu (Rao, 1963).

Grup	Simge	Titreşim dalga sayısı, cm^{-1}
O-H gerilmesi	$\nu(\text{OH})$	3640-3600
N-H gerilmesi	$\nu(\text{NH})$	3500-3380
C-H gerilmesi	$\nu(\text{CH})$	3100-3000
CH_3 gerilmesi	$\nu(\text{CH}_3)$	2960-2870
CH_2 gerilmesi	$\nu(\text{CH}_2)$	2930-2855
$\text{C}\equiv\text{C}$ gerilmesi	$\nu(\text{CC})$	2260-2100
$\text{C}\equiv\text{N}$ gerilmesi	$\nu(\text{CN})$	2200-2000
$\text{C}=\text{O}$ gerilmesi	$\nu(\text{CO})$	1800-1600
NH_2 bükülmesi	$\delta(\text{NH}_2)$	1540
CH_2 bükülmesi	$\delta(\text{CH}_2)$	1465
CH_3 bükülmesi	$\delta(\text{CH}_3)$	1450-1373
$\text{C}-\text{CH}_3$ bükülmesi	$\rho_r(\text{CH}_3)$	1150-850
$\text{C}-\text{O}$ gerilme	$\nu(\text{CO})$	900-1300

2.5. Grup Frekanslarını Etkileyen Faktörler

Bir grubun soğurma frekansında kaymalara neden olan etkiler iki kısma ayrılabilir. Bunlar molekül içi etkiler; çiftlenim, komşu bağ kuvvet sabiti etkisi ve elektronik etki ve molekül dışı etkiler; dipolar etkileşme ve hidrojen bağı ile etkileşme şeklindedir.

2.5.1. Çiftlenim

Çiftlenim etkisi bir atoma bağlı iki titreşim arasında veya bir molekülde birbirine yakın frekansa sahip iki titreşim arasında ortaya çıkar. Eğer, titreşim merkezleri birbirinden iki bağdan fazla uzakta ise veya titreşim frekansları birbirlerinden çok farklı ise böyle bir etkiden söz etmek mümkün olmaz. Bu etkiyi şu şekilde örnekleyebiliriz; Hipotetik iki atomlu $\text{C}=\text{O}$ grubu için gerilme titreşimleri hesaplanacak olursa bunun 1871 cm^{-1} olduğu gözlenir. Ancak, $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ şeklindeki CO_2 molekülünün kırmızı-altı spektrumu alındığında 1871 cm^{-1} 'de hiçbir şey gözlenmez. CO_2 spektrumu 1337 cm^{-1}

ve 2349 cm^{-1} 'de iki tane gerilme titreşim bandı ortaya çıkar. Bunun nedeni, CO_2 'deki iki tane $\text{C}=\text{O}$ gerilme titreşiminin birbirini etkilemeleri sonucu, 1871 cm^{-1} 'deki titreşim bandı yerine çiftlenim nedeni ile 1337 cm^{-1} 'de simetrik ve 2349 cm^{-1} 'de ise asimetrik absorpsiyon bantlarının oluşmasıdır. Bu sonucun çiftlenimden kaynaklandığını şu şekilde görebiliriz; $[(1337 + 2349) \text{ cm}^{-1} \approx 2 \times 1871 \text{ cm}^{-1}]$ işlemi yapılırsa, birbirlerine eşit oldukları görülür. Benzer bir durum SO_2 molekülünde de ortaya çıkar. CO_2 molekülü lineer moleküller için örnek olarak verilirken, SO_2 ise açılı moleküller için örnek olarak verilir. Titreşim yapan merkezler arasında iki bağdan fazla bir uzaklık olursa veya titreşim yapan merkezler birbirine çok yakın ancak titreşim frekansları çok farklıysa çiftlenim gözlenmez (Skoog and Leory, 1993). Bu durumda çiftlenim etkisi lineer moleküllerde en çok, açılı moleküllerde ise daha az hissedilir. Ayrıca, dik açılı moleküllerde çiftlenim meydana gelemez.

2.5.2. Komşu bağın kuvvet sabiti etkisi

Bir bağa komşu olan bağın kuvvet sabitinin küçülmesi o bağın kuvvet sabitinin de küçülmesine sebep olur. Bu nedenle titreşim frekansı düşer. $\text{C}\equiv\text{N}$ grubunun titreşim frekansları incelendiğinde aşağıdaki değerler görülür. X-CN bağı için $\text{C}\equiv\text{N}$ üçlü bağ titreşim frekansının X 'in değişimine göre değişimi görülmektedir. Bu değişimi çiftlenim ile açıklamak mümkün değildir. X-C frekansı $\text{C}\equiv\text{N}$ frekansından çok farklıdır. Bu değişimin nedeni olarak kütle farkı düşünülse de X yerine değil halojenler çok daha ağır atomlar gelse dahi yapılan hesaplamalar frekans kaymalarının bu kadar olmayacağını gösterir. Bu kaymaları ileride sözünü edeceğimiz elektronik etki ile de açıklayamayız. Çünkü böyle bir etki söz konusu olsa frekans kaymalarının bütün halojenler için karbona göre aynı tarafta olması beklenir. Bu etki komşu bağın kuvvet sabitinin etkisidir. Örneğin, komşu bağın kuvvet sabiti küçülüyorsa bağın kuvvet sabiti küçülür ve bunun sonucu titreşim frekansı düşük frekans bölgesine kayar. Bu durum Cl , Br , I 'da görülmektedir. X yerine F geldiği zaman F-C bağının kuvvet sabiti artar. Bunun sonucu $\text{C}\equiv\text{N}$ bağının kuvvet sabiti artar. Neticede titreşim frekansı yüksek frekans bölgesine kayar.

2.5.3. Elektronik etki

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

İndüktif etki, bağ elektronlarının atomlar arasında ortaklaşmasını zincir boyunca atomdan atoma değiştiren etkidir. İndüktif etki söz konusu bağı elektron yoğunluğunu arttıran pozitif indüktif etki ve söz konusu bağı elektron yoğunluğunu azaltan negatif indüktif etki şeklinde iki başlık altında toplanabilir. Söz konusu bağı elektron yoğunluğunu arttıran pozitif indüktif etkiyi incelemek için, asetilklorür ele alınabilir. Asetaldehitteki H atomu yerine Cl atomu bağlandığında asetilklorür elde edilir. Asetilklorürdeki Cl elektronegatif bir atom olduğundan C ile yaptığı bağı elektronlarını kendine doğru çeker. Bunun sonucu C etrafındaki elektron yoğunluğu azalır. Karbon bu elektron eksikliğini gidermek için O ile yaptığı çift bağı elektronlarını aldehitte olduğundan daha çok kendine çekmeye çalışır. Başka bir deyişle, C' nin elektronegativitesi artar ve çift bağı elektronlarını oksijenle ortaklaşa kullanmaya çalışır. Bu durum bu maddelerin kırmızı-altı spektrumundaki karbonil değerlerinden de anlaşılır. Asetaldehit 1730 cm^{-1} de absorpsiyon yaparken asetilklorürde karbonil absorpsiyonu 1802 cm^{-1} de gözlenir. Bağı elektron yoğunluğunu azaltan negatif indüktif etki ise aseton molekülü ile incelenebilir. Aseton asetaldehitteki hidrojen yerine metil (CH_3) gelmesiyle oluşan bir yapıdır. Asetonda H yerine gelen alkil grubu kısmen de olsa bağı olduğu C atomuna elektron verir. C atomundaki bu elektron fazlalığı C atomunun O ile yaptığı bağı elektronlarına ilgisiz kalmasına neden olur. Böylece C-O arasındaki çift bağ karakteri zayıflar. Yani, aseton daha çok bütün halini alır. Bu durum asetondaki karbonil absorpsiyonunun 1719 cm^{-1} de görülmesine sebep olur. C=O bağı içeren bir molekülün kırmızı-altı spektrumu alındığında karbonil karbonuna ait absorpsiyon frekansının 1686 cm^{-1} de olduğu görülür. Dikkat edilirse bu değer asetondakinden bile daha azdır. Şu halde C-O bağı asetondakinden bile daha zayıf çift bağ karakteri taşımaktadır. Bunun nedeni rezonanstır. Çünkü bir molekülde rezonansın olması ikili bağı bağı derecesini azaltırken tekli bağı bağı derecesini arttırır. Buda ikili bağı ağı ait frekansın büyük ölçüde düşük frekans bölgesine kaymasına neden olur.

2.5.4. Molekül dışı etkiler

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

Polar bir molekülün pozitif ucuyla diğer bir molekülün negatif ucunun birbirlerini çekmeleri *dipolar etkilenme* olarak bilinir. Örneğin aseton molekülünün karbonili gaz halinde iken 1742 cm^{-1} , sıvı halde iken 1719 cm^{-1} de titreşim bandı verir. Bunun nedeni, sıvı halde karşılıklı gelen iki aseton molekülüne ait karbonillerin bir dipol davranışı göstererek birbirlerini çekmeleridir. Bunun sonucu bağda polarlık artar ve karbonun bağ derecesi düşer. Buda titreşim frekansının düşmesine sebep olur. Polar çözücüler içinde çözünen ile çözücü arasında etkileşim bulunduğundan, farklı çözücülerde farklı dalga boylarında bantlar ortaya çıkabilir (Lambert, 1998).

Hidrojen bağından ileri gelen kaymalar dipolar etkilerden ileri gelen kaymalardan daha büyüktür. Bir molekülün X-H grubu ile diğer bir molekülün donör olan Y atomu arasındaki etkilenmeye *hidrojen bağı ile etkilenme* denir ($X-H\cdots Y$). Y atomunun üzerinde ortaklanmamış elektron çifti bulunur. X ise hidrojenden daha elektronegatif bir atom ihtiva eder. Burada $H\cdots Y$ bağı normal kovalent bağa göre çok zayıf olduğundan infrared bölgede 300 cm^{-1} 'in altında gözlenir. Buna iyi bir örnek karboksilli asitlerdir. Bunlar polar olmayan çözücüler ile derişik çözeltilerinde dimer moleküllerden oluşurlar. Bu dimerleşmenin nedeni iki molekül arasında iki hidrojen bağının meydana gelmesidir. Bu tür hidrojen bağları O-H bağının titreşim dalga sayısını ($3560-3500\text{ cm}^{-1}$ 'den $(3000-2500)\text{ cm}^{-1}$ '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 $X-H\cdots Y$ bağının oluşumu sonucunda değiştiğinden dolayı X-H titreşim bandları da değişebilir. Hidrojen bağı X-H bağını da zayıflattığı için gerilme titreşim frekansı düşer. Buna karşılık $H\cdots Y$ bağı

nedeniyle bükülme frekansı yükselir. Hidrojen bağı ile meydana gelen frekans kaymalarının büyüklüğü hidrojen bağının şiddetine bağlıdır.

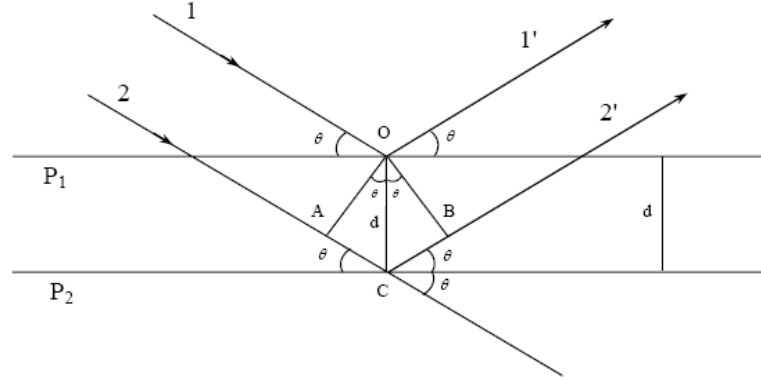
2.6. X-ışınlarının Bir Kristalden Kırınımı

X-ışınları 1895 yılında Alman fizikçi Wilhelm Conrad Roentgen tarafından keşfedilmiştir. Roentgen, gazların içinden elektrik yolunu araştırmak amacıyla, katot ışın tüpüyle deney yaparken, baryum platin siyanürü levhasından yayılan radyasyonun şeffaf olmayan cisimlerin içinden geçebildiğini fark etti. Araştırmalarına devam ederken radyasyonun 15 mm kalınlığındaki alüminyumdan daha indirgenmiş yoğunlukta geçebildiğini gördü ve bu radyasyona “X-ışınları” adını verdi. O zamanlar doğası tam olarak bilinmediğinden dolayı bu ışınım X-ışınları ismi verilmiştir. Bilinen ışıktan farklı olarak bu ışınlar görünmüyordu. Fakat doğrusal olarak yayılıyor ve fotoğraf plağını ışığın etkilediği şekilde etkiliyordu. X-ışınları ışıkla tamamen aynı tabiatta ancak daha kısa dalga boylu ve daha yüksek enerjili bir elektromanyetik radyasyondur. X-ışınları normal bir ışıpta olduğu gibi kırınım, girişim, kutuplanma özelliklerinin yanı sıra, gazları iyonlaştırmakta, flüoresans ve fotoelektrik olaylar oluşturabilmektedir. Oldukça kalın, katı ve sıvı ortamlardan geçebilmektedirler. Geçtikleri maddesel ortamlarda, atom numarasının artışıyla orantılı olarak soğurulurlar. X-ışını kırınımında kullanılan ışınlarının dalga boyu aralığı 0.5-2.5 Å dur. X-ışınları elektromanyetik spektrumda mor ötesi ışın ile gama ışını arasındaki bölgede yer almaktadır. Tek kristalden saçılan X-ışınları Bragg yasasına uygun olarak kırınıma uğrar. Kırınıma uğrayan X-ışınlarının şiddetleri ve doğrultuları birim hücre içindeki atomların konumlarına ve elektron sayılarına bağlıdır. Bu şiddet verilerinin işlenerek moleküllerin yapıları aydınlatılabilir. Yani kristal yapıya ait birim hücre parametreleri (a, b, c, α , β , γ), kristal sistemi, uzay grubu, atomların konumları, bağ uzunlukları, bağ açıları, torsiyon açıları ve atomların sıcaklık titreşim hareketleri belirlenir. X-ışınlarının kristalden kırınımı 1912 yılında Max von Laue tarafından keşfedilmiştir. X-ışınları 1895 yılında Röntgen tarafından keşfedilmiş olmasına rağmen kırınım deneyine kadar doğaları anlaşılammıştı. Fakat X-ışınlarının bir kristalden kırınıma uğratılması deneyi ile hem dalga hem de parçacık karakterleri de anlaşılmiş oldu. 1912 yılının başında X-ışını kırınımı deneysel gözlemlerinin sonunda, von Laue bu olayın üç boyutlu bir

örgüden kırınımına göre tanımlanabileceğini gösterdi. Bununla birlikte aynı yıl W. L. Bragg kırınımının sıradan yansımayla benzerliğinin farkına vardı. Kırınımı örgüdeki düzlemlerden yansıma gibi düşünerek Bragg kanunu olarak adlandırılan:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$$

ifadesini elde etti (Stout and Jensen, 1989). Bu eşitlikte $n = 1,2,3,\dots$ gibi bir tam sayı, d kristal düzlemleri arasındaki uzaklık (Şekil 2.4), λ ışının dalga boyudur. Dalga boyu λ 'nın tam katları olan n sayılarına yansıma derecesi de denir.

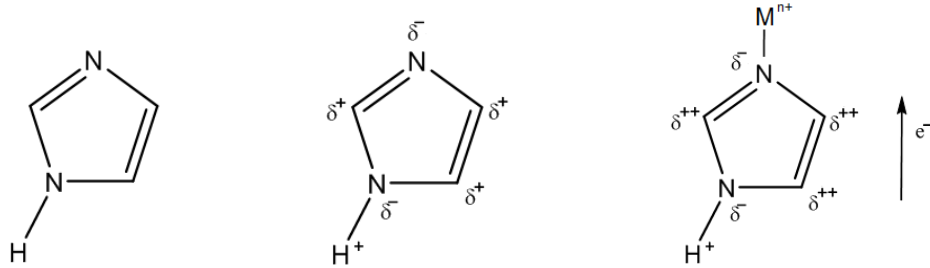


Şekil 2.4. Bragg yasasının şematik açıklaması.

Bragg yansıması sadece, $\lambda \leq 2d$ olması halinde söz konusudur. 10-50 keV arasındaki enerjilere sahip X-ışını fotonları, 1 Å mertebesinde dalgaboylarına sahip olduklarından örgü sabitleri bu mertebede olan kristallerin yapı tayininde kullanılırlar. X-ışını kırınım tekniği ile koordinasyon bileşiklerinde metale koordine olan ligantların hangi atomları üzerinden koordine oldukları, kompleksin geometrisi ve bağ açıları, bağ uzunlukları, birim hücrenin türü, birim hücredeki molekül sayısı ve birim hücrenin hacmi gibi kristal parametreleri belirlenir.

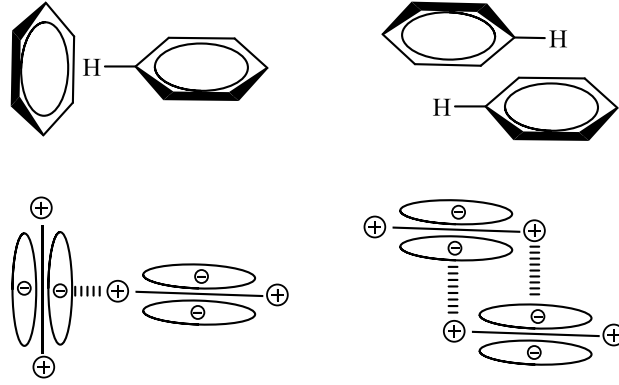
Zayıf moleküler kuvvetler, supramoleküler yapıların oluşmasında çok önemlidir. Bu kuvvetlerden en önemlisi kısmi bir yüke sahip kovalent bağlı hidrojen atomu ile diğer bir atom üzerinde bulunan ortaklanmamış elektron çifti arasında gerçekleşen hidrojen bağlarıdır.

Supramoleküler yapılarıdaki aromatik halkalar, hidrojen bağlarının yanı sıra π - π ve C-H $\cdots\pi$ etkileşimleriyle de düzenlenmektedir. Bu etkileşimler temelinde, bir halkanın π -simetrik delokalize elektron bulutu ile diğer bir halkanın σ -simetrik orbitalleri arasında meydana gelen elektrostatik çekim olarak kabul edilmekle beraber bu etkileşimlerin oluşumunda Van der Waals kuvvetleri, Pauli itme kuvvetleri ve London kuvvetlerinin etkili olduğu düşünülmektedir. Aromatik halkaların yüz yüze olarak istiflenmeleriyle gerçekleşen etkileşimlerinin yanı sıra paralel ancak kaymış istiflenmeler de mevcuttur. İmidazol, 1-metilimidazol ve 2-metilimidazol gibi halkasında azot atomu taşıyan heterohalkalar, elektronca fakir halka sistemleri olarak bilinmektedirler. Heterohalka üzerinde bulunan azot atomu pozitif yüklü metal iyonuna koordine olduğunda, halka üzerindeki elektron yoğunluğunun bir kısmını metal iyonuna aktarılmakta kısmi pozitif yüklenmektedir ve böylelikle delokalize elektron bulutları ile π - π etkileşimlere daha uygun hale geldiği düşünülmektedir (Şekil 2.5). Aralarında 3,3-3,8 Å mesafe bulunan π sistemleri, aromatik etkileşimler olarak kabul edilmektedir.



Şekil 2.5. İmidazol halkaları arasında meydana gelen aromatik etkileşimler.

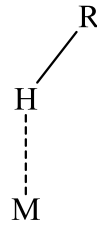
Supramoleküller yapıdaki halkalı grupların varlığı, bir hidrojen bağı türü olan C-H $\cdots\pi$ etkileşiminin önemini artırır. Buradaki etkileşim, karbona bağlı kısmi pozitif hidrojen atomu ile delokalize negatif elektron bulutu arasında gerçekleşmektedir. Ayrıca iki halka sistemi arasında da C-H $\cdots\pi$ etkileşimleri görülebilmektedir. Bir aromatik sistemdeki kısmi pozitif yüklü bir hidrojen atomunun başka bir aromatik sistemin aromatik düzleminin ortasına doğru uzanması ile gerçekleşen etkileşimler de C-H $\cdots\pi$ etkileşimleri olarak kabul edilmekte ve T-istiflenmesi olarak isimlendirilmektedir (Şekil 2.6). Bu aromatik etkileşimler biyolojik sistemlerin benzen halkaları yoluyla bağlanma ve konformasyon değişiklikleri için hayati öneme sahip olduğu düşünülmektedir.



Şekil 2.6. Halka sistemleri arasında meydana gelen C-H... π etkileşimleri.

X-ışını kırınımı çalışmalarının yaygın biçimde kullanılmasıyla birlikte yapılan araştırmalar, kovalent bağlı hidrojen ile geçiş metalleri arasında önemli etkileşimlerin meydana geldiğini göstermektedir. Yapabileceğinden daha az koordinasyon bağı yapmış elektronca zengin d orbitallerine sahip metal iyonu ile zayıf kısmi pozitif yüke sahip kovalent bağlı hidrojen atomu arasında meydana gelen etkileşimlere anagustik etkileşimler adı verilmektedir.

Genelde karbon, hidrojen ve düşük yükseltgenme basamaklı geçiş metalleri arasında gerçekleşen bu moleküller arası etkileşimler 3 Å'dan daha kısa H...M mesafesi, beklenenden daha uzun C-H bağ mesafesi ve çizgisele oldukça yakın C-H...M açısı ile tanımlanmıştır. Bu hidrojen bağına benzer metal-hidrojen etkileşimlerinde geçiş metalleri alışılmışın dışında birer hidrojen bağı alıcısı olarak görev yapmaktadır (Şekil 2.7).



$$d(M\cdots H) \approx 2,3 - 2,9 \text{ \AA}$$

$$M\cdots H-C \approx 110 - 170^\circ$$

Şekil 2.7. Anagustik etkileşim (R, organik grup; M, metal atomu).

2.7. Molekül Simetrisi ve Grup Teori

Molekül simetrisi bir molekülü oluşturan atomların uzaydaki geometrik düzeni olarak tanımlanabilir. Bir moleküle nokta, eksen, düzlem gibi geometrik simetri elemanları (Çizelge 2.3) uygulandığında molekül ilk durumuna göre değişmeden kalabiliyorsa molekülün sahip olduğu tüm simetri elemanları bir grup oluşturur. Simetri elemanlarının uygulanması sonucunda molekülün en az bir noktası (kütle merkezi veya simetri elemanlarının kesiştiği nokta) yer değiştirmedikinden bu gruplara nokta gruplar denir (Cotton, 1970). Simetri elemanlarının sayısına ve özelliklerine göre çok sayıda molekül belirli gruplar içinde sınıflandırılmıştır.

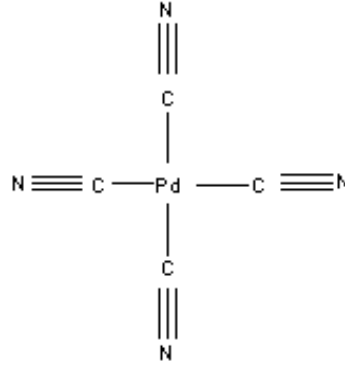
Çizelge 2.3. Simetri elemanları ve simetri işlemleri (Cotton, 1970).

Simetri Elemanı	Simge	Simetri İşlemi
Simetri düzlemi	σ	Düzlemden yansıma
Simetri merkezi	i	Bir merkeze göre tüm atomların inversiyonu
Dönme eksen	C	Eksen etrafında belirli açılarda dönme
Dönme-yansıma işlemi	S	Bir eksen etrafında dönme, o dönme eksenine dik düzlemde yansıma veya tersi
Özdeşlik	E	Molekülde hiçbir değişikliğe neden olmaz, 360^0 dönmeye karşılık gelir.

Moleküllerin simetri özelliklerinden yararlanılarak karakter tabloları hazırlanmıştır. Grup teorisi yardımı ile karakter tabloları kullanılarak her bir temel titreşimin indirgenemez gösterimlerinden hangisine temel oluşturduğu ve hangi simetri türünde olduğu bulunabilir. Çok atomlu moleküllerin temel titreşimleri sırasında geçiş momentinin sıfırdan farklı olup olmadığı grup teorisinden yararlanılarak bulunabilir (Cotton, 1970). Grup teorisi kullanılarak temel frekansların sayısı ve dejenere durumları, kırmızı-altı ve Raman spektrumları için seçim kuralları ve bantların özellikleri hakkında bilgi edinilebilir. Ayrıca simetrisi bilinen bir molekülün temel titreşimlerinden hangilerinin kırmızı-altı hangilerinin Raman aktif olduğu da bulunabilir (Chang, 1971).

2.8. $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$ İyonunun Temel Titreşimleri ve Simetri Türleri

Kare düzlemsel geometriye sahip olan serbest $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$ iyonunun nokta grubu D_{4h} 'dir. Çizelge 2.4'de bu nokta grubuna ait karakter tablosu verilmiştir. İndirgenme formülünden yararlanılarak simetri türleri için normal koordinat sayısı bulunabilir. Serbest haldeki Şekil 2.8'de görülen $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$ iyonu 9 atoma sahiptir. $3N-6 = 21$ normal titreşiminden 15 tanesi düzlem içi 6 tanesi de düzlem dışına aittir.



Şekil 2.8. $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$ iyonunun yapısı.

Düzlem içi ve düzlem dışı titreşimlerin hangi simetri türlerine dağıldığını bulabilmek için molekülün düzlem içi ve düzlem dışı indirgenebilen gösteriminin bulunması gerekir. Düzlem içi ve düzlem dışı indirgenebilen bu gösterimler kullanılarak $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$ iyonunun düzlem içi titreşim kiplerinin $2A_{1g}$, A_{2g} , $2B_{2g}$, $4E_u$; düzlem dışı titreşim kiplerinin ise $2A_{2u}$, $2B_{2u}$ ve E_g simetri türlerine dağıldığı bulunur. $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$ iyonu normal titreşimlerinden E_u simetri türüne ait olan $\nu(\text{CN})$, $\nu(\text{PdC})$ gerilme, $\delta(\text{Pd} - \text{CN})$ düzlem içi bükülme ve A_{2u} simetri türünde olan $\pi(\text{Pd} - \text{CN})$ düzlem dışı bükülme titreşimleri kırmızı-altı aktiftir.

Çizelge 2.4. 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_{xx}
B_{2u}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		
E_g	2	0	-2	0	0	-2	0	0	0	2	(R_x, R_y)	α_{yz}, α_{xz}
E_u	2	0	-2	0	0	2	0	0	0	-2	(T_x, T_y)	

3. MATERYAL VE METOT

3.1 Materyal

Köprü yapıcı ligant olarak siyano anyonunun potasyum tuzu: KCN (Sigma-Aldrich), şelat yapıcı ligant olarak N-verici tek dişli davranan: 1-metilimidazol ve 2-metilimidazol (Aldrich), metal klorür tuzları olarak NiCl₂·6H₂O (Riedel-de Haen), CuCl₂ (Merck), ZnCl₂ (Merck), CdCl₂·H₂O (Merck), ve PdCl₂, (Aldrich), çözücü olarak saf su, etanol (Riedel-de Haen) ve metanol (Riedel-de Haen) kullanıldı.

3.2. Metot

- Komplekslerin kırmızı-altı spektrumları için Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fizik Bölümü Moleküler Sentezleme ve FT-IR Spektroskopi laboratuvarında bulunan *Perkin Elmer 100 FT-IR spektrometresi* kullanıldı. Sıvı haldeki 1-metilimidazolün kırmızı-altı spektrumu, sıvı hücresi ile katı haldeki 2-metilimidazol ve sentezlenen komplekslerin kırmızı-altı spektrumları ise KBr disk basma tekniği ile 4000 - 400 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında 2 cm⁻¹ çözünürlükte alındı.
- Komplekslerin Raman spektrumlarının alınmasında Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü'nde bulunan *Brucker Senterra Dispersive Raman Mikroskobu* kullanıldı. Spektrumlar, cihazın çözünürlüğüne ve komplekslerin renklerine bağlı olarak 4400-100 cm⁻¹ ve 3200-60 cm⁻¹ aralığında 785 nm veya 532 nm dalga boyundaki lazer kullanılarak kaydedildi.
- **3** ve **4** komplekslerin yapıları, X-ışınları tek kristal yöntemi ile aydınlatıldı. Analizler Ondokuz Mayıs Üniversitesinde bulunan *Stoe IPDS-II* difraktometresi kullanılarak yapıldı. Difraktometrede ışın kaynağı olarak MoK_α (λ = 0,71073 Å) ışınması seçildi ve XSCANS veri toplama metodu ile belli bir maksimum θ üst değerine kadar toplanan verilerden bir kısmı arıtmada değerlendirildi. Veri indirgemede XSCANS, yapı çözümünde SHELX97 ve SIR 97 verilerin

arıtılmasında SHELXL97 yöntemi kullanıldı. Moleküler grafikler ise ORTEP-3 ve Mercury grafik programları kullanılarak elde edildi. Tüm yapılar direkt metotlar kullanılarak çözüldü ve F²' ye bağlı tam matris en küçük kareler yönetime uygun olarak arıtıldı (Sheldrick 1997 a; Sheldrick 1997 b; Burnett and Johnson 1996; Farrugia, 1997; Altomare et al., 1999).

- Komplekslerin termik analiz eğrileri, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya Araştırma laboratuvarında bulunan *Perkin Elmer Diamond TG/DTA Thermal Analyzer cihazı* kullanılarak elde edildi. TG (Termogravimetri), DTG (Diferansiyel termogravimetri) ve DTA (Diferansiyel termik analiz) eğrileri aşağıda belirtilen şartlarda eşzamanlı olarak kaydedildi.

Referans : Sinterleşmiş α -Al₂O₃,

Isıtma hızı : 10 °C / dak

Kroze : Platin

Atmosfer : Durgun hava,

Numune Miktarı : 9-12 mg

Sıcaklık aralığı : 30-1000 °C

- Komplekslerin elementel analiz verileri TÜBİTAK Ankara Test ve Araştırma Laboratuvarında (ATAL) bulunan LECO CHNS-932 Analyzer cihazı yardımıyla elde edildi.

3.3. Komplekslerin Sentezi

Bu çalışmada, formülleri [Ni(*I*-meim)₄Pd(CN)₄] (**1**), [Cu(*I*-meim)₄Pd(CN)₄] \cdot H₂O (**2**), [Zn(*I*-meim)₃Pd(μ -CN)₂(CN)₂] (**3**), [Cd(*I*-meim)₂Pd(μ -CN)₄] (**4**), [Cu(*2*-meim)₂Pd(CN)₄] (**5**), [Zn(*2*-meim)₄Pd(CN)₄] \cdot H₂O (**6**) ve [Cd(*2*-meim)₂Pd(CN)₄] (**7**) olan siyano köprülü polimerik kompleksler üç aşamada sentezlendi. Komplekslerin elde edilmesinde başlangıç maddesi olarak K₂[Pd(CN)₄] \cdot H₂O kompleksinden yararlanıldı.

3.3.1. $K_2[Pd(CN)_4] \cdot H_2O$ kompleksinin sentezi

1 mmol $PdCl_2$ (0,177 g) 100 mL saf su içinde çözüldü. 100 mL saf suda çözülen 4 mmol KCN (0,260 g) $PdCl_2$ çözeltisine damla damla ilave edilerek manyetik karıştırıcıda 50 °C'de 3 saat karıştırıldı. Berrak ve renksiz hale gelen $K_2[Pd(CN)_4] \cdot H_2O$ çözeltisi bir behere süzildükten sonra çözelti saat camlarına alınarak kristallendirilmeye bırakıldı. Oda sıcaklığında birkaç gün bekletildikten sonra beyaz renkli $K_2[Pd(CN)_4] \cdot H_2O$ kristalleri oluşmaya başladı.

3.3.2. $[MPd(CN)_4] \cdot H_2O$ (M = Ni, Cu, Zn ve Cd) komplekslerinin sentezi

1 mmol $K_2[Pd(CN)_4] \cdot H_2O$ (0,306 g) kompleksi saf suda manyetik karıştırıcı ile 4-5 dakika karıştırıldı ve çözüldü. Aynı ayrı hazırlanan 1 mmol $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (0,237 g), $CuCl_2$ (0,134 g), $ZnCl_2$ (0,136 g) ve $CdCl_2 \cdot H_2O$ (0,201 g) tuzlarının sulu çözeltileri, $K_2[Pd(CN)_4] \cdot H_2O$ çözeltilerine damla damla ilave edildi. Çözeltiler manyetik karıştırıcıda oda sıcaklığında 3 saat karıştırıldı. Elde edilen çözeltiler süzüldü ve süzgeç kâğıdının üzerinde kalan çökelek kurutuldu.

3.3.3. Karışık ligantlı komplekslerin sentezi

[M(I-meim)_xPd(CN)₄] [M = Ni(II), Cu(II) (x = 4), Zn(II) (x = 3) ve Cd(II) (x = 2)] komplekslerinin hazırlanışı

Elde edilen toz halindeki 1 mmol $[NiPd(CN)_4] \cdot H_2O$ (0,287 g), $[CuPd(CN)_4] \cdot H_2O$ (0,292 g), $[ZnPd(CN)_4] \cdot H_2O$ (0,29391 g), $[CdPd(CN)_4] \cdot H_2O$ (0,340 g) kompleksleri saf suda 4 - 5 dakika karıştırıldıktan sonra 10 mL etil alkolde çözülen 4 mmol *I*-metilimidazol (0,328 g) ligantı çözeltilere damla damla ilave edildi ve 3 saat karıştırıldıktan sonra süzülüp oda sıcaklığında kristallendirilmeye bırakıldı. $[Ni(I-meim)_4Pd(CN)_4]$ (**1**) kompleksi lila, $[Cu(I-meim)_4Pd(CN)_4] \cdot H_2O$ (**2**) kompleksi mavi, $[Zn(I-meim)_3Pd(\mu-CN)_2(CN)_2]$ (**3**) ve $[Cd(I-meim)_2Pd(\mu-CN)_4]$ (**4**) kompleksleri ise beyaz renkte elde edildi.

[M(2-meim)_xPd(CN)₄] [M = Cu(II), Cd(II) (x = 2) ve Zn(II) (x = 4)] komplekslerinin hazırlanışı

Elde edilen toz halindeki 1 mmol [CuPd(CN)₄]·H₂O (0,292 g), [ZnPd(CN)₄]·H₂O (0,293 g), [CdPd(CN)₄]·H₂O (0,340 g) kompleksleri saf suda 4 - 5 dakika karıştırıldı. Elde edilen çözeltiliye 4 mmol 2-metilimidazol (0,328 g) damla damla ilave edildi ve 3 saat karıştırıldı. Elde edilen çözelti süzüldü ve kristallendirilmeye bırakıldı. Birkaç gün sonra [Cu(2-meim)₂Pd(CN)₄] (**5**) ve [Cd(2-meim)₂Pd(CN)₄] (**6**) kompleksleri beyaz, [Zn(2-meim)₄Pd(CN)₄]·H₂O (**7**) kompleksi ise mavi renkte elde edildi.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Elementel Analiz

Elde edilen komplekslerin Elementel Analizleri TÜBİTAK Ankara Test ve Araştırma Laboratuvarında (ATAL) bulunan LECO CHNS-932 Analyzer cihazı yardımıyla elde edildi. Komplekslerin molekül kütleleri, elementel analiz sonuçları ve renkleri Çizelge 4.1’de verildi. Elementel analiz sonuçları dikkate alındığında metal:ligant oranının $[\text{Ni}(\text{I-meim})_4\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (**1**), $[\text{Cu}(\text{I-meim})_4\text{Pd}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**2**) ve $[\text{Zn}(\text{2-meim})_4\text{Pd}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**6**) kompleksleri için 1:4, $[\text{Cd}(\text{I-meim})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_4]$ (**4**), $[\text{Cu}(\text{2-meim})_2\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (**5**) ve $[\text{Cd}(\text{2-meim})_2\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (**7**) kompleksler için 1:2 ve $[\text{Zn}(\text{1-meim})_3\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]$ (**3**) kompleksi için 1:3 olduğu görüldü. Bulunan bu metal:ligant oranları hem termik analiz tekniği hem de X-ışınları kırınım çalışmaları ile de doğrulandı.

Çizelge 4.1. Komplekslerin elementel analiz sonuçları*

Kompleksler	M_A (g/mol)	%C	%H	%N
$[\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2)_4\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (1)	597,60	40,26 (40,20)	4,07 (4,05)	27,90 (28,13)
$[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2)_4\text{Pd}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2)	620,47	38,90 (38,72)	3,76 (4,22)	27,40 (27,09)
$[\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2)_3\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (3)	522,21	36,82 (36,80)	3,28 (3,47)	26,96 (26,82)
$[\text{Cd}(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2)_2\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (4)	487,11	29,71 (29,59)	1,67 (2,48)	22,76 (23,00)
$[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2)_2\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (5)	438,24	32,80 (32,89)	2,82 (2,76)	25,36 (25,57)
$[\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2)_4\text{Pd}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (6)	622,33	38,91 (38,60)	4,21 (4,21)	27,38 (27,01)
$[\text{Cd}(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2)_2\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (7)	487,11	29,40 (29,59)	2,38 (2,48)	22,81 (23,00)

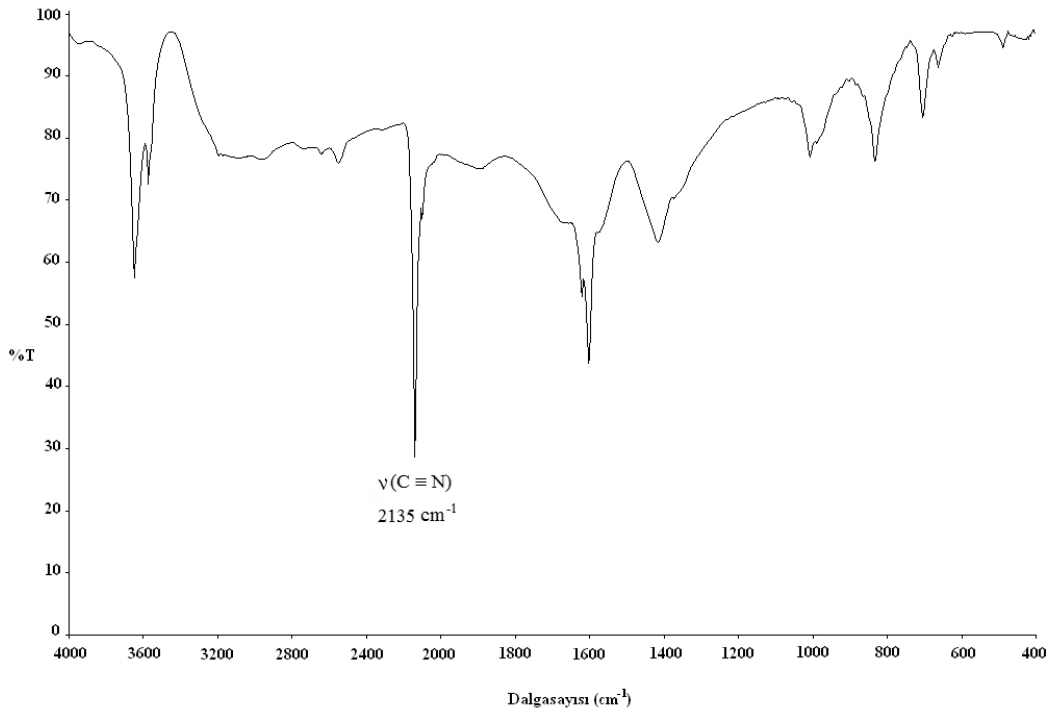
* Hesaplanan değerler parantez içinde verildi.

Elde edilen siyano köprülü metal komplekslerin birim formülleri kullanılarak hesaplanan karbon (C), azot (N) ve hidrojen (H) yüzde oranları elementel analiz sonuçları ile elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında analiz sonuçlarının komplekslerin birim formüllerini doğruladıkları görüldü.

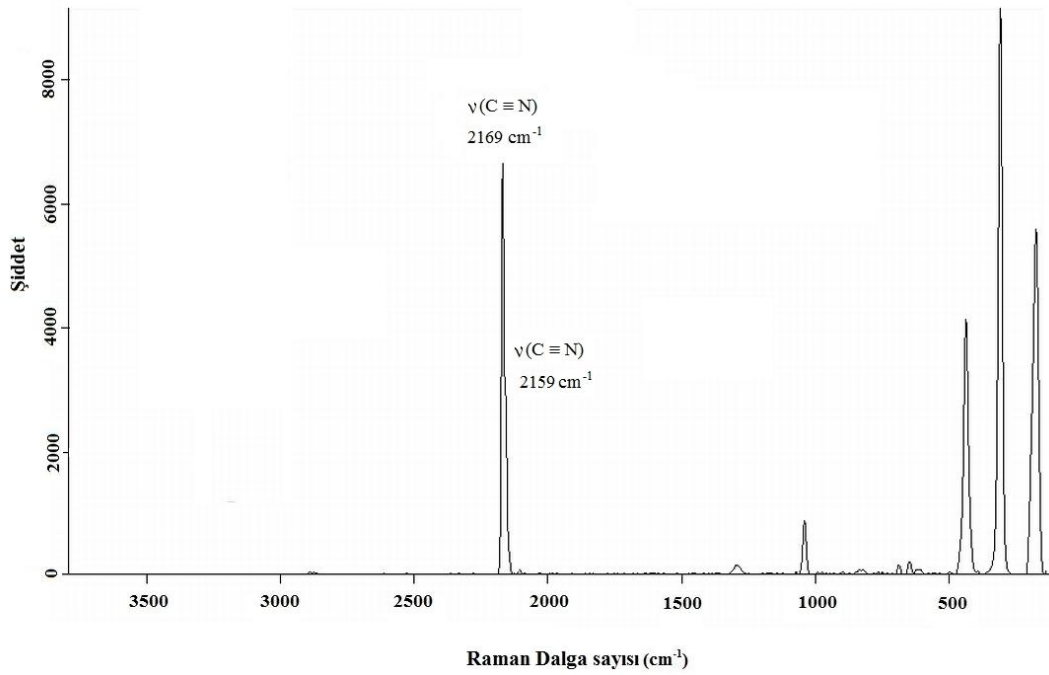
4.2. Titreşim (kırmızı-altı ve Raman) Analizleri

Sentezlenen hetero-nükleer siyano köprülü polimerik komplekslerin titreşim analizleri için kırmızı-altı ve Raman spektrumları alındı. Bu yapılara ait karakteristik pikler belirlendi. Ayrıca sentezlerde giriş maddesi olarak kullanılan $K_2[Pd(CN)_4]$ kompleksi ile serbest 1-metilimidazol ve 2-metilimidazol ligantlarının kırmızı-altı spektrumları da alınarak siyano köprülü polimerik komplekslerin spektral verileriyle karşılaştırılma amacıyla kullanıldı.

4.2.1. $Pd(CN)_4$ polimerik yapı titreşimlerinin incelenmesi



Şekil 4.1. $K_2[Pd(CN)_4]$ kompleksinin kırmızı-altı spektrumu.



Şekil 4.2. $K_2[Pd(CN)_4]$ kompleksinin Raman spektrumu.

Şekil 4.1’de $K_2[Pd(CN)_4]$ kompleksinin kırmızı-altı spektrumunda sadece bir karakteristik $\nu(C\equiv N)$ gerilme piki görülürken Şekil 4.2’deki Raman spektrumunda ise iki karakteristik $\nu(C\equiv N)$ gerilme piki görüldü. Kırmızı-altı ve Raman spektrumlarından alınan verilere göre komplekslerdeki $M-C\equiv N-Pd$ tabaka yapısından ileri gelen titreşim frekansları Çizelge 4.2’de verildi. $[Pd(CN)_4]^{2-}$ iyonunun titreşim frekansları ve işaretlemeleri L. H. Jones’un çalışmasındaki işaretlemelerine göre yapıldı (Jones, 1971).

Siyano komplekslerindeki en karakteristik pik, siyano grubuna ait titreşim pikidir. Komplekslerde CN grubu, $2200-2000\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında şiddetli ve keskin $\nu(C\equiv N)$ gerilme titreşimi verdiklerinden kolayca belirlenebilirler. CN gruplarının kırmızı-altı spektrumlarında $\nu(C\equiv N)$ 2080 cm^{-1} ’de görülmektedir. Ancak, siyano ligantı bir metale koordine olduğunda CN gerilme titreşimi, metalin elektropozitifliğine, yükseltgenme basamağına ve koordinasyon sayısına bağlı olarak yüksek frekanslara kayabilmektedir (Nakamoto, 1978).

$[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$ iyonu dokuz atoma sahip olduğu için yirmibir temel titreşime sahiptir. Bu temel titreşimlerin onbeşi düzlem içi, altısı ise düzlem dışı titreşimlerdir. Düzlem içi titreşimlerin simetri türüne göre dağılımı $2A_{1g}$, A_{2g} , $2B_{1g}$, $2B_{2g}$ ve $4E_u$ şeklinde iken düzlem dışı titreşimlerin dağılımı $2A_{2u}$, $2B_{2u}$ ve E_g seklindedir. Bu titreşimlerin sekizi kırmızı-altı aktif ($2A_{2u}$, $2B_{2u}$, $4E_u$), yedisi de ($2A_{1g}$, $2B_{1g}$, $2B_{2g}$, E_g) Raman aktiftir (Parlak, 2009).

Şekil 4.1'de $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]$ kompleksinin kırmızı-altı spektrumundan E_u simetri türünde 2135 cm^{-1} 'de bir $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ gerilme piki görülürken Şekil 4.2'de Raman spektrumundan sırasıyla A_{1g} ve B_{1g} simetri türünde 2169 cm^{-1} ve 2159 cm^{-1} 'de karakteristik iki keskin $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ gerilme piki görüldü. Elde edilen komplekslerin kırmızı-altı spektrumlarında $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ gerilme titreşiminin yaklaşık $9 - 46 \text{ cm}^{-1}$ daha yüksek frekansa kaydığı belirlendi (Çizelge 4.2). $\delta(\text{Pd-CN})$ düzlem içi bükülme titreşim bandı $\nu(\text{CN})$ gerilme titreşim bandını destekleyici şekilde daha yüksek frekanslara kaymaktadır.

İncelemeler doğrultusunda $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$ iyonunun $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ gerilme titreşim bandının elde edilen komplekslerde yüksek frekans bölgesine kayması $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$ iyonunun azot uçlarından metal atomlarına bağlandıkları ve $[\text{MPd}(\text{CN})_4]_\infty$ polimerik tabakalarını oluşturdukları şeklinde yorumlanır. Eğer komplekslerin yapılarında hem $\text{M-C}\equiv\text{N-Pd}$ tipinde köprü hem de uç konumda CN grupları bulunursa CN gerilme titreşimlerinde yarıлма gözlenebilir (Önal, 2007). Çizelge 4.2'de verilen komplekslerin CN gerilme titreşimleri incelendiğinde, bazı kompleksler (**4** ve **7**) hariç CN gerilme titreşiminin yarıldığı ve iki ayrı pik halinde ortaya çıktığı görüldü. Yüksek frekanstaki pik $\text{M-C}\equiv\text{N-Pd}$ tipindeki köprü siyano ligantlarına, düşük frekanstaki pik ise $\text{M-C}\equiv\text{N}$ tipinde uç CN ligantlarına aittir. $[\text{Cd}(\text{I-meim})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_4]$ (**4**) ve $[\text{Cd}(2\text{-meim})_2\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (**7**) komplekslerinin kırmızı-altı spektrumlarından, CN gerilme titreşim bandının yarılmadığı görüldü. CN gerilme titreşim bandının yarılmamasının nedeni tüm siyano ligantlarının koordinasyona katılması olarak açıklanabilir. Bu durum, **4** kompleksinin X-ışını yapı analiziyle desteklendi.

X-ışınları verileri ile kesin olarak yapısı aydınlatılan $[Cd(1\text{-meim})_2Pd(\mu\text{-CN})_4]$ (**4**) kompleksine benzer yapıda olan $[Cu(2\text{-meim})_2Pd(CN)_4]$ (**5**) kompleksi, bozulmuş sekizyüzlü geometriyi eksenlerden iki 2-metilimidazol ve ekvatorial düzlemde dört CN ligantının Cu(II) iyonuna koordine olmasıyla tamamlanmaktadır. **5** kompleksinin moleküler yapısı **4** kompleksinin moleküler yapısına benzer olmasına karşın bu iki kompleksin kırmızı-altı spektrumları incelendiğinde, dört CN grubunun Cu(II) iyonuna koordine olmasına rağmen **5** kompleksinin kırmızı-altı spektrumunda CN gerilme pikinin ikiye yarıldığı görüldü.

5 kompleksinin kırmızı-altı spektrumunda tespit edilen yarılmanın sebebinin, yapıda Jahn-Teller bozulması sonucunda ortaya çıktığı düşünülmüştür. Bakırlı komplekslerin kırmızı-altı spektrumları Jahn-Teller etkisi dikkate alınarak incelendiğinde, Cu(II) iyonunu çevresinde bulunan dört CN grubunun iki eş değer olmayan *trans* şeklindeki farklı uzunlukta Cu-NC bağ çiftine sahip olduğu anlaşılır. Dört $\nu(C\equiv N)$ titreşiminin ikisi kırmızı-altı (E_u) diğer ikisi de Raman aktiftir (A_{1g} ve B_{1g}). Bu iki güçlü bant kırmızı-altı spektrumunda (E_u) 2188 ve 2146 cm^{-1} 'de açık bir şekilde görülür. Raman spektrumu ise 2158, 2176, 2195 ve 2202 cm^{-1} 'de görülen dört banttandır dolayısıyla daha karmaşık bir görünüme sahiptir.

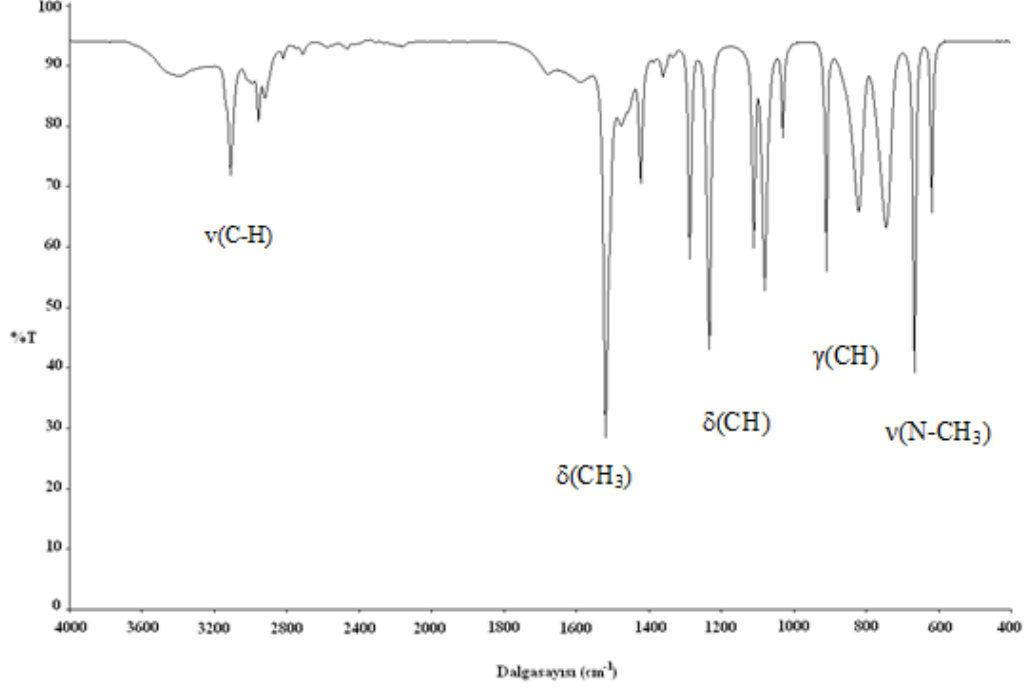
5 kompleksinin kırmızı-altı spektrumunda ikiye yarılan CN gerilme titreşimi incelendiğinde daha düşük frekanstaki pik değeri daha uzun olan Cu-NC bağından kaynaklanmaktadır. Bu gibi yarılmalar daha önce çalışılmış olan $[Cu(Py)_2Ni(CN)_4]$, (Akyüz vd., 1973) ve $\{[Cu(4/5)\text{-Meim}]_4[Ni(CN)_4]\cdot H_2O\}_n$ (Kürkçüoğlu vd., 2009 a) komplekslerinde de gözlenmiştir.

Çizelge 4.2. Komplekslerdeki Pd(CN)₄ grubunun kırmızı-altı dalga sayıları (cm⁻¹)

İşaretlemeler ^a	[Pd(CN) ₄] ²⁻ ^a	1	2	3	4	5	6	7
A _{1g}	(2161)	(2184) ^c vs	(2189) ^c vs	(2170) ^c vs	(2179) ^c vs	(2195) ^c vs	(2191) ^c m	(2189) ^c vs
B _{1g}	(2147)	(2144) ^c m	(2158) ^c s	(2150) ^c vs	(2163) ^c vs	(2158) ^c vs	(2154) ^c m	(2175) ^c s
E _u , ν(CN)	2142	2171 vs, 2149 m	2181 s, 2137 vs	2151 vs, 2137 vs	2156 vs	2188 vs, 2146 vs	2181 m, 2149 m	2167 vs
Sıcak bant	-	2131 s	2127 vs	-	2130 w	2120 vw	2110vw	2126 w
E _u , ν(PdC)	503	489 w	502 w	-	-	509w	-	491 w
A _{1g}	(430)	(438) ^c w	(455) ^c m	(455) ^c m	(461) ^c m	(424) ^c m	(420) ^c m	(439) ^c w
E _u , δ(PdCN)	393	416 m	425 m	490 m	409 m	433 m	421 s	429 w

Kullanılan kısaltmalar: ν, gerilme; δ, deformasyon; γ, bükülme; ω, dalgalanma; t, kıvrırma; τ, burulma; s, güçlü; m, orta; w, zayıf; sh, omuz; v, çok (aJones., 1971; bKürkçüoğlu vd., 2003; c Parantez içerisindeki değerler Raman spektrumlarından alındı).

4.2.2. *l*-metilimidazolün titreşim frekanslarının incelenmesi



Şekil 4.3. *l*-metilimidazolün kırmızı-altı spektrumu.

l-metilimidazolün kırmızı-altı spektrumu ve karakteristik pikleri Şekil 4.3’de, sentezlenen komplekslerin kırmızı-altı ve Raman spektrumları ise Şekil 4.4-4.7’de verildi. Şekillerden de görüldüğü gibi komplekslerin kırmızı-altı spektrumlarında liganta ait piklerin varlığı komplekslerin yapısında *l*-metilimidazol ligantının bulunduğunu gösterir. Serbest *l*-metilimidazol ve komplekslerin kırmızı-altı ve Raman spektrumlarında gözlenen *l*-metilimidazolün dalga sayıları ve titreşim işaretlemeleri Çizelge 4.3’de V.N. Sheinker’in çalışmasına göre yapıldı (Sheinker et.al., 1973).

Serbest *l*-metilimidazolün titreşim dalga sayıları ile komplekslerdeki *l*-metilimidazole ait titreşim dalga sayıları karşılaştırıldığında yüksek veya düşük frekans bölgesine kaymalar olduğu gözlemlendi. Bu kaymaların özellikle $\nu(\text{CH})$, $\nu(\text{CH}_3)$, ν_{ring} , $\delta(\text{CH}_3)$, $\nu(\text{N-CH}_3)$, $\gamma(\text{CH})$ ve δ_{ring} titreşim bantlarında olduğu görüldü.

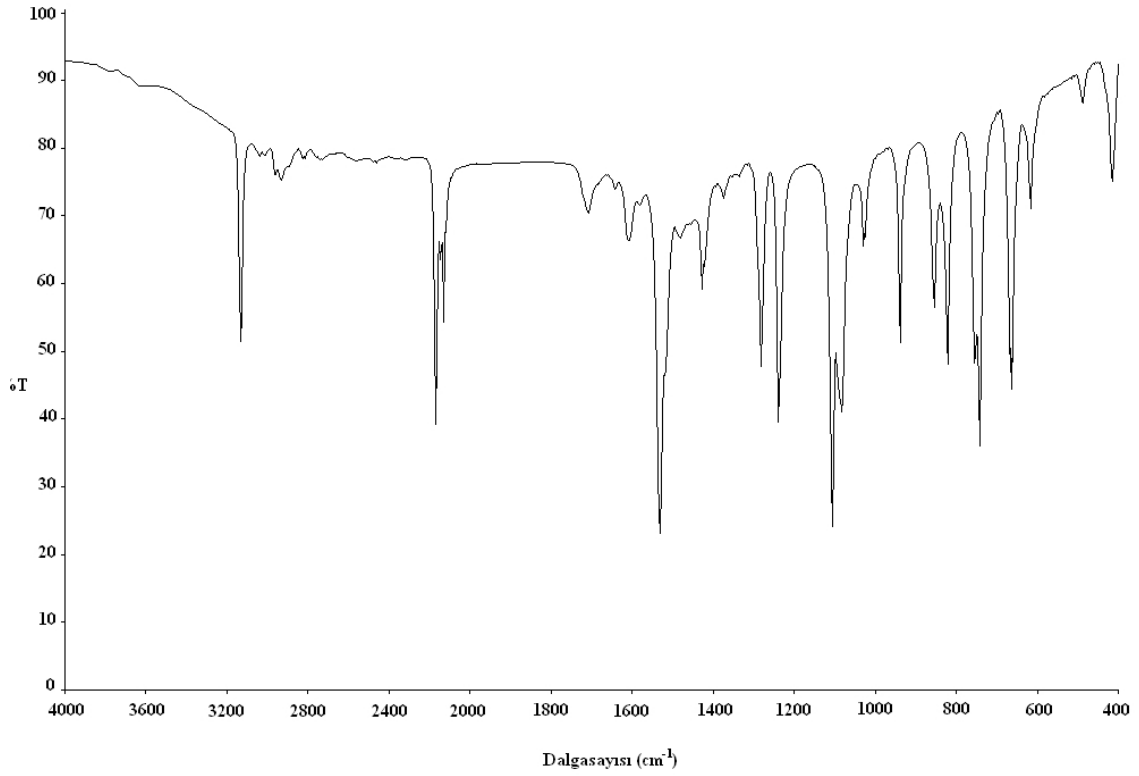
Çizelge 4.3. M-Pd-*l*-meim komplekslerindeki *l*-meim ligantına ait titreşim dalga sayıları (cm⁻¹)

İşaretlemeler ^a	<i>l</i> -meim ^a (Sıvı)	1		2		3		4	
		IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman
v(CH)	3132 sh	3137 s	3152 m	3142 s	3152 w	3145 m	3159 w	3139 m	3141vw
v(CH)	3107 s	3131 s	3134m	3127 s	3131 w	3121 vs	3114 w	3128 m	-
v(CH)	3016 w	3041w	-	3054 w	-	3054 s	-	3058 w	-
v(CH ₃)	2987 w	2965w	2964 w	2962 w	2962 m	2961w	-	2964 w	2966 w
v(CH ₃)	2953 s	2936 w	2937 w	2925 m	-	2931 w	2937 w	2934 w	2940 w
v _{ring} , δ(CH ₃)	1586 w	1580 w	-	1590 m	-	1589 m	1542 m	1581 m	-
v _{ring} , δ(CH ₃)	1518 vs	1531 vs	-	1537 vs	1531 w	1541 s	1529 m	1535 s	1535 w
v _{ring} , δ(CH ₃), v(N-CH ₃)	1506 w	1519 w	1517 w	1525 w	1520 w	1527 w	-	1518 w	-
δ(CH ₃), v _{ring}	1471 w	1482 w	1480w	1479 w	1480 w	1474 w	1476 m	1477 w	1476 w
δ(CH ₃), v _{ring}	1421 s	1429 s	1422vw	1421 s	1425 w	1419 w	1419 m	1428 w	1423m
v _{ring} , δ(CH ₃)	1370 w	1375 w	1372m	1379 w	1370 w	1374 w	1376 s	1374vw	1375m
v _{ring} , δ(CH ₃)	1359 m	1353 w	1352 m	1353 w	1385 w	1350 w	1355 s	1354 w	1355m
v _{ring} , δ(CH ₃)	1330 w	1336 w	-	1341 w	1340 m	1337 w	-	1340 w	-
δ(CH), v _{ring}	1286 s	1283 s	1289 w	1286 s	1287 m	1287 m	1286 s	1285 m	1284m
v _{ring} , δ(CH ₃),v(N-CH ₃)	1231 vs	1240 m	1238vw	1239 vs	1239 m	1237 m	1237 w	1238 m	1237m
δ(CH ₃)	1109 s	1107 vs	1112 m	1107 vs	1107 w	1106 w	1122 m	1107 s	-
δ(CH), v _{ring}	1078 vs	1083 m	1090vw	1100 vs	1082 w	1099 w	1097 s	1092 m	1086m
δ(CH ₃), v _{ring}	1029 s	1030 m	1031 w	1028 m	1028 m	1031 w	1031 s	1029 w	1033 s
δ _{ring} , v _{ring}	907 s	940 s	940vw	950 s	958 m	956 s	953 s	941 s	941 w
γ(CH)	820 s	822 s	856vw	828 s	825 m	859 s	856 m	835 s	843 w
γ(CH)	743 s	743 s	746vw	741 vs	750 w	741 s	740 w	741 s	738 w
v(N-CH ₃), v _{ring}	665 vs	668 s	675 w	666 s	675 m	664 s	673 vs	657 m	676 vs
δ _{ring}	617 s	617 s	622vw	617 s	622 w	620 m	621 w	615 w	616 w

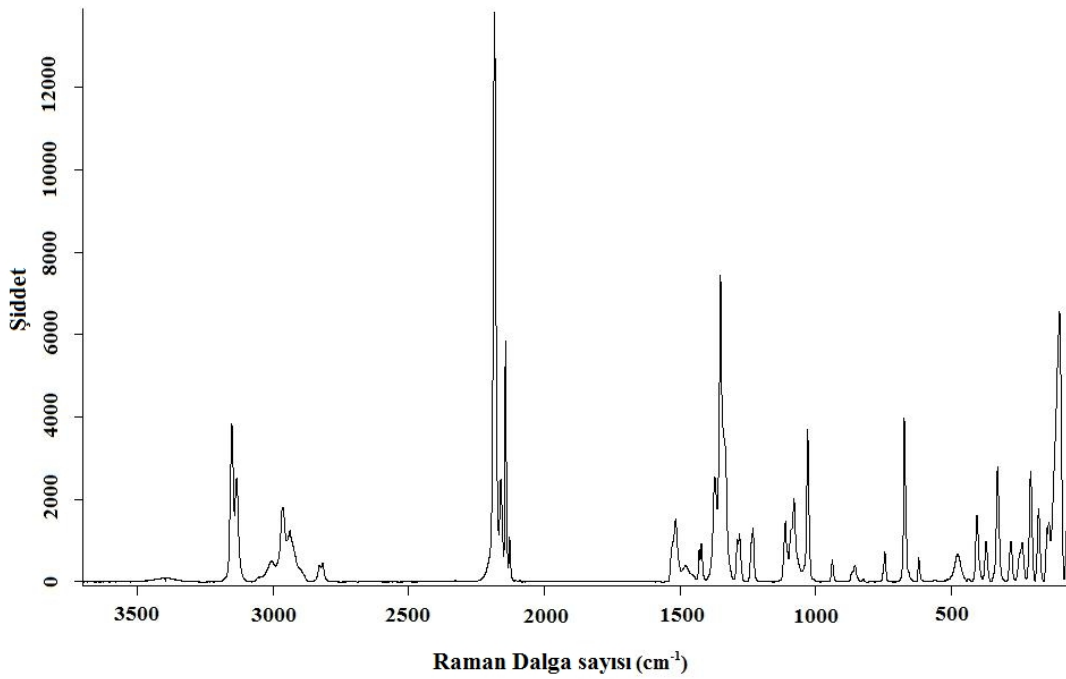
Kullanılan kısaltmalar: v, gerilme; δ, deformasyon; γ, bükülme; ω, dalgalanma; t, kıvrıma; τ, burulma; s, güçlü; m, orta; w, zayıf; sh, omuz; v, çok; -, gözlenemedi (^aSheinker et.al., 1973).

Kırmızı-altı spektrumunda 3700-2700 cm^{-1} hidrojen bağ bölgesinde 3132 cm^{-1} , 3107 cm^{-1} ve 3016 cm^{-1} 'de gözlenen bantlar *I*-metilimidazol halkasının $\nu(\text{CH})$ gerilme titreşimlerine aittir ve bu bantların bütün komplekslerde yüksek frekans bölgesine kaydığı belirlendi. *I*-metilimidazolün kırmızı-altı spektrumunda 2987 cm^{-1} ve 2953 cm^{-1} 'de alifatik $\nu(\text{CH}_3)$ gerilme titreşimleri gözlemlendi ve titreşim frekanslarının komplekslerde düşük frekansa kaydığı görüldü. *I*-metilimidazolün ν_{ring} , $\nu(\text{N-CH}_3)$, δ_{ring} , $\delta(\text{CH}_3)$, $\delta(\text{CH})$ ve $\gamma(\text{CH})$ gerilme ve bükülme titreşimlerinin gözlemlendiği 1586-743 cm^{-1} spektroskopik aralığında meydana gelen bantlar molekülün iskelet yapısından kaynaklanmaktadır.

Komplekslerin spektral analizleri sonucunda bu bantlara ait bir takım frekans kaymaları gözlemlendi. Bu kaymaların nedeni *I*-metilimidazolün bağ yapmayan azotundan $\text{M} = \text{Ni(II)}$, Cu(II) , Zn(II) ve Cd(II) iyonuna bağlanması ve *I*-metilimidazolün iç modlarının çiftlenimi olarak yorumlanabilir. Ayrıca serbest *I*-metilimidazolün kırmızı-altı spektrumundaki 1518 cm^{-1} , 1231 cm^{-1} , 1078 cm^{-1} ve 907 cm^{-1} 'de gözlenen halka titreşim frekanslarının komplekslerde yüksek frekanslara kaydığı görüldü. Bunun yanısıra 665 cm^{-1} ve 617 cm^{-1} 'de $\nu(\text{N-CH}_3)$, ν_{ring} ve δ_{ring} gerilme ve bükülme titreşimlerinde görülen yüksek ve düşük frekanslara doğru olan küçük kaymaların ise koordinasyon sonucu molekülün çevresini değiştirmesinden kaynaklandığı söylenebilir.

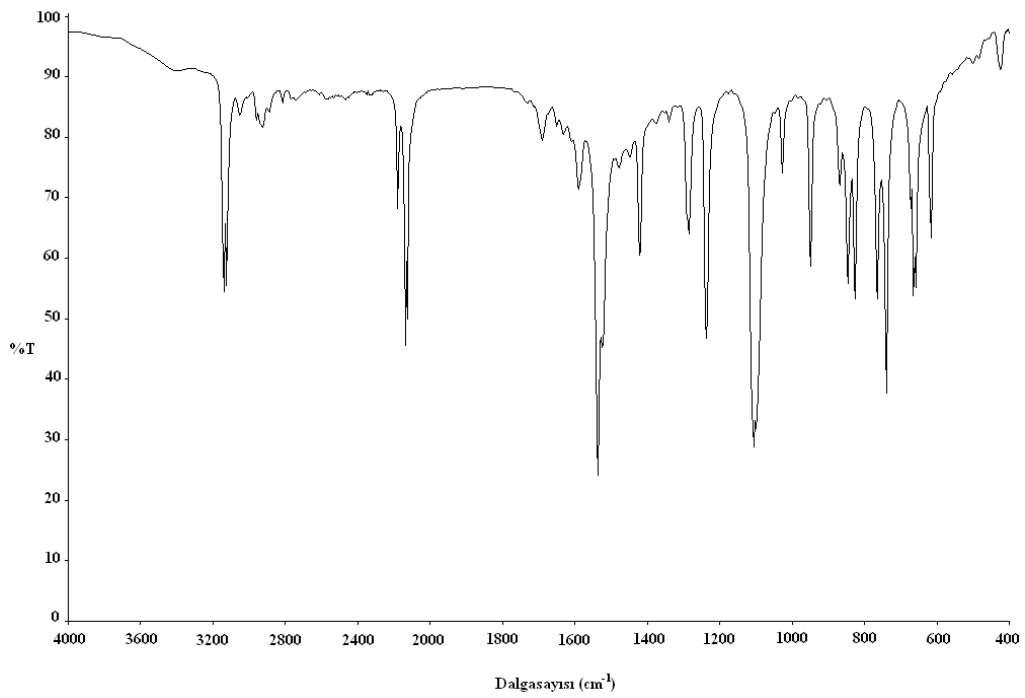


(a)

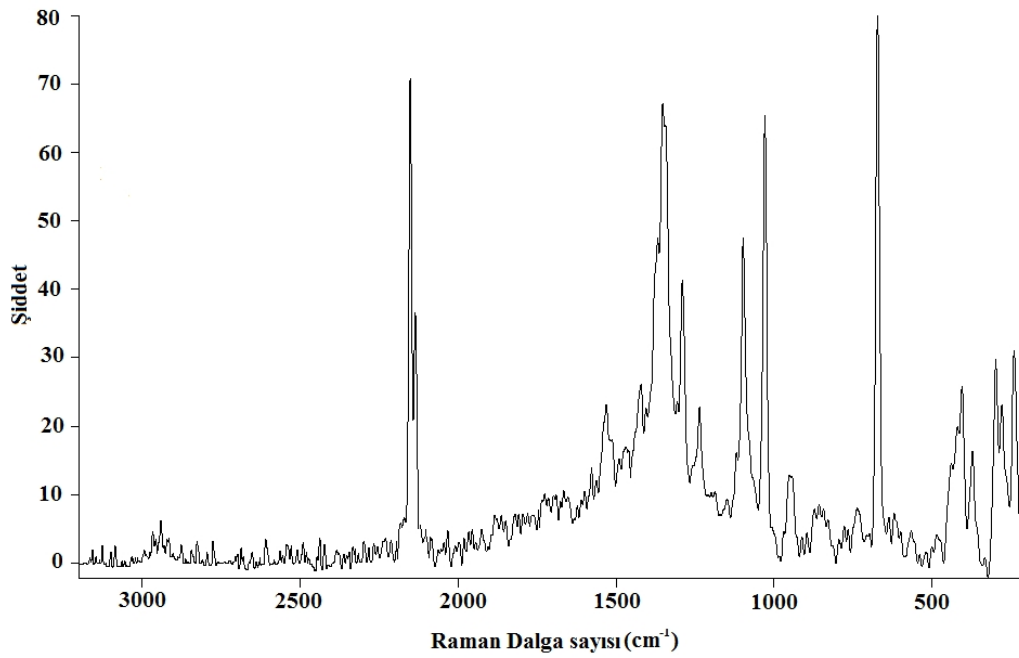


(b)

Şekil 4.4. $[\text{Ni}(1\text{-meim})_4\text{Pd}(\text{CN})_4]$ kompleksinin (a) kırmızı-Altı ve (b) Raman spektrumları.

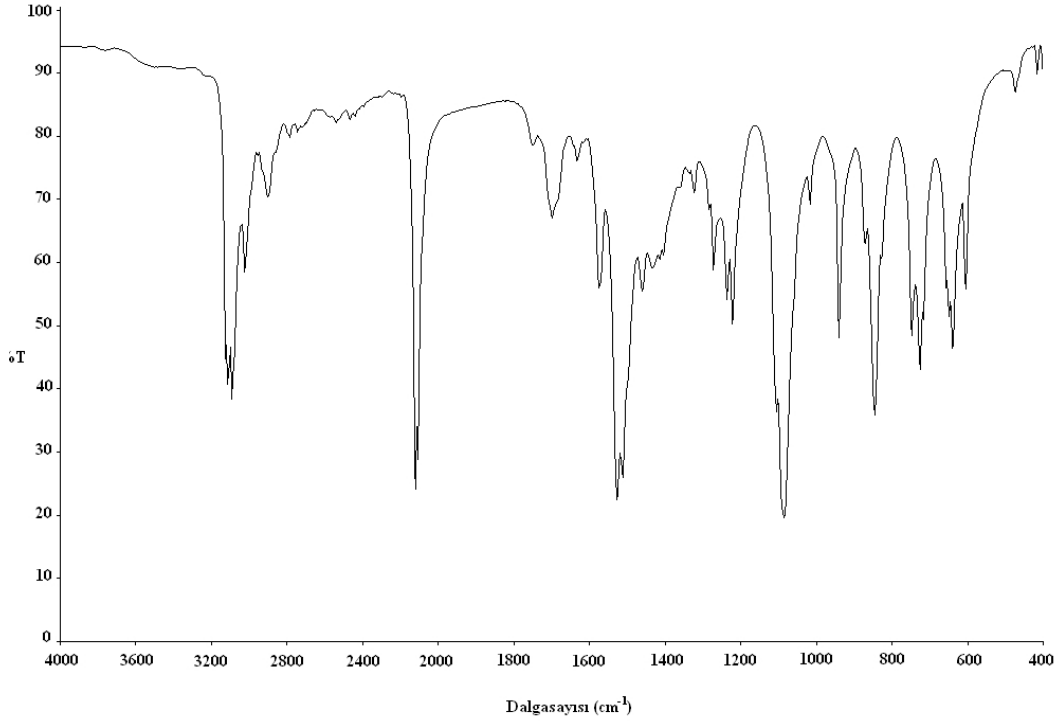


(a)

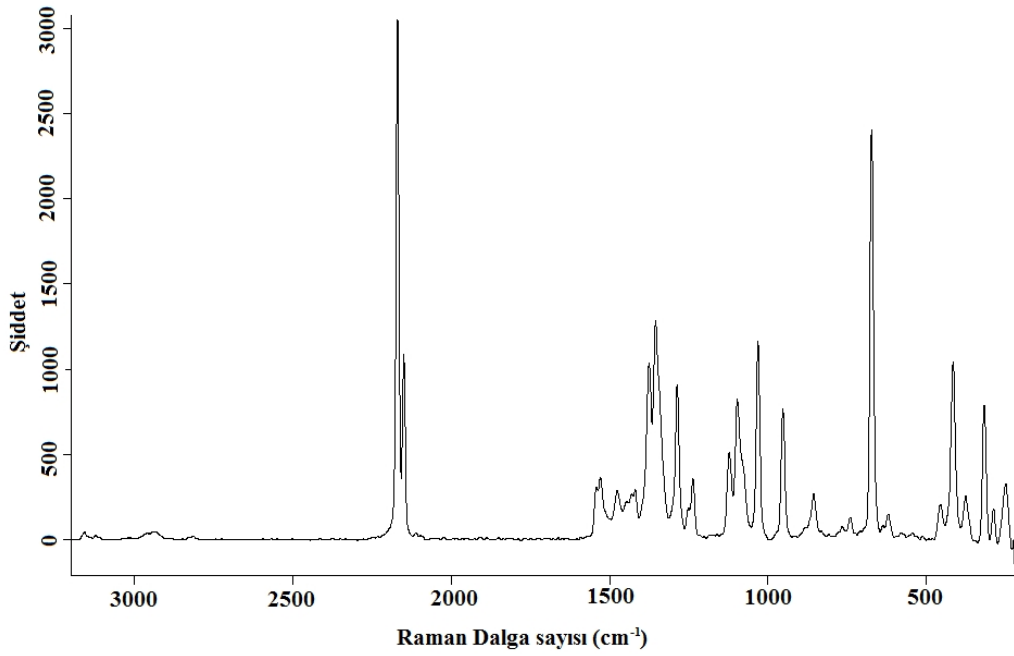


(b)

Şekil 4.5. $[\text{Cu}(\text{I-meim})_4\text{Pd}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin (a) kırmızı-Altı ve (b) Raman spektrumları.

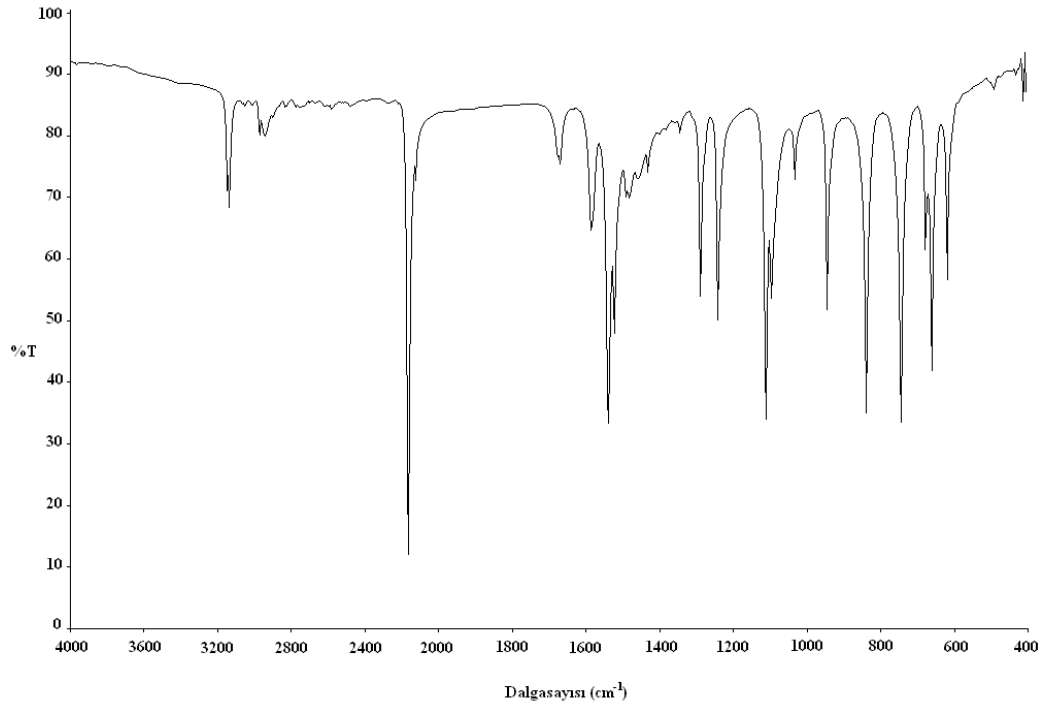


(a)

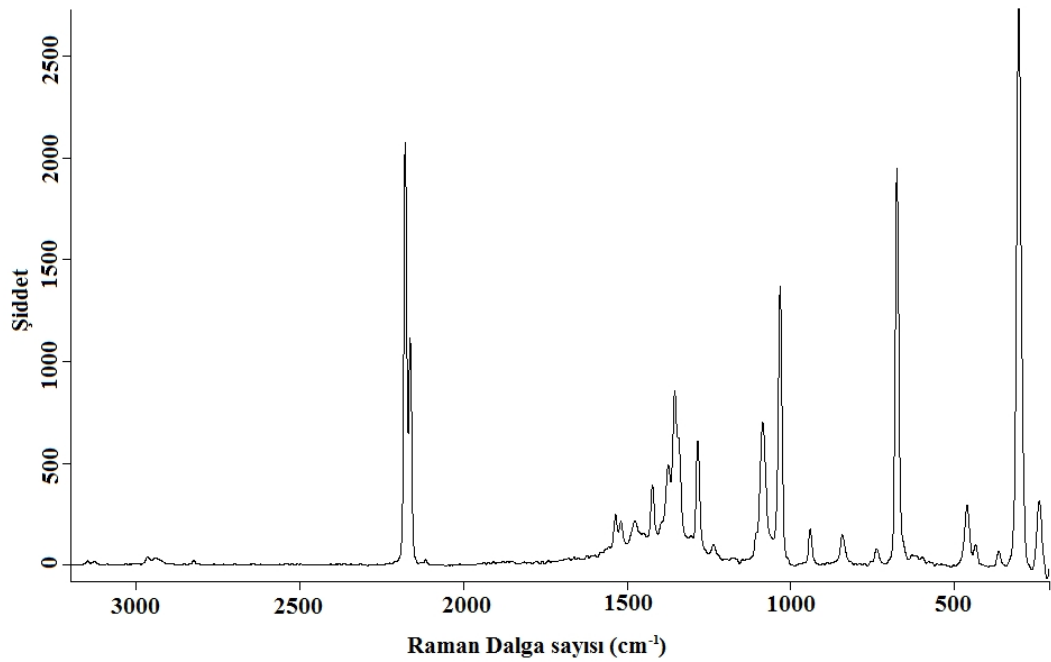


(b)

Şekil 4.6. $[Zn(1-meim)_3Pd(\mu-CN)_2(CN)_2]$ kompleksinin (a) kırmızı-altı ve (b) Raman spektrumları.



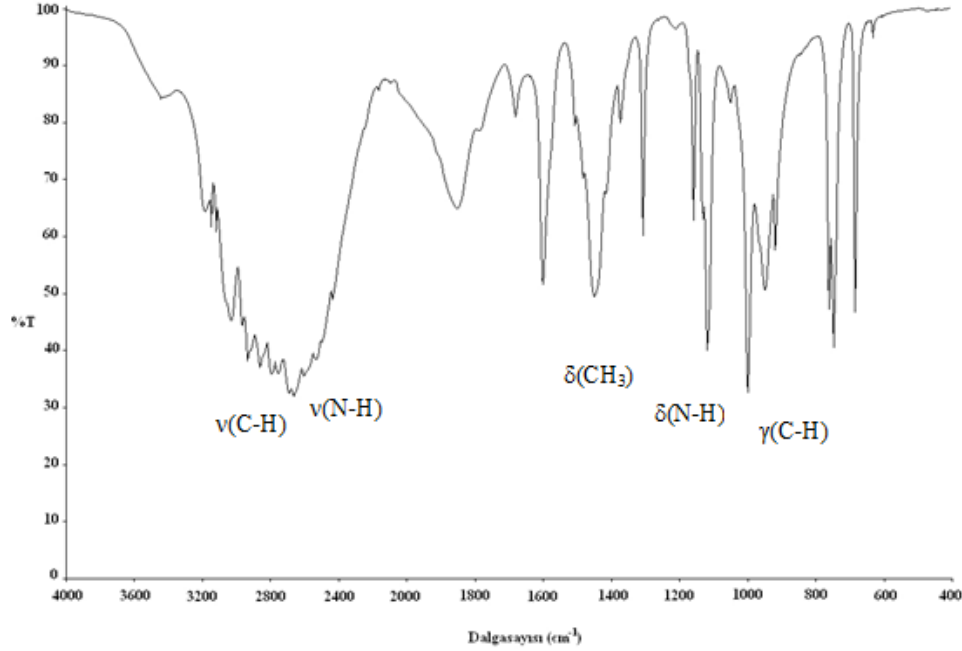
(a)



(b)

Şekil 4.7. [Cd(I-meim)₂Pd(μ-CN)₄] kompleksinin (a) kırmızı-altı ve (b) Raman spektrumları.

4.2.3. 2-metilimidazolün titreşim frekanslarının incelenmesi



Şekil 4.8. 2-metilimidazolün kırmızı-altı spektrumu.

2-metilimidazolün kırmızı-altı spektrumu ve karakteristik pikleri Şekil 4.8’de, sentezlenen komplekslerin kırmızı-altı ve Raman spektrumları ise Şekil 4.9-4.11’de verildi. Siyano köprülü komplekslerin kırmızı-altı spektrumlarındaki 2-metilimidazol ve serbest haldeki 2-metilimidazole ait titreşim frekansları karşılaştırılırken, 2-metilimidazole benzer olan 4(5)-metilimidazolün titreşim frekans ve işaretlemeleri kullanıldı (Kürkçüoğlu vd., 2009 a; Bellocq and Garrigou-Lagrange, 1969; David and Jeanne, 1997).

Literatürde $[M(2\text{-meim})_2\text{Pd}(\text{CN})_4]$ ($M = \text{Cu}$ veya Cd) ve $[\text{Zn}(2\text{-meim})_4\text{Pd}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksleri üzerine diğer araştırmacılar tarafından yapılmış hiç bir çalışmaya rastlanmadı. Serbest 2-metilimidazol ve komplekslerin kırmızı-altı ve Raman spektrumlarında gözlenen 2-metilimidazolün dalga sayıları ve titreşim işaretlemeleri Çizelge 4.4’de A. M. Bellocq’un çalışmasına göre yapıldı. (Bellocq and Garrigou-Lagrange, 1969).

Çizelge 4.4. M-Pd-2-meim komplekslerindeki 2-meim ligantına ait titreşim dalga sayıları (cm⁻¹)

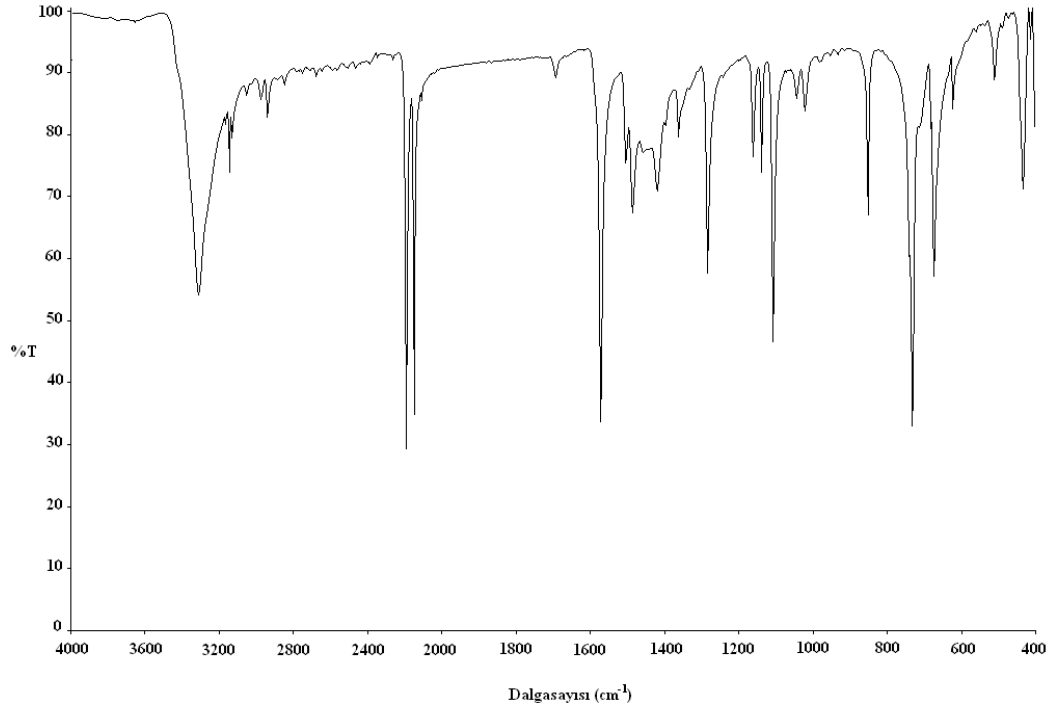
İşaretlemeler ^a	4(5)-meim ^a	2-meim (Kati)	5		6		7	
			IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman
v(CH)	3127	3137 m	3142w	3164 m	3188 m	3188 vvw	3169 w	3169 vw
v(CH)	3115	3110 m	3127w	3143 w	3136 m	3136 vw	3135 w	3147 vvw
v(CH ₃)	3000	3022 s	3048w	3019 w	3048 m	-	3047vw	-
v(CH ₃)	2965	2958 s	2972vw	2970 sh	2968m	-	2955vw	2953 vw
v(CH ₃)	2935	2925 s	2936vw	2938 s	2928m	2931 vw	2922w	2922 w
v(NH)	2750	2748 s	2746vw	2747 vw	2759 w	2720 vvw	2739vw	2739 vw
v _{ring}	1580	1597 s	1570vs	1566 w	1576 m	1552 vvw	1564s	1565 w
δ(CH ₃), v _{ring}	1444	1446 s	1455w	1500 vs	1461 vs	1501 s	1462m	1501 s
δ(CH ₃)	1382	1368 m	1361w	1398 w	1383 m	1382 w	1357m	1355 w
v _{ring}	1303	1303 s	1282 m	1281 w	1309 s	1308 w	1278 m	1275 w
δ(NH)	1190	1154 m	1160w	1155 w	1146 vs	1146 s	1151 m	1151 w
δ(CH)	1105	1114 s	1106s	1104 vw	-	1095 vw	1094 s	1094 w
δ(CH ₃)	1043	1046 w	1043w	1016 w	-	1025 m	1046 w	1049 vvw
v _{ring} , γ(CH)	997	995 vs	981vw	980 vw	996 s	982 vw	1008 w	1007 w
ρ(CH ₃)	979	961 m	952vw	-	953w	950 m	972 w	977 w
γ(NH)	943	944 s	931vw	930 w	-	934 m	929 w	929 m
γ(CH), δ _{ring}	820	823 vw	850 m	846 w	843w	839 m	852 m	-
δ(CH)	760	758 s	731vs	727 vw	759 s	750 w	741 vs	741 w
v(CC)	670	680 s	673 m	679 s	693 m	686 vs	679 vw	677 s
γ _{ring}	626	629 vw	622w	618 vw	-	624 sh	630 s	633 w

Kullanılan kısaltmalar: v, gerilme; δ, deformasyon; γ, bükülme; ρ_ω, dalgalanma; ρ_t, kıvrırma; τ, burulma; s, güçlü; m, orta; w, zayıf; sh, omuz; v, çok; -, gözlenemedi (^aBellocoq and Garrigou-Lagrange, 1969).

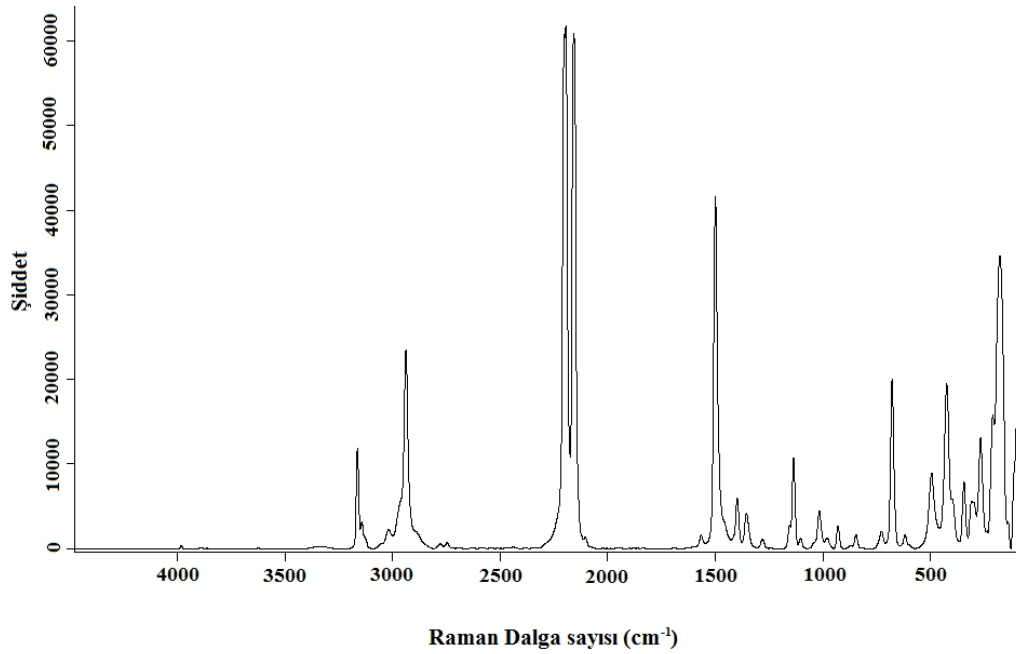
Serbest 2-metilimidazolün titreşim dalga sayıları ile komplekslerdeki 2-metilimidazole ait titreşim dalga sayıları karşılaştırıldığında yüksek veya düşük frekans bölgesine kaymalar olduğu gözlemlendi. Bu kaymaların özellikle $\nu(\text{CH})$, $\nu(\text{CH}_3)$, $\nu(\text{NH})$, ν_{ring} , $\delta(\text{CH}_3)$, $\delta(\text{NH})$ ve $\gamma(\text{NH})$ titreşim bantlarında olduğu görüldü.

Kırmızı-altı spektrumunda O-H ve N-H gerilme titreşim frekansları 3700-3000 cm^{-1} dalga sayısı aralığında görülür. **7** kompleksinin kırmızı-altı spektrumu incelendiğinde 3602 cm^{-1} 'de O - H gerilme bandı görüldü. O-H gerilme bandının **7** kompleksinin kırmızı-altı spektrumunda görülmesi kompleksin yapısında kristal suyunun bulunduğunu gösterir. Hidrojen bağ bölgesi olarak bilinen 3700-2700 cm^{-1} spektroskopik bölgesinde 3137 cm^{-1} ve 3110 cm^{-1} 'de gözlenen bantlar 2-metilimidazol halkasının $\nu(\text{CH})$ gerilme titreşimlerine aittir ve bu bantların bütün komplekslerde yüksek frekans bölgesine kaydığı belirlendi. *1*-metilimidazolün kırmızı-altı spektrumunda halkadaki metil grubunun alifatik $\nu(\text{CH}_3)$ gerilme titreşimleri 3022 cm^{-1} , 2958 cm^{-1} ve 2925 cm^{-1} 'de gözlemlendi ve titreşim frekanslarının komplekslerde yüksek ve düşük frekanslara doğru kaydığı görüldü. Serbest haldeki 2-metilimidazolün kırmızı-altı spektrumunda $\nu(\text{NH})$ gerilme ve $\delta(\text{NH})$ bükülme titreşimleri sırasıyla 2748 cm^{-1} 'de ve 1154 cm^{-1} 'de görüldü ve bu titreşimlerin komplekslerde yüksek ve düşük frekanslara doğru kaydığı belirlendi.

Tek bağ soğurma piklerinin çoğunun gözlemlendiği 1600-700 cm^{-1} spektroskopik bölgesine parmak izi bölgesi denir. *1*-metilimidazolün ν_{ring} , δ_{ring} , $\delta(\text{CH}_3)$, $\delta(\text{CH})$ ve $\gamma(\text{CH})$ gerilme ve eğilme titreşimlerinin görüldüğü 1597-758 cm^{-1} spektroskopik aralığında 1446 cm^{-1} , 1303 cm^{-1} , 1114 cm^{-1} , 995 cm^{-1} ve 758 cm^{-1} 'de meydana gelen kaymaların nedeninin *1*-metilimidazolün serbest azot atomundan $\text{M} = \text{Cu(II)}$, Zn(II) ve Cd(II) iyonuna koordine olmasından ve *1*-metilimidazolün iç modlarının çiftleniminden ileri geldiği söylenebilir. Ayrıca 680 cm^{-1} ve 629 cm^{-1} 'de $\nu(\text{CC})$, γ_{ring} gerilme ve bükülme titreşimlerinde görülen yüksek ve düşük frekanslara doğru olan küçük kaymaların ise koordinasyon sonucu molekülün çevresini değiştirmesinden kaynaklandığı söylenebilir.

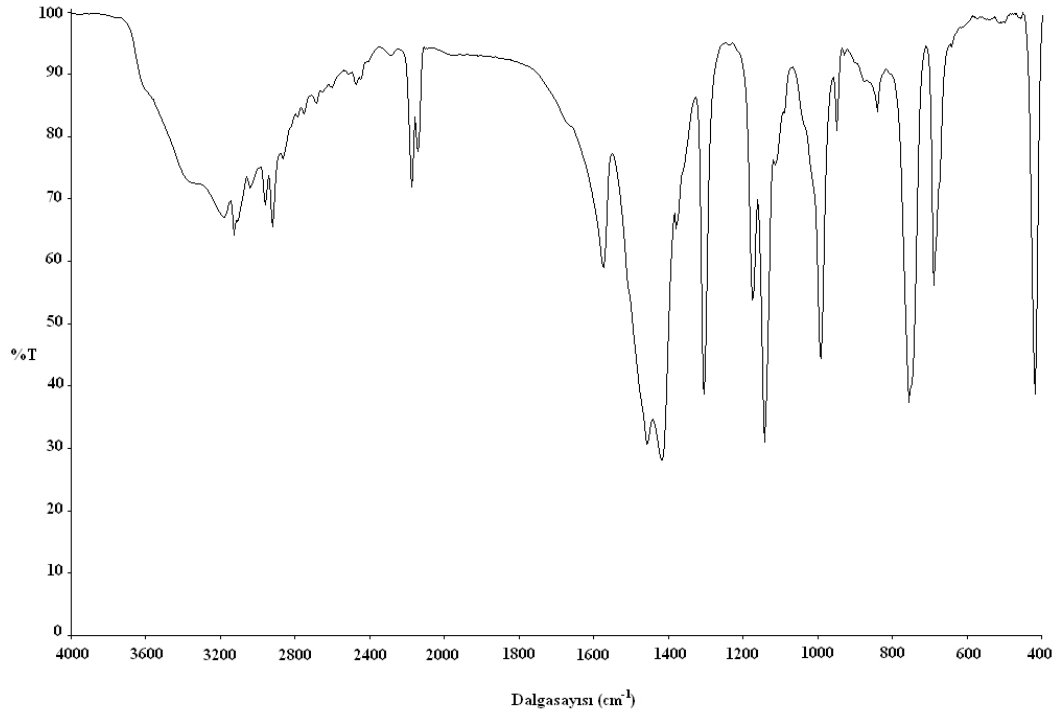


(a)

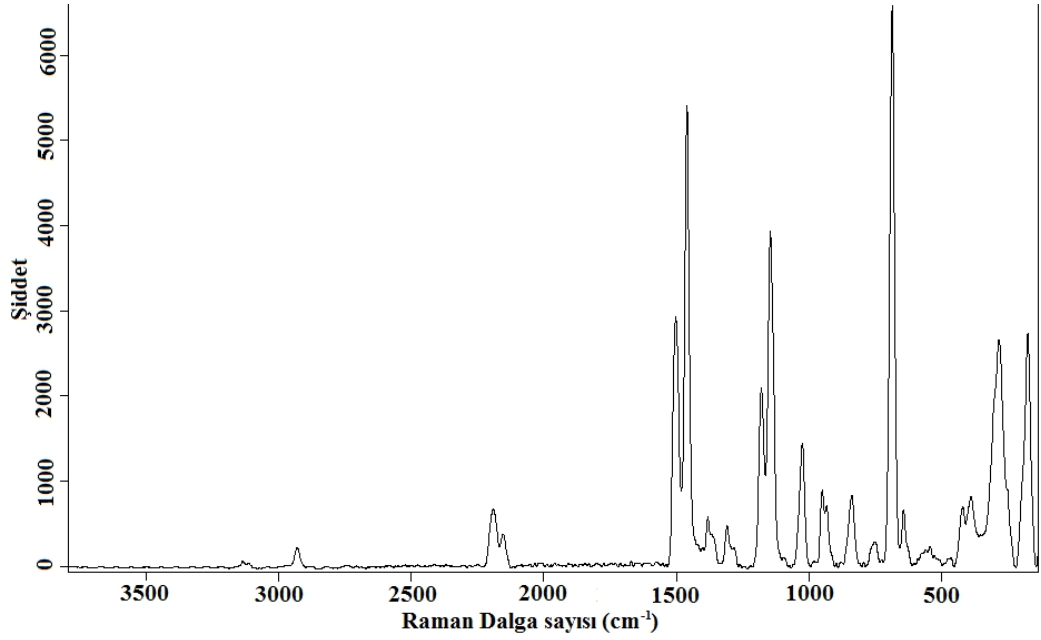


(b)

Şekil 4.9. [Cu(2-meim)₂Pd(CN)₄] kompleksinin (a) kırmızı-Altı ve (b) Raman spektrumları.

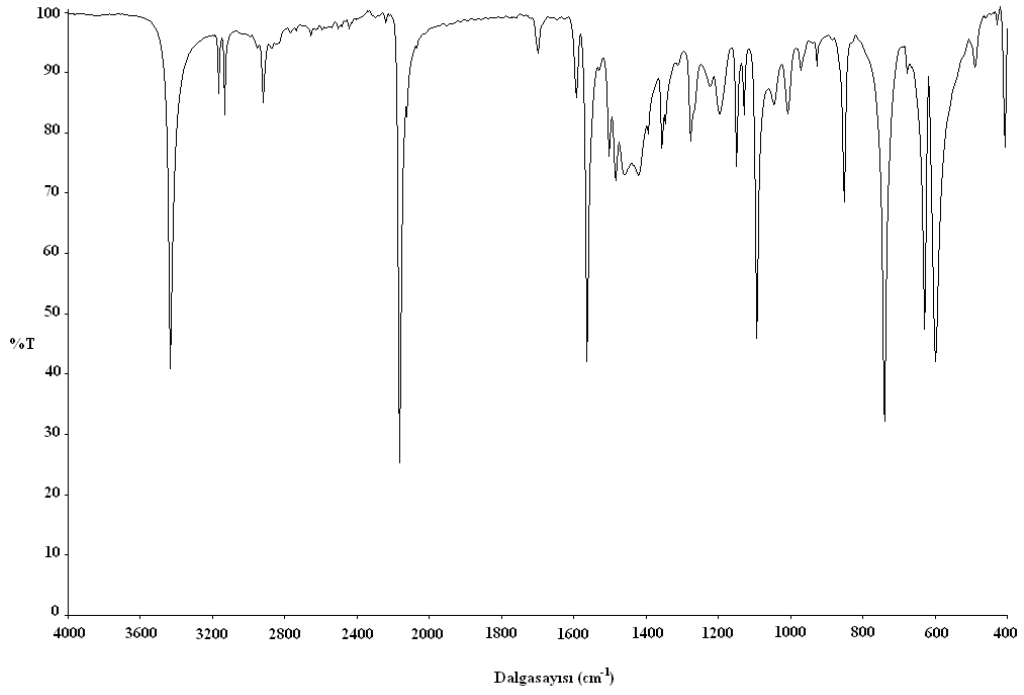


(a)

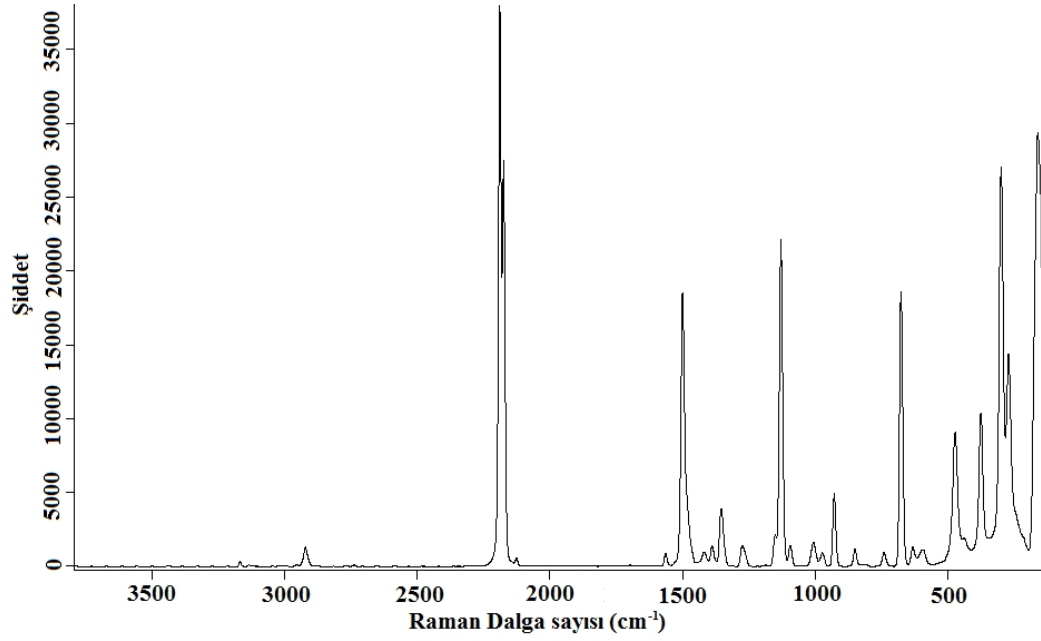


(b)

Şekil 4.10. [Zn(2-meim)₄Pd(CN)₄]₂·H₂O kompleksinin (a) kırmızı-Altı ve (b) Raman spektrumları.



(a)



(b)

Şekil 4.11. [Cd(2-meim)₂Pd(CN)₄] kompleksinin (a) kırmızı-Altı ve (b) Raman spektrumları.

4.3. X-Işınlari Tek Kristal Çalışmaları

X-ışınları kırınım tekniği ile uygun kristalleri elde edilen komplekslerdeki merkez atomuna koordine olan ligantların sayısı ve konumları, hangi atomlar üzerinden koordine oldukları, atomlara ait bağ uzunlukları, bağ açıları, komplekslerin geometrisi, birim hücrelerinin türü, birim hücrelerindeki molekül sayısı ve birim hücrelerinin hacmi gibi kristal parametreler belirlenir. Ayrıca X-ışınları kırınım tekniği, moleküler paketlenme ve molekül içi etkileşimler hakkında da bilgiler vermektedir.

4.3.1. [Zn(*I*-meim)₃Pd(μ -CN)₂(CN)₂] kompleksi

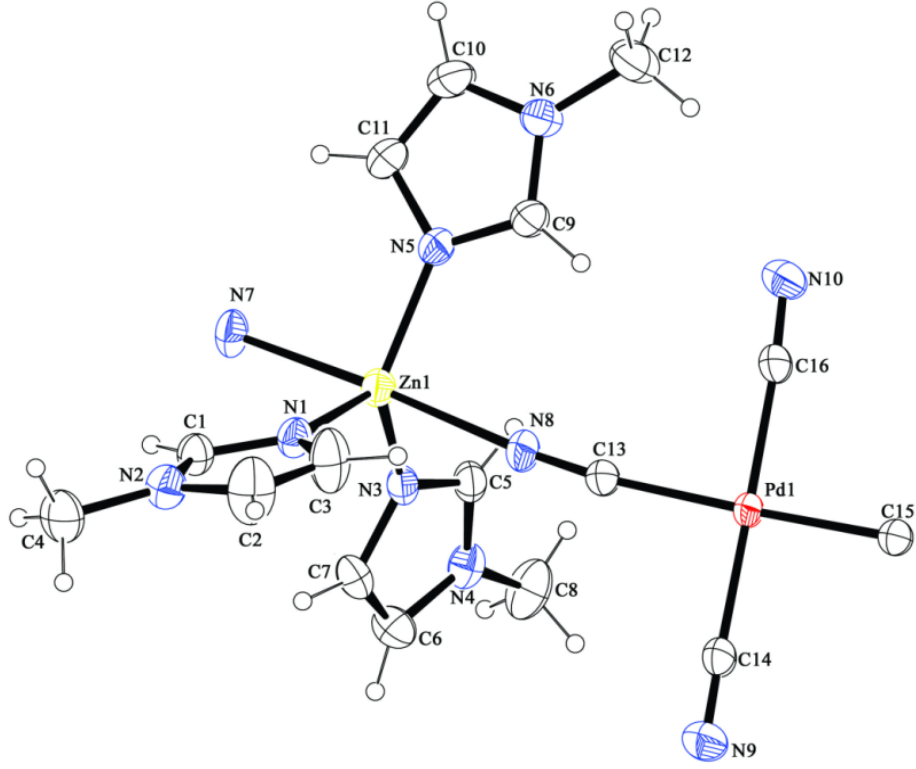
Uygun tek kristali elde edilen [Zn(*I*-meim)₃Pd(μ -CN)₂(CN)₂] (**3**) kompleksinin kristal yapısı X-ışınları kırınımı yöntemi ile aydınlatıldı ve kompleksin kristalografik verileri Çizelge 4.5’de özetlendi. **3** kompleksinin monoklinik kristal sistemine ve *P2₁/c* uzay grubuna sahip olduğu belirlendi. **3** kompleksinin yapı analizleri sonucunda Pd(II)’nin kare düzlem geometrili, Zn(II) iyonunun ise üçgen çift piramit geometrili olduğu belirlendi. Zn(II) iyonunun ekvator düzleminde üç *I*-metilimidazol ligantının, eksenlerinde ise iki köprü siyano ligantının koordine olduğu belirlendi. **3** kompleksinin bir boyutlu polimerik zincir yapısı ortaya çıkarıldı.

3 kompleksinin X-ışını kırınımından ele edilen Pd-C atomları arasındaki bağ uzunlukları ve bağ açıları arasında önemli bir fark bulunmadı. C13-Pd1, C14-Pd1, C15-Pd1 ve C16-Pd1 atomları arasındaki bağ uzunlukları sırasıyla 1,995 (2), 2,000 (2), 1,995 (2) ve 1,987 (2) Å’ dur (Çizelge 4.6). Pd-C bağ uzunluklarının daha önce yapılan tetrasiyanoalatat komplekslerinde verilen değerlerle uyum içerisinde oldukları gözlemlendi (Cernak et al., 2001; Kuchar and Goldberg, 2004). Merkez metal atomunun çevresine ait bağ uzunlukları ve bağ açıları dikkate alındığında, çinko iyonunun bozunmuş üçgen çift piramit geometriye sahip olduğu görüldü.

Çizelge 4.5 [Zn(1-meim)₃Pd(μ-CN)₂(CN)₂] kompleksine ait kristalografik veriler

Deneysel formül	C ₁₆ H ₁₈ N ₁₀ ZnPd
Formül ağırlığı (gr mol ⁻¹)	522,17
Sıcaklık (K)	293 (2)
Dalga boyu (Å)	0,71073 Mo–K _α
Kristal sistemi	Monoklinik
Uzay grubu	P2 ₁ /c
Birim hücre boyutları	
a, b, c (Å)	8,2748 (3); 13,9991 (4); 18,4127 (8)
α, β, γ (°)	90; 104,688 (3); 90
V (Å ³)	2063,22 (13)
Z	4
Soğurma katsayısı (mm ⁻¹)	2,06
D _{calc} (Mg m ⁻³)	1,681
Veri toplamasında θ aralığı (°)	1,85 26,50
Ölçülen yansımalar	23803
Bağımsız yansımalar	4279
Soğurma düzeltmesi	İntegrasyon Stoe X-RED (Stoe ve Cie, 2001)
Arıtım yöntemi	En küçük kareler yöntemi
Son R indisleri [I > 2σ(I)]	R _{int} = 0,048
Son R indisleri (bütün veriler)	R1 = 0,024 wR2 = 0,058
Goodness değeri	1,10
Δρ _{maks} (eÅ ⁻³)	0,39
Δρ _{min} (eÅ ⁻³)	-0,54

1-metilimidazol ligantlarının N1, N3 ve N3 atomları bozunmuş üçgen çift piramit geometrinin ekvatoriyal düzlemini oluştururken siyano ligantlarının N7 ve N8 atomları ise Zn(II) iyonuna koordine olarak bozunmuş geometriyi tamamlamıştır (Şekil 4.12).



Şekil 4.12. $[\text{Zn}(\text{1-meim})_3\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]$ kompleksinin molekül yapısı.

Zn(II) iyonunun ekvator düzlemindeki bağ açıları $\text{N3-Zn1-N5} = 122,49 (7)^\circ$, $\text{N3-Zn1-N1} = 117,49 (7)^\circ$ ve $\text{N5-Zn1-N1} = 120,00 (8)^\circ$ dir. Bu açıların 120° 'ye yakın olması, ekvator düzleminin ideal üçgen düzleme yakın olduğunu gösterir.

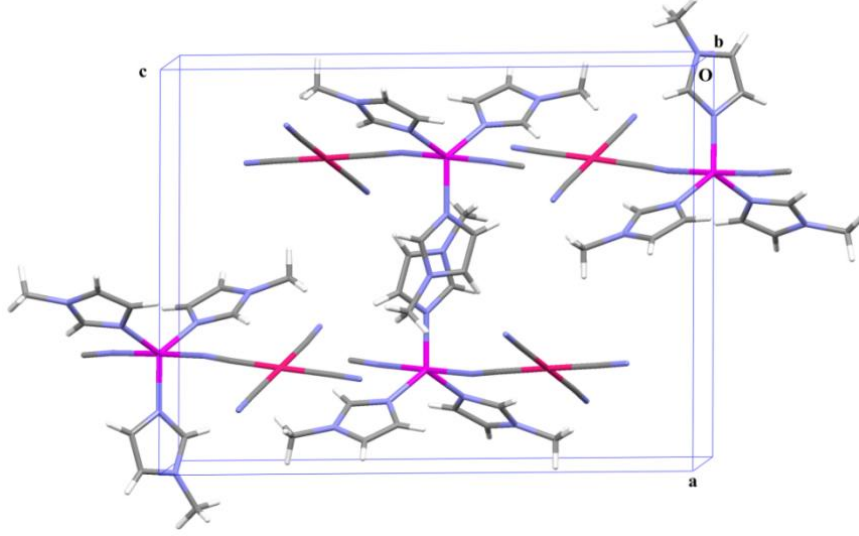
Çizelge 4.6. $[\text{Zn}(\text{1-meim})_3\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]$ kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları ($^\circ$)

Bağ uzunlukları (Å) ve açıları ($^\circ$)			
C13–Pd1	1,995 (2)	N3–Zn1	1,996 (2)
C14–Pd1	2,000 (2)	N5–Zn1	2,008 (18)
C15–Pd1	1,995 (2)	N7–Zn1	2,261 (18)
C16–Pd1	1,987 (2)	N8–Zn1	2,292 (18)
N1–Zn1	2,022 (18)		
N3–Zn1–N5	122,49 (7)	N1–Zn1–N8	89,15 (7)
N3–Zn1–N1	117,49 (7)	N7–Zn1–N8	177,02 (7)
N5–Zn1–N1	120,00 (8)	C16–Pd1–C15	92,18 (8)
N3–Zn1–N7	90,89 (7)	C16–Pd1–C13	85,80 (8)
N5–Zn1–N7	91,66 (7)	C15–Pd1–C13	177,96 (8)
N1–Zn1–N7	88,86 (7)	C16–Pd1–C14	179,15 (9)
N3–Zn1–N8	88,06 (7)	C15–Pd1–C14	88,52 (8)
N5–Zn1–N8	91,25 (7)	C13–Pd1–C14	93,49 (8)
C4–H4b \cdots Pd	3,024	C12–H12c \cdots Pd1	3,12

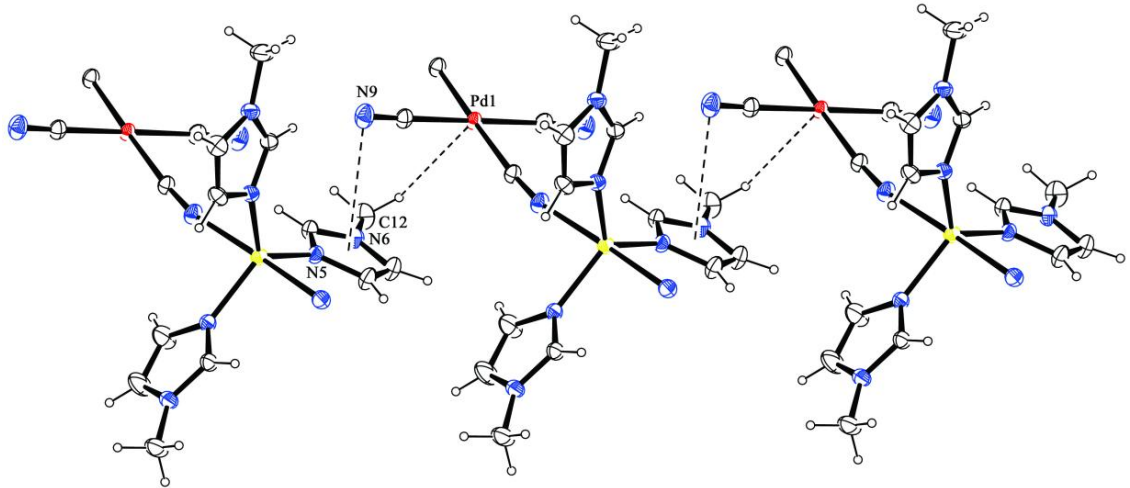
Kompleksin kristal paketlenmesi moleküler arası C-H \cdots Pd etkileşimleri ile oluşmaktadır (Şekil 4.15). Kompleksinin üç boyutlu birim hücre yapısı ve moleküller arası hidrojen bağlarının gösterimi Şekil 4.13 ve 4.14’de verildi. Kristalin paketlenmesinde hidrojen bağlarının önemli bir rol oynadığı görüldü. Moleküller arası C \equiv N \cdots π halka etkileşimleri komşu komplekslerin *l*-metilimidazol ligantına ait imidazol halkasının merkezi ile siyano ligantının N atomu arasında oluşmaktadır.

3 kompleksinin en önemli özelliklerinden biri anagustik etkileşim olarak bilinen zayıf C-H \cdots Pd etkileşimleri içermesidir. **3** kompleksinde *l*-metilimidazol ligantının metil grubunun hidrojenleriyle Pd(II) iyonu arasında zayıf C-H \cdots Pd etkileşimleri

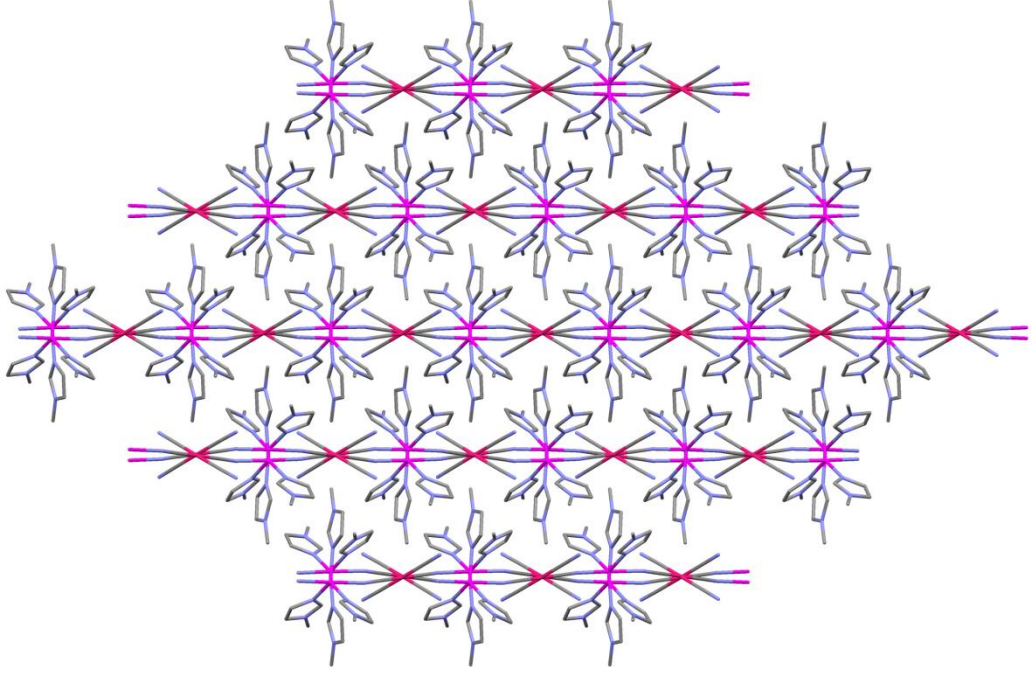
meydana gelmektedir [3 kompleksi için; C4–H4b···Pd = 3,024 Å, C12–H12c···Pd1 = 3,12 Å]. C–H···Pd bağ uzunlukları bu etkileşimlerin anagustik etkileşim olduğunu göstermektedir. Literatürde, C–H···M etkileşimi gösteren geçiş metal kompleksleri üzerine yapılan çalışmalar mevcuttur (Kawamoto and Kushi, 1992; Kawamoto et al., 1996).



Şekil 4.13. $[\text{Zn}(1\text{-meim})_3\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]$ kompleksinin üç boyutlu birim hücre yapısı.



Şekil 4.14. $[\text{Zn}(1\text{-meim})_3\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]$ kompleksine ait moleküller arası etkileşimler.



Şekil 4.15. $[\text{Zn}(1\text{-meim})_3\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]$ kompleksinin kristal paketlenmesi.

4.3.2. $[\text{Cd}(1\text{-meim})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_4]$ kompleksi

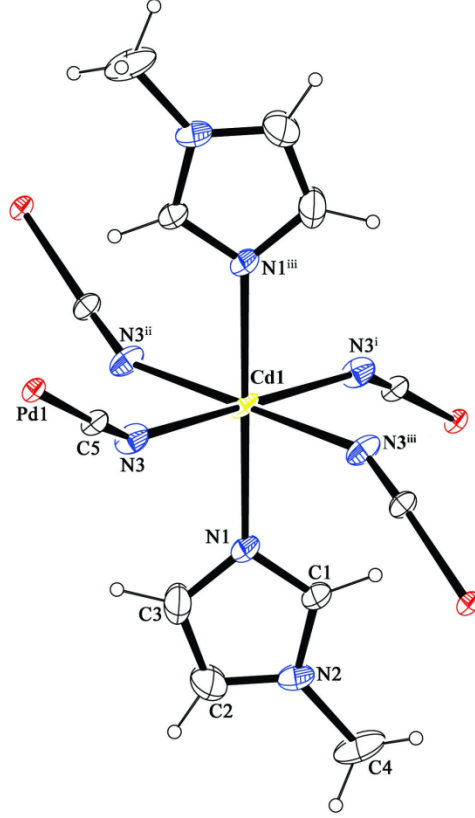
$[\text{Cd}(1\text{-meim})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_4]$ (**4**) kristaline ait kristallografik veriler Çizelge 4.7’de, bazı önemli bağ uzunlukları ile bağ açıları Çizelge 4.8’de ve kompleksin molekül yapısı Şekil 4.16’da verildi. **4** kompleksi monoklinik kristal sistemine sahip olup $C2/m$ uzay grubundadır. Dört siyano-karbon koordineli Pd(II) iyonu (dört CN grubu köprü pozisyonundadır) kare düzlemsel geometriye sahiptir. Pd(II) atomuna koordine olan siyano ligantının bağ uzunluğu $\text{Pd1-C5} = 1,9845 (19) \text{ \AA}$ ’dur. **4** kompleksinin yapısı, dört köprü CN grubunun C ucundan Pd(II) iyonuna, azot ucundan ise Cd(II) iyonuna koordine olması nedeniyle 4,4 merdiven tipindedir.

Çizelge 4.7. [Cd(*l*-meim)₂Pd(μ-CN)₄] kompleksine ait kristalografik veriler

Deneysel formül	C ₁₂ H ₁₂ N ₈ CdPd
Formül ağırlığı (gr mol ⁻¹)	487,10
Sıcaklık (K)	293 (2)
Dalga boyu (Å)	0,71073 Mo–K _α
Kristal sistemi	Monoklinik
Uzay grubu	C2/m
Birim hücre boyutları	
a, b, c (Å)	16,4032 (10); 7,6933 (5); 7,3147 (5)
α, β, γ (°)	90; 115,806 (5); 90
V (Å ³)	831,02 (9)
Z	2
Soğurma katsayısı (mm ⁻¹)	2,37
D _{calc} (Mg m ⁻³)	1,947
Veri toplamasında θ aralığı (°)	2,76-26,49
Ölçülen yansımalar	4601
Bağımsız yansımalar	938
Soğurma düzeltmesi	İntegrasyon Stoe X-RED (Stoe & Cie, 2001)
Arıtım yöntemi	En küçük kareler yöntemi
Son R indisleri [I > 2σ(I)]	R _{int} = 0,033
Son R indisleri (bütün veriler)	R1 = 0,018 wR2 = 0,045
Goodness değeri	1,15
Δρ _{maks} (eÅ ⁻³)	0,27
Δρ _{min} (eÅ ⁻³)	-0,46

Cd(II) iyonu çevresindeki sekizyüzlü koordinasyon, iki *l*-metilimidazol molekülünün halka içi N atomu ve dört siyano ligantının C atomuyla tamamlandı. Cd-N_{*l*-meim} bağ uzunlukları N1-Cd1 = 2,271 (2) Å ve Cd1-N1ⁱⁱⁱ = 2,271 (2) Å ile Cd-N_{siyano} bağ uzunlukları N3-Cd1 = 2,3766 (19) Å ve Cd1-N3^v = 2,3766 (19) Å' dur. Bu

sonuçlardan da anlaşılacağı gibi Cd-N_{1-meim} bağ uzunluğunun Cd-N_{siyano} bağ uzunluğundan daha kısa olduğu görüldü.



Şekil 4.16. [Cd(*l*-meim)₂Pd(μ-CN)₄] kompleksinin molekül yapısı.

Merkez metal atomunun çevresine ait bağ uzunlukları ve açıları dikkate alındığında, kadmiyum iyonunun bozunmuş sekizyüzlü geometriye sahip olduğu söylenebilir (Şekil 4.16).

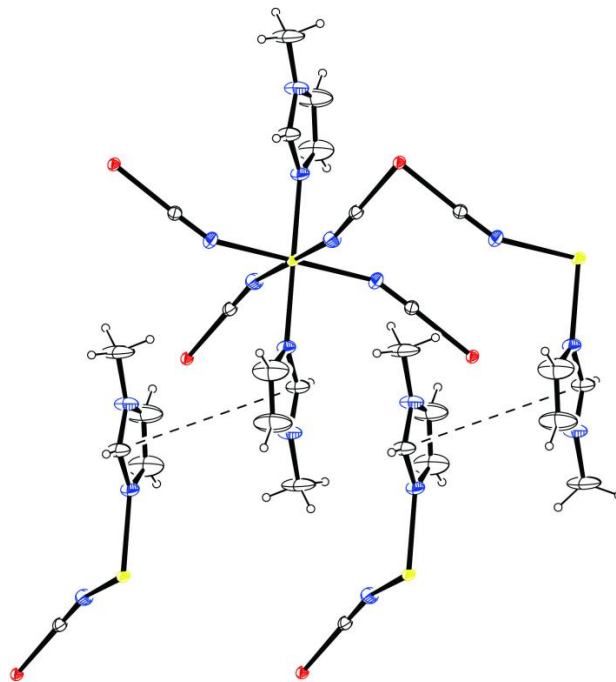
l-metilimidazol ligantlarının N1-Cd1-N3^{iv} = 87,35 (7)^o ve N1-Cd1-N3 = 92,65 (7)^o bağ açıları ile siyano ligantlarının N3^v-Cd1-N3 = 92,81(10)^o ve N3-Cd1-N3^{vi} = 87,19 (10)^o bağ açılarını oluşturan Cd1 ve N3 atomları bozunmuş sekizyüzlü geometrinin ekvator düzlemini meydana getirmektedir. N1ⁱⁱⁱ ve N1 atomları ise sekizyüzlü geometriyi tamamlamaktadır.

Çizelge 4.8. $[\text{Cd}(l\text{-meim})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_4]$ kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

Bağ uzunlukları (Å) ve açıları (°)			
N3–Cd1	2,3766 (19)	Cd1–N1 ⁱⁱⁱ	2,271 (2)
N1–Cd1	2,271 (2)	Cd1–N3 ^v	2,3766 (19)
Pd1–C5 ⁱ	1,9845 (19)		
C5 ⁱ –Pd1–C5	89,64 (11)	N1–Cd1–N3	92,65 (7)
C5 ⁱⁱ –Pd1–C5	90,36 (11)	N3 ^v –Cd1–N3	92,81 (10)
N1–Cd1–N3 ^{iv}	87,35 (7)	N3–Cd1–N3 ^{vi}	87,19 (10)

Simetri kodları: (i) $x, -y, z$; (ii) $-x+1, y, -z+2$; (iii) $-x+1, -y, -z+2$; (iv) $-x+1, -y+1, -z+1$; (v) $-x+1, y, -z+1$; (vi) $x, -y+1, z$.

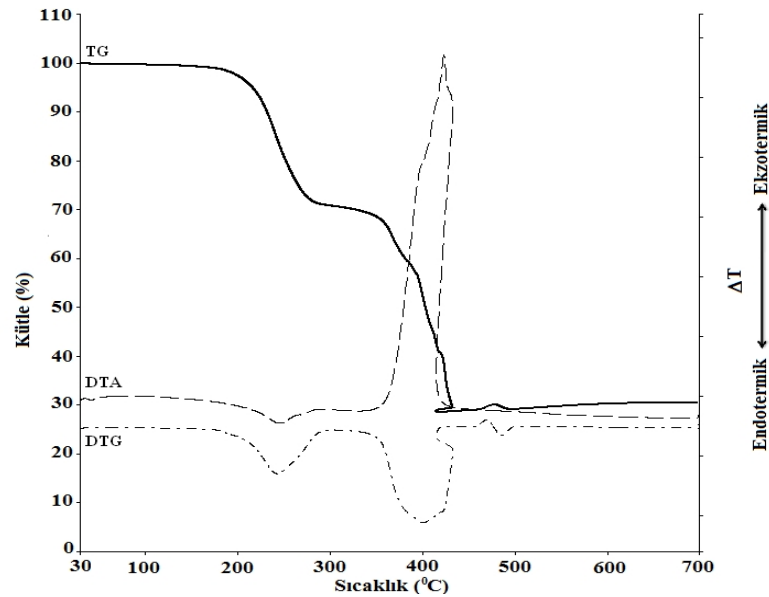
Kristalin paketlenmesi iki boyutlu tabakalar arası $\pi \cdots \pi$ etkileşmeleri ile meydana gelmiştir. Tabakalar arası $\pi \cdots \pi$ etkileşmeleri komşu imidazol halkaları arasında olmaktadır. Bu etkileşmeler sonucunda üç boyutlu yapı elde edilmektedir (Şekil 4.17).

**Şekil 4.17.** $[\text{Cd}(l\text{-meim})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_4]$ kompleksindeki $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri.

4.4. Termik Analiz Çalışmaları

Deneysel çalışmalar sonucu elde edilen $[\text{Ni}(1\text{-meim})_4\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (**1**), $[\text{Cu}(1\text{-meim})_4\text{Pd}(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**2**), $[\text{Zn}(1\text{-meim})_3\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]$ (**3**), $[\text{Cd}(1\text{-meim})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_4]$ (**4**), $[\text{Cu}(2\text{-meim})_2\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (**5**), $[\text{Zn}(2\text{-meim})_4\text{Pd}(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**6**) ve $[\text{Cd}(2\text{-meim})_2\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (**7**) komplekslerinin termik analiz (TG, DTG ve DTA) eğrileri Şekil 4.18-4.24’ de verildi, termoanalitik verileri ise Çizelge 4.9 ve 4.10’ da gösterildi.

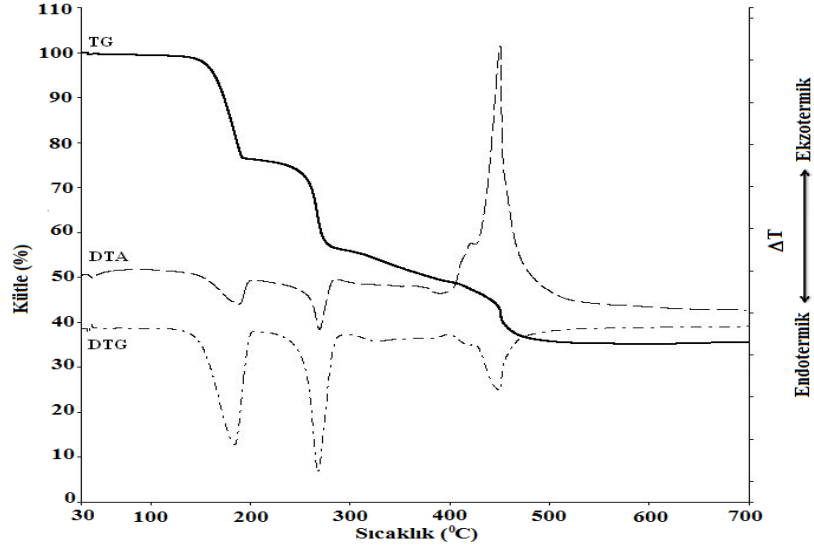
Elde edilen termik analiz sonuçlarına göre **1**, **2**, **3** ve **4** komplekslerinden sadece **2** ve **3** kompleksleri üç aşamada termal bozunmaya uğramıştır. Diğer kompleksler iki aşamada termal bozunumunu tamamladı. Diğer iki kompleks iki aşamada termal bozunumunu tamamlamaktadır.



Şekil 4.18. $[\text{Ni}(1\text{-meim})_4\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (**1**) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri.

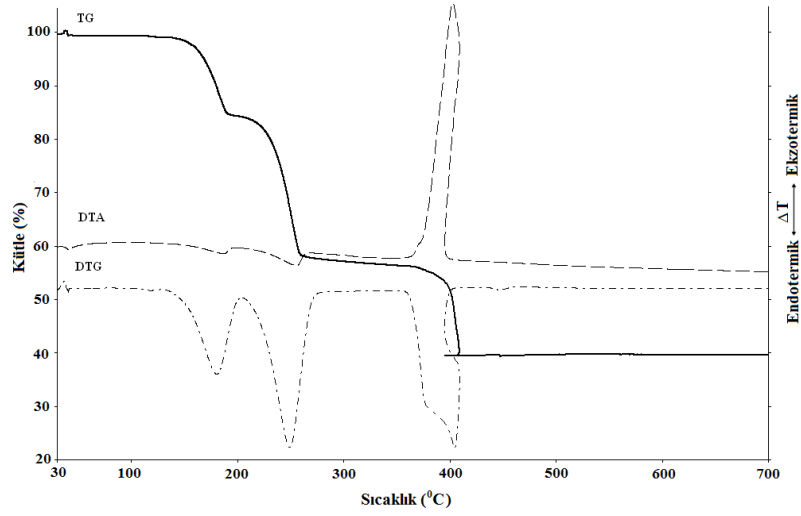
Şekil 4.18’de görüldüğü gibi siyano köprülü $[\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2)_4\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (**1**) kompleksi iki aşamada termal olarak bozunmaktadır. **1** kompleksinin yapısında bulunan 4 mol 1-metilimidazol molekülü endotermik ($\text{DTG}_{\text{maks}} = 243 \text{ }^\circ\text{C}$) olarak uzaklaşmaktadır (Hes. %54,95; Bul. %55,10). Yapıdan liganın ayrılmasından sonra

398-441 °C sıcaklık aralığında ekzotermik basamakta 4 mol CN grubu tamamen uzaklaşmaktadır (Hes. %17,41; Bul. %16,55). Bu iki basamakta kompleksdeki organik kısım tamamen yanarak geride sadece NiO ve PdO metal oksitleri bozunma ürünü olarak kalmaktadır (Hes. %32,98; Bul. %31,40).



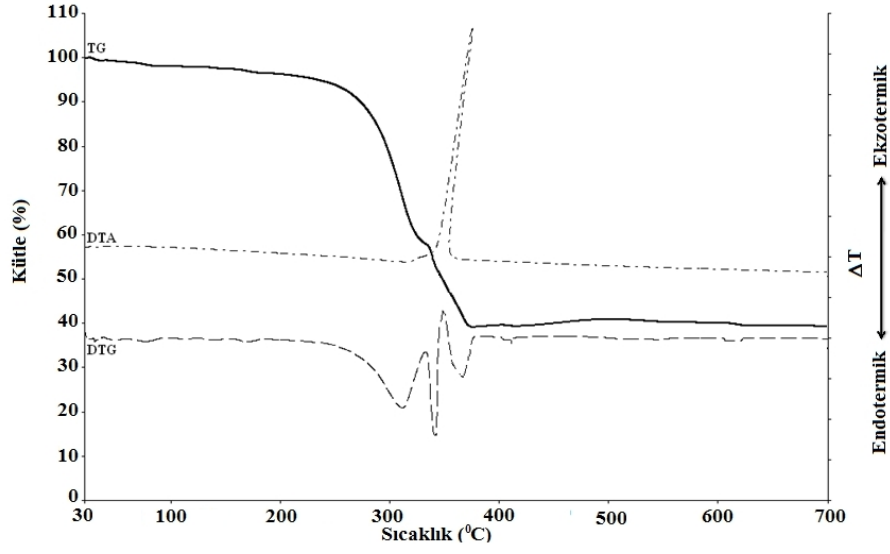
Şekil 4.19. $[\text{Cu}(\text{I-meim})_4\text{Pd}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**2**) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri.

Şekil 4.19'da görüldüğü gibi $[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2)_4\text{Pd}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**2**) kompleksi üç aşamada bozunmaktadır. 30-139 °C aralığında gözlenen endotermik basamakta 1 mol su ligantı yapıdan uzaklaşmaktadır (Hes. %2,90; Bul. %2,74). 139-278 °C aralığına karşılık gelen ikinci aşamada ise 4 mol *I*-metilimidazol ligantı bozunmaktadır (Hes. %53,93; Bul. %52,72). Üçüncü basamakta, DTA eğrisinde görülen şiddetli ekzotermik pik ($\text{DTG}_{\text{maks}} = 451$ °C) CN grubunun tamamen yanmasından kaynaklanmaktadır. Son olarak CN grubunun yapıdan uzaklaşmasıyla CuO ve PdO metal oksitleri ürün olarak kalmaktadır (Hes. %31,80; Bul. %31,33).



Şekil 4.20. $[\text{Zn}(1\text{-meim})_3\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]$ (**3**) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri.

Şekil 4.20’ de görüldüğü gibi $[\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2)_3\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (**3**) kompleksi üç aşamada bozunmaktadır. İlk aşamada 131-204 °C aralığında gözlenen endotermik basamakta 1 mol *l*-metilimidazol ligandı yapıdan uzaklaşmaktadır (Hes. %15.72; Bul. %15.86). İkinci aşamada ise 204-279 °C aralığında 2 mol *l*-metilimidazol ligantı bozunmaktadır (Hes. %31.44; Bul. %31.65). Üçüncü basamakta, DTA eğrisinde görülen şiddetli ekzotermik pik ($\text{DTG}_{\text{maks}} = 402 \text{ }^\circ\text{C}$) CN grubunun tamamen yanmasından kaynaklanmaktadır (Hes. %19,92; Bul. %19,04). Son olarak CN grubunun yapıdan uzaklaşmasıyla ZnO ve PdO metal oksitleri ürün olarak kalmaktadır (Hes. % 39,03; Bul. %39,45).



Şekil 4.21. $[\text{Cd}(\text{I-meim})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_4]$ (**4**) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri.

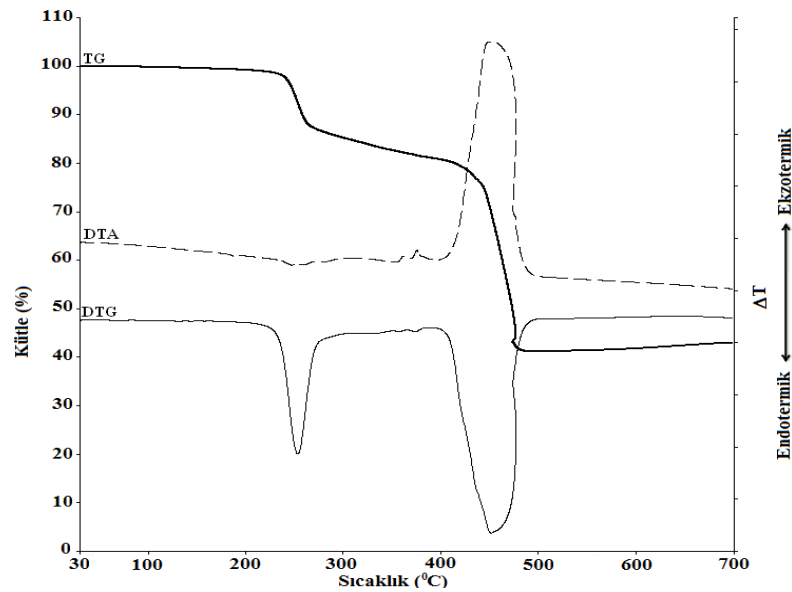
Şekil 4.21’de görüldüğü gibi siyano köprülü $[\text{Cd}(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2)_2\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (**4**) kompleksi iki aşamada termal olarak bozunmaktadır. **4** kompleksinin yapısında bulunan 2 mol *I*-metilimidazol molekülü endotermik ($\text{DTG}_{\text{maks}} = 299 \text{ }^\circ\text{C}$) olarak uzaklaşmaktadır (Hes. %33,71; Bul. %34,19). Yapıdan ligantın ayrılmasından sonra 305-390 $^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında ekzotermik basamakta 4 mol CN grubu tamamen uzaklaşmaktadır (Hes. %21,36; Bul. % 21,42). Bu iki basamakta kompleksdeki organik kısım tamamen yanarak geride sadece CdO ve PdO metal oksitleri bozunma ürünü olarak kalmaktadır (Hes. %44,92; Bul. %43,39).

Çizelge 4.9. M-Pd-I-meim komplekslerinin termoanalitik verileri

Aşama	Kompleksler	Sıcaklık Aralığı(°C)	DTG _{maks}	Ayrılan Grup	Kütle kaybı %		Kütle kaybı %		Kalan Ürün
					Hes	Bul	Hes	Bul	
1.	[Ni(C ₄ H ₆ N ₂) ₄ Pd(CN) ₄] (1)	181-398	243 (+)	4(C ₄ H ₆ N ₂)	54,95	55,10			
2.	[NiPd(CN) ₄]	398-441	422 (-)	4(CN)	17,41	16,55	32,98	31,40	NiO+PdO
1.	[Cu(C ₄ H ₆ N ₂) ₄ Pd(CN) ₄]·H ₂ O (2)	30-139	82 (+)	H ₂ O	2,90	2,74			
2.	[Cu(C ₄ H ₆ N ₂) ₄ Pd(CN) ₄]	139-278	267 (+)	4(C ₄ H ₆ N ₂)	53,93	52,72			
3.	[CuPd(CN) ₄]	278-507	451 (-)	4(CN)	16,77	15,95	31,80	31,33	CuO+PdO
1.	[Zn(C ₄ H ₆ N ₂) ₃ Pd(CN) ₄] (3)	131-203	180 (+)	(C ₄ H ₆ N ₂)	15,72	15,86			
2.	[Zn(C ₄ H ₆ N ₂) ₂ Pd(CN) ₄]	203-279	248 (+)	2(C ₄ H ₆ N ₂)	31,44	31,65			
3.	[ZnPd(CN) ₄]	279-412	402 (-)	4(CN)	19,92	19,04	39,03	39,45	ZnO+PdO
1.	[Cd(C ₄ H ₆ N ₂) ₂ Pd(CN) ₄] (4)	96-305	299 (+)	2(C ₄ H ₆ N ₂)	33,71	34,19			
2.	[CdPd(CN) ₄]	305-390	364 (-)	4(CN)	21,36	22,42	44,92	43,39	CdO+PdO

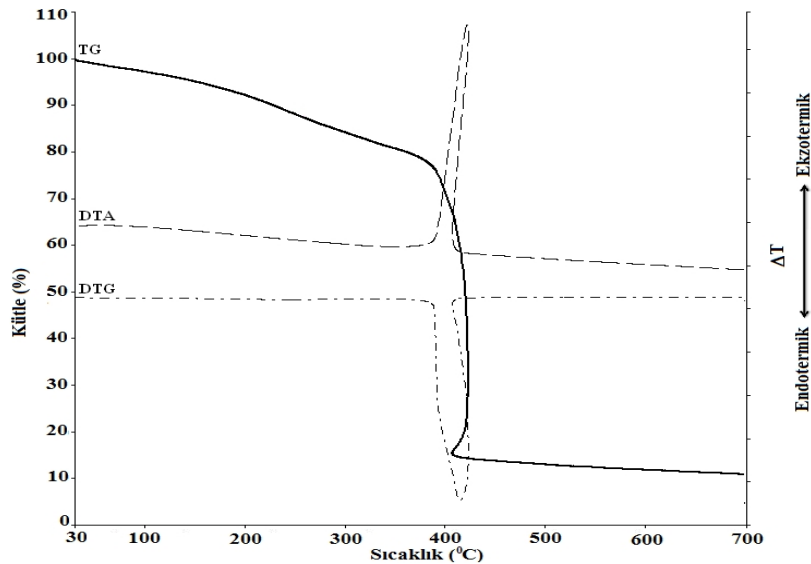
*(+): Endotermik, (-): Ekzotermik, Hes: Hesaplanan, Bul: Bulunan

Elde edilen termik analiz sonuçlarına göre **5**, **6** ve **7** komplekslerinden sadece **6** kompleksi üç aşamada termal bozunmaya uğrarken diğer kompleksler ise iki aşamada termal bozunma yapmaktadır.



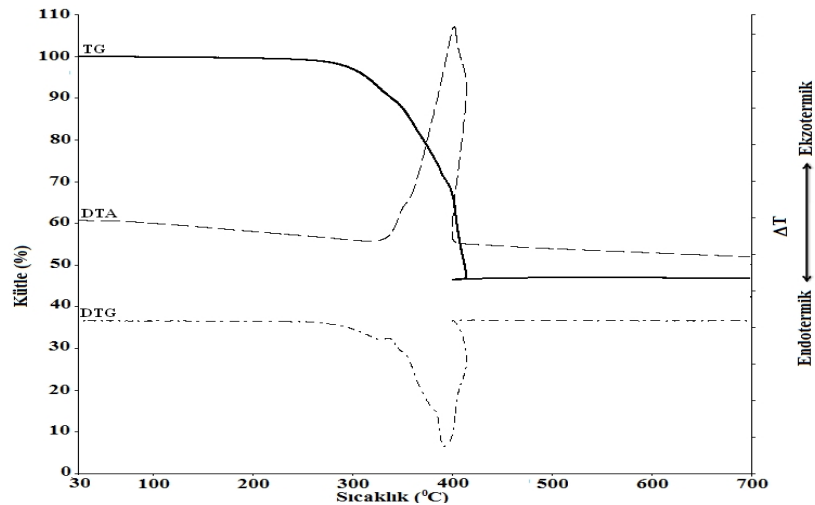
Şekil 4.22. [Cu(2-meim)₂Pd(CN)₄] (5) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri.

Şekil 4.22’de görüldüğü gibi siyano köprülü $[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2)_2\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (**5**) kompleksi iki aşamada termal olarak bozunmaktadır. **5** kompleksinin yapısında bulunan 2 mol 2-metilimidazol molekülü endotermik ($\text{DTG}_{\text{maks}} = 255 \text{ }^\circ\text{C}$) olarak uzaklaşmaktadır (Hes. %37,47; Bul. %37,36). Yapıdan liganın ayrılmasından sonra 448-505 $^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında ekzotermik basamakta 4 mol CN grubu tamamen uzaklaşmaktadır (Hes. %23,74; Bul. % 24,24). Bu iki basamakta kompleksdeki organik kısım tamamen yanarak geride sadece CuO ve PdO metal oksitleri bozunma ürünü olarak kalmaktadır (Hes. %45,98; Bul. %44,91).



Şekil 4.23. $[\text{Zn}(2\text{-meim})_4\text{Pd}(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**6**) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri.

Şekil 4.23’de görüldüğü gibi siyano köprülü $[\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2)_4\text{Pd}(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**6**) kompleksi üç aşamada bozunmaktadır. 30-107 $^\circ\text{C}$ aralığında gözlenen endotermik basamakta 1 mol su liganı yapıdan uzaklaşmaktadır (Hes. %2,89; Bul. %2,55). 107-383 $^\circ\text{C}$ aralığına karşılık gelen ikinci aşamada ise 4 mol 2-metilimidazol liganı kompleksi terketmektedir (Hes. %52,77; Bul. %49,75). Üçüncü basamakta, DTA eğrisinde görülen şiddetli ekzotermik pik ($\text{DTG}_{\text{maks}} = 373 \text{ }^\circ\text{C}$) CN grubunun tamamen yanmasından kaynaklanmaktadır. Son olarak CN grubunun yapıdan uzaklaşmasıyla ZnO ve PdO metal oksitleri ürün olarak kalmaktadır (Hes. %32,75; Bul. %31,53).



Şekil 4.24. $[\text{Cd}(2\text{-meim})_2\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (**7**) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri.

Şekil 4.24’de görüldüğü gibi siyano köprülü $[\text{Cd}(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2)_2\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (**7**) kompleksi iki aşamada termal olarak bozunmaktadır. **7** kompleksinin yapısında bulunan 2 mol 2-metilimidazol molekülü endotermik ($\text{DTG}_{\text{maks}} = 383 \text{ }^\circ\text{C}$) olarak uzaklaşmaktadır (Hes. %33,71; Bul. %34,44). Yapıdan liganın ayrılmasından sonra 394-421 $^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında ekzotermik basamakta 4 mol CN grubu tamamen uzaklaşmaktadır (Hes. %21,36; Bul. % 20,24). Bu iki basamakta kompleksdeki organik kısım tamamen yanarak geride sadece CdO ve PdO metal oksitleri bozunma ürünü olarak kalmaktadır (Hes. %51,40; Bul. %49,82).

Çizelge 4.10. M-Pd-2-meim komplekslerinin termoanalitik verileri

Aşama	Kompleksler	Sıcaklık Aralığı($^\circ\text{C}$)	DTG_{maks}	Ayrılan Grup	Kütlekayı %		Kütlekayı %		Kalan Ürün
					Hes	Bul	Hes	Bul	
1.	$[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2)_2\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (5)	211-448	(+) 255	$2(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2)$	37,47	38,36			
2.	$[\text{CuPd}(\text{CN})_4]$	448-505	(-) 464	$4(\text{CN})$	23,74	24,24	45,98	44,91	$\text{CuO}+\text{PdO}$
1.	$[\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2)_4\text{Pd}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (6)	30-107	(+)72	H_2O	2,89	2,55			
2.	$[\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2)_4\text{Pd}(\text{CN})_4]$	107-383	(+)373	$4(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2)$	52,77	49,75			
3.	$[\text{ZnPd}(\text{CN})_4]$	383-421	(-) 412	$4(\text{CN})$	16,72	16,17	32,75	31,53	$\text{ZnO}+\text{PdO}$
1.	$[\text{Cd}(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2)_2\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (7)	239-394	(+) 383	$2(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2)$	33,71	34,44			
2.	$[\text{CdPd}(\text{CN})_4]$	394-421	(-) 377	$4(\text{CN})$	21,36	20,24	51,40	49,82	$\text{CdO}+\text{PdO}$

*(+): Endotermik, (-): Ekzotermik, Hes: Hesaplanan, Bul: Bulunan

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, deniz suyunun damıtılması, moleküler elek olarak kimyasal saflaştırmada kötü kokuların tutulması, güneş pillerinin yapımı, kanser kemoterapisi ve izomerlerin ayrılması gibi uygulama alanları bulunan, $[\text{Ni}(I\text{-meim})_4\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (**1**), $[\text{Cu}(I\text{-meim})_4\text{Pd}(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**2**), $[\text{Zn}(I\text{-meim})_3\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]$ (**3**), $[\text{Cd}(I\text{-meim})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_4]$ (**4**), $[\text{Cu}(2\text{-meim})_2\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (**5**), $[\text{Zn}(2\text{-meim})_4\text{Pd}(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**6**) ve $[\text{Cd}(2\text{-meim})_2\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (**7**) siyano köprülü hetero-nükleer polimerik kompleksler ilk kez kimyasal yollardan sentezlendi ve komplekslerin elementel analiz, titreşim (kırmızı-altı ve Raman) spektroskopisi, termik analiz, X-ışını kırınımı yöntemi ile yapısal özellikleri belirlendi.

Komplekslerin kırmızı-altı ve Raman spektrumlarındaki karakteristik titreşim piklerinden komplekslerin yapısı hakkında yorum yapıldı. Özellikle $\text{M}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{Pd}$ tabaka yapısına ait $\nu(\text{CN})$, $\nu(\text{PdC})$ ve $\delta(\text{PdCN})$ titreşim bantlarının varlığından dolayı yapıların beklenildiği gibi köprülü olduğu sonucuna varıldı. Ayrıca kırmızı-altı ve Raman spektrumlarındaki $\nu(\text{CH})$, $\nu(\text{CH}_3)$, ν_{ring} , $\nu(\text{N}-\text{CH}_3)$, δ_{ring} gerilme titreşim bantları ile $\delta(\text{CH}_3)$, $\gamma(\text{NH})$, $\gamma(\text{CH})$ eğilme ve bükülme titreşim bantlarından *I*-metilimidazol ve 2-metilimidazol ligantlarının varlığı belirlendi ve bu bantlara ait bir takım frekans kaymaları gözlemlendi. Bu kaymaların nedeni, *I*-metilimidazolün ve 2-metilimidazolün bağ yapmayan azotundan $\text{M} = \text{Ni}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Zn}(\text{II})$ veya $\text{Cd}(\text{II})$ iyonuna bağlanması olarak açıklandı.

Tek kristalleri elde edilen $[\text{Zn}(1\text{-Meim})_3\text{Pd}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]$ (**3**) ve $\text{Cd}(I\text{-Meim})_2\text{Pd}(\mu\text{-CN})_4$ (**4**) komplekslerinin X-ışınları tek kristal çalışmaları yapılarak polimerik molekül yapıları aydınlatıldı. Siyano köprülü zincirlerden oluşan **3** ve **4** komplekslerinde *I*-metilimidazol ligandının yapıya tek dişli olarak koordine olduğu belirlendi. **3** kompleksinin bir boyutlu polimerik zincir yapısına, **4** kompleksinin ise 4,4 merdiven yapısına sahip olduğu X-ışını kırınım yöntemi ile tespit edildi. **3** ve **4** kompleksinin kristal sistemleri, monoklinik olmasına rağmen **3** kompleksi $P2_1/c$ uzay

grubuna, **4** kompleksi ise $C2/m$ uzay grubuna sahiptir. **3** ve **4** komplekslerinde Pd(II) iyonunun çevresinin kare düzlem, **3** kompleksinde Zn(II) iyonunun çevresinin bozunmuş üçgen çift piramit, **4** kompleksinde ise Cd(II) iyonunun bozunmuş sekizyüzlü geometriye sahip olduğu açığa çıktı.

Elde edilen tüm komplekslerin termik özellikleri TG, DTG ve DTA teknikleri kullanılarak incelendi ve bozunma ürünleri belirlendi. Bazı komplekslerin üç, bazı komplekslerin ise iki aşamada termal bozunumlarını tamamladığı görüldü. Üç aşamalı bozunmanın meydana geldiği komplekslerde ilk olarak su ligantı yapıdan ayrılırken sonraki aşamalarda sırasıyla N-donör atomlu ligantlar ve siyano ligantlarının uzaklaştığı, son ürün olarak ise metal oksitlerin kaldığı tespit edildi. Komplekslerin termik kararlılıklarının periyot boyunca düzgün bir şekilde azaldığı gözlemlendi.

Köprü yapıcı siyano ligantı ve şelat yapıcı tek dişli 1-metilimidazol ile 2-metilimidazol ligantları kullanılarak elde edilen siyano köprülü polimerik komplekslerin birim formülleri kullanılarak teorik olarak karbon (C), azot (N) ve hidrojen (H) yüzde oranları hesaplandı ve deneysel olarak elde edilen elementel analiz sonuçları ile karşılaştırıldı. Deneysel ve teorik verilerin birbirleriyle uyuşması sonucunda komplekslerin metal:ligant oranları belirlendi.

Bu yapılarla ilgili olarak şunları önermek mümkündür:

1. Siyano köprülü polimerik komplekslerin en önemli özelliği geniş uygulama alanlarına sahip olmalarıdır. Bu komplekslerin sentezi ve yapılarının aydınlatılmasının yanısıra uygulama alanlarının da araştırılmasının oldukça önemli olduğu görülmektedir.

2. Bu tür komplekslerin moleküler mıknatıs olarak kullanılmalrı göz önünde bulundurularak özellikle **1**, **2** ve **5** komplekslerinin düşük sıcaklık manyetik duyarlılıkları incelenebilir. Sonuçlara bağlı olarak moleküler mıknatıs olarak kullanılıp kullanılmayacağı tespit edilebilir.

3. Sentezlenen siyano köprülü polimerik komplekslerin teorik hesaplamaları yapılarak teorik ve deneysel veriler karşılaştırılıp yorumlanabilir.

6. KAYNAKLAR DİZİNİ

- Abrahams, B. F., Hoskins, B. F., Robson, R., 1990, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 60.
- Akyüz, S., Dempster, A.B., Morehouse, R.L., Suzuki, S., 1973, An Infrared and Raman Spectroscopic study of some metal pyridine tetracyanonickelate complexes, *J. Mol. Structures*, 17, 105-125.
- Albert, N.L., Keiser, W.E. and Szymanski, H.A., 1970, *IR Theory and Practica of infrared spectroscopy*, Plenum Pres, New York, 2 nd ed.
- Altomare, A., Burla, M.C., Camalli, M., Cascarano, G., Giacovazzo, C., Guagliardi, A., Moliterni, A.G.G., Polidori, G. and Spagna, R., 1999, SIR97: A new tool for crystal structure determination and refinement, *Journal of Applied Crystallagraphy*, 32, 115 - 119.
- Banwell, C.N., 1983, *Fundamentals of molecular spectroscopy*, McGraw Hill, London.
- Baver, H.H., Christian, G.D. and O' Reilly, J.E., 1978, *Enstrümental analysis*, Allyn and Bacon, Inc., Boston, London, Sydney, Toronto.
- Bell, C. M., Arendt, M. F., Gomez, L., Schmel, R. H., Mallouk, T. E., 1994, *J. Am. Chem. Soc.*, 116, 8374.
- Bellocq, A.M. and Garrigou-Lagrange C., 1969, *J. Chim. Phys. Physico-Chim. Biol.* 66, 1511.
- Bransden, B.H. and Joachain, C.J., 1983, *Physics of atoms and molecules*, Longman, London.
- Brahmi, R., Kappenstein, C., Cernák, J., Duprez, D., In: B. Delmon, et al. (eds.), 1998, *Preparation of Catalysts*, Elsevier, Amsterdam.
- Brahmi, R., Kappenstein, C., Cernák, J., Duprez, D., Sadel, A., 1999, *J.Chim. Phys.*, 96.
- Braustein, P., Oswald, B. and Tiripicchio, A. and Tiripicchio-Camellini, M., 1991, Novel Bonding Mode for a Cyanometalate Ligand: Synthesis and Crystal Structure of the Mn_4Pd_4 Cluster $[(OC)Pd(\mu-NC)Mn(\eta-C_5H_4Me)(CO)_2]_4$ Containing an Orthogonal Arrangement of Helical Units , *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29, 1140-1143.
- Boellaard, E., Kraan, A. M. Van der, Geus, J. W., 1994, *Scientific Basis for the Preparation of Heterogeneous Catalysts*, vol. 3, Elsevier, Amsterdam.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Burnett, M.N. and Johnson, C.K., 1996, ORTEPIII. Report ORNL-6895. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
- Cernak, J., Skorsepa, J., Abboud, K.A., Meisel, M.W., Orendac, M., Orendacova, A. and Feher, A., 2001, Preparation, Crystal Structure And Magnetic Properties Of $\text{Cu(en)}_2\text{Pd(CN)}_4$, *Inorg. Chim. Acta*, 326, 3-8.
- Chang. R., 1971, Basic principles of spectroscopy, McGraw Hill, New York, 13p.
- Cram, D.J., 1988, The Design of Molecular Hosts, Guests, and Their Complexes. *Angew. Chem, Int. Ed. Engl*, 27, 1009-1020.
- Colthup, N.B., Daly, L.H. and Wiberley, S.E., 1964, Introduction to infrared and Raman spectroscopy, Academic Press, New York.
- Cotton, F.A., 1970, Chemical applications of group theory, Wiley, London.
- De Oliveira Legendre, A., Mauro, A. E., Rodrigues de Oliveira, M. A., Do Prado Gambardella, M. T., 2008, *Inorganic Chemistry Communications*, 11, 896-898.
- David, A.C. and Jeanne, E., 1997, *Pemberton Journal Of Raman Spectroscopy*, 28, 939-946.
- Ferrere, S., 2000, *Chem. Mater.*, 12, 1083.
- Ferlay, S., Mallah, T., Ouahes, R., Veillet, P. and Verdaguer, M., 1999, *Inorg. Chem.*, 38, 229.
- Farrugia, L.J., 1997, ORTEPIII, Molecular drawing program, *Journal of Applied Chemistry*, 30, 565.
- Fritz, M., Rieger, D., Bär, E., Beck, G., Fuchs, J., Holzmann, G. and Fehlhammer, W.P., 1992, Octahedro octahedra and tetrahedra. II. Tetra- to heptanuclear carbonyl(cyano)chromato, -molybdato and -tungstato complexes of 3d metals *Inorg. Chim. Acta*, 198, 513-526.
- Gans, P., 1992, *Vibrating Molecules*, Chapman and Hall, London, 33, 57- 84.
- Gans, P., 1971, *Vibrating molecules*, Chapman and Hall, London.
- Groeneman, R. H., Macgillvray, L. R. and Atwood, L., 1998, Aromatic Inclusion Within A Neutral Cavity-Containing Rectangular, Grid. *Chem. Commun.*, 2735-2736.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Hanko, J., Orendac, M., Kuchar, J., Zac, Z., Cernak J., Orendacova, A., Feher, A. 2007, Solid State Communications, 142, 128-131.
- Hofmann, K.A. and Küspert, F., 1897, Verbindungen Von Kohlen Wasserstofften Mit Metal Falzen, Zu Anorg. Chem., 15, 204-207.
- Iwamoto, T., Atwood, J.L., Davies, J.E.D. and MacNicol, D.D., 1984, Academic Press, 4, 29-57.
- Iwamoto, T., Kitazawa, T., Nishikiori, S., Kuroda, R., IN: P. Bernier, AL. (EDS.), 1993. Chemical Physics of Intercalation II. Plenum Pres, New York, p. 325.
- Iwamoto, T., 1996, J. Incl. Phenomena, 24, 61.
- Jones, L.H., 1971, Inorganic Vibration Spectroscopy, Marcel Dekker, 129 p.
- Kämper, M., Wagner, M., Weiss, A., 1979, Angew. Chem., 91, 517.
- Kawamoto, T., and Kushi, Y., 1992, Crystal and Molecular Structure of Tetrapalladium Cluster with a C,N,S-Tridentate Ligand, Chem. Lett., 21,6, 1057.
- Kawamoto, T., Nagasawa, I., Kuma, H. and Kushi, Y., 1996, Pd···H-C Interactions. Preparation and Structure of Orthometalated Tetranuclear Complexes of Palladium(II) and Platinum(II), Inorg. chem., 35, 2427-2432.
- Keller, S. W. and Lopez, S. J., 1999, A Two-Dimensional Geomimetic Coordination Polymer Containing Pentagonal Cavities, Am. Chem. Soc., 121, 6306-6307.
- Kim, C.-H., Soma, T., Nishikiori, S. and Iwamoto, T., 1996, A Novel Three Dimensional Cyano-Linked Metal-Complex Host Clathrate $[\{Cd(imH)\}\{Cd(CN)_3(imH)\}\{Cd(CN)_3\}] \cdot C_6H_6$ (imH = imidazole): X-Ray Single Crystal Structure and Solid State ^{113}Cd and 2H NMR, Chem. Lett., 25, 89 - 90.
- Kimizuki, N., Handa, T., Ichinose, I., Kunitake, T., 1994, Angew. Chem Int. Ed. Engl., 33, 2483.
- Kitizawa, T., Fukunaga, M., Takahashi, M., Takeda, M., 1994, Mol. Cryst. Liq. Cryst. A, 244, 331-336.
- Kuchar, J., Černák, J. and Abboud, K., 2004, The One-Dimensional Structure Of $Cu(Dmen)_2Pd(CN)_4$, Acta Cryst., C60, M492 - M494.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Kumar, R.K. and Goldberg, I., 1998, Supramolecular Assembly of Heterogeneous Multiporphyrin Arrays-Structures of $[[\text{Zn}(\text{tpp})_2(\text{tpyp})]]$ and The Coordination Polymer $[[[\text{Mn}(\text{tpp})]_4(\text{tpyp})(\text{ClO}_4)_2]$, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 37, 3027-3030.
- Kürkçüoğlu, G.S., Yeşilel, O.Z., Kavlak, İ., Kurtaran, S., ve Büyükgüngör, O., 2009 a, Synthesis, Characterization and Crystal Structure of a Novel Three-Dimensional Supramolecular Framework Containing $\text{Ni} \cdots \pi$ Interaction Heteronuclear Complex: $\{[\text{Cu}(4(5)\text{-Meim})_4][\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$, *J. Inorg. Organomet. Polym.*, 19, 314 -321.
- Kürkçüoğlu, G.S., Yeşilel, O. Z., Kavlak İ., ve Büyükgüngör, O., 2009 b, Nickel(II) $\cdots \pi$ interaction in $[\text{M}(\text{ampy})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (M = Zn(II) and Cd(II), ampy = 2-aminomethylpyridine): Syntheses, vibrational spectroscopy, thermal analyses and crystal structures of cyano-bridged heteronuclear polymeric complexes, *J. Mol. Struct.*, 920, 220-226.
- Kürkçüoğlu, G. S., Yeşilel, O. Z., Kavlak, İ. ve Büyükgüngör, O.; 2009 c, Synthesis, IR Spectrum, Thermal Analysis, and Crystal Structure of the Cyano-bridged Heteronuclear Polymeric Complex: $[\text{Zn}(\text{teta})\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$, *ZAAC.*, 635,175-178.
- Kürkçüoğlu, G. S., Yeşilel, O. Z., Kavlak, İ., ve Büyükgüngör, O., 2009 d, Hetero-Metallic Coordination Polymers: Syntheses, Vibrational Spectra, Thermal Analyses and Crystal Structures of $\text{trans-}[\text{M}(\text{N-Meim})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]_n$ (M = Cu(II), Zn(II) and Cd(II)), *J. Inorg. Organomet. Polym.*, 19, 539-548.
- Kürkçüoğlu, G. S., Yeşilel, O. Z., Çaylı, İ., ve Büyükgüngör, O., 2009 e, Synthesis, crystal structure, vibrational spectra and termal properties of the cyano-bridged hetero-nuclear polymeric complex $[\text{Cd}(\text{pea})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_4]_n$, *Z. Kristallogr.*, 224, 493 - 498.
- Kürkçüoğlu, G.S., Kantarcı, Z., Coşkun, R. ve Şenyel, M., 2003, Infrared Spectroscopic and Gravimetric Studies on the Dicyclohexylaminecadmium(II) Tetracyanopalladate(II) Host-Aromatic Guest Systems, *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 45, 129 - 137.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Laidler, W.M., Denning, R.G., Verbiest, T., Chauchard, E., Persoons, A., 1993, *Nature*, 363, 58.
- Lambert, J.B., 1998, *Organic structural spectroscopy*, Prentice hall, New Jersey, USA.
- Ladd, M.F.C. and Palmer, R.A., 1985, *Structures Determination by X-ray Crystallography*, Plenum Press, New York.
- Lin, W., Evans, O.P., Xiong, R.G. and Wang, Z., 1998, *Supramolecular Engineering of Chiral and Acentric 2D Networks*, *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 13272 - 13273.
- Manna, S. C., Ribas, J., Zangrando, E., Chaudhuri, N. R., 2007, *Polyhedron*, 26, 3189-3198.
- Nakamoto, K., 1978, *Infrared And Raman Spectra of Inorganic And Coordination Compounds*, John Willey And Sons, New York, 448 p.
- Nakamoto, K., 1986, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley, New York, 4th ed.
- Ohba, M., Okawa, H., Fukita, N. and Hashimoto, Y., 1997, *J. Am. Chem.Soc.*, 119, 1011.
- Önal, İ., 2007, *Siyano Köprülü Polimerik Komplekslerin Sentezi, Spektroskopik, Termik Ve Yapısal Özelliklerinin Belirlenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tokat.
- Parlak, C., 2009, *1-Fenilpiperazin Molekülünün Titreşim Bandlarının Kuantum Kimyasal Hesaplamalarla Belirlenmesi Ve Bu Moleküle Ait Hofmann Tipi Kompleks Ve Klatratların Titreşim Spektroskopisiyle İncelenmesi*, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Pittman, C.U., Carraher, C. E., Sheats, J. E., Timken, M.D., Zeldin, 1990, M. In *Inorganic and Metal-Containing Polymeric Materials*; Sheats, J. E., Carraher, C. E., Jr., Pittman, C.U., Jr., Zeldin, M. and Currell, B., Ed., Plenum Press, NY, 1 - 27.
- Rao, C., 1963, *Chemical Applications of infrared spectroscopy*, Academic Press Inc., New York.
- Roy, A.K., Kroschwitz, J.I. and Howe-Grant, M., 1995, In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, New York, 14, 504–23.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Ruegg, M. and Lüdi, A., 1971, The structure and spectra of bis(ethylenediamine) nickel(II)tetracyanopalladate(II), $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2\text{Pd}(\text{CN})_4$, Theoret. Chim. Acta, Berlin, 20, 193-202.
- Sadaoka, Y., Aono, H., Traversa, E., Sakamoto, M., 1998, J. Alloys Comp., 278, 135.
- Scott, M.J. and Holm, R.H., 1994, Molecular Assemblies Containing Linear and Bent $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{-CN-Cu}^{\text{II}}]$ Bridge Units: Synthesis, Structures, and Relevance to Cyanide-Inhibited Heme-Copper Oxidases, Journal Am. Chem. Soc., 116, 11357-11367.
- Sharpe, A.G., 1976, The Chemistry of Cyano Complexes of the Transition Metals, Academic Press, London.
- Sheldrick, G.M., 1997 a, SHELXL-97, Program for the refinement of crystal structures, University of Göttingen, Germany.
- Sheldrick, G.M., 1997 b, SHELXL-97 and SHELXLS-97, University of Göttingen, Germany.
- Sheinker, V. N., Movshovich, D.Ya., Osipov, O.A, Garnovskii, A.D. and Obshch, Z.H., 1973, Khim., 43, 2725.
- Skoog, D.A. and Leary, J.J., 1993, Principles of Instrumental Analysis, CRC, USA.
- Skoog, D.A., Holler, F.J. and Nieman, T.A., 1998, Enstrümental Analizin İlkeleri, (Çev. E. Kılıç, F. Köseoğlu, H. Yılmaz), Bilim Yayıncılık, İstanbul, 846 s.
- Stout, G. H. and Jensen, L. H., 1989, X-ray Structure Determination, John Willey and Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 453 p.
- Vahrenkamp, H., Geiss, A., Richardson, G.N., 1997, J. Chem. Soc. DaltonTrans, 3643.
- Yıldız, A., Genç, Ö. ve Bektaş, S., 1997, Enstrümental Analiz Yöntemleri, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, A-64, Ankara.
- Whiffen, D.H., 1971, Spectroscopy, Longman, London.
- Woodward, L.A., 1972, Introduction to the theory of molecular vibrations and vibrational spectroscopy, Oxford University Press, London, UK.