

1920/3

**HOFMANN-DANON-TİPİ KLATRATLARIN  
İNFRARED SPEKTROSKOPİK BÖLGESİNDE  
İNCELENMESİ  $M(1,9\text{-diaminononan})Ni(CN)_4 \cdot G$ ;  
( $M=Ni$  veya  $Cd$ ;  $G$  = naftalin , benzen, antrasen,  
fenantren)**

**M.Türkay AYTEKİN**  
Yüksek Lisans Tezi

**Fen Bilimleri Enstitüsü**  
**Fizik Anabilim Dalı**  
**HAZİRAN-1999**

**ABSTRACT****Master of Science Thesis****INFRARED SPECTROSCOPIC STUDY OF HOFMANN-DANON-  
TYPE CLATHRATES****M(1,9-diaminononane)Ni(CN)<sub>4</sub>.G; (M = Ni or Cd; G = naphthalene, benzene,  
anthracene, phenanthrene)****M. TÜRKAY AYTEKİN****Anadolu University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Physics Department****Supervisor : Assoc.Prof. Mustafa ŞENYEL  
1999, Page 83**

In this study Hofmann-danon-type clathrates formulated in M(1,9-diaminononane)Ni(CN)<sub>4</sub>.G (M=Ni, Cd; G=naphthalene, benzene, anthracene, phenanthrene) are obtained chemically. Infrared spectra of the clathrates are recorded with FT-IR spectrometer in the spectroscopic region of 4000 cm<sup>-1</sup> - 400 cm<sup>-1</sup>. We also determined the number of guest molecules in these clathrates structures by spectral analysis. By making comparison and analogy with free diaminononane molecule and the clathrates of this molecule, vibrational frequencies and modes are determined. Frequency shifts in some vibrational modes due to clathrates formation in comparison to the free molecule are observed. It was found out that these shifts were appeared due to bounding metal, metal ligand vibrational modes and coupling.

By analyzing the spectra, it has been determined that the clathrates are formed in the polymeric  $[M-Ni(CN)_4]_{\infty}$  sheets. Ligand molecules are present below and above these sheets. In these structures, nickel atoms are bounded by the four C atoms of CN molecule whereas the metal atoms are surrounded both by the four N atoms of CN molecule and by the two N atoms of ligand molecule. The guest molecules can be accommodated in the cavities between the sheets.

**Key Words:** Hofmann-danon-type clathrates, 1,9-diaminononane, guest molecule, vibrational frequencies, FT-IR spectrometer.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleşmesinde göstermiş olduğu yakın ilgi ve yardımlarından dolayı hocam Sayın Doç.Dr. Mustafa ŞENYEL' e teşekkür ederim.

Çalışmam süresince gerekli olan laboratuvar, malzeme ve aletlerin kullanılmasında, spektrumların alınmasında yardımcı olan Yrd.Doç.Dr.Adnan ÖZCAN'a ve Yrd.Doç.Dr.Güneş KÜRKÇÜOĞLU'na teşekkür ederim.

Desteklerinden dolayı da aileme teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

ÖZET .....	i
ABSTRACT .....	ii
TEŞEKKÜR .....	iii
İÇİNDEKİLER .....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	vi
TABLolar DİZİNİ .....	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....	viii
1. GİRİŞ .....	1
2. SPEKTROSKOPİ .....	3
3. MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİ .....	5
3.1. Moleküler Spektrumlar .....	6
3.2. Moleküler Titreşimler .....	8
3.3. Moleküler Simetri .....	10
3.4. Titreşim Spektroskopisi .....	15
3.4.1. İnfrared spektroskopisi .....	16
3.4.2. Raman spektroskopisi .....	20
3.5. Grup Frekansları .....	25
3.6. Grup Frekanslarını Değiştiren Etkiler .....	27
3.6.1. Molekül içi etkiler .....	27
3.6.1.1. Çiftlenim .....	27
3.6.1.2. Komşu bağın kuvvet sabiti etkisi .....	28
3.6.1.3. Elektronik etki .....	28
3.6.2. Molekül dışı etkiler .....	30
3.6.2.1. Dipolar etki .....	30
3.6.2.2. Hidrojen bağı etkisi .....	31
3.7. Katıların İnfrared Spektrumları .....	31
4. KLATRATLAR .....	35
4.1. Hofmann Tipi Klatratlar .....	35
4.2. Hofmann Tipine Benzer Klatratlar .....	38
4.2.1. Hofmann-en-tipi .....	41
4.2.2. Hofmann-Td-tipi .....	41

4.2.3. en-Td-tipi ve tn-Td-tipi.....	42
4.2.4. Hofmann-pn-tipi ve pn-Td-tipi.....	43
4.2.5. Hofmann-mea-tipi(1) ve Hofmann-mea-tipi(2).....	43
4.3. Kristal Alan Teorisi ve Ligand Alan Teorisi.....	46
5. DENEYSEL TEKNİK ve DÜZENEKLER.....	49
5.1. Kullanılan Teknik ve Düzenekler.....	49
5.1.1. FT-IR spektrometresi.....	49
5.1.2. Katıların infrared spektrumlarının alınması.....	51
5.2. Örneklerin Elde Edilmesi.....	53
6. DENEYSEL BULGULAR.....	55
6.1. 1,9-Diaminononan Molekülünün Frekans Kaymalarının İncelenmesi.....	55
6.2. M-Ni-G Bileşiklerinde Siyan Gruplarının Titreşim Frekanslarının İncelenmesi.....	56
6.3. Konuk Moleküllerin Titreşim Frekanslarının İncelenmesi.....	60
6.4. Elde Edilen Klatratların Elementel Analiz Sonuçları.....	64
6.5. Hofmann-diam-Tipi Klatrat Yapıları.....	65
7. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	69
8. KAYNAKLAR.....	71
9. EKLER.....	75
EK-1. 1,9- diaminononan molekülünün infrared spektrumu.....	75
EK-2. Ni(danon)Ni(CN) <sub>4</sub> .Naftalin' in infrared spektrumu.....	76
EK-3 Cd(danon)Ni(CN) <sub>4</sub> .Naftalin' in infrared spektrumu.....	77
EK-4. Ni(danon)Ni(CN) <sub>4</sub> .Antrasen' in infrared spektrumu.....	78
EK-5. Cd(danon)Ni(CN) <sub>4</sub> .Antrasen' in infrared spektrumu.....	79
EK-6. Ni(danon)Ni(CN) <sub>4</sub> .Fenantren' in infrared spektrumu.....	80
EK-7. Cd(danon)Ni(CN) <sub>4</sub> .Fenantren' in infrared spektrumu.....	81
EK-8. Ni(danon)Ni(CN) <sub>4</sub> .Benzen' in infrared spektrumu.....	82
EK-9. Cd(danon)Ni(CN) <sub>4</sub> .Benzen' in infrared spektrumu.....	83

## TABLOLAR DİZİNİ

2.1. Elektromagnetik spektruma dayalı spektroskopik yöntemler.....	4
3.1. İnfrared spektral bölgeleri .....	16
3.2. Fonksiyonel grupların grup frekansları .....	26
4.1. Hofmann-tipi konakların c-boyutu veya yapısal boşluğu (A °) .....	37
4.2 Cd(me <sub>a</sub> ) <sub>2</sub> Ni(CN) <sub>4</sub> .2C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N için analitik sonuçlar yüzdesi.....	44
4.3. Hofmann-me <sub>a</sub> -tipi (1) Hofmann-me <sub>a</sub> -tipi (2) ve Hofmann-en-tipi klatratlar için kristallografik veriler .....	45
6.1. M-Ni-G bileşiklerindeki 1,9-diaminononan (danon) molekülünün titreşim dalga sayıları (cm <sup>-1</sup> ) .....	57
6.2. M-Ni-G bileşiklerindeki CN gruplarının titreşim dalga sayıları (cm <sup>-1</sup> ) .....	58
6.3. M-Ni-G bileşiklerindeki naftalinin titreşim dalga sayıları (cm <sup>-1</sup> ; M = Cd, Ni; G=naftalin) .....	61
6.4. M-Ni-G bileşiklerindeki antrasenin titreşim dalga sayıları (cm <sup>-1</sup> ; M=Cd, Ni; G= antrasen) .....	62
6.5. M-Ni-G bileşiklerindeki fenantrenin titreşim dalga sayıları (cm <sup>-1</sup> ; M=Cd, Ni; G= fenantren) .....	63
6.6. M-Ni-G bileşiklerindeki benzenin titreşim dalga sayıları (cm <sup>-1</sup> ; M=Cd, Ni; G= benzen) .....	64
6.7. M(danon) Ni(CN) <sub>4</sub> .G ile verilen Hofmann-danon-tipi klatratların elementel analiz sonuçları (M=Ni, Cd; G=naftalin, benzen, antrasen, fenantren) .....	65

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

M	: Metal
L	: Ligand
G	: Konuk molekül
N	: Atom sayısı
IR	: Infrared
FT-IR	: Fourier Transform Infrared
$\Delta E$	: Molekülün iki enerji seviyesi arasındaki fark
$E_2$	: Üst enerji seviyesi
$E_1$	: Alt enerji seviyesi
h	: Planck sabiti
c	: Işık hızı
$\lambda$	: Dalga boyu
$\bar{\nu}$	: Dalga sayısı
$\nu$	: Titreşim frekansı
$\nu$	: Titreşim kuantum sayısı
j	: Dönme kuantum sayısı
k	: Kuvvet sabiti
$\mu$	: Elektrik dipol momenti
$\Psi_n$	: n seviyesindeki titreşim dalga fonksiyonu
$\psi_m$	: m seviyesindeki titreşim dalga fonksiyonu
d $\tau$	: Hacim elemanı
$\alpha$	: Polarizebilite (kutuplanma yatkınlığı)
E	: Elektrik alan
V	: Potansiyel enerji.
$Q_k$	: Temel koordinat
$\delta$	: Optik yol farkı
I( $\delta$ )	: Dedektör sinyal şiddeti
B( $\bar{\nu}$ )	: Kaynak şiddeti
danon	: Diaminononan
en	: Etilendiamin
tn	: Trimetilendiamin
pn	: Propilendiamin
mea	: Monoetanoldiamin

## 1. GİRİŞ

Klatratlar iki bileşenli moleküler yapılarıdır. Böyle bir yapıda bileşenlerden birisi olan konuk molekül diğer bileşenin yani konak molekülün oluşturduğu kafes örgü ile çevrili değişik şekil ve büyüklükteki boşlukları doldurur. Konuk moleküller konak örgüdeki bir boşluğu doldurabildikleri gibi yapıyı terk de edebilirler. Bu nedenle konuk moleküllerin ana örgü atomlarına oranı her zaman aynı olmayabilir. Klatrat yapıdaki konuk moleküller vakum, ezme ve ısıtma gibi işlemler sonucu yapıyı terk edebilirler. Kristallografik veriler konak örgü ile konuk moleküller arasında doğrudan kimyasal bir bağ olmadığını gösterir [28].

Klatrat terimi ilk kez 1949-1952 yılları arasında Powell tarafından hidrokinon,  $3C_6H_4(OH)_2 \cdot SO_2$ , bileşiği için önerilmiştir, bundan dolayı hidrokinon ilk bilinen klatrattır [22]. Dianinli klatratlar, klatrat hidratlar ve Hofmann tipi klatratlar daha sonraları elde edilmişlerdir.

Hofmann tipi klatratlar ilk kez 1897 yılında Hofmann ve Küspert tarafından elde edilmiştir [15]. Bu klatratlar, Hofmann'ın  $Ni(CN)_2 \cdot NH_3 \cdot C_6H_6$  benzen bileşiğinden türetilmiştir [29].  $M(NH_3)_2Ni(CN)_4 \cdot 2G$  genel formülü ile temsil edilen Hofmann tipi klatratların yapısal özelliklerine dayalı olarak konak kısımların uygun yer değişimi ile benzer klatratlar elde edilmiştir.

Hofmann tipine benzer klatratlar  $ML_2M'(CN)_4 \cdot nG$  genel formülü ile temsil edilirler. Bu formülde M altı koordinasyonlu iki değerlikli bir metali (Mn, Cu, Co, Fe, Zn, Cd, ...), M' kare düzlemsel veya tetrahedral koordinasyonlu iki değerlikli bir metali (Ni, Pd, Pt, Cd, Hg, ...) , G küçük bir aromatik konuk molekülü (benzen, anilin, pirol, bifenil, ...), L ise iki tane tek dişli veya bir tane çift dişli ligand molekülü gösterir.

Bu tür bileşiklerde  $Ni(CN)_4^{2-}$  anyonları  $ML_2^{2+}$  kationları ile çevrelenerek  $|M-Ni(CN)_4|_{\infty}$  düzlemsel tabakalarını oluşturmaktadır. Ligand molekülü bu tabakaların altında ve üstünde yer almaktadır. Ni atomu siyan grubunun dört karbon atomu ile çevrili olup kare düzlemsel bir yapıya sahiptir. Metal atomları ise siyan grubunun dört azot atomu ve elektron veren bir veya iki ligand molekülünün azot atomları ile çevrili olup altı koordinasyonlu bir yapıya sahiptir.



Hofmann tipi klatratlar altı koordinasyonlu (M) ve dört koordinasyonlu (M') metallerin her ikisini de içeren metal bileşik konakların aynı yapısal serisini verirler.

Konuk moleküller konak tabakalar arasındaki boşlukları doldururlar. Bunun için herhangi bir klatratta sadece bu klatratın boşluklarına girebilecek moleküller konuk molekül olabilir. Bu nedenle klatratlar çoğunlukla moleküler elek olarak kimyasal saflaştırmada ve kimyasal izomerlerin ayrılmasında kullanılırlar. Klatratlar da zeolitler gibi moleküler elek olarak kullanılabilirler. Zeolitlerde kimyasal saflaştırma veya izomerlerin ayrılması iyon değişimi yoluyla olurken klatratlarda herhangi bir iyon değiştirme olayı yoktur.

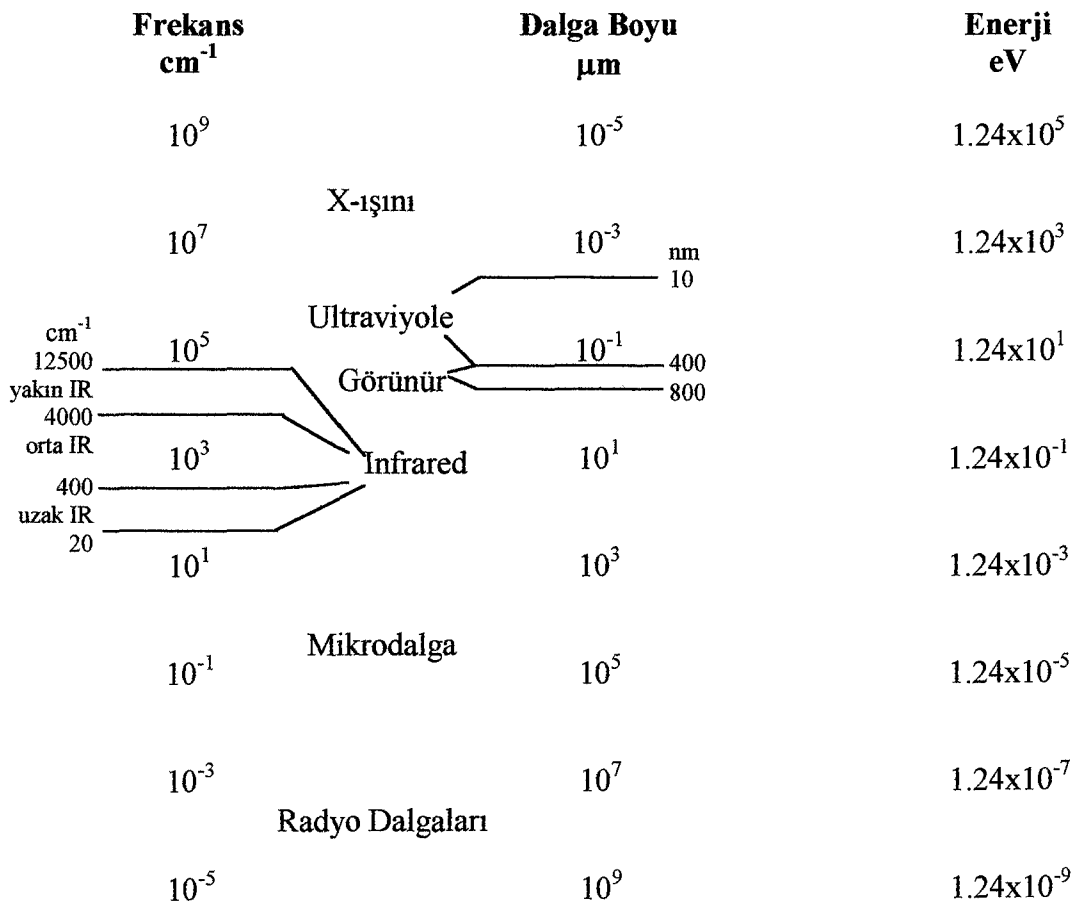
Yapılan bu çalışmada Hofmann-danon-tipi klatratlar ilk kez kimyasal yollardan elde edilmiştir. Hofmann-danon-tipi klatratlar; üç boyutlu konaklarda iç tabaka mesafesini ayarlamak ve boşlukların büyüklüğünü değiştirmek için birbirine yönelik iki amonyak ( $\text{NH}_3$ ) molekülünün,  $\text{N}_2\text{H}(\text{CH}_2)_9\text{NH}_2$  (diaminononan) gibi çift dişli aminlerle yer değiştirilmesi sonucu elde edilirler [22]. Hofmann-danon-tipi klatratlarda amonyak molekülleri yerine karbon zincirleri daha uzun olan çift dişli ligandlar kullanılır. Bunun nedeni konak örgüde konuk moleküllerin doldurdukları boşlukları genişletmektir. Bu çalışmada elde edilen klatratların infrared spektrumlarında serbest moleküle göre kaymalar gözlenmiştir. Bu kaymalar ligand molekülün iç titreşimleri ile M-N (metal - ligand) bağı titreşimleri arasındaki çiftlenim nedeniyle ortaya çıkmaktadır.  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  ve  $\nu(\text{C}-\text{N})$  esneme titreşim bandında gözlenen kaymalar ise metale bağlılıktan ileri gelmektedir. Bu durum ligand molekülünün azot uçlarından metal atomuna doğrudan bağlı olduğunu gösterir.

Aynı zamanda bileşiklerin elementel analizleri yapılarak yapıya giren konuk moleküllerin karbon, hidrojen ve azot miktarlarının ölçülen yüzdeleri ile hesaplanan yüzdeleri tablo halinde verilerek karşılaştırılmıştır.

## 2. SPEKTROSKOPİ

Elektromagnetik ışınının madde ile etkileşmesini inceleyen bilim dalına spektroskop denir. Söz konusu madde atom, molekül veya iyon olabilir. Spektroskopik yöntem ile maddenin yapısını, fiziksel ve kimyasal özelliklerini incelemek ve nitel veya nicel analizler yapmak mümkündür.

Elektromagnetik ışınım uzayda çok büyük hızla hareket eden bir enerji şeklidir [8]. Görünür ışık, X-ışınları, ultraviyole, mikrodalga ve radyo dalgaları en çok bilinen elektromagnetik ışınımlardır. Elektromagnetik ışınım dalga ve tanecik olmak üzere iki karaktere sahiptir. Elektromagnetik ışınımı farklı spektroskopik tekniklere uygun farklı enerji bölgelerine ayırmak mümkündür. Elektromagnetik spektrum bölgeleri Şekil 2.1’ de ve bu bölgelerde uygulanabilecek spektroskopik yöntemler Tablo 2.1’ de gösterilmiştir [1].



Şekil 2.1. Elektromagnetik spektrum [1]

Klasik teori elektromagnetik ışınımı sürekli bir dalga olarak kuantum mekaniksel teori ise kesikli enerjilere sahip parçacıklar olarak tanımlar [1]. Kuantum mekaniksel teori elektromagnetik ışınımın soğurulmasını ve yayımını açıklar. Bir madde, üzerine düşürülen çeşitli dalga boylarındaki ışınımlardan (X-ışınlarından radyo dalgalarına kadar) ancak bazılarını soğurur. Soğurma ile ışınım enerjisi maddeye yani atom veya moleküle aktarılır. Böylece atom veya molekül uyarılmış hale geçer. Uyarılmış atom veya molekül daha sonra, soğurduğu ışınım enerjisini geri vererek temel haline döner. Madde tarafından soğurulan ışınım enerjisinin geri verilmesi genellikle ısı şeklinde olur ve madde ısınır.

Her atom veya molekülün elektromagnetik ışınım ile kendine has bir etkileşimi vardır. Atom veya moleküllerin dönme, titreşim ve elektronik enerjilerinde meydana gelen değişiklikler en önemli spektroskopi türlerini oluşturur. Tablo 2.1'de elektromagnetik spektrum bölgeleri ile birlikte yaygın spektroskopik yöntemler verilmiştir [8].

Tablo 2.1. Elektromagnetik spektruma dayalı spektroskopik yöntemler[8]

Spektroskopi Tipi	Dalga boyu Bölgesi	Dalga sayısı Bölgesi $\text{cm}^{-1}$	Kuantum Geçiş Türü
Gamma-ışını yayılımı	0.05-1.4 $\text{A}^0$	-	Nükleer
X-ışını soğurma, yayılım, fluoresans ve kırınım	0.1-100 $\text{A}^0$	-	İç elektron
Vakum ultraviyole soğurma	10-180 nm	$1 \times 10^6$ - $5 \times 10^4$	Bağ elektronları
Ultraviyole görünür soğurma, yayılım, fluoresans	180-780 nm	$5 \times 10^4$ - $1.3 \times 10^4$	Bağ elektronları
İnfrared soğurma ve Raman saçılması	078-300 $\mu\text{m}$	$1.3 \times 10^6$ - $3.3 \times 10^1$	Moleküllerin dönmesi/titreşimi
Mikrodalga soğurma	0.75-3.75 mm	13-27	Moleküllerin dönmesi
Elektron spin rezonans	3 cm	0.33	Magnetik alandaki elektronların spinleri
Nükleer magnetik rezonans	0.6-10m	$1.7 \times 10^{-2}$ - $1 \times 10^3$	Magnetik alandaki çekirdeklerin spinleri

### 3. MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİ

Moleküler spektroskopisi elektromagnetik ışınının molekül ile olan etkileşimini inceler ve molekülün yapısı hakkında bilgi verir. Moleküllerde birden fazla atom ve çok sayıda elektron bulunduğu için moleküler spektroskopisi atomik spektroskopiye göre oldukça karmaşıktır [5]. Çünkü molekül içinde bulunan ve birbirine bağlı birden çok atomun yaptıkları ortak titreşim, dönme hareketlerine ek olarak elektronik uyarılmalar da söz konusudur. Bu nedenle bir molekülün hareketini tanımlarken molekülün titreşim, elektronik, dönme ve öteleme hareketlerini tanımlamak gerekir [8].

Bir molekülün toplam enerjisi Born-Oppenheimer yaklaşımına göre dönme ( $E_{\text{dönme}}$ ), titreşim ( $E_{\text{titreşim}}$ ) ve elektronik ( $E_{\text{elektronik}}$ ) enerjilerinin toplamı olarak tanımlanır. Buna göre bir molekülün toplam enerjisi,

$$E_{\text{toplam}} = E_{\text{elektronik}} + E_{\text{titreşim}} + E_{\text{dönme}} \quad (3-1)$$

ile ifade edilir. Molekülün öteleme enerjisi kuantumlu olmadığı için bu eşitlikte ihmal edilmiştir. Molekülün elektronik enerjisi moleküldeki elektronların sürekli hareketleri, titreşim enerjisi molekülü oluşturan atomların denge konumlarından ayrılarak periyodik olarak yer değiştirmeleri, dönme enerjisi ise molekülün bütünüyle kendi kütle merkezi etrafında dönmesi yüzündendir.

Molekülün toplam enerjisini bu şekilde üç farklı enerjinin toplamı şeklinde ifade etmenin temeli elektronik geçişlerin titreşim geçişlerine göre çok daha kısa zamanda olması ve dönme geçişlerinin de titreşim geçişlerine göre daha uzun zamanda olması gerçeğine dayalıdır [2].

Bir molekül bir elektromagnetik alana yerleştirildiği zaman molekül alandan

$$\Delta E = h\nu = E_2 - E_1 \quad (3-2)$$

enerjisini ancak Bohr kuantum şartı sağlandığı zaman kazanır [2]. Burada  $\Delta E$ ; kuantumlu iki enerji seviyesi arasındaki fark ( $E_2 > E_1$ ),  $h$ ; Planck sabiti ve  $\nu$  elektromagnetik ışınım frekansıdır.

Molekül  $\Delta E$  enerjisine sahip elektromagnetik ışınımı soğurarak  $E_1$  seviyesinden  $E_2$  seviyesine uyarılır ve molekül aynı frekanslı ışınımı geri vererek  $E_1$  seviyesine geri döner [3].

### 3.1. Moleküler Spektrumlar

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

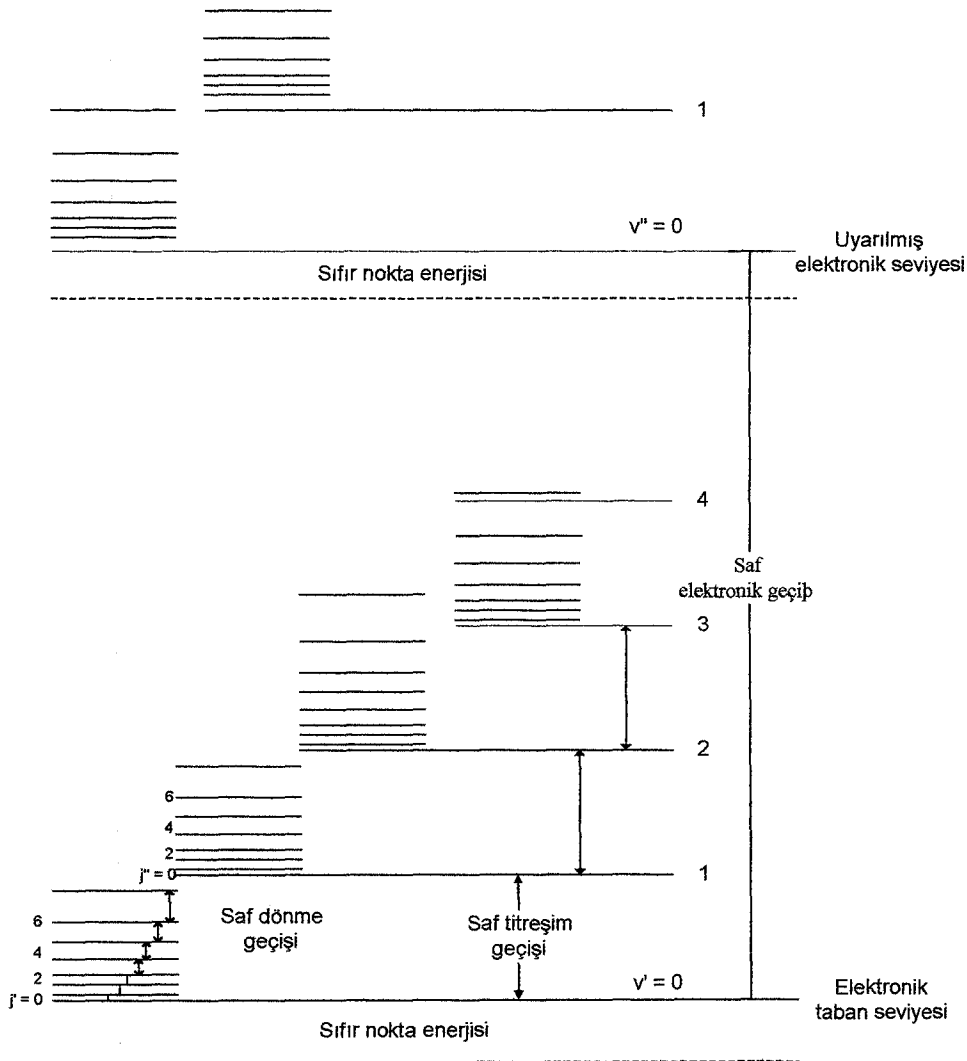
Dönme enerjisi molekülün bütününün ağırlık merkezi etrafında dönmesi ile ilgilidir. Dönme enerji seviyelerinin birbirine yakın olması nedeniyle bu seviyeler arasındaki geçişler düşük frekanslarda yani uzun dalga boylarında olur. Saf dönme geçişleri  $1 \text{ cm}^{-1}$  ( $10^4 \text{ } \mu\text{m}$ ) ile  $10^{-2} \text{ cm}^{-1}$  ( $10^2 \text{ } \mu\text{m}$ ) arasındaki bölgede mikrodalga spektroskopisi ile incelenir. Yalnız elektrik dipol momentine sahip moleküller dönme enerji seviyeleri arasındaki geçişlerde elektromagnetik ışınımı soğurabilir veya yayabilirler.

Bir molekül yeteri kadar uyarıldığı zaman dönme hareketi yaptığı gibi titreşim hareketi de yapabilir. Titreşim enerjisi molekül atomlarının titreşimi ile ilgilidir ve titreşim enerji seviyelerinin aralıkları dönme enerji seviyeleri aralıklarından daha büyüktür. Bu nedenle geçişler daha yüksek frekanslarda yani daha kısa dalga boylarında meydana gelir. Gaz haldeki moleküllerin, titreşim enerjisi değişirken dönme enerjisi de değişeceğinden titreşim bantları dönme bantları ile modüle olmuştur. Sıvı ve katı halde molekülün hareketleri kısmen veya tamamen engellendiği için, infrared spektrumunda dönme bantları gözlenmez.

Titreşim hareketlerinin enerji seviyeleri kimyasal bağın kuvvetine, kütlelerine, açılara ve titreşimin şiddetine bağlıdır. Bu yüzden titreşim enerji seviyeleri arasındaki geçişler daha yüksek frekanslarda olur. Bu geçişler  $10^2 \text{ cm}^{-1}$

( $10^2 \mu\text{m}$ ) ile  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  ( $1 \mu\text{m}$ ) arasındaki bölgede gözlenir. Titreşim enerjisindeki değişimler infrared ve Raman spektroskopileriyle incelenir.

Elektronik enerji seviyeleri ise moleküler orbitallerin yapısına, dolu veya boş olmalarına bağlıdır. Bu yüzden elektronik enerji seviyeleri arasındaki geçişler, titreşim veya dönme enerji seviyeleri arasındaki geçişlere göre oldukça uzak frekans bölgesine düşer. Bu geçişler  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  ( $1 \mu\text{m}$ ) -  $10^6 \text{ cm}^{-1}$  ( $10^{-2} \mu\text{m}$ ) arasındaki bölgede gözlenir. Moleküler elektronik durumlar oldukça büyük enerjilere sahiptirler. Değerlik elektronlarının enerji seviyeleri arasındaki tipik ayrılmalar bir kaç elektronvolt mertebesindedir. Elektronik enerji seviyeleri arasındaki geçişler ultraviyole ve görünür bölge spektroskopisiyle incelenir. Dönme, titreşim ve elektronik geçişler Şekil 3.1’ de gösterilmiştir [2].



Şekil 3.1 İki atomlu bir molekülün enerji seviyeleri (elektronik seviyeler arasındaki mesafeler şekilde gösterildiğinden daha büyük, dönme enerji seviyeleri aralıkları ise gösterildiğinden daha küçüktür) [2]

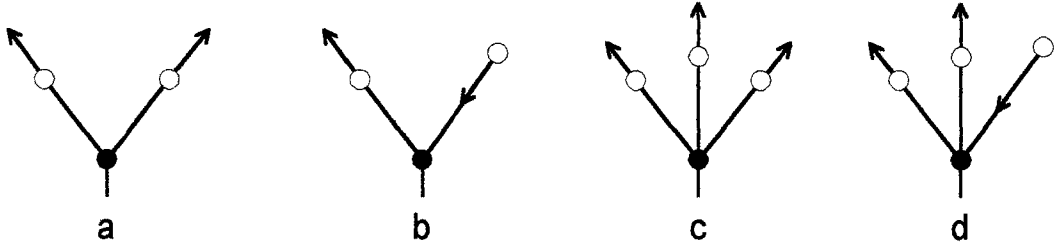
### 3.2. Moleküler Titreşimler

Molekül titreşimleri genel olarak esneme ve bükülme titreşimleri olmak üzere iki grupta toplanır.

Kovalent bağlı atomlarla ilgili titreşimler esneme ve bükülme titreşimleri olmak üzere iki gruba ayrılır. Esneme titreşimleri atomlar arası bağların periyodik olarak kısalmalarını (büzülmelerini) ve uzamalarını (esnemelerini) içerir. Bükülme (deformasyon) titreşimleri ise bağların periyodik eğilmelerini içerir. Bükülme kuvvet sabitleri esneme kuvvet sabitlerinden daha küçüktür ve çevre şartlarına karşı daha duyarlıdır. Bu yüzden esneme titreşimlerinin gözleendiği frekans bölgesi bükülme titreşimlerinin gözleendiği bölgeden daha yüksektir. Aynı atoma bağlı bağların aynı anda esnediği ve büküldüğü kompleks titreşim türlerini de gözlemek mümkündür.

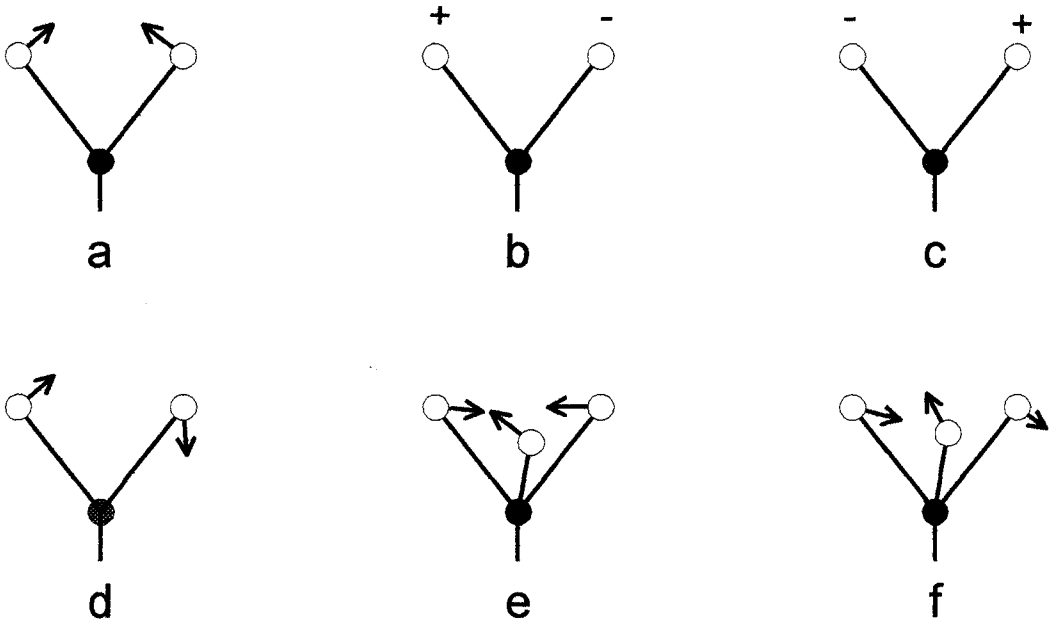
Esneme, bağ eksenini boyunca ritmik bir harekettir ve simetrik veya asimetrik olabilir. Örneğin bir yayla birbirine bağlı iki top eş zamanlı olarak yay merkezinden dışarıya doğru veya merkeze doğru hareket edebilir. Bu iki hareket simetrik esneme titreşimleri olarak tanımlanır. Yine bir yay ile birbirine bağlı iki top birlikte eş zamanlı olarak sağa veya sola doğru hareket edebilir. Bu hareketler de asimetrik esneme titreşimleri olarak adlandırılır. Kısaca esneme titreşimleri simetrik ve asimetrik esneme titreşimleri olmak üzere iki gruba ayrılır (Şekil 3.2) [12].

Bükülme titreşimleri iki atom arasındaki bağ açısının değişmesinden veya molekülü oluşturan atomların dışındaki atomların hareketinden meydana gelir. Bükülme titreşimleri düzlemde bükülme titreşimleri ve düzlem dışı bükülme titreşimleri olmak üzere iki gruba ayrılır. Düzlemdeki bükülme titreşimleri kendi aralarında simetrik ve asimetrik olarak ikiye ayrılır. Benzer şekilde düzlem dışı bükülme titreşimleri de iki gruba ayrılır. Düzlemdeki titreşimleri tanımlamak için makaslama (scissoring), yana sallanma (rocking) ve düzlem dışındaki titreşimleri tanımlamak için öne arkaya sallanma (wagging), burulma (twisting) terimleri kullanılır (Şekil 3.3) [12].



Şekil 3.2. Esneme titreşimleri [12]

- (a)  $XY_2$  simetrik esneme
- (b)  $XY_2$  asimetrik esneme
- (c)  $XY_3$  simetrik esneme
- (d)  $XY_3$  asimetrik esneme



Şekil 3.3. Bükülme Titreşimleri (+ ve - işaretleri sırasıyla kağıt düzleminin üstüne ve altına doğru olan hareketleri gösterir[12]

- (a)  $XY_2$  düzlemde makaslama (scissoring)
- (b)  $XY_2$  düzlem dışı burulma (twisting)
- (c)  $XY_2$  düzlem dışı sallanma (wagging)
- (d)  $XY_2$  düzlem içi yana sallanma (rocking)
- (e)  $XY_3$  simetrik bükülme
- (f)  $XY_3$  asimetrik bükülme



Bir molekülün yapabileceği titreşim sayısı yani molekülün titreşim serbestlik derecesi molekülü oluşturan atom sayısı ile ilgilidir.  $N$  atomlu bir molekülün serbestlik derecesi  $3N$ ' dir. Eğer molekül açılysa molekül içindeki olası titreşimlerin sayısı  $(3N-6)$ ' dır. Eğer molekül lineer ise yani açılı değilse olası titreşim sayısı  $(3N-5)$ ' tir.

Örneğin üç atomlu lineer olmayan su ( $H_2O$ ) molekülü için toplam serbestlik derecesi 9 olup bunlardan 3' ü dönme 3' ü de öteleme hareketine aittir. Dolayısıyla su molekülü için olası titreşim sayısı  $3N-6 = 3$ ' tür.  $CO_2$  molekülü ise üç atomlu lineer bir molekül olup toplam serbestlik derecesi 9' dur. Bu serbestlik derecelerinden 3 tanesi öteleme 2 tanesi dönme hareketine ait olduğu için  $CO_2$  molekülü için titreşim sayısı  $3N-5 = 4$ ' tür [7].

$(3N-6)$  ve  $(3N-5)$  titreşimlerinin her birine temel (normal) titreşim adı verilir. Bundan başka bazen temel titreşim frekansının iki veya üç katı frekanslarda üstton bantları gözlenir. Bu bantların şiddetleri zayıftır. Birden fazla titreşim olduğu zaman da kombinasyon bantları gözlenir. Kombinasyon bandının frekansı yaklaşık olarak iki temel titreşim frekansının toplamı veya farkıdır [12]. Üstton ve kombinasyon bantları her zaman temel bantlardan daha zayıf şiddettedir.

### 3.3. Moleküler Simetri

Bir molekülün denge konumundaki simetri özellikleri molekülün simetri elemanlarına ve bir nokta grubuna sahip olduğu gerçeği ile tanımlanır. Simetri elemanları yansıtma düzlemleri veya dönme eksenleri olabilir. Yansıtma düzlemleri düzlemdeki yansıtma işlemleri ile dönme eksenleri ise eksenler etrafında belirli açılarla dönme işlemleri ile ifade edilirler. Farklı moleküller farklı simetri elemanlarına dolayısıyla farklı simetri işlemlerine sahip olabilirler. Bir simetri işlemi denge konumundaki bir moleküle uygulandığı zaman molekül ilk konumundan ayırt edilemeyen bir konuma geliyorsa o zaman bu işlem bir simetri işlemi olarak tanımlanır [10]. Bir molekülün sahip olabileceği simetri elemanları ve simetri işlemleri şunlardır:

- Yansıtma düzlemi,  $\sigma$  (düzlemde yansıma işlemi)
- Simetri merkezi,  $i$  (bütün atomların düzlemde yansımaları)

- n katlı dönme eksenini,  $C_n$  (eksen çevresinde  $360^\circ / n$  kadar dönme)
- n katlı dönme-yansıtma eksenini,  $S_n$  (eksen çevresinde  $360^\circ / n$  kadar dönme ve bu eksene dik düzlemde yansıma)

Simetri merkezi ile ilgili işlem  $i$ , nokta kütlelerin yani atomların hepsinin düzlemde yansımalarıdır. Dönme yansıtma eksenini ile ilgili işlem  $S_n$  eksen çevresinde uygun bir açıda dönme ve bu eksene dik düzlemde yansıma ile tanımlanır.

Denge konumundaki bir molekülün sahip olduğu simetri işlemlerinin oluşturduğu gruba matematiksel nokta grup adı verilir. Bu şekilde tanımlanan her nokta grup uygun bir sembol ile temsil edilir. Örneğin, Schoenflies notasyonunda  $PCl_3$  molekülü için kullanılan sembol  $C_{3v}$ ' dir. Moleküllerin çoğu simetri elemanlarının sayısına ve özelliklerine bağlı olarak belirli nokta grupları içinde yer alırlar. Bu gruplara simetri nokta grup adı verilir. Matematiksel nokta grubun elemanlarının molekülün simetri işlemleri olduğundan bahsedilirken "nokta" kelimesi kullanılır. Bunun nedeni, grup içinde her zaman sabit bir noktanın bulunması ve bu noktanın simetri işlemlerinden etkilenmemesidir. Bir sistemin kütle merkezi her zaman böyle bir noktayı tanımlar. Bir nokta grubu oluşturan simetri işlemleri aşağıdaki dört şartı sağlamalıdır:

1. Grup, birim işlemi (I) içermelidir. Birim eleman I, R grubun bir elemanı olmak üzere  $RI = IR = R$  özelliğine sahiptir.
2. Grubun herhangi iki elemanının (S ve R gibi) çarpımı da bu grubun bir elemanı olmalıdır.
3. Gruptaki her elemanın tersi olmalıdır. R grubun bir elemanı ise  $R^{-1}$  de grubun bir elemanıdır ve  $RR^{-1} = I = R^{-1}R$  eşitliği sağlanmalıdır.
4. Gruptaki elemanların (T, S ve R gibi) çarpımları,  $T(SR) = (TS)R$  birleşme özelliğini sağlamalıdır.

R ve S bir nokta grubun iki simetri işlemi olmak üzere çarpımları T olsun. Buna göre,

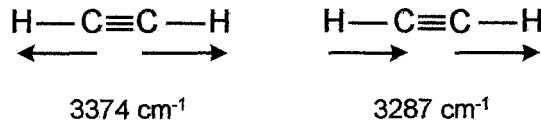
$$SR = T$$

(3-3)

simetri türündedir. Ancak bu durumda bir titreşimin Raman' da gözlenmesi mümkündür.

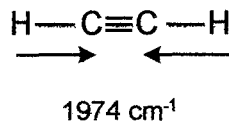
$v = 0$  ve  $v = 1$  titreşim sayılarına karşılık gelen seviyeler arasındaki geçiş frekansına temel titreşim frekansı adı verilir. Bir molekülün geçiş momenti (klasik düşüncede dipol momenti) temel titreşim süresince değişmezse bu titreşim infrared inaktif olur. Bu nedenle bazı moleküllerin örneğin simetrik moleküllerin infrared spektrumlarında beklenenden daha az sayıda titreşim bandı gözlenir. Simetrik olmayan bir molekülün geçiş momenti her zaman sıfırdan daha büyük olduğu için titreşimlerinin hepsi infrared aktiftir. Buna karşılık simetri özelliklerine sahip bir molekül geçiş momentine sahip olabileceği gibi geçiş momenti sıfır da olabilir. Simetrik moleküllerde her titreşim infrared spektrumunda gözlenmeyebilir veya simetri yüzünden bazı titreşimlerin frekansları birbirine eşit olabilir ve bu yüzden bir kaç titreşim aynı dalga sayısında gözlenebilir. Bir bağın etrafındaki simetrisinin infrared spektrumunda belirli titreşim frekanslarını yok ettiği bir örnek aşağıda verilmiştir.

Asetilen,  $C_2H_2$ , molekülünde olası titreşim sayısı  $3N-5 = 7$ ' dir. Bunlardan üç tanesi esneme titreşimidir. C-H esneme titreşimleri simetrik ve asimetric olmak üzere iki tanedir ve aşağıda gösterildiği gibidir (Şekil 3.4).



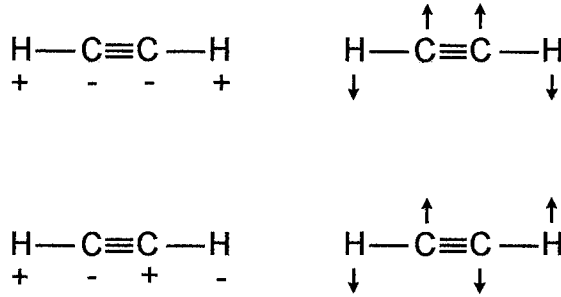
Şekil 3.4. Asetilen molekülünün esneme titreşimleri [8]

Simetrik esneme titreşiminin  $3374 \text{ cm}^{-1}$ ' de gözlenmesi beklenir, fakat bu titreşim esnasında molekülün dipol momenti değişmediği için bu titreşim infraredde gözlenmez. Bu nedenle asetilenin simetrik esneme titreşimi inaktiftir. Molekülün asimetric esneme titreşimi esnasında dipol momenti periyodik olarak değişirse bu titreşimi  $3287 \text{ cm}^{-1}$ ' de gözlemek mümkündür (Şekil 3.5).



Şekil 3.5. Asetilen molekülünün asimetric esneme titreşimleri [8]

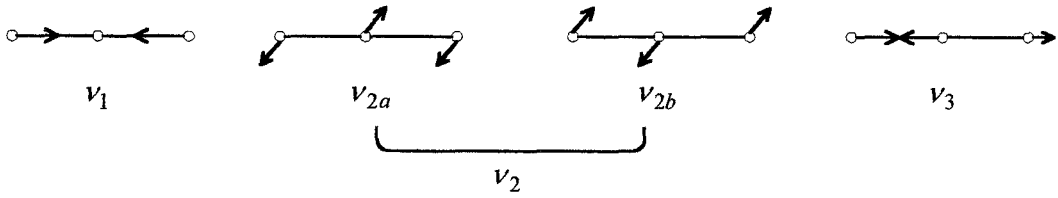
Molekülün C–C esneme titreşiminin de  $1974 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmesi beklenir, fakat bu titreşim esnasında da molekülün dipol momentinde bir değişiklik olmaz. Bu yüzden bu titreşim de inaktif olup infraredde gözlenmez. Dolayısıyla asetilen molekülünün üç esneme titreşiminden sadece bir tanesi infrared aktiftir. Bu molekülün geriye kalan dört titreşimi de bükülme titreşimidir ve aşağıdaki gibi gösterilebilir (Şekil 3.6).



Şekil 3.6. Asetilen molekülünün bükülme titreşimleri [8]

Üst tarafta verilen iki bükülme titreşimi esnasında molekülün dipol momentini değişmektedir. Bu iki titreşimin frekansı aynı olup  $729 \text{ cm}^{-1}$ 'dir. Fakat asetilenin infrared spektrumunda  $729 \text{ cm}^{-1}$ 'de tek bir titreşim bandı gözlenir. Simetri nedeniyle bu iki titreşim tek bir titreşime indirgenmiştir. Molekülün son iki titreşimi de aynı frekansa sahiptir ve  $612 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmesi beklenir. Fakat bu iki titreşim esnasında molekülün dipol momentini değişmediği için infraredde gözlenmezler. Asetilen molekülünün dört bükülme titreşiminden sadece bir tanesi gözlenmektedir. Buna göre asetilenin yedi titreşimi yerine sadece iki tanesi infrared aktiftir.

Bir molekülün simetrisi ve dipol momentini yüzünden gözlenen kısıtlamalar karşısında infrared spektrumu ile Raman spektrumu birlikte kullanılır. Bir molekülün infrared ve Raman spektrumu birbirinin tamamlayıcısıdır ve molekülün titreşim spektrumunun bütünüyle anlaşılması için çoğu kez birlikte kullanılırlar. Örneğin, karbondioksit ( $\text{CO}_2$ ) gibi üç atomlu lineer bir molekül  $3N-5 = 4$  tane temel titreşim frekansına sahiptir (Şekil 3.7) [12].



Şekil 3.7. CO<sub>2</sub> molekülünün temel titreşimleri [12]

Burada  $v_1$  simetrik esneme,  $v_2$  bükülme ve  $v_3$  asimetrik esneme titreşim modlarını göstermektedir. 2a ve 2b temel titreşimleri aynı frekansta oldukları için CO<sub>2</sub> molekülünün üç titreşim frekansının olması beklenir. Fakat CO<sub>2</sub>' in infrared spektrumunda  $667\text{ cm}^{-1}$  ve  $2349\text{ cm}^{-1}$  de iki kuvvetli bant gözlenir. Sürekli dipol momente sahip olmayan CO<sub>2</sub> molekülünde  $v_2$  ve  $v_3$  temel titreşimleri dipol momentin değişimiyle ilgilidir ve infrared aktiftir.  $v_1$  titreşimi ise infrared inaktiftir. CO<sub>2</sub>' in infrared inaktif olan  $v_1$  titreşimi Raman aktiftir. Buna karşılık  $v_2$  ve  $v_3$  Raman inaktiftir.

Moleküllerdeki simetri özelliklerinin önemi nedeni ile temel titreşimleri uygun simetri gruplarına ayırmak mümkündür. Titreşimlerin gruplandırılması için bir molekülün potansiyel ve kinetik enerjisinin simetri işlemleri altında değişmez olması gereklidir. Simetri özelliklerinin hepsinin gözleendiği temel titreşimlere simetrik titreşimler adı verilir. CO<sub>2</sub>' in  $v_1$  titreşimi buna tipik bir örnektir.  $v_2$  ve  $v_3$  titreşimleri ise daha az simetrik. Aynı simetri grubuna ait titreşimlerin hepsi ya aktif ya da inaktiftir. Farklı simetri gruplarına ait titreşimler ve bunların aktifliği her tür simetrik molekül için Herzberg tarafından gruplandırılmıştır [12]. Simetri merkezine sahip bir molekül için infraredde aktif olan titreşimler Raman' da inaktiftir.

Simetri özelliklerinden faydalanılarak N atomlu bir molekülün  $3N-5$  (lineer değilse  $3N-6$ ) titreşim modlarından hangilerinin infraredde hangilerinin Raman' da aktif olduğu bulunabilir. Bu teorik olarak geçerli olmasına rağmen uygulamada her zaman geçerli değildir. Çünkü bant şiddetleri bağ özelliklerine, atomik kütlelere ve kütlelerin uzaysal yönelimine bağlıdır.

### 3.4. Titreşim Spektroskopisi

Titreşim spektrumları deneysel olarak infrared veya Raman spektrumları şeklinde gözlenirler. Bu nedenle titreşim spektrumlarını infrared veya Raman

spektroskopik yöntemleriyle incelemek mümkündür. İnfrared ve Raman spektroskopilerinin her ikisinin de çoğunlukla moleküllerdeki titreşim enerji seviyeleri arasındaki geçiş enerjilerini belirlemek için kullanılmasına rağmen temel dayanakları farklıdır. İnfrared spektroskopisi uyarıcı ışınla molekülün dipol momentinin değişmesi gerçeğine, Raman spektroskopisi ise ultraviyole veya görünür ışıkla molekülün polarlığının değişmesi gerçeğine dayalıdır.

### 3.4.1. İnfrared spektroskopisi

İNfrared (IR) spektroskopisi maddelerin, elektromagnetik spektrumun görünür bölge ile mikrodalga bölgesi arasındaki infrared ışınlarını soğurması esasına dayalı bir yöntemdir. Homonükleer moleküller ( $N_2$ ,  $O_2$ ,  $Cl_2$  gibi) hariç bütün moleküller infrared ışınlarını soğururlar ve infrared spektrumu verirler. İnfrared spektroskopisi ile bir bileşiğin moleküler yapısı hakkında bilgi edinmek mümkündür. Özellikle bir moleküldeki fonksiyonel grupları tanımlamak için kullanılır.

İNfrared ışınlarının dalga boylarının  $10^3$  nm -  $3 \times 10^5$  nm arasında olmasına rağmen infrared spektroskopisinde genel olarak 25000 nm - 2500 nm arasındaki infrared ışınları kullanılır. Bu aralık orta infrared bölgesi olarak bilinir. İnfrared spektrumu yakın, orta ve uzak infrared bölgeleri olmak üzere üçe ayrılmıştır. Bu infrared spektral bölgelerine ait dalga boyları, dalga sayıları ve frekanslar Tablo 3.1' de verilmiştir [8].

İNfrared spektroskopisinde ışınlar genellikle dalga sayıları ile temsil edilirler. Dalga sayısı  $\bar{\nu} = 1/\lambda$  ( $cm^{-1}$ ) ile ifade edilir [10]. Buna göre 25000 nm-2500 nm dalga boyu aralığı dalga sayısı cinsinden  $4000$   $cm^{-1}$ -  $400$   $cm^{-1}$  olur.

Tablo 3.1. İnfrared spektral bölgeleri [8]

Bölge	Dalga boyu ( $\lambda$ ) Bölgesi, $\mu m$	Dalga sayısı ( $\bar{\nu}$ ) Bölgesi, $cm^{-1}$	Frekans ( $\nu$ ) Bölgesi Hz
Yakın	0.78-2.5	12800-4000	$3.8 \times 10^{14}$ - $1.2 \times 10^{14}$
Orta	2.5-50	4200-200	$1.2 \times 10^{14}$ - $6 \times 10^{12}$
Uzak	50-1000	400-20	$6 \times 10^{12}$ - $3 \times 10^{11}$
En çok kullanılan	2.5-15	4000-670	$1.2 \times 10^{14}$ - $2 \times 10^{13}$

Bir madde infrared ışınını soğurduğu zaman maddeyi oluşturan moleküllerin titreşim enerji seviyeleri uyarılır. Moleküllerin infrared ışınını soğurmalarını klasik ve kuantum mekaniksel teorinin bir arada düşünüldüğü bir yaklaşımla açıklamak mümkündür [1].

Basit iki atomlu bir molekül bir yayla birbirine bağlı  $m_1$  ve  $m_2$  kütleli iki top şeklinde düşünülebilir. Bu sistem Hooke Yasasına uyar yani yayın topa uyguladığı kuvvet denge konumundaki yer değiştirme ile orantılıdır. Harmonik salınım modeline uygun olan bu sistemdeki potansiyel enerji değişimleri yer değiştirmenin karesi ile orantılıdır [12].

Mekanik modelde molekül arasındaki benzerlik aynı değildir. Mekanik modelde enerji değişimi süreklilik gösterirken 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

$$E_v = (v + \frac{1}{2})h\nu \quad (3-7)$$

ile ifade edilir [8]. Burada  $v$  titreşim kuantum sayısıdır ve  $v = 0, 1, 2, 3, \dots$  tamsayı değerlerini alır.  $h$  Planck sabitini,  $\nu$  ise titreşim frekansını göstermektedir ve

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (3-8)$$

eşitliği ile ifade edilmektedir [8].  $k$  kuvvet sabitini,  $\mu$  ise sistemin indirgenmiş kütesini gösterir. İnfrared spektroskopisinde genellikle dalga sayısı ( $\text{cm}^{-1}$ ) birimi kullanıldığı için titreşim frekansı ifadesi

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (3-9)$$

şeklini alır [8].

Kuantum mekaniksel salınım için mümkün olan en küçük titreşim enerjisi  $(\frac{1}{2})hv$ 'dür. Mutlak sıfır sıcaklığında ( $0^\circ$  K) bile molekül bu titreşim enerjisine sahiptir. Sıfır nokta enerjisi olarak bilinen bu enerji klasik teori ile kuantum mekaniksel teori arasındaki temel farklılıklardan biridir [1].

$v = 0$  titreşim düzeyinde bulunan ve  $v$  frekansı ile titreşen bir molekülün  $v = 1$  titreşim düzeyine uyarılabilmesi için molekülün  $v$  frekansına sahip bir infrared ışını ile etkileşmesi gerekir. Bu ışının soğurulması ancak titreşim kuantum sayısının birer değişmesiyle yani  $\Delta v = \pm 1$  olması ile gerçekleşecektir. Buna seçicilik kuralı denir [3]. Diğer bir seçicilik kuralı da molekülün infrared ışını soğurması esnasında molekülün dipol momentinin değişmesidir. Bu nedenle dipol moment ihtiva etmeyen homonükleer moleküller infrared bölgede spektrum vermezler. Bir molekülün infrared spektrumu verebilmesi için dipol momentinin titreşim esnasında değişmesi gerekir.

Molekülün titreşimi esnasında değişen dipol momentini ile ışının elektrik alan bileşeni etkileşir ve enerji alış verişi olur. Bunun sonucu enerji seviyeleri arasında geçişler meydana gelir.  $\psi_n$  ve  $\psi_m$  dalga fonksiyonları ile karakterize edilen iki seviye arasında geçiş olabilmesi için geçiş momenti olarak bilinen dalga-mekanik niceliği tanımlanmalıdır [10]. Geçiş momenti ( $\mu_{nm}$ ) büyüklükleri  $(\mu_x)_{nm}$ ,  $(\mu_y)_{nm}$  ve  $(\mu_z)_{nm}$  olan üç bileşene sahiptir ve aşağıdaki üç denklem ile tanımlanır:

$$(\mu_x)_{nm} = \int \psi_n \mu_x \psi_m dx \quad (3-10)$$

$$(\mu_y)_{nm} = \int \psi_n \mu_y \psi_m dy \quad (3-11)$$

$$(\mu_z)_{nm} = \int \psi_n \mu_z \psi_m dz \quad (3-12)$$

Bu üç denklem uygun şekilde birleştirilerek tek bir denklem olarak,

$$\mu_{nm} = \int \psi_n \mu \psi_m d\tau \neq 0 \quad (3-13)$$



şeklinde ifade edilebilir. Burada  $\mu_x$ ,  $\mu_y$  ve  $\mu_z$  klasik teorideki moleküler dipol momentin ( $\mu$ ) kartezyen koordinat sistemindeki bileşenlerinin büyüklüğü,  $d\tau$  ise hacim elemanıdır. İntegraller bütün uzay üzerinden alınır.

Geçiş momenti geçiş sırasında ışının soğurulma (veya yayınlanma) şiddetini belirler. Şiddet  $\mu_{nm}$ ' in karesiyle orantılıdır. Şiddetin geçiş momentinin büyüklüğü ( $\mu_{nm}$ ) ile olan ilişkisi, klasik soğurma (veya yayınlanma) şiddetinin klasik moleküler dipol momentin salınım genliği ile olan ilişkisine benzer. Klasik teoriye göre dipol momentin salınım genliğinin sıfır olduğu durumda ışının soğurulma şiddeti de sıfır olacağından geçiş yasaklanır. Benzer şekilde kuantum mekaniksel olarak  $\mu_{nm} = 0$  olan geçişler de yasaklıdır.

İnfrared bölgesindeki geçişlerde  $\Delta v = \pm 1$  seçicilik kuralı ideal koşullarda harmonik salınım yapan bir sistem için geçerlidir. Molekülün titreşim hareketi anharmonik olarak düşünülürse seçicilik kuralı  $\Delta v = \pm 2, \pm 3, \dots$  olur. Buna göre  $v_0 \rightarrow v_2$  veya  $v_0 \rightarrow v_3$  geçişi kurala göre anharmonik yapıdadır. Bu tür geçişler temel frekansın yaklaşık iki veya üç katı frekanslarda gittikçe azalan şiddetlerde gözlenir. Bu geçişler sonucu gözlenen bantlara üstton soğurma bantları adı verilir. Ayrıca bir ışının iki titreşim modunu aynı zamanda uyarması mümkündür. Bu durumda frekansı iki temel frekansın toplamı ( $v_1+v_2$ ) veya farkı ( $v_1-v_2$ ) kadar olan kombinasyon bantları gözlenir. Kombinasyon bantlarının da şiddetleri çok düşüktür.

Moleküllerin infrared spektrumlarında beklenen sayıdan daha az sayıda bant gözlenmesi de mümkündür. Moleküllerin simetrik yapılarından dolayı dipol momentlerinde değişme olmadığı zaman, iki veya daha fazla titreşimin enerjisi aynı olduğu zaman, soğurma şiddeti çok düşük olduğu zaman veya titreşim enerjisi çok düşük olduğu zaman beklenenden daha az sayıda bant gözlenir [12].

Bazen infrared spektrumunda gözlenemeyen titreşim bantları Raman spektrumunda gözlenebilir. Raman spektroskopisi de moleküllerin veya katıların titreşim seviyeleri arasındaki geçiş enerjilerini belirlemek için kullanılır. Her iki spektroskopinin de moleküllerdeki veya katılardaki atomların titreşim frekanslarının belirlenmesinde kullanılmasına rağmen temel dayanakları farklıdır.

### 3.4.2. Raman spektroskopisi

Bir ışın saydam bir ortamdan geçtiği zaman ışının bir kısmı ortamdaki moleküller tarafından her yönde saçılır. 1928 yılında Hintli fizikçi C.V.Raman bazı moleküller tarafından saçılan ışının küçük bir kısmının dalga boyunun gelen ışının dalga boyundan farklı olduğunu ve dalga boyundaki bu kaymaların saçılmaya neden olan moleküllerin kimyasal yapısına bağlı olduğunu keşfetmiştir [8].

Raman spektrumları bir numunenin şiddetli bir monokromatik ışık kaynağı ile aydınlatılması sonucu elde edilir. Işık kaynağı olarak genellikle lazer kaynakları kullanılır. Aydınlatma sırasında saçılan ışının spektrumu, görünür bölgede çalışan uygun bir spektrometre ile elde edilir.

1928' de C.V.Raman tarafından keşfedilen Raman olayı saçılan ışın ile gelen ışın arasında net bir enerji değişimi içermeyen bir saçılma olayıdır. Çoğunlukla büyük frekans kaymalarında gözlenen Raman saçılmasına moleküllerdeki titreşim ve dönme geçişleri neden olur [5].

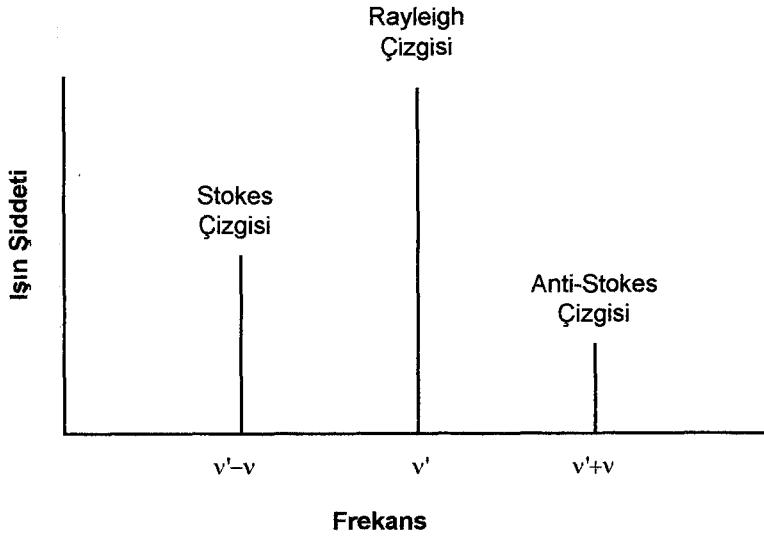
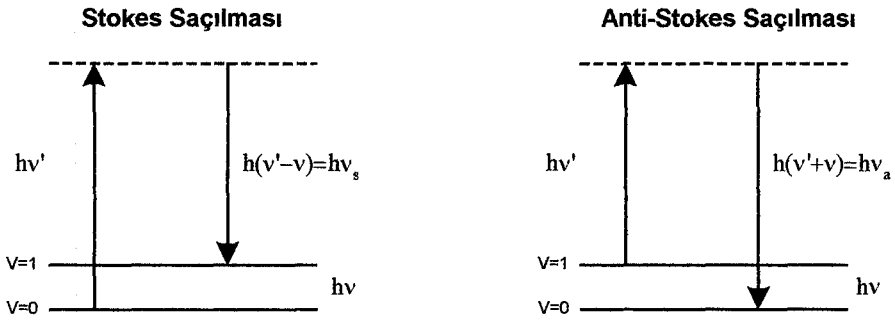
Kuantum mekaniksel görüşe göre Raman olayının sanal seviyeler içerdiği düşünülür. Bu durumda moleküller ya taban durumunda ( $v = 0$ ) ya da en düşük uyarılmış titreşim seviyesinde ( $v = 1$ ) bulunabilirler.  $h\nu'$  enerjili bir fotonun soğurulması ya Rayleigh saçılmasına ya da Stokes ve anti-Stokes Raman saçılmasına neden olur. Bu saçılmalar Şekil 3.8' de gösterilmiştir [5]. Gelen ışın ile saçılan Raman ışını arasındaki frekans kaymaları titreşim enerji seviyelerine uygundur.

Taban durumunda bulunan ( $v = 0$ ) moleküller  $h\nu'$  enerjili fotonu soğurabilir ve daha sonra tekrar  $h(\nu'-\nu)$  enerjili bir foton yayımlayabilirler. Bunun sonucunda fotonun enerjisinde azalma, molekülün titreşim enerjisinde ise artma olur. Herhangi bir titreşim seviyesinde bulunan molekül inelastik olarak saçılıp taban durumuna geri dönebilir. Bu durumda fotonun enerjisi  $h(\nu'+\nu)$  kadardır. Daha düşük frekansa geçmeye Stokes saçılması, daha yüksek frekansa geçmeye ise anti-Stokes saçılması adı verilir. Bir başka deyişle enerjisi azalan fotonlar Raman spektrumunda Stokes çizgilerini, enerjisi artan fotonlar ise anti-Stokes çizgilerini verirler. Moleküllerin  $h\nu'$  enerjili fotonla etkileşmesi sırasında saçılan fotonun enerjisinin gelen fotonun enerjisine eşit olması halinde Rayleigh

saçılması meydana gelir. Rayleigh saçılması sonucu ise Rayleigh çizgileri gözlenir.

Bir molekülün bir fotonla Raman türü saçılma etkileşmesine girebilmesi için molekülün titreşimi esnasında etkileştiği fotonun elektrik alanı tarafından eşit zaman aralıklarıyla ve fotonun frekansına eşit frekansta kutuplanabilmesi yani bir dipol momentinin olması gereklidir [10].

Negatif elektron 'bulutu' içindeki pozitif yüklü taneciklerden meydana gelen bir molekül elektriksel olarak kutuplanabilir. Buna göre uygulanan elektrik alan ( $E$ ) molekül içinde bir dipol moment ( $\mu$ ) oluşmasına neden olacaktır.



Şekil 3.8. (a) Raman saçılmasını gösteren enerji diyagramı (b) Raman spektrumu,  $\nu_s$  Stokes frekansını ve  $\nu_a$  anti-Stokes frekansını gösterir[5]

Elektriksel dipol moment  $\mu$  ile uygulanan elektrik alan  $E$  arasındaki ilişki,

$$\mu = \alpha E \quad (3-14)$$

ile ifade edilebilir [10]. Burada  $\alpha$  orantı katsayısına molekülün elektriksel kutuplanma yatkınlığı (polarizebilitesi) adı verilir. Genel olarak  $\mu$  vektörü  $E$  vektöründen farklı bir yöne sahip olacaktır. Bu nedenle  $\alpha$  basit bir skaler nicelik değildir. Bu durum anizotropik moleküller için geçerlidir. İzotropik moleküllerde  $\mu$  ve  $E$ ' nin yönleri aynıdır ve  $\alpha$  skalerdir.  $\mu$ ' nün bileşenlerinin büyüklükleri elektrik alan  $E$ ' nin bileşenlerinin büyüklükleri cinsinden,

$$\begin{aligned} \mu_x &= \alpha_{xx} E_x + \alpha_{xy} E_y + \alpha_{xz} E_z \\ \mu_y &= \alpha_{yx} E_x + \alpha_{yy} E_y + \alpha_{yz} E_z \\ \mu_z &= \alpha_{zx} E_x + \alpha_{zy} E_y + \alpha_{zz} E_z \end{aligned} \quad (3-15)$$

şeklinde ifade edilir. Bu denklemler  $E$ ' nin üç bileşeninin  $\mu$ ' nün üç bileşeninin her birine katkılarını ifade eder. Buradaki dokuz tane  $\alpha_{ij}$  katsayısına polarizebilite katsayısı  $\alpha$ ' nın bileşenleri bir başka deyişle  $\alpha$  tensörü adı verilir.  $\alpha$  tensörü simetrik tir yani  $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$ ' dir.  $\alpha_{xy} = \alpha_{yx}$ ,  $\alpha_{yz} = \alpha_{zy}$ ,  $\alpha_{zx} = \alpha_{xz}$  olduğu için  $\alpha$  gerçekte altı bileşenle belirlenir.

$\mu$  ve  $E$ ' nin bileşenlerinin büyüklüklerini tek sütunlu matris şeklinde yazarak (3-15) denklemini matris formda yeniden ifade edebiliriz.

$$\begin{bmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix} \quad (3-16)$$

$\alpha$  simetrik bir tensör olduğu için  $[\alpha]$  kare matrisi de simetriktir. Burada  $[\alpha]$  matrisi bir tensör değildir sadece matrisin elemanları  $\alpha$  tensörünün bileşenleridir. Matris formu işlemlerde kolaylık sağladığı için kullanılır. Tensör ve matris temel olarak farklı niceliklerdir.

Bir molekülün elektriksel polarizebilitesi dipol momenti gibi normal titreşim koordinatlarının fonksiyonudur. Bu yüzden polarizebilite katsayısı  $\alpha$  bu koordinatlara uygun olarak Taylor serisine açılabilir. Buna göre  $\alpha$ ,

$$\alpha = \alpha_0 + \sum_k \left\{ \left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \right\} \quad (3-17)$$

şeklinde ifade edilir [10]. Burada  $\alpha_0$  denge konumundaki polarizebilite tensörü,  $(\partial \alpha / \partial Q_k)_0$  ise yine denge konumundaki herhangi bir temel mod (k. temel mod) için türetilmiş polarizebilite tensörüdür. Buna göre dipol moment

$$\boldsymbol{\mu} = \alpha \mathbf{E} = \alpha_0 \mathbf{E} + \sum_k \left\{ \left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \right\} \mathbf{E} \quad (3-18)$$

şeklinde yeniden yazılabilir. İndüklenen dipol moment  $\boldsymbol{\mu}$ 'nün her bileşeni için uygulanan elektrik alan  $\mathbf{E}$ ' nin bileşenlerinin hepsinin hesaba katıldığı denklemler yazılabilir. Örneğin,  $\mu_x$  için,

$$\begin{aligned} \mu_x &= (\alpha_{xx})_0 E_x + (\alpha_{xy})_0 E_y + (\alpha_{xz})_0 E_z \\ &+ \sum_k \left[ \left\{ \left( \frac{\partial \alpha_{xx}}{\partial Q_k} \right)_0 E_x + \left( \frac{\partial \alpha_{xy}}{\partial Q_k} \right)_0 E_y + \left( \frac{\partial \alpha_{xz}}{\partial Q_k} \right)_0 E_z \right\} Q_k \right] \end{aligned} \quad (3-19)$$

yazılabilir.  $\alpha_0$ ' in her bileşeni birer moleküler sabit olduğu için  $\mathbf{E}$ ' nin her bileşeni gelen ışığın frekansı  $\nu_0$  ile titreşir. Dolayısıyla  $\boldsymbol{\mu}$ ' nün de her bileşeni aynı frekansta titreşir. Böylece  $\nu_0$  frekanslı gelen ışık yayınlanır ve gelen ışığınkinden farklı yönde gözlenir. Bu olay Rayleigh saçılması olarak bilinir. Bu olay saçılan molekülün titreşimlerini içermediği için (3-18) eşitliğindeki ilk terim ihmal edilebilir. İkinci terim ise  $\nu_0$ ' a ek olarak  $(\nu_0 - \nu_k)$  ve  $(\nu_0 + \nu_k)$  frekanslarını içerir. Türetilmiş tensör  $(\partial \alpha / \partial Q_k)_0$  ' in her bileşeni basit birer sabittir. Zamana bağlı

faktörler temel frekans  $\nu_k$  ile titreşen  $Q_k$ ' lar ve gelen frekans  $\nu_0$  ile titreşen  $E$ ' nin tüm bileşenleridir. Bu zamana bağımlılık  $Q_k$  ve  $E$  için sırasıyla  $\cos(2\pi\nu_k t)$  ve  $\cos(2\pi\nu_0 t)$  faktörlerini içerecek şekilde,

$$Q_k = Q_0 \cos(2\pi\nu_k t) \quad (3-20)$$

$$E = E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (3-21)$$

ifade edilebilir. Bu durumda indüklenen dipol moment  $\mu$ 'ye uygun katkılar iki yeni frekans  $(\nu_0 + \nu_k)$  ve  $(\nu_0 - \nu_k)$  ile temsil edilir. Dolayısıyla bu frekanslar saçılan molekülün Raman spektrumuna  $k$ . temel modun katkısını oluştururlar. Gelen ışığın frekansı ile ilgili bu frekans kaymaları Raman frekansları olarak bilinirler.

Herhangi bir titreşim frekansının  $(\nu_k)$  Raman saçılmasında aktif olabilmesi için gerekli koşul (3-18) eşitliğindeki  $(\partial\alpha/\partial Q_k)_0$  faktörünün sıfırdan farklı olması koşuludur. Bu seçicilik kuralı kısaltılmış formda,

$$\left( \frac{\partial\alpha_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 \neq 0 \quad (3-22)$$

ile ifade edilir. Ancak moleküler polarizebilenin bileşenlerinden ( $i$  veya  $j = x, y$  veya  $z$ ) en az birisi için (3-22) eşitsizliğini sağlayan titreşim modları Raman saçılmasında aktif olabilir.

Raman çizgilerinin şiddeti ise titreşen molekülün fotonla etkileşirken oluşan kutuplanabilmenin değişim hızına bağlıdır. Oda sıcaklığında birinci uyarılmış titreşim seviyesinde bulunan moleküllerin sayısı temel titreşim seviyesindeki moleküllerin sayısından daha küçük olduğu için anti-Stokes çizgileri Stokes çizgilerinden daha zayıftır [8].

Sonuç olarak bir titreşimin infrared ve Raman spektroskopisinde gözlenebilmesi için,

$$\mu_{nm} = \int \psi_n \mu \psi_m d\tau \neq 0$$

$$\alpha_{nm} = \int \psi_n \alpha \psi_m d\tau \neq 0$$

olmalıdır. Burada  $\psi_n$  ve  $\psi_m$  farklı iki titreşim seviyesini karakterize eden dalga fonksiyonlarını,  $\mu$  dipol momenti,  $\alpha$  polarizebilitiyi gösterir. İnfrared aktiflik için gerekli koşul molekülün titreşimi esnasında değişen bir dipol momentinin olması, Raman aktiflik için ise gerekli koşul molekülün polarizebilitesinin yani kutuplanma yatkınlığının değişmesidir.

Raman spektroskopisi ile infrared spektroskopisi genellikle birbirini tamamlar ve çoğu kez birlikte kullanılırlar. Moleküler simetriden dolayı infrared spekturumunda gözlenemeyen bazı pikler Raman spektrumunda gözlenebildiği gibi bunun tersi de mümkündür. Bu nedenle bazı durumlarda infrared yöntemini bazı durumlarda da Raman yöntemini kullanmak avantaj sağlar.

Ancak bu şekilde, bir molekülün infrared ve Raman spektrumlarının birlikte değerlendirilmesi ile o moleküle ait titreşimlerin hemen hemen hepsi incelenebilir ve böylece molekülün yapısı daha güvenilir bir şekilde tayin edilebilir.

### 3.5. Grup Frekansları

Grup frekansları temel olarak moleküldeki bir grup atomun titreşiminin molekülün geri kalan kısmına ait titreşimlerden nispeten bağımsız olduğu gerçeğine dayanılarak açıklanır [3]. Ortak atomlara sahip bileşiklerin infrared spektrumlarından, bileşiklerin bu atomların grup frekanslarını içeren dar bir bölgedeki frekansları soğurduğu gözlenmiştir. Grup frekansları moleküler yapıdan hemen hemen bağımsızdır ve bir kaç istisna ile birlikte iskelet modlarınınkinden daha küçük veya daha büyük bölgelere denk gelirler.

Moleküldeki atomların hepsi kendi harmonik salınımlarını normal titreşimde yaparlar. Bu nedenle çok atomlu moleküllerde izole titreşim görülmeyebilir. Bununla beraber bir grup, hidrojen (OH, NH, NH<sub>2</sub>, CH, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, vb.) gibi hafif atomlar veya halojenler (F, Cl, Br, vb.) gibi ağır atomlar içerirse o zaman izole titreşim fikri doğrulanabilir. Çünkü daha hafif veya daha ağır olan bu atomların harmonik salınım genlikleri (veya hızları) aynı moleküldeki diğer atomlarınınkinden nispeten daha büyük veya daha küçüktür. Birden fazla bağ içeren grupların (C≡C, C≡N, C=C, C=N, C=O, gibi) titreşimleri de eğer gruplar

bir konjüge sisteme ait değilse molekülün geri kalan kısmından nispeten bağımsız olabilir [2].

Karakteristik grup frekanslarından molekülün yapısının aydınlatılmasında yararlanılır. Örneğin C=C, C=O gibi X=Y esneme titreşimleri  $1500\text{ cm}^{-1}$  -  $2000\text{ cm}^{-1}$  aralığındadır. C=O titreşimleri ketonlarda  $1540\text{ cm}^{-1}$ - $1870\text{ cm}^{-1}$ , amidlerde ise  $1630\text{ cm}^{-1}$ - $1700\text{ cm}^{-1}$  aralığındadır. C≡C, C≡N gibi X≡Y esneme titreşimleri ise  $2000\text{ cm}^{-1}$  -  $2300\text{ cm}^{-1}$  aralığında gözlenir. Pek çok organik ve inorganik fonksiyonel gruba ait grup frekansları belirlidir ve bunları Tablo 3.2' de özetle gösterildiği gibi çeşitli karakteristik grup frekansları tablolarından bulmak mümkündür [39].

Tablo 3.2. Fonksiyonel grupların grup frekansları[39]

Grup	Grup frekans aralığı ( $\text{cm}^{-1}$ )
H-O-	3500–3700
H-N>	3300–3500
H-C≡C-	3300–3400
H-C=C<	3000–3100
H-C(aromatik)	3050–3100
H-C (alifatik)	2800–3000
H-S-	2550–4650
N≡C-	2200–2300
-C≡C-	2170–2270
O=C<	1700–1850
>C=C<	1550–1650
S=C<	1200
F-C<-	1100–1300
Cl-C<-	700–800
Br-C<-	500–600
I-C<-	400–500



Çiftlenim lineer moleküllerde en fazla açılı moleküllerde ise açıldaki artışa bağlı olarak azalır. Dik moleküllerde ise sıfırdır.

### 3.6.1.2. Komşu bağın kuvvet sabiti etkisi

Bir bağa komşu olan bağın kuvvet sabitinin küçülmesi o bağın kuvvet sabitinin de küçülmesine ve dolayısıyla (3-8) eşitliğine göre titreşim frekansının azalmasına neden olur. Bu şekilde komşu bağın etkisiyle bir bağın frekansının azalmasına komşu bağ etkisi veya mekanik etki adı verilir. Örneğin C=N bileşiklerinde karbon yerine florndan başka halojenler geldiği zaman bu çifte bağı içeren grupların titreşim frekanslarının azaldığı gözlenir.

X=Y (C=C, C=O, C=N, .....vb.) gibi çift bağ içeren grupların esneme titreşim frekansları X-Y gibi tek bağ içeren grupların titreşim frekanslarından daha büyüktür. Bunun nedeni X=Y' nin kuvvet sabitinin, X-Y' nin kuvvet sabitinin hemen hemen iki katı olmasıdır. X=Y titreşimleri komşu grupların bağlanmasına karşı çok duyarlıdır. Örneğin, C=C ve C=O titreşimlerine ait frekans değerleri molekülde bu gruplara komşu çift bağlar bulunuyorsa daha küçük değerlere kayar. Bu yüzden X=Y titreşim frekanslarında meydana gelen kaymalar çifte bağ karakterindeki değişimlerle ilgilidir.

Komşu bağ etkisi çifte bağ içeren halkalı bileşiklerde de görülür. Çifte bağ içeren halkalı bileşikler içinde frekansı en küçük olan siklobütendir. Çünkü çifte bağ titreşimi en az bu bileşikte engellenir. İki tarafında bulunan dik açılı bağlar küçük bir kuvvetle genişler veya daralır. Buna karşılık siklopentende çifte bağın genişlemesi daha büyük kuvvetle olabilir. Çünkü çifte bağ genişleyince öteki bağların siklobütende olduğu gibi sadece bağ açıları değişmez aynı zamanda bağları da sıkışır. Bunun için titreşimin daha enerjili, frekansının da daha büyük olması gerekir. Siklobüten için çifte bağ titreşim frekansı  $1566 \text{ cm}^{-1}$ ' dir. Komşu bağ etkisi primer, sekonder ve tersiyer alkollerin belirlenmesi için kullanılır.

### 3.6.1.3. Elektronik etki

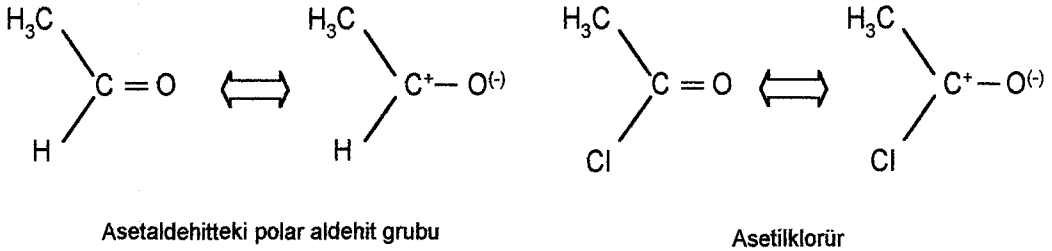
Bağın elektron yoğunluğunda değişikliğe neden olan etkiye elektronik etki denir. Elektronik etki ise indüktif etki ve rezonans etkisi olmak üzere iki gruba ayrılır. İndüktif etki de söz konusu bağın elektron yoğunluğunu arttıran

pozitif etki ve söz konusu bağı elektron yoğunluğunu azaltan negatif etki olmak üzere ikiye ayrılır.

Bir bağı elektron dağılımındaki herhangi bir değişiklik bağı kuvvet sabitinin ve dolayısıyla titreşim frekansının değişmesine neden olur. Örneğin aromatik ve alifatik bileşiklerin grup frekansları ve bant şiddetleri grupların süstitüent sabitleri ile lineer olarak değişir. Süstitüent sabitleri ( $\sigma$ ) ilk kez Hammet tarafından incelenmiştir ve bir grubun süstitüent sabiti o grubun reaksiyon merkezindeki elektron yoğunluğunu değiştirme ölçüsünü ifade eder[12]. Bir süstitüent için pozitif  $\sigma$  değeri süstitüentin elektronu hidrojenen daha kuvvetli çektiğini ifade eder. Pozitif  $\sigma$  değerli süstitüentler elektron alıcı olarak, negatif  $\sigma$  değerli süstitüentler ise elektron verici olarak kabul edilirler.

Süstitüentlerin elektron verici veya elektron alıcı özellikleriyle grup frekansları ve bant şiddetlerindeki değişimleri belirlemek mümkündür.

Söz konusu bağı elektron yoğunluğunu arttıran pozitif etkiyi incelemek için asetaldehitte hidrojen yerine bir klor koyarak asetilklorürü elde edelim.



Asetilklorürde negatif yüklü klor atomu bağı elektronlarını kendine doğru çeker. Bunun sonucu karbon etrafındaki elektron yoğunluğu azalır. Karbon bu elektron noksanlığını gidermek için C=O çifte bağındaki elektronları asetaldehittekinden daha çok çeker. Dolayısıyla çifte bağ karakteri artar. Asetaldehit  $1730\text{ cm}^{-1}$ 'de soğurma yaparken asetilklorür  $1802\text{ cm}^{-1}$ 'de soğurma yapar.

Elektron verici gruplar ile çifte bağ karakteri zayıflar yani asetaldehitteki karbonil grubuna ait karbon elektron verici gruplardan aldığı negatif yüklerle elektron eksikliğini giderir. Bunun sonucu olarak da karbonil grubunun frekansı

azalır. Bu durum söz konusu bağı elektron yoğunluğunu azaltan negatif induktif etkiyi açıklar.

Rezonans etki ise çifte bağ karakterinin azalmasına ve bağı zayıflamasına neden olur. Rezonans etkisiyle çifte bağ büyük bir olasılıkla tek bağı dönüşür. Bu nedenle düşük frekansa kayma olur yani frekans azalır.

Çok atomlu moleküllerde farklı iki titreşime ait titreşim seviyeleri aynı enerjiye sahip olabilir. İlk kez Fermi  $\text{CO}_2$  için enerji seviyelerinin pertürbasyonuna neden olan titreşimler arasında bir rezonans olduğunu göstermiştir [12]. Eğer pertürbe olmamış frekanslar hemen hemen aynı ise aynı simetriye sahip titreşimler arasında rezonans meydana gelebilir. Rezonans olduğu zaman iki bant frekansını ve şiddetini değiştirir. Bu yüzden bu bantlar çok iyi ayrılma gösterir. Eğer rezonans kuvvetli ise iki bandın şiddeti pertürbe olmamış bantların şiddetlerinin yaklaşık ortalamasıdır. Eğer pertürbe olmamış frekanslar birbirine çok yakın değilse rezonans daha zayıf bandın şiddetindeki belirgin artış ile belirlenir.

### 3.6.2. Molekül dışı etkiler

Molekül dışı etkiler dipolar etkilenme ve hidrojen bağı ile etkilenme olarak iki şekilde olabilir.

#### 3.6.2.1. Dipolar etki

Polar çözücülerde çözünen moleküllerdeki bazı atomların çözücüde bulunan zıt yüklü atomlarla dipol oluşturması sonucu grup frekanslarında meydana gelen düşmeler dipolar etkilenme yüzündendir. Dipolar etkilenme sonucu grup bağlarının polarlığı artar ve bağ dereceleri düşer. Bu şekilde meydana gelen kaymalar küçüktür.

Asetondaki karbonilin gaz halindeki titreşimi  $1742 \text{ cm}^{-1}$  de, sıvı halindeki titreşimi ise  $1719 \text{ cm}^{-1}$  dedir. Bunun nedeni sıvı haldeyken dipol olan iki  $\text{C}=\text{O}$  grubunun birbirlerini çekmeleridir. Bunun sonucu bağların polarlığı artar ve karbonilin bağ derecesi düşer. Polar çözücülerde çözünen ile çözücü arasında etkileşim söz konusu olduğu için değişik çözücülerde değişik dalga boylarında bantlar gözlenebilir.

### 3.6.2.2. Hidrojen bağı etkisi

Hidrojen bağıyla etkilenme sonucu grup frekanslarında meydana gelen kaymalar büyüktür. Hidrojen bağının oluşabilmesi için molekül içindeki hidrojenle veya molekül dışındaki hidrojenle etkileşmeye girebilecek elektronegatif grupların molekülde bulunması gerekir.

Hidrojen bağ enerjileri  $3-5 \text{ kcal.mol}^{-1}$  kadardır ve bu yüzden  $100 \text{ cm}^{-1}$  kadarlık frekans kaymalarına neden olurlar [12]. Hidrojen bağları X-H bağı ile Y atomu arasında oluşur. Burada X elektronegatif bir atomu (O, N ve F gibi), Y de bir çift elektrona sahip bir atomu gösterir. X-H...Y-Z hidrojen bağları X-H grubunun esneme ve bükülme frekanslarını değiştirir. Dolayısıyla bant şiddetlerini de değiştirir. Hidrojen bağı esneme frekanslarının azalmasına bükülme frekanslarının ise artmasına neden olur. Frekans kaymasının büyüklüğü hidrojen bağının şiddetine bağlıdır. Bu yüzden frekans kaymaları X...Y mesafesi ile ilgilidir. X ile Y arasındaki mesafe arttığı zaman bağ şiddeti azalır.

X-H...Y ile X-H esneme frekansı arasındaki lineerlik, O-H...N, N-H...F, N-H...O, N-H...Cl, N-H...N ve F-H...F gibi sistemlerde gözlenebilir. Fakat bükülmüş hidrojen bağları lineerlikten dolayı büyük sapmalar gösterirler. Kısa hidrojen bağları X...Y mesafesi ile X-H esneme frekansı arasındaki lineer ilişkiye genellikle uymazlar.

Hidrojen bağı X-H bağına zayıflatarak esneme titreşim frekansının azalmasına buna karşılık Y...H sebebiyle bükülme titreşim frekansının artmasına neden olur. Buna en iyi örnek primer amidler verilebilir. Amidlerde hidrojen bağları normal bağlara göre çok zayıftır. Fakat buldukları grubun frekansının düşmesine neden olurlar.

## 3.7. Katıların İnfrared Spektrumları

Bir molekülün infrared spektrumu onun en belirgin özelliklerinden birisidir. Bu nedenle infrared spektumları erime noktası, kaynama noktası, elementel analiz sonuçları, kırılma indisi gibi bilgilerle birlikte kullanıldığı zaman molekülün nitel analizi açısından vazgeçilmez bir bilgi kaynağıdır. Moleküllerin en iyi spektrumu gaz halinde alınır. Gaz haldeki moleküller serbestçe dönebilirler ve dönme enerji seviyeleri moleküller arası etkileşimlerden çok az etkilenir. Sıvı

veya katı haldeki moleküllerin serbest dönme hareketleri kısmen veya tamamen engellendiği için infrared spektrumlarında dönme bantları gözlenmezken titreşim bantları keskin olarak gözlenir. Gaz haldeki moleküllerde ise titreşim bantları dönme bantları ile modüle olmuştur.

Bir molekülün titreşim spektrumu molekülün potansiyel enerji fonksiyonu ile belirlidir. Gaz halindeki molekülün komşu moleküllerle etkileşimi yok denecek kadar azdır. Daha yoğun bir fazda yani katı halde molekülün potansiyel enerji fonksiyonu sadece molekülün iç kuvvet alanına değil aynı zamanda komşu moleküllerin konfigürasyonuna da bağlıdır. Dolayısıyla sıvı veya katı haldeki molekülün titreşim frekanslarında ve şiddetlerinde meydana gelen değişiklikler molekülün çevresine karşı duyarlılığının artmasıyla ilgilidir.

Potansiyel enerji fonksiyonu  $V_0$  olan serbest moleküllerden oluşmuş katı haldeki kristal bir yapıda titreşim modlarının her bir birim hücredeki titreşim modlarının toplamı olduğu düşünülebilir. Bunun için her bir birim hücredeki titreşim modları özdeş olarak düşünülür. İnfrared veya Raman spektrumunda sadece aynı fazdaki titreşim modları gözlenir. Aralarında faz farkı olan özdeş titreşim modları ise gözlenemez. Bu yüzden bir kristalin titreşim modları bütün kristal yerine yalnız bir birim hücrenin incelenmesiyle bulunabilir [9]. Birim hücre ile ilgili potansiyel enerji harmonik yaklaşıma göre,

$$V = \sum_j [ (V_0)_j + V'_j ] + \sum_j \sum_k V_{jk} + V_L + V_{Lj} \quad (3-23)$$

şeklinde ifade edilebilir [9].

Burada toplamlar birim hücredeki bütün moleküller üzerinden alınır.

Terimler ise aşağıdaki gibi tanımlanır:

$(V_0)_j$  , j. serbest molekülün potansiyel enerjisini gösterir.

$V'_j$  , j. molekülün etrafındaki denge kristal alanının  $(V_0)_j$ ' ye pertürbasyonunu temsil eder.

$V_{jk}$  , j. ve k. moleküllerdeki yer değiştirme koordinatlarını içeren terimleri yani farklı moleküller arasındaki etkileşimleri ifade eder.

$V_L$  , moleküllerin birbirlerine göre bağlı dönmelerini ve yer değiştirmelerini gösteren terimleri içerir yani örgü potansiyelini temsil eder.

$V_{Lj}$  , örgü koordinatları ile j. molekülün iç koordinatları arasındaki etkileşimi temsil eder.

Eğer (3-23) eşitliği sadece  $V_L$  ve  $(V_o)_j$  terimini içerirse titreşim modlarını Born-Oppenheimer yaklaşımına göre örgü titreşim modları ve serbest molekül titreşim modları olmak üzere iki gruba ayırmak mümkündür [9]. Bu yüzden kristal haldeki molekülün titreşim spektrumu serbest molekülünkiyle aynıdır. Katı haldeki moleküllerin infrared spektrumlarında gözlenen farklılıklar (3-23) eşitliğindeki pertürbasyon terimleri yüzünden olabilir.

Eğer (3-23) eşitliğinde  $V_j$  terimi varsa moleküler ve örgü titreşimlerini ayırt etmek mümkündür. Bu terimin infrared spektrumuna etkisi iki şekilde olur. Birincisi, molekülün potansiyel alan değişiminin kuvvet sabitinde değişime bunun da temel titreşim frekanslarında kaymalara neden olmasıdır. Bu tür kaymalara 'statik alan kayması' adı verilir. Statik alan kayması kristal içindeki molekülün çevresindeki moleküllerin kuvvet sabitlerinde küçük değişmelere bunun da titreşim frekanslarında küçük kaymalara neden olmasıdır. İkincisi ise potansiyel alanın simetrisindeki değişimlerin seçim kurallarında değişmelere neden olmasıdır. Molekülün kristal içindeki simetrisine 'yer simetri (site simetri)' adı verilir. Yer simetri etkisiyle serbest molekül için aktif olmayan bazı titreşim modları aktif olacağı gibi serbest molekül için dejenere olan bazı titreşim bantlarında da yarılmalar gözlenebilir. Bu şekilde titreşim frekanslarında meydana gelen kaymalara 'yer-grup kayması' adı verilir. Moleküller arası etkileşimler yüzünden zayıflayan simetri kristal haldeki moleküller için söz konusudur. Simetrinin zayıflaması serbest molekülün inaktif olan modlarının aktif olmasına ve dejenere modların kaymasına neden olur. Kristal spektrum analizi yer simetrisine dayalı olarak yapıldığında serbest molekül simetrisine dayalı olarak yapılan analize göre daha kesin sonuçlar verir.

$V_{jk}$  teriminin potansiyel fonksiyonda yer alması farklı moleküllerdeki titreşimlerin çiftlenimini ifade eder. Eğer birim hücrede N molekül varsa ve moleküller arası etkileşme yani  $V_{jk}$  terimi göz önüne alınmazsa ( $V_{jk} = 0$ ) her molekülün titreşim modu N katlı dejenere olur. Fakat moleküller arası etkileşme potansiyelinin büyük olduğu yani  $V_{jk}$  'nın sıfırdan farklı olduğu durumlarda bu dejenere durum ortadan kalkar ve etkileşme potansiyelinin büyüklüğüne bağlı

#### 4. KLATRATLAR

Bazı bileşiklerin kristal yapısı sadece bileşiğin farklı yapıda olan bir bileşik ile koordine edilmesiyle tayin edilebilir. Farklı bileşiklerin karışımları olan kristallere eş kristaller adı verilir. Bazı kristal karışımları basit olarak ilgili bileşiklerin kafes örgüsü içindeki bir veya daha fazla çözücü molekül yapısındaki moleküller ile oluşturulur. Diğer eş kristal karışımları ilgili bileşik trifenilfosfin oksit gibi büyük bir moleküle hidrojen bağıyla bağlandığı zaman oluşturulur. Eş kristallerin son grubunun ise ilgili bileşik yapısında olan bir bileşik veya büyük, katı 'konak' moleküllerin etrafındaki örgü içinde yer alan küçük boşluklardaki 'konuk' molekül ile oluşturulduğu düşünülebilir. Konak moleküllerin bu örgüsüne klatrat adı verilir. Bir başka deyişle klatrat iki bileşenli moleküler bir yapıdır [31]. Kafesli yapıya sahip olan bu tür bir yapıda bileşenlerden birisi yani konuk molekül diğer bileşenin yani konak molekülün oluşturduğu kafes örgü ile çevrilidir. Klatratlar düzgün kristal yapıya sahiptirler. Kristallografik veriler konak örgü ile konuk moleküller arasında kimyasal bir bağ olmadığını gösterir [28].

Klatrat terimi ilk kez Powell tarafından  $3C_6H_4(OH)_2 \cdot SO_2$  (hidrokinon) bileşiği için önerilmiştir [22]. İlk bilinen klatrat hidrokinon klatratıdır [31].

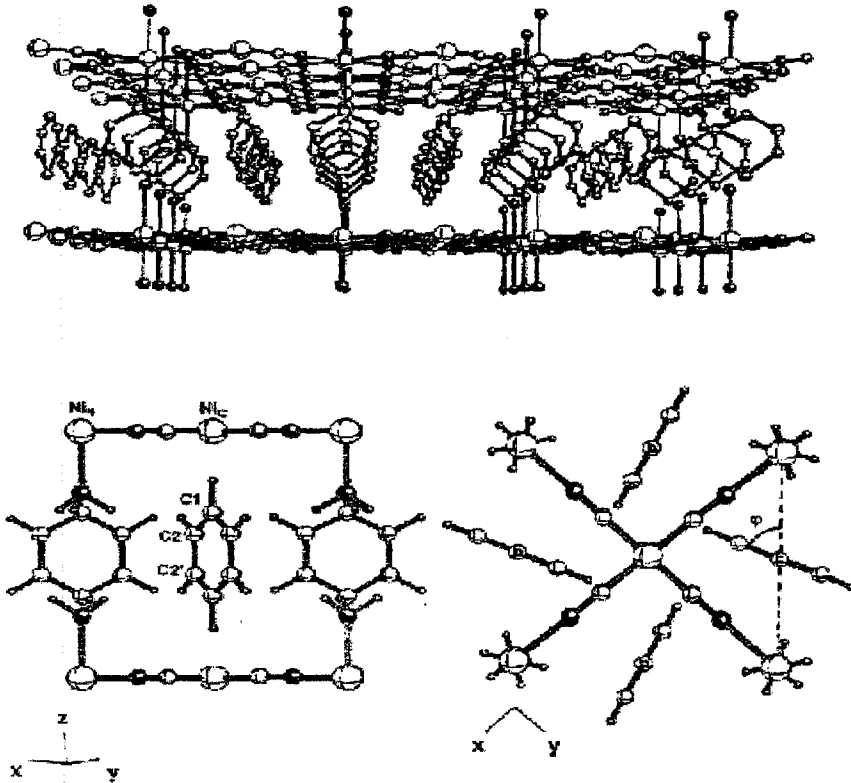
Klatrat yapıdaki konuk moleküller klatrata uygulanan ısıtma, ezme ve vakumlama gibi işlemler sonucunda kafes örgüdeki boşlukları kolayca terk edebilirler. Bu nedenle klatratlar çoğunlukla moleküler elek olarak kimyasal saflaştırmada ve kimyasal izomerlerin ayrılmasında kullanılır.

##### 4.1. Hofmann Tipi Klatratlar

Hofmann tipi klatratlar ilk kez 1897 yılında Hofmann ve Küspert tarafından bulunmuştur [15]. Hofmann tipi klatratlar Hofmann'ın benzen bileşiğinden türetilmiştir. Bu bileşiği Hofmann ve Küspert nikel(II) hidroksitin amonyaklı çözeltisinde soluk menekşe renginde tortu halinde bulmuşlardır [29]. Bir kaç yıl sonra Hofmann'ın çalışma grubu aynı bileşiği nikel(II) siyanürün amonyaklı çözeltisi ile benzeni karıştırarak hazırlamıştır. Benzer bileşikler anilin, pirol gibi küçük konuk moleküllerle elde edilmiştir.

Hofmann tipi klatratlar  $M(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2G$  genel formülü ile temsil edilirler. Bu formülde M altı (oktahedral) koordinasyonlu iki değerlikli bir geçiş metalini (Zn, Cu, Mn, Cd, Ni, Co,...), Ni (M') dört (kare düzlemsel) koordinasyonlu iki değerlikli bir geçiş metalini (Cd, Ni, Pd, Pt...), G küçük bir aromatik konuk molekülü (benzen, anilin ve piro, ...) gösterir.

Hofmann tipi klatratlarda  $\text{NH}_3$  yerine farklı ligandlar kullanılarak benzer yapıda pek çok yeni klatrat elde edilmiştir. Bu klatratlar  $\text{ML}_2\text{M}'(\text{CN})_4 \cdot nG$  genel formülü ile temsil edilirler. Burada L iki tane tek dişli (monodentate) veya bir tane çift dişli (bidentate) ligand molekülünü gösterir. Hofmann tipi klatratlarda  $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$  anyonları  $\text{ML}_2^{2+}$  kationları ile çevrelenerek  $[\text{M}-\text{Ni}(\text{CN})_4]_\infty$  polimerik tabakalarını oluşturmaktadır [32]. Ligand molekülleri bu polimerik tabakaların altında ve üstünde yer alırlar. Nikel atomu (M') siyan grubunun dört karbon atomu ile çevrili olup kare düzlemsel bir yapıya sahiptir. Metal atomları (M) ise siyan grubunun dört azot atomu ve iki ligand molekülünün iki azot atomu ile çevrili altı koordinasyonlu bir yapıdadır [18]. Şekil 4.1' de Hofmann tipi benzen klatratının yapısı gösterilmiştir [17].



Şekil 4.1.  $M(\text{NH}_3)_2\text{M}'(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$  Hofmann tipi benzen klatratının yapısal şekli. Siyah toplar azot atomlarını, büyük beyaz toplar nikel atomlarını ve küçük beyaz toplar karbon atomlarını göstermektedir [17]



Hofmann tipi klatratlar altı koordinasyonlu M ve dört koordinasyonlu M' metallerin her ikisini de içeren metal bileşik konakların aynı yapısal serisini verirler [15]. Şimdiye kadar bilinen konak yapılar Hofmann tipi benzen klatrat gibi eş yapısaldırlar.

Genel formülü M-Ni-Bz şeklinde kısaltılan Hofmann tipi klatratlardan Ni-Ni-Bz, Cd-Ni-Bz ve Cu-Ni-Bz' nin kristal yapıları tek kristal X-ışını toz kırınım yöntemi ile incelenmiştir [14]. Ni-Ni-Bz klatratın kristal yapısı Şekil 4.2' de gösterilmiştir [39]. Birim hücrenin c boyutu yani komşu tabakalar arasındaki yapısal boşluklar konuk molekülün büyüklüğüne bağlıdır. Genel olarak anilin klatrat en büyük c' yi, pirol klatrat ise en küçük c' yi verir. Tablo 4.1' de bazı sembolik örnekler verilmiştir [29].

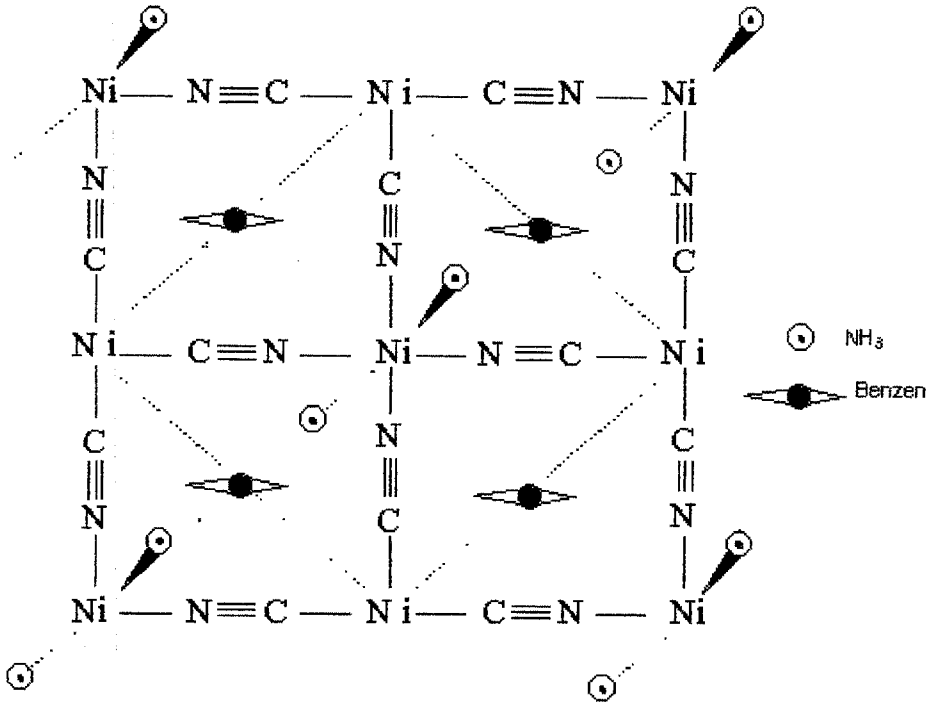
Tablo 4.1. Hofmann-tipi konakların c-boyutu veya yapısal boşluğu (Å) [29]

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

a) Belirlenmemiş, b) Hofmann-en-tipi klatratlar için verilerin karşılaştırılması

Tabakalardan amonyak çıkması ve M ile M' metalleri arasındaki çift dişli CN<sup>-</sup> köprüsünün uzunluk sınırlaması yüzünden halojen, alkil, azot gibi büyük hacimli süstitüentlere sahip beş veya altı üyeli aromatik moleküller Hofmann tipi konaklarda hapsedilemeyebilir. Bugüne kadar en büyük konak olan Cd(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pd(CN)<sub>4</sub> konuk olarak florobenzen'i yapıya hapsedebilmiştir [22].

Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ni(CN)<sub>4</sub>.2C<sub>12</sub>H<sub>10</sub> bifenil klatratının yapısı diğer Hofmann tipi klatratlardan biraz farklıdır. Metal siyanür tabakalar arasındaki yapısal boşluk 12.65 Å olacak kadar, yani uzay grubu I422 ve Z = 2 olan birim hücrenin c-boyutunun yarısı kadar uzatılır. Metal siyanür tabakalar (a+b)/2 ile orantılı olacak



Şekil 4.2. Ni-Ni-Bz klatratın kristal yapısı [39]

şekilde yer değiştirir. Bunun için altı koordinasyonlu Ni(II) ve kare düzlemsel Ni(II)'nin kristalin c- eksenini boyunca sıra ile düzenlenmesi gerekir. Hofmann tipi klatratlar konuk molekülleri er ya da geç serbest bıraktıklarından çevre koşullarında genellikle kararsızdırlar. M = Zn konakları oldukça kararsızdırlar. Sadece konuk moleküller değil aynı zamanda ligandlar da (NH<sub>3</sub>) klatratlardan ayrılmak eğilimindedirler. Bu nedenle M=Cd konakları tercih edilir. CN<sup>-</sup> ve NH<sub>3</sub>'ün azot uçları M metallerinde zayıf bir magnetik alan oluştururlar.

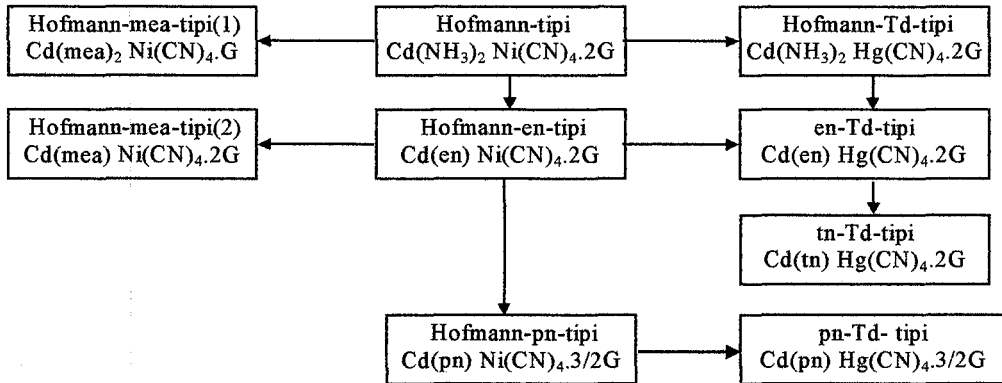
#### 4.2. Hofmann Tipine Benzer Klatratlar

$M(NH_3)_2M'(CN)_4 \cdot 2G$  genel formülüne sahip Hofmann tipi klatratların yapısal özellikleri üzerine kurulmuş benzer klatratların çeşitli serileri konak kısımlarının uygun yer değişimi ile elde edilmiştir. Burada M altı koordinasyonlu çift değerli bir metali, M' kare düzlemsel koordinasyonlu çift değerli bir metali, G küçük bir aromatik konuk molekülü gösterir. Bu klatratlar  $Cd(diam)M'(CN)_4 \cdot nG$  gibi genel bir formül ile ifade edilirler. Burada diam, bir diamini veya çift dişli bir diamini veya bir monoetanoldiamini (mea) veya iki adet tek dişli monoetanoldiamini (mea) gösterir. M'(CN)<sub>4</sub> kare düzlemsel veya tetrahedral bir tetrasiyanometalat(II)'dir. G ise küçük bir aromatik konuk molekülü gösterir.

Konuk moleküllerin sayısı  $n$ , yapının çoğunluğunda oluşan diamin ligandların çokluğuna bağlı olarak 2' den 1' e 3/2 adımlarla kademeli olarak değişir. Konuk moleküllerin yapısal özellikleri metal bileşik konakların iki veya üç boyutlu örgüleri üzerinde tartışılır. Bileşim formülleri Hofmann tipine benzer bir çok klatrat türetilmiştir. Hofmann tipi konaklardan türetilmiş konakların hepsi için altı koordinasyonlu metal Cd ile sınırlandırılmıştır [22]. Konak yapı modelleri aşağıdaki gibi üç gruba ayrılır:

- i. Hofmann tipi, Hofmann -en- tipi ve Hofmann -mea- tipi (2)
- ii. Hofmann -Td- tipi ve en-Td- tipi
- iii. Hofmann -pn- tipi

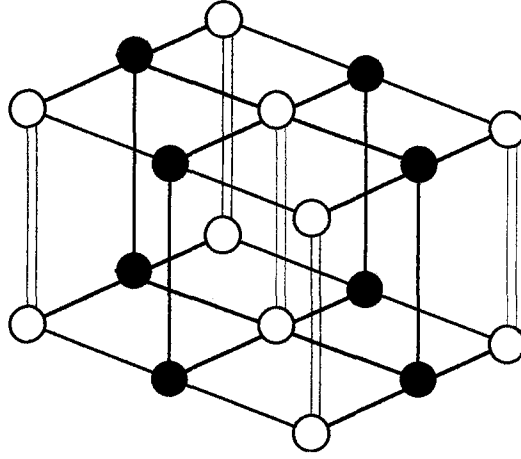
Bu konak yapıları içeren klatratlar model yapılarıyla birlikte şematik olarak Şekil 4.3' de gösterilmiştir [29].



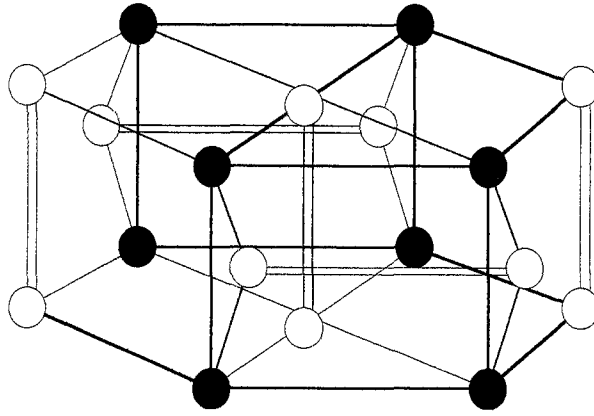
Şekil 4.3. Hofmann tipine benzer klatratların türetilmesi[29]

Hofmann tipine benzer klatratları üretmek için üç yöntem vardır:

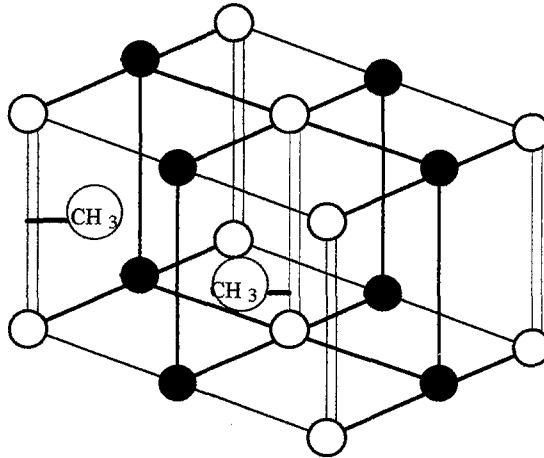
1. Bir çift  $\text{NH}_3$  ligand yerine en (etilendiamin), tn (trimetilendiamin), pn (propilendiamin) veya mea (monoetanoldiamin) gibi çift dişli bir ligand kullanmak.
2. Kare düzlemsel tetrasiyanometalat (II) yerine  $\text{Cd}(\text{CN})_4$  veya  $\text{Hg}(\text{CN})_4$  gibi bir tetrahedral tetrasiyanometalat (II) kullanmak.
3.  $\text{NH}_3$  ligand yerine süstitüe edilmiş mea gibi bir amin kullanmak. Mea' nın çift dişli ligand veya tek dişli ligand gibi davrandığına dikkat edilmelidir. Hofmann tipine benzer klatratların yapısal modelleri Şekil 4.4' te gösterilmiştir [29].



(i) Hofmann-tipi, Hofmann-en-tipi ve Hofmann-mea-tipi (2) klatratları,



(ii) Hofmann-Td-tipi, en-Td-tipi ve tn-Td tipi klatratlar



(iii) Hofmann-pn-tipi klatratlar

Şekil 4.4. Hofmann-tipine benzer klatratların yapısı. Boş daire 6 koordinasyonlu Cd(=M); dolu daire kare düzlemsel veya tetrahedral Hg(=M'); boş kolon bir çift NH<sub>3</sub> ligand veya çift dişli bir ligand; kalın çizgi CN<sup>-</sup> köprüsü ve ince çizgi boşluk kenarıdır[29]

#### 4.2.1. Hofmann-en-tipi

Hofmann-en-tipi konak bir çift  $\text{NH}_3$  ligand yerine çift dişli bir en (etilen-diamin) konulmasıyla elde edilir. Bu konak metal siyanür tabakalarda bulunan  $\text{Cd(II)}$  atomları arasındaki en köprüsüyle birlikte üç boyutlu bir yapıya sahiptir. Çift dişli davranış, formülü  $\text{M(en)X}_2$  ( $\text{M}=\text{Cd}$  veya  $\text{Hg}$ ,  $\text{X}=\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$  veya  $\text{SCN}$ ) olan iki değerlikli IIB metal komplekslerinden bazıları için gözlenmiştir [29].

Hofmann-en-tipi klatratların c boyutları  $\text{Cd(NH}_3)_2\text{Ni(CN)}_4 \cdot 2\text{G}'$  ninkilere göre daha küçüktür. Büzülmenin nedeni tabakalar arasındaki en köprüsüdür. Bundan dolayı Hofmann-en-tipi konak, konuk olarak anilin molekülünü yapı içinde tutamayabilir. Tek kristal yapı analizleri benzen ve pirol klatratlar için yapılmıştır ve şu sonuçlar elde edilmiştir.

$\text{Cd(en)Ni(CN)}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$  benzen klatratı tetragonal bir yapıya sahiptir ve Hofmann tipine benzer bir dikdörtgen boşluğa sahiptir. Hofmann-en-tipi pirol klatratının,  $\text{Cd(en)Ni(CN)}_4 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ , ise prizmatik bir sistem içinde kristalleşmesine rağmen deformasyon derecesi çok küçüktür. Benzen ve pirol klatratların yapı analizlerinden en' nin atomik koordinasyonunu belirlemek imkansızdır [15].

Hofmann-en-tipi konağın üç boyutlu yapısına rağmen Hofmann-en-tipi klatratlar kararsızdırlar ve çevre şartları altında Hofmann tipi klatratlar gibi konuk molekülleri serbest bırakarak yavaş yavaş ayrışırırlar. Hofmann-en-tipi klatratın yapısal şekli Şekil 4.4.(i)' de görülebilir.

#### 4.2.2. Hofmann-Td-tipi

Hofmann-Td-tipi konak Hofmann tipi konaktaki kare düzlemsel tetrasiyanometalat(II) yerine tetrahedral  $\text{Cd(CN)}_4$  veya  $\text{Hg(CN)}_4$  konulmasıyla elde edilir. Bu konaktaki üç boyutlu yapı tetrahedral metal ile altı koordinasyonlu  $\text{Cd(II)}$  arasındaki çift dişli  $\text{CN}^-$  köprüleri ile oluşturulur.  $\text{Cd(en)Hg(CN)}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$  Hofmann-Td-tipi bir yapıdır. Bu yapı triklinikdir. Yapı aşağıdaki tetragonal boyutlara sahiptir:  $a = 8.534 \text{ \AA}$ ,  $b = 8.537 \text{ \AA}$ ,  $c = 14.62 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 90.50^\circ$ ,  $\beta = 89.20^\circ$ ,  $\gamma = 89.30^\circ$ . Bu konak yapıda konuk moleküller için iki çeşit ( $\alpha$  ve  $\beta$ ) boşluk vardır.  $\alpha$  boşluğunun Hofmann tipi ve Hofmann-en-tipi konaklardaki boşluklara benzer bir dikdörtgen kutu olduğu tahmin edilmektedir.  $\beta$  boşluğunun ise dört tetrahedral metal ile kaplanmış bir diyagonal düzlem boyunca kesilen

uzun süre dayanırlar [29]. 423 °K' nin üzerindeki sıcaklıklarda ise klatrat termal olarak ayrışır. Tetrahedral yapı  $C_6H_7$  ana maddeleri için mükemmel depolar olacak gibi gözükürler.  $C_6H_7$  ana maddeleri aydınlatılmış saf benzen veya organik benzen çözeltileri içinde termal olarak kararsızdırlar.

#### 4.2.4. Hofmann-pn-tipi ve pn-Td-tipi

Metal bileşik konağın birim formülü başına konuk moleküllerin sayısı, konak olarak büyük hacimli amino ligandların alınmasıyla stokiyometrik olarak ayarlanabilir. Amino ligandlardaki büyük hacimli sübsitüentler konak yapı içindeki bir boşluğu bir konuk molekül yerine işgal ederler. Diamin ligandın büyüklüğü kontrol edilerek  $Cd(diam)M'(CN)_4.nG$  için  $n = 3/2$  ile pn-tipi serisi ve  $n = 1$  ile mea-tipi serisi elde edilmiştir.

Hofmann-en-tipi ve en-Td-tipi klatratlardaki en yerine pn kullanılarak  $Cd(pn)M'(CN)_4.3/2G$  bileşimine sahip Hofmann-pn-tipi ve pn-Td-tipi klatratlar elde edilmiştir. Hofmann-pn-tipi klatratlar için  $M' = Ni$  ve Hofmann-pn-Td-tipi için  $M' = Cd$  veya  $Hg$ ' dir.  $G = C_4H_5N$ ,  $C_4H_4S$  veya  $C_6H_6$  olabilir. 3/2 sayısı konak yapı içindeki dört boşluktan birisinin iki metil grubu tarafından işgal edildiği durumdan anlaşılır. Bu iki metil grubu konuk molekül yerine alınan iki pn molekülüne aittir. pn ligand için atomik parametreler belirlenememiştir. Her boşluk kristallografik olarak eşit olduğu için, pirol molekülü % 75' lik bir işgal faktörüne ve iki metil grubu bir boşlukta % 25' lik bir işgal faktörüne sahiptir.

Bir pn-Td-tipinin en-Td-tipi konağa benzediğini fakat dört boşluktan bir tanesinin bir çift pn-metil grubu tarafından rasgele işgal edilmiş olduğunu kabul etmek mantıklıdır.

#### 4.2.5. Hofmann-mea-tipi(1) ve Hofmann-mea-tipi(2)

Mea en'deki N-C-C-N zincirine benzeyen N-C-C-O iskelet zincirine sahip olduğu için Hofmann-en-tipine benzer bir yapı ve bileşim araştırılmıştır. Bununla birlikte pirol klatrat,  $Cd(mea)_2Ni(CN)_4.C_4H_5N$  bileşimini sağlayan analitik sonuçlar vermiştir. Bu sonuçlar Tablo 4.2' de gösterilmiştir [29].

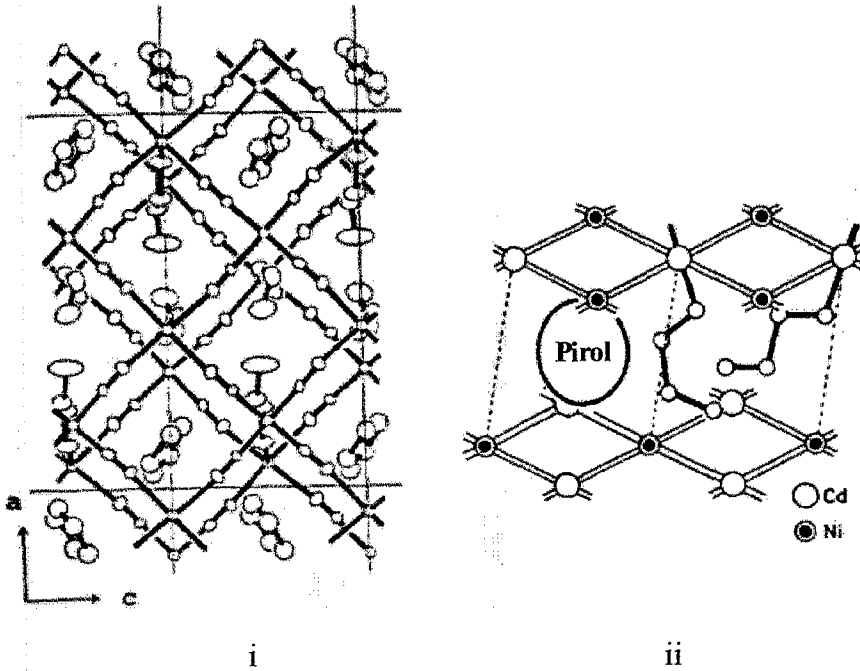
$Cd(mea)_2Ni(CN)_4.C_4H_5N$  klatratının yapısı değiştirilmiş bir Hofmann-tipi gibi kabul edilebilir. Cd atomu  $Cd(mea)_2Ni(CN)_4.C_4H_5N$  ' deki iki mea azotu

Tablo 4.2.  $\text{Cd}(\text{mea})_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$  için analitik sonuçlar yüzdesi[29]

	C	H	N	Cd	Ni
Bulunan	31.2	4.17	21.2	23.8	12.7
Hesaplanan	31.0	4.12	21.1	24.2	12.6
$\text{Cd}(\text{mea})\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ için hesaplanan	35.8	3.63	20.8	23.9	12.5

ile çevrilidir.  $\text{Cd}(\text{mea})_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot \text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ ' nin yapısı Şekil 4.6' da görülmektedir [29]. İki mea molekülü aynı değildir. Konuk pirol molekülü yerine bir boşluğu işgal eden mea molekül çifti arasında hidrojen bağları olabilir. Şekil 4.6(ii)'de gösterildiği gibi bir boşluk bir pirol molekülü tarafından diğer bir boşluk ise mea moleküllerine ait iki hidroksil etil grubu tarafından çevrilidir.

Mea moleküllerinden birisi her bir boşluğu bölen b-ekseni boyunca bir sütun gibi davranacaktır. Diğer mea molekülünün iskelet zinciri boşluk içinde yılan gibi kıvrılır. Konağın zik zak yapısı kristal yapıyı sağlam tutmak için pirol molekülü ile hidroksil etil grupları arasındaki hacim dengesizliğini yok eder.



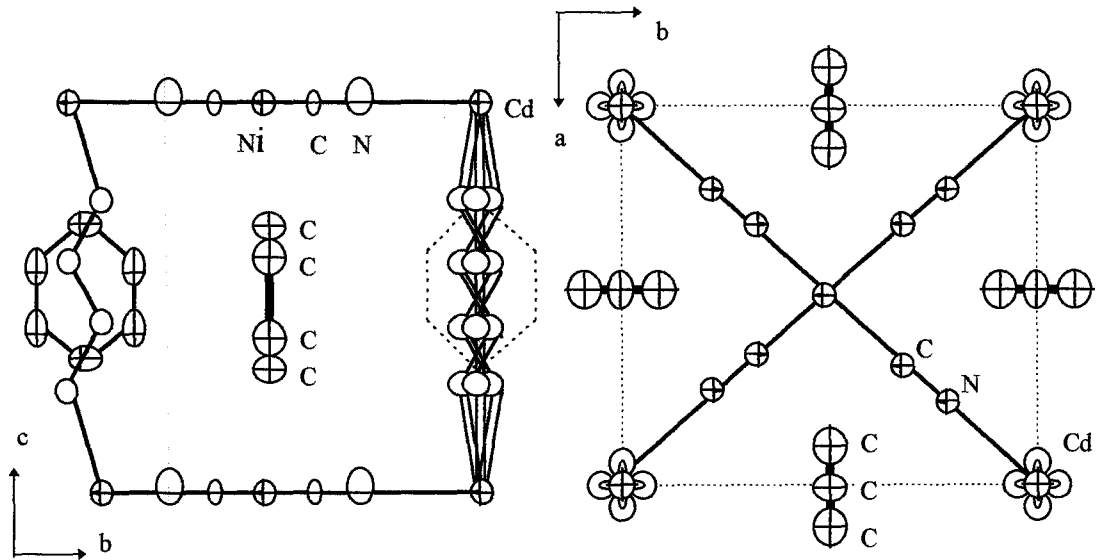
Şekil 4.6.  $\text{Cd}(\text{mea})_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot \text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ 'nin yapısı. (i) b-ekseni boyunca olan görüntü (ii)  $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$  ile mea molekülleri tarafından işgal edilmiş boşlukların bir örnek modeli[29]

Diğer taraftan benzen klatrat Hofmann-en-tipine benzeyen bir başka yapıya sahiptir. Tablo 4.3' te iki tür Hofmann-mea-tipi ile Hofmann-en-tipi klatratın kristallografik verileri karşılaştırılmıştır [29].

Tablo 4.3. Hofmann-mea-tipi (1) Hofmann-mea-tipi (2) ve Hofmann-en-tipi klatratlar için kristallografik veriler[29]

Konak	$\text{Cd}(\text{mea})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$		$\text{Cd}(\text{mea})\text{Ni}(\text{CN})_4$	$\text{Cd}(\text{en})\text{Ni}(\text{CN})_4$
Konuk	$\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$	$\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$	$2\text{C}_6\text{H}_6$	$2\text{C}_6\text{H}_6$
$a/\text{Å}$	14,691 (1)	14,58	7,529 (1)	7,675 (3)
$b/\text{Å}$	15,881 (1)	16,34	7,529 (1)	7,675 (3)
$c/\text{Å}$	7,575 (1)	7,59	8,094 (1)	8,056 (1)
$d_x/\text{g cm}^{-3}$	1,75	1,77	1,76	1,72
Z	4	4	1	1
Uzay grubu	$\text{Pna}2_1$	$\text{P}2_12_12_1$	$\text{P}4/\text{mmm}$	$\text{P}4/\text{m}$

Tiyofen klatrat, ilk aşamada belirlenmiş olan uzay grubunun farklı olmasına rağmen pirol klatratla aynıdır. Ancak benzen klatrat pirol ve tiyofen klatratlardan oldukça farklıdır. Fakat birim hücre boyutlarında Hofmann-en-tipi benzene benzer. Yapısı da Şekil 4.7' de gösterildiği gibi Hofmann-en-tipi benzen



Şekil 4.7.  $\text{Cd}(\text{mea})\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ 'nin yapısı[29]



klatrata benzer [29]. Bu yapı işgal faktörü % 25 olan her bir iskelet atomu için dört eşit durum kabul edilerek çizilmiştir. Mea ligand paralel yüzeyli komşu metal siyanür tabakalardaki iki Cd atomunu çift dişli olacak şekilde bağlar.

Mea' nın Hofmann-mea-tipi (1) pirol ve tiyofen klatratlardaki tek dişli ligand olarak ve Hofmann-mea-tipi (2) benzen klatrattaki çift dişli ligand olarak iki tür davranışı konuk molekülün büyüklüğüne bağlıdır. Bir ligand olarak mea' nin tek dişli davranışı çift dişli ligand olmayı tercih etmiş gibi görünür. Bunun nedenleri aşağıda verilmiştir:

- (i) Mea' nın oksijen ucu bir bağlantı kenarı olarak azot ucundan daha az aktiftir.
- (ii) Benzen klatrat öyle kararsızdır ki kristalleri sadece 4-5 °C' deki bir dondurucuda hazırlanabilir. Benzen klatrat bir benzen-ksilol karışımı ile bağlantı halinde olsa bile oda sıcaklığında derhal ayrıştırılır. Bu klatratın dayanıksızlığına ek olarak pirol klatratın yapısında oluşan metal siyanür tabakaların deformasyonuna dikkat edilmelidir. Benzen molekülü tek dişli mea' lı konakta hapsedilecek kadar büyük olabilir. Çünkü metal siyanür tabakaların deformasyonu, bir boşluğa hücum eden mea molekülleri ile benzen molekülü arasındaki hacim dengesizliğini yok etmek için çok küçük olabilir.

### 4.3. Kristal Alan Teorisi ve Ligand Alan Teorisi

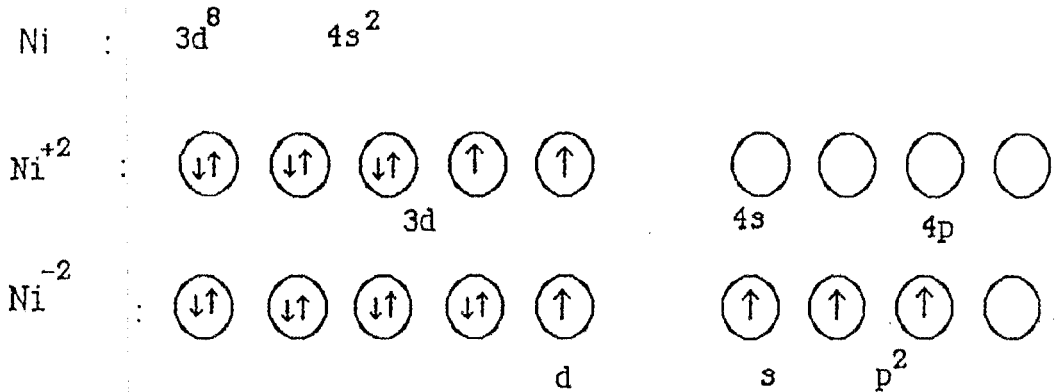
Kristal alan teorisi kompleks iyonlarına ait bağları, bunların renklerini ve magnetik özelliklerini açıklayan bir teoridir. Teori başlangıçta geçiş metal iyonlarının kristaller içindeki davranışlarını açıklamak için kullanılmıştır. Daha sonra teorinin geçiş metal kompleksleri için de uygun olduğu bulunmuştur. Kristal alan teorisi komplekslerdeki dengenin pozitif yüklü metal iyonu ile negatif yüklü ligand anyonları arasındaki elektrostatik çekim gücüyle oluştuğunu kabul eder. Kristal alan teorisinin yaklaşımı ligandlara ait negatif yüklerin metal iyonunun d orbitallerinin enerjilerini etkileyerek kompleksin enerjisini nasıl değiştirdiğini incelemek şeklindedir [4]. Bu nedenle teoriyi anlamak için d orbitallerinin şekillerini ve özellikle uzayda birbirlerine göre nasıl yöneldiklerini bilmek

gereklidir. Kristal alan teorisi komplekslerin renklerini ve magnetik özelliklerini açıklamak için kullanışlı bir modeldir.

Ligand alan teorisi kristal alan teorisinin değişik bir şeklidir. Geçiş elementi katyonuna bağlı olan yüklü veya yüksüz gruplara ligand adı verilir.  $\text{CN}^{-1}$ ,  $\text{Cl}^{-1}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{-2}$  gibi iyonlar yüklü ligandlara,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ , gibi moleküller de yüksüz ligandlara örnek verilebilir. Ligand alan teorisi, geçiş elementi katyonuyla ligand atomları arasındaki karşılıklı etkileşimleri inceler. Teorinin temeli metal iyonunun d orbitallerine dayanır. Geçiş metalinin serbest iyonuna ait d orbitallerinin hepsi aynı enerjili orbitallerdir. Fakat bu metal iyonu bir kompleks oluştururken d orbitallerinin enerjilerinde yarılmalar meydana gelir.

Periyodik cetvelin ilk üç periyodundaki elementlerin yaptıkları bağlar s ve p elektronları ile olan bağlardır. Dördüncü, beşinci vb. periyotlardaki geçiş elementlerinde ise kimyasal bağ sorunu incelenirken d elektronları da göz önüne alınmalıdır. Örneğin kobalt, demir, nikel, altın, bakır gibi geçiş elementleri bağ yaparken d elektronları da rol oynamaktadır. Bunlardan nikelin yaptığı  $\text{Ni}(\text{CN})_4$  koordinasyon bileşiğini ele alalım:

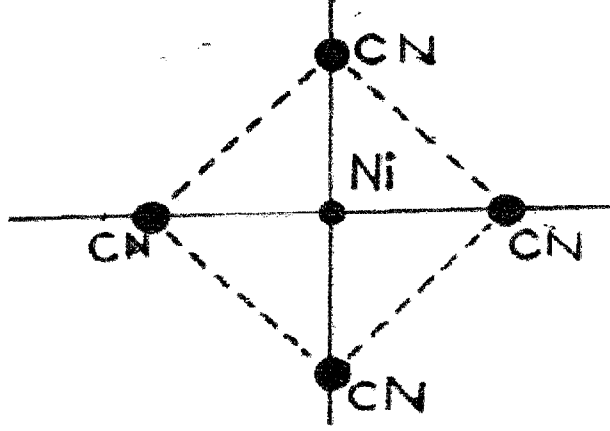
Nikel tetrasiyanyür  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ ; bu bileşikte nikelin koordinasyon sayısı dört olup kare düzlemsel yapı gösterir. Ni,  $\text{Ni}^{2+}$  ve  $\text{Ni}^{2-}$  nin elektron dizilişleri şöyledir.



Şekil 4.8. Nikelin d, s ve p orbitallerinin hibritleşmesi[39]

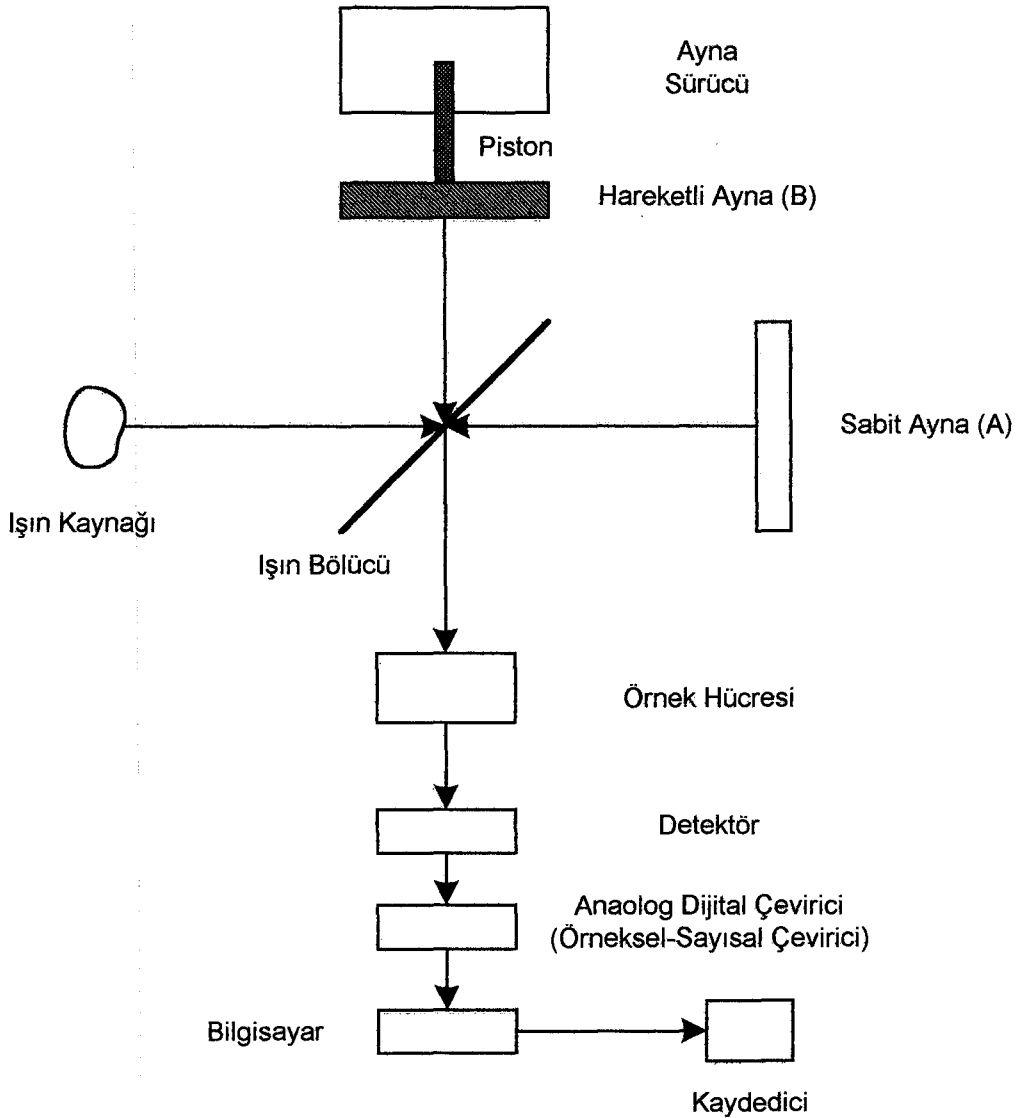
$\text{Ni}^{2+}$  iyonunun elektron dizilişi Şekil 4.8' de görüldüğü gibi  $3d^8$  dir.  $\text{CN}^-$  gruplarından birer elektron alıp  $\text{Ni}^{2+}$  ye katarsak  $\text{Ni}^{2-}$  yi elde ederiz.  $\text{Ni}^{2-}$  deki

bir d, bir s ve iki p orbitalleri hibritleşirse dört tane birbirinin aynı olan  $dsp^2$  orbitali elde edilir. Bu yeni dört orbital düzlemdeki karenin dört köşesine doğru yönelir. Dört yeni orbital ile  $CN^-$  gruplarındaki karbonların birer elektronu bağ yapar ve  $Ni(CN)_4^{2-}$  kompleksleri oluşur (Şekil 4.9) [39].



Şekil 4.9.  $Ni(CN)_4^{2-}$  kompleksinin kare düzlemsel yapısı[39]

yapıcı girişim oluşur ve sinyal kuvvetlenir. Bu durumda detektör sinyalinin şiddeti en büyük değerini alır. B aynası ışın kaynağının dalga boyunun  $1/4$ 'i kadar yer değiştirirse ( $x = \lambda/4$ ), yol farkı  $\delta = \lambda/2$  olur ve iki ışın arasında bozucu girişim meydana gelir, sinyal tamamen yok olur. Eğer B aynası  $\lambda/2$  kadar hareket ettirilirse yol farkı  $\delta = \lambda$  olur ve yine yapıcı girişim gözlenir ve sinyal kuvvetlenir.



Şekil 5.1. FT-IR spektrometresinin şeması[7]

Optik yol farkı kaynağın dalga boyunun tam katlarına eşitse ( $\delta = n\lambda$  ;  $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ ) yapıcı girişim meydana gelir, sinyal kuvvetlenir. Eğer optik yol farkı kaynağın dalga boyunun tek katlarına eşitse ,  $\delta = (n + 1/2)\lambda$  , bozucu girişim oluşur ve sinyal yok olur.

Bu tür uygulamalarda spektrum frekans ölçeği yerine zaman ölçeği kullanılarak elde edilir. Zaman ölçeğinde elde edilen bilgiler interferogram (zamana karşı şiddet) adını alır. Interferogram bilinen soğurma spektrumunun Fourier transformudur. Eğer interferogramın matematiksel formu bilinirse spektrum Fourier transformu olarak bilinen matematiksel bir işlemle kolayca hesaplanabilir. Alette bulunan bilgisayarla ters Fourier transformu kullanılarak interferogram frekans ölçeğindeki (frekansa karşı şiddet) bilgilere dönüştürülür. Böylece soğurma spektrumu frekans ölçeğinde alınmış olur. Bu spektrum için matematiksel ifade ,

$$B(\bar{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\delta) \cos(2\pi\delta\bar{\nu}) d\delta \quad (5.1)$$

şeklinde verilir. Burada  $B(\bar{\nu})$  , dalga sayısının fonksiyonu olarak spektrumun şiddetini ifade eder.  $I(\delta)$  , detektör sinyalinin şiddetini gösterir. Spektrum ile interferogram birbirlerine Fourier transformu ile bağlı olduğu için interferogramdan spektrum elde etme yöntemi Fourier Transformu İnfrared Spektroskopisi (FT-IR) olarak bilinir. Bir FT-IR spektrometresinde genel olarak aydınlatılan veya ısıtılan bir ışın kaynağı, potasyum bromür alaşım üzerinde buharlaştırılmış bir germanyum ışın bölücü ve hızlı sinyal üreten tri gliserin sülfat (TGS) piroelektirik detektör kullanılır [33].

### 5.1.2. Katıların infrared spektrumlarının alınması

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

Katı maddeyi uygun bir sıvı ortamda dağıtma ilkesine dayanan süspansiyon haline getirme tekniğinde dağıtma ortamı olarak genellikle sıvı

parafin kullanılır. En çok kullanılan sıvı parafin Nujol' dur. Süspansiyon haline getirme tekniğiyle örnek hazırlamak için 2 mg - 3 mg katı örnek agat havanda dövülerek toz haline getirilir. Bunun üzerine bir iki damla Nujol damlatılıp düzenli bir karışım yani akıcı bir macun elde edilinceye kadar karıştırılır. Elde edilen macun bir KBr disk üzerine sürülür ve ikinci KBr diski bunun üzerine kapatılarak macunun düzgün bir şekilde yayılması sağlanır. Aralarında hava kabarcığı kalmayacak şekilde sıkıştırılan diskler spektrometredeki özel metalik çerçeveye yerleştirilerek spektrum alınır.

Nujolun  $2900\text{ cm}^{-1}$ ,  $1475\text{ cm}^{-1}$ ,  $1375\text{ cm}^{-1}$ ' de kuvvetli  $720\text{ cm}^{-1}$ ' de ise zayıf şiddette bantları vardır. Bu nedenle maddenin spektrumunda bazı bantların Nujol bantları ile örtülme olasılığı vardır. Bu durumu ortadan kaldırmak için alkali halojenür disk hazırlama tekniği kullanılır. Bu teknikte 0.5 mg - 2 mg katı örnek agat havanda toz haline getirilir. Bunun üzerine yaklaşık 100 mg KBr tozu eklenir ve ezmeden karıştırılarak ince homojen bir karışım elde edilir. Bu karışım uygun bir kalıp içine yerleştirilir. Hidrolik pres yardımıyla kalıba yaklaşık 10 tonluk basınç uygulanır ve karışım parlak geçirgen bir disk haline getirilir. KBr  $385\text{ cm}^{-1}$  -  $4000\text{ cm}^{-1}$  aralığında geçirgendir ve infrared ışınını soğurmaz. Bu nedenle dolgu maddesi olarak çoğu kez KBr tercih edilir. KBr' den başka alkali halojenürler de disk hazırlamada kullanılır. Uzun dalga boylarında alınacak ölçümler için CsI (sezyum iyodür) ve CsBr (sezyum bromür) kullanılabilir.

Madde katı haldeyken dimerleşme ve moleküller arası hidrojen bağları yapabilir. Bu nedenle maddenin bir kez de çözelti halindeyken spektrumunun alınması yapısı hakkında daha fazla bilgi verebilir. Bir çözeltinin spektrumunu almak için en iyi yol onu uygun bir çözücüde çözelti haline getirmektir. Bunun için maddenin oldukça derişik (% 0.1 - % 10 gibi) bir çözeltisi hazırlanır. Kullanılan çözücü çözeltinin koyulduğu pencerenin yapıldığı maddeyi çözmemelidir. Aynı zamanda çözelti hazırlanırken kullanılan çözücünün madde ile etkileşmemesine ve çalışılan bölgede soğurma yapmamasına dikkat edilmelidir. Eğer böyle bir çözücü bulunamazsa çift ışınli spektrometreler kullanılarak spektrum alınabilir. Bu durumda ışın yolunun birine çözelti diğerine çözücü koyularak spektrum alınır. Böylece çözücünden gelen soğurma yok olur, fakat bu her zaman gerçekleşmez.

Bu çalışmada katı haldeki örneklerin infrared spektrumları “süspansiyon haline getirme tekniği” ile kaydedildi.

## 5.2. Örneklerin Elde Edilmesi

Bu çalışmada genel formülü  $M(\text{danon})\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot G$  ( $M=\text{Ni, Cd}$ ;  $G=\text{naftalin, benzen, antrasen, fenantren}$ ) olan Hofmann-danon-tipi klatratlar kimyasal yollardan elde edildi. Elde edilen klatrat yapıların infrared spektrumları alınarak titreşim frekansları tayin edildi. Klatratların elde edilmesinde kullanılan ligand madde 1,9- diaminononan (Merck, % 95),  $\text{CdCl}_2$  (Merck, % 99),  $\text{NiCl}_2$  (Merck % 99) kullanılmadan önce hiçbir işleme tabi tutulmamıştır. Klatratların elde edilmesinde aşağıda belirtilen kimyasal sentez yolları kullanılmıştır:

i)  $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$  bileşiği aşağıda belirtilen yöntem ile elde edildi :

14.5 g  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  100 ml kaynayan su içinde çözüldü. 100 ml su içinde çözülen 7 g KCN bu çözeltiliye damla damla ilave edilerek magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Hazırlanan bu karışım ve kabın dibindeki  $\text{Ni}(\text{CN})_2$  çökeleği Büncher süzgecine (hunisine) aktarıldı ve aşağıya bastırılarak 20 ml’lik kısımlar halinde sıcak su ile üç defa yıkandı. Geriye kalan madde ve ufak parçalara ayrılan süzgeç kağıdı da yaklaşık 10ml su ile yıkandı. Süzgeç kağıdı altındaki çözeltilinin üstüne 15 ml su içinde çözünen 7 g KCN eklendi. Bu karışım magnetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra karışım su banyosunda tutularak suyu uçuruldu. Açık sarı renkte elde edilen  $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$  kurumaya bırakıldı.

ii)  $M(\text{danon})\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot G$  klatratı aşağıda belirtilen yöntem ile elde edildi:

1 mmol  $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ ’ ün sudaki çözeltisi hazırlandı. Magnetik karıştırıcıda karıştırılırken üzerine etil alkolde çözülen 0.3564 g naftalin konuk maddesi ilave edildi ve karıştırılmaya devam edildi. Karıştırma işlemi devam ederken 0.2 g ligand molekül olan 1,9-diaminononanın etil alkoldeki çözeltisi hazırlanarak karışıma eklendi. Son olarak suda çözülen 1mmol  $\text{MCl}_2$  ( $M = \text{Ni, Cd}$ ) karışıma ilave edildi ve magnetik karıştırıcı ile yaklaşık 72 saat karıştırılarak klatratlar elde edildi. Aynı işlemler antrasen, fenantren ve benzen konuk molekülleri ile tekrarlandı. Benzen sıvı olduğu için çözülmeyen doğrudan karışıma ilave edildi.

Elde edilen klatratlar birkaç defa distile saf su, etil alkol ve eter ile yıkandıktan sonra içerisinde ilgili konuk molekül bulunan desikatörde kurumaya

bırakıldı. Klatratlardan Ni ile yapılanların açık mavi, Cd ile yapılanların krem rengini aldıkları gözlemlendi.

Klatratlar desikatörde birkaç gün bekletildikten sonra süspansiyon haline getirme tekniği ile spektrumları  $4000\text{ cm}^{-1}$  -  $400\text{ cm}^{-1}$  aralığında kaydedildi.



## 6. DENEYSEL BULGULAR

### 6.1. 1,9-Diaminononan Molekülünün Frekans Kaymalarının İncelenmesi

Bu çalışmada elde edilen Hofmann-danon-tipi klatratlar infrared spektroskopik bölgesinde  $4000\text{ cm}^{-1}$  -  $400\text{ cm}^{-1}$  aralığında incelenmiştir. Ligand olarak kullanılan danon molekülünün serbest haldeki titreşim frekanslarının, klatrat oluştuktan sonraki frekansları ile farklı olduğu gözlenmiştir. Bu farklılığın danon molekülünün bileşik oluşturması nedeniyle çevresinin değişmesinden kaynaklandığı belirlenmiştir.

Literatürde serbest danon molekülünün titreşim frekanslarının işaretlenmesi üzerine diğer araştırmacılar tarafından yapılmış bir çalışmaya tarafımızdan rastlanmamıştır. Sıvı danon molekülünün titreşim dalga sayıları ve klatratlardaki danon molekülüne ait titreşim dalga sayıları Tablo 6.1' de verilmiştir.

Kullandığımız ligand molekül danon, koordinasyon kimyasında en çok kullanılan etilendiamin  $[\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2]$  bileşiğinin bir türevidir. Etilendiamin çift dişli ligand olduğu için iyi kompleks oluşturma özelliğine sahiptir ve büyük hacimli konuk moleküllerin yapıya girebilmelerine olanak sağlar [24]. Bazı ligandlarda birden fazla yerde net yük ( $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  gibi) veya yük yoğunluğu fazlalığı ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  gibi) bulunabilir. Böyle ligandlara çok dişli ligandlar adı verilir. Bu çalışmada kullandığımız ligand molekülümüzün çift dişli olmasının nedeni molekülün net yük yoğunluğunun iki yerde bulunmasıdır.

Klatratların  $\text{NH}_2$  gruplarına ait simetrik ve asimetrik  $\text{NH}_2$  bantları zayıf şiddette bantlardır ve yüksek frekansı karakterize ederler. İki  $\text{NH}_2$  bandı için gözlenen infrared soğurması yüksek frekans bölgesinde belirgin bir omuz (shoulder) ile karakterize edilir.  $3325\text{ cm}^{-1}$  ve  $3361\text{ cm}^{-1}$  bölgesinde (Tablo 6.1) gözlenen bantlar  $\text{NH}_2$  simetrik ve asimetrik esneme frekanslarını gösterir.  $\text{NH}_2$  simetrik ve asimetrik esneme frekansları bağlı  $-\text{NH}_2$  gruplarının karakteristiği olup sıvı danon molekülünün spektrumunda gözlenen değerlerden  $4\text{ cm}^{-1} - 23\text{ cm}^{-1}$  ve  $29\text{ cm}^{-1} - 41\text{ cm}^{-1}$  kadar daha küçüktür.  $\text{NH}_2$  esneme titreşim frekanslarının klatratların spektrumunda daha düşük frekanslarda gözlenmesinin nedeni ligand

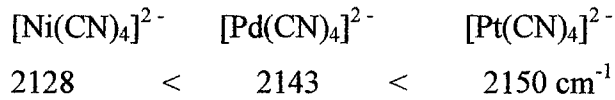
Tablo 6.2. M-Ni-G bileşiklerindeki CN gruplarının titreşim dalga sayıları (cm<sup>-1</sup>)

İşaretleme <sup>a</sup>	Na <sub>2</sub> Ni(CN) <sub>4</sub> <sup>a</sup>	Cd-Ni-Bz <sup>a</sup>	Cd-Ni-G G=Naftalin	Ni-Ni-G G=Naftalin	Cd-Ni-G G=Antrasen	Ni-Ni-G G=Antrasen	Cd-Ni-G G=Fenantren	Ni-Ni-G G=Fenantren	Cd-Ni-G G=Benzen	Ni-Ni-G G=Benzen
v <sub>8</sub> (CN)	2132	2156vs	2148s	2166vs	2152s	2160vs	2150s	2166s	2148s	2160s
	2128	-	-	-	-	-	-	-	-	-
v <sub>9</sub> (NiC)	543	554m,br	542m	586m	538w	588m	577m	586m	577m	575s
v <sub>9</sub> (NiC)	-	-	-	-	-	-	496w	494w	523vw	-
π(NiC)	448	446vw	478s	476m	472m	469s	461w	474w	471w	470w
δ (NiCN)	433	425vs	424vs	439vs	424s	436s	439m	440s	422s	438s

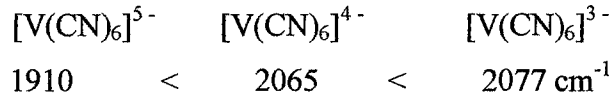
<sup>a</sup>[20] 'den alındı

s = kuvvetli, m=orta, w=zayıf v=çok

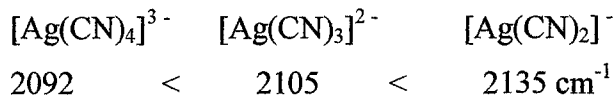
Bu bantlardaki kaymalar da metale bağıllık göstermektedir. Metale bağlı olan bu kaymalar  $Ni(CN)_4^{2-}$  ün iç modları ile metal azot bağı (M-NC) esneme titreşimlerinin çiftlenimi olarak açıklanır [20]. El-Sayet ve Sheiline, siyan komplekslerine ait  $\nu(CN)$  esneme titreşim frekanslarının metalin elektronegatifliğine, oksidasyon durumuna ve koordinasyon sayısına bağlı olduğunu ifade etmişlerdir [2]. Elektronegativite etkisi,



şeklinde gözlenir.  $Ni(II)$ ' nin elektronegativitesi en küçük olduğu için  $\nu(CN)$  esneme titreşim frekansı  $[Ni(CN)_4]^{2-}$  için küçük olur. Oksidasyon durumu etkisi aşağıdaki gibi bir frekans sırasında gözlenir.



Oksidasyon durumu ne kadar yüksek ise  $\nu(CN)$  esneme titreşim frekansı o kadar yüksek olur. Koordinasyon sayısının etkisi ise aşağıdaki frekans sırasında gözlenir.



Koordinasyon sayısı arttıkça  $\nu(CN)$  esneme titreşim frekansının azaldığı gözlenir.  $M-C\equiv N-Ni$  tabaka yapısından dolayı  $\nu(CN)$  esneme titreşim frekansı serbest  $\nu(CN)$  titreşim frekansına göre daha yüksek bir frekansa kayar ve  $\nu(MC)$  daha düşük bir frekansa kayar.

### 6.3. Konuk Moleküllerin Titreşim Frekanslarının İncelenmesi

Naftalin, benzen, antrasen ve fenantren konuk molekülleri ile hazırlanan Hofmann-danon-tipi klatratların titreşim frekanslarının incelenmesi ilk kez tarafımızdan yapılmış olup diğer araştırmacılar tarafından yapılan benzer çalışmalar ile uyum içinde oldukları gözlenmiştir.

Spektrumlar incelendiğinde konuk moleküllerin serbest haldeki titreşim dalga sayıları ile klatrat oluştuktan sonraki dalga sayılarının birbirine yakın olduğu gözlenmiştir. Konuk moleküllerin klatrat oluştuktan sonraki titreşim dalga sayılarında önemsiz kaymalar olduğu görülmüştür. Konuk moleküllerin titreşim dalga sayılarında gözlenen bir kaç  $\text{cm}^{-1}$  lik kaymaların konuk moleküllerin klatrat oluşturması nedeniyle çevresinin değişmesinden kaynaklandığı belirlenmiştir. Bu sonuç bize konuk moleküllerin konak örgüdeki diğer moleküllerle kimyasal bir bağ yapmadıklarını göstermektedir. Yapılan elementel analiz sonuçları da konak örgüdeki boşluğun bir tane konuğu içine alabilecek kadar büyük olduğunu göstermiştir.

Benzen bileşiklerinin infrared spektrumlarında CH düzlem dışı ( $A_{2u}$ ) titreşim bandının sıvı benzeninkine göre daha yüksek frekansa doğru kaydığı gözlenmiştir. Bu yüksek frekansa kaymayı benzen halkası ile konak örgüdeki danon molekülü arasındaki zayıf hidrojen bağı ile açıklayabiliriz. Naftalin bileşiklerinin infrared spektrumları incelendiğinde de CH düzlem dışı titreşiminin (Tablo 6.3) serbest naftalin molekülüne göre daha yüksek frekansa doğru kaydığı gözlenmiştir. Bu yüksek frekansa kaymanın da zayıf hidrojen bağı nedeni ile gözlendiği belirlenmiştir. Antrasen ve fenantren konuk molekülleri için de benzer frekans kaymaları gözlenmiştir.

Konuk moleküllerin serbest haldeki titreşim dalga sayıları ile klatrat oluştuktan sonraki titreşim dalga sayıları Tablo 6.3, Tablo 6.4, Tablo 6.5 ve Tablo 6.6' da verilmiştir.

Tablo 6.3. M-Ni-G bileşiklerindeki naftalinin titreşim dalga sayıları ( $\text{cm}^{-1}$ ; M=Cd, Ni; G=naftalin)

İşaretleme <sup>a</sup>	Naftalin <sup>a</sup>	Cd-Ni-G	Ni-Ni-G
B <sub>3u</sub>	3072	3070	3068
	-	3049	3047
B <sub>2u</sub>	3014	3015	3012
B <sub>3u</sub>	2976	2978	2979
B <sub>2u</sub>	2947	2953	2953
B <sub>3u</sub>	1680	1677	1680
B <sub>2u</sub>	1595	1591	1591
B <sub>3u</sub>	1510	1504	1507
B <sub>2u</sub>	1387	1386	1385
B <sub>2u</sub>	1268	1268	1267
B <sub>3u</sub>	1211	1217	1214
B <sub>2u</sub>	1139	1140	1138
B <sub>3u</sub>	1012	1012	1011
B <sub>1u</sub>	957	962	958
B <sub>3u</sub>	876	860	866
B <sub>1u</sub>	782	796	791
B <sub>2u</sub>	752	757	752
B <sub>3u</sub>	618	619	619
B <sub>1u</sub>	475	478	476

<sup>a</sup>[20] ' den alındı

Tablo 6.5. M-Ni-G bileşiklerindeki fenantrenin titreşim dalga sayıları ( $\text{cm}^{-1}$ ; M=Cd, Ni; G=fenantren)

İşaretleme <sup>a</sup>	Fenantren <sup>a</sup>	Cd-Ni-G	Ni-Ni-G
A <sub>1</sub>	3093	3092	3094
B <sub>2</sub>	3082	3081	3081
B <sub>2</sub>	3070	3072	3071
A <sub>1</sub>	3063	3064	3062
A <sub>1</sub>	3057	3056	3056
A <sub>1</sub>	3045	3046	3048
A <sub>1</sub>	1595	1581	1583
B <sub>2</sub>	1497	1498	1498
B <sub>2</sub>	1461	1466	1466
A <sub>1</sub>	1443	1447	1447
A <sub>1</sub>	1250	1243	1242
B <sub>2</sub>	1038	1038	1038
B <sub>1</sub>	950	956	952
B <sub>1</sub>	871	872	871
B <sub>1</sub>	817	815	816
B <sub>1</sub>	736	737	737
B <sub>2</sub>	627	629	629
B <sub>1</sub>	498	496	494
B <sub>1</sub>	430	425	429

<sup>a</sup>[36] 'dan alındı

Tablo 6.6. M-Ni-G bileşiklerindeki benzenin titreşim dalga sayıları ( $\text{cm}^{-1}$ ; M=Cd, Ni; G= benzen)

İşaretleme <sup>a</sup>	Sıvı Benzen	Cd-Ni-G	Ni-Ni-G
E <sub>1u</sub>	3073	3080	3080
E <sub>1u</sub>	3086	3065	3066
B <sub>1u</sub>	3063	3029	3032
E <sub>1u</sub>	1965	1964	1967
E <sub>1u</sub>	1820	1829	1821
E <sub>1u</sub>	1479	1476	1472
B <sub>2u</sub>	1309	1302	1307
B <sub>2u</sub>	1149	1147	1136
E <sub>1u</sub>	1036	1038	1036
E <sub>2u</sub>	966	966	964
A <sub>2u</sub>	670	688	681
-	-	-	-
E <sub>2u</sub>	404	-	-

<sup>a</sup>[20]<sup>7</sup> den alındı

#### 6.4. Elde Edilen Klatratların Elementel Analiz Sonuçları

Klatratların elementel analizleri TÜBİTAK Enstrumental Analiz Laboratuvarında bulunan LECO 932 CHNS-O analiz aleti ile yapıldı. Yapı formüllerinden karbon, hidrojen ve azot miktarları hesaplandı. Hesaplanan yüzde miktarları ile ölçülen yüzde miktarları karşılaştırılarak değerlendirildi ve yapıya giren konuk molekül sayısının (naftalin, benzen, antrasen, fenantren) tek olduğu belirlendi. Ölçülen yüzde miktarlarının hesaplanan yüzde miktarları ile hemen hemen aynı çıkması yapıdaki konuk molekül sayısının tek olduğunu göstermektedir.  $\text{ML}_2\text{M}'(\text{CN})_4.n\text{G}$  formülü ile temsiledilen Hofmann tipi klatratlarda konuk moleküllerin sayısı (n) diamin ligandların çokluğuna bağlı

olarak 2'den 1'e, 3/2 adımlarla kademeli olarak değişir. Yapıdaki boşlukları dolduran konuk moleküllerin konak örgü ile arasında doğrudan bir kimyasal bağ yoktur dolayısıyla yapıyı terk edebilirler. Elde edilen klatratların karbon, hidrojen ve azot miktarlarının hesaplanan ve ölçülen yüzdeleri Tablo 6.7' de verilmiştir.

Tablo 6.7. M(danon)Ni(CN)<sub>4</sub>.G ile verilen Hofmann-danon-tipi klatratların elementel analiz sonuçları (M=Ni, Cd; G=naftalin, benzen, antrasen, fenantren)

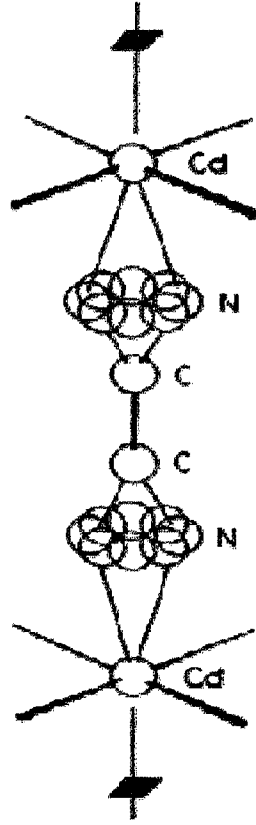
	Yüzde(%) Hesaplanan C	Yüzde(%) Ölçülen C	Yüzde(%) Hesaplanan H	Yüzde(%) Ölçülen H	Yüzde(%) Hesaplanan N	Yüzde(%) Ölçülen N
Cd(C <sub>9</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> )Ni(CN) <sub>4</sub> .C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	49.19	48.78	5.38	5.36	14.96	14.21
Cd(C <sub>9</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> )Ni(CN) <sub>4</sub> .C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -(CH) <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	52.84	57.27	5.58	5.52	13.69	13.56
Cd(C <sub>9</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> )Ni(CN) <sub>4</sub> .C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	52.41	52.47	5.21	4.78	13.58	14.10
Cd(C <sub>9</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> )Ni(CN) <sub>4</sub> .C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	44.61	43.82	5.52	5.18	16.43	15.44

### 6.5. Hofmann-diam-Tipi Klatrat Yapıları

$\alpha$ - $\omega$ -diaminoalken, NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>NH<sub>2</sub> (n = 2-9), ligand moleküllerinden üç boyutlu (3D) yapılar elde edilmiştir [22]. Üç boyutlu Hofmann-diam-tipi yapılar Hofmann tipi [Cd(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ni(CN)<sub>4</sub>].2G klatratından türetilmiştir. Bunun için, iki boyutlu (2D) örgü tabakaları arasındaki boşlukta karşı karşıya bulunan iki amonyak (NH<sub>3</sub>) ligandın iki boyutlu örgüler arasında köprü kurabilen bir diam ligand ile yer değiştirmesi gereklidir [35].

Hofmann-diam-tipi klatratların, Cd[NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>NH<sub>2</sub>]Ni(CN)<sub>4</sub>.xG (n=2-9, x=0.5 -2) konak yapıları için üç boyutlu kafes şeklinde, iki boyutlu ağ şeklinde ve bir boyutlu zincir şeklinde yapılar gözlenmiştir [27]. Yapısal değişiklikler altı koordinasyonlu Cd atomuna bağlı [Ni(CN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> ve diam ligandın çeşitli zincir modları yüzünden gözlenir. Oda sıcaklığında Cd(en)Ni(CN)<sub>4</sub>.2C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>' nın konak örgüsü içindeki etilendiaminin yapısı Şekil 6.1' de verilmiştir. Şekilde hidrojen atomları ihmal edilmiştir [34].





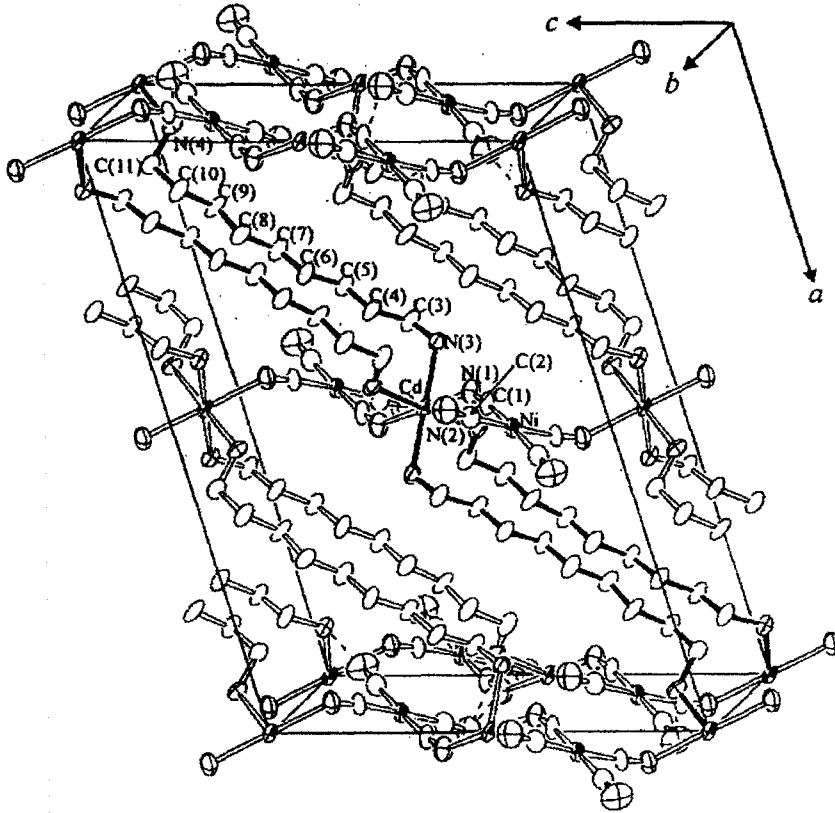
Şekil 6.1. Etilendiaminin  $\text{Cd(en)(Ni(CN)}_4)_2$  konak örgüsü içindeki yapısı[34]

Bulunduğu bileşiklerde çift dişli ligand gibi davranması nedeni ile etilendiamin (en) koordinasyon kimyasında çok kullanılır. Etilendiamin ve türev bileşiklerinden olan diammonononan molekülünün çeşitli metallerle oluşturduğu bileşiklerin hepsi aynı yapıya sahiptir. Etilendiamin-metal sistemi, en molekülünün NCCN iskelet yapısı için sözde - cis düzende hemen hemen düzlemsel bir beşgen yapı oluşturur [24]. Katı halde molekül trans düzendedir ve iki kristal yapıya sahiptir. Bunlardan birisi 200 °K' nin altında değişmezdir. Fakat  $\text{NH}_2$  gruplarının iç dönmelerine göre daha az serbest hareket eder. Bu yorum bir kaç yıl önce Righini ve Califano tarafından iki kristal yapının titreşim spektrumlarının incelenmesiyle yapılmıştır [24].

$\text{Cd}[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_9\text{NH}_2]_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot m\text{H}_2\text{O}$  ( $m=0-2$ ) ile temsil edilen Hofmann-danon-tipi klatratın yapısı Yuge et.al. [24] tarafından incelenmiştir. Bu yapıda danon ligand c-ekseni boyunca  $\text{Ni}(\text{CN})_4$  tabakalarına köprü şeklinde bağlanarak  $\text{Cd}(\text{danon})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$  konak yapısını oluşturur. Burada  $\text{Ni}(\text{CN})_4$  tabakaları kare düzlemseldir. Kristallografik verilere göre yapı monoklinikdir ve uzay grubu  $C2/c'$

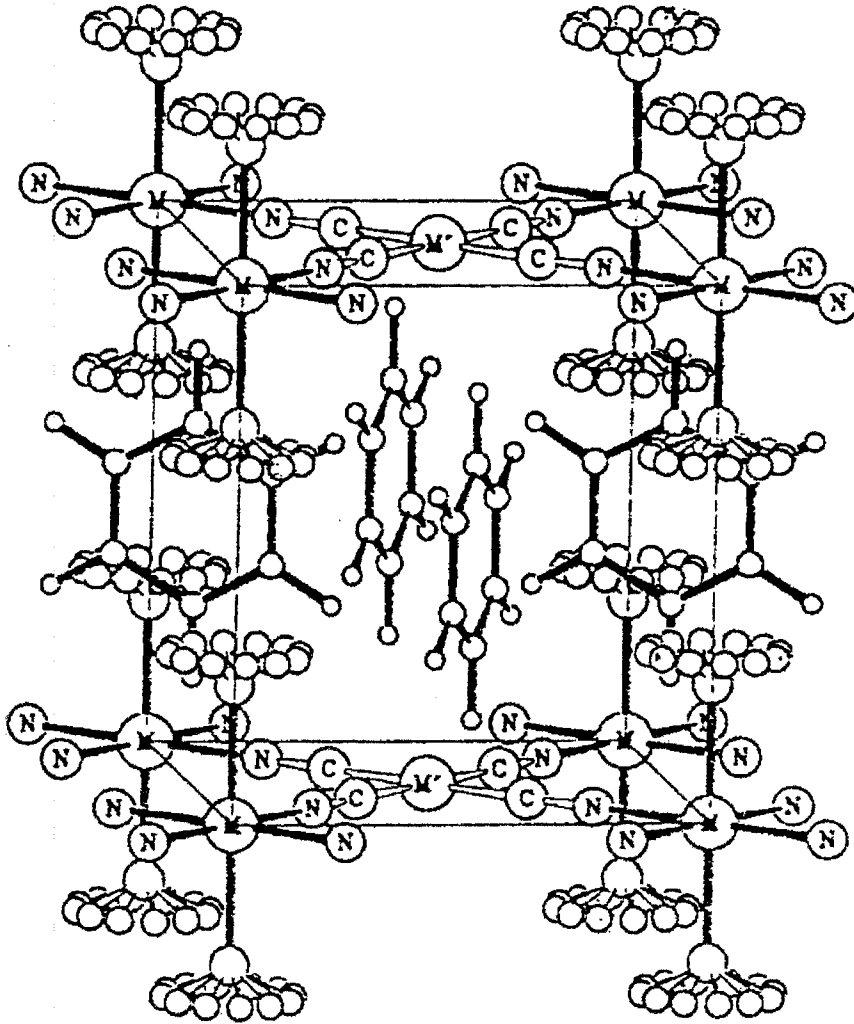
dir. Atomik uzunlukları ise  $a = 20.839 \text{ \AA}$ ,  $b = 9.141 \text{ \AA}$ ,  $c = 15.206 \text{ \AA}$  'dur [24]. Yapıda konuk tabakalar arası boşluğun çok dar olduğu ve içinde konuk molekül barındırmadığı görülmüştür.  $\text{Cd}(\text{danon})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ ' ün yapısı Şekil 6.2' de verilmiştir [24].

Elde edilen klatratların infrared spektrumlarına bakarsak hepsinin birbirine çok benzediğini görürüz. Bu benzerlikler bize kompleks yapıların  $|\text{M}-\text{Ni}(\text{CN})_4|_\infty$  düzlemsel tabakalarından oluştuğunu göstermektedir. Bu tür bileşiklerde  $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$  anyonları  $\text{ML}^{2+}$  kationları ile çevrelenerek  $|\text{M}-\text{Ni}(\text{CN})_4|_\infty$  düzlemsel tabakalarını oluşturmaktadır. Ligand molekülleri ise bu tabakaların altında ve üstünde yer almaktadır. Ni atomları düzgün karesel düzende siyan (CN) grubuna ait dört karbon atomu ile metal atomları ise siyan grubunun dört azot atomu ve ligand molekülün iki azot atomu ile çevrilidir. Alttan ve üstten  $\text{Ni}(\text{CN})_4$  molekülü ile çevrili olan boşluk bir konuğu barındırabilecek kadar büyüktür [34].  $\text{M}(\text{NH}_3)_2\text{M}'(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$  'nın kristal yapısı Şekil 6.3' de gösterilmektedir [23].



Şekil 6.2.  $\text{Cd}(\text{danon})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ ' ün kristal yapısı [27]

$M(\text{diaminononan})\text{Ni}(\text{CN})_4$  kompleksinin benzer yapısı daha önce çalışılmış olan  $M(\text{Py})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$  (Akyüz S., 1973),  $M(\text{DEF})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$  (Şenyel M., 1988),  $M(\text{DMA})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$  (Kürkçüoğlu G., 1992), komplekslerinde ve  $M(1,7\text{-diaminoheptan})\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot \text{G}$  (Kasap E., ÖzbayA., 1997),  $M(1,8\text{-diaminoktan})\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot \text{G}$  (Kasap E., ÖzbayA., 1997) klatratlarında da gözlenmiştir.



Şekil 6.3.  $M(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ ' nin kristal yapısı[23]

## 7. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada  $M(\text{danon})\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot G$  ( $M=\text{Ni}, \text{Cd}$ ;  $G=\text{naftalin}, \text{benzen}, \text{antrasen}, \text{fenantren}$ ) formülü ile temsil edilen Hofmann-danon-tipi klatratlar ilk kez kimyasal yollardan elde edilerek  $4000 \text{ cm}^{-1} - 400 \text{ cm}^{-1}$  infrared spektroskopik bölgesinde incelendi. Klatratların infrared spektrumları incelendiğinde çok benzer oldukları görüldü. Bu benzerlikler klatratların benzer yapısal özelliklere sahip olduklarını gösterir. Bu ise ligand molekülü danon,  $\text{Ni}(\text{CN})_4$  grubu ve konuk moleküllerin kendi çevreleri ile olan etkileşimlerinin incelenen her klatrat için hemen hemen aynı olduğunu ifade eder. Klatratların infrared spektrumlarından, ligand molekülü danon (1,9-diaminononan) ve  $\text{Ni}(\text{CN})_4$  grubuna ait titreşim frekansları tespit edildi. Konuk moleküllere ait titreşim frekansları belirlendi ve diğer araştırmacıların elde ettikleri sonuçlar ile karşılaştırıldı. Elde edilen sonuçların literatürdeki değerler ile uyum içinde olduğu gözlemlendi.

Klatratların spektrumları incelendiğinde ligand molekülüne ait  $\text{NH}_2$  titreşim frekanslarında klatrat oluşumu nedeniyle serbest moleküle göre kaymalar gözlemlendi.  $\text{NH}_2$  simetrik ve asimetrik esneme titreşimlerindeki düşük frekansa kaymalar ile bükülme titreşimlerindeki yüksek frekansa kaymalar ligandın N ucundan metal atomuna bağlı olduğunu göstermektedir. Bu kaymaların indüktif etki sonucu ortaya çıktığı düşünülmüştür. CN grubunun esneme ve bükülme titreşim frekanslarında gözlenen kaymaların da metale bağlılıktan ileri geldiği belirlendi. Metale bağlı olan bu kaymaların  $\text{Ni}(\text{CN})_4$ 'ün iç modları ile metal azot bağı (M-NC) titreşimleri arasındaki çiftlenme yüzünden ortaya çıktığı belirlendi. Bu ise ligand molekülünün azot ucundan metal atomuna çift dişli olarak doğrudan bağlı olduğunu ifade eder.

Klatratlardaki  $\text{Ni}(\text{CN})_4$  grubuna ait karakteristik  $\nu(\text{CN})$ ,  $\delta(\text{NiCN})$  ve  $\pi(\text{NiC})$  titreşim frekansları Ni atomunun dört koordinasyonlu olduğunu ve bileşiklerin  $|\text{M}-\text{Ni}(\text{CN})_4|_{\infty}$  düzlemsel tabakalarından oluştuğunu göstermektedir. Dolayısıyla klatratların Hofmann tipi klatratlara benzediği görülmektedir. Bu benzerlikten dolayı elde edilen klatratların,  $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$  anyonlarının  $\text{ML}^{2+}$  kationlarıyla çevrelendiği  $|\text{M}-\text{Ni}(\text{CN})_4|_{\infty}$  düzlemsel tabakalarından oluştuğunu

## 8. KAYNAKLAR

1. COLEMAN, P. B., *Practical Sampling Techniques for Infrared Analysis*. CRC, Boca Raton, Ann Arbor, London, Tokyo, 1993.
2. NAKAMOTO, K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. John Wiley-Sons, USA, 1986.
3. BANWELL, C.N., McCash, E.M., *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*. McGraw-Hill, London, 1996.
4. COTTON, F.A., *Chemical Applications of Group Theory*. John Wiley-Sons, London, 1971.
5. INGLE, J.D., CROUCH, S.R., *Spectrochemical Analysis*. Prntice-Hall, USA, 1988
6. BAK, B., *Elementary Introduction to Molecular Spectra*, North-Holland, 1962.
7. SILVERSTEIN, R.M., BASSLER, G.C., MORRILL, T.C., *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. John Wiley-Sons, Singapore, 1991
8. SKOOG, D.A., LEARY, J.J., *Principles of Instrumental Analysis*. CRC, USA, 1993.
9. DAVIES, M., *Infrared Spectroscopy and Molecular Structure an Outline of the Principles*. Elsevier, USA, Great Britain, 1963.
10. WOODWARD, L.A., *Introduction to the Theory of Molecular Vibrations and Vibrational Spectroscopy*. Oxford, Great Britain, 1972
11. SHRIVER, D.F., ATKINS, P.W., LANGFORD, C.H., *Inorganic Chemistry*. Oxford, Great Britain, 1995.
12. RAO, C.N.R., *Chemical Applications of Infrared Spectroscopy*. Academic Press, USA, 1963.
13. MINCEVA, B., *A Study of Host-Guest Interaction in Hofmann-type Clathrates*, J. Mol. Struc., 219, 111-116, 1990.
14. KURODA, R., SASAKI, Y., *The crystal structure of a Hofmann-type clathrate,  $Mn(NH_3)_2Ni(CN)_4 \cdot 2C_6H_6$* , Acta Cryst., Sect.B., 30, 687-690, 1974.

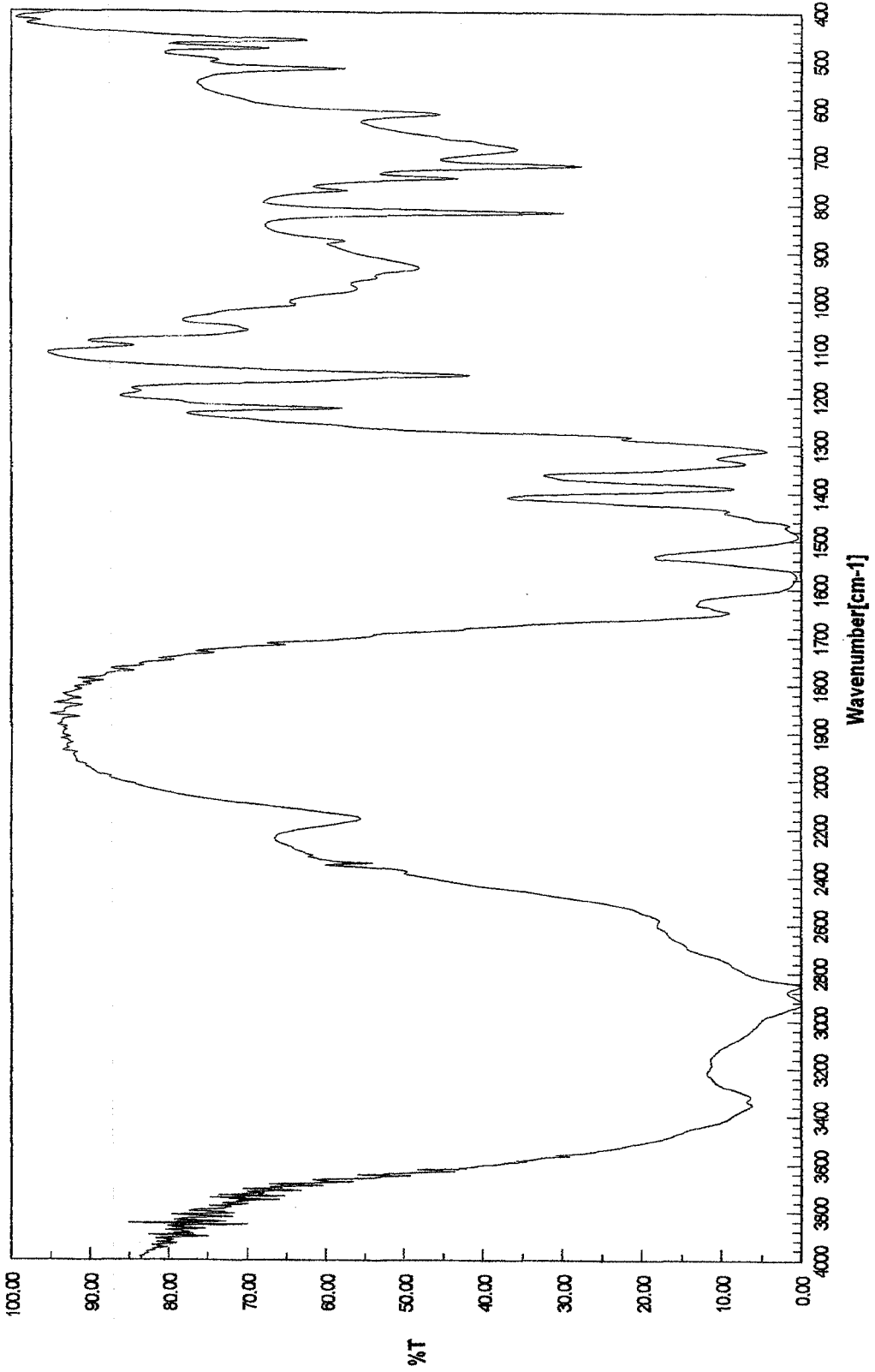
15. RUIZ, E. ALVAREZ, S., *Host...Guest Interactions in the Pyrrole and Aniline Hofmann Clathrates. A Theoretical Study*, Inorg. Chem., 34, 3260-3269, 1995.
16. RUIZ, E., ALVAREZ, S., *Theoretical Study of Host...Guest Interactions in Clathrates with a Cd(CN)<sub>2</sub> Host*, Inorg. Chem., 34, 5845-5851, 1995.
17. RUIZ, E., ALVAREZ, S., HOFMANN, R., BERNSTEIN, J., *Crystal Orbital Displacement Analysis of Interactions in the Solid State. Application to the Study of Host...Guest Interactions in the Hofmann Clathrates*, J. Am. Chem. Soc., 116, 8207-8221, 1994.
18. MURUGESAN, R., PATHINETTAM P.D., THAMARAICHELVAN, A., *Single Crystal Electron Paramagnetic Resonance of  $\gamma$ -Irradiated Hofmann-type Benzene Clathrates: Electron Capture by Ni(II) Center of a Polymeric Network*, J. Chem. Phys., 99, 1614-1617, 1993.
19. AKYÜZ, S., PAŞAOĞLU, H., ERIC, J., DAVIES, D., *A Vibrational Spectroscopic Study of Hofmann-type Complexes of 3- and 4-Methylpyridines*, J. Mol. Struct., 317, 215-221, 1994.
20. KASAP, E., ÖZBAY, A., *Infrared Spectroscopic Study of the Hofmann-daon-type clathrates:  $M(1,8\text{-diaminooctane})Ni(CN)_4 \cdot G$  ( $M=Co, Ni$  or  $Cd$ ;  $G=Aromatic$  Guest Molecules)*, Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry, 28, 335-347, 1997.
21. KASAP, E., ÖZBAY, A., ÖZÇELİK, A., *Infrared and Raman Spectroscopic Study of Hofmann-type Clathrates  $M(1,7\text{-diaminoheptane}) Ni(CN)_4 \cdot G$  ( $M=Ni$  or  $Co$ ;  $G=chlorobenzene, m\text{-xylene}$  or  $naphthalene$ )*, J. Mol. Struct., 408-409, 425-430, 1997
22. IWAMOTO, T. *Past, present and future of the clathrate inclusion compounds built of cyanometallate hosts*, Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry, 24, 61-132, 1996.
23. BÜTTNER, H.G., KEARLEY, G.J., *Structure of the Hofmann Clathrates  $Ni(NH_3)_2Ni(CN)_4 \cdot 2C_6H_6$  and  $Zn(NH_3)_2Ni(CN)_4 \cdot 2C_6H_6$* , Acta Cryst., 50, 431-435, 1994.

24. GIORGINI, M.G., PELLETTI, M.R., PALIANI, G., CATALIOTTI, R.S., *Vibrational spectra and assignments of ethylene-diamine and its deuterated derivatives*, Journal of Raman Spectroscopy, 14, 1, 16-21, 1983.
25. HASHIMOTO, M., KITAZAWA, T., HASEGAWA, T., IWAMOTO, T., *The Twisted Skeleton of 1,9-diaminononane in Catena-[Catena- $\mu$ - (1,9-diaminononane) Cadmium (II) Tetra- $\mu$ -Cyanonickelate (II)]-o-xylene (2/1)*, Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry, 11, 153-158, 1991.
26. CATON, J.E., LIPPINCOTT, E.R., *The Vibrational Spectra and Geometrical Configuration of Biphenyl*, Spectrochimica Acta, 627-650, 1959.
27. YUGE, H., MAMADA, A., ASAI, M., NISHIKIORI, S., IWAMOTO, T., *Topologically different infinite co-ordination structure of [CdNi(CN)<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>NH<sub>2</sub>.mH<sub>2</sub>O] complexes (n=2,7 and 9 m=0,2) caused by the catenation behaviour of the diamine and these -NC-Ni(CN)<sub>2</sub>-CN-moieties*, Journal of Chemical Society. Dalton Transactions, 3195-3205, 1995
28. MINCEVA-SUKAROVA, B., ANDREEVA, L., SHERMAN, F., *Vibrational Anharmonicity of the C-H Out-of-Plane Vibrations in some Hofmann-type Clathrates*, J. Mol. Struct., 293, 151-154, 1993.,
29. IWAMOTO, T., *Recent developments in the chemistry of Hofmann-type and the analogous clathrates*, J.Mol.struct., 75, 51-65, 1981.
30. RUIZ, E., NOVOA, J.J., ALVAREZ, S., *Ab Initio study of the Intermolecular Interaction in the Hofmann clathrates*, Journal of Physics Chemistry, 99, 2296-2306, 1995.
31. ŞENYEL, M., ARAL, E., *Alternatif Moleküler Elek Olarak Hofmann Tipi Bileşikler*, Fen Edebiyat Dergisi, 3, 2, 65-69, 1991.
32. ŞENYEL, M., ŞAPÇI, S. G., *N,N Dimetilasetamid Tetrasiyanonikelat Komplekslerinin IR Spektroskopik Bölgesinde İncelenmesi*, Fen Edebiyat Dergisi, IV, 1, 119-128, 1992.
33. PERKINS, W.D., *Fourier transform-infrared spectroscopy*, J. Chem. Education, 63, 1, 5-9, 1986.

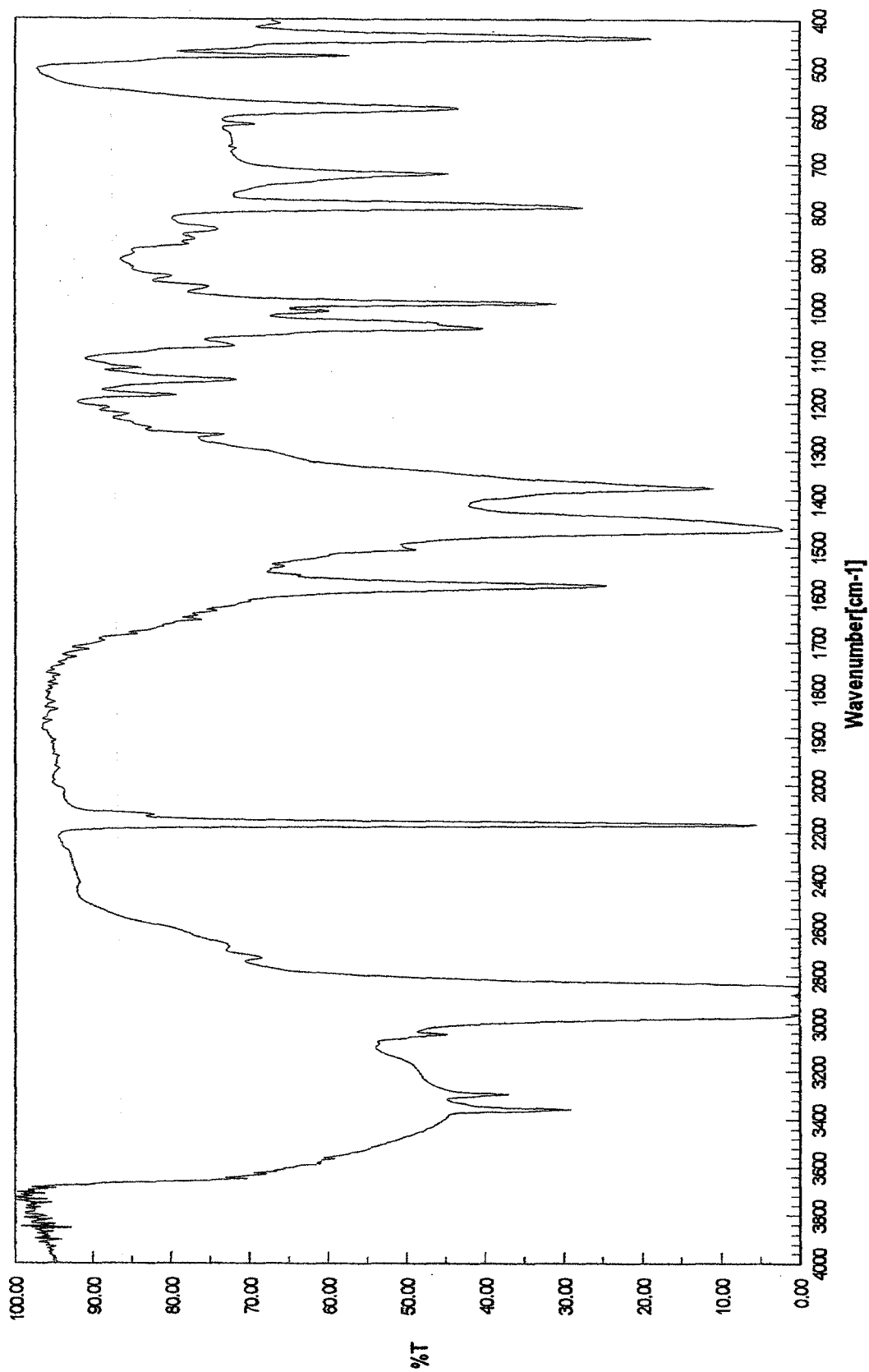
34. NISHIKIORI, S., RATCLIFFE, C. I., RIPMEESTER, J. A., *Solid State  $^2\text{H}$  and  $^1\text{H}$  NMR of Guest and Host Motions in the Hofmann-type and Related Benzene Clathrates*, Journal of Physics Chemistry, 95, 1589-1596, 1991.
35. YUGE, H., ASAI, M., MAMADA, A., NISHIKIORI, S., IWAMOTO, T., *The crystal structure of  $\alpha,\omega$ -diaminoalkan-cadmium(II) tetracyanonickelate(II)-Aromatic molecule inclusion compounds. VII: Three dimensional host structure built of catena-[Cadmium-(II) tetra- $\mu$ -cyanickelate(II)] layers and 1,3-diaminopropane, 1,5-diaminopentane or 1,7 -diaminoheptane pillar*, Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry, 22, 71-87, 1995.
36. LANGHOFF, R.S., *Theoretical infrared spectra for polycyclic aromatic hydrocarbon neutrals, cations and anions*, Journal of Physics Chemistry, 100,2819-2841, 1996.
37. *N, N dimetil formamid ve N, N dietilformamid Tetraşyanonikel komplekslerinin IR spektroskopik bölgesinde incelenmesi*, ŞENYEL, M., Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, 1988.
38. *N,N Dimetiltiyoforformamid Metal(II) tetraşyanonikelat komplekslerinin infrared spektroskopik bölgesinde incelenmesi*, KÜRKÇÜOĞLU, G., Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, 1997.
39. *Hofmann-Diam-Tipi Klatratların İnfrared Spektroskopisinde İncelenmesi*, KUŞ, N., Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, 1998.



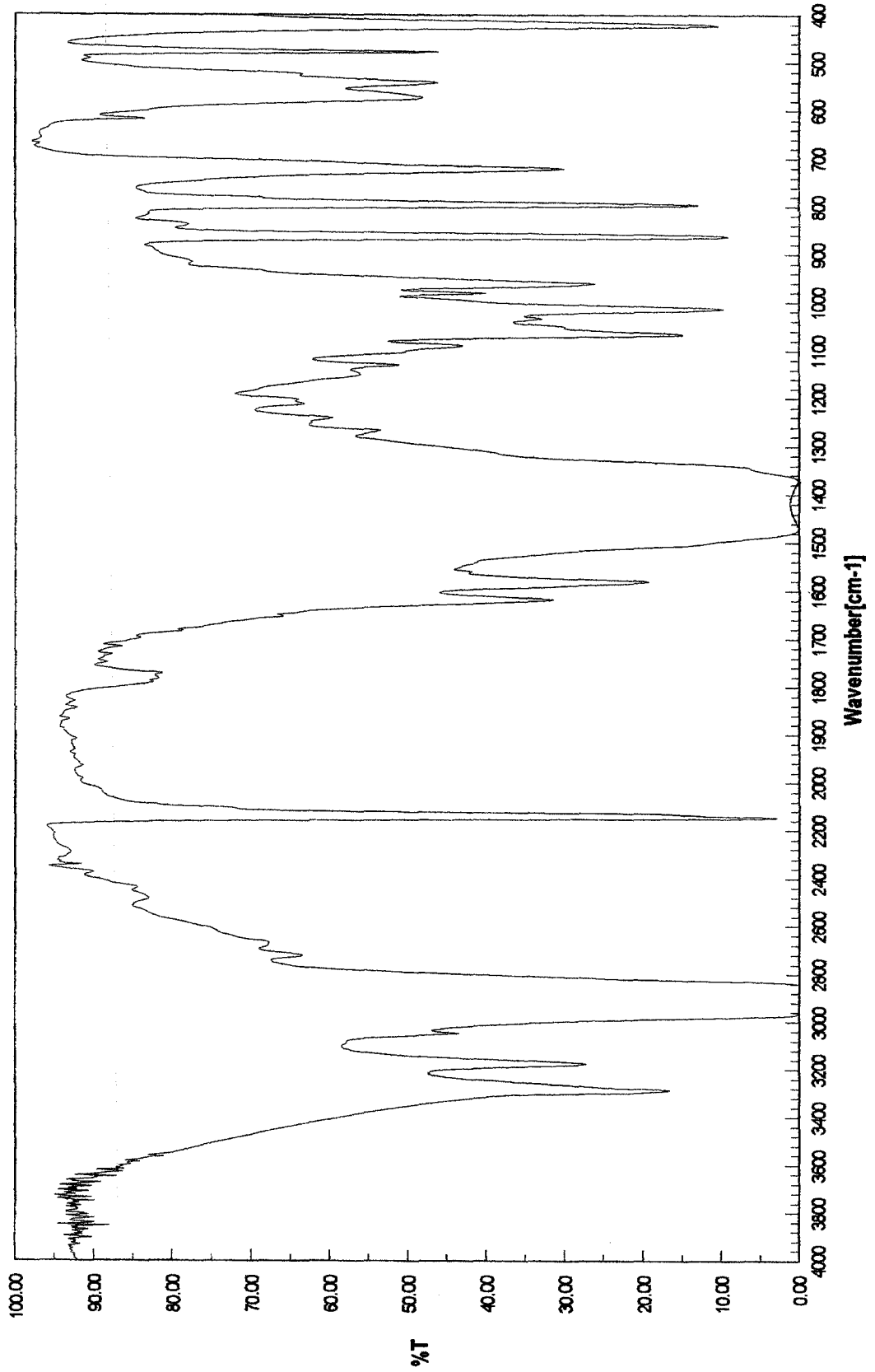
## 9. EKLER



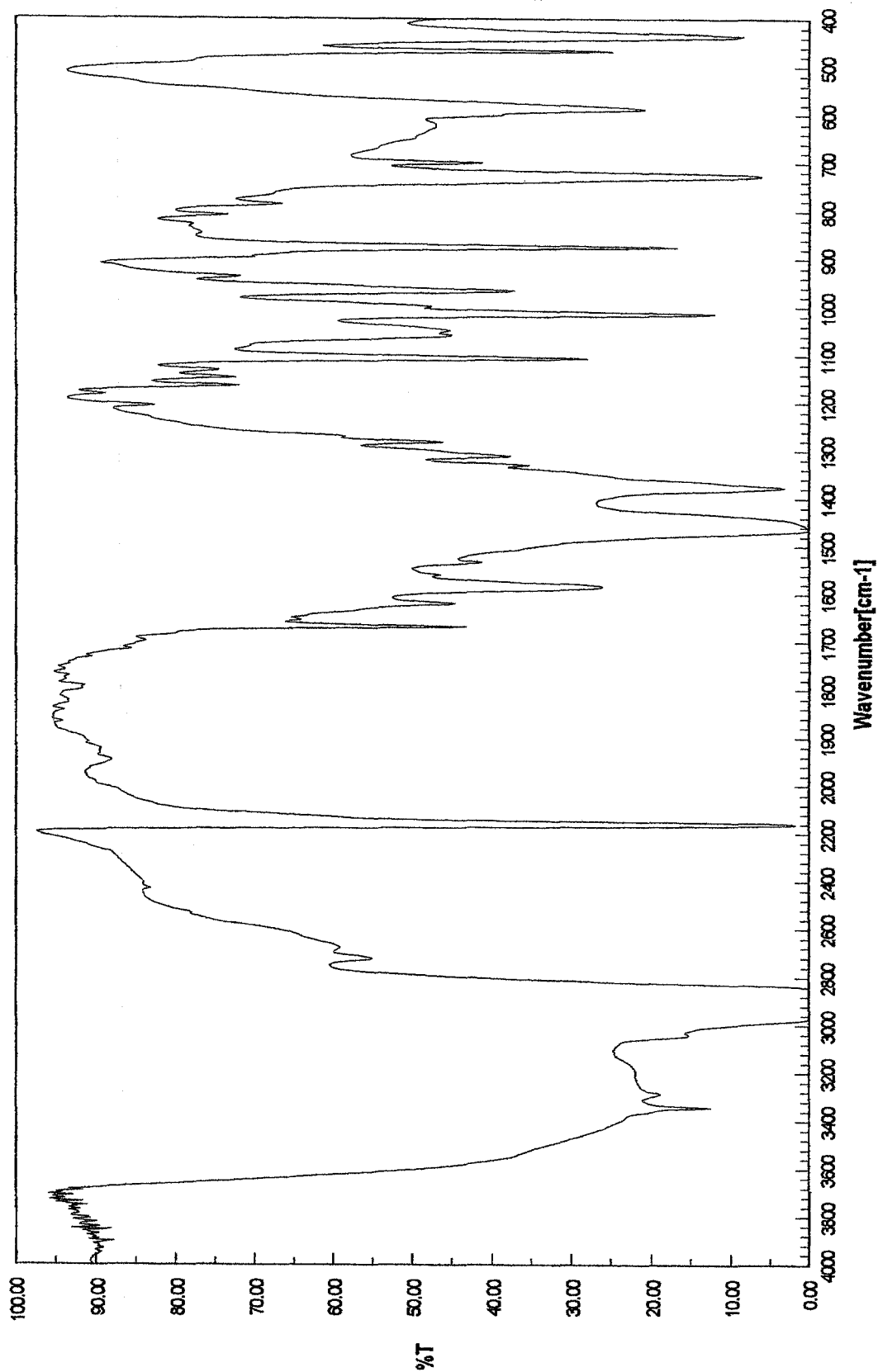
EK-1. 1,9- diaminononan molekülünün infrared spektrumu



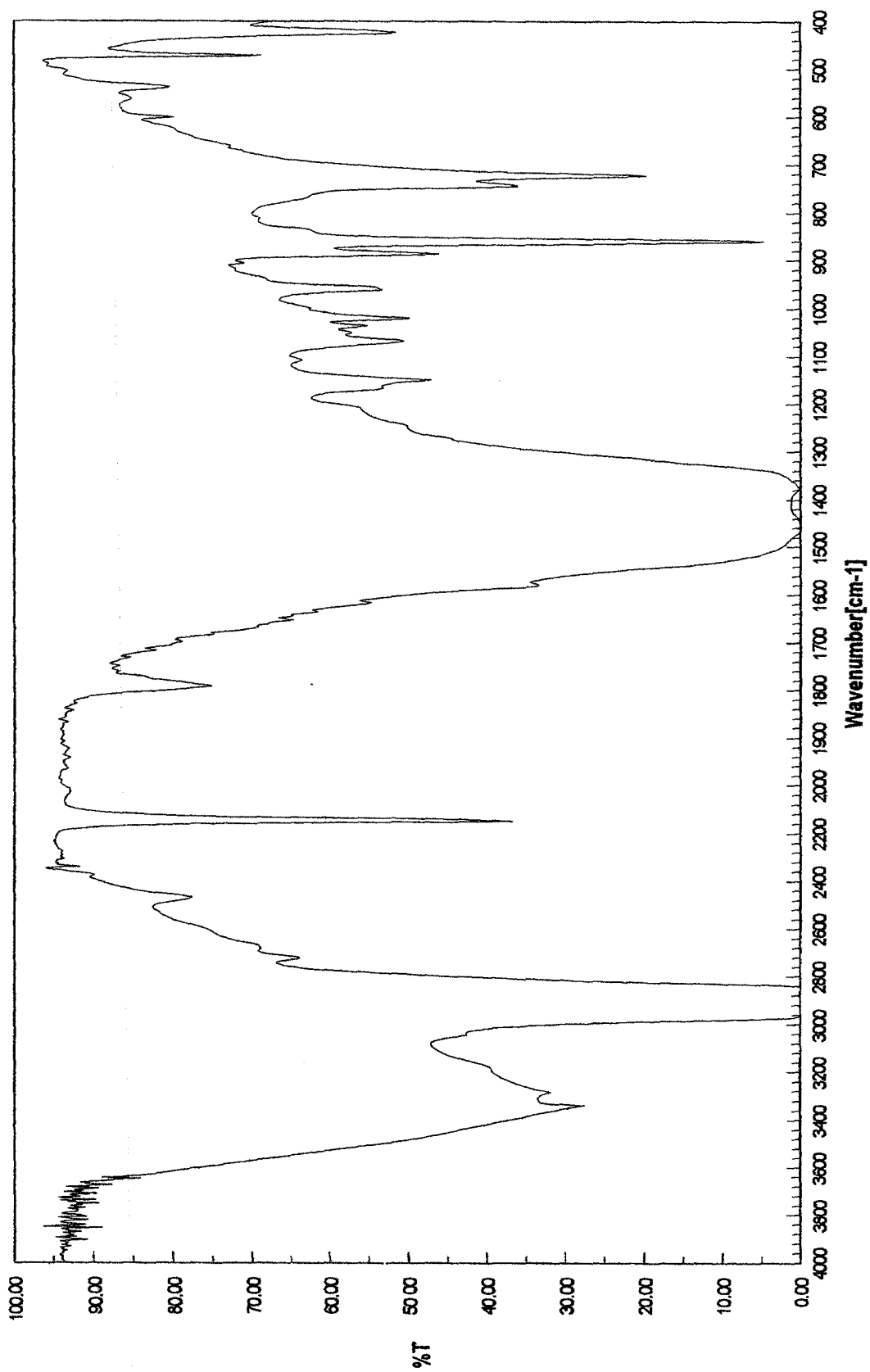
EK-2. Ni(danon)Ni(CN)<sub>4</sub>.Naftalin' in infrared spekturumu



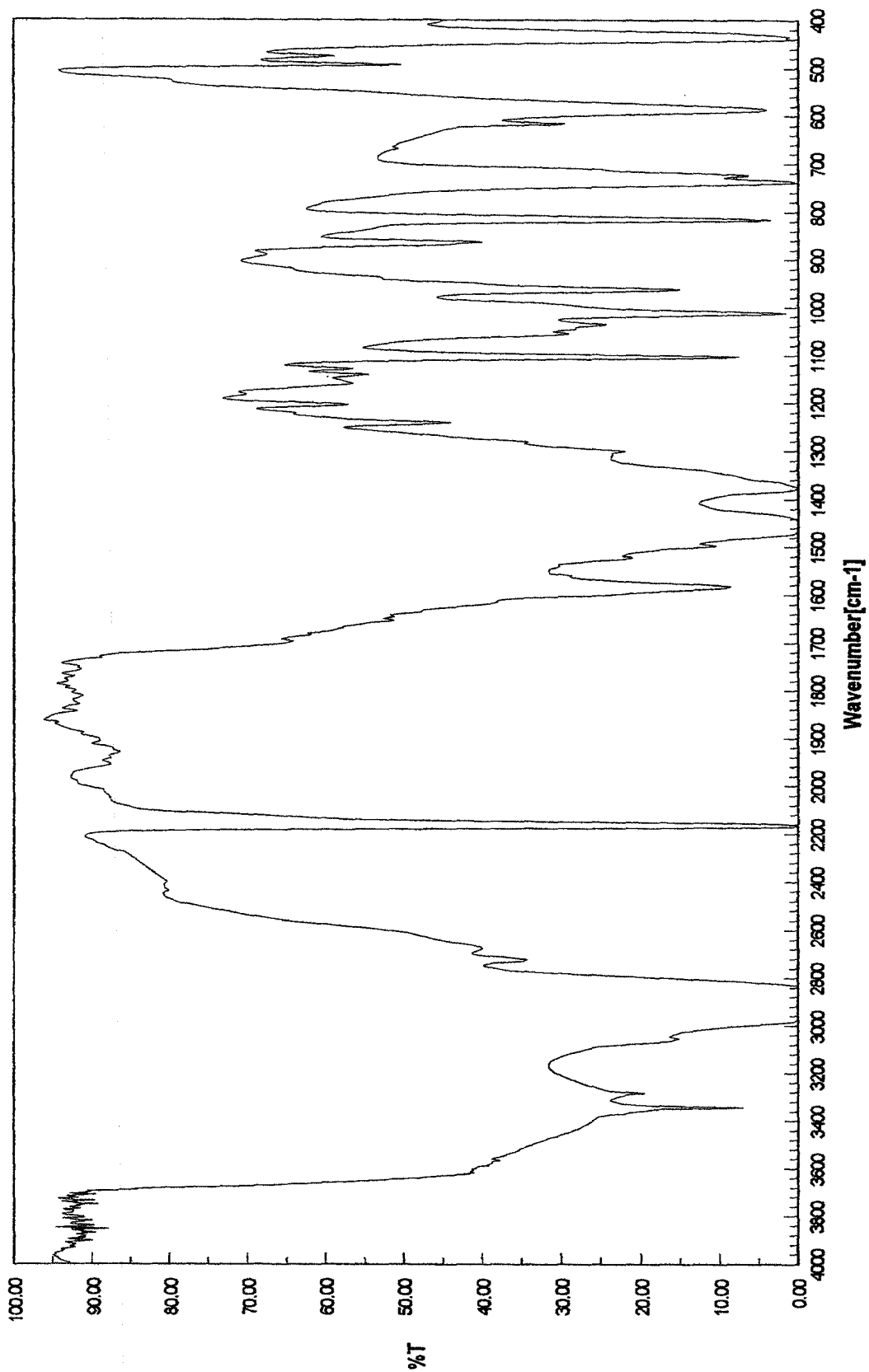
EK-3 Cd(danon)Ni(CN)<sub>4</sub>.Naftalin' in infrared spekturumu



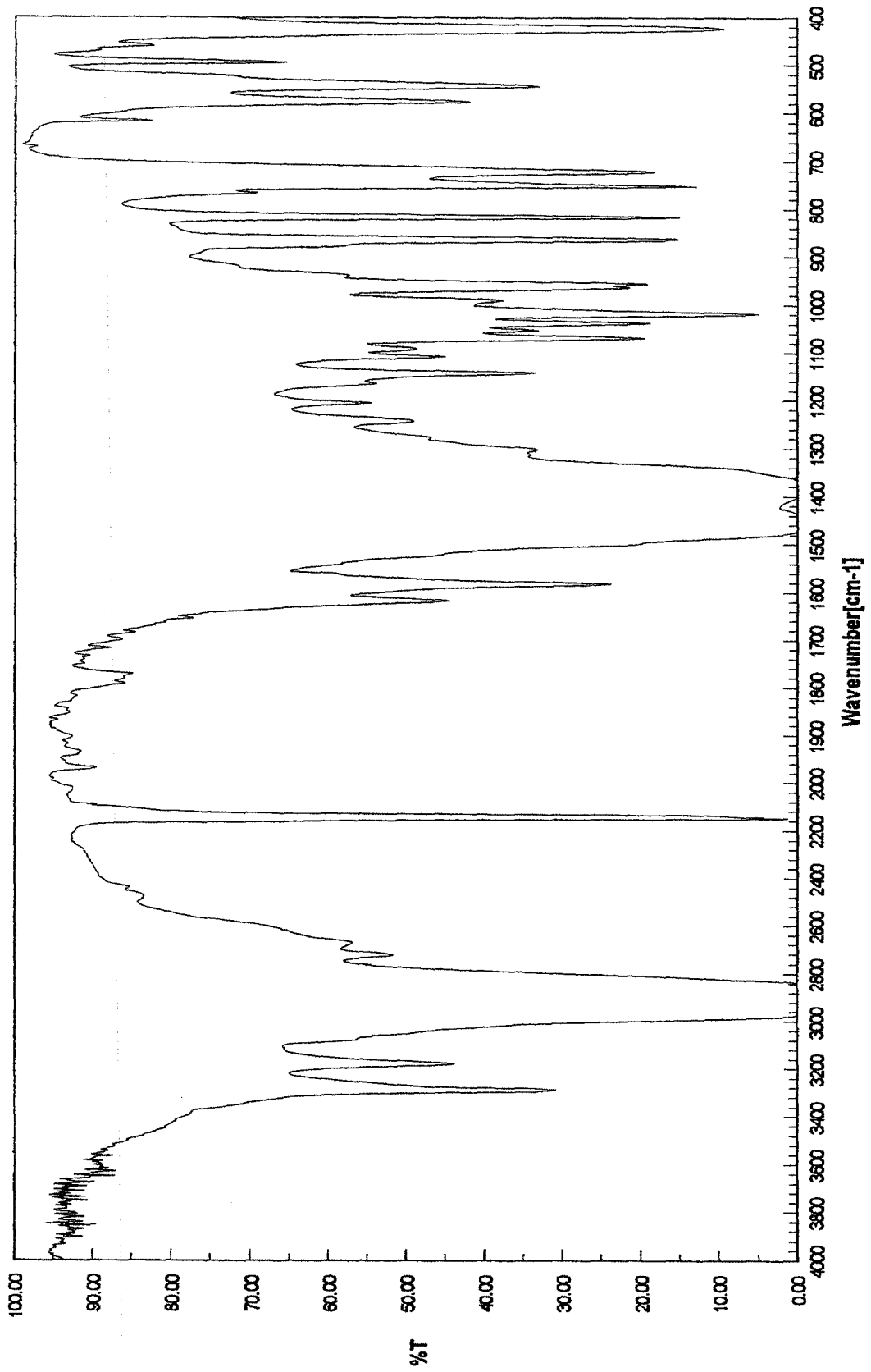
EK-4. Ni(danon)Ni(CN)<sub>4</sub>.Antrasen' in infrared spektrumumu



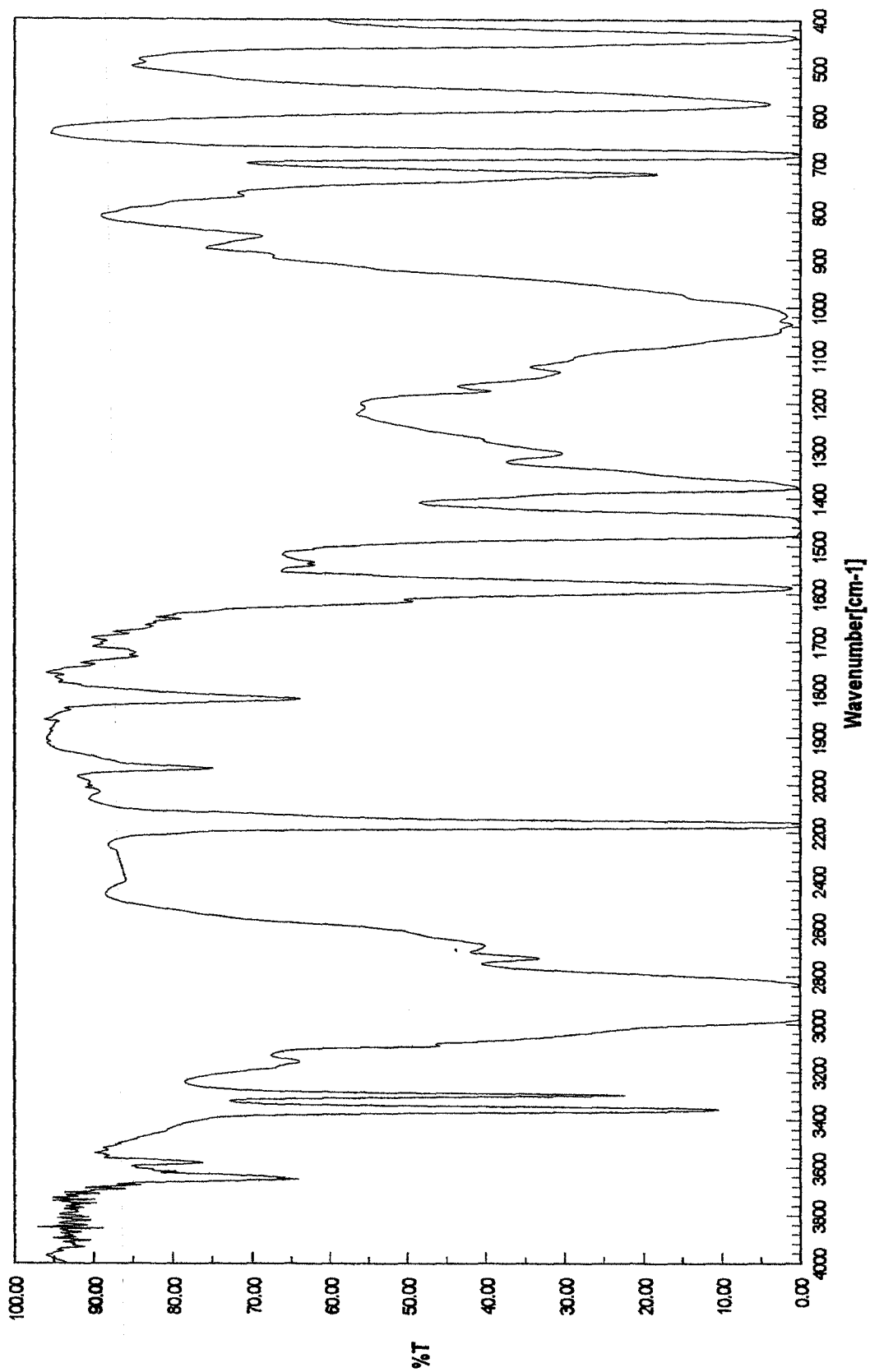
EK-5. Cd(danon)Ni(CN)<sub>4</sub>·Antrasen' in infrared spektrummu



**EK-6. Ni(danon)Ni(CN)<sub>4</sub>.Fenantren' in infrared spekturumu**

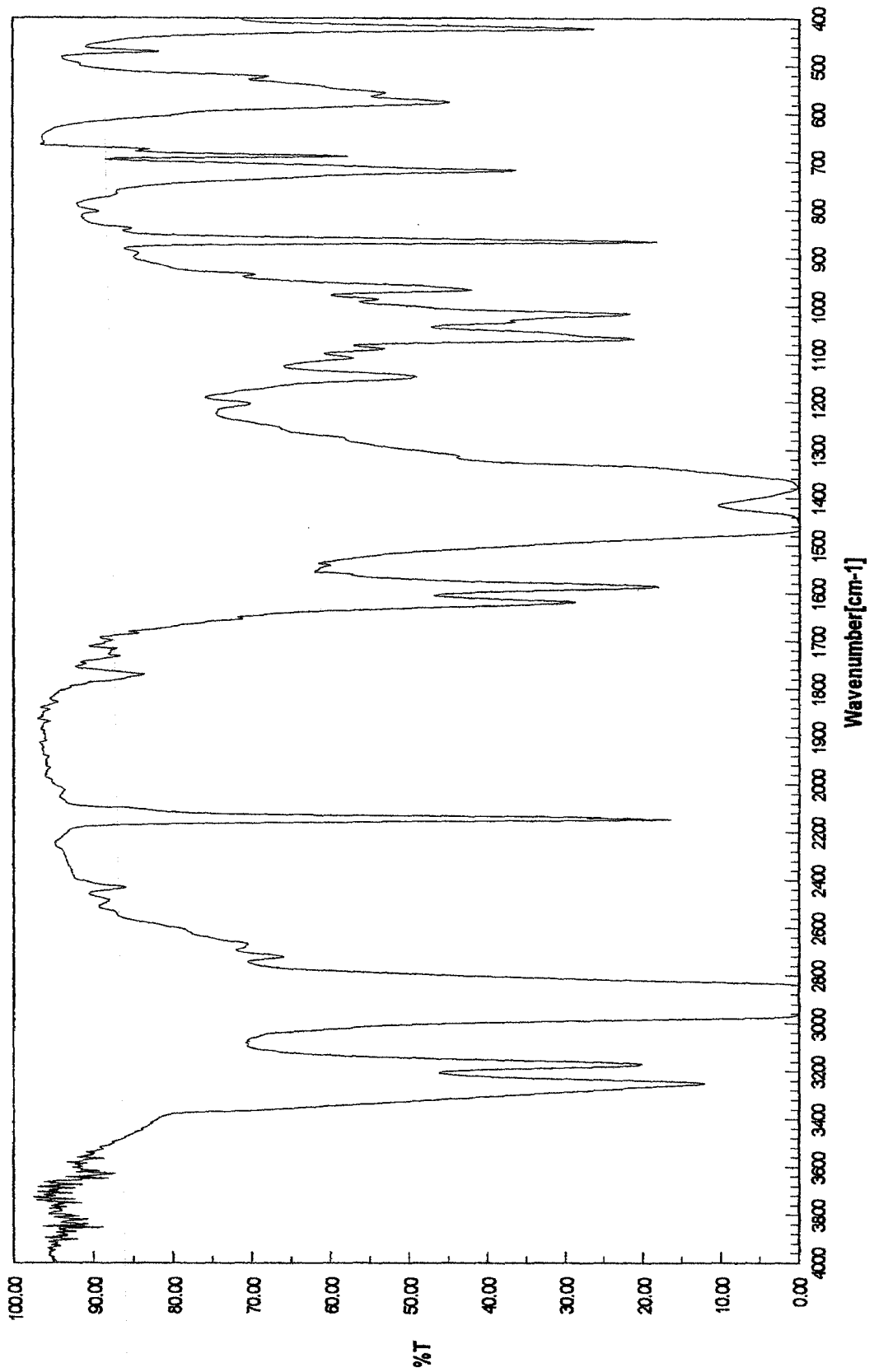


EK-7. Cd(danon)Ni(CN)<sub>4</sub>.Fenantren' in infrared spekturumu



EK-8. Ni(danon)Ni(CN)<sub>4</sub>.Benzen'in infrared spekturumu





EK-9. Cd(danon)Ni(CN)<sub>4</sub>.Benzen'in infrared spekturumu