

**HOFMANN-EN-TİPİ KLATRATLARIN
FT-IR SPEKTROSKOPİSİ İLE İNCELENMESİ**
M(Etilendiamin)Ni(CN)₄.nG;
(M=Ni veya Cd G=Anilin, Benzen, Toluen)

M. Cüneyt KIZILTEPE
Yüksek Lisans Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı
Eylül-2002

**HOFMANN-EN-TİPİ KLATRATLARIN FT-IR SPEKTROSKOPİSİ İLE
İNCELENMESİ**

M. Cüneyt KIZILTEPE

Yüksek Lisans Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

Eylül-2002

Danışman: Prof. Dr. Mustafa ŞENYEL

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

M. Cüneyt KIZILTEPE'nin Hofmann-en-Tipi Klatratların FTIR Spektroskopisi ile İncelenmesi başlıklı Fizik Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 28.06.2002 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmenliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	: Prof.Dr. Mustafa ŞENYEL	
Üye	: Yard.Doç.Dr. Murat TANIŞLI	
Üye	: Yard.Doç.Dr. Erol TAŞAL	

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun 02./10./2002. tarih ve 343... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü
Prof. Dr. Orhan ÖZER
Fen Bilimleri Enstitüsü
A D O R U

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

HOFMANN-EN-TİPİ KLATRATLARIN FT-IR SPEKTOSKOPİSİ İLE İNCELENMESİ M(Etilendiamin)Ni(CN)₄.G; (M=Ni veya Cd; G = anilin, benzen, toluen)

M.CÜNEYT KIZILTEPE

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof.Dr. Mustafa ŞENYEL
2002, Sayfa 70

Bu çalışmada M(etilendiamin)Ni(CN)₄.G (M=Ni, Cd; G=anilin, benzen, toluen) formülü ile temsil edilen Hofmann-en-tipi klatratlar kimyasal yollardan elde edilmeye çalışıldı. Elde edilen bileşiklerin infrared spektrumları FT-IR spektrometresi ile 4000 cm⁻¹-400 cm⁻¹ spektroskopik bölgesinde kaydedildi. Serbest etilendiamin molekülünün frekanslarıyla bu molekülü içeren bileşiklerin titreşim frekansları karşılaştırılarak titreşim frekans ve modları tayin edildi. Bu titreşim frekanslarından bazılarının bileşik oluşumu nedeniyle serbest moleküle göre kaydığı gözlemlendi. Bileşiklerin infrared spektrumlarında serbest moleküle göre gözlenen frekans kaymalarının metale bağlı olma, metal ligand titreşim modları ve çiftlenme nedeni ile ortaya çıktığı belirlendi.

Spektrumların incelenmesi ile bileşiklerin $[M-Ni(CN)_4]_{\infty}$ polimerik tabakalarından meydana geldiği gözlemlendi. Ligand molekülleri bu tabakaların altında ve üstünde yer almaktadır. Bu yapılarda nikel atomu düzgün karesel düzende siyan molekülüne ait dört karbon atomu ile, metal atomları ise siyan molekülünün dört azot atomu ve ligand molekülünün iki azot atomu ile çevrilidir. Konuk olarak kullanılan moleküllerin tabakalar arasındaki boşluklarda konuşturulması mümkün olmamıştır.

Anahtar Kelimeler: Hofmann-en-tipi klatratlar, etilendiamin, konuk molekül, titreşim frekansları, FT-IR spektrometresi.

ABSTRACT
Master of Science Thesis

**INFRARED SPECTROSCOPIC STUDY OF HOFMANN-EN-
TYPE CLATHRATES**
M(ethylenediamine)Ni(CN)₄.G; (M = Ni or Cd; G = aniline, benzene,
toluene)

M. CUNEYT KIZILTEPE

Anadolu University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Physics Program

Supervisor : Prof. Mustafa SENYEL
2002, Page 70

In this study Hofmann-en-type clathrates formulated in M(ethylenediamine) Ni(CN)₄.G (M=Ni, Cd; G=aniline, benzene, toluene) are obtained chemically. Infrared spectra of the compounds are recorded with FT-IR spectrometer in the spectroscopic region of 4000 cm⁻¹ - 400 cm⁻¹. The number of guest molecules in these compounds structures by spectral analysis we also determined. By making comparison and analogy with free ethylenediamine molecule and the compounds of this molecule, vibrational frequencies and modes we are determined. Frequency shifts in some vibrational modes due to compounds formation in comparison to the free molecule was observed. It was found that these shifts appeared due to bounding metal, metal ligand vibrational modes and coupling.

By analyzing the spectra, it was determined that the compounds are formed in the polymeric $\left[\text{M}-\text{Ni}(\text{CN})_4 \right]_{\infty}$ 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 not be accommodated in the cavities between the sheets.

Key Words: Hofmann-en-type clathrates, ethylenediamine, guest molecule, vibrational frequencies, FT-IR spectrometer.

TEŞEKKÜR

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

Çalışmam süresince gerekli olan laboratuvar, malzeme ve aletlerin kullanılmasında, spektrumların alınmasında yardımcı olan Arş.Gör. M. Türkay AYTEKİN'e ve Arş.Gör. Levent HOŞGÜN'e teşekkür ederim.

Maddi ve manevi tüm desteklerinden dolayı da aileme sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
TABLolar DİZİNİ.....	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	x
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.....	16
3.4.1. İnfrared Spektroskopisi.....	16
3.4.2. Raman Spektroskopisi.....	20
3.5. Grup Frekansları.....	26
3.6. Grup Frekanslarını Değiştiren Etkiler.....	27
3.6.1. Molekül İçi Etkiler.....	27
3.6.1.1. Çiftlenim.....	28
3.6.1.2. Komşu Bağın Kuvvet Sabiti Etkisi.....	28
3.6.1.3. Elektronik Etki.....	29
3.6.2. Molekül Dışı Etkiler.....	31
3.6.2.1. Dipolar Etki.....	31
3.6.2.2. Hidrojen Bağı Etkisi.....	31
3.7. Katıların İnfrared Spektrumları.....	32
4. KLATRATLAR.....	36
4.1. Hofmann Tipi Klatratlar.....	37
4.2. Hofmann Tipine Benzer Klatratlar.....	40
4.2.1. Hofmann-en-tipi.....	42
4.2.2. Hofmann-Td-tipi.....	43

4.2.3. en-Td-tipi ve tn-Td-tipi	43
4.2.4. Hofmann-pn-tipi ve pn-Td-tipi.....	45
4.2.5. Hofmann-mea-tipi(1) ve Hofmann-mea-tipi(2)	45
4.3. Kristal Alan Teorisi ve Ligand Alan Teorisi.....	48
5. DENEYSEL TEKNİK ve DÜZENEKLER.....	50
5.1. Kullanılan Teknik ve Düzenekler	50
5.2. FT-IR (Fourier Transform İnfrared) Spektroskopisi.....	50
5.2.1. FT-IR'nin Tarihçesi.....	50
5.2.2. FT-IR Spektrometresi.....	51
5.3. Katıların İnfrared Spektrumlarının Alınması.....	54
5.4. Örneklerin Elde Edilmesi.....	55
5.5. Deneysel Sonuçlar.....	56
5.5.1. Etilendiamin Molekülünün Titreşim Frekanslarının İncelenmesi....	56
5.5.2. Bileşiklerin Siyan Gruplarının Frekanslarının İncelenmesi.....	58
5.6. Elde Edilen Bileşiklerin Elementel Analiz Sonuçları	59
6. TARTIŞMA VE SONUÇ	60
7. KAYNAKLAR	61
8. EKLER.....	65
EK1. $Ni(C_2H_8NH_2)Ni(CN)_4.C_6H_5NH_2$	65
EK 2. $Cd(C_2H_8NH_2)Ni(CN)_4.C_6H_5NH_2$	66
EK 3. $Ni(C_2H_8N_2)Ni(CN)_4.C_6H_6$	67
EK 4. $Cd(C_2H_8N_2)Ni(CN)_4.C_6H_6$	68
EK 5. $Ni(C_2H_8N_2)Ni(CN)_4.C_7H_8$	69
EK 6. $Cd(C_2H_8N_2)Ni(CN)_4.C_7H_8$	70

ŞEKİLLER DİZİNİ

2.1. Elektromagnetik spektrum.....	3
3.1. İki atomlu bir molekülün enerji seviyeleri	7
3.2. Esneme titreşimleri.....	8
3.3. Bükülme titreşimleri.....	9
3.4. Asetilen molekülünün esneme titreşimleri	13
3.5. Asetilen molekülünün asimetrik esneme titreşimleri	14
3.6. Asetilen molekülünün bükülme titreşimleri	14
3.7. CO ₂ molekülünün temel titreşimleri	15
3.8. Raman saçılmasını gösteren enerji diyagramı	22
3.9. Pozitif elektronik etkinin asetaldehitte gösterilmesi	30
4.1. Hidrokinon Molekülünün Yapı.....	36
4.2. M(NH ₃) ₂ M'(CN) ₄ . 2C ₆ H ₆ Hofmann tipi benzen klatratının yapısal şekli.....	38
4.3. Ni-Ni-Bz klatratının kristal yapısı.....	39
4.4. Hofmann tipine benzer klatratların yapısı	41
4.5. Hofmann-tipi, Hofmann-en-tipi ve Hofmann-mea-tipi (2)klatratları	41
4.6. Hofmann-pn-tipi klatratlar.....	42
4.7. Hofmann-Td-tipi ve en-Td-tipi klatratlar	42
4.8. Cd (en) Cd (CN) ₄ . 2C ₆ H ₆ tetragonal birim hücrenin yapısal modeli.....	44
4.9. C ₄ H ₅ N ile mea molekülleri tarafından işgal edilmiş boşlukların bir örnek model	46
4.10. Cd(mea) Ni(CN) ₄ . 2C ₆ H ₆ 'nın yapısı.....	47
4.11. Nikelin d, s ve p orbitallerinin hibritleşmesi.....	49
4.12. Ni(CN) ₄ ²⁻ kompleksinin kare düzlemsel yapısı	49
5.1. FT-IR spektrometresinin şeması	51
5.2. Basit bir FT-IR spektrometresinin planı.....	54

TABLOLAR DİZİNİ

2.1. Elektromagnetik spektruma dayalı spektroskopik yöntemler.....	4
3.1. İnfrared spektral bölgeleri.....	17
3.2. Fonksiyonel grupların grup frekansları	27
4.1. Hofmann-tipi konakların c-boyutu veya yapısal boşluğu (A °)	39
4.2. $Cd(me_a)_2Ni(CN)_4 \cdot 2C_4H_5N$ için analitik sonuçlar yüzdesi	46
5.1. $M(en)Ni(CN_4) \cdot nG$ (M=Cd veya Ni; G=Anilin, Benzen veya Toluen) Klatratlarındaki etilendiaminin titreşim dalga sayıları(cm^{-1}).....	58
5.2. Tabaka yapısının titreşim dalga sayıları(cm^{-1})	59
5.3. $Ni(C_2H_8N_2)Ni(CN)_4 \cdot G$ ile verilen Hofmann-en-tipi klatratların elementel analiz sonuçları (G=anilin, benzen, toluen).....	59

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

M	: Metal
L	: Ligand
G	: Konuk molekül
N	: Atom sayısı
IR	: Infrared
FT-IR	: Fourier Transform Infrared
ΔE	: Molekülün iki enerji seviyesi arasındaki fark
E_2	: Üst enerji seviyesi
E_1	: Alt enerji seviyesi
h	: Planck sabiti
c	: Işık hızı
λ	: Dalga boyu
$\bar{\nu}$: Dalga sayısı
ν	: Titreşim frekansı
ν	: Titreşim kuantum sayısı
j	: Dönme kuantum sayısı
k	: Kuvvet sabiti
μ	: Elektrik dipol momentini
Ψ_n	: n seviyesindeki titreşim dalga fonksiyonu
Ψ_m	: m seviyesindeki titreşim dalga fonksiyonu
dt	: Hacim elemanı
α	: Polarizebilite (kutuplanma yatkınlığı)
E	: Elektrik alan
V	: Potansiyel enerji.
Q_k	: Temel koordinat
δ	: 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 karakteristik bileşenli moleküler bir yapıdır. Böyle bir yapıda bileşenlerden biri olan molekül, ikinci bileşenin oluşturduğu ana örgü ile çevrili değişik şekil ve büyüklükteki boşlukları doldurur. Bütün boşlukların konuk moleküller ile doldurulması gerekli olmadığı gibi, mümkün de olmayabilir. Bu nedenle konuk moleküllerin ana örgü atomlarına oranı her zaman aynı olmayabilir. Vakum, ezme, ısıtma gibi işlemler sonucu konuk moleküller yapıyı terk edebilirler. Konuk moleküller ile ana örgü atomları arasında kimyasal bir bağ yoktur [1].

İlk bilinen klatrat, hidrokinon klatratıdır. Diaminli klatratlar, klatrat hidratlar ve Hofmann tipi klatratlar daha sonraları elde edilmişlerdir. Hofmann klatratı ilk kez Hofmann ve Küspen tarafından elde edilmiş olup genel formülü; $Ni(NH_3)_2Ni(CN)_4 \cdot 2$ Benzen ile verilir[15]. Daha sonraki çalışmalarda Ni atomları başka metal atomlarıyla, NH_3 ise başka ligandlarla değiştirilerek bir seri bileşikler elde edilmiştir.

Hofmann tipi klatratların genel formülü $ML_2M'(CN)_4 \cdot nG$ ile verilir. Bu eşitlikte, M; Mn,Cu,Co,Fe,Zn,Cd, M'; Ni, Pd, Pt, Cd, Hg, L; İki tane tek dişli ya da bir tane çift dişli ligand molekülü, G; Benzen, anilin gibi konuk molekül olmaktadır.

Bu tür bileşiklerde $Ni(CN)_4^{2-}$ anyonları ML_2^{2+} kationları ile çevrelenerek $[M-Ni(CN)_4]_{\infty}$ tabakalarını oluşturmaktadır. Ligand molekülü bu tabakanın alt ve üst kısımlarında yer almaktadır. Nikel atomu düzgün karesel düzende siyan anyonunun dört karbon atomu ile, metal atomları ise siyan grubunun dört azotu ile çevrilidir. Ayrıca metal atomları elektron verici iki veya bir ligand molekülünün atomları ile düzlem dışında alt ve üstten çevrilidir.

Herhangi bir klatratta sadece o klatratın boşluklarına girebilecek moleküller konuk molekül olabilir. Bundan dolayı klatratlar da zeolitler gibi moleküler elek olarak kullanılabilir. Zeolitlerde kimyasal saflaştırma veya izomerlerin ayrılması iyon değişimi yoluyla olurken klatratlarda herhangi bir iyon değiştirme olayı yoktur.

Yapılan bu çalışmada Hofmann-en-tipi klatratlar elde edildi. Hofmann-en-tipi klatratlar; üç boyutlu konaklarda iç tabaka mesafesini ayarlamak ve oyukların lipofilik karakterini arttırmak amacıyla iç tabaka boşluğunda diaminoalkan $\text{NH}_2(\text{CH}_2)\text{NH}_2$ vb. çift dişli köprü molekülleri ile birbirine yönelik iki NH_3 molekülünün değiştirilmesi ile elde edilir[16]. Çalışmada elde edilen klatratların frekanslarında serbest moleküle göre kaymalar gözlenmiştir. Bu kaymalar ligandların iç titreşimleriyle M-N (metal-azot) bağlı titreşimleri arasındaki çiftlenimleri nedeniyle ortaya çıkmaktadır.

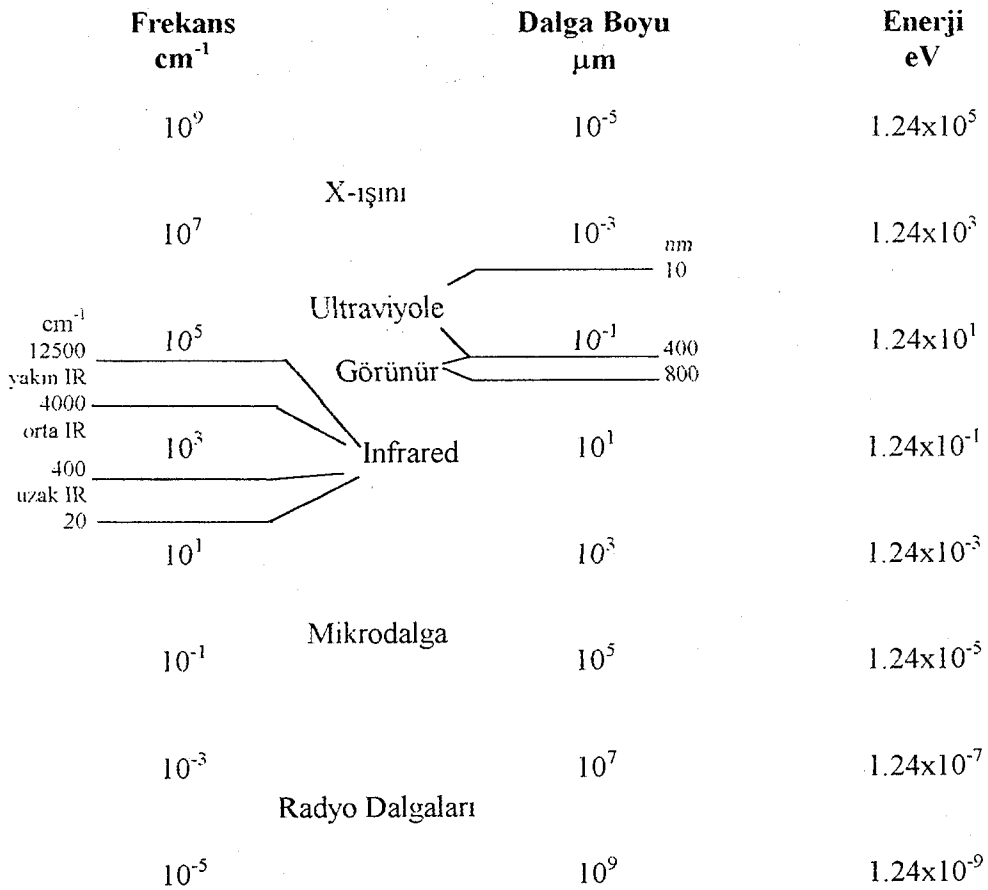
Ayrıca bileşiklerin elementel analizleri yapılarak yapıya giren konuk moleküllerin oranları tespit edildi. Karbon, hidrojen ve azot yüzdeleri hesaplanıp deneysel verilerle karşılaştırıldı.

Elektromagnetik dalga, madde ile etkileşince maddeyi oluşturan atom veya moleküllerin çeşitli enerji düzeylerinde ve dolayısıyla durumlarında uyarılmalar oluşmaktadır. İşte bu uyarılmaların yorumlanmasıyla maddenin yapısı hakkında bilgi sahibi olunabilmektedir. Elde edilen bütün sonuçlar komplekslerin elektromagnetik dalga ile etkileşmelerinin spektroskopik sonuçlarının incelenip, yorumlanmasıyla açıklanmıştır.

2. SPEKTROSKOPİ

Elektromagnetik ışınının madde ile etkileşmesini inceleyen bilim dalına spektroskopik 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 [4]. 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 [18].



Şekil 2.1. Elektromagnetik spektrum [18]

Klasik teori; elektromagnetik ışınımı sürekli bir dalga olarak, kuantum mekaniksel teori ise kesikli enerjilere sahip parçacıklar olarak tanımlar [18]. 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 [4].

Tablo 2.1. Elektromagnetik spektruma dayalı spektroskopik yöntemler[4]

Spektroskopi Tipi	Dalga boyu Bölgesi	Dalga sayısı Bölgesi cm^{-1}	Kuantum Geçiş Türü
Gamma-ışını yayılımı	0.05-1.4 Å^0	-	Nükleer
X-ışını soğurma, yayılımı, fluoresans ve kırınım	0.1-100 Å^0	-	İç elektron
Vakum ultraviyole soğurma	10-180 nm	1×10^6 - 5×10^4	Bağ elektronları
Ultraviyole görünür soğurma, yayılımı, fluoresans	180-780 nm	5×10^4 - 1.3×10^4	Bağ elektronları
İnfrared soğurma ve Raman saçılması	0.78-300 μm	1.3×10^6 - 3.3×10^1	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	1.7×10^{-2} - 1×10^3	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 [4].

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

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

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 [6].

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 [6]. Burada ΔE ; kuantumlu iki enerji seviyesi arasındaki fark ($E_2 > E_1$), h ; Planck sabiti ve ν elektromagnetik ışınım frekansıdır.

Molekül ΔE enerjisine sahip elektromagnetik ışınımı soğurarak E_1 seviyesinden E_2 seviyesine uyarılır ve molekül aynı frekanslı ışınımı geri vererek E_1 seviyesine geri döner [8].

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.

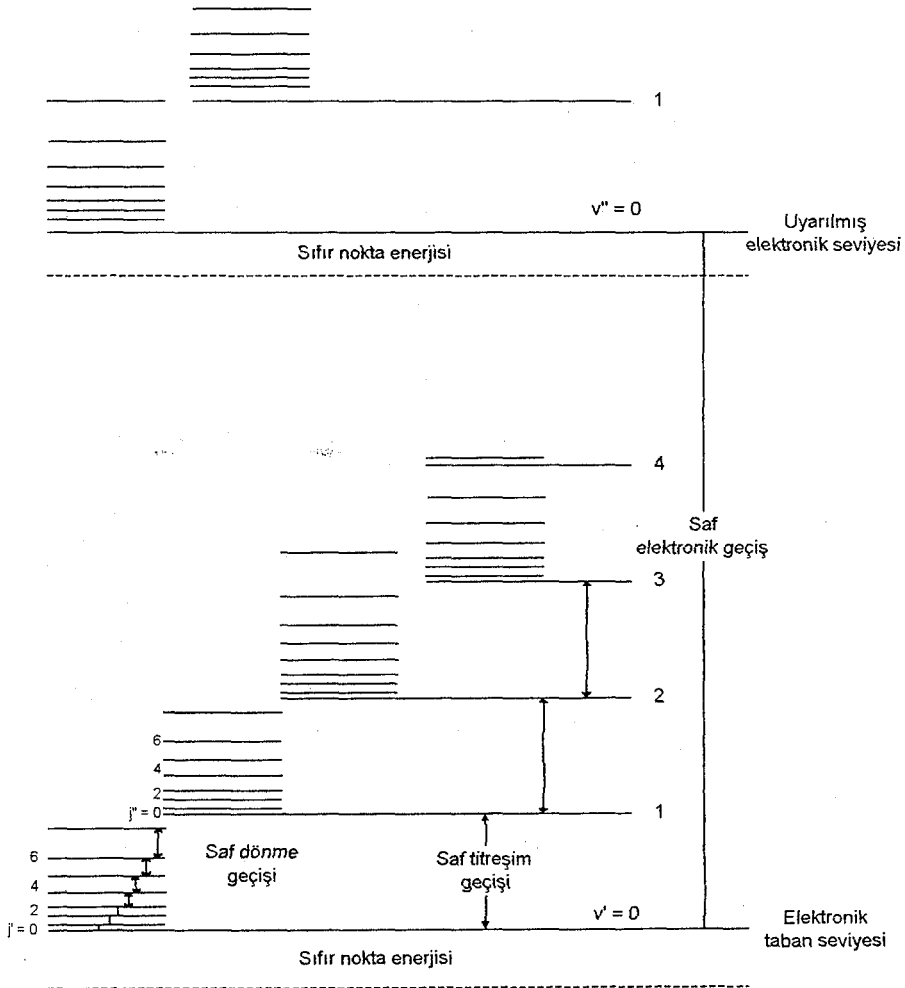
Dönme enerjisi molekülün bütününün ağırlık merkezi etrafında dönmesi ile ilgilidir. Dönme enerji seviyelerinin birbirine yakın olması nedeniyle bu seviyeler arasındaki geçişler düşük frekanslarda yani uzun dalga boylarında olur. Saf dönme geçişleri 1 cm^{-1} ($10^4 \text{ } \mu\text{m}$) ile 10^2 cm^{-1} ($10^2 \text{ } \mu\text{m}$) 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 cm^{-1}

($10^2 \mu\text{m}$) ile 10^4 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 cm^{-1} ($1 \mu\text{m}$) - 10^6 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 [6].



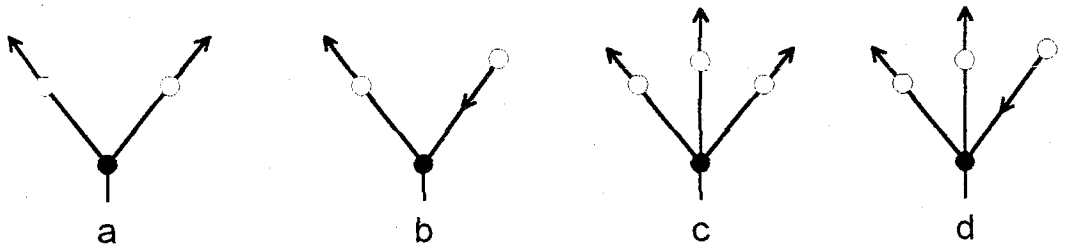
Şekil 3.1 İki atomlu bir molekülün enerji seviyeleri (elektronik seviyeler arasındaki mesafeler şekilde gösterildiğinden daha büyük, dönme enerji seviyeleri aralıkları ise gösterildiğinden daha küçüktür) [6]

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 kısaltmalarını (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.

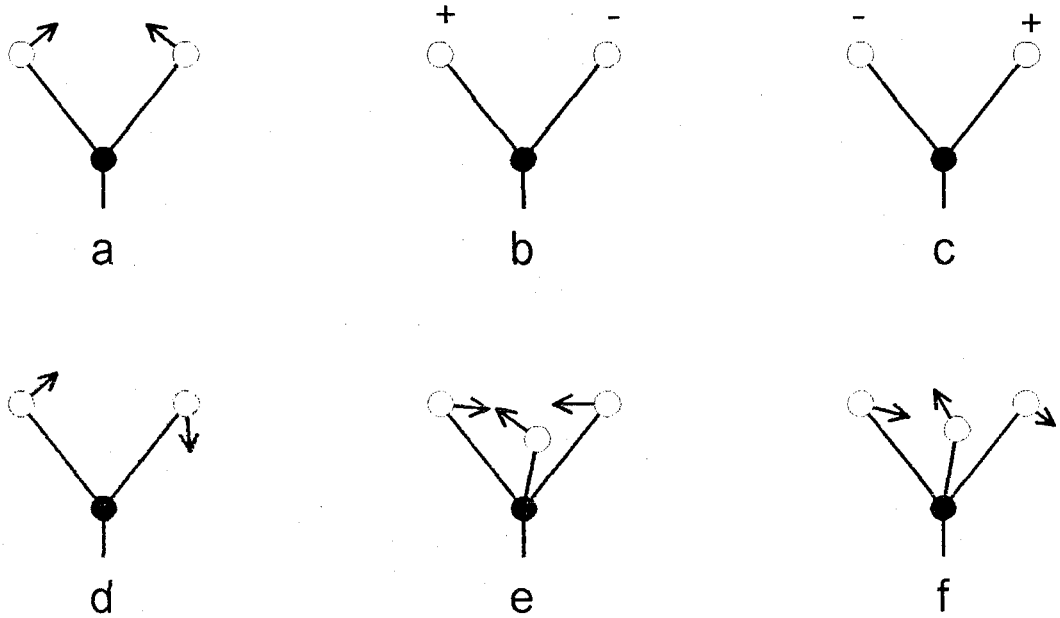
Esneme, bağ eksenini boyunca ritmik bir harekettir ve simetrik veya asimetrik olabilir. Örneğin bir yayla birbirine bağlı iki top eş zamanlı olarak yay merkezinden dışarıya doğru veya merkeze doğru hareket edebilir. Bu iki hareket simetrik esneme titreşimleri olarak tanımlanır. Yine bir yay ile birbirine 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) [9].



Şekil 3.2. Esneme titreşimleri [9]

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

Bükülme titreşimleri iki atom arasındaki bağ açısının değişmesinden veya molekülü oluşturan atomların dışındaki atomların hareketinden meydana gelir. Bükülme titreşimleri düzlem içi bükülme titreşimleri ve düzlem dışı bükülme titreşimleri olmak üzere iki gruba ayrılır. Düzlem içi 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) [9].



Şekil 3.3. Bükülme Titreşimleri (+ ve - işaretleri sırasıyla kağıt düzleminin üstüne ve altına doğru olan hareketleri gösterir[9])

- (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 $3N - 6$ dir. Eğer molekül açıksa 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 [2].

$(3N-6)$ 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 [9]. 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 [19]. Bir molekülün sahip olabileceği simetri elemanları ve simetri işlemleri şunlardır:

- Yansıtma düzlemi, σ (düzlemde yansıma işlemi)
- Simetri merkezi, i (bütün atomların düzlemde yansınması)
- n katlı dönme eksen, 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 yansımasıdır. 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,

$$SR = T \quad (3-3)$$

yazabiliriz. Bu simetri işlemlerini gösteren matrisler de sırasıyla **R**, **S** ve **T** ile gösterilsin. Burada **R** genel yer değiştirme vektörünün tek sütun matrisi olup **X**

tek sütun matrisini (X')' ne dönüştürür. S ise (X')' nü (X'')' ne dönüştürür. Bu durumda

$$X' = R X \quad (3-4)$$

$$X'' = S X' = S R X \quad (3-5)$$

yazılır. $S R X = T X$ özelliği kullanılacak olursa,

$$S R = T \quad (3-6)$$

elde edilir. Bu ifade, simetri işlemlerini temsil eden matrislerin çarpımlarının simetri işlemlerinin çarpımlarına eşdeğer olduğunu gösterir. Buna göre simetri işlemlerini temsil eden matrislerin de bir grup oluşturabileceği söylenir.

Moleküler simetri bir molekülün temel titreşimlerinin infrared ve Raman spektrumlarındaki aktivitelerini belirler. Dalga fonksiyonları ψ_n ve ψ_m olan kuantum seviyeleri arasındaki toplam geçiş şiddeti; $\mu_{nm} = \int \psi_n \mu \psi_m d\tau$ ile verilen geçiş momentinin karesi ile orantılıdır. Burada μ moleküler elektrik dipol momentini, ψ_n ve ψ_m sırası ile n ve m seviyelerindeki dalga fonksiyonlarını $d\tau$ ise hacim elemanını göstermektedir. n ve m seviyeleri arasındaki geçiş şiddeti ise $\mu_{nm} = \int \psi_n \mu_i \psi_m d\tau$ ile verilen geçiş momentinin bileşenlerinin kareleri toplamı ile orantılıdır [19]. Burada μ_i , μ' nün bir bileşenidir ve kartezyen koordinatlarda $i = x, y, z$ olabilir. Eğer geçiş momentinin üç bileşeni de sıfır ise titreşim infraredde inaktiftir.

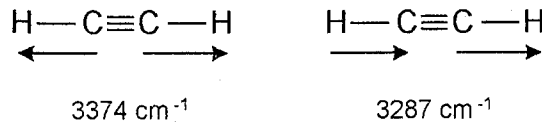
Bir titreşimin infraredde inaktif olup olmaması integrandların simetri türlerine bağlıdır. İntegrandların simetri türleri molekülün konumuna bağlı yer değiştirme koordinatlarının fonksiyonudur. Molekülün herhangi bir titreşim modunun simetri türü x, y, z öteleme vektörlerinden en az biri ile aynı simetri türünde ise o titreşim infraredde gözlenir.

Bir titreşimin Raman' da gözlenebilmesi için ise $\int \psi_n \alpha_i \psi_m d\tau$ ile verilen integralin sıfırdan farklı olması gerekir. Burada α molekülün elektriksel polarizebilitesini yani kutuplanma yatkınlığını göstermektedir. Kutuplanma

yatkınlığı bir tensör olup xx , yy , zz , xy , yz , xz çarpımlarından en az biri ile aynı simetri türündedir. Ancak bu durumda bir titreşimin Raman' da gözlenmesi mümkündür.

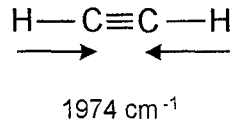
$v = 0$ ve $v = 1$ titreşim sayılarına karşılık gelen seviyeler arasındaki geçiş frekansına temel titreşim frekansı adı verilir. Bir molekülün geçiş momenti (klasik düşüncede dipol momenti) temel titreşim süresince değişmezse bu titreşim infrared inaktif olur. Bu nedenle bazı moleküllerin örneğin simetrik 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 simetrinin 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 asimetrik olmak üzere iki tanedir ve aşağıda gösterildiği gibidir (Şekil 3.4).



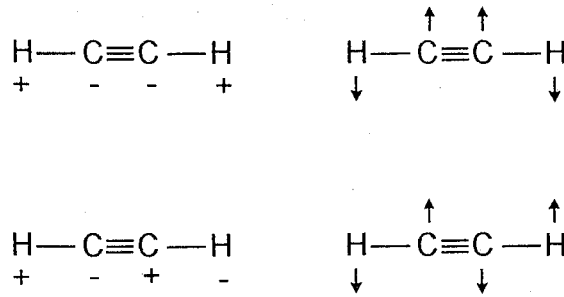
Şekil 3.4. Asetilen molekülünün esneme titreşimleri [4]

Simetrik esneme titreşiminin 3374 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 asimetrik esneme titreşimi esnasında dipol momenti periyodik olarak değişirse bu titreşimi 3287 cm^{-1} ' de gözlemek mümkündür (Şekil 3.5).



Şekil 3.5. Asetilen molekülünün asimetrik esneme titreşimleri [4]

Molekülün C–C esneme titreşiminin de 1974 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).

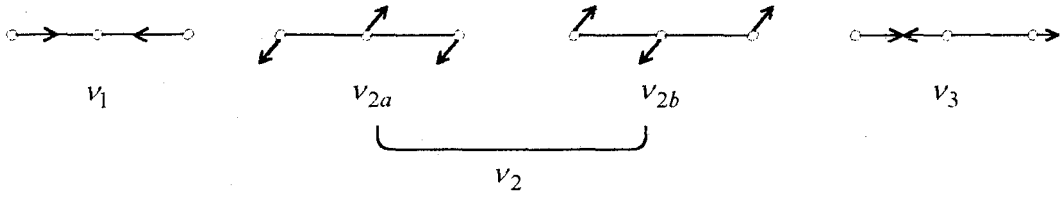


Şekil 3.6. Asetilen molekülünün bükülme titreşimleri [4]

Üst tarafta verilen iki bükülme titreşimi esnasında molekülün dipol momentini değişmektedir. Bu iki titreşimin frekansı aynı olup 729 cm^{-1} 'dir. Fakat asetilenin infrared spektrumunda 729 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 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 (CO_2) gibi üç atomlu lineer bir molekül $3N-5 = 4$ tane temel titreşim frekansına sahiptir (Şekil 3.7) [9].



Şekil 3.7. CO_2 molekülünün temel titreşimleri [9]

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_2 molekülünün üç titreşim frekansının olması beklenir. Fakat CO_2 ' in infrared spektrumunda 667 cm^{-1} ve 2349 cm^{-1} ' de iki kuvvetli bant gözlenir. Sürekli dipol momente sahip olmayan CO_2 molekülünde v_2 ve v_3 temel titreşimleri dipol momentin değişimiyle ilgilidir ve infrared aktiftir. v_1 titreşimi ise infrared inaktiftir. CO_2 ' 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 gözlemlendiği temel titreşimlere simetrik titreşimler adı verilir. CO_2 ' in v_1 titreşimi buna tipik bir örnektir. v_2 ve v_3 titreşimleri ise daha az simetriktir. 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 [9]. 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. Infrared ve Raman spektroskopilerinin her ikisinin de çoğunlukla moleküllerdeki titreşim enerji seviyeleri arasındaki geçiş enerjilerini belirlemek için kullanılmasına rağmen temel dayanakları farklıdır. Infrared spektroskopisi uyarıcı ışınla molekülün dipol momentinin değişmesi gerçeğine, Raman spektroskopisi ise ultraviyole veya görünür ışıkla molekülün polarlığının değişmesi gerçeğine dayalıdır.

3.4.1. Infrared Spektroskopisi

Infrared (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. Infrared spektroskopisi ile bir bileşiğin moleküler yapısı hakkında bilgi edinmek mümkündür. Özellikle bir moleküldeki fonksiyonel grupları tanımlamak için kullanılır.

Infrared ışınlarının dalga boylarının 10^3 nm - 3×10^5 nm arasında olmasına rağmen infrared spektroskopisinde genel olarak 25000 nm - 2500 nm arasındaki infrared ışınları kullanılır. Bu aralık orta infrared bölgesi olarak bilinir. Infrared 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 [4].

Infrared 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 dalgaboyu aralığı dalga sayısı cinsinden $4000\ cm^{-1}$ - $400\ cm^{-1}$ olur.

Tablo 3.1. İnfrared spektral bölgeleri [4]

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

Bir madde infrared ışını soğurduğu zaman maddeyi oluşturan moleküllerin titreşim enerji seviyeleri uyarılır. Moleküllerin infrared ışını soğurmalarını klasik ve kuantum mekaniksel teorisinin bir arada düşünüldüğü bir yaklaşımla açıklamak mümkündür [18].

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 [9].

Mekanik modelle 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

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

ile ifade edilir [4]. Burada v titreşim kuantum sayısıdır ve $v = 0, 1, 2, 3, \dots$ tamsayı değerlerini alır. h Planck sabitini, ν ise titreşim frekansını göstermektedir ve

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

eşitliği ile ifade edilmektedir [4]. Burada k kuvvet sabitini, μ ise sistemin indirgenmiş kütesini gösterir. İnfrared spektroskopisinde genellikle dalga sayısı (cm^{-1}) birimi kullanıldığı için titreşim frekansı ifadesi

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

şeklini alır [4].

Kuantum mekaniksel salınım için mümkün olan en küçük titreşim enerjisi $(\frac{1}{2})h\nu$ 'dür. Mutlak sıfır sıcaklığında (0°K) bile molekül bu titreşim enerjisine sahiptir. Sıfır nokta enerjisi olarak bilinen bu enerji klasik teori ile kuantum mekaniksel teori arasındaki temel farklılıklardan biridir [18].

$\nu = 0$ titreşim düzeyinde bulunan ve ν frekansı ile titreşen bir molekülün $\nu = 1$ titreşim düzeyine uyarılabilmesi için molekülün ν frekansına sahip bir infrared ışını ile etkileşmesi gerekir. Bu ışının soğurulması ancak titreşim kuantum sayısının birer değişmesiyle yani $\Delta\nu = \pm 1$ olması ile gerçekleşecektir. Buna seçicilik kuralı denir [8]. 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. ψ_n ve ψ_m dalga fonksiyonları ile karakterize edilen iki seviye arasında geçiş olabilmesi için geçiş momenti olarak bilinen dalga-mekanik niceliği tanımlanmalıdır [19]. Geçiş momenti (μ_{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 μ_x , μ_y ve μ_z klasik teorideki moleküler dipol momentin (μ) 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 μ_{nm} ' in karesiyle orantılıdır. Şiddetin geçiş momentinin büyüklüğü (μ_{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 [9].

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 [4].

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 [3].

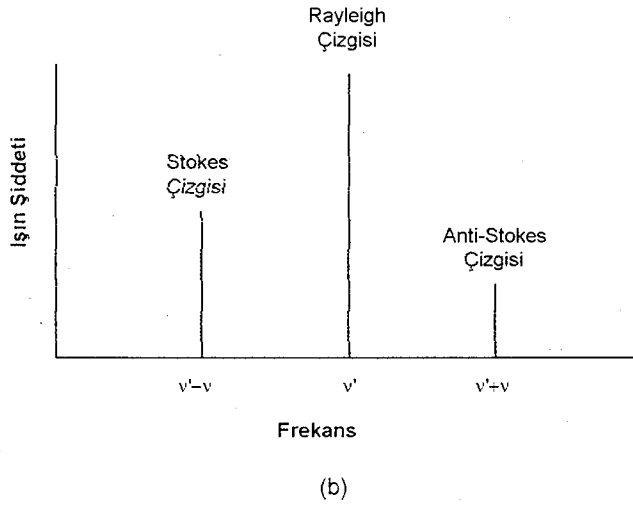
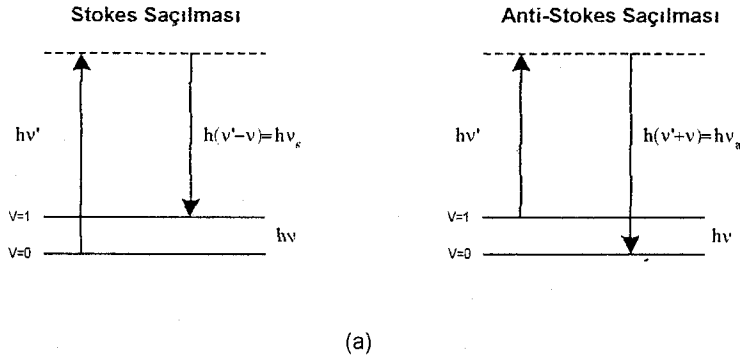
Kuantum mekaniksel görüşe göre Raman olayının sanal seviyeler içerdiği düşünülür. Bu durumda moleküller ya taban durumunda ($v = 0$) ya da en düşük uyarılmış titreşim seviyesinde ($v = 1$) bulunabilirler. $h\nu'$ enerjili bir fotonun soğurulması ya Rayleigh saçılmasına ya da Stokes ve anti-Stokes Raman saçılmasına neden olur. Bu saçılmalar Şekil 3.8’ de gösterilmiştir [3]. 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 yayınlatabilirler. 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.

Negatif elektron 'bulutu' içindeki pozitif yüklü taneciklerden meydana gelen bir molekül elektriksel olarak kutuplanabilir. Buna göre uygulanan elektrik alan (\mathbf{E}) molekül içinde bir dipol moment (μ) oluşmasına neden olacaktır [19].



Şekil 3.8. (a) Raman saçılmasını gösteren enerji diyagramı (b) Raman spektrumu, ν_s Stokes frekansını ve ν_a anti-Stokes frekansını gösterir[3]

Elektriksel dipol moment μ ile uygulanan elektrik alan \mathbf{E} arasındaki ilişki,

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

ile ifade edilebilir [19]. Burada α orantı katsayısına molekülün elektriksel kutuplanma yatkınlığı (polarizebilitesi) adı verilir. Genel olarak μ vektörü \mathbf{E} vektöründen farklı bir yöne sahip olacaktır. Bu nedenle α basit bir skaler nicelik değildir. Bu durum anizotropik moleküller için geçerlidir. İzotropik moleküllerde μ ve \mathbf{E} ' nin yönleri aynıdır ve α skalerdir. μ ' nün bileşenlerinin büyüklükleri elektrik alan \mathbf{E} ' nin bileşenlerinin büyüklükleri cinsinden,

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

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

$\boldsymbol{\mu}$ ve \mathbf{E} ' nin bileşenlerinin büyüklüklerini tek sütunlu matris şeklinde yazarak (3-15) denklemini matris formda,

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

şeklinde yeniden ifade edebiliriz.

α simetrik bir tensör olduğu için $[\alpha]$ kare matrisi de simetriktir. Burada $[\alpha]$ matrisi bir tensör değildir. Sadece matrisin elemanları α 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 α , bu koordinatlara uygun olarak Taylor serisine açılabilir. Buna göre α ,

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

şeklinde ifade edilir [19]. Burada α_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

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

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, μ_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. α_0 ' in her bileşeni birer moleküler sabit olduğu için \mathbf{E} ' nin her bileşeni gelen ışığın frekansı ν_0 ile titreşir. Dolayısıyla $\boldsymbol{\mu}$ ' nün de her bileşeni aynı frekansta titreşir. Böylece ν_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 ν_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 ν_k ile titreşen Q_k ' lar ve gelen frekans ν_0 ile titreşen \mathbf{E} ' nin tüm bileşenleridir. Bu zamana bağımlılık Q_k ve \mathbf{E} için sırasıyla $\cos(2\pi\nu_k t)$ ve $\cos(2\pi\nu_0 t)$ faktörlerini içerecek şekilde,

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

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

ifade edilebilir. Bu durumda indüklenen dipol moment $\boldsymbol{\mu}$ '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 (ν_k) Raman saçılmasında aktif olabilmesi için gerekli koşul (3-18) eşitliğindeki $(\partial\alpha/\partial Q_k)_0$ faktörünün sıfırdan farklı olması koşuldur. 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 [4].

Sonuç olarak bir titreşimin infrared ve Raman spektroskopisinde gözlenebilmesi için,

$$\begin{aligned} \mu_{nm} &= \int \psi_n \mu \psi_m d\tau \neq 0 \\ \alpha_{nm} &= \int \psi_n \alpha \psi_m d\tau \neq 0 \end{aligned} \quad (3-23)$$

olmalıdır. Burada ψ_n ve ψ_m farklı iki titreşim seviyesini karakterize eden dalga fonksiyonlarını, μ dipol momentini, α polarizebileni 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 spektrumunda 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 [8]. 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, NH₂, CH, CH₂, CH₃, 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 atomlarınkinden 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 konjuge sisteme ait değilse molekülün geri kalan kısmından nispeten bağımsız olabilir [6].

Karakteristik grup frekanslarından molekülün yapısının aydınlatılmasında yararlanır. Örneğin C=C, C=O gibi X=Y esneme titreşimleri 1500 cm⁻¹-2000 cm⁻¹ aralığındadır. C=O titreşimleri ketonlarda 1540cm⁻¹-1870cm⁻¹, amidlerde ise 1630 cm⁻¹-1700 cm⁻¹ aralığındadır. C≡C, C≡N gibi X≡Y esneme titreşimleri ise 2000 cm⁻¹ - 2300 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 [21].

Organik bileşiklerdeki fonksiyonel gruplar infrared spektroskopisinde kolayca tanımlanabilirler. Grup frekanslarında meydana gelen kaymalar ise molekülün yapısı hakkında daha ayrıntılı bilgi sağlar.

Tablo 3.2. Fonksiyonel grupların grup frekansları [21]

Grup	Grup frekans aralığı (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

3.6. Grup Frekanslarını Değiştiren Etkiler

Grup frekanslarını değiştiren etkiler molekül içi ve molekül dışı etkiler olmak üzere başlıca iki gruba ayrılır. Bu etkiler aşağıda kısaca açıklanmıştır.

3.6.1. Molekül İçi Etkiler

Molekül içi etkiler çiftlenim (kapling), komşu bağın kuvvet sabiti etkisi ve elektronik etki olmak üzere üçe ayrılır.

3.6.1.1. Çiftlenim

Çiftlenim yer ve titreşim sayısı birbirine yakın iki grup arasında görülür. Bir başka deyişle, çiftlenim aynı frekansa sahip benzer titreşimler arasında olur ve bant ikiye yarılar. Bileşenlerden birisi temel frekanstan daha düşük diğeri ise daha yüksek frekansta gözlenir [12]. Bağ yapısının ($A=X$) şeklinde olduğu farz edilen bir molekülün esneme titreşimi için ν_1 temel titreşim frekansı hesaplanmış olsun. Bu iki atomlu molekülden türetilen ($X=A=X$) şeklindeki bağın ν_1 frekansında bir şey görülmez. Ancak $\nu_1' < \nu_1$ ve $\nu_2' > \nu_1$ frekanslarında esneme titreşiminin soğurma bantları gözlenir. Bunun sebebi AX_2 molekülündeki titreşimlerin birbirlerini etkileyerek iki tane ν_1 frekanslı titreşimden ν_1' ve ν_2' frekanslı iki titreşimin meydana gelmesidir. Bu olay "çiftlenim" olarak bilinir. Çiftlenim sonucu meydana gelen soğurma frekanslarından asimetrik olanı hesaplanan ν_1 frekansından büyük, simetrik olanı ise küçüktür. Bir molekülde çiftlenim sonucu meydana gelen titreşimlerin frekanslarının toplamı düşünülen molekül için hesaplanan frekansın yaklaşık olarak ($2\nu_1 \approx \nu_1' + \nu_2'$) iki katına eşittir.

Bir atoma bağlı iki titreşim olduğu veya bir molekülde frekansları birbirine çok yakın iki titreşim olduğu zaman çiftlenim gözlenir. Titreşim yapan merkezler arasında iki bağdan daha fazla bir uzaklık varsa ya da titreşim yapan merkezler birbirine çok yakın fakat titreşim frekansları çok farklı ise çiftlenim gözlenmez [4].

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 bağ 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 cm^{-1} ' dir. Komşu bağ etkisi primer, sekonder ve tersiyer alkollerin belirlenmesi için kullanılır.

3.6.1.3. Elektronik Etki

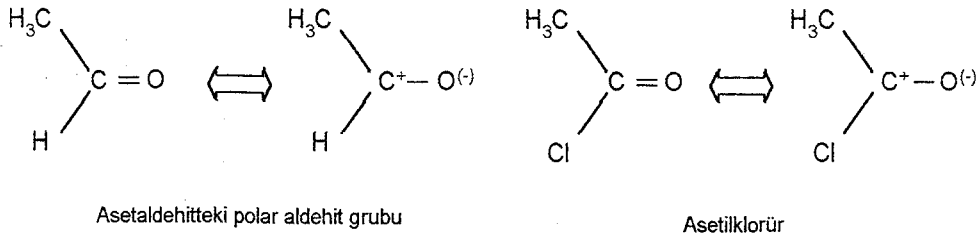
Bağın elektron yoğunluğunda değişikliğe neden olan etkiye elektronik etki denir. Elektronik etki ise indüktif etki ve rezonans etkisi olmak üzere iki gruba ayrılır. İndüktif etki de söz konusu bağın elektron yoğunluğunu arttıran pozitif etki ve söz konusu bağın elektron yoğunluğunu azaltan negatif etki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

Bir bağın elektron dağılımındaki herhangi bir değişiklik bağın 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 (σ) ilk kez Hammet tarafından incelenmiştir ve bir grubun süstitüent sabiti o grubun reaksiyon merkezindeki elektron yoğunluğunu değiştirme ölçüsünü ifade eder [9]. Bir süstitüent için pozitif σ değeri süstitüentin elektronu hidrojeninden daha

kuvvetli çektiğini ifade eder. Pozitif σ değerli sübstitüentler elektron alıcı olarak, negatif σ değerli sübstitüentler ise elektron verici olarak kabul edilirler.

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

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



Şekil 3.9. Pozitif elektronik etkinin asetaldehitte gösterilmesi

Asetilklorürde negatif yüklü klor atomu bağın elektronlarını kendine doğru çeker. Bunun sonucu karbon etrafındaki elektron yoğunluğu azalır. Karbon bu elektron noksanlığını gidermek için C=O çifte bağındaki elektronları asetaldehitteğine göre daha çok çeker. Dolayısıyla çifte bağ karakteri artar. Asetaldehit 1730 cm^{-1} 'de soğurma yaparken asetilklorür 1802 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 bağın elektron yoğunluğunu azaltan negatif indüktif etkiyi açıklar.

Rezonans etki ise çifte bağ karakterinin azalmasına ve bağın zayıflamasına neden olur. Rezonans etkisiyle çifte bağ büyük bir olasılıkla tek bağa 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 CO_2 için enerji seviyelerinin pertürbasyonuna neden olan titreşimler arasında bir rezonans olduğunu göstermiştir [9]. 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 yarıma 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 cm^{-1} ' de, sıvı halindeki titreşimi ise 1719 cm^{-1} ' dedir. Bunun nedeni sıvı haldeyken dipol olan iki C=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 cm^{-1} kadarlık frekans kaymalarına neden olurlar [9]. 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 spektrumları 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 [13]. Birim hücre ile ilgili potansiyel enerji harmonik yaklaşıma göre,

$$V = \sum_j [(V_0)_j + V'_j] + \sum_j \sum_k V_{jk} + V_L + V_{Lj} \quad (3-24)$$

şeklinde ifade edilebilir [13].

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 bağıl 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 (3-24) eşitliği sadece V_L ve $(V_0)_j$ terimini içerirse titreşim modlarını Born-Oppenheimer yaklaşımına göre örgü titreşim modları ve serbest molekül

titreşim modları olmak üzere iki gruba ayırmak mümkündür [13]. Bu yüzden kristal haldeki molekülün titreşim spektrumu serbest molekülünkiyle aynıdır. Katı haldeki moleküllerin infrared spektrumlarında gözlenen farklılıklar (3-24) eşitliğindeki pertürbasyon terimleri yüzünden olabilir.

Eğer (3-24) 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 olarak kaymalar gözlenir. Bu tür kaymalara 'faktör grup' veya 'korelasyon alan kayması' adı verilir. Bu yüzden V_{jk} terimi molekülün yer simetrisinden ziyade birim hücrenin simetrisine dayalı bir analizle ifade edilir.

Moleküler simetri, molekülün kristal içindeki yer simetrisi ve birim hücre veya faktör grup simetrisiyle ilgilidir. Yer simetri grubu molekülün nokta grubunun ve birim hücre faktör grubunun bir alt grubu olmalıdır. Bu durum kristallerin yapısı hakkında bilgi edinmek için kristal spektrumlarının kullanılmasına olanak sağlar. Serbest molekülün simetrisi bilinirse kristalin infrared ve Raman spektrumlarının analizinden molekülün yer simetrisi tayin edilebilir [13].

Serbest molekülün spektrumunda büyük geçiş momentlerine sahip modlar kristal spektrumunda kıyaslanabilir şiddette gözükürler. Serbest molekülün spektrumunda inaktif olan bu modlar, kristal spektrumunda zayıf şiddette gözlenebilirler. Bu modların aktif olmasının nedeni, kristal simetrisinin molekülde oluşturduğu dipol momentlerdir.

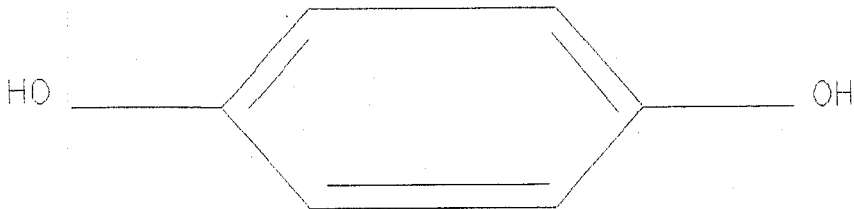
Kristallerin spektrumunda gözlenen bantların sayısı temel bantların belirli sayıda gözlenmesi şartının yetersiz olduğunu ifade eder. Bu yüzden harmonik terimleri içeren potansiyel fonksiyonu, anharmonik terimleri de içermelidir. Üstton ve kombinasyon bantlarının kristal spektrumunda gözlenmesinin nedeni bu terimlerdir. Kombinasyon bantlarının infrared spektrumunda aktif olabilmeleri için de toplam faz farkı sıfır olmalıdır. Üstton ve kombinasyon bantlarının kristalin infrared spektrumunda serbest molekülün infrared spektrumuna göre daha çok gözlenmesi anharmonik terimlerin hesaba katılması yüzündendir [13].

4. KLATRATLAR

Latince "Clathratus" kelimesinden türetilen "Clathrate" kelimesi kafesli yapıda olan kimyasal maddelere verilen genel bir addır. Klatrat iki bileşenli moleküler bir yapıdır. Böyle bir bileşikte bileşiği meydana getiren bileşenlerden birisi içinde boşluk oluşturan ana örgü (konak) diğeri ise bu boşluk içine yerleşen konuk moleküllerdir. Bu konuk moleküllerle konak molekülleri arasında kimyasal bir bağ yoktur. Konaktaki boşlukların tamamının konuk moleküller ile doldurulması mümkün olmadığı gibi gerekli de değildir. Bu sebeple bir klatratta konuk moleküllerin konak atomlarına oranı her zaman ve her yerde aynı değildir [1]. Konuk moleküller, klatrata uygulanan ısıtma, ezme, vakumlama gibi işlemler neticesinde ana örgüdeki boşlukları terk edebilir.

Klatratlar düzgün kristal yapıya sahip bileşiklerdir ve bir karışım değildirler. Klatrattaki konuk molekülle ana örgü atomu arasında kimyasal bir bağ olmadığı için konuk molekül kolaylıkla dönme hareketi yapabilir.

Karbondioksitli hidrokinon klatratı bilinen ilk klatrattır [20]. Hidrokinon moleküllerinin hidrojen bağları ile birbirine bağlanıp ve bunların birbiri içinden geçmesiyle üç boyutlu aynı yapı ve aynı özellikte iki kristal örgü meydana gelir. Konuk molekül olan SO_2 molekülleri iki kristal örgü arasında oluşan boşluklara yerleşmektedir. Hidrokinon klatratının ilkönce bir kimyasal bileşik olduğunun düşünülmesinden, söz konusu klatratın ezilmesi sırasında kükürtdioksit kokusunun ortaya çıkmasıyla vazgeçilmiştir. Çünkü kimyasal bileşiği meydana getiren moleküllerden herhangi birinin ezme, ısıtma gibi mekanik işlemler neticesinde bileşikten ayrılıp, uzaklaşması mümkün değildir. Kükürtdioksitli hidrokinon klatratının yapısı Powell tarafından 1947 yılında ortaya atılmıştır. Şekil 4.1'de Hidrokinon molekülünün yapısı görülmektedir.



Şekil 4.1. Hidrokinon Molekülünün Yapısı [20]

Hofmann tipi klatratlar ilk defa 1897 yılında Hofmann ve Küspert tarafından bulunmuştur [14]. Genel formülü $M(NH_3)_2Ni(CN)_4 \cdot 2G$ şeklindedir. Bu formülde M iki değerlikli bir geçiş metalini, G' de anilin benzen, ... gibi konuk molekülleri göstermektedir. Hofmann klatratlarında $Ni(CN)_4^{2-}$ anyonları ML_2^{2+} katyonları ile çevrelenerek $[M-Ni(CN)_4]_\infty$ polimerik tabakalarını oluşturmaktadır. L ligand grupları (NH_3) bu polimerik tabakanın altında ve üstünde yer almaktadır. Ni atomu düzgün karesel düzende dört CN^- anyonunun karbon atomu ve iki ligand molekülünün azotu ile çevrili oktahedral yapıdadır [22].

Hofmann tipi klatratlarda NH_3 yerine başka ligandlar kullanılarak benzer yapıda çok sayıda yeni klatratlar elde edilmiştir. Bu bileşikler $ML_2M'(CN)_4 \cdot nG$ genel formülü ile verilir. Burada;

M: Mn, Cu, Co, Fe, Zn, Cd

M': Ni, Pd, Pt, Cd, Hg

L: İki tane tek dişli ya da bir tane çift dişli ligand molekülü

G: Benzen, anilin gibi konuk molekül

olmaktadır.

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

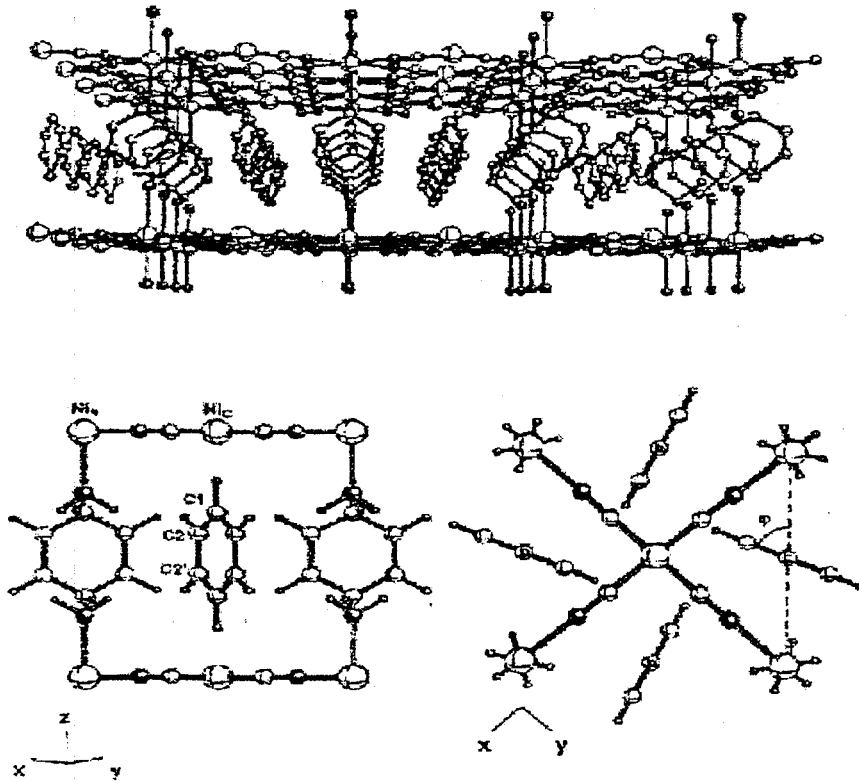
4.1. Hofmann Tipi Klatratlar

Hofmann tipi klatratlar ilk kez 1897 yılında Hofmann ve Küspert tarafından bulunmuştur [14]. Hofmann tipi klatratlar Hofmann'ın benzen bileşiğinden türetilmiştir. Bu bileşiği Hofmann ve Küspert nikel(II) hidroksitin amonyaklı çözeltisinde soluk menekşe renginde tortu halinde bulmuşlardır [5]. 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 $M(NH_3)_2Ni(CN)_4 \cdot 2G$ 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 pirool, ...) gösterir.

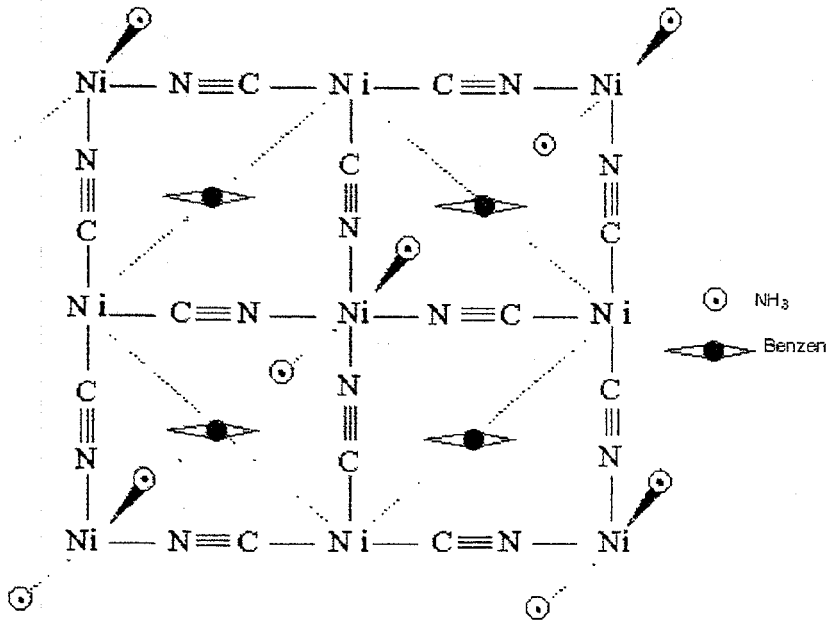
Hofmann tipi klatratlarda NH_3 yerine farklı ligandlar kullanılarak benzer yapıda pek çok yeni klatrat elde edilmiştir. Bu klatratlar $\text{ML}_2\text{M}'(\text{CN})_4.n\text{G}$ genel formülü ile temsil edilirler. Burada L iki tane tek dişli (monodentate) veya bir tane çift dişli (bidentate) ligand molekülünü gösterir. Hofmann tipi klatratlarda $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ anyonları ML_2^{2+} kationları ile çevrelenerek $|\text{M}-\text{Ni}(\text{CN})_4|_\infty$ polimerik tabakalarını oluşturmaktadır [7]. 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 [20]. Şekil 4.2' de Hofmann tipi benzen klatratın yapısı gösterilmiştir [17].



Şekil 4.2. $\text{M}(\text{NH}_3)_2\text{M}'(\text{CN})_4.2\text{C}_6\text{H}_6$ 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' metallere her ikisini de içeren metal bileşik konakların aynı yapısal serisini verirler [14]. 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 4.3' de gösterilmiştir [21]. 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 [5].



Şekil 4.3. Ni-Ni-Bz klatratın kristal yapısı [21]

Tablo 4.1. Hofmann-tipi konakların c-boyutu veya yapısal boşluğu (Å°) [5]

Konak	Konuk			
	Pirol	Tiyofen	Benzen	Anilin
Ni(NH ₃) ₂ Ni(CN) ₄	7.98	8.07	8.277	9.33
Cu(NH ₃) ₂ Ni(CN) ₄	7.97	8.09	8.360	8.81
Cd(NH ₃) ₂ Ni(CN) ₄	8.13	8.22	8.317	8.66
Cd(NH ₃) ₂ Pd(CN) ₄a)b)	8.38	8.65
Cd(en) ₂ Ni(CN) ₄	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 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 $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ konuk olarak florobenzen'i yapıya hapsedebilmiştir [11].

$\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_{12}\text{H}_{10}$ bifenil klatratının yapısı diğer Hofmann tipi klatratlardan biraz farklıdır. Metal siyanür tabakalar arasındaki yapısal boşluk 12.65 \AA 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 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. $M = \text{Zn}$ konakları oldukça kararsızdırlar. Sadece konuk moleküller değil aynı zamanda ligandlar da (NH_3) klatratlardan ayrılmak eğilimindedirler. Bu nedenle $M=\text{Cd}$ konakları tercih edilir. CN ve NH_3 'ün azot uçları M metalllerinde zayıf bir magnetik alan oluştururlar.

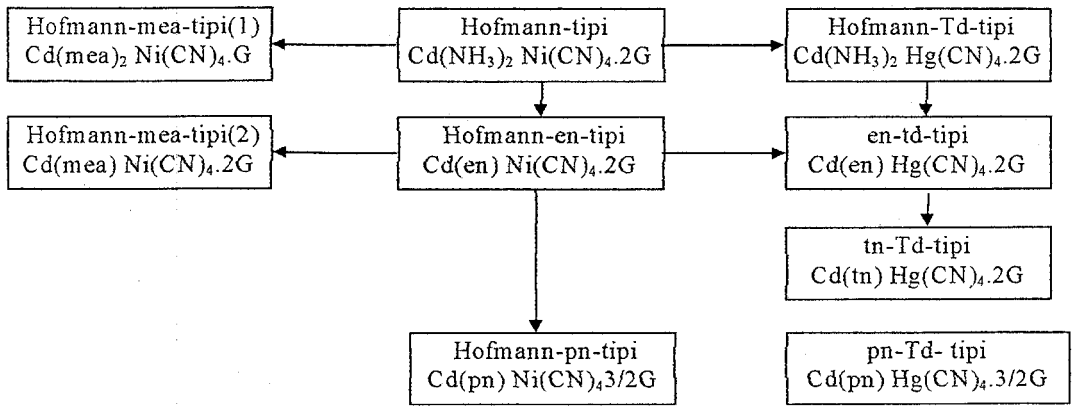
4.2. Hofmann Tipine Benzer Klatratlar

Hofmann tipi klatratların, $M(\text{NH}_3)_2 M' (\text{CN})_4 \cdot 2 G$, yapısal özellikleri üzerine kurulmuş benzer klatratların çeşitli serileri konak kısımların uygun yer değişimi ile elde edilmiştir. Burada; M =altı koordinasyonda çift değerli bir metali, M' =kare düzlemsel koordinasyondaki çift değerli bir metali, G =küçük bir aromatik konuk molekülü gösterir. Bu klatratlar $\text{Cd}(\text{diam}) M(\text{CN})_4 \cdot nG$ gibi genel bir formül ile ifade edilirler. Burada diam, bir diamini, çift dişli bir diamini, bir monoetanolamini (mea) veya iki adet tek dişli monoetanolamini (mea) gösterir. $M(\text{CN})_4$ kare düzlemsel veya tetrahedral bir tetrasiyanometalat (II)'dir ve G küçük bir aromatik konuk moleküldür. Konuk moleküllerin sayısı n , yapının çoğunluğunda oluşan diamini ligandların çokluğuna bağlı olarak 2'den 1'e $3/2$ adımlarla kademeli olarak değişir. Konuk moleküllerin yapısal özellikleri metal bileşiklerin konaklarını iki veya üç boyutlu örgüleri üzerinde tartışılır.

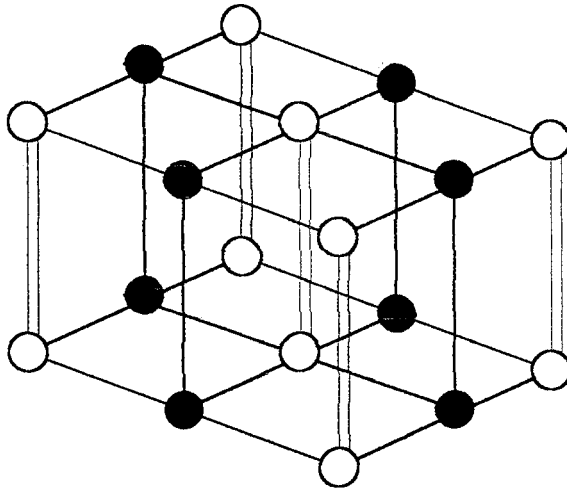
Bileşim formülleri Hofmann tipine benzer bir çok klatrat türetilmiştir. Bu tip klatratlar model yapılarıyla birlikte şematik olarak Şekil 4.4.'de gösterilmiştir. Hofmann tipinden türetilmiş tüm konak moleküller altı koordinasyonlu metal olan Cd ile sınırlanmıştır [16].

Hofmann tipine benzer klatratları türetmek için üç yöntem vardır.

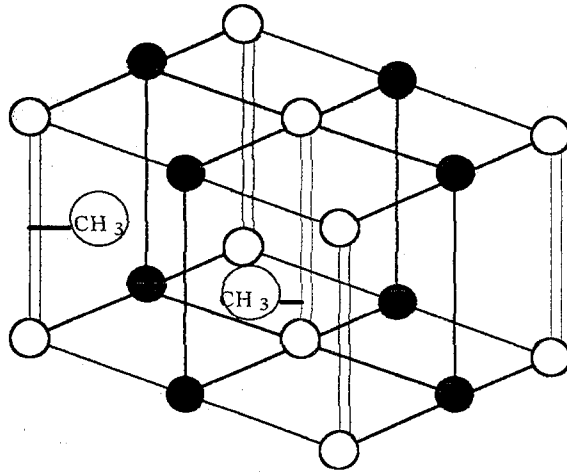
1. Bir NH_3 ligand yerine en (etilendiamin), tn (trimetilendiamin), pn (propilendiamin) veya mea (monoetanoldiamin) gibi çift dişli bir ligand kullanmak.
2. Kare düzlemsel tetrasiyano metalat yerine $\text{Cd}(\text{CN})_4$ veya $\text{Hg}(\text{CN})_4$ gibi bir tetrahedral tetrasiyano metalat kullanmak.
3. NH_3 ligand yerine süstitüe edilmiş mea gibi bir amin kullanmak. mea'nın çift dişli ligand veya tek dişli ligand gibi davrandığına dikkat edilmelidir [16].



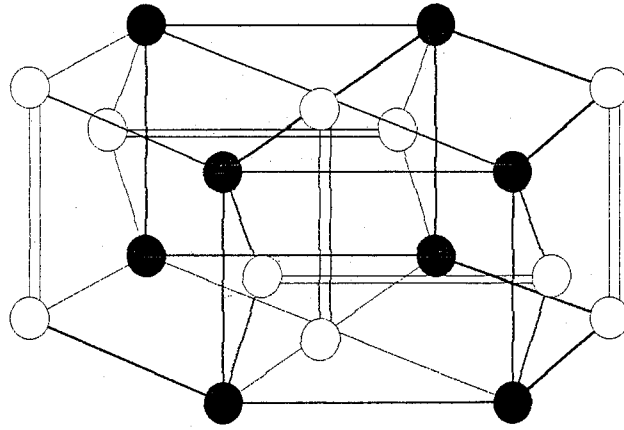
Şekil 4.4. Hofmann tipine benzer klatratların yapı modelleri



Şekil 4.5. Hofmann-tipi, Hofmann-en-tipi ve Hofmann-mea-tipi (2) klatratları [15]



Şekil 4.6. Hofmann-pn-tipi klatratlar



Şekil 4.7. Hofmann-Td-tipi ve en-Td-tipi klatratlar [15]

(Boş daire 6 koordinasyonlu $Cd(=M)$; dolu daire kare düzlemsel veya tetrahedral $Hg(=M')$; boş kalan bir çift NH_3 ligand veya çift dişli bir ligand; kalın çizgi CN köprüsü ve ince çizgi boşluk kenarıdır.

4.2.1. Hofmann-en-tipi

Hofmann-en-tipi konak bir çift NH_3 ligand yerine çift dişli bir en (etilendiamin) konulmasıyla elde edilir. Bu konak metal siyanür tabakalarda bulunan $Cu(II)$ atomları arasındaki en köprüsüyle birlikte üç boyutlu bir yapıya sahiptir. Çift dişli davranış formülü $M(en)X_2$ olup $M=Cd$ veya Hg , $X=Cl$, Br veya SCN olabilir [16].

Hofmann-en-tipi klatratların c boyutları uygun Hofmann tipi $Cd(NH_3)_2Ni(CN)_4 \cdot 2G$ 'ninkilere göre daha küçüktür. Büzülmenin nedeni tabakalar

arasında bir en'nin yer almasındandır. Bundan dolayı Hofmann-en-tipi konak, konuk olarak anilin molekülünü yapı içinde tutamayabilir. Tek kristal yapı analizleri benzen ve pyrrole klatratlar için yapılmıştır ve şu sonuçlar elde edilmiştir;

$Cd(en) Ni(CN)_4 \cdot 2 C_6H_6$ tetragonaldir ve Hofmann tipine benzer bir dikdörtgen boşluğa sahiptir. $Cd(en) Ni(CN)_4 \cdot 2C_4H_5N$ ise bir prizmatik sistem içinde kristalleşmesine rağmen deformasyon derecesi çok küçüktür.

Benzen ve pyrrole klatratların yapı analizlerinde en'nin atomik koordinasyonunu belirlemek imkansızdır [12]. 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 ayrışırlar.

4.2.2. Hofmann-Td-tipi

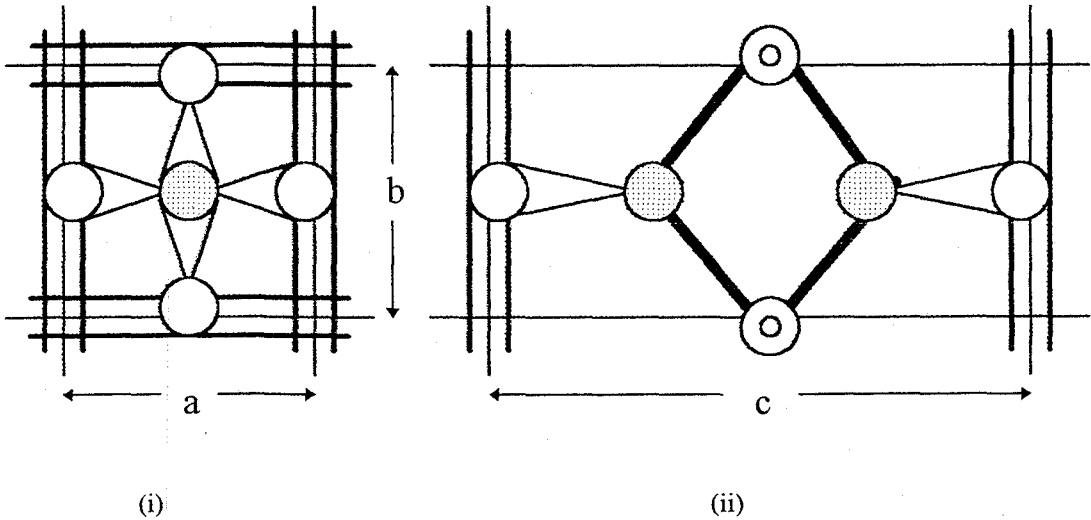
Hofmann-Td-tipi konak Hofmann tipi konaktaki kare düzlemsel tetrasiyanometalat(II) yerine tetrahedral $Cd(CN)_4$ veya $Hg(CN)_4$ konulmasıyla elde edilir. Bu konaktaki üç boyutlu yapı tetrahedral metal ile altı koordinasyonu $Cd(II)$ arasındaki çift dişli CN^- köprüleri ile oluşturulur. $Cd(en)Hg(CN)_4 \cdot 2 C_6H_6$ Hofmann-Td-tipi bir yapıdır. Bu yapı triklinik bir yapıdır. Yapı aşağıdaki tetragonal boyutlara sahiptir. $a=8.534 \text{ \AA}$ $b=8.537 \text{ \AA}$ $c=14.162 \text{ \AA}$; $\alpha=90.50^\circ$ $\beta=89.20^\circ$ $\gamma=89.30^\circ$. Bu konak yapıda konuk moleküller için iki çeşit boşluk vardır. α boşluğunun Hofmann tipi ve Hofmann-en-tipi konaklardaki boşluklara benzer bir dikdörtgen kutu olduğu tahmin edilmektedir. β boşluğunun ise dört tetrahedral metal ile kaplanmış bir diyagonal düzlem boyunca kesilen dikdörtgen kutunun yarısının 90° döndürülmesiyle elde edilen bir çift prizma olduğu tahmin edilmektedir. Bu yapı Şekil 4.7'de görülebilir. Konak, konuk anilin molekül için istenildiği kadar bükülebilir.

4.2.3. en- Td-tipi ve tn-Td-tipi

en-Td-tipi ve tn-Td-tipi konaklar Hofmann-Td-tipi konakta bir çift NH_3 ligand yerine sırasıyla bir en ve bir tn ligandının ilavesiyle elde edilir. Çift dişli en

ve tn ligandlar tetrahedral kısımların kurulduğu üç boyutlu yapıları güçlendirirler. Yapısal model Şekil 4.8'de gösterildiği gibidir ve $\text{Cd(en)Cd(CN)}_4 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_6$ ile temsil edilir. Bu yapı bir tetragonal sistem içinde kristalleşir [12]. tn köprüsü hapsedilmiş konuk anilin molekülü için yeterince uzundur. Fakat en köprüsü en-Td-tipi konak içinde çok kısadır.

en-Td-tipi ve tn-Td-tipi konakların kuvvetlendirilmiş üç boyutlu yapıları Hofmann-tipi ve Hofmann-en-tipi konaklardan daha sağlamdır. en-Td-tipi ve tn-Td-tipi klatratların çevre şartları altında yüzeyde yavaş yavaş ayrışmalarına rağmen konuk molekülleri tamamen uzaklaştırmak için toz numuneyi vakumda 80°C 'de bir hafta bekletmek gerekir.



Şekil 4.8. $\text{Cd(en)Cd(CN)}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ tetragonal birim hücrenin yapısal modeli

(i) c-ekseni ve (ii) a-ekseni boyunca izdüşümler. Boş daire altı koordinasyonlu Cd; gölgeli daire tetrahedral Cd; ince çizgi en köprüsü koyu çizgi CN köprüsü [15].

Tetrahedral Hofmann-Td-tipi, en-Td-tipi ve tn-Td-tipi konaklar sıvı azot sıcaklığında γ - ışınması ile hapsedilmiş benzen moleküllerinden türetilmiş C_6H_7 ana maddelerini stabilize eder, yani kararlı hale getirirler [16]. C_6H_7 ana maddeleri 300°K 'den 423°K 'e kadar esr spektral yoğunluğunda herhangi bir bozulma olmaksızın uzun süre dayanırlar. 424°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 stokiometrik olarak ayarlanabilir. Amino ligandlardaki büyük hacimli süstitüentler bir konuk molekül yerine konak yapı içindeki bir boşluğu işgal ederler. Diamin ligandının büyüklüğü kontrol edilerek $Cd(diam) M'(CN)_4 \cdot nG$ 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 $Cd(pn) M'(CN)_4 \cdot 3/2G$ bileşimine sahip Hofmann-pn-tipi ve pn-Td-tipi klatratlar elde edilmiştir. pn-tipi için $M'=Ni$ ve 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, pyrrole molekülü % 75'lik bir işgal faktörüne ve iki metil grubu bir boşlukta % 25'lik bir işgal faktörüne sahiptir.

Bir pn-Td-tipi en-Td-tipi konağa benzediğini fakat dört boşluktan bir tanesinin bir çift pn-metil grubu tarafından rasgele işgal edilmiş olduğu kabul edilebilir.

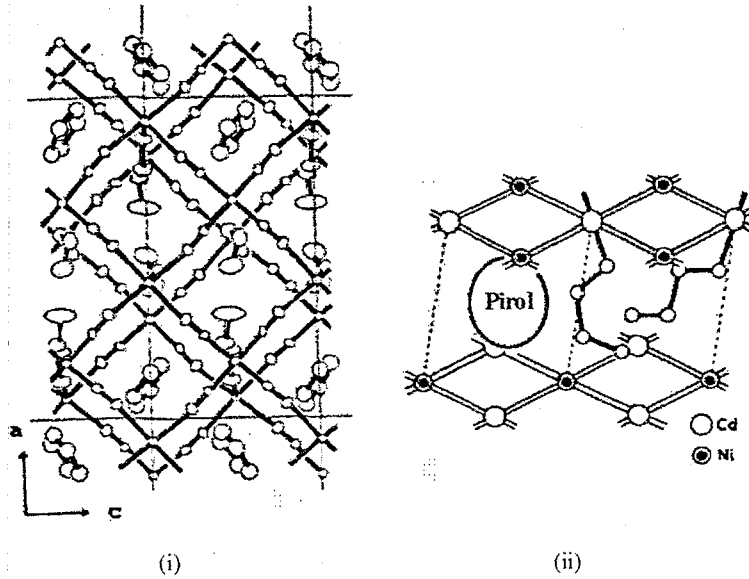
4.2.5. Hofmann-mea-tipi(1) ve Hofmann-mea-tipi(2)

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 pyrrole klatrat, $Cd(mea)_2Ni(CN)_4 \cdot C_4H_5N$ bileşimini sağlayan analitik sonuçlar vermiştir. Bu sonuçlar Tablo 4.2'de gösterilmiştir.

Tablo 4.2 Cd(meas)₂Ni(CN)₄ . 2C₄H₅N için analitik sonuçlar yüzdesi

	C	H	N	Cd	Ni
Bulunma	31.2	4.17	21.2	23.8	12.7
Hesaplanan(Cal) Cd	31.0	4.12	21.1	24.2	12.6
Cd(meas) ₂ Ni(CN) ₄ .2C ₄ H ₅ N için (Cal)Cd	35.8	3.63	20.8	23.9	12.5

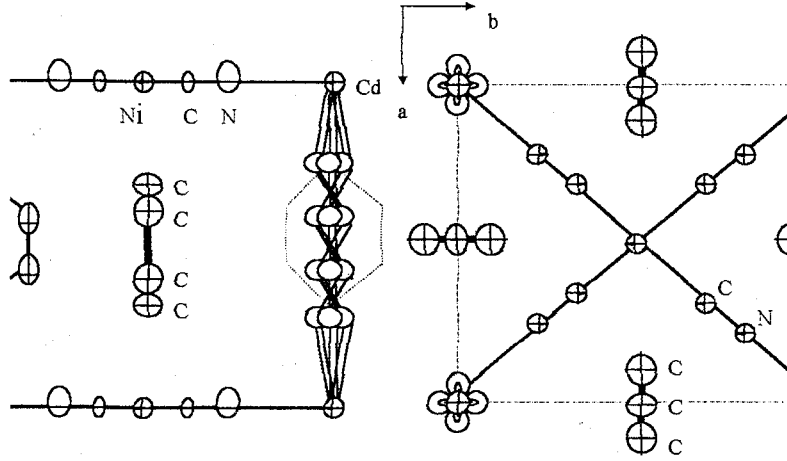
Cd(meas)₂Ni(CN)₄.C₄H₅N'un yapısı değiştirilmiş bir Hofmann-tipi gibi görülebilir. Cd atomu, iki NH₃-azotu gibi Hofmann tipine benzer bir trans durumundaki iki mea-azotuyla çevrilidir. Cd(meas)₂Ni(CN)₄.C₄H₅N'un yapısı Şekil 4.9'da görülmektedir. İki mea molekülü eşit değildir. Konuk pyrrole molekülü yerini bir boşluğu işgal eden mea molekül çiftleri arasında hidrojen bağları olabilir. Şekil 4.9.(ii)'de gösterildiği gibi bir boşluk bir pyrrole molekülü tarafından diğer bir boşluk ise mea moleküllerinin iki hidroksil etil grubu tarafından çevrilidir.

Şekil 4.9. C₄H₅N ile mea molekülleri tarafından işgal edilmiş boşlukların bir örnek modeli [15]

(i) b eksenine paralel olan görünüm, (ii) Cd(meas)₂Ni(CN)₄.C₄H₅N'in yapısal şekli

mea moleküllerinden birisi her bir boşluğu bölen b- eksenine paralel bir sütun gibi davranacaktır. Diğer mea molekülünün iskelet zinciri boşluk içinde yılan gibi kıvrılır. Konağın zikzak yapısı kristal yapıyı sağlam tutmak için pyrrole molekülü ile hidroksil etil grupları arasındaki hacim dengesizliğini iptal eder.

Tiyofen klatrat, ilk aşamada belirlenmiş olan uzay grubunun farklı olmasına rağmen pyrrole klatratla aynıdır. Ancak benzen klatrat pyrrole ve tiyofen klatratlardan oldukça farklıdır. Fakat birim hücre boyutlarında Hofmann-en-tipi benzene benzer. Yapısı da Şekil 4.10'da gösterildiği gibi Hofmann-en-tipi benzen klatrata benzer. Bu yapı işgal faktörü %25 olan her bir iskelet atomu için 4 eşit durum kabul edilerek çizilmiştir.



Şekil 4.10. $\text{Cd(mea) Ni(CN)}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ 'nın yapısı[15]

mea'nın Hofmann-mea-tipi (1) pyrrole ve tiyofen klatratlardaki tek dişli ligand olarak ve Hofmann-mea-tipi (2) benzen klatratındaki çift dişli ligand olarak iki tür davranışı konuk molekülün büyüklüğüne bağlıdır. Bir ligand olarak mea'nın tek dişli davranışı çift dişli ligand olmayı tercih edecekmiş gibi görünür. Bunun nedenleri aşağıdaki gibi verilebilir.

- (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 hazırlayabiliriz. Benzen klatrat bir benzen-ksilol karışımı ile bağlantı halinde olsa bile oda sıcaklığında derhal ayrışır. Bu klatratın dayanıksızlığına ek olarak pyrrole klatratın yapısında oluşan metal siyanür tabakaların deformasyonuna dikkat edilmelidir. Benzen molekülü tek dişli mea'li konakta enklarat edilecek 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.

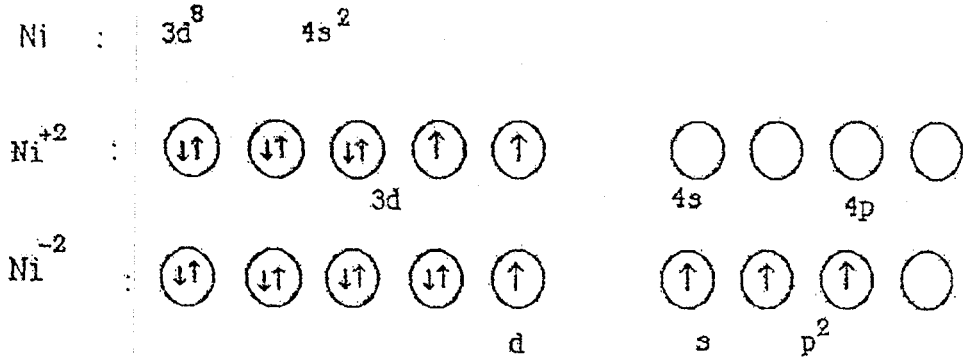
4.3. Kristal Alan Teorisi ve Ligand Alan Teorisi

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 [16]. 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. CN^{-1} , Cl^{-1} , $\text{C}_2\text{O}_4^{-2}$ gibi iyonlar yüklü ligandlara, H_2O , NH_3 , NH_2 , CH_3 , 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 yarımlar meydana gelir.

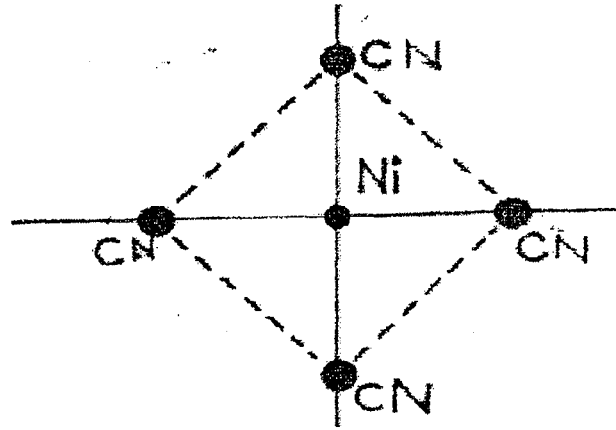
Periyodik cetvelin ilk üç periyodundaki elementlerin yaptıkları bağlar s ve p elektronları ile olan bağlardır. Dördüncü, beşinci vb. periyotlardaki geçiş elementlerinde ise kimyasal bağ sorunu incelenirken d elektronları da göz önüne alınmalıdır. Örneğin kobalt, demir, nikel, altın, bakır gibi geçiş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

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



Şekil 4.11. Nikelin d, s ve p orbitallerinin hibritleşmesi [21]

Ni²⁺ iyonunun elektron dizilişi Şekil 4.11' de görüldüğü gibi $3d^8$ dir. CN⁻ gruplarından birer elektron alıp Ni²⁺ ye katarsak Ni²⁺ yi elde ederiz. Ni²⁺ 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)₄²⁻ kompleksleri oluşur (Şekil 4.12) [21].



Şekil 4.12. Ni(CN)₄²⁻ kompleksinin kare düzlemsel yapısı [21]

5. DENEYSEL TEKNİK VE DÜZENEKLER

5.1. Kullanılan Teknik ve Düzenekler

Bu çalışmada Osmangazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Kimya Kimya Mühendisliğinde bulunan Matson-1000 FT-IR spektrometresi kullanılarak hazırlanan klatratların spektrumları alınmıştır. Klatratların elementel analizleri Anadolu Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünde bulunan EA-1108 Elementel Analizör analiz cihazıyla yapıldı.

5.2. FT-IR (Fourier Transform İnfrared) Spektroskopisi

5.2.1. FT-IR'nin Tarihçesi

Kimyasal IR spektroskopisi; 1880'lerde bir bilim dalı olarak ortaya çıktı. 1890'da **A. A. Michelson** ışık hızıyla ilgili çalışmaların yanında interferometreyi de buldu. 1940'ların başında, kimyasal IR spektroskopi hala olgunlaşmamış bir bilim dalıydı. Fakat optik sıfır kırıcı spektrometrelerdeki ticari gelişmelerle yıllar sonra kimyasal IR spektroskopisi geniş bir kullanım alanı içine girdi. Kırıcı araçlar IR analizinin olağanüstü değerini kanıtladı ve hemen ardından organik karakterizasyon laboratuvarlarının temel dayanağı oldu.

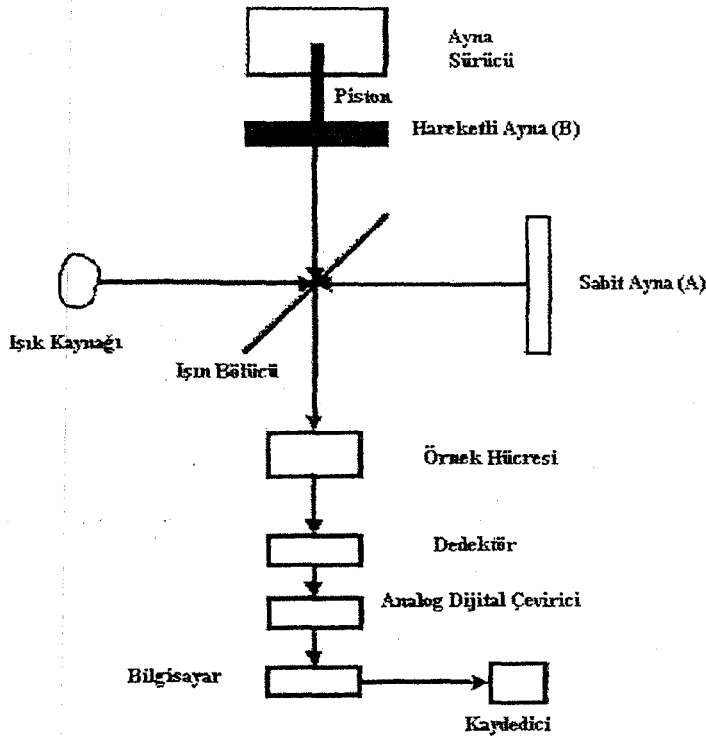
1949'da astrofizikçi **Peter FELLGETT** gök cisimlerinin ışık ölçümleri için bir interferometre kullandı ve ilk FT-IR spektrumunu üretti. FT-IR spektroskopisi ayırma aletlerinde karşılaşılan sınırlamaların üstesinden gelmek için geliştirildi. Ana sorun yavaş tarama işlemiydi. Bütün infrared frekanslarını teker teker değil aynı anda ölçen bir metot gerekiyordu. Bu sorun çok basit optik aletler tarafından çalıştırılan interferometrelerle çözüldü. Fakat uzun bir süre sadece gelişmiş birkaç araştırma grubu pahalı bilgisayarlarla bir interferogramı spektruma dönüştürmek için 12 saat ayakta kalarak FT-IR'ı kullanabiliyordu. FT-IR spektrometreleri 20 yılı aşkın bir süre sadece diğer tekniklerle çözülemeyen çalışmalar için kullanıldı. Fourier dönüşümünü gerçekleştirebilen mikro bilgisayarların ulaşılabilir olduğu 1960'ların sonlarında ticari FT-IR

spektrometreleri ortaya çıktı. Bir Fourier dönüşümünü kolayca yapan **Cooley-Tukey** algoritmasının 1966'daki gelişimi, FT-IR spektrometrelerinin ticaretinin temelini oluşturdu. Ama ilk FT-IR spektrometreleri geniş, pahalı ve esas olarak sadece birkaç zengin bilgisayar laboratuvarında bulunuyordu.

Zamanla teknoloji maliyeti düşürdü, ulaşılabilirliği arttırdı ve FT-IR spektroskopi sistemlerinin kapasitesini geliştirdi. Bugün FT-IR spektrometreleri tarafından sağlanan performans/maliyet oranı 10 yıl önce düşünülmemeyecek düzeydedir.

5.2.2. FT-IR Spektrometresi

Fourier Transform Infrared (FT-IR) spektrometresinde ışığın her dalgaboyunun şiddetini değiştirmek için bir interferometre kullanılır. Fourier transformlu spektrometrelerde **Michelson** interferometresi yöntemi kullanılır. Bir FT-IR spektrometresinin şematik diyagramı Şekil 5.1'de gösterilmiştir.



Şekil 5.1. FT-IR spektrometresinin şeması

Spektrometrenin dizaynında mevcut olan ışın bölücü, potasyum bromit alaşımıyla desteklenen çok ince germanyum film tabakasıdır. İdeal ışın bölücü mevcut ışığın %50'sini yansıtır ve geri kalan %50'sini geçirir. Böylece iki değişik optik yol oluşur. Birinci yolda ışın A ile gösterilen sabit aynaya kadar yol alır ve buradan yansyarak ışın bölücüye gelir. Işın bölücüye gelen ışının bir bölümü yansyarak kaynağa ulaşır, kalan kısmı da dedektör üzerine odaklanır. Diğer optik yolu izleyen yani interferometrenin diğer ayağındaki ışın ileri geri hareket edebilen fakat daima kendisine paralel durumda kalan hareketli B aynası yardımıyla yansıtılır. Yansyarak ışın bölücüye gelen ışığın bir kısmı kaynağa geri döner, bir kısmı da yansyarak dedektöre ulaşır. Dedektöre ulaşan enerji bu iki ışının enerjisinin toplamına eşittir.

Eğer ışın bölücünün merkezinden sabit konumdaki aynaya olan uzaklık, hareketli aynaya olan uzaklığa eşit ise her iki ışın eşit uzaklıkta yol almış demektir. İkinci aynanın yeri değiştirildiğinde bu uzaklık değişir. Meydana gelen yol farkına "optik yol farkı" denir ve δ sembolü ile gösterilir. Eğer hareketli ayna x uzaklığına yerleşmiş ise optik yol farkı $\delta=2.x$ olur. İnterferometrenin iki ayağındaki optik yol aynı ise ($\delta=0$), dedektöre gelen iki ışın birbirlerini kuvvetlendirecek ve dedektör sinyalinin şiddeti $I(\delta)$ maksimum olacaktır. Optik yol farkı kaynağın dalga boyunun tam katlarına eşit olunca ($\delta= n\lambda$; $n=0;\pm 1;$ $\pm 2;..vb.$) interferogramda maksimum oluşur. Eğer $\delta=(n+1/2).\lambda$ ise minimum meydana gelir. Dedektör sinyalinin şiddeti aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$I(\delta) = B(\bar{\nu}) \cdot \cos\left(\frac{2 \cdot \pi \cdot \delta}{\lambda}\right) \quad (5-1)$$

$I(\delta)$ optik yol farkının bir fonksiyonudur. $B(\bar{\nu})$ ise kaynağın şiddetidir ve frekansın bir fonksiyonudur. IR spektroskopisinde $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$ dalga sayısını kullanmak daha uygun olduğundan;

$$I(\delta) = B(\bar{\nu}) \cdot \cos(2 \cdot \pi \cdot \delta \cdot \bar{\nu}) \quad (5-2)$$

yazabiliriz. Eğer kaynak birden fazla frekansta yayın yaparsa matematiksel olarak interferogram kaynaktaki mevcut frekansların kosinüslerinin toplamı olarak ifade edilir.

$$I(\delta) = \sum_{\nu_i=1}^{\nu} B(\bar{\nu}_i) \cdot \cos(2\pi\delta\bar{\nu}_i) \quad (5-3)$$

İnfrared kaynağı sürekli yayın yapan bir kaynak olarak tasvir edildiği için denklemi şöyle yazabiliriz;

$$I(\delta) = \int_0^{\infty} B(\bar{\nu}) \cdot \cos(2\pi\delta\bar{\nu}) \cdot d\bar{\nu} \quad (5-4)$$

Hareketli aynanın ne kadar uzağa konabileceğine dair pratikte bir limit bulunur.

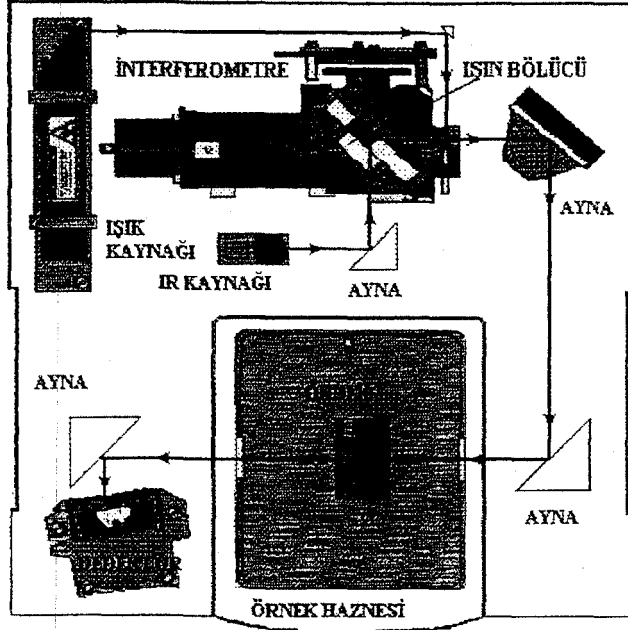
Maksimum yer değişime karşılık gelen optik gecikme Δ sembolü ile verilir.

($\Delta = \delta_{\max}$) ve $\Delta\bar{\nu} = \frac{1}{\Delta} \text{ cm}^{-1}$ 'dir.

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 şekli $I(\delta)$, δ 'nın fonksiyonu olarak bilinirse matematiksel bir metot olan Fourier dönüşümü kullanılarak buna uygun spektrum hesaplanabilir. Spektrum için şu ifade kullanılır;

$$B(\bar{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\delta) \cdot \cos(2\pi\delta\bar{\nu}) \cdot d\bar{\nu} \quad (5-5)$$

Burada $B(\bar{\nu})$, $\bar{\nu}$ dalga sayısının fonksiyonu olarak spektrumun şiddetini belirtir. Fourier dönüşümü ile spektrum ve interferogram birbirine bağımlı olduğundan bu teknik FT-IR spektroskopisi olarak bilinir.



Şekil 5.2. Basit bir FT-IR spektrometresinin planı.

5.3. Katıların İnfrared 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 cm^{-1} , 1475 cm^{-1} , 1375 cm^{-1} de kuvvetli 720 cm^{-1} de ise zayıf şiddette bantları vardır. Bu nedenle maddenin spektrumunda bazı bantların Nujol bantları ile örtülme olasılığı vardır.

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.

5.4. Örneklerin Elde Edilmesi

Bu çalışmada genel formülü $M(en)Ni(CN)_4.G$ ($M=Ni, Cd$; $G=anilin, benzen, toluen$) olan Hofmann-en-tipi klatratlar kimyasal yollardan elde edilmeye çalışıldı. Elde edilen bileşiklerin yapıları infrared spektrumları alınarak titreşim frekansları tayin edildi. Bileşiklerin elde edilmesinde kullanılan ligand madde etilendiamin, $NiCl_2$ kullanılmadan önce hiçbir işleme tabi tutulmamıştır. Bileşiklerin elde edilmesinde aşağıda belirtilen kimyasal sentez yolları kullanılmıştır:

i) $K_2Ni(CN)_4$ bileşiği aşağıda belirtilen yöntem ile elde edildi :

14.5 g $NiCl_2.6H_2O$ 100 ml kaynayan su içinde çözüldü. 100 ml su içinde çözülen 7 g KCN bu çözeltiye damla damla ilave edilerek magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Hazırlanan bu karışım ve kabın dibindeki $Ni(CN)_2$ çökeleği Büncher süzgecine (hunisine) aktarıldı ve aşağıya bastırılarak 20 ml'lik kısımlar halinde

sıcak su ile üç defa yıkandı. Süzgeç kağıdı altındaki çözeltinin 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 $K_2Ni(CN)_4$ kurumaya bırakıldı.

ii) $M(en)Ni(CN)_4 \cdot nG$ klatratı aşağıda belirtilen yöntem ile elde edildi:

2 mmol $NiCl_2$ (0,2592 g) tartılıp 50 ml'lik behere konuldu. Üzerine 2 mmol (0,135 ml) etilendiamin pipetle ilave edildi. Bu karışım 15-20 dakika karıştırıldı. Başka bir kaptaki 2 mmol $K_2Ni(CN)_4$ (0,518 g) saf su içerisinde çözüldükten sonra daha önce hazırlanmış ve karışmakta olan çözelti içerisine damla damla ilave edildi. Bu çözeltinin içerisine 5 ml konuk moleküller olan anilin, benzen veya toluen ilave edildi. Elde edilen bu çözelti 5 gün süresince karıştırıldı.

Elde edilen bileşikler birkaç defa distile saf su, etil alkol ve eter ile yıkandıktan sonra içerisinde ilgili konuk molekül bulunan desikatörlerde kurumaya bırakıldı. Bileşiklerden nikel ile yapılanların açık mavi (eflatunumsu) renkte, kadmiyum ile yapılanların ise krem rengi oldukları gözlemlendi.

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

5.5. Deneysel Sonuçlar

5.5.1. Etilendiamin Molekülünün Titreşim Frekansının İncelenmesi

Yaptığımız bu çalışmada $M(en)Ni(CN)_4 \cdot nG$ formülü ile verilen Hofmann-en-tipi klatratlar kimyasal yollardan elde edilmeye çalışıldı. Ligand olarak kullanılan etilendiamin molekülünün serbest haldeki titreşim frekanslarının, bileşik oluştuktan sonraki frekansları ile farklı olduğu ve bu farklılığın bileşik oluşması nedeniyle çevresinin değişmesinden ortaya çıktığı belirlenmiştir.

Sıvı haldeki etilendiamin molekülünün titreşim frekansları ve bileşik içerisindeki etilendiamin molekülüne ait titreşim frekansları diğer araştırmacıların elde ettikleri sonuçlarla karşılaştırılarak incelendi. İşaretlemeler bu araştırmacıların kullandıkları işaretlemelere göre yapıldı ve tablolar halinde sunuldu (Tablo 5.1).

Kullandığımız ligand etilendiamin, koordinasyon kimyasında en çok kullanılan ligandır. Bu ligand çift dişli ligand olduğundan dolayı iyi kompleks oluşturur [24]. Bazı ligandlarda birden fazla net yük ($C_2O_4^{4-}$) veya yük yoğunluğu fazlalığı ($NH_2CH_2CH_2NH_2$ vb.) bulunabilir. Böyle ligandlara çift dişli (polidentat) ligandlar denir. Ligand molekülümüzün çift dişli olması net yük yoğunluğunun iki yerde olmasından ileri gelir.

$3349cm^{-1}$ ve $3279cm^{-1}$ civarında görülen pikler, sıvı etilendiamin molekülüne ait NH_2 pikleri olup, sırasıyla asimetrik ve simetrik gerilme pikleridir. Bu pikler zayıf piklerdir ve yüksek frekansı karakterize ederler. Elde ettiğimiz bileşiklerin spektrumlarındaki etilendiamin molekülünün NH_2 pikleri sıvı haldeki etilendiamin molekülünün NH_2 piklerine göre yüksek frekans bölgesine kayma göstermiştir. Bu kaymanın nedeni etilendiamin molekülünün N uçlarından M (M=Ni, Cd) metal atomuna bağlandığını göstermektedir.

Hazırlanan bileşiklerin infrared spektrumlarında gözlenen etilendiamin molekülüne ait piklerle sıvı haldeki etilendiamin molekülüne ait temel titreşim frekansları arasında benzerlik görülmektedir. Ancak hazırlamış olduğumuz bileşiklerdeki etilendiamin molekülüne ait titreşim frekanslarının sıvı haldeki etilendiamin molekülüne ait frekanslara göre kaymalar gösterdiği görülmektedir. Bu kaymalar çok küçük olup, bir kısmı düşük frekansa bir kısmı da yüksek frekansa doğru olmuştur. Bu kaymaların nedeni ligand molekül olan etilendiaminin azot uçlarından bağlanması nedeniyle meydana gelen CH_2 bantlarının oluşturduğu ardışık indüktif etki veya konuk moleküllerin π elektronları ile ligand molekülün hidrojen atomları arasında yapmış oldukları zayıf hidrojen bağı olabilir. Sıvı etilendiamin molekülünün spektrumunda $1096cm^{-1}$ ' de gözlenen iskelet yapıya ait kayma da, ligand molekülünün azot ucundan metale bağlanmasından ileri gelir.

Dikkat edilirse sıvı etilendiamine ait titreşim frekansları ile elde edilen bileşiklerdeki etilendiamin molekülünün titreşim frekansları arasında küçükte olsa kaymalar söz konusudur. Bunun nedeni de ligand molekülün çevresindeki değişikliktir.

Tablo5.1. M(en)Ni(CN)₄.G (M=Cd veya Ni; G=Anilin, Benzen veya Toluen) Bileşiklerindeki etilendiaminin titreşim dalga sayıları(cm⁻¹) [10]

İşaretlemeler ^a	Sıvı en ^a	Ni-Ni-G G=Anilin	Cd-Ni-G G=Anilin	Ni-Ni-G G=Benzen	Cd-Ni-G G=Benzen	Ni-Ni-G G=Toluen	Cd-Ni-G G=Toluen
ν (NH ₂)	3349vs	3379vs	3378vs	3346vs	3378vs	3346vs	3372vs
ν (NH ₂)	3279vs	3354vs	3307vs	3288vs	3307vs	3288vs	3307vs
ν (NH ₂)	3189vs	-	-	3192vs	-	3192vs	-
ν (CH ₂)	2922vs	-	-	-	-	-	-
ν (CH ₂)	2853vs	-	-	-	-	-	-
δ (NH ₂)	1595vs	-	-	-	-	-	-
δ (CH ₂)	1458mw	-	-	-	-	-	-
w (CH ₂)	1356mw	-	-	-	-	-	-
t (NH ₂)	1254vw	-	-	-	-	-	-
ν (Skeletal)	1096m	1093s	1099s	1099s	1092s	1099s	1093m
ν (Skeletal)	1054mw	-	-	-	-	-	-
ν (Skeletal)	991sh	-	-	-	-	-	-
w (NH ₂)	900vs	900s	900s	901s	900s	893s	900s
p (CH ₂)+ w (NH ₂)	830m	-	-	823w	820w	823w	823w
ν (Skeletal)	513mw	-	-	517w	516w	515w	515w
ν (Skeletal)	473w	-	-	-	-	-	-

5.5.2. Bileşiklerin Siyan (C≡N) Gruplarının Frekanslarının İncelenmesi

Bileşiklerin tabaka yapıları düzgün karesel düzende çevrelenmiş Ni(CN)₄ grubu ve metal köprülerinden oluşmuştur. Bileşiklerin infrared spektrumunda M-C≡N-Ni tabaka yapısından meydana gelen titreşim frekansları Tablo 5.2'de gösterilmiştir. Bu bandlar Ergün Kasap ve arkadaşları tarafından incelenmiş ve diğer bandlarla karşılaştırılarak tespit edilmiştir [24]. Konuk moleküllere göre C≡N gruplarının frekans değişimleri incelenmiş ve referans olarak Na₂Ni(CN)₄ bileşiği alınmıştır [31]. CN gerilme grubuna ait titreşim frekansı ile elde edilen bileşiklerin CN titreşim frekansları karşılaştırıldığında CN molekülünün titreşim frekansının yüksek frekansa kaydığı ve bu kaymanın kullanılan bütün konuk

moleküller için aynı olduğu açıkça görülmektedir. Ayrıca $\pi(\text{NiC})$ düzlem dışı bükülme ve $\delta(\text{NiCN})$ düzlem içi bükülme titreşim bandlarındaki kaymaların metale bağlılıktan ileri geldiği bilinmektedir.

Tablo5.2. Tabaka yapısının titreşim dalga sayıları(cm^{-1})[24]

İşaretlemeler	$\text{Na}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$	Ni-Ni-G G=Anilin	Cd-Ni-G G=Anilin	Ni-Ni-G G=Benzen	Cd-Ni-G G=Benzen	Ni-Ni-G G=Toluen	Cd-Ni-G G=Toluen
$\nu_8(\text{CN}), E_u$	2132	2166m	2158m	2166m	2152m	2166s	2151m
	2128	-	-	2125sh	-	2123vw	-
$\nu_9(\text{NiC}), E_u$	543	546sh	559vw	559vw	553w	559vw	553vw
$\nu_9(\text{NiC}), E_u$	-	540vw	547w	-	-	548vw	546vw
$\pi(\text{NiC}), E_{A_{2u}}$	448	453vw	451sh	451vw	540vw	451vw	453sh
$\delta(\text{NiCN}), E_u$	433	438w	438m	444m	438w	443m	441w

5.3. Elde Edilen Bileşiklerin Elementel Analiz Sonuçları

Bileşiklerin elementel analizleri Anadolu Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünde bulunan EA-1108 Elementel Analizör analiz cihazıyla yapıldı. Yapı formüllerinden azot, karbon ve hidrojen miktarları hesaplandı. Hesaplanan % miktarları ile ölçülen % miktarları karşılaştırılarak değerlendirildi. Tablo 5.3'te elde edilen klatratların azot, karbon ve hidrojen miktarlarının hesaplanan ve ölçülen %'leri verilmiştir. Elementel analiz sonuçlarındaki saptamalar klatrat yapının oluşmadığını göstermektedir.

Tablo 5.3. $M(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)\text{Ni}(\text{CN})_4.G$ ile verilen Hofmann-en-tipi klatratların elementel analiz sonuçları (M=Ni veya Cd, G=anilin, benzen, toluen)

	% Hesaplanan N	% Ölçülen N	% Hesaplanan C	% Ölçülen C	% Hesaplanan H	% Ölçülen H
$\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)\text{Ni}(\text{CN})_4.C_6\text{H}_5\text{NH}_2$	26,166	24,448	38,464	33,795	4,035	3,668
$\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)\text{Ni}(\text{CN})_4.C_6\text{H}_5\text{NH}_2$	22,886	25,641	33,644	21,712	3,529	2,127
$\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)\text{Ni}(\text{CN})_4.C_6\text{H}_6$	23,364	25,994	40,069	24,376	3,923	3,155
$\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)\text{Ni}(\text{CN})_4.C_6\text{H}_6$	20,329	14,842	34,886	17,235	3,413	2,068
$\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)\text{Ni}(\text{CN})_4.C_7\text{H}_8$	22,487	26,509	41,779	25,038	4,315	3,297
$\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)\text{Ni}(\text{CN})_4.C_7\text{H}_8$	19,662	24,096	36,532	23,139	3,773	2,306

6. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada elde edilen bileşiklerin IR spektroskopik verileri ve elementel analiz sonuçları konak yapının meydana geldiğini fakat konuk olarak kullandığımız Benzen, Anilin ve Toluen'in yapı içerisinde bulunmadığını göstermektedir. Hofmann α , ω -diaminoalkan tipi konak yapılar üzerinde yapılan diğer çalışmalarda, konak olarak daha uzun zincire sahip ligand moleküller kullanıldığında yapıda benzen, klorobenzen, m-ksilen, p-ksilen, 1,2 diklorobenzen, 1,3 diklorobenzen, 1,4 diklorobenzen, bifenil, naftalin, antrasen ve fenantren gibi konukların konuşlandırılabilmesi mümkün olmuştur. Aslında uygun ligand molekülleri kullanarak örgü tabakaları arasındaki mesafe uzatılmak suretiyle yapıda oluşan boşluğun lipofilik karakterinin artırılacağı bilinmektedir [16].

Bu çalışmada elde ettiğimiz sonuçlara göre kullandığımız benzen, anilin ve toluen konuklarını yapıda konuşlandırabilmek için 1,3 diaminoetan ligandı örgü tabakaları arasında gerekli uzaklığı sağlayamamaktadır. Bu nedenle klatrat yapı oluşmamıştır. Fakat, konak yapı oluşmaktadır. Spektroskopik veriler konak yapının $M(en)Ni(CN)_4$ genel formülüyle verilen Hofmann-tipi komplekslere benzediğini ortaya koymaktadır. Burada M altı koordinasyonlu iki değerlikli bir geçiş metali olup, bu çalışmada sadece Ni ve Cd metalleri kullanılmıştır. Ligandın $\nu(N-H)$ gerilme titreşimindeki düşük frekans bölgesine kaymalar metala bağlanmanın azot atomları üzerinden olduğunu göstermektedir. Öte yandan, $Ni(CN)_4$ modlarındaki kaymaların, nikelde en büyük kadmiyumda en küçük olması $[M(en)Ni(CN)_4]_{\infty}$ zincirlerindeki deformasyon derecesine bağlı olarak bileşikteki düzenlenişin M metaline göre değişebileceğini göstermektedir.

Sonuç olarak, bu çalışmada $[M(en)Ni(CN)_4]_{\infty}$ tabakalarından oluşan yapıda 1,3 diaminoetan ligandı 1 ve 3 pozisyonundaki azot atomundan alt ve üstten bu düzlemlere bağlanarak en küçük hacimli α , ω -diaminoalkan konak yapılarını oluşumuna neden olmuştur.

7. KAYNAKLAR

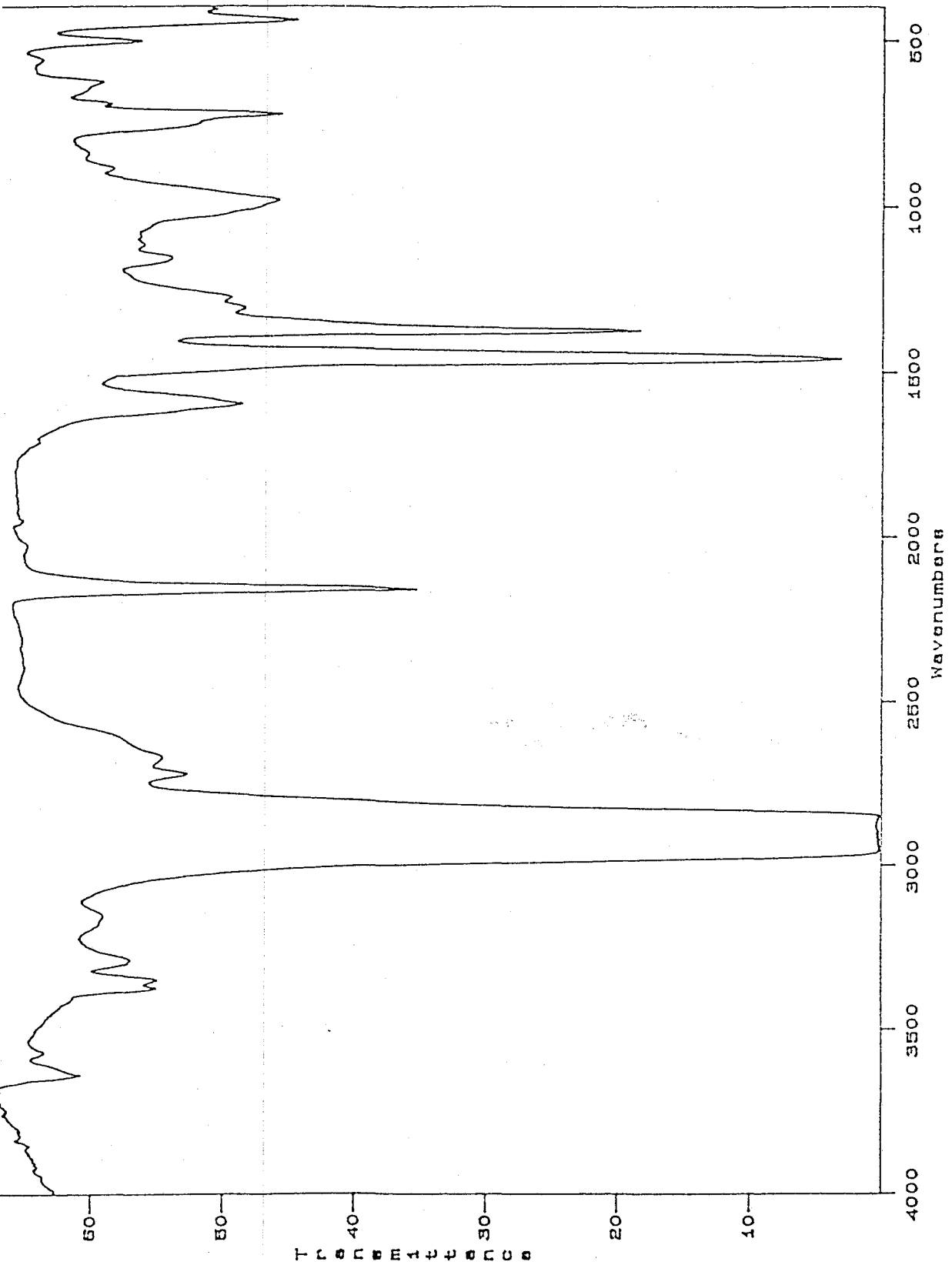
1. DAVIES, J.E.D., et al., *Inclusion Compounds, Past, Present and Future, Inclusion Phenomena*, **1**, 3-44 (1983).
2. SILVERSTEIN ve R.M., BASSLER, G.C., MORRIL, T.C. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. John Wiley-Sons, Singapore (1991).
3. INGLE, J.D. ve CROUCH, S.R., *Spectrochemical Analysis*. Prentice-Hall, USA (1988).
4. SKOOG, D.A. ve LEARY, J.J., *Principles of Instrumental Analysis*. CRC, USA (1993).
5. ZERBI, G., *Fundamental frequencies and molecular configuration of biphenyl-I. Re-analysis of its vibrational spectrum*, *Spectrochim Acta*. **24(a)**, 483-510 (1968).
6. NAKAMOTO, K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. John Wiley-Sons, USA (1986).
7. MURUGESAN, R. ve THAMARAICHELVAN, A., *Guest-Host Interactions in Hofmann-Td-Type Aniline Clathrates: IR Spectral Study*, *Journal of Inc. Pheno. and Macro. Chem.*
8. BANWELL, C.N., *Fundamentals of mol. spect.*, Mc Graw-Hill, London, (1972).
9. RAO, C.N.R., *Chemical Applications of Infrared Spectroscopy*. Academic Press, USA (1963).
10. KANTARCI, Z., BAYRAK, C., KASAP, E., ve SAMI, P., *An infrared spectroscopic study on the Hofmann-and en-Td-type clathrates: $Mn(NH_3)_2Zn(CN)_4 \cdot 2benzene$ and $Mn(ethylenediamine)Zn(CN)_4 \cdot 2benzene$* .
11. KURODA, R. ve SASAKI, Y., *The crystal structure of a Hofmann-type clathrate, $Mn(NH_3)_2Ni(CN)_4 \cdot 2C_6H_6$* , *Acta Crystallografi, Sect. B.*, **30**, 687-690 (1974).
12. IWAMOTO, T., *The crystal structure of a Hofmann-en type pyrrole clathrate, catena - μ - ethylenediaminecadmium(II) catena-tetra - μ - cyanonickelate(II) pyrrole(1/2)*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **42**, 2414-2416 (1975).

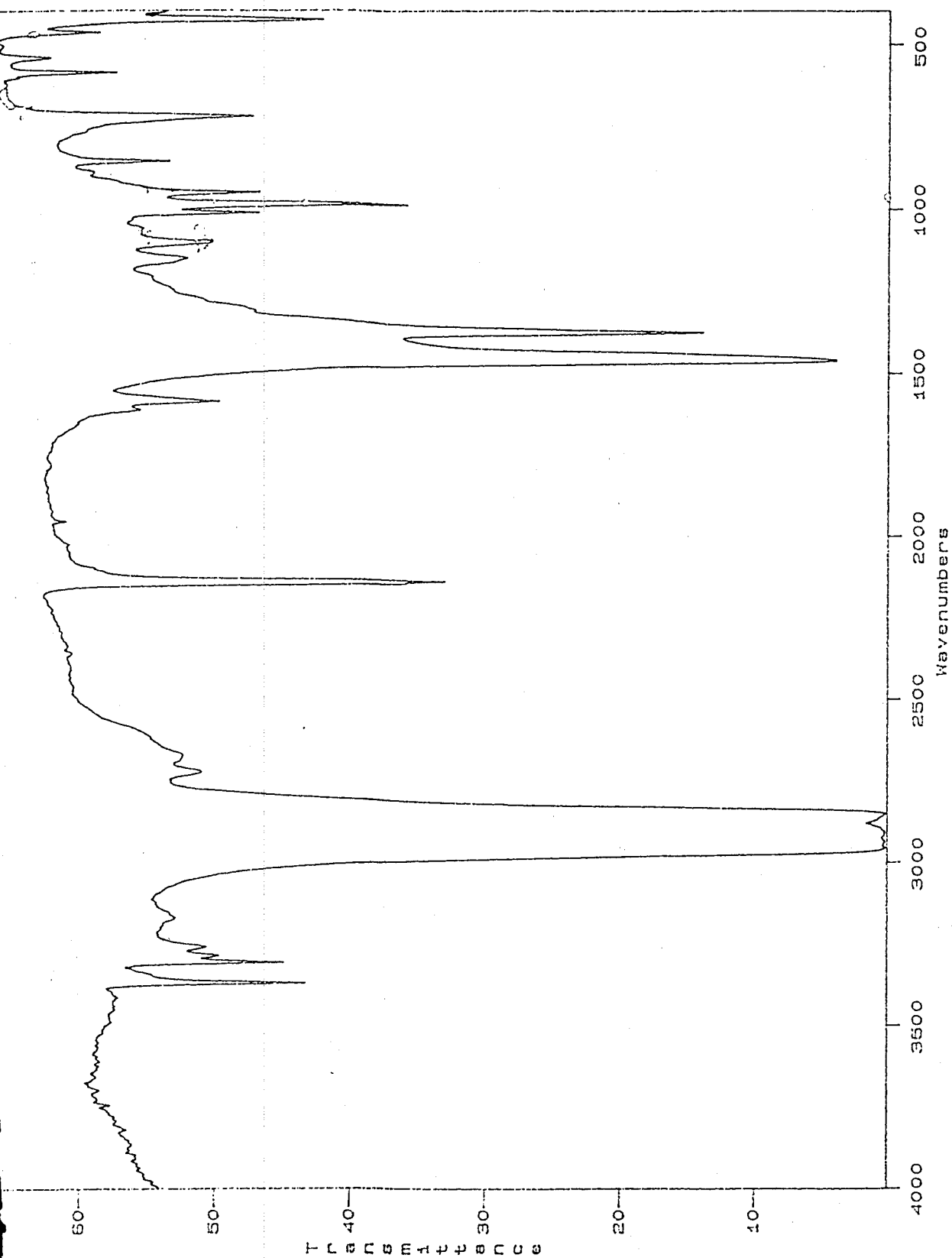
13. DAVIES, M., *Infrared Spectroscopy and Molecular Structure an Outline of the Principle*, Elsevier, USA, Great Britain (1972).
14. HERZBERG, G., *Spectra of Diatomic Molecules*, Von Nostrand, Newyork and London (1950).
15. IWAMOTO, T., *Recent devolopments in the chemistry of Hofmann-type and the analogous clathrates*, J.Mol.struct., **75**, 51-65 (1981).
16. IWAMOTO, T. *Past, present and future of the clathrate inclusion compounds built of cyanometallate hosts*, Journal of inc. Phenom. and Molec. Recog. in Chem., **24**, 61-132 (1996).
17. AVRAM, M. ve MATEESCU, G.H., *Infrared Spectroscopy Application in Organic Chemistry*.
18. COLEMAN, P.B., *Practical Sampling Techniques for Infrared Analysis*. CRC, Boca Raton, Ann Arbor, London, Tokyo (1993).
19. WOODWARD, L.A., *Introduction to the Theory of Molecular Vibrations and Vibrational Spectroscopy*. Oxford, Great Britain (1972).
20. MANDERCON, L., *Non Stochiometric compounds*, Academic Press, Newyork (1964).
21. KUŞ, N., *Hofmann-Diam-Tipi Klatratların İnfrared Spektroskopisinde İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi (1998).
22. SASAKI, Y., *The crystal structure of diaminecadmium(II), tetra cyanonickelate(II) benzene clathrate, Cd(NH₃)₂Ni(CN)₄.2C₆H₆* (1969).
23. KÜRKÇÜOĞLU, G., *N,N Dimetiltiyoformamid Metal(II) tetresiyanononikelat komplekslerinin infrared spektroskopik bölgesinde incelenmesi*, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi (1997).
24. KASAP, E. ve ÖZBAY, A., *Infrared Spectroscopic Study of the Hofmann-daon-type clathrates: M(1,8-diaminooctane)Ni(CN)₄.G (M=Co, Ni or Cd; G=Aromatic Guest Molecules)*, Journal of Molecular Recognition in Chemistry, **28**: 335-347 (1997).
25. YUGE, H., ASAI, M., MAMADA, A., NISHIKIORI, S. ve IWAMOTO, T., *The chyrstal structure of α, ω-diaminoalkane-cadmium(II) tetracyanonickelate(II)-Aromatic molecule inclusion compounds. VII: Three dimesional host structure built of catena-[Cadmium-(II) tetra-μ-*

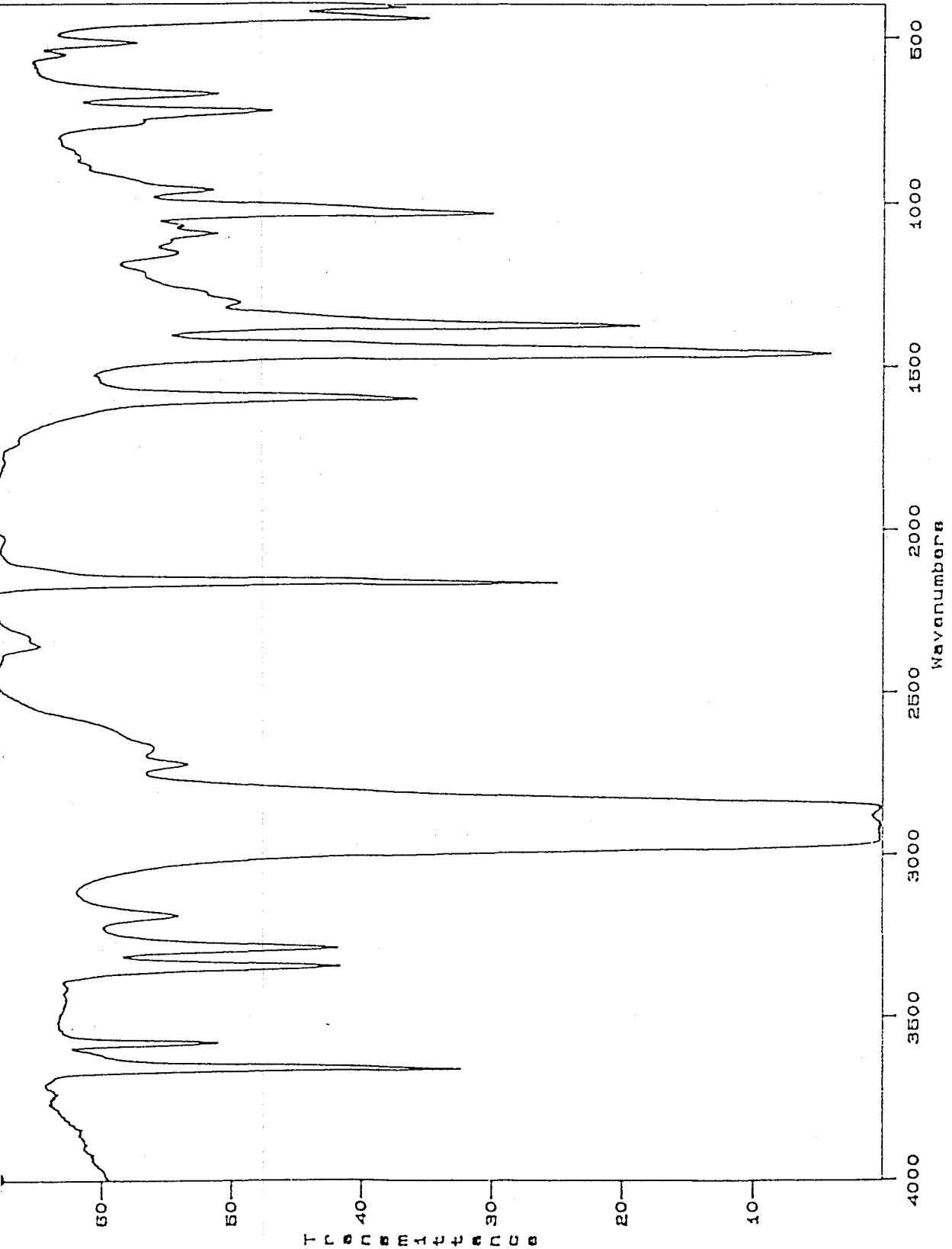
- cyanickelate(II)* layers and 1,3-diaminopropane, 1,5-diaminopentane or 1,7 -diaminoheptane pillar, *Journal of inclusion phenomena and molecular recognition in chemistry*, **22**, 71-87 (1995).
26. NISHIKIORI, S., RATCLIFE, C. I. ve RIPMEESTER, J. A., *Solid state ^2H and ^1H NMR of Guest and Host Motions in the Hofmann-type and related benzene clathrates*, *Journal of Physics Chemistry*, **95**, 1589-1596 (1991).
27. RUIZ, E., ALVAREZ, S., HOFFMANN, R. ve BERNSTEIN, J., *Crystal orbital displacement analysis of interactions in the solid state. Application to the study of Host..Guest interactions in the Hofmann clathrates*, *Journal of American Chemical Society*, **116**, 8207-8221 (1994).
28. RUIZ, E., NOVOA, J.J. ve ALVAREZ, S., *Ab Initio study of the Intermolecular Interaction in the Hofmann clathrates*, *Journal of Physics Chemistry*, **99**, 2296-2306 (1995).
29. COTTON, F.A., *Chemical Applications of Group Theory*, Wiley, London (1970).
30. AKYÜZ, S., *Bazı Hofmann Tipi Klatratlar ve Pyridine Komplekslerinin IR Bölgede Spektroskopik incelenmesi*. Doktora tezi, H.Ü. Fizik Enstitüsü, Ankara (1973).
31. KASAP, E., ÖZBAY, A. ve ÖZÇELİK, A., *Infrared and Raman spectroscopic study of Hofmann-type clathrates $M(1,7\text{-diaminoheptane})\text{Ni}(\text{CN})_4\text{G}$ ($M=\text{Ni}$ or Co ; $G=\text{chlorobenzene}$, $m\text{-xylene}$ or naphthlane)*, *Journal of Molecular Structure*, 408-409, 425-43 (1997).
32. AYTEKİN, T., *Hofmann-Danon-Tipi Klatratların İnfrared Spektroskopik Bölgesinde İncelenmesi $M(1,9\text{ diaminononan})\text{Ni}(\text{CN})_4\text{G}$; ($M=\text{Ni}$ veya Cd ; $G=\text{naftalin}$, benzen , antrasen , fenantren)*. Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi (1999).
33. KARA, H., *Hofmann- T_d -Tipi Komplekslerin İnfrared Spektroskopik Bölgesinde İncelenmesi $M(\text{DMF})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ ($M=\text{Mn}$, Co , Ni , Cu , Zn , Cd)*. Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi (1996).
34. ŞAPÇI, G.S., *N,N Dimetilasetamid Tetraşyanonikel Komplekslerinin IR, Spektroskopik Bölgesinde İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi (1992).

35. KÜRKÇÜOĞLU (ŞAPÇI), G., *Dimetiltiyoforimid Metal(II) Tetraşyanonikelat Komplekslerinin İnfrared Spektroskopik Bölgesinde İncelenmesi*, Doktora Tezi (1997).
36. YILDIZ,A. ve GENÇ,Ö., *Enstrümental Analiz*, Hacettepe Üniversitesi Yayınları (1993).

8. EKLER

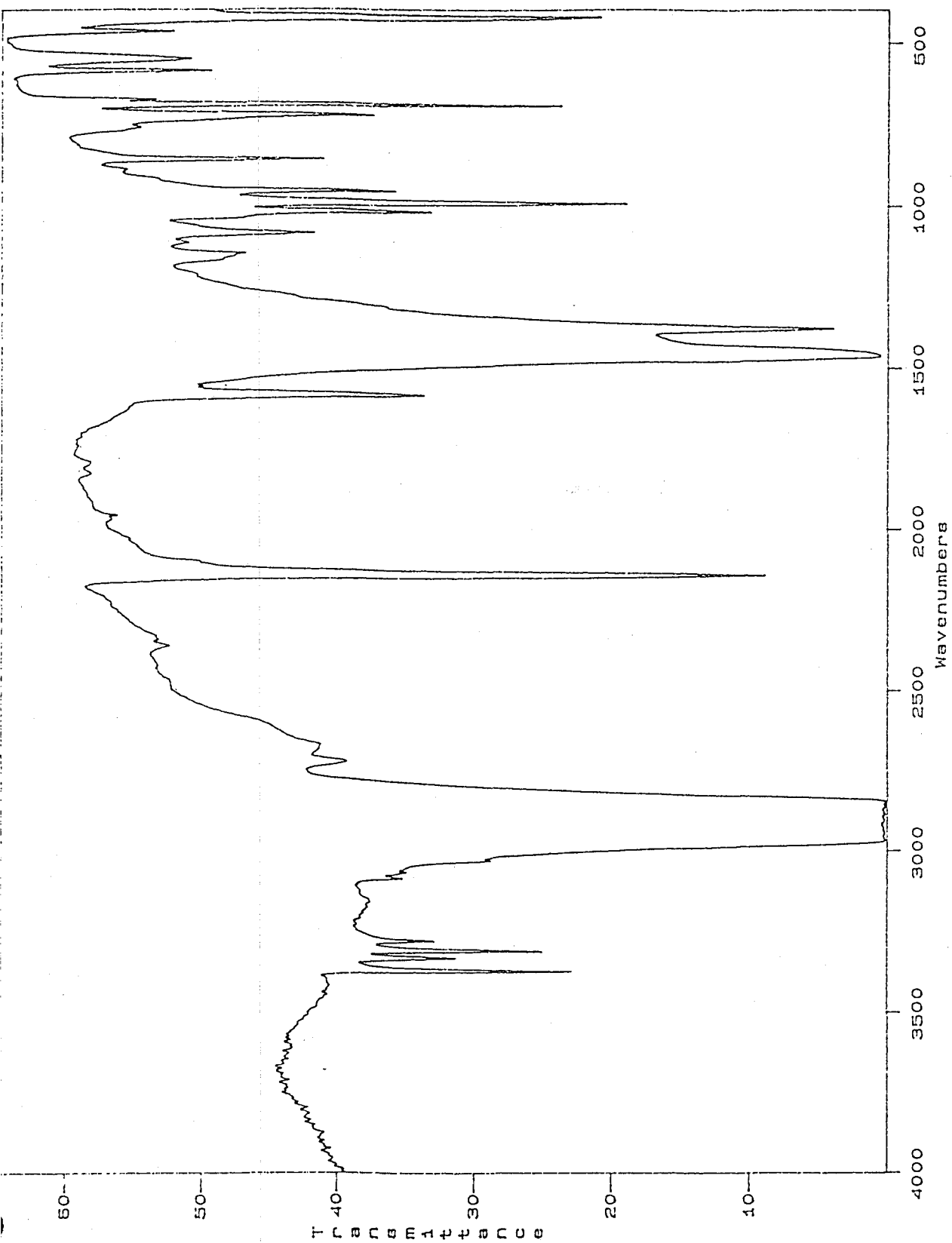
EK1. $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ' nin IR spektrumu

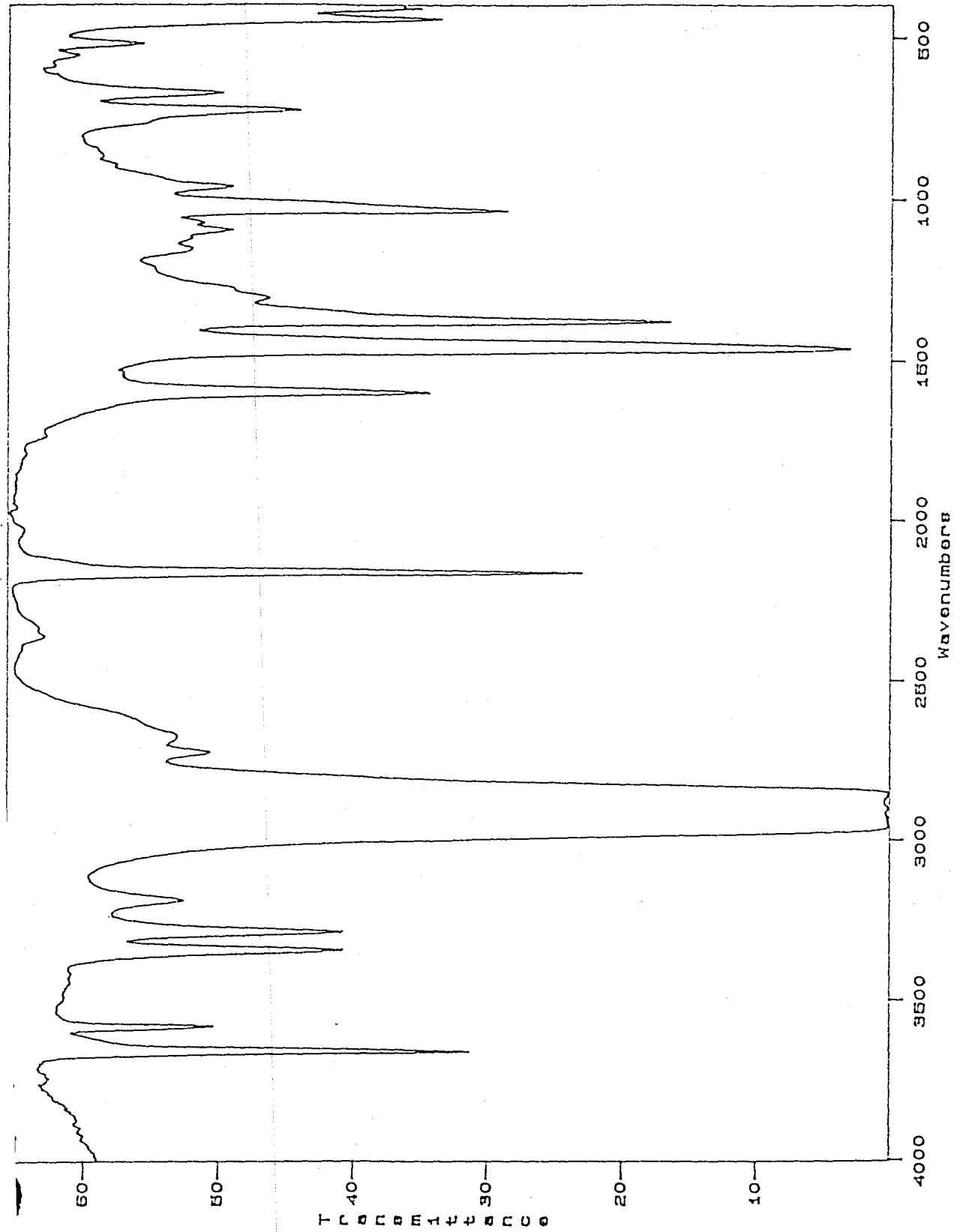
EK 2. $\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ' nin IR spektrumu



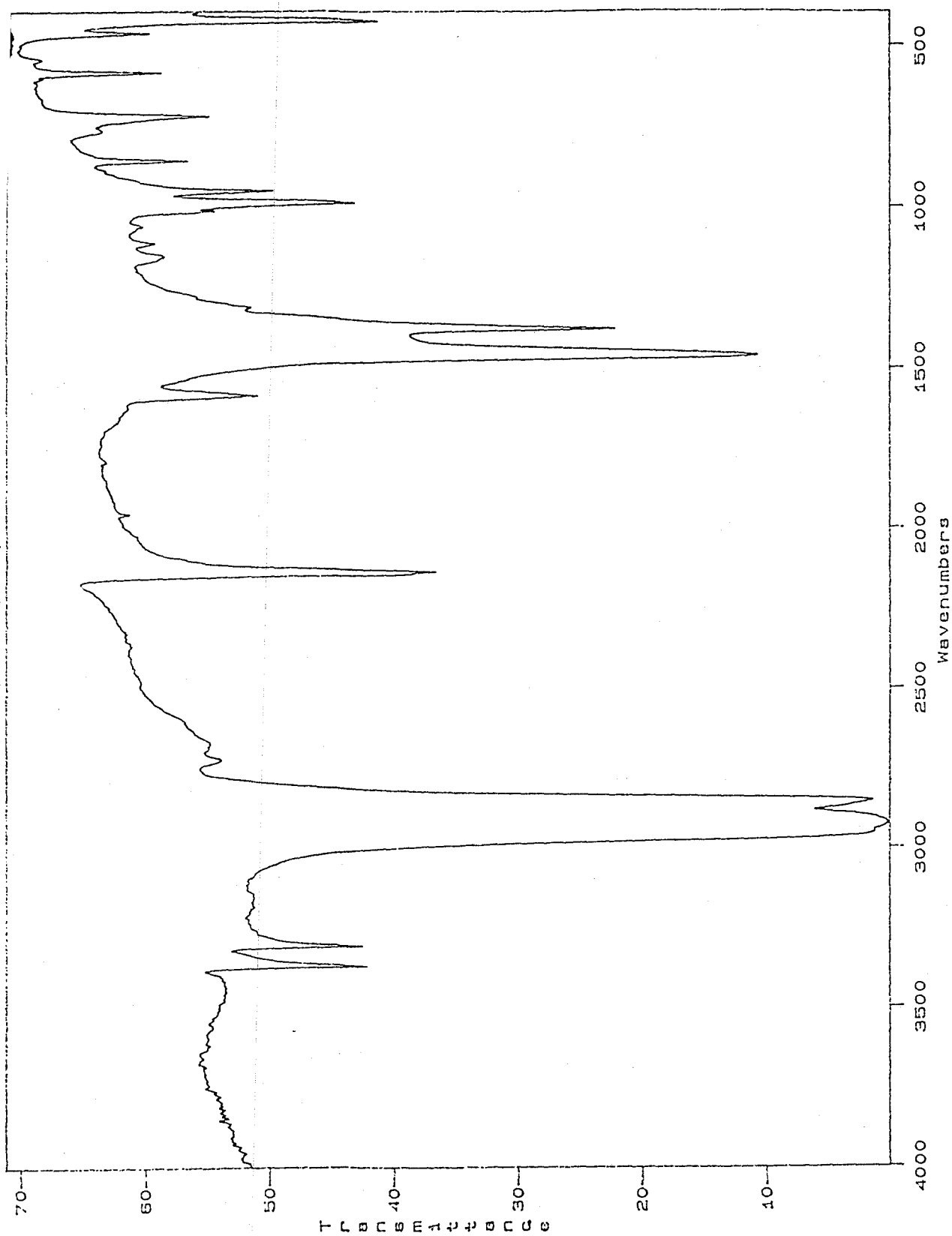
EK 3. Ni(C₂H₅N₂)Ni(CN)₄.C₆H₆' nin IR spektrumu

Arş. Gör. Doç. Dr. Mustafa KUTUPHAN

EK 4. $\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ nin IR spektrumu



EK 5. Ni(C₂H₅N₂)Ni(CN)₄.C₇H₈' in IR spektrummu



EK 6. $\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot \text{C}_7\text{H}_8$ in IR spekturumu