

12333

**HOFMANN TİPİ KLATRATLARLA
KONAK-KONUK İLİŞKİLERİNİN
FTIR SPEKTROSKOPİSİYLE
İNCELENMESİ**

**Gülay Güven
Yüksek Lisans Tezi**

**Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı
Eylül-2003**

ABSTRACT**Master of Science Thesis****STUDY WITH FTIR SPECTROSCOPIC OF HOST - GUEST INTERACTIONS WITH HOFMANN TYPE CLATHRATES****GULAY GUVEN****Anadolu University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Physics Program****Supervisor : Prof. Mustafa SENYEL
2003, 90 Pages**

In this study, Hofmann-diam-type clathrates formulated in $M(\text{diaminoheptane})\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot G$, $M(\text{diaminononane})\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot G$ ($M=\text{Ni}$; $G=1,2$ -dichlorobenzene, 1,3-dichlorobenzene, 1,4-dichlorobenzene) were obtained chemically. Infrared spectra of the clathrates are recorded with FT-IR spectrometer in the spectroscopic region of $4000 \text{ cm}^{-1} - 400 \text{ cm}^{-1}$. The number of guest molecules in these clathrates structures were also determined by spectral analyses. By making comparison and analogy with free diaminoheptane molecule and free diaminononane molecule and the clathrates of these molecules, vibrational frequencies and modes were 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 $[\text{M}-\text{Ni}(\text{CN})_4]_{\infty}$ sheets. Ligand molecules are present below and above these sheets. In these structures, nickel atoms are bounded by the four C atoms of CN molecule whereas the metal atoms are surrounded both by the four N atoms of CN molecule and by the two N atoms of ligand molecule. The guest molecules can be accommodated in the cavities between the sheets, without making chemical bond with host structure.

Keywords: Hofmann-diam-type clathrates, 1,7-diaminoheptane, 1,9-diaminononane, 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 teşekkür ederim.

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

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
TABLolar DİZİNİ.....	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	ix
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.....	38
4.2. Hofmann Tipine Benzer Klatratlar.....	41
4.2.1. Hofmann-en-tipi	43
4.2.2. Hofmann-Td-tipi	44
4.2.3. en-Td-tipi ve tn-Td-tipi.....	44
4.2.4. Hofmann-pn-tipi ve pn-Td-tipi.....	45
4.2.5. Hofmann-mea-tipi(1) ve Hofmann-mea-tipi(2).....	46
4.3. Kristal Alan Teorisi ve Ligand Alan Teorisi.....	48
5. DENEYSEL TEKNİK ve DÜZENEKLER.....	51
5.1. Kullanılan Teknik ve Düzenekler.....	51
5.2. FT-IR (Fourier Transform İnfrared) Spektroskopisi.....	51
5.2.1. FT-IR'nin Tarihçesi.....	51
5.2.2. FT-IR Spektrometresi.....	52
5.3. Katıların İnfrared Spektrumlarının Alınması	55
5.4. Örneklerin Elde Edilmesi	57
6. DENEYSEL BULGULAR.....	59
6.1. 1,7-Diaminoheptan Molekülünün Frekans Kaymalarının İncelenmesi ...	59
6.2. M-Ni-G Bileşiklerinde Siyan Gruplarının Titreşim Frekanslarının İncelenmesi.....	61
6.3. Konuk moleküllerin Titreşim Frekanslarının İncelenmesi.....	63
6.4. 1,9-Diaminononan Molekülünün Frekans Kaymalarının İncelenmesi ...	67
6.5 M-Ni-G Bileşiklerinde Siyan Gruplarının Titreşim Frekanslarının İncelenmesi.....	69
6.6 Konuk moleküllerin Titreşim Frekanslarının İncelenmesi.....	71
6.7 Elde Edilen Bileşiklerin Elementel Analiz Sonuçları	75
6.8 Hofmann-diam-Tipi Klatrat Yapıları	75
7. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	79
8. KAYNAKLAR.....	81

9. EKLER	85
EK1.Ni(dahp) Ni(CN) ₄ . 1,2-diklorobenzen.....	85
EK 2. Ni(dahp) Ni(CN) ₄ . 1,3-diklorobenzen.....	86
EK 3. Ni(dahp) Ni(CN) ₄ . 1,4-diklorobenzen.....	87
EK 4. Ni(danon) Ni(CN) ₄ . 1,2-diklorobenzen.....	88
EK 5. Ni(danon) Ni(CN) ₄ . 1,3-diklorobenzen.....	89
EK 6. Ni(danon) Ni(CN) ₄ . 1,4-diklorobenzen.....	90

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 asimetric 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	37
4.2. M(NH ₃) ₂ M'(CN) ₄ .2C ₆ H ₆ Hofmann tipi benzen klatratının yapısal şekli	39
4.3. Ni-Ni-Bz klatratının kristal yapısı.....	40
4.4. Hofmann tipine benzer klatratların yapısı.....	42
4.5. Hofmann-tipi, Hofmann-en-tipi ve Hofmann-mea-tipi (2)klatratları.....	42
4.6. Hofmann-pn-tipi klatratlar.	42
4.7. Hofmann-Td-tipi ve en-Td-tipi klatratlar	43
4.8. Cd (en) Cd (CN) ₄ . 2C ₆ H ₆ tetragonal birim hücrenin yapısal modeli.....	45
4.9. C ₄ H ₅ N ile mea molekülleri tarafından işgal edilmiş boşlukların bir örnek model	47
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.....	50
5.1. FT-IR spektrometresinin şeması	53
5.2. Basit bir FT-IR spektrometresinin planı.....	55
6.1. Cd(dahp) Ni(CN) ₄ . H ₂ O' nın yapısı.....	76
6.2. Cd(danon) Ni(CN) ₄ . ' ün kristal yapısı	77

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
6.1. M-Ni-G bileşiklerindeki 1,7-diaminoheptan molekülünün titreşiminin dalga sayıları(cm^{-1}).....	60
6.2. M-Ni-G bileşiklerindeki CN gruplarının titreşiminin dalga sayıları(cm^{-1})..	62
6.3. M-Ni-G bileşiklerindeki 1,2-diklorabenzen molekülünün titreşim dalga sayıları(cm^{-1}).....	64
6.4. M-Ni-G bileşiklerindeki 1,3-diklorabenzen molekülünün titreşim dalga sayıları(cm^{-1}).....	65
6.5. M-Ni-G bileşiklerindeki 1,4-diklorabenzen molekülünün titreşim dalga sayıları(cm^{-1}).....	66
6.6. M-Ni-G bileşiklerindeki 1,9-diaminononan molekülünün titreşiminin dalga sayıları(cm^{-1}).....	68
6.7. M-Ni-G bileşiklerindeki CN gruplarının titreşiminin dalga sayıları(cm^{-1})....	70
6.8. M-Ni-G bileşiklerindeki 1,2-diklorabenzen molekülünün titreşim dalga sayıları(cm^{-1}).....	72
6.9. M-Ni-G bileşiklerindeki 1,3-diklorabenzen molekülünün titreşim dalga sayıları(cm^{-1}).....	73
6.10. M-Ni-G bileşiklerindeki 1,4-diklorabenzen molekülünün titreşim dalga sayıları(cm^{-1}).....	74

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 momentu
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
dahp	: Diaminoheptan
danon	: Diaminononan
en	: Etilendiamin
tn	: Trimetilendiamin
pn	: Propilendiamin
mea	: Monoetanoldiamin

1. GİRİŞ

Klatratlar iki karakteristik bileşenli moleküler bir yapıdır. Bu tür bir yapıda bileşenlerden birisi yani konuk molekül diğer bileşenin yani konak molekülün oluşturduğu kafes örgü ile çevrilidir. Klatratlar düzgün kristal yapıya sahiptirler. Konuk molekül, konak molekülün oluşturduğu ana örgü ile çevrili değişik şekil ve büyüklükteki boşlukları doldurur. Bütün boşlukların konuk moleküller ile doldurulması gerekli değildir. 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].

Klatrat terimi ilk kez 1949-1952 yılları arasında Powell tarafından hidrokinon, $3C_6H_4(OH)_2 \cdot SO_2$, bileşiği için önerilmiştir. İlk bilinen klatrat, hidrokinon klatratıdır. Diaminli klatratlar, klatrat hidratlar ve Hofmann tipi klatratlar daha sonraları elde edilmişlerdir. Hofmann tipi klatratlar ilk kez Hofmann ve Küspert tarafından elde edilmiş olup genel formülü; $M(NH_3)_2Ni(CN)_4 \cdot 2G$ ile verilir [2]. Daha sonraki çalışmalarda Hofmann tipi klatratların yapısal özelliklerine dayalı olarak konak kısımların uygun yer değişimleri ile benzer klatratlar 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, pirol, bifenil 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 kimyasal saflaştırma

ve kimyasal izomerlerin ayrılmasında kullanılırlar. Klatratlarda kimyasal saflaştırma ve izomerlerin ayrılması sırasında iyon değişimi olayı yoktur.

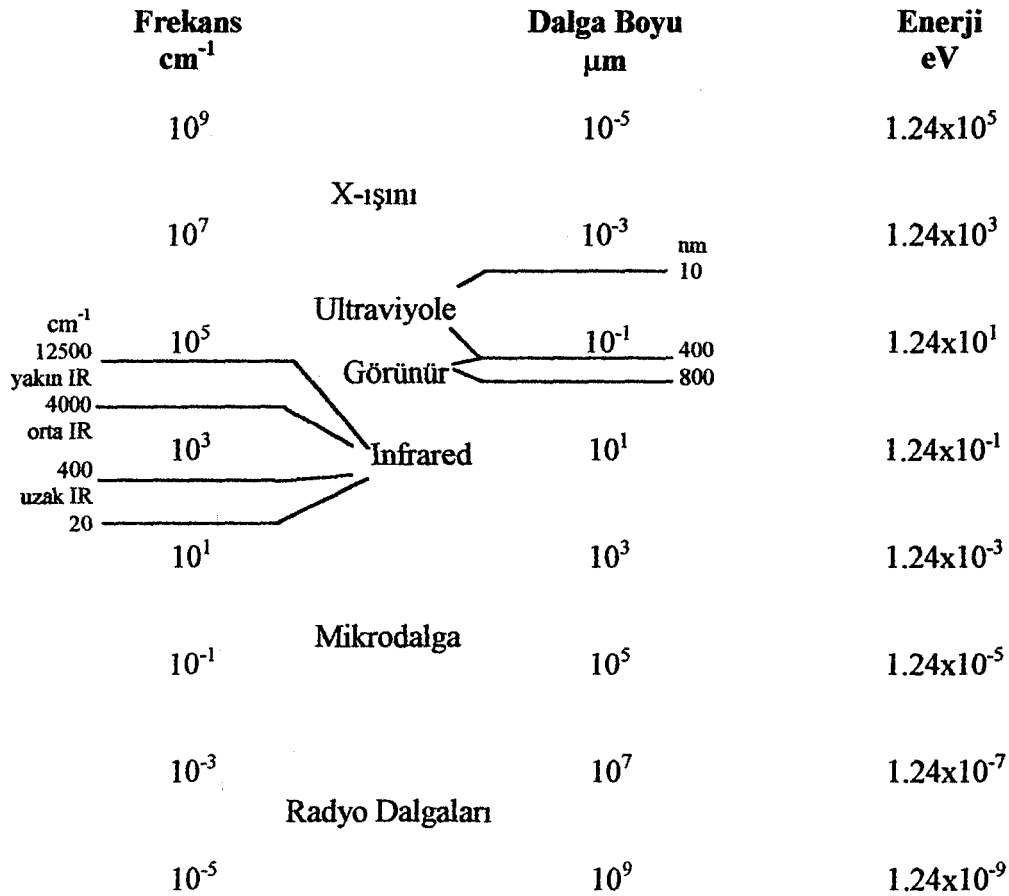
Yapılan bu çalışmada Hofmann-diam-tipi klatratlar elde edildi. Hofmann-diam-tipi klatratlar; üç boyutlu konaklarda iç tabaka mesafesini ayarlamak ve oyukların büyüklüğünü değiştirmek için $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_9\text{NH}_2$ (diaminononan) gibi çift dişli köprü molekülleri ile birbirine yönelik iki NH_3 molekülünün yer değiştirmesi sonucu elde edilir [2]. Hofmann-diam-tipi klatratlarda amonyak molekülleri yerine karbon zincirleri daha uzun olan çift dişli ligandlar kullanılır. Bunun nedeni konak örgüde konuk moleküllerin doldurdukları boşlukları genişletmektir. Çalışmada elde edilen klatratların frekanslarında serbest moleküle göre kaymalar gözlenmiştir. Bu kaymalar ligandların iç titreşimleriyle M-N (metal-ligand) bağı titreşimleri arasındaki çiftlenim nedeniyle ortaya çıkmaktadır. Bu durum ligand molekülünün azot uçlarından metal atomuna doğrudan bağlı olduğunu gösterir. $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ve $\nu(\text{C}-\text{N})$ esneme titreşim bandında gözlenen kaymalar ise yine aynı şekilde metale bağlılıktan ileri gelmektedir.

Aynı zamanda $\text{Ni}(\text{danon})\text{Ni}(\text{CN})_4$.1,2-diklorobenzen klatratının elementel analizi yapılarak yapıya giren konuk moleküllerin oranları tespit edildi. Karbon, hidrojen ve azot yüzdeleri hesaplanıp deneysel verilerle karşılaştırıldı.

2. SPEKTROSKOPİ

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

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



Şekil 2.1. Elektromagnetik spektrum [30]

Elektromagnetik ışınım dalga ve tanecik olmak üzere iki karaktere sahiptir. Klasik teori elektromagnetik ışınımı sürekli bir dalga olarak, kuantum mekaniksel teori ise kesikli enerjilere sahip parçacıklar olarak tanımlar [30]. Kuantum mekaniksel teori elektromagnetik ışınımın soğurulmasını ve yayımını açıklar. Bir madde, üzerine düşürülen çeşitli dalga boylarındaki ışınımlardan (X-ışınlarından radyo dalgalarına kadar) ancak bazılarını soğurur. Soğurma ile ışınım enerjisi maddeye yani atom veya moleküle aktarılır. Böylece atom veya molekül uyarılmış hale geçer. Uyarılmış atom veya molekül daha sonra, soğurduğu ışınım enerjisini geri vererek temel haline döner. Madde tarafından soğurulan ışınım enerjisinin geri verilmesi genellikle ısı şeklinde olur ve madde ısınır.

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

Tablo 2.1. Elektromagnetik spektruma dayalı spektroskopik yöntemler [8].

Spektroskopi Tipi	Dalga boyu Bölgesi	Dalga sayısı Bölgesi cm^{-1}	Kuantum Geçiş Türü
Gamma-ışını yayılımı	0.05-1.4 Å^0	-	Nükleer
X-ışını soğurma, yayılım, 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, yayılım, 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 [8].

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 [17].

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 [17]. 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 [3].

3.1. Moleküler Spektrumlar

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

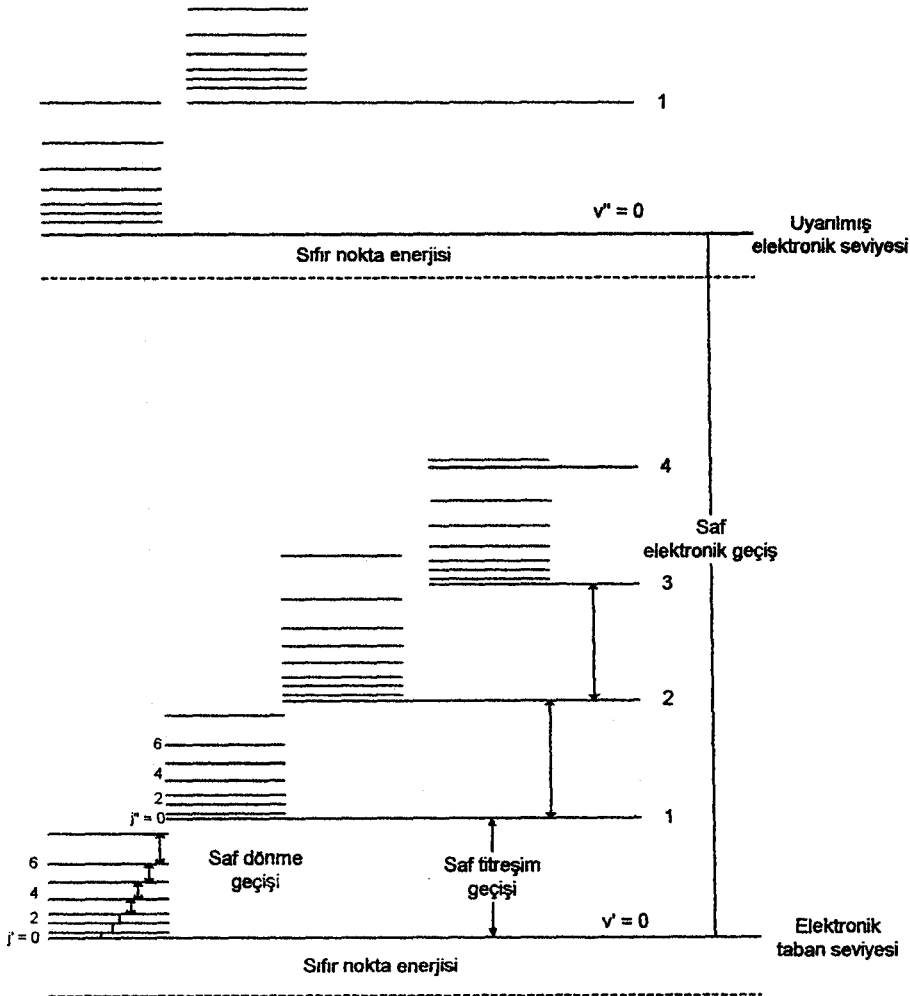
Dönme enerjisi molekülün bütününün ağırlık merkezi etrafında dönmesi ile ilgilidir. Dönme enerji seviyelerinin birbirine yakın olması nedeniyle bu seviyeler arasındaki geçişler düşük frekanslarda yani uzun dalga boylarında olur. Saf dönme geçişleri 1 cm^{-1} ($10^4 \text{ } \mu\text{m}$) ile 10^{-2} 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. 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} ($1 \mu\text{m}$) arasındakiiki 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} ($10^{-2} \mu\text{m}$) arasındakiiki 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 [17].



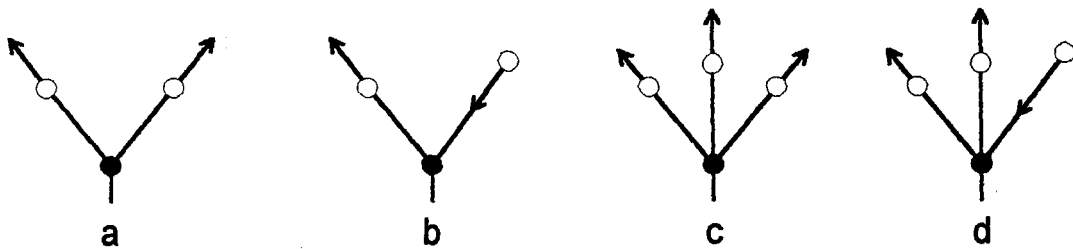
Şekil 3.1 İki atomlu bir molekülün enerji seviyeleri (elektronik seviyeler arasındaki mesafeler şekilde gösterildiğinden daha büyük, dönme enerji seviyeleri aralıkları ise gösterildiğinden daha küçüktür) [17]

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.

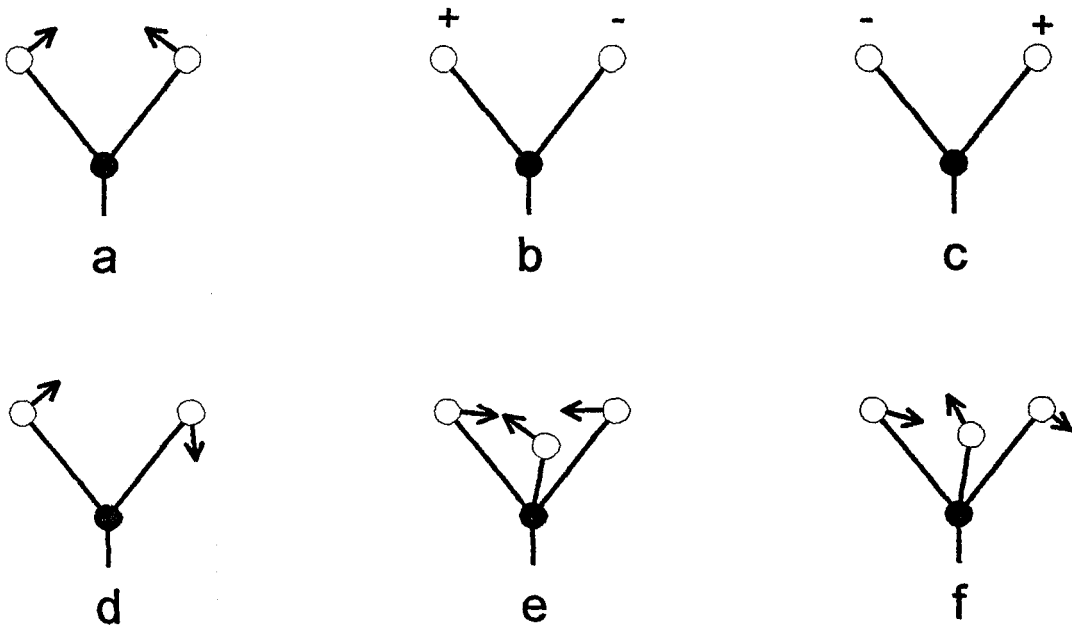
Esneme, bağ eksenini boyunca ritmik bir harekettir. Esneme simetrik veya asimetric olabilir. Örneğin bir yayla birbirine bağlı iki top eş zamanlı olarak yay merkezinden dışarıya doğru veya merkeze doğru hareket edebilir. Bu iki hareket simetrik esneme titreşimleri olarak tanımlanır. Yine bir yay ile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



Şekil 3.2. Esneme titreşimleri [12]

- (a) XY_2 simetrik esneme
- (b) XY_2 asimetric esneme
- (c) XY_3 simetrik esneme
- (d) XY_3 asimetric 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) [12].



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

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

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

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

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

3.3. Moleküler Simetri

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

- Yansıtma düzlemi, σ (düzlemde yansıma işlemi)

- Simetri merkezi, i (bütün atomların düzlemde yansması)
- n katlı dönme eksen, C_n (eksen çevresinde $360^\circ / n$ kadar dönme)
- n katlı dönme-yansıtma eksen, S_n (eksen çevresinde $360^\circ / n$ kadar dönme ve bu eksene dik düzlemde yansıtma)

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

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

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

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

Buna göre,

$$SR = T$$

(3-3)

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

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

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

yazılır. **SRX = TX** özelliği kullanılacak olursa,

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

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.

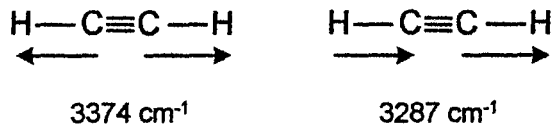
Moleküler simetri bir molekülün temel titreşimlerinin infrared ve Raman spektrumlarındaki aktivitelerini belirler. Dalga fonksiyonları ψ_n ve ψ_m olan kuantum seviyeleri arasındaki toplam geçiş şiddeti; $\mu_{nm} = \int \psi_n \mu \psi_m d\tau$ ile verilen geçiş momentinin karesi ile orantılıdır. Burada 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 [10]. 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 $\int \psi_n \alpha_i \psi_m dt$ 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.

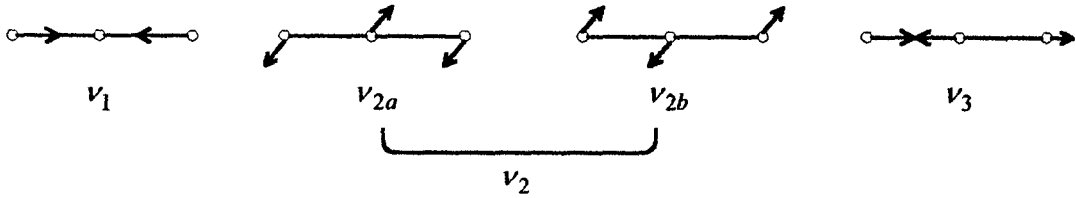
Asetilen, C_2H_2 , molekülünde olası titreşim sayısı $3N-5 = 7$ dir. Bunlardan üç tanesi esneme titreşimidir. C-H esneme titreşimleri simetrik ve asimetric olmak üzere iki tanedir ve aşağıda gösterildiği gibidir (Şekil 3.4).



Şekil 3.4. Asetilen molekülünün esneme titreşimleri [8]

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

Bir molekülün simetrisi ve dipol momentii 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) [12].



Şekil 3.7. CO_2 molekülünün temel titreşimleri [12]

Burada v_1 simetrik esneme, v_2 bükülme ve v_3 asimetric 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 [12]. Simetri merkezine sahip bir molekül için infraredte aktif olan titreşimler Raman' da inaktiftir.

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

3.4. Titreşim Spektroskopisi

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

3.4.1. İnfrared Spektroskopisi

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

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

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

Tablo 3.1. İnfrared spektral bölgeleri [8]

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 [30].

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

Mekanik 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 [8]. 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 [8]. Burada k kuvvet sabitini, μ ise sistemin indirgenmiş kütesini gösterir. Infrared spektroskopisinde genellikle dalga sayısı (cm^{-1}) birimi kullanıldığı için titreşim frekansı ifadesi

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

şeklını alır [8].

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 [30].

$\nu = 0$ 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 [3]. Diğer bir seçicilik kuralı da molekülün infrared ışını soğurması esnasında molekülün dipol momentinin değişmesidir. Bu nedenle dipol moment ihtiva etmeyen homonükleer moleküller infrared bölgede spektrum vermezler. Bir molekülün infrared spektrumu verebilmesi için dipol momentinin titreşim esnasında değişmesi gerekir.

Molekülün titreşimi esnasında değişen dipol momenti 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 [10]. Geçiş momenti (μ_{nm})

büyüklikleri $(\mu_x)_{nm}$, $(\mu_y)_{nm}$ 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 büyükleri, $d\tau$ 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 [12].

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

3.4.2. Raman Spektroskopisi

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

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

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

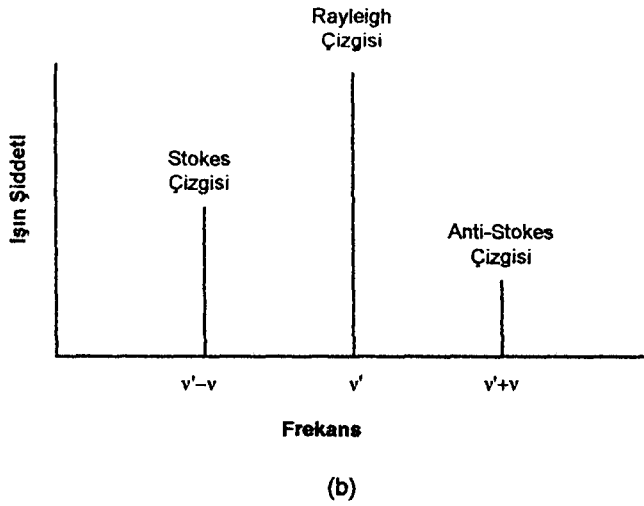
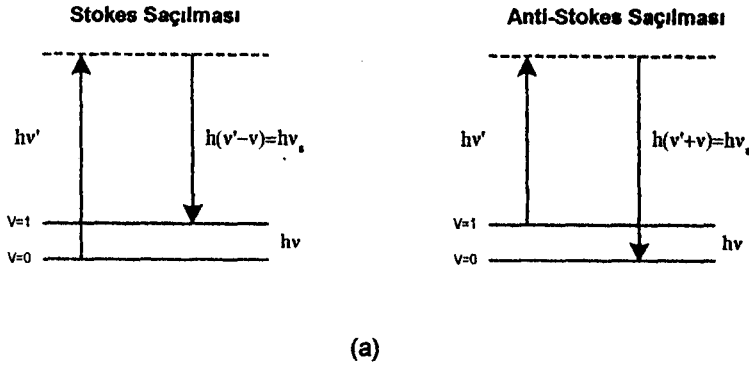
Kuantum mekaniksel görüşe göre Raman olayının sanal seviyeler içerdiği düşünülür. Bu durumda moleküller ya taban durumunda ($v = 0$) ya da en düşük uyarılmış titreşim seviyesinde ($v = 1$) bulunabilirler. $h\nu'$ enerjili bir fotonun

soğurulması ya Rayleigh saçılmasına ya da Stokes ve anti-Stokes Raman saçılmasına neden olur. Bu saçılmalar Şekil 3.8' de gösterilmiştir [5]. Gelen ışın ile saçılan Raman ışını arasındaki frekans kaymaları titreşim enerji seviyelerine uygundur.

Taban durumunda bulunan ($v = 0$) moleküller $h\nu'$ enerjili fotonu soğurabilir ve daha sonra tekrar $h(\nu'-\nu)$ enerjili bir foton 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 [10].

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



Şekil 3.8. (a) Raman saçılmasını gösteren enerji diyagramı (b) Raman spektrumu, ν_s Stokes frekansını ve ν_a anti-Stokes frekansını gösterir [5].

Elektriksel dipol moment μ ile uygulanan elektrik alan E arasındaki ilişki,

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

ile ifade edilebilir [10]. Burada α orantı katsayısına molekülün elektriksel kutuplanma yatkınlığı (polarizebilitesi) adı verilir. Genel olarak μ vektörü 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 E ' nin yönleri aynıdır ve α skalerdir. μ ' nün bileşenlerinin büyüklükleri elektrik alan E ' nin bileşenlerinin büyüklükleri cinsinden,

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

şeklinde ifade edilir. Bu denklemler E 'nin üç bileşeninin μ ' 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.

μ ve 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

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

şeklinde yeniden yazılabilir. İndüklenen dipol moment $\boldsymbol{\mu}$ 'nün her bileşeni için uygulanan elektrik alan \mathbf{E} ' nin bileşenlerinin hepsinin hesaba katıldığı denklemler yazılabilir. Örneğin, 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 ' ın 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 ışığından 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 $(\partial \alpha / \partial Q_k)_0$ ' ın 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,

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

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

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 koşuludur. Bu seçicilik kuralı kısaltılmış formda,

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

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

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

Sonuç olarak bir titreşimin infrared ve Raman spektroskopisinde gözlenebilmesi için,

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

olmalıdır. Burada ψ_n ve ψ_m farklı iki titreşim seviyesini karakterize eden dalga fonksiyonlarını, μ dipol momenti, α polarizebiliteyi 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 [3]. Ortak atomlara sahip bileşiklerin infrared spektrumlarından, bileşiklerin bu atomların grup frekanslarını içeren dar bir bölgedeki frekansları soğurduğu gözlenmiştir. Grup frekansları moleküler yapıdan hemen hemen bağımsızdır ve bir kaç istisna ile birlikte iskelet modlarınınkinden daha küçük veya daha büyük bölgelere denk gelirler.

Moleküldeki atomların hepsi kendi harmonik salınımlarını normal titreşimde yaparlar. Bu nedenle çok atomlu moleküllerde izole titreşim görülmeyebilir. Bununla beraber bir grup, hidrojen (OH, NH, 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 [17].

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 [33].

Tablo 3.2. Fonksiyonel grupların grup frekansları [33].

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

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

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 yarılr. 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 [8].

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 bağta 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

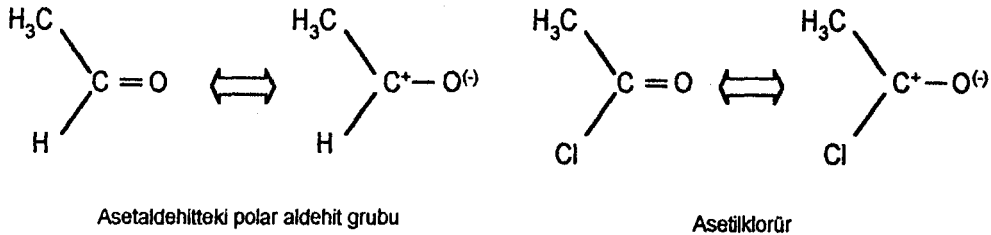
Bağın elektron yoğunluğunda değişikliğe neden olan etkiye elektronik etki denir. Elektronik etki ise indüktif etki ve rezonans etkisi olmak üzere iki gruba ayrılır. İndüktif etki de söz konusu bağın elektron yoğunluğunu arttıran pozitif etki ve söz konusu bağın elektron yoğunluğunu azaltan negatif etki 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 hidrojenen 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 asetaldehittekinden 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 bağına 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 [12]. Eğer pertürbe olmamış frekanslar hemen hemen aynı ise aynı

simetriye sahip titreşimler arasında rezonans meydana gelebilir. Rezonans olduğu zaman iki bant frekansını ve şiddetini değiştirir. Bu yüzden bu bantlar çok iyi yarılma 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 kcal.mol⁻¹ kadardır ve bu yüzden 100 cm⁻¹ kadarlık frekans kaymalarına neden olurlar [12]. Hidrojen bağları X-H bağı ile Y atomu arasında oluşur. Burada X elektronegatif bir atomu (O, N ve F gibi), Y de bir çift elektrona sahip bir atomu gösterir. X-H...Y-Z hidrojen bağları X-H grubunun esneme ve bükülme frekanslarını değiştirir. Dolayısıyla bant şiddetlerini de değiştirir. Hidrojen bağı esneme frekanslarının azalmasına, bükülme frekanslarının ise artmasına neden olur. Frekans kaymasının büyüklüğü hidrojen bağının şiddetine bağlıdır. Bu yüzden frekans kaymaları X...Y mesafesi ile ilgilidir. X ile Y arasındaki mesafe arttığı zaman bağ şiddeti azalır.

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

Hidrojen bağı X-H bağını 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 İnfared 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 [9]. Birim hücre ile ilgili potansiyel enerji harmonik yaklaşıma göre,

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

şeklinde ifade edilebilir [9].

Burada toplamlar birim hücredeki bütün moleküller üzerinden alınır.

Terimler ise aşağıdaki gibi tanımlanır:

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

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

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

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

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

Eğer (3-24) 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 [9]. 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 yarılmalara 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} 'nin 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 [9].

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.

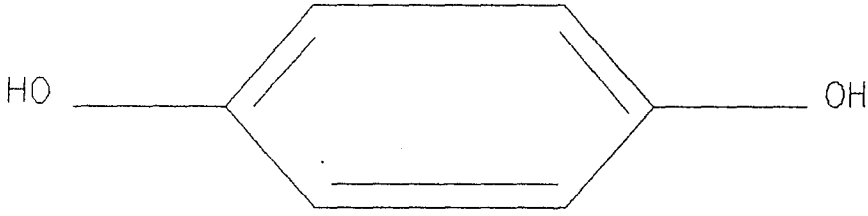
Kristallerin spektrumunda gözlenen bantların sayısı temel bantların belirli sayıda gözlenmesi şartının yetersiz olduğunu ifade eder. Bu yüzden harmonik terimleri içeren potansiyel fonksiyonu, anharmonik terimleri de içermelidir. Üstton ve kombinasyon bantlarının kristal spektrumunda gözlenmesinin nedeni 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.

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 [38]. Konuk moleküller, klatrata uygulanan ısıtma, ezme, vakumlama gibi işlemler neticesinde ana örgüdeki boşlukları terk edebilir. Bu nedenle klatratlar çoğunlukla moleküler elek olarak kimyasal saflaştırmada ve kimyasal izomerlerin ayrılmasında kullanılır.

Klatratlar düzgün kristal yapıya sahip bileşiklerdir. Klatratlar 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 [38]. 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

Hofmann tipi klatratlar ilk defa 1897 yılında Hofmann ve Küspert tarafından sentezlenmiştir. Genel formülü $M(NH_3)_2 Ni(CN)_4 \cdot 2G$ 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+} kationları 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 metal atomları siyan grubunun dört azot atomu ve iki ligand molekülünün azotu ile çevrili oktahedral yapıdadır [20].

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.

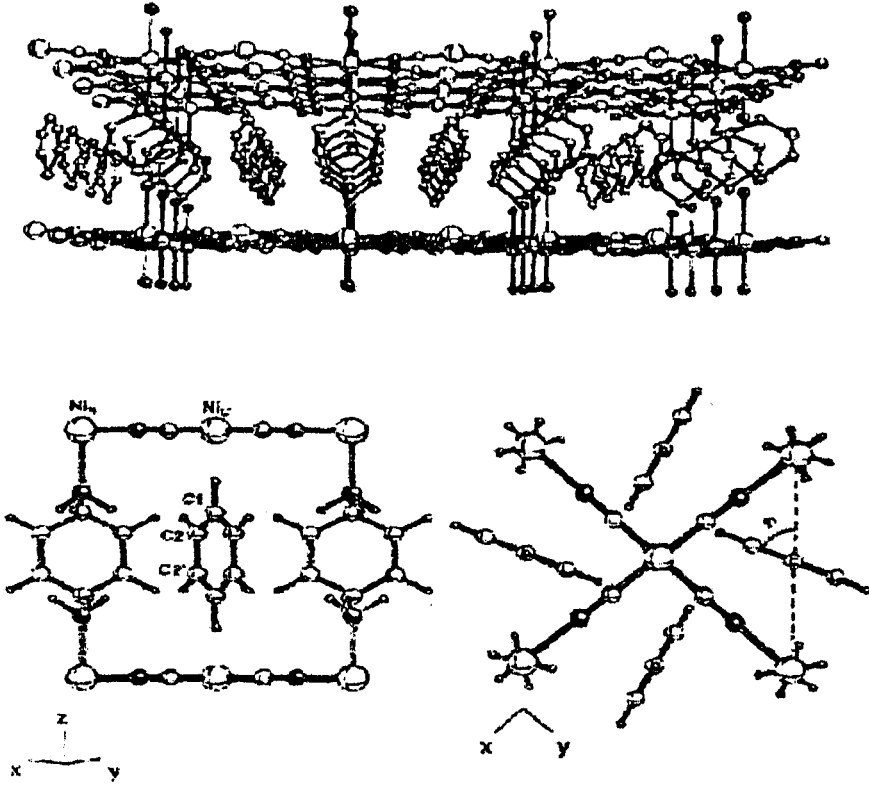
Bir klatratta ancak belirli moleküller uygun konuk moleküller olabilir. Bileşiklerde tabakalar arasındaki boşluklara su, aseton, ... gibi küçük moleküller konuk olarak girebilirler. Bu yüzden geniş ölçüde moleküller elek olarak kimyasal saflaştırmada ve izomerlerin ayrılmasında kullanılır.

4.1. Hofmann Tipi Klatratlar

Hofmann tipi klatratlar ilk kez 1897 yılında Hofmann ve Küspert tarafından bulunmuştur [2]. Hofmann tipi klatratlar Hofmann'ın benzen bileşiğinden türetilmiştir. Bu bileşiği Hofmann ve Küspert nikel(II) hidroksitin amonyaklı çözeltisinde soluk menekşe renginde tortu halinde bulmuşlardır [19]. 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,...), M' dört (kare düzlemsel) koordinasyonlu iki değerlikli bir geçiş metalini (Cd, Ni, Pd, Pt...), G küçük bir aromatik konuk molekülü (benzen, anilin ve pirol, ...) gösterir.

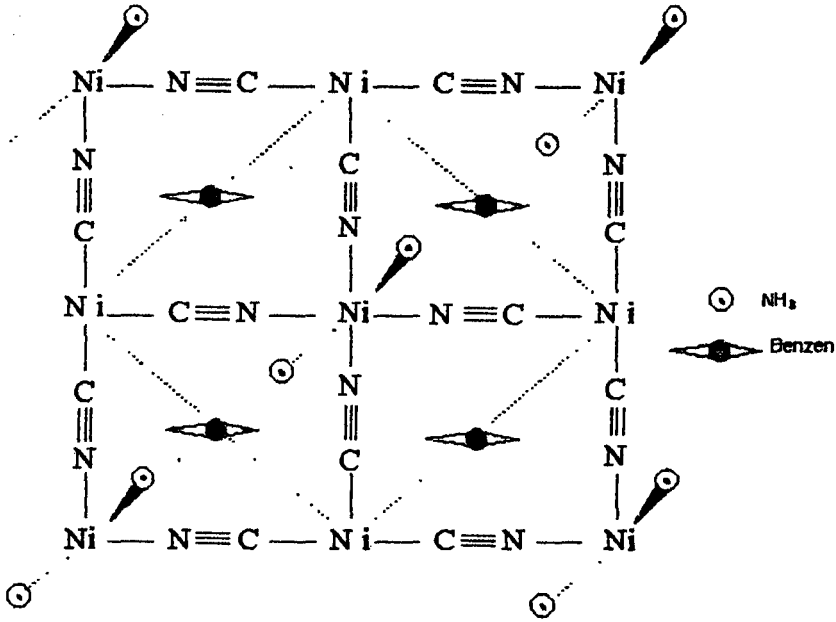
Hofmann tipi klatratlarda NH_3 yerine farklı ligandlar kullanılarak benzer yapıda pek çok yeni klatrat elde edilmiştir. Bu klatratlar $ML_2M'(CN)_4 \cdot nG$ genel formülü ile temsil edilirler. Burada L iki tane tek dişli (monodentate) veya bir tane çift dişli (bidentate) ligand molekülünü gösterir. Hofmann tipi klatratlarda $Ni(CN)_4^{2-}$ anyonları ML_2^{2+} kationları ile çevrelenerek $[M-Ni(CN)_4]_{\infty}$ polimerik tabakalarını oluşturmaktadır [36]. 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 [26]. Şekil 4.2' de Hofmann tipi benzen klatratın yapısı gösterilmiştir [29].



Şekil 4.2. $M(\text{NH}_3)_2M'(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ Hofmann tipi benzen klatratının yapısal şekli. Siyah toplar azot atomlarını, büyük beyaz toplar nikel atomlarını ve küçük beyaz toplar karbon atomlarını göstermektedir[29]

Hofmann tipi klatratlar altı koordinasyonlu M ve dört koordinasyonlu M' metallere her ikisini de içeren metal bileşik konakların aynı yapısal serisini verirler [2]. 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 [2]. Ni-Ni-Bz klatratın kristal yapısı Şekil 4.3' de gösterilmiştir [23]. 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 [19].



Şekil 4.3. Ni-Ni-Bz klatratın kristal yapısı [23]

Tablo 4.1. Hofmann-tipi konakların c-boyutu veya yapısal boşluğu (Å°) [19]

Konak	Konuk			
	Pirol	Tiyofen	Benzen	Anilin
$\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4$	7.98	8.07	8.277	9.33
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4$	7.97	8.09	8.360	8.81
$\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4$	8.13	8.22	8.317	8.66
$\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Pd}(\text{CN})_4$a)b)	8.38	8.65
$\text{Cd}(\text{en})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$	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 sübstitüentlere 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 [20].

$\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_{12}\text{H}_{10}$ bifenil klatratının yapısı diğer Hofmann tipi klatratlardan biraz farklıdır. Metal siyanür tabakalar arasındaki yapısal boşluk 12.65 Å° olacak kadar, yani uzay grubu I422 ve $Z = -2$ olan birim hücrenin c-boyutunun yarısı kadar uzatılır. Metal siyanür tabakalar $(a+b)/2$ ile orantılı olacak 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

klaratlar konuk molekülleri er ya da geç serbest bıraktıklarından çevre koşullarında genellikle kararsızdırlar. $M = Zn$ konakları oldukça kararsızdırlar. Sadece konuk moleküller değil aynı zamanda ligandlar da (NH_3) klatratlardan ayrılmak eğilimindedirler. Bu nedenle $M=Cd$ konakları tercih edilir. CN^- ve NH_3 'ün azot uçları M metallerinde zayıf bir magnetik alan oluştururlar.

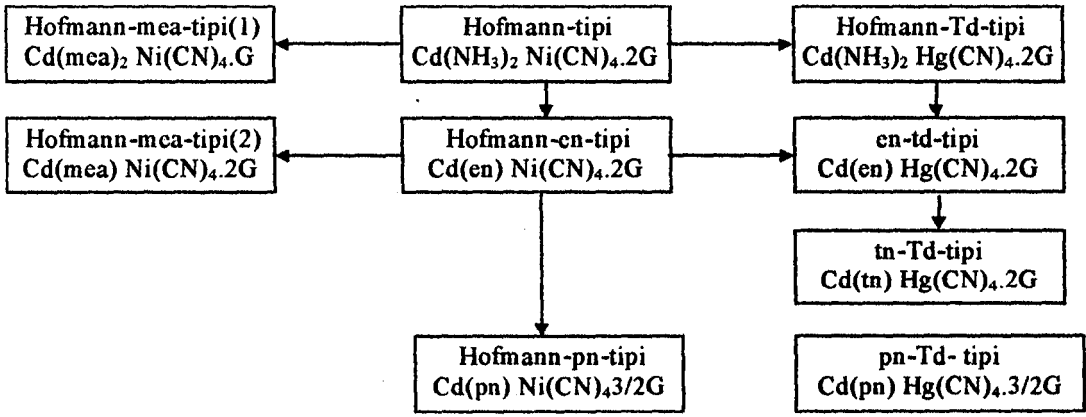
4.2. Hofmann Tipine Benzer Klatratlar

Hofmann tipi klatratların, $M(NH_3)_2M'(CN)_4 \cdot 2G$, 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 $Cd(diam)M(CN)_4 \cdot nG$ 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. $M(CN)_4$ kare düzlemsel veya tetrahedral bir tetrasiyanometalat (II)' dir ve G küçük bir aromatik konuk moleküldür. Konuk moleküllerin sayısı n , yapının çoğunluğunda oluşan diamin ligandların çokluğuna bağlı olarak 2'den 1'e 3/2 adımlarla kademeli olarak değişir. Konuk moleküllerin yapısal özellikleri metal bileşiklerin konaklarını iki veya üç boyutlu örgüleri üzerinde tartışılır.

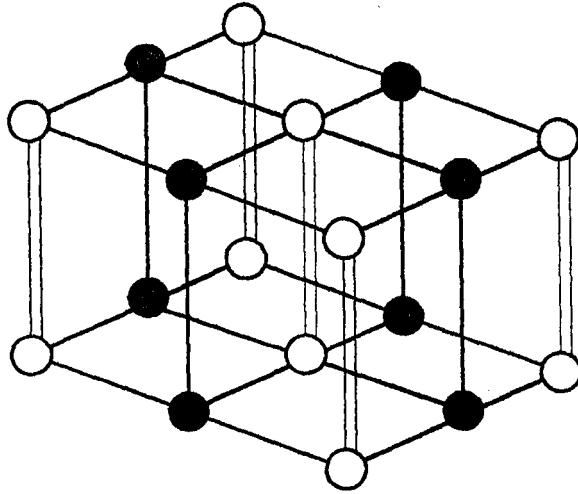
Bileşim formülleri Hofmann tipine benzer bir çok klatrat türetilmiştir. Bu tip klatratlar model yapılarıyla birlikte şematik olarak şekil 4.4.'de gösterilmiştir. Hofmann tipinden türetilmiş tüm konak moleküller altı koordinasyonlu metal olan Cd ile sınırlanmıştır [20].

Hofmann tipine benzer klatratları üretmek için üç yöntem vardır.

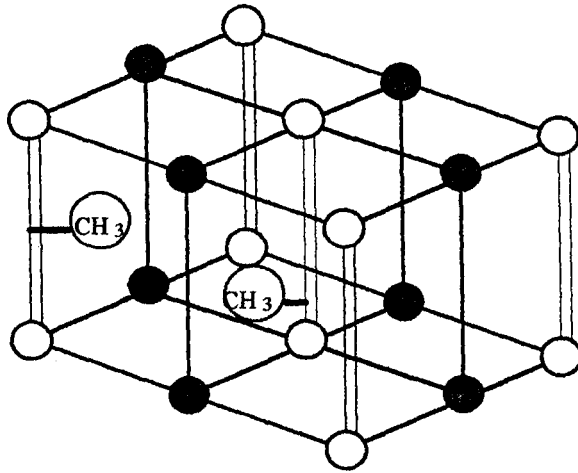
1. Bir NH_3 ligand yerine en (etilendiamin), tn (trimetilendiamin), pn (propilendiamin) veya mea (monoetanoldiamin) gibi çift dişli bir ligand kullanmak.
2. Kare düzlemsel tetrasiyanometalat yerine $Cd(CN)_4$ veya $Hg(CN)_4$ gibi bir tetrahedral tetrasiyanometalat kullanmak.
3. NH_3 ligand yerine süstitüe edilmiş mea gibi bir amin kullanmak. mea'nın çift dişli ligand veya tek dişli ligand gibi davrandığına dikkat edilmelidir[19].



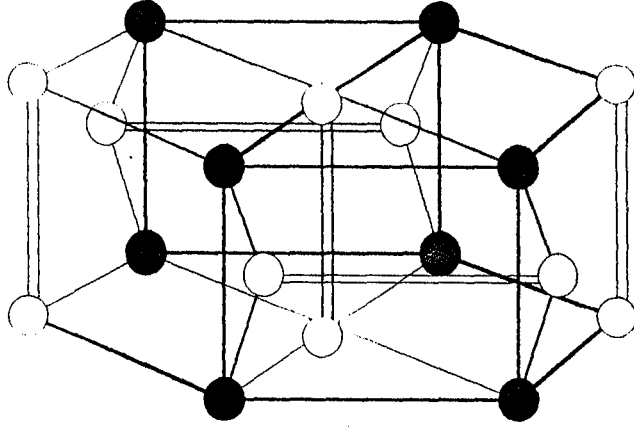
Şekil 4.4. Hofmann tipine benzer klatratların yapı modelleri [19]



Şekil 4.5. Hofmann-tipi, Hofmann-en-tipi ve Hofmann-mea-tipi (2) klatratları [19]



Şekil 4.6. Hofmann-pn-tipi klatratlar [19]



Şekil 4.7. Hofmann-Td-tipi ve en-Td-tipi klatratlar [19]

(Boş daire 6 koordinasyonlu Cd(=M); dolu daire kare düzlemsel veya tetrahedral Hg(=M'); boş kolon bir çift NH₃ 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 NH₃ ligand yerine çift dişli bir en (etilendiamin) konulmasıyla elde edilir. Bu konak metal siyanür tabakalarda bulunan Cd(II) atomları arasındaki en köprüsüyle birlikte üç boyutlu bir yapıya sahiptir. Çift dişli davranış, formülü M(en)X₂ olup M=Cd veya Hg, X=Cl, Br veya SCN olabilir [19].

Hofmann-en-tipi klatratların c boyutları uygun Hofmann tipi Cd(NH₃)₂Ni(CN)₄.2G' 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 pirol klatratlar için yapılmıştır ve şu sonuçlar elde edilmiştir;

Cd(en)Ni(CN)₄.2C₆H₆ tetragonaldır ve Hofmann tipine benzer bir dikdörtgen boşluğa sahiptir. Cd(en)Ni(CN)₄.2C₄H₅N ise bir prizmatik sistem içinde kristalleşmesine rağmen deformasyon derecesi çok küçüktür.

Benzen ve pyrrol klatratların yapı analizlerinde en'nin atomik koordinasyonunu belirlemek imkansızdır [2]. 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.

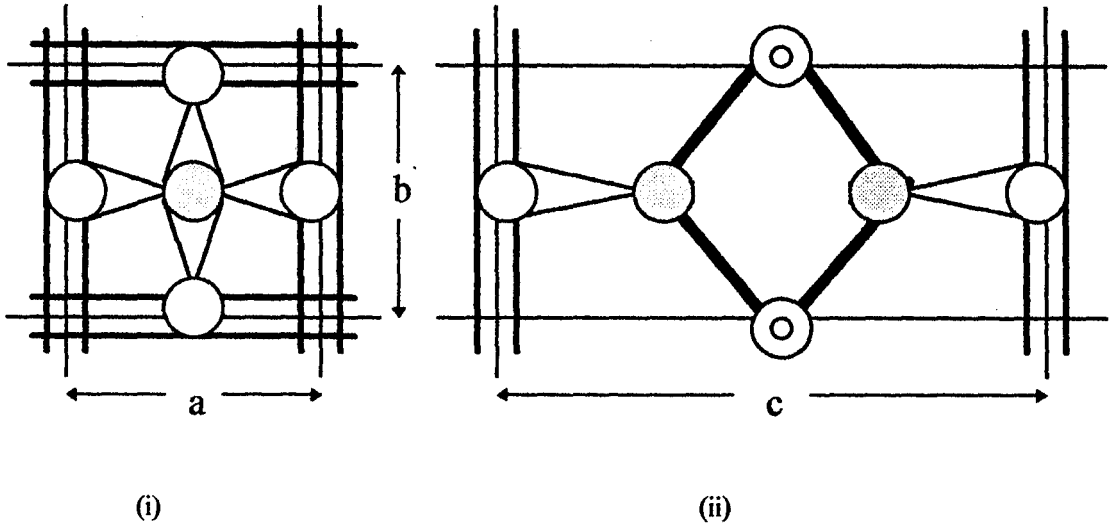
4.2.2. Hofmann-Td-tipi

Hofmann-Td-tipi konak Hofmann tipi konaktaki kare düzlemsel tetraasiyanometalat(II) yerine tetrahedral $\text{Cd}(\text{CN})_4$ veya $\text{Hg}(\text{CN})_4$ konulmasıyla elde edilir. Bu konaktaki üç boyutlu yapı tetrahedral metal ile altı koordinasyonu $\text{Cd}(\text{II})$ arasındaki çift dişli CN^- köprüleri ile oluşturulur. $\text{Cd}(\text{en})\text{Hg}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ 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 $\text{Cd}(\text{en})\text{Cd}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ 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. Cd(en)Cd(CN)₄.2C₆H₆ tetragonol birim hücresinin 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 [19].

Tetrahedral Hofmann-Td-tipi, en-Td-tipi ve tn-Td-tipi konaklar sıvı azot sıcaklığında γ - ışması ile hapsedilmiş benzen moleküllerinden türetilmiş C₆H₇ ana maddelerini stabilize eder, yani kararlı hale getirirler [27]. C₆H₇ 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 C₆H₇ ana maddeleri için mükemmel depolar olacak gibi gözükürler. C₆H₇ ana maddeleri aydınlatılmış saf benzen veya organik benzen çözeltileri içinde termal olarak kararsızdırlar.

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

Metal bileşik konağın birim formülü başına konuk moleküllerin sayısı, konak olarak büyük hacimli amino ligandların alınmasıyla stokiyometrik olarak ayarlanabilir. Amino ligandlardaki büyük hacimli sübsitüentler bir konuk molekül yerine konak yapı içindeki bir boşluğu işgal ederler. Diamin ligandının büyüklüğü kontrol edilerek Cd(diam)M'(CN)₄.nG için n=3/2 ile pn-tipi serisi ve n=1 ile mea-tipi serisi elde edilmiştir.

Hofmann-en-tipi ve en-Td-tipi klatratlardaki en yerine pn kullanılarak Cd(pn)M'(CN)₄.3/2G bileşimine sahip Hofmann-pn-tipi ve pn-Td-tipi klatratlar

elde edilmiştir. pn-tipi için $M'=\text{Ni}$ ve pn-Td-tipi için $M'=\text{Cd}$ veya Hg 'dir. $G=\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$, $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ 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, pyrrol 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.

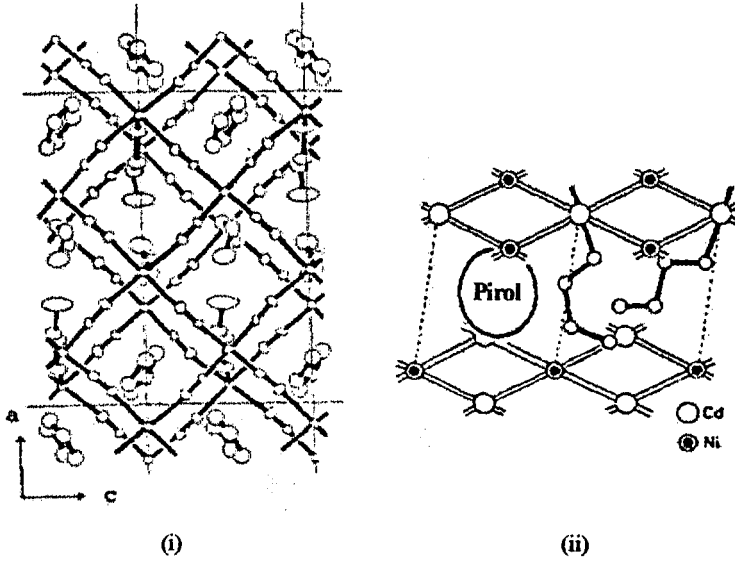
4.2.5. Hofmann-mea-tipi(1) ve Hofmann-mea-tipi(2)

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, $\text{Cd}(\text{mea})_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot \text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ bileşimini sağlayan analitik sonuçlar vermiştir. Bu sonuçlar Tablo 4.2'de gösterilmiştir.

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

	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
$\text{Cd}(\text{mea})\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ için Cal Cd	35.8	3.63	20.8	23.9	12.5

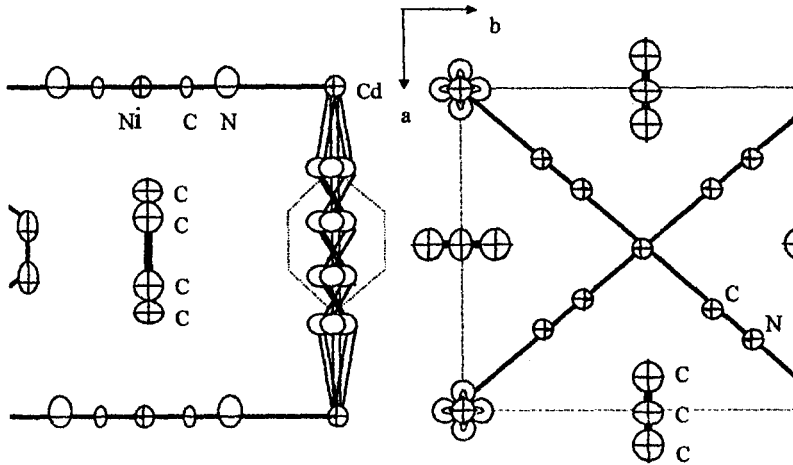
$\text{Cd}(\text{mea})_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot \text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ 'un yapısı değiştirilmiş bir Hofmann-tipi gibi görülebilir. Cd atomu, iki NH_3 -azotu gibi Hofmann tipine benzer bir trans durumundaki iki mea-azotuyla çevrilidir. $\text{Cd}(\text{mea})_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot \text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ 'un yapısı şekil 4.9'da görülmektedir. İki mea molekülü eşit değildir. Konuk pyrrol molekülü yerini bir boşluğu işgal eden mea molekül çiftleri arasında hidrojen bağları olabilir. Şekil 4.9.(ii)'de gösterildiği gibi bir boşluk bir pirol molekülü tarafından diğer bir boşluk ise mea moleküllerinin iki hidroksil etil grubu tarafından çevrilidir.



Şekil 4.9. C_4H_5N ile meCN molekülleri tarafından işgal edilmiş boşlukların bir örnek modeli
(i) b eksenini boyunca olan görüntü, (ii) $Cd(meCN)_4 \cdot C_4H_5N$ 'in yapısal şekli. [19]

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

Tiyofen klatrat, ilk aşamada belirlenmiş olan uzay grubunun farklı olmasına rağmen pirol klatratla aynıdır. Ancak benzen klatrat pirol ve tiyofen klatratlardan oldukça farklıdır. Fakat birim hücre boyutlarında Hofmann-en-tipi benzene benzer. Yapısı da şekil 4.10'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. $Cd(meCN)_4 \cdot 2C_6H_6$ 'nin yapısı [19]

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

- (i) mea'nin 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 ayrıştırılır. Bu klatratın dayanıksızlığına ek olarak pirol 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

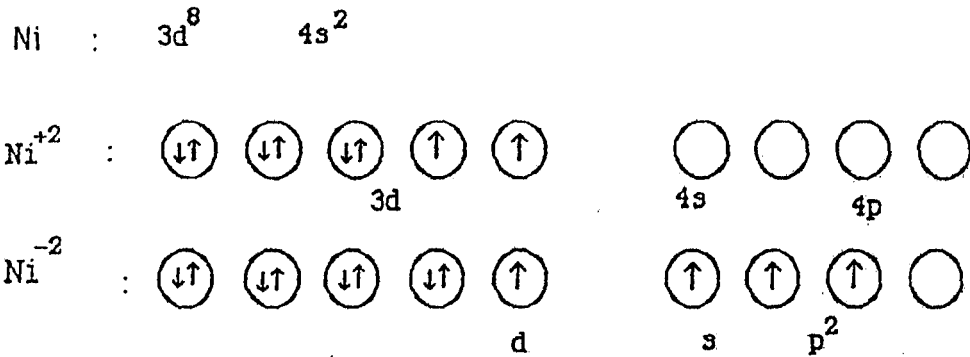
Kristal alan teorisi kompleks iyonlarına ait bağları, bunların renklerini ve magnetik özelliklerini açıklayan bir teoridir. Teori başlangıçta geçiş metal iyonlarının kristaller içindeki davranışlarını açıklamak için kullanılmıştır. Daha sonra teorinin geçiş metal kompleksleri için de uygun olduğu bulunmuştur. 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 [4]. Bu nedenle teoriyi anlamak için d orbitallerinin şekillerini ve özellikle uzayda birbirlerine göre nasıl yöneldiklerini bilmek gereklidir. Kristal alan teorisi komplekslerin renklerini ve magnetik özelliklerini açıklamak için kullanışlı bir modeldir.

Ligand alan teorisi kristal alan teorisinin değişik bir şeklidir. Geçiş elementi kationuna bağlı olan yüklü veya yüksüz gruplara ligand adı verilir. CN^{-1} , Cl^{-1} , $C_2O_4^{-2}$ 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 katyonu ile ligand atomları arasındaki karşılıklı etkileşimleri inceler. Teorinin temeli metal iyonunun d orbitallerine dayanır. Geçiş metalinin serbest iyonuna ait d orbitallerinin hepsi aynı enerjili orbitallerdir. Fakat bu metal iyonu bir kompleks oluştururken d orbitallerinin enerjilerinde yarılmalar meydana gelir.

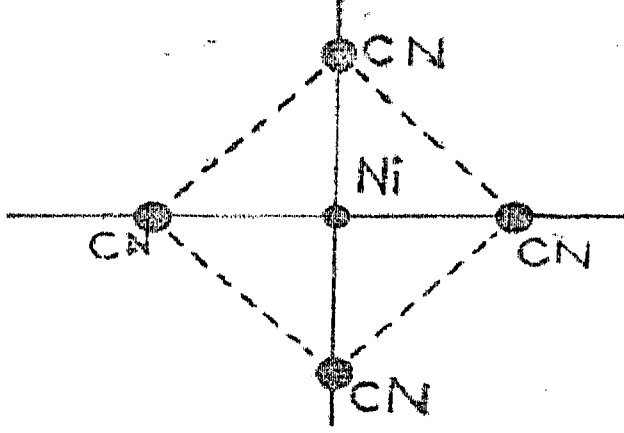
Periyodik cetvelin ilk üç periyodundaki elementlerin yaptıkları bağlar s ve p elektronları ile olan bağlardır. Dördüncü, beşinci vb. periyotlardaki geçiş elementlerinde ise kimyasal bağ sorunu incelenirken d elektronları da göz önüne alınmalıdır. Örneğin kobalt, demir, nikel, altın, bakır gibi geçiş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

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



Şekil 4.11. Nikelin d, s ve p orbitallerinin hibritleşmesi [23]

Ni^{2+} iyonunun elektron dizilişi Şekil 4.11' de görüldüğü gibi $3d^8$ dir. CN^- gruplarından birer elektron alıp Ni^{2+} ye katarsak Ni^{2-} yi elde ederiz. Ni^{2-} deki bir d, bir s ve iki p orbitalleri hibritleşirse dört tane birbirinin aynı olan dsp^2 orbitali elde edilir. Bu yeni dört orbital düzlemdeki karenin dört köşesine doğru yönelir. Dört yeni orbital ile CN^- gruplarındaki karbonların birer elektronu bağ yapar ve $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ kompleksleri oluşur (Şekil 4.12) [23].



Şekil 4.12. $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ kompleksinin kare düzlemsel yapısı [23]

5. DENEYSEL TEKNİK VE DÜZENEKLER

5.1. Kullanılan Teknik ve Düzenekler

Bu çalışmada Osmangazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliğinde bulunan Matson-1000 FTIR 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 interferometriyi de buldu. 1940'ların başında, kimyasal IR spektroskopisi hala olgunlaşmamış bir bilim dalıydı. Fakat optik sıfır kırıcılı 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 FTIR 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. 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 FTIR spektrometreleri ortaya çıktı. Bir Fourier dönüşümünü kolayca yapan Cooley-Tukey algoritmasının 1966'daki gelişimi, FT-IR spektrometrelerinin ticaretinin temelini oluşturdu. Ama ilk FT-IR

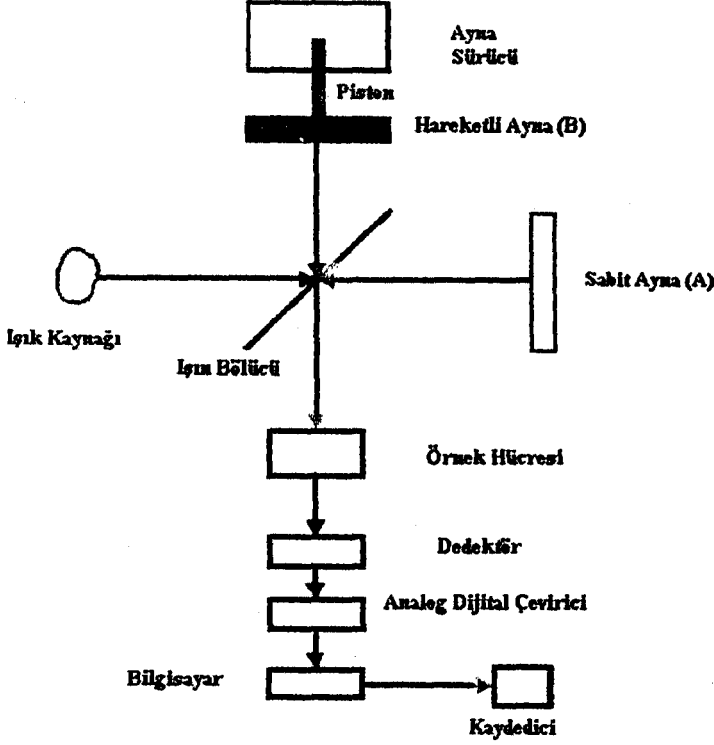
spektrometreleri geniş, pahalı ve esas olarak sadece birkaç zengin bilgisayar laboratuvarında bulunuyordu.

Zamanla teknoloji maliyeti düşürdü, ulaşılabilirliği artırdı 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.

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 yansıyarak ışın bölücüye gelir. Işın bölücüye gelen ışının bir bölümü yansıyarak 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. Yansıyarak ışın bölücüye gelen ışığın bir kısmı kaynağa geri döner, bir kısmı da yansıyarak dedektöre ulaşır. Dedektöre ulaşan enerji bu iki ışının enerjisinin toplamına eşittir.



Şekil 5.1. FT-IR spektrometresinin şeması.

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 ($\delta= n\lambda$; $n=0;\pm 1; \pm 2; \dots$) 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;

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

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

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

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

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

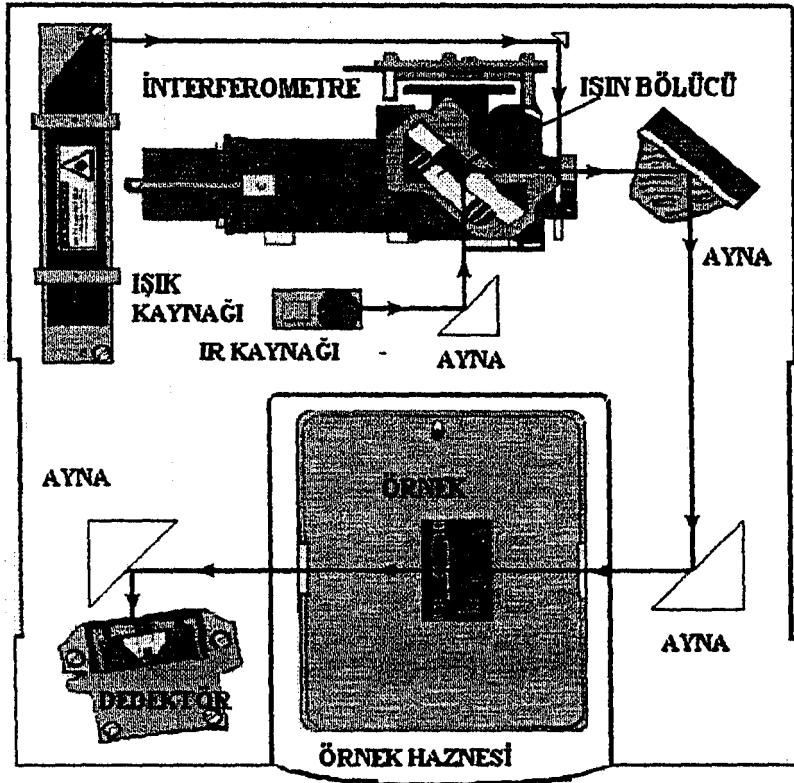
Hareketli aynanın ne kadar uzağa konabileceğine dair pratikte bir limit bulunur. Maksimum yer değişime karşılık gelen optik gecikme Δ sembolü ile verilir.

$(\Delta = \delta_{\max})$ 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 bilirse matematiksel bir metot olan Fourier dönüşümü kullanılarak buna uygun spektrum hesaplanabilir. Spektrum için şu ifade kullanılır;

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

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 çözücünde 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 ışınlı 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 $M(\text{danon})\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot G$ ve $M(\text{dahp})\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot G$ ($M = \text{Ni}$; $G = 1,2\text{-diklorobenzen, } 1,3\text{-diklorobenzen, } 1,4\text{-diklorobenzen}$) olan Hofmann-dahp-tipi ve Hofmann-danon-tipi klatratlar kimyasal yollardan elde edildi. Elde edilen klatrat yapıların infrared spektrumları alınarak titreşim frekansları tayin edildi. Klatratların elde edilmesinde kullanılan ligand maddeler 1,7-diaminoheptan ve 1,9-diaminononan , NiCl_2 kullanılmadan önce hiçbir işleme tabi tutulmamıştır. Klatratların elde edilmesinde aşağıda belirtilen kimyasal sentez yolları kullanılmıştır:

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

14.5 g $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 100 ml kaynayan su içinde çözüldü. 100 ml su içinde çözülen 7 g KCN bu çözeltiye damla damla ilave edilerek magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Hazırlanan bu karışım ve kabın dibindeki $\text{Ni}(\text{CN})_2$ çökeleği Büncher süzgecine (hunisine) aktarıldı ve aşağıya bastırılarak 20 ml'lik kısımlar halinde sıcak su ile üç defa yıkandı. 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 $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ kurumaya bırakıldı.

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

1mmol $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ 'ün sudaki çözeltisi hazırlandı. Manyetik karıştırıcıda karıştırılırken üzerine 3mmol 1,2-diklorobenzen sıvı konuk maddesi ilave edildi ve karıştırılmaya devam edildi. Karıştırma işlemi devam ederken 1mmol ligand molekül olan 1,7-diaminoheptanın etil alkoldeki çözeltisi hazırlanarak karışıma eklendi. Son olarak suda çözülen 1mmol MCl_2 ($M=\text{Ni}$) karışıma ilave edildi. Klatratlar manyetik karıştırıcı ile yaklaşık 72 saat karıştırılarak elde edildi. Elde edilen klatratlar birkaç defa distile saf su, etil alkol ve eter ile yıkandıktan sonra içerisinde ilgili konuk molekül bulunan desikatörlerde kurumaya bırakıldı. Ni ile yapılan klatratların açık mavi (eflatunumsu) renk aldıkları gözlemlendi.

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

1mmol $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ 'ün sudaki çözeltisi hazırlandı. Manyetik karıştırıcıda karıştırılırken üzerine 1mmol 1,2-diklorobenzen sıvı konuk maddesi ilave edildi ve karıştırılmaya devam edildi. Karıştırma işlemi devam ederken 0.2 g ligand molekül olan 1,9-diaminononanın etil alkoldeki çözeltisi hazırlanarak karışıma eklendi. Son olarak suda çözülen 1mmol MCl_2 ($M=\text{Ni}$) karışıma ilave edildi. Klatratlar manyetik karıştırıcı ile yaklaşık 72 saat karıştırılarak elde edildi. Elde edilen klatratlar birkaç defa distile saf su, etil alkol ve eter ile yıkandıktan sonra içerisinde ilgili konuk molekül bulunan desikatörlerde kurumaya bırakıldı. Ni ile yapılan klatratların açık mavi (eflatunumsu) renk aldıkları gözlemlendi.

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

6. DENEYSEL BULGULAR

6.1. 1,7-Diaminoheptan Molekülünün Frekans Kaymalarının İncelenmesi

Bu çalışmada $M(\text{dahp})\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot n\text{G}$ formülü ile verilen Hofmann-diam-tipi klatratlar infrared spektroskopik bölgesinde $4000 \text{ cm}^{-1} - 400 \text{ cm}^{-1}$ aralığında incelenmiştir. Ligand olarak kullanılan dahp molekülünün serbest haldeki titreşim frekanslarının, klatrat oluştuktan sonraki frekansları ile farklı olduğu gözlenmiştir. Sıvı dahp molekülünün titreşim dalga sayıları ve klatratlardaki dahp molekülüne ait titreşim dalga sayıları diğer araştırmacıların elde ettiği sonuçlarla karşılaştırılarak incelendi ve tablolar halinde sunuldu (Tablo 6.1.).

Kullandığımız ligand dahp, koordinasyon kimyasında en çok kullanılan bileşik olan etilen diaminden $[\text{NH}_2 (\text{CH}_2)_2 \text{NH}_2]$ türemiştir. Etilendiamin çok dişli ligand olduğundan dolayı iyi kompleks oluşturur ve büyük hacimli konuk moleküllerin yapıya girebilmelerine olanak sağlar [37]. Bazı ligandlarda birden fazla net yük ($\text{C}_2\text{O}_4^{4-}$) veya yük yoğunluğu fazlalığı ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ vb.) bulunabilir. Böyle ligandlara çok dişli (polidentat) ligandlar denir. Ligand molekülümüzün çift dişli olması net yük yoğunluğunun iki yerde olmasından ileri gelir.

Klatratların NH_2 gruplarına ait simetrik ve asimetrik NH_2 bantları zayıf şiddette ve yüksek frekansı karakterize ederler. İki NH_2 bandı için gözlenen infrared soğurması yüksek frekans bölgesinde belirgin bir omuz verir. $3288 \text{ cm}^{-1} - 3367 \text{ cm}^{-1}$ bölgesinde gözlenen bantlar NH_2 simetrik ve asimetrik esneme frekanslarını gösterir. Gözlenen değerler sıvı dahp molekülünün spektrumunda gözlenen değerlerden 16 cm^{-1} kadar daha küçüktür. NH_2 esneme titreşim frekanslarının klatratların spektrumunda daha düşük frekanslarda gözlenmesinin nedeni ligand molekülün azot ucundan metal atomuna bağlı olmasıdır. Bu kaymalar indüktif etki sonucu ortaya çıkmıştır. Amin gruplarındaki NH_2 bükülmeleri $1400-1000 \text{ cm}^{-1}$ arasında çeşitli frekanslarda olabilir. Sıvı dahp spektrumunda NH_2 bükülmesi 1315 cm^{-1} 'de ortaya çıkmıştır. Klatrat oluştuktan sonra bükülme frekanslarında da kayma olduğu gözlenmiştir. Bu frekans kaymaları ligand moleküllerinin metale bağlılığından kaynaklanmaktadır. CH_2

esneme titreşim frekanslarının da çevre değişimi nedeni ile kaydığı gözlenmiştir (Tablo 6.1). Aynı şekilde CN gerilme bandında iskelet yapıya ait kaymalar gözlenmiştir. Sıvı dahp spektrumunda 1072 cm^{-1} 'de görülen bu pikin klatratlarda farklı oluşu, dahp molekülünün azot ucundan metale bağlı olduğunu göstermektedir.

6.2. Bileşiklerin Siyan (CN) Gruplarının Frekanslarının İncelenmesi

Hofmann tipi klatratlar konak tabakalar ve bu tabakalar arası boşlukları dolduran konuk moleküllerden meydana gelmiştir. Klatratların tabaka yapıları düzgün karesel düzende çevrelenmiş $\text{Ni}(\text{CN})_4$ grubu ve metal köprülerinden oluşmuştur. Klatratların infrared spektrumunda $\text{M}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{Ni}$ tabaka yapısından meydana gelen titreşim frekansları tablo 5.2'de gösterilmiştir. Bu bantlar diğer araştırmacılar tarafından incelenmiş ve benzer titreşim frekanslarıyla karşılaştırılarak belirlenmiştir [26]. Konuk moleküllere göre siyan gruplarının frekans değişimleri incelenmiş ve referans olarak $\text{Na}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ ile $\text{Cd}-\text{Ni}-\text{Bz}$ bileşikleri alınarak siyan gruplarının titreşim frekansları ile karşılaştırılmıştır [33].

Serbest CN grubu $2100 \text{ cm}^{-1} - 2120 \text{ cm}^{-1}$ arasındaki bölgede keskin $\nu(\text{CN})$ esneme titreşim bandı verir. Klatrat yapılarda ise esneme titreşim bandının daha yüksek frekansa kaydığı gözlenmiştir. İncelenen bütün bileşiklerde görülen bu kayma metale bağlanmanın sonucudur. Aynı kayma $\pi(\text{NiC})$ düzlem dışı bükülme ve $\delta(\text{NiCN})$ düzlem içi bükülme titreşim bantlarında da gözlenmiştir.

Tablo 6.2. M-Ni-G bileşiklerindeki CN gruplarının titreşim dalga sayıları (cm⁻¹)

işaretleme	Na ₂ Ni(CN) ₄	Cd-Ni-Bz	Ni-Ni-G G=1,2diklorobenzen	Ni-Ni-G G=1,3diklorobenzen	Ni-Ni-G G=1,4diklorobenzen
ν_8 (CN)	2132	2156vs	2165vs	2165vs	
	2128	-	-	-	
ν_9 (NiC)	543	544m,br	578m	581m	582m
ν_9 (NiC)	-	-	-	-	-
π (NiC)	448	446vw	-	-	-

[33]'den alındı.

s=kuvvetli, m=orta, w=zayıf, sh=omuz, br=geniş, v=çok

6.3. Konuk Moleküllerin Titreşim Frekanslarının İncelenmesi

Hofmann-dahp-tipi klatratlar 1,2-diklorobenzen, 1,3-diklorobenzen, 1,4-diklorobenzen konuk molekülleriyle hazırlandı. Spektrumlar incelendiğinde konuk moleküllerin serbest haldeki titreşim dalga sayıları ile klatrat oluşturduktan sonraki dalga sayılarının birbirine yakın olduğu gözlenmiştir. Konuk moleküllerin klatrat oluşturduktan sonraki titreşim dalga sayılarında önemsiz kaymalar olduğu görülmüştür. Konuk moleküllerin dalga sayılarında gözlenen birkaç cm^{-1} 'lik kaymaların konuk moleküllerin klatrat oluşturması nedeniyle çevresinin değişmesinden kaynaklandığı düşünülmüştür. Bu durum konuk moleküllerin konak örgüdeki diğer moleküllerle kimyasal bir bağ yapmadıklarını göstermektedir. Yapılan elementel analizlerin sonuçları da konak örgüdeki boşluğun bir tane konuğu içine alabilecek kadar büyük olduğunu göstermiştir.

1,2-diklorobenzen, 1,3-diklorobenzen, 1,4-diklorobenzen bileşiklerinin infrared spektrumunda CH düzlem dışı titreşim bandının yüksek frekansa kaydığı gözlenmiştir. Bu kaymanın nedenini benzen halkası ile konak örgüdeki dahp molekülü arasındaki zayıf hidrojen bağı ile açıklayabiliriz.

Konuk moleküllerin serbest haldeki titreşim dalga sayıları ile klatrat oluşturduktan sonraki titreşim dalga sayıları Tablo 6.3, Tablo 6.4, Tablo 6.5'de verilmiştir.

Tablo 6.3. M-Ni-G bileşiklerindeki 1,2-diklorobenzenin titreşim dalga sayıları (cm^{-1} ; M=Ni, G=1,2-diklorobenzen)

İşaretleme	1,2 diklorobenzen	Ni-Ni-G
$\nu(\text{CH}), A_1$	3072	-
$\nu(\text{CC}), A_1$	1576	1585m
$\nu(\text{CC}), A_1$	1458	1459s
$\nu(\text{CC}), B_2$	1438	-
$\beta(\text{CH}), B_2$	1252	1252w
X-sens, A_1	1155	1155w
X-sens, B_2	1130	1128m
$\beta(\text{CH}), B_2$	1038	1035s
$\gamma(\text{CH}), A_2$	975	-
$\gamma(\text{CH}), B_1$	940	937vw
$\gamma(\text{CH}), A_2$	850	848vw
$\gamma(\text{CH}), B_1$	748	750m
X-sens, B_2	740	736w
X-sens, A_2	660	661m
X-sens, A_1	480	487w
$\phi(\text{CC}), B_1$	435	-
X-sens, B_2	427	-

[34]'den alındı.

Tablo 6.4. M-Ni-G bileşiklerindeki 1,3-diklorobenzenin titreşim dalga sayıları (cm^{-1} ; M=Ni, G=1,3-diklorobenzen)

İşaretleme	1,3 diklorobenzen	-Ni-Ni-G
$\nu(\text{CH})_2, A_1$	3071	-
$\nu(\text{CC})_2, A_1$	1580	1578s
$\nu(\text{CC})_2, B_2$	1464	1461vs
$\nu(\text{CC})_2, A_1$	1412	1406w
$\beta(\text{CH})_2, B_2$	1258	1254vw
X-sens, B_2	1161	1162vw
X-sens, A_1	1127	1123w
$\beta(\text{CH})_2, B_2$	1079	1078m
$\gamma(\text{CH})_2, B_1$	966	1000m
$\gamma(\text{CH})_2, A_2$	896	-
$\gamma(\text{CH})_2, A_2$	-	-
X-sens, B_2	784	782s
$\gamma(\text{CH})_2, B_1$	775	-
X-sens, A_1	663	673w
X-sens, A_1	428	438s
$\phi(\text{CC})_2, B_1$	397	-
X-sens, B_2	-	-

[34]'den alındı.

Tablo 6.5. M-Ni-G bileşiklerindeki 1,4-diklorobenzenin titreşim dalga sayıları (cm^{-1} ; M=Ni, G=1,4-diklorobenzen)

İşaretleme	1,4 diklorobenzen	Ni-Ni-G
$\nu(\text{CH}), B_{2u}$	3087	-
$\nu(\text{CH}), B_{1u}$	3078	-
$\nu(\text{CC}), B_{1u}$	1477	1462vs
$\nu(\text{CC}), B_{2u}$	1394	-
$\alpha(\text{CCC}), B_{2u}$	1220	-
$\beta(\text{CH}), B_{2u}$	1107	1100w
X-sens, B_{1u}	1090	-
$\beta(\text{CH}), B_{1u}$	1015	-
$\gamma(\text{CH}), A_u$	951	965w
$\gamma(\text{CH}), B_{3g}$	934	943w
$\gamma(\text{CH}), B_{3u}$	819	-
X-sens, B_{1u}	550	-
$\phi(\text{CC}), B_{3u}$	485	487m
$\phi(\text{CC}), A_u$	405	-

[34]'den alındı.

6.4. 1,9-diaminononan Molekülünün Titreşim Frekansının İncelenmesi

Yaptığımız bu çalışmada $M(\text{danon})\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot n\text{G}$ formülü ile verilen Hofmann-danon-tipi klatratlar kimyasal yollardan elde edildi. Ligand olarak kullanılan sıvı 1,9-diaminononan molekülünün serbest haldeki titreşim frekanslarının, klatrat oluştuktan sonraki frekansları ile farklı olduğu ve bu farklılığın bileşik oluşması nedeniyle çevresinin değişmesinden ortaya çıktığı belirlenmiştir.

Sıvı danon molekülünün titreşim frekansları ve klatrat içerisindeki danon molekülüne ait titreşim frekansları diğer araştırmacıların elde ettikleri sonuçlarla karşılaştırılarak incelendi. İşaretlemeler bu araştırmacıların kullandıkları işaretlemelere göre yapıldı ve tablolar halinde sunuldu (Tablo 6.6).

Kullandığımız ligand molekül, koordinasyon kimyasında en çok kullanılan etilendiamin ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ bileşiğinin bir türevidir. Etilendiamin çok dişli ligand olduğundan dolayı iyi kompleks oluşturur ve büyük hacimli konuk moleküllerin yapıya girebilmelerine olanak sağlar [37]. Bazı ligandlarda birden fazla net yük ($\text{C}_2\text{O}_4^{4-}$) veya yük yoğunluğu fazlalığı ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ vb.) bulunabilir. Böyle ligandlara çok dişli (polidentat) ligandlar denir. Ligand molekülümüzün çift dişli olması net yük yoğunluğunun iki yerde olmasından ileri gelir.

Klatratların NH_2 gruplarına ait simetrik ve asimetrik NH_2 bantları zayıf şiddette bantlardır ve yüksek frekansı karakterize ederler. İki NH_2 için gözlenen infrared soğurması 3325 cm^{-1} ve 3361 cm^{-1} bölgesinde belirgin bir omuz (shoulder) ile karakterize edilir (Tablo 6.6). Gözlenen bantlar NH_2 simetrik ve asimetrik esneme frekanslarını gösterir. NH_2 simetrik ve asimetrik esneme frekansları bağlı - NH_2 gruplarının karakteristiği olup sıvı danon molekülünün spektrumunda gözlenen değerlerden $3 \text{ cm}^{-1} - 14 \text{ cm}^{-1}$ ve $18 \text{ cm}^{-1} - 25 \text{ cm}^{-1}$ kadar daha küçüktür. NH_2 esneme titreşim frekanslarının klatratların spektrumunda daha düşük frekanslarda gözlenmesinin nedeni ligand molekülünün azot ucundan metal atomuna bağlı olmasıdır. Klatratlar oluştuktan sonra NH_2 bükülme titreşim frekanslarında da yüksek frekansa kayma olduğu gözlenmiştir. Amin gruplarına ait NH_2 bükülme titreşimleri $1000 \text{ cm}^{-1} - 1400 \text{ cm}^{-1}$ aralığında çeşitli frekanslarda

Tablo 6.6. M-Ni-G bileşiklerindeki 1,9-diaminononan(danon) molekülünün titreşim dalga sayıları (cm^{-1})

İşaretleme	Sıvı danon	Ni-Ni-G G=1,2-diklorobenzen	Ni-Ni-G G=1,3-diklorobenzen	Ni-Ni-G G=1,4 -diklorobenzen
$\nu_a(\text{NH}_2)$	3361vs	3358w	3347w	3355w
$\nu_s(\text{NH}_2)$	3325vs	3300w	3307w	3300w
$\nu(\text{CH}_2)$	2926vs	2925vs	2921vs	2926vs
$\nu(\text{CH}_2)$	2856vs	2853vs	2852vs	2855vs
$\delta(\text{NH}_2)$	1581vs	1585m	1585m	1583m
$\delta(\text{CH}_2)$	1489vs	1460s	1456s	1460s
$\delta(\text{CH}_2)$	1472vs	-	-	-
$\rho_w(\text{CH}_2)$	1390s	-	-	-
$\rho_w(\text{CH}_2)$	-	1378s	1376m	1376s
$\rho_t(\text{CH}_2)$	1313m	1305vw	1306w	1305w
$\rho_t(\text{NH}_2)$	1225w	1223w	1224vw	1225w
$\nu(\text{CN})$	1097vw	1104vw	1105vw	1105vw
$\nu(\text{CN})$	1070w	-	-	-
$\rho_w(\text{NH}_2)$	-	1013vw	1012vw	1013vw
r(CH ₂)	931m	939w	967vw	940vw
r(CH ₂)	877m	872vw	871vw	870vw
r(CH ₂)	721m	720s	722m	723s

[35]'ten alındı.

v= esneme, δ = düzlem içi bükülme, w= düzlem dışı sallanma, t= düzlem dışı bükülme, r= düzlem içi yana sallanma

olabilir. Sıvı danon molekülünü spektrumunda bu titreşim 1313 cm^{-1} 'de ortaya çıkmıştır. Bükülme titreşimindeki yüksek frekansa kaymalar ligandın azot ucundan metal atomuna bağlı olduğunu göstermektedir. NH_2 esneme titreşimindeki düşük frekansa kaymalar ile bükülme titreşimindeki yüksek frekansa kaymaların indüktif etki sonucu ortaya çıktığı düşünülmüştür. CH_2 esneme titreşim frekanslarının da çevre değişimi nedeniyle kaydığı gözlenmiştir (Tablo 6.6). CN esneme titreşim bandında da iskelet yapıya ait kaymalar gözlenmiştir. Sıvı danon molekülünün spektrumunda 1070 cm^{-1} 'de gözlenen bu bandın klatratların spektrumunda farklı olması danon molekülünün azot ucundan M (M=Ni.) metal atomuna bağlandığını göstermektedir

6.5. Bileşiklerin Siyan (CN) Gruplarının Frekanslarının İncelenmesi

Hofmann tipi klatratlar konak tabakalar ve bu tabakalar arası boşlukları dolduran konuk moleküllerden meydana gelmiştir. Klatratların tabaka yapıları düzgün karesel düzende çevrelenmiş $\text{Ni}(\text{CN})_4$ grubu ve metal köprülerinden oluşmuştur. Klatratların infrared spektrumunda $\text{M}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{Ni}$ tabaka yapısından meydana gelen titreşim frekansları Tablo 6.7'de gösterilmiştir. Bu bantlar diğer araştırmacılar tarafından incelenmiş ve benzer titreşim frekanslarıyla karşılaştırılarak belirlenmiştir [37]. Konuk moleküllere göre siyan gruplarının frekans değişimleri incelenmiş ve referans olarak $\text{Na}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ ile $\text{Cd}-\text{Ni}-\text{Bz}$ bileşikleri alınarak siyan gruplarının titreşim frekansları ile karşılaştırılmıştır [33].

Serbest CN grubu $2100 \text{ cm}^{-1} - 2120 \text{ cm}^{-1}$ arasındaki bölgede keskin $\nu(\text{CN})$ esneme titreşim bandı verir. Klatrat yapılarında ise esneme titreşim bandının daha yüksek frekansa kaydığı gözlenmiştir. İncelenen bütün bileşiklerde görülen bu kayma metale bağlanmanın sonucudur. Aynı kayma $\pi(\text{NiC})$ düzlem dışı bükülme ve $\delta(\text{NiCN})$ düzlem içi bükülme titreşim bantlarında da gözlenmiştir.

Bu bantlardaki kaymalar da metale bağlılık göstermektedir. Metale bağlı olan bu kaymalar $\text{Ni}(\text{CN})_4$ 'ün iç modları ile metal azot bağı (M-NC) esneme titreşimlerinin çiftlenimi olarak açıklanır [26]. El-Sayet ve Sheiline, siyan komplekslerine ait esneme titreşim frekanslarının metalin elektronegatifliğine,

Tablo 6.7. M-Ni-G bileşiklerindeki CN gruplarının titreşim dalga sayıları (cm⁻¹)

işaretleme	Na ₂ N(CM) ₄	Cd-Ni-Bz	Ni-Ni-G G=1,2-diklorobenzen	Ni-Ni-G G=1,3- diklorobenzen	Ni-Ni-G G=1,4-diklorobenzen
ν_8 (CN)	2132	2156vs	2164vs	2164vs	2164vs
	2128	-	-	-	-
ν_9 (NiC)	543	544m,br	581m	582m	582m
ν_9 (NiC)	-	-	-	-	-
π (NiC)	448	446vw	471w	458w	486w

[35]'den alındı.

s=kuvvetli, m=orta, w=zayıf, sh=omuz, br=geniş, v=çok

oksidasyon durumuna ve koordinasyon sayısına bağılı olduğunu ifade etmişlerdir [2].

6.6. Konuk Moleküllerin Titreşim Frekanslarının İncelenmesi

Hofmann-danon-tipi klatratlar 1,2-diklorobenzen, 1,3-diklorobenzen, 1,4-diklorobenzen konuk molekülleriyle hazırlandı. Spektrumlar incelendiğinde konuk moleküllerin serbest haldeki titreşim dalga sayıları ile klatrat oluşturduktan sonraki dalga sayılarının birbirine yakın olduğu gözlenmiştir. Konuk moleküllerin klatrat oluşturduktan sonraki titreşim dalga sayılarında önemsiz kaymalar olduğu görülmüştür. Konuk moleküllerin dalga sayılarında gözlenen birkaç cm^{-1} 'lik kaymaların konuk moleküllerin klatrat oluşturması nedeniyle çevresinin değişmesinden kaynaklandığı belirlenmiştir. Bu durum konuk moleküllerin konak örgüdeki diğer moleküllerle kimyasal bir bağ yapmadıklarını göstermektedir. Yapılan elementel analizlerin sonuçları da konak örgüdeki boşluğun bir tane konukğu içine alabilecek kadar büyük olduğunu göstermiştir.

1,2-diklorobenzen, 1,3-diklorobenzen, 1,4-diklorobenzen bileşiklerinin infrared spektrumunda CH düzlem dışı titreşim bandının yüksek frekansa kaydığı gözlenmiştir. Bu kaymanın nedenini benzen halkası ile konak örgüdeki danon molekülü arasındaki zayıf hidrojen bağı ile açıklayabiliriz.

Konuk moleküllerin serbest haldeki titreşim dalga sayıları ile klatrat oluşturduktan sonraki titreşim dalga sayıları Tablo 6.8, Tablo 6.9, Tablo 6.10'da verilmiştir.

Tablo 6.8. M-Ni-G bileşiklerindeki 1,2-diklorobenzenin titreşim dalga sayıları (cm^{-1} ; M=Ni, G=1,2-diklorobenzen)

İşaretleme	1,2 diklorobenzen	Ni-Ni-G
$\nu(\text{CH}), A_1$	3072	-
$\nu(\text{CC}), A_1$	1576	1587s
$\nu(\text{CC}), A_1$	1458	1458s
$\nu(\text{CC}), B_2$	1438	-
$\beta(\text{CH}), B_2$	1252	1251w
X-sens, A_1	1155	1157w
X-sens, B_2	1130	1128w
$\beta(\text{CH}), B_2$	1038	1034m
$\gamma(\text{CH}), A_2$	975	970vw
$\gamma(\text{CH}), B_1$	940	-
$\gamma(\text{CH}), A_2$	850	870vw
$\gamma(\text{CH}), B_1$	748	-
X-sens, B_2	740	740w
X-sens, A_2	660	660m
X-sens, A_1	480	-
$\phi(\text{CC}), B_1$	435	437s
X-sens, B_2	427	419vw

[34]'den alındı.

Tablo 6.9. M-Ni-G bileşiklerindeki 1,3-diklorobenzenin titreşim dalga sayıları (cm^{-1} ; M=Ni, G=1,3-diklorobenzen)

İşaretleme	1,3 diklorobenzen	Ni-Ni-G
$\nu(\text{CH}), A_1$	3071	-
$\nu(\text{CC}), A_1$	1580	1587m
$\nu(\text{CC}), B_2$	1464	1464vs
$\nu(\text{CC}), A_1$	1412	-
$\beta(\text{CH}), B_2$	1258	1252w
X-sens, B_2	1161	1158w
X-sens, A_1	1127	1130vw
$\beta(\text{CH}), B_2$	1079	-
$\gamma(\text{CH}), B_1$	966	996m
$\gamma(\text{CH}), A_2$	896	894w
$\gamma(\text{CH}), A_2$	-	-
X-sens, B_2	784	-
$\gamma(\text{CH}), B_1$	775	-
X-sens, A_1	663	668w
X-sens, A_1	428	438s
$\phi(\text{CC}), B_1$	397	-
X-sens, B_2	-	-

[34]'den alındı.

Tablo 6.10. M-Ni-G bileşiklerindeki 1,4-diklorobenzenin titreşim dalga sayıları (cm^{-1} ; M=Ni, G=1,4-diklorobenzen)

İşaretleme	1,4 diklorobenzen	Ni-Ni-G
$\nu(\text{CH}), B_{2u}$	3087	-
$\nu(\text{CH}), B_{1u}$	3078	-
$\nu(\text{CC}), B_{1u}$	1477	-
$\nu(\text{CC}), B_{2u}$	1394	-
$\alpha(\text{CCC}), B_{2u}$	1220	1223vw
$\beta(\text{CH}), B_{2u}$	1107	1105w,sh
X-sens, B_{1u}	1090	1088m
$\beta(\text{CH}), B_{1u}$	1015	1012m
$\gamma(\text{CH}), A_u$	951	-
$\gamma(\text{CH}), B_{3g}$	934	-
$\gamma(\text{CH}), B_{3u}$	819	819w
X-sens, B_{1u}	550	-
$\phi(\text{CC}), B_{3u}$	485	488w
$\phi(\text{CC}), A_u$	405	405vw

[34]'den alındı.

6.7. Elde Edilen Klatratların Elementel Analiz Sonuçları

Ni(danon)Ni(CN)₄.1,2-diklorobenzen klatratının elementel analizi Anadolu Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünde bulunan EA-1108 Elementel Analizör analiz cihazıyla yapıldı. Ölçülen azot miktarı %13,590, karbon miktarı %40,053, hidrojen miktarı %5,342 olarak belirlendi. Hesaplanan azot miktarı %14,0, karbon miktarı %38,0, hidrojen miktarı 4,366 olarak belirlendi. Bu klatrat için elde edilen % miktarlarının hesaplanan değerlerle uyum içinde olduğu görüldü.

6.8. Hofmann-diam-Tipi Klatrat Yapıları

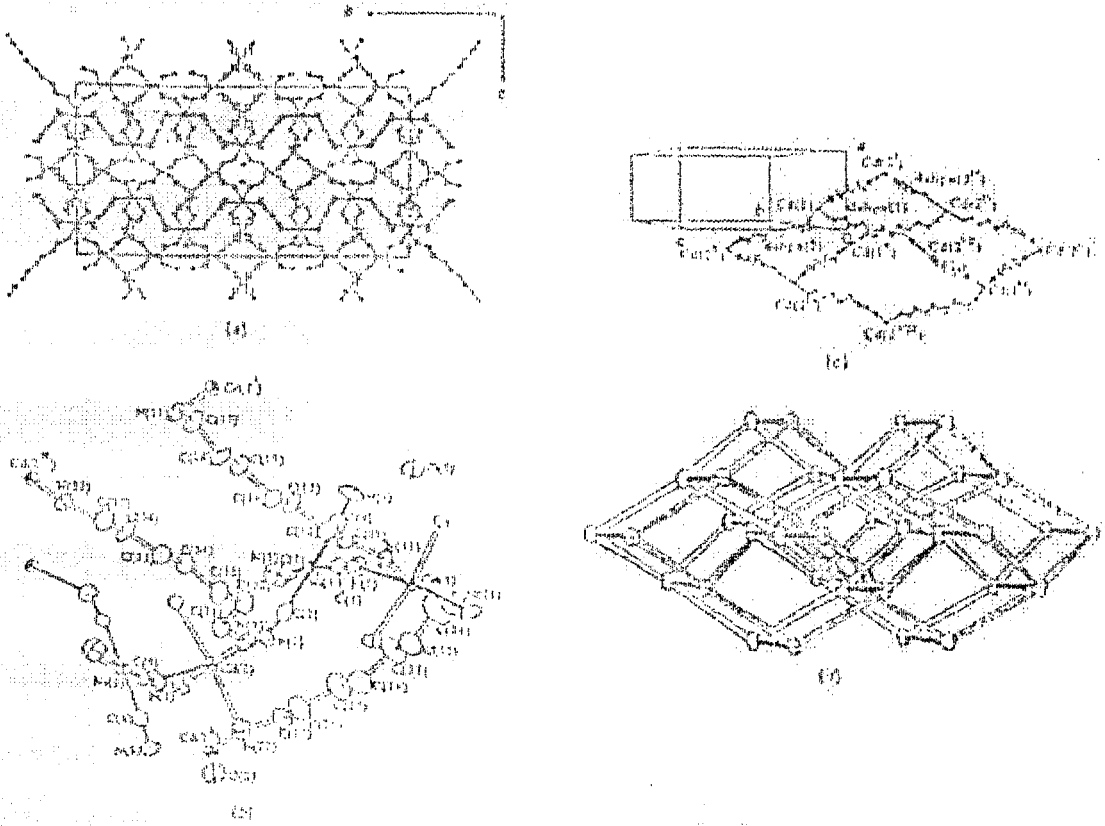
α - ω -diaminoalken, NH₂(CH₂)_nNH₂ (n=2-9), ligand moleküllerinden üç boyutlu (3D) yapılar elde edilmiştir. Üç boyutlu Hofmann-diam-tipi yapılar Hofman tipi Cd(NH₃)₂Ni(CN)₄.2G klatratından türetilmiştir. Bunun için iki boyutlu (2D) örgü tabakaları arasındaki boşlukta karşı karşıya bulunan iki amonyak (NH₃) ligandın iki boyutlu örgüler arasında köprü kurabilen bir diam ligand ile yer değiştirmesi gereklidir [16].

Hofmann-diam-tipi klatratların konak molekülleri, oluşan yeni yapıların boyutlarını belirler. Bu yapılar üç boyutlu kafes şeklinde, iki boyutlu ağ şeklinde ve bir boyutlu zincir şeklinde olabilirler [16]. Yapısal değişiklikler altı koordinasyonlu Cd atomuna bağlı [Ni(CN)₄]²⁻ ve diam ligandın çeşitli zincir modları yüzünden gözlenir. Etilendiamin ve onun bileşiklerinden olan diaminoheptan molekülünün yapıları şöyledir: en-metal sistemlerinin çoğu en molekülünün NCCN yapısı için sözde-cis düzenli düzlemsel beşgen yapıları içerir. Katı halde molekül trans durumdadır ve iki kristal yapısı vardır. Bu kristal yapıların titreşim spektrumları Righini ve Califano tarafından incelenmiştir [37].

M(dahp)Ni(CN)₄.G formülü ile verilen Hofmann-diam-tipi klatratların yapıları Yuge ve Iwamoto tarafından incelenmiştir. Konuk molekül olarak 2-MeC₉H₆N ile H₂O 'yu kullanmışlardır. H₂O konununun oluşturduğu klatratların yapısı şekil 6.1'de verilmiştir. Yapı ortorombiktir ve uzay grubu Pnna 'dır.

Uzunlukları $a=9,621 \text{ \AA}$; $b=38,925 \text{ \AA}$; $c=19,953 \text{ \AA}$ 'dir.

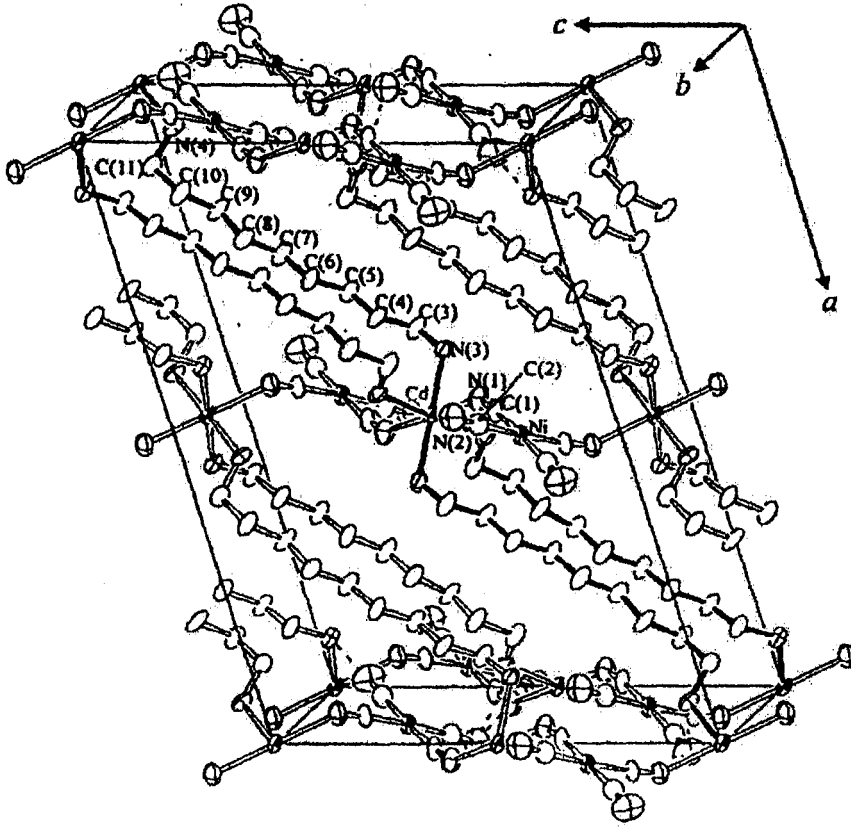
Diamino kompleksi içe nüfuz eden dört katlı ve tek bir dahp köprüsü ile bir araya gelir. Başka bir deyişle kendiliğinden klatrat halini alan bir yapı genellikle göreceli olarak uzun demetli bir kafes için gözlenir. Bir Cd'den diğer Cd atomuna yapılan sözde-tetrahedral dahp genişlemeleri kafes içinde üç boyutlu ve bozuk bir elmas biçimini verir [16]. Konuk moleküllerinin farklı olması yapıların boyutlarını değiştirdiği Iwamoto T. tarafından açıklanmıştır [16].



Şekil 6.1 $\text{Cd(dahp)Ni(CN)}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ' nın yapısı (a) a eksenini boyunca görüntü, (b)asimetrik durum, (c) üç boyutlu Cd(dahp) örgü yapısı, (d) birbirine bağlı üç boyutlu örgülerin elmas biçimi [16]

$\text{Cd}[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_9\text{NH}_2]_2\text{Ni(CN)}_4 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ($m=0-2$) ile temsil edilen Hofmann-danon-tipi klatratın yapısı Yuge ve Iwamoto tarafından incelenmiştir. Bu yapıda danon ligand c-ekseni boyunca Ni(CN)_4 tabakalarına köprü şeklinde bağlanarak $\text{Cd(danon)}_2\text{Ni(CN)}_4$ konak yapısını oluşturur. Burada Ni(CN)_4 tabakaları kare düzlemseldir. Kristalografik verilere göre yapı monoklinikdir ve uzay grubu $C2/c$ 'dir. Atomik uzunlukları ise $a=20,839 \text{ \AA}$, $b=9,141 \text{ \AA}$, $c=15,206 \text{ \AA}$

'dur [37]. Yapıda konuk tabakalar arası boşluğun çok dar olduğu ve içinde konuk molekül barındırmadığı görülmüştür. $\text{Cd}(\text{danon})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ 'ün yapısı Şekil 6,2 'de verilmiştir[37].



Şekil 6.2 $\text{Cd}(\text{danon})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ 'ün kristal yapısı [37]

Elde edilen klatratların infrared spektrumlarına bakarsak hepsinin birbirine çok benzediğini görürüz. Bu benzerlikler bize kompleks yapıların $[\text{M}-\text{Ni}(\text{CN})_4]_{\infty}$ düzlemsel tabakalarından oluştuğunu göstermektedir. Bu tür bileşiklerde $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ anyonları ML^2 kationları ile çevrelenerek $[\text{M}-\text{Ni}(\text{CN})_4]_{\infty}$ düzlemsel tabakalarını oluşturmaktadır. Ligand molekülleri ise bu tabakaların altında ve üstünde yer almaktadır. Ni atomları düzgün karesel düzende siyan(CN) grubuna ait dört karbon atomu ile metal atomları ise siyan grubunun dört azot atomu ve ligand molekülün iki azot atomu ile çevrilidir. Alttan ve üstten $\text{Ni}(\text{CN})_4$ molekülü ile çevrili olan boşluk bir konuğu barındırabilecek kadar büyüktür [28].

$\text{M}(\text{dahp})\text{Ni}(\text{CN})_4$ kompleksinin ve $\text{M}(\text{danon})\text{Ni}(\text{CN})_4$ kompleksinin benzer yapısı daha önce çalışılmış olan $\text{M}(\text{Py})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ (Akyüz S.,1973),

$M(DEF)_2Ni(CN)_4$ (Şenel M.,1988), $M(DMA)_2Ni(CN)_4$ (Kürkçüoğlu G.,1992), komplekslerinde ve $M(1,7\text{-diaminoheptan})Ni(CN)_4 \cdot G$ (Kasap E., Özbay A.,1997), $M(1,8\text{-diaminoktan})Ni(CN)_4 \cdot G$ (Kasap E., Özbay A.,1997) klatratlarında da gözlenmiştir.

7. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada $M(\text{dahp})\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot n\text{G}$ ve $M(\text{danon})\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot n\text{G}$ ($M=\text{Ni}$; $\text{G}=1,2\text{-diklorobenzen}$, $1,3\text{-diklorobenzen}$, $1,4\text{-diklorobenzen}$) formülü ile temsil edilen Hofmann-diam-tipi klatratlar elde edilerek, 4000 cm^{-1} – 400 cm^{-1} infrared spektroskopik bölgesinde incelendi. Klatratların infrared spectrumları incelendiğinde çok benzer oldukları görüldü. Ligand moleküller olan dahp (diaminoheptan) ve danon (diaminononan) moleküllerinden ve $\text{Ni}(\text{CN})_4$ grubundan ileri gelen titreşim badları tespit edildi. Konuk moleküllerin frekansları saptandı ve diğer araştırmacıların sonuçları ile karşılaştırıldı. Elde edilen sonuçların teorik değerler ile uyum içinde olduğu görüldü.

Klatratların ligand frekanslarında klatrat oluşumu nedeniyle serbest moleküle göre kaymalar gözlemlendi. NH_2 simetrik ve asimetrik esneme titreşimlerindeki düşük frekansa kaymalar ile bükülme titreşimlerindeki yüksek frekansa kaymalar ligandın azot ucundan metal atomuna bağlı olduğunu göstermektedir. Bu kaymaların indüktif etki sonucu ortaya çıktığı düşünülmüştür. CN grubunun esneme ve bükülme titreşim frekanslarında gözlenen kaymalarında metale bağlılıktan ileri geldiği belirlendi. Metale bağlı olan bu kaymaların M-N bağı titreşimleri ile $\text{Ni}(\text{CN})_4$ 'ün iç modları arasındaki çiftlenim yüzünden ortaya çıktığı belirlendi. Bu ise ligand molekülünün azot ucundan metal atomuna çift dişli olarak doğrudan bağlı olduğunu ifade eder.

Klatratlardaki $\text{Ni}(\text{CN})_4$ grubuna ait karakteristik $\nu(\text{C-N})$ ve $\delta(\text{NiCN})$ frekans değerleri polimerik tabaka yapısı gösteren Hofmann tipi klatratlara benzemektedir. Bu benzerlikten dolayı elde edilen klatratların, $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ anyonlarının ML^2 katyonları ile çevrelendiği $[\text{M-Ni}(\text{CN})_4]_{\infty}$ düzlemsel tabakalarından oluştuğunu söyleyebiliriz. Klatratların kafes yapılarında $\text{Ni}(\text{CN})_4$ deki nikel atomları düzgün karesel düzende siyan (CN) grubuna ait dört karbon atomu ile metal atomları ise oktahedral düzende siyan grubunun dört azot atomu ve ligand molekülün iki azot atomu ile çevrilidir. Konuk moleküller ise konak örgü içinde oluşan yapısal boşlukları doldurmaktadır. Klatratların spektrumları incelendiğinde konuk moleküllerin titreşim frekanslarının molekül simetrisinden bağımsız oldukları görülmüştür.

Elde edilen klatratlardan bir tanesinin elementel analizi yapıldı. Karbon, hidrojen ve azot miktarlarının ölçülen yüzdeleri ile hesaplanan yüzdeleri karşılaştırıldı. Bu değerler bize elde edilen klatrat yapılarda oluşan boşluklara giren konuk molekül sayısını verdi. Hofmann-tipi klatratlarda konuk moleküllerin sayısı konak yapıyı oluşturan diamin ligandların çokluğuna bağlı olarak 2' den 1' e 3/2 adımlarla kademeli olarak değişir. Yapılan elementel analiz sonuçları $Ni(CN)_4$ molekülü ile çevrelenmiş boşluğun bir tane konuğu içine alabilecek kadar büyük olduğunu göstermiştir. Konuk moleküllerin klatrat oluştuktan sonraki titreşim dalga sayılarında önemsiz kaymalar olduğu görülmüştür. Bu sonuç konuk moleküllerin konak örgüdeki diğer moleküllerle kimyasal bir bağ yapmadıklarını gösterir.

Sonuç olarak bu çalışmada elde edilen klatratların $ML_2Ni(CN)_4 \cdot nG$ genel formülü ile temsil edilen Hofmann tipi klatratlara benzediği saptanmıştır.

KAYNAKLAR

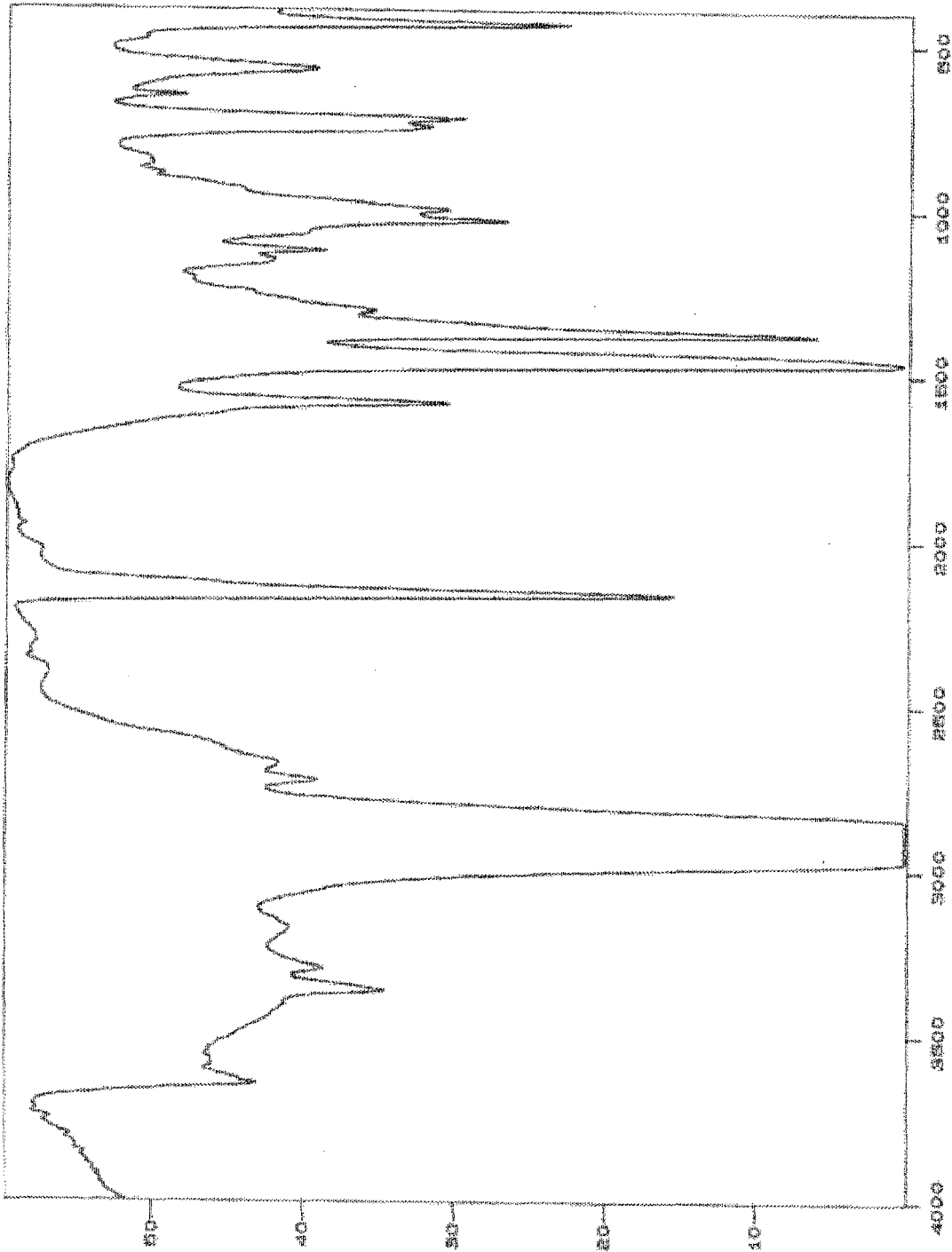
1. RUIZ, E., NOVOA, J.J. ve ALVAREZ, S., *Ab Initio study of the Intermolecular Interaction in the Hofmann clathrates*, Journal of Physics Chemistry, **99**, 2296-2306, (1995).
2. DAVIES, M ve HERZBERG, G., *Spectra of Diatomic Molecules*, Von Nostrand, Newyork and London, (1950).
3. BANWELL, C.N., *Fundamentals of mol. spect.*, Mc Graw-Hill, London, (1972).
4. COTTON, F.A., *Chemical Applications of Group Theory*, Wiley, London, (1970).
5. INGLE, J.D.ve CROUCH, S.R., *Spectrochemical Analysis*. Prntice-Hall, USA, (1988).
6. BAK, B., *Elementary Introduction to Molecular spectra* , North-Holland, (1962).
7. SILVERSTEIN, R.M., BASSLER, G.C.ve MORRIL, T.C. *Spectrometric Identification of Organic Componds*. John Willey-Sons, Singapore, (1991).
8. SKOOG, D.A.ve LEARY, J.J., *Principles of Instumental Analysis*. CRC, USA, (1993).
9. DAVIES, M., *Infrared Spectroscopy and Molecular Structure an Outline of the Principles*. Elsevier, USA, Great Britain , (1972).
10. WOODWARD, L.A., *Introduction to the Theory of Molecular Vibrations and Vibrational Spectroscopy*. Oxford, Great Britain, (1972).
11. ZERBI , G.,*Fundamental frequencies and molecular configuration of biphenyl-I.Re-analysis of its vibrational spectrum*,Spectrochim Acta., **24(a)**, 483-510, (1968).
12. RAO, C.N.R., *Chemical Applications of Infrared Spectroscopy*. Academic Press, USA, (1963).
13. MINCEVA, B., *A Study of Host-Guest Interaction in Hofmann-type Clathrates*, J. Mol. Struc.,**219**, 111-116, (1990).
14. KURODA, R.ve SASAKI,Y.,*The crystal structure of a Hofmann-type clathrate, Mn(NH₃)₂Ni(CN)₄·2C₆H₆*, Acta Crystallografi, Sect.B.,**30**, 687-690, (1974).

15. YUGE, H., MAMADA, A., ASAI, M., NISHIKIORI, S. ve IWAMOTO, T., *Topologically different infinite coordination structure of $[Cd_2Ni(CN)_4 \cdot 2H_2N(CH_2)_nNH_2 \cdot mH_2O]$ complexes ($n=2,7$ and 9 $m=0,2$) caused by the catenation behaviour of the diamine and the $-NC-Ni(CN)_2-CN$ moieties*, Journal of Chemical Society. Dalton Transactions, 3195-3205, (1995).
16. KURODA, R. ve SASAKI, Y., *The crystal structure of a Hofmann-type clathrate, $Mn(NH_3)_2Ni(CN)_4 \cdot 2C_6H_6$* , Acta Crystallographi, Sect. B., **30**, 687-690, (1974).
17. NAKAMOTO, K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. John Wiley-Sons, USA, (1986). IWAMOTO, T., *Recent developments in the chemistry of Hofmann-type and the analogous clathrates*, J. Mol. struct., **75**, 51-65, (1981).
18. 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).
19. DAVIES, J.E.D., et al., *Inclusion compounds, past, present and future*, Inclusion Phenomena, **1**, 3-44, (1983).
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, $Cd(NH_3)_2Ni(CN)_4 \cdot 2C_6H_6$* , (1969).
23. KÜRKCÜOĞLU, G. , *N,N Dimetiltiyoforamid 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: $M(1,8\text{-diaminooctane})Ni(CN)_4 \cdot G$ ($M=Co, Ni$ or Cd ; $G=Aromatic$ Guest Molecules)*, Journal of Molecular Recognition in Chemistry, **28**, 335-347, (1997).

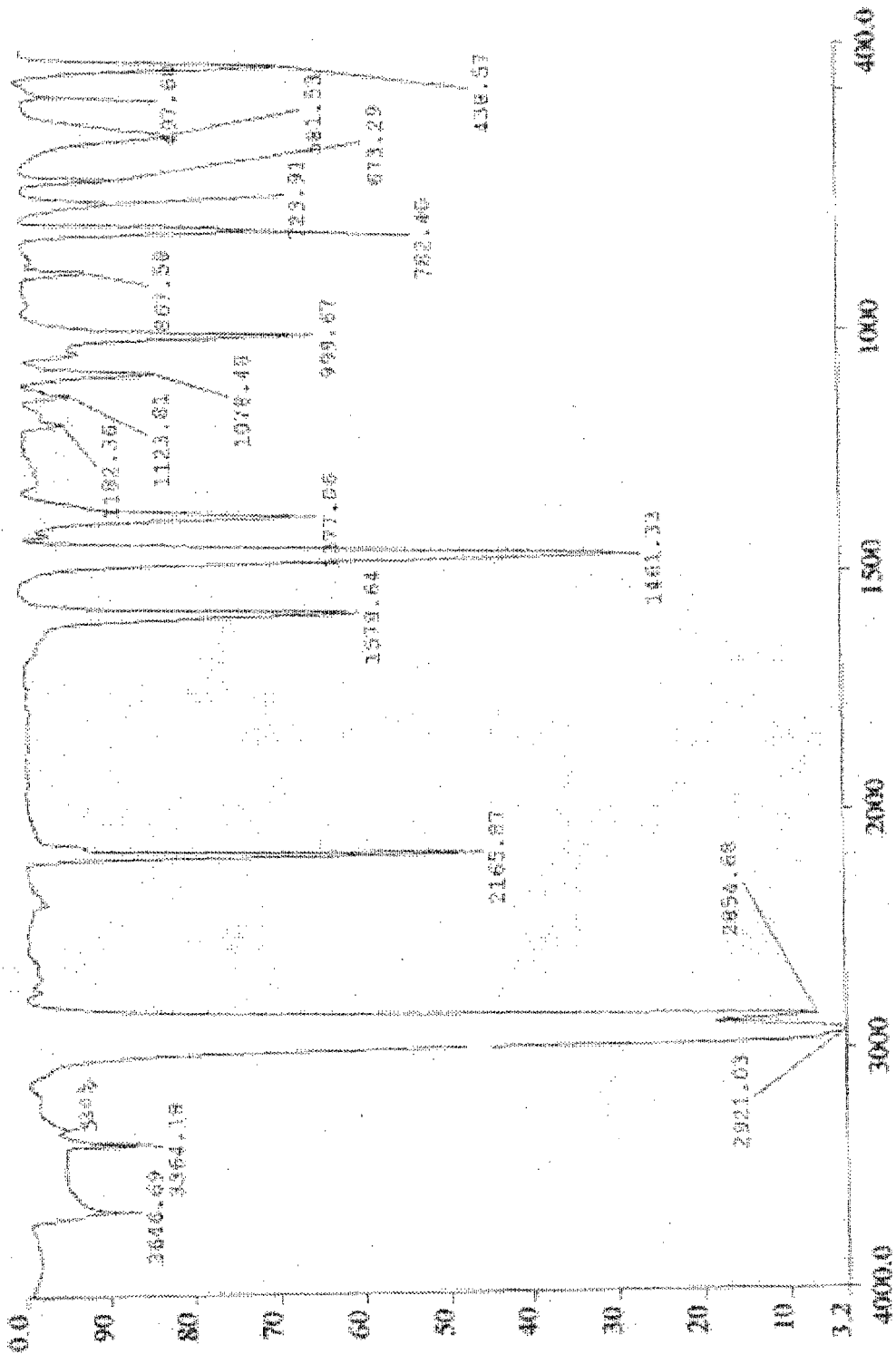
25. YUGE, H., ASAI, M., MAMADA, A., NISHIKIORI, S. ve IWAMOTO, T., *The crystal structure of α , ω -diaminoalkane-cadmium(II) tetracyanonickelate(II)-Aromatic molecule inclusion compounds. VII: Three dimensional host structure built of catena-[Cadmium(II) tetra- μ -cyanickelate(II)] layers and 1,3-diaminopropane, 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. COLEMAN, P.B., *Practical Sampling Techniques for Infrared Analysis*. CRC, Boca Raton, Ann Arbor, London, Tokyo, (1993).
29. 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).
30. AKYÜZ, S., *Bazı Hofmann Tipi Klatratlar ve Pyridine Komplekslerinin IR Bölgede Spektroskopik İncelenmesi*. , 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, 425-430, (1997).
32. SERTBAKAN, T.R., SAĞLAM, S., KASAP, E. ve KANTARCI, Z., *Infrared spectroscopic study of the Hofmann-dadn-type clathrates: $M(1,10\text{-diaminodecane})\text{Ni}(\text{CN})_4$, 1,5G ($M=\text{Co}, \text{Ni}$ or Cd ; $G=\text{chlorobenzene}$, 1,2-, 1,3- or 1,4-dichlorobenzene)*, Vibrational Spectroscopy, 249-255, (2000).
33. 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=naftalin, benzen, antrasen, fenantren*). Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, (1999).
34. ŞENYEL, M. ve ŞAPÇI, S. G., *N,N Dimetilasetamid Tetrasiyanonikelat Komplekslerinin IR Spektroskopik Bölgesinde İncelenmesi*, Fen Edebiyat Dergisi, IV, 1, 119-128, (1992).
35. GIORGINI, M.G., PELLETTI, M.R., PALIANNI, G. ve CATALIOTTI, R.S., *Vibrational spectra and assignments of ethylene-diamine and its deuterated derivatives*. Journal of Raman Spectroscopy, 14, 16-21, (1983).
36. ŞENYEL, M. ve ARAL, E., *Alternatif Moleküler Elek Olarak Hofmann Tipi Bileşikler*, Fen Edebiyat Dergisi, 3, 2, 65-69, (1991).
37. PERKINS, W.D., *Fourier Transform-Infrared Spectroscopy*, J. Chem. Education, 63, 1, 5-9, (1986).
38. BÜTTNER, H.G. ve KEARLEY, G.J., *Structure of the Hofmann Clathrates $Ni(NH_3)_2 Ni(CN)_4 \cdot 2C_6 H_6$ and $Zn(NH_3)_2 Ni(CN)_4 \cdot 2C_6 H_6$* , Acta Cryst., 50, 431-435, (1996).

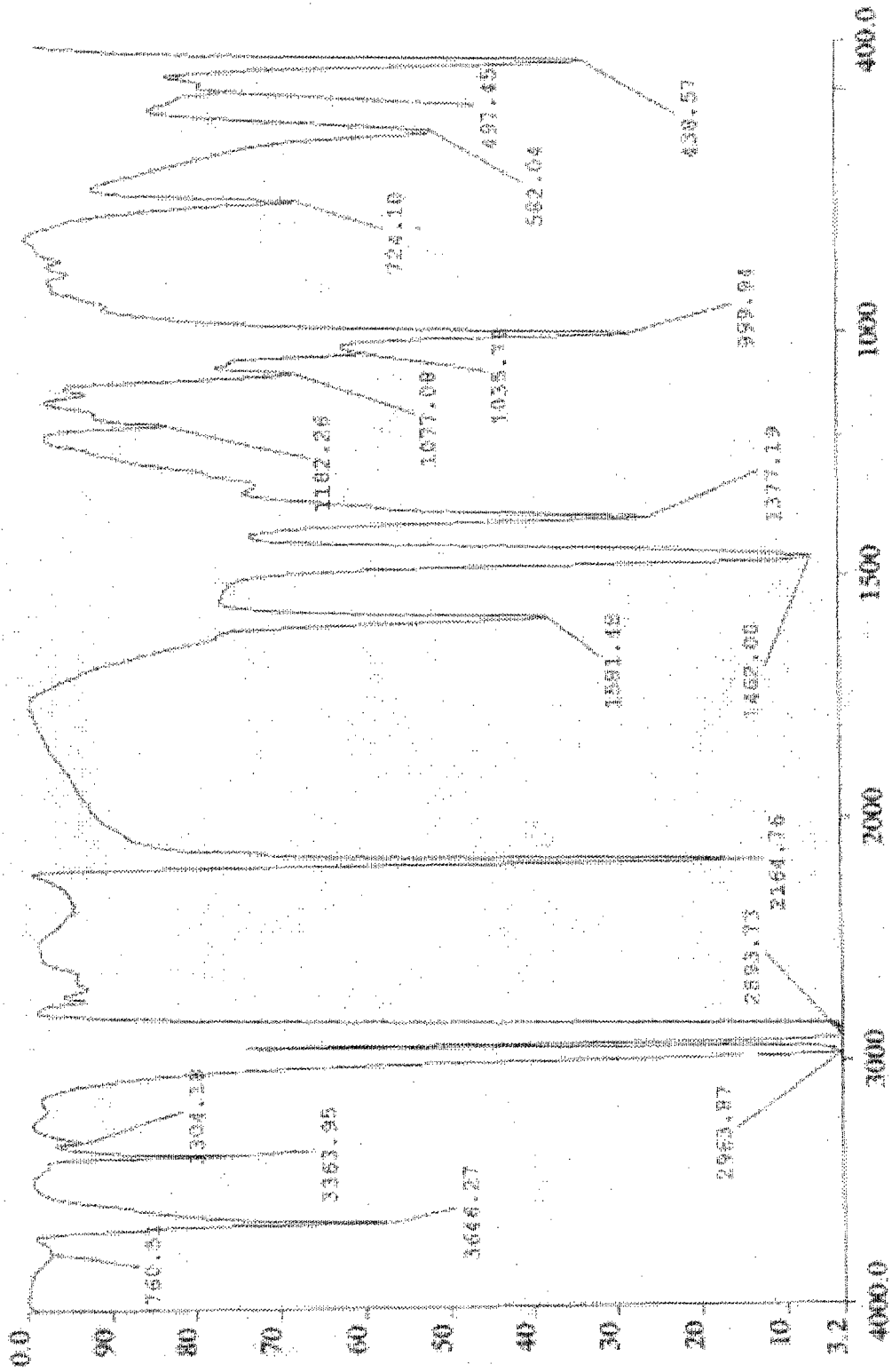
9. EKLER



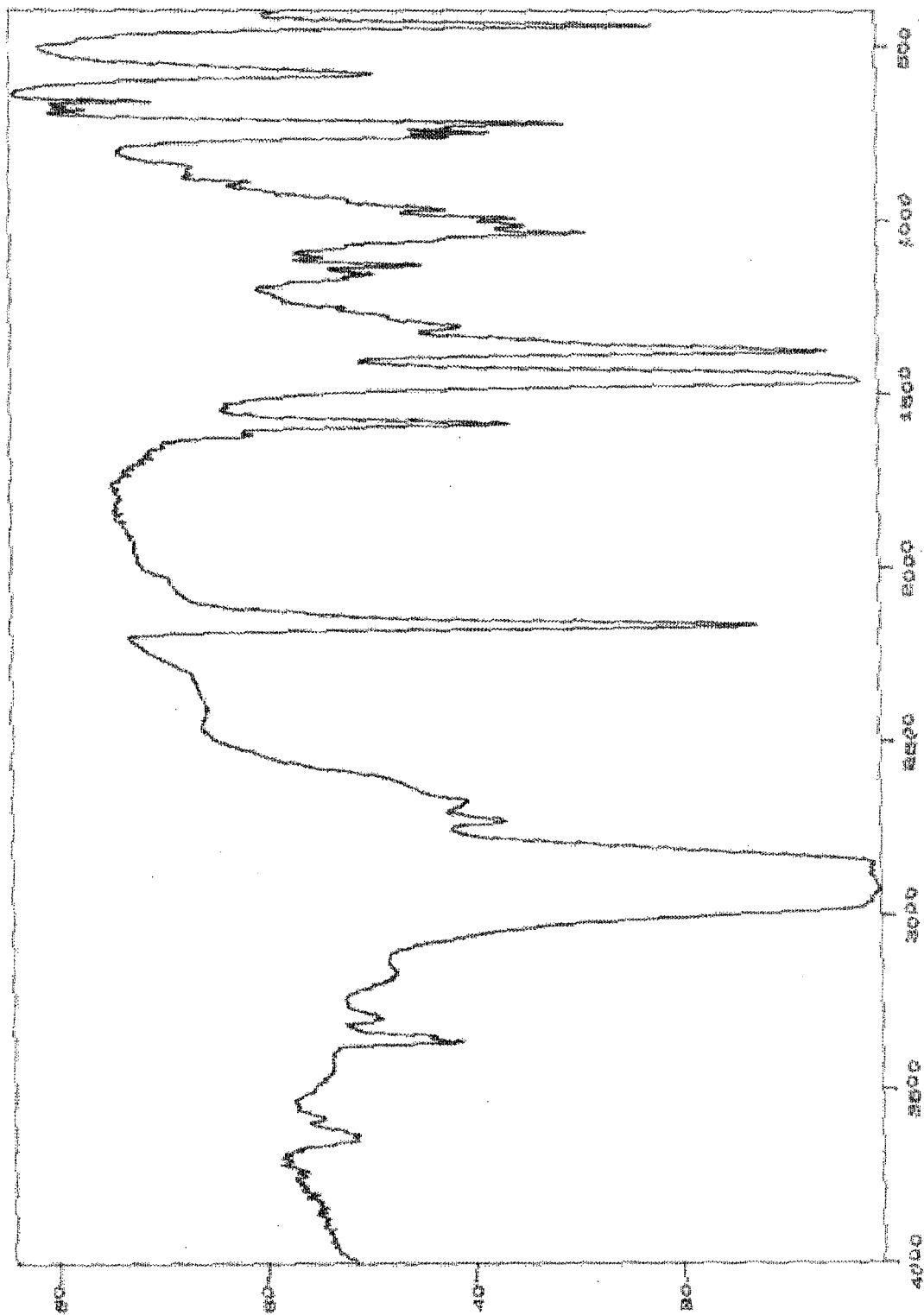
EK 1.Ni(dahp) Ni(CN)₄·1,2-diklorobenzen'in infrared spektrumu (cm⁻¹)



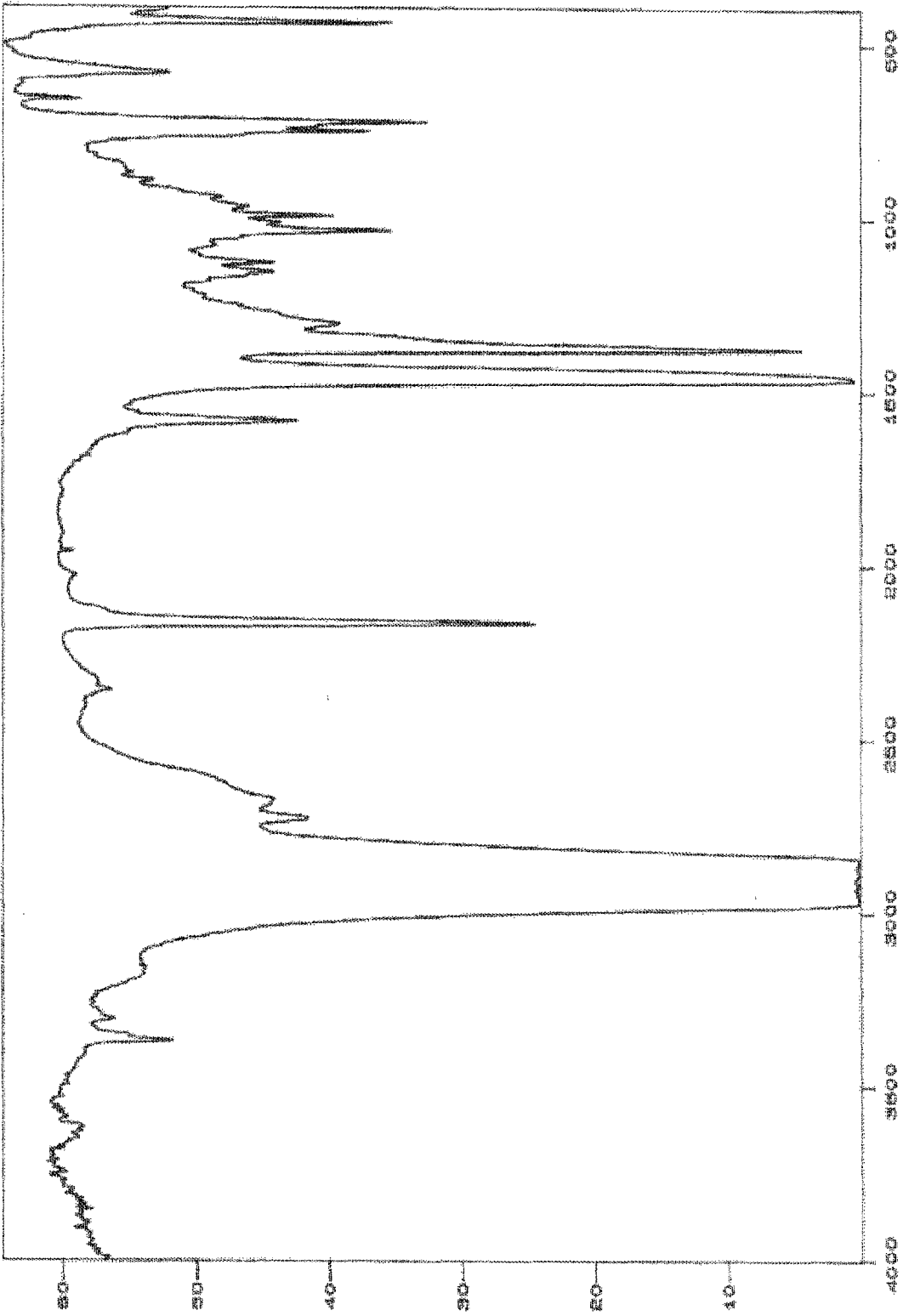
EK 2.Ni(dahp) Ni(CN)₄. 1,3-diklorobenzen'in infrared spektrumu (cm^{-1})



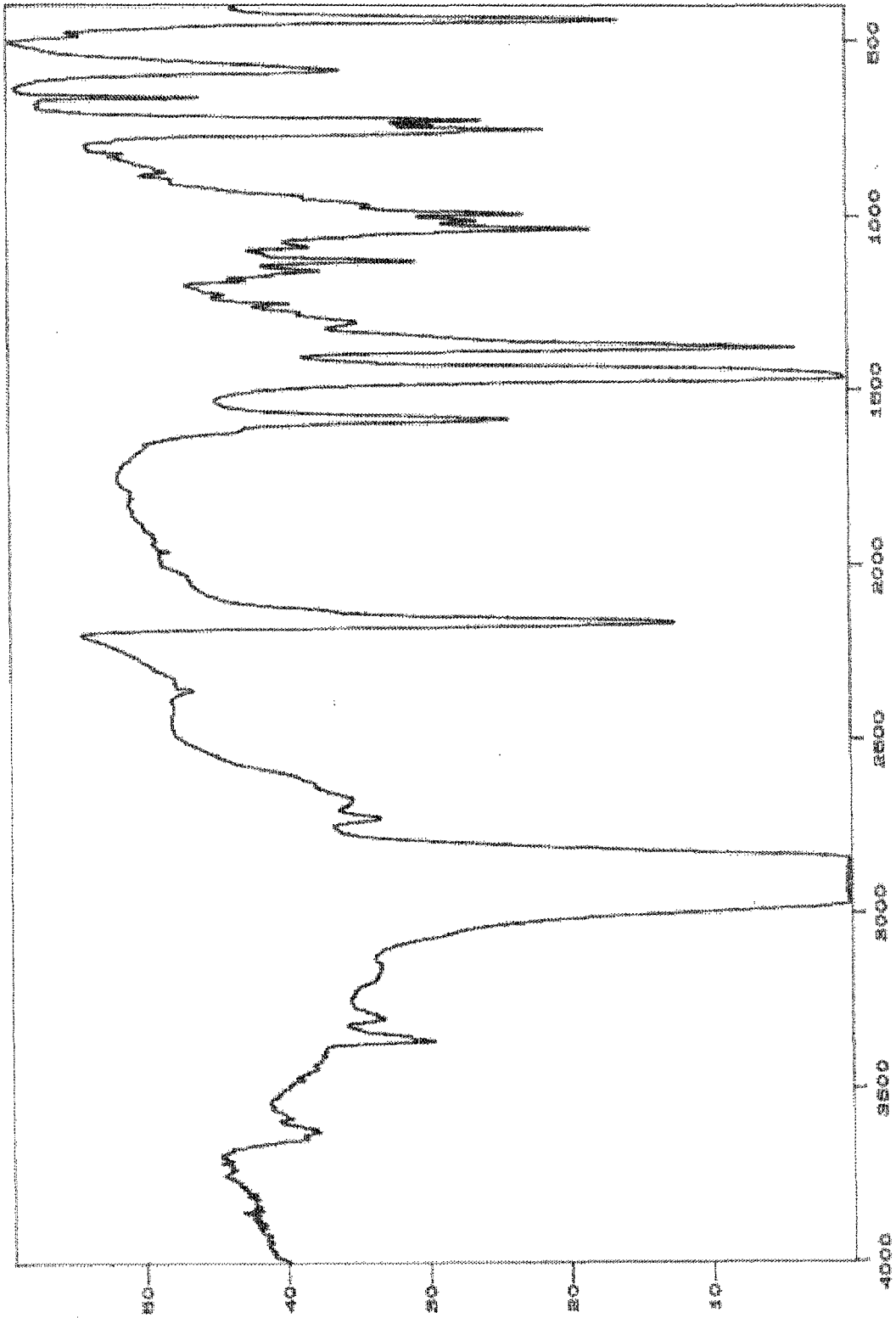
EK 3. Ni(dahp)Ni(CN)₄·1,4-diklorobenzen'in infrared spektrumu (cm⁻¹)



EK 4.Ni(danon) Ni(CN)₄. 1,2-diklorobenzen'in infrared spektrumu (cm⁻¹)



EK 5. Ni(danon) Ni(CN)₄ 1,3-diklorobenzen'in infrared spektrumu (cm⁻¹)



EK 6.Ni(danon) Ni(CN)₄ 1,4-diklorobenzen'in infrared spektrumu (cm⁻¹)