

**HOFMANN-CBA-TİPİ BAZI KONAK VE KONAK-  
KONUK BİLEŞİKLERİNİN TİTREŞİM  
SPEKTROSKOPİK VE GRAVİMETRİK YÖNTEM  
İLE İNCELENMESİ**

**M. Türkay AYTEKİN AYDIN**  
Doktora Tezi

**Fen Bilimleri Enstitüsü**  
**Atom ve Molekül Fiziki Bilim Dalı**  
**Ocak-2005**

**“Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri  
Komisyonunca kabul edilen 021033 nolu proje kapsamında desteklenmiştir.”**

## JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Türkay Aytekin Aydın'ın Hofmann-Cba-Tipi Bazı Konak ve Konak-Konuk Bileşiklerinin Titreşim Spektroskopik ve Gravimetrik Yöntem İle İncelenmesi başlıklı Fizik Anabilim Dalındaki, Doktora tezi 07.01.2005 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	: Prof.Dr. Mustafa ŞENYEL	
Üye	: Prof.Dr. Kudret ÖZDAŞ	
Üye	: Prof.Dr. Mehmet ŞİMŞEK	
Üye	: Yard.Doç.Dr. Murat TANIŞLI	
Üye	: Yard.Doç.Dr. Güneş KÜRKÇÜOĞLU	

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 26.01.2005..tarih ve ....4/1..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

Prof. Dr. Altuğ İFTAR  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Müdürü



## ÖZET

Doktora Tezi

### HOFMANN-CBA-TİPİ BAZI KONAK ve KONAK-KONUK BİLEŞİKLERİNİN TİTREŞİM SPEKTROSKOPİK ve GRAVİMETRİK YÖNTEM İLE İNCELENMESİ

M. TÜRKAY AYTEKİN AYDIN

Anadolu Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Fizik Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mustafa ŞENYEL  
2005, 102 sayfa

Bu çalışmada, Hofmann-tipine benzer  $M(C_4H_7NH_2)_2Ni(CN)_4$  ( $M=Ni$  veya  $Co$ ) konak ve  $M(C_4H_7NH_2)_2Ni(CN)_4.nG$  ( $M=Ni$  veya  $Co$ ;  $G=benzen, 1,2-1,3-, 1,4-diklorobenzen, naftalin; n=konuk sayısı$ ) konak-konuk bileşikleri kimyasal yollardan elde edilmiştir. Elde edilen bu bileşiklerin infrared spektrumları FT-IR spektrometresi ile  $4000cm^{-1}-400cm^{-1}$  spektroskopik bölgesinde kaydedilmiştir. Bu spektrumlardan ligand molekülün,  $Ni(CN)_4^{2-}$  iyonunun ve konuk moleküllerin titreşim dalga sayıları belirlenmiştir. Konuk moleküllerin konak bileşikleri tarafından hapsedilme ve serbest bırakılma süreçleri ise oda sıcaklığında gravimetrik yöntemle incelenmiştir. Ayrıca elde edilen konak ve bazı konak-konuk bileşiklerinin elementel analizleri yapılarak moleküler yapının desteklendiği görülmüştür. Yapılan bu incelemeler ile elde edilen konak ve konak-konuk bileşiklerinin Hofmann tipine benzer yapıda oldukları, ligand molekül siklobütülinin azot atomundan M metal atomuna bağlı olduğu, konuk moleküllerin ise tabakalar arasında oluşan yapısal boşluklara hapsedildikleri sonucuna varılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Konak Bileşik, Konak-Konuk Bileşik, Siklobütülinin,  
Konuk Molekül, İnfrared Spektrumu

## ABSTRACT

PhD Thesis

### VIBRATIONAL SPECTROSCOPIC AND GRAVIMETRIC STUDY OF SOME HOFMANN-CBA-TYPE HOST AND HOST-GUEST COMPOUNDS

M. TÜRKAY AYTEKİN AYDIN

Anadolu University  
Graduate School of Sciences  
Physics Program

Supervisor: Prof. Dr. Mustafa ŞENYEL  
2005, 102 pages

In this study, similar to Hofmann type  $M(C_4H_7NH_2)_2Ni(CN)_4$  ( $M=Ni$  or  $Co$ ) host and  $M(C_4H_7NH_2)_2Ni(CN)_4.nG$  ( $M=Ni$  or  $Co$ ;  $G=$ benzene, 1,2-, 1,3-, 1,4-dichlorobenzene, naphthalene;  $n=$ the number of guest) host-guest compounds were obtained chemically. The infrared spectra of these compounds were recorded with FT-IR spectrometer in the spectroscopic region of  $4000cm^{-1}$ - $400cm^{-1}$  from these spectra the vibrational wave number of ligand molecule,  $Ni(CN)_4^{2-}$  ion and guest molecules were determined. The absorption and the liberation processes of the guest molecules in the host compounds were examined at room temperature by gravimetric method. Otherwise, it was seen that the molecular structure was supported by making instrumental analysis of host and some host-guest compounds. By analysing the structures of host and host-guest compounds were found to be similar to those of Hofmann type compounds, ligand molecule cyclobutylamine were coordinated to  $M$  metal atom from cyclobutylamine's nitrogen atom, the guest molecules were imprisoned in the structural cavities between the sheets.

**Keywords:** Host Compound, Host-Guest Compound, Cyclobutylamine,  
Guest Molecule, Infrared Spectrum

## TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleşmesinde desteğini ve yardımlarını esirgemeyen hocam Sayın Prof. Dr. Mustafa ŞENYEL'e teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince destek ve yardımlarını hiç esirgemeyen hocam Sayın Yard. Doç. Dr. Murat TANIŞLI'ya teşekkür ederim.

FT-IR spektrometresini kullanmama izin veren Anadolu Üniversitesi Bitki İlaç ve Bilimsel Araştırmalar Merkezi'ne ve spektrumların alınmasında yardımcı olan Sayın Araş. Gör. Özgür ALVER'e teşekkür ederim. Çalışmalarım süresince yardımlarından dolayı Sayın Yard. Doç. Dr. Güneş KÜRKÇÜOĞLU'na teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince manevi destekleri için sevgili eşim Sinan AYDIN'a ve aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT .....	ii
TEŞEKKÜR .....	iii
İÇİNDEKİLER .....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....	x
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>2. MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİ .....</b>	<b>3</b>
2.1. Moleküler Titreşimler.....	6
2.2. Moleküler Simetri.....	8
2.3. Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimleri.....	10
2.4. Titreşim Spektroskopisi.....	11
2.4.1. İnfrared (Kırmızı Ötesi) Spektroskopisi.....	11
2.4.2. Raman Spektroskopisi.....	15
2.5. İnfrared Spektral Bölgeleri .....	20
2.6. Grup Frekansları .....	22
2.7. Grup Frekanslarını Etkileyen Faktörler .....	22
2.7.1. Molekül İçi Etkiler .....	22
2.7.1.1. Çiftlenim .....	23
2.7.1.2. Komşu bağın kuvvet sabiti etkisi.....	23
2.7.1.3. Elektronik etki.....	24
2.7.1.4. Molekül dışı etkiler.....	24
2.8. Katıların (Moleküler Kristallerin) İnfrared Spektrumları.....	25
<b>3. KONAK-KONUK BİLEŞİKLERİ .....</b>	<b>27</b>

3.1. Hofmann Tipi Konak-Konuk Bileşikleri .....	28
<b>4. DENEYSEL TEKNİK VE CİHAZLAR.....</b>	<b>33</b>
4.1. Bileşiklerin Elde Edilmesi .....	33
4.2. Kullanılan Teknik ve Cihazlar .....	34
4.2.1. Fourier Transform İnfrared ( FT-IR) Spektrometresi.....	34
4.2.2. Elementel Analiz Cihazı (CHNS-O 932) .....	37
4.2.3. Katıların İnfrared Spektrumlarının Alınması .....	38
4.2.4. Konak-Konuk Bileşiklerinin Gravimetrik (Tartım) Analizi .....	40
<b>5. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA .....</b>	<b>41</b>
5.1. $M(CBA)_2Ni(CN)_4.nG$ ( $CBA=C_4H_7NH_2$ ; $M=Ni$ veya $Co$ ; $G=$ benzen, 1,2-, 1,3-, 1,4-diklorobenzen, naftalin; $n=$ konuk sayısı) Konak-Konuk ve $M(CBA)_2Ni(CN)_4$ ( $CBA=C_4H_7NH_2$ ; $M=Ni$ veya $Co$ ) Konak Bileşikleri.....	41
5.1.1. $[M-Ni(CN)_4]_{\infty}$ Polimerik Yapı Titreşimleri .....	41
5.1.2. Siklobütülamın (CBA) Ligand Molekülünün Titreşimleri .....	44
5.1.3. Gravimetrik Analiz Sonuçları ve Konuk Moleküllerin Hapsedilmesi Sonucu Gözlenen Spektral Değişiklikler.....	47
5.1.4. Konuk Moleküllerin Titreşimleri .....	49
5.1.5. Elde Edilen Bileşiklerin Elementel Analiz Sonuçları .....	53
5.1.6. Sonuçlar ve Tartışma.....	54
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>57</b>
<b>EKLER.....</b>	<b>63</b>
EK-1 Hofmann-CBA-Tipi Konak ve Konak-Konuk Bileşiklerinin İnfrared Spektrumları.....	63
EK-2 Hofmann-CBA-Tipi Konak-Konuk Bileşiklerinden Konuk Moleküllerinin Serbest Bırakılma Süreçleri .....	92

## ŞEKİLLER DİZİNİ

2.1.	İki atomlu bir molekülün enerji seviyeleri.....	5
2.2.	Elektromanyetik spektrum.....	5
2.3.	Üç atomlu bir molekülün titreşimleri .....	7
2.4.	Su molekülünün simetrisi ve üç temel titreşimi .....	14
2.5.	Su molekülünün titreşimlerinin neden olduğu dipol momentteki değişim.....	14
2.6.	Karbondioksit molekülünün simetrisi ve temel titreşimleri .....	15
2.7.	Raman saçılmasını gösteren enerji seviye diyagramı .....	18
2.8.	Su molekülünün titreşimleri süresince kutuplanabilir elipsoidi .....	19
2.9.	Karbondioksit molekülünün titreşimleri süresince kutuplanabilir elipsoidi .....	20
3.1.	Bir konak-konuk bileşiğinin oluşum prensibi.....	27
3.2.	Hidrokinon konak-konuk bileşiğinin yapısal birimi.....	28
3.3.	Hofmann tipi benzen konak-konuk bileşiklerindeki atom, molekül ve iyonların bağlanmış şekilleri.....	29
3.4.	Hofmann tipi benzen konak-konuk bileşiğinin yapısal şekli.....	30
3.5.	Hofmann tipine benzer konak-konuk bileşiklerinin türetilmesi .....	31
3.6.	Hofmann tipine benzer konak-konuk bileşiklerinin yapısı.....	32
4.1.	Dedektör çıkışının frekansa bağlılığı.....	35
4.2.	Sinüs dalgalarının toplanması.....	35
4.3.	Fourier transform infrared spektrometresi tekniğinin basit şeması .....	35
4.4.	FT-IR spektrometresinin şeması.....	36
4.5.	Michelson interferometresinin optik diyagramı .....	37
4.6.	Bir mull numunenin potasyum bromür pencereler arasında sıkıştırılması .....	39
5.1.	$Ni(CN)_4^{2-}$ iyonun şematik diyagramı.....	42
E1.1	Nujol yağının infrared spektrumu.....	64
E1.2	Hegzakloro-1,3-bütadien yağının infrared spektrumu.....	65
E1.3	Sıvı siklobütülinin molekülünün infrared spektrumu .....	66
E1.4	Ni-CBA-Ni konak bileşiğinin infrared spektrumu .....	67



E1.5	Co-CBA-Ni konak bileşiminin infrared spektrumu.....	68
E1.6	Ni-CBA-Ni-Benzen konak-konuk bileşiminin infrared spekturumu.....	69
E1.7	Ni-CBA-Ni-1,2-Diklorobenzen konak-konuk bileşiminin infrared spekturumu .....	70
E1.8	Ni-CBA-Ni-1,3-Diklorobenzen konak-konuk bileşiminin infrared spekturumu .....	71
E1.9	Ni-CBA-Ni-1,4-Diklorobenzen konak-konuk bileşiminin infrared spekturumu .....	72
E1.10	Ni-CBA-Ni-Naftalin konak-konuk bileşiminin infrared spekturumu ....	73
E1.11	Co-CBA-Ni-Benzen konak-konuk bileşiminin infrared spekturumu .....	74
E1.12	Co-CBA-Ni-1,2-Diklorobenzen konak-konuk bileşiminin infrared spekturumu .....	75
E1.13	Co-CBA-Ni-1,3-Diklorobenzen konak-konuk bileşiminin infrared spekturumu .....	76
E1.14	Co-CBA-Ni-1,4-Diklorobenzen konak-konuk bileşiminin infrared spekturumu .....	77
E1.15	Co-CBA-Ni-Naftalin konak-konuk bileşiminin infrared spekturumu....	78
E1.16	Sıvı siklobütülinin molekülünün infrared spektrumu (hegzakloro-1,3-bütadien içinde).....	79
E1.17	Ni-CBA-Ni konak bileşiminin infrared spektrumu (hegzakloro-1,3-bütadien içinde) .....	80
E1.18	Co-CBA-Ni konak bileşiminin infrared spektrumu (hegzakloro-1,3-bütadien içinde) .....	81
E1.19	Ni-CBA-Ni-Benzen konak-konuk bileşiminin infrared spekturumu (hegzakloro-1,3-bütadien içinde).....	82
E1.20	Ni-CBA-Ni-1,2-Diklorobenzen konak-konuk bileşiminin infrared spekturumu (hegzakloro-1,3-bütadien içinde).....	83
E1.21	Ni-CBA-Ni-1,3-Diklorobenzen konak-konuk bileşiminin infrared spekturumu (hegzakloro-1,3-bütadien içinde).....	84
E1.22	Ni-CBA-Ni-1,4-Diklorobenzen konak-konuk bileşiminin infrared spekturumu (hegzakloro-1,3-bütadien içinde).....	85

E1.23	Ni-CBA-Ni-Naftalin konak-konuk bileşiminin infrared spekturumu (hegzakloro-1,3-bütadien içinde).....	86
E1.24	Co-CBA-Ni-Benzen konak-konuk bileşiminin infrared spekturumu (hegzakloro-1,3-bütadien içinde).....	87
E1.25	Co-CBA-Ni-1,2-Diklorobenzen konak-konuk bileşiminin infrared spekturumu (hegzakloro-1,3-bütadien içinde).....	88
E1.26	Co-CBA-Ni-1,3-Diklorobenzen konak-konuk bileşiminin infrared spekturumu (hegzakloro-1,3-bütadien içinde).....	89
E1.27	Co-CBA-Ni-1,4-Diklorobenzen konak-konuk bileşiminin infrared spekturumu (hegzakloro-1,3-bütadien içinde).....	90
E1.28	Co-CBA-Ni-Naftalin konak-konuk bileşiminin infrared spekturumu (hegzakloro-1,3-bütadien içinde).....	91
E2.1	Ni-CBA-Ni-Benzen konak-konuk bileşiminden benzenin serbest bırakılma süreci .....	93
E2.2	Ni-CBA-Ni-1,2-Diklorobenzen konak-konuk bileşiminden 1,2-diklorobenzenin serbest bırakılma süreci .....	94
E2.3	Ni-CBA-Ni-1,3-Diklorobenzen konak-konuk bileşiminden 1,3-diklorobenzenin serbest bırakılma süreci .....	95
E2.4	Ni-CBA-Ni-1,4-Diklorobenzen konak-konuk bileşiminden 1,4-diklorobenzenin serbest bırakılma süreci .....	96
E2.5	Co-CBA-Ni-Benzen konak-konuk bileşiminden benzenin serbest bırakılma süreci .....	97
E2.6	Co-CBA-Ni-1,2-Diklorobenzen konak-konuk bileşiminden 1,2-diklorobenzenin serbest bırakılma süreci .....	98
E2.7	Co-CBA-Ni-1,3-Diklorobenzen konak-konuk bileşiminden 1,3-diklorobenzenin serbest bırakılma süreci .....	99
E2.8	Co-CBA-Ni-1,4-Diklorobenzen konak-konuk bileşiminden 1,4-diklorobenzenin serbest bırakılma süreci .....	100
E2.9	Ni-CBA-Ni-nG konak-konuk bileşiklerinden konukların serbest bırakılma süreçleri .....	101
E2.10	Co-CBA-Ni-nG konak-konuk bileşiklerinden konukların serbest bırakılma süreçleri .....	102

## ÇİZELGELER DİZİNİ

2.1.	Dalga boyu, dalga sayısı ve frekans cinsinden infrared spektral bölgeleri ..	21
2.2.	İnfrared grup dalga sayıları .....	23
5.1.	M-CBA-Ni-nG (CBA=C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> NH <sub>2</sub> ; M=Ni veya Co; G=benzen, 1,2-,1,3-, 1,4-diklorobenzen, naftalin; n=konuk sayısı) konak-konuk ve M-CBA-Ni (CBA=C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> NH <sub>2</sub> ; M=Ni veya Co) konak bileşiklerindeki Ni(CN) <sub>4</sub> <sup>2-</sup> iyonunun titreşim dalga sayıları .....	42
5.2.	M-CBA-Ni-nG (CBA=C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> NH <sub>2</sub> ; M=Ni veya Co; G=benzen, 1,2-, 1,3-, 1,4-diklorobenzen, naftalin; n=konuk sayısı) konak-konuk ve M-CBA-Ni (CBA=C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> NH <sub>2</sub> ; M=Ni veya Co) konak bileşiklerindeki siklobütülinin titreşim dalga sayıları .....	45
5.3.	M-CBA-Ni (CBA=C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> NH <sub>2</sub> ; M=Ni veya Co) konak bileşiklerine hapsedilen konuk moleküllerin sayısı ve konuk moleküllerin hapsedilme süreleri .....	48
5.4.	M-CBA-Ni-2G (CBA=C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> NH <sub>2</sub> ; M=Ni veya Co; G=benzen) konak-konuk bileşiklerindeki benzenin titreşim dalga sayıları .....	50
5.5.	M-CBA-Ni-2G (CBA=C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> NH <sub>2</sub> ; M=Ni veya Co; G=1,2-diklorobenzen) konak-konuk bileşiklerindeki 1,2-diklorobenzenin titreşim dalga sayıları .....	51
5.6.	M-CBA-Ni-2G (CBA=C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> NH <sub>2</sub> ; M=Ni veya Co; G=1,3-diklorobenzen) konak-konuk bileşiklerindeki 1,3-diklorobenzenin titreşim dalga sayıları .....	52
5.7.	M-CBA-Ni-nG (CBA=C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> NH <sub>2</sub> ; M=Ni veya Co; G=1,4-diklorobenzen; n=0,05 ve 0,09) konak-konuk bileşiklerindeki 1,4-diklorobenzenin titreşim dalga sayıları .....	53
5.8.	M-CBA-Ni-G (CBA=C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> NH <sub>2</sub> ; M=Ni veya Co; G=naftalin) konak-konuk bileşiklerindeki naftalinin titreşim dalga sayıları .....	53
5.9.	Elde edilen bileşiklerin elementel analiz sonuçları .....	54

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

M	: Metal
L	: Ligand
G	: Konuk molekül
N	: Atom sayısı
FT-IR	: Fourier Transform İnfrared
$\Delta E$	: Molekülün iki enerji seviyesi arasındaki fark
$E_2$	: Üst enerji seviyesi
$E_1$	: Alt enerji seviyesi
h	: Planck sabiti
$\lambda$	: Dalga boyu
$\bar{\nu}$	: Dalga sayısı
$\nu$	: Titreşim frekansı
$\nu$	: Titreşim kuantum sayısı
j	: Dönme kuantum sayısı
$\mu$	: Dipol moment vektörü
$\Psi_n$	: n seviyesindeki titreşim dalga fonksiyonu
$\Psi_m$	: m seviyesindeki titreşim dalga fonksiyonu
d $\tau$	: Hacim elemanı
$\alpha$	: Kutuplanma yatkınlığı katsayısı
<b>E</b>	: Elektrik alan vektörü
Q	: Titreşim koordinatı
$\delta$	: Optik yol farkı
CBA	: Siklobütüilamin
en	: Etilendiamin
tn	: Trimetilendiamin
pn	: Propilendiamin
mea	: Monoetanolamin
Bz	: Benzen
3Cl	: 1,3-diklorobenzen

## 1. GİRİŞ

Konak-konuk bileşikleri (inclusion compounds) biri konak (host) diğeri konuk (guest) olmak üzere iki bileşenli moleküler yapılardır. Kafesli yapıya sahip olan konak-konuk bileşiklerinde bileşenlerden birisi olan konuk molekül diğeri bileşenin yani konak molekülün oluşturduğu kafes örgü ile çevrilidir. Konak-konuk bileşikleri kafesli yapıya sahip olduklarından Latince “Clathratus” kelimesinden türemiş olan klatrat adını almışlardır. Konuk moleküller konak örgüde oluşan değişik şekil ve büyüklükteki boşlukları doldururlar. Konak-konuk yapıdaki konuk moleküller vakum, ezme ve ısıtma gibi işlemler sonucu yapıyı terk edebilirler. Bu nedenle konuk moleküllerin ana örgü atomlarına oranı her zaman aynı olmayabilir. Konak yapıdaki boşluğun büyüklüğüne uygun büyüklükte konuk molekülün hapsedilebilmesi nedeniyle konak-konuk yapılar moleküler elek olarak kabul edilebilirler [9, 10]. Konak-konuk bileşikleri uçucu materyallerin saklanması, karışımların ayrılmasında, toksin ve zararlı maddeler içeren bir maddeyi saklama ve elde tutma işlemlerinde ve benzeri işlemlerde kullanılabilirler [10].

Konak-konuk bileşikleri (klatrat) terimi ilk kez Powell tarafından hidrokinon “ $3C_6H_4(OH)_2 \cdot SO_2$ ” bileşiği için önerilmiştir [44]. Iwamotoya göre hidrokinon ilk bilinen konak-konuk bileşiğidir [24]. Iwamoto konak-konuk bileşiklerinden ilk kez gözlenenler arasında önemli bir yeri olan Hofmann tipi konak-konuk bileşiklerinin ilk kez 1897 yılında Hofmann ve Küspert tarafından amonyaklı nikel(II) siyanür çözeltisine benzen ilave edilmesiyle elde edildiğini belirtmiştir [24]. Hofmann’ın  $Ni(CN)_2 \cdot NH_3 \cdot C_6H_6$  benzen bileşiğini keşfetmesinden sonra 1949 yılında Powell ve Rayner bu bileşiğin kristal yapısını X-ışını toz kırınım yöntemi ile inceleyerek bu bileşiğin  $Ni(NH_3)_2NiCN_4$  konak ile konuk benzen molekülleri arasında konak-konuk yapıda oluştuğunu belirleyerek Hofmann’ın görüşünü kanıtlamışlardır [44].

Genel formülü  $MLM'(CN)_4 \cdot nG$  olan Hofmann tipi konak-konuk bileşiklerinde, M oktahedral düzende çevrili iki değerlikli bir geçiş metalini (Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd, Cu, gibi), M' kare düzlemsel (Ni, Pd, Pt, gibi) veya tetrahedral (Hg, Cd, Zn, gibi) iki değerlikli bir geçiş metalini, L bir tane çift dişli veya iki tane tek dişli ligand molekülünü, G konuk molekülünü (benzen, pirol, anilin gibi

bir aromatik molekülü veya su, aseton, dioksan gibi küçük bir molekülü), n ise konuk molekül sayısını göstermektedir. Hofmann tipi konak-konuk bileşiklerinde kare düzlemsel  $[M'(CN)_4]^{2-}$  ( $M' = Ni, Pd, \text{ veya } Pt$ ) anyonları ve bu anyonlara azot ucundan bağlanan M metalleri  $MLM'(CN)_4$  polimerik tabakalarını oluşturur. Farklı ligandlar kullanılarak bu polimerik tabakalar arasında farklı yapısal boşluklar oluşturulur [22]. Hofmann tipi konak yapılar bu şekilde oluşur [25]. Bu tip konak yapılarda oluşan boşluklara uygun büyüklükte organik konuk moleküller hapsedilerek Hofmann tipi konak-konuk bileşikleri elde edilir [25]. Konuk moleküllerin sayısı n konak yapıyı oluşturan diamin ligandın büyüklüğüne bağlı olarak 2'den 1'e 3/2 adımlarla kademeli olarak değişir. Hofmann tipi konak-konuk bileşikleri oktahedral M ve kare düzlemsel M' metallerinin her ikisini de içeren metal bileşik konakların aynı yapısal serisini verirler [25].

Bu çalışmada siklobütülinin ( $C_4H_7NH_2$ ) ligandı ile benzen, 1,2-, 1,3-, 1,4-diklorobenzen ve naftalin konuk molekülleri kullanılarak Hofmann tipine benzer yeni konak ve konak-konuk bileşikleri ilk kez elde edilmiştir. Konak ve konak-konuk bileşiklerinin yapıları infrared spektroskopik yöntem ile incelenmeye çalışılmıştır. Elde edilen konak ve konak-konuk bileşiklerinin infrared spektrumları diğer araştırmacılar tarafından incelenen benzer konak ve konak-konuk bileşiklerinin infrared spektrumları ile karşılaştırılarak ligand molekül siklobütüline, konuk moleküllere ve  $Ni(CN)_4^{2-}$  iyonuna ait titreşim dalga sayıları belirlenmiştir. Konuk moleküllerin konak bileşikleri tarafından hapsedilme ve serbest bırakılma süreçleri ise oda sıcaklığında gravimetrik yöntemle incelenmiştir. Ayrıca elde edilen konak ve bazı konak-konuk bileşiklerinin elementel analizleri yapılmıştır. Bu bileşiklerin birim formülleri kullanılarak hesaplanan karbon (C), hidrojen (H) ve azot (N) yüzde miktarları elementel analiz sonuçları ile karşılaştırılmıştır.

## 2. MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİ

Moleküler spektroskopisi, elektromanyetik ışınının molekül ile etkileşimini inceler ve molekülün yapısı hakkında bilgi verir. Moleküllerde birden fazla atom ve çok sayıda elektron bulunduğu için moleküler spektroskopisi pek çok bakımdan atomik spektroskopiden farklıdır [19]. Çünkü molekül içinde bulunan ve birbirine bağlı birden fazla atomun yaptığı ortak titreşim, dönme hareketlerine ek olarak elektronik uyarılmalar da söz konusudur. Bu nedenle bir molekülün hareketini tanımlarken elektronik, titreşim, dönme ve öteleme hareketlerini tanımlamak gerekir. Bir başka deyişle, moleküllerin enerji seviyeleri sayısı izole atomlarından daha büyüktür ve dolayısıyla moleküllerin spektrumları atomlarından daha karmaşıktır [18].

Elektromanyetik dalga ile molekül arasındaki etkileşim molekülün enerji seviyeleri arasında geçişlere neden olur. Kuantum teorisine göre bir fotonun enerjisi ( $h\nu$ ), bir molekül tarafından soğurulabilir veya yayımlanabilir. Bu durumda molekülün dönme, titreşim veya elektronik enerjisi  $\Delta E_m$  kadar değişecektir. Enerjinin korunumu ilkesine göre,

$$\Delta E_m = h\nu \quad (2.1)$$

olacaktır [8]. Molekül bir elektromanyetik alana yerleştirildiği zaman, eğer molekül enerji kaybederse  $\Delta E_m$  negatif olur ve bir foton yayınlanır. Eğer molekül alandan enerji kazanırsa  $\Delta E_m$  pozitif olur ve bir foton soğurulur [8].

Elektromanyetik alan içine yerleştirilen molekül alandan,

$$\Delta E_m = h\nu = E_2 - E_1 \quad (2.2)$$

enerjisini ancak Bohr kuantumlanma koşulu sağlandığı zaman kazanır [41]. Burada  $E_2$  uyarılmış seviyenin,  $E_1$  temel seviyenin enerjisi ( $E_2 > E_1$ ),  $\Delta E_m$  ise kuantumlu iki enerji seviyesi arasındaki fark,  $\nu$  elektromanyetik ışınım frekansı,  $h$  ise Planck sabitidir. Bir molekülün toplam enerjisi  $E_{\text{öteleme}}$ ,  $E_{\text{dönme}}$ ,  $E_{\text{titreşim}}$ ,  $E_{\text{elektronik}}$  olmak üzere dört bileşenden oluşur.  $E_{\text{öteleme}}$  sürekli bir enerji olduğu için spektroskopide gözlenmez [41]. Elektronik, titreşim ve dönme enerjilerinin birbirlerinden farklı büyüklükte olduklarını Born-Oppenheimer yaklaşımı vermektedir. Buna göre bir molekülün toplam enerjisi,

$$E_{\text{toplam}} = E_{\text{elektronik}} + E_{\text{titreşim}} + E_{\text{dönme}} \quad (2.3)$$

şeklinde ifade edilir [38]. Molekülün toplam enerjisini bu şekilde üç farklı enerjinin toplamı olarak ifade etmenin temeli, elektronik geçişlerin titreşim geçişlerine göre çok daha kısa bir sürede, dönme geçişlerinin ise titreşim geçişlerine göre çok daha uzun bir sürede gerçekleşmesi gerçeğine dayalıdır [41]. 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 dönmesinden kaynaklanır. İki atomlu bir molekül için elektronik, titreşim ve dönme geçişleri Şekil 2.1'de gösterilmiştir [41].

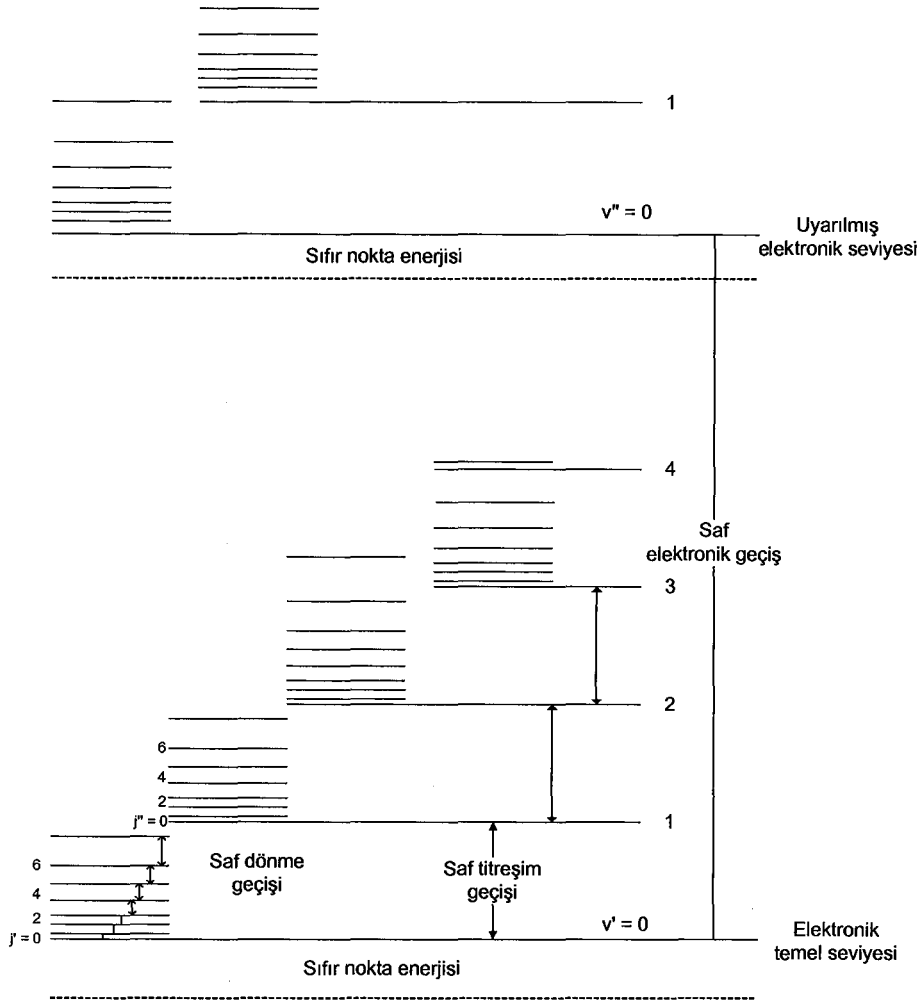
Şekil 2.1.'de görüldüğü gibi  $j$  dönme kuantum sayısı arttıkça dönme seviyeleri aralıkları artar. Oysa titreşim seviyeleri eşit aralıklıdır.

Elektronik enerji geçişleri elektromanyetik spektrumun mor-ötesi ve görünür bölgelerinde soğurmaya neden olurlar. Saf dönme spektrumun uzak infrared ve mikrodalga bölgesinde soğurmaya neden olur. Moleküler titreşimler ise spektrumun infrared bölgesinde soğurma bandları verir.

Elektromanyetik ışınımı farklı spektroskopik yöntemlere uygun farklı enerji bölgelerine ayırmak mümkündür. Elektromanyetik spektrum bölgeleri Şekil 2.2'de gösterilmiştir [51].

- Radyo dalgaları bölgesi: Çekirdek veya elektronunun spininin işaret değiştirmesinden kaynaklanan enerji değişimlerinin spektrumu radyo dalgaları bölgesinde yer alır. Nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi manyetik alanda çekirdek spininin, elektron spin rezonans (ESR) spektroskopisi ise manyetik alandaki elektronun spininin işaret değiştirmesi ile ilgilidir.
- Mikrodalga bölgesi: Dönme enerji seviyeleri arasındaki geçişlerin spektrumu mikrodalga bölgesinde yer alır. Çiftlenmemiş elektrona sahip sistemin manyetik özelliklerindeki değişimler bu bölgede incelenir.





Şekil 2.1. İki atomlu bir molekülün enerji seviyeleri (elektronik seviyeler arasındaki mesafeler şekilde gösterildiğinden daha büyük, dönme enerji seviyeleri aralıkları ise gösterildiğinden daha küçüktür) [41]

Geçiş Tipi	Elektron uyarımı											
Spektroskopik Yöntemler	Mikrodalga Soğurma											
Spektral Bölge	Radyo dalgaları			F				M		X-ışınları		
Dalgaboyu [m] $\lambda = c/\nu$	10	1	$10^{-1}$	$10^{-2}$ 1cm	$10^{-3}$	$10^{-4}$	$10^{-5}$	$10^{-6}$ 1 $\mu$ m	$10^{-7}$	$10^{-8}$	$10^{-9}$	$10^{-10}$ 1nm
Frekans [Hz] $\nu = c/\lambda = c\bar{\nu}$	$10^7$	$10^9$	$10^{11}$	$10^{13}$	$10^{15}$	$10^{17}$						
Dalgasayısı [ $\text{cm}^{-1}$ ] $\bar{\nu} = 1/\lambda = \nu/c$												

Şekil 2.2. Elektromanyetik spektrum [51]

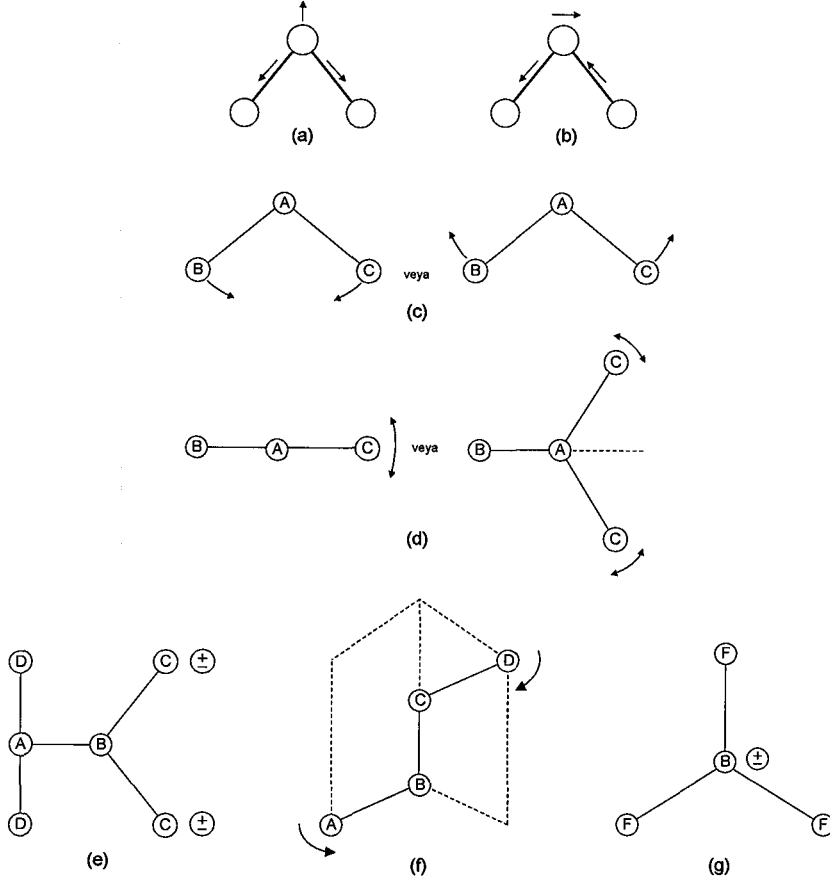
- İnfared (kırmızı ötesi) bölgesi: Bir moleküldeki titreşim ve dönme enerji seviyeleri arasındaki geçişler bu bölgede incelenir. Titreşim spektroskopisi bu bölgede uygulanır.
- Görünür ve Ultraviyole (mor-ötesi) bölgesi: Bir atom veya molekülün dış kabuğundaki bağ elektronlarının enerji seviyeleri arasındaki geçişler bu bölgede incelenir. Elektronik spektroskopi bu bölgede uygulanır.
- X-ışınları bölgesi: Bir atom veya molekülün iç elektronları ile ilgili enerji değişimleri bu bölgede incelenir.
- Gamma ( $\gamma$ ) ışınları bölgesi: Her radyoaktif çekirdeğin bir gamma ışını spektrumu vardır. Çekirdeğin içindeki enerji seviyeleri arasındaki geçişler bu bölgede incelenir. Bu enerji seviyeleri arasındaki geçişlerde kaybedilen enerji yüksek frekanslı geçişlerdir ve bu geçişler gamma bölgesinde gözlenirler.

## 2.1. Moleküler Titreşimler

Molekül titreşimleri genel olarak esneme ve bükülme titreşimleri olmak üzere iki grupta toplanır [14]:

1. Esneme titreşimleri (stretching): Esneme, bağ eksenini boyunca ritmik bir harekettir ve simetrik veya asimetrik olabilir. Bir başka deyişle, bağın eksenini doğrultusundaki uzama veya kısalma hareketidir. Molekülün bütün bağlarının uzaması veya kısalması simetrik esneme titreşimidir. Bağlardan bir veya birkaçı uzarken diğerlerinin kısalması da asimetrik esneme titreşimidir. Örneğin, bir yayla birbirine bağlı iki top eşzamanlı olarak yay merkezinden dışarıya doğru veya merkeze doğru hareket edebilir. Bu iki hareket simetrik esneme titreşimi olarak tanımlanır. Yine bir yayla birbirine bağlı iki top birlikte eşzamanlı olarak biri dışarı diğeri içeri doğru hareket edebilir. Bu hareketler de asimetrik esneme titreşimi olarak adlandırılır. Esneme titreşimleri sembolik olarak  $\nu$  ile gösterilir. Simetrik esneme titreşimleri  $\nu_s$  ve asimetrik esneme titreşimleri  $\nu_{as}$  ile temsil edilir (Şekil 2.3 (a), (b)) [51].

2. Bükülme titreşimleri (bending): Bükülme titreşimleri iki bağ arasındaki bağ açısının değişmesi veya bir grup atomun molekülün geriye kalan atomlarına göre hareketinden dolayı gözlenir. Açılı tercihe göre artma veya azalma şeklinde çizilir. Bükülme titreşimlerini tanımlamak için kullanılan özel terimler ise şunlardır:



**Şekil 2.3.** Üç atomlu bir molekülün titreşimleri. (a) Simetrik esneme titreşimi, (b) asimetrik esneme titreşimi [51], (c) makaslama titreşimi (scissoring), (d) düzlem içi yana sallanma titreşimi (rocking), (e) düzlem dışı arkaya sallanma titreşimi (wagging), (f) burulma titreşimi (twisting) ve (g) düzlem dışı bükülme titreşimi (out of plane bending) [14]

*a) Makaslama titreşimi (scissoring):* İki bağ arasındaki açının değişmesidir. İki bağ arasındaki açı tercihe göre artacak veya azalacak şekilde çizilebilir ve Şekil 2.3 (c)'deki gibi gösterilebilir [14]. Makaslama titreşimi  $\delta$  ile temsil edilir.

*b) Düzlem içi yana sallanma titreşimi (rocking):* İki bağ arasındaki açının veya bir bağ ile bir grup atom arasındaki açının değişmesi ile oluşan titreşim hareketidir ve Şekil 2.3 (d)'deki gibi gösterilebilir [14]. İkinci durumda CAC grubu bir bütün olarak hareket eder ve grubun açısı BA bağına göre değişir. Sallanma titreşimleri  $\rho_r$  ile temsil edilir.

*c) Düzlem dışı arkaya sallanma titreşimi (wagging):* Bir bağ ile iki bağın tanımladığı düzlem arasındaki açının değişmesi ile oluşan titreşim hareketidir. Arkaya sallanma titreşimi Şekil 2.3 (e)'de ki gibi gösterilebilir [14]. ABCD

atomlarının hepsi yani molekülün tüm atomları denge konumunda düzlemseldir ve C atomu bu düzleme dik yönde hareket eder. Düzlemden dışarı doğru olan yer değiştirmeler “+” ile, düzlemden içeri doğru olan yer değiştirmeler ise “-” ile gösterilir. Arkaya sallanma titreşimleri  $\rho_w$  ile temsil edilir.

d) *Burulma titreşimi (twisting)*:  $\tau$  ile gösterilen bu titreşimde iki düzlem arasındaki açı değişir. Şekil 2.3 (f)’de gösterildiği gibi BAC atomları ile BCD atomları tarafından tanımlanan düzlemler arasındaki açı değişir [14].

e) *Düzlem dışı bükülme titreşimi (out of plane bending)*:  $\pi$  ile gösterilen bu titreşimde genellikle simetrik olan bir düzlemin bir atomun hareketi ile yok edilmesidir. Şekil 2.3 (g)’deki gibi gösterilebilir [14]. Genelde kapalı halka oluşturan moleküllerde gözlenir ve genellikle “şemsiye” titreşimi olarak bilinir.

## 2.2. Moleküler Simetri

Moleküler simetri atomların sürekli hareketinden dolayı beklenenden daha zor tanımlanır. Bir molekülde atomların uzaydaki geometrik düzeni molekülün simetrisini oluşturur. Bir molekülün denge konumundaki simetri özellikleri molekülün simetri elemanlarına ve bir nokta grubuna sahip olduğu gerçeği ile tanımlanır. Bir işlemci denge konumundaki bir moleküle uygulandığı zaman molekül ilk konumundan ayırt edilemeyen bir konuma geliyorsa o zaman bu işlemci bir simetri işlemcisi olarak tanımlanır [60]. Denge konumundaki bir molekülün sahip olduğu simetri işlemcilerinin oluşturduğu gruba nokta grup adı verilir [6]. Moleküllerin çoğu simetri elemanlarının sayısına ve özelliklerine bağlı olarak belirli nokta grupları içinde yer alırlar. Nokta grubun elemanlarının molekülün simetri işlemcileri olduğundan bahsedilirken ‘nokta’ kelimesi kullanılır. Bunun nedeni grup içinde her zaman sabit bir noktanın bulunması ve bu noktanın simetri işlemcilerinden etkilenmemesidir. Bir sistemin kütle merkezi her zaman böyle bir noktayı tanımlar. Bir nokta grubu oluşturan simetri işlemcileri aşağıdaki dört şartı sağlamalıdır:

1. Grup, birim işlemcisini ( $\hat{E}$ ) yani etkisiz elemanı içermelidir. R grubun bir elemanı olmak üzere birim eleman E,  $RE = ER = R$  özelliğine sahiptir.
2. Grubun S ve R gibi herhangi iki elemanının çarpımı da bu grubun bir elemanı olmalıdır (kapalılık özelliği).

3. Gruptaki her elemanın tersi olmalıdır. R grubun bir elemanı ise  $R^{-1}$  de grubun bir elemanıdır ve  $RR^{-1} = E = R^{-1}R$  eşitliği sağlanmalıdır.
4. Grubun T, S ve R gibi elemanlarının çarpımları  $T(SR) = (TS)R$  birleşme özelliğini sağlamalıdır.

Bir molekülün sahip olabileceği simetri işlemcileri ve simetri elemanları şunlardır:

i) *Özdeşlik işlemcisi*  $\hat{E}$ : Özdeşlik (birim) işlemcisi molekülü değiştirmeden aynı bırakır. Sembolik olarak  $\hat{E}$  ile gösterilir. Her molekül bu işlemciye göre simetriktir.

ii) *Dönme işlemcisi*  $\hat{C}_n$  (*n-katlı dönme eksenini*  $C_n$ ): Dönme işlemcisi bir molekülü bir  $C_n$ -ekseni etrafında  $2\pi/n$  radyan kadar bir açı ile saat yönünde döndürür. Eğer bir molekül n-katlı dönme eksenine (simetri elemanına) sahipse  $2\pi/n$  radyan kadar dönme molekülü değiştirmez. Saat yönünün tersi yönde dönme işlemcisi  $\hat{C}_n^{-1}$ ,  $\hat{C}_n$  işlemcisinin etkisini yok eder ve dolayısıyla,  $\hat{C}_n \hat{C}_n^{-1} = \hat{C}_n^{-1} \hat{C}_n = \hat{E}$  olur.

iii) *Yansıtma işlemcisi*  $\hat{\sigma}$  (*yansıtma düzlemi*  $\sigma$ ): Yansıtma işlemcisi bir düzleme göre yapılır ve bir molekülü bir düzlemden yansıtır. Yansıtma işlemcisi genel olarak  $\sigma$  ile gösterilir. İkinci bir yansıtma ilk yansıtmanın etkisini bozduğu için yani  $\hat{\sigma}^2 = \hat{E}$  olduğu için  $\hat{\sigma}$  işlemcisi tersinirdir.

iv) *Dönme yansıtma işlemcisi*  $\hat{S}_n$  (*n-katlı dönme yansıtma eksenini*): Dönme yansıtma işlemcisi molekülü bir eksen etrafında  $2\pi/n$  radyan kadar saat yönünde döndürür ve bunu dönme eksenine dik bir düzlemden yansıma takip eder ve  $\hat{S}_n = \hat{\sigma} \hat{C}_n$  veya  $\hat{S}_n = \hat{C}_n \hat{\sigma}$  şeklinde ifade edilir.

v) *Tersini alma işlemcisi*  $\hat{i}$  (*bütün atomların düzlemde yansıtması*): Tersini alma işlemcisi  $\hat{i}$  molekülün atomlarının hepsini bir noktaya, simetri merkezine göre ters çevirir. Eğer molekül ters çevrildikten sonra kendisi ile uygunluk içinde ise o zaman molekülün bir simetri merkezine sahip olduğu söylenir. Tersini alma işlemcisi tersinirdir ve  $\hat{i}^2 = \hat{E}$  şeklinde ifade edilir.

Özdeşlik işlemcisi hariç her simetri işlemcisi ile ilgili bir simetri elemanı mevcuttur. Bu çalışmada simetri işlemcilerini simetri elemanlarından ayırmak için “şapka” işareti (^) kullanılmıştır.

Moleküllerin simetri özellikleri kullanılarak karakter tabloları elde edilir. Karakter tabloları kullanılarak titreşen bir molekülün temel titreşimlerinden hangilerinin infrared aktif hangilerinin Raman aktif olduğu bulunabilir.

### 2.3. Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimleri

Çok atomlu bir moleküldeki olası titreşimlerin sayısı hesaplanabilir [62]. N atomlu bir molekülün serbestlik derecesi  $3N$ 'dir. Lineer olmayan bir molekül için olası titreşimlerin sayısı  $(3N-6)$ 'dır. Eğer molekül lineer ise olası titreşimlerin sayısı  $(3N-5)$ 'dir. Örneğin üç atomlu lineer olmayan su ( $H_2O$ ) molekülü için toplam serbestlik derecesi 9 olup bunlardan 3 tanesi eksenler etrafında dönme, 3 tanesi de eksenler boyunca öteleme hareketine aittir. Dolayısıyla su molekülü için olası titreşim sayısı  $3N-6 = 3$  olur. Karbondioksit ( $CO_2$ ) ise üç atomlu lineer bir molekül olup toplam serbestlik derecesi 9'dur. Bu serbestlik derecelerinden 3 tanesi eksenler boyunca öteleme 2 tanesi ise eksenler etrafında dönme hareketine ait olduğu için karbondioksit molekülünün olası titreşim sayısı  $3N-5 = 4$ 'tür [54].

Boltzmann olasılık dağılımına göre oda sıcaklığında moleküllerin çoğu temel titreşim enerji seviyesinde bir kısmı da ilk uyarılmış titreşim enerji seviyesinde bulunur. Temel titreşim seviyesinden ilk uyarılmış titreşim seviyesine olan geçişlerde ( $v = 0 \rightarrow v = 1$ ) gözlenen banda temel titreşim bandı denir ve bu bandlar infrared spektrumunda en şiddetli bandlardır.

Bunlardan başka bazen temel titreşim frekanslarının iki veya üç katı frekanslarda ( $2v, 3v, 4v, \dots$ ;  $v$  temel titreşim frekansdır) üstton bandları gözlenir. Bu bandların şiddetleri zayıftır. Birden fazla titreşim olduğu zaman da kombinasyon (birleşim) bandları gözlenir. Bir kombinasyon bandının frekansı yaklaşık olarak iki temel titreşim frekansının toplamı veya farkı kadardır [8]. Bunlardan başka bir de sıcak bandlar vardır ve üst uyarılmış seviyelerden başlayan geçişlerle gözlenen bandlardır ( $v = 1 \rightarrow 2, v = 1 \rightarrow 3, v = 2 \rightarrow 3$  gibi) [63]. Aynı simetri türünde olan bir temel titreşim ile bir üstton veya kombinasyon bandının titreşim frekansı birbirine çok yakın olduğunda aralarında bir etkileşme meydana gelir. Bu durumda spektrumda şiddetli bir temel titreşim bandı ile zayıf üstton veya kombinasyon bandı gözlenmesi gerekirken temel titreşim bandı civarında gerçek değerlerinden sapsmış iki şiddetli band gözlenir. Bu olay ilk kez

Fermi tarafından gözlemlendiği için Fermi rezonansı olarak bilinir [5]. Üstton ve kombinasyon bandları çok zayıf oldukları için Raman spektrumunda nadir olarak gözlenirler. Oysaki infrared spektrumunda zayıf şiddette olmalarına rağmen gözlenebilirler [63].

## 2.4. Titreşim Spektroskopisi

Moleküler simetri bir molekülün temel titreşimlerinin infrared ve Raman spektrumlarındaki aktivitelerini belirler. Bu yüzden molekülün infrared ve Raman spektrumlarından molekülün simetrisi hakkında bilgi edinmek mümkündür. Moleküllerin titreşim frekansları infrared veya Raman spektroskopik yöntemleri ile incelenebilir.

### 2.4.1. İnfrared (Kırmızı Ötesi) Spektroskopisi

Bir madde infrared ışınını soğurduğu zaman titreşim enerji seviyeleri uyarılır. Moleküllerin infrared ışın soğurmaları olayını klasik ve kuantum mekaniksel teori ile açıklamak mümkündür.

Klasik elektrodinamiğe göre bir sistemin dipol momentindeki periyodik değişimler sistemin ışın yayınlamasına neden olur. Yayımlanan ışının frekansı bu dipol titreşimlerinin frekansı ile aynı olur. Soğurma ise yayınlamanın tersi bir olaydır yani sistem yayınladığı frekansa eşit frekanslı ışını soğurabilir. İnfrared spektroskopisi genellikle madde üzerine gelen ışının soğurulması ile ilgilidir [63]. Molekülün  $\nu$  frekanslı bir ışını soğurabilmesi için moleküler dipol momentin bu frekansta titreşim yapması gerekir.  $Q$  titreşim koordinatlarının fonksiyonu olan moleküler dipol momentin Taylor serisine açılımı,

$$\boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\mu}_0 + \sum_k \left\{ \left( \frac{\partial \boldsymbol{\mu}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \right\} + \text{yüksek mertebeden terimler} \quad (2.4)$$

şeklinde [63]. Bu denklemde küçük genlikli salınımlar için ilk iki terim alınıp diğer terimler ihmal edilirse,

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

elde edilir [63]. Klasik elektrodinamiğe göre bir moleküler titreşimin infrared aktif olabilmesi için moleküler dipol momentin veya bileşenlerinden en az birinin sıfırdan farklı olması gerekir. Bu ise,

$$\left( \frac{\partial \mu_i}{\partial Q_k} \right)_0 \neq 0 \quad (i = x, y, z) \quad (2.6)$$

demektir [63]. Bu ifade infrared soğurma için seçicilik kuralının genel ifadesidir. Molekülün titreşimi esnasında değişen dipol momentini ile ışının elektrik alan bileşeni etkileşir ve enerji alış verişi olur. Bunun sonucu enerji seviyeleri arasında geçişler meydana gelir. Kuantum mekaniğine göre,  $\psi^{(n)}$  ve  $\psi^{(m)}$  dalga fonksiyonları ile tanımlanan n. ve m. iki titreşim seviyesi arasında geçiş olabilmesi için  $\mu_{nm}$  geçiş dipol momentinin veya bileşenlerinden en az birisi sıfırdan farklı olmalıdır yani,

$$\mu_{nm} = \int \psi^{(n)} \mu \psi^{(m)} d\tau \neq 0 \quad (2.7)$$

olmalıdır [63]. Bu denklemde  $\psi^{(m)}$  molekülün temel enerji seviyesindeki (m. seviyedeki) dalga fonksiyonunu,  $\psi^{(n)}$  ilk uyarılmış enerji seviyesindeki (n. seviyedeki) dalga fonksiyonunu,  $d\tau$  ise hacim elemanını gösterir ve integral bütün uzay üzerinden alınır [63]. Seçicilik kuralının çok genel olan bu ifadesinde Eşitlik (2.5) yerine yazılarak daha özel seçicilik kuralı ifadesi,

$$\mu_{nm} = \mu_0 \int \psi^{(n)} \psi^{(m)} d\tau + \sum_k \left\{ \left( \frac{\partial \mu}{\partial Q_k} \right)_0 \int \psi^{(n)} Q_k \psi^{(m)} d\tau \right\} \quad (2.8)$$

elde edilir. Burada, dalga fonksiyonları ortogonal oldukları için Eşitlik (2.8)'in sağ tarafındaki ilk terim sıfır olur. Bu yüzden infrared spektroskopisinde bir moleküler titreşimin gözlenebilmesi için geçiş dipol momentinin sıfırdan farklı olması gerekir. m ve n seviyelerine ait toplam dalga fonksiyonlarının her biri temel titreşimlere ait dalga fonksiyonlarının çarpımı şeklinde aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\begin{aligned} \psi^{(n)} &= \prod_k \psi_k^{(n)} \\ \psi^{(m)} &= \prod_k \psi_k^{(m)} \end{aligned} \quad (2.9)$$

Bu durumda Eşitlik (2.8)'in sağ tarafındaki ikinci integral terimi,

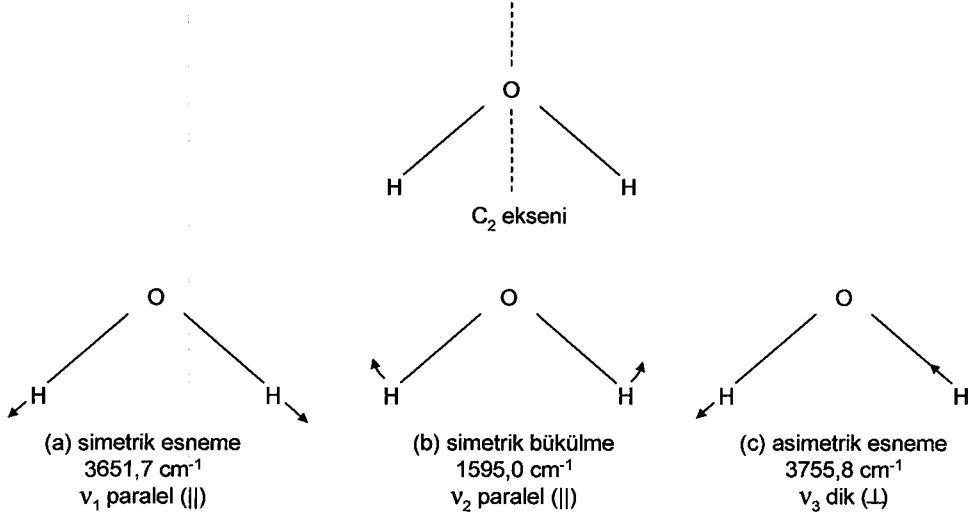


$$\int \left( \prod_k \psi_k^{(n)} \right) Q_k \left( \prod_k \psi_k^{(m)} \right) d\tau = \int \psi_1^{(n)} \psi_1^{(m)} dQ_1 \int \psi_2^{(n)} \psi_2^{(m)} dQ_2 \dots \dots \int \psi_k^{(n)} Q_k \psi_k^{(m)} dQ_k \int \psi_{k+1}^{(n)} \psi_{k+1}^{(m)} dQ_{k+1} \dots \dots \dots \quad (2.10)$$

şeklinde yazılabilir. Bu eşitlik, moleküler titreşimlerin basit harmonik oldukları düşünülerek yani harmonik yaklaşım göz önüne alınarak ifade edilmektedir. Sağ taraftaki ilk terimler dalga fonksiyonları ( $\psi^{(n)}$  ve  $\psi^{(m)}$ ) ortogonal oldukları için sıfırdır. m seviyesinden n seviyesine geçiş olabilmesi ancak titreşim kuantum sayısının birer değişmesiyle yani  $\Delta v = \pm 1$  seçicilik kuralına uyulması ile gerçekleştirilir [8]. Bu yüzden Eşitlik (2.10)'daki k'lı terimlerin sıfırdan farklı olması gerekmektedir.

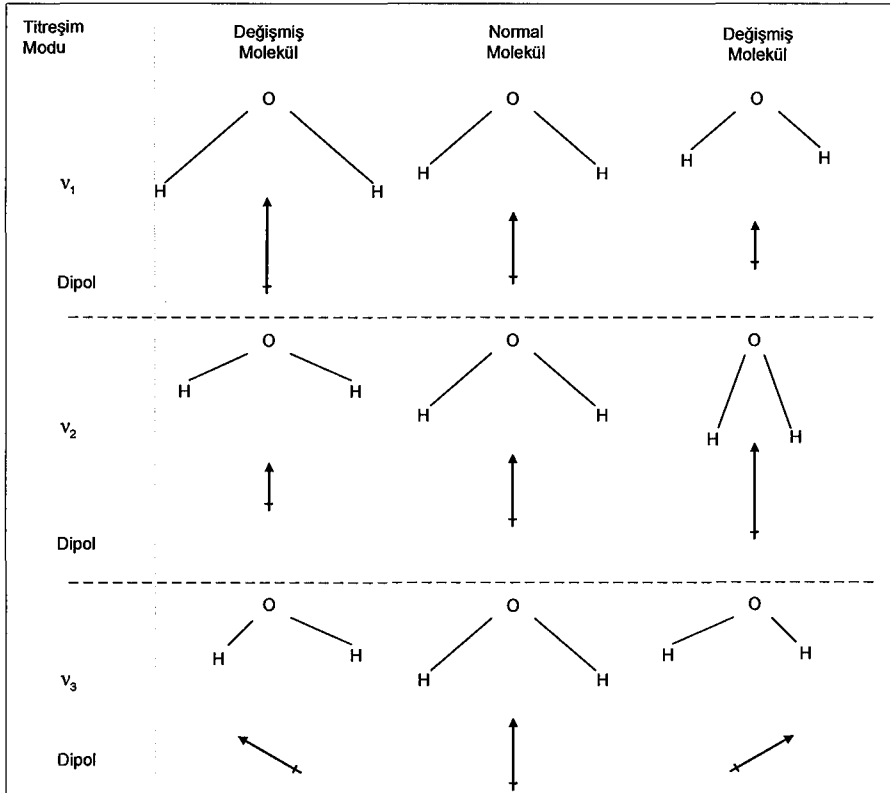
Bu açıklamalardan da görüldüğü üzere bir moleküler titreşimin infrared aktif olabilmesi yani infrared spektrumunda gözlenebilmesi için titreşimin dipol momentinin sıfırdan farklı olması gerekir. Bir molekülün dipol momentini temel titreşim süresince değişmezse bu titreşim infrared inaktif olur. Bu nedenle bazı moleküllerin örneğin simetrik moleküllerin infrared spektrumlarında beklenenden daha az sayıda titreşim bandı gözlenir. Simetrik olmayan bir molekülün dipol momentini her zaman sıfırdan büyük olduğu için titreşimlerinin hepsi infrared aktiftir. Buna karşılık simetri özelliklerine sahip bir molekül dipol momente sahip olabileceği gibi dipol momentini sıfır da olabilir.

Su gibi üç atomlu lineer olmayan bir molekül  $(3N-6) = 3$  tane temel titreşime sahiptir. Şekil 2.4'te su molekülünün simetrisi ve üç temel titreşimi ( $\nu_1, \nu_2, \nu_3$ ) görülmektedir [5]. Her atomun ucundaki oklar atomların hareket yönlerini gösterir. Molekülün ağırlık merkezini sabit tutmak zorunda olduğu için oksijen atomunun hareketi burada ihmal edilir. Şekil 2.4'teki her hareket ya simetrik ya da asimetrik olarak belirtilir. Bu özel molekül tek bir simetri eksenine sahiptir ve moleküler titreşimler bu eksene göre belirtilir. Buna göre ilk titreşim (Şekil 2.4(a)), titreşen molekül  $180^\circ$  döndürüldüğünde şeklini değiştirmediği için simetrik titreşimdir. Bükülme titreşimi de aynı şekilde simetriktir (Şekil 2.4(b)). Şekil 2.4(c)'deki esneme hareketinin eksen etrafında dönmesi orijinal titreşim ile anti fazda olan bir titreşime neden olur. Bu yüzden bu hareket asimetrik esneme titreşimi olarak tanımlanır.



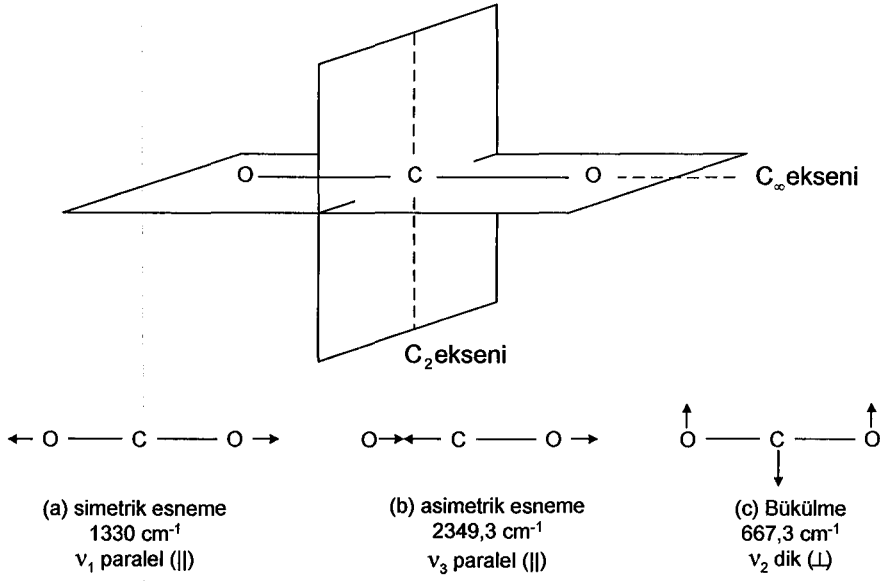
Şekil 2.4. Su molekülünün simetrisi ve üç temel titreşimi [5]

Bir temel titreşimin infrared aktif olabilmesi için biliyoruz ki titreşim süresince molekülün dipol momentini değiştirmelidir. Bu değişme ya simetri eksenine paralel ( $\parallel$ ) ya da dik ( $\perp$ ) olmalıdır. Şekil 2.5’de su molekülünün üç titreşiminden her birinin dipol momentte neden oldukları değişimler görülmektedir [5].



Şekil 2.5. Su molekülünün titreşimlerinin neden olduğu dipol momentteki değişim. Bu değişim simetri eksenine paralel veya dik olacak şekilde gözlenir. [5]

Karbondioksit gibi üç atomlu linear bir molekül için temel titreşim sayısı ise  $(3N-5) = 4$ 'tür ve bu titreşimler Şekil 2.6'da gösterilmiştir [5]. Karbondioksit molekülü Şekil 2.6'daki gibi iki farklı simetri eksenine sahiptir [5]. Sürekli dipol momente sahip olmayan karbondioksit molekülünde bükülme ve asimetrik esneme titreşimleri dipol momentin değişmesiyle ilgilidir ve infrared aktiftir. Simetrik esneme titreşimi ise infrared inaktiftir fakat Raman aktiftir. Buna karşılık bükülme ve asimetrik esneme titreşimleri Raman inaktiftir.



Şekil 2.6. Karbondioksit molekülünün simetrisi ve temel titreşimleri [5]

#### 2.4.2. Raman Spektroskopisi

Raman spektroskopisi de moleküler titreşimleri inceler ve bu yüzden infrared spektroskopik yöntem ile birlikte kullanılır. Bir elektromanyetik dalga bir molekül üzerine geldiği zaman elektronlar ile çekirdek Coulomb yasasına uygun olarak zıt yönlerde hareket ederler. Bu yüzden uygulanan elektrik alan moleküle bir dipol moment indükler ve molekül sadece uygulanan elektrik alan varlığında bu dipol momente sahip olabilir. Buna göre uygulanan elektrik alan vektörü  $E$  ile indüklenen dipol moment vektörü  $\pi$  arasındaki ilişki,

$$\pi = \alpha E \quad (2.11)$$

ile verilir [63]. Burada  $\alpha$  orantı katsayısına molekülün kutuplanma yatkınlığı (polarizebilitesi) adı verilir. Bir molekülün kutuplanma yatkınlığı katsayısı dipol moment gibi titreşim koordinatlarının bir fonksiyonu olacaktır. Bu yüzden

kutuplanma yatkınlığı katsayısı  $\alpha$ , bu koordinatlara uygun olarak ve birinci mertebeden daha yüksek mertebeli terimler ihmal edilerek Taylor serisine aşağıdaki gibi açılabilir [63].

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

Burada  $\alpha_0$  denge konumundaki kutuplanma yatkınlığı katsayısı,  $\left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0$  ise yine denge konumundaki k. temel titreşim için türetilmiş kutuplanma yatkınlığı katsayısıdır. Raman spektroskopisinde molekül görünür bölgede  $\nu_0$  frekanslı bir monokromatik ışık ile uyarıldığında indüklenen dipol moment,

$$\pi = \alpha \mathbf{E} = \alpha_0 \mathbf{E} + \sum_k \left\{ \left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \right\} \mathbf{E} \quad (2.13)$$

şeklinde elde edilir [63]. Zamana bağlı olan  $Q_k$  titreşim koordinatı temel titreşim frekansı  $\nu_k$  ile titreşirken E'nin tüm bileşenleri gelen ışığın frekans  $\nu_0$  ile titreşir. Bu zamana bağımlılık  $Q_k$  ve E için sırasıyla  $\cos(2\pi\nu_k t)$  ve  $\cos(2\pi\nu_0 t)$  faktörlerini içerecek şekilde,

$$\begin{aligned} Q_k &= Q_0 \cos(2\pi\nu_k t) \\ E &= E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \end{aligned} \quad (2.14)$$

ifade edilebilir [8]. Burada  $Q_0$  ve  $E_0$  birer sabittir ve Q ile E'nin maksimum değerleridir. Eşitlik (2.14) ve (2.12) kullanılarak indüklenen dipol moment,

$$\pi = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \left\{ \left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q_0 \cos(2\pi\nu_k t) \right\} E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (2.15)$$

şeklinde yazılabilir. Trigonometrik özdeşlik,

$$\cos\theta \cos\varphi = \frac{1}{2} \{ \cos(\theta - \varphi) + \cos(\theta + \varphi) \} \quad (2.16)$$

kullanılarak Eşitlik (2.15) tekrar yazılırsa,

$$\begin{aligned} \pi &= \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \\ &+ \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q_0 E_0 [ \cos 2\pi(\nu_0 - \nu_k) t + \cos 2\pi(\nu_0 + \nu_k) t ] \end{aligned} \quad (2.17)$$

elde edilir [8]. Bu eşitlikteki ilk terim frekansın değişmediği Rayleigh saçılmasına diğer iki terim ise Raman saçılması olarak bilinen Stokes ve Antistokes saçılmalarına karşılık gelir. Bir titreşimin Raman saçılmasında aktif olabilmesi için gerekli koşul kutuplanma yatkınlığının değişmesidir. Raman aktiflik için bir seçicilik kuralı olan bu koşul genel bir ifade ile,

$$\left( \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 \neq 0 \quad (i \text{ veya } j = x, y, z) \quad (2.18)$$

şeklinde ifade edilir [63].

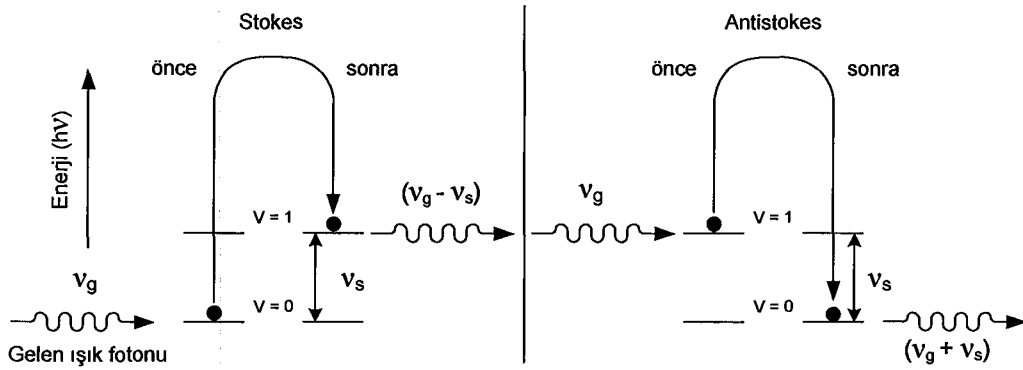
İnfrared soğurmada olduğu gibi kuantum mekaniksel görüşe göre  $\psi^{(m)}$  ve  $\psi^{(n)}$  dalga fonksiyonları ile tanımlanan iki titreşim seviyesi arasında Raman geçişi olabilmesi için,

$$\begin{aligned} \pi_{nm} &= \int \psi^{(n)} \pi \psi^{(m)} d\tau = \mathbf{E} \int \psi^{(n)} \alpha \psi^{(m)} d\tau \\ &= \mathbf{E} \alpha_0 \int \psi^{(n)} \psi^{(m)} d\tau + \mathbf{E} \sum_k \left\{ \left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 \int \psi^{(n)} Q_k \psi^{(m)} d\tau \right\} \end{aligned} \quad (2.19)$$

ile ifade edilen  $\pi_{nm}$  geçiş dipol momentinin veya bileşenlerinden en az birisinin sıfırdan farklı olması gerekir [63]. Dalga fonksiyonlarının karşılıklı ortogonalliğinden dolayı bu eşitliğin sağ tarafındaki ilk integral terimi  $\psi^{(n)} = \psi^{(m)}$  olmadıkça sıfırdır. m seviyesinden n seviyesine geçiş olabilmesi ancak titreşim kuantum sayısının birer değişmesiyle yani  $\Delta v = \pm 1$  seçicilik kuralına uyulması ile gerçekleştirilir [8].

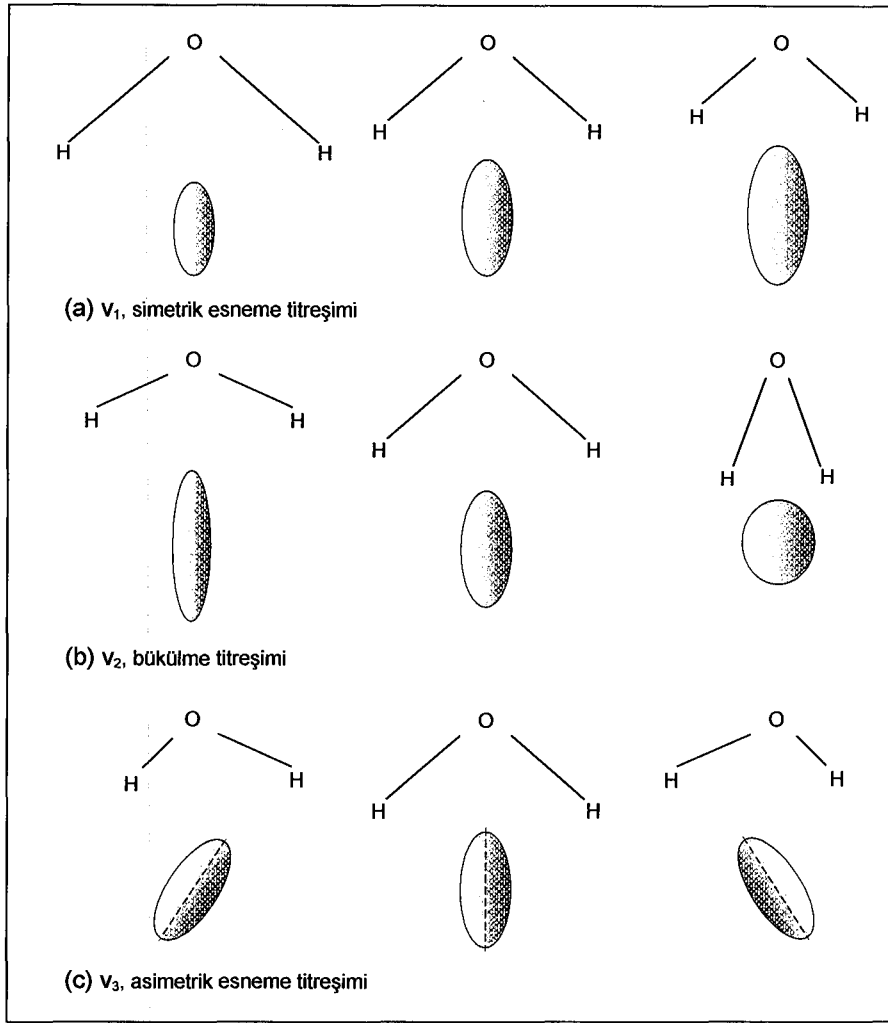
Raman saçılmasında örnek moleküller gelen elektromanyetik dalga ile esnek veya esnek olmayan çarpışma yapabilirler. Esnek çarpışmada enerji kaybı olmayacağından örnek molekül tarafından saçılan fotonun frekansı ( $\nu_s$ ) gelen fotonun frekansı ( $\nu_g$ ) ile aynı olur. Gelen fotonun frekansına eşit frekansta fotonun saçılmasına Rayleigh saçılması denir. Bu, saçılan fotonun en kuvvetli bileşenidir. Esnek olmayan çarpışmada ise örnek molekül ile gelen elektromanyetik dalga arasında enerji alış verişi olur. Enerjinin korunumu ilkesine göre saçılan fotonun enerjisi gelen fotonun enerjisinden bir miktar farklı olacaktır. Temel titreşim seviyesinde bulunan molekül gelen fotonun enerjisini alarak kararsız üst titreşim seviyelerine uyarıldığında ( $\nu_g - \nu_s$ ) frekanslı bir foton saçarak

ilk uyarılmış titreşim seviyesine geçecektir. Bu saçılmaya Stokes saçılması denir [35]. İlk uyarılmış titreşim seviyesinde bulunan molekül de gelen fotonun enerjisini alarak kararsız üst titreşim seviyelerine uyarılacaktır. Daha sonra ( $v_g + v_s$ ) frekanslı bir foton saçarak temel titreşim seviyesine geri dönecektir. Bu saçılmaya ise Antistokes saçılması denir [35]. Raman saçılmasını gösteren enerji seviye diyagramı Şekil 2.7’de gösterilmiştir [35]. Oda sıcaklığında ilk uyarılmış titreşim seviyesindeki moleküllerin sayısı temel titreşim seviyesindeki moleküllerin sayısından daha küçük olduğu için Antistokes çizgileri Stokes çizgilerinden daha zayıftır [55].



Şekil 2.7. Raman saçılmasını gösteren enerji seviye diyagramı [35]

Bu açıklamalardan da görüldüğü üzere bir moleküler titreşimin Raman aktif olabilmesi için bu titreşimin moleküler kutuplanma yatkınlığının en az bir bileşeninde değişime neden olması gereklidir. Kutuplanma yatkınlığındaki değişim kutuplanabilir elipsoidin ya büyüklüğünde ya da yönündeki değişim olarak yansıtılır. Açılı üç atomlu su molekülünün kutuplanabilir elipsoidleri Şekil 2.8’de gösterilmiştir. Ortadaki sütün molekülün denge konumunu gösterir. Sağ ve sol taraftaki sütunlar ise uç konumları gösterir. Şekil 2.8 (a)’da gösterilen simetrik esneme süresince molekül büyüklüğü bir bütün olarak artar veya azalır. Bükülme hareketi süresince Şekil 2.8 (b)’deki elipsoidin şekli çok değişir. Şekil 2.8 (c)’de gösterilen asimetric esneme titreşimi süresince elipsoidin hem büyüklüğü hem de şekli noktalı çizgi ile gösterilen büyük eksen hariç hemen hemen sabit kalır. Su molekülünün üç titreşimi de kutuplanabilir elipsoidin en az bir görüntüsünde değişikliğe neden olur ve hepsi Raman aktiftir.

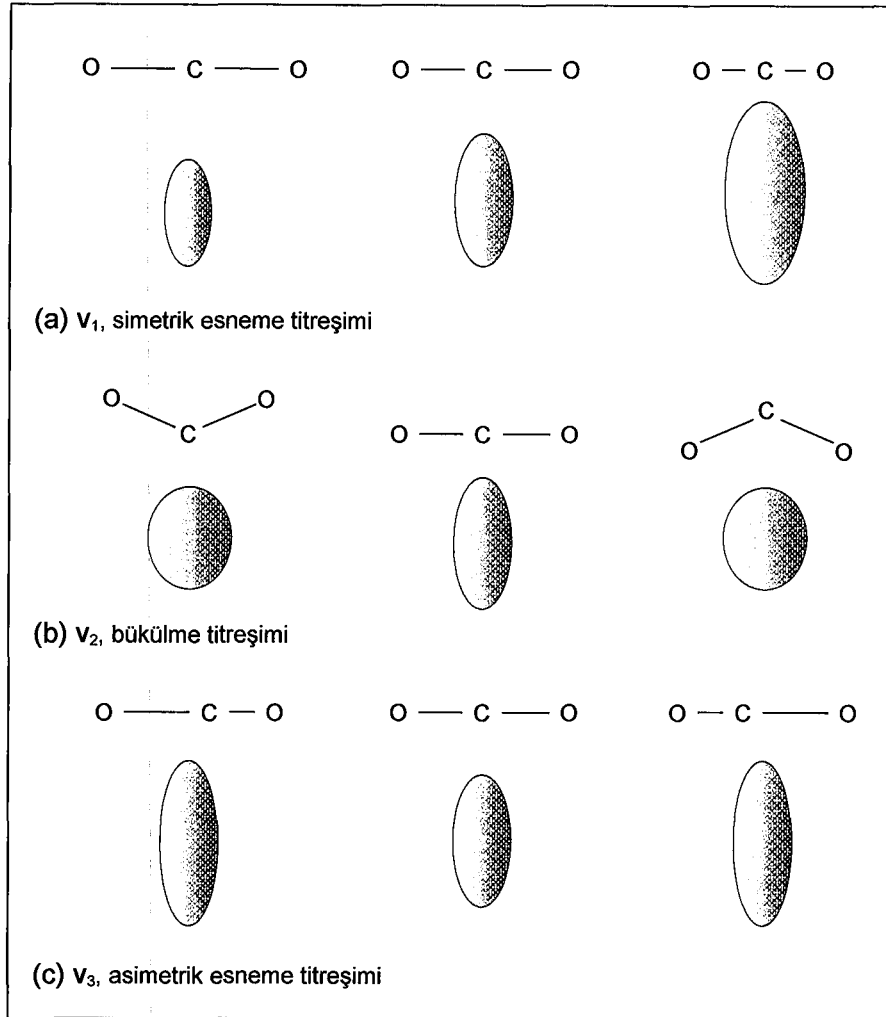


Şekil 2.8. Su molekülünün titreşimleri süresince kutuplanabilir elipsoidi [5]

Üç atomlu linear karbondioksit molekülünün üç temel titreşimi süresince kutuplanabilir elipsoidleri ise Şekil 2.9'da gösterilmiştir [5]. Simetrik esneme süresince molekülün büyüklüğü değişir ve böylece elipsoidin büyüklüğünde önemli bir değişme olur. Bu yüzden bu titreşim Raman aktiftir. Şekil 2.9 (b)'deki bükülme titreşimi ve Şekil 2.9 (c)'deki asimetrik esneme titreşimi süresince küçük yer değiştirmeler kutuplanma yatkınlığını değiştirmedeği için bu titreşimlerin her ikisi de Raman inaktiftir.

İnfrared ve Raman aktiflik birbirinden farklı temellere dayandığı için molekülün simetrisine bağlı olarak infrared spektrumunda gözlenemeyen bir moleküler titreşim Raman spektrumunda gözlenebilir. Simetri merkezine sahip bir molekül için infrared aktif olan titreşimler Raman inaktif, Raman aktif olan titreşimler de infrared inaktif olur. Molekül simetri merkezine sahip değilse o

zaman bazı titreşimler hem Raman hem de infrared aktif olur. Bu durum 'karşılıklı dışarlama ilkesi' olarak bilinir [5].



Şekil 2.9. Karbondioksit molekülünün titreşimleri süresince kutuplanabilir elipsoidi [5]

## 2.5. İnfrared Spektral Bölgeleri

İnfrared spektroskopisi, elektromanyetik spektrumun görünür bölge ile mikrodalga bölgesi arasında kalan infrared ışınlarının moleküller veya fonksiyonel gruplar tarafından soğurulması esasına dayalı bir yöntemdir.  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $Cl_2$  gibi homonükleer moleküller hariç bütün moleküller infrared ışınlarını soğurlar ve infrared spektrumu verirler. İnfrared ışın molekül ile etkileştiği zaman bu ışın soğurulur ve bu moleküldeki kimyasal bağların titreşmesine neden olur. İnfrared spektroskopisi dalga boyuna, dalga sayısına veya frekansa göre yakın, orta ve uzak infrared olmak üzere üç spektral bölgeye ayrılmıştır. Çizelge 2.1'de verilmiş olan bu spektral bölgeler aşağıda kısaca açıklanmıştır [55].



**Çizelge 2.1.** Dalga boyu, dalga sayısı ve frekans cinsinden infrared spektral bölgeleri [55]

Bölge	Dalga boyu aralığı( $\mu\text{m}$ )	Dalga sayısı aralığı( $\text{cm}^{-1}$ )	Frekans aralığı(Hz)
Yakın	0,78-2,5	12,800-4000	$3,8 \times 10^{14}$ - $1,2 \times 10^{14}$
Orta	2,5-50	4000-200	$1,2 \times 10^{14}$ - $6 \times 10^{12}$
Uzak	50-1000	200-10	$6 \times 10^{12}$ - $3 \times 10^{11}$
En çok kullanılan	2,5-15	4000-670	$1,2 \times 10^{14}$ - $2 \times 10^{13}$

i) Yakın infrared bölgesi (NIR): Görünür bölgeye en yakın olan bölgedir. Bu bölgede alınan spektrumların en büyük yararı tek hidrojen atomu içeren fonksiyonel grupların nitel olarak belirlenmesini sağlamasıdır. Yakın infrared bölgesi organometaliklerin ve organik bileşiklerin incelenmesi ve nitel analizi için de kullanılır [19].

ii) Orta infrared bölgesi (MIR): Bu bölgede spektrumu alınan bir organik bileşiğin tanımlanması iki adımlı bir süreçtir. İlk adım yaklaşık  $3600\text{cm}^{-1}$ 'den  $1200\text{cm}^{-1}$ 'e kadar olan grup frekans bölgesinin incelenerek hangi fonksiyonel grupların mevcut olduğunun belirlenmesidir. İkinci adım ise ilk adımda bulunan fonksiyonel grupların bilinmeyen numunenin spektrumunda olup olmadıklarının araştırılmasıdır.

iii) Uzak infrared bölgesi (FIR): Bu bölge özellikle inorganik moleküller için kullanılır. Örneğin, organometalik ve inorganik moleküllerin temel titreşimleri bu bölgede gözlenir. Ayrıca kristal örgü titreşimleri de bu bölgede gözlenir ve yarıiletkenlerdeki elektronların valans band ile iletim bandı arasındaki geçişlerine ait dalga sayıları da bu bölgedeki dalga sayılarına karşılık gelir.

İnfrared spektroskopisinde genel olarak dalga boyları 25 000 nm ile 2500 nm arasında olan infrared ışınları kullanılır. İnfrared spektroskopisinde ışınlar genellikle dalga sayıları ile temsil edilirler [57]. Bir ışık dalgasının dalga sayısı dalga boyunun tersi olarak tanımlanır ve

$$\bar{\nu} = 1 / \lambda \quad (\text{cm}^{-1}) \quad (2. 20)$$

ile ifade edilir [56]. Buna göre 2500nm ile 25 000nm dalga boyu aralığı dalga sayısı cinsinden  $4000\text{cm}^{-1}$  ile  $400\text{cm}^{-1}$  aralığına denk gelir.

## 2.6. Grup Frekansları

Farklı fonksiyonel gruplar içeren çok atomlu moleküllerin titreşim spektrumlarının incelenmesinde karakteristik grup frekanslarından yararlanır. Grup frekansları ve bu frekansların karakteristik tabloları bir molekülde hangi fonksiyonel grubun olup olmadığını bilmemize yardımcı olur. Organik bileşiklerdeki fonksiyonel gruplar infrared spektroskopisinde kolayca tanımlanabilirler. Grup frekanslarında meydana gelen kaymalar ise molekülün yapısı hakkında daha ayrıntılı bilgi sağlar. Grup frekansları temel olarak moleküldeki bir grup atomun titreşiminin molekülün geri kalan kısmına ait titreşimlerden hemen hemen bağımsız olduğu gerçeğine dayanılarak açıklanır [5].

Moleküldeki atomların hepsi kendi harmonik salınımlarını temel titreşimde yaparlar. Bu nedenle çok atomlu moleküllerde izole titreşim görülmeyebilir. Eğer molekül içindeki bir grup, moleküldeki diğer atomlara göre daha hafif (OH, NH, NH<sub>2</sub>, CH, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, ...) atomlar veya halojenler gibi (Cl, Br, F, I, ...) daha ağır atomlar içerirse o zaman izole titreşim fikri doğrulanabilir yani böyle grupların molekülün geri kalan kısmından bağımsız olarak hareket ettikleri kabul edilebilir. Bunun nedeni daha hafif veya daha ağır olan bu atomların harmonik salınım genliklerinin aynı moleküldeki diğer atomlarınkinden nispeten daha büyük veya daha küçük olmasıdır.

Pek çok organik ve inorganik fonksiyonel gruba ait grup frekansları bellidir ve bunları Çizelge 2.2’de gösterildiği gibi çeşitli karakteristik grup frekansları tablolarından bulmak mümkündür. Moleküllerin iskelet titreşimleri genellikle 1400cm<sup>-1</sup> ile 700cm<sup>-1</sup> arasındaki bölgede moleküldeki lineer veya dallanmış zincir yapılar yüzünden gözlenirler. Bu bölgeye “parmak izi” bölgesi de denir [5].

## 2.7. Grup Frekanslarını Etkileyen Faktörler

Grup frekanslarını etkileyen faktörler molekül içi etkiler ve molekül dışı etkiler olmak üzere başlıca iki gruba ayrılır.

### 2.7.1. Molekül İçi Etkiler

Grup frekanslarını etkileyen molekül içi etkiler çiftlenim (coupling), komşu bağın kuvvet sabiti etkisi ve elektronik etki olmak üzere üçe ayrılır.

### 2.7.1.1. Çiftlenim

Bir atoma bağlı iki titreşim olduğu veya bir molekülde frekansları birbirine çok yakın iki titreşim olduğu zaman çiftlenim gözlenir. Örneğin A=X gibi bir bağa sahip bir molekülün esneme titreşimi için temel titreşim frekansı  $\nu_1$  olsun. Bu iki atomlu molekülden türetilen X=A=X bağı için  $\nu'_1 < \nu_1$  ve  $\nu'_2 > \nu_1$  frekanslarında iki esneme titreşimi gözlenir. Bunun nedeni AX<sub>2</sub> molekülündeki titreşimlerin birbirini etkilemesi ve iki A=X bağının olması sebebiyle  $\nu_1$  frekanslı titreşim bandı yerine  $\nu'_1$  ve  $\nu'_2$  frekanslı iki titreşim bandının gözlenmesidir. Bu olaya çiftlenim denir.

Çizelge 2.2. İnfrared grup dalga sayıları [6]

Grup	$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Grup	$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$
$\equiv\text{C}-\text{H}$	3300	$-\text{O}-\text{H}$	3600
$=\text{C}-\text{H}$	3020	$\text{>N}-\text{H}$	3350
$\text{>C}-\text{H}$	2960	$\text{>P}=\text{O}$	1295
$-\text{C}\equiv\text{C}-$	2050	$\text{>S}=\text{O}$	1310
$\text{>C}=\text{C}<$	1650	$\equiv\text{C}-\text{H}$	700
$\text{>C}-\text{C}<$	900	$\text{>C}-\text{H}$	1100
$-\text{S}-\text{H}$	2500	$\text{>C}-\text{H}$	1000
$-\text{N}=\text{N}-$	1600	$\text{>C}-\text{H}$	1450
$\text{>C}=\text{O}$	1700	$\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}$	300
$-\text{C}\equiv\text{N}$	2100		
$\text{>C}-\text{F}$	1100		
$\text{>C}-\text{Cl}$	650		
$\text{>C}-\text{Br}$	580		
$\text{>C}-\text{I}$	500		

### 2.7.1.2. Komşu bağın kuvvet sabiti etkisi

Bir bağa komşu olan bağın kuvvet sabitinin küçülmesi o bağın kuvvet sabitinin de küçülmesine neden olur. Dolayısıyla titreşim frekansı azalır. Komşu

bağın etkisiyle titreşim frekansının azalmasına neden olan bu etkiye komşu bağın kuvvet sabiti etkisi denir. Örneğin  $C=C$ ,  $C=O$ ,  $C=N$  gibi  $X=Y$  çift bağı içeren grupların esneme titreşim frekansları  $X-Y$  gibi tek bağ içeren grupların esneme titreşim frekanslarından daha büyüktür. Bunun nedeni,  $X=Y$  bağının kuvvet sabitinin  $X-Y$  bağının kuvvet sabitinin hemen hemen iki katı olmasıdır.

### 2.7.1.3. Elektronik etki

Bağın elektron yoğunluğunda değişikliğe neden olan elektronik etki, indüktif etki ve rezonans etki olmak üzere iki şekilde gözlenir.

i) *İndüktif etki*: Söz konusu bağın elektron yoğunluğunu arttıran pozitif indüktif etki ve söz konusu bağın elektron yoğunluğunu azaltan negatif indüktif etki olmak üzere ikiye ayrılır. Bir bağın elektron yoğunluğunda değişikliğe neden olan bu etkiler bağın kuvvet sabitinin ve dolayısıyla titreşim frekansının değişmesine neden olurlar. Söz konusu bağın elektron yoğunluğunu arttıran pozitif indüktif etki ile titreşim frekansı artarken negatif indüktif etki sonucu titreşim frekansı azalır.

ii) *Rezonans etki*: Rezonans etki ise çift bağ karakterinin azalmasına ve bağın zayıflamasına neden olur. Rezonans etki ile çift bağın tek bağı dönüşme olasılığı yüksektir. Bu nedenle düşük frekansa kayma olur yani grup titreşim frekansı azalır.

### 2.7.1.4. Molekül dışı etkiler

Grup frekanslarının kaymasına neden olan molekül dışı etkiler dipolar etkilenme ve hidrojen bağı ile etkilenme olmak üzere iki şekilde olabilir.

i) *Dipolar etkilenme*: Polar çözücülerde çözünen moleküllere ait bazı atomların çözücüde bulunan zıt yüklü atomlarla dipol oluşturması sonucu grup frekanslarının değişmesi dipolar etkilenme yüzündendir. Örneğin aseton molekülündeki  $((CH_3)_2-C=O)$  karbonilin, molekül gaz halindeyken titreşimi  $1742\text{ cm}^{-1}$ 'de, molekül sıvı haldeyken titreşimi ise  $1719\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir. Bunun nedeni sıvı haldeyken dipol olan iki karbonil grubunun birbirlerini çekmeleridir. Polar çözücülerde çözünen ile çözücü arasında etkileşim söz konusu olduğu için değişik çözücülerde değişik dalga boylarında bandlar gözlenebilir [35].

ii) *Hidrojen bağı ile etkilenme*: Hidrojen bağının oluşabilmesi için molekül içindeki hidrojenle veya molekül dışındaki hidrojenle etkileşmeye girebilecek elektronegatif grupların molekülde bulunması gerekir. Hidrojen bağı bir molekülün X–H grubu ile bir başka molekülün Y atomu arasındaki etkileşme olarak tanımlanır. Hidrojen bağı (X–H...Y), elektronegatif X atomu (O, N, F gibi) ile bir veya daha fazla ortaklanmamış elektron çiftine sahip Y atomu arasında meydana gelir. Y atomunun elektron verme yeteneği ne kadar yüksek olursa hidrojen bağı da o kadar kuvvetli olur. Hidrojen bağı X–H bağı zayıflattığı için, X–H esneme titreşim frekanslarının azalmasına buna karşılık H...Y bağı nedeniyle X–H bükülme titreşim frekanslarının artmasına neden olur. Frekans kaymasının büyüklüğü hidrojen bağının şiddetine bağlıdır.

## 2.8. Katıların (Moleküler Kristallerin) İnfrared Spektrumları

Bir maddenin katı, sıvı ve gaz fazlarında alınan infrared ve Raman spektrumları farklıdır. Moleküllerin en iyi spektrumu gaz fazında alınır. Gaz fazında moleküller serbestçe dönebilirler ve dönme enerji seviyeleri moleküller arası etkileşimlerden çok az etkilenir. Sıvı veya katı fazda moleküllerin serbest dönme hareketleri kısmen veya tamamen engellendiği için infrared spektrumlarında dönme enerji seviyelerine ait bandlar gözlenmezken titreşim bandları keskin olarak gözlenir [42]. Faz değişimi sonucu titreşim frekanslarında kayma gözlenir. Kristal fazda alınan spektrumlarda örgü titreşimleri yani kristal örgü içindeki bir molekülün ötelenme ve dönme hareketlerinin neden olduğu titreşimler gözlenir. Bu titreşimler genellikle uzak infrared spektral bölgesinde kombinasyon bandları şeklinde gözlenebilirler.

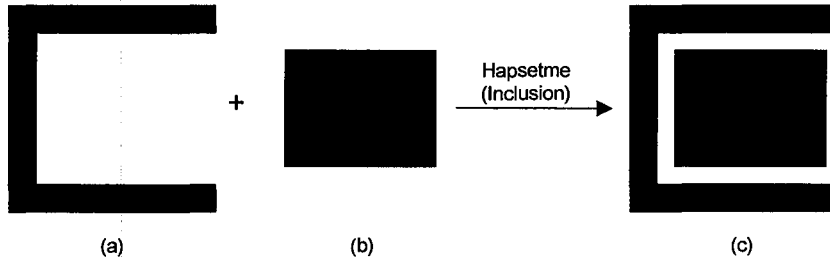
Serbest haldeki bir molekülün simetrisi molekülün kristal yapı içinde sahip olduğu simetriden farklıdır. Bu yüzden kristalin spektrumunda moleküler titreşimlerin yanında örgü titreşimleri de gözlenir. Serbest moleküllerden oluşmuş sonsuz büyük bir kristal yapının titreşim bandlarının kristali oluşturan her bir birim hücredeki titreşim bandları ile aynı olduğu düşünülebilir. Bu yüzden bir kristalin titreşim bandları bütün kristal yerine yalnız bir birim hücrenin incelenmesiyle bulunabilir [11].

Kristal içindeki bir molekülün çevresindeki moleküller kuvvet sabitinde küçük değişimlere bu da temel titreşim frekanslarında küçük kaymalara neden

olur. Bu tür kaymalara “statik alan kayması” adı verilir. Molekölün kristal içindeki simetrisine “yer simetrisi (site simetri)” adı verilir. Yer simetri etkisiyle serbest molekül için aktif olmayan bazı titreşim bandları aktif olabileceği gibi serbest molekül için dejenere olan bazı titreşim bandlarında da yarılmalar gözlenebilir. Bu şekilde titreşim frekanslarında meydana gelen kaymalara “yer-grup kayması” adı verilir. Kristal içindeki birim hücrede moleküller arasındaki etkileşimler göz önüne alınmazsa her molekülün titreşim bandı için dejenerasyon söz konusudur. Fakat moleküller arasında etkileşmelerin olduğu durumlarda bu dejenere durum ortadan kalkar ve etkileşme potansiyelinin büyüklüğüne bağlı olarak kaymalar gözlenir. Bu tür kaymalara “faktör grup kayması” veya “korelasyon alan kayması” denir [11].

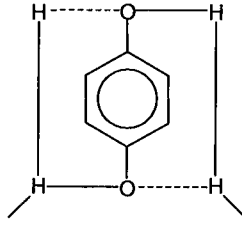
### 3. KONAK-KONUK BİLEŞİKLERİ

Konak-konuk bileşikler (inclusion compounds) Latince “Clathratus” kelimesinden türemiş olan klatrat adını almışlardır [61]. Konak-konuk bileşikler kendi yapıları içinde başka moleküler yapıları barındırabilen kafesli bir yapıya sahiptirler [12]. Konak-konuk bileşikler biri konak (host) diğeri konuk (guest) olmak üzere iki bileşenli moleküler yapılardır. Bir konak-konuk bileşiğin oluşum prensibi Şekil 3.1’de gösterilmiştir [61]. Kafesli yapıya sahip olan konak-konuk bileşiklerinde bileşenlerden birisi olan konuk molekül diğeri bileşenin yani konak molekülün oluşturduğu kafes örgü ile çevrilidir. Konak-konuk bileşikler düzgün kristal yapıya sahiptirler ve konak örgü ile konuk moleküller arasında kuvvetli bağlar gözlenmez [40]. Konuk moleküller konak yapı içine bu şekilde hapsedildikleri için vakumlama, ezme veya ısıtma gibi işlemler sonucunda konak örgüdeki boşlukları kolayca terk edebilirler. Konuk moleküller konak yapıdaki farklı boyut ve şekillerdeki boşluklara farklı oranlarda girebilir dolayısıyla konak yapıdaki birkaç boşluk işgal edilmeyebilir [44].



Şekil 3.1. Bir konak-konuk bileşiğinin oluşum prensibi. (a) Konak, (b) konuk, (c) konak-konuk bileşiği [61]

Konak-konuk bileşikler (klatrat) terimi ilk kez Powell tarafından hidrokinon, “ $3C_6H_4(OH)_2 \cdot SO_2$ ” bileşiği için önerilmiştir. Hidrokinon ilk bilinen konak-konuk bileşiğidir [24]. Hidrokinon bileşikler Şekil 3.2’de gösterildiği gibi sonsuz üç boyutlu bileşikler elde etmek için hidrojen bağları ile oluşturulur [12]. Yapılan çalışmalarda sülfür dioksitin hidrokinon konak-konuk yapı içine hapsedilebildiği ve oda sıcaklığında gaz kokusu çıkarmayan bir şişede atmosferik basınçta saklanabildiği gözlenmiştir. Bununla beraber bu konak-konuk bileşiği bir agat havanda ezildiğinde sülfür dioksitin serbest kaldığı gözlenmiştir.



Şekil 3.2. Hidrokinon konak-konuk bileşiğinin yapısal birimi [12]

Konak-konuk bileşikleri uçucu materyallerin saklanmasında ve karışımların ayrılmasında kullanılabilir. Konak-konuk bileşikler toksin ve zararlı maddeler içeren bir maddeyi saklama ve elde tutma problemlerinde de kullanılabilirler. Örneğin kriptonlu hidrokinon konak-konuk bileşiği radyoaktif kriptonu tutmak için kullanılabilir [61]. Vitaminlerin oksitlenmesi konak-konuk bileşikler kullanılarak azaltılabilir. Yağlı asitlerle elde edilen konak-konuk bileşikler vitaminleri oksitlenmekten korumak için kullanılmıştır [61].

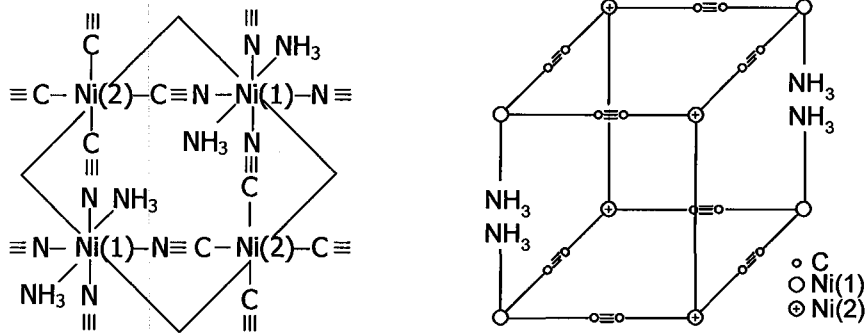
Konak-konuk bileşiklerinde sadece bu bileşiklerin yapısal boşluklarına girebilecek moleküller konuk molekül olabilir. Bu nedenle konak-konuk bileşikler kimyasal saflaştırmada ve kimyasal izomerlerin ayrılmasında kullanılabilirler [61]. Konak yapıdaki boşluğun büyüklüğüne uygun büyüklükte konuk molekülün hapsedilebilmesi nedeniyle konaklar bir seçicilik özelliği gösterirler. Bu nedenle konak-konuk yapılar moleküler elek olarak kabul edilebilirler [9, 10].

### 3.1. Hofmann Tipi Konak-Konuk Bileşikler

Konak-konuk bileşiklerinden ilk gözlenenler arasında önemli bir yeri olan Hofmann tipi konak-konuk bileşikler ilk kez 1897 yılında Hofmann ve Küspert tarafından amonyaklı nikel(II) siyanür çözeltisine benzen ilave edilmesiyle elde edilmiştir [24]. Hofmann'ın benzen bileşiğinden türetilen ve  $Ni(CN)_2NH_3.C_6H_6$  basit formülü ile temsil edilen konak-konuk bileşiğini Hofmann ve Küspert nikel(II) hidroksitin amonyaklı çözeltisinde soluk menekşe renginde çökelti halinde bulmuşlardır [25]. Hofmann'ın benzen bileşiğini keşfetmesinden sonra 1949 yılında Powell ve Rayner basit formülü  $Ni(CN)_2NH_3.C_6H_6$  olan bileşiğin kristal yapısını X-ışını toz kırınım yöntemi ile inceleyerek bu bileşiğin  $Ni(NH_3)_2Ni(CN)_4$  konak ile konuk benzen molekülleri



arasında konak-konuk yapıda oluştuğunu belirleyerek Hofmann'ın görüşünü kanıtlamışlardır [46]. X-ışını toz kırınım yöntemi ile yapılan incelemede bileşiğin birim hücrenin kare düzlemsel yapıda olduğu ve  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2^{2+}$  kanyonlarına ait Ni atomlarının  $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$  anyonları ile düzlemsel  $[\text{Ni}-\text{Ni}(\text{CN})_4]_\infty$  polimerik tabakalarını oluşturduğu ve  $\text{NH}_3$  gruplarının bu tabakaların altında ve üstünde yer aldıkları görülmüştür. Şekil 3.3'te görüldüğü gibi birim formülü  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$  olan bileşiğin birim hücresindeki iki tip Ni (II) atomundan birisi (Ni(1) atomu)  $\text{CN}^-$  iyonlarının dört azot atomu ve iki amonyak ( $\text{NH}_3$ ) molekülünün azot atomları ile oktahedral düzende çevrilidir. Diğer Ni(II) atomu (Ni(2) atomu) ise  $\text{CN}^-$  iyonlarının karbon atomlarına düzgün karesel düzende bağlıdır [44]. Konuk benzen molekülleri ise komşu metal tabakalar arasında oluşan yapısal boşluklar içine hapsedilirler. Konak örgü ile konuk moleküller arasında doğrudan kimyasal bir bağ olmadığı için konuk moleküller yapı içerisinde yaptıkları zayıf hidrojen bağları ile hapsolürler [32,39].

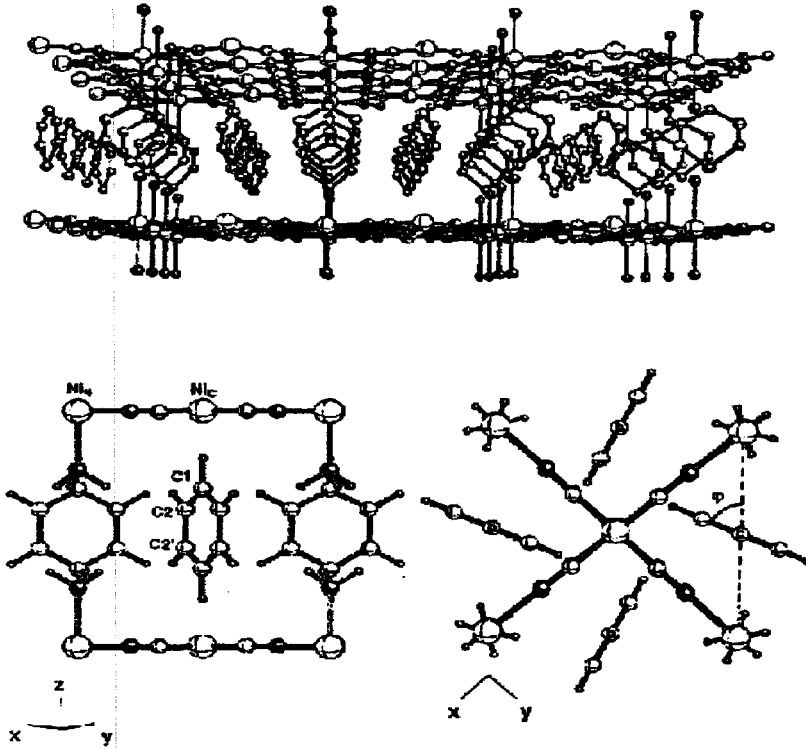


Şekil 3.3. Hofmann tipi benzen konak-konuk bileşiklerindeki atom, molekül ve iyonların bağlanış şekilleri [44]

$\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$  formülü ile temsil edilen Hofmann tipi benzen konak-konuk bileşiğinde amonyak ( $\text{NH}_3$ ) yerine farklı ligandlar kullanılarak benzer yapıda pek çok yeni konak-konuk bileşiği elde edilmiştir. Hofmann tipi benzen konak-konuk bileşiğinin kristal yapısı perspektif olarak ve birim hücrenin iki farklı bakış açısından görünüşü Şekil 3.4'te gösterilmiştir [48]. Böyle bir yapıda  $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$  iyonunun karbon uçları  $\text{Ni}_C$  atomlarına kare düzlemsel bir çevre sağlarken bu grubun azot uçları ile amonyak moleküllerinin azot uçları  $\text{Ni}_N$

atomlarına oktahedral bir çevre sağlamaktadır. Tabakalar arasında oluşan boşluklara ise konuk benzen molekülleri hapsedilir.

Hofmann tipine benzer konak-konuk bileşiklerinde kare düzlemsel  $[M'(CN)_4]^{2-}$  ( $M' = Ni, Pd, \text{ veya } Pt$ ) anyonları ve bu anyonlara azot ucundan bağlanan  $M$  ( $M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn \text{ veya } Cd$ ) metalleri  $MLM'(CN)_4$  polimerik tabakalarını oluşturur. Ligand molekülleri bu polimerik tabakaların altında ve üstünde yer alırlar. Farklı ligandlar kullanılarak bu polimerik tabakalar arasında farklı yapısal boşluklar oluşturulur [20, 22]. Hofmann tipi konak yapılar bu şekilde oluşur [23, 24]. Bu tip konak yapılarda oluşan boşluklara uygun büyüklükte organik konuk moleküller hapsedilerek Hofmann tipi konak-konuk bileşikleri elde edilir [24].



Şekil 3.4. Hofmann tipi benzen konak-konuk bileşiğinin yapısal şekli. Siyah toplar azot atomlarını, büyük beyaz toplar nikel atomlarını ve küçük beyaz toplar karbon atomlarını göstermektedir [48]

$MLM'(CN)_4.nG$  genel formülü ile temsil edilen Hofmann tipi konak-konuk bileşiklerinde,  $M$  oktahedral düzende çevrili iki değerlikli bir geçiş metalini ( $Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd, Cu, \text{ gibi}$ ),  $M'$  kare düzlemsel ( $Ni, Pd, Pt \text{ gibi}$ ) veya tetrahedral ( $Hg, Cd, Zn \text{ gibi}$ ) iki değerlikli bir geçiş metalini,  $L$  bir tane çift dişli

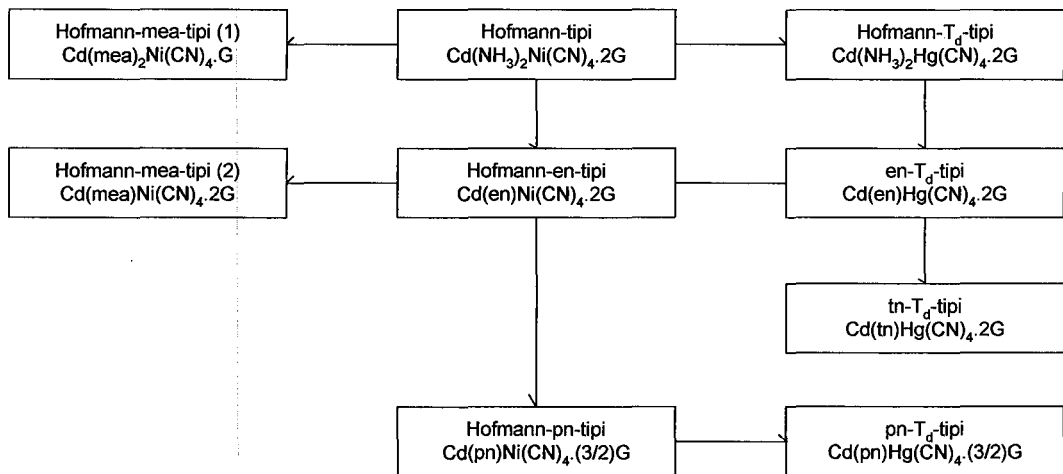
veya iki tane tek dişli ligand molekülünü, G konuk molekülünü (benzen, pirol, anilin gibi bir aromatik molekülü veya su, aseton, dioksan gibi küçük bir molekülü), n ise konuk molekül sayısını göstermektedir. Konuk moleküllerin sayısı n, konak yapıyı oluşturan diam ligandın büyüklüğüne bağlı olarak 2'den 1'e 3/2 adımlarla kademeli olarak değişir [25].

Hofmann tipi konak-konuk bileşikler oktahedral M ve kare düzlemsel M' metallere her ikisini de içeren metal bileşik konakların aynı yapısal serisini verirler [25]. Şimdiye kadar bilinen konak yapılar Hofmann tipi benzen konak-konuk bileşiği gibi eş yapısaldırlar.

Genel formülü Hofmann tipi konak-konuk bileşiklerine benzeyen çeşitli konak-konuk bileşikler model yapılarıyla şematik olarak Şekil 3.5'de verilmiştir [25]. Hofmann tipi konak-konuk bileşiklerin yapısal özellikleri üzerine kurulmuş benzer konak-konuk bileşiklerinin çeşitli serileri konak kısımların uygun yer değişimi ile elde edilmiştir. Bileşim formülleri Hofmann tipine benzer bir çok konak-konuk bileşiği türetilmiştir. Konak yapı modelleri aşağıdaki gibi üç gruba ayrılır:

- i. Hofmann tipi, Hofmann -en- tipi ve Hofmann -mea- tipi (2)
- ii. Hofmann -T<sub>d</sub>- tipi, en-T<sub>d</sub>- tipi ve tn-T<sub>d</sub>-tipi
- iii. Hofmann -pn- tipi

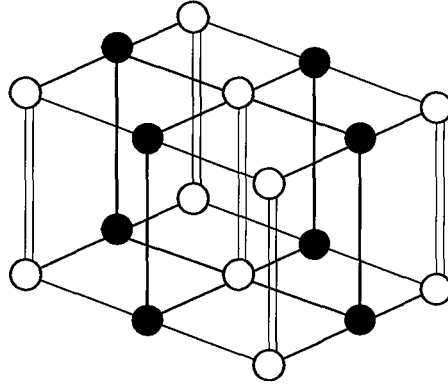
Bu konak yapı modelleri Şekil 3.6'da gösterilmiştir [25].



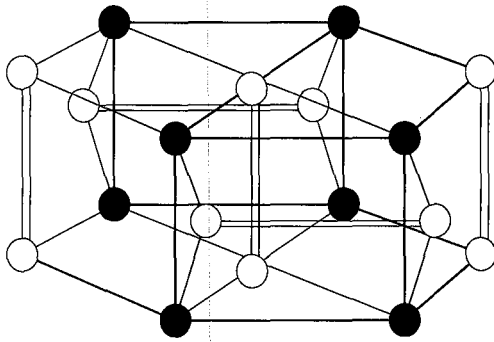
Şekil 3.5. Hofmann tipine benzer konak-konuk bileşiklerinin türetilmesi[25]

Hofmann tipine benzer konak-konuk bileşiklerini türetmek için kullanılan yöntemler üç ana grupta toplanmıştır [25]:

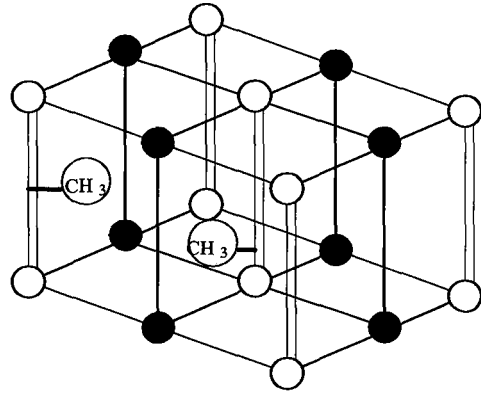
- Bir çift  $\text{NH}_3$  ligand yerine etilendiamin (en), trimetilendiamin (tn), propilendiamin (pn) veya monoetanolamin (mea) gibi çift dişli bir ligand kullanmak.
- Kare düzlemsel tetrasiyanometalat(II) yerine  $\text{Cd}(\text{CN})_4$  veya  $\text{Hg}(\text{CN})_4$  gibi bir tetrahedral tetrasiyanometalat(II) kullanmak.
- $\text{NH}_3$  ligand yerine monoetanolamin gibi süstitüe edilmiş bir amin kullanmak. Monoetanolamin'nin çift dişli veya tek dişli bir ligand gibi davrandığına dikkat edilmelidir.



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



(ii) Hofmann- $T_d$ -tipi, en- $T_d$ -tipi ve tn- $T_d$  tipi



(iii) Hofmann-pn-tipi

**Şekil 3.6.** Hofmann tipine benzer konak-konuk bileşiklerinin yapısı. Boş daire 6 koordinasyonlu  $\text{Cd}(=\text{M})$ ; dolu daire kare düzlemsel veya tetrahedral  $\text{Hg}(=\text{M}')$ ; boş kolon bir çift  $\text{NH}_3$  ligand veya çift dişli bir ligand; kalın çizgi  $\text{CN}^-$  köprüsü ve ince çizgi boşluk kenarıdır [25]

## 4. DENEYSSEL TEKNİK VE CİHAZLAR

Bu bölümde, hazırlanan Hofmann tipine benzer konak ve konak-konuk bileşiklerinin nasıl hazırlandığı, deneysel çalışmada kullanılan teknik ve cihazlar, konak-konuk bileşiklerinin gravimetrik analiz ve elementel analiz sonuçları verilmektedir.

### 4.1. Bileşiklerin Elde Edilmesi

Bu çalışmada konak ve konak-konuk bileşiklerinin elde edilmesinde ligand madde siklobütülin (Merck, %98),  $\text{NiCl}_2$  (Merck, %99),  $\text{CoCl}_2$  (Merck, %98) kullanılmıştır. Konak ve konak-konuk bileşiklerinin elde edilmesinde aşağıda açıklanan kimyasal sentez yolları kullanılmıştır.

i)  $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$  bileşiğinin elde edilmesi: 14.5g  $\text{NiCl}_2$  100ml kaynar su içinde çözüldükten sonra 100ml kaynar su içinde çözülen 7g KCN bu çözeltiliye damla damla ilave edilerek manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Hazırlanan bu karışım ve kabın dibindeki açık mavi renkteki  $\text{Ni}(\text{CN})_2$  çökeleği Büncher hunisine aktarılarak 20ml'lik kısımlar halinde sıcak su ile üç defa yıkanmıştır. Elde edilen çözeltilinin üzerine 100ml suda çözülmüş 7g KCN damla damla ilave edilmiştir. Bu karışım manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra su banyosunda tutularak suyu uçurulmuştur. Açık sarı renkte elde edilen  $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$  bileşiği kurumaya bırakılmıştır.

ii) Hofmann-CBA-tipi  $\text{M}(\text{C}_4\text{H}_7\text{NH}_2)_2\text{Ni}(\text{CN})_4$  konak ve  $\text{M}(\text{C}_4\text{H}_7\text{NH}_2)_2\text{Ni}(\text{CN})_4.n\text{G}$  (M = Ni veya Co; G = benzen, 1,2-,1,3-,1,4-diklorobenzen, naftalin; n=konuk sayısı) konak-konuk bileşiklerinin elde edilmesi: 1mmol  $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$  suda çözülüp manyetik karıştırıcıda karıştırılırken üzerine 3mmol siklobütülin ( $\text{C}_4\text{H}_7\text{NH}_2$ ) eklenerek karıştırmaya devam edilmiştir. Dört gün bu şekilde karıştırıldıktan sonra elde edilen çökelek süzülerek üç kez etil alkol ve bir kez eter ile yıkandıktan sonra içerisinde potasyum hidroksit bulunan desikatörde kurumaya bırakılmıştır. Konak bileşikleri bu şekilde ortamda konuk molekül olmadan hazırlanmıştır. Hazırlanan konak yapılar konuk molekül atmosferi içine konarak elde edilen konak-konuk bileşiklerindeki konuk molekül sayısı gravimetrik yöntem ile bulunmuştur.

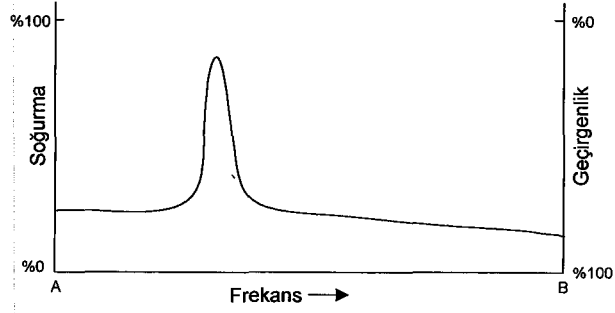
## 4.2. Kullanılan Teknik ve Cihazlar

Bu çalışmada bileşiklerin infrared spektrumlarını almak için Anadolu Üniversitesi Bitki İlaç ve Bilimsel Araştırmalar Merkezi'nde bulunan Perkin-Elmer (Fourier Transform İnfrared) Spektrometresi kullanılmıştır. Konak-konuk bileşiklerinin elementel analizleri TÜBİTAK Enstrümental Analiz Laboratuvarında bulunan LECO CHNS-O 932 elementel analiz aleti ile yapılmıştır. Konak-konuk bileşiklerinin gravimetrik analizleri ise Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü'nde Atom ve Molekül Fiziği Araştırma Laboratuvarında bulunan analitik terazi kullanılarak yapılmıştır.

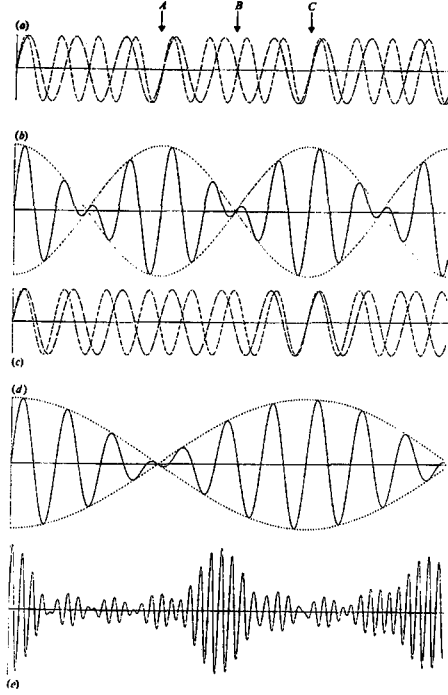
### 4.2.1. Fourier Transform İnfrared ( FT-IR) Spektrometresi

Burada Fourier transform (dönüşüm) infrared tekniğinin dayandığı temel kısaca açıklanmıştır. Bir örnek tarafından ışınımın yayınlanmasını gösteren Şekil 4.1'i ele alalım [5]. Bu ışın  $\nu$  frekansına sahip bir sinüs dalgası olsun. Kullanılan dedektör yayınlanan ışını alabilirse dedektör çıkışı frekansın fonksiyonu olur (Şekil 4.1). Farklı iki frekansta ışınım yayınlayan bir örnek için toplam ışını alan dedektör iki sinüs dalgasının toplamını "görecektir". Sinüs dalgalarının toplamı Şekil 4.2'de gösterilmiştir [5]. Dedektör çıkış sinyalinin frekansına "vuru frekansı" adı verilir. İki sinüs dalgasının aynı fazda olması halinde genlikler birbirini kuvvetlendirir ve maksimum genlik elde edilir. Fakat iki sinüs dalgasının farklı fazda olması iki dalganın birbirini söndürmesine neden olur. Şekil 4.2 (c)'deki gibi aralarında az faz farkı olan iki sinüs dalgasının toplamı Şekil 4.2 (d)'deki gibidir. İki'den fazla sinüs dalgasının bileşkesinin alınması bileşke dalganın bileşenlerine ayrılmasını zorlaştırır. Şekil 4.2 (e)'deki gibi kompleks bir dalgayı kendi frekans bileşenlerine ayırmak için basit ve çok genel olan bir yöntem vardır. Bu yöntem 1800'lerin başlarında Fransız matematikçi Jean Baptiste Fourier tarafından ifade edilen ve kendi adı ile anılan Fourier transformudur [5].

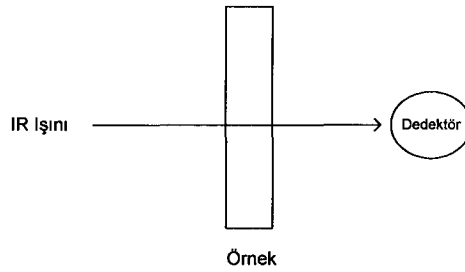
Fourier transform infrared spektrometresi tekniği Şekil 4.3'de görüldüğü gibi infrared ışınımının hepsinin örnek içinden geçip hemen dedektöre gelmesi gerçeğine dayalıdır [56].



Şekil 4.1. Dedektör çıkışının frekansa bağlılığı [5]



Şekil 4.2. Sinüs dalgaların toplanması. (a) ve (c) birbirinden az farklı frekanslara sahip iki sinüs dalgasının üst üste gelmesi, (b) ve (d) bu dalgaların toplamları, (e) farklı frekanslara sahip beş sinüs dalgasının toplamı [5]

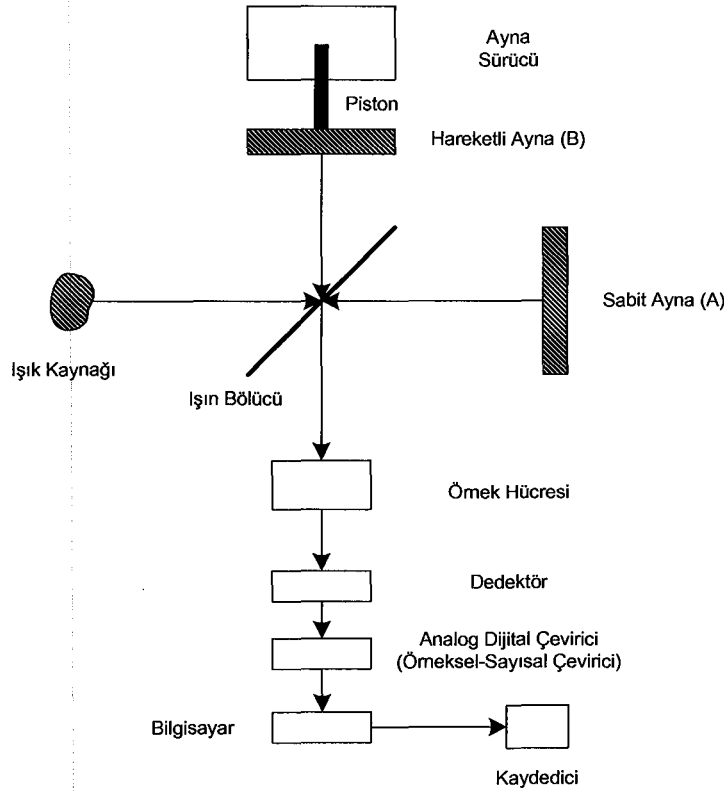


Şekil 4.3. Fourier transform infrared spektrometresi tekniğinin basit şeması [56]

Bu tür uygulamada spektrum frekans ölçeği yerine zaman ölçeği kullanılarak elde edilir. Zaman ölçeğinde elde edilen bilgiler interferogram adını

alır. İnterferogram optik yol farkına karşı ışık şiddetini gösterir [56]. Alette bulunan bir bilgisayar ile ters Fourier transformu olarak bilinen bir matematiksel işlemle interferogram frekans ölçeğindeki (frekansa karşı şiddet) bilgilere dönüştürülür. Spektrum ile interferogram birbirlerine Fourier transformu ile bağlı olduğu için interferogramdan spektrum elde etme yöntemi Fourier transformu infrared (FT-IR) spektroskopisi olarak bilinir.

Bir Fourier transformu infrared (FT-IR) spektrometresinde genel olarak bir ışık kaynağı, bir ışın bölücü ve hızlı sinyal üreten bir dedektör kullanılır ve şematik diyagramı Şekil 4.4'te gösterilmiştir [54]. Fourier transformu infrared spektrometresinde ışığın her dalga boyunun şiddetini değiştirmek için interferometre olarak Michelson interferometresi kullanılır [54].



Şekil 4.4. FT-IR spektrometresinin şeması [54]

Michelson interferometresi Şekil 4.5'de gösterildiği gibi dört kısımdan oluşur [56]. İlk kısım bir infrared ışık kaynağı, ikinci kısım sabit ayna, üçüncü kısım hareketli ayna ve dördüncü kısım dedektördür. Düzenegın ortasına yerleştirilmiş yarı geçirgen bir yüzey olan ışın bölücü infrared ışık kaynağından gelen ışığı birbirine eşit iki demete ayırır. Böylece farklı iki optik yol oluşur. Bu



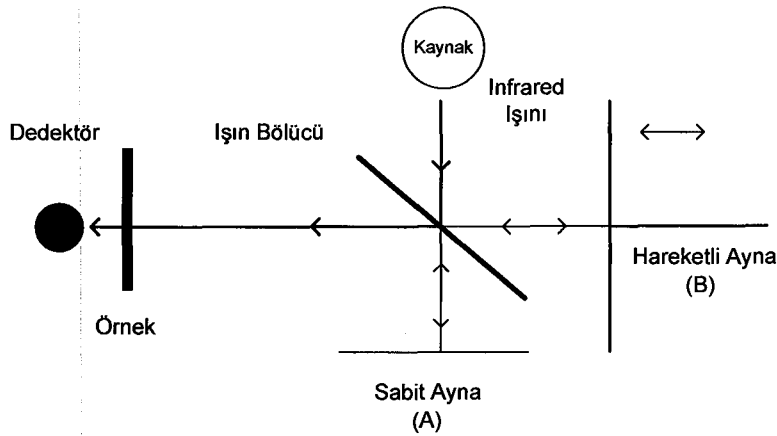
yollardan ilkinde ışın Şekil 4.5’de A ile gösterilen sabit aynaya kadar yol alır ve buradan yansırarak örnek ile etkileştikten sonra dedektöre ulaşır. Diğer optik yolu izleyen ışın ileri geri hareket edebilen fakat daima kendisine paralel durumda kalan ve Şekil 4.5’de B ile gösterilen hareketli aynadan yansırarak örnek ile etkileştikten sonra dedektöre ulaşır. Eğer ışın bölücünün merkezinden sabit ayna A’ya olan uzaklık ışın bölücünün hareketli ayna B’ye olan uzaklığına eşit ise o zaman A ve B aynalarından yansırarak örneğe ulaşan iki ışın demeti de eşit mesafede yol alır. Bu durum sıfır yol farkı (ZPD) olarak bilinir [56]. B aynası hareket ettirildiği zaman bu eşitlik bozulur ve oluşan yol farkına “optik yol farkı” adı verilir. Optik yol farkı  $\delta$  ile gösterilir. Optik yol farkı kaynaktan gelen ışığın dalga boyunun tam katlarına eşitse yani,

$$\delta = n\lambda \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (4.1)$$

ise yapıcı girişim meydana gelir ve sinyal kuvvetlenir. Eğer optik yol farkı kaynaktan gelen ışığın dalga boyunun tek katlarına eşitse yani,

$$\delta = \left(n + \frac{1}{2}\right) \lambda \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (4.2)$$

ise yıkıcı girişim oluşur ve sinyal yok olur. Burada n bir tamsayıdır.



Şekil 4.5. Michelson interferometresinin optik diyagramı [56]

#### 4.2.2. Elementel Analiz Cihazı (CHNS-O 932)

Elementel analiz cihazı ile ilaçlar, kimyasallar, plastikler, reçineler, lastikler ve homojen olan bütün organik bileşiklerin mikro numune analizi 2 mg katı veya 2 mg sıvı örnekler için yapılabilir. Yapılan analizin doğruluğunu ve hassasiyetini arttırmak için örnek maddelerin toz halinde olması tercih edilir.

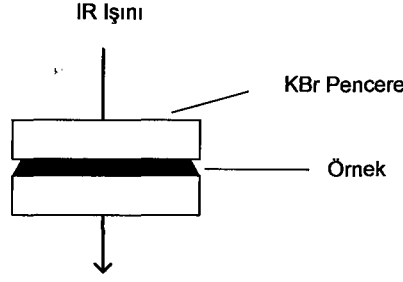
Elementel analiz cihazlarının temeli organik bileşiklerin yüksek sıcaklık analizine dayalıdır. CHN ve CHNS belirlenmesi nicel yani miktara bağlı “dinamik parlak yakma” yöntemine dayalıdır. Yaklaşık 2mg’lık örnek, kalay veya gümüş kapsüller içine konularak örnek yükleme kısmına yani kasnak içine yerleştirilir. Bu şekilde hazırlanan örnekler bu kasnak içinde sürekli helyum akışı ile temizlenir ve daha sonra yüksek sabit sıcaklıktaki (yaklaşık 1000 °C - 1100 °C’de) fırın içine önceden ayarlanmış aralıklarla düşürülür ve örnekler kül haline gelirler. Yanma sonucu karbon, karbondioksit (CO<sub>2</sub>) hidrojen, su (H<sub>2</sub>O) azot, azot (N<sub>2</sub>) ve kükürt, kükürtdioksit (SO<sub>2</sub>) gazlarına dönüşür. Cihaz oluşan bu gazlardan örnekteki karbon (C), hidrojen (H), azot (N) ve kükürt (S) miktarlarını yüzde olarak verir.

Bu çalışmada elde edilen konak ve bazı konak-konuk bileşiklerinin karbon (C), hidrojen (H) ve azot (N) mikro analizleri TÜBİTAK’ta LECO-932 elementel analiz cihazı kullanılarak yapılmıştır.

#### **4.2.3. Katıların İnfrared Spektrumlarının Alınması**

Katı haldeki numunelerin infrared spektrumları süspansiyon haline getirme yöntemi (mull yöntemi), alkali halojenür disk hazırlama yöntemi veya çözelti haline getirme yöntemi ile alınır [7].

Katı numuneyi uygun bir sıvı ortamda dağıtma ilkesine dayanan süspansiyon haline getirme yönteminde dağıtma ortamı olarak genellikle sıvı parafin kullanılır. En yaygın kullanılan sıvı parafin nujol yağıdır. Süspansiyon haline getirme yöntemiyle numune hazırlamak için toz halinde az miktardaki numune (yaklaşık 2-3 mg) agat havanda bir iki damla nujol yağı içinde düzenli bir karışım yani akıcı bir macun (bulamaç) elde edilinceye kadar karıştırılır. Elde edilen macun bir potasyum bromür (KBr) pencere üzerine sürülür ve ikinci potasyum bromür (KBr) pencere bunun üzerine kapatılarak macunun homojen bir şekilde yayılması sağlanır. Aralarında hava kabarcığı kalmayacak şekilde sıkıştırılan potasyum bromür pencereler özel metalik çerçeveye yerleştirildikten sonra spektrometreye infrared ışını geçirecek şekilde yerleştirilerek spektrum alınır. Bir mull numunenin potasyum bromür (KBr) pencereler arasına sıkıştırılması şematik olarak Şekil 4.6’da gösterilmiştir [56].



Şekil 4.6. Bir mull numunenin potasyum bromür (KBr) pencereler arasında sıkıştırılmasının şematik diyagramı. Buna bazen “sandviç” denilir [56]

Nujol yağının infrared spektrumunda  $2900\text{cm}^{-1}$ ,  $1475\text{cm}^{-1}$  ve  $1375\text{cm}^{-1}$ , de kuvvetli,  $720\text{cm}^{-1}$ 'de ise zayıf şiddette bandlar gözlenir. Bu nedenle numunenin infrared spektrumunda bazı bandların nujol yağının bandları ile örtülme olasılığı vardır. Bu durumu ortadan kaldırmak için ya süspansiyon haline getirme yönteminde kullanılan nujol yerine poliklorotrifloraetilen, hegzakloro-1,3-bütadien gibi yağlar kullanılır ya da alkali halojenür disk hazırlama yöntemi kullanılır. İkinci yöntemde 0,5-1mg katı toz halindeki numune yaklaşık 100mg kuru, toz potasyum bromür (KBr) ile agat havanda ezmeden karıştırılarak ince homojen bir karışım elde edilir. Bu karışım uygun bir kalıp içine yerleştirilerek hidrolik pres yardımıyla kalıba yaklaşık  $10\text{ton/cm}^2$ 'lik basınç uygulanır ve karışım saydam geçirgen bir disk haline getirilerek spektrumu alınır. Alkali halojenür disk hazırlama yönteminde alkali metal halojenür olarak en çok potasyum bromür kullanılır. Bunun nedeni potasyum bromürün  $4000\text{cm}^{-1}$  ile  $385\text{cm}^{-1}$  aralığında geçirgen olması ve infrared ışını soğurmamasıdır.

Numune katı haldeyken dimerleşme ve moleküller arası hidrojen bağları yapabilir. Bu nedenle numunenin bir kez de çözelti halinde spektrumu alınabilir. Bu yöntemde katı numune uygun bir çözücüde çözülür ve elde edilen çözeltinin uygun pencereler kullanılarak spektrumu alınır. Kullanılan çözeltinin seçimi önemlidir. Çünkü kullanılan çözücü spektrum almak için kullanılan pencerenin yapıldığı maddeyi çözmemelidir. Aynı zamanda çözelti hazırlanırken kullanılan çözücünün spektrumu alınacak numune ile etkileşmemesine ve çalışılan bölgede soğurma yapmamasına dikkat edilmelidir. En yaygın infrared çözücü olarak karbon tetraklorür ( $\text{CCl}_4$ ) ve karbon disülfür ( $\text{CS}_2$ ) kullanılır.

Bu çalışmada katı haldeki numunelerin infrared spektrumları süspansiyon haline getirme yöntemi ile kaydedilmiştir. Numunelerin spektrumlarında bazı bandlar nujol yağının bandları ile örtüldüğü için numunelerin hegzakloro-1,3-bütadien yağı kullanılarak tekrar spektrumları alınmıştır.

#### **4.2.4. Konak-Konuk Bileşiklerinin Gravimetrik (Tartım) Analizi**

Kimyasal analiz, maddelerin kimyasal bileşiminin belirlenmesi ile ilgilidir. Kimyasal analizin amacı maddelerin bileşenlerini yani iyonlarını, atomlarını veya moleküllerini nitel olarak incelemek ve madde içinde mevcut olan bu bileşenlerin bağıl miktarlarını nicel olarak belirlemektir [13]. Analitik yöntemler içerisinde en eski olan gravimetrik analiz yöntemi genellikle doğru fakat fazla zaman alan bir yöntemdir [50]. Numunenin bileşimi mevcut bileşenlerinin yüzdeleri şeklinde ifade edilebilir. Bu nedenle gravimetrik analiz yönteminde yani tartım analizinde tartımı yapılacak numune ile nicel olarak etkileşen bir başka maddenin miktarını belirlemek yeterlidir. Gravimetrik analizin çeşitli yöntemleri seçilen ayırma tekniğine bağlı olarak farklılık gösterir. Çöktürme, elektrogravimetrik ve buharlaştırma yöntemleri genel ayırma yöntemlerinden bazılarıdır.

Doğrudan doğruya yapılan gravimetrik ölçümlerde sıvı veya katı madde atmosferi içine konulan önceden tartılmış soğurucu numunedeki kütle artışı ölçülür. Numunenin kütle artışı sabitleninceye kadar ölçüm almaya devam edilir. Numunenin kütlesi önceden bilindiği için atmosferi içine konulan maddenin miktarı hesaplanıp bulunabilir. Gravimetrik analiz yöntemlerinin uygulanması yavaş ve uzun zaman gerektirdiği için özenli dikkat gerektirir. Gravimetrik analiz yöntemde organik maddelerdeki elementlerin mikro miktarlarının belirlenmesi basitleştirilmiştir [31]. Gravimetrik analizin diğer yöntemleri bu çalışmada kullanılmadığı için açıklanmamıştır. Bu çalışmada konak-konuk bileşiklerinin gravimetrik analizleri oluşturulan konak yapılar konuk molekül atmosferi içine konularak yapılmıştır. Bu şekilde tartım yoluyla hapsedilen konuk molekül sayısı bulunmuştur. Gravimetrik analiz ile konuk molekülün konak yapıya girişi ve konak yapıyı terk edişi zamana bağlı olarak incelenmiştir.

## 5. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Bu bölümde konak-konuk bileşiklerinin, konak bileşiklerinin, ligand molekülün ve konuk moleküllerin infrared spektrumları, ilgili çizelgeleri ve sonuçları incelenerek yorumları verilmiştir. Konuk moleküllerin konak bileşikleri tarafından hapsedilme ve serbest bırakılma süreçleri ise oda sıcaklığında gravimetrik ölçümlerle incelenmiştir. Ayrıca elde edilen konak ve bazı konak-konuk bileşiklerinin elementel analiz sonuçları verilmiştir.

### 5.1. $M(CBA)_2Ni(CN)_4 \cdot nG$ ( $CBA=C_4H_7NH_2$ ; $M=Ni$ veya $Co$ ; $G=$ benzen, 1,2-, 1,3-, 1,4-diklorobenzen, naftalin; $n=$ konuk sayısı) Konak-Konuk ve $M(CBA)_2Ni(CN)_4$ ( $CBA=C_4H_7NH_2$ ; $M=Ni$ veya $Co$ ) Konak Bileşikleri

Bu çalışmada ligand molekül siklobütülin (CBA) kullanılarak Hofmann-CBA-tipi  $M(CBA)_2Ni(CN)_4 \cdot nG$  ( $CBA=C_4H_7NH_2$ ;  $M=Ni$  veya  $Co$ ;  $G=$ benzen, 1,2-, 1,3-, 1,4-diklorobenzen, naftalin;  $n=$ konuk sayısı) konak-konuk bileşikleri (kısaltılmış şekli M-CBA-Ni-G) ve  $M(CBA)_2Ni(CN)_4$  ( $CBA=C_4H_7NH_2$ ;  $M=Ni$  veya  $Co$ ) konak bileşikleri (kısaltılmış şekli M-CBA-Ni) ilk kez elde edilerek infrared spektroskopik bölgesinde  $4000cm^{-1}$ - $400cm^{-1}$  aralığında titreşim dalga sayıları incelenmiştir. Kimyasal yollardan elde edilen bileşiklerin infrared spektrumları yorumlanarak titreşim dalga sayıları belirlenmiştir.

Hazırlanan konak bileşiklerinin birbirine benzer oldukları ve dolayısıyla benzer yapısal özelliklere sahip oldukları görülmüştür. Ni-CBA-Ni ve Co-CBA-Ni konak bileşiklerinin infrared spektrumları EK-1'de verilmiştir.

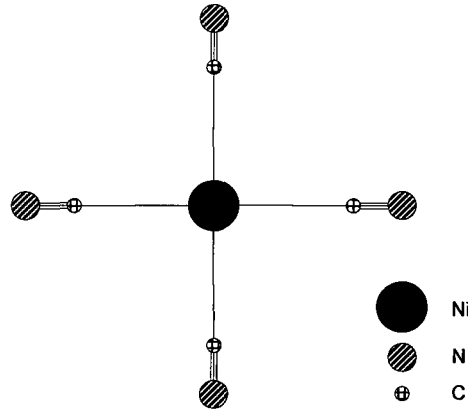
#### 5.1.1. $[M-Ni(CN)_4]_{\infty}$ Polimerik Yapı Titreşimleri

Siklobütülin ligand molekülü ile elde edilen  $M(CBA)_2Ni(CN)_4 \cdot nG$  ( $CBA=C_4H_7NH_2$ ;  $M=Ni$  veya  $Co$ ;  $G=$ benzen, 1,2-, 1,3-, 1,4- diklorobenzen, naftalin;  $n=$ konuk sayısı) konak-konuk ve  $M(CBA)_2Ni(CN)_4$  ( $CBA=C_4H_7NH_2$ ;  $M=Ni$  veya  $Co$ ) konak bileşiklerinin infrared spektrumlarında  $Ni(CN)_4^{2-}$  iyonuna ait titreşimlerin simetri türleri ve titreşim dalga sayıları Çizelge 5.1'de verilmiştir.

**Çizelge 5.1.** M-CBA-Ni-nG (CBA=C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>NH<sub>2</sub>; M=Ni veya Co; G=benzen, 1,2-, 1,3-, 1,4-diklorobenzen, naftalin; n=konuk sayısı) konak-konuk ve M-CBA-Ni (CBA=C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>NH<sub>2</sub>; M=Ni veya Co) konak bileşiklerindeki Ni(CN)<sub>4</sub><sup>2-</sup> iyonunun titreşim dalga sayıları (cm<sup>-1</sup>) [37]

İşaretleme <sup>a</sup>	Na <sub>2</sub> Ni(CN) <sub>4</sub> <sup>a</sup>	Ni-CBA-Ni	Co-CBA-Ni	Ni-CBA-Ni-2G G=Benzen	Co-CBA-Ni-2G G=Benzen	Ni-CBA-Ni-2G G=1,2diklorobenzen	Co-CBA-Ni-2G G=1,2diklorobenzen	Ni-CBA-Ni-2G G=1,3diklorobenzen	Co-CBA-Ni-2G G=1,3diklorobenzen	Ni-CBA-Ni-0,05G G=1,4diklorobenzen	Co-CBA-Ni-0,09G G=1,4diklorobenzen	Ni-CBA-Ni-G G=Naftalin	Co-CBA-Ni-G G=Naftalin
$\nu_8, \nu(\text{CN}), E_u$	2128vs 2132vs	2167vs	2163vs	2168 vs	2163 vs	2167 vs	2164 vs	2167vs	2164 vs	2168 vs	2163 vs	2167 vs	2164 vs
Hot band	-	2129vw	2123vw	2129vw	2124 vw	2129vw	2124vw	2129vw	2123vw	2128vw	-	2123vw	2124vw
$\nu_8, \nu(\text{C}^{13}\text{N}), E_u$	2087 w	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$\nu_9, \nu(\text{NiC}), E_u$	543 w	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$\nu_{12}, \pi(\text{NiCN}), A_{2u}$	448 w	496w	484vw	498w	494vw	487w	487w	498w	498w	496w	484w	504vw	-
$\nu_{10}, \delta(\text{NiCN}), E_u$	427 vs	439 vs	438vs	439vs	437vs	438vs	437vs	439vs	437vs	439vs	437vs	439vs	437vs

<sup>a</sup> [37], Kısaltmalar: v = çok, s = şiddetli, m = orta, w = zayıf, sh = omuz, - = gözlenmedi



**Şekil 5.1.** Ni(CN)<sub>4</sub><sup>2-</sup> iyonun şematik diyagramı [37]

Ni(CN)<sub>4</sub><sup>2-</sup> (tetrasiyanonikelat(II)) iyonu Şekil 5.1'de gösterildiği gibi kare düzlemsel yapıya sahiptir [37]. Azot atomları karenin köşelerinde, nikel atomu köşegenlerin kesişim merkezinde, karbon atomları ise nikel ile azot atomları arasında köşegenlerin üzerinde yer alır. Na<sub>2</sub>Ni(CN)<sub>4</sub> (sodyum tetrasiyanonikelat(II)) tuzunda Ni(CN)<sub>4</sub><sup>2-</sup> iyonu Na<sup>+</sup> iyonuna bağlı değildir ve bu yüzden Ni(CN)<sub>4</sub><sup>2-</sup> iyonu bir izole birim olarak kabul edilebilir [37]. Bu nedenle bu tuz ile ilgili çalışma Ni-NC ve Co-NC bağları oluştuğu zaman titreşim dalga sayılarındaki değişimler yorumlanırken kullanılabilir. İnfrared spektrumunda

400cm<sup>-1</sup>'in üstünde  $\nu(\text{CN})$ ,  $\nu(\text{NiC})$ ,  $\pi(\text{Ni-CN})$  ve  $\delta(\text{Ni-CN})$  şeklinde gösterilen dört temel titreşim beklenir.

$\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$  iyonunun karakteristik  $\nu(\text{CN})$  ve  $\delta(\text{Ni-CN})$  titreşim bandları kimyasal yollardan elde edilen konak-konuk ve konak bileşiklerin infrared spektrumlarında şiddetli, keskin bandlar şeklinde gözlenmiştir.  $\text{Na}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$  tuzunun infrared spektrumunda (2132cm<sup>-1</sup>, 2128cm<sup>-1</sup>) dalga sayısı çiftine sahip  $\nu(\text{CN})$  esneme titreşimi elde edilen konak-konuk ve konak bileşiklerinde yaklaşık 35cm<sup>-1</sup> yüksek frekansa kaymış şiddetli bir band olarak gözlenmiştir. Benzer frekans kaymaları diğer araştırmacılar tarafından çalışılan Hofmann tipi konak-konuk ve konak bileşiklerinde de gözlenmiştir. Yüksek frekansa olan bu kaymalar CN grubunun M metaline azot ucundan bağlanması sonucu  $\text{C}\equiv\text{N}$  bağındaki çiftlenim nedeniyle gözlenir.  $\nu(\text{NiC})$  esneme titreşimi de az da olsa metale bağlılık gösterir [3, 29, 27, 58].  $\nu(\text{CN})$  titreşim frekanslarının metale bağlılığı M-N bağının şiddetini de yansıtabilir. Yani bu bağ ne kadar şiddetli olursa titreşim frekansı o kadar yüksek ve dolayısıyla  $\nu(\text{CN})$  esneme frekansı da o kadar yüksek olur [3].

$\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$  iyonunun  $\delta(\text{Ni-CN})$  bükülme titreşimini McCullough ve arkadaşları  $\text{Na}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$  için 427cm<sup>-1</sup>'de işaretlemişlerdir [37]. Elde edilen konak-konuk ve konak bileşiklerinde bu titreşim bandı yüksek frekans bölgesine kaymış olarak gözlenmiştir. Bu bandın yüksek frekansa kayması Hofmann-CBA-tipi konak ve konak-konuk yapının oluştuğunun bir göstergesidir.

Kimyasal yollardan elde edilen konak-konuk ve konak bileşiklerindeki  $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$  iyonuna ait titreşim bandları McCullough ve arkadaşlarının 1960 yılında yaptıkları çalışma ile diğer araştırmacıların yaptıkları  $\text{M}(\text{CPA})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$  (M=Co veya Cd) [27],  $\text{Cd}(\text{CHA})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$  [29],  $\text{M}(\text{DMTF})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$  (M=Mn, Cd, Zn, Ni, Co veya Cu) [33] konak ve konak-konuk bileşikleriyle ilgili çalışmalarla karşılaştırılmıştır ve benzer oldukları görülmüştür.  $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$  iyonunun karakteristik  $\nu(\text{CN})$  esneme titreşim bandı ile  $\delta(\text{Ni-CN})$  bükülme titreşim bandının elde edilen konak-konuk ve konak bileşiklerinde yüksek frekans bölgesine kayması  $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$  iyonunun azot uçlarından M metallerine bağlanarak  $[\text{M-Ni}(\text{CN})_4]_\infty$  polimerik tabakalarını oluşturduklarını gösterir.

### 5.1.2. Siklobütülinin (CBA) Ligand Molekülünün Titreşimleri

Ligand olarak kullanılan siklobütülinin molekülünün serbest haldeki temel titreşim dalga sayıları ve bu molekül kullanılarak ilk kez elde edilen  $M(CBA)_2Ni(CN)_4 \cdot nG$  ( $CBA=C_4H_7NH_2$ ;  $M=Ni$  veya  $Co$ ;  $G=benzen, 1,2-, 1,3-, 1,4-diklorobenzen, naftalin, n=konuk sayısı$ ) konak-konuk ve  $M(CBA)_2Ni(CN)_4$  ( $CBA=C_4H_7NH_2$ ;  $M=Ni$  veya  $Co$ ) konak bileşiklerinin infrared spektrumlarından elde edilen temel titreşim dalga sayıları Çizelge 5.2’de verilmiştir. Literatürde siklobütülinin molekülünün kristal yapısı ile ilgili diğer araştırmacılar tarafından yapılmış bir çalışmaya tarafımızdan rastlanmamıştır. Elde edilen konak-konuk ve konak bileşiklerinin infrared spektrumlarında siklobütülinin molekülüne ait titreşim bandlarının işaretlenmesi ve dalga sayılarının belirlenmesi önceden çalışılmış gaz, sıvı ve katı fazdaki siklobütüline ait infrared ve Raman spektrumlarındaki işaretlemelere dayanılarak yapılmıştır [26]. Çizelge 5.2’deki siklobütülinin molekülünün temel titreşimlerinin işaretlemeleri Kalasinsky ve çalışma arkadaşları tarafından yayınlanan gaz ve katı siklobütülinin ve siklobütülinin- $N-d_2$ ’nin infrared spektrumları ( $4000cm^{-1}-50cm^{-1}$ ) ve gaz, sıvı ve katı siklobütülinin ve siklobütülinin  $N-d_2$ ’nin Raman spektrumları ( $4000cm^{-1}-25cm^{-1}$ ) çalışması kullanılarak yapılmıştır [26].

Bu çalışmada siklobütülinin molekülünün titreşim dalga sayıları sıvı halde infrared spektrumu alınarak belirlenmiştir. Serbest siklobütülinin molekülünün titreşim dalga sayıları kimyasal yollardan elde edilen konak-konuk ve konak bileşiklerindeki siklobütülinin molekülüne ait titreşim dalga sayıları ile karşılaştırıldığında yüksek veya düşük frekans bölgesine kaymalar olduğu gözlenmiştir. Siklobütülinin molekülünün N-H esneme bölgesinde  $3360cm^{-1}$  ve  $3292cm^{-1}$ ’de gözlenen bandlardan ilki  $NH_2$  grubunun asimetric esneme titreşimi, ikincisi ise simetric esneme titreşimidir. Bu iki titreşim elde edilen konak-konuk ve konak bileşiklerinin infrared spektrumlarının hepsinde düşük frekans bölgesinde gözlenmiştir. Konak-konuk ve konak bileşiklerinde gözlenen bu düşük frekansa kaymaların nedeni ligand molekülünün azot uçlarından M metal atomlarına bağlanmasıyla oluşan indüktif etki sonucunda N-H bağının zayıflamasıdır.



**Çizelge 5.2.** M-CBA-Ni-nG (CBA=C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>NH<sub>2</sub>; M=Ni veya Co; G=benzen, 1,2-, 1,3-, 1,4-diklorobenzen, naftalin; n=konuk sayısı) konak-konuk ve M-CBA-Ni (CBA=C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>NH<sub>2</sub>; M=Ni veya Co) konak bileşiklerindeki siklobütülinin molekülünün titreşim dalga sayıları (cm<sup>-1</sup>)

İşaretleme <sup>a</sup>	CBA (gaz) <sup>a</sup>	CBA (stv)	Ni-CBA-Ni	Co-CBA-Ni	Ni-CBA-Ni-2G G=Benzen	Co-CBA-Ni-2G G=Benzen	Ni-CBA-Ni-2G G=1,2diklorobenzen	Co-CBA-Ni-2G G=1,2diklorobenzen
$\nu_{22}$ ,NH <sub>2</sub> asimetrik esneme	-	3360 vs	3357 s	3356 s	3355 s	3354 s	3353 s	3354 s
$\nu_1$ ,NH <sub>2</sub> simetrik esneme	-	3292 vs	3292 m	3292 m	3290 m	3290 m	3287 m	3289 m
$\nu_2,\nu_{23}$ ,CH <sub>2</sub> asimetrik esneme	2970 vs	2968 vs	2978 vs	2980 s	-	2979 vw,sh	2979 vw,sh	2978 vw,sh
$\nu_4$ ,CH <sub>2</sub> asimetrik esneme	-	-	2954 m,sh	2963 m,sh	-	2964 s	2968 vs	2953 m,sh
$\nu_3$ ,CH <sub>2</sub> simetrik esneme	-	2933 vs	2937 s	2925 vs	2927 vs	2890 m,sh	2890 w,sh	2925 vs
$\nu_6,\nu_{24}$ ,CH <sub>2</sub> simetrik esneme	-	2892 m,sh	2892 w	2890 w	-	2865 m	2866 w	2890 w,sh
$\nu_5$ ,CH esneme	-	2868 s	2866 s	2865 s	2856 m	2856 m	2855 s	2865 m
$\nu_7$ ,NH <sub>2</sub> makaslama	1614 s	1640 s	1624 w	1613 w	1610 w	1611 m	1609 m	1611 m
		1595 s	1579 m	1580 m	1564 vs	1567 s	1570 vs	1566 vs
$\nu_8$ ,CH <sub>2</sub> deformasyon	1450 w	1511 w	1505 w	1505 w	1499 vw	1481 w	1483 vw	1483 vw,sh
$\nu_9$ ,CH <sub>2</sub> deformasyonu	-	1463 m	1466 w	1462 w	1461 m	1461 m	1458 vs	1458 s
$\nu_{25}$ ,CH <sub>2</sub> deformasyonu	-	1443 m	1440 w	1437 w	1438 m	1441 w	1435 m	1436 w
$\nu_{10}$ ,CH düzlemde bükülme	1387 s	1385 s	1388 m	1385 m	1375 vw	1379 m	1379 m	1378 m
$\nu_{11}$ ,NH <sub>2</sub> dalgalanma	1270 w	1308 w	1318 vw	1318 vw	1307 w	1308 vw	1307 vw	1304 vw
$\nu_{12}$ ,CH <sub>2</sub> dalgalanma	-	1278 w	1276 w	1276 w	1270 w	1277 w	1275 w	1275 w
$\nu_{26}$ ,CH <sub>2</sub> dalgalanma	-	1258 w	1258 w	1257 w	1258 vw	1258 vw	1252 w	1252 w
$\nu_{27}$ ,CH <sub>2</sub> dalgalanma		1237 (1216)w	1239 w	1239 m	1239 vw	1239 w	1239 vw	1239 w
$\nu_{13}$ ,Halka deformasyonu	1130 s	1182 m	1183 vw	1183 vw	1168 w	1182 vw	1183 w	1172 m
$\nu_{30}$ ,Halka deformasyonu		1164 vw	1172 s	1171 s	1170 m	1169 vw	1170 vw	1169 w
$\nu_{14}$ ,CH <sub>2</sub> kıvrırma	1120 w	1129 s	1131 m	1125 w	1128 w	1125 w	1128 s	1128 m
$\nu_{28}$ ,CH <sub>2</sub> kıvrırma	-	1074 m	1089 s	1087 m	1092 m	1087 m	1090 s	1089 m
$\nu_{29}$ ,CH <sub>2</sub> kıvrırma	-	-	-	-	1063 w	-	-	-
$\nu_{15}$ ,C-N esneme	-	1020 m	1025 m	1022 m	1025 m	1023 m	1025 vw	1035 s
$\nu_{16}$ ,Halka breathing	-	972 w	983 m	979 m	958 vw	959 vw,sh	958 w	958 w
$\nu_{31}$ ,NH <sub>2</sub> kıvrırma	930 w	936 m	930 w	928 w	922 w	928 w	930 w	929 w
$\nu_{32}$ ,Halka deformasyonu	-	905 w	-	-	890 w	890 w	893 w	890 w
$\nu_{33}$ ,CH düzlem dışı bükülme	-	876 w	890 w	890 w	853 vs	853 vs	859 vw	853 vs
$\nu_{17},\nu_{34}$ CH <sub>2</sub> sallanma	794 m	776 m	795 vs	794 vs	794 vs	794 vs	793 vs	794 vs
$\nu_{18}$ ,Halka deformasyonu	756 vs	-	-	-	753 w	-	-	748 m
$\nu_{19}$ ,CH <sub>2</sub> sallanma	-	611 w	589 m	567 m	580 m	567 m	587 m	566 m
$\nu_{21}$ ,C-N halka bükülme	-	462 w	496 w	484 w	489 vw	495 w	487 w	486 w

<sup>a</sup> [26], Kısaltmalar: v = çok, s = şiddetli, m = orta, w = zayıf, sh = omuz, - = gözlenemedi

**Çizelge 5.2. (Devam)** M-CBA-Ni-nG (CBA=C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>NH<sub>2</sub>; M=Ni veya Co; G=benzen, 1,2-, 1,3-, 1,4-diklorobenzen, naftalin; n=konuk sayısı) konak-konuk ve M-CBA-Ni (CBA=C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>NH<sub>2</sub>; M=Ni veya Co) konak bileşiklerindeki siklobütülinin molekülünün titreşim dalga sayıları (cm<sup>-1</sup>)

İşaretleme <sup>a</sup>	Ni-CBA-Ni-2G G=1,3diklorobenzen	Co-CBA-Ni-2G G=1,3diklorobenzen	Ni-CBA-Ni-0,05G G=1,4diklorobenzen	Co-CBA-Ni-0,09G G=1,4diklorobenzen	Ni-CBA-Ni-G G=Naftalin	Co-CBA-Ni-G G=Naftalin
$\nu_{22}$ ,NH <sub>2</sub> asimetrik esneme	3357 s	3355 m	3357 s	3355 m	3344 s	3343 s
$\nu_1$ ,NH <sub>2</sub> simetrik esneme	3294 m	3290 w	3294 m	3290 w	3286 m	3284 m
$\nu_2,\nu_{23}$ ,CH <sub>2</sub> asimetrik esneme	2978 w,sh	2979 w,sh	2979 w,sh	2979 w,sh	2978 vs	2977 vs
$\nu_4$ ,CH <sub>2</sub> asimetrik esneme	2956 vs	2964 s	2965 vs	2964 vs	2952 w,sh	2952 w,sh
$\nu_3$ ,CH <sub>2</sub> simetrik esneme	2916 vs	2914 vs	2932 w,sh	-	2920 vs	2926 vs
$\nu_6,\nu_{24}$ ,CH <sub>2</sub> simetrik esneme	2890 w	2889 vw	2890 vw	2889 vw	2892 vw	2892 vw
$\nu_5$ ,CH esneme	2866 m	2864 w	2865 w	2865 w	2866 w	2865 w
$\nu_7$ ,NH <sub>2</sub> makaslama	1610 m	1611 m	1611 w	1611 m	1610 m	1613 m
	1573 vs	1566 vs	1566 vs	1565 vs	1567 vs	-
$\nu_8$ ,CH <sub>2</sub> deformasyon	1500 w	1500 w	1499 w	1499 w	1505 w	1505 w
$\nu_9$ ,CH <sub>2</sub> deformasyonu	1461 vs	1461 m	1463 w	1465 w	1461 m	1465 w
$\nu_{25}$ ,CH <sub>2</sub> deformasyonu	1440 w	1441 w,sh	1439 w	1440 w	1440 w	1440 w
$\nu_{10}$ ,CH düzlemde bükülme	1386 m	1386 w	1385 m	1378 m	1378 m	1379 m
$\nu_{11}$ ,NH <sub>2</sub> dalgalanma	1308 vw	1308 vw	1307 vw	1306 w	1307 vw	1307 vw
$\nu_{12}$ ,CH <sub>2</sub> dalgalanma	1277 w	1277 w	1276 w	1278 w	1283 vw	-
$\nu_{26}$ ,CH <sub>2</sub> dalgalanma	1256 w	1254 vw	1258 w	1259 vw	1266 vw	1265 w
$\nu_{27}$ ,CH <sub>2</sub> dalgalanma	1239 w	1239 w	1239 w	1240 w	1242 w	1242 w
$\nu_{13}$ ,Halka deformasyonu	1182 w	1171 m	1171 m	1172 m	1172 s	1182 w
$\nu_{30}$ ,Halka deformasyonu	1166 w	1160 vw	-	-	1169 w	1169 vw
$\nu_{14}$ ,CH <sub>2</sub> kıvrırma	1124 m	1124 w	1126 w	1128 vw	1130 w	1127 w
$\nu_{28}$ ,CH <sub>2</sub> kıvrırma	1084 vs	1083 m	1089 s	1088 m	1096 s	1093 s
$\nu_{29}$ ,CH <sub>2</sub> kıvrırma	-	-	-	-	-	-
$\nu_{15}$ ,C-N esneme	1025 s	1022 w	1025 m	1022 w	1036 vw	1032 m
$\nu_{16}$ ,Halka breathing	959 w	959 w	958 w	958 w	958 w	959 w
$\nu_{31}$ ,NH <sub>2</sub> kıvrırma	933 w	928 w	929 w	928 w	936 w	934 w
$\nu_{32}$ ,Halka deformasyonu	893 w	890 vw	890 w	890 vw	892 w	893 w
$\nu_{33}$ ,CH düzlem dışı bükülme	853 vs	853 vs	853 vs	853 vs	851 vs	853 s
$\nu_{17},\nu_{34}$ CH <sub>2</sub> sallanma	-	-	774 w	773 w	-	-
$\nu_{18}$ ,Halka deformasyonu	-	-	-	-	-	-
$\nu_{19}$ ,CH <sub>2</sub> sallanma	587 m	567 m	553 vw	-	593 m	570 m
$\nu_{21}$ ,C-N halka bükülme	493 w	481 vw	486 vw	484 vw	478 w	478 w

<sup>a</sup> [26], Kısaltmalar: v = çok, s = şiddetli, m = orta, w = zayıf, sh = omuz, - = gözlenemedi

Bu düşük frekansa kaymaya ligand molekül siklobütülinin ile konuk moleküller arasındaki zayıf hidrojen bağı da etkide bulunmuştur. N-H esneme titreşimlerinde gözlenen frekans düşmesinin konuk moleküllerin  $\pi$  elektronları ile siklobütülinin

molekölü arasındaki zayıf hidrojen bağı nedeniyle de gözlemlendiği düşünülmüştür. NH<sub>2</sub> esneme titreşimlerinin iki tane gözlenmesi siklobütülamın molekülünün M metal atomlarına azot uçlarından bağlandığını gösterir. Benzer frekans kaymaları metale bağlı anilin bileşikleri [1], M-danon-tipi konak-konuk bileşikleri [4, 59], M(CHA)<sub>2</sub>Ni(CN)<sub>4</sub> (M=Co veya Cd) [29], Cd(CHA)<sub>2</sub>Pd(CN)<sub>4</sub> [34], M(CPA)<sub>2</sub>Ni(CN)<sub>4</sub> (M=Co veya Cd) [27] ve M(DMTF)<sub>2</sub>Ni(CN)<sub>4</sub> (M= Mn, Cd, Zn, Ni, Co veya Cu) [33] konak ve konak-konuk bileşikleri için de gözlenmiştir.

Diamin moleküllerinin infrared spektrumlarında 2930cm<sup>-1</sup>-2840cm<sup>-1</sup> bölgesinde gözlenen  $\nu$ (CH) esneme titreşim dalga sayıları sıvı siklobütülamın molekülünün infrared spektrumunda 2933cm<sup>-1</sup> ve 2868cm<sup>-1</sup>'de şiddetli bandlar şeklinde gözlenmiştir. Siklobütülamın molekülünün C-H esneme titreşim dalga sayıları elde edilen konak-konuk ve konak bileşiklerin infrared spektrumlarında yaklaşık 10cm<sup>-1</sup>-13cm<sup>-1</sup> daha düşük frekansa kaymış olarak gözlenmiştir. Bu kaymaların da siklobütülamın molekülünün M metal atomlarına bağlanması sonucu oluşan indüktif etki nedeniyle gözlemlendiği söylenebilir.

Burada elde edilen verilere dayanarak ligand molekül siklobütülamının konak-konuk ve konak bileşiklerindeki düzenlenişini belirlemek mümkün değildir.

### **5.1.3. Gravimetrik Analiz Sonuçları ve Konuk Moleküllerin Hapsedilmesi Sonucu Gözlenen Spektral Değişiklikler**

Konak bileşikleri, çevre şartları altında içi sıvı veya katı fazda konuk buharı ile dolu bir desikatör içine konulduğu zaman konuk moleküller buhar basıncına bağlı olarak konak bileşikleri tarafından soğurulurlar. Soğurulan konuk molekül miktarı konak bileşik sabit ağırlığa ulaşmaya kadar konuk buharında tutularak gravimetrik yöntemle belirlenmiştir. Konak bileşiklerin moleküler formülü başına konuk moleküllerin sayısı n ve konuk moleküllerin soğurulma süreleri yani sabit ağırlığa ulaşmak için gerekli süreler Çizelge 5.3'de verilmiştir. Çizelge 5.3 incelendiğinde göze çarpan gerçek, bazı konuk molekül sayılarının önceden hazırlanmış Hofmann tipi konak-konuk bileşiklerinde bulunan maksimum sayıdan yani n=2'den daha büyük olmasıdır [25]. Bunlar dışındaki diğer konuk moleküller için konuk molekül sayısı n'nin en çok 2 olduğu görülmüştür. Elde edilen konak-konuk bileşikleri desikatörden yani konuk

molekül buharı ortamından açık havaya çıkarıldıkları zaman konuk molekül sayısı 2'den büyük olanlar için n'nin n=2'ye kadar hızlı bir şekilde azaldığı ve daha sonra daha yavaş azalmaya devam ettiği görülmüştür. Elde edilen konak-konuk bileşiklerindeki konuk moleküllerin serbest bırakılma süreçlerini gösteren grafikler EK-2'de verilmiştir. Grafiklerde görülen eğriler konuk molekül miktarının zamana karşı azalmasını gösterir. Benzer çalışmalar Co-CHA-Ni-benzen, Cd-CHA-Ni-benzen, Co-CHA-Ni-toluen [29], Co-CPA-Ni-benzen, Co-CPA-Ni-toluen, Cd-CPA-Ni-benzen ve Cd-CPA-Ni-toluen [27] konak-konuk bileşikleri için diğer araştırmacılar tarafından yapılmıştır. Yapısal değişiklikler ve konuk moleküllerin sayısının değiştiği konak-konuk bileşiklerin infrared spektrumlarından da görülebilir. Konak ve konuk kısımların neden olduğu önemli spektral özellikler aşağıda açıklanmıştır.

**Çizelge 5.3.** M-CBA-Ni (CBA=C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>NH<sub>2</sub>; M=Ni veya Co) konak bileşiklerine hapsedilen konuk moleküllerin sayısı ve hapsedilme süreleri

Konak	Konuk	n	Süre (yaklaşık)
Ni-CBA-Ni	Benzen	3,89	60 gün
Co-CBA-Ni	Benzen	3	84 gün
Ni-CBA-Ni	1,2-Diklorobenzen	3,2	99 gün
Co-CBA-Ni	1,2-Diklorobenzen	2,87	85 gün
Ni-CBA-Ni	1,3-Diklorobenzen	2,8	96 gün
Co-CBA-Ni	1,3-Diklorobenzen	1,82	86 gün
Ni-CBA-Ni	1,4-Diklorobenzen	0,05	94gün
Co-CBA-Ni	1,4-Diklorobenzen	0,09	90gün
Ni-CBA-Ni	Naftalin	1,09	7 ay
Co-CBA-Ni	Naftalin	0,93	7 ay

Bu çalışmada elde edilen konak-konuk bileşiklerin infrared spektrumlarında konuk moleküllere ait CH düzlem dışı titreşim dalga sayılarında konak yapı içine hapsedilmemiş serbest konuk moleküllerinkine göre fazla bir kayma gözlenmemiştir. Elde edilen konak-konuk bileşiklerinin infrared spektrumlarında gözlenen küçük CH düzlem dışı frekans kaymalarının konuk moleküllerden, konak yapıya bağlanması sonucu daha elektronegatif karaktere sahip ligand molekülün NH<sub>2</sub> grubuna ait hidrojen atomlarına π elektronu verilmesi sonucu gözlendiği söylenebilir. Bu frekans kaymalarının konuk molekülünün büyüklüğü arttıkça daha da azaldığı görülmüştür. Benzer frekans kaymaları diğer araştırmacılar tarafından da gözlenmiştir [27, 29]

#### 5.1.4. Konuk Moleküllerin Titreşimleri

Siklobütülinin ligand molekülü kullanılarak elde edilen  $M(CBA)_2Ni(CN)_4.nG$  ( $CBA=C_4H_7NH_2$ ;  $M=Ni$  veya  $Co$ ;  $G=$ benzen, 1,2-, 1,3-, 1,4-diklorobenzen, naftalin;  $n=$ konuk sayısı) konak-konuk bileşiklerindeki konuk moleküllerin titreşimlerinin incelenmesi ilk kez tarafımızdan yapılmış olup diğer araştırmacılar tarafından yapılan benzer çalışmalar ile uyum içinde oldukları gözlenmiştir.

Spektrumlar incelendiğinde konuk moleküllerin serbest haldeki titreşim dalga sayıları ile konak-konuk bileşikleri oluştuktan sonraki titreşim dalga sayılarının birbirine yakın oldukları gözlenmiştir. Konuk moleküllerin konak-konuk bileşikleri oluştuktan sonraki titreşim dalga sayılarında önemsiz kaymalar olduğu görülmüştür. Konuk moleküllerin titreşim dalga sayılarında gözlenen bir kaç  $cm^{-1}$ 'lik önemsiz kaymaların, konuk moleküllerin konak-konuk bileşiklerini oluşturması nedeniyle çevresinin değişmesinden kaynaklandığı düşünülmüştür. Bu sonuç konuk moleküllerin konak örgüdeki diğer moleküllerle kimyasal bir bağ yapmadıklarını göstermektedir. Serbest benzen, 1,2-, 1,3-, 1,4-diklorobenzen ve naftalin konuk moleküllerinin temel titreşimleri ve simetri türleri ve bu moleküllerin elde edilen konak-konuk bileşiklerin infrared spektrumlarında kaydedilen titreşim dalga sayıları sırasıyla Çizelge 5.4, Çizelge 5.5, Çizelge 5.6, Çizelge 5.7 ve Çizelge 5.8'de verilmiştir.

Kimyasal yollardan elde edilen konak-konuk bileşiklerin infrared spektrumlarında benzen, 1,2-diklorobenzen ve 1,3-diklorobenzen konuk moleküllerinin titreşim dalga sayılarında fazla bir kayma gözlenememiştir. Elde edilen konak-konuk bileşiklerin infrared spektrumlarında gözlenen küçük frekans kaymalarının nedeninin konuk moleküllerin  $\pi$  elektronları ile konak örgüdeki siklobütülinin molekülü arasındaki zayıf hidrojen bağı olduğu söylenebilir. Benzen, 1,2-diklorobenzen ve 1,3-diklorobenzen konuk moleküllerine ait frekans kaymalarında gözlenen bu önemsiz kaymalar yapı içinde konak-konuk ve konuk-konuk etkileşimlerinin olmadığını göstermektedir. Benzer frekans kaymaları  $M(CPA)_2Ni(CN)_4.2C_6H_6$  ( $M=Co$  veya  $Cd$ ) [27],  $Co(CHA)_2Ni(CN)_4.2C_6H_6$ ,  $Cd(CHA)_2Ni(CN)_4.2C_6H_6$  [29],  $M(daon)Ni(CN)_4.C_6H_4Cl_2$  ( $M=Co$ ,  $Ni$  veya  $Cd$ )

[52] ve  $M(dadr)_2Ni(CN)_4 \cdot 1,5 C_6H_4Cl_2$  ( $M=Co, Ni$  veya  $Cd$ ) [53] konak-konuk bileşiklerinde de görülmüştür.

Serbest naftalin molekülünün titreşim dalga sayıları elde edilen konak-konuk bileşiklerinin infrared spektrumlarındaki titreşim dalga sayıları ile karşılaştırıldığında Çizelge 5.8'den görüleceği gibi serbest moleküle göre  $15cm^{-1}$ - $20cm^{-1}$  kadar yüksek veya düşük frekans bölgesine kaydıkları gözlenmiştir. Bu frekans kaymalarının da konuk molekül naftalinin  $\pi$  elektronları ile ligand molekül siklobütülamın arasındaki zayıf hidrojen bağı nedeniyle olduğu söylenebilir. Benzer frekans kaymaları farklı Hofmann tipi konak-konuk bileşikleri için de gözlenmiştir [29, 30].

Serbest 1,4-diklorobenzen molekülünün titreşim dalga sayıları elde edilen konak-konuk bileşiklerinin infrared spektrumlarındaki titreşim dalga sayıları ile karşılaştırıldığında Çizelge 5.7'den görüleceği gibi serbest moleküle göre düşük veya yüksek frekansa kayma gözlenemediği gibi bazı temel titreşimler de hiç gözlenememiştir. Bu nedenle 1,4-diklorobenzen molekülünün konak yapıya hapsolması konusunda bir yorum yapılamamıştır. Elde edilen konak-konuk bileşiklerinin infrared spektrumlarının incelenmesinden bu bileşikler tarafından hapsedilen konuk moleküllerin sayısının da değiştiği gözlenmiştir.

**Çizelge 5.4.** M-CBA-Ni-2G ( $CBA=C_4H_7NH_2$ ;  $M=Ni$  veya  $Co$ ;  $G=benzen$ ) konak-konuk bileşiklerindeki benzenin titreşim dalga sayıları

İşaretleme <sup>a</sup>	Sıvı benzen <sup>a</sup>	Ni-CBA-Ni-2G G=Benzen	Co-CBA-Ni-2G G=Benzen
$\nu_8+\nu_{19}$	3075	3093 w	3091 w
$\nu_{20} E_{1u}$	3073	-	3070 vw
$\nu_{13} B_{1u}$	3048	3042 w	3034 w
$\nu_5+\nu_5 E_{1u}$	1955	1981 vw	1980 w
$\nu_{10}+\nu_{17}$	1815	1818 vw	1817 w
$\nu_{19} E_{1u}$	1479	obsc.	obsc.
$\nu_{14} B_{2u}$	1309	obsc.	obsc.
$\nu_{15} B_{2u}$	1149	obsc.	obsc.
$\nu_{18} E_{2u}$	1036	1038 vs	-
$\nu_{17} E_{2u}$	966	983 vs	981 vs
$\nu_{11} A_{2u}$	670	672 m	677 vs

<sup>a</sup>[43], Kısaltmalar: v=çok, s=şiddetli, m=orta, w=zayıf, obsc.=ligand tarafından örtüldü, -=gözlenemedi

**Çizelge 5.5.** M-CBA-Ni-2G (CBA=C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>NH<sub>2</sub>; M=Ni veya Co; G=1,2-diklorobenzen) konak-konuk bileşiklerindeki 1,2-diklorobenzenin titreşim dalga sayıları

İşaretleme <sup>a</sup>	1,2-Diklorobenzen <sup>a</sup> CCl <sub>4</sub> veya CS <sub>2</sub> içinde	Ni-CBA-Ni-2G G=1,2-diklorobenzen	Co-CBA-Ni-2G G=1,2-diklorobenzen
1,ν(CH), A <sub>1</sub>	3072	3068 m	3069 w
21,ν(CH), B <sub>2</sub>	3072	-	-
2,ν(CH), A <sub>1</sub>	No	-	-
22,ν(CH), B <sub>2</sub>	No	-	-
3,ν(CC), A <sub>1</sub>	1576	obsc.	obsc.
23,ν(CH), B <sub>2</sub>	1576	-	-
4,ν(CH), A <sub>1</sub>	1458	obsc.	obsc.
24,ν(CH), B <sub>2</sub>	1438	obsc.	obsc.
5, Kekule A <sub>1</sub>	1276	-	-
25,ν(CH), B <sub>2</sub>	1252	-	-
6, X-sens., A <sub>1</sub>	1155	obsc.	obsc.
26, X-sens., B <sub>2</sub>	1130	1128 s	1129 s
7,β(CH), A <sub>1</sub>	1130	1128 s	1129 s
27,β(CH), B <sub>2</sub>	1038	1036 vs	obsc.
8,β(CH), A <sub>1</sub>	No	-	-
12,γ(CH), A <sub>2</sub>	975	982 vs	981 vs
17,γ(CH), B <sub>1</sub>	940	941 s	941 s
13,γ(CH), A <sub>2</sub>	850	obsc.	obsc.
18,γ(CH), B <sub>1</sub>	748	750 vs	749 vs
28, X-sens., B <sub>2</sub>	740	-	-
14,φ(CC), A <sub>2</sub>	No	-	-
9, X-sens., A <sub>1</sub>	660	657 vs	656 vs
10, X-sens., A <sub>1</sub>	480	obsc.	obsc.
15,φ(CC), A <sub>2</sub>	No	-	-
19,φ(CC), B <sub>1</sub>	435	-	-
29, X-sens., B <sub>2</sub>	427	-	-
30, X-sens., B <sub>2</sub>	336	-	-
20, X-sens., B <sub>1</sub>	239	-	-
11, X-sens., B <sub>1</sub>	202	-	-
16, X-sens., A <sub>2</sub>	152	-	-
ν <sub>s</sub> (CH <sub>3</sub> )	2977, 2950	obsc.	obsc.
ν <sub>s</sub> (CH <sub>3</sub> )	2922	obsc.	obsc.
	2856	obsc.	obsc.
2δ <sub>as</sub> (CH <sub>3</sub> )	2742	2734 vw	2734 vw
2δ <sub>s</sub> (CH <sub>3</sub> )	1458, 1439	obsc.	obsc.
δ <sub>as</sub> (CH <sub>3</sub> )	1382	1385 m	1385 m
δ <sub>s</sub> (CH <sub>3</sub> )	No	-	-
(CH <sub>3</sub> ) rock	1042, 988	-	-

<sup>a</sup>[15], Kısaltmalar: v=çok, s=şiddetli, m=orta, w=zayıf, sh=omuz, obsc.=ligand tarafından örtüldü, -=gözlenemedi

Ligand moleküllerin konuk moleküllerin hapsedilmesi üzerindeki etkilerine bağlı olarak konak-konuk bileşiklerin infrared spektrumlarında önemli spektral özellikler gözlenmiştir. Ligand molekül siklobütülinin NH<sub>2</sub> simetrik ve asimetrik esneme titreşimlerinin konak-konuk bileşiklerinde konak bileşiklerdeki değerlerine göre azaldığı görülmüştür (Çizelge 5.2). Bu düşük frekans bölgesine kayma, aromatik konuk moleküllerin π elektronları ile siklobütülinin ligand molekülleri arasındaki zayıf hidrojen bağı nedeniyle olabilir. Benzer frekans

kaymaları amin ve diamin ligandlar ile hazırlanmış Hofmann tipi benzen konak-konuk bileşiklerinde de gözlenmiştir [28, 47].

Elde edilen verilere dayanılarak ligand veya konuk moleküllerin konak-konuk bileşiklerindeki düzenlenişlerini belirlemek mümkün değildir. Hofmann tipi benzen konak-konuk bileşiklerindeki gibi siklobütülamın molekülünün N-H bağlarının konuk molekülün  $\pi$  elektron bulutunun eksenine göre bağlı yönelimi hidrojen bağının varlığını gösteren en önemli bulgudur [49].

**Çizelge 5.6.** M-CBA-Ni-2G (CBA=C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>NH<sub>2</sub>; M=Ni veya Co; G=1,3-diklorobenzen) konak-konuk bileşiklerindeki 1,3-diklorobenzenin titreşim dalga sayıları

İşaretleme <sup>a</sup>	1,3-Diklorobenzen <sup>a</sup> (sıvı)	Ni-CBA-Ni-2G G=1,3-diklorobenzen	Co-CBA-Ni-2G G=1,3-diklorobenzen
A <sub>1</sub> , v <sub>1</sub> ,v(CH)	3071	3069 w	3069 w
A <sub>1</sub> , v <sub>2</sub> ,v(CH)		-	-
A <sub>1</sub> , v <sub>3</sub> ,v(CH)		-	-
A <sub>1</sub> , v <sub>4</sub> ,v(CC)	1577	1577 vs	obsc
A <sub>1</sub> , v <sub>5</sub> ,v(CC)	1412	1413 m	1413 m
A <sub>1</sub> , v <sub>6</sub> X-sense.	1124	1124 m	1124 m
A <sub>1</sub> , v <sub>7</sub> ,v <sub>7</sub> v(CH)	1073	obsc.	obsc.
A <sub>1</sub> , v <sub>8</sub> ring	997	993 m	981 vs
A <sub>1</sub> , v <sub>9</sub> X-sense.	663	673 s	655 vs
A <sub>1</sub> , v <sub>10</sub> X-sense.	398	-	-
A <sub>1</sub> , v <sub>11</sub> X-sense	198	-	-
A <sub>2</sub> , v <sub>12</sub> $\gamma$ (CH)	892	obsc.	obsc.
A <sub>2</sub> , v <sub>13</sub> v(CC)	532	-	-
A <sub>2</sub> , v <sub>14</sub> X-sense		-	-
B <sub>1</sub> , v <sub>15</sub> $\gamma$ (CH)	964	obsc.	obsc.
B <sub>1</sub> , v <sub>16</sub> $\gamma$ (CH)	867	864 s	-
B <sub>1</sub> , v <sub>17</sub> $\gamma$ (CH)	773	778 vs	777 m
B <sub>1</sub> , v <sub>18</sub> $\phi$ (CC)	672	673 s	655 vs
B <sub>1</sub> , v <sub>19</sub> v(CC)	433	-	-
B <sub>1</sub> , v <sub>20</sub> X-sens.,	175	-	-
B <sub>2</sub> , v <sub>21</sub> ,v(CH)	3095	-	-
B <sub>2</sub> , v <sub>22</sub> v(CC)	1577	1577vs	obsc
B <sub>2</sub> , v <sub>23</sub> v(CC)	1462	obsc.	obsc.
B <sub>2</sub> , v <sub>24</sub> $\beta$ (CH)	1289	1330 w	1329 w
B <sub>2</sub> , v <sub>25</sub> Kekule	1258	obsc	obsc
B <sub>2</sub> , v <sub>26</sub> ,v(CH)	1161	obsc.	obsc.
B <sub>2</sub> , v <sub>27</sub> X-sens.,	1080	obsc.	obsc.
B <sub>2</sub> , v <sub>28</sub> X-sens.,	784	787 vs	792 vs
B <sub>2</sub> , v <sub>29</sub> X-sens.,		-	-
B <sub>2</sub> , v <sub>30</sub> X-sens.,	365	-	-

<sup>a</sup>[17], Kısaltmalar: v=çok, s=şiddetli, m=orta, w=zayıf, sh=omuz, obsc.=ligand tarafından örtüldü, -=gözlenemedi



**Çizelge 5.7.** M-CBA-Ni-nG (CBA=C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>NH<sub>2</sub>; M=Ni veya Co; G=1,4-diklorobenzen;n=0,05 ve 0,09) konak-konuk bileşiklerindeki 1,4-diklorobenzenin titreşim dalga sayıları

İşaretleme <sup>a</sup>	1,4-Diklorobenzen <sup>a</sup> (gaz fazı)	Ni-CBA-Ni-0,05G G=1,4-diklorobenzen	Co-CBA-Ni-0,09G G=1,4-diklorobenzen
v(CH), B <sub>2u</sub>	3087	-	-
v(CH), B <sub>1u</sub>	3078	-	-
v(CC), B <sub>1u</sub>	1477	obsc.	obsc.
v(CC), B <sub>2u</sub>	1394	obsc.	obsc.
α(CCC), B <sub>2u</sub>	1220	obsc.	obsc.
β(CH), B <sub>2u</sub>	1107	-	-
X-sens., B <sub>1u</sub>	1090	obsc.	obsc.
β(CH), B <sub>1u</sub>	1015	-	obsc.
γ(CH), A <sub>u</sub>	951	obsc.	obsc.
γ(CH), B <sub>3u</sub>	819 <sup>c</sup>	819 w	818 w
X-sens., B <sub>1u</sub>	550	587 m	566 m
φ(CC), B <sub>3u</sub>	485 <sup>c</sup>	obsc.	obsc.
φ(CC), A <sub>u</sub>	405	-	-

<sup>a</sup>[16], Kısaltmalar: m=orta, w=zayıf, obsc.=ligand tarafından örtüldü, -=gözlenemedi

**Çizelge 5.8.** M-CBA-Ni-G (CBA=C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>NH<sub>2</sub>; M=Ni veya Co; G=naftalin) konak-konuk bileşiklerindeki naftalinin titreşim dalga sayıları

İşaretleme <sup>a</sup>	Naftalin <sup>a</sup> (CCl <sub>4</sub> veya CS <sub>2</sub> içinde)	Ni-CBA-Ni-G G=Naftalin	Co-CBA-Ni-G G=Naftalin
41, CH str., B <sub>3u</sub>	3072 vs	3047 w	3048w
29, CH str., B <sub>2u</sub>	3014 s	-	-
42, CH str., B <sub>3u</sub>	2976 s	obsc.	obsc.
30, CH str., B <sub>2u</sub>	2947 m	2937 m,sh	2939 w,sh
43, CC str., B <sub>3u</sub>	1680 m	1682 w	1680 w
31, CC str., B <sub>2u</sub>	1595 s	1580 m	1580 m
44, CC str., B <sub>3u</sub>	1510 m	obsc.	obsc.
32, CC str., B <sub>2u</sub>	1387 vs	1388 m	1387 m
33, CH bend., B <sub>2u</sub>	1268 vs	obsc.	obsc.
45, CH bend., B <sub>3u</sub>	1211 s	1212 w	1208 w
34, CH bend., B <sub>2u</sub>	1139 s	1131 w	1129 w
46, CH bend., B <sub>3u</sub>	1012 s	992 m	989 m
22, CH bend., B <sub>1u</sub>	957 s	obsc.	obsc.
47, skeletal breat., B <sub>3u</sub>	876 m	obsc.	888 w
23, CH bend., B <sub>1u</sub>	782 vs	796 vs	795 vs
35, skeletal distort., B <sub>2u</sub>	752 s	-	-
48, skeletal distort., B <sub>3u</sub>	618 s	618 w	620 w
24, CC distort., B <sub>1u</sub>	475 s	477 m	478 m

<sup>a</sup>[36], Kısaltmalar: v=çok, s=şiddetli, m=orta, w=zayıf, sh=omuz, obsc.=ligand tarafından örtüldü, -=gözlenemedi

### 5.1.5. Elde Edilen Bileşiklerin Elementel Analiz Sonuçları

Elde edilen konak ve bazı konak-konuk bileşiklerinin elementel analizleri TÜBİTAK LECO-932 elementel analiz cihazı ile yapılmıştır. Elde edilen bileşiklerin birim formülleri kullanılarak hesaplanan karbon (C), hidrojen (H) ve

azot (N) yüzde miktarları elementel analiz sonuçları ile karşılaştırıldığında analiz sonuçlarının bileşiklerin birim formüllerini doğruladıkları görülmüştür. Elementel analiz sonuçları ve hesaplanan karbon, hidrojen ve azot yüzde miktarları Çizelge 5.9’da verilmiştir. Hesaplanan ve ölçülen karbon, hidrojen ve azot yüzde miktarları arasındaki farkların bileşiklerin elde edildikten bir süre sonra elementel analizlerinin yapılmasından ve atmosfer etkisinden dolayı olduğu düşünülmektedir.

**Çizelge 5.9.**  $M(CBA)_2Ni(CN)_4.nG$  ( $CBA=C_4H_7NH_2$ ;  $M=Ni$  veya  $Co$ ;  $G=$  benzen, 1,2-, 1,3-, 1,4-diklorobenzen, naftalin;  $n=$ konuk sayısı) konak-konuk ve  $M(CBA)_2Ni(CN)_4$  ( $CBA=C_4H_7NH_2$ ;  $M=Ni$  veya  $Co$ ) konak bileşiklerinin elementel analiz sonuçları

Konak ve konak-konuk bileşikleri	Yüzde(%) hesaplanan C	Yüzde(%) ölçülen C	Yüzde(%) hesaplanan H	Yüzde(%) ölçülen H	Yüzde(%) hesaplanan N	Yüzde(%) ölçülen N
$Ni(C_4H_7NH_2)_2Ni(CN)_4$	39,62	39,47	4,98	4,82	23,10	21,93
$Co(C_4H_7NH_2)_2Ni(CN)_4$	39,60	39,52	4,99	4,77	23,09	21,84
$Ni(C_4H_7NH_2)_2Ni(CN)_4.2C_6H_6$	55,43	54,78	5,82	5,85	16,16	16,31
$Co(C_4H_7NH_2)_2Ni(CN)_4.2C_6H_6$	55,41	54,45	5,81	4,84	16,16	16,42
$Ni(C_4H_7NH_2)_2Ni(CN)_4.2C_6H_4Cl_2$ (3Cl)	43,83	44,02	3,98	3,97	12,78	11,90
$Co(C_4H_7NH_2)_2Ni(CN)_4.2C_6H_4Cl_2$ (3Cl)	43,81	43,37	3,98	3,42	12,77	11,93
$Ni(C_4H_7NH_2)_2Ni(CN)_4.C_{10}H_8$	53,72	53,27	5,33	5,42	17,08	16,08
$Co(C_4H_7NH_2)_2Ni(CN)_4.C_{10}H_8$	53,69	53,17	5,33	4,82	17,08	17,47

### 5.1.6. Sonuçlar ve Tartışma

Bu çalışmada  $M(CBA)_2Ni(CN)_4$  ( $CBA=C_4H_7NH_2$ ;  $M=Ni$  veya  $Co$ ) ve  $M(CBA)_2Ni(CN)_4.nG$  ( $CBA=C_4H_7NH_2$ ;  $M=Ni$  veya  $Co$ ;  $G=$ benzen, 1,2-, 1,3-, 1,4-diklorobenzen, naftalin;  $n=$ konuk sayısı) formülü ile temsil edilen Hofmann-CBA-tipi konak ve konak-konuk bileşikleri ilk kez elde edilmiştir. Siklobütülinin ligand molekül ile benzen, 1,2-, 1,3-, 1,4-diklorobenzen ve naftalin konuk molekülleri kullanılarak kimyasal yollardan elde edilen konak ve konak-konuk bileşiklerinin yapıları infrared spektroskopik ve gravimetrik yöntem ile incelenmiştir. Elde edilen konak ve konak-konuk bileşiklerinin infrared spektrumları diğer araştırmacılar tarafından incelenen benzer konak ve konak-konuk bileşiklerinin infrared spektrumları ile karşılaştırılarak ligand moleküle,  $Ni(CN)_4^{2-}$  iyonuna ve konuk moleküllere ait titreşim dalga sayıları belirlenmiştir [27, 29, 34]. Yapılan bu incelemeler ile Hofmann-CBA-tipi konak ve konak-konuk

bileşiklerinin diğer araştırmacılar tarafından incelenen Hofmann-tipine benzer konak ve konak-konuk bileşikleri ile benzer oldukları gözlenmiştir [2, 21, 22].

Siklobütülinin ligand molekülü ile elde edilen Hofmann-CBA-tipi konak ve konak-konuk bileşiklerinin infrared spektrumlarında ligand moleküle ait  $\text{NH}_2$  titreşim dalga sayılarında konak ve konak-konuk bileşiklerinin oluşumu nedeniyle serbest moleküle göre kaymalar gözlenmiştir.  $\text{NH}_2$  simetrik ve asimetrik esneme titreşimlerinde gözlenen düşük frekansa kaymalar ligand moleküllerin azot (N) uçlarından M metal atomlarına bağlı olduklarını göstermektedir. Buradan konak örgü içine konuk moleküllerin hapsedilmesi için gerekli boşlukların oluştuğu sonucuna varılmıştır [24]. CN grubunun esneme ve bükülme titreşim dalga sayılarında gözlenen kaymaların da metale bağlılıktan ileri geldiği ve bu kaymaların CN grubunun M metal atomuna azot ucundan bağlanması sonucu  $\text{C}\equiv\text{N}$  bağındaki çiftlenim nedeniyle gözlendiği sonucuna varılmıştır [45]. Bu da Hofmann-CBA-tipi konak ve konak-konuk bileşik yapılarının oluştuğunun bir göstergesidir. Benzer frekans kaymaları  $\text{M}(\text{danon})_2\text{Ni}(\text{CN})_4\cdot\text{G}$  (M=Ni veya Cd; G=benzen, naftalin, fenantren, antrasen) [59],  $\text{M}(\text{daon})\text{Ni}(\text{CN})_4\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$  (M=Co, Ni veya Cd) [52],  $\text{Co}(\text{CHA})_2\text{Ni}(\text{CN})_4\cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$  ve  $\text{Cd}(\text{CHA})_2\text{Ni}(\text{CN})_4\cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$  [29] ve  $\text{M}(\text{CPA})_2\text{Ni}(\text{CN})_4\cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$  (M=Co veya Cd) [27] konak-konuk bileşiklerinde de görülmüştür.

Konuk moleküllerin konak bileşikleri tarafından hapsedilme ve serbest bırakılma süreçleri ise oda sıcaklığında gravimetrik yöntemle incelenmiştir. Yapılan gravimetrik analiz sonuçlarından bazı konuk molekül sayılarının önceden hazırlanmış Hofmann tipi konak-konuk bileşiklerinde bulunan maksimum sayıdan yani  $n=2$ 'den daha büyük olduğu, bunlar dışındaki diğer konuk moleküller için konuk molekül sayısının en çok 2 olduğu görülmüştür. Elde edilen konak-konuk bileşikleri desikatörden yani konuk molekül buharı ortamından açık havaya çıkarıldıkları zaman konuk molekül sayısı 2'den büyük olanlar için n'nin  $n=2$ 'ye kadar hızlı bir şekilde azaldığı ve daha sonra daha yavaş azalmaya devam ettiği görülmüştür. Bu durum EK-2'de verilen grafiklerden de görülmektedir. Benzer çalışmalar  $\text{Co}(\text{CHA})_2\text{Ni}(\text{CN})_4\cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$  [29],  $\text{Cd}(\text{CHA})_2\text{Ni}(\text{CN})_4\cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$  [29] ve  $\text{M}(\text{CPA})_2\text{Ni}(\text{CN})_4\cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$  (M=Co veya Cd) [27] konak-konuk bileşikleri için diğer araştırmacılar tarafından da belirlenmiştir. Konak-konuk bileşiklerinin infrared

spektrumlarında konuk moleküllere ait CH düzlem dışı titreşim dalga sayılarında gözlenen küçük kaymaların konuk moleküllerden ligand molekülün NH<sub>2</sub> grubuna ait hidrojen atomlarına  $\pi$  elektronu verilmesi sonucu gözleendiği sonucuna varılmıştır. Konuk moleküllerin titreşim dalga sayılarında gözlenen önemsiz kaymaların konuk moleküllerin konak-konuk bileşiklerini oluşturmaları nedeniyle çevrelerinin değişmesinden kaynaklandığı düşünölmüştür. Bu sonuç konuk moleküllerin konak örgüdeki diğer moleküllerle kimyasal bir bağ yapmadıklarını göstermektedir.

Ayrıca elde edilen konak ve bazı konak-konuk bileşiklerinin elementel analizleri yapılmıştır. Elementel analiz sonuçlarının da molekül yapısını destekledikleri görölmüştür. Elde edilen bileşiklerin birim formülleri kullanılarak hesaplanan karbon, hidrojen ve azot yüzde miktarları elementel analiz sonuçları ile karşılaştırıldığında analiz sonuçlarının bileşiklerin birim formüllerini doğruladıkları görölmüştür.

Sonuç olarak, bu çalışmada elde edilen konak ve konak-konuk bileşiklerinin Hofmann tipi konak ve konak-konuk bileşiklerine benzedikleri saptanmıştır.

## KAYNAKLAR

- [1] AKYÜZ, S., DAVIES, J.E.D., DEMİR, Y. ve VARMAN, N., *An infrared and Raman spectroscopic study on Hofmann type complexes of pyridine derivatives*, J. Mol. Struc., **79**, 267-272 (1982).
- [2] AKYÜZ, S., DEMPSTER, A.B. ve MOREHOUSE, R.L., *Host-guest interactions and stability of Hofmann-type benzene and aniline clathrates studied by i.r. spectroscopy*, Spectrochim. Acta, **30A**, 1989-2004 (1974).
- [3] AKYÜZ, S., DEMPSTER, A.B., MOREHOUSE, R.L. ve SUZUKI, S., *An infrared and Raman spectroscopic study of some metal pyridine tetracyanonickelate complexes*, J. Mol. Struc., **17**, 105-125 (1973).
- [4] AYTEKİN, M.T., *Hofmann-danon-tipi klatratların infrared spektroskopik bölgesinde incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye (1999).
- [5] BANWELL, C.N., *Fundamentals of molecular spectroscopy*, McGraw-Hill, London, UK (1983).
- [6] BERNATH, P.F., *Spectra of atoms and molecules*, Oxford University Press, New York, USA (1995).
- [7] COLEMAN, P.B., *Practical sampling techniques for infrared analysis*, CRC Press, Boca Raton, USA (1993).
- [8] COLTHUP, N.B., *Introduction to infrared and Raman spectroscopy*, Academic Press, San Diego, USA (1990).
- [9] DAVIES, J.E.D., *Clathrate and inclusion compounds. Part 8. An investigation of the usefulness of the spectral subtraction technique in analysing the infrared spectra of clathrates*, J. Incl. Phenom., **3**, 269-279 (1985).
- [10] DAVIES, J.E.D., *Vibrational spectroscopic studies of host-guest compounds*, Ari, **51**, 120-125 (1998).
- [11] DAVIES, M., *Infrared spectroscopy and molecular structure*, Elsevier, Amsterdam, UK (1963).

- [12] EARL, C.M., *Clathration*, Encyclopedia of chemical technology (Ed: Herman, F. M., Othmer, F.D., Overberger, C.G. ve Seaborg, G.T.), John Wiley and Sons, New York, 179-189 (1996).
- [13] ERDEY, L., *Gravimetric analysis Volume 7*, Pergamon Pres, Oxford, UK (1965).
- [14] GANS, P., *Vibrating molecules*, Chapman and Hall Ltd., London, UK (1971).
- [15] GREEN, J.H.S., *Vibrational spectra of benzene derivatives-IX. o-disubstituted compounds*, Spectrochim. Acta, **26A**, 1913-1923 (1970).
- [16] GREEN, J.H.S., *Vibrational spectra of benzene derivatives-VI. p-disubstituted compounds*, Spectrochim. Acta, **26A**, 1503-1513 (1970).
- [17] GREEN, J.H.S., *Vibrational spectra of benzene derivatives-VIII. m-disubstituted compounds*, Spectrochim. Acta, **26A**, 1523-1533 (1970).
- [18] HOLLAS, J.M., *Modern spectroscopy*, John Wiley and Sons, New York, UK (1996).
- [19] INGLE, J.D., *Spectrochemical analysis*, Prentice Hall, New Jersey, USA (1988).
- [20] IWAMOTO, T., KIYOKI, M., OHTSU, Y. ve TAKESHIGE KATO, Y., *The analogs of Hofmann type clathrate formed between diammine- or diamminemetal(II) tetracyanometallate(II) host and aromatic guest molecule*, Bull. Chem. Soc. Japan, **51**, 488-491 (1978).
- [21] IWAMOTO, T., MIYOSHI, T. ve MIYAMOTO, T., SASAKI, Y. ve FUJIWARA, S., *The metal ammine cyanide aromatics clathrates. I. The preparation and stoichiometry of the diamminemetal(II) tetracyano nickelate(II) dibenzene and dianiline*, Bull. Chem. Soc. Japan, **40**, 1174-1178 (1978).
- [22] IWAMOTO, T., NAKANO, T., MORITA, M., MIYOSHI, T., MIYAMOTO, T. ve SASAKI, Y., *The Hofmann-type clathrate:  $M(NH_3)_2M'(CN)_4 \cdot 2G$* , Inorg. Chim. Acta, **2**, 313-316 (1968).
- [23] IWAMOTO, T., NISHIKIORI, S. ve HASEGAWA, T., *Three-dimensional metal complex hosts built of  $\alpha,\omega$ -(long-carbon-chain)-diaminoalkane ligand*

- bridging two dimensional cyanometal complex network: Hofmann-diaminoalkane-type clathrates*, J. Incl. Phenom., **5**, 225-228 (1987).
- [24] IWAMOTO, T., *Past, present and future of the clathrates inclusion compounds built of cyanometallate hosts*, J. Incl. Phenom. Md. Recognit. Chem., **24**, 61-132 (1996).
- [25] IWAMOTO, T., *Recent developments in the chemistry of Hofmann-type and the analogous clathrates*, J. Mol. Struc., **75**, 51-65 (1981).
- [26] KALASINSKY, V. F., GUIRGIS, A. ve DURIG, J. R., *Spectra and structure of small ring compounds*, J. Mol. Struc., **39**, 51-65 (1977).
- [27] KANTARCI, Z. ve BAYRAK, C., *Infrared spectroscopic and gravimetric studies on the dicyclopentylaminemetal(II) tetracyanonickellate(II) host-aromatic guest systems*, J. Incl. Phenom. Md. Recognit. Chem., **45**, 59-67 (2003).
- [28] KANTARCI, Z. ve BAYRAK, C., *Vibrational spectroscopic studies on the  $tn-T_d$ -type  $Mn(tn)Zn(CN)_4 \cdot 2C_6H_6$  and the chelated  $tn-T_d$ -type  $Zn(tn)Zn(CN)_4 \cdot 2C_6H_6$* , J. Incl. Phenom. Md. Recognit. Chem., **30**, 59-68 (1998).
- [29] KANTARCI, Z. ve BÜLBÜL, M.M., *Infrared spectroscopic and gravimetric studies on the dicyclohexylaminemetal(II) tetracyanonickellate(II) host-aromatic guest systems*, J. Incl. Phenom. Md. Recognit. Chem., **40**, 105-116 (2001).
- [30] 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)*, J. Incl. Phenom. Md. Recognit. Chem., **28**, 335-347 (1997).
- [31] KODAMA, K., *Quantitative inorganic analysis*, Interscience Publishers, London, UK (1963).
- [32] KURODA, R. ve SASAKI, Y., *The crystal structure of a Hofmann-type clathrate  $Mn(NH_3)_2Ni(CN)_4 \cdot 2C_6H_6$* , Acta Cryst., **B30**, 687-690 (1974).
- [33] KÜRKÇÜOĞLU, G., *N,N-Dimetiltiyoforamid Metal(II) tetraşyanonikelat komplekslerinin infrared spektroskopik bölgesinde incelenmesi*, Doktora

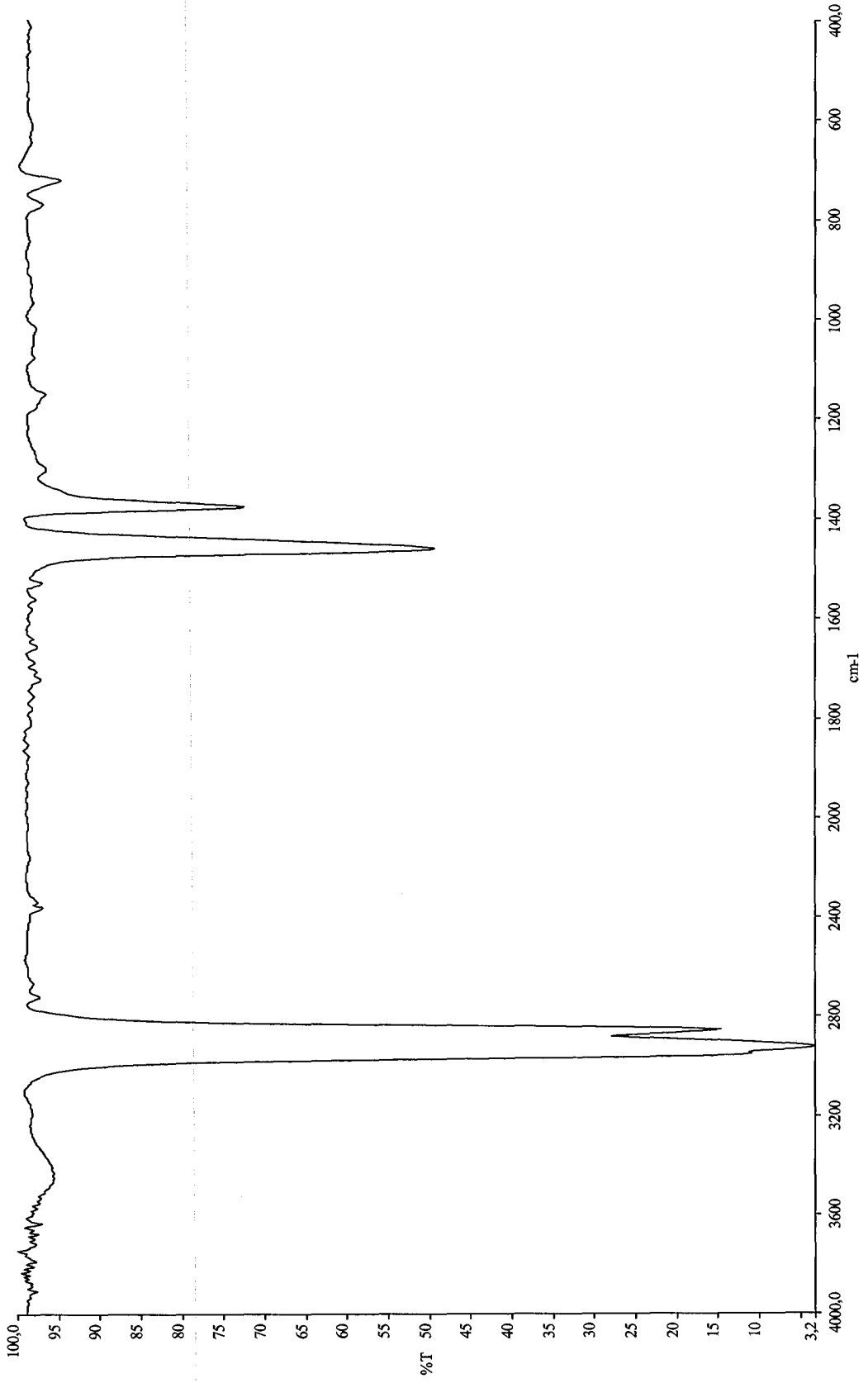
- Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye (1997).
- [34] KÜRKÇÜOĞLU, G.S., KANTARCI, Z., COŞKUN, R. ve ŞENYEL, M., *Infrared spectroscopic and gravimetric studies on the dicyclohexylamine cadmium(II) tetracyanopalladate(II) host-aromatic guest systems*, J. Incl. Phenom. Md. Recognit. Chem., **45**, 129-137 (2003).
- [35] LAMBERT, J.B., *Organic structural spectroscopy*, Prentice Hall, New Jersey, USA (1998).
- [36] LIPPINCOTT, E.R. ve O'REILLY, E.J., *Vibrational spectra and assignment of naphthalene and naphthalene-d-8*, J. Chem. Phys., **23**, 238-244 (1955).
- [37] McCULLOUGH, R.L., JONES, L.H. ve CROSBY, G.A., *An analysis of the vibrational spectrum of the tetracyanonickelate(II) ion in a crystal lattice*, Spectrochim. Acta, **16**, 929-944 (1960).
- [38] McHALE, J.L., *Molecular spectroscopy*, Prentice Hall, New Jersey, USA (1999).
- [39] MINCEVA-SUKAROVA, B., ANDREEVA, L. ve IVANOVSKI, G., *A study of a host-guest interaction in Hofmann type clathrates*, J. Mol. Struc., **219**, 111-116 (1990).
- [40] MINCEVA-SUKAROVA, B., ANDREEVA, L. ve SHERMAN, W.F., *Vibrational anharmonicity of the C-H out-of-plane vibrations in some Hofmann-type clathrates*, J. Mol. Struc., **293**, 151-154 (1993).
- [41] NAKAMOTO, K., *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds Part A*, John Wiley and Sons, New York, USA (1997).
- [42] NAKAMOTO, K., *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds Part B*, John Wiley and Sons, New York, USA (1997).
- [43] PAINTER, P.C. ve KOENING, J.L., *Liquid phase vibrational spectra of <sup>13</sup>C-isotops of benzene*, Spectrochim. Acta, **33A**, 1003-1018 (1977).



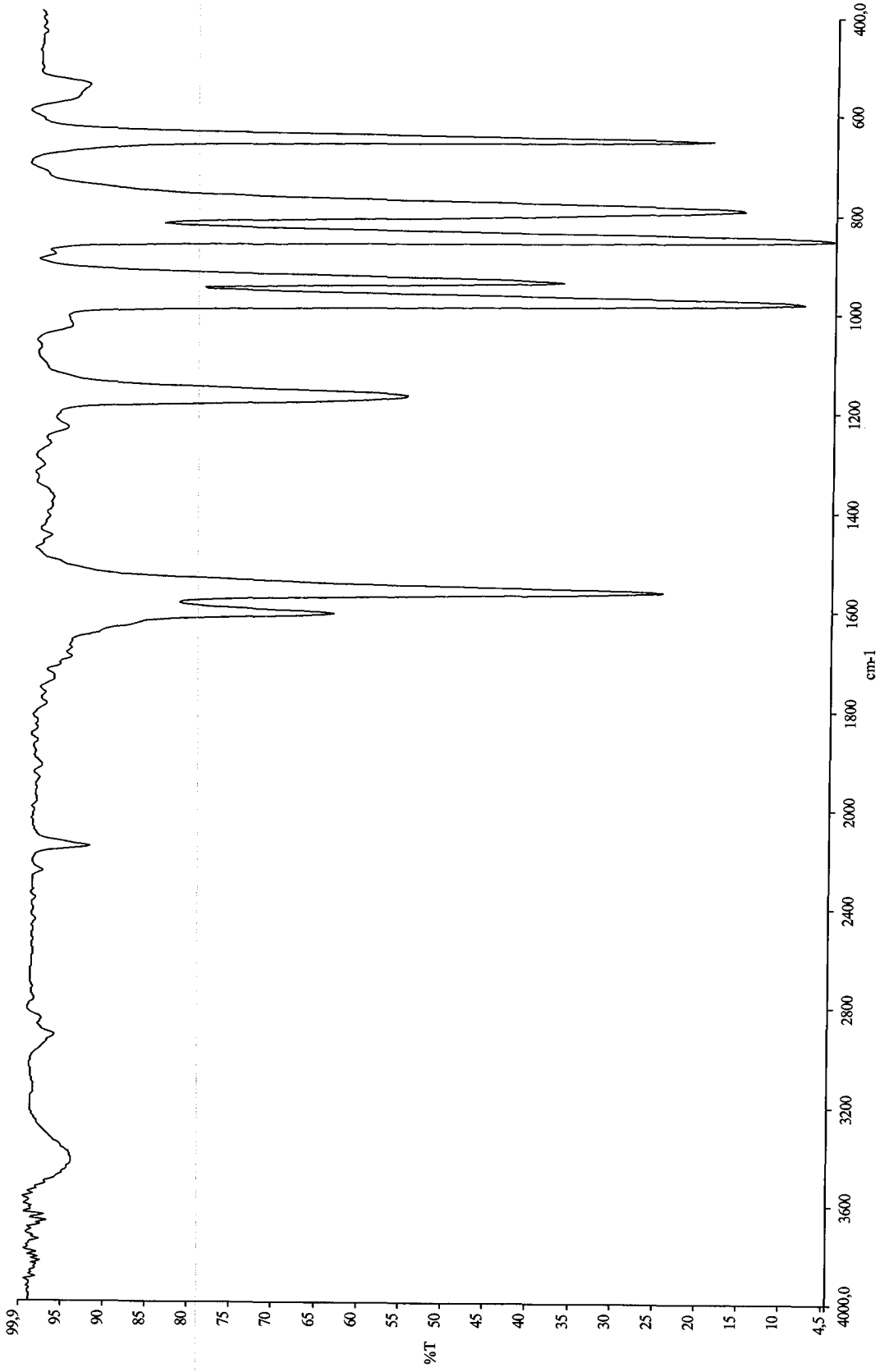
- [44] POWELL, H.M. ve RAYNER, J.H., *Clathrate compound formed by benzene with an ammonia-nickel cyanide complex*, Nature, **163**, 566-567 (1949).
- [45] PURCELL, K.F., *An investigation into the source of  $C\equiv N$  vibrational frequency shifts*, J. Am. Chem. Soc., **89**, 247-250 (1967).
- [46] RAYNER, J.H. ve POWELL, H.M., *Structure of molecular compounds. X. Crystal structure of the compounds of benzene with an ammonia-nickel cyanide complex*, J. Chem. Soc., **44**, 319-328 (1952)
- [47] ROEGES, N.P.G., *A guide to the complete interpretation of infrared spectra of organic compounds*, John Wiley and Sons, Chichester, UK (1994).
- [48] RUIZ, E., ALVAREZ, S., HOFMANN, 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*, J. Am. Chem. Soc., **116**, 8207-8222 (1994).
- [49] RUIZ, E., NOVOA, J.J. ve ALVAREZ, S., *Ab initio study of the intermolecular interactions in the Hofmann clathrates*, J. Phys. Chem., **99**, 2296-2306 (1995).
- [50] RUTTENBURY, E.M., *Introductory titrimetric and gravimetric analysis*, Pergamon Pres, Oxford, UK (1966).
- [51] SCHWEDT, G., *The essential guide to analytical chemistry*, John Wiley and Sons, Chichester, UK (1997).
- [52] SERTBAKAN, T.R., SAĞLAM, S., KASAP, E. ve KANTARCI, Z., *Infrared spectroscopic studies of the Hofmann-daon-type clathrates:  $M(1,8\text{-diaminooctane})Ni(CN)_4G$  ( $M=Co, Ni$  or  $Cd$ ;  $G=1,2\text{-dichlorobenzene}$  or  $1,4\text{-dichlorobenzene}$ )*, J. Mol. Struc., **482-483**, 75-79 (1999).
- [53] SERTBAKAN, T.R., SAĞLAM, S., KASAP, E. ve KANTARCI, Z., *Infrared spectroscopic study of the Hofmann-dadn-type clathrates:  $M(1,10\text{-diaminodecane})Ni(CN)_41,5G$  ( $M=Co, Ni$  or  $Cd$ ;  $G=\text{chlorobenzene}, 1,2\text{-}, 1,3\text{-}$  or  $1,4\text{-dichlorobenzene}$ )*, Vibrational Spectroscopy, **24**, 249-255 (2000).
- [54] SILVERSTEIN, R.M., *Spectrometric identification of organic compounds*, John Wiley and Sons, New York, Canada (1996).

- [55] SKOOG, D.A., *Principles of instrumental analysis*, Harcourt Brace College Publishers, New York, USA (1992).
- [56] SMITH, B.C., *Fundamentals of fourier transform infrared spectroscopy*, CRC Pres, Boca Raton, USA (1996).
- [57] STUART, B., *Modern infrared spectroscopy*, John Wiley and Sons, Chichester, UK (1996).
- [58] ŞENYEL, M., SERTBAKAN, T.R, KÜRKÇÜOĞLU, G.S., KASAP, E. ve KANTARCI, Z., *Infrared spectroscopic studies on the Hofmann–diam-type clathrates*, J. Incl. Phenom. Md. Recognit. Chem., **39(1/2)**, 175-180 (2001).
- [59] ŞENYEL, M., AYTEKİN, T. ve Z. KANTARCI, *Infrared spectroscopic studies on the Hofmann-danon-type clathrates:  $M(H_2N(CH_2)_9NH_2)Ni(CN)_4.G$* , J. Incl. Phenom. Md. Recognit. Chem., **39(1/2)**, 169-174 (2001).
- [60] VINCENT, A., *Molecular symmetry and group theory*, John Wiley and Sons, Chichester, UK (1977).
- [61] WEBER, E., *Inclusion compounds*, Encyclopedia of separation technology (Ed: Ruthven, D. M.), John Wiley and Sons, New York, 1027-1059 (1997).
- [62] WILSON, E.B., *Molecular vibrations*, McGraw-Hill, New York, USA (1955).
- [63] WOODWARD, L.A., *Introduction to the theory of molecular vibrations and vibrational spectroscopy*, Oxford University Press, London, UK (1972).

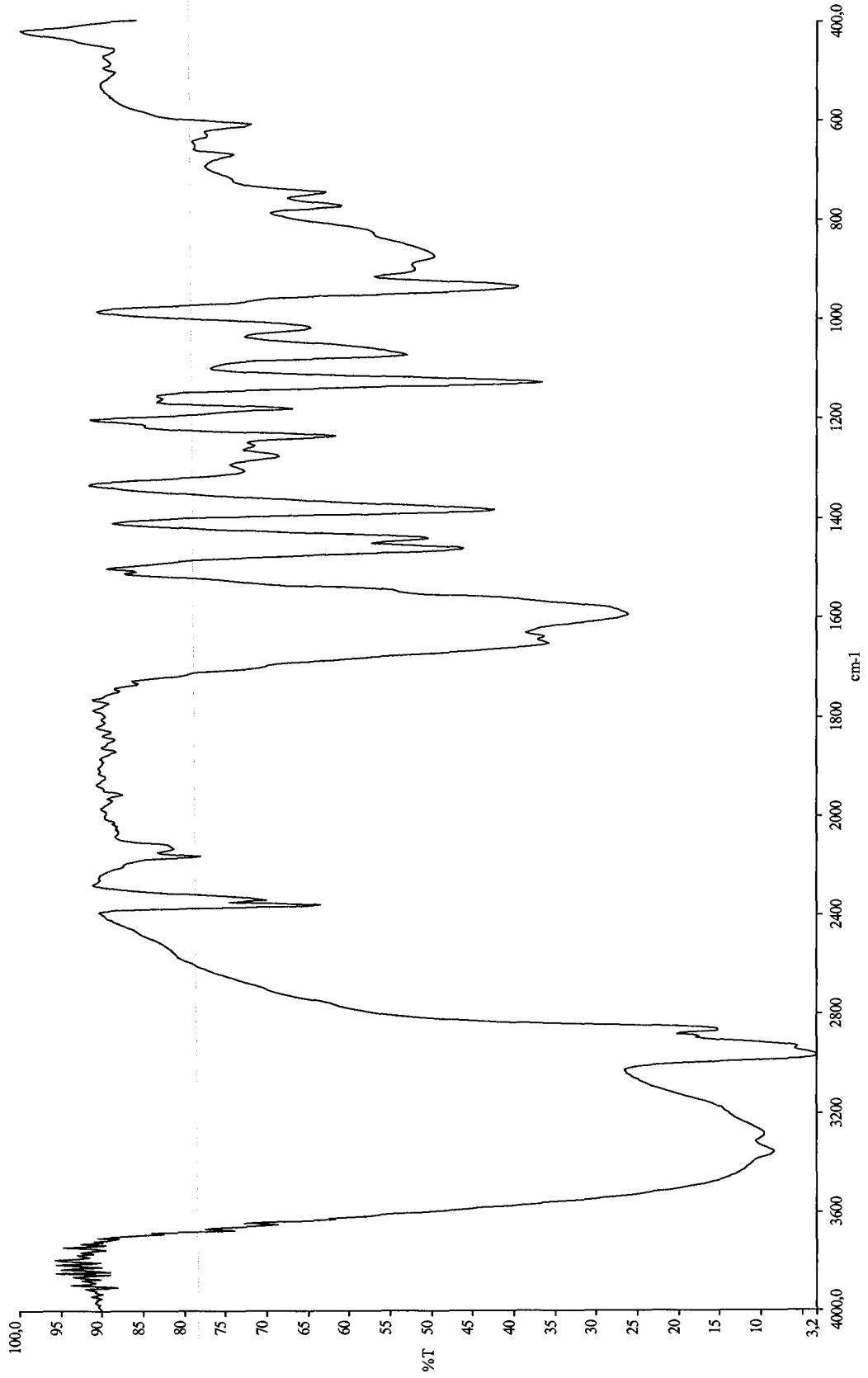
**EK-1**  
**HOFMANN-CBA-TİPİ KONAK VE KONAK-KONUK**  
**BİLEŞİKLERİNİN İNFRARED SPEKTRUMLARI**



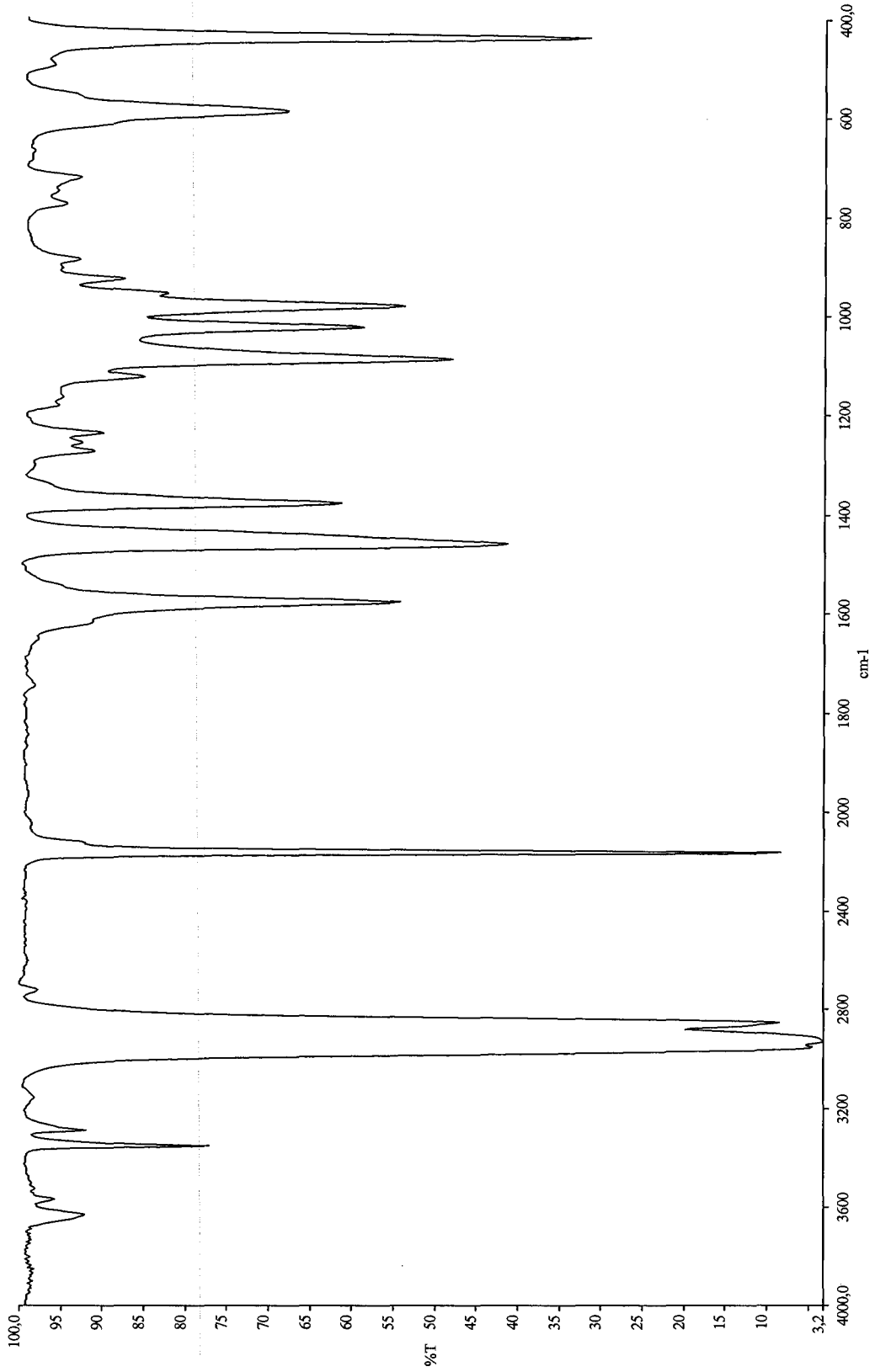
**Şekil E1.1 Nujol yağının infrared spektrumu**



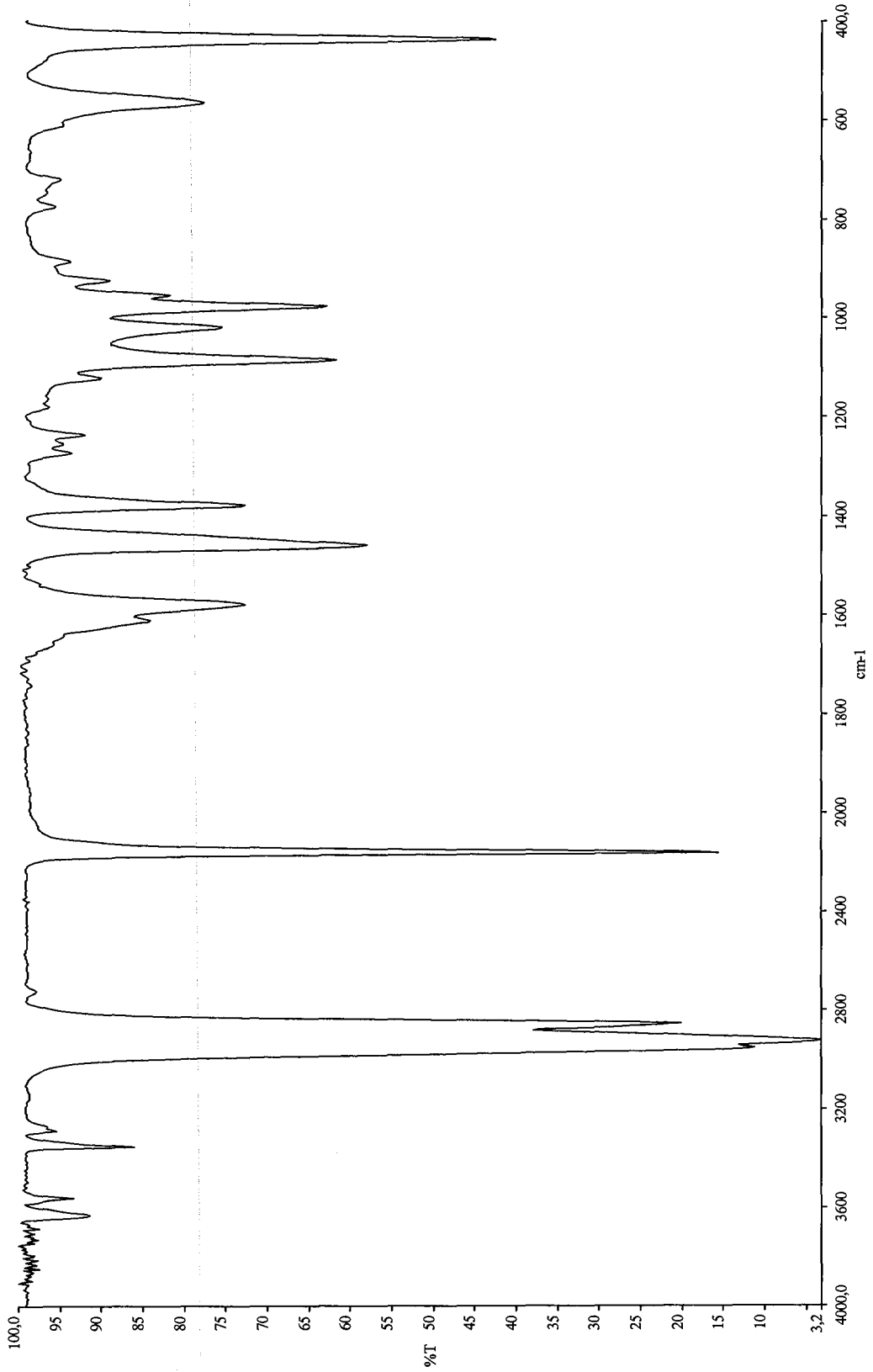
**Şekil E1.2 Hegzakloro-1,3-bütadien yağının infrared spektrumu**



**Şekil E1.3 Sıvı siklobütülinin molekülünün infrared spektrumu**

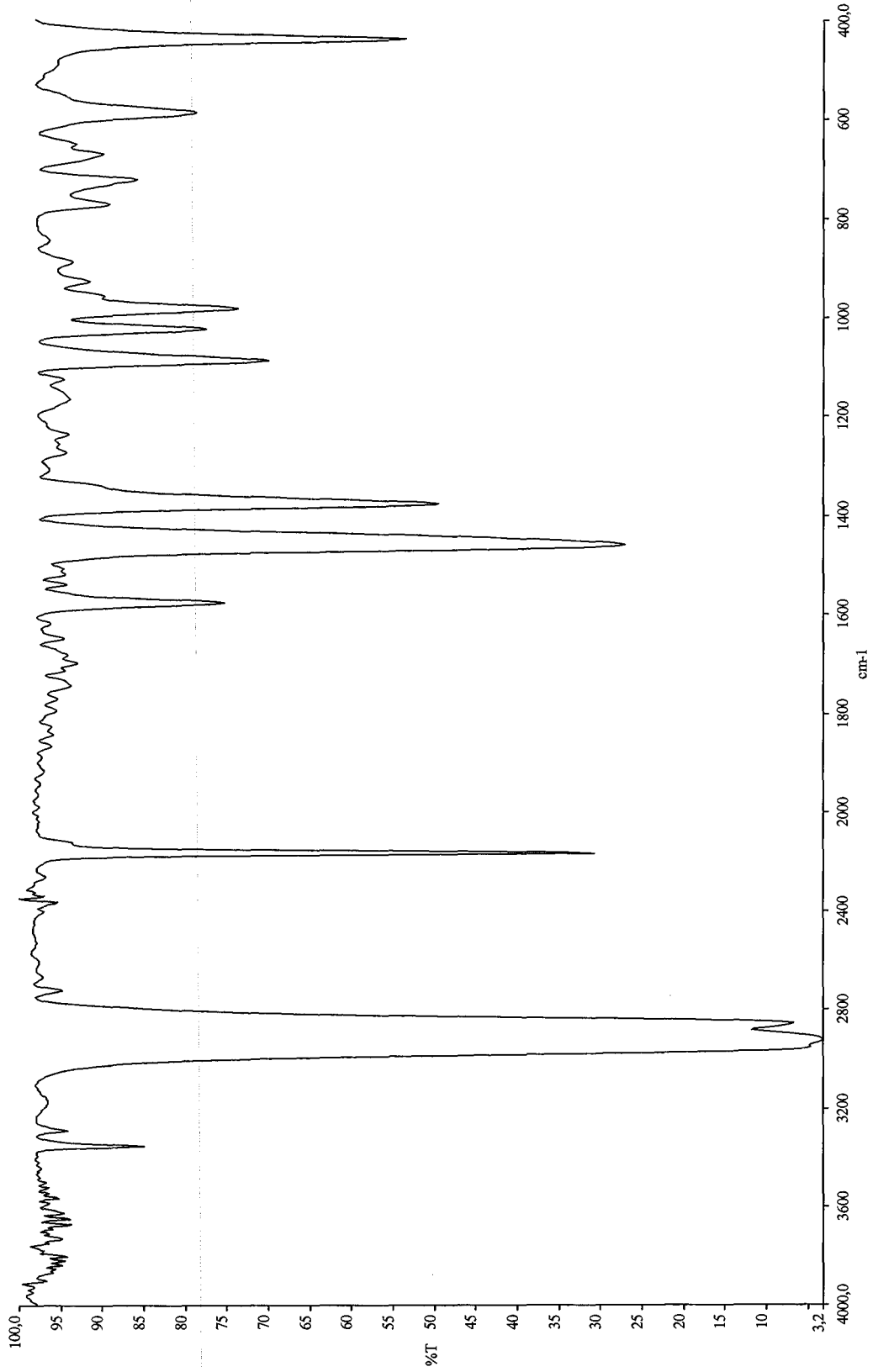


**Şekil E1.4 Ni-CBA-Ni konak bileşiğinin infrared spektrumu (nujol içinde)**

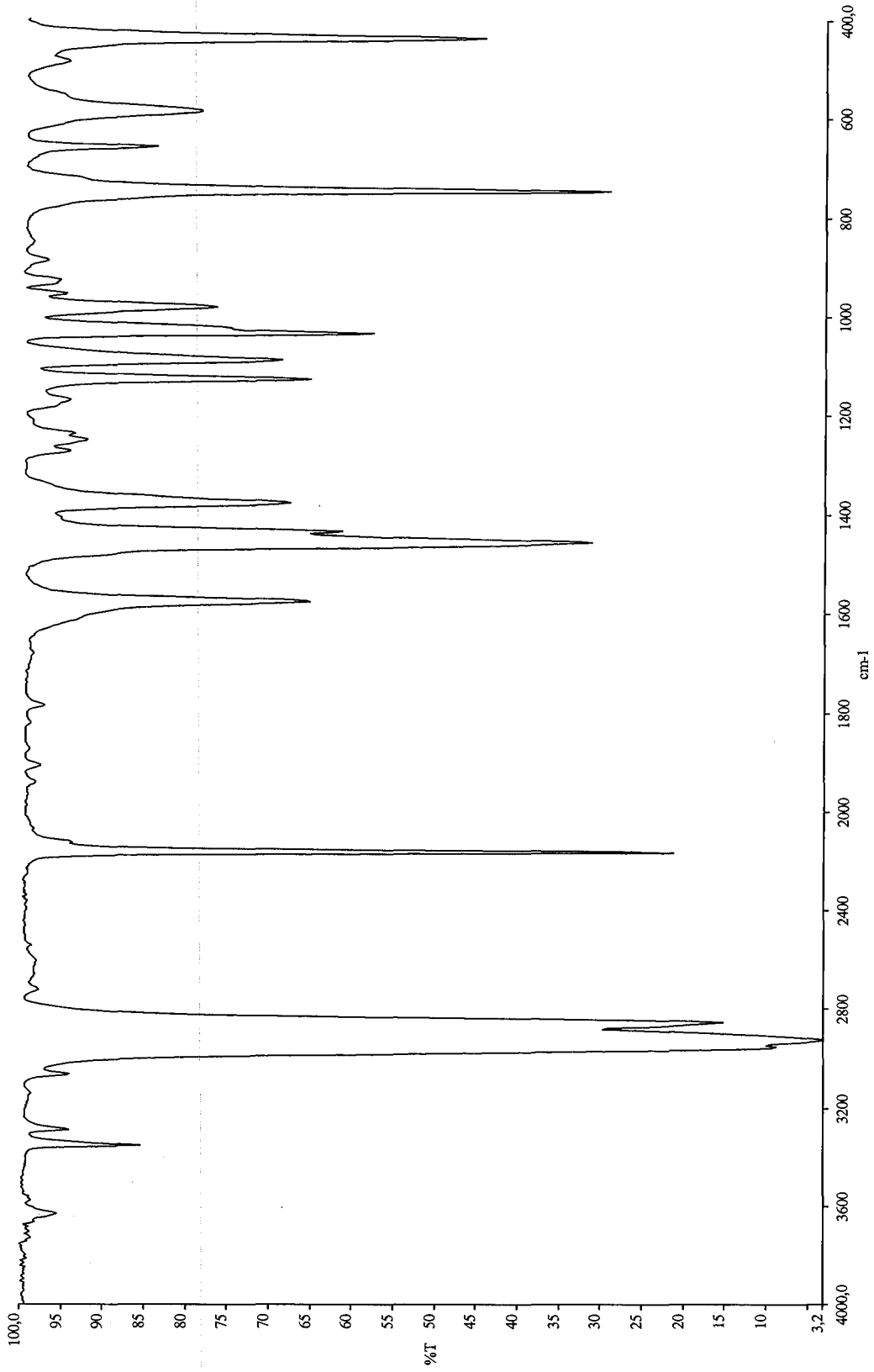


Şekil E1.5 Co-CBA-Ni konak bileşiğinin infrared spektrumu (nujol içinde)

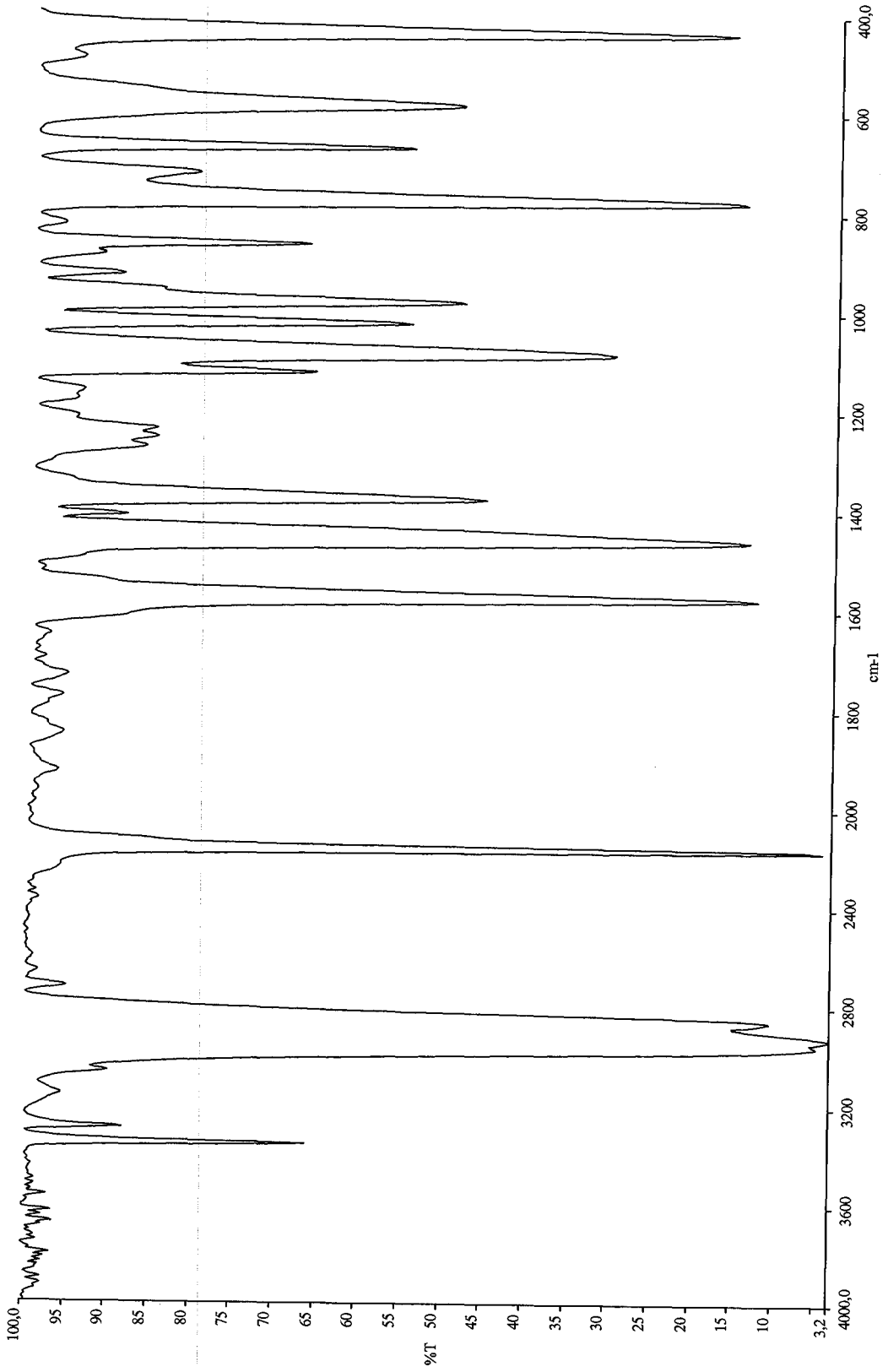




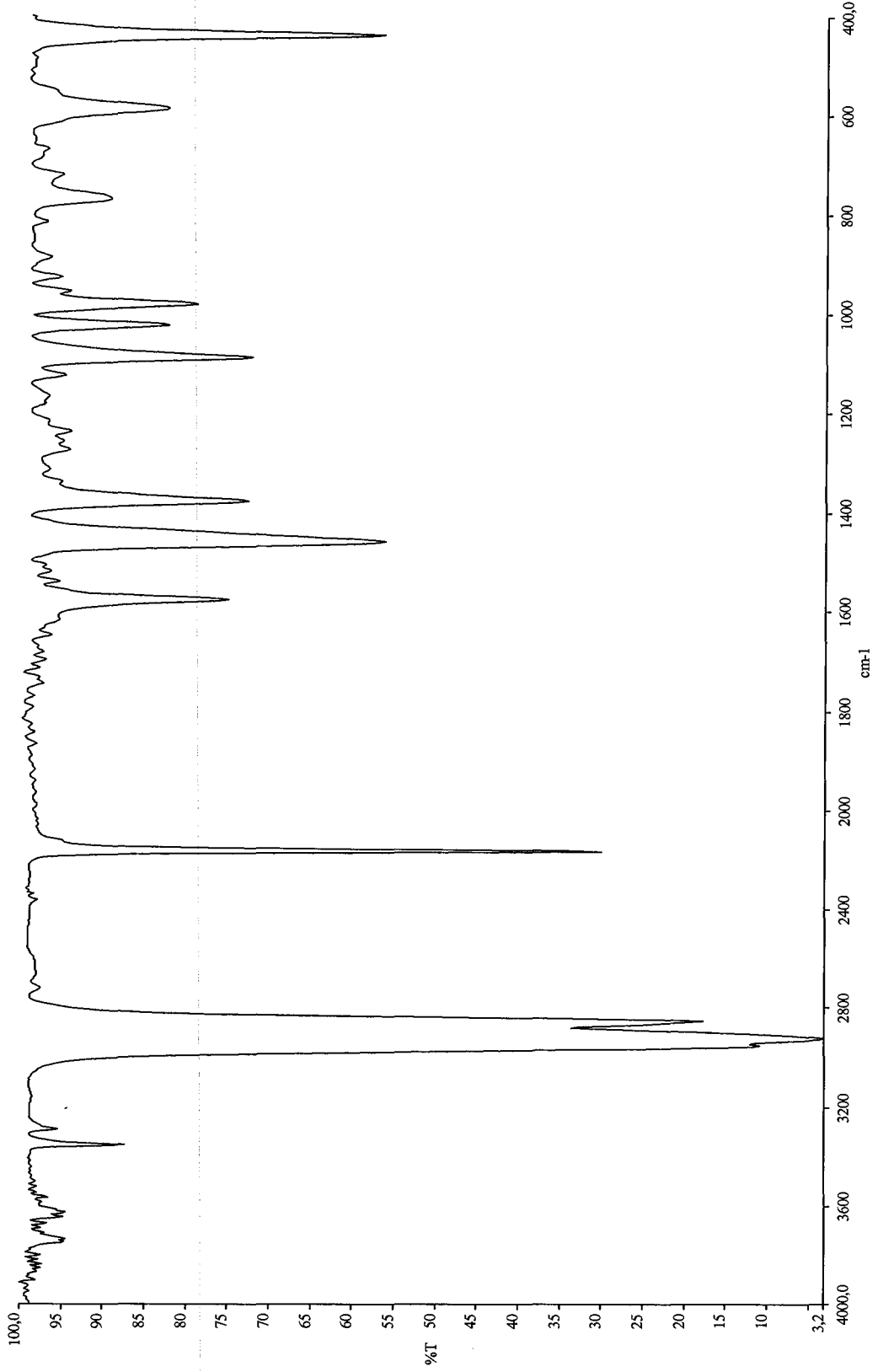
**Şekil E1.6 Ni-CBA-Ni-Benzen konak-konuk bileşiminin infrared spekturumu (nujol içinde)**



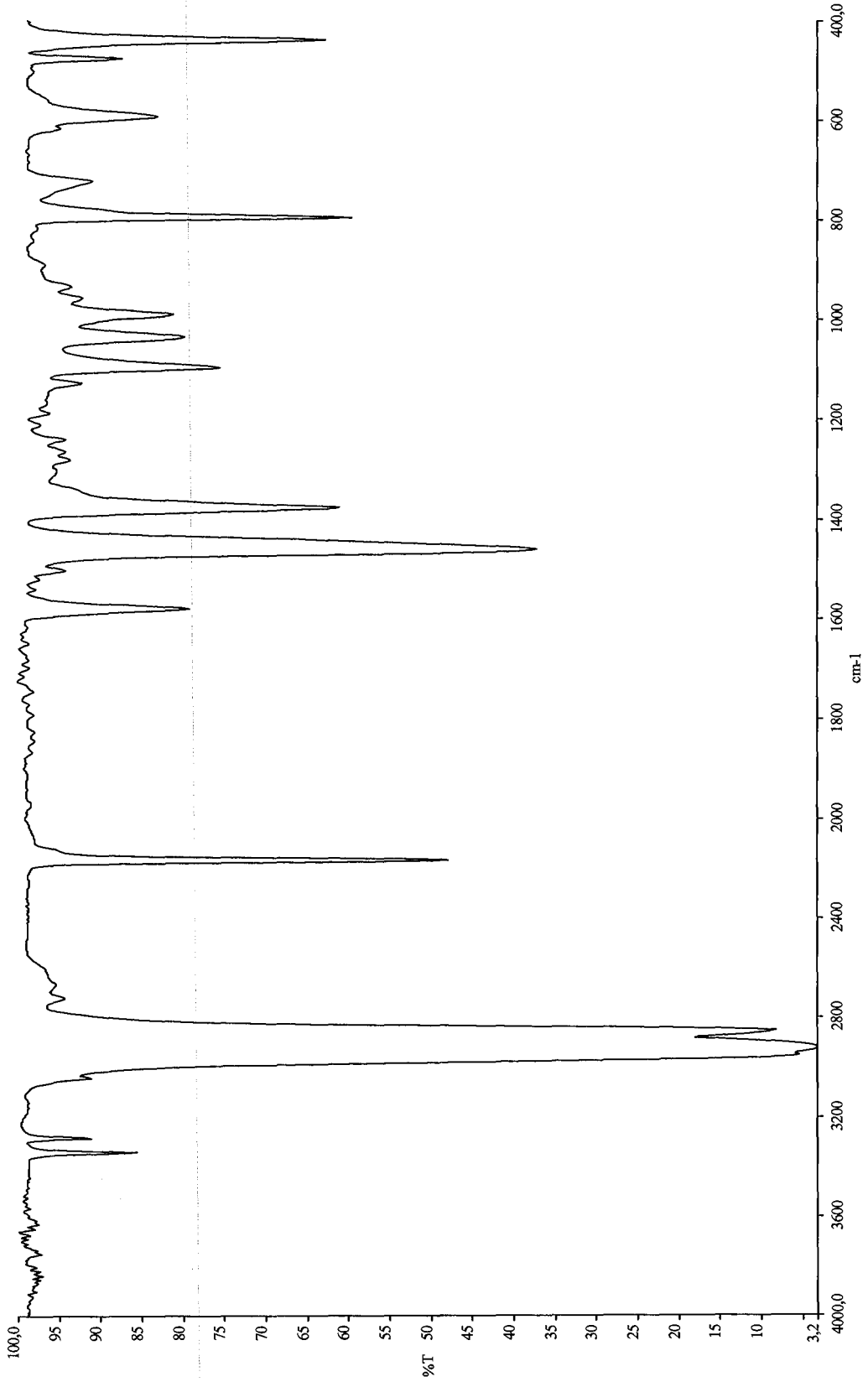
**Şekil E1.7 Ni-CBA-Ni-1,2-Diklorobenzen konak-konuk bileşiğinin infrared spekturumu (nujol içinde)**



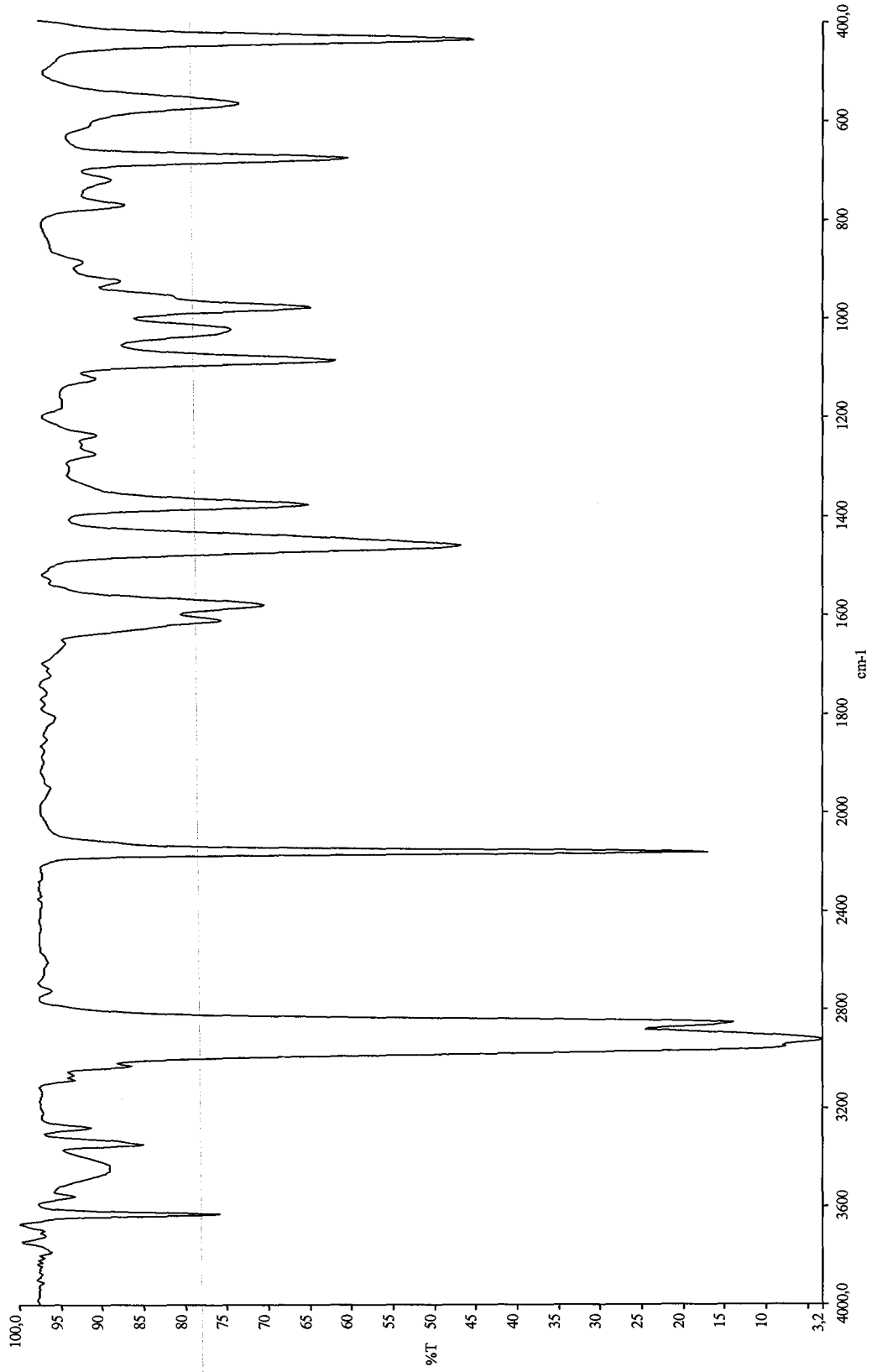
**Şekil E1.8 Ni-CBA-Ni-1,3-Diklorobenzen konak-konuk bileşiminin infrared spektrumu (nujol içinde)**



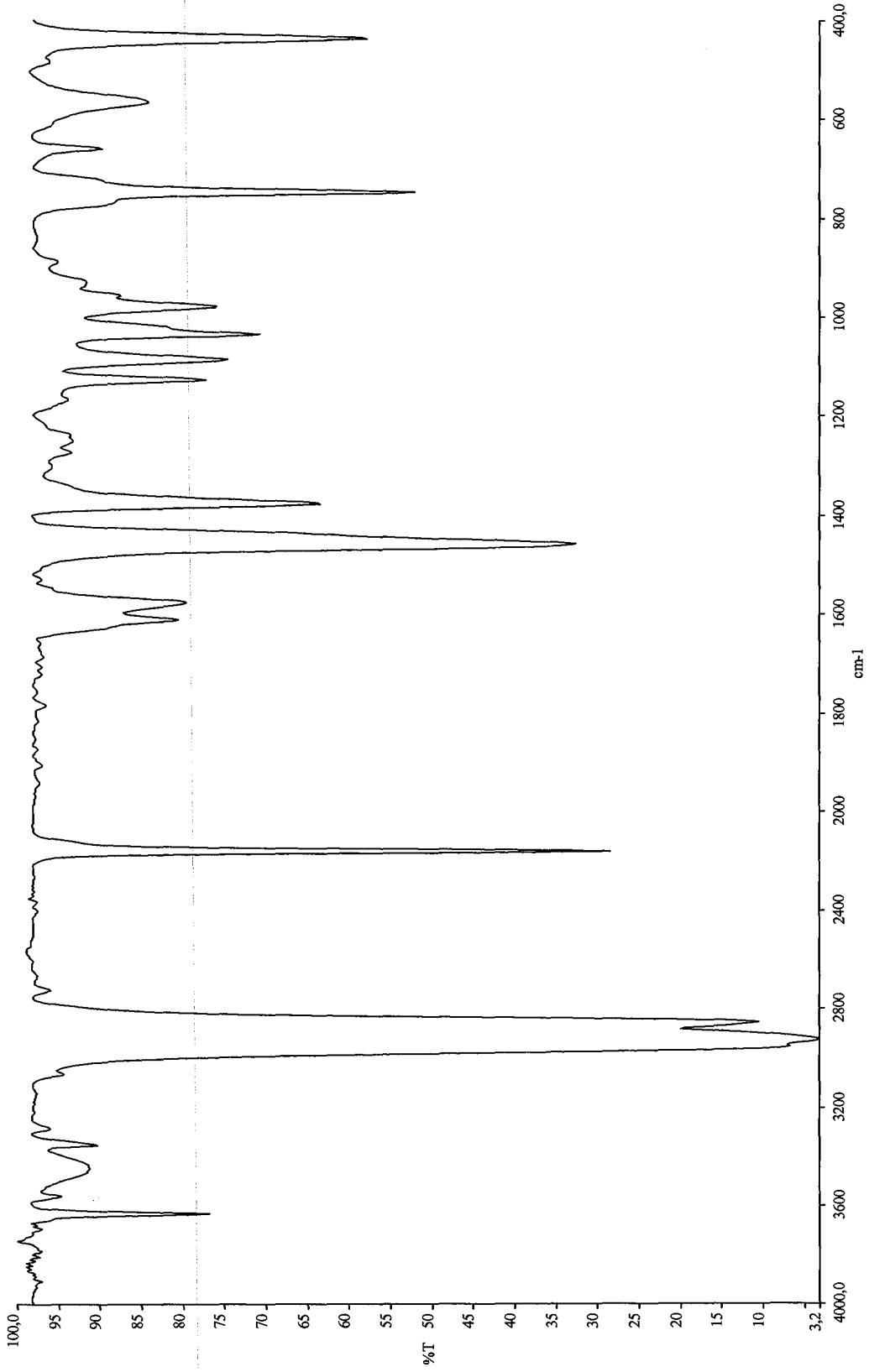
**Şekil E1.9 Ni-CBA-Ni-1,4-Diklorobenzen konak-konuk bileşiminin infrared spektrumu (nujol içinde)**



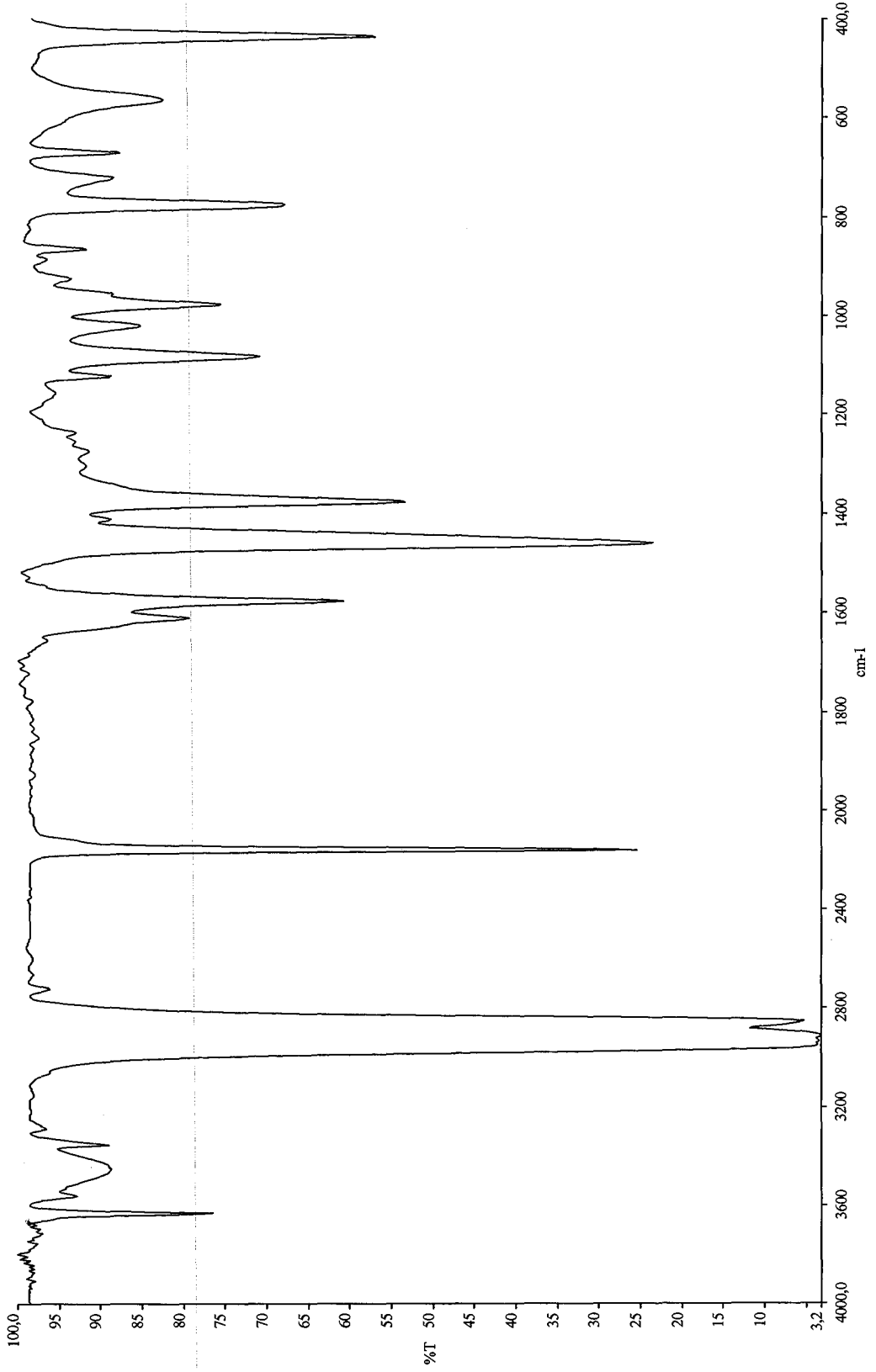
**Şekil E1.10 Ni-CBA-Ni-Naftalin konak-konuk bileşiğinin infrared spekturumu (nujol içinde)**



**Şekil E1.11 Co-CBA-Ni-Benzen konak-konuk bileşiğinin infrared spekturumu (nujol içinde)**

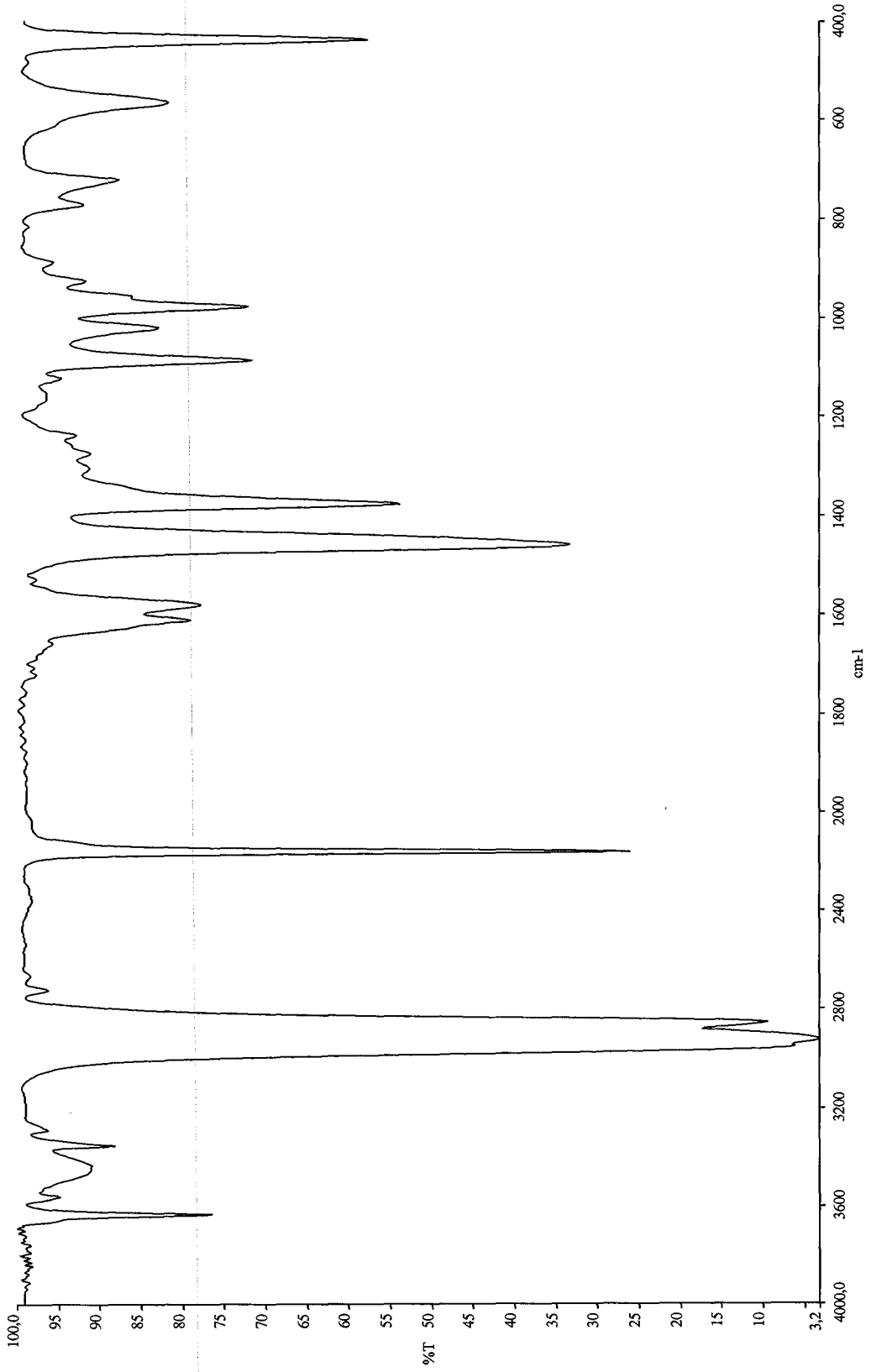


**Şekil E1.12 Co-CBA-Ni-1,2-Diklorobenzen konak-konuk bileşiminin infrared spekturumu (nujol içinde)**

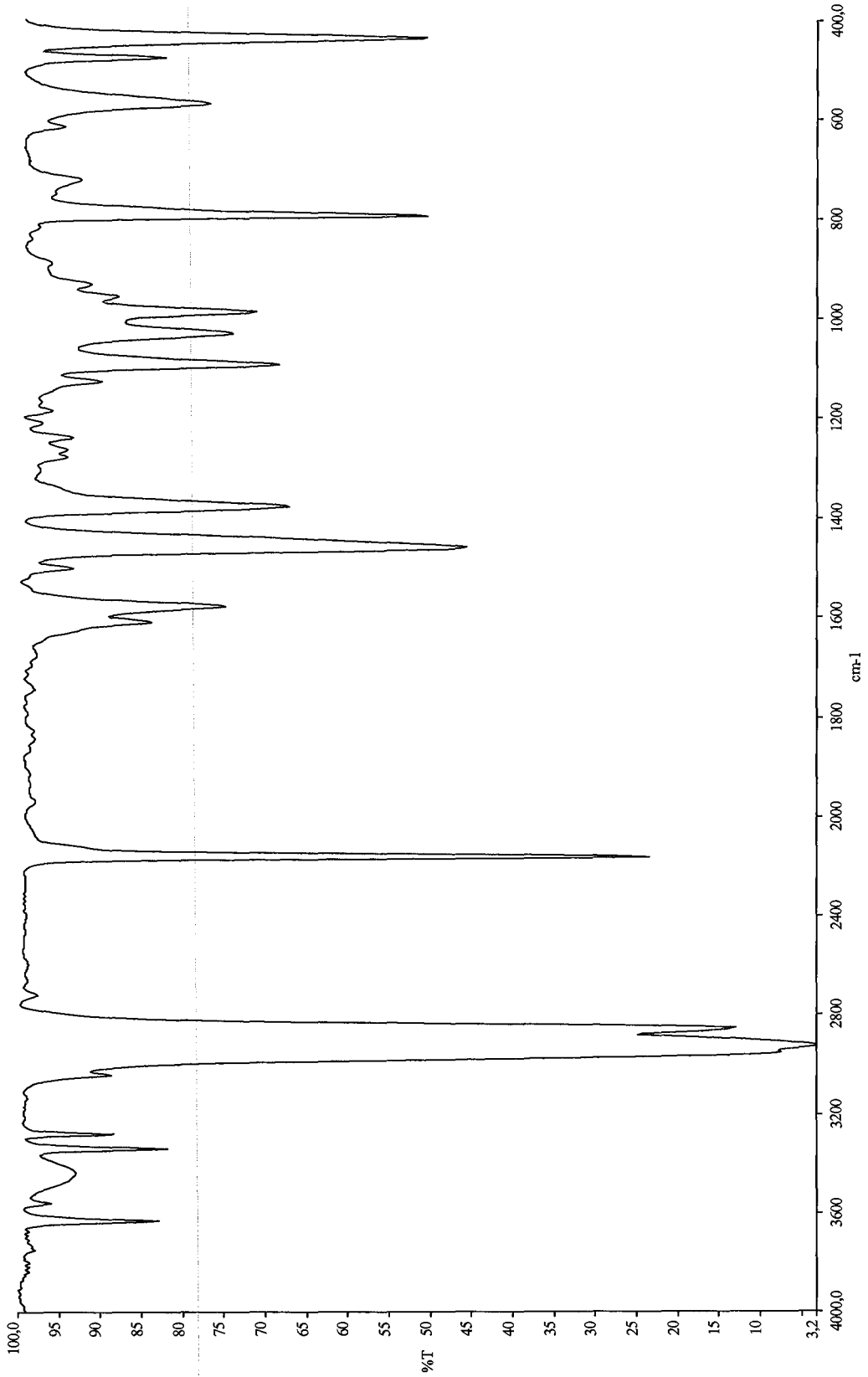


**Şekil E1.13 Co-CBA-Ni-1,3-Diklorobenzen konak-konuk bileşiminin infrared spektrumu (nujol içinde)**

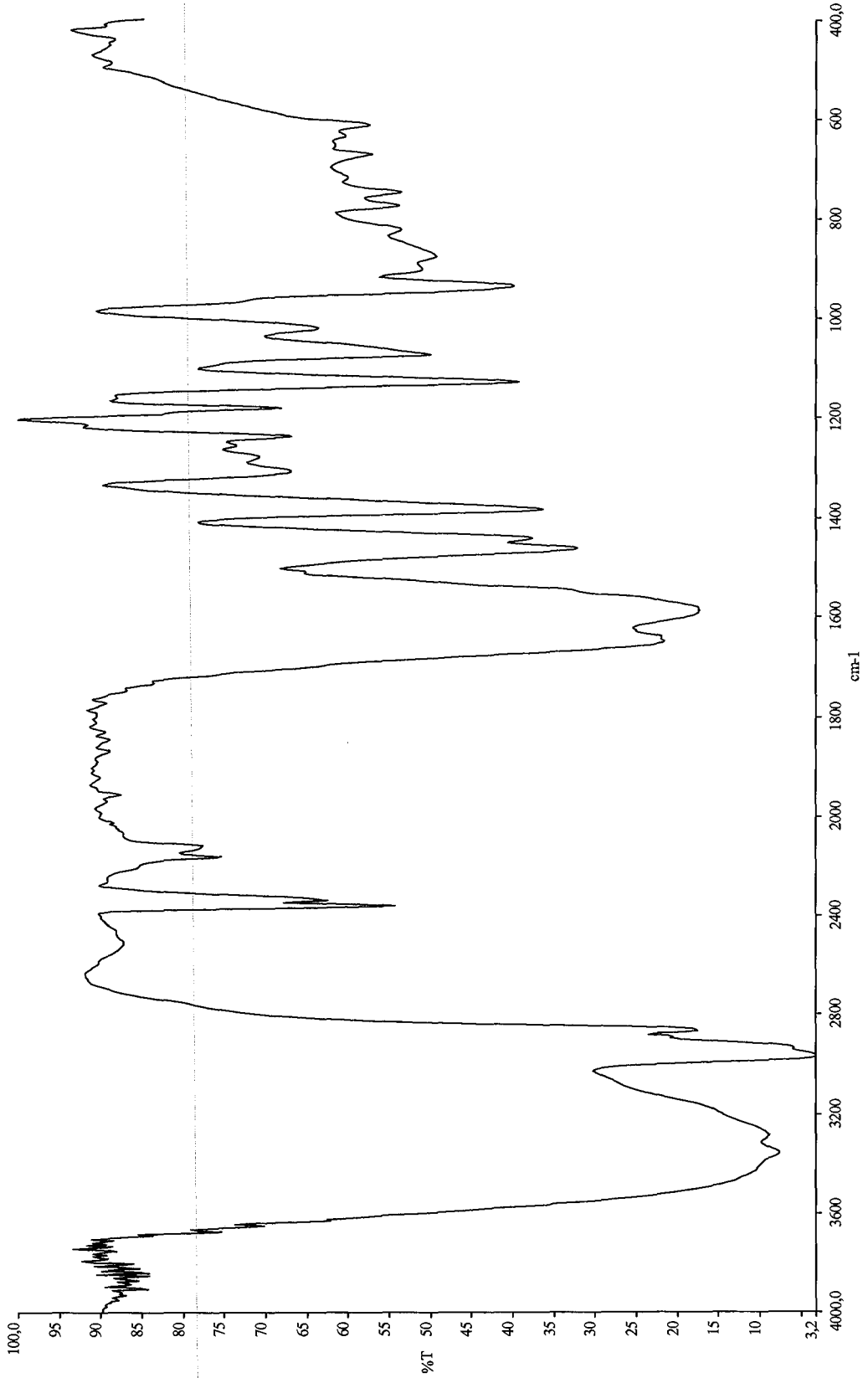




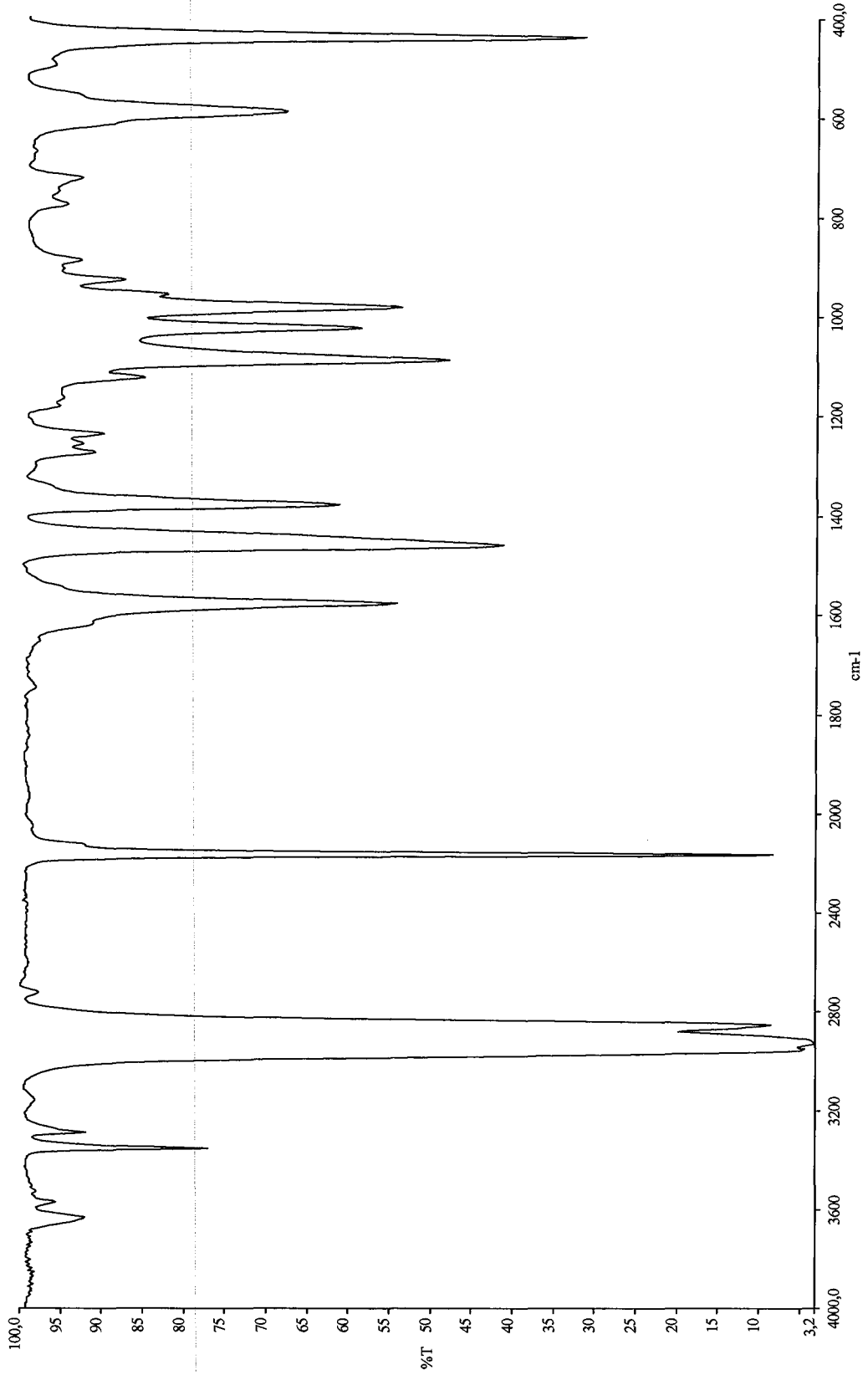
**Şekil E1.14 Co-CBA-Ni-1,4-Diklorobenzen konak-konuk bileşiminin infrared spekturumu (nujol içinde)**



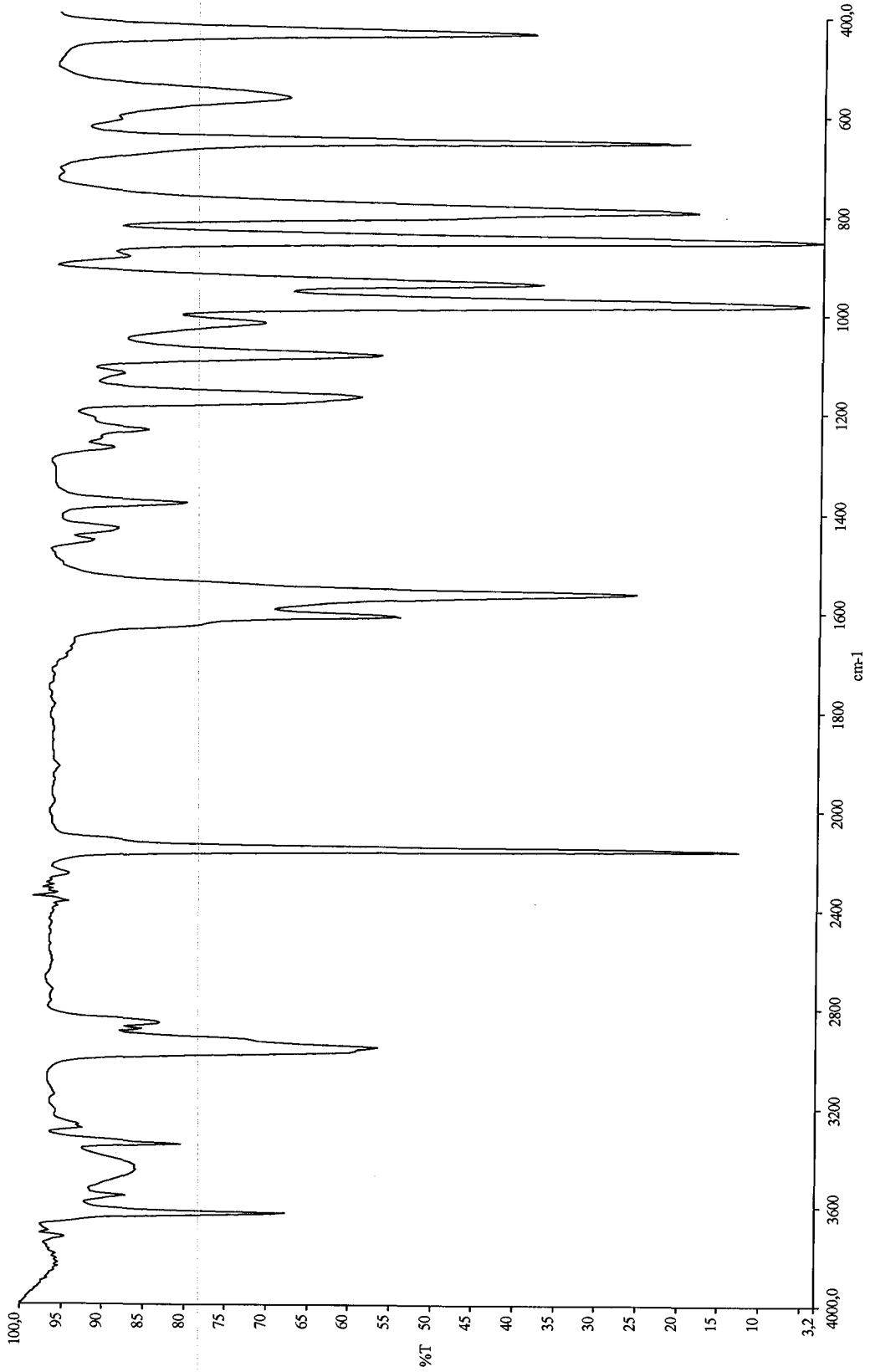
**Şekil E1.15 Co-CBA-Ni-Naftalin konak-konuk bileşiğinin infrared spekturumu (nujol içinde)**



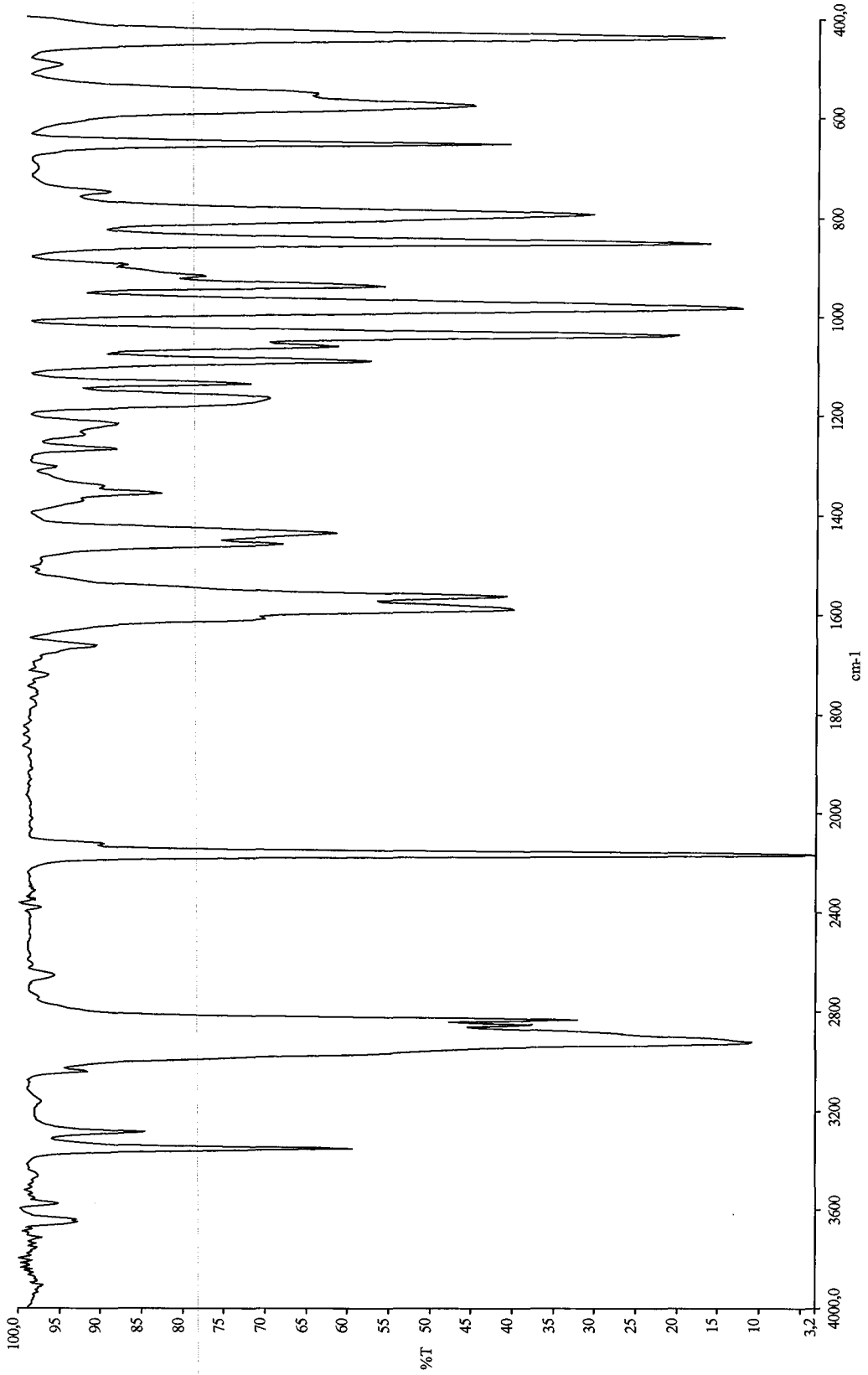
**Şekil E1.16 Sıvı siklobütülinin molekülünün infrared spektrumu (hegzakloro-1,3-bütadien içinde)**



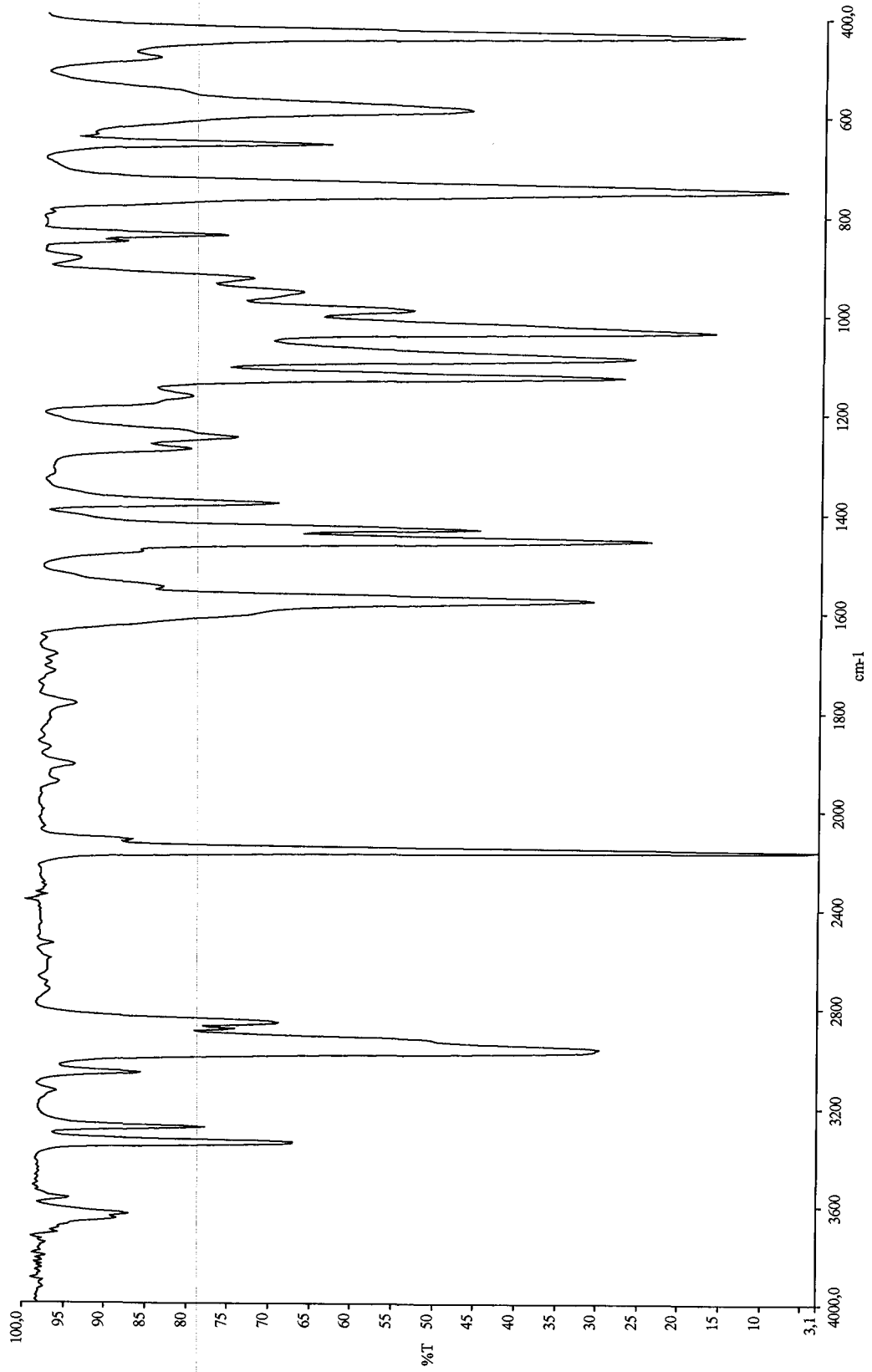
**Şekil E1.17 Ni-CBA-Ni konak bileşiğinin infrared spektrumu (hegzakloro-1,3-bütadien içinde)**



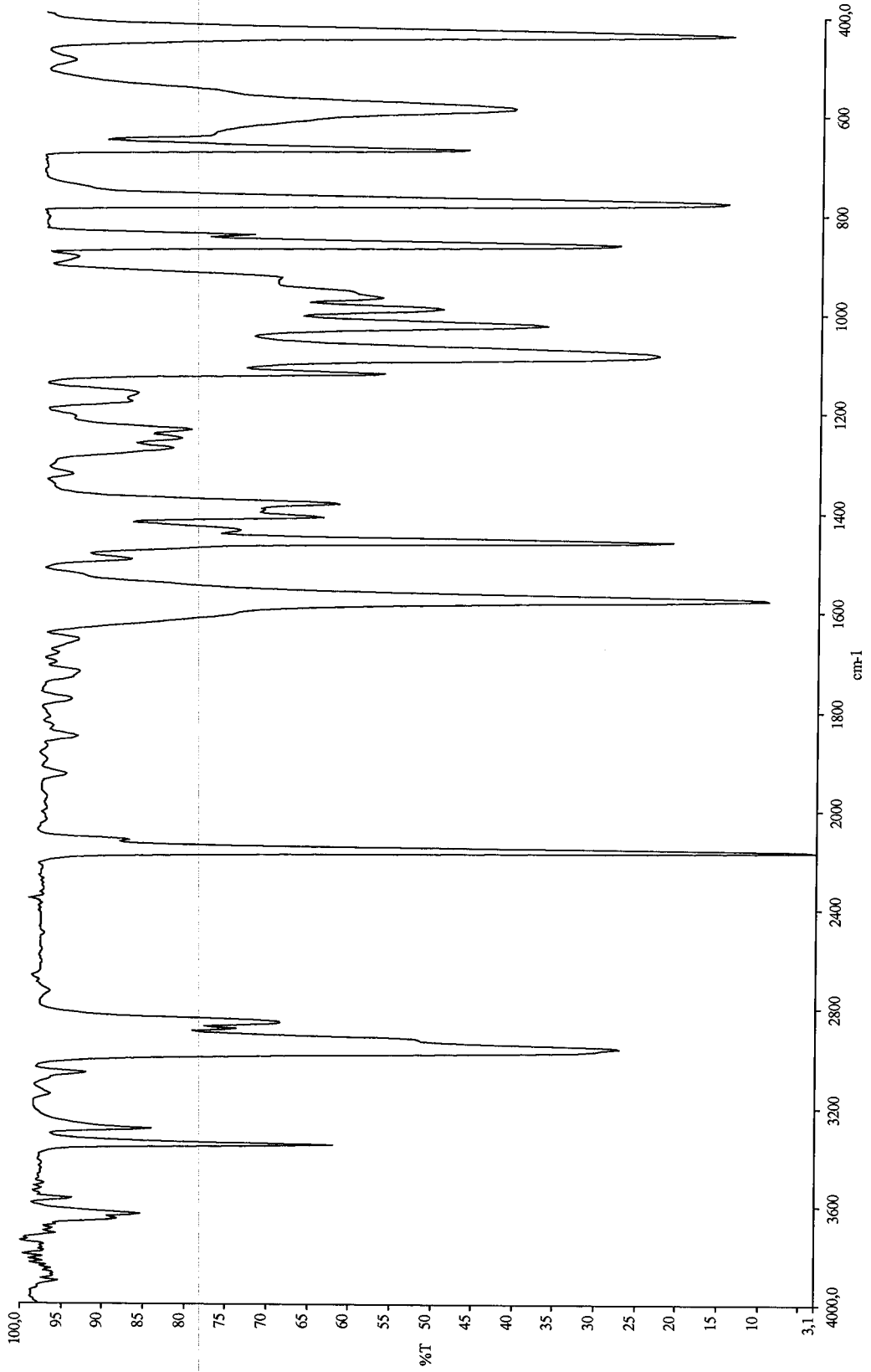
**Şekil E1.18 Co-CBA-Ni konak bileşiğinin infrared spektrumu (hegzakloro-1,3-bütadien içinde)**



**Şekil E1.19 Ni-CBA-Ni-Benzen konak-konuk bileşiginin infrared spektrumu (hegzakloro-1,3-bütadien içinde)**

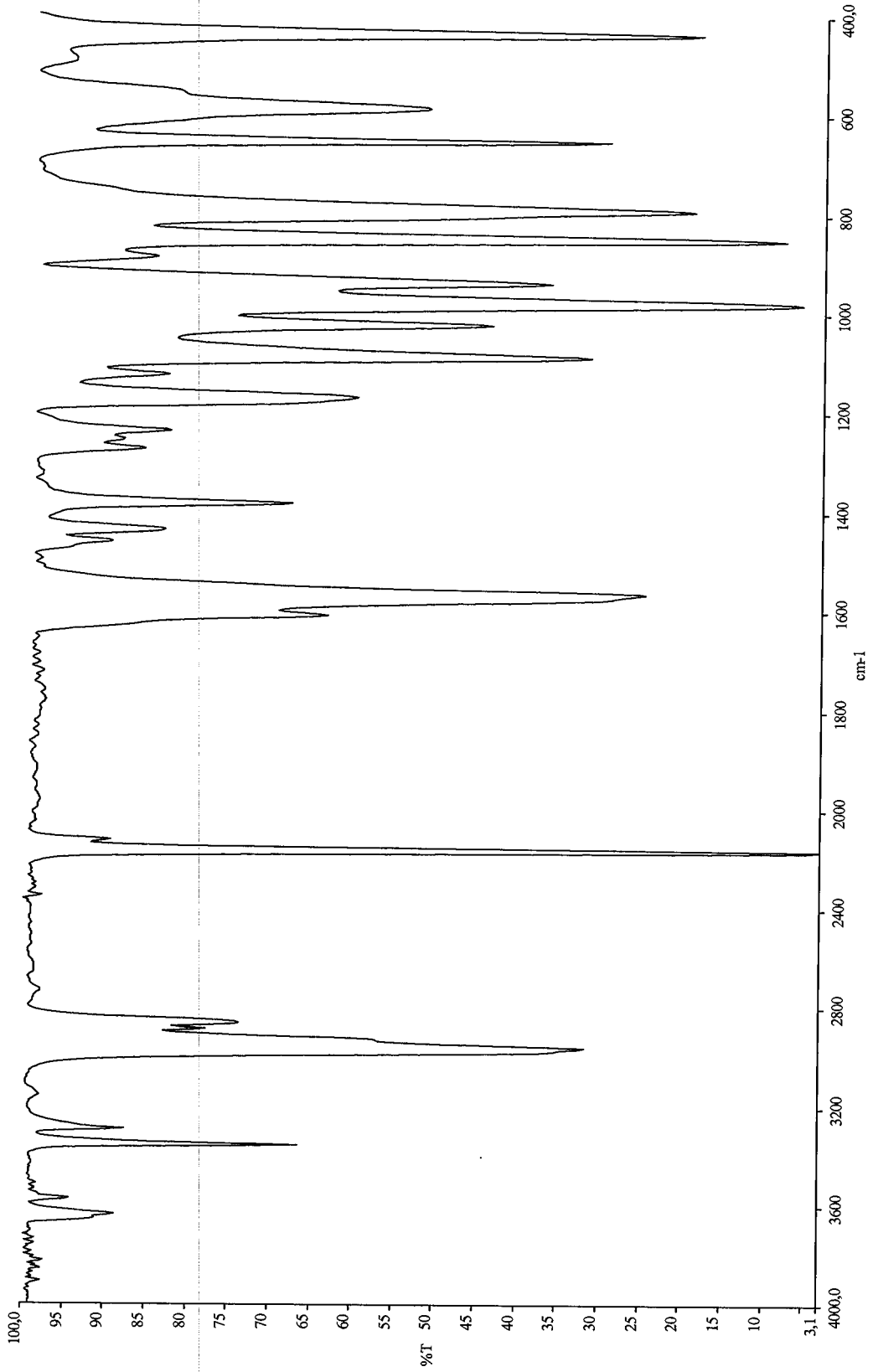


**Şekil E1.20 Ni-CBA-Ni-1,2-Diklorobenzen konak-konuk bileşiminin infrared spekturumu (hegzakloro-1,3-bütadien içinde)**

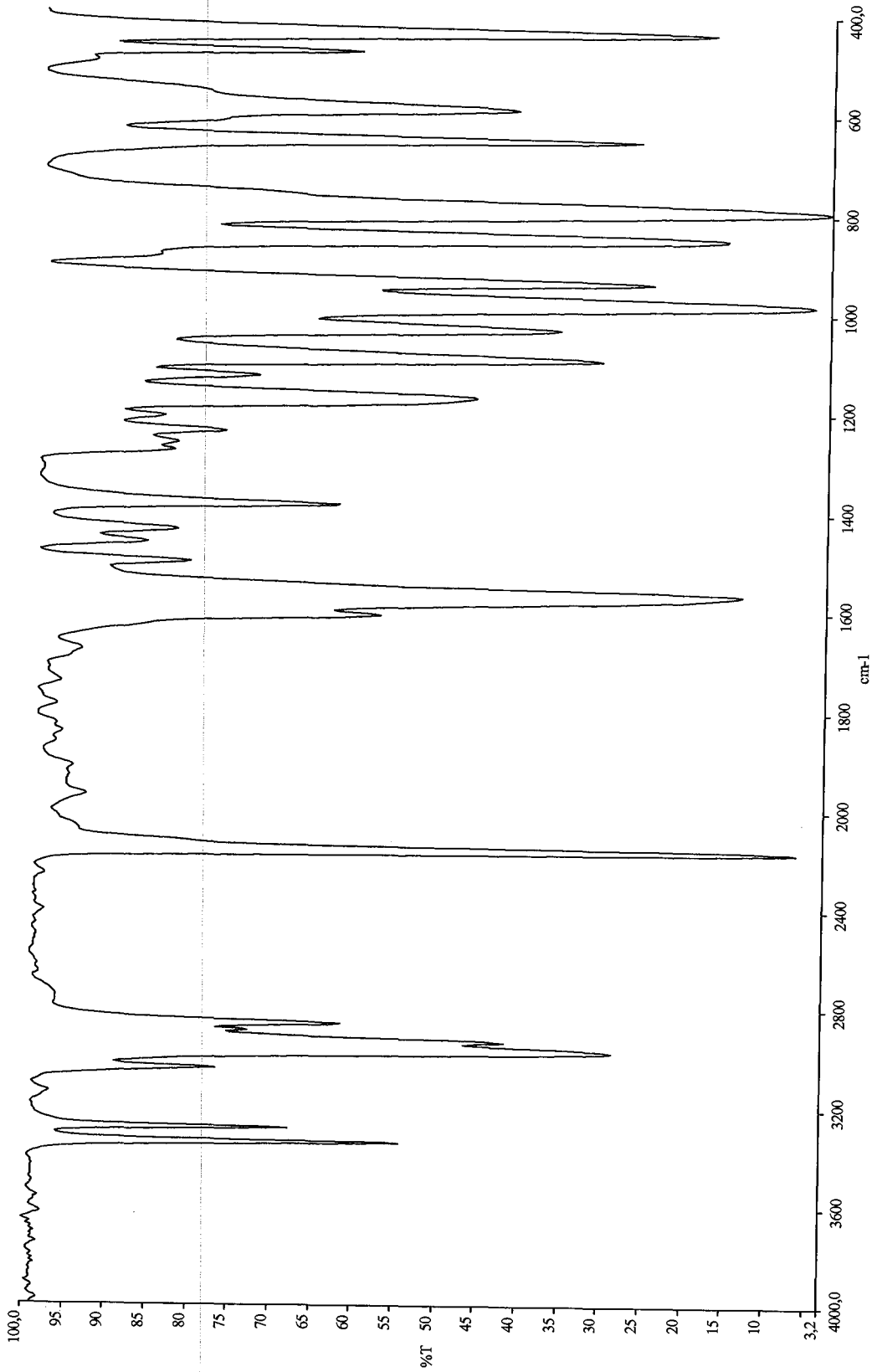


**Şekil E1.21 Ni-CBA-Ni-1,3-Diklorobenzen konak-konuk bileşğinin infrared spektrumu (hegzakloro-1,3-bütadien içinde)**

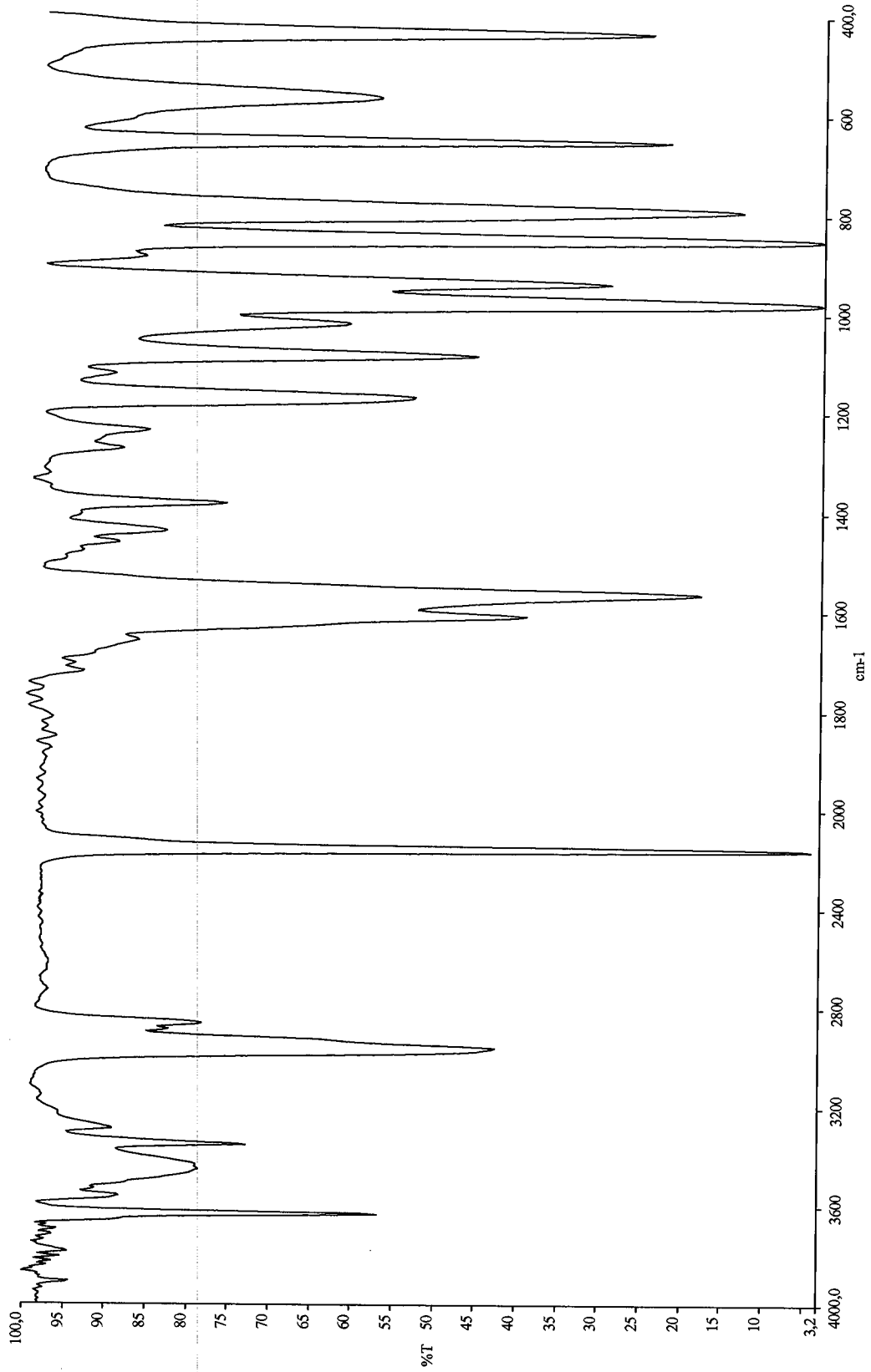




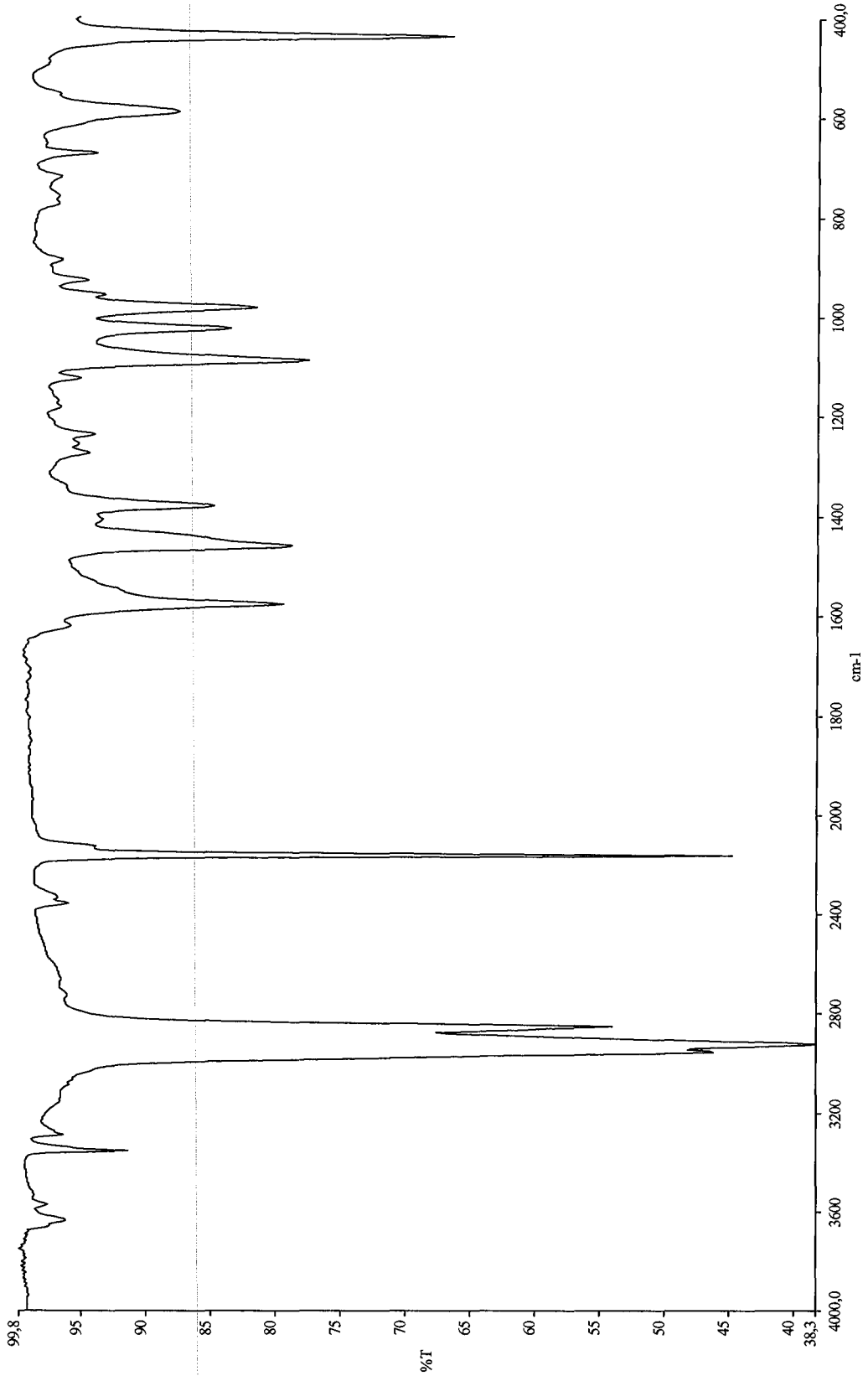
**Şekil E1.22 Ni-CBA-Ni-1,4-Diklorobenzen konak-konuk bileşğinin infrared spekturumu (hegzakloro-1,3-bütadien içinde)**



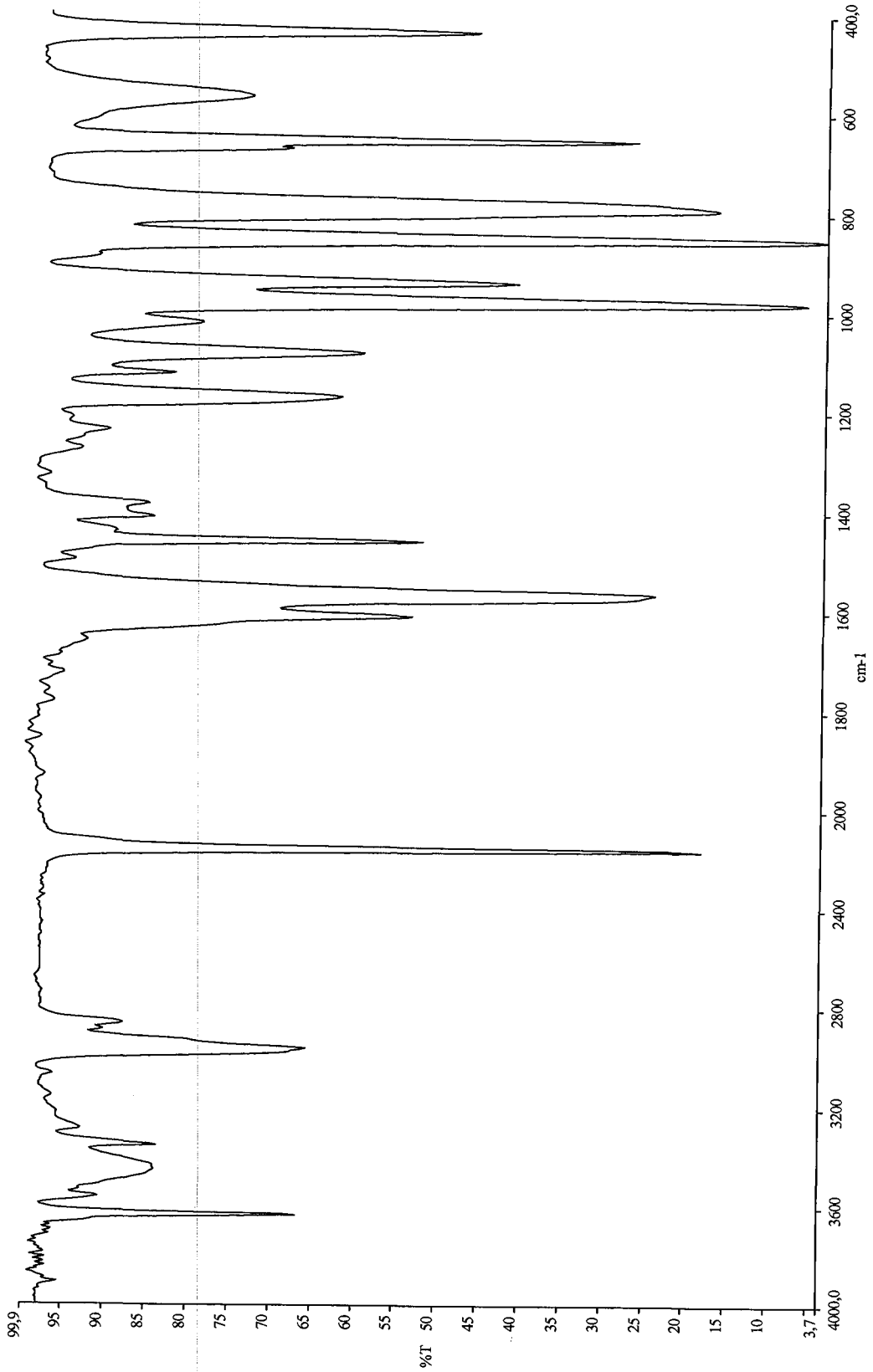
**Şekil E1.23 Ni-CBA-Ni-Naftalin konak-konuk bileşiğinin infrared spektrumu (hegzakloro-1,3-bütadien içinde)**



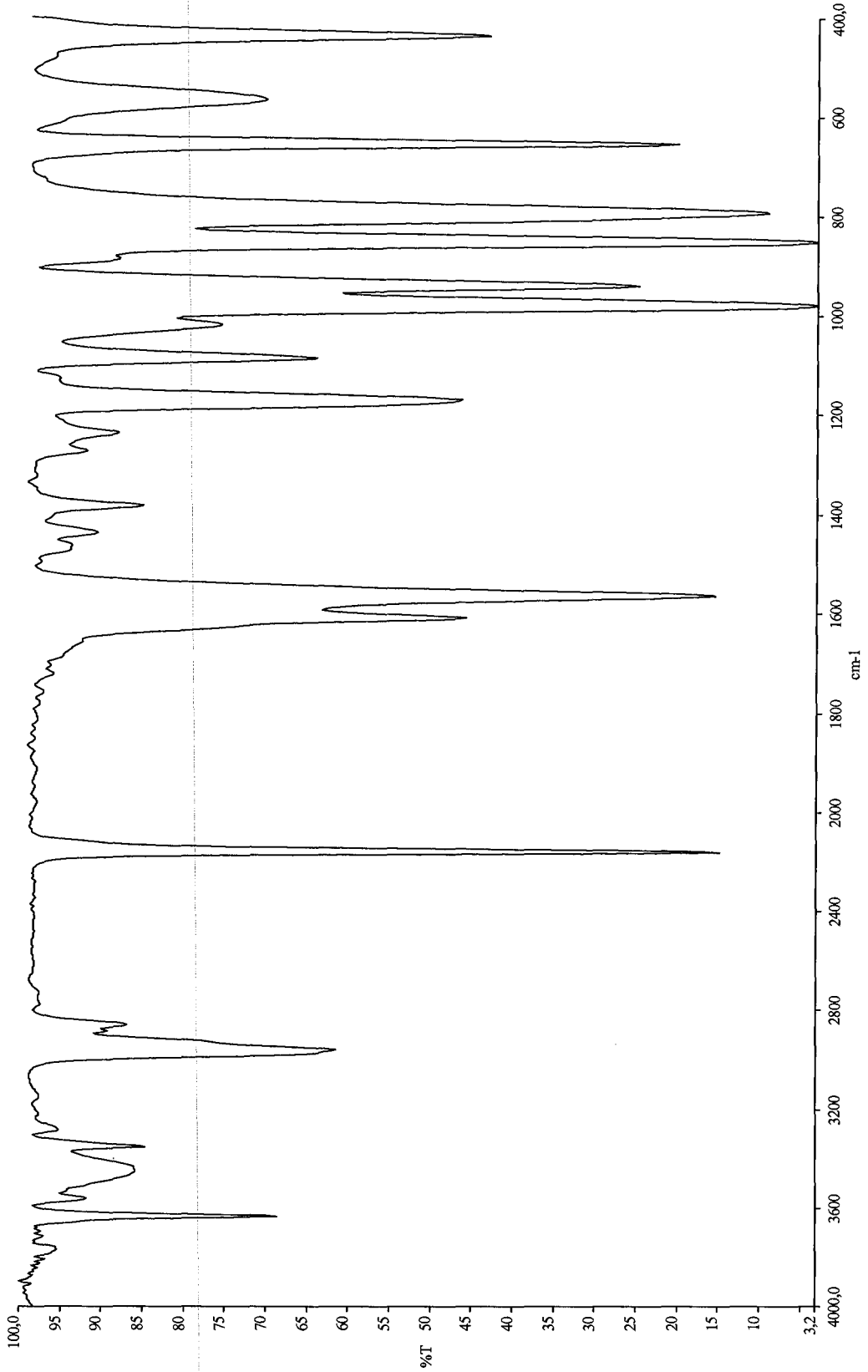
**Şekil E1.24 Co-CBA-Ni-Benzen konak-konuk bileşiminin infrared spektrumu (hegzakloro-1,3-bütadien içinde)**



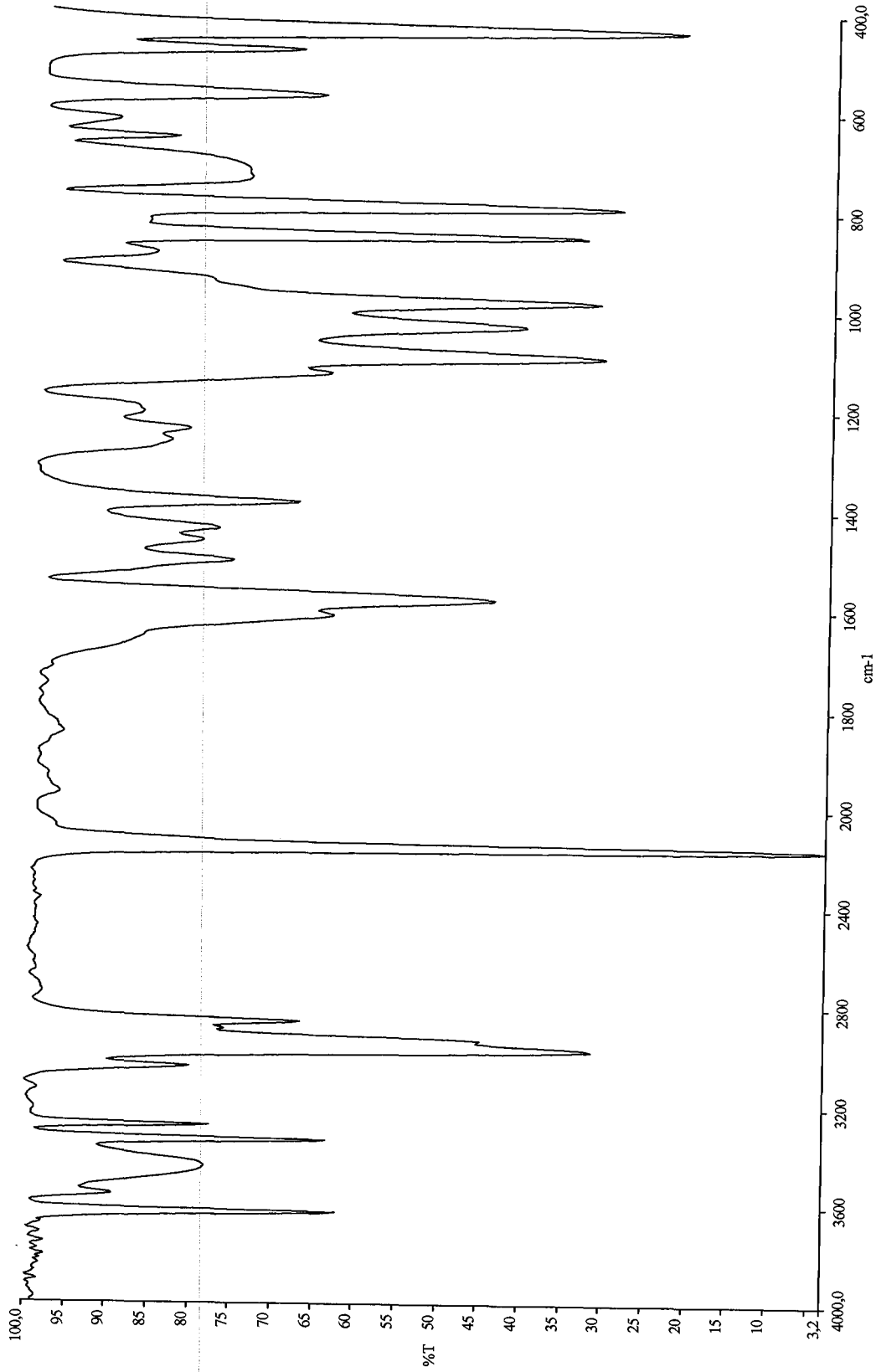
**Şekil E1.25 Co-CBA-Ni-1,2-Diklorobenzen konak-konuk bileşiğinin infrared spektrumu (hegzakloro-1,3-bütadien içinde)**



**Şekil E1.26 Co-CBA-Ni-1,3-Diklorobenzen konak-konuk bileşiminin infrared spektrumu (hegzakloro-1,3-bütadien içinde)**



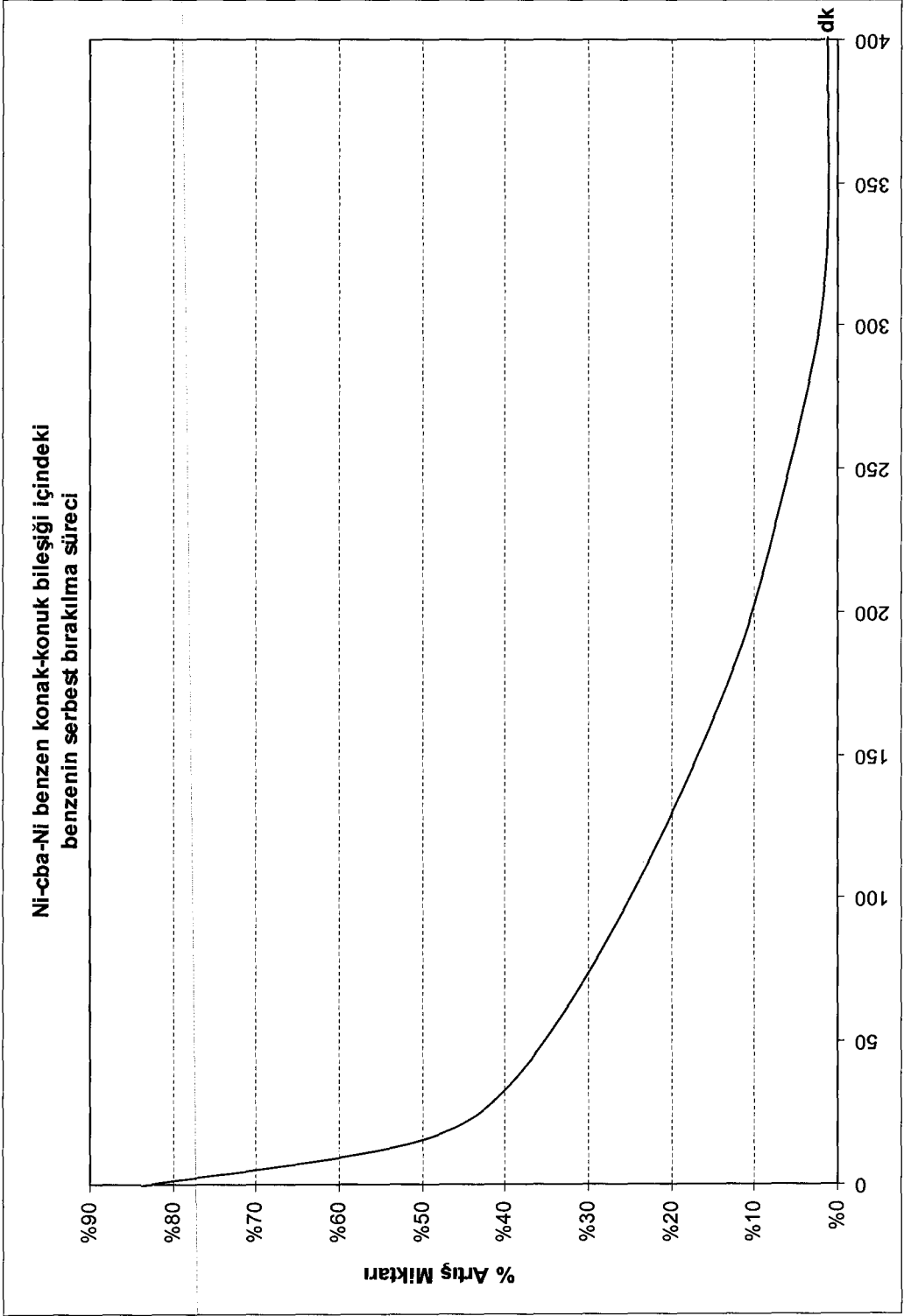
**Şekil E1.27 Co-CBA-Ni-1,4-Diklorobenzen konak-konuk bileşiminin infrared spektrumu (hegzakloro-1,3-bütadien içinde)**



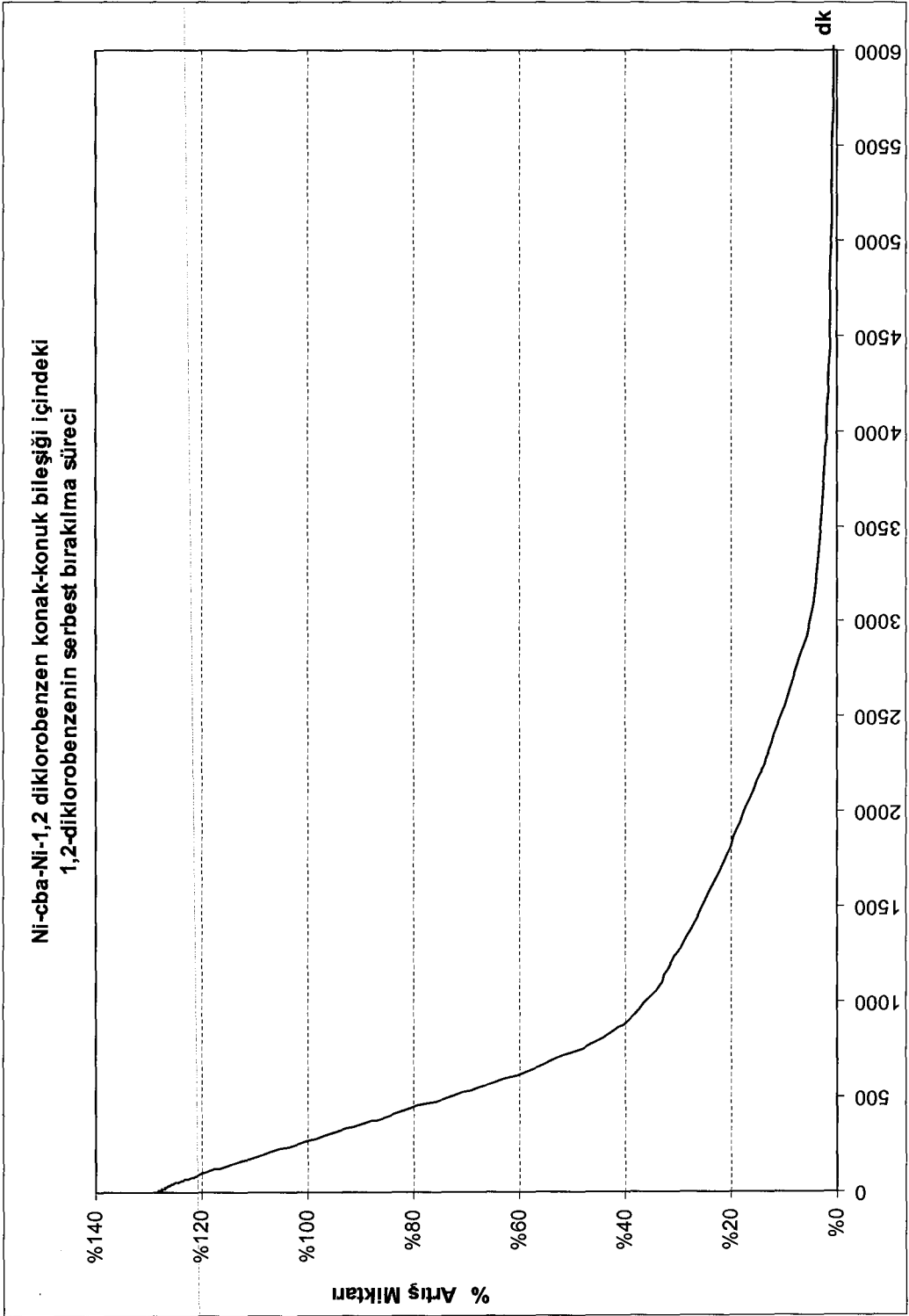
**Şekil E1.28 Co-CBA-Ni-Naftalin konak-konuk bileşiğinin infrared spekturumu (hegzakloro-1,3-bütadien içinde)**

**EK-2**  
**HOFMANN-CBA-TİPİ KONAK-KONUK**  
**BİLEŞİKLERİNDEN KONUK MOLEKÜLLERİN**  
**SERBEST BIRAKILMA SÜREÇLERİ**

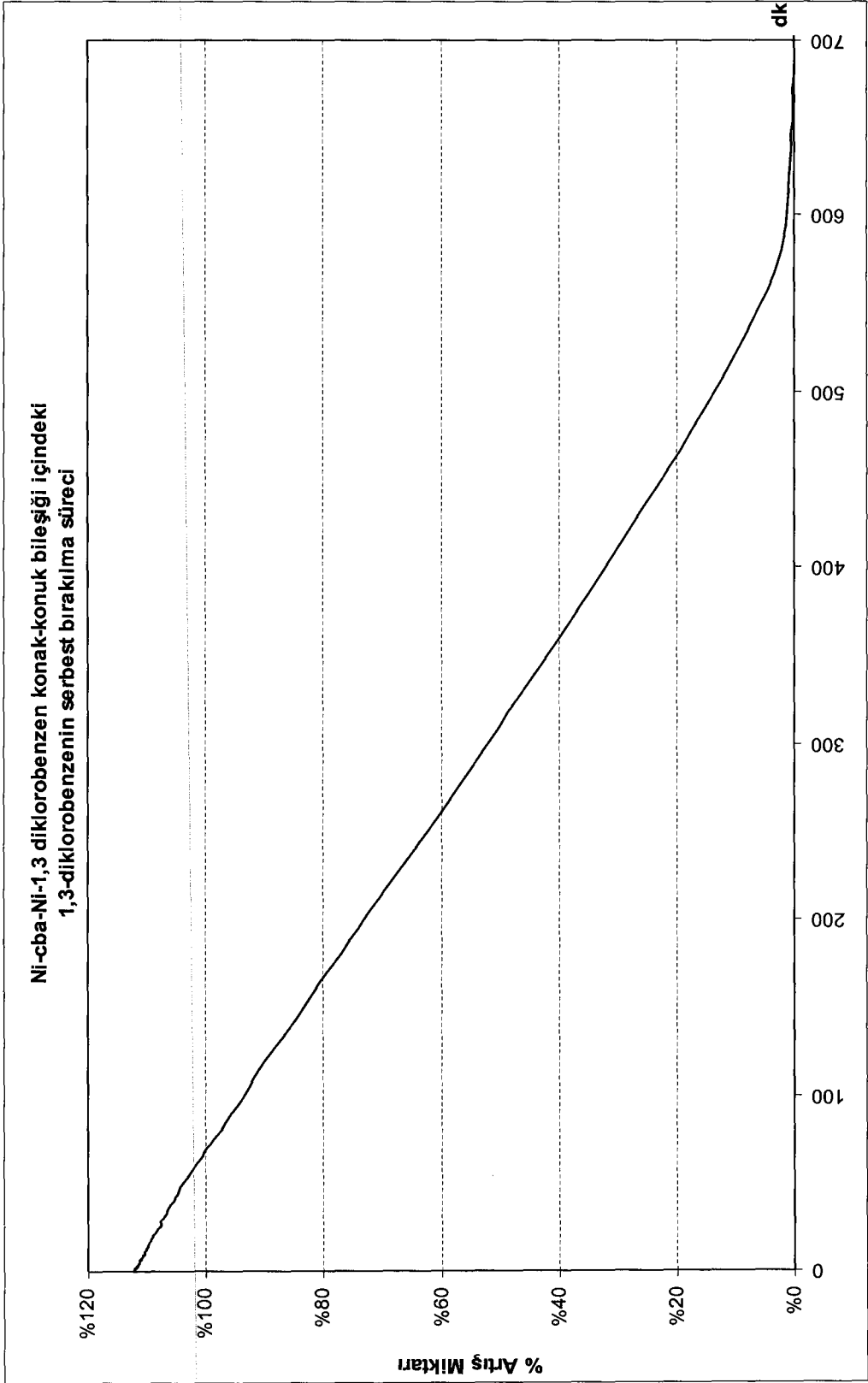




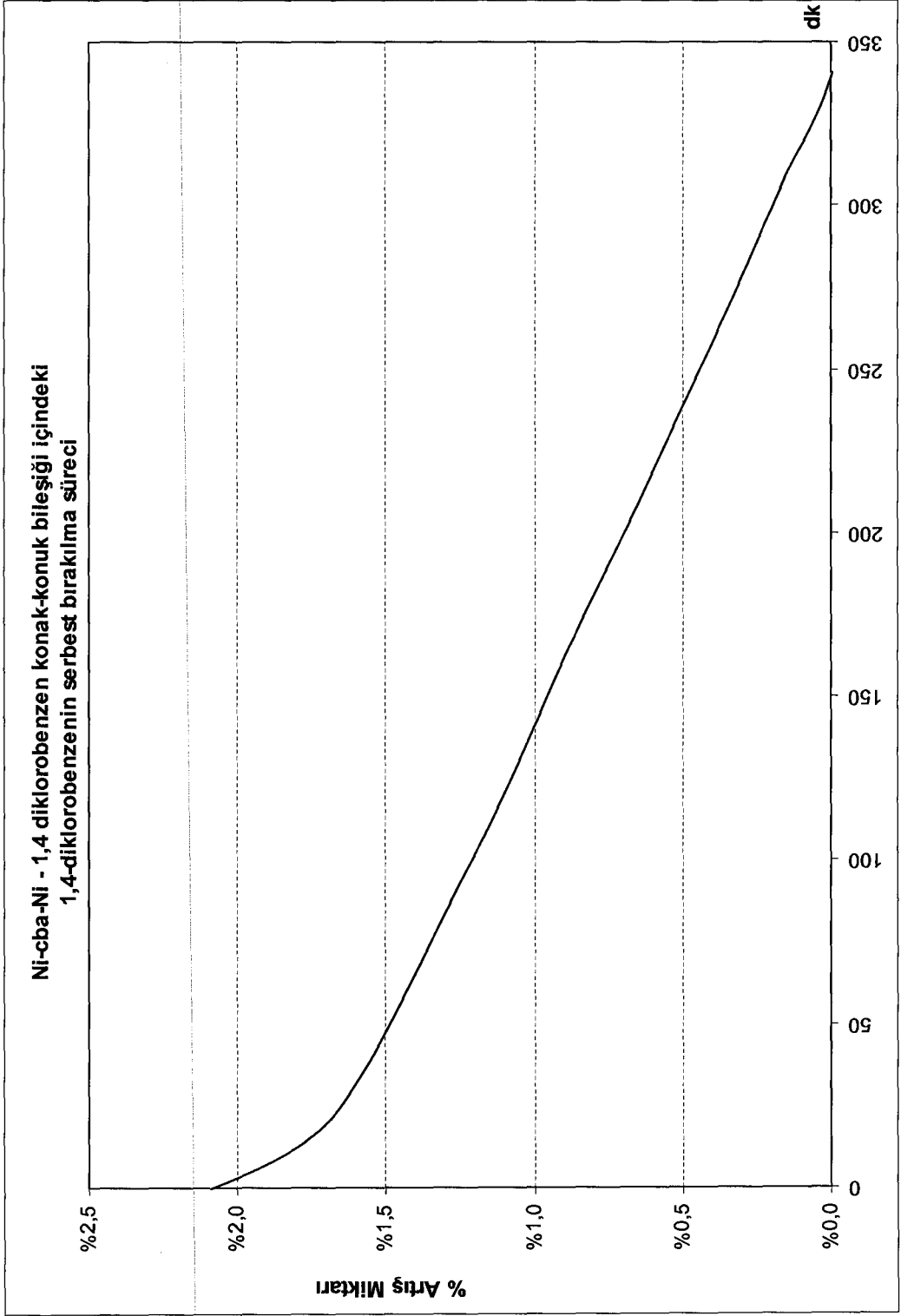
**Şekil E2.1 Ni-CBA-Ni-Benzen konak-konuk bileşğinden benzenin serbest bırakılma süreci**



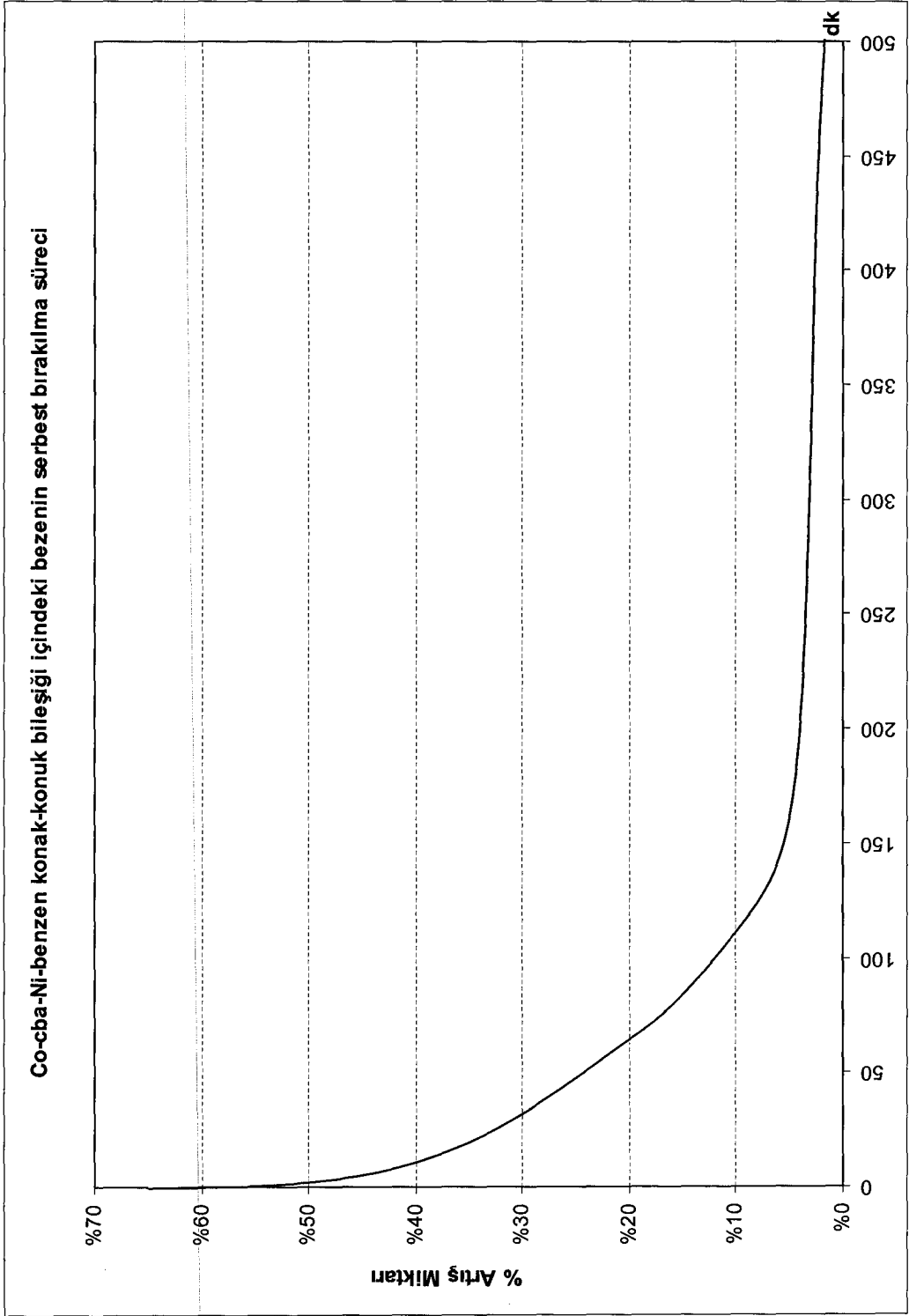
**Şekil E2.2 Ni-CBA-Ni-1,2-Diklorobenzen konak-konuk bileşğinden 1,2-diklorobenzenin serbest bırakılma süreci**



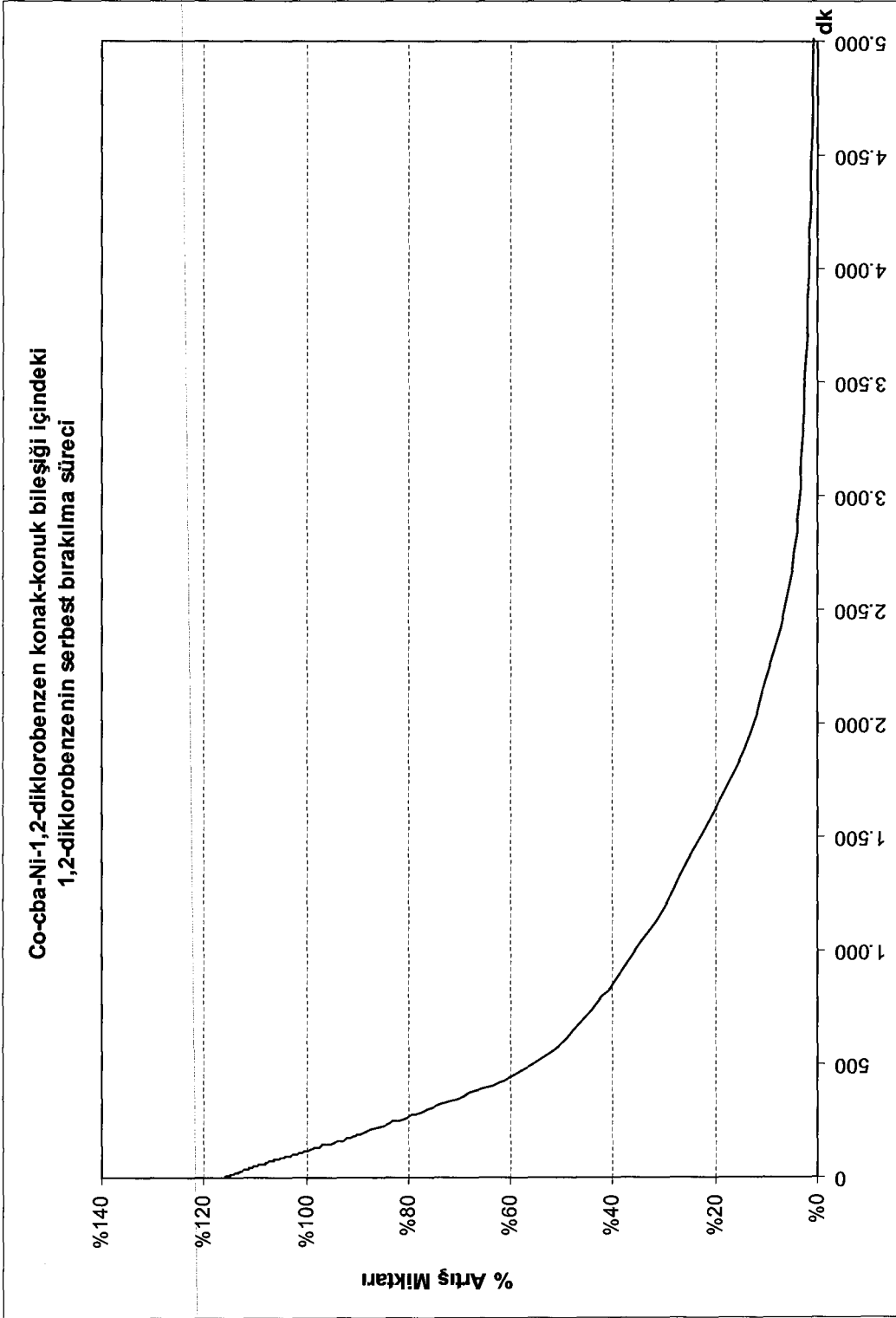
**Şekil E2.3 Ni-CBA-Ni-1,3-Diklorobenzen konak-konuk bileşğinden 1,3-diklorobenzenin serbest bırakılma süreci**



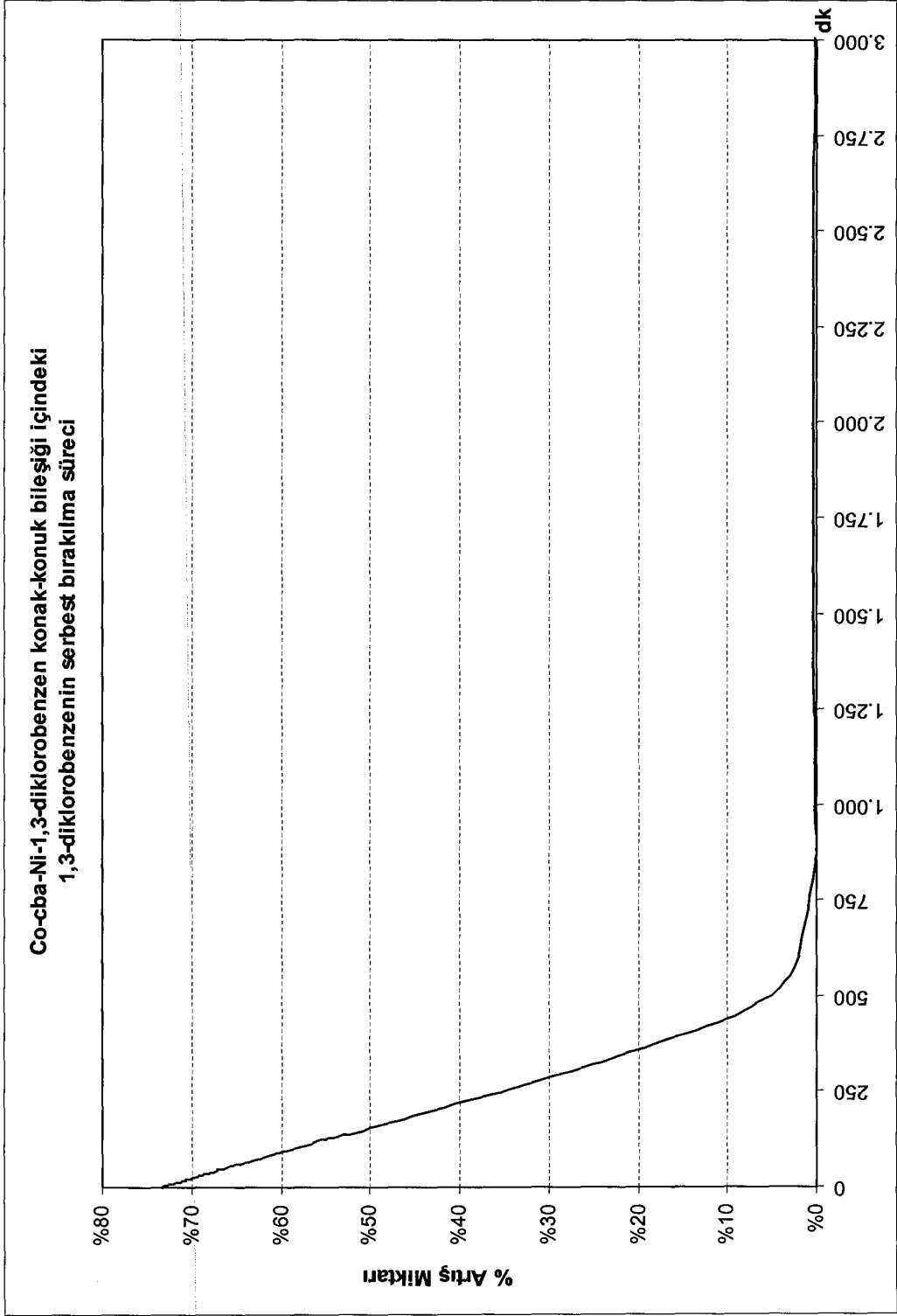
Şekil E2.4 Ni-CBA-Ni-1,4-Diklorobenzen konak-konuk bileşiginden 1,4-diklorobenzenin serbest bırakılma süreci



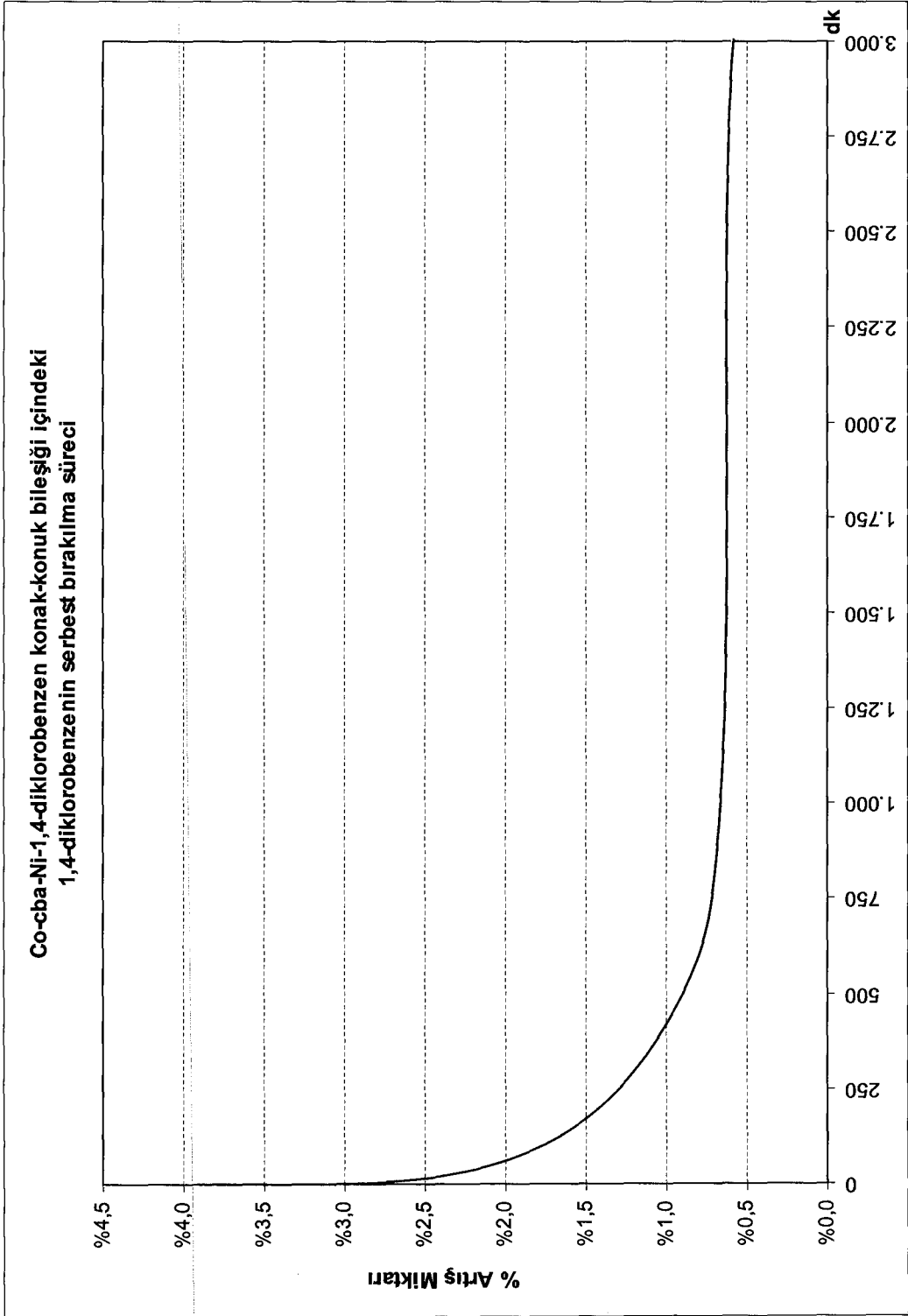
Şekil E2.5 Co-CBA-Ni-Benzen konak-konuk bileşiginden benzenin serbest bırakılma süreci



**Şekil E2.6 Co-CBA-Ni-1,2-Diklorobenzen konak-konuk bileşiginden 1,2-diklorobenzenin serbest bırakılma süreci**

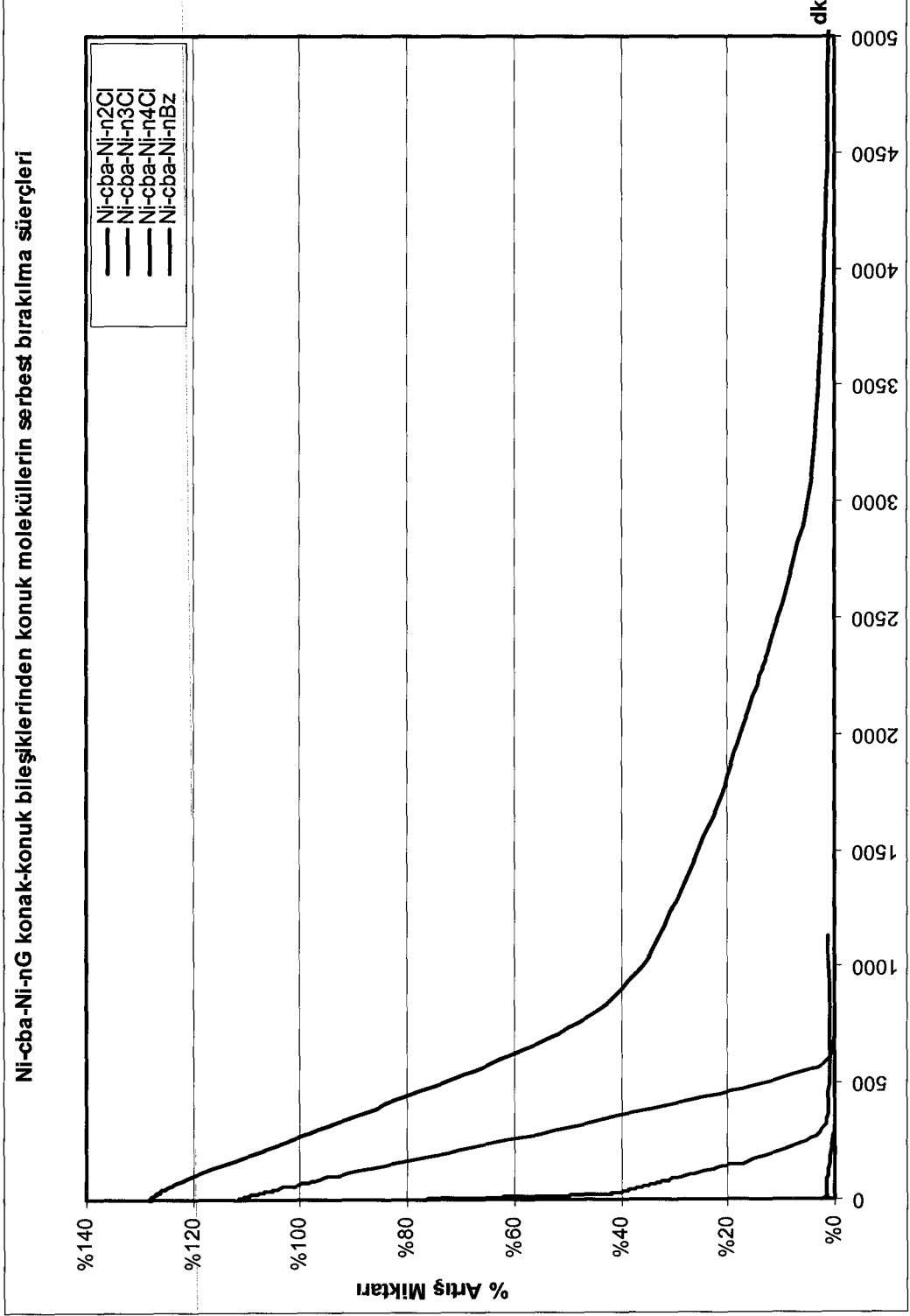


**Şekil E2.7 Co-CBA-Ni-1,3-Diklorobenzen konak-konuk bileşğinden 1,3-diklorobenzenin serbest bırakılma süreci**

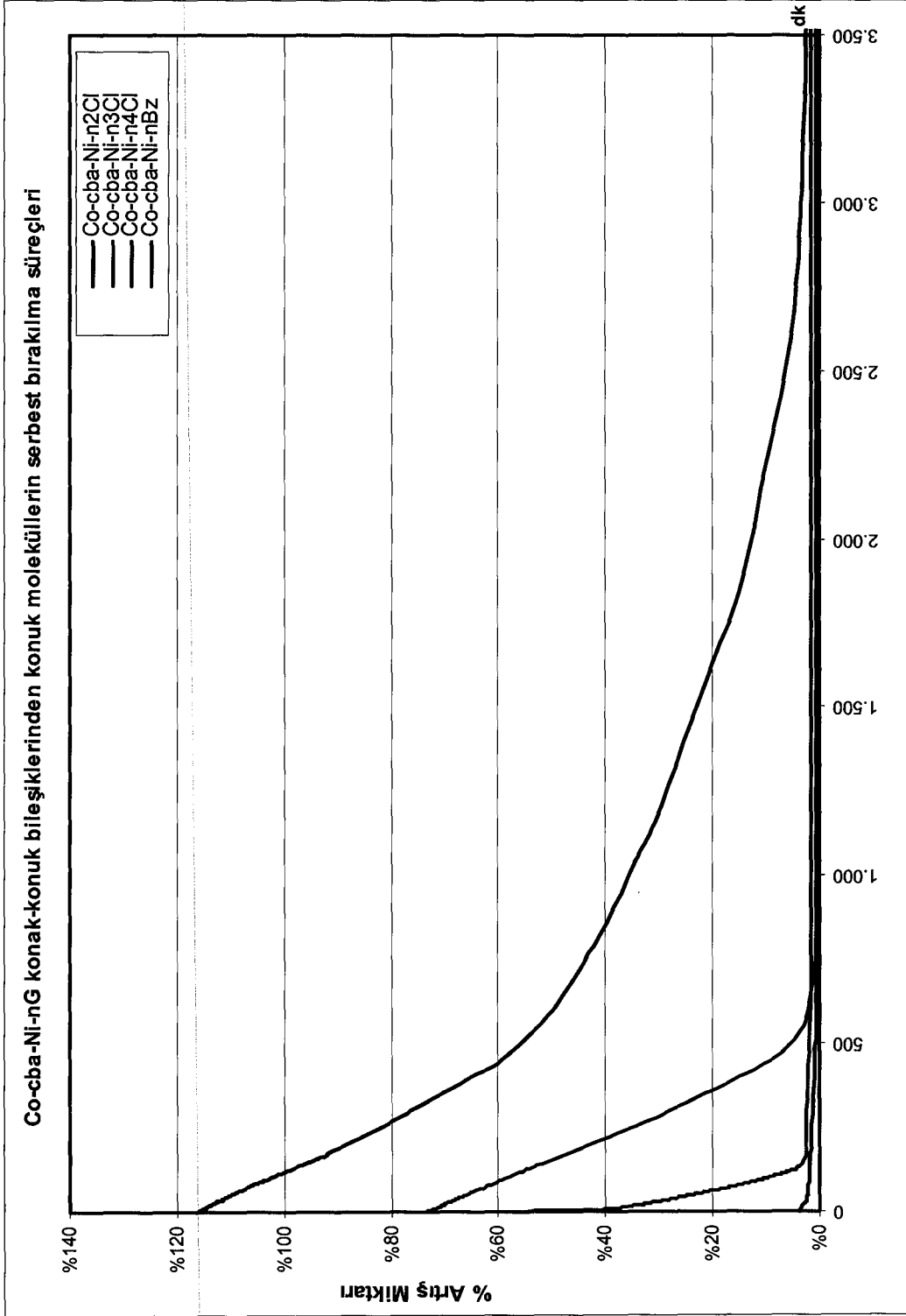


Şekil E2.8 Co-CBA-Ni-1,4-Diklorobenzen konak-konuk bileşğinden 1,4-diklorobenzenin serbest bırakılma süreci





**Şekil E2.9 Ni-CBA-Ni-nG konak-konuk bileşiklerinden konukların serbest bırakılma süreçleri**



**Şekil E2.10 Co-CBA-Ni-nG konak-konuk bileşiklerinden konukların serbest bırakılma süreçleri**