

**HOFMANN-T_d-TİPİ KLATRATLARIN
İNFRARED SPEKTROSKOPİK
BÖLGESİNDE İNCELENMESİ**

Dursun KARAAĞAÇ
Yüksek Lisans Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı
Ağustos-2006

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Dursun Karaağaç'ın "**Hofmann-T_d-Tipi Klatratların İnfrared Spektroskopik Bölgesinde İncelenmesi**" başlıklı **Fizik** Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 11.08.2006 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	: Yard. Doç. Dr. GÜNEŞ KÜRKÇÜOĞLU
Üye	: Yard. Doç. Dr. TÜRKAY AYTEKİN AYDIN

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

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

HOFMANN-T_d-TİPİ KLATRATLARIN İNFRARED SPEKTROSKOPİK BÖLGESİNDE İNCELENMESİ

Dursun KARAAĞAÇ

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mustafa ŞENYEL
2006, 80 sayfa

Bu tezde, Ni(CBA)₂Hg(CN)₄.nG (CBA=C₄H₇NH₂; G=benzen, 1,2-, 1,3-diklorobenzen; n=konuk sayısı) formülü ile belirtilen Hofmann-T_d-tipi klatratlar ilk kez kimyasal yollardan elde edilmiştir. Elde edilen klatratların infrared spektrumları FT-IR spektrometresi ile (4000-400)cm⁻¹ spektroskopik bölgesinde kaydedilmiştir. Bu spektrum bölgesinde ligand molekülün, Hg(CN)₄⁻² iyonunun ve konuk moleküllerin titreşim dalga sayıları belirlenmiştir. Ayrıca, yapıya giren konuk moleküllerin sayısı klatratların elementel analizleri yapılarak belirlenmiştir. Klatratların titreşim frekansları serbest siklobütülinin molekülünün frekanslarıyla karşılaştırılmıştır. Bu titreşim frekanslarından bir çoğunda klatrat oluşumu nedeniyle serbest moleküle göre kaymalar olduğu gözlenmiştir. Benzer frekans kaymaları Hg(CN)₄⁻² iyonu ve konuk moleküller için de olmuştur. Gözlenen frekans kaymalarının metale bağlı olma, metal-ligand titreşim modları ve çiftlenim nedeniyle olduğu düşünülmüştür. Spektral veriler bu bileşiklerin Hofmann-T_d-tipi klatratların yapısına benzer olduğunu göstermektedir.

Çalışılan klatratların konak çatısı [Ni-Hg(CN)₄]_∞ tabaka yapısı halindedir. Bu konak yapı α and β şeklinde iki farklı boşluk oluşturur. Aromatik konuk moleküllerin π-elektronları ligand molekül gruplarına hidrojen bağıyla bağlıdır.

Anahtar kelimeler: Siklobütülinin, Konuk Molekül, İnfrared Spektroskopisi,
Konak Bileşik, Hofmann-T_d-tipi Klatratlar

ABSTRACT**Master of Science Thesis****INFRARED SPECTROSCOPIC STUDY OF
HOFMANN-T_d-TYPE CLATHRATES****Dursun KARAAĞAÇ****Anadolu University
Graduate School of Sciences
Physics Program****Supervisor: Prof. Dr. Mustafa ŞENYEL
2006, 80 pages**

In this thesis, Hofmann-T_d-type clathrates formulated as Ni(CBA)₂Hg(CN)₄.nG (CBA=C₄H₇NH₂; G=benzene, 1,2-, 1,3-dichlorobenzene; n=the number of guest), were obtained chemically for the first time. The infrared spectra of clathrates were recorded with FT-IR spectrometer in the spectroscopic region of (4000-400)cm⁻¹. In these spectra region, the vibrational wave number of ligand molecule, Hg(CN)₄⁻² ion and guest molecules were determined. The number of the guest molecules enter the structure were also determined by elemental analysis of clathrates. The vibrational frequencies of the clathrates were compared with frequencies of free cyclobutylamine molecule. It was observed that a lot of these vibrational frequencies are shifted in respect to the free molecule due to clathrates formation. Similar frequencies shifts were observed for Hg(CN)₄⁻² ion and guest molecules. The observed frequency shifts arise because of bounding metal, metal ligand vibrational modes and coupling. The spectral data suggest that these compounds are similar in structure to those of the Hofmann-T_d-type clathrates.

The host frameworks of the clathrates studied have layered structures of [Ni-Hg(CN)₄]_∞ sheets. These host structure provide two different cavities namely α and β. Groups of ligand molecules are hydrogen-bonded to the π-electrons of the aromatic guest molecules.

Keywords: Cyclobutylamine, Guest Molecules, Infrared Spectroscopy, Host Compound, Hofmann-T_d-type Clathrates,

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans tezimin hazırlanmasında bana desteğini ve yardımlarını esirgemeyen hocam Sayın Prof. Dr. Mustafa ŞENYEL'e teşekkür ederim.

Tezimin süresi boyunca laboratuvar çalışmalarında yakın ilgi ve desteğini gördüğüm Sayın Yard. Doç. M.Türkay AYTEKİN AYDIN'a teşekkür ederim.

Çalışmam boyunca yardımlarını hiç esirgemeyen Araş. Gör. Tekin İZGİ, Araş. Gör. Cemal PARLAK ve Araş. Gör. Özgür ALVER'e içten gösterdikleri samimiyet ve ilgilerinden dolayı kendilerine çok teşekkür ederim. İnfrared spektrumlarının alınmasında imkanlarından yararlandığım Anadolu Üniversitesi Bitki İlaç ve Bilimsel Araştırmalar Merkezine teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince bana manevi yönden destekleyen annem Saime KARAAĞAÇ'a teşekkürlerimi sunarım.

Dursun KARAAĞAÇ

Ağustos-2006

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ	1
2. SPEKTROSKOPİ	4
3. MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİ	6
3.1. Moleküler Spektrumlar	6
3.2. Molekül Titreşimleri	9
3.3. Molekül simetrisi ve Grup teorisi	13
3.4. Titreşim spektroskopisi	15
3.4.1. İnfrared spektroskopisi	15
3.4.2. Raman spektroskopisi	20
3.5. Grup frekansları	24
3.6. Grup frekansını değiştiren faktörler	26
3.6.1. Molekül içi etkiler	26
3.6.1.1. Çiftlenim	27
3.6.1.2. Komşu bağın kuvvet sabiti etkisi	27
3.6.1.3. Elektronik etki	28
3.6.2. Molekül dışı etkiler	29
3.6.2.1. Dipolar etkilenme	29
3.6.2.2. Hidrojen bağı etkisi	29
3.7. Katıların İnfrared Spektrumları	31

4. KLATRATLAR	33
4.1. Hofmann Tipi Klatratlar	34
4.2. Hofmann Tipine Benzer Klatratlar	36
4.2.1. Hofmann-en-tipi	39
4.2.2. Hofmann-T _d -tipi	39
4.2.3. Hofmann-en-T _d - tipi ve tn-T _d -tipi	40
4.2.4. Hofmann-pn-tipi ve pn-T _d -tipi	41
4.2.5. Hofmann-mea-tipi(1) ve Hofmann-mea-tipi(2)	41
4.3. Kristal Alan Teorisi ve Ligand alan Teorisi	44
4.4. M(CN) ₄ ⁻² (M = Cd, Hg) İyonlarının Temel Titreşimleri ve Simetri Türleri	47
5. DENEYSEL ÇALIŞMA	49
5.1. Başlangıç Maddelerinin ve Hofmann-T _d -Tipi klatratların elde edilmesi ..	49
5.1.1. K ₂ Hg(CN) ₄ bileşiğinin elde edilmesi	49
5.1.2. Ni(CBA)Hg(CN) ₄ .nG klatratlarının elde edilmesi	49
5.2. Kullanılan Teknik ve Cihazlar	50
5.2.1. FT-IR spektrometresi	50
5.2.2. Katıların İnfrared Spektrumlarının Alınması	52
6. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA	54
6.1. Ni(CBA) ₂ Hg(CN) ₄ .nG (CBA=C ₄ H ₇ NH ₂ ; G=benzen, 1,2-diklorobenzen, 1,3-diklorobenzen; n=konuk molekül sayısı) Klatratları	54
6.1.1. [Ni-Hg(CN) ₄] _∞ Polimerik Yapı Titreşimleri	54
6.1.2. Siklobütülin (CBA) Ligand Molekülünün Titreşimleri	56
6.1.3. Konuk Moleküllerin Titreşim Frekanslarının İncelenmesi	59
6.1.4. Elde Edilen Klatratların Elementel Analiz Sonuçları	62
7. SONUÇ VE ÖNERİLER	64
KAYNAKLAR	66
Ek-1 Elde edilen klatratların infrared spektrumları	71

ŞEKİLLER DİZİNİ

1.1.	Hofmann tipi benzen klatratı	3
1.2.	Hofmann-T _d -tipi boşluklar	3
2.1.	Elektromanyetik dalga	4
2.2.	Enerji seviyeleri	5
3.1.	Moleküler enerji seviyeleri	8
3.2.	Bir molekülün gaz ve sıvı halde spektrumları	9
3.3.	Simetrik ve asimetrik titreşimler	11
3.4.	Eğilme titreşimleri	12
3.5.	CO ₂ 'in esneme ve eğilme titreşimleri	12
3.6.	SO ₂ 'in esneme ve eğilme titreşimleri	12
3.7.	D _{6h} nokta grubu simetrisine sahip benzen molekülü	14
3.8.	Atomlar arası uzaklık ile dipol momentin değişimi	19
3.9.	Stokes, Anti – Stokes ve Rayleigh saçılmasına neden olan etkileşimler	21
3.10.	Pozitif elektronik etkinin asetaldehitte gösterilmesi	28
3.11.	Hidrojen bağlı durumlardaki kaymalar	30
4.1.	Hidrokinon Molekülünün Yapısı	34
4.2.	Hofmann'ın benzen klatratının yapısı	35
4.3.	M(NH ₃) ₂ M'(CN) ₄ .2C ₆ H ₆ Hofmann tipi klatrat yapının perspektif açısından iki farklı görünümü.....	36
4.4.	Hofman tipine benzer klatrat türleri	37
4.5.	Hofman tipine benzer klatratların yapısal modelleri	38
4.6.	Cd(en)Cd(CN) ₄ .C ₆ H ₆ tetragonal birim hücrenin yapısal modeli	40
4.7.	Cd(mea) ₂ Ni(CN) ₄ .C ₄ H ₅ N klatratının yapısı	43
4.8.	Cd(mea)Ni(CN) ₄ .2C ₆ H ₆ 'nın yapısı	44
4.9.	Boşlukta ve gaz halinde bulunan bir M ⁺ⁿ atomuna altı ligandı yaklaşması	45
4.10.	d orbitallerinin eksenlere göre durumları	46
4.11.	Ligand alanındaki d orbitali yarılımları	47
4.12.	M(CN) ₄ ⁻² (M = Cd, Hg) iyonunun tetrahedral yapısı	47

4.13.	$M(CN)_4^{-2}$ (M = Cd, Hg) iyonunun temel titreşimleri ve simetri türleri	48
5.1.	Michelson interferometresi	51
E1.1	Nujol yağının infrared spektrumu	72
E1.2	Hegzakloro-1,3-bütadien yağının infrared spektrumu	73
E1.3	Sıvı siklobütülinin molekülünün infrared spektrumu	74
E1.4	Ni-CBA-Hg-Benzen klatratının infrared spektrumu (nujol içerisinde) ...	75
E1.5	Ni-CBA-Hg-1,2-Diklorobenzen klatratının infrared spektrumu (nujol içerisinde)	76
E1.6	Ni-CBA-Hg-1,3-Diklorobenzen klatratının infrared spektrumu (nujol içerisinde)	77
E1.7	Ni-CBA-Hg-Benzen klatratının infrared spektrumu (hegzakloro-1,3-bütadien içerisinde)	78
E1.8	Ni-CBA-Hg-1,2-Diklorobenzen klatratının infrared spektrumu (hegzakloro-1,3-bütadien içerisinde)	79
E1.9	Ni-CBA-Hg-1,3-Diklorobenzen klatratının infrared spektrumu (hegzakloro-1,3-bütadien içerisinde)	80

ÇİZELGELER DİZİNİ

2.1.1. Elektromanyetik spektrum, spektral bölgeler ve bu bölgelerdeki analitik metotlar	5
3.1. İnfrared spektrum bölgeleri	16
3.2. Grup frekansları	26
4.1. Cd(mea) ₂ Ni(CN) ₄ .2C ₄ H ₅ N için analitik sonuçlar yüzdesi	42
4.2. Hofmann-mea-tipi(1), Hofmann-mea-tipi(2) ve Hofmann-en-tipi klatratlar için kristallografik veriler	43
4.3.1. M(CN) ₄ ⁻² (M = Cd, Hg) iyonunun temel titreşimlerinin ve simetri türlerinin tanımlanması	48
6.1. Ni-CBA-Hg-nG (BA=C ₄ H ₇ NH ₂ ; G=benzen, 1,2-diklorobenzen, 1,3-diklorobenzen, n=konuk molekül sayısı) Hofmann-T _d -tipi klatratlardaki Hg(CN) ₄ ⁻² iyonuna ait titreşim dalga sayıları	55
6.2. Ni-CBA-Hg-nG (CBA=C ₄ H ₇ NH ₂ ; G=benzen, 1,2-diklorobenzen, 1,3-diklorobenzen, n=konuk molekül sayısı) Hofmann-T _d -tipi klatratlardaki siklobütülinin molekülünün titreşim dalga sayıları	58
6.3. Ni-CBA-Hg-nG (CBA=C ₄ H ₇ NH ₂ ; G=benzen; n=konuk molekül sayısı) Hofmann-T _d -tipi klatratındaki benzenin titreşim dalga sayıları	60
6.4. Ni-CBA-Hg-nG (CBA=C ₄ H ₇ NH ₂ ; G=1,2-diklorobenzenin; n=konuk molekül sayısı) Hofmann-T _d -tipi klatratındaki 1,2-diklorobenzenin titreşim dalga sayıları	61
6.5. Ni-CBA-Hg-nG (CBA=C ₄ H ₇ NH ₂ ; G=1,3-diklorobenzenin; n=konuk molekül sayısı) Hofmann-T _d -tipi klatratındaki 1,3-diklorobenzenin titreşim dalga sayıları	62

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

M	: Metal
L	: Ligand
G	: Konuk molekül
N	: Atom sayısı
n	: Konuk molekül sayısı
T _d	: Tetrahedral
h	: Planck sabiti
λ	: Dalga boyu
ν	: Titreşim frekansı
$\bar{\nu}$: Dalga sayısı
ν	: Titreşim kuantum sayısı
μ	: Elektriksel dipol moment
α	: Kutuplanma yatkınlığı
r	: Çekirdekler arası uzaklık
E ₀	: Temel enerji seviyesi
E ₁	: Alt enerji seviyesi
E ₂	: Üst enerji seviyesi
E	: Elektrik alan
ΔE	: Molekülün iki enerji seviyesi arasındaki fark
ψ_n	: n seviyesindeki titreşim dalga fonksiyonu
ψ_m	: m seviyesindeki titreşim dalga fonksiyonu
d τ	: Hacim elemanı
FT-IR	: Fourier Transform İnfrared
CBA	: Siklobütülin
en	: Etilendiamin
tn	: Trimetilemdiamin
pn	: Propilendiamin
mea	: Monoetanoldiamin
Bz	: Benzen
1,2CIBz	: 1,2-diklorobenzen
1,3CIBz	: 1,3-diklorobenzen

1. GİRİŞ

Klatratlar biri konak (host) diğeri konuk (guest) olmak üzere iki bileşenli moleküler yapılardır. Bu bileşikler kafes şeklinde yapıya sahip oldukları için Latince ‘‘Clathratus’’ kelimesinden alınan klatrat adını almışlardır[1]. Konuk moleküller konak örgüde oluşan değişik şekil ve büyüklükteki boşlukları doldururlar. Klatrat yapıdaki konuk moleküller vakum, ezme ve ısıtma gibi işlemler sonucu yapıyı terk edebilirler. Bu yüzden konuk moleküllerin ana örgü atomlarına oranı her zaman aynı olmayabilir. Kristallografik veriler konak örgü ile konuk moleküller arasında kimyasal bir bağ olmadığını gösterir. Klatratlar uçucu maddelerin saklanması, karışımların ayrılmasında, toksin ve zararlı maddeler içeren bir maddeyi saklama ve elde tutma işlemlerinde kullanılabilir[2].

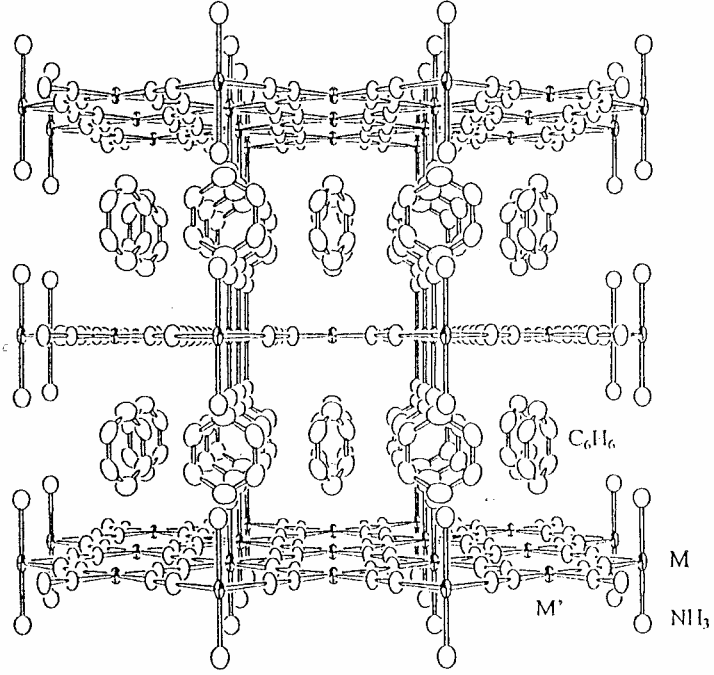
Klatrat terimi ilk kez 1949 - 1952 yılları arasında Powell tarafından hidrokinon, $3C_6H_6(OH)_2SO_2$, bileşiği için önerilmiştir. Bundan dolayı kükürt dioksitli hidrokinon ilk bilinen klatratır[3]. Dianinli klatratlar, klatrat hidratlar ve Hofmann tipi klatratlar daha sonraları elde edilmiştir[4].

Hofmann tipi klatratlar, Hofmann’ın $Ni(CN)_2.NH_3.C_6H_6$ benzen bileşiği olarak ilk kez 1897 yılında Hofmann ve Küspert tarafından amonyaklı nikel(II) hidroksit çözeltisine benzen ilave edilmesiyle elde edilmiştir. Birkaç yıl sonra Hofmann’ın grubu, amonyaklı nikel(II) siyanür çözeltisini benzen ile karıştırarak aynı bileşiği hazırladılar. Benzer bileşikler $Ni(CN)_2.NH_3.G$ (G: anilin, pirol..vb) için de elde edildi. Hofmann’ın benzen bileşiğini keşfinden yarım yüzyıl sonra, Powell ve Rayner konak $Ni(NH_3)_2Ni(CN)_4$ ve konuk benzen molekülleri arasında klatrat olarak oluşan $Ni(CN)_2.NH_3.C_6H_6$ bileşiğinin kristal yapısını belirleyerek Hofmann’ın görüşünü kanıtlamışlardır[5]. Hofmann’ın benzen bileşiği Şekil 1.1’de görülmektedir. İki boyutlu yapıda iki tür Ni atomu olduğu için, biri $[Ni(CN)_4]^{-2}$ bileşiğindeki merkez metaline düşük spinli Ni^{+2} kare düzlemsel düzende, diğeri dört $[Ni(CN)_4]^{-2}$ bileşiğinden dört N atomu ile yüksek spinli Ni^{+2} oktahedral düzende çevrili ve iki NH_3 ligandı iki N atomuna ters pozisyonda yer alır. Bu nedenle $Ni(CN)_2.NH_3.C_6H_6$ bileşiğinin yerine $Ni(NH_3)_2Ni(CN)_4.2C_6H_6$ bileşiği verilir[6].

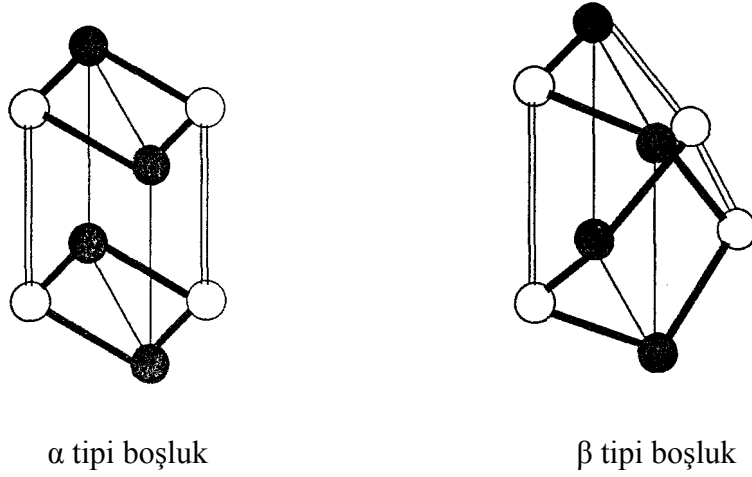
Hofmann tipi klatratların genel formülü $MLM'(CN)_4.nG$ ile verilir. Burada $M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu$ ve Cd oktahedral düzende çevrili iki değerlikli geçiş metalini, $M' = Ni, Pd$ ve Pt gibi kare düzlemsel veya Cd, Hg ve Zn gibi tetrahedral düzende, $L = (NH_3)_2, H_2O, (C_4H_9NO)_2, C_4H_9N$ gibi bir tane çift dişli veya iki tane tek dişli ligand molekülünü, $G =$ konuk molekülünü benzen, anilin, bir aromatik molekül gibi, $n =$ konuk molekül sayısını gösterir[7]. Burada kare düzlemsel yapıda $M'(CN)_4^{-2}$ anyonları ML^{+2} katyonları ile çevrelenerek polimerik bir yapı oluşur. Değişik konuk ve ligand moleküller kullanılarak bir çok yeni klatratlar sentezlenmiştir. Bu tip bileşikler $M'(CN)_4^{-2}$ anyonunun simetrisine göre ‘‘Hofmann tipi’’ ve ‘‘Hofmann- T_d -tipi’’ olmak üzere iki grupta toplanır [8].

Hofmann tipi konaklarda kare-düzlemsel tetrasiyanometalat(II) yerine tetrahedral $Cd(CN)_4$ veya $Hg(CN)_4$ konulması ile Hofmann- T_d -tipi konak yapı elde edilir. Bu konakta üç boyutlu yapı tetrahedral metal ve altı kordinasyonlu $Cd(II)$ arasındaki çift dişli CN^- köprüleri ile oluşturulur. $Cd(en)Hg(CN)_4.2C_6H_6$ Hofmann- T_d -tipi bir yapıdır. Bu yapı uzay grubu $P\bar{1}$ olan triklinik bir yapıdır. Bu konak yapı α ve β şeklinde iki çeşit boşluk meydana getirir. α boşluğu Hofmann tipi ve Hofmann-en-tipi konaklarda dikdörtgen prizma şekline benzer. β boşluğu dört tetrahedral metal ile kaplanmış bir diagonal düzlem boyunca kesilen dikdörtgen prizmanın yarısının 90° döndürülmesi ile oluşturulan çift biprizmatik şeklindedir[5]. α ve β boşlukları Şekil 1.2’de gösterilmektedir[9]. Çeşitli büyüklüklerdeki konuk moleküller bu boşluklara yerleşerek Hofmann tipi klatratları oluştururlar.

Bu çalışmada yeni Hofmann- T_d -tipi klatratlar elde edildi. Bu nedenle $Ni(CBA)Hg(CN)_4.nG$; ($G =$ benzen, 1,2-diklorobenzen, 1,3-diklorobenzen; $n =$ konuk molekül sayısı) Hofmann- T_d -tipi klatratlar ilk kez kimyasal yollardan elde edilerek yapıları infrared spektroskopisi ile incelenmiştir. Elde edilen klatratların infrared spektrumlarında serbest moleküle göre gözlenen kaymalar belirlenmiştir ve tablolar halinde sunulmuştur. Ayrıca elde edilen klatratların elementel analizleri yapılmıştır. Bu bileşiklerin birim formülleri kullanılarak karbon(C), hidrojen(H) ve azot(N) yüzde miktarları elementel analiz sonuçlarıyla karşılaştırılmıştır ve elde edilen sonuçlara göre yorumlar yapılmıştır.



Şekil 1.1. Hofmann-tipi benzen klatrat $M(NH_3)_2M'(CN)_4 \cdot 2C_6H_6$ ($M=M'=Ni$) M: ters pozisyonda iki NH_3 ligandı ile oktahedral düzende, M': kare düzlemsel tetrasiyanometalat[6]



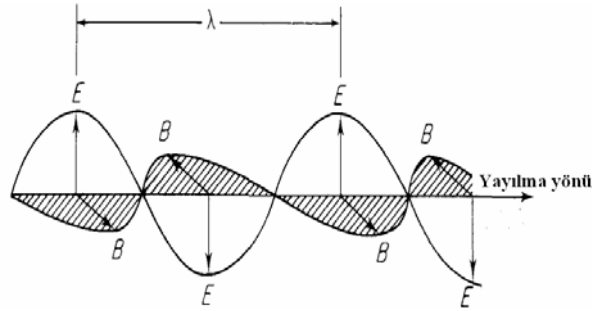
Şekil 1.2. Hofmann- T_d -tipi boşluklar. Boş daire iki değerlikli geçiş metallerini, dolu daire tetrahedral Hg, Cd ve Zn metallerini, boş sütun bir çift ligand veya çift dişli bir ligand, kalın çizgi CN^- köprüsü ve ince çizgi boşluk kenarı[9]

2. SPEKTROSKOPİ

Spektroskopi, bir örnekteki atom, molekül veya iyonların, bir enerji düzeyinden diğerine geçişleri sırasında soğurulan veya yayılan elektromanyetik ışımının ölçülmesi ve yorumlanmasıdır. Her atom, molekül ve iyonun elektromanyetik ışımaya ile kendine özgü bir ilişkisi vardır ve bunların dönme, titreşim ve elektronik enerjilerindeki değişiklikler spektroskopinin en önemli türlerini oluşturur[10]. Spektroskopik yöntem ile maddenin yapısını, fiziksel ve kimyasal özelliklerini incelemek ve nitel yada nicel analizler yapmak mümkündür.

Elektromanyetik ışınlar ile madde arasındaki etkileşimler ve elektromanyetik ışın türleri Çizelge 2.1’de gösterilmektedir[12]. Madde ile Elektromanyetik ışınlar arasındaki etkileşimleri klasik ve kuantum teorisi göz önüne alınarak açıklanır.

Şekil 2.1’de gösterilen çeşitli radyasyonların doğası Maxwell’in klasik teorisi ile açıklanabildi. Bu radyasyon teorisine göre, birbirine dik açıda, aynı düzlemlerde salınan, elektrik ve magnetik alanlardan oluşur. Bu dalgalar aynı fazdadır ve Şekil 2.1’de gösterildiği gibi sinüs dalgaları olarak yayılır[11]. Klasik teori ile girişim ve kırınım olayları açıklanabilir.



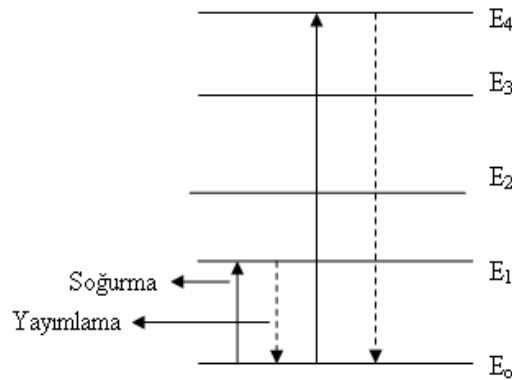
Şekil 2.1. Elektromanyetik dalga[11]

19. yüzyılda deneysel gözlemler madde ile enerjinin etkileşiminin klasik teori ile açıklanamadığını ortaya çıkardı. Bu nedenle Einstein, Planck ve Bohr elektromanyetik radyasyona parçacık veya kuantum akımı olarak bakılabildiğini gösterdiler ve enerjide $E = h\nu$ ile ifade ettiler. Burada E enerji, h plank sabiti, ν frekans[11]. Kuantum teorisi ile fotoelektrik olay, siyah cisim ışıması, bir maddenin ışımaya enerjisini soğurması ve yayılması olayları açıklanabilir[10].

Elektronik değişim, Şekil 2.2’de gösterildiği gibi E_0 , E_1 , E_2 farklı enerji seviyelerindeki kuantum durumlarını açıklar. Bir sistemde atom veya molekül bu seviyelerin birinde veya diğerinde olabilir. Bu durumda atom veya molekülün çeşitli enerji seviyeleri arasında soğurulan ışın geri verilir. Soğurulan radyasyon tamamıyla E_1-E_0 , E_2-E_1 vb. enerji aralıklarına uymalıdır. Kuantum enerjisi frekansla orantılıdır. Bu nedenle E_0 ve E_1 enerji durumları arasında geçiş için soğurulan ve yayımlanan frekans $\nu = E_1 - E_0 / h$ ile verilir[11].

Çizelge 2.1. Elektromanyetik spektrum, spektral bölgeler ve bu bölgelerdeki analitik metotlar[12]

Dalga boyu(cm)	10^{-12}	10^{-10}	10^{-8}	10^{-6}	10^{-4}	10^{-2}	10	10^2
Frekans (s^{-1})	10^{22}	10^{20}	10^{18}	10^{16}	10^{14}	10^{12}	10^{10}	10^8
Spektral bölgeler	γ ışınları	X ışınları	UV vak	UV gör	İnfrared	Mikro-dalgalar	Radyo dalgaları	
Geçiş	Çekirdek	İç tabaka elektronları	Dış tabaka elektronları		Titreşim	Dönme; Elektron spin (Magnetik alan)	Nükleer Spin (Magnetik alanda)	
Absorpsiyon	Mössbaver Spektroskopisi	X-ray absorpsiyon Spektroskopisi	UV-görünür bölge spektrofotometresi; atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS)	IR spektrometresi	Mikrodalga Spektroskopisi; Elektron spin Rezonans (ESR) Spektroskopisi	Nükleer magnetik rezonans (NMR) Spektroskopisi		
Emisyon	γ -ray spektroskopisi	X-ray floresans spektroskopisi (XRF)	Atomik emisyon spektroskopisi (AES) Alev emisyon spektroskopisi (FES)					



Şekil 2.2. Enerji seviyeleri

3. MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİ

Moleküler spektroskopisi elektromanyetik ışınının molekülle olan etkileşimini inceler ve molekülün yapısı hakkında bilgi verir[13]. Yoğunlaşmış fazlardaki çok atomlu moleküllerin soğurma spektrumları, atom spektrumlarına göre oldukça karmaşıktır. Çünkü bu moleküllerdeki enerji düzeylerinin sayısı, sadece atomların enerji düzeyi sayılarına göre çok daha fazladır[14]. Moleküllerin bandlarına ilişkin enerji, dört bileşenden oluşur. Bunlar titreşim, elektronik, dönme ve öteleme enerjileridir. Öteleme molekülün ağırlık merkezinin yer değiştirmesidir. Öteleme kuantum enerjileri düzeyleri birbirine çok yakın olduğu için ışımalı geçişler gözlenmez.

Born – Oppenheimer yaklaşımına göre moleküllerin elektronik, titreşim ve dönme enerjileri vardır. Bu nedenle molekülün toplam enerjisi,

$$E_{\text{toplam}}=E_e+E_t+E_d \quad (3-1)$$

olarak verilir. Bir moleküldeki elektronik, titreşim ve dönme enerjileri tamamıyla birbirinden bağımsızdır. Bir molekülün toplam enerjisindeki değişim,

$$\Delta E_{\text{toplam}}=\Delta E_e+\Delta E_t+\Delta E_d \quad (3-2)$$

ile ifade edilir. Bu değişimlerin yaklaşık büyüklükleri arasında,

$$\Delta E_e \approx 10^3 \Delta E_t \approx 10^6 \Delta E_d \quad (3-3)$$

ilişki vardır[15].

Burada E_e , molekülde bağ yapan birkaç elektrona ait enerji düzeyinden kaynaklanan elektronik enerjidir. E_t ise moleküler türlerde çok sayıda bulunan atomlar arası titreşimlerin toplam enerjisini gösterir. Bir moleküldeki kuvantlanmış titreşim enerji düzeylerinin sayısı, elektronik düzey sayısından çok daha fazladır. E_d ise molekül içindeki çeşitli dönme hallerinden oluşan enerjidir. Dönme enerji düzeylerinin sayısı da titreşim enerji düzey sayısından çok daha fazladır.

3.1. Moleküler Spektrumlar

Atomların belirli enerji düzeyleri olduğu gibi moleküllerinde enerji düzeyleri vardır. Fakat moleküllerde atomların birbirine göre yaptıkları dönme ve titreşim gibi bağıl hareketlere karşılık gelen enerji düzeyleri de vardır.

Dönme enerjisi molekülün bütününün ağırlık merkezi etrafında dönmesi ile ilgilidir. Dönme enerji düzeyleri birbirine yakın olduğundan bu düzeyler arasındaki geçişler düşük frekanslarda (veya uzun dalga boylarında) meydana gelir. Sadece elektrik dipol momentine sahip moleküller dönme enerji düzeyleri arasındaki geçişlerde elektromanyetik ışınımı soğurabilir veya yayabilirler.

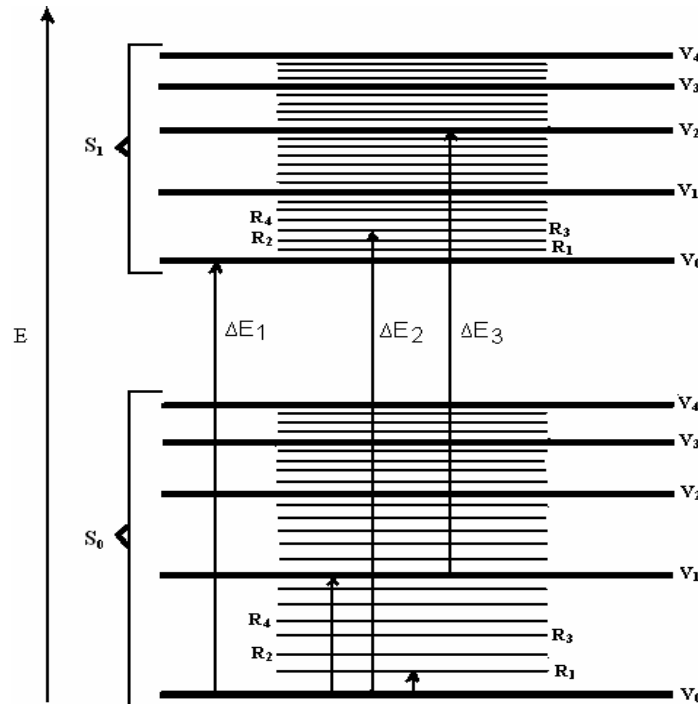
Bir molekül yeteri kadar uyarıldığında dönme hareketi yaptığı gibi titreşim hareketide yapabilir. Titreşim enerjisi molekül atomlarının titreşimi ile ilgilidir ve molekülün kararlı durumları arasında gerilmesi veya iç bağları etrafında dönmesinden kaynaklanır. Bu durumda bağ açıları ve uzunlukları değiştiğinden titreşim kuantum düzeyleri arasında büyük enerji farkları vardır. Bu nedenle geçişler daha yüksek frekanslarda (veya daha kısa dalga boylarında) meydana gelir. Gaz haldeki moleküllerin titreşim enerjisi değişirken dönme enerjisi de değişeceğinden titreşim bandları dönme bandları ile modüle olmuştur. Sıvı veya katı haldeki molekülün ise hareketleri kısmen veya tamamen engellendiği için infrared spektrumunda dönme bandları gözlenmez. Titreşim enerji düzeyleri, kimyasal bağın kuvvetine, kütlelerine, açılara ve titreşimin şiddetine bağlıdır. Bu nedenle titreşim enerji seviyeleri arasındaki geçişler daha yüksek frekanslarda olur.

Elektronik enerji düzeyleri moleküler orbitallerin yapısına, dolu veya boş olmalarına bağlıdır. Moleküldeki elektronların uyarılmasından kaynaklanan elektronik enerji düzeyleri arasında çok büyük enerji farkları vardır. Titreşim enerjisinde ki değişimleri, infrared ve Raman spektroskopisi kullanılarak incelenir.

Titreşim, dönme ve elektronik geçişler Şekil 3.1'de gösterilmiştir [20]. Her geçişte bir elektronik düzeye ait pek çok titreşim ve bir titreşim düzeyine ait pek çok dönme düzeyi karşılık gelir. Bundan dolayı soğurma spektrumunda birbirine çok yakın soğurma çizgilerinin olduğu karışık kümeler görülür[15].

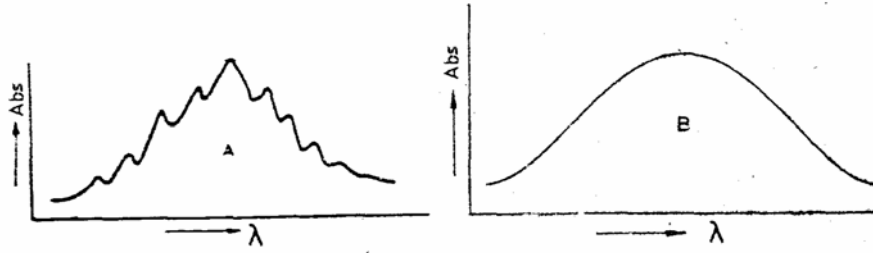
Molekül soğurma spektroskopisinin, atomik soğurma spektroskopisinden ayrılan en önemli yanı; atomik soğurma spektroskopisinde birbirinden farklı dalga boylarında keskin çizgiler meydana gelmesine karşılık, moleküler soğurma spektroskopisinde, bir çok dalga boylarını içine alan geniş soğurma bandlarının meydana gelmesidir [16].

Bir molekülün UV ve görünür alan spektrumu, molekülün bağ elektronlarından birinin, bir foton enerjisini soğurarak bir üst elektronik seviyeye geçmesi şeklinde açıklanabilir. Ancak elektronik seviyedeki geçişler daima titreşim ve dönme seviyelerindeki geçişlerle birlikte cereyan eder. Şekil 3.1’de molekül S_0 temel elektronik halinin V_0 titreşim seviyesinde bulunabileceği gibi, herhangi bir titreşim seviyesinde (V_1, V_2, \dots gibi) veya herhangi bir dönme seviyesinde de (R_1, R_2, \dots gibi) bulunabilir. Bir molekül temel elektronik halin V_0 enerji seviyesindeyken uygun bir foton soğurarak, elektronik uyarılmış enerji seviyesinin herhangi bir titreşim veya dönme enerji seviyesine geçebilir. Şekil 3.1’den anlaşılacağı gibi bir molekülde böyle yüzlerce geçiş mümkündür. Bu geçişler moleküllerin enerjileri birbirine çok yakın fotonları soğurmalarıyla gerçekleşir. Bunun sonucu atomik soğurmada olduğu gibi ayrı ayrı keskin çizgiler değil, fark edilemeyecek kadar küçük aralıklarla soğurma çizgileri meydana gelir. Bunlar spektrumda kesiksiz bir soğurma bandı halini alır[16].



Şekil 3.1. Moleküler enerji seviyeleri: S_0 molekülün temel hali, V_0 temel haldeki titreşim ve R dönme enerji seviyeleri, S_1 molekülün birinci uyarılmış hali ve bu haldeki titreşim ve dönme enerji seviyeleri[16]

Molekül gaz halindeyken spektrumu alınır, Şekil 3.2 A'da görüldüğü gibi elektronik soğurma bandının üstünde titreşim soğurmasından ileri gelen küçük soğurma bandları gözlenir. Şekil 3.2 B'de molekül çözelti içindeyken moleküller arası etkileşimler ve çarpışmalar nedeniyle söz konusu enerji seviyelerinde çok küçük değişimler meydana gelir. Bu da bandın biraz daha genişlemesine ve titreşim piklerinin kaybolmasına neden olur[16].



Şekil 3.2. Bir molekülün; (A) gazının, (B) çözeltisinin spektrumları[16]

3.2. Molekül Titreşimleri:

Bir molekül genel olarak üç türlü hareket yapar[16]. Bunlar,

- 1) Titreşim hareketi
- 2) Ağırlık merkezi etrafında dönme (rotasyon) hareketi
- 3) Çizgisel (translasyon) hareket

N atom içeren bir molekülü, üç koordinat (x, y ve z) ile her bir atomunun pozisyonu belirtilebilir. Böylece toplam koordinat değeri $3N$ olan molekül $3N$ serbestlik derecesine sahip olur. Her bir koordinat değeri diğerlerinden bağımsızdır. $3N$ koordinatının hepsi sabit olduğunda molekülün bağ uzunluğu ve bağ açısı da sabit olur.

Molekülün üç-boyutlu uzayda hareketi serbesttir. Bu nedenle herhangi bir anda ağırlık merkezinin hareketi söz konusudur ve 3 koordinat değerine ihtiyaç duyar. O halde öteleme hareketi $3N$ serbestlik derecesinin 3 tanesini kullandığından, molekül $3N-3$ serbestlik derecesine sahip olur. Ayrıca lineer olmayan molekülün rotasyonu 3 dik eksen alınmasıyla çözülebilir. Bu eksenler 3 serbestlik derecesine ihtiyaç duyar ve molekül $3N-6$ serbestlik derecesine sahip olur. Molekül lineer olursa, bağ ekseninde dönme yoktur. Bu yüzden dönmelerden ileri gelen serbestlik derecesi 3 olur. Bu nedenle lineer moleküllerde $3N-5$

titreşim serbestlik derecesi, lineer olmayanlarda ise $3N-6$ titreşim serbestlik derecesi vardır[17].

Titreşimler genellikle iki gruba ayrılırlar:

1- Esneme titreşimleri (stretching) veya bağ açısını değiştirmeyen titreşimler

2- Eğilme titreşimleri (bending) veya bağ açısını değiştiren titreşimler

1- Esneme titreşimleri ikiye ayrılır

Bağ eksenini doğrultusunda periyodik uzama ve kısalma hareketine neden olan titreşimlerdir. Bu tür titreşimlerde bağ açısı değişmez[18].

a) Simetrik titreşimler

Moleküldeki tüm bağların, uzaması ve kısalması hareketidir[18].

b) Asimetrik titreşimler

Moleküldeki bağların bir veya birkaçının uzarken diğerinin kısalma hareketi yapmasıdır.

Bu titreşimler Şekil 3.3' de gösterilmektedir.

2- Eğilme titreşimleri de ikiye ayrılır

İki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişmesine neden olan titreşimlerdir[18]. Şekil 3.4'te gösterilmektedir.

a) Kağıt düzleminde olan titreşimler (a ve b)

b) Uzayda olan titreşimler (c ve d)

İki ve üç atomlu moleküllerde bu titreşimlerin hepsine rastlanmaz. Ancak, daha çok atomlu moleküllerde rastlanır. Bu titreşimler molekülün çeşitli gruplarında ayrı ayrı meydana gelir.

N_2 , O_2 , gibi homonükleer moleküller hariç, bütün maddeler titreşim spektrumu verirler. Titreşim spektrumu veren maddelerin yük dağılımı asimetrik olan dipol moleküllerdir.

Bir maddenin kaç soğurma vereceği onun içindeki atom sayısına ve çizgisel olup olmadığına bağlıdır. Örneğin, HI gibi iki atomlu olanlar tek, CO_2 , SO_2 gibi ikiden fazla atom olursa, çok soğurma bandı verirler.

CO_2 çizgisel bir moleküldür ve $(3N-5)$ tane soğurma bandı verir. Bunların sayısı 4 tür. Bu bandların hangi titreşimlerden ileri geldiği Şekil 3.5'de görülmektedir. Şekil 3.5'deki a ve b titreşimleri bağı uzatıp kısaltan esneme titreşimleridir. Bu iki titreşimin frekansları birbirinden farklıdır. Öte yandan c ve d

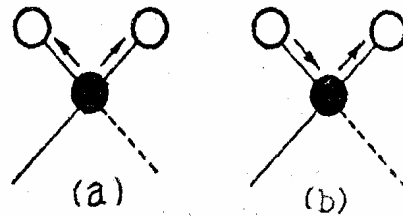
titreşimleri bağlar arasındaki açıyı değiştiren titreşimlerdir. Bunlardan c kağıt düzlemindeki açıyı d ise kağıt düzlemine dik olan düzlemdeki açıyı değiştiren titreşimlerdir. Son iki titreşim arasında enerjice bir fark yoktur. Böyle enerjice aynı olan titreşimlere dejenerat titreşimler denir.

SO_2 açılı bir moleküldür ve 3 türlü titreşim ($3N-6 = 3$) verir. Bunlar Şekil 3.6'da görülmektedir. Şekil 3.6'daki a ve b titreşimlerine esneme titreşimleri denir ve bunlardan a simetrik, b ise asimetric titreşimlerdir. Frekansları birbirinden farklıdır. Öte yandan c titreşimi bağ açısını değiştiren bir titreşimdir.

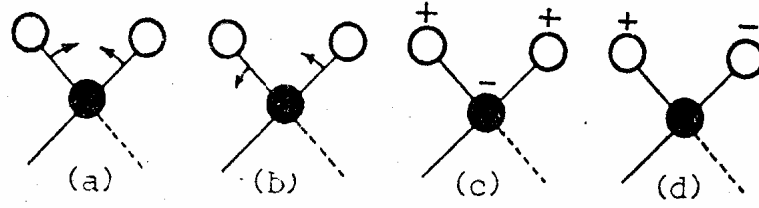
Temel frekansların oluşturduğu titreşim bantlarının dışında overton ve kombinasyon bantları da gözlenir. Örneğin, SO_2 molekülünün spektrumunda üç tane absorpsiyon bandı beklenirken, bundan daha çok olduğu görülür. Ancak bunlardan sadece üç tanesi şiddetli ötekiler ise zayıftır. Şiddetli olanlar Şekil 3.6'da görülen titreşimlerden ileri gelen soğurma bantları, ötekiler ise overton ve kombinasyon soğurma bantlarıdır[16].

Overton bantlarının titreşim frekansları yüksek olduğu halde şiddetleri zayıftır. Kombinasyon bantları birden fazla titreşim olduğu zaman görülür ve iki titreşimin toplamı yeni bir titreşimdir. Bazen de gözlenen titreşimler beklenenden azdır. Bunun başlıca nedenleri şöyledir:

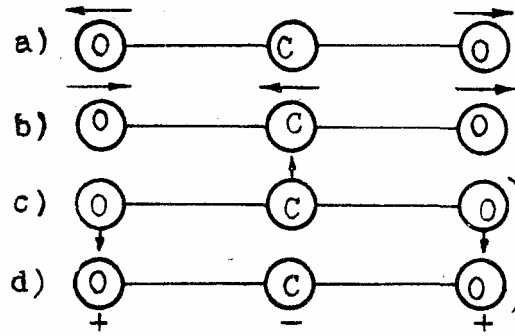
- 1) Molekül içinde iki veya daha fazla titreşimin aynı olması.
- 2) Molekülde bir bağın iki yanında simetrik kısımların bulunması.
- 3) Titreşim enerjisinin çok düşük olması[16].



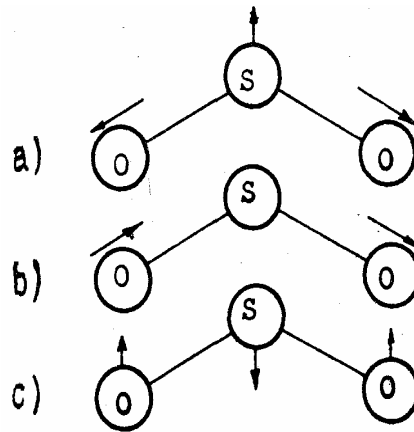
Şekil 3.3. (a) Simetrik (b) Asimetrik titreşimler[16]



Şekil 3.4. Eğilme titreşimleri (a ve b) bir düzlemde, (c ve d) uzayda titreşimler[16]



Şekil 3.5. CO_2 'in esneme ve eğilme titreşimleri, + ve - işaretleri kağıt düzleminin üstüne ve altına doğru anlamındadır. a) Simetrik esneme V_s , b) Asimetrik esneme (V_{as}), c ve d) Dejenerat eğilme titreşimleri[16]



Şekil 3.6. SO_2 'in esneme ve eğilme titreşimleri a) Simetrik esneme b) Asimetrik esneme c) Eğilme titreşimleri[16]

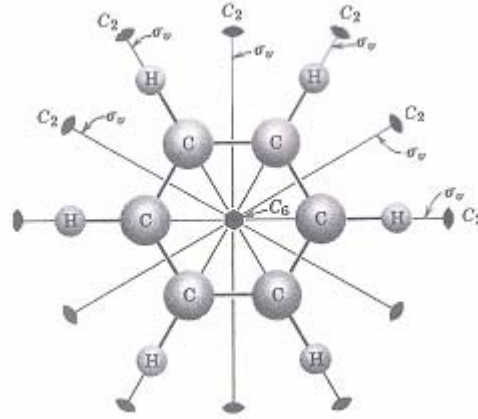
3.3. Molekül simetrisi ve Grup teorisi

Simetri fikri, atom ve moleküllerin yapısının teorik ve deneysel açıdan incelenmesini sağlar. Simetrinin temel ilkeleri, kuantum mekaniği, spektroskopi, X ışınıyla yapıya karar verme, nötron ve elektron kırınımına uygulanır. Doğada çok fazla simetri vardır. Bunu denge konumundaki moleküller incelendiği zaman kanıtlanır. Simetri işlemleri uygulandığında hesaplamalar daha basit olur. Simetri ile bir molekülün optiksel olarak aktif olup olmadığı, dipol momente sahip olup olmadığına karar verilir. Bir simetri işlemi, molekülün ilk görünümünden ayırt edilemez son görünümüne gelmesi işlemidir. Her bir simetri işlemi bir operatör ile gösterilir. Simetri elemanı simetri operasyonu ile yapılan nokta, çizgi ve düzlemdir. Eleman, operasyonu meydana getirmek için adlandırılan geometriksel bir özelliktir. Bir molekülün sahip olduğu simetri işlemcileri ve simetri elemanları şunlardır;

- i) Özdeşlik elemanı (E) ve işlemcisi (\hat{E}): Sistemi değiştirmeden yapılan işlemidir. Çünkü işlem yapıldıktan sonra her şey aynı kalır. Her molekül bu işlemciye göre simetriktir.
- ii) Dönme elemanı (C_n) ve işlemcisi (\hat{C}_n): Dönme işlemcisi $2\pi/n$ ($360^\circ/n$) ile C_n ekseninde saat yönünde dönmedir. Eğer molekül üzerinde n katlı dönme yapılırsa molekül değişmeden kalır.
- iii) Yatay simetri düzlem elemanı (σ_h) ve işlemcisi ($\hat{\sigma}_h$): Temel C_n eksenine dik ve simetri düzleminde karşı tarafa yansıma yaptırır. $\sigma_h^2 = E$ işlemi yapılırsa molekül başlangıç durumuna geri döner.
- iv) Dikey simetri düzlemi (σ_v) ve işlemcisi ($\hat{\sigma}_v$): C_n eksenini içine alır ve simetri düzleminde karşı tarafa yansıma yaptırır. $\sigma_v^2 = E$ işlemi yapılırsa molekül başlangıç durumuna geri döner.
- v) Diagonal simetri düzlemi (σ_d) ve işlemcisi ($\hat{\sigma}_d$): C_n eksenini içine alan diagonal simetri düzlemi, düzlem en yüksek C_n eksenine dik olan iki yatay C_2 eksenine oluşan açığı iki eşit parçaya böler ve simetri düzleminin karşısına yansıma yaptırır. $\sigma_d^2 = E$ işlemi yapılırsa molekül başlangıç durumuna geri döner.

vi) Dönme yansıtma eksen elemanı (S_n) ve işlemcisi (\hat{S}_n): Dönme yansıtma işlemcisi molekülü bir eksen etrafında $2\pi/n$ radyan saat yönünde döndürür ve bunu dönme eksenine dik bir düzlemden yansıma takip eder.

vii) Simetri merkezi elemanı (i) ve işlemcisi (\hat{i}): Simetri merkezi, merkezden diğer taraftaki eş bir uzaklığa, simetri merkezi içinden izdüşümdür. Yani molekülün merkezine herhangi bir noktadan bir çizgi çizilir ve onu diğer yana eşit olacak şekilde uzatılırsa, yapılan işlem simetri merkezi işlemidir. $i^2 = E$ işlemi yapılırsa molekül başlangıç durumuna geri döner[19]. Bazı simetri işlemleri benzen molekülü örnek alınarak Şekil 3.7’de gösterilmektedir.



Şekil 3.7. D_{6h} nokta grubu simetrisine sahip benzen molekülü[19]

E , σ ve i elemanlarının herbiri bir işlem meydana getirir fakat S_n ve C_n bir işlem sayısı meydana getirir. Çünkü uygulanan işlem sayısı ayrı işlemler olarak hesaplanır. Eğer iki işlem bir moleküle sırayla uygulanırsa sonuç başlangıçtaki durumla daima aynıdır. Bir molekülün simetri işlemleri takımının oluşturduğu gruba nokta grubu denir. Moleküllerin simetri işlemleri takımından yararlanılarak karakter tabloları oluşturulur. Problemlerin çözümünde kullanılan karakter tabloları sınıflandırılan grup işlemlerini gösterir. Bir molekülü simetri işlemleri listesine ihtiyaç duymadan onu nokta grubu ile ayırt edebiliriz.

Grup teorisi farklı moleküllerin titreşimlerinin infrared veya Raman aktifine karar vermede yarar sağlar. Aynı zamanda infrared veya Raman spektrumunun karakteristik bölgelerdeki aktif titreşimlerinin sayısını bulmaya yardımcı olur[20].

Moleküler modellerin geometrisinden ve simetrisinden temel frekansın sayısını, dejenereliği, İnfrared ve Ramann spektrumu için seçim kurallarını, overton seviyelerinin şiddetini, rezonans nedeniyle bozulma olasılığını, infrared bandlarının rotasyonel yapısını ve Raman çizgisinin polarizasyon özelliklerini belirlemek mümkündür[21].

Titreşimler üç yer değiştirme vektörü ile ifade edilir. Titreşimlere ait azaltılmayan gösterimleri bulmak için çizgisel ve dönmeye ait olan azaltılmayan gösterimleri eksiltmek gerekir.

Titreşimlerin kuralları:

- i) Dipol momentinin bileşenleri (x, y ve z) aynı simetri türüne ait olursa infrared aktif titreşim olur.
- ii) Kutuplanabilme yatkınlığı bileşenleri (x^2 , y^2 , z^2 , xy, xz ve yz) aynı simetri türüne ait olursa Raman aktif titreşim olur.

Moleküllerin titreşimlerinin grup teoriye uygulanması üç kural ile özetlenebilir:

- i) Nokta grubunun azaltılabilen gösterimlerinin karakter takımını bulmak için kullanılır.
- ii) Azaltılmayan gösterimler için bu gösterimleri azaltır.
- iii) Sonuçları yorumlar[20].

3.4. Titreşim spektroskopisi

Spektroskopi, madde ile elektromanyetik ışın arasındaki etkileşimi anlatır. Titreşim spektroskopisi infrared ve Raman spektroskopileriyle incelenir. Her iki spektrokopi de moleküllerin titreşim frekanslarını ve moleküllerdeki fonksiyonel grupların tespit edilmesinde kullanır. Fakat işleyiş mekanizmaları birbirinden farklıdır. Genel olarak birbirlerini tamamlarlar.

3.4.1. İnfrared spektrokopisi

İnfrared (IR) spektroskopisi maddelerin elektromanyetik spektrumun görünür bölge ile mikrodalga bölgesi arasındaki infrared ışınlarını soğurması esasına dayalı bir yöntemdir. Homonükleer moleküller (N_2 , O_2 , C_2 gibi) hariç bütün moleküller infrared ışınlarını soğururlar ve infrared spektrumu verirler. İnfrared

spektroskopisi ile bir bileşiğin moleküler yapısı hakkında bilgi edinmek mümkündür. Özellikle bir moleküldeki fonksiyonel grupları tanımlamak için kullanılır[4].

İnfrared (IR) spektroskopisi genellikle yakın, orta ve uzak olmak üzere üç bölgeye ayrılır. Uzak-IR bölgesi moleküllerin rotasyonel hareketiyle ilgilidir. Bu bölge deneysel zorluklar nedeniyle kimyasal spektroskopide nadir kullanılır[22]. İnfrared spektrum bölgelerinin dalga boyu, dalga sayısı ve frekans aralıkları Çizelge 3.1’de gösterilmektedir[14].

Çizelge 3.1. İnfrared spektrum bölgeleri[14]

Bölge	Dalga boyu(λ) aralığı, μm	Dalga sayısı($\bar{\nu}$) aralığı, cm^{-1}	Frekans(ν) aralığı, Hz
Yakın	0,78 - 2,5	12800 - 4000	$3,8 \times 10^{14}$ - $1,2 \times 10^{14}$
Orta	2,5 - 50	4000 - 400	$1,2 \times 10^{14}$ - 6×10^{14}
Uzak	50 - 1000	400 - 10	6×10^{14} - 3×10^{14}

Moleküler infrared spektrumundan,

- i) Uzak infrared bölgesi: Rotasyonel sabitler, atomların mümkün olan geometriksel düzenlenmesi, atomlar arası uzaklıklar, ısıya rotasyonel katkı, moleküler simetri, ağır moleküllerin temel titreşim modları ve nükleer spin bilgileri bu bölge yardımıyla elde edilir.
- ii) Orta infrared bölgesi: Temel titreşimler, titreşim-rotasyon, ısıya titreşimin katkısı, molekül içindeki kuvvet alanları, karakteristik bağ frekansı, potansiyel fonksiyonun kuvvet sabiti, yapı tayini ve titreşim genliği bilgisi elde edilir.
- iii) Yakın infrared bölgesi: X-H gerilme titreşiminin temel titreşimleri ve X-H gerilmesinin overton veya kombinasyon bandları tespit edilir[17].

Bir madde infrared ışınını soğurduğu zaman maddeyi oluşturan moleküllerin titreşim enerji seviyeleri uyarılır. Moleküllerin infrared ışınını soğurmalarını klasik ve kuantum mekaniksel teorisinin bir arada düşünüldüğü bir yaklaşımla açıklamak mümkündür[23].

Moleküller titreşim sırasında atom veya atom grupları birbirine çok yakın konumlara geldiğinde bunlardaki elektronlar birbirini iter ve böylece titreşim

hareketinin yönü terse çevrilir. Atom veya atom grupları birbirinden çok fazla uzak konumlarda bulunamazlar, çünkü bu durumda bunları bir arada tutan ve değerlik elektronlarının ortak kullanılması sonucu oluşan kimyasal bağlar kopar. Moleküllerde atom veya atom gruplarını bir arada tutarak molekülü kararlı kılan bu bağ kuvvetlerinin etkisi ile de titreşim hareketlerinin yönü terse çevrilmiş olur. Bu iki sınır arasında periyodik olarak oluşan her tür titreşim hareketinin kendine özgü bir frekansı vardır.

Bu frekans,

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \left[\frac{k}{\mu} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.4)$$

eşitliği ile verilir. Burada k titreşimin din/cm cinsinden kuvvet sabiti, μ ise bağın iki ucundaki atom veya atom gruplarının kütleleri (m_1 ve m_2) ile

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \quad (3.5)$$

ilişkisi içinde bulunan ve indirgenmiş kütle adı verilen bir niceliktir. Titreşim hareketlerinin periyodikliği, frekans yerine çoğu kez birimi cm^{-1} olan dalga sayısı, $\bar{\nu}$, ile belirlenir ve

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{2\pi c} \left[\frac{k}{\mu} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.6)$$

ilişkisi geçerli olur. Moleküllerdeki tekli bağların gerilme titreşimlerine ait kuvvet sabiti yaklaşık 5×10^5 din/cm olup, ikili ve üçlü bağların gerilme titreşimlerine ait kuvvet sabitleri bunun yaklaşık iki ve üç katı değerlere sahiptir.

Her bir tür titreşim hareketinin enerjisi ancak belirli değerler alabilir, yani titreşim enerjileri de elektronik enerjiler gibi kuantlaşmıştır[10]. Herhangi bir sistem için izinli titreşim enerjileri Schrodinger denkleminde hesaplanabilir. Basit harmonik yapan bir molekülün titreşim enerji seviyeleri kuantum mekaniksel olarak

$$E = \left[v + \frac{1}{2} \right] h\nu \quad (3.7)$$

ile verilir[24]. Burada $v = 0, 1, 2, 3, \dots$ değerlerini alır. Bu kuantlaşmış enerji düzeyleri arasında, uygun frekanstaki foton absorpsiyonu sonucu, $\Delta v = \pm 1$ seçim

kuralına uygun geçişler olabilir. Eşitlikte ν titreşimin kendi frekansı, h plank sabiti, ν ise titreşim kuantum sayısıdır. $\nu = 0$ ve $\nu = 1$ titreşim kuantum sayıları ile belirtilen iki enerji düzeyi arasındaki enerji farkı, ΔE ,

$$\Delta E = E_1 - E_0 = \frac{3}{2} h\nu - \frac{1}{2} h\nu = h\nu \quad (3.8)$$

eşitliği ile verilir. $\nu = 0$ titreşim düzeyinde bulunan ve ν frekansı ile titreşmekte olan bir molekülü $\nu = 1$ ile belirlenen titreşim düzeyine çıkarmak, yani titreşim enerjisini arttırmak için bu molekülü titreşim frekansına eşit frekansa sahip bir foton ile etkileştirmek gerekir[10].

$\nu=0$ titreşim düzeyine sıfır-nokta enerjisi denir. Sıfır-nokta enerjisi klasik ve dalga mekaniği arasındaki temel farktır. Burada, klasik mekanik bir molekülün titreşim enerjisine sahip olmadığını açıklayamaz. Dalga mekaniği titreşimin olduğunu ifade eder[15].

Foton absorpsiyonunun gerçekleşmesi için bir başka koşul, titreşim hareketi sırasında molekülde periyodik bir dipol momenti değişmesinin ortaya çıkması zorunluluğudur. İnfrared absorpsiyon bandının şiddeti, titreşim sırasında oluşan dipol moment değişim hızının karesiyle orantılıdır. H_2 , O_2 , N_2 gibi iki atomlu moleküllerin gerilme titreşimleri sırasında ve asetilen, C_2H_2 , gibi simetri merkezli olan moleküllerin simetrik gerilme titreşimleri sırasında molekülün yük dağılımı yani dipol momenti değişmez. Bu yüzden, bu tür moleküllerin bu titreşim enerjilerini moleküle uygun enerjili fotonlar absorplatarak değiştirmek mümkün değildir[10].

Elektrik dipol moment geçişleri μ_{nm} integrali

$$\mu_{nm} = \int \psi_n^* \mu \psi_m d\tau \quad (3.9)$$

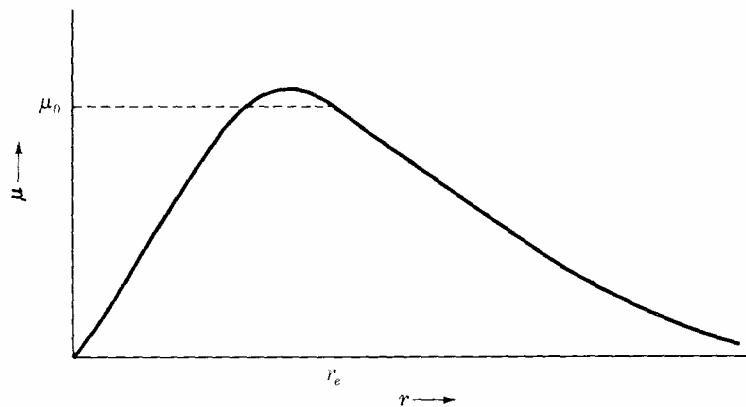
ile ifade edilir. Burada ψ_n üst titreşim dalga fonksiyonu, ψ_m alt titreşim dalga fonksiyonu ve μ elektrik dipol momenttir. $d\tau$ ise hacim elemanıdır. Molekül başlangıçta sabit bir dipol momenti varsa, titreşim hareketiyle bağ uzunluğu değişir. Bu değişme, elektriksel dipol momenti de (μ) değiştirir. Böylece titreşen moleküllerin dipol momentleri,

$$\mu(r) = \mu_0 + \left(\frac{d\mu}{dr}\right)q + \frac{1}{2}\left(\frac{d^2\mu}{dr^2}\right)q^2 + \dots \quad (3.10)$$

ile incelenir. Burada μ_0 sabit elektrik dipol momentini, $q=r-r_e$ burada r_e denge bağ uzunluğudur. Şekil 3.8'de r ile μ arasındaki değişim gösterilmektedir. Bu şekil elektrikselsel dipol momentinin, titreşim hareketi yapan molekülün bağ uzunluğuyla nasıl değiştiğini açıklar. (3.10) denkleminde (3.7) denklemini yerine konulursa, eşitlikteki ilk iki terim,

$$\begin{aligned} \mu_{nm} &= \int \psi_n^* \left[\mu_0 + \left(\frac{d\mu}{dr}\right)_0 q \right] \psi_m d\tau \\ &= \int \psi_n^* \left(\frac{d\mu}{dr}\right)_0 q \psi_m d\tau \end{aligned} \quad (3.11)$$

bulunur. Bu eşitlik, molekülün titreşimi sırasında dipol momentinde bir değişim olmazsa geçişin olmayacağını açıklar. Bu nedenle, basit harmonik titreşim için seçim kuralı $\Delta v = \pm 1$ olur. Burada $+$, soğurma için $-$, yayımlama için uygulanır. Klasik teoriye göre dipol momentinin salınım genliğinin sıfır olduğu durumda ışının soğurulma şiddeti de sıfır olacağından geçiş yasaklanır. Benzer şekilde kuantum mekaniksel olarak $\mu_{nm}=0$ olan geçişler de yasaklıdır[12].



Şekil 3.8. Atomlar arası uzaklık ile dipol momentinin değişimi[12]

İnfrared bölgesindeki geçişlerde $\Delta v = \pm 1$ seçim kuralları ideal koşullarda tam harmonik bir salınım yapan sistem için geçerlidir[22]. Bu geçişlere ana tonlar denir. Titreşen moleküllerde harmoniklikten sapmalar da olabilir ve bu yüzden

bazen az bir olasılıkla $\Delta\nu = 2$ veya $\Delta\nu = 3$ gibi geçişler de gerçekleşebilir. Bu geçişlere üst tonlar adı verilir. Bazen de bir fotonla iki ayrı titreşimi birden uyarmak (birleşik ton) veya bir titreşimin enerjisini artırırken ötekinin enerjisini azaltmak (fark tonu) mümkündür. Birleşik ve fark tonlarının gerçekleşme olasılıkları da ana tonlara göre çok azdır. Üst tonlar için ana tonun frekansının katlarına eşit frekanslarda ($2\nu_1, 3\nu_1$), birleşik tonlar için ana tonların frekanslarının toplamı olan frekanslarda ($\nu_1 + \nu_2$) ve fark tonları için ana tonların frekanslarının farkına karşı gelen frekanslarda ($\nu_1 - \nu_2$) fotonlar göndermek gerekir. Üst tonlar ve birleşik tonlar için daha fazla enerjili fotonlar gerektiğinden bu geçişlere yakın infrared bölgesinde rastlanır. Üst, birleşik ve fark tonlarında bu geçişlerin gözlenmesi nedeni ile, $3N - 6$ (veya doğrusal moleküller için $3N - 5$) tane olarak belirlenen absorpsiyon bandı sayısı beklenenden daha fazla çıkabilir. Öte yandan, beklenen sayıdan daha az sayıda band gözlenmesi mümkündür. Örneğin simetrik moleküllerde her titreşim infrared bölgesinde gözlenmeyebilir veya simetri nedeniyle bazı titreşimlerin frekansları birbirine eşit olabilir ve birkaç titreşim aynı dalga sayısında gözlenebilir[10].

Infrared spektroskopik yöntem ile gözlenmeyen titreşimler Raman spektroskopik yöntemle gözlenir. Her iki spektroskopide moleküllerdeki titreşim frekanslarının belirlenmesinde kullanılır.

3.4.2. Raman spektroskopisi

Moleküllerin şiddetli bir monokromatik ışın demeti ile etkileşmesi sırasında, ışık soğurması olayı gerçekleşmiyorsa, ışık saçılması olayı meydana gelir. Işık saçılması sırasında saçılan ışığın büyük bir kısmının enerjisi madde ile etkileşen ışığın enerjisine eşit olur. Bu tür elastik saçılma olayına Rayleigh saçılması denir. Elastik saçılma olayının yanı sıra saçılan ışığın çok az bir kısmı ise molekül ile etkileşmeye giren ışığın enerjisinden daha farklı enerjilerle saçılır. Bu tür elastik olmayan saçılma olayına ise Raman saçılması denir. Raman saçılması sırasında saçılan ışığın enerjisinde, moleküle etkileşen ışığınkine göre oluşan fazlalık veya azlık, ışıkla etkileşen molekülün titreşim enerji düzeyleri arasındaki enerji farkları kadardır. Bu nedenle Raman saçılmasının spektroskopik incelenmesi ile moleküllerin enerji düzeyleri hakkında bilgi edinilir. Bu spektroskopik yöntemle,

Raman spektroskopisi denir[10]. Raman saçılması, kuantum ve klasik teoriye göre açıklanabilir.

Kuantum teorisine göre, $h\nu$ enerjili fotonlar moleküllere çarptığı zaman, iki olaydan biri olabilir. Eğer çarpışma elastik olursa, saçılan radyasyon gelen fotonla aynı enerjiye sahip olur. Diğer yandan eğer çarpışma inelastik olursa, saçılan fotonlar gelen fotonlardan daha yüksek veya daha düşük enerjiye sahip olurlar. Foton ve molekülün kinetik enerjileri toplamı çarpışmadan önce ve sonra aynı kaldığı düşünülür. O zaman enerjinin korunumu yasasına göre

$$h\nu + E = h\nu' + E' \quad (3.12)$$

Burada E molekülün çarpışmadan önceki dönme, titreşim ve elektronik enerjilerini gösterir. E' çarpışmadan sonraki aynı değerleri gösterir. Eşitlik (3.12) düzenlenirse,

$$E - E' / h = \nu - \nu' \quad (3.13)$$

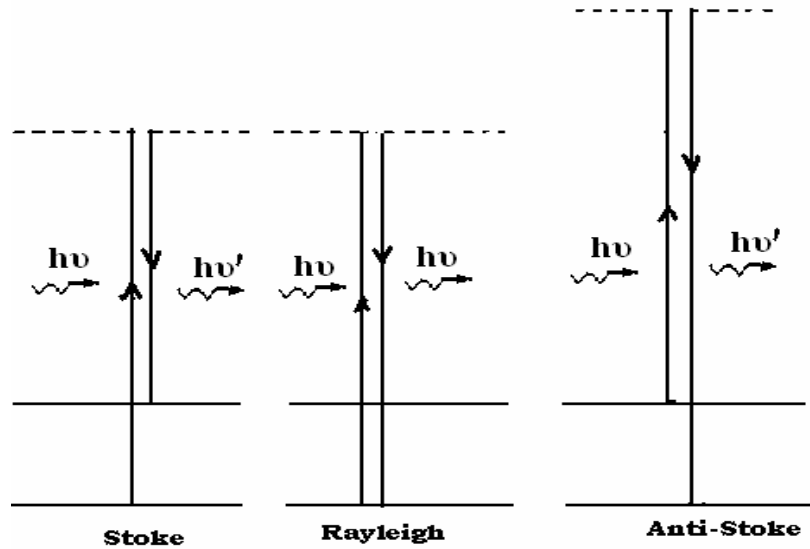
denklemini elde edilir. Saçılan radyasyon

$$E = E' \quad (\nu = \nu') \quad \text{Rayleigh saçılması}$$

$$E > E' \quad (\nu < \nu') \quad \text{Raman saçılması}$$

$$E < E' \quad (\nu > \nu') \quad \text{Raman saçılması}$$

ile sınıflandırılır. Böylece, Raman saçılması durumunda, molekülden enerji alınır veya moleküle enerji verilir. Şekil 3.9 bu etkileşimin enerji seviyelerini gösterir.



Şekil 3.9. Stokes, Anti - Stokes ve Rayleigh saçılmasına neden olan etkileşimler[22]

Bir molekül taban durumundan daha yüksek duruma geçtiği zaman, ilk durumuna veya farklı bir titreşim durumuna geri döner. Önceki durum Rayleigh saçılmasına neden olur. Daha sonraki durum Raman saçılmasını oluşturur[22]. Gelen ışıktan daha düşük frekanslı radyasyon saçılımı, Stokes radyasyonu olarak ifade edilir. Yüksek frekanstaki radyasyon saçılımı anti-Stokes radyasyonu olarak adlandırılır. Stokes durumunda molekül enerjisinde bir artma, anti-Stokes durumunda ise azalma olur. Rayleigh çizgisinin sayısı Stokes çizgisi ve anti-Stokes çizgisinden çok daha fazladır. Stokes radyasyonu anti-Stokes radyasyonundan daha çoktur[15]. Çünkü sıcaklığın bir fonksiyonu olarak molekül enerji seviyelerinin sayısı, Boltzmann dağılımına uyar (moleküller oda sıcaklığında taban durumunda olurlar). Böylece Stokes çizgisi daha yüksek bir sinyalle kaydedilir. Molekül ile fotonun çarpışmasının çoğu elastiktir. Yalnızca 10^6 çarpışmadan biri inelastiktir[17].

Klasik teoriye göre ν_{uy} frekansına sahip bir ışın demetinin, bir analit çözeltisi üzerine geldiğini varsayalım. Bu ışının elektrik alanı E , E_0 dalganın genliği olmak üzere,

$$E = E_0 \cos(2\pi\nu_{uy}t) \quad (3.14)$$

denklemlerle tanımlanır. Işının elektrik alanı analitin bir bağının elektron bulutuyla etkileştiğinde, bu bağda bir m dipol momenti oluşturur:

$$m = \alpha E = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu_{uy}t) \quad (3.15)$$

Burada α , bağın polarizlenebilirliği olarak adlandırılan orantı sabitidir. Bu sabit, söz konusu bağın bir elektrik alan altında deforme olabilirliliğinin bir ölçüsüdür.

Raman aktif olabilmesi için, bir bağın polarizlenebilirliğini gösteren α 'nın çekirdekler arası uzaklığın aşağıda tanımlandığı biçimde fonksiyonu olarak değişmesi gerekir:

$$\alpha = \alpha_0 + (r - r_d) \left(\frac{\partial \alpha}{\partial r} \right) \quad (3.16)$$

Burada α_0 , dengedeki çekirdekler arası denge uzaklığı olan r değerinde bağın polarizlenebilirliğini ve r ise herhangi bir andaki çekirdekler arası uzaklığı göstermektedir. Çekirdekler arası uzaklığın değişimi, ν_0 titreşim frekansıyla

$$r - r_d = r_m \cos(2\pi\nu_v t) \quad (3.17)$$

bağıntısına göre değişir. Burada r_m , denge konumuna göre çekirdekler arası uzaklığın maksimum değerini ifade eder. Eşitlik 3.17'nin 3.16'da yerine koyulmasıyla,

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial r} \right) r_m \cos(2\pi\nu_v t) \quad (3.18)$$

elde edilir. Bundan sonra eşitlik 3.18'i eşitlik 3.15'de yerine koymakla indüklenmiş dipol moment m için bir bağıntı türetilir:

$$m = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_{uy} t) + E_0 r_m \left(\frac{\partial \alpha}{\partial r} \right) \cos(2\pi\nu_v t) \cos(2\pi\nu_{uy} t) \quad (3.19)$$

Trigonometriden,

$$\cos x \cos y = [\cos(x + y) + \cos(x - y)]/2$$

özdeşliğini eşitlik 3.19'da uygulanırsa:

$$m = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_{uy} t) + \frac{E_0}{2} r_m \left(\frac{\partial \alpha}{\partial r} \right) \cos[2\pi(\nu_{uy} - \nu_v)t] + \frac{E_0}{2} r_m \left(\frac{\partial \alpha}{\partial r} \right) \cos[2\pi(\nu_{uy} + \nu_v)t] \quad (3.20)$$

Bu denklemdeki ilk terim, ν_{uy} uyarma frekansında gerçekleşen Rayleigh saçılımını temsil eder. Eşitlik 3.20'nin ikinci ve üçüncü terimleri sırasıyla $\nu_{uy} - \nu_v$ Stokes ve $\nu_{uy} + \nu_v$ anti-Stokes frekanslarına karşı gelir. Burada uyarma frekansı, bağın titreşim frekansı ile değişime uğramıştır. Dikkate değer bir nokta, Raman saçılımı için, bağın polarizlenebilirliğinin uzaklığın fonksiyonu olarak değişmesinin gerekli olmasıdır. Yani Raman çizgilerinin ortaya çıkması için eşitlik 3.20'deki $\partial\alpha/\partial r$ terimi sıfırdan büyük olmalıdır.

Bir Raman spektrumuyla infrared spektrumu arasındaki farklılıklar, temel mekanizmaları aynı titreşim modlara dayalı oldukları halde, mekanik olarak farklı işlemlerden kaynaklandıkları göz önüne alınır. İnfrared absorpsiyonu, molekülün bir titreşim modunun dipol momentte bir değişime veya bununla ilişkili bir yük dağılımına sahip olmasını gerektirir. Ancak ondan sonra aynı frekanstaki ışın, molekülle etkileşime girebilir ve onu uyarılmış bir titreşim haline yükseltir. Bunun aksine saçılım, bir moleküldeki bağın etrafındaki elektronların

dağılımındaki anlık bozulması ve sonra bağın normal haline geri dönüşü sırasında ışının yeniden yayımlanması ile ilişkilidir. Elektron dağılımı bozulmuş olan molekül, geçici olarak polarizlenmiştir. Mekanizmadaki bu temel farklılıktan dolayı, verilen bir titreşim modunun Raman aktivitesi onun infrared aktivitesinden önemli ölçüde farklı olabilir. Örneğin azot, klor veya hidrojen gibi homonükleer bir molekülün gerek denge konumunda, gerekse gerilme titreşimi iki çekirdek arasındaki uzaklıkta bir değişime yol açtığında dipol momenti yoktur. Bu yüzden titreşim frekansında ışın soğurulması gerçekleşemez. Bu tür bir molekülde iki atom arasındaki bağın polarizlenebilirliği, periyodik olarak gerilme titreşimleriyle eş fazlı olarak değişir ve maksimum değerine en büyük ayırmda, minimum değerine ise en fazla yaklaşımda ulaşır. Buna bağlı olarak titreşim modununkine karşı gelen frekansta bir Raman kayması ortaya çıkar.

Simetrik modda iki oksijen atomu, merkezdeki karbon atomundan uzaklaştığında veya ona yaklaştığında dipol momentte bir değişiklik olmaz. Yani bu mod infrared bakımından aktif değildir. Ancak polarizlenebilirlik, titreşimle eş fazlı bir değişim gösterir. Çünkü bağlar uzadıkça bunların elektron dağılımının bozulması kolaylaşır ve kısaldıkça güçleşir. Raman aktivitesi bu mod ile ilişkilidir.

Buna karşılık, karbondioksitin dipol momenti, anti-simetrik titreşim modu ile eş fazlı olarak dalgalanma gösterir. İnfrared absorpsiyon piki bu moddan kaynaklanır. Buna karşılık bağlardan birinin polarizlenebilirliği bağ uzadıkça artar ve diğerinin polarizlenebilirliği azalır, polarizlenebilirlikte net bir değişim olmaz. Böylece antisimetrik gerilme titreşimi Raman bakımından aktif değildir.

Racan ve infrared spektrumlarının bazı kısımları, herbiri bir moleküldeki farklı bir dizi titreşim modu ile ilişkili olarak birbirlerinin tamamlayıcısıdır. Diğer titreşim modları hem Raman hem de infrared da aktif olur[14].

3.5. Grup frekansları

Grup frekansları temel olarak moleküldeki bir grup atomun titreşiminin molekülün geri kalan kısmına ait titreşimlerden nispeten bağımsız olduğu gerçeğine dayanılarak açıklanır. Ortak atomlara sahip bileşiklerin infrared spektrumlarından, bileşiklerin bu atomların grup frekanslarını içeren dar bir

bölgedeki frekansları soğurduğu gözlenmiştir. Grup frekansları moleküler yapıdan hemen hemen bağımsızdır ve bir kaç istisna ile birlikte iskelet modlarınınkinden daha küçük veya daha büyük bölgelere denk gelirler[25].

Grup frekansları bölgesinde, O - H, N - H, C = O, C = C, C - H gibi grupların soğurum bandları bulunur. Bunların teorik soğurum frekansları mekanik titreşim modeli frekansları için geliştirilen bağıntılardan hesaplanabilir. Bu bağıntılarda atom kütleleri ve bağ kuvveti sabitlerinden yararlanılır. Ancak bir bağın titreşim frekansı atomlarından birinin veya her ikisinin yanında bulunan grup veya atomlardan çok etkilenir. Bu nedenle pratik olarak bulunan grup frekansları, teorik olarak bulunanlardan az çok farklı olur. Bundan dolayı bir grup frekansını bir değerle değil, bir aralıkla verilir. Böyle bir aralık Çizelge 3.2’de verildi.

Molekül içerisindeki bir grup, moleküldeki diğer atomlara oranla daha hafif (OH, NH, CN₂, NH₂, CH₃ gibi) veya daha ağır atomlar (Cl, Br gibi) içeriyorsa bu tip grupların molekülün geri kalan kısmından bağımsız olarak hareket ettiği kabul edilebilir. Çünkü bu grupların harmonik titreşimlerinin genliği molekülün diğer atomlarına oranla daha büyük veya daha küçüktür. Grup frekansı temel bir frekans olduğundan aynı grubu içeren farklı moleküllerde grubun karakteristik infrared soğurma bandı hemen hemen aynı frekanstadır.

Grup frekanslarının büyük çoğunluğu 3600-1200cm⁻¹ aralığında, geriye kalanlar da parmak izi aralığında yer alırlar. C-O-C ve C-Cl titreşim frekansları parmak izi aralığında yer alır. Frekansları sırasıyla 1200cm⁻¹ ve 800-700cm⁻¹’ dir.

Grup frekansları parmak izi bölgesinde, titreşim frekansları 1200 - 700 cm⁻¹ arasında olan grup frekansları yer alır. Molekülün yapısında ve bileşiminde meydana gelen küçük değişiklikler, bu bölgedeki absorpsiyon piklerinin büyük ölçüde yer değiştirmesine neden olur. Tek bağların çok büyük bir kısmı bu bölge veya aralıkta soğurum bandları verirler. Bölgenin oldukça dar olması nedeniyle, bu bölgedeki titreşim frekansları birbirlerini çok etkiler (çünkü enerjileri birbirine çok yakındır). Bu nedenle maddelerin spektrumlarında görülen soğurum bandları kompozit bandlardır (sadece bir bağ frekansından ileri gelen saf bir soğurum bandı değildir). Bundan dolayı

spektrumların bu bölgesinden yararlanılarak bilinmeyen maddenin tanınması pek mümkün olmaz. Bu bölgenin böyle kompleks olması IR spektroskopisinin en avantajlı yanlarından birisidir. Çünkü öteki bölgelerden elde edilen bilgiler de dikkate alınarak sonuca gidilebilir[12].

Çizelge 3.2. Grup frekansları[12]

Bağ	Bileşik	Frekans aralığı (cm ⁻¹)	Absorplaması
O-H	Monomer alkoller ve fenoller	3690 - 3590	Değişik
	Hidrojen bağlı alkoller ve fenoller	3600 - 3200	Değişik
	Monomerik karboksilli asitler	3650 - 3500	Orta
	Hidrojen bağlı karboksilli asitler	2700 - 2500	Genişlemiş
C-O	Alkoller, esterler, karboksilli asitler, eterler	1300 - 1050	Şiddetli
N-H	Aminler, amitler	3500 - 3300	Orta
C-H	Alkanlar	2970 - 2850	Şiddetli
C-H	Aromatik halkalar	1470 - 1340	Şiddetli
C-H	Alkenler	3100 - 3010	Orta
		3095 - 3010	Orta
		995 - 675	Şiddetli
C-H	Alkinler (asetilenler)	3300	Şiddetli
C-N	Aminler, amitler,	1360 - 1180	Şiddetli
C=C	Alkenler	1680 - 1610	Değişik
C=C	Aromatik halkalar	1600 - 1500	Değişik
C=O	Aldehitler, ketonlar, esterler karboksilli asitler,	1760 - 1690	Şiddetli
C=N	Schiff bazları	1710 - 1470	Orta
C=C	Alkinler	2260 - 2100	Değişik
C=N	Nitriller	2280 - 2210	Şiddetli
NO ₂	Nitro bileşikleri	1570 - 1500	Şiddetli
		1370 - 1300	Şiddetli
N=N	Azo bağları	1590 - 1620	Orta

3.6. Grup frekansını değiştiren faktörler

Grup frekansını değiştiren etkiler iki grupta toplanır. Bunlar molekül içi ve molekül dışı etkilerdir.

3.6.1. Molekül içi etkiler

Molekül içi etkiler çiftlenim (kapling), komşu bağın kuvvet sabiti etkisi ve elektronik etki olmak üzere üç grupta toplanır.

3.6.1.1. 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 ν_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_2 molekülündeki titreşimlerin birbirini etkilemesi ve iki $A=X$ bağının olması sebebiyle ν_1 frekanslı titreşim bandı yerine ν'_1 ve ν'_2 frekanslı iki titreşim bandının gözlenmesidir. Bu olaya çiftlenim denir[27].

Hipotetik iki atomlu $C = O$ molekülü (karbonmonoksit değil) için esneme titreşimi hesaplanırsa bunun 1871cm^{-1} olduğu görülür. Ancak CO_2 'in spektrumu alındığı zaman 1871cm^{-1} 'de bir şey görülmez. 1337 ve 2349cm^{-1} 'de iki esneme titreşimi bandı görülür. Bunun nedeni CO_2 'deki titreşimlerin birbirini etkilemeleri ve iki tane 1871cm^{-1} titreşiminden ($O = C = O$) 1337 ve 2349cm^{-1} titreşimlerinin meydana gelmesidir. Bu olay çiftlenim ile açıklanır. Çiftlenim sonucu meydana gelen absorpsiyon frekanslarından antisimetrik olanı hipotetik titreşimden büyük, simetrik olanı küçüktür. Çiftlenim çizgisel moleküllerde en fazla, dik moleküllerde ise en azdır[26].

3.6.1.2. Komşu bağın kuvvet sabiti etkisi

Bir bağa komşu olan bağın kuvvet sabitinin küçülmesi o bağın kuvvet sabitinin de küçülmesi ve dolayısıyla titreşimin düşmesine neden olur. Böyle komşu bağın etkisiyle bir bağın frekansının düşmesine komşu bağ etkisi veya mekanik etki denir[26].

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

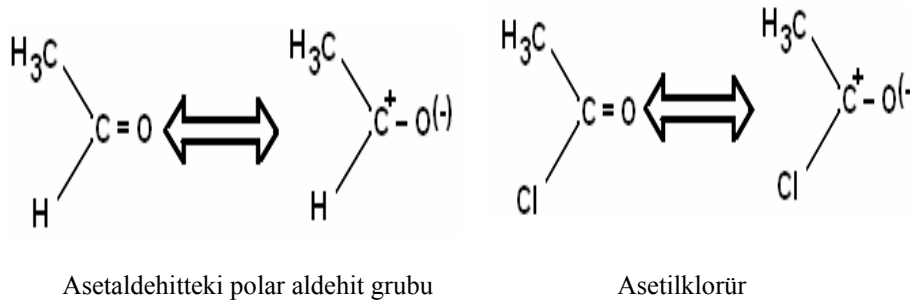
frekanslarında meydana gelen kaymalar çift bağ karakterindeki değişimlerle ilgilidir[25].

3.6.1.3. Elektronik etki

Elektronik etki bağın elektron yoğunluğunda değişiklik meydana getiren etkidir. Elektronik etki ikiye ayrılır.

i) İndüktif etki : Bağ elektronlarının atomlar arasında ortaklaşmasının zincir boyunca atomdan atoma değiştiren etkidir. İndüktif etki ikiye ayrılır.

1) Bağın elektron yoğunluğunu artıran pozitif (+) etki: Bu etkiyi asetaldehit ve asetilklorür de inceleyelim,



Şekil 3.10. Pozitif elektronik etkinin asetaldehitte gösterilmesi[25]

Asetaldehitteki polar aldehit grubu iki rezonans halde bulunur. Gerçek yapı bu iki hal arasında olan bir hibrit yapıdır. Asetaldehitte hidrojen yerine bir klor geçerse, negatif klor atomu bağın elektronlarını kendine doğru çeker. Bunun sonucu karbon etrafında elektron yoğunluğu azalır. Karbon bu elektron noksanlığını gidermek için $C = O$ çifte bağdaki elektronları, aldehitte olduğundan daha çok kendine çekmeğe başlar. Böylece çift bağ karakterini artırır. Bu hal asetaldehitte asetilklorürün karbonil absorpsiyon frekanslarından ve bağ uzunluklarından anlaşılır. Asetaldehit 1730cm^{-1} de absorpsiyon yapar ve bağ uzunluğu $1,207\text{Å}$ dür. Buna karşılık asetilklorür 1802cm^{-1} de absorpsiyon yapar ve bağ uzunluğu $1,185\text{Å}$ dür. Ayrıca asetil klorürdeki $C-Cl$ eğilme titreşimi de $C-H$ den büyüktür. Çünkü $C-Cl$ bağını deforme etmek için daha büyük enerjiye ihtiyaç vardır[16].

2) Bağın elektron yoğunluğunu azaltan negatif (-) etki: Bu etki, molekülde konu olan bağa sahip grubun frekansını azaltır.

ii) Rezonans etki: Bu etki ile moleküldeki çift bağı karakterinin azalmasına ve bağı zayıflamasına neden olur. Bu nedenle düşük frekansa kayma olur ve frekans azalır.

3.6.2. Molekül dışı etkiler

Madde gaz halinde olduğunda molekül normal titreşimini yapar. Fakat madde sıvı haldeyken moleküller birbirlerine yakın oldukları için birbirlerini etkilerler ve frekans kaymaları neden olurlar. Bu nedenle, molekül dışı etkiler dipolar etkilenme ve hidrojen bağıyla etkilenme olmak üzere ikiye ayrılır.

3.6.2.1. Dipolar etkilenme

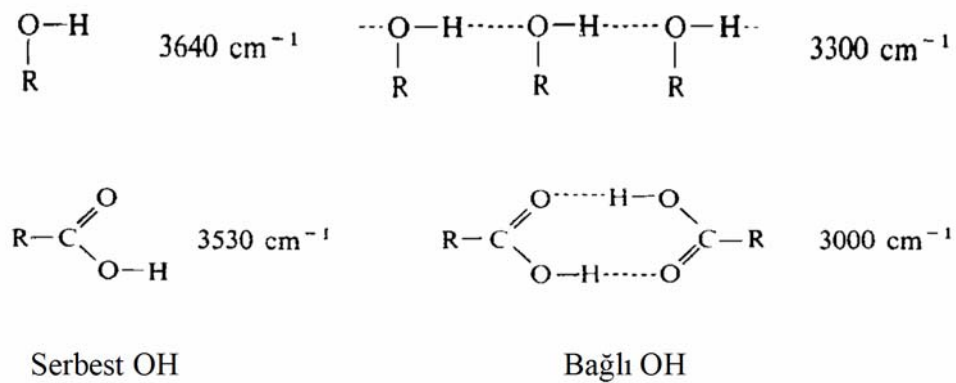
Polar bir molekülün negatif ucuyla diğer bir molekülün pozitif ucunun birbirlerini çekerek etkileşime girmelerine dipolar etkilenme denir. Dipolar etkilenmeyi aseton üzerinde inceleyelim. Aseton karbonilin gaz halindeki titreşimi 1742cm^{-1} sıvı halindeki 1719cm^{-1} dir. Bunun nedeni sıvı haldeyken dipol olan iki C = O grubunun birbirlerini çekmeleridir. Bunun sonucu bağların polarlığı daha da artar ve karbonilin bağı derecesi düşer. Düşme, asetonun sıvı faz spektrumunun karbon tetraklorür içindeki spektrumuyla karşılaştırıldığı zaman da görülür. Bu şekilde meydana gelen kaymalar en çok 25cm^{-1} kadardır.

3.6.2.2. Hidrojen bağı etkisi

Hidrojen bağı X–H molekül grubu ile bir Y atomu arasındaki etkileşim olarak tanımlanır. Bir hidrojen atomu, X–H...Y iki atomu birleştirir. Hidrojen bağı içeren atomlar genellikle F, O, N ve Cl gibi yüksek elektronegatif maddelerdir. X yüksek elektronegatif olduğu zaman, X–H bağı kısmen iyonik karakterdedir. Y'nin elektron verme kabiliyeti daha yüksektir. Bu nedenle daha güçlü hidrojen bağı oluşur. Hidrojen bağı asit grupları FH, OH, NH ve ClH gruplarını içerir. Cl_3CH içindeki CH ve $\equiv\text{C}-\text{H}$ grupları ayrıca zayıf bağı özelliği gösterir. Hidrojen bağı temel gruplar örneğin HF'daki F^- ; H_2O , C=O, H–O–C ve C–O–C'daki oksijen; NH_3 , aminler, ve pyridindeki azotu içerir. Aromatik bileşikler ile onların π elektron bulutları zayıf hidrojen bağına sahiptir.

B...H...B köprüsü, BH bağı ve elektron eksikli B atomu normal hidrojen bağı asitler ile uyum göstermemesine karşın normal hidrojen bağlarıyla (burada X ve Y yüksek elektronegatifite sahip) benzer karakteristiğe sahiptir. X-H...Y hidrojen bağına dört elektron vardır. Eğer Y iyi bir elektron donör ve X elektronegatif olursa bağı olmayan orbital sağlamlaşır. Bağ orbitaline giren B...H...B köprüsünde yalnızca iki elektronu vardır. Bu nedenle ikinci bağı olmayan orbital doldurulmaz. O zaman X ve Y için gereken elektronegatiflik zayıflar.

İnfrared ve Raman spektroskopisi hidrojen bağına tespit etmenin en iyi yoludur. X-H gerilme bandı buhar fazında göreceli olarak şiddetlidir. Yoğun çözeltilerde X-H...Y gibi hidrojen bağı oluşur. O zaman hidrojen gerilme bandı düşük dalga sayılarına kayar. İnfrared ve Raman spektrumları çok daha geniş hale gelir. Şekil 3.11 hidrojen bağı durumlarındaki kaymaları göstermektedir. İnfrared spektrumunda bu band çok daha yoğun olur. Bu kaymalar X ...Y uzaklığı ile bağlantılıdır. Daha küçük uzaklıklarda daha büyük kayma olur. X-H eğilme bandlı hidrojen bağı oluşumunda genellikle dalga sayısı artar. X-H eğilme bandının genişliği ve yoğunluğu hidrojen bağı oluşumunda X-H gerilme bandı kadar çok değişmez. Hidrojen bağı oluşuktan sonra, H...Y hidrojen bağına gerilme ve eğilmeyi içeren yeni düşük frekanslı bandlar görülebilir. Hidrojen bağı çalışmaları ile bazen moleküller arası hidrojen bağına oluşup oluşmamasına göre molekülün yapısına karar verilir[28].



Şekil 3.11. Hidrojen bağı durumlarındaki kaymalar[28]

3.7. Katıların İnfared Spektrumları

Bir molekülün infrared spektrumu onun en belirgin özelliklerinden birisidir. Bu nedenle infrared spektrumları erime noktası, kaynama noktası, elementel analiz sonuçları, kırılma indisi gibi bilgilerle birlikte kullanıldığı zaman molekülün nitel analizi açısından vazgeçilmez bir bilgi kaynağıdır. Moleküllerin en iyi spektrumu gaz halinde alınır. Gaz haldeki moleküller serbestçe dönebilirler ve dönme enerji seviyeleri moleküller arası etkileşimlerden çok az etkilenir. Sıvı veya katı haldeki moleküllerin serbest dönme hareketleri kısmen veya tamamen engellendiği için infrared spektrumlarında dönme bandları gözlenmezken titreşim bandları keskin olarak gözlenir. Gaz haldeki moleküllerde ise titreşim bandları dönme bandları ile modüle olmuştur[29]. Bu nedenle bileşiklerin fiziksel durumuna göre moleküller arası etkileşimler değişeceğinden gaz, saf sıvı, çözelti veya katı fazda alınan spektrumlarda frekans kaymaları veya farklı bandlar ortaya çıkar[30].

Bir molekülün titreşim spektrumu molekülün potansiyel enerji fonksiyonu ile belirlidir. Gaz halindeki molekülün komşu moleküllerle etkileşimi yok denecek kadar azdır. Daha yoğun bir fazda yani katı halde molekülün potansiyel enerji fonksiyonu sadece molekülün iç kuvvet alanına değil aynı zamanda komşu moleküllerin konfigürasyonuna da bağlıdır. Dolayısıyla sıvı veya katı haldeki molekülün titreşim frekanslarında ve şiddetlerinde meydana gelen değişiklikler molekülün çevresine karşı duyarlılığının artmasıyla ilgilidir[30].

Serbest haldeki bir molekülün simetrisi molekülün kristal yapı içinde sahip olduğu simetriden farklıdır. Bu nedenle spektrumda serbest molekül titreşimleri ile birlikte örgü titreşimlerini de gözlememiz gerekir. Sonsuz büyük bir kristal yapıda molekülün ve örgünün titreşim kipleri de sonsuz sayıdadır. Kristal titreşim kipleri kristali oluşturan birim hücrelerdeki titreşim kipleri ile aynı olmalıdır. Bir kristalin normal titreşimleri sadece bir birim hücre içindeki molekülün titreşim kipleri incelenerek bulunabilir.

Kristal içindeki bir molekülün moleküler kuvvet sabitinde küçük değişimler, temel titreşim frekanslarında küçük kaymalara neden olur.

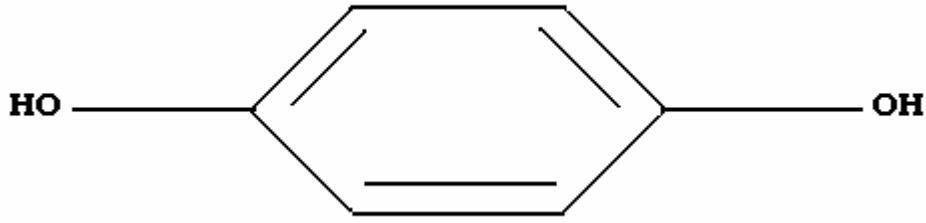
Bu tür kaymalara “statik alan kayması” adı verilir. Molekölün kristal içindeki simetrisine “yer simetrisi (site simetri)” adı verilir. Yer simetri etkisiyle serbest molekül için aktif olmayan bazı titreşim bandları aktif olabileceği gibi serbest molekül için dejenere olan bazı titreşim bandlarında da 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 dejenere 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 [27].

4. KLATRATLAR

Klatratlar, inorganik güçlü konak ve organik uçucu konuk olmak üzere iki bileşenden oluşur[31]. Bu bileşikler kafes şeklinde bir yapıya sahip oldukları için Latince “Clathratus” kelimesinden türemiş olan klatrat adını almışlardır[32]. Klatratlar, katı “konak” moleküller etrafındaki örgü içinde yer alan küçük boşluklarda bulunan “konuk” moleküllerle oluşturulur. Konak moleküllerin bu örgüsüne “klatrat” adı verilir. Yani klatrat iki bileşenli moleküler bir yapıdır. Bu yapıda bileşenlerden biri olan konuk molekül, diğer bileşen olan konak molekülün oluşturduğu kafes örgü ile çevrilidir. Klatratlar düzgün kristalografik yapıya sahip olup, konak örgü ile konuk moleküller arasında kimyasal bir bağ yoktur[33]. Konuk moleküller konak yapıdaki boşlukları ezme, ısıtma ve vakumlama işlemleri sonucunda kolayca terk edebilirler. Konuk moleküller konak yapıdaki boşluklarda farklı oranlarda bulunurlar. Bu nedenle konak yapıdaki her boşluk konuk molekül tarafından doldurulmayabilir.

Powell tarafından ilk önerilen klatrat, $3C_6H_4(OH)_2 \cdot SO_2$ hidrokinon bileşiğidir[6]. Hidrokinon moleküllerinin hidrojen bağları ile birbirine bağlanıp ve bunların birbiri içinden geçmesiyle üç boyutlu aynı yapı ve aynı özellikte iki kristal örgü meydana gelir. Konuk molekül olan SO_2 molekülleri iki kristal örgü arasında oluşan boşluklara yerleşmektedir. Hidrokinon klatratının ilk önce bir kimyasal bileşik olduğunun düşünülmesinden, söz konusu klatratın ezilmesi sırasında kükürtdioksit kokusunun ortaya çıkmasıyla vazgeçilmiştir. Çünkü kimyasal bileşiği meydana getiren moleküllerden herhangi birinin ezme, ısıtma gibi mekanik işlemler neticesinde bileşikten ayrılıp, uzaklaşması mümkün değildir. Şekil 4.1’de Hidrokinon molekülünün yapısı görülmektedir[34]. Yapılan çalışmalarda sülfür dioksitin, hidrokinon klatratı içine hapsedilebildiği ve oda sıcaklığında bir şişede atmosferik basınçta saklanabildiği gözlenmiştir.

Klatratlar uçucu materyallerin saklanması ve karışımların ayrılmasında kullanılabilir. Ayrıca toksin ve zararlı maddeler içeren bir maddeyi saklama ve elde tutma problemlerinde de kullanılabilirler. Örneğin kriptonlu hidrokinon klatratı radyoaktif kriptonu tutmak için kullanılabilir. Vitaminlerin oksitlenmesi klatratlar kullanılarak azaltılabilir. Yağlı asitlerle elde edilen klatratlar vitaminleri oksitlenmekten korumak için kullanılmıştır[27].

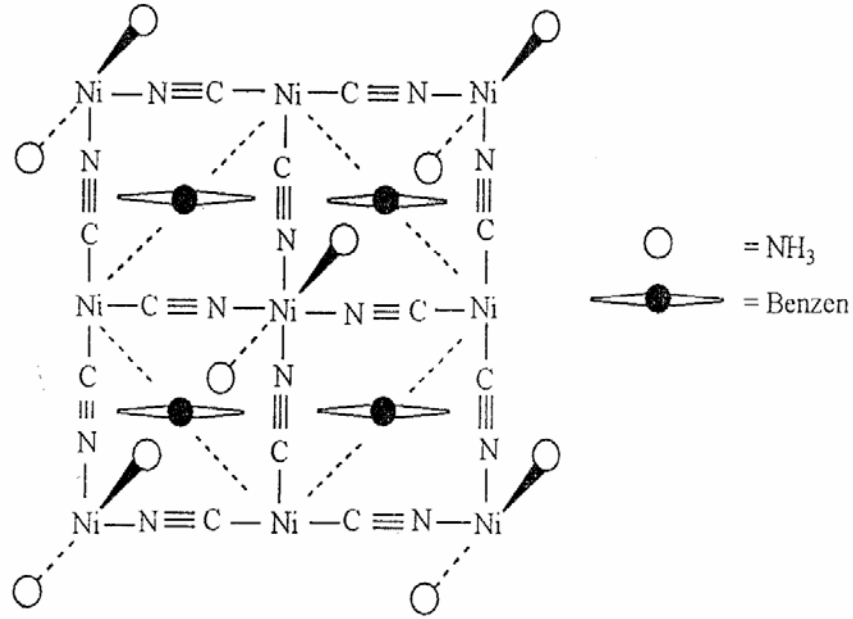


Şekil 4.1. Hidrokinon Molekülünün Yapısı

Klatratlarda belirli yapısal boşlukları dolduran moleküller konuk molekül olabilir. Boşlukların büyüklüğüne bağlı olarak uygun konuk moleküller hapsedilir. Bu yüzden geniş ölçüde moleküller elek olarak kimyasal saflaştırmada ve izomerlerin ayrılmasında kullanılır.

4.1. Hofmann Tipi Klatratlar

Hofman tipi klatratlar 1897 yılında Hofmann ve Küspert tarafından ilk kez hazırlandı[35]. Hofmann tipi klatratlar Hofmann'ın benzen bileşiğinden türetilmiştir. Bu bileşiği Hofmann ve Küspert nikel(II) hidroksitin amonyaklı çözeltisinde soluk menekşe renginde tortu halinde bulmuşlardır. Bir kaç yıl sonra Hofmann'ın çalışma grubu aynı bileşiği nikel(II) siyanürün amonyaklı çözeltisi ile benzeni karıştırarak hazırlamıştır. Benzer bileşikler anilin, pirol gibi küçük konuk moleküllerle de elde edilmiştir[36]. Hofmann'ın düşüncesine göre: $Ni(CN)_2.NH_3.G$ (G: benzen, anilin, pirol..vb) bileşiklerinde kovalent veya koordinasyon bağı (valans kuvveti) meydana gelmez, molekül(G) bir bütün olarak bağlanabilir ve oluşan bileşiğin uzay boşluğunu doldurur. Hofmann'ın bu görüşü, benzen bileşiğini keşfinden yarım yüzyıl sonra, 1942-52 yılları arasında Herbert Marcus Powell tarafından doğrulandı[6]. Genel yapısı $Ni(NH_3)_2Ni(CN)_4.2C_6H_6$ şeklinde olan Hofmann tipi benzen bileşiğinde, konak yapıda iki farklı Ni atomu vardır. Biri Ni_C atomu siyan ligandlarının son karbonu ile tetragonal koordinasyonda diğer Ni_N atomu ise siyan grubunun son azot atomuna bağlanır. Eksenel pozisyonda bağlanan iki amonyak (NH_3) ligandı yapıyı oktahedral düzende tamamlar[35]. Şekil 4.2'de Hofmann'ın benzen klatratının yapısı görülmektedir. Bu yapıda konuk benzen molekülü komşu metal tabakaları arasında oluşan boşlukları doldururlar.

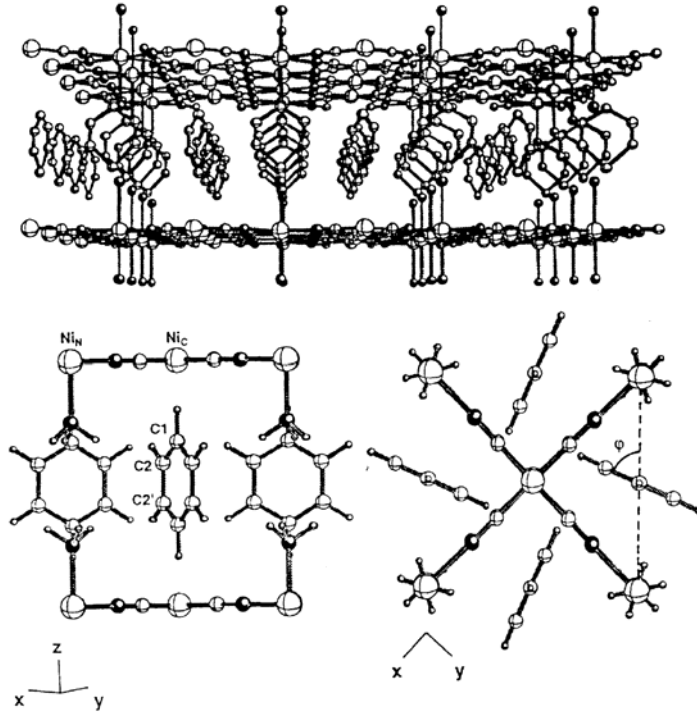


Şekil 4.2 Hofmann'ın benzen klatratının yapısı[4]

Hofman tipi klatratlar $M(\text{NH}_3)_2M'(\text{CN})_4.n\text{G}$ genel formülü ile ifade edilir. Bu yapıda M: oktahedral düzende çevrili iki değerlikli geçiş metallerini (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn veya Cd), M': kare düzlemsel yapıda iki değerlikli bir geçiş metalini (Ni, Pd veya Pt), L: iki tane tek dişli (tek donör atomlu) veya bir tane çift dişli (iki donör atomlu) ligand molekülünü, G: konuk molekül (pirol, benzen ve türevleri, su, aseton gibi) ve n ise konuk molekül sayısını göstermektedir. $M(\text{NH}_3)_2M'(\text{CN})_4.2\text{C}_6\text{H}_6$ tipi Hofmann klatratının yapısı perspektif açısından iki farklı görünümü Şekil 4.3'de gösterilmiştir.

Hofmann tipi klatratlarda NH_3 yerine farklı ligandlar kullanılarak benzer yapıda pek çok yeni klatrat elde edilmiştir. Bu klatratlar $\text{ML}_2M'(\text{CN})_4.n\text{G}$ genel formülü ile ifade edilir. Burada L iki tane tek dişli (monodentate) veya bir tane çift dişli (bidentate) ligand molekülünü gösterir. Hofmann tipi klatratlarda $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ anyonları ML_2^{+2} kationları ile çevrelenerek $[\text{M}-\text{Ni}(\text{CN})_4]_\infty$ polimerik tabakalarını oluşturmaktadır[37]. Bu formülde M altı koordinasyonlu iki değerlikli bir geçiş metalini, M' ise dört koordinasyonlu (kare düzlemsel) iki değerlikli bir geçiş metalini belirtir. G konuk molekülü (benzen, pirol gibi) ve n konuk molekül sayısıdır. Ligand molekülü bu polimerik tabakaların altında ve üstünde yer alır. Farklı ligandlar kullanılarak polimerik tabakalar arasında farklı

boşluklar oluşturulur. Bu tip konak yapılarda oluşan boşluklara uygun büyüklükte organik konuk moleküller hapsedilerek Hofmann tipi klatratlar elde edilir[27,33].

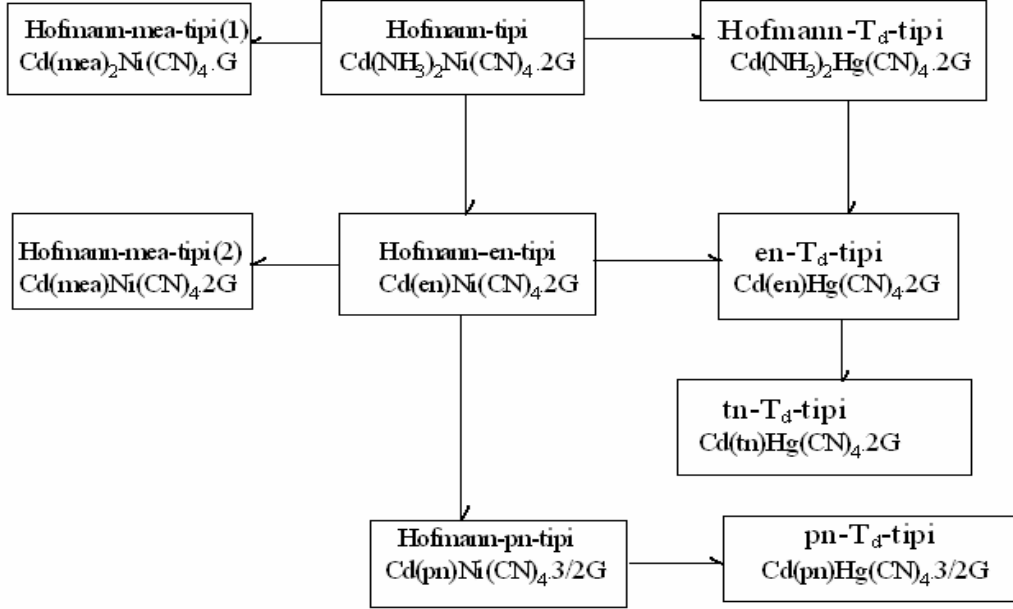


Şekil 4.3. $M(NH_3)_2M'(CN)_4 \cdot 2C_6H_6$ Hofmann tipi klatrat yapının perspektif açısından iki farklı görünümü. Siyah toplar azot atomlarını, büyük beyaz toplar nikel atomlarını ve küçük beyaz toplar karbon atomlarını göstermektedir[35]

4.2. Hofmann Tipine Benzer Klatratlar

$M(L)M'(CN)_4 \cdot nG$ genel formülüne sahip Hofmann tipi klatratların yapısal özellikleri üzerine kurulmuş benzer klatratların çeşitli serileri konak kısımların uygun yer değişimi ile elde edilmiştir. Burada M: oktahedral düzende çevrili iki değerlikli geçiş metallerini (Ni, Mn, Fe, Zn, Co, Cu veya Cd), M': kare düzlem düzende iki değerlikli Ni, Pt, Pd ve tetrahedral düzende Cd, Hg veya Zn olmak üzere geçiş metallerini, L: bir tane çift dişli (iki donör atomlu) yada iki tane tek dişli (tek donör atomlu) ligand molekülünü, G: konuk molekülünü (genellikle anilin, pirol, benzen, benzen türevleri, naftalin, su, aseton, dioksan gibi) ve n ise konuk molekül sayısını göstermektedir. Konuk moleküllerin sayısı (n) yapının çoğunluğunda oluşan ligandların çokluğuna bağlı olarak 2' den 1' e 3/2 adımlarla

kademeli olarak değişir. Hofmann tipine benzer bir çok klatrat türetilmiştir. Hofmann tipi konaklardan türetilmiş konakların hepsi oktahedral düzende çevrili $M = \text{Cd}$ atomu ile sınırlandırılarak bu konak yapıları içeren klatratlar model yapılarıyla birlikte Şekil 4.4'te gösterilmiştir [9].



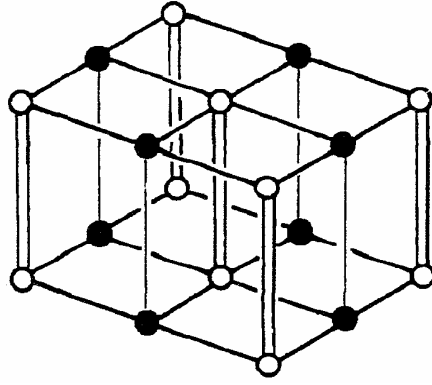
Şekil 4.4. Hofman tipine benzer klatrat türleri[5]

Hofman tipine benzer klatratların türetilme tekniklerinin sınıflandırılması üç yol ile olur.

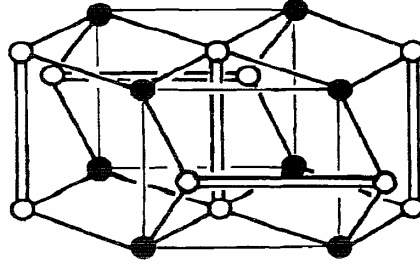
- 1- Bir çift NH_3 ligandı yerine en (etilendiamin), tn (trimetilendiamin), pn (propilendiamin) veya mea (monoetanoldiamin) gibi çift dişli bir ligand kullanmak.
- 2- Kare düzlemsel tetraşyanometalat(II) yerine $\text{Cd}(\text{CN})_4$ veya $\text{Hg}(\text{CN})_4$ gibi bir tetrahedral tetraşyanometalat (II) kullanmak.
- 3- NH_3 ligandı yerine mea gibi bir amin kullanmak. Mea, çift dişli veya tek dişli ligand gibi davranabilir.

Hofman tipine benzer bir çok klatrat türetildi. Bu klatratlar Şekil 4.5'de yapısal modellerle gösterildi. Bu yapısal modeller üç grupta toplanır.

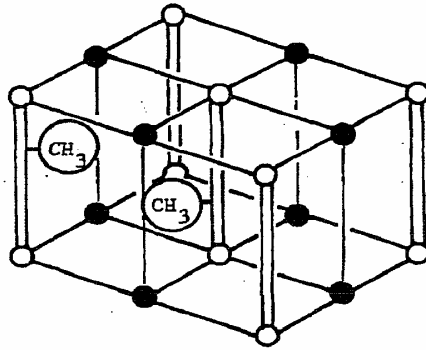
- 1- Hofmann tipi, Hofmann-en-tipi ve Hofmann-mea-tipi(2)
- 2- Hofmann- T_d -tipi, en- T_d -tipi ve tn- T_d -tipi
- 3- Hofmann-pn-tipi[5].



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



2- Hofmann-T_d-tipi, en-T_d-tipi ve tn-T_d-tipi



3- Hofmann-pn-tipi

Şekil 4.5. Hofman tipine benzer klatratların yapısal modelleri. Boş daire altı koordinasyonlu Cd (=M); dolu daire kare düzlemsel veya tetrahedral Hg (=M'); boş sütün bir çift NH₃ ligand veya çift dişli bir ligand; kalın çizgi CN⁻ köprüsü ve ince çizgi boşluk kenarı[5]

4.2.1. Hofmann-en-tipi

Hofmann-en-tipi konak bir çift NH_3 ligandı yerine çift dişli bir en ligandı kullanılarak Hofmann tipi konaktan türetilir. Bu konaklar komşu metal siyanür tabakalarındaki Cd(II) atomları arasında en köprüsüyle birlikte üç boyutlu bir yapıya sahip. Çift dişli davranış, M(en)X_2 ($\text{M} = \text{Cd}$ veya Hg , $\text{X} = \text{Cl}$, Br veya SCN) formülü ile belirtilen iki değerlikli IIB metal kompleksleri bazı katı yapılar için gözlenmiştir.

en köprüsü belirli büyüklükteki konuk moleküllerin hacmine bağlı olarak esneklik gösterir. Hofmann-en-tipi klatratların c-boyutu, Hofmann tipi $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{G}$ olandan daha küçüktür. Etkileşim tabakalar arasındaki köprüleri ile olur. Bu nedenle Hofmann-en-tipi konak, konuk olarak anilin molekülünü yapı içinde tutmayabilir. Tek kristal yapı analizi benzen ve pirol klatratları için yapılmıştır. Buna göre benzen klatratı P4/m uzay grublu tetragonaldır ve Hofmann tipine benzer dikdörtgenler prizması boşluğuna sahiptir. Buna karşın pirol klatratı ortorombik bir yapıda kristalleşir (uzay grubu; Pmmm) ve deformasyon derecesi çok küçüktür.

Üç boyutlu konak yapıya rağmen, Hofmann-en-tipi klatratlar karasızdırlar ve Hofmann tipi klatratlara benzer bir şekilde çevre koşulları altında konuk molekülleri yavaş yavaş salarak ayrışır. Hofmann-en-tipi klatratın yapı modeli Şekil 4.5’de gösterilmiştir.

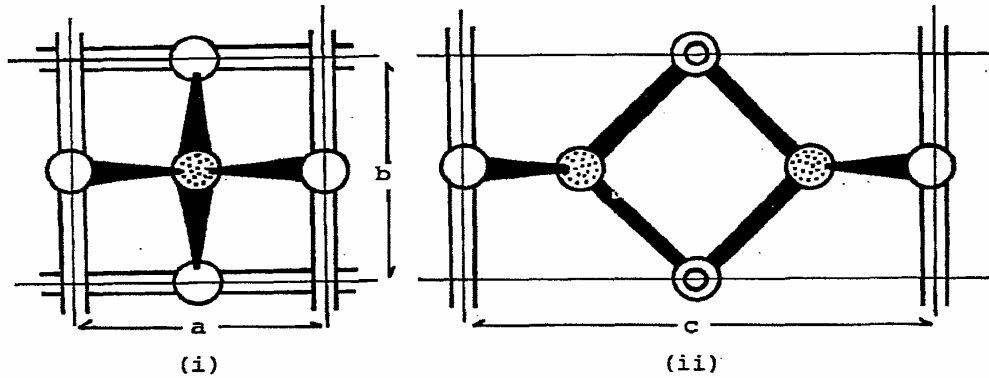
4.2.2. Hofmann- T_d -tipi

Hofmann tipi ve Hofmann-en-tipi klatratlarda kare düzlemsel $\text{Ni}(\text{CN})_4$ yerine tetrahedral $\text{M}'(\text{CN})_4$ ($\text{M}' = \text{Cd}$, Hg ve Zn) kullanılarak Hofmann- T_d -tipi klatratlar elde edilir. Hofmann- T_d -tipi klatratlar genel formülü $\text{ML}_2\text{M}'(\text{CN})_4$ ile verilir[6,38]. Burada M, divalent metal atomu ($\text{M} = \text{Mn}$, Co , Cu , Ni , Cd), L ise ligand molekülüdür. Bu yapı, a ve b eksenleri boyunca uzanan sonsuz $-\text{M}-\text{L}_2-\text{M}-\text{L}_2-\text{M}-$ zincirden oluşur ve $\text{M}'(\text{CN})_4^{-2}$ iyonları M atomlarına N ucundan bağlanarak ardı ardına gelen $-\text{M}-\text{L}_2-\text{M}-\text{L}_2-\text{M}-$ zinciri arasını düzenlerler. Ligand molekülleri M metal atomuna direk olarak, 4CN grubu ise her biri diğerine karşılıklı olarak bağlanmıştır. Ligand molekülleri iyi koordinasyon özelliklerine sahip elektron donör azot atomu içermektedir fakat elektron donör

oksijen atomu içeren çok sayıda ligand maddede vardır. Hofmann- T_d -tipi yapı konuk moleküller için α ve β diye iki çeşit boşluk sağlar. β boşluğu biprizmatik şekline sahip olurken, α boşluğu Hofmann tipi konaklarda dikdörtgenler prizmasına benzer şekle sahiptir[39,40]. α ve β boşlukları Şekil 1.2’de gösterilmektedir[9]. Çeşitli büyüklüklerdeki konuk moleküller bu boşluklara yerleşerek Hofmann tipi klatratları oluştururlar.

4.2.3. Hofmann-en- T_d - tipi ve tn- T_d -tipi

Hofmann- T_d - tipi konaklardan, bir çift NH_3 ligandı yerine bir en ve bir tn ligandı geçmesiyle en- T_d - tipi ve tn- T_d -tipi konaklar elde edilir. Çift dişli en ve tn ligandları tetrahedral kısımlarının yapılması ile üç boyutlu konak yapı kuvvetlenir. Tetragonal yapıda kristalleşen $Cd(en)Cd(CN)_4$ klatratının yapısı Şekil 4.6’da gösterilmektedir[5].



Şekil 4.6. $Cd(en)Cd(CN)_4 \cdot C_6H_6$ tetragonal birim hücrenin yapısal modeli (i) c-ekseni ve (ii) a-ekseni boyunca izdüşümler. Boş daire altı koordinasyonlu Cd, gölgeli daire tetrahedral Cd, ince çizgi en köprüsü, koyu çizgi CN köprüsü[5]

Benzen ve anilin klatratları Hofmann- T_d - ve en- T_d - tipi konaklar için bulunabilir. Kısa en köprüsü nedeniyle Hofmann-en- T_d - tipi konaklarda konuk olarak anilini yerleştirmek zor olmasına rağmen, en- T_d - tipi konağa da anilin yerleşebilir. Tetrahedral $Cd(CN)_4$ yapıyı içeren kafes, α ve β boşluklarına hidrojen bağlı çift anilin moleküllerini yerleştirmek kafes yapıyı bozduğu için Hofmann en tipin’den daha fazla bükülür[6].

en- T_d -tipi ve tn- T_d -tipi konakların üç boyutlu yapısı Hofmann tipi ve Hofmann-en-tipi konaklardan daha sağlamdır. en- T_d -tipi ve tn- T_d -tipi klatrat çevre

şartları altında yüzeyde yavaş yavaş ayrışma olmasına rağmen, konuk molekülleri tamamen uzaklaştırmak için toz numuneyi 80°C’de bir hafta tutmak gerekir.

Tetrahedral kısmılı konaklar, Hofmann-T_d-tipi, en-T_d-tipi tipi ve tn-T_d-tipi konaklar sıvı azot sıcaklığında γ -ışıması ile hapsedilmiş benzen moleküllerinden türetilmiş C₆H₇ ana maddelerini stabilize eder. C₆H₇ ana maddeleri 300 K’den 423 K’e kadar esr spektral yoğunluğunda herhangi bir bozulma olmaksızın uzun süre dayanırlar. 423 K’nin üzerindeki sıcaklıklarda ise klatrat termal olarak ayrışır[6].

4.2.4. Hofmann-pn-tipi ve pn-T_d-tipi

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

Hofmann-en-tipi ve en-T_d-tipi klatratlarda en’nin yerine pn kullanılarak Hofmann-pn-tipi ve pn-T_d-tipi klatratlar Cd(pn)M'(CN)₄.3/2G bileşimine sahip olarak elde edildi. Burada Hofmann-pn-tipi klatrat için M'=Ni, Hofmann-pn-T_d-tipi klatrat için M'=Cd veya Hg, G=C₄H₅N, C₄H₄S, veya C₆H₆ olur. N=3/2 sayısı konak yapıdaki dört boşluktan birini konuk pirol molekülünün yerine iki pn molekülünün iki metil grubuyla doldurduğu anlaşılır. pn ligandı ile ilgili atomik parametrelerle herhangi bir tatmin edici noktaya karar verilemez. İki pn molekülünün iki metil grubu ve konuk pirol tarafından doldurulan boşluklar için hesaplanan elektron yoğunluğu pn ve pirol molekülünün istatistiksel dağılımı göz önüne alınarak yorumlanır. Her boşluk kristallografik olarak eşit olduğu için, pirol molekülü %75’ ini doldurma faktörüne ve iki metil grubu %25’ini doldurma faktörüne sahiptir[6].

4.2.5. Hofmann-me-a-tipi(1) ve Hofmann-me-a-tipi(2)

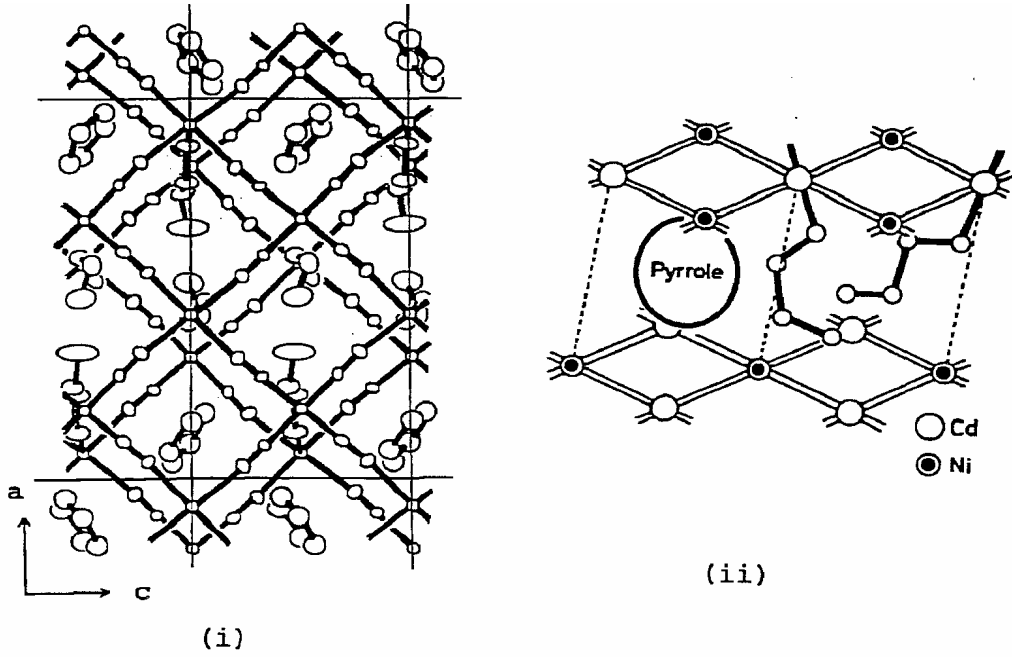
Mea ligandları en ligandlarındaki N-C-C-N zincirine benzer N-C-C-O iskelet zincirine sahip olduğu için Hofmann-en-tipine benzer yapıda yeni bir konak bulunabildiği beklenir. Pirol klatratı Çizelge 4.1’de gösterildiği gibi

$\text{Cd}(\text{mea})_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ bileşimini destekleyen analitiksel sonuçları vermiştir. Çizelge 4.1’de bulunan N, Cd ve Ni verileri $\text{Cd}(\text{mea})_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ klatratını desteklemektedir. C ve H değerlerindeki sapmalar örnek için kabul edilebilir durumdadır. Hofmann tipi ve benzer klatratların toz örnekleri H değerinde aşırı fazla ve C değerinde eksik analitiksel sonuçlar verir. $\text{Cd}(\text{mea})_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ klatratının yapısı Şekil 4.7’de gösterilmektedir. Cd atomu iki NH_3 ’ün azot atomu ile Hofmann tipine benzer ters konfigrasyonlu iki mea azotu ile sarılır. İki mea molekülü aynı değildir. Konuk pirol molekülü yerine bir boşluğu dolduran mea molekülünün çifti arasında hidrojen bağları olabilir. Şekil 4.7(ii)’de gösterildiği gibi bir boşluk bir pirol molekülü tarafından diğer bir boşluk mea moleküllerine ait hidroksil etil grubu tarafından çevrilir. Mea moleküllerinden biri her bir boşluğu bölen b-ekseni boyunca bir sütun olarak davrandığı görünür. Diğer mea molekülü boşluk içinde yılan gibi bükülür. Konağın zikzaklı yapısı kristal yapıyı tutması için pirol molekülü ve hidroksil etil grupları arasındaki hacim dengesizliğini ortadan kaldırır.

Çizelge 4.1. $\text{Cd}(\text{mea})_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ için analitik sonuçlar yüzdesi [6]

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

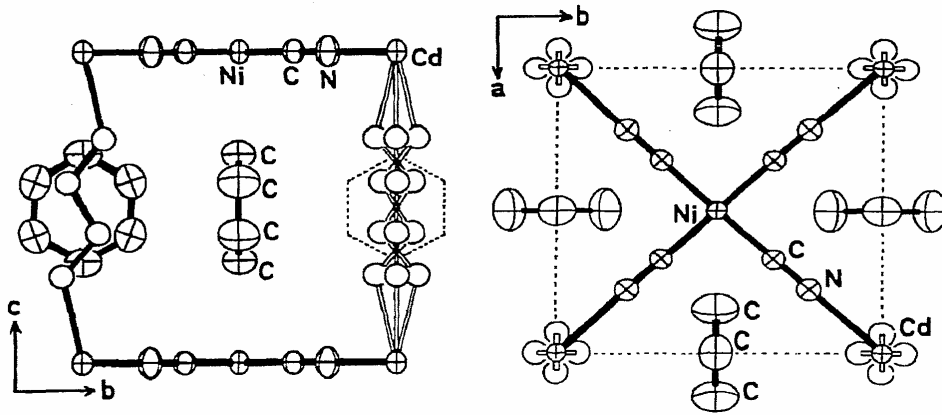
Diğer yandan benzen klatratın Hofmann-en-tipine benzeyen başka bir yapısı vardır. Hofmann-mea-tipi ve Hofmann-en-tipi klatratların kristalografik verileri Çizelge 4.2’de karşılaştırılmıştır. Belirlenen uzay grubu farklı olmasına karşın tiyofen klatratı pirol klatratı ile aynıdır. Ancak benzen klatratı pirol ve tiyofen klatratlarından oldukça farklıdır. Fakat birim hücre boyutlarında Hofmann-en-tipi benzen klatratlarına benzer. Yapısı Şekil 4.8’de gösterildiği gibi Hofmann-en-tipi benzen klatratlarına benzer[6]. Bu yapı işgal faktörü %25 olan her bir iskelet atomu için dört eşit durum kabul edilerek çizilmiştir. Mea ligand paralel yüzeyli komşu metal siyanür tabakalardaki iki Cd atomunu çift dişli olacak şekilde bağlar.



Şekil 4.7. $\text{Cd}(\text{mea})_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot \text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ klatratının yapısı i) b-ekseni boyunca görüntü, ii) $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ ve mea molekülleri tarafından doldurulan boşlukların örnek modeli[6]

Çizelge 4.2. Hofmann-mea-tipi(1), Hofmann-mea-tipi(2) ve Hofmann-en-tipi klatratlar için kristallografik veriler[6]

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



Şekil 4.8. $\text{Cd(mea)Ni(CN)}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ 'nin yapısı[6]

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

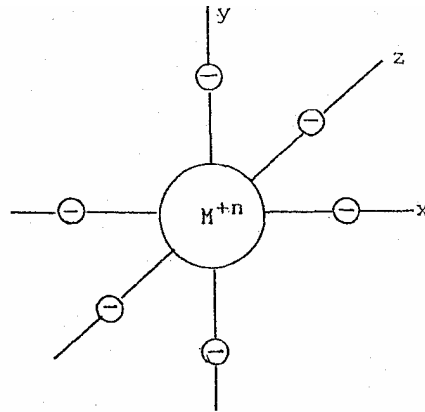
- i) Mea' nın oksijen ucu bir bağlantı kenarı olarak azot ucundan daha az aktiftir.
- ii) Benzen klatrat öyle kararsızdır ki kristalleri sadece 4-5 °C'deki bir dondurucuda hazırlanabilir. Benzen klatrat bir benzen-ksilol karışımı ile bağlantı halinde olsa bile oda sıcaklığında derhal ayrışır. Bu klatratın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

4.3. Kristal Alan Teorisi ve Ligand alan Teorisi

Kimyasal bileşiklerin valans bağı teorisi ve elektrostatik teoriyle açıklanamayan bazı özelliklerini açıklayabilmek amacıyla 1929 yılında Bethe tarafından kristal alan teorisi geliştirildi. Bu teori ile komplekslerin, magnetik özellikleri, termodinamik özellikleri, uygun olan koordinasyon sayısı, absorpsiyon spektrumları ve dayanıklılıkları açıklanabildi. Ayrıca teori kantitatif hesaplamalar yapmağa da elverişlidir[41,42].

Kristal alan teorisi de elektrostatik teori gibi ligandların üstündeki yükü, nokta yük veya nokta dipol ve merkez atomuyla ligand arasındaki bağda tamamen iyonik kabul eder. Elektrostatik teoriden farklı olarak merkez atom üzerindeki d orbitallerinin (veya f orbitallerinin) ligandların statik elektrik etkileri altında farklı enerji seviyelerine ayrıldığını farzeder.

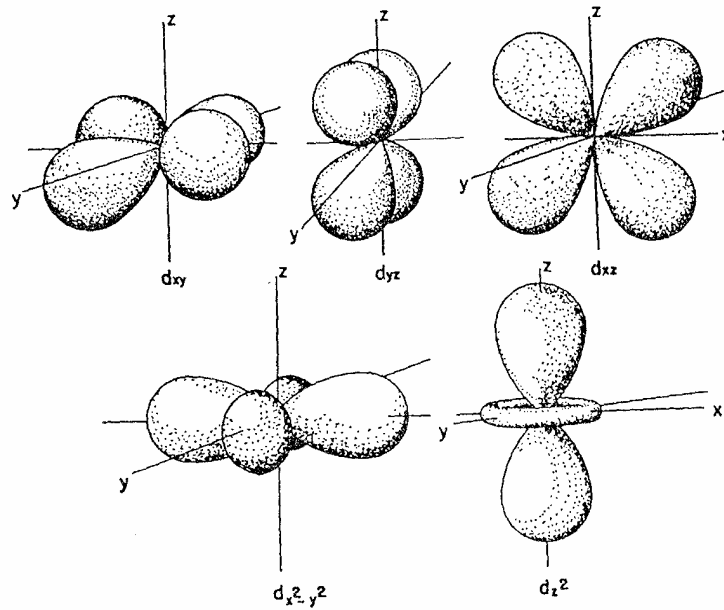
d orbitallerinin şekilleri nokta yük kabul edilen ligandların statik etkileri altında pek değişmez ama enerjileri büyük ölçüde değişir (d orbitalleri elektrik ve manyetik alan yokluğunda verilen kuantum seviyelerindeki enerjileri eşittir). Bu değişim şu şekilde olur. Boşlukta gaz halinde bir M^{+n} iyonu bulunsun. Bu iyonun yükleri nokta halinde olan 6 tane ligand Şekil 4.9'da gösterildiği gibi yaklaşsın. Ligandlar birbirlerini ittiklerinden M^{+n} katyonuna birbirlerine en uzak olacak şekilde, başka bir deyimle birbirine dik olan 3 eksen yönünde yaklaşsınlar. Bu yaklaşımdan d orbitalleri nasıl etkilendiğini uzaydaki yönelmelerinden anlamak mümkündür. Şekil 4.10'da d orbitallerinin eksenlere göre durumları gösterilmektedir. Böyle bir yaklaşımdan bütün d orbitalleri etkilenir. Uzayda yönelimler gereği en çok d_z^2 , $d_{x^2-y^2}$ orbitalleri etkilenir. Çünkü ligandın geliş doğrultusunda uzanan orbitaller ligandlar arasında uzananlara göre enerjisi yükselir. Bundan dolayı sistemin enerjisi artar. Fakat katyonla ligandlar arasında bağların meydana gelmesiyle sistemin enerjisi tekrar düşer. Bu nedenle M^{+n} atomunun enerjisi farklı iki gruba ayrılır. Şekil 4.11'de oktahedral yapıya özgü enerji seviyeleri ile birlikte farklı yapılar içinde enerji seviyeleri verilmektedir[41,42].



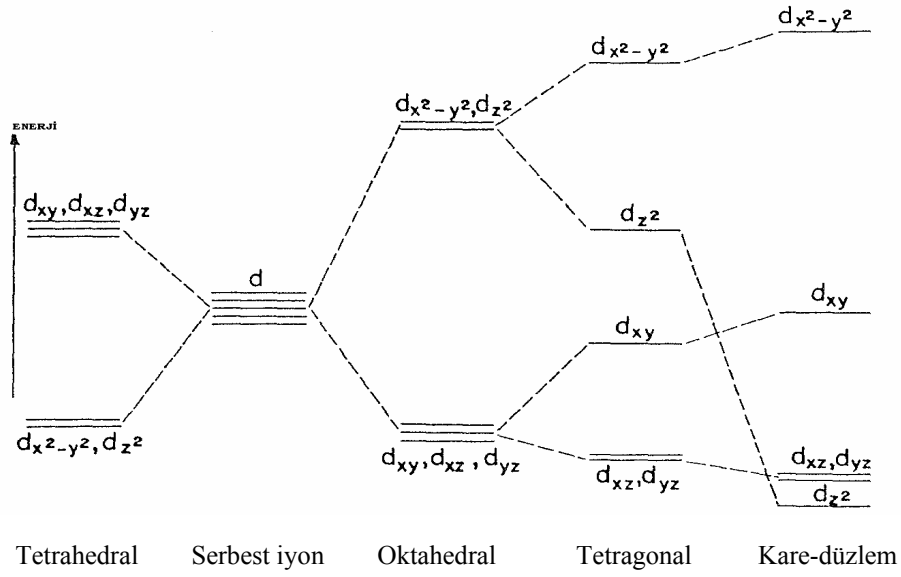
Şekil 4.9. Boşlukta ve gaz halinde bulunan bir M^{+n} atomuna altı ligandın yaklaşması[41]

Oktahedral düzende dz^2 ve $d_{x^2-y^2}$ orbitallerini içeren enerjice daha yüksek (daha az dayanıklı) ve d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} orbitallerini içeren enerjice daha düşük (daha dayanıklı) gruplardır. Böyle bir olaya kristal alan yarılması denir. Kristal alan yarılmasında bu iki grup arasındaki enerji farkı $10 Dq$ ile gösterilir. Bu enerji miktarı kompleksten komplekse değişmektedir. Böyle enerji seviyelerin ikiye yarılması inorganik komplekslerin spektrumlarının ve manyetik özelliklerinin açıklanmasına yardım eder.

Kristal alan ve moleküler orbital teorilerinin birleşmesinden oluşan gelişmiş teoriye ligand alan teorisi denir. Ligandlar, metal atom veya iyonlarına nötral molekül veya iyon gruplarının doğrudan bağlı olmasına ligand veya donör grupları olarak adlandırılır. Onlar merkez iyonu sararlar[42]. Ligand alan teorisi, merkez atomla ligand atomları arasında pi bağlarının da meydana geleceğini kabul eder. Bu bağ merkez atomunda bulunan bir d orbitaliyle ligand atomlarında bulunan bir orbital arasında meydana gelir ve bu bağın elektronları merkez atom tarafından temin edilir. Böylece karbonmonoksit gibi nötral bir ligandın florür, klorür gibi yüklü ligandlardan daha kuvvetli olduğu anlaşılır. Ligand atomlarında bulunan her orbital geometrisi böyle bir bağ vermez. Verebilmesi için simetrisinin merkez atomun simetrisine uygun olması gerekir[41].



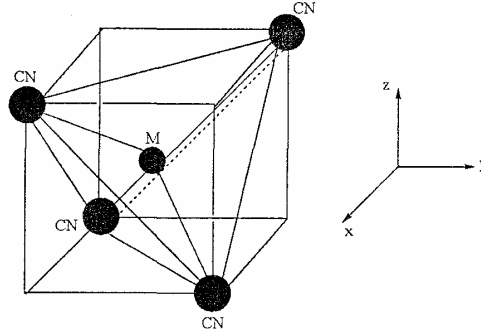
Şekil 4.10. d orbitallerinin eksenlere göre durumları[42]



Şekil 4.11. Ligand alanındaki d orbitali yarılmaları[42]

4.4. $M(CN)_4^{-2}$ (M = Cd, Hg) İyonlarının Temel Titreşimleri ve Simetri Türleri

$M(CN)_4^{-2}$ iyonunda Hg veya Cd atomları tetrahedral bir şekilde dört siyan grubunun karbon atomları ile çevrilir[43]. Şekil 4.12'de bu iyonun tetrahedral yapısı gösterilmiştir.



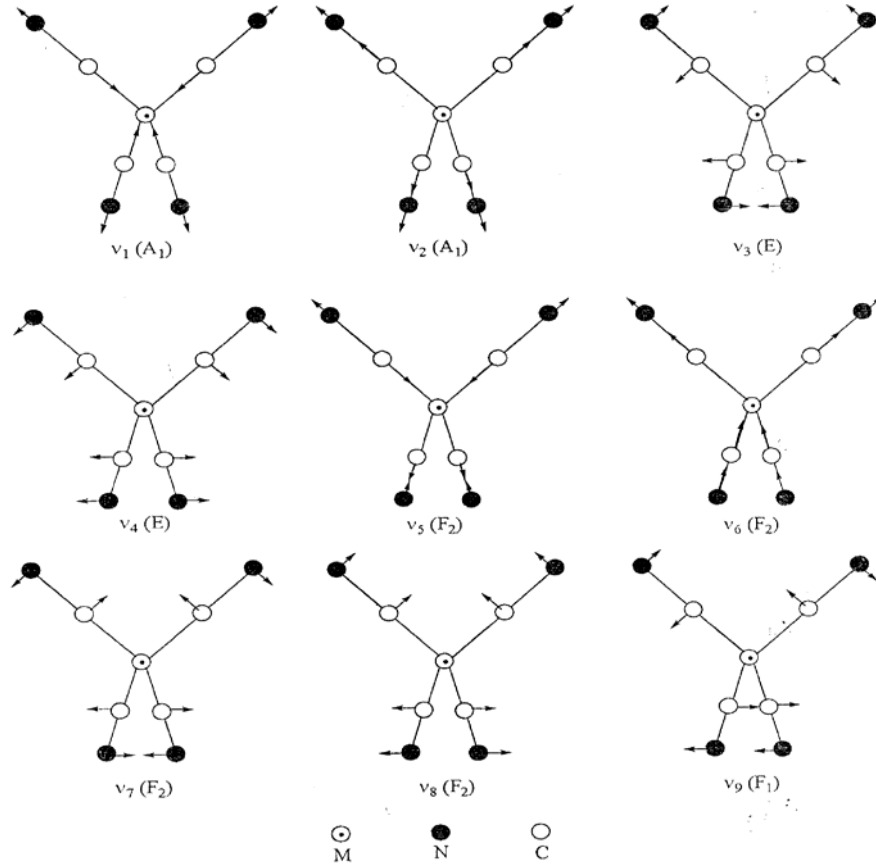
Şekil 4.12. $M(CN)_4^{-2}$ (M = Cd, Hg) iyonunun tetrahedral yapısı [9]

$M(CN)_4^{-2}$ iyonu açılı bir molekül olduğu için 21 tane temel titreşime sahiptir. Bu temel titreşimlerinin simetri türlerine dağılımı $2A_1, 2E, F_1$ ve $4F_2$ şeklindedir. $M(CN)_4^{-2}$ iyonunun A_1 ve E simetri türündeki titreşimleri sadece Raman aktif ve F_2 simetri türündeki titreşimleri ise hem Raman hem de infrared aktif titreşimlerdir. $M(CN)_4^{-2}$ iyonunun temel titreşimlerinin ve simetri türlerinin

tanımlanması Çizelge 4.3'de, bu temel titreşimlerin ve simetri türlerinin gösterimi ise Şekil 4.13'de verilmektedir [9].

Çizelge 4.3. $M(CN)_4^{-2}$ ($M = Cd, Hg$) iyonunun temel titreşimlerinin ve simetri türlerinin tanımlanması [9]

Titreşim	Titreşim Modu	Simetri
ν_1	$\nu_s(C \equiv N)$, simetrik $C \equiv N$ gerilmesi	$A_1(R)$
ν_2	$\nu_s(M-C)$, simetrik $M-C$ gerilmesi	$A_1(R)$
ν_3	$\delta(M-C \equiv N)$, $M-C \equiv N$ açılı bükülme	$E(R)$
ν_4	$\delta(C-M-C)$, $C-M-C$ açılı bükülme	$E(R)$
ν_5	$\nu_a(C \equiv N)$, asimetrik $C \equiv N$ gerilmesi	$F_2(IR, R)$
ν_6	$\nu(M-C) + \delta(M-C \equiv N)$, $M-C$ gerilme ve $M-C \equiv N$ açılı bükülme	$F_2(IR, R)$
ν_7	$\nu(M-C) + \delta(M-C \equiv N)$, $M-C$ gerilme ve $M-C \equiv N$ açılı bükülme	$F_2(IR, R)$
ν_8	$\delta(C-M-C)$, $C-M-C$ açılı bükülme	$F_2(IR, R)$
ν_9	$\delta(M-C \equiv N)$, $M-C \equiv N$ açılı bükülme	$F_1(-)$



Şekil 4.13. $M(CN)_4^{-2}$ ($M = Cd, Hg$) iyonunun temel titreşimleri ve simetri türleri[9]

5.DENEYSEL ÇALIŞMA

Bu bölümde başlangıç maddelerinin ve klatratların elde edilmesi, kullanılan cihazlar ve teknikler, elde edilen maddelerin kimyasal analizleri ve spektrumları ile ilgili bilgiler verilmektedir.

5.1.Başlangıç Maddelerinin ve Hofmann-T_d-Tipi klatratların elde edilmesi

Bu çalışmada genel formülü Ni(CBA)₂Hg(CN)₄.nG; (G= benzen, 1,2-diklorobenzen, 1,3-diklorobenzen; n=konuk molekül sayısı) olan Hofmann-T_d-Tipi klatratlar elde edildi. Klatratların elde edilmesinde başlangıç maddesi olarak K₂Hg(CN)₄ bileşiğinden yararlanılmıştır.

5.1.1. K₂Hg(CN)₄ bileşiğinin elde edilmesi

632.5 mmol (31 g) NaCN tuzu 50 mL suda çözülerek üzerine 303 mmol (90 g) HgSO₄ tuzu az miktarlarda, kısım kısım ilave edildi. Karışım sarı renk kaybolana kadar su banyosunda karıştırıldı. Oda sıcaklığında soğutularak elde edilen katı kütleye 200 mL MeOH ilave edildi ve ısıtılarak karıştırıldı. MeOH içinde çözünen Hg(CN)₂ süzülerek alındı ve sıcak su banyosunda kurutuldu. Elde edilen Hg(CN)₂'den 200 mmol (50.5 g) tartılıp 400 mmol (26 g) KCN'nın sulu çözeltisine ilave edildi. Sıcak su banyosunda kurutularak K₂Hg(CN)₄ elde edildi.

5.1.2. Ni(CBA)Hg(CN)₄.nG klatratlarının elde edilmesi

1 mmol K₂Hg(CN)₄ su içinde çözüldü. Manyetik karıştırıcı da karıştırılırken üzerine 4 mmol benzen konuk molekülü ilave edilerek karıştırılmaya devam edildi. Karıştırma işlemi devam ederken suda çözeltisi hazırlanmış 1 mmol NiCl₂ karışıma eklendi. Son olarak ligand molekülü olan siklobütülin karışıma ilave edildi ve manyetik karıştırıcı ile bir hafta karıştırılarak klatrat elde edildi. Aynı işlem 1,2-diklorobenzen için de tekrarlandı. 1,3-diklorobenzen manyetik karıştırıcıda karıştırılırken suda çözeltisi hazırlanmış 1 mmol NiCl₂ karışıma eklendi ve karıştırma işlemi devam ederken suda çözeltisi hazırlanmış 1 mmol K₂Hg(CN)₄ karışıma eklendi. Son olarak 1 mmol siklobütülin ligandı karışıma eklendi ve manyetik karıştırıcı ile bir hafta karıştırılarak klatrat elde edildi.

Elde edilen klatratlar üç defa distile saf su, iki defa etil alkol ve bir defa da eterle yıkandıktan sonra içerisinde ilgili konuk molekül bulunan desikatörlerde kurumaya bırakıldılar. Elde edilen klatratların mor rengi aldıkları görüldü.

5.2. Kullanılan Teknik ve Cihazlar

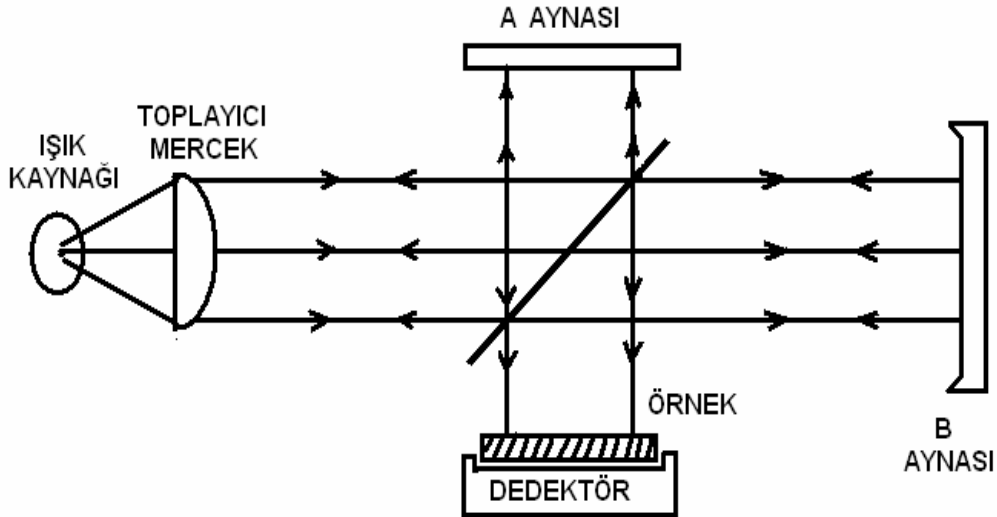
Bu çalışmada elde edilen klatratların infrared spektrumları Anadolu Üniversitesi Bitki İlaç ve Bilimsel Araştırma Merkezinde bulunan Perkin-Elmer FT-IR 2000 (Fourier Transform Infrared) spektrometresi ile (4000-400) cm^{-1} bölgesinde kaydedilmiştir. Örneklerin infrared spektrumları süspansiyon haline getirme tekniği kullanılarak alınmıştır.

5.2.1. FT-IR spektrometresi

Fourier-transform tekniğın de moderin bilgisayar teknolojilerinin kullanılması çok miktardaki verilerin kontrol edilmesi ve depolanmasını sağladığı için IR spektroskopisinin gelişmesine neden oldu. Bu nedenle geleneksel spektrometrelerden üstündür[44]. Bu Spektrometrelerde, bazı özel yöntemler kullanarak tüm frekanslardaki bilgileri aynı anda elde etmek de mümkündür. Bu tür spektrometrelerde monokromatör kullanılmaz ve ışık kaynağından gelen tüm frekansların örnek ile aynı anda etkileşmesi sağlanır ve tüm frekanslar kapsayan bu bilgilerin zamanla değişimi izlenir. Bu uygulamada, frekans ölçeği yerine zaman ölçeğinde elde edilir. Zaman ölçeğinde elde edilen bilgiler interferogram adını alır. İnterferogram, alışılan soğurum spektrumunun Fourier transformudur. Alette bulunan bir bilgisayarda ters Fourier transformu adını alan bir matematiksel işleme interferogram frekans ölçeğindeki bilgilere dönüştürülür. Böylece alışılan türdeki soğurum spektrumu elde edilmiş olunur. Bilgisayarın bir başka rolü de, zaman ölçeğindeki spektrumu birçok kez elde etmek, bu bilgiyi belleğinde biriktirmek ve böylece toplam sinyalin elektronik gürültüden bağımsız bir şekilde ölçümünü sağlamaktır.

Fourier transformlu spektrofotometrelerde, Michelson interferometresi adı verilen ve Şekil 5.1'de görülen bir düzenek kullanılır. Işın demeti, bu düzeneğin ortasına yerleştiren yarı geçirgen bir yüzey yardımıyla şiddetleri birbirine eşit iki demete ayrılır. Bu ışınlardan birisi, A ile gösterilen sabit aynaya kadar yol alır ve

buradan yansiyarak örneğe ulaşır. Işığın öteki kısmı, belli bir frekansla titreşen ve yerini periyodik olarak birkaç mm kadar değiştiren hareketli bir B aynasından yansiyarak örnekle etkileşir. Böylece örneğe ulaşmadan önce, ışığın A aynasından yansıyan demeti sabit bir yol, B aynasından yansıyan demeti ise değişken bir yol almış olur. A ve B aynalarından yansiyarak örneğe ulaşan iki ışın demetinin aldıkları yollar birbirine eşit ise, iki ışın arasında yapıcı bir girişim olur ve dalga kuvvetlenir. Bu iki demetin yol farkı $\lambda/2$ ise, yani B aynası ilk konumuna göre $\lambda/4$ kadar öteye gitmişse, aralarında bozucu bir girişim olur ve dalga tamamen söner. B aynasının ilk konumundan $\lambda/2$ kadar öteye gitmesi ise, iki ışının yol farkının λ kadar farklı olmasını sağlar ve bu durumda da yapıcı bir girişim ortaya çıkar ve λ dalga boyundaki ışık kuvvetlenir[10].



Şekil 5.1. Michelson interferometresi[10]

Michelson interferometresinin ışığı $2v\bar{\nu}$ frekansı ile bölen bir ışık bölücü gibi davrandığı düşünülür. Burada v , hareketli aynanın hızı (cm/s), $\bar{\nu}$ ise dalga sayısıdır. Hareketli B aynasının her bir konumu için belli bir dalga sayısına sahip infrared ışını, bu eşitliği sağlayarak ve yapıcı bir girişim yaparak örneğe ulaşır. Örnek, herhangi bir veya birkaç dalgaboyundaki ışığı soğuruyorsa o dalga sayılarındaki ışığın şiddeti azalır. Bu bilgi birbiriyle örtüşen bir dizi dalga içinde saklı kalır. Ancak ters Fourier transformu işleminden sonra ışığın şiddetinin azaldığı dalga sayısı, yani soğurum spektrumu ortaya çıkar[10].

FT-IR spektroskopisinin geleneksel spektroskopilere göre üç avantajı vardır.

- i) Bütün frekanslardaki ışık eşzamanlı olarak dedektörde kayıt edildiği için ölçüm zamanı azalır(Fellget avantajı).
- ii) Bilinen tekniklerin tersine duyarlılığı daha büyüktür çünkü daha fazla radyasyon sisteme girer(jacquinet avantajı).
- iii) Bir lazer kaynağından monokromatik ışık, kesin olarak bilinen frekans, sistemin içine verilen sinyal ile birleştirilir(Connes avantajı)[44].

5.2.2. Katıların İnfrared Spektrumlarının Alınması

Bileşiklerin infrared spektrumlarının alınması için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemler bileşiğin gaz, sıvı, katı veya çözeltisi halinde oluşuna göre değişir. Fakat bileşiğin fiziksel durumuna göre moleküller arası etkileşimler değişeceğinden gaz, saf sıvı, çözelti veya katı fazda alınan spektrumlarda frekans kaymaları veya farklı bandlar ortaya çıkar. Bu nedenle spektrumun hangi metotla alındığı mutlaka belirtilmelidir[30].

Katı maddelerin infrared spektrumları süspansiyon haline getirme tekniği (Mull tekniği), alkali halojenür disk hazırlama tekniği ve çözelti haline getirme tekniği ile alınır.

Katı maddeyi uygun bir sıvı ortamda dağıtma ilkesine dayanan süspansiyon haline getirme tekniğinde dağıtma ortamı olarak genellikle sıvı parafin kullanılır. En çok kullanılan sıvı parafin Nujol'dur. Örnek hazırlamak için 2 mg - 3 mg katı örnek agat havanda dövülerek toz haline getirilir. Bunun üzerine bir iki damla Nujol damlatılıp düzenli bir karışım yani akıcı bir macun elde edilinceye kadar karıştırılır. Elde edilen macun bir KBr disk üzerine sürülür ve ikinci KBr diski bunun üzerine kapatılarak macunun düzgün bir şekilde yayılması sağlanır. Aralarında hava kabarcığı kalmayacak şekilde sıkıştırılan diskle spektrometredeki özel metalik çerçeveye yerleştirilerek spektrum alınır. Nujolun 2900cm^{-1} , 1475cm^{-1} , 1375cm^{-1} 'de kuvvetli 720cm^{-1} 'de ise zayıf şiddette bandları vardır. Dolayısıyla maddenin spektrumunda bazı bandların Nujol bandları ile örtülme olasılığı vardır. Bu durumu ortadan kaldırmak için nujol yerine hegzakloro-1,3-bütadien, fluorolube ve klorflourhidrokarbon gibi sıvılar kullanılarak numunenin infrared spektrumu tekrar alınır.

Katıların infrared spektrumunu almada alkali halojenür disk hazırlama tekniği de kullanılır. Örneği hazırlamak için 0,5-1 mg madde, 100-200 mg iyice kurutulmuş KBr ile karıştırılır ve bir agat havanda dövülerek veya bir elektrikli çalkalayıcıda toz haline getirilir. Karışım paslanmaz çelikten bir cihaz içinde iki disk arasına konularak bir vakum pompası ile havası boşaltılır ve hidrolik preste 4500 kg cm^{-2} lik bir basınçla birkaç dakika basılır. Basınç sonucu yaklaşık 13mm çapında ve 0,3mm kalınlığında ve örneğin KBr içinde yaklaşık % 0,1-2'lik çözeltilisinde ibaret bir KBr tableti hazırlanır. Tablet, örnek bölmesine yerleştirilir ve spektrumu alınır. KBr $385-4000\text{cm}^{-1}$ aralığında geçirgendir ve infrared ışınını soğurmaz.

Madde katı haldeyken dimerleşme ve moleküller arası hidrojen bağları yapabilir. Bu nedenle maddenin çözelti halindeyken spektrumunun alınması yapısı hakkında daha fazla bilgi verebilir. Bir çözeltilinin spektrumunu almak için en iyi yol onu uygun bir çözücüde çözelti haline getirmektir. Bunun için maddenin oldukça derişik (% 0.1 - % 10 gibi) bir çözeltilisi hazırlanır. Kullanılan çözücü çözeltilinin koyulduğu pencerenin yapıldığı maddeyi çözmemelidir. Aynı zamanda çözelti hazırlanırken kullanılan çözücünün madde ile etkileşmemesine ve çalışılan bölgede soğurma yapmamasına dikkat edilmelidir.

Bu çalışmada katı haldeki örneklerin infrared spektrumları “süspansiyon haline getirme tekniği” ile kaydedildi. Klatratların spektrumlarındaki bazı bandların nujol bandları ile örtülmesinden dolayı bu bandların belirlenmesinde hazzakloro-1,3-bütadien kullanılarak tekrar spektrumları alınmıştır.

6. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Bu bölümde kimyasal yollardan ilk defa elde edilen Hofmann- T_d -tipi klatratların polimerik yapısı, ligand molekülün ve konuk moleküllerin infrared spektrumları, ilgili çizelgeleri ve sonuçları incelenerek yorumları yapılmıştır. Ayrıca elde edilen klatratlara ait elementel analiz sonuçları da değerlendirilmiştir.

6.1. $Ni(CBA)_2Hg(CN)_4.nG$ ($CBA=C_4H_7NH_2$; G =benzen, 1,2-diklorobenzen, 1,3-diklorobenzen; n =konuk molekül sayısı) Klatratları

Bu çalışmada ligand molekülü siklobutilamin (CBA) kullanılarak Hofmann- T_d -tipi, $Ni(CBA)_2Hg(CN)_4.nG$ ($CBA=C_4H_7NH_2$; G =benzen, 1,2-diklorobenzen, 1,3-diklorobenzen; n =konuk molekül sayısı) klatratları ilk kez elde edilerek, infrared spektroskopik yöntemle $4000cm^{-1}$ - $400cm^{-1}$ aralığında titreşim dalga sayıları incelenmiştir. Kimyasal yollardan elde edilen bileşiklerin infrared spektrumlarından yararlanılarak titreşim dalga sayıları belirlenmiş ve bu dalga sayılarına göre yorumlar yapılmıştır.

Elde edilen klatratların infrared spektrumları dağıtma ortamı olarak nujol ve hegzakloro-1,3-bütadien kullanılarak ayrı ayrı alındı. Bu klatratlara ait infrared spektrumları EK-1'de verilmiştir.

6.1.1. $[Ni-Hg(CN)_4]_{\infty}$ Polimerik Yapı Titreşimleri

Ligand olarak kullanılan siklobütilamin ile elde edilen $Ni(CBA)_2Hg(CN)_4.nG$, ($CBA=C_4H_7NH_2$; G =benzen, 1,2-diklorobenzen, 1,3-diklorobenzen; n =konuk molekül sayısı) Hofmann- T_d -tipi klatratlardaki $Hg(CN)_4^{-2}$ iyonuna ait titreşimlerin simetri türleri ve titreşim dalga sayıları Çizelge 6.1'de verilmiştir. Bu iyonun ait doğal bandlar katı fazda $K_2Hg(CN)_4$ tuzu için titreşim verilerini sunan Jones'un çalışması temel alınmıştır[45]. $K_2Hg(CN)_4$ tuzunda $Hg(CN)_4^{-2}$ iyonu K^+ iyonuna bağlı değildir ve bu yüzden T_d simetrikli izole birimler olarak düşünülebilir. Böylece Hg-NC düzeni olduğu zaman titreşim değişimlerine referans olarak kullanılabilir. $Hg(CN)_4^{-2}$ anyonlarının ($4000-200$) cm^{-1} aralığında A_1 simetrikli $\nu_1(C\equiv N)$ gerilme, R aktif ile $\nu_2(Hg-C)$ gerilme, R aktif ve F_2 simetrikli $\nu_5(C\equiv N)$ asimetrik gerilme, IR ve R aktif), $\nu_6[\nu(HgC)+$

$\delta(\text{NCHg})$] IR ve R aktif ve $\nu_7[\nu(\text{HgC}) + \delta(\text{NCHg})]$ IR ve R aktif titreşimlerin gözlenmesi beklenir[45].

Çizelge 6.1. Ni-CBA-Hg-nG (CBA=C₄H₇NH₂; G=benzen, 1,2-diklorobenzen, 1,3-diklorobenzen; n=konuk molekül sayısı) Hofmann-T_d-tipi klatratlardaki Hg(CN)₄⁻² iyonuna ait titreşim dalga sayıları (cm⁻¹)

İşaretleme ^a	K ₂ Hg(CN) ₄	Ni-Hg-Bz	Ni-Hg-1,2ClBz	Ni-Hg-1,3ClBz
$\nu(\text{CN})\text{A}_1$	(2149)	-	-	-
$\nu_5(\text{CN})\text{F}_2$	2146	2178 vs	2166 vs	2165 vs
Hot band	-	2129 w	2126 m	-
$\nu_2(\text{HgC})\text{A}_1$	(335)	-	-	-
$\nu_6[\nu(\text{HgC}) + \delta(\text{NCHg})]\text{F}_2$	330	-	-	-
$\nu_7[\nu(\text{HgC}) + \delta(\text{NCHg})]\text{F}_2$	235	-	-	-

^a[38]'den alınmıştır. ν =çok, s =şiddetli, m =orta, w =zayıf, - =gözlenmedi

Hg(CN)₄⁻² iyonunun karakteristik F₂ simetrlili $\nu_5(\text{CN})$ asimetric gerilme titreşim bandı kimyasal yollardan elde edilen klatratların infrared spektrumlarında şiddetli, keskin bandlar şeklinde gözlenmiştir. K₂Hg(CN)₄ tuzunun infrared spektrumunda 2146cm⁻¹ dalga sayısına sahip F₂ simetrlili $\nu_5(\text{CN})$ asimetric gerilme titreşimleri (19-32)cm⁻¹ aralığında yüksek frekansa kaymış bir band olarak gözlenmiştir. Bu yüksek frekansa kayma konak yapı oluşumundan dolayıdır. Yüksek frekansa olan bu kaymalar da CN grubunun her iki ucuna geçiş metalleri bağlanır. Elde edilen klatratlarda C ucuna Hg metali N ucuna Ni metali bağlanır. Bu nedenle metal Hg-NC titreşimi ile Hg(CN)₄'ün iç modlarının mekaniksel çiftlenimi ve konak yapıda Hg(CN)₄'ün N ucuna Ni metali bağlanması nedeniyle frekans kaymaları gözlenir[38,40,46,47]. Burada Ni-N bağı ne kadar şiddetli olursa titreşim frekansı o kadar yüksek olur[27]. Bu yüzden frekans kayması da yüksek değerler alır. Aynı zamanda elde edilen klatratların F₂ simetrlili $\nu(\text{HgC})$ gerilme ve $\delta(\text{NCHg})$ bükülme titreşimlerinin birleşimi olan ν_6 ve ν_7 titreşimlerinin de serbest hale göre benzer nedenlerden dolayı frekans kayması beklenir. Bu klatratlarda olduğu gibi Hofmann tipi ve T_d-tipi konak yapılarında da benzer frekans kaymaları gözlenmiştir [4,9,25,27,29,33,38,43,46,47]. Ayrıca Ni metaline, ligand olarak kullanılan siklobütülinin bağlanması da frekans kaymasına neden olduğu düşünülebilir.

Hg(CN)₄⁻² iyonunun karakteristik F₂ simetrlili $\nu_5(\text{CN})$ asimetric gerilme titreşim bandı elde edilen klatratların infrared spektrumlarının yüksek frekans

bölgesine kayması $\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$ iyonunun azot uçlarından Ni metallerine bağlanarak $[\text{Ni-Hg}(\text{CN})_4]_\infty$ polimerik tabakalarını oluşturduklarını gösterir.

6.1.2. Siklobütülin(CBA) Ligand Molekülünün Titreşimleri

Siklobütülin (CBA) molekülü ligand olarak ilk kez Hofmann-CBA-tipi $[\text{M}(\text{CBA})_2\text{Ni}(\text{CN})_4.n\text{G}]$ (CBA= $\text{C}_4\text{H}_7\text{NH}_2$; M=Ni veya Co, G=benzen, 1,2-, 1,3-, 1,4-diklorobenzen, naftalin; n=konuk molekül sayısı) konak ve konak-konuk bileşiklerinde kullanılmıştır[27]. Bu çalışmada siklobütülin ligand olarak kullanılarak ilk kez Hofmann- T_d -tipi klatratlar hazırlanmıştır. Ligand olarak kullanılan siklobütülin molekülünün kristal yapısı ile ilgili yapılan herhangi bir çalışmaya literatürde rastlanmamıştır. Elde edilen klatratların infrared spektrumlarında siklobütülin molekülüne ait titreşim bandlarının işaretlenmesi ve dalga sayılarının belirlenmesi Kalasinsky ve çalışma arkadaşları tarafından yayınlanan gaz ve katı siklobütülin ve siklobütülin- N-d_2 'nin infrared spektrumları ($4000-50$) cm^{-1} ve gaz, sıvı ve katı siklobütülin N-d_2 'nin Raman spektrumları ($4000-25$) cm^{-1} çalışması kullanılarak yapılmıştır[48]. Hazırladığımız Hofmann- T_d -tipi $\text{Ni}(\text{CBA})_2\text{Hg}(\text{CN})_4.n\text{G}$ (CBA= $\text{C}_4\text{H}_7\text{NH}_2$; G=benzen, 1,2-diklorobenzen, 1,3-diklorobenzen; n=konuk molekül sayısı) klatratları infrared spektroskopisi ile incelenmiştir. Bu klatratların infrared spektrumlarından elde edilen sıvı haldeki siklobütülin molekülüne ait titreşim dalga sayıları Çizelge 6.2'de verilmiştir.

Çizelge 6.2'de görüldüğü gibi serbest siklobütülin molekülünün titreşim dalga sayıları kimyasal yollardan elde edilen klatratlardaki siklobütülin molekülüne ait titreşim dalga sayıları ile karşılaştırıldığında bazı titreşim frekanslarının yüksek frekans bölgesine bazılarının da düşük frekans bölgesine kaydığı gözlenmiştir. Klatratlardaki siklobütülin ligandına ait NH_2 gruplarının simetrik ve asimetrik bandları zayıf şiddetli bandlardır ve yüksek frekansı karakterize ederler. Bu nedenle siklobütülin molekülünün spektrumunda N-H esneme bölgesinde 3360cm^{-1} ve 3292cm^{-1} olmak üzere iki band görülür. Bu bandlardan ilki NH_2 grubunun asimetrik esneme titreşimi, ikicisi ise simetrik esneme titreşimidir. Bu iki titreşim, elde edilen klatratların infrared spektrumlarında NH_2 grubunun asimetrik esneme titreşimi ($4-19$) cm^{-1} kadar düşük

frekans bölgesine, NH_2 grubunun simetrik esneme titreşimi $(1-9)\text{cm}^{-1}$ kadar düşük frekans bölgesine kaydığı gözlenmiştir ve bu kaymalar bağlı - NH_2 gruplarının karakteristik bir özelliğidir. Ayrıca NH_2 grubunun makaslama titreşiminin yaklaşık 20cm^{-1} kadar düşük frekans bölgesine kaydığı gözlenmiştir. Klatratlardaki bu düşük frekanslara kaymaların nedeni ligand molekülünün azot uçlarından Ni metal atomlarına bağlanması ile oluşan indüktif etki sonucunda N-H bağının zayıflaması veya kuvvet sabitinin azalmasından kaynaklandığı düşünülmüştür. Ayrıca bu kaymalara ligand molekülü ile konuk moleküller arasındaki zayıf hidrojen bağlarının da etkili olması beklenir.

NH_2 grubunun asimetrik esneme ve simetrik esneme titreşimlerinde görülen düşük frekans bölgesine kaymaların nedeni, siklobütülinin molekülünün Ni metal atomlarına azot ucundan bağlanması ve siklobütülinin molekülünün konuk moleküllerin π elektronları ile zayıf hidrojen bağı yapması olarak düşünülebilir. Benzer frekans kaymaları Hofmann-tipi ve Hofmann- T_d -tipi klatratlarda da rastlanmıştır[4,9,27,33,38,40,46,47].

Diamin moleküllerinin infrared spektrumlarında $(2930-2840)\text{cm}^{-1}$ bölgesinde gözlenen $\nu(\text{CH})$ esneme titreşim dalga sayıları sıvı siklobütülinin molekülünün infrared spektrumunda $(2933-2868)\text{cm}^{-1}$ 'de şiddetli bandlar şeklinde gözlenmiştir. Elde edilen klatratların infrared spektrumlarında CH_2 asimetrik esneme titreşimi yaklaşık 5cm^{-1} , CH_2 simetrik esneme titreşimi ise yaklaşık 3cm^{-1} daha düşük frekans bölgesine kaymış olarak gözlendi. Bu kaymalar daha önce açıklandığı gibi siklobütülinin molekülünün Ni metaline bağlanması ile oluşan indüktif etki nedeniyledir. Siklobütülinin molekülünün infrared spektrumlarında oluşan diğer yüksek ve düşük frekansa kaymalarda, siklobütülinin molekülünün Ni metaline azot uçlarından bağlı olduğunu desteklemektedir.

Çizelge 6.2. Ni-CBA-Hg-nG (CBA=C₄H₇NH₂; G=benzen, 1,2-diklorobenzen, 1,3-diklorobenzen, n=konuk molekül sayısı) Hofmann-T_d-tipi klatratlardaki siklobütülinin molekülünün titreşim dalga sayıları(cm⁻¹)

İşaretleme ^a	CBA(gaz) ^a	CBA(sıvı) ^b	Ni-CBA-Hg-2G G=Benzen	Ni-CBA-Hg-2G G=1,2diklorobenzen	Ni-CBA-Hg-2G G=1,3diklorobenzen
v ₂₂ ,NH ₂ asimetrik esneme	-	3360 vs	3341 s	3356 vs	3351 s
v ₁ ,NH ₂ simetrik esneme	-	3292 vs	3283 m	3291 s	3290 m
v ₂ ,v ₂₃ ,CH ₂ asimetrik esneme	2970 vs	2968 vs	2963 ^h vs	2965 ^h vs	2963 ^h vs
v ₄ ,CH ₂ asimetrik esneme	-	-	-	-	-
v ₃ ,CH ₂ simetrik esneme	-	2933 vs	2929 ^h vs	2930 ^h vs	2930 ^h vs
v ₆ ,v ₂₄ ,CH ₂ simetrik esneme	-	2892 m,sh	2890 ^h s, sh	2891 ^h s, sh	-
v ₅ ,CH esneme	-	2868 s	2871 ^h s, sh	2871 ^h s, sh	2870 ^h s, sh
v ₇ ,NH ₂ makaslama	1614 s	1640 s	1623 w	1623 s, sh	1620 s
	-	1595 s	1580 vs	1579 vs	1577 vs
v ₈ ,CH ₂ deformasyon	1450 w	1511 w	1507 vw	1509 ^h vw	1508 vw
v ₉ ,CH ₂ deformasyon	-	1463 m	1460 ^h m	1458 ^h s	1460 ^h s
v ₂₅ ,CH ₂ deformasyon	-	1443 m	1436 ^h m	1435 ^h m	1436 ^h m
v ₁₀ ,CH düzlemde bükülme	1387 s	1385 s	1384 ^h m	1385 ^h m	1397 ^h m
v ₁₁ ,NH ₂ dalgalanma	1270 w	1308 w	1309 vw	-	1307 vw
v ₁₂ ,CH ₂ dalgalanma	-	1278 w	1280 w	1276 s	1278 w
v ₂₆ ,CH ₂ dalgalanma	-	1258 w	1258 w	1257 s	1256 w
v ₂₇ ,CH ₂ dalgalanma	-	1237(1216)w	1241 w	1239 s	1235 s
v ₁₃ ,Halka deformasyon	1130 s	1182 m	1189 w	1185 w	1189 w
v ₂₀ , Halka deformasyon	-	1164 vw	1171 w	1168 w	1155 m
v ₁₄ ,CH ₂ kıvrırma	1120 w	1129 s	1129 w	1127 s	1129 ^h s
v ₂₈ ,CH ₂ kıvrırma	-	1074 m	1090 vs	1089 vs	1085 vs
v ₂₉ ,CH ₂ kıvrırma	-	-	-	-	-
v ₁₅ ,C-N esneme	-	1020 m	1034 s	1026 vs	1027 s
v ₁₆ , Halka breathing	-	972 w	987 s	984 vs	983 s
v ₃₁ ,NH ₂ kıvrırma	930 w	936 m	931 m	929 m	931 m
v ₃₂ ,Halka deformasyon	-	905 w	-	909 w	-
v ₃₃ ,CH düzlem dışı bükülme	-	876 w	890 w	889 m	891 w
v ₁₇ ,v ₃₄ ,CH ₂ sallanma	794 m	776 m	776 w	761 vs	774 w
v ₁₈ ,Halka deformasyon	756 vs	-	754 w	750 ^h s	752 s
v ₁₉ ,CH ₂ sallanma	-	611 w	592 s	590 vs	619 w
v ₂₁ ,C-N halka bükülme	-	462 w	500 w	499 w	476 w

^a[48]'den alınmıştır. v=çok, s=şiddetli, m=orta, w=zayıf, sh=omuz, - =gözlenmedi

^b[27]'den alınmıştır

6.1.3. Konuk Moleküllerin Titreşim Frekanslarının İncelenmesi

Siklobütülinin molekülü kullanılarak hazırlanan Hofmann-T_d-tipi klatratlarda konuk molekül olarak benzen, 1,2-diklorobenzen ve 1,3-diklorobenzen molekülleri kullanılmıştır. Elde edilen klatratların spektrumları incelendiğinde konuk moleküllerin serbest haldeki titreşim dalga sayıları ile klatrat oluştuktan sonraki dalga sayılarının birbirine yakın olduğu gözlenmiştir. Konuk moleküllerin klatrat oluştuktan sonraki titreşim dalga sayılarında gözlenen kaymaların klatrat oluşumu sebebiyle çevrenin değişmesinden kaynaklandığı düşünülmüştür. Ayrıca konuk molekül ile konak yapıda ligand olarak kullanılan siklobütülinin molekülü arasında zayıf hidrojen bağlarının da bu kaymalara neden olduğu düşünülmüştür. Yapılan elementel analiz sonuçları konak örgüdeki boşlukların konuk moleküller tarafından doldurulduğunu desteklemektedir.

Çizelge 6.3’de konuk olarak benzen kullanılmasıyla elde edilen Ni(CBA)₂Hg(CN)₄.nG (CBA=C₄H₇NH₂; G=benzen, n=konuk molekül sayısı) Hofmann-T_d-tipi klatratın infrared spektrumlarındaki benzen moleküllerinin titreşim dalga sayıları ile sıvı benzen molekülünün serbest haldeki titreşim dalga sayıları verilmiştir. Konuk olarak benzen kullanılmasıyla elde edilen klatratın en belirgin A_{2u} simetrikli CH düzlem dışı açı bükülme titreşimi serbest benzen molekülünün infrared spektrumunda 670cm⁻¹’de gözlenirken, elde edilen klatratla bu değer 13cm⁻¹ yüksek frekansa kaymış olarak gözlenmiştir. Bu şekilde yüksek frekansa kayma, ligand olarak kullanılan siklobütülinin molekülünün azot ucuna bağlı hidrojen atomu ile benzen halka düzleminin üstünde ve altında yer alan π elektronları arasındaki zayıf hidrojen bağı nedeniyle olduğu düşünülmüştür. Benzer frekans kaymaları Hofmann-tipi ve Hofmann-T_d-tipi klatratlarda da gözlenmiştir[4,9,27,36,47]. Konuk benzen molekülünde bulunan diğer frekans kaymaları da ligand olarak kullanılan siklobütülinin molekülünün hidrojen atomları ile benzen molekülünün π elektronları arasında zayıf hidrojen bağlarının var olduğunu desteklemektedir.

Çizelge 6.3. Ni-CBA-Hg-nG (CBA=C₄H₇NH₂; G=benzen; n=konuk molekül sayısı) Hofmann-T_d-tipi klatratındaki benzenin titreşim dalga sayıları (cm⁻¹)

İşaretleme ^a	Sıvı Benzen	Ni-Hg-G G=Benzen
ν_{20}, E_{1u}	3073	3090 w
ν_{8^+}, ν_{19}	3075	3069 w
B_{13}, B_{1u}	3048	3034 m
$\nu_{5^+}, \nu_{17}, E_{1u}$	1955	1968 vw
ν_{10^+}, ν_{17}	1815	1823 vw
ν_{19}, E_{1u}	1479	-
ν_{14}, B_{2u}	1309	+
ν_{15}, B_{2u}	1149	+
ν_{18}, E_{1u}	1036	+
ν_{17}, E_{2u}	966	+
ν_{11}, A_{2u}	670	683 vs
-	-	-
ν_{16}, E_{2u}	404	422 vs

^a[9]'den alınmıştır. ν =çok, s=şiddetli, m=orta, w=zayıf, -=gözlenmedi, +=ligand tarafından örtülü

Ligand olarak siklobütülinin molekülü kullanılarak elde edilen Ni(CBA)₂Hg(CN)₄.nG (CBA=C₄H₇NH₂; G=1,2-diklorobenzen, n=konuk molekül sayısı) Hofmann-T_d-tipi klatratın infrared spektrumlarındaki 1,2-diklorobenzen moleküllerinin titreşim dalga sayıları ile 1,2-diklorobenzen molekülünün serbest haldeki titreşim dalga sayıları Çizelge 6.4'te verilmiştir. Bu molekülün infrared aktif en şiddetli bandları B₁ simetrlili γ (CH) düzlem dışı C-H açı bükülme titreşimi ve B₂ simetrlili X-sensitive Cl titreşimidir[9]. Bu titreşimler sırasıyla 748 cm⁻¹ ve 740cm⁻¹ gözlenmektedir. Elde edilen klatratta B₁ simetrlili γ (CH) düzlem dışı C-H açı bükülme titreşimi 2cm⁻¹ yüksek frekansa kaymıştır. Fakat B₂ simetrlili X-sensitive Cl titreşim frekansı ligand tarafından örtülüdür. Ayrıca diğer titreşim bandlarında da frekans kaymaları mevcuttur. Bu frekans kaymalarının nedeni daha önce açıklandığı gibi ligand olarak kullanılan konak yapıdaki siklobütülinin molekülü ile 1,2-diklorobenzen molekülünün π elektronlarıyla yaptıkları zayıf hidrojen bağı sebep olmuştur denilebilir. Bu etki nedeniyle ligand molekülü olan siklobütülinin molekülünde de frekans kaymaları olmuştur. Ayrıca konuk 1,2-diklorobenzen molekülünün çevresinin değişmesi de frekans kaymasında etkili olduğu söylenebilir.

Çizelge 6.4. Ni-CBA-Hg-nG (CBA=C₄H₇NH₂; G=1,2-diklorobenzenin; n=konuk molekül sayısı) Hofmann-T_d-tipi klatratındaki 1,2-diklorobenzenin titreşim dalga sayıları (cm⁻¹)

İşaretleme ^a	1,2-diklorobenzen ^a	Ni-Hg-G G=1,2-diklorobenzen
v (CH), A ₁	3072	3067 w
v (CC), A ₁	1576	+
v (CC), A ₁	1458	+
v (CC), B ₂	1438	+
β (CH), B ₂	1252	+
X-sens., A ₁	1155	1153 w
X-sens., B ₂	1130	+
β (CH), B ₂	1038	1036 ^h s
γ (CH), A ₂	975	+
γ (CH), B ₁	940	-
γ (CH), A ₂	850	844 w
γ (CH), B ₁	748	750 vs
X-sens., B ₂	740	+
X-sens., A ₁	660	659 m
X-sens., A ₁	480	475 w
φ (CC), B ₁	435	439 vs
X-sens., B ₂	427	422 w

^a[27]'den alınmıştır. v=çok, s=şiddetli, m=orta, w=zayıf, -=gözlenmedi, +=ligand tarafından örtülü

Çizelge 6.5'de konuk olarak 1,3-diklorobenzen kullanılarak elde edilen Ni(CBA)₂Hg(CN)₄.nG (CBA=C₄H₇NH₂; G=1,3-diklorobenzen, n=konuk molekül sayısı) Hofmann-T_d-tipi klatratın infrared spektrumlarındaki 1,3-diklorobenzen moleküllerinin titreşim dalga sayıları ile 1,3-diklorobenzen molekülünün serbest haldeki titreşim dalga sayıları verilmiştir. Bu molekülde infrared aktif olarak yer alan bandlar, A₁ ve B₂ simetrlili X-sensitive Cl titreşimidir. Bu titreşimler serbest 1,3-diklorobenzen molekülünün infrared spektrumunda sırasıyla 663cm⁻¹ ve 784 cm⁻¹'de gözlenmektedir. Elde edilen klatratın infrared spektrumlarında A₁ simetrlili X-sensitive Cl titreşimi 11cm⁻¹ yüksek frekansa, B₂ simetrlili X-sensitive Cl titreşimi ise 4cm⁻¹ düşük frekansa kaymıştır. B₁ simetrlili γ(CH) düzlem dışı C-H açılı bükülme titreşimi molekülün serbest haldeki infrared spektrumunda 964cm⁻¹'de gözlenmektedir. Elde edilen klatratıta ise bu değer 5cm⁻¹ düşük frekansa kaymıştır. Ayrıca diğer titreşim bandlarında da frekans kaymaları vardır. Bu frekans kaymalarının nedeni daha önce açıklandığı gibi ligand olarak kullanılan konak yapıdaki siklobütülinin molekülü ile 1,3-diklorobenzen molekülünün π elektronlarıyla yaptıkları zayıf hidrojen bağı nedeniyle. Ayrıca konuk moleküllerinin çevresinin değişmesi de frekans kaymalarına neden olabilir.

Çizelge 6.5. Ni-CBA-Hg-nG (CBA=C₄H₇NH₂; G=1,3-diklorobenzenin; n=konuk molekül sayısı) Hofmann-T_d-tipi klatratındaki 1,3-diklorobenzenin titreşim dalga sayıları (cm⁻¹)

İşaretleme ^a	1,3-Diklorobenzen ^a (sıvı)	Ni-Hg-G G=1,3-diklorobenzen
A ₁ , ν ₁ , ν (CH)	3071	3069 vw
A ₁ , ν ₂ , ν (CH)	-	-
A ₁ , ν ₃ , ν (CH)	-	-
A ₁ , ν ₄ , ν (CC)	1577	+
A ₁ , ν ₅ , ν (CC)	1412	1415 w
A ₁ , ν ₆ , X-sens.	1124	+
A ₁ , ν ₇ , ν ₇ ν (CH)	1073	+
A ₁ , ν ₈ ring	997	+
A ₁ , ν ₉ , X-sens.	663	674 s
A ₁ , ν ₁₀ , X-sens.	398	-
A ₁ , ν ₁₁ , X-sens.	198	-
A ₂ , ν ₁₂ , γ (CH)	892	+
A ₂ , ν ₁₃ , ν (CC)	532	536 w
A ₂ , ν ₁₄ X-sens.	-	-
B ₁ , ν ₁₅ γ (CH)	964	959 w
B ₁ , ν ₁₆ γ (CH)	867	867 m
B ₁ , ν ₁₇ γ (CH)	773	+
B ₁ , ν ₁₈ ν (CC)	672	674 s
B ₁ , ν ₁₉ ν (CC)	433	439 vs
B ₁ , ν ₂₀ X-sens.	175	-
B ₂ , ν ₂₁ , ν (CH)	3095	-
B ₂ , ν ₂₂ ν (CC)	1577	+
B ₂ , ν ₂₃ ν (CC)	1462	+
B ₂ , ν ₂₄ β (CH)	1289	-
B ₂ , ν ₂₅ Kekule	1258	+
B ₂ , ν ₂₆ , ν (CH)	1161	+
B ₂ , ν ₂₇ X-sens.	1080	+
B ₂ , ν ₂₈ X-sens.	784	780 vs
B ₂ , ν ₂₉ X-sens.	-	-
B ₂ , ν ₃₀ X-sens.	365	-

^a[27]'den alınmıştır. v=çok, s=şiddetli, m=orta, w=zayıf, -=gözlenmedi, +=ligand tarafından örtülü

6.1.4. Elde Edilen Klatratların Elementel Analiz Sonuçları

Elde edilen klatratların elementel analizleri TÜBİTAK LECO-932 elementel analiz cihazı ile yapılmıştır. Elementel analiz cihazı ile elde edilen klatratların karbon, hidrojen ve azotun yüzde değerleri belirlendi. Hofmann tipi klatratlarda konuk moleküllerin sayısı n diamin ligandların çokluğuna bağlı olarak 2'den 1'e, 3/2 adımlarla kademeli olarak değişir. Hazırlanan klatratların birim formülleri kullanılarak hesaplanan karbon, hidrojen ve azot değerleri elementel analiz cihazı ile ölçülen sonuçlarla karşılaştırıldı. Yapılan hesaplamalarla ölçülen değerlerin birbirini destekledikleri görülmüştür. Bu nedenle elde edilen klatratlardaki kafes yapının içinde konuk molekül bulunduğu ortaya çıkmıştır. Elde edilen klatratların elementel analiz sonuçları ile hesaplanan karbon, hidrojen

ve azot yüzde miktarlarına göre benzen $n=1/2$, 1,2- ve 1,3-diklorobenzen $n=1$ sayıda konuk molekül yapıya girdiği saptanmıştır. Yapıdaki boşlukları dolduran konuk moleküller ile konak yapı arasında doğrudan bir kimyasal bağ olmadığından konuk moleküller yapıyı terk edebilirler.

7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada ligand molekül siklobutilamin (CBA) kullanılarak Hofmann- T_d -tipi $Ni(CBA)_2Hg(CN)_4.nG$ (CBA= $C_4H_7NH_2$; G=benzen, 1,2-diklorobenzen, 1,3-diklorobenzen; n=konuk molekül sayısı) klatratları ilk kez elde edildi ve infrared spektroskopik $4000cm^{-1} - 400cm^{-1}$ aralığında titreşim dalga sayıları incelendi. Kimyasal yollardan elde edilen bileşiklerin infrared spektrumlarından yararlanılarak titreşim dalga sayıları belirlendi. Elde edilen titreşim dalga sayıları ligand olarak kullanılan siklobütilamin molekülünün serbest haldeki infrared spektrumlarına göre frekans kaymaları olduğu saptandı. Bu frekans kaymaları siklobütilamin molekülünün konak yapıdaki metal atomuyla (Ni) ve yapıya giren konuk moleküllerle etkileşim içinde olduğunu göstermektedir. Bu da konak-konuk yapısının oluştuğunu destekler. Yapılan bu incelemeler ile Hofmann-CBA- T_d -tipi klatratların diğer araştırmacılar tarafından incelenen Hofmann- T_d -tipi klatratlarla benzer özellikler taşıdığı gözlenmiştir. Ayrıca ligand olarak kullanılan siklobütilamin, konuk moleküller ve $Hg(CN)_4^{-2}$ iyonuna ait titreşim dalga sayıları tablolar halinde verilmiştir.

Siklobütilamin ligand molekülü ile elde edilen Hofmann-CBA- T_d -tipi klatratlarının infrared spektrumlarında ligand molekülüne ait NH_2 gruplarının simetrik ve asimetrik esneme bandları serbest moleküle göre kaymalar gözlenmiştir. Ligand olarak kullanılan siklobütilamin molekülünün NH_2 gruplarının simetrik ve asimetrik esneme bandlarında görülen düşük frekansa kaymalar, ligand moleküllerinin azot uçlarından (N) metal (Ni) atomlarına bağlı olduğunu gösterir. Ayrıca bu frekans kaymalarına, ligand molekülü ile konuk moleküller arasındaki zayıf hidrojen bağının da etkili olduğu düşünülür.

$Hg(CN)_4^{-2}$ iyonuna ait titreşimlerin simetri türleri ve titreşim dalga sayıları katı fazdaki $K_2Hg(CN)_4$ tuzu için titreşim verilerini sunan Jones'un çalışması temel alınarak belirlenmiştir[45]. Elde edilen klatratların $Hg(CN)_4^{-2}$ anyonlarına ait F_2 simetrik $\nu_5(CN)$ asimetrik gerilme titreşim bandları serbest haldeki $Hg(CN)_4^{-2}$ anyonlarına ait titreşim bandlarına göre yüksek frekansa kaydığı gözlenmiştir. Bu yüksek frekansa kaymalar 4CN grubunun Ni metaline azot ucundan, Hg metaline ise karbon ucundan bağlanması neden olur. Ayrıca Ni – N

ve C – Hg bağ gerilmeleri arasındaki çiftlenimin de frekansın yükselmesine neden olduğu düşünülür. Bu frekans kaymaları konak yapının oluştuğunu destekler.

Konuk moleküllerin klatrat oluştuktan sonra serbest hallerine göre titreşim bandlarında önemsiz kaymalar olduğu görülmüştür. Konuk moleküllerin titreşim dalga sayılarında gözlenen önemsiz kaymalar konuk moleküllerin klatrat oluşturması nedeniyle çevresinin değişmesinden kaynaklandığı düşünölmüştür. Bununla beraber bu şekildeki frekans kaymalarına, ligand olarak kullanılan siklobütülamın molekülünün azot ucuna bağlı hidrojen atomu ile konuk moleküllerin (benzen, 1,2-diklorobenzen ve 1,3-diklorobenzen) halka düzleminin üstünde ve altında yer alan π elektronları arasındaki zayıf hidrojen bağı nedeniyle olduğu düşünülür. Konuk moleküllerdeki bu frekans kaymalarına diğer araştırmacılar tarafından da rastlanmıştır.

Konuk moleküller, konak yapının oluşturduğu α ve β şeklindeki boşlukları doldurmuştur. Yapılan elementel analiz sonuçları konuk moleküllerin α ve β tipindeki boşlukları doldurduklarını ortaya koymaktadır.

Yapılan bu çalışmada elde edilen $\text{Ni}(\text{CBA})_2\text{Hg}(\text{CN})_4 \cdot n\text{G}$ ($\text{CBA}=\text{C}_4\text{H}_7\text{NH}_2$; $\text{G}=\text{benzen}$, 1,2-diklorobenzen, 1,3-diklorobenzen; $n=\text{konuk moleköl sayısı}$) klatratlarının Hofmann- T_d -tipi klatratlara benzedikleri belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Powell, H.M. ve Rayner, J.H., *Clathrate compound formed by benzene with an ammonia-nickel cyanide complex*, Nature, 163, 566, 1949.
- [2] 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.
- [3] Iwamoto, T., *Past – present and future of the clathrate inclusion compounds built of cyanometallate host*, J. Incl. Phenom., **24**, 61-132, 1996.
- [4] Aytakin, M T., *Hofmann-danon-tipi klatratlann infrared spektroskopik bölgesinde incelenmesi, M(1,9-diaminononan)Ni(CN)₄.G (M= Ni veya Cd, G= naftalin, benzen, antrasen, fenantren)*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 1999.
- [5] Iwamoto,T., *Recent developments in the chemistry of hofmann-type and the analogous clathrates*, The Universty of Tokyo, Komaba, Meguro, Tokyo, Japon, 51-65, 1981.
- [6] Iwamoto,T., *Past, present and future of the clathrate inclusion compounds built of cyanometallate hosts*, J. Incl. Phenom. Md. Recognit. Chem, The Universty of Tokyo, Komaba, Meguro, Tokyo, Japon, 63-70, 1996.
- [7] Iwamoto,T., Nakano, T., Morita, M., Miyoshi, T., Miyamoto, T. ve Sasaki, Y., *The Hofmann-type clathrate: M(NH₃)₂M'(CN)₄.2G*, Inorg. Chim. Acta, 313-316, 1968.
- [8] Atwood, J.L., Davies, J.E.D. ve Mac Nicol, D.D, *Inclusion compounds, structural aspects of inclusion compounds formed by organic host lattices*, Vol. 2, Academic Press, New York, 1984.
- [9] Parlak, C., *Hofmann-Td-tipi klatratlann infrared spektroskopik bölgesinde incelenmesi, Ni(1,9-diaminononan)M(CN)₄.2G(M= Hg veya Cd, G= benzen, 1,2-diklorobenzen, 1,4-diklorobenzen)*, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi, 2004.
- [10] Attila, Y. ve Ömer, G., *Enstrümantal Analiz*, Hacettepe Üniversitesi yayınları A-64, 97-100, 356-374, 1993.

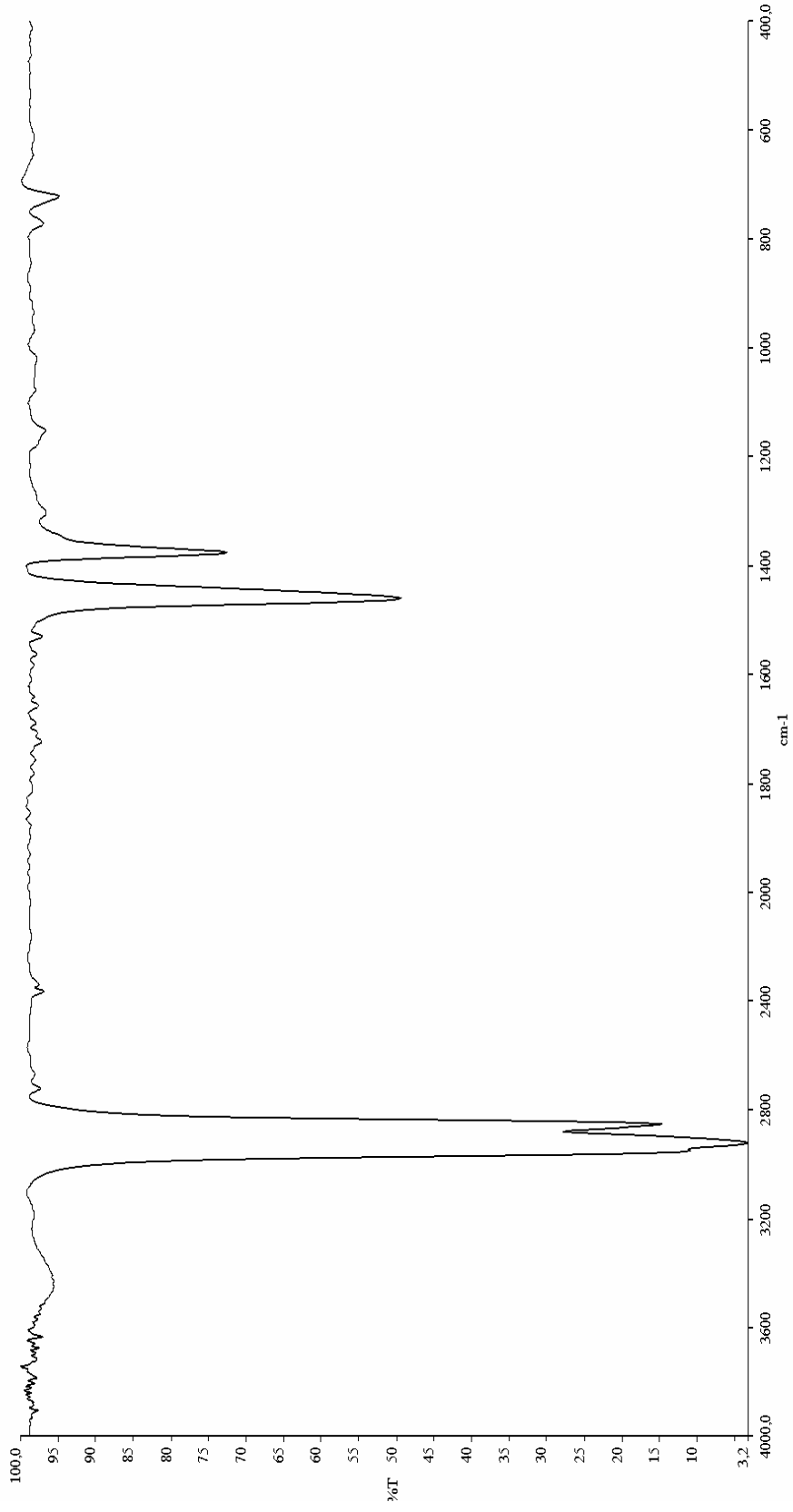
- [11] Stuart, B., George, B. ve McIntyre, P., *Modern infrared spectroscopy*, 2-5, 1996.
- [12] Gündüz, T., *Enstrümantal Analiz*, Gazi Kitabevi, A.Ü. Fen Fakültesi, Ankara, **84**, 2002.
- [13] Chang, R., *Basic principles of spectroscopy*, McGraw Hill, NewYork, 1971.
- [14] Skoog, D.A., Haller, F.J. ve Nieman, T.A., *Enstrümantal analizin ilkeleri*, (Çev. E. Kılıç, F. Köseoğlu, H. Yılmaz), Bilim Yayıncılık, İstanbul, 116-119, 134-137, 430-433, 1998.
- [15] Colin, N.B. ve Elaine, M.M., *Fundamental of molecular spectroscopy*, 54-60, 71, 100-103, 1994.
- [16] Gündüz, T., *Enstrümantal Analiz*, Bilge yayıncılık, A.Ü. Fen Fakültesi, Ankara, 12-17, 128-131, 1993.
- [17] D.Christian James, H. ve O'Reilly, E., *Instrumental analysis*, 200-205, 1978.
- [18] Banwell, C.N., *Fundamentals of molecular spectroscopy*, McGraw Hill, London, 1983.
- [19] Alberty, R.A. ve Daniels, F., *Physical chemistry*, professor of chemistry dean of science massachusetts institute of technology, 291-294, 1980.
- [20] Vincent, A., *Molecular symetry and group theory, a programmed introduction to chemical applications*, 5-9, 14, 1977.
- [21] Wilson, E.B., Decius, Jr/, Jc ve C.Cross, P., *Molecular vibrations, The theory of infrared and Raman vibrational*, **77**, 1955.
- [22] Chang, R., *Basic principles of spektroskopy*, Williams College, 149-150, 160-161, 1971.
- [23] Coleman, P. B., *Practical Sampling Techniques for Infrared Analysis*, CRC, Boca Raton, Ann Arbor, London, Tokyo, 1993.
- [24] Skoog, D.A. ve Leary, J.J., *Principles of Instrumental Analysis*, CRC, USA, 1993.
- [25] Şenyel, M., Aytekin, M.T. ve Kızıltepe, M.C., *Hofmann-en-tipi klatratların ft-ır spektroskopisi ile incelenmesi, M(etilendiamin)-*

- $Ni(CN)_4.nG$; ($M=Ni$ veya Cd , $G=Anilin$, $Benzen$, $Toluen$), Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü projesi, Eskişehir, 2002.
- [26] Gündüz, T., *Enstrümantal Analiz*, A.Ü. Fen Fakültesi, Ankara, **131**, 1999.
- [27] Aytekin, M.T., *Hofmann-CBA-tipi konak ve konak-konuk bileşiklerinin titreşim spektroskopik ve gravimetrik yöntem ile incelenmesi*, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2005.
- [28] Colthup, N.B., Daly, L.H. ve Wiberley, S.E., *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, 210-211, 1990.
- [29] Kızıltepe, M.C., *Hofmann-en-tipi klatratların ft-ır spektroskopisi ile incelenmesi*, $M(etilendiamin)Ni(CN)_4.nG$; ($M= Ni$ veya Cd , $G= Anilin$, $Benzen$, $Toluen$), Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir, 2002.
- [30] Erdik, E., *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*, Ankara Üniversitesi, 90-92, 1998.
- [31] Iwamoto, T., Thermal decomposition of clathrates observed by TG/DTA-FT-IR, 970, 2004.
- [32] Powell, H.M. ve Rayner, J.H., *Clathrate compound formed by benzene with an ammonia-nickel cyanide complex*, Nature, **163**, 566, 1949.
- [33] Kürkçüoğlu, G.S., Şenyel, M., *Hofmann-dahxn-tipi klatratlar: $(M(H_2N(CH_2)_6NH_2)Ni(CN)_4.XG$ ($M=Ni$, Co veya Cd ; $G=Antrasen$, $Fenantren$ veya $Trans-Stilben$) için ftir spektroskopik çalışmaları*, Anadolu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi, Eskişehir, 197-202, 2001.
- [34] Kuş, N., *Hofmann-diam-tipi klatratların infrared spektroskopisinde incelenmesi*, $M(1,7-diaminoheptan)Ni(CN)_4.G$ ($M=N$ veya Cd ; $G=bifenil$, $naftalin$, $antrasen$, $fenantren$), Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir, 1998.
- [35] Ruiz, E. ve Alvarez, S., *Department de Quimica Inorganica*, Universitat de Barcelona, Diagonal 647, Barcelona, Spain, 1994.
- [36] Güven, G., *Hofmann tipi klatratlarla konak-konuk ilişkilerinin ft-ir spektroskopisi ile incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir, 2003.

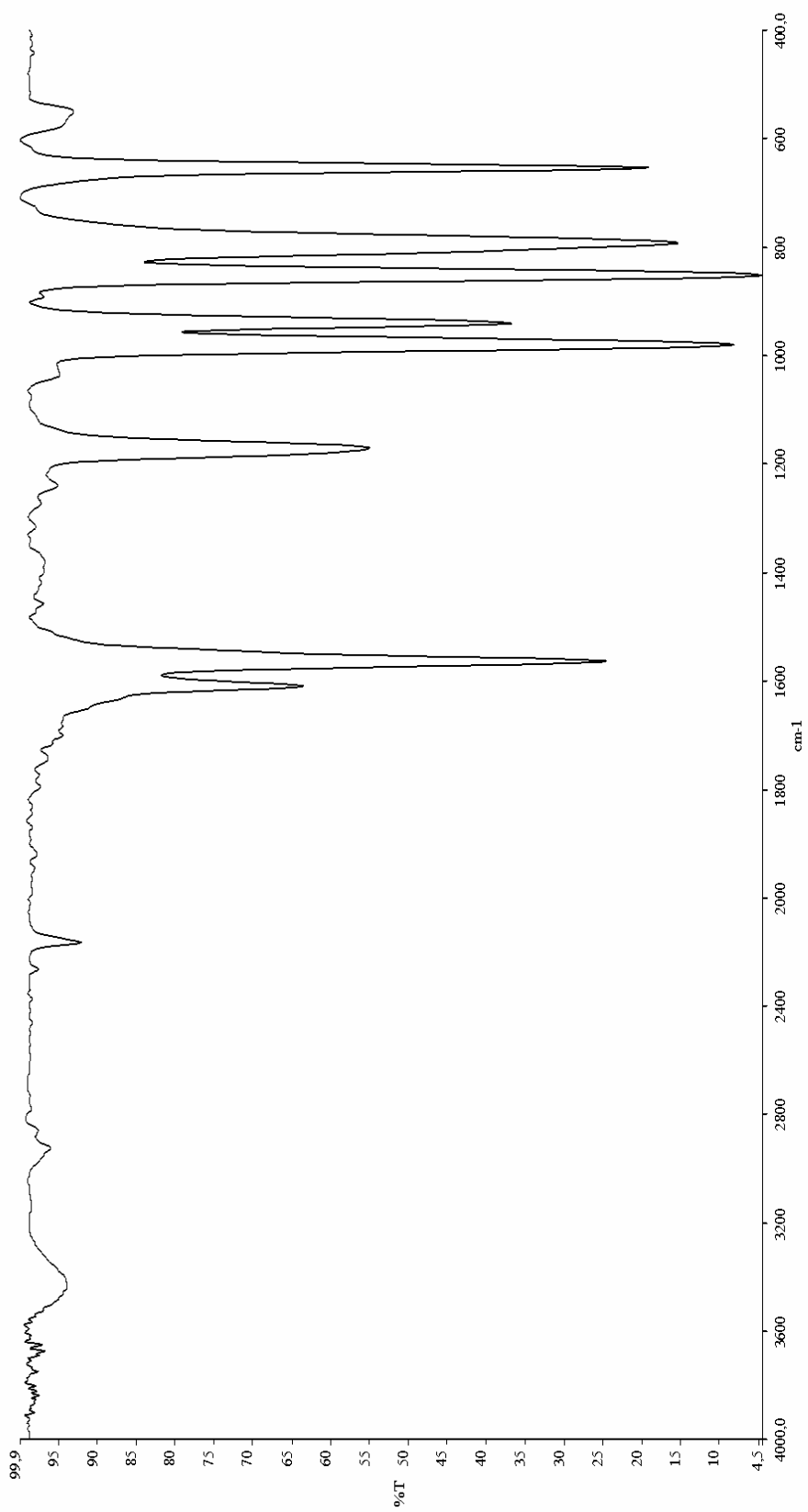
- [37] Şenyel, M. ve Şapçı, S.G., *N,N Dimetilasetamid Tetraşiyanonikelat Komplekslerinin IR Spektroskopik bölgesinde incelenmesi*, Fen Edebiyat Dergisi IV, 119-128, 1992.
- [38] Kantarcı, Z., Bayrak, C. ve Bayar, S., *An infrared and Raman spectroscopic study on the Hofmann-T_d-type complexes: ML₂M'(CN)₄, M = Mn or Zn, M' = Zn, Cd or Hg, L = pyridine, α-, β- or γ- picoline*, **407**, 155-163, 1997.
- [39] Şenyel, M., N, N Dimetilformamid tetraşiyanonikelat komplekslerinin ir spektroskopik bölgesinde incelenmesi, Anadolu Üniversitesi, Fen Edebiyat Dergisi, Eskişehir, 137-146, 1991.
- [40] Şenyel, M. ve Kürkcüoğlu, G.S., *infrared spectroscopic studies on the Hofmann-T_d-type complexes: M(DMA)₂Cd(CN)₄ (M=Ni, Co)*, Anadolu Üniversitesi, Fen edebiyat Dergisi, Eskişehir, 61-71, 2001.
- [41] Gündüz, T., *Koordinasyon Kimyası*, 65-71, 160-166, 1994.
- [42] Day, M.C. ve Selbin, J., *Theoretical Inorganic Chemistry, Reinhold Physcal and Inorganic Chemistry*, 261-297, 1962.
- [43] Zengin, T., Kantarcı, Z., ve Kasap, E., *An infrared and Raman spectroscopic study on the Hofmann-T_d-type 1,4-dioxane clathrates: M(NH₃)₂M'(CN)₄2C₄H₈O₂ (M = Mn or Cd, M' = Hg; M = Cd, M' = Cd)*, J. Mol. Struct., 482 - 483, 81 – 85, 1999.
- [44] Hesse, M., Meier, H. ve Zeeh, B., *Spectroscopic Methods in Organik Chemistry*, 33, 1997.
- [45] Jones, L.H., Vibrational spectrum and structure of metal cyanide complexes in the solid state V. K₂Zn(CN)₄, K₂Hg(CN)₄ and K₂Cd(CN)₄, Spectrochim Acta, **17**, 188 – 200, 1961.
- [46] Güllüoğlu, M.T. ve Yurdakul, Ş., *infrared spectroscopic studies of some piperidine metal(II) clathrates; M(C₅H₁₁N)₂Ni(CN)₄.G (M=Co, Ni, G=m-xylene ,p-xylene or o-xylene; M=Ni, G=dioxane)*, J. Incl. Phenom 205-211, 2001.

- [47] Sertbakan, T.R., Sağlam, S., Kasap, E. ve Kantarcı, Z., *infrared spectroscopic studies of the Hofmann-dadn-type clathrates; (1, 10-diaminodecane)Ni(CN)₄ · 1,5G (M=Co, Ni or Cd, G=chlorobenzene, 1,2-, 1,3-, or 1,4-dichlorobenzene*, J. Incl. Phenom., 249-255, 2000.
- [48] Kalasinsky, V.F., Guirgis, A., ve Durig, J.R., *Spectra and structure of small ring compounds*, J. Mol. Struct., **39**, 51-65, 1977.

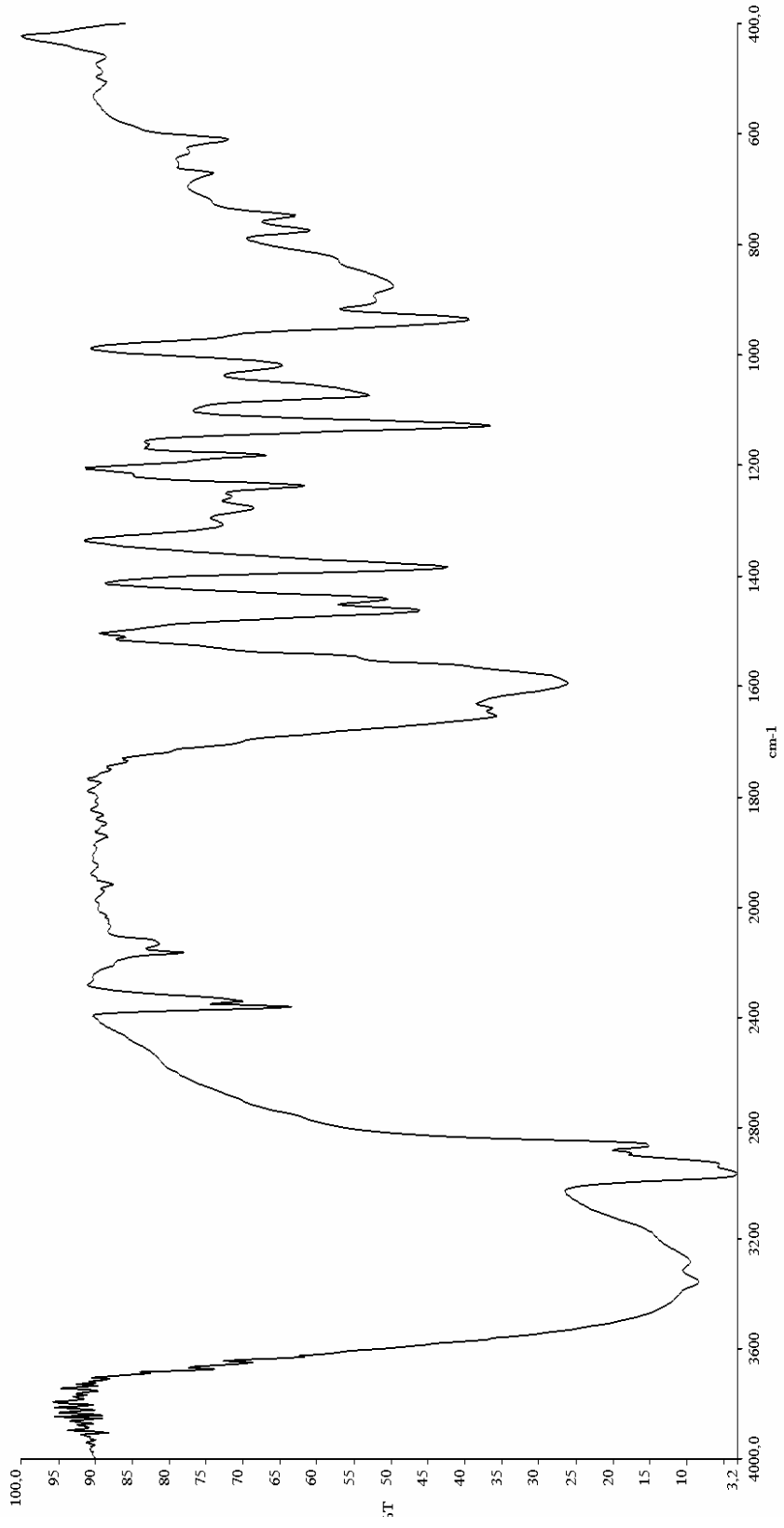
EK-1
ELDE EDİLEN KLATRATLARIN İNFRARED SPEKTRUMLARI



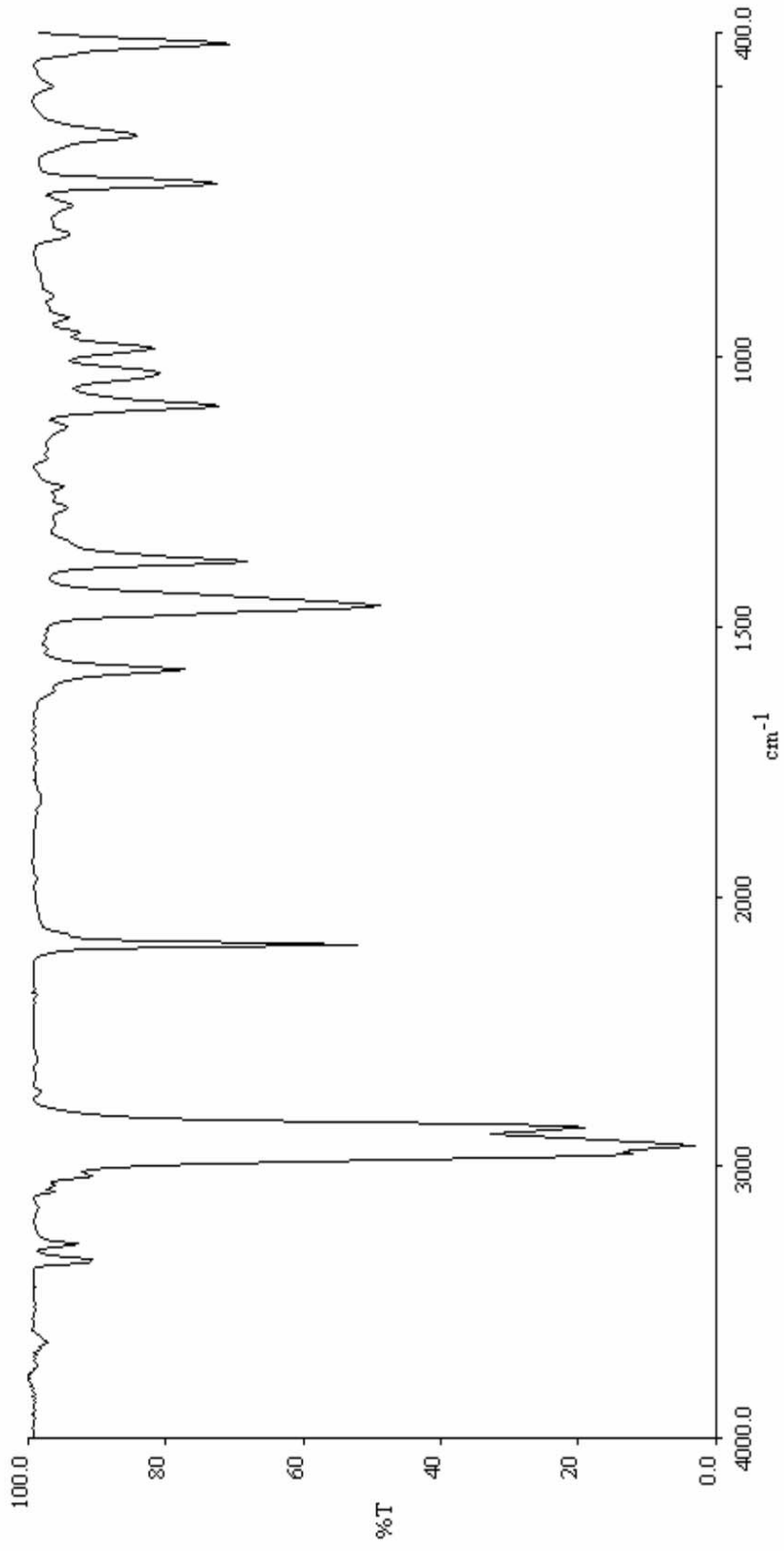
Şekil E1.1 Nujol yağının infrared spektrumu



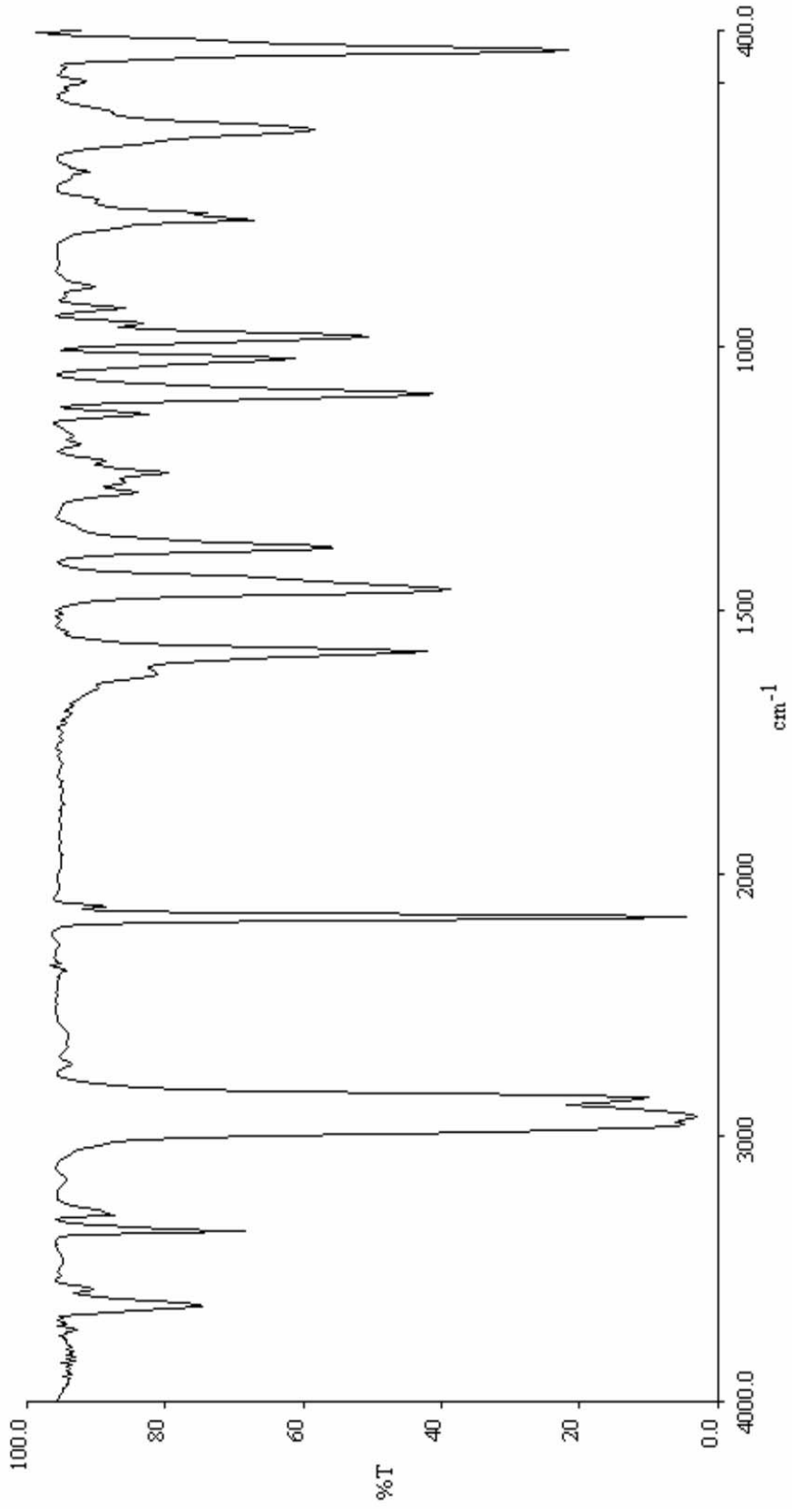
Şekil E1.2 Hegzakloro-1,3-bütadien yağının infrared spektrumu



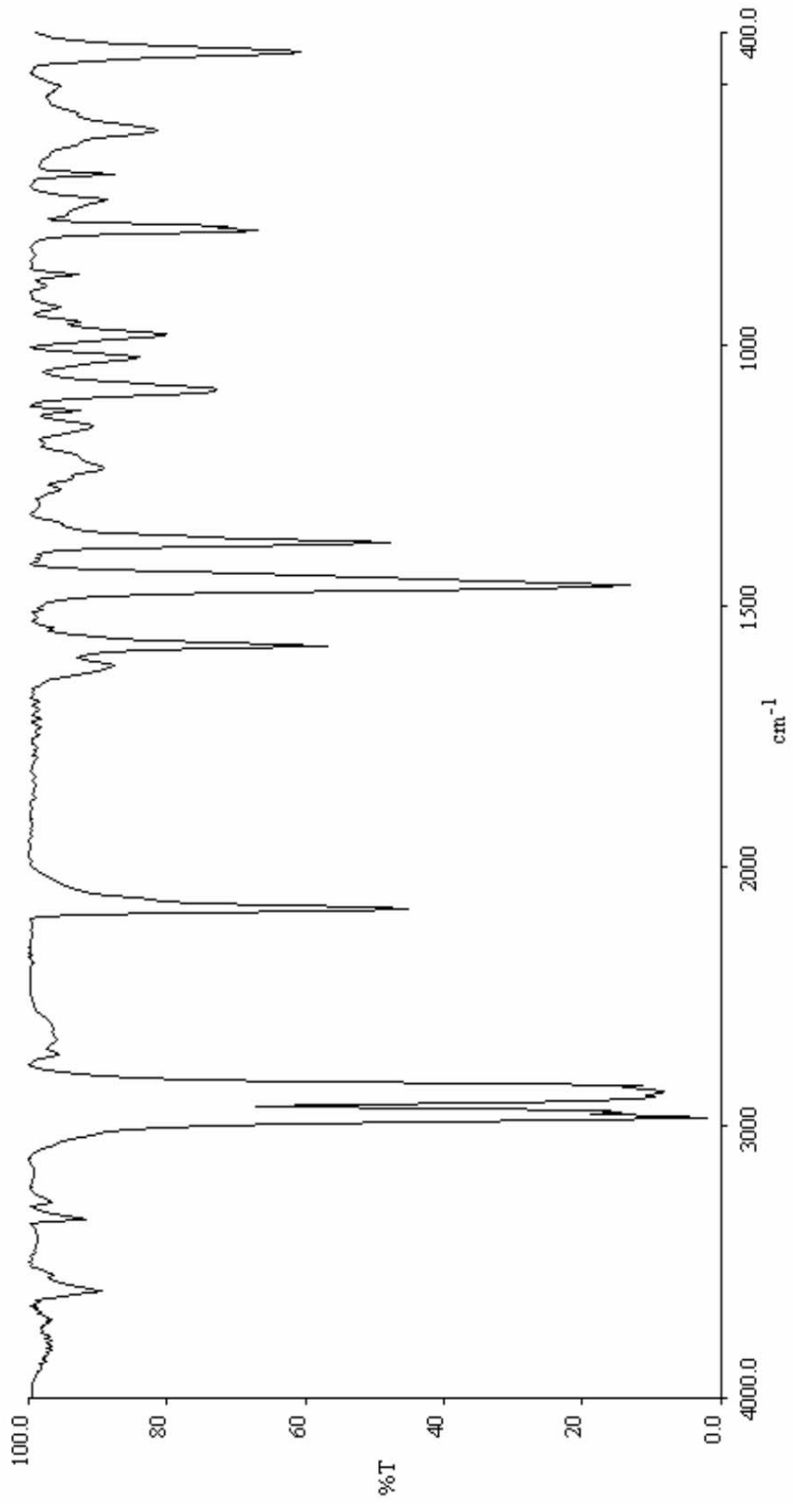
Şekil E1.3 Sıvı siklobütülinin molekülünün infrared spektrumu



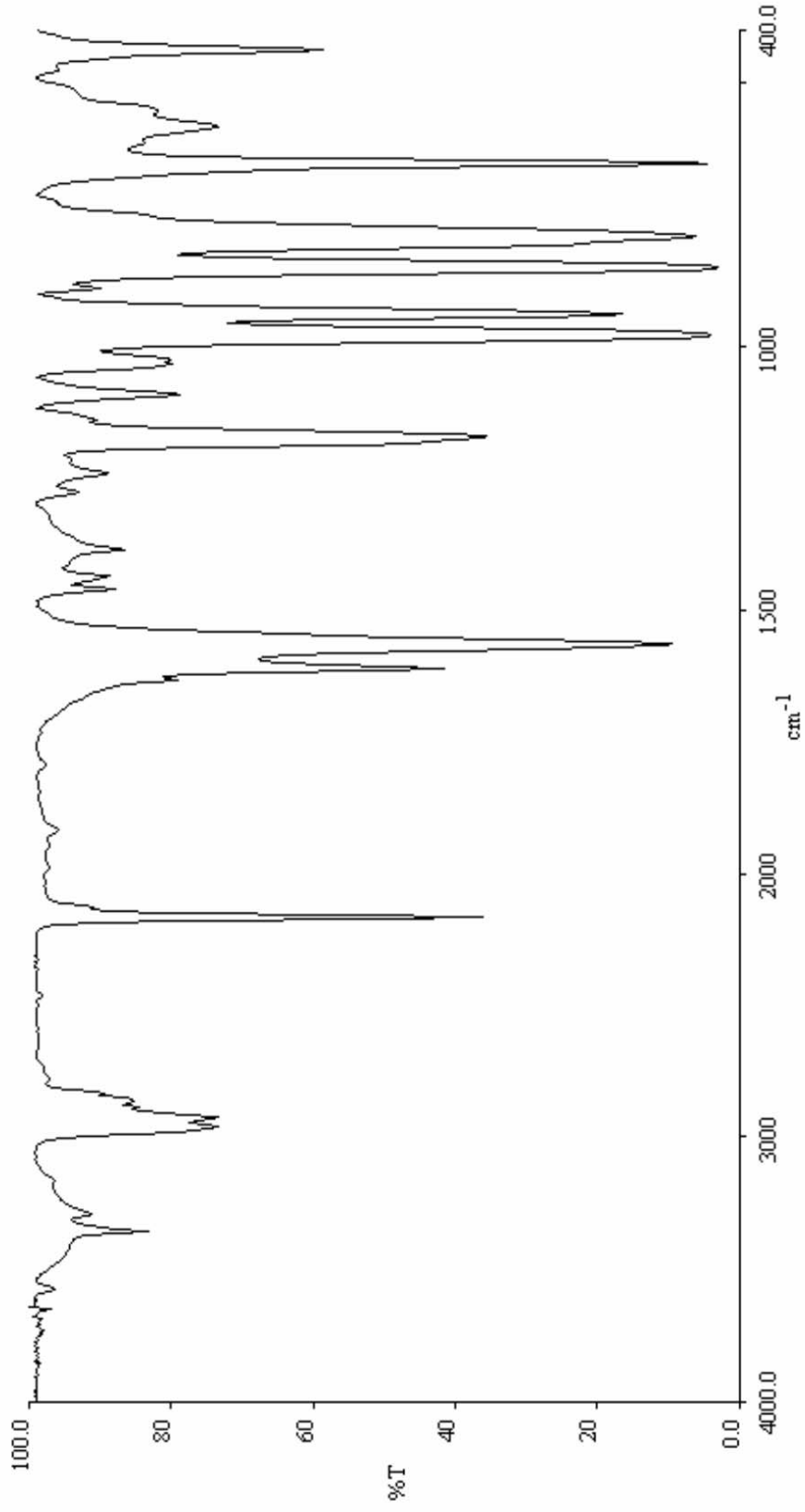
Şekil E1.4 Ni-CBA-Hg-Benzene klatratının infrared spektrumu (nujol içerisinde)



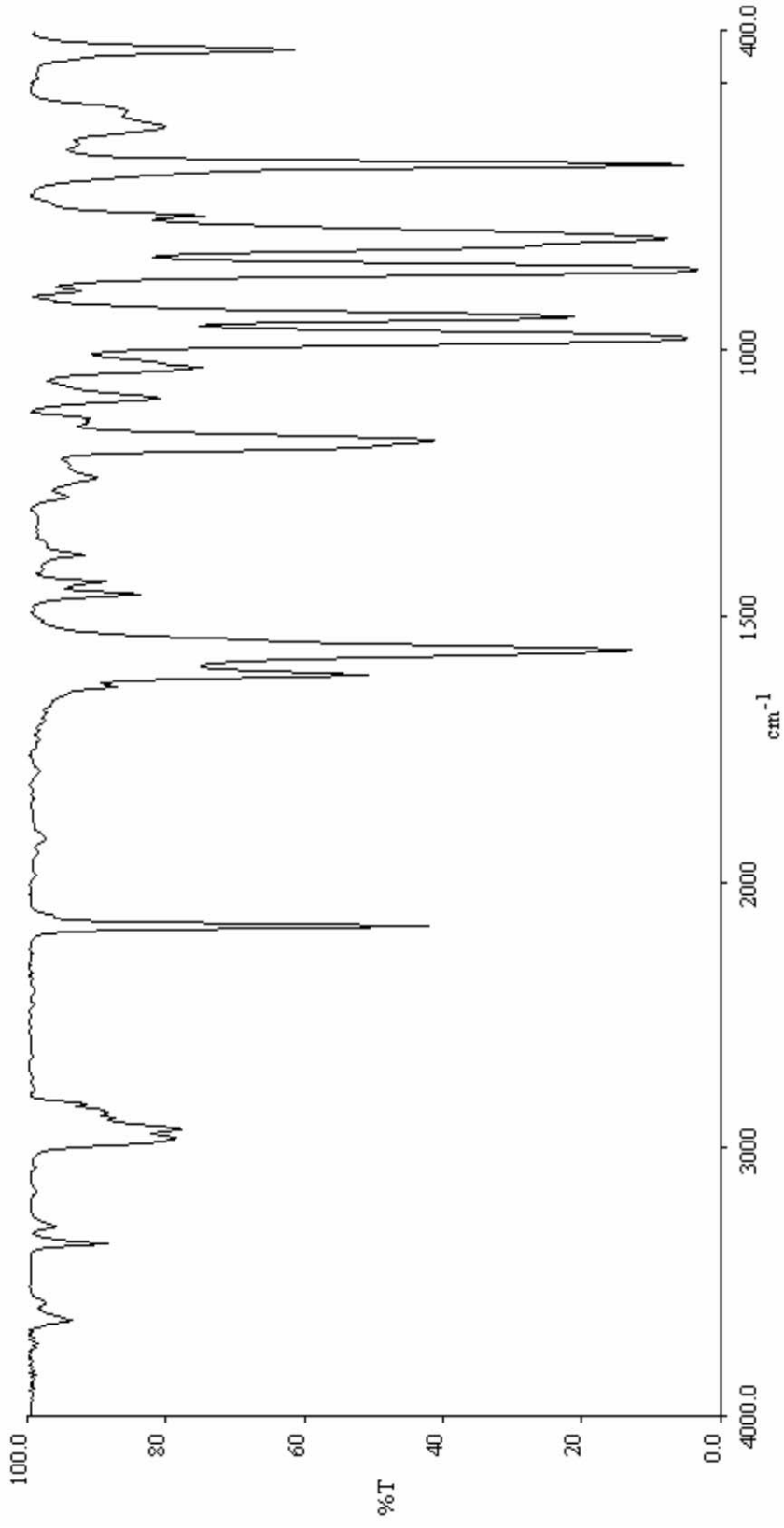
Şekil E1.5 Ni-CBA-Hg-1,2-Diklorobenzen klatratının infrared spektrumu (nujol içerisinde)



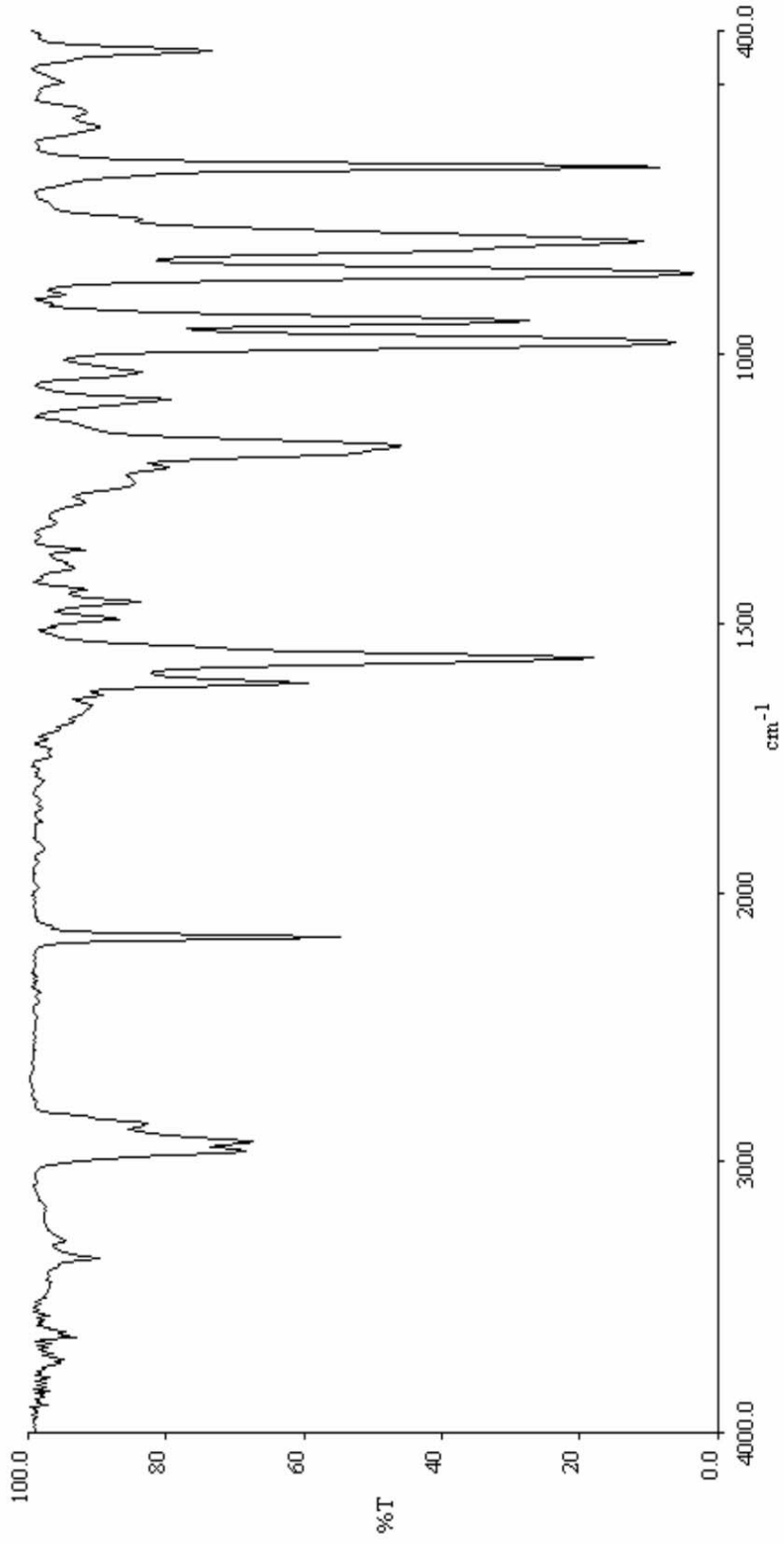
Şekil E1.6 Ni-CBA-Hg-1,3-Diklorobenzen klatratının infrared spectrumu (nujol içerisinde)



Şekil E1.7 Ni-CBA-Hg-Benzen klatratının infrared spektrumu (hegzakloro-1,3-bütadien içerisinde)



Şekil E1.8 Ni-CBA-Hg-1,2-Diklorobenzen klatratının infrared spektrumu (hegzakloro-1,3-bütadien içerisinde)



Şekil E1.9 Ni-CBA-Hg-1,3-Diklorobenzen klatratının infrared spektrumu (hegzakloro-1,3-bütadien içerisinde)