

**HOFMANN-CBA-TİPİ BAZI KONAK VE KONAK-KONUK
BİLEŞİKLERİNİN TİTREŞİM
SPEKTROSKOPİSİ İLE İNCELENMESİ**

Özge BAĞLAYAN

Yüksek Lisans Tezi

Fizik Anabilim Dalı
Temmuz-2008

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Özge Bağlayan'ın "**Hofmann-CBA-Tipi Bazı Konak ve Konak-Konuk Bileşiklerinin Titreşim Spektroskopisi İle İncelenmesi**" başlıklı **Fizik** Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 04.07.2008 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	: Doç. Dr. ŞÜKRÜ ŞENTÜRK
Üye	: Yard. Doç. Dr. M. Türkay AYDIN

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

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

HOFMANN-CBA-TİPİ BAZI KONAK VE KONAK-KONUK BİLEŞİKLERİNİN TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ İLE İNCELENMESİ

Özge BAĞLAYAN

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof.Dr. Mustafa ŞENYEL
2008, 98 sayfa

Bu çalışmada Hofmann-tipine benzer $M(C_4H_7NH_2)_2Pd(CN)_4$ (M=Ni veya Co) konak ve $M(C_4H_7NH_2)_2Pd(CN)_4.nG$ (M=Ni yada Co; G=benzen, 1,2-diklorobenzen, 1,3- diklorobenzen, 1,4- diklorobenzen, naftalin, toluen; n=konuk molekül sayısı) konak-konuk bileşikleri kimyasal yollardan elde edilmiş ve bu bileşiklerin infrared spektrumları, ligand molekülün, $Pd(CN)_4^{2-}$ iyonunun ve konuk moleküllerin titreşim dalga sayıları FT-IR spektrometresi ile $4000-400\text{ cm}^{-1}$ spektroskopik bölgesinde kaydedilmiştir. Konuk moleküllerden benzenin konak bileşikleri tarafından hapsedilme ve serbest bırakılma süreçleri ise oda sıcaklığında gravimetrik yöntemle incelenmiştir. Konak ve bazı konak-konuk bileşiklerinin elementel analizleri yapılarak moleküler yapının desteklendiği görülmüştür. Bileşiklerin termal davranışları Termogravimetri (TGA) ve Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ile incelenmiştir. Konak ve konak-konuk bileşiklerinden bazılarının Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) görüntüleri verilmiştir. Yapılan bu incelemeler ile elde edilen konak ve konak-konuk bileşiklerinin Hofmann tipine benzer yapıda oldukları, ligand molekül siklobütülaminin azot ucundan M metal atomuna bağlı olduğu, konuk moleküllerin ise tabakalar arasında oluşan yapısal boşluklara hapsedildikleri sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Konak Bileşik, Konak-konuk Bileşik, Siklobütülamın,
Konuk molekül, İnfrared spektrumu

ABSTRACT

Master of Science Thesis

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

Özge BAĞLAYAN

Anadolu University
Graduate School of Sciences
Physics Program

Supervisor: Prof. Dr. Mustafa ŞENYEL
2008, 98 pages

In this study, similar to Hofmann type $M(C_4H_7NH_2)_2Pd(CN)_4$ ($M=Ni$ or Co) host and $M(C_4H_7NH_2)_2Pd(CN)_4.nG$ ($M=Ni$ or Co ; $G=benzene$, 1,2-dichlorobenzene, 1,3-dichlorobenzene, 1,4-dichlorobenzene, naphthalene, toluen; $n=$ the number of guest) host-guest compounds have been obtained chemically and the infrared spectra of these compounds, the vibrational wave numbers of ligand molecule, $Pd(CN)_4^{2-}$ ion and guest molecules have been recorded by FT-IR spectrometer in the spectroscopic region of $(4000-400) cm^{-1}$. The absorption and the liberation processes of the benzene guest molecule in the host compounds were examined at room temperature by gravimetric method. Otherwise, the molecular structure was supported by making instrumental analysis of host and some host-guest compounds. The thermal behaviors some of these compounds have been investigated by thermal-gravimetric analysis (TGA) and differential thermal analysis (DTA). Transmission Electron Microscopy (TEM) images of some host and host-guest compounds were given. By analysing the structures of host and host-guest compounds, ligand molecule cyclobutylamine was coordinated to M metal atom from cyclobutylamine's nitrogen atom, the guest molecules were imprisoned in the structural cavities between the sheets.

Keywords: Host Compound, Host-Guest Compound, Cyclobutylamine, Guest Molecule, Infrared spectrum.

TEŞEKKÜR

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

Çalıőmalarım süresince destek ve yardımlarını esirgemeyen hocam Sayın Yard. Doç. Dr. M. Türkay AYTEKİN AYDIN'a teşekkür ederim.

Çalıőmalarım süresince manevi destekleri için aileme teşekkür ederim.

Özge BAĞLAYAN

Temmuz 2008

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
2. SPEKTROSKOPİ	3
3. MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİ	6
3.1. Molekül Titreşim Türleri.....	8
3.2. Moleküler Simetri.....	10
3.3. Titreşim Spektroskopisi.....	12
3.3.1. İnfrared Spektroskopisi.....	12
3.3.2. Raman Spektroskopisi.....	16
3.4. Grup Frekansları.....	21
3.5. Grup Frekanslarını Etkileyen Faktörler.....	23
3.5.1. Molekül İçi Etkiler.....	23
3.5.2. Molekül Dışı Etkiler.....	24
3.6. Katıların İnfrared Spektrumları.....	25
4. KONAK-KONUK BİLEŞİKLERİ	26
4.1. Hofmann Tipi Konak-Konuk Bileşikleri.....	27
5. DENEYSEL TEKNİK VE CİHAZLAR	31
5.1. Bileşiklerin Elde Edilmesi.....	31
5.2. Kullanılan Teknik Ve Cihazlar.....	32

5.3. Fourier Transform İnfıred Spektrometresi.....	32
5.4. Katıların İnfıred Spektrumlarının Alınması.....	34
5.5. Elementel Analiz Cihazı.....	35
5.6. Gravimetrik (Tartım) Analiz.....	36
5.7. Termal Analiz Yöntemleri.....	37
5.7.1. Termogravimetri (TG).....	37
5.7.2. Diferansiyel Termal Analiz (DTA).....	40
5.8. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM).....	41
6. DENEYSEL SONUÇLAR.....	43
6.1. $M(CBA)_2Pd(CN)_4$ (CBA = $C_4H_7NH_2$; M = Ni veya Co) Konak ve $M(CBA)_2Pd(CN)_4.nG$ (CBA = $C_4H_7NH_2$; M = Ni yada Co; G = benzen, 1,2-diklorobenzen, 1,3- diklorobenzen, 1,4-diklorobenzen, naftalin, toluen; n = konuk molekül sayısı) Konak-Konuk Bileşikleri.....	43
6.1.1. $[M-Pd(CN)_4]_\infty$ Polimerik Yapı Titreşimleri.....	43
6.1.2. Siklobütılamin Ligand Molekülünün Titreşimleri.....	45
6.1.3. Konuk Moleküllerin Titreşimleri.....	49
6.1.4. Gravimetrik Analiz Sonuçları ve Konuk Moleküllerin Hapsedilmesi Sonucu Gözlenen Spektral Değişiklikler.....	53
6.1.5. Elde Edilen Bileşiklerin Elementel Analiz Sonuçları.....	55
6.1.6. DTA-TGA Sonucu.....	56
6.1.7. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) Görüntüleri Sonucu	57
6.1.8. Sonuçlar ve Tartışma.....	57
KAYNAKLAR.....	60
EKLER.....	64
EK-1 Hofmann-CBA-Tipi Konak ve Konak-Konuk Bileşiklerinin İnfıred Spektrumları.....	64

EK-2 Hofmann-CBA-Tipi Konak ve Konak-Konuk Benzen Bileşiklerinin TEM Görüntüleri.....	96
------------------------------------------------------------------------------------------	----

ŞEKİLLER DİZİNİ

2.1.	Elektromagnetik dalganın gösterimi.....	3
3.1.	İki atomlu bir molekülün enerji seviyeleri.....	6
3.2.	Üç atomlu bir molekülün titreşimleri.....	9
3.3.	Raman saçılmasını gösteren enerji seviye diyagramı.....	18
4.1.	Hidrokinon bileşiğinin yapısal şekli.....	27
4.2.	Hofmann tipi benzen konak-konuk bileşiğinin yapısal şekli.....	28
4.3.	Hofmann tipine benzer konak-konuk bileşiklerinin türetilmesi.....	29
4.4.	Hofmann tipine benzer konak-konuk bileşiklerinin yapısı.....	30
5.1.	FT-IR spektrometresinin şematik gösterimi.....	33
5.2.	CuSO ₄ ·5H ₂ O bileşiğine ait termo-gravimetrik eğri.....	38
5.3.	Termogravimetrik yönteminde kullanılan düzenek.....	39
5.4.	Ekzotermik ve Endotermik pikleri gösteren DTA eğrisi.....	40
5.5.	Diferansiyel termal analiz sisteminin şematik terimi gösterimi.....	41
5.6.	Geçirmeli elektron mikroskopunun şematik gösterimi.....	42
6.1.	Ni-CBA-Pd-Benzen konak-konuk bileşiği için benzenin serbest bırakılma süreci.....	54
6.2.	Ni-CBA-Pd-Benzen konak-konuk bileşiği için benzenin serbest bırakılma süreci.....	55
6.3.	Co-CBA-Pd-Benzen konak-konuk bileşiğinin TGA-DTA eğrisi.....	57
El.1.	Nujol yağının İnfrared Spektrumu.....	65
El.2.	Hegzakloro-1,3-bütadien yağının İnfrared Spektrumu.....	66
El.3.	Sıvı siklobütülamın (CBA) molekülünün infrared spektrumu.....	67
El.4.	Ni-CBA-Pd konak bileşiğinin infrared spektrumu (Nujol içinde).....	68
El.5.	Co-CBA-Pd konak bileşiğinin infrared spektrumu (Nujol içinde).....	69
El.6.	Ni-CBA-Ni-Benzen konak-konuk bileşiğinin infrared spektrumu (Nujol içinde).....	70
El.7.	Ni-CBA-Pd-1,2-Diklorobenzen konak-konuk bileşiğinin infrared spektrumu (Nujol içinde).....	71
El.8.	Ni-CBA-Pd-1,3-Diklorobenzen konak-konuk bileşiğinin infrared spektrumu (Nujol içinde).....	72

El.9.	Ni-CBA-Pd-1,4-Diklorobenzen konak-konuk bileşığının infrared spektrumu (Nujol içinde).....	73
El.10.	Ni-CBA-Pd-Naftalin konak-konuk bileşığının infrared spektrumu (Nujol içinde).....	74
El.11.	Ni-CBA-Pd-Toluen konak-konuk bileşığının infrared spektrumu (Nujol içinde)	75
El.12.	Co-CBA-Pd-Benzen konak-konuk bileşığının infrared spektrumu (Nujol içinde)	76
El.13.	Co-CBA-Pd-1,2-Diklorobenzen konak-konuk bileşığının infrared spektrumu (Nujol içinde)	77
El.14.	Co-CBA-Pd-1,3-Diklorobenzen konak-konuk bileşığının infrared spektrumu (Nujol içinde)	78
El.15.	Co-CBA-Pd-1,4-Diklorobenzen konak-konuk bileşığının infrared spektrumu (Nujol içinde)	79
El.16.	Co-CBA-Pd-Naftalin konak-konuk bileşığının infrared spektrumu (Nujol içinde)	80
El.17.	Co-CBA-Pd-Toluen konak-konuk bileşığının infrared spektrumu (Nujol içinde)	81
El.18.	Ni-CBA-Pd konak bileşığının infrared spektrumu (Hegzakloro-1,3-bütadien içinde)	82
El.19.	Co-CBA-Pd konak bileşığının infrared spektrumu (Hegzakloro-1,3-bütadien içinde)	83
El.20.	Ni-CBA-Pd-Benzen konak-konuk bileşığının infrared spektrumu (Hegzakloro-1,3-bütadien içinde)	84
El.21.	Ni-CBA-Pd-1,2-Diklorobenzen konak-konuk bileşığının infrared spektrumu (Hegzakloro-1,3-bütadien içinde)	85
El.22.	Ni-CBA-Pd-1,3-Diklorobenzen konak-konuk bileşığının infrared spektrumu (Hegzakloro-1,3-bütadien içinde)	86
El.23.	Ni-CBA-Pd-1,4-Diklorobenzen konak-konuk bileşığının infrared spektrumu (Hegzakloro-1,3-bütadien içinde)	87
El.24.	Ni-CBA-Pd-Naftalin konak-konuk bileşığının infrared spektrumu (Hegzakloro-1,3-bütadien içinde)	88

El.25.	Ni-CBA-Pd-Toluen konak-konuk bileşiminin infrared spektrumu (Hegzakloro-1,3-bütadien içinde)	89
El.26.	Co-CBA-Pd-Benzen konak-konuk bileşiminin infrared spektrumu (Hegzakloro-1,3-bütadien içinde)	90
El.27.	Co-CBA-Pd-1,2-Diklorobenzen konak-konuk bileşiminin infrared spektrumu (Hegzakloro-1,3-bütadien içinde)	91
El.28.	Co-CBA-Pd-1,3-Diklorobenzen konak-konuk bileşiminin infrared spektrumu (Hegzakloro-1,3-bütadien içinde)	92
El.29.	Co-CBA-Pd-1,4-Diklorobenzen konak-konuk bileşiminin infrared spektrumu (Hegzakloro-1,3-bütadien içinde)	93
El.30.	Co-CBA-Pd-Naftalin konak-konuk bileşiminin infrared spektrumu (Hegzakloro-1,3-bütadien içinde)	94
El.31.	Co-CBA-Pd-Toluen konak-konuk bileşiminin infrared spektrumu (Hegzakloro-1,3-bütadien içinde)	95
E2.1.	Ni-CBA-Pd konak bileşiminin TEM görüntüsü.....	97
E2.2.	Ni-CBA-Pd-Benzen konak-konuk bileşiminin TEM görüntüsü.....	97
E2.3.	Co-CBA-Pd konak bileşiminin TEM görüntüsü.....	98
E2.4.	Co-CBA-Pd-Benzen konak-konuk bileşiminin TEM görüntüsü.....	98

ÇİZELGELER DİZİNİ

2.1.	Elektromagnetik spektrum dayalı spektroskopik yöntemler.....	5
3.1.	İnfrared spektral bölgeleri.....	12
3.2.	Grup frekansları tablosu.....	22
6.1.	M-CBA-Pd-nG (CBA=C ₄ H ₇ NH ₂ ; M=Ni veya Co; G=benzen, 1,2-, 1,3-, 1,4- diklorobenzen, naftalin, toluen; n=konuk sayısı) konak-konuk ve M-CBA-Pd(CBA=C ₄ H ₇ NH ₂ ; M=Ni veya Co) konak bileşiklerindeki Pd(CN) ₄ ²⁻ iyonunun titreşim dalga sayıları..	44
6.2.	M-CBA-Pd-nG (CBA=C ₄ H ₇ NH ₂ ; M=Ni veya Co; G=benzen, 1,2-, 1,3-, 1,4-diklorobenzen, naftalin, toluen; n=konuk sayısı) konak-konuk ve M-CBA-Pd (CBA=C ₄ H ₇ NH ₂ ; M=Ni veya Co) konak bileşiklerindeki siklobütülinin molekülünün titreşim dalga sayıları.....	47
6.3.	M-CBA-Ni-2G (CBA=C ₄ H ₇ NH ₂ ; M=Ni veya Co; G=benzen) konak-konuk bileşiklerindeki benzenin titreşim dalga sayıları.....	49
6.4.	M-CBA-Ni-2G (CBA=C ₄ H ₇ NH ₂ ; M=Ni veya Co; G=1,2-diklorobenzen) konak- konuk bileşiklerindeki 1,2-diklorobenzenin titreşim dalga sayıları.....	50
6.5.	M-CBA-Ni-2G (CBA=C ₄ H ₇ NH ₂ ; M=Ni veya Co; G=1,3- diklorobenzen) konak-konuk bileşiklerindeki 1,3-diklorobenzenin titreşim dalga sayıları.....	50
6.6.	M-CBA-Ni-nG (CBA=C ₄ H ₇ NH ₂ ; M=Ni veya Co; G=1,4- diklorobenzen) konak-konuk bileşiklerindeki 1,4-diklorobenzenin titreşim dalga sayıları.....	51
6.7.	M-CBA-Ni-G (CBA=C ₄ H ₇ NH ₂ ; M=Ni veya Co; G=naftalin) konak-konuk bileşiklerindeki naftalinin titreşim dalga sayıları.....	51
6.8.	M-CBA-Ni-G (CBA=C ₄ H ₇ NH ₂ ; M=Ni veya Co; G=toluen) konak-konuk bileşiklerindeki toluenin titreşim dalga sayıları.....	52
6.9.	M-CBA-Ni (CBA=C ₄ H ₇ NH ₂ ; M=Ni veya Co) konak bileşiklerine hapsedilen benzen konuk molekülünün sayısı ve hapsedilme süreleri.....	54

- 6.10. $M(CBA)_2Pd(CN)_4 \cdot nG$ ($CBA=C_4H_7NH_2$; $M=Ni$ veya Co ;
G= benzen, 1,2-, 1,3-, 1,4-diklorobenzen, naftalin, toluen;
n=konuk sayısı) konak-konuk ve $M(CBA)_2Pd(CN)_4$
($CBA=C_4H_7NH_2$; $M=Ni$ veya Co) konak bileşiklerinin elementel
analiz sonuçları..... 56

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

M	: Metal
L	: Ligand
G	: Konuk molekül
N	: Atom sayısı
IR	: İnfrared
FT-IR	: Fourier Transform İnfrared
ΔE	: Molekülün iki enerji seviyesi arasındaki fark
E_2	: Üst enerji seviyesi
E_1	: Alt enerji seviyesi
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
TGA	: Termogravimetrik Analiz
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskobu
h	: Planck sabiti
$\bar{\nu}$: Dalga sayısı
λ	: Dalga boyu
v	: Titreşim kuantum sayısı
J	: Dönme kuantum sayısı
$\bar{\mu}$: Dipol moment vektörü
α	: Kutuplanma Yatkınlığı Katsayısı
Ψ_n	: n seviyesindeki titreşim dalga fonksiyonu
Ψ_m	: m seviyesindeki titreşim dalga fonksiyonu
d τ	: Hacim elemanı
δ	: Optik yol farkı
\vec{E}	: Elektrik alan vektörü
Q	: Titreşim koordinatı
CBA	: Siklobütülamın
en	: Etilendiamin
tn	: Trimetilendiamin
pn	: Propilendiamin
mea	: Monoetanolamin

1. GİRİŞ

Konak- konuk bileşikleri iki bileşene sahip moleküler yapılardan meydana gelirler. Bu bileşikler kafes şeklinde yapıya sahip olduklarından Latince “Clathratus” kelimesinden dolayı “Klatrat” adını almışlardır [35]. Böyle bir yapıda bileşenlerden biri olan konuk molekül, ikinci bileşenin oluşturduğu ana örgü ile çevrili değişik şekil ve büyüklükteki boşlukları doldurur. Bütün boşlukların konuk moleküller ile doldurulması gerekli olmadığı gibi, mümkün de olmayabilir. Bu nedenle konuk moleküllerin ana örgü atomlarına oranı her zaman aynı olmayabilir. Vakum, ezme, ısıtma gibi işlemler sonucu konuk moleküller yapıyı terk edebilir. Konuk moleküller ile ana örgü atomları arasında kimyasal bir bağ yoktur [10].

İlk bilinen klatrat, hidrokinon klatratıdır. Diaminli klatratlar, klatrat hidratlar ve Hofmann tipi klatratlar daha sonraları elde edilmişlerdir. Hofmann klatratı ilk olarak 1897 yılında Hofmann ve Küspert tarafından amonyaklı nikel (II) siyanür çözeltisi üzerine benzen ilave edilmesiyle elde edilmiştir. Hofmann’ın benzen bileşiğini keşfetmesinden sonra 1949 yılında Powell ve Rayner basit formülü $Ni(CN)_2NH_3.C_6H_6$ olan bileşiğin kristal yapısını X-ışını toz kırınım yöntemi ile inceleyerek bu bileşiğin $Ni(NH_3)_2Ni(CN)_4$ konak ile konuk benzen molekülleri arasında konak-konuk yapıda oluştuğunu ifade ederek Hofmann’ın görüşünü doğrulamıştır [35,19].

Hofmann tipi konak-konuk bileşikler $ML_2M'(CN)_4.nG$ genel formülü ile gösterilir. Bu formülde M oktahedral düzende çevrili iki değerlikli bir geçiş metalini (Cu, Zn, Cd, Ni, Mn, Co.), M' kare düzlemsel (Pd, Pt, Ni, gibi) veya tetrahedral (Hg, Cd, Zn, gibi) iki değerlikli bir geçiş metalini, L bir tane çift dişli veya iki tane tek dişli ligand molekülünü, G konuk molekülünü (benzen, pirol, anilin gibi bir aromatik molekül veya su, aseton, dioksan gibi küçük bir molekül), n ise konuk molekül sayısını göstermektedir. Hofmann tipi konak-konuk bileşiklerinde kare düzlemsel $[M'(CN)_4]^{2-}$ (M'= Ni, Pd, veya Pt) anyonları ve bu anyonlara azot ucundan bağlanan M metalleri $MLM'(CN)_4$ polimerik tabakalarını oluşturur. Farklı ligandlar kullanılarak bu polimerik tabakalar arasında farklı yapısal boşluklar oluşturulur [18]. Hofmann tipi konak yapılarda

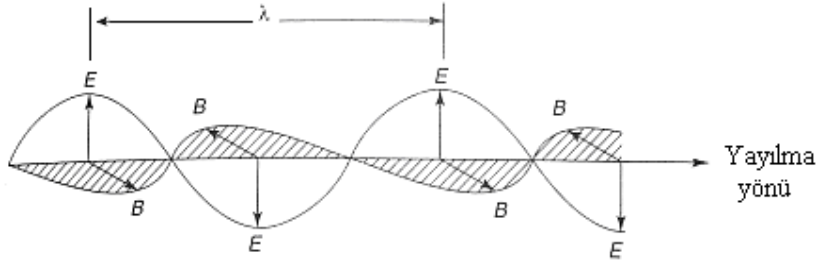
oluşan boşluklara uygun büyüklükte organik konuk moleküller hapsedilerek Hofmann tipi konak-konuk bileşikleri elde edilir [19].

Bu çalışmada siklobütülamın ($C_4H_7NH_2$) ligand molekülü ile benzen, 1,2-, 1,3-, 1,4-diklorobenzen, naftalin ve toluen konuk molekülleri kullanılarak Hofmann-tipi konak-konuk bileşikleri kimyasal yollarla elde edilmiştir. Elde edilen konak ve konak-konuk bileşiklerinin yapıları infrared spektroskopisi ile $4000-400\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde incelenmiş ve diğer araştırmacılar tarafından sentezlenen benzer konak ve konak-konuk bileşiklerinin infrared spektrumları ile karşılaştırılarak ligand moleküle, konuk moleküllere ve tabaka yapısının ($Pd(CN)_4^{2-}$) titreşimleri ayrı ayrı incelenmiştir. Konuk moleküllerden benzenin konak bileşikleri tarafından hapsedilme ve serbest bırakılma süreçleri ise oda sıcaklığında gravimetrik yöntemle incelenmiştir. Ayrıca elde edilen konak ve bazı konak-konuk bileşiklerinin elementel analizleri yapılmıştır. Bu bileşiklerin birim formülleri kullanılarak hesaplanan karbon (C), hidrojen (H) ve azot (N) yüzde miktarları elementel analiz sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Konak-konuk benzen bileşiğinin termal davranışları (TGA-DTA) ve bazı konak ve konak-konuk bileşiklerinin geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ile elde edilen görüntüleri verilmiştir.

2. SPEKTROSKOPİ

Spektroskopi elektromagnetik ışınının madde ile etkileşimini inceleyen bilim dalıdır. Elektromagnetik ışınının etkileştiği madde atom, molekül veya iyon olabilir. Atomik ve moleküler spektrumlarından moleküler yapı (moleküler simetri, bağ uzunlukları ve bağ açıları) ve kimyasal özellikler (elektronik dağılım, bağ şiddeti, molekül içi ve moleküller arası süreçler) ile ilgili bilgiler elde edilebilir [5,42].

Elektromanyetik ışınım Şekil 2.1’de gösterildiği gibi hem yayılma yönüne hem de birbirine dik elektrik ve manyetik alanların titreşmesinden meydana gelir. Elektromagnetik ışınının maddeyle etkileşmesi elektromanyetik ışınının elektrik alan bileşeninin atom ve moleküllerinin elektriksel, manyetik alan bileşeninin ise magnetik özellikleri ile etkileşmesi ile meydana gelir [5]. Elektromagnetik ışınının elektriksel bileşeni geçirgenlik, yansıma, kırılma ve soğurma gibi olaylardan sorumluyken magnetik bileşeni ise nükleer magnetik rezonans olayında olduğu gibi radyo frekansındaki dalgaların soğurulmasından sorumludur [42].



Şekil 2.1. Elektromagnetik dalganın gösterimi [4].

Elektromagnetik ışınım dalga ve parçacık olmak üzere iki karaktere sahiptir. Klasik teori elektromagnetik ışınımı sürekli bir dalga olarak tanımlar. Elektromagnetik ışınının her türü (radyo dalgaları, ultraviyole, infrared, görünür ve diğerleri) dalgaboyu veya frekansı ile nitelenir. Klasik teori elektromagnetik ışınının yansıma, kırınım gibi özelliklerini açıklar. Kuantum mekanik teori ise elektromagnetik ışınımı kesikli enerji seviyelerine sahip parçacıklar olarak

tanımlar. Kesikli enerji seviyelerine sahip olan ve foton adı verilen parçacıkların durgun kütlesi yoktur ve $h\nu$ enerjisine sahiptirler. Elektromagnetik ışınının soğurulmasını ve yayılımını kuantum mekanik teori açıklar [6].

Işın katı, sıvı veya gaz tabakasından geçtiğinde, bazı frekanslar soğurma ile seçici ortamdan alınır; bu süreçte ışın enerjisi numuneyi oluşturan atom, iyon veya moleküllere aktarılır. Soğurma, bu parçacıkları, normal oda sıcaklığı hali yani temel halden bir veya daha çok sayıdaki yüksek enerjili uyarılmış hallere çıkarır. Kuantum teorisine göre atom, molekül veya iyonlar yalnız belli bir değer ve sayıda enerji düzeyinde bulunabilir; ışının soğurulabilmesi için uyarıcı foton enerjisinin, tam olarak soğurma yapan türlerin temel hali ile uyarılmış hallerden biri arasındaki enerji farkına eşit olmalıdır [42].

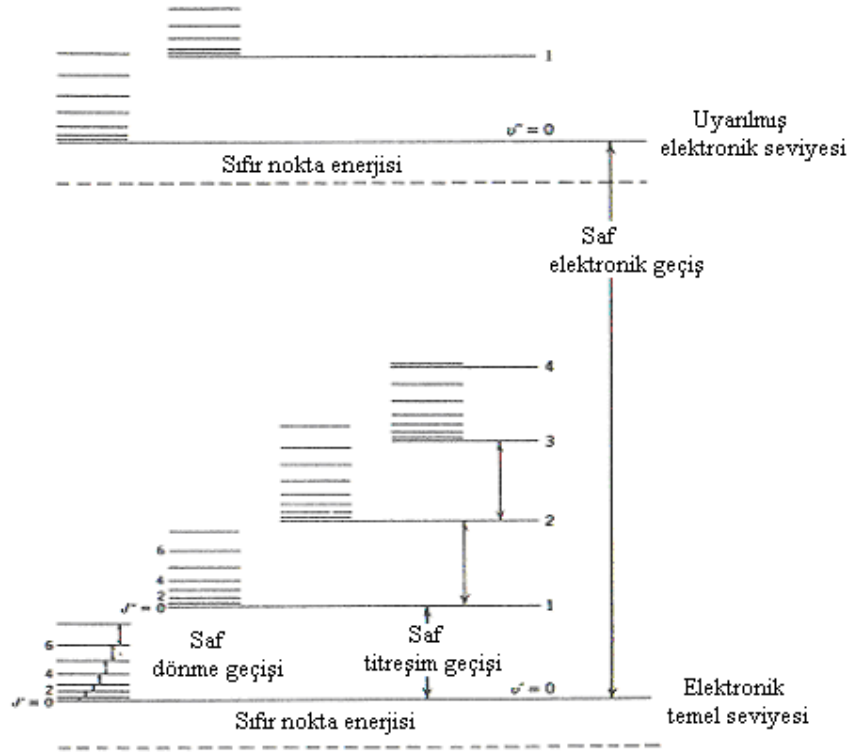
Analitik amaçlar için önem taşıyan spektrum bölgelerinin dalgaboyu ve frekans aralıkları ve bu bölgelerle ilgili spektroskopik yöntemlerin listesi Çizelge 2.1'de verilmektedir. Çizelgenin son kolonunda ise, verilen çeşitli spektroskopik yöntemlerin temelini oluşturan nükleer, atomik veya moleküler kuantum geçişleri yer almaktadır [42]. Çekirdek veya elektron spininin yön değiştirmesinden kaynaklanan enerji değişimleri radyofrekans bölgesinde incelenir. Bu bölgede nükleer magnetik rezonans (NMR) veya elektron spin rezonans (ESR) spektroskopileri kullanılır. Moleküllerin dönme seviyeleri arasındaki geçişler mikrodalga bölgesindedir ve dönme spektroskopisi ile incelenir. Molekülün titreşim ve dönme enerji seviyeleri arasındaki geçişler infrared bölgesinde incelenir. Titreşim enerji seviyeleri arasındaki geçişler infrared soğurma ve Raman saçılma spektroskopileri ile incelenir. Valans elektronlarının enerjileri arasındaki farklar görünür ve ultraviyole bölgesindedir. Bu bölgede elektronik spektroskopi kullanılır. Bir atom veya molekülün iç kabuk elektronlarının enerji değişimlerini kapsayan bölge X-ışınları bölgesindedir. Çekirdeğin içindeki enerji seviyeleri arasındaki geçişler γ -ışınları bölgesinde incelenir. Bu geçişlerde çekirdek çok kısa süre uyarılmış seviyede kaldıktan sonra temel hale döner [2].

Çizelge 2.1. Elektromagnetik spektruma dayalı spektroskopik yöntemler [42].

Spektroskopi Tipi	Dalgaboyu Bölgesi	Dalga Sayısı Bölgesi (cm⁻¹)	Kuantum Geçiş Türü
γ-ışını yayınım	0.05-1.4 A ⁰	---	Nükleer
X-ışını soğurma, yayınım, fluoresans ve kırınım	0.1-100 A ⁰	---	İç elektron
Vakum ultraviyole soğurma	10-180 nm	1x10 ⁶ -5x10 ⁴	Bağ elektronları
Ultraviyole görünür soğurma, yayınım, fluoresans	180-780 nm	5x10 ⁴ -1.3x10 ⁴	Bağ elektronları
İnfrared soğurma ve Raman saçılması	0.78-300 μm	1.3x10 ⁶ -33	Moleküllerin dönmesi/titreşimi
Mikrodalga soğurma	0.75-3.75 mm	13-27	Moleküllerin dönmesi
Elektron spin rezonans	3 cm	0.33	Magnetik alandaki elektron spinleri
Nükleer magnetik rezonans	0.6-10 m	1.7x10 ⁻² -1000	Magnetik alandaki çekirdeklerin spinleri

3. MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİ

Molekül iki veya daha fazla atomun bağlanmasıyla oluşur. Molekülün enerjisi molekülü oluşturan atomların enerjileri toplamından daha düşüktür. Molekülü oluşturan bağlar kovalent veya iyoniktir, zayıf bağlar ise van der Waals bağlarıdır. Şekil 3.1 de görüldüğü gibi moleküllerde farklı elektronik düzenlemelere uyan enerji seviyelerinden başka dönme ve titreşim hareketlerine karşılık gelen enerji seviyeleri de olduğu için moleküllerin enerji seviye diyagramları atomlarınkinden daha karmaşıktır [46].



Şekil 3.1. İki atomlu bir molekülün enerji seviyeleri (elektronik seviyeler arasındaki mesafeler şekilde gösterildiğinden daha büyük, dönme seviyeleri arasındaki mesafeler ise gösterildiğinden daha küçüktür) [31].

Molekülün enerjisi Born-Oppenheimer yaklaşımına göre;

$$E_{\text{toplam}} = E_{\text{dönme}} + E_{\text{titreşim}} + E_{\text{elektronik}} \quad (3.1)$$

şeklinde ifade edilir. Molekülün öteleme enerjisi kuantumlu olmadığı için bu eşitlikte yer almamıştır. Molekülün elektronik enerjisi (E_e) moleküldeki elektronların sürekli hareketinden kaynaklanır. Titreşim enerjisi (E_t) moleküldeki atomların denge konumlarından periyodik olarak yer değiştirmeleri, dönme enerjisi (E_d) ise molekülün bütünüyle kendi kütle merkezi etrafında dönmesinden kaynaklanır. Molekülün toplam enerjisini bu şekilde üç farklı enerjinin toplamı olarak ifade etmenin temeli, elektronik geçişlerin titreşim geçişlerine göre daha kısa sürede, dönme geçişlerinin ise titreşim geçişlerine göre daha uzun sürede gerçekleşmesi gerçeğine dayalıdır [31]. Bir moleküldeki toplam enerji değişimi ise,

$$\Delta E_{\text{toplam}} = \Delta E_{\text{dönme}} + \Delta E_{\text{titreşim}} + \Delta E_{\text{elektronik}} \quad (3.2)$$

şeklinde yazılır, bu enerji değişimlerinin birbirlerine göre oranları ise,

$$\Delta E_{\text{elektronik}} \equiv \Delta E_{\text{titreşim}} 10^3 \equiv \Delta E_{\text{dönme}} 10^6 \quad (3.3)$$

şeklinde [2].

Moleküler spektroskopi elektromagnetik ışınımın molekül ile olan etkileşimini inceler ve molekülün yapısı hakkında bilgi verir. Elektromagnetik ışınım molekül ile etkileştiğinde, foton soğurulur veya yayımlanır. Her iki durumda da ışınımın enerjisi $E_1 - E_0$, $E_2 - E_1$,... gibi enerji seviyeleri arasındaki farka eşit olmalıdır. Fotonun enerjisi ile frekans birbirine;

$$\Delta E = h\nu \quad (3.4)$$

şeklinde bağlıdır. Burada ΔE ; iki seviye arasındaki enerji farkı, h ; Planck sabiti ve ν ise elektromagnetik ışınım frekansıdır. E_0 ve E_1 enerji seviyeleri arasındaki geçiş için soğurulan veya yayımlanan ışınımın frekansı;

$$\nu = E_1 - E_0/h \quad (3.5)$$

ile verilir. Soğurmayla kazanılan enerji atom veya molekülün bulunduğu ilk seviyeye dönmesiyle geri verilir [45].

3.1. Molekül Titreşim Türleri

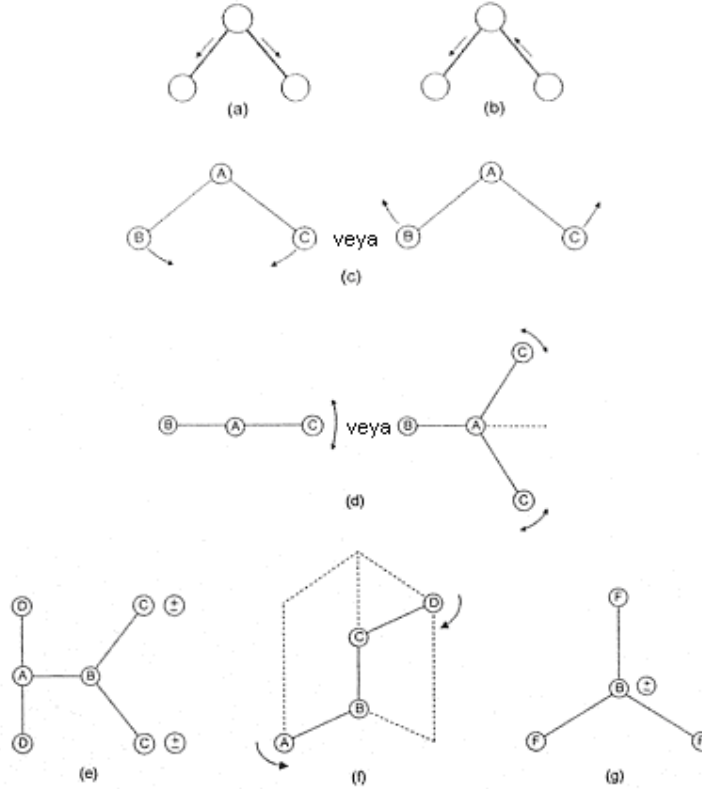
Her atom üç serbestlik derecesine sahiptir. N atomlu bir molekül de 3N serbestlik derecesine sahiptir. Ancak serbestlik derecesinden üç tanesi molekülün öteleme hareketini tanımlamak için gereklidir. Üç serbestlik derecesi de molekülün tümünün dönmesini tanımlar. Böylece geriye kalan 3N-6 serbestlik derecesi lineer olmayan moleküller için temel titreşimlerin sayısını verir. Lineer moleküller 3N-5 temel titreşim moduna sahiptir. Çünkü molekülün dönme hareketini tanımlamak için sadece iki tane serbestlik derecesi yeterlidir [41]. Örneğin üç atomlu lineer olmayan molekül için titreşim mod sayısı 3.3-6=3 tanedir. Bu üç titreşim hareketi molekülün titreşiminin normal modu veya normal titreşim olarak adlandırılır. Normal titreşim moleküldeki bütün atomların aynı frekansla salındığı ve denge konumlarından aynı anda geçtikleri moleküler bir hareket olarak tanımlanır [2].

Moleküler titreşim tipleri Şekil 3.2’de gösterildiği gibi esneme ve bükülme şeklinde iki grupta toplanabilir.

1) Esneme titreşimleri (stretching): Esneme, bağ eksenini boyunca ritmik bir harekettir ve simetrik veya asimetrik olabilir. Bir başka deyişle, bağ eksenini doğrultusundaki uzama veya kısalma hareketidir. Molekülün bütün bağlarının uzaması veya kısalması simetrik esneme titreşimidir. Bağlardan bir veya birkaçı uzarken diğerlerinin kısalması da asimetrik esneme titreşimidir. Esneme titreşimleri sembolik olarak ν ile gösterilir. Simetrik esneme titreşimleri ν_s ve asimetrik esneme titreşimleri ν_{as} ile temsil edilir. (Şekil 3.2 (a) ve (b)) [40].

2) Bükülme titreşimleri (bending): Bükülme titreşimleri iki bağ arasındaki açının değişmesi sonucu meydana gelen titreşimlerdir. Yerdeğiştirme vektörleri bağ doğrultusuna diktir ve açı tercihe göre artma veya azalma şeklinde çizilir. Bükülme titreşimlerini tanımlamak için kullanılan terimler şunlardır [11].

i) Makaslama (scissoring): İki bağ arasındaki açının değişmesidir. İki bağ arasındaki açı tercihe göre artacak veya azalacak şekilde çizilebilir. Burada yerdeğiştirme vektörleri birbirine zıt yöndedir. Makaslama titreşimi Şekil 3.2 (c)'deki gibi gösterilebilir ve δ ile temsil edilir [11].



Şekil 3.2. Üç atomlu bir molekülün titreşimleri: (a) Simetrik esneme titreşimi, (b) asimetrik esneme titreşimi [42], (c) makaslama titreşimi (scissoring), (d) sallanma titreşimi (rocking), (e) dalgalanma titreşimi (wagging), (f) burulma titreşimi (twisting), (g) düzlem dışı bükülme titreşimi (out of plane bending) [11].

ii) Sallanma (rocking): Açılı bükülmesinin özel bir durumudur. Şekil 3.2 (d)'de gösterildiği gibi iki bağ arasındaki açının değişmesi veya bir bağ ile bir grup atom arasındaki açının değişmesi şeklinde olabilir. Sallanma titreşimi ρ sembolü ile temsil edilir [11].

iii) Dalgalanma (wagging): Dalgalanma titreşimi bir bağ ile düzlem arasındaki açı değişimi olarak ifade edilir. Burada molekülün bütün atomları

denge durumunda düzlemsel durumda iken bir atom bu düzleme dik olarak hareket eder. Şekil 3.2 (e) ile gösterilen dalgalanma titreşim hareketi ρ_w ile temsil edilir [11].

iv) Burulma (twisting): τ ile temsil edilen burulma titreşiminde iki düzlem arasındaki açı değişir. Şekil 3.2 (f)'de görüldüğü gibi BAC ve BCD atomları tarafından tanımlanan düzlemler arasındaki açı değişir [11].

v) Düzlem dışı bükülme titreşimi (out of plane bending): π ile gösterilen bu titreşimde genellikle simetri düzlemi bir atomun hareketi ile yok edilir. Düzlem dışı bükülme titreşimi Şekil 3.2 (g)'deki gibi gösterilebilir [11].

Kompleks bir molekülün infrared spektrumunda $3N-6$ (lineer olmayan) veya $3N-5$ (lineer) temel frekanslarının herbiri için bir soğurma bandı beklenir. Temel titreşim bandlarının yanında üstton (overtone), fark (difference) ve birleşim (combination) titreşim bandları da gözlenmektedir [2]. Temel bandın iki veya üç katı frekanslarda üstton bandları gözlenir. Üstton soğurmasının şiddeti çoğunlukla düşüktür ve pikler gözlenmeyebilir. Bazen bir fotonun iki titreşim modunu aynı anda uyarması sonucu ortaya çıkan kombinasyon bandları da görülür. Kombinasyon bandının frekansı, iki temel frekansın farkı veya toplamıdır. Bu, bir enerji kuantumunun bir yerine iki bağ tarafından soğurulması durumunda ortaya çıkar. Toplam ve fark piklerinin şiddetleri genellikle düşüktür. Bu bandlara ek olarak bir de sıcak (hot) bandlar vardır. Bu bandlar bir üst uyarılmış seviyelerden başlayan geçişlerle gözlenebilen bandlardır. ($\nu=1 \rightarrow 2$, $\nu=1 \rightarrow 3$) [42]. Bazen üstton veya kombinasyon bandının frekans değeri başka bir temel frekansın değerine yakın olabilir. Böyle bir durumda temel titreşim için şiddetli bir band gözlenmesi beklenirken iki tane şiddetli band gözlenir. Bu etki Fermi rezonansı olarak adlandırılır. Bu bandlar temel ve üstton bandının beklenen değerinden daha yüksek veya düşük değerde gözlenebilir [7].

3.2. Moleküler Simetri

Molekülü oluşturan atomların uzaydaki geometrik düzeni molekülün simetrisini oluşturur. Bir molekülün denge konumundaki simetri özellikleri molekülün simetri elemanlarına ve bir nokta grubuna sahip oluşu ile ifade edilir.

Bir moleküle nokta, eksen, düzlem gibi geometrik simetri elemanları uygulandığında molekül ilk durumuna göre değişmeden kalabiliyorsa molekülün sahip olduğu tüm simetri elemanları bir grup oluşturur. Simetri elemanlarının uygulanması sonucunda molekülün en az bir noktası (kütle merkezi veya simetri elemanlarının kesiştiği nokta) yer değiştirmeden bu gruplara nokta grupları denir [8]. Molekül simetrisi yardımıyla bir molekülün titreşiminin normal modları ve frekansları hesaplanabilir. Ayrıca temel frekansların sayısı ve dejenere durumları, infrared ve Raman spektrumları için seçim kuralları, band özellikleri gibi bilgiler molekül simetrisi ve geometrisinden elde edilebilir [48]. Bir molekülün sahip olabileceği beş simetri işlemcisi vardır. Özdeşlik işlemcisi hariç her biri belirli simetri elemanı ile temsil edilir.

1) Özdeşlik işlemcisi \hat{E} : Her molekül özdeşlik işlemcisine göre simetriktir ve bu işlemci molekülü değiştirmez.

2) Dönme işlemcisi \hat{C}_n : Eğer bir molekül n katlı dönme eksenine sahipse (simetri elemanı), bu eksen etrafında $2\pi/n$ açısı kadar dönme (işlemci) molekülü değiştirmeden bırakır. Su molekülü bir tane C_2 dönme eksenine sahiptir.

3) Yansıtma işlemcisi: Yansıtma işlemcisi bir düzleme göre uygulanır. Su molekülü iki yansıtma düzlemine sahiptir. Bir tanesi molekülün bulunduğu yz düzlemi, diğeri ise ilkinin dik olan ve C_2 eksenini içeren xz düzlemdir.

4) Simetri merkezi işlemcisi: Bu işlemci bir noktaya göre (simetri merkezine) uygulanır. Eğer bu noktayı Kartezyen koordinat sisteminin orijini olarak düşünürsek tersini alma işlemcisi her (x, y, z) noktasının yerini (-x, -y, -z) olarak değiştirir. Simetri işlemcileri moleküle uygulandığında kütle merkezinin yeri değişmediği için eğer molekül simetri merkezine sahipse molekülün simetri merkezi kütle merkezinde olmalıdır. Su molekülü simetri merkezi elemanına sahip değildir.

5) Dönme yansıtma işlemcisi: Bu işlemci için iki simetri elemanı ve iki aşama vardır. Öncelikle molekül bir eksen etrafında $2\pi/n$ kadar döndürülür ve dönme eksenine dik olan düzlemden yansıtılır. Su molekülü bu simetri işlemcisine sahip değildir [28].

3.3. Titreşim Spektroskopisi

Bir molekülün temel titreşim frekanslarını infrared veya Raman spektroskopik yöntemleriyle incelemek mümkündür. Her iki yöntemde maddenin titreşim enerjileri üzerine kurulmuş olmasına rağmen spektrumların farklı olma sebebi, dayandıkları temel mekanizmaların farklı olmasıdır. İnfrared spektroskopisi uyarıcı ışınla molekülün dipol momentinin değişmesi üzerine kurulduğu halde, Raman spektroskopisi, molekülün polarlığının değişmesi üzerine kurulmuştur [33].

3.3.1. İnfrared spektroskopisi

İnfrared spektroskopisi, maddenin infrared ışınlarını soğurması üzerine kurulmuş olan ve daha çok yapı analizinde kullanılan bir spektroskopi dalıdır. Homonükleer (N_2 , O_2 , Cl_2 gibi) moleküller hariç bütün moleküller infrared ışınlarını soğururlar ve infrared spektrumu verirler. İnfrared ışınlarının dalga boyları 1000-300000 nm arasında olmasına rağmen infrared spektroskopisinde, genellikle dalga boyları 2500-25000 nm arasında olan ışıklardan yararlanılır [14].

Hem cihaz hem de uygulama açısından infrared spektroskopisi yakın, orta ve uzak infrared bölge olmak üzere üç kısma ayrılır. İnfrared spektrum bölgelerinin dalga boyu, dalga sayısı ve frekans aralıkları Çizelge 3.1'de gösterilmiştir. İnfrared spektroskopisinde ışınlar genellikle dalga sayısı ile temsil edilirler ve dalga sayısı $\bar{\nu} = 1/\lambda$ (cm^{-1}) şeklindedir [42].

Çizelge 3.1. İnfrared spektral bölgeleri [42].

Bölge	Dalgaboyu(λ) aralığı, μm	Dalga sayısı(ν) aralığı, cm^{-1}	Frekans(ν) aralığı, Hz
Yakın(Near) Bölge	0,78–2,5	12800–4000	$3,8 \times 10^{14}$ – $1,2 \times 10^{14}$
Orta(Middle) Bölge	2,5–50	4000–200	$1,2 \times 10^{14}$ – $6,0 \times 10^{12}$
Uzak(Far) Bölge	50–1000	200–10	$6,0 \times 10^{12}$ – $3,0 \times 10^{11}$
Ençok kullanılan Bölge	2,5–15	4000–670	$1,2 \times 10^{14}$ – $2,0 \times 10^{13}$

Moleküllerin uzak infrared bölgesindeki bandları ağır atomlar tarafından oluşturulan gerilme titreşimlerinden (S-S, C-Br, gibi) meydana gelir. Maddelerin örgü dinamiği ve konformasyonu, fonksiyonel grup analizi ve nicel analiz gibi yapısal bilgiler elde edilebilir [36]. Orta infrared bölgesi yapısal ve analitik çalışmalar için uygundur. Bu bölge de kendi içinde iki bölgeye ayrılabilir. 1350 cm^{-1} 'in üzerindeki bölge, birçok gerilme titreşiminin gözlemlendiği bölgedir. 1350 cm^{-1} 'in altındaki bölge ise bazı gerilme titreşimlerini içermesine rağmen parmak izi bölgesi olarak adlandırılır. Yakın infrared bölgesinde gözlenen soğurma bandlarının hemen hepsi hidrojen atomu içeren fonksiyonel grupların titreşimlerinden meydana gelir. Bu bandlar hidrojenin gerilme titreşimlerinin üstton ve kombinasyon bandlarından oluşur (-CH, -NH, -OH) [36].

Bir madde infrared ışınını soğurduğunda titreşim enerji seviyeleri uyarılır. Moleküllerin infrared ışınını soğurmaları olayını klasik ve kuantum mekaniksel teori ile açıklamak mümkündür [36].

Klasik elektrodinamiğe göre atomik bir sistemin dipol momentinde değişikliğe sebep olan hareketi sonucunda sistem ışınım soğurur veya yayımlar. Molekülün titreşim hareketi süresince yük dağılımı periyodik değişime uğrar ve genelde dipol moment periyodik olarak değişir [17].

Bir molekülün $\vec{\mu}$ elektrik dipolü bir vektördür ve kartezyen koordinatlarda μ_x, μ_y, μ_z olmak üzere üç bileşene sahiptir. Klasik elektrodinamiğe göre molekülün ν frekanslı ışınımı soğurabilmesi veya yayımlayabilmesi için ν frekansıyla titreşim yapması gerekir. Dipol moment atomların uzaysal dağılımının bir fonksiyonudur ve molekül titreşim yaptığında dipol moment de bu titreşime uygun olarak değişir. Harmonik yaklaşımda moleküler titreşimler, herbiri kendi ν_k normal frekansına sahip olan normal modların üst üste binmesi olarak kabul edilir. Böylece elektrik dipol moment de bu normal frekanslarda titreşim yapar ve sadece bu frekanslara sahip olan ışınım soğurulur.

Moleküler dipol momentin bileşenlerinin büyüklükleri Q titreşim koordinatlarının fonksiyonudur. Molekülün $\vec{\mu}$ dipol momentinin Taylor serisine açılımı,

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \right\} + \text{yüksek mertebeden terimler} \quad (3.6)$$

şeklinindedir. (3.6) denklemindeki sıfır (0) indisi molekülün denge durumundaki değerlerini, k ise bütün titreşim koordinatlarının üzerinden toplamı ifade eder. Küçük genlikli salınımlar için ilk iki terim alınıp daha yüksek mertebeden terimler ihmal edilebilir. Böylece, elektriksel dipol moment vektörü,

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \right\} \quad (3.7)$$

şeklinde yazılabilir. Klasik elektrodinamiğe göre bir moleküler titreşimin infrared aktif olabilmesi için moleküler dipol momentinin veya bileşenlerinden en az birinin sıfırdan farklı olması gerekir. Bu ise,

$$\left(\frac{\partial \vec{\mu}_i}{\partial Q_k} \right)_0 \neq 0 \quad (i = x, y, z) \quad (3.8)$$

şeklinde belirtilir. Bu infrared soğurması için seçicilik kuralının genel ifadesidir [49].

Kuantum mekaniğine göre $\Psi^{(n)}$ ve $\Psi^{(m)}$ dalga fonksiyonları ile tanımlanan n. ve m. iki titreşim seviyesi arasındaki geçiş dipol momentini,

$$\vec{\mu}_{mn} = \int \Psi^{(n)} \vec{\mu} \Psi^{(m)} d\tau \quad (3.9)$$

şeklinde tanımlanır. $\vec{\mu}_{mn}$ geçiş momentini büyüklükleri $(\mu_x)_{mn}$, $(\mu_y)_{mn}$ ve $(\mu_z)_{mn}$ olan üç bileşene sahiptir ve aşağıdaki üç denklem ile tanımlanır.

$$\begin{aligned} (\mu_x)_{mn} &= \int \Psi^{(n)} \mu_x \Psi^{(m)} d\tau \\ (\mu_y)_{mn} &= \int \Psi^{(n)} \mu_y \Psi^{(m)} d\tau \\ (\mu_z)_{mn} &= \int \Psi^{(n)} \mu_z \Psi^{(m)} d\tau \end{aligned} \quad (3.10)$$

Bu üç denklem uygun şekilde birleştirilerek tek bir denklem olarak,

$$\vec{\mu}_{mn} = \int \Psi^{(n)} \vec{\mu} \Psi^{(m)} d\tau \quad (3.11)$$

şeklinde ifade edilir. Burada μ_x , μ_y ve μ_z , $\vec{\mu}$ vektörünün bileşenlerinin büyüklükleri, $d\tau$ ise hacim elemanıdır. İntegraller bütün uzay üzerinden alınır [49].

Geçiş momentinin önemi iki titreşim seviyesi arasındaki geçişte yayımlanan veya soğurulan ışınımın şiddetini belirlemesidir. Şiddet $|\mu_{nm}|^2$ ile orantılıdır. Kuantum mekaniğine göre $\Psi^{(n)}$ ve $\Psi^{(m)}$ dalga fonksiyonları ile tanımlanan n. ve m. iki titreşim seviyesi arasında geçiş olabilmesi için $\vec{\mu}_{mn}$ geçiş dipol momentinin veya bileşenlerinden en az birinin sıfırdan farklı olması gerekir [7]. Yani,

$$\vec{\mu}_{mn} = \int \Psi^{(n)} \vec{\mu} \Psi^{(m)} d\tau \neq 0 \quad (3.12)$$

olmalıdır. Bu denklemde $\Psi^{(m)}$ molekülün taban enerji seviyesindeki (m. seviye) dalga fonksiyonunu, $\Psi^{(n)}$ ilk uyarılmış enerji seviyesindeki (n. seviyedeki) dalga fonksiyonunu gösterir. (3.12) denklemde $\vec{\mu}$ yerine (3.7) ile verilen ifade yazılırsa,

$$\vec{\mu}_{nm} = \mu_0 \int \Psi^{(n)} \Psi^{(m)} d\tau + \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right)_0 \int \Psi^{(n)} Q_k \Psi^{(m)} d\tau \right\} \quad (3.13)$$

elde edilir. $\Psi^{(n)}$ ve $\Psi^{(m)}$ dalga fonksiyonları ortogonal oldukları için ($n \neq m$) (3.13) denkleminin sağ tarafındaki ilk terim sıfırdır. Bu durumda elektriksel dipol momentteki değişimin ve (3.13) denkleminin sağ tarafında yer alan ikinci terimdeki integral ifadesinin sıfırdan farklı olması gerekir [49].

$\nu = 0$ titreşim düzeyinde bulunan ve ν frekansı ile titreşen bir molekülün $\nu = 1$ titreşim düzeyine uyarılabilmesi için molekülün ν frekansına sahip bir infrared ışını ile etkileşmesi gerekir. Bu ışının soğurulması ancak ν titreşim

kuantum sayısının birer değişmesiyle yani $\Delta v = \pm 1$ olması ile gerçekleşir. Buna seçicilik kuralı denir [2]. Diğer bir seçicilik kuralı da molekülün infrared ışınını soğurması esnasında molekülün dipol momentinin değişmesidir. Bu nedenle dipol momente sahip olmayan homonükleer moleküller infrared bölgesinde spektrum vermezler. Bir molekülün infrared spektrumu verebilmesi için dipol momentinin titreşim esnasında değişmesi gerekir. Simetrik olmayan moleküllerde, dipol momentin değişmesine sebep olan her normal titreşim yani bütün normal titreşimler infrared aktiftir. Sadece simetrik moleküllerde dipol moment değişiminin sıfır olduğu titreşimler infrared aktif olmayan titreşimlerdir [36].

Moleküllerin infrared spektrumlarında simetrik moleküllerde eş enerjili titreşimlerin varlığı, moleküllerin farklı kısımlarındaki benzer grupların benzer titreşimleri ve titreşimlerin aktif olmaması nedeniyle beklenenden daha az sayıda band gözlenir [33].

3.3.2. Raman spektroskopisi

Işık madde ile etkileştiğinde fotonlar soğurulabilir, saçılabilir veya numune ile etkileşmeden geçebilirler. Eğer gelen fotonun enerjisi, molekülün taban ve uyarılmış enerji seviyeleri arasındaki farka eşitse, foton soğurulur ve molekül üst uyarılmış enerji seviyesine geçiş yapar. Bu, gelen ışınımın enerjisinde oluşan kaybın belirlenmesi sonucunda soğurulma spektroskopisinde ölçülen değişimdir. Fotonun molekül ile etkileşip, molekül tarafından saçılıma uğraması da mümkündür. Bu durumda fotonun enerjisinin, molekülün iki enerji seviyesi arasındaki farka eşit olmasına gerek yoktur [44]. Rayleigh saçılmasında ışık moleküller tarafından saçılmaya uğrar. Saçılan fotonların dalgaboyunda herhangi bir değişiklik olmaz. 1928 yılında C.V. Raman, Raman etkisi olarak bilinen diğer bir saçılma türünü bulmuştur [7].

Raman spektrometresinde, madde genellikle spektrumun görünür bölgesindeki yoğun monokromatik ışık kaynağı ile ışınlanır. Genelde ışınımın frekansı titreşim frekanslarından daha yüksek, elektronik frekanslardan daha düşüktür. Madde tarafından saçılan ışınım analiz edilir. Rayleigh saçılması, gelen foton ve molekül arasında meydana gelen elastik çarpışma olarak düşünülebilir.

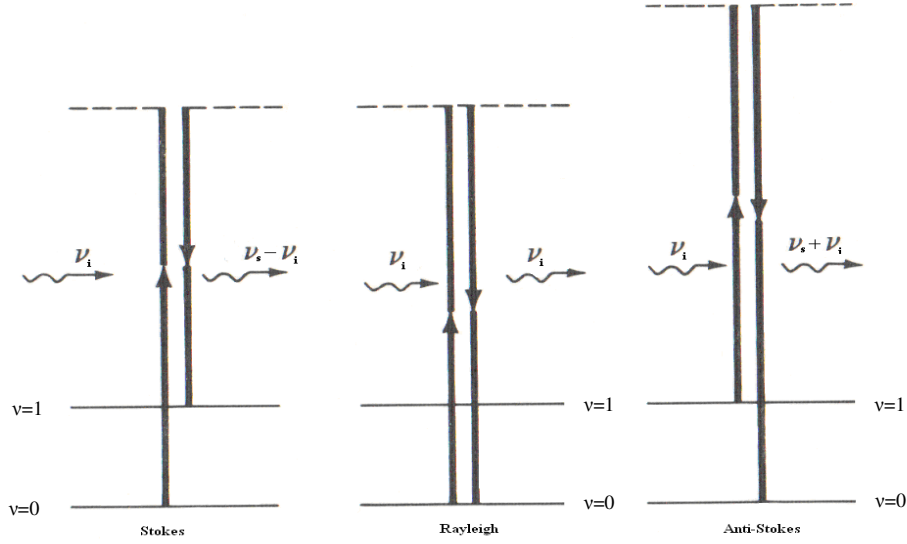
Elastik çarpışmada molekülün titreşim ve dönme enerjisi değişmediği için saçılan fotonun enerjisi ile gelen fotonun enerjisi aynıdır. Böylece saçılan ve gelen fotonların frekansları da aynı olur. Raman etkisi ise gelen foton ve molekül arasındaki elastik olmayan çarpışma olarak düşünülebilir. Çarpışma sonucunda molekülün titreşim veya dönme enerjisi ΔE_m kadar değişir. Enerjinin korunabilmesi için saçılan fotonun $h\nu_s$ enerjisi ile gelen fotonun $h\nu_i$ enerjisi arasında ΔE_m kadar fark olmalıdır. Yani,

$$h\nu_i - h\nu_s = \Delta E_m \quad (3.14)$$

şeklindedir.

Şekil 3.3'de görüldüğü gibi, eğer molekül enerji kazanırsa ΔE_m pozitiftir ve ν_s, ν_i 'den küçüktür. Molekül $v = 0$ seviyesinden $v = 1$ seviyesine uyarılır. Saçılan fotonun frekansı $\nu_s - \nu_i$ 'dir. Bu durumda Raman spektrumunda Stokes çizgileri gözlenir. Eğer molekül enerji kaybederse ΔE_m negatiftir ve ν_i, ν_s 'den küçüktür. Molekül $v = 1$ seviyesinde iken $\nu_i + \nu_s$ frekansında foton saçarak $v = 0$ seviyesine dönerse Anti-Stokes çizgileri oluşur [7,32].

İnfrared spektrumunda olduğu gibi Raman saçılması için de seçicilik kuralı $\Delta v = \pm 1$ 'dir. Yani Raman saçılması titreşim kuantum sayısının birer değişmesi durumunda gerçekleşir. Stokes geçişleri $\Delta v = +1$, Anti-Stokes geçişleri ise $\Delta v = -1$ olması durumunda meydana gelir [28]. Normal koşullarda taban enerji seviyesinde bulunan molekül sayısı bir üst enerji seviyesinde bulunan molekül sayısından daha fazladır. Bu yüzden Stokes saçılmaları Anti-Stokes saçılmalarından daha şiddetlidir [2].



Şekil 3.3. Raman saçılmasını gösteren enerji seviye diyagramı [5].

Raman saçılması klasik teoriye göre şöyle açıklanır. Molekül elektrik alana yerleştirildiğinde Coulomb yasasına göre elektronlar ve çekirdek birbirine göre zıt yönde hareket ederler. Böylece uygulanan elektrik alan molekülde bir dipol moment indükler. İndüklenen dipol moment uygulanan elektrik alan ile doğru orantılıdır.

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E} \quad (3.15)$$

Bu denklemdeki α oranı katsayısına kutuplanma yatkınlığı (polarizibilite) olarak adlandırılır ve molekülün karakteristik özelliğidir [3]. $\vec{\mu}$ 'nin bileşenlerinin büyüklükleri, \vec{E} elektrik alanının bileşenlerinin büyüklükleri cinsinden,

$$\begin{aligned} \mu_x &= \alpha_{xx} E_x + \alpha_{xy} E_y + \alpha_{xz} E_z \\ \mu_y &= \alpha_{yx} E_x + \alpha_{yy} E_y + \alpha_{yz} E_z \\ \mu_z &= \alpha_{zx} E_x + \alpha_{zy} E_y + \alpha_{zz} E_z \end{aligned} \quad (3.16)$$

şeklinde ifade edilir. Buradaki dokuz tane α_{ij} katsayısına α kutuplanma yatkınlığı katsayısının bileşenleri bir başka deyişle α tensörü adı verilir. $\vec{\mu}$ ve

\vec{E} 'nin bileşenlerinin büyüklüklerinden tek sütunlu bir matris oluşturarak (3.16) denklemini matris formunda,

$$\begin{bmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix} \quad (3.17)$$

olarak ifade edilebilir [49].

Bir molekülün kutuplanma yatkınlığı katsayısı dipol moment gibi titreşim koordinatlarının bir fonksiyonu olacaktır. Bu yüzden kutuplanma yatkınlığı katsayısı α , bu koordinatlara uygun olarak ve birinci mertebeden daha yüksek mertebeli terimler ihmal edilerek Taylor serisine açılırsa,

$$\alpha = \alpha_o + \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \right\} \quad (3.18)$$

denklemini elde edilir [7]. Burada α_o , molekülün denge konumundaki kutuplanma yatkınlığı katsayısı, $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0$ ise yine denge konumundaki k. temel titreşim için türetilmiş kutuplanma yatkınlığı katsayısıdır.

Raman spektroskopisinde molekül görünür bölgedeki ν_0 frekanslı bir monokromatik ışık ile uyarılır. (3.18) denklemini kullanarak,

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E} = \alpha_o \vec{E} + \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \right\} \vec{E} \quad (3.19)$$

yazabiliriz [49]. Q_k normal koordinatı ile \vec{E} elektrik alanı zamana bağlıdır ve,

$$Q_k = Q_0 \cos 2\pi\nu_k t \quad (3.20)$$

$$E = E_0 \cos 2\pi\nu_0 t \quad (3.21)$$

şeklinde ifade edilir. Burada ν_0 ışınının frekansı, ν_v normal koordinat titreşiminin frekansı, Q_0 ve E_0 ise Q ve E 'nin maksimum değerleridir. (3.18) ve (3.21) denklemleri birleştirildiğinde,

$$\alpha = \alpha_0 + \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 Q_0 \cos 2\pi \nu_v t \right\} E_0 \cos 2\pi \nu_0 t \quad (3.22)$$

ifadesi elde edilir. α 'nın bu değeri (3.19) denkleminde yerine konulduğunda,

$$\bar{\mu} = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi \nu_0 t) + \left\{ \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q_0 \cos 2\pi \nu_v t \right\} E_0 \cos 2\pi \nu_0 t \quad (3.23)$$

şeklinde bir ifade elde edilir. Trigonometrik özdeşlik,

$$\cos \theta \cos \varphi = \frac{1}{2} \{ \cos(\theta - \varphi) + \cos(\theta + \varphi) \} \quad (3.24)$$

kullanılarak (3.23) denklemi tekrar yazılırsa,

$$\begin{aligned} \bar{\mu} = & \alpha_0 E_0 \cos 2\pi \nu_0 t + \\ & + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q_0 E_0 [\cos 2\pi(\nu_0 - \nu_v)t + \cos 2\pi(\nu_0 + \nu_v)t] \end{aligned} \quad (3.25)$$

elde edilir [49]. (3.25) denklemi üç frekansta ışık saçılacağını göstermektedir. İlk terim gelen ışık ile aynı frekansta olan ve molekülün kutuplanma yatkınlığı katsayısı ile orantılı büyüklüğe sahip olan Rayleigh saçılmasıdır. İkinci ve üçüncü terim ise $\nu_0 \pm \nu_v$ frekanslarında meydana gelen Stokes ve Anti-Stokes saçılmalarıdır [27]. Eğer titreşim kutuplanma yatkınlığı katsayısında bir değişikliğe sebep olmuyorsa yani $\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} = 0$ ise (3.25) denklemi indüklenen dipol

momentin bileşenlerinin genliklerinin sıfır olacağını gösterir. Raman aktiflik için bir seçicilik kuralı olan bu koşul genel bir ifade ile,

$$\left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 \neq 0 \quad (3.26)$$

şeklinde ifade edilir [49].

Bir titreşimin infrared aktif olabilmesi için molekülün titreşimi esnasında değişen bir dipol momentinin olması, Raman aktif olabilmesi için moleküler kutuplanma yatkınlığı katsayısında bir değişiklik olması gerekir. Simetrik olan birçok molekülde, normal modların biri veya birkaçında dipol moment değişikliği olmaz ve infrared spektrumunda normal mod titreşimlerinin hepsi gözlenmeyebilir. İnfrared spektrumunda aktif olmayan titreşimler Raman spektrumunda aktif olabilir ve böylece bu titreşimlerin frekansları belirlenebilir. Karşılıklı dışarlama ilkesi simetri merkezine sahip olan molekülde bir titreşim geçişinin hem infrared hem de Raman spektrumunda gözlenemeyeceğini ifade eder. Bazı temel frekanslar hem infrared hem de Raman spektrumunda aktif olmayabilirler. Bu frekanslar infrared ve Raman kombinasyon bandlarından belirlenebilir [25].

3.4. Grup Frekansları

Ortak atom grupları içeren birçok numunenin infrared spektrumlarının incelenmesiyle ortak grupların molekülün geri kalanından bağımsız olarak dar bir frekans aralığında soğurma yaptıkları bulunmuştur. C=O, C=C, C-H, C≡C veya O-H gibi fonksiyonel grupların soğurdukları infrared ışınlarının frekansları veya dalga sayıları, atomların kütesinden ve atomlar arasındaki bağların kuvvet sabitinden yaklaşık olarak hesaplanabilir. Bu frekanslar grup frekansları olarak bilinirler ve nadiren değişmezdirler. Çünkü grubu oluşturan bir veya iki atomla ilgili diğer titreşimlerle etkileşimler söz konusudur. Öte yandan, bu tip etkileşme güçleri genellikle zayıftır ve bunun sonucunda belirli bir fonksiyonel grubun soğurma pikinin bulunma olasılığının yüksek olduğu frekans aralığı belirlenebilir.

Çizelge 3.1’de bazı fonksiyonel grupların grup frekansları listelenmiştir. Temel titreşimlerde molekülün bütün atomları aynı fazda ve frekansta hareket ederler. Genlikler ise kütleler ile ters orantılı olduğu için birbirinden farklıdır.

Moleküllerin iskelet titreşimleri genellikle 1400 cm^{-1} ile 700 cm^{-1} arasındaki bölgede moleküldeki lineer veya dallanmış zincir yapılar yüzünden gözlenirler. Bu bölgeye parmak izi bölgesi de denir. Grup frekanslarının çoğu $3600\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$ arasında bulunmaktadır. Ancak birkaç grup frekansı parmak izi bölgesine düşer. Bunlar 1200 cm^{-1} civarında C-O-C esneme titreşimlerini ve $700\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ ’deki C-Cl gerilme titreşimlerini kapsar [32,42].

Moleküler titreşim frekansları infrared ve Raman spektrumlarında aynıdır. O-H, C-H, C=N, C=O, C=C gibi gruplar için titreşim frekansları da her iki teknikte aynıdır. Genellikle iki spektrumdaki band şiddetleri farklıdır. Eğer molekül simetri merkezine sahipse infrared spektrumunda gözlenen bandlar Raman spektrumunda gözlenmeyebilir veya bunun tersi de mümkündür [7].

Çizelge 3.2. Grup frekansları tablosu [3].

Grup	Simge	Titreşim Dalga Sayısı(cm^{-1})
-O-H gerilmesi	$\nu(\text{OH})$	3640–3600
-N-H gerilmesi	$\nu(\text{NH})$	3500–3380
-C-H gerilmesi	$\nu(\text{CH})$	3100–3000
-CH ₃ gerilmesi	$\nu(\text{CH}_3)$	2960–2870
-CH ₂ gerilmesi	$\nu(\text{CH}_2)$	2930–2855
-C≡C gerilmesi	$\nu(\text{CC})$	2260–2100
-C≡N gerilmesi	$\nu(\text{CN})$	2200–2000
-C=O gerilmesi	$\nu(\text{CO})$	1800–1600
-NH ₂ bükülmesi	$\delta(\text{NH}_2)$	1540
-CH ₂ bükülmesi	$\delta(\text{CH}_2)$	1465
-CH ₃ bükülmesi	$\delta(\text{CH}_3)$	1450–1375
C-CH ₃ bükülmesi	$\rho_r(\text{CH}_3)$	1150–850
-S=O gerilmesi	$\nu(\text{SO})$	1080–1000
-C=S gerilmesi	$\nu(\text{CS})$	1200–1050

3.5. Grup Frekanslarını Etkileyen Faktörler

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

3.5.1. Molekül içi etkiler

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

i) Çiftlenim: Bir atoma bağlı iki titreşim olması durumunda gerilme titreşimleri arasında şiddetli etkileşme meydana gelir. Örneğin X=Y gibi bir bağa sahip olan molekülün gerilme titreşimi için temel titreşim frekansı ν_1 olsun. Bu iki atomlu molekülden türetilen X=Y=X bağı için $\nu_2 < \nu_1$ ve $\nu_3 > \nu_1$ frekanslarında iki gerilme titreşimi gözlenir. Bunun nedeni YX₂ molekülündeki titreşimlerin birbirini etkileyerek ν_1 frekanslı titreşimde ν_2 ve ν_3 frekanslı iki titreşim meydana gelmesidir. Bu olaya çiftlenim denir. Çiftlenim çizgisel molekülde en fazla, açılı molekülde ise açıda artışa bağlı olarak azalmaktadır [14].

ii) Komşu bağın kuvvet sabiti etkisi: Bir bağa komşu olan bağın kuvvet sabitinin küçülmesi o bağın kuvvet sabitinin de küçülmesine neden olur. Dolayısıyla titreşim frekansı azalır. Komşu bağın etkisiyle titreşim frekansının azalmasına neden olan bu etkiye komşu bağın kuvvet sabiti etkisi denir. Örneğin C=C, C=O, C=N gibi X=Y çift bağı içeren grupların esneme titreşim frekansları X-Y gibi tek bağ içeren grupların esneme titreşim frekanslarından daha büyüktür. Bunun nedeni, X=Y bağının kuvvet sabitinin X-Y bağının kuvvet sabitinin hemen hemen iki katı olmasıdır [14].

iii) Elektronik etki: Bir bağın elektron dağılımındaki değişiklik bağ sabiti ve dolayısıyla titreşim frekansını etkiler. Elektronik etki indüktif etki ve rezonans etki olmak üzere iki şekilde gözlenir [14,36].

İndüktif Etki: Söz konusu bağın elektron yoğunluğunu arttıran pozitif indüktif etki ve söz konusu bağın elektron yoğunluğunu azaltan negatif indüktif

etki olmak üzere ikiye ayrılır. Pozitif indüktif etki ile titreşim frekansı artarken, negatif indüktif etki sonucu titreşim frekansı azalır [14].

Rezonans Etki: Rezonans etki çift bağ karakterinin azalmasına ve bağın zayıflamasına neden olur. Rezonans etki ile çift bağın tek bağa dönüşme olasılığı yüksektir. Bu nedenle düşük frekansa kayma olur, grup titreşim frekansı azalır [14].

3.5.2. Molekül dışı etkiler

Molekül dışı etkiler dipolar etkilenme ve hidrojen bağı ile etkilenme olmak üzere ikiye ayrılır.

i) Dipolar etkilenme: Dipolar etkilenme polar bir molekülün pozitif ucu ile diğer bir molekülün negatif ucunun birbirlerini çekmesidir. Örneğin aseton molekülünün gaz halindeki titreşim frekansı 1742 cm^{-1} iken sıvı haldeki titreşim frekansı 1715 cm^{-1} 'dir. Bunun nedeni sıvı haldeyken dipol olan iki C=O grubunun birbirlerini çekmeleridir. Böylece bağların polarlığı daha da artar ve karbonilin bağ derecesi düşer. Bu halde meydana gelen kaymalar 25 cm^{-1} civarındadır [14].

ii) Hidrojen bağı ile etkilenme: Hidrojen bağı molekül içi veya moleküller arasında olabilir. Her iki durumda da hidrojen bağına içeren grup frekanslarında kaymalar olur. Dipolar özellikten ileri gelen kaymalar az olduğu halde hidrojen bağından ileri gelen kaymalar fazladır. Hidrojen bağı bir molekülün X-H bağı ile bir başka molekülün Y atomu arasındaki etkileşmedir. X atomu O, N ve F gibi elektronegatif bir atom, Y atomu ise çiftlenmemiş elektrona sahip bir atomdur. Hidrojen bağının ($X-H\cdots Y$) X-H bağına zayıflatmasından dolayı X-H esneme titreşim frekansları azalırken, $H\cdots Y$ bağı nedeniyle X-H bükülme titreşim frekanslarında artma meydana gelir. Frekans kaymasının büyüklüğü hidrojen bağının şiddetine bağlıdır [36].

3.6. Katuların İnfared Spektrumları

Bir maddenin katı, sıvı ve gaz fazında alınan infared ve Raman spektrumları farklıdır. Moleküller gaz fazında serbestçe dönebilirler ve dönme enerji seviyeleri moleküller arası etkileşimden çok az etkilendiği için en iyi spektrum gaz fazında alınır. Sıvı veya katı fazda moleküllerin serbest dönme hareketleri kısmen veya tamamen engellendiği için infared spektrumlarında dönme enerji seviyelerine ait bandlar gözlenmez, titreşim bandları ise keskinleşir. Faz değişimi molekülün titreşim frekanslarında ve şiddetlerinde küçük değişikliklere neden olabilir. Bunun sonucunda titreşim frekanslarında kayma ve ince yapı gözlenir [32].

Serbest haldeki bir molekülün simetrisi ile molekülün kristal yapı içinde sahip olduğu simetri birbirinden farklıdır. Bu nedenle kristalin spektrumunda moleküler titreşimlerle birlikte örgü titreşimleri de gözlenir. Serbest moleküllerden oluşmuş sonsuz büyük bir kristal yapının titreşim bandlarının kristali oluşturan birim hücredeki titreşim bandları ile aynı olduğu düşünülebilir. Bu yüzden bir kristalin titreşim bandları birim hücrenin incelenmesiyle bulunabilir.

4. KONAK-KONUK BİLEŞİKLERİ

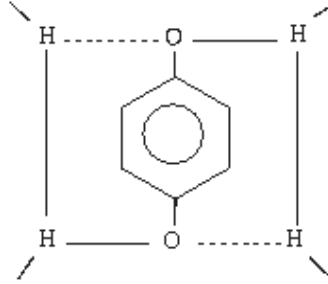
Konak-konuk bileşikleri biri konak, diğeri konuk olmak üzere iki bileşenli moleküler yapılardır. Bu bileşikler kafes şeklinde bir yapıya sahip olduklarından Latince “Clathratus” kelimesinden alınan “klatrat” adını almışlardır [35]. Kafesli yapıya sahip olan konak-konuk bileşiklerinde bileşenlerden birisi olan konuk molekül diğeri bileşenin yani konak molekülün oluşturduğu kafes örgü ile çevrilidir. Konak-konuk bileşikler düzgün kristal yapıya sahiptirler [29]. Kristallografik veriler konak örgü ile konuk moleküller arasında kimyasal bir bağ olmadığını gösterir. Dolayısıyla konuk moleküller sözü edilen boşlukları doldurabildikleri gibi yapıyı terk de edebilirler. Konuk moleküller ısıtma, ezme ve vakum gibi işlemler sonucunda yapıdan ayrılabilirler [15].

Konak-konuk bileşiklerinde konak örgü konuk moleküllerin yerleşebileceği boşluklu yapıyı oluşturabilmelidir. Konak yapıdaki boşluğun büyüklüğüne uygun büyüklükte konuk molekülün hapsedilebilmesi nedeniyle konaklar bir seçicilik özelliği gösterirler. Bu nedenle konak-konuk bileşikler moleküler elek olarak kullanılabilir. Ayrıca iki bileşen arasındaki etkileşim hidrojen bağı, iyon-dipol, dipol-dipol veya van der Waals kuvvetleri gibi kovalent olmayan kuvvetleri içerir. Bu durumda konuk molekülleri konak örgü içinde hapsedilmiş olarak düşünülebilir. İki bileşen arasında hiçbir bağ yoktur [10].

Konak ve konuk bileşenlerine ait olan bandların gözlenmesi konak-konuk bileşiklerinin oluştuğunun kesin göstergesi değildir. Elde edilen ürün konak-konuk bileşiğinden çok fiziksel bir karışım da olabilir. Band konumlarında meydana gelen değişikliğin belirlenmesi bu iki olasılığın ayırt edilebilmesini sağlar. Fiziksel bir karışımın spektrumu iki bileşenin spektrumlarını da içerir Buna karşılık konak-konuk bileşiklerinin oluşumu band konumlarında meydana gelen değişiklik yani bandların dalga sayılarındaki kaymalar ile anlaşılır [10].

Kükürt dioksitli hidrokinon konak-konuk bileşiği, $3C_6H_4(OH)_2 \cdot SO_2$, bilinen ilk konak-konuk bileşiğidir. Hidrokinon moleküllerinin hidrojen bağları ile birbirine bağlanıp ve bunların birbiri içinden geçirilmesiyle 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.

Şekil 4.1’de hidrokinon molekülünün yapısı görülmektedir. Daha sonraları dianinli konak-konuk bileşikler, konak-konuk bileşikli hidratlar ve Hofmann tipi konak-konuk bileşikler elde edilmişlerdir [20].



Şekil 4.1. Hidrokinon bileşiğinin yapısal şekli [1].

4.1. Hofmann Tipi Konak-Konuk Bileşikler

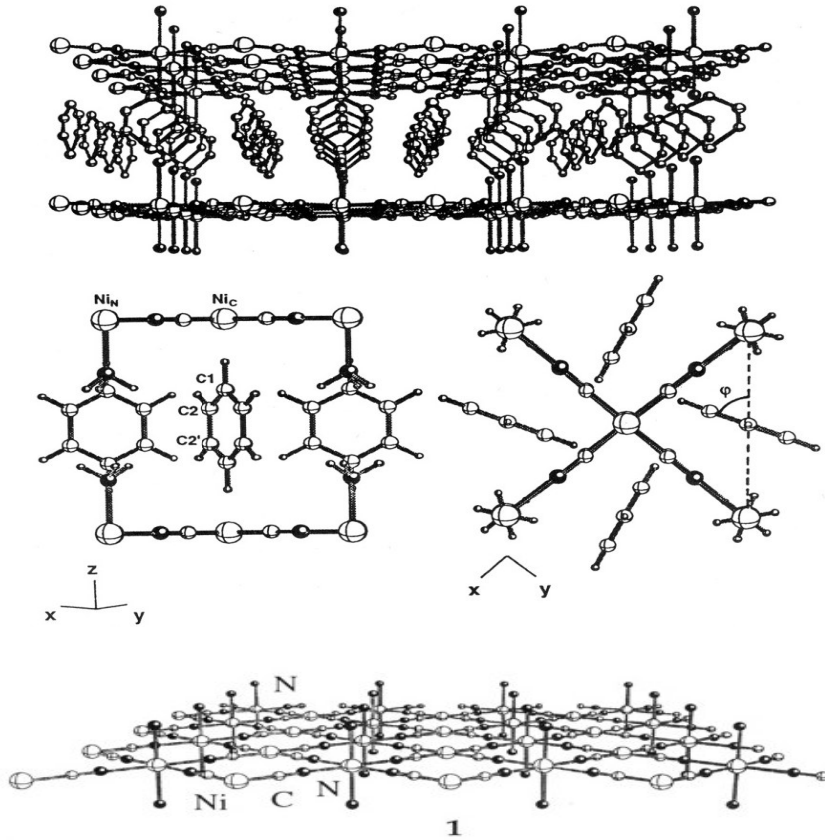
Konak-konuk bileşiklerinden ilk gözlenenler arasında önemli bir yeri olan Hofmann tipi konak-konuk bileşikler ilk kez 1897 yılında Hofmann ve Küspert tarafından amonyaklı nikel(II) siyanür çözeltisine benzen ilave edilmesiyle elde edilmiştir [20]. 1949 yılında X-ışınları difraksiyon tekniği kullanılarak klatratın kristal yapısı Powell ve Rayner tarafından belirlenmiştir [30].

Hofmann tipi konak-konuk bileşikler konak örgü ve konuk moleküllerinden meydana gelen iki bileşenli moleküler yapılardır. Konak örgü ile konuk moleküller arasında kimyasal bağ yoktur. Hofmann tipi konak-konuk bileşiklerinin genel formülü $ML_2M'(CN)_4.nG$ şeklindedir. Bu formülde M: oktahedral düzende çevrili iki değerlikli geçiş metallerini (Ni, Mn, Fe, Zn, Co, Cu veya Cd), M': kare düzlem (Ni, Pd, Pt) veya tetrahedral (Hg, Cd, Zn) iki değerlikli geçiş metalini, L: bir tane çift dişli (iki donör atomlu) yada iki tane tek dişli (tek donör atomlu) ligand molekülünü, G: genelde küçük aromatik konuk molekülü ve n ise konuk molekül sayısını göstermektedir [30]. Şekil 4.2.’de tabaka yapısı ve benzen konuk molekülünü gösteren yapının üç boyutlu görünüşü gösterilmiştir. Konak örgü iki farklı Ni atomu içermektedir. Ni_C atomu CN^- iyonlarının karbon atomlarına düzgün karesel düzende bağlıdır. Ni_N atomu ise CN^- iyonlarının dört

azot atomu ile iki amonyak (NH_3) molekülünün azot atomları ile oktahedral düzende çevrilidir [39].

Hofmann tipi klatratlar konuk moleküllerin yönelmesi ve konak-konuk etkileşimlerinin doğası gibi yapısal özellikleri açısından dikkat çekmiştir. Bu bileşikler kafes yapısı nedeniyle organik maddeler için depolama ve ayrıştırma işlemlerinde kullanılabilir. Konak-konuk bileşiklerinin incelenmesinin asıl amacı moleküler etkileşimlerin doğasını belirlemektir [29].

$\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ formülü ile temsil edilen Hofmann tipi benzen konak-konuk bileşiğinde (NH_3) yerine farklı ligandlar kullanılarak benzer yapıda pek çok yeni konak-konuk bileşiği elde edilmiştir. Hofmann tipi benzen konak-konuk bileşiğinin kristal yapısı ve birim hücrenin iki farklı bakış açısından görünüşü Şekil 4.2.'de gösterilmiştir [38].

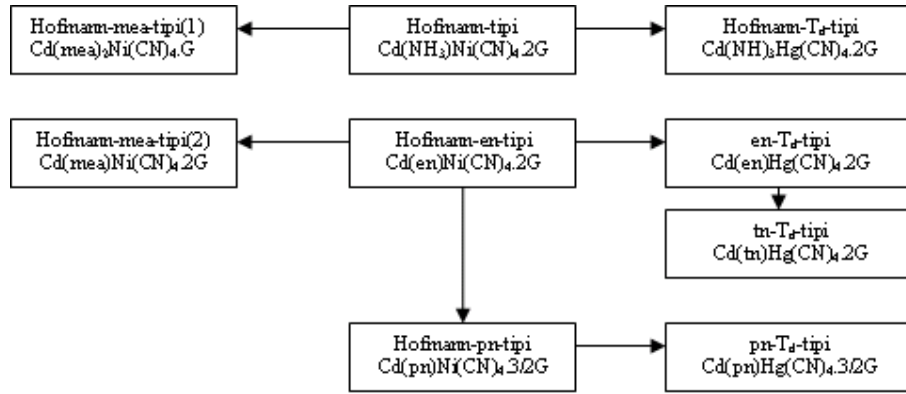


Şekil 4.2. Hofmann tipi benzen konak-konuk bileşiğinin yapısal şekli. Siyah toplar azot atomlarını, büyük beyaz toplar nikel atomlarını ve küçük beyaz toplar karbon atomlarını göstermektedir [38].

Genel formülü Hofmann tipi konak-konuk bileşiklerine benzeyen çeşitli konak-konuk bileşikleri model yapıları ile şematik olarak Şekil 4.3'de gösterilmiştir. Hofmann tipi konak-konuk bileşiklerinin yapısal özelliklerine benzeyen çeşitli konak-konuk bileşikleri serileri konak kısımların uygun yer değişimi ile elde edilmiştir. Konak yapı modelleri aşağıdaki gibi üç gruba ayrılır:

- i) Hofmann tipi, Hofmann -en- tipi ve Hofmann -mea- tipi (2)
- ii) Hofmann -T_d- tipi, en-T_d- tipi ve tn-T_d- tipi
- iii) Hofmann -pn- tipi

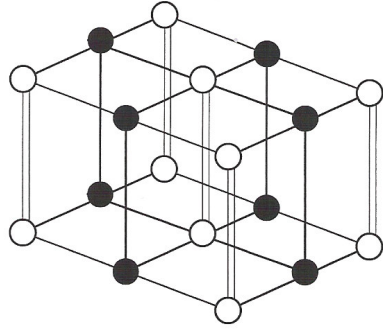
Bu konak yapı modelleri Şekil 4.4'de gösterilmiştir [1].



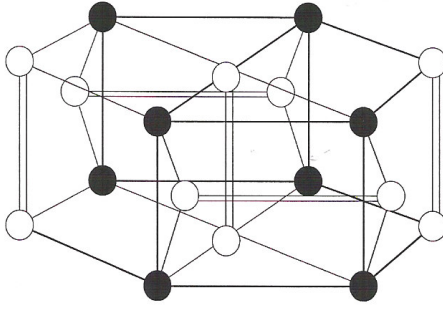
Şekil 4.3. Hofmann tipine benzer konak-konuk bileşiklerinin türetilmesi [1].

Hofmann tipine benzer konak-konuk bileşiklerini türetmek için kullanılan yöntemler üç ana grupta toplanmıştır.

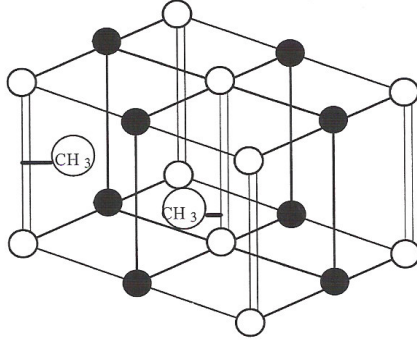
1. Bir çift NH₃ ligand yerine etilendiamin (en), trimetilendiamin (tn), propilendiamin (pn) veya monoetanolamin (mea) gibi çift dişli bir ligand kullanmak.
2. Kare düzlemsel tetraşyanometalat (II) yerine Cd(CN)₄ veya Hg(CN)₄ gibi bir tetrahedral tetraşyanometalat (II) kullanmak.
3. NH₃ ligand yerine monoetanolamin gibi süstitüe edilmiş bir amin kullanmak. Ancak burada mea 'nın çift dişli ligand ya da tek dişli ligand gibi davranış gösterdiğine dikkat edilmelidir. Hofmann-tipine benzer konak-konuk bileşiklerin yapısal şekilleri ise Şekil 4.4'de gösterilmiştir [19].



i) Hofmann tipi, Hofmann -en- tipi ve Hofmann -mea- tipi (2) konak-konuk bileşikleri



ii) Hofmann- T_d -tipi, en- T_d -tipi ve tn- T_d tipi konak-konuk bileşikleri



iii) Hofmann-pn-tipi konak-konuk bileşikleri

Şekil 4.4. Hofmann tipine benzer konak-konuk bileşiklerinin yapısı. Boş daire 6 koordinasyonlu $Cd(=M)$; dolu daire kare düzlemsel veya tetrahedral $Hg(=M')$; boş kolon bir çift NH_3 ligand veya çift dişli bir ligand; kalın çizgi CN^- köprüsü ve ince çizgi boşluk kenarıdır [19].

5. DENEYSEL TEKNİK VE CİHAZLAR

Bu bölümde, hazırlanan Hofmann tipine benzer konak ve konak-konuk bileşiklerinin nasıl hazırlandığı, deneysel çalışmada kullanılan teknik ve cihazlar ile ilgili bilgiler verilmektedir.

5.1. Bileşiklerin Elde Edilmesi

Bu çalışmada konak ve konak-konuk bileşiklerinin elde edilmesinde ligand madde siklobütülin (Merck, %98), NiCl₂ (Merck, %99), CoCl₂ (Merck, %98) kullanılmıştır. Konak ve konak-konuk bileşiklerinin elde edilmesinde aşağıda açıklanan kimyasal sentez yolları kullanılmıştır.

i) K₂Pd(CN)₄ bileşiğinin elde edilmesi: 26.048 gram KCN 100 ml kaynayan su içinde çözüldü. 31.688 gram Pd(CN)₂ bu çözeltiye ilave edildi. Bu karışım manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra su banyosu ile yapısındaki su atıldı.

ii) Hofmann-CBA-tipi M(C₄H₇NH₂)₂Pd(CN)₄ konak ve M(C₄H₇NH₂)₂Pd(CN)₄.nG (M = Ni veya Co; G = benzen, 1,2-,1,3-,1,4-diklorobenzen, naftalin; n = konuk sayısı) konak-konuk bileşiklerinin elde edilmesi: 1mmol K₂Pd(CN)₄ suda çözülüp manyetik karıştırıcıda karıştırılırken üzerine 3 mmol siklobütülin (C₄H₇NH₂) eklenerek karıştırılmaya devam edilmiştir. Üç gün bu şekilde karıştırıldıktan sonra elde edilen çökelek süzülerek üç kez etil alkol ve bir kez eter ile yıkandıktan sonra içerisinde potasyum hidroksit bulunan desikatörde kurumaya bırakılmıştır. Konak bileşikleri bu şekilde ortamda konak molekül olmadan hazırlanmıştır. Hazırlanan konak yapılar konuk molekül atmosferi içine konarak elde edilen konak-konuk bileşiklerindeki konuk molekül sayısı gravimetrik yöntem ile bulunmuştur.

5.2. Kullanılan Teknik ve Cihazlar

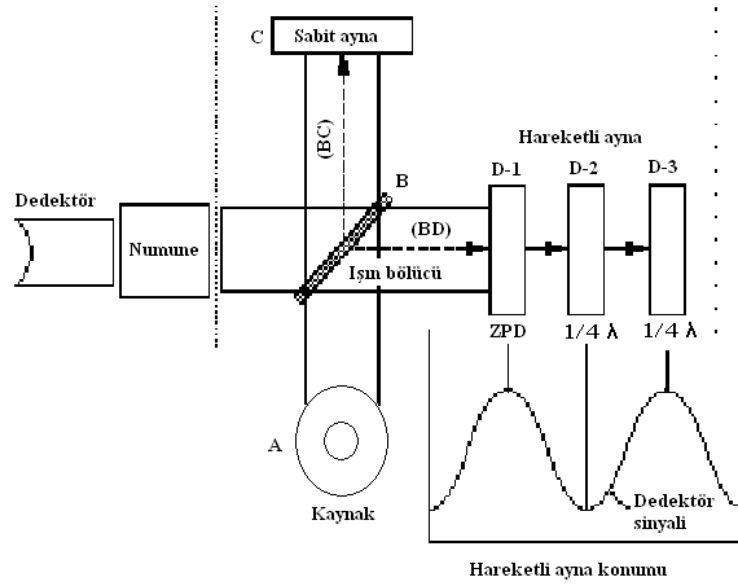
Bu çalışmada bileşiklerin infrared spektrumlarını almak için Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü'nde Atom ve Molekül Fiziği Araştırma laboratuvarında bulunan IFS66V/S Spektrometresi kullanılmıştır. Bileşiklerin elementel analizleri, Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Araştırma laboratuvarında bulunan Vario EL III CHNSO Elementel Analyzer cihazı yardımıyla elde edilmiştir. Gravimetrik analizler, Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü Atom ve Molekül Fiziği Araştırma laboratuvarında bulunan analitik terazi kullanılarak elde edilmiştir. TGA-DTA analizleri, Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik bölümü Genel Fizik Araştırma laboratuvarında bulunan Setseys Evolution-1750 cihazı yardımıyla elde edilmiştir. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) görüntüleri Anadolu Üniversitesi Bitki, İlaç ve Bilimsel Araştırmalar Merkezi'nde bulunan FEI Company- Tecnai™ G² Spirit/Biotwin cihazı ile alınmıştır.

5.3. Fourier Transform İnfrared Spektrometresi

Maddelerin infrared spektrumlarının alınmasında Fourier dönüşümlü spektrometrelerin kullanılmasının birçok üstünlüğü vardır. Bunlardan ilki, bu spektrometrelerde çok az optik elemanın kullanılmış olmasıdır. Bunun sonucunda dedektöre ulaşan ışınların şiddeti dispersif cihazlara oranla daha büyük olmakta ve daha büyük sinyal gözlenebilmektedir. İkinci üstünlüğü ayırım güçlerinin büyük ve dalga boyu tekrarlanabilirliğinin iyi olmasıdır. Bu birbirleriyle örtüşerek oluşan karmaşık spektrumlardaki çizgilerin analizini mümkün kılar. Diğer bir üstünlüğü ise numunedeki bütün elementlerin sinyallerinin dedektöre aynı zamanda gelmesinden kaynaklanır. Bu özellik spektrumun tümünü bir saniye veya daha az bir süre içinde almayı sağlar [42].

Fourier dönüşümlü cihazların pek çoğu, Michelson interferometreye dayanır [42]. İnterferometrenin amacı ışığı iki demete ayırmak ve birinin diğerinden farklı yol almasını sağlamaktır. Bu iki ışık demetinin aldıkları yol farkı optik yol farkı (veya optik gecikme) olarak adlandırılır ve δ ile gösterilir.

Michelson interferometresi Şekil 5.1’de gösterildiği gibi dört kısımdan oluşur. İlk kısımda infrared ışık kaynağı, ikinci kısımda sabit ayna, üçüncü kısımda hareketli ayna ve dördüncü kısımda dedektör yer alır [43]. Sabit ve hareketli ayna arasında kaynaktan gelen ışığı kısmen sabit aynaya yansıtan ve kısmen hareketli aynaya geçiren ışın bölücü yer alır [13]. Işın bölücü tarafından geçirilen ışık sabit aynaya çarparken yansıtılan ışın hareketli aynaya çarpar. Sabit ve hareketli aynalardan yansıyan ışık demetleri ışın bölücüde yeniden birleşirler, numuneyle etkileşmek üzere interferometriyi terk ederler ve dedektöre ulaşırlar [43].



Şekil 5.1. FT-IR spektrometresinin şematik gösterimi [41].

Eğer hareketli ve sabit ayna ışın bölücüden eşit uzaklıkta ise aynalardan yansıyan ışık ışınları tarafından alınan yollar eşittir. Bu durum sıfır yol farkı olarak adlandırılır (ZPD) [43]. Eğer hareketli ayna $\lambda/4$ kadar yer değiştirirse, optik yol (ışın bölücü-ayna-ışın bölücü) $2(\lambda/4)$ veya $\lambda/2$ kadar değişir. İki ışık demeti arasında 180° faz farkı vardır ve böylece yıkıcı girişim meydana gelir. Hareketli ayna $\lambda/4$ kadar daha yer değiştirirse bu durumda optik yol farkı $2(\lambda/2)$ veya λ olur. İki ışın tekrar aynı fazda olurlar ve yapıcı girişim meydana gelir [41]. Yapıcı girişim iki ışık demetinin aynı fazda olduğu δ 'nın herhangi bir değerinde meydana gelir. Bu durum şu eşitlikle ifade edilir.

$$\delta = n\lambda \quad (5.1)$$

Burada $n = 0, 1, 2, 3, \dots$ tamsayı değerlerini alır. Sıfır yol farkı $n = 0$ durumunda oluşur. Yıkıcı girişimin olduğu optik yol farkları ise şu eşitlikle ifade edilir [43].

$$\delta = \left(n + \frac{1}{2}\right)\lambda \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (5.2)$$

Ayna sabit hızla hareket ettirildiğinde, dedektöre ulaşan ışının şiddeti Şekil 5.1’de görüldüğü gibi sinüzoidal olarak değişir. İnterferogram girişim sonucu oluşan sinyalin kaydedilmesiyle oluşur. Aslında zaman ölçekli bir spektrumdur ve zamana karşı dedektöre ulaşan sinyaldeki değişiklikleri kaydeder. İnterferogram dedektörün duyarlı olduğu tüm infrared bölgesindeki bilgileri içerir. Fourier dönüşümü olarak bilinen matematiksel bir işlem interferogramı frekansa karşı şiddeti gösteren frekans ölçekli spektruma dönüştürür [41].

5.4. Katıların İnfrared Spektrumlarının Alınması

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

Süspansiyon haline getirme tekniğinde toz halinde az miktardaki (3-5 mg) numune agat havanda ezilerek saçılmayı engellemek için $2 \mu\text{m}$ ’den daha küçük parçacıklar haline getirilir. Bunun üzerine nujol adı verilen saf parafinden bir iki damla konur ve toz numune nujol yağının içinde dağılıncaya kadar karıştırılır. Elde edilen karışım bir potasyum bromür (KBr) pencere üzerine sürülür ve ikinci potasyum bromür (KBr) pencere bunun üzerine kapatılarak karışımın pencereler arasında düzgün bir şekilde yayılması sağlanır. Aralarında hava kabarcığı kalmayacak şekilde sıkıştırılan potasyum bromürün pencereler özel metalik çerçeveye yerleştirildikten sonra spektrometreye infrared ışını geçirecek şekilde yerleştirilerek spektrum alınır [14,43].

Nujol'un 2900 cm^{-1} , 1475 cm^{-1} , 1375 cm^{-1} de kuvvetli 720 cm^{-1} 'de ise zayıf şiddette bandları vardır. Bu nedenle numunenin infrared spektrumunda bazı bandların nujol yağının bandları ile örtülme olasılığı vardır. Bunu ortadan kaldırmak için ya "alkali halojenür disk hazırlama yöntemi" ya da "farklı bir sıvı ile süspansiyon yöntemi" kullanılır. Bu yöntemde 0.5-2 mg katı numune agat havanda toz haline getirilir. Toz haline getirilen numune üzerine yaklaşık olarak 100 mg toz potasyum bromür (KBr) eklenir ve ezmeden karıştırılarak ince homojen bir karışım elde edilir. Bu karışım uygun bir kalıp içine yerleştirilir. Kalıba hidrolik pres yardımıyla yaklaşık 10 tonluk basınç uygulanır ve karışım parlak geçirgen bir disk haline getirilir. Alkali halojenür olarak en çok potasyum bromür kullanılmasının nedeni potasyum bromürün $4000\text{-}385\text{ cm}^{-1}$ aralığında geçirgen olması ve infrared ışınını soğurmamasıdır.

Madde katı durumda iken dimerleşme ve moleküller arası hidrojen bağları yapabilir. Bu nedenle maddenin katı ve çözelti hallerinin spektrumlarının alınması yapısı hakkında daha yararlı bilgiler verebilir. Çözelti haline getirme tekniğinde maddenin oldukça derişik (%1-10 gibi) bir çözeltisi yapılır. Kullanılan çözücü, pencerenin yapıldığı maddeyi çözmemelidir. Aynı zamanda çözelti hazırlanırken kullanılan çözücünün spektrumu alınacak madde ile etkileşmemesine ve çalışılan bölgede soğurma yapmamasına dikkat edilmelidir. En yaygın infrared çözücü olarak karbon tetraklorür (CCl_4) ve karbon disülfür (CS_2) kullanılır.

Bu çalışmada katı haldeki numunelerin infrared spektrumları "süspansiyon haline getirme yöntemi" kullanılarak alınmıştır. Ayrıca, numunelerin spektrumlarındaki bazı bandların nujol bandları ile örtülmesinden dolayı numunelerin spektrumları 1,3-hegzakloro-bütadien yağı kullanılarak tekrar alınmıştır.

5.5. Elementel Analiz Cihazı

Elementel analiz cihazı yardımı ile homojen durumda bulunan bütün organik bileşiklerin mikro numune analizleri yaklaşık olarak 2 mg katı veya 2 mg sıvı numuneler için yapılabilir. Yapılan analizlerin doğruluğunu ve

hassasiyetlerini arttırmak için genel olarak numunelerin toz halinde olmaları tercih edilir.

Elementel analiz cihazlarının temelinde organik olan bileşiklerin yüksek sıcaklık analizi vardır. CHN ve CHNS değerlerinin tayini nicel yani miktara bağlı olan “dinamik parlak yakma” yöntemine dayalıdır. Yaklaşık olarak 2 mg örnek kalay veya gümüş kapsüller içerisine konularak örnek yükleme kısmına yani kasnak içine yerleştirilir. Bütün bileşikler hazırlanıp örnek yükleme kısmına yerleştirildikten sonra sürekli bir helyum akışı yardımı ile temizlenir ve daha sonra yüksek sabit sıcaklıkta (yaklaşık olarak 1000–1200 °C) fırın içerisine daha önceden belirlenmiş aralıklarla düşürülür. Yüksek sıcaklıkta kalan örnekler yanma sonucunda kül haline gelirler. Bu yanma sonucu karbon, karbondioksit (CO₂) hidrojen, su(H₂O), azot (N₂) ve kükürt, kükürt dioksit (SO₂) gazlarına dönüşür. Cihaz meydana gelen bu gazlar ile örnek içerisindeki karbon(C), hidrojen(H), azot (N) ve kükürt (S) miktarlarını yüzde olarak belirler [1].

5.6. Gravimetrik (Tartım) Analiz

Kimyasal analiz, maddelerin kimyasal bileşiminin belirlenmesi ile ilgilidir. Kimyasal analizin amacı maddelerin bileşenlerini yani iyonlarını, atomlarını ya da moleküllerini nitel olarak incelemek ve madde içerisinde mevcut olan bu bileşenlerin bağıl miktarlarını nicel olarak belirlemektir. Numunenin bileşimi mevcut bileşenlerinin yüzdeleri şeklinde ifade edilebilir.

Gravimetrik analiz, analitik yöntemler arasında eski bir uygulama olması ve doğru bir yöntem olmasına karşın oldukça uzun bir süre alan bir analiz yöntemidir. Bundan dolayı gravimetrik analiz yönteminde tartımı yapılacak numune ile beraber nicel olarak etkileşen bir başka maddenin miktarını tayin etmek yeterli olur. Elektrogravimetrik, buharlaştırma ve çöktürme gibi yöntemler genel ayırma yöntemlerinden birkaç tanesidir. Doğrudan yapılan gravimetrik ölçümlerde katı ya da sıvı madde atmosferi içerisine konulan ve daha önceden tartılmış soğurucu numunedeki kütle artışı ölçülür. Numunenin kütle artışı sabit bir değer alınca kadar ölçüm alınmaya devam edilir. Numunenin kütlesi başlangıçta bilindiği için atmosferi içerisine konulan maddenin miktarı

hesaplanabilir. Gravimetrik analiz yöntemde organik maddelerdeki elementlerin mikro miktarlarının belirlenmesi oldukça basit bir hale getirilir [1].

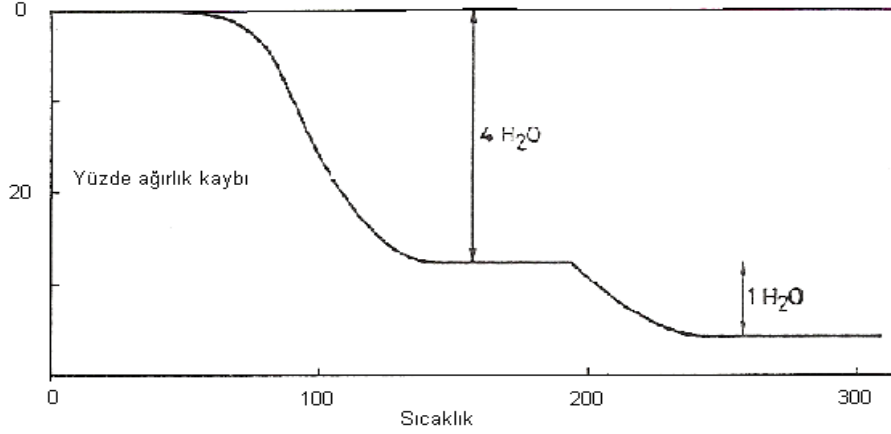
5.7. Termal Analiz Yöntemleri

Termal yöntemler maddeye kontrollü sıcaklık programı uygulandığında, maddenin ve/veya reaksiyon ürünlerinin fiziksel özelliklerinin sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçüldüğü bir grup tekniktir. Numune hakkında kimyasal bilgi veren iki yöntem termogravimetri (TG) ve diferansiyel termal analiz (DTA) yöntemleridir [42].

5.7.1. Termogravimetri (TG)

Termogravimetrik analizde kontrol edilen bir atmosferdeki numunenin kütlesi, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak artan sıcaklığa (zamanla doğrusal olarak) karşı kaydedilir. Kütlenin veya kütle yüzdesinin zamana karşı grafiği termogram veya termal bozunma eğrisi olarak adlandırılır [42]. Kütle değişiminin olduğu herhangi bir olay termogravimetri yöntemi ile incelenebilir. Genellikle kütle değişimlerinin sebebi, su gibi uçucu bileşenlerin uzaklaşması veya maddenin ayrışmasıdır. Erime gibi kütle değişimine neden olmayan faz değişimleri termogravimetri yöntemle incelenemez.

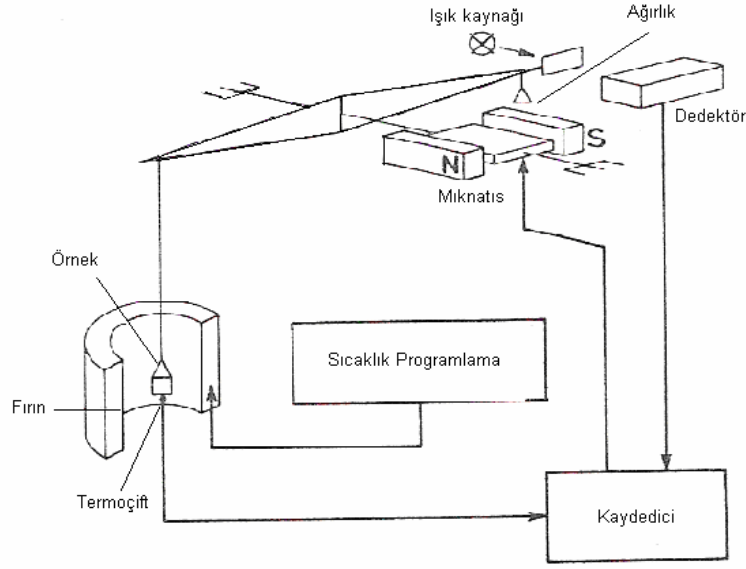
Şekil 5.2’de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (bakır sülfat pentahidrat)’ın kristal suyunu kaybetmesine ait basit bir termogram görülmektedir. Burada analitik açıdan iki tane önemli sonuç çıkarılabilir.



Şekil 5.2. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ bileşiğine ait termo-gravimetrik eğri [50].

Bu sonuçlardan ilki, termogramdaki kütle değişimlerinin büyüklüğü, ikincisi ise bu değişimlerin gerçekleştiği sıcaklıklardır. Kütle değişimlerinin meydana geldiği sıcaklıklar deney koşullarından etkilendiğinden dolayı, nitel analiz çalışmalarında kütle değişimlerinin kullanılması daha fazla tercih edilir. Bunun nedeni, kütle değişimleri sıcaklıktan bağımsız olup yalnızca tepkimenin stokiyometrisine bağlıdır. Termogravimetri ile nitel bileşimi bilinen numunelerin kesin nicel analizleri yapılabildiği gibi yapıları bilinmeyen bileşiklerin bileşimleri de öngörülebilir. Şekil 5.3’de görülen bir termo-gravimetri cihazı temel olarak hassas bir analitik terazi, ısıtma bölgesi, sıcaklık ölçüm ve kontrol birimi, kütle ve sıcaklık değişimlerini otomatik olarak kaydeden bir sistem ve numunenin içinde bulunduğu atmosferi kontrol eden bir düzenden oluşur [50].

Termo-gravimetrik analiz ölçümünde örnek ısıtılırken ağırlığı çok duyarlı bir mikroterazi ile devamlı olarak ölçülür. Örnek bir kap içerisinde terazinin bir kefesine yerleştirilmiştir. Genel olarak 5–25 mg’lık örnek kütleleri ile çalışılır. Kuartz bir maddeden yapılmış olan terazi kolu, bir elektromıknatısın kutupları arasına yerleştirilmiş bir metalik kola tutturulmuştur. Terazi denge konumundan uzaklaştığında ışık kaynağından foto tüpe ulaşan ışık miktarında bir değişim meydana gelir ve sonuçta elektromıknatıstan geçen akım ile terazi kolu başlangıçtaki konumuna geri döner. Örnek kütlesi ile orantılı olan bu akım elektrik sinyaline dönüştürülerek büyütülür ve kaydedilir.



Şekil 5.3. Termogravimetrik yönteminde kullanılan düzenek [50].

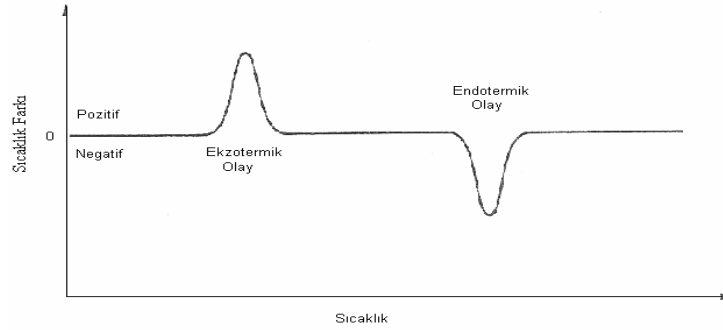
Terazinin kefesine yerleştirilmiş olan örnek kabı bir elektrik fırınının içerisine yerleştirilmiştir. Fırınlara, örnek maddesinin düzgün bir şekilde ısıtılmasını sağlayacak şekilde tasarlanır ve terazinin diğer kısımlarının sıcaklıktan etkilenmesini engellemek için fırının etrafı soğutulur. Fırınlarda sıcaklık genel olarak 1200 °C'ye kadar artırılabilir ve genelde 5-25°C/dak'lık ısıtma hızları kullanılır. Fırın sıcaklığı örnek maddesine mümkün olduğu kadar yakın yerleştirilmiş bir termoçift yardımı ile ölçülür. Örnek ile termoçift arasındaki sıcaklık farkı, sıcaklık artış hızına, fırındaki gaz atmosferinin termal iletkenliğine ve gaz akış hızına bağlıdır. Termal analiz cihazları fırından devamlı gaz akışını sağlayacak teknik donanıma sahiptir. İnert bir atmosfer istendiğinde azot yada argon, yükseltgen bir atmosfer istendiğinde ise hava yada oksijen gazları kullanılır [50].

Termogravimetrik yöntemden elde edilen bilgiler diferansiyel termal analiz (DTA) yöntemine göre daha sınırlı olup, bunun başlıca nedeni sıcaklık değişiminin analitin kütlelerinde bir değişim oluşturması gerektirdiği içindir. Bu yüzden termogravimetrik yöntemler büyük ölçüde bozunma ve yükseltgeme reaksiyonları ile buharlaşma ve süblimleşme gibi işlemlerle sınırlandırılır [42].

5.7.2. Diferansiyel termal analiz (DTA)

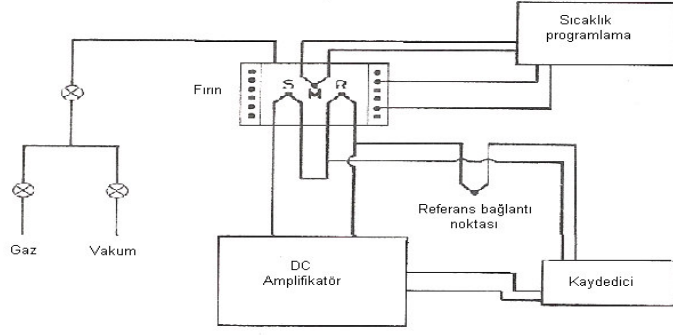
Diferansiyel termal analiz tekniği, numune ve referans madde arasındaki sıcaklık farkını, uygulanan sıcaklığın fonksiyonu olarak incelemektedir. Genelde, sıcaklık programı uygulanırken, numunenin sıcaklığı T_s zamanla doğrusal olarak artacak şekilde, numune ve referans maddesi ısıtılır. Numune ve referans madde sıcaklığı (T_r) arasındaki fark T_r ($\Delta T = T_r - T_s$) izlenerek numune sıcaklığına karşı grafiğe alınır [42].

Örnek ile karşılaştırma maddesi arasında bir sıcaklık farkı, örnekte bir kimyasal tepkime, faz değişimi ya da yapısal değişim gibi bir olay gerçekleştiği zaman gözlenecektir. Eğer bu olaylarda ΔH pozitif ise (endotermik tepkime), örnek sıcaklığı karşılaştırma maddesinin sıcaklığının gerisinde kalacak, ΔH değerı negatif ise (ekzotermik tepkime), örnek sıcaklığı karşılaştırma maddesinin sıcaklığını geçecektir. Şekil 5.4’de ekzotermik ve endotermik pikleri gösteren termal analiz eğrisi gösterilmektedir.



Şekil 5.4. Ekzotermik ve Endotermik pikleri gösteren DTA eğrisi [50].

DTA eğrileri hem nicel hem de nitel analize uygundur. Piklerin gözleendiği sıcaklık ve şekli örnek maddesinin bileşiminin belirlerken kullanılabilir. Pik alanı ise tepkime ısısı ve madde miktarı ile doğru orantılıdır. Şekil 5.5’de diferansiyel termal analiz cihazının şematik gösterimi verilmektedir. Burada S, R ve M sırası ile örnek, karşılaştırma ve fırın sıcaklığını kontrol eden termoçiftleri göstermektedir.

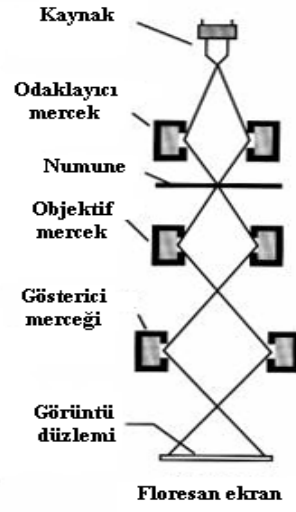


Şekil. 5.5. Diferansiyel termal analiz sisteminin şematik gösterimi [50].

5.8. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)

Geçirimli elektron mikroskobu cismin içinden geçirilen yüksek enerjili elektronların görüntülenmesi prensibine dayanır. Çok ince bir numune (5 nm-0,5 μ m) 60-150 keV aralığında enerjiye sahip olan düzenli akım yoğunluğundaki elektronlarla ışınlanır [47].

Elektron mikroskobunda elektronlar genellikle tungsten filamanından termoyonik yayılım olarak bilinen bir süreçte üretilir. Elektronlar elektrik potansiyeli ile hızlandırılır ve merceklerle numune üzerine odaklanır. Malzemenin yoğunluğuna bağlı olarak bazı elektronlar saçılır. Mikroskobun alt kısmında saçılmayan elektronlar floresan ekrana çarpar ve numunenin farklı bölgelerinin görüntüsü elde edilir. Şekil 5.6'da geçirimli elektron mikroskobunun şematik gösterimi verilmiştir [37].



Şekil 5.6. Geçirimli elektron mikroskopunun şematik gösterimi [37].

6. DENEYSEL SONUÇLAR

Bu bölümde elde edilen konak, konak-konuk bileşiklerinin ve siklobütüilamin ligand molekülünün infrared spektrumları incelenerek sonuçlar çizelgeler halinde verilmiştir. Konak-konuk benzen bileşiğinin termal davranışları (TGA-DTA) ve benzen konuk molekülünün konak bileşikleri tarafından hapsedilme ve serbest bırakılma süreleri oda sıcaklığında gravimetrik (tartım) analizleri yapılarak incelenmiştir. Konak ve konak-konuk bileşiklerinden bazılarının TEM görüntüleri ve elde edilen bazı bileşiklerdeki konuk molekül sayısının belirlenmesi için bileşiklerin elementel analiz sonuçları verilmiştir.

6.1. $M(CBA)_2Pd(CN)_4$ (CBA = $C_4H_7NH_2$; M = Ni veya Co) Konak ve $M(CBA)_2Pd(CN)_4.nG$ (CBA = $C_4H_7NH_2$; M = Ni yada Co; G = benzen, 1,2-diklorobenzen, 1,3- diklorobenzen, 1,4-diklorobenzen, naftalin, toluen; n = konuk molekül sayısı) Konak-Konuk Bileşikleri

Bu çalışmada siklobütüilamin (CBA) ligand molekülü kullanılarak Hofmann-CBA-tipi $M(CBA)_2Pd(CN)_4$ (CBA = $C_4H_7NH_2$; Ni veya Co), $M(CBA)_2Pd(CN)_4.nG$ (CBA = $C_4H_7NH_2$; M = Ni veya Co; G = Benzen, 1,2-diklorobenzen, 1,3-diklorobenzen, 1,4-diklorobenzen, naftalin, toluen; n=konuk molekül sayısı) konak ve konak-konuk bileşikleri ilk defa elde edilerek infrared spektroskopik bölgesinde $4000-400\text{ cm}^{-1}$ aralığında titreşim dalga sayıları incelenmiştir. Kimyasal yollarla elde edilen konak ve konak-konuk bileşiklerinin infrared spektrumları yorumlanarak titreşim dalga sayıları belirlenmiştir. Bileşiklerin infrared spektrumları EK-1’de verilmiştir.

6.1.1. $[M-Pd(CN)_4]_{\infty}$ polimerik yapı titreşimleri

Siklobütüilamin ligand molekülü kullanılarak elde edilen $M(CBA)_2Pd(CN)_4$ (CBA = $C_4H_7NH_2$; M = Ni veya Co) konak ve $M(CBA)_2Pd(CN)_4.nG$ (CBA = $C_4H_7NH_2$; M = Ni veya Co; G = benzen, 1,2-diklorobenzen, 1,3-diklorobenzen, 1,4-diklorobenzen, naftalin, toluen; n = konuk molekül sayısı) konak-konuk bileşiklerinin infrared spektrumlarında $Pd(CN)_4^{-2}$ iyonuna ait olan

temel titreşim frekansları ve işaretlemeleri L.H. Jones'un işaretlemelerine göre yapılmıştır [21]. $\text{Pd}(\text{CN})_4^{2-}$ iyonuna ait olan titreşim simetri türleri ve bunlara ait titreşim dalga sayıları Çizelge 6.1'de verilmiştir.

$\text{Pd}(\text{CN})_4^{2-}$ iyonu kare düzlemsel bir yapıya sahiptir. Pd atomu köşegenlerin kesişim merkezinde, azot atomları karelerin köşelerinde ve karbon atomları da paladyum ve azot atomları arasında köşegenlerin üst kısmında bulunur. $\text{Pd}(\text{CN})_4^{2-}$ iyonunun $(4000-400) \text{ cm}^{-1}$ bölgesinde $\nu(\text{CN})$, $\nu(\text{PdC})$ ve ν_2 titreşimlerinin gözlenmesi gerekir.

$\text{Pd}(\text{CN})_4^{2-}$ iyonunun $\nu(\text{CN})$ titreşim bandı elde edilen konak ve konak-konuk bileşiklerinin infrared spektrumlarında şiddetli, orta ve keskin bandlar olarak gözlenmiştir. $\text{Pd}(\text{CN})_4^{2-}$ iyonunun infrared spektrumunda 2142 cm^{-1} 'de belirlenen $\nu(\text{CN})$ esneme titreşimi elde edilen konak ve konak-konuk bileşiklerinde yaklaşık olarak 37 cm^{-1} yüksek frekans bölgesine kaymıştır. CN grubunun Ni veya Co metal atomlarına azot ucundan bağlanması sonucu $\text{C} \equiv \text{N}$ bağındaki çiftlenim $\nu(\text{CN})$ esneme titreşiminin yüksek frekans bölgesine kaymasına sebep olur. Benzer frekans kaymaları diğer araştırmacılar tarafından çalışılan Hofmann tipi konak ve konak-konuk bileşiklerinde de gözlenmiştir.

$\text{Pd}(\text{CN})_4^{2-}$ iyonunun $\nu(\text{CN})$ esneme titreşim bandının elde edilen konak ve konak-konuk bileşiklerinde yüksek frekans bölgesine kayması $\text{Pd}(\text{CN})_4^{2-}$ iyonunun azot uçlarından Ni veya Co metal atomlarına bağlanarak $[\text{M-Pd}(\text{CN})_4]_n$ polimerik tabakalarını oluşturduklarını kanıtlar.

Çizelge 6.1. M-CBA-Pd-nG (CBA=C₄H₇NH₂; M=Ni veya Co; G=benzen, 1,2-, 1,3-, 1,4-diklorobenzen, naftalin, toluen; n=konuk sayısı) konak-konuk ve M-CBA-Pd(CBA=C₄H₇NH₂; M=Ni veya Co) konak bileşiklerindeki $\text{Pd}(\text{CN})_4^{2-}$ iyonunun titreşim dalga sayıları (cm⁻¹) [21].

İşaretleme ^a	$\text{Pd}(\text{CN})_4^{2-}$	Ni-CBA-Pd	Co-CBA-Pd	Ni-CBA-Pd-2G G=Benzen	Co-CBA-Pd-2G G= Benzen	Ni-CBA-Pd-2G G=1,2- diklorobenzen	Co-CBA-Pd-2G G=1,2- diklorobenzen
$\nu_8, \nu(\text{CN}), E_u$	2142	2179 vs	2174 vs	2178 s	2173 vs	2179 s	2173 vs
Hot band	-	2143 m	2138 m	2141 w	2144 m	2141 vw	2135 m
$\nu_9, \nu(\text{PdC}), E_u$	503	503 w	500 w	502 vw	500 w	502 vw	500 vw
A_{1g}, ν_2	430	424 s	419 s	422 m	418 s	422 s	417 s

^a [21] .Kısaltmalar: v = çok, s = şiddetli, m = orta, w = zayıf, sh = omuz, - =gözlenemedi

Çizelge 6.1. (Devam) M-CBA-Pd-nG (CBA=C₄H₇NH₂; M=Ni veya Co; G=benzen, 1,2-, 1,3-, 1,4-diklorobenzen, naftalin, toluen; n=konuk sayısı) konak-konuk ve M-CBA-Pd(CBA=C₄H₇NH₂; M=Ni veya Co) konak bileşiklerindeki Pd(CN)₄²⁻ iyonunun titreşim dalga sayıları (cm⁻¹) [21].

İşaretleme ^a	Ni-CBA-Pd-2G G=1,3-diklorobenzen	Co-CBA-Pd-2G G=1,3-diklorobenzen	Ni-CBA-Pd-2G G=1,4-diklorobenzen	Co-CBA-Pd-2G G=1,4-diklorobenzen	Ni-CBA-Pd-2G G=Naftalin	Co-CBA-Pd-2G G=Naftalin	Ni-CBA-Pd-2G G=Toluen	Co-CBA-Pd-2G G=Toluen
v ₈ ,v(CN),E _u	2179 vs	2173 vs	2179 vs	2173 vs	2178 m	2173 vs	2179 vs	2173 vs
v ₈ ,v(C ¹³ N),E _u	-	-	-	-	-	-	-	-
Hot band	2145 w	2136 w	2140 w	2135 vw	2139 vw	2137 w	2141 w	2138 w
v ₉ ,v(PdC),E _u	503 w	500 w	502 w	500 vw	503 vw	501 vw	502 m	500 vw
A _{1g} ,v ₂	422 s	417 s	423 s	418 s	422 m	418 m	422 s	417 s

^a[21], Kısaltmalar: v = çok, s = şiddetli, m = orta, w = zayıf, sh = omuz, - = gözlenemedi

6.1.2. Siklobütülamın ligand molekülünün titreşimleri

Siklobütülamın ligand molekülünün serbest haldeki temel titreşim dalga sayıları ve bu molekül ile ilk kez elde edilen M(CBA)₂Ni(CN)₄ (CBA=C₄H₇NH₂; M=Ni veya Co) konak ve M(CBA)₂Pd(CN)₄.nG (CBA=C₄H₇NH₂; M=Ni veya Co; G=benzen, 1,2-, 1,3-, 1,4-diklorobenzen, naftalin, toluen n=konuk sayısı) konak-konuk bileşiklerinin infrared spektrumlarından elde edilen temel titreşim dalga sayıları Çizelge 6.2’de verilmiştir. Elde edilen konak ve konak-konuk bileşiklerinin infrared spektrumlarında siklobütülamın molekülüne ait titreşim bandlarının işaretlenmesi ve dalga sayılarının belirlenmesi önceden çalışılmış gaz, sıvı ve katı fazdaki siklobütülamine ait infrared ve Raman spektrumlarındaki işaretlemelere göre yapılmıştır [22].

Bu çalışmada ligand olarak kullanılan siklobütülamın molekülünün titreşim dalga sayıları sıvı halde infrared spektrumu alınarak belirlenmiştir. Serbest haldeki ligand siklobütülamın molekülünün titreşim dalga sayıları kimyasal yollardan elde edilen konak-konuk ve konak bileşiklerindeki siklobütülamın molekülüne ait titreşim dalga sayıları ile karşılaştırıldığında yüksek veya düşük frekans bölgesine kaymalar olduğu gözlenmiştir. Siklobütülamın molekülünün N-H esneme bölgesinde 3368 cm⁻¹ ve 3295 cm⁻¹’de gözlenen bandlardan ilki NH₂

grubunun asimetrik esneme titreşimi, ikincisi ise simetrik esneme titreşimine aittir. Elde edilen konak ve konak-konuk bileşiklerinin infrared spektrumlarında asimetrik esneme titreşimi ile simetrik esneme titreşimi düşük frekans bölgesinde gözlenmiştir. Meydana gelen düşük frekansa kaymanın nedeni ise siklobütülinin molekülünün azot uçlarından Ni veya Co metal atomlarına bağlanmasıyla oluşan indüktif etki sonucunda N-H bağının zayıflamasıdır.

Düşük frekans bölgesine kaymaya siklobütülinin ligand molekülü ile konuk molekülleri arasındaki zayıf hidrojen bağının da sebep olduğu düşünülmüştür. Konuk moleküllerin π elektronları ile siklobütülinin ligand molekülü arasındaki zayıf hidrojen bağından dolayı N-H esneme titreşimlerinde frekans düşmesi gözlemlendiği düşünülmüştür. Benzer frekans kaymaları $\text{Cd}(\text{CHA})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ [24] konak ve konak-konuk bileşiklerinde de gözlenmiştir.

Diamin moleküllerinin infrared spektrumlarında 2930 cm^{-1} - 2840 cm^{-1} bölgesinde gözlenen $\nu(\text{CH})$ esneme titreşim dalga sayıları sıvı siklobütülinin molekülünün CCl_4 içerisindeki infrared spektrumunda 2935 cm^{-1} ve 2869 cm^{-1} 'de şiddetli bandlar şeklinde gözlenmiştir. Siklobütülinin molekülünün C-H esneme titreşim dalga sayıları elde edilen konak ve konak-konuk bileşiklerinin infrared spektrumlarında yaklaşık $10\text{-}15\text{ cm}^{-1}$ daha düşük frekans bölgesine kaymış olarak gözlenmiştir. Bu kaymalar da siklobütülinin molekülünün Ni veya Co metal atomlarına bağlanmasıyla oluşan indüktif etki sebebiyledir.

Çizelge 6.2. M-CBA-Pd-nG (CBA=C₄H₇NH₂; M=Ni veya Co; G=benzen, 1,2-, 1,3-, 1,4-diklorobenzen, naftalin, toluen; n=konuk sayısı) konak-konuk ve M-CBA-Pd (CBA=C₄H₇NH₂; M=Ni veya Co) konak bileşiklerindeki siklobütülinin molekülünün titreşim dalga sayıları (cm⁻¹)

İşaretleme ^a	CBA (gaz) ^a	CBA (stvi)	Ni-CBA-Pd	Co-CBA-Pd	Ni-CBA-Pd-2G G=Benzen	Co-CBA-Pd-2G G=Benzen	Ni-CBA-Pd-2G G=1,2diklorobenzen	Co-CBA-Pd-2G G=1,2diklorobenzen
v ₂₂ ,NH ₂ asimetric esneme	-	3368 vs	3354 m	3353 m	3354 m	3353 m	3353 m	3353 m
v ₁ ,NH ₂ simetric esneme	-	3295 vs	3291 w	3273 w	3290 w	3290 w	3287 w	3284 w
v ₂ ,v ₂₃ ,CH ₂ asimetric esneme	2970 vs	2961 vs	2981 m	2981 m	2971 m	2978 m	2982 m,sh	2982 w
v ₄ ,CH ₂ asimetric esneme	-	-	2966 s	2963 m	-	2964 m	2970 m	2964 w
v ₃ ,CH ₂ simetric esneme	-	2935 vs	2934 m,sh	-	2934 m,sh	-	2936 w,sh	2929 w
v ₆ ,v ₂₄ ,CH ₂ simetric esneme	-	2892 vs	2890 w	2890 w	2891 vw	2890 w	2891 vw	2890 vw
v ₅ ,CH esneme	-	2869 vs	2869 m	2869 w	2869 w	2868 w	2869 w	2863 vw
v ₇ ,NH ₂ makaslama	1614 s	1640 vs	1619 m	1610 m	1619 w,sh	1619 w,sh	1618 w,sh	1613 w,sh
		1590 vs	1579 m	1579 m	1579 m	1579 m	1579 m	1577 m
v ₈ ,CH ₂ deformasyon	1450 w	1511 vs	-	-	-	-	-	-
v ₉ ,CH ₂ deformasyonu	-	1464 vs	1463 vs	1462 s	1463 m	1462 vs	1464 s,sh	1465 vs,sh
v ₂₅ ,CH ₂ deformasyonu	-	1444 vs	-	-	1445 m	-	1436 m	1436 s
v ₁₀ ,CH düzlemde bükülme	1387 s	1385 s,sh	1378 s	1378 s	1378 m	1378 s	1378 m	1378 s
v ₁₁ ,NH ₂ dalgalanma	1270 w	1311 m	1308 vw	1306 vw	1306 vw	1304 vw	1305 vw	1303 vw
v ₁₂ ,CH ₂ dalgalanma	-	1277 m	1277 w	1276 w	1278 vw	1276 w	1277 vw	1276 w
v ₂₆ ,CH ₂ dalgalanma	-	1256 m	1258 w	1257 w	1258 vw	1258 w	1252 vw	1259 w,sh
v ₂₇ ,CH ₂ dalgalanma		1238 m	1239 w	1239 w	1239 vw	1239 w	1239 w	1240 w
v ₁₃ ,Halka deformasyonu	1130 s	1184 m	1185 w	1184 vw	1188 vw	1185 vw	1188 vw	1187 vw
v ₃₀ ,Halka deformasyonu		1164 m	1170 w	1170 w	1170 vw	1169 vw	1171 vw	1170 w
v ₁₄ ,CH ₂ kıvrıma	1120 w	1126 s	1128 w	1126 w	1128 vw	1126 w	1129 m	1129 m
v ₂₈ ,CH ₂ kıvrıma	-	1088 m	1090 s	1088 s	1090 m	1088 s	1091 m	1089 m
v ₂₉ ,CH ₂ kıvrıma	-	1066 m	-	1054 w	-	-	-	-
v ₁₅ ,C-N esneme	-	1023 m	1027 s	1023 m	1028 w	1023 m	1036 m	1037 s
v ₁₆ ,Halka breathing	-	967 w	984 s	981 m	957 vw	957 m	957 w	957 w
v ₃₁ ,NH ₂ kıvrıma	930 w	932 m	930 w	-	931 vw	928 w	931 w	929 w
v ₃₂ ,Halka deformasyonu	-	906 m	889 w	889 w	890 vw	889 w	890 vw	890 vw
v ₃₃ ,CH düzlem dışı bükülme	-	854 s	-	843 vw	-	844 vw	847 vw	845 vw
v ₁₇ ,v ₃₄ CH ₂ sallanma	794 m	790 s	777 w	776 w	778 vw	776 w,sh	777 vw,sh	777 vw,sh
v ₁₈ ,Halka deformasyonu	756 vs	758 m	762 w	762 w	754 vw	762 m	761 m	748 vs
v ₁₉ ,CH ₂ sallanma	-	612 m	592 m	569 m	593 w	570 m	593 w,sh	570 m
v ₂₁ ,C-N halka bükülme	-	472 w	474 vw	477 vw	470 vw,sh	476 vw	472 vw	485 vw

^a [22], Kısaltmalar: v = çok, s = şiddetli, m = orta, w = zayıf, sh = omuz, - = gözlenemedi

Çizelge 6.2. (Devam) M-CBA-Ni-nG (CBA=C₄H₇NH₂; M=Ni veya Co; G=benzen, 1,2-, 1,3-, 1,4-diklorobenzen, naftalin, toluen; n=konuk sayısı) konak-konuk ve M-CBA-Ni (CBA=C₄H₇NH₂; M=Ni veya Co) konak bileşiklerindeki siklobütülinin molekülünün titreşim dalga sayıları (cm⁻¹)

İşaretleme ^a	Ni-CBA-Pd-2G G=1,3diklorobenzen	Co-CBA-Pd-2G G=1,3diklorobenzen	Ni-CBA-Pd-2G G=1,4diklorobenzen	Co-CBA-Pd-0,09G G=1,4diklorobenzen	Ni-CBA-Pd-G G=Naftalin	Co-CBA-Pd-G G=Naftalin	Ni-CBA-Pd-G G=Toluen	Co-CBA-Pd-G G=Toluen
v ₂₂ ,NH ₂ asimetric esneme	3354 m	3353 m	3355 m	3354 m	3343 m	3353 m	3354 m	3353 m
v ₁ ,NH ₂ simetric esneme	3291 w	3290 w	3292 w	3291 w	3284 w	3291 w	3284 w	3290 w
v ₂ ,v ₂₃ ,CH ₂ asimetric esneme	-	2981 m,sh	2981 m,sh	2981 m,sh	2982 w,sh	2982 m,sh	2983 m,sh	2981 m,sh
v ₄ ,CH ₂ asimetric esneme	2969 s	2963 s	2964 m	2963 m	2964 w	2964 m	2972 m	2964 m
v ₃ ,CH ₂ simetric esneme	2932 m,sh	2929 m,sh	2928 w,sh	2928 m,sh	2933 w,sh	2933 m,sh	2936 m,sh	2933 m,sh
v ₆ ,v ₂₄ ,CH ₂ simetric esneme	2890 w	2890 w	2890 vw	2889 w	2890 vw	2890 w	2891 w	2890 w
v ₅ ,CH esneme	2868 m	2862 w	2869 vw	2863 w	2868 vw	2868 w	2869 w	2869 w
v ₇ ,NH ₂ makaslama	1620 w	1615 w,sh	1620 w	1611 m,sh	1613 vw	1611 w,sh	1604 w,sh	1613 m,sh
	1578 vs	1578 vs	1579 m	1578 m	1581 w	1579 m	1579 s	1579 m
v ₈ ,CH ₂ deformasyon	1498 w,sh	1498 vw,sh	1503 vw,sh	1503 vw	1508 vw	-	1513 vw	1503 vw,sh
v ₉ ,CH ₂ deformasyonu	1461 vs	1462 vs	1462 vs	1462 vs	1462 vs	1462 s	1463 vs	1462 vs
v ₂₅ , CH ₂ deformasyonu	-	-	-	-	-	-	1445 s,sh	-
v ₁₀ ,CH düzlemde bükülme	1378 vs	1378 s	1378 s	1378 s	1377 m	1378 m	1378 s	1378 s
v ₁₁ ,NH ₂ dalgalanma	1306 vw	1306 vw	1303 vw	1304 vw	1304 vw	1304 vw	1304 vw	1303 vw
v ₁₂ ,CH ₂ dalgalanma	1278 w	1276 w	1276 w	1276 w	1283 vw	1276 vw	1279 w	1277 w
v ₂₆ , CH ₂ dalgalanma	1255 w	1256 vw	1258 vw	1258 w	1267 vw	1258 vw	1259 w	1259 w
v ₂₇ ,CH ₂ dalgalanma	1239 w	1239 vw	1239 vw	1239 w	1241 vw	1239 w	1240 w	1239 w
v ₁₃ ,Halka deformasyonu	1185 vw	1184 vw	1185 vw	1184 vw	1190 vw	1185 vw	1188 w	1186 vw
v ₃₀ ,Halka deformasyonu	1160 w	1168 w,sh	1170 vw	1170 vw	1170 vw	1170 vw	1171 vw	1170 vw
v ₁₄ ,CH ₂ kıvrıma	1125 m	1125 m	1127 w	1125 w	1128 vw	1126 w	1128 w	1126 w
v ₂₈ ,CH ₂ kıvrıma	1081 s	1087 s	1090 s	1090 s	1096 m	1088 m	1090 s	1089 s
v ₂₉ ,CH ₂ kıvrıma	-	-	-	-	-	-	-	-
v ₁₅ ,C-N esneme	1028 m	1023 m	1027 m	1022 m	1038 w	1023 w	1029 s	1024 m
v ₁₆ ,Halka breathing	957 w	957 w	957 w	957 w	957 vw	957 w	957 m	957 w
v ₃₁ ,NH ₂ kıvrıma	930 w	928 w	930 w	928 w	935 vw	928 w	931 w	929 w
v ₃₂ ,Halka deformasyonu	890 vw	889 vw	890 w	889 w	891 vw	889 vw	890 w	890 w
v ₃₃ ,CH düzlem dışı bükülme	830 vw	-	848 vw,sh	869 vw	843 vw	866 vw	-	-
v ₁₇ ,v ₃₄ CH ₂ sallanma	-	-	776 w	777 w	-	-	778 w	777 w
v ₁₈ ,Halka deformasyonu	-	-	762 w	751 w,sh	-	751 vw	-	762 w
v ₁₉ ,CH ₂ sallanma	592 m	569 m	592 m	570 m	595 w	570 w	593 m	570 m
v ₂₁ ,C-N halka bükülme	475 vw	477 w	474 w	475 vw	477 vw	477 vw	466 w	475 w

^a [22] , Kısaltmalar: v = çok, s = şiddetli, m = orta, w = zayıf, sh = omuz, - = gözlenemedi

6.1.3. Konuk moleküllerin titreşimleri

Siklobütülinin ligand molekülü kullanılarak elde edilen $M(\text{CBA})_2\text{Pd}(\text{CN})_{4-n}\text{G}$ ($\text{CBA}=\text{C}_4\text{H}_7\text{NH}_2$; $M=\text{Ni}$ veya Co ; $\text{G}=\text{benzen}$, 1,2-, 1,3-, 1,4-diklorobenzen, naftalin, toluen; $n=\text{konuk sayısı}$) konak-konuk bileşiklerindeki konuk moleküllerin titreşimleri incelenmiş ve diğer araştırmacılar tarafından yapılan benzer çalışmalar ile uyum içerisinde oldukları görülmüştür. Serbest benzen, 1,2-, 1,3-, 1,4-diklorobenzen, naftalin ve toluen konuk moleküllerinin temel titreşimleri ve simetri türleri ve bu moleküllerin elde edilen konak-konuk bileşiklerin infrared spektrumlarında kaydedilen titreşim dalga sayıları sırasıyla Çizelge 6.3, Çizelge 6.4, Çizelge 6.5, Çizelge 6.6, Çizelge 6.7 ve Çizelge 6.8’de verilmiştir.

Elde ettiğimiz konak-konuk bileşiklerinin infrared spektrumlarında benzen, 1,2-diklorobenzen, 1,3-diklorobenzen ve 1,4-diklorobenzen konuk moleküllerinin titreşim dalga sayılarında fazla bir kayma gözlenmemiştir. Elde edilen konak-konuk bileşiklerin infrared spektrumlarında gözlenen küçük frekans kaymalara konak örgüdeki siklobütülinin molekülünün azot ucuna bağlı olan hidrojen atomları ile benzen halka düzleminin alt ve üstünde yer alan π elektronları arasındaki zayıf hidrojen bağının sebep olduğu söylenebilir. Konuk moleküllerin titreşim dalga sayılarında meydana gelen önemsiz kaymalar konak-konuk etkileşiminin olmadığını gösterir.

Çizelge 6.3. M-CBA-Ni-2G ($\text{CBA}=\text{C}_4\text{H}_7\text{NH}_2$; $M=\text{Ni}$ veya Co ; $\text{G}=\text{benzen}$) konak-konuk bileşiklerindeki benzenin titreşim dalga sayıları

İşaretleme ^a	Sıvı benzen ^a	Ni-CBA-Pd-2G G=Benzen	Co-CBA-Pd-2G G=Benzen
$\nu_8+\nu_{19}$	3075	3089 vw	3090 vw
$\nu_{20} E_{1u}$	3073	3069 vw	3071 vw
$\nu_{13} B_{1u}$	3048	3032 vw	3036 vw
$\nu_5+\nu_{17} E_{1u}$	1955	1986 vw	1986 vw
$\nu_{10}+\nu_{17}$	1815	-	-
$\nu_{19} E_{1u}$	1479	obsc.	obsc.
$\nu_{14} B_{2u}$	1309	obsc.	obsc.
$\nu_{15} B_{2u}$	1149	obsc.	obsc.
$\nu_{18} E_{2u}$	1036	-	-
$\nu_{17} E_{2u}$	966	982 vs	981 s
$\nu_{11} A_{2u}$	670	675 w	674 w

^a[34]Kısaltmalar: v=çok, s=şiddetli, m=orta, w=zayıf, obsc.=ligand tarafından örtüldü, -=gözlenemedi

Çizelge 6.4. M-CBA-Ni-2G (CBA=C₄H₇NH₂; M=Ni veya Co; G=1,2-diklorobenzen) konak-konuk bileşiklerindeki 1,2-diklorobenzenin titreşim dalga sayıları

İşaretleme ^a	1,2-Diklorobenzen ^a CCl ₄ veya CS ₂ içinde	Ni-CBA-Pd-2G G=1,2-diklorobenzen	Co-CBA-Pd-2G G=1,2-diklorobenzen
1,ν(CH), A ₁	3072	3068 vw	3069 vw
3, ν(CC), A ₁	1576	obsc.	obsc.
4, ν(CH), A ₁	1458	1457 s	1457 s
24, ν(CH), B ₂	1438	obsc.	obsc.
25, ν (CH), B ₂	1252	-	1251 vw
6, X-sens., A ₁	1155	obsc.	1157 vw
26, X-sens., B ₂	1130	obsc.	obsc.
12, γ(CH), A ₂	975	983 vs	983 m
17, γ(CH), B ₁	940	942 s	938 w
13, γ(CH), A ₂	850	obsc.	obsc.
18, γ(CH), B ₁	748	748 s	748 vs
28, X-sens., B ₂	740	739 w,sh	740 m,sh
9, X-sens., A ₁	660	660 w	660 m
10, X-sens., A ₁	480	476 vw	470 vw
19, φ(CC), B ₁	435	441 w,sh	438 w
ν _s (CH ₃)	2977, 2950	obsc.	obsc.
ν _s (CH ₃)	2922	obsc.	2924 vw
	2856	obsc.	2854 vw
2δ _{as} (CH ₃)	2742	-	-
2δ _s (CH ₃)	1458, 1439	obsc.	obsc.

^a [12], Kısaltmalar: v=çok, s=şiddetli, m=orta, w=zayıf, sh=omuz,obsc.=ligand tarafından örtüldü, - =gözlenemedi

Çizelge 6.5. M-CBA-Ni-2G (CBA=C₄H₇NH₂; M=Ni veya Co; G=1,3-diklorobenzen) konak-konuk bileşiklerindeki 1,3-diklorobenzenin titreşim dalga sayıları

İşaretleme ^a	1,3-Diklorobenzen ^a (sıvı)	Ni-CBA-Pd-2G G=1,3-diklorobenzene	Co-CBA-Pd-2G G=1,3-diklorobenzen
A ₁ , ν ₁ , ν(CH)	3071	3067 vw	3067 vw
A ₁ , ν ₄ , ν(CC)	1577	obsc.	obsc.
A ₁ , ν ₅ , ν(CC)	1412	1413 m	1413 w
A ₁ , ν ₆ , X-sense.	1124	1125 m	1125 w
A ₁ , ν ₇ , ν ₇ ν(CH)	1073	1073 m	obsc.
A ₁ , ν _{8 ring}	997	986 m	981 m
A ₁ , ν ₉ , X-sense.	663	664 vw	673 m
A ₂ , ν ₁₂ γ(CH)	892	obsc.	obsc.
B ₁ , ν ₁₅ γ(CH)	964	obsc.	obsc.
B ₁ , ν ₁₆ γ(CH)	867	867 m	867 w
B ₁ , ν ₁₇ γ(CH)	773	773 vs	774 s
B ₁ , ν ₁₈ φ(CC)	672	673 s	673 m
B ₂ , ν ₂₁ , ν(CH)	3095	-	3092 vw
B ₂ , ν ₂₂ , ν(CC)	1577	obsc.	obsc.
B ₂ , ν ₂₃ , ν(CC)	1462	obsc.	obsc.
B ₂ , ν ₂₄ β(CH)	1289	1288 vw	1288 w,sh
B ₂ , ν ₂₅ Kekule	1258	obsc.	obsc.
B ₂ , ν ₂₆ , ν(CH)	1161	obsc.	obsc.
B ₂ , ν ₂₇ X-sens.,	1080	1090 m	obsc.
B ₂ , ν ₂₈ X-sens.,	784	784 vs	783 s

^a [12], Kısaltmalar: v=çok, s=şiddetli, m=orta, w=zayıf, sh=omuz,obsc.=ligand tarafından örtüldü, - =gözlenemedi

Çizelge 6.6. M-CBA-Ni-nG (CBA=C₄H₇NH₂; M=Ni veya Co; G=1,4-diklorobenzen) konak-konuk bileşiklerindeki 1,4-diklorobenzenin titreşim dalga sayıları

İşaretleme ^a	1,4-Diklorobenzen ^a (gaz fazı)	Ni-CBA-Pd-2G G=1,4-diklorobenzen	Co-CBA-Pd-2G G=1,4-diklorobenzen
v(CC), B _{1u}	1477	1476 s	1476 m,sh
v(CC), B _{2u}	1394	obsc.	obsc.
α(CCC), B _{2u}	1220	obsc.	obsc.
β(CH), B _{2u}	1107	-	-
X-sens., B _{1u}	1090	obsc.	obsc.
β(CH), B _{1u}	1015	1014 w	1014 w
γ(CH), A _u	951	obsc.	obsc.
γ(CH), B _{3u}	819 ^c	808 s	809 s
X-sens., B _{1u}	550	549 vw	550 w
φ(CC), B _{3u}	485 ^c	484 w	484 w

^a [12]. Kısaltmalar: m=orta, w=zayıf, obsc.=ligand tarafından örtüldü, -=gözlenemedi

Konuk molekül olarak kullanılan naftalin molekülünün titreşim dalga sayıları kimyasal yollardan elde edilen konak-konuk bileşiklerinin infrared spektrumlarındaki titreşim dalga sayıları ile karşılaştırıldığı zaman serbest moleküle göre 10 cm⁻¹ ile 21 cm⁻¹ aralıklarında düşük ve yüksek frekans bölgelerine kaymaların olduğu gözlenmiştir. Bu kaymaların nedeni konuk molekül olan naftalinin π elektronları ile ligand molekül siklobütülinin arasında meydana gelen zayıf hidrojen bağı olduğu düşünülebilir.

Çizelge 6.7. M-CBA-Ni-G (CBA=C₄H₇NH₂; M=Ni veya Co; G=naftalin) konak-konuk bileşiklerindeki naftalinin titreşim dalga sayıları

İşaretleme ^a	Naftalin ^a (CCl ₄ veya CS ₂ içinde)	Ni-CBA-Pd-2G G=Naftalin	Co-CBA- Pd-2G G=Naftalin
41, CH str., B _{3u}	3072 vs	3051 vw	3052 vw
42, CH str., B _{3u}	2976 s	obsc.	obsc.
30, CH str., B _{2u}	2947 m	obsc.	obsc.
43, CC str., B _{3u}	1680 m	1678 vw	1681 vw
31, CC str., B _{2u}	1595 s	1592 w,sh	1593 m,sh
44, CC str., B _{3u}	1510 m	obsc.	obsc.
32, CC str., B _{2u}	1387 vs	obsc.	obsc.
33, CH bend., B _{2u}	1268 vs	obsc.	obsc.
45, CH bend., B _{3u}	1211 s	1212 vw	1213 vw
34, CH bend., B _{2u}	1139 s	1136 vw,sh	-
46, CH bend., B _{3u}	1012 s	1008 vw	1008 m
22, CH bend., B _{1u}	957 s	obsc.	obsc.
47, skeletal breat., B _{3u}	876 m	obsc.	obsc.
23, CH bend., B _{1u}	782 vs	794 vs	793 vs
35, skeletal distort., B _{2u}	752 s	762 vw	751 vw
48, skeletal distort., B _{3u}	618 s	619 vw	615 vw
24, CC distort., B _{1u}	475 s	obsc.	obsc.

^a [26]. Kısaltmalar: v=çok, s=şiddetli, m=orta, w=zayıf, sh=omuz, obsc.=ligand tarafından örtüldü, -=gözlenemedi

Siklobütülinin ligand molekülü kullanılarak hazırlanan konak-konuk bileşiklerinin infrared spektrumlarındaki toluen moleküllerinin titreşim dalga sayıları ile toluen molekülünün serbest haldeki titreşim dalga sayıları karşılaştırıldığında aralarında küçük farkların olduğu gözlenmiştir. Yukarıda açıklandığı gibi bu önemsiz kaymaların sebebinin de konuk molekül olan toluenin π elektronları ile ligand molekül siklobütülinin arasında meydana gelen zayıf hidrojen bağı olduğu düşünülmüştür.

Çizelge 6.8. M-CBA-Ni-G (CBA=C₄H₇NH₂; M=Ni veya Co; G=toluen) konak-konuk bileşiklerindeki toluenin titreşim dalga sayıları

İşaretleme ^a	Sıvı toluen ^a	Ni-CBA-Pd-2G G=Toluen	Co-CBA-Pd-2G G=Toluen
$\nu(\text{CH}), A_1$	3085	3086 vw	3087 vw
$\nu(\text{CH}), A_1$	3058	3062 vw	3062 vw
$\nu(\text{CH}), B_2$	3028	3025 vw	3023 vw
$\nu(\text{CH}_3), B_1$	2979	obsc.	obsc.
$\nu(\text{CH}_3), A_1$	2920	obsc.	obsc.
$\nu(\text{CC}), A_1$	1604	obsc.	obsc.
$\nu(\text{CC}), B_2$	1584	obsc.	obsc.
$\nu(\text{CC}), A_1$	1493	1495 w	1494 w,sh
$\delta(\text{CH}_3), B_2$	1455	obsc.	obsc.
$\delta(\text{CH}_3), A_1$	1378	obsc.	obsc.
$\beta(\text{CH}), B_2$	1313	obsc.	obsc.
$\nu(\text{C-CH}_3), X\text{-sens.}, A_1$	1208	1216 vw	1215 vw
$\beta(\text{CH}), A_1$	1176	obsc.	obsc.
$\beta(\text{CH}), B_2$	1153	1154 vw	1155 vw
$\beta(\text{CH}), B_2$	1080	obsc.	obsc.
$\beta(\text{CH}), A_1$	1028	obsc.	obsc.
$\gamma(\text{CH}), B_1$	983	986 m	982 m
$\gamma(\text{CH}), B_1$	893	908 vw	907 vw
$\alpha(\text{CCC}) X\text{-sens.}, A_1$	784	obsc.	obsc.
$\gamma(\text{CH}), B_1$	734	738 m	738 w
$\phi(\text{CC}), B_2$	690	695 w	694 vw
$\alpha(\text{CCC}), B_2$	620	-	614 w
$\alpha(\text{CCC}), X\text{-sens.}, A_1$	524	521 vw	521 vw
$\phi(\text{CC}), X\text{-sens.}, B_1$	467	-	464 vw

^a [16] , Kısaltmalar: ν =çok, s =şiddetli, m =orta, w =zayıf, sh =omuz, $obsc.$ =ligand tarafından örtüldü, $-$ =gözlenemedi

Konak-konuk bileşiklerinin spektrumları incelendiğinde konuk moleküller benzen, 1,2-, 1,3-, 1,4-diklorobenzen, naftalin ve toluenin serbest haldeki titreşim dalga sayıları ile konak-konuk bileşiklerindeki titreşim dalga sayılarının birbirine yakın olduğu gözlenmiştir. Arada meydana gelen küçük kaymaların sebebi ise konuk moleküllerin konak-konuk bileşiklerini oluşturması nedeniyle çevresinin değişmesindedir. Konuk moleküllerin titreşim dalga sayılarında önemli bir

kayma olmaması, konuk moleküllerin konak yapıdaki diğer moleküllerle kimyasal bir bağ yapmadığının göstergesidir. Elde edilen verilere dayanılarak ligand veya konuk moleküllerin konak-konuk bileşiklerindeki düzenlenişlerini belirlemek mümkün değildir. Hofmann tipi benzen konak-konuk bileşiklerindeki gibi siklobütülamın molekülünün N-H bağlarının konuk molekülün π elektron bulutunun eksenine göre bağlı yönelimi hidrojen bağının varlığını gösteren en önemli bulgudur [39].

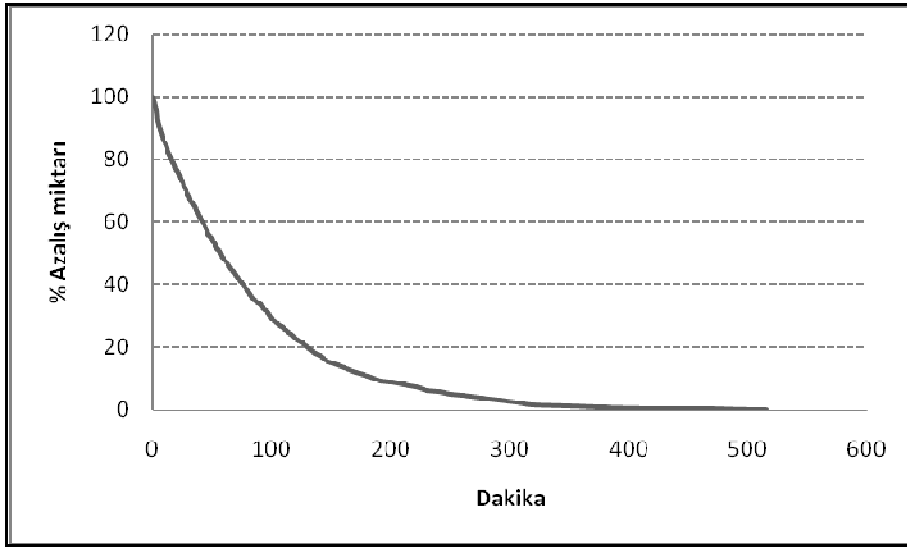
6.1.4. Gravimetrik analiz sonuçları ve konuk moleküllerin hapsedilmesi sonucu gözlenen spektral değişiklikler

Konak bileşikleri, çevre şartları altında içi sıvı veya katı fazda konuk buharı ile dolu bir desikatör içine konulduğu zaman konuk moleküller buhar basıncına bağlı olarak konak bileşikleri tarafından soğurulurlar. Soğurulan konuk molekül miktarı konak bileşik sabit ağırlığa ulaşmaya kadar konuk buharında tutularak gravimetrik yöntem kullanılarak belirlenmiştir. M-CBA-Ni-2G (CBA=C₄H₇NH₂; M=Ni veya Co; G=benzen) konak-konuk bileşikleri için konak bileşiklerin moleküler formülü başına konuk moleküllerin sayısı n ve konuk moleküllerin soğurulma süreleri yani sabit ağırlığa ulaşmak için gerekli süreler Çizelge 6.9'da verilmiştir. Çizelge 6.9'da görüldüğü gibi gravimetrik yöntem kullanılarak belirlenen konuk molekül sayıları daha önceden hazırlanmış Hofmann tipi konak-konuk bileşiklerinde bulunan maksimum sayıdan yani n=2'den daha büyük bulunmuştur [19]. Elde edilen konak-konuk bileşikleri desikatörden yani konuk molekül buharı ortamından açık havaya çıkarıldıkları zaman konuk molekül sayısı n'nin n=2'ye kadar hızlı bir şekilde azaldığı ve daha sonra daha yavaş azalmaya devam ettiği görülmüştür. Elde edilen konak-konuk bileşiklerindeki benzen konuk molekülünün serbest bırakılma süreçlerini gösteren grafikler Şekil 6.1 ve 6.2'de verilmiştir. Grafiklerde görülen eğriler konuk molekül miktarının zamana karşı azalmasını gösterir.

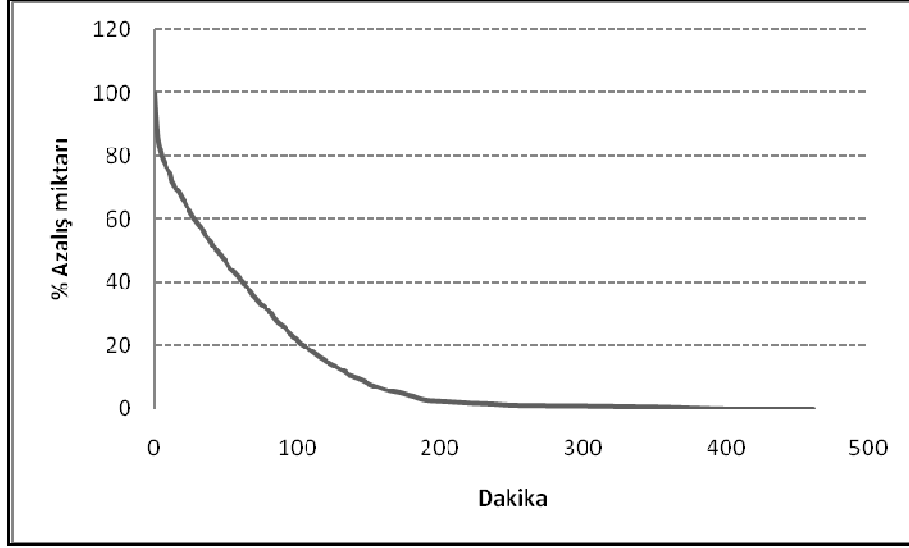
Çizelge 6.9. M-CBA-Ni (CBA=C₄H₇NH₂; M=Ni veya Co) konak bileşiklerine hapsedilen benzen konuk molekülünün sayısı ve hapsedilme süreleri

Konak	Konuk	n	Süre (yaklaşık)
Ni-CBA-Pd	Benzen	5,27	15 gün
Co-CBA-Pd	Benzen	5,32	15 gün

Elde edilen konak-konuk bileşiklerinin infrared spektrumları incelendiğinde konuk moleküllere ait CH düzlem dışı titreşim dalga sayılarında konak yapı içine hapsedilmemiş serbest konuk moleküllerinkine göre fazla bir kayma olmadığı gözlenmiştir. Konak-konuk bileşiklerinin infrared spektrumlarında gözlenen küçük CH düzlem dışı frekans kaymalarının konuk moleküllerden, konak yapıya bağlanması sonucu daha elektronegatif karaktere sahip ligand molekülün NH₂ grubuna ait hidrojen atomlarına π elektronu verilmesi sonucu gözlendiği söylenebilir. Bu frekans kaymalarının konuk molekülünün büyüklüğü arttıkça daha da azaldığı görülmüştür. Benzer frekans kaymaları diğer araştırmacılar tarafından da gözlenmiştir [23].



Şekil 6.1. Ni-CBA-Pd-Benzen konak-konuk bileşiği için benzenin serbest bırakılma süreci



Şekil 6.2. Co-CBA-Pd-Benzen konak-konuk bileşiği için benzenin serbest bırakılma süreci

6.1.5. Elde edilen bileşiklerin elementel analiz sonuçları

Elde edilen konak ve bazı konak-konuk bileşiklerinin elementel analizleri Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan Vario EL III CHNSO Elementel Analyzer marka Elementel analiz cihazı yardımı ile yapılmıştır. Elde edilen konak-konuk bileşiklerinin birim formülleri kullanılarak hesaplanan karbon (C), azot (N) ve hidrojen (H) yüzde oranları elementel analiz sonuçları ile karşılaştırıldığında analiz sonuçlarının konak ve konak-konuk bileşiklerinin birim formüllerini doğruladıkları görülmüştür. Yapılan analiz sonuçları ve hesaplanan karbon, azot ve hidrojen yüzde miktarları Çizelge 6.10'de verilmiştir. Hesaplanan ve ölçülen karbon, azot ve hidrojen yüzde oranları arasında meydana gelen sapmaların elementel analizlerin bileşiklerin elde edilmesinden bir süre sonra yapılması ve atmosfer etkisinden olduğu düşünülmektedir.

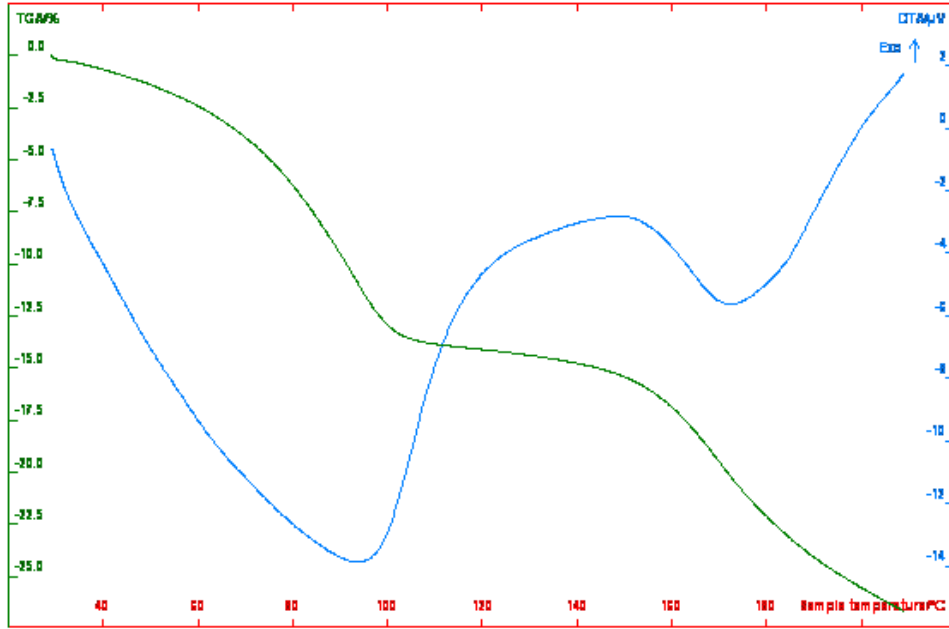
Çizelge 6.10. $M(CBA)_2Pd(CN)_4.nG$ ($CBA=C_4H_7NH_2$; $M=Ni$ veya Co ; $G=$ benzen, 1,2-, 1,3-, 1,4-diklorobenzen, naftalin, toluen; $n=$ konuk sayısı) konak-konuk ve $M(CBA)_2Pd(CN)_4$ ($CBA=C_4H_7NH_2$; $M=Ni$ veya Co) konak bileşiklerinin elementel analiz sonuçları

Konak ve konak-konuk bileşikleri	Yüzde(%) hesaplanan C	Yüzde(%) ölçülen C	Yüzde(%) hesaplanan H	Yüzde(%) ölçülen H	Yüzde(%) hesaplanan N	Yüzde(%) ölçülen N
$Ni(C_4H_7NH_2)_2Pd(CN)_4$	35.03	33.85	4.40	4.08	20.42	19.92
$Co(C_4H_7NH_2)_2Pd(CN)_4$	35.01	34.21	4.40	4.17	20.41	19.87
$Ni(C_4H_7NH_2)_2Pd(CN)_4.2C_6H_6$	50.75	50.67	5.32	4.97	14.80	15.39
$Co(C_4H_7NH_2)_2Pd(CN)_4.2C_6H_6$	50.75	49.68	5.32	4.81	14.79	15.88
$Ni(C_4H_7NH_2)_2Pd(CN)_4.2(3Cl)$	40.86	39.04	3.71	3.25	11.91	11.03
$Co(C_4H_7NH_2)_2Pd(CN)_4.2(3Cl)$	40.84	39.31	3.71	3.31	11.90	11.23
$Ni(C_4H_7NH_2)_2Pd(CN)_4.2C_{10}H_8$	57.55	56.75	5.13	4.81	12.58	12.85
$Co(C_4H_7NH_2)_2Pd(CN)_4.2C_{10}H_8$	57.53	57.19	5.13	4.9	12.58	12.65
$Ni(C_4H_7NH_2)_2Pd(CN)_4.2C_7H_8$	52.42	52.41	5.75	5.22	14.10	13.87
$Co(C_4H_7NH_2)_2Pd(CN)_4.2C_7H_8$	52.40	52.35	5.75	4.88	14.10	13.62

6.1.6. DTA-TGA sonucu

Spektroskopik incelemeye ek olarak $Co(CBA)_2Pd(CN)_4.2C_6H_6$ ($M=Co$) konak-konuk bileşiğinin termal analizi Setseys Evolution-1750 cihazı ile yapılmıştır. Konak-konuk bileşiğinin oluşup oluşmadığını desteklemek için yapılan termal analizde yaklaşık 11 mg numune kuru azot ortamında 10 °C/dak tarama aralığı ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen grafiklerden Co-CBA-Ni-benzen konak-konuk bileşiğinin TGA-DTA eğrisi Şekil 6.3’de verilmiştir.

DTA termal analiz sonucu bileşiğin iki konuk ve ligand moleküllerini yaklaşık 75-170 °C aralığında iki adımda kademeli olarak kaybettiğini göstermektedir. 170 °C’den sonra bileşiğin yapısının bozulduğu görülmektedir. Bu nedenle termal analiz sonucu bu çalışmada incelenen konak-konuk bileşiğinin seçici hapsedebilme özelliğine sahip olduğunu ifade etmektedir. Ayrıca termal analiz sonucu incelenen konak-konuk bileşiğinin Hofmann tipi konak-konuk bileşiklerine benzer yapıda olduğunu göstermektedir.



Şekil 6.3. Co-CBA-Pd-Benzen konak-konuk bileşiğinin TGA-DTA eğrisi

6.1.7. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) görüntüleri sonucu

Elde edilen $M(CBA)_2Pd(CN)_4$ ($CBA=C_4H_7NH_2$; $M=Ni$ veya Co) konak ve $M(CBA)_2Pd(CN)_4.nG$ ($CBA=C_4H_7NH_2$; $M=Ni$ veya Co ; $G=benzen$) konak-konuk bileşiklerinin geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ile çekilen görüntüleri EK-2’de verilmiştir. Konak ve konak-konuk yapılarının TEM görüntüleri incelendiğinde benzen konuk molekülünün konak yapı tarafından hapsedildiği düşünülmüştür.

6.1.8. Sonuçlar ve tartışma

Bu çalışmada $M(CBA)_2Pd(CN)_4$ ($CBA=C_4H_7NH_2$; $M=Ni$ veya Co) ve $M(CBA)_2Pd(CN)_4.nG$ ($CBA=C_4H_7NH_2$; $M=Ni$ veya Co ; $G=benzen, 1,2-, 1,3-, 1,4-diklorobenzen, naftalin, toluen$; $n=konuk$ sayısı) formülü ile temsil edilen Hofmann-CBA-tipi konak ve konak-konuk bileşikleri ilk kez elde edilmiştir. Siklobütülin ligand molekül ile benzen, 1,2-, 1,3-, 1,4-diklorobenzen, naftalin

ve toluen konuk molekülleri kullanılarak kimyasal yollardan elde edilen konak ve konak-konuk bileşiklerinin yapıları infrared spektroskopik, gravimetrik analiz ve elementel analiz ile incelenmiştir [21]. Elde edilen konak ve konak-konuk bileşiklerinin infrared spektrumları diğer araştırmacılar tarafından incelenen benzer konak ve konak-konuk bileşiklerinin infrared spektrumları ile karşılaştırılarak ligand moleküle, $\text{Pd}(\text{CN})_4^{2-}$ iyonuna ve konuk moleküllere ait titreşim dalga sayıları belirlenmiştir [24]. Elde edilen sonuçlara göre Hofmann-CBA-tipi konak ve konak-konuk bileşiklerinin diğer araştırmacılar tarafından incelenen Hofmann-tipine benzer konak ve konak-konuk bileşikleriyle benzer oldukları gözlenmiştir [23].

Ligand siklobütülinin molekülü ile elde edilen Hofmann-CBA-tipi konak ve konak-konuk bileşiklerinin infrared spektrumlarında NH_2 titreşim dalga sayılarında serbest moleküle göre kaymalar olduğu gözlenmiştir. Bu frekans kaymaları konak ve konak-konuk bileşiklerinin oluştuğunun göstergesidir. Simetrik ve asimetrik NH_2 titreşimlerinde gözlenen düşük frekansa kaymalar siklobütülinin molekülünün azot (N) uçlarından M metal atomlarına bağlı olduklarını göstermektedir. Buradan konak örgü içine konuk moleküllerin hapsolmesi için gerekli boşlukların oluştuğu sonucuna varılmıştır. CN grubunun esneme titreşim dalga sayılarında gözlenen kaymaların da metale bağlılıktan ileri geldiği ve bu kaymaların CN grubunun M metal atomuna azot ucundan bağlanması sonucu $\text{C}\equiv\text{N}$ bağındaki çiftlenim nedeniyle gözlendiği sonucuna varılmıştır. Bu da Hofmann-CBA-tipi konak ve konak-konuk bileşik yapılarının oluştuğunun bir göstergesidir. Benzer frekans kaymaları $\text{Cd}(\text{CHA})_2\text{Pd}(\text{CN})_{4.n}\text{G}$ (G=benzen, toluen, o-xylene, m-xylene, p-xylene, 1,2-, 1,3-, 1,4-diklorobenzen, naftalin konak-konuk bileşiklerinde de görülmüştür [24].

Gravimetrik analiz yöntemi kullanılarak oda sıcaklığında benzen konuk molekülünün konak bileşikleri tarafından hapsedilme ve serbest bırakılma süreçleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre gravimetrik yöntem kullanılarak belirlenen konuk molekül sayıları daha önceden hazırlanmış Hofmann tipi konak-konuk bileşiklerinde bulunan maksimum sayıdan yani $n=2$ 'den daha büyük bulunmuştur. Konak-konuk bileşikleri desikatörden yani konuk molekül buharı ortamından açık havaya çıkarıldıkları zaman konuk

molekül sayısı n'nin n=2'ye kadar hızlı bir şekilde azaldığı ve daha sonra daha yavaş azalmaya devam ettiği görülmüştür. Bu durum Şekil 6.1 ve Şekil 6.2'de yer alan konuk molekül miktarının zamana karşı azalmasını gösteren eğrilerden de görülmektedir.

Elde edilen konak-konuk bileşiklerinin infrared spektrumlarında konuk moleküllere ait olan CH düzlem dışı frekans kaymalarının konuk moleküllerden, konak yapıya bağlanması sonucu daha elektronegatif karaktere sahip ligand molekülün NH₂ grubuna ait hidrojen atomlarına π elektronu verilmesi sonucu gözlemlendiği söylenebilir. Bu frekans kaymalarının konuk molekülünün büyüklüğü arttıkça daha da azaldığı görülmüştür.

Konuk moleküllerin titreşim dalga sayılarında serbest haldeki titreşim dalga sayılarına göre önemsiz kaymalar gözlenmiştir. Bunun sebebi ise konuk moleküllerin konak-konuk bileşiklerini oluşturmaları nedeniyle çevrelerinin değişmesi olarak düşünülmüştür. Bu sonuç konuk moleküllerin konak örgüde yer alan diğer moleküllerle arasında kimyasal bir bağ olmadığını gösterir.

Hazırlanan konak ve konak-konuk bileşiklerinden bazılarının elementel analizleri de yapılmıştır. Molekül yapısı elementel analiz sonuçları ile de desteklenmiştir. Elde edilen bileşiklerin birim formülleri kullanılarak hesaplanan karbon, hidrojen ve azot yüzde miktarları elementel analiz sonuçları ile karşılaştırıldığında analiz sonuçlarının bileşiklerin birim formüllerini doğruladıkları görülmüştür.

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

KAYNAKLAR

- [1] Aydın, M.T., *Hofmann-cba-tipi bazı konak ve konak-konuk bileşiklerinin titreşim spektroskopik ve gravimetrik yöntem ile incelenmesi*, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye (2005).
- [2] Banwell, C.N., *Fundamentals of molecular spectroscopy*, 4 th.ed., McGraw-Hill, London (1994).
- [3] Bernath, P.F., *Spectra of atoms and molecules*, Oxford University Press, New York, USA, (1995).
- [4] Brittain, E.F.H., George, W.O., Wells, C.H.J., *Introduction to molecular spectroscopy*, Academic Press, London, (1975).
- [5] Chang, R., *Basic principles of spectroscopy*, McGraw-Hill, New York, (1971).
- [6] Coleman, P. B., *Practical sampling techniques for infrared analysis*, CRC Press, USA, (1993).
- [7] Colthup, N.B., Daly, L.H., Wiberley, S.E., *Introduction to infrared and Raman spectroscopy*, Academic Press, USA, (1990).
- [8] Cotton, F.A., *Chemical applications of group theory*, Wiley, London, (1970).
- [9] Davies, J.E.D., *Inclusion compounds, past, present and future*, Inclusion Phenomena, **1**, 3-44 (1983).
- [10] Davies, J.E.D., *Vibrational spectroscopic studies of host-guest compounds*, Arı, **51**, 120-125 (1998).
- [11] Gans, P., *Vibrating molecules*, Chapman and Hall Ltd., London, UK, (1971).
- [12] Green, J.H.S., *Vibrational spectra of benzene derivatives-IX. o-disubstituted compounds*, Spectrochim. Acta, **26A**, 1913-1923 (1970).
- [13] Griffiths, P.R., De Haseth J.A., *Fourier transform infrared spectrometry*, John Wiley&Sons, New York, (1986).
- [14] Gündüz, T., *İnstrumental Analiz*, Gazi Kitapevi, Ankara, (1999).
- [15] Hagan, S.M., *Clathrate inclusion compounds*, Reinhlod Publication, New York, (1962).

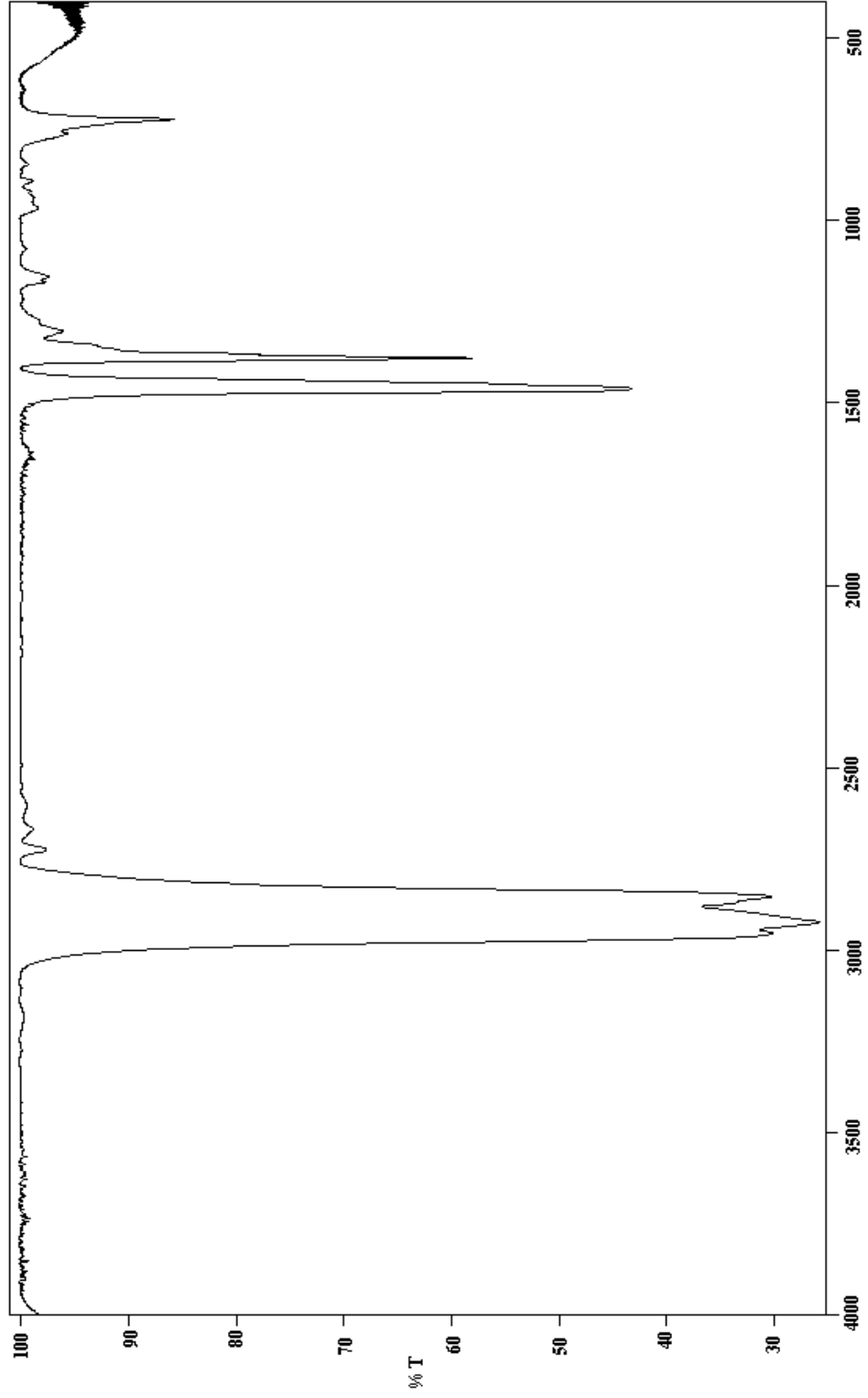
- [16] Hitchcock, A.P., Laposa, J.D., *Vibrational frequencies of toluene-d5*, Journal of Molecular Spectroscopy, **54**, 223-230, (1975).
- [17] Herzberg, G., *Molecular spectra and molecular structure Part II*, D. Van Nostrand Company, New York, (1956).
- [18] Iwamoto, T., Nakano T., Morita, M., Miyoshi, T., Miyamoto, T., ve Sasaki, Y., *The Hofmann-type clathrate: $M(NH_3)_2M'(CN)_4 \cdot 2G$* , Inorg. Chim. Acta, **2**, 313-316 (1968).
- [19] Iwamoto, T., *Recent developments in the chemistry of Hofmann-type and the analogous clathrates*, J. Mol. Struct., **75**, 51-65 (1981).
- [20] Iwamoto, T., *Past, present and future of the clathrates inclusion compounds built of cyanometallate hosts*, J. Incl. Phenom. Md. Recognit. Chem., **24**, 61-132 (1996).
- [21] Jones, L.H., *Inorganic vibrational spectroscopy*, Marcel Dekker, New York, (1971).
- [22] Kalasinsky, V. F., Guirgis, A. ve Durig, J. R., *Spectra and structure of small ring compounds*, J. Mol. Struct., **39**, 51-65 (1977).
- [23] Kantarcı, Z. ve Bayrak, C., *Infrared spectroscopic and gravimetric studies on the dicyclopentylaminemetal(II) tetracyanonickellate(II) host-aromatic guest systems*, J. Incl. Phenom. Md. Recognit. Chem., **45**, 59-67 (2003).
- [24] Kürkçüoğlu, G.S., Kantarcı, Z., Coşkun, R. ve Şenyel, M., *Infrared spectroscopic and gravimetric studies on the dicyclohexylamine cadmium(II) tetracyanopalladate(II) host-aromatic guest systems*, J. Incl. Phenom. Md. Recognit. Chem., **45**, 129-137 (2003).
- [25] Levine, I.N., *Molecular spectroscopy*, John Wiley & Sons, USA, (1975).
- [26] Lippincott, E.R. ve O'reilly, E.J., *Vibrational spectra and assignment of naphthalene and naphthalene-d-8*, J. Chem. Phys., **23**, 238-244 (1955).
- [27] McCreery, R.L., *Raman spectroscopy for chemical analysis*, John Wiley&Sons, USA, (2000).
- [28] McHale, J., *Molecular spectroscopy*, Prentice Hall, New Jersey, (1999).
- [29] Minceva-Sukarova, B., Andreeva, L., Sherman, W.F., *Vibrational anharmonicity of the C-H out of plane vibrations in some Hofmann-type clathrates*, Journal of Molecular Structure, **293**, 151-154, (1993).

- [30] Minceva-Sukarova, B., Andreeva, L., Akyüz, S., *Hofmann type clathrates-spectroscopic studies of the low frequency region*, Journal of Molecular Structure, **834-836**, 48-56, (2007).
- [31] Nakamoto, K., *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds Part A*, John Wiley & Sons, USA, (1997).
- [32] Nakamoto, K., *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds Part B*, John Wiley & Sons, USA, (1997).
- [33] Özpozan, T., *Titreşim spektroskopisi*, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, (1996).
- [34] Painter, P.C. ve Koenig, J.L., *Liquid phase vibrational spectra of ^{13}C -isotops of benzene*, Spectrochim. Acta, **33A**, 1003-1018 (1977).
- [35] Powell, H.M. and Rayner, J.H., *Clathrate compounds formed by benzene with an ammonian nickel cyanide complex*, Nature, **163**, 566-567 (1949).
- [36] Rao, C., *Chemical Applications of infrared spectroscopy*, Academic Press Inc. New York, (1963).
- [37] Reimer, L., *Transmission electron microscopy*, Springer, Germany, (1993).
- [38] Ruiz, E., Alvarez, S., Hofmann, R., Bernstein, J., *Crystal orbital displacement analysis of interactions in the solid state. Application to the study host-guest interactions in the Hofmann clathrates*, J. Am. Chem. Soc., **116**, 8207-8222 (1994).
- [39] Ruiz, E., Alvarez, S., *Host-guest interactions in the pyrrole and aniline Hofmann clathrates*, Inorganic chemistry, **34**, 3260-3269 (1995).
- [40] Schwedt, G., *The essential guide to analytical chemistry*, John Wiley and Sons, Chichester, UK, (1997).
- [41] Settle, F. A., *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*, Prentice Hall, New Jersey, (1997).
- [42] Skoog, D.A., Koller, F.J. and Nieman, T.A., *Enstrimental analizin ilkeleri*, Bilim yayıncılık, 846s. İstanbul (1998).
- [43] Smith, B.C., *Fundamentals of fourier transform infrared spectroscopy*, CRC Press, USA, (1996).
- [44] Smith, E., Dent, G., *Modern Raman Spectroscopy*, John Wiley & Sons, England, (2005).

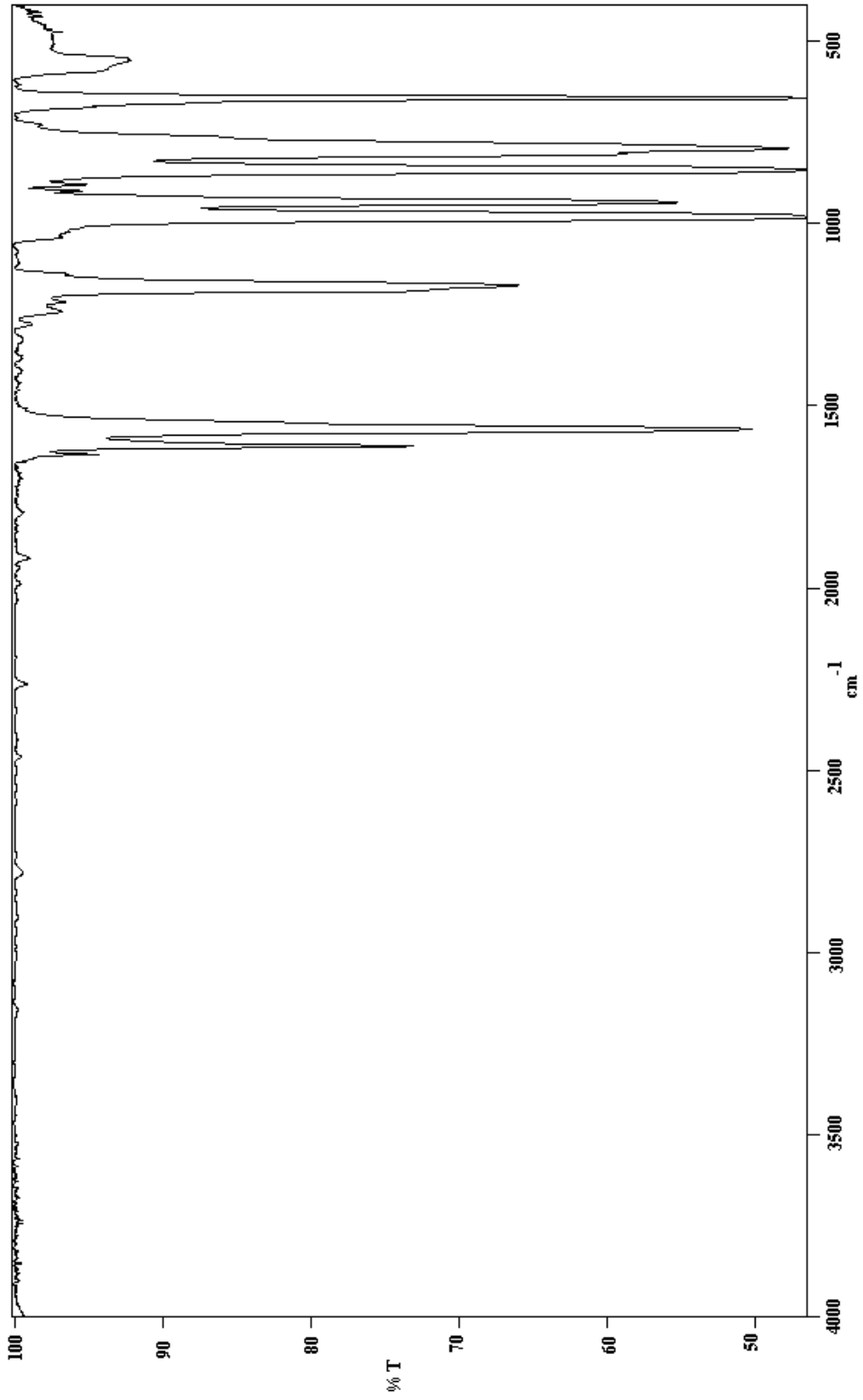
- [45] Stuart, B., *Infrared spectroscopy: Fundamentals and applications*, John Wiley&Sons, Chichester, UK (1996).
- [46] Svanberg, S., *Atomic and molecular spectroscopy*, Springer, Germany, (2004).
- [47] Williams, D.B., Carter, C.B., *Transmission electron microscopy*, Plenum Press, New York, (1996).
- [48] Wilson, E.B., Decius, J.C., Cross, P.C., *Molecular vibrations*, McGraw Hill, Canada, (1955).
- [49] Woodward, L.A., *Introduction to the theory of molecular vibrations and vibrational spectroscopy*, Oxford University Press, London, UK (1972).
- [50] Yıldız, A., *Enstrümental Analiz Yöntemler*, 2. baskı, Hacettepe Üniversitesi yayınları A-64, (1997).

EK-1

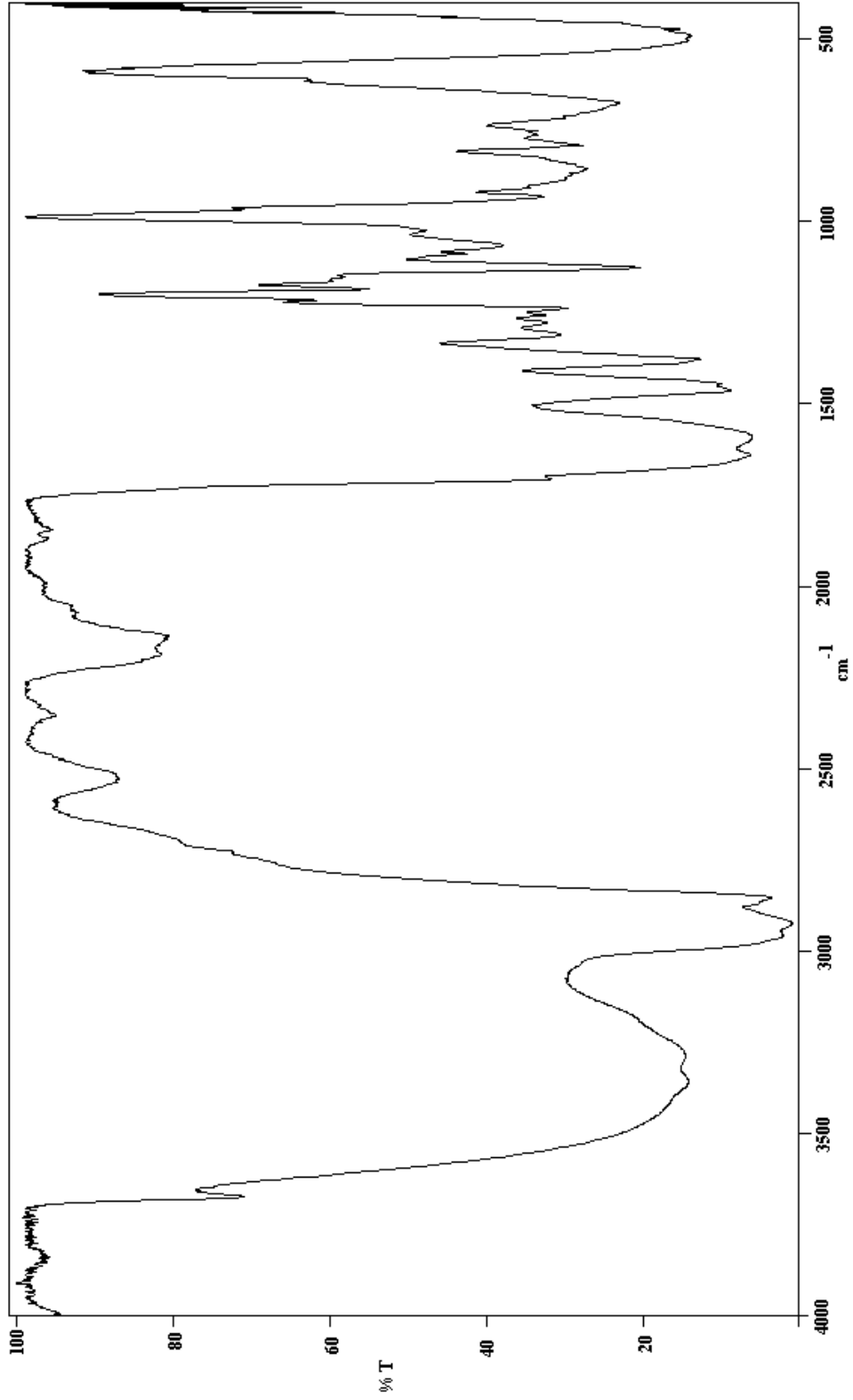
**HOFMANN-CBA-TİPİ KONAK VE KONAK-KONUK
BİLEŞİKLERİNİN İNFRARED SPEKTRUMLARI**



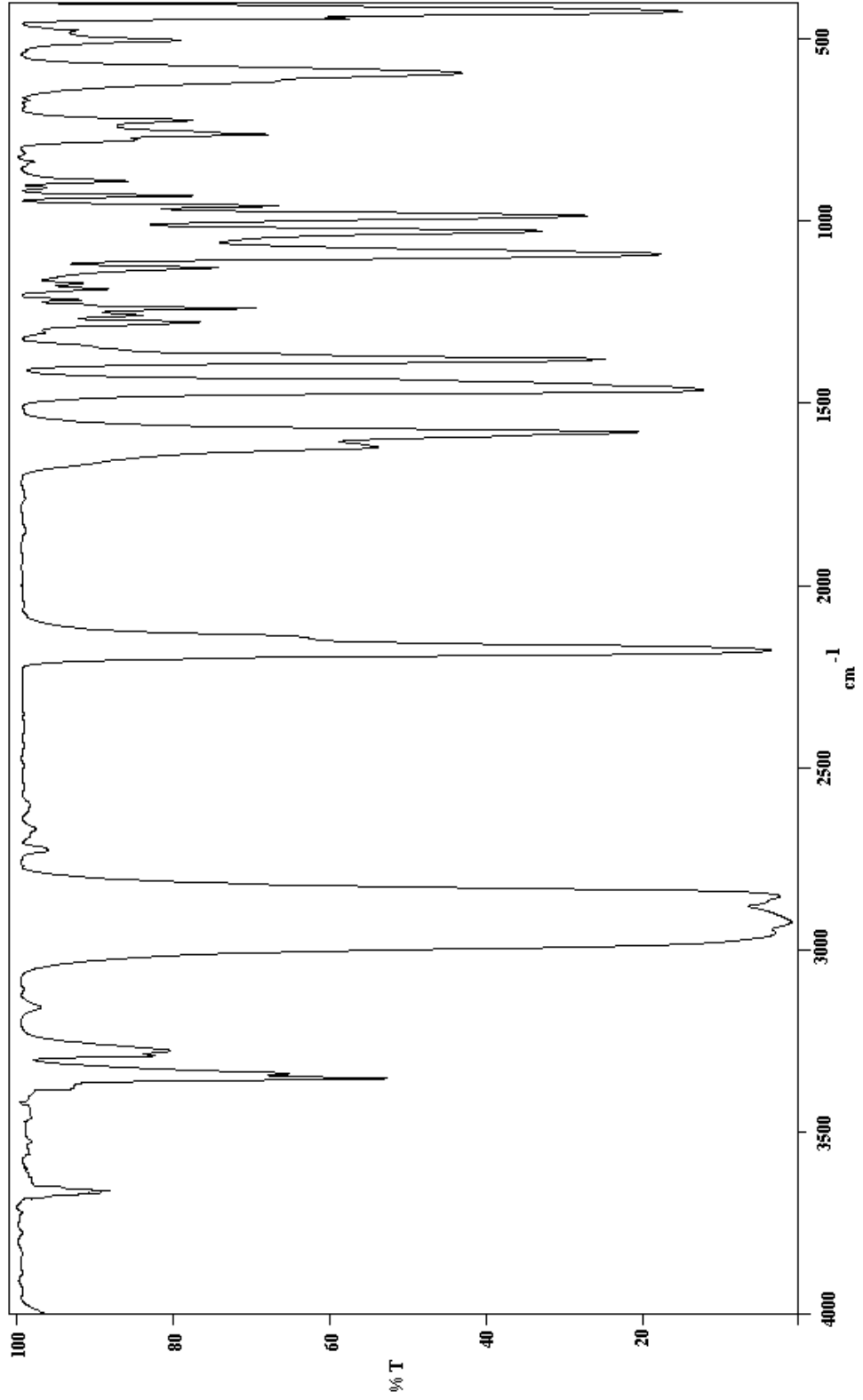
Şekil E1.1. Nujol için infrared spektrumu



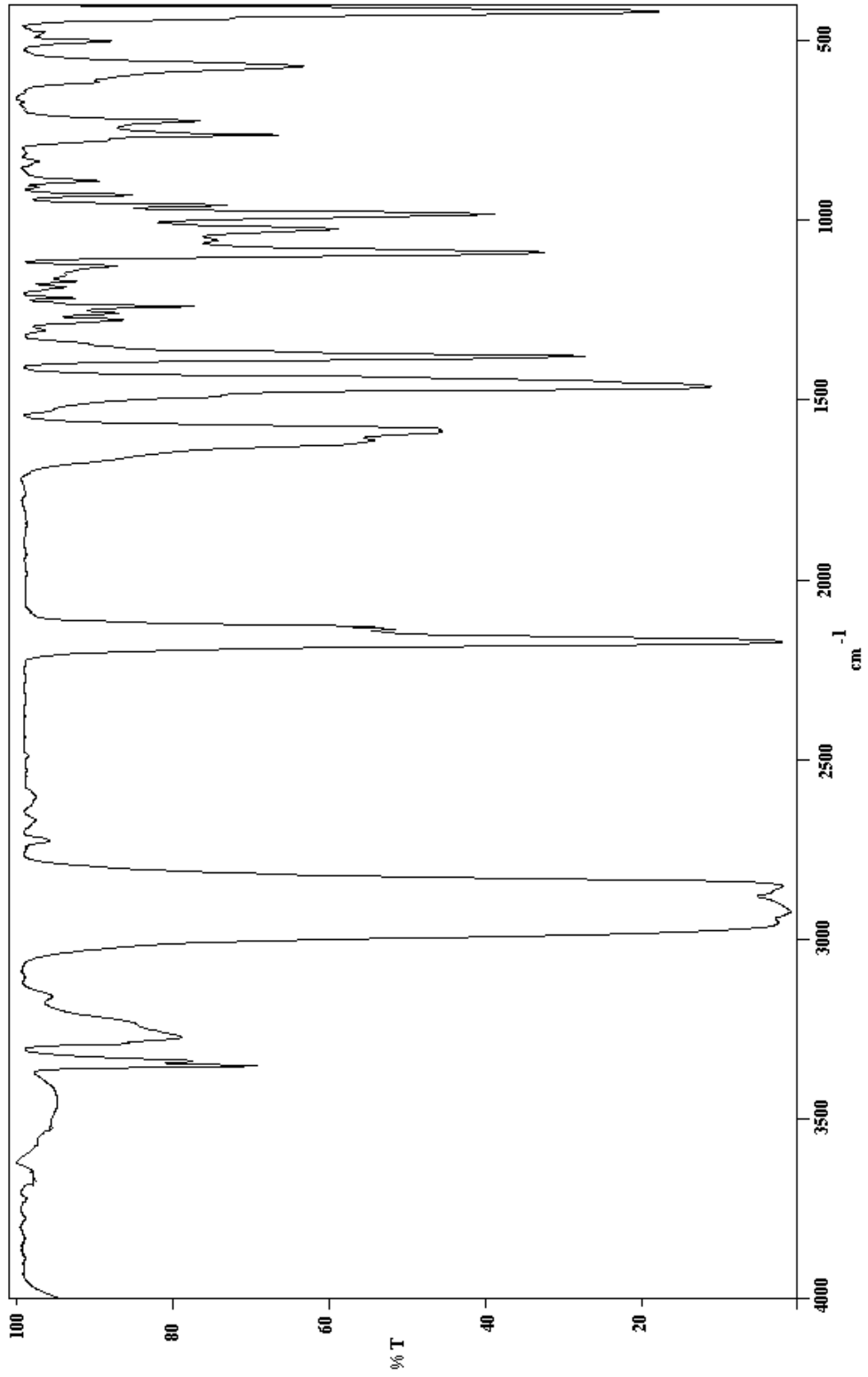
Şekil E1.2. Hegzakloro-1,3-bütadien için infrared spektrumu



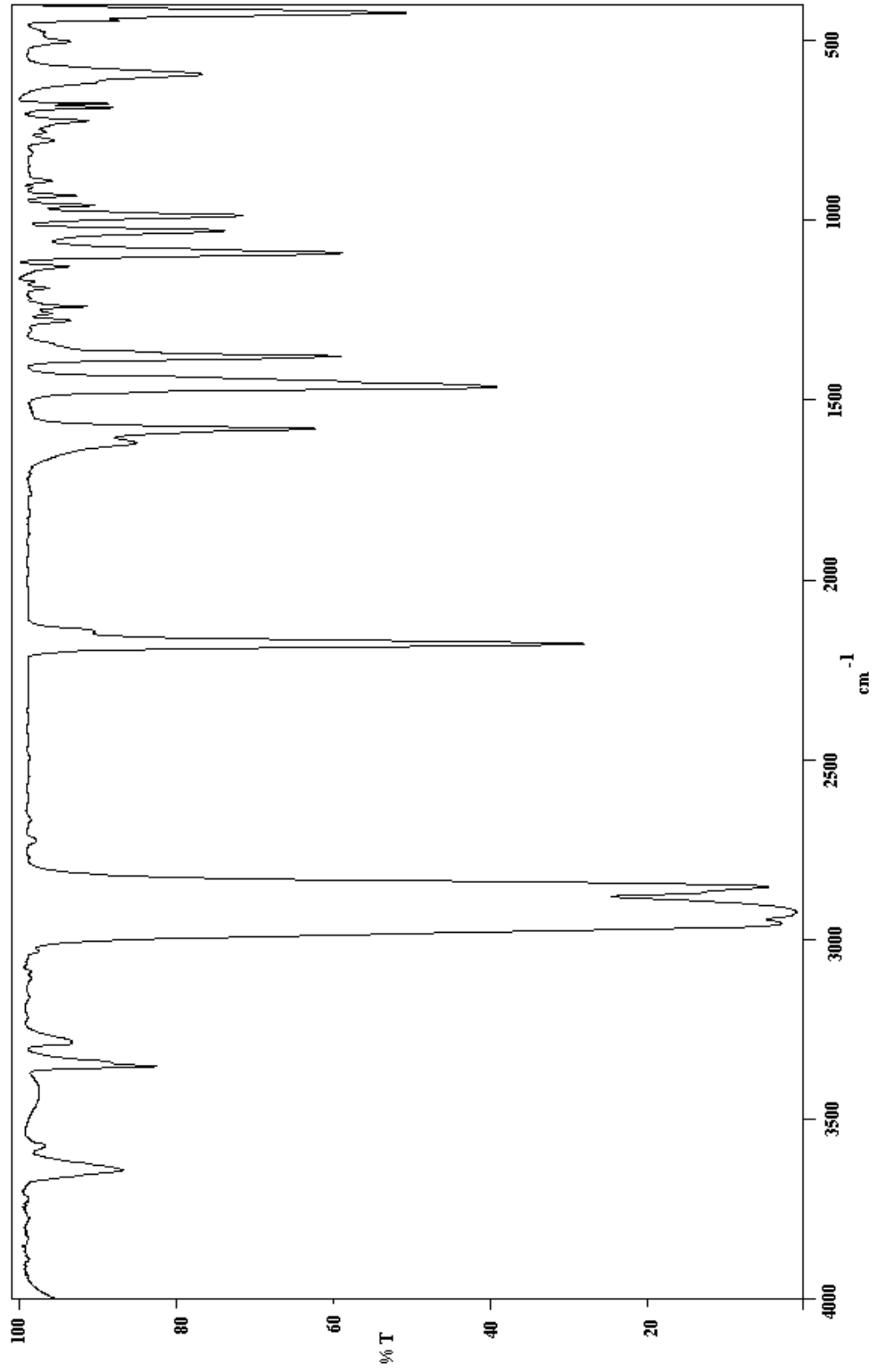
Şekil E1.3. Sıvı siklobütülinin (CBA) molekülünün infrared spektrumu



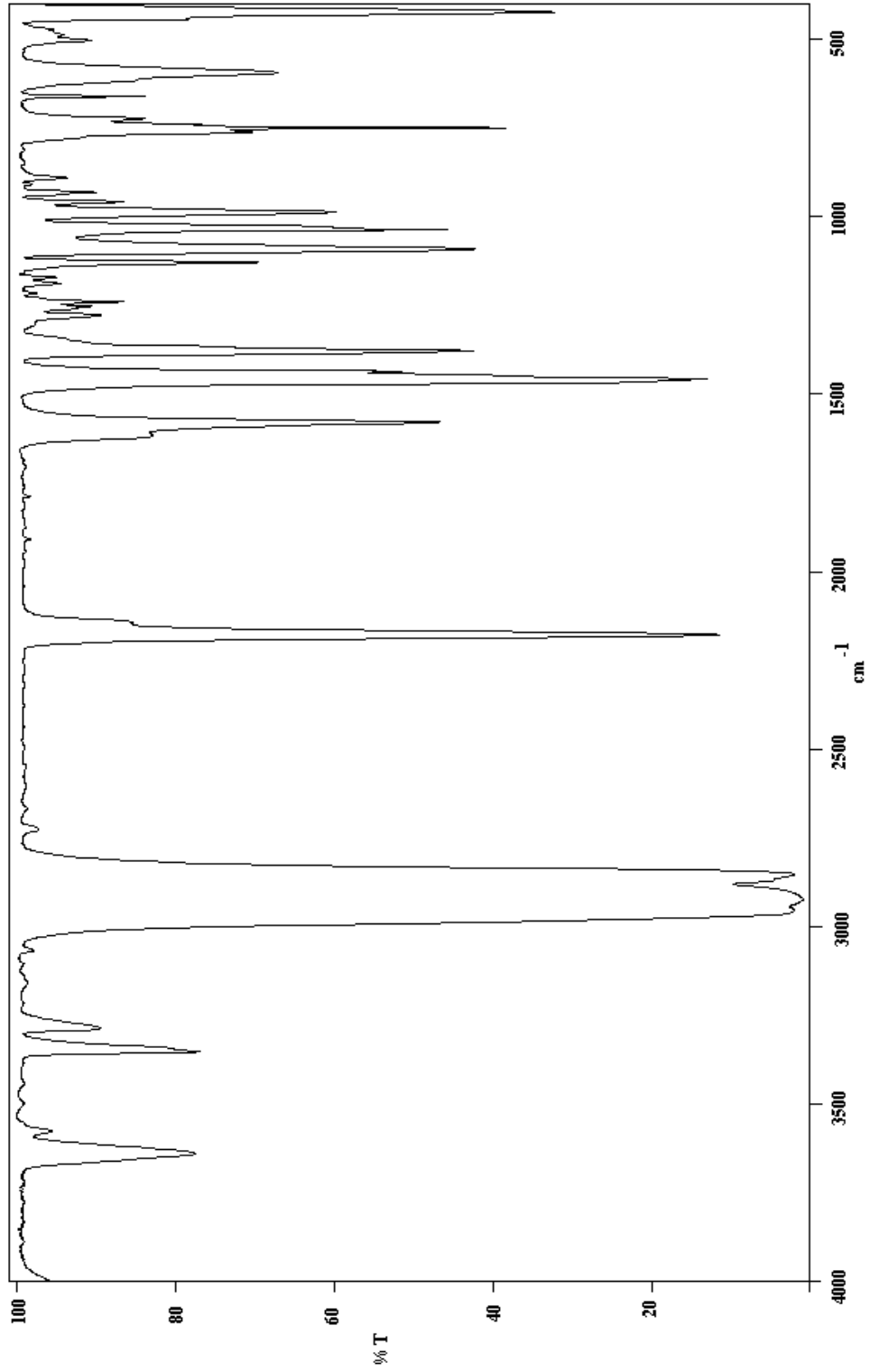
Şekil E1.4. Ni-CBA-Pd konak bileşiğinin infrared spektrumu (Nujol içinde)



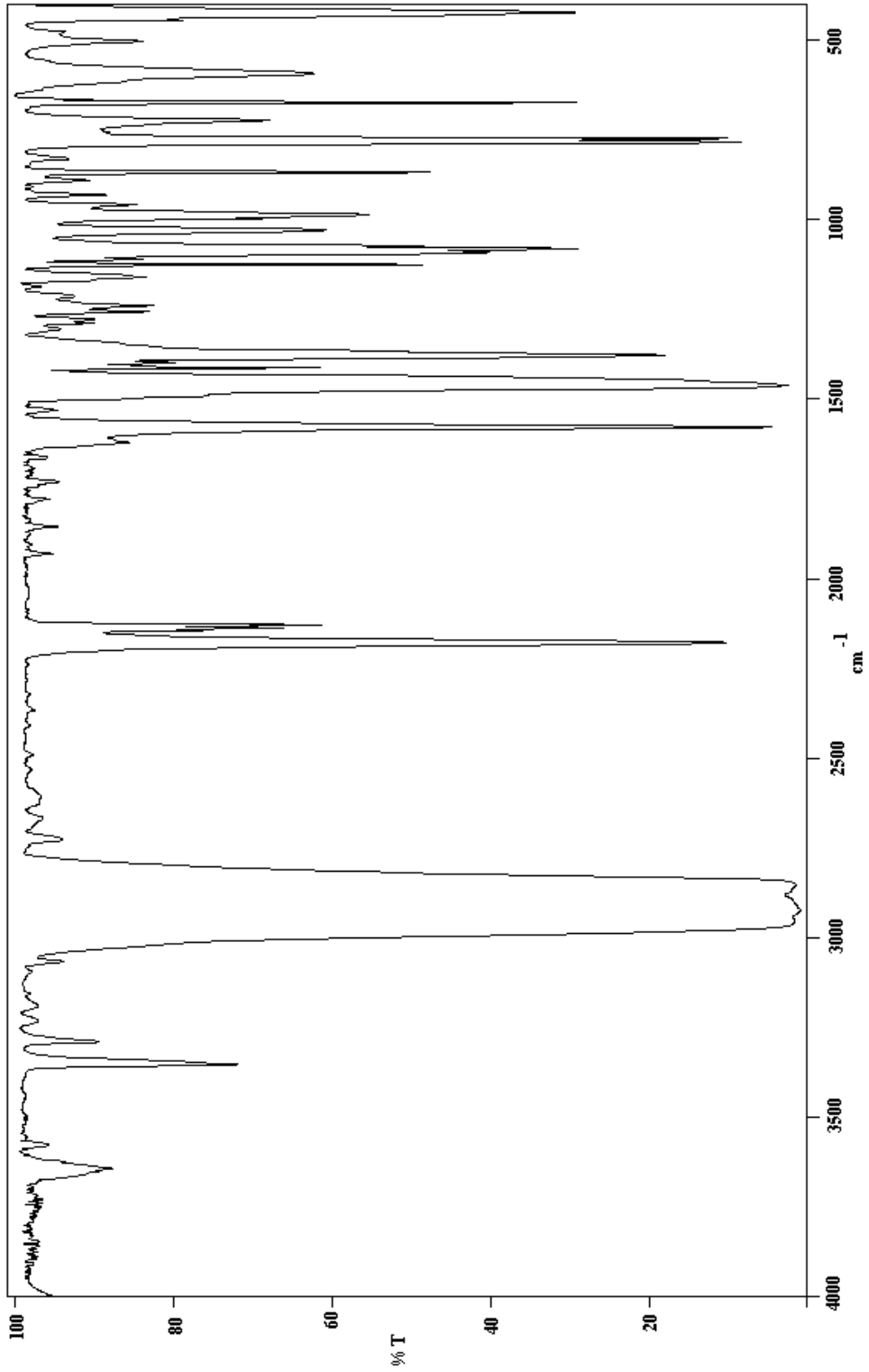
Şekil E1.5. Co-CBA-Pd konak bileşiğinin infrared spektrumu (Nujol içinde)



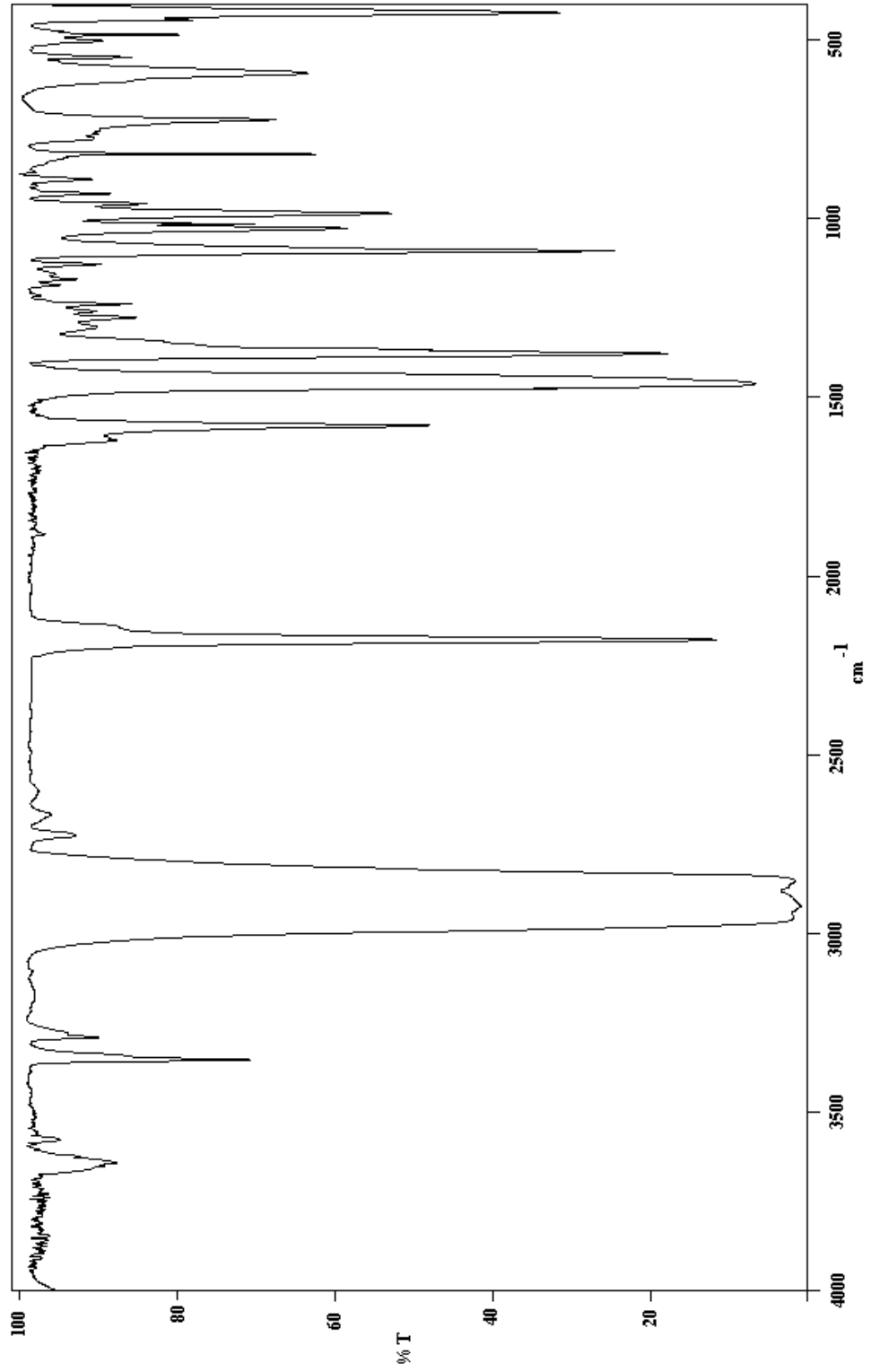
Şekil E1.6. Ni-CBA-Ni-Benzen konak-konuk bileşiğinin infrared spektrumu
(Nujol içinde)



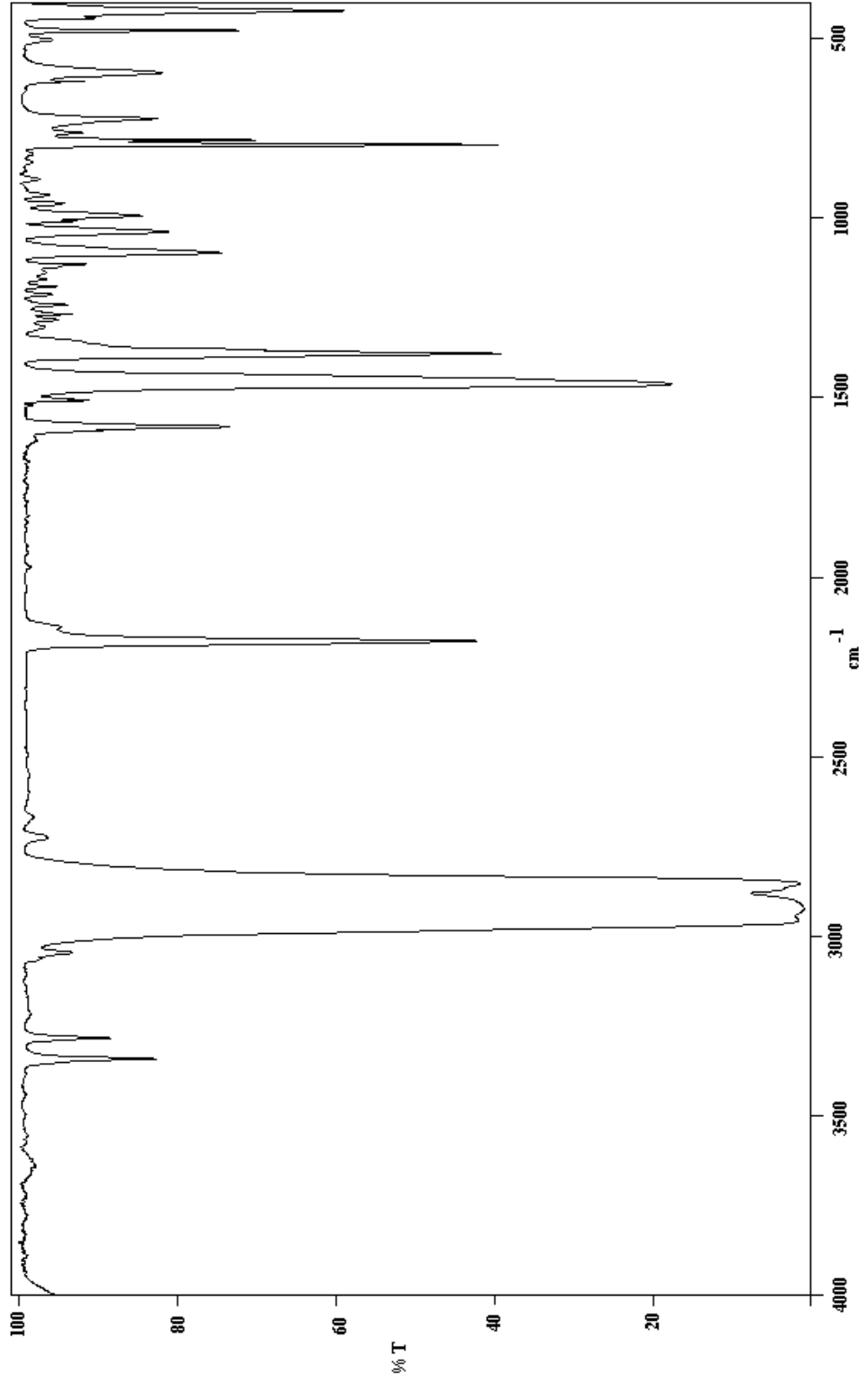
Şekil E1.7. Ni-CBA-Pd-1,2-Diklorobenzen konak-konuk bileşiğinin infrared spektrumu (Nujol içinde)



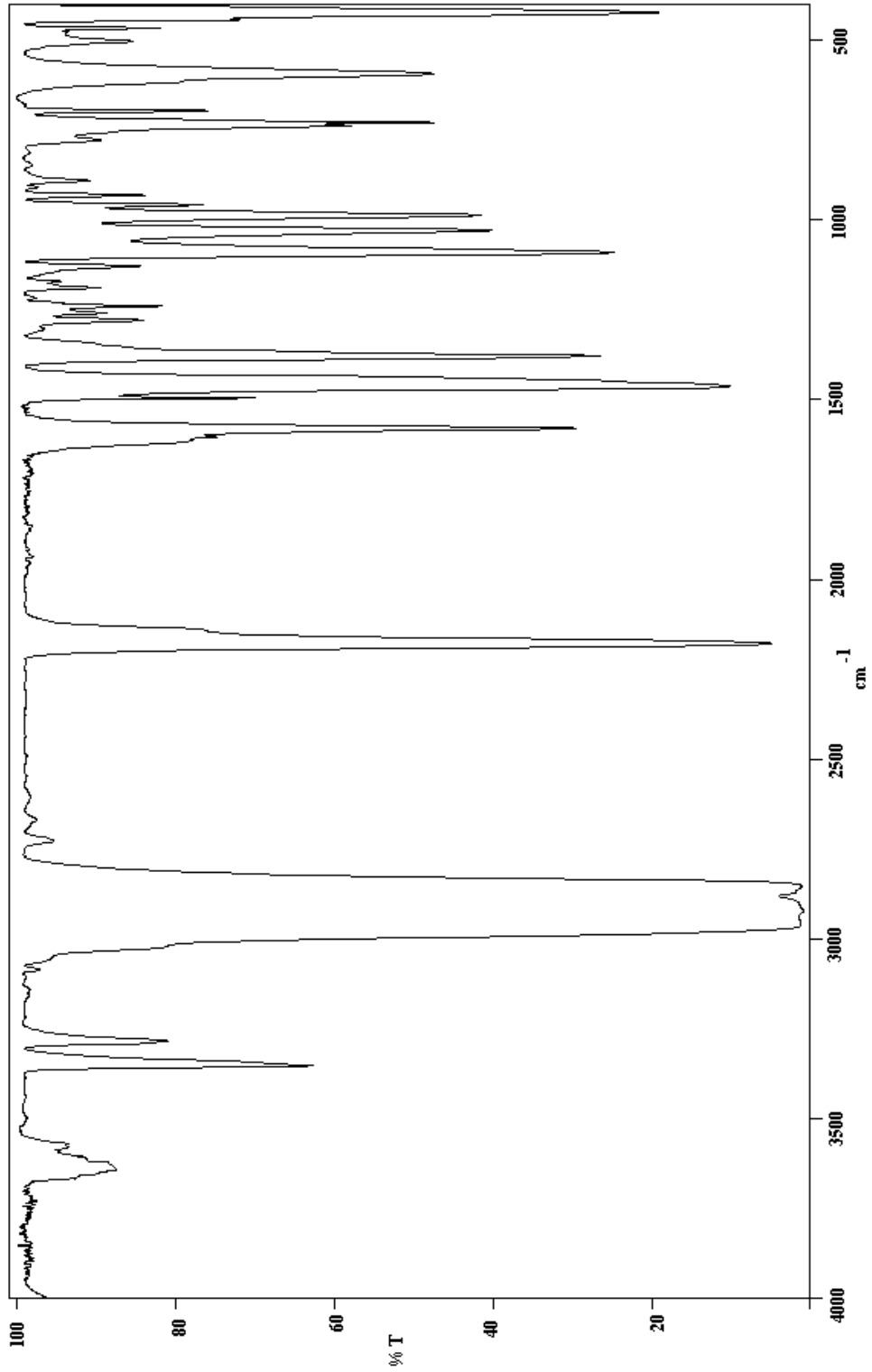
Şekil E1.8. Ni-CBA-Pd-1,3-Diklorobenzen konak-konuk bileşiğinin infrared spektrumu (Nujol içinde)



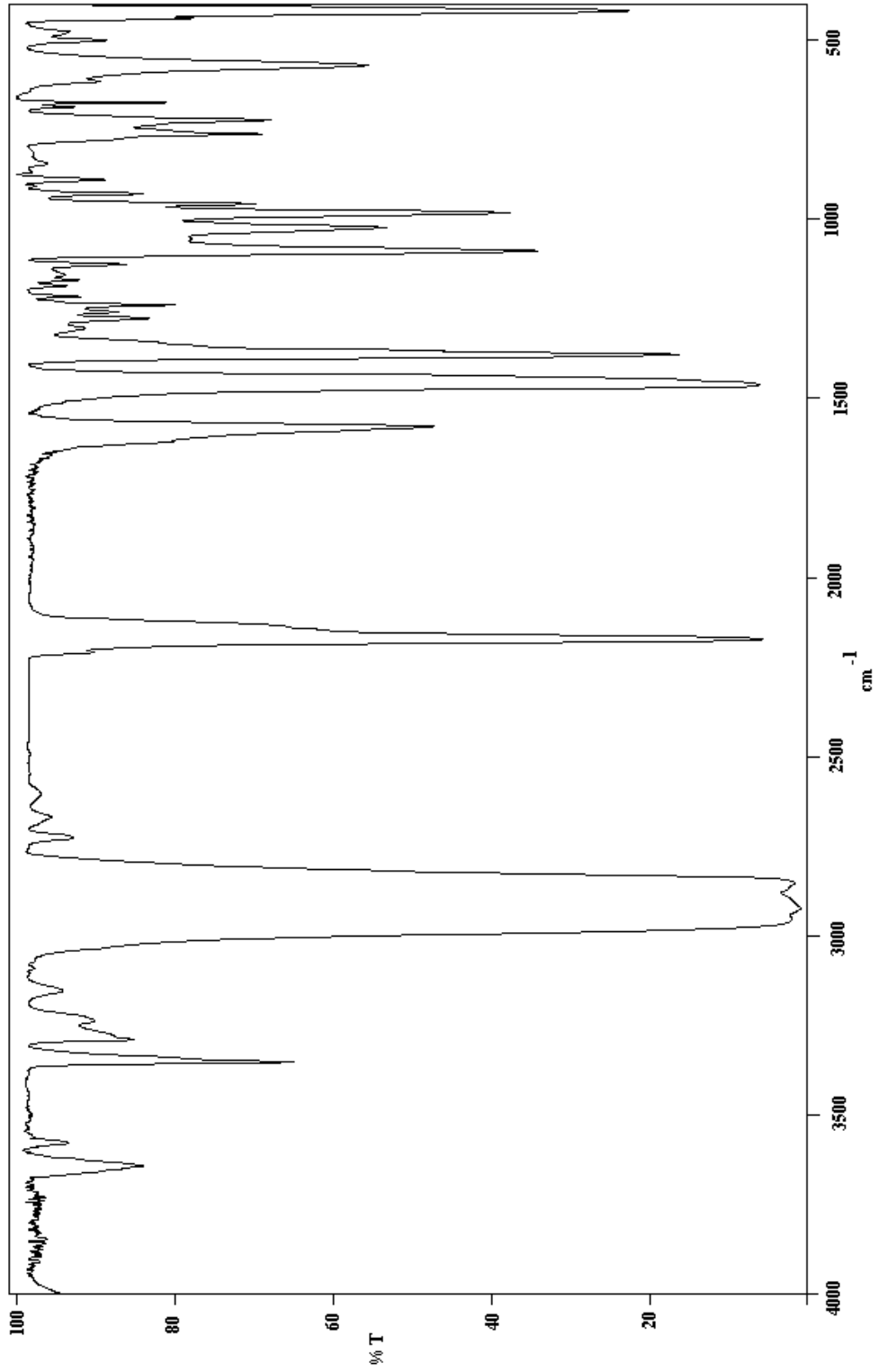
Şekil E1.9. Ni-CBA-Pd-1,4-Diklorobenzen konak-konuk bileşiğinin infrared spektrumu (Nujol içinde)



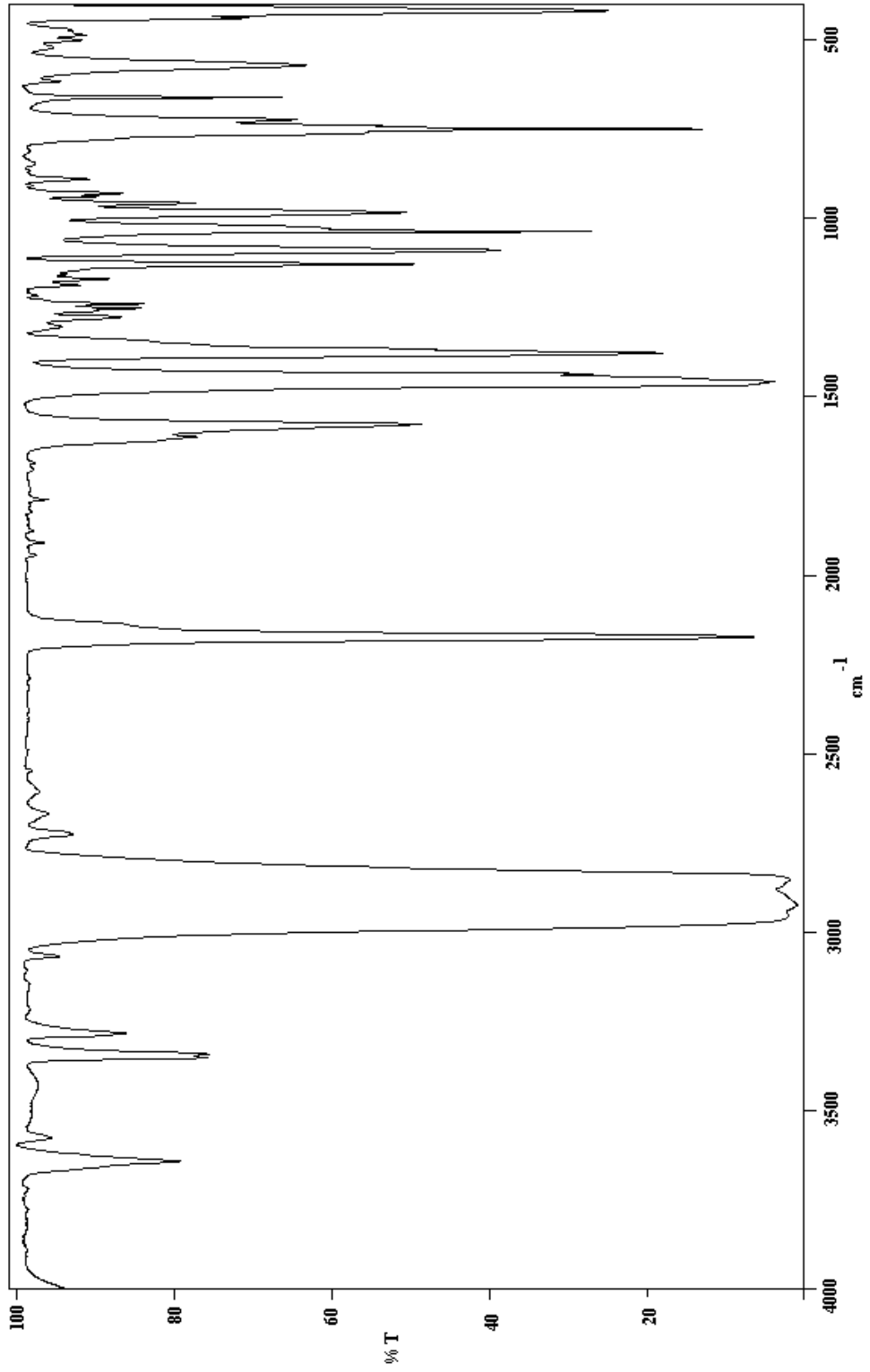
Şekil E1.10. Ni-CBA-Pd-Naftalin konak-konuk bileşiğinin infrared spektrumu (Nujol içinde)



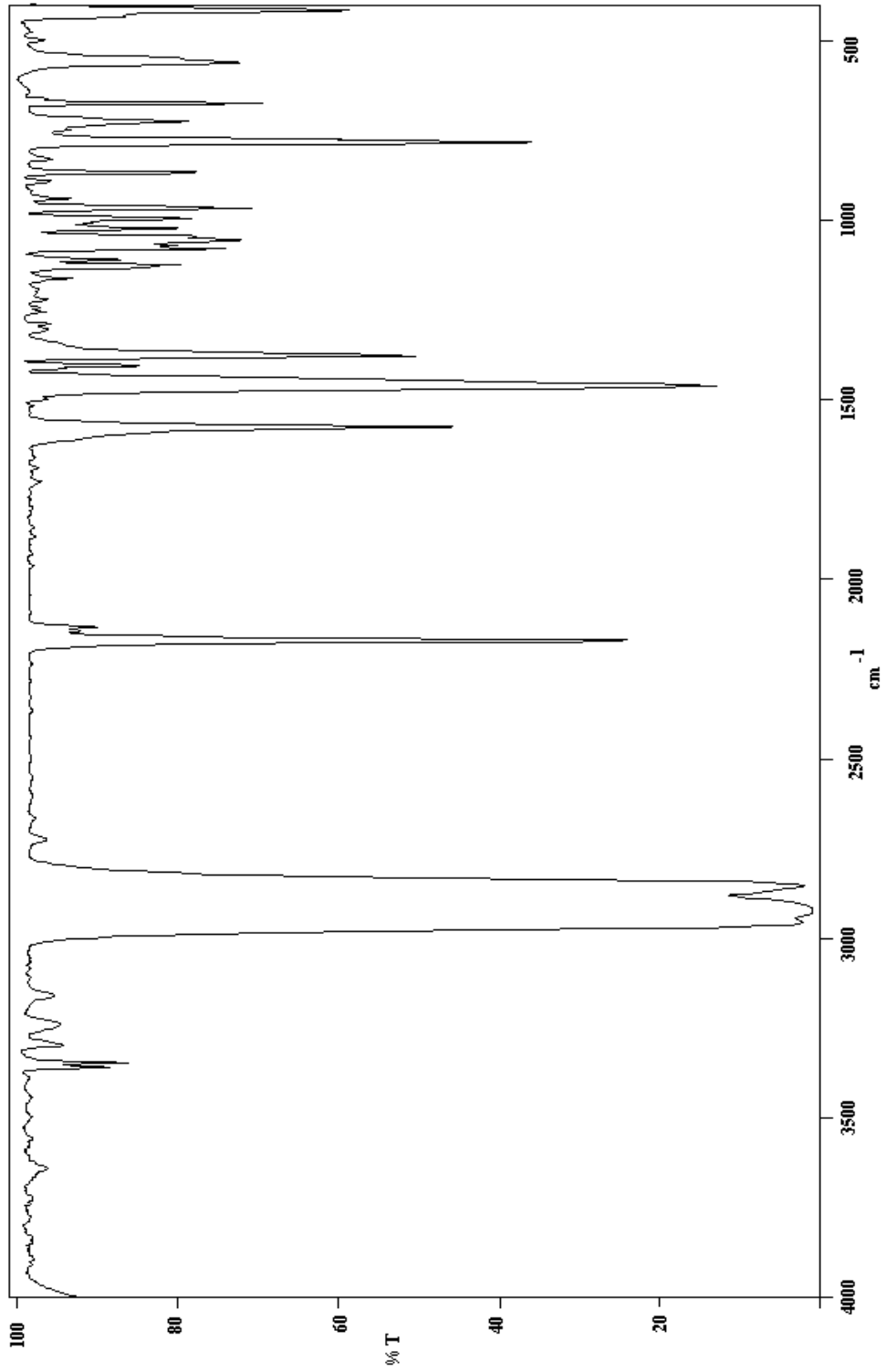
Şekil E1.11. Ni-CBA-Pd-Toluen konak-konuk bileşiğinin infrared spektrumu (Nujol içinde)



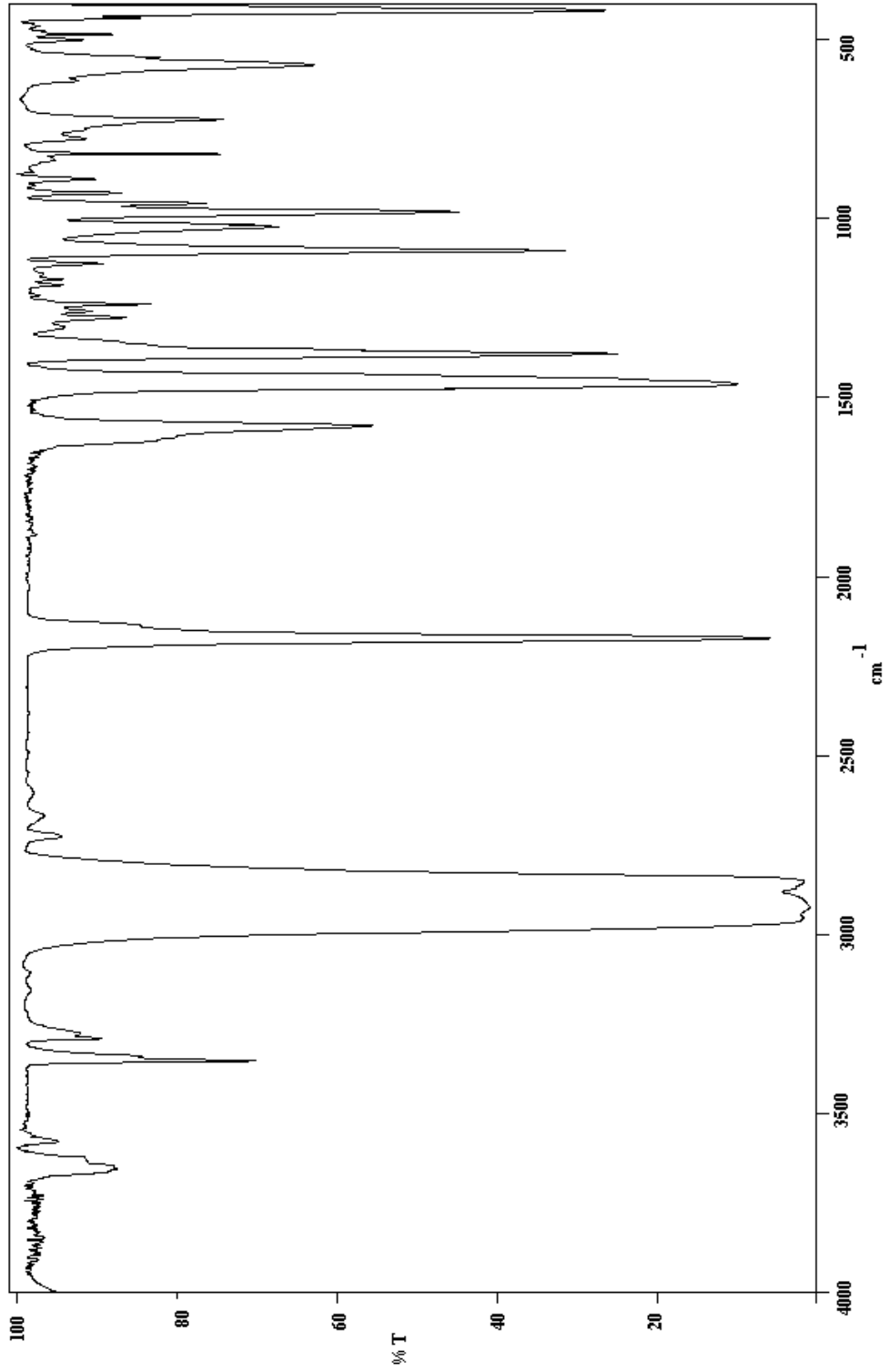
Şekil E1.12. Co-CBA-Pd-Benzene konak-konuk bileşiğinin infrared spektrumu (Nujol içinde)



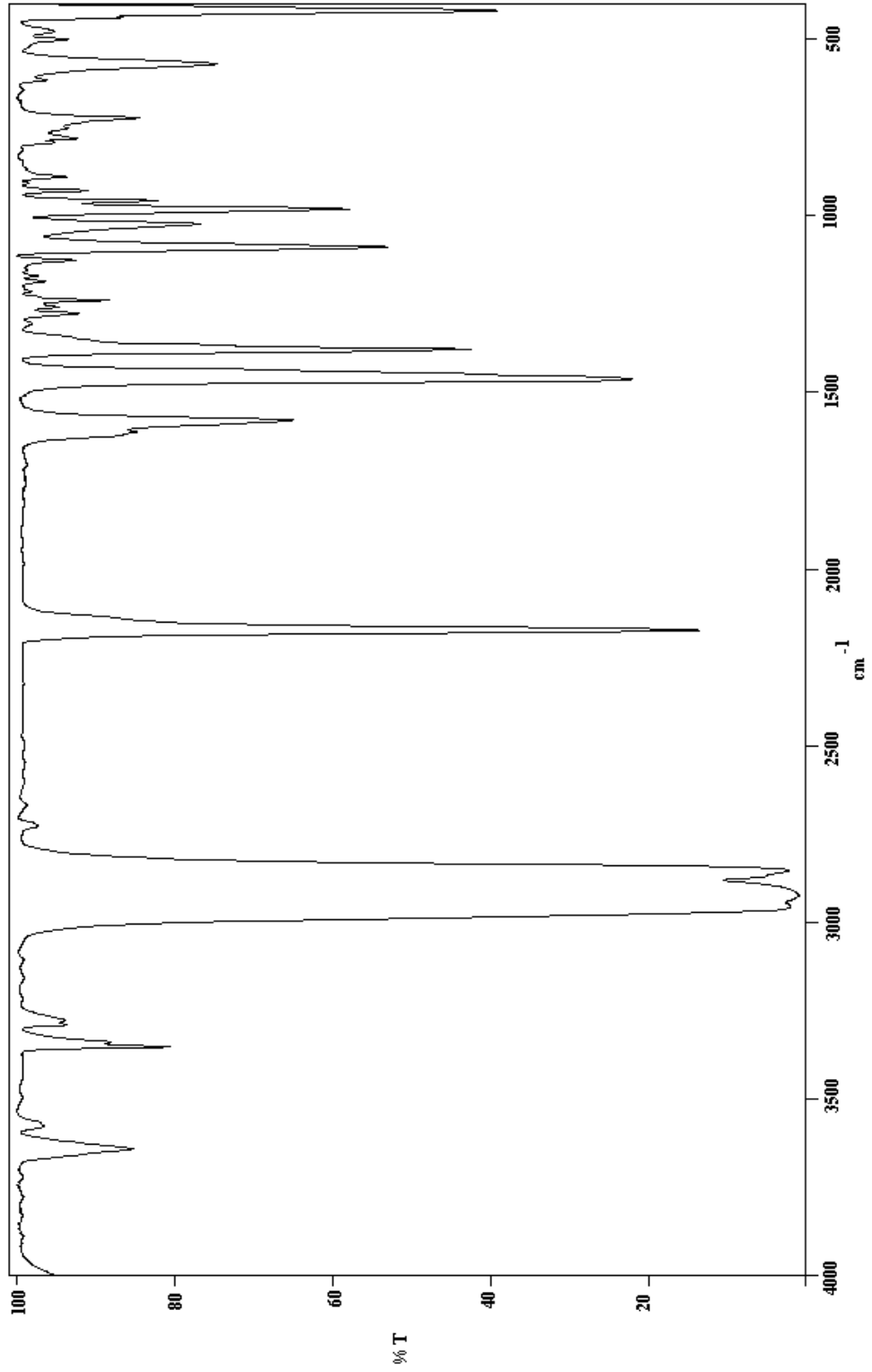
Şekil E1.13. Co-CBA-Pd-1,2-Diklorobenzen konak-konuk bileşiğinin infrared spektrumu (Nujol içinde)



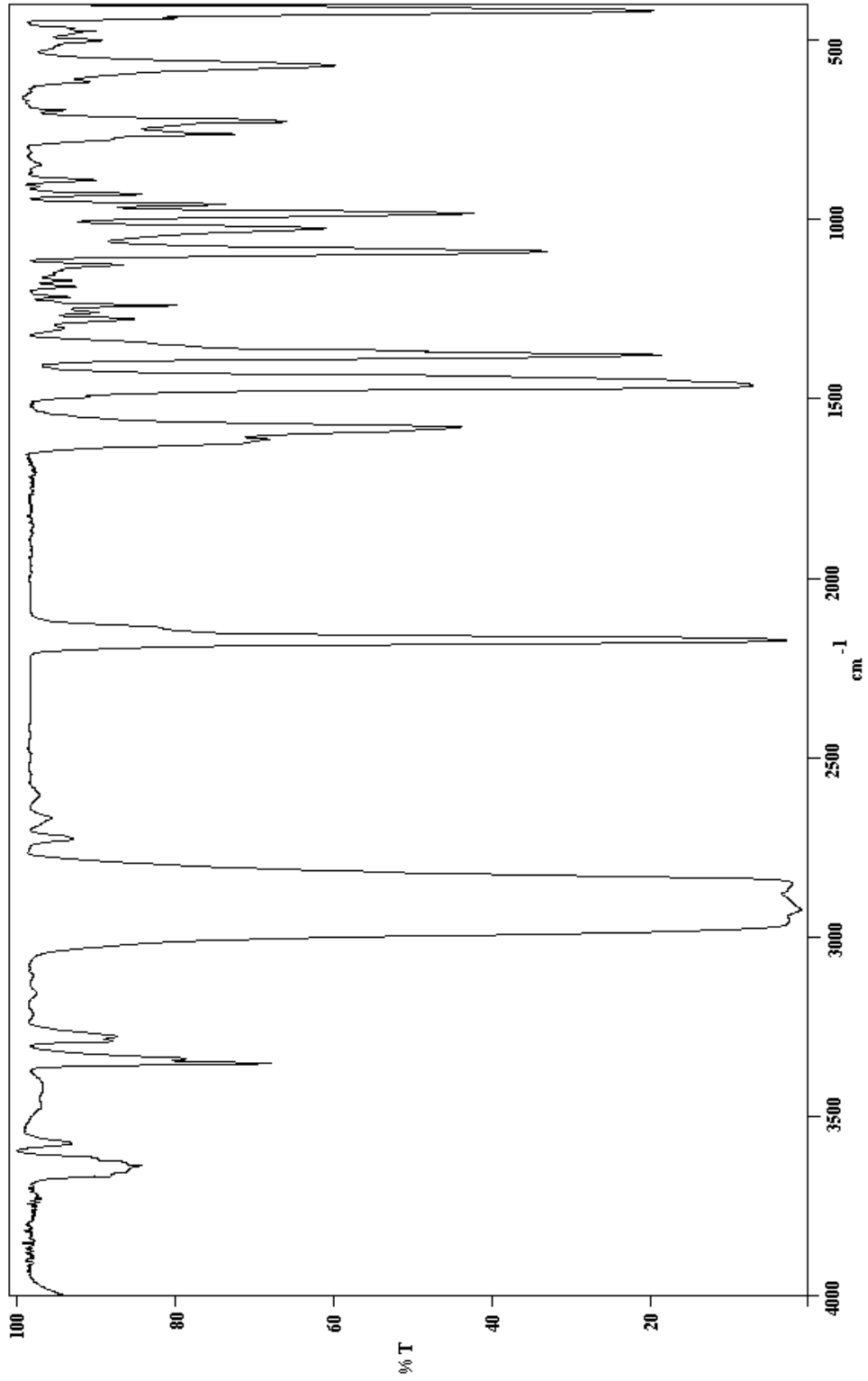
Şekil E1.14. Co-CBA-Pd-1,3-Diklorobenzen konak-konuk bileşğinin infrared spektrumu (Nujol içinde)



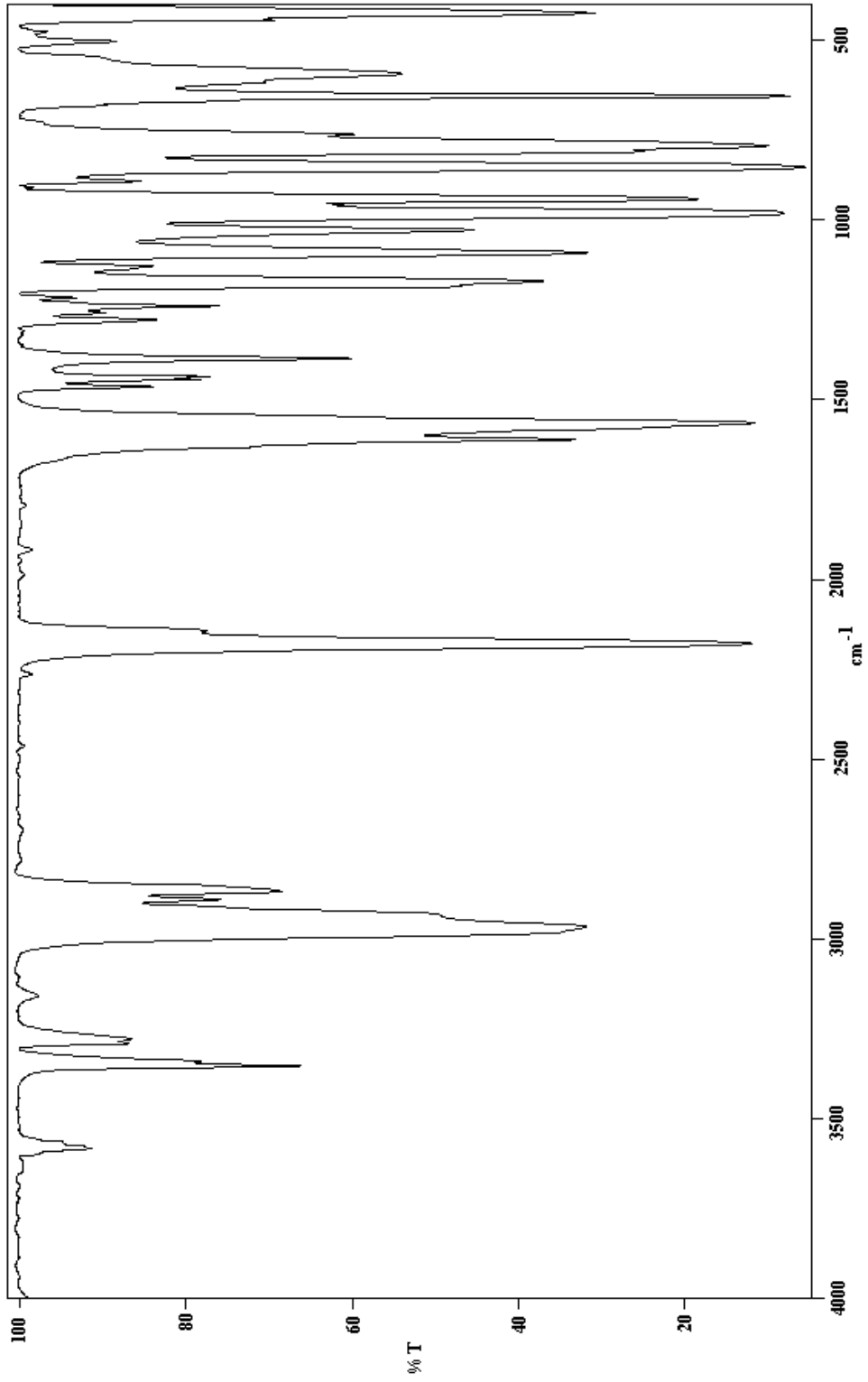
Şekil E1.15. Co-CBA-Pd-1,4-Diklorobenzen konak-konuk bileşiğinin infrared spektrumu (Nujol içinde)



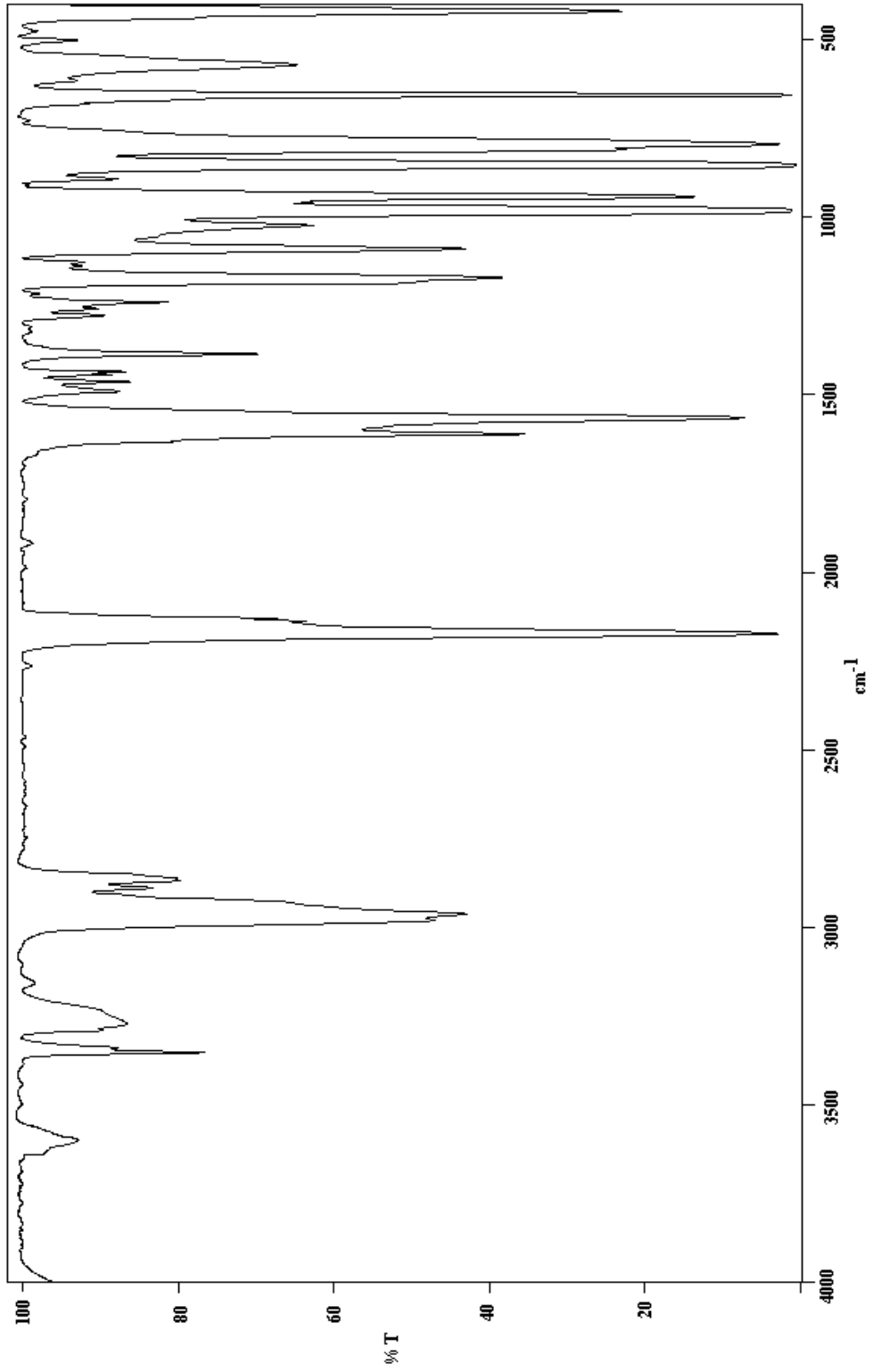
Şekil E1.16. Co-CBA-Pd-Naftalin konak-konuk bileşiğinin infrared spektrumu (Nujol içinde)



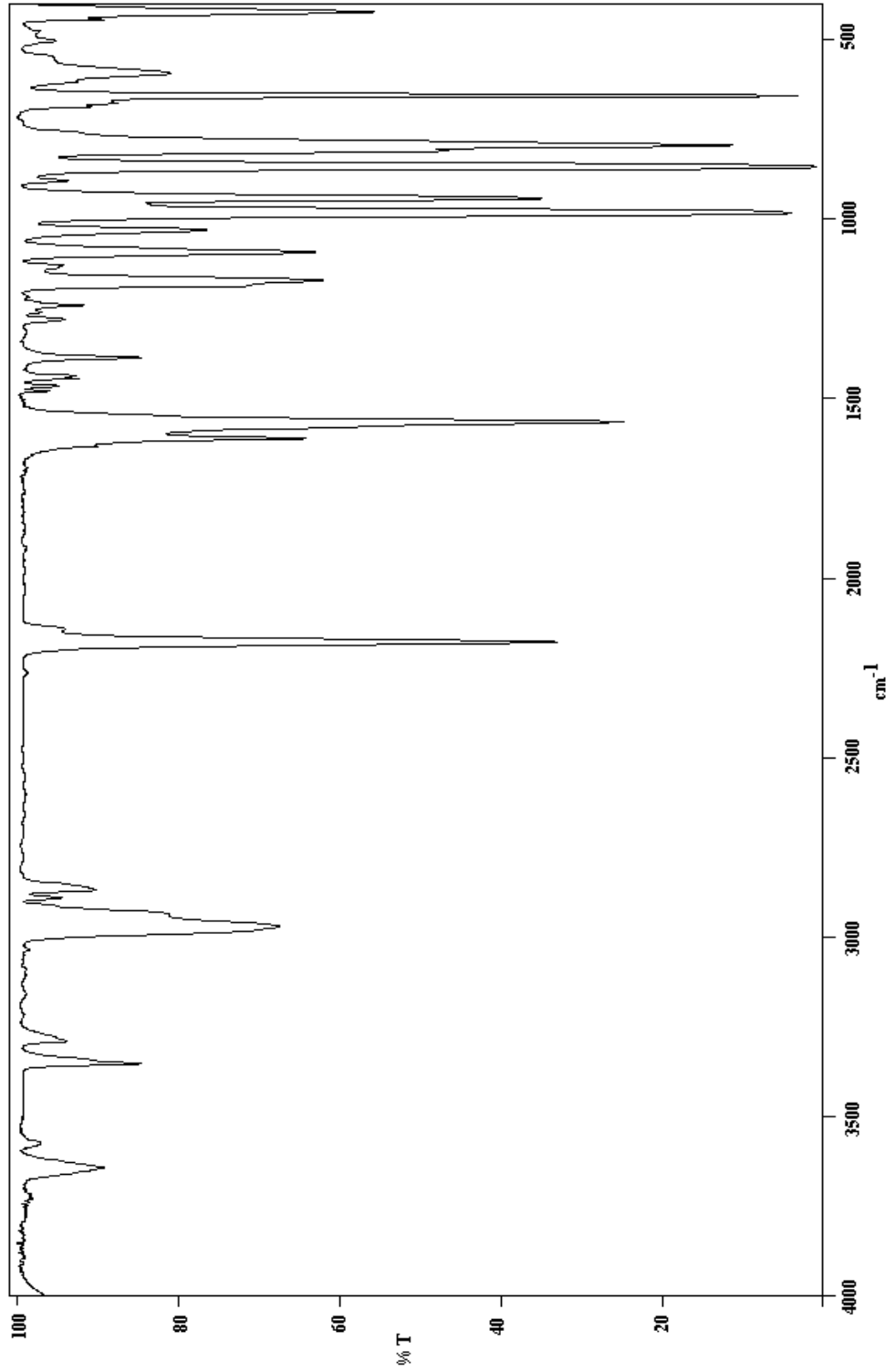
Şekil E1.17. Co-CBA-Pd-Toluen konak-konuk bileşiğinin infrared spektrumu (Nujol içinde)



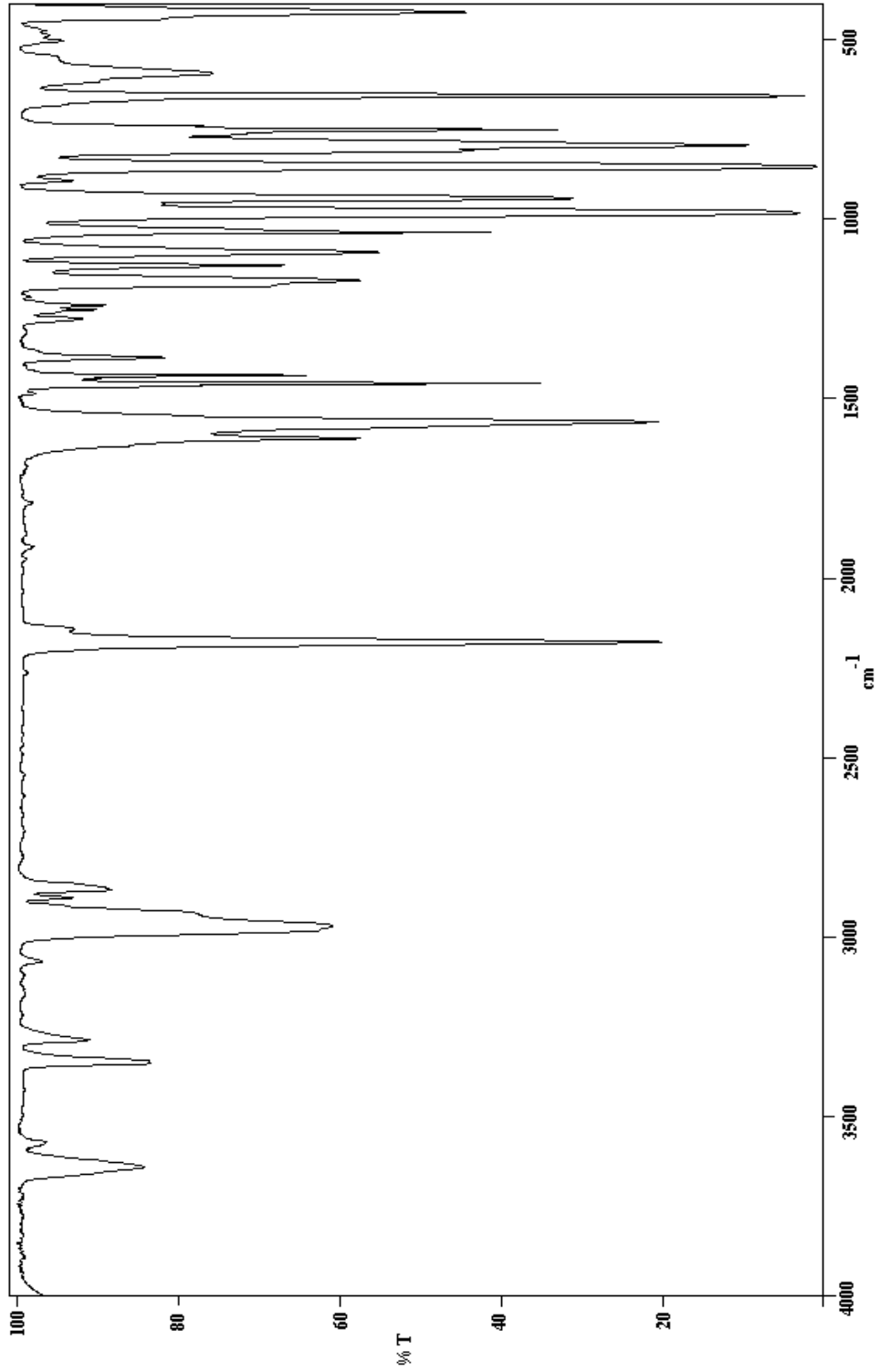
Şekil E1.18. Ni-CBA-Pd konak bileşiminin infrared spektrumu (Hegzakloro-1,3-bütadien içinde)



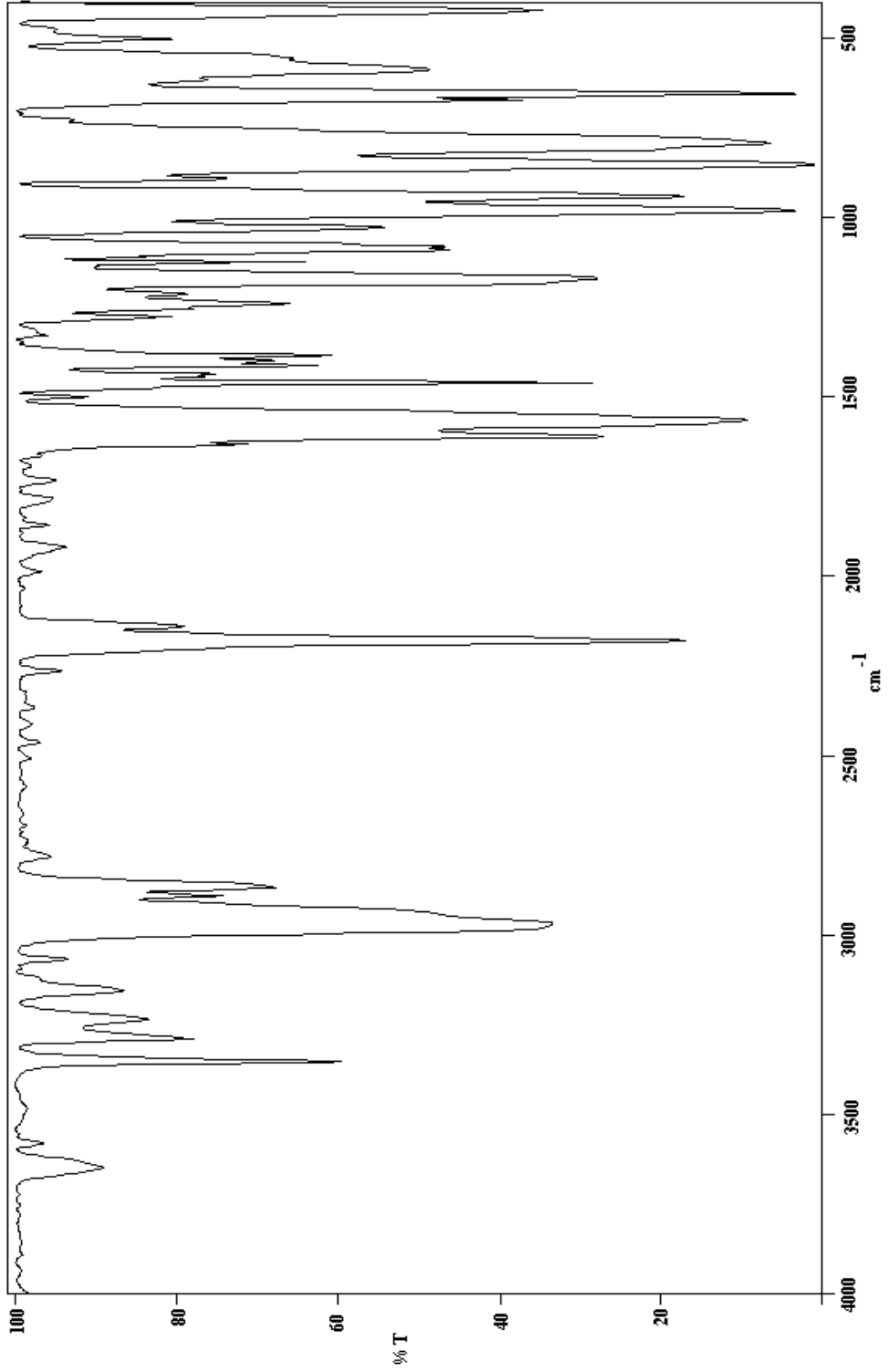
Şekil E1.19. Co-CBA-Pd konak bileşiğinin infrared spektrumu (Hegzakloro-1,3-bütadien içinde)



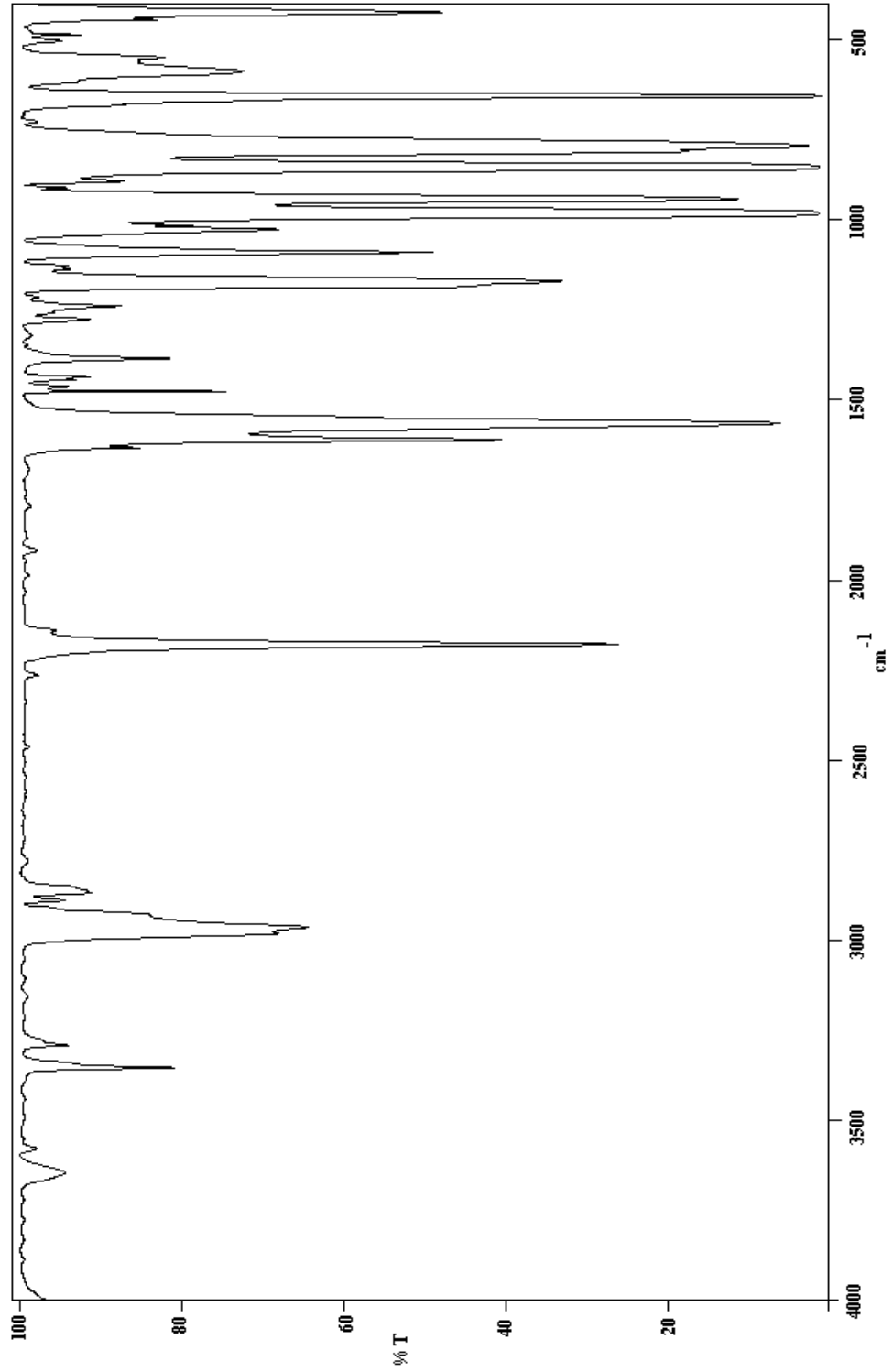
Şekil E1.20. Ni-CBA-Pd-Benzene konak-konuk bileşiğinin infrared spektrumu (Hegzakloro-1,3-bütadien içinde)



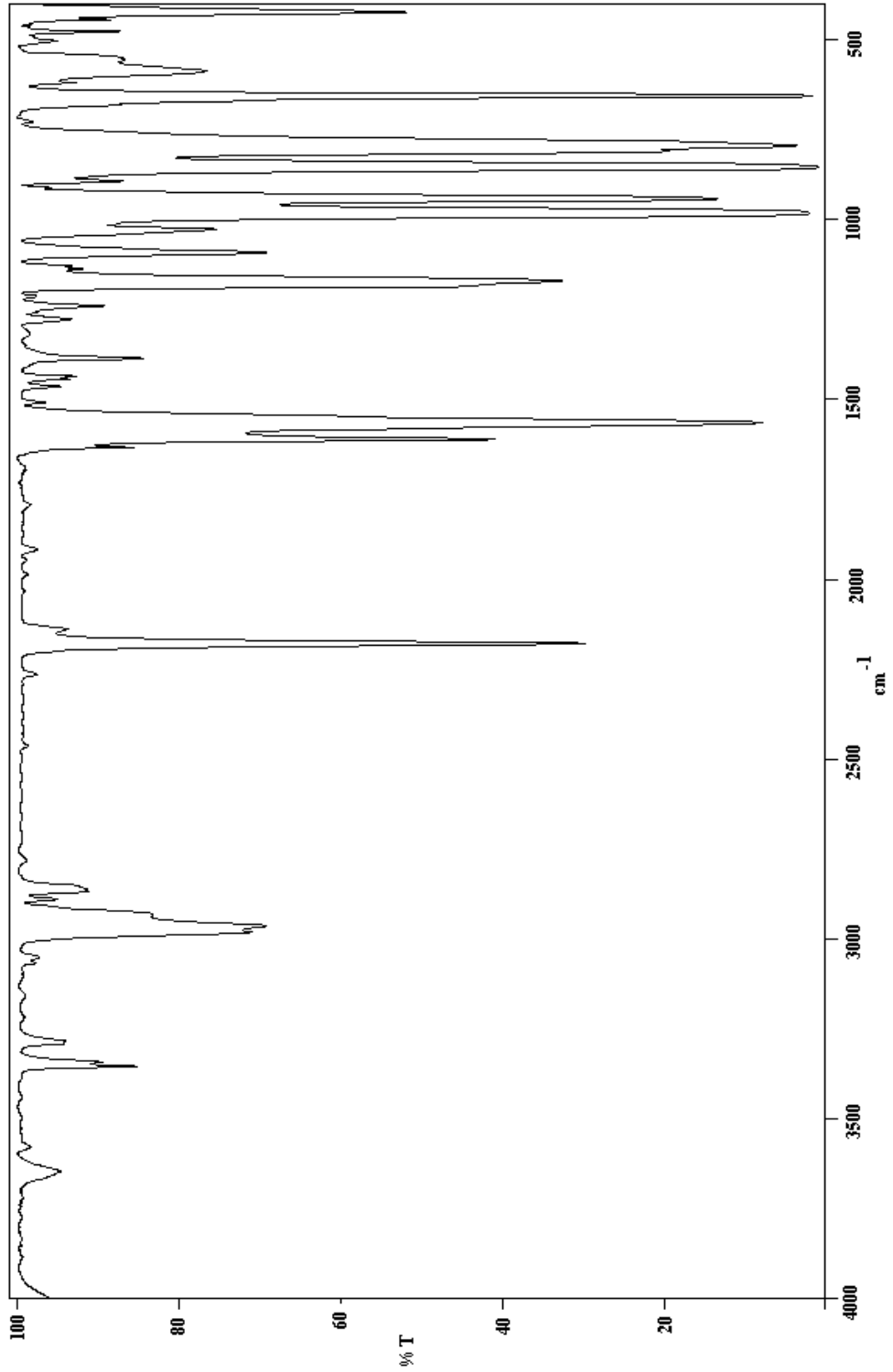
Şekil E1.21. Ni-CBA-Pd-1,2-Diklorobenzen konak-konuk bileşiğinin infrared spektrumu (Hegzakloro-1,3-bütadien içinde)



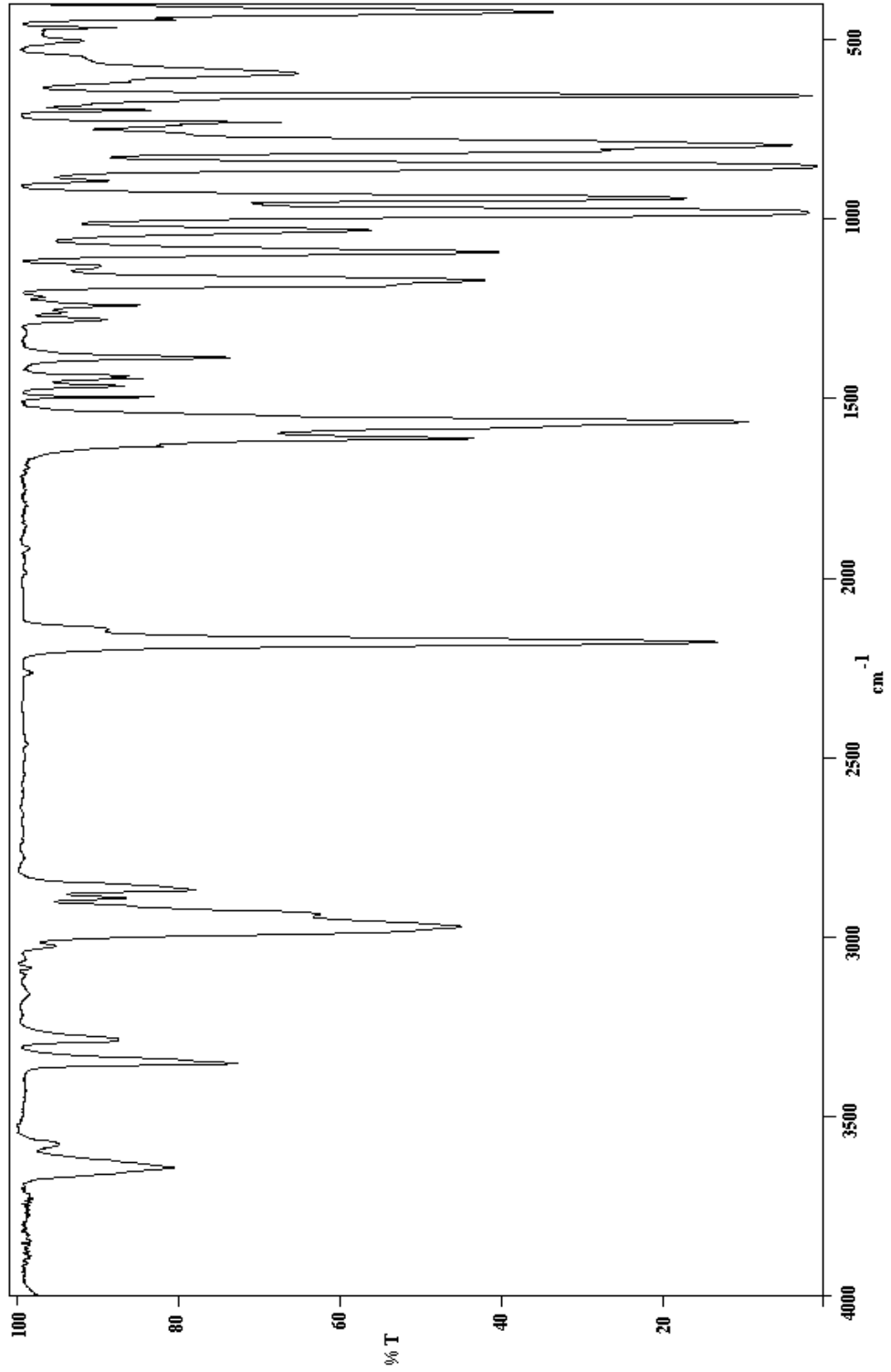
Şekil E1.22. Ni-CBA-Pd-1,3-Diklorobenzen konak-konuk bileşiğinin infrared spektrumu (Hegzakloro-1,3-bütadien içinde)



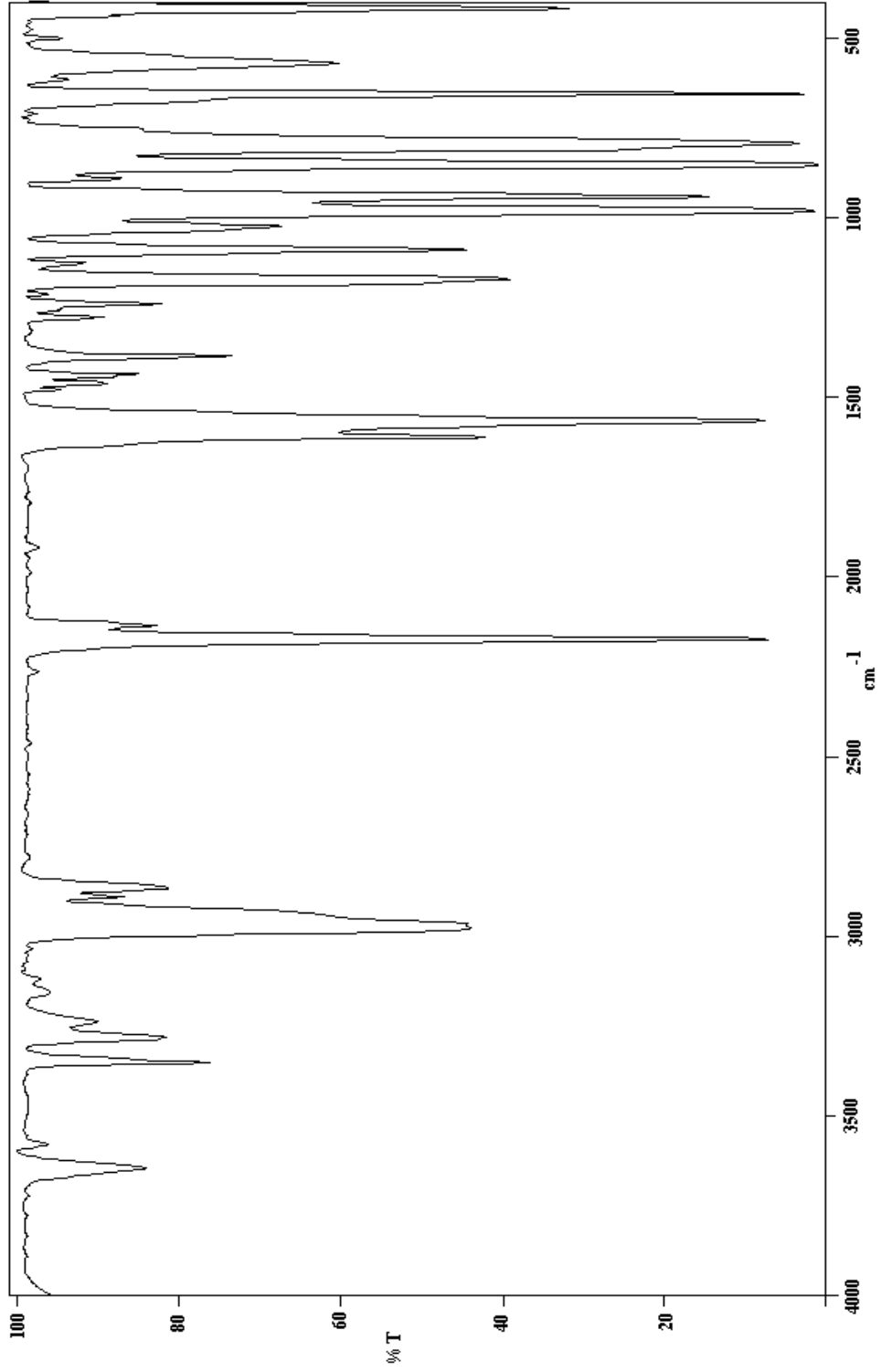
Şekil E1.23. Ni-CBA-Pd-1,4-Diklorobenzen konak-konuk bileşiğinin infrared spektrumu (Hegzakloro-1,3-bütadien içinde)



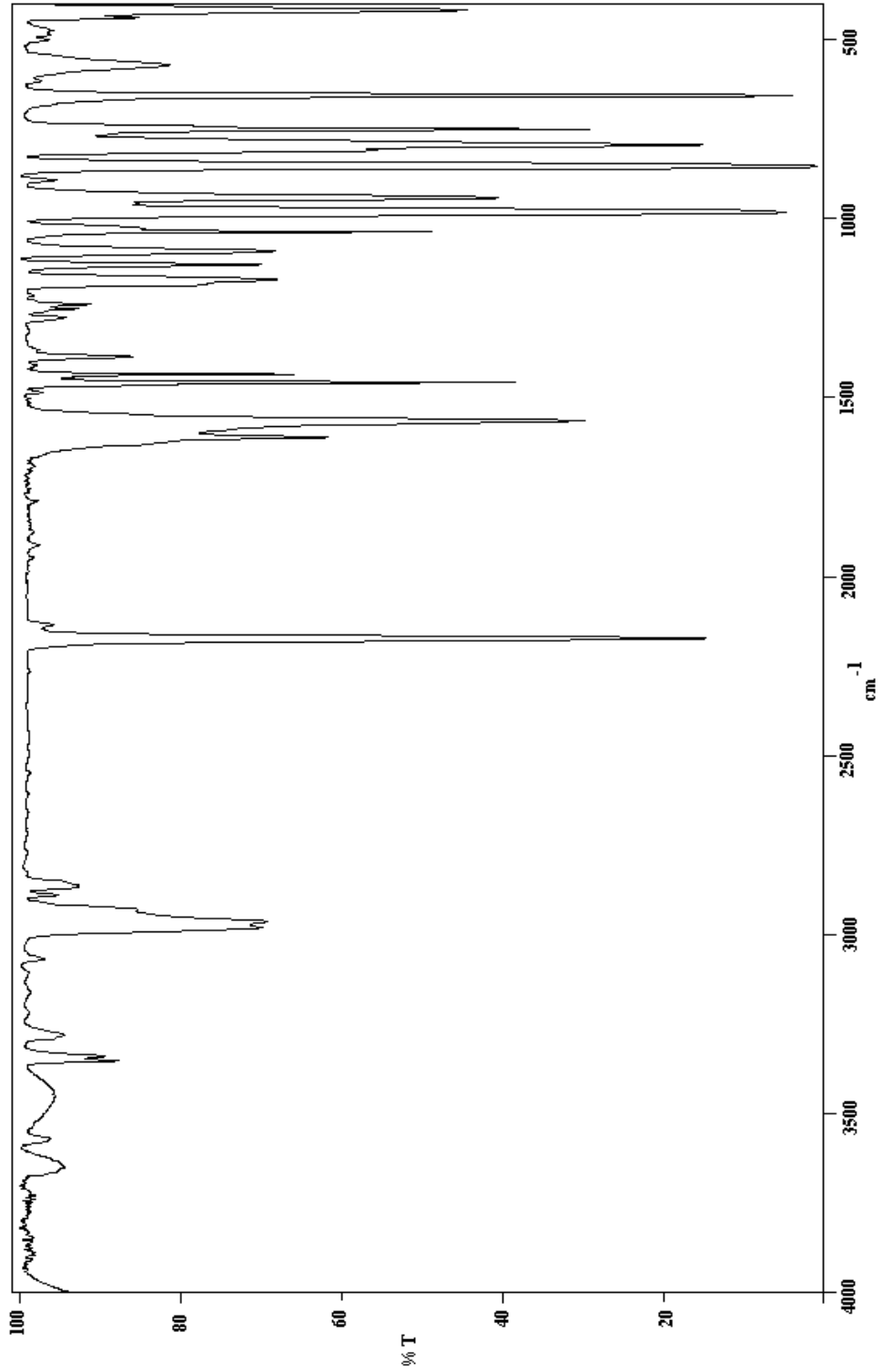
Şekil E1.24. Ni-CBA-Pd-Naftalin konak-konuk bileşiğinin infrared spektrumu (Hegzakloro-1,3-bütadien içinde)



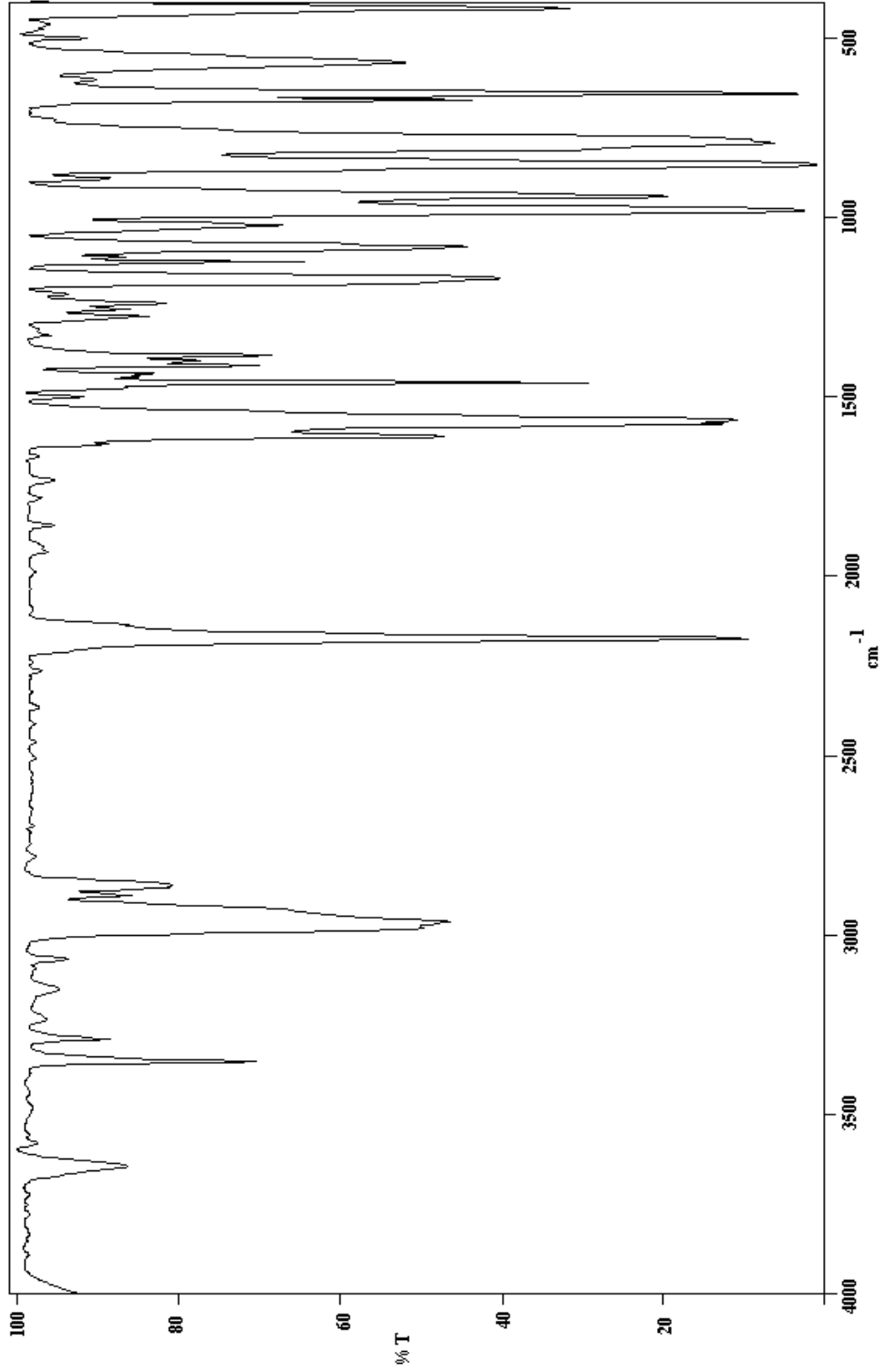
Şekil E1.25. Ni-CBA-Pd-Toluen konak-konuk bileşğinin infrared spektrumu (Hegzakloro-1,3-bütadien içinde)



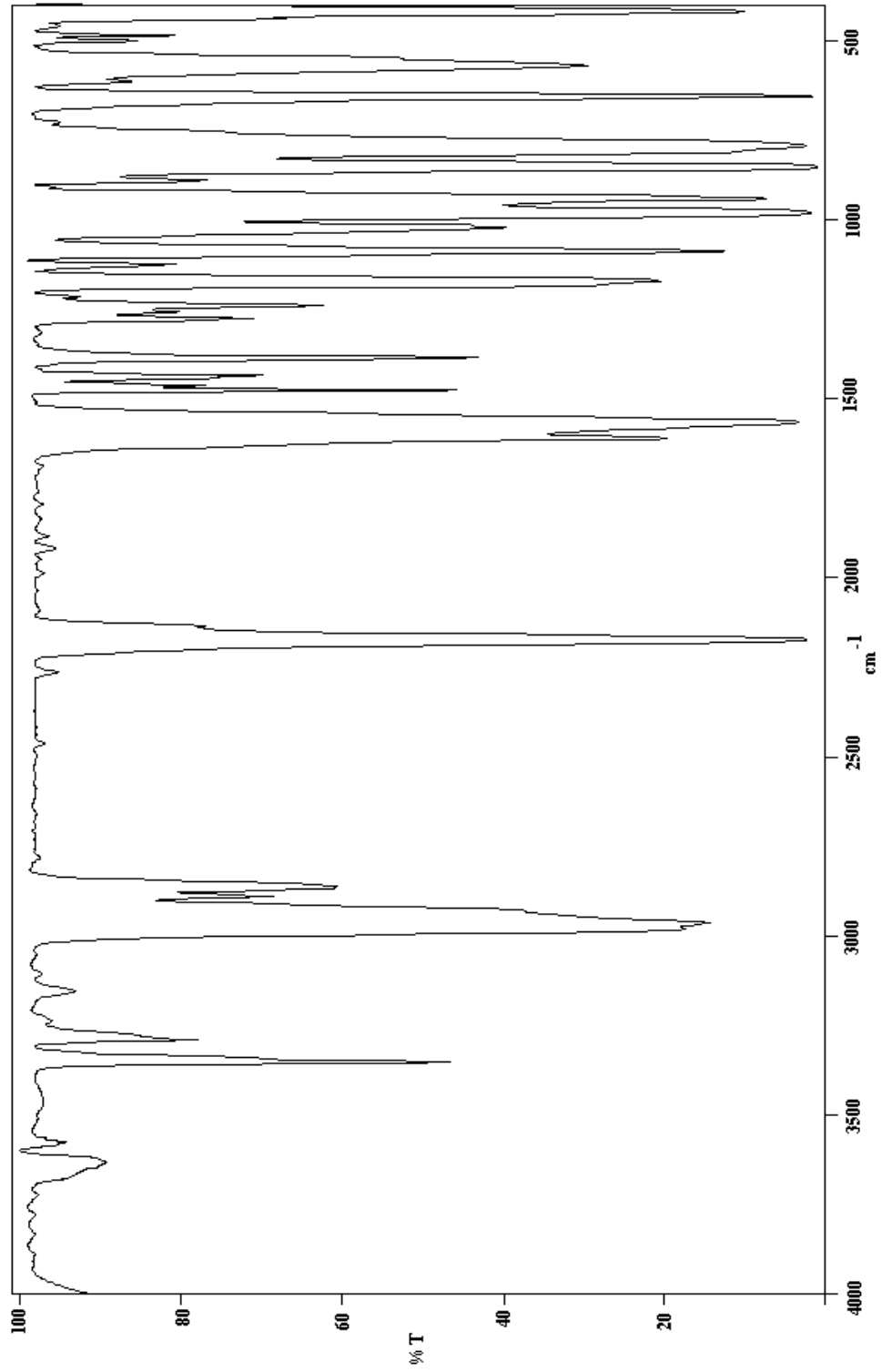
Şekil E1.26. Co-CBA-Pd-Benzen konak-konuk bileşiğinin infrared spektrumu (Hegzakloro-1,3-bütadien içinde)



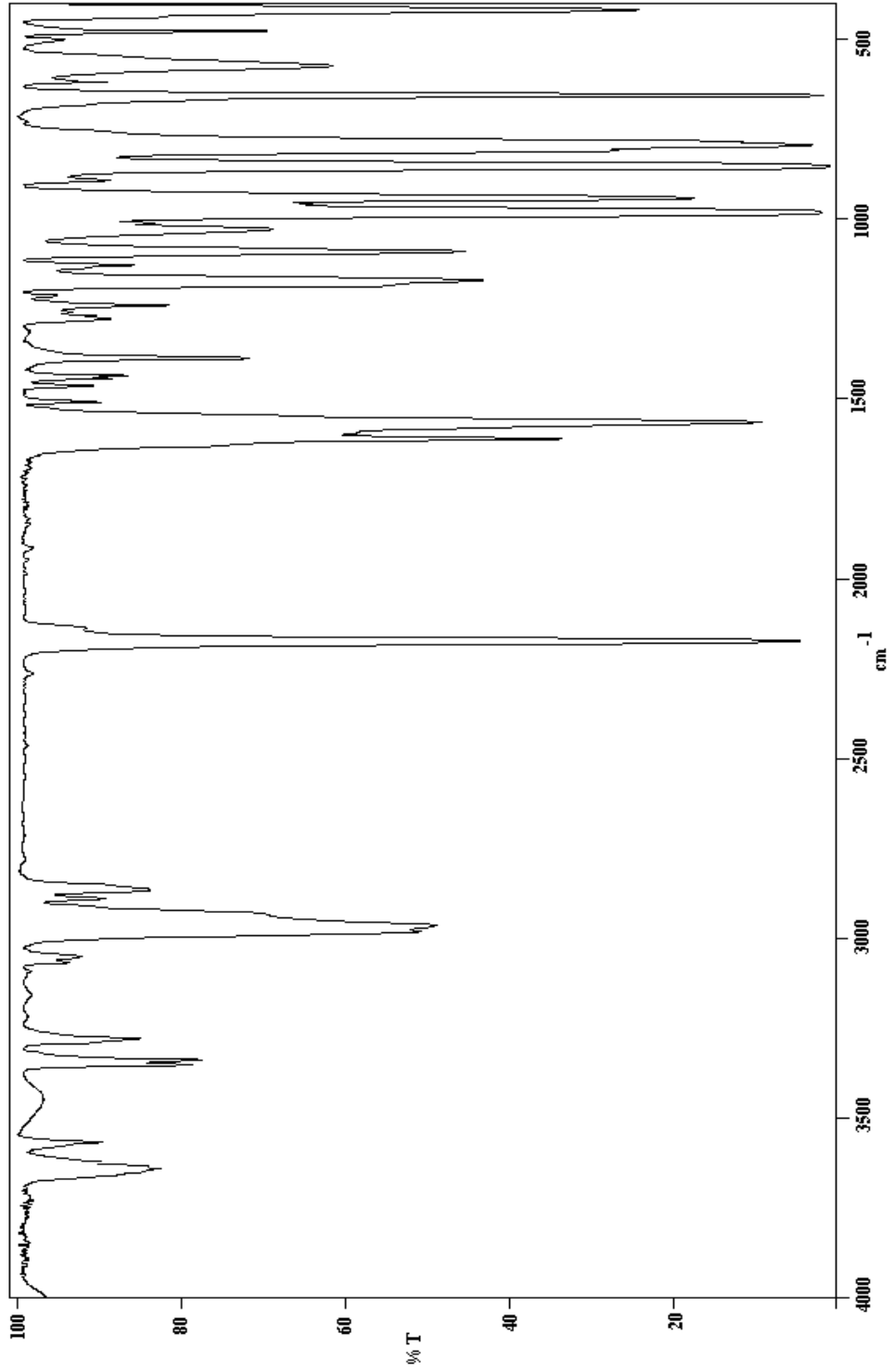
Şekil E1.27. Co-CBA-Pd-1,2-Diklorobenzen konak-konuk bileşiğinin infrared spektrumu (Hegzakloro-1,3-bütadien içinde)



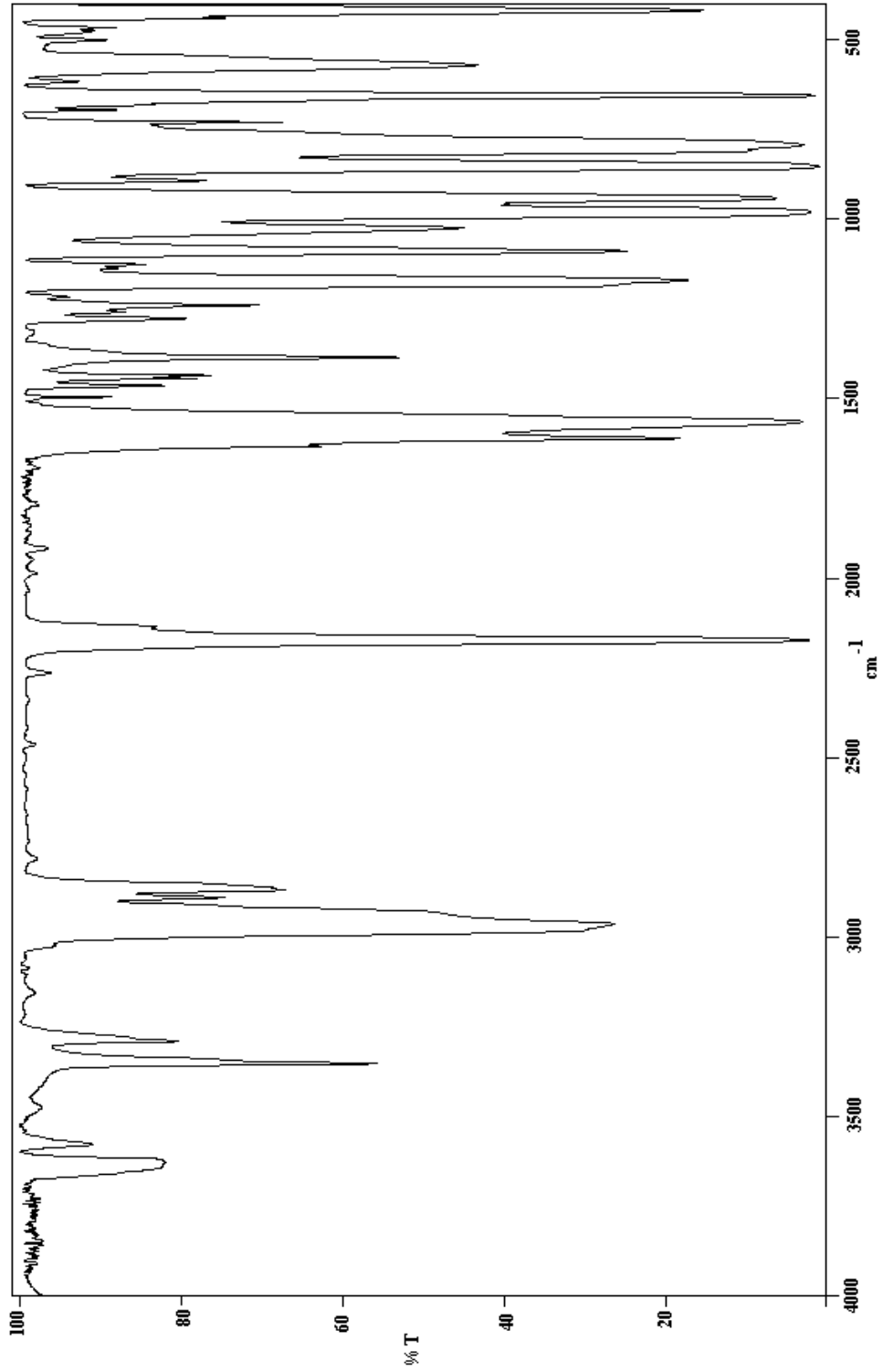
Şekil E1.28. Co-CBA-Pd-1,3-Diklorobenzen konak-konuk bileşiğinin infrared spektrumu (Hegzakloro-1,3-bütadien içinde)



Şekil E1.29. Co-CBA-Pd-1,4-Diklorobenzen konak-konuk bileşiğinin infrared spektrumu (Hegzakloro-1,3-bütadien içinde)

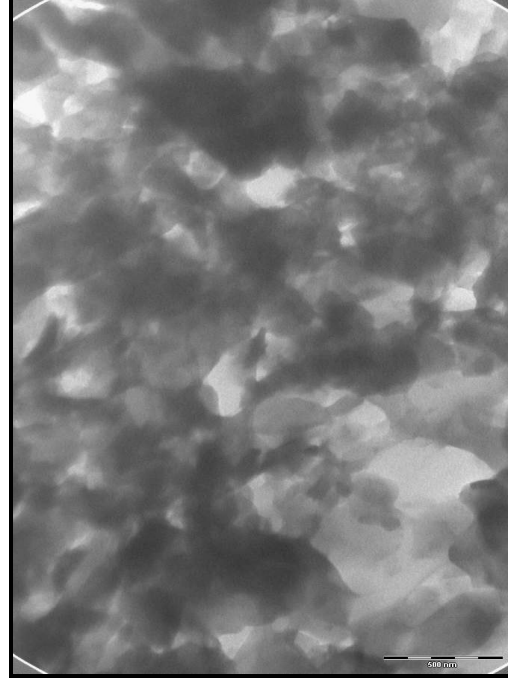


Şekil E1.30. Co-CBA-Pd-Naftalin konak-konuk bileşiminin infrared spektrumu (Hegzakloro-1,3-bütadien içinde)



Şekil E1.31. Co-CBA-Pd-Toluen konak-konuk bileşiğinin infrared spektrumu (Hegzakloro-1,3-bütadien içinde)

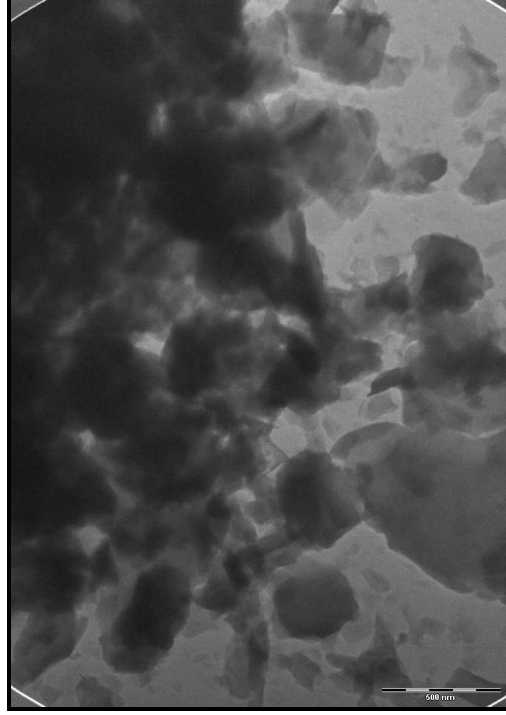
EK-2
HOFMANN-CBA-TİPİ KONAK VE KONAK- KONUK BENZEN
BİLEŞİKLERİNİN TEM GÖRÜNTÜLERİ



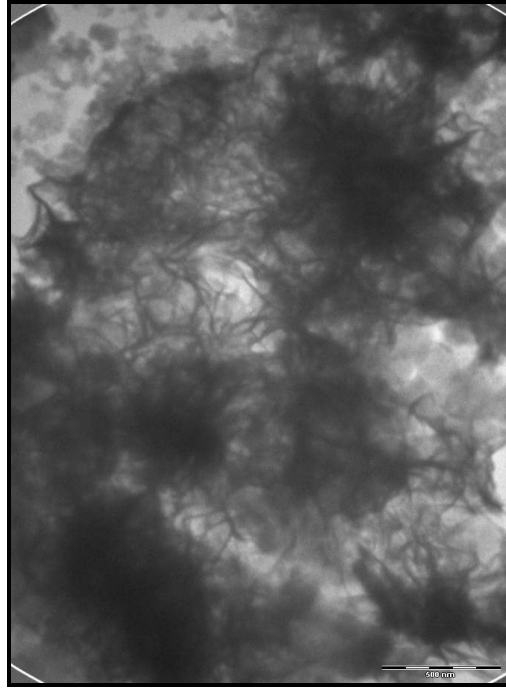
Şekil E2.1. Ni-CBA-Pd konak bileşiğinin TEM görüntüsü



Şekil E2.2. Ni-CBA-Pd-Benzene konak-konuk bileşiğinin TEM görüntüsü



Şekil E2.3. Co-CBA-Pd konak bileşiğinin TEM görüntüsü



Şekil E2.4. Co-CBA-Pd-Benzene konak-konuk bileşiğinin TEM görüntüsü