

757226

**HOFMANN-DİAM-TİPİ KLATRATLARIN  
İNFRARED SPEKTROSKOPİSİNDE İNCELENMESİ**  
**M(1,7-diaminoheptan)Ni(CN)<sub>4</sub>.G**  
(M=Ni veya Cd; G= bifenil, naftalin , antrasen, fenantren)

**NİHAL KUŞ**  
Yüksek Lisans Tezi

Fizik Anabilim Dalı  
HAZİRAN-1998

.....Nihal KUS.....' in Yüksek Lisans..... tezi olarak hazırladığı  
Hofmann-diam-tipi...kloratların...infrared...spek.tastkopisiinde...işaretleme ve i  
M(1,7-diaminoheptan.)Ni(CN)<sub>4</sub>.G.(M.Ni veya Cd; G= bifenil, naftalin, estraven, ferantren  
başlıklı tez ..8.7..1998..... tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Lisansüstü Öğretim  
Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Üye (Tez Danışmanı) : Doc. Dr. Mustafa Tenzel

Üye Prof. Dr. Mustafa Tenzel

Üye : Yrd. Doc. Dr. Güneş S. KURKÇIOĞLU

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun  
10.07.1998..... tarih ve ..12/12..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

**ÖZET**  
**Yüksek Lisans Tezi**

**HOFMANN-DİAM-TİPİ KLATRATLARIN İNFRARED SPEKTROSKOPİSİNDE  
İNCELENMESİ**

**M(1,7-diaminoheptan)Ni(CN)<sub>4</sub>.G; (M=Ni veya Cd; G= bifenil, naftalin , antrasen,  
fenantren)**

**NIHAL KUŞ**

**Anadolu Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Fizik Anabilim Dalı**

**Danışman: Doç.Dr.Mustafa ŞENYEL**  
**1998, Sayfa 79**

Bu çalışmada M(dahpn)Ni(CN)<sub>4</sub>.nG (M=Cd, Ni; G=bifenil, naftalin, antrasen, fenantren) formülü ile verilen Hofmann-diam-tipi klatratlar kimyasal yollardan elde edildi. FT-IR spektrometresi ile 4000-400cm<sup>-1</sup> spektroskopik bölgesinde infrared soğrulma spektrumları kaydedildi ve titreşim frekansları elde edilen klatratların elementel analizleri yapıldı. Titreşim frekans ve modları serbest diaminoheptan ve bu molekülün titreşim spektrumları ile karşılaştırılarak belirlendi.

Bazı titreşim modlarında klatrat oluşumu nedeniyle serbest moleküle göre frekans kaymaları gözlemlendi. Bu kaymaların metale bağlı olma, metal ligand titreşim modları ve çiftlenim nedeniyle ortaya çıktığı belirlendi.

Klatratlardaki ν(C≡N) frekansının, serbest dahpn molekülünün ν(C≡N) frekansına göre yüksek frekansa doğru kaydığı gözlemlendi. Bu kaymalar metale bağlılıktan ileri gelmektedir ve ligand molekülünün metal atomuna azot atomuyla bağlı olduğunu gösterir.

Spektrumların incelenmesi ile klatratların  $[M-Ni(CN)_4]_{\infty}$  polimerik tabakalardan oluştuğu ortaya çıkmıştır. Elde edilen klatratlarda nikel atomu düzgün karesel düzende siyan molekülüne ait dört karbon atomuyla, metal atomları ise siyan grubunun dört azotu ve ligand molekülüne ait azot atomu ile çevrilidir.

Tabakalar arasındaki boşluklara ise konuk moleküller girmektedir [1].

Anahtar Kelimeler: Hofmann-diam-tipi klatratlar, FT-IR spektrometresi, titreşim frekansları, ligand, konuk molekül, diaminoheptan

**ABSTRACT**  
**Master of Science Thesis**

**INFRARED SPECTROSCOPIC STUDY OF HOFMANN-DIAM-  
TYPE CLATHRATES**  
**M(1,7-diaminoheptane)Ni(CN)<sub>4</sub>.G; (M=Ni or Cd; G= biphenyl, naphthalane ,  
anthracene, phenanthrene)**

**NIHAL KUS**

**Anadolu University**  
**Grawate School of Natural and Applied Sciences**  
**Physics Department**

**Supervisor : Assoc.Prof. Mustafa SENYEL**  
**1998, Page 79**

In this study Hofmann-diam-type clathrates which are formulated in  $M(\text{dahpn})\text{Ni}(\text{CN})_4.n\text{G}$  ( $M=\text{Cd}, \text{Ni}$ ;  $\text{G}=\text{biphenyl}, \text{naphthalane}, \text{anthracene}, \text{phenanthrene}$ ) are obtained chemically. Infrared absorption spectra are occurred with FT-IR spectrometer in the  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  spectroscopic region and we have done spectral analysis for each clathrates. By making comparison and analogy with free diaminoheptane, we have obtained vibrational frequencies and modes for each clathrates.

Frequency layers in some vibrational modes due to clathrates formation are observed. It was found out that this layers were appeared because of bounding metal, metal ligand vibrational modes and coupling.

In the clathrates spectra,  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  frequency shift to the higher frequency in comparison to the free dahpn molecule are observed due to the metal bounding. This indicates that nitrogen atoms are bounded by the metal atom .

Analysing the spectra we have determined that the clathrates are formed in the polymeric  $|\text{M}-\text{Ni}(\text{CN})_4|_{\infty}$  layers. In our clathrates, nickel atoms were bounded by the four C atoms of CN molecule and the metal atoms surrounded by the four N of CN group and the N atom of ligand.

Guest molecules can be accommodated in the host lattices[1].

**Key Words:** Hofmann-diam-type clathrates, FT-IR spectrometer, vibrational frequencies, ligand, guest molecule, diaminoheptane.

## TEŐEKKÜR

Bu alıőmanın gerekleőmesinde gstermiő olduğu yakın ilgi ve yardımlarından dolayı hocam Sayın Doç.Dr. Mustafa ŞENYEL' e teőekkür ederim.

Çalıőmam süresince gerekli olan laboratuvar, malzeme ve aletlerin kullanılmasında, spektrumların alınmasında yardımcı olan Yrd.Doç.Dr.Adnan ÖZCAN'a ve araştırma görevlisi Türkay AYTEKİN' e teőekkür ederim.

Desteklerinden dolayı da aileme teőekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
TABLolar DİZİNİ.....	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	ix
1.GİRİŞ.....	1
2.MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİ.....	3
2.1.Giriş.....	3
2.2. Titreşim Spektroskopisi.....	8
2.2.1. Kırmızı-altı Spektroskopisi.....	8
2.2.2. Raman Spektroskopisi.....	9
2.3. Moleküler Titreşim.....	14
2.3.1. Simetri analizi.....	14
2.3.2. Normal koordinat analizi.....	15
2.3.2.1. İç koordinatlar.....	19
2.3.2.1.1. Simetri koordinatları.....	22
2.4. Katıların İnfrared Spektrumları.....	24

<b>2.5. Molekülün Titreşim Frekans ve Modlarını Etkileyen Faktörler .....</b>	<b>25</b>
2.5.1. İzotop etkisi .....	25
2.5.2. Anharmoniklik etkisi ( overtone ve combination) .....	25
2.5.3. Çiftlenim(Coupling).....	26
<b>2.6. Grup Frekansları.....</b>	<b>27</b>
<b>3. MATERYAL VE METOT .....</b>	<b>31</b>
<b>3.1. Klatrat.....</b>	<b>31</b>
<b>3.2. Hofmann Tipi Klatratlar .....</b>	<b>33</b>
3.2.1. Hofmann tipine benzer klatratlar .....	35
3.2.1.1. Hofmann-en-tipi.....	37
3.2.1.2. Hofmann-Td-tipi.....	38
3.2.1.3. en-Td-tipi ve tn-Td-tipi.....	38
3.2.1.4. Hofmann-pn-tipi ve pn-Td-tipi.....	40
3.2.1.5 Hofmann-mea-tipi(1) ve Hofmann-mea-tipi(2).....	40
<b>3.3. Ligand Alan Teorisi, Kristal Alan Teorisi.....</b>	<b>43</b>
<b>4. DENEYSEL TEKNİK ve DÜZENEKLER .....</b>	<b>45</b>
<b>4.1. Kullanılan Teknik ve Düzenekler.....</b>	<b>45</b>
4.1.1. FT-IR Spektrometresi.....	45
4.1.2. Katların İnfrared spektrumlarının alınması .....	48
<b>4.2. Örneklerin Elde Edilişleri .....</b>	<b>49</b>
<b>5. BULGULAR.....</b>	<b>51</b>
<b>5.1. 1,7-Diaminoheptan molekülünün frekans kaymalarının</b>	
<b>incelenmesi.....</b>	<b>51</b>

<b>5.2. M-Ni-G Bileşiklerinde Siyan Gruplarının Titreşim Frekanslarının İncelenmesi .....</b>	<b>53</b>
<b>5.3. Hofmann-diam Tipi Klatrat Yapıları .....</b>	<b>53</b>
<b>5.4. Elde Edilen Klatratların Elementel Analiz Sonuçları .....</b>	<b>63</b>
<b>6. SONUÇLAR .....</b>	<b>64</b>
<b>7. KAYNAKLAR.....</b>	<b>66</b>
<b>8. EKLER .....</b>	<b>70</b>
<b>EK-1. 1-7 diaminoheptan molekülünün infrared spektrumu .....</b>	<b>70</b>
<b>EK-2 Cd(dahpn)Ni(CN)<sub>4</sub>.Naftalin' in infrared spektrumu .....</b>	<b>71</b>
<b>EK-3. Ni(dahpn)Ni(CN)<sub>4</sub>.Naftalin' in infrared spektrumu.....</b>	<b>72</b>
<b>EK-4. Cd(dahpn)Ni(CN)<sub>4</sub>.Bifenil' in infrared spektrumu.....</b>	<b>73</b>
<b>EK-5. Ni(dahpn)Ni(CN)<sub>4</sub>.Bifenil' in infrared spektrumu .....</b>	<b>74</b>
<b>EK-6. Cd(dahpn)Ni(CN)<sub>4</sub>.Antrasen' in infrared spektrumu .....</b>	<b>75</b>
<b>EK-7. Ni(dahpn)Ni(CN)<sub>4</sub>.Antrasen' in infrared spektrumu .....</b>	<b>76</b>
<b>EK-8. Cd(dahpn)Ni(CN)<sub>4</sub>.Fenantren' in infrared spektrumu ....</b>	<b>77</b>
<b>EK-9. Ni(dahpn)Ni(CN)<sub>4</sub>.Fenantren' in infrared spektrumu .....</b>	<b>78</b>
<b>EK-10. Cd(dahpn)Ni(CN)<sub>4</sub>.Fenantren' in infrared spektrumu     (KBr yöntemi ile alınmıştır).....</b>	<b>79</b>



## ŞEKİLLER DİZİNİ

2.1. İki atomlu bir molekül için titreşim, dönme ve elektronik geçişler .....	7
2.2. Raman olayının kuantum mekaniksel görüşe göre şematik açıklaması.....	10
2.3. Gerilme titreşimleri .....	29
2.4. Bükülme (deformasyon) titreşimleri .....	29
3.1. Hidrokinon molekülünün yapısı .....	32
3.2. Ni-Ni Benzen klatratının kristal yapısı.....	33
3.3. $M(NH_3)_2 M(CN)_4 \cdot 2C_6H_6$ Hofmann tipi benzen klatratının yapısal şekli. Siyah toplar azot atomları, büyük beyaz toplar nikel atomları ve küçük beyaz toplar karbon atomlarını göstermektedir .....	34
3.4. Hofmann tipine benzer klatratların yapı modelleri .....	36
3.5. Hofmann-tipi, Hofmann-en-tipi ve Hofmann-mea-tipi(2) klatratları .....	36
3.6. Hofmann-pn-tipi klatratlar .....	37
3.7. Hofmann-Td-tipi ve en-Td-tipi klatratlar .....	37
3.8. $Cd(en) Cd(CN)_4 \cdot 2C_6H_6$ tetragonal birim hücrenin yapısal modeli (i) c-ekseni ve (ii) a-ekseni boyunca izdüşümler. Boş daire altı koordinasyonlu Cd; gölgeli daire tetrahedral Cd; ince çizgi en köprüsü koyu çizgi CN köprüsü.....	39
3.9. $C_4H_5N$ ile mea molekülü tarafından işgal edilmiş boşlukların bir örnek model (i) b eksenini boyunca olan görüntü, (ii) $Cd(mea)_2Ni(CN)_4 \cdot C_4H_5N$ 'in yapısal şekli .....	41
3.10. $Cd(mea) Ni(CN)_4 \cdot 2C_6H_6$ 'nın yapısı .....	42
3.11. Nikelin d, s ve p orbitallerinin hibritleşmesi .....	44
3.12. $Ni(CN)_4^{2-}$ Kompleksinin kare düzlem yapısı.....	44
4.1. FT-IR spektrometresinin bazı elemanlarını gösteren blok diyagram.....	45
4.2. Fourier Transform Spektrometresi; Işın bölücü : Özel madde üzerine kaplattırılmış ince film, KBr/Ge Dedektör : TGS (Trigliserine sülfat), Kaynak: Clower ve Hg ark lambası .....	47
5.1. $[Cd(dahpn)Ni(CN)_4] \cdot 1,5(2-MeC_9H_6N)$ 'nin yapısı.....	54
5.2. $[Cd(dahpn)Ni(CN)_4] \cdot H_2O$ 'nın yapısı (a) a eksenini boyunca görüntü.....	57
5.3. Oda sıcaklığındaki $Cd(en)(Ni(CN)_4)$ 'nin konak örgüdeki etilen diamini yapısı (b) asimetrik durum, (c) üç boyutlu $Cd(dahpn)$ örgü yapısı, (d) birbirine bağlı üç boyutlu örgülerin elmas biçimi.....	58

## TABLULAR DİZİNİ

2.1. Elektromagnetik Spektrum Bölgeleri.....	6
2.2. Simetri elemanları ile simetri işlemlerinin kısa açıklaması ve sembolleri.....	15
2.3. Kırmızı-altı spektrumda grup frekanslarının yaklaşık olarak belirlenmesi .....	28
3.1. Hofmann-tipi konakların c-boyutu veya yapısal boşluğu ( $A^\circ$ ).....	34
3.2. $Cd(me_2)Ni(CN)_4 \cdot 2C_4H_5N$ için analitik sonuçlar yüzdesi .....	41
5.1. M-Ni-G Bileşiklerindeki 1.7-diaminoheptan(dahpn)'nın titreşim dalga sayıları ( $cm^{-1}$ ) .....	53
5.2. M-Ni-G Bileşiklerindeki CN gruplarının titreşim dalga sayıları ( $cm^{-1}$ ) .....	55
5.3. Naftalin, bifenil, antrasen ve fenantrenin atomik uzunlukları.....	56
5.4. M-Ni-G Bileşiklerindeki naftalinin titreşim dalga sayıları ( $cm^{-1}$ ; M=Cd, Ni; G=Naftalin) .....	59
5.5. M-Ni-G Bileşiklerindeki bifenil titreşim dalga sayıları ( $cm^{-1}$ ; M=Cd, Ni; G=bifenil) .....	60
5.6. M-Ni-G Bileşiklerindeki antrasen titreşim dalga sayıları ( $cm^{-1}$ ; M=Cd, Ni; G=antrasen) .....	61
5.7. M-Ni-G Bileşiklerindeki fenantren titreşim dalga sayıları ( $cm^{-1}$ ; M=Cd, Ni; G=fenantren).....	62
5.8. $M(dahpn)Ni(CN)_4 \cdot G$ ile verilen Hofmann-diam-tipi klatratların elementel analiz sonuçları (M=Ni, Cd; G=naftalin, bifenil, antrasen, fenantren).....	63

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<b>M</b>	: Metal
<b>L</b>	: Ligand
<b>G</b>	: Konuk molekül
<b>FT-IR</b>	: Fourier Transform Infrared
<b><math>\Delta E</math></b>	: Molekülün iki enerji seviyesi arasındaki farkı
<b><math>E''</math></b>	: Üst enerji seviyesi
<b><math>E'</math></b>	: Alt enerji seviyesi
<b>h</b>	: Planck sabiti
<b>c</b>	: Işık hızı
<b><math>\lambda</math></b>	: Dalga boyu
<b>v</b>	: Dalga sayısı
<b><math>E_e</math></b>	: Elektronik enerjisi
<b><math>E_v</math></b>	: Titreşim enerjisi
<b><math>E_r</math></b>	: Dönme enerjisi
<b><math>\mu</math></b>	: Elektrik dipol momenti
<b><math>\Psi_n</math></b>	: Üst taban titreşim dalga fonksiyonu
<b><math>\psi_m</math></b>	: Alt taban titreşim dalga fonksiyonu
<b>d<math>\tau</math></b>	: Hacim elemanı
<b><math>\alpha</math></b>	: Polarizebilite (Kutuplanma yatkınlığı)
<b>Q</b>	: Titreşim koordinatı
<b>T</b>	: Kinetik enerji
<b>V</b>	: Potansiyel enerji
<b><math>f_{ij}</math></b>	: Kuvvet sabiti
<b><math>\delta_{ij}</math></b>	: Kronecker sembolü
<b><math>Q_k</math></b>	: Normal koordinat
<b><math>I''_{ki}</math></b>	: Dönüşüm katsayısı
<b><math>\delta</math></b>	: Optik yol farkı
<b>k</b>	: Kuvvet sabiti
<b>dahpn</b>	: Diaminoheptan
<b>en</b>	: Etilendiamin
<b>tn</b>	: Trimetilendiamin
<b>pn</b>	: propilendiamin
<b>mea</b>	: Monoetanoldiamin
<b><math>I(\delta)</math></b>	: Dedektör sinyal şiddeti
<b><math>B(v)</math></b>	: Kaynak şiddeti
<b>UV</b>	: Ultraviyole
<b>VIS</b>	: Fotoelektron
<b>IR</b>	: Infrared

## 1.GİRİŞ

Klatratlar iki karakteristik bileşenli moleküler bir yapıdır. Böyle bir yapıda bileşenlerden biri olan molekül, ikinci bileşenin oluşturduğu ana örgü ile çevrili değişik şekil ve büyüklükteki boşlukları doldurur. Bütün boşlukların konuk moleküller ile doldurulması gerekli olmadığı gibi, mümkün de olmayabilir. Bu nedenle konuk moleküllerin ana örgü atomlarına oranı her zaman aynı olmayabilir. Vakum, ezme, ısıtma gibi işlemler sonucu konuk moleküller yapıyı terk edebilirler. Konuk moleküller ile ana örgü atomları arasında kimyasal bir bağ yoktur[2].

İlk bilinen klatrat, hidrokinon klatratıdır. Dianinli klatratlar, klatrat hidratlar ve Hofmann tipi klatratlar daha sonraları elde edilmişlerdir. Hofmann klatratı ilk kez Hofmann ve Küsser tarafından elde edilmiş olup genel formülü;  $Ni(NH_3)_2Ni(CN)_4 \cdot 2$  Benzen ile verilir[3]. Daha sonraki çalışmalarda Ni atomları başka metal atomlarıyla,  $NH_3$  ise başka ligandlarla değiştirilerek bir seri bileşikler elde edilmiştir.

Hofmann tipi klatratların genel formülü  $ML_2M'(CN)_4 \cdot nG$  ile verilir. Bu eşitlikte:

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

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

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

G: Benzen, anilin gibi konuk molekül

olmaktadır.

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

Herhangi bir klatratta sadece o klatratın boşluklarına girebilecek moleküller konuk molekül olabilir. Bundan dolayı klatratlar da zeolitler gibi moleküler elek olarak

kullanılabilir. Zeolitlerde kimyasal saflaştırma veya izomerlerin ayrılması iyon değişimi yoluyla olurken klatratlarda her hangi bir iyon değişirme olayı yoktur.

Yapılan bu çalışmada Hofmann-diam-tipi klatratlar elde edildi. Hofmann-diam-tipi klatratlar; üç boyutlu konaklarda iç tabaka mesafesini ayarlamak ve oyukların lipohilik karakterini arttırmak amacıyla iç tabaka boşluğunda diaminoalkan  $NH_2(CH_2)NH_2$  vb. Çift dişli köprü molekülleri ile birbirine yönelik iki  $NH_3$  molekülünün değiştirilmesi ile elde edilir[4]. Çalışmada elde edilen klatratların frekanslarında serbest moleküle göre kaymalar gözlenmiştir. Bu kaymalar ligandların i titreşimleriyle M-N (metal-azot) bağlı titreşimleri arasındaki çiftlenimleri nedeniyle ortaya çıkmaktadır.

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

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

## 2.MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİ

### 1.Giriş

Moleküler fiziğin konusu; moleküllerin yapısını ve etkileşmelerinin mekanizmasını fiziksel metotlarla belirlemek ve moleküller arası etkileşmeleri incelemektir. Moleküler fiziğin metotları teorik ve deneyseldir. Moleküler yapının teorisi, kuantum mekaniğe dayanarak yapılabilir. Deneysel olarak moleküllerin yapıları değişik yöntemlerle incelenmektedir. Örnek olarak difraksiyon, rezonans ve spektroskopiyi gösterebiliriz[5]. Difraksiyon metotları büyük moleküllerin geometrisini belirlemek için daha önemlidir. Rezonans metotlar (nükleer manyetik rezonans, elektron spin rezonans, nükleer kuadrupol rezonans) ise, elektron veya çekirdeğin magnetik momenti ile dış magnetik alanın etkileşmesine veya nükleer elektrik kuadrupol moment ile elektrik alan gradyentinin etkileşmesine dayanır. Sözü ettiğimiz yöntemlerin kendi uygulama alanları, avantajları ve kusurları vardır. Konumuz doğrultusunda spektroskopik yöntemleri daha geniş ele alalım.

İki veya daha fazla atomun bir araya gelerek kararlı bir düzen (atomların çekirdek ve elektronları arasındaki çekme ve itme kuvvetlerinin dengelendiği durum) kurmaları molekül ve molekül sistemlerini meydana getirir. Atomların molekül içindeki düzen ve kararlılığını, moleküller arası etkileşmeleri vb. araştırmak için "Moleküler Spektroskopi"den faydalanılır. Moleküler spektroskopi elektromagnetik dalganın madde ile olan etkileşmesini inceler. Spektroskopi metodunun uygulanması ile molekülün yapısı (molekül simetrisi, bağ uzunluğu ve bağlar arası açılar) ve moleküllerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin (elektronik dağılım, bağ kuvvetleri, molekül içi ve moleküller arası etkileşmeler) değerlendirilmesi mümkündür[6].

Bir elektromagnetik ışın demeti bir madde içerisinden geçirildiği zaman, frekansına ve karşılaştığı moleküllerin yapılarına bağlı olarak, ya madde tarafından soğurular ya da geçmesine izin verilir. Elektromagnetik ışınım bir enerji olduğu için, bir molekül bir elektromagnetik ışınımı soğurduğu zaman enerji kazanır. Kazanılan enerji soğurulan ışınımın frekansına (veya dalga boyuna ) bağlıdır. Bu durum  $E' \rightarrow E''$

enerji geçişi olarak tanımlanır. Moleköl, elektromagnetik alan etkisinde kaldığında Bohr kuralına göre alandan

$$\Delta E = E'' - E' = hc / \lambda = hv \quad (2.1)$$

enerjisini soğurabilir veya yayımlayabilir[7]. Burada  $\Delta E$ ; molekölün iki enerji seviyesi arasındaki fark,  $h$ ; Planck sabiti,  $c$ ; ışık hızı,  $\lambda$ ; dalga boyu ve  $v$  ise elektromagnetik dalğanın frekansdır. Bu bağıntı, moleköl tarafından absorblanan veya yayımlanan elektromagnetik ışımın frekansı ve molekölün enerji seviyeleri hakkında bilgi verir.

Molekölde de atomlar gibi belirli elektronik enerji seviyelerine sahiptir. Fakat molekölde, atomların birbirlerine göre yaptıkları bağlı hareketlere karşılık gelen enerji seviyeleri de söz konusudur. Bu bağlı hareketler titreşim ve dönme hareketleridir. Born- Oppenheimer yaklaşımıyla bir molekölün toplam enerjisi; dönme ( $E_r$ ), titreşim ( $E_v$ ), ve elektronik ( $E_e$ ) enerjilerinin toplamı olarak

$$E = E_e + E_v + E_r \quad (2.2)$$

şeklinde belirtilir. Öteleme enerjisi kuantumlu olmadığından bu eşitlikte dikkate alınmamıştır. Ancak bu üç hareket birbirinden bağımsız değillerdir. Elektron geçişleri, örneğin elektronun daha yüksek enerji seviyesine geçişi sonucu olarak molekölün elektron tabakasının yapı ve özelliği değişir. Çekirdeklerin moleköl içi titreşimi sonucu olarak ise, moleköl içinde kütle dağılımı değiştiğinden dolayı, molekölün I eylemsizlik momenti ve bu sebepten de dönme seviyeleri değişir. Belli yaklaşımda değişik enerji seviyelerinin (elektron-titreşim-dönme) etkileşmelerini ihmal ederek molekölün toplam enerjisini sözünü ettiğimiz üç tür enerjilerin toplamı şeklinde ifade etmek mümkündür.

Elektron enerjisi titreşim enerjisinden aşağı yukarı binkez, titreşim enerjisi ise dönme enerjisinden binkez kez büyüktür. Enerjilerin böyle farklı olmaları, uygun hareketlerin özelliklerine ve her şeyden önce çekirdek ve elektron kütlelerinin birbirinden kesin farklı olmalarına bağlıdır[8].

$$\Delta E_e \approx \Delta E_v \times 10^3 \approx \Delta E_r \times 10^6 \quad (2.3)$$

Elektromagnetik ışın frekansına ve molekülün değişen enerjisine göre elektromagnetik spektrum bölgelere ayrılır. Tablo. 2.1 de bölgeler arasındaki şartlı sınır, yaklaşık limitler verilerek belirtilmiştir[5].

Dönme enerjileri molekülün bütününün ağırlık merkezi etrafında dönmesi ile ilgilidir. Dönme enerji seviyeleri birbirine yakın olması nedeniyle bu seviyeler arasındaki geçişler alçak frekanslarda meydana gelir.  $1\text{cm}^{-1}$ - $100\text{cm}^{-1}$  aralığında verilen saf dönme geçişleri mikrodalga spektroskopisi ile incelenir.

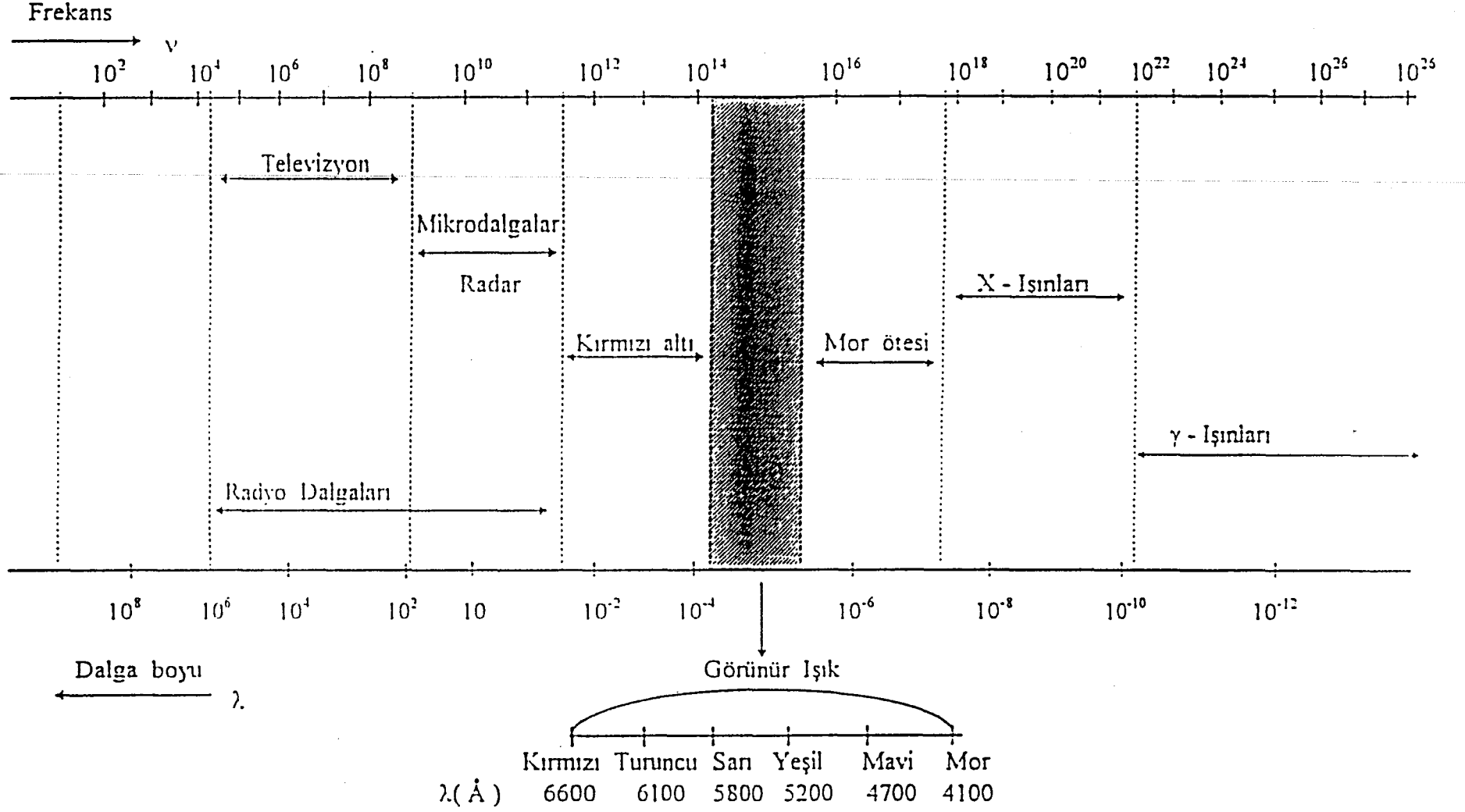
Dönme spektrumları, dönme enerji durumları arasındaki geçişlerden meydana gelir. Yalnız elektrik dipol momentine sahip moleküller böyle geçişlerde elektromagnetik ışınları soğurabilir veya yayabilirler.

Bir molekül yeteri kadar uyarıldığı zaman dönme hareketi yaptığı gibi titreşim de yapabilir.  $\nu_0$  frekansı ile titreşen herhangi bir dipol, yalnız aynı frekanslı elektromagnetik ışınları soğurabilir veya yayabilir.  $\nu_0$  frekanslı bütün kuantumlar  $h\nu_0$  enerjisine sahiptirler. Titreşen dipol belli bir zamanda yalnız  $\Delta E = h\nu_0$  enerjisini soğurabilir. Bu durumda dipolün enerjisi  $(\nu+1/2)h\nu_0$  dan  $(\nu+1/2 +1)h\nu_0$  değerine artar. Aynı şekilde titreşen dipol belli bir zamanda yalnız  $h\nu_0$  enerjisini yayabilir. Böyle bir durumda da dipolün enerjisi  $(\nu+1/2)h\nu_0$  dan  $(\nu+1/2-1)h\nu_0$  değerine azalır. Böylece seçim kuralı  $\Delta\nu = \pm 1$  olur.

Titreşim enerjisi molekül atomlarının titreşimi ile ilgilidir ve titreşim enerji seviyelerinin aralıkları dönme enerji seviyelerine göre daha büyüktür. Bu nedenle geçişler daha yüksek frekanslarda meydana gelir. Molekül, taban titreşim enerji seviyesinde iken üst dönme enerji seviyesinde bulunabilir. Molekül bir enerji kuantumu soğurarak uyarılmış bir seviyeye geçerken aynı zamanda dönme enerji seviyesi de değişebilir.

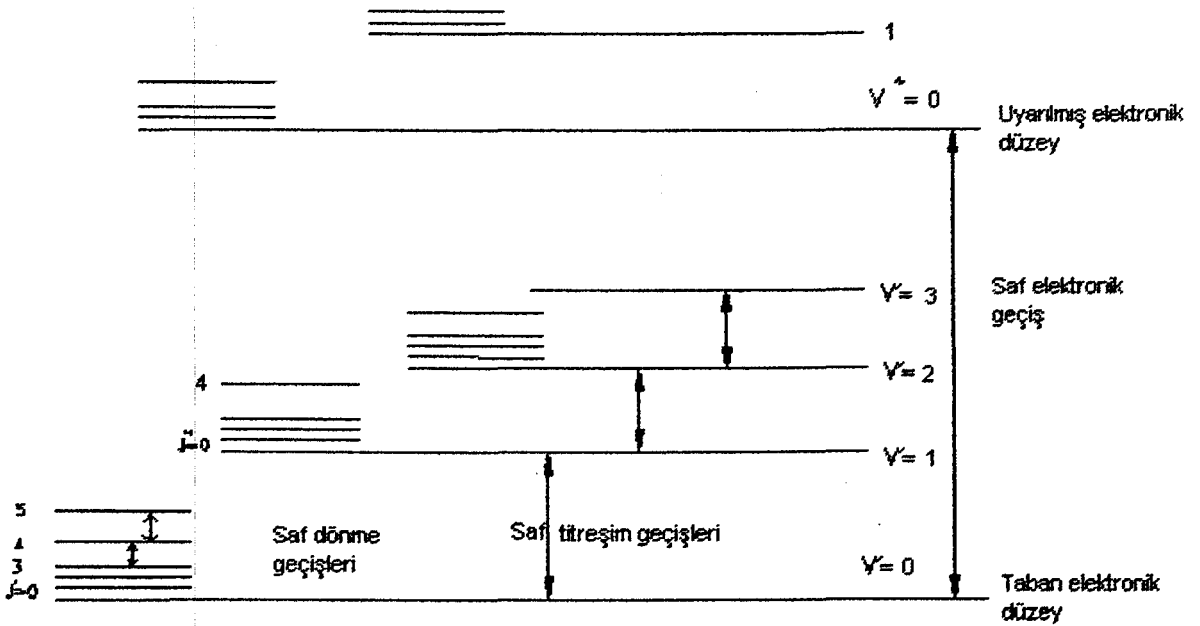


Tablo 2.1. Elektromagnetik Spektrum Bölgeleri



Bu nedenle gerçekte saf titreşim spektrumundan bahsedemeyiz. Gaz haldeki moleküllerin, titreşimsel enerji geçişleri sırasında dönme enerjileri de değişeceğinden kırmızı-altı spektrumunda titreşim bandları dönme bandları ile çoğu kez modüle olmuştur. Sıvı ve katı hallerde molekülün hareketleri kısmen veya tamamen engellendiğinden, kırmızı-altı spektrumunda dönme çizgileri gözlenmez.

Titreşim hareketlerinin enerji seviyeleri kimyasal bağın kuvvetine, kütlelerine, açılara ve titreşimin şiddetine bağlıdır. Bu yüzden titreşim enerji seviyeleri arasındaki geçişler daha yüksek frekanslarda olur. Bu geçişler  $10\text{cm}^{-1}$  ve  $10^4\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığındadır. Titreşim enerjisindeki değişimler İnfrared (IR) ve Raman spektroskopileriyle incelenir.



Şekil 2.1. İki atomlu bir molekül için titreşim, dönme ve elektronik geçişler

Elektronik enerji seviyeleri ise moleküler orbitallerin yapısına, dolu veya boş olmalarına bağlıdır. Bu yüzden elektronik enerji seviyeleri arasındaki geçişler, titreşim ve dönme seviyelerine göre oldukça uzak frekans bölgesine düşer. Bu geçişler  $10^4 \text{cm}^{-1}$  ve  $10^8 \text{cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığındadır. Moleküler elektronik durumlar daha yüksek enerjilere sahiptirler. Değerlik elektronlarının enerji düzeyleri arasındaki tipik ayrılmalar birkaç elektronvolt mertebesindedir. Elektronik enerji seviyesindeki geçişler ultraviyole ve fotoelektron (UV-VİS) spektroskopisiyle incelenir. Şekil 2.1'de dönme, titreşim ve elektronik geçişler gösterilmiştir[7].

## 2.2. Titreşim Spektroskopisi

Titreşim spektroskopisi, maddelerin kırmızı-altı ışınlarını soğurması üzerine kurulmuş olan spektroskopi bölümüdür. Aynı cins atomlardan meydana gelmiş moleküllerin (homonükleer) dışındaki bütün moleküllerin kırmızı-altı ışınlarıyla etkileşimleri ve dolayısıyla kırmızı-altı spektrumları vardır. Kırmızı-altı spektrumu vermeyen homonükleer moleküllere örnek olarak  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,..... gibi moleküller verilebilir. Titreşim spektroskopisi birbirini tamamlayan Kırmızı-altı ve Raman spektroskopisi olmak üzere iki grupta incelenir.

### 2.2.1. Kırmızı-altı Spektroskopisi

Kırmızı-altı spektroskopisi yöntemi ile kırmızı-altı bölgedeki elektromagnetik dalganın madde ile etkileşimi sonucu soğurulan ışını inceleyerek molekülün yapısı hakkında bilgi edinmekteyiz. Kırmızı-altı spektroskopisi şartlı olarak üç bölgeye ayrılmıştır[6].

Uzak kırmızı-altı bölgede ağır atomların titreşimleri ve örgü titreşimleri incelenir. Bu bölge  $200\text{-}10 \text{cm}^{-1}$  aralığındadır. Yakın kırmızı-altı bölgede molekül titreşim frekanslarının üsttonları ve harmonikleri  $12000\text{-}4000 \text{cm}^{-1}$  aralığında incelenir. Orta kırmızı-altı bölge  $4000\text{-}200 \text{cm}^{-1}$  aralığındadır. Çoğu moleküllerin titreşimi orta kırmızı-altı bölgeye düşer. Bu nedenle genellikle moleküllerin titreşim enerjileri için

orta kırmızı-altı bölge söz konusudur. Ayrıca kırmızı-altı spektroskopisinde bir titreşim frekansının gözlenebilmesi için molekülün değişen bir elektrik dipol momentinin olması gereklidir. Molekülün titreşimi sırasında değişen dipol moment ile elektromagnetik dalganın elektrik alan bileşeni etkileşir ve enerji alışverişi olur. Dolayısıyla enerji seviyeleri arasında geçişler meydana gelir. O halde geçiş olabilmesi için ;

$$\mu_{nm} = \int \Psi_n^* \mu_{nm} \Psi_m d\tau \neq 0 \quad (2.2.1)$$

olmalıdır.  $\Psi_n$  ve  $\Psi_m$  üst ve alt taban titreşim dalga fonksiyonları,  $\mu$  elektrik dipol moment,  $d\tau$  ise hacim elemanıdır. Geçiş momenti geçiş esnasındaki ışımın şiddetini belirler. Şiddet ise  $\mu_{nm}$  in büyüklüğünün karesiyle orantılıdır. Bu şiddet, klasik düşüncedeki dipol momentin titreşim genliğine karşılık gelmektedir. Benzer şekilde nasıl klasik düşüncede genliğin sıfır olduğu geçiş yasaklanmışsa, kuantum mekanişel olarak  $\mu_{nm} = 0$  olan soğurma yasaklanmıştır.

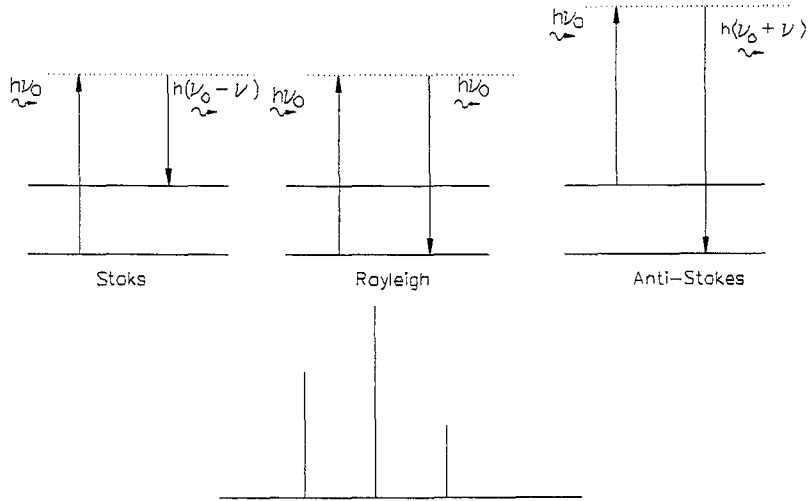
Görülüyor ki kırmızı-altı bölgede bir ışımın soğurulabilmesi için molekülün titreşim hareketi esnasında değişen bir elektrik dipol momentinin olması gerekir.

### 2.2.2. Raman Spektroskopisi

Bu spektroskopinin temelini oluşturan Raman olayı ilk olarak Hintli bilgin C.V. Raman (1928) tarafından saptanmıştır. Raman spektroskopisinde, görünür veya mor-üstü (ultraviyole) bölgede tek frekanslı (monokromatik) elektromagnetik dalganın molekül ile etkileşimi sonucunda saçılan elektromagnetik dalga incelenir. Raman'ın belirlediği gibi belli şartı yerine getiren (değişen kutuplanmaya sahip) molekül üzerine  $\nu_0$  frekanslı elektromagnetik dalga geldiğinde, saçılan dalga içerisinde  $\nu_0$ 'ın yanında molekülün kendisi için karakteristik olan  $\Delta\nu$  kadar büyük ve küçük frekanslı dalgalar da gözlenir[9].

Kuantum teori;  $\nu_0$  frekanslı monokromatik ışını  $h\nu_0$  enerjiye sahip fotonların bir akımı olarak kabul eder. Rayleigh saçılmasında gelen fotonlar molekül ile çarpışır

ve frekans değişimi olmadan saçılır(elastik saçılma). Raman saçılmasında ise, foton ile molekülün çarpışması sonucu molekülün enerji değişimi nedeniyle saçılan foton gelen fotondan farklı frekansa sahip olur(inelastik saçılma). Taban enerji düzeyinden sanal enerji düzeyine titreşimsel geçiş yapan bir molekülü örnek alırsak, saçılan foton enerjisinde  $h\nu$  miktarı bir azalma olacaktır. Saçılan fotonun enerjisi  $h(\nu_0-\nu)$  olarak belirlenir. Eğer molekül önceden uyarılmış titreşim enerji düzeyinde ise, foton ile molekül çarpışması sonucu molekül sanal enerji düzeyine geçer ve foton artan bir enerji  $h(\nu_0+\nu)$  ile saçılır. Enerjisi azalan fotonlar Stokes çizgilerine sebep olurken, enerjisi artan fotonlar Anti-Stokes çizgilerini meydana getirir (Şekil 2.2) [6].



Şekil 2.2 Raman olayının kuantum mekaniksel görüşe göre şematik açıklaması

Bilindiği gibi saçılma şiddeti bu saçılmayı oluşturan taban enerji seviyesindeki molekülün sayısına bağlıdır. Genelde taban titreşim enerji düzeyindeki molekül sayısı uyarılmış titreşim enerji düzeyindeki molekül sayısından daha fazla olduğundan Anti-Stokes çizgilerinin şiddetleri Stokes çizgilerinden daima daha zayıf olacaktır[9].

Klasik görüşe göre Raman olayı şu şekilde açıklanır. Dipol momente sahip olmayan bir molekül üzerine  $\nu$  frekanslı elektromagnetik dalga gönderildiği zaman, moleüller elektrik alan içersinde elektron ve çekirdeklere etki eden kuvvet nedeniyle deformasyona uğrar. (+) ve (-) yük merkezleri oluşur. Böylece molekülde bir

elektriksel dipol momenti meydana gelir veya başlangıçta molekülün bir elektrik dipol momenti varsa değişir.

Elektrik dipol momenti  $\mu$ , uygulanan elektrik alan ile orantılıdır[9].

$$\mu = \alpha E \quad (2.2.2)$$

Burada  $\alpha$  orantı katsayısına molekülün polarizebilitesi (kutuplanma yatkınlığı) denir. Eğer molekül üzerine  $\nu_0$  frekansında monokromatik bir elektromagnetik dalga yollanırsa, bu dalganın titreşen elektrik alanının zamana bağlı ifadesi:

$$E = E_0 \sin 2\pi\nu_0 t \quad (2.2.3)$$

olarak yazılır.(2.2.2) ve (2.2.3) eşitliklerinden, titreşen elektrik alanın etkisi ile  $\mu$  dipol moment;

$$\mu = \alpha E_0 \sin 2\pi\nu_0 t \quad (2.2.4)$$

olarak yazılır. Böylece elektromagnetik radyasyon değişen elektrik dipol meydana getirir ki, bu da frekansı, kendi titreşim frekansına eşit olan bir elektromagnetik dalga yayımlar. Bu olay “ Rayleigh Saçılması” olarak bilinir.

$\mu = \alpha E$  eşitliğinde;  $\mu$  ve  $E$  vektörlerdir. İzotropik molekül durumunda  $\mu$  ve  $E$  nin yönleri aynıdır,  $\alpha$  skalerdir. Anizotrop moleküller için belirli bir yönde elektrik alanının uygulanması farklı yönde farklı moment meydana getirir ve bu nedenle  $\alpha$  tensör olur. Genelde moleküller anizotropiktir. Molekülün üç farklı temel eksen boyunca eşit olmayan polarizebilite göz önüne alınarak  $\mu$  dipol momentinin x,y,z eksenlerindeki bileşenleri için;

$$\begin{aligned} \mu_x &= \alpha_{xx} E_x + \alpha_{xy} E_y + \alpha_{xz} E_z \\ \mu_y &= \alpha_{yx} E_x + \alpha_{yy} E_y + \alpha_{yz} E_z \\ \mu_z &= \alpha_{zx} E_x + \alpha_{zy} E_y + \alpha_{zz} E_z \end{aligned} \quad (2.2.5)$$

yazılabilir. Burada  $\mu_z$ ; z eksenı yönünde meydana gelen bir elektrik dipol momentidir.  $\alpha$  tensörü  $\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \dots, \alpha_{zz}$  gibi dokuz eleman ile belirlenmektedir.  $\alpha$  polarizebilite tensörü simetrik olduğundan,  $\alpha_{xy}=\alpha_{yx}, \alpha_{yz}=\alpha_{zy}, \alpha_{zx}=\alpha_{xz}$  olarak yazılabilir. Bu nedenle  $\alpha$  gerçekte altı eleman ile belirlenmiştir.

Molekülün dönmesi ve titreşimi ile polarizebilite katsayısı değişiyor ise,  $\mu$  dipolu hem elektrik alanın değişimi hem de  $\alpha$  katsayısının değişimi nedeniyle değişecektir. Bu değişim sırasında  $\alpha$  polarizebilite katsayısı Taylor serisine açılırsa

$$\alpha = \alpha_e + \left[ \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right]_0 Q + \frac{1}{2} \left[ \frac{\partial^2 \alpha}{\partial \alpha^2} \right]_0 Q^2 + \Lambda \quad (2.2.6)$$

olarak yazılır[6]. Burada  $\alpha_e$  denge konumundaki polarizebilitedir. Q titreşim koordinatıdır. (İki atomlu molekül için  $Q = r - r_d$  dir. Burada r = belirlenen bir andaki çekirdekler arası uzaklık,  $r_d$  = denge konumundaki çekirdekler arası uzaklıktır). Bu tür seriye açma, titreşimin çok küçük genlikle yapıldığı durumda mümkündür. Molekül v frekansı ile titreşim hareketi yapıyor ise, Q titreşim koordinatını;

$$Q = Q_0 \sin 2\pi \nu t \quad (2.2.7)$$

olarak yazabiliriz. (2.2.6) eşitliğinde küçük genlikli titreşim yaklaşımından dolayı ilk iki terim dışındakileri ihmal edebiliriz ve  $\alpha$  katsayısını;

$$\alpha = \alpha_e + \left[ \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right]_0 Q_0 \sin 2\pi \nu t \quad (2.2.8)$$

olarak yazabiliriz. (2.2.2.) ve (2.2.8) bağıntılarından elektrik dipol momentini;

$$\mu = \alpha_e E_0 \sin 2\pi \nu_0 t + E_0 \left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q_0 \sin 2\pi \nu t \sin 2\pi \nu_0 t$$

$$\mu = \underbrace{\alpha_e E_0 \sin 2\pi \nu_0 t}_I + \underbrace{(1/2) E_0 Q_0 \left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0}_{II} \left[ \underbrace{\cos 2\pi(\nu_0 - \nu) t}_{III} - \cos 2\pi(\nu_0 + \nu) t \right] \quad (2.2.9)$$

Eşitliğin sağındaki ilk terim  $\nu_0$  faktörünü içerir ve Rayleigh Saçılması olarak yorumlanır. İkinci ve üçüncü terimler ise, gelen frekans  $\nu_0$ 'a ek olarak ( $\nu_0 - \nu$  ve  $\nu_0 + \nu$ ) frekanslarını içerir. Dolayısıyla oluşan dipol moment ( $\nu_0 + \nu$ ) ve ( $\nu_0 - \nu$ ) frekansları ile de titreşir ve Raman saçılması olarak yorumlanır. Rayleigh çizgisinin şiddeti  $\alpha_e$  ile orantılıdır ve bütün Raman çizgileri şiddeti  $(\partial\alpha / \partial Q)_0$  ile orantılıdır.

Klasik teori, Stokes ( $\nu_0 - \nu$ ) ve Anti-Stokes ( $\nu_0 + \nu$ ) çizgilerinin eşit şiddette olması gerektiğini söyler. Oysa pratikte titreşimsel geçişler için sonuç böyle değildir. Kuantum mekaniksel yaklaşım Anti-Stokes çizgilerinin Stokes çizgilerinden çok daha zayıf olacağını söyler[9].

Bir molekülün titreşim frekanslarını elde etmek için belli şartlar yerine getirildiğinde hem kırmızı-altı hem de Raman spektroskopik metotları birlikte kullanılabilir. Bu iki metot genellikle birbirlerinin tamamlayıcısıdır.

Bir titreşimin kırmızı-altı ve Raman'da gözlenebilmesi için;

$$\mu_{nm} = \int \Psi_n^* \mu_{nm} \Psi_m d\tau \neq 0$$

$$\alpha_{nm} = \int \Psi_n^* \alpha \Psi_m d\tau \neq 0$$

olması gereklidir. Burada  $\Psi_n$  ve  $\Psi_m$  üst ve alt taban titreşim dalga fonksiyonları,  $d\tau$  hacim elemanı,  $\mu$  dipol moment,  $\alpha$  polarizebilite (kutuplanma yatkınlığı) dir. Yani IR aktiflik için gerekli şart molekülün titreşimi esnasında değişen bir dipol momentinin olması, Raman spektroskopisinde ise titreşim esnasında molekülün kutuplanma yatkınlığının değişmesidir. İki düzey arasındaki geçiş olasılığı  $|\mu_{nm}|^2$  ile orantılıdır[6].

IR ve Raman spektrumlarında aktiflik şartlarının farklı olması nedeniyle molekülün simetrisine bağlı olarak IR spektrumunda gözlenemeyen bazı titreşim frekansları Raman spektrumunda gözlenebilir, bunun tersi de doğru olabilir. Kırmızı-altı ve Raman spektrumları incelenerek molekülün simetrisi, dönme ve titreşim seviyeleri hakkında bilgi edinilebilir.



### 2.3. Moleküler Titreşim

Moleküldeki her bir atomun konumunu ve hareketini tanımlamak için üç kartezyen koordinat kullanılırsa, N atomlu bir molekülü tanımlamak için toplam  $3N$  kartezyen koordinat gerekecektir. Bu koordinatların tümü ( $3N$ ), sistemin serbestlik derecesini belirtir. Molekülün  $3N$  serbestlik derecesinin üçü tüm sistemin ötelenme hareketlerine, diğer üçü ise sistemin dönme hareketlerine bağlı olduğundan N atomlu molekülün titreşim serbestlik derecesi  $3N-6$  olarak bulunur. Molekül lineer ise, moleküler dönme hareketi moleküler eksene dik çizilebilen sadece iki eksen etrafında oluşabilir. Böylece lineer moleküller için 3 tam öteleme ve 2 tam dönme toplam  $3N$  serbestlik derecesinden çıkarılır ve  $3N-5$  iç titreşim serbestlik derecesi kalır.

Çok atomlu moleküllerin titreşim hareketi oldukça karışıktır. Bir molekülün titreşimini “normal titreşim” dediğimiz, molekülün bütün atomlarının aynı fazda ve aynı frekansta yaptıkları titreşim hareketi ile inceleyebiliriz. Bir moleküler sistemde her normal titreşim neticesinde titreşimsel enerji seviyeleri oluşur ve seçim kuralı uygun ise, titreşimsel enerji seviyelerindeki  $v=0 \rightarrow v=1$  geçişine karşılık gelen absorpsiyon bandı gözlenecektir. Bundan başka overtone ve kombinasyon bandları da gözlenebilir. Bu bandların şiddetleri, normal titreşim bandlarına göre daha küçüktür. Fakat bazı durumlarda bu bandların şiddetleri rezonans ile artabilir[10].

Moleküllerin yapılarının belirlenmesinde özel önem taşıyan normal titreşim kiplerini ve frekanslarını belirlemek için simetri analizi ve koordinat analizi olmak üzere iki teorik analiz yöntemi vardır[11].

#### 2.3.1. Simetri analizi

Simetri analizi yönteminde moleküler yapının simetrisi göz önüne alınır. Eksen etrafında dönme, merkezden terslenme veya düzlemde yansıma gibi bazı “işlem”ler yardımıyla molekül bir önceki durumundan ayırt edilemeyen yeni bir konuma geliyorsa molekül uygun simetriye sahiptir denir. Bundan dolayı her zaman simetri, belirli işlemlerine izin veren simetri elemanlarının varlığını gösterir.

Simetri elemanları ile en çok moleküler fizikte karşılaşmıştır[5]. Her bir simetri elemanı bir simetri işlemine bağlıdır. Tablo 2.2 de bu işlemlerin kısa açıklaması verilmiştir[10].

Tablo 2.2. Simetri elemanları ile simetri işlemlerinin kısa açıklaması ve sembolleri

Simetri Elemanları		Simetri İşlemleri
Sembol	Tanımlama	
E	Özdeşlik	360 ° dönü
$\sigma$	Simetri Düzlemi	Düzlemden yansıma
$\bar{I}$	Simetri Merkezi	Merkezden Terslenme
$C_p$	Simetri Ekseni	360/p derece eksen etrafında dönü
$S_p$	Simetrisinin dönü-yansıma eksenini	360/p derece eksen etrafında dönü ve düzlemden yansıma

Simetri işlemlerinin uygulanmasıyla molekülün en az bir noktası(kütle merkezi) yer değiştirmez. Bu nedenle, molekülün sahip olduğu tüm simetri elemanlarının oluşturduğu gruba “nokta grubu” denir. Molekülün simetri özelliklerinden yararlanılarak her nokta grubu için karakter tabloları hazırlanmıştır[6]. Bu tablolar yardımıyla simetrisi bilinen bir molekülün 3N-6 titreşiminden hangilerinin kırmızı-altı hangilerinin Raman’da gözleneceği bulunur.

### 2.3.2. Normal koordinat analizi

N atomlu bir molekülün 3N-6 normal titreşimi ve bunun neticesinde 3N-6 normal titreşim frekansı vardır. Genel olarak bir molekülün kinetik ve potansiyel enerji ifadelerini yazarak normal titreşim frekanslarını hesaplamak mümkündür.

Küçük yerdeğiştirmeler için molekülün titreşim hareketi dönmeden bağımsız olarak incelenebilir[12].

Klasik mekaniğin küçük titreşimler için verdiği çözüm kuantum mekaniği

çözümünden daha kolaydır. Harmonik osilatör yaklaşımında moleküler model, ağırlıksız yaylarla bir arada tutulan nokta kütleler takımı olarak kabul edilmektedir. Molekülün kinetik enerjisi şu şekilde verilir;

$$2T = \sum_{\alpha=1} m_{\alpha} \left[ \left( \frac{dx_{\alpha}}{dt} \right)^2 + \left( \frac{dy_{\alpha}}{dt} \right)^2 + \left( \frac{dz_{\alpha}}{dt} \right)^2 \right] \quad (2.3.1)$$

Burada x, y, z molekülün kartezyen koordinatlarda yer değiştirmesini gösterir. Kütle ağırlıklı kartezyen yerdeğiştirme koordinatı;

$$\Delta q_i = \sqrt{m_i} \Delta x_i \quad (2.3.2)$$

kullanılarak kinetik enerji ifadesi,

$$2T = \sum_{i=1}^{3N} \dot{q}_i^2 \quad (2.3.3)$$

olarak yazılabilir. Molekülün potansiyel enerjisi yalnız titreşim hareketi ile ilgilidir ve molekülün denge konumundan sapmasının bir fonksiyonudur. Bu ifade denge noktası civarında Taylor serisine açılırsa,  $V_0$  denge konumundaki potansiyel enerji değeri olmak üzere;

$$2V = 2V_0 + 2 \sum_{i=1}^{3N} \left( \frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_0 q_i + \sum_{i,j=1}^{3N} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right) q_i q_j + \text{Yüksek dereceden terimler} \quad (2.3.4)$$

elde edilir.

Denge konumunda enerjinin sıfır sečilmesi ile  $V_0$  terimi ortadan kalkar. Denge konumunda atomlar minimum enerjiye sahip olduklarından  $\partial V / \partial q_i = 0$  ve bu nedenle ikinci terimde sıfırdır. Titreřimin yeterince küçük genlikleri için yüksek dereceden terimler (kübik, kuadratik vb.) ihmal edilebilir. Bu durumda potansiyel enerji;

$$2V = \sum_{i,j=1}^{3N} f_{ij} q_i q_j \quad (2.3.5)$$

olarak yazılabilir.  $f_{ij}$  kuvvet sabiti olarak adlandırılır ve

$$f_{ij} = \left( \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 \quad (2.3.6)$$

olarak verilir. (2.3.6)'dan görüldüğü gibi  $f_{ij} = f_{ji}$  dir. Bu açıklamalar dikkate alınarak sistem için Lagrange hareket denklemleri aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_j} \right) + \frac{\partial V}{\partial q_j} = 0 \quad j = 1, 2, \dots, 3N \quad (2.3.7)$$

T ve V ifadeleri bu eşitlikte yerine yazılırsa,

$$\sum_{i=1}^{3N} \ddot{q}_i + \sum_{i,j=1}^{3N} f_{ij} q_i = 0 \quad j = 1, 2, \dots, 3N \quad (2.3.8)$$

eşitliği elde edilir. Bu ikinci dereceden  $3N$  lineer eşitliğin çözümleri;

$$q_i = A_i \cos(\lambda^{1/2} t + \varepsilon) \quad i = 1, 2, \dots, 3N \quad (2.3.9)$$

olur. Burada  $A_i$ ,  $\lambda$  ve  $\varepsilon$  uygun bir şekilde seçilen sabitlerdir. Bu çözüm (2.3.8) eşitliğinde yerine yazılırsa,

$$\sum_{i=1}^{3N} (f_{ij} - \delta_{ij} \lambda) A_i = 0 \quad j = 1, 2, \dots, 3N \quad (2.3.10)$$

bulunur. Burada  $\delta_{ij}$  Kronecker sembolüdür. Yani  $i=j$  için  $\delta_{ij}=1$  ve  $i \neq j$  için  $\delta_{ij}=0$  dir. Bunlar dikkate alındığında (2.3.10) denkleminin çözümü aşağıdaki denklemden (determinanttan) bulunabilir. Bu determinant "seküler determinant" olarak bilinir.

$$\begin{vmatrix} f_{11} - \lambda & f_{12} & \dots & f_{1,3N} \\ f_{21} & f_{32} & \dots & f_{2,3N} \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ f_{3N,1} & \dots & \dots & f_{3N,3N} - \lambda \end{vmatrix} = 0$$

Bunu basit olarak aşağıdaki gibi yazabiliriz:

$$|F - E \lambda| = 0 \quad (2.3.11)$$

F katsayıları  $f_{ij}$  olan kuvvet matrisidir. E birim matristir. Bu determinantın çözümü  $\lambda$  değerlerini verir.  $\lambda = 4\pi^2 \nu^2$  eşitliğinden,  $\nu$  molekülün normal titreşim frekansları bulunur.

3N kartezyen koordinatlı molekülün seküler determinantının çözümü ile elde edilen köklerin altısı sıfırdır. Bunlar, molekülün dönme ve ötelenme hareketlerinin sebep olduğu köklerdir. Kuvvet matrisi, köşegen dışı terimleri de içerdiğinden seküler determinantı çözmek zorlaşır. Bu nedenle gerek kinetik gerekse potansiyel enerji ifadelerini sadece değişkenin kareleri şekline sokabilecek yeni bir koordinat sistemine geçilir ki bu sistemin koordinatlarına  $Q_k$  normal koordinatlar denir. Normal koordinatlar,

$$Q_k = \sum_{i=1}^{3N} \ell''_{ki} q_i \quad k=1,2,\dots,3N \quad (2.3.12)$$

ile tanımlanır[12]. Burada  $\ell''_{ki}$  dönüşüm katsayısıdır ve  $\ell''_{ki}$ 'nin uygun seçimi ile kinetik ve potansiyel enerji şu formda yazılır:

$$2T = \sum_{k=1}^{3N} \dot{Q}_k^2 \quad 2V = \sum_{k=1}^{3N} \lambda_k Q_k^2 \quad (2.3.13)$$

Potansiyel enerji ifadesi, sadece  $Q$ 'ların karelerini kapsar, köşegen dışı terimler yoktur. Kinetik enerji ifadesi ise orijinal formunu korur. Normal koordinatlardaki bu ifadeler Lagrange hareket denkleminde yerine yazılır ise,

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial T}{\partial \dot{Q}_k} \right) + \frac{\partial V}{\partial Q_k} = \ddot{Q}_k + \lambda'_k Q_k = 0 \quad (k = 1, 2, \dots, 3N) \quad (2.3.14)$$

buluruz. Bu denklemin çözümü:

$$Q_k = K'_k \cos(\lambda'_k{}^{1/2} t + \varepsilon'_k) \quad (k=1, 2, \dots, 3N) \quad (2.3.15)$$

Burada  $K'_k$  ve  $\varepsilon'_k$  keyfi sabitlerdir. Buradan bulunan

$$v'_k = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\lambda'_k} \quad (2.3.16)$$

İfadesi normal titreşim frekansıdır.

Molekülün normal titreşim frekanslarını hesaplariken iç koordinat ve simetri koordinat sistemlerinden de faydalanılır. Genel olarak N atomlu molekül için normal titreşimlerin sayısı, ancak  $3N - 6$  dır; çünkü bir bütün olarak molekülün dönme ve ötelemesini belirtmek için üçerden altı koordinat gereklidir.

### 2.3.2 1. İç koordinatlar

İç koordinatlar atomlar arası uzaklığı ve bağlar arası açılardan değişimini, başka bir deyişle molekül atomlarının denge konumundan sapma miktarını belirler.

Tanımdan da görüldüğü gibi iç koordinatlar dönme ve ötelenmeden etkilenmez. Bu nedenle molekülün potansiyel enerjisinin yazılmasında bu koordinat sistemi tercih edilir. Kinetik enerji ise kartezyen koordinatlarda daha kolay yazıldığından iki koordinat arasındaki geçiş önemlidir.

N atomlu molekül,  $3N-6$  titreşim serbestlik derecesine sahip ise, sözünü ettiğimiz koordinatlar arası dönüşüm formülü;

$$R_i = \sum_{k=1}^{3N} B_{ik} X_k \quad i = 1, 2, \dots, 3N-6 \quad (2.3.17)$$

şeklinde yazılır. Burada  $R_i$ ;  $3N-6$  sayıda iç koordinatı olan sütun matris,  $X_k$ ;  $3N$  sayıda

kartezyen yer değiştirme koordinatını veren sütün matristir. Bu ifadeyi matris formunda aşağıdaki gibi yazabiliriz.

$$R = BX \quad (2.3.18)$$

Burada B i koordinatlarla kartezyen koordinatlar arasındaki geçiş matrisidir ve molekölün geometrisine bağlıdır. Kartezyen koordinatlarda yazılan kinetik ve potansiyel enerji bağıntıları matris formunda şöyle yazılır:

$$\begin{aligned} 2T &= \tilde{X}M\dot{X} \\ 2V &= \tilde{X}FX \end{aligned} \quad (2.3.19)$$

Burada M atomik kütlelere ve molekölün geometrisine bağlı matristir. F ise kuvvet sabiti matrisidir. (2.3.18) dönüşüm bağıntısını kullanırsak,

$$\begin{aligned} \dot{R} &= B\dot{X} \\ \dot{X} &= B^{-1}\dot{R} \end{aligned} \quad (2.3.20)$$

$$\tilde{X} = \tilde{R} \tilde{B}^{-1} \quad (2.3.21)$$

yazabiliriz. Bu eşitlikleri (2.3.19) ifadesinde yerleştirirsek,

$$\begin{aligned} 2T &= \tilde{R} \tilde{B}^{-1} M B^{-1} \dot{R} \\ 2T &= \tilde{R} G^{-1} \dot{R} \end{aligned} \quad (2.3.22)$$

$$\begin{aligned} 2V &= \tilde{R} \tilde{B}^{-1} F B^{-1} R \\ 2V &= \tilde{R} F R \end{aligned} \quad (2.3.23)$$

buluruz. Burada G, atomların kütlelerine ve molekölün geometrisine bağlı matristir ( $G = B M^{-1} \tilde{B}$ ). F i koordinatlarda kuvvet sabiti matrisidir. Lagrange Denklemi'nde (2.3.22) ve (2.3.23) kullanılırsa, seküler determinant bulunur. Ancak sadece köşegen terimlerin kalması amacıyla,

$$\begin{aligned}
2T &= \tilde{Q} E \dot{Q} \\
2V &= \tilde{Q} \Lambda Q
\end{aligned}
\tag{2.3.24}$$

yazılır. Burada  $Q$  normal koordinattır. İç koordinatlarla normal koordinatlar arasındaki geçiş matrisi  $L$  ise,

$$R=LQ \tag{2.3.25}$$

yazılabilir. (2.3.22) eşitliğini kullanarak,

$$\begin{aligned}
\tilde{Q} E \dot{Q} &= \tilde{R} G^{-1} \dot{R} \\
&= \tilde{L} \tilde{Q} G^{-1} L \dot{Q} \\
&= \tilde{Q} \tilde{L} G^{-1} L \dot{Q}
\end{aligned}
\tag{2.3.26}$$

yazabiliriz. Buradan

$$E= \tilde{L} G^{-1} L \tag{2.3.27}$$

olur. (2.3.23) eşitliğini kullanarak,

$$\begin{aligned}
\tilde{Q} \Lambda Q &= \tilde{R} F R \\
&= \tilde{L} \tilde{Q} F L Q \\
&= \tilde{Q} \tilde{L} F L Q \\
\Lambda &= \tilde{L} F L
\end{aligned}
\tag{2.3.28}$$

yazılabilir.  $\Lambda$ , köşegen elemanları  $\lambda$  olan, diğer elemanları sıfır olan matristir. (2.3.27) ve (2.3.28) ifadelerinden

$$\begin{aligned}
\tilde{L} G^{-1} L &= \tilde{L} G^{-1} = L^{-1} \Rightarrow \tilde{L} = L^{-1} G \Rightarrow L \tilde{L} = G \\
\tilde{L} F L &= \Lambda \Rightarrow L \tilde{L} F L = L \Lambda \Rightarrow G F L = L \Lambda \\
|GF - \Lambda| L &= 0
\end{aligned}
\tag{2.3.29}$$



buluruz.  $\Lambda$ 'nın elemanları  $\lambda = 4\pi^2\nu^2$  dir[13].

### 2.3.2.1. Simetri koordinatları

Simetri koordinatlarının avantajı F,G,M matrislerinin farklı simetri türlerindeki elemanlar arasındaki çarpım terimlerinin daima sıfır olmasıdır. Farklı simetri türlerindeki iki simetri koordinatı  $S_i$  ve  $S_j$  olsun. En az bir simetri işleminde bunlardan biri değişmemiş olarak kalırken diğeri işaret değiştirir.

$$S_i \xrightarrow{R} S_i$$

$$S_j \xrightarrow{R} -S_j$$

$$S_i S_j \xrightarrow{R} -S_i S_j$$

olur.  $S_i S_j$  şeklinde “çapraz” terimleri kinetik ve potansiyel enerji ifadelerinde yer almamalıdır. Çünkü bu enerjiler molekülün simetri işlemi sonunda değişmezler. Bu nedenle, seküler determinantta çapraz terimler yoktur ve bloklara ayrılmıştır. Buna köşegenleştirme adı verilir. Böylece determinant şu formu alır:

$$\begin{vmatrix} \bullet & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \bullet & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \bullet & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \bullet \end{vmatrix} = 0$$

Simetri koordinatları molekülün nokta grubunun simetri türlerine bağlı olarak, iç koordinatların lineer eşitliği olarak yazılır.

$$S = UR \tag{2.3.30}$$

Burada S; elemanları simetri koordinatları olan sütun matrisi, U; iç koordinatlar ile simetri koordinatları arasındaki ortogonal geçiş matrisi ( $U^{-1} = \tilde{U}$ ), R; elemanları iç

koordinatlar olan sütun matrisidir[10]. Kinetik enerji;

$$2T = \tilde{R} G^{-1} \dot{R} \quad (2.3.31)$$

şeklinde belirtildiğinden  $U^{-1}U$  ve  $UU^{-1}$  özdeşlik(birim) matrisini kinetik enerji eşitliğinde yazarak, simetri koordinatlarını içeren uygun bir ifade elde edilir.

$$2T = \tilde{R} U^{-1} U G^{-1} U U^{-1} \dot{R} \quad (2.3.32)$$

Burada  $\dot{S} = U \dot{R}$ ,  $\tilde{R} U^{-1} = \tilde{R} \tilde{U} = \tilde{S}$  ve  $U^{-1} = \tilde{U}$  eşitlikleri kullanılarak,

$$\begin{aligned} 2T &= \tilde{S} U G^{-1} U^{-1} \dot{S} \\ 2T &= \tilde{S} G_S^{-1} \dot{S} \end{aligned} \quad (2.3.33)$$

Yazılabilir. Burada  $G_S^{-1} = U G^{-1} U^{-1}$ 'dir. Potansiyel enerji;

$$2V = \tilde{R} F R \quad (2.3.34)$$

şeklinde yazılabilir. Burada  $\tilde{R}$  ve  $R$  iç koordinat matrisidir.  $S = UR$  ve  $U^{-1} = \tilde{U}$  eşitlikleri kullanılarak,

$$\begin{aligned} R &= U^{-1} S = \tilde{U} S \\ \tilde{R} \tilde{U} &= \tilde{R} U^{-1} \\ \tilde{R} &= \tilde{S} U \end{aligned} \quad (2.3.35)$$

yazılır. Bu durumda potansiyel enerji ifadesi şöyle yazılır;

$$\begin{aligned} 2V &= \tilde{S} U F \tilde{U} S \\ 2V &= \tilde{S} F_S S \end{aligned} \quad (2.3.36)$$

burada  $F_S = U F \tilde{U}$ 'dur.  $2T$  ve  $2V$  eşitliklerinden faydalanarak simetri koordinatlarında seküler determinant oluşturulur, ( $|G_S F_S - \Lambda| L = 0$ ) ve titreşim frekansları bulunur.

## 2.4. Katıların İnfrared Spektrumları

Moleküller arası etkileşmeler nedeniyle, kristal haldeki molekül simetrisi genel olarak gaz haldekinden daha düşüktür. Simetrilerin değişik hallerdeki farklılıkları; dejenere titreşimlerin yarılmaya neden olabilir ve kırmızı-altı inaktif titreşimleri harekete geçirebilir. Sıvı ve katı hallerde, moleküllerin serbest dönme hareketleri kısmen veya tamamen engellenir. Bu nedenle kırmızı-altı spektrumlarında dönme çizgileri gözlenemezken titreşim bantları keskin olarak gözlenir. Gaz haldeki moleküllerde ise titreşim soğurma bantları çoğu kez dönme bantları ile modüle olmuştur.

Kristal titreşim kipleri ile kristali oluşturan birim hücrenin titreşim kiplerinin aynı olduğu düşünülür. Birim hücrelerin aynı fazdaki titreşim kipleri, seçim kurallarına uygun olarak kırmızı-altı veya Raman'da gözlenebilir. Aralarında faz farkı olan özdeş titreşim kipleri gözlenemez[14]. Bu nedenle kristalin titreşim kiplerinin incelenmesi yerine birim hücrelerinin normal titreşimlerinin incelenmesi yeterli olur.

Molekülün serbest haldeki potansiyel alanı ile kristal yapıya geçtiği zamanki potansiyel alanı farklıdır. Bu farklılık kuvvet sabitlerinde değişmeye ve dolayısıyla titreşim frekanslarında kaymaya neden olur. Bu tür kaymalara “statik kayma” denir.

Molekülün kristal içindeki simetrisine “yer simetrisi” (site simetri) denir. Yer simetri etkisiyle, serbest molekül için aktif olmayan bazı titreşim kipleri aktif olabileceği gibi serbest hal için dejenere olan bazı titreşim bantlarında yarılmalar gözlenebilir. Bu tür yarılmalara “yer grup yarılmaları” denir.

N moleküle sahip bir yapıda, moleküller arası etkileşmeyi göz önüne almazsak, bu moleküllerin hepsinin frekansı özdeş olacağından titreşim kipleri N katlı dejenere dir. Moleküller arası etkileşme büyükse dejenere durum ortadan kalkar ve spektrumda yarılmalar gözlenir. Birim hücrede molekül sayısı ile ilgili yarılmalara “faktör grup” yarılmaları denir.

Yer simetrisi, molekülün nokta grubunun ve faktör grubunun bir alt grubu

olmalıdır. Kristal yapı analizlerinde bu bağıntıdan faydalanılır. Serbest molekülün simetrisi biliniyorsa, kristalin kırmızı-altı ve Raman spektrumlarının analizinden yer simetrisi bulunabilir[27].

## **2.5. Molekülün Titreşim Frekans ve Modlarını Etkileyen Faktörler**

Bir molekülün titreşim frekans ve modlarını; grup frekansları, izotopik yer değiştirme, anharmoniklik etkisi ve çiftlenim gibi faktörler etkiler. Molekülün sahip olduğu simetri özellikleri de göz önüne alınarak normal koordinat analizi yapılmak suretiyle teorik yoldan molekülün titreşim frekansları bulunabilir.

### **2.5.1. İzotop etkisi**

Moleküldeki bir atom izotopu ile yer değiştirdiğinde, molekülün şekli ve potansiyel enerji fonksiyonu ihmal edilebilecek kadar az değişir[15]. Ancak kütledeki değişim titreşim frekanslarını kaydırır. İzotopik yer değiştirme etkisinin en çarpıcı örneğine hidrojen atomlarının döteryum ile yer değiştirmesi verilebilir. Çünkü kütle iki kat arttığı için frekansta önemli bir kayma olur. Hidrojen atomlarının hareketini kapsayan titreşim frekansı, döteryum ile yer değiştirdiğinde  $1/\sqrt{2}$  faktörü kadar azalacaktır[12]. Daha karmaşık titreşimler için izotopik yer değiştirmenin frekansa etkisi çarpım veya toplam kuralları ile bulunabilir.

Eğer bir molekülde  $C^{12}$  atomu kendi izotopu olan  $C^{13}$  ile yer değiştirirse molekülün kütlede bir değişme meydana geleceğinden frekansta kayma olur. Bu örnekte olduğu gibi molekülün sadece karbon atomlarının hareketleriyle ilgili titreşim modunun frekansı değişeceğinden, söz konusu olan frekans kayması spektrum açıklamasında önemli bir kolaylık sağlar.

### **2.5.2. Anharmoniklik etkisi ( overtone ve combination)**

Harmonik osilatör modeli sadece temel titreşim frekanslarını içerir. Bu model temel titreşim frekanslarının katları olan "overtone" ve toplamı veya farkı olan

"combination" piklerinin açıklanmasında yetersiz kalır. Bu pikler potansiyel enerji fonksiyonunda üç veya daha yukarı dereceden terimlerin göz önüne alınması sonucu bulunabilir. Bu pikler temel titreşim pikinin frekanslarıysa; birinci overton piklerinin frekansları  $2\nu_1$  ve  $2\nu_2$  'dır. Aynı molekülün kombinasyon bantlarının frekansları ise  $(\nu_1 + \nu_2)$  ve  $(\nu_1 - \nu_2)$  olur. Overton bantlarının frekansları yüksek olduğu halde şiddetleri zayıftır[19]. Bu bantlar  $\Delta n=I_2$  olduğu durumlarda görülür. Bu da  $\Delta n=I_1$  şartına uymaz. Frekansları birbirine yakın iki moleküler titreşim aralarında enerji alışverişi yaparak rezonansa gelirler. Temel soğurma titreşiminin overton titreşimi ile enerji alışverişi yaptığı zamanki rezonansa "Fermi rezonansı" denir.

### 2.5.3. Çiftlenim(Coupling)

Bağ yapısı (A=X) şeklinde olduğu düşünülen bir molekülün gerilme titreşimi için  $\nu_1$  temel titreşim frekansı hesaplanmış olsun. Bu iki atomlu molekülden türetilen (X=A=X) şeklinde bağ frekansında bir şey görülmez. Ancak  $\nu_1' < \nu_1$  ve  $\nu_2' > \nu_1$  frekanslarında gerilme titreşiminin soğurma bantları gözlenir. Bunun sebebi  $AX_2$  molekülündeki titreşimlerin birbirlerini etkileyerek iki tane  $\nu_1$  frekanslı titreşimden  $\nu_1'$  ve  $\nu_2'$  frekanslı iki titreşimin meydana gelmesidir. Bu olay "çiftlenim" olarak bilinir.

Çiftlenim sonucu meydana gelen soğurma frekanslarından antisimetrik olanı hesaplanan  $\nu_1$  frekansında büyük, simetrik olanı ise küçüktür. Bir molekülde çiftlenim sonucu meydana gelen titreşimlerin frekanslarının toplamı düşünülen molekül için hesaplanan frekansın yaklaşık olarak iki katına eşittir.

$$2\nu_1 \approx \nu_1' + \nu_2' \quad (2.5.1)$$

Çiftlenim çizgisel moleküllerde en fazla, açılı moleküllerde ise açıldaki artışa bağlı olarak azalmaktadır. Dik açılı moleküllerde ise sıfırdır. Bu nedenle  $SO_2$  molekülündeki çiftlenim  $CO_2$  molekülündekine göre daha az sayıdadır. Çiftlenim;

- a) Bir atoma bağlı iki titreşim arasında,
- b) Bir molekülde frekansları birbirine çok yakın iki titreşim arasında,

görülebceği gibi

- c) Titreşim yapan merkezler arasında iki bağ uzunluğundan daha fazla bir uzaklık olduğunda,
- d) Titreşim yapan merkezler birbirine yakın olsalar bile titreşim frekansları çok farklı olduklarında görülmez.

## 2.6. Grup Frekansları

Grup frekansı, molekülün geri kalan kısmından bağımsız titreşen özel bir grubun varlığı fikrinden ortaya çıkmıştır. Aslında normal titreşimde molekülün tamamı bir salınım ortaya koyar. Bu durumda da çok atomlu moleküllerde bağımsız bir titreşim olduğu düşünülemez. Eğer bir grup, (OH, NH, NH<sub>2</sub>, CH, CH<sub>2</sub> - CH<sub>3</sub> vb) hidrojen gibi nispeten hafif veya halojen (Cl, Br, F vb) gibi nispeten ağır atomlara sahipse, bağımsız bir hareketten bahsetme imkanı doğar. Çünkü daha hafif veya daha ağır olan bu atomların titreşim genlikleri (veya hızları) aynı molekül içindeki diğer atomlarla karşılaştırıldığında, yine nispeten daha küçük veya daha büyük olacaktır[7].

Örneğin C-H kimyasal bağı, bağ çevresindeki moleküler yapının benzer olması şartıyla değişik moleküllerde aynı kuvvet sabitine, aynı elektronik yapıya sahiptir. Molekülün geri kalan kısmının etkisinin çok küçük olduğunu farz ederek, normal titreşimin ilgili bağda mevzilenmiş olduğunu ve Hooke kuralına göre atomların kütlesi ve kuvvet sabiti ile belirlendiğini düşünebiliriz.

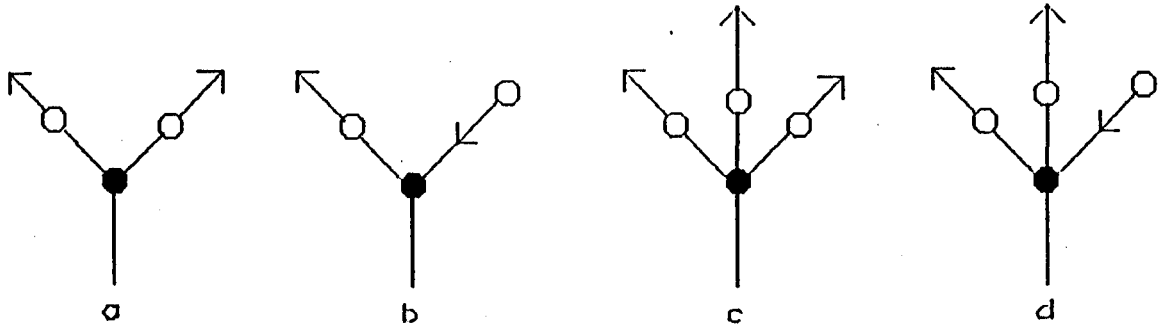
$$v = \frac{1}{2\pi c} \left( \frac{k}{\mu} \right)^{1/2} \quad (2.6.1)$$

Burada  $v$  dalga sayısı,  $k$  bağın kuvvet sabiti ve  $\mu$  iki atomun indirgenmiş kütlesidir [17]. Bazı önemli “grup” frekansları tablo 2.3’de verilmiştir[16].

Tablo 2.3 Kırmızı-altı spektrumda grup frekanslarının yaklaşık olarak belirlenmesi

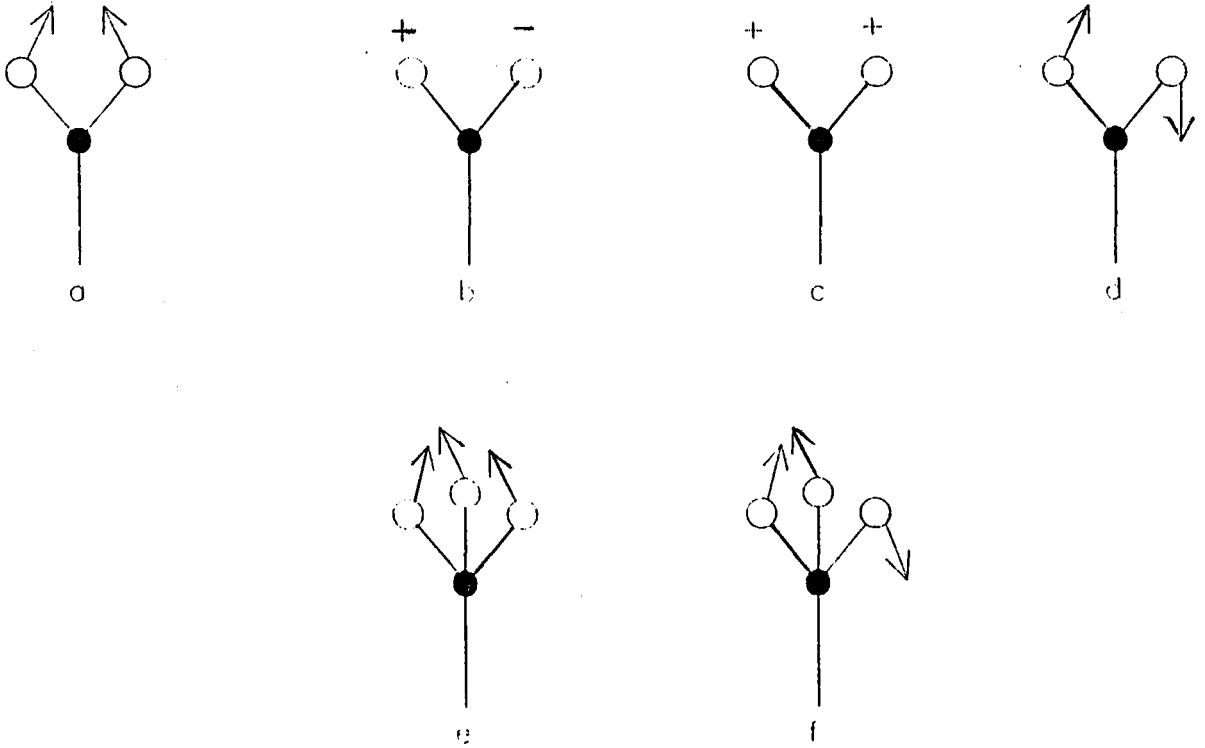
Grup	Grup frekans aralığı (cm <sup>-1</sup> )
H-O-	3500-3700
H-N>	3300-3500
H-C $\equiv$ C-	3300-3400
H-C=C<	3000-3100
H-C(aromatik)	3050-3100
H-C (alifatik)	2800-3000
H-S-	2550-4650
N $\equiv$ C-	2200-2300
-C $\equiv$ C-	2170-2270
O = C <	1700-1850
> C = C <	1550-1650
S = C <	1200
F - C < -	1100-1300
Cl - C < -	700-800
Br-C<-	500-600
I-C<-	400-500

Kovalent bağı atomlarda ilgili titreşimleri, hareket şekillerine göre gerilme (stretching) ve bükülme (bending) titreşimleri olarak iki gruba ayırabiliriz. Gerilme titreşimleri atomlar arası bağların periyodik olarak gerilme ve büzülmelerini içerir. Bükülme titreşimleri ise bağların periyodik eğilmelerini içerir. Bükülme kuvvet sabiti, gerilme kuvvet sabitinden daha küçüktür. Bu nedenle gerilme titreşiminin neden olduğu frekans bölgesi, bükülme titreşiminin neden olduğundan daha yüksek bölgededir. Aynı atoma bağlı bağların aynı anda gerildiği ve büküldüğü titreşim tipleri de mümkündür.



Şkil 2.3. Gerilme Titreşimleri

- a)  $xy_2$  simetrik gerilme
- b)  $xy_2$  asimetric gerilme
- c)  $xy_3$  simetrik gerilme
- d)  $xy_3$  asimetric gerilme



Şkil 2.4. Bükülme (deformasyon) Titreşimleri

- a)  $XY_2$  düzlemde makaslanma (scissoring)
- b)  $XY_2$  düzlem dışı bükülme (twisting)
- c)  $XY_2$  düzlem dışı sallanma (wagging)
- d)  $XY_2$  düzlem içi yana sallanma (rocking)



e)  $XY_3$  simetrik eğilme

f)  $XY_3$  asimetrik eğilme

((+) ve (-), sırasıyla kağıt düzleminin üstüne ve altına doğru olan hareketleri göstermektedir).

Aynı grubun bulunduğu çeşitli moleküllerde çevre düzeni farklı olduğundan dolayı grup frekanslarında da küçük değişimler söz konusudur[17]. Farklı tipteki  $XY_2$  ve  $XY_3$  gruplarının gerilme ve bükülme titreşimleri şekil 2.3 ve şekil 2.4 de gösterilmiştir.

Bu karakteristik grup frekanslarından molekül yapısının aydınlatılmasında yararlanır. Örneğin  $X=Y$  gerilme titreşimleri ( $C=C$ ,  $C=O$ , .... vb)  $1500-2000\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığındadır.  $C=O$  titreşimleri ketonlarda  $1870-1540\text{cm}^{-1}$ , amidlerde ise  $1630-1700\text{cm}^{-1}$  aralığındadır.  $X\equiv Y$  gerilme titreşimleri ise  $2000-2300\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığındadır ( $C\equiv C$ ,  $C\equiv N$ , ... vb). Bu şekildeki bir çok organik ve inorganik grupların frekansları belirlidir ve tablolar yardımıyla bulunabilir.

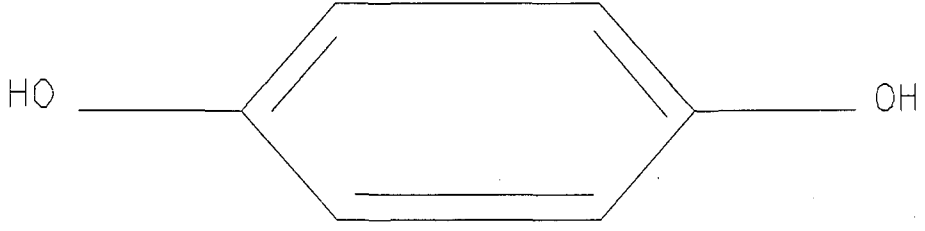
### 3. MATERYAL VE METOT

#### 3.1. Klatrat

Latince "Clathratus" kelimesinden türetilen "Clathrate" kelimesi kafesli yapıda olan kimyasal maddelere verilen genel bir addır. Klatrat iki bileşenli moleküler bir yapıdır. Böyle bir bileşikte bileşiği meydana getiren bileşenlerden birisi içinde boşluk oluşturan ana örgü (konak) diğeri ise bu boşluk içine yerleşen konuk moleküllerdir. Bu konuk moleküllerle konak molekülleri arasında kimyasal bir bağ yoktur. Konaktaki boşlukların tamamının konuk moleküller ile doldurulması mümkün olmadığı gibi gerekli de değildir. Bu sebeple bir klatratatta konuk moleküllerin konak atomlarına oranı her zaman ve her yerde aynı değildir[2]. Konuk moleküller klatrata uygulanan, ısıtma, ezme, vakumlama gibi işlemler neticesinde ana örgüdeki boşlukları terk edebilir.

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

Karbondioksitli hidrokinon klatratı bilinen ilk klatratdır[18]. Hidrokinon moleküllerinin hidrojen bağları ile birbirine bağlanıp ve bunların birbiri içinden geçmesiyle üç boyutlu aynı yapı ve aynı özellikte iki kristal örgü meydana gelir. Konuk molekül olan SO<sub>2</sub> molekülleri iki kristal örgü arasında oluşan boşluklara yerleşmektedir. Hidrokinon klatratının ilkönce bir kimyasal bileşik olduğunun düşünülmesinden, söz konusu klatratın ezilmesi sırasında kükürtdioksit kokusunun ortaya çıkmasıyla vazgeçilmiştir. Çünkü kimyasal bileşiği meydana getiren moleküllerden herhangi birinin ezme, ısıtma gibi mekanik işlemler neticesinde bileşikten ayrılıp, uzaklaşması mümkün değildir. Kükürtdioksitli hidrokinon klatratının yapısı Powell tarafından 1947 yılında ortaya atılmıştır. Şekil 3.1'de Hidrokinon molekülünün yapısı görülmektedir.



Şekil 3.1. Hidrokinon Molekülünün Yapısı

Hofmann tipi klatratlar ilk defa 1897 yılında Hofmann ve Küsser tarafından sentezlenmiştir. Genel formülü  $M(NH_3)_2Ni(CN)_4 \cdot 2G$  şeklindedir. Bu formülde M iki değerlikli bir geçiş metalini, G' de anilin benzen, ... gibi konuk molekülleri göstermektedir. Hofmann klatratlarında  $Ni(CN)_4^{2-}$  anyonları  $ML_2^{2+}$  kationları ile çevrelenerek  $[M-Ni(CN_4)]_\infty$  polimerik tabakalarını oluşturmaktadır. L ligand grupları ( $NH_3$ ) bu polimerik tabakanın altında ve üstünde yer almaktadır. Ni atomu düzgün karesel düzende dört  $CN^-$  anyonunun karbon atomu ve iki ligand molekülünün azotu ile çevrili oktahedral yapıdadır[21]. Şekil 3.2.'de Ni-Ni Benzen klatratının yapısı şematik olarak gösterilmiştir.

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

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

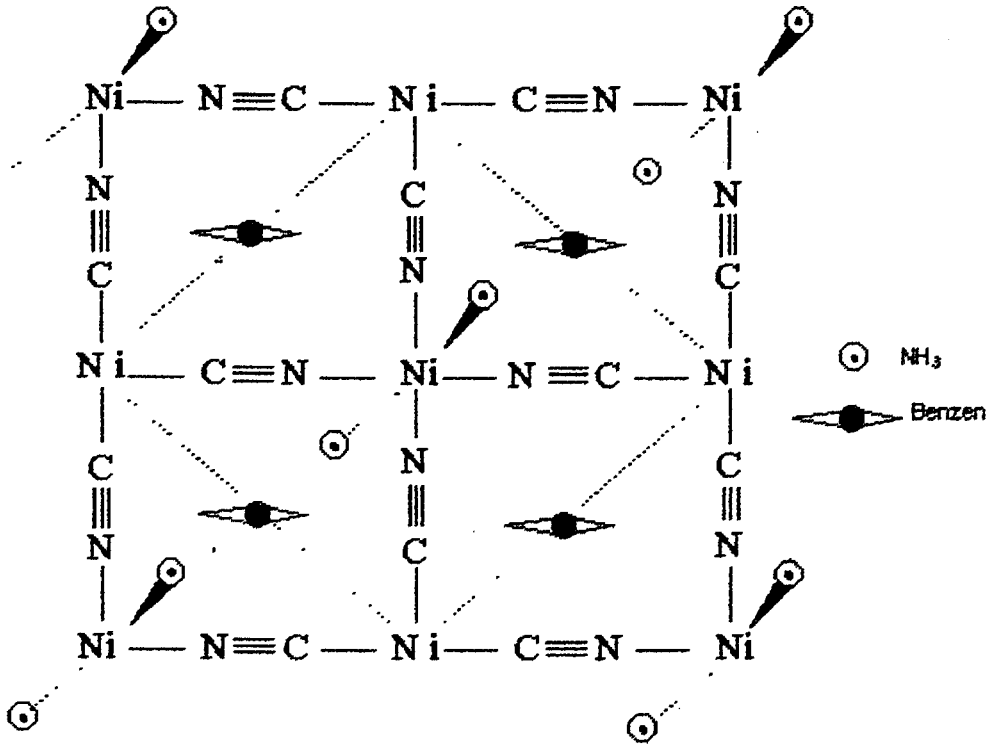
M': Ni, Pd, Pt, Cd, Hg

L: İki tane tekdişli ya da bir tane çiftişişi ligand molekülü

G: Benzen, anilin gibi konuk molekül

olmaktadır.

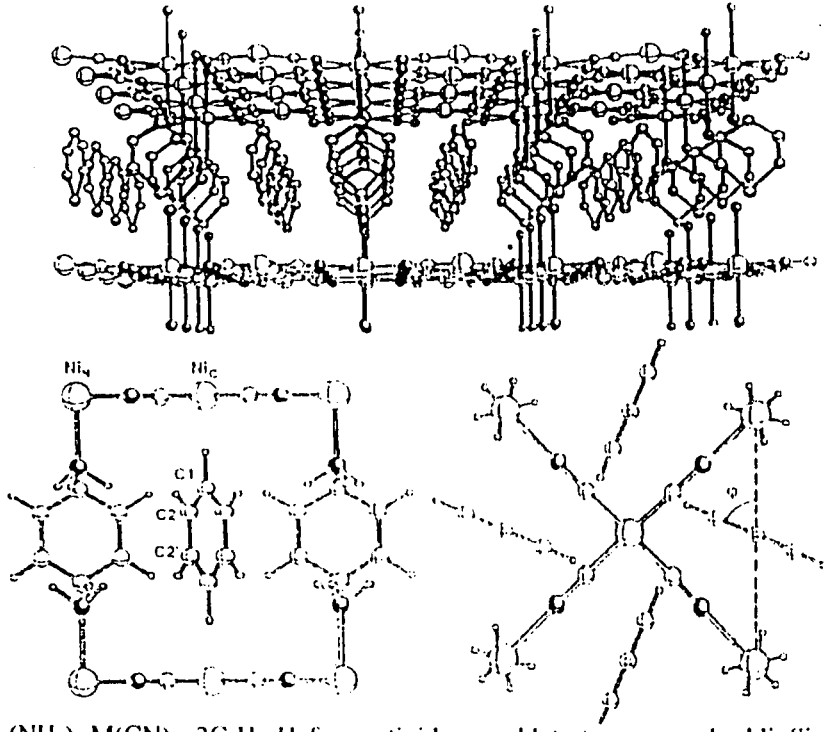
Bir klatratda ancak belirli moleküller uygun konuk moleküller olabilir. Bileşiklerde tabakalar arasındaki boşluklara su, aseton, ... gibi küçük moleküller konuk olarak girebilirler. Bu yüzden geniş ölçüde moleküller elek olarak kimyasal saflaştırmada ve izomerlerin ayrılmasında kullanılır.



Şekil 3.2. Ni-Ni benzen klatratının kristal yapısı

### 3.2. Hofmann Tipi Klatratlar

Hofmann tipi klatratlar oktahedral (6 koordinasyonlu) M ve kare düzlemsel M' metallерinin her ikisini birden kabul eden metal bileşik konakların aynı yapısal serisini verir. Şimdiye kadar bilinen konak yapılar Hofmann tipi benzen klatrat gibi eş yapısaldırlar (Şekil 3.3).  $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2 \text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ [21],  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2 \text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$  ve  $\text{Mn}(\text{NH}_3)_2 \text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$  [22] klatratları için tek kristal X-ışını difraksiyon analizleri yapılmıştır.



Şekil 3.3.  $M(NH_3)_2M(CN)_4 \cdot 2C_6H_6$ , Hofmann tipi benzen klatratının yapısal şekli. Siyah toplar azot atomlarını, büyük beyaz toplar nikel atomlarını ve küçük beyaz toplar karbon atomlarını göstermektedir.

Metal siyanür tabakalar arasında doğrudan bir kimyasal bağ olmadığı zaman Hofmann tipi klatratın bir tür ara bileşik olduğu söylenebilir. Birim hücrenin c- boyutu veya komşu tabakalar arasındaki yapısal boşluk konuk molekülün büyüklüğüne bağlıdır. Genel olarak aynı konak için anilin klatrat en büyük c'yi pyrrol klatrat ise en küçük c'yi verir. Tablo 3.1.'de bazı sembolik örnekler listelenmiştir.

Tablo 3.1. Hofmann-tipi konakların c-boyutu veya yapısal boşluğu (Å<sup>o</sup>)

Konuk				
Konak	Pyrrol	Tiyofen	Benzen	Anilin
$Ni(NH_3)_2Ni(CN)_4$	7.98	8.07	8.277	9.33
$Cu(NH_3)_2Ni(CN)_4$	7.97	8.09	8.360	8.81
$Cd(NH_3)_2Ni(CN)_4$	8.13	8.22	8.317	8.66
$Cd(NH_3)_2Pd(CN)_4$	....a	....	8.38	8.65
$Cd(en)_2Ni(CN)_4$	7.861	7.90	8.056	9.33

a) Belirlenmemiş

b) Hofmann-cn-tipi klatratlar için verilerin karşılaştırılması

Halojen, alkil, azot gibi büyük süstitüentli beş veya altı üyeli aromatik moleküller olan M ve M' metalleri arasındaki çift dişli CN<sup>-</sup> köprüsü içindeki Hofmann tipi klatratın yapısal boşluğu yani c- boyutu Hofmann tipi konaklarda asla doldurulamayabilir. Burada CN<sup>-</sup> köprüsünün uzunluğu Å<sup>o</sup> boyutundadır. Bilinen en

büyük konak olan  $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Pd}(\text{CN})_4$  konuk olarak florobenzen'i yapıya güçlükle hapsedebilmiştir[23].

Bifenil klatrat  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2 \text{C}_{12}\text{H}_{10}$ 'nun yapısı diğer Hofmann tipi klatratlardan biraz farklıdır. Metal siyanür tabakalar arasındaki yapısal boşluk  $12.65 \text{ \AA}$  'a kadar, yani uzay grubu 1422 ve  $z=2$  olan birim hücrenin c- boyutunun yarısı kadar uzatılır. Metal siyanür tabakalar  $(a+b)/2$  ile orantılı olacak şekilde yer değiştirir. Bunun için altı koordinasyonlu  $\text{Ni}(\text{II})$  ve kare düzlemsel  $\text{Ni}(\text{II})$ 'nın kristalin c- eksenini boyunca sıra ile düzenlenmesi gerekir.

Hofmann tipi klatratlar, konuk molekülleri er ya da geç serbest bıraktıklarından çevre koşullarında genellikle kararsızdırlar. Sadece konuk moleküller değil,  $\text{NH}_3$  ligandları bile klatratlardan ayrılabilirler. Bu nedenle  $M = \text{Cd}$  konakları tercih edilir.  $\text{CN}^-$  ve  $\text{NH}_3$ 'ün azot uçları M metallerinde zayıf bir magnetik alan oluştururlar.

### 3.2.1. Hofmann tipine benzer klatratlar

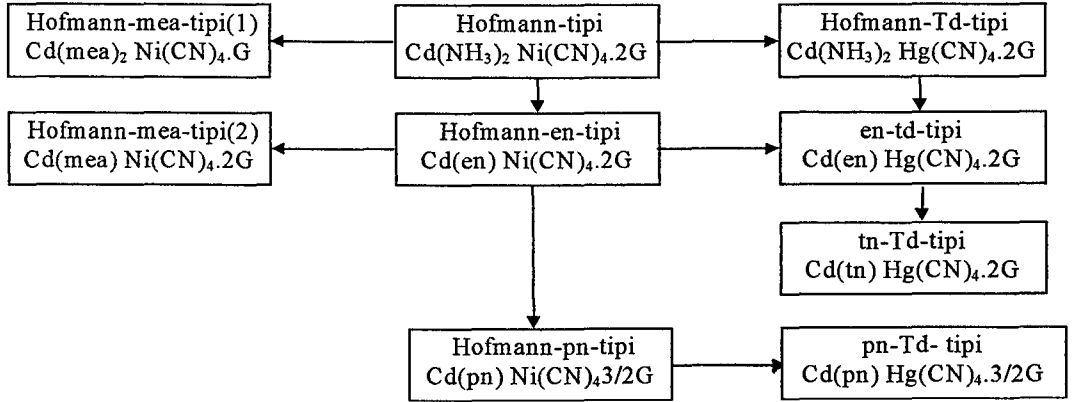
Hofmann tipi klatratların,  $M(\text{NH}_3)_2 M' (\text{CN})_4 \cdot 2 G$ , yapısal özellikleri üzerine kurulmuş benzer klatratların çeşitli serileri konak kısımların uygun yer değişimi ile elde edilmiştir. Burada;  $M$ =altı koordinasyonda çift değerli bir metali,  $M'$ =kare düzlemsel koordinasyondaki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

Bileşim formülleri Hofmann tipine benzer bir çok klatrat türetilmiştir. Bu tip klatratlar model yapılarıyla birlikte şematik olarak şekil 3.4.'de gösterilmiştir. Hofmann tipinden türetilmiş tüm konak moleküller altı koordinasyonlu metal olan  $\text{Cd}$

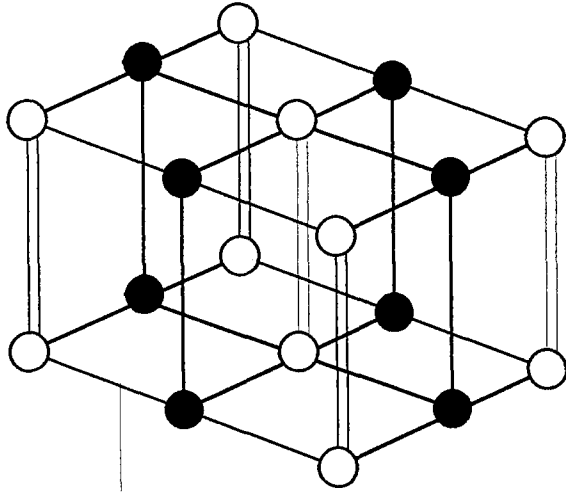
ile sınırlanmıştır[4].

Hofmann tipine benzer klatratları üretmek için üç yöntem vardır.

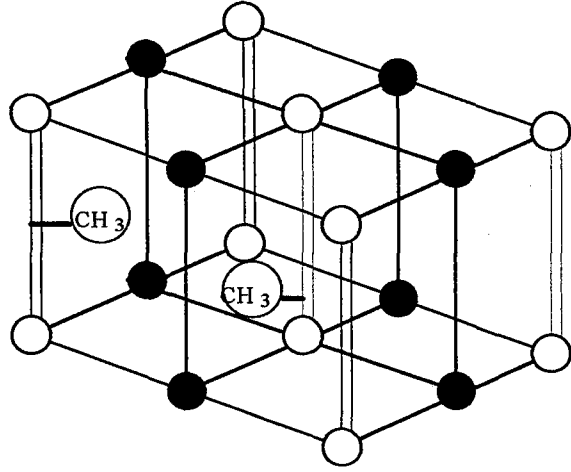
1. Bir  $\text{NH}_3$  ligand yerine en (etilendiamin), tn (trimetilendiamin), pn (propilendiamin) veya mea (monoetanoldiamin) gibi çift dişli bir ligand kullanmak.
2. Kare düzlemsel tetrasiyanometalat yerine  $\text{Cd}(\text{CN})_4$  veya  $\text{Hg}(\text{CN})_4$  gibi bir tetrahedral tetrasiyanometalat kullanmak.
3.  $\text{NH}_3$  ligand yerine süstitüe edilmiş mea gibi bir amin kullanmak. mea'nın çift dişli ligand veya tek dişli ligand gibi davrandığına dikkat edilmelidir[4].



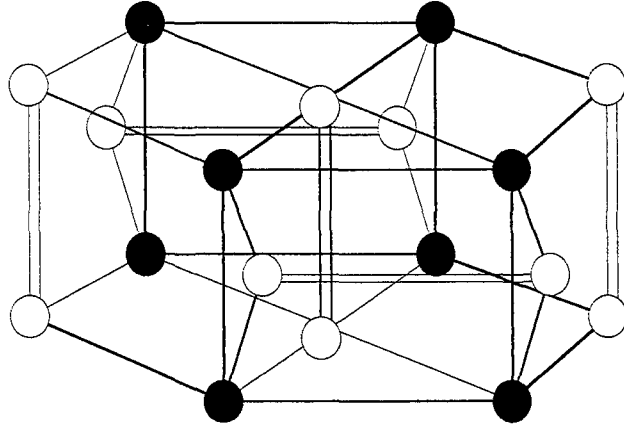
Şekil 3.4 Hofmann tipine benzer klatratların yapı modelleri



Şekil 3.5. Hofmann-tipi, Hofmann-en-tipi ve Hofmann-mea-tipi (2)klatratları[3]



Şekil 3.6. Hofmann-pn-tipi klatratlar



Şekil 3.7. Hofmann-Td-tipi ve en-Td-tipi klatratlar[3]

(Boş daire 6 koordinasyonlu Cd(=M); dolu daire kare düzlemsel veya tetrahedral Hg(=M'); boş kalan bir çift NH<sub>3</sub> ligand veya çift dişli bir ligand; kalın çizgi CN köprüsü ve ince çizgi boşluk kenarıdır.

### 3.2.1.1. Hofmann-en-tipi

Hofmann-en-tipi konak bir çift NH<sub>3</sub> ligand yerine çift dişli bir en (etilendiamin) konulmasıyla elde edilir. Bu konak metal siyanür tabakalarda bulunan Cu(II) atomları arasındaki en köprüsüyle birlikte üç boyutlu bir yapıya sahiptir. Çift dişli davranış formülü M(en)X<sub>2</sub> olup M=Cd veya Hg, X=Cl, Br veya SCN olabilir[4].

Hofmann-en-tipi klatratların c boyutları uygun Hofmann tipi Cd(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ni(CN)<sub>4</sub> . 2 G'ninkilere göre daha küçüktür. Büzülmenin nedeni tabakalar arasında bir en'nin



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

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

Benzen ve pyrrol klatratların yapı analizlerinde en'nin atomik koordinasyonunu belirlemek imkansızdır[27]. Hofmann-en-tipi konağın üç boyutlu yapısına rağmen Hofmann-en-tipi klatratlar kararsızdırlar ve çevre şartları altında Hofmann tipi klatratlar gibi konuk molekülleri serbest bırakarak ayrışırlar.

### 3.2.1.2. Hofmann-Td-tipi

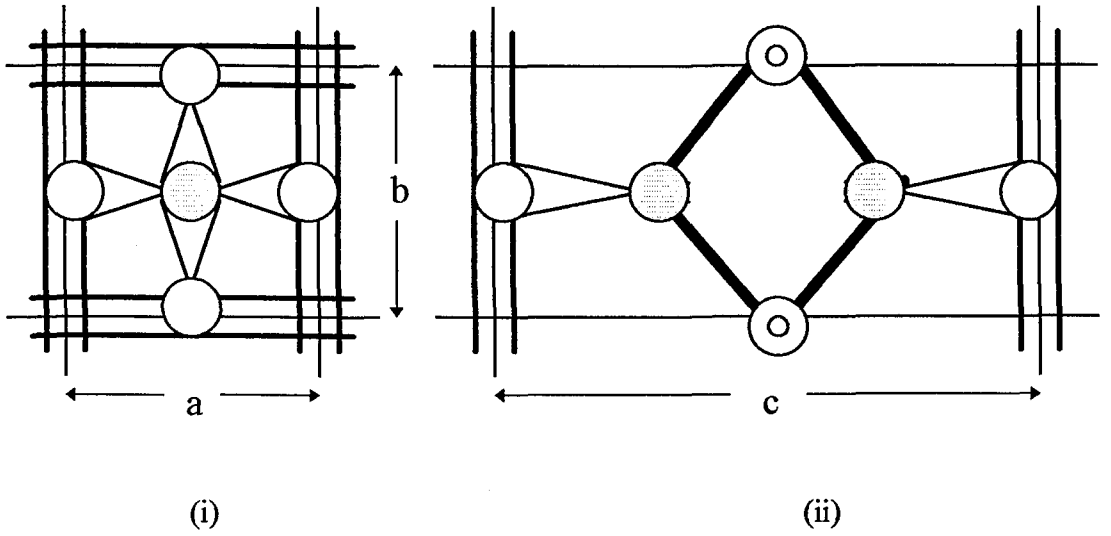
Hofmann-Td-tipi konak Hofmann tipi konaktaki kare düzlemsel tetraşyanometalat(II) yerine tetrahedral  $Cd(CN)_4$  veya  $Hg(CN)_4$  konulmasıyla elde edilir. Bu konaktaki üç boyutlu yapı tetrahedral metal ile altı koordinasyonu  $Cd(II)$  arasındaki çift dişli  $CN^-$  köprüleri ile oluşturulur.  $Cd(en)Hg(CN)_4 \cdot 2 C_6H_6$  Hofmann-Td-tipi bir yapıdır. Bu yapı triklinik bir yapıdır. Yapı aşağıdaki tetragonal boyutlara sahiptir.  $a=8.534 \text{ \AA}$   $b=8.537 \text{ \AA}$   $c=14.162 \text{ \AA}$ ;  $\alpha=90.50^\circ$   $\beta=89.20^\circ$   $\gamma=89.30^\circ$ . Bu konak yapıda konuk moleküller için iki çeşit boşluk vardır.  $\alpha$  boşluğunun Hofmann tipi ve Hofmann-en-tipi konaklardaki boşluklara benzer bir dikdörtgen kutu olduğu tahmin edilmektedir.  $\beta$  boşluğunun ise dört tetrahedral metal ile kaplanmış bir diyagonal düzlem boyunca kesilen dikdörtgen kutunun yarısının  $90^\circ$  döndürülmesiyle elde edilen bir çift prizma olduğu tahmin edilmektedir. Bu yapı şekil 3.7'de görülebilir. Konak, konuk anilin molekül için istenildiği kadar bükülebilir.

### 3.2.1.3. en-Td-tipi ve tn-Td-tipi

en-Td-tipi ve tn-Td-tipi konaklar Hofmann-Td-tipi konakta bir çift  $NH_3$  ligand yerine sırasıyla bir en ve bir tn ligandının ilavesiyle elde edilir. Çift dişli en ve tn ligandlar tetrahedral kısımların kurulduğu üç boyutlu yapıları güçlendirirler. Yapısal model şekil 3.8'de gösterildiği gibidir ve  $Cd(en)Cd(CN)_4 \cdot 2 C_6H_6$  ile temsil edilir. Bu

yapı bir tetragonal sistem içinde kristalleşir[27].tn köprüsü hapsedilmiş konuk anilin molekülü için yeterince uzundur. Fakat en köprüsü en-Td-tipi konak içinde çok kısadır.

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



Şekil 3.8. Cd(en)Cd(CN)<sub>4</sub> · 2C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> tetragonal birim hücrelerinin yapısal modeli  
(i) c-ekseni ve (ii) a-ekseni boyunca izdüşümler. Boş daire altı koordinasyonlu Cd; gölgeli daire tetrahedral Cd; ince çizgi en köprüsü koyu çizgi CN köprüsü[3].

Tetrahedral Hofmann-Td-tipi, en-Td-tipi ve tn-Td-tipi konaklar sıvı azot sıcaklığında  $\gamma$ - ışınması ile hapsedilmiş benzen moleküllerinden türetilmiş C<sub>6</sub>H<sub>7</sub> ana maddelerini stabilize eder, yani kararlı hale getirirler[4]. C<sub>6</sub>H<sub>7</sub> ana maddeleri 300 °K’den 423 °K’e kadar esr spektral yoğunluğunda herhangi bir bozulma olmaksızın uzun süre dayanırlar. 424 °K’nin üzerindeki sıcaklıklarda ise klatrat termal olarak ayrışır. Tetrahedral yapı C<sub>6</sub>H<sub>7</sub> ana maddeleri için mükemmel depolar olacak gibi gözükürler. C<sub>6</sub>H<sub>7</sub> ana maddeleri aydınlatılmış saf benzen veya organik benzen çözeltileri içinde termal olarak kararsızdırlar.

### 3.2.1.4. Hofmann-pn-tipi ve pn-Td-tipi

Metal bileşik konağın birim formülü başına konuk moleküllerin sayısı, konak olarak büyük hacimli amino ligandların alınmasıyla stokiyometrik olarak ayarlanabilir. Amino ligandlardaki büyük hacimli sübsititüentler bir konuk molekül yerine konak yapı içindeki bir boşluğu işgal ederler. Diamin ligandının büyüklüğü kontrol edilerek  $Cd(diam) M' (CN)_4 .nG$  için  $n=3/2$  ile pn- tipi serisi ve  $n=1$  ile mea-tipi serisi elde edilmiştir.

Hofmann-en-tipi ve en-Td-tipi klatratlardaki en yerine pn kullanılarak  $Cd(pn) M'(CN)_4.3/2G$  bileşimine sahip Hofmann-pn-tipi ve pn-Td-tipi klatratlar elde edilmiştir. pn-tipi için  $M'=Ni$  ve pn-Td-tipi için  $M'=Cd$  veya  $Hg$ 'dir.  $G=C_4H_5N$ ,  $C_4H_4S$  veya  $C_6H_6$  olabilir.  $3/2$  sayısı konak yapı içindeki dört boşluktan birisinin iki metil grubu tarafından işgal edildiği durumdan anlaşılır. Bu iki metil grubu konuk molekül yerine alınan iki pn molekülüne aittir. pn ligand için atomik parametreler belirlenememiştir. Her boşluk kristallografik olarak eşit olduğu için, pyrrol molekülü % 75'lik bir işgal faktörüne ve iki metil grubu bir boşlukta % 25'lik bir işgal faktörüne sahiptir.

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

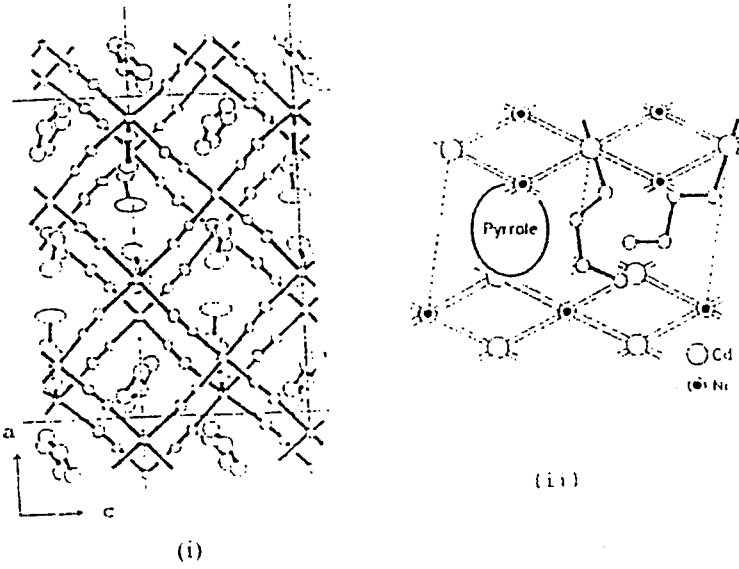
### 3.2.1.5 Hofmann-mea-tipi(1) ve Hofmann-mea-tipi(2)

mea en'deki N-C-C-N zincirine benzeyen N-C-C-O iskelet zincirine sahip olduğu için Hofmann-en-tipine benzer bir yapı ve bileşim araştırılmıştır. Bununla birlikte pyrrole klatrat,  $Cd(mea)_2Ni(CN)_4 . C_4H_5N$  bileşimini sağlayan analitik sonuçlar vermiştir. Bu sonuçlar Tablo 3.2'de gösterilmiştir.

Tablo 3.2  $\text{Cd}(\text{mea})_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$  için analitik sonuçlar yüzdesi

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

$\text{Cd}(\text{mea})_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot \text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ 'un yapısı değiştirilmiş bir Hofmann-tipi gibi görülebilir. Cd atomu, iki  $\text{NH}_3$ -azotu gibi Hofmann tipine benzer bir trans durumundaki iki mea-azotuyla çevrilidir.  $\text{Cd}(\text{mea})_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot \text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ 'un yapısı şekil 3.7'de görülmektedir. İki mea molekülü eşit değildir. Konuk pyrrol molekülü yerini bir boşluğu işgal eden mea molekül çiftleri arasında hidrojen bağları olabilir. Şekil 3.9.(ii)'de gösterildiği gibi bir boşluk bir pyrrole molekülü tarafından diğer bir boşluk ise mea moleküllerinin iki hidroksil etil grubu tarafından çevrilidir.

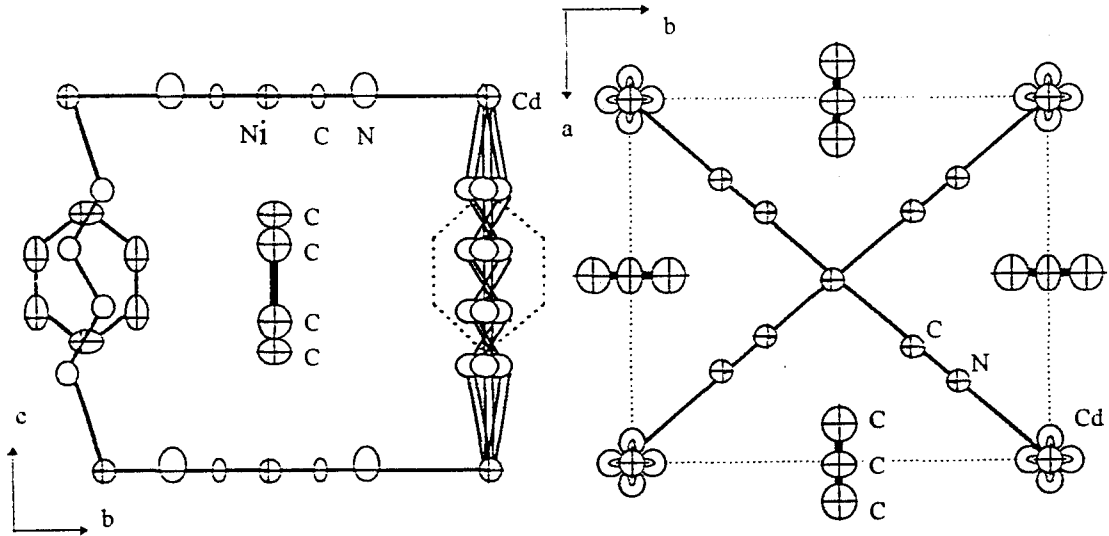


Şekil 3.9.  $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$  ile mea molekülleri tarafından işgal edilmiş boşlukların bir örnek modeli[3]

(i)b eksenli boyunca olan görüntü. (ii)  $\text{Cd}(\text{mea})_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot \text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ 'in yapısal şekli

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

Tiyofen klatrat, ilk aşamada belirlenmiş olan uzay grubunun farklı olmasına rağmen pyrrole klatratla aynıdır. Ancak benzen klatrat pyrrole ve tiyofen klatratlardan oldukça farklıdır fakat birim hücre boyutlarında Hofmann-en-tipi benzene benzer. Yapısı da şekil 3.10'de gösterildiği gibi Hofmann-en-tipi benzen klatrata benzer. Bu yapı işgal faktörü %25 olan her bir iskelet atomu için 4 eşit durum kabul edilerek çizilmiştir.



Şekil 3.10.  $Cd(meal)Ni(CN)_4 \cdot 2C_6H_6$ 'nın yapısı[3]

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

(i) mea'nin oksijen ucu bir bağlantı kenarı olarak azot ucundan daha az aktiftir.

(ii) Benzen klatrat öyle kararsızdır ki kristalleri sadece 4-5 °C deki bir dondurucuda hazırlayabiliriz. Benzen klatrat bir benzen-ksilol karışımı ile bağlantı halinde olsa bile oda sıcaklığında derhal ayrışır. Bu klatratın dayanıksızlığına ek olarak pyrrole klatratın yapısında oluşan metal siyanür tabakaların deformasyonuna dikkat edilmelidir. Benzen molekülü tek dişli mealyi konakta enklatrat edilecek kadar büyük olabilir. Çünkü metal siyanür tabakaların deformasyonu, bir boşluğa hücum eden mealyi molekülleri ile benzen molekülü arasındaki hacim dengesizliğini yok etmek için çok küçük olabilir.

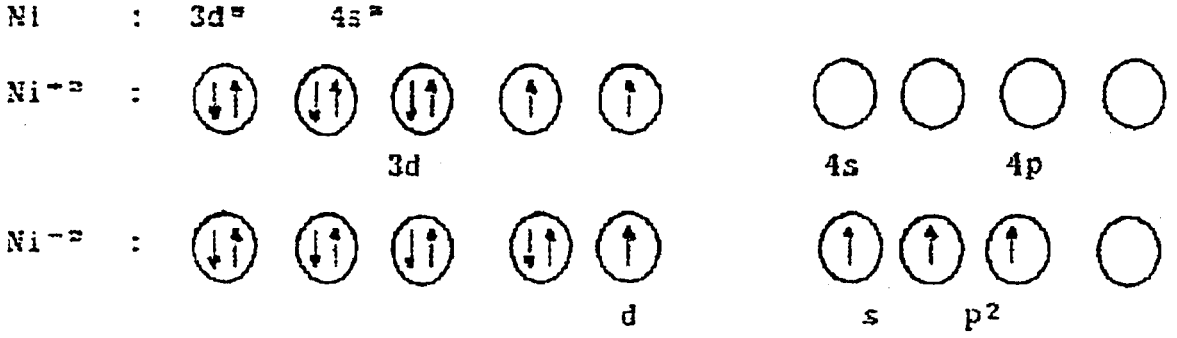
### 3.3. Ligand Alan Teorisi, Kristal Alan Teorisi

Ligand alan teorisi ve kristal alan teorisi geçiş elementi olan metal iyonlarının d orbitalleri üzerine kurulmuştur. Bir geçiş elementi katyonuna bağlı gruplara ligand denir. İşte bunların çevreledikleri katyonla karşılıklı etkileşmelerini inceleyen teoriye "Ligand-alan Teorisi" denir. Teori kristal içindeki iyonların elektron yapılarının etraflarında bulunan iyonlarla nasıl bir değişmeye uğradığının araştırılmasıyla ortaya çıkmıştır. Bu şekilde bir teoriye daha geniş bir ligand alan teorisi olan kristal alan teorisi denir.

Periyodik cetvelin ilk üç periyodundaki elementlerin yaptıkları bağlar s ve p elektronları ile olan bağlardır. Dördüncü, beşinci vb. periyotlardaki geçiş elementlerinde ise kimyasal bağ sorunu incelenirken d elektronları da göz önüne alınmalıdır. Örneğin kobalt, demir, nikel, altın, bakır gibi geçiş elementleri bağ yaparken d elektronları da rol oynamaktadır.

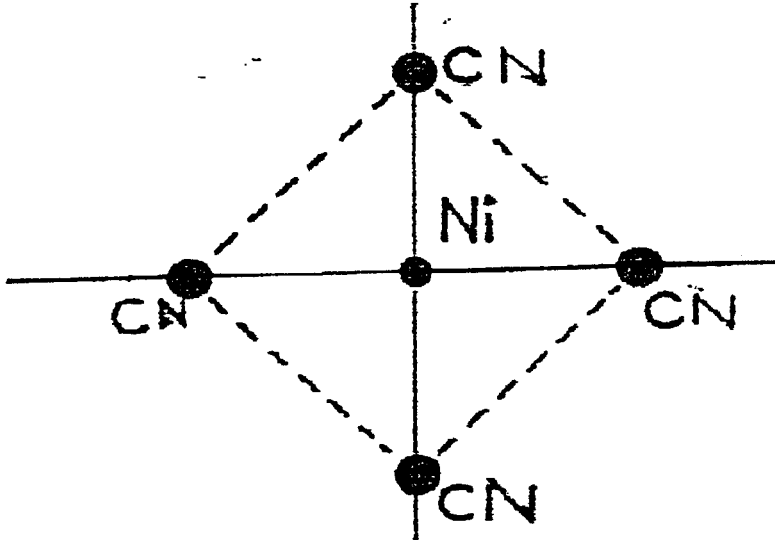
Mn, Co, Ni, Cu, Cd, ve Zn gibi geçiş elementlerinin d elektronları meydana getirdikleri bileşiklerde hibritleşmede kullanılmaktadır. Bunlardan Nikel'in yaptığı koordinasyon bileşimini ele alalım:

Nikel tetrasiyanür ( $Ni(CN)_4$ ); bu bileşikte koordinasyon sayısı 4 olup kare düzlem yapısını gösterir. Ni,  $Ni^{2+}$  ve  $Ni^{2-}$  elektron dizilişleri şöyledir.



Şekil 3.11. Nikelin d, s ve p orbitallerinin hibritleşmesi

$\text{Ni}^{2+}$  iyonunun elektron dizilişi şekil 3.11'de görüldüğü gibi  $3d^8$ 'dir.  $\text{CN}^-$  gruplarından birer elektron alıp  $\text{Ni}^{2+}$  ye katarsak  $\text{Ni}^{2+}$  elde ederiz.  $\text{Ni}^{2+}$  deki bir d, bir s ve iki p orbitalleri hibritleşirse 4 tane birbirinin aynı olan  $dsp^2$  orbitali elde edilir. Bu yeni dört orbital düzlemdeki karenin dört köşesine doğru yönelmiş olur. Dört yeni orbital ile  $\text{CN}^-$  gruplarındaki karbonların birer elektronu bağ yapar ve  $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$  kompleksleri oluşur(Şekil 3.12.)[25].



Şekil 3.12.  $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$  Kompleksinin kare düzlem yapısı[25]

## 4. DENEYSEL TEKNİK ve DÜZENEKLER

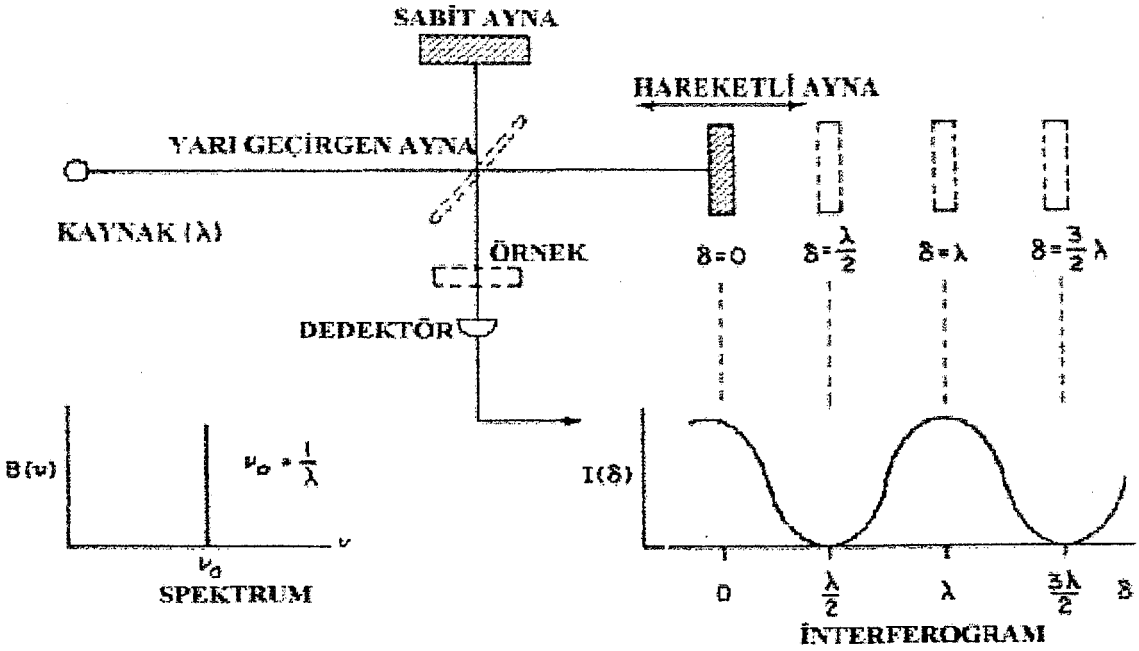
### 4.1. Kullanılan Teknik ve Düzenekler

Bu çalışmada Anadolu Üniversitesi'nde bulunan JASCO-E FT-IR(Fourier Transform İnfrared) Spektrometresi kullanılmıştır. Klatratların elementel analizleri EA-1108 analiz aleti ile yapılmıştır.

#### 4.1.1. FT-IR Spektrometresi

FT-IR spektrometrelerinde analizör, Michelson interferometresi yöntemi ile çalışır ve spektrumun oldukça küçük hafıza boyutlarına indirgeyebilen yoğun data işlem programları mevcuttur. (Şekil 4.1.)

Spektrometrenin dizaynında mevcut olan ışın bölücü, potasyum bromit alaşımıyla desteklenen çok ince germanyum film tabakasıdır. İdeal bir ışın bölücü mevcut ışığın % 50'sini yansıtır ve geri kalan % 50'sini geçirir(Şekil 4.1.)[28].



Şekil 4.1. FT-IR spektrometresinin bazı elemanlarını gösteren blok diyagram[28]



Böylece iki değişik optik yol oluşur. Birinci yolda; bölücünün arkasında sabit bir pozisyonda duran aynadan yansıyan ışının bir bölümü kaynağa yansıtılır, diğer bölümü ise dedektörün üstüne odaklanır. İnterferometrenin diğer ayağında ışın, ileri geri hareket edebilen fakat daima kendisine paralel durumda kalan bir ayna yardımıyla yansıtılır. Yansıyan ışığın bir bölümü kaynağa gönderilir, bir bölümü ise dedektöre yansıtılır. Dedektöre ulaşan enerji bu iki ışının toplamıdır[28]. Eğer ışın bölücünün merkezinden sabit konumdaki aynaya olan uzaklık, hareketli aynaya olan uzaklığa eşit ise her iki ışın eşit uzaklıkta yol almış demektir. İkinci aynanın yeri değiştirildiğinde, bu uzaklık değişir. Meydana gelen yol farkına “optik yol farkı” denir ve  $\delta$  sembolü ile gösterilir. Eğer hareketli ayna  $x$  uzaklığına yerleşmiş ise, optik yol farkı  $\delta = 2x$  olur. İnterferometrenin iki ayağındaki optik yol aynı ise ( $\delta = 0$ ), dedektöre gelen iki ışın birbirlerini kuvvetlendirecek ve dedektör sinyalinin şiddeti  $I(\delta)$  maksimum olacaktır. Optik yol farkı kaynağın dalga boyunun tam katlarına eşit olunca ( $\delta = n\lambda$ ;  $n=0; \pm 1; \pm 2; \text{vb.}$ ) interferogramda maksimum oluşur. Eğer  $\delta = (n+1/2)\lambda$  ise minimum meydana gelir. Dedektör sinyalinin şiddeti aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$I(\delta) = B(\bar{\nu}) \cos(2\pi\delta/\lambda) \quad (4.1.1.)$$

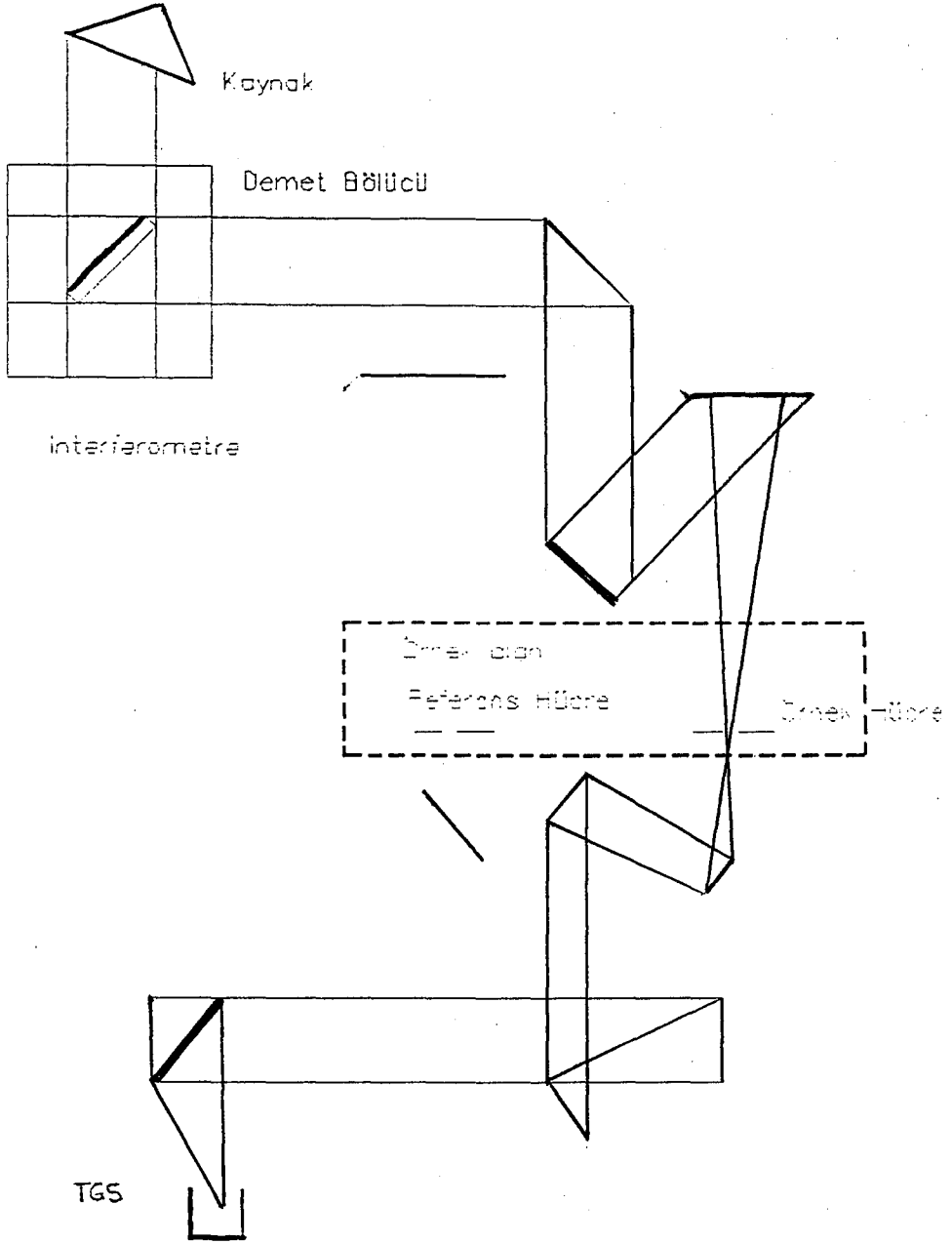
$I(\delta)$  optik yol farkının bir fonksiyonudur.  $B(\bar{\nu})$  ise kaynağın şiddetidir ve frekansın bir fonksiyonudur. Kırmızı-altı spektroskopide ( $\bar{\nu} = 1/\lambda$ ) dalga sayısını kullanmak daha uygun olduğundan,

$$I(\delta) = B(\bar{\nu}) \cos(2\pi\delta\nu) \quad (4.1.2.)$$

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

$$I(\delta) = \sum_{\nu_i=1}^{\nu} B(\bar{\nu}_i) \cos(2\pi\delta\bar{\nu}_i) \quad (4.1.3)$$

Kırmızı-altı kaynak sürekli yayın yapan bir kaynak olarak tasvir edildiği için denklemi şöyle yazabiliriz;



Şekil 4.2. Fourier Transform Spektrometresi; Işın bölücü : Özel madde üzerine kaplatılmış ince film, KBr/GeDedektör : TGS(Trigliserine sülfat), Kaynak: Clower ve Hg ark lambası

$$I(\delta) = \int_0^{\infty} B(\bar{\nu}) \cos(2\pi\delta\bar{\nu}) d\bar{\nu} \quad (4.1.4)$$

Hareketli aynanın ne kadar uzağa konabileceğine dair pratikte bir limit bulunur. Maksimum yer değişime karşılık gelen optik gecikme  $\Delta$  sembolü ile verilir. ( $\Delta = \delta_{\max}$ ) ve  $\Delta\bar{\nu} = 1/\Delta$  cm<sup>-1</sup>'dir.

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

$$B(\bar{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\delta) \cos(2\pi\delta\bar{\nu}) d\delta \quad (4.1.5)$$

Burada  $B(\bar{\nu})$ ,  $\bar{\nu}$  dalga sayısının fonksiyonu olarak spektrumun şiddetini belirtir. Fourier dönüşümü ile spektrum ve interferogram birbirine bağımlı olduğundan, bu teknik, FT-IR (Fourier transform infrared) spektroskopisi olarak bilinir. Şekil 4.2.'de FT-IR Spektrometresinin yapı analizi görülmektedir.

#### 4.1.2. Katıların İnfrared spektrumlarının alınması

Katı durumdaki örneklerin infrared spektrumları, katı maddeyi uygun bir sıvı ortamda dağıtma ilkesine dayanan "Mull tekniği" ile kaydedildi. Mull tekniğinde dağıtma ortamı olarak genellikle sıvı parafin (Nujol) kullanılır. Örnek katı maddeden 2-3 mg. alınıp agat havanda dövülür. Bunun üzerine bir iki damla Nujol damlatılıp düzenli bir karışım elde edilinceye kadar karıştırılır. Elde edilen karışım KBr diskleri arasına hava kabarcığı kalmayacak şekilde konulup pencereler sıkıştırılır. KBr 4000-385 cm<sup>-1</sup> dalga sayıları aralığında geçirgendir. Nujolun ise (2900, 1475, 1375) cm<sup>-1</sup> dalga sayılarında kuvvetli, 720 cm<sup>-1</sup> dalga sayısında ise zayıf şiddette bantları vardır. Spektrumların alınmasında sıvı parafin olarak "Nujol" (Merck, Spektroskopik) kullanılmıştır.

## 4.2. Örneklerin Elde Edilişleri

Bu çalışmada formülü  $M(\text{dahpn}) \text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot G$  ( $M=\text{Ni}, \text{Cd}$ ;  $G=\text{bifenil}, \text{naftalin}, \text{antrasen}, \text{fenantren}$ ) ile verilen Hofmann- diam- tipi klatratlar kimyasal yollardan elde edildi. Elde edilen bileşiklerin infrared spektrumları kaydedilerek titreşim frekansları tayin edildi.

Klatratların elde edilışinde kullanılan ligand madde 1-7 diaminoheptan (Merck, %98),  $\text{CdCl}_2$  (Merck, %99),  $\text{NiCl}_2$  (Merck %99) kullanılmadan önce hiçbir işleme tabi tutulmamıştır. Bileşiklerin elde edilışinde aşağıda belirtilen kimyasal sentez yolları kullanılmıştır:

i)  $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$  bileşiği aşağıda belirtilen yöntemle hazırlandı:

14.5 gr.  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  100 ml. kaynayan su içinde çözüldü. 100 ml. su içinde çözülen 7gr. KCN diğer çözeltiye damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karışım ve kabın dibindeki  $\text{Ni}(\text{CN})_2$  çökeleği Büchner süzgecine (hunisine) aktarıldı ve aşağıya bastırılarak 20 ml'lik kısımlar halinde sıcak su ile üç defa yıkandı. Artık madde ve ufak parçalara ayrılan süzgeç kağıdı da yaklaşık 10 ml. su ile yıkandı. Süzgeç kağıdı altındaki çözeltinin üstüne 15 ml. su içinde çözünen 7 gr. KCN eklendi. Karıştırılmaya devam edildi ve karışım su banyosunda tutularak suyu uçuruldu. Açık sarı renkte elde edilen  $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$  kurumaya bırakıldı.

ii)  $M(\text{dahpn}) \text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot G$  klatratı aşağıda belirtilen yöntemle hazırlandı:

1 mmol  $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ 'ün sudaki çözeltisi hazırlandı. Magnetik karıştırıcıda karıştırılırken üzerine etil alkoldeki çözeltisini hazırladığımız bifenil konuk maddesi ilave edildi ve karıştırılmaya devam edildi. Karıştırma işlemi devam ederken ligand molekül olan diamino heptan'ın etil alkoldeki çözeltisi hazırlandı ve karışıma eklendi. Son olarak sudaki çözeltileri hazırlanan 1mmol  $\text{MCl}_2$  ( $M=\text{Ni}, \text{Cd}$ ) ilavesi yapıldı. Magnetik karıştırıcı ile yaklaşık 72 saat karıştırılarak klatratlar elde edildi. Aynı işlemler naftalin, antrasen ve fenantren konuk molekülleri ile tekrarlandı.

Elde edilen klatratlar birkaç kez distile saf su, etil alkol ve eter ile yıkanarak içerisinde konuk molekül bulunan desikatörde kurumaya bırakıldı. Bileşiklerden Ni ile

yapılanı açık mavi, Cd ile yapılanı krem rengi aldıkları görüldü.

Klatratlar desikatörde birkaç gün bekletildikten sonra Mull tekniği ile spektrumları kaydedildi. Mull tekniği katı maddelerin uygun bir sıvı ortamda dağıtılması ilkesine dayanır. Dağıtma ortamı olarak genellikle sıvı parafin kullanılır. Bunlardan en çok bilineni "Nujol" dur. Elde ettiğimiz klatratların spektrumlarını almak için de Nujol kullanıldı. Nujol'un  $2900\text{ cm}^{-1}$ ,  $1475\text{ cm}^{-1}$  ve  $1375\text{ cm}^{-1}$  dalga sayılarının da kuvvetli,  $720\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısında ise zayıf şiddetle bandları bulunmaktadır.

Mull tekniği ile örneği hazırlamak için, elde edilen klatrattan 2-3 mg alınarak havanda dövüldü ve bir iki damla Nujol damlatıldı. Düzenli bir karışım elde edilinceye kadar karıştırıldı. Bu karışım KBr diskleri arasına sürüldü. İki disk arasında hava kabarcığı kalmayacak şekilde diskler sıkıştırıldı. FT-IR spektrometresi ile  $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$  aralığında spektrumları kaydedildi.

Klatrattaki bazı bandlar nujol bandları ile örtüldüğünden dolayı, bu durumu ortadan kaldırmak için bileşiklerin  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında KBr disk yöntemi ile tekrar spektrumları alındı. Bu yöntemde, elde edilen maddeden yaklaşık 1-2 mg alınarak bir miktar KBr ile birlikte agat havanda homejen bir karışım elde edilinceye kadar karıştırıldı. Elde edilen karışım kalıp içerisine yerleştirildi. Hidrolik pres yardımı ile kalıba yaklaşık 10 tonluk basınç kuvveti uygulanarak karışım şeffaf tablet haline getirildi. KBr  $4000-385\text{ cm}^{-1}$  aralığında geçirgen olduğundan dolayı dolgu maddesi olarak kullanılmıştır. EK-10' da Cd-Ni-fenantren bileşiğinin KBr disk yöntemi ile alınmış spektrumu örnek olarak konulmuştur. Diğer klatratlarında aynı şekilde spektrumları kaydedilmiş ve ilgili bandların dalga sayıları tablolarda belirtilmiştir.

## 5. BULGULAR

### 5.1. 1,7-Diaminoheptan molekülünün frekans kaymalarının incelenmesi

Yaptığımız çalışmada  $M(\text{dahpn})\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot \text{G}$  formülü ile verilen Hofmann-diam-tipi klatratlar elde edildi. Ligand olarak kullanılan dahpn molekülünün serbest haldeki titreşim frekanslarının, klatrat oluşturduktan sonraki frekansları ile farklı olduğu ve bu farklılığın bileşik oluşturması nedeniyle çevresinin değişmesinden ortaya çıktığı belirlenmiştir.

Sıvı dahpn molekülünün titreşim frekansları ve klatratlardaki dahpn molekülüne ait titreşim frekansları diğer araştırmacıların elde ettiği sonuçlarla karşılaştırılarak incelendi ve tablolar halinde sunuldu (Tablo 5.1.).

Kullandığımız ligand dahpn, koordinasyon kimyasında en çok kullanılan bileşik olan etilen diaminden  $[\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2]$  türemiştir. Bunlar çift dişli ligand olduklarından dolayı iyi bir kompleks verirler [30]. Bazı ligandlarda birden fazla yerde net yük ( $\text{C}_2\text{O}_4^{4-}$  vb.) veya yük yoğunluğu fazlalığı ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  vb.) bulunabilir. Böyle ligandlara polidentat (çok dişli) ligandlar denir. Ligand molekülümüzün çift dişli olması net yük yoğunluğunun iki yerde olmasından ileri gelir.

Bileşiminin  $\text{NH}_2$  gruplarının biçimsel tanımları metilen gruplarına tamamen benzerdir.  $\text{NH}_2$  gerilmeleri, dört izotopik tür içinde kolaylıkla tanınabilir. Çünkü tüm alifatik aminler sabit frekanstadır. İki  $\text{NH}_2$  piki, simetrik ve asimetrik formda olup zayıf bir piktir ve yüksek frekansı karakterize ederler. Sıvı dahpn'da  $3361 \text{ cm}^{-1}$  ve  $3293 \text{ cm}^{-1}$ 'de elde edilen  $\nu(\text{NH}_2)$  gerilmeleri bu durumu açıklamaktadır.  $\text{NH}_2$  antisimetrik gerilme titreşimlerinde  $15\text{-}21 \text{ cm}^{-1}$  dalga sayısı kadar düşük frekansa kayma,  $\text{NH}_2$  simetrik gerilme titreşimlerinde çok küçük frekans kaymaları gözlenmiştir. Amin gruplarındaki  $\text{NH}_2$  bükülmeleri  $1400\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$  arasında çeşitli frekanslarda olabilir. Sıvı dahpn spektrumunda  $\text{NH}_2$  bükülmesi  $1315 \text{ cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkmıştır. Klatrat oluşturduktan sonraki  $\text{NH}_2$  bükülme frekanslarında çevre değişimi nedeni ile frekans kayması olduğu gözlenmiştir. Aynı durum  $\text{CH}_2$  gerilme frekanslarında ve  $\text{NH}_2$  gerilme frekansları da gözlenmiştir.  $\text{CH}_2$  gerilme frekansları

Tablo 5.1. M-Ni-G Bileşiklerindeki 1.7-diaminoheptan (dahpn)'nın titreşim dalga sayıları (cm<sup>-1</sup>)

İşaretleme <sup>a</sup>	Sıvı dahpn	Cd-Ni-G G=Naftalin	Ni-Ni-G G=Naftalin	Cd-Ni-G G=Bifenil	Ni-Ni-G G=Bifenil	Cd-Ni-G G=Antrasen	Ni-Ni-G G=Antrasen	Cd-Ni-G G=Fenantren	Ni-Ni-G G=Fenantren
$\nu_s(\text{NH}_2)$	3361m	3339s	3354s	3349m	3352s	3351s	3346m	3353m	3351m
$\nu_s(\text{NH}_2)$	3294m	3291s	3296s	3289m	3294s	3292s	3288m	3292m	3293s
$\nu(\text{CH}_2)$	2925w	2924w	2923w		2923w	2924w	2924w	2923w	2924w
$\nu(\text{CH}_2)$	2852w	2854w	2853w	2846w	2853w	2853w	2852w	2853w	2853w
$\delta(\text{NH}_2)$	1597m	1582s	1586m	1582m	1585m	1587s	1587m	1582m	1584m
$\delta(\text{CH}_2)$	1464m	1462m	1463w	1460w	1460m	1460m	1458m	1462w	1459w
$\delta(\text{CH}_2)$	-	-	-	1436w	-	-	-	-	-
$w(\text{CH}_2)$	1389m	-	-	1404m	-	-	-	-	-
$w(\text{CH}_2)$	-	1377m	1377m	1377w	1377m	1377m	1377m	1377m	1377m
$u(\text{CH}_2)$	-	-	-	1336m	-	-	-	-	-
$u(\text{NH}_2)$	1315s	1308s	-1306s	1313s	1306m	1313s-	1311m	-	1301m
$\nu(\text{CN})$	-	1107s	-	1103s	1104s-	-	1103m	1107s	1109s
$\nu(\text{CN})$	1067s	1076s	1079s	1076s	1075s	1038s	1043m	1077s	1069s
$w(\text{NH}_2)$	-	1011s	1008s	-	1007s	1000s-	1003s	999s.sh	1002s
$r(\text{CH}_2)$	920s.sh	950s	-	905m	921s.sh	915s	912m	916s	919s.sh
$r(\text{CH}_2)$	896m-	858s	900s	856m	843s	883v	881m	870s	873s
$r(\text{CH}_2)$	724s	723s	722w	723m	722s	736s	739s	723s	722m

<sup>a</sup>[30]'dan alındı.

$\nu_s$ =Asimetrik gerilme.  $\nu_s$ =Simetrik gerilme.  $\delta$ =Bükülme.  $w$ =Düzlem dışı sallanma.  $t$ =Düzlem dışı bükülme.  $r$ =Düzlem içi yana sallanma

s=Kuvvetli m=Orta w>Zayıf sh=Omuz

klatrata oluşumu ile farklı frekanslara doğru kayma göstermiştir. Tablo 5.1`de bu durum açıkça görülmektedir.  $\text{NH}_2$  bükülmeleri  $15\text{-}20\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısı kadar düşük frekansa kaymıştır. Aynı şekilde CN gerilme bandında iskelet yapısına ait kaymalar gözlenmiştir. Sıvı dahpn spektrumunda  $1067\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen bu pikin klatratlarda farklı oluşu, dahpn molekülünün azotundan metale bağlı bir durumu sergilemektedir.

## 5.2. M-Ni-G Bileşiklerinde Siyan Gruplarının Titreşim Frekanslarının İncelenmesi

Komplekslerin tabaka yapısı, düzgün karesel düzende çevrelenmiş  $\text{Ni}(\text{CN})_4$  grubu ve metal köprülerinden oluşmuştur. Klatratların infrared spektrumunda  $\text{M-C}\equiv\text{N-Ni}$  tabaka yapısından meydana gelen titreşim bandları tablo 5.2.'de belirtilmiştir. Bu bandlar Ergun Kasap ve arkadaşları tarafından incelenmiş ve benzer titreşim frekanslarıyla karşılaştırılarak tespit edilmiştir[26]. Konuk moleküllere göre siyan gruplarının frekans değişimleri incelenmiş ve referans olarak  $\text{Na}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$  ile Cd-Ni-Bz bileşikleri alınarak siyan gruplarının titreşim frekansları ile karşılaştırılmıştır[31]. CN gerilme grubuna ait titreşim frekansının yüksek frekansa doğru kaydığı ve bütün konuk moleküllere ait bileşiklerde bu durumun gözlendiği açıkça görülmektedir. Ayrıca  $\pi(\text{NiC})$  düzlem dışı bükülme ve  $\delta(\text{NiCN})$  düzlem içi bükülme titreşim bandlarındaki kaymaların metale bağlılıktan ileri geldiği bilinmektedir.

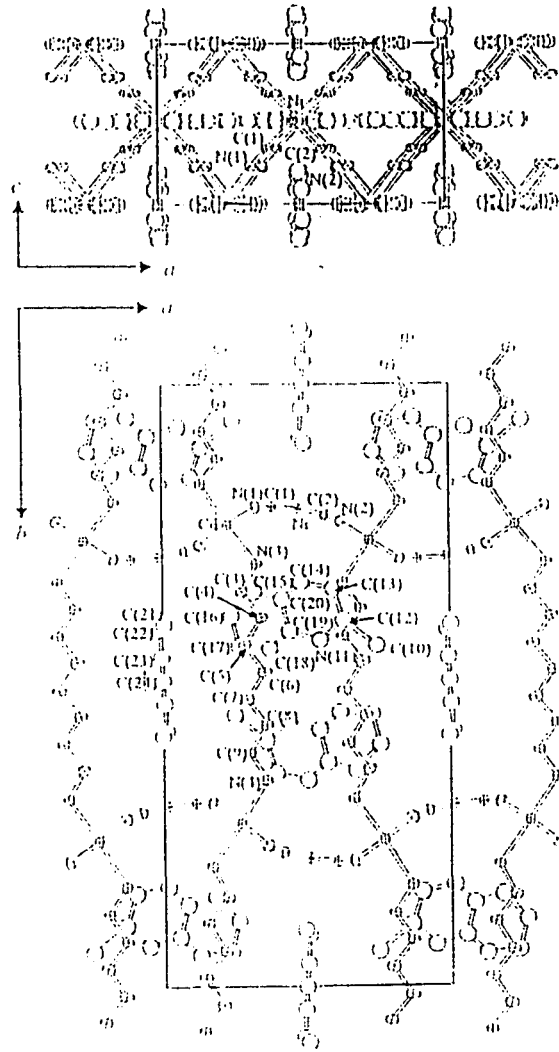
## 5.3. Hofmann-diam Tipi Klatrat Yapıları

Hofmann-diam-tipi klatratlarının konak molekülleri oluşan yeni yapıların boyutlarını belirler. Bu yapılar üç boyutlu kafes şeklinde, iki boyutlu ağ şeklinde ve bir boyutlu zincir şeklinde olabilirler[32].Etilendiamin ve onun bileşiklerinden olan diaminoheptan molekülünün yapıları şöyledir: en-metal sistemlerinin çoğu en molekülünün  $\text{NCCN}$  yapısı için sözde-sis düzenli düzlemsel beşgen yapıları içerir. Katı halde molekül trans durumundadır ve iki kristal yapısı vardır. Bu kristal yapıların titreşim spektrumları birkaç yıl önce Righini ve Califano tarafından incelenmiştir[30].



$M(\text{dahpn})_2.\text{Ni}(\text{CN})_4.n\text{G}$  formülü ile verilen Hofmann-diam-tipi klatratların yapıları Yuge ve Iwamoto tarafından incelenmiştir. Konuk moleköl olarak 2-MeC<sub>9</sub>H<sub>6</sub>N ile H<sub>2</sub>O'yu kullanmışlardır. 2-MeC<sub>9</sub>H<sub>6</sub>N konuğu ile türetilen klatratın uzaysal grubu Pbam'dır.

$[\text{Cd}(\text{tn})\text{Ni}(\text{CN})_4].0,5(\text{m-ClC}_6\text{H}_4\text{NH}_2), [\text{Cd}(\text{daptn})\text{Ni}(\text{CN})_4].5(\text{p-MeC}_6\text{H}_4\text{NH}_2)$  ile aynı yapıya sahip olduğu belirlenmiştir. Şekil 5.1 bu yapıyı göstermektedir[34].



Şekil 5.1  $[\text{Cd}(\text{dahpn})\text{Ni}(\text{CN})_4].1,5(2\text{-MeC}_9\text{H}_6\text{N})$  'nin yapısı[34]

Tablo 5.2. M-Ni-G Bileşiklerindeki CN gruplarının titreşim dalga sayıları (cm<sup>-1</sup>)

İşaretleme <sup>a</sup>	Na <sub>2</sub> Ni(CN) <sub>4</sub> <sup>a</sup>	Cd-Ni-Bz <sup>a</sup>	Cd-Ni-G G=Naftalin	Ni-Ni-G G=Naftalin	Cd-Ni-G G=Bifenil	Ni-Ni-G G=Bifenil	Cd-Ni-G G=Antrasen	Ni-Ni-G G=Antrasen	Cd-Ni-G G=Fenantren	Ni-Ni-G G=Fenantren
$\nu_1(\text{CN}), A_{1g}$	-	-		-		-	-	-	-	-
$\nu_4(\text{CN}), B_{1g}$	-	-		-		-	-	-	-	-
$\nu_8(\text{CN}), E_u$	2132	2156vs	2148s	2164m	2150m	2166m	2152s	2162m	2150m	2164m
	2128	-		-		-	-	-	-	-
$\nu_9(\text{NiC}), E_u$	543	554m,br		578s	541m	569s	581vs	578m	-	570m
$\nu_9(\text{NiC}), E_u$	-	-	537vs	517vs		517vs	521vs	-	537s	-
$\pi(\text{NiC}), A_{2u}$	448	446vw	482s	478m	469m	476vs	469s	470s	497s	473m
$\delta(\text{NiCN}), E_u$	433	425vs	422s	439m	425m	438vs	420s	436m	423s	438m

<sup>a</sup>[26]'dan alındı.

s = Kuvvetli, m=Orta, w=Zayıf v=çok

Düsey dahpn'larla köprülenmiş iki boyutlu katlar şeklindeki dizi, birinci boşluğun bağıl genişmesine ve ikinci boşluğun b-ekseni boyunca sıkışmasına neden olur. Yanlarda dört dahpn, alt ve üstten iki Ni(CN)<sub>4</sub> molekülü ile yaklaşık olarak çevrelenmiş olan genişmiş boşluk, birkaç konuğu barındırabilecek kadar büyüktür[34].H<sub>2</sub>O konuğunun oluşturduğu klatratların yapısı şekil 5.3'de verilmiştir. Yapı ortorombiktir ve uzaysal grubu Pnna'dır. Uzunlukları a=9,621 A°; b=38,925 A°; c=19,953 A°'dir[32].

Ergun Kasap ve arkadaşları tarafından incelenen klatratta ise konuk olarak naftalin, klorobenzen ve m-xilen kullanılmıştır[31].

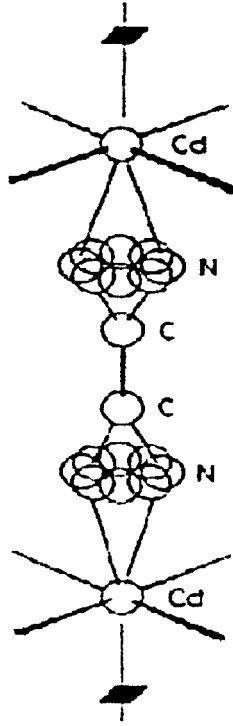
Bifenil, antrasen ve fenantren konukları ile ilk defa tarafımızca çalışılmış olup, titreşim frekanslarının diğer araştırmacılar tarafından bulunan sonuçlarla uyum içinde olduğu tespit edilmiştir. Konuk moleküllerinin farklı olması yapıların boyutlarını değiştirdiği Iwamoto T. Tarafından açıklanmıştır[32].

Cd[NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>NH<sub>2</sub>] Ni(CN)<sub>4</sub> (n=2,7) ile verilen Hofmann klatratlarını 51 defa farklı aromatik konuk ile çalışan Iwamoto ve arkadaşları elde edilen yapıların molekül şekillerini belirlemişlerdir[36]. Oda sıcaklığında Cd(en)Ni(CN)<sub>4</sub>2C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>'nin konak yapı kafeslerinde etilendiamin yapısı şekil 5.2'de verilmiştir. Şekile hidrojen atomları dahil edilmemiştir[35].

Çalıştığımız konuk molekül olan naftalin'in (C<sub>10</sub>H<sub>8</sub> M=128; F=80°) bifenilin (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; M=154; F=69°), antrasen'in (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-(CH)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; M=178; F=217°) ve fenantrenin (C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>; M=178; F=101°) atomik uzunlukları tablo 5.3.'te verilmiştir[33].

Tablo 5.3. Naftalin, bifenil, antrasen ve fenantrenin atomik uzunlukları

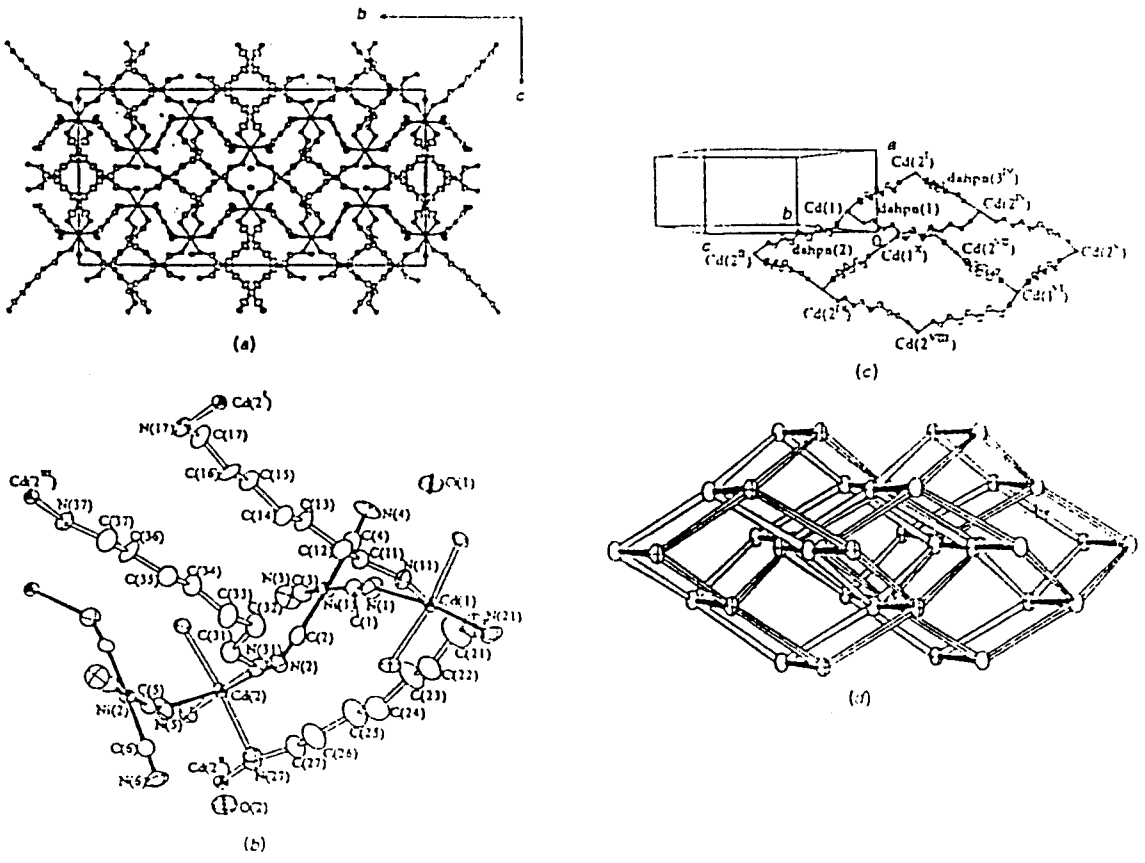
Konuk	a/A°	b/A°	c/A°
Naftalin	8,29	5,95	8,68
Bifenil	8,38	5,82	9,47
Antrasen	8,58	6,02	12,18
Fenantren	8,57	6,11	3,47



Şekil 5.2. Oda sıcaklığındaki  $Cd(en)(Ni(CN)_4)$ 'nin konak örgüdeki etilen diamin yapısı[35]

Klatrat oluşuktan sonraki titreşim dalga sayıları tablo 5.4., tablo 5.5., tablo 5.6. ve tablo 5.7.'de gösterilmiştir. Diğer araştırmacıların bulmuş oldukları sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Konuk moleküllerin serbest haldeki titreşim dalga sayıları ile klatrat oluşuktan sonraki dalga sayılarının birbirleri ile aynı frekansta oldukları görülmüştür. Bu sonuç bize konuk moleküllerin yapıda diğer moleküllerle bir kimyasal bağı olmadığını göstermektedir.

Diamino kompleksi içe nüfuz eden dört katlı ve tek bir dahpn köprüsü ile bir araya gelir. Başka bir deyişle kendiliğinden klatrat halini alan bir yapı genellikle göreceli olarak uzun demetli bir kafes için gözlenir. Bir Cd'den diğer Cd atomuna yapılan sözde-tetrahedral dahpn genişlemeleri, kafes içinde üç boyutlu ve bozuk bir elmas biçimini verir[32].



(Şekil 5.3)  $[Cd(dahpn)Ni(CN)_4] \cdot H_2O$ ' nın yapısı (a) a eksenli boyunca görüntü. (b) asimetrik durumu. (c) üç boyutlu Cd(dahpn) örgü yapısı. (d) birbirine bağlı üç boyutlu örgülerin elmas biçimi[32]

Elde edilen klatratların infrared spektrumlarına bakarsak hepsinin birbirine çok benzediklerini görürüz. Bu benzerlikler bize kompleks yapılarının  $[M-Ni(CN)_4]$ , polimerik tabakalardan oluştuğunu göstermektedir. Buna göre  $Ni(CN)_4^{2-}$  anyonları  $M-L^{+2}$  kationları ile tabaka yapısı içinde biraraya gelmektedir. Ligand molekülleri tabakaların alt ve üstünde yer almaktadır. Ni atomları düzgün karesel düzende CN grubuna ait dört karbon ile metal atomları ise CN grubunun dört azotu ile ve ligand molekülümüz olan dahpn'in CN grubunun dört azotu ile çevrilidir. Alt ve üstten  $Ni(CN)_4$  molekülü ile çevrelenmiş olan genişlemiş boşluk birkaç konuğu barındırabilecek kadar büyüktür[34].

$M(dahpn)Ni(CN)_4$  kompleksinin benzer yapısı daha önce çalışılmış olan  $M(Py)_2Ni(CN)_4$  (Akyüz S., 1973),  $M(Lu)_2Ni(CN)_4$  (Ağustoslu Ş., 1985),  $M(DEF)_2Ni(CN)_4$  (Şenyel M., 1988),  $M(DMA)_2Ni(CN)_4$  (Kürkçüoğlu G., 1992),  $M(DEA)_2Ni(CN)_4$  (Hoştut M., 1993) komplekslerinde de görülmüştür.

Tablo 5.4. M-Ni-G Bileşiklerindeki naftalinin titreşim dalga sayıları ( $\text{cm}^{-1}$ : M=Cd. Ni: G=Naftalin)

İşaretleme <sup>a</sup>	Naftalin <sup>a</sup>	Cd-Ni-G	Ni-Ni-G
$\nu_{41}, B_{3u}$	3072	3073	3072
	-	-	-
$\nu_{29}, B_{2u}$	3014	3015	3013
$\nu_{42}, B_{3u}$	2976	2977	2976
$\nu_{30}, B_{2u}$	2947	2948	2949
$\nu_{43}, B_{3u}$	1680	1681	1677
$\nu_{31}, B_{2u}$	1595	1597	1600
$\nu_{44}, B_{3u}$	1510	1513	1515
$\nu_{32}, B_{2u}$	1387	1391	1385
$\nu_{33}, B_{2u}$	1268	1270	1269
$\nu_{45}, B_{3u}$	1211	1214	1215
$\nu_{34}, B_{2u}$	1139	1139	1137
$\nu_{46}, B_{3u}$	1012	1009	1013
$\nu_{22}, B_{1u}$	957	962	958
$\nu_{47}, B_{3u}$	876	868	873
$\nu_{23}, B_{1u}$	782	785	780
$\nu_{25}, B_{2u}$	752	756	749
$\nu_{48}, B_{3u}$	618	617	618
$\nu_{24}, B_{1u}$	475	477	478

a[26]' dan alındı.

Tablo 5.5. M-Ni-G Bileşiklerindeki bifenil titreşim dalgaları ( $\text{cm}^{-1}$ : M=Cd, Ni; G=bifenil)

İşaretleme <sup>a</sup>	bifenil <sup>a</sup>	Cd-Ni-G	Ni-Ni-G
v <sub>1</sub> , B <sub>1u</sub>	3080	3083	3081
v <sub>2</sub> , B <sub>3u</sub>	3072	3075	3072
v <sub>12</sub> , B <sub>2u</sub>	3069	-	3069
v <sub>13</sub> , B <sub>2u</sub>	3068	3067	3066
v <sub>4</sub> , B <sub>3u</sub>	1597	1600	1600
v <sub>14</sub> , B <sub>2u</sub>	1570	1574	1574
v <sub>5</sub> , B <sub>3u</sub>	1482	1472	1498
v <sub>15</sub> , B <sub>2u</sub>	1432	1436	1435
v <sub>16</sub> , B <sub>2u</sub>	1383	1384	1395
v <sub>17</sub> , B <sub>2u</sub>	1283	1293	1293
v <sub>6</sub> , B <sub>3u</sub>	1176	1179	1172
v <sub>18</sub> , B <sub>2u</sub>	1156	1153	1158
v <sub>19</sub> , B <sub>2u</sub>	1074	1076	1075
v <sub>7</sub> , B <sub>3u</sub>	1040	1038	1042
v <sub>8</sub> , B <sub>3u</sub>	1008	1012	1007
v <sub>9</sub> , B <sub>3u</sub>	965	961	962
v <sub>23</sub> , B <sub>1u</sub>	903	910	910
v <sub>24</sub> , B <sub>1u</sub>	736	732	732
v <sub>25</sub> , B <sub>1u</sub>	698	691	701
v <sub>19</sub> , B <sub>2u</sub>	626	630	630
v <sub>10</sub> , B <sub>3u</sub>	609	609	608
v <sub>26</sub> , B <sub>1u</sub>	484	487	489

a[29]'den alındı.

Tablo 5.6. M-Ni-G Bileşiklerindeki antrasen titreşim dalga sayıları (cm<sup>-1</sup>: M=Cd, Ni; G= antrasen)

İşaretleme <sup>a</sup>	antrasen <sup>a</sup>	Cd-Ni-G	Ni-Ni-G
B <sub>2u</sub>	3078	3078	3078
B <sub>1u</sub>	3063	3064	3064
B <sub>1u</sub>	3044	3041	3050
B <sub>1u</sub>	3039	3039	3037
B <sub>1u</sub>	1620	1625	1622
B <sub>2u</sub>	1534	1535	1534
B <sub>1u</sub>	1456	1460	1456
B <sub>2u</sub>	1455	1453	-
B <sub>2u</sub>	1343	1344	1347
B <sub>1u</sub>	1311	1316	1318
B <sub>1u</sub>	1275	1272	1279
B <sub>2u</sub>	1169	1171	1172
B <sub>2u</sub>	1158	1162	1162
B <sub>1u</sub>	1156	1154	1152
B <sub>2u</sub>	1001	999	1005
B <sub>3u</sub>	962	963	966
B <sub>1u</sub>	908	908	908
B <sub>3u</sub>	885	881	888
B <sub>3u</sub>	730	735	732
B <sub>2u</sub>	613	617	615
B <sub>3u</sub>	471	473	478

a[20]'den alındı.



Tablo 5.7. M-Ni-G Bileşiklerindeki fenantren titreşim dalga sayıları (cm<sup>-1</sup>; M=Cd, Ni; G= fenantren)

İşaretleme <sup>a</sup>	fenantren <sup>a</sup>	Cd-Ni-G	Ni-Ni-G
A <sub>1</sub>	3093	3093	3095
B <sub>2</sub>	3082	3082	3081
B <sub>2</sub>	3070	3071	3071
A <sub>1</sub>	3063	3064	3062
A <sub>1</sub>	3057	3057	3057
A <sub>1</sub>	3045	3046	3047
A <sub>1</sub>	1595	1591	1592
B <sub>2</sub>	1497	1501	1496
B <sub>2</sub>	1461	1465	1466
A <sub>1</sub>	1443	1447	1447
A <sub>1</sub>	1250	1249	1255
B <sub>2</sub>	1038	1039	1041
B <sub>1</sub>	950	951	952
B <sub>1</sub>	871	872	871
B <sub>1</sub>	817	817	817
B <sub>1</sub>	736	738	737
B <sub>2</sub>	627	627	629
B <sub>1</sub>	498	497	500
B <sub>1</sub>	430	428	431

a[20]'den alındı

#### 5.4. Elde Edilen Klatratların Elementel Analiz Sonuçları

Bileşiklerin elementel analizleri Anadolu Üniversitesi Teknoloji Araştırma Parkında EA-1108 analiz aleti ile yapıldı. Yapı formüllerinden karbon, hidrojen ve azot miktarları hesaplandı. Hesaplanan % miktarları ile ölçülen % miktarları karşılaştırılarak değerlendirildi. Yapıya giren konuk molekülün (naftalin, bifenil, antrasen, fenantren) tek olduğu hesaplandı. Ölçülen % miktarlarının hesaplanan % miktarları ile hemen hemen aynı çıkması yapıdaki konuk molekülünün tek olduğunu göstermektedir.  $ML_2M'.nG$  formülü ile verilen Hofmann tipi klatratlarda konuk molekül (G) 1, 3/2, 2 değerlerini alabilir. Bizim elde ettiğimiz klatratlarda konuk molekülün bir tane olduğu görülmektedir. Boşlukları dolduran konuk moleküllerin diğer moleküllerle bir kimyasal bağı yoktur ve yapıyı terk edebilirler. Tablo 5.8'de elde edilen klatratların karbon, hidrojen ve azot miktarlarının hesaplanan ve ölçülen % 'leri verilmiştir.

Tablo 5.8. M(dahpn) Ni(CN)<sub>4</sub>.G ile verilen Hofmann-diam-tipi klatratların elementel analiz sonuçları (M=Ni. Cd; G=naftalin, bifenil, antrasen, fenantren)

	% Hesaplanan C	% Ölçülen C	% Hesaplanan H	% Ölçülen H	% Hesaplanan N	% Ölçülen N
Ni(C <sub>7</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> )Ni(CN) <sub>4</sub> .C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	52.56	52.85	5.46	5.92	17.51	17.45
Ni(C <sub>7</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> )Ni(CN) <sub>4</sub> .C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	54.60	55.72	5.57	5.67	16.61	16.43
Cd(C <sub>7</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> )Ni(CN) <sub>4</sub> .C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	49.36	49.10	5.04	5.30	15.01	14.96
Cd(C <sub>7</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> )Ni(CN) <sub>4</sub> .C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH) <sub>2</sub> .C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	51.45	55.88	4.84	4.78	14.40	14.27
Cd(C <sub>7</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> )Ni(CN) <sub>4</sub> .C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	51.45	51.51	4.84	4.41	14.40	14.92

## 6. SONUÇLAR

Bu çalışmada  $M(\text{dahpn}) \text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot n\text{G}$  ( $M=\text{Ni}$ ,  $\text{Cd}$ ;  $\text{G}=\text{naftalin}$ ,  $\text{bifenil}$ ,  $\text{antrasen}$ ,  $\text{fenantren}$ ) Hofmann-diam-tipi klatratlar elde edilerek, infrared spektroskopik bölgesinde incelendi. Ligand molekül olan dahpn (diaminoheptan) molekülünden ve  $\text{Ni}(\text{CN})_4$  siyan grubundan ileri gelen titreşim bandları tespit edildi. Konuk moleküllerin frekansları saptandı ve diğer araştırmacıların sonuçları ile karşılaştırıldı. Elde edilen değerlerin teorik değerler ile uyum içinde olduğu görüldü.

Bileşiklerin ligand frekanslarında klatrat oluşumu nedeniyle serbest moleküle göre kaymalar gözlemlendi. Küçük kaymaların molekülün çevresinin değişmesinden meydana geldiği saptandı.  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  gerilme titreşimindeki kaymalar ve iskelet yapısından kaynaklanan  $\nu(\text{C}-\text{N})$  gerilme titreşimin bandında görülen kaymaların metale bağlılıktan ileri geldiğini söyleyebiliriz. Frekans kaymaları  $\text{M}-\text{N}(\text{ligand})$  bağı titreşimleri ile ligandın iç titreşimleri arasındaki çiftlenim nedeniyle ortaya çıkmaktadır. Bu sonuç bize ligand molekülünün azotu ile metal atomunun doğrudan doğruya birbiriyle bağlandığını gösterir.

$\text{Ni}(\text{CN})_4$  grubuna ait karakteristik  $\nu(\text{C}-\text{N})$  ve  $\delta(\text{NiCN})$  frekans değerleri, polimerik tabaka yapısı gösteren Hofmann tipi klatratlara benzemektedir. İnfrared spektrumlarındaki benzerlikten dolayı komplekslerin  $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$  anyonlarının,  $\text{ML}^{+2}$  katyonlarıyla çevrenmesiyle  $[\text{M}-\text{Ni}(\text{CN})_4]_{\infty}$  polimerik tabakalardan oluştuğu görülmektedir. Klatratların kafes yapılarında  $\text{Ni}(\text{CN})_4$ 'deki nikel atomu düzgün karesel düzende siyan molekülüne ait dört karbon atomuyla, metal atomları ise siyan grubunun dört azotu ve ligand moleküllerinin iki azotu ile çevrilidir. Oluşan boşluk içine konuk moleküller girebilir. Konuk moleküllerin sayısı yapının çoğunluğundan oluşan diammin ligandlarının çokluğuna bağlı olarak 2'den 1'e  $3/2$  adımlarla kademeli olarak değişir.

$\text{Ni}-\text{Ni}$ -fenantren bileşiğinde yapıya ligand olarak su molekülünün girdiği tespit edildi. Bu durum EK-9 daki infrared spekturumunda  $3600 \text{ cm}^{-1}$  dalga sayısındaki pikten açıkça görülmektedir. Bu durumdaki klatratlarda  $\text{Ni}(\text{CN})_4$  düzlemleri su ligandının bulunduğu yerde çökmekte ve klatrat yapı bozulmaktadır. Bu yapı modeli

bu durumu örneklemek amacıyla alınmıştır. Diğer klatratlarda bu durum gözlenmemiştir.

Deneyler sonucunda elde edilen klatratların elementel analizleri yapıldı. Karbon, hidrojen ve oksijen miktarlarının ölçülen yüzdeleri ile hesaplanan yüzdeleri karşılaştırıldı ve tablolar halinde verildi. Bu değerler bize oluşan yapıdaki boşluklara giren konuk molekül oranını verdi.  $Ni(CN)_4$  molekülü ile çevrelenmiş boşluğun bir tane konuğu içine alabilecek kadar büyük olduğu sonucuna varıldı.

## 7. KAYNAKLAR

1. N, N dimetil formamid ve N, N dietilformamid Tetraşiyanonikel komplekslerinin IR spektroskopik bölgesinde incelenmesi, ŞENYEL, M., Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, 1988.
2. DAVIES, J.E.D., et al., *Inclusion compounds, past, present and future*, Inclusion Phenomena, 1, 3-44, 1983.
3. IWAMOTO, T., *Recent developments in the chemistry of Hofmann-type and the analogous clathrates*, J.Mol.struct., 75, 51-65, 1981.
4. IWAMOTO, T. *Past, present and future of the clathrate inclusion compounds built of cyanometallate hosts*, Journal of inc. Phenom. and Molec. Recog. in Chem., 24, 61-132, 1996.
5. CHARETTE, J.J., *Molecular Structure*, Reinhold, Newyork, 1966.
6. CHANG, R., *Basic Principles of Spectroscopy*, Mc graw-Hill Newyork, 1955.
7. NAKAMOTO, K., *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley, London, 1970.
8. BANWELL, C.N., *Fundamentals of mol. spect.*, Mc Graw-Hill, London, 1972.
9. STRAUGHAN, B.P., WALKER, S., *Spectroscopy*, volume two, Wiley and Sons, Newyork, 1976.
10. BARROW, G.M., *Introduction to Molecular Spectroscopy*, McGraw Newyork, 1962.
11. COTTON, F.A., *Chemical Applications of Group Theory*, Wiley, London, 1970.
12. WILSON, E.B., DECIUS, J.C., CROSS, P.C., *Molecular Vibrations*, Mc Graw-Hill, Newyork, 1955.
13. 2-Cl Pyridine komplekslerinin IR bölgede spektroskopik incelenmesi, BAKİLER, M., Doktora Tezi., İstanbul Üniversitesi.
14. Bazı Hofmann Tipi Klatratlar ve Pyridine Komplekslerinin IR Bölgede Spektroskopik incelenmesi, AKYÜZ, S., Doktora tezi, H.Ü. Fizik Enstitüsü, Ankara, 1973.

## KAYNAKLAR (DEVAMI)

15. HERZBERG, G., *Spectra of Diatomic Molecules*, Von Nostrand, Newyork and London, 1950.
16. BAK, B., *Elementary Introduction to Molecular Spectra*, North-Holland, 1962.
17. AVRAM, M., MATEESCU, G.H., *Infrared Spectroscopy Application in organic Chemistry*.
18. MANDERCON, L., *Non Stochiometric compounds*, Academic Press, Newyork, 1964.
19. ORGEL, L.E., *An Introduction to transition metal chems*, Wiley, London, 1960.
20. LANGHOFF, R.S., *Theoretical infrared spectra for polycyclic aromatic hydrocarbon neutrals, cations and anions*, Journal of Physics Chemistry, 100,2819-2841, 1996.
21. SASAKI, Y., *The crystal structure of diaminecadmium(II), tetra cyanonickelate(II) benzene clathrate,  $Cd(NH_3)_2Ni(CN)_4 \cdot 2C_6H_6$* , 1969.
22. KURODA, R., SASAKI, Y., *The crystal structure of a Hofmann-type clathrate,  $Mn(NH_3)_2Ni(CN)_4 \cdot 2C_6H_6$* , Acta Crystallografi, Sect.B.,30, 687-690, 1974.
23. MORITA, M., MIYOSHI, T., MIYAMATO, T., *New clathrate compounds, diamminemetal (Ni, Cu, Zn, or Cd) tetracyanopalladate(II) and tetracyanoplatinate(II)*, Bull. chem. Soc. Jpn., 40, 1556, 1967.
24. N,N Dimetiltiyofomamid Metal(II) tetresiyanononikelat komplekslerinin infrared spektroskopik bölgesinde incelenmesi, KÜRKCÜOĞLU, G., Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, 1997.
25. N,N Dimetilformamid, N,N Dimetilasetamid, N, N Dietilformamid ve N, N Dietilasetamid tetrasiyanonokadmiyum komplekslerinin IR spektroskopik bölgesinde incelenmesi, KARTAL, Z., Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, 1994.

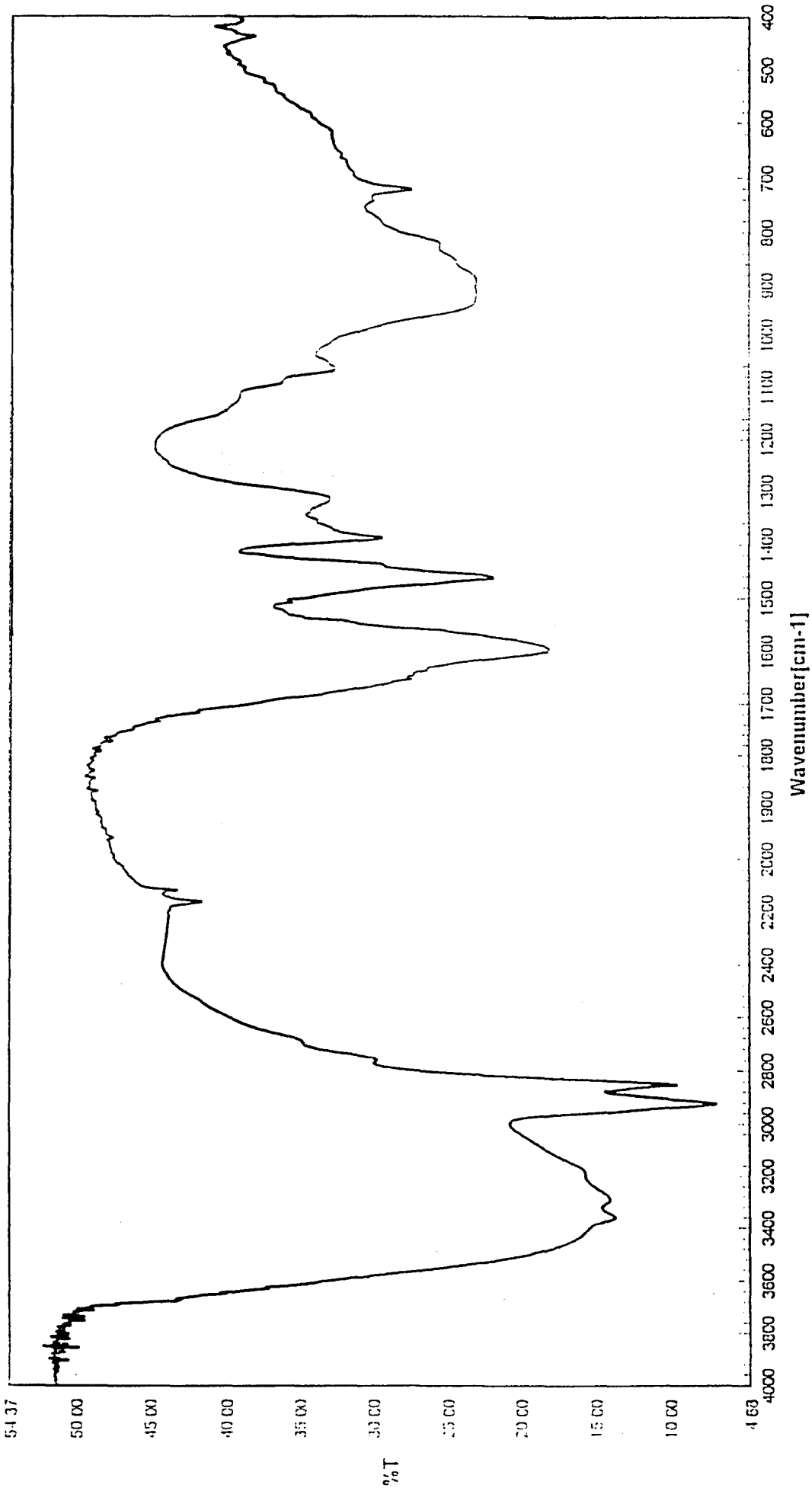
## KAYNAKLAR (DEVAMI)

26. KASAP, E., ÖZBAY, A., *Infrared Spectroscopic Study of the Hofmann-daon-type clathrates:  $M(1,8\text{-diaminooctane})Ni(CN)_4 \cdot G$  ( $M=Co, Ni$  or  $Cd$ ;  $G=Aromatic$  Guest Molecules), Journal of Molecular Recognition in Chemistry, 28,335-347,1997.*
27. IWAMOTO, T., *The crystal structure of a Hofmann-en type pyrrole clathrate, catena -  $\mu$  - ethylenediaminecadmium(II) catena-tetra -  $\mu$  - cyanonickelate(II) pyrrole(1/2), Bull. Chem. Soc. Jpn., 42, 2414-2416, 1975.*
28. PERKINS, W.D., *Fourier transform-infrared spectroscopy, J. Chem. Education, 63,1,5-9,1986.*
29. ZERBI, G., *Fundamental frequencies and molecular configuration of biphenyl-I. Re-analysis of its vibrational spectrum, Spectrochim Acta. 24(a),483-510,1968.*
30. GIORGINI, M.G., PELLETTI, M.R., PALIANI, G., CATALIOTTI, R.S., *Vibrational spectra and assignments of ethylene-diamine and its deuterated derivatives. Journal of raman spectroscopy, 14,1,16-21,1983.*
31. KASAP, E., ÖZBAY, A., ÖZÇELİK, A., *Infrared and Raman spectroscopic study of Hofmann-type clathrates  $M(1,7\text{-diaminoheptane}) Ni(CN)_4 \cdot G$  ( $M=Ni$  or  $Co$ ;  $G=chlorobenzene, m\text{-xylene}$  or  $naphthlane$ ), Journal of Molecular Structure, 408-409, 425-430, 1997*
32. YUGE, H., MAMADA, A., ASAI, M., NISHIKIORI, S., IWAMOTO, T., *Topologically different infinite co-ordination structure of  $[CdNi(CN)_4 \cdot 2H_2N(CH_2)_nNH_2 \cdot mH_2O]$  complexes ( $n=2,7$  and  $9$   $m=0,2$ ) caused by the catenation behaviour of the diamine and the  $-NC-Ni(CN)_2-CN$ -moieties, Journal of chemical society. Dalton transactions, 3195-3205, 1995*
33. WYNCKE, B., HADNI, A., CHANAL, D., DECAMPS, E., *Sur l'absorption des cristaux organiques dans l'infrarouge lointain et les vibrations externes des molecules, Memoires Originaux, 2, 123-139, 1967.*

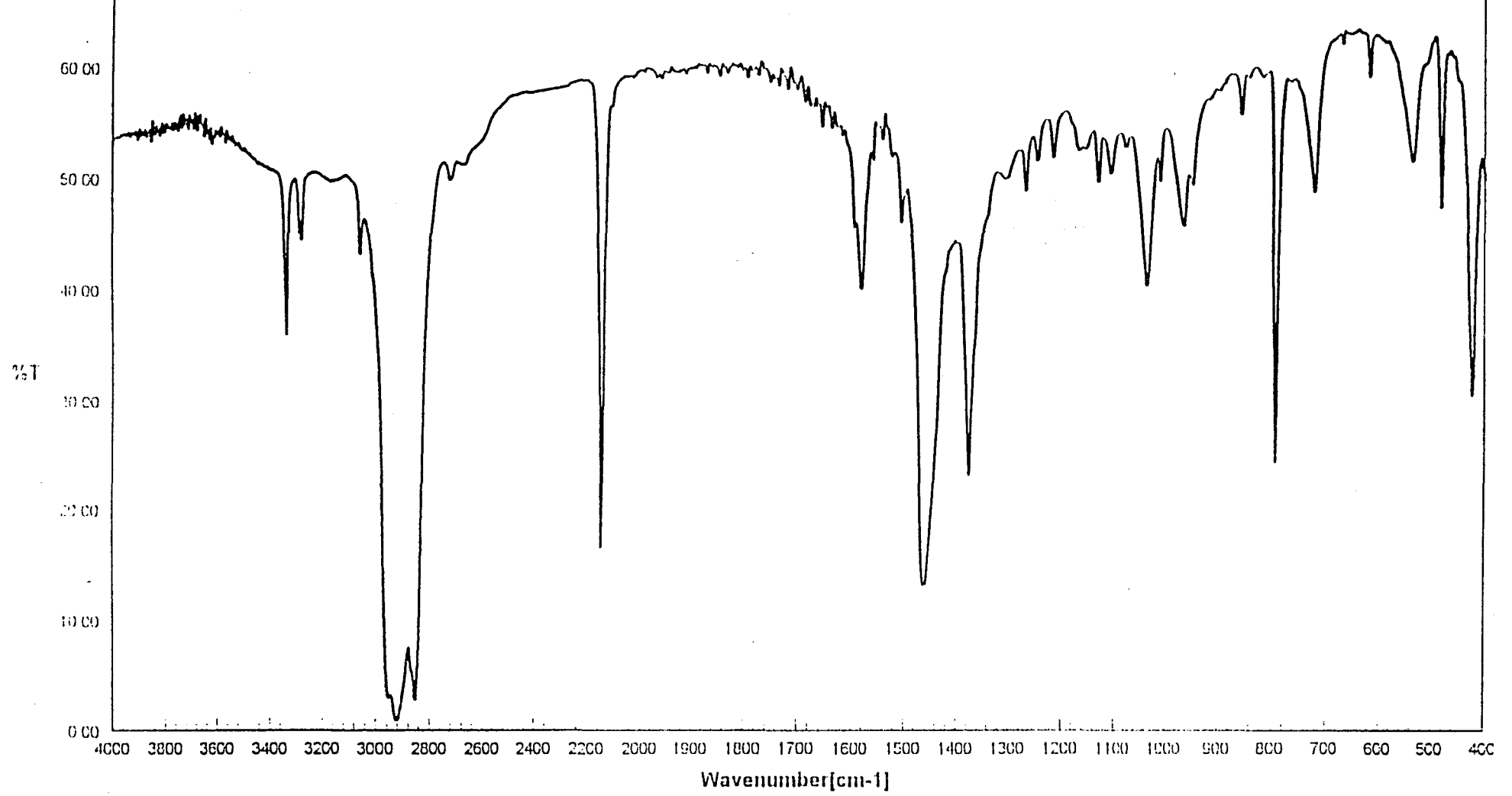
## KAYNAKLAR (DEVAMI)

34. YUGE, H., ASAI, M., MAMADA, A., NISHIKIORI, S., IWAMOTO, T., *The crystal structure of  $\alpha$ ,  $\omega$ -diaminoalkane-cadmium(II) tetracyanonickelate(II)-Aromatic molecule inclusion compounds. VII: Three dimensional host structure built of catena-[Cadmium-(II) tetra- $\mu$ -cyanickelate(II)] layers and 1,3-diaminopropane, 1,5-diaminopentane or 1,7 -diaminoheptane pillar*, Journal of inclusion phenomena and molecular recognition in chemistry, 22, 71-87, 1995.
35. NISHIKIORI, S., RATCLIFE, C. I., RIPMEESTER, J. A., *Solid state  $^2\text{H}$  and  $^1\text{H}$  NMR of Guest and Host Motions in the Hofmann-type and related benzene clathrates*, Journal of Physics Chemistry, 95, 1589-1596, 1991.
36. RUIZ, E., ALVAREZ, S., HOFFMANN, R., BERNSTEIN, J., *Crystal orbital displacement analysis of interactions in the solid state. Application to the study of Host...Guest interactions in the Hofmann clathrates*, Journal of American Chemical Society, 116, 8207-8221, 1994.
37. RUIZ, E., NOVOA, J.J., ALVAREZ, S., *Ab Initio study of the Intermolecular Interaction in the Hofmann clathrates*, Journal of Physics Chemistry, 99, 2296-2306, 1995.

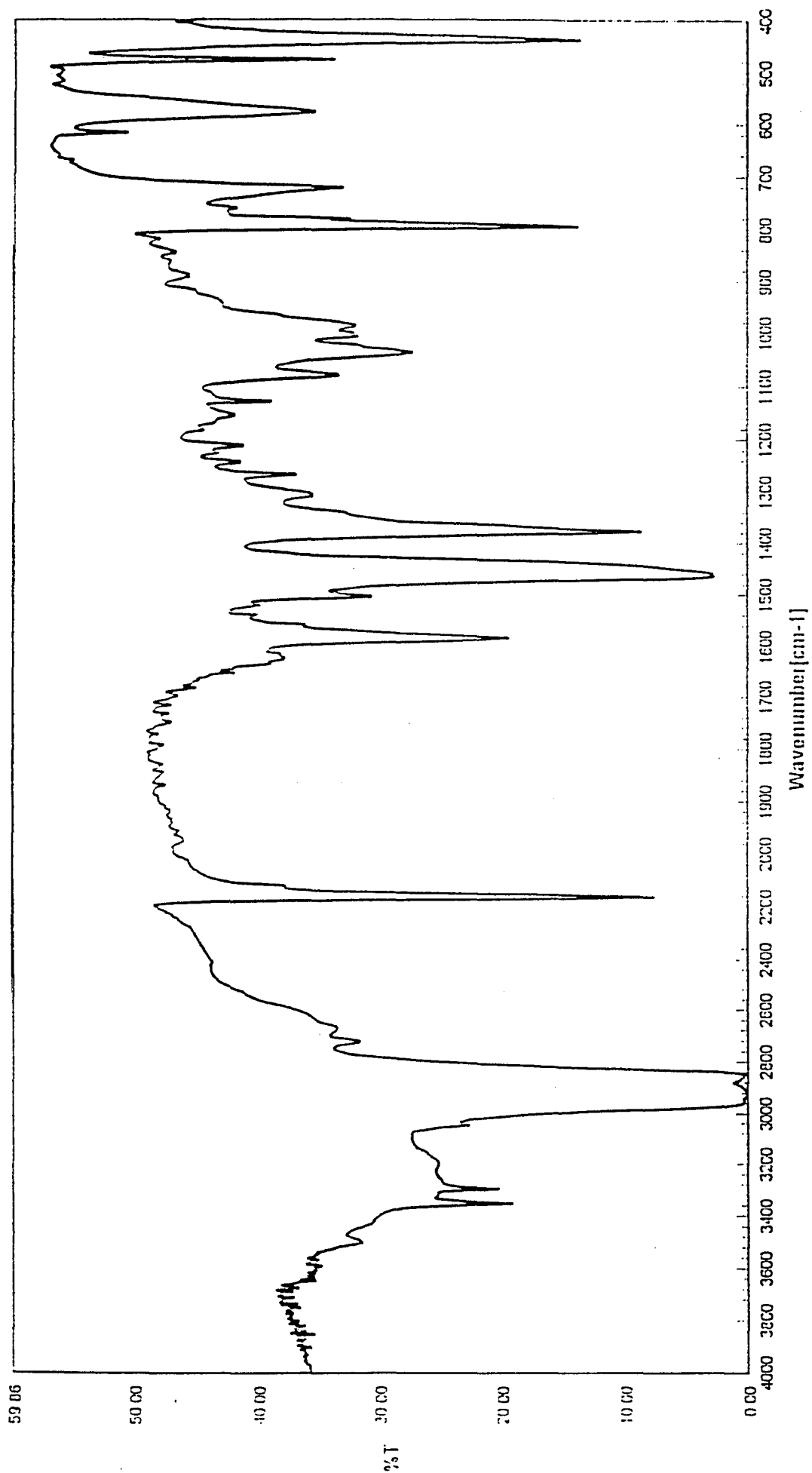




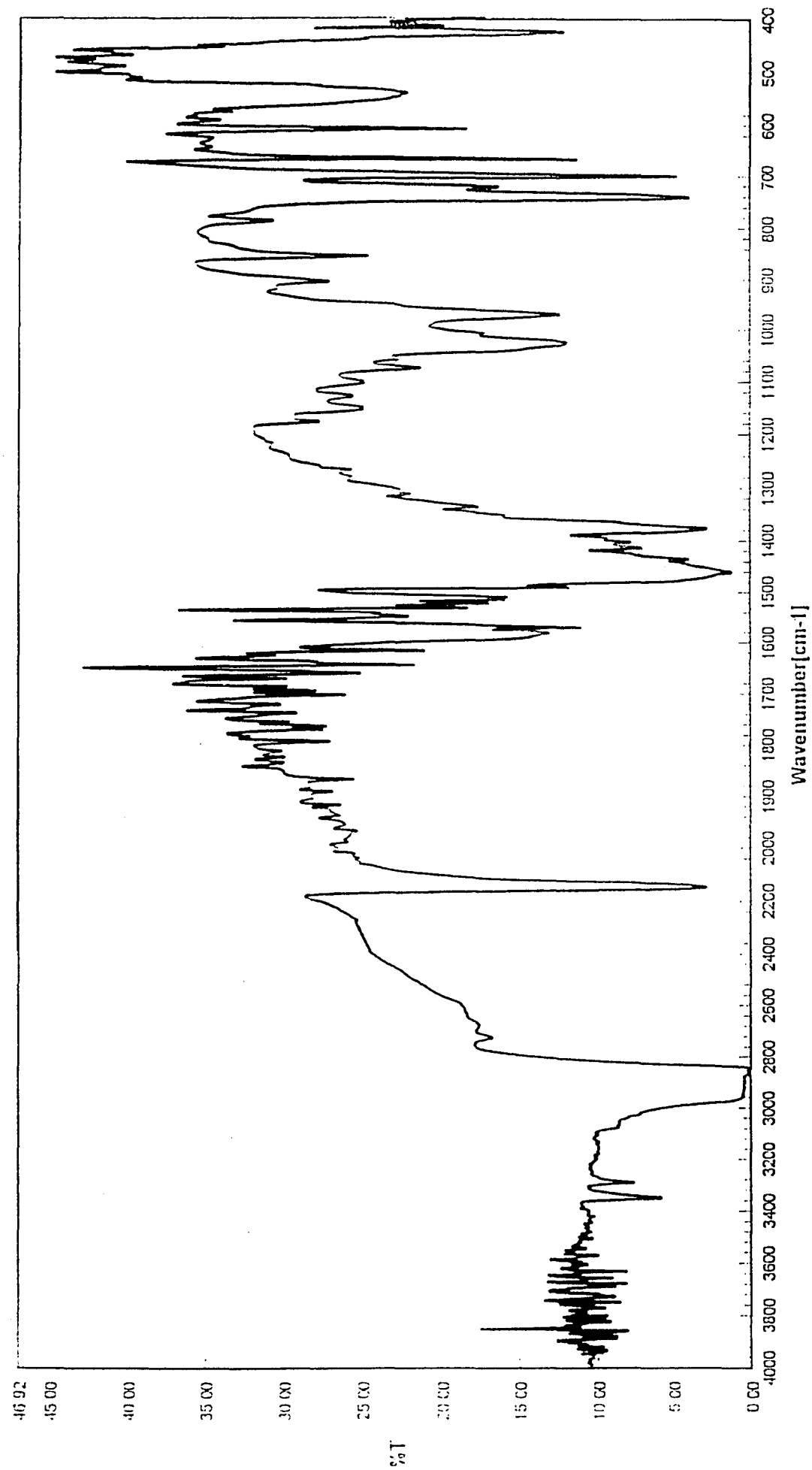
EK-1. 1-7 diaminoheptan molekyylin infrared spektrumu



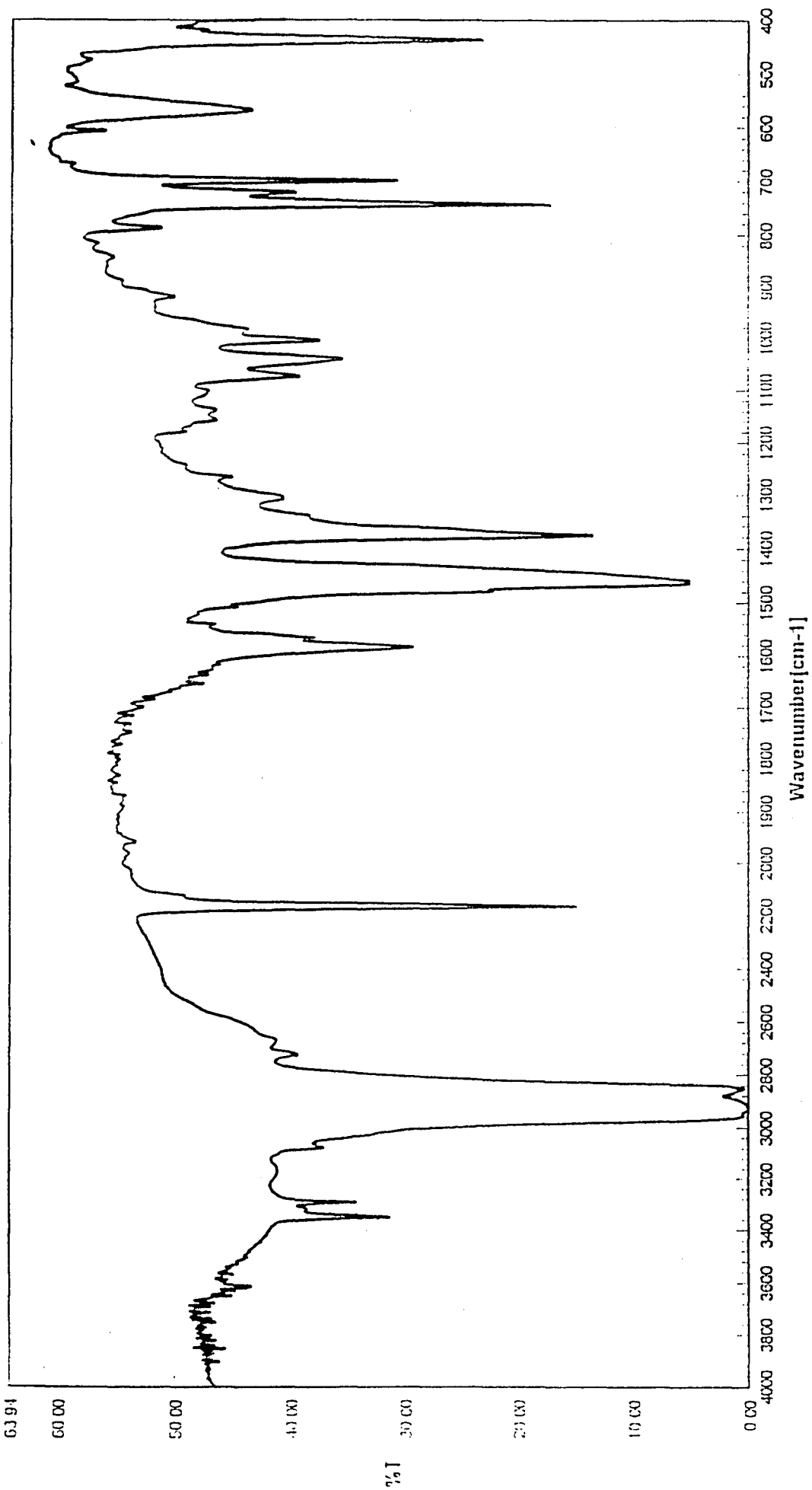
EK-2 Cd(dahpn)Ni(CN)<sub>2</sub>·Naftalin' in infrared spektrumu



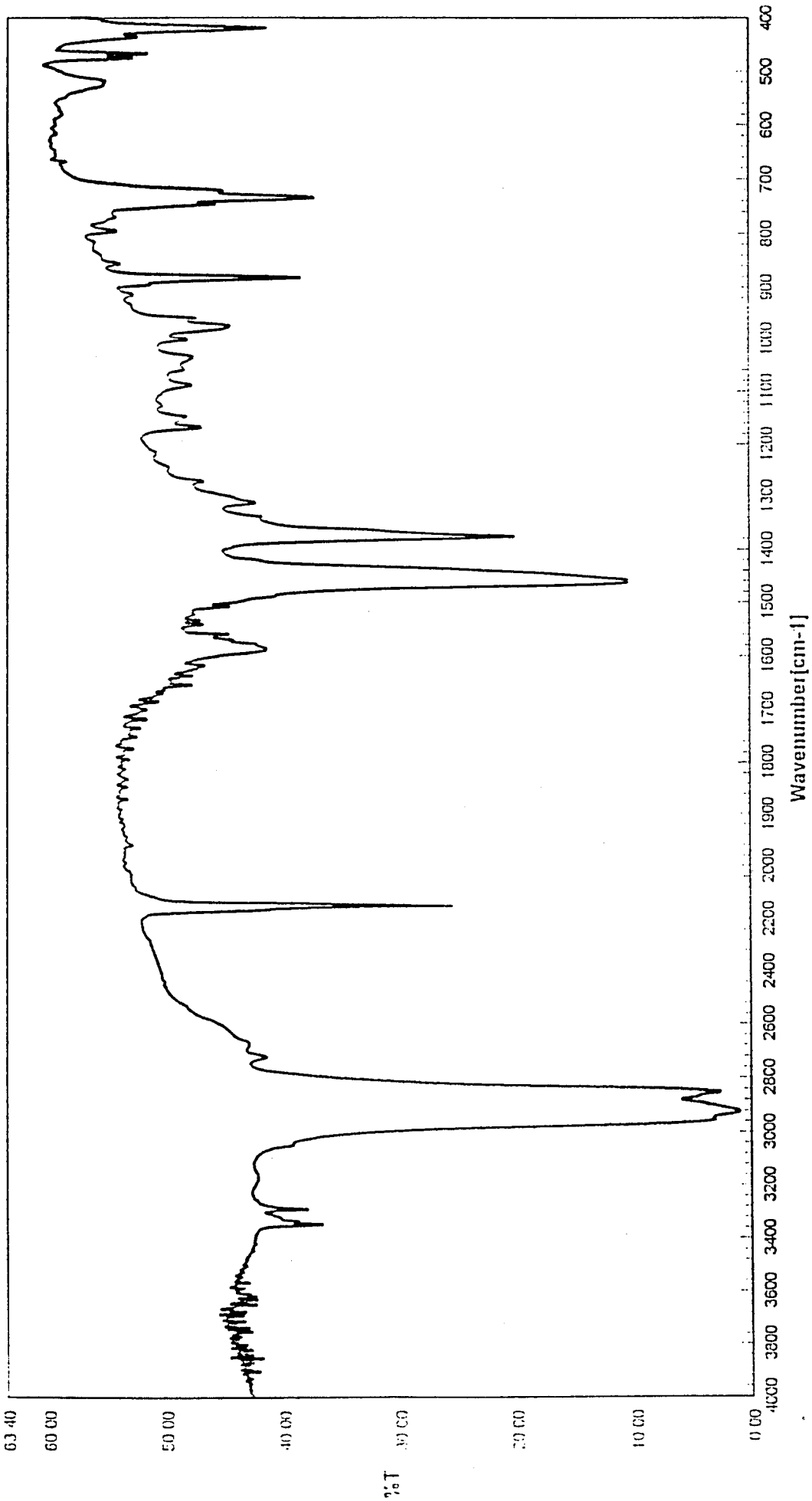
EK-3. Ni(dahpn)Ni(CN)<sub>4</sub>·Naftalin' in infrared spektrummu



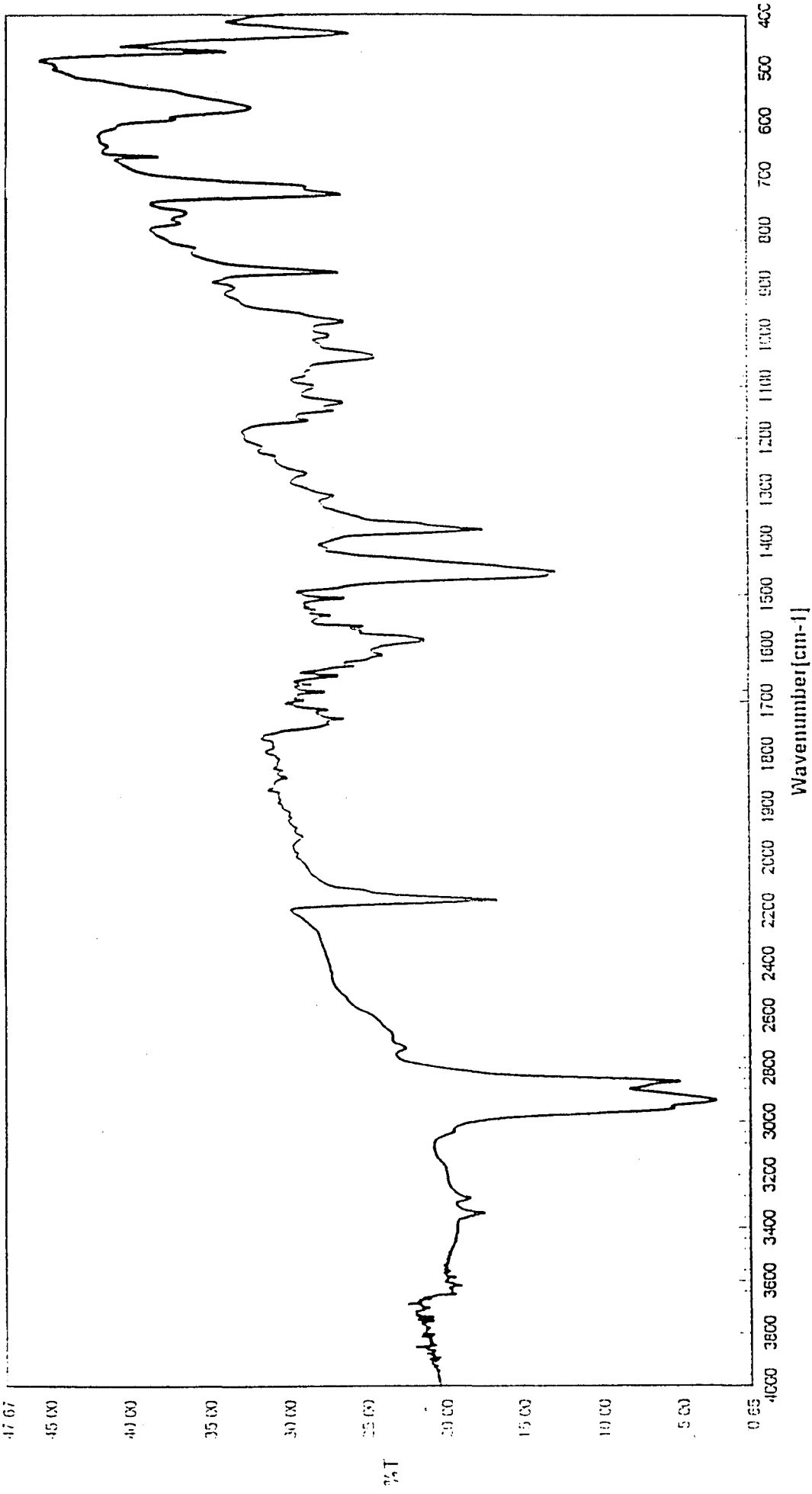
EK-4. Cd(dahpn)Ni(CN)<sub>4</sub>·Bifenil' in infrared spekturumu



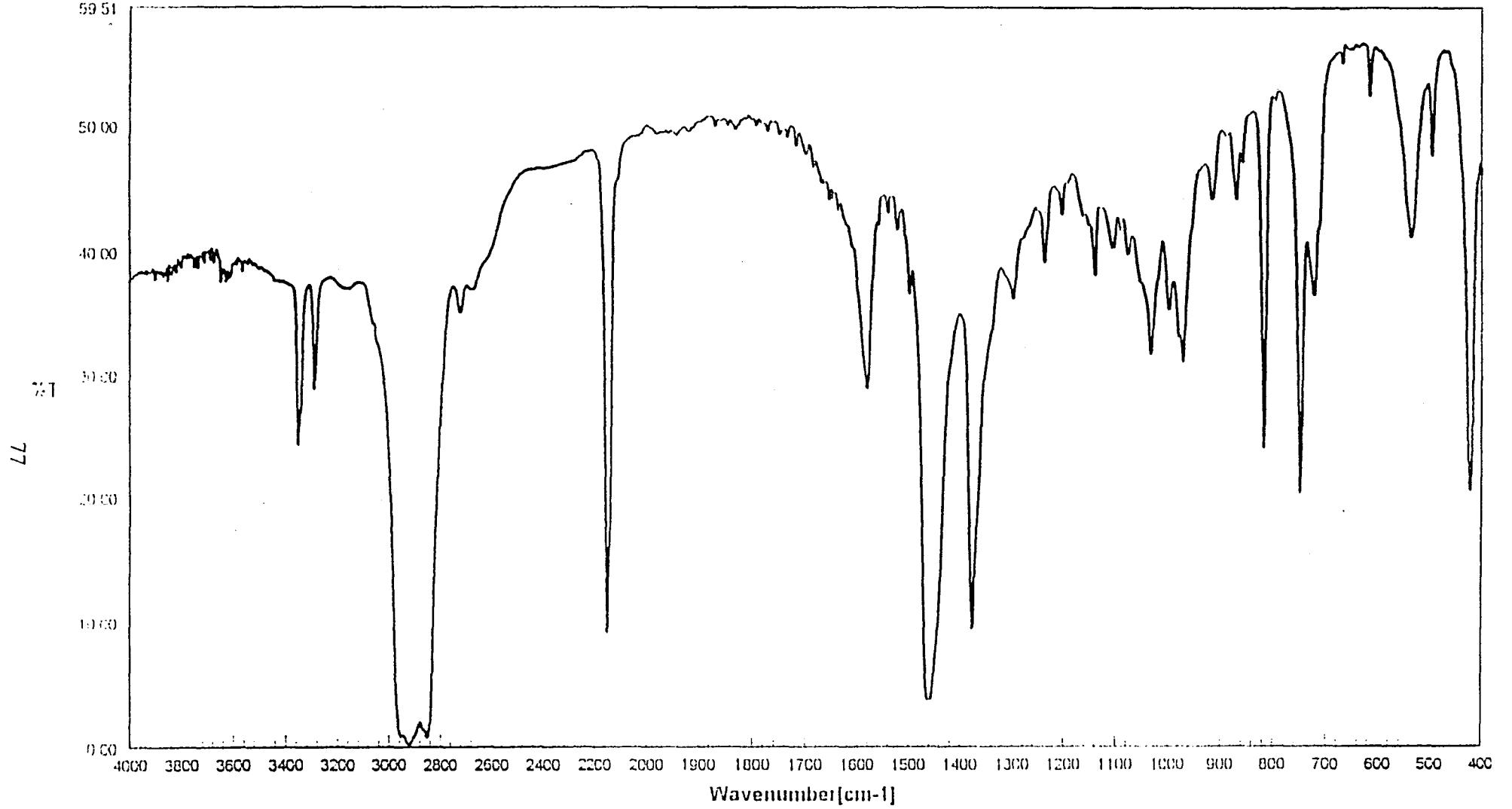
EK-5. Ni(dahpn)Ni(CN)<sub>2</sub>·Bifenil' in infrared spekturumu



EK-6. Cd(dabpn)Ni(CN)<sub>4</sub>-Antrasen' in infrared spekturumu

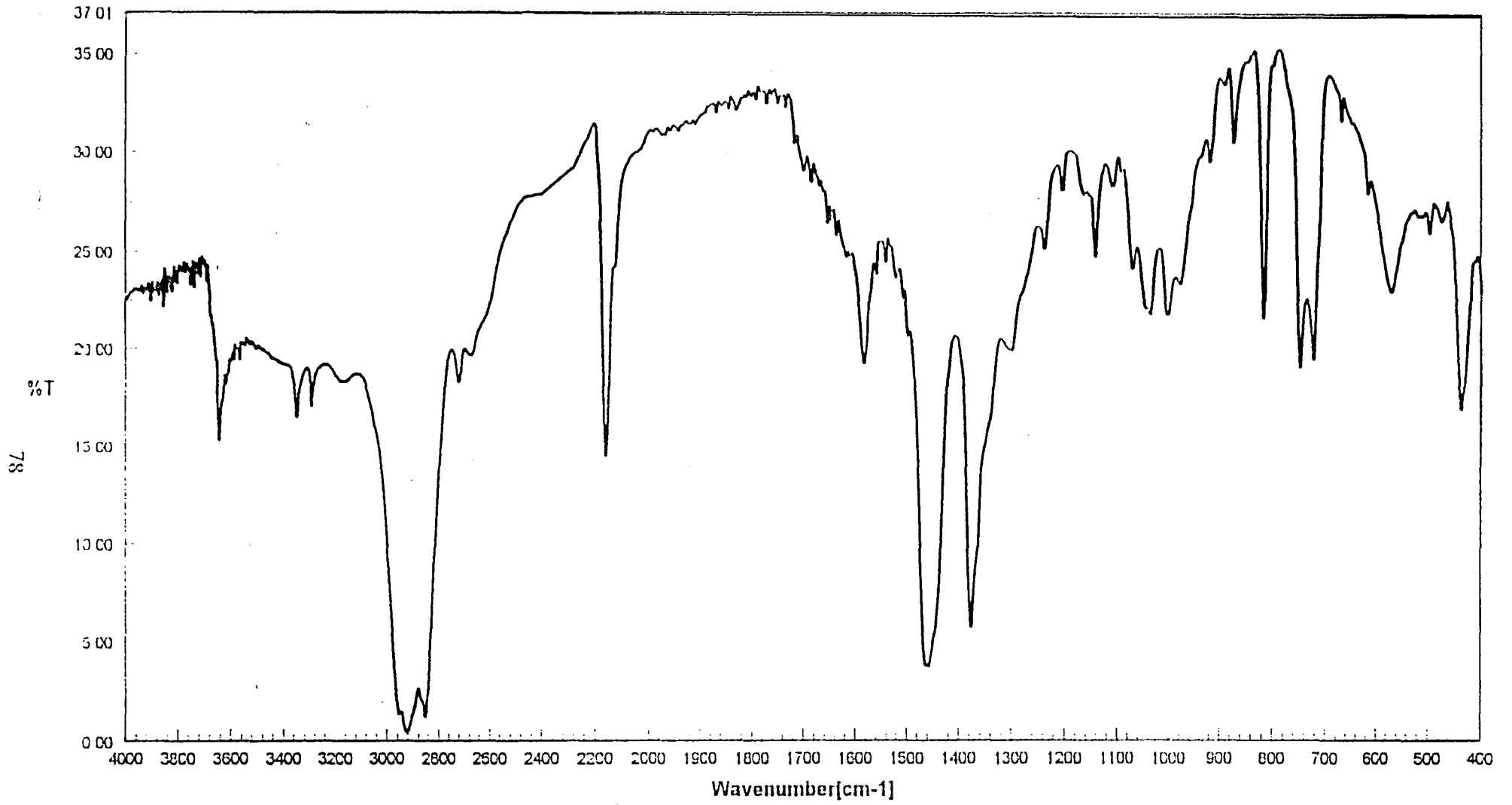


EK-7. Ni(dahpn)Ni(CN)<sub>4</sub>-Antrasen' in infrared spektrummu

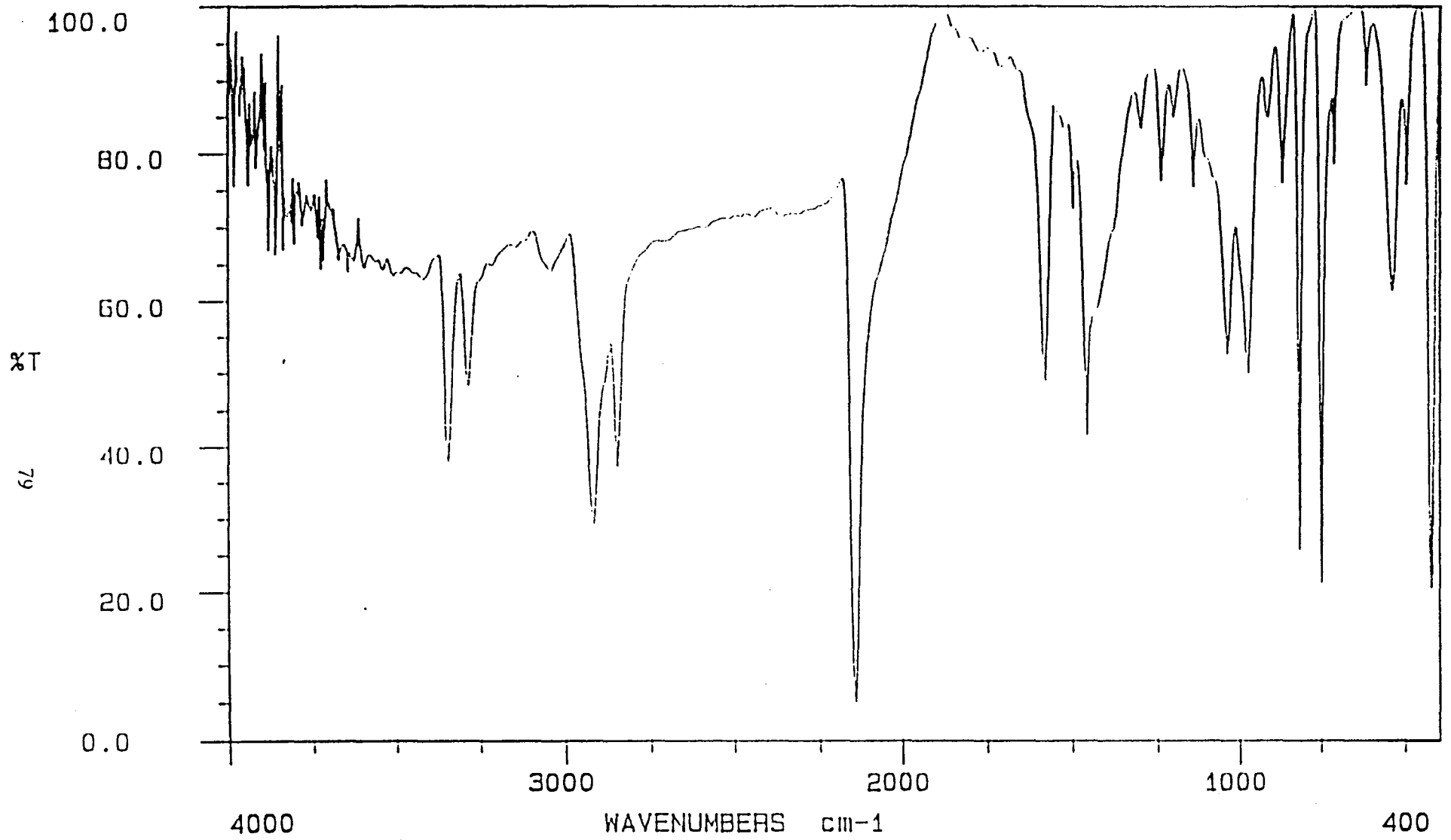


EK-3. Cd(dahpn)Ni(CN)·Fenantren' in infrared spekturumu





EK-9. Ni(dahpn)Ni(CN)<sub>4</sub>.Fenantren' in infrared spekturumu



EK-10. Cd(dahpn)Ni(CN)<sub>4</sub>.Fenantren' in infrared spekturumu

(KBr yöntemi ile alınmıştır)