

**HOFMANN-PN-TİPİ
KONAK-AROMATİK KONUK
SİSTEMLERİN
KIRMIZI-ALTI SPEKTROSKOPİK
BÖLGESİNDE İNCELENMESİ**

NEÇLA ÇAKMAK
Yüksek Lisans Tezi
Fen bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Ocak – 2005

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Necla Çakmak' ın “Hofmann-pn-tipi Konak-Aromatik Konuk Moleküllerin Kırmızı-Altı Spektroskopik Bölgesinde İncelenmesi” başlıklı Fizik Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans tezi tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı) :	Prof. Dr. Mustafa ŞENYEL
Üye	: Yard. Doç. Dr. Güneş KÜRKÇÜOĞLU
Üye	: Yard. Doç. Dr. Ali ÇETİN

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

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

HOFMANN-PN-TİPİ KONAK-AROMATİK KONUK SİSTEMLERİN KIRMIZI-ALTI SPEKTROSKOPİK BÖLGESİNDE İNCELENMESİ

NEÇLA ÇAKMAK

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mustafa ŞENYEL
2004, 83 sayfa

Bu tezde $M(\text{propilendiamin})\text{Ni}(\text{CN})_{4.3/2G}$ ($M = \text{Ni}$; $G = \text{Benzen, 1,2-, 1,3-diklorobenzen}$) formülü ile temsil edilen Hofmann-pn-tipi konak-aromatik konuk sistemler kimyasal yollardan elde edildi. Konak-aromatik konuk sistemlerin infrared spektrumları FT-IR spektrometresi ile 4000 cm^{-1} - 400 cm^{-1} aralığında kaydedildi. Ni-pn-Ni-G tabaka yapısındaki konuk moleküllerin sayısı klatratların elementel analizleri yapılarak belirlendi. Serbest propilendiamin molekülünün titreşim frekansları ile bu molekülü içeren konak-aromatik konuk sistemlerin titreşim frekansları karşılaştırılarak titreşim frekans ve modları tayin edildi. Bu titreşim frekanslarından bazılarının klatrat oluşumu nedeniyle serbest moleküle göre kaydığı gözlemlendi. Klatratların infrared spektrumlarında serbest moleküle göre gözlenen frekans kaymalarının metale bağlı olma, metal ligand titreşim modları ve çiftlenme nedeni ile ortaya çıktığı belirlendi.

Spektrumların incelenmesi ile klatratların $[\text{M} - \text{Ni}(\text{CN})_4]_{\infty}$ polimerik tabakalardan meydana geldiği gözlemlendi. Ligand molekülleri bu tabakaların altında ve üstünde yer alır. Bu yapılarda nikel atomu düzgün karesel düzende siyan molekülüne ait dört karbon atomu ile çevrilidir. Metal atomları ise siyan iyonlarının dört azot atomuna ve ligand molekülünün iki azot atomuna bağlıdır. Konuk moleküller ise tabakalar arasındaki boşlukları doldurmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Hofmann-pn-Tipi Klatratlar, İnfrared Spektroskopisi, Propilendiamin, Benzen ve Türevleri, Klatratlar

ABSTRACT

Master of Science Thesis

STUDY OF HOFMANN-PN-TYPE HOST-AROMATIC GUEST SYSTEMS IN THE RED-UNDER SPECTROSCOPIC REGION

NEÇLA ÇAKMAK

Anadolu University
Graduate School of Sciences
Physics Department

Supervisor: Prof. Dr. Mustafa ŞENYEL
2004, 83 pages

In this thesis, Hofmann-pn-type host-aromatic guest systems which are represented by $M(\text{propylenediamine})\text{Ni}(\text{CN})_{4.3/2G}$ ($M = \text{Ni}$; $G = \text{Benzene, 1,2-, 1,3-dichlorobenzene}$) formula are obtained by means of chemical ways. Infrared spectra of host-aromatic guest systems in range $4000 \text{ cm}^{-1} - 400 \text{ cm}^{-1}$ were determined by FT-IR spectrometer. A number of guest molecules which are in Ni-pn-Ni-G layer structure were determined by making elemental analysis of clathrates. Vibrational frequencies and modes were determined by comparing vibrational frequencies of the free propylenediamine molecules and host-aromatic guest system which contain these molecules. It was observed that some of these vibrational frequencies shifted in terms of a free molecule due to formation of clathrate. It was determined that frequency shifts observed in terms of the free molecule were appeared due to bounding metal, metal ligand vibrational modes and coupling.

It was observed that clathrates consisted of $[M - \text{Ni}(\text{CN})_4]_{\infty}$ polymeric layers by analyzing spectra. Ligand molecules present below and above these layers. In these structures, nickel atoms are surrounded by four C atoms of CN molecules in a square-planar layer, and the metal atoms are bound to four N atoms of CN ions and the two N atoms of ligand molecule. The guest molecules can be accommodated in the cavities between layers.

Keywords: Hofmann-pn-Type Clathrates, Infrared Spectra,
Propylenediamine, Benzene and Derivates, Clathrates

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans çalışmam sırasında bilimsel katkılarını, yardım ve emeğiyle beraber desteğini de yanımda hissettiğim değerli danışman hocam Prof. Dr. Mustafa ŞENYEL' e en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışma süresince gerekli olan laboratuvar, malzeme ve aletlerin kullanılmasının yanı sıra her zaman yanımda olduğunu hissettiren değerli hocam Arş. Gör. Dr. M. Türkay AYTEKİN AYDIN' a teşekkür ederim.

IR spektrumlarının alınmasında yardımcı olan Arş. Gör. Özgür ALVER' e teşekkür ederim.

Sayın Yrd. Doç.Dr. Güneş KÜRKÇÜOĞLU' na yardım ve desteğinden dolayı ve bana her zaman inandığı için teşekkürlerimi sunarım.

Canım aileme en içten saygı ve sevgilerimle...

Neçla Çakmak

Ocak-2005

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	ix
1.GİRİŞ	1
2.SPEKTROSKOPİ	4
2.1. Elektromanyetik Işımanın Özellikleri.....	5
2.2. Işığın Soğurulması.....	5
3. MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİ	7
3.1. Moleküler Spektrumlar.....	8
3.2. Moleküler Titreşimler.....	10
3.3. Moleküler Simetri.....	13
3.4. Bir Molekülün Raman ve İnfrared Spektrumları.....	17
3.5. Titreşim Spektroskopisi.....	20
3.5.1. İnfrared (kırmızı-altı) Spektroskopisi.....	21
3.5.2. Raman Spektroskopisi.....	25
3.6. Grup Frekansları.....	30
3.7. Grup Frekansını Değiştiren Etkiler.....	31
3.7.1. Molekül içi etkiler.....	32
3.7.1.1 Çiftlenim.....	32
3.7.1.2 Komşu bağın etkisi.....	32
3.7.1.3 Elektronik etki.....	33
3.7.2. Molekül dışı etkiler.....	35
3.7.2.1 Dipolar etkilenme.....	35
3.7.2.2 Hidrojen bağı ile etkilenme.....	36

3.8. Katıların İnfared Spektrumları.....	36
4. KLATRATLAR (KONAK-KONUK SİSTEMLER).....	40
4.1. Hofmann Tipi Klatratlar.....	41
4.2. Hofmann Tipine Benzer Klatratlar.....	43
4.2.1. Hofmann-en-tipi klatratlar.....	44
4.2.2. Hofmann-Td-tipi klatratlar.....	45
4.2.3. Hofmann-en-Td-tipi ve tn-Td-tipi klatratlar.....	45
4.2.4. Hofmann-pn-tipi ve pn-Td-tipi klatratlar.....	48
4.2.5. Hofmann-mea-tipi (1) ve Hofmann-mea-tipi (2) klatratları.....	49
4.3. Kristal Alan Teorisi ve Ligand Alan Teorisi.....	52
5. DENEYSEL TEKNİK ve DÜZENEKLER.....	54
5.1. Kullanılan Teknik ve Düzenekler.....	54
5.2. Fourier Transform İnfared (FT-IR) Spektroskopisi.....	54
5.2.1. FT-IR'nin tarihçesi.....	54
5.2.2. FT-IR spektrometresi.....	55
5.3. Katıların İnfared Spektrumlarının Alınması.....	58
5.4. Örneklerin Elde Edilmesi.....	59
6. DENEYSEL SONUÇLAR ve TARTIŞMA	61
6.1. Propilendiamin Molekülünün Frekans Kaymalarının İncelenmesi.....	61
6.2. M-Ni-G Bileşiklerinde Siyan Gruplarının Titreşim Frekanslarının İncelenmesi.....	63
6.3. Konuk Moleküllerin Titreşim Frekanslarının İncelenmesi.....	65
6.4. Klatratların Elementel Analizleri.....	70
6.5. Sonuçlar ve Tartışma.....	70
KAYNAKLAR.....	73
EK 1 Ni – pn – Ni – G Konak-Aromatik Konuk Bileşiklerinin IR Spektrumları.....	79

ŞEKİLLER DİZİNİ

2.1. Elektromanyetik spektrum.....	6
3.1. İki atomlu bir molekülün enerji seviyeleri.....	10
3.2. Esneme titreşimleri.....	11
3.3. Bükülme titreşimleri.....	12
3.4. n-katlı dönme eksenine sahip H ₂ O (C ₂), CF ₃ H (C ₃), C ₆ H ₆ (C ₆ , C ₂), HCN (C _∞) molekülleri	14
3.5. Simetri merkezine sahip C ₂ H ₂ ve SF ₆ molekülleri.....	15
3.6. n-katlı dönme-yansıma eksenine sahip CH ₄ molekülü.....	15
3.7. Asetilen molekülünün esneme titreşimleri.....	18
3.8. Asetilen molekülünün asimetrik esneme titreşimi.....	18
3.9. Asetilen molekülünün bükülme titreşimleri.....	19
3.10. CO ₂ molekülünün temel titreşimleri.....	19
3.11. Potansiyel enerji diyagramı, harmonik osilatör.....	22
3.12. Fonksiyonel grupların grup frekansları.....	31
4.1. Hidrokinon molekülünün yapısı.....	40
4.2. M(NH ₃) ₂ M'(CN) ₄ .2C ₆ H ₆ Hofmann tipi klatratının yapısı.....	42
4.3. Ni-Ni-Bz klatratın kristal yapısı.....	43
4.4. Hofmann tipine benzer klatratların yapı modelleri.....	46
4.5. Hofmann tipine benzer klatratların yapıları.....	47
4.6. Cd(en)Cd(CN) ₄ .2C ₆ H ₆ tetragonal birim hücrenin yapısal modeli.....	49
4.7. C ₄ H ₅ N ile mea molekülleri tarafından işgal edilmiş boşlukların bir örnek modeli.....	50
4.8. Cd(mea)Ni(CN) ₄ .2C ₆ H ₆ ' nın yapısı.....	51
5.1. FT-IR spektrometresinin şeması.....	55
E1.1 Ni(C ₃ H ₁₀ N ₂)Ni(CN) ₄ .1/2C ₆ H ₆ ' nın IR spektrumu.....	80
E1.2. Ni(C ₃ H ₁₀ N ₂)Ni(CN) ₄ .12C ₆ H ₄ Cl ₂ ' nın IR spektrumu.....	81
E1.3. Ni(C ₃ H ₁₀ N ₂)Ni(CN) ₄ .1/2C ₆ H ₄ Cl ₂ ' nın IR spektrumu.....	82
E1.4. Serbest pn molekülünün IR spektrumu.....	83

ÇİZELGELER DİZİNİ

2.1. Elektromanyetik spektruma dayalı spektroskopik yöntemler.....	4
3.1. İnfrared bölgeleri.....	21
4.1. Hofmann-tipi konakların c-boyutu veya yapısal boşluğu (A°).....	43
4.2. $Cd(mea)_2Ni(CN)_4 \cdot 2C_4H_5N$ için analitik sonuçlar yüzdesi.....	49
4.3 Hofmann-mea-tipi (1), Hofmann-mea-tipi (2) ve Hofmann-en-tipi klatratlar için kristalografik veriler.....	51
6.1. $M(pn)Ni(CN)_4 \cdot 3/2G$ (M= Ni; G= Benzen, 1,2-, 1,3-diklorobenzen) bileşiklerindeki propilendiamin molekülünün titreşim dalga sayıları (cm^{-1})..	62
6.2. M-pn-Ni-G bileşiklerindeki CN gruplarının titreşim dalga sayıları (cm^{-1})...	65
6.3. M-pn-Ni-G (M = Ni; G = Benzen) bileşiğindeki benzenin titreşim dalga sayıları (cm^{-1}).....	67
6.4. M-pn-Ni-G (M = Ni; G = 1,2-diklorobenzen) bileşiğindeki 1,2-diklorobenzenin titreşim dalga sayıları (cm^{-1}).....	68
6.5. M-pn-Ni-G (M = Ni; G = 1,3-diklorobenzen) bileşiğindeki 1,3-diklorobenzenin titreşim dalga sayıları (cm^{-1}).....	69
6.6. $M(pn)Ni(CN)_4 \cdot G$ (M = Ni; G = Benzen, 1,2-, 1,3-diklorobenzene) ile verilen Hofmann-pn-tipi klatratlarının elementel analiz sonuçları.....	70

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

M	: Metal
L	: Ligand
G	: Konuk molekül
n	: Atom sayısı
IR	: Infrared
FT - IR	: Fourier Transform Infrared
ΔE	: Molekülün iki enerji seviyesi arasındaki fark
E_2	: Üst enerji seviyesi
E_1	: Alt enerji seviyesi
h	: Planck sabiti
c	: Işık hızı
λ	: Dalga boyu
$\bar{\nu}$: Dalga sayısı
ν	: Titreşim frekansı
F	: Kuvvet
y	: Uzaklık
S	: Elektronik seviye
V	: Titreşim seviyesi
γ	: Dönme seviyesi
ν	: Titreşim kuantum sayısı
j	: Dönme kuantum sayısı
k	: Kuvvet sabiti
μ	: Elektrik dipol momenti
Ψ_n	: n seviyesindeki titreşim dalga fonksiyonu
Ψ_m	: m seviyesindeki titreşim dalga fonksiyonu
d τ	: Hacim elemanı
α	: Polarizebilite (kutuplanma yatkınlığı)
E	: Elektrik alan
U	: Potansiyel enerji

Q_k	: Temel koordinat
δ	: Optik yol farkı
$I(\delta)$: Dedektör sinyal şiddeti
$B(\bar{\nu})$: Kaynak şiddeti
en	: Etilendiamin
tn	: Trimetilendiamin
pn	: Propilendiamin
mea	: Monoetanoldiamin

1. GİRİŞ

Bazı bileşiklerin kristal yapısı sadece bileşiğin farklı yapıda olan bir bileşikle koordine edilmesi ile tayin edilebilir. Farklı bileşiklerin karışımları olan kristallere eş kristaller denir. Bunlar üç farklı şekilde elde edilirler. Birinci grupta kristal karışımları basit olarak ilgili bileşiklerin kafes örgüsü içindeki bir veya daha fazla çözücü molekül yapısındaki moleküller ile oluşturulur. İkinci grupta eş kristal karışımları ilgili bileşik trifenilfosfin oksit gibi büyük bir moleküle hidrojen bağıyla bağlandığı zaman oluşturulur. Üçüncü grup ise ilgili bileşik yapısında olan bir bileşikle veya büyük, katı konak moleküller etrafındaki örgü içinde yer alan küçük boşluklarda bulunan konuk moleküller ile oluşturulur. Konak moleküllerin bu örgüsüne klatrat adı verilir [26].

Klatratlar iki bileşenli moleküler yapılardır. Böyle bir yapıda bileşenlerden birisi olan konuk molekül ikinci bileşenin yani konak molekülün oluşturduğu ana örgü ile çevrili değişik şekil ve büyüklükteki boşlukları doldurur. Konuk moleküller konak örgüdeki bir boşluğu doldurabildikleri gibi yapıyı terk de edebilirler. Bu nedenle konuk moleküllerin ana örgü atomlarına oranı her zaman aynı olmayabilir. Klatrat yapıdaki konuk moleküller vakum, ezme ve ısıtma gibi işlemler sonucu yapıyı terk edebilirler. Kristalografik veriler konuk moleküller ile ana örgü atomları arasında doğrudan kimyasal bir bağ olmadığını gösterir [29].

Klatrat terimi ilk kez 1949-1952 yılları arasında Powell tarafından hidrokinon ($3C_6H_4(OH)_2 \cdot SO_2$), bileşiği için önerilmiştir. Bu nedenle hidrokinon ilk bilinen klatrattır [17]. Diaminli klatratlar, klatrat hidratlar ve Hofmann tipi klatratlar daha sonraları elde edilmişlerdir. Hofmann tipi klatratlar ilk kez 1897 yılında Hofmann ve Küspert tarafından elde edilmiştir [38]. Bu klatratlar, Hofmann'ın $Ni(CN)_2NH_3 \cdot C_6H_6$ bileşiğinden türetilmiştir [16]. Hofmann tipi klatratların genel formülü, $M(NH_3)_2Ni(CN)_4 \cdot 2G$ ile verilir. Hofmann tipi klatratların yapısal özelliklerine dayalı olarak konak kısımların uygun yer değişimi ile benzer klatratlar elde edilmiştir. Hofmann tipine benzer klatratlar, genel formülü



ile temsil edilirler. Bu formülde

M; altı koordinasyonlu iki değerlikli bir metali (Mn,Cu,Co,Fe,Zn,Cd,...),

M'; kare düzlemsel veya tetrahedral koordinasyonlu iki değerlikli bir metali (Ni, Cd, Hg,...),

G; küçük bir aromatik konuk molekülü (benzen, anilin, pirol, bifenil,...),

L; iki tane tek dişli veya bir tane çift dişli ligand molekülü,

n; konuk molekül sayısını

gösterir [1]. Bu tür bileşiklerde $M'(CN)_4^{2-}$ anyonları ML_2^{2+} kationları ile çevrelenerek $\left[M - Ni(CN)_4 \right]_{\infty}$ düzlemsel tabakalarını oluşturmaktadır [2].

Ligand molekülü bu tabakaların alt ve üst kısımlarında yer almaktadır. M' atomu düzgün karesel veya tetrahedral düzende siyan anyonunun dört karbon atomu ile, M atomları ise siyan grubunun dört azot atomu ve elektron veren bir veya iki ligand molekülünün donör atomları ile düzlem dışında alttan ve üstten çevrili olup altı koordinasyonlu bir yapıya sahiptir. Hofmann tipi klatratlar altı koordinasyonlu (M) ve dört koordinasyonlu (M') metallerinin her ikisini de içeren metal bileşik konakların aynı yapısal serisini verirler [9].

Konuk moleküller konak tabakalar arasındaki boşlukları doldururlar. Bunun için herhangi bir klatratta sadece bu klatratın boşluklarına girebilecek moleküller konuk molekül olabilir. Bu nedenle klatratlar zeolitler gibi kimyasal saflaştırmada ve kimyasal izomerlerin ayrılmasında moleküler elek olarak kullanılabilirler. Zeolitlerde kimyasal saflaştırma veya izomerlerin ayrılması iyon değişimi yoluyla olurken klatratlar da herhangi bir iyon değiştirme olayı yoktur.

Yapılan bu çalışmada Hofmann-pn-tipi konak -aromatik konuk sistemler (klatratlar) kimyasal yollardan elde edilmiştir. Hofmann-pn-tipi klatratlar, üç boyutlu konaklarda iç tabaka mesafesini ayarlamak ve boşlukların büyüklüğünü değiştirmek için birbirine yönelik iki amonyak (NH_3) molekülünün, $C_3H_{10}N_2$ (propilendiamin) gibi çift dişli aminlerle yer değiştirilmesi sonucu elde edilirler. Hofmann-pn-tipi klatratlarda amonyak molekülleri yerine karbon zincirleri daha uzun olan çift dişli ligandlar kullanılır. Bunun nedeni konak örgüde konuk moleküllerin hapsedtikleri boşlukları genişletmektir. Bu çalışmada elde edilen klatratların infrared spektrumlarında serbest moleküle göre kaymalar gözlenmiştir. Bu kaymalar ligand molekülün iç titreşimleri ile M-N (metal - azot) bağı

titreşimleri arasındaki çiftlenim nedeniyle ortaya çıkmaktadır. $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ve $\nu(\text{C}-\text{N})$ esneme titreşim bandında gözlenen kaymalar ise metale bağlılıktan ileri gelmektedir. Bu durum ligand molekülünün azot uçlarından metal atomuna doğrudan bağlı olduğunu gösterir.

Aynı zamanda bileşiklerin elementel analizleri yapılarak yapıya giren konuk moleküllerin karbon, hidrojen ve azot miktarlarının ölçülen yüzdeleri ile hesaplanan yüzdeleri çizelge halinde verilerek karşılaştırılmıştır.

2. SPEKTROSKOPİ

Spektroskopi, bir örnekteki atom, molekül veya iyonların, bir enerji düzeyinden diğerine geçişleri sırasında soğurulan veya yayılan elektromanyetik ışımının ölçülmesi ve yorumlanmasıdır. Her atom, molekül veya iyonun elektromanyetik ışımaya ile kendine özgü bir ilişkisi vardır ve bunların dönme, titreşim ve elektronik enerjilerindeki değişiklikler spektroskopinin en önemli türlerini oluşturur. Spektroskopik yöntem ile maddenin yapısını, fiziksel ve kimyasal özelliklerini incelemek ve nitel veya nicel analizler yapmak mümkündür [23]. Elektromanyetik spektrum bölgelerinde uygulanabilecek spektroskopik yöntemler Çizelge 2.1’ de verilmiştir [5].

Çizelge 2.1 Elektromanyetik spektruma dayalı spektroskopik yöntemler [5]

Spektroskopi Tipi	Dalgaboyu Bölgesi	Kuantum Geçiş Türü
Nükleer manyetik rezonans	0,6-10 m	Manyetik alandaki çekirdeklerin spinleri
Mikrodalga spektroskopisi	0,75-3,75 mm	Moleküllerin dönmesi
Elektron spin rezonansı	3 cm	Manyetik alandaki elektronların spinleri
İnfrared ve Raman spektroskopisi	0,78-300 μ m	Moleküllerin dönmesi, moleküllerin titreşimi, moleküllerin dönme-titreşimi
Ultraviyole-görünür spektroskopisi	180-780 nm	Elektronik enerji, bağ elektronları
X-ışını spektroskopisi	0,1-100 Å	Elektronik geçişler, atomik seviyelerin X-ışını ışımalarının kırınım ve yansımaları

Spektroskopi çağdaş fiziğin önemli dallarından biridir. Doğal bilimlerin birçok alanında; plazma fiziğinde, kuantum elektrodinamiğinde, astrofizikte, jeolojide, jeofizikte,...vs spektroskopi başlıca araştırma metotlarından biri olup,

büyük teorik ve pratik önem içerir. Örneğin Balmer serisinin keşfi, hidrojen atomunun spektrumunda spektral çizgilerin belli bir kanuna uygun olarak dizildiğini göstermiştir. Bu da atomun belirli bir yapıya sahip olması gerektiğini ifade eder [23].

2.1. Elektromanyetik Işımanın Özellikleri

Elektromanyetik ışınma uzayda çok büyük bir hızla hareket eden bir enerji şeklindedir. Görünür ışık, X-ışınları, ultraviyole (mor ötesi), infrared (kırmızı-altı), mikrodalga ve radyo dalgaları elektromanyetik ışınma türleridir. Elektromanyetik ışınma dalga ve tanecik olmak üzere iki karaktere sahiptir. Elektromanyetik ışınmanın girişim ve kırınım gibi davranışlarını tanımlamak için dalga özelliğinden yararlanır. Bir metal yüzeyinden ışınma ile elektronların koparılması (fotoelektrik olay) ve ışınma enerjisinin bir madde tarafından soğurulması ve emisyonu olaylarını açıklamak için ise ışınmanın tanecik özelliğinden yararlanır. Işınmanın madde ile etkileşmelerini açıklamak için bu iki model, dalga-tanecik ikilemi, bir arada düşünülmelidir [34]. Elektromanyetik ışınmayı farklı spektroskopik tekniklere uygun farklı enerji bölgelerine ayırmak mümkündür. Elektromanyetik spektrum bölgeleri Şekil 2.1’ de gösterilmiştir [55].

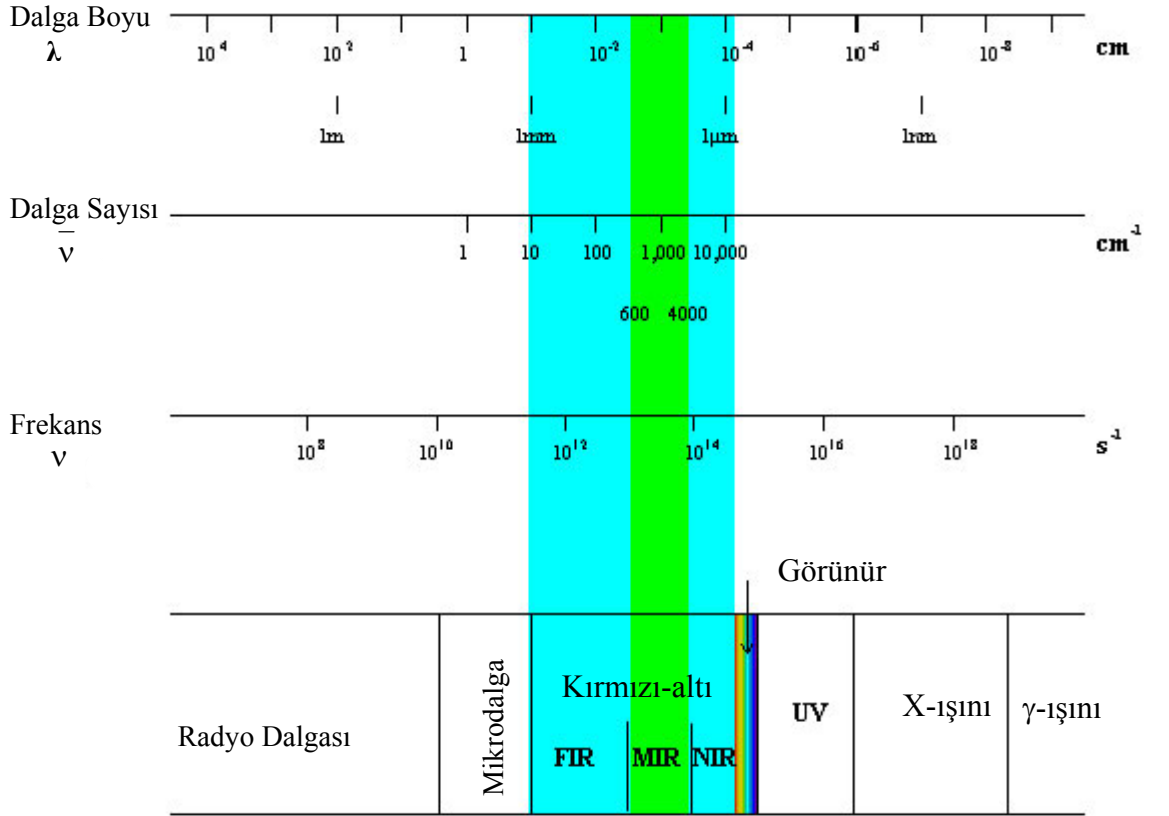
2.2. Işının Soğurulması

Bir madde, üzerine düşürülen çeşitli dalga boylarındaki ışınmalardan ancak bazılarını soğurur. Soğurma ile ışınma enerjisi, maddenin iyon, atom veya moleküllerine aktarılır. Böylece iyon, atom veya molekül uyarılmış hale geçer. Uyarılmış iyon, atom veya molekül soğurduğu ışınma enerjisini geri vererek temel haline döner. Madde tarafından soğurulan ışınma enerjisinin geri verilmesi, genellikle ısı şeklinde olur ve madde ısınır (maddenin titreşim enerjisi artar).

Bir maddenin temel hali ile uyarılmış halleri arasındaki enerji farkları, başka bir maddeninkinden farklı olduğundan, her maddenin kendine özgü bir soğurma spektrumu vardır. Soğurma spektrumları genel olarak iki kısma ayrılır:

1) Atomik soğurma spektrumları: Atomik spektrum sadece elektronların bir enerji düzeyinden diğerine geçişlerini içerir.

2) Moleküler soğurma spektrumları: Moleküler spektrum, elektronik düzeyler arasındaki geçişlere ek olarak dönme ve titreşim enerji düzeyleri arasındaki geçişleri de içerir [13].



Şekil 2.1. Elektromanyetik spektrum [55]

3. MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİ

Moleküler spektroskopisi elektromanyetik ışımının molekül ile olan etkileşimini inceler ve molekülün yapısı hakkında bilgi verir. Moleküller de atomlarda olduğu gibi, uygun enerjideki fotonlarla etkileştiklerinde bu fotonları soğurarak uyarılmış hale geçerler. Uyarılmış moleküller, bu kararsız durumdan fazla enerjilerini yayarak kurtulur ve böylece moleküler emisyon olayı gözlenir [17].

Bir molekülün elektronlarının yüksek enerjili düzeylere uyarılması sırasında soğurulan veya uyarılmış bir molekülün temel düzeye dönüşünde yayılan ışımaya enerjileri 200-600 kJ /mol civarındadır. Bunun için moleküllerin elektronik spektrumları, atomların ki gibi, elektromanyetik spektrumun ultraviyole (UV) veya görünür bölgelerinde gözlenir. Moleküler spektrum, elektronik düzeyler arasındaki geçişlere ek olarak dönme ve titreşim enerji düzeyleri arasındaki geçişleri de içerir, yani bir molekülün hareketini tanımlarken molekülün titreşim, elektronik, dönme ve öteleme hareketlerini tanımlamak gerekir. Bu nedenle moleküllerin spektrumları atom spektrumlarına oranla daha karmaşıktır. Moleküllerdeki elektronik enerji düzeyleri gibi titreşim ve dönme enerji düzeyleri de ancak belirli değerlerde olabilir, yani kuantumludur ve her bir enerji türü, değişik kuantum sayıları ile belirlenir [52].

Bir molekülün toplam enerjisi Born-Oppenheimer yaklaşımına göre elektronik ($E_{\text{elektronik}}$), titreşim ($E_{\text{titreşim}}$) ve dönme ($E_{\text{dönme}}$) enerjilerinin toplamı olarak tanımlanır. Buna göre bir molekülün toplam enerjisi

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

ile ifade edilir. Burada

$$E_{\text{elektronik}} = \text{Molekülün elektronik enerjisi,}$$

$$E_{\text{titreşim}} = \text{Atomlar arası titreşimlerin molekül enerjisi,}$$

$$E_{\text{dönme}} = \text{Molekülün gravitasyon merkezinde dönmesi ile oluşan enerjidir}$$

[5]. Molekülün öteleme enerjisi kuantumlu olmadığı için bu ifade de ihmal edilmiştir. Molekülün toplam enerjisini üç farklı enerjinin toplamı şeklinde ifade

etmenin temeli, elektronik geçişlerin titreşim geçişlerine göre çok daha kısa zamanda olması ve dönme geçişlerinin de titreşim geçişlerine göre daha uzun zamanda olması gerçeğine dayalıdır. Dönme geçişleri 10^{-10} s, titreşim hareketi 10^{-12} s ve elektronun bir orbitalden başka bir orbitale geçişi yaklaşık 10^{-15} s' de gerçekleşir. Bir molekül bir elektromanyetik alana yerleştirildiği zaman molekül alandan

$$\Delta E = hv = hc / \lambda = E_2 - E_1 \quad (3.2)$$

enerjisini ancak Bohr kuantum şartı sağlandığı zaman kazanır [31]. Burada

ΔE = Kuantumlu iki enerji seviyesi arasındaki fark (joule)

h = Planck sabiti (6.62×10^{-34} J/s),

ν = Elektromanyetik ışımının frekansı (Hz),

λ = Dalga boyu (m),

c = Işık hızı (2.998×10^8 m/s)

dır. Molekül ΔE enerjisine sahip elektromanyetik ışımayı soğurarak E_1 seviyesinden E_2 seviyesine uyarılır ve molekül aynı frekanslı ışınımı geri vererek E_1 seviyesine döner [4].

3.1 Moleküler Spektrumlar

Moleküller için gözleyebildiğimiz optik spektrumların üç temel tipi vardır [5]. Bunlar,

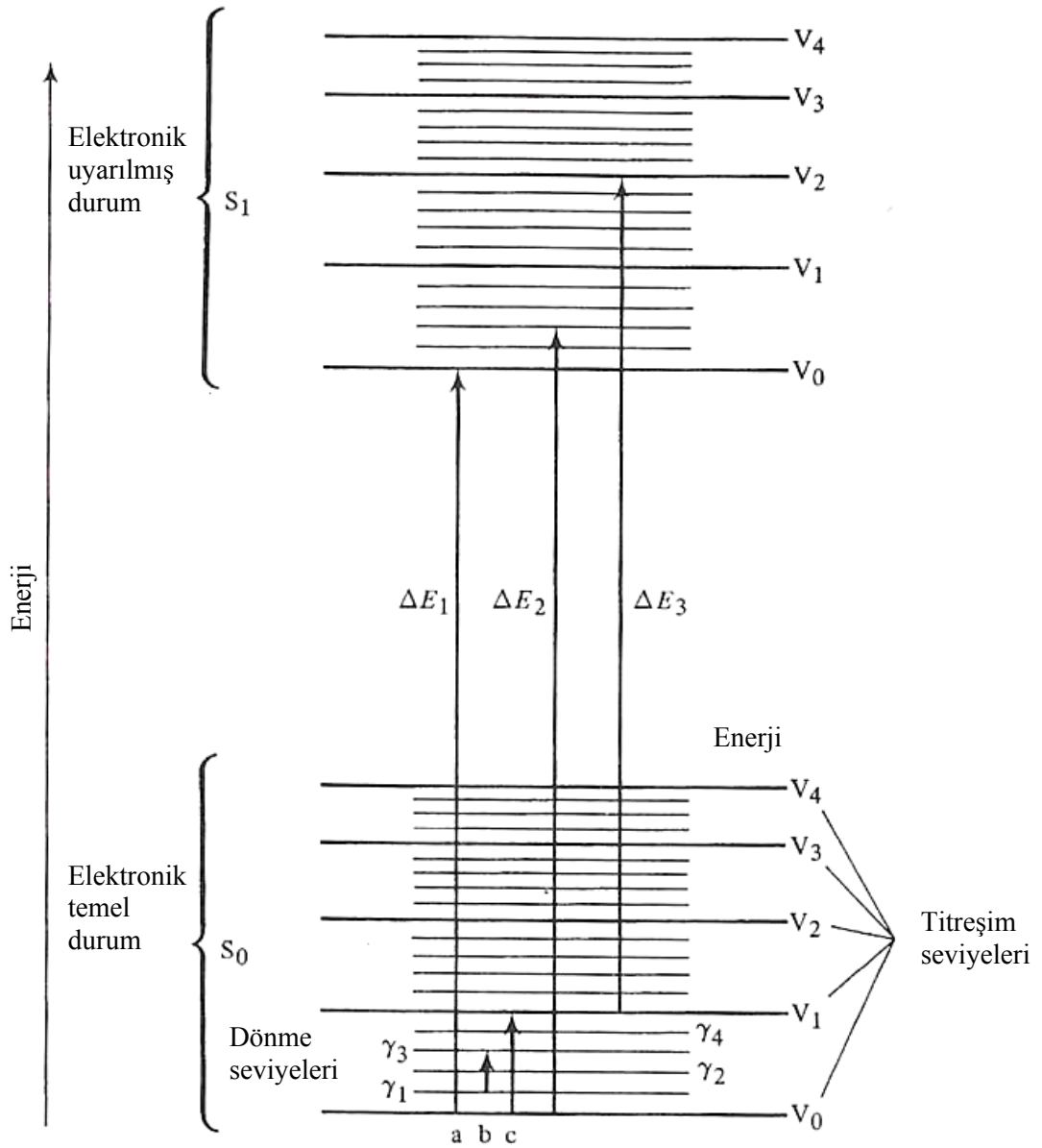
1) Dönme spektrumları, aynı elektronik durumun titreşim seviyesinin dönme geçişleri arasındadır. Dönme enerjileri molekülün gravitasyon merkezinde dönmesi ile oluşur. Dönme enerji seviyelerinin birbirine yakın olması nedeniyle bu seviyeler arasındaki geçişler uzun dalga boylarında olur. Saf dönme geçişleri spektrumun 1 cm^{-1} ($10^4 \text{ } \mu\text{m}$) ile 10^{-2} cm^{-1} ($10^2 \text{ } \mu\text{m}$) arasındaki mikrodalga bölgesinde gözlenir.

2) Titreşim veya titreşim-dönme spektrumları, bir titreşim seviyesinin dönme seviyelerinden aynı elektronik durumdaki bir diğer titreşim seviyesinin dönme seviyelerine geçişlerini inceler. Titreşim hareketinin enerji seviyeleri

kimyasal bağın kuvvetine, kütlesine, açısına ve şiddetine bağlıdır. Titreşim enerji seviyelerinin aralıkları dönme enerji seviyeleri aralıklarından daha büyüktür. Bu nedenle geçişler daha kısa dalga boylarında olur. Bu geçişler spektrumun 10^2 cm^{-1} ($10^2 \text{ }\mu\text{m}$) ile 10^4 cm^{-1} ($1 \text{ }\mu\text{m}$) arasındaki infrared (kırmızı-altı) bölgesinde gözlenir.

3) Elektronik spektrumlar, bir elektronik durumun titreşim ve dönme seviyesi ile bir diğer elektronik durumun titreşim ve dönme seviyesi arasındaki geçişleri içerir. Elektronik enerji seviyeleri moleküler orbitallerin yapısına, orbitallerin dolu veya boş olmalarına bağlıdır. Bu nedenle elektronik enerji seviyeleri arasındaki geçişler, titreşim veya dönme enerji seviyeleri arasındaki geçişlere göre daha yakın dalga boylarında olur. Bu geçişler spektrumun 10^4 cm^{-1} ($1 \text{ }\mu\text{m}$) ile 10^6 cm^{-1} ($10^{-2} \text{ }\mu\text{m}$) arasındaki ultraviyole, görünür ve yakın infrared (yakın-IR) dalga boyu bölgesinde gözlenir [15].

Molekülün her elektronik enerji durumu için, çok sayıda dönme durumları ve titreşim durumları vardır. Moleküler enerji seviyeleri Şekil 3.1' de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. İki atomlu bir molekülün enerji seviyeleri [5]

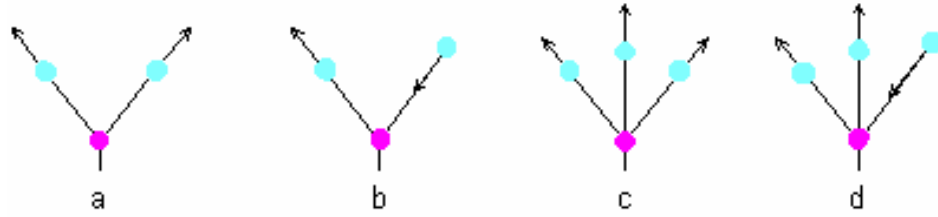
3.2. Moleküler Titreşimler

Bir molekül içinde atomların bağıl yerleri kesin değildir ve çeşitli titreşimler sonucu devamlı olarak değişir. İki ve üç atomlu moleküllerde bu titreşimlerin türü ve sayısı bellidir. Ancak daha çok atomlu moleküllerde titreşimlerin türünü ve sayısını belirlemek çok zordur [34].

Moleküler titreşimler genel olarak esneme ve bükülme titreşimleri olmak üzere iki gruba ayrılırlar:

1) Esneme titreşimleri veya bağ açısını değiştirmeyen titreşimler, atomlar arası bağların periyodik olarak kısalmalarını (büzülmelerini) ve uzamalarını (esnemelerini) içerir.

Esneme titreşimleri, bağ eksenini boyunca ritmik bir harekettir ve ikiye ayrılır. Simetrik esneme titreşimleri, bir yayla birbirine bağlı iki top eşzamanlı olarak yay merkezinden dışarıya doğru veya merkeze doğru hareket edebilir. Bu iki hareket simetrik esneme titreşimleri olarak tanımlanır. Asimetrik esneme titreşimleri, bir yay ile birbirine bağlı iki top birlikte eşzamanlı olarak sağa veya sola doğru hareket edebilir. Bu iki hareket de asimetrik esneme titreşimleri olarak tanımlanır. Esneme titreşimleri Şekil 3.2’de gösterilmiştir [37].

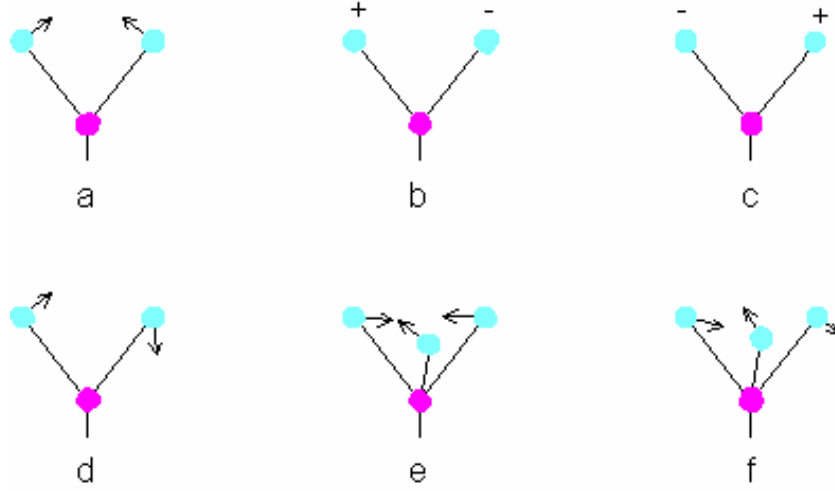


Şekil 3.2. Esneme titreşimleri (a) XY₂ simetrik esneme, (b) XY₂ asimetrik esneme, (c) XY₃ simetrik esneme, (d) XY₃ asimetrik esneme [37]

2) Bükülme titreşimleri veya bağ açısını değiştiren titreşimler, bağların periyodik eğilmelerini içerir. Bükülme kuvvet sabitleri esneme kuvvet sabitlerinden daha küçüktür ve çevre şartlarına karşı daha duyarlıdır. Bu nedenle esneme titreşimlerinin gözlendiği frekans bölgesi bükülme titreşimlerinin gözlendiği frekans bölgesinden daha yüksektir. Aynı zamanda atoma bağlı bağların aynı anda esnediği ve büküldüğü kompleks titreşim türlerini de gözlemek mümkündür.

Bükülme titreşimleri düzlem içi bükülme titreşimleri ve düzlem dışı bükülme titreşimleri olmak üzere iki gruba ayrılır. Düzlem içi bükülme titreşimleri kendi aralarında simetrik ve asimetrik olarak ikiye ayrılır. Düzlem içi bükülme titreşimlerini tanımlamak için makaslama (scissoring), yana sallanma

(rocking) ve düzlem dışı bükülme titreşimlerini tanımlamak için öne arkaya sallanma (wagging), burulma (twisting) terimleri kullanılır. Bükülme titreşimleri Şekil 3.3' de gösterilmiştir [37].



Şekil 3.3. Bükülme titreşimleri (+ ve – işaretleri kağıt düzleminin üstüne ve altına doğru olan hareketleri gösterir.)

- a) XY₂ düzlemde makaslama (scissoring), b) XY₂ düzlem dışı burulma (twisting), c) XY₂ düzlem dışı sallanma (wagging), d) XY₂ düzlem içi yana sallanma (rocking), e) XY₃ simetrik bükülme, f) XY₃ asimetric bükülme [37]

Bir molekülün yapabileceği titreşim sayısı yani molekülün titreşim serbestlik derecesi molekülü oluşturan atom sayısı ile ilgilidir. N atomlu bir molekülde 3N tane serbestlik derecesi veya 3N tane hareket vardır. Bu hareketler üç şekilde olur. Bunlar

- Molekülün ağırlık merkezi etrafında öteleme hareketi yapması,
- Molekülün ağırlık merkezi etrafında dönmesi,
- Moleküldeki her atomun, diğerlerine göre hareketi veya tek başına

titreşimidir. Molekülün ağırlık merkezi etrafında öteleme hareketi yapması üç serbestlik derecesini, molekülün ağırlık merkezi etrafında dönmesi de üç serbestlik derecesini karşıladığından, toplam altı serbestlik derecesi bu hareketlere karşılık gelir. Geriye kalan ise titreşim serbestlik derecesini verir. Buna göre molekül içindeki olası titreşim sayısı (3N - 6)' dır. Eğer molekül doğrusal ise,

bütün atomlar bir doğru üzerine sıralandıklarından ve molekülün bu doğru etrafında dönmesi mümkün olmadığından molekül içindeki olası titreşim sayısı $(3N - 5)$ ' dir [13].

$(3N - 6)$ ve $(3N - 5)$ titreşimlerinin her birine temel titreşim adı verilir. Bazen beklenenden daha fazla titreşim frekansları meydana gelebilir. Harmonik osilatör modeli sadece temel titreşim frekanslarını içerir. Bu model temel titreşim frekanslarının katları olan üstton (overtone) ve kombinasyon (combination) bantlarını açıklamada yetersiz kalır [50]. Üstton bantları, temel titreşim frekanslarının yaklaşık iki veya üç katı titreşim frekanslarında görülen bantlardır. Bu bantların şiddetleri zayıf olduğundan tespit edilmeleri her zaman mümkün olmaz. Kombinasyon bantları, bir ışının aynı zamanda iki titreşimi birden uyarması sonucu meydana gelir. Kombinasyon bandının frekansı yaklaşık olarak iki temel titreşim frekansının toplamı veya farkıdır. Kombinasyon bantlarının şiddetleri de zayıf olduğundan her zaman gözlenemezler. Bu bantların aktif olabilmesi molekülün simetrisine bağlıdır [50].

3.3 Moleküler Simetri

Bir molekülün denge konumundaki simetri özellikleri molekülün simetri elemanlarına ve bir nokta grubuna sahip olduğu gerçeği ile tanımlanır.

Simetri elemanı; bir molekül türünün bir nokta, bir çizgi ya da bir düzlem gibi temel alınabilecek bir referans özelliğidir ki simetri işlemi bu özellik temel alınarak uygulanır.

Simetri işlemi; bir molekül türündeki atomların simetri elemanları yardımıyla hareket ettirilmeleri sonucunda molekülün başlangıç konumuna eşdeğer bir konuma getirilmesi olayıdır [34]. Bir molekülün sahip olabileceği simetri elemanları ve simetri işlemleri şunlardır:

- Özdeşlik işlemi (E ya da I), aslında bir simetri işlemi sayılmaz.

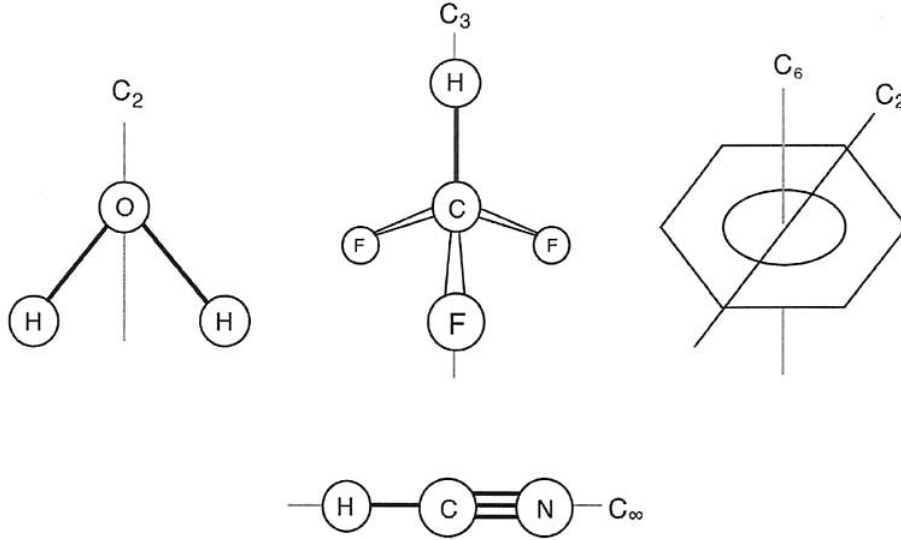
Çünkü bu işlemde atomların hareketi yoktur. Bu elemanın yararı, grup teori yöntemi ile genel olarak, bilimsel ve spektroskopik temelli problemlerin çözümünde kendini gösterir.

➤ n- katlı dönme eksenini (C_n), molekülün eksen çevresinde $2\pi/n$ kadarlık dönmesi ile tanımlanır. $n = 1,2,3,\dots,\infty$ olabilir. n-katlı dönme eksenine sahip moleküller Şekil 3.4' de gösterilmiştir.

➤ Simetri düzlemi (σ), düzlemde yansıma işlemidir. Simetri düzlemi olan bir molekülde, düzlemin her iki tarafında ya da içinde veya her ikisinde de birden çok eşdeğer atomlar bulunmalıdır. Simetri işlemi, düzlemin her iki tarafındaki atomların ayna düzlemine dik doğrultuda ayna yönünde ve düzlemden uzaklığın iki katı kadar hareket ettirilmesiyle gerçekleşir.

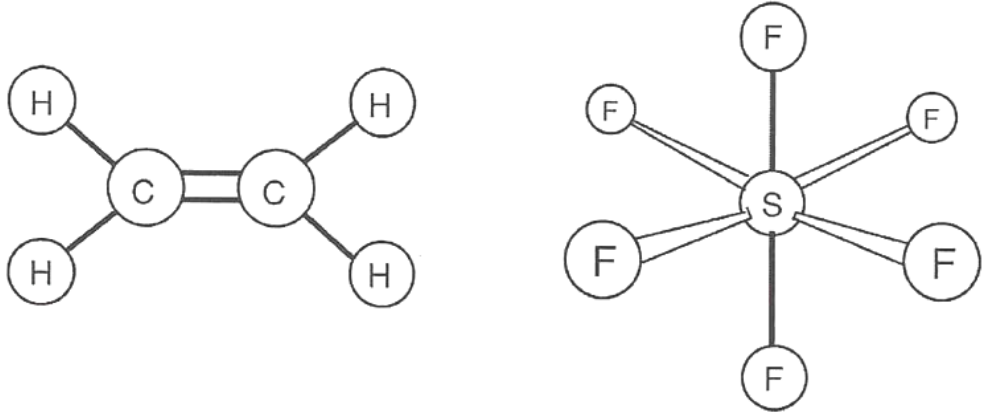
➤ Simetri merkezi (i), bütün atomların düzlemde yansımasıdır.

Molekül içinde seçilen bir nokta doğrultusunda tüm atomlar hareket ederek bu noktaya göre (x, y, z) koordinatları (-x, -y, -z) değerine dönüşür. Moleküldeki bu nokta merkezdedir ve işlem sonunda bileşenler ters çevrilir. Böylece bu işlem sonucu eşdeğer yönelimli moleküller ortaya çıkar. Simetri merkezine sahip C_2H_2 ve SF_6 molekülleri Şekil 3.5' de gösterilmiştir.

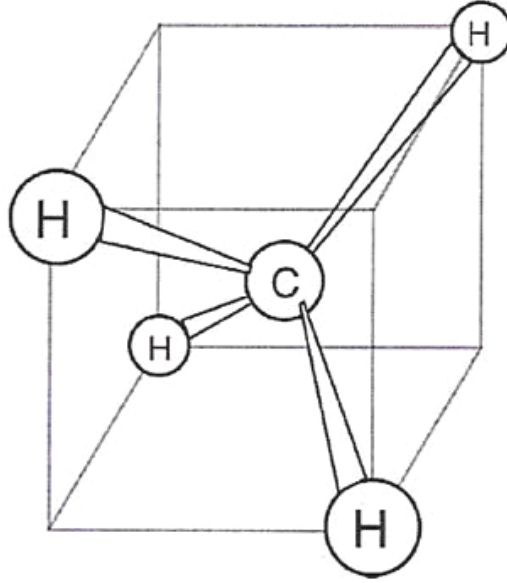


Şekil 3.4. n-katlı dönme eksenine sahip H_2O (C_2), CF_3H (C_3), C_6H_6 (C_6 , C_2), HCN (C_∞) molekülleri

➤ n-katlı dönme-yansıma eksenini (S_n), molekülün eksen çevresinde $2\pi/n$ kadar dönmesi ve bu eksene dik düzlemde yansıması ile tanımlanır. n-katlı dönme-yansıma eksenine sahip CH_4 molekülü Şekil 3.6' da gösterilmiştir.



Şekil 3.5. Simetri merkezine sahip C_2H_6 , SF_6 molekülleri



Şekil 3.6. n-katlı dönme-yansıma eksenine sahip CH_4 molekülü

Moleküllerin çoğu simetri elemanlarının sayısına ve özelliklerine bağlı olarak belirli nokta grupları içinde yer alırlar. Simetri işlemi sonucu bir noktası sabit kalan gruba nokta grup adı verilir. Bunun nedeni, grup içinde her zaman sabit bir noktanın bulunması ve bu noktanın simetri işlemlerinden etkilenmemesidir. Bir sistemin kütle merkezi her zaman böyle bir noktayı

tanımlar. Bir grubu $R_1, R_2, R_3, \dots, R_n$ elemanlarının bir toplamı ya da seti olarak tanımlamak için aşağıdaki dört şartın sağlanması gerekir.

1) Kapalılık Özelliği: Grubun herhangi iki elemanının çarpımı yine bu grubun bir elemanıdır.

$$R_i R_j = R_k \in G \quad (3.3)$$

2) Birleşme (Asosyatiflik) Özelliği: Gruptaki elemanların çarpımı

$$(R_i R_j) R_k = R_i (R_j R_k) \quad (3.4)$$

şeklinde olmalıdır.

3) Birim Eleman: Grubun herhangi bir elemanına bir simetri işlemi uyguladığımızda kendisini elde etmemizi sağlayan elemana birim eleman (I) adı verilir.

$$R I = I R = R \quad (3.5)$$

4) Ters Eleman: Grubun herhangi bir elemanına simetri işlemi uyguladığımızda birim elemanı elde etmemizi sağlayan elemana ters eleman (R^{-1}) adı verilir.

$$R R^{-1} = R^{-1} R = I \quad (3.6)$$

R_i ve R_j bir nokta grubun iki simetri işlemi olmak üzere çarpımları R_k olsun. Buna göre $R_i R_j = R_k$ olarak yazabiliriz. Bu simetri işlemlerini gösteren matrisler de sırasıyla $\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j, \mathbf{R}_k$ ile gösterilsin. Burada \mathbf{R}_i genel yer değiştirme vektörünün tek sütun matrisi olup \mathbf{X} tek sütun matrisini (\mathbf{X}')'ne dönüştürür. \mathbf{R}_j ise (\mathbf{X}')'nü (\mathbf{X}'')'ne dönüştürür. Bu durumda

$$\mathbf{X}' = \mathbf{R}_i \mathbf{X} \quad (3.7)$$

$$\mathbf{X}'' = \mathbf{R}_j \mathbf{X}' = \mathbf{R}_j \mathbf{R}_i \mathbf{X} \quad (3.8)$$

yazılır. $\mathbf{R}_j \mathbf{R}_i \mathbf{X} = \mathbf{R}_k \mathbf{X}$ özelliği kullanılırsa,

$$\mathbf{R}_j \mathbf{R}_i = \mathbf{R}_k \quad (3.9)$$

elde edilir. Bu ifade simetri işlemlerini temsil eden matrislerin çarpımlarının simetri işlemlerinin çarpımına eşdeğer olduğunu gösterir. Buna göre simetri işlemlerini temsil eden matrislerinde bir grup oluşturabileceği ifade edilir [10].

3.4. Bir Molekülün Raman ve İnfrared Spektrumları

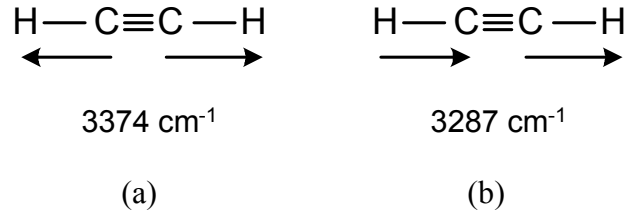
Bir molekülde bulunan bağların Raman kaymalarının enerjisi, aynı molekülün infrared soğurmalarının enerjilerine eşit olduğu zaman, Raman ve infrared titreşim bantları çakışır. Bunun için molekül bağlarının hem Raman hem de infrared aktif olmaları gerekir. İnfrared spektroskopisinde soğurmanın meydana gelebilmesi için molekülün dipol momentinde bir değişimin olması gerekir. Bağın dipol momentinin değişme frekansı, üzerine düşen ışının frekansına eşit olduğu zaman, ışın soğurulur ve molekül uyarılmış hale gelir, yani bir titreşim eğer molekülün dipol momentinde değişiklik yapıyorsa bu titreşim infrared aktiftir.

Soğurma, molekülün dipol momentinin değişmesine bağlı olduğu halde, Raman saçılması molekülde bir bağ etrafındaki elektron yoğunluğunun çok kısa sürelerle bozulmasına bağlıdır. Bağ etrafındaki elektron yoğunluğunun bozulması esnasında emisyon (molekül ışın yayar) olur ve molekül temel haline geri döner. Böyle bir bozulma esnasında molekül geçici olarak dipollük kazanabilir, yani polarlaşır. Eğer bir titreşim molekülün polarizebilitesini yani kutuplanma yatkınlığını değiştirebiliyorsa bu titreşim Raman aktiftir.

$v = 0$ ve $v = 1$ titreşim sayılarına karşılık gelen seviyeler arasındaki geçiş frekansına temel titreşim frekansı adı verilir. Bir molekülün geçiş momenti temel titreşim süresince değişmezse bu titreşim infrared inaktif olur. Bu nedenle bazı molekülünlerin örneğin simetrik molekülünlerin infrared spektrumlarında beklenenden daha az sayıda titreşim bandı gözlenir. Simetrik olmayan bir molekülün geçiş momenti her zaman sıfırdan büyük olduğu için titreşimlerin hepsi infrared aktiftir. Simetrik molekülde her titreşim infrared spektrumunda gözlenmeyebilir veya simetriden dolayı bazı titreşimlerin frekansları birbirine eşit olabilir ve bu nedenle

birkaç titreşim aynı anda gözlenebilir. Bir bağın etrafındaki simetrisinin infrared spektrumunda belirli titreşim frekanslarını yok ettiği bir örnek aşağıda verilmiştir.

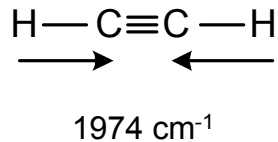
Asetilen (C_2H_2), molekülünde olası titreşim sayısı $3N-5 = 7$ ' dir. Bunlardan üç tanesi esneme titreşimidir. C-H esneme titreşimleri simetrik ve asimetric olmak üzere iki tanedir ve Şekil 3.7' de gösterilmiştir.



Şekil 3.7. Asetilen molekülünün esneme titreşimleri (a) simetrik, (b) asimetric [43]

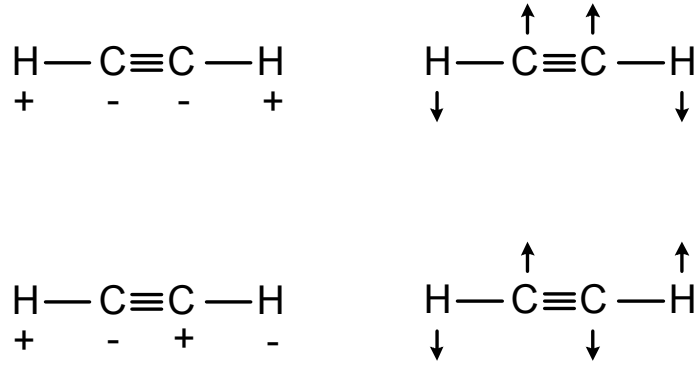
Simetrik esneme titreşiminin 3374 cm^{-1} ' de gözlenmesi beklenir, fakat bu titreşim esnasında molekülün dipol momenti değişmediği için bu titreşim infrared de gözlenmez. Bu nedenle asetilenin simetrik esneme titreşimi inaktiftir. Molekülün asimetric esneme titreşimi esnasında dipol momenti periyodik olarak değişirse bu titreşimi 3287 cm^{-1} ' de gözlemek mümkündür, yani asetilenin asimetric esneme titreşimi infrared aktiftir.

Molekülün C-C esneme titreşiminin de 1974 cm^{-1} ' de gözlenmesi beklenir (Şekil 3.8). Fakat bu titreşim esnasında da molekülün dipol momentinde bir değişiklik olmaz. Bu nedenle bu titreşim de inaktif olup infrared de gözlenmez. Dolayısıyla asetilen molekülünün üç esneme titreşiminden sadece bir tanesi infrared aktiftir.



Şekil 3.8. Asetilen molekülünün asimetric esneme titreşimleri [43]

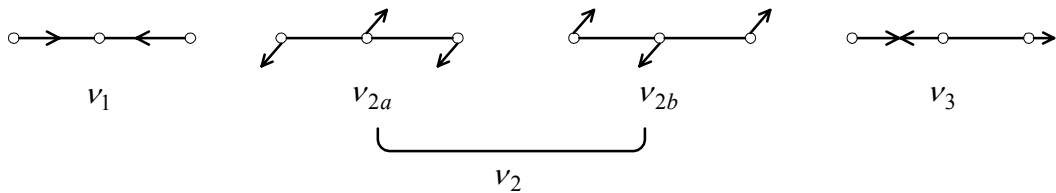
Bu molekülün geriye kalan dört titreşimi de bükülme titreşimidir ve Şekil 3.9' da gösterildiği gibidir.



Şekil 3.9. Asetilen molekülünün bükülme titreşimleri [43]

Üst tarafta verilen iki bükülme titreşimi esnasında molekülün dipol momentı değişmektedir. Bu iki titreşimin frekansı aynı olup 729 cm^{-1} ' dir. Fakat asetilenin infrared spektrumunda 729 cm^{-1} ' de tek bir titreşim bandı gözlenir. Simetri nedeniyle bu iki titreşim tek bir titreşime indirgenmiştir. Molekülün son iki titreşimi de aynı frekansa sahiptir ve 612 cm^{-1} ' de gözlenmesi beklenir. Fakat bu iki titreşim esnasında molekülün dipol momentı değişmediği için infrared de gözlenmezler. Asetilen molekülünün dört bükülme titreşiminden sadece bir tanesi gözlenmektedir. Buna göre asetilenin yedi titreşimi yerine sadece iki tanesi infrared aktiftir.

İnfrared ve Raman spektroskopileri her zaman aynı titreşimleri göstermezler, ancak birbirlerini tamamlarlar ve molekülün titreşim spektrumunun bütünüyle anlaşılması için çoğu kez birlikte kullanılırlar. Örneğin, karbondioksit (CO_2) gibi üç atomlu lineer bir molekül $3N-5 = 4$ tane temel titreşim frekansına sahiptir (Şekil 3.10).



Şekil 3.10. CO_2 molekülünün temel titreşimleri [37]

Burada v_1 simetrik esneme, v_2 bükülme ve v_3 asimetrik esneme titreşim modlarını göstermektedir. $2a$ ve $2b$ temel titreşimleri aynı frekansta oldukları için CO_2 molekülünün üç titreşim frekansının olması beklenir. Fakat CO_2 ' in infrared spektrumunda 667 cm^{-1} ve 2349 cm^{-1} ' de iki kuvvetli bant gözlenir. Sürekli dipol momente sahip olmayan CO_2 molekülünde v_2 ve v_3 temel titreşimleri dipol momentin değişimiyle ilgilidir ve infrared aktiftir. v_1 titreşimi ise infrared inaktiftir. CO_2 ' in infrared inaktif olan v_1 titreşimi Raman aktiftir, buna karşılık v_2 ve v_3 Raman inaktiftir.

Moleküllerdeki simetri özelliklerinden dolayı temel titreşimleri uygun simetri gruplarına ayırmak mümkündür. Titreşimlerin gruplandırılması için bir molekülün potansiyel ve kinetik enerjisinin simetri işlemleri altında değişmez olması gereklidir. Simetri özelliklerinin hepsinin gözlemlendiği temel titreşimlere simetrik titreşimler adı verilir. CO_2 ' in v_1 titreşimi buna tipik bir örnektir. v_2 ve v_3 titreşimleri ise daha az simetriktir. Aynı simetri grubuna ait titreşimlerin hepsi ya aktif ya da inaktiftir. Farklı simetri gruplarına ait titreşimler ve bunların aktifliği her tür simetrik molekül için Herzberg tarafından gruplandırılmıştır [37]. Simetri merkezine sahip bir molekül için infrared de aktif olan titreşimler Raman' da inaktiftir.

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

3.5. Titreşim Spektroskopisi

Bir molekülün titreşim frekansları temelde infrared ve Raman spektroskopileri olmak üzere farklı iki spektroskopik yöntem ile incelenir. Her iki yöntemde elektromanyetik ışmanın maddeyle etkileşimini temel alırsa da fiziksel nedenleri temelde farklıdır. İnfrared spektroskopisi uyarıcı ışınla molekülün dipol momentinin değişmesi gerçeğine, Raman spektroskopisi ise ultraviyole veya görünür ışıkla molekülün polarlığının değişmesi gerçeğine dayanır [34].

3.5.1. İnfared (kırmızı-altı) spektroskopisi

İnfared spektroskopisi (IR), maddenin infrared ışınlarını soğurması üzerine kurulmuş olan bir spektroskopi dalıdır. Homonükleer (H₂, N₂, O₂, Cl₂ gibi) moleküller hariç bütün moleküller infrared ışınlarını soğururlar ve infrared spektrumunu verirler. İnfared spektroskopisi, görünür bölge ile mikrodalga bölgesi arasında kalan enerjinin moleküller veya kimyasal gruplar tarafından soğurulmasının ölçümüne dayalı bir yöntemdir.

İnfared ışınlarının dalga boylarının 10³ nm-3x 10⁵ nm arasında olmasına rağmen infrared spektroskopisinde genel olarak 2500 nm-25000 nm arasındaki infrared ışınları kullanılır. Bu aralık orta infrared bölgesi olarak bilinir ve infrared spektroskopisi yakın, orta ve uzak infrared bölgeleri olmak üzere üçe ayrılır. Bu infrared bölgelerine ait dalga boyları, dalga sayıları ve frekansları Çizelge 3.1' de verilmiştir [43].

Çizelge 3.1. İnfared bölgeleri [43]

Bölge	Dalgaboyu (λ), μm	Dalgasayısı ($\bar{\nu}$), cm^{-1}	Frekans (ν), Hz
Yakın	0.78-2.5	12800-4000	3.8×10^{14} - 1.2×10^{14}
Orta	2.5-50	4200-200	1.2×10^{14} - 6×10^{12}
Uzak	50-1000	400-20	6×10^{12} - 3×10^{11}
En çok kullanılan	2.5-15	4000-670	1.2×10^{14} - 2×10^{13}

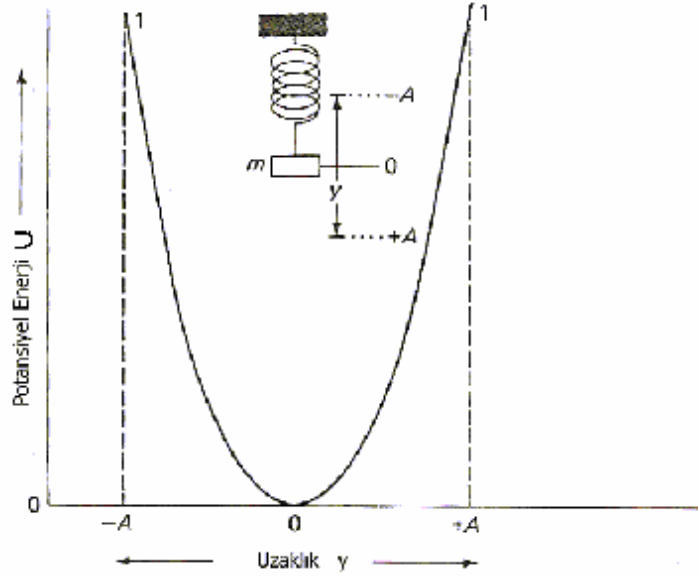
İnfared spektroskopisinde ışınlar genellikle dalga sayıları ile temsil edilirler. Dalga sayısı $\bar{\nu} = 1/\lambda$ (cm^{-1}) ile ifade edilir. Buna göre 2500 nm-25000 nm dalga boyu aralığı dalga sayısı cinsinden 4000 cm^{-1} - 400 cm^{-1} olur.

Bir madde infrared ışını soğurduğu zaman maddeyi oluşturan moleküllerin titreşim enerji seviyeleri uyarılır. Moleküllerin infrared ışını soğurmalarını klasik ve kuantum mekaniksel olarak açıklayabiliriz.

Bir molekülün esneme titreşiminin karakteristiği, birbirine bir yayla bağlanmış iki kütleli mekanik hareketiyle açıklanabilir (Şekil 3.11). Bu kütlelerden birinin sabit olduğunu, diğerinin de yay vasıtasıyla bu kütleyle yaklaşıp uzaklaştığını düşünelim. Böyle bir sistemde hareketli kütle bir kuvvet uygulanarak denge konumundan yay eksenine boyunca y kadar uzaklaştırılırsa, Hooke yasasına göre, bu kütle geri çeken kuvvet

$$F = -ky \quad (3.10)$$

olur. Burada k , kuvvet sabitidir ve yayın cinsine bağlıdır.



Şekil 3.11. Potansiyel enerji diyagramı, harmonik osilatör [13]

Bir kütle veya yay, hareketsiz veya denge halindeyken potansiyel enerjisi (U) sıfırdır. Yay sıkıştırıldığı veya gerildiği zaman bir potansiyel enerji kazanır. Bu enerji, yaya bağlı kütleli yerinin değişmesi miktarıyla orantılıdır, yani kütle y konumundan $(y+dy)$ konumuna getirilirse, yapılan iş veya potansiyel enerji değişimi dU , uygulanan F kuvvetiyle kütleli yer değiştirmesinin çarpımına

$$dU = -Fdy \quad (3.11)$$

eşit olur. Denklem (3.10) ve Denklem (3.11) birleştirilirse,

$$dU = kydy \quad (3.12)$$

olur ve bu ifadenin integrasyonundan

$$\int_0^U dU = k \int_0^y ydy$$
$$U = \frac{1}{2} ky^2 \quad (3.13)$$

elde edilir [13]. Harmonik salınım modeline uygun olan bu sistemdeki potansiyel enerji değişimi yer değiştirmenin karesi ile orantılıdır. Birbirine bir yayla bağlanmış iki kütlenin titreşim frekansı

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (3.14)$$

ile verilir. Burada μ , indirgenmiş kütle ve $\mu = m_1m_2 / m_1+m_2$ ile ifade edilir. Ancak moleküler titreşimler ile mekanik titreşimler arasındaki benzerlik aynı değildir, çünkü Denklem (3.14) titreşim enerjilerinin moleküller tarafından kuantumlu olarak alınıp verildiğini göstermez.

Basit harmonik salınım yapan bir molekülün titreşim enerji seviyeleri kuantum mekaniksel olarak

$$E_v = (v + \frac{1}{2}) hv \quad (3.15)$$

ile ifade edilir [43].

Kuantum mekaniksel salınım için mümkün olan en küçük titreşim enerjisi

$E_0 = \frac{1}{2} hv$ ' dir. Mutlak sıfır sıcaklığında (0° K) bile molekül bu titreşim enerjisine

sahiptir. Sıfır nokta enerjisi olarak bilinen bu enerji klasik teori ile kuantum mekaniksel teori arasındaki temel farklılıklardan biridir [9].

$v = 0$ titreşim düzeyinde bulunan ve v frekansı ile titreşen bir molekülün $v = 1$ titreşim düzeyine uyarılabilmesi için molekülün v frekansına sahip bir infrared ışını ile etkileşmesi gerekir. Kuantum teorisine göre, kuantum titreşim sayıları (v) arasında ± 1 fark olan geçişler mümkündür ($\Delta v = \pm 1$). Buna seçicilik kuralı denir [4]. Bir diğer seçicilik kuralı da molekülün infrared ışınını soğurması esnasında molekülün dipol momentinin değişmesidir.

Molekülün titreşimi esnasında değişen dipol momentini ile ışının elektrik alan bileşeni etkileşir ve enerji alış-verişi olur. Bunun sonucu enerji seviyeleri arasında geçişler meydana gelir. ψ_n ve ψ_m dalga fonksiyonları ile karakterize edilen iki seviye arasında geçiş olabilmesi için geçiş momenti olarak bilinen dalga-mekanik niceliği tanımlanmalıdır [5]. Geçiş momenti (μ_{nm}) büyüklükleri $(\mu_x)_{nm}$, $(\mu_y)_{nm}$ ve $(\mu_z)_{nm}$ olan üç bileşene sahiptir ve aşağıdaki üç denklem ile tanımlanır:

$$(\mu_x)_{nm} = \int \psi_n \mu_x \psi_m dx \quad (3.16)$$

$$(\mu_y)_{nm} = \int \psi_n \mu_y \psi_m dy \quad (3.17)$$

$$(\mu_z)_{nm} = \int \psi_n \mu_z \psi_m dz \quad (3.18)$$

Bu üç denklem uygun şekilde birleştirilerek tek bir denklem olarak,

$$(\mu)_{nm} = \int \psi_n \mu \psi_m d\tau \neq 0 \quad (3.19)$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada μ_x , μ_y ve μ_z klasik teorideki moleküler dipol momentin (μ) kartezyen koordinat sistemindeki bileşenlerinin büyüklüklerini, $d\tau$ ise hacim elemanı ifade etmektedir.

Geçiş momenti geçiş sırasında ışının soğrulma (veya yayınlanma) şiddetini belirler. Dalga fonksiyonları ψ_n ve ψ_m olan kuantum seviyeleri arasındaki toplam geçiş şiddeti, Denklem (3.19) ile verilen geçiş momentinin karesiyle orantılıdır. Geçiş şiddetinin geçiş momentinin büyüklüğü ile olan ilişkisi, klasik

soğurma (veya yayınlanma) şiddetinin klasik moleküler dipol momentin salınım genliği ile olan ilişkisine benzer. Klasik teoriye göre dipol momentin salınım genliğinin sıfır olduğu durumda ışının soğurulma şiddeti de sıfır olacağından geçiş yasaklanır. Benzer şekilde kuantum mekaniksel olarak $\mu_{nm} = 0$ olan geçişler de yasaklıdır.

İnfrared bölgesindeki geçişlerde $\Delta v = \pm 1$ seçicilik kuralı ideal koşullarda harmonik salınım yapan bir sistem için geçerlidir. Molekülün titreşim hareketi anharmonik olarak düşünülürse seçicilik kuralı $\Delta v = \pm 2, \pm 3, \dots$ olur. Buna göre $v_0 \rightarrow v_2$ veya $v_0 \rightarrow v_3$ geçişi kurala göre anharmonik yapıdadır. Bu tür geçişler temel frekansın yaklaşık iki veya üç katı frekanslarda gittikçe azalan şiddetlerde gözlenir. Bu geçişler sonucu gözlenen bantlara üstton soğurma bantları adı verilir. Ayrıca bir ışının iki titreşim modunu aynı zamanda uyarması mümkündür. Bu durumda frekansı iki temel frekansın toplamı ($v_1 + v_2$) veya farkı ($v_1 - v_2$) kadar olan kombinasyon bantları gözlenir. Kombinasyon bantlarının da şiddetleri çok düşüktür [4].

İnfrared spektroskopisi , daha çok yapı analizinde kullanılır ve çoğu kez elektronik ve NMR spektroskopileri ile birlikte uygulanır. İnfrared spektroskopisi, gaz kromatografisinde dedektör olarak da kullanılır. Bu sayede kompleks karışımlardaki maddeler birbirinden ayırt edilebilirler. İnfrared spektroskopisi , bilinen bileşikler ile bilinmeyen bileşiklerin spektrumlarının karşılaştırılması ile molekül yapısının tayin edilmesine olanak sağlar [29].

3.5.2. Raman spektroskopisi

Raman spektroskopisi, 1923' de A. Smekal tarafından teorik olarak ileri sürüldü ve 1928' de C. V. Raman ve K. S. Krishman tarafından deneysel olarak gözlemlendi. Raman spektroskopisi, infrared spektroskopisi gibi titreşim enerjisi üzerine kurulmuştur. Raman spektroskopisi bir numunenin şiddetli bir monokromatik ışık kaynağı ile aydınlatılması sonucu elde edilir. Işık kaynağı olarak genellikle lazer kaynakları kullanılır [34].

Raman olayı saçılan ışın ile gelen ışın arasında net bir enerji değişimi içermeyen bir saçılma olayıdır. Genellikle büyük frekans kaymalarında gözlenen Raman saçılmasına moleküllerdeki titreşim ve dönme geçişleri neden olur [15].

Bir madde üzerine soğuramayacağı yüksek enerjili bir ışın gönderildiğinde gelen ışının az bir kısmını her yönde saçar ve saçılan Raman ışınına bağlı olarak, spektrumda ν' ve buna ek olarak bantlar gözlenir. Bu ek bantlar ve molekülün titreşim frekansları arasındaki bağlantı çeşitli şekillerde ve yollarla gösterilebilir. Işının dalga teorisine göre elektromanyetik alandaki bir atomun elektronlarının titreşime zorlanabileceği ileri sürülür. Kuantum mekaniği modelinde ise $E = h\nu'$ enerjili fotonlardan oluşan ışının fotonlarının molekülle çarpışması sonucunda saçılma olayının gerçekleştiği düşünülür. Elastik çarpışmada molekülün ve fotonun enerjisi değişmez, enerji değişimi ancak inelastik çarpışmalarda ortaya çıkar ve saçılan ışında ek bantlar gözlenir.

Bir fotonla uyarılıp üst titreşim düzeylerine geçen molekül temel düzeye ($\nu = 0$) değil de birinci düzeye ($\nu = 1$) döner ve bir kısım enerjii tutar. Fotonun enerjisi çarpışma sonucu azalarak ($\nu' - \nu$) Stokes bantlarını oluşturur. Bir molekül, $E = h\nu'$ enerjili bir fotonla etkileşerek temel titreşim düzeyinden daha yüksek kararsız düzeylere uyarılır ve hemen temel düzeye geri döner. Enerji değişimi olmaz ve saçılan fotonun frekansı aynı kalır. Bu saçılma spektrumunda en şiddetli Rayleigh bandının oluşumunu sağlar. Bir fotonla $\nu = 1$ düzeyinde uyarılmış bir molekülün etkileşmesinden sonra molekül temel titreşim düzeyine dönerse saçılan foton daha yüksek enerjili olarak spektrumda gözlenir. Saçılan fotonun frekansı ($\nu' + \nu$) şeklinde verilir. Anti-Stokes bantları adı verilen bu bantlar Stokes bantlarından daha zayıftır. Çünkü moleküller normalde oda sıcaklığında temel enerji düzeyindedirler.

Raman spektrumunda enerjisi azalan fotonlar Stokes çizgilerini, enerjisi artan fotonlar ise anti-Stokes çizgilerini verirler. Moleküllerin $h\nu'$ enerjili fotonla etkileşmesi sırasında saçılan fotonun enerjisinin gelen fotonun enerjisine eşit olması halinde Rayleigh saçılması meydana gelir ve bunun sonucunda Rayleigh çizgileri gözlenir.

Bir molekülün bir fotonla Raman türü saçılma etkileşmesine girebilmesi için molekülün titreşimi esnasında etkileştiği fotonun elektrik alanı tarafından eşit

zaman aralıkları ile ve fotonun frekansına eşit frekansta kutuplanabilmesi yani bir dipol momentinin olması gereklidir [51].

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

$$\mu = \alpha E \quad (3.20)$$

ile ifade edilebilir [51]. Burada α orantı katsayısına molekülün elektriksel kutuplanma yatkınlığı (polarizebilitesi) adı verilir. Genel olarak μ vektörü E vektöründen farklı bir yöne sahip olacaktır. Bu nedenle α basit bir skaler nicelik değildir. Bu durum anizotropik moleküller için geçerlidir, oysa izotropik moleküllerde μ ve E ' nin yönleri aynıdır ve α skalerdir. μ ' nün bileşenlerinin büyüklükleri elektrik alan E ' nin bileşenlerinin büyüklükleri cinsinden,

$$\begin{aligned} \mu_x &= \alpha_{xx} E_x + \alpha_{xy} E_y + \alpha_{xz} E_z \\ \mu_y &= \alpha_{yx} E_x + \alpha_{yy} E_y + \alpha_{yz} E_z \\ \mu_z &= \alpha_{zx} E_x + \alpha_{zy} E_y + \alpha_{zz} E_z \end{aligned} \quad (3.21)$$

şeklinde ifade edilir.

Buradaki dokuz tane α_{ij} katsayısına polarizebilite katsayısı α' nın bileşenleri yani α tensörü adı verilir. α tensörü simetriktir ($\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$). $\alpha_{xy} = \alpha_{yx}$, $\alpha_{yz} = \alpha_{zy}$, $\alpha_{zx} = \alpha_{xz}$ olduğu için α gerçekte altı bileşenle belirlenir.

μ ve E ' nin bileşenlerinin büyüklüklerini tek sütunlu matris şeklinde

$$\begin{bmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix} \quad (3.20)$$

ifade edebiliriz.

α simetrik bir tensör olduğu için $[\alpha]$ kare matrisi de simetriktir. Burada $[\alpha]$ matrisi bir tensör değildir. Sadece matrisin elemanları α tensörünün bileşenleridir. Matris formu işlemlerde kolaylık sağladığı için kullanılır. Tensör ve matris temel olarak farklı niceliklerdir.

ν frekansına sahip ışınının E elektrik alanı

$$E = E_0 \cos(2\pi\nu t) \quad (3.23)$$

ile tanımlanır. Burada E_0 dalganın genliğidir. Dolayısıyla elektriksel dipol moment

$$\boldsymbol{\mu} = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu t) \quad (3.24)$$

olur. Ayrıca bir molekülün elektriksel polarizebilitesi dipol moment gibi normal titreşim koordinatlarının da bir fonksiyonudur. Bu nedenle polarizebilite katsayısı α bu koordinatlara uygun olarak Taylor serisine açılabilir. Buna göre α

$$\alpha = \alpha_0 + \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \theta_k} \right)_0 \theta_k \right\} \quad (3.25)$$

şeklinde ifade edilir. Burada α_0 denge konumundaki polarizebilite tensörü, $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial \theta_k} \right)_0$ ise denge konumundaki herhangi bir temel mod (k. temel mod) için türetilmiş polarizebilite tensörüdür. Temel koordinat θ_k

$$\theta_k = \theta_0 \cos(2\pi\nu' t) \quad (3.26)$$

ile ifade edilebilir. Buna göre dipol moment

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\mu} &= \alpha \mathbf{E} = \alpha_0 \mathbf{E} + \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \theta_k} \right)_0 \theta_k \right\} \mathbf{E} \\ \boldsymbol{\mu} &= \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu t) + \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \theta_k} \right)_0 E_0 \cos(2\pi\nu t) \theta_0 \cos(2\pi\nu' t) \right\} \end{aligned} \quad (3.27)$$

şeklinde yazılabilir. Burada $\cos x \cos y = [\cos(x+y) + \cos(x-y)] / 2$ dönüşümü kullanılarak elektriksel dipol momentini

$$\begin{aligned} \mu &= \alpha_0 E_0 \cos(2\pi \nu t) \\ &+ \sum_k \left\{ \frac{E_0}{2} \theta_0 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \theta_k} \right)_0 \cos[2\pi(\nu - \nu')t] + \frac{E_0}{2} \theta_0 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \theta_k} \right)_0 \cos[2\pi(\nu + \nu')t] \right\} \end{aligned} \quad (3.28)$$

şeklinde yeniden yazılabiliriz. Denklem (3.28)' de ilk terim Rayleigh saçılmasını, ikinci ve üçüncü terimler ise Stokes ($\nu' - \nu$) ve anti-Stokes ($\nu' + \nu$) saçılmalarını ifade eder. Gelen ışığın frekansı ile ilgili bu frekans kaymaları Raman frekansları olarak bilinir.

Herhangi bir titreşim frekansının Raman saçılmasında aktif olabilmesi için Denklem (3.25)' deki $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial \theta_k} \right)_0$ faktörünün sıfırdan farklı olması gerekir. Bu seçicilik kuralı kısaltılmış formda

$$\left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial \theta_k} \right)_0 \neq 0 \quad (3.29)$$

ile ifade edilir. Ancak moleküler polarizebilenin bileşenlerinden (i veya $j = x, y, z$) en az birisi için Denklem (3.29) eşitsizliğini sağlayan titreşim modları Raman saçılmasında aktif olabilir.

Raman çizgilerinin şiddeti ise titreşen molekülün fotonla etkileşirken oluşan kutuplanabilmenin değişim hızına bağlıdır. Oda sıcaklığında birinci uyarılmış titreşim seviyesinde bulunan moleküllerin sayısı temel titreşim seviyesindeki moleküllerin sayısından daha küçük olduğu için anti-Stokes çizgileri Stokes çizgilerinden daha zayıftır [43].

Sonuç olarak bir titreşimin infrared ve Raman spektroskopisinde gözlenebilmesi için,

$$\mu_{nm} = \int \psi_n \mu \psi_m d\tau \neq 0$$

$$\alpha_{nm} = \int \psi_n \alpha \psi_m d\tau \neq 0 \quad (3.30)$$

olmalıdır. Burada ψ_n ve ψ_m farklı iki titreşim seviyesini karakterize eden dalga fonksiyonlarını, μ dipol momentini, α polarizebilibiliği gösterir. İnfrared aktiflik için gerekli koşul molekülün titreşimi esnasında değişen bir dipol momentinin olması, Raman aktiflik için ise gerekli koşul molekülün polarizebilibiliğinin yani kutuplanma yatkınlığının değişmesidir.

Raman spektroskopisi ile infrared spektroskopisi genellikle birbirini tamamlar ve çoğu kez birlikte kullanılırlar. Moleküler simetriden dolayı infrared spektrogramunda gözlenemeyen bazı pikler Raman spektrogramunda gözlenebildiği gibi bunun tersi de mümkündür. Bu nedenle bazı durumlarda infrared yöntemini bazı durumlarda da Raman yöntemini kullanmak avantaj sağlar. Ancak bu şekilde, bir molekülün infrared ve Raman spektrogramlarının birlikte değerlendirilmesi ile o moleküle ait titreşimlerin hemen hemen hepsi incelenebilir ve böylece molekülün yapısı daha güvenilir bir şekilde tayin edilebilir.

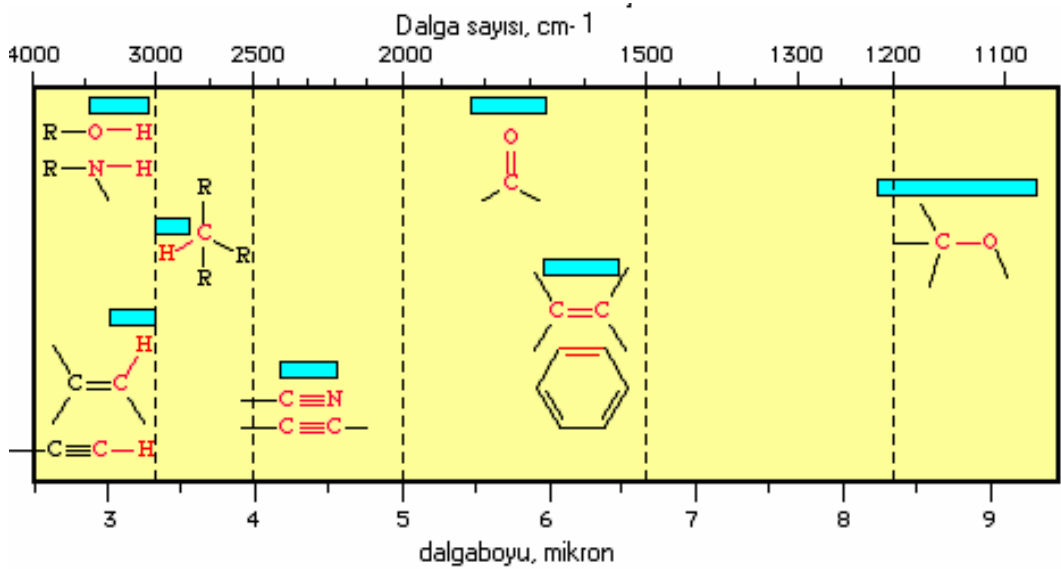
3.6. Grup Frekansları

Grup frekansları temel olarak moleküldeki bir grup atomun titreşiminin molekülün geri kalan kısmına ait titreşimlerden bağımsız olduğu gerçeğine dayanılarak açıklanır. Grup frekansları moleküler yapıdan hemen hemen bağımsızdır [4].

Moleküldeki atomların hepsi kendi harmonik salınımlarını normal titreşimde yaparlar. Bu nedenle çok atomlu moleküllerde izole titreşim görülmeyebilir. Bununla beraber bir grup, hidrojen (OH, NH, NH₂, CH, CH₂, CH₃, vb.) gibi hafif atomlar veya halojenler (F, Cl, Br, vb.) gibi ağır atomlar içerirse o zaman izole titreşim fikri doğrulanabilir. Çünkü daha hafif ve daha ağır olan bu atomların harmonik salınım genlikleri (veya hızları) aynı moleküldeki diğer atomlarınkinden nispeten daha büyük veya daha küçüktür. Birden fazla bağ içeren grupların (C \equiv C, C \equiv N, C = C, C = N, C = O, gibi) titreşimleri de eğer gruplar bir konjuge sisteme ait değilse molekülün geri kalan kısmından nispeten bağımsız olabilir [29].

Karakteristik grup frekanslarından molekülün yapısının aydınlatılmasında yararlanır. Örneğin $C = C$, $C = O$, gibi $X = Y$ esneme titreşimleri 1500 cm^{-1} - 2000 cm^{-1} aralığındadır. $C = O$ titreşimi ketonlarda 1540 cm^{-1} - 1870 cm^{-1} , amitlerde ise 1630 cm^{-1} - 1700 cm^{-1} aralığındadır. $C \equiv C$, $C \equiv N$ gibi $X \equiv Y$ esneme titreşimleri ise 2000 cm^{-1} - 2300 cm^{-1} aralığında gözlenir [13]. Birçok organik ve inorganik fonksiyonel gruba ait grup frekansları bellidir ve bunlar Şekil 3.13’ de gösterilmiştir [57].

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



Şekil 3.13. Fonksiyonel grupların grup frekansları [57]

3.7. Grup Frekansını Değiştiren Etkiler

Grup frekansını değiştiren etkiler molekül içi ve molekül dışı etkiler olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Bu etkiler aşağıda kısaca açıklanmıştır.

3.7.1. Molekül içi etkiler

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

3.7.1.1 Çiftlenim

Bir atoma bağlı iki titreşim olduğu veya bir molekülde frekansları birbirine çok yakın iki titreşim olduğu zaman çiftlenim gözlenir. Bu iki titreşimden birisi temel frekanstan daha düşük diğeri ise daha yüksek frekansta gözlenir [4]. Bağ yapısının (A = X) şeklinde olduğu farz edilen bir molekülün esneme titreşimi için ν_1 temel titreşim frekansı hesaplanmış olsun. Bu iki atomlu molekülden türetilen (X = A = X) şeklindeki bağın ν_1 frekansında bir şey görülmez. Ancak $\nu_1' < \nu_1$ ve $\nu_2' > \nu_1$ frekanslarında esneme titreşiminin soğurma bantları gözlenir. Bunun sebebi AX₂ molekülündeki titreşimlerin birbirlerini etkileyerek iki tane ν_1 frekanslı titreşimden ν_1' ve ν_2' frekanslı iki titreşimin meydana gelmesidir. Bu olay çiftlenim olarak bilinir. Çiftlenim sonucu meydana gelen soğurma frekanslarından asimetric olanı (ν_2'), hesaplanan ν_1 frekansından büyük, simetric olanı (ν_1') ise küçüktür. Bir molekülde çiftlenim sonucu meydana gelen titreşimlerin frekanslarının toplamı düşünülen molekül için hesaplanan frekansın yaklaşık olarak ($2\nu_1 \approx \nu_1' + \nu_2'$) iki katına eşittir.

Titreşim yapan merkezler arasında iki bağdan daha fazla bir uzaklık varsa ya da titreşim yapan merkezler birbirine çok yakın fakat titreşim frekansları çok farklı ise çiftlenim gözlenmez [43].

Çiftlenim lineer molekülde en fazla, açılı molekülde açıldaki artışa bağlı olarak azalır ve dik molekülde sıfırdır.

3.7.1.2 Komşu bağın etkisi

Bir bağa komşu olan bağın kuvvet sabitinin küçülmesi o bağın kuvvet sabitinin de küçülmesine ve dolayısıyla Denklem (3.14)' e göre titreşim frekansının azalmasına neden olur. Bu şekilde komşu bağın etkisiyle bir bağın

frekansının azalmasına komşu bağ etkisi veya mekanik etki adı verilir. Örneğin C=N bileşiklerinde karbon yerine florndan başka halojenler geldiği zaman bu çifte bağı içeren grupların titreşim frekanslarının azaldığı gözlenir.

X = Y (C = C, C = O, C = N,vb.) gibi çift bağ içeren grupların esneme titreşim frekansları X-Y gibi tek bağ içeren grupların titreşim frekanslarından daha büyüktür. Bunun nedeni X = Y' nin kuvvet sabitinin, X-Y' nin kuvvet sabitinin yaklaşık iki katı olmasıdır. X = Y titreşimleri komşu grupların bağlanmasına karşı çok duyarlıdır. Örneğin, C = C ve C = O titreşimlerine ait frekans değerleri molekülde bu gruplara komşu çift bağlar bulunuyorsa daha küçük değerlere kayar. Bu nedenle X=Y titreşim frekanslarında meydana gelen kaymalar çifte bağ karakterindeki değişimlerle ilgidir.

Komşu bağ etkisi çifte bağ içeren halkalı bileşiklerde de görülür. Çifte bağ içeren halkalı bileşikler içinde frekansı en küçük olan siklobütendir. Çünkü çifte bağ titreşimi en az bu bileşikte engellenir. İki tarafında bulunan dik açılı bağlar küçük bir kuvvetle genişler veya daralır. Buna karşılık siklopenten de çifte bağın genişlemesi daha büyük kuvvetle olabilir. Çünkü çifte bağ genişleyince diğer bağların siklobüten de olduğu gibi sadece bağ açıları değişmez aynı zamanda bağları da sıkışır. Bunun için titreşimin daha enerjili, frekansının da daha büyük olması gerekir. Siklobüten için çifte bağ titreşim frekansı 1566 cm^{-1} dir. Komşu bağ etkisi primer, sekonder ve tersiyer alkollerin belirlenmesi için kullanılır [3].

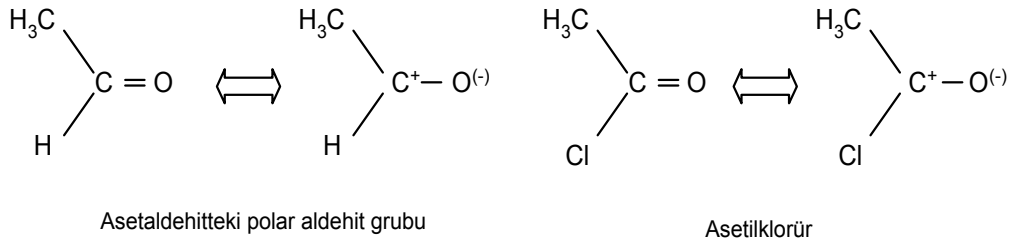
3.7.1.3 Elektronik etki

Bağın elektron yoğunluğunda değişikliğe neden olan etkiye elektronik etki denir. Elektronik etki, indüktif etki ve rezonans etkisi olmak üzere iki gruba ayrılır. İndüktif etki de söz konusu bağın elektron yoğunluğunu arttıran pozitif etki ve söz konusu bağın elektron yoğunluğunu azaltan negatif etki olmak üzere ikiye ayrılır.

Bir bağın elektron dağılımındaki herhangi bir değişiklik bağın kuvvet sabitinin ve dolayısıyla titreşim frekansının değişmesine neden olur. Örneğin aromatik ve alifatik bileşiklerin grup frekansları ve bant şiddetleri grupların

sübstitüent sabitleri ile lineer olarak değişir. Sübstitüent sabitleri (σ) ilk kez Hammet tarafından incelenmiştir. Bir grubun sübstitüent sabiti o grubun reaksiyon merkezindeki elektron yoğunluğunu değiştirme ölçüsünü ifade eder [4]. Bir sübstitüent için pozitif σ değeri sübstitüentin elektronu hidrojenden daha kuvvetli çektiğini ifade eder. Pozitif σ değerli sübstitüentler elektron alıcı olarak, negatif σ değerli sübstitüentler ise elektron verici olarak kabul edilirler.

Sübstitüentlerin elektron verici veya elektron alıcı özellikleriyle grup frekansları ve bant şiddetlerindeki değişimleri belirlemek mümkündür. Söz konusu bağın elektron yoğunluğunu arttıran pozitif etkiyi incelemek için asetaldehit de hidrojen yerine bir klor koyarak asetilklorür elde edelim.



Asetilklorür de negatif yüklü klor atomu bağın elektronlarını kendine doğru çeker. Bunun sonucu karbon etrafındaki elektron yoğunluğu azalır. Karbon bu elektron noksanlığını gidermek için C = O çifte bağındaki elektronları asetaldehittekine göre daha çok çeker. Dolayısıyla çifte bağ karakteri artar. Asetaldehit 1730 cm^{-1} ' de soğurma yaparken asetilklorür 1802 cm^{-1} ' de soğurma yapar.

Elektron verici gruplar ile çifte bağ karakteri zayıflar yani asetaldehitteki karbonil grubuna ait karbon elektron verici gruplardan aldığı negatif yüklerle elektron eksikliğini giderir. Bunun sonucu olarak da karbonil grubunun frekansı azalır. Bu durum söz konusu bağın elektron yoğunluğunu azaltan negatif indüktif etkiyi açıklar.

Rezonans etki ise çifte bağ karakterinin azalmasına ve bağın zayıflamasına neden olur. Rezonans etkisiyle çifte bağ büyük bir olasılıkla tek bağa dönüşür. Bu nedenle düşük frekansa kayma olur, yani frekans azalır.

Çok atomlu moleküllerde farklı iki titreşime ait titreşim seviyeleri aynı enerjiye sahip olabilir. İlk kez Fermi, CO₂ için enerji seviyelerinin pertürbasyonuna neden olan titreşimler arasında bir rezonans olduğunu göstermiştir [37]. Eğer pertürbe olmamış frekanslar hemen hemen aynı ise aynı simetriye sahip titreşimler arasında rezonans meydana gelebilir. Rezonans olduğu zaman iki bant frekansını ve şiddetini değiştirir. Bu nedenle bu bantlar çok iyi ayrılma gösterir. Eğer rezonans kuvvetli ise iki bandın şiddeti pertürbe olmamış bantların şiddetlerinin yaklaşık ortalamasıdır. Eğer pertürbe olmamış frekanslar birbirine çok yakın değilse rezonans daha zayıf bandın şiddetindeki belirgin artış ile belirlenir.

3.7.2. Molekül dışı etkiler

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

3.7.2.1 Dipolar etkilenme

Polar çözücülerde çözünen moleküllerdeki bazı atomların çözücüde bulunan zıt yüklü atomlarla dipol oluşturması sonucu grup frekanslarında meydana gelen azalmalar dipolar etkilenmeden dolayıdır. Dipolar etkilenme sonucu grup bağlarının polarlığı artar ve bağ dereceleri düşer. Bu şekilde meydana gelen kaymalar küçüktür.

Asetondaki karbonilin gaz halindeki titreşimi 1742 cm⁻¹' de, sıvı halindeki titreşimi ise 1719 cm⁻¹' dedir. Bunun nedeni sıvı haldeyken dipol olan iki C=O grubunun birbirlerini çekmeleridir. Bunun sonucu bağların polarlığı artar ve karbonilin bağ derecesi düşer. Polar çözücülerde çözünen ile çözücü arasında etkileşim söz konusu olduğu için değişik çözücülerde değişik dalga boylarında bantlar gözlenebilir.

3.7.2.2 Hidrojen bağı etkisi

Hidrojen bağıyla etkilenme sonucu grup frekanslarında meydana gelen kaymalar büyüktür. Hidrojen bağının oluşabilmesi için molekül içindeki hidrojenle veya molekül dışındaki hidrojenle etkileşmeye girebilecek elektronegatif grupların molekülde bulunması gerekir.

Hidrojen bağ enerjileri 3-5 kcal/ mol kadardır ve bu nedenle 100 cm^{-1} lik frekans kaymalarına neden olurlar. Hidrojen bağları X-H bağı ile Y atomu arasında oluşur. Burada X elektronegatif bir atomu (O, N ve F gibi), Y de bir çift elektrona sahip bir atomu gösterir. X-H...Y-Z hidrojen bağları X-H grubunun esneme ve bükülme frekanslarını değiştirir. Dolayısıyla bant şiddetleri de değişir. Hidrojen bağı esneme frekanslarının azalmasına bükülme frekanslarının ise artmasına neden olur. Frekans kaymasının büyüklüğü hidrojen bağının şiddetine bağlıdır. Bu yüzden frekans kaymaları X...Y mesafesi ile ilgilidir. X ile Y arasındaki mesafe arttığı zaman bağ şiddeti azalır.

X-H...Y ile X-H esneme frekansı arasındaki lineerlik, O-H...N, N-H...F, N-H...O, N-H...Cl, N-H...N ve F-H...F gibi sistemlerde gözlenebilir. Fakat bükülmüş hidrojen bağları lineerlikten dolayı büyük sapmalar gösterirler. Kısa hidrojen bağları X...Y mesafesi ile X-H esneme frekansı arasındaki lineer ilişkiye genellikle uymazlar. Hidrojen bağı X-H bağına zayıflatarak esneme titreşim frekansının azalmasına, buna karşılık Y...H sebebiyle bükülme titreşim frekansının artmasına neden olur. Buna en iyi örnek primer amitler verilebilir. Amitlerde hidrojen bağları normal bağlara göre çok zayıftır. Fakat buldukları grubun frekansının azalmasına neden olurlar.

3.8. Katıların İnfrared Spektrumları

Bir molekülün infrared spektrumu onun en belirgin özelliklerinden birisidir. Bu nedenle infrared spektumları erime noktası, kaynama noktası, elementel analiz sonuçları, kırılma indisi gibi bilgilerle birlikte kullanıldığı zaman molekülün nitel analizi açısından çok önemlidir. Moleküllerin en iyi spektrumu gaz halinde alınır. Gaz haldeki moleküller serbestçe dönebilirler ve dönme enerji

seviyeleri moleküller arası etkileşimlerden çok az etkilenir. Sıvı veya katı haldeki moleküllerin serbest dönme hareketleri kısmen veya tamamen engellendiği için infrared spektrumlarında dönme bantları gözlenmezken titreşim bantları keskin olarak gözlenir. Gaz haldeki moleküllerde ise titreşim bantları dönme bantları ile modüle olmuştur.

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

Potansiyel enerji fonksiyonu U_0 olan serbest moleküllerden oluşmuş katı haldeki kristal bir yapıda titreşim modlarının her bir birim hücredeki titreşim modlarının toplamı olduğu kabul edilir. Bunun için her bir birim hücredeki titreşim modları özdeş olarak düşünülür. İnfrared veya Raman spektrumunda sadece aynı fazdaki titreşim modları gözlenir. Aralarında faz farkı olan özdeş titreşim modları ise gözlenemez. Bu nedenle bir kristalin titreşim modları bütün kristal yerine yalnız bir birim hücrenin incelenmesiyle bulunabilir [11]. Birim hücre ile ilgili potansiyel enerji harmonik yaklaşıma göre

$$U = \sum_j \left[(U_0)_j + U_j' \right] + \sum_j \sum_k U_{jk} + U_L + U_{Lj} \quad (3.31)$$

şeklinde ifade edilebilir [11].

Burada toplamlar birim hücredeki bütün moleküller üzerinden alınır ve terimler aşağıdaki gibi tanımlanır:

$(U_0)_j$; j. serbest molekülün potansiyel enerjisini,

U_j' ; j. molekülün etrafındaki denge kristal alanının $(U_0)_j'$ ye pertürbasyonunu,

U_{jk} ; j. ve k. moleküllerdeki yer değiştirme koordinatlarını içeren terimleri yani farklı moleküller arasındaki etkileşimleri,

U_L ; moleküllerin birbirlerine göre bağıl dönmelerini ve yer değiştirmelerini gösteren terimleri yani örgü potansiyelini,

U_{Lj} ; örgü koordinatları ile j . molekülün iç koordinatları arasındaki etkileşimi ifade eder.

Denklem (3.31) sadece U_L ve $(U_o)_j$ terimini içerirse titreşim modlarını Born-Oppenheimer yaklaşımına göre örgü titreşim modları ve serbest molekül titreşim modları olmak üzere iki gruba ayırmak mümkündür. Bu nedenle kristal haldeki molekülün titreşim spektrumu serbest molekülün titreşim spektrumu ile aynıdır. Katı haldeki moleküllerin infrared spektrumlarında gözlenen farklılıklar Denklem (3.31)' deki pertürbasyon terimlerinden dolayı olabilir.

Eğer Denklem (3.31)'de U'_j terimi varsa moleküler titreşimleri ve örgü titreşimlerini ayırt etmek mümkündür. Bu terimin infrared spektrumuna etkisi iki şekilde olur. Birincisi, molekülün potansiyel alan değişiminin kuvvet sabitinde değişime bunun da temel titreşim frekanslarında kaymalara neden olmasıdır. Bu tür kaymalara statik alan kayması adı verilir. Statik alan kayması kristal içindeki molekülün çevresindeki moleküllerin kuvvet sabitlerinde küçük değişmelere bunun da titreşim frekanslarında küçük kaymalara neden olmasıdır. İkincisi ise potansiyel alanın simetrisindeki değişimlerin seçim kurallarında değişmelere neden olmasıdır. Molekülün kristal içindeki simetrisine yer simetri adı verilir. Yer simetri etkisiyle serbest molekül için aktif olmayan bazı titreşim modları aktif olacağı gibi serbest molekül için dejenere olan bazı titreşim bantlarında da yarılmalar gözlenebilir. Bu şekilde titreşim frekanslarında meydana gelen kaymalara yer-grup kayması adı verilir. Moleküller arası etkileşimlerden dolayı zayıflayan simetri kristal haldeki moleküller için söz konusudur. Simetrinin zayıflaması serbest molekülün inaktif olan modlarının aktif olmasına ve dejenere modların kaymasına neden olur. Kristal spektrum analizi yer simetrisine dayalı olarak yapıldığında serbest molekül simetrisine dayalı olarak yapılan analize göre daha kesin sonuçlar verir.

U_{jk} teriminin potansiyel fonksiyonda yer alması farklı moleküllerdeki titreşimlerin çiftlenimini ifade eder. Eğer birim hücrede N molekül varsa ve moleküller arası etkileşme yani U_{jk} terimi göz önüne alınmazsa ($U_{jk} = 0$) her molekülün titreşim modu N katlı dejenere olur. Fakat moleküller arası etkileşme

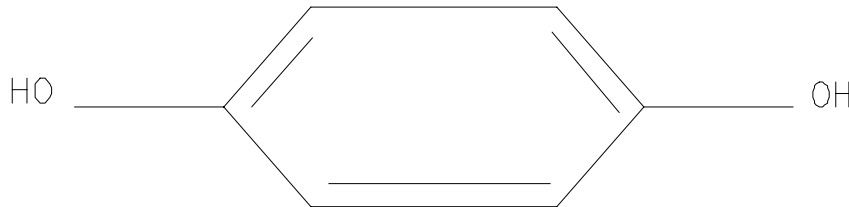
potansiyelinin büyük olduğu yani U_{jk} 'nin sıfırdan farklı olduğu durumlarda bu dejenere durum ortadan kalkar ve etkileşme potansiyelinin büyüklüğüne bağlı olarak kaymalar gözlenir. Bu tür kaymalara faktör grup veya korelasyon alan kayması adı verilir. Bu yüzden U_{jk} terimi molekülün yer simetrisinden ziyade birim hücrenin simetrisine dayalı bir analizle ifade edilir.

Moleküler simetri, molekülün kristal içindeki yer simetrisi ve birim hücre veya faktör grup simetrisiyle ilgilidir. Yer simetri grubu molekülün nokta grubunun ve birim hücre faktör grubunun bir alt grubu olmalıdır. Bu durum kristallerin yapısı hakkında bilgi edinmek için kristal spektrumlarının kullanılmasına olanak sağlar. Serbest molekülün simetrisi bilinirse kristalin infrared ve Raman spektrumlarının analizinden molekülün yer simetrisi tayin edilebilir [11]. Serbest molekülün spektrumunda büyük geçiş momentlerine sahip modlar kristal spektrumunda kıyaslanabilir şiddette gözükürler. Serbest molekülün spektrumunda inaktif olan bu modlar kristal spektrumunda zayıf şiddette gözlenebilirler. Bu modların aktif olmasının nedeni kristal simetrisinin molekülde oluşturduğu dipol momentlerdir. Kristallerin spektrumunda gözlenen bantların sayısı temel bantların belirli sayıda gözlenmesi şartının yetersiz olduğunu ifade eder. Bu yüzden harmonik terimleri içeren potansiyel fonksiyonu anharmonik terimleri de içermelidir. Üstton ve kombinasyon bantlarının kristal spektrumunda gözlenmesinin nedeni bu terimlerdir. Kombinasyon bantlarının infrared spektrumunda aktif olabilmeleri için toplam faz farkı sıfır olmalıdır. Üstton ve kombinasyon bantlarının kristalin infrared spektrumunda serbest molekülün infrared spektrumuna göre daha çok gözlenmesi anharmonik terimlerin hesaba katılmasından dolayıdır.

4. KLATRATLAR (KONAK-KONUK SİSTEMLER)

Klatrat (clathrate) kelimesi kafesli yapıda olan kimyasal maddelere verilen genel bir addır. Klatrat iki bileşenli moleküler bir yapıdır [48]. Böyle bir bileşikte bileşiği meydana getiren bileşenlerden birisi içinde boşluk oluşturan ana örgü (konak) diğeri ise bu boşluk içine yerleşen konuk moleküllerdir. Konaktaki boşlukların tamamının konuk moleküller ile doldurulması mümkün olmadığı gibi gerekli de değildir. Bu nedenle bir klatratta konuk moleküllerin konak atomlarına oranı her zaman ve her yerde aynı değildir. Konuk moleküller, klatrata uygulanan ısıtma, ezme, vakumlama gibi işlemler neticesinde ana örgüdeki boşlukları terk edebilir. Kristalografik veriler konak örgü ile konuk moleküller arasında kimyasal bir bağ olmadığını gösterir [31]. Bu nedenle konuk molekül kolaylıkla dönme hareketi yapabilir. Klatratlar düzgün kristal yapıya sahip bileşiklerdir ve bir karışım değildirler.

Klatrat terimi ilk kez 1947 yılında Powell tarafından hidrokinon ($3C_6H_4(OH)_2 \cdot SO_2$) bileşiği için önerilmiştir [17]. İlk bilinen klatrat hidrokinon klatratıdır. Hidrokinon moleküllerinin hidrojen bağları ile birbirine bağlanıp ve bunların birbiri içinden geçmesiyle üç boyutlu aynı yapı ve aynı özellikte iki kristal örgü meydana gelir. Konuk molekül olan SO_2 molekülleri iki kristal örgü arasında oluşan boşluklara yerleşmektedir. Hidrokinon klatratının ilk önce bir kimyasal bileşik olduğunun düşünülmesinden, söz konusu klatratın ezilmesi sırasında kükürtdioksit kokusunun ortaya çıkmasıyla vazgeçilmiştir. Çünkü kimyasal bileşiği meydana getiren moleküllerden herhangi birinin ezme, ısıtma gibi mekanik işlemler neticesinde bileşikten ayrılıp, uzaklaşması mümkün değildir. Hidrokinon molekülünün yapısı Şekil 4.1’ de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Hidrokinon molekülünün yapısı [50]

Bir klatratla ancak belirli moleküller uygun konuk moleküller olabilir. Bileşiklerde tabakalar arasındaki boşluklara su, aseton,... gibi küçük moleküller konuk olarak girebilirler. Bu nedenle klatratlar genellikle moleküler elek olarak kimyasal saflaştırmada ve izomerlerin ayrılmasında kullanılır.

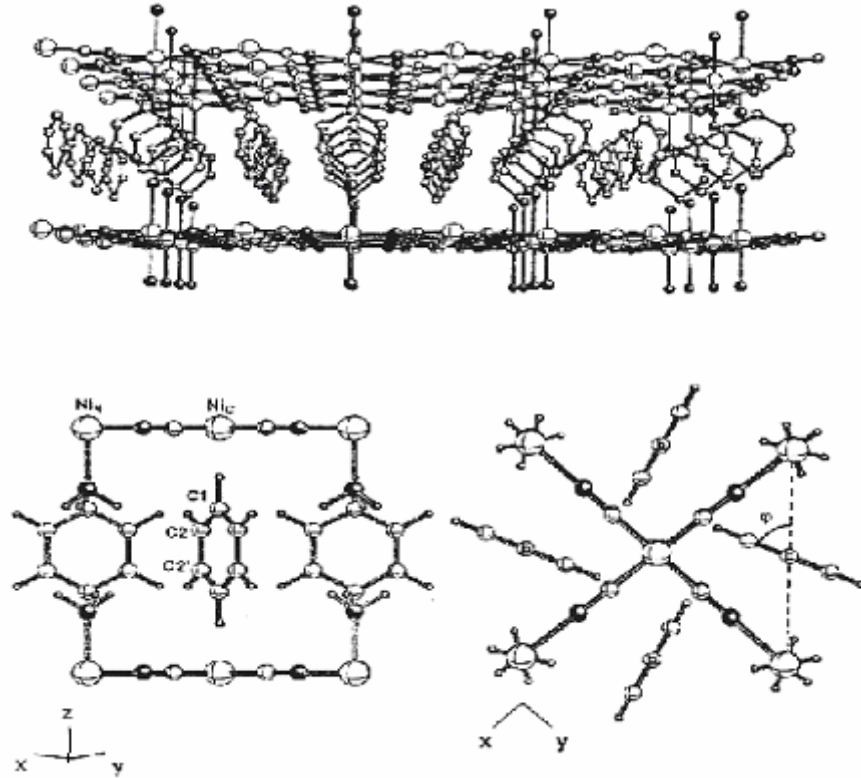
4.1. Hofmann Tipi Klatratlar

Hofmann tipi klatratlar ilk kez 1897 yılında Hofmann ve Küspert tarafından bulunmuştur [38]. Hofmann tipi klatratlar Hofmann'ın benzen bileşiğinden türetilmiştir. Bu bileşiği Hofmann ve Küspert nikel(II) hidroksitin amonyaklı çözeltisinde soluk menekşe renginde tortu halinde bulmuşlardır [16]. Bir kaç yıl sonra Hofmann'ın çalışma grubu aynı bileşiği nikel(II) siyanürün amonyaklı çözeltisi ile benzeni karıştırarak hazırlamıştır. Benzer bileşikler anilin, pirol gibi küçük konuk moleküllerle elde edilmiştir.

Hofmann tipi klatratlar $M(NH_3)_2Ni(CN)_4 \cdot 2G$ genel formülü ile temsil edilirler. Bu formülde M; altı (oktahedral) koordinasyonlu iki değerlikli bir geçiş metalini (Zn, Cu, Mn, Cd, Ni, Co,...), G; küçük bir aromatik konuk molekülü (benzen, anilin ve pirol,) gösterir. Hofmann tipi klatratın yapısı Şekil 4.2' de gösterilmiştir [39].

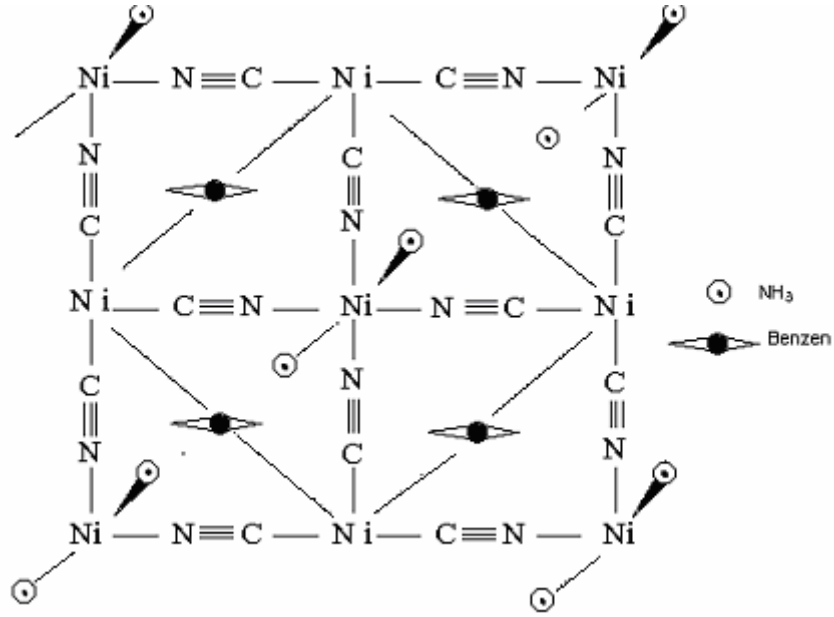
Hofmann tipi klatratlarda NH_3 yerine farklı ligandlar kullanılarak benzer yapıda pek çok yeni klatrat elde edilmiştir. Bu klatratlar $ML_2M'(CN)_4 \cdot nG$ ile ifade edilirler. Bu formülde M; altı koordinasyonlu iki değerlikli bir metali (Mn,Cu,Co,Fe,Zn,Cd,.....), M'; kare düzlemsel veya tetrahedral koordinasyonlu iki değerlikli bir metali (Ni, Pd, Pt, Cd, Hg,.....), G; küçük bir aromatik konuk molekülü (benzen, anilin, pirol, bifenil,.....), L; iki tane tek dişli veya bir tane çift dişli ligand molekülü, n; konuk molekül sayısını gösterir. Hofmann tipi klatratlarda $Ni(CN)_4^{2-}$ anyonları ML_2^{2+} katyonları ile çevrelenerek $[M-Ni(CN)_4]_{\infty}$ polimerik tabakalarını oluşturmaktadır [49]. Ligand molekülleri bu polimerik tabakaların altında ve üstünde yer alır [27]. Nikel atomu (M') siyan grubunun dört karbon atomu ile çevrili olup kare düzlemsel bir yapıya sahiptir. Metal atomları (M) ise siyan grubunun dört azot atomu ve iki ligand molekülünün iki azot atomu ile çevrili altı koordinasyonlu bir yapıdadır [32].

Genel formülü M-Ni-Bz şeklinde kısaltılan Hofmann tipi klatratlardan Ni-Ni-Bz, Cd-Ni-Bz ve Cu-Ni-Bz' nin kristal yapıları tek kristal X-ışını toz kırınım yöntemi ile incelenmiştir [23]. Ni-Ni-Bz klatratın kristal yapısı Şekil 4.3' de gösterilmiştir [25]. Birim hücrenin c boyutu yani komşu tabakalar arasındaki yapısal boşluklar konuk molekülün büyüklüğüne bağlıdır. Genel olarak anilin klatrat en büyük c' yi, pirol klatrat ise en küçük c' yi verir. Çizelge 4.1' de bazı sembolik örnekler verilmiştir [16].



Şekil 4.2. $M(NH_3)_2M'(CN)_4 \cdot 2C_6H_6$ Hofmann tipi klatratın yapısı (Siyah toplar azot atomlarını, büyük beyaz toplar M' (nikel atomlarını) ve küçük beyaz toplar karbon atomlarını göstermektedir.) [39]

Tabakalardan amonyak çıkması ve M ile M' metalleri arasındaki çift dişli CN⁻ köprüsünün uzunluk sınırlaması yüzünden halojen, alkil, azot gibi büyük hacimli sübstitüentlere sahip beş veya altı üyeli aromatik moleküller Hofmann tipi konaklarda hapsedilemeyebilir. Bugüne kadar en büyük konak olan $Cd(NH_3)_2Pd(CN)_4$, konuk olarak florobenzen'i yapıya hapsedebilmiştir [17].



Şekil 4.3. Ni-Ni-Bz klatratın kristal yapısı [25]

Çizelge 4.1. Hofmann-tipi konakların c-boyutu veya yapısal boşluğu (Å) [16]

Konak	Konuk			
	Pirol	Tiyofen	Benzen	Anilin
Ni(NH ₃) ₂ Ni(CN) ₄	7.98	8.07	8.277	9.33
Cu(NH ₃) ₂ Ni(CN) ₄	7.97	8.09	8.360	8.81
Cd(NH ₃) ₂ Ni(CN) ₄	8.13	8.22	8.317	8.66
Cd(NH ₃) ₂ Pd(CN) ₄	a)	b)	8.38	8.65
Cd(en) ₂ Ni(CN) ₄	7.861	7.90	8.056	9.33

a) Belirlenmemiş, b) Hofmann-en-tipi klatratlar için verilerin karşılaştırılması

4.2. Hofmann Tipine Benzer Klatratlar

Hofmann tipi klatratların, $M(NH_3)_2M'(CN)_4 \cdot 2G$, yapısal özellikleri üzerine kurulmuş benzer klatratların çeşitli serileri konak kısımların uygun yer değişimi ile elde edilmiştir. Yani Hofmann tipi klatratlarda NH_3 yerine farklı ligandlar kullanılarak benzer yapıda pek çok yeni klatrat elde edilmiştir. Hofmann tipine benzer klatratlar $Cd(diam)M'(CN)_4 \cdot nG$ gibi genel bir formül ile ifade edilirler.

Burada diam, bir diamini, çift dişli bir diamini, çift dişli bir monoetanolamini (mea) veya iki adet tek dişli monoetanolamini gösterir. $M'(CN)_4$ kare düzlemsel veya tetrahedral bir tetraşyanometalat(II), G küçük bir aromatik konuk molekül, n konuk moleküllerin sayısını ifade eder. Konuk moleküllerin sayısı yapının çoğunluğunda oluşan diammin ligandların çokluğuna bağlı olarak 2'den 1'e 3/2 adımlarla kademeli olarak değişir [16]. Konuk moleküllerin yapısal özellikleri metal bileşik konakların iki veya üç boyutlu örgüleri üzerinde tartışılır. Bileşim formülleri Hofmann tipine benzer bir çok klatrat türetilmiştir. Hofmann tipi konaklardan türetilmiş klatratların hepsi için altı koordinasyonlu metal Cd ile sınırlandırılmıştır [17]. Hofmann tipine benzer klatratların yapısal modelleri Şekil 4.4' de gösterilmiştir [58].

Hofmann tipine benzer klatratları türetmek için üç yöntem vardır. Bunlar,

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

4.2.1. Hofmann-en-tipi klatratlar

Hofmann-en-tipi klatrat bir çift NH_3 ligand yerine çift dişli bir etilendiamin (en) 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 $M(en)X_2$ ($M = Cd, Hg; X = Cl, Br$ veya SCN) olan iki değerlikli IIB metal komplekslerinden bazıları için gözlenmiştir [16].

Hofmann-en-tipi klatratların c boyutları uygun Hofmann tipi $Cd(NH_3)_2Ni(CN)_4 \cdot 2G'$ nin kilere göre daha küçüktür. Bu küçülmenin nedeni tabakalar arasında bir en' nin yer almasıdır. Bundan dolayı Hofmann-en-tipi konak, konuk olarak anilin molekülünü yapı içinde tutamayabilir. Tek kristal yapı

analizleri benzen ve pirol klatratlar için yapılmıştır ve şu sonuçlar elde edilmiştir; $\text{Cd(en)Ni(CN)}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ tetragonaldır ve Hofmann tipine benzer bir dikdörtgen boşluğa sahiptir. $\text{Cd(en)Ni(CN)}_4 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ ise bir prizmatik sistem içinde kristalleşmesine rağmen deformasyon derecesi çok küçüktür.

Benzen ve pirol klatratların yapı analizlerinde en' nin atomik koordinasyonunu belirlemek imkansızdır. 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. Hofmann-en-tipi klatratların yapısı Şekil 4.5 (a)' da gösterilmiştir [3].

4.2.2. Hofmann-Td-tipi klatratlar

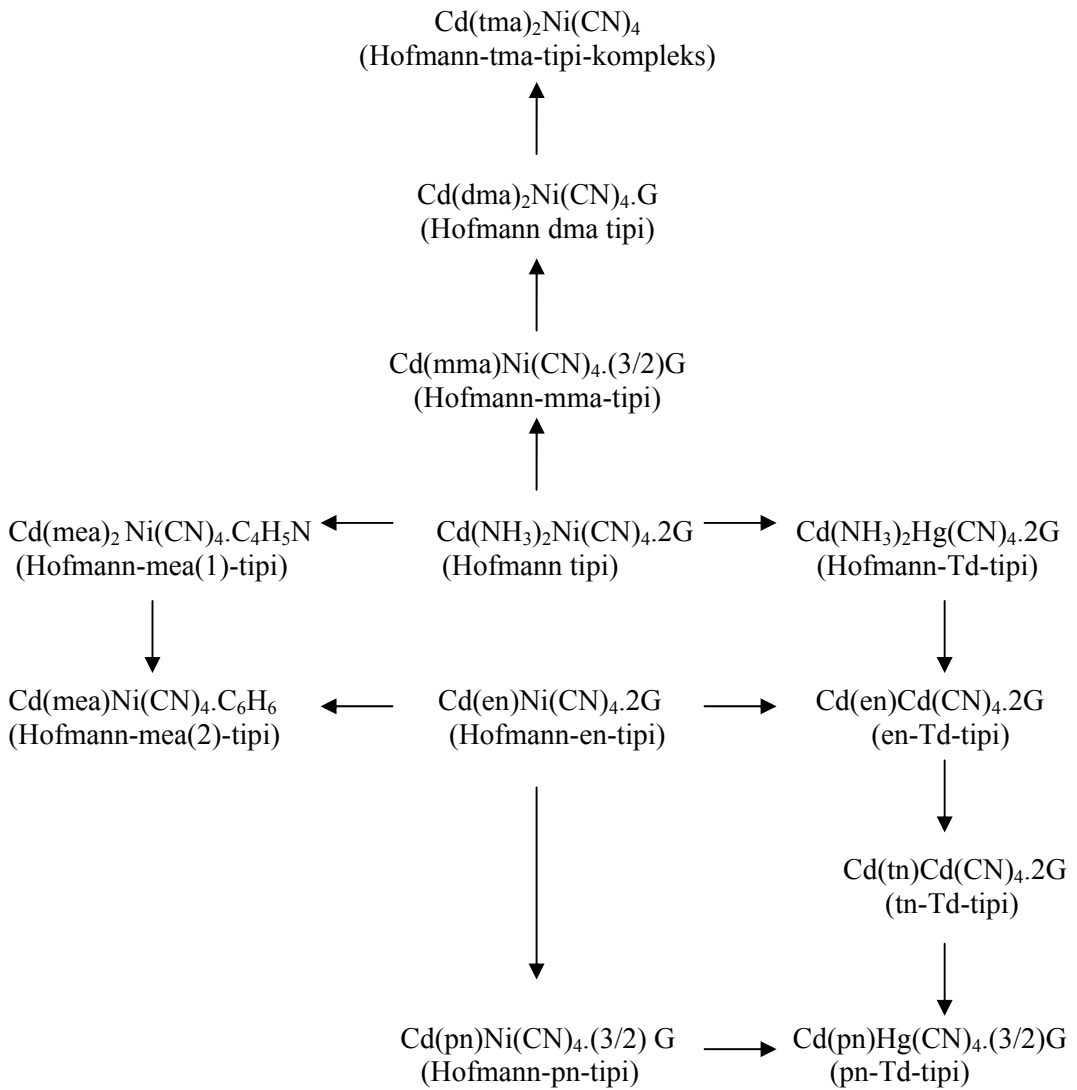
Hofmann-Td-tipi klatrat Hofmann tipi klatratın konak molekülündeki kare düzlemsel tetraşyanometalat(II) yerine tetrahedral Cd(CN)_4 veya Hg(CN)_4 konulmasıyla elde edilir. Hofmann-Td-klatratlar $\text{Cd(en)M(CN)}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ ($\text{M} = \text{Cd}, \text{Hg}$) ile temsil edilirler. Bu konaktaki üç boyutlu yapı tetrahedral metal ile altı koordinasyonu Cd(II) arasındaki çift dişli CN^- köprüleri ile oluşturulur. $\text{Cd(en)Hg(CN)}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ Hofmann-Td-tipi bir yapıdır. Bu yapı triklinikdir ve aşağıdaki tetragonal boyutlara sahiptir: $a = 8.534 \text{ \AA}$, $b = 8.537 \text{ \AA}$, $c = 14.62 \text{ \AA}$; $\alpha = 90.50^\circ$, $\beta = 89.20^\circ$, $\gamma = 89.30^\circ$. Hofmann-Td-tipi klatratlarda konuk moleküller için α ve β olmak üzere iki çeşit boşluk vardır. α boşluğu Hofmann tipi konaktaki bir dikdörtgen kutuya benzer, oysa β boşluğu bir çift prizmadır [55]. Hofmann-Td-tipi yapı Şekil 4.5 (b)' de gösterilmiştir.

4.2.3. Hofmann-en-Td-tipi ve tn-Td-tipi klatratlar

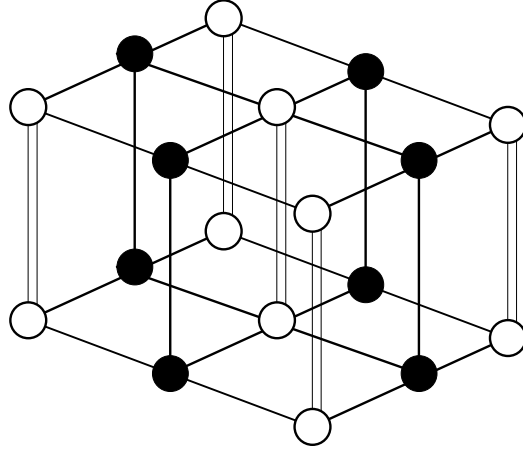
Hofmann en-Td-tipi ve tn-Td-tipi klatratlar Hofmann-Td-tipi klatratta bir çift NH_3 ligand yerine sırasıyla bir en ve bir tn ligandın konulmasıyla elde edilir. Çift dişli en ve tn ligandlar tetrahedral kısımların kurulduğu üç boyutlu yapıları kuvvetlendirirler. Yapısal modeli Şekil 4.6' de gösterildiği gibidir ve $\text{Cd(en)Cd(CN)}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ ile temsil edilir [17]. Bu yapı tetragonal bir sistem içinde

kristalleşir. tn köprüsü, konuk olarak anilin molekülünün hapsedilebilmesi için yeterince uzundur. Fakat en köprüsü en-Td-tipi konak içinde çok kısadır.

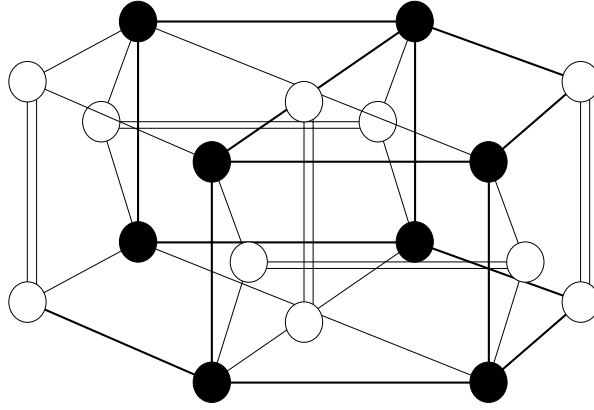
Hofmann en-Td-tipi ve tn-Td-tipi klatratların kuvvetlendirilmiş üç boyutlu yapıları Hofmann-tipi ve Hofmann-en-tipi klatratlardan daha sağlamdır. Hofmann en-Td-tipi ve tn-Td-tipi klatratların çevre şartları altında yüzeyde yavaş yavaş ayrışmalarına rağmen konuk molekülleri tamamen uzaklaştırmak için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



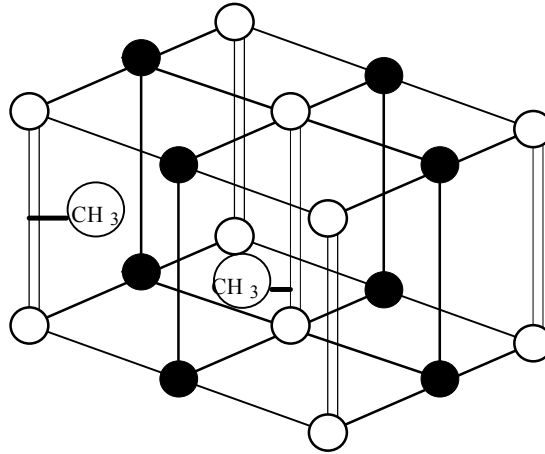
Şekil 4.4. Hofmann tipine benzer klatratların yapı modelleri [58]



(a) Hofmann-tipi, Hofmann-en-tipi ve Hofmann-mea-tipi (2) klatratları



(b) Hofmann-Td-tipi, en-Td-tipi ve tn-Td tipi klatratlar



(c) Hofmann-pn-tipi klatratlar

Şekil 4.5. Hofmann-tipine benzer klatratların yapısı (Boş daire 6 koordinasyonlu $Cd(=M)$; dolu daire kare düzlemsel veya tetrahedral $Hg(=M')$; boş kolon bir çift NH_3 ligand veya çift dişli bir ligand; kalın çizgi CN köprüsü ve ince çizgi boşluk kenarıdır.) [3]

Tetrahedral Hofmann-Td-tipi, en-Td-tipi ve tn-Td-tipi klatratlar sıvı azot sıcaklığında γ -ışıması ile hapsedilmiş benzen moleküllerinden türetilmiş C_6H_7 ana maddelerini kararlı hale getirirler. C_6H_7 ana maddeleri 300 °K' den 423 °K' e kadar esr spektral yoğunluğunda herhangi bir bozulma olmaksızın uzun süre dayanırlar. 423 °K' nin üzerindeki sıcaklıklarda ise klatrat termal olarak ayrışır.

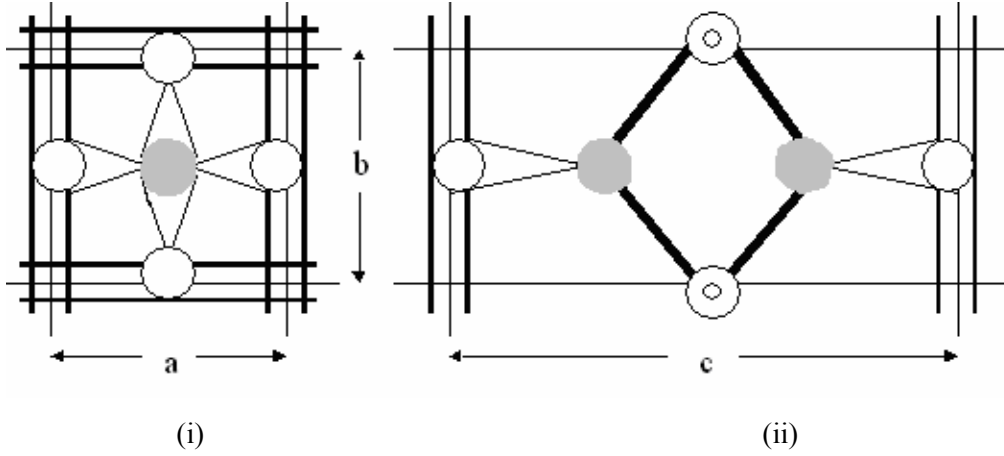
Tetrahedral yapı C_6H_7 ana maddeleri için mükemmel depolar olacak gibi görünür. C_6H_7 ana maddeleri aydınlatılmış saf benzen veya organik benzen çözeltileri içinde termal olarak kararsızdırlar.

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

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 $Cd(diam)M'(CN)_4 \cdot nG$ 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 $Cd(pn)M'(CN)_{4.3/2}G$ 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. Konak yapı içindeki dört boşluktan birisi iki metil grubu tarafından işgal edildiğinden konuk molekül sayısı $3/2$ ' dir. Bu iki metil grubu konuk molekül yerine alınan iki pn molekülüne aittir. pn ligand için atomik parametreler belirlenememiştir. Her boşluk kristalografik olarak eşit olduğu için, pirol molekülü % 75'lik bir işgal faktörüne ve iki metil grubu bir boşlukta % 25'lik bir işgal faktörüne sahiptir.

Bir pn-Td-tipi klatrat için en-Td-tipi klatrata benzediğini, fakat dört boşluktan bir tanesinin bir çift pn-metil grubu tarafından rasgele işgal edilmiş olduğu kabul edilebilir. Hofmann-pn-tipi klatratın yapısı Şekil 4.5 (c)' de gösterilmiştir.



Şekil 4.6. $\text{Cd(en)Cd(CN)}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ tetragonal birim hücrenin yapısal modeli. (i) a-ekseni ve (ii) c-ekseni boyunca izdüşümler (Boş daire altı koordinasyonlu Cd; gölgeli daire tetrahedral Cd; ince çizgi en köprüsü; koyu çizgi CN^- köprüsüdür.) [17]

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

Monoethanolamin (mea) ethanolamindeki (en) N-C-C-N zincirine benzeyen N-C-C-O iskelet zincirine sahip olduğu için Hofmann-en-tipine benzer bir yapı araştırılmıştır. Bununla birlikte pirol klatratı, $\text{Cd(me)}_2\text{Ni(CN)}_4 \cdot \text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ bileşimini sağlayan analitik sonuçlar vermiştir. Bu sonuçlar Çizelge 4.2’de gösterilmiştir [17].

Çizelge 4.2 $\text{Cd(me)}_2\text{Ni(CN)}_4 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ için analitik sonuçlar yüzdesi [17]

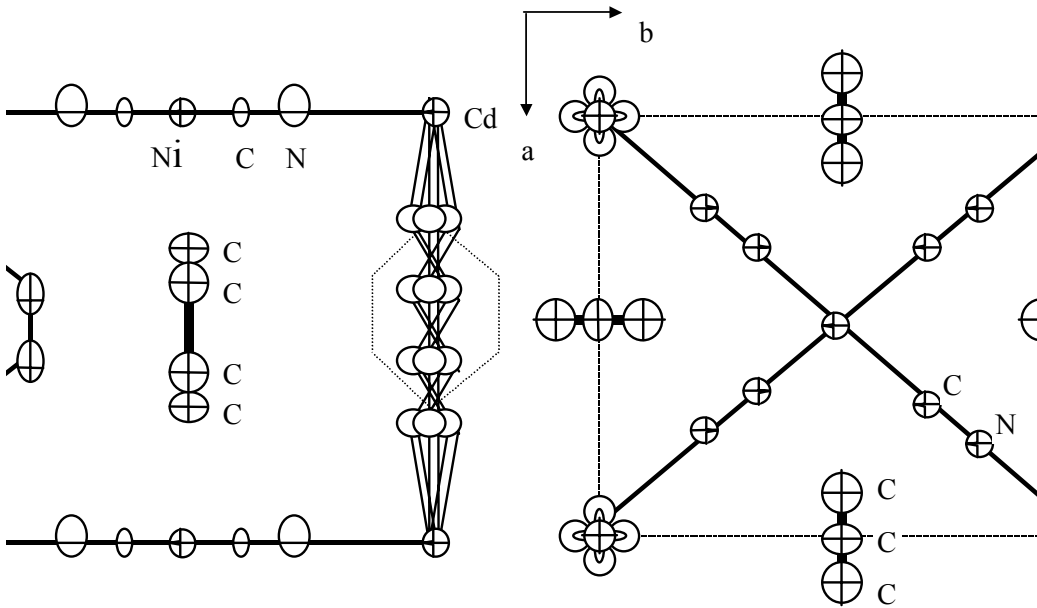
	C	H	N	Cd	Ni
Bulunan	31.2	4.17	21.2	23.8	12.7
Hesaplanan Cd	31.0	4.12	21.1	24.2	12.6
$\text{Cd(me)}_2\text{Ni(CN)}_4 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ için hesaplanan Cd	35.8	3.63	20.8	23.9	12.5

$\text{Cd(me)}_2\text{Ni(CN)}_4 \cdot \text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ ’un yapısı değiştirilmiş bir Hofmann-tipi gibi görülebilir. Cd atomu, iki NH_3 azotu gibi Hofmann tipine benzer bir trans

Çizelge 4.3. Hofmann-mea-tipi (1) Hofmann-mea-tipi (2) ve Hofmann-en-tipi klatratlar için kristalografik veriler [3]

Konak	Cd(mea) ₂ Ni(CN) ₄		Cd(mea)Ni(CN) ₄	Cd(en)Ni(CN) ₄
Konuk	C ₄ H ₅ N	C ₄ H ₄ S	2C ₆ H ₆	2C ₆ H ₆
a/Å	14,691 (1)	14,58	7,529 (1)	7,675 (3)
b/Å	15,881 (1)	16,34	7,529 (1)	7,675 (3)
c/Å	7,575 (1)	7,59	8,094 (1)	8,056 (1)
dx/g cm ⁻³	1,75	1,77	1,76	1,72
Z	4	4	1	1
Uzay grubu	Pna2 ₁	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P4/mmm	P4/m

Tiyofen klatratı, ilk aşamada belirlenmiş olan uzay grubu ile farklı olmasına rağmen pirol klatratıyla aynıdır. Ancak benzen klatrat pirol ve tiyofen klatratlardan oldukça farklıdır. Fakat birim hücre boyutlarında Hofmann-en-tipi benzen klatrata benzer, yapısı da Şekil 4.8’ de gösterildiği gibidir [17]. Bu yapı işgal faktörü %25 olan her bir iskelet atomu için 4 eşit durum kabul edilerek çizilmiştir. mea ligand paralel yüzeyli komşu metal siyanür tabakalardaki iki Cd atomunu çift dişli olacak şekilde bağlar.



Şekil 4.8. Cd(mea)Ni(CN)₄.2C₆H₆' nin yapısı

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

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

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

4.3. Kristal Alan Teorisi ve Ligand Alan Teorisi

Kimyasal bileşiklerin valans bağ teorisi ve elektrostatik teorileriyle açıklanamayan bazı özelliklerini açıklayabilmek amacıyla 1929 yılında Bethe tarafından kristal alan teorisi adı altında yeni bir teori geliştirildi. Teori kısa bir sürede uygulanabilir iyi bir metot haline geldi. 1950 yıllarına kadar fizikçiler tarafından kullanılan teori bu tarihten sonra kimyacılar tarafından da kullanılmaya başlandı.

Kristal alan teorisi elektrostatik teori gibi ligandların üstündeki yükü, nokta yük veya nokta dipol ve merkez atomuyla ligand arasındaki bağı da tamamen iyonik kabul eder. Elektrostatik teoriden farklı olarak merkez atomu üzerindeki d orbitallerinin (veya f orbitallerinin) ligandların statik elektrik etkileri altında farklı enerji seviyelerine ayrıldığını ifade eder. Kristal alan teorisi ile komplekslerin renklerini ve manyetik özelliklerini açıklamak mümkündür. Ayrıca kristal alan teorisi ile komplekslerin redoks potansiyelleri, yüksek basınç spektrumları ve sağlamlıkları açıklanabilir [12].

Ligand alan teorisi kristal alan teorisinin değişik bir halidir. Koordinasyon bileşiklerinde katyon veya merkez atomuna bağlı olan yüklü veya yüksüz gruplara ligand adı verilir. CN^{-1} , Cl^{-1} , $\text{C}_2\text{O}_4^{-2}$ gibi iyonlar yüklü ligandlara, H_2O , NH_3 , $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, NH_2 , CH_3 , CH_2 , gibi moleküller de yüksüz ligandlara örnek verilebilir. Yüksüz ligandlar polar moleküllerdir ve en az bir atomunda negatif yük yoğunluğu fazlalığı vardır. Negatif yük yoğunluğu fazlalığı bir ortaklanmamış elektron çiftinden gelebildiği gibi bir çiftte bağdan da gelebilir. Ligand alan teorisi, geçiş elementi katyonu ile ligand atomları arasındaki karşılıklı etkileşimleri inceler. Teorinin temeli metal iyonunun d orbitallerine dayanır. Geçiş metalinin serbest iyonuna ait d orbitallerinin hepsi aynı enerjili orbitallerdir. Fakat bu metal iyonu bir kompleks oluştururken d orbitallerinin enerjilerinde yarılmalar meydana gelir. Ligand alan teorisi, merkez atomu ile ligand atomları arasında $\pi(\pi)$ bağlarının da meydana gelebileceğini kabul eder. Bu bağ merkez atomunda bulunan bir d orbitali ile ligand atomlarında bulunan bir orbital arasında meydana gelir ve bu bağın elektronları merkez atomu tarafından verilir.

5. DENEYSEL TEKNİK VE DÜZENEKLER

5.1. Kullanılan Teknik ve Düzenekler

Bu çalışmada hazırlanan klatratların spektrumları Anadolu Üniversitesi Bitki İlaç ve Bilimsel Araştırma Merkezinde bulunan PERKIN ELMER FT-IR Spectrometer Spectrum 2000 kullanılarak alındı. Klatratların elementel analizleri TÜBİTAK Enstrumantal Analiz Laboratuvarında bulunan LECO 932 CHNS-O analiz aleti ile yapılmıştır.

5.2. Fourier Transform İnfrared (FT-IR) Spektroskopisi

5.2.1. FT-IR'nin tarihçesi

Kimyasal IR spektroskopisi, 1880'lerde bir bilim dalı olarak ortaya çıktı. 1890'da A. A. Michelson ışık hızıyla ilgili çalışmaların yanında interferometreyi de buldu. 1940'ların başında, kimyasal IR spektroskopisi hala olgunlaşmamış bir bilim dalıydı. Fakat optik sıfır kırıcılı spektrometrelerdeki ticari gelişmelerle yıllar sonra kimyasal IR spektroskopisi geniş bir kullanım alanı içine girdi. Kırıcı araçlar IR analizinin olağanüstü değerini kanıtladı ve hemen ardından organik karakterizasyon laboratuvarlarının temel dayanağı oldu [36].

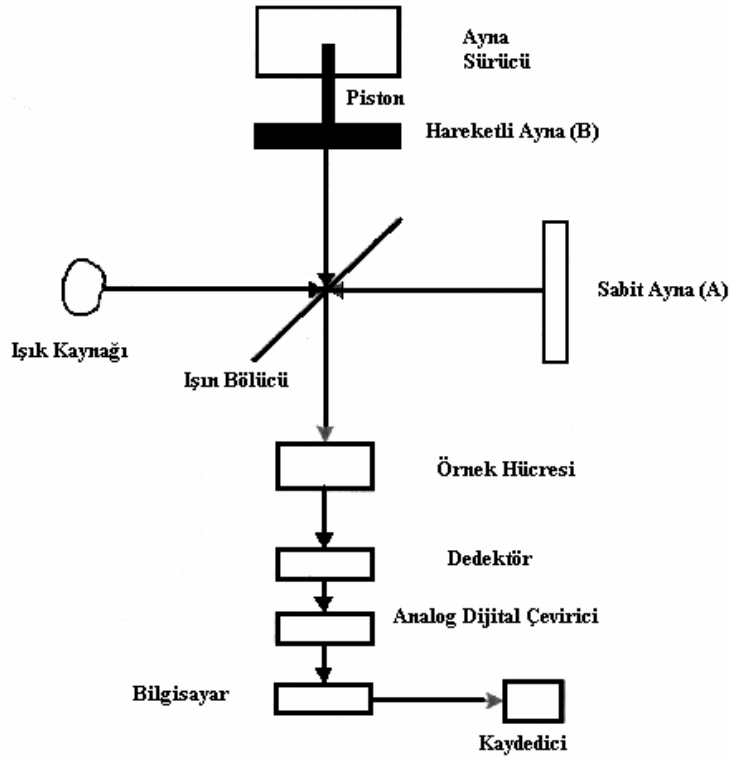
1949' da astrofizikçi Peter FELLGETT gök cisimlerinin ışık ölçümleri için bir interferometre kullandı ve ilk FT-IR spektrumunu üretti. FT-IR spektroskopisi ayırma aletlerinde karşılaşılan sınırlamaların üstesinden gelmek için geliştirildi. Ana sorun yavaş tarama işlemiydi. Bütün infrared frekanslarını teker teker değil aynı anda ölçen bir metot gerekiyordu. Bu sorun çok basit optik aletler tarafından çalıştırılan interferometrelerle çözüldü. Fakat uzun bir süre sadece gelişmiş birkaç araştırma grubu pahalı bilgisayarlarla bir interferogramı spektruma dönüştürmek için 12 saat ayakta kalarak FT-IR' ı kullanabiliyordu. FT-IR spektrometreleri 20 yılı aşkın bir süre sadece diğer tekniklerle çözülemeyen çalışmalar için kullanıldı. Fourier dönüşümünü gerçekleştirebilen mikro bilgisayarların ulaşılabilir olduğu 1960' ların sonlarında ticari FT-IR spektrometreleri ortaya çıktı. Bir Fourier

dönüşümünü kolayca yapan Cooley-Tukey algoritmasının 1966' daki gelişimi, FT-IR spektrometrelerinin ticaretinin temelini oluşturdu. Ama ilk FT-IR spektrometreleri geniş, pahalı ve esas olarak sadece birkaç zengin bilgisayar laboratuvarında bulunuyordu.

Zamanla teknoloji maliyeti düşürdü, ulaşılabilirliği arttırdı ve FT-IR spektroskopi sistemlerinin kapasitesini geliştirdi. Bugün FT-IR spektrometreleri tarafından sağlanan performans/maliyet oranı 10 yıl önce düşünülemez düzeydedir [36].

5.2.2. FT-IR spektrometresi

Fourier Transform Infrared (FT-IR) spektrometresinde ışığın her dalgaboyunun şiddetini değiştirmek için bir interferometre kullanılır. Fourier transformlu spektrometrelerde Michelson interferometresi yöntemi kullanılır. Bir FT-IR spektrometresinin şematik diyagramı Şekil 5.1' de gösterilmiştir [42].



Şekil 5.1. FT-IR spektrometresinin şeması [42]

Spektrometrenin dizaynında mevcut olan ışın bölücü, potasyum bromit alaşımıyla desteklenen çok ince germanyum film tabakasıdır. İdeal ışın bölücü mevcut ışığın %50'sini yansıtır ve geri kalan %50'sini geçirir. Böylece iki değişik optik yol oluşur. Birinci yolda ışın A ile gösterilen sabit aynaya kadar yol alır ve buradan yansıyarak ışın bölücüye gelir. Işın bölücüye gelen ışının bir bölümü yansıyarak kaynağa ulaşır, kalan kısmı da dedektör üzerine odaklanır. Diğer optik yolu izleyen yani interferometrenin diğer ayağındaki ışın ileri geri hareket edebilen fakat daima kendisine paralel durumda kalan hareketli B aynası yardımıyla yansıtılır. Yansıyarak ışın bölücüye gelen ışığın bir kısmı kaynağa geri döner, bir kısmı da yansıyarak dedektöre ulaşır. Dedektöre ulaşan enerji bu iki ışının enerjisinin toplamına eşittir.

Eğer ışın bölücünün merkezinden sabit konumdaki aynaya olan uzaklık, hareketli aynaya olan uzaklığa eşit ise her iki ışın eşit uzaklıkta yol almış demektir. İkinci aynanın yeri değiştirildiğinde bu uzaklık değişir. Meydana gelen yol farkına optik yol farkı denir ve δ sembolü ile gösterilir. Eğer hareketli ayna x uzaklığına yerleşmiş ise optik yol farkı $\delta = 2x$ 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 ($\delta = n\lambda$; $n=0, \pm 1, \pm 2, \dots$ vb.) interferogramda maksimum oluşur. Eğer $\delta = (n + 1/2)\lambda$ ise minimum meydana gelir. Dedektör sinyalinin şiddeti aşağıdaki şekilde ifade edilir [36].

$$I(\delta) = B(\bar{\nu}) \cos\left(\frac{2\pi\delta}{\lambda}\right) \quad (5.1)$$

$I(\delta)$ optik yol farkının bir fonksiyonudur. $B(\bar{\nu})$ ise kaynağın şiddetidir ve frekansın bir fonksiyonudur. IR spektroskopisinde $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$ dalga sayısını kullanmak daha uygun olduğundan;

$$I(\delta) = B(\bar{\nu}) \cos(2\pi\delta\bar{\nu}) \quad (5.2)$$

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

$$I(\delta) = \sum_{v_i=1}^v B(\bar{v}_i) \cos(2\pi\delta\bar{v}_i) \quad (5.3)$$

IR kaynağı sürekli yayın yapan bir kaynak olarak ifade edildiği için denklemi şöyle yazabiliriz.

$$I(\delta) = \int_0^{\infty} B(\bar{v}) \cos(2\pi\delta\bar{v}) d\bar{v} \quad (5.4)$$

Hareketli aynanın ne kadar uzağa konabileceğine dair pratikte bir limit bulunur. Maksimum yer değişime karşılık gelen optik gecikme Δ sembolü ile verilir. ($\Delta = \delta_{\max}$) ve $\Delta\bar{v} = \frac{1}{\Delta} \text{cm}^{-1}$, dir. Bu tür uygulamalarda spektrum frekans ölçeği yerine zaman ölçeği kullanılarak elde edilir. Zaman ölçeğinde elde edilen bilgiler interferogram (zamana karşı şiddet) adını alır. İnterferogram bilinen soğurma spektrumunun Fourier transformudur. Eğer interferogramın matematiksel şekli $I(\delta)$, δ ' nın fonksiyonu olarak bilinirse matematiksel bir metot olan Fourier dönüşümü kullanılarak buna uygun spektrum hesaplanabilir. Spektrum için şu ifade kullanılır;

$$B(\bar{v}) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\delta) \cos(2\pi\delta\bar{v}) d\delta \quad (5.5)$$

Burada $B(\bar{v})$, \bar{v} dalga sayısının fonksiyonu olarak spektrumun şiddetini belirtir. Fourier dönüşümü ile spektrum ve interferogram birbirine bağımlı olduğundan bu teknik FT-IR spektroskopisi olarak bilinir [36].

5.3. Katıların İnfared Spektrumlarının Alınması

Katı haldeki maddelerin infrared spektrumları, süspansiyon haline getirme tekniği, alkali halojenür disk hazırlama tekniği veya çözelti haline getirme tekniği ile alınır [13].

Katı maddeyi uygun bir sıvı ortamda dağıtma ilkesine dayanan süspansiyon haline getirme tekniğinde dağıtma ortamı olarak genellikle sıvı parafin kullanılır. En çok kullanılan sıvı parafin nujol' dur. Katıların spektrumu genellikle KBr disk içinde alınır. KBr disk kullanımının bazı avantajları vardır. Bunlar: KBr organik maddelerin absorpsiyon yaptığı IR alanında absorpsiyon yapmaz. Maddenin derişimi istenildiği gibi ayarlanabilir ve KBr ile yapılan diskler uzun süre muhafaza edilebilir. Ancak KBr disklerin dezavantajları da vardır. Disk yapma esnasında maddenin simetri özelliği değişebilir. Koordinasyon yönünden doymamış bileşiklerin koordinasyonu bromür tarafından doldurulabilir. Zayıf ligandlı komplekslerde ligandın yerini bromür alabilir. KBr çok çabuk nem kapar, bu yüzden disk çok kısa sürede hazırlanmalı ve açık havada fazla bırakılmamalıdır. Çünkü eser miktarda H₂O, O – H bölgesinde pik vererek spektrumu karıştırabilir.

Süspansiyon haline getirme tekniğiyle örnek hazırlamak için 2 mg - 3 mg katı örnek agat havanda dövülerek toz haline getirilir. Bunun üzerine bir iki damla nujol damlatılıp düzenli bir karışım yani akıcı bir macun elde edilinceye kadar karıştırılır. Elde edilen macun bir KBr disk üzerine sürülür ve ikinci KBr diski bunun üzerine kapatılarak macunun düzgün bir şekilde yayılması sağlanır. Aralarında hava kabarcığı kalmayacak şekilde sıkıştırılan diskler spektrometredeki özel metalik çerçeveye yerleştirilerek spektrum alınır.

Nujol' un 2900 cm⁻¹, 1475 cm⁻¹, 1375 cm⁻¹, de kuvvetli, 720 cm⁻¹, de ise zayıf şiddette bantları vardır. Bu nedenle maddenin spektrumunda bazı bantların nujol bantları ile örtülme olasılığı vardır [13].

Madde katı haldeyken dimerleşme ve moleküller arası hidrojen bağları yapabilir. Bu nedenle maddenin bir kez de çözelti halindeyken spektrumunun alınması yapısı hakkında daha fazla bilgi verebilir. Bir çözeltinin spektrumunu almak için en iyi yol onu uygun bir çözücüde çözelti haline getirmektir. Bunun

için maddenin oldukça derişik (% 0.1 - % 10 gibi) bir çözeltilisi hazırlanır. Kullanılan çözücü çözeltilinin koyulduğu pencerenin yapıldığı maddeyi çözmemelidir. Aynı zamanda çözeltili hazırlanırken kullanılan çözücünün madde ile etkileşmemesine ve çalışılan bölgede soğurma yapmamasına dikkat edilmelidir. Eğer böyle bir çözücü bulunamazsa çift ışıklı spektrometreler kullanılarak spektrum alınabilir. Bu durumda ışın yolunun birine çözeltili diğerine çözücü koyularak spektrum alınır. Böylece çözücünden gelen soğurma yok olur, fakat bu her zaman gerçekleşmez.

Bu çalışmada katı haldeki örneklerin infrared spektrumları süspansiyon haline getirme tekniği ile kaydedildi.

5.4. Örneklerin Elde Edilmesi

Bu çalışmada genel formülü $M(\text{propilendiamine})\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot G$ ($M = \text{Ni}$; $G =$ Benzen, 1,2-, 1,3-diklorobenzene) olan Hofmann-pn-tipi klatratlar kimyasal yollardan elde edildi. Elde edilen klatrat yapılarının infrared spektrumları alınarak titreşim frekansları tayin edildi. Klatratların elde edilmesinde kullanılan ligand madde propilendiamin (Merck, %99), NiCl_2 (Merck, % 99) kullanılmadan önce hiçbir işleme tabi tutulmamıştır. Klatratların elde edilmesinde aşağıda belirtilen kimyasal sentez yolları kullanılmıştır:

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

14.5 g $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 100 ml kaynayan su içinde çözüldü. 100 ml su içinde çözülen 7 g KCN bu çözeltiliye damla damla ilave edilerek manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Hazırlanan bu karışım ve kabın dibindeki $\text{Ni}(\text{CN})_2$ çökeleği Büncher süzgecine aktarıldı ve aşağıya bastırılarak 20 ml' lik kısımlar halinde sıcak su ile üç defa yıkandı. Geriye kalan madde ve ufak parçalara ayrılan süzgeç kağıdı da yaklaşık 10 ml su ile yıkandı. Süzgeç kağıdının altındaki çözeltilinin üstüne 15 ml su içinde çözünen 7 g KCN eklendi. Bu karışım manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra karışım su banyosunda tutularak suyu uçuruldu. Açık sarı renkte elde edilen $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ kurumaya bırakıldı.

2) $M(pn)Ni(CN)_4 \cdot G$ klatratı aşağıda belirtilen yöntem ile elde edildi.

2 mmol $K_2Ni(CN)_4$ ' ın sudaki çözeltisi hazırlandı. Manyetik karıştırıcıda karıştırılırken üzerine 0.5 mmol benzen ilave edildi. Karıştırma işlemi devam ederken ligand molekül olan propilendiaminden 0.3 mmol karıştırma eklendi. Son olarak da suda çözülen 1 mmol MCl_2 ($M = Ni$) karıştırma ilave edildi ve manyetik karıştırıcı ile yaklaşık 72 saat karıştırılarak klatrat elde edildi. Aynı işlemler 1,2-, 1,3-diklorobenzen için de tekrarlandı.

Elde edilen klatratlar birkaç defa saf su, etil alkol ve eter ile yıkandıktan sonra içerisinde ilgili konuk molekül bulunan desikatör de kurumaya bırakıldı. Ni ile yapılan klatratların açık mavi (eflatunumsu) rengini aldıkları gözlendi.

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

6. DENEYSEL SONUÇLAR ve TARTIŞMA

6.1. Propilendiamin Molekülünün Frekans Kaymalarının İncelenmesi

Bu çalışmada elde edilen Hofmann-pn-tipi konak-aromatik konuk sistemler infrared spektroskopik bölgesinde 4000 cm^{-1} - 400 cm^{-1} aralığında incelenmiştir. Ligand olarak kullanılan propilendiamin (pn) molekülünün serbest haldeki titreşim frekanslarının, klatrat oluştuktan sonraki frekansları ile farklı olduğu gözlenmiştir. Bu farklılığın pn molekülünün bileşik oluşturması nedeniyle çevresinin değişmesinden kaynaklandığı belirlenmiştir.

Sıvı pn molekülünün titreşim dalga sayıları ve klatratlardaki pn molekülüne ait titreşim dalga sayıları Çizelge 6.1' de verilmiştir.

Bu çalışmada kullandığımız ligand molekül pn çift dişli bir ligandır. Birden fazla yerde net yük ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ gibi) veya yük yoğunluğu fazlalığı bulunan ligandlara çok dişli (polidentant) ligandlar adı verilir.

Klatratların NH_2 gruplarına ait simetrik ve asimetrik NH_2 bantları zayıf şiddette bantlardır ve yüksek frekanslı karakterize ederler. Dört NH_2 bandı için gözlenen infrared soğurması yüksek frekans bölgesinde belirgin bir omuz (shoulder) ile karakterize edilir. 3182 cm^{-1} ve 3361 cm^{-1} bölgesinde gözlenen bantlar NH_2 simetrik ve asimetrik esneme frekanslarını gösterir (Çizelge 6.1). NH_2 simetrik ve asimetrik esneme frekansları bağlı $-\text{NH}_2$ gruplarının karakteristiği olup serbest pn molekülünün spektrumunda gözlenen değerlerden 4 cm^{-1} - 19 cm^{-1} kadar daha düşüktür. NH_2 esneme titreşim frekanslarının klatratların spektrumunda daha düşük frekanslarda gözlenmesinin nedeni ligand molekülünün azot ucundan metal atomuna bağlı olmasıdır. Klatrat oluştuktan sonra 1595 cm^{-1} - 1566 cm^{-1} bölgesinde gözlenen iki $\delta(\text{NH}_2)$ bükülme frekansı serbest pn molekülünün spektrumunda gözlenen değerden biraz daha düşüktür. Amin gruplarına ait NH_2 bükülme titreşimleri 1000 cm^{-1} - 1400 cm^{-1} aralığında çeşitli frekanslarda olabilir. Serbest pn molekülünün spektrumunda bu titreşim (düzlem dışı bükülme titreşimi, $\rho_t(\text{NH}_2)$) 1252 cm^{-1} - 1184 cm^{-1} de ortaya çıkmıştır.

Klatrat bileşiğindeki serbest pn molekülünün spektrumunda gözlenen N – H ve N – C esneme frekansları azalır, oysa C – H ve C – C bantları kuvvetlidir.

Çizelge 6.1. M(pn)Ni(CN)₄.G (M= Ni; G= Benzen, 1,2-, 1,3-diklorobenzen)

bileşiklerindeki propilendiamin (pn) molekülünün titreşim dalga sayıları (cm⁻¹)

İşaretlemeler ^a	Sıvı pn ^a	Ni-Ni-G G= Benzen	Ni-Ni-G G= 1,2- diklorobenzen	Ni-Ni-G G= 1,3- diklorobenzen
v (NH ₂)	3361 s	3342s	3342s	3342s
v (NH ₂)	3292 s	3303s	3304m	3304s
v (NH ₂)	3272 s	3269s	3268m	3268s
v (NH ₂)	3182 s	3178m	3178w	3178m
v (CH ₂)	2960 vs	2954s	2956s	2956s
v (CH ₂)	2929 s	2926vs	2926vs	2926vs
v (CH ₃)	2870 m	2860s, sh	2859s, sh	2872s, sh
δ (NH ₂)	1595 vs	1595m	1595m	1595m
δ (NH ₂)	1566 s, sh	1532w	1549w,sh	1550w
δ (CH ₂)	1464 w, sh	1462m	1462m	1462m
δ (CH ₃)	1546 m	-	-	-
δ (CH ₂)	1433 vw	-	-	-
ρ _w (CH ₂)	1377 m	1379m	1378m	1379m
ρ _w (CH ₂)	1350 w	1348w, sh	1348w, sh	1349w, sh
ρ _t (CH ₂)	1304 w	1305w	1305w	1305w
ρ _t (NH ₂)	1252 vw	1243vw	1252vw	1252vw
ρ _t (NH ₂)	1184 vw	1200w	1201w	1201w

$\rho_r(\text{CH}_3)$	1144 w	1145w	1148w	1147w
$\rho_r(\text{CH}_3)$	1093 w	1100vw	1100vw	1102vw
$\nu(\text{CN})$	1066 w	1070m	1071w	1071w
$\nu(\text{CN})$	1012 vw	1021s	1020m	1021s
$\nu(\text{CC})$	982 m, sh	935vw	935w	935w
$\rho_w(\text{NH}_2)$	894 s	902vw	896vw	899vw
$\rho_r(\text{CH}_2) +$ $\rho_w(\text{NH}_2)$	862 m	872vw	872vw	873vw
$\rho_r(\text{CH}_2)$	767 w	773w	772w	772w
$\delta(\text{skeletal})$	509 vw	510vw	517vw	518vw

^a [7]' den alındı. ν = çok, s = şiddetli, m = orta, w = zayıf, sh = omuz,
- = gözlenmedi

6.2. M – Ni - G Bileşiklerinde Siyan Gruplarının Titreşim Frekanslarının İncelenmesi

Hofmann tipi klatratlar $\text{ML}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ formülü ile gösterilen konak tabakalar ve bu tabakalar arasındaki boşlukları dolduran konuk moleküllerden meydana gelirler. Bileşiklerin tabaka yapısı, düzgün karesel düzende çevrelenmiş $\text{Ni}(\text{CN})_4$ grubu ve metal köprülerden oluşmuştur. Klatratların infrared spektrumunda $\text{M} - \text{C} \equiv \text{N} - \text{Ni}$ tabaka yapısından dolayı gözlenen titreşim frekansları Çizelge 6.2' de verilmiştir. $\text{M} - \text{C} \equiv \text{N} - \text{Ni}$ tabaka yapısının titreşim frekansları diğer araştırmacılar tarafından incelenmiş benzer titreşim frekanslarıyla karşılaştırılarak belirlenmiştir [7]. Siyan gruplarının frekans değişimleri, $\text{Na}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ ve Ni-Ni-Bz bileşiklerine ait siyan gruplarının titreşim frekansları ile karşılaştırılarak incelenmiştir [7].

Serbest CN grubu $2100 \text{ cm}^{-1} - 2120 \text{ cm}^{-1}$ arasındaki bölgede keskin $\nu(\text{CN})$ esneme titreşim bandı verir. Klatratlarda $\text{M} - \text{C} \equiv \text{N} - \text{Ni}$ tabaka yapısından dolayı $\nu(\text{CN})$ esneme titreşim frekansı serbest $\nu(\text{CN})$ titreşim frekansına göre

daha yüksek frekansa doğru kayar. Metale bağlanma sonucu meydana gelen bu kayma incelenen bütün bileşiklerde gözlenmiştir. Böyle frekans kaymaları diğer Hofmann-tipi klatratlarda da gözlenmiştir [1]. Yüksek frekansa doğru kayma düzlem dışı bükülme $\pi(\text{NiC})$ ve düzlem içi bükülme $\delta(\text{NiCN})$ titreşim bantlarında da gözlenmiştir. Metale bağlı olan bu kaymalar $\text{Ni}(\text{CN})_4$ ' ün iç modları ile metal azot bağı (M - NC) esneme titreşimlerinin çiftlenimi olarak açıklanır.

CN grubunun varlığına karar vermeyi, sadece CN' ye bağlı gruplar etkilemez. Frekansı CN grubununkinin yakınında bulunan $\text{C} \equiv \text{C}$, $\text{N} = \text{C} = \text{O}$, $\text{C} = \text{C} = \text{C}$, $\text{Si} - \text{H}$, $\text{C} - \text{D}$ gibi gruplarda etkiler.

Geçiş elementleri ile CN' nin koordinasyon bileşiklerinde gözlenen başlıca özellikler şöyledir [13].

1. Bir metalin elektronegativitesi ne kadar büyükse, CN grubu absorpsiyon frekansı o kadar büyüktür. Buna,



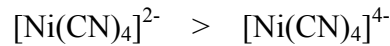
örnek verilebilir.

2. Bir katyonun koordinasyon sayısı arttıkça CN grubunun absorpsiyon frekansı azalır. Buna,



örnek verilebilir.

3. Metalin yükseltgenme basamağı yükseldikçe CN grubunun frekansı artar.



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

İşaretleme ^a	Na ₂ Ni(CN) ₄ ^a	Ni – Ni - G G = Benzen	Ni – Ni - G G = 1,2- diklorobenzen	Ni – Ni - G G = 1,3- diklorobenzen
$\nu_8(\text{CN}), E_u$	2128, 2132	2164w	2167w	2165w
Hot band	-	2124s	2123m	2123m
$\nu(^{13}\text{CN})$	2087	2116vw	2114vw	2115vw
$\nu_9(\text{NiC}), E_u$	543	560vw	559w	533w
$\pi(\text{NiCN}), A_{2u}$	448	465w	466vw	467w
$\delta(\text{NiCN}), E_u$	433, 421	440, 413w, m	433, 413w, m	434, 413w,m

^a [7]' den alındı. v = çok, s = şiddetli, m = orta, w = zayıf, sh = omuz,
- = gözlenmedi

6.3. Konuk Moleküllerin Titreşim Frekanslarının İncelenmesi

Benzen, 1,2-, 1,3-diklorobenzen konuk molekülleri ile hazırlanan Hofmann-pn-tipi klatratların titreşim frekanslarının incelenmesi ilk kez tarafımızdan yapılmış olup diğer araştırmacılar tarafından yapılan benzer çalışmalar ile uyum içinde oldukları gözlenmiştir.

Spektrumlar incelendiğinde konuk moleküllerin serbest haldeki titreşim dalga sayıları ile klatrat oluşuktan sonraki titreşim dalga sayılarının birbirine yakın olduğu gözlenmiştir. Konuk moleküllerin klatrat oluşuktan sonraki titreşim dalga sayılarında gözlenen kaymaların çevresel değişimden dolayı olduğu belirlenmiştir. Bu sonuç konuk moleküllerin ana örgüdeki diğer moleküllerle kimyasal bir bağ yapmadığını ifade eder.

Ni – pn – Ni – Bz klatratındaki titreşim dalga sayıları sıvı fazdaki benzenin titreşim dalga sayıları ile karşılaştırılarak Çizelge 6.3' de verilmiştir. İzole benzen molekülünün titreşim bantlarının çoğu klatratın infrared spektrumunda gözlenmiştir. Öz simetrisi (D_{6h}) altında benzen molekülü için önerilen seçim

kuralları düşüktür [47]. Bu, klatratlardaki benzen molekülünün düşük yer simetrisinden dolayı mümkündür [19].

Klatratların infrared spektrumundaki CH düzlem dışı (A_{2u}) titreşim bantları $Cd(4,4' - bipyridyl)M(CN)_4.2C_6H_6$ ($M = Cd$ veya Hg) için tekli, $Cd(pyrazine)M(CN)_4.C_6H_6$ ($M = Cd$ veya Hg) ve $M(tn)Zn(CN)_4.2C_6H_6$ ($M = Mn$ veya Zn) için katlı, $M(en)M'(CN)_4.2C_6H_6$ ($M = Mn$ veya Cd , $M' = Cd$ veya Hg) için üçlü olarak meydana gelir. Klatratların katlı veya üçlü bant yarılmaları kristal alan etkilerine (kuvvetli konak - konuk etkileşmeleri) uygun olarak yapılmaktadır. Ligandlara göre daha büyük boşluklardan dolayı klatratların tekli bant durumunda konak – konuk etkileşmelerinin yarılma için etkili olmaması beklenir [20].

$\nu_{11}A_{2u}$ titreşiminin bir diğer özelliği de sıvı benzenin (670 cm^{-1}) daha yüksek frekansa yarılabilmesidir. Bu yüksek frekansa doğru kayma konak çerçevenin pn ligand molekülü ve düzlem benzen halkasının altında ve üstünde yer alan π elektronları arasındaki zayıf hidrojen bağından dolayı olabilir. Bu yüzden klatratımızdaki frekans yarılmaları çift dişli koordinasyon nedeniyle benzen halkasından birçok elektrofilik karaktere sahip pn' nin hidrojen atomlarına giden π elektronlarından dolayıdır [53].

1,2-, 1,3-diklorobenzen konuk molekülleri için de benzer frekans kaymaları gözlenmiştir.

Ni – pn – Ni -1,2-diklorobenzen klatratındaki titreşim dalga sayıları sıvı fazdaki 1,2-diklorobenzenin titreşim dalga sayıları ile karşılaştırılarak Çizelge 6.4' de verilmiştir [41].

Ni – pn – Ni -1,3-diklorobenzen klatratındaki titreşim dalga sayıları sıvı fazdaki 1,3-diklorobenzenin titreşim dalga sayıları ile karşılaştırılarak Çizelge 6.5' de verilmiştir [41].

Çizelge 6.3. M-pn-Ni-G (M= Ni; G= Benzen) klatrat bileşiğindeki benzen titreşim dalga sayıları (cm⁻¹)

İşaretleme ^a	Sıvı Benzen ^a	Ni-pn-Ni-G G= Benzen
v ₈	3166	3177w
v ₂₀ E _{1u}	3073	-
v ₈ + v ₁₉	3075	-
v ₂ A _{1g}	3062	-
v ₁₃ B _{1u}	3048	-
v ₇ E _{2g}	3050	-
v ₅ + v ₁₇ E _{1u}	1955	1957vw
v ₈ E _{2g}	1586	1594m
v ₁₀ + v ₁₇	1815	1816vw
v ₁₉ E _{1u}	1479	1477vw
v ₁₄ B _{2u}	1309	1306w
v ₉ E _{2g}	1177	1200w
v ₁₅ B _{2u}	1149	1146w
v ₁₈ E _{1u}	1036	1039s,sh
v ₁ A _{1g}	991	1021s
v ₁₀ E _{1g}	850	848vw
v ₁₁ A _{2u}	670	666m, sh
v ₆ E _{2g}	607	-

^a [6]' den alındı. v = çok, s = şiddetli, m = orta, w = zayıf, sh = omuz, - = gözlenmedi

Çizelge 6.4. M – pn – Ni - G (M = Ni; G = 1,2-diklorobenzen) klatrat bileşiğindeki 1,2-diklorobenzenin titreşim dalga sayıları (cm^{-1})

İşaretlemeler ^a	Sıvı 1,2-diklorobenzen ^a	Ni –pn - Ni - G G = 1,2-diklorobenzen
$\nu(\text{CH}), A_1$	3072	-
$\nu(\text{CC}), A_1$	1576	1594m
$\nu(\text{CC}), A_1$	1458	1461m
$\nu(\text{CC}), B_2$	1438	-
$\beta(\text{CH}), B_2$	1252	1252vw
X-sens., A_1	1155	1148w
X-sens., B_2	1130	1100vw
$\beta(\text{CH}), B_2$	1038	1039m, sh
$\gamma(\text{CH}), A_2$	975	1020m
$\gamma(\text{CH}), B_1$	940	935w
$\gamma(\text{CH}), A_2$	850	872w
$\gamma(\text{CH}), B_1$	748	772w
X-sens., B_2	740	726w
X-sens., A_1	660	665w, sh
X-sens., A_1	480	499vw
$\phi(\text{CC}), B_1$	435	434w, sh
X-sens., B_2	427	413w

^a [41]' den alındı. ν = çok, s = şiddetli, m = orta, w = zayıf, sh = omuz, - = gözlenmedi

Çizelge 6.5. M – pn – Ni - G (M = Ni; G = 1,3-diklorobenzen) klatrat bileşiğindeki 1,3-diklorobenzenin titreşim dalga sayıları (cm⁻¹)

İşaretlemeler ^a	Sıvı 1,3-diklorobenzen ^a	Ni – pn – Ni - G G = 1,3-diklorobenzen
v(CH), A ₁	3071	3065vs
v(CC), A ₁	1580	1594m
v(CC), B ₂	1464	1462m
v(CC), A ₁	1412	-
β(CH), B ₂	1258	1252w
X-sense., B ₂	1161	1148w
X-sense., A ₁	1127	1129w
β(CH), B ₂	1079	1071w, sh
γ(CH), B ₁	966	1020m
γ(CH), A ₂	896	899w
γ(CH), A ₂	-	874vw
X-sense., B ₂	784	790w
γ(CH), B ₁	775	773w
X-sense., A ₁	663	664w, sh
X-sense., A ₁	428	434w, sh
φ(CC), B ₁	397	-
X-sense., B ₂	-	-

^a [41]' den alındı. v = çok, s = şiddetli, m = orta, w = zayıf, sh = omuz, - = gözlenmedi

6.4. Klatratların Elementel Analiz Sonuçları

Klatratların elementel analizleri TÜBİTAK Enstrümental Analiz Laboratuvarında bulunan LECO 932 CHNS-O analiz aleti ile yapıldı. Yapı formüllerinden karbon (C), hidrojen (H), azot (N) miktarları hesaplandı. Hesaplanan yüzde miktarları karşılaştırılarak değerlendirildi ve yapıya giren konuk molekül sayısının (n) 1/2 olduğu belirlendi. $ML_2M'(CN)_{4.n}G$ ile temsil edilen Hofmann tipi klatratlarda konuk molekül sayısı diamin ligandların çokluğuna bağlı olarak 2' den 1' e 3/2 adımlarla kademeli olarak değişir. Yapıdaki boşlukları dolduran konuk moleküllerin konak örgü ile arasında doğrudan bir kimyasal bağ yoktur, dolayısıyla konuk molekül yapıyı terk edebilir. Elde edilen klatratların karbon, hidrojen, ve azot miktarlarının hesaplanan ve ölçülen yüzdeleri Çizelge 6.6' da verilmiştir.

Çizelge 6.6 $M(pn)Ni(CN)_4.G$ ile verilen Hofmann-pn-tipi klatratlarının elementel analiz sonuçları (M = Ni; G = Benzen, 1,2-, 1,3-diklorobenzen)

	Yüzde (%) Hesap. C	Yüzde (%) Ölçülen C	Yüzde (%) Hesap. H	Yüzde (%) Ölçülen H	Yüzde (%) Hesap. N	Yüzde (%) Ölçülen N
$Ni(C_3H_{10}N_2)Ni(CN)_4.1/2C_6H_6$	35,88	35,09	3,91	3,19	25,11	26,55
$Ni(C_3H_{10}N_2)Ni(CN)_4.1/2C_6H_4Cl_2$	32,53	32,74	3,27	3,24	22,77	23,74
$Ni(C_3H_{10}N_2)Ni(CN)_4.1/2C_6H_4Cl_2$	32,53	32,68	3,27	3,25	22,77	23,58

6.5. Sonuçlar ve Tartışma

Bu çalışmada $M(pn)Ni(CN)_4.3/2G$ (M= Ni; G= Benzen, 1,2-, 1,3-diklorobenzen) formülü ile temsil edilen Hofmann-pn-tipi konak -aromatik konuk sistemler kimyasal yollardan elde edilerek 4000 cm^{-1} – 400 cm^{-1} infrared spektroskopik bölgesinde incelendi. Konak -aromatik konuk sistemlerin infrared

spektrumları incelendiğinde benzer oldukları görüldü. Bu benzerlikler klatratların benzer yapısal özelliklere sahip olduklarını gösterir, yani ligand molekül pn, Ni(CN)₄ grubu ve konuk moleküllerin kendi çevreleri ile olan etkileşimlerinin incelenen her klatrat için hemen hemen aynı olduğunu ifade eder. Klatratların infrared spektrumlarından, ligand molekül pn (propilendiamin) ve Ni(CN)₄ grubuna ait titreşim frekansları tespit edildi. Konuk moleküllere ait titreşim frekansları belirlendi ve diğer araştırmacıların elde ettikleri sonuçlar ile karşılaştırıldı. Elde edilen sonuçların literatürdeki değerler ile uyum içinde olduğu gözlemlendi.

Klatratların spektrumları incelendiğinde ligand molekülüne ait NH₂ titreşim frekanslarında klatrat oluşumu nedeniyle serbest moleküle göre kaymalar gözlemlendi. NH₂ simetrik ve asimetrik esneme titreşimindeki düşük frekansa kaymalar ile δ(NH₂) bükülme titreşimindeki yüksek frekansa kaymalar ligandın N ucundan metal atomuna bağlı olduğunu göstermektedir. Bu kaymaların indüktif etki sonucu ortaya çıktığı düşünülmüştür. CN grubunun esneme ve bükülme titreşim frekanslarında gözlenen kaymaların da metale bağlılıktan ileri geldiği belirlendi. Metale bağlı olan bu kaymaların Ni(CN)₄' ün iç modları ile metal azot bağı (M - NC) titreşimleri arasındaki çiftlenim nedeniyle ortaya çıktığı belirlendi. Bu ise ligand molekülünün azot ucundan metal atomuna çift dişli olarak doğrudan bağlı olduğunu ifade eder.

Klatratlardaki Ni(CN)₄ grubuna ait karakteristik esneme (ν(CN)), düzlem içi bükülme (δ(NiCN)) ve düzlem dışı bükülme (π(NiC)) titreşim frekansları Ni atomunun dört koordinasyonlu olduğunu ve bileşiklerin $|M-Ni(CN)_4|_{\infty}$ düzlemsel tabakalarından oluştuğunu göstermektedir. Dolayısıyla klatratların Hofmann tipi klatratlara benzediği görülmektedir. Bu benzerlikten dolayı elde edilen klatratların, M'(CN)₄²⁻ anyonlarının ML²⁺ kationlarıyla çevrelendiği $|M-Ni(CN)_4|_{\infty}$ düzlemsel tabakalarından oluştuğunu söyleyebiliriz. Klatratların kafes yapılarında Ni(CN)₄ grubuna ait nikel atomu düzgün karesel düzende siyan molekülüne ait dört karbon atomuyla çevrilidir. Metal atomları ise siyan molekülünün dört azot atomu ve ligand molekülüne ait iki azot atomuna bağlıdır. Konuk moleküller ise konak örgü içinde oluşan yapısal boşlukları doldurmaktadır.

Klatratların spektrumları incelendiğinde konuk moleküllerin titreşim frekanslarının molekül simetrisinden bağımsız oldukları görülmüştür.

Yapılan elementel analiz sonuçlarının da molekül yapısını desteklediği görülmüştür. Karbon, hidrojen ve azot miktarlarının ölçülen yüzdeleri ile hesaplanan yüzdeleri çizelge halinde verilerek karşılaştırıldı. Bu değerler bize elde edilen klatrat yapılarda oluşan boşluklara giren konuk molekül sayısını verdi. Hofmann tipi klatratlarda konuk moleküllerin sayısı konak yapıyı oluşturan diammin ligandların çokluğuna bağlı olarak 2' den 1' e 3/2 adımlarla kademeli olarak değişir.

Yapılan elementel analiz sonuçları $Ni(CN)_4$ molekülü ile çevrelenmiş boşluğun 1/2 tane konuğu içine alabileceğini göstermiştir. Konuk moleküllerin klatrat oluştuktan sonraki titreşim dalga sayılarında önemsiz kaymalar olduğu görülmüştür. Bu sonuç konak yapıdaki boşlukları dolduran konuk moleküllerin konak örgüdeki diğer moleküllerle kimyasal bir bağ yapmadıklarını göstermektedir.

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

KAYNAKLAR

- [1] AKYÜZ, S., DEMPSTER, A.B. ve MOREHOUSE, R.L., *Host-guest interactions and stability of Hofmann-type benzene and analine clathrates by i.r. spectroscopy*, Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy, **30**, 1989-2004 (1974).
- [2] AKYÜZ, S., PAŞAOĞLU, H., ERIC, J. ve DAVIES, D., *A vibrational spectroscopic study of Hofmann-type complexes of 3-and 4-methylpyridines*, J.Mol.Struct., **317**, 215-221 (1994).
- [3] AYTEKİN, M.T., *Hofmann-danon-tipi klatratların infrared spektroskopik bölgesinde incelenmesi: M(1,9diaminononan) Ni(CN)₄.G*, (M=Ni veya Cd; G=Naftalin, benzen, antrasen, fenantren), Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye (1999).
- [4] BANWELL, C.N. ve McCASH, E.M., *Fundamentals of molecular spectroscopy*, McGraw-Hill, London (1996).
- [5] BAUER, H.H., CHRISTIAN, G.D. ve O'REILLY, J.E., *Instrumental analysis*, Allyn and Bacon, Inc., Boston, London, Sydney, Toronto (1978).
- [6] BAYARI, S., BAYRAK, C. ve KANTARCI, Z., *Vibrational spectroscopic studies on the Td-type adeninmetal (II) tetracyanomeallate (II) benzene clathrates: M(ad)₂M'(CN)₄.C₆H₆* (M= Mn or Cd, M'= Cd or Hg), J.Inclu.Phen. and Macrocyt.Chem., **38**, 23-35 (2000).
- [7] BAYRAK, C., KASAP, E. ve KANTARCI, Z., *Infrared spectroscopic study of the Hofmann-pn-type clathrates: Cd(propylenediamine)Ni(CN)₄. 1,5Benzene and M(propylenediamine)Ni(CN)₄* (M= Co or Ni), ARI, **50**, 214-216 (1998).
- [8] BÜTTNER, H.G. ve KEARLEY, G.J., *Structure of the Hofmann clathrates : Ni(NH₃)₂Ni(CN)₄.2C₆H₆ and Zn(NH₃)₂Ni(CN)₄.2C₆H₆*, Acta Cryst., **50**, 431-435 (1994).
- [9] COLEMAN, P.B., *Practical sampling techniques for infrared analysis*, CRC, Boca Raton, Ann Arbor, London, Tokyo (1993).
- [10] COTTON, F.A., *Chemical applications of group theory*, John Wiley-Sons, London (1971).

- [11] DAVIES, M., *Infrared spectroscopy and molecular structure an outline of the principles*, Elsevier, USA, Great Britain (1963).
- [12] GÜNDÜZ, T., *Koordinasyon kimyası*, Gazikitapevi, Ankara, Türkiye (1998).
- [13] GÜNDÜZ, T., *İnstrümental analiz*, Gazikitapevi, Ankara, Türkiye (1999).
- [14] HERZBERG, G., *Spectra of diatomic molecules*, Von Nostrand, Newyork and London (1950).
- [15] INGLE, J.D. ve CROUCH, S.R., *Spectrochemical analysis*, Prntice-Hall, USA (1988).
- [16] IWAMOTO, T., *Recent developments in the chemistry of Hofmann-type and the analogous clathrates*, J.Mol.Struct., **75**, 51-65 (1981).
- [17] IWAMOTO, T. *Past, present and future of the clathrate inclusion compounds built of cyanometallate hosts*, J.Inclu.Phen. and Mol.Recog.Chem., **24**, 61-13 (1996).
- [18] KANTARCI, Z., KARABACAK, M. ve BÜLBÜL, M., *Infrared spectroscopic study on the Td-type clathrates: Cd(Cylohexylamine)₂M(CN)₄.2C₆H₆ (M= Cd or Hg)*, J.Inclu.Phen. and Macrocychem., **40**, 317-321 (2001).
- [19] KANTARCI, Z., BAYRAK, C. ve KASAP, E., *An infrared and Raman spectroscopic study of pn-Td-type dl-propylenediaminmetal (II) tetracyanometallate (II) benzene clathrates: M(dl-pn)M'(CN)₄.nC₆H₆ (M= Mn, M'=Zn, Cd or Hg; M= Cd, M'= Cd or Hg; 1≤n≤1,5)*, J.Inclu.Phen. and Macrocychem., **33**, 285-294 (1999).
- [20] KANTARCI, Z. ve BAYRAK, C., *Infrared spectroscopic and gravimetric studies on the dicyclopentylaminmetal (II) tetracyanonickellate (II) host-aromatic guest systems*, J.Inclu.Phen. and Macrocychem., **45**: (1-2),59-67 (2003).
- [22] KASAP, E., ÖZBAY, A. ve ÖZÇELİK, A., *Infrared and Raman spectroscopic study of Hofmann-type clathrates: M(1,7-diaminoheptane)Ni(CN)₄.G (M= Ni or Co; G= chlorobenzene, m-xylene or naphthalene)*, J. Mol. Struct., **408/409**, 425-430 (1997).

- [23] KULI-ZADE, C.M., *Atom spektroskopisinin temelleri*, İ.Ü. Fen Fakültesi Yayınları, 3855, 237, İstanbul, Türkiye (1995).
- [24] KURODA, R. ve SASAKI, Y., *The crystal structure of a Hofmann-type clathrate: $Mn(NH_3)_2Ni(CN)_4 \cdot 2C_6H_6$* , Acta Cryst., Sect.B., **30**, 687-690 (1974).
- [25] KUŞ, N., *Hofmann-diam-tipi klatratların infrared spektroskopisinde incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Üniversitesi, Eskişehir, Türkiye (1998).
- [26] KÜRKÇÜOĞLU, S.G. ve ŞENYEL, M., *Hofmann-dahxn-tipi klatratlar: $M(H_2N(CH_2)_6NH_2)Ni(CN)_4 \cdot \chi G$ ($M= Ni, Co$ veya Cd ; $G= Antrasen, fenantren$ veya $trans-stilben$) için FT-IR spektroskopik çalışmaları*, Anadolu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi, **2**: (1), 197-202 (2001).
- [27] KÜRKÇÜOĞLU, S.G., KANTARCI, Z., COŞKUN, R. ve ŞENYEL, M., *Infrared spectroscopic and gravimetric studies on the dicylohexylamine cadmium (II) tetracyanopalladate (II) host-aromatic guest systems*, J.Inclu.Phen. and Macrocyc.Chem., **45** (1-2), 129-137 (2003).
- [28] McCULLOUGH, R.L., JONES, L.H. ve CROSBY, G.A., *An analysis of the vibrational spectrum of the tetracyanonickelate (II) ion in a crystal lattice*, Spectrochimica Acta, **16**, 929-944 (1960).
- [29] MINCEVA-SUKAROVA, B., ANDREEVA, L. ve SHERMAN, F., *Vibrational anharmonicity of the C-H out-of-plane vibrations in some Hofmann-type clathrates*, J. Mol. Struct., **293**, 151-154 (1993).
- [30] MINCEVA-SUKAROVA, B., ANDREEVA, L. ve IVANOVSKI, G., *A study of Host-guest interaction in Hofmann-type clathrates*, J. Mol. Struct., **219**, 111-116 (1990).
- [31] NAKAMOTO, K., *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*, John Wiley-Sons, USA (1986).
- [32] ÖZBAY, A., POLAT, T., SAĞLAM, S., SERTBAKAN, T.R. ve KASAP, E., *Vibrational spectroscopic study on Hofmann-Td-type clathrates: $Cd(1,8-diaminooctane)Hg(CN)_4 \cdot G$ ($G= Benzene, 1,2-, 1,3-dichlorobenzene, o-, m-, p-xylene$)*, BPU-5: Fifth General Conference of the Balkan Physical Union, **SPO4-303**, Vrnjacka Banja, Serbia and Montenegro (August 25-29, 2003).

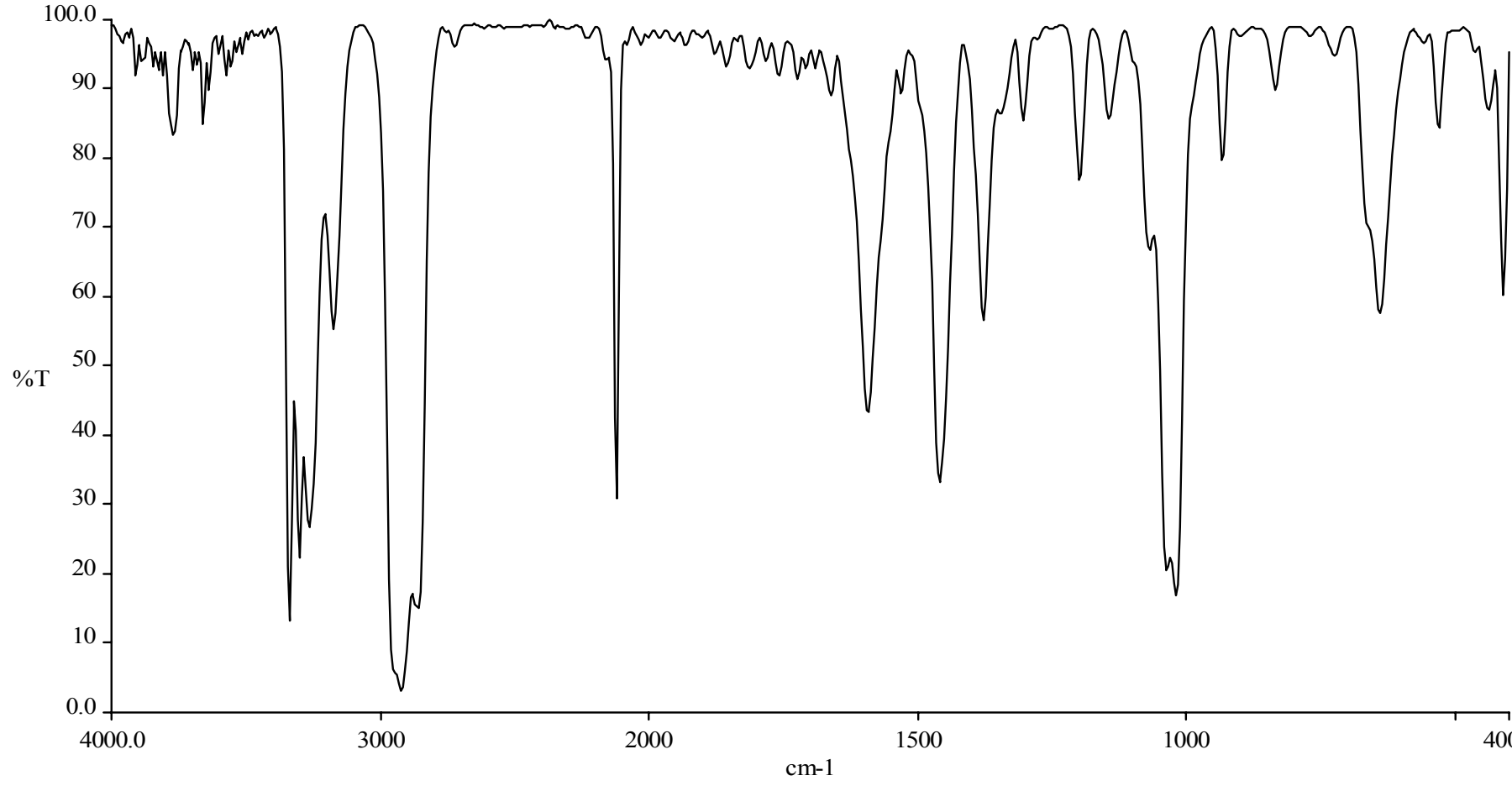
- [33] ÖZÇELİK, S. ve SEZGİN, H., *Vibrational spectroscopic studies on the Hofmann type clathrates: $M(1,6\text{-diaminohexane})Ni(CN)_4.G$ ($M= Co, Ni$ or Cd ; $G= chlorobenzene, 1,2\text{-},1,3\text{-}$ or $1,4\text{-dichlorobenzene}$)*, J.Inclu.Phen. and Macrocyc.Chem., **45** (3-4), 185-190 (2003).
- [34] ÖZPOZAN, T., *Titreşim spektroskopisi (IR-Raman) teori ve uygulamaları*, Erciyes Üniversitesi Yayınları, No: 96, Kayseri, Türkiye (1996).
- [35] PAINTER, P.C. ve KOENING, J.L., *A normal vibrational analysis of benzene*, Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy, **33**, 1019-1024 (1977).
- [36] PERKINS, W.D., *Fourier transform-infrared spectroscopy*, J. Chem. Education, **63-1**, 5-9 (1986).
- [37] RAO, C.N.R., *Chemical applications of infrared spectroscopy*, Academic Press, USA (1963).
- [38] RUIZ, E. ve ALVAREZ, S., *Host...guest interactions in the pyrrole and aniline Hofmann clathrates. A theoretical study*, Inorg. Chem., **34**, 3260-3269 (1995).
- [39] RUIZ, E., ALVAREZ, S., HOFMANN, R. ve BERNSTEIN, J., *Crystal orbital displacement analysis of interactions in the solid state. Application to the study of host...guest interactions in the Hofmann clathrates*, J. Am. Chem. Soc., **116**, 8207-8221 (1994).
- [40] RUIZ, E., NOVOA, J.J. ve ALVAREZ, S., *Ab initio study of the intermolecular interaction in the Hofmann clathrates*, J.Phys.Chem., **99**, 2296-2306 (1995).
- [41] SERTBAKAN, T.R., SAĞLAM, S., KASAP, E. ve KANTARCI, Z., *Infrared spectroscopic study of Hofmann-dadn-type- clathrates: $M(1,10\text{-diaminodecane})Ni(CN)_4.1,5G$ ($M= Co, Ni$ or Cd ; $G=chlorobenzene, 1,2\text{-},1,3\text{-}$ or $1,4\text{-dichlorobenzene}$)*, Vibrational Spectroscopy, **24**, 249-255 (2000).
- [42] SILVERSTEIN, R.M., BASSLER, G.C. ve MORRIL, T.C. *Spectrometric identification of organic compounds*, John Willey-Sons, Singapore (1991).
- [43] SKOOG, D.A. ve LEARY, J.J., *Principles of instrumental analysis*, CRC, USA (1993).

- [44] ŞENYEL, M., SERTBAKAN, T.R., KÜRKCÜOĞLU, G., KASAP, E. ve KANTARCI, Z., *An infrared spectroscopic study on the Hofmann-diam-type 1,12-diaminododecanemetal (II) tetracyanonickelate (II)-aromatic guest clathrates: $M(H_2N(CH_2)_{12}NH_2)Ni(CN)_4.G$ ($M= Co, Ni$ or Cd ; $G= Benzene, naphthalene, anthracene, phenanthrene$ or $biphenyl$)*, J.Inclu.Phen. and Macrocyc.Chem., **39**, 175-180 (2001).
- [45] ŞENYEL, M., *An infrared spectroscopic study on some N,N dimethylformamide metal (II) tetracyanonickelate (II) complexes*, Bulletin of Pure and Applied Sciences, **200/2**, 61-65 (2001).
- [46] ŞENYEL, M. ve KÜRKCÜOĞLU, S.G., *Infrared spectroscopic study of N,N dimethyl thioformamide complexes of the Hofmann-type*, J.Applied Spectroscopy, **68/5**, 862-866 (2001).
- [47] ŞENYEL, M., AYTEKİN, M.T. ve KANTARCI, Z., *Infrared spectroscopic studies on the Hofmann-danon-type clathrates: $M(H_2N(CH_2)_9NH_2)Ni(CN)_4.G$* , J.Inclu.Phen. and Macrocyc.Chem., **39** (1-2), 169-174 (2001).
- [48] ŞENYEL, M. ve ARAL, E., *Alternatif moleküler elek olarak Hofmann tipi bileşikler*, Fen Edebiyat Dergisi, **3/2**, 65-69 (1991).
- [49] ŞENYEL, M. ve ŞAPÇI, S.G., *N,N dimetilasetamid tetrasiyanonikelat komplekslerinin IR spektroskopik bölgesinde incelenmesi*, Fen Edebiyat Dergisi, **IV/1**, 119-128 (1992).
- [50] ŞENYEL, M., *N,N dimetilformamid ve N,N dietilformamid tetrasiyanonikelat komplekslerinin IR spektroskopik bölgesinde incelenmesi*, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye (1988).
- [51] WOODWARD, L. A., *Introduction to the theory of molecular vibrations and vibrational spectroscopy*, Oxford, Great Britain, 1972
- [52] YILDIZ, A. ve GENÇ, Ö., *Enstrümental analiz*, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara, Türkiye (1993).
- [53] YURDAKUL, Ş. ve GÜLLÜOĞLU, M.T., *Vibrational spectroscopic investigation of the Hofmann-type clathrates: $M(piperidine)_2Ni(CN)_4.G$ ($M= Co, Ni$ or Ccu ; $G= Benzene$ derivatives)*, J.Inclu.Phen. and Macrocyc.Chem., **40**, 231-237 (2001).

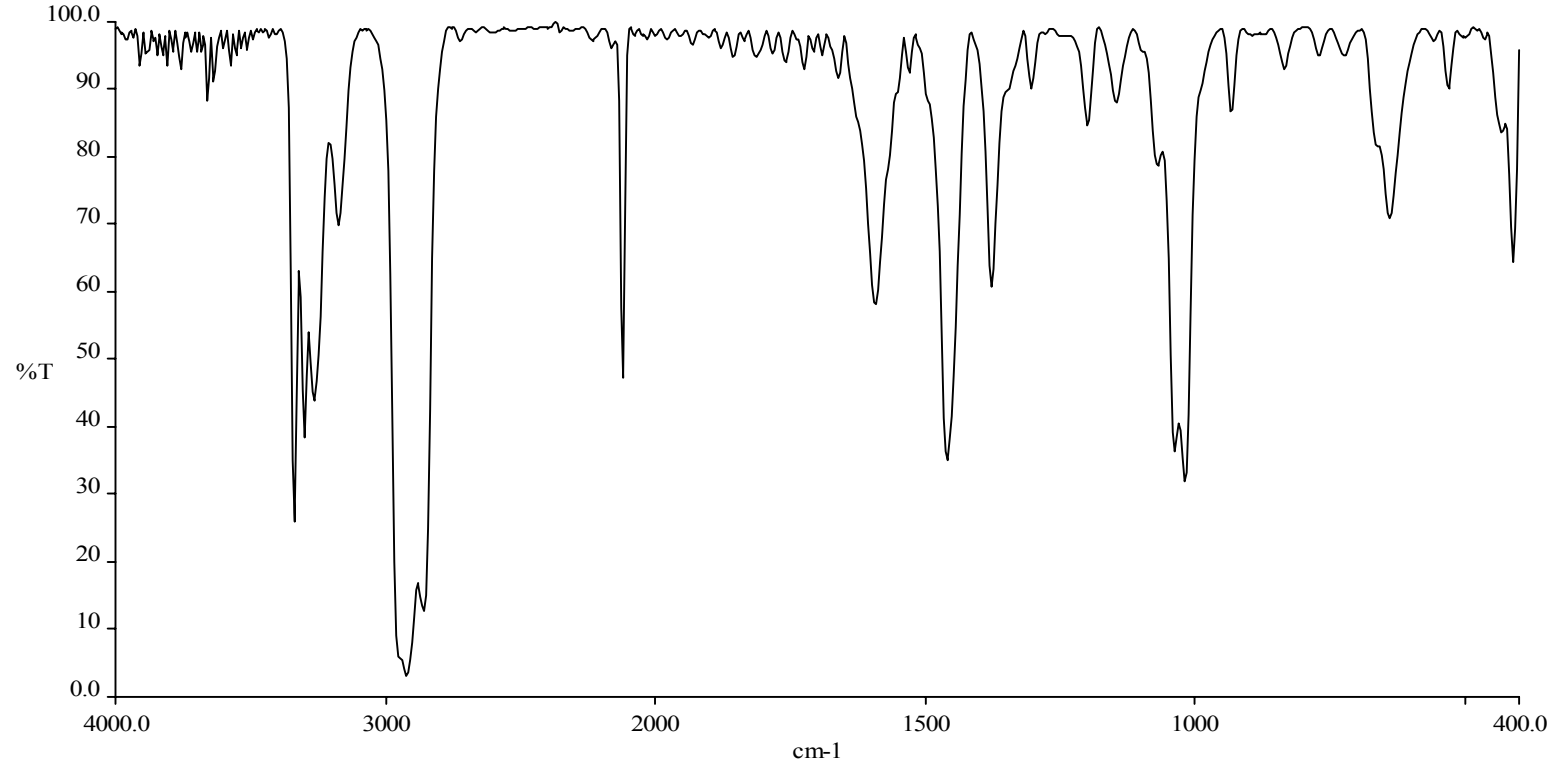
- [54] YURDAKUL, Ş., GÜLLÜOĞLU, M.T., KÜÇÜKGÜLDAL, D. ve TAŞDELEN, M., *Vibrational spectroscopic investigation of metal (II) tetracyanonickelate complexes of 4-acetylpyridine and acridine*, J.Mol.Struct., **408-409**, 319-324 (1997).
- [55] ZENGİN, T., KANTARCI, Z. ve KASAP, E., *An infrared and Raman spectroscopic study on the Hofmann-Td-type 1,4-dioxane clathrates: $M(NH_3)_2M'(CN)_4 \cdot 2C_4H_8O_2$ ($M= Mn$ or Cd , $M'= Hg$; $M= Cd$, $M'= Cd$)*, J.Mol.Struct., **482-483**, 81-85 (1999).
- [56] [http: // qbab.aber.ac.uk./ray/ftir/emsrec.htm](http://qbab.aber.ac.uk./ray/ftir/emsrec.htm)
- [57] [http: // www.brynmawr.edu/Acads/Chem/Chem101/irfreq.html](http://www.brynmawr.edu/Acads/Chem/Chem101/irfreq.html)
- [58] [http: // chem.usyd.edu.au/~kepertc/notes/3c1j/3c1j.htm](http://chem.usyd.edu.au/~kepertc/notes/3c1j/3c1j.htm)

EK 1

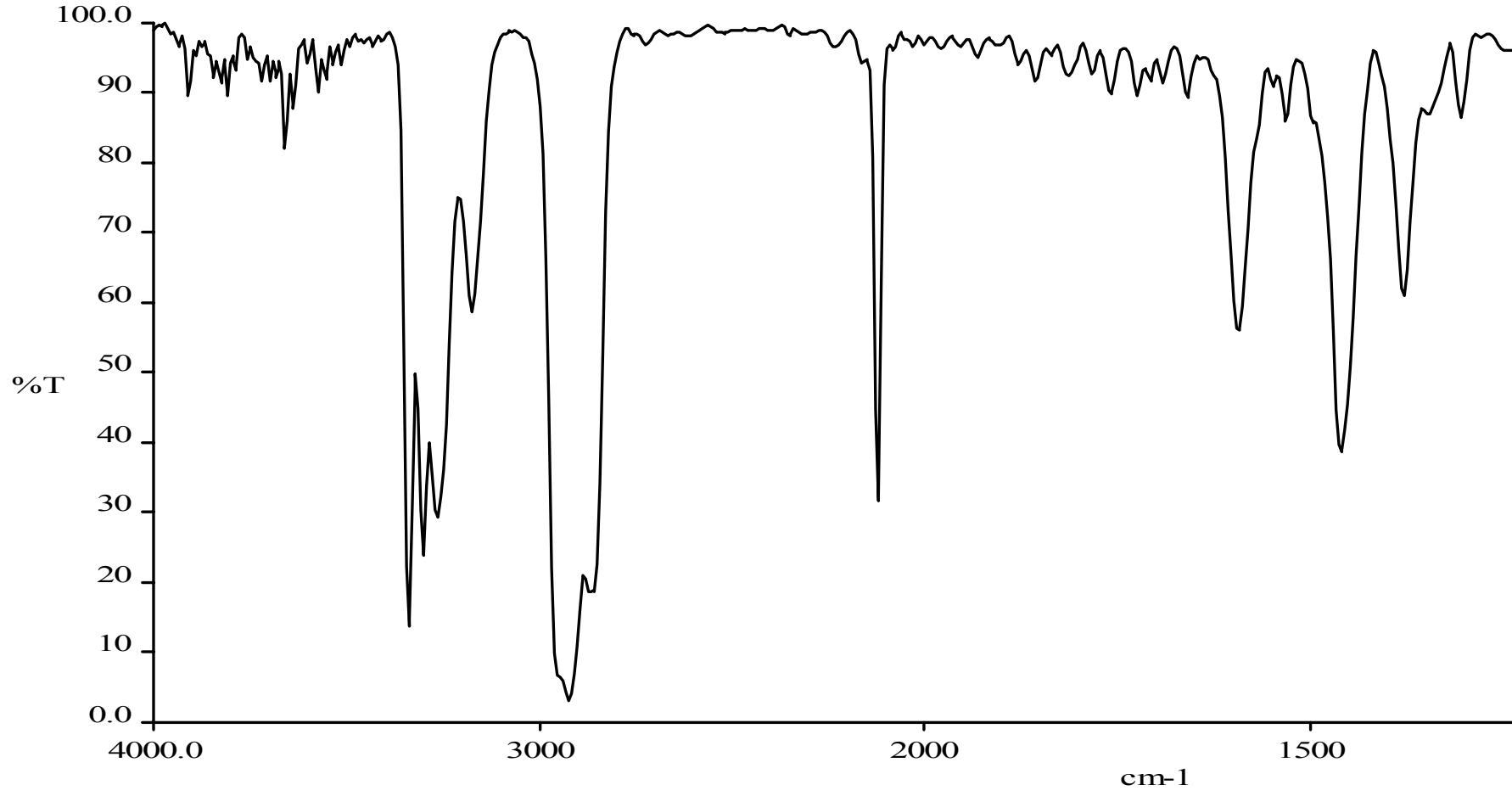
**Ni – pn – Ni – G KONAK-AROMATİK KONUK BİLEŞİKLERİNİN IR
SPEKTRUMLARI**



Şekil E1.1 $\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}_2)\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 1/2\text{C}_6\text{H}_6$ konak-aromatik konuk bileşiğinin IR spektrumu



Şekil E1.2 $\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}_2)\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 1/2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ konak-aromatik konuk bileşiğinin IR spektrumu



Şekil E1.3 $\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}_2)\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 1/2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ konak-aromatik konuk bileşiğinin IR spektrumu

