

**KAFES YAPILI SİSTEMLERDE
ÇEŞİTLİ ORGANİK SIVILARIN
KIRMIZIALTI SPEKTROSKOPİSİ İLE İNCELENMESİ**

Nuri ÖZTÜRK

**Yüksek Lisans Tezi
FİZİK ANABİLİM DALI
ISPARTA - 2006**

**T.C.
SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KAFES YAPILI SİSTEMLERDE ÇEŞİTLİ ORGANİK SIVILARIN
KIRMIZIALTI SPEKTROSKOPİSİ İLE İNCELENMESİ**

NURİ ÖZTÜRK

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI
ISPARTA - 2006**

İÇİNDEKİLER**Sayfa No**

İÇİNDEKİLER.....	i
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR.....	v
SİMGELER DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK BİLGİSİ.....	3
2.1. KIRMIZIALTI SPEKTROSKOPİSİ.....	3
2.1.1. Tanım.....	3
2.1.2. Kırmızı Altı Bölgesinde Kullanılan Işınlara Dalgaları ve Dalgaları Sayıları.....	3
2.1.3. Elektromagnetik Işıma.....	4
2.1.4. Elektrik Dipol Moment.....	8
2.2. İKİ ATOMLU MOLEKÜL İÇİN TİTREŞİM ENERJİSİ.....	10
2.2.1. Tanım.....	10
2.2.2. Seçim Kuralları.....	14
2.3. MOLEKÜL TİTREŞİM TÜRLERİ.....	15
2.3.1. Gerilme Titreşimleri.....	15
2.3.1.1. Simetrik Gerilme.....	15
2.3.1.2. Asimetrik Gerilme.....	16
2.3.2. Açık Bükülme Titreşimleri.....	16
2.3.2.1. Makaslama.....	16
2.3.2.2. Sallanma.....	16
2.3.2.3. Dalgalanma.....	16
2.3.2.4. Kıvrılma.....	16
2.3.3. Burulma.....	17
2.3.4. Düzlem Dışı Açık Bükülmesi.....	17
2.4. ZEOLİTLER.....	18
2.4.1 Tanım.....	18

2.4.1.2. Zeolitlerin Kimyasal Yapıları.....	18
2.4.1.3. Zeolitlerin Kristal Yapıları.....	19
2.4.1.4. Zeolitlerin Aktive Edilmesi.....	20
2.4.1.5. Zeolitlerde SiO ₂ /Al ₂ O ₃ Oranının Önemi ve Değişirilmesi.....	21
2.4.2. ADSORDLAMA.....	22
2.4.2.1. Tanım.....	22
2.4.2.2. Adsorblama Çeşitleri.....	22
2.5 KLATRATLAR.....	24
2.5.1 Tanım.....	24
2.5.1.2. Hofmann-Tipi Klatratlar.....	24
2.5.1.3. Ni(CN) ₄ ⁻² İyonunun IR Titreşimleri.....	25
2.5.1.4. Klatratların Kullanım Alanları.....	27
2.6. KALİKSARENLER.....	28
2.6.1. Tanım.....	28
3. MATERYAL VE METOT.....	31
3.1. Deneysel Düzenek.....	31
3.2. Kırmızıaltı Spektrometresinin Diyagramı.....	31
3.3. Örneklerin Hazırlanması.....	33
3.3.1. NaA, CaA, NaX ve NaY Zeolitlerinde Adsorbe Edilmiş 1,3-Diaminopropanlı Örneklerin Hazırlanması.....	33
3.3.2. M(dietilentriamin)Ni(CN) ₄ .1,4-dioksan Klatratının Hazırlanması (M = Co, Cd).34	
3.3.3. Kaliks[4]arende Adsorbe Edilmiş 1,3-Diaminopropanlı Örneğin Hazırlanması...34	
4. BULGULAR.....	35
4.1. NaA (ya da 4A), CaA (ya da 5A), NaX (ya da 13X) ve NaY Zeolitleri Üzerinde Adsorbe edilen 1,3-diaminopropanın IR incelemesi.....	35
4.2. M(Dietilentriamin)Ni(CN) ₄ .1,4-Dioksan (M = Co, Cd) Klatratlarının IR İncelemesi.....	41
4.3. Kaliks[4]aren üzerinden Adsorbe Edilmiş 1,3-Diaminopropan'ın IR İncelemesi...51	
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	59
6. KAYNAKLAR.....	61
ÖZGEÇMİŞ.....	64

ÖZET**KAFES YAPILI SİSTEMLERDE ÇEŞİTLİ ORGANİK SIVILARIN
KIRMIZIALTI SPEKTROSKOPİSİ İLE İNCELENMESİ****Nuri ÖZTÜRK**

Bu çalışmada, kafes yapıya sahip sistemler olarak üç sistem ele alındı: A-, X- ve Y-tipi sentetik zeolitler, Hofmann-tipi klatratlar ve kaliks[4]aren. NaA (4A), CaA (5A), NaX (13X) ve NaY sentetik zeolitleri üzerinde adsorbe edilen 1,3-diaminopropanın kırmızıaltı spektrumlarından, alifatik amin grubunun belirtgen NH titreşiminin, adsorblanmada önemli bir rol oynadığı ifade edilebilir. Öte yandan, genel formülü $ML_2Ni(CN)_4 \cdot G$ ile verilen Hofmann-tipi klatrat olarak $M(\text{diethylentriamin})Ni(CN)_4 \cdot 1,4\text{-Dioksan}$ ($M = Co, Cd$) bileşikleri elde edilmiş ve kırmızıaltı spektroskopisi ile incelenmişlerdir. Ayrıca, kaliks[4]aren üzerinde adsorblanmış 1,3-diaminopropanın kırmızıaltı spektrum sonuçları verilmektedir.

Anahtar kelimeler: Kırmızıaltı spektroskopisi, zeolitler, klatratlar, kaliks[4]arenler, 1,3-diaminopropan, diethylentriamin.

ABSTRACT**INFRARED SPECTROSCOPIC STUDIES OF SOME ORGANIC LIQUIDS IN SYSTEMS WITH CAGE STRUCTURE****Nuri ÖZTÜRK**

In this study, three systems as the systems having cage structure have been considered: Type A-, X- and Y- synthetic zeolites, Hofmann-type clathrates and calix[4]arene. From infrared spectra of 1,3-diaminopropane adsorbed on the synthetic NaA (type 4A), CaA (type 5A), NaX (type 13X) and NaY zeolites it can be stated that the characteristic NH vibrations of aliphatic amine groups take place an important role in the adsorption. On the other hand, the complexes, M(diethylenetriamine)Ni(CN)₄.1,4-dioksane (M = Co, Cd), as the Hofmann-type clathrates with the general formula of ML₂Ni(CN)₄.G, have been obtained and investigated by using infrared spectroscopy. Furthermore, the results of infrared spectra of 1,3-diaminopropane adsorbed on the calix[4]arene have been given.

Key words: Infrared spectroscopy, zeolites, clathrates, calix[4]arenes, 1,3-diaminopropane, diethylenetriamine.

TEŞEKKÜR

Bu tezi hazırlamamda hiçbir Şekilde desteğini esirgemeyen ve deneysel alıŐmalarımın gerçekleşebilmesi için laboratuvar ortamında her türlü bilgi ve donanımından yararlandığım danıŐman hocam Prof. Dr. Semiha BAHÇELİ'ye teŐekkürlerimi sunarım.

Nuri ÖZTÜRK

SİMGELER DİZİNİ

M	Çift değerlikli ve altı koordinasyonlu geçiş metalleri
M'	Çift değerlikli dört koordinasyonlu geçiş metalleri
L	İki tane tek dişli veya bir tane çift dişli ligand molekülü
G	Konuk molekül
λ	Dalga sayısı
c	Işık hızı
T	Periyot
ν	Frekans
$\bar{\nu}$	Dalga sayısı
B	Magnetik alan, dönme sabiti
Φ	Faz farkı
ϵ	Elektrik alan geçirgenliği katsayısı
ϵ_0	Boşluktaki elektrik geçirgenlik katsayısı
h	Planck sabiti
k	Yay sabiti
μ	İndirgenmiş kütle, dipol moment büyüklüğü
μ_0	Boşluktaki magnetik geçirgenlik katsayısı
t	Titreşim kuantum sayısı, zaman
D_e	Molekülün spektroskopik ayrışma enerjisi
r_e	Denge mesafesi
χ_e	Harmonik olma sabiti
E	Elektrik alan, Enerji
E_J	Dönme enerjisi
J	Dönme kuantum sayısı
ψ_m	Alt enerji durumuna karşılık gelen dalga fonksiyonu
ψ_n	Üst enerji durumuna karşılık gelen dalga fonksiyonu
ν_s	Simetrik gerilme
ν_a	Asimetrik gerilme
δ	Düzlem içi açı bükülmesi
π	Düzlem dışı açı bükülmesi

τ	Burulma
ω	Titreşim Frekansı
F	Kuvvet
q	Elektrik yükü
r	Atomlar arası mesafe

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Elektromagnetik dalga.....	4
Şekil 2.2. Sinüs biçimli dalganın dalga boyu.....	6
Şekil 2.3. (a) konum koordinatı x ve (b) zaman koordinatı t'ye bağlı ϵ elektrik alanının değişimi.....	7
Şekil 2.4. Çekirdekler arası kuvvetler.....	10
Şekil 2.5. Kuantum mekaniksel olarak harmonik salınıcının enerji diyagramı.....	13
Şekil 2.6. Molekül titreşim türleri.....	17
Şekil 2.7. (a) tekil 4-halka, (b) tekil 6-halka, (c) tekil 8-halka, (d) çift 4-halka, (e) çift 6-halka, (f) karmaşık 4-1, (g) karmaşık 5-1, (h) karmaşık 4-4-1.....	20
Şekil 2.8. $Ni(CN)_4^{-2}$ iyonunun molekül yapısı.....	25
Şekil 2.9. Kaliksarenlerin tas yapı biçimleri.....	28
Şekil 2.10. Kaliks[4]arenin yapısı.....	29
Şekil 2.11. Kaliks(n)arenler.....	30
Şekil 3.1. Deneylelerimizde kullanılan kırmızıaltı spektrometresinin diyagramı.....	32
Şekil 4.1. Saf 1,3-DAP'ın IR spektrumu.....	38
Şekil 4.2. NaA (4A), CaA (5A), NaX (13X), NaY üzerine adsorbe edilmiş 1,3-DAP'ın IR spektrumları.....	39
Şekil 4.3. NaA (4A), CaA (5A), NaX (13X) NaY üzerine adsorbe edilmiş 1,3-DAP'ın IR spektrumları.....	40
Şekil 4.4. Sıvı dietilentriaminin IR spektrumu.....	42
Şekil 4.5. Dietilentriamin molekülünün diyagram olarak gösterilmesi.....	43
Şekil 4.6. $Cd(DETA)Ni(CN)_4$ 1,4-dioksan klatratının IR spektrumu.....	45
Şekil 4.7. $Co(DETA)Ni(CN)_4$ 1,4-dioksan klatratının IR spektrumu.....	46
Şekil 4.8. Sıvı 1,4-Dioksanın IR spektrumu.....	50
Şekil 4.9. Kaliks[4]arenin IR spektrumu.....	55
Şekil 4.10. $3800-2500\text{ cm}^{-1}$ aralığında a) saf kaliks[4]arenin ve b) kaliks[4]arende adsorbe edilmiş 1,3-DAP'ın IR spektrumu.....	56
Şekil 4.11. $1650-1300\text{ cm}^{-1}$ aralığında a) saf kaliks[4]arenin ve b) kaliks[4]arende adsorbe edilmiş 1,3-DAP'ın IR spektrumu.....	57
Şekil 4.12. $1100-700\text{ cm}^{-1}$ aralığında a) saf kaliks[4]arenin ve b) kaliks[4]arende adsorbe edilmiş 1,3-DAP'ın IR spektrumu.....	58

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 2.1. Elektromagnetik Spektrum.....	8
Çizelge 2.2. D _{4h} nokta grubunun karakter tablosu.....	26
Çizelge 2.3. Ni(CN) ₄ ⁻² iyonunun temel titreşimleri ve simetri türleri.....	27
Çizelge 3.1. Zeolitlerin birim hücre içerikleri.....	33
Çizelge 4.1. Sıvı 1,3-DAP ve NaA, CaA, NaX ve NaY zeolitlerinde adsorbe edilmiş 1,3-DAP'ın IR frekansları.....	36
Çizelge 4.2. Sıvı DETA ve M(DETA)Ni(CN) ₄ .1,4-dioksan (M = Cd, Co) klatratındaki ligand DETA için kırmızıaltı titreşim dalga sayıları.....	44
Çizelge 4.3. M(DETA)Ni(CN) ₄ .1,4-dioksan (M = Cd, Co) klatratlarındaki Ni(CN) ₄ grubunun kırmızıaltı titreşim dalga sayıları.....	47
Çizelge 4.4. M(DETA)Ni(CN) ₄ .1,4-dioksan klatratlarındaki 1,4-Dioksan konuk molekülünün titreşim dalga sayıları.....	49
Çizelge 4.5. Sıvı 1,3-DAP ve kaliks[4]aren üzerinde adsorbe edilmiş 1,3-DAP'ın kırmızıaltı dalga sayıları (cm ⁻¹).....	53

1. GİRİŞ

Spektroskopi, bir kimyasal madde ile elektromagnetik ışının etkileşmesini inceler. Etkileşmenin yapısı, maddenin özelliklerine bağlıdır. Işıma; bir örnekten (katı, sıvı ya da gaz) geçerken, ışımının belli frekansları maddenin molekülleri tarafından soğurulur. Bir maddenin belirtgenlerini veren soğurulan ışım frekansları, her bir molekül için ayrı ve tektir.

Kırmızıaltı spektroskopileri (ya da kısaca IR), elektromagnetik spektrumunun dalga sayısı, $12500-12,5 \text{ cm}^{-1}$ olan bölgesinde bulunur.

Günümüzde Fourier Dönüşümlü kırmızıaltı spektroskopisi (ya da FT-IR), bir moleküle ait “parmak izi” gibi olan bir kırmızıaltı soğurma spektrumu üretmek, bir moleküldeki kimyasal bağların türlerini belirtmek ve pek çok yapıdaki etkileşmeleri incelemek için en güçlü yöntemlerden biri olmuştur.

Bu çerçevede, çalışmamızda kafes yapılı sistemler olarak ele aldığımız sentetik zeolitleri, klatratları ve kaliksarenleri üç ana bölümde ele aldık.

Kafes yapılı sistemler, içinde boşluklar (ya da kavite) bulunduran sistemlerdir. Bu boşluklar, çeşitli ince kanallarla birbirlerine bağlanabilirler ve organik sıvılarla doldurulabilirler ya da organik sıvılar, yüzeylerde yığılabirler.

Deneysel bulguların ilk bölümünde, A-, X- ve Y-tipi sentetik zeolitlerde adsorbe edilen 1,3-diaminopropanın (ya da kısaca, 1,3-DAP) kırmızıaltı spektroskopisi ile incelenmesi gerçekleştirilmiştir. Alifatik amin grubu içeren 1,3-diaminopropanın zeolitler üzerindeki adsorblanmasının kaynağını, zeolitik yüzeyde bulunan asidik-olmayan silanol hidroksil grupları ile hem alifatik aminler hem de 1,3-DAP’de bulunan metilen grupları arasındaki etkileşmelerin oluşturduğunu ifade edebiliriz.

Öte yandan, genel formülü $ML_2Ni(CN)_4$ ile verilen Hofmann-türü klatratlar olarak, $M(\text{diethylentriamin})Ni(CN)_4.1,4\text{-Dioksan}$ bileşiklerinin kırmızıaltı spektroskopisi

ile incelenmeleri ise, ikinci grup bulguları oluşturmaktadır. Çift dişli ligand molekülü olan dietilentriaminin, $\text{Ni}(\text{CN})_4^{-2}$ anyonunun ve konuk molekül olan 1,4-dioksanın kırmızıaltı titreşimlerinin, ayrı ayrı ele alınarak incelemeleri gerçekleştirilmiştir.

Bulgularımızın üçüncü ve son bölümünde ise, kaliks[4]aren üzerinde adsorbe edilen 1,3-DAP'nın kırmızıaltı spektrumu, saf kaliks[4]arenin kırmızıaltı spektrumu ile karşılaştırılmalı olarak verilmektedir.

2. KAYNAK BİLGİSİ

2.1. KIRMIZIALTI SPEKTROSKOPİSİ

2.1.1. Tanım

Işık dalgalarının, madde ile etkileşmesinde, elektrik alan bileşeni, kırmızıaltı spektroskopinin temelini oluşturur. Kırmızıaltı spektroskopisine, kısaca, titreşim spektroskopisi de diyebiliriz. Bunun nedeni, kırmızıaltı ışının, madde tarafından soğurularak moleküllerine titreşim hareketi yaptırmasıdır. Maddeye gönderilen ışının belli bir miktarı soğurulur, belli bir miktarı ise yansır ya da geçer. Işının soğurulma miktarı, maddenin yapısına ve gönderilen ışının dalga boyuna bağlıdır. Geçen ışığın şiddeti, dalga sayısının fonksiyonu olarak çizilerek kırmızıaltı spektrumu elde edilir.

2.1.2. Kırmızıaltı Bölgesinde Kullanılan Işınlardan Dalga Boyları ve Dalga Sayıları

Kırmızıaltı ışının dalga boyları, 780 nm'den 10^6 nm'ye kadar değişir. Bu aralık çok geniş olduğu için üç soğurma bölgesine ayrılarak, yani;

- i) Yakın kırmızıaltı (780 – 2500 nm)
- ii) Orta kırmızıaltı ($2500 - 5 \cdot 10^4$ nm)
- iii) Uzak kırmızıaltı ($5 \cdot 10^4 - 10^6$ nm)

bölgelerinde incelenir (Gündüz, 2002).

IR spektroskopisinde en çok kullanılan bölge, $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ bölgesidir. Spektroskopik incelemelerde bu bölge, iki kısma ayrılır.

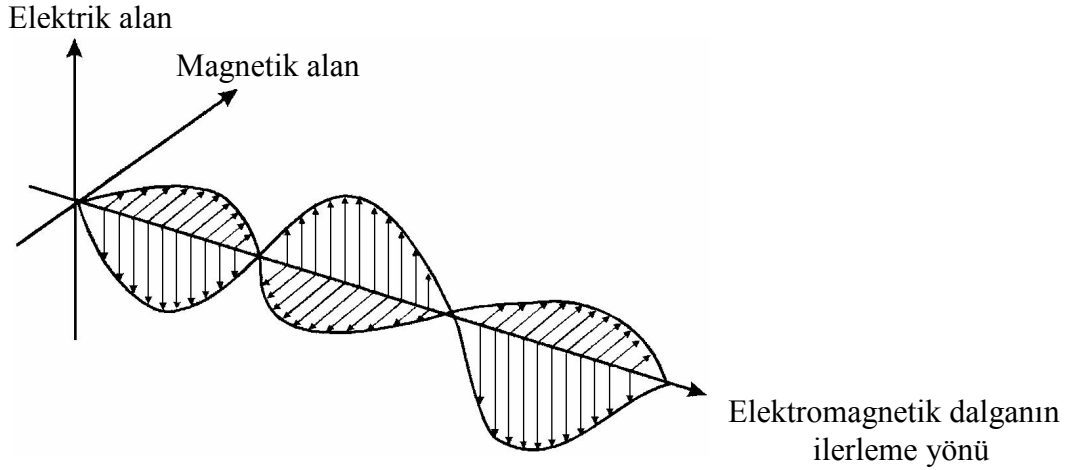
- i) $4000 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ bölgesi
- ii) $1500 - 400 \text{ cm}^{-1}$ bölgesi

1500 – 400 cm^{-1} bölgesine, *parmak izi bölgesi* denir. Elde edilen spektrumların bu bölge karmaşık olduğundan, daha ayrıntılı olarak incelenmesi gerekir.

2.1.3. Elektromagnetik Işıma

Kırmızıaltı spektrometrelerinde kullanılan ışın, bir elektromagnetik ışımaya olduğu için, öncelikle bu elektromagnetik ışımayı tanımlamak gerekir.

Durgun bir q yükü, kendisinden bir r uzaklığında bir elektrik alan oluşturur. Yük, hareketli ise aynı zaman da bir magnetik alan da oluşur. Bu elektrik ve magnetik alanın bileşkesi, elektromagnetik alanı oluşturur. Eğer yükler periyodik olarak salınım yapıyorlarsa, oluşan elektromagnetik alanın elektrik ve magnetik bileşenleri birbirine ve dalganın ilerleme yönüne dik olarak titreşirler. Elektromagnetik alanın, elektrik alan bileşeni boyuna dalgadır, magnetik alan bileşeni enine dalgadır (Şekil 2.1) (Erdik, 1998).



Şekil 2.1. Elektromagnetik dalga (Erdik, 1998)

1964 yılında James Maxwell tarafından öngörüldüğü gibi ivmeli olarak hareket eden bir q yükünün elektromagnetik alanı, elektromagnetik dalga oluşturur ve bu dalga, bir enerji taşır. Elektromagnetik dalga tarafından taşınan enerjiye, *elektromagnetik ışımaya* denir. Boşlukta birim hacim başına elektromagnetik alanın enerjisi, yani, enerji yoğunluğu,

$$E = \frac{1}{2} \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon^2 + \frac{1}{2} \mu_0 \cdot B^2 \quad (2.1)$$

Burada ϵ_0 boşluktaki elektrik geçirgenlik katsayısı ve μ_0 boşluktaki magnetik geçirgenlik katsayısıdır.

Eğer yük durgunsa ya da sabit hızla ilerliyorsa, elektromagnetik ışımaya olmaz. Bunun nedeni, elektromagnetik dalganın enerjisinin, zamanla değişmemesidir. Bu nedenle ivmelenmiş bir yük, elektromagnetik ışımaya yapar. Elektromagnetik alanın zamanla değişimi,

$$c = 1/(\epsilon_0 \mu_0)^{1/2} = 2,998 \cdot 10^8 \text{ m/s} \quad (2.2)$$

hızıyla ilerleyen bir dalgaya neden olur. Bu hız ışık dalgalarının hızıyla aynıdır. Bu nedenle ışık dalgalarının elektromagnetik alan enerjisi taşıdığını söyleyebiliriz. Elektromagnetik ışımaya tarafından taşınan bu enerjiye elektromagnetik ışımaya denir.

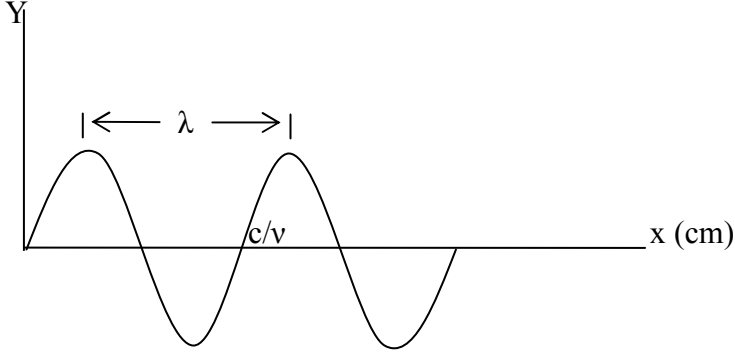
Elektromagnetik ışımının, dalga ve tanecik olmak üzere iki özelliği vardır. Dalga özelliğinin belirtgenleri,

dalga boyu (λ) = Işının bir tam dalga hareketini tamamladığında, iki tepe ya da iki çukur arasında ki mesafedir. Birimi, $1 \text{ cm} = 10 \text{ mm} = 10^4 \mu\text{m} = 10^7 \text{ nm} = 10^8 \text{ \AA}$ dur.

Periyot (T) = Bir tam dalganın, sabit bir noktadan geçmesi için gereken süredir ve birimi saniye (s); T ile gösterilir.

Frekans (ν) = Bir ışının, bir saniyedeki periyoduna denir. Birimi, Hertz (Hz) ya da s^{-1} dir. Periyot ile frekans arasında, $\nu = \frac{1}{T}$ bağıntısı vardır.

dalga sayısı ($\bar{\nu}$) = Spektroskopide kullanılır ve dalga boyunun tersi olarak tanımlanır ve ν ile gösterilir. Buna göre; $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$ dir ve birimi, cm^{-1} dir.



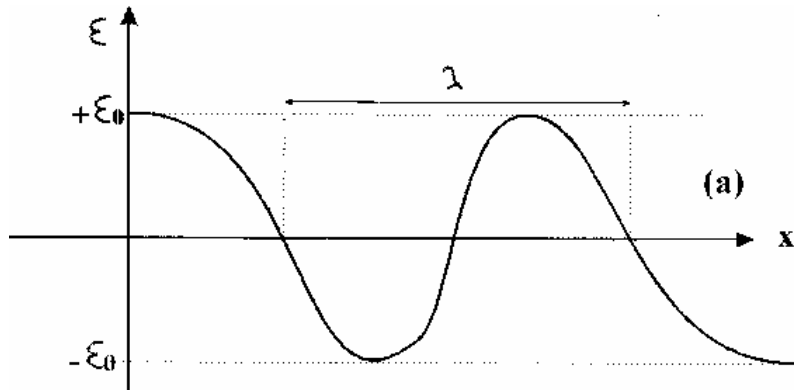
Şekil 2.2. Sinüs biçimli dalganın dalga boyu (Banwell ve McCash, 1996).

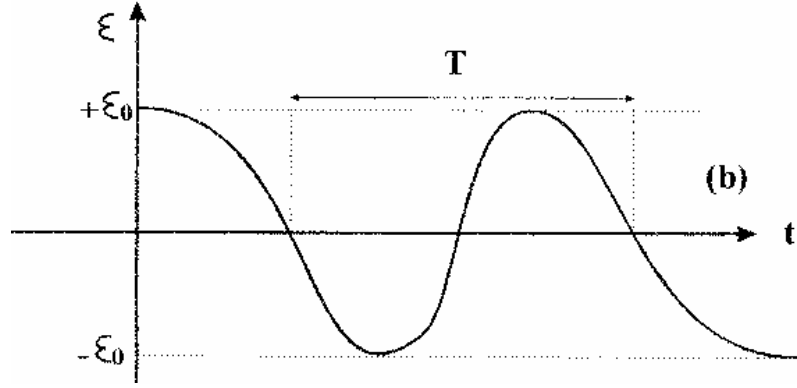
Tanecik özelliğinin belirtgenleri ise, kütle, çizgisel ve açısıl momentum ile hızdır.

Işığın madde ile etkileşmesinde ise, elektrik alan bileşeni spektroskopinin temelini oluşturur. Bir sinüs dalgasının elektrik alan bileşeni, x , konum ve t , zaman değişkenlerinin fonksiyonu olarak

$$\varepsilon(x,t) = \varepsilon_0 \cos(\omega t - kx + \Phi) \quad (2.3)$$

biçiminde ifade edilebilir. Burada ε_0 , dalga genliği, ω , açısıl frekans ($\omega = 2\pi\nu$), k , dalga sayısı ($k = 2\pi/\lambda$) ve Φ , faz sabitidir. $(\omega t - kx + \Phi)$ 'ye dalganın fazı denir. $x = 0$ ve $t = 0$ anında ε 'un x ve t 'ye göre değişimleri Şekil 2.3 (a) ve (b)'de verilmiştir.





Şekil 2.3. (a) konum koordinatı x ve (b) zaman koordinatı t 'ye bağlı ϵ elektrik alanının değişimi (Erdik, 1998).

Işık hızı (c), dalga boyu (λ) ve frekansa (ν),

$$c = \nu \lambda \quad (2.4)$$

eşitliği ile bağlıdır. Burada; dalga boyunun birimi, cm, frekansın birimi, Hertz (Hz ya da s^{-1}), ışık hızının ki ise, cm/s alınır. Spektroskopi çalışmalarında ise, dalga boyu yerine dalga sayısı $\bar{\nu}$ (cm^{-1}) birimi kullanılır. Dalga boyuyla arasında,

$$\bar{\nu} = 1/\lambda \quad (2.5)$$

bağlantısı vardır. Işığın parçacık özelliği ele alındığında, bir foton demeti olarak düşünülebilir. Fotonun enerjisi ise,

$$E = h \nu = hc\bar{\nu} = hc/\lambda \quad (2.6)$$

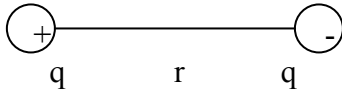
bağıntısı elde edilir. Burada h , Planck sabitidir ve değeri $6,62391 \cdot 10^{-27}$ erg.s'dir. Işığın parçacık ve dalga özellikleri göz önüne alınarak elektromagnetik ışınım spektrumunu aşağıdaki gibi verebiliriz.

Çizelge 2.1. Elektromagnetik Spektrum (Erdik, 1998).

Işıma Bölgesi	Dalga Boyu	Frekans (Hz)	Enerji (eV)
Radyo dalgaları	100 km – 300 nm	$3 \cdot 10^3 - 10^9$	$1,2 \cdot 10^{11} - 4 \cdot 10^{-6}$
Mikrodalga	300 nm – 0,3 mm	$10^9 - 10^{12}$	$4 \cdot 10^{-6} - 4 \cdot 10^{-3}$
Kırmızıaltı	0,3 mm – 0,7 μm	$10^{12} - 4,3 \cdot 10^{14}$	$4 \cdot 10^{-3} - 1,8$
Görünür bölge	0,7 μm – 0,4 μm	$4,3 \cdot 10^{14} - 7,5 \cdot 10^{14}$	1,8 – 3,1
Mor ötesi	0,4 μm – 0,03 μm	$7,5 \cdot 10^{14} - 10^{16}$	3,1 – 40
X-ışınları	0,03 μm – 0,1 nm	$10^{16} - 3 \cdot 10^{18}$	$40 - 1,2 \cdot 10^4$
γ -ışınları	0,1 nm – 1 pm	$3 \cdot 10^{18} - 1,2 \cdot 10^{20}$	$1,2 \cdot 10^4 - 1,2 \cdot 10^6$

2.1.4. Elektrik Dipol Moment

İki yük birbirine eşit büyüklükte fakat zıt işaretli ise ve aralarında bir r mesafesi varsa, bir elektrik dipol momentini oluştururlar. HCl gibi zıt işaretli iki yüke sahip atomlardan oluşmuş moleküllerin elektrik dipol momentini gibi davrandığını söylenebilir. Bu durumda elektrik dipol moment, bir molekülün yük asimetrisinin ölçüsü olacaktır ve böylece; atomlar arası uzaklık olan r değiştiğinde, molekülün dipol momentini de buna bağlı olarak değişecektir (Türköz, 2004).



Şekil 2.4. Elektrik dipol momentini

$$\mu = q r = q \mathbf{r} \hat{u}_x \quad (2.7)$$

dir. Burada; q , elektrik yükünü, \mathbf{r} , yükler arasındaki bağıl uzaklık vektörü \hat{u}_x ve de bu mesafe boyunca birim vektörü göstermektedir. Bir moleküldeki atomlar arasındaki uzaklık değiştiğinde, yani; r mesafesi azalıp arttıkça, elektrik dipol momentini de değişir. Dipol momentini değişmesi ise, kırmızıaltı spektrumun gözlenmesine neden olur. Yani;

$$\frac{\partial \mu}{\partial r} \neq 0 \quad (2.8)$$

olduğu zaman, kırmızı altı ışığa, madde tarafından soğurulur. Kuantum mekaniksel olarak dipol geçiş,

$$\mu_{nm} = \int \psi_n^* \mu \psi_m dV \quad (2.9)$$

şeklinde ifade edilir. Burada ψ_m ve ψ_n , alt ve üst enerji durumuna karşılık gelen dalga fonksiyonudur. Dipol moment, denge konumu civarında,

$$\mu(r) = \mu_0 + \left(\frac{\partial \mu}{\partial r}\right)(r - r_0) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial r^2}\right)(r - r_0)^2 + \dots \quad (2.10)$$

şeklinde seriye açılır. Burada,

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial r}\right)_0 \gg \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial r^2}\right)_0 \gg \left(\frac{\partial^3 \mu}{\partial r^3}\right)_0 \gg \dots \quad (2.11)$$

yaklaşımını Denklem (2.9)'da yerleştirirsek,

$$\mu_{nm} = \int \psi_n^* \left(\frac{\partial \mu}{\partial r}\right)_0 (r - r_0) \psi_m dV \neq 0 \quad (2.12)$$

elde ederiz. $\mu_{nm} \neq 0$ ise elektrik dipol geçişi vardır. O halde bir kırmızıaltı spektrum oluşması için, elektrik dipol momentinde değişim olmalıdır (Colthup ve ortakları, 1964).

Buna göre; bir molekülün üzerine düşen ışığın elektrik bileşeninin frekansı, molekülde bulunan bir titreşim hareketinin frekansı ile çakışırsa, IR soğurması gerçekleşir. Işığın soğurulması sonucu, enerjisi moleküle geçer ve titreşimin genliği büyür. Böylece, molekülün dipol momentini değiştirir. Bu durumu, HCl molekülünde, H ve Cl arasındaki bağın elektron dağılımını eşit olmadığından bağ elektronlarının, daha çok

Cl etrafında yoğun olmasıyla açıklayabiliriz. Bu nedenle, HCl elektrik dipol momenti olan bir moleküldür. Dipol momentteki değişim, bağın etrafında bir elektrik alan oluşturur. Bu elektrik alanın frekansı, bağın üzerine düşen ışının frekansıyla çakışınca, soğurma olur ve molekülün enerjisi artar.

2.2. İKİ ATOMLU MOLEKÜL İÇİN TİTREŞİM ENERJİSİ

2.2.1. Tanım

Şimdi; O₂, N₂ ya da CO gibi en basit iki atomlu bir molekülü inceleyelim. Bu iki atomu bir arada tutan bir *molekül bağlanma kuvveti* vardır ve bu kuvvet, çizgisel olarak düşünülebilir. Böyle bir durumda potansiyel enerji fonksiyonu,

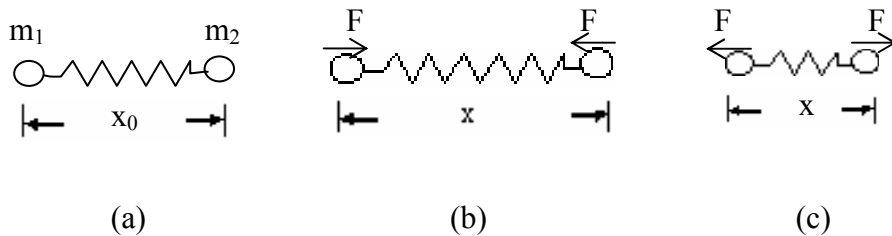
$$V(x) = \frac{1}{2} k(x_2 - x_1 - x_0)^2 = \frac{1}{2} k(x - x_0)^2 \quad (2.13)$$

dir. Burada k, yay sabitidir, $x = x_2 - x_1$, iki çekirdek arasındaki uzaklık ve x_0 ise,

$$F = -k(x - x_0) \quad (2.14)$$

yay kuvvetinin sıfır olduğu çekirdekler arasındaki mesafedir (Şekil 2.4) (Okur, 2006).

Çekirdekler arası kuvvet, harmoniktir ve hareket, yay benzeri bir harekettir.



Şekil 2.4 (a) İki atomlu bir molekülün çekirdekleri x_0 denge uzaklığına kadar açıldığında, aralarında hiç bir kuvvet bulunmaz. Aralarındaki x mesafesi, x_0 'dan büyükse bir çekici kuvvet (b), x_0 'dan küçükse bir itici kuvvet bulunur (c) (Okur, 2006).

Buna göre; $x > x_0$ ise, bağlanma kuvveti çekicidir ve çekirdekleri (atomları) bir araya getirir. $x < x_0$ ise, kuvvet itici olur. $x = x_0$, kararlı (denge) mesafesidir. Tek boyuttaki (x - boyutunda) hareket için iki atomlu bir sistemin toplam enerjisi,

$$E = \frac{1}{2} m_1 \dot{x}_1^2 + m_2 \dot{x}_2^2 + \frac{1}{2} k(x_2 - x_1 - x_0)^2 \quad (2.15)$$

olur. Burada $\dot{x} = dx/dt$ 'dir. Toplam ve indirgenmiş kütleler, sırasıyla,

$$M = m_1 + m_2 \text{ ve } \mu = m_1 m_2 / M \quad (2.16)$$

olarak tanımlandığında, sistemin kütle merkezinin koordinatı,

$$X = \frac{m_1 x_1 + m_2 x_2}{M} \quad (2.17)$$

olur ve x ile X cinsinden toplam enerji,

$$E = \frac{1}{2} M \dot{X}^2 + \frac{1}{2} \mu \dot{x}^2 + \frac{1}{2} k(x - x_0)^2 \quad (2.18)$$

biçiminde yazılabilir. Bu ifadede sağ taraftaki ilk terim, kütle merkezinin hareketiyle ilgili kinetik enerjidir ve gözardı edilerek, sistemin içi enerjisi,

$$E = \frac{1}{2} \mu \dot{x}^2 + \frac{1}{2} k(x - x_0)^2 \quad (2.19)$$

olarak elde edilir. Buna göre, iki atomlu bir molekülün titreşim enerjisi açıkça tek-boyutlu olmak zorundadır.

Yay sabiti k cinsinden harmonik hareketin frekansını, ν ,

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.20)$$

olarak yazabiliriz. Ancak spektroskopide $\bar{\nu}$ dalga sayısı,

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.21)$$

kullanılır.

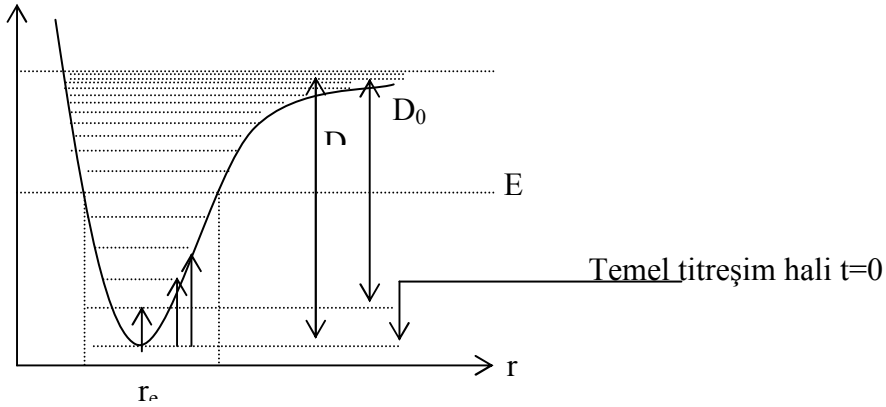
Gerçek moleküllerde, harmonik ve harmonik olmayan hareketlerin her ikisi de mevcut olduğundan, kuantum mekaniksel olarak, Denk. (2.19)'daki enerji ifadesi Morse fonksiyonu olarak,

$$E = D_e \{1 - \exp[a(r_d - r)]\}^2 \quad (2.22)$$

biçiminde verilir (Colthup, 1964). Burada a , bir molekül için sabit, r_d , çekirdekler arasındaki denge uzaklığı ve D_e , ayrılma enerjisidir. Schrödinger eşitliğinde Denklem (2.13)'de verilen potansiyel enerji ifadesi yerine Denklem (2.22) kullanılır. Bu durumda; izin verilen titreşim enerji düzeyleri,

$$\varepsilon_t = (t + \frac{1}{2})\bar{\nu} - (t + \frac{1}{2})^2 \bar{\nu} x_e \quad \text{cm}^{-1} \quad (t=1, 2, 3, \dots) \quad (2.23)$$

olur. Burada $\bar{\nu}$, salıncının frekansıdır, x_e , harmonik olmama sabitidir ve değeri yaklaşık olarak +0,01'dir, t ise, titreşim kuantum sayısıdır. Böylece, t 'nin artmasıyla birlikte titreşim düzeylerinin yoğunluğu artar (Şekil 2.2.2).



Şekil 2.5. Kuantum mekaniksel olarak harmonik salıncının enerji diyagramı (Colthup ve ortakları, 1964)

Denklem (2.23)'deki ifadeyi tekrar düzenlersek, ilk terim harmoniklik terimi olup, gerçek bir molekül için enerji ifadesini,

$$\varepsilon_t = (t + \frac{1}{2}) \bar{\nu} [1 - (t + \frac{1}{2}) x_e] \quad (2.24)$$

olarak yazmalıyız. Böylece $\bar{\nu}$ 'yi, harmonik olmayan sistemin, denge salınım frekansı olarak tanımlarız. Öte yandan, ($t = 0$) taban düzeyinde enerji,

$$\varepsilon_0 = \frac{1}{2} \bar{\nu} (1 - \frac{1}{2} x_e) \quad \text{cm}^{-1} \quad (2.2.13)$$

dir. Sıfır-nokta enerjisinin, harmonik salıncınınkinden biraz farklı olduğu görülmektedir. Harmonik olmayan salıncı için seçim kuralları,

$$\Delta t = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

dir.

Sonuç olarak, harmonik olmayan salıncının enerji düzeyleri arasındaki fark,

$$\begin{aligned} t=0 \text{ dan } t=1 \text{ düzeyine geçişte } \Delta\varepsilon &= \bar{\nu} (1 - 2x_e) \text{ cm}^{-1} \\ t=0 \text{ dan } t=2 \text{ düzeyine geçişte } \Delta\varepsilon &= 2\bar{\nu} (1 - 3x_e) \text{ cm}^{-1} \\ t=0 \text{ dan } t=3 \text{ düzeyine geçişte } \Delta\varepsilon &= 3\bar{\nu} (1 - 4x_e) \text{ cm}^{-1} \dots \end{aligned}$$

olacaktır. Bu ise bize, temel titreşimi $\bar{\nu} \text{ cm}^{-1}$ olan bir bandın overtonlarını (üsttonlarını) verir. $t = 1$ den $t = 2$ düzeyine geçiş için $\Delta t = \pm 1$ dir ve $\Delta \epsilon = \nu (1-4x_e) \text{ cm}^{-1}$ olur.

2.2.2. Seçim Kuralları

$t=0$ titreşim düzeyinde bulunan ve ν_0 frekansına sahip titreşen bir molekülün $t=1$ titreşim düzeyine uyarılabilmesi için, molekülün ν_0 frekansına sahip bir kırmızıaltı ışınını soğurması gerekir. Bu soğurmalar ya da yayınımlar, titreşim kuantum sayısının, birer değişmesiyle, yani; $\Delta t = \pm 1$ olması ile mümkündür. Yani; geçişlerin gerçekleşebilmesi, yalnızca bir üst düzeye uyarılarak ya da bir alt düzeye düşerek mümkün olur. Diğer bir seçim kuralı ise, IR ışınının soğurulması esnasında, molekülün dipol momentinin değişmesidir. Gönderilen ışın madde tarafından soğurulunca, atomlar arası mesafe değişerek dipol momentin oluşmasına neden olur. Bu nedenle; dipol momentini bulunmayan, aynı iki atoma sahip moleküller (O_2 , N_2 ,...), IR bölgesinde gözlenemezler. Bir molekülün IR spektrumu verebilmesi için, dipol momentinin titreşim esnasında değişmesi gerekir.

2.3. MOLEKÜL TİTREŞİM TÜRLERİ

N tane atomu bulunan bir molekül, doğrusalsa (lineer) $3N-5$ tane, doğrusal değilse $3N-6$ tane çeşitli türde titreşim kipine sahiptir. Molekülün bunun yanında üç tane ötelenme ve üç tane dönme hareketi vardır. Çok atomlu moleküllerin titreşim hareketini aşağıdaki gibi gruplara ayırarak inceleyebiliriz (Alpert ve ortakları, 1964).

1- Gerilme titreşimleri

- a- Simetrik gerilme
- b- Anti-simetrik (asimetrik) gerilme

2- Açık bükülme titreşimleri

- a- Makaslama
- b- Sallanma
- c- Dalgalanma
- d- Kıvrılma

3- Düzlem dışı açı bükülmesi

4- Burulma

2.3.1. Gerilme Titreşimleri

Moleküldeki atomlar arasındaki bağın, eksenini doğrultusunda, aynı anda uzama ve kısıalma hareketiyle oluşan titreşimlerdir. Bu tür titreşim hareketleri bağ açısını değiştirmez. Simetrik gerilme ve asimetrik gerilme olarak ikiye ayrılır. Simgesi v' 'dir.

2.3.1.1. Simetrik Gerilme

Moleküle ait tüm bağların aynı anda uzaması ve kısılması hareketidir. Simgesi v_s 'dir (Şekil 2.6a).

2.3.1.2. Asimetrik Gerilme

Molekülün bağlarından birisi uzarken, diğerinin kısalması hareketidir. Simgesi, v_a 'dır (Şekil 2.6b).

2.3.2. Açık Bükülme Titreşimleri

Molekülün bulunduğu düzlem içerisinde, bağ uzunlukları değişmeden, arasındaki açının değişmesidir. Molekül grupları için açı bükülmesinin özel şekli δ gibidir (Şekil 2.6c). Bu da molekül içerisinde dört şekilde görülür.

2.3.2.1. Makaslama

Molekülün bulunduğu düzlem içerisinde, bağlar arasındaki açının simetrik olarak büyüyüp küçülme hareketidir. Simgesi ise δ_s 'dir (Şekil 2.6d).

2.3.2.2. Sallanma

Atomlar arasındaki açı değişmeden, iki bağ arasında ya da bir grubun birlikte öne ya da arkaya sallanma hareketidir. Simgesi δ_r 'dir (Şekil 2.6e).

2.3.2.3. Dalgalanma

Bağ uzunlukları ve aralarındaki açı değişmeden, molekülün düzlem dışına hareket etmesiyle oluşur. Simgesi w 'dir (Şekil 2.6f).

2.3.2.4. Kıvrılma

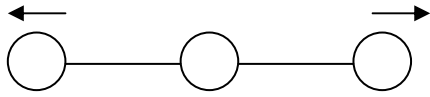
Molekülde bir nokta düzlem içerisinde sabit kalmak üzere, diğer bağların düzlemin dışına ve birbirlerine göre ters yönde hareketidir. Kullanılan simgesi t 'dir (Şekil 2.6g).

2.3.3. Burulma

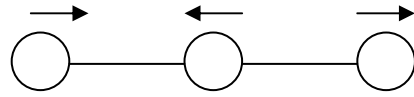
İki düzlem arasındaki açının bir bağ ya da açığı bozacak şekilde değişimine neden olan titreşim hareketidir. Simgesi τ 'dur. (Şekil 2.6h)

2.3.4. Düzlem Dışı Açı Bükülmesi

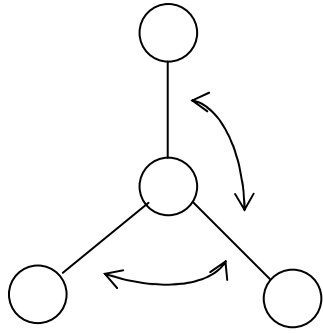
Molekülün bulunduğu düzlem sabit kalmak üzere, molekülün atomlarının birbirlerine göre zıt yönde ve düzleme dik hareketidir. Simgesi π 'dir (Şekil 2.6i).



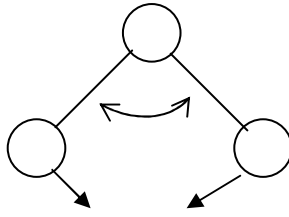
a) Simetrik gerilme



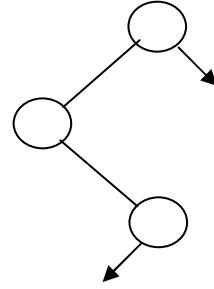
b) Anti-simetrik gerilme



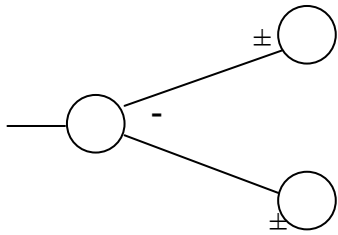
c) Açık bükülmesi



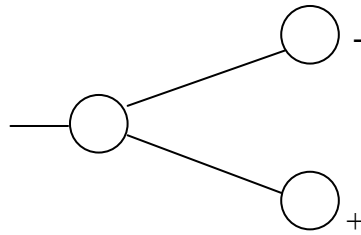
d) Makaslama



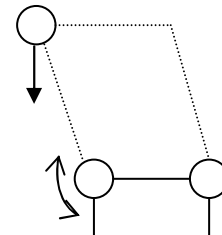
e) Sallanma



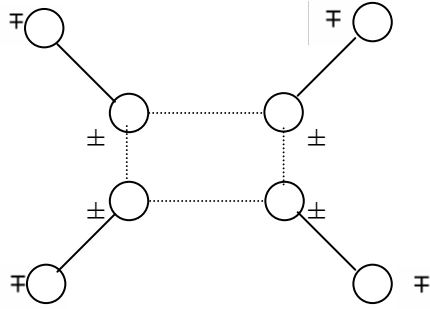
f) Dalgalanma



g) Kıvrılma



h) Burulma



i) Düzlem dışı açılı bükülmesi

Şekil 2.6. Molekül titreşim türleri (Alpert ve ortakları, 1964).

2.4. ZEOLİTLER

2.4.1 Tanım

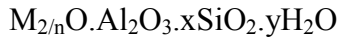
Zeolitler; ilk olarak, İsveçli maden bilimcisi Fredrick Cronsted tarafından 1756 yılında bulunmuştur. Zeolitler, ısıtıldıkları zaman yapılarında bulunan suyun köpürmesinden dolayı; Yunanca, “kaynayan taş” olarak da isimlendirilmektedirler. 1925 yılında kimyager Weigel ve Steinol, zeolitlerin ısıtılıp, suyu buharlaştırıldığında bazı organik maddeleri soğurduklarının farkına varmışlardır ve ayrıca zeolitlerin, molekülleri büyüklüklerine bağlı olarak soğurdukları ortaya çıkmıştır. Bu yüzden zeolitlere, molekül elekleri de denir. Zeolitlere molekül elekleri adı 1982 yılında Mc Bain tarafından verilmiştir. Bugün sentetik, yani; yapay zeolitlerin sayısı ise yüz elliden fazladır (Bardakçı, 2005).

2.4.1.2. Zeolitlerin Kimyasal Yapıları

Zeolitlerin kimyasal yapıları sonsuz 3 boyutlu toprak alkali ve alkali katyonları ihtiva eden bileşiklerdir. Kısaca, toprak alkali ve alkali metal iyonlarının kristal yapısına sahip sulu alüminyum silikatlar olarak bilinirler. Zeolitin birinci dereceden temel yapı birimi $[\text{SiO}_4]^{-4}$ dörtyüzlü, yani; tetragonal çevresidir. Her bir dört yüzlü, köşelerinde dört tane oksijen iyonu bulundurur. Bu tetragonal yapıların hepsinin merkezinde +4 değerlikli Silisyum iyonları yer alır. Eğer çerçevedeki her bir dört yüzlünün merkezi

sadece Si^{+4} iyonu ihtiva ediyorsa, yapı elektriksel olarak nötrdür. Çünkü, oksijen iyonu -2 ve silisyum iyonu, $+4$ değerliklidir. Bu nedenle; her bir silisyum atomu, kendisini çevreleyen dört oksijenin -4 değerliğini karşılar. Her bir oksijen atomundan arta kalan -1 değerlik, başka bir silisyum atomuyla birleşmek için kullanılır.

Başka bir yapı ise, $[\text{AlO}_4]^{-5}$ 'dir. Alüminyum, $+3$ değerliklidir. Bazen zeolit yapılarında bulunan Si^{+4} iyonu, Al^{+3} iyonu ile yer değiştirir. Bu ise, yük bozukluğuna neden olur. Yük dengesinin yeniden kurulabilmesi yapının herhangi bir yerinde tek ya da iki değerlikli katyonların bulundurulması ile korunur. Bu nedenle, bir zeolitin kimyasal formülü (oksid formülü);

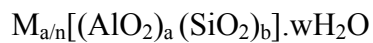


ile verilir.

Burada, M, alkali ya da toprak alkali katyon, n, katyon değeridir. x katsayısı 2 ile 10 arasında, y katsayısı ise 2 ile 7 arasında değişir. Genel olarak bir zeolitin yapısı için $(\text{Al}+\text{Si})/\text{O}$ oranı, $1/2$ 'dir.

2.4.1.3. Zeolitlerin Kristal Yapıları

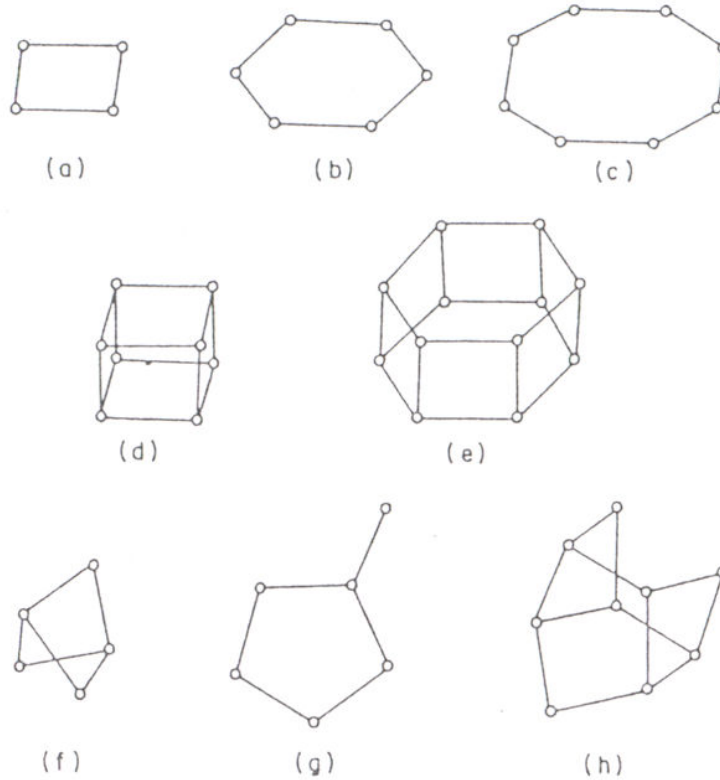
Kimyasal yapıları birbirlerine oldukça benzer olmasına rağmen, her bir zeolitin kendine has kristal yapısı vardır. Bu nedenle; zeolitlerin, kimyasal ve fiziksel özellikleri birbirlerinden farklıdır. Bu yapılar çoğunlukla SiO_4 ya da AlO_4 tetragonallerinin basit olarak geometrik biçimde birbirlerine kenetlenmesi olarak temsil edilebilirler. Kristalografik birim hücre formülü ise,



olarak verilir.

Burada, a ve b katsayıları küçük tamsayılardır ve $a+b$ toplamı, birim hücredeki toplam tetrahedral sayısını verir.

Zeolit yapılarını sınıflandırmak için temel yapı birimi dört yüzünün dışında ikinci dereceden bir yapı birimine göre sınıflandırmak daha kolay olmaktadır. Doğal ve yapay zeolitlerin Meier'e göre sınıflandırılması aşağıdaki şekilde verilmiştir.



Şekil 2.7. (a) tekil 4-halka, (b) tekil 6-halka, (c) tekil 8-halka, (d) çift 4-halka, (e) çift 6-halka, (f) karmaşık 4-1, (g) karmaşık 5-1, (h) karmaşık 4-4-1.

2.4.1.4. Zeolitlerin Aktive Edilmesi

Zeolitler sularının alınması sırasında gösterdikleri davranışlara göre iki sınıfa ayrılırlar.

i) Susuzlaştırma sonucunda yapısal değişiklik göstermezler ve ağırlık kayıp eğrileri sıcaklıkla süreklilik gösterir.

i) Susuzlaştırma sırasında yapısal değişikliğe uğrarlar ve ağırlık kayıp eğrileri süreksizlik gösterir. Bu sınıfa giren zeolitler yüksek sıcaklıklarda bozulurlar.

Isıtma yolu ile zeolitlerde yapısal OH grupları oluşabilir. OH gruplarının varlığı ise, zeolitlerin katalizör olarak kullanımlarında önemlerini artırır. Hidrokarbon değişimleri ve diğer katalitik reaksiyonlar için aktif yerler, OH gruplarına eşlik eden asidik protonlardır.

2.4.1.5. Zeolitlerde $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Oranının Önemi ve Değiştirilmesi

Bazı zeolitlerde AlO_4 tetrahalinin SiO_4 ile değiştirilmesi mümkündür. Bu durum zeolitin kristal yapısında bir değişikliğe neden olmaz. Yani, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı belirli sınırlar içerisinde değiştirilebilir. A tipi ve X tipi zeolitler için $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı yaklaşık ikidir. Bu zeolit için ulaşılabilen en yüksek Al miktarıdır. Zeolitlerde bir oksijen iyonu ile iki alüminyum bağlanamaz. Yani, $\text{Al} - \text{O} - \text{Al}$ bağları oluşmaz. Bu nedenle, A ve X tipi zeolitler en yüksek katyon kapasitesi olan zeolitlerdir. Alüminyum silikat yapısı içerisinde yuvalanan katyonlar yüksek elektrostatik alan gradiyenti oluştururlar ve bu nedenle su gibi polar moleküller ile polarize olabilen moleküllere yüksek ilgi ve seçicilik gösterirler. Al bakımından zengin zeolitlerin, aside ve sıcaklığa karşı dayanıklılığı azdır. Bu halde $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı yükseldikçe, zeolitin aside ve sıcaklığa karşı dayanıklılığı artar. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı yaklaşık olarak 10 olan mordenite sıcaklığa ve aside karşı yüksek kararlılık gösterir.

Bazı zeolitlerde alüminyumun bir bölümü mineral asitler aracılığı ile ya da kompleks oluşturma yolu ile yapıdan uzaklaştırılabilir. Örnek olarak, mordenitenin kristal yapısındaki alüminyumun %90'a kadar olan bölümünün, mineral asitler kullanılarak yapıdan uzaklaştırılması ve SiO_2 bakımından zengin olan merlonite türlerinin hazırlanması gösterilebilir.

2.4.2. ADSORDLAMA

2.4.2.1. Tanım

Sabit basınç altında, bir gaz, herhangi bir katı ile temas ettirildiğinde, gazın hacminin küçüldüğü gözlenmektedir. Bunun sebebi; gaz moleküllerinin, katının iç tarafına girmeleri ya da katının yüzeyine ya da içerisindeki boşluklara tutunmalarıdır. Burada; gazın, katının yüzeyine tutunması olayına adsorbsiyon denir. Gazın tutulduğu katıya adsorblayıcı, tutunan gaza ise, adsorblanan denir. Bazı katı maddeler gözenekli yapıya sahip olduklarından dolayı iç yüzey alanları, dış yüzey alanlarından daha büyüktür. Buna karşın, katının iç yüzeyindeki adsorblama, dış yüzeyindeki kadar kolay olmaz. Bunun sebebi, adsorblanacak olan sıvı ya da gazın, adsorblayıcı maddenin içerisine girerken, maddenin molekül ya da iyonları ile etkileşmesidir. Adsorblayıcı ile adsorblanan arasında yoğunlaşmaya benzer zayıf bir etkileşme ya da kimyasal tepkimeye benzer kuvvetli bir etkileşme meydana gelebilir. Birinci olaya fiziksel adsorblama, ikincisine ise, kimyasal adsorblama denir (Çiçek, 2001).

2.4.2.2. Adsorblama Çeşitleri

Adsorblanan madde, adsorblayan maddenin yüzeyine iki yol ile tutunabilir.

- i) Fiziksel adsorblama
- ii) Kimyasal Adsorblama

(i) Fiziksel adsorblama olayında, adsorblanan madde ile adsorblayan maddenin yüzeyi arasında, Van der Waals etkileşmesi vardır. Van der Waals kuvvetleri, birbirleri ile hiç reaksiyona girmeyen, birbirinden uzak atomlar için çekici bir kuvvettir. Bu kuvvetin kaynağı;

- a) dipol – dipol etkileşmesi
- b) dipol – kutuplanma etkileşmesi

olabilir. Van der Waals etkileşmesi uzun menzilli olmakla birlikte, zayıf bir etkileşmedir. Bağlanma enerjisi düşük olduğundan, fiziksel olarak adsorbe olmuş moleküller, yüzeyden kendileri kolayca ayrılabilirler.

ii) Kimyasal adsorblama, bir kimyasal aktiflenme enerjisinin eşliğinde meydana gelir ve aktiflenmiş adsorblama adını da alır. Kimyasal adsorblama, genel olarak yüksek sıcaklıklarda oluşur. Sıcaklık arttıkça, fiziksel adsorblama azalacağından dolayı, adsorblama önce yavaşlar, daha sonra kimyasal adsorblama başlayacağından dolayı tekrar sıcaklıkla birlikte artar.

Fiziksel ve kimyasal adsorblamayı kısaca karşılaştıracak olursak;

- Adsorblayıcı ile adsorblanan arasındaki kuvvet, fiziksel adsorblama da yoğunlaşma olayındaki kuvvetlere, kimyasal adsorblama da ise, kimyasal tepkimelerde etkin olan kuvvetlere benzer. Bu nedenle, fiziksel adsorblama, yüzey yoğunlaşması; kimyasal adsorblama, yüzey tepkimesi olarak ta adlandırılabilir.
- Adsorblama ısısı, fiziksel adsorblamada gazların yoğunlaşma ısıları, kimyasal adsorblama da ise, tepkime ısıları ile aynı büyüklük mertebesindedir.
- Belli bir sıcaklıkta, fiziksel adsorblama herhangi iki madde arasında meydana gelebilir. Bu olay ikilinin türüne bağlı olmaksızın gerçekleşebilir. Kimyasal adsorblama ise, ikili sistemin türüne bağlıdır ve ikili arasında belli bir kimyasal ilgiyi gerektirir.
- Fiziksel adsorblama oldukça hızlıdır, kimyasal adsorblamanın hızını ise, aktiflenme enerjisi belirler.
- Sıcaklık arttıkça fiziksel adsorblama azalırken, kimyasal adsorblama artar.
- Kimyasal adsorblama en fazla tek moleküllü biçimde olabilir. Fiziksel adsorblama ise, tek moleküllü ya da çok moleküllü tabaka biçiminde gerçekleşebilir.
- Fiziksel adsorblama dengesi tersinirdir ve adsorblanmış madde, sıcaklığın yükseltilip, basıncın düşürülmesiyle kolayca geri dönebilir. Kimyasal adsorblama da ise, adsorblanmış bir gazın geri dönmesi oldukça zordur.

2.5 KLATRATLAR

2.5.1. Tanım

Latince “clathratus” kelimesinden türetilen klatrat, kafesli yapıda olan kimyasal maddelerin bir başka örneğini oluşturur. Klatrat, çift bileşenli yapıya sahip, kafes biçimindedir. Bu çift bileşenlerden biri, konak yani kafes yapıyı oluşturur, öteki ise; bu kafes yapının arasındaki boşluklara girebilen konuk moleküllerdir (Hagan, 1962).

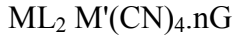
Konak yapının içindeki konuk moleküllerle, kafes örgüyü oluşturan moleküller arasında kimyasal bir bağ yoktur. Bu nedenle; konuk moleküller kafes yapıyı ezme, vakumlama ve ısıtma yolu ile terk edebilirler. Bunu ilk kez Powell, hidrokinon klatratını göz önüne alarak, kimyasal bir bileşik olduğunu düşünmüştür. Ancak; bu klatratın ezilmesi sırasında, SO₂'nin kokusunun ortaya çıkmasıyla, konuk molekülün konaktan bağımsız olarak düşünülmesi gerektiğini ortaya çıkarmıştır (Powell, 1948).

2.5.1.2. Hofmann-Tipi Klatratlar

$M(NH_3)_2M'(CN)_4.nG$ yapısal özelliğine sahip Hofmann tipi klatratlar, buradaki M'nin 6 koordinasyonlu çift değerlikli değişik metallere alması ya da NH₃ kısmı ile verilen ligandın, başka (tek dişli ligand ise iki tane , çift dişli ligand ise bir tane) ligandlarla yer değiştirilmesi ya da M'nün, kare düzlemsel koordinasyondaki, çift değerlikli bir metalle değişmesi ve son olarak G, konuk molekülün değişmesiyle, farklı çok sayıda Hofmann tipi klatrat üretilebilir.

Hofmann tipi klatratlar ilk kez 1897 yılında Hofmann ve Küspert tarafından oluşturulmuştur ve $M(NH_3)_2Ni(CN)_4.2G$ olarak formüle edilmiştir (Hofmann and Küspert, 1897). Burada M, altı koordinasyonlu ve iki değerlikli geçiş metalini gösterir (M=Zn, Cu, Mn, Cd, Co,...). G ise, küçük moleküler yapılu konuk moleküldür. Konuk moleküllerin, klatratı oluşturan örgü içine girebilmesi için boyutunun, klatrat içindeki boşlukların boyutundan daha küçük olması gerekir.

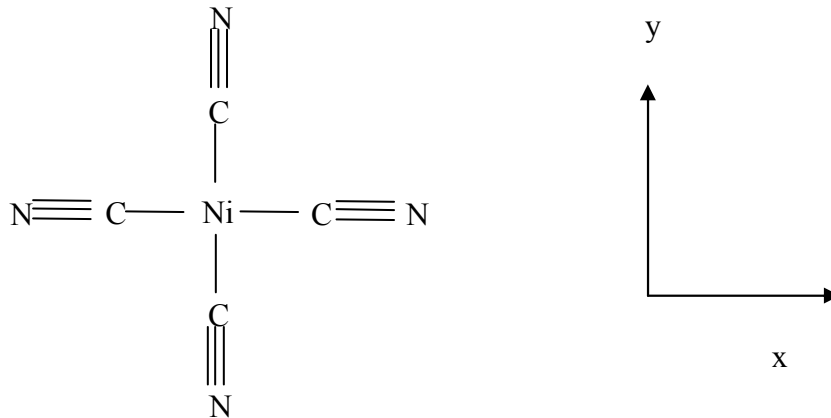
Klatratın en genel formülü,



şeklindedir (Türköz, 2004). Yani; Hofmann tipi klatratlarda, NH_3 yerine farklı ligandlar kullanılarak, benzer yapıda pek çok yeni klatrat elde edilmiştir. $M'(CN)_4^{-2}$ anyonları, ML_2^{+2} katyonları ile birleşerek $[M-M'(CN)_4]_{\infty}$ polimerik tabakalarını oluştururlar. $ML_2M'(CN)_4.nG$ formülü ile ifade ettiğimiz yapıda M' , dört koordinasyonlu, çift değerlikli yapıya sahip geçiş metallerini temsil etmektedir ($M' = Cd, Co, Cu, Zn, \dots$). L ise, ligand grubunu temsil eder ve $[M-M'(CN)_4]_{\infty}$ polimerik tabakalar arasında köprü olacak biçimde bağlanır. Bu bağlanma sırasında, ligandın tek dişli ya da çift dişli olma özelliğine göre yapıya, ligand tek dişli ise iki tane, çift dişli ise bir tane olarak bağlanır.

2.5.1.3. $Ni(CN)_4^{-2}$ İyonunun IR Titreşimleri

Hofmann-türü konak yapının temel taşı olan $Ni(CN)_4^{-2}$ anyonunun yapısı, kare düzlemseldir ve temel titreşim sayısı, $3N-6$ 'dır.



Şekil 2.8. $Ni(CN)_4^{-2}$ iyonunun molekül yapısı (Zengin, 2000).

Grup kuramındaki incelemelerde, $Ni(CN)_4^{-2}$ iyonunun D_{4h} nokta grubuna sahip olduğu ifade edilebilir. Bu temel titreşimlerin simetri türlerine göre dağılımı şöyledir: $2 A_{1g}, 2 A_{2g}, 3 A_{2u}, 2 B_{1g}, 2 B_{2g}, 2 B_{2u}, 2 E_g, 6 E_u$. D_{4h} nokta grubunun karakter tablosu, aşağıdaki gibidir (Çizelge 2.2).

Çizelge 2.2. D_{4h} nokta grubunun karakter tablosu (Bishop, 1973).

D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C'_2$	$3C''_2$	i	$2S_{4h}$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	
A_{1g}	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	x^2+y^2, z^2
A_{2g}	+1	+1	+1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	-1	R_z
B_{1g}	+1	-1	+1	+1	-1	+1	-1	+1	+1	-1	x^2-y^2
B_{2g}	+1	-1	+1	-1	+1	+1	-1	+1	-1	+1	xy
E_g	+2	0	-2	0	0	+2	0	-2	0	0	(R_x, R_y) (xz, yz)
A_{1u}	+1	+1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	-1	
A_{2u}	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	z
B_{2u}	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	
E_u	+2	0	-2	0	0	-2	0	+2	0	0	(x, y)

$Ni(CN)_4^{-2}$ grubunun, (xy) düzlem içi titreşim sayısı, $2N-3 = 15$ ve düzlem dışı titreşim sayısı, $N-3 = 6$ 'dır. Düzlem içi titreşimlerinin simetri türlerine göre dağılımı; $2 A_{1g}, A_{2g}, 2 B_{1g}, 2 B_{2g}, 4 E_u$ biçimindedir. Düzlem dışı titreşimin simetri türlerine göre dağılımı ise; $2 A_{2u}, 2 B_{2u}, E_g$ biçimindedir. Bu temel titreşimlerden kırmızıaltı olarak aktif olanları, sekiz tanedir. Bunlar, $2 A_{2u}, 2 B_{2u}, 4 E_u$ 'dir (McCullough ve ortakları, 1960).

$Ni(CN)_4^{-2}$ grubunun titreşimleri için Çizelge 2.3 düzenlenebilir.

Çizelge 2.3. $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ iyonunun temel titreşimleri ve simetri türleri (McCullough ve ortakları, 1960).

Titreşim Sırası	Titreşim Kipi	Simetri Türü
ν_1	$\nu_s(\text{C}\equiv\text{N})$ simetrik gerilme	$A_{1g}(\text{R})$
ν_2	$\nu(\text{Ni-C})$ gerilme	$A_{1g}(\text{R})$
ν_3	δ (Ni-C \equiv N) düzlem içi açı bükülme	A_{2g} (aktif değil)
ν_4	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ gerilme	$B_{1g}(\text{R})$
ν_5	ν (Ni-C) gerilme	$B_{1g}(\text{R})$
ν_6	δ (Ni-C \equiv N) düzlem içi açı bükülme	$B_{2g}(\text{R})$
ν_7	δ (C-Ni-C) düzlem içi açı bükülme	$B_{2g}(\text{R})$
ν_8	$\nu_{as}(\text{C}\equiv\text{N})$ asimetrik gerilme	$E_u(\text{IR})$
ν_9	$\nu(\text{Ni-C})$ gerilme	$E_u(\text{IR})$
ν_{10}	δ (Ni-C \equiv N) düzlem içi açı bükülme	$E_u(\text{IR})$
ν_{11}	δ (C-Ni-C) düzlem içi açı bükülme	$E_u(\text{IR})$
ν_{12}	π (Ni-C \equiv N) düzlem dışı açı bükülme	$A_{2u}(\text{IR})$
ν_{13}	π (C-Ni-C) düzlem dışı açı bükülme	$A_{2u}(\text{IR})$
ν_{14}	π (Ni-C \equiv N) düzlem dışı açı bükülme	B_{2u} (aktif değil)
ν_{15}	δ (C-Ni-C) düzlem içi açı bükülme	B_{2u} (aktif değil)
ν_{16}	$\pi(\text{Ni-C}\equiv\text{N})$ düzlem dışı açı bükülme	$E_g(\text{R})$

2.5.1.4. Klatratların Kullanım Alanları

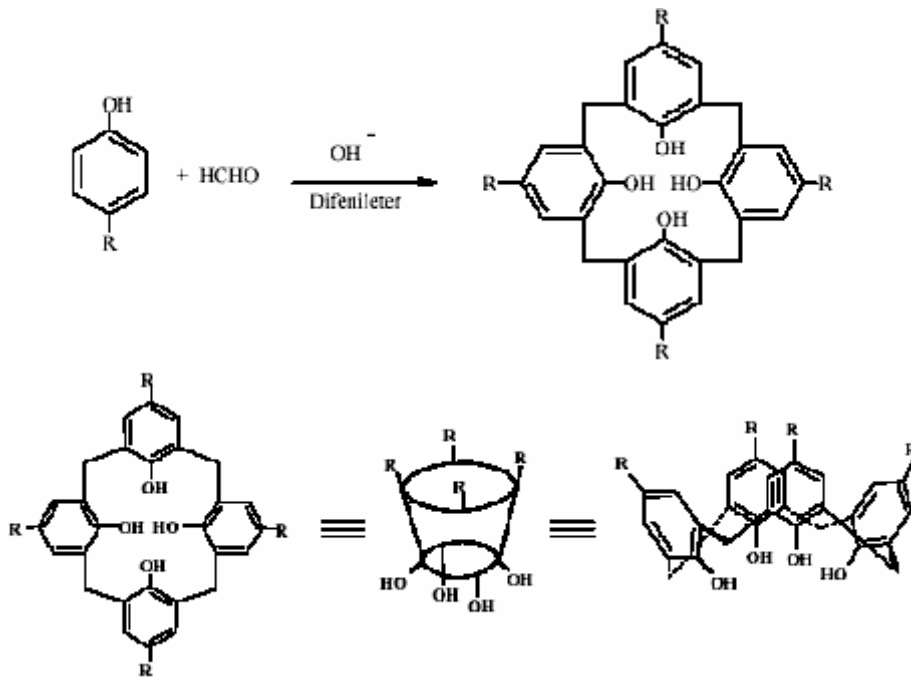
Yıllardır klatrat bileşiklerinin uygulama ve kullanım alanları hakkındaki çalışmalar devam etmektedir. Ancak, bilinen birkaç çalışma bulunmaktadır. Klatrat oluşturma; bazı ayırıştırma işlemlerinde, yağ buharını tortulaştırma, kömür katranını distile etme ve diğer petrol buharlaştırma işlemlerinde ki önemli sorunlara cevap vermiştir. İlaç hazırlamalarında, klatrasyon ayırıştırma umut verici bulunmaktadır. Klatrasyon tekniği, bazı özel uygulamalarda ekonomik ve kalite açısından öteki

yöntemlere göre daha üstün bir yöntemdir. En yeni verilere göre, 34 farklı inorganik kompleks kullanarak, 800'den daha fazla klatratlama yöntemi vardır. Klatratlama, aromatik izomerleri ayrıştırma tekniği olmasının yanında, petrolü aromatik esanslarından ayrıştırmada da yarar sağlanan bir yoldur (Bailar,1962).

2.6. KALİKSARENLER

2.6.1. Tanım

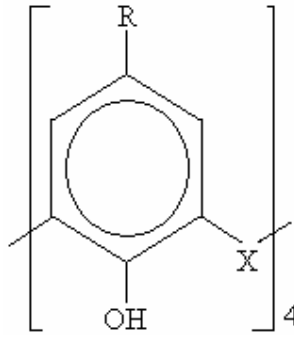
Kaliksarenler, makro halkalara sahip bileşiklerdir ve alkiliden gruplar yoluyla bağlanan n fenol birimlerden oluşturulurlar (Gutsche, 1989, Vicens, 1991). Başka bir deyişle, kaliks[n]arenler, hidroksil grublarına göre orto pozisyonlarından metilen köprüleri birbirine bağlanmış halkalı esnek yapıdaki oligomer bileşiklerdir (Gutsche, 1978). Böylece, büyük boşluklar (kaviteler) oluşturulur. Kaliksarenler, fenol ve formaldehiti yoğunlaştırmakla, kolaylıkla oluşturulabilirler. Latince'de calix = tas demek olduğundan, kaliksarenlerin tase benzer yapıları vardır.



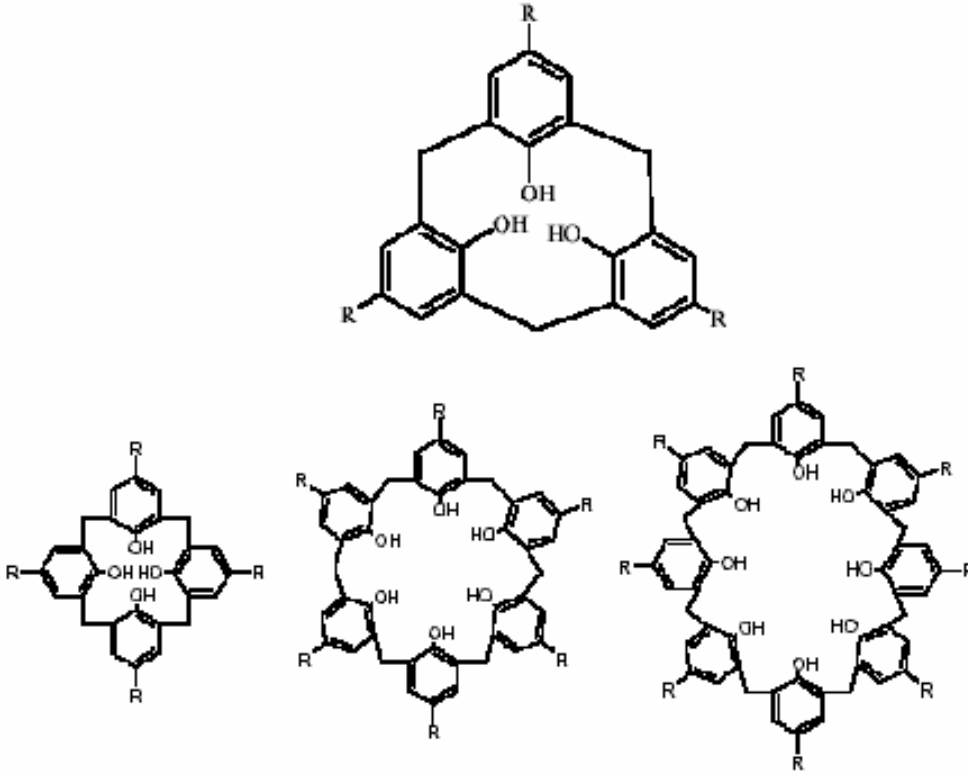
Şekil 2.9. Kaliksarenlerin tas yapı biçimleri (Şener, 2004).

Kaliksarenler, supramolekül kimyasının çatısı altında toplanabilir. Kimyanın bu alanı, moleküllerin hidrojen bağları, iyon-dipol, dipol-dipol etkileşmeleri ve Van der Waals kuvvetleri gibi zayıf kuvvetlerle etkileşerek konak-konuk türü bileşikler oluşturulabilen bir alandır (Schneider, 1991, Vögtle, 1991, 1993). Başka bir deyişle, kaliksarenler kafes yapıları sistemlerin başka bir sınıfını oluşturmaktadırlar.

Kaliksarenlerin, kararsız olan üçlü ile nispeten kararlı olan tetramerik kaliks[4]aren ve daha büyük hacimli ve esnek olan 5'li, 6'lı, 7'li ve 8'li üyeleri de vardır. En yaygın olanları ise; tetramer, heksamer ve oktamer olanlardır (Şekil 2.10 ve 2.11).



Şekil 2.10. Kaliks[4]arenin yapısı ($X = CH_2$, $R = H$) (Furer ve ortakları, 2005).



Şekil 2.11. Kaliks(n)arenler (R = tert-butil) (Leverd, 2000).

Kaliks[4]aren türevleri de, ligandlar olarak elektrokimyasal ve/ya da optik sensörler için uygulama alanlarına sahiptir. Çünkü, metal iyonlarına seçici olarak bağlanma yetenekleri vardır (Mohammed-Ziegler ve ortakları, 1999). Yakın gelecekte; bu tür ligandlar fizyolojik akışkanlarda, biyolojik aminlerin seçici belirlenmesinde önemli rol oynayabilirler (Kubo ve ortakları, 1995).

3. MATERYAL VE METOT

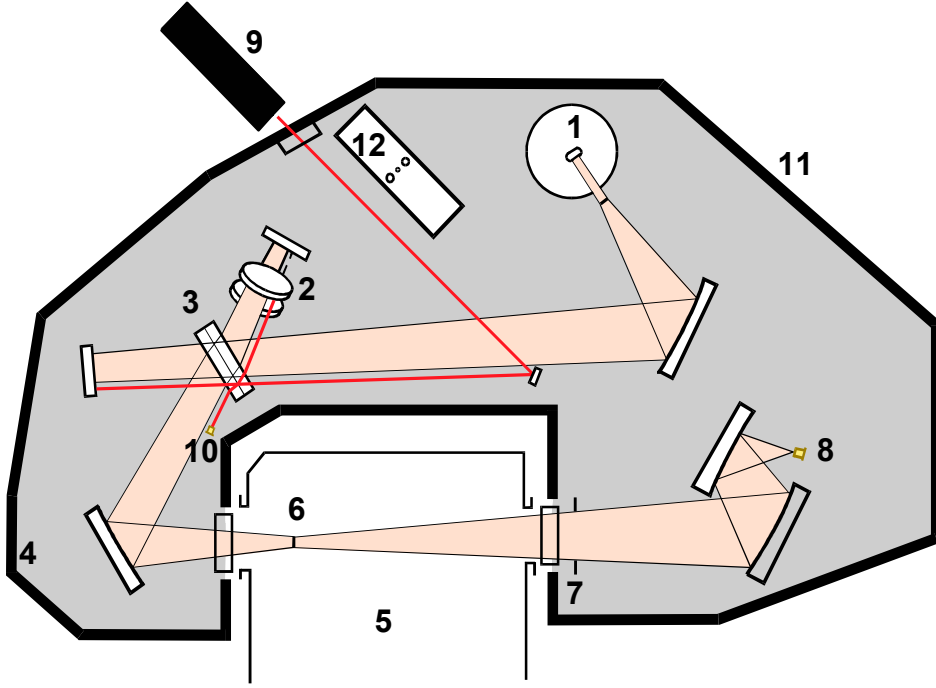
3.1. Deneyel Düzenek

Çalışmalarımızda, S.D.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'ndeki Spektroskopi Laboratuvarı'nda bulunan Perkin-Elmer Spectrum One FT-IR (Fourier Transformed Infrared) spektrometresi kullanılmıştır.

Bir kırmızıaltı spektrometresi, başlıca şu altı bileşenden oluşur: Kaynaklar, fotometrik sistemler, ayıraçlar, algılayıcılar, yükselteçler ve kaydediciler. Çalışmamızda kullanılan spektrometredeki kaynak, sıcak-nokta kararlılığı olan uzun ömürlü ve değiştirilebilir bir kırmızıaltı kaynağıdır. Fotometrik sistem olarak; alüminyum yüzey kaplamalı, yansıtma oranı yüksek, eğilme ve makaslama nedeniyle oluşan dinamik sıralama değişimlerine karşı kendiliğinden dengelemeye sahip, geliştirilmiş bir Michelson interferometresi kullanılmaktadır. Ayıraç olarak; çok-katlı potasyum bromür, özelliği en iyi kullanıma getirilmiş olarak kullanılır. Geliştirilmiş sezyum iyodür de kullanılabilir. Algılayıcılar kısmında; yüksek erişimli dötere edilmiş triglisin sülfat (ya da FR-DTGS) dedektörü, sıcaklıkça kararlılığa sahip olarak yer almaktadır. Algılayıcıların özelliklerine bağlı olarak, sinyal-gürültü oranı yüksek olacak biçimde kurgulanan yükselteçler (ya da amplifikatörler) de kırmızıaltı spektrometrelerinin bir başka önemli parçasını oluştururlar. Günümüzde kaydediciler, bilgisayar donanımı ile birlikte kırmızıaltı spektrometrelerinde yer almaktadır. Bu nedenle, FT-IR yazılımları, bilgi toplanması sırasında bazı istenmeyen (örneğin CO₂) sinyalleri en aza indirgeyebilmektedirler.

3.2. Kırmızıaltı Spektrometresinin Diyagramı

Deneylerimizde kullandığımız Perkin Elmer Spectrum One FT-IR Spektrometresinin blok diyagramı Şekil 3.1'de verilmektedir.



Şekil 3.1. Deneilerimizde kullanılan kırmızıaltı spektrometresinin diyagramı.

Şekil 3.1’de görülen sayılar, aşağıda belirtilen spektrometre bölümlerini göstermektedir.

- 1- Yüksek şiddetli, kara cisim kavite kaynağı
- 2- İnterferometrenin dinamik tarayıcıları
- 3- $7800 - 350 \text{ cm}^{-1}$ bölgesini kapsayan çok-katlamalı ışın ayırıcısı
- 4- Dış ışın girişi
- 5- Geniş örnek alanı
- 6- IR ışın odaklayıcı konumu
- 7- Şeffaf ve nemden korumalı IR pencereleri
- 8- IR algılayıcısı
- 9- HeNe lazer
- 10- Lazer algılayıcı
- 11- Havadan gelen toz, duman ve nemden, tüm optik bileşenleri koruyucu şeffaf temizleyici
- 12- Değişirilebilir desikant

3.3. Örneklerin Hazırlanması

3.3.1. NaA, CaA, NaX ve NaY Zeolitlerinde Adsorbe Edilmiş 1,3-Diaminopropanlı Örneklerin Hazırlanması

Çalışmamızda kullandığımız zeolitlerin tümü, ticari yollarla elde edilmiştir (NaA, CaA, NaY, Aldrich; NaX, Fluka). Kullanılan zeolitlerin birim hücre içerikleri Çizelge 3.1’de verilmiştir (Mumton, 1977, Scott, 1980).

Çizelge 3.1. Zeolitlerin birim hücre içerikleri

Zeolit	Birim Hücre Formülü
NaA (4A)	$\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}].27\text{H}_2\text{O}$
CaA (5A)	$\text{Ca}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}].264\text{H}_2\text{O}$
NaX (13X)	$\text{Na}_{86}[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}].264\text{H}_2\text{O}$
NaY	$\text{Na}_{56}[(\text{AlO}_2)_{56}(\text{SiO}_2)_{136}].250\text{H}_2\text{O}$

Örnekleri hazırlamada kullanılan %99 saflıktaki 1,3-diaminopropan (1,3-DAP), ticari yollarla elde edilmiştir (Acros).

İlk olarak, zeolitler, ayrı ayrı krozelere konularak 4 saat süreyle, 350 °C da kül fırınında aktiflendiler. Aktiflenmiş her bir zeolitten, 1 g alınarak içerisine 40 cm³ 1,3-diaminopropan eklendi. Belirli aralıklarla karıştırılarak, 24 saat bekletildiler. Daha sonra süzülüler. Süzme işleminden sonra da, örnekler, ayrı ayrı ikişer kez etil alkol ile yıkandılar ve oda sıcaklığında, açık havada kurumaları için bırakıldılar. Kuruyan örnekler KBr ile birlikte 3 tonluk basınç altında pelet haline getirildiler.

3.3.2. M(dietilentriamin)Ni(CN)₄.1,4-dioksan Klatratının Hazırlanması (M = Co, Cd)

Çalışmamızda kullanılan kimyasal maddelerin tümü, ticari yollarla elde edilmiştir ve hiçbir saflaştırma işlemi uygulanmamıştır. (CoCl₂, CdCl₂ Fluka; 1,4-dioksan, Merck (%95,5) ; K₂Ni(CN)₄, Aldrich; dietilentriamin, Acros (%95)).

Önce; distile edilmiş suda çözülmüş K₂Ni(CN)₄'ün 2 mmolü ve sıvı dietilentriaminin 2 mmolü ile birlikte 1,4-dioksanın 10 mmolü, 2-3 dakika boyunca hızlı bir biçimde karıştırıldılar. Sonra, suda çözülmüş MCl₂ (M = Co, Cd) bu karışıma ilave edilerek 3 gün boyunca karıştırılmaya devam edildi. Oluşan pelte süzülerek sırasıyla saf su, etil alkol ve dietileter ile yıkandılar ve kurumaya bırakıldılar. Elde edilen toz maddelerden Co'lu olan açık kahve ve Cd ihtiva edeni ise, kirli beyaz renkte olmuştur.

3.3.3. Kaliks[4]arende Adsorbe Edilmiş 1,3-Diaminopropanlı Örneğin Hazırlanması

Çalışmamızda kullandığımız kaliks[4]aren, %95 saflıkta ve Aldrich firmasından sağlanmıştır. 110 °C da 30 dakika süreyle aktiflenen 1 g kaliks[4]arenin üzerine 50 cm³ 1,3-diaminopropan ilave edildi. Karışım, belirli aralıklarla karıştırılarak 6 gün boyunca bekletildi. Oluşan tortu, fizisorbsiyonu önlemek için etil alkol ile yıkanarak oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı.

4. BULGULAR

Bu bölümde, Kesim 3.3'te açıklanan biçimde hazırlanan örnekler, KBr pencereleli IR hücreleri için pelet haline getirilerek Perkin-Elmer Spectrum One FT-IR spektrometresinde geçiş kipinde 4 cm^{-1} çözünürlükte alınan kırmızıaltı spektrumları verilmekte ve yorumlamaları yapılmaktadır.

4.1. NaA (ya da 4A), CaA (ya da 5A), NaX (ya da 13X) ve NaY Zeolitleri Üzerinde Adsorbe edilen 1,3-diaminopropanın IR incelemesi

Bilindiği üzere zeolitler, mikro delikli molekül eleklerinin en iyi bilinen sınıfını oluştururlar ve delikli yapılarına, belli bir boyuta sahip molekülleri alırlar (Barre, 1978).

Bu çalışmada kullanılan 1,3-diaminopropanın (ya da 1,3-DAP) açık formülü, $\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}_2$ dir ve 1,3-propandiamin olarak ta bilinir. Sıvı 1,3-DAP'ın kırmızıaltı spektrumu Şekil 4.1'de verilmektedir. Öte yandan, NaA, CaA, NaX ve NaY sentetik zeolitler üzerinde adsorbe edilmiş 1,3-DAP'ın kırmızıaltı spektrumları ise iki farklı frekans bölgesinde olmak üzere Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'te verilmektedir. IR spektrumlarından elde edilen bulgular Çizelge 4.1'de özetlenmiştir.

Çizelge 4.1. Sıvı 1,3-DAP ve NaA, CaA, NaX ve NaY zeolitlerinde adsorbe edilmiş 1,3-DAP'ın IR frekansları (cm^{-1}).

Sıvı 1,3-DAP	Atamalar	Zeolitlerde adsorbe edilmiş 1,3-DAP			
		NaA	CaA	NaX	NaY
3357 \AA	$\nu_{\text{as}}(\text{NH})$	—	3310 om	—	—
3279 \AA	$\nu_{\text{s}}(\text{NH})$	3232 om	—	3273 om	3273 om
2923 \AA	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	2939 om	2943 o	—	2934 z
2846 \AA	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$	—	2877 \AA	2877 om	2881 om
1599 \AA	NH makaslama	1571 \AA	1601 o	1581 \AA	1579 o
1470 \AA	CH_2 makaslama	1491 o	1483 \AA	1490 \AA	1492 o
1431 \AA	CH_2 makaslama	1437 o	1436 o	1436 o	1436 o
1388 \AA	CH_2 makaslama	1387 go	1401 o	1387 z	1384 z
1315 o	CH_2 burulması	1329 \AA	1328 \AA	1335 \AA	1329 \AA
1068 o	$\nu(\text{CN})$	1054 om	1059 om	1061 \AA	—
834 go	NH dalgalanma	823 z	824 o	824 o	819 \AA
767 z	NH dalgalanma	754 om	756 om	—	768 om

\AA : çok, \AA : şiddetli, o: orta, z: zayıf, om: omuz, g: geniş

Çizelge 4.1'deki sıvı 1,3-DAP'nın kırmızıaltı titreşim frekanslarının atamaları için Silverstein ve Colthup'un çalışmalarından yararlanılmıştır (Silverstein ve ortakları, 1998; Colthup ve ortakları, 1964). Şekil 4.2 ve Çizelge 4.1'den görüldüğü gibi, sıvı 1,3-DAP'ın 3357 cm^{-1} 'deki asimetric NH gerilme titreşim bandı, sadece CaA üzerinde adsorbe edilmiş 1,3-DAP için 3310 cm^{-1} 'deki omuz bandı olarak gözlenmektedir. Oysa, saf 1,3-DAP'ın 3279 cm^{-1} 'deki simetric NH gerilme kipi, NaA, NaX ve NaY

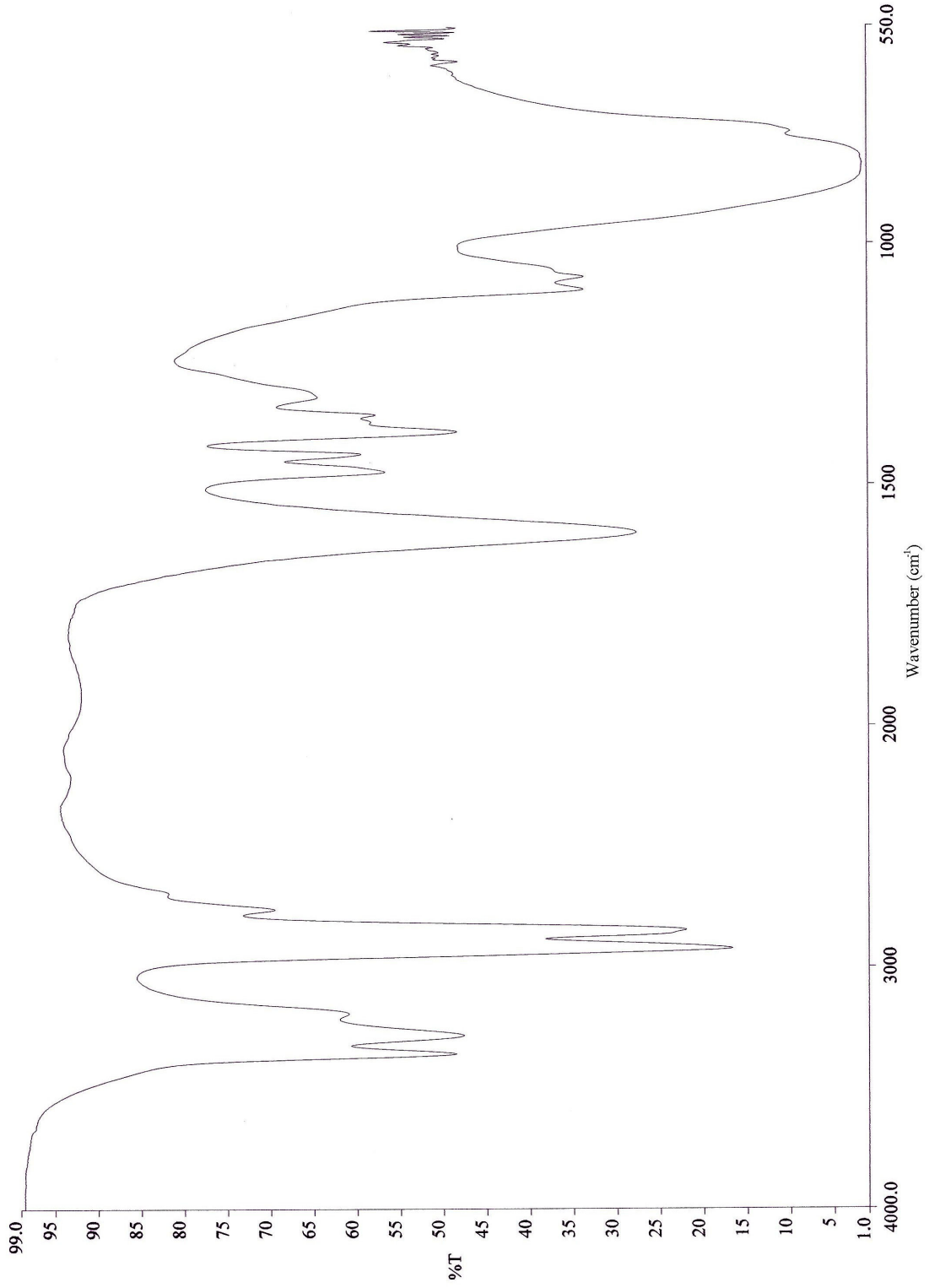
zeolitlerinde adsorbe edilmiş 1,3-DAP için sırasıyla, 3232 cm^{-1} , 3273 cm^{-1} ve 3272 cm^{-1} de gözlenmektedirler ve Şekil 4.2’de oklarla işaret edilmişlerdir. Yine asimetric CH_2 gerilme bandı, NaA ve NaY zeolitleri üzerinde adsorbe edilmiş 1,3-DAP için sırasıyla, 2939 cm^{-1} ve 2934 cm^{-1} ’de gözlenmişlerdir ve Şekil 4.2’de oklarla gösterilmektedirler. Benzer biçimde simetric CH_2 gerilme bandı, CaA, NaX ve NaY zeolitleri üzerinde adsorbe edilmiş 1,3-DAP için daha yüksek frekans bölgesine kayma göstermektedir ve sırasıyla, 2877 cm^{-1} , 2877 cm^{-1} ve 2881 cm^{-1} de ortaya çıkmışlardır. Bunlardan son ikisi, Şekil 4.2’de oklarla işaretlenmiştir.

Şekil 4.3’te, saf 1,3-DAP için 1068 cm^{-1} ’deki CN gerilme titreşim bandı, NaA ve CaA zeolitlerinde adsorbe edilmiş 1,3-DAP için alçak frekans bölgelerine kaymış olarak, sırasıyla, 1054 cm^{-1} ve 1059 cm^{-1} (Şek. 4.3’te oklarla işaretlenen) değerlerinde gözlenmektedirler. Bu çerçevede, saf 1,3-DAP’ın 834 cm^{-1} ’deki NH dalgalanma titreşim bandı, adı geçen zeolitler üzerinde adsorbe edilmiş 1,3-DAP için alçak frekans bölgesine kaymıştır ve Şekil 4.3’te oklarla işaretlenmişlerdir. Ayrıca, NaA ve CaA zeolitlerinde adsorbe edilmiş 1,3-DAP’ın NH dalgalanma titreşim bandları, sırasıyla, 754 cm^{-1} ve 756 cm^{-1} ’de Şekil 4.3’te oklarla gösterilen değerlerle gözlenmektedir.

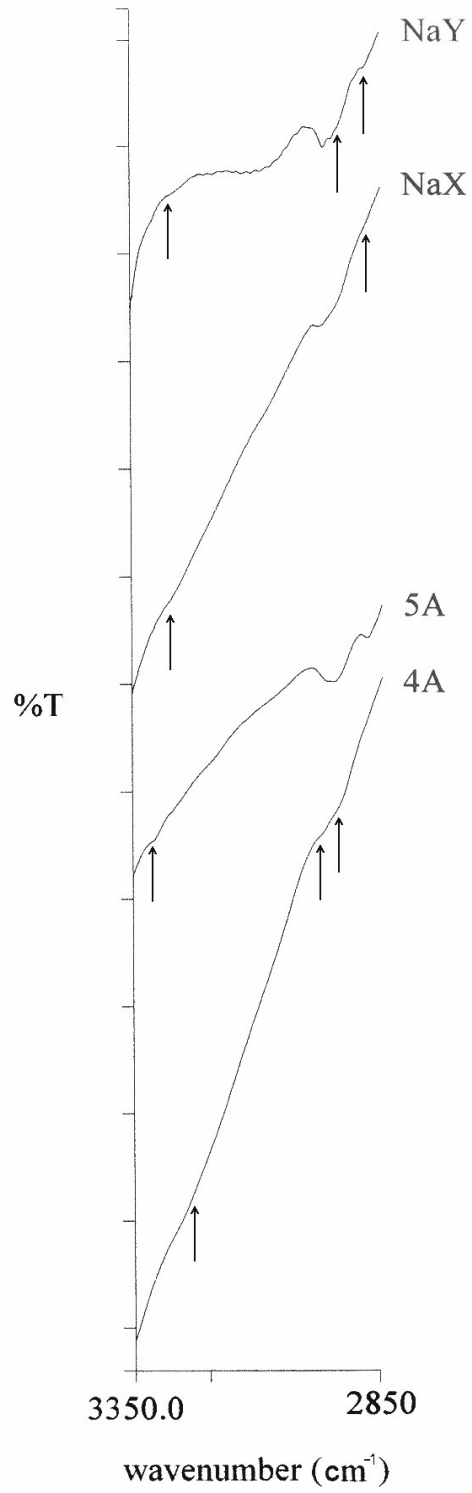
Çizelge 4.1 ve Şekil 4.3’te görüldüğü gibi alifatik amin grubunun NH eğilme titreşim bandı, hazırlanan örneklerin tümü için $1571\text{-}1601\text{ cm}^{-1}$ aralığında bir band oluşturmaktadır. Bu, yüzey amin grubu olarak adsorbe edildiklerini ifade etmektedir. Mortland ve ortakları tarafından yapılan öneri, zeolitlerde yapısal hidroksillerin, oda sıcaklığında aktif olmadıklarını bildirmektedir (Mortland ve ortakları, 1963).

Öte yandan, zeolit yüzeylerinde geriye kalan silanol hidroksilleri, adsorbe edilmiş 1,3-DAP moleküllerinin metilen grubu ile hidrojen bağlanmasıyla etkileşebilirler (Mac Donalds, 1958).

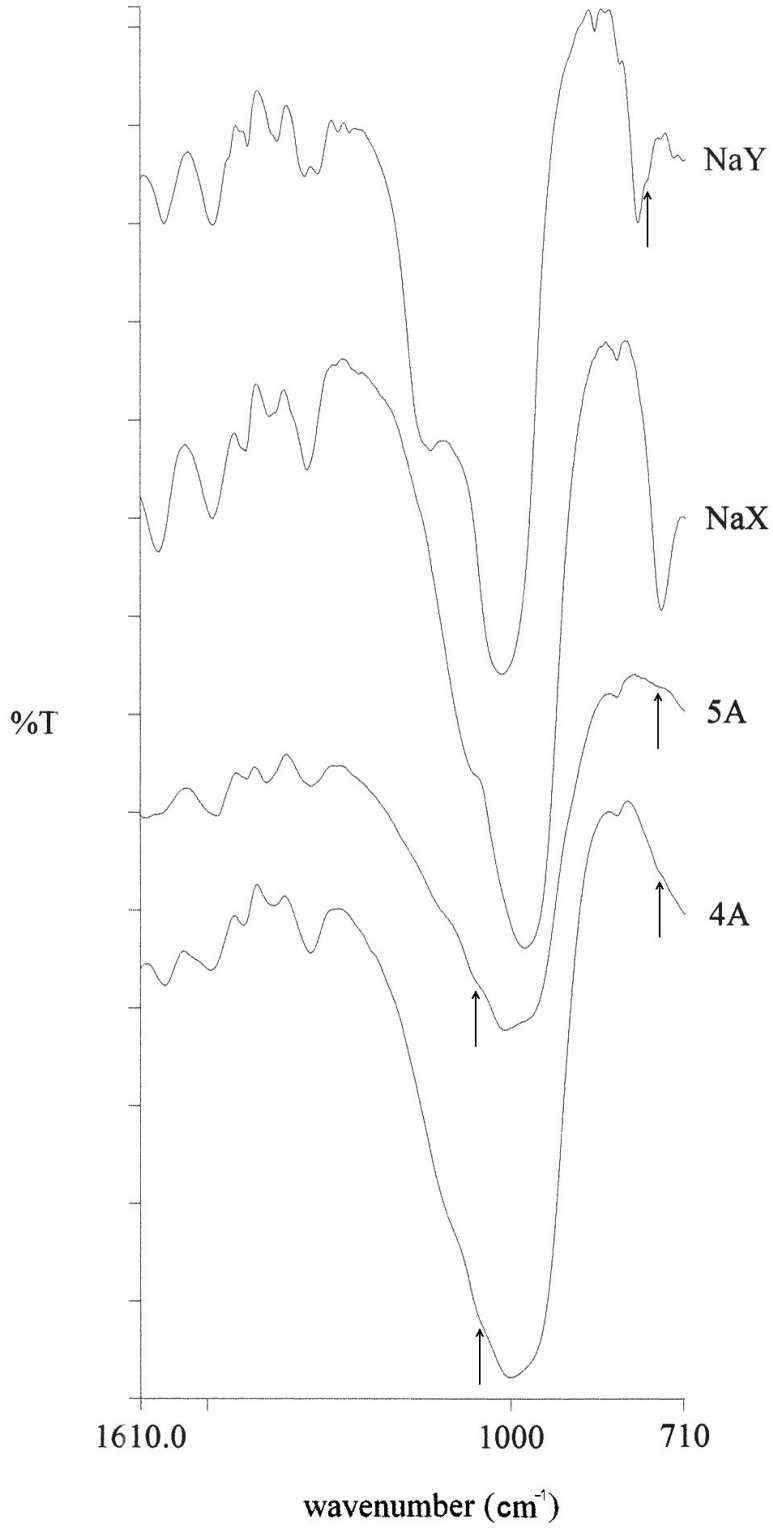
Sonuç olarak; NaA, CaA, NaX ve NaY sentetik zeolitleri üzerinde sıvı 1,3-DAP’ın adsorblanma kaynaklarının, zeolit yüzeylerindeki silanol hidroksil grupları ile 1,3-DAP’ın hem alifatik amin hem de metilen grupları arasındaki etkileşimler olduğu söylenebilir.



Şekil 4.1. Saf 1,3-DAP'ın IR spektrumu



Şekil 4.2. NaA (4A), CaA (5A), NaX (13X) ve NaY üzerine adsorbe edilmiş 1,3-DAP'ın IR spektrumları.



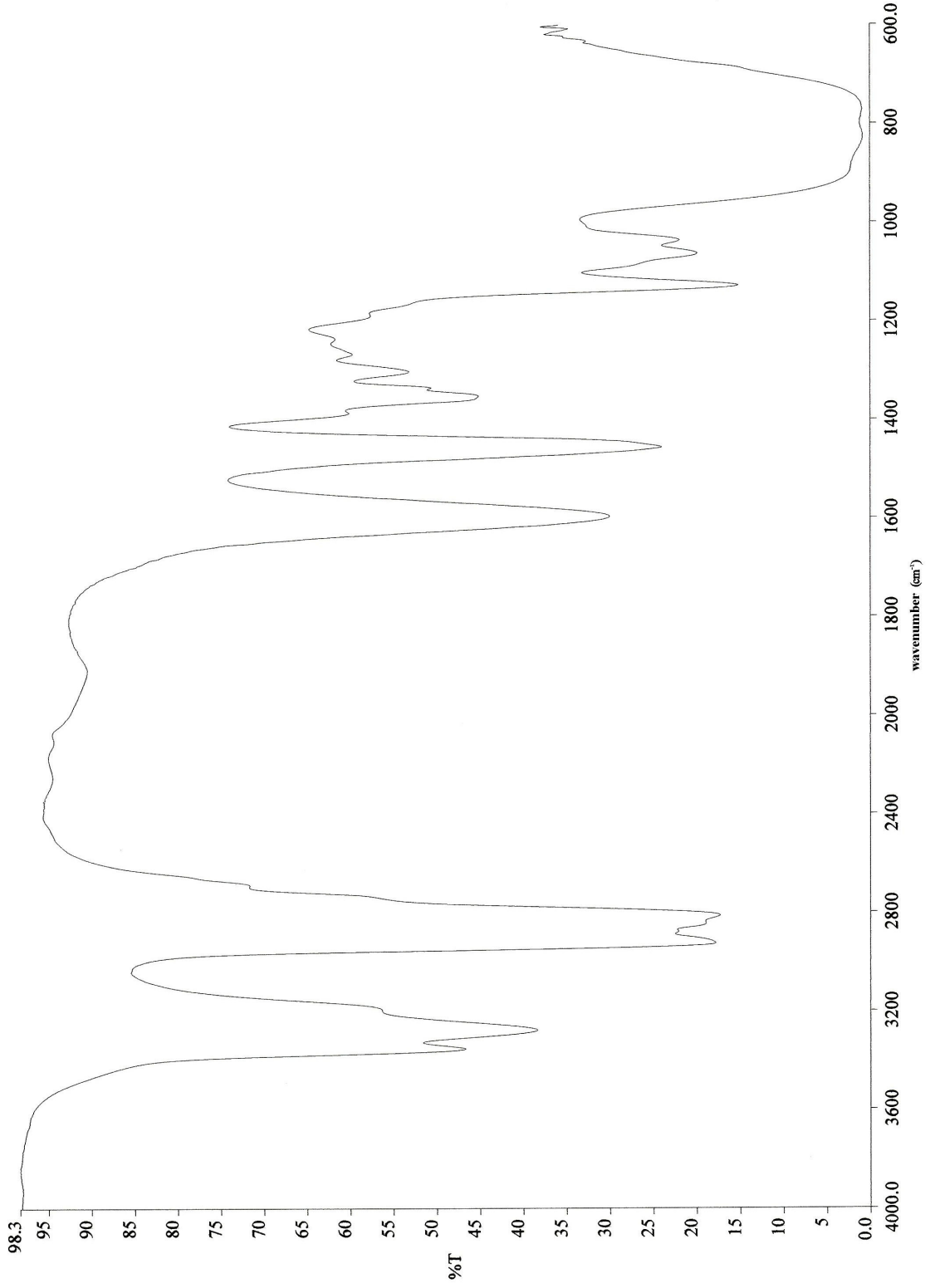
Şekil 4.3. NaA (4A), CaA (5A), NaX (13X) ve NaY üzerine adsorbe edilmiş 1,3-DAP'ın IR spektrumları.

4.2. M(Dietilentriamin)Ni(CN)₄.1,4-Dioksan (M = Co, Cd) Klatratlarının IR İncelemesi

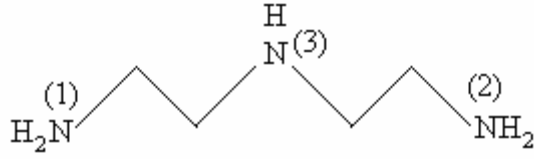
Kesim 3.3.2'de açıklandığı gibi hazırlanan örneklerin IR spektrumlarını üç aşamada ele almak uygundur. a) Ligand titreşimleri, b) Ni(CN)₄⁻² iyon grubunun titreşimleri ve c) Konuk molekül titreşimleri.

a) Ligand titreşimleri

Çalışmamızda ligand molekülü olarak alınan dietilentriaminin (ya da kısaca DETA) açık formülü, C₄H₁₃N₃'tür. Sıvı dietilentriaminin IR spektrumu ise, Şekil 4.4'de verilmektedir. Dietilentriaminin açık formülünü, Şekil 4.5'deki gibi bir diyagramla gösterebiliriz.



Şekil 4.4. Sıvı dietiltriaminin IR spektrumu.



Şekil 4.5. Dietilentriamin molekülünün diyagram olarak gösterilmesi.

Şekil 4.5 ve açık formülden de anlaşıldığı gibi dietilentriaminde üç tane azot (N) atomu vardır. MOPAC 97 paket programı kullanılarak yapılan hesaplama, Şekil 4.5'deki 3 numaralı N atomunun 1 ve 2 numaralılara göre daha fazla elektron yoğunluğuna sahip olduğunu ortaya koymuştur. Ancak; alifatik amin grubunda, uçlarda yer alan ve daha fazla elektronegatif olan azot atomları daha çabuk bağ yapabilmektedirler. Bu nedenle; dietilentriamin, çift dişli bir ligand molekülüdür.

Öte yandan; Cd(DETA)Ni(CN)₄.1,4-Dioksan ve Co(DETA)Ni(CN)₄.1,4-Dioksan bileşiklerinin IR spektrumları ise sırasıyla, Şek. 4.6 ve Şek. 4.7'te verilmektedir. Kırmızıaltı spektrumlarından elde edilen bilgiler Çizelge 4.2'de özetlenmiştir.

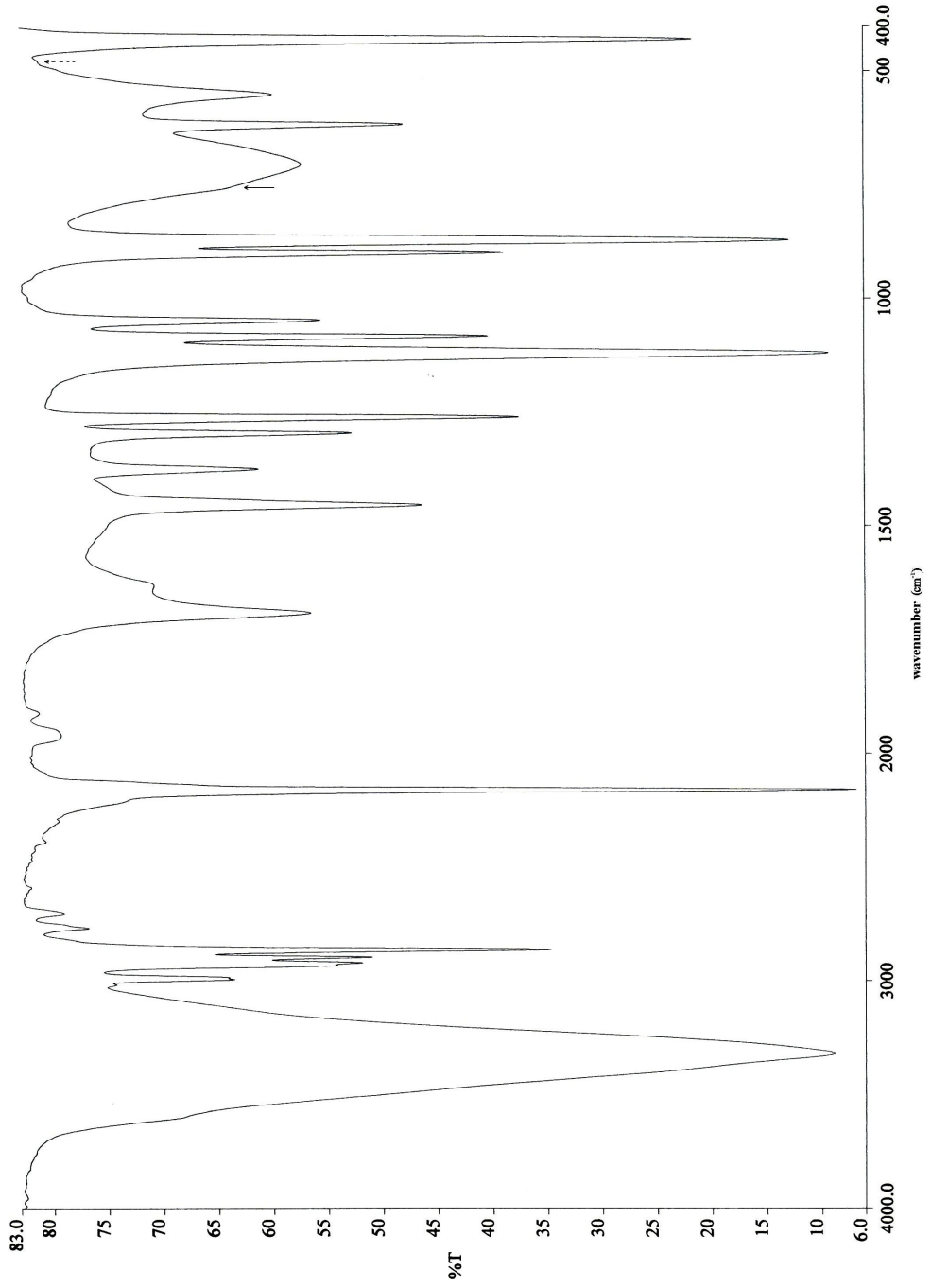
Çizelge 4.2. Sıvı DETA ve M(DETA)Ni(CN)₄.1,4-dioksan (M = Cd, Co) klatratındaki ligand DETA için kırmızıaltı titreşim dalga sayıları (cm⁻¹).

Sıvı DETA	Atama	Cd(DETA)Ni(CN) ₄ .1,4- dioksan	Cd(DETA)Ni(CN) ₄ .1,4- dioksan
3354 o	$\nu_{as}(NH)$	3319 çş	3364 om
3277 ş	$\nu_s(NH)$	—	3289 ş
2926 o	$\nu_{as}(CH_2)$	2920 o	2925 o
2879 çz	$\nu_s(CH_2)$	2895 ş	2897 o
2847 z	$\nu_s(CH_2)$	2862 çş	2863 çş
1456 çş	$\delta_s(CH_2)$	1453 çş	1454 çş
1351 o	$\delta_s(CH_2)$	—	1369 o
1062 o	$\nu(CN)$	—	1079 o
1035 z	$\nu(CN)$	994 çz	1041 o
823 gz	NH dalgalanması	—	828 om
770 z	NH dalgalanması	755 çz	760 go

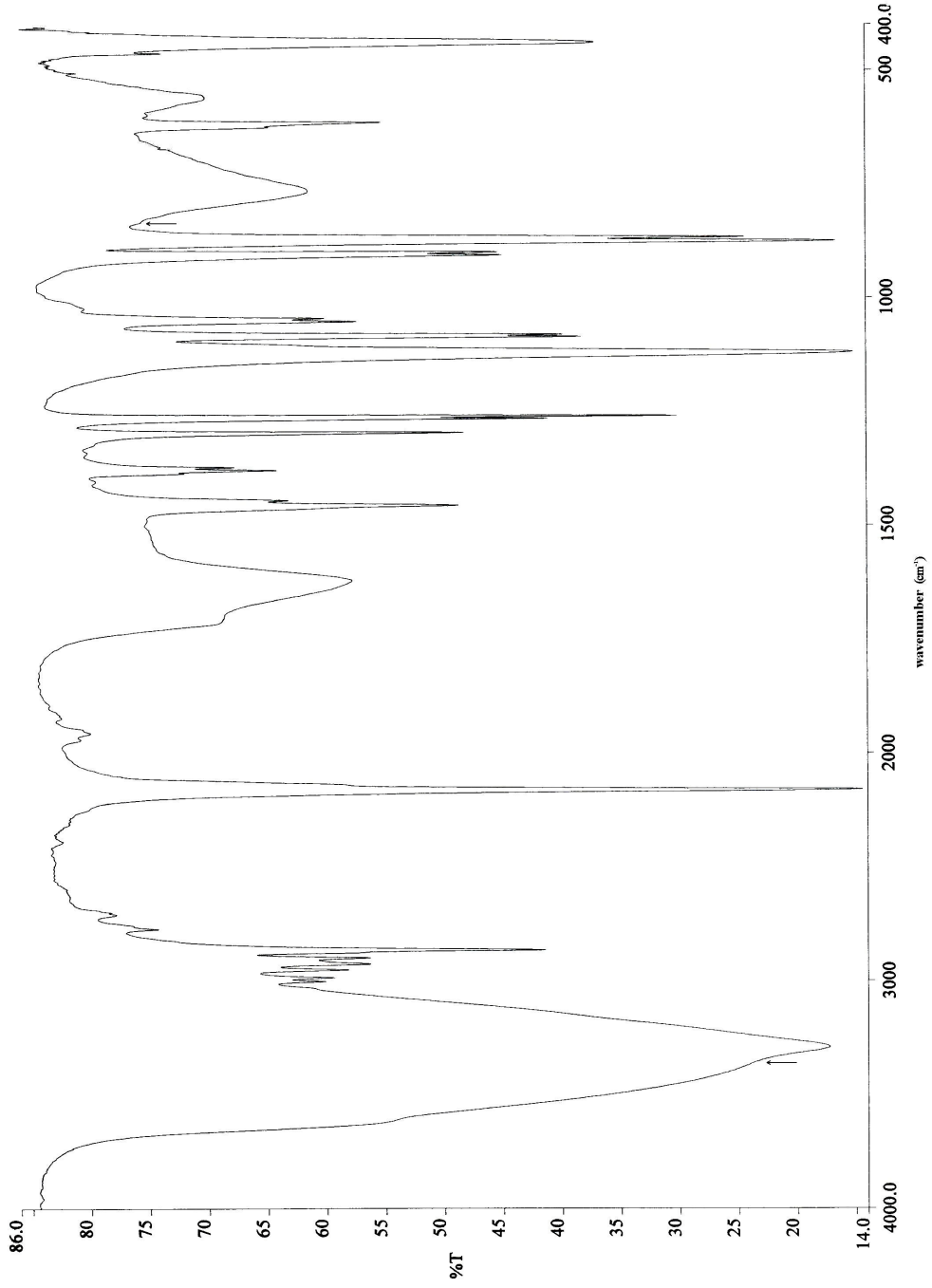
ç: çok, o: orta, z: zayıf, om: omuz, ş: şiddetli, g: geniş

Çizelge 4.2'deki atamalar için Silverstein ve ort., Colthup ve ort. ile Öztürk ve Bahçeli'den yararlanılmıştır.

Şekil 4.6'daki ok, ligand DETA için 755 cm⁻¹'de çok zayıf band olarak gözlenen NH dalgalanma kipine karşılık gelmektedir. Benzer olarak; Şekil 4.7'deki ok ta, omuz band olarak ortaya çıkan 828 cm⁻¹'deki NH dalgalanma kipini göstermektedir. Öte yandan; alifatik amin grubu için asimetrik NH gerilme titreşim bandı, Cd(DETA)Ni(CN)₄.1,4-dioksan ve Co(DETA)Ni(CN)₄.1,4-dioksan klatratları için sırasıyla, 3319 cm⁻¹ ve 3364 cm⁻¹ (Şekil 4.7'de okla gösterilen) dalga sayıları değerlerinde gösterilmektedir.



Şekil 4.6. Cd(DETA)Ni(CN)₄.1,4-dioxan klatratının IR spektrumu.



Şekil 4.7. Co(DETA)Ni(CN)₄.1,4-dioxan klatratının IR spektrumu.

Simetrik NH gerilme titreşim kipi ise, Cd(DETA)Ni(CN)₄.1,4-dioksan için gözlenmezken Co(DETA)Ni(CN)₄.1,4-dioksan klatratında 3289 cm⁻¹'de şiddetli bir band olarak ortaya çıkmaktadır. Sıvı DETA molekülündeki asimetric ve simetrik CH₂ gerilme titreşimleri ile 1456 cm⁻¹'de çok şiddetli band olarak görülen düzlem-içi bükülme CH₂ titreşim bandı, ligand DETA için her iki klatratta gözlenmektedir.

Benzer biçimde; DETA molekülünün 1035 cm⁻¹'deki CN gerilme titreşim kipi de, her iki bileşikte gözlenmiştir.

b) Ni(CN)₄⁻² iyon grubunun titreşimleri

Kesim 2.5.1.3'te açıklandığı gibi, Ni(CN)₄⁻² anyonu için kırmızıaltı spektroskopisi ile incelemelerde belirtgen olan dört temel titreşim kipi, $\nu(\text{CN})$, $\nu(\text{Ni-CN})$, $\pi(\text{Ni-CN})$, $\delta(\text{Ni-CN})$ 'dir. M(DETA)Ni(CN)₄.1,4-dioksan (M = Cd, Co) bileşiklerindeki Ni(CN)₄⁻² anyonlarının titreşim dalga sayıları, Çizelge 4.3'te verilmektedir. Bu çizelgedeki atamalar, McCulloch ve ortakları tarafından, Na₂Ni(CN)₄ tuzundaki ile Uygun ve ortakları tarafından K₂Ni(CN)₄⁻² potasyum tetrasiyanonikelerindeki Ni(CN)₄ grubu için yapılan çalışmalara dayandırılmıştır (McCulloch ve ortakları, 1960, Uygun ve ortakları, 2006).

Çizelge 4.3. M(DETA)Ni(CN)₄.1,4-dioksan (M = Cd, Co) klatratlarındaki Ni(CN)₄ grubunun kırmızıaltı titreşim dalga sayıları (cm⁻¹).

Atama	K ₂ Ni(CN) ₄	Cd(DETA)Ni(CN) ₄ .1,4-dioksan	Co(DETA)Ni(CN) ₄ .1,4-dioksan
$\nu(\text{CN})$	2121	2158 çş	2158 çş
$\nu(\text{Ni-CN})$	539	548 o	558 o
$\pi(\text{Ni-CN})$	474	474 om	458 z
$\delta(\text{Ni-CN})$	416	429 ş	437 ş

ç: çok, ş: şiddetli, o: orta, om: omuz, z: zayıf

Şekil 4.6'da 474 cm^{-1} 'deki omuz band, kesikli okla gösterilmiştir. Çizelge 4.3'ten görüldüğü üzere, CN gerilme titreşim frekansları, 37 cm^{-1} ve $\delta(\text{Ni-CN})$ düzlem-içi bükülme titreşim frekansları, $10\text{-}20 \text{ cm}^{-1}$ kadar daha yüksek frekans bölgesine kaymalar göstermektedir. Bu iki titreşim bandı, M metal atomu ile yapılan bağ titreşimleri ile ilgili olup; metal-azot bağı gerilme titreşimleriyle, CN gerilme titreşimlerinin çiftleniminden kaynaklanmaktadır. CN gerilme titreşimlerinin frekansları, Davies ile Bellamy ve Branch'a göre, metalin elektronegatifliğine, koordinasyon sayısı ve oksitlenme durumu gibi etkenlere bağlıdır (Davies, 1963, Bellamy ve Branch, 1954).

Sonuç olarak; belirtgen $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ anyonunun titreşim frekansları, $|\text{M-Ni}(\text{CN})_4|_\infty$ tabakalarının korunmakta olduğunu ortaya koymaktadır.

c) Konuk molekül (1,4-dioksan) titreşimleri

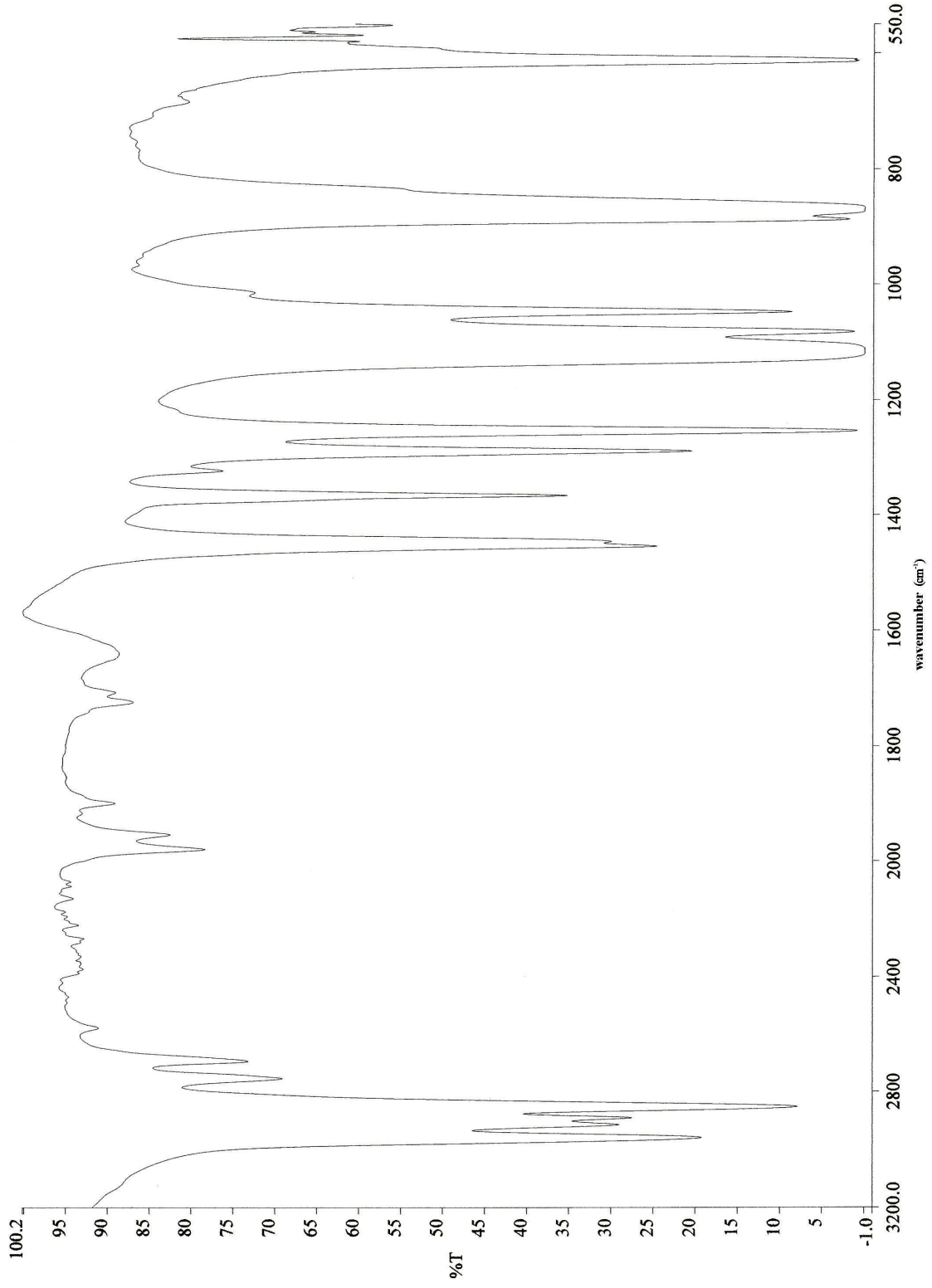
Çalışmamızda konuk molekül olarak kullanılan 1,4-dioksan, dioks ya da dietilendioksit olarak da bilinmektedir. 1,4-dioksanın açık formülü, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ 'dir ve kırmızıaltı spektrumu Şekil 4.8'te verilmektedir. Öte yandan, Şekil 4.6 ve 4.7 ile de, $\text{Cd}(\text{DETA})\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 1,4\text{-dioksan}$ ve $\text{Co}(\text{DETA})\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 1,4\text{-dioksan}$ klatratlarının IR spektrumları verilmişti. Kırmızıaltı titreşim spektrumlarından konuk molekül için elde edilen bilgiler, Çizelge 4.4'te özetlenmiştir.

Çizelge 4.4. M(DETA)Ni(CN)₄.1,4-dioksan klatratlarındaki 1,4-Dioksan konuk molekülünün titreşim dalga sayıları (cm⁻¹).

Sıvı 1,4-Dioksan	Atama	Cd(DETA)Ni(CN) ₄ .1,4-dioksan	Co(DETA)Ni(CN) ₄ .1,4-dioksan
2959 çş	ν_{11} gerilme	—	2950 o
2852 çş	ν_{12} gerilme	2895 o	2898 o
1454 ş	ν_{30} CH ₂ makaslama	—	1442 o
1366 çş	ν_{14} CH ₂ dalgalanma	1372 ş	1375 ş
1289 çş	ν_{32} CH ₂ burulma	1293 ş	1294 ş
1253 çş	ν_{15} CH ₂ burulma	1259 çş	1257 ş
1119 gş	ν_{16} halka gerilmesi	1120 çş	1120 çş
1082 ş	ν_{17} CH ₂ sallanma	1081 ş	1084 o
1048 ş	ν_{33} halka gerilmesi	1045 ş	1049 o
887 z	ν_{34} CH ₂ sallanma	896 ş	875 çş
867 ş	ν_{18}	870 çş	865 o
610 çş	ν_{35}	615 ş	612 ş

ç: çok, ş: şiddetli, o: orta, z: zayıf, g: geniş

Çizelge 4.4'teki saf 1,4-Dioksan için yapılan atamalar, Malherbe ve Bernstein ile Sopkova ve Bubanec'in çalışmalarından yararlanılarak yapılmıştır (Malherbe ve Bernstein, 1952, Sopkova ve Bubanec, 1977).



Şekil 4.8. Sıvı 1,4-Dioksanın IR spektrumu.

1,4-Dioksan molekülü, 36 titreşim kipine sahiptir. Bu titreşim kipleri grup kuramı çerçevesinde $10A_g$, $8B_g$, $9A_u$, $9B_u$ biçiminde gösterilirler ve bunlardan kırmızıaltı aktif olanları, $9A_u$ ve $9B_u$ 'dur.

Çizelge 4.4'te, sıvı 1,4-dioksan molekülünün titreşim dalga sayıları, klatratlar oluşuktan sonraki dalga sayıları ile karşılaştırılabilir. 1,4-dioksanın serbest halde iken çok şiddetli olarak gözlenen bandları bile konuk molekül olarak yer aldığı klatratlarda, az da olsa yüksek ya da alçak frekans bölgelerine kaymalar gösterebilmektedir ve şiddetleri azalmaktadır. Bu ise, konuk-konak etkileşmesinin zayıf olmadığı anlamına gelebilir. Benzer kaymalar, Hofmann-tipi klatratlarda da gözlenmektedir.

Sonuç olarak, ilk kez bu çalışmada gerçekleştirilen $M(\text{DETA})\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 1,4\text{-Dioksan}$ ($M = \text{Cd}, \text{Co}$) bileşiklerinin Hofmann-tipi klatratlar olduğu ortaya çıkmaktadır.

4.3. Kaliks[4]aren üzerinden Adsorbe Edilmiş 1,3-Diaminopropan'ın IR İncelemesi

Saf kaliks[4]arenin açık formülü, $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{O}_4$ 'dür. Saf kaliks[4]arenin IR spektrumu Şekil 4.9'da verilmektedir. Kaliks[4]arenin içeriğinde, OH, metil, metilen ve halka olduğu için Şek. 4.9'da verilen kırmızıaltı spektrumundaki titreşim bandlarını incelemekle bu çalışmayı, daha iyi açıklayabiliriz. Buna göre; Şek. 4.9'daki 3154 cm^{-1} 3091 cm^{-1} ve 3022 cm^{-1} 'deki (Şek. 4.9'da okla gösterilen) zayıf bandlar, OH hidroksil gruplarının gerilme titreşimlerine, 2934 cm^{-1} 'deki şiddetli band, metilen grubundaki asimetrik CH gerilme titreşimine ve 2868 cm^{-1} 'deki şiddetli band ile 2772 cm^{-1} 'deki orta şiddetteki bandı da, metil ya da metilen grubundaki simetrik CH gerilme titreşimine atayabiliriz (Furer ve ortakları, 2005). Öte yandan; 1608 cm^{-1} 'deki orta şiddetteki band ile 1594 cm^{-1} 'deki çok şiddetli band, CC_{ar} (ar: aromatik) bağının gerilme titreşimleri nedeniyle ortaya çıkmaktadırlar (Furer ve ortakları, 2005).

İkili band olarak gözlenen 1466 cm^{-1} ve 1449 cm^{-1} 'deki çok şiddetli bandlar ise, CCH ve HCH bükülmesi ile karışmış CC_{ar} gerilme titreşimleri olarak tanımlanırlar.

1412 cm^{-1} ve 1377 cm^{-1} 'deki orta şiddetteki bandlar ise, COH ve CCH bükülme titreşimlerine atanabilirler.

Kaliks[4]arenin öteki belirtgen titreşim bandlarından olan 1261 cm^{-1} , 1196 cm^{-1} ve 1077 cm^{-1} 'deki çeşitli şiddetteki bandlar ise, temelde CO gerilme ve COH bükülme titreşimlerini içermektedir. Öte yandan, kaliks[4]arenin IR spektrumundaki en şiddetli band olan 754 cm^{-1} 'deki band, CCC bükülme titreşimlerine atanabilir. Kesim 3.6'da belirtildiği gibi tipik kaliksaren moleküller, tas biçimine sahiptirler ve bu durum, geniş bir yelpazede organik iyon ve molekülleri kavite ya da boşluklarında tutma yeteneğini kazandırmaktadır. Kaliksarenlerdeki hidroksil gruplar, kolaylıkla kimyasal olarak değişime uğrayabilirler. Bu nedenle; kaliksarenler, "konuk" bağlanmasının seçiciliğine sahip olurlar.

Kırmızıaltı spektroskopisi; temelde hidrojen bağlanmasının belirtgenliği ve kaliksarenlerde, konuk- konak etkileşmelerini belirginleştirmek için kullanılır. Bu çerçevede, kafes yapılı kaliks[4]aren üzerinde adsorblanmasını, kırmızıaltı spektroskopi ile incelemek üzere 1,3-diaminopropan (ya da 1,3-DAP) maddesinin, bir anlamda ligand molekülü olarak kullanılması amaçlanmıştır.

Kesim 4.1'de 1,3-DAP ve kırmızıaltı spektrumu ayrıntılı olarak verilmişti. Burada, kaliks[4]aren üzerinde adsorbe edilen 1,3-DAP'ın IR spektrumu, üç ayrı frekans bölgesinde Şek. 4.10, Şek. 4.11 ve Şek. 4.12'de verilmiştir. Bu şekillerdeki (a) spektrumları, karşılaştırma yapılması açısından saf kaliks[4]arenin IR spektrumları göstermektedir.

Kırmızıaltı spektrumlarından elde edilen bilgiler, Çizelge 4.5'te özetlenmiştir.

Çizelge 4.5. Sıvı 1,3-DAP ve kaliks[4]aren üzerinde adsorbe edilmiş 1,3-DAP'ın kırmızıaltı dalga sayıları (cm^{-1}).

Sıvı 1,3-DAP	Atama	Kaliks[4]arende adsorbe edilmiş 1,3-DAP
3357 ξ	$\nu_{\text{as}}(\text{NH})$	3357 o
3279 ξ	$\nu_{\text{s}}(\text{NH})$	3335 ξ
3189 om	$\nu_{\text{s}}(\text{NH})$	—
2923 ξ	$\nu_{\text{as}}(\text{CH})$	2963 ξ
2846 ξ	$\nu_{\text{s}}(\text{CH})$	2863 o
2758 o	$\nu_{\text{s}}(\text{CH})$	2809 z
1599 $\xi\xi$	NH makaslama	1569 ξ
1470 ξ	CH_2 makaslama	1488 $\xi\xi$
1431 ξ	CH_2 makaslama	1463 o
1388 ξ	CH_2 makaslama	1384 o
1315 o	CH_2 burulması	1316 ξ
1094 o	$\nu(\text{CH})$	1061 ξ
1068 o	$\nu(\text{CH})$	1036 ξ
834 go	NH dalgalanması	833 o
766 z	NH dalgalanması	774 ξ

ξ : çok, ξ : şiddetli, o: orta, z: zayıf, g: geniş, om: omuz

Çizelge 4.5'teki atamalar için, Öztürk ve Bahçeli tarafından yapılan çalışmadan yararlanılmıştır (Öztürk ve Bahçeli, 2006).

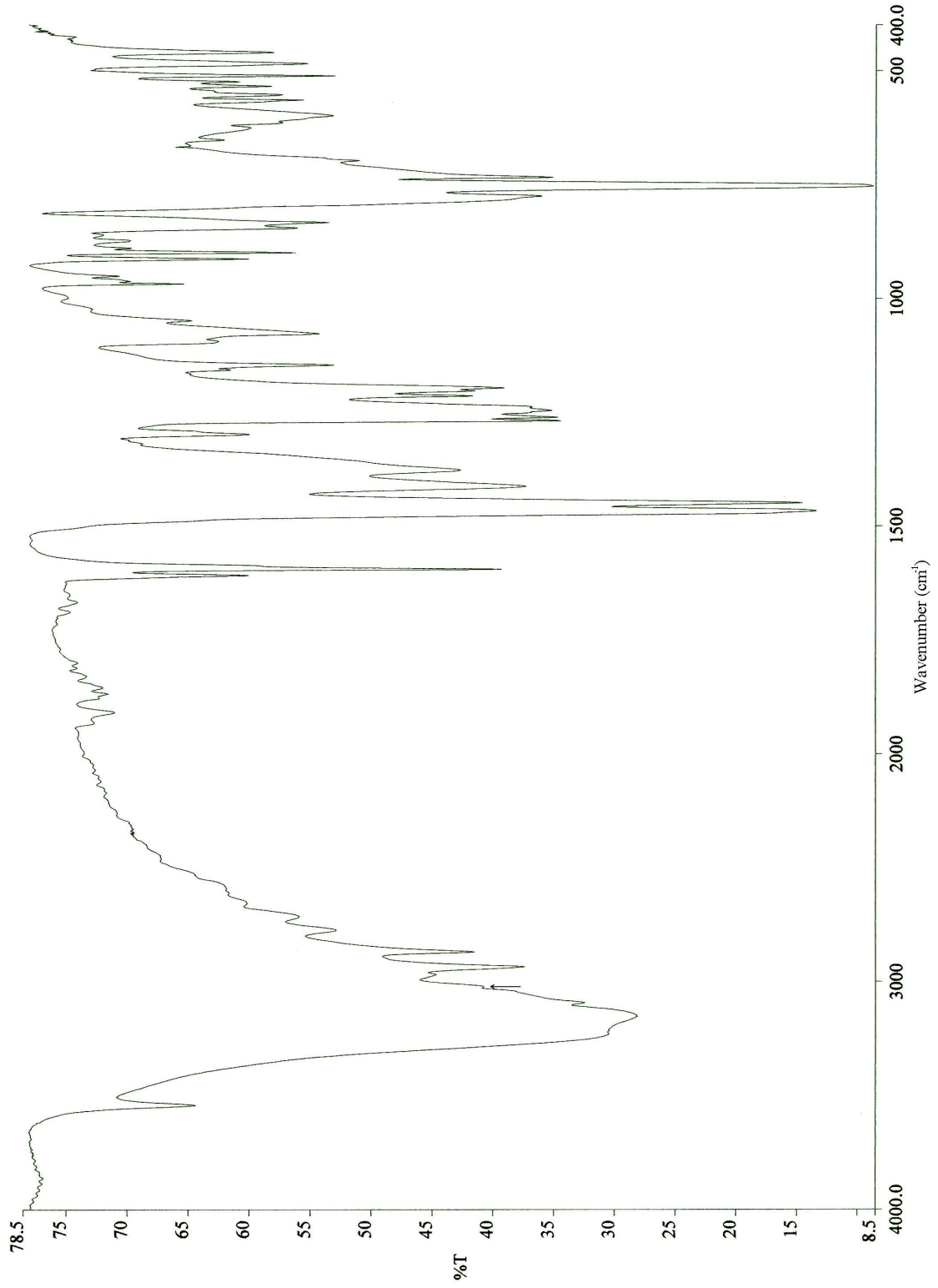
Şekil 4.10(b) ve Çizelge 4.5'ten rahatlıkla görüldüğü gibi 1,3-DAP'ın içerdiği alifatik amin grubunun asimetric ve simetric NH gerilme titreşim bandları gözlenmektedir. Asimetric NH gerilme titreşim dalga sayısı, sıvı 1,3-DAP ile adsorbe edilmiş 1,3-DAP için aynı çıkmaktadır. Oysa, simetric NH gerilme titreşim dalga sayısında 56 cm^{-1} kadar daha yüksek bölgeye kaymıştır. Bu kayma, kaliksarenin tas yapısının kenar yüzeyinde adsorblanmadan kaynaklanırken, asimetric NH gerilme titreşiminin değişmemesi, kaliksarenlerin tas yapısının boyutlarına göre daha küçük

olan 1,3-DAP molekülünün kavite içerisinde serbest molekül gibi davranmasına bağlanabilir.

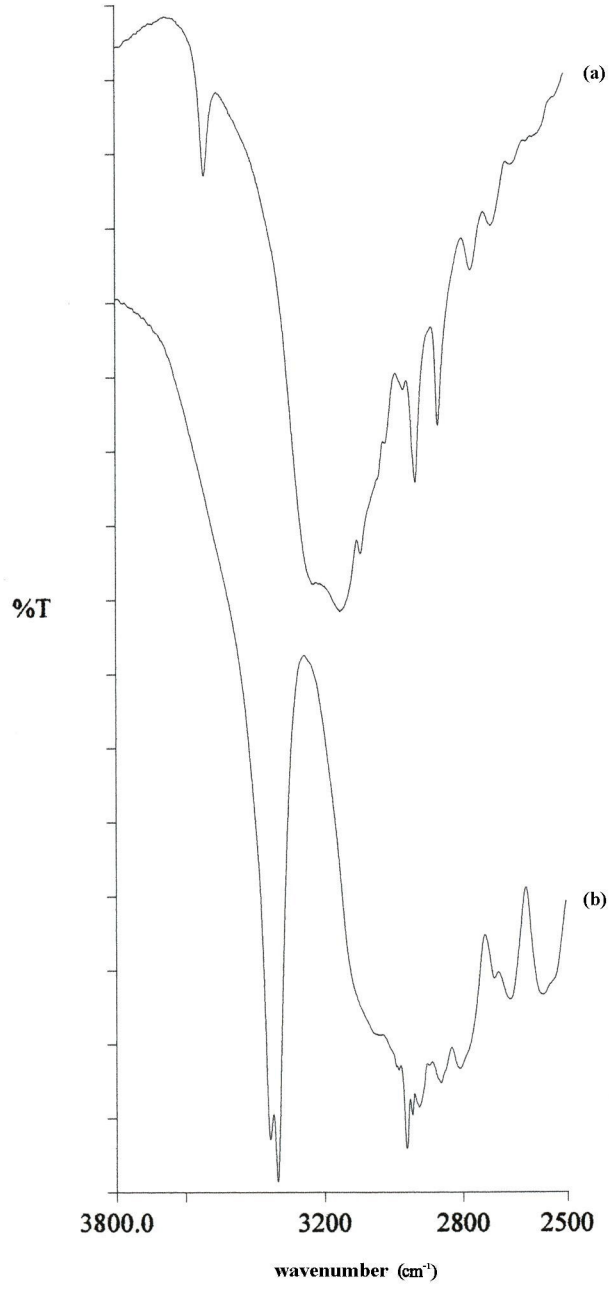
Yüksek frekans bölgesine kaymalar, CH₂ metilen grubunun asimetrik ve simetrik CH gerilme titreşim bandları için de gözlenmektedir. Öte yandan, Şekil 4.11(b)'de göze çarpan en şiddetli band, 1637 cm⁻¹'deki band olmaktadır. Bileşik oluşturma nedeniyle oluşan bu 1637 cm⁻¹'deki band, 1,3-DAP'ın NH₂ düzlem-içi makaslama titreşimine atanabilir (Mohammed-Ziegler ve Grün, 2005).

Ayrıca; kaliks[4]aren üzerinde adsorbe edilmiş 1,3-DAP'ın kırmızıaltı spektrumunu veren Şekil 4.11(b)'deki 1569 cm⁻¹'deki şiddetli band, kuvvetli molekül etkileşimleri nedeniyle oluşan ve şiddeti artırılmış olan aromatik C-C gerilme titreşim bandı olarak atanabilir. Öte yandan; Şekil 4.12(b) de, (a) kısmıyla karşılaştırıldığında, saf kaliks[4]aren için en şiddetli band olarak 754 cm⁻¹'de ortaya çıkan ve CCC bükülme titreşimine atanan band, daha yüksek frekans bölgesinde 774 cm⁻¹'de şiddetli bir band olarak gözlenmektedir. Yine; Şek. 4.12(b)'de göze çarpan önemli bir band ise, 819 cm⁻¹'de gözlenen çok şiddetli banddır. Bu bandın ortaya çıkışı, kaliks[4]arenin 1,3-DAP molekülü ile yeni bir tas yapı oluşturmaya nedenine dayandırılabilir (Furer ve ortakları, 2005).

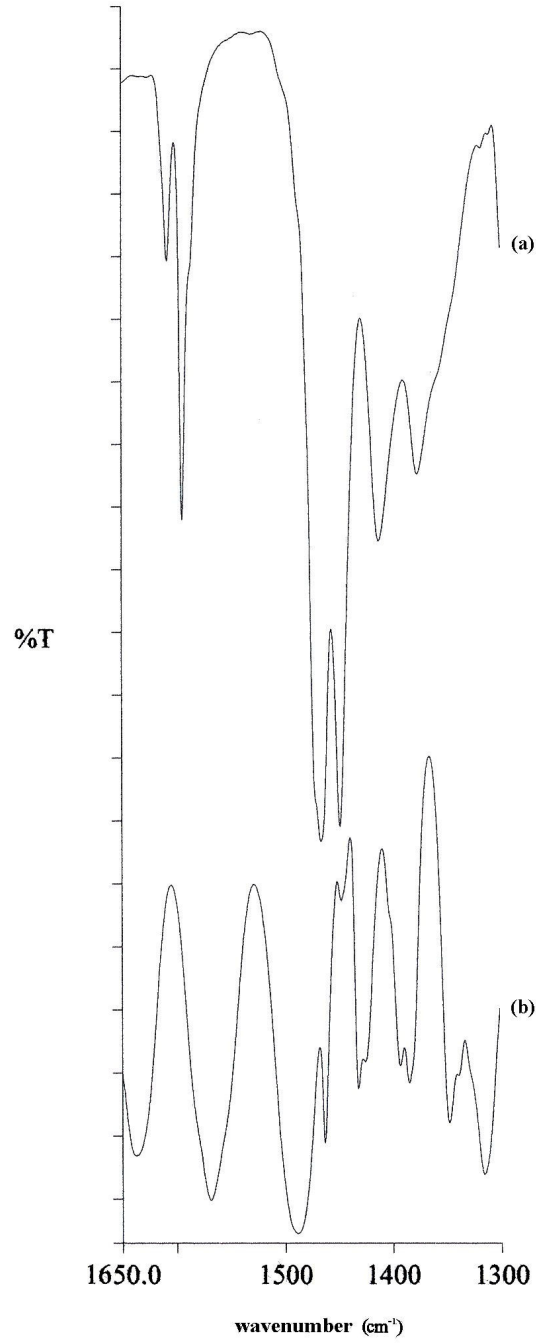
Sonuç olarak; kafes yapılı sistemlerin bir sınıfını oluşturan kaliks[4]aren üzerinde adsorbe edilmiş 1,3-DAP'ın IR spektrumu, 1,3-DAP ligand molekülünün, kaliks[4]aren ile kuvvetli bir etkileşim içerisinde olduğunu göstermektedir. Başka bir deyişle; 1,3-DAP'ın NH₂ grubu, OH hidroksilleri ile N azot atomu arasındaki hidrojen bağlanmasının olabileceği anlamında, daha önemli olmaktadır.



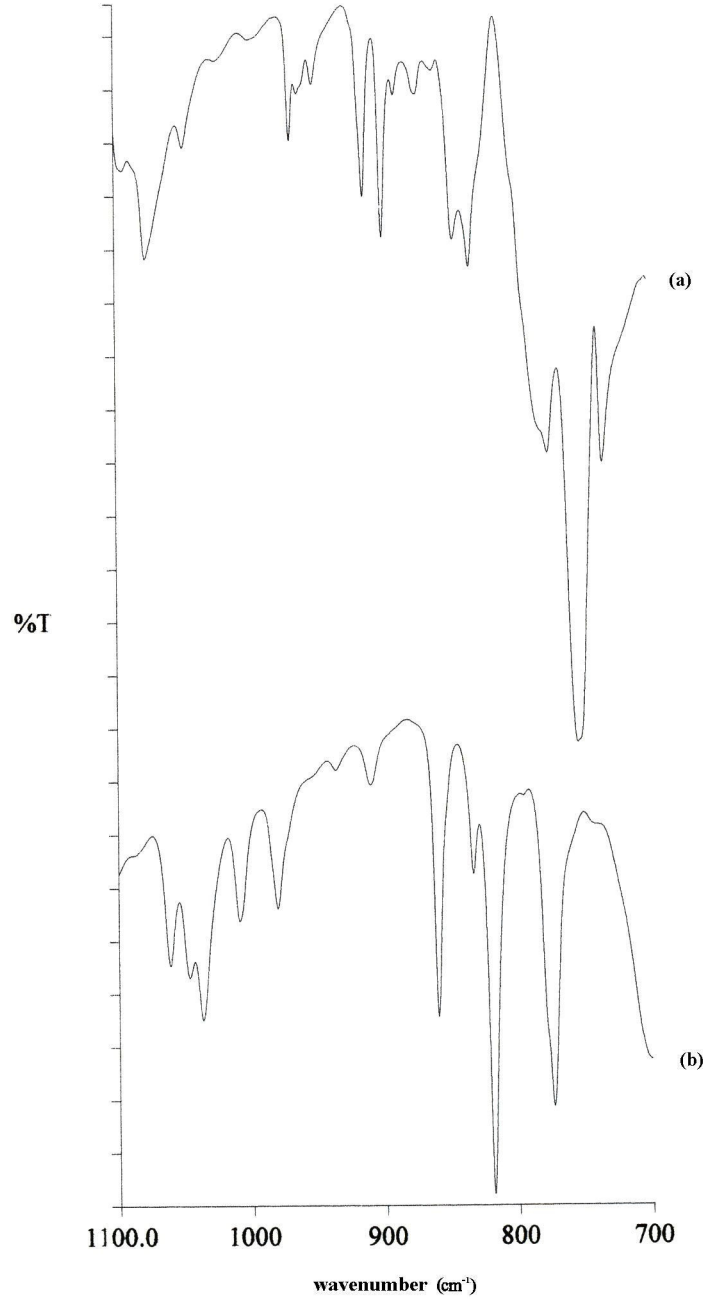
Şekil 4.9. Kaliks[4]arenin IR spektrumu.



Şekil 4.10. 3800- 2500 cm⁻¹ aralığında a) saf kaliks[4]arenin ve b) kaliks[4]arende adsorbe edilmiş 1,3-DAP'ın IR spektrumu.



Şekil 4.11. 1650-1300 cm⁻¹ aralığında a) saf kaliks[4]arenin ve b) kaliks[4]arende adsorbe edilmiş 1,3-DAP'ın IR spektrumu.



Şekil 4.12. 1100 -700 cm⁻¹ aralığında a) saf kaliks[4]arenin ve b) kaliks[4]arende adsorbe edilmiş 1,3-DAP'ın IR spektrumu.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Çalışmamızda, kafes yapılı sistemlere örnek olarak sırasıyla, zeolitler, Hofmann-tipi klatratlar ve kaliks[4]areni ele alarak çeşitli organik sıvı moleküllerin bu yapılarda, adsorbant ve ligand moleküller olarak yer almaları durumundaki kırmızıaltı spektrumlarının incelenmesini gerçekleştirmiş bulunuyoruz.

Çalışmamızın deneysel bulgular kısmının ilk bölümünde, 4A (ya da NaA), 5A (ya da CaA), 13X (ya da NaX) ve NaY sentetik zeolitleri üzerinde, 1,3-DAP'ın adsorbe edilmesi gerçekleştirildi ve IR incelemesi yapıldı. Bu inceleme, ilk kez bu çalışmada gerçekleştirilmiş oldu. Adsorblama kaynağı olarak alifatik amin grupları ile metilen gruplarının, zeolitlerin yüzeyinde bulunan ve asidik olmayan silanol (SiOH) hidroksil grupları arasındaki etkileşmeye dayandırılabilceği, söylenebilir.

İkinci kısımda ise, $M = \text{Cd}$ ve Co geçiş metalleri olarak ve 3 azot atomu içeren dietilentriamin (ya da DETA) molekülü, çift dişli ligand molekülü olarak, kullanılmak üzere $M(\text{DETA})\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 1,4\text{-Dioksan}$ bileşikleri, toz halde elde edildiler. IR spektrumlarının incelenmesi üç adımda yani; ligandın, $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ anyon gurubunun ve konuk molekülün (1,4-dioksan) titreşimleri ayrı ayrı ele alınarak gerçekleştirildi. Bu inceleme sonucunda, $\text{Cd}(\text{dietilentriamin})\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 1,4\text{-dioksan}$ ve $\text{Co}(\text{dietilentriamin})\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 1,4\text{-dioksan}$ bileşiklerinin, Hofmann-tipi klatratlar olarak gözönüne alınabilecekleri ortaya çıkmıştır.

Son kısımda ise; yine kafes yapılı sistemlerin bir başka sınıfını oluşturan kaliks[4]arenin IR spektrumundan elde edilen sonuçlar, ayrıntılı bir biçimde ele alınmıştır. Daha sonra, kaliks[4]aren üzerinde sıvı 1,3-diaminopropanın adsorblanmasının, IR spektrumu ile kaliks[4]aren üzerinde adsorbe edilmiş 1,3-DAP'ın IR spektrumu, karşılaştırmalı bir biçimde verilerek değerlendirmeler yapılmıştır. Bu değerlendirmeler, kaliks[4]arenin, 1,3-DAP ligandı ile yeni bileşik oluşturma işlevinin de varlığını, ortaya çıkarmıştır. Tas yapısına sahip kaliks[4]arenin içerdiği kaviteelerde,

nispeten daha küçük boyutu olan 1,3-DAP'ın serbest molekül gibi davranabildiği ya da kavite kenarlarında adsorbe edildiği, sonucuna varılmıştır.

6. KAYNAKLAR

- Alpert, N. L., Keiser, W.E., Szymanski, H.A., 1964. IR Theory and Practice of Infrared Spectroscopy. Plenum Press, 379p., New York.
- Bailar, J. C., 1962. Clathrate Inclusion Compounds. Reinhold Publishing Corporation, 189p., New York and London.
- Banwell, C. N., McCash, E.M., 1996. Fundamentals Of Molecular Spectroscopy. Tata McGraw-Hill Publishing Company Limited, 308p., New Delhi.
- Bardakçı, B., 2005. Delikli Ortamlarda Adsorbe Edilmiş Maddelerin Fourier Dönüşümlü Kırmızıaltı Spektroskopisi İle İncelenmesi. S.D.Ü. Fen Bil. Ens., Doktora Tezi, 128s, Isparta.
- Barrer, R. M., 1978. Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves, Academic Press, London.
- Bellamy, L. J. and Branch, R. F., 1954. The infrared spectra of chelate compounds, J. Chem. Soc., 1491.
- Bishop, D. M., 1973. Group Theory and Chemistry. Claredon Press, 294p. Oxford.
- Colthup, N. B., Lawrence, H. D., Wiberley, S. E., 1964. Introduction to Infrared and Raman Spektroskopiyi. Academic Press, 511p. New York and London.
- Çiçek, E., 2001. Bazı Sentetik Zeolitlerde Adsorbe Edilmiş Trimetilfosfit'in Kırmızıaltı Spektroskopisi İle incelenmesi. S.D.Ü. Fen Bil. Ens., Y. Lis. Tezi, 51s, Isparta.
- Davies, M., 1963. Infrared spectroscopy and molecular structure, Elsevier, Amsterdam.
- Erdik, E., 1998. Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler. Gazi Büro Kitapevi yayını, 531s. Ankara.
- Furer, V.L., Borisolebskaya, E. I., Kovalenko, V. I., 2005. Band Intensity In The IR Spectra and Conformations Of Calix[4]arene and Thiacalix[4]arene, Spectrochim. Acta Part A, 61, 355-359.
- Furer, V.L., Borisolebskaya, E. I., Zverev, V. V., Kovalenko, V. I., 2005. The hydrogen bonding and conformations of p-tert-butylcalix[4]arene as studied by IR spectroscopy and by DFT calculations, Spectrochim. Acta Part A, 62, 483-493.
- Gutsche, C. D., 1989. Calixarenes, in Monographs in Supramolecular Chemistry, ed. J. F. Stoddart, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, Vol.1.

- Gutsche, C. D. and Mukhukrishnan, R., 1978. Calixarenes, 1. Analysis of the Product Mixtures Produce by the Base-Catalyzed Condensation of Formaldehyde with *p*-Substitued Phenols, *J. Org. Chem.*, 43(25), 4905-4906.
- Hagan, M., 1962. Clathrate Inclusion Compounds, Reinolds Cor. Chapman and Hall Ltd., London.
- Hofmann, K. A., Küssert, F., 1897. Verbindungen van kohlenwasser Ftoffen mit metal falzen, *Z. Anorg. Chem.*, 15, 204.
- Kubo, Y., Maeda, S., Tokita, S., Kubo, M., 1996. *Nature*, 382, 522.
- Lazerler, 2006. Çeviren: Doç. Dr. İbrahim Okur, Değişim yayınları, İstanbul.
- Leverd, P. C., Bonnamour, I. D., Lamartine, R., and Nierlich, M., 2000. Using a Large Calixarene as a Polyalkoxide Ligand: *tert*-Butylcalix[12]arene and Its Complex with the Uranyl Cation, *Chem. Commun.*, 493-494.
- MacDonald, R. S., 1958. *J. Phys. Chem.*, 62, 1168.
- Malherbe, F. E., Bernstein, H. J., 1952. *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 4408.
- McCullough, R. L., Jones, L. H., Crosby, G. A., 1960. An analysis of the vibrational spectrum of the tetracyanonickelate(II) ion in a crystal lattice, *Spectrochimica Acta*, 16, 929-944.
- Mohammed-Ziegler and A., Grün, 2005. Complex formation between aliphatic amines and chromogenic calix[4]arene derivatives studied by FT-IR spectroscopy, *Spectrochim. Acta Part A*, 62, 506-517.
- Mohammed-Ziegler, I., Kubinyi, M., Grofcsih, A., Grün, A., Biher, I., 1999. Spectroscopic study of complex formation between aliphatic amines and chromogenic calix[4]arene derivatives, *J. Mol. Struct.* 480-481, 289-292.
- Mortland, M. M., Fripiat, J. J., Chaussidon, J. and Uyttehoeven, J., 1963. *J. Phys. Chem.*, 67, p248.
- Mumton, F. A., 1997. *Mineral Soc. Am. Course Notes* 4, p221.
- Öztürk, N., Bahçeli, S., 2006. Study of 1,3-Diaminopropane Adsorbed on Type A, X and Y Zeolites, *Z. Naturforsch.* 61a, 1-3.
- Powell, H. M., 1948. *J. Chem. Soc.*, 66.
- Schneider, H. J., and Dürr, H., 1991. Eds. *Frontiers in Supramolecular Organic Chemistry and Photochemistry*; VCH: Weinheim.

- Scott, J., 1980. Zeolite Tecnology and Applications: Recent Advences, Noyes Data Corporation Park Ridge, NJ, p30.
- Silverstein, R. M. and Webster, F. X., 1998. Spectroscopic Identifacation of Organic Compounds, Jhon Wiley and Sons, New York, p102.
- Şener, İ., 2004. Kaliks[n]aren ve Heterohalkalı Aminlerden Azo Boyar Maddelerin Sentezi ve Elektronik Spektrumlarının İncelenmesi, A.Ü., Fen Bil. Ens., Dok. Tezi, 157s, Ankara.
- Sopkova, A. and Bubanec, J., 1977. J. Therm. Anal. 12, 97.
- Türköz, D., Kartal, Z., Bahçeli, S., 2004. FT-IR Spectroscopic Study of Co(1-Propanedithiol)₂Ni(CN)₄.Benzene Clathrate, Z. Naturforsch., 59a, 523-526.
- Türköz, D., 2004. Hofmann-Tipi Klatratlarda Konuk-Konak İlişkisinin Kırmızıaltı Spektroskopisi İle İncelenmesi. S.D.Ü. Fen Bil. Ens., Y. Lis. Tezi, 70s, Isparta.
- Uygun, Ü., Öztürk, N., Çırak, Ç., Türköz, D. and Bahçeli, S., 2006. FT-IR Spectroscopic Study of M(1,2-Ethanedithiol)Ni(CN)₄.Benzene (M = Co, Cd) Clathrates, J. Incl. Phenom. and Macrocytl. Chem., 54, 187-192.
- Vicens, J., 1991. Calixarenes: A Versatile Topics in Inclusion Science, V. Böhmer, Klumer Academic Publishers, Dordrecht, Vol.3.
- Vögtle, F., 1993. Supramolecular Chemistry. An Introduction, J. Wiley and Sons, New York.
- Vögtle, F., 1991. Supramolecular Chemistry. An Introduction, Wiley: Chichester.
- Zengin, T., 2000. Bazı Hofmann ve T_d-Tipi Klatratların İnfared ve Raman Spektroskopileri İle İncelenmesi. G.Ü. Fen Bil. Ens., Doktora Tezi, 118s, Ankara.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Nuri Öztürk
Doğum Yeri : Ermenek / KARAMAN
Doğum Yılı : 18/02/1983
Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dil : İngilizce

Eğitim ve Akademik Durumu:

2003 - ____ S.D.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı
1999 – 2003 S.D.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü
1995 – 1999 Ermenek Süper Lisesi

İş Deneyimi:

2005 - ____ S.D.Ü. Rektörlüğü sözleşmeli personeli, Spektroskopi Laboratuvarı
Sorumlusu