

HOFMANN-T_d-TİPİ "Ni(Benzidin)M(CN)₄.2G"
(M = Zn, Cd; G = 1,4-Dioksan, Anilin, Benzen)
KONAK-KONUK BİLEŞİKLERİNİN İNFRARED
SPEKTROSKOPİSİ VE TERMOGRAVİMETRİK
YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ

Zeynep DOĞRUYOL

Yüksek Lisans Tezi

Fizik Anabilim Dalı

Ekim-2010

HOFMANN-T_d-TİPİ
"Ni(Benzidin)M(CN)₄.2G" (M = Zn, Cd; G = 1,4-Dioksan, Anilin, Benzen)
KONAK-KONUK BİLEŞİKLERİNİN İNFRARED SPEKTROSKOPİSİ VE
TERMOGRAVİMETRİK YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ

Zeynep DOĞRUYOL

Dumlupınar Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliği Uyarınca
Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman: Doç. Dr. Zeki KARTAL

Ekim – 2010

KABUL ve ONAY SAYFASI

Zeynep DOĞRUYOL'un YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı HOFMANN-T_d-TİPİ "Ni(Benzidin)M(CN)₄.2G" (M = Zn, Cd; G = 1,4-Dioksan, Anilin, Benzen) KONAK-KONUK BİLEŞİKLERİNİN İNFRARED SPEKTROSKOPİSİ VE TERMOGRAVİMETRİK YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ başlıklı bu çalışma, jürimizce Dumlupınar Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

..... / /2010

ÜYE : Doç. Dr. Zeki KARTAL

ÜYE : Doç. Dr. Şükrü ŞENTÜRK

ÜYE : Doç. Dr. Asım OLGUN

Fen Bilimleri Enstitüsünün Yönetim Kurulu'nun ... / ... / gün ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Atalay KÜÇÜKBURSA

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

HOFMANN-T_d-TİPİ
"Ni(Benzidin)M(CN)₄.2G" (M = Zn, Cd; G = 1,4-Dioksan, Anilin, Benzen)
KONAK-KONUK BİLEŞİKLERİNİN İNFRARED SPEKTROSKOPİSİ VE
TERMOGRAVİMETRİK YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ

Zeynep DOĞRUYOL

Fizik Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2010

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Zeki KARTAL

ÖZET

Bu çalışmada Ni(Benzidin)M(CN)₄.2G (M = Zn, Cd; G = 1,4-Dioksan, Anilin, Benzen) formülü ile temsil edilen Hofmann-T_d-tipi konak-konuk bileşikler kimyasal yollardan ilk kez elde edildi. Elde edilen konak-konuk bileşiklerin infrared spektrumları FTIR spektrometresi ile 4000 cm⁻¹-200 cm⁻¹ spektroskopik bölgesinde kaydedildi. Aynı zamanda konak-konuk bileşiklerin termal davranışları Termo-gravimetri (TGA) ile incelenmiştir. İşaretlemeler ligand molekülü, M(CN)₄ grupları ve konuk moleküller için ayrı ayrı yapıldı. Serbest benzidin molekülünün frekanslarıyla bu molekülü içeren konak-konuk bileşiklerin titreşim frekansları karşılaştırıldı. Bu titreşim frekanslarından bazılarının konak-konuk bileşik oluşumu nedeniyle serbest moleküle göre kaydığı gözlemlendi. Gözlenen bu frekans kaymalarının metale bağlı olma, metal-ligand titreşim modları ve çiftlenim nedeni ile ortaya çıktığı belirlendi.

Elde edilen konak-konuk bileşiklerin konak yapısında bulunan M(CN)₄⁻² anyonları Ni(Benzidin)⁺² katyonları ile üç boyutlu polimerik bir yapıyı oluşturmaktadır. Oluşan bu yapıda Zn veya Cd atomları siyanür anyonlarının dört karbon atomu ile tetrahedral düzende çevrilmiştir. Ni atomları siyanür anyonlarının dört azot atomu ve trans konumundaki ligand molekülünün iki azot atomu ile oktahedral düzende çevrilmiştir. Ligand molekülü Ni atomuna direk olarak, 4CN grubu ise her biri diğerine karşılıklı olarak bağlanmıştır. M(CN)₄ grupları Ni(Benzidin) tarafından üç boyutlu ağ şeklinde birbirine bağlanmıştır. Oluşan bu konak yapıda α ve β tipinde iki farklı boşluk vardır. İki konuk molekül ise bu boşluklarda bulunmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Benzidin, 1,4-Dioksan, Anilin, Benzen, Hofmann-T_d-tipi Konak-Konuk Bileşikler, İnfrared Spektroskopisi.

INFRARED SPECTROSCOPIC AND GRAVIMETRIC STUDY OF HOFMANN-T_d- TYPE CLATHRATES

"Ni(Benzidine)M(CN)₄.2G" (M = Zn, Cd; G = 1,4-Dioxane, Aniline, Benzene)

Zeynep DOĞRUYOL

Physics Department, M. S. Thesis, 2010

Thesis Supervisor: Assoc. Doc. Dr. Zeki KARTAL

SUMMARY

In this study Hofmann-T_d-type clathrates, formulated as Ni(Benzidine)M(CN)₄.2G (M = Zn, Cd; G = 1,4 Dioxane, Aniline, Benzene), are obtained chemically for the first time. Infrared spectra of the clathrates are recorded with FTIR spectrometer in the spectroscopic region of the (4000-200) cm⁻¹. At the same time behaviours of clathrates are observed with thermo-gravimetry method. The assignments are performed for the ligand molecule, the M(CN)₄ groups and the guest molecules separately. The vibrational frequencies of the clathrates are compared with frequencies of free benzidine molecule. It was observed that some of these vibrational frequencies are shifted in respect to the free molecule due to clathrates formation. The observed frequency shifts arise because of bounding metal, metal ligand vibrational modes are coupling.

The M(CN)₄⁻² anions and Ni(Benzidine) cations in the host structures of the clathrates forms a three dimensional polymeric structure. In this structure the Zn or Cd atoms are surrounded in the tetrahedral form by four C atoms of cyanide anions. Ni atoms are surrounded also octahedrally by four N atoms of cyanide anions and two N atoms of ligand molecule in the trans form. The ligand molecule is bound to Ni atom directly whereas four CN's are bound to each other face to face in the CN groups. The M(CN)₄ groups are bounded the each other by Ni(Benzidine) in the there dimensional lattice form. In the host structure formed there are two different cavities namely α and β. The two guest molecules accommodates also in these cavities.

Keywords: Benzidine, 1,4-Dioxane, Aniline, Benzene, Hofmann-T_d-type Clathrates, Infrared Spectroscopy.

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans tezimin hazırlanmasında bana yardımcı olan başta danışman hocam Doç. Dr. Zeki KARTAL'A teşekkür ederim.

Çalışmam boyunca her türlü desteği sağlayan, yakın ilgi ve yardımlarını gördüğüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Ayrıca eğitimim süresince maddi manevi desteklerini esirgemeyen annem Hatice DOĞRUYOL'A, babam Mehmet Emin DOĞRUYOL'A teşekkürü bir borç bilirim.

Zeynep DOĞRUYOL

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xiii
1. GİRİŞ	1
2. SPEKTROSKOPİ	4
3. MOLEKÜLER TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ.....	9
3.1 Moleküler Titreşimler	11
3.2 İnfrared Spektroskopisi	14
3.2.1 Klasik kuram.....	16
3.2.2 Kuantum kuramı	17
3.3 Raman Spektroskopisi	18
3.3.1 Klasik kuram.....	18
3.3.2 Kuantum kuramı	21
3.4 Moleküler Simetri	22
3.4.1 Özdeşlik elemanı (E)	22
3.4.2 Terslenme merkezi (i).....	22
3.4.3 Yansıma elemanı (σ).....	23
3.4.4 n-katlı dönü eksenini (C_n).....	23
3.4.5 n-katlı dönü-yansıma eksenini (S_n).....	23
3.5 Simetri Nokta Grupları	23
3.6 Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimi	24
3.7 Normal Koordinatlarda Titreşimsel Dalga Denklemi	24
3.7.1 Titreşimsel dalga denkleminin normal koordinatlara göre ayrılabilmesi	26
3.8 Basit Harmonik Dalga Fonksiyonları	27
3.9 Basit Harmonik Titreşicinin Özdeğerleri.....	29
3.9.1 Üstton (overtone) ve birleşim (combination) seviyeleri	30
3.9.2 Üstton (overtone) birleşim (combination) ve fark (difference) bandları	31
3.10 Grup Frekansları	31
3.11 Grup Frekanslarına Etki Eden Faktörler	32
3.11.1 Çiftlenim (coupling)	33

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
3.11.2. Komşu bağ etkisi	33
3.11.3 Elektronik etki	35
3.11.4 Dipolar etki	36
3.11.5 Hidrojen bağı ile etkilenme.....	37
3.12 Katıların İnfrared Spektrumları.....	37
3.13 Molekül Titreşim Türleri	38
4. LİGAND, İYON VE KONUK MOLEKÜL TİTREŞİMLERİ.....	41
4.1 Benzidin (C ₆ H ₄ NH ₂) ₂ Molekülünün Temel Titreşimleri.....	41
4.2 M(CN) ₄ ⁻² (M = Zn , Cd) İyonunun Temel Titreşimleri ve Simetri Türleri.....	42
4.3 1,4-Dioksan Molekülünün Temel Titreşimleri ve Simetri Türleri.....	44
4.4 Anilin Molekülünün Temel Titreşimleri ve Simetri Türleri	45
4.5 Benzen Molekülünün Temel Titreşimleri ve Simetri Türleri	47
5. KONAK-KONUK BİLEŞİKLERİ (KLATRATLAR)	49
5.1 Hofmann Tipine Benzer Konak-Konuk Bileşikleri	51
5.2 Hofmann-T _d -Tipi Konak-Konuk Bileşikleri	54
5.3 Hofmann-en-Tipi Konak-Konuk Bileşikleri	55
5.4 Hofmann-en-T _d -Tipi ve tn-T _d -Tipi Konak-Konuk Bileşikleri	55
5.5 Hofmann-mea-Tipi (1) ve mea-Tipi (2) Konak-Konuk Bileşikleri	56
5.6 Hofmann-pn-tipi ve pn-T _d -tipi Konak-Konuk Bileşikleri.....	58
6. DENEYSEL ÇALIŞMA	59
6.1 Başlangıç Maddelerinin ve Hofmann-T _d -tipi Konak-Konuk Bileşiklerin Elde Edilmesi 59	
6.1.1 Ni-BZN-Zn bileşiğinin elde edilmesi	59
6.1.2 Ni-BZN-Zn-2D konak-konuk bileşiğinin elde edilmesi	59
6.1.3 Ni-BZN-Zn-2An konak-konuk bileşiğinin elde edilmesi	59
6.1.4 Ni-BZN-Cd bileşiğinin elde edilmesi	60
6.1.5 Ni-BZN-Cd-2D konak-konuk bileşiğinin elde edilmesi	60
6.1.6 Ni-BZN-Cd-2An konak-konuk bileşiğinin elde edilmesi	60
6.1.7 Ni-BZN-Zn-2Bz konak-konuk bileşiğinin elde edilmesi	61
6.1.8 Ni-BZN-Cd-2Bz konak-konuk bileşiğinin elde edilmesi	61
6.2 Kullanılan Teknik ve Cihazlar	61
6.2.1 FTIR spektrometresi	61
6.2.2 Katıların infrared spektrumlarının alınması.....	63
6.3 Termal Analiz Yöntemleri	64
6.3.1 Termogravimetri (TGA)	64
6.3.2 Diferansiyel termal analiz (DTA).....	66

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
6.3.3 Diferansiyel kalorimetrik tarama (DSC).....	67
6.4 Elde Edilen Konak-Konuk Bileşiklerin İnfrared Spektrumları.....	67
7. DENEYSEL ÇALIŞMA.....	72
7.1 Benzidin (C ₆ H ₄ NH ₂) ₂ Molekülünün Frekans Kaymalarının İncelenmesi.....	72
7.2 [Ni-M(CN) ₄] _∞ (M = Zn, Cd) Polimerik Yapı Titreşimlerinin İncelenmesi.....	74
7.3 Konuk Moleküllerin Titreşim Frekanslarının İncelenmesi	76
7.3.1 1,4-Dioksan molekülünün titreşim frekanslarının incelenmesi	76
7.3.2 Anilin molekülünün titreşim frekanslarının incelenmesi.....	77
7.3.3 Benzen molekülünün titreşim frekanslarının incelenmesi.....	78
7.4 Termogravimetrik Analiz (TGA) Sonuçları	79
8. SONUÇ VE ÖNERİLER	82
KAYNAKLAR DİZİNİ	84

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Ni(NH ₃) ₂ Ni(CN) ₄ .2C ₆ H ₆ konak-konuk bileşiğinin kristal yapısı.....	2
1.2. Hofmann-tipi konak yapı modeli ve bu yapıda oluşan boşluk.....	3
2.1. Elektromanyetik dalga.....	4
2.2. Sinüs biçimli dalganın dalgaboyu.....	6
2.3. (a) konum koordinatı x ve (b) zaman koordinatı t'ye bağlı elektrik alanının değişimi.....	7
3.1. İki atomlu bir molekül için elektronik, titreşim ve dönme geçişleri.....	12
3.2. Kuantum mekaniksel olarak Raman saçılmasının şematik gösterimi.....	21
3.3. X-CN de C≡N üçlü bağ titreşim frekansının X(F, Cl, Br, I)'a göre değişimi.....	34
3.4. Asetaldehit ve asetilklorür moleküllerinde pozitif indüktif etki.....	35
3.5. Aseton molekülünde negatif indüktif etki.....	36
3.6. 3-buten-2-on molekülünün rezonans durumları.....	36
3.7. Moleküler titreşim türleri.....	40
4.1. Benzidin molekülü.....	41
4.2. M(CN) ₄ ⁻² (M = Zn, Cd) iyonunun tetrahedral yapısı.....	42
4.3. M(CN) ₄ ⁻² (M = Zn, Cd) iyonunun temel titreşimleri ve simetri türleri.....	43
4.4. 1,4-Dioksan molekülü.....	44
4.5. Anilin molekülü.....	46
4.6. Benzen molekülü.....	48
5.1. Hidrokinon bileşiğinin yapısal şekli.....	49
5.2. Hofmann-tipi benzen konak-konuk bileşiklerinin kristal yapısı.....	50
5.3. Hofmann-tipine benzer konak-konuk bileşiklerinin yapısı; boş daire altı koordinasyonlu Cd(M), dolu daire kare düzlemsel ya da tetrahedral Hg(M'), boş kolon çift ligand ya da çift dişli bir ligand; kalın çizgi CN – köprüsü.....	53
5.4. Hofmann-tipi kafes yapısındaki α-tipi boşluk ve T _d -tipi kafes yapısındaki β-tipi boşluk.....	54
5.5. Cd(en)Cd(CN) ₄ .2C ₆ H ₆ tetragonal birim hücrenin yapısal modelinin a-ekseni ve c eksenini boyunca izdüşümleri.....	56
5.6. Cd(me _a) ₂ Ni(CN) ₄ .C ₄ H ₅ N'nin yapısı (a) b- eksenini boyunca görüntü, (b) C ₄ H ₅ N ile me _a molekülleri tarafından işgal edilmiş boşlukların bir örnek modeli.....	56
5.7. Cd(me _a) ₂ Ni(CN) ₄ .2C ₆ H ₆ konak-konuk bileşiğinin yapısı.....	57
6.1. FTIR spektrometresinin şematik gösterimi.....	62
6.2. CuSO ₄ .5H ₂ O bileşiğine ait termo-gravimetrik eğri.....	65
6.3. Termo-gravimetrik düzenek.....	66

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
6.4. BZN molekülünün MIR bölgesindeki (a) FIR bölgesindeki (b) IR spektrumları (KBr ve polietilen disk tekniği).....	68
6.5. Ni-BZN-Zn-2An konak-konuk bileşiğinin MIR bölgesindeki (a) ve FIR bölgesindeki (b) IR spektrumları (KBr ve polietilen disk tekniği).	69
6.6. Ni-BZN-Cd-2An konak-konuk bileşiklerinin MIR (a) ve FIR bölgesindeki (b) IR spektrumları (KBr ve polietilen disk tekniği).	69
6.7. Ni-BZN-Zn-2D konak-konuk bileşiğinin MIR bölgesindeki (a) ve FIR bölgesindeki (b) IR spektrumları (KBr ve polietilen disk tekniği)	70
6.8. Ni-BZN-Cd-2D konak-konuk bileşiğinin MIR bölgesindeki (a) ve FIR bölgesindeki (b) IR spektrumları (KBr ve polietilen disk tekniği).	70
6.9. Ni-BZN-Zn-2Bz konak-konuk bileşiğinin MIR bölgesindeki (a) ve FIR bölgesindeki (b) IR spektrumları (KBr ve polietilen disk tekniği).	71
6.10. Ni-BZN-Cd-2Bz konak-konuk bileşiğinin MIR bölgesindeki (a) ve FIR bölgesindeki (b) IR spektrumları (KBr ve polietilen disk tekniği).	71
7.1. Ni-BZN-Zn-2D konak-konuk bileşiğinin TGA eğrisi.	80

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Elektromanyetik spektrum bölgeleri.....	8
3.1. Elektromanyetik spektrum bölgeleri ve bölgelere ait spektroskopi türleri.....	10
3.2. İnfrared spektrum bölgeleri.....	16
3.3. Grup frekansları çizelgesi.....	32
3.4. C≡N grubunun titreşim frekansları.....	34
4.1. M(CN) ₄ ⁻² (M = Zn, Cd) iyonunun temel titreşimlerinin ve simetri türlerinin tanımlanması.....	43
4.2. C _{2h} nokta grubunun grup tablosu.....	44
4.3. 1,4-Dioksan molekülünün simetri türleri ve titreşim modları.....	45
4.4. C _s ve C _{2v} nokta gruplarının grup tabloları.....	46
4.5. Anilin molekülünün simetri türleri ve titreşim modları.....	47
4.6. D _{6h} nokta grubunun grup tablosu.....	48
5.1. Hofmann tipi konakların c boyutu ve yapısal boşluğu (Å).....	51
5.2. Hofmann-tipine benzer konak-konuk bileşiklerin türetilmesi.....	52
7.1. Ni-BZN-M-2G (M = Zn, Cd; G = D, An, Bz) konak-konuk bileşiklerindeki BZN'nin titreşim dalga sayıları (cm ⁻¹).....	73
7.2. Ni-BZN-M-2D (M = Zn, Cd) konak-konuk bileşiklerindeki M(CN) ₄ gruplarının titreşim dalga sayıları (cm ⁻¹).....	75
7.3. Ni-BZN-M-2An (M = Zn, Cd) konak-konuk bileşiklerindeki M(CN) ₄ gruplarının titreşim dalga sayıları (cm ⁻¹).....	75
7.4. Ni-BZN-M-2Bz (M = Zn ve Cd) konak-konuk bileşiklerindeki M(CN) ₄ gruplarının titreşim dalga sayıları (cm ⁻¹).....	75
7.5. Ni-BZN-M-2G (M = Zn, Cd ve G = D) konak-konuk bileşiklerindeki D'nin titreşim dalga sayıları (cm ⁻¹).....	76
7.6. Ni-BZN-M-2G (M = Zn, Cd ve G = An) konak-konuk bileşiklerindeki An'nin titreşim dalga sayıları (cm ⁻¹).....	78
7.7. Ni-BZN-M-2G (M = Zn, Cd ve G = Bz) konak-konuk bileşiklerindeki Bz'nin titreşim dalga sayıları (cm ⁻¹).....	79
7.8. Konak-konuk bileşiklerinin TGA sonuçları.....	81

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
α	Kutuplanma yatkınlığı
$d\tau$	Hacim elemanı
G	Konuk molekül
λ	Dalgaboyu
h	Planck sabiti
k	Kuvvet sabiti
L	Ligand
M	Metal
μ	Elektrik dipol momentin şiddeti
N	Atom sayısı
n	Konuk molekül sayısı
$\Psi^{(m)}$	m seviyesindeki titreşim dalga fonksiyonu
$\Psi^{(n)}$	n seviyesindeki titreşim dalga fonksiyonu
t	Titreşim kuantum sayısı
T_d	Tetrahedral
v	Titreşim frekansı

Kısaltmalar Açıklama

An	Anilin
Bz	Benzen
BZN	Benzidin
Cd	Kadmium
D	1,4-Dioksan
en	Etilendiamin
FTIR	Fourier Transform İnfrared
IR	İnfrared
mea	Monoetanoldiamin
pn	Propilendiamin
R	Raman
tn	Trimetilendiamin
Zn	Çinko

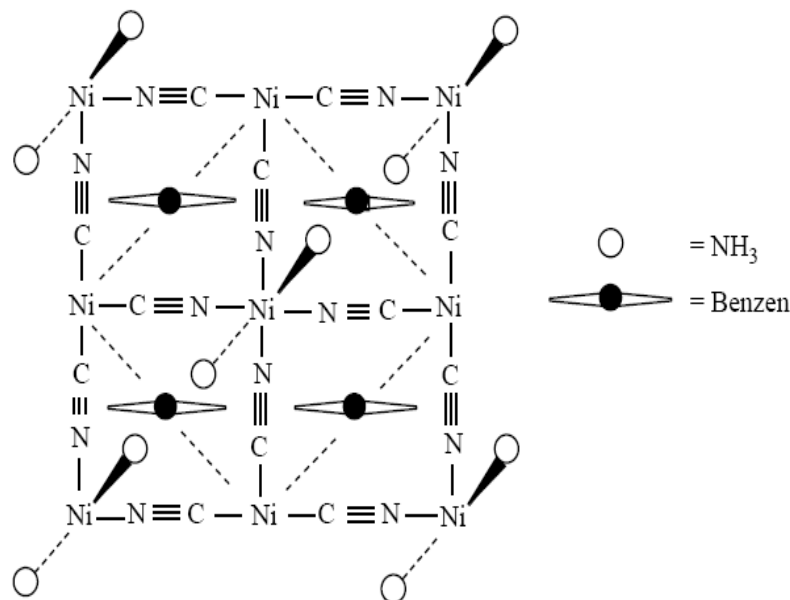
1. GİRİŞ

Konak-konuk bileşikleri biri konak (host), diğeri konuk (guest) olmak üzere iki bileşenli moleküler yapılardır. Kafes şeklinde bir yapıya sahip olduklarından dolayı Latince "Clathratus" kelimesinden uyarlanan klatrat adını almıştır [1]. Konak olarak adlandırılan ana örgü yapıda oluşan farklı boyut ve şekillerdeki boşluklara ikinci bileşen olan konuk moleküller değişik oranlarda girebilirler. Konak-konuk bileşikler düzgün kristal yapıya sahip bileşiklerdir. Kristallografik veriler konak örgü ile konuk moleküller arasında kimyasal bir bağ olmadığını gösterirler. Konak yapı ile konuk molekül arasında zayıf van der Waals etkileşimleri veya hidrojen bağları meydana gelebilir. Dolayısıyla konuk moleküller sözü edilen bu boşlukları doldurabildikleri gibi yapıyı terk edebilirler. Konuk moleküller ısıtma, ezme ve vakum gibi işlemler sonucunda yapıdan ayrılabilirler [2].

Konak-konuk bileşikleri ilk kez 1949–1952 yılları arasında Powell tarafından hidrokinon, $3C_6H_4(OH)_2 \cdot SO_2$ bileşiği için önerilmiştir. Bundan dolayı kükürt dioksitli hidrokinon ilk bilinen konak-konuk bileşiğidir [3]. Daha sonraları dianinli konak-konuk bileşikler, klatrat hidratlar ve Hofmann tipi konak-konuk bileşikler elde edilmiştir. Konak-konuk bileşikler ilaçların mikro kapsülasyonu, deniz suyunun damıtılması, kötü kokuların tutulması, izomerlerin ayrılması ve moleküler elek gibi alanlarda kullanım imkânına sahiptirler [4]. Bunların yanında Hofmann tipi konak-konuk bileşikler benzenin saflaştırılmasında, Hofmann-T_d-tipi konak-konuk bileşikler ise benzen radikali oluşturulmasında kullanılmışlardır [5].

Hofmann ve Küspert tarafından 1897'de amonyaklı nikel siyanür çözeltisine benzen ilavesi ile elde edilen çökelek Hofmann tipi konak-konuk bileşiklere başlangıç oluşturmuştur[6]. Kimyasal formülü $Ni(CN)_2 \cdot NH_3 \cdot C_6H_6$ olarak verilen bu çökeleğin konak-konuk bileşik yapıda olduğu ise 1949'da Powell ve Rayner tarafından açıklanmıştır [1]. Aynı araştırmacılar 1952'de ise tek kristal X-ışınları kırınım çalışması sonucunda bu yapının kesin geometrisini bulmuşlar ve birim hücre formülünü tetragonal yapıda $Ni(NH_3) \cdot Ni(CN)_4 \cdot 2C_6H_6$ olarak vermişlerdir şekil 1,1 [7]. Bu yapıda $Ni(NH_3)_2^{+2}$ katyonlarının paramanyetik Ni atomları $Ni(CN)_4^{-2}$ anyonları ile bir araya gelerek düzlemsel $|Ni-Ni(CN)_4|_{\infty}$ polimerik tabakalarını oluşturmaktadır. Diamanyetik Ni atomları siyanür grubunun dört karbon atomuna kare düzlem düzende bağlıdır. Paramanyetik Ni atomları ise siyanür grubunun dört azotu ve iki amonyak molekülünün iki azotu ile oktahedral düzende çevrilidir. $|Ni-Ni(CN)_4|_{\infty}$ tabakasına bağlı amonyak molekülü bir sonraki tabakaya ait amonyak molekülünün hemen altında bulunduğu yapıda içine benzen moleküllerinin girebileceği büyüklükte yaklaşık

dikdörtgenler prizması şeklinde boşluklar oluşur [7, 8]. Konuk moleküller ile ana örgü atomları arasında doğrudan bir kimyasal bağ olmadığından konuk moleküller yapı içerisinde yaptıkları zayıf hidrojen bağı sayesinde hapsolurler.



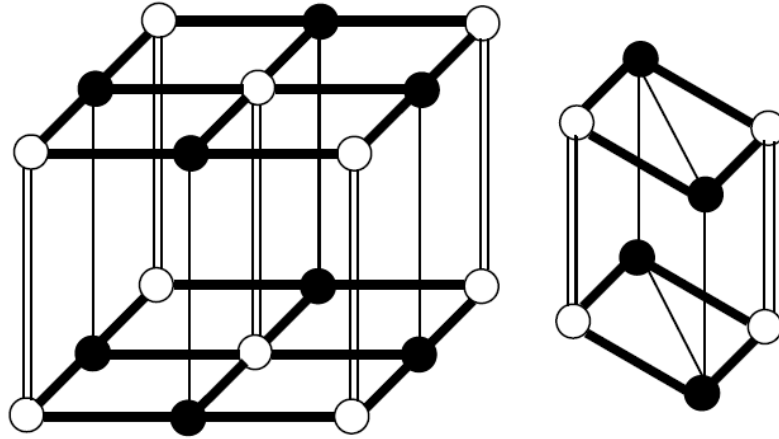
Şekil 1.1 $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ konak-konuk bileşiğinin kristal yapısı.

Bu çalışmalardan sonra kapalı formülü Hofmann tipi konak-konuk bileşiklere benzeyen pek çok bileşik üzerinde çalışmalar yapmıştır. Genel formülü $\text{M}(\text{L})\text{M}'(\text{CN})_4 \cdot n\text{G}$ olarak verilen Hofmann tipi konak-konuk bileşiklerde, M: oktahedral düzende çevrili iki değerlikli geçiş metallerini (Ni, Mn, Fe, Zn, Co, Cu, veya Cd), M': kare düzlemde iki değerlikli Ni, Pt, Pd ve tetrahedral düzende Zn, Cd veya Hg olmak üzere geçiş metallerini, L: bir tane çift dişli (iki donör atomlu) ya da iki tane tek dişli (tek donör atomlu) ligand molekülünü, G: konuk molekülünü (genellikle anilin, pirol, benzen, benzen türevleri, naftalin, aseton, dioksan gibi) ve n ise konuk molekül sayısını göstermektedir. Değişik ligand ve konuk moleküller kullanılarak birçok yeni konak-konuk bileşikler sentezlenmiştir. Bugüne kadar üzerinde çalışılan bu tip bileşikler $\text{M}'(\text{CN})_4^{2-}$ anyonunun simetrisine göre "Hofmann tipi" ve "Hofmann- T_d -tipi" olmak üzere iki ana gruba toplanabilir [9].

Hofmann tipi konak-konuk bileşiklerde kare düzlemsel tetrasiyanometalat (II) yerine tetrahedral $\text{M}'(\text{CN})_4$ ($\text{M}' = \text{Zn}, \text{Cd}$ veya Hg) kullanılarak kapalı formülü $\text{M}(\text{L})\text{M}'(\text{CN})_4 \cdot n\text{G}$ olan Hofmann- T_d -tipi konak-konuk bileşikler elde edilmiştir. Bu konak-konuk bileşiklerin konak yapısında bulunan $\text{M}'(\text{CN})_4^{2-}$ anyonları $\text{M}(\text{L})^{+2}$ kationları ile üç boyutlu polimerik bir yapıyı

oluşturmaktadır. Oluşan bu yapıda M' atomları siyanür anyonlarının dört karbon atomu ile tetrahedral düzende çevrilmiştir. M atomları ise siyanür anyonlarının dört azot atomu ve trans konumundaki ligand molekülünün donör atomları ile oktahedral düzende çevrilmiştir. Ligand molekülü M metal atomuna direk olarak, dört CN grubu ise her biri diğerine karşılıklı olarak bağlanmıştır. $M'(CN)_4$ grupları $M(L)$ tarafından üç boyutlu ağ şeklinde birbirine bağlanmıştır. Hofmann- T_d -tipi konak-konuk bileşiklerin tek kristal X-ışınları kırınım çalışmaları sonucunda yapı içinde iki tür boşluk bulunduğu saptanmıştır. Şekil 1,2'de görüldüğü gibi bunlardan biri dikdörtgen prizma şeklinde α boşluğu, diğeri ise biprizmatik β boşluğudur. β boşluğu α boşluğunun yaklaşık küp kabul edilerek köşegenler doğrultusunda kesilip 90° döndürülmesiyle elde edilir [10]. Konuk moleküller yapıdaki bu α ve β tip boşluklarda bulunmaktadır.

Hofmann- T_d -tipi yapı Hofmann tipi yapıya göre konuk molekülleri bünyesinde daha uzun süre tutabilmektedir. Vakum, ısıtma, ezme gibi işlemler sonucunda konuk moleküller yapıdan çok kolay bir şekilde ayrılmamaktadır. Günümüze kadar birçok Hofmann- T_d -tipi konak-konuk bileşikler sentezlenmiştir [5, 10, 11, 12, 13, 14, 15-16, 17, 18 ve 19]. Sentezlenen bu konak-konuk bileşiklerde genellikle N-donör atomlu ligandlar kullanılmıştır.



Şekil 1.2 Hofmann-tipi konak yapı modeli ve bu yapıda oluşan boşluk.

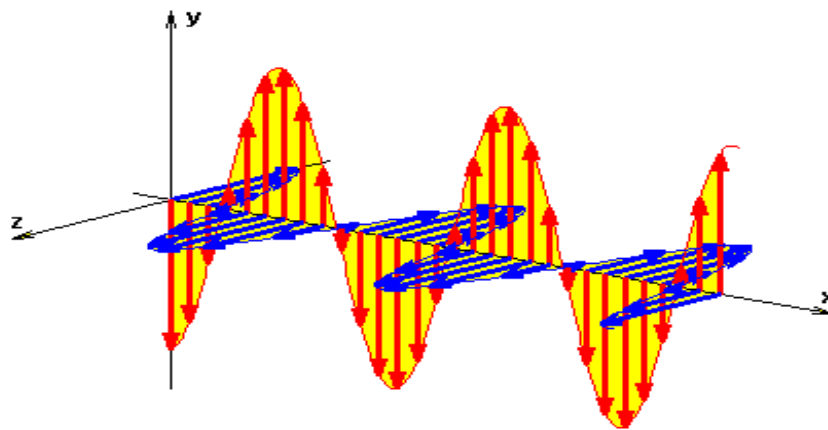
Bu çalışmalarımızın amacı yeni Hofmann- T_d -tipi konak-konuk bileşikler elde etmektir. Bu amaçla $Ni(\text{Benzidin})M(\text{CN})_4 \cdot 2G$; ($M = \text{Zn}, \text{Cd}$ ve Zn ; $G = 1,4\text{-Dioksan}, \text{Anilin}, \text{Benzen}$) Hofmann- T_d -tipi konak-konuk bileşikler ilk kez kimyasal yollardan elde edilerek yapıları infrared spektroskopisi ile incelenmiştir. Elde edilen konak-konuk bileşiklerin infrared spektrumlarında serbest ligand molekülüne göre gözlenen kaymalar incelenmiş ve çizelgeler halinde sunulmuştur.

2. SPEKTROSKOPİ

Işığın renklerinin dalga boylarına göre dizilişi anlamında kullanılmış olan spektrum kelimesi, 1686 yılında, Newton'un bir prizmadan geçen güneş ışığının renklere ayrıldığını gözlemesi ile bilim diline girmiştir. Spektroskopi, elektromanyetik ışımının madde ile etkileşmesini inceleyen bilim dalıdır. 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 ışımın frekansları, her bir molekül için ayrı ve tektir. Spektroskopinin çalışma alanları atomlar, moleküller veya iyonlar tarafından soğurulan, salınan ve önü kesilen radyasyonun ve ilgili kimyasal türlerin enerji düzeylerinde ki değişmelerin gözlenmesidir. Spektroskopik yöntem ile maddenin yapısını, fiziksel ve kimyasal özelliklerini incelemek ve nitel ya da nicel analizler yapmak mümkündür.

İnfrared spektroskopisinde kullanılan ışın, bir elektromanyetik ışım olduğu için, öncelikle elektromanyetik ışımayı tanımlamak gerekir.

Durgun bir q elektrik yükü, kendisinden r kadar uzaklıkta bir elektrik alan oluşturur. Yük, hareketli ise aynı zamanda bir manyetik alan da oluşturur. Eğer yükler periyodik olarak salınım yapıyorlarsa, oluşan elektromanyetik alanın elektrik ve manyetik bileşenleri birbirine ve dalganın ilerleme yönüne dik olarak titreşirler. Bir elektromanyetik ışım aynı anda hem yayılma yönüne hem de birbirine dik enine dalgalar olan elektrik ve manyetik alanların titreşmesinden meydana gelir (şekil 2,1) [20].



Şekil 2.1 Elektromanyetik dalga [20].

1864 yılında James Maxwell tarafından öngörüldüğü gibi ivmeli olarak hareket eden bir q yükünün elektromanyetik alanı, elektromanyetik dalga oluşturur ve bu dalga, bir enerji taşır. Elektromanyetik alan tarafından taşınan enerjiye, **elektromanyetik ışımaya** denir. Boşlukta birim hacim başına elektromanyetik alanın enerjisi, yani, enerji yoğunluğu,

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

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

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

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

hızıyla ilerleyen bir dalgaya neden olur. Bu hız ışık dalgalarının hızıyla aynıdır. Bu nedenle ışık dalgalarının elektromanyetik alan enerjisi taşıdığını söyleyebiliriz.

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

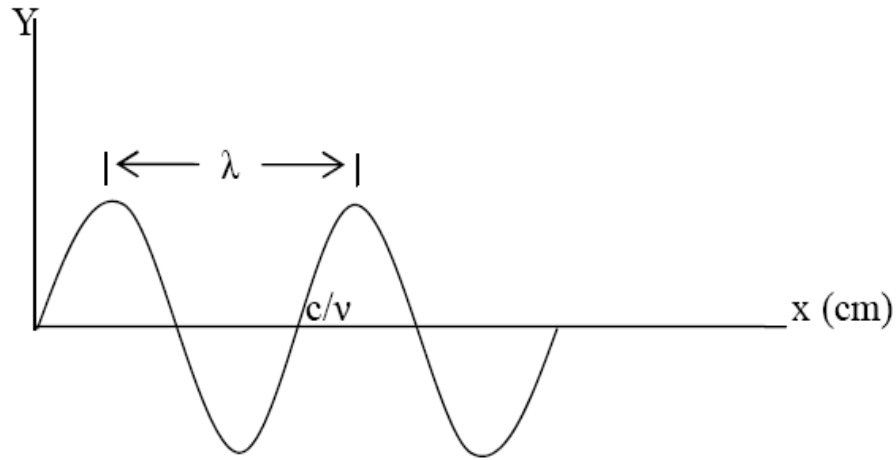
Dalgaboyu (λ) = Işının bir tam dalga hareketini tamamladığında, iki tepe ya da iki çukur arasında ki mesafedir. Birimi, $1 \text{ cm} = 10 \text{ mm} = 10^4 \mu\text{m} = 10^7 \text{ nm} = 10^8 \text{ \AA}$ dur.

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 periyot sayısına 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 dalgaboyunun tersi olarak tanımlanır ve ($\bar{\nu}$) ile gösterilir.

Buna göre; $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$ dir ve birimi, cm^{-1} 'dir.



Şekil 2.2 Sinüs biçimli dalganın dalgaboyu.

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

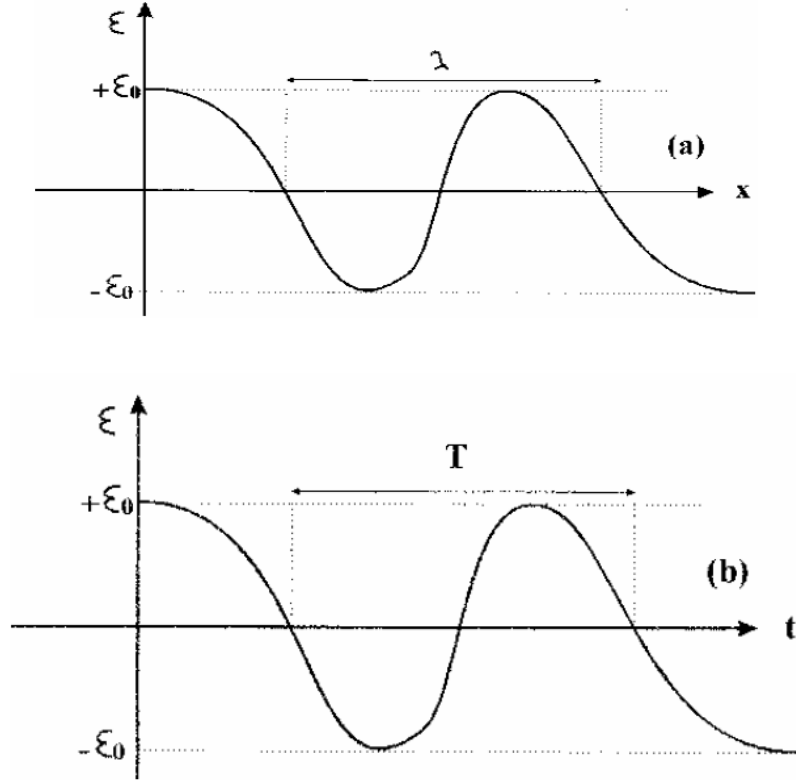
Işığın madde ile etkileşmesinde ise, elektrik alan bileşeni spektroskopinin temelini oluşturur. Bir sinüs dalgasının elektrik alan bileşeni, x , konum ve t , zaman değişkenlerinin fonksiyonu olarak

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

biçiminde ifade edilebilir. Burada ε_0 dalga genliği; ω , açısal frekans ($\omega = 2\pi\nu$); k , dalga sayısı

($k = \frac{2\pi}{\lambda}$) ve Φ , faz sabitidir. ($\omega t - kx + \Phi$)'ye dalganın fazı denir. $t = 0$ ve $x = 0$ 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 elektrik alanının değişimi.

Işık hızı (c), dalgaboyu (λ) ve frekansa (ν),

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

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

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

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

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

bağıntısı elde edilir. Burada h , Planck sabitidir ve değeri $6,62391 \cdot 10^{-34}$ J.s'dir. Işığın parçacık ve dalga özellikleri göz önüne alınarak elektromanyetik ışımaya spektrumunu aşağıdaki gibi verebiliriz [20].

Çizelge 2.1 Elektromanyetik spektrum bölgeleri [20].

Işıma Bölgesi	Dalgaboyu	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 nm	$10^9 - 10^{12}$	$4 \cdot 10^{-6} - 4 \cdot 10^{-3}$
İnfrared bölgesi	0,3 nm-0,7 μ m	$10^{12} - 4,3 \cdot 10^{14}$	$4 \cdot 10^{-3} - 1,8$
Görünür bölge	0,7 μ m-0,4 μ m	$4,3 \cdot 10^{14} - 7,5 \cdot 10^{14}$	1,8-3,1
Mor ötesi	0,4 μ m-0,03 μ m	$7,5 \cdot 10^{14} - 10^{16}$	3,1-40
X-ışınları	0,03 μ m-0,1 nm	$10^{16} - 3,10^{18}$	$40 - 1,2 \cdot 10^6$
γ - ışınları	0,1 nm-1 pm	$3,10^{18} - 1,2 \cdot 10^{20}$	$1,2 \cdot 10^4 - 1,2 \cdot 10^6$

3. MOLEKÜLER TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ

Moleküler spektroskopi, elektromanyetik dalgalarla maddenin karşılıklı etkileşmesini inceler. Bu inceleme sonucunda molekül simetrisi, bağ uzunluğu, bağlar arasındaki açılar gibi, molekül yapısıyla ilgili bilgiler elde edilir. Ayrıca bağ kuvvetleri, molekül içi ve moleküller arasındaki kuvvetler, elektronik dağılım gibi moleküllerin fiziksel ve kimyasal özellikleriyle ilgili bilgiler de elde edilir.

Elektromanyetik dalganın maddeyi oluşturan moleküllerle etkileşmesi, molekülün değişik enerji düzeyleri arasında geçişine sebep olur. Yani moleküle Bohr frekansına göre alandan bir enerji aktarımı olur;

$$\Delta E = E_s - E_f = h\nu \quad (3.1)$$

Burada ΔE ; iki seviye arasındaki enerji farkı ($E_s - E_f$), h ; Planck sabiti ve ν ise elektromanyetik ışınımın frekansıdır. Molekülde alt enerji seviyesinden üst enerji seviyesine geçilmesi elektromanyetik ışınımın soğurulmasına, üst seviyeden alt seviyeye geçilmesi ise elektromanyetik ışınımın yayınlanmasına neden olur. Bu seviyeler arasındaki geçişler gelen elektromanyetik ışınımın enerjisine (frekansına ve dalgaboyuna) bağlı olarak değişik spektrum bölgelerine ayrılır (Çizelge 3.1).

Moleküllerde birden fazla atom ve çok sayıda elektron bulunduğundan moleküler spektroskopi atomik spektroskopiye göre daha karmaşıktır. Çünkü, molekül içinde bulunan ve birbirine bağlı atomların yaptıkları ortak titreşim ve dönme hareketlerinin yanında, elektronik uyarılmalar da vardır. Dolayısıyla, bir molekülün hareketini tanımlarken molekülün ötelenme, dönme, titreşim ve elektronik hareketlerini tanımlamak gerekir. Ötelenme molekülün bütünüyle ağırlık merkezinin yer değiştirmesi hareketidir. Fakat, molekülün ötelenme enerjisi kuantumlu olmadığı için spektroskopide gözlenmez. Bir molekülün toplam enerjisi Born-Oppenheimer yaklaşımına göre dönme, titreşim ve elektronik enerjilerinin toplamı,

$$E_{toplam} = E_d + E_t + E_e \quad (3.2)$$

şeklinde [21]. Dönme hareketi molekülün bütünü ile ağırlık merkezi etrafında dönmesi olup, dönme enerjisi molekülün bütünüyle kendi kütle merkezi etrafında dönmesinden kaynaklanır. Titreşim hareketi molekülün kararlı durumları arasında gerilme veya iç bağları etrafında dönme hareketidir. Titreşim enerjisi de molekülü oluşturan atomların denge konumlarından ayrılarak periyodik olarak yer değiştirmesinden kaynaklanır. Molekülün elektronik enerjisi ise

moleküldeki elektronların sürekli hareketlerinden kaynaklanır. Bir moleküldeki toplam enerji değişimi;

$$\Delta E_{toplam} = \Delta E_d + \Delta E_t + \Delta E_e \quad (3.3)$$

olarak yazıldığında, toplam enerjiyi oluşturan dönme, titreşim ve elektronik enerjilerin birbirlerine göre oranları;

$$\Delta E_e = 10^3 \times \Delta E_t = 10^6 \times \Delta E_d \quad (3.4)$$

şeklindedir [21]. Gelen elektromanyetik ışınımın dalgaboyuna veya frekansına göre elektromanyetik spektrum bölgelere ayrılmaktadır. Elektromanyetik spektrum bölgeleri ve bu bölgelere ait spektroskopi türleri ilgili bölgenin dalgaboyu aralığı ile birlikte çizelge 3,1'de verilmektedir.

Bir moleküldeki titreşim ve dönme enerji seviyeleri arasındaki geçişler infrared bölgesinde incelenir. Yani, molekülün titreşim frekansları bu bölgede spektrum verir. Titreşim enerji seviyeleri arasındaki geçişler iki önemli teknik ile incelenir. Bu tekniklerden ilki, pratikte $(4000-10) \text{ cm}^{-1}$ bölgesinde kullanılan infrared soğurma spektroskopisi, ikincisi ise görünür bölgede kullanılan ve moleküler sistemin genel olarak $(4000-2) \text{ cm}^{-1}$ bölgesine düşen sistemleri inceleyen Raman saçılmasıdır.

Çizelge 3.1 Elektromanyetik spektrum bölgeleri ve bölgelere ait spektroskopi türleri [22].

Spektrum Bölgesi	Dalgaboyu	Spektroskopi Türü
Radyo-Dalgaları Bölgesi	10 m-1 m	NMR ve ESR Spektroskopisi
Mikrodalga Bölgesi	1 cm–100 μm	ESR ve Dönme Spektroskopisi
İnfrared Bölgesi	100 μm –1 μm	Titreşim ve Dönme Spektroskopisi
Görünür-Morötesi Bölge	1 μm -10 nm	Dış Kabuktaki Elektronik Geçişler (UV-VIS Spektroskopisi)
X- Işınları Bölgesi	10 nm-100 pm	İç Kabuktaki Elektronik Geçişler
γ - Işınları Bölgesi	100 pm-	Nükleer Geçişler

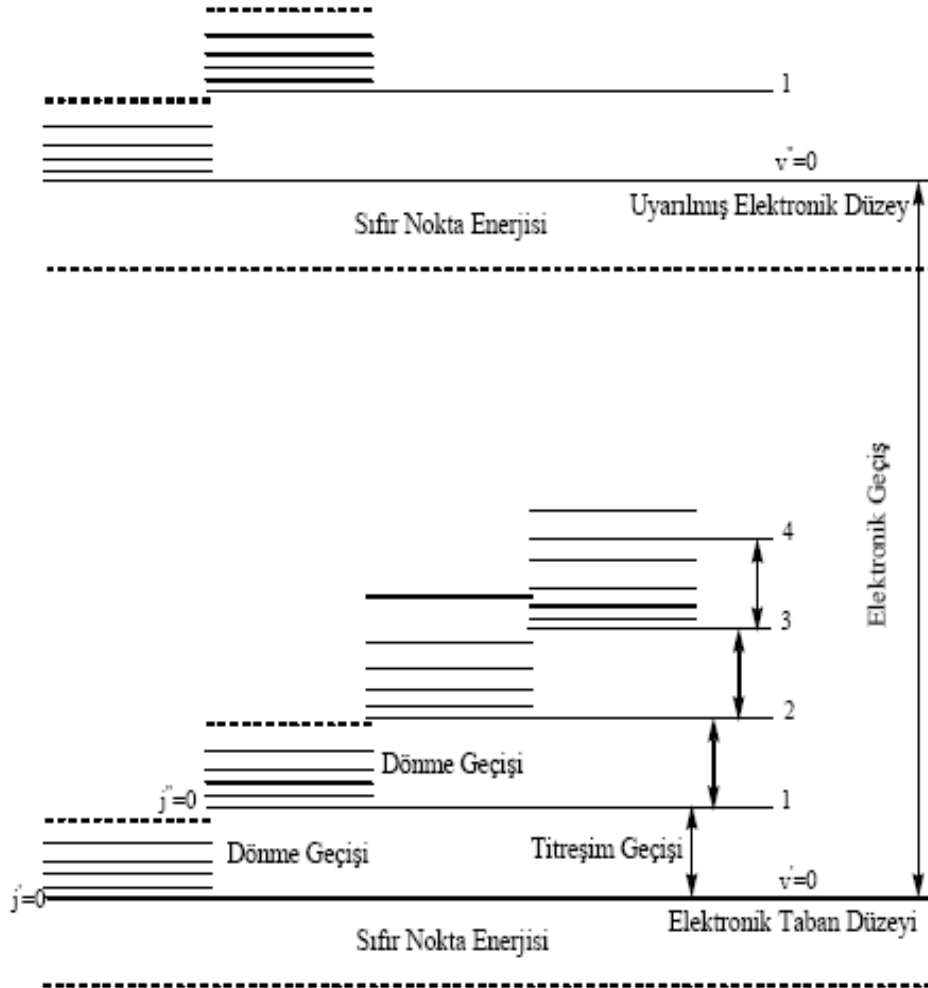
Bu bölgeleri inceleyelim;

- 1) **Radyo dalgaları bölgesi:** Elektron veya çekirdek spininin işaret değiştirmesinden kaynaklanan enerji değişimleri bu bölgede spektrum verir.
- 2) **Mikrodalga bölgesi:** Molekülün dönme enerjileri arasındaki geçişler bu bölgede spektrum verir. ESR çalışmaları bu bölgede yapılır. Çiftlenmemiş elektrona sahip sistemlerin manyetik özelliklerindeki değişimler incelenir.
- 3) **İnfrared bölgesi:** Molekülün titreşim ve dönme enerji seviyeleri arasındaki geçişler, yani titreşim frekansları IR bölgesinde spektrum verir.
- 4) **Görünür ışık ve mor ötesi (uv) bölgesi:** Bir molekül veya atomda dış kabuktaki geçişler bu bölgede spektrum verir.
- 5) **X - Işınları bölgesi:** Bir atomun veya molekülün iç orbitallerindeki elektron geçişleri bu bölgede incelenir.
- 6) **γ -Işınları bölgesi:** Çekirdekteki enerji seviyeleri arasındaki geçişler bu bölgede incelenir. Bu geçişteki enerji çok büyüktür. Uyarılmış çekirdek mikro saniye gibi kısa sürede enerjisini kaybeder ve temel hale döner. Kaybedilen bu enerji yüksek frekanslıdır.

3.1 Moleküler Titreşimler

Atomların belirli enerji düzeyleri olduğu gibi moleküllerinde enerji düzeyleri vardır. Ancak, moleküllerde atomların birbirine göre yaptıkları dönme ve titreşim gibi bağıl hareketlere karşılık gelen enerji düzeyleri ve elektronların bağıl hareketlerinden oluşan elektronik enerji düzeyleri de vardır (şekil 3.1). Dönme enerji düzeyleri birbirine yakın olduğundan, bu düzeyler arasındaki geçişler düşük frekanslarda (uzun dalga boylarında) meydana gelir. Bir molekül yeteri kadar uyarıldığında dönme hareketi yaptığı gibi titreşim hareketi de yapabilir. Bu durumda bağ açıları ve uzunlukları değiştiğinden titreşim kuantum düzeyleri arasında büyük enerji farkları vardır. Bu nedenle, geçişler daha yüksek frekanslarda (kısa dalga boylarında) meydana gelir. Gaz haldeki moleküllerin titreşim enerjisi değişirken dönme enerjisi de değişeceğinden titreşim bandları dönme bandları ile modüle olur. Sıvı veya katı haldeki molekülün ise hareketleri kısmen veya tamamen engellendiği için infrared spektrumunda dönme bandları gözlenmez. Titreşim enerji düzeyleri kimyasal bağın kuvvetine, birbirine bağlı atomların kütlelerine, bağlar arasındaki açılara ve titreşimin şiddetine bağlıdır. Moleküller gibi elektronlar da büyüklüğü elektronların çekirdekten uzaklığına bağlı olan çeşitli enerji düzeylerinde bulunurlar. Elektronik enerji düzeyleri ise moleküler orbitallerin yapısına, dolu veya boş olmalarına bağlıdır. Moleküldeki elektronların uyarılmasından kaynaklanan elektronik enerji düzeyleri arasında çok büyük enerji farkları vardır. İki atomlu bir molekül için

dönme, titreşim ve elektronik geçişler şekil 3,1'de gösterilmiştir. Her geçişte bir elektronik düzeye ait pek çok titreşim ve bir titreşim düzeyine ait pek çok dönme düzeyi söz konusudur.



Şekil 3.1 İki atomlu bir molekül için elektronik, titreşim ve dönme geçişleri [20].

N tane atomdan oluşan bir molekülde, atomların denge konumundan uzaklıkları için en basit koordinat sistemi birbirlerine dik eksende bulunan, merkezi herhangi bir atomun kütle merkezi olan (p . atom) $\chi_1(p)$, $\chi_2(p)$ ve $\chi_3(p)$ sistemidir. $3N$ boyutlu konfigürasyon uzayında bir atomun koordinatları;

$$\chi_1(1), \chi_1(2), \dots, \chi_2(1), \chi_2(2), \dots, \chi_3(1), \chi_3(2), \dots, \chi_3(N) \quad (3.5)$$

şeklinde gösterilir. p . atom için bu sistemdeki dik eksenler;

$$\chi_1^{(p)} = \chi_{3p-2}, \chi_2^{(p)} = \chi_{3p-1}, \chi_{3(p)} = \chi_{3p} \quad (3.6)$$

şeklindedir. Her χ_k koordinatındaki m_k kütlesi yazılacak olursa;

$$m_{3p-2} = m_{3p-1} = m_{3p} = m^p \quad (3.7)$$

olur. Burada, $m^{(p)}$ p. atomun kütlesidir. Bu koordinat sisteminde molekülün kinetik enerjisi;

$$T = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2} \sum_{k=1}^{3N} \frac{1}{m_k} \frac{\partial^2}{\partial \chi_k^2} \quad (3.8)$$

ile ifade edilir. Bu eşitlik kütle ağırlıklı koordinatlar olarak basitleştirilirse,

$$y_k = x_k \sqrt{m_k}; \quad (3.9)$$

$$T = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2} \sum_{k=1}^{3N} \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} \quad (3.10)$$

şeklini alır. Molekülün potansiyel enerjisi ise molekül denge konumunda ve bütün χ_k koordinatları sıfırken mümkün olan minimum değerini alır. Bu minimum değer potansiyel skalasının sıfırı olarak seçilir. Molekülde bu sıfır koordinatından herhangi bir sapma, yani bir titreşim esnasında potansiyelin negatif olmadığı değerlere sahip bir konfigürasyon oluşur. Böyle bir konfigürasyonda molekülün bağ uzunlukları ve açıları denge konumundakinden farklıdır. Bu büyüklükler ile molekülü denge konumuna getirecek kuvvetler doğru orantılıdır. Bu orantılardaki orantı sabitlerine kuvvet sabitleri denir. Sonuç olarak, potansiyel enerji molekülün bağ uzunlukları ve açılarındaki değişikliklerin karesinin bir fonksiyonudur. Buna göre potansiyel enerji;

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{3N} V_{ij} \chi_i \chi_j \quad (3.11)$$

şeklindedir. Burada, V_{ij} katsayıları kuvvet sabitlerine bağlıdır. Benzer şekilde, kütle ağırlıklı koordinatlarda potansiyel enerji;

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3N} V_{i,j} y_i y_j \quad (3.12)$$

olur. Burada, ilgili kütle terimleri katsayı içine atılmıştır.

y_1, \dots, y_{3N} koordinatları belli bir orto-normal baza göre molekülün kütle ağırlıklı konfigürasyon uzayında bir noktanın koordinatlarıdır. Bu orto-normal baz Q_1, \dots, Q_{3N} gibi değiştirilerek yeni bir bazda $3N$ koordinat tanımlanabilir. Bu son değişiklikler ile kinetik ve potansiyel enerjiler tekrar yazılırsa;

$$T = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2} \sum_{k=1}^{3N} \frac{\partial^2}{\partial Q_k^2}; V = \frac{1}{2} \sum_{r,s=1}^{3N} V_{rs} Q_r Q_s \quad (3.13)$$

elde edilir. Potansiyel enerji ifadesinde $r \neq s$ ise $V_{rs} = 0$ 'dır. Bu durumda potansiyel enerji;

$$V = \frac{1}{2} \sum_{r=1}^{3N} \lambda_r Q_r^2 \quad (3.14)$$

olur. Burada, $V_{rr} = \lambda_r$ 'dir.

İşte kinetik ve potansiyel enerjideki bu Q_k koordinatları normal koordinatlar adını alır. Normal koordinatların önemi moleküler titreşimler için Schrödinger denkleminin çözümünü sağlayabilecek yapıda olmalarıdır. N atomlu bir molekülde her atomun konumu x, y, z yer değiştirme koordinatları ile verilir. Çok atomlu moleküllerin titreşim hareketi oldukça karışıktır. Bir molekülün temel titreşim kipleri (normal mod) bütün atomların aynı fazda ve frekansta yaptıkları titreşim hareketidir. Bu temel titreşimler titreşim spektroskopisi ile incelenir. Titreşim spektroskopisi infrared (IR) soğurma ve Raman (R) saçılma spektroskopileri olmak üzere iki kısımda incelenmektedir.

3.2 İnfrared Spektroskopisi

İnfrared (bundan sonra IR olarak kısaltılmıştır) Spektroskopisi, maddenin IR ışınlarını absorblaması üzerine kurulmuş olan bir spektroskopi dalıdır. IR spektroskopisi maddelerin görünür bölge ile mikrodalga bölgesi arasındaki IR ışınlarını soğurmasına dayanan bir yöntemdir. N_2, O_2, Cl_2 gibi homonükleer ve CCl_4 gibi simetrik moleküller hariç tüm moleküller infrared ışınını absorplar ve infrared spekturumu verirler. Homonükleer ve CCl_4 gibi simetrik moleküller infrared ışınını absorblayamazlar çünkü bunlarda dipol moment değişimi olmamaktadır. İnfrared ışınlarını absorblayan maddelere "İnfrared aktif maddeler" denir.

Molekül ν frekanslı bir ışın soğurduğunda, molekülün $\vec{\mu}$ elektriksel dipol momentinin bileşenlerinden en az biri bu frekansta titreşir. İşte bu titreşim spektrumunda IR bölgede gözlenebilir.

Dalga sayıları 400 cm^{-1} daha küçük ışınların enerjileri moleküllerin dönme enerjileri seviyesinde olduklarından, havadaki moleküller tarafından bile kolaylıkla absorbe edilirler.

IR spektroskopisi, daha çok yapı analizinde kullanılır ve çoğu kez elektronik ve NMR spektroskopisi ile birlikte uygulanır. Her maddenin kendine özgü bir spektrumu vardır. Bir maddenin IR spektrumu, ultraviyole spektrumuna göre daha karışıktır. Bunun nedeni IR ışınları enerjilerinin moleküllerinin titreşim enerjileri seviyelerinde ve molekülde birçok titreşim merkezlerinin olmasıdır. Molekül içindeki atomların titreşimleri sırasında atomlar arasındaki uzaklık devamlı büyüyüp küçüldüğünden, iki atom arasında titreşim halinde bir elektriksel alan meydana gelir. Bu titreşim, IR ışınının elektriksel alanını titreşimine uyunca, ışın absorblanır ve ışını absorblayan molekülün elektriksel yük dağılımı daha da asimetrik olur ve dipol momenti büyür.

Çalışma ilkesi: Moleküllerin IR ışığını ($0,78\text{-}1000 \mu\text{m}$ dalga boyu veya $12800\text{-}10 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayılı) absorpsiyonuyla titreşim ve dönme enerji seviyelerine uyarılmalarının ölçümüne dayanır.

Moleküler maddeler için IR absorpsiyon emisyon ve yansıma spektrumları; spektrumların, moleküllerin bir titreşim veya dönme enerji seviyesinden ötekine geçişleriyle sağlanan enerjideki çeşitli değişimlerden kaynaklandığı varsayımıyla açıklanabilir.

Hem cihaz hem de uygulama açısından IR spektroskopisi yakın, orta ve uzak IR bölge olmak üzere üç kısma ayrılır. IR spektrum bölgelerinin dalgaboyu, dalga sayısı ve frekans aralıkları çizelge 3,2'de gösterilmiştir. IR spektroskopisinde genellikle frekans yerine dalga sayısı ($\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$) kullanılır.

Yakın IR Bölge: 12800 cm^{-1} ile 4000 cm^{-1} dalga sayısı aralığındadır. Molekülün titreşim frekanslarının üstton ve harmoniklerinin gözlemlendiği bölgedir.

Orta IR Bölge : 4000 cm^{-1} ile 400 cm^{-1} dalga sayısı aralığındadır. Moleküllerin hemen hemen bütün titreşimleri bu bölgede gözlenmektedir. Bu bölge grup frekansı bölgesi ve parmak izi bölgesi olmak üzere ikiye ayrılmıştır.

Uzak IR Bölge: 400 cm^{-1} ile 10 cm^{-1} dalga sayısı aralığındadır. Moleküllerin iskeletlerini oluşturan ağır atomların titreşimleri ile çoğunlukla da örgü titreşimlerinin gözlemlendiği bölgedir

Çizelge 3.2 İnfrared spektrum bölgeleri [20].

Bölge	Dalgaboyu (μm)	Dalga Sayısı (cm^{-1})	Frekans (Hz)
Yakın IR	0,78–2,5	12800–4000	$3,8 \times 10^{14}$ – $1,2 \times 10^{14}$
Orta IR	2,5–50	4000–400	$1,2 \times 10^{14}$ – 6×10^{14}
Uzak IR	50–1000	400–10	6×10^{14} – 3×10^{14}

IR aktiflik için gerekli koşul molekülün titreşim esnasında değişen bir dipol momentinin olmasıdır. Sistemde dipol moment değişikliği ne kadar fazla ise IR soğurma bandı o kadar şiddetlidir. IR ışının soğurulabilmesi için bir molekülün dipol momentinde bir değişme meydana gelmesi gerektiğinden, aynı cins atomlardan oluşan moleküller (homonükleer) ve en üst seviyede simetrik moleküller dışındaki diğer tüm moleküller IR ışını soğurabilirler. Bahsedilen titreşimlerle ilgili olan soğurma klasik ve kuantum mekaniksel olarak aşağıda incelenmektedir.

3.2.1 Klasik kuram

Klasik elektrodinamiğe göre bir sistem ışın yayınlıyorsa, o sistemin elektrik dipol momentinde bir değişme oluyor demektir. Bu dipol titreşimlerinin frekansı ile yayınlanan ışının frekansı birbirine eşittir. Soğurma ise yayınlamanın tam tersi olarak bilinir. Yani, bir sistem yayınlıyabildiği frekansa eşdeğer frekanslı bir ışını soğurabilir.

Molekülün $\vec{\mu}$ elektriksel dipol moment vektörü μ_x, μ_y, μ_z şeklinde üç bileşeni olan bir vektördür. Molekülün ν frekanslı bir ışını soğurabilmesi için molekülün elektriksel dipol momentinin veya bileşenlerinden en az birinin bu frekansta titreşim yapması gerekir. Basit harmonik yaklaşıma göre, moleküler dipol momentin titreşim genliği bütün Q titreşim koordinatlarının bir fonksiyonudur. Molekülün dipol momentinin denge konumu yakınında Taylor serisine açılımı;

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum_k \left[\left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \right] + \frac{1}{2} \sum_k \left[\frac{\partial^2 \vec{\mu}}{\partial Q_k^2} Q_k^2 \right] + \text{yük. mer. terimler} \quad (3.15)$$

şeklindedir. Burada, sıfır indisi molekülün denge durumuna karşı gelir. k ise tüm titreşim koordinatlarının üzerinden toplamı göstermektedir. Küçük genlikli salınımlar için ilk iki terim

alınıp, daha yüksek mertebeden terimler ihmal edilebilir. Bu durumda elektriksel dipol moment vektörü;

$$\bar{\mu} = \bar{\mu}_0 + \sum_k \left(\frac{\partial \bar{\mu}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \quad (3.16)$$

şeklinde yazılabilir [23]. Klasik teoriye göre, bir titreşimin IR aktif olabilmesi için o molekülün elektriksel dipol momentindeki veya bileşenlerinden en az birindeki değişimin sıfırdan farklı olması gerekir. Bu duruma bir dipolün infrared soğurması için klasik seçicilik kuralı da denir [23].

3.2.2 Kuantum kuramı

Kuantum mekaniksel teoriye göre $\psi^{(n)}$ ve $\psi^{(m)}$ dalga fonksiyonları ile karakterize edilen taban ve uyarılmış titreşim enerji düzeyleri arasındaki geçiş dipol momentini;

$$\bar{\mu}_{nm} = \int \psi^{(n)} \bar{\mu} \psi^{(m)} d\tau \quad (3.17)$$

şeklinde tanımlanır. $\bar{\mu}_{nm}$, n. ile m. titreşim düzeyleri arasındaki geçiş dipol momentidir ve üç bileşene sahip bir vektördür. İki titreşim enerji düzeyi arasındaki geçiş olasılığı $|\bar{\mu}_{nm}|^2$ ile orantılıdır [22]. Kuantum mekaniğine göre $\psi^{(n)}$ ve $\psi^{(m)}$ dalga fonksiyonları ile tanımlanan taban ve uyarılmış enerji düzeyleri arasında geçiş olabilmesi için, $\bar{\mu}_{nm}$ geçiş dipol momentinin veya bileşenlerinden en az birinin sıfırdan farklı olması gerekir [21].

$$\bar{\mu}_{nm} = \int \psi^{(n)} \bar{\mu} \psi^{(m)} d\tau \neq 0 \quad (3.18)$$

Bu denklemde, $\bar{\mu}$ yerine (3.16) ile verilen değeri yazılırsa;

$$\bar{\mu} = \bar{\mu}_0 \int \psi^{(n)} \psi^{(m)} d\tau + \sum_k \left(\frac{\partial \bar{\mu}}{\partial Q_k} \right)_0 \int \psi^{(n)} Q_k \psi^{(m)} d\tau \quad (3.19)$$

elde edilir. $\psi^{(n)}$ ve $\psi^{(m)}$ dalga fonksiyonları ortogonal olduğundan ($n \neq m$), eşitliğin sağ tarafındaki ilk terim sıfırdır. Bu durumda, elektriksel dipol momentteki değişimin ve (3.19) denkleminin sağ tarafında yer alan ikinci terimindeki integral ifadesinin sıfırdan farklı olması gerekir.

3.3 Raman Spektroskopisi

Raman (bundan sonra R olarak kısaltılmıştır) spektroskopisi, IR spektroskopisine çok benzer ve çoğu kez onu tamamlar. Bir kap içinde bulunan madde (gaz ve çözelti) üzerine monokromatik (tek frekanslı) bir ışın demeti gönderildiği zaman, kabın çevresinde gönderilen ışıdan başka oldukça sınırlı sayıda başka ışınlar da rastlanır. Bu olay ilk defa 1923 yılında Smekal tarafından gözlenmiş ve daha sonra, Hintli Fizikçi Raman tarafından bundan yararlanma yolları araştırılmıştır.

Kabın çevresinde rastlanan gelen ışıdan başkalarına R ışınları, gelen ışının frekansıyla bu ışınların frekansları arasındaki frekans farklarına R kaymaları denir. R spektroskopisi bu kaymalara dayanır. Diğer bir deyimle R spektroskopisinde önemli olan kullanılan ışığın frekansı değil, bu frekansla R frekansları arasındaki farklardır. Bu farklar madde için karakteristiktir veya parmak izi gibidir. İşte bu özellikten yararlanarak yapılan spektropkiye Raman spektroskopisi denir. R spektroskopisi, kalitatif ve kantitatif analizinden çok yapı aydınlatılmasında kullanılır. IR spektroskopisi gibi R spektroskopisi de klasik ve kuantum mekaniksel olarak açıklanabilir.

3.3.1 Klasik kuram

Klasik elektrodinamiğe göre örnek molekül üzerine ν frekanslı ve elektrik alan ifadesi;

$$\vec{E} = E_0 \sin(2\pi\nu t) \quad (3.20)$$

ile verilen bir elektromanyetik dalga gönderildiğinde, elektromanyetik dalganın elektrik alanı ile molekülün pozitif ve negatif yük merkezleri etkileşir. Eğer molekülün başlangıçta elektrik dipol momenti yoksa etkileşmeden sonra bir elektriksel dipol moment kazanır. Başlangıçta molekülün elektrik dipol momenti varsa, bu dipol moment değişir. Oluşan veya değişen bu dipol moment elektromanyetik dalganın elektrik alanı ile orantılıdır;

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E} \quad (3.21)$$

Burada, $\vec{\mu}$ indüklenen elektriksel dipol moment vektörü, \vec{E} uygulanan elektrik alan vektörüdür. α katsayısına da molekülün kutuplanabilme yatkınlığı (polarizabilitesi) denir. α katsayısı dokuz elemanlı simetrik bir tensör özelliği gösterir. Bu denklem matris formunda;

$$\begin{bmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix} \quad (3.22)$$

şeklinde yazılabilir. Ayrıca, α tüm normal titreşim koordinatlarının genel bir fonksiyonudur;

$$\alpha = \alpha_0 + \sum_k \left[\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \right] \quad (3.23)$$

Burada α_0 , denge konumu yakınındaki α tensörüdür. İkinci terim ise k. normal mod için titreşim sırasında kutuplanabilme yatkınlığındaki değişimi ifade eder.

Buna göre, indüklenmiş dipol moment;

$$\bar{\mu} = \alpha_0 \bar{E} + \sum_k \left[\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \right] \bar{E} \quad (3.24)$$

şeklinde yazılabilir. İndüklenmiş dipol momentin x bileşeni ise;

$$\begin{aligned} \mu_x = & (\alpha_{xx})_0 E_x + (\alpha_{xy})_0 E_y + (\alpha_{xz})_0 E_z + \left[\left(\frac{\partial \alpha_{xx}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \right] E_x + \\ & \left[\left(\frac{\partial \alpha_{xy}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \right] E_y + \left[\left(\frac{\partial \alpha_{xz}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \right] E_z \end{aligned} \quad (3.25)$$

ile verilir [24]. Bu denklemin sağ tarafındaki ilk ifade de α_0 'ın her bileşeni basit bir moleküler sabittir. \bar{E} 'nin her bileşeni ise gelen ışının ν frekansı ile titreşmektedir. Böylece, $\bar{\mu}$ 'nin bileşenleri de aynı frekansta titreşir. Gelen ışın molekül ile etkileştikten sonra molekül çeşitli titreşimlere karşı gelen ışınlar yayınlanır. Bu yayınlanan ışınlar R saçılmasını oluşturur. Denklemin sağ tarafındaki ikinci kısımda $(\partial \alpha / \partial Q_k)_0$ türevli tensörün her bileşeni basit bir sabittir. Q_k ise zamana bağlı normal koordinatlardır. \bar{E} , ν frekansı ile titreşirken Q_k molekülün titreşim frekansı olan ν_{it} ile titreşir. Molekülün titreşimi veya dönmesi ile α değişiyorsa molekülün titreşim frekansı ν_{it} için denklem (3.23)'de verilen α katsayısının denge konumu civarında Taylor serisine açılımı;

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial Q^2} \right)_0 Q^2 + \text{yük. mer. terimler} \quad (3.26)$$

şeklindedir [24]. (3.26) denklemindeki Q titreşim koordinatı ise;

$$Q = Q_0 \sin(2\pi\nu_{it}t) \quad (3.27)$$

Denge konumu civarındaki küçük titreşimler için denklem (3.26) ile verilen α eşitliğindeki ikinci ve daha yüksek mertebeden terimler ihmal edilebilir.

Böylece, kutuplanabilme yatkınlığı;

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q \quad (3.28)$$

şeklini alır. (3.21) denkleminde ve α , \vec{E} ve Q 'ya karşı gelen (3.28), (3.20) ve (3.27)'de verilen ifadeleri yerine yazılırsa;

$$\vec{\mu} = \left[\alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q_0 \sin(2\pi\nu_{it}t) \right] E_0 \sin(2\pi\nu t) \quad (3.29)$$

eşitliği elde edilir. Trigonometrik özdeşliklerden yararlanarak bu eşitlik;

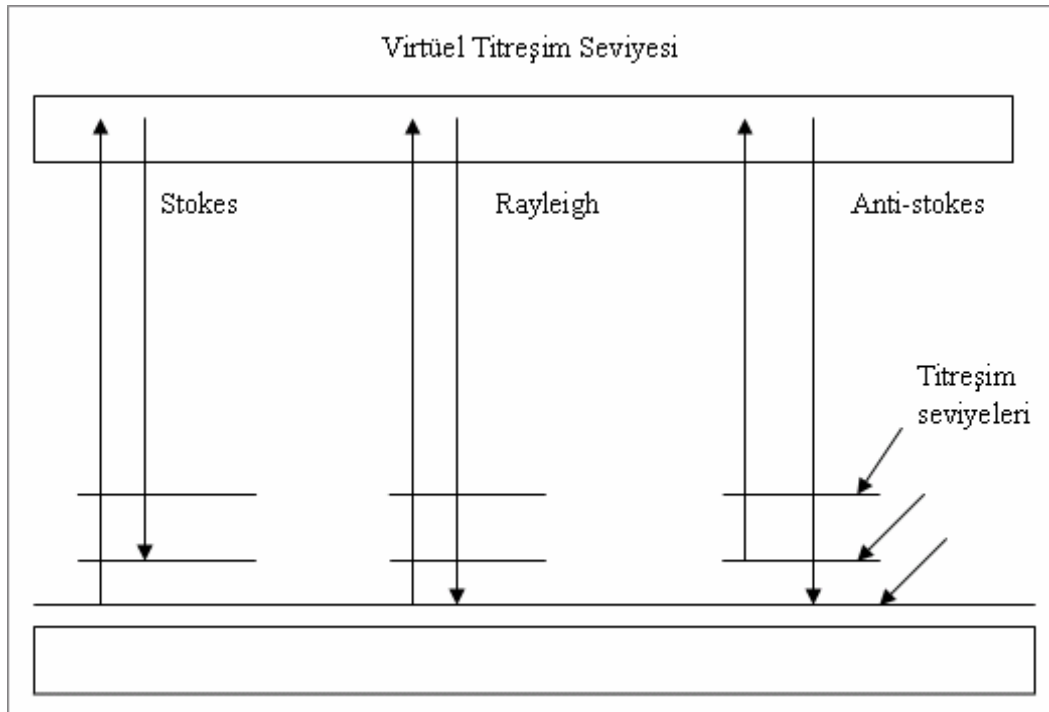
$$\vec{\mu} = \alpha_0 E_0 \sin(2\pi\nu t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 E_0 Q_0 \left[\cos 2\pi(\nu - \nu_{it})t - \cos 2\pi(\nu + \nu_{it})t \right] \quad (3.30)$$

haline getirilir. Bu denklemde ilk terim Rayleigh saçılmasına, diğer iki terim ile verilen $\nu \pm \nu_{it}$ frekanslarındaki saçılmalar ise R saçılması olarak bilinen Stokes ve Anti-stokes saçılmalarına karşılık gelir. Bu durumda bir titreşimin R spektrumunda gözlenebilmesi için molekülün titreşimi sırasında kutuplanma yatkınlığının değişmesi gerekir. Bu, R aktifliği için bir seçim kuralıdır ve genel bir ifade ile şöyle verilir:

$$\left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k} \right) \neq 0 \quad (i, j = x, y, z) \quad (3.31)$$

3.3.2 Kuantum kuramı

R saçılması kuantum mekaniği ile de açıklanabilir. Örnek moleküller ν frekanslı elektromanyetik dalganın $h\nu$ enerjili fotonlarıyla etkileştiğinde, esnek veya esnek olmayan çarpışma yapabilirler. Esnek çarpışmada enerji kaybı olmayacağından, moleküller tarafından saçılan fotonun frekansı ν olur (şekil 3,2). Bu tür saçılmaya Rayleigh saçılması denir. Esnek olmayan çarpışmada ise $h\nu$ enerjisine sahip foton ile örnek moleküller arasında enerji alışverişi olur. Bunun sonucunda örnek moleküllerin enerji düzeyleri değişebilir. Böylece, taban titreşim enerji düzeyinde bulunan bir molekül $h\nu$ enerjisini soğurarak üst kararsız (virtual) titreşim enerji seviyesine uyarılır. Molekül $h(\nu - \nu_{it})$ enerjili foton yayınlarken da bu kararsız enerji seviyesinden başka bir uyarılmış titreşim seviyesine geçiş yapar [22]. $(\nu - \nu_{it})$ frekansına sahip bu saçılmaya Stokes saçılması denir (şekil 3.2). Birinci uyarılmış titreşim seviyesinde bulunan moleküller ise $h\nu$ enerjisini alarak üst kararsız enerji seviyesine uyarılır. Buradan da $h(\nu + \nu_{it})$ enerjili foton yayınlarken taban titreşim seviyesine geçerler [22]. $(\nu + \nu_{it})$ frekanslı saçılmaya ise Anti-stokes saçılması denir (Şekil 3.2).



Şekil 3.2 Kuantum mekaniksel olarak Raman saçılmasının şematik gösterimi [24].

IR ve R aktiflik şartlarının farklı olmasından dolayı, molekülün simetrisine bağlı olarak IR spektrumunda gözlenmeyen bir titreşim frekansı R spektrumunda gözlenebilir. Bunun tersi de söz konusu olabilir. Bazı titreşim frekansları ise her ikisinde de gözlenmeyebilir. Eğer bir molekülün simetri merkezi varsa, IR spektrumunda gözlenen titreşimler R spektrumunda, R spektrumunda gözlenen titreşimler de IR spektrumunda gözlenemez. Bu kural "karşılıklı dışlama kuralı" olarak bilinir [25]. Ayrıca, çok atomlu moleküllerin temel titreşimleri sırasında geçiş momentinin sıfırdan farklı olup olmadığı grup teorisinden yararlanılarak bulunabilir. Grup teorisi kullanılarak temel frekansların sayısı ve dejenere durumları, IR ve R spektrumları için seçim kuralları ve bandların özellikleri hakkında bilgi edinilebilir.

3.4 Moleküler Simetri

Molekül simetrisi, moleküle ait atomların geometrik düzenidir. Nokta, eksen veya düzlem gibi geometrik nicelikler de simetri elemanlarıdır. Molekülün simetri elemanlarının tümü bir grup oluşturmaktadır [26]. Ayrıca simetri elemanlarına simetri işlemleri uygulandığında molekülün en az bir noktası (kütle merkezi) yer değiştirmedikinden bu gruplara nokta grupları denir [26]. Simetri özelliklerine göre çok sayıda moleküller, sınırlı sayıdaki bu gruplarda sınıflandırılabilir olduğundan önemlidir. Molekülün simetri özelliğinden faydalanılarak karakter çizelgeleri hazırlanmıştır. Bu çizelgeler ile simetrisi bilinen molekülün temel titreşimlerinden hangilerinin IR veya R de gözleneceği bulunur.

Simetri elemanları; Özdeşlik (E), Terslenme (i), Yansıma (σ), n katlı dönü eksen (C_n), n katlı dönü eksen-yansıma (S_n) olarak gruplandırılabilir.

3.4.1 Özdeşlik elemanı (E)

Bir molekülü kütle merkezinden geçen herhangi bir eksen etrafında 360° döndürürsek molekülün tüm atomlarının konumlarında hiçbir değişim olmaz. Yani ilk durumuna özdeş duruma gelir. Bu simetri elemanına tüm moleküller sahiptir ve bu elemana özdeşlik elemanı denir. 360 derecelik dönü hareketi de özdeşlik işlemidir.

3.4.2 Terslenme merkezi (i)

Eğer moleküldeki her atomun koordinatları (x,y,z), terslenecek şekilde, yani (-x,-y,-z) olacak şekilde değiştiğinde, molekül orijinal konfigürasyonundan ayırt edilemeyecek bir duruma gidiyorsa molekül terslenme elemanına sahiptir denir. Orjin olarak alınan nokta mutlaka molekülün kütle merkezi olması gerekir. Bu noktaya molekülün terslenme merkezi veya simetri merkezi denir. Molekülün terslenme merkezi ancak molekülün kütle merkezi olabilir.

3.4.3 Yansıma elemanı (σ)

Eğer molekülü kütle merkezinden geçen bir düzlemden yansıttığımızda molekül değişmeden kalıyorsa molekül yansıma işlemine sahiptir. Bu düzleme yansıma düzlemi, yansıma hareketine de yansıma işlemi denir. Düzlemsel olan bütün moleküller en az bir simetri düzlemine sahiptir. Moleküler eksen, en yüksek katlı dönü eksenidir ve z eksenini doğrultusuyla belirlenir.

3.4.4 n-katlı dönü eksenini (C_n)

Molekülü kütle merkezinden geçen bir eksen etrafında $2\pi/n$ radyan döndürdüğümüzde molekül şeklini değiştirmiyorsa bu eksen molekülün n-katlı dönü eksenidir ve molekül n-katlı dönü eksenine sahiptir denir. Bir n-katlı dönü eksenine dönü işlemi (n-1) kez uygulanabilir. n. kez uygulama sonucunda molekül ilk durumuna özdeş duruma gelir.

3.4.5 n-katlı dönü-yansıma eksenini (S_n)

Molekül n-katlı dönü eksenini etrafında $2\pi/n$ radyan kadar döndürüp, bu eksen dik düzlemden yansıttığımızda molekül şeklini değiştirmiyorsa molekül S_n simetri elemanına sahiptir.

3.5 Simetri Nokta Grupları

Bir molekülün simetri nokta grubunu bulabilmemiz için aşağıdaki kuralları bilmemiz gerekir.

1) Molekülün önce özel bir nokta grubunda olup olmadığına bakılır. Bu özel nokta grupları: çizgisel, tetrahedral veya oktahedral olabilir.

- Molekül çizgisel ise; terslenme merkezi var mı yok mu diye bakılır. Eğer terslenme merkezine sahipse $D_{\infty h}$ terslenme merkezine sahip değilse; $C_{\infty v}$ nokta grubundadır.
- Molekül düzgün dörtyüzlü bir yapıya sahipse; tetragonal, düzgün sekizyüzlü bir yapıya sahipse; oktahedral bir yapıya sahiptir.

2) Molekül bu özel nokta gruplarına girmiyor ve hiçbir dönü eksenine sahip değil fakat

- sadece σ_v yansıma düzlemine sahip C_s nokta grubu,
- sadece terslenme merkezine sahipse; C_i nokta grubu,
- sadece S simetri işlemine sahipse; S_n nokta grubuna girer.

3) Bunlardan hiçbirine sahip değil ise C_1 nokta grubuna girer.

3.6 Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimi

Bir molekülün tüm atomlarının aynı frekans ve aynı fazda (genlikler farklı olabilir) yaptıkları titreşimlere temel titreşimler veya normal modlar (kip) denir. Atom sayısı N olan bir molekülün $3N$ serbestlik derecesi vardır. Üç eksen etrafında dönme ve üç eksen boyunca ötelenme çıkartılırsa, lineer olmayan moleküllerde $3N-6$, lineer moleküllerde ise $3N-5$ temel titreşim serbestlik derecesi kalır. Kapalı halka teşkil etmeyen N atomlu bir molekülün; $N-1$ bağ gerilme, $2N-5$ açı bükülme (lineer ise $2N-4$) titreşimi vardır. Çok atomlu moleküllerin herhangi bir titreşim hareketi, $3N-6$ temel titreşimlerinden biri veya bir kaçının üst üste binmesi şeklinde tanımlanabilir. Moleküller oda sıcaklığında Boltzmann olasılık dağılımına göre, genellikle taban titreşim enerji seviyesinde bulunurlar. Bu nedenle bir molekülün IR spektrumunda en şiddetli bandlar, taban titreşim seviyesinden birinci titreşim seviyesine ($v = 0 \rightarrow v = 1$) geçişlerde gözlenir. Bu geçişlerde gözlenen titreşim frekanslarına, temel titreşim frekansları denir. Temel titreşim bandlarının yanında üstton (overtone) birleşim (combination) ve fark (difference) bandları da gözlenir. Temel titreşim frekanslarının iki veya daha fazla katlarında ($2v, 3v, \dots$) üstton geçişleri, iki veya daha fazla temel titreşim frekansının toplamı veya farkı olarak da, birleşim veya fark bandları ortaya çıkar. Üstton birleşim ve fark bandlarının şiddetleri temel titreşim bandlarına oranla oldukça zayıftır.

3.7 Normal Koordinatlarda Titreşimsel Dalga Denklemi

Klasik olarak bir sistemin Hamiltoniyeni H , toplam enerji olarak aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$H = T + V \quad (3.32)$$

Burada T , kinetik enerji ve V ise potansiyel enerjidir.

Klasik mekaniğe göre atomların verilen bir konfigürasyonu için kartezyen koordinatları $3N-6$ (lineer moleküller için $3N-5$) genelleştirilmiş koordinatlara Q_k dönüştürmek mümkündür. Bu belirli genelleştirilmiş koordinatlar, normal koordinatlar olarak bilinir. Molekül titreşim halinde iken Q_k nın her biri tek başına hesaba katılır ve titreşimler normal titreşimler olarak adlandırılır. Bu durumda kinetik ve potansiyel enerji ifadeleri, normal koordinat terimleri ile çok basit şekilde yazılabilir.

$$T = \frac{1}{2} \sum_k Q_k^2 \quad (3.33)$$

$$V = \frac{1}{2} \sum_k \lambda_k Q_k^2 \quad (3.34)$$

Sistemin Hamiltoniyeni H ise, normal koordinat terimleri ile toplam enerji olarak aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$H = T + V = \frac{1}{2} \sum_k Q_k^2 + \frac{1}{2} \sum_k \lambda_k Q_k^2 \quad (3.35)$$

Her bir normal koordinat Q_k , kendine özgü λ_k köküne sahiptir ve titreşimler,

$$Q_k = A_k \cos(\sqrt{\lambda_k} \cdot t + \varepsilon_k) \quad (3.36)$$

ile verilir. Burada, A_k , $t = 0$ daki başlangıç şartları ile tanımlanan bir büyüklüktür. ε_k ise bir faz açısıdır. Hamiltoniyen operatörü \mathcal{H} ise,

$$\mathcal{H} = \mathcal{T} + \mathcal{V} \quad (3.37)$$

şeklinde tanımlanır. Burada \mathcal{T} , kinetik enerji T ye ve \mathcal{V} ise potansiyel enerji V ye karşı gelen operatörlerdir.

Dalga denklemi, Ψ dalga fonksiyonu üzerine \mathcal{H} operatörünün uygulanmasıyla elde edilir ve $\mathcal{W}\Psi$ ye eşittir. Burada \mathcal{W} , toplam enerjidir. Böylece dalga denklemi aşağıdaki gibi olur.

$$\mathcal{H}\Psi = \mathcal{T}\Psi + \mathcal{V}\Psi = \mathcal{W}\Psi \quad (3.38)$$

Ψ dalga fonksiyonu ve potansiyel enerji V , titreşimsel koordinatların bir fonksiyonudur. \mathcal{V} operatörü basit olarak bir çarpımdır.

$$\mathcal{V}\Psi = V\Psi \quad (3.39)$$

\mathcal{T} operatörü ise aşağıdaki gibidir.

$$\mathcal{T} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2} \sum_k \frac{\partial^2}{\partial Q_k^2} \quad (3.40)$$

Böylece molekülün toplam titreşimsel dalga fonksiyonu Ψ ile dalga denklemi aşağıdaki şekilde elde edilir.

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2} \sum_k \frac{\partial^2 \Psi}{\partial Q_k^2} + \frac{1}{2} \sum_k \lambda_k Q_k^2 \Psi = W \Psi \quad (3.41)$$

Bu denklem yeniden düzenlenirse aşağıdaki hale gelir.

$$\sum_k \frac{\partial^2 \Psi}{\partial Q_k^2} + \frac{8\pi^2}{\hbar^2} \left(W - \frac{1}{2} \sum_k \lambda_k Q_k^2 \right) \Psi = 0 \quad (3.42)$$

Bu tür bir denklem Ψ çözümlerinin sürekli olmasıyla kabul edilir. Toplam enerjinin W değerlerinin sürekli olması ile ilişkilidir. Gerçekte Ψ dalga fonksiyonu ile karakterize edilen kuantum durumunun enerjisidir.

3.7.1 Titreşimsel dalga denkleminin normal koordinatlara göre ayrılabilmesi

(3.42) denklemi, her bir normal koordinat Q için ayrı parçalara ayrılabilir. Bu normal koordinatların bir üstünlüğüdür. Bütün Q ların bir fonksiyonu olan toplam titreşimsel dalga fonksiyonu Ψ , yalnız Ψ_k fonksiyonunun sonucu gibi yazılabilir.

$$\Psi = \Psi_1(Q_1) \Psi_2(Q_2) \Psi_3(Q_3) \dots \Psi_k(Q_k) \dots \quad (3.43)$$

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial Q_k^2} = \frac{\Psi}{\Psi_k} \left(\frac{d^2 \Psi_k}{dQ_k^2} \right) \quad (3.44)$$

olur. (3.44) denklemi, (3.41) denkleminde yerine konular ve denklemin her iki yanı Ψ ile bölünürse aşağıdaki (3.45) denklemi elde edilmiş olur.

$$\sum_k \left[\left(-\frac{\hbar^2}{8\pi^2} \right) \left(\frac{1}{\Psi_k} \right) \left(\frac{d^2 \Psi_k}{dQ_k^2} \right) + \left(\frac{1}{2} \right) \lambda_k Q_k^2 \right] = W \quad (3.45)$$

(3.45) denkleminin sol yanındaki terimlerin her biri sadece normal koordinatların bir fonksiyonudur. Toplamları W ya eşit ve W ise bir sabittir. (3.45) denkleminin her iki yanı Ψ_k ile çarpıldığında, k nın her bir değeri için aşağıdaki denklemi yazabiliriz.

$$\left(-\frac{h}{8\pi^2}\right)\left(\frac{d^2\Psi_k}{dQ_k^2}\right) + \frac{1}{2}(\lambda_k Q_k^2)\Psi_k = W_k \Psi_k \quad (3.46)$$

Bu sırasıyla kinetik ve potansiyel enerji için $2T_k = Q_k^2$ ve $2V_k = \lambda_k Q_k^2$ ifadelerine karşı gelen bir dalga denklemdir.

$$\lambda_k = 4\pi^2 (v_{cl})_k^2 \quad (3.47)$$

ile verilen, klasik frekanstır.

$$(v_{cl})_k = \left(\frac{1}{2\pi}\right)\sqrt{\lambda_k} \quad (3.48)$$

(3.48) denklemi ile verilen $(v_{cl})_k$, normal titreşimin klasik frekansıdır.

Böylece dalga mekaniğinde, klasik mekanikteki gibi, her bir normal mod için bir molekülün bütün titreşim problemini tek bir probleme indirgemek amacıyla, normal koordinatlardan yararlanır. Dalga mekaniği yaklaşımında, tek dalga denklemlerinin her biri, özfonksiyon ψ_k ve ona karşı gelen özdeğer W_k 'yi verecek şekilde ayrılarak çözülebilir. Toplam özfonksiyon ψ aşağıdaki gibi verilir.

$$\psi = \prod_k \psi_k \quad (3.49)$$

Toplam özdeğer W ise;

$$W = \sum_k W_k \quad (3.50)$$

olarak verilir.

3.8 Basit Harmonik Dalga Fonksiyonları

Bir basit harmonik salıncı için dalga denklemi aşağıdaki gibidir.

$$\left(\frac{d^2\Psi}{dQ^2}\right) + \left(\frac{8\pi^2}{h^2}\right)\left[W - \left(\frac{1}{2}\right)\lambda Q^2\right]\Psi = 0 \quad (3.51)$$

Her bir özfonksiyon 0, 1, 2, ... , gibi değerler alan bir kuantum sayısı V ile ilişkilidir. Kuantum sayısı V için dalga denkleminin $\psi^{(V)}$ çözümü ise aşağıdaki (3.52) denklemi ile verilir.

$$\left(\psi^{(V)}\right)_k = N_v e^{\left[-\frac{1}{2}\gamma_k Q_k^2\right]} H_v\left(\sqrt{\gamma_k} Q_k\right) \quad (3.52)$$

Burada N_v , bir sayısal normalizasyon faktörüdür.

$$N_v = \left[2^v \cdot v! \left(\frac{1}{\sqrt{\gamma_k}} \right) \sqrt{\pi} \right]^{-1/2} \quad (3.53)$$

$V = 0, 1, 2, \dots$, dir.

γ_k ise, sistemin bir sabitidir ve aşağıdaki gibi verilir.

$$\gamma_k = \left(\frac{4\pi^2}{h} \right) (v_{cl})_k \quad (3.54)$$

H_v , Hermite Polinom olarak adlandırılır. Titreşimsel kuantum sayısı V nin ilk birkaç değeri için karşı gelen değerler listesini dikkate almak yeterlidir.

$$H_0(x) = 1 \quad (3.55)$$

$$H_1(x) = 2x \quad (3.56)$$

$$H_2(x) = 4x^2 - 2 \quad (3.57)$$

Titreşimsel kuantum sayısı $V = 0$ için;

$$N_0 = \left(\frac{\gamma_k}{\pi} \right)^{1/4} \text{ ve } H_0(x) = 1 \text{ olduğundan dalga fonksiyonu}$$

$$\left(\psi^{(0)}\right)_k = \left(\frac{\gamma_k}{\pi} \right)^{1/4} \exp\left[\left(-\frac{1}{2} \right) \gamma_k Q_k^2 \right] \quad (3.58)$$

Titreşimsel kuantum sayısı $V = 1$ için ise;

$$N_1 = \left[2^1 \cdot 1! \left(\frac{1}{\sqrt{\gamma_k}} \right) \sqrt{\pi} \right]^{-1/2} = 2^{-1/2} \left(\frac{\gamma_k}{\pi} \right)^{1/4} \text{ ve}$$

$$H_1(x) = 2x = 2\left(\sqrt{\gamma_k} Q_k\right) \text{ dir.}$$

$$\begin{aligned} (\psi^{(1)})_k &= 2^{-1/2} \left(\frac{\gamma_k}{\pi} \right)^{1/4} \exp \left[\left(-\frac{1}{2} \right) \gamma_k Q_k^2 \right] 2(\sqrt{\gamma_k} Q_k) \\ (\psi^{(1)})_k &= \left(\frac{4\gamma_k^3}{\pi} \right)^{1/4} Q_k \exp \left[\left(-\frac{1}{2} \right) \gamma_k Q_k^2 \right] \end{aligned} \quad (3.59)$$

elde edilir. Böylece, toplam özfonksiyon Ψ , farklı modlar için tek bir Ψ_k nin sonucudur. Doğal olarak her bir mod v_{cl} ' nin kendine özgü değerine sahiptir. Titreşimsel kuantum sayıları V_k nin bir grubu tarafından tüm sistemin durumu karakterize edilir.

3.9 Basit Harmonik Titreşicinin Özdeğerleri

Dalga fonksiyonu $\psi^{(v)}$ ve titreşimsel kuantum sayısı V ile özdeğer W_v arasındaki ilişki (3.60) denklemi ile verilir.

$$W_v = \left(V + \frac{1}{2} \right) h\nu_{cl} \quad (3.60)$$

$V = 0$ olduğu zaman temel titreşimsel seviye olarak adlandırılır.

$$W_0 = \left(\frac{1}{2} \right) h\nu_{cl} \quad (3.61)$$

Titreşici, sıfır nokta titreşimsel enerjisi $(1/2)h\nu_{cl}$ ye sahip olmalıdır. Sıfır olmayan kuantum sayısı $V=1$ ise;

$$W_1 = \left(1 + \frac{1}{2} \right) h\nu_{cl} = W_0 + h\nu_{cl} \quad (3.62)$$

$h\nu_{cl}$ miktarında bir enerji ile, temel durumunda üst seviyede kalır. Özdeğeri (enerjisi) W' olan bir daha yüksek seviye ve enerjisi W'' olan bir daha düşük seviye arasındaki geçişlerde, radyasyon yayılır veya soğurur. Radyasyonun ν_{qu} frekansı Bohr bağıntısı ile verilir.

$$\nu_{qu} = \frac{(W' - W'')}{h} \quad (3.63)$$

Bir basit harmonik titreşici durumunda, geçişler sadece bitişik enerji düzeyleri arasındaki, titreşimsel kuantum sayıları farkı bir olduğunda gözlenir. W' ve W'' aşağıdaki gibidir.

$$W' = \left[n' + \left(\frac{1}{2} \right) \right] h\nu_{cl} \quad (3.64)$$

$$W'' = \left[n'' + \left(\frac{1}{2} \right) \right] h\nu_{cl} \quad (3.65)$$

(3.63) eşitliğine göre;

$$\nu_{qu} = (n' - n'')\nu_{cl} \quad (3.66)$$

bulunur. Geçişler sadece, $n' - n'' = 1$ değeri için elde edilebildiğinde olur. Böylece aşağıdaki çok basit sonuca ulaşılmış olur.

$$\nu_{qu} = \nu_{cl} \quad (3.67)$$

(3.60) denklemine göre, basit harmonik özdeğerleri veya enerji seviyeleri eşit olarak aralıklara bölündüğünden, seviyeler arasında enerjideki fark ile kuantum sayıları V ve $V+1$, V nin büyüklüğünden bağımsızdır. Böylece bütün geçişler için;

$$\Delta V = \pm 1 \quad (3.68)$$

dir. Soğurma veya yaymanın biri ve V nin değeri ne olursa olsun ν_{qu} frekansı aynı olmalıdır.

Titreşimsel frekanslar genellikle absorpsiyonda $\Delta V = \pm 1$ gözlenir ve gerçekten genellikle $V = 0 \rightarrow V = 1$ geçişleri kapsar. Bu özel geçiş "temel geçiş" olarak bilinir. Bir anharmonik titreşicinin enerji seviyeleri tamamen eşit olarak aralıklara bölünmez. Böylece $V = 0 \rightarrow V = 1$ geçiş frekansı (temel frekans), $V = 1 \rightarrow V = 2$ geçişindeki gibi bir frekansa tamamen eşit değildir. Anharmoniklik nedeniyle $\Delta V_i = \pm 2, \pm 3$ geçişleri de mümkündür. Gerçi bu bandlar temel bandlardan çok daha zayıftır.

Moleküller, Boltzmann olasılık dağılımına göre, oda sıcaklığında genellikle taban titreşim enerji düzeyinde bulunabilir. Bundan ötürü IR spektrumunda en şiddetli bandlar, en fazla geçiş olasılığına sahip olan taban titreşim seviyesinden birinci titreşim seviyesine ($V = 0 \rightarrow 1$) geçişlerde gözlenir. Bu geçişlerin gözleendiği frekanslar temel titreşim frekanslarıdır.

3.9.1 Üstton (overtone) ve birleşim (combination) seviyeleri

Üstton ve birleşim seviyeleri daha karmaşık enerji seviyeleridir. Bunlarda bazı V_k lar birden daha büyük değerlere sahip olmalıdır ve sıfır olmayan V_k nin birinden daha büyüğe

olmalıdır. Bir molekülün IR ve R spektrumuna hâkim olan çizgiler taban (temel) durum ve temel seviyeler arasındaki geçişlerden doğar. Verilen bir molekülün spektrumunda, gerçekten gözlenebilenler, temel titreşimlerin sayısı kadar değildir. Molekülün simetrisi tarafından seçim kurallarının formu belirlenir.

3.9.2 Üstton (overtone) birleşim (combination) ve fark (difference) bandları

Temel titreşim bandları üstton (overtone), birleşim (combination) ve fark (difference) bandları da gözlenir. Birleşim ve fark bandlarının şiddeti, temel titreşim bandlarının şiddetine göre daha düşüktür. Üstton geçişler, temel titreşim frekansının iki, üç veya daha fazla katlarında (2ν , 3ν , ...) gözlenir. Birleşim veya toplam bandın frekansı, iki veya daha fazla temel veya üstton frekanslarının toplamı gibi bir yaklaşıklıkla verilir. Fark bandın frekansı ise iki veya daha fazla temel frekans veya üstton farkını içeren bir yaklaşıklıkla verilir.

Temel titreşim seviyesinden daha düşük ve daha yüksek seviyelerin nüfus yoğunluğu, temel titreşim seviyesinin nüfus yoğunluğuna göre çok küçük küçüktür. Düşük ve yüksek seviyelere ait bandlar ilk uyarılmış durumun enerjisinin çok büyük olmadığı durumlarda da gözlenir.

Aynı simetri türüne sahip bir temel titreşim ile üstton ve birleşim frekansı birbirine çok yakın ise aralarında bir etkileşme (rezonans) oluşur. Böyle bir durumda, spektrumda şiddetli bir temel titreşim bandı yakınlarında gerçek değerinden sapsmış iki şiddetli band gözlenir. Bu etkileşme, Fermi rezonansı olarak bilinir. Çok atomlu moleküllerin temel titreşimlerinin spektral aktifliği ve simetrisi grup teori yönteminden yararlanılarak bulunur. Bir bandın kabul edilip edilmeyeceği ise yüksek ve düşük seviyeleri tanımlayan dalga fonksiyonlarının simetri özelliklerinin ayrıntılı olarak çalışılmasıyla anlaşılır.

3.10 Grup Frekansları

Çok atomlu moleküllerin titreşim spektrumlarının yorumlanmasında genellikle grup frekanslarından yararlanılır. Grup frekansları temel olarak bir moleküldeki bir grup atomun titreşiminin molekülün geri kalan kısmına ait titreşimlerinden nispeten bağımsız olduğu gerçeğine dayanılarak açıklanır. Temel titreşimlerde molekülün bütün atomları aynı fazda ve aynı frekansta hareket ederler. Genlikler ise kütleler ile ters orantılı olduğundan birbirinden farklıdır. Bu genlik farkı bazı atom gruplarının molekülün geri kalan kısmından bağımsız olarak oldukça dar bir frekans aralığında soğurma yaparlar. Bu frekanslara grup frekansları denir [20]. Aşağıda çizelge 3,3 ile bazı grup frekansları verilmektedir.

Grup frekansı temel bir frekans olduğu için molekülün yapısından hemen hemen bağımsız olur. Ancak, molekül içindeki bir grup moleküldeki diğer atomlara oranla daha hafif ise (OH, NH, NH₂ gibi) ya da daha ağır (CCl, CBr, Cl gibi) atomlardan meydana geliyorsa, bu tür grupların molekülün geri kalan kısmından bağımsız olarak hareket ettiği kabul edilebilir. Grup frekanslarından yararlanılarak bir molekülün yapısı hakkında bilgi elde edilebilir. Örneğin, C=C, C-O, gibi X=Y esneme titreşimleri (2000–1500) cm⁻¹ aralığında bulunur. Ketonlarda C=O titreşimi, (1870–1540) cm⁻¹ ve amidlerde ise (1700–1630) cm⁻¹ aralığında bulunur. C≡C, C≡N gibi X≡Y esneme titreşimleri ise (2300–2000) cm⁻¹ aralıklarında gözlenirler. Organik ve inorganik grupların frekansları genel olarak bellidir. Bunlar yapı analizi ve yorumlarında kullanılır. Genel olarak moleküllerin sahip oldukları normal titreşimlerini iskelet (skeletal) ve karakteristik grup titreşimleri şeklinde iki grup altında toplayabiliriz.

Çizelge 3.3 Grup frekansları çizelgesi [20, 27-28].

Grup	Simge	Titreşim dalga sayısı
-O-H gerilmesi	$\nu(\text{OH})$	3650-3400
-N-H gerilmesi	$\nu(\text{NH})$	3500-3300
-C-H gerilmesi (aromatik)	$\nu(\text{CH})$	3100-3000
-C-H gerilme (alifatik)	$\nu(\text{CH})$	3000-2900
-CH ₃ gerilmesi	$\nu(\text{CH}_3)$	2962±10-2972±5
-CH ₂ gerilmesi	$\nu(\text{CH}_2)$	2926±10-2853±10
-C≡C gerilmesi	$\nu(\text{CC})$	2260-2100
-C≡N gerilmesi	$\nu(\text{CN})$	2200-2000
-C=O gerilme	$\nu(\text{CO})$	1800-1600
-NH ₂ bükülme	$\delta(\text{NH}_2)$	1600-1540
-CH ₂ bükülme	$\delta(\text{CH}_2)$	1465-1450
-CH ₃ bükülme	$\delta(\text{CH}_3)$	1450-1375
C-CH ₃ bükülme	$\rho_r(\text{CH}_3)$	1150-850
-S=O gerilme	$\nu(\text{SO})$	1080-1000
-C=S gerilme	$\nu(\text{CS})$	1200-1050

İskelet titreşimleri genelde (1400–700) cm⁻¹ aralıklarında gözlenir. Bu frekans bölgesinde çok farklı bandlar gözleendiği için bu bölgeye “Parmak izi bölgesi“ adı verilir. Grup titreşim frekansları iskelet titreşim frekanslarından düşük ya da yüksek frekansa sahiptirler.

3.11 Grup Frekanslarına Etki Eden Faktörler

Grup frekanslarının grup farklı moleküller içinde olsa da hemen hemen aynı yerde titreşim piki vermesi gerçeği grubun çevresinin farklı moleküllerde de olsa aynı olmasıyla mümkündür. Eğer grup ciddi çevre değişiklikleri altındaysa bu grubun izole haldeki frekans

değerinde kaymalar meydana gelir. Grup frekanslarına etki eden faktörler molekül içi ve molekül dışı etkiler olmak üzere ikiye ayrılır [28].

1) Molekül içi etkiler; çiftlenim (coupling), komşu bağın kuvvet sabiti etkisi ve elektronik etki

2) Molekül dışı etkiler; dipolar etkileşme ve hidrojen bağı ile etkileşme

3.11.1 Çiftlenim (coupling)

Çiftlenim aynı frekansa sahip benzer titreşimler arasında görülür ve band ikiye ayrılır[20]. Bileşenlerden birisi temel frekanstan daha düşük, diğeri ise daha yüksek frekansta gözlenir. Eğer, titreşim merkezleri birbirinden iki bağdan fazla uzakta ise veya titreşim frekansları birbirlerinden çok farklı ise böyle bir etkiden söz etmek mümkün olmaz. Bu etkiyi şu şekilde örnekleyebiliriz; Hipotetik iki atomlu C=O grubu için esneme titreşimleri hesaplanacak olursa bunun 1871 cm^{-1} olduğu gözlenir. Ancak, O=C=O şeklindeki CO₂ molekülünün IR spektrumu alındığında 1871 cm^{-1} 'de hiç birşey gözlenmez. CO₂ spektrumu 1337 cm^{-1} ve 2349 cm^{-1} 'de iki tane esneme titreşim bandı ortaya çıkar. Bunun nedeni, CO₂'deki iki tane C=O esneme titreşiminin birbirini etkilemeleri sonucu, 1871 cm^{-1} 'deki titreşim bandı yerine çiftlenim nedeni ile 1337 cm^{-1} 'de simetrik ve 2349 cm^{-1} 'de ise asimetrik absorpsiyon bandlarının oluşmasıdır. Bu sonucun çiftlenimden kaynaklandığını şu şekilde görebiliriz; $[(1337 + 2349)\text{ cm}^{-1} \approx 2 \times 1871\text{ cm}^{-1}]$ işlemi yapılırsa, birbirlerine eşit oldukları görülür. Benzer bir durum SO₂ molekülünde de ortaya çıkar. CO₂ molekülü lineer moleküller için örnek olarak verilirken, SO₂ ise açılı moleküller için örnek olarak verilir.

Titreşim yapan merkezler arasında iki bağdan fazla bir uzaklık olursa veya titreşim yapan merkezler birbirine çok yakın ancak titreşim frekansları çok farklıysa çiftlenim gözlenmez [27]. Bu durumda çiftlenim etkisi lineer moleküllerde en çok, açılı moleküllerde ise daha az hissedilir. Ayrıca, dik açılı moleküllerde çiftlenim meydana gelemez.

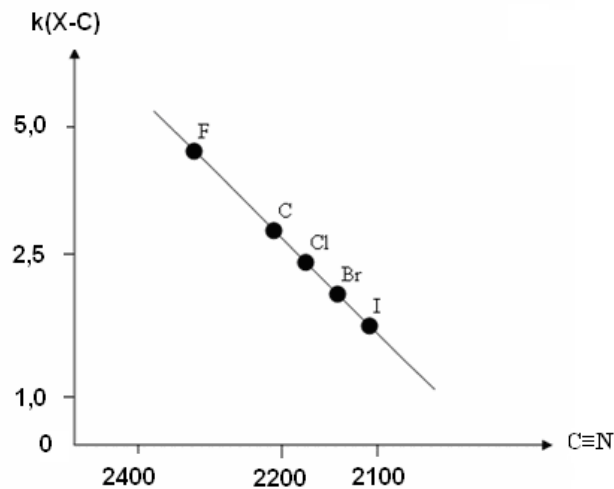
3.11.2. Komşu bağ etkisi

Bu etkide önemli olan bağlar arasındaki kuvvet sabitidir. Bir bağa komşu olan bağın kuvvet sabitinin küçülmesi, o bağın kuvvet sabitinin de küçülmesine sebep olduğundan, bağın titreşim frekansı da düşer. C≡N grubunun titreşim frekansları incelendiğinde aşağıdaki değerler görülür [28].

Çizelge 3.4 C≡N grubunun titreşim frekansları.

Molekül Adı	$\nu(\text{C}\equiv\text{N}) \text{ cm}^{-1}$
CH ₃ CN	2267
FCN	2319
ClCN	2215
BrCN	2200
ICN	2158
CH ₃ CH ₂ CN	2265
FCH ₂ CN	2266
ClCH ₂ CN	2256
BrCH ₂ CN	2249
ICH ₂ CN	2248

Şekil 3,3'deki grafikte X-CN'de, C≡N üçlü bağ titreşim frekansının X'in değişimine göre değişimi görülmektedir. Bu değişimi çiftlenim ile açıklamak mümkün değildir. X-C frekansı C≡N frekansından çok farklıdır. Bu değişimin nedeni olarak kütle farkı düşünülse de X yerine değil halojenler çok daha ağır atomlar gelse dahi yapılan hesaplamalar frekans kaymalarının bu kadar olmayacağını gösterir. Bu kaymaları ileride sözünü edeceğimiz elektronik etki ile de açıklayamayız. Çünkü böyle bir etki söz konusu olsa frekans kaymalarının bütün halojenler için karbona göre aynı tarafta olması beklenir. Bu etki komşu bağın kuvvet sabitinin etkisidir. Örneğin, komşu bağın kuvvet sabiti küçülüyorsa bağın kuvvet sabiti küçülür ve bunun sonucu titreşim frekansı düşük frekans bölgesine kayar. Bu durum Cl, Br, I'da görülmektedir. X yerine F geldiği zaman F-C bağının kuvvet sabiti artar. Bunun sonucu C≡N bağının kuvvet sabiti artar. Neticede titreşim frekansı yüksek frekans bölgesine kayar.



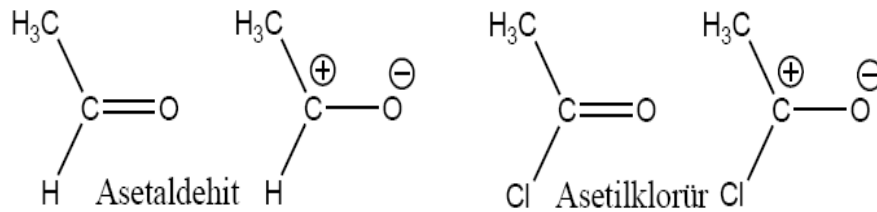
Şekil 3.3 X-CN de C≡N üçlü bağ titreşim frekansının X(F, Cl, Br, I)'a göre değişimi.

3.11.3 Elektronik etki

Herhangi bir bağı elektron yoğunluğunda değişiklik meydana getiren etki elektronik etkidir. Elektronik etki indüktif ve rezonans etki olarak iki kısımda incelenir. İndüktif etki bağ elektronlarının atomlar arasında ortaklaşılmasını zincir boyunca atomdan atoma değiştiren etki olarak tanımlanır, pozitif ve negatif etki olarak ikiye ayrılır. Pozitif ve negatif etki bağı elektron yoğunluğunu sırasıyla artırır ve azaltır. Bunun sonucunda bağı karakteri artar veya azalır. Böylece, titreşim frekansı artmış veya azalmış olur.

Pozitif indüktif etki şekil 3,4'te verilen asetaldehit ve asetilklorür molekülleri ile örneklenebilir. Asetaldehit şeklindeki gibi iki rezonans haline sahiptir ve karbonil grubundaki çift bağ karakteri çok fazla güçlü değildir.

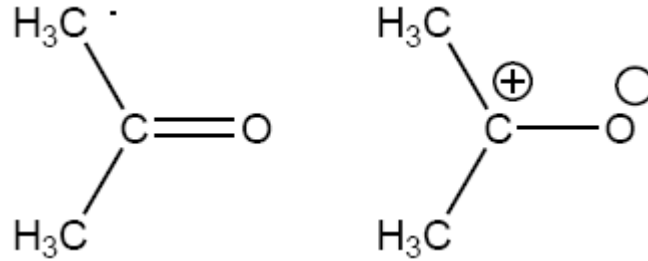
Asetaldehitteki H atomu yerine Cl atomu geçerse, Cl atomu bağı elektronlarını kendine çeker. Böylece, C atomu etrafındaki elektron yoğunluğu azalır ve bu atom elektron eksikliğini gidermek için C=O çift bağındaki elektronları aldehitte olduğundan daha fazla kendine doğru çekmeye başlar. Başka bir deyişle, elektronegativitesi artan C atomu çift bağı elektronlarını O ile ortak kullanmaya başlar. Asetilklorürdeki C=O çift bağı karakteri asetaldehittekine göre daha güçlü olur. Asetaldehit ve asetilklorür için karbonil absorpsiyonun 1730 cm^{-1} ve 1802 cm^{-1} 'de olduğu görülür. Böylece, asetilklorürde pozitif indüktif etki sonucu karbonil grubunun çift bağ karakteri yükselmiş olur.



Şekil 3.4 Asetaldehit ve asetilklorür moleküllerinde pozitif indüktif etki [28].

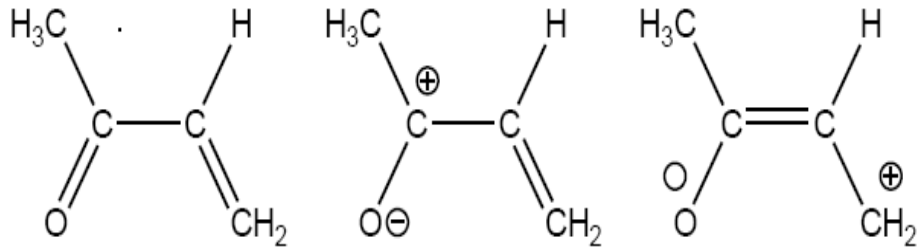
Negatif indüktif etki için ise şekil 3,5'da gösterilen aseton molekülü incelenebilir. Asetaldehitteki H atomu yerine metil grubu geldiğinde, alkil grupları bağı oldukları atoma kısmen de olsa elektron verme özelliğine sahip oldukları için karbon atomuna metil grubundan az olsa da elektron akışı olur. Böylece, karbonilde kısmen pozitif yüklü olan C atomu elektron eksikliğini bu şekilde karşılar ve O atomu ile arasındaki bağı elektronlarına

ilgisiz davranır. Sonuçta, karbonilin çift bağ karakteri zayıflar. Bu nedenle, asetondaki karbonil frekansı asetaldehittekinden daha düşük bölgede (1719 cm^{-1}) ortaya çıkar.



Şekil 3.5 Aseton molekülünde negatif indüktif etki [28].

Rezonans etki sadece elektronların yerlerinin birbirinden farklılık gösterdiği yapılar olarak tanımlanabilir. Bu yapılarda sadece elektronlar hareket eder. Çekirdek sabit kalır. Rezonans etki söz konusu bağın zayıflamasına ve titreşimin düşük frekansa kaymasına neden olur. Asetaldehitteki H atomu yerine bir vinil grubu geçerse 3-buten-2-on molekülü elde edilir. Bu molekül Şekil 3,6'da verildiği gibi üç rezonans haline sahiptir. Molekülde karbonil frekans 1686 cm^{-1} 'de ortaya çıkar. Böyle bir sonuç karbon oksijen bağının asetaldehitteki bağdan bile zayıf olduğunu, çift bağın rezonans nedeniyle büyük ölçüde tek bağa dönüştüğünü ve rezonansın bağı zayıflattığını gösterir.



Şekil 3.6 3-buten-2-on molekülünün rezonans durumları [28].

3.11.4 Dipolar etki

Bir maddenin en iyi spektrumu gaz fazındaki spektrumudur. Çünkü madde gaz halindeyken, bir molekülün yanında başka bir molekül bulunmaz ve molekül normal titreşimini yapar. Buna karşılık, madde sıvı fazdayken aynı molekül yakınında bulunan başka molekülden etkilenir. Bu etki molekül dışı dipolar etkilenmedir. Polar bir molekülün pozitif ucuyla diğer bir molekülün negatif ucunun birbirlerini çekmeleri dipolar etkileşme olarak bilinir. Dipolar

etkilenme de aseton molekülü ile açıklanabilir. Aseton karbonilinin sıvı fazdaki titreşimi 1719 cm^{-1} , gaz fazdaki titreşimi ise 1742 cm^{-1} 'dir [27]. Bunun nedeni, aseton karbonilinin karşılaştığı bir başka aseton karbonili ile meydana getireceği dipol-dipol etkileşmesidir. Sıvı fazda bu karşılaşma olasılığı yüksek, gaz fazda daha düşük olduğundan dipolar etkilenme sonucu sıvı halde düşük frekans bölgesine kayma gözlenir. Dipolar etkilenmeyle grup bağlarının polarlığı artar, bağ dereceleri düşer ve meydana gelen kaymalar küçüktür. Böyle meydana gelen kaymalar en çok 25 cm^{-1} civarındadır. Polar çözücülerde çözünen-çözücü arasında etkileşim olmaktadır. Dolayısıyla değişik çözücülerde değişik dalgaboylarında band oluşabilmektedir.

3.11.5 Hidrojen bağı ile etkilenme

Hidrojen bağından ileri gelen kaymalar dipolar etkilerden ileri gelen kaymalardan daha büyüktür. Hidrojen bağı ile etkilenme bir molekülün X-H grubu ile diğer bir molekülün donör olan Y atomu arasındaki etkileşme olarak tanımlanır (X-H ... Y). Y atomunun üzerinde ortaklanmamış elektron çifti bulunur. X ise hidrojenden daha elektronegatif bir atom ihtiva eder. Burada H... Y bağı normal kovalent bağa göre çok zayıf olduğundan IR bölgede 300 cm^{-1} in altında gözlenir. Buna iyi örnek karboksilli asitlerdir. Bunlar polar olmayan çözücüler ile derişik çözeltilerinde dimer moleküllerden oluşurlar. Bu dimerleşmenin nedeni iki molekül arasında iki hidrojen bağının meydana gelmesidir. Bu tür hidrojen bağları O-H bağının titreşim dalga sayısını ($3560\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$) den ($3000\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$)'e yaklaşık 1000 cm^{-1} kadar düşürür. Hidrojen bağı sonucu aynı zamanda O-H bağının soğurma bandında da genişleme gözlenebilir. Hidrojen atomu etrafındaki kuvvet alanı X-H...Y bağı sonucunda değiştiğinden dolayı X-H titreşim bandları da değişebilir. Hidrojen bağı X-H bağına da zayıflattığı için gerilme titreşim frekansı düşer. Buna karşılık H...Y bağı nedeniyle bükülme frekansı yükselir. Hidrojen bağı ile meydana gelen frekans kaymalarının büyüklüğü hidrojen bağının şiddetine bağlıdır.

3.12 Katıların İnfrared Spektrumları

Bir maddenin katı, sıvı ve gaz fazlarında farklı IR ve R spektrumları elde edilir. Gaz fazından sıvı ve katı faza geçen moleküllerin dönmeleri önleneceğinden genellikle dönme enerji seviyeleri ait bandlar kaybolur ve titreşim bandları keskinleşir [25]. Faz değişimi molekülün titreşim frekanslarında ve şiddetlerinde küçük değişikliklere neden olabilir. Bunun sonucunda titreşim frekanslarında kayma ve ince yapı yarılamaları gözlenir [25, 29].

Serbest haldeki bir molekülün simetrisi molekülün kristal yapı içinde sahip olduğu simetriden farklıdır. Bu nedenle, spektrumda serbest molekül titreşimleri ile birlikte örgü titreşimlerini de gözlememiz gerekir. Sonsuz büyük bir kristal yapıda molekülün ve örgünün

titreşim kipleri de sonsuz sayıdadır. Kristal titreşim kipleri kristali oluşturan birim hücrelerdeki titreşim kipleri ile aynı olmalıdır. Çünkü birim hücrelerdeki titreşim hareketleri ile aynı fazda olan titreşim kipleri IR veya R aktiftir. Bu nedenle, bir kristalin normal titreşimleri sadece bir birim hücre içindeki molekülün titreşim kipleri incelenerek bulunabilir.

Kristal içindeki molekülün IR spektrumlarının farklı olmasının nedeni, kristal alanın serbest molekülün potansiyel enerjisinde oluşturduğu değişikliktir. Bu değişiklik temel frekanslarda kaymaya neden olabilir (statik alan etkisi) [30]. Ayrıca, molekülün simetrisinde değişiklik olması nedeniyle dejenere titreşimler yarılabilir ve aktif olmayan titreşimler IR ve R aktif hale gelebilir.

Molekülün kristal içindeki simetrisi yer simetrisi (site simetri) olarak bilinir. Serbest molekül için dejenere olan bazı titreşim bandlarında yer simetri etkisiyle yarılmalar gözlenebilir[30]. Bu gibi yarılmalara yer-grup yarılmaları denir. Bir kristalin birim hücresine simetri elemanları uygulandığında, birim hücre içindeki bir nokta komşu birim hücredeki özdeş bir nokta üzerine gelir. Bu işlemler sonucunda faktör grubu olarak adlandırılan matematiksel bir grup oluşur. Birim hücre N moleküle sahip ise titreşim modu N katlı dejenere olur. Eğer kristal içinde moleküller arası etkileşim büyükse, dejenere ortadan kalkar ve spektrumda yarılmalar gözlenir. Bu yarılmalara faktör grup veya kristal alan yarılmaları denir [25].

Molekül simetrisi, yer simetrisi ve faktör grup simetrisi birbiriyle ilgilidir. Yer grubu moleküler nokta grubu ile kristal faktör grubunun bir alt grubu olmalıdır. Bu nedenle, kristal yapı analizinde çoğu kez kristal spektrumları kullanılır. Serbest molekülün moleküler simetrisi biliniyorsa IR ve R spektrumlarından yer simetrisi bulunabilir.

3.13 Molekül Titreşim Türleri

Bir moleküldeki atomların birbirine göre yerleşim durumları tam olarak sabit olmayıp, moleküldeki bağlar etrafında çok sayıda titreşim ve dönme sonucu devamlı değişir. Basit iki veya üç atomlu bir molekül için, böyle titreşimlerin sayısını, özelliğini ve bu titreşimlerle absorplanan enerji arasındaki ilişkiyi açıklamak kolaydır. Böyle bir analiz, çok sayıda atomdan meydana gelen moleküller için imkânsız değilse bile, zor olur. Büyük moleküllerde sadece çok sayıda titreşim merkezi bulunmaz, ayrıca bazı titreşim merkezleri arasında etkileşimde söz konusudur ve bu etkileşimlerin de göz önüne alınması gerekir.

Çok atomlu moleküllerin titreşimleri genel olarak dört titreşim türüne ayrılırsa da, bu titreşimler gerilme ve eğilme titreşimleri olarak iki ana grupta toplanabilir [31]. Gerilme titreşimleri iki atom arasındaki bağ eksenini boyunca atomlar arasındaki uzaklığın devamlı

değişmesi sonucu olurken, eğilme titreşimleri ise iki bağ arasındaki açının değişmesi ile karakterize edilir ve dört türü vardır. Bunlar makaslama, sallanma, salınma ve burkulmadır [32].

1) Gerilme Titreşimi (stretching): Bağın eksenine doğrultusunda periyodik uzama ve kısılma hareketine neden olan titreşimlerdir. Bu titreşim hareketleri bağ açısını değiştirmez ve v ile gösterilir. Bu titreşimler simetrik ve asimetrik gerilme olarak ikiye ayrılır. Simetrik gerilme (v_s) moleküldeki tüm bağların aynı anda uzaması ve kısılması hareketidir. Asimetrik gerilmede (v_{as}) ise moleküldeki bağların bir veya birkaçı uzarken diğerleri kısılır. Asimetrik gerilmenin enerjisi genellikle simetrik gerilme titreşim enerjisinden büyüktür.

2) Açı Bükülme Titreşimi (bending): İki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişmesine neden olan titreşimlerdir ve δ ile gösterilir. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna diktir. Molekül grupları için açı bükülmesinin makaslama, sallanma, dalgalanma ve kıvrırma gibi özel durumları vardır.

a) Makaslama (scissoring): İki bağ arasındaki açının bağlar tarafından kesilmesi ile periyodik olarak oluşan değişim hareketidir ve δ_s ile gösterilir. Yer değiştirme vektörleri bağa dik doğrultuda ve aynı noktaya doğrudur [31].

b) Sallanma (rocking): Atomların arasındaki açı değişmeden iki bağ arasındaki veya bir grup atomla bir bağ arasındaki açının bükülmesine neden olan titreşim hareketidir. Yer değiştirme vektörleri birbirini takip edecek yöndedir ve ρ_r ile gösterilir [31].

c) Dalgalanma (wagging): Bir bağ ile iki bağ tarafından tanımlanan bir düzlem arasındaki açının değişimine neden olan titreşim hareketidir ve w ile gösterilir. Molekülün tüm atomları denge konumunda düzlemsel iken bir atomu bu düzleme dik hareket eder [31].

d) Kıvrırma (twisting): Bir bağ ile düzlem arasındaki açının değişimine neden olan titreşim hareketidir ve t ile gösterilir. Lineer ve düzlemsel olmayan moleküllerde bağların atomlar tarafından bükülmesine neden olur. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna dik ve zıt yöndedir [31].

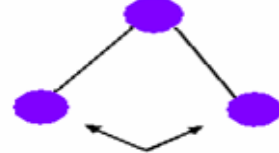
3) Burulma Titreşimi (torsion): İki düzlem arasındaki açının bir bağ veya açığı deforme edecek şekilde değişimine neden olan titreşimlerdir ve τ ile gösterilir [31].

4) Düzlem Dışı Açı Bükülme Titreşimi (out of plane bending): Bir düzleme (genellikle en yüksek simetriye sahip düzlem) dik doğrultudaki açı değişimine neden olan titreşimlerdir. Atomların hareketi ile bir düzlem yok edilmiş olur. Bu titreşim hareketi γ ile

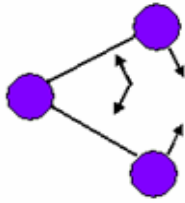
gösterilir. Genelde kapalı bir halka oluşturan moleküllerde görülür ve hareketin biçiminden dolayı şemsiye (umbrella) titreşimi adı alır.



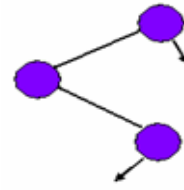
(a) Simetrik ve asimetrik gerilme titreşim hareketi



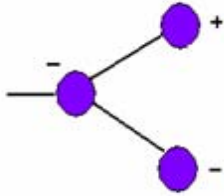
(b) Açık bükülme titreşim hareketi



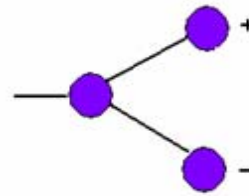
(c) Makaslama titreşim hareketi



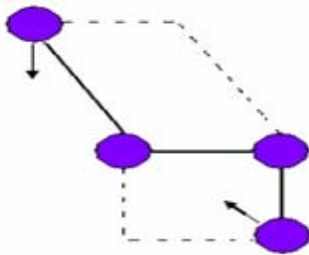
(d) Sallanma titreşim hareketi



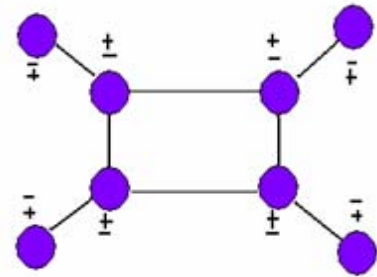
(e) Dalgalanma titreşim hareketi



(f) Kıvrırma titreşim hareketi



(g) Burulma titreşim hareketi



(h) Düzlem dışı açık bükülme titreşimi

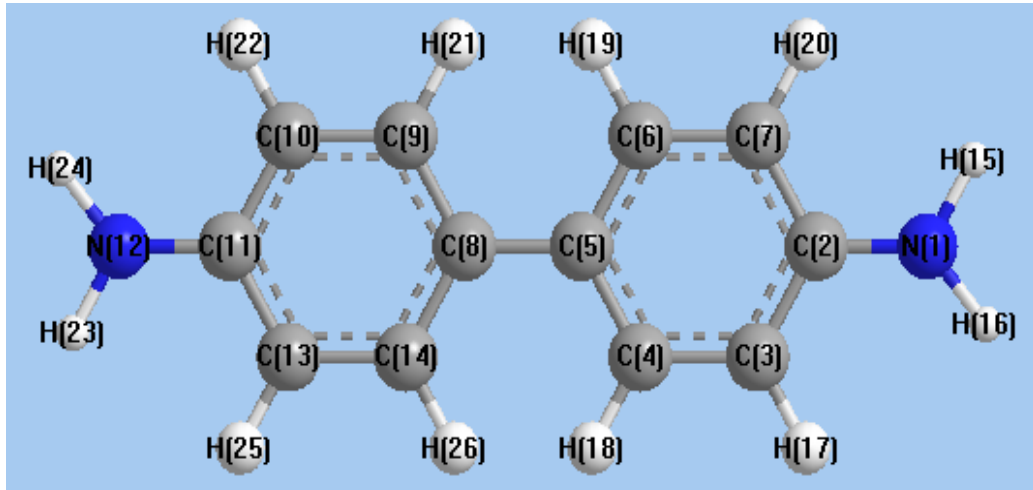
Şekil 3.7 Moleküler titreşim türleri [20].

4. LİGAND, İYON VE KONUK MOLEKÜL TİTREŞİMLERİ

Bu kesimde çalışmalarda elde edilen Hofmann-T_d-tipi kompleks ve konak-konuk bileşiklerin tabaka yapısını meydana getiren M(CN)₄²⁻ iyonunun ve konak-konuk bileşikleri için kullanılan ligand, 1,4-Dioksan, Anilin, Benzen konuk moleküllerinin yapıları, temel titreşim ve simetri türleri gibi bazı özellikleri verilmektedir.

4.1 Benzidin (C₆H₄NH₂)₂ Molekülünün Temel Titreşimleri

Benzidin (C₆H₄NH₂)₂ (bundan sonra BZN olarak kısaltılmıştır) molekülü ligand olarak ilk kez Hofmann-T_d-tipi [Ni(BZN)M(CN)₄.2G (M = Zn, Cd; G = 1,4-Dioksan, Anilin, Benzen)] konak-konuk bileşik çalışmasında kullanılmıştır. Hazırladığımız Hofmann-T_d-tipi Ni(BZN)M(CN)₄.2G (M = Zn, Cd; G = 1,4-Dioksan, Anilin, Benzen) konak-konuk bileşiklerini IR spektroskopisi ile incelenmiştir.

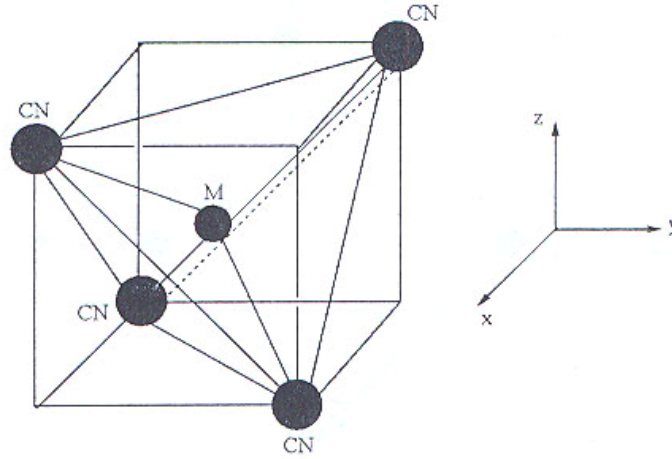


Şekil 4.1 Benzidin molekülü.

Kullandığımız ligand molekülü olan BZN kapalı formülü (C₆H₄NH₂)₂ olan organik bir bileşiktir. BZN kokusuz bir moleküldür. Boya, ilaç ve parfüm imalatında kullanılır. BZN sarısı ve Kongo kırmızısı, BZN'nin bir ara ürün olarak kullanılmasıyla üretilen tipik boyalardandır. BZN molekülü C₂ nokta grubuna aittir. Atom sayısı 26 olan BZN molekülü 78 serbestlik derecesine ve 72 tane titreşim moduna sahiptir. BZN molekülünün titreşimleri 37A+35B şeklinde iki simetri türüne bölünmüştür. Her iki simetri türü de IR ve R aktiftir [33].

4.2 $M(CN)_4^{-2}$ ($M = Zn, Cd$) İyonunun Temel Titreşimleri ve Simetri Türleri

Serbest $M(CN)_4^{-2}$ ($M = Zn, Cd$) iyonu siyanür grupları metal atomuna karbon ucundan tetrahedral yapı oluşturacak şekilde bağlı olan dokuz atomlu bir iyonudur. Şekil 4,2’de $M(CN)_4^{-2}$ iyonunun tetrahedral yapısı gösterilmektedir [34].

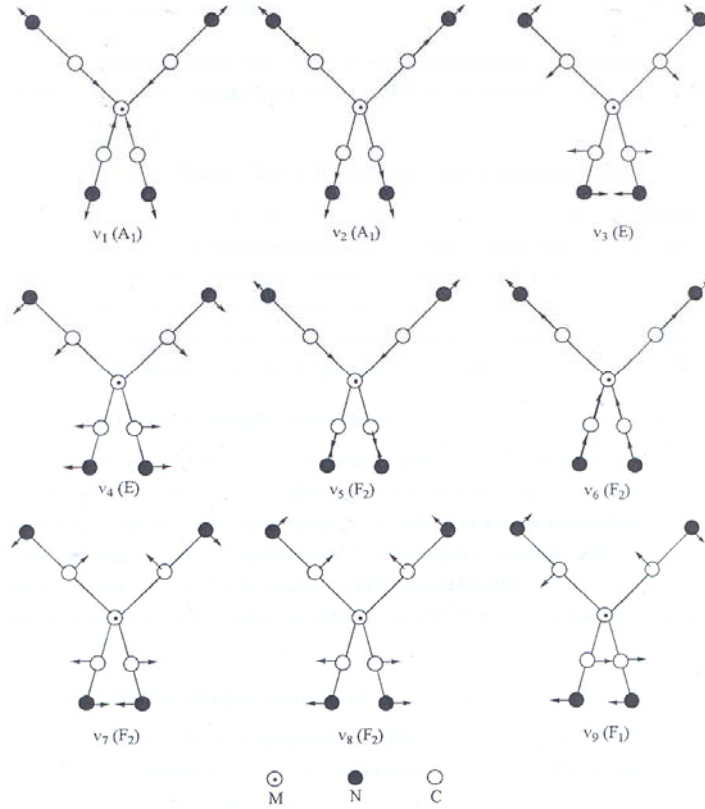


Şekil 4.2 $M(CN)_4^{-2}$ ($M = Zn, Cd$) iyonunun tetrahedral yapısı [34].

$M(CN)_4^{-2}$ iyonları 21 tane temel titreşime sahiptir. Bu temel titreşimlerinin simetri türlerine dağılımı $2A_1, 2E, F_1$ ve $4F_2$ şeklindedir [35]. $M(CN)_4^{-2}$ iyonunun A_1 ve E simetri türündeki titreşimleri sadece R aktif ve F_2 simetri türündeki titreşimleri ise hem R hem IR aktif titreşimlerdir. $M(CN)_4^{-2}$ iyonunun temel titreşimlerinin ve simetri türlerinin tanımlanması çizelge 4,1’de, bu temel titreşimlerin ve simetri türlerinin gösterimi ise şekil 4,3’te verilmektedir [35].

Çizelge 4.1 $M(CN)_4^{-2}$ ($M = Zn, Cd$) iyonunun temel titreşimlerinin ve simetri türlerinin tanımlanması [35].

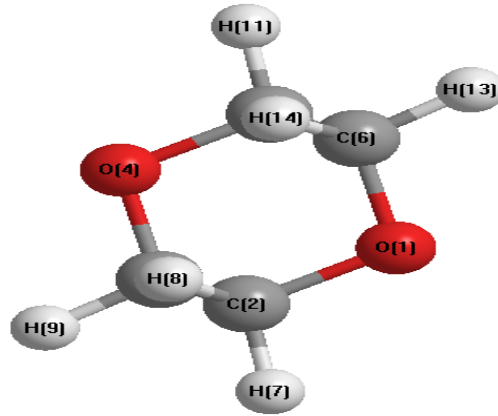
Titreşim	Titreşim Modu	Simetri
ν_1	$\nu_s(C\equiv N)$, simetrik $C\equiv N$ gerilmesi	$A_1(R)$
ν_2	$\nu_s(M-C)$, simetrik M-C gerilmesi	$A_1(R)$
ν_3	$\delta(M-C\equiv N)$, M-C $\equiv N$ açılı bükülme	$E(R)$
ν_4	$\delta(C-M-C)$, C-M-C açılı bükülme	$E(R)$
ν_5	$\nu_a(C\equiv N)$, asimetrik $C\equiv N$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



Şekil 4.3 $M(CN)_4^{-2}$ ($M = Zn, Cd$) iyonunun temel titreşimleri ve simetri türleri [35].

4.3 1,4-Dioksan Molekülünün Temel Titreşimleri ve Simetri Türleri

$C_4H_8O_2$ molekül formülüne sahip olan 1,4-Dioksan molekülü (bundan sonra D olarak kısaltılmıştır) sıvı ve gaz fazda şekil 4,4'te verildiği gibi sandalye (iskemle) konformasyonuna sahiptir [36]. D molekülü bu konformasyonda C_{2h} nokta grubuna aittir [37]. Bu nokta grubunun karakter tablosu çizelge 4,2'de verilmektedir [26].



Şekil 4.4 1,4-Dioksan molekülü.

Çizelge 4.2 C_{2h} nokta grubunun grup tablosu [26].

C_{2h}	E	C_2	i	σ_h		
A_g	1	1	1	1	R_z	x^2, y^2, z^2, xy
B_g	1	-1	1	-1	R_x, R_y	xz, yz
A_u	1	1	-1	-1	z	
B_u	1	-1	-1	1	x, y	

On dört atomdan meydana gelen D molekülü $3N-6$ 'dan otuz altı titreşim moduna sahiptir. Titreşim modlarının simetri türlerine dağılımı $10A_g, 8B_g, 9A_u$ ve $9B_u$ şeklindedir. Bu titreşim modlarından $9A_u$ ve $9B_u$ IR aktif, $10A_g$ ve $8B_g$ ise R aktiftir. D molekülü için karşılıklı dışlama kuralı geçerlidir. Sıvı D molekülüne ait simetri türleri ve titreşim modları çizelge 4,3'te verilmektedir.

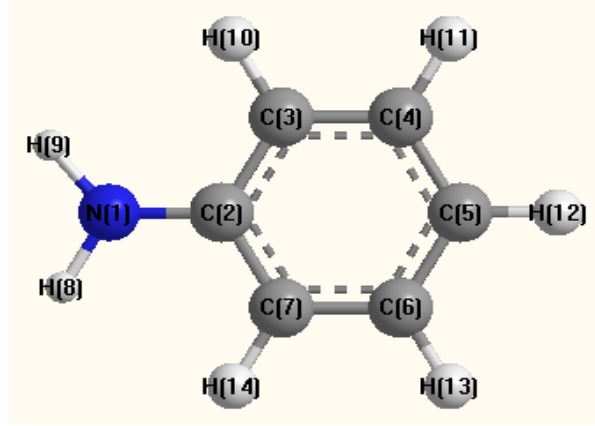
Çizelge 4.3 1,4-Dioksan molekülünün simetri türleri ve titreşim modları [37].

Simetri Türü	Titreşim Sırası	Simetri Türü	Titreşim Sırası	Titreşim Modu
A _u (IR)	v ₁₁	A _g (R)	v ₁	CH ₂ -gerilme
	v ₁₂		v ₂	CH ₂ -gerilme
	v ₁₃		v ₃	CH ₂ - makaslama
	v ₁₄		v ₄	CH ₂ - dalgalanma
	v ₁₅		v ₅	CH ₂ - kıvrırma
	v ₁₆		v ₆	Halka gerilmesi
	v ₁₇		v ₇	CH ₂ - sallanma
	v ₁₈		v ₈	Halka gerilmesi
	v ₁₉		v ₉	Halka bükülmesi
			v ₁₀	Halka bükülmesi
B _u (IR)	v ₂₈	B _g (R)	v ₂₀	CH ₂ - gerilme
	v ₂₉		v ₂₁	CH ₂ - gerilme
	v ₃₀		v ₂₂	CH ₂ - makaslama
	v ₃₁		v ₂₃	CH ₂ - dalgalanma
	v ₃₂		v ₂₄	CH ₂ - dalgalanma
	v ₃₃		v ₂₅	CH ₂ - kıvrırma
	v ₃₄		v ₂₆	Halka gerilmesi
	v ₃₅		v ₂₇	CH ₂ - sallanma
	v ₃₆			Halka bükülmesi

4.4 Anilin Molekülünün Temel Titreşimleri ve Simetri Türleri

C₆H₇N molekül formülüne sahip olan Anilin molekülünü (bundan sonra An olarak kısaltılmıştır) C₆H₅(NH₂) şeklinde göstermek daha doğru olur. Çünkü molekülün sıvı veya gaz fazda düzlemsel olup olmaması NH₂ grubunun konumuna bağlıdır. Şekil 4,5'te görülen An

molekölü düzlemsel veya düzlemsel olmayan modelde bulunabilir [38]. Molekül düzlemsel modelde C_{2v} , düzlemsel olmayan modelde ise C_s nokta grubuna aittir. Bu nokta gruplarının karakter tabloları çizelge 4,4'te verilmektedir [26].



Şekil 4.5 Anilin molekülü.

Çizelge 4.4 C_s ve C_{2v} nokta gruplarının grup tabloları [26].

C_s	E	σ_h			C_{2v}	E	C_2	σ	σ'		
A'	1	1	x, y, R_z	x^2, y^2, z^2, xy	A ₁	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A''	1	-1	z, R_x, R_y	yz, xz	A ₂	1	1	-1	-1	R_z	xy
					B ₁	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
					B ₂	1	-1	-1	1	y, R_x	yz

An molekölü için düzlemsel olmayan ve C_s nokta grubuna ait olan model kabul edilmektedir [39]. On dört atomdan meydana gelen An molekölü $3N-6$ 'dan otuz altı titreşim moduna sahiptir. Bu modelde titreşim modlarının simetri türleri $20A'$ ve $16A''$ şeklindedir ve tüm titreşimler IR ve R aktiftir. Fakat, R spektrumunda $20A'$ titreşim modu polarizeyken, $16A''$ titreşim modu polarize değildir. Bunun nedeni fenil ve NH_2 grupları arasında meydana gelen zayıf çiftlenimdir. Bu nedenle, bu titreşim modları için C_{2v} modelindeki kurallardan yararlanılır ve fenil titreşimleri daha rahat incelenir [38]. C_{2v} modelinde titreşim modlarının simetri türlerine dağılımı $13A_1$, $4A_2$, $12B_1$ ve $7B_2$ şeklindedir. Bu titreşim modlarından $13A_1$, $12B_1$ ve

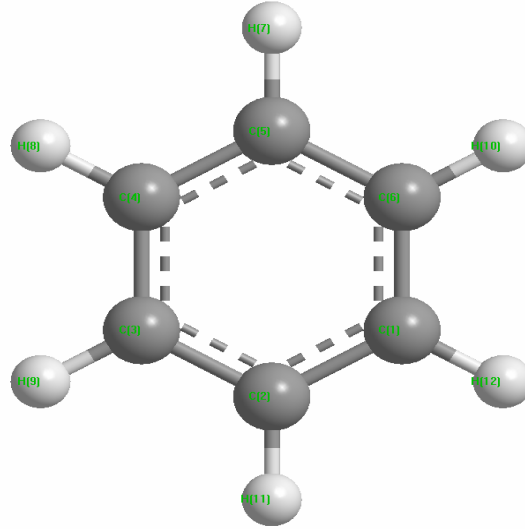
$7B_2$ hem IR hem de R aktif, $4A_2$ ise sadece R aktiftir. C_s modeline göre sıvı An molekülünün simetri türleri ve titreşim modları çizelge 4,5'te verilmektedir [38].

Çizelge 4.5 Anilin molekülünün simetri türleri ve titreşim modları [38].

Titreşim Modu	Simetri Türü	Titreşim Modu	Simetri Türü
NH ₂ - gerilme	A'(IR-R)	Kombinasyon ve üst-ton	A'(R)
Kombinasyon ve üst-ton		Kombinasyon ve üst-ton	
CH-gerilme		Kombinasyon ve üst-ton	
CH- gerilme		Kombinasyon ve üst-ton	
CH-gerilme		CH- düzlem dışı bükülme	
NH ₂ - bükülme		Düzlem dışı X-sensitif	
Halka gerilmesi		CH- gerilme	A'(IR)
Halka gerilmesi		Kombinasyon ve üst-ton	
Kombinasyon ve üst-ton		Halka gerilmesi	
Kombinasyon ve üst-ton		Kombinasyon ve üst-ton	
X-sensitif		Halka gerilmesi	
CH- düzlem içi bükülme		CH- düzlem içi bükülme	
Halka breathing		Kombinasyon ve üst-ton	
CH- düzlem dışı bükülme		NH ₂ - kıvrırma	
CH- düzlem dışı bükülme		CH- düzlem dışı bükülme	
X-sensitif		NH ₂ - gerilme	A"(IR-R)
Düzlem dışı halka def.		CH- gerilme	
NH ₂ - dalgalanma		Halka gerilmesi	
Düzlem içi X-duyarlı		CH- düzlem içi bükülme	
Kombinasyon ve üst-ton	A'(R)	CH- düzlem içi bükülme	
Kombinasyon ve üst-ton		CH- düzlem içi bükülme	
Düzlem dışı X-duyarlı		CH- düzlem dışı bükülme	
Düzlem içi halka def.	A"(R)	Düzlem içi halka def.	

4.5 Benzen Molekülünün Temel Titreşimleri ve Simetri Türleri

Benzen molekülü (bundan sonra Bz olarak kısaltılmıştır.) 12 atomu bulunan düzgün altıgen yapıya sahip düzlemsel bir moleküldür (Şekil 4.6). Hidrojen ile karbon atomları aynı düzlem içerisinde kabul edildiğinde nokta grubu D_{6h} olur. Bu nokta grubuna ait karakter tablosu Çizelge 4.6'da verilmiştir. Öteleme ve dönme hareketleri çıkarıldığında molekülün toplam $(3 \times 12 - 6) = 30$ tane temel titreşim modu vardır. Bir moleküle ait temel titreşim modların hangi simetri türlerine ait olduklarını ve bu molekülün IR ve R aktif olup olmadığını, gözlenip gözlenemeyeceğini grup teorisi yardımı ile karakter tabloları kullanılarak elde edilebilir.



Şekil 4.6 Benzen molekülü.

Çizelge 4.6 D_{6h} nokta grubunun grup tablosu.

D_{6h}	E	$2C_6$	$3C_3$	C_2	$3C_2'$	$3C_2''$	I	$2S_3$	$2S_6$	σ_h	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$
$\Gamma_{\text{tüt}}$	36	0	0	0	-4	0	0	0	0	12	0	4
$\Gamma_v(\text{C-C})$	6	0	0	0	0	2	0	0	0	6	2	0
$\Gamma_v(\text{C-H})$	6	0	0	0	0	2	0	0	0	6	2	0
r_u	18	0	0	0	2	0	0	0	0	18	0	2

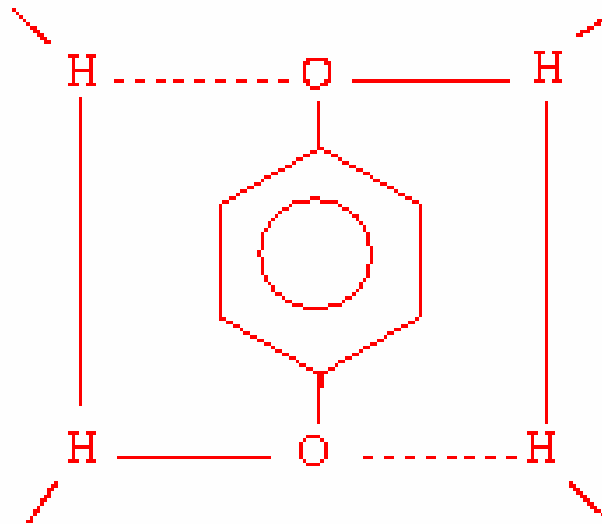
Bz molekülünün 30 temel modunun simetri türlerine göre dağılımları, $2A_{1g}$ (R), A_{2g} , E_{1g} (R), $4E_{2g}$ (R), A_{2u} (IR), $2B_{1u}$, $2B_{2u}$, $3E_{1u}$ (IR), $2E_{2u}$ şeklinde olduğu görülebilir [40]. 20 titreşiminden 10 tanesi ikili dejenere, 10'u dejenere olmayan titreşimlerdir. $2A_{1g}$, A_{2g} , $4E_{2g}$, $2B_{1u}$, $2E_{2u}$, $3E_{1u}$ simetri türleri düzlem içi ve $2B_{2g}$, E_{1g} , A_{2u} , $2E_{2u}$ simetri türleri ise, düzlem dışı titreşim hareketleridir. Bu titreşimlerden dört tanesi IR aktif olup, bunlar A_{2u} simetri türünde C-H düzlem dışı titreşim modu ve E_{1u} simetri türünde C-H, C-C gerilme ve C-H düzlem içi bükülme titreşim modları olarak verilebilir. A_{1g} , E_{1g} ve E_{2g} ise R aktif titreşim türlerine ayrılmışlardır. Hem IR hem de R'da aktif olan 11 titreşim bandının gözlenmesi gereklidir [41].

Bz molekülünün kristal içerisinde simetrisi değişebileceğinden aktif olmayan bandlar aktif duruma gelebilir ve IR spektrumunda gözlenen band sayısı da değişim gösterebilir [40].

5. KONAK-KONUK BİLEŞİKLERİ (KLATRATLAR)

Konak-konuk bileşikler biri konak, diğeri konuk olmak üzere iki bileşenli moleküler yapılardır. Bu bileşikler kafes şeklinde bir yapıya sahip olduklarından Latince "Clathratus" kelimesinden alınan "klatrat" adını almışlardır [1]. Konak olarak adlandırılan ana örgü yapıda oluşan farklı boyut ve şekillerdeki boşluklara ikinci bileşen olan konuk moleküller değişik oranlarda girebilirler. Konak-konuk bileşikler düzgün kristal yapıya sahip bileşiklerdir. Kristallografik veriler konak örgü ile konuk moleküller arasında kimyasal bir bağ olmadığını gösterir. Dolayısıyla konuk moleküller sözü edilen bu boşlukları doldurabildikleri gibi yapıyı terk de edebilirler. Konuk moleküller ısıtma, ezme ve vakum gibi işlemler sonucunda yapıdan ayrılabilirler [2].

Kükürt dioksitli hidrokinon konak-konuk bileşiği, $3C_6H_4(OH)_2 \cdot SO_2$, bilinen ilk konak-konuk bileşiktir [3]. Hidrokinon moleküllerinin hidrojen bağları ile birbirine bağlanıp ve bunların birbiri içinden geçirilmesiyle üç boyutlu aynı yapı ve aynı özellikte iki kristal örgü meydana gelir. Konuk molekül olan SO_2 molekülleri iki kristal örgü arasında oluşan boşluklara yerleşmektedir. Şekil 5,1'de hidrokinon molekülünün yapısı görülmektedir. Daha sonraları dianinli konak-konuk bileşikler, konak-konuk bileşikli hidratlar ve Hofmann tipi konak-konuk bileşikler elde edilmişlerdir.

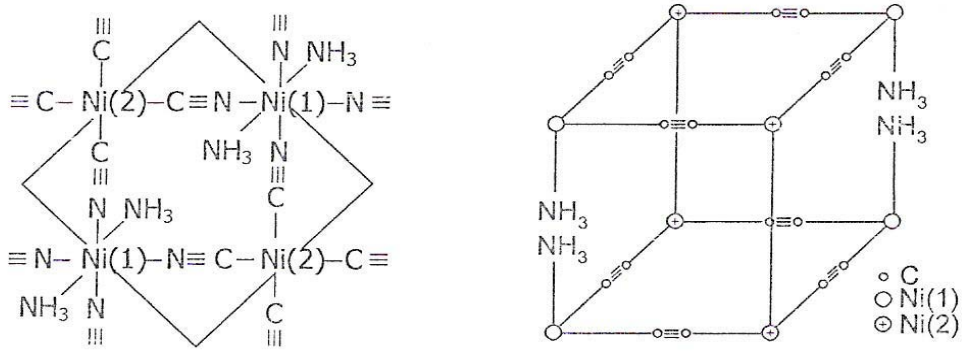


Şekil 5.1 Hidrokinon bileşiğinin yapısal şekli.

Hofmann ve Küspert tarafından 1897'de amonyaklı nikel siyanür çözeltisine benzen ilavesi ile elde edilen çökelek Hofmann tipi konak-konuk bileşiklere başlangıç oluşturmuştur[6].

Kimyasal formülü $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ olarak verilen bu çökeleğin konak-konuk yapıda oluştuğu ise 1949'da Powell ve Rayner tarafından açıklanmıştır [1]. Aynı araştırmacılar 1952'de tek kristal X-ışınları kırınım çalışması sonucunda bu yapının kesin geometrisini bulmuşlar ve birim hücre formülünü tetragonal yapıda $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ olarak vermişlerdir [7].

Bu yapıda $\text{Ni}(\text{NH}_3)^{+2}$ kationlarının paramanyetik Ni atomları $\text{Ni}(\text{CN})_4^{-2}$ anyonları ile bir araya gelerek düzlemsel $[\text{Ni}-\text{Ni}(\text{CN})_4]_{\infty}$ polimerik tabakalarını oluşturmaktadır. Diamanyetik Ni atomları siyanür grubunun dört karbon atomuna kare düzlem düzende bağlıdır. Paramanyetik Ni atomları ise siyanür grubunun dört azotu ve iki amonyak molekülünün iki azotu ile oktahedral düzende çevrilidir (şekil 5,2). $[\text{Ni}-\text{Ni}(\text{CN})_4]_{\infty}$ tabakasına bağlı amonyak molekülü bir sonraki tabakaya ait amonyak molekülünün hemen altında bulunduğundan yapıda içine benzen moleküllerinin girebileceği büyüklükte yaklaşık dikdörtgenler prizması şeklinde boşluklar meydana gelir [7, 8].



Şekil 5.2 Hofmann-tipi benzen konak-konuk bileşiklerinin kristal yapısı [7].

Bu çalışmalardan sonra kapalı formülü Hofmann-tipi konak-konuk bileşiklere benzeyen pek çok bileşik üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Genel formülü $M(L)M'(\text{CN})_4 \cdot nG$ olarak verilen Hofmann tipi konak-konuk bileşiklerinde, M: oktahedral düzende çevrili iki değerlikli geçiş metalleri (Ni, Mn, Fe, Zn, Co, Cu veya Cd), M': kare düzlem düzende iki değerlikli Ni, Pt, Pd, L: bir tane çift dişli (iki donör atomlu) ya da iki tane tek dişli (tek donör atomlu) ligand molekülünü, G: konuk molekülünü (genellikle anilin, piro, benzen, benzen türevleri, naftalin, su, aseton, dioksan gibi) ve n ise konuk molekül sayısını göstermektedir.

Birim hücrenin c boyutu yani komşu tabakalar arasındaki yapısal boşluklar konuk molekülün büyüklüğüne bağlıdır. Genel olarak anilin konak-konuk bileşiği en büyük c'yi, pirol konak-konuk bileşiği ise en küçük c'yi verir. Bunlarla ilgili çizelge 5,1'de bazı örnekler verilmiştir [8]. Tabakalardan ligand çıkması ve M ile M' metalleri arasındaki çift dişli CN⁻ köprüsünün uzunluk sınırlaması yüzünden halojen, alkil, azot gibi büyük hacimli süstitüentlere sahip beş veya altı üyeli aromatik moleküller Hofmann tipi konaklarda hapsedilemeyebilir. Bugüne kadar en büyük konak olan Cd(NH₃)₂Pd(CN)₄ konuk olarak florobenzeni yapıya hapsedebilmiştir. Hofmann-tipi konak-konuk bileşikler konuk molekülleri er ya da geç serbest bıraktıklarından çevre koşullarında genellikle kararsızdırlar. M = Zn konaklar ise oldukça kararsızdırlar. Konuk moleküller gibi ligandlar da konak-konuk bileşiklerinden ayrılma eğilimindedirler. Bundan dolayı genellikle M = Cd konaklar tercih edilirler.

Çizelge 5.1 Hofmann tipi konakların c boyutu ve yapısal boşluğu (Å) [42].

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	-	-	8,38	8,65
Cd(en) ₂ Ni(CN) ₄	7,861	7,90	8,056	9,33

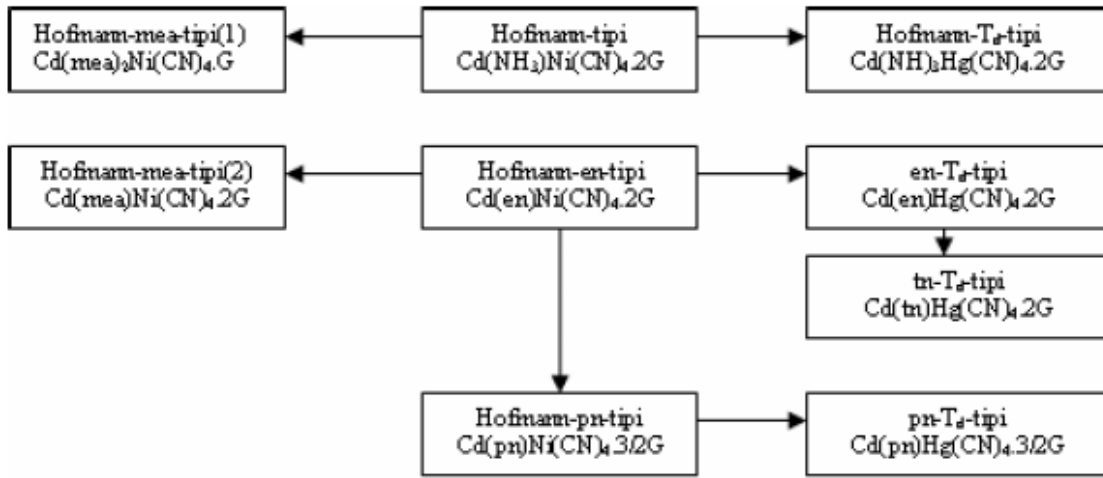
5.1 Hofmann Tipine Benzer Konak-Konuk Bileşikleri

M(L)M'(CN)₄.nG genel formülüne sahip Hofmann tipi konak-konuk bileşiklerin yapısal özellikleri üzerine kurulmuş benzer konak-konuk bileşiklerin çeşitli serileri, konak kısımların uygun yer değişimi ile elde edilmiştir. Burada M: oktahedral düzende çevrili iki değerlikli geçiş metallerini (Ni, Mn, Fe, Zn, Co, Cu veya Cd), M': kare düzlem düzende iki değerlikli Ni, Pt, Pd ve tetrahedral düzende Cd, Hg veya Zn olmak üzere geçiş metallerini, L: bir tane çift dişli (iki donör atomlu) ya da iki tane tek dişli (tek donör atomlu) ligand molekülünü, G: konuk molekülünü (genellikle anilin, pirol, benzen, benzen türevleri, naftalin, su, aseton, dioksan gibi) ve n ise konuk molekül sayısını göstermektedir. Konuk moleküllerin sayısı (n) yapının çoğunluğunda oluşan ligandların çokluğuna bağlı olarak 2'den 1'e 3/2 adımlarla kademeli olarak değişir. Hofmann tipine benzer birçok konak-konuk bileşiği türetilmiştir. Hofmann tipi konaklardan türetilmiş konakların hepsi oktahedral düzende çevrili M = Cd atomu ile sınırlandırılarak bu konak yapıları içeren konak-konuk bileşikler model yapılarıyla birlikte çizelge 5,2'de gösterilmiştir [43].

Konak yapı modelleri aşağıda gösterildiği gibi üç gruba ayrılır [43].

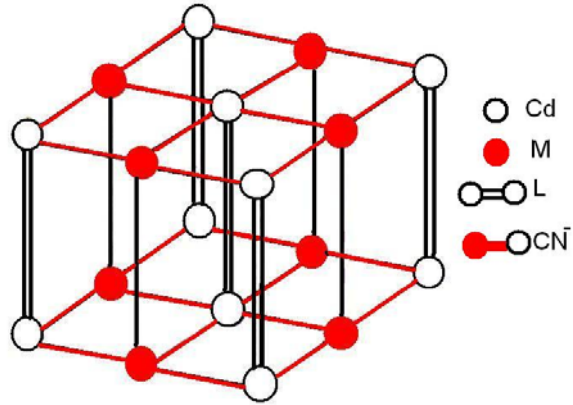
- a. Hofmann-tipi, Hofmann-en-tipi ve Hofmann-mea-tipi
- b. Hofmann-T_d-tipi ve en-T_d-tipi
- c. Hofmann-pn tipi

Çizelge 5.2 Hofmann-tipine benzer konak-konuk bileşiklerin türetilmesi.

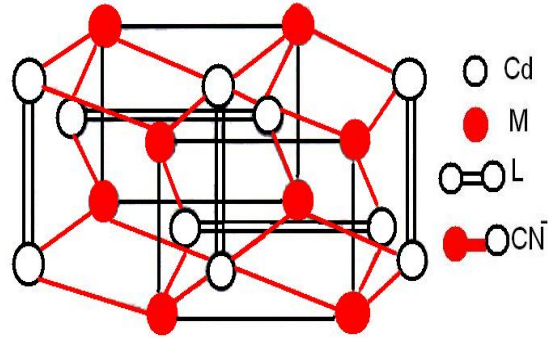


Hofmann-tipine benzer konak-konuk bileşiklerini türetmek için üç kural vardır:

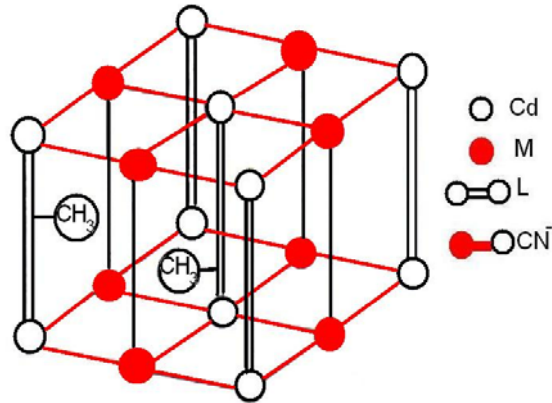
1. Bir NH₃ ligand yerine en (etilendiamin), tn (trimetilendiamin), pn (propilendiamin) ya da mea (monoetanolamin) gibi bir çift dişli ligand kullanmak,
2. Kare düzlemsel tetraşyanometalat yerine Cd(CN)₄ ya da Hg(CN)₄ gibi tetrahedral tetraşyanometalat kullanmak,
3. NH₃ ligand yerine süstitüe edilmiş olan mea gibi bir amin kullanmak gerekir. Ancak burada mea'nın çift dişli ligand ya da tek dişli ligand gibi davranış gösterdiğine dikkat edilmelidir. Hofmann-tipine benzer konak-konuk bileşiklerin yapısal şekilleri ise şekil 5,3'te gösterilmiştir [42].



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



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

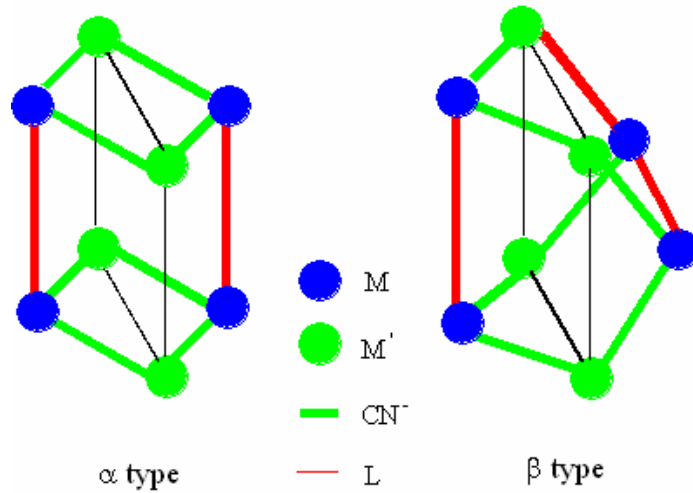


c) Hofmann-pn-tipi konak-konuk bileşikleri

Şekil 5.3 Hofmann-tipine benzer konak-konuk bileşiklerinin yapısı; boş daire altı koordinasyonlu Cd(M), dolu daire kare düzlemsel ya da tetrahedral Hg(M'), boş kolon çift ligand ya da çift dişli bir ligand; kalın çizgi CN – köprüsü [42].

5.2 Hofmann-T_d-Tipi Konak-Konuk Bileşikleri

Tetrahedral $M'(CN)^{-2}$ ($M' = Zn, Cd$ ya da Hg) anyonlarına azot uçlarından bağlanan Cd metali değişik şelat ve ligand molekülleri ile $Cd(L)M'(CN)_{4.n}G$ konak-konuk bileşiklerini oluşturur [42]. Bu tür konak-konuk bileşiklerinin tek kristal X-ışınları toz kırınım çalışmaları sonucunda bu bileşiklerin içerisinde iki türlü boşluğun olduğu gözlenmiştir [10]. Bu boşluklardan biri Hofmann-tipi konak yapı ile benzer olan dikdörtgenler prizması şeklindeki α -boşluğu, diğer boşluk ise α -boşluğunun ayna düzleminde boşluğun yarısının kendi eksenini etrafında 90° döndürülmesi ile elde edilen β -boşluğudur (şekil 5,4). β -boşluğu hacminin oldukça kararsız C_6H_7 radikali oluşumunda etkili olduğu görülmüştür. Ancak Hofmann-tipi konak-konuk bileşiklerinin radikal oluşturmadıkları ESR (Elektron Spin Rezonans) çalışmaları sonucunda doğrulanmıştır [5].



Şekil 5.4 Hofmann-tipi kafes yapısındaki α -tipi boşluk ve T_d-tipi kafes yapısındaki β -tipi boşluk

Hofmann-T_d-tipi konak yapıların Hofmann-tipi konak yapılara nispeten oldukça kararlı bir yapıya sahip oldukları ve bu yüzden konuk moleküllerin yapısında çok daha uzun bir süre hapsedilebildiği ve konuk molekülleri yapıdan uzaklaştırmak için uygulanan vakum, ezme, ısıtma gibi işlemlerle dahi konuk moleküllerin yapıdan kolay kolay ayrılmadığı gözlenmiştir [5,44]. Hofmann-T_d-tipi konak-konuk bileşikler ile yapılan çalışmaların birçoğunda N-donör atomlu ligand moleküller kullanılmıştır. Hofmann-T_d-tipi konak-konuk bileşiklerinin kristal yapısı şekil 5,3(b)'de gösterilmiştir.

5.3 Hofmann-en-Tipi Konak-Konuk Bileşikleri

Bir çift NH_3 ligand molekülü yerine çift dişli etilendiamin (en) yerleştirilmesi ile Hofmann-en-tipi konak-konuk bileşikleri elde edilir. Sahip oldukları c boyutları $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{G}$ 'nin c boyutuna göre oldukça küçük sayılır. Dolayısıyla Hofmann-en-tipi konak yapı konuk molekül olarak kullanılan anilin molekülünü yapısında hapsedemeyebilir. X-ışını toz kırınım çalışmaları benzen ve pirol konuk molekülleri için yapılmış ve sonuçta $\text{Cd}(\text{en})\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ 'nin kristal yapısının tetragonal ve dikdörtgene benzer bir boşluğunun olduğu gözlenmiştir.

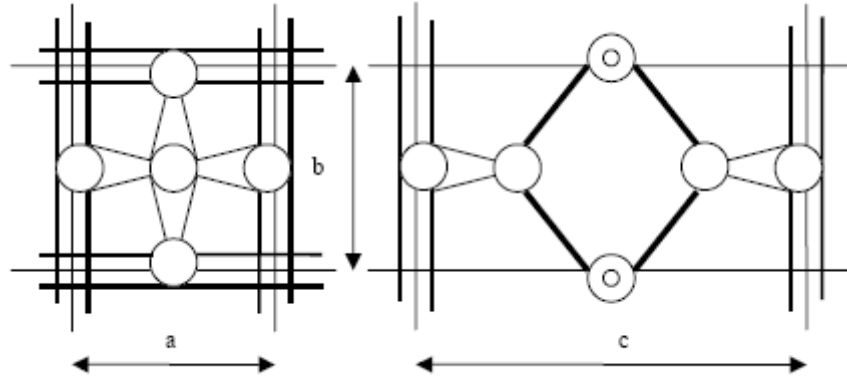
Hofmann-en-tipi konak-konuk bileşikleri kararsız bir yapıya sahiptirler ve çevre koşullarında kullanılan konuk molekülleri serbest bırakarak ayrışım gösterirler. Kristal yapısı şekil 5,3 (a)'da gösterilmiştir.

5.4 Hofmann-en- T_d -Tipi ve $\text{tn-}T_d$ -Tipi Konak-Konuk Bileşikleri

Hofmann-en- T_d -tipi ile $\text{tn-}T_d$ -tipi konak yapılar, Hofmann- T_d -tipi konak bir yapıda bir çift NH_3 ligand molekülü yerine (en) ve (tn) ligand moleküllerinin kullanılması ile elde edilirler. Bir çift dişli (en) ve (tn) ligand moleküller genel olarak tetrahedral yapıların oluşturulduğu üç boyutlu yapıları sağlamlaştırırlar.

Genel olarak $\text{Cd}(\text{en})\text{Cd}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ genel formülü ile temsil edilirler. Şekil 5,5'te bileşiklerin yapısal şekilleri gösterilmektedir. Bu yapılar tetragonal bir sistemde kristalleşirler [45].

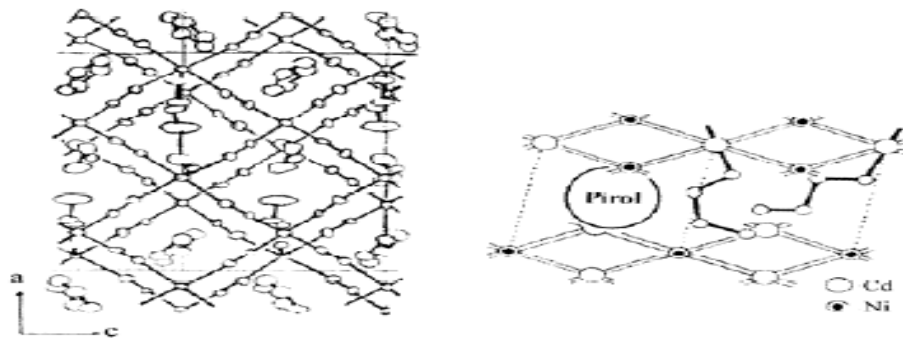
Hofmann-en- T_d -tipi ve $\text{tn-}T_d$ -tipi konak yapılar, Hofmann-tipi ve Hofmann-en tipi konak yapılardan oldukça kuvvetlidirler. Tetrahedral Hofmann- T_d -tipi, $\text{tn-}T_d$ -tipi ve en- T_d -tipi konak yapılar sıvı azot sıcaklığında γ -ışınması yardımı ile hapsedilmiş benzen moleküllerinden türetilmiş C_6H_7 temel maddelerini stabil hale getirerek kararlı olmasını sağlarlar. Tetrahedral yapı C_6H_7 temel maddeleri için iyi bir depo yeri olarak düşünülür. Ancak aydınlatılmış saf benzen ya da organik benzen çözeltileri içinde termal olarak kararsız bir yapıya sahiptirler. Aşağıdaki şekilde görüleceği gibi, boş daire altı koordinasyonlu Cd; gölgeli daire tetrahedral Cd; ince çizgi en köprüsü; koyu çizgi CN- köprüsüdür.



Şekil 5.5. $\text{Cd(en)Cd(CN)}_4.2\text{C}_6\text{H}_6$ tetragonal birim hücresinin yapısal modelinin a-ekseni ve c-ekseni boyunca izdüşümleri [42].

5.5 Hofmann-mea-Tipi (1) ve mea-Tipi (2) Konak-Konuk Bileşikleri

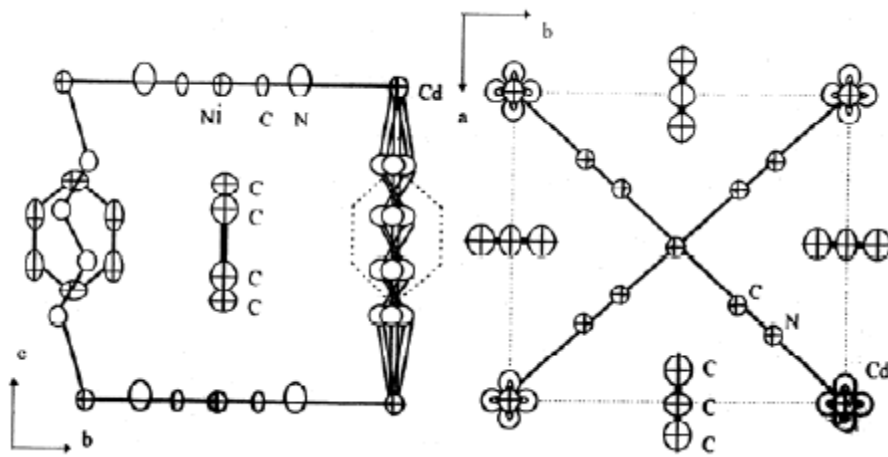
En-tipi konak-konuk bileşiklerinde N-C-C-N zincir yapısına uyan N-C-C-O iskelet zincirine sahip olduğundan dolayı Hofmann-en-tipine benzer bir yapı incelenmiştir. Bunun yanında pirol konak-konuk bileşiği, $\text{Cd(mea)}_2\text{Ni(CN)}_4.C_4\text{H}_5\text{N}$ yapısını sağlayan analitik sonuçlar elde edilmiştir. Burada $\text{Cd(mea)}_2\text{Ni(CN)}_4.C_4\text{H}_5\text{N}$ bileşiği, yapısı değiştirilmiş bir Hofmann-tipi konak-konuk bileşiği gibi görülebilir. Cd metali, NH_3 -azotu gibi Hofmann-tipine benzer trans durumundaki iki tane mea-azotu ile çevrilidir. Şekil 5,3(a)'da $\text{Cd(mea)}_2\text{Ni(CN)}_4.C_4\text{H}_5\text{N}$ 'ün yapısal şekli gösterilmiştir. İki (mea) molekülü eşit değildir. Konuk molekül olan pirol molekülü yerini bir boşluğu işgal eden (mea) çiftleri arasında hidrojen bağları olabilir.



Şekil 5.6 $\text{Cd(mea)}_2\text{Ni(CN)}_4.C_4\text{H}_5\text{N}$ 'nin yapısı (a) b-ekseni boyunca görüntü, (b) $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ ile mea molekülleri tarafından işgal edilmiş boşlukların bir örnek modeli [42].

Şekil 5,6'da görüldüğü gibi bir boşluk bir pirol molekülü tarafından diğer boşluk ise (mea) moleküllerinin iki tane hidroksil etil grubu ile çevrelenmiştir. (mea) moleküllerinden birisi her bir boşluğu bölen b-ekseni boyunca bir sütun şeklinde davranmaktadır. Diğer bir (mea) molekülünün iskelet zinciri boşluk içerisinde bir yılan gibi kıvrılır. Konak yapının bu durumu kristal yapıyı sağlam tutmak için pirol molekülü ile hidroksil etil grupları arasındaki hacim dengesizliğini iptal eder. Tiyofen konak-konuk bileşiği, başlangıçta belirlenmiş bir uzay grubunun farklı olmasına rağmen pirol konak-konuk bileşiği ile aynıdır. Fakat benzen konak-konuk bileşiği pirol ile tiyofen konak-konuk bileşiklerinden çok farklıdır, sadece birim hücre boyutlarında Hofmann-en-tipi benzen yapısına benzer. Bunun yapısı da şekil 5,7'de gösterildiği gibi Hofmann-en-tipi benzen konak-konuk bileşiğine benzer. (mea) molekülünün Hofmann-me-a-tipi (1) pirol ve tiyofen konak-konuk bileşiklerindeki gibi tek dişli ligand olarak ve Hofmann me-a- tipi (2) benzen konak-konuk bileşiklerindeki çift dişli ligand olarak iki farklı davranışı konuk molekülün büyüklüğüne bağlıdır. Bir ligand molekül olarak (mea)'nın tek dişli davranışı çift dişli ligand molekül olmayı tercih edecekmiş gibi görünür. Bunun iki nedeni vardır:

1. (mea)'nın oksijen ucu ile bağlantı kenarı olarak azot ucundan çok az aktif durumdadır.
2. Benzen konak-konuk bileşiği o kadar kararsız bir durumdadır ki kristalleri yalnızca 4-5°C deki bir sıcaklıkta hazırlanır.



Şekil 5.7 $\text{Cd}(\text{mea})_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ konak-konuk bileşiğinin yapısı [42].

5.6 Hofmann-pn-tipi ve pn-T_d-tipi Konak-Konuk Bileşikleri

Amino ligand moleküllerdeki büyük hacme sahip olan sübsititüentler bir konuk molekül yerine konak yapı içerisinde bulunan bir boşluğu işgal ederler. Diamin ligandının büyüklüğü kontrol edilerek Cd(diam)M'(CN)₄.nG için n = 3/2 ile pn-tipi serisi ve n = 1 ile de mea-tipi serisi elde edilmiştir. Genel formülde diam, bir tane diamini, çift dişli bir diamini, bir monoetanolamini (mea) ya da iki tane tek dişli monoetanolamini (mea) gösterir. M'(CN)₄ kare düzlemsel ya da tetrasiyanometalat (II)'yi ifade eder. G ise burada küçük bir aromatik konuk molekülü temsil eder. Konuk moleküllerin sayısı n, yapının çoğunluğunda meydana gelen diamin ligandların çokluğuna bağlı olarak 2'den 1'e 3/2 kadarlık adımlarla aşamalı olarak değişim gösterir.

Hofmann-en-tipi ve en-T_d-tipi konak-konuk bileşiklerindeki (en) yerine (pn) kullanılarak Cd(pn)M'(CN)₄.3/2G yapısına sahip (pn) tipi ve pn-T_d-tipi konak-konuk bileşikleri elde edilebilir. Burada konak yapı içerisinde bulunan dört boşluktan birisi iki tane metil grubu tarafından işgal edildiği için konuk molekül sayısı 3/2 olur. İki metil grubu konuk molekül yerine alınan iki tane (pn) molekülüne aittir. (pn) ligand molekülü için atomik parametreler belirlenememiştir. pn-T_d-tipi konak-konuk için en-T_d-tipi konak-konuk bileşiğe benzediğini, ancak yapıdaki dört boşluktan bir tanesinin bir çift pn-metil grubu tarafından keyfi olarak işgal edilmiş olduğu düşünülebilir. Şekil 5,3 (c)'de pn-tipi konak-konuk bileşiğinin yapısı gösterilmiştir.

6. DENEYSEL ÇALIŞMA

Bu bölümde başlangıç maddelerinin ve konak-konuk bileşiklerin elde edilmesi, kullanılan cihazlar ve teknikler, elde edilen maddelerin kimyasal analizler ve spektrumları ile ilgili bilgiler verilmektedir.

6.1 Başlangıç Maddelerinin ve Hofmann-T_d-tipi Konak-Konuk Bileşiklerin Elde Edilmesi

Bu çalışmada genel formülü Ni(BZN)M(CN)₄.2G; (M = Zn, Cd; G = D, An, Bz) olan Hofmann-T_d-tipi konak-konuk bileşikleri kimyasal yollardan elde edildi. Konak-konuk bileşiklerin elde edilmesinde başlangıç maddeleri olan K₂[Cd(CN)₄], K₂[Zn(CN)₄] ve NiCl₂.6H₂O bileşiklerinden yararlanılmıştır.

6.1.1 Ni-BZN-Zn bileşiğinin elde edilmesi

1 mmol K₂[Zn(CN)₄].4H₂O bileşiğinin saf suda manyetik karıştırıcı ile 4-5 dakika karıştırıp çözünmesini sağladık. Karıştırmaya devam edilirken karışımın üzerine 1 mmol BZN ilave edilip 4-5 dakika karıştırıldı. Karışıma 1 mmol NiCl₂.6H₂O bileşiği saf suda çözdürdükten sonra karışıma damla damla ilave edilip 3-4 dakika hızlı karıştırıldı. Karışım normal devirde 5 gün karıştırıldı. Karışım süzülüp 3 defa saf su ile yıkanıp, 1 defa etilalkol ile yıkandı.

6.1.2 Ni-BZN-Zn-2D konak-konuk bileşiğinin elde edilmesi

İlk olarak 1 mmol K₂[Zn(CN)₄]'ün ve 1 mmol BZN'nin saf sudaki çözeltileri hazırlandı. K₂[Zn(CN)₄]'ün çözeltisi manyetik karıştırıcıda karıştırırken içine 1 mmol BZN çözeltisi damla damla eklendi. Bu karışım hızlı bir şekilde yaklaşık beş dakika karıştırıldı. Karıştırma işlemi devam ederken 6 mmol D konuk molekül karışıma eklendi. Daha sonra 1 mmol NiCl₂.6H₂O ün saf sudaki çözeltisi hazırlandı. Bu çözelti karışıma damla damla ilave edildi. Tüm karışım yedi gün karıştırılmaya devam edildi. Elde edilen Ni(BZN)Zn(CN)₄.2D konak-konuk bileşiği süzülüp; üç defa saf su, iki defa etanol ve bir defa da metil alkol ile yıkanıp açık havada yarım gün kurumaya bırakıldı. Sonra içinde konuk D molekül buharı bulunan desikatör içine yerleştirildi.

6.1.3 Ni-BZN-Zn-2An konak-konuk bileşiğinin elde edilmesi

İlk olarak 1 mmol K₂[Zn(CN)₄]'ün ve 1 mmol BZN'nin saf sudaki çözeltileri hazırlandı. K₂[Zn(CN)₄]'ün çözeltisi manyetik karıştırıcıda karıştırırken içine 1 mmol BZN çözeltisi damla damla eklendi. Bu karışım hızlı bir şekilde yaklaşık beş dakika karıştırıldı. Karıştırma işlemi devam ederken 6 mmol An konuk molekül karışıma eklendi. Daha sonra 1 mmol NiCl₂.6H₂O ün

saf sudaki çözeltisi hazırlandı. Bu çözelti karışıma damla damla ilave edildi. Tüm karışım yedi gün karıştırılmaya devam edildi. Elde edilen Ni(BZN)Zn(CN)₄.2An konak-konuk bileşiği süzülüp; üç defa saf su, iki defa etanol ve bir defa da metil alkol ile yıkanıp açık havada yarım gün kurumaya bırakıldı. Sonra içinde konuk An molekül buharı bulunan desikatör içine yerleştirildi.

6.1.4 Ni-BZN-Cd bileşiğinin elde edilmesi

1 mmol K₂[Cd(CN)₄].4H₂O bileşiğinin saf suda manyetik karıştırıcı ile 4-5 dakika karıştırıp çözünmesini sağladık. Karıştırmaya devam edilirken karışımın üzerine 1 mmol BZN ilave edilip 4-5 dakika karıştırıldı. Karışıma 1 mmol NiCl₂.6H₂O bileşiği saf suda çözdürdükten sonra karışıma damla damla ilave edilip 3-4 dakika hızlı karıştırıldı. Karışım normal devirde 5 gün karıştırıldı. Karışım süzülüp 3 defa saf su ile yıkanıp, 1 defa etilalkol ile yıkandı.

6.1.5 Ni-BZN-Cd-2D konak-konuk bileşiğinin elde edilmesi

İlk olarak 1 mmol K₂[Cd(CN)₄]'ün ve 1 mmol BZN'nin saf sudaki çözeltileri hazırlandı. K₂[Cd(CN)₄]'ün çözeltisi manyetik karıştırıcıda karıştırırken içine 1 mmol BZN çözeltisi damla damla eklendi. Bu karışım hızlı bir şekilde yaklaşık beş dakika karıştırıldı. Karıştırma işlemi devam ederken 6 mmol D konuk molekül karışıma eklendi. Daha sonra 1 mmol NiCl₂.6H₂O ün saf sudaki çözeltisi hazırlandı. Bu çözelti karışıma damla damla ilave edildi. Tüm karışım yedi gün karıştırılmaya devam edildi. Elde edilen Ni(BZN)Cd(CN)₄.2D konak-konuk bileşiği süzülüp; üç defa saf su, iki defa etanol ve bir defa da metil alkol ile yıkanıp açık havada yarım gün kurumaya bırakıldı. Sonra içinde konuk D molekül buharı bulunan desikatör içine yerleştirildi.

6.1.6 Ni-BZN-Cd-2An konak-konuk bileşiğinin elde edilmesi

İlk olarak 1 mmol K₂[Cd(CN)₄]'ün ve 1 mmol BZN'nin saf sudaki çözeltileri hazırlandı. K₂[Cd(CN)₄]'ün çözeltisi manyetik karıştırıcıda karıştırırken içine 1 mmol BZN çözeltisi damla damla eklendi. Bu karışım hızlı bir şekilde yaklaşık beş dakika karıştırıldı. Karıştırma işlemi devam ederken 6 mmol An konuk molekül karışıma eklendi. Daha sonra 1 mmol NiCl₂.6H₂O ün saf sudaki çözeltisi hazırlandı. Bu çözelti karışıma damla damla ilave edildi. Tüm karışım yedi gün karıştırılmaya devam edildi. Elde edilen Ni(BZN)Cd(CN)₄.2An konak-konuk bileşiği süzülüp; üç defa saf su, iki defa etanol ve bir defa da metil alkol ile yıkanıp açık havada yarım gün kurumaya bırakıldı. Sonra içinde konuk An molekül buharı bulunan desikatör içine yerleştirildi.

6.1.7 Ni-BZN-Zn-2Bz konak-konuk bileşiğinin elde edilmesi

İlk olarak 1 mmol $K_2[Zn(CN)_4]$ 'ün ve 1 mmol BZN'nin saf sudaki çözeltileri hazırlandı. $K_2[Zn(CN)_4]$ 'ün çözeltisi manyetik karıştırıcıda karıştırırken içine 1 mmol BZN çözeltisi damla damla eklendi. Bu karışım hızlı bir şekilde yaklaşık beş dakika karıştırıldı. Karıştırma işlemi devam ederken 6 mmol Bz konuk molekül karışıma eklendi. Daha sonra 1 mmol $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ ün saf sudaki çözeltisi hazırlandı. Bu çözelti karışıma damla damla ilave edildi. Tüm karışım yedi gün karıştırılmaya devam edildi. Elde edilen $Ni(BZN)Zn(CN)_4 \cdot 2Bz$ konak-konuk bileşiği süzülüp; üç defa saf su, iki defa etanol ve bir defa da metil alkol ile yıkayıp açık havada yarım gün kurumaya bırakıldı. Sonra içinde konuk Bz molekül buharı bulunan desikatör içine yerleştirildi.

6.1.8 Ni-BZN-Cd-2Bz konak-konuk bileşiğinin elde edilmesi

İlk olarak 1 mmol $K_2[Cd(CN)_4]$ 'ün ve 1 mmol BZN'nin saf sudaki çözeltileri hazırlandı. $K_2[Cd(CN)_4]$ 'ün çözeltisi manyetik karıştırıcıda karıştırırken içine 1 mmol BZN çözeltisi damla damla eklendi. Bu karışım hızlı bir şekilde yaklaşık beş dakika karıştırıldı. Karıştırma işlemi devam ederken 6 mmol Bz konuk molekül karışıma eklendi. Daha sonra 1 mmol $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ ün saf sudaki çözeltisi hazırlandı. Bu çözelti karışıma damla damla ilave edildi. Tüm karışım yedi gün karıştırılmaya devam edildi. Elde edilen $Ni(BZN)Cd(CN)_4 \cdot 2Bz$ konak-konuk bileşiği süzülüp; üç defa saf su, iki defa etanol ve bir defa da metil alkol ile yıkayıp açık havada yarım gün kurumaya bırakıldı. Sonra içinde konuk Bz molekül buharı bulunan desikatör içine yerleştirildi.

6.2 Kullanılan Teknik ve Cihazlar

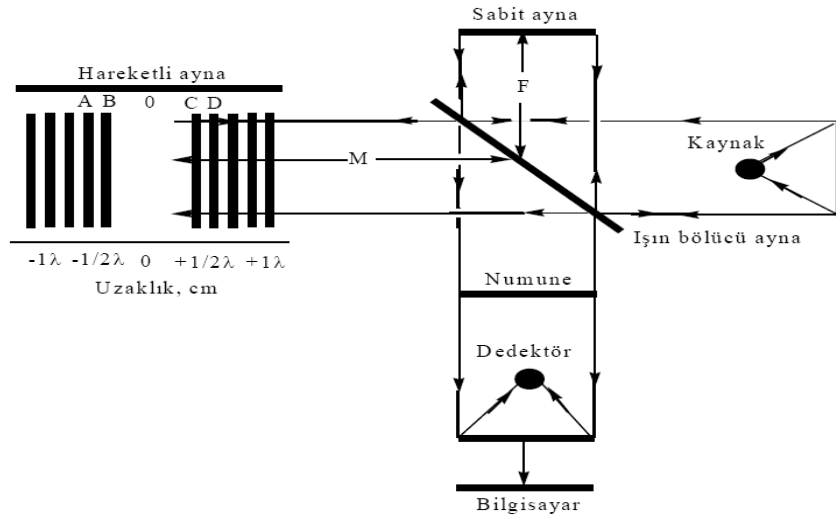
Bu çalışmada elde edilen konak-konuk bileşiklerin IR spektrumları Dumlupınar Üniversitesi Fizik Bölümü Atom ve Molekül Fiziği Araştırma laboratuvarında bulunan Vertex 70 (Fourier Transform Infrared) spektrometresi ile ($4000-200 \text{ cm}^{-1}$) bölgesinde kaydedilmiştir.

6.2.1 FTIR spektrometresi

Maddelerin IR spektrumlarının alınmasında Fourier dönüşümlü spektrometrelerin kullanılmasının birçok üstünlüğü vardır. Bunlardan ilki, bu spektrometrelerde çok az optik elemanın kullanılmış olmasıdır. Bunun sonucunda dedektöre ulaşan ışınların şiddeti dispersif cihazlara oranla daha büyük olmakta ve daha büyük sinyal gözlenebilmektedir. İkinci üstünlüğü ayırım güçlerinin büyük ve dalgaboyu tekrarlanabilirliğinin iyi olmasıdır. Bu birbirleriyle örtüşerek oluşan karmaşık spektrumlardaki çizgilerin analizini mümkün kılar. Diğer bir üstünlüğü ise numunedeki bütün elementlerin sinyallerinin dedektöre aynı zamanda

gelmesinden kaynaklanır. Bu özellik spektrumun tümünü bir saniye veya daha az bir süre içinde almayı sağlar [20].

FTIR spektrometresinde ışığın dalgaboyunun şiddetini değiştirmek için bir interferometre kullanılır [46]. Fourier dönüşümlü IR spektrometrelerin çoğu Michelson-Morley interferometreye dayanır. Michelson-Morley interferometre ışın demetlerini yaklaşık eşit güçte iki demete ayırıp, daha sonra iki demetin ışın yolları farkının fonksiyonu olarak demetin şiddet değişimleri ölçülebilecek şekilde yeniden birleştirilmesini sağlayan bir düzenektir. Şekil 6,1'de bir FTIR spektrometresinin şematik gösterimi verilmektedir [20].



Şekil 6.1 FTIR spektrometresinin şematik gösterimi [20].

Işın bölücü ayna üzerine düşen ışının yarısını geçirip diğer yarısını yansıtır [46]. Işın bölücü ayna IR kaynağından gelen ışığı birbirine eşit iki demete ayırır. Böylece farklı iki optik yol oluşur. Bu yollardan ilkinde ışın sabit aynaya kadar gider ve buradan yansyarak ışın bölücü aynaya gelir. Buraya gelen ışının bir bölümü yansyarak kaynağa gider, diğeri kısmı da dedektöre ulaşır. Diğeri optik yolu izleyen ışın ise ileri geri hareket edebilen ama daima kendisine paralel durumda kalan hareketli aynayla yansıtılır. Yansyarak ışın bölücü aynaya gelen ışığın bir kısmı kaynağa geri döner, diğeri kısmı ise yansyarak dedektöre ulaşır. Dedektöre ulaşan enerji bu iki ışının enerjisinin toplamına eşittir. Işığın kaynağına gidenler de aynı bilgiyi içermesine rağmen analitik amaçla sadece numuneden dedektöre gidenler kullanılır.

Eğer iki ayna ışın bölücü aynadan eşit uzaklıkta ise iki ışında eşit mesafede yol alır ve ayrılan iki demet birleştirildiğinde tam olarak aynı fazda olduklarından ışın gücü maksimum olur (şekil 6,1-0 pozisyonu). Dolayısıyla dedektör sinyalinin şiddeti en büyük değerindedir.

Hareketli ayna hareket ettirildiğinde bu eşitlik bozulur ve meydana gelen yol farkına optik yol farkı (δ) denir. Eğer hareketli ayna x kadar yer değiştirirse optik yol farkı, $\delta = 2x$ olur (şekil 6,1- $\delta = 2[M-F]$). Hareketli ayna $\lambda/4$ kadar yer değiştirirse yol farkı $\delta = \lambda/2$ olur. Bu durumda iki ışın arasında bozucu girişim meydana gelir ve sinyal yok olur (şekil 6,1'de B veya C konumları). Hareketli ayna $\lambda/2$ kadar hareket ettirildiğinde ise yol farkı $\delta = \lambda$ olur. Bu durumda ise yapıcı girişim gözlenir ve sinyal kuvvetlenir. Optik yol farkı kaynağın dalgaboyunun tam katlarına eşitse ($\delta = n\lambda$; $n = \dots -1, 0, 1, \dots$) yapıcı girişim meydana gelir ve sinyal kuvvetlenir. Optik yol farkının $\delta = (n+1/2)\lambda$ olması durumunda ise bozucu girişim meydana gelir ve sinyal yok olur.

Bu tür uygulamalarda spektrum frekans ölçeği yerine zaman ölçeği kullanılır. Zaman ölçeğinde elde edilen bilgilere interferogram (zamana karşı şiddet) denir. Bir başka deyişle interferogram dedektörden alınan çıktı gücün δ 'ya karşı grafiğidir. Dolayısıyla interferogram bilinen spektrumun Fourier dönüşümüdür. Eğer interferogramın matematiksel şekli bilinirse spektrum Fourier dönüşümü olarak bilinen matematiksel işlemle hesaplanabilir. Cihazda bulunan bilgisayarla ters Fourier dönüşümü kullanılarak interferogram frekans ölçeğindeki (frekansa karşı şiddet) bilgilere dönüştürülür. Dolayısıyla soğurma spektrumu frekans ölçeğinde alınmış olur.

6.2.2 Katıların infrared spektrumlarının alınması

Bileşiklerin IR spektrumlarının alınması için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemler bileşiğin gaz, sıvı, katı veya çözelti halinde oluşuna göre değişirler. Bileşiğin fiziksel durumuna göre moleküller arası etkileşimler değişeceğinden dolayı gaz, sıvı, katı veya çözelti halde alınan spektrumlarda frekans kaymaları ve farklı bandlar ortaya çıkar. Bu nedenle spektrumun hangi yöntemle alındığı mutlaka belirtilmelidir. Katı maddelerin IR spektrumları süspansiyon haline getirme tekniği (Mull tekniği), alkali halojenür disk hazırlama tekniği ve çözelti haline getirme tekniği ile alınır.

Süspansiyon haline getirme tekniği katı maddeyi uygun bir sıvı ortamda dağıtma ilkesine dayanır. Bu teknikte dağıtma ortamı olarak genellikle sıvı parafin kullanılır. En çok kullanılan sıvı parafin de Nujol'dur. Örnek katı maddeden (2-3) mg alınıp agat havanda dövülerek toz haline getirilir. Bunun üzerine bir iki damla Nujol damlatılarak düzenli bir karışım elde edilinceye kadar karıştırılır. Elde edilen bulamaç KBr diskleri arasına hava kabarcığı kalmayacak şekilde konulup diskler sıkıştırılır. Hazır hale gelen KBr diskleri spektrometredeki örnek bölmesine yerleştirilerek spektrum alınır.

Nujol'un 2900 cm^{-1} , 1475 cm^{-1} , 1375 cm^{-1} dalga sayılarında kuvvetli ve 720 cm^{-1} dalga sayısında ise zayıf şiddette bandları vardır. Dolayısıyla maddenin spektrumunda bazı bandların Nujol bandları ile örtülme ihtimali vardır. Bu durumda alkali halojenür disk hazırlama tekniği kullanılır. Bu teknikte dağıtma ortamı olarak çoğunlukla KBr (Potasyum bromür) kullanılır. Çünkü KBr ($385\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$) aralığında geçirgendir ve IR ışınını soğurmaz. Örnek katı maddeden (0,5-2) mg alınıp (100-200) mg KBr ile agat havanda dövülerek karıştırılır ve homojen bir karışım elde edilir. Karışım çelikten bir cihaz içinde iki disk arasına konularak havası boşaltılır. Hidrolik preste yaklaşık 10 tonluk bir basınçla birkaç dakika basılır. Hazır hale gelen KBr tableti cihazdaki örnek bölmesine konularak spektrum alınır.

Madde katı halde iken moleküller arası hidrojen bağları ve dimerleşme (H-H ikili bağı) yapabilir. Bundan dolayı maddenin çözelti halinde spektrumunun alınması o madde hakkında daha fazla bilgi verebilir. Çözelti haline getirme tekniğinde bir katının spektrumunu almak için en iyi yol onu uygun çözücüde çözelti haline getirmektir. Bunun için maddenin oldukça derişik bir çözeltisi hazırlanır. Kullanılan çözücü çözeltinin koyulduğu pencerenin yapıldığı maddeyi çözmemelidir. Bunun yanında çözelti hazırlanırken kullanılan çözücünün madde ile etkileşmemesi ve çalşılan bölgede soğurma yapmaması gerekir.

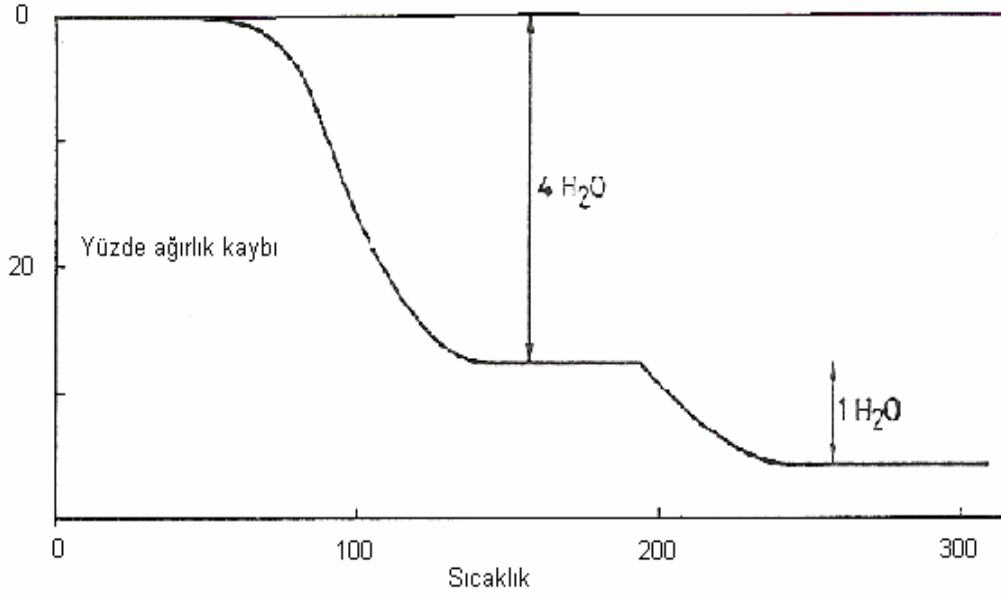
6.3 Termal Analiz Yöntemleri

Termal analiz, numuneye ait herhangi bir fiziksel özelliğın sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçüldüğü ya da bir tepkime esnasında absorplanan veya açığa çıkan ısının izlendiğı yöntemleri ifade eder. Bu yöntemlerden bazıları, termogravimetri (TGA), diferansiyel termal analiz (DTA) ve Diferansiyel kalorimetrik tarama (DSC) yöntemlerdir.

6.3.1 Termogravimetri (TGA)

Termo-gravimetri (TGA) yöntemi, sıcaklık artışına karşılık gelen numunenin sahip olduğı kütledeki değışimi belirler. Bu sıcaklık-kütle eğrilerine "termogram" denir. Kütle değışiminin olduğı herhangi bir olay termo-gravimetri yöntemi ile incelenebilir. Genellikle kütle değışimlerinin sebebi, su gibi uçucu bileşenlerin uzaklaşması ya da maddenin ayrışmasıdır. Erime gibi kütle değışimine neden olmayan faz değışimleri termo-gravimetri yöntemle incelenemez.

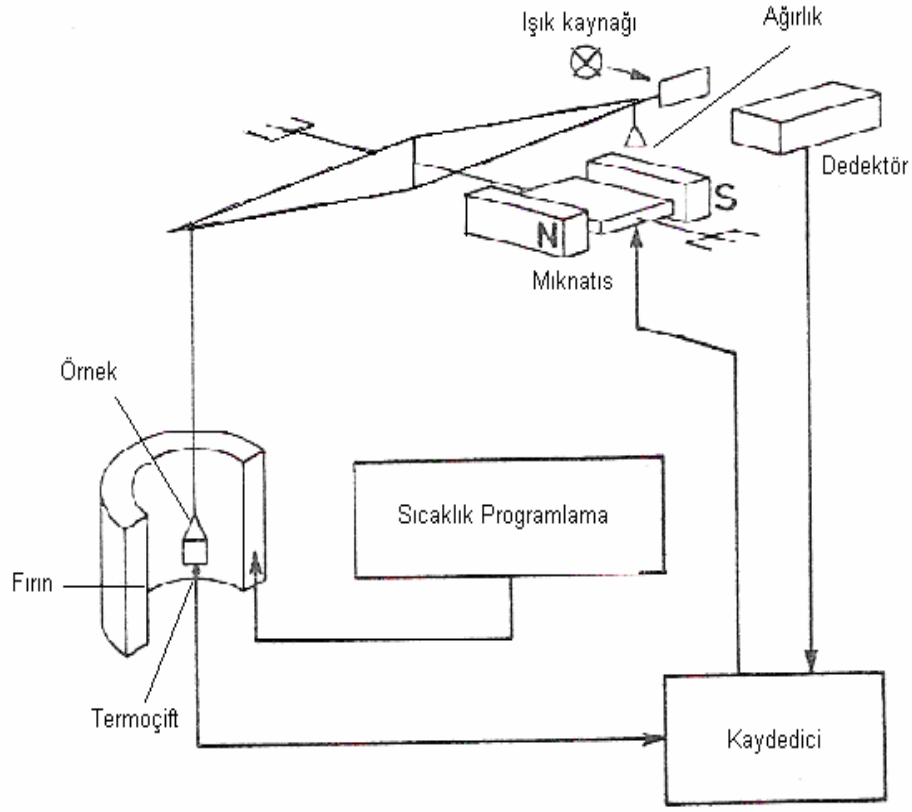
Şekil 6.2'de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (bakır sülfat pentahidrat)'ın kristal suyunu kaybetmesine ait basit bir termogram görülmektedir. Burada analitik açıdan iki tane önemli sonuç çıkarılabilir.



Şekil 6.2 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ bileşiğine ait termo-gravimetrik eğri [47].

Bu sonuçlardan ilki, termogramdaki kütle değişimlerinin büyüklüğü, ikincisi ise bu değişimlerin gerçekleştiği sıcaklıklardır. Kütle değişimlerinin meydana geldiği sıcaklıklar deneysel koşullardan etkilendiğinden dolayı, nitel analiz çalışmalarında kütle değişimlerinin kullanılması daha fazla tercih edilir. Bunun nedeni, kütle değişimleri sıcaklıktan bağımsız olup yalnızca tepkimenin stokiyometrisine bağlıdır. Termo-gravimetri ile nitel bileşimi bilinen numunelerin kesin nicel analizleri yapılabildiği gibi yapıları bilinmeyen bileşiklerin bileşimleri de öngörülebilir. Şekil 6,3'te görülen bir termogravimetri cihazı temel olarak hassas bir analitik terazi, ısıtma bölgesi, sıcaklık ölçüm ve kontrol birimi, kütle ve sıcaklık değişimlerini otomatik olarak kaydeden bir sistem ve numunenin içinde bulunduğu atmosferi kontrol eden bir düzenden oluşur.

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



Şekil 6.3 Termo-gravimetrik düzenek [47].

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

6.3.2 Diferansiyel termal analiz (DTA)

Diferansiyel termal analiz tekniği (DTA), numune ve referans madde arasındaki sıcaklık farkını, uygulanan sıcaklığın fonksiyonu olarak incelenmektedir. Diferansiyel termal

analiz, örnek ile termal olarak inert olan bir karşılaştırma maddesi arasındaki sıcaklık farkı, her iki maddeye de aynı sıcaklık programı uygulanarak ölçülür.

6.3.3 Diferansiyel kalorimetrik tarama (DSC)

Diferansiyel taramalı kalorimetri, numune ve referansın ısı akışı arasındaki farkı, kontrollü bir sıcaklık programı uygulayarak sıcaklığın bir fonksiyonu olarak inceleyen termal bir yöntem olarak tanımlanabilir. Diferansiyel taramalı kalorimetri ile diferansiyel termal analiz arasındaki temel fark, birincisinin enerji farklarının ölçüldüğü kalorimetrik bir yöntem olması, diğerinin ise sıcaklık farkı ölçümüne dayanmasıdır. Her iki yöntemde kullanılan sıcaklık programları birbirlerine benzerdir.

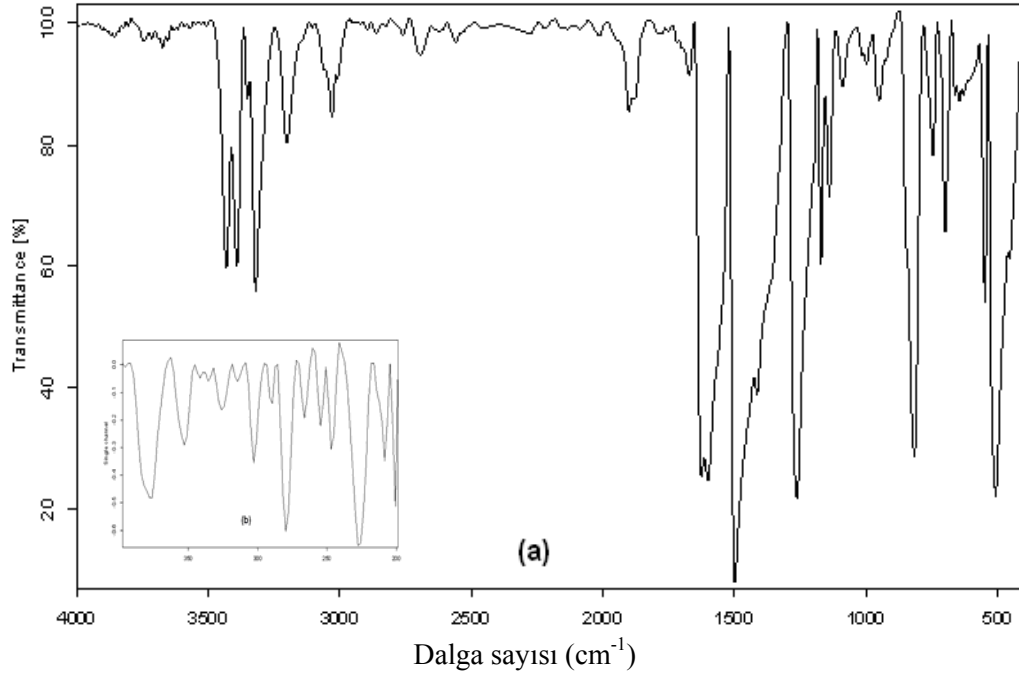
Diferansiyel taramalı kalorimetri verilerinin elde edilmesinde iki tip yöntem uygulanmaktadır. "Güç dengeli" diferansiyel taramalı kalorimetride, numune ve referans maddeler ayrı ısıtıcılarla sıcaklıkları eşitleninceye kadar sıcaklıkları doğrusal olarak artırılır (ya da azaltılabilir). "Isı akışlı" Diferansiyel taramalı kalorimetri'de, ısı akışında numuneye ve referans maddeye ısı akışı farkı, numunenin sıcaklığı doğrusal olarak artarken (ya da azalırken) ölçülür.

Diferansiyel taramalı kalorimetri eğrileri, eklenen ısının sıcaklığa karşı çizilmesi ile elde edilen grafiklerdir. Pikin altında kalan alan, tepkimeye absorplanan ya da açığa çıkan ısı ile pik yükseklikleri ise tepkime hızı ile doğru orantılıdır. ΔH pozitif ise, örnek ısıtıcısına ısı eklenir ve dolayısıyla pozitif bir sinyal verir. Eğer ΔH negatif ise, karşılaştırma maddesinin ısıtıcısına ısı eklenir ve dolayısıyla negatif bir sinyal elde edilir. Bu piklerin integrali örnek maddesinin aldığı ya da verdiği ısı miktarına eşittir. Diferansiyel taramalı kalorimetri sadece entalpi değişiminin olduğu durumlara duyarlı değil aynı zamanda örnek ile karşılaştırma maddesinin ısı kapasiteleri arasındaki farka karşı da duyarlıdır.

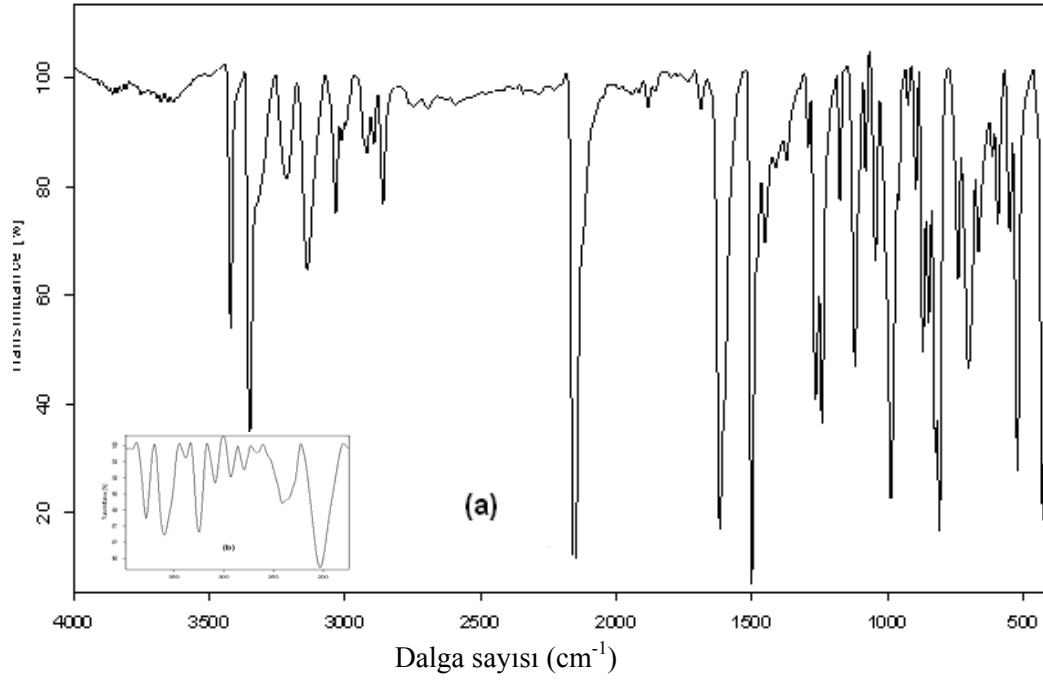
6.4 Elde Edilen Konak-Konuk Bileşiklerin İnfrared Spektrumları

Bu kısımda benzidin molekülünün ve elde edilen konak-konuk bileşiklerin IR spektrumları verilmektedir. Bu çalışmada elde edilen konak-konuk bileşiklerin IR spektrumları Dumlupınar Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Atom ve Molekül Fiziği Araştırma laboratuvarında bulunan VERTEX-70 FT-IR spektrometresi ile oda sıcaklığında ($4000-200$) cm^{-1} bölgesinde kaydedildi. Konak-konuk bileşiklerin IR spektrumları halojenür disk hazırlama tekniği kullanılarak alındı. Bu teknikte dağıtma ortamı olarak çoğunlukta KBr (Potasyum bromür) kullanılır. Çünkü KBr ($385-4000$) cm^{-1} aralığında geçirengendir ve IR ışınını soğurmaz. Örnek katı maddeden (0,5-2) mg alınıp (100-200) mg KBr ile agat havanda

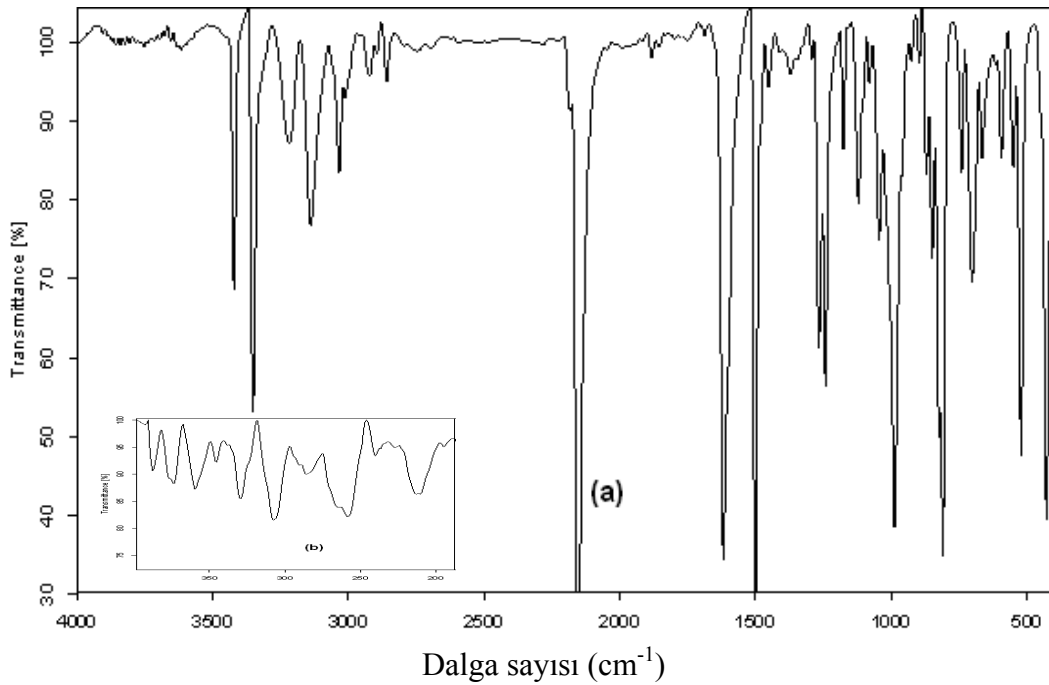
dövülerek karıştırıldı ve homojen bir karışım elde edildi. Hidrolik preste yaklaşık 10 tonluk bir basınçla birkaç dakika basıldı. Hazır hale gelen KBr tableti cihazdaki örnek bölmesine konularak spektrum alındı. Ayrıca polietilen maddesi ile hazırlanan diskler kullanılarak konak-konuk bileşiklerin uzak IR bölgesindeki (FIR) spektrumları ($400-200$ cm^{-1}) kaydedildi.



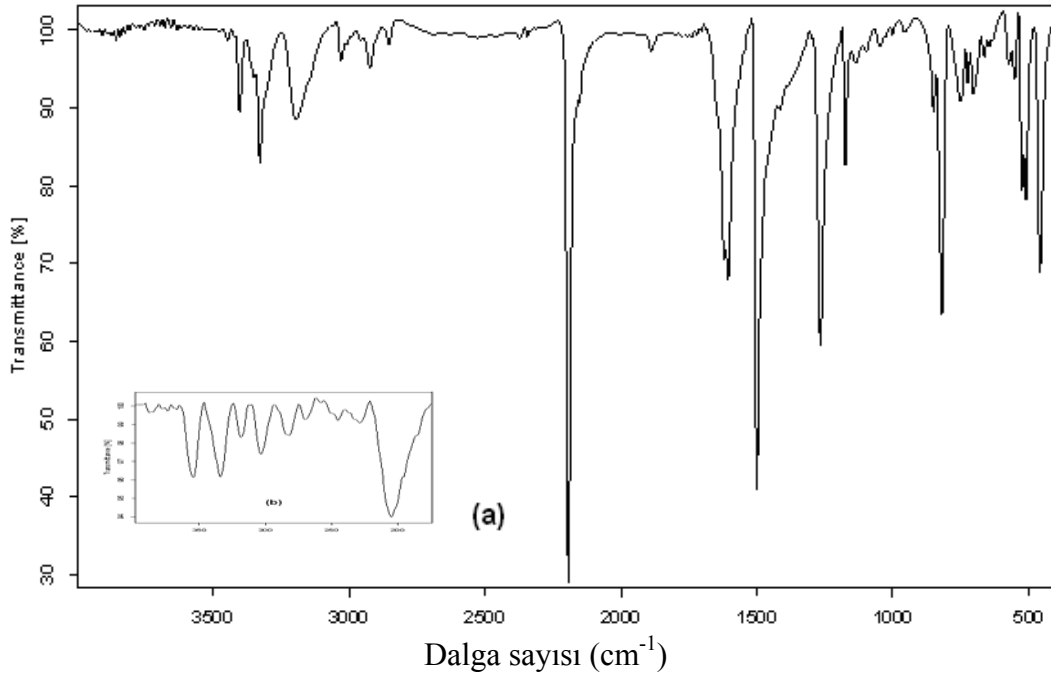
Şekil 6.4 BZN molekülünün MIR bölgesindeki (a) FIR bölgesindeki (b) IR spektrumları (KBr ve polietilen disk tekniği).



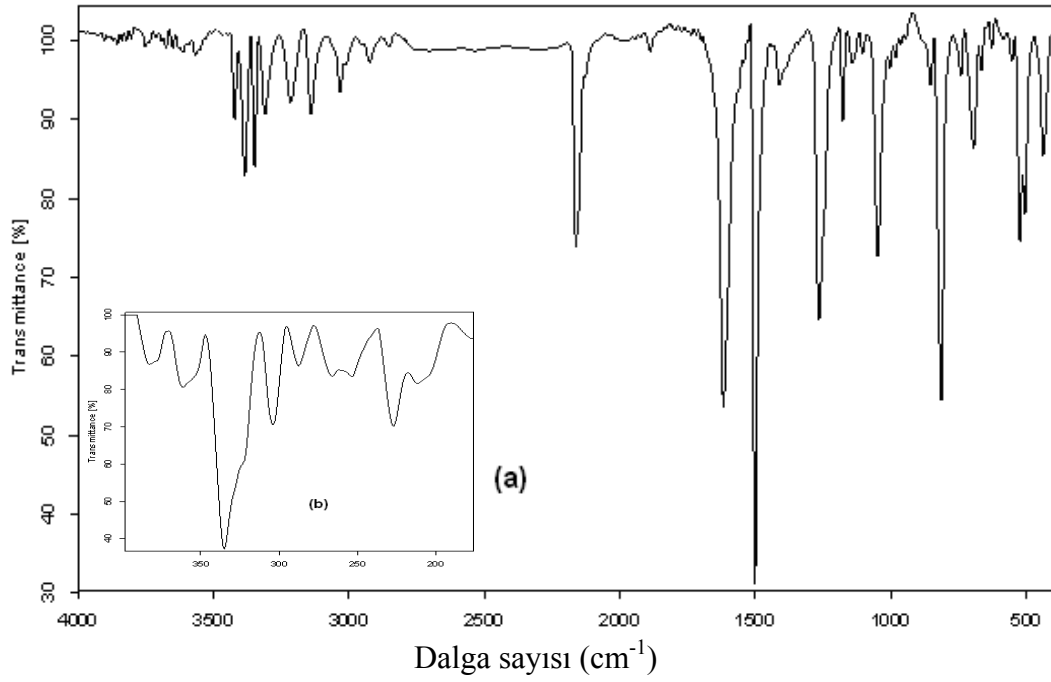
Şekil 6.5 Ni-BZN-Zn-2An konak-konuk bileşiğinin MIR bölgesindeki (a) ve FIR bölgesindeki (b) IR spektrumları (KBr ve polietilen disk tekniği).



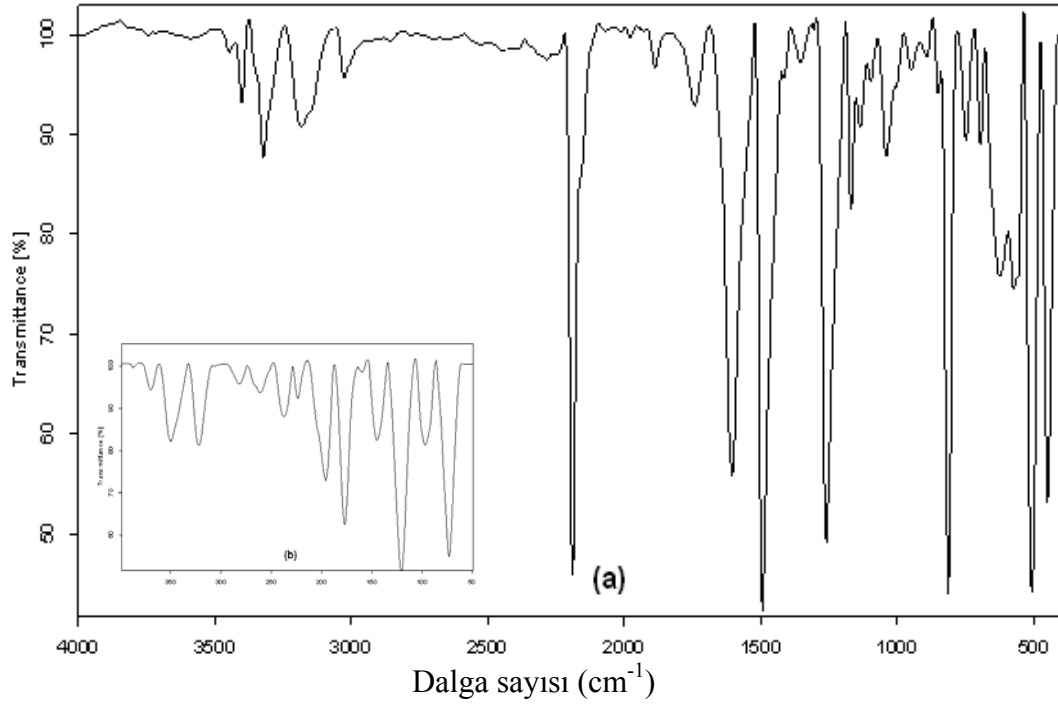
Şekil 6.6 Ni-BZN-Cd-2An konak-konuk bileşiklerinin MIR (a) ve FIR bölgesindeki (b) IR spektrumları (KBr ve polietilen disk tekniği).



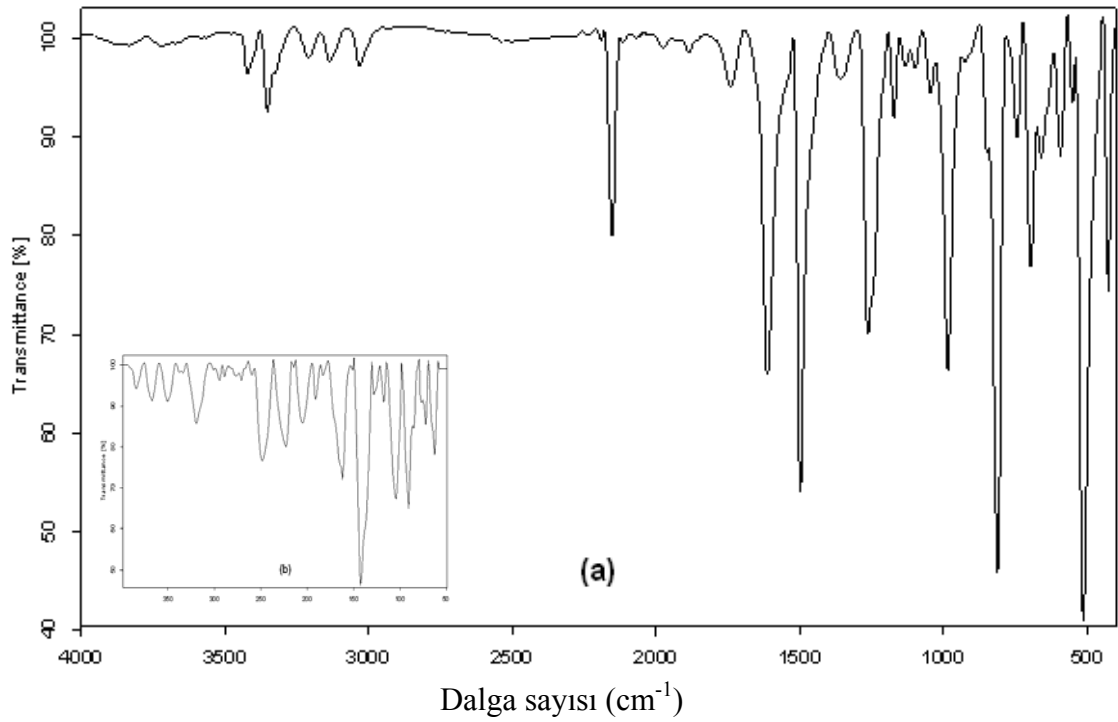
Şekil 6.7 Ni-BZN-Zn-2D konak-konuk bileşiğinin MIR bölgesindeki (a) ve FIR bölgesindeki (b) IR spektrumları (KBr ve polietilen disk tekniği)



Şekil 6.8 Ni-BZN-Cd-2D konak-konuk bileşiğinin MIR bölgesindeki (a) ve FIR bölgesindeki (b) IR spektrumları (KBr ve polietilen disk tekniği).



Şekil 6.9 Ni-BZN-Zn-2Bz konak-konuk bileşiğinin MIR bölgesindeki (a) ve FIR bölgesindeki (b) IR spektrumları (KBr ve polietilen disk tekniği).



Şekil 6.10 Ni-BZN-Cd-2Bz konak-konuk bileşiğinin MIR bölgesindeki (a) ve FIR bölgesindeki (b) IR spektrumları (KBr ve polietilen disk tekniği).

7. DENEYSEL ÇALIŞMA

Bu bölümde kimyasal yollardan ilk defa elde edilen Ni(BZN)M(CN)₄.2G Hofmann-T_d-tipi konak-konuk bileşiklerin ligand, polimerik yapı ve konuk molekül titreşimleri incelenerek tartışılmıştır.

7.1 Benzidin (C₆H₄NH₂)₂ Molekülünün Frekans Kaymalarının İncelenmesi

BZN molekülü ile ilgili yapılan teorik ve deneysel çalışmalarda, azot atomları üzerinde ortaklanmamış elektron çiftlerinin varlığı tespit edilmiştir. Buna göre, ligand molekülünün tetrahedral düzende yapıdaki metal atomlarına azot atomlarından bağlanmasını bekliyoruz. Literatürde, BZN molekülü üzerinde yapılmış teorik ve deneysel bir takım çalışma vardır [33, 48, 49]. Konak-konuk bileşiklerdeki ligand BZN molekülü için titreşim band işaretlemeleri Akyüz ve diğerlerinin çalışmalardan alınmıştır.

BZN molekülü çift dişli bir ligand olup iyi bileşik oluşturma özelliğine sahiptir. Ni-BZN-M-2G (M = Zn, Cd; G = D, An, Bz) konak-konuk bileşiklerindeki BZN molekülüne ait titreşim dalga sayıları ve işaretlemeleri, serbest BZN molekülünün dalga sayıları ile birlikte çizelge 7,1'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Konak-konuk bileşiklerin oluşumunda BZN molekülünün NH₂ grup titreşim modları oldukça etkilenmektedir [48]. Örneğin NH₂ gerilme ve eğime titreşim modları koordinasyondan dolayı düşük dalga sayısına kayarken NH₂ sallanma ve bükülme modları yüksek dalga sayısına kaymıştır. Bu düşük değerlere kayma $\nu(\text{NH}_2)$ için 4-182 cm⁻¹ değerleri arasındadır. Yüksek değerlere kayma ise NH₂ sallanma modu için 3-78 cm⁻¹, NH₂ bükülme modu konuk D molekülünün şiddetli $\nu_{33}(\text{a}_g)$ titreşimi tarafından örtülmüştür. Bu durum An'lı ve Bz'li konak-konuk bileşikler için söz konusu olmadığı için NH₂ bükülme modundaki yüksek değerlere kayma An için 16-21 cm⁻¹, Bz için ise 14-20 cm⁻¹ değerleri arasındadır. Böylece Ni-BZN-M-2G (M = Zn, Cd; G = D, An, Bz) konak-konuk bileşiklerinde BZN molekülünün yapıdaki geçiş metali atomlarına bağlandığını gösteren bütün karakteristik değerler görülmüştür. NH₂ sallanma titreşim modu geçiş metaline bağlanmada duyarlı bir moddur. Bu moddaki frekans artması farklı metaller için Zn>Cd sırasında bulunmuştur. Bu kaymalar M-N-(BZN) titreşimleri ile NH₂ sallanma modunun mekanik çiftlenimi olarak açıklanabilir [48].

Çizelge 7.1 Ni-BZN-M-2G (M = Zn ,Cd; G = D, An, Bz) konak-konuk bileşiklerindeki BZN'nin titreşim dalga sayıları (cm⁻¹)

İŞARETLEME ^a	BZN ^a	Ni-BZN-Zn-2D	Ni-BZN-Cd-2D	Ni-BZN-Zn-2An	Ni-BZN-Cd-2An	Ni-BZN-Zn-2Bz	Ni-BZN-Cd-2Bz
v(NH ₂)	3432 m	3423 m	3422 m	3403 w	3422 m	3445 m	3423 m
v(NH ₂)	3392 m	3218 m	3214 m	3328 m	3352 m	3322 w	3316 vw
v(NH ₂)	3352 m	3348 s	3356 s	3357 s	3296 vw	-	3356 vw
v(NH ₂)	3322 m	3140 m	3140 m	3194 m	3141 vw	3182 w	3141 w
v(CH)	3061 w	3034 w	2924 vw	3030 w	3035 w	3026 vw	3036 w
v(CH)	3029 w	-	3013 w	3010 w	3012 w	3010 w	3012 w
v(CH)	3008 w	2952 w	2924 vw	2925 vw	2923 vw	2928 vw	-
δ(NH ₂)	1628 s	1619 s	1620 s	1619 sh	1618 m	-	1617 m
CC v _{ring}	1603 s	1611 w	-	1607 s	-	1605 s	-
CC, v _{ring}	1500 vs	1502 vs	1501 vs	1500 s	1501 s	1494 vs	1501 vs
CC, v _{ring}	1415 m	1413 w	1414 m	1415 w	1378 vw	1415 vw	1413 vw
δ(CCH)	1302 sh	1298 s	1293 s	-	-	1305 sh	1326 sh
C-NH ₂ , v _(C-NH2)	1263 s	1270 m	1265 m	1266 s	1266 m	1260 s	1267 m
δ(CCH)	1173 m	1176 m	1176 m	-	1174 m	1170 m	1177 m
δ(CCH)	1139 m	1131 w	-	1137 m	-	1136 w	1131 w
δ(CCH)	1096 w	1106 w	1101 m	1097 w	1104 w	1097 w	1101 w
NH ₂ twisting	1026 w	Ört.	Ört.	1047 w	1042 w	1040 w	1046 w
δ(CCH)	1000 w	-	-	1000 vw	989 m	-	986 w
γ(CCH)	958 w	963 m	960 m	953 vw	-	951 vw	924 vw
Ring breathing	847 sh	849 m	849 s	850 sh	849 w	849 sh	849 sh
CH bend, γ(CCH)	815 s	826 s	824 s	819 s	810 w	813 s	809 s
Ring deform, γ _{ring}	747 w	744 m	739 m	749 w	741 w	748 m	740 m
Ring deform, γ _{ring}	702 m	697 m	702 s	702 w	699 w	695 w	700 m
Ring deformation, δ _{ring}	666 vw	667 m	666 s	663 vw	665 w	-	664 m
NH ₂ wagging	549 m	627 s	594 m	553 w	552 w	627 m	594 w
Ring deformation, δ _{ring}	524 s	522 s	520 s	522 sh	521 w	-	520 s
Ring deform, γ _{ring}	508 s	508 m	-	511 m	510 m	507 s	-
C-NH ₂ bending	454 m	458 m	427 s	457 s	458 m	450 s	425 s
C-NH ₂ , δ _{ring}	377 m	372 m	377 m	377 m	373 w	378 w	379 w
γ _{ring}	352 s	354 w	353 m	360 s	365 w	369 m	369 w
CCC bending	325 s	326 m	325 s	338 w	339 m	350 m	350 m
NH ₂ rocking	266 w	272 w	266 w	266 w	270 w	281 vw	282 w
Ring deformation, δ	255 s	259 w	254 m	-	250 w	261 w	261 w
CN bending (γ _{CN})	227 s	222 m	227 s	241 m	237 w	237 w	237 w

^a[33]'dan alınmıştır. ört. = örtülmüş

v = çok, s = kuvvetli, m = orta, w = zayıf, sh = omuz, br = geniş

7.2 [Ni-M(CN)₄]_∞ (M = Zn, Cd) Polimerik Yapı Titreşimlerinin İncelenmesi

Ligand molekülü olarak kullanılan BZN molekülü ile elde ettiğimiz Ni-BZN-M-2G (M = Zn, Cd; G = D, An, Bz) Hofmann-T_d-tipi konak-konuk bileşiklerindeki polimerik yapıya ait temel titreşim frekanslarının bulunmasında ve işaretlemelerinde Jones'un çalışması temel alınmıştır [35]. M(CN)₄⁻² (M = Zn, Cd) anyonlarının (4000-200) cm⁻¹ bölgesinde A₁ simetrlili ν₁(C≡N) ile ν₂(M≡C) titreşimleri R aktif iken F₂ simetrlili ν₅(C≡N) asimetrik gerilme, ν₆[ν(MC)+δ(NCM)] ve ν₇[ν(MC)+δ(NCM)] titreşimleri IR ve R aktif titreşimlerdir. Benzer yapılar için bu güne kadar yapılan çalışmalarda karakteristik band olan F₂ simetrlili ν₅(CN) asimetrik gerilme titreşimi bandında simetri düşmesi nedeniyle oluşan herhangi bir yarılmaya rastlanmazken, elde ettiğimiz konak - konuk bileşiklerinde de herhangi bir yarılmaya rastlanmamıştır.

Elde ettiğimiz konak-konuk bileşiklerindeki Zn(CN)₄⁻² ve Cd(CN)₄⁻² gruplarına ait titreşim frekansları çizelge 7,2'de, 7,3'te ve 7,4'te Jones'un belirlediği temel titreşim frekansları ile karşılaştırılmalı olarak verilmiştir. Jones bu çalışmasında K₂Zn(CN)₄ ve K₂Cd(CN)₄ bileşiklerinin temel titreşim frekanslarını vermiştir. Bununla birlikte K₂Cd(CN)₄ bileşiğine ait yapı çalışmaları sonucunda Cd-NC bağ uzunluğu 2,9 Å iken, Hofmann-T_d-tipi yapı içerisinde bu bağ uzunluğu 2,3 Å olarak bulunmuştur [10]. K₂Cd(CN)₄ tuzuna ait bağ uzunluğundaki değişim bu çalışma için kullanılan K₂Zn(CN)₄ tuzu içinde beklenir ve dolayısıyla Hofmann-T_d-tipi konak-konuk bileşiklerindeki titreşim frekanslarında artış olması beklenir.

Gerçekten de elde ettiğimiz konak-konuk bileşiklerin IR spektrumlarında M(CN)₄⁻² (M = Zn, Cd) anyonunun F₂ simetrlili ν₅(CN) asimetrik gerilme titreşimleri D konak-konuk bileşikleri için (12-13) cm⁻¹, An konak - konuk bileşikleri için (9 - 21) cm⁻¹ ve Bz konak-konuk bileşikleri için ise (7-27) cm⁻¹ yüksek frekansa kaymıştır. Bu yüksek frekansa kayma konak yapı oluşumundan dolayıdır. Çünkü CN⁻¹ iyonunun Ni metaline azot ucundan, M (M = Zn, Cd) metaline ise karbon ucundan bağlanması C≡N bağının titreşim frekansında artışa neden olur. Bununla birlikte Ni-N ve C-M (M = Zn, Cd) bağ gerilmeleri arasındaki çiftlenim de frekans artmasına neden olmaktadır [49]. Benzer nedenlerden dolayı F₂ simetrlili ν(CM') gerilme ve δ(NCM') bükülme titreşimlerin birleşimi olan ν₆ ve ν₇ titreşimleri D konak - konuk bileşikleri için sırasıyla (9 - 15) cm⁻¹, (7 - 17) cm⁻¹, An konak-konuk bileşikleri için sırasıyla (4 - 23) cm⁻¹ ve (20 - 24) cm⁻¹ ve Bz konak-konuk bileşikleri için ise sırasıyla (3-13) cm⁻¹ ve (7-9) cm⁻¹ kadar yüksek frekansa kayma gözlenmiştir. Bu kaymaların nedenleri daha önce ifade edildiği gibi konak yapı oluşumuyla CN⁻¹ iyonunun Ni metaline azot ucundan, M (M = Zn, Cd) metaline ise karbon ucundan bağlanması ile C≡N bağının titreşim frekansının

yükselmesi ve Ni-N ile C-M (M = Zn, Cd) bağ gerilmeleri arasındaki çiftlenimdir. Bu konak-konuk bileşiklerde olduğu gibi benzer frekans kaymaları diğer Hofmann-T_d-tipi konak-konuk bileşiklerinde de gözlenmiştir [11, 12, 13, 15, 18, 19-50, 51, 52,53].

Çizelge 7.2 Ni-BZN-M-2D (M = Zn, Cd) konak-konuk bileşiklerindeki M(CN)₄ gruplarının titreşim dalga sayıları (cm⁻¹).

İŞARETLEME ^a	K ₂ Zn(CN) ₄ ^a	Ni-BZN-Zn-2D	K ₂ Cd(CN) ₄ ^a	Ni-BZN-Cd-2D
v ₅ (CN) F ₂	2152	2165 s	2145	2157 s
Hot band	-	-	-	-
v ₆ [v(MC)+δ(NCM)]F ₂	356	365 m	316	331 m
v ₇ [v(MC)+δ(NCM)]F ₂	315	332 m	250	257 m

^a [35]⁷den alınmıştır.

v = çok, s = kuvvetli, m = orta, w = zayıf, sh = omuz, br = geniş

Çizelge 7.3 Ni-BZN-M-2An (M = Zn, Cd) konak-konuk bileşiklerindeki M(CN)₄ gruplarının titreşim dalga sayıları (cm⁻¹).

İŞARETLEME ^a	K ₂ Zn(CN) ₄ ^a	Ni-BZN-Zn-2An	K ₂ Cd(CN) ₄ ^a	Ni-BZN-Cd-2An
v ₅ (CN) F ₂	2152	2173 m	2145	2154 m
Hot band	-	-	-	-
v ₆ [v(MC)+δ(NCM)]F ₂	356	360 s	316	339 m
v ₇ [v(MC)+δ(NCM)]F ₂	315	339 w	250	270 w

^a [35]⁷den alınmıştır.

v = çok, s = kuvvetli, m = orta, w = zayıf, sh = omuz, br = geniş

Çizelge 7.4 Ni-BZN-M-2Bz (M = Zn ve Cd) konak-konuk bileşiklerindeki M(CN)₄ gruplarının titreşim dalga sayıları (cm⁻¹).

İŞARETLEME ^a	K ₂ Zn(CN) ₄ ^a	Ni-BZN-Zn-2Bz	K ₂ Cd(CN) ₄ ^a	Ni-BZN-Cd-2Bz
v ₅ (CN) F ₂	2152	2179 s	2145	2152 m
Hot band	-	-	-	-
v ₆ [v(MC)+δ(NCM)]F ₂	356	369 w	316	319 w
v ₇ [v(MC)+δ(NCM)]F ₂	315	322 m	250	259 w

^a [35]⁷den alınmıştır.

v = çok, s = kuvvetli, m = orta, w = zayıf, sh = omuz, br = geniş

7.3 Konuk Moleküllerin Titreşim Frekanslarının İncelenmesi

7.3.1 1,4-Dioksan molekülünün titreşim frekanslarının incelenmesi

D molekülünün konformasyonu, titreşim işaretlemeleri ve frekansları ile ilgili bilgiler Bölüm 4’te verilmişti. Bu molekül üzerinde yapılan bazı IR ve R çalışmaları D molekülünün serbest halde (hem gaz hem sıvı fazda), bazı komplekslerde ve bazı Hofmann tipi D konak-konuk bileşiklerinde C_{2h} simetri grubuyla sandalye konformasyonunda bulunduğunu göstermektedir. Elde edilen D konak-konuk bileşiklerindeki D molekülünün titreşim işaretlemeleri ve frekansları sıvı D molekülün frekansları ile karşılaştırmalı olarak çizelge 7,5’te verilmektedir.

Konak-konuk bileşiklerimizdeki konuk D molekülünün titreşim frekanslarında da bir takım kaymalar gözlenmiştir D bandlarında kaymanın olması, konak-konuk etkileşiminin var olmasından ileri gelmektedir. Bu kaymalardan bazıları küçük değerdedir. Bu küçük kaymalar konak yapı ile konuk molekül arasındaki zayıf van der Waals etkileşimlerinden kaynaklanır.

Çizelge 7.5 Ni-BZN-M-2G (M = Zn, Cd ve G = D) konak-konuk bileşiklerindeki D’nin titreşim dalga sayıları (cm^{-1}).

İŞARETLEME ^a	Sıvı Dioksan ^a	Ni-BZN-Zn-2D	Ni-BZN-Cd-2D
$\nu_{11}(a_u), \nu_{28}(b_u)$	2960 vs	2953 sh	2921 w
$\nu_{12}(a_u), \nu_{29}(b_u)$	2853 vs	2856 w	2861 w
$\nu_{30}(b_u)$	1452 s	1448 w	1453 w
$\nu_{14}(a_u)$	1366 s	1370 w	1373 w
$\nu_{32}(b_u)$	1289 s	1298 w	1293 w
$\nu_{15}(a_u)$	1254 s	1243 m	1242 s
$\nu_{16}(a_u)$	1116 vs	1112 w	1120 w
$\nu_{17}(a_u)$	1083 s	1077 m	1081 m
$\nu_{33}(a_u)$	1048 s	1045 s	1046 s
$\nu_{18}(a_u)$	869 s	890 s 868 s	870 s 896 s
$\nu_{35}(a_u)$	612 s	616 w	614 w
$\nu_{19}(a_u)$	250 w, sh	260 m	258 m
$\nu_{36}(a_u)$	242 m	245 w	240 w
$\nu_4(a_u)-\nu_{33}(a_u)$	211 vw	215 m	212 m

^a [54 ve 56]’ten alınmıştır.

s = güçlü, m = orta, w = zayıf, sh = omuz

Ancak serbest D molekülünde 869 cm^{-1} ’de görülen $\nu_{18}(a_u)$ titreşimi konak-konuk bileşiklerimizde; Ni-BZN-Zn-2D için $868 - 890 \text{ cm}^{-1}$ ve Ni-BZN-Cd-2D için ise $870 - 896 \text{ cm}^{-1}$

şeklinde ikiye yarılmıştır. Bu ikiye yarıma konak yapı ile konuk molekül arasında kuvvetli bir kristal alan etkileşmesinin olduğunu göstermektedir. Benzer durumlar diğer çalışmalarda da gözlenmiştir [55, 56]. Konak-konuk bileşiklerimizin IR spektrumlarındaki D'nin titreşim frekansları hem serbest haldeki sıvı D'nin frekansları hem de daha önce yapılan D konak-konuk bileşiklerindeki veriler ile çok yakın uyum içindedir [55, 56].

7.3.2 Anilin molekülünün titreşim frekanslarının incelenmesi

An molekülünün konformasyonu, titreşim işaretlemeleri ve frekansları ile ilgili bilgiler Bölüm 4'te verilmişti. Elde edilen An konak-konuk bileşiklerindeki An konuk molekülüne ait titreşim bandları An molekülünün sıvı fazından alınmış frekans değerleriyle birlikte çizelge 7,6'da verilmektedir.

Yapılan incelemeler sonucunda serbest halde sıvı fazda bulunan An molekülüne ait simetrik ve asimetrik NH gerilme titreşimlerinin sırasıyla (76-80) cm^{-1} ve (23-77) cm^{-1} kadar düşük frekansa kaydığı gözlenmiştir. Bu kaymalar konuk molekülü olarak kullanılan An molekülünün NH_2 grubunun konak yapıyla zayıf etkileştiğini göstermektedir. Ayrıca bu konak-konuk bileşiklerine ait An'nin CH düzlem dışı deformasyon modu serbest An'ye göre 6 cm^{-1} kadar yüksek bölgeye kayma göstermektedir. Bu kayma konak yapıdaki ligand molekülü ile fenil halkasının (An) π -elektronları arasında oluşan zayıf hidrojen bağının oluşmasını açıklamaktadır. Aynı zamanda düzlem dışı NH_2 torsiyon hareketi ve düzlem içi CN bending hareketlerine ait dalga sayılarında serbest haldeki An molekülüne göre sırasıyla (11 - 27) cm^{-1} ve (13 - 25) cm^{-1} kadar kayma gözlenmektedir. Bu kaymalar konuk molekül olarak yapıda yer alan An molekülünün konak yapı ile etkileşiminden kaynaklanmaktadır. Çizelgeden görüleceği üzere konak - konuk oluşumundan sonra An'ye ait bazı titreşim değerleri hazırlanan yapılar içerisinde gözlenmemektedir. Bunun nedeni olarak ligand molekülü olarak kullanılan BZN molekülüne ait titreşim bandları An molekülüne ait titreşim bandlarını örtmüştür denilebilir. Benzer yorumlar daha önceki çalışmalarda da yapılmıştır [58, 59].

Çizelge 7.6 Ni-BZN-M-2G (M = Zn, Cd ve G = An) konak-konuk bileşiklerindeki An'nin titreşim dalga sayıları (cm^{-1}).

İŞARETLEME^a	Anilin^a	Ni-BZN-Zn-2An	Ni-BZN-Cd-2An
$\nu(\text{NH})_2$ A'	3428 m	3348 m	3352 s
$\nu(\text{NH})_2$ A''	3351 m	3328 w	3274 w
$\nu(\text{CH})$ A'	3071 w	3061 w	3064 w
ν CH A'	3035 w	3030 w	3035 w
$\delta(\text{NH})_2$ A'	1620 s	1007 s	1618 s
Ring str. A'	1599 vs	1607 s	-
Ring str. A'	1496 s	1500 vs	1500 vs
Ring str. A''	1470 vs	-	1462 vw
$\delta(\text{CH})$ i.p. A''	1311 w	-	1322 w
x-sens A', CN str.	1272 s	1266 s	1267 m
$\delta(\text{CH})$ i.p. A''	1174 s	1174 m	1174 w
$\delta(\text{CH})$ i.p. A''	1154 s	1135 w	-
NH_2 twist A''	1052 w	1047 vw	1042 m
$\delta(\text{CH})$ i.p. A'	1027 m	-	-
Ring breath A'	995 s	1000s	988 s
$\nu(\text{CH})$ o.p. A'	881 w	-	898 w
$\nu(\text{CH})$ o.p. A'	824 w	819 m	815 m
$\nu(\text{CH})$ A''	747 vs	753 w	753 w
Ring. Def. o.p. A'	687 s	703w	699 m
NH_2 wag. A'	618 m	574 w	594 w
x-sens o.p. A'	527 w	525 w	521 w
τ_1 ring, τ_3 ring, $\gamma(\text{CN})$ A'	501 v	510 m	-
τ_2 ring, τ_3 ring A''	415 v	-	427 m
β (CN), β_3 ring A''	390 s	377 m	365 w
tors NH_2 A''	277 s	266 m	250 w
τ_3 ring, $\gamma(\text{CN})$, τ_2 ring A''	217 v	203 s	211 m

^a [57 ve 58]'den alınmıştır.

s = güçlü, m = orta, w = zayıf, sh = omuz

7.3.3 Benzen molekülünün titreşim frekanslarının incelenmesi

Bz molekülünün konformasyonu, titreşim işaretlemeleri ve frekansları ile ilgili bilgiler Bölüm 4'te verilmişti. Elde edilen Bz konak-konuk bileşiklerindeki Bz konuk molekülüne ait titreşim bandları Bz molekülünün sıvı fazından alınmış frekans değerleriyle birlikte çizelge 7,7'de verilmektedir.

Elde edilen konak-konuk bileşiklerin IR spektrumları incelendiğinde konuk moleküllerin serbest haldeki titreşim dalga sayıları ile konak-konuk bileşik oluştuktan sonraki dalga sayılarının birbirine yakın olduğu gözlenmiştir. Konuk moleküllerin konak-konuk bileşik oluştuktan sonraki titreşim dalga sayılarında gözlenen kaymaların konuk moleküllerin konak-

konuk bileşik oluşturması nedeniyle çevresinin değişmesinden ve konuk molekül ile konak örgüdeki BZN molekülü arasındaki zayıf hidrojen bağından kaynaklandığı belirlenmiştir.

Ligand BZN molekülü ile hazırlanan Ni(BZN)M(CN)₄.2Bz (M = Zn veya Cd) Hofmann-T_d-tipi konak-konuk bileşiklerin IR spektrumlarındaki Bz moleküllerinin titreşim dalga sayıları ile sıvı Bz molekülünün serbest haldeki titreşim dalga sayıları çizelge 7,7'de verilmiştir. Hazırladığımız konak-konuk bileşiklerin IR spektrumlarında belirlenen Bz molekülüne ait titreşim frekansları daha önce yapılmış çalışmalarla uyum içindedir [18, 19, 34, 52, 53, 54-60, 61 ve 62]. Serbest Bz molekülünün IR spektrumunda 670 cm⁻¹'de gözlenen ve en belirgin titreşim olan A_{2u} simetrikli CH düzlen dışı açı bükülme titreşimi elde ettiğimiz konak-konuk bileşiklerde (25-30) cm⁻¹ yüksek frekansa kaymış olarak gözlemlendi. Bu yüksek frekansa kayma daha önce çalışılan Hofmann-tipi ve Hofmann-T_d-tipi konak-konuk bileşiklerde de gözlenmiştir ve yüksek frekansa kaymalara konak örgüdeki BZN molekülünün azot ucuna bağlı olan hidrojen atomları ile Bz halka düzleminin alt ve üstünde yer alan π elektronları arasındaki zayıf hidrojen bağı sebep olmuştur denilebilir [18, 19, 34, 51, 52, 53-59, 60 ve 61].

Çizelge 7.7 Ni-BZN-M-2G (M = Zn, Cd ve G = Bz) konak-konuk bileşiklerindeki Bz'nin titreşim dalga sayıları (cm⁻¹).

İŞARETLEME ^a	Sıvı Benzen ^a	Ni-BZN-Zn-2Bz	Ni-BZN-Cd-2Bz
v ₂₀ (a _u), E _{1u}	3073	3093 w	3089 vw
v ₈ +v ₁₉	3075	-	-
B ₁₃ , B _{1u}	3048	3026 vw	3036 vw
v ₅ +v ₁₇ , E _{1u}	1955	1978 w	1961 vw
v ₁₀ +v ₁₇	1815	1888 vw	1885 w
v ₁₉ , E _{1u}	1479	1415 w	1413 w
v ₁₄ , B _{2u}	1309	1305 w	1306 m
v ₁₅ , B _{2u}	1149	1136 m	1131 w
v ₁₈ , E _{1u}	1036	1040 m	1045 m
v ₁₇ , E _{2u}	966	951 w	987 s
v ₁₁ , A _{2u}	670	695 m	700 m
v ₁₆ , E _{2u}	404	449 vs	425 s

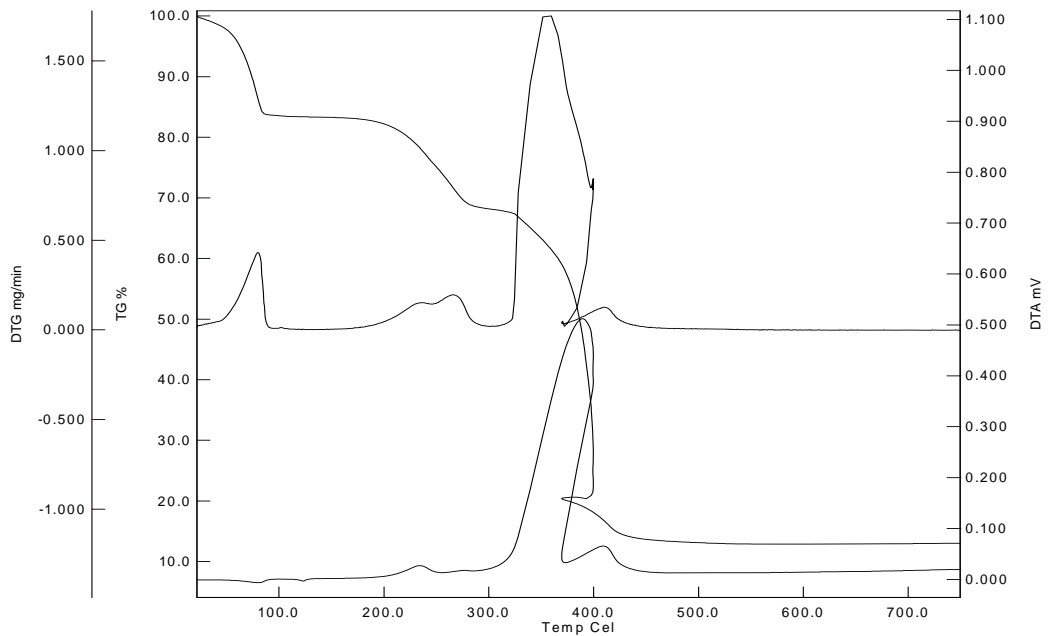
^a [62]'den alınmıştır.

s = güçlü, m = orta, w = zayıf, sh = omuz

7.4 Termogravimetrik Analiz (TGA) Sonuçları

Elde edilen konak ve konak-konuk bileşiklerinin termal davranışlarını inceleyebilmek için TGA analizleri yapılmıştır. Yapılan analiz sonucunda, örneklerin oda sıcaklığında değişmedikleri gözlemlenmiştir. Ancak sıcaklık arttıkça konak-konuk bileşiklerinde 83 °C civarında

oluşan ilk bozunma D, An veya Bz konuk molekülünün ilgili yapıyı terk ettiğini açıklamaktadır. Ortalama 255 °C dolaylarında meydana gelen ikinci bozunma BZN ligand molekülünün konak yapıdan çıktığını ifade eder. 350 °C civarında oluşan son aşama ise metal-siyan bağının koptuğunu (karakteristik siyan piklerinin yarıldığını) ve konak yapının tamamen bozulduğunu ifade etmektedir. CN bağlarının deformasyona uğraması konak-konuk bileşiklerinin sahip oldukları tabaka yapılarının bozulmasına sebep olmaktadır. Yapılan ölçümlerde ısıl işleme tabi tutulan örneklerin sıcaklık artışına bağlı olarak kütle kaybı, yani termogravimetrik (TGA) sonuçlarının da gözlemlendiği görülmüştür. Elde edilen grafiklerden Ni-BZN-Zn-2D konak-konuk bileşiğinin TGA eğrisi şekil 7,1’de verilmiştir.



Şekil 7.1 Ni-BZN-Zn-2D konak-konuk bileşiğinin TGA eğrisi.

Konak ve konak bileşiklerinin TGA sonuçları çizelge 7,8’de verilmiştir.

Çizelge 7.8 Konak-konuk bileşiklerinin TGA sonuçları.

Örnek	Bozunma (°C)		
	I	II	III
Ni-BZN-Zn-An	89 °C	282 °C	339 °C
Ni-BZN-Cd-An	88 °C	234 °C 270 °C	351 °C
Ni-BZN-Zn-D	80 °C	234 °C 266 °C	352 °C
Ni-BZN-Cd-D	85 °C	253 °C	356 °C
Ni-BZN-Zn-Bz	77 °C	250 °C	350 °C
Ni-BZN-Cd-Bz	80 °C	252 °C	355 °C

8. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapılan bu çalışmada $Ni(BZN)M(CN)_4 \cdot 2G$ ($M = Zn, Cd$; $G = D, An, Bz$) konak-konuk bileşikleri ilk kez kimyasal yollardan elde edilerek $(4000-200) \text{ cm}^{-1}$ IR spektroskopik bölgesinde incelendi. Konak-konuk bileşiklerin IR spektrumları incelendiğinde birbirine çok benzer oldukları görülmüştür. Bu benzerlikler konak-konuk bileşiklerin benzer yapısal özelliklere sahip olduklarını göstermektedir. Bu ise ligand molekül BZN, $M(CN)_4^{-2}$ ($M = Zn, Cd$) grupları ve konuk moleküllerin kendi çevreleri olan etkileşimlerinin incelenen her konak-konuk bileşik için hemen hemen aynı olduğunu ifade eder. Elde edilen konak-konuk bileşiklerde işaretlemeler ligand molekül olarak kullanılan BZN, $M(CN)_4^{-2}$ ($M = Zn, Cd$) grupları ve konuk molekül (D, An, Bz) için ayrı ayrı yapılmıştır.

Hazırlanan konak-konuk bileşiklerin IR spektrumlarındaki BZN molekülüne ait bandlarda serbest BZN molekülünün bandlarına göre yüksek ya da düşük frekans bölgelerine kaymalar gözlenmiştir. Gözlenen kaymalar daha önce BZN moleküllü ile çalışılan Hofmann tipi konak-konuk bileşiklerde gözlenen kaymalar ile uyum içindedir [48]. Bu kaymalar BZN ligand moleküllerinin azot (N) uçlarından Ni metallerine bağlanmasıyla oluşan indüktif etki sonucunda CN bağının kuvvet sabitinin azalmasından kaynaklanmaktadır. Bunun dışında konak-konuk bileşiklerdeki bu kaymalara ligand molekülü ile konuk moleküller arasındaki zayıf hidrojen ve van der Waals bağlarının sebep olması beklenir.

$M(CN)_4^{-2}$ ($M = Zn, Cd$) iyonuna ait bandların işaretlenmesinde Jones'un çalışması temel alınmıştır. Katı fazda $K_2Zn(CN)_4$ ve $K_2Cd(CN)_4$ tuzlarının titreşimsel verileri kullanılmıştır. Hazırlanan $M(CN)_4^{-2}$ ($M = Zn, Cd$) anyonlarına ait $\nu_5(CN)$ asimetrik gerilme titreşim bandları serbest haldeki $M(CN)_4^{-2}$ ($M = Zn, Cd$) anyonlarına ait titreşim bandlarına göre daha yüksek frekansta gözlenmiştir. Gözlenen bu kaymalar çalışılan diğer Hofmann- T_d -tipi konak-konuk bileşiklerle uyumludur. Bu yüksek frekansa kaymalar konak yapı oluşumundan dolayıdır ve bize $M(CN)_4^{-2}$ ($M = Zn, Cd$) anyonlarının N-donör atomlarından $Ni(BZN)^{+2}$ katyonlarının metaline bağlandığını göstermektedir. Çünkü CN^{-1} iyonunun Ni metaline azot ucundan, M ($M = Zn, Cd$) metaline ise karbon ucundan bağlanması $C \equiv N$ bağının titreşim frekansında artışa neden olur. Bununla birlikte Ni-N ve C-M ($M = Zn, Cd$) bağ gerilmeleri arasındaki çiftlenim de frekans artmasına neden olması beklenmektedir. Ayrıca $M(CN)_4^{-2}$ ($M = Zn, Cd$) anyonlarının $(400-200) \text{ cm}^{-1}$ arasındaki $\nu(MC)$ gerilme ve $\delta(NCM)$ bükülme titreşimlerinin de serbest hale göre benzer nedenlerden dolayı yüksek frekansa kayması beklenir.

Elde edilen konak-konuk bileşiklerin konak yapısında bulunan $M(CN)_4^{-2}$ ($M = Zn, Cd$) anyonları $Ni(BZN)^{+2}$ katyonları ile üç boyutlu polimerik bir yapıyı oluşturmaktadır. Oluşan bu

yapıda Zn, Cd atomları siyanür anyonlarının dört karbon atomu ile tetrahedral düzende çevrilmiştir. Ni atomları ise siyanür anyonlarının dört azot atomu ligand BZN molekülünün iki azot atomu ile oktahedral düzende çevrilmiştir. Ligand BZN molekülü Ni metal atomuna direk olarak, 4 CN grubu ise her biri diğerine karşılıklı olarak bağlanmıştır. $M(CN)_4^{-2}$ ($M = Zn, Cd$) grupları Ni(BZN) tarafından üç boyutlu ağ şeklinde birbirine bağlanmıştır. Oluşan bu konak yapıda α ve β tipinde iki farklı boşluk vardır. Yapıda bulunan iki konuk molekül (D, An, Bz) ise bu boşluklarda bulunmaktadır.

Konak-konuk bileşiklerin spektrumları incelendiğinde konuk moleküllerin konak-konuk bileşik oluştuktan sonraki birçok titreşim bandlarında önemsiz kaymalar olduğu görülmüştür. Bu gözlenen birkaç cm^{-1} lik kaymaların konuk moleküllerin konak-konuk bileşik oluşturması nedeniyle çevresinin değişmesinden kaynaklandığı belirlenmiştir. Bununla birlikte konuk moleküllerinin bazı belirgin titreşim bandlarında ise yüksek veya düşük frekansa kaymalar gözlenmiştir. Bu kaymaların ise konuk moleküllerinin halka düzlemlerinin alt ve üstünde yer alan π elektronları ile konak örgüdeki BZN molekülünün hidrojen atomları arasındaki zayıf hidrojen bağından kaynaklandıkları söylenebilir. Konuk moleküllerde gözlenen bu kaymalar da diğer benzer çalışmalarla uyum içindedir.

Yapılan bu çalışmada spektral veriler yeni hazırlanan bu $Ni(BZN)M(CN)_4 \cdot 2G$ ($M = Zn, Cd$; $G = D, An, Bz$) konak-konuk bileşiklerinin kafes yapıda olduğunu göstermiştir. Yapısal olarak $M(L)M'(CN)_4 \cdot nG$ ($M' = Zn, Cd$) genel formülü ile gösterilen Hofmann- T_d -tipi konak-konuk bileşiklere benzediğini ortaya koymaktadır.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- [1] Powell, H.M., Rayner J.H., 1949, Clathrate compound formed by benzene with an ammonia-nickel cyanide complex, *Nature*, 163, 566.
- [2] Hagan, S.M., 1962, Clathrate inclusion compounds, Reinhold Pub. Corp., New York.
- [3] Iwamoto T., 1966, Past-present and future of the clathrate inclusion compounds built of cyanometallate hosts, *J. Incl. Phenom.*, 24, 61-132.
- [4] Atwood J.L., Davies J.E.D., Mac Nicol D.D., 1984, Inclusion compounds physical properties and applications, Vol.3, Academic Press, New York.
- [5] Iwamoto T., Kiyoki M., Matsuura N., 1978, Cyclohexadienly radicals in γ - irradiated catena- μ -cyanomercurate (II)-benzene (1/2) and the analogous clathrates, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 51, 390.
- [6] Hofmann K.A., Küspert F.Z., 1897, Verbindungen von kohlenwasserstoffen mit metal falzen, *Z. Anorg. Chem.*, 15, 204.
- [7] Rayner J.H., Powell H.M., 1952, Structure of molecular compounds part X crystal structure of the compounds of benzene with an ammonia-nickel cyanide complex, *J. Chem. Soc.*, 319-328.
- [8] Rayner J.H., Powell H.M., 1958, Crystal structure of the a hydrated nickel cyanide ammoniate, *J. Chem. Soc.*, S 34, 3412.
- [9] Atwood J.L., Davies J.E.D., Mac Nicol D.D., 1984, Inclusion compounds, structural aspects of inclusion compounds formed by organic host lattices, Vol.2, Academic Press, New York.
- [10] Iwamoto. T., Shriver, D., 1972, Benzene clathrates with novel kind of metal complex host lattice, $Cd(en)Cd(CN)_4 \cdot 2C_6H_6$ and $Cd(en)Cd(CN)_4 \cdot 2C_6H_6$, *Inorg. Chem. Lett.*, 847, 851.
- [11] Bayarlı S., Kantarcı, Z. And Akyüz, S., 1994, An infrared and Raman spectroscopic study of T_d -type 4,4'-bipyridyl cadmium (II) tetracyanometallete (II) benzene ($\frac{1}{2}$) clathrates: $Cd(C_{10}H_8N_2)Cd(CN)_4C_6H_6$ and $Cd(C_{10}H_8N_2)Hg(CN)_4C_6H_6$, *J. Incl. Phenom*, 17, 291-302.
- [12] Bayarlı S., Kantarcı Z., 2000, Vibrational spectroscopic study of T_d -type Anedimetal (II) tetracyanometallete (II) benzene clathrates: $M(ad)M'(CN)_4 \cdot C_6H_6$ ($M = Mn$ or Cd , $M' = Cd$ or Hg), *J. Incl. Phenom.*, 38, 23-25.
- [13] Ekici, N., Kantarcı, Z., Akyüz, S., 1991, An infrared and Raman spectroscopic study of pyrazinecadmium (II) tetracyanometalate (II) benzene clathrates: $Cd(C_4H_4N_2)Cd(CN)_4 \cdot C_6H_6$ and $Cd(C_4H_4N_2)Hg(CN)_4 \cdot C_6H_6$, *J.Inc. Phenom.*, 10, 9-14.
- [14] Iwamoto T., Kiyoko M., Ohtsu Y., 1978, The analogs of Hofmann type clathrate formed by between diamine or dianimetal (II) tetracyanometallete (II) host and aromatic guest molecule, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 51, 488-491.
- [15] Kantarcı Z. and Bayrak C., 1998, Vibrational spectroscopic studies on the tn - T_d -and the chelated tn - T_d -type cathrates, *J. Incl. Phenom.*, 30, 59-68.
- [16] Kurada L., 1973, Metal amine cyanide aromatic clathrates XV new type clathrates, new type clathrate compound, crystal structure of $Cd(NH_2)_2Hg(CN)_4 \cdot 2C_6H_6$, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 9, 13-17.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- [17] Park K., Iwamoto T., 1991, Novel cage-like cavity accommodating a pair of guest molecules is the structure of catane-[dl-1,2 diaminopropane cadmium (II) tetra- μ -cyanocadmiate (II)]-(1,2-dichloroethane), *J. Incl. Phenom.*, 11, 397-403.
- [18] Sağlam S., Kantarcı Z. And Kasap E., 2003, Vibrational spectroscopic studies on the 1,4-diaminobutane T_d -type Anedimetal (II) clathrates: $Cd(dabn)M(CN)_4 \cdot 1,5G$ ($M = Cd$ or Hg ; $G =$ aniline or pyrole), *Fifthn Gen. Con. of the Balkan Physical Union*, SP04-302, 353-356.
- [19] Sertbakan T. R., Kantarcı Z. And Kasap E., 1998, Infrared spectroscopic studies of T_d -type 4,4'-bipyridyl cadmium (II) tetracyanometalate (II) thiophane clathrates: $M(4,4'$ -bipyridyl) $M'(CN)_4 \cdot 2$ thiophene ($M = Cd$ or Mn , $M' = Cd$ or Hg), *Arı*, 50, 211-213.
- [20] Skoog D.A., Holler F.J. and Nieman T.A., 1998, (Çev. Kılıç E., Köseoğlu H., Yılmaz H.), 'Enstrümental analizin ilkeleri', Bilim yayıncılık, İstanbul.
- [21] Banwell, C.N., 1983, *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*, McGraw Hill, London.
- [22] Chang, R., 1971, *Basic principles of spectroscopy*, McGraw Hill, New York.
- [23] Bransden B.H., Joachain C.J., *Physics of atoms and molecules*, Longman, London, 1983.
- [24] Parlak C., 2004, Hofmann- T_d -tipi klatratların infrared spektroskopik bölgesinde incelenmesi $Ni(1,9$ -diaminononan) $M(CN)_4 \cdot 2G$; ($M = Cd$ veya Hg ; $G =$ benzen, 1,2-diklorobenzen, 1,4-diklorobenzen), Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi.
- [25] Nakamoto K., 1986, *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*, Wiley, New York.
- [26] Vincent A., 1977, *Molecular symmetry and group theory*, Wiley, London.
- [27] Erdik E., 1993, *Organik kimyada spektroskopik yöntemler*, Gazi kitapevi, Ankara.
- [28] Gündüz T., 1999, *İnstrümental analiz*, Gazi kitapevi, 5. Baskı, Ankara.
- [29] Davies M., 1963, *Infrared spectroscopic and molecular structure*, Elsevier, London.
- [30] Turrell G., 1972, *Infrared and Raman spectra of crystals*, Academic Press, New York.
- [31] Gans P., 1971, *Vibrating molecules*, Chapman and Hall, London.
- [32] Skoog, D.A., 1992, Holler, F.J., Nieman, T.A., *Principles Instrumental Analysis*, fifth edition.
- [33] Akalin, E., Akyüz, S., 2002, Structure and Vibrational spectra of Benzidine, *J.Mol. Struct.*, 651-653, 571-577.
- [34] Zengin T., 2000, Bazı Hofmann ve T_d -tipi klatratların infrared ve Raman spektroskopileri ile incelenmesi, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi.
- [35] Jones L.H., 1961, Vibrational spectrum and structure of metal cyanide complexes in the solid state V. $K_2Zn(CN)_4$, $K_2Hg(CN)_4$ and $K_2Cd(CN)_4$, *Spectrochim. Acta*, 17, 188-200.
- [36] Ramsay D.A., 1947, The vibration spectrum and molecular configuration of 1,4-dioxane, *Proc. Roy. Sec.*, 190 A, 562-574.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- [37] Ellestad O.H., Klaboer P. and Hagen G., 1971, The vibrational spectra of 1,4-dioxan-d₀ and 1,4-dioxan-d₈, *Spectrochimica Acta*, 27A, 1025.
- [38] Evans J.C., 1960, The vibrational assignments and configuration of aniline, aniline-NHD and aniline-ND₂, *Spectrochimica Acta*, 16, 428-442.
- [39] Frish A., Nielsen A.B., 2000, Holder A.J., *Gaussview Users Manual*, Gaussian Inc.
- [40] Hollenberg, J.L. and Daws, D.A., 1962, Absolute infrared intensities in crystalline benzene, *J. Chem. Phys.*, 37, 1300-1307.
- [41] Herzberg, G., 1945, *Molecular Spectra and Molecular Structure V.II*, 1 st. ed. Van Nostrand, New York.
- [42] Iwamoto, T., 1981, Recent developments in the chemistry of Hofmann-type and the analogous clathrates, *J. Mol. Struct.*, 75, 51-65.
- [43] Aytekin, M.T., 1999, 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.
- [44] Nishikiori, S., Iwamoto, T., 1985, Crystal structure of etilendiamine Cadmium (II) Tetracyanocadmata (II)-Benzene (1/2) and etilendiamine Cadmium (II) Tetracyanocadmata (IIs), *J. Inc. Phenom*, 3, 283.
- [45] Iwamoto, T., Kiyoki, M., Matsuura, N., 1975, Thermally Stable Cyclohexadienly Radicals Produced in Benzene Clathrates with Metal Complex Host Lattice, *Chem. Lett.*, 847.
- [46] Perkins, W.D., 1986, Fourier transform infrared spectroscopy, *J. Chem. Education*, 63(1), 5-9.
- [47] Yildiz, Prof. Dr. Atilla, 1997, *Enstrümental Analiz Yöntemler*, 2. baskı, Hacettepe Üniversitesi yayımları A-64.
- [48] Akyüz, S., Aysen, T. B., Özel, A. E., Basar, G., 1997. FT-IR and laser Raman spectroscopic investigation of transition metal Halide complexes of Benzidine, *Vibrational Spectroscopy*, 14, 151-154.
- [49] Topaçlı C., Topaçlı A., 2003, Semi-empirical infrared spectra simulations of benzidine and its metal chloride complexes, *Journal of molecular structure*, 658, 9-15.
- [50] Purcell, K.F., 1967, An investigation into the source of C≡N vibrational frequency shifts, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 247-250.
- [51] Kantarci Z., Bayrak, c. And Kasap, E., 1999, An Infrared and Raman spectroscopic study of pn-T_d-type dl-Propylenediaminmetal (II) benzene clathrates: Mn(dl-pn)M'(CN)₄.nC₆H₆ (M = Mn, M' = Zn, Cd or Hg; M = Cd or Hg; 1 ≤ n ≤ 15), *J. Incl. Phenom.*, 33, 285-294.
- [52] Kasap, E. And Kantarci, Z., 1995, Vibrational spectroscopic studies on the en-T_d-type benzene clathrates: M(ethylenediamine)M'(CN)₄.2C₆H₆ (M = Mn or Cd, M' = Cd or Hg), *J. Incl. Phenom.*, 23, 1 – 9.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- [53] Kasap, E. And Kantarci, Z., 1997, Vibrational spectroscopic studies on the T_d -type benzene clathrates: $M(\text{trimethylenediamine})M'(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ ($M = \text{Mn}$ or Cd , $M' = \text{Cd}$ or Hg), *J. Incl. Phenom.*, 28, 117 – 124.
- [54] Zengin, T., Kantarcı, Z. and Kasap, E., 1999, An infrared and Raman spectroscopy study on the Hofmann- T_d -type 1,4-dioxane clathrates: $M(\text{NH}_3)_2M'(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ ($M = \text{Mn}$ or Cd , $M' = \text{Cd}$), *J. Mol. Struct.*, 482-483, 81-85.
- [55] Z. Kartal, Ş. Şentürk, *Z. Naturforsch.* 60a, 285-288 (2005)
- [56] Dempster A.B., Uslu H., 1978, Infrared spectra and stability of Hofmann-type 108 dioxane clathrates, *Spectrochim. Acta*, 34A, 71-75.
- [57] Tufan Y., Karacan N. and Davies J.E.D., 1999, Vibrational spectroscopic investigations of $M(\text{imidazole})_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{dioxane}$ clathrates, *J. Incl. Phenom.*, 33, 149-154.
- [58] Akyüz S., Dempster A.B., Morehouse R.L., 1974, Host-guest interactions and stability of Hofmann-type benzene and aniline clathrates studied by IR spectroscopy, *Spectrochim. Acta*, 30A, 1989-2004.
- [59] Sungur A., Akyüz S. and Davies J.E.D., 1987, Vibrational spectroscopic studies of 4,4'-bipyridyl metal (II) tetracyanonickelate complexes and their clathrates, *J. Incl. Phenom.*, 5, 491-497.
- [60] Kantarci Z., Bayrak, C. and Kasap, E., 1999, An Infrared and Raman spectroscopic study of pn - T_d -type dl -Propylenediaminmetal (II) benzene clathrates: $\text{Mn}(dl\text{-pn})M'(\text{CN})_4 \cdot n\text{C}_6\text{H}_6$ ($M = \text{Mn}$, $M' = \text{Zn}$, Cd or Hg ; $M = \text{Cd}$ or Hg ; $1 \leq n \leq 15$), *J. Incl. Phenom.*, 33, 285-294.
- [61] Kantarci Z., Bayrak, C. and Kasap, E., 2001, An Infrared and Raman spectroscopic study on the Hofmann and en - T_d -type clathrates: $\text{Mn}(\text{NH}_3)_2\text{Zn}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{benzene}$ and $\text{Mn}(\text{ethylenediamine})\text{Zn}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{benzene}$ C_6H_6 , *J. Incl. Phenom.*, 39, 59-68.
- [62] Şenyel, M., Aytakin, M.T. and Kantarcı, Z., 2001, An infrared spectroscopy study on the Hofmann-diam-type 1,9-Diaminonanemetal (II) tetracyanonickelate (II)-aromatic guest clathrates: $M(\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_9\text{NH}_2)\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot G$ ($M = \text{Cd}$ or Ni ; $G = \text{benzene}$, naphtlene , antraccene or phenanthrene), *J. Incl. Phenom.*, 39, 169-174.