

**HOFMANN T_d-TİPİ BENZONİTRİL
TETRASİYANOKADMIYUM KONAK-KONUK
BİLEŞİKLERİNİN
"Ni(BENZONİTRİL)₂Cd(CN)₄.G"
KIRMIZIALTI SPEKTROSKOPİSİ İLE
İNCELENMESİ**

Coşkun IŞIK
Yüksek Lisans Tezi
Fizik Anabilim Dalı

Mayıs-2008

**HOFMANN T_d-TİPİ BENZONİTRİL TETRASİYANOKADMİYUM KONAK-KONUK
BİLEŞİKLERİNİN "Ni(BENZONİTRİL)₂Cd(CN)₄.G" KIRMIZIALTI
SPEKTROSKOPİSİ İLE İNCELENMESİ
(G = Benzen,1,2-Diklorobenzen 1,3-Diklorobenzen, 1,4-Diklorobenzen 1,4-Dioksan,
Furan)**

Coşkun IŞIK

DUMLUPINAR ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman: Doç. Dr. Zeki KARTAL

Mayıs-2008

KABUL VE ONAY SAYFASI

Coşkun IŞIK'IN YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "HOFMANN T_d-TİPİ BENZONİTRİL TETRASİYANOKADMİYUM KONAK-KONUK BİLEŞİKLERİNİN "Ni(BENZONİTRİL)₂Cd(CN)₄.G" KIRMIZIALTI SPEKTROSKOPİSİ İLE İNCELENMESİ" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

30.06.2008

Üye: Prof. Dr. Atalay KÜÇÜKBURSA

Üye: Doç. Dr. Murat TANIŞLI

Üye: Doç. Dr. Zeki KARTAL

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

Prof. Dr. M. Sabri ÖZYURT
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

**HOFMANN T_d-TİPİ BENZONİTRİL TETRASİYANOKADMİYUM KONAK-KONUK
BİLEŞİKLERİNİN "Ni(BENZONİTRİL)₂Cd(CN)₄.G" KIRMIZIALTI
SPEKTROSKOPİSİ İLE İNCELENMESİ**

(G = Benzen, 1,2-Diklorobenzen, 1,3-Diklorobenzen, 1,4-Diklorobenzen 1,4-Dioksan ve Furan)

Coşkun IŞIK

Fizik bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2008

Tez Danışmanı: Doç Dr. Zeki KARTAL

ÖZET

Bu çalışmada Ni(Benzonitril)₂M(CN)₄.G (G = Benzen, 1,2-Diklorobenzen, 1,3-Diklorobenzen, 1,4-Diklorobenzen, Dioksan, Furan) formülü ile temsil edilen Hofmann-T_d-tipi klatratlar kimyasal yollardan ilk kez elde edildi. Elde edilen klatratların kırmızıaltı spektrumları FTIR spektrometresi ile 4000 — 200 cm⁻¹ spektroskopik bölgesinde kaydedildi. İşaretleme ligand molekülü, Cd(CN)₄ grubu ve konuk moleküller için ayrı ayrı yapıldı. Serbest benzonitril molekülünün frekanslarıyla bu molekülü içeren klatratların titreşim frekansları karşılaştırıldı. Bu titreşim frekanslarından bazılarının klatrat oluşumu nedeniyle serbest moleküle göre kaydığı gözlemlendi. Gözlenen bu frekans kaymalarının metale bağlı olma, metal - ligand titreşim modları ve çiftlenme nedeni ile ortaya çıktığı belirlendi.

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

Anahtar Kelimeler: Benzen, 1,2-Diklorobenzen, 1,3-Diklorobenzen, 1,4-Diklorobenzen, 1,4-Dioksan, Furan. Hofmann-T_d-tipi Klatratlar, Kırmızıaltı Spektroskopisi.

**INFRARED SPECTROSCOPIC STUDY OF HOFMANN T_d-TYPE CLATHRATES
BENZONITRILE TETRACYANOCADMIUM, [Ni(BENZONITRILE)₂Cd(CN)₄.G]
(G = Benzene, 1,2- Dichlorobenzene, 1,3- Dichlorobenzene, 1,4- Dichlorobenzene, 1,4-Dioxane, Furan)**

Coşkun IŞIK

Physics Department, M. S. Thesis, 2008
Thesis Supervisor: Assoc. Prof. Zeki KARTAL

SUMMARY

In this study, Hofmann-T_d-type clathrates, formulated as Ni(Benzonitrile)₂Cd(CN)₄.G (G = Benzene, 1,2-Dichlorobenzene, 1,3- Dichlorobenzene, 1,4- Dichlorobenzene, 1,4-Dioxane, Furan), have been obtained chemically for the first time. Infrared spectra of the clathrates is recorded with FTIR spectrometer in the spectroscopic region of the (4000 — 200) cm⁻¹. The assignment is performed for the ligand molecule, the Cd(CN)₄ groups and the guest molecules separately. The vibrational frequencies of the clathrates are compared with frequencies of free benzonitrile molecule. It was observed that some of these vibrational frequencies are shifted with respect to the free molecule due to clathrates formation. The observed frequency shifts arise because of bounding metal, metal ligand vibrational modes and coupling.

The Cd(CN)₄⁻² anions and Ni(Benzonitrile)₂⁺² cations in the host structures of the clathrates form a three dimensional polymeric structure. In this structure, Cd atom is surrounded in the tetrahedral form by four C atoms of cyanide anions. Ni atoms are also surrounded octahedrally by four N atoms of cyanide anions and two N atoms of ligand molecule. 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 Cd(CN)₄ group is bounded the each other by Ni(Benzonitrile)₂ in the three dimensional lattice form. In the host structure formed there are two different cavities namely α and β. The two guest molecules accommodates in these cavities, as well.

Keywords: Benzene, 1,2- Dichlorobenzene, 1,3- Dichlorobenzene, 1,4- Dichlorobenzene, 1,4-Dioxane, Furan, Hofmann-T_d-type Clathrates, Infrared Spectroscopy.

TEŐEKKÜR

Yüksek Lisans tezimin hazırlanmasında benden yardımlarını esirgemeyen tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Zeki KARTAL'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xii
1. GİRİŞ	1
2. SPEKTROSKOPİ	4
3. MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİ	7
3.1. Moleküler Spektrumlar	8
3.2. Molekül Titreşim Türleri.....	10
3.3. Molekül Simetrisi ve Grup Teori	12
3.4. Titreşim Spektroskopisi	13
3.4.1. Kırmızıaltı soğurma ve Kırmızıaltı aktiflik.....	14
3.4.2. Raman Saçılması ve Raman Aktiflik	17
3.5. Grup Frekansları	21
3.6. Grup Frekanslarına Etki Eden Faktörler	22
3.6.1. Çiftlenim	22
3.6.2. Elektronik Etki	23
3.6.3. Komşu Bağın Kuvvet Sabiti Etkisi	23
3.6.4. Dipolar Etkilenme	24
3.6.5. Hidrojen Bağı ile Etkilenme.....	24
3.7. Katıların Kırmızıaltı Spektrumları	24
4. KLATRATLAR	26
4.1. Hofmann Tipi Klatratlar	26
4.2. Hofmann Tipine Benzer Klatratlar	28
4.2.1. Hofmann-en-tipi	29
4.2.2. Hofmann-T _d -tipi	31
4.2.3. Hofmann-en-T _d tipi ve tn-T _d -tipi	31
4.2.4. Hofmann-pn-tipi ve pn-T _d - tipi	32
4.2.5. Hofmann-mea-tipi(1) ve Hofmann-mea-tipi(2)	32
4.3. Ligand Alan Teorisi ve Kristal Alan Teorisi	34

İÇİNDEKİLER (devamı)

	<u>Sayfa</u>
4.4. $M(CN)_4^{-2}$ (M =Cd, Hg) İyonlarının Temel Titreşimleri ve Simetri Türleri	38
5 DENEYSEL ÇALIŞMA	41
5.1. Başlangıç Maddelerinin ve Hofmann-T _d -Tipi Klatratların Elde Edilmesi.....	41
5.1.1. Ni-PhCN-Cd Elde Edilmesi	41
5.1.2. Ni-PhCN-Cd-D Elde Edilmesi.....	41
5.1.3. Ni-PhCN-Cd-Bz Elde Edilmesi	42
5.1.4. Ni-PhCN-Cd-1,2-Diklorobenzen (1,2-DiClBz) Elde Edilmesi.....	42
5.1.5. Ni-PhCN-Cd-1,3-Diklorobenzen (1,3-DiClBz) Elde Edilmesi.....	42
5.1.6. Ni- PhCN -Cd-F Elde Edilmesi.....	42
5.2. Kullanılan Teknik ve Cihazlar	43
5.2.1. FTIR spektrometresi.....	43
5.2.2. Katıların Kırmızıaltı Spektrumlarının Alınması	45
5.2.3. ATR Tekniği	46
5.2.3.1. Azaltılmış Toplam Yansıma Spektrometri.....	46
5.2.3.2. Yöntemin İlkesi	46
5.2.3.3. ATR Cihazı	46
5.2.3.4. Azaltılmış Toplam Yansıma Spektrumları.....	47
5.3. Elde Edilen Klatratların Kırmızıaltı Spektrumları.....	48
6. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA	56
6.1. Benzonitril (PhCN) Molekülünün Frekans Kaymalarının İncelenmesi	56
6.2. $[Ni-Cd(CN)_4]_{\infty}$ Polimerik Yapı Titreşimlerinin İncelenmesi	57
6.3. Konuk Moleküllerin Titreşim Frekanslarının İncelenmesi	59
6.3.1. Benzen Molekülünün Temel Titreşimleri ve Simetri Türleri.....	61
6.3.2. 1,2-Diklorobenzen Molekülünün Temel Titreşimleri ve Simetri Türleri.....	63
6.3.3. 1,3-Diklorobenzen Molekülünün Temel Titreşimleri ve Simetri Türleri.....	64
6.3.4. 1,4-Diklorobenzen Molekülünün Temel Titreşimleri ve Simetri Türleri	66
6.3.5. 1,4-Dioxane (C ₄ H ₈ O ₂) Molekülünün Temel Titreşimleri ve Simetri Türleri ...	68
6.3.6. Furan Molekülünün Temel Titreşimleri ve Simetri Türleri.....	69
7. SONUÇ VE ÖNERİLER	71
KAYNAKLAR DİZİNİ	73

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Hofmann-T _d -tipi boşluklar	3
2.1. Bir elektromanyetik ışının yayılma yönü ve birbirine dik açıda olan elektrik ve manyetik alanları	4
2.2. Elektromagnetik spektrum bölgeleri	5
3.1. Moleküler enerji düzeyleri	9
3.2. Bir molekülün: (a) buhar halinde, (b) buharda halinde olup bantların seçilememesi durumunda. (c) yoğunlaşmış halde ve çözücü moleküllerin varlığındaki spektrumları ..	10
3.3. Molekül titreşim türleri	12
3.4. Kuantum mekaniksel olarak Raman saçılmasının şematik gösterimi	20
4.1. Hidrokinon molekülünün yapısı.....	26
4.2. Ni(NH ₃) ₂ Ni(CN) ₄ .2C ₆ H ₆ klatratının kristal yapısı	27
4.3. Hofmann tipine benzer klatratların türetilmesi.....	29
4.4. Hofmann tipine benzer klatratların yapısı	30
4.5. Cd(en)Cd(CN) ₄ .2C ₆ H ₆ tetragonal birim hücrenin yapısal modeli.....	32
4.6. Cd(me _a) ₂ Ni(CN) ₄ .C ₄ H ₅ N' nin yapısı	33
4.7 Cd(me _a)Ni(CN) ₄ .2C ₆ H ₆ ' nın yapısı.....	34
4.8 Beş d orbitalinde elektron yoğunluğu dağılımı	36
4.9. d orbital enerjilerine ligand alanının etkisi.....	37
4.10. $M(CN)_4^{2-}$ (M= Cd, Hg) iyonunun tetrahedral yapısı.....	38
4.11. $M(CN)_4^{2-}$ (M = Cd, Hg) iyonunun temel titreşimleri ve simetri türleri.....	40
5.1. FTIR spektrometresinin şematik gösterimi	44
5.2. Zayıflatılmış toplam yansıma cihazı	47
5.3. Ni(PhCN) ₂ Cd(CN) ₄ kompleksinin kırmızıaltı spektrumu	49
5.4. Ni(PhCN) ₂ Cd(CN) ₄ .Bz klatratının kırmızıaltı spektrumu	50
5.5. Ni(PhCN) ₂ Cd(CN) ₄ .1,2-DiClBz klatratının kırmızıaltı spektrumu.....	51
5.6. Ni(PhCN) ₂ Cd(CN) ₄ .1,3DiClBz klatratının kırmızıaltı spektrumu.....	52
5.7. Ni(PhCN) ₂ Cd(CN) ₄ .1,4DiClBz klatratının kırmızıaltı spektrumu.....	53
5.8. Ni(PhCN) ₂ Cd(CN) ₄ .D klatratının kırmızıaltı spektrumu	54
5.9. Ni(PhCN) ₂ Cd(CN) ₄ .F klatratının kırmızıaltı spektrumu.....	55
6.1. Benzonitril (PhCN) molekülünün yapısı.....	56

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
6.2. Benzen molekülünün yapısı	61
6.3. 1,2-Diklorobenzen molekülünün yapısı.....	63
6.4. 1,3-Diklorobenzen molekülünün yapısı.....	65
6.5. 1,4-Diklorobenzen molekülünün yapısı.....	67
6.6. 1,4-Dioxane molekülünün yapısı.....	68
6.7. Furan molekülünün yapısı.....	70

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Elektromanyetik ışınımaya dayanan spektroskopik yöntemler.....	6
3.1. Simetri elemanları ve simetri işlemleri	13
3.2. Kırmızıaltı spektrum bölgeleri	14
3.3. Grup frekansları	22
4.1. Hofmann tipi konakların c boyutu ve yapısal boşluğu (Å)	28
4.2. d→d geçişleriyle ilgili soğurma maksimumlarına ligandların etkisi	38
4.3. $M(CN)_4^{-2}$ (M = Cd, Hg) iyonunun temel titreşimlerinin ve simetri türlerinin tanımlanması.....	39
6.1. Sıvı PhCN ve Ni-PhCN-Cd Bileşiklerindeki PhCN'in Kırmızıaltı Soğurma Dalga Sayıları (cm^{-1}).....	59
6.2. Ni-Cd-G, $Cd(CN)_4$ gruplarının titreşim dalga sayıları (cm^{-1}).....	60
6.3. Ni-PhCN-Cd-Bz klatratlarındaki benzenin titreşim dalga sayıları (cm^{-1}).....	62
6.4. Ni-Cd-1,2-DiClBz klatratlarındaki 1,2-diklorobenzenin titreşim dalga sayıları (cm^{-1})...	64
6.5. Ni-Cd-1,3-DiClBz klatratlarındaki 1,3-diklorobenzenin titreşim dalga sayıları (cm^{-1})...	66
6.6. Ni-Cd-1,4-DiClBz klatratlarındaki 1,4-diklorobenzenin titreşim dalga sayıları (cm^{-1}).....	67
6.7. Ni-Cd-D klatratlarındaki 1,4-dioksan molekülünün titreşim dalga sayıları (cm^{-1}).....	69
6.8. Ni-Cd-F klatratlarındaki furan molekülünün titreşim dalga sayıları (cm^{-1}).....	70

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
M	Metal
L	Ligand
G	Konuk molekül
n	Konuk molekül sayısı
T _d	Tetrahedral
N	Atom sayısı
h	Planck sabiti
$\bar{\nu}$	Dalga sayısı
v	Titreşim frekansı
λ	Dalga boyu
k	Kuvvet sabiti
t	Titreşim kuantum sayısı
μ	Elektrik dipol moment
α	Kutuplanma yatkınlığı
$\psi^{(n)}$	n seviyesindeki titreşim dalga fonksiyonu
$\psi^{(m)}$	m seviyesindeki titreşim dalga fonksiyonu
d τ	Hacim elemanı
<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
IR	Kırmızıaltı (İnfrared)
R	Raman
FTIR	Fourier transform infrared
en	Etilendiamin
tn	Trimetilendiamin
pn	Propilendiamin
mea	Monoetanoldiamin
PhCN	Benzonitril
Cd	Kadmiyum
Bz	Benzen
1,2-DiClBz	1,2-Diklorobenzen
1,3-DiClBz	1,3-Diklorobenzen

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devamı)

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
1,4-DiClBz	1,4- Diklorobenzen
D	1,4-Dioksan
F	Furan

1. GİRİŞ

Konak-konuk bileşikler, konak (host) olarak isimlendirilen ana örgü ile bu yapıda meydana gelen farklı boyut ve şekillerdeki boşluklara girebilen konuk (guest) moleküllerin oluşturduğu iki bileşenden meydana gelmektedir.

Kafes şeklinde bir yapıya sahip olduklarından dolayı Latince “Clathratus” kelimesinden uyarlanan klatrat adını almışlardır [1]. Konak olarak adlandırılan ana örgü yapıda oluşan farklı boyut ve şekillerdeki boşluklara ikinci bileşen olan konuk moleküller değişik oranlarda girebilirler. Klatratlar düzgün kristal yapıya sahip bileşiklerdir. Kristallografik veriler konak örgü ile konuk moleküller arasında kimyasal bir bağ olmadığını gösterirler. Konak yapı ile konuk molokül 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].

Klatrat terimi 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 klatratdır [3]. Daha sonraları dianinli klatratlar, klatrat hidratlar ve Hofmann tipi klatratlar elde edilmiştir. Klatratlar ilaçların mikro kapsülasyonu, deniz suyunun damıtılması, kötü kokuların tutulması, izomerlerin ayrılması ve moleküler elek gibi alanlarda kullanım imkânına sahiptirler [4]. Bunların yanında Hofmann tipi klatratlar benzenin saflaştırılmasında. Hofmann- T_d -tipi klatratlar ise benzen radikalı oluşturulmasında kullanılmışlardır [5].

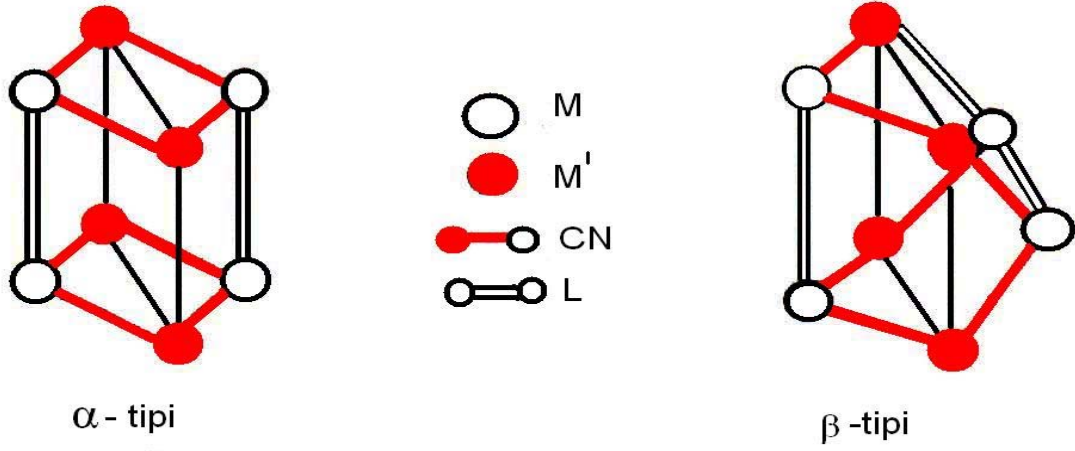
Hofmann ve Küspert tarafından 1897’de amonyaklı nikel siyanür çözeltisine benzen ilavesi ile elde edilen çökelek Hofmann tipi klatratlara başlangıç oluşturmuştur [6]. Kimyasal formülü $Ni(CN)_2 \cdot NH_3 \cdot C_6H_6$ olarak verilen bu çökeleğin klatrat yapıda oluştuğu ise 1949’da Powell ve Rayner tarafından 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 $Ni(NH_3)_2Ni(CN)_4 \cdot 2C_6H_6$ olarak vermişlerdir [7]. Bu yapıda $Ni(NH_3)_2^{+2}$ katyonlarının paramanyetik Ni atomları $Ni(CN)_4^{-2}$ anyonları ile bir araya gelerek kare 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 (Şekil 4,2). $[Ni-Ni(CN)_4]_\infty$ 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 yapı içerisinde yaptıkları zayıf hidrojen bağı sayesinde hapsolurlar.

Bu çalışmalardan sonra kapalı formülü Hofmann tipi klatratlara benzeyen pek çok bileşik üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Genel formülü $M(L)M'(CN)_4.nG$ olarak verilen Hofmann tipi klatratlarda, 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, aseton, dioksan gibi) ve n ise konuk molekül sayısını temsil eder. Değişik ligand ve konuk moleküller kullanılarak birçok yeni klatratlar sentezlenmiştir. Hofmann-tipi konak-konuk bileşikler üzerinde yapılan çalışmalar sonunda elde edilen $M'(CN)_4^{-2}$ anyonunun simetrisine göre kare düzlem (Hofmann-tipi) ve tetrahedral (Hofmann- T_d -tipi) olarak iki temel kısma ayrılmıştır[9].

Hofmann tipi klatratlarda kare düzlemsel tetrasiyanometalat (II) yerine tetrahedral $M'(CN)_4$ (M' = Cd, Hg veya Zn) kullanılarak kapalı formülü $M(L)M'(CN)_4.nG$ olan Hofmann- T_d -tipi klatratlar elde edilmiştir. Bu klatratların konak yapısında bulunan $M'(CN)_4^{-2}$ anyonları $M(L)^{+2}$ katyonları 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 ligand molekülünün donör atomları ile oktahedral düzende çevrilmiştir. Ligand molekülü M metal atomuna doğrudan, 4 CN grubu ise her biri diğerine karşılıklı olarak bağlanmıştır. $M'(CN)_4$ grupları $M(L)_2$ tarafından üç boyutlu ağ şeklinde birbirine bağlanmıştır. Hofmann- T_d -tipi klatratların tek kristal X-ışınları kırınım çalışmaları sonucunda yapı içinde iki tür boşluk bulunduğu saptanmıştır. Şekil 1,1'de görüldüğü gibi bunlardan biri dikdörtgen prizma şeklindeki 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 tipi boşluklarda bulunmaktadır.

Hofmann- T_d -tipi yapı Hofmann tipi yapıya göre konuk molekülleri bünyesinde daha uzun süre tutabilmektedir. Vakumlama, ısıtma, ezme gibi işlemler sonucunda konuk moleküller yapıdan çok kolay bir şekilde ayrılamamaktadır [11]. Günümüze kadar birçok Hofmann- T_d -tipi klatratlar sentezlenmiştir [5, 10, 12, 13, 14, 15, 16 – 17, 18, 19, 20, 21 ve 22]. Sentezlenen bu klatratlarda genellikle N-donör atomlu ligandlar kullanılmıştır.



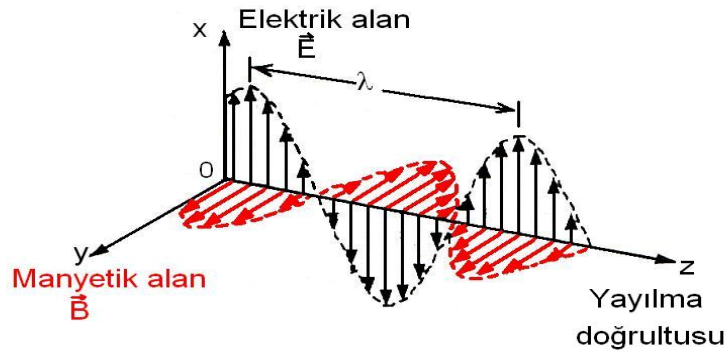
Şekil 1.1. Hofmann- T_d -tipi boşluklar [10].

Bu çalışmanın amacı yeni Hofmann- T_d -tipi klatratlar elde etmektir. Bu amaçla $Ni(\text{Benzonitril})_2\text{Cd}(\text{CN})_4.nG$; ($G = \text{Benzen, 1,2-Diklorobenzen, 1,3-Diklorobenzen, 1,4-Diklorobenzen, 1,4-Dioksan ve Furan}$) Hofmann- T_d -tipi klatratlar ilk kez kimyasal yollardan elde edilerek yapıları kırmızıaltı spektroskopisi ile incelenmiştir. Elde edilen klatratların kırmızıaltı spektrumlarında frekansların serbest molekülün frekansına göre gözlenen kaymaları incelenmiş ve tablolar halinde sunulmuştur.

2. SPEKTROSKOPİ

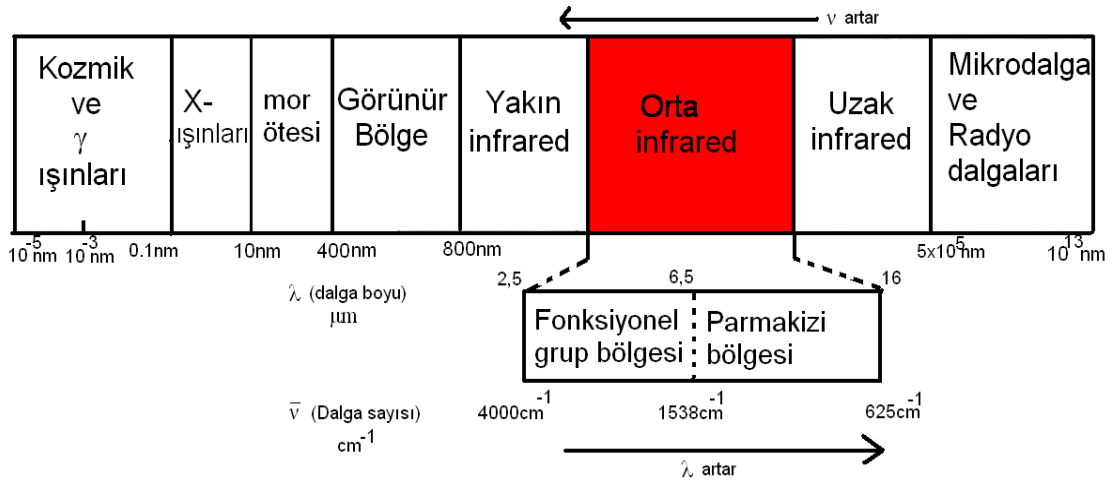
Spektroskopi elektromanyetik ışınının madde ile etkileşmesini inceleyen bilim dalıdır. Elektromanyetik ışınının etkileştiği madde atom, molekül veya iyon olabilir. Spektroskopinin çalışma alanları atomlar, moleküller veya iyonlar tarafından soğurulan, salınan veya önü kesilen radyasyonun ve ilgili kimyasal türlerin enerji düzeylerindeki değişmelerin gözlenmesidir. Spektroskopik yöntem ile maddenin yapısını, fiziksel ve kimyasal özelliklerini incelemek ve nitel ya da nicel analizler yapmak mümkündür.

Bir elektromanyetik ışınım aynı anda hem yayılma yönüne hem de birbirine dik elektrik ve magnetik alanların titreşmesinden meydana gelir. Bu durum Şekil 2,1'de gösterilmektedir [23]. Maddenin bir elektromanyetik ışın ile etkileşmesi durumunda elektromanyetik ışınının elektrik alan bileşeni maddenin atom ve moleküllerinin elektriksel, manyetik alan bileşeni ise manyetik özelliklerine etki ederek moleküllerin iç enerjisinde değişmeler meydana getirir. Elektromanyetik ışınının elektriksel bileşeni geçirgenlik, yansıma, kırılma ve soğurma gibi olaylardan sorumluyken magnetik bileşeni ise nükleer magnetik rezonans olayında radyo frekansındaki dalgaların soğurulmadan sorumludur.



Şekil 2.1. Bir elektromanyetik ışınının yayılma yönü ve birbirine dik açıda olan elektrik ve manyetik alanları [23].

Elektromanyetik ışınım uzayda çok büyük hızla hareket eden bir enerji şeklidir. Elektromanyetik ışınım türleri dalga boylarına ve frekanslarına göre sınıflandırılarak elektromanyetik spektrum elde edilir. Şekil 2,2'de görüldüğü gibi elektromanyetik spektrum çok geniş bir dalga boyu ve frekans aralığı içermektedir [23].



Şekil 2.2. Elektromanyetik spektrum bölgeleri [23].

Elektromanyetik ışınım dalga ve parçacık olmak üzere iki karaktere sahiptir. Klasik teori elektromanyetik ışınımı sürekli bir dalga olarak tanımlarken kuantum mekaniksel teori ise kesikli enerjilere sahip parçacıklar olarak tanımlar ve elektromanyetik ışınımın soğurulmasını ve yayımını açıklar. Bir madde üzerine düşürülen çeşitli dalga boylarındaki ışınımlardan sadece bazılarını soğurur. Soğurma ile ışınım enerjisi maddeye dolayısıyla atom ve moleküllere aktarılır. Böylece atom veya molekül uyarılmış hale geçer. Uyarılmış atom veya moleküller daha sonra soğurduğu ışınım enerjisini geri vererek temel haline döner. Madde tarafından soğurulan ışınım enerjisinin geri verilmesi genelde ısı şeklinde olur.

Her atom veya molekülün elektromanyetik ışınım ile kendine has bir etkileşimi vardır. Bu etkileşme molekülün enerji düzeyleri arasında geçişlere neden olur. Atom veya moleküllerin dönme, titreşim ve elektronik enerjilerinde meydana gelen değişiklikler en önemli spektroskopi türlerini oluşturur. Elektromanyetik ışınımaya dayanan spektroskopik yöntemler Çizelge 2,1'de görülmektedir. Çizelgede spektroskopik tip ve buna ait dalga boyu, dalga sayısı ile kuantum geçiş tipi verilmektedir [23].

γ - ışınları bölgesi: Bu bölgede çekirdeğin içindeki enerji seviyeleri arasındaki geçişler incelenir. Bu geçişlerde çekirdek çok kısa süre uyarılmış seviyede kaldıktan sonra temel hale döner, kaybedilen enerji yüksek frekanslı olmasından dolayı oldukça büyüktür. Bir atom çekirdeğinin çapından daha küçük dalga boylu dalgalar içerirler.

X - ışınları bölgesi: Bir atom veya moleküldeki iç kabuk elektronlarının geçişlerinin incelendiği bölgedir.

Görünür ve Morötesi (UV) bölgesi: Bir atom veya molekülün dış kabuğundaki geçişlerin incelendiği bölgedir. Kısa dalga boylu morötesi ışınlar sağlığa zararlı olabilirler. Yüksek enerjilidir.

Kırmızıaltı soğurma ve Raman saçılma spektroskopileri: Bir moleküldeki titreşim ve dönme enerji seviyeleri arasındaki geçişler kırmızıaltı ve Raman bölgesinde incelenir. Yani molekülün titreşim frekansları bu bölgede spektrum verir. Titreşim enerji seviyeleri arasındaki geçişlerinin incelendiği bölgedir.

Mikrodalga bölgesi: Molekülün dönmesinin incelendiği bölgedir. Dönme enerjilerinin arasındaki geçişlerin spektrumu bu bölgede meydana gelir. ESR tekniği molekülü bu bölgede de inceler.

Radyo dalgaları bölgesi: Elektron veya çekirdeğin spininin işaret değiştirmesinden kaynaklanan enerji değişimlerinin spektrumu bu bölgededir. Elektron spin rezonans (ESR) veya nükleer spin rezonans (NMR) bu bölgede kullanılan spektroskopi türleridir.

Çizelge 2.1. Elektromanyetik ışınımaya dayanan spektroskopik yöntemler [23].

Spektroskopi Tipi	Dalga boyu	Dalga sayısı	Kuantum Geçiş Tipi
γ - ışını yayınımlı	0,005 - 1,4 Å	-	Nükleer
X - ışını soğurması, yayınımlı ve kırınımlı	0,1 -100 Å	-	İç elektronlar
Görünür - Ultraviyole (UV) soğurması ve yayınımlı	180 - 780nm	50000 - 13000	Dış elektronlar
Kırmızıaltı (IR) soğurması ve Raman (R) saçılması	0,78 - 300µm	13000 - 33	Moleküler dönme/titreşim
Mikrodalga soğurması	0,75 - 3,75 mm	13 - 27	Moleküler dönme
Elektron spin rezonansı (ESR)	3 cm	0,33	Manyetik alandaki elektronların spini
Nükleer magnetik rezonans (NMR)	0,6 - 10 m	0,017 - 1000	Manyetik alandaki çekirdeklerin spini

3. MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİ

Moleküler spektroskopik elektromanyetik ışınımın molekülle olan etkileşimini inceler ve molekülün yapısı hakkında bilgi verir. Moleküllerde birden fazla atom ve çok sayıda elektron bulunduğundan moleküler spektroskopik 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 hareketi tanımlarken molekülün ötelenme, dönme, titreşim ve elektronik hareketlerini tanımlamak gerekir. Ötelenme molekülün bütünüyle ağırlık merkezinin yer değiştirmesi hareketidir. Fakat ötelenme kuantum düzeylerinin enerjileri birbirine çok yakın olduğundan ışımaya ile sağlanmış geçişler gözlenmez. Dolayısıyla molekülün ötelenme enerjisi kuantumlu olmadığı için toplam enerji ifadesinde yer almaz. Bir molekülün toplam enerjisi Born-Oppenheimer yaklaşımına göre dönme, titreşim ve elektronik enerjilerinin toplamıdır [24].

$$E_{\text{toplam}} = E_d + E_t + E_e \quad (3.1)$$

Dönme hareketi molekülün bütünü ile ağırlık merkezi etrafında dönmesidir. Dönme enerjisi (E_d) molekülün bütünüyle kendi kütle merkezi etrafında dönmesinden kaynaklanır. Titreşim hareketi molekülün kararlı durumları arasında gerilme veya iç bağları etrafında dönme hareketidir. Titreşim enerjisi (E_t) molekülü oluşturan atomların denge konumlarından ayrılarak periyodik olarak yer değiştirmesinden kaynaklanır. Molekülün elektronik enerjisi (E_e) ise moleküldeki elektronların sürekli hareketlerinden kaynaklanır. Bir moleküldeki toplam enerji değişimi,

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

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

$$\Delta E_e = 10^3 \cdot \Delta E_t = 10^6 \cdot \Delta E_d \quad (3.3)$$

şeklinde verilir [25].

Elektromanyetik ışınım ile madde molekülleri arasındaki etkileşim molekülün enerji düzeyleri arasında geçişlere neden olur. Yani moleküle Bohr frekansına göre elektromanyetik alandan bir enerji aktarımı olur.

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

Burada ΔE , iki seviye arasındaki enerji farkı ($E'' > E'$), h ; Planck sabiti ve ν ise elektromanyetik ışınım frekansıdır. Molekül ΔE enerjisine sahip elektromanyetik ışınımı soğurarak E' seviyesinden E'' seviyesine uyarılır. Benzer olarak molekül aynı frekanslı ışınımı yayınlarken E' seviyesine geri döner.

3.1. Moleküler Spektrumlar

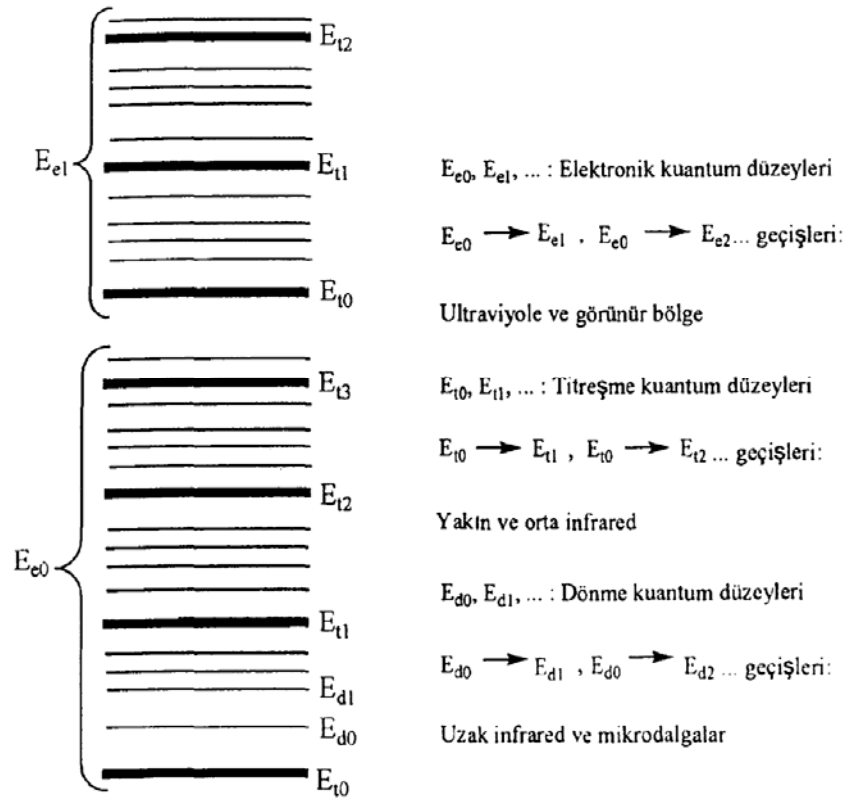
Atomların belirli enerji düzeyleri olduğu gibi moleküllerinde enerji düzeyleri vardır. Ancak moleküllerde atomların birbirine göre yaptıkları dönme ve titreşim gibi bağıl hareketlere karşılık gelen enerji düzeyleri de vardır. Dönme enerjisi molekülün bütününe ağırlık merkezi etrafında dönmesi ile ilgilidir. Dönme enerji düzeyleri birbirine yakın olduğundan bu düzeyler arasındaki geçişler düşük frekanslarda (veya uzun dalga boylarında) meydana gelir. Sadece elektrik dipol momentine sahip moleküller dönme enerji düzeyleri arasındaki geçişlerde elektromanyetik ışınımı soğurabilir veya yayabilirler.

Bir molekül yeteri kadar uyarıldığında dönme hareketi yaptığı gibi titreşim hareketi de yapabilir. Titreşim enerjisi molekül atomlarının titreşimi ile ilgilidir ve molekülün kararlı durumları arasında gerilmesi veya iç bağları etrafında dönmesinden kaynaklanır. Bu durumda bağ açıları ve uzunlukları değiştiğinden titreşim kuantum düzeyleri arasında büyük enerji farkları vardır. Bu nedenle geçişler daha yüksek frekanslarda (veya daha kısa dalga boylarında) meydana gelir. Gaz haldeki moleküllerin titreşim enerjisi değişirken dönme enerjisi de değişeceğinden titreşim bantları dönme bantları ile modüle olur. Sıvı veya katı haldeki molekülün ise hareketleri kısmen veya tamamen engellendiği için kırmızıaltı spektrumunda dönme bantları gözlenmez. Titreşim enerji düzeyleri kimyasal bağın kuvvetine, kütlelerine, açılara ve titreşimin şiddetine bağlıdır. Moleküller gibi elektronlar da büyüklüğü elektronların çekirdekte uzaklığına bağlı olan çeşitli enerji düzeylerinde bulunurlar. Elektronik enerji düzeyleri moleküler orbitallerin yapısına, dolu veya boş olmalarına bağlıdır. Moleküldeki elektronların uyarılmasından kaynaklanan elektronik enerji düzeyleri arasında çok büyük enerji farkları vardır.

Dönme, titreşim ve elektronik geçişler Şekil 3,1'de gösterilmiştir [26]. Her geçişte bir elektronik düzeye ait pek çok titreşim ve bir titreşim düzeyine ait pek çok dönme düzeyi karşılık gelir. Bundan dolayı soğurma spektrumunda birbirine çok yakın soğurma çizgilerinin oluşturduğu karışık kümeler görülür.

Atomik soğurma spektroskopisinde birbirinden farklı dalga boylarında keskin çizgiler meydana gelirken molekülün soğurma spektroskopisinde ise birçok dalga boylarını içine alan

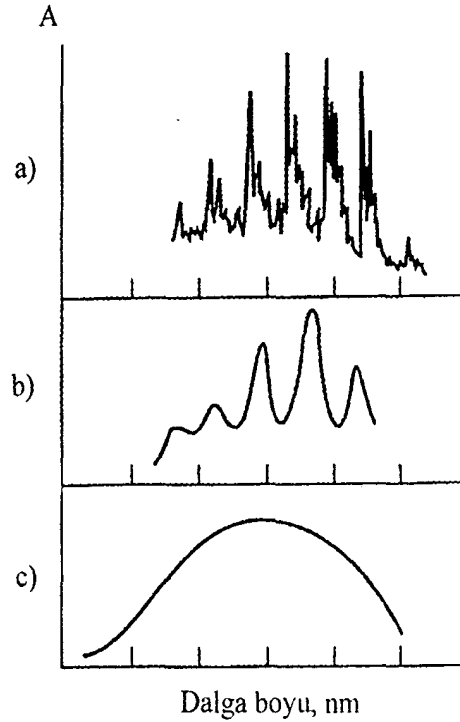
geniş soğurma bantları meydana gelir. Moleküler spektroskopinin atomik spektroskopiden ayrılan en önemli yanı budur. Ultraviyole, görünür bölge ve kırmızıaltı spektrumlarında her soğurma belli enerjili kuantum düzeyleri arasındaki geçişlere karşılık geldiğinden soğurma bantlarının keskin çizgiler yerine neden geniş bantlar halinde olduğu açıklanabilir. Kırmızıaltı spektrumunda her çizgi en düşük titreşim düzeyine ait bir dönme düzeyinden bir sonraki yüksek titreşim düzeyine ait bir dönme düzeyine karşılık gelir. Ultraviyole spektrumunda ise her çizgi en düşük elektronik düzeyin bir titreşim düzeyine ait dönme düzeyinden bir sonraki yüksek elektronik düzeyin herhangi bir titreşim düzeyine ait dönme düzeyine karşılık gelir.



Şekil 3.1. Moleküler enerji düzeyleri [26]

Bir dizi keskin tanımlanmış çizgiden oluşan atomik soğurma spektrumlarının tersine Şekil 3,2'de görüldüğü gibi molekül spektrumları herbiri genellikle önemli bir dalga boyu aralığı içeren soğurma bölgelerinden oluşur [23]. Buhar içindeki bir molekül için spektrum Şekil 3,2(a)'da görüldüğü gibi bir soğurma bandı oluşturacak şekilde birbirine yakın çok sayıda soğurma çizgisinden meydana gelir. Yüksek ayırım gücü olan bir cihaz kullanılmadığı sürece

bireysel pikler seçilemez ve spektrumlar Şekil 3,2(b)'deki gibi geniş ve düzgün pikler halinde görülür. Yoğunlaşmış halde ve çözücü moleküllerin varlığında ise bireysel çizgiler daha da genişleyerek Şekil 3,2(c)'deki gibi sürekli spektrumlar oluşturur.



Şekil 3.2. Bir molekülün: (a) buhar halinde, (b) buharda halde olup bantların seçilememesi durumunda. (c) yoğunlaşmış halde ve çözücü moleküllerin varlığındaki spektrumları [23].

3.2. Molekül Titreşim Türleri

Bir molekülün yapabileceği titreşim sayısı o molekülü oluşturan atomların sayısına bağlıdır. Atom sayısı N olan bir molekül $3N$ serbestlik derecesine sahiptir. Molekülün toplam hareket serbestliğinden üç tanesi x , y , z eksenleri boyunca ötelenme hareketini belirler. Diğer üç tanesi de molekülün x , y , z eksenleri etrafındaki dönme hareketini belirler. Doğrusal moleküllerde ise molekül eksenini etrafındaki dönme hareketinin tümünün yer değiştirmesi açısından bir anlam taşımayacağından sadece diğer iki eksen etrafındaki dönmeler alınır. Dolayısıyla açılı bir molekül $(3N - 6)$ tane, doğrusal bir molekül ise $(3N - 5)$ tane çeşitli türde titreşim hareketine sahiptir [27]. Şekil 3,3 ile verilen çok atomlu moleküllerin titreşim

hareketleri gerilme, açı bükülme, düzlem dışı açı bükülme ve burulma titreşimleri olarak dört grupta incelenebilir [28].

a) Gerilme Titreşimleri: Bağın ekseni doğrultusunda periyodik uzama ve kısıalma hareketine neden olan titreşimlerdir. Bu tür titreşim hareketleri bağ açısını değiştirmez. Bağ gerilmesi v ile gösterilir. Bu titreşimler simetrik ve asimetrik gerilme olarak ikiye ayrılır. Simetrik gerilme (v_s) moleküldeki tüm bağların uzaması ve kısılması hareketidir. Asimetrik gerilme ise moleküldeki bağların bir veya birkaçının uzarken diğerinin kısıalma hareketi yapması olup v_{as} ile gösterilir.

b) Açı Bükülme Titreşimleri: İki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişmesine neden olan titreşimlerdir ve δ ile gösterilir. Molekül grupları için açı bükülmesinin makaslama, sallanma, dalgalanma ve kıvrıma gibi özel şekilleri vardır.

- **Makaslama:** Yer değiştirme vektörlerinin bağa dik doğrultuda ve aynı noktaya doğru olduğu titreşim hareketidir ve δ_s ile gösterilir.

- **Sallanma:** Atomlar arasındaki açı değişmeden iki bağ arasındaki veya bir grup atomla bir bağ arasındaki açının bükülmesine neden olan titreşim hareketidir ve δ_r ile gösterilir.

- **Dalgalanma:** 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.

- **Kıvrıma:** 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.

c) Düzlem Dışı Açı Bükülmesi: 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 titreşimi adını alır.

d) Burulma Titreşimleri: İki düzlem arasındaki açının bir bağ veya açığı deforme edecek şekilde değişimine neden olan titreşimlerdir ve τ ile gösterilir.

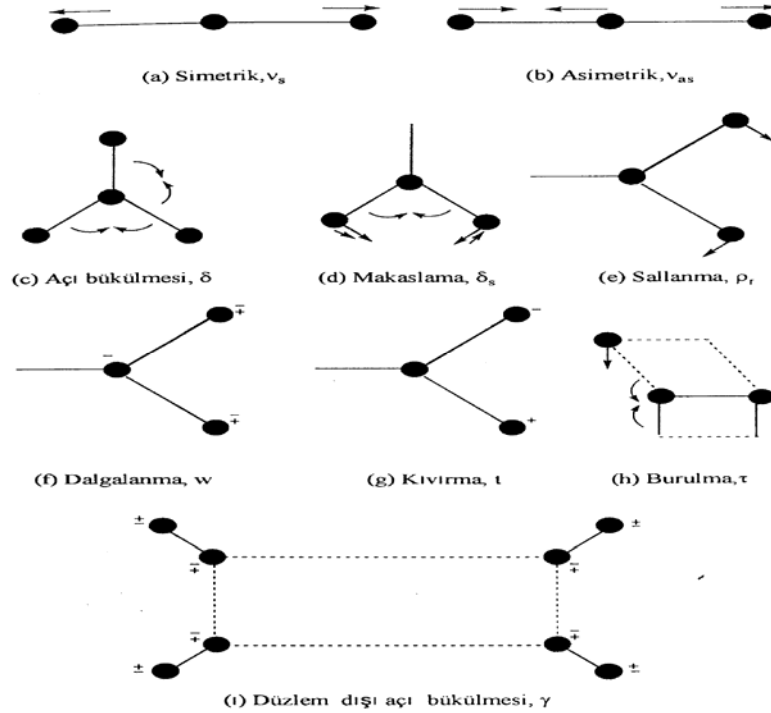
Bir molekülün tüm atomlarının aynı faz veya frekansta yaptıkları titreşimler yani $(3N - 6)$ ve $(3N - 5)$ titreşimleri temel titreşimler olarak adlandırılır. Bu durumda molekülün titreşim frekansına da temel frekans denir. Bu titreşimler sırasında molekülün kütle merkezi

değişmez. Herbir titreşim hareketi kendine özgü bir frekansa sahiptir. Temel frekansların oluşturduğu titreşim bandlarının dışında üstton, birleşim ve fark bandları da gözlenir.

Üstton geçişleri temel titreşim frekansının iki, üç veya daha fazla katlarında gözlenir. Birleşim bandın frekansı iki veya daha fazla temel veya üstton frekanslarının toplamı gibi bir yaklaşıkla verilir. Fark bandın frekansı ise iki veya daha fazla temel frekans veya üsttonun farkını içeren bir, yaklaşıkla verilir. Üstton, birleşim ve fark bandları her zaman temel bandlardan daha zayıf şiddettedir. Aynı simetri türüne sahip bir temel titreşim ile bir üstton veya birleşim frekansı birbirine çok yakın ise aralarında bir etkileşme (rezonans) oluşur. Böyle bir durumda spektrumda şiddetli bir temel titreşim bandı ile zayıf bir üstton veya birleşim bandı yerine temel titreşim bandı yakınlarında gerçek değerinden sapsmış iki şiddetli band gözlenir. Bu etkileşme “Fermi rezonansı” olarak bilinir [25].

3.3. Molekül Simetrisi ve Grup Teori

Molekül simetrisi bir molekülü oluşturan atomların uzaydaki geometrik düzeni olarak tanımlanabilir. Bir moleküle nokta, eksen, düzlem gibi geometrik simetri elemanları (Çizelge 3,1) uygulandığında molekül ilk durumuna göre değişmeden kalabiliyorsa molekülün sahip olduğu tüm simetri elemanları bir grup oluşturur [29].



Şekil 3.3. Molekül titreşim türleri [28].

Simetri elemanlarının uygulanması sonucunda molekülün en az bir noktası (kütle merkezi veya simetri elemanlarının kesiştiği nokta) yer değiştirmedikinden bu gruplara nokta gruplar denir [29]. Simetri elemanlarının sayısına ve özelliklerine göre çok sayıda molekül belirli gruplar içinde sınıflandırılmıştır.

Çizelge 3.1. Simetri elemanları ve simetri işlemleri [29].

Simetri Elemanı	Simge	Simetri İşlemi
Simetri düzlemi	σ	Düzlemden yansıma
Simetri merkezi	\bar{I}	Bir merkeze göre tüm atomların inversiyonu
Dönme eksenini	C	Eksen etrafında belirli açılarda dönme
Dönme-yansıtma Eksenini	S	Bir eksen etrafında dönme, o dönme eksenine dik düzlemde yansıma veya tersi
Özdeşlik	E	Molekülde hiçbir değişikliğe neden olmaz, 360° dönmeye karşılık gelir

Moleküllerin simetri özelliklerinden yararlanılarak karakter tabloları hazırlanmıştır. Grup teorisi yardımı ile karakter tabloları kullanılarak her bir temel titreşimin indirgenemez gösterimlerinden hangisine temel oluşturduğu ve hangi simetri türünde olduğu bulunabilir [29]. Çok atomlu moleküllerin temel titreşimleri sırasında geçiş momentinin sıfırdan farklı olup olmadığı grup teorisinden yararlanılarak bulunabilir [29]. Grup teorisi kullanılarak temel frekansların sayısı ve dejenere durumları, kırmızıaltı ve Raman spektrumları için seçim kuralları ve bantların özellikleri hakkında bilgi edinilebilir. Ayrıca simetrisi bilinen bir molekülün temel titreşimlerinden hangilerinin kırmızıaltı hangilerinin Raman aktif olduğu da bulunabilir [24,29].

3.4. Titreşim Spektroskopisi

Moleküllerin titreşim hareketlerinde değişmeye neden olan madde ve elektromanyetik ışınım arasındaki etkileşimler titreşim spektroskopisinin inceleme alanına girer. Titreşim enerji seviyeleri arasındaki geçişler kırmızıaltı soğurma ve Raman saçılma spektroskopisi ile incelenir. Her iki spektroskopi de moleküllerdeki veya katılardaki atomların titreşim frekanslarının belirlenmesinde kullanıldığı halde temel dayanakları farklıdır. Kırmızıaltı spektroskopisi uyarıcı ışınla molekülün dipol momentinin değişmesine, Raman spektroskopisi ise bir ışınım sonucu molekülün kutuplanabilme yetkinliğinin (polarizebilitesinin) değişmesine dayanır.

3.4.1. Kırmızıaltı Soğurma ve Kırmızıaltı Aktiflik

Kırmızıaltı spektroskopisi maddelerin elektromagnetik spektrumun kırmızıaltı bölgesi olan görünür bölge ile mikrodalga bölgesi arasındaki kırmızıaltı ışınlarını soğurmasına dayanan bir yöntemdir. Kırmızıaltı spektrumlarıyla kimyasal bileşiklerin yapısındaki fonksiyonlu gruplar bulunarak yapı analizi yapılır. Yapı analizinde bilinmeyen maddenin kırmızıaltı spektrumunu değerlendirilir ve güvenilirliği fazla olan soğurma bantlarından yapıdaki fonksiyonlu grupların varlığına veya yokluğuna karar verilir.

Hem cihaz hem de uygulama açısından kırmızıaltı spektroskopisi yakın, orta ve uzak kırmızıaltı bölge olmak üzere üç kısma ayrılır. Kırmızıaltı spektrum bölgelerinin dalga boyu, dalga sayısı ve frekans aralıkları Çizelge 3,2'de gösterilmiştir [23]. Kırmızıaltı spektroskopisinde ışınlar genellikle dalga sayıları ile temsil edilirler ve dalga sayısı; $\bar{\nu} = 1/\lambda$ (cm^{-1}) şeklindedir.

Yakın kırmızıaltı bölgesi molekül titreşim frekanslarının üsttonları ve harmoniklerinin gözlemlendiği bölgedir. Moleküllerin hemen hemen bütün titreşimlerinin gözlemlendiği bölge orta kırmızıaltı bölgesidir. Uzak kırmızıaltı bölgesinde ise örgü titreşimleri ve ağır atomların titreşimleri incelenir. Ayrıca bu bölge mikrodalga bölgesine yakın olduğu için moleküllerin dönme hareketleri de incelenebilir.

Çizelge 3.2. Kırmızıaltı spektrum bölgeleri [23].

BÖLGE	DALGA BOYU (λ) ARALIĞI, (μm)	DALGA SAYISI($\bar{\nu}$) ARALIĞI, (cm^{-1})	FREKANS ARALIĞI, (Hz)
YAKIN	0,78 μm - 2,5 μm	12800 - 4000	$3,8 \times 10^{14}$ - $1,2 \times 10^{14}$
ORTA	2,5 μm - 50 μm	4000 - 400	$1,2 \times 10^{14}$ - 6×10^{14}
UZAK	50 μm - 1000 μm	400 -10	6×10^{14} - 3×10^{14}

Bir madde kırmızıaltı ışınını soğurduğu zaman maddeyi oluşturan moleküllerin titreşim enerji seviyeleri uyarılır. Moleküllerin kırmızıaltı ışını soğurmalarını klasik ve kuantum mekaniksel teorisinin bir arada düşünülmesiyle açıklamak mümkündür. Basit iki atomlu bir molekül bir yayla birbirine bağlı m_1 ve m_2 kütleli iki top şeklinde düşünülebilir. Bu sistem Hooke yasasına uyar yani yayın topa uyguladığı kuvvet denge konumundaki yer değiştirme ile orantılıdır. Harmonik salınım modeline uygun olan bu sistemdeki potansiyel enerji değişimleri

yer değiştirmenin karesiyle orantılıdır [30]. Mekanik modelde molekül arasındaki benzerlik aynı değildir. Mekanik modelde enerji değişimi süreklilik gösterirken moleküllerin titreşim enerjileri kuantumludur ve herhangi bir sistem için izinli titreşim enerjileri Schrödinger denkleminde hesaplanabilir. Basit harmonik salınım yapan bir molekülün titreşim enerji seviyeleri kuantum mekanişel olarak;

$$E_t = \left(t + \frac{1}{2}\right) h\nu \quad (3.5)$$

şeklinde [23]. Burada t, titreşim kuantum sayısıdır ve t = 0, 1, 2, ... gibi pozitif ve tamsayı değerlerini alır. h, Planck sabiti ve ν ise titreşimin frekansı olup,

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu_{ind}}} \quad (3.6)$$

ile ifade edilir, k ve μ_{ind} sırasıyla kuvvet sabiti ve sistemin indirgenmiş kütlesidir. Kırmızıaltı spektroskopisinde genellikle dalga sayısı kullanıldığından titreşim frekansı şu şekildedir:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu_{ind}}} \quad (3.7)$$

Kuantum mekanişel salınım için en düşük titreşim enerjisi ($t = 0$) $\frac{1}{2} h\nu$ 'dür. Mutlak sıfır sıcaklığında (0°K) bile molekül bu titreşim enerjisine sahiptir. Sıfır nokta enerjisi olarak bilinen bu enerji klasik teori ile kuantum mekaniş teorisi arasındaki farklılıklardan biridir, $t = 0$ titreşim düzeyinde bulunan ve ν frekansı ile titreşen bir molekülün $t = 1$ titreşim düzeyine uyarabilmesi için molekülün ν frekansına sahip bir kırmızıaltı ışını ile etkileşmesi gerekir. Titreşim enerji durumları arasındaki geçişler için seçim kuralı $\Delta t = \pm 1$ şeklindedir. Bu ışının soğurulması ancak titreşim kuantum sayısının birer değişmesiyle gerçeleşir. Yani enerji $\left(t + \frac{1}{2}\right) h\nu$ 'den $\left(t + \frac{1}{2} + 1\right) h\nu$ 'e yükselebilir veya $\left(t + \frac{1}{2}\right) h\nu$ 'den $\left(t + \frac{1}{2} - 1\right) h\nu$ 'e azalabilir. Dolayısıyla ardışık titreşim enerji düzeyleri arasında geçiş olabilir.

Diğer bir seçim kuralı da molekülün kırmızıaltı ışını soğurması durumunda molekülün dipol momentinin değişmesidir. Dipol moment bir molekülün yük asimetrisinin bir ölçümü olup molekülü meydana getiren atomların uzaydaki konumlarının bir fonksiyonudur ve $\vec{\mu}$ ile gösterilir. Klasik teoriye göre bir molekül ν frekanslı bir ışını soğurduğunda molekülün

elektriksel dipol momenti $\vec{\mu}$ veya bileşenlerden en az biri bu frekansta titreşir. Molekülün $\vec{\mu}$ elektriksel dipol moment vektörü şeklinde μ_x μ_y μ_z üç bileşeni olan bir vektördür. Basit harmonik yaklaşıma göre moleküler dipol momentin titreşim genliği bütün Q titreşim koordinatlarının bir fonksiyonudur. Molekülün $\vec{\mu}$ dipol momentinin denge konumu yakınında

Taylor serisine açılımı;

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum_k [\partial \vec{\mu} / \partial Q_k]_0 Q_k + 1/2 \sum_k [\partial^2 \vec{\mu} / \partial Q_k^2]_0 Q_k^2 + \text{yük.mer.terimler} \quad (3.8)$$

şeklindedir. Bu denklemde 0 (sıfır) indisi molekülün denge durumuna karşı gelirken k ise bütün titreşim koordinatlarının üzerinden toplamı göstermektedir. Küçük genlikli salınımlar için ilk iki terim alınıp daha yüksek mertebeden terimler ihmal edilebilir. Bu durumda $\vec{\mu}$ elektriksel dipol moment vektörü;

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum_k [\partial \vec{\mu} / \partial Q_k]_0 Q_k \quad (3.9)$$

şeklinde yazılabilir [31].

Klasik teoriye göre bir titreşimin kırmızıaltı aktif olabilmesi için o molekülün elektriksel dipol momentindeki veya bileşenlerinden en az birindeki değişimin sıfırdan farklı olması gerekir. Bu duruma bir dipolün kırmızıaltı soğurması için klasik seçicilik kuralı denir [31].

$$(\partial \vec{\mu} / \partial Q_k)_0 \neq 0 \quad (i = x, y, z) \quad (3.10)$$

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

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

şeklinde tanımlanır. $\vec{\mu}_{nm}$ n. ve m. titreşim düzeyleri arasındaki geçiş dipol momentidir ve üç bileşene sahip bir vektördür. $\vec{\mu}$ elektriksel dipol moment vektörüdür. $d\tau$ ise hacim elemanıdır.

İki titreşim enerji düzeyi arasındaki geçiş olasılığı $|\vec{\mu}_{nm}|^2$ ile orantılıdır [24].

Kuantum mekaniksel teoriye göre $\psi^{(n)}$ ve $\psi^{(m)}$ dalga fonksiyonları ile tanımlanan taban ve uyarılmış iki enerji düzeyi arasında geçiş olabilmesi için $\vec{\mu}_{nm}$ geçiş dipol momentinin veya bileşenlerinden en az birinin sıfırdan farklı olması gerekir [25].

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

Bu denklemde $\vec{\mu}$ yerine (3.9) ile verilen değeri yazılırsa;

$$\vec{\mu}_{nm} = \vec{\mu}_0 \int \psi^{(n)} \psi^{(m)} d\tau + \sum_k [\partial \vec{\mu} / \partial Q_k]_0 \int \psi^{(n)} Q_k \psi^{(m)} d\tau \quad (3.13)$$

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 (3.13) denkleminin sağ tarafında yer alan ikinci terimindeki integral ifadesinin sıfırdan farklı olması gerekir.

Bir molekülde simetri merkezi varsa bu merkeze göre simetrik bağlara ait gerilme titreşimleri kırmızıaltı spektrumunda gözlenmez. Çünkü bağın titreşmesine ait dipol moment değişikliği sıfırdır. Ayrıca sistemde dipol moment değişikliği ne kadar fazla ise kırmızıaltı soğurma bandı o kadar şiddetlidir. Kırmızıaltı ışının soğurulabilmesi için bir molekülün titreşim veya dönme hareketi sonucunda molekülün dipol momentinde bir değişme meydana gelmesi gerektiğinden aynı cins atomlardan oluşan moleküller (homonükleer) ve en üst seviyede simetrik moleküller dışındaki diğer bütün moleküller kırmızıaltı ışını soğurabilirler. Bazı durumlarda kırmızıaltı spektrumunda gözlenmeyen titreşim bantları Raman spektrumunda gözlenebilir.

3.4.2. Raman Saçılması ve Raman Aktiflik

Raman spektroskopisi ile molekül üzerine düşen tek frekanslı (monokromatik) bir ışınım sonucu oluşan saçılma incelenir. Bu olay klasik ve kuantum mekaniksel olarak açıklanır. Klasik teoriye göre moleküller üzerine ν frekanslı ve elektrik alanı;

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \sin(2\pi\nu t) \quad (3.14)$$

ile verilen bir elektromagnetik dalga gönderildiğinde elektromagnetik dalganın elektriksel alanı ile molekülün pozitif ve negatif yük merkezleri etkileşir. Bu etkileşme sonucunda eğer molekül elektromagnetik dalga ile etkileşmeden önce elektriksel dipol momente sahip değilse etkileşmeden sonra bir elektriksel dipol moment kazanır. Etkileşmeden önce elektriksel dipol momente sahip ise etkileşmeden sonra bu değişir. İndüklenen elektriksel dipol moment vektörü ($\vec{\mu}$) elektromagnetik dalganın elektrik alanı ile orantılıdır.

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

Burada α katsayısına, molekülün kutuplanabilme yatkınlığı (polarizebilitesi) denir. Kutuplanabilme yatkınlığı dokuz elemanlı simetrik bir tensör özelliği gösterir. Bu denklem.

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

şeklinde matris formda yazılabilir. Kutuplanma yatkınlığı tüm normal titreşim koordinatlarının genel bir fonksiyonudur.

$$\alpha = \alpha_0 + \sum_k [(\partial\alpha / \partial Q_k)_0 Q_k] \quad (3.17)$$

Burada α_0 denge konumu yakınındaki kutuplanabilme yatkınlığı tensörüdür.

$(\partial\alpha / \partial Q_k)_0$ ise k. normal mod için titreşim sırasındaki kutuplanabilme yatkınlığındaki değişimi ifade eder. Buna göre indüklenmiş dipol moment;

$$\vec{\mu} = \alpha_0 \vec{E} + \sum_k [(\partial\alpha / \partial Q_k)_0 Q_k] \vec{E} \quad (3.18)$$

şeklinde yazılabilir. İndüklenmiş dipol momentin x bileşeni ise

$$\begin{aligned} \mu_x = & (\alpha_{xx})_0 E_x + (\alpha_{xy})_0 E_y + (\alpha_{xz})_0 E_z + [(\partial\alpha_{xx} / \partial Q_k)_0 Q_k] E_x \\ & + [(\partial\alpha_{xy} / \partial Q_k)_0 Q_k] E_y + [(\partial\alpha_{xz} / \partial Q_k)_0 Q_k] E_z \end{aligned} \quad (3.19)$$

ile verilir [32]. Bu denklemin sağ tarafındaki ilk ifadede α_0 'ın her bileşeni basit bir moleküler sabittir. \vec{E} 'nin her bileşeni ise gelen ışımın ν frekansı ile titreşmektedir. Böylece $\vec{\mu}$ 'nin bileşenleri de aynı frekansta titreşir. Gelen ışın molekül ile etkileştikten sonra çeşitli titreşimlere karşı gelen ışınlar yayınlar. Bu yayınlanan ışınlar Raman saçılmasını oluşturur.

Denklemin sağ tarafındaki ikinci kısımda ise $(\partial\alpha/\partial Q_k)_0$ türevli tensörün her bileşeni basit bir sabittir. Q_k ise zamana bağlı normal koordinatlardır. \vec{E} , ν frekansı ile titreşirken Q_k molekülün titreşim frekansı olan ν_{tit} ile titreşir. Molekülün titreşimi veya dönmesi ile kutuplanabilme yakınlığı değişiyorsa molekülün titreşim frekansı ν_{tit} için denklem (3.17)'de verilen α katsayısının denge konumu civarında Taylor serisine açılımı;

$$\alpha = \alpha_0 + (\partial\alpha/\partial Q)_0 + 1/2(\partial^2\alpha/\partial Q^2)_0 Q^2 + \text{yük. mer. terimler} \quad (3.20)$$

şeklindedir [33]. (3.20) denklemindeki Q titreşim koordinatı ise

$$Q = Q_0 \sin(2\pi\nu_{tit}t) \quad (3.21)$$

şeklinde yazılabilir. Denge konumu civarındaki küçük titreşimler için denklem (3.20) ile verilen kutuplanabilme yakınlığı ifadesindeki ikinci ve daha yüksek mertebeden terimler ihmal edilebilir. Böylece kutuplanabilme yakınlığı ifadesi;

$$\alpha = \alpha_0 + (\partial\alpha/\partial Q)_0 Q \quad (3.22)$$

şeklini alır. (3.15) ile verilen $\vec{\mu} = \alpha \vec{E}$ denkleminde α , \vec{E} ve Q 'ya karşı gelen (3.22), (3.14) ve (3.21)'da ki ifadeleri yerine yazılırsa;

$$\vec{\mu} = [\alpha_0 + (\partial\alpha/\partial Q)_0 \sin(2\pi\nu_{tit}t)] E_0 \sin(2\pi\nu t) \quad (3.23)$$

denklemini elde edilir. Trigonometrik özdeşliklerden yararlanarak bu denklem;

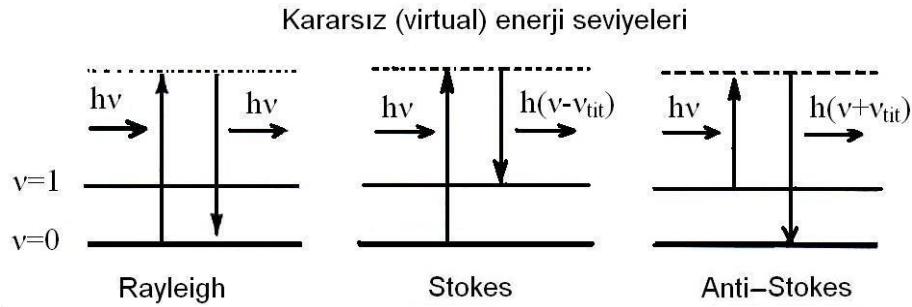
$$\vec{\mu} = \alpha_0 E_0 \sin(2\pi\nu t) + 1/2(\partial\alpha/\partial Q)_0 E_0 Q_0 [\cos 2\pi(\nu - \nu_{tit})t - \cos 2\pi(\nu + \nu_{tit})t] \quad (3.24)$$

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

$$(\partial\alpha_{ij}/\partial Q_k) \neq 0 \quad (i,j = x, y, z) \quad (3.25)$$

Kuantum mekaniğine göre Raman saçılması aşağıdaki gibi incelenebilir. Örnek molekülleri ν frekanslı elektromagnetik dalganın $h\nu$ enerjili fotonlarıyla etkileştiğinde esnek olan veya esnek olmayan çarpışma yapabilirler. Esnek çarpışmada enerji kaybı olmayacağından

dolaylı moleküller tarafından saçılan fotonun frekansı ν olur (Şekil 3,4) bu tür saçılmaya Rayleigh saçılması denir. Esnek olmayan çarpışmada ise $h\nu$ enerjisine sahip foton ile örnek molekülleri arasında enerji alışverişi söz konusu olur. Bunun sonucunda örnek moleküllerinin enerji düzeyleri değişebilir. Böylece taban titreşim enerji düzeyinde bulunan bir molekül $h\nu$ enerjisini soğurarak üst kararsız titreşim enerji seviyesine (virtual enerji seviyesi) uyarılır. $h(\nu - \nu_{tit})$ enerjili foton yayınlayarak da bu virtual enerji seviyesinden başka bir uyarılmış titreşim seviyesine geçiş yapar [24]. $(\nu - \nu_{tit})$ frekansına sahip bu saçılmaya Stokes saçılması denir (Şekil 3,4). Birinci uyarılmış titreşim seviyesinde bulunan moleküller ise $h\nu$ enerjisini alarak üst kararsız (virtual) enerji seviyesine uyarılır. Buradan da $h(\nu + \nu_{tit})$ enerjili foton yayınlayarak taban titreşim seviyesine geçerler[24]. $(\nu + \nu_{tit})$ frekanslı saçılmaya ise Anti-Stokes saçılması denir (Şekil 3,4).



Şekil 3.4. Kuantum mekaniksel olarak Raman saçılmasının şematik gösterimi [34].

Sonuç olarak kırmızıaltı aktiflik için gerekli koşul molekülün titreşim esnasında değişen bir dipol momentinin olması, Raman aktiflik için ise gerekli şart molekülün kutuplanabilme yatkınlığının değişmesidir. Kırmızıaltı ve Raman aktiflik şartlarının farklı olmasından dolayı molekülün simetrisine bağlı olarak kırmızıaltı spektrumunda gözlenmeyen bir titreşim frekansı Raman'da gözlenebilir. Bunun tersi de söz konusu olabilir. Bazı titreşim frekansları ise her ikisinde de gözlenemeyebilir. Eğer bir molekül simetri merkezine sahip ise kırmızıaltı spektrumunda gözlenen titreşimler Raman spektrumunda, Raman spektrumunda gözlenen titreşimler de kırmızıaltı spektrumunda gözlenemez. Bu kural “karşılıklı dışlama kuralı” olarak bilinir [35].

Genellikle Raman ve kırmızıaltı spektrumlarının bazı kısımları herbiri bir moleküldeki farklı bir dizi titreşim modu ile ilişkili olarak birbirlerinin tamamlayıcısıdır. Bundan dolayı Raman ve kırmızıaltı spektroskopileri çoğu kez birlikte kullanılırlar. Moleküler simetriden

dolayı kırmızıaltı spektrumunda gözlenmeyen bazı pikler Raman spektrumunda gözlenebildiği gibi bunun tersi de mümkündür. Bazı problemler için kırmızıaltı yöntemi daha üstün iken, diğerleri için Raman işlemi daha yararlı spektrumlar verir. Bir molekülün kırmızıaltı ve Raman spektrumları birlikte değerlendirildiği zaman söz konusu molekülün hemen hemen tüm titreşimleri incelenebilir ve molekülün yapısı daha iyi belirlenebilir.

3.5. Grup Frekansları

Çok atomlu moleküllerin titreşim spektrumlarının yorumlanmasında genellikle grup frekanslarından yararlanılır. Grup frekansları temel olarak moleküldeki bir grup atomun titreşiminin molekülün geri kalan kısmına ait titreşimlerden nispeten bağımsız olduğu gerçeğine dayanılarak açıklanır. Temel titreşimlerde molekülün bütün atomları aynı fazda ve aynı frekans ta hareket ederler. Genlikler ise kütleler ile ters orantılı olduğundan birbirinden farklıdır. Bu genlik farkı bazı atom gruplarının molekülün geri kalan kısmından bağımsız hareket etmelerine neden olur. Böylece bazı gruplar molekülün geri kalan kısmından bağımsız olarak oldukça dar bir frekans aralığında soğurma yaparlar. Bu frekanslara grup frekansları denir [36].

Eğer molekül içerisindeki bir grup moleküldeki diğer atomlara oranla daha hafif (OH, NH, CN₂, NH₂, CH₃ gibi) veya daha ağır atomlar (Cl, Br gibi) içeriyorsa. Bu tip grupların molekülün geri kalan kısmından bağımsız olarak hareket ettiği kabul edilebilir. Çünkü bu grupların harmonik titreşimlerinin genliği molekülün diğer atomlarına oranla daha büyük veya daha küçüktür [37]. Çizelge 3,3'de verildiği gibi birçok organik ve inorganik grupların frekansları belirlidir ve bu frekanslar yapı analizinde kullanılır [38]. Grup frekansı temel bir frekans olduğundan aynı grubu içeren farklı moleküllerde grubun karakteristik kırmızıaltı soğurma bandı hemen hemen aynı frekanstadır [37]. Moleküllerin normal titreşimleri iskelet ve karakteristik grup titreşimleri olarak ikiye ayrılır. (1400–700) cm⁻¹ dalga sayısı arasındaki iskelet titreşim bölgesine, parmak izi bölgesi de denir. Kompleks bir molekülün bir dizi karakteristik grup frekansından oluşan kırmızıaltı spektrumunun incelenmesi sonucunda molekülün yapısı hakkında önemli bilgiler elde edilir [35].

Çizelge 3.3. Grup frekansları [38].

Grup	Gösterim	Titreşim dalga sayısı (cm ⁻¹)
-O-H gerilme	$\nu(\text{OH})$	3640-3600
-N-H gerilme	$\nu(\text{NH})$	3500-3380
-C-H gerilme (aromatik)	$\nu(\text{CH})$	3100-3000
-C-H gerilme	$\nu(\text{CH})$	3000-2900
-CH ₃ gerilme	$\nu(\text{CH}_3)$	2962 ±10-2972 ±5
-CH ₂ gerilme	$\nu(\text{CH}_2)$	2926 ±10-2853 ±10
S-H gerilme	$\nu(\text{SH})$	2550-2600
-C≡C gerilme	$\nu(\text{CC})$	2260-2100
-C≡N gerilme	$\nu(\text{CN})$	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

3.6. Grup Frekanslarına Etki Eden Faktörler

Grup frekanslarına etki eden faktörler molekül içi ve molekül dışı etkiler olmak üzere ikiye ayrılır [37]. Bir molekülde frekansı birbirine yakın iki titreşim arasında görülen titreşimsel çiftlenim, bir bağın elektron yoğunluğunda değişiklik oluşturan elektronik etki ve komşu bağın kuvvet sabiti etkisi molekül içi etkilerdir. Dipolar etkilenme ve hidrojen bağı ile etkilenme ise molekül dışı etkilerdir. Bu etkiler aşağıda açıklanmaktadır.

3.6.1. Çiftlenim

Çiftlenim aynı frekansa sahip benzer titreşimler arasında görülür ve band ikiye yarılr. Bileşenlerden birisi temel frekanstan daha düşük, diğeri ise daha yüksek frekansta gözlenir [30]. Bağ yapısı (X = Y) şeklinde Olduğu düşünülen bir molekülün gerilme titreşimi için ν_1 temel titreşim frekansı bulunmuş olsun. Bu iki atomlu molekülden türetilen (X = Y = X) şeklinde bağ yapısına sahip bir molekülün soğurma bandı incelendiğinde ν_1 frekansında birşey görülmez. Ancak $\nu_a < \nu_1$ ve $\nu_b > \nu_1$ frekanslarında gerilme titreşiminin soğurma bandları görülür. Bunun

nedeni YX_2 molekülündeki titreşimlerin birbirini etkileyerek ν_1 frekanslı titreşimde ν_a ve ν_b frekanslı iki titreşim meydana gelmesidir. Bu olaya çiftlenim denir. Çiftlenim sonucu meydana gelen soğurma frekanslarından asimetric olanı bulunan ν_1 frekansından büyük, simetric olanı ise küçüktür. Bir molekülde çiftlenim sonucu meydana gelen titreşimlerin frekanslarının toplamı düşünülen molekül için hesaplanan frekansın yaklaşık iki katına eşittir ($2\nu_1 \approx \nu_a + \nu_b$). Çiftlenim çizgisel moleküllerde en fazla, açılı moleküllerde ise açıldaki artışa bağlı olarak azalmaktadır. Dik açılı moleküllerde ise sıfırdır. Çiftlenim bir atoma bağlı iki titreşim arasında ve bir molekülde frekansları birbirine çok yakın iki titreşim arasında gözlenir. Titreşim yapan merkezler arasında iki bağ uzunluğundan daha fazla bir uzaklık olduğunda ve titreşim yapan merkezler birbirine çok yakın, fakat titreşim frekansları çok farklı olduğunda ise çiftlenim gözlenmez [23].

3.6.2. Elektronik Etki

Herhangi bir bağın elektron yoğunluğunda değişiklik meydana getiren etki elektronik etkidir. Elektronik etki indüktif ve rezonans etki olarak iki kısımda incelenir. İndüktif etki diğer gruplardaki elektron dağılımının elektrostatik etkisinin bir gruba olan etkisi olarak tanımlanarak pozitif ve negatif etki olarak ikiye ayrılır. Pozitif etki konu olan bağın elektron yoğunluğunu artırır. Bunun sonucunda konu olan bağın karakteri artar ve söz konusu molekülün soğurma frekansı artar. Negatif etki ise konu olan bağın elektron yoğunluğunu azaltır. Bunun sonucunda konu olan bağın karakteri azalır ve söz konusu molekülün soğurma frekansı azalır. Rezonans etki ise sadece elektronların yerlerinin birbirinden farklılık gösterdiği yapılar olarak tanımlanabilir. Bu yapılarda yalnız elektronlar hareket etmekte, çekirdek sabit kalmaktadır. Rezonans etki söz konusu bağın karakterinin azalmasına ve bağın zayıflamasına neden olur. Sonuçta düşük frekansa kayma olur ve frekans azalır.

3.6.3. Komşu Bağın Kuvvet Sabiti Etkisi

Bağ kuvvet sabiti atomların kütesine, elektronegatifliğine, bağın uzunluğuna ve gücüne bağlı olarak değişir. Bir bağa komşu olan bağın kuvvet sabitinin küçülmesi o bağın kuvvet sabitinin d küçülmesine ve dolayısıyla titreşim frekansının azalmasına sebep olur. Bu şekilde komşu bağın etkisiyle bir bağın frekansının azalmasına komşu bağ etkisi denir. Atomların denge konumunda kuvvet sabitinin büyük olması hareketin zorlaşmasına neden olur. Bundan dolayı ikili ve üçlü bağların gerilme frekansları tekli bağlardan daha yüksek olur. Çünkü ikili veya üçlü bağın kuvvet sabitleri tekli bağların kuvvet sabitlerinden daha büyüktür. Gerçekte Kırmızıaltı spektroskopisinden yararlanarak bağların kuvvet sabitleri bulunur [23].

3.6.4. Dipolar Etkilenme

Polar bir molekülün pozitif ucuyla diğer bir molekülün negatif ucunun birbirlerini çekmeleri dipolar etkileşme olarak bilinir. Örneğin aseton molekülünün $[(CH_3)_2-C=O]$ gaz halindeki karbonil grubunun titreşim frekansı 1738 cm^{-1} , sıvı haldeki aynı titreşim frekansı 1715 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Bunun nedeni sıvı haldeyken dipol olan iki $C=O$ grubunun birbirlerini çekmeleridir. Böylece bağların polarlığı daha da artar ve karbonil grubunun bağ derecesi düşer. Bu halde meydana gelen kaymalar 25 cm^{-1} ' civarındadır. Dipolar etkilenmeyle grup bağlarının polarlığı artar, bağ dereceleri düşer ve meydana gelen kaymalar küçüktür. Polar çözücülerde çözünen - çözücü arasında etkileşim olmaktadır. Dolayısıyla değişik çözücülerde değişik dalga boylarında band oluşabilmektedir.

3.6.5. Hidrojen Bağı İle 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 ($X-H \dots Y$). Y atomunun üzerinde ortaklanmamış elektron çifti bulunur. X ise hidrojenden daha elektronegatif bir atom ihtiva eder. Burada $H \dots Y$ bağı normal kovalent bağa göre çok zayıf olduğundan kırmızıaltı bölgede 300 cm^{-1} in altında gözlenir. Buna iyi bir 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 ($3560 - 3500$) cm^{-1} den ($3000 - 2500$) 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 $X-H \dots Y$ bağının oluşumu sonucunda değiştiğinden dolayı $X-H$ titreşim bandları da değişebilir. Hidrojen bağı $X-H$ bağını da zayıflattığı için gerilme titreşim frekansı düşer. Buna karşılık $H \dots Y$ bağı nedeniyle bükülme frekansı yükselir. Hidrojen bağı ile meydana gelen frekans kaymalarının büyüklüğü hidrojen bağının şiddetine bağlıdır.

3.7. Katıların Kırmızıaltı Spektrumları

Bir maddenin katı, sıvı ve gaz fazlarında farklı kırmızıaltı spektrumlar elde edilir. Maddenin sıvı ve katı fazlarında moleküllerin serbest dönme hareketleri kısmen veya tamamen engellenir. Bu nedenle kırmızıaltı spektrumlarında genellikle dönme enerji seviyelerine ait bantlar kaybolur. Titreşim bantları ise keskinleşir [35]. Faz değişimi molekülün titreşim frekanslarında ve şiddetlerinde küçük değişikliklere neden olabilir [35,39]. Bunu sonucunda

titreşim frekanslarında kayma ve ince yapı gözlenir.

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. Bir kristalin normal titreşimleri sadece bir birim hücre içindeki molekülün titreşim kipleri incelenerek bulunabilir.

Serbest haldeki bir molekülün ve kristal yapıdaki bir molekülün kırmızıaltı spektrumları arasında potansiyel enerjinin değişimi ve potansiyel alanındaki simetrisinin değişimi sebebiyle farklılıklar vardır. Kristal içerisindeki moleküllerin potansiyel enerjilerindeki değişim temel titreşim frekansında küçük kaymalara neden olur [40]. Bu tür kaymalar statik kayma olarak adlandırılır. Potansiyel alanındaki simetri değişimi ise seçim kurallarını değiştirir. Böylece dejenere titreşimler uyarılabilir ve aktif olmayan titreşimler Raman ve kırmızıaltı aktif hale gelebilir.

Molekülün kristal içindeki simetrisi yer simetrisi (site simetri) olarak bilinir. Serbest molekül için dejenere olan bazı titreşim bantlarında yer simetri etkisiyle yarılmalara gözlenebilir [40]. 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 dejeneredir. Eğer kristal içinde moleküller arası etkileşim büyükse dejenerelik ortadan kalkar ve spektrumunda yarılmalara gözlenir. Bu yarılmalara faktör grup veya kristal alan yarılmaları denir [39].

4. KLATRATLAR

Konak - konuk bileşikleri biri konak, diğeri konuk olmak üzere iki bileşenli moleküler yapılardır. Konak olarak adlandırılan ana örgü yapıda oluşan farklı boyut ve şekillerdeki boşluklara ikinci bileşen olan konuk moleküller değişik oranlarda girebilirler. Klatratlar 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 vakumlama gibi işlemler sonucunda yapıdan ayrılabilirler [2].

Kükürt dioksitli hidrokinon klatratı, $3C_6H_4(OH)_2 \cdot SO_2$, bilinen ilk klatratır [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 4,1'de hidrokinon molekülünün yapısı görülmektedir. Daha sonraları dianinli klatratlar, klatrat hidratlar ve Hofmann tipi klatratlar elde edilmişlerdir.

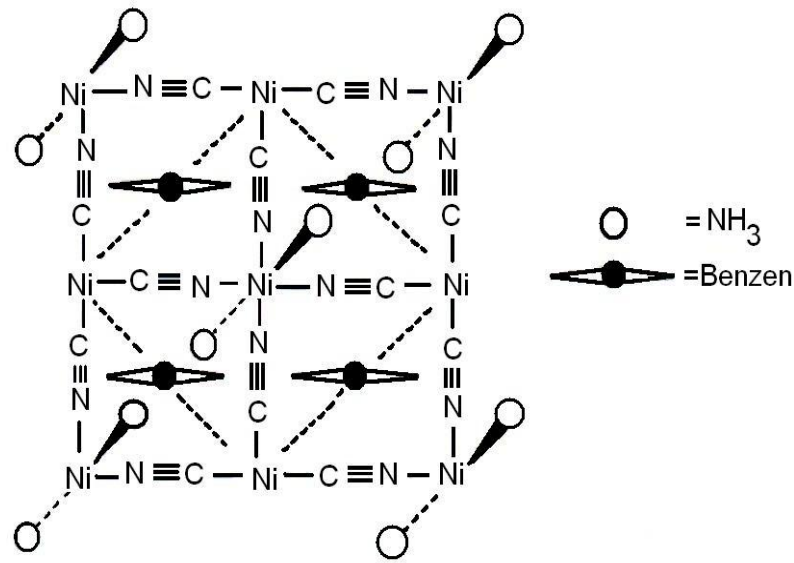


Şekil 4.1. Hidrokinon molekülünün yapısı.

4.1. Hofmann Tipi Klatratlar

Hofmann ve Küspert tarafından 1897'de amonyaklı nikel siyanür çözeltisine benzen ilavesi ile elde edilen çökelek Hofmann tipi klatratlara başlangıç oluşturmuştur [6]. Kimyasal formülü $Ni(CN)_2 \cdot NH_3 \cdot C_6H_6$ olarak verilen bu çökeleğin klatrat yapıda oluştuğu 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 $Ni(NH_3)_2Ni(CN)_4 \cdot 2C_6H_6$ olarak vermişlerdir [7]. Bu yapıda $Ni(NH_3)_2^{+2}$ kationlarının paramagnetik Ni atomları $Ni(CN)_4^{-2}$ anyonları ile bir araya gelerek

düzlemsel $[\text{Ni-Ni}(\text{CN})_4]_\infty$ polimerik tabakalarını oluşturmaktadır. Diamagnetik Ni atomları siyanür grubunun dört karbon atomuna kare düzlem düzende bağlıdır. Paramagnetik Ni atomları ise siyanür grubunun dört azotu ve iki amonyak molekülünün iki azotu ile oktahedral düzende çevrilidir (Şekil 4,2). $[\text{Ni-Ni}(\text{CN})_4]_\infty$ tabakasına bağlı amonyak molekülü bir sonraki tabakaya ait amonyak molekülünün hemen altında bulunduğundan yapıda içine benzen moleküllerinin girebileceği büyüklükte yaklaşık dikdörtgenler prizması şeklinde boşluklar oluşur [7, 8].



Şekil 4.2. $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ klatratının kristal yapısı [41].

Bu çalışmalardan sonra kapalı formülü Hofmann tipi klatratlara benzeyen pek çok bileşik üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Genel formülü $\text{M}(\text{L})\text{M}'(\text{CN})_4 \cdot n\text{G}$ olarak verilen Hofmann tipi klatratlarda, 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, 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.

Birim hücrenin c boyutu yani komşu tabakalar arasındaki yapısal boşluklar konuk molekülün büyüklüğüne bağlıdır. Genel olarak anilin klatrat en büyük c'yi, pirol klatrat ise en küçük c'yi verir. Bunlarla ilgili Çizelge 4,1'de bazı örnekler verilmiştir [42]. Tabakalardan ligand çıkması ve M ile M' metalleri arasındaki çift dişli CN^- köprüsünün uzunluk sınırlaması yüzünden halojen, alkil, azot gibi büyük hacimli sübstitüentlere sahip beş veya altı üyeli

aromatik moleküller Hofmann tipi konaklarda hapsedilemeyebilir. Bugüne kadar en büyük konak olan $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ konuk olarak florobenzeni yapıya hapsedebilmiştir [3].

Çizelge 4.1. Hofmann tipi konakların c boyutu ve yapısal boşluğu (Å) [42].

Konak	Konuk			
	Pirol	Tiyofen	Benzen	Anilin
$\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4$	7.98	8.07	8.277	9.33
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4$	7.97	8.09	8.360	8.81
$\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4$	8.13	8.22	8.317	8.66
$\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Pd}(\text{CN})_4$	-----	-----	8.38	8.65
$\text{Cd}(\text{en})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$	7.861	7.90	8.056	9.33

Hofmann tipi klatratlar konuk molekülleri belirli bir zaman sonra serbest bıraktıklarından çevre şartlarında genellikle kararsızdırlar. $M = \text{Zn}$ konaklar ise oldukça kararsızdırlar. Konuk moleküller gibi ligandlar da klatratlardan ayrılma eğilimindedirler. Bundan dolayı genellikle $M = \text{Cd}$ konaklar tercih edilirler.

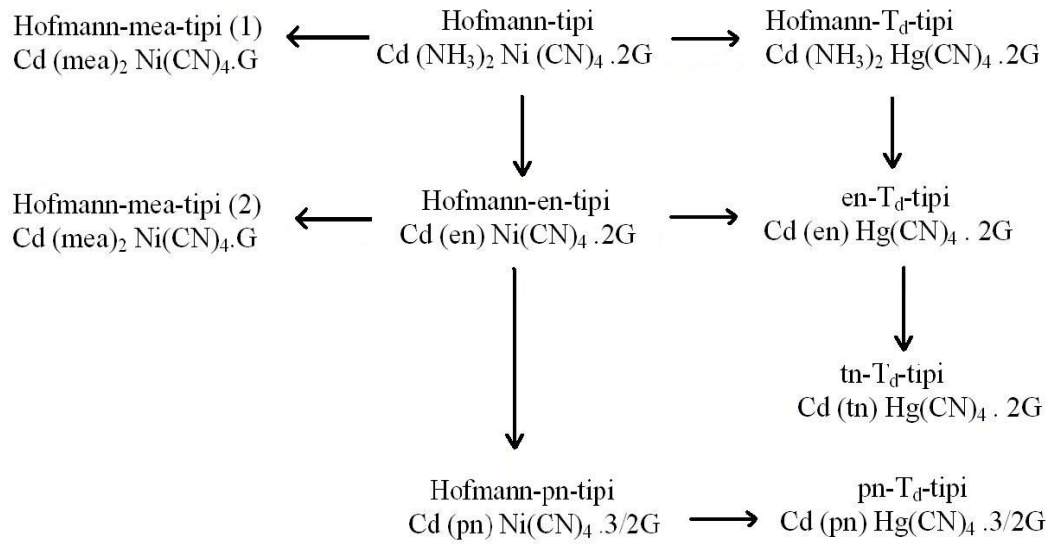
4.2. Hofmann Tipine Benzer Klatratlar

Genel formülü $M(\text{L})\text{M}'(\text{CN})_4.n\text{G}$ olarak verilen Hofmann tipi klatratların konak kısımlarının uygun yer değişimi ile benzer klatrat çeşitleri 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, aseton, dioksan gibi) ve n ise konuk molekül sayısını temsil eder. Konuk moleküllerin sayısı, yapının genelinde oluşan ligandların çokluğuna bağlı olarak 2'den 1'e kadar 3/2 adımlarla kademeli olarak değişir. Hofmann tipine benzer birçok klatrat türetilmiştir. Hofmann tipi konaklardan türetilmiş konakların hepsi oktahedral düzende çevrili $M = \text{Cd}$ atomu ile sınırlandırılarak bu konak yapıları içeren klatratlar model yapılarıyla birlikte Şekil 4,3'de gösterilmiştir [1] Hofmann tipine benzer klatratların yapısal modelleri ise Şekil 4,4'de gösterilmektedir [42].

Hofmann tipine benzer çok sayıda klatrat türetilmiştir. Hofmann tipi klatratlardan

türetilen Hofmann tipine benzer klatratlar için şu üç türetme işlemi kullanılır:

- Bir çift NH_3 ligandı yerine en (etilendiamin), tn (trimetilendiamin), pn (propilendiamin) veya mea (monoetanoldiamin) gibi çift dişli bir ligand kullanmak.
- Kare düzlemsel tetrasiyano metalat (II) yerine $\text{Cd}(\text{CN})_4$, $\text{Hg}(\text{CN})_4$ veya $\text{Zn}(\text{CN})_4$ gibi bir tetrahedral tetrasiyanometalat (II) kullanmak.
- NH_3 ligandı yerine mea gibi bir amin kullanmak. Mea'nın çift dişli veya tek dişli ligand gibi davranabildiği unutulmamalıdır.

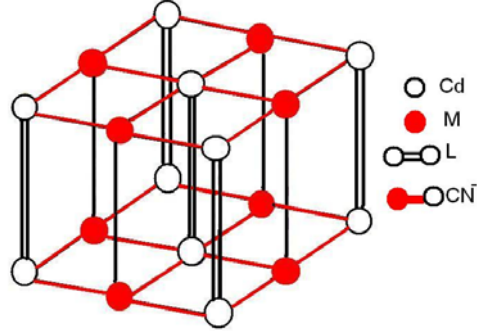


Şekil 4.3. Hofmann tipine benzer klatratların türetilmesi [43].

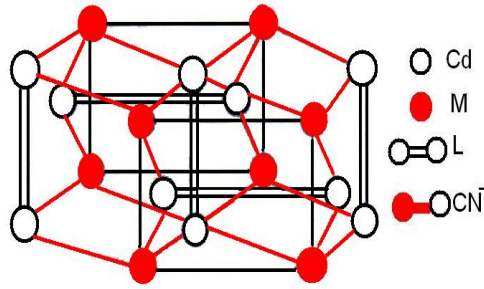
4.2.1. Hofmann-en-tipi

Hofmann-en-tipi konaklar Hofmann tipi konaktaki bir çift NH_3 ligandı yerine çift dişli bir en ligandı kullanılarak elde edilirler. Bu konaklar metal siyanür tabakalarında bulunan Cd (II) atomları arasındaki en köprüsüyle birlikte üç boyutlu bir yapıya sahiptirler. Hofmann-en-tipi klatratların yapısal boşlukları Hofmann tipi klatratların yapısal boşluklarına göre daha küçüktür. Tabakalar arasındaki en boşlukları büzülmeye neden olur. Bu sebepten Hofmann-en-tipi konak anilin, konuk molekülünü yapı içinde tutamayabilir. Hofmann-en-tipi konaklar üç boyutlu bir yapıya sahiptir. Böyle bir yapıya sahip olmalarına rağmen Hofmann-en-tipi klatratlar

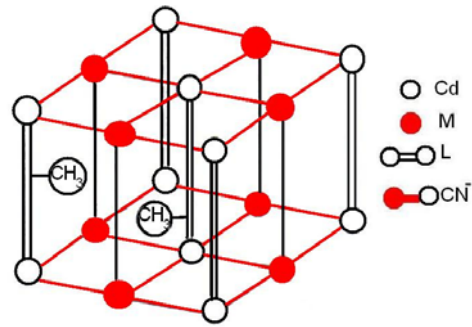
kararsızdırlar ve çevre koşullarında Hofmann tipi klatratlar gibi konuk molekülleri serbest bırakarak yavaş yavaş ayrışırlar. Bu tip klatratların yapısal durumları Şekil 4,4'de verilmiştir.



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



Hofmann-T_d-tipi, en-T_d-tipi ve tn-T_d-tipi



Hofmann-pn-tipi

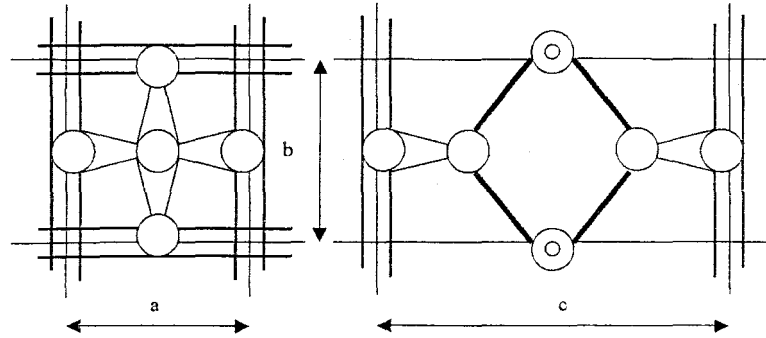
Şekil 4.4. Hofmann tipine benzer klatratların yapısı (Boş daire, oktahedral düzende M metal atomu; dolu daire, kare düzlem düzende veya tetrahedral düzende M' metal atomu. Boş kolon, bir çift veya çift dişli bir ligandı: kalın çizgi, CN⁻ köprüsü ve ince çizgi boşluk kenarıdır) [42].

4.2.2 Hofmann-T_d-tipi

Hofmann tipi klatratlarda(konuklardaki) kare düzlemsel tetrasiyanometalat (II) yerine tetrahedral M'(CN)₄ (M' = Cd, Hg veya Zn) kullanılarak kapalı formülü M(L)M'(CN)₄.nG olan Hofmann-T_d-tipi klatratlar elde edilmiştir. Bu klatratların konak yapısında bulunan M'(CN)₄⁻² anyonları M(L)⁺² katyonları 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 ligand molekülünün donör atomları ile oktahedral düzende çevrilmiştir. Ligand molekülü M metal atomuna direk olarak, 4 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 klatratların tek kristal X-ışınları kırınım çalışmaları sonucunda yapı içinde iki tür boşluk bulunduğu saptanmıştır. Şekil 1,1'de görüldüğü gibi bunlardan biri dikdörtgen prizma şeklindeki 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 tipi boşluklarda bulunmaktadır. Hofmann-T_d-tipi yapı Hofmann tipi yapıya göre konuk molekülleri bünyesinde daha uzun süre tutabilmektedir. Hofmann-T_d-tipi klatratların yapısal durumları Şekil 4,4'de gösterilmiştir.

4.2.3. Hofmann-en-T_d tipi ve tn-T_d-tipi

Hofmann-en-T_d-tipi ve Hofmann tn-T_d-tipi konaklar, Hofmann tipi konaktaki bir çift NH₃ ligandı yerine sırayla en ve tn ligandı kullanılarak elde edilirler. Çift dişli en ve tn ligandlar tetrahedral kısımların kurulduğu üç boyutlu yapıları kuvvetlendirirler. Bu konakların yapısal modeli Cd(en)Cd(CN)₄.2C₆H₆ ile temsil edilerek Şekil 4,5'te gösterilmiştir [43]. tn-T_d-tipi konaklarda tn köprüsü konuk anilin molekülünü hapsedebilmek için yeterince uzunken en-T_d-tipi konaklardaki en köprüsü çok kısadır. en-T_d-tipi ve tn-T_d-tipi konakların kuvvetlendirilmiş üç boyutlu yapıları Hofmann-tipi ve Hofmann-en-tipi konaklardan daha sağlamdır. en-T_d-tipi ve tn-T_d-tipi klatratlar konuk molekülleri çevre koşullarında serbest bırakırlar.



Şekil 4.5. $\text{Cd(en)Cd(CN)}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ tetragonal birim hücrenin yapısal modelinin a-ekseni ve c-ekseni boyunca izdüşümleri (Boş daire oktahedral düzende Cd atomu, dolu daire tetrahedral düzende Cd atomu, ince çizgi en köprüsü ve kalın çizgi CN^- köprüsüdür).

4.2.4. Hofmann-pn-tipi ve pn- T_d -tipi

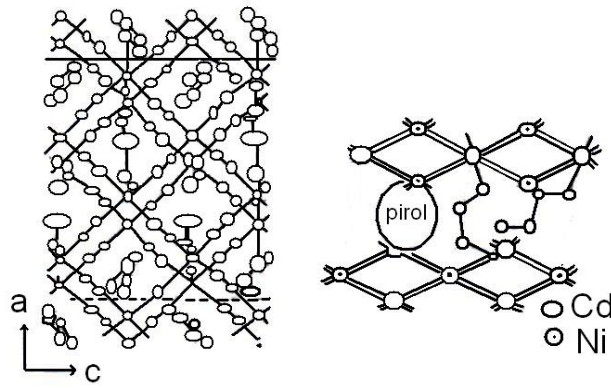
Metal bileşik konağın birim formülü başına konuk moleküllerin sayısı konak olarak büyük hacimli amino ligbüyük hacimli süstitütentler konak yapı içindeki bir boşluğu bir konuk molekül yerine işgal ederleandların alınmasıyla stokiyometrik olarak ayarlanabilir. Amino ligandlardaki r. Diamin ligandının büyüklüğü kontrol edilerek $\text{Cd(diam)M'(CN)}_4 \cdot n\text{G}$ için $n = 3/2$ ile pn-tipi serisi ve $n = 1$ ile mea-tipi serisi elde edilmiştir.

$\text{Cd(pn)M'(CN)}_4 \cdot 3/2\text{G}$ bileşimine sahip Hofmann-pn-tipi ve pn- T_d -tipi klatratlar Hofmann-en-tipi ve en- T_d -tipi klatratlarındaki en yerine pn kullanılarak elde edilirler. Hofmann-pn-tipi klatratlar için $M' = \text{Ni}$ ve pn- T_d -tipi klatratlar için $M' = \text{Cd, Hg}$ veya Zn şeklindedir. Konuk molekül G ise pirol, benzen ve tiyofen olabilir. $n = 3/2$ sayısı konak yapı içindeki dört boşluktan birisinin iki metil grubu tarafından işgal edildiği durumdan anlaşılabilir. Bu iki metil grubu konuk molekül yerine alınan iki pn molekülüne aittir. pn ligand için atomik parametreler belirlenememiştir. Her boşluk kristallografik olarak eşit olduğu için pirol molekülü % 75'lik bir işgal faktörüne ve iki metil grubu bir boşlukta % 25'lik bir işgal faktörüne sahiptir. Hofmann-pn-tipi klatratın yapısal durumu Şekil 4,4'de gösterilmiştir.

4.2.5. Hofmann-me-a-tipi(1) ve Hofmann-me-a-tipi(2)

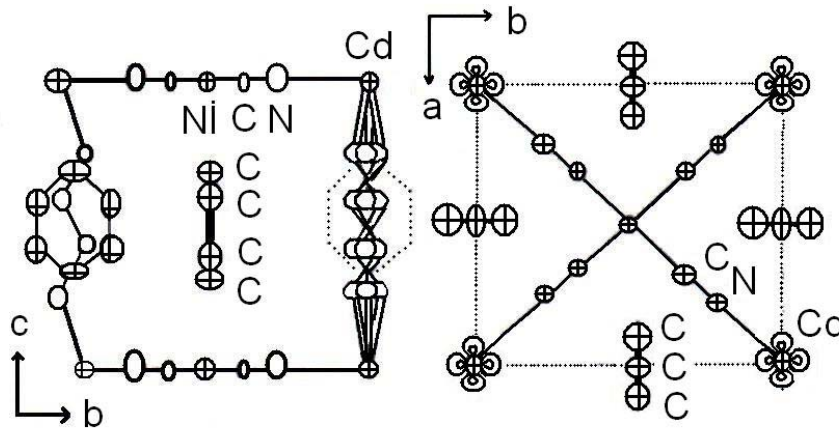
Hofmann-me-a-tipi(1) ve Hofmann-me-a-tipi(2) klatratlar incelenirken mea ligandlarının çift dişli veya tek dişli ligand gibi davranabildiği unutulmamalıdır. Bu klatratlar elde edilirken mea ligandları en ligandlarındaki N-C-C-N zincirine benzeyen N-C-C-O iskelet zincirine sahip

olduğu için Hofmann-en-tipi klatratlarına benzer bir yapı beklenmiştir. Bunun yanında pirol klatrat $\text{Cd}(\text{mea})_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot \text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ bileşimini sağlayan analitik sonuçlar vermiştir. Şekil 4,6'de görülen $\text{Cd}(\text{mea})_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot \text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ Bu klatratın yapısı değiştirilmiş Hofmann tipi klatrak olarak kabul edilebilir [42]. Her iki mea molekülü birbirinden farklıdır. Konuk pirol molekülü yerine bir boşluğu işgal eden mea molekül çifti arasında hidrojen bağları olabilir. Şekil 4,5'de görüldüğü gibi bir boşluk bir pirol molekülü tarafından diğer bir boşluk ise mea moleküllerine ait iki hidroksil etil grubu tarafından çevrilidir. Mea moleküllerinden birisi her bir boşluğu bölen b-ekseni boyunca bir sütun gibi davranırken diğeri ise boşluk içinde kıvrılır. Konağın zikzaklı yapısı kristal yapıyı sağlam tutmak için pirol molekülü ile hidroksil etil grupları arasındaki hacim dengesizliğini ortadan kaldırır.



Şekil 4.6. $\text{Cd}(\text{mea})_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot \text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ 'nin yapısı (a) b- eksenli boyunca görüntü, (b) $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ ile mea molekülleri tarafından işgal edilmiş boşlukların bir örnek modeli [42].

Bunun yanında tiyofen klatrat da pirol klatrat ile aynı olup Şekil 4,7'de yapısı verilen benzen klatrat ise pirol ve tiyofen klatratlardan oldukça farklı olup birim hücre boyutlarında Hofmann-en-tipi klatratlara benzer [42]. Bu yapı işgal faktörü % 25 olan her bir iskelet atomu için dört eşit durum kabul edilerek çizilmiştir. Mea ligandı paralel yüzeyli komşu metal siyanür tabakalarındaki iki Cd atomunu çift dişli olacak şekilde bağlar.



Şekil 4.7. Cd(meCN)Ni(CN)₄.2C₆H₆'nın yapısı [42].

Mea ligandının Hofmann-mea-tipi (1) pirol ve tiyofen klatratlarındaki tek dişli ligand ve Hofmann-mea-tipi (2) benzen klatratındaki çift dişli ligand olarak iki tür davranışı konuk molekülün büyüklüğüne bağlıdır. Bir ligand olarak mea ligandının tek dişli davranışı çift dişli ligand olmayı tercih edecekmiş gibi görünür. Bunun sebeplerinden biri mea ligandının oksijen ucunun bir bağlantı kenarı olarak azot ucundan daha az aktif olmasıdır. Diğeri ise benzen klatratının oldukça kararsız olmasıdır. Bu klatratın dayanıksızlığının yanında pirol klatrat yapısında oluşan metal siyanür tabakaların deformasyonuna dikkat edilmelidir. Benzen tek dişli mea ligandlı bir konakta hapsedilecek kadar büyük olabilir. Çünkü metal siyanür tabakaların deformasyonu bir boşluğa hücum eden mea molekülleri ile benzen molekülü arasındaki hacim dengesizliğini yok etmek için çok küçük olabilir.

4.3. Ligand Alan Teorisi ve Kristal Alan Teorisi

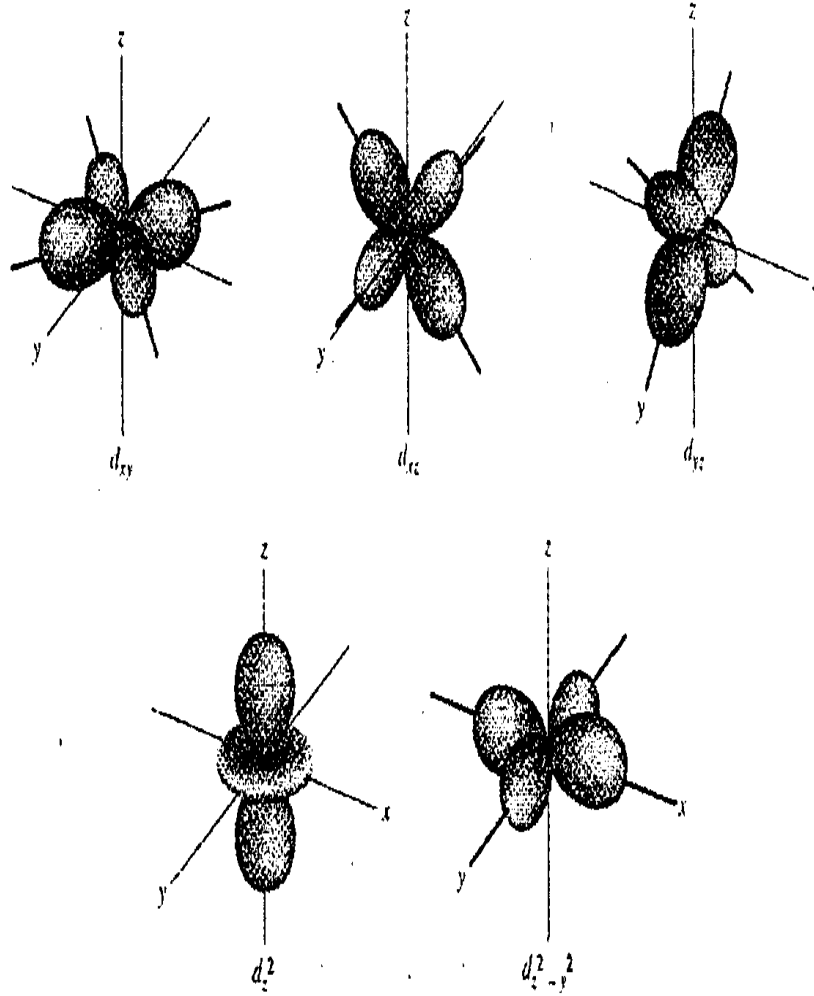
Geçiş metal iyonlarına ait bağları, bunların renklerini ve manyetik özelliklerini açıklamak için iki teori geliştirilmiştir. Ligand alan teorisi ve kristal alan teorisi geçiş metal iyonlarının d orbitalleri üzerine kurulmuştur. Her iki teoride de geçiş metal iyonlarının d orbitalleri eşit enerjide kalmaz. Ayrıca ışının soğurulmasıyla elektronların geçişi düşük enerjili d orbitallerinden yüksek enerjili olanlara doğrudur.

Kristal alan teorisi başlangıçta geçiş metal iyonlarının kristaller içindeki davranışlarını açıklamak için kullanılmıştır. Sonra teorinin geçiş metal kompleksleri için de uygun olduğu bulunmuştur. Teorinin yaklaşımı ligandlara ait negatif yüklerin metal iyonunun d orbitallerinin enerjilerini etkileyerek kompleksin enerjisinin nasıl değiştiğini incelemek şeklindedir. Bundan dolayı teoriyi anlamak için d orbitallerinin şekillerini ve uzayda birbirlerine göre nasıl

yöneldiklerini bilmek gerekir. Geçiş metalleri her biri birer elektron çifti barındırabilen beş adet kısmen dolu d orbitaline sahip olmalarıyla (birinci grup geçiş metallerinde 3d ve ikinci grup geçiş metallerinde 4d orbitalleri) nitelenirler. Geçiş metallerinin spektral özellikleri bu d orbitallerinin çeşitli enerji seviyeleri arasındaki elektronik geçişlerle belirlidir. Geçiş elementi atomlarının en dış enerji düzeylerinin altında dolmamış enerji düzeyleri vardır.

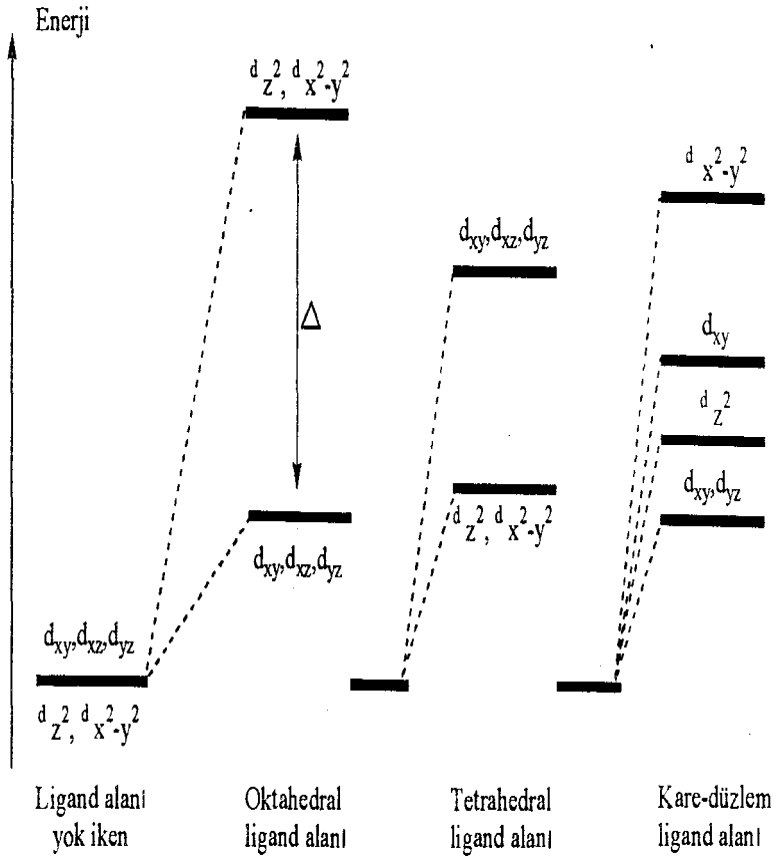
Ligand alan teorisi kristal alan teorisinin değişik bir şeklidir. Bir geçiş elementi merkez atomu veya iyonu ile onu geometrik kurallara uygun saran bir iyonlar veya moleküller kümesi koordinasyon bileşiklerini oluşturur. Koordinasyon bileşiklerinin oluşturduğu kompleks merkez atomu ve onunla koordine olmuş grupların taşıdığı yüklere göre bir anyon, bir kation veya nötral bir molekül olabilir. Koordinasyon bileşiklerinde merkez atomu saran gruplara ligand denir. CN^{-1} , Cl^{-1} gibi iyonlar yüklü ligandlara ve H_2O , NH_3 , CH_2 gibi moleküller de yüksüz ligandlara örnek verilebilir.

Bir dış elektriksel ya da magnetik alan yokluğunda beş adet d orbitalinin enerjisi aynıdır ve elektronların bir orbitalden diğerine hareketi için ışın soğurulması gerekli değildir. Buna karşılık çözültide metal iyonu ile bir ligand arasında kompleks oluşumu gerçekleştiğinde d orbitallerinin farklı enerji seviyesine ayrılması ortaya çıkar. Bu etki donör atomun elektron çifti ile merkezi metal iyonunun çeşitli d orbitallerin elektronları arasındaki elektrostatik itmenin farklılaştırıcı kuvvetlerinden ileri gelir. Bu enerjilerin ayrılmasını anlamak için çeşitli d orbitallerindeki elektronların uzaysal dağılımları dikkate alınmalıdır. Çekirdek çevresinde beş d orbitalinin elektron - yoğunluğu dağılımı Şekil 4,8'de gösterilmiştir [23]. Bu orbitallerden üçü başlıca d_{xy} , d_{xz} ve d_{yz} orbitalleridir. Bunlar uzaysal yönelimleri dışında her yönden benzerdirler. Bu orbitallerin üç koordinat eksenin arasındaki boşlukları kapladığı görülür ve bunun sonucu olarak eksenler boyunca elektron yoğunlukları en az ve eksenler arasındaki köşegenler üzerinde yük yoğunlukları en fazladır. Bunun tersine $d_{x^2-y^2}$ ve d_z^2 orbitallerinin elektron yoğunlukları eksenler boyunca yönelmiştir. Altı su molekülüne koordine olmuş bir geçiş metal iyonu ele alındığında bu ligand moleküllerinin bir ligandın Şekil 4,8'de gösterilen üç eksenin her iki ucunda yer alacak şekilde merkez atomunun etrafında simetrik olarak dağıldıkları düşünülür. Ortaya çıkan oktahedral yapı geçiş metal komplekslerinde görülen yaygın yönelimdir.



Şekil 4.8. Beş d orbitalinde elektron yoğunluğu dağılımı [23].

Şekil 4,9'da gösterildiği gibi oktahedral yapıya özgü enerji seviye diyagramı tüm d orbitallerinin enerjilerinin bir ligand alanı varlığında arttığını, ancak buna ek olarak d orbitallerini enerjileri Δ kadar farklı olan seviyelere ayırdığını gösterir [23]. Ayrıca şekilde tetrahedral ve kare düzlem yapıya sahip komplekslerin enerji diyagramları da verilmektedir.



Şekil 4.9. d orbital enerjilerine ligand alanının etkisi [23].

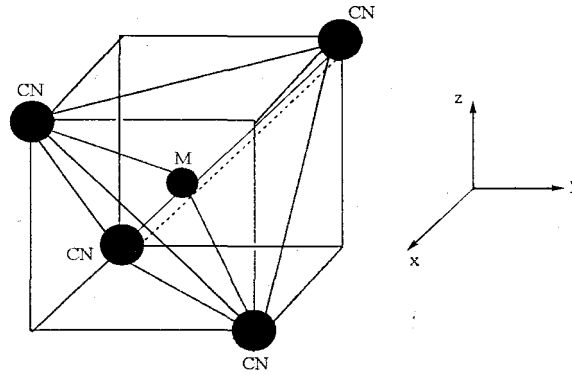
Ayrılma enerjisi Δ 'nın şiddeti metal iyonunun yükü ve merkez elementin periyodik çizelgedeki konumu gibi unsurları da içine alan bir dizi faktöre bağlıdır. Liganda bağlı önemli bir değişken ligand alan kuvvetidir. Ligand alan kuvveti kompleks oluşturan bir grubun d elektronlarının enerjilerini ne derece ayırabileceğinin ölçüsüdür. Yani yüksek ligand alan kuvvetine sahip bir kompleksleştirici ayrılma enerjisi Δ 'nın büyük olmasına yol açar. Çizelge 4,2'de görüldüğü gibi ayrılma enerjisi artan alan kuvvetleri ile arttığından soğurma maksimumlarının dalga boyları azalır [23].

Çizelge 4.2. d→d geçişleriyle ilgili soğurma maksimumlarına ligandların etkisi [23].

Merkez iyon	Belirtilen ligandlar için maksimum λ (nm)				
	Artan ligand alan kuvveti →				
	6Cl^{-1}	$6\text{H}_2\text{O}$	NH_3	3en	6CN^{-1}
Cr(III)	736	573	462	456	380
Co(III)		538	435	428	294
Co(II)	-	1345	980	909	-
Ni(II)	1370	1279	925	863	
Cu(II)	-	794	663	610	-

4.4. $M(\text{CN})_4^{-2}$ (M = Cd, Hg) İyonlarının Temel Titreşimleri ve Simetri Türleri

Serbest $M(\text{CN})_4^{-2}$ (M = Cd, Hg) iyonu siyanür grupları metal atomuna karbon ucundan tetrahedral yapı oluşturacak şekilde bağlı olan dokuz atomlu bir iyonudur. Şekil 4,10'da $M(\text{CN})_4^{-2}$ iyonunun tetrahedral yapısı gösterilmektedir [38].



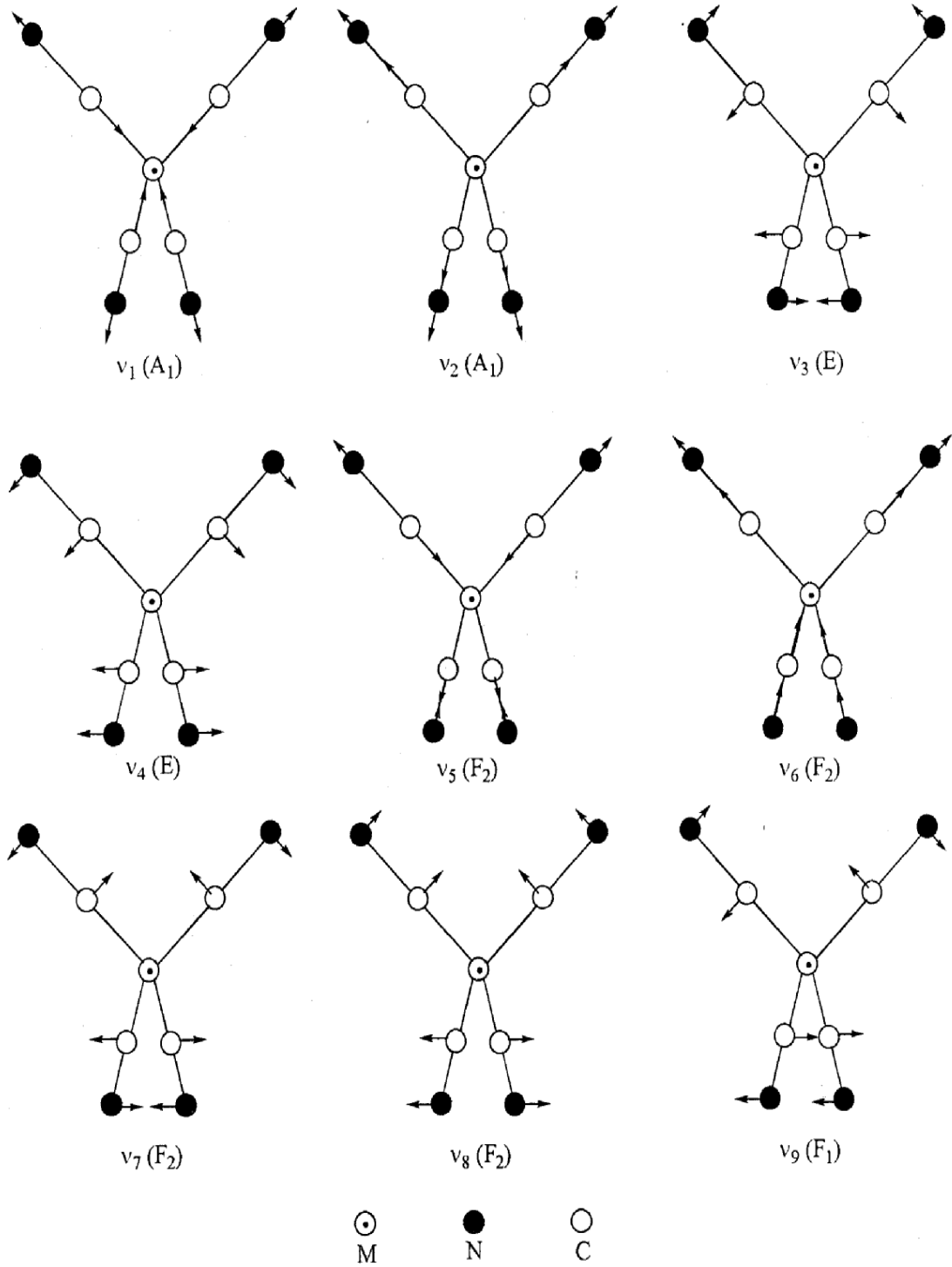
Şekil 4.10. $M(\text{CN})_4^{-2}$ (M = Cd, Hg) iyonunun tetrahedral yapısı [38].

$M(\text{CN})_4^{-2}$ iyonları 21 tane temel titreşime sahiptir. Bu temel titreşimlerinin simetri türlerine dağılımı $2A_1$, $2E$, F_1 ve $4F_2$ şeklindedir [44]. $M(\text{CN})_4^{-2}$ iyonunun A_1 ve E simetri

türündeki titreşimleri sadece Raman aktif ve F_2 simetri türündeki titreşimleri ise hem Raman hem kırmızıaltı aktif titreşimlerdir. $M(CN)_4^{-2}$ iyonunun temel titreşimlerinin ve simetri türlerinin tanımlanması Çizelge 4,3'de, bu temel titreşimlerin ve simetri türlerinin gösterimi ise Şekil 4,11'de verilmektedir [44].

Çizelge 4.3. $M(CN)_4^{-2}$ (M = Cd, Hg) iyonunun temel titreşimlerinin ve simetri türlerinin tanımlanması [44].

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	$\delta (M-C\equiv N)$, $M-CN$ 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_g	$\delta (M-C\equiv N)$, $M-C\equiv N$ açılı bükülme	$F_1 (-)$



Şekil 4.11. $M(CN)_4^{2-}$ (M = Cd, Hg) iyonunun temel titreşimleri ve simetri türleri [44].

5. DENEYSEL ÇALIŞMA

Bu bölümde başlangıç maddelerinin ve klatratların elde edilmesi, kullanılan cihazlar ve teknikler, elde edilen maddelerin kimyasal analizleri ve spektrumları ile ilgili bilgiler verilmektedir.

5.1. Başlangıç Maddelerinin ve Hofmann-T₄-Tipi Klatratların Elde Edilmesi

Genel formülü $M(L)M'(CN)_4.nG$ olarak verilen Hofmann tipi klatratların konak kısımlarının uygun yer değişimi ile benzer klatrat çeşitleri elde edilmiştir. Burada M: oktahedral düzende çevrili iki değerlikli geçiş metallerini (Ni, Mn, Zn, Co 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, aseton, dioksan gibi) ve n ise konuk molekül sayısını temsil eder.

Bu çalışmada genel formülü $Ni(\text{Benzonitril})_2Cd(CN)_4.G$; (G = Benzen, 1,2-Diklorobenzen, 1,3-Diklorobenzen 1,4-Diklorobenzen, 1,4-Dioksan ve Furan) olan Hofmann-T₄-tipi klatratlar kimyasal yollardan elde edildi. Klatratların elde edilmesinde başlangıç maddeleri olarak $K_2Cd(CN)_4$ bileşiklerinden yararlanılmıştır. Klatratların elde edilmesinde kullanılan ligand molekülü Benzonitril (Merck, % 99), $NiCl_2$ (Merck, %99) ve $CdCl_2$ (Merck, %99) kullanılmadan önce hiçbir işlemeden geçirilmemiştir.

5.1.1. Ni-PhCN-Cd Elde Edilmesi

1 mmol $K_2Cd(CN)_4.4H_2O$ bileşiğini saf suda manyetik karıştırıcı ile 4-5 dakika karıştırıp çözünmesini sağladık. Karıştırmaya devam edilirken karışımın üzerine 2 mmol Benzonitril (PhCN) ilave edilip 4-5 dakika karıştırıldı. Karışıma 1 mmol $NiCl_2.6H_2O$ 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.

5.1.2. Ni-PhCN-Cd-D Elde Edilmesi

1 mmol $K_2Cd(CN)_4.4H_2O$ bileşiğini saf suda manyetik karıştırıcı ile 4-5 dakika karıştırıp çözünmesini sağladık. Karıştırmaya devam edilirken karışımın üzerine 2 mmol Benzonitril (PhCN) ilave edilip 4-5 dakika karıştırıldı. Karışıma konuk maddemiz 3 mmol Dioksan (D) ilave edilip 4-5 dakika karıştırıldı. Karışıma 1 mmol $NiCl_2.6H_2O$ 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.

5.1.3. Ni-PhCN-Cd-Bz Elde Edilmesi

1 mmol $K_2Cd(CN)_4 \cdot 4H_2O$ bileşiğini saf suda manyetik karıştırıcı ile 4-5 dakika karıştırıp çözünmesini sağladık. Karıştırmaya devam edilirken karışımın üzerine 2 mmol Benzonitril (PhCN) ilave edilip 4-5 dakika karıştırıldı. Karışıma konuk maddemiz 3 mmol Benzen (Bz) ilave edilip 4-5 dakika karıştırıldı. Karışıma 1 mmol $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 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.

5.1.4. Ni-PhCN-Cd-1,2-Diklorobenzen (1,2-DiClBz) Elde Edilmesi

1 mmol $K_2Cd(CN)_4 \cdot 4H_2O$ bileşiğini saf suda manyetik karıştırıcı ile 4-5 dakika karıştırıp çözünmesini sağladık. Karıştırmaya devam edilirken karışımın üzerine 2 mmol Benzonitril (PhCN) ilave edilip 4-5 dakika karıştırıldı. Karışıma konuk maddemiz 3 mmol 1,2-DiClBz ilave edilip 4-5 dakika karıştırıldı. Karışıma 1 mmol $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 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.

5.1.5. Ni-PhCN-Cd-1,3-Diklorobenzen (1,3-DiClBz) Elde Edilmesi

1 mmol $K_2Cd(CN)_4 \cdot 4H_2O$ bileşiğini saf suda manyetik karıştırıcı ile 4-5 dakika karıştırıp çözünmesini sağladık. Karıştırmaya devam edilirken karışımın üzerine 2 mmol Benzonitril (PhCN) ilave edilip 4-5 dakika karıştırıldı. Karışıma konuk maddemiz 3 mmol 1,3-DiClBz ilave edilip 4-5 dakika karıştırıldı. Karışıma 1 mmol $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 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.

5.1.6. Ni- PhCN -Cd-F Elde Edilmesi

1 mmol $K_2Cd(CN)_4 \cdot 4H_2O$ bileşiğini saf suda manyetik karıştırıcı ile 4-5 dakika karıştırıp çözünmesini sağladık. Karıştırmaya devam edilirken karışımın üzerine 2 mmol Benzonitril (PhCN) ilave edilip 4-5 dakika karıştırıldı. Karışıma konuk maddemiz 3 mmol

Furan (F) ilave edilip 4-5 dakika karıştırıldı. Karışıma 1 mmol $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 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.

5.2. Kullanılan Teknik ve Cihazlar

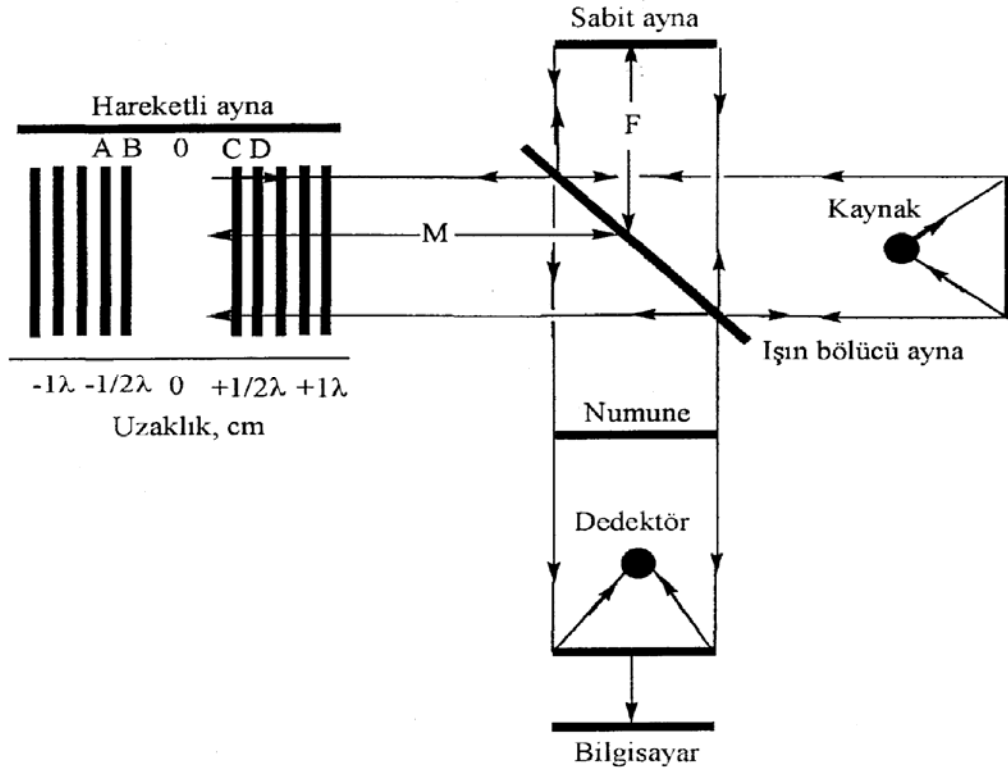
Bu çalışmada elde edilen klatratların kırmızıaltı spektrumları üniversitemizin Atom ve Molekül Fiziği Araştırma laboratuvarında bulunan Vertex 70 (FT-IR) spektrometresi ve ona eklenmiş ATR cihazını kullanarak ($4000 - 200 \text{ cm}^{-1}$) bölgesinde kaydedilmiştir.

5.2.1. FTIR spektrometresi

Maddelerin kırmızıaltı spektrumlarının alınmasında Fourier dönüşümlü spektrometrelerin kullanılmasının birçok üstünlüğü vardır. Bunlardan ilki, bu spektrometrelerde çok az optik elemanın kullanılmış olmasıdır. Bunun sonucunda dedektöre ulaşan ışınların şiddeti dispersif cihazlara oranla daha büyük olmakta ve daha büyük sinyal gözlenebilmektedir. İkinci üstünlüğü ayırım güçlerinin büyük ve dalga boyu tekrarlanabilirliğinin iyi olmasıdır. Bu birbirleriyle örtüşerek oluşan karmaşık spektrumlardaki çizgilerin analizini mümkün kılar. Diğer bir üstünlüğü ise numunedeki bütün elementlerin sinyallerinin dedektöre aynı zamanda gelmesinden kaynaklanır. Bu özellik spektrumun tümünü bir saniye veya daha az bir süre içinde almayı sağlar [23].

FTIR spektrometresinde ışığın her dalga boyunun şiddetini değiştirmek için bir interferometre kullanılır [45]. Fourier dönüşümlü kırmızıaltı spektrometrelerin çoğu Michelson interferometreye dayanır [23]. Michelson infor metre ışın demetlerini yaklaşık eşit güçte iki demete ayırıp, daha sonra iki demetin ışık yolları farkının fonksiyonu olarak demetin şiddet değişimleri ölçülebilecek şekilde yeniden birleştirilmesini sağlayan bir düzenektir. Şekil 5,1'de bir FTIR spektrometresinin şematik gösterimi verilmektedir [23].

Işın bölücü ayna üzerine düşen ışının yarısını geçirip diğer yarısını yansıtır [45]. Işın bölücü ayna kırmızıaltı kaynağından gelen ışığı birbirine eşit iki demete ayırır. Böylece farklı iki optik yol oluşur. Bu yollardan ilkinde ışın sabit aynaya kadar gider ve buradan yansiyarak ışın bölücü aynaya gelir. Buraya gelen ışının bir bölümü yansiyarak kaynağa gider, diğer kısmı da dedektöre ulaşır. Diğer optik yolu izleyen ışın ise ileri geri hareket edebilen ama daima kendisine paralel durumda kalan hareketli aynayla yansıtılır.



Şekil 5.1. FTIR spektrometresinin şematik gösterimi [23].

Yansiyarak ışın bölücü aynaya gelen ışığın bir kısmı kaynağa geri döner, diğer kısmı ise yansiyarak dedektöre ulaşır. Dedektöre ulaşan enerji bu iki ışının enerjisinin toplamına eşittir. Işın 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 5,1-0 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 5,1- $\delta=2[M-F]$). Hareketli ayna $\lambda/4$ kadar yer değiştirirse farkı $\delta=\lambda/2$ olur. Bu durumda iki ışın arasında bozucu girişim meydana gelir ve sinyal yok olur (Şekil 5,1'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 dalga boyunun 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 bir işlemle hesaplanabilir. Cihazda bulunan bilgisayarla ters Fourier dönüşümü kullanılarak interferogram frekans ölçeğindeki (frekansa karşı şiddet) bilgilere dönüştürülür. Dolayısıyla soğurma spektrumu frekans ölçeğinde alınmış olur.

5.2.2. Katıların Kırmızıaltı Spektrumlarının Alınması

Bileşiklerin kırmızıaltı 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 bantlar ortaya çıkar. Bu nedenle spektrumun hangi yöntemle alındığı mutlaka belirtilmelidir. Katı maddelerin kırmızıaltı 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 bantları vardır. Dolayısıyla maddenin spektrumunda bazı bantların Nujol bantları ile örtülme ihtimali vardır. Bu durumda alkali halojenür disk hazırlama tekniği kullanılır. Bu teknikte dağıtma ortamı olarak çoğunlukla KBr (Potasyumbromür) kullanılır. Çünkü KBr ($385\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$) aralığında geçirgendir ve Kırmızıaltı 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 tonlu 4 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 bir çözücüde çözelti haline getirmektir. Bunun için maddenin oldukça değişik bir çözeltisi hazırlanır. Kullanılan çözücü çözeltinin koyulduğu pencerenin yapıldığı maddeyi çözmemelidir. Bunun yanında çözelti hazırlanırken kullanılan çözücünün madde ile etkileşmemesi ve çalışılan bölgede soğurma yapmaması gerekir.

5.2.3. ATR Tekniği

5.2.3.1. Azaltılmış Toplam Yansıma Spektrometri

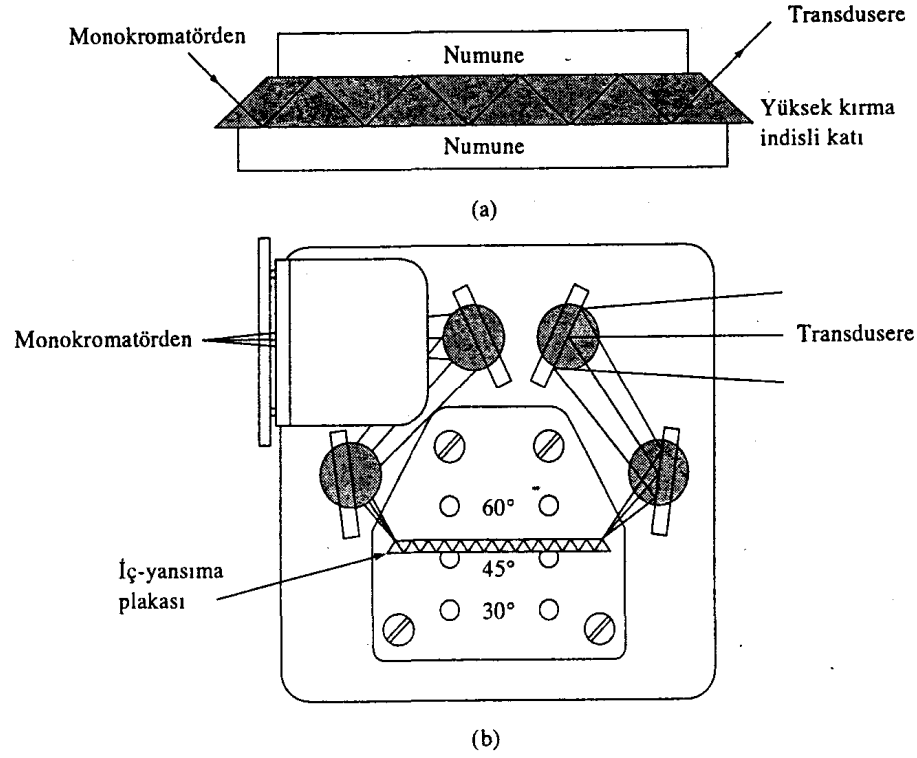
İç yansıma spektroskopisi, çözünürlüğü sınırlı katılar, filmler, lifler, pasta halindeki maddeler; yapıştırıcı maddeler ve tozlar gibi değişik maddelerin kızılötesi spektrumlarını alabilmek için kullanılan bir tekniktir [46].

5.2.3.2. Yöntemin İlkesi

Bir ışın demeti çok yoğun bir ortamdan az yoğun bir ortama geçiyorsa yansıma olayı ortaya çıkar. Gelen ışının yansıyan kısmı gelme açısının artmasıyla artar, kritik açıdan sonra gelen ışın tamamen yansımaya uğrar. Yansıma olayı sırasında hem teorik hem de deneysel olarak ışın demetinin yansıma olayından önce az yoğun ortamın içine doğru küçük bir mesafe katettiği gösterilmiştir [47]. Az yoğun ortamda ışığın aldığı yolun derinliği, gelen ışının dalga boyu, iki maddenin kırma indisi ve gelen ışının gelme açısına bağlıdır. Işığın az yoğun ortama giren kısmı, yavaş yavaş kaybolan dalga olarak bilinir. Eğer bu yavaş yavaş kaybolan ışın az yoğun ortam tarafından absorplanıyorsa, absorpsiyon bantlarının dalga boyunda azalma meydana gelir. Bu olay azaltılmış toplam yansıma (ATR) olarak bilinir.

5.2.3.3. ATR Cihazı

Şekil 5,2'de azaltılmış toplam yansıma ölçümü için bir cihaz görülüyor. Şekilden de görüldüğü gibi, numune (burada bir katı), talyum bromür/talyum iyodürün bir karışık kristali veya bir germanyum ve çinko selenür levhalar gibi kırma indisi büyük saydam bir kristalin karşılıklı yüzeylerine yerleştirilir



Şekil 5.2. Zayıflatılmış toplam yansımaya cihazı. (a) Yansımaya plakasına monte edilmiş bir numune; (b) iç yansımaya adaptörü (Foxboro Company, Foxboro, MA).

Daha sonra kullanılacak ışının gelme açısı ayarlanır, bu ışın kristalden geçmeden önce çok sayıda iç yansımaya uğrar ve dedektöre ulaşır. Her bir yansımada absorpsiyon ve ışın demetinin azalması söz konusudur.

Şekil 5,2 b’de, birçok kırmızıaltı spektrometrenin hücre alanına takılabilen ve azaltılmış toplam yansımaya ölçümüne olanak veren ticari bir adaptörün optik diyagramı görülüyor. Gelme açısının 30°, 45° veya 60°’ye ayarlanabilir olduğu görülmektedir. Sıvı numuneler için de hücreler mevcuttur.

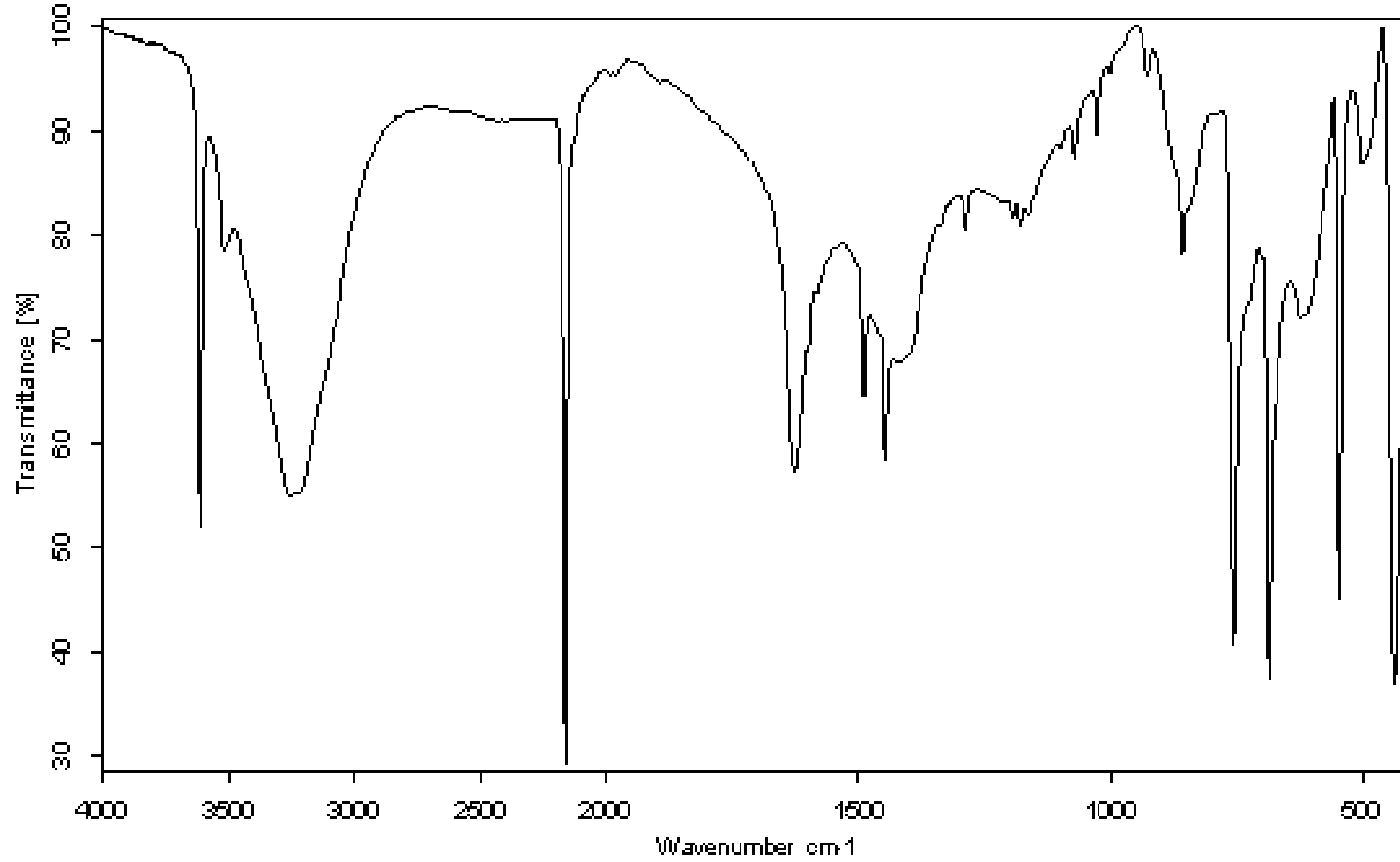
5.2.3.4. Azaltılmış Toplam Yansımaya Spektrumları

Azaltılmış toplam yansımaya spektrumları alışılmış absorpsiyon spektrumlarına benzerler, fakat onların tam aynısı değildirler. Genel olarak, aynı pikler gözlemlendiği halde, bu piklerin bağlı şiddetleri farklıdır. Absorbans, gelme açısına bağlı olduğu halde numunenin kalınlığına bağlı değildir, çünkü ışın numune içine doğru sadece birkaç mikrometrelik yol alır.

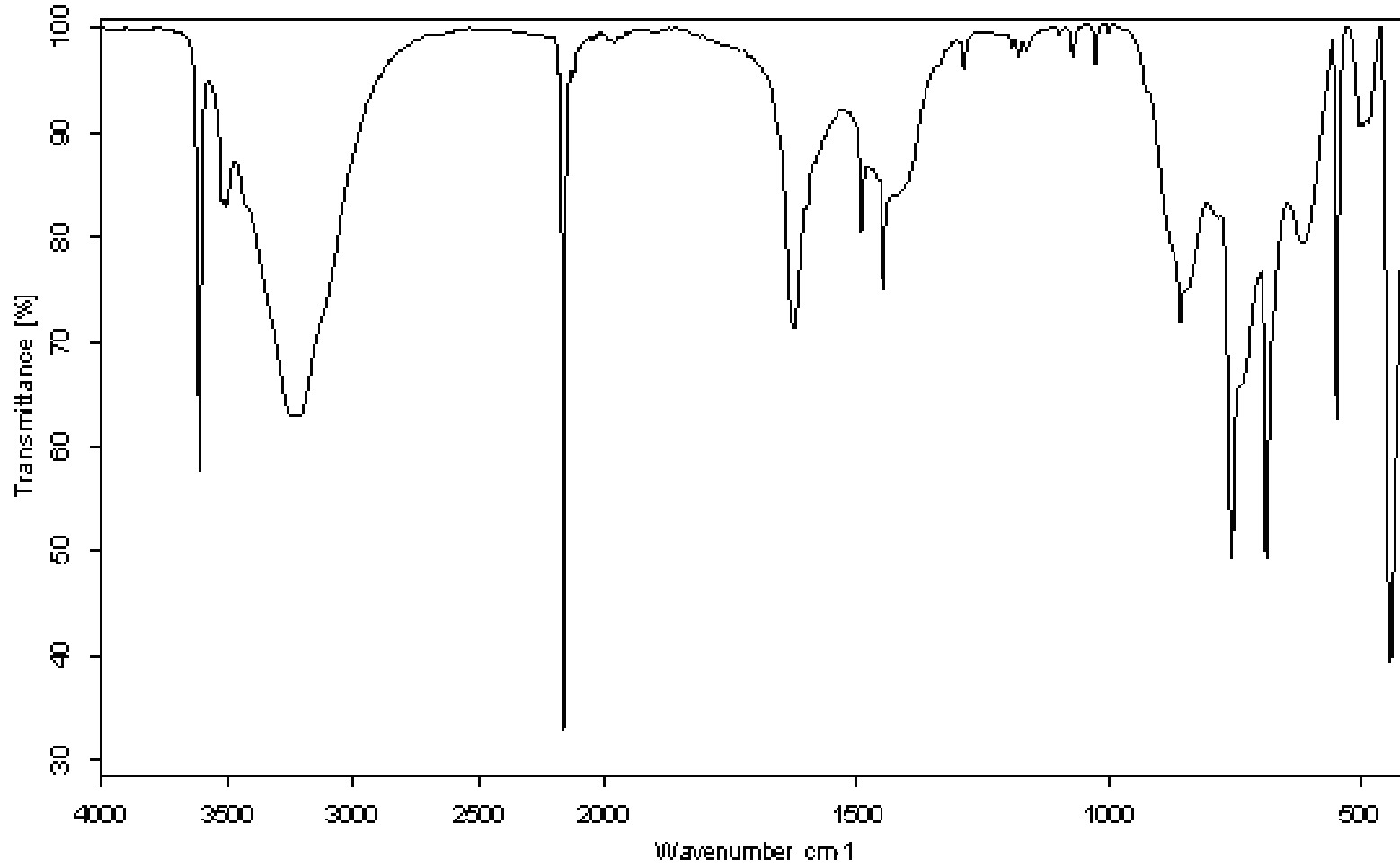
Toplam azaltılmış yansıma spektroskopinin absorpsiyon spektrumlarına başlıca üstünlüğü, oldukça az emekle, çok çeşitli numune tiplerine uygulanabilmesidir. İplikler, pamuk lifleri, bezler ve yapay lifler yoğun bir kristal üzerine preslenerek incelenebilir. Pasta, toz veya suspansiyon halindeki numuneler de benzer bir işlemle incelenebilirler. Sulu çözeltiler de suda çözülmeleyen bir kristal kullanılarak incelenebilir. Sıvı numuneler için ATR kristali sıvıya batırılarak spektrum alınır. Toplam azaltılmış yansıma spektroskopisi polimerler, kauçuklar ve diğer benzeri katılar gibi birçok maddeye uygulanmaktadır. Bu yöntemde elde edilen spektrumlar daha önceki bölümde bahsedilen girişimlerden etkilenmemektedir. Bu çalışmada katı ve sıvı örneklerin tümünün kırmızıaltı spektrumları ATR tekniği ile alınmıştır.

5.3. Elde Edilen Klatratların Kırmızıaltı Spektrumları

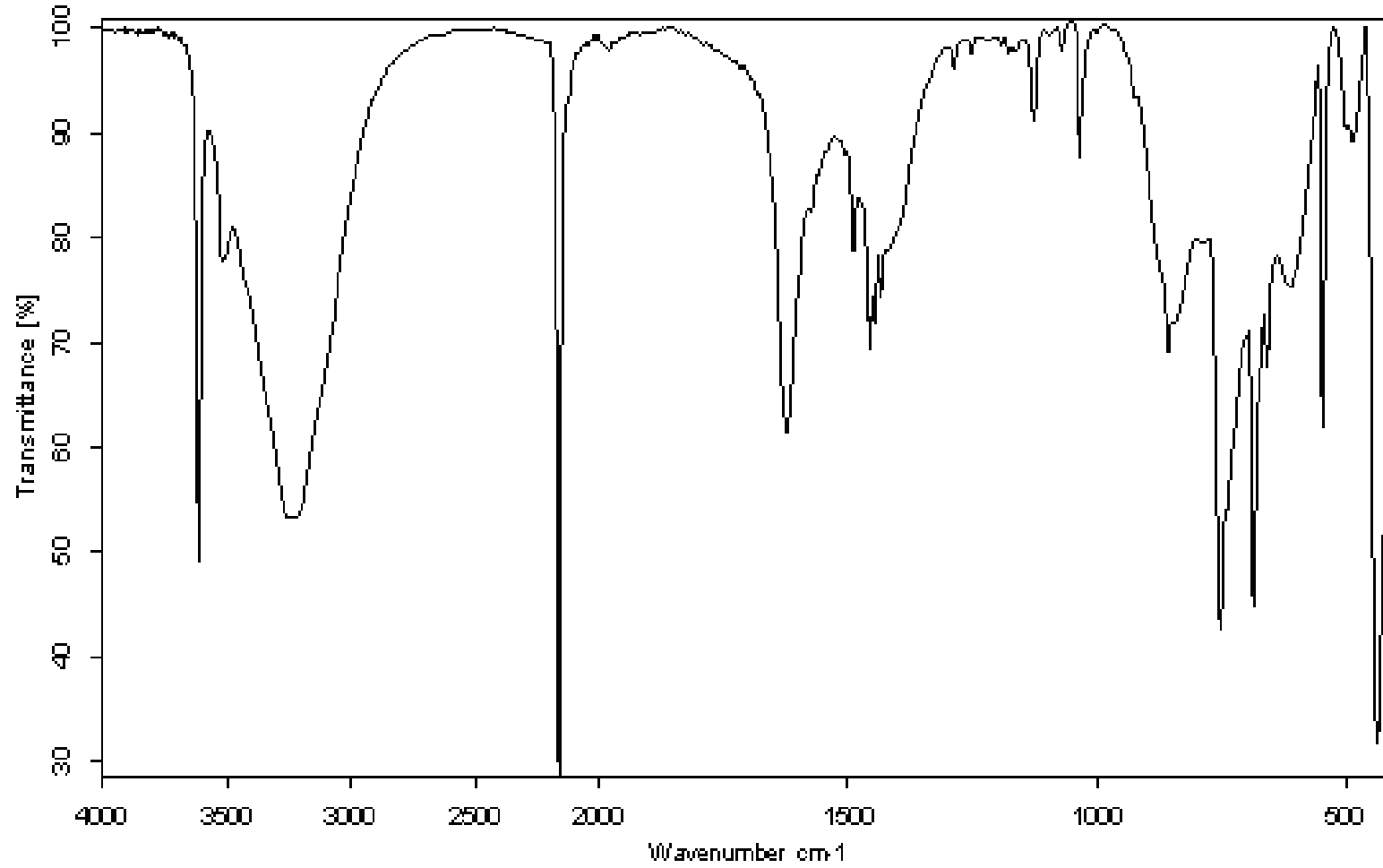
Bu kısımda Benzonitril (PhCN) molekülünün ve elde edilen $Ni(PhCN)_2Cd(CN)_4$ kompleksi ile $Ni(PhCN)_2Cd(CN)_4.G$ klatratlarının kırmızıaltı spektrumları Şekil 5,3 – 5,9’de verilmiştir. (G = benzen, 1,2-diklorobenzen, 1,3-diklorobenzen, 1,4-diklorobenzen, 1,4-dioxane, furan)



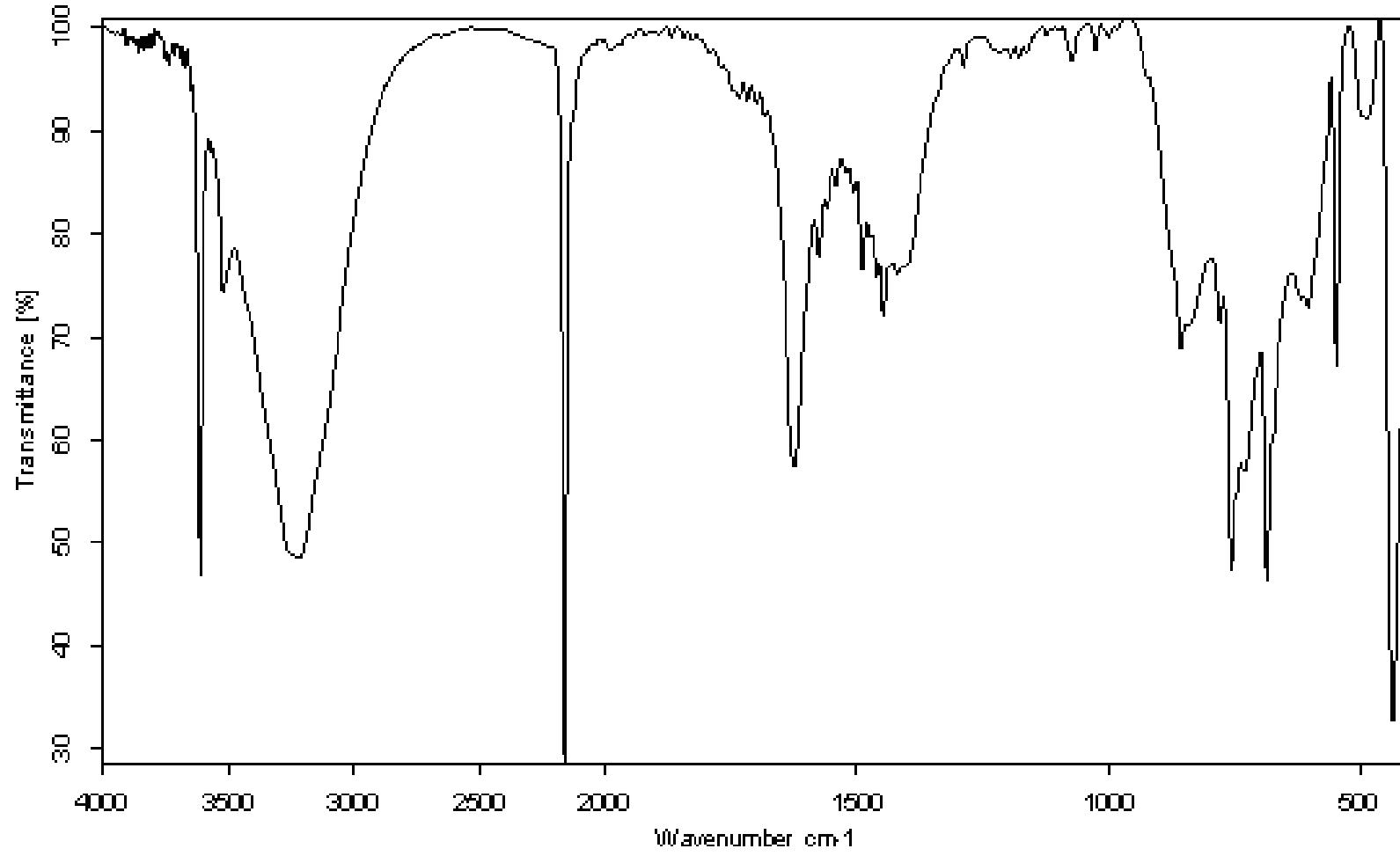
Şekil 5.3. Ni(PhCN)₂Cd(CN)₄ kompleksinin kızılözlü spektrumu



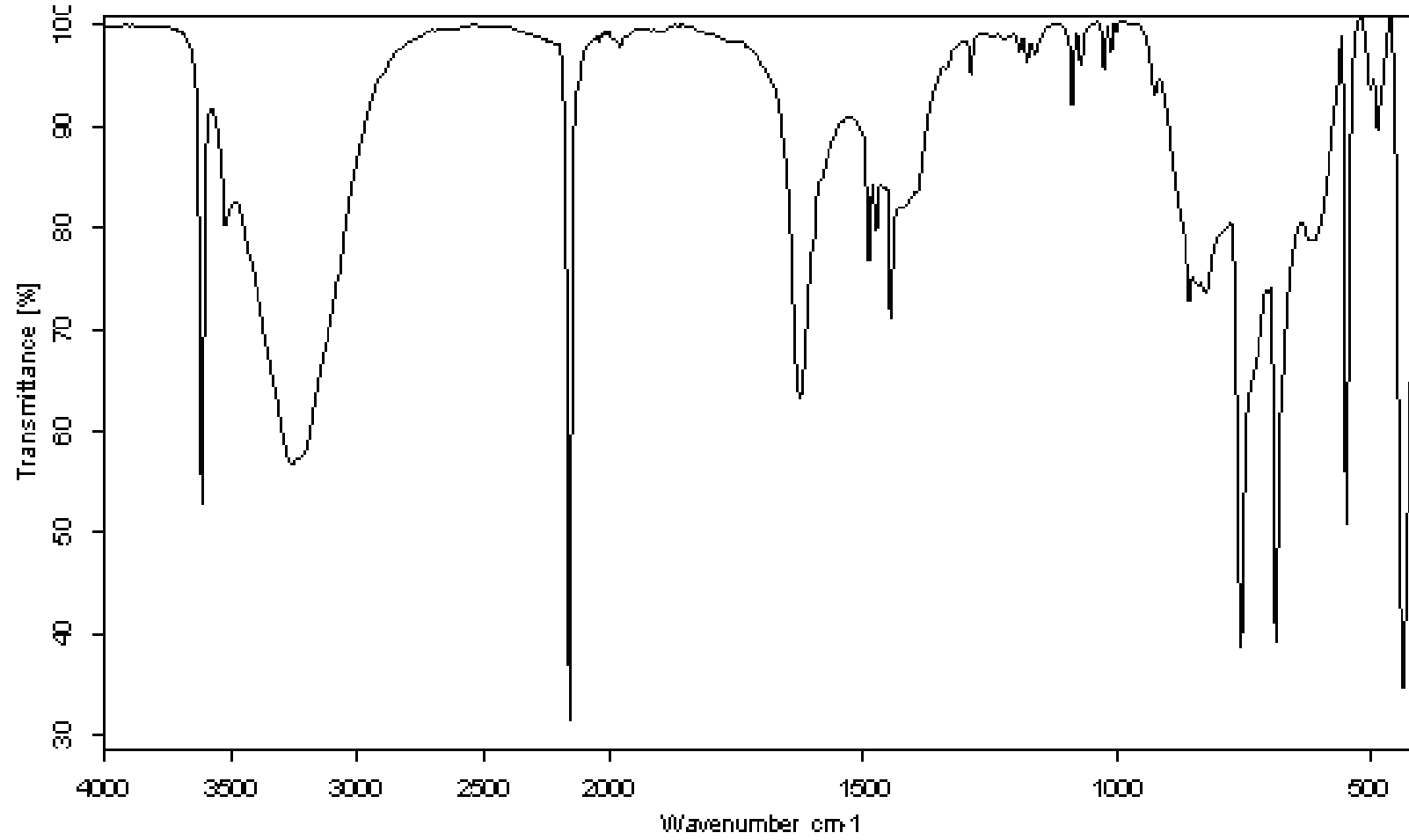
Şekil 5.4. Ni(PhCN)₂Cd(CN)₄.Bz klatratının kızılötesi spektrumu



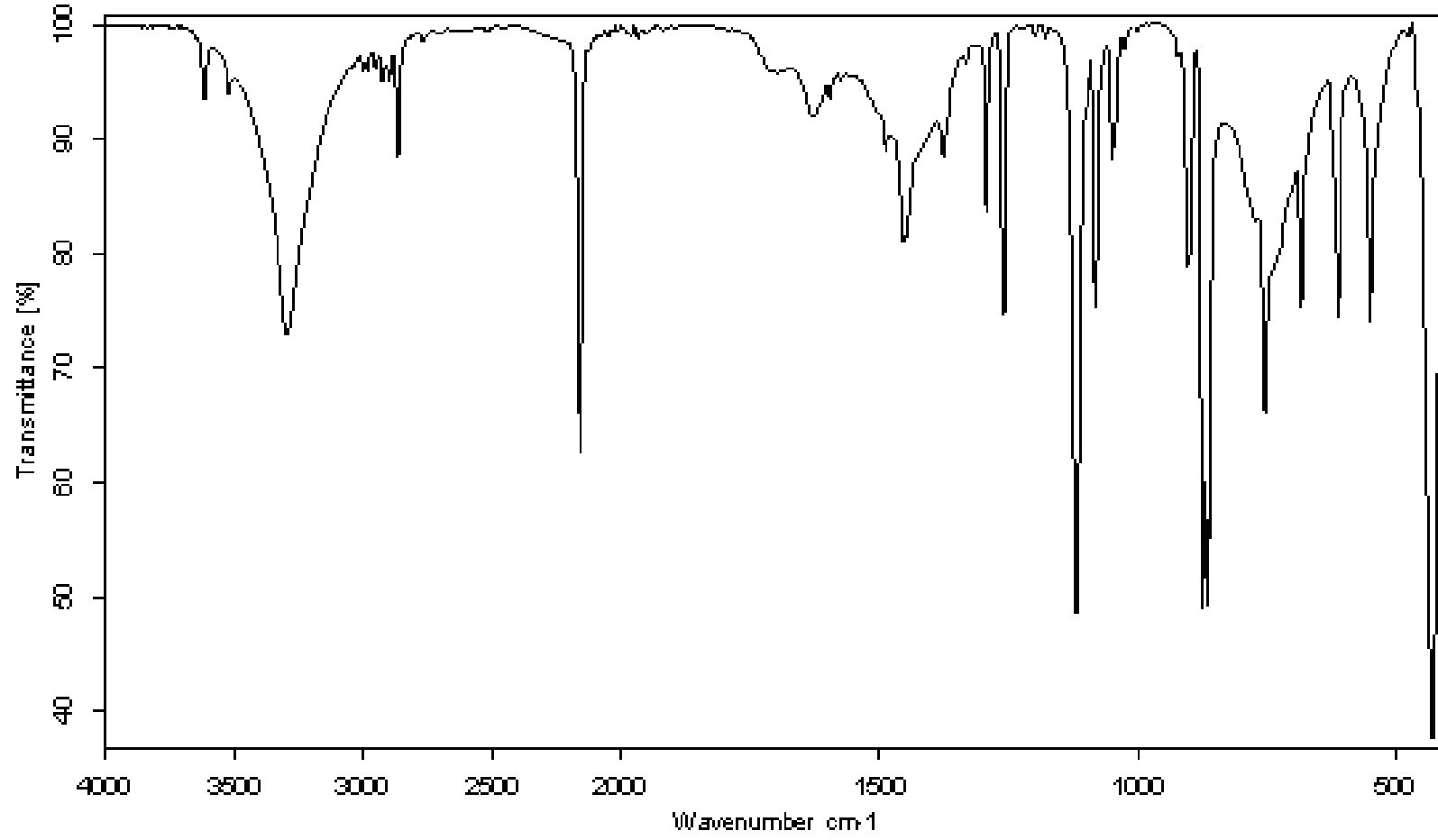
Şekil 5.5. $\text{Ni}(\text{PhCN})_2\text{Cd}(\text{CN})_4 \cdot 1,2\text{-DiClBz}$ klatratının kırmızıaltı spektrumu



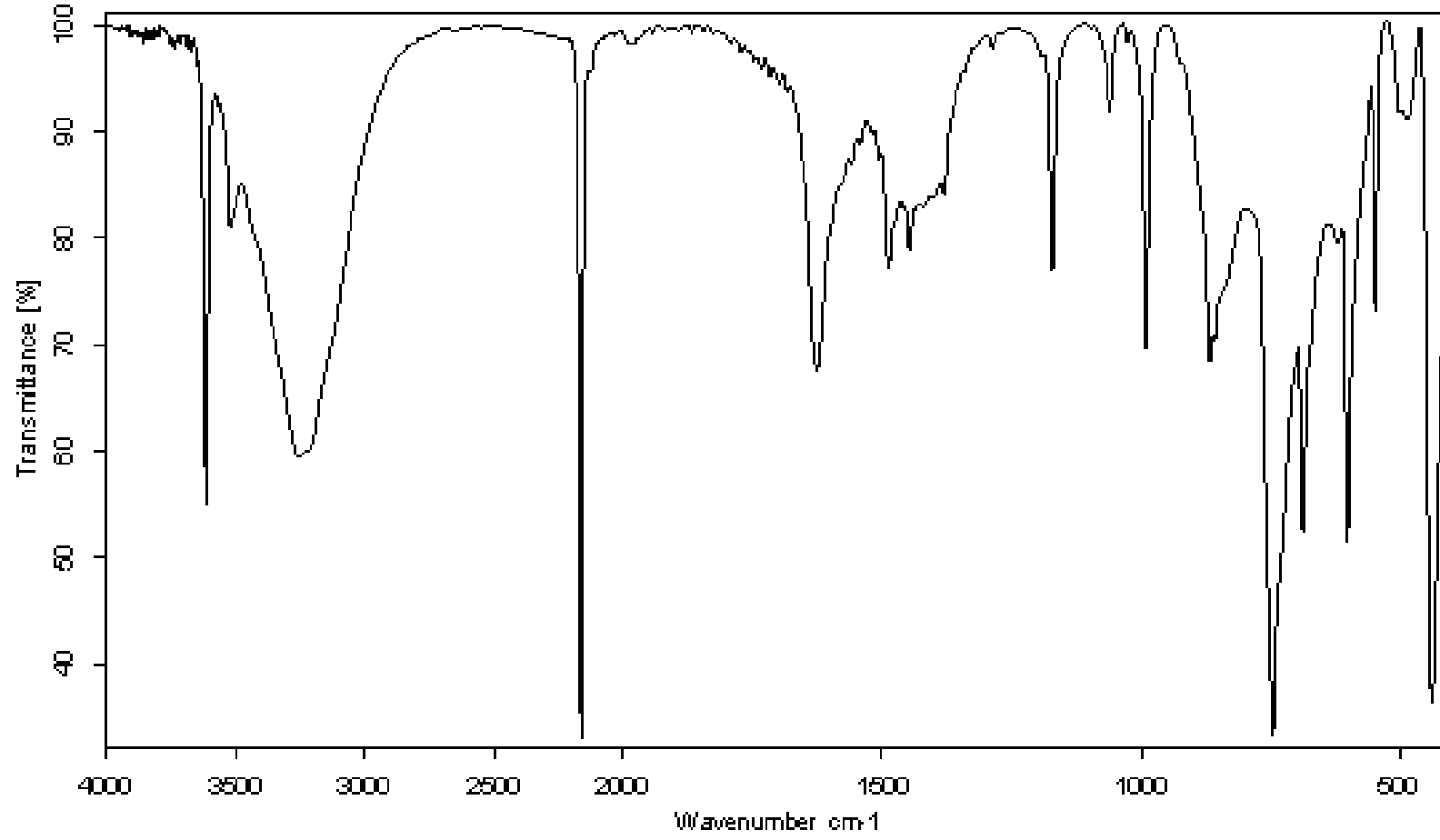
Şekil 5.6. Ni(PhCN)₂Cd(CN)₄.1,3-DiClBz klatratının kızılötesi spektrumu



Şekil 5.7. $\text{Ni}(\text{PhCN})_2\text{Cd}(\text{CN})_4 \cdot 1,4\text{-DiClBz}$ klatratının kızılötesi spektrumu



Şekil 5.8. Ni(PhCN)₂Cd(CN)₄.D klatratının kırmızıaltı spektrumu



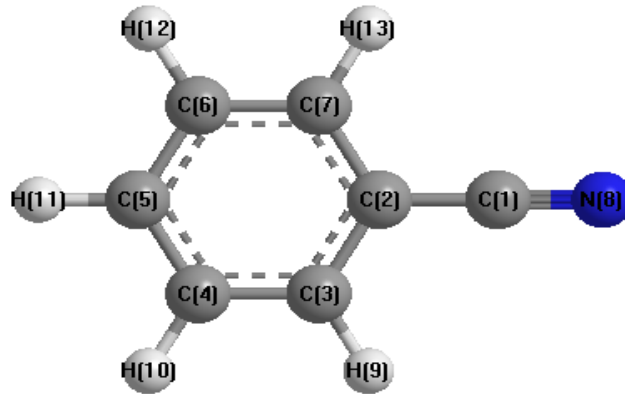
Şekil 5.9. Ni(PhCN)₂Cd(CN)₄.F klatratının kızılötesi spektrumu

6. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Bu bölümde kimyasal yollardan ilk defa elde edilen $\text{Ni}(\text{PhCN})_2\text{Cd}(\text{CN})_4 \cdot \text{G}$ Hofmann- T_d -tipi klatratların ligand polimerik yapı ve konuk molekül titreşimleri incelenerek tartışılmıştır.

6.1. Benzonitril (PhCN) Molekülünün Frekans Kaymalarının İncelenmesi

Benzonitril (PhCN) molekülü; düzlemsel yapıya, simetri türü olarak da C_{2v} moleküler simetriye ve $\Gamma = 12A_1 + 3A_2 + 7B_1 + 11B_2$ şeklinde sınıflandırılan 33 tane normal titreşime sahiptir. Benzonitril molekülünün yapısı Şekil 6, 1'de görülmektedir. Bu titreşimlerden 15 tanesi (A_1 , A_2) Raman aktif, 18 tanesi de (B_1 , B_2) kırmızıaltı aktiftir [48, 49 ve 50]. PhCN molekülü tek dişli bir ligandır. $\text{Ni}(\text{PhCN})_2\text{Cd}(\text{CN})_4 \cdot \text{G}$ bileşiklerinin kırmızıaltı spektrumlarında gözlenen PhCN molekülünün kırmızıaltı bantlarının dalga sayıları ve işaretlemeleri sıvı fazdaki PhCN molekülünün dalga sayıları ile beraber karşılaştırmalı olarak Tablo 1'de verilmiştir.



Şekil 6.1. Benzonitril (PhCN) molekülünün yapısı.

İncelenen bileşiklerde PhCN frekanslarında gözlenen küçük frekans kaymaları PhCN molekülünün bileşikteki bağlantısından olmayıp. Bileşik oluşturması nedeniyle çevresinin değişmesinden kaynaklanmaktadır. Buna rağmen siyan grubunun gerilme (CN str) frekansında ise önemli kaymalar ortaya çıktığı görülmüştür. Sıvı fazdaki PhCN molekülünün kırmızıaltı spektrumunda 2230 cm^{-1} de görülen CN gerilme titreşim frekansı, bileşiklerde $66 - 70 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı kadar düşük frekans bölgesine kaymıştır. Bütün bu kaymalar PhCN molokülünün doğrudan doğruya siyan grubunun azotundan geçiş metaline bağlı olduğunu gösterir. Ayrıca CCN linear bending frekansı bileşiklerde $6 - 10 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı kadar yüksek frekans bölgesine kayma göstermiştir. Bu kayma da metale bağlanmaktan ileri gelmektedir. Çünkü CN-

M bandının kuvveti artıkça CCN linear bending düzlem dışı bükülme titreşim frekansı yükselir. Küçük frekans kaymaları ligandın iç titreşimiyle M-N bağı titreşimleri arasındaki çiftelenim nedeniyle ortaya çıkmaktadır.

Kullandığımız ligand molekülü Benzonitril (PhCN) $[C_6H_5CN]$ koordinasyon kimyasında çok kullanılan benzenin $[C_6H_6]$ bileşiğinin bir türevidir. Benzonitril tek dişli ligand olduğu için iyi kompleks oluşturma özelliğine sahiptir. Bazı ligandlarda birden fazla yerde net yük ($C_2O_4^{2-}$ gibi) veya yük yoğunluğu fazlalığı (C_6H_6 gibi) bulunabilir. Böyle ligandlara çok dişli ligandlar denir. Bu çalışmada kullanılan Benzonitril ligand molekülünün tek dişli olmasının sebebi molekülün net yük yoğunluğunun bir yerde yani azot atomu üzerinde bulunmasıdır (Şekil 6,1).

6.2. $[Ni-Cd(CN)_4]_{\infty}$ Polimerik Yapı Titreşimlerinin İncelenmesi

Ligand olarak kullanılan Benzonitril molekülü ile elde ettiğimiz $Ni(PhCN)_2Cd(CN)_4 \cdot G$ (G = Benzen, 1,2-Diklorobenzen, 1,3-Diklorobenzen, 1,4-Diklorobenzen, 1,4-Dioksan ve Furan) T_d -tipi klatratlardaki polimerik yapıya ait temel titreşim frekanslarının bulunmasında ve işaretlenmelerin belirlenmesinde Jones'un işaretlemeleri temel alınmıştır [44]. $M(CN)_4^{2-}$ (M = Cd veya Hg) anyonlarının ($4000-200$) cm^{-1} bölgesinde A_1 simetrlili ν_1 ($C \equiv N$ gerilme, R aktif) ile ν_2 ($M \equiv C$ gerilme, R aktif) ve F_2 simetrlili ν_5 ($C \equiv N$ asimetrik gerilme, kırmızıaltı ve R aktif), ν_6 ($\nu(MC) + \delta(NCM)$, kırmızıaltı ve R aktif) ve ν_7 ($\nu(MC) + \delta(NCM)$, kırmızıaltı ve R aktif) titreşimlerinin gözlenmesi beklenir [44]. Benzer yapılar için bugüne kadar yapılan kırmızıaltı çalışmalarında karakteristik band olan F_2 simetrlili $\nu_5(CN)$ asimetrik gerilme titreşim bandında simetri düşmesi nedeniyle oluşan herhangi bir yarılmaya rastlanmazken, elde ettiğimiz klatratlarda da herhangi bir yarılmaya rastlanmamıştır.

Elde ettiğimiz klatratlardaki $Cd(CN)_4^{2-}$ grubuna ait gözlenen titreşim frekansları çizelge 6,2'de Jones'un belirlediği temel titreşim frekansları ile karşılaştırılmalı olarak verilmiştir. Jones bu çalışmasında $K_2Cd(CN)_4$ bileşiklerinin temel titreşim frekanslarını vermiştir.

Bununla birlikte bu bileşiklerin yapı çalışmaları sonucunda $K_2Cd(CN)_4$ ve tuzlarında K-NC bağı uzunluğu $2,9 \text{ \AA}$ iken, T_d -tipi yapı içerisinde Cd-NC bağı uzunluğu $2,3 \text{ \AA}$ olarak bulunmuştur [10]. Bağ uzunluğundaki bu değişiklikten dolayı T_d -tipi yapılardaki titreşim frekanslarında artış olması beklenir.

Gerçekten de elde ettiğimiz klatratların kırmızıaltı spektrumlarında $Cd(CN)_4^{2-}$ anyonunun F_2 simetrlili $\nu_5(CN)$ asimetrik gerilme titreşimleri ($15 - 19$) cm^{-1} yüksek frekansa kaymıştır. Bu yüksek frekansa kayma konak yapı oluşumundan dolayıdır. Çünkü CN

iyonunun Ni metaline azot ucundan, Cd metaline ise karbon ucundan bağlanması $C\equiv N$ bağının titreşim frekansında artışa neden olur. Bununla birlikte Ni-N ve C-Cd bağ gerilmeleri arasındaki çiftlenim de frekans artmasına neden olmaktadır [51]. Ayrıca elde ettiğimiz klatratların F_2 simetrikli $\nu(CdC)$ gerilme ve $\delta(NCCd)$ bükülme titreşimlerinin birleşimi olan ν_6 ve ν_7 titreşimlerinin de serbest hale göre benzer nedenlerden dolayı yüksek frekansa kayması beklenir. İşte bu yüksek frekansta kaymalar ν_6 ve ν_7 için sırasıyla $9 - 36 \text{ cm}^{-1}$, $7 - 18 \text{ cm}^{-1}$ bulunmuştur. Bu kaymalara Ni-N ve C-Cd bağ gerilmeleri arasındaki çiftlenimin yanında yapıya giren konuk moleküllerin büyüklüklerinin ve onların yapıyla olan etkileşmelerinin de etkili olduğu düşünülmektedir. Bu klatratlarda olduğu gibi benzer frekans kaymaları diğer T_d -tipi klatratlarda da gözlenmiştir [12, 13, 14, 16, 19, 20, 22, 52 ve 53 – 54]. Benzer yorumlar daha önce de yapılmıştır [19 – 20, 22, 52, 55, 54].

Çizelge 6.1. Sıvı PhCN ve Ni-PhCN-Cd Bileşiklerindeki PhCN'in Kırmızıaltı Soğurma Dalga Sayıları (cm⁻¹)

İşaretleme*	Sıvı PhCN	Ni-PhCN-Cd	Ni-PhCN-Cd-Bz	Ni-PhCN-Cd-1,2CIBz	Ni-PhCN-Cd-1,3CIBz	Ni-PhCN-Cd-1,4CIBz	Ni-PhCN-Cd-D	Ni-PhCN-Cd-F
CH str	3068 m	-	-	-	-	-	-	-
CN str	2230 s	2161 s	2164 s	2162 s	2161 s	2160 s	1260 s	2162 s
CC str	1597	1586 w	1600 w	1574 w	1593 w	1593 w	1597 w	1590 w
CH def	1490	1490 m	1491 m	1490 m	1490 w	1490 m	1488 m	1487 w
CH def	1447	1447 m	1447 m	1447 m	1447 w	1447 m	1448 w	1448 w
CH def	1333	1335 sh	1335 w	1331 sh	1334 w	1334 m	1333 m	1335 w
CC str	1288	1288 w	1288 w	1288 w	1288 w	1288 w	1294 m	1288 w
CH def	1179	1178 w	1178 w	1178 m	1178 w	1178 w	1178 w	1171 m
CH def	1158 vw	1163 w	1163 w	1164 w	1157 vw	1163 w	1157 w	1158 w
CC str	1072	1071 w	1071 w	1071 w	1072 w	1071 w	1080 m	1060 w
CC str	1025	1026 w	1026 w	1035 w	1026 w	1026 w	1026 m	1026 w
Ring def	994 vw	1001 w	998 w	995 w	999 w	973 w	1000 w	990 m
CH wag	927	926 w	925 w	925 w	925 w	925 w	923 m	925 w
CH wag	845	857 m	857 m	857 m	857 m	857 w	864 w	857 w
Ring def	760	755 s	756 s	752 s	756 m	756 s	754 m	756 m
Ring def	688	686 s	686 s	686 s	686 m	686 s	683 m	686 m
Ring def	627	623 m	615 w	610 w	627 w	635 w	611 m	620 m
CCN linear bend	540	546 s	547 s	547 s	547 m	546 s	550 m	547 m
CC str(2)	460	500	486	486	487	485	476	484

v = Gerilme, π = Düzlem dış açılı bükülme, δ = Düzlemden bükülme, s = makaslama, ω = dalgalanma, t = kıvrıma, r = sallanma, a = Asimetrik,

s = Kuvvetli, m = orta, w = Zayıf, vw = Çok zayıf, sh = Omuz *Ref.[50]

Yaptığımız bu çalışmada iki ilginç özellik vardır. Bunlardan birincisi hem ligand molekülü olan Benzonitril'de hemde T_d yapıyı oluşturan $Cd(CN)_4$ yapısında $C\equiv N$ nitril grubunun bulunmasıdır. İkincisi ise hem ligand hemde benzen ve benzen türevleri olan konuk moloküllerde benzen halkasının bulunmasındandır.

Bu iki özellikten dolayı ν_{CN} titreşimi ligand molekülü için düşük frekansa $Cd(CN)_4$ yapısı içinde yüksek frekansa kaymakta buna rağmen klatratlarda bir tek CN gerilme piki görülmektedir. Ayrıca benzen halkasına ait birçok titreşim piki hem ligand molekülüne hemde konuk moloküllere ait olarak işaretlenmiştir.

Çizelge 6.2. Ni-Cd-G (G = benzen, 1,2-diklorobenzen, 1,3-diklorobenzen, 1,4-diklorobenzen, dioksan ve furan) klatratlarındaki $Cd(CN)_4$ gruplarının titreşim dalga sayıları (cm^{-1}).

İşaretleme ^a	$K_2Cd(CN)_4$ ^a	Ni- PhCN- Cd	Ni- PhCN- Cd-Bz	Ni- PhCN- Cd- 1,2CIBz	Ni- PhCN- Cd- 1,3CIBz	Ni- PhCN- Cd- 1,4CIBz	Ni- PhCN- Cd-D	Ni- PhCN- Cd-F
$\nu_5(CN)F_2$	2145	2161 s	2164 s	2162 s	2161 s	2160 s	2160 s	2162 s
Hot band	–	2125 sh	2126 sh	2123 sh	2126 sh	2125 sh	2122 sh	2126 sh
$\nu_6[\nu(CdC)+\delta(NCCd)]F_2$	316	325 s	332 s	350 s	351 s	352 s	314 s	350 s
$\nu_7[\nu(CdC)+\delta(NCCd)]F_2$	250	263 m	266 m	265 w	266 w	268 w	257 m	267 w

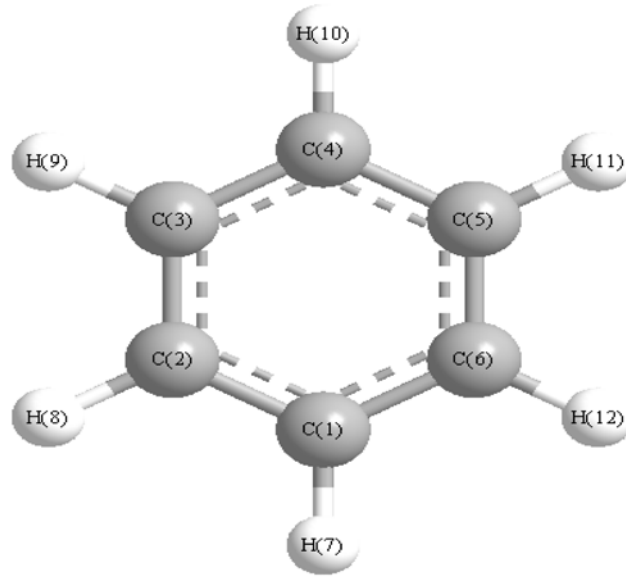
^a[44]'den alınmıştır.

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

6.3. Konuk Moleküllerin Titreşim Frekanslarının İncelenmesi

6.3.1. Benzen Molekülünün Temel Titreşimleri ve Simetri Türleri

Şekil 6,2’de görüldüğü gibi, 12 atoma sahip olan benzen molekülü (C_6H_6) düzgün altıgen yapıda düzlemsel bir moleküldür.



Şekil 6.2. Benzen molekülünün yapısı

Hidrojen ve karbon atomlarının aynı düzlemde olduğu kabul edildiğinde, D_{6h} nokta grubundadır. Simetri elemanları ise; $2A_{1g}$, A_{2g} , $2B_{2g}$, B_{1g} , E_{1g} , $4E_{2g}$, A_{2u} , $2B_{1u}$, $2B_{2u}$, $3E_{1u}$, $2E_{2u}$ şeklindedir. Benzen molekülü 30 temel titreşim hareketine sahiptir. 30 temel titreşimin, 21’i düzlem içi, 9’u düzlem dışı titreşimdir. Buna göre;

$$\Gamma_i = 2A_{1g} + A_{2g} + 4E_{2g} + 2B_{1u} + 2B_{2u} + 3E_{1u}$$

düzlem içi titreşimlerini ve

$$\Gamma_d = 2B_{2g} + E_{1g} + A_{2u} + 2E_{2u} \text{ ise düzlem dışı titreşimleri gösterir.}$$

Bu titreşimlerden dördü kırmızıaltı aktif (A_{2u} , $3E_{1u}$) ve yedisi Raman aktif ($2A_{1g}$, E_{1g} , $4E_{2g}$) olduğu için, spektrumlarda 11 titreşim bandı gözlenir [56].

Benzen molekülünün kristal içindeki simetrisi değişebileceğinden aktif olmayan bandlar aktif hale geçebilir. Buna bağlı olarak kırmızıaltı spektrumunda gözlenen band sayısı değişebilir.

Ligand Benzonitril molekülü ile hazırlanan $\text{Ni}(\text{PhCN})_2\text{Cd}(\text{CN})_4 \cdot \text{Bz}$ T_d -tipi klatratların kırmızıaltı spektrumlarındaki benzen moleküllerinin titreşim dalga sayıları ile sıvı benzen molekülünün serbest haldeki titreşim dalga sayıları Çizelge 6,3'te verilmiştir. Hazırladığımız klatratların kırmızıaltı spektrumlarında belirlenen benzen molekülüne ait titreşim frekansları daha önce yapılmış olan çalışmalar ile uyum içindedir. Serbest benzen molekülünün kırmızıaltı spektrumunda 670 cm^{-1} 'de gözlenen ve en belirgin titreşim olan A_{2u} simetrikli CH düzlem dışı açılı bükülme titreşimi elde ettiğimiz klatratlarda 16 cm^{-1} yüksek frekansa kaymış olarak gözlemlendi. Bu yüksek frekansa kayma daha önce çalışılan Hofmann-tipi ve Hofmann- T_d -tipi klatratlarda da gözlenmiştir.

Yüksek frekansa kaymalara konak örgüdeki Benzonitril molekülünün hidrojen atomları ile benzen halka düzleminin alt ve üstünde yer alan π elektronları arasındaki zayıf hidrojen bağı sebep olmuştur denilebilir [19 - 20, 22, 38, 52, 54, 55, 57 ve 58]. Klatratlardaki su molekülünün varlığından dolayı benzenin ilk üç piki çok geniş olan OH gerilme bandıyla örtülmüştür. Bu yüzden gözlenememişlerdir. Grafiklerde yaklaşık 3500 cm^{-1} ile 3200 cm^{-1} arasında ortaya çıkan keskin ve geniş pikler sırasıyla klatrata tutunmuş ve konuk olarak girmiş su moleküllerinden ileri gelmektedir.

Çizelge 6.3. Ni-PhCN-Cd-Bz klatratlarındaki benzenin titreşim dalga sayıları (cm^{-1}).

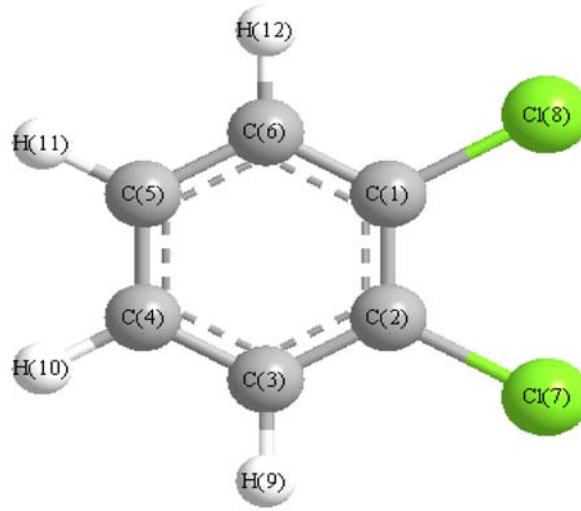
İşaretleme ^a	Sıvı Benzen ^a	Ni-PhCN-Cd-Bz
ν_{20}, E_{1u}	3073	-
$\nu_8 + \nu_9$	3075	-
$B_{13} + B_{1u}$	3048	-
$\nu_5 + \nu_{17}, E_{1u}$	1955	1960 w
$\nu_{10} + \nu_{17}$	1815	1813 vw
ν_{19}, E_{1u}	1479	1477 w
ν_{14}, B_{2u}	1309	1304 w
ν_{15}, B_{2u}	1149	1161 w
ν_{18}, E_{1u}	1036	1029 w
ν_{17}, E_{2u}	966	964 w
ν_{11}, A_{2u}	670	686 s
ν_{16}, E_{2u}	404	-

^a[58]'den alınmıştır.

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

6.3.2. 1,2-Diklorobenzen Molekülünün Temel Titreşimleri ve Simetri Türleri

Şekil 6,3’de görüldüğü gibi 1,2-diklorobenzen molekülü ise şekilde görüldüğü gibi benzen molekülünün birinci ve ikinci karbon atomlarına bağlı olan hidrojen atomları yerine klor atomlarının bağlanması ile oluşturulmuştur. Bu molekül yayınlarda “orto-dichlorobenzene” adıyla geçmiştir. Benzen molekülü gibi bu molekül de 12 atomdan meydana gelir ve bütün atomları aynı düzlemde bulunmaktadır. Titreşim dalga sayıları Çizelge 6,4’te verilmiştir.



Şekil 6.3. 1,2-diklorobenzen molekülünün yapısı

Çizelge 6.4. Ni-Cd-1,2-DiClBz klatratlarındaki 1,2-diklorobenzenin titreşim dalga sayıları (cm^{-1}).

İşaretleme ^a	1,2-diklorobenzen ^a	Ni-PhCN-Cd-1,2-DiClBz
$\nu(\text{CH}), A_1$	3072	-
$\nu(\text{CC}), A_1$	1576	1574 w
$\nu(\text{CC}), A_1$	1458	1457 m
$\nu(\text{CC}), B_2$	1438	1435 m
$\beta(\text{CH}), B_2$	1252	1264 w
X-sens., A_1	1155	1164 w
X-sens., B_2	1130	1127 m
$\beta(\text{CH}), B_2$	1038	1035 w
$\gamma(\text{CH}), A_2$	975	983 w
$\gamma(\text{CH}), B_1$	940	956 w
$\gamma(\text{CH}), A_2$	850	857 m
$\gamma(\text{CH}), B_1$	748	752 s
X-sens., B_2	740	-
X-sens., A_1	660	658 w
X-sens., A_1	480	486 m
$\phi(\text{CC}), B_1$	435	437 s
X-sens., B_2	427	-

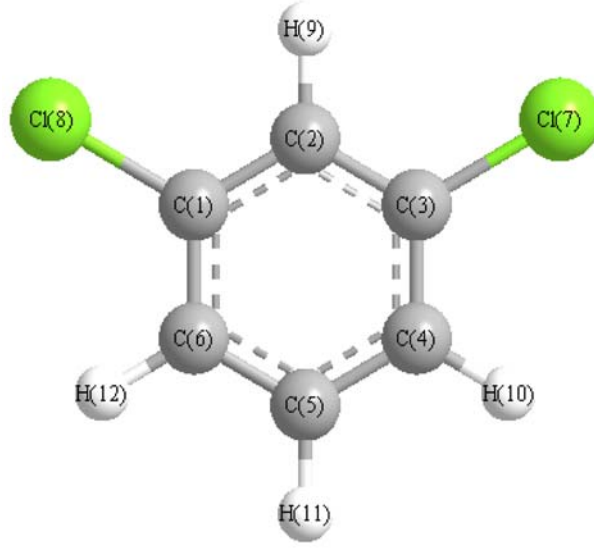
^a[59]'den alınmıştır. ν = çok, s = kuvvetli, m = orta, w = zayıf, sh = omuz, br = geniş

6.3.3. 1,3-Diklorobenzen Molekülünün Temel Titreşimleri ve Simetri Türleri

" Meta-dichlorobenzene" olarak da isimlendirilen, 1,3-diklorobenzen molekülü, benzen molekülündeki birinci ve üçüncü karbon atomlarına bağlı hidrojen atomları yerine klor atomları bağlanması ile oluşur (Şekil 6,4). Molekül C_{2v} nokta grubundandır. 12 atoma sahip olduğu için 30 temel titreşimi vardır. 30 temel titreşiminin simetri türlerine göre dağılımı, $11A_1+3A_2+6B_1+10B_2$ şeklindedir [60].

Sıvı haldeki 1,3-diklorobenzen molekülünün temel titreşimlerinin simetri türleri ve frekansları Green 'in 1970 yılında yaptığı çalışması esas alınarak işaretlenmiştir [56, 60]. Ayrıca CCl_4 ve CS_2 çözeltileri içerisinde 1,3-diklorobenzen molekülünün titreşim bandlarının simetri türleri ve frekansları için Scherer ve Eavans 'ın 1963 yılında yaptıkları çalışmalar esas alınmıştır

[61]. Sıvı haldeki 1,3-diklorobenzen molekülünün titreşimlerinden 26 tanesi kırmızıaltı aktif olan temel titreşimlerdir. Titreşim dalga sayıları Çizelge 6,5'te verilmiştir.



Şekil 6.4. 1,3-diklorobenzen molekülünün yapısı

Çizelge 6.5. Ni-Cd-1,3-DiClBz klatratlarındaki 1,3-diklorobenzenin titreşim dalga sayıları (cm^{-1}).

İşaretlemeler*	Sıvı 1,3-ClBz**	Ni-PhCN-Cd-1,3-DiClBz
$\nu(\text{CH}), B_2$	---	-
$\nu(\text{CH}), A_1$	3071	-
$\nu(\text{CC}), A_1$	1580	1577 m
$\nu(\text{CC}), B_2$	1464	1460 w
$\nu(\text{CC}), A_1$	1412	1418 w
$\beta(\text{CH}), B_2$	---	-
$\beta(\text{CH}), B_2$	1258	1265 w
X-sens., B_2	1161	1164 w
X-sens., A_1	1127	1126 w
$\beta(\text{CH}), B_2$	1079	1072 w
$\beta(\text{CH}), A_1$	---	-
$\gamma(\text{CH}), B_1$	966	990 w
$\gamma(\text{CH}), A_2$	896	-
$\gamma(\text{CH}), B_1$	---	-
X-sens., B_2	784	-
$\gamma(\text{CH}), B_1$	775	779 m
$\gamma(\text{CH}), B_1$	---	-
X-sens., A_1	663	682 s
X-sens., A_1	428	435 s
$\Phi(\text{CC}), A_1$	397	-

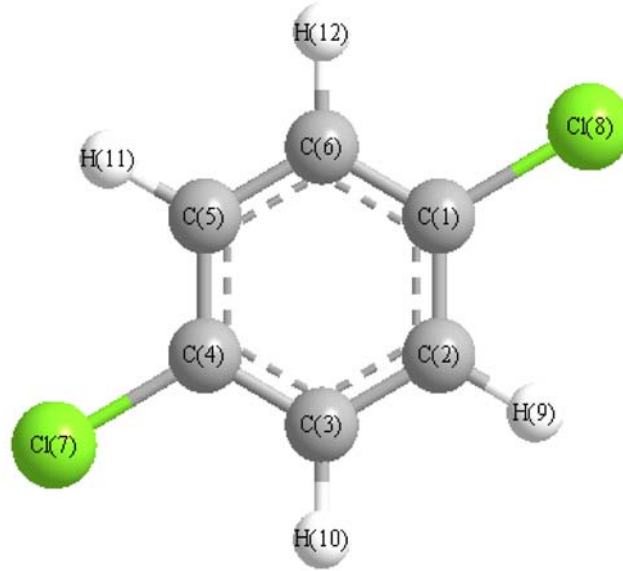
** [56, 60] * [61]

S = Kuvvetli, m = Orta, w = Zayıf, sh = Omuz

6.3.4. 1,4-Diklorobenzen Molekülünün Temel Titreşimleri ve Simetri Türleri

1,4-Diklorobenzen molekülü yayınlarda ‘paradichlorobenzene’ olarak bilinir. 1,2-diklorobenzen molekülüne benzer olarak benzen molekülündeki birinci ve dördüncü karbon atomlarına bağlı olan hidrojen atomları yerine klor atomlarının bağlanması ile oluşturulmuştur

(Şekil 6,5). Yine benzer olarak bu molekül de 12 atomdan meydana gelir ve bütün atomları aynı düzlemde bulunmaktadır. Titreşim dalga sayıları Çizelge 6,6’da verilmiştir.



Şekil 6.5. 1,4-diklorobenzen molekülünün yapısı.

Çizelge 6.6. Ni-Cd-1,4-DiClBz klatratlarındaki 1,4-diklorobenzenin titreşim dalga sayıları (cm^{-1}).

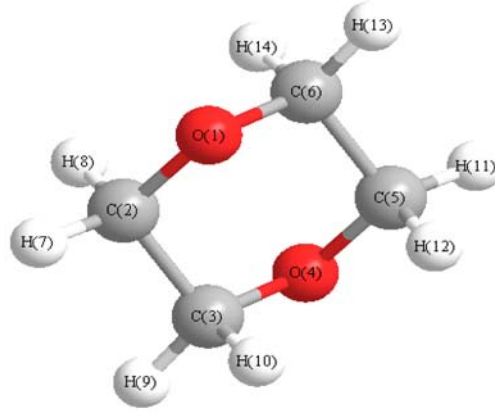
İşaretleme ^a	1,4diklorobenzen ^a	Ni-PhCN-Cd-1,4-DiClBz
$\nu(\text{CH}), B_{2u}$	3087	-
$\nu(\text{CH}), B_{1u}$	3078	-
$\nu(\text{CC}), B_{1u}$	1477	1474 w
$\nu(\text{CC}), B_{2u}$	1394	1392 vw
$\alpha(\text{CCC}), B_{2u}$	1220	1222 w
$\beta(\text{CH}), B_{2u}$	1107	1105 w
X-sens., B_{1u}	1090	1088 w
$\beta(\text{CH}), B_{1u}$	1015	1012 w
$\gamma(\text{CH}), A_u$	951	964 w
$\gamma(\text{CH}), B_{3g}$	934	926 w
$\gamma(\text{CH}), B_{3u}$	819	824 w
X-sens., B_{1u}	550	546 s
$\emptyset(\text{CC}), B_{3u}$	485	485 w
$\emptyset(\text{CC}), A_u$	405	410 w

^a[59]’den alınmıştır.

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

6.3.5. 1,4-Dioksan ($C_4H_8O_2$) Molekülünün Temel Titreşimleri ve Simetri Türleri

Kırmızıaltı spektrometeresi ölçümleri 1,4-dioksan ($C_4H_8O_2$) molekülünün hem sıvı ve hem de gaz fazda sandalye yapısında ve bir i simetrisine sahip olduğunu göstermektedir [62].



Şekil 6.6. 1,4-dioksan molekülünün yapısı.

1,4-Dioksan molekülü C_{2h} nokta grubuna aittir [62]. 1,4-Dioksan molekülünün 14 atomu bulunduğu için ($3N-6$, $N = 14$) 36 titreşim modu vardır. Titreşim modları, $10A_g$, $8B_g$, $9A_u$ ve $9B_u$ şeklindedir. Bu titreşim modlarından $9A_u$ ve $9B_u$ kırmızıaltı aktif ve $10A_g$ ve $8B_g$ Raman aktif titreşim modlarıdır. 1,4-dioksan molekülü için karşılıklı dışlama ilkesi geçerlidir. Titreşim dalga sayıları Çizelge 6,7’de verilmiştir. 1,4-dioksan bandlarında kaymanın olması, konak-konuk etkileşiminin var olmasından ileri gelmektedir [63]. Konak yapının bozulma sonucu, bazı 1,4-dioksan bandlarında görülen kayma ve şiddet değişikliklerine; bazı 1,4-dioksan moleküllerinin yapıya bağlanması, bazı 1,4-dioksan moleküllerinin yapıyı terk etmesine neden olmaktadır [63]. Serbest dioksan molokülünde 874 cm^{-1} ’de görülen $\nu_{18}(a_u)$ titreşim klatratımızda 864 cm^{-1} ve 874 cm^{-1} dalga sayılarında olmak üzere ikiye ayrılmıştır. Bu ikiye ayrılma konak yapı ile konuk yapı arasında kuvvetli bir kristal alan etkileşmesinin olduğunu düşündürmektedir. Benzer durumlar diğer birtakım çalışmalarda gözlenmiştir [64].

Çizelge 6.7. Ni-Cd-D klatratlarındaki 1,4-dioksan molekülünün titreşim dalga sayıları (cm^{-1}).

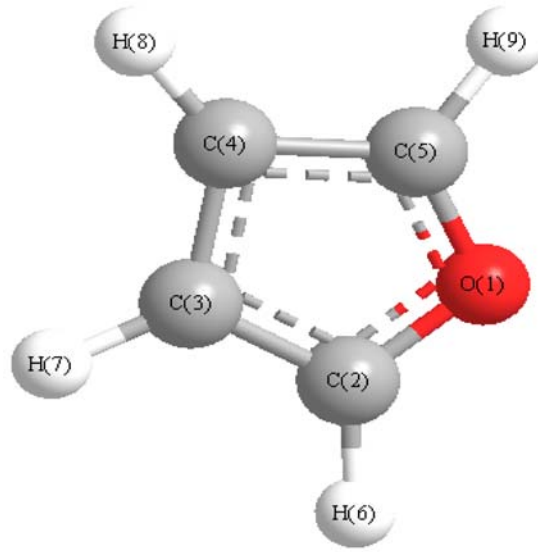
Assignment*	Liquid dioxane	Ni-PhCN-Cd-D
$\nu_{11}(a_u), \nu_{28}(b_u)$	2961vs	2963 w
$\nu_{12}(a_u), \nu_{29}(b_u)$	2854 vs	2864 w
$\nu_{30}(b_u)$	1453 s	1454 m
$\nu_{14}(a_u)$	1366 s	1376 w
$\nu_{32}(b_u)$	1289s	1294 m
$\nu_{15}(a_u)$	1255s	1258 m
$\nu_{16}(a_u)$	1122 vs	1119 s
$\nu_{17}(a_u)$	1084s	1080 m
$\nu_{33}(b_u)$	1048 s	1049 m
$\nu_{18}(a_u)$	874 s	864 s 874 s
$\nu_{35}(b_u)$	614 s	611 m

^a[65]'dan alınmıştır

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

6.3.6. Furan Molekülünün Temel Titreşimleri ve Simetri Türleri

Furan ya da furfuran, bir heterosiklik aromatik organik bileşiktir. Renksiz, uçucu, yanıcı bir sıvıdır. Zehirli ve kanserojendir. Bileşik $4n+2$ elektron sistemi kuralına uyduğu için aromatiktir. $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$ kapalı formülü ile gösterilir. Dokuz tane atomdan oluştuğu için $3N-6$ formülüne göre 21 tane titreşim modu vardır. C_1 nokta grubuna sahiptir. Furan molokülünün yapısı Şekil 6,7'de gösterilmiştir.



Şekil 6.7. Furan molekülünün yapısı.

Titreşim dalga sayıları Çizelge 6,8’da verilmiştir.

Çizelge 6.8. Ni-Cd-F klatratlarındaki furan molekülünün titreşim dalga sayıları (cm^{-1}).

İşaretleme ^a	Furan	Ni-PhCN-Cd-F
$\nu(\text{CH}_\alpha) + \nu(\text{CH}_\beta), A_1$	3175	-
$\nu(\text{CH}_\alpha) + \nu(\text{CH}_\beta), B_1$	3169	-
$\nu(\text{CH}_\beta) + \nu(\text{CH}_\alpha), A_1$	3150	-
$\nu(\text{CH}_\beta) + \nu(\text{CH}_\alpha), B_1$	3123	-
$\nu(\text{C}=\text{C}) + \delta(\text{HCO}) + \delta(\text{HCC})$	1592	-
$\nu(\text{C}=\text{C}) + \delta(\text{HCO}), A_1$	1485	1487 w
$\nu(\text{C}-\text{C}) + \delta(\text{HCO}) + \delta(\text{HCC}), A_1$	1380	1381 w
$\delta(\text{HCC}) + \delta(\text{HCO}), B_1$	1266	-
$\nu(\text{C}-\text{O}) + \delta(\text{HCO}) + \delta(\text{HCC}), B_1$	1172	-
$\delta(\text{HCC}) + \delta(\text{HCO}), A_1$	1143	-
$\nu(\text{C}-\text{O}) + \delta(\text{HCC}) + \delta(\text{HCO}), A_1$	1061	1060 w
$\delta(\text{HCC}) + \nu(\text{C}-\text{O}), B_1$	1042	-
$\delta(\text{HCC}) + \delta(\text{HCO}) + \nu(\text{C}-\text{O}), A_1$	991	990 m
$\delta(\text{ring}), B_1$	880	-
$\delta(\text{ring}), A_1$	874	-
$\gamma(\text{CH}_\beta) + \gamma(\text{CH}_\alpha), A_2$	869	868 m
$\gamma(\text{CH}_\alpha) + \gamma(\text{CH}_\beta), B_2$	830	858 w
$\gamma(\text{CH}_\beta) + \gamma(\text{CH}_\alpha), B_2$	745	745 s
$\gamma(\text{CH}_\alpha) + \gamma(\text{CH}_\beta), A_2$	719	-
$\tau(\text{ring}), B_2$	658	619 w
$\tau(\text{ring}), A_2$	604	601 m

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

7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapılan bu çalışmada $\text{Ni}(\text{PhCN})_2\text{Cd}(\text{CN})_4 \cdot \text{G}$ (G = benzen, 1,2-diklorobenzen, 1,3-diklorobenzen ve 1,4-diklorobenzen, 1,4-dioxane, furan) klatratları ilk kez kimyasal yollardan elde edilerek ($4000 - 200$) cm^{-1} kırmızıaltı spektroskopik bölgesinde incelendi. Klatratların kırmızıaltı spektrumları incelendiğinde çok benzer oldukları görülmüştür. Bu benzerlikler klatratların benzer yapısal özelliklere sahip olduklarını göstermektedir. Bu ise ligand molekül Benzonitril. $\text{Cd}(\text{CN})_4$ grupları ve konuk moleküllerin kendi çevreleri olan etkileşimlerinin incelenen her klatrat için hemen hemen aynı olduğunu ifade eder. Elde edilen klatratlarda işaretlemeler ligand molekül olarak kullanılan Benzonitril, $\text{Cd}(\text{CN})_4$ grupları ve konuk moleküller (G = benzen, 1,2-diklorobenzen, 1,3-diklorobenzen ve 1,4-diklorobenzen, 1,4-dioxane, furan) için ayrı ayrı yapılmıştır.

Hazırlanan klatratların kırmızıaltı spektrumlarındaki Benzonitril molekülüne ait bandlarda Benzonitril molekülünün bandlarına göre yüksek ya da düşük frekans bölgesine kaymalar gözlenmiştir. Gözlenen kaymalar daha önce benzonitril ligandlı moleküller ile çalışılan Hofmann tipi klatratlarda gözlenen kaymalar ile uyum içindedir [66]. Bu kaymalar Benzonitril ligand moleküllerinin azot (N) uçlarından M (Ni) metallerine bağlanmasıyla oluşan induktif etki sonucunda CN bağının kuvvet sabitinin azalmasından kaynaklanmaktadır. Bunun dışında klatratlardaki bu kaymalara ligand molekülü ile konuk moleküller arasındaki zayıf hidrojen bağının da sebep olması beklenir.

$\text{Cd}(\text{CN})_4$ iyonuna ait bandların işaretlenmesinde Jones'un çalışması temel alınmıştır. Katı fazda $\text{K}_2\text{Cd}(\text{CN})_4$ tuzlarının titreşimsel veriler kullanılmıştır. Hazırlanan klatratların $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$ anyonlarına ait $\nu_5(\text{CN})$ asimetrik gerilme titreşim bandları serbest haldeki $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$ anyonlarına ait titreşim bandlarına göre daha yüksek frekansta gözlenmiştir. Gözlenen bu kaymalar çalışılan diğer T_d -tipi klatratlarla uyumludur. Bu yüksek frekansa kaymalar konak yapı oluşumundan dolayıdır ve bize anyonların N-donör atomlarından $\text{Ni}(\text{PhCN})^{+2}$ katyonlarının Cd metaline bağlandığını göstermektedir. Çünkü CN^- iyonunun Ni metaline azot ucundan, Cd metaline ise karbon ucundan bağlanması $\text{C}\equiv\text{N}$ bağının titreşim frekansında artışa neden olur. Bununla birlikte Ni—N ve C—Cd bağ gerilmeleri arasındaki çiftlenimin de frekans artmasına neden olması beklenmektedir. Ayrıca $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$ anyonlarının ($400-200$) cm^{-1} arasındaki $\nu(\text{CdC})$ gerilme ve $\delta(\text{NCCd})$ bükülme titreşimlerinin birleşimi olan ν_6 ve ν_7 titreşimlerinin de serbest hale göre benzer nedenlerden dolayı yüksek frekansa kayması beklenir.

Elde edilen klatratların konak yapısında bulunan $\text{Cd}(\text{CN})_4^{-2}$ anyonları $\text{Ni}(\text{PhCN})^{+2}$ katyonları ile üç boyutlu polimerik bir yapıyı oluşturmaktadır. Oluşan bu yapıda Cd atomları siyanür anyonlarının dört karbon atomu ile tetrahedral düzende çevrilmiştir. Ni atomları ise siyanür anyonlarının dört azot atomu ligand Benzonitril molekülünün iki azot atomu ile oktahedral düzende çevrilmiştir. Ligand Benzonitril molekülü Ni metal atomuna direk olarak, 4 CN grubu ise her biri diğerine karşılıklı olarak bağlanmıştır. $\text{Cd}(\text{CN})_4$ grupları $\text{Ni}(\text{PhCN})$ tarafından üç boyutlu ağ şeklinde birbirine bağlanmıştır. Oluşan bu konak yapıda α ve β tipinde iki farklı boşluk vardır. Yapıda bulunan iki konuk molekül (benzen, 1,2-diklorobenzen, 1,3-diklorobenzen ve 1,4-diklorobenzen, 1,4-dioxane, furan) ise bu boşluklarda bulunmaktadır.

Klatratların spektrumları incelendiğinde konuk moleküllerin klatrat oluştuktan sonraki birçok titreşim bandlarında önemsiz kaymalar olduğu görülmüştür. Bu gözlenen bir kaç cm^{-1} lik kaymaların konuk moleküllerin klatrat oluşturması nedeniyle çevresinin değişmesinden kaynaklandığı belirlenmiştir. Bununla birlikte konuk moleküllerin bazı belirgin titreşim bandlarında ise yüksek veya düşük frekansa kaymalar gözlenmiştir. Bu kaymaların ise konuk moleküllerin halka düzlemlerinin alt ve üstünde yer alan π elektronları ile konak örgüdeki Benzonitril 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 $\text{Ni}(\text{PhCN})_2\text{Cd}(\text{CN})_4 \cdot G$ ($G =$ benzen, 1,2-diklorobenzen, 1,3-diklorobenzen ve 1,4-diklorobenzen, 1,4-dioxane, furan) klatratlarının kafes yapıda olduğunu ve yapısal olarak $M(\text{L})M'(\text{CN})_4 \cdot nG$ ($M' = \text{Cd}, \text{Hg}$ veya Zn) genel formülü ile gösterilen Hofmann- T_d -tipi klatratlara benzediğini ortaya koymaktadır.

Sonuç olarak bu bileşiklerin yapılarında boşluklar bulundurması nedeniyle, kimyasal saflaştırma ve izomerlerin ayrılmasında moleküler elek olarak kullanılacaklarından söz etmek mümkündür.

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, Reinhlod Pub. Corp., New York.
- [3] Iwamoto, T., 1996, Past-present and future of the clathrate inclusion compounds built of cyanometallate host, *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.*, 11, 2570 - 2572.
- [11] Iwamoto, T., Kiyoki, M., Matsuura, N., 1975, Thermally stable cyclohexadienly radicalis in benzene clathrates with metal complex host lattice, *Chem. Lett.*, 847 - 851.
- [12] Bayarı, S., Kantarcı, Z. and Akyüz, S., 1994, An infrared and Raman spectroscopic study of T_d -type 4,4'-bipyridyl cadmium (II) tetracyanometallate (II) benzene (1/2) clathrates. $Cd(C_{10}H_8N_2)Cd(CN)_4 \cdot C_6H_6$ and $Cd(C_{10}H_8N_2)Hg(CN)_4 \cdot C_6H_6$, *J. Incl. Phenom.*, 17, 291 – 302.
- [13] Bayarı, S., Bayrak, C. and Kantarcı, Z., 2000, Vibrational spectroscopic studies on the T_d -type Adeninmetal (II) tetracyanometallate (II) benzene clathrates: $M(ad)_2M'(CN)_4 \cdot C_6H_6$ (M = Mn or Cd, M' Cd or Hg), *J. Incl. Phenom.*, 38, 23 - 25.
- [14] Ekici, N., Kantarcı, Z., Akyüz, S., 1991, An infrared and Raman spectroscopic study of pyrazinecadmium(II) tetracyanometalate(II) benzene(1/1) 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.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devamı)

- [15] Iwamoto, T., Kiyoki, M., Ohtsu, Y., et al., 1978, The analogs of Hofmann type clathrate formed between diamine or diaminemetal (II) tetracyanometallate (II) host and aromatic guest molecule Bull. Chem. Soc. Jpn., 51, 488 - 491.
- [16] Kantarcı, Z and Bayrak, C., 1998, Vibrational spectroscopic studies on the $tn-T_d$ and the chelated $tn-T_d$ type clathrates, J. Incl. Phenom., 30, 59 – 68.
- [17] Kuroda, L, 1973, Metal ammine cyanide aromatic clathrates XV. new type clathrates, new type clathrate compound, crystal structure of $Cd(NH_3)_2Hg(CN)_4 \cdot 2C_6H_6$, Inorg. Nucl. Chem. Lett., 9, 13 - 17.
- [18] Park, K., Iwamoto, T., 1991, Novel cage-like cavity accommodating a pair of guest molecules in the structure of catane-[dl-1,2-diaminopropane cadmium (II) tetra- μ -cyanocadmiate (II)]-(1,2-dichloroethane) (1/1), J. Include. Phenom, 11, 397 – 403.
- [19] Sağlam, S., Kantarcı, Z. and Kasap, E., 2003, Vibrational spectroscopic studies on the 1,4- diaminobutane- T_d -type clathrates: $Cd(dabn)M(CN)_4 \cdot 1,5G$ (M = Cd or Hg; G = aniline or pyrrole), Fifth Gen. Con. of the Balkan Physical Union, SPO4 - 302, 353 - 356.
- [20] Sertbakan, T.R., Kantarcı, Z. and Kasap, E., 1998, Infrared spectroscopic studies of T_d -type 4,4'-bipyridyl cadmium (II) tetracyanometallate (II) thiophene clathrates: $M(4,4'$ -bipyridyl) $M'(CN)_4 \cdot 2$ thiophene (M Cd or Mn, $M' = Cd$ or Hg), Arı, 50, 211 - 213.
- [21] Yuge, H. and Iwamoto, T., 1992, Crystal structure of catena host diligatocadmium (II) clathrates: Diligatocadmium (II) tetracyanocadmiate (II)-benzene (1/2), diligatocadmium(II) tetracyanocadmiate (II)-aniline (1/2), ethylenediaminecadmium (II)-aniline (1/2) and a novel type bis(aniline) cadmium (II) tetracyano (II)-aniline (2/1), J. Incl. Phenom., 14, 217 -235.
- [22] Zengin, T., Kantarcı, Z. and Kasap, E., 1999, An infrared and Raman spectroscopic study on the Hofmann- T_d -type 1,4-dioxane clathrates: $M(NH_3)_2M'(CN)_4 \cdot 2C_4H_8O_2$ (M = Mn or Cd, $M' = Hg$; M = Cd, $M' = Cd$), J. Mol. Struct., 482 -483, 81 - 85.
- [23] Skoog, D.A., Holler, F.J. and Nieman, T.A., 1998 Enstrümentel analizin ilkeleri. (Çev E. Kılıç, F. Köseoğlu, H. Yılmaz), Bilim Yayıncılık, İstanbul, 846 s.
- [24] Chang. R., 1971, Basic principles of spectroscopy, McGraw Hill, New York.
- [25] Banwell, C.N., 1983, Fundamentals of molecular spectroscopy, McGraw Hill, London.
- [26] Erdik, E., 1993, Organik kimyada spektroskopik yöntemler, Gazi Büro Kitapevi, Ankara.
- [27] Wilson, E.B., Decius, J.C. and Cross, P.C., 1955, Molecular vibrations the theory of infrared and Raman vibrational spectra, McGraw Hill, New York.
- [28] Gans, P., 1971, Vibrating molecules, Chapman and Hall, London.
- [29] Cotton, F.A., 1970, Chemical applications of group theory, Wiley, London.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devamı)

- [30] Rao, C., 1963. Chemical application of infrared spectroscopy, Academic Press, New York.
- [31] Bransden, B. H., Joachain, C.J., 1983, Physics of atoms and molecules, Longman, London.
- [32] Woodward, L.A., 1972, Introduction to the theory of molecular vibration and vibrational spectroscopy, Oxford.
- [33] Whiffen, D.H., 1971, Spectroscopy, Longman, London.
- [34] Atkins, P.W., 1985, Quanta, Oxford University Clarendon Press, Oxford.
- [35] Nakamoto, K., 1986, Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds, Wiley, New York.
- [36] Nakamoto, K.. 1970, IR spectra of inorganic and coordination compounds, Wiley, London.
- [37] Colthup, N.B., Daly, L.H., Wiberley, S E., 1964, Introduction to infrared and Raman spectroscopy, Academic Press, New York.
- [38] Zengin, T., 2000, Bazı Hofmann ve T_d -tipi klatratların infrared ve Raman spektroskopileri ile incelenmesi, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi.
- [39] Davies, M., 1963, Infrared spectroscopy and molecular structure, Elsevier, London.
- [40] Turrell, G., 1972, Infrared and Raman spectra of crystals, Academic Press, New York.
- [41] Sertbakan, T.R., 2000, Hofmann-dadn ve Hofmann- T_d -tipi bazı konak - konuk ve konak bileşiklerinin titreşim spektroskopisi ile incelenmesi, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi.
- [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, $M(1,9\text{-diaminononan})Ni(CN)_4.G$ ($M = Ni$ veya Cd , $G =$ naftalin, benzen. antrasen, fenantren), Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi.
- [44] 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.
- [45] Perkins. W.D., 1986, Fourier transform infrared spectroscopy, J. Chem. Education. 63(I). 5 - 9.
- [46] G. Kortum, Reflectance Spectroscopy. New York: Springer, 1969; N.J. Harrick, Internal Reflection Spectroscopy. New York: Interscience, 1967; P.A. Wilks, „Amer. Lab., 1980 (6), 92.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devamı)

- [47] J. Fahrenfort, *Spectrochem. Acta*, 1961, 17, 698.
- [48] J. M. Serratos, *The American Mineralogist*, Volume 53, (July-August, 1968) pages: 1244-1251.
- [49] Attila G. Csaszar and Geza Fogorasi, *Spectrochimica Acta Part A. Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 45 (8) (1989) pages: 845 - 854.
- [50] Y. Dimitrova, *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, Volume 391, No: 3, (March 1997) pages: 241 -249.
- [51] Purcell, K.F., 1967, An investigation into the source of $C \equiv N$ vibrational frequency shifts. *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 247-250.
- [52] Kantarcı, Z., Bayrak, C. and Kasap, E., 1999, An infrared and Raman spectroscopic study of pn- T_d -type dl-Propylenediaminmetal (II) tetracyanometallate (II) benzene clathrates: $Mn(dl-pn)M'(CN)_4.nC_6H_6$ ($M = Mn$, $M' = Zn, Cd$ or Hg ; $M = Cd$; $M' = Cd$ or Hg ; $1 \leq n \leq 15$), *J. Incl. Phenom.*, 33, 285 - 294.
- [53] Kasap, E. and Kantarcı, Z., 1995, Vibrational spectroscopic studies on the Hofmann- T_d -type clathrates: $M(NH_3)_2M'(CN)_4.2C_6H_6$ ($M = Mn$ or Cd and $M' = Cd$ or Hg), *J. Incl. Phenom.*, 20, 33 -41.
- [54] Kasap, E. and Kantarcı, Z., 1997, Vibrational spectroscopic studies on the T_d -type clathrates: $M(trimethylenediamine)M'(CN)_4.2C_6H_6$ ($M = Mn$ or Cd , $M' = Cd$ or Hg). *J. Incl Phenom.*, 28, 117- 124.
- [55] Kasap, E. and Kantarcı, Z., 1995, Vibrational spectroscopic studies on the en- T_d -type benzene clathrates: $M(ethylenediamine)M'(CN)_4.2C_6H_6$ ($M = Mn$ or Cd , $M' = Cd$ or Hg), *J. Incl. Phenom.*, 23, 1 - 9.
- [56] Green, J.H.S., 1970, *Vibrational Spectra of Benzene Derivatives-VIII. P-disubstituted Spectrochim Acta*, 26A,1913-1923.
- [57] Kantarcı, Z., Bayrak, C., Kasap, E., 2001, An infrared spectroscopic study on the Hofmann and-en- T_d -type clathrates: $Mn(NH_3)_2Zn(CN)_4.2benzene$ and $Mn(ethylenediamine)Zn(CN)_4.2benzene$ C_6H_6 , *J. Incl. Phenom.*, 39, 103 - 108.
- [58] Şenyel, M., Aytakin, M.T. and Kantarcı, Z., 2001, An infrared spectroscopic study on the Hofmann-diam-type 1,9-Diaminononanemetal (II) tetracyanonickelate (II)-aromatic guest clathrates: $M(H_2N(CH_2)_9NH_2)Ni(CN)_4.G$ ($M = Cd$ or Ni $G = benzene, naphthalene, anthracene$ or $phenanthrene$), *J. Incl. Phenom.*. 39, 169 - 174.
- [59] Sertbakan, T.R., Sağlam, S., Kasap, E. and Kantarcı, Z., 1999, Infrared spectroscopic studies of the Hofmann-daon-type clathrates: $M(1,8-diaminooctane)Ni(CN)_4.G$ ($M = Co, Ni$ or Cd ; $G = 1,2-dichlorobenzene$ or $1,4-dichlorobenzene$), *J. Mol. Stuct.*, 482 - 483. 75 - 79.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devamı)

- [60] Green, J.H.S., 1970, Vibrational Spectra of Benzene Derivatives-VIII. M-disubstituted Spectrochim Acta, 26A,1523-1533.
- [61] Scherer, J.R., and Evans, J.C., 1963, Spectrochim Acta, 19,1739.
- [62] Ellestad, O.H., and Hagen, G.,1971, The vibrational spectra of 1,4-dioxan-d₀ and 1,4-dioxan-d₈, Spectrochim. Acta, 27A, 1025-1048.
- [63] Dempster,B. And Uslu, H., 1978, Infrared spectra and stability of Hofmann-type Dioxane chlorates, Spectrochim. Acta.,34A, 71-75.
- [64] Kartal Z., Naturforsch Z., 60a, 469-472 (2005).
- [65] Sopková, A. and Bubanec, J., 1977, J.Therm.Anal.,12, 97
- [66] Kartal Z., Kürkçüoğlu G., 24th International physics congress-August 28-31, 2007-Malatya, Turkey