

HOFMANN-T_d-TİPİ KLATRATLARIN İNFRARED
SPEKTROSKOPİK BÖLGESİNDE İNCELENMESİ

Ni(1,9-diaminononan)M(CN)₄ · 2G;

(M = Cd veya Hg; G = benzen, 1,2-diklorobenzen, 1,4-diklorobenzen)

150556

Cemal Parlak

DUMLUPINAR ÜNİVERSİTESİ

Fen Bilimleri Enstitüsü

Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca

Fizik Anabilim Dalında

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Zeki KARTAL

150556

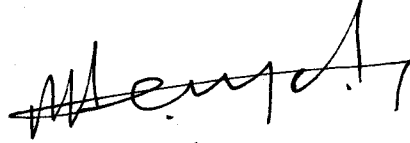
Haziran – 2004

KABUL VE ONAY SAYFASI

Cemal Parlak'ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "HOFMANN-T_d-TİPİ KLATRATLARIN İNFRARED SPEKTROSKOPİK BÖLGESİNDE İNCELENMESİ Ni(1,9-diaminononan)M(CN)₄ .2G; (M = Cd veya Hg; G = benzen, 1,2-diklorobenzen, 1,4-diklorobenzen)" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

29/06/2004

Üye : Prof. Dr. Mustafa ŞENYEL



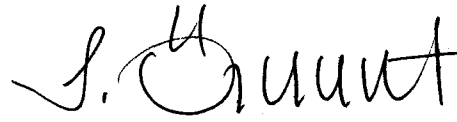
Üye : Prof. Dr. Atalay KÜÇÜKBURSA



Üye : Yrd. Doç. Dr. Zeki KARTAL



Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 14/07/2004 gün ve 11/..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.



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

**HOFMANN-T_d-TİPİ KLATRATLARIN İNFRARED SPEKTROSKOPİK
BÖLGESİNDE İNCELENMESİ Ni(1,9-diaminononan)M(CN)₄ .2G;
(M = Cd veya Hg; G = benzen, 1,2-diklorobenzen, 1,4-diklorobenzen)**

Cemal PARLAK

Fizik bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2004

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Zeki KARTAL

ÖZET

Bu çalışmada Ni(1,9-diaminononan)M(CN)₄.2G (M = Cd veya Hg; G = benzen, 1,2-diklorobenzen, 1,4-diklorobenzen) formülü ile temsil edilen Hofmann-T_d-tipi klatratlar kimyasal yollardan ilk kez elde edildi. Elde edilen klatratların infrared spektrumları FTIR spektrometresi ile 4000 cm⁻¹ – 400 cm⁻¹ spektroskopik bölgesinde kaydedildi. Aynı zamanda yapıya giren konuk moleküllerin sayısı klatratların elementel analizleri yapılarak belirlendi. İşaretlemeler ligand molekülü, M(CN)₄ grupları ve konuk moleküller için ayrı ayrı yapıldı. Serbest 1,9-diaminononan 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 çiftlenim nedeni ile ortaya çıktığı belirlendi.

Elde edilen klatratların konak yapısında bulunan M(CN)₄⁻² anyonları Ni(1,9-diaminononan)⁺² katyonları ile üç boyutlu polimerik bir yapıyı oluşturmaktadır. Oluşan bu yapıda Cd veya Hg atomları siyanür anyonlarının dört karbon atomu ile tetrahedral düzende çevrilmiştir. Ni atomları ise siyanür anyonlarının dört azot atomu ve trans konumdaki 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. M(CN)₄ grupları Ni(1,9-diaminononan) tarafından üç boyutlu ağ şeklinde birbirine bağlanmıştır. Oluşan bu konak yapıda α ve β tipinde iki farklı boşluk vardır. İki konuk molekül ise bu boşluklarda bulunmaktadır.

Anahtar Kelimeler : 1,9-diaminononan, 1,2-diklorobenzen, 1,4-diklorobenzen, Benzen, Hofmann-T_d-tipi Klatratlar, İnfrared Spektroskopisi.

INFRARED SPECTROSCOPIC STUDY OF HOFMANN-T_d-TYPE CLATHRATES



(M = Cd or Hg; G = benzene, 1,2-dichlorobenzene, 1,4-dichlorobenzene)

Cemal PARLAK

Physics Department, M. S. Thesis, 2004

Thesis Supervisors: Asist. Prof. Zeki KARTAL

SUMMARY

In this study Hofmann-T_d-type clathrates, formulated as Ni(1,9-diaminononane)M(CN)₄.2G (M = Cd or Hg; G = benzene, 1,2-dichlorobenzene, 1,4-dichlorobenzene), are obtained chemically for the first time. Infrared spectra of the clathrates are recorded with FTIR spectrometer in the spectroscopic region of the (4000 – 400) cm⁻¹. The number of the guest molecules enter the structure are also determined by elemental analysis of clathrates. The assignments are performed for the ligand molecule, the M(CN)₄ groups and the guest molecules separately. The vibrational frequencies of the clathrates are compared with frequencies of free 1,9-diaminononane molecule. It was observed that some of these vibrational frequencies are shifted in respect to the free molecule due to clathrates formation. The observed frequency shifts arise because of bounding metal, metal ligand vibrational modes and coupling.

The M(CN)₄⁻² anions and Ni(1,9-diaminononane) cations in the host structures of the clathrates forms a three dimensional polymeric structure. In this structure the Cd or Hg atoms are surrounded in the tetrahedral form by four C atoms of cyanide anions. Ni atoms are surrounded also octahedrally by four N atoms of cyanide anions and two N atoms of ligand molecule in the trans form. The ligand molecule is bound to Ni atom directly whereas four CN's are bound to each other face to face in the CN groups. The M(CN)₄ groups are bounded the each other by Ni(1,9-diaminononane) in the there dimensional lattice form. In the host structure formed there are two different cavities namely α and β. The two guest molecules accommodates also in these cavities.

Key Words: 1,9-diaminononane, 1,2-dichlorobenzene, 1,4-dichlorobenzene, Benzene, Hofmann-T_d-type Clathrates, Infrared Spectroscopy.

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans tezimin hazırlanmasında bana rehber olan tez danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Zeki KARTAL'a teşekkür ederim.

Çalışmam boyunca her türlü desteği sağlayan, yakın ilgi ve yardımlarını gördüğüm Sayın Prof. Dr. Mustafa ŞENYEL'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmam süresince gerekli olan laboratuvar, malzeme ve aletlerin kullanılması ile spektrumların alınmasında yardımcı olan Araş. Gör. Özgür ALVER ve Araş. Gör. Türkay AYTEKİN'e ayrıca teşekkür ederim. Spektrumların alınmasında imkanlarından yararlandığım Anadolu Üniversitesi Bitki İlaç ve Bilimsel Araştırma Merkezine teşekkürü bir borç bilirim.



İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xi
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	13
3.4. Titreşim Spektroskopisi	14
3.4.1. İnfrared soğurma ve infrared aktiflik	14
3.4.2. Raman saçılması ve Raman aktiflik	18
3.5. Grup Frekansları	21
3.6. Grup Frekanslarına Etki Eden Faktörler	22
3.6.1. Çiftlenim	23
3.6.2. Elektronik etki	23
3.6.3. Komşu bağın kuvvet sabiti etkisi	24
3.6.4. Dipolar etkilenme	24
3.6.5. Hidrojen bağı ile etkilenme	24
3.7. Katıların İnfrared Spektrumları	25
4. KLATRATLAR	26
4.1. Hofmann Tipi Klatratlar	26
4.2. Hofmann Tipine Benzer Klatratlar	28

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
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
4.4. M(CN) ₄ ²⁻ (M = Cd, Hg) İyonlarının Temel Titreşimleri ve Simetri Türleri	37
5. DENEYSEL ÇALIŞMA	39
5.1. Başlangıç Maddelerinin ve Hofmann-T _d -Tipi Klatratların Elde Edilmesi	39
5.1.1. K ₂ Cd(CN) ₄ bileşiğinin elde edilmesi	39
5.1.2. Ni(CN) ₂ bileşiğinin elde edilmesi	39
5.1.3. Ni(1,9-diaminononan)Cd(CN) ₄ .2G klatratlarının elde edilmesi	39
5.1.4. Ni(1,9-diaminononan)Hg(CN) ₄ .2G klatratlarının elde edilmesi	40
5.2. Kullanılan Teknik ve Cihazlar	40
5.2.1. FTIR spektrometresi	40
5.2.2. Katıların infrared spektrumlarının alınması	42
5.3. Elde Edilen Klatratların Elementel Analiz Sonuçları	44
5.4. Elde Edilen Klatratların İnfrared Spektrumları	44
6. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA	52
6.1. 1,9-Diaminononan Molekülünün Frekans Kaymalarının İncelenmesi	52
6.2. [Ni-M(CN) ₄] _∞ (M = Cd veya Hg) Polimerik Yapı Titreşimlerinin İncelenmesi	55
6.3. Konuk Moleküllerin Titreşim Frekanslarının İncelenmesi	57
7. SONUÇ VE ÖNERİLER	62
KAYNAKLAR DİZİNİ	64

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Hofmann-T _d -tipi boşluklar	3
2.1. Bir elektromagnetik ışınımın yayılma yönü ve birbirine dik açıda olan elektrik ve magnetik alanları	4
2.2. Elektromagnetik spektrum bölgeleri	5
3.1. Moleküler enerji düzeyleri	9
3.2. Bir molekülün buhar içinde, buharda olup bantların seçilememesi durumunda, 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 hücresinin yapısal modelinin a-ekseni ve c-ekseni boyunca izdüşümleri	31
4.6. Cd(mea) ₂ Ni(CN) ₄ .C ₄ H ₅ N'nin yapısı	33
4.7. Cd(mea)Ni(CN) ₄ .2C ₆ H ₆ 'nin yapısı	33
4.8. Beş d orbitalinde elektron yoğunluğu dağılımı	35
4.9. d orbital enerjilerine ligand alanının etkisi	36
4.10. M(CN) ₄ ⁻² (M = Cd, Hg) iyonunun tetrahedral yapısı	37
4.11. M(CN) ₄ ⁻² (M = Cd, Hg) iyonunun temel titreşimleri ve simetri türleri	38
5.1. FTIR spektrometresinin şematik gösterimi	41
5.2. 1,9-diaminononan molekülünün infrared spektrumu	45
5.3. Ni(danon)Cd(CN) ₄ .2Benzen klatratının infrared spektrumu	46
5.4. Ni(danon)Hg(CN) ₄ .2Benzen klatratının infrared spektrumu	47
5.5. Ni(danon)Cd(CN) ₄ .2(1,2-diklorobenzen) klatratının infrared spektrumu	48
5.6. Ni(danon)Hg(CN) ₄ .2(1,2-diklorobenzen) klatratının infrared spektrumu	49
5.7. Ni(danon)Cd(CN) ₄ .2(1,4-diklorobenzen) klatratının infrared spektrumu	50
5.8. Ni(danon)Hg(CN) ₄ .2(1,4-diklorobenzen) klatratının infrared spektrumu	51
6.1. 1,9-diaminononan [NH ₂ (CH ₂) ₉ NH ₂] molekülü	52
6.2. Konuk moleküller	57

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Elektromagnetik ışınımaya dayanan spektroskopik yöntemler	6
3.1. Simetri elemanları ve simetri işlemleri	13
3.2. İnfrared 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	36
4.3. $M(CN)_4^{-2}$ (M = Cd veya Hg) iyonunun temel titreşimlerinin ve simetri türlerinin tanımlanması	37
5.1. Ni(danon) $M(CN)_4 \cdot 2G$ (M = Cd, Hg; G = benzen, 1,2-, 1,4-diklorobenzen) ile verilen Hofmann- T_d -tipi klatratların elementel analiz sonuçları	44
6.1 Ni-M-G (M = Cd, Hg ve G = benzen, 1,2-, 1,4-diklorobenzen) klatratlarındaki 1,9-diaminononanın titreşim dalga sayıları (cm^{-1})	54
6.2 Ni-M-G (M = Cd, Hg ve G = benzen, 1,2-, 1,4-diklorobenzen) klatratlarındaki $M(CN)_4$ gruplarının titreşim dalga sayıları (cm^{-1})	56
6.3 Ni-M-G (M = Cd, Hg ve G = benzen) klatratlarındaki benzenin titreşim dalga sayıları (cm^{-1})	58
6.4 Ni-M-G (M = Cd, Hg ve G = 1,2-diklorobenzen) klatratlarındaki 1,2-diklorobenzenin titreşim dalga sayıları (cm^{-1})	59
6.5 Ni-M-G (M = Cd, Hg ve G = 1,4-diklorobenzen) klatratlarındaki 1,4-diklorobenzenin titreşim dalga sayıları (cm^{-1})	60

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
ν	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
$d\tau$	Hacim elemanı

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
IR	İnfrared
R	Raman
FTIR	Fourier transform infrared
danon	1,9-diaminononan
en	Etilendiamin
tn	Trimetilendiamin
pn	Propilendiamin
mea	Monoetanoldiamin
1,2ClBz	1,2-diklorobenzen
1,4ClBz	1,4-diklorobenzen

1. GİRİŞ

Konak - konuk bileşikleri biri konak, diğeri konuk olmak üzere iki bileşenli moleküler yapılardır. Bu bileşikler kafes şeklinde bir yapıya sahip olduklarından Latince “ Clathratus ” kelimesinden alınan klatrat adını almışlardır [41]. 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. Dolayısıyla konuk moleküller sözü edilen bu boşlukları doldurabildikleri gibi yapıyı terk de edebilirler. Konuk moleküller ısıtma, ezme ve vakum gibi işlemler sonucunda yapıdan ayrılabilirler [17].

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 [24]. 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 imkanına sahiptiler [3]. Bunların yanında Hofmann tipi klatratlar benzenin saflaştırılmasında, Hofmann-T_d-tipi klatratlar ise benzen radikali oluşturulmasında kullanılmışlardır [21].

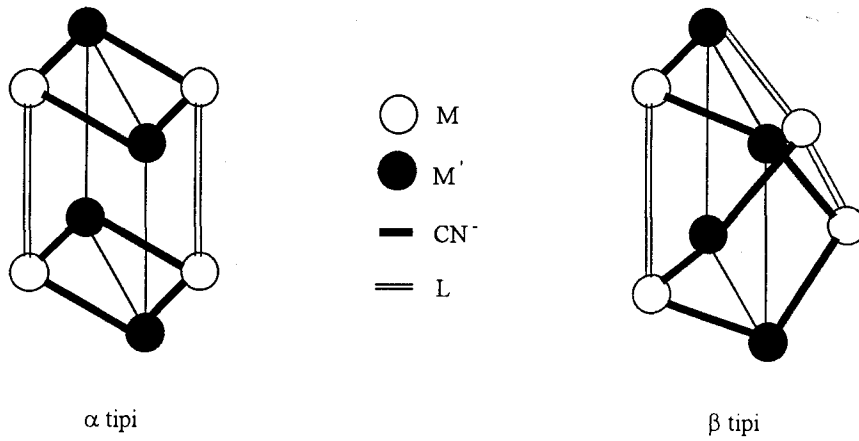
Hofmann ve Küspert tarafından 1897’de amonyaklı nikel siyanür çözeltisine benzen ilavesi ile elde edilen çökelek Hofmann tipi klatratlara başlangıç oluşturmuştur [18]. Kimyasal formülü $Ni(CN)_2 \cdot NH_3 \cdot C_6H_6$ olarak verilen bu çökeleğin klatrat yapıda oluştuğu ise 1949’da Powell ve Rayner tarafından açıklanmıştır [41]. 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 [44]. Bu yapıda $Ni(NH_3)_2^{+2}$ katyonlarının paramagnetik Ni atomları $Ni(CN)_4^{-2}$ anyonları ile bir araya gelerek düzlemsel $|Ni-Ni(CN)_4|_{\infty}$ 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). $|Ni-Ni(CN)_4|_{\infty}$ 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 [44, 45]. Konuk moleküller ile ana örgü atomları arasında doğrudan bir

kimyasal bağ olmadığından konuk moleküller 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) yada iki tane tek dişli (tek donör atomlu) ligand molekülünü, G: konuk molekülünü (genellikle anilin, pirol, benzen, benzen türevleri, naftalin, aseton, dioksan gibi) ve n ise konuk molekül sayısını göstermektedir. Değişik ligand ve konuk moleküller kullanılarak bir çok yeni klatratlar sentezlenmiştir. Bugüne kadar üzerinde çalışılan bu tip bileşikler $M'(CN)_4^{-2}$ anyonunun simetrisine göre “ Hofmann tipi ” ve “ Hofmann- T_d -tipi ” olmak üzere iki ana grupta toplanabilir [2].

Hofmann tipi klatratlarda kare düzlemsel tetrasiyanimetalat (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 $M(L)^{+2}$ kationları ile üç boyutlu polimerik bir yapıyı oluşturmaktadır. Oluşan bu yapıda M' atomları siyanür anyonlarının dört karbon atomu ile tetrahedral düzende çevrilmiştir. M atomları ise siyanür anyonlarının dört azot atomu ve trans konumdaki 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 [19]. 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. Vakum, ısıtma, ezme gibi işlemler sonucunda konuk moleküller yapıdan çok kolay bir şekilde ayrılmamaktadır [20]. Günümüze kadar bir çok Hofmann- T_d -tipi klatratlar sentezlenmiştir [6, 7, 13, 19, 21, 22, 29 - 36, 39, 46, 48, 56 ve 57]. Sentezlenen bu klatratlarda genellikle N – donör atomlu ligandlar kullanılmıştır.



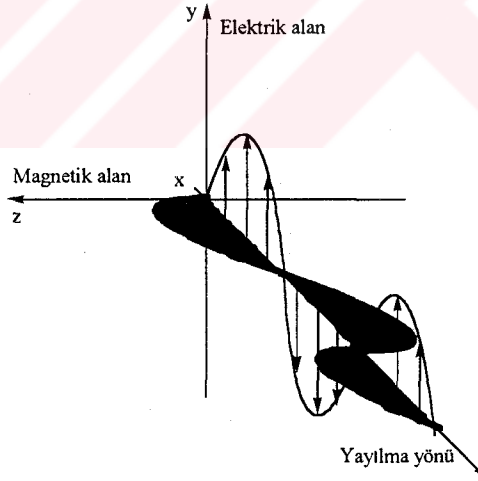
Şekil 1.1. Hofmann-T_a-tipi boşluklar [19].

Bu çalışmanın amacı yeni Hofmann-T_a-tipi klatratlar elde etmektir. Bu amaçla Ni(1,9-diaminononan)M(CN)₄.2G; (M = Cd, Hg; G = benzen, 1,2-, 1,4-diklorobenzen) Hofmann-T_a-tipi klatratlar ilk kez kimyasal yollardan elde edilerek yapıları infrared spektroskopisi ile incelenmiştir. Elde edilen klatratların infrared spektrumlarında serbest moleküle göre gözlenen kaymalar incelenmiş ve tablolar halinde sunulmuştur. Aynı zamanda bileşiklerin elemental analizleri yapılarak yapıya giren konuk moleküllerin sayısı belirlenmiş ve klatratların karbon, hidrojen, azot miktarlarının ölçülen yüzdeleri ile hesaplanan yüzdeleri tablo halinde verilerek karşılaştırılmıştır.

2. SPEKTROSKOPİ

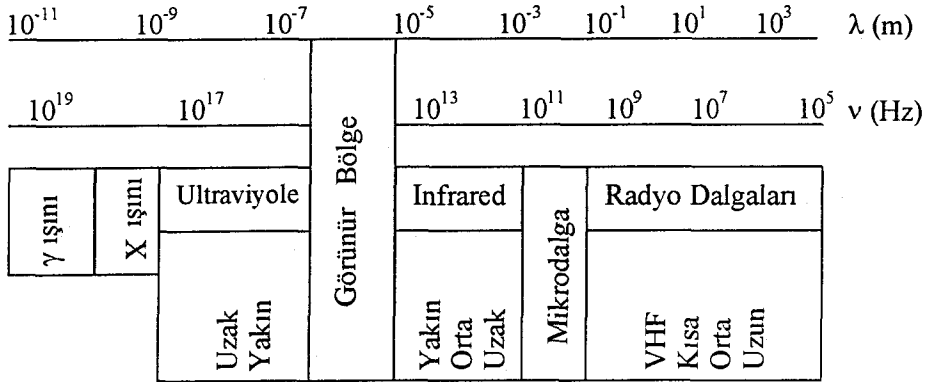
Spektroskopi elektromagnetik ışınının madde ile etkileşmesini inceleyen bilim dalıdır. Elektromagnetik ışınının etkileştiği madde atom, molekül veya iyon olabilir. Spektroskopinin çalışma alanları atomlar, moleküller veya iyonlar tarafından soğurulan, salınan veya önü kesilen radyasyonun ve ilgili kimyasal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

Bir elektromagnetik ışınım aynı anda hem yayılma yönüne hem de birbirine dik elektrik ve magnetik alanların titreşmesinden meydana gelir. Bu durum şekil 2,1'de gösterilmektedir [50]. Maddenin bir elektromagnetik ışın ile etkileşmesi durumunda elektromagnetik ışınının elektrik alan bileşeni maddenin atom ve moleküllerinin elektriksel, magnetik alan bileşeni ise magnetik özelliklerine etki ederek moleküllerin iç enerjisinde değişmeler meydana getirir. Elektromagnetik ışınının elektriksel bileşeni geçirgenlik, yansıma, kırılma ve soğurma gibi olaylardan sorumluyken magnetik bileşeni ise nükleer magnetik rezonans olayında radyo frekansındaki dalgaların soğurulmasından sorumludur.



Şekil 2.1. Bir elektromagnetik ışınının yayılma yönü ve birbirine dik açıda olan elektrik ve magnetik alanları [50].

Elektromagnetik ışınım uzayda çok büyük hızla hareket eden bir enerji şeklidir. Elektromagnetik ışınım türleri dalga boylarına ve frekanslarına göre sınıflandırılarak elektromagnetik spektrum elde edilir. Şekil 2,2'de görüldüğü gibi elektromagnetik spektrum çok geniş bir dalga boyu ve frekans aralığı içermektedir [50].



Şekil 2.2. Elektromagnetik spektrum bölgeleri [50].

Elektromagnetik ışınım dalga ve parçacık olmak üzere iki karaktere sahiptir. Klasik teori elektromagnetik ışınımı sürekli bir dalga olarak tanımlarken kuantum mekaniksel teori ise kesikli enerjilere sahip parçacıklar olarak tanımlar ve elektromagnetik 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 elektromagnetik ışınım ile kendine has bir etkileşimi vardır. Atom veya moleküllerin dönme, titreşim ve elektronik enerjilerinde meydana gelen değişiklikler en önemli spektroskopi türlerini oluşturur. Elektromagnetik ışınım dayanan spektroskopik yöntemler çizelge 2,1'de görülmektedir. Çizelgede spektroskopik tip ve buna ait dalga boyu, dalga sayısı ile kuantum geçiş tipi verilmektedir [50]. Elektron veya çekirdeğin spininin işaret değiştirmesinden kaynaklanan enerji değişimlerinin spektrumu radyo dalgaları bölgesindedir. Elektron spin rezonans (ESR) veya nükleer spin rezonans (NMR) bu bölgede kullanılan spektroskopi türleridir. Mikrodalga bölgesi molekülün dönmesinin incelendiği bölgedir. Dönme enerjilerinin arasındaki geçişlerin spektrumu bu bölgede meydana gelir. ESR tekniği molekülü bu bölgede de inceler. Bir moleküldeki titreşim ve dönme enerji seviyeleri arasındaki geçişler infrared bölgesinde incelenir. Yani molekülün titreşim frekansları bu bölgede spektrum verir. Titreşim enerji seviyeleri arasındaki geçişler infrared soğurma ve Raman saçılma spektroskopileri ile incelenir. Görünür - Ultraviyole bölgesi bir atom veya molekülün dış

kabuğundaki geçişlerin incelendiği bölgedir. Bir atom veya moleküldeki iç kabuk elektronlarının geçişleri ise X - ışınları bölgesinde incelenir. Son olarak γ - ışınları bölgesinde ise çekirdeğin içindeki enerji seviyeleri arasındaki geçişler incelenir. Bu geçişlerde çekirdek çok kısa süre uyarılmış seviyede kaldıktan sonra temel hale döner. Bu geçişlerde kaybedilen enerji yüksek frekanslıdır, dolayısıyla oldukça büyüktür.

Çizelge 2.1. Elektromagnetik ışınımaya dayanan spektroskopik yöntemler [50].

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

3. MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİ

Moleküler spektroskopik elektromagnetik ışınının 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 ışınla 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 [9].

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

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,

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

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 [5].

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

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

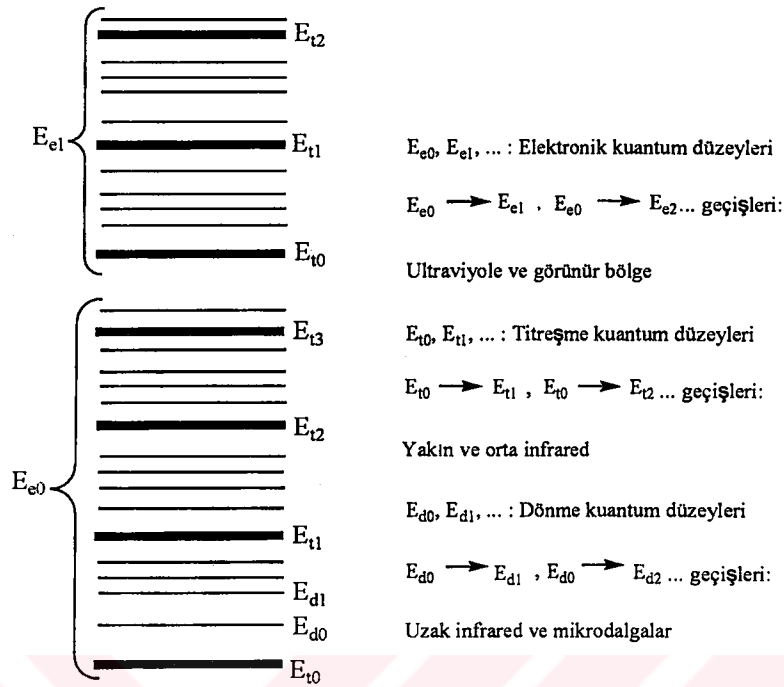
Burada ΔE ; iki seviye arasındaki enerji farkı ($E'' > E'$), h ; Planck sabiti ve ν ise elektromagnetik ışınım frekansdır. Molekül ΔE enerjisine sahip elektromagnetik ışınımı soğurarak E' seviyesinden E'' seviyesine uyarılır. Benzer olarak molekül aynı frekanslı ışınımı yayınlarak E' seviyesine geri 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 bütününün 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 elektromagnetik 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 infrared spektrumunda dönme bantları gözlenmez. Titreşim enerji düzeyleri kimyasal bağın kuvvetine, kütlelerine, açılmasına ve titreşimin şiddetine bağlıdır. Moleküller gibi elektronlar da büyüklüğü elektronların çekirdekten 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 [14]. 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.

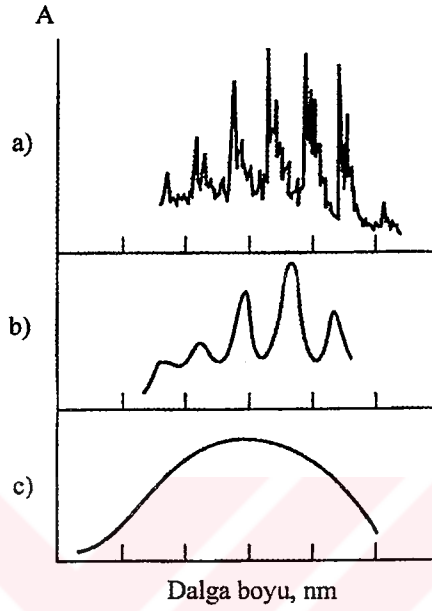


Şekil 3.1. Moleküler enerji düzeyleri [14].

Atomik soğurma spektroskopisinde birbirinden farklı dalga boylarında keskin çizgiler meydana gelirken molekülün soğurma spektroskopisinde ise bir çok dalga boylarını içine alan geniş soğurma bantları meydana gelir. Moleküler spektroskopinin atomik spektroskopiden ayrılan en önemli yanı budur. Ultraviyole, görünür bölge ve infrared spektrumlarında her soğurma belli enerjili kuantum düzeyleri arasındaki geçişlere karşılık geldiğinden soğurma bantlarının keskin çizgiler yerine neden geniş bantlar halinde olduğu açıklanabilir. İnfrared 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.

Bir dizi keskin tanımlanmış çizgiden oluşan atomik soğurma spektrumlarının tersine şekil 3,2'de görüldüğü gibi molekül spektrumları her birisi genellikle önemli bir dalga boyu aralığı içeren soğurma bölgelerinden oluşur [50]. 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 içinde, (b) buharda olup bantların seçilememesi durumunda, (c) yoğunlaşmış halde ve çözücü moleküllerin varlığındaki spektrumları [50].

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 ekseni etrafındaki dönme molekülün 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 [54]. Şekil 3,3 ile verilen çok atomlu moleküllerin titreşim hareketleri gerilme, açı bükülme, düzlem dışı açı bükülme ve burulma titreşimleri olarak dört grupta incelenebilir [15].

a) Gerilme titreşimleri: Bağın ekseni doğrultusunda periyodik uzama ve kısalma hareketine neden olan titreşimlerdir. Bu tür titreşim hareketleri bağ açısını değiştirmez. Bağ

gerilmesi v ile gösterilir. Bu titreşimler simetrik ve asimetric gerilme olarak ikiye ayrılır. Simetrik gerilme (v_s) moleküldeki tüm bağların uzaması ve kısılması hareketidir. Asimetric gerilme ise moleküldeki bağların bir veya birkaçının uzarken diğerinin kısılma hareketi yapması olup v_{as} ile gösterilir.

b) Açık bükülme titreşimleri: İki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişmesine neden olan titreşimlerdir ve δ ile gösterilir. Molekül grupları için açık bükülmesinin makaslama, sallanma, dalgalanma ve kıvrırma 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 ρ_r ile gösterilir.

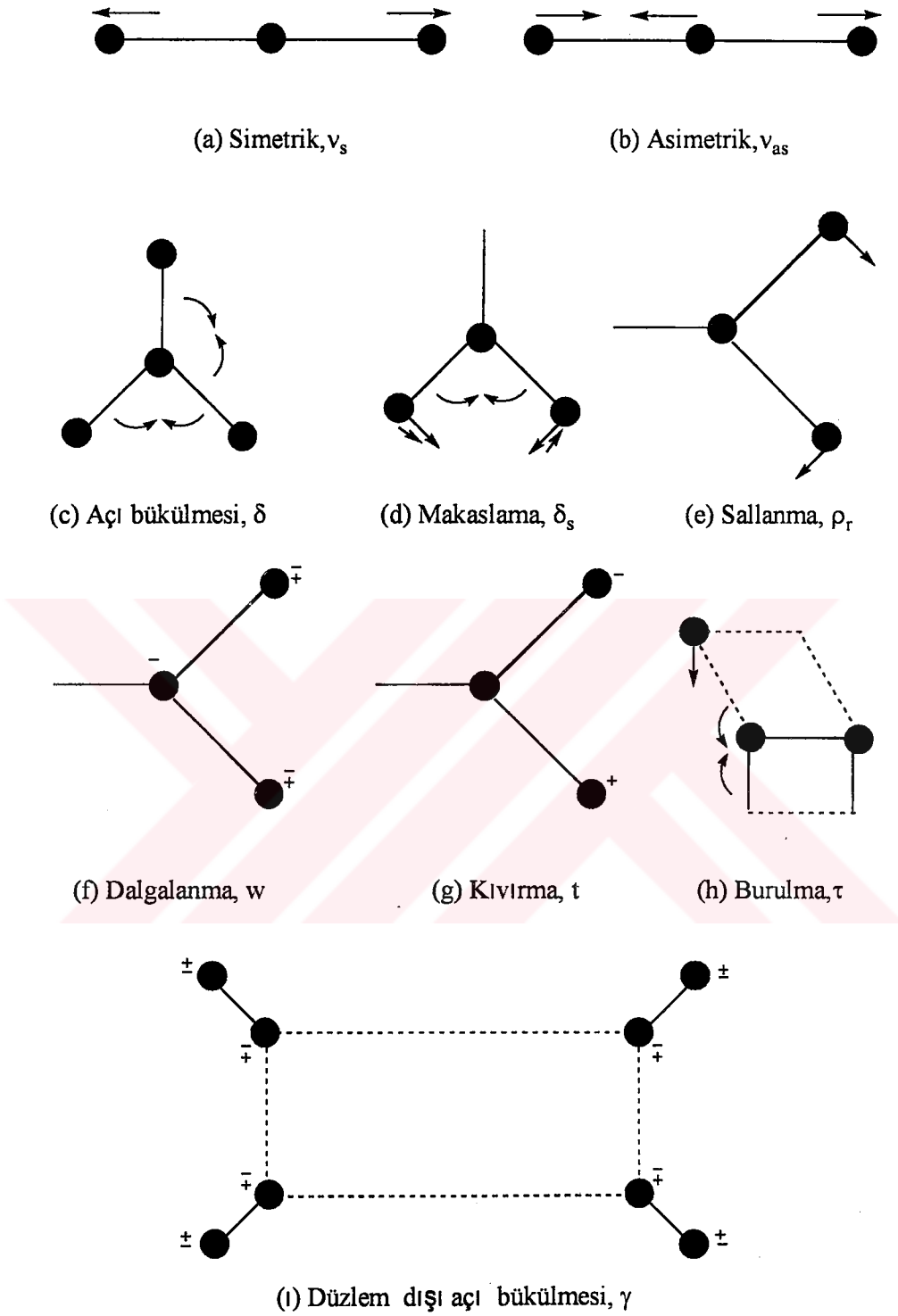
- Dalgalanma: Bir bağ ile iki bağ tarafından tanımlanan bir düzlem arasındaki açının değişimine neden olan titreşim hareketidir ve w ile gösterilir. Molekülün tüm atomları denge konumunda düzlemsel iken bir atomu bu düzleme dik hareket eder.

- Kıvrırma: 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 açık 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. Her bir titreşim hareketi kendine özgü bir frekansa sahiptir. Temel frekansların oluşturduğu titreşim bantlarının dışında üstton, birleşim ve fark bantları da gözlenir.



Şekil 3.3. Molekül titreşim türleri [15].

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 yaklaşıklıkla 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 [5].

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 [11]. Simetri elemanlarının uygulanması sonucunda molekülün en az bir noktası (kütle merkezi veya simetri elemanlarının kesiştiği nokta) yer değiştirmedikinden bu gruplara nokta grupları denir [11]. Simetri elemanlarının sayısına ve özelliklerine göre çok sayıda molekül belirli gruplar içinde sınıflandırılmıştır.

Çizelge 3.1. Simetri elemanları ve simetri işlemleri [11].

Simetri Elemanı	Simge	Simetri İşlemi
Simetri düzlemi	σ	Düzlemden yansıma
Simetri merkezi	i	Bir merkeze göre tüm atomların inversiyonu
Dönme eksen	C	Eksen etrafında belirli açılarda dönme
Dönme-yansıma Eksen	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 [11]. Çok atomlu moleküllerin temel titreşimleri sırasında geçiş momentinin sıfırdan farklı olup olmadığı grup teorisinden yararlanılarak bulunabilir [11]. Grup teorisi kullanılarak temel

frekansların sayısı ve dejenere durumları, infrared ve Raman spektrumları için seçim kuralları ve bantların özellikleri hakkında bilgi edinilebilir. Ayrıca simetrisi bilinen bir molekülün temel titreşimlerinden hangilerinin infrared hangilerinin Raman aktif olduğu da bulunabilir [11, 9].

3.4. Titreşim Spektroskopisi

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

3.4.1. İnfrared soğurma ve infrared aktiflik

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

Hem cihaz hem de uygulama açısından infrared spektroskopisi yakın, orta ve uzak infrared bölge olmak üzere üç kısma ayrılır. İnfrared spektrum bölgelerinin dalga boyu, dalga sayısı ve frekans aralıkları çizelge 3,2'de gösterilmiştir [50]. İnfrared spektroskopisinde ışınlar genellikle dalga sayıları ile temsil edilirler ve dalga sayısı; $\bar{\nu} = 1/\lambda$ (cm⁻¹) şeklindedir.

Çizelge 3.2. İnfrared spektrum bölgeleri [50].

Bölge	Dalga Boyu (λ) Aralığı, μm	Dalga Sayısı ($\bar{\nu}$) Aralığı, cm^{-1}	Frekans (ν) Aralığı, H z
Yakın	0,78 - 2,5	12800 - 4000	$3,8 \times 10^{14}$ - $1,2 \times 10^{14}$
Orta	2,5 - 50	4000 - 400	$1,2 \times 10^{14}$ - 6×10^{14}
Uzak	50 - 1000	400 - 10	6×10^{14} - 3×10^{14}

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

Bir madde infrared ışını soğurduğu zaman maddeyi oluşturan moleküllerin titreşim enerji seviyeleri uyarılır. Moleküllerin infrared 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 [43]. Mekanik modelle 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 mekaniksel olarak;

$$E_t = (t + 1/2)h\nu \quad (3.5)$$

şeklinde [50]. Burada t , titreşim kuantum sayısıdır ve $t = 0, 1, 2, \dots$ 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 kütesidir. Infrared 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 mekaniksel salınım için en düşük titreşim enerjisi ($t = 0$) $1/2h\nu$ 'dür. Mutlak sıfır sıcaklığında (0°K) bile molekül bu titreşim enerjisine sahiptir. Sıfır nokta enerjisi olarak bilinen bu enerji klasik teori ile kuantum mekanik teori arasındaki farklılıklardan biridir. $t = 0$ titreşim düzeyinde bulunan ve ν frekansı ile titreşen bir molekülün $t = 1$ titreşim düzeyine

uyarılabilmesi için molekülün ν frekansına sahip bir infrared 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 gerçekleşir. Yani enerji $(t+1/2)h\nu$ 'den $(t+1/2+1)h\nu$ 'e yükselbilir veya $(t+1/2)h\nu$ 'den $(t+1/2-1)h\nu$ 'e azalabilir. Dolayısıyla ardışık titreşim enerji düzeyleri arasında geçiş olabilir.

Diğer bir seçim kuralında molekülün infrared 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 momentini $\vec{\mu}$ veya bileşenlerden en az biri bu frekansta titreşir. Molekülün $\vec{\mu}$ elektriksel dipol moment vektörü μ_x, μ_y, μ_z şeklinde 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 [8].

Klasik teoriye göre bir titreşimin infrared aktif olabilmesi için o molekülün elektriksel dipol momentindeki veya bileşenlerinden en az birindeki değişimin sıfırdan farklı olması gerekir. Bu duruma bir dipolün infrared soğurması için klasik seçicilik kuralı denir [8].

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

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

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

şeklinde tanımlanır. $\bar{\mu}_{nm}$, n. ile m. titreşim düzeyleri arasındaki geçiş dipol momentidir ve üç bileşene sahip bir vektördür. $\bar{\mu}$ elektriksel dipol moment vektörüdür. $d\tau$ ise hacim elemanıdır. İki titreşim enerji düzeyi arasındaki geçiş olasılığı $|\bar{\mu}_{nm}|^2$ ile orantılıdır [9]. Kuantum mekaniksel teoriye göre $\psi^{(n)}$ ve $\psi^{(m)}$ dalga fonksiyonları ile tanımlanan taban ve uyarılmış iki enerji düzeyi arasında geçiş olabilmesi için $\bar{\mu}_{nm}$ geçiş dipol momentinin veya bileşenlerinden en az birinin sıfırdan farklı olması gerekir [5].

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

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

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

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 infrared spektrumunda gözlenmez. Çünkü bağın titreşmesine ait dipol moment değişikliği sıfırdır. Ayrıca sistemde dipol moment değişikliği ne kadar fazla ise infrared soğurma bandı o kadar şiddetlidir. İnfrared ışının soğurulabilmesi için bir molekülün titreşim veya dönme hareketi sonucunda molekülün dipol momentinde bir değişme meydana gelmesi gerektiğinden dolayı aynı cins atomlardan oluşan moleküller (homonükleer) ve en üst seviyede simetrik moleküller dışındaki diğer bütün moleküller infrared ışınını soğurabilirler. Bazı durumlarda infrared 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;

$$\vec{E} = E_0 \sin(2\pi\nu t) \quad (3.14)$$

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 [55]. Bu denklemin sağ tarafındaki ilk ifade α_0 'ın her bileşeni basit bir moleküler sabittir. \vec{E} 'nin her bileşeni ise gelen ışının 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 koordinatlarıdır. \vec{E} , ν frekansı ile titreşirken Q_k molekülün titreşim frekansı olan ν_{tit} ile titreşir. Molekülün titreşimi veya dönmesi ile kutuplanabilme yatkinlığı değişiyorsa molekülün titreşim frekansı ν_{tit} için denklem (3.17)'de verilen α katsayısının denge konumu civarında Taylor serisine açılımı;

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

şeklindedir [53]. (3.20) denklemindeki Q titreşim koordinatı ise

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

şeklinde yazılabilir. Denge konumu civarındaki küçük titreşimler için denklem (3.20) ile verilen kutuplanabilme yatkinlığı ifadesindeki ikinci ve daha yüksek mertebeden terimler ihmal edilebilir. Böylece kutuplanabilme yatkinlığı 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)'de ki ifadeleri yerine yazılırsa;

$$\vec{\mu} = [\alpha_0 + (\partial\alpha/\partial Q)_0 Q_0 \text{Sin}(2\pi\nu_{tit}t)] E_0 \text{Sin}(2\pi\nu t) \quad (3.23)$$

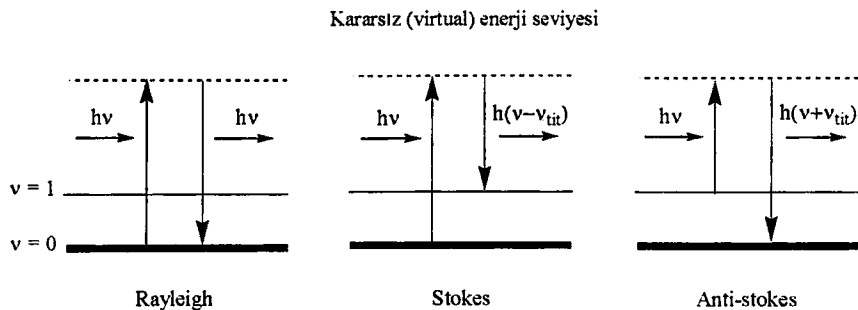
denklemini elde edilir. Trigonometrik özdeşliklerden yararlanarak bu denklem;

$$\begin{aligned} \vec{\mu} = & \alpha_0 E_0 \text{Sin}(2\pi\nu t) + \\ & 1/2(\partial\alpha/\partial Q)_0 E_0 Q_0 [\text{Cos}2\pi(\nu - \nu_{\text{tit}})t - \text{Cos}2\pi(\nu + \nu_{\text{tit}})t] \end{aligned} \quad (3.24)$$

haline getirilir. Bu denklemdaki ilk terim Rayleigh saçılmasına, diğer iki terim ile verilen $\nu \pm \nu_{\text{tit}}$ 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 yatkınlığının 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 veya esnek olmayan çarpışma yapabilirler. Esnek çarpışmada enerji kaybı olmayacağından dolayı 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. $h(\nu - \nu_{\text{tit}})$ enerjili foton yayınlayarak da bu virtual enerji seviyesinden başka bir uyarılmış titreşim seviyesine geçiş yapar [9]. $(\nu - \nu_{\text{tit}})$ 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 $h(\nu + \nu_{\text{tit}})$ enerjili foton yayınlayarak taban titreşim seviyesine geçerler [9]. $(\nu + \nu_{\text{tit}})$ frekanslı saçılmaya ise Anti-stokes saçılması denir (Şekil 3,4).



Şekil 3.4. Kuantum mekaniksel olarak Raman saçılmasının şematik gösterimi [1].

Sonuç olarak infrared aktiflik için gerekli koşul molekülün titreşim esnasında değişen bir dipol momentinin olması, Raman aktiflik için ise gerekli koşul molekülün kutuplanabilme yatkınlığının değişmesidir. İnfrared ve Raman aktiflik şartlarının farklı olmasından dolayı molekülün simetrisine bağlı olarak infrared 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 infrared spektrumunda gözlenen titreşimler Raman spektrumunda, Raman spektrumunda gözlenen titreşimler de infrared spektrumunda gözlenemez. Bu kural “ karşılıklı dışlama kuralı ” olarak bilinir [38].

Genellikle Raman ve infrared spektrumlarının bazı kısımları her biri bir moleküldeki farklı bir dizi titreşim modu ile ilişkili olarak birbirlerinin tamamlayıcısıdır. Bundan dolayı Raman ve infrared spektroskopileri çoğu kez birlikte kullanılırlar. Moleküler simetriden dolayı infrared spektrumunda gözlenmeyen bazı pikler Raman spektrumunda gözlenebildiği gibi bunun tersi de mümkündür. Bazı problemler için infrared yöntemi daha üstün iken, diğerleri için Raman işlemi daha yararlı spektrumlar verir. Bir molekülün infrared 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 yararlanır. 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 frekansta 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 [37].

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 [10]. Çizelge 3,3'de verildiği gibi bir çok organik ve inorganik grupların frekansları belirlidir ve bu frekanslar yapı analizinde kullanılır [58]. Grup frekansı temel bir

frekans olduğundan aynı grubu içeren farklı moleküllerde grubun karakteristik infrared soğurma bandı hemen hemen aynı frekanstadır [10]. 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 infrared spektrumunun incelenmesi sonucunda molekülün yapısı hakkında önemli bilgiler elde edilir [38].

Çizelge 3.3. Grup frekansları [58].

Grup	Gösterim	Titreşim dalga sayısı aralığı(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
- $\text{C} \equiv \text{C}$ gerilme	$\nu(\text{CC})$	2260-2100
- $\text{C} \equiv \text{N}$ gerilme	$\nu(\text{CN})$	2200-2000
- $\text{C} \equiv \text{O}$ 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 [10]. Bir molekülde frekansı birbirine yakın iki titreşim arasında görülen titreşimsel çiftlenme, 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 [43]. Bağ yapısı ($X = Y$) şeklinde olduğu düşünölen 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 bir şey 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 asimetrik olanı bulunan ν_1 frekansından büyük, simetrik olanı ise küçüktür. Bir molekülde çiftlenim sonucu meydana gelen titreşimlerin frekanslarının toplamı düşünölen molekül için hesaplanan frekansın yaklaşık iki katına eşittir ($2\nu_1 \cong \nu_a + \nu_b$). 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 [50].

3.6.2. Elektronik etki

Herhangi bir bağın elektron yoğunluğunda değışiklik meydana getiren etki elektronik etkidir. Elektronik etki indüktif ve rezonans etki olarak iki kısımda incelenir. İndüktif etki diğör 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 ve dolayısıyla söz konusu olan moleküldeki konu olan bağa sahip grubun frekansını azaltır. 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 de 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 infrared spektroskopisinden yararlanarak bağların kuvvet sabitleri bulunur [50].

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 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 ile etkilenme

Hidrojen bağından ileri gelen kaymalar dipolar etkilerden ileri gelen kaymalardan daha büyüktür. Hidrojen bağ 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 infrared 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...Y bağı nedeniyle bükülme frekansı yükselir. Hidrojen bağı ile meydana gelen frekans kaymalarının büyüklüğü hidrojen bağının şiddetine bağlıdır.

3.7. Katıların İnfared Spektrumları

Bir maddenin katı, sıvı ve gaz fazlarında farklı infrared spektrumlar elde edilir. Maddenin sıvı ve katı fazlarında moleküllerin serbest dönme hareketleri kısmen veya tamamen engellenir. Bu nedenle infrared spektrumlarında genellikle dönme enerji seviyelerine ait bantlar kaybolur. Titreşim bantları ise keskinleşir [38]. Faz değişimi molekülün titreşim frekanslarında ve şiddetlerinde küçük değişikliklere neden olabilir [12, 38]. 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 infrared 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 [52]. 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 infrared 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 [52]. Bu gibi yarılmalara yer - grup yarılmaları denir. Bir kristalin birim hücresine simetri elemanları uygulandığında birim hücre içindeki bir nokta komşu birim hücredeki özdeş bir nokta üzerine gelir. Bu işlemler sonucunda faktör grubu olarak adlandırılan matematiksel bir grup oluşur. Birim hücre N moleküle sahip ise titreşim modu N katlı dejenere dir. Eğer kristal içinde moleküller arası etkileşim büyükse dejenere lik ortadan kalkar ve spektrumda yarılmalara gözlenir. Bu yarılmalara faktör grup veya kristal alan yarılmaları denir [12].

4. KLATRATLAR

Konak - konuk bileşikleri biri konak, diğeri konuk olmak üzere iki bileşenli moleküler yapılarıdır. Bu bileşikler kafes şeklinde bir yapıya sahip olduklarından Latince “ Clathratus ” kelimesinden alınan klatrat adını almışlardır [41]. 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 vakum gibi işlemler sonucunda yapıdan ayrılabilirler [17].

Kükürt dioksitli hidrokinon klatratı, $3C_6H_4(OH)_2 \cdot SO_2$, bilinen ilk klatratdır [24]. 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.

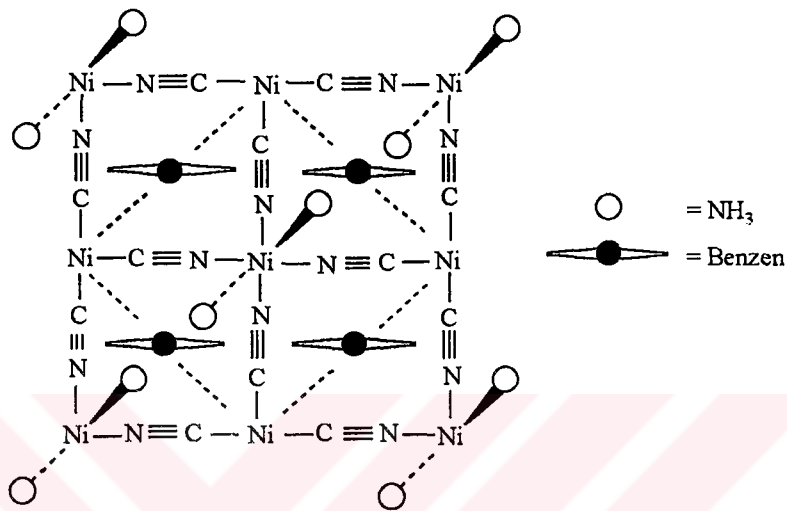


Şekil 4.1. Hidrokinon molekülünün yapısı.

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 [18]. 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 [41]. 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 [44]. Bu yapıda $Ni(NH_3)_2^{+2}$ kationlarının paramagnetik Ni atomları $Ni(CN)_4^{-2}$ anyonları ile bir araya gelerek düzlemsel $[Ni-Ni(CN)_4]_{\infty}$ 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). $[\text{Ni}-\text{Ni}(\text{CN})_4]_\infty$ 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 [44, 45].



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 [47].

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) yada 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 [23]. Tabakalardan ligand çıkması ve M ile M' metalleri arasındaki çift dişli CN köprüsünün uzunluk sınırlaması yüzünden halojen, alkil, azot gibi büyük hacimli süstitüentlere sahip beş veya altı üyeli aromatik moleküller Hofmann tipi konaklarda hapsedilemeyebilir. Bugüne kadar en büyük konak olan $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ konuk olarak florobenzeni yapıya hapsedebilmiştir [24]. Hofmann tipi klatratlar konuk molekülleri er yada geç serbest bıraktıklarından çevre

koşullarında genellikle kararsızdırlar. $M = Zn$ konaklar ise oldukça kararsızdırlar. Konuk moleküller gibi ligandlar da klatratlardan ayrılma eğilimindedirler. Bundan dolayı genellikle $M = Cd$ konaklar tercih edilirler.

Çizelge 4.1. Hofmann tipi konakların c boyutu ve yapısal boşluğu (Å) [23].

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

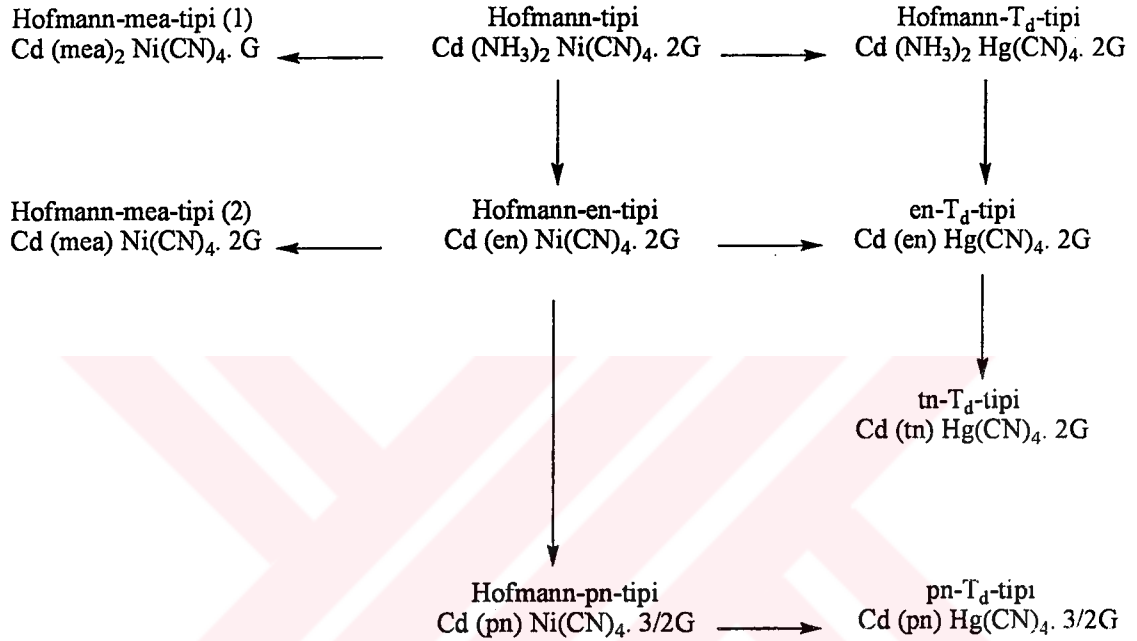
4.2. Hofmann Tipine Benzer Klatratlar

$M(L)M'(CN)_4.nG$ genel formülüne sahip Hofmann tipi klatratların yapısal özellikleri üzerine kurulmuş benzer klatratların çeşitli serileri konak kısımların uygun yer değişimi ile elde edilmiştir. Burada M: oktahedral düzende çevrili iki değerlikli geçiş metallerini (Ni, Mn, Fe, Zn, Co, Cu veya Cd), M': kare düzlem düzende iki değerlikli Ni, Pt, Pd ve tetrahedral düzende Cd, Hg veya Zn olmak üzere geçiş metallerini, L: bir tane çift dişli (iki donör atomlu) yada iki tane tek dişli (tek donör atomlu) ligand molekülünü, G: konuk molekülünü (genellikle anilin, pirol, benzen, benzen türevleri, naftalin, su, aseton, dioksan gibi) ve n ise konuk molekül sayısını göstermektedir. Konuk moleküllerin sayısı (n) yapının çoğunluğunda oluşan ligandların çokluğuna bağlı olarak 2' den 1' e 3/2 adımlarla kademeli olarak değişir. Hofmann tipine benzer bir çok klatrat türetilmiştir. Hofmann tipi konaklardan türetilmiş konakların hepsi oktahedral düzende çevrili $M = Cd$ atomu ile sınırlandırılarak bu konak yapıları içeren klatratlar model yapılarıyla birlikte şekil 4,3'de gösterilmiştir [4]. Hofmann tipine benzer klatratların yapısal modelleri ise şekil 4,4'de gösterilmektedir [23].

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.

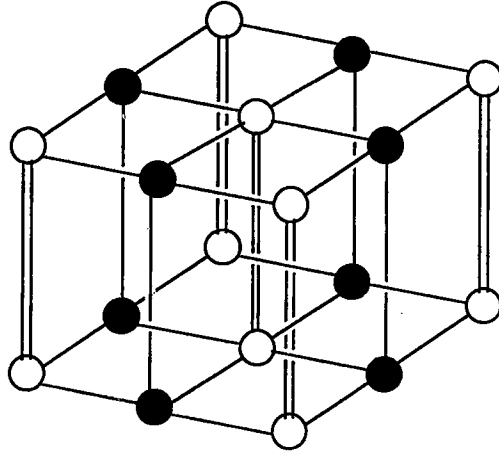
- Kare düzlemsel tetrasiyanometalat (II) yerine $\text{Cd}(\text{CN})_4$, $\text{Hg}(\text{CN})_4$ veya $\text{Zn}(\text{CN})_4$ gibi bir tetrahedral tetrasiyanometalat (II) kullanmak.
- NH_3 ligandı yerine mea gibi bir amin kullanmak. Mea'nın çift dişli veya tek dişli ligand gibi davranabildiği unutulmamalıdır.



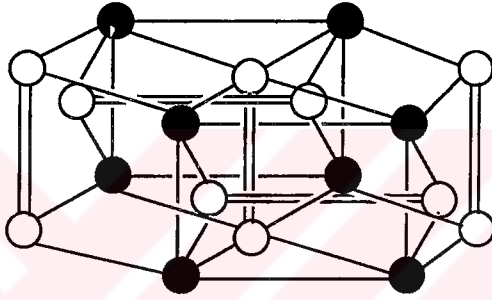
Şekil 4.3. Hofmann tipine benzer klatratların türetilmesi [4].

4.2.1. Hofmann-en-tipi

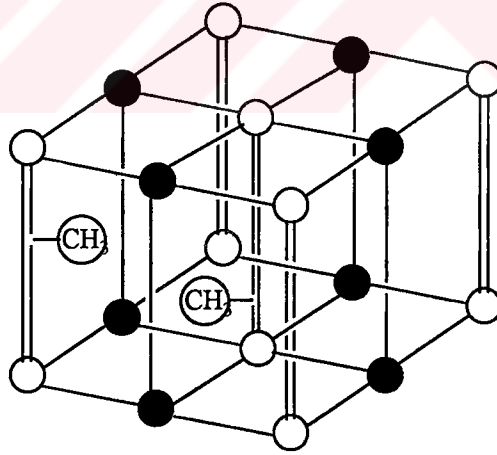
Hofmann-en-tipi konaklar Hofmann tipi konaktaki bir çift NH_3 ligandı yerine çift dişli bir en ligandı kullanılarak elde edilirler. Bu konaklar metal siyanür tabakalarında bulunan Cd (II) atomları arasındaki en köprüsüyle birlikte üç boyutlu bir yapıya sahiptirler. Hofmann-en-tipi klatratların c boyutları Hofmann tipi klatratların c boyutlarına göre daha küçüktür. Büzülmenin sebebi tabakalar arasındaki en köprüsüdür. Bundan dolayı Hofmann-en-tipi konak anilin konuk molekülünü yapı içinde tutamayabilir. Hofmann-en-tipi konaklar üç boyutlu bir yapıya sahip olmalarına rağmen Hofmann-en-tipi klatratlar kararsızdırlar. Dolayısıyla çevre koşullarında Hofmann tipi klatratlar gibi konuk molekülleri serbest bırakarak yavaş yavaş ayrışır. Hofmann-en-tipi klatratın yapısal durumu şekil 4,4'de gösterilmiştir.



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



Hofmann-Td-tipi, en-Td-tipi ve tn-Td-tipi



Hofmann-pn-tipi

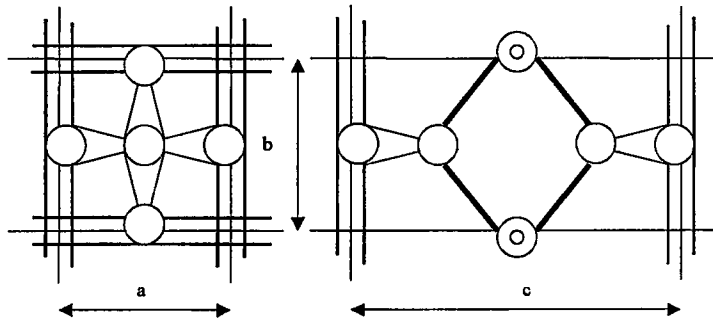
Şekil 4.4. Hofmann tipine benzer klatratların yapısı (Boş daire, oktahedral düzende M metal atomu; dolu daire, kare düzlem düzende veya tetrahedral düzende M' metal atomu; boş kolon, bir çift veya çift dişli bir ligandı; kalın çizgi, CN⁻ köprüsü ve ince çizgi boşluk kenarıdır) [23].

4.2.2. Hofmann-T_d-tipi

Hofmann tipi konaklardaki kare düzlemsel tetrasiyanimetalat (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 edilirler. 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 trans konumdaki 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. İlk bölümde şekil 1,1'de gösterilen bu boşluklardan 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 [19]. Konuk moleküller bu α ve β tipi boşluklarda bulunmaktadır. Hofmann-T_d-tipi klatratın yapısal durumu şekil 4,4'de gösterilmiştir.

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

en-T_d-tipi ve tn-T_d-tipi konaklar Hofmann-T_d-tipi konaklardaki bir çift NH₃ ligandı yerine sırasıyla bir en ve tn ligandının konulmasıyla elde edilirler. Çift dişli en ve tn ligandları 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 [4].



Şekil 4.5. Cd(en)Cd(CN)₄.2C₆H₆ tetragonal birim hücrelerinin 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).

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.

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

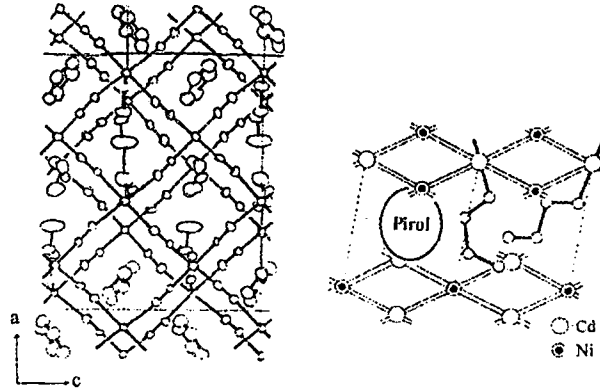
Metal bileşik konağın birim formülü başına konuk moleküllerin sayısı konak olarak büyük hacimli amino ligandların alınmasıyla stokiyometrik olarak ayarlanabilir. Amino ligandlardaki büyük hacimli sübsititüentler konak yapı içindeki bir boşluğu bir konuk molekül yerine işgal ederler. Diamin ligandının büyüklüğü kontrol edilerek Cd(diam)M'(CN)₄.nG için n = 3/2 ile pn-tipi serisi ve n = 1 ile mea-tipi serisi elde edilmiştir.

Cd(pn)M'(CN)₄.3/2G 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' = Ni ve pn-T_d-tipi klatratlar için M' = 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)

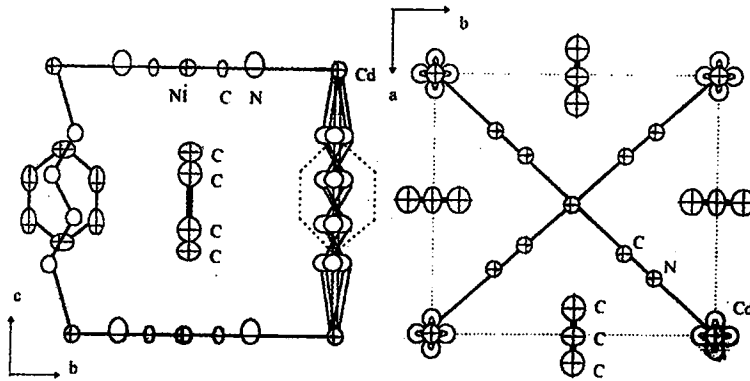
Hofmann-me-a-tipi(1) ve Hofmann-me-a-tipi(2) klatratlar incelenirken mea ligandlarının çift dişli veya tek dişli ligand gibi davranabildiği unutulmamalıdır. Bu klatratlar elde edilirken mea ligandları en ligandlarındaki N - C - C - N zincirine benzeyen N - C - C - O iskelet zincirine sahip olduğu için Hofmann-en-tipi klatratlarına benzer bir yapı beklenmiştir. Bunun yanında pirol klatrat Cd(me-a)₂Ni(CN)₄.C₄H₅N bileşimini sağlayan analitik sonuçlar vermiştir. Şekil 4,6'de görülen Cd(me-a)₂Ni(CN)₄.C₄H₅N klatratının yapısı değiştirilmiş bir Hofmann tipi klatrat olarak kabul edilebilir [23]. İki mea molekülü aynı değildir. 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- eksenini boyunca görüntü, (b) $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ ile mea molekülleri tarafından işgal edilmiş boşlukların bir örnek modeli [23].

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 [23]. 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. $\text{Cd}(\text{mea})\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ 'nin yapısı [23].

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 etmiş gibi görünür. Bunun sebeplerinden biri mea ligandının oksijen ucunun bir bağlantı kenarı olarak azot ucundan daha az aktif olmasıdır. Diğeri ise benzen klatratının oldukça karasız 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

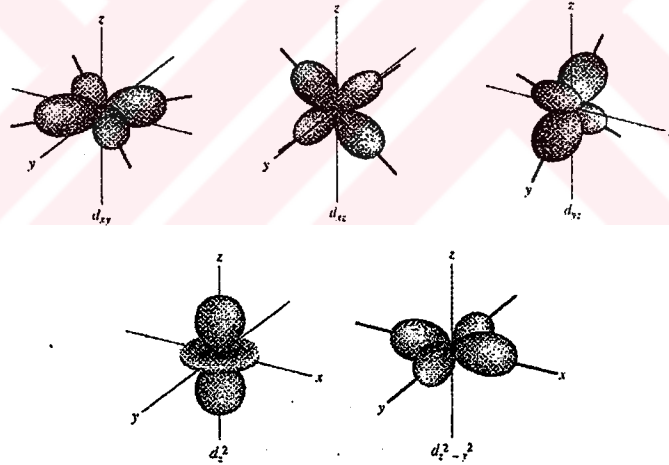
Geçiş metal iyonlarına ait bağları, bunların renklerini ve magnetik özelliklerini açıklamak için iki teori geliştirilmiştir. Ligand alan teorisi ve kristal alan teorisi geçiş metal iyonlarının d orbitalleri üzerine kurulmuştur. Her iki teoride de geçiş metal iyonlarının d orbitalleri eşit enerjide kalmaz. 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 (ilk seride 3d ve ikincide 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 katyon veya nötral bir molekül olabilir. Koordinasyon bileşiklerinde merkez atomu saran gruplara ligand

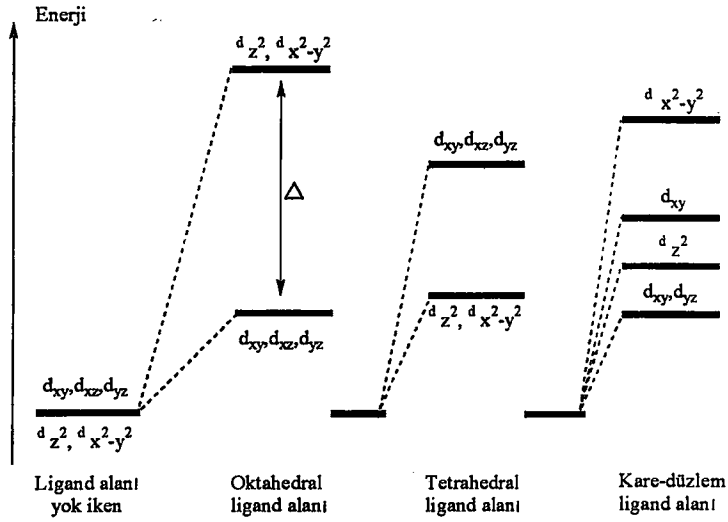
denir. CN^- , Cl^- gibi iyonlar yüklü ligandlara ve H_2O , NH_3 , CH_2 gibi moleküller de yüksüz ligandlara örnek verilebilir.

Bir dış elektriksel yada magnetik alan yokluğunda beş adet d orbitalinin enerjisi aynıdır ve elektronların bir orbitalden diğerine hareketi için ışın soğurulması gerekli değildir. Buna karşılık çözeltilerde 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 [50]. Bu orbitallerden üçü başlıca d_{xy} , d_{xz} ve d_{yz} orbitalleridir. Bunlar uzaysal yönelimleri dışında her yönden benzerdirler. Bu orbitallerin üç koordinat ekseninin arasındaki boşlukları kapladığı görülür ve bunun sonucu olarak eksenler boyunca elektron yoğunlukları en az ve eksenler arasındaki köşegenler üzerinde yük yoğunlukları en fazladır.



Şekil 4.8. Beş d orbitalinde elektron yoğunluğu dağılımı [50].

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 4.9. d orbital enerjilerine ligand alanının etkisi [50].

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 orbitallerinin enerjileri Δ kadar farklı olan seviyelere ayrıldığını gösterir [50]. Ayrıca şekilde tetrahedral ve kare düzlem yapıya sahip komplekslerin enerji diyagramları da verilmektedir.

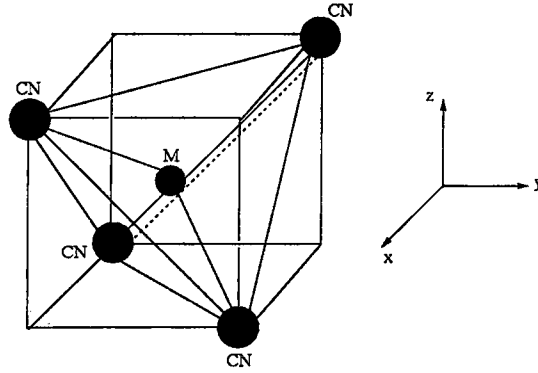
Ayrılma enerjisi Δ 'nın şiddeti metal iyonunun yükü ve merkez elementin periyodik çizelgedeki konumu gibi unsurları da içine alan bir dizi faktöre bağlıdır. Liganda bağlı önemli bir değişken ligand alan kuvvetidir. Ligand alan kuvveti kompleks oluşturan bir grubun d elektronlarının enerjilerini ne derece 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 Δ artan alan kuvvetleri ile arttığından soğurma maksimumlarının dalga boyları azalır [50].

Çizelge 4.2. $d \rightarrow d$ geçişleriyle ilgili soğurma maksimumlarına ligandların etkisi [50].

Merkez iyon	Belirtilen ligandlar için maksimum λ (nm)				
	Artan ligand alan kuvveti \rightarrow				
	$6Cl^-$	$6H_2O$	$6NH_3$	$3en$	$6CN^-$
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. $M(CN)_4^{-2}$ ($M = Cd, Hg$) İyonlarının Temel Titreşimleri ve Simetri Türleri

Serbest $M(CN)_4^{-2}$ ($M = Cd, Hg$) iyonu siyanür grupları metal atomuna karbon ucundan tetrahedral yapı oluşturacak şekilde bağlı olan dokuz atomlu bir iyondur. Şekil 4.10'da $M(CN)_4^{-2}$ iyonunun tetrahedral yapısı gösterilmektedir [58].

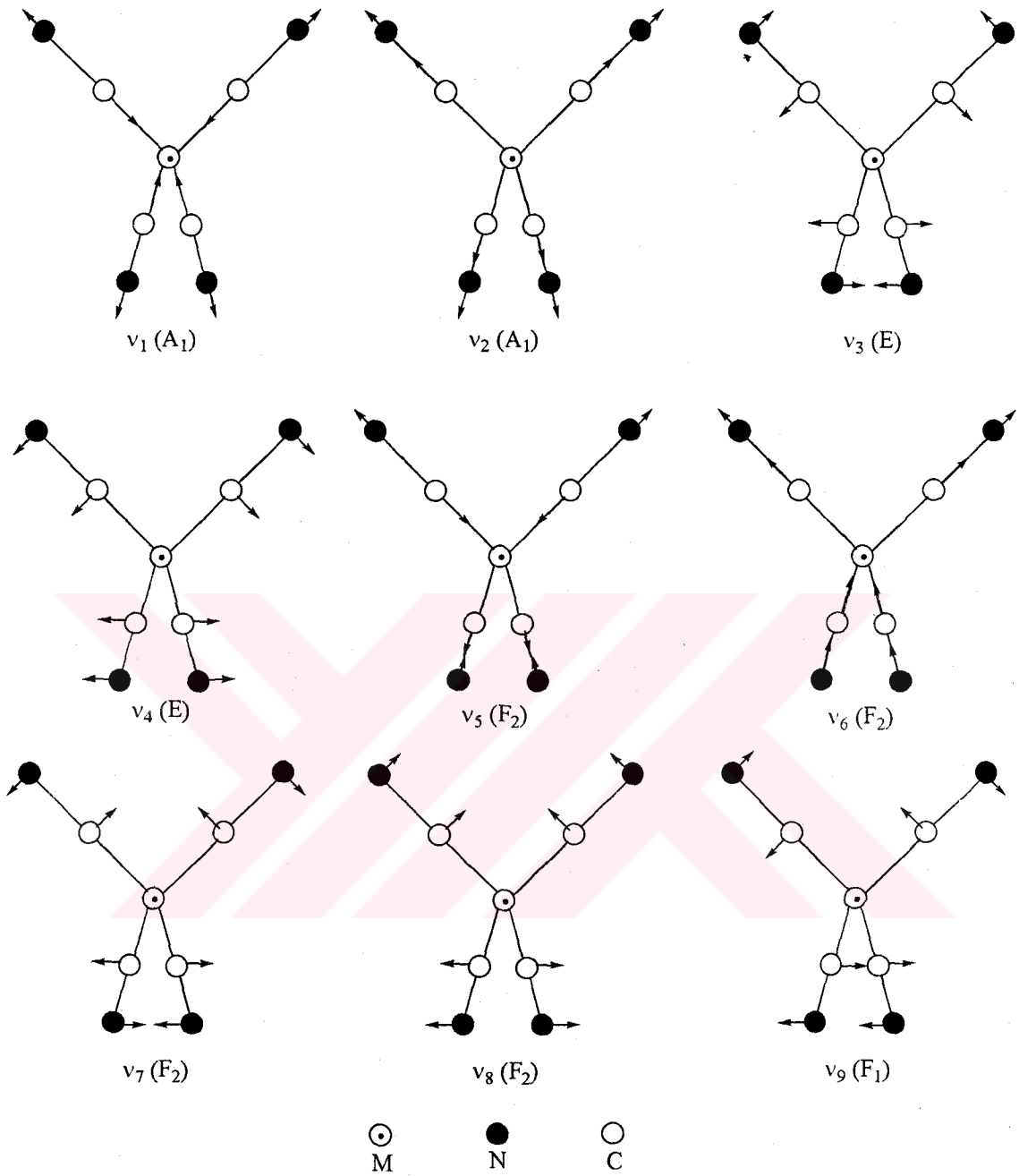


Şekil 4.10. $M(CN)_4^{-2}$ ($M = Cd, Hg$) iyonunun tetrahedral yapısı [58].

$M(CN)_4^{-2}$ iyonları 21 tane temel titreşime sahiptir. Bu temel titreşimlerinin simetri türlerine dağılımı $2A_1$, $2E$, F_1 ve $4F_2$ şeklindedir [25]. $M(CN)_4^{-2}$ iyonunun A_1 ve E simetri türündeki titreşimleri sadece Raman aktif ve F_2 simetri türündeki titreşimleri ise hem Raman hem infrared 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 [25].

Çizelge 4.3. $M(CN)_4^{-2}$ ($M = Cd, Hg$) iyonunun temel titreşimlerinin ve simetri türlerinin tanımlanması [25].

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



Şekil 4.11. $M(CN)_4^{2-}$ ($M = Cd, Hg$) iyonunun temel titreşimleri ve simetri türleri [25].

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-T_d-Tipi Klatratların Elde Edilmesi

Bu çalışmada genel formülü Ni(1,9-diaminononan)M(CN)₄.2G; (M = Cd veya Hg; G = benzen, 1,2-, 1,4-diklorobenzen) olan Hofmann-T_d-tipi klatratlar kimyasal yollardan elde edildi. Klatratların elde edilmesinde başlangıç maddeleri olarak K₂Cd(CN)₄ ve Ni(CN)₂ bileşiklerinden yararlanılmıştır. Klatratların elde edilmesinde kullanılan ligand molekülü 1,9-diaminononan (Merck, % 95), NiCl₂ (Merck, %99), CdCl₂ (Merck, %99) ve Hg(CN)₂ (Merck, % 99) kullanılmadan önce hiçbir işleme tabi tutulmamıştır.

5.1.1. K₂Cd(CN)₄ bileşiğinin elde edilmesi

20,132 g CdCl₂.2H₂O 100 ml kaynayan su içinde çözüldü. 100 ml suda çözülen 7 g KCN bu çözeltiliye damla damla ilave edilerek magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Hazırlanan bu karışım büyük bir behere süzüldü. Geride kalan madde için karışım yapılan kap 20 ml'lik kısımlar halinde su ile beş defa çalkalanarak ve süzgeç kağıdı da 10 ml su ile iki defa yıkandı. Bu çözeltilinin üzerine 15 ml suda çözülen 7 g KCN daha damla damla ilave edilerek manyetik karıştırıcı ile karıştırıldıktan sonra yapısındaki su atılarak krem renginde K₂Cd(CN)₄ bileşiği elde edildi.

5.1.2. Ni(CN)₂ bileşiğinin elde edilmesi

2 mmol KCN 100 ml su içinde çözüldü. 100 ml suda çözülen 1 mmol NiCl₂.6H₂O bu çözeltiliye damla damla ilave edilerek magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Karışım önce turuncu rengini alırken karışma devam ettikçe turkuvaz rengini aldı ve çökmeye bırakıldı. Bir süre sonra kabın üstünde kalan su pipetle çekildi. Karışımın üzerine tekrar su eklendi, karıştırıldı ve tekrar çökmeye bırakıldı. Bu işlem beş defa tekrarlandı. En son işlemde karışım santrifüje ve ardından (180-200) °C arasında etüve kondu ve yapıdaki su atılarak kahverengi renkte Ni(CN)₂ bileşiği elde edildi.

5.1.3. Ni(1,9-diaminononan)Cd(CN)₄.2G klatratlarının elde edilmesi

1 mmol K₂Cd(CN)₄'ün sudaki çözeltisi hazırlandı. Magnetik karıştırıcı karıştırılırken üzerine etil alkolde çözülen 1 mmol 1,9-diaminononan (danon) ligand molekülü ilave edilerek

karıştırılmaya devam edildi. Karıştırma işlemi devam ederken 3 mmol benzen konuk molekülü karışıma eklendi. Son olarak suda çözülen 1 mmol NiCl_2 karışıma ilave edildi ve magnetik karıştırıcı ile yaklaşık 7 gün karıştırılarak klatrat elde edildi. Aynı işlemler 1,2-diklorobenzen (1,2-C1Bz) ve 1,4-diklorobenzen (1,4-C1Bz) konuk molekülleri ile tekrarlandı. Benzen ve 1,2-C1Bz molekülleri sıvı olduklarından çözülmeyen doğrudan karışıma ilave edilirlerken 1,4-C1Bz molekülü ise katı olduğu için etil alkolde çözümlenerek karışıma ilave edildi.

5.1.4. Ni(1,9-diaminononan)Hg(CN)₄.2G klatratlarının elde edilmesi

1 mmol $\text{Hg}(\text{CN})_2$ su içinde çözüldü. Magnetik karıştırıcı karıştırılırken üzerine 3 mmol benzen konuk molekülü ilave edilerek karıştırılmaya devam edildi. Karıştırma işlemi devam ederken suda çözeltisi hazırlanmış 1 mmol $\text{Ni}(\text{CN})_2$ karışıma eklendi. Son olarak 1 mmol ligand molekül olan 1,9-diaminononanın etil alkoldeki çözeltisi hazırlanarak karışıma ilave edildi ve magnetik karıştırıcı ile yaklaşık 5 gün karıştırılarak klatrat elde edildi. Aynı işlemler 1,2-diklorobenzen ve 1,4-diklorobenzen konuk molekülleri ile tekrarlandı. Yine benzen ve 1,2-diklorobenzen molekülleri sıvı olduklarından çözülmeyen doğrudan karışıma ilave edilirlerken 1,4-diklorobenzen molekülü ise katı olduğu için etil alkolde çözümlenerek karışıma ilave edildi.

Elde edilen klatratlar sırasıyla üç defa distile saf su, iki defa etil alkol ve bir defa da eterle yıkandıktan sonra içerisinde ilgili konuk moleküllerin bulunduğu desikatörlerde kurumaya bırakıldılar. Ni-Cd-G klatratlarının krem, Ni-Hg-G klatratlarının ise mor rengi aldıkları görüldü.

5.2. Kullanılan Teknik ve Cihazlar

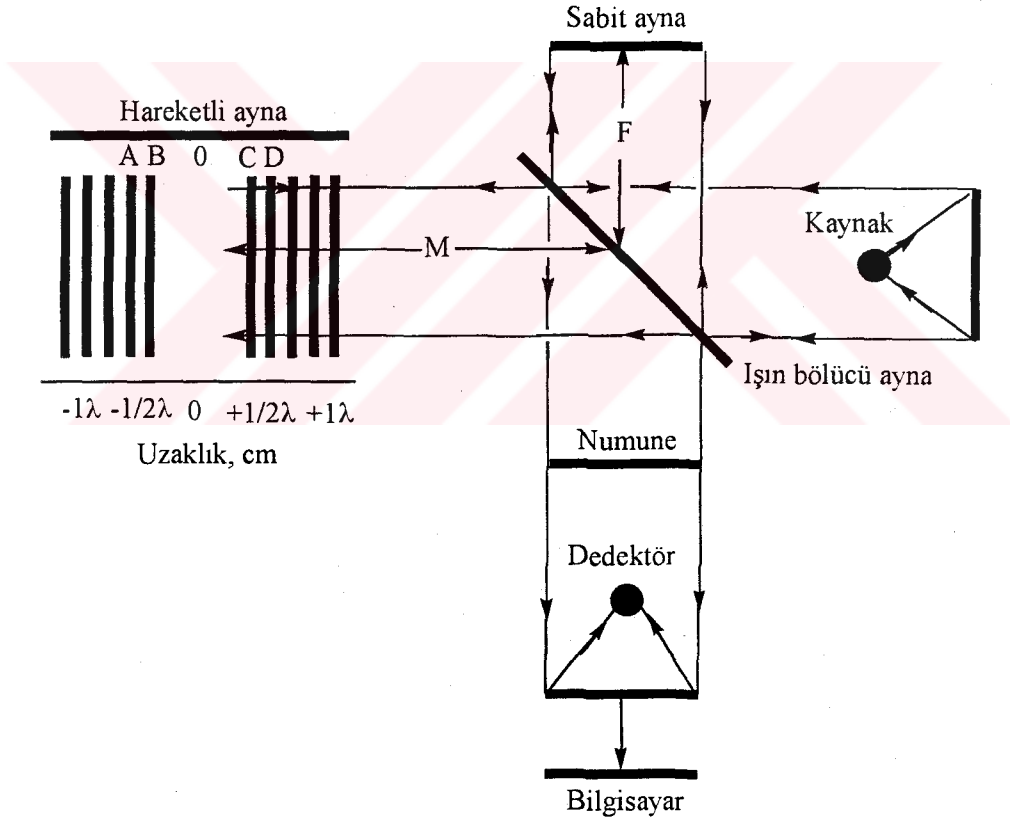
Bu çalışmada elde edilen klatratların infrared spektrumları Anadolu Üniversitesi Bitki İlaç ve Bilimsel Araştırma Merkezi'nde bulunan Perkin-Elmer FTIR 2000 (Fourier Transform Infrared) spektrometresi ile (4000 - 400 cm^{-1}) bölgesinde kaydedilmiştir. Örneklerin infrared spektrumları süspansiyon haline getirme tekniği kullanılarak alınmıştır.

5.2.1. FTIR spektrometresi

Maddelerin infrared spektrumlarının alınmasında Fourier dönüşümlü spektrometrelerin kullanılmasının bir çok 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 [50].

FTIR spektrometresinde ışığın her dalga boyunun şiddetini değiştirmek için bir interferometre kullanılır [40]. Fourier dönüşümlü infrared spektrometrelerin çoğu Michelson interferometreye dayanır [50]. Michelson interferometre 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 [50].



Şekil 5.1. FTIR spektrometresinin şematik gösterimi [50].

Işın bölücü ayna üzerine düşen ışının yarısını geçirip diğer yarısını yansıtır [40]. Işın bölücü ayna infrared kaynağından gelen ışığı birbirine eşit iki demete ayırır. Böylece farklı iki optik yol oluşur. Bu yollardan ilkinde ışın sabit aynaya kadar gider ve buradan yansıtılarak ışın

bölücü aynaya gelir. Buraya gelen ışının bir bölümü yansyarak kaynağa gider, diğerk kısmı da dedektöre ulaşır. Diğerk optik yolu izleyen ışın ise ileri geri hareket edebilen ama daima kendisine paralel durumda kalan hareketli aynayla yansıtılır. Yansyarak ışın bölücü aynaya gelen ışığın bir kısmı kaynağa geri döner, diğerk kısmı ise yansyarak 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 yol 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 İnfrared Spektrumlarının Alınması

Bileşiklerin infrared 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 infrared

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 ($385 - 4000$) cm^{-1} aralığında geçirgendir ve infrared ışını soğurmaz. Örnek katı maddeden (0,5 - 2) mg alınıp (100 - 200) mg KBr ile agat havanda dövülerek karıştırılır ve homojen bir karışım elde edilir. Karışım çelikten bir cihaz içinde iki disk arasına konularak havası boşaltılır. Hidrolik preste yaklaşık 10 tonluk bir basınçla birkaç dakika basılır. Hazır hale gelen KBr tableti cihazdaki örnek bölmesine konularak spektrum alınır.

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

Bu çalışmada katı haldeki örneklerin infrared spektrumları süspansiyon haline getirme tekniği kullanılarak alınmıştır. Ayrıca, örneklerin spektrumlarındaki bazı bandların nujol bandları ile örtülmesinden dolayı bu bandların belirlenmesinde ise alkali halojenür disk hazırlama tekniği kullanılmıştır.

5.3. Elde Edilen Klatratların Elementel Analiz Sonuçları

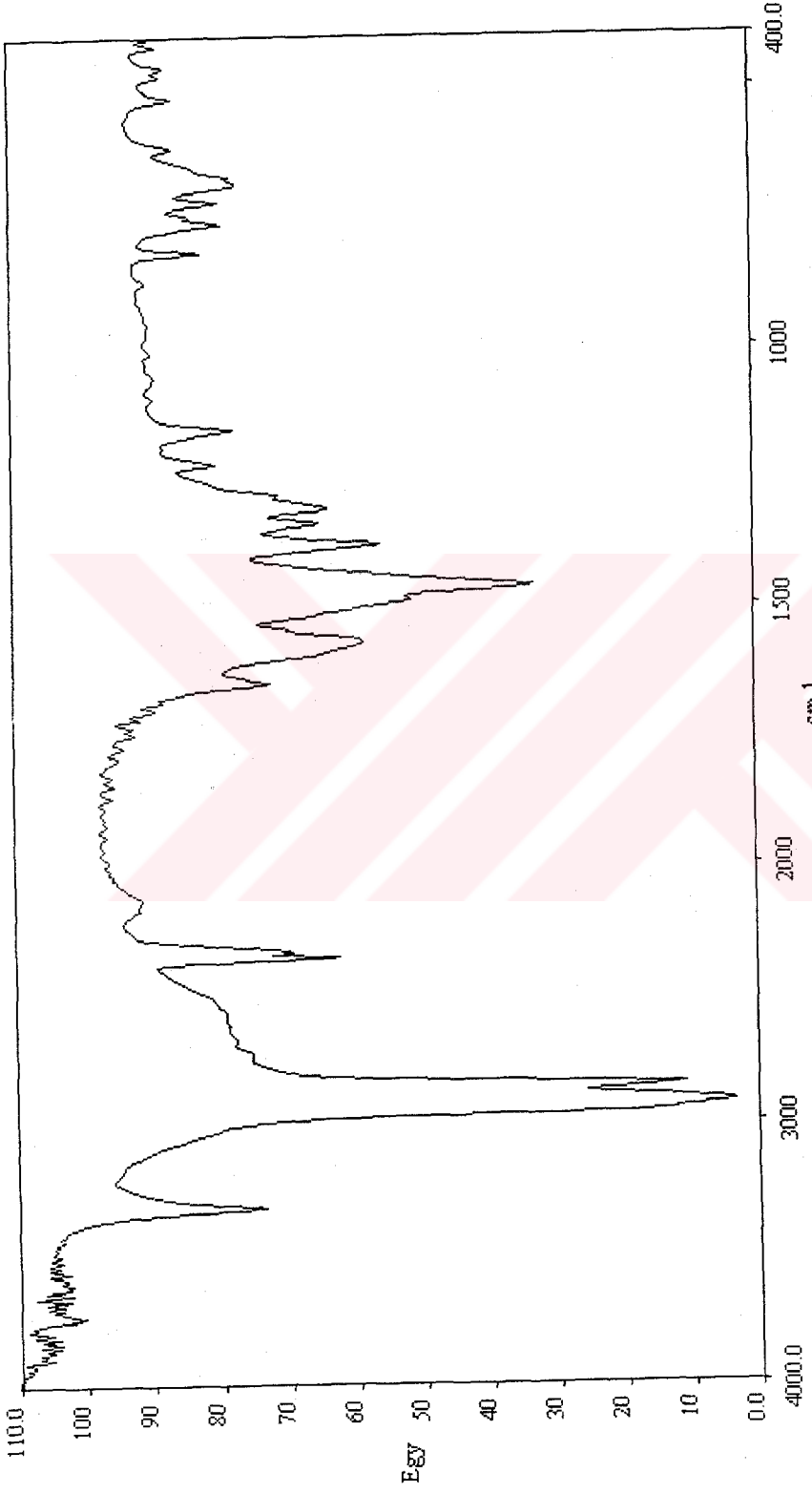
Klatratların elementel analizleri TÜBİTAK Enstrümental Analiz Laboratuvarında bulunan LECO CHNS 932 analiz aleti ile yapıldı. Yapı formüllerinden karbon, hidrojen ve azot miktarları hesaplandı. Hesaplanan yüzde miktarları ile ölçülen yüzde miktarları karşılaştırılarak değerlendirildi ve yapıya giren konuk molekül sayısının (benzen, 1,2- ve 1,4-diklorobenzen) çift olduğu belirlendi. Hofmann tipi klatratlarda konuk moleküllerin sayısı n diamin ligandların çokluğuna bağlı olarak 2'den 1'e, 3/2 adımlarla kademeli olarak değişir. Yapıdaki boşlukları dolduran konuk moleküllerin konak örgü ile arasında doğrudan bir kimyasal bağ yoktur ve dolayısıyla yapıyı terk edebilirler. Elde edilen klatratların karbon, hidrojen ve azot miktarlarının hesaplanan ve ölçülen yüzdeleri çizelge 5,1' de verilmiştir. Çizelgede parantez içerisindeki değerler teorik hesaplamalar, diğerleri ise analiz sonuçlarıdır.

Çizelge 5.1. Ni(danon)M(CN)₄.2G (M = Cd, Hg; G = benzen, 1,2-, 1,4-diklorobenzen) ile verilen Hofmann-T_a-tipi klatratların elementel analiz sonuçları.

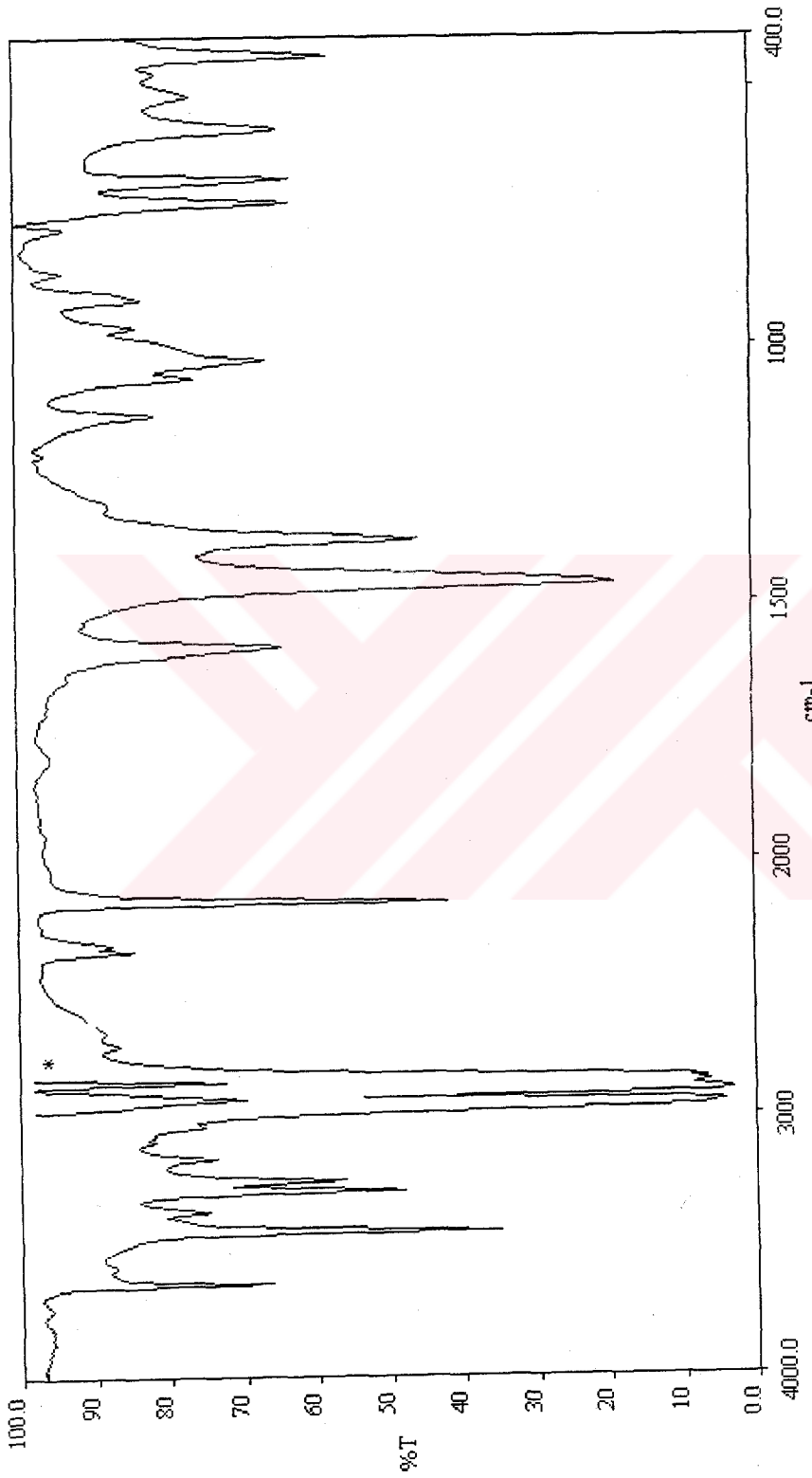
Örnek	C(%)	H(%)	N(%)
Ni(C ₉ H ₂₂ N ₂)Cd(CN) ₄ .2C ₆ H ₆	50,52 (50,92)	5,75 (5,81)	14,01 (14,25)
Ni(C ₉ H ₂₂ N ₂)Hg(CN) ₄ .2(1,2-C ₆ H ₄ Cl ₂)	36,51 (36,81)	3,63 (3,70)	10,05 (10,30)
Ni(C ₉ H ₂₂ N ₂)Cd(CN) ₄ .2(1,4-C ₆ H ₄ Cl ₂)	39,98 (41,27)	4,09 (4,15)	11,30 (11,55)

5.4. Elde Edilen Klatratların İnfrared Spektrumları

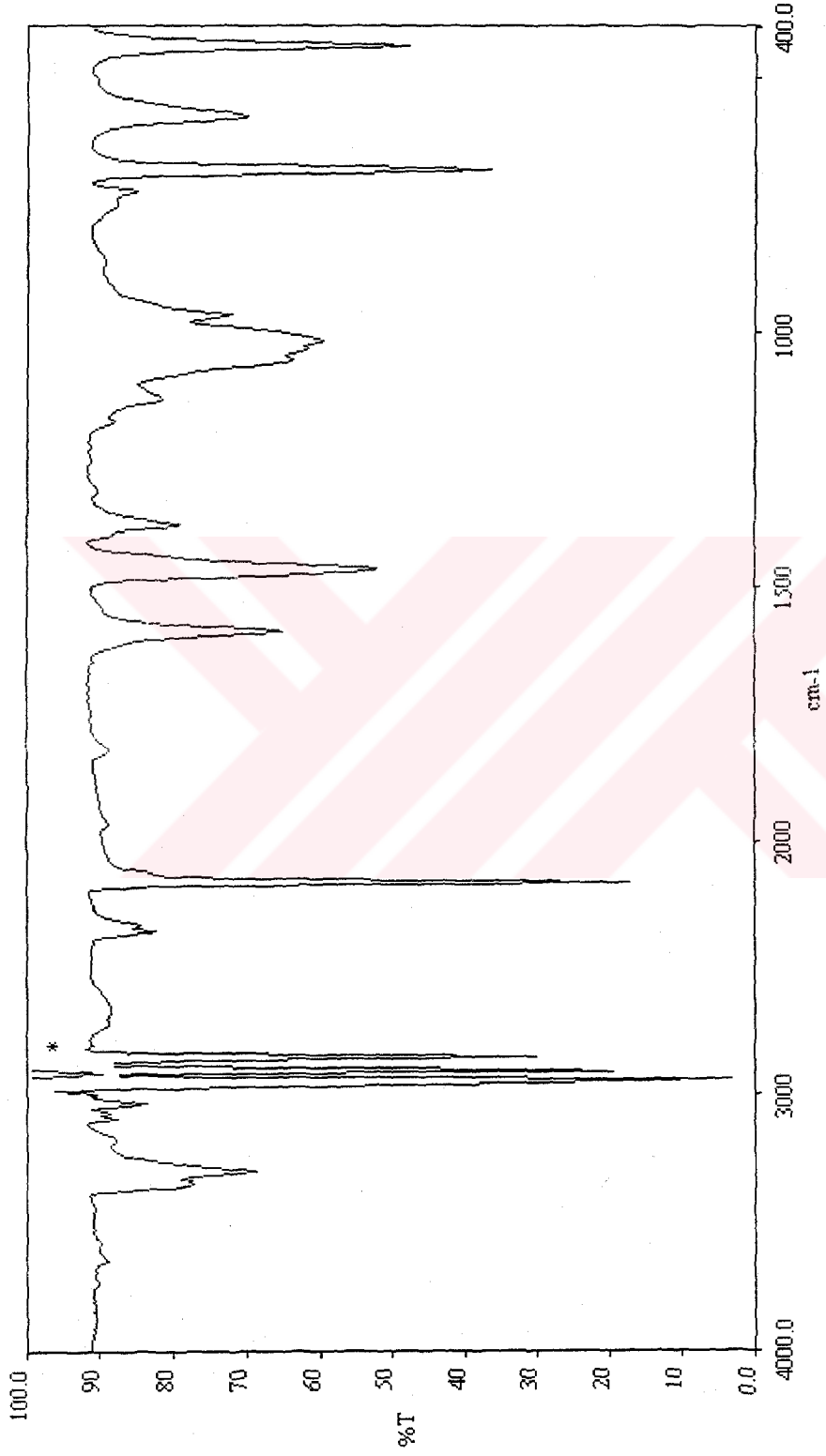
Bu kısımda 1,9-diaminononan (danon) molekülünün ve elde edilen klatratların infrared spektrumları verilmektedir. Elde edilen klatratlarda ligand olarak kullanılan danon molekülünün nujol içindeki spektrumu şekil 5,2'de verilmiştir. Elde ettiğimiz Ni(danon)M(CN)₄.2G (M = Cd veya Hg; G = benzen, 1,2-diklorobenzen ve 1,4-diklorobenzen) klatratlarının spektrumları ise şekil 5,3 – 5,8'de verilmiştir. Görüldüğü gibi çalışmadaki katı haldeki örneklerin infrared spektrumları süspansiyon haline getirme tekniği ile (dağıtma ortamında nujol kullanılarak) alınmıştır. Fakat örneklerin spektrumlarındaki bazı bandların nujol bandları ile örtülmesinden dolayı bu bandların belirlenmesinde ise alkali halojenür disk hazırlama tekniğinden (dağıtma ortamında KBr kullanılarak) faydalanılmıştır.



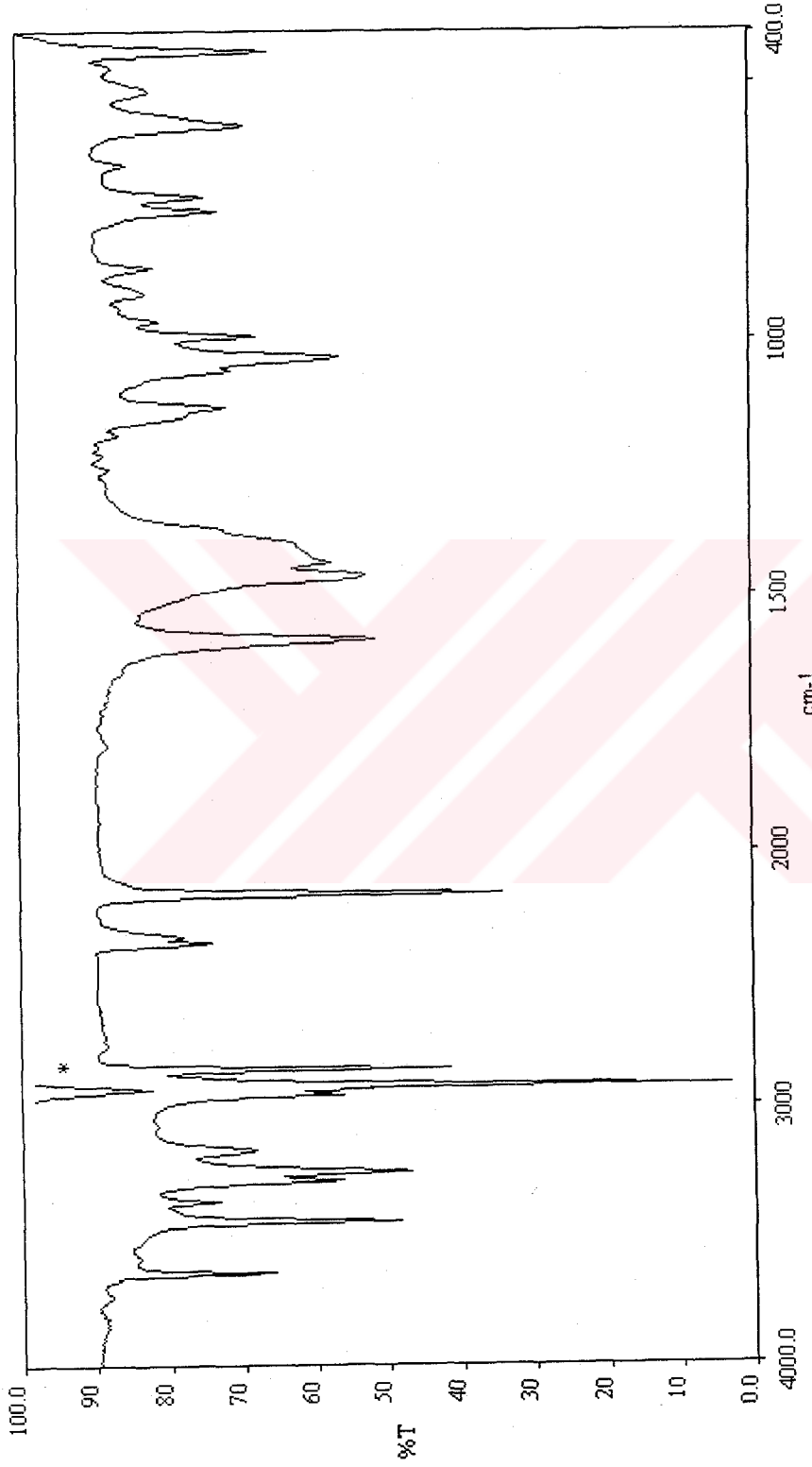
Şekil 5.2. 1,9-diaminononan molekülünün infrared spektrumu (nujol içerisinde)



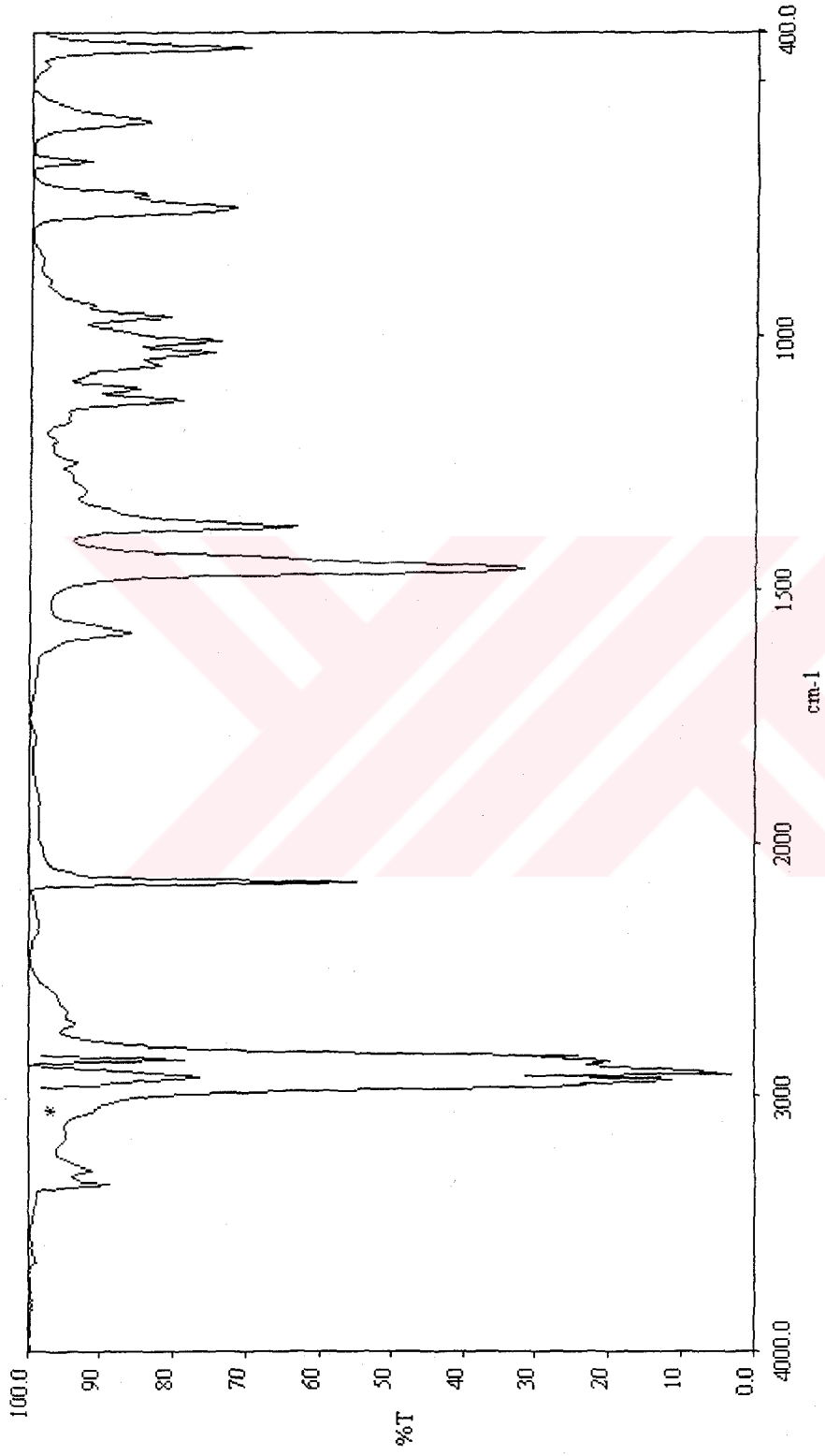
Şekil 5.3. Ni(danon)Cd(CN)₄.2Benzen klatratının infrared spektrumu (mujol içerisinde)
* KBr disk tekniği ile



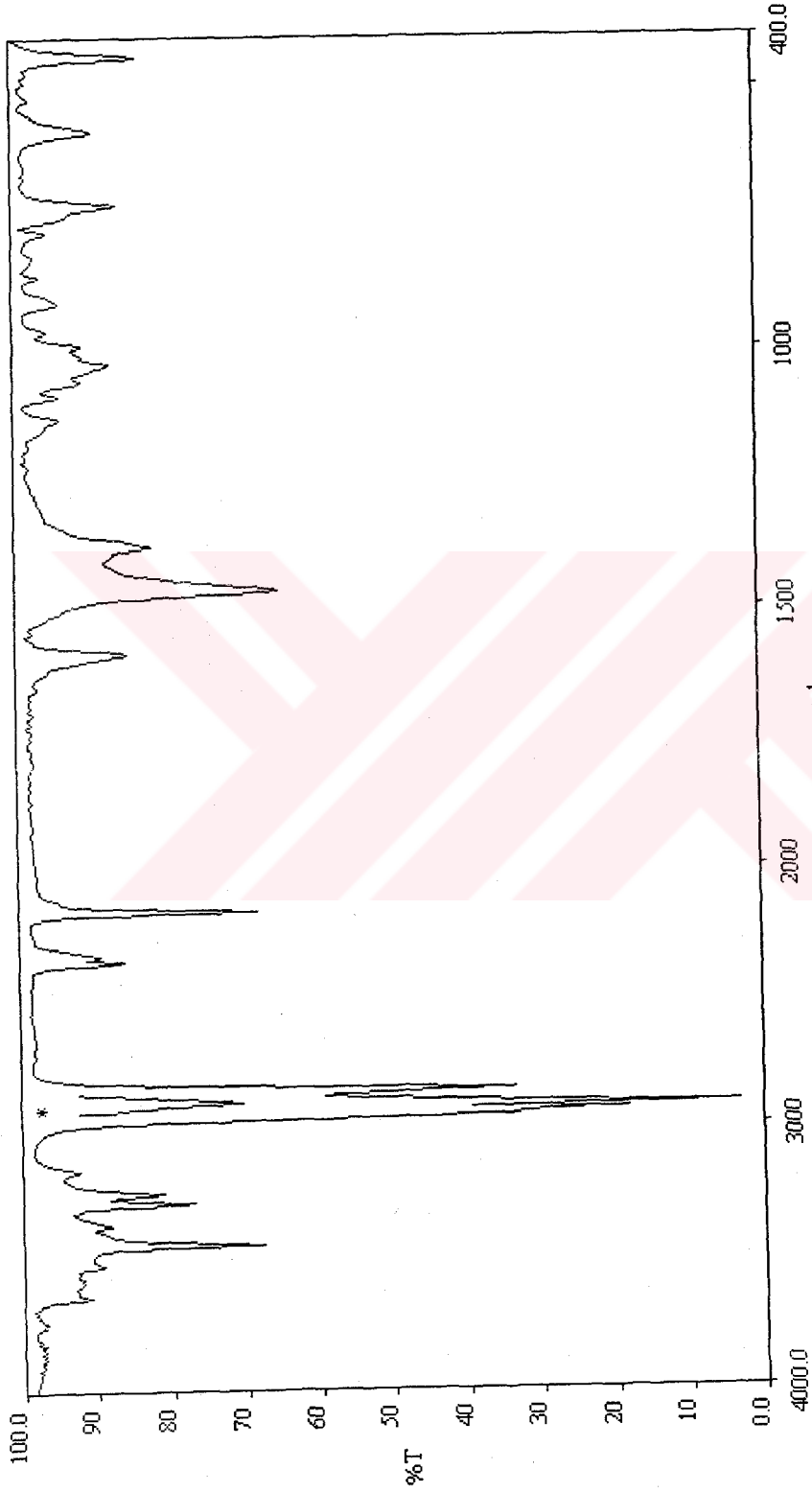
Şekil 5.4. Ni(danon)Hg(CN)₄.2Benzen klatratının infrared spektrumu (nujol içerisinde) * KBr disk tekniği ile



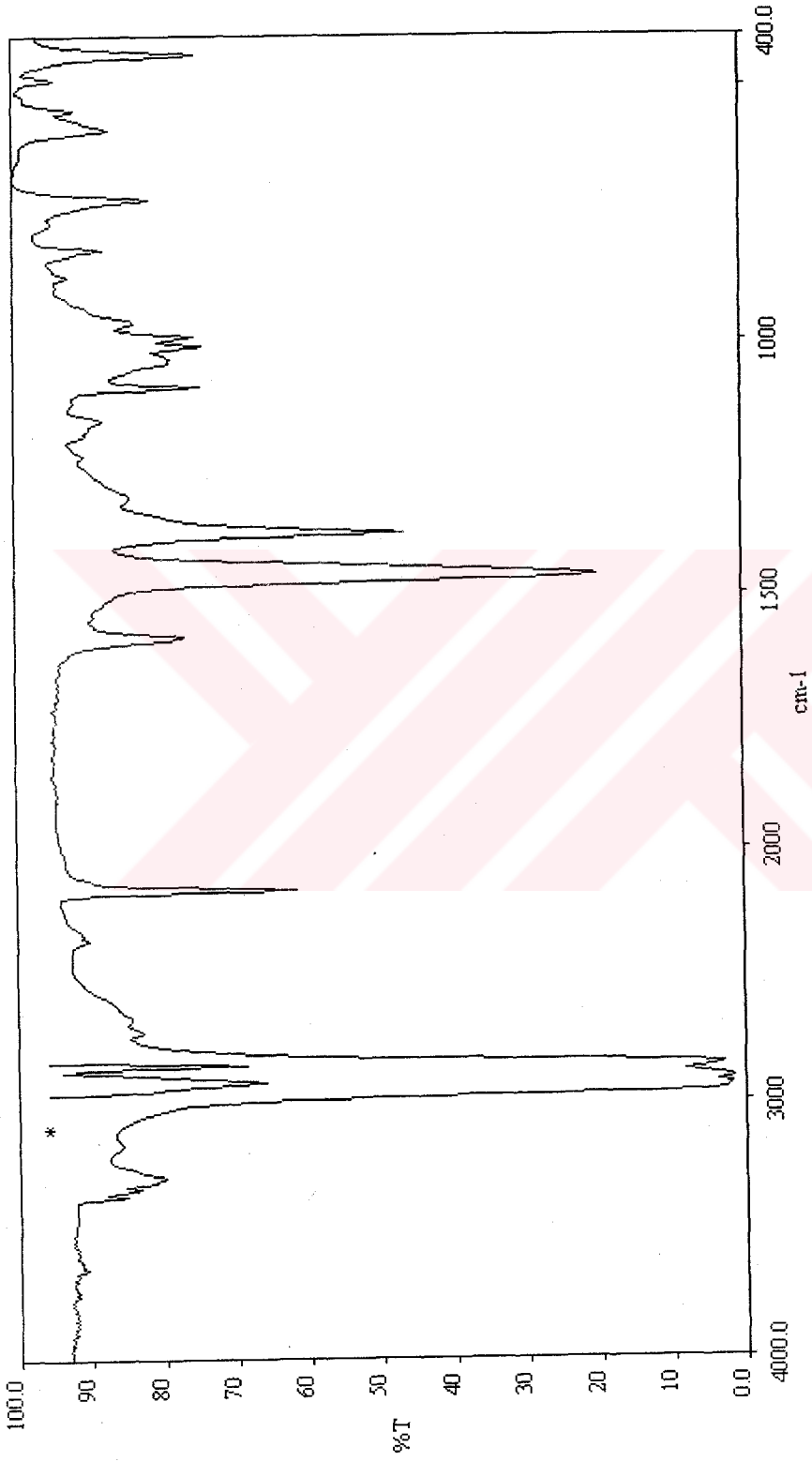
Şekil 5.5. Ni(danon)Cd(CN)₄. 2(1,2-diklorobenzen) klatratının infrared spektrumu (nujol içerisinde)
* KBr disk tekniği ile



Şekil 5.6. Ni(danon)Hg(CN)₄.2(1,2-diklorobenzen) klatratının infrared spektrumu (nujol içerisinde)
* KBr disk tekniği ile



Şekil 5.7. Ni(danon)Cd(CN)₄.2(1,4-diklorobenzen) klatratının infrared spektrumu (nujol içerisinde) KBr disk tekniği ile



Şekil 5.8. Ni(danon)Hg(CN)₄.2(1,4-diklorobenzen) klatratının infrared spektrumu (mujol içerisinde)
* KBr disk tekniği ile

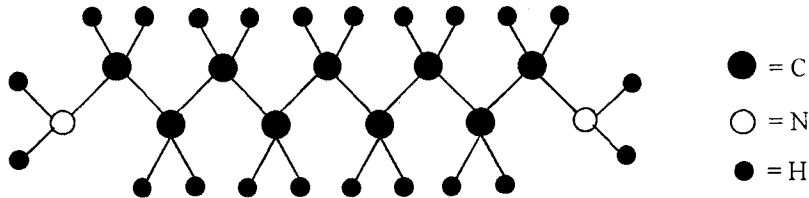
6. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Bu bölümde kimyasal yollardan ilk defa elde edilen Hofmann-T_d-tipi klatratların ligand, polimerik yapı ve konuk molekül titreşimleri incelenerek tartışılmıştır.

6.1. 1,9-Diaminononan Molekülünün Frekans Kaymalarının İncelenmesi

1,9-diaminononan (danon) molekülü ligand olarak ilk kez Hofmann-diam-tipi [M(1,9-diaminononan)Ni(CN)₄.G (M = Ni veya Cd; G = naftalin, benzen, antrasen, fenantren)] klatrat çalışmasında kullanılmıştır [51]. Bu çalışmada ise ligand olarak danon molekülü kullanılarak ilk defa Hofmann-T_d-tipi klatratlar hazırlanmıştır. Hazırladığımız Hofmann-T_d-tipi Ni(danon)M(CN)₄.2G (M = Cd veya Hg; G = benzen, 1,2- ve 1,4-diklorobenzen) klatratları infrared spektroskopisi ile incelenmiştir. Bu klatratların infrared spektrumlarından elde edilen danon molekülüne ait titreşim dalga sayıları ile CCl₄ içerisindeki danon molekülünün titreşim dalga sayıları çizelge 6.1'de verilmiştir.

Kullandığımız ligand molekülü danon [NH₂(CH₂)₉NH₂] koordinasyon kimyasında çok kullanılan etilendiamin [NH₂(CH₂)₂NH₂] bileşiğinin bir türevidir. Etilendiamin (en) çift dişli ligand olduğu için iyi kompleks oluşturma özelliğine sahip olup büyük hacimli konuk moleküllerin yapıya girebilmelerine imkan sağlar [16]. Bazı ligandlarda birden fazla yerde net yük (C₂O₄⁻² gibi) veya yük yoğunluğu fazlalığı (NH₂CH₂CH₂NH₂ gibi) bulunabilir. Böyle ligandlara çok dişli ligandlar denir. Bu çalışmada kullanılan danon ligand molekülünün çift dişli olmasının sebebi molekülün net yük yoğunluğunun iki yerde bulunmasıdır (Şekil 6,1). en molekülü α, ω-diaminoalkan grubunun iki karbonlu üyesi olması nedeniyle danon molekülünün titreşimlerine ve işaretlemelerine ışık tutacak niteliktedir.



Şekil 6.1. 1,9-diaminononan [NH₂(CH₂)₉NH₂] molekülü.

Şekil 6,1'de görülen danon molekülü uzun zincirli α, ω-diaminoalkan grubunun dokuz karbonlu üyesidir. en ve türev bileşiklerinden olan danon molekülünün çeşitli metallere oluşturduğu bileşiklerin hepsi aynı yapıya sahiptir [16].

Çizelge 6.1'de görüldüğü gibi CCl_4 içerisinde danon molekülünün titreşim frekansları ile hazırladığımız klatratlardaki danon molekülüne ait titreşim frekansları karşılaştırıldığında, bazı titreşim frekanslarının yukarı frekans bölgesine bazılarının da aşağı frekans bölgesine kaydığı saptanmıştır. Değişen bu kaymalara diamin moleküller olarak bilinen $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$ ($n = 2 - 12$) moleküllerinin ligand olarak kullanılması ve bu ligand moleküllerinin M (Ni) metaline azot ucundan bağlanmasından dolayı ardışık CH_2 gruplarının bandları tarafından oluşturulan indüktif etki veya konuk moleküllerin (benzen, 1,2- ve 1,4-diklorobenzen) π elektronları ile danon molekülünün hidrojen atomları arasındaki zayıf hidrojen bağı sebep olmuştur denilebilir. Bu kaymalar daha önce diamin moleküller ile çalışılan Hofmann- T_d -tipi klatratlarda da gözlenmiştir [30, 34, 35, 47].

Klatratların NH_2 gruplarına ait simetrik ve asimetrik NH_2 bantları zayıf şiddette bantlardır ve yüksek frekansı karakterize ederler. Ligand danon molekülünün spektrumunda N - H gerilme bölgesinde 3361 cm^{-1} ve 3325 cm^{-1} 'de gözlenen bandlar NH_2 asimetrik ve simetrik gerilme frekanslarını gösterir. NH_2 asimetrik ve simetrik gerilme frekanslarının elde ettiğimiz klatratların infrared spektrumlarında sırasıyla $12 \text{ cm}^{-1} - 78 \text{ cm}^{-1}$ ve $30 \text{ cm}^{-1} - 80 \text{ cm}^{-1}$ kadar düşük frekans bölgelerine kaydığı gözlenmiştir. Ligand danon molekülünün spektrumunda 1581 cm^{-1} 'de gözlenen band NH_2 bükülme titreşim frekansı gösterir. Klatrat oluştuktan sonra NH_2 bükülme titreşim frekanslarında ise $2 \text{ cm}^{-1} - 7 \text{ cm}^{-1}$ kadar yüksek frekans bölgelerine kayma olduğu gözlenmiştir. NH_2 simetrik ve asimetrik gerilme titreşimlerdeki düşük frekansa kaymalar ile NH_2 bükülme titreşimlerdeki yüksek frekansa kaymalar danon ligand molekülünün azot (N) uçlarından M (Ni) metallerine bağlanmasıyla oluşan indüktif etki sonucunda N - H bağının kuvvet sabitinin azalmasından kaynaklanmaktadır. Klatratlardaki bu kaymalara ligand molekülü ile konuk moleküller arasındaki zayıf hidrojen bağının da sebep olması beklenir.

Diamin moleküllerin spektrumlarında ($2930 - 2840$) cm^{-1} bölgesinde gözlenen CH_2 gerilme titreşimleri danon molekülünün CCl_4 içerisindeki spektrumunda ($2926 - 2856$) cm^{-1} de şiddetli bandlar şeklinde gözlenmiştir. Elde edilen klatratların infrared spektrumlarında ise bu bandlar düşük frekans bölgesine kaymış olarak gözlemlendi. Bu kaymalar da yukarıda açıklanmaya çalışıldığı gibi danon molekülünün M(Ni) metaline bağlanmasıyla oluşan indüktif etki sebebiyledir. İnfrared spektrumlarında ($1400 - 700$) cm^{-1} bölgesinde gözlenen diğer bandlar moleküllerin iskelet titreşimleri olarak bilinir. Hazırladığımız klatratlardaki danon molekülüne ait iskelet titreşimlerinde küçük kaymalar gözlenmiştir. CN gerilme titreşim bandlarında da iskelet yapıya ait kaymalar gözlenmiştir. Bu bandların danon molekülünün spektrumunda

Çizelge 6.1. Ni-M-G (M = Cd, Hg ve G = benzen, 1,2-, 1,4-diklorobenzen) klatratlarındaki 1,9-diaminonanın titreşim dalga sayıları (cm⁻¹).

İşaretleme ^a	CCl ₄ içinde danon ^a	Ni-Cd-Bz	Ni-Hg-Bz	Ni-Cd-1,2CIBz	Ni-Hg-1,2CIBz	Ni-Cd-1,4CIBz	Ni-Hg-1,4CIBz
v _a (NH ₂)	3361 vs	3284 vs	3349 s	3283 vs	3348 s	3283 vs	3335 s
v _s (NH ₂)	3325 vs	3245 vs	3295 s	3247 vs	3292 s	3245 vs	3290 s
v _a (CH ₂)	2926 vs	2922 ^b vs	2923 ^b vs	2921 ^b vs	2921 ^b vs	2913 ^b vs	2914 ^b vs
v _s (CH ₂)	2856 vs	2850 ^b vs	2851 vs	2852 vs	2850 ^b vs	2853 vs	2855 vs
δ(NH ₂)	1581 vs	1587 vs	1587 s	1586 vs	1588 s	1586 vs	1583 s
δ(CH ₂)	1489 vs	1462 vs	1465 s	1458 s	1460 vs	1463 s	1463 vs
δ(CH ₂)	1472 vs	-	-	-	-	-	-
p _w (CH ₂)	1390 s	-	-	-	-	-	-
p _w (CH ₂)	-	1377 vs	1377 m	1377 w	1377 vs	1377 m	1377 vs
p _t (CH ₂)	1313 m	1306 m	1310 m	-	1305 m	-	1305 m
p _t (NH ₂)	1225 w	1207 w	1213 vw	1206 vw	1208 vw	1224 vw	1224 vw
v(CN)	1097 vw	1102 vw	1102 vw	1103 vw	1104 vw	1109 vw	1110 vw
v(CN)	1070 w	1060 m	1055 m	1058 w	1058 w	1061 w	1062 m
p _w (NH ₂)	-	1030 m	1018 m	1035 m	1013 m	1030 w	1012 w
p _t (CH ₂)	931 m	965 m	968 m	964 m	966 m	964 m	965 m
p _t (CH ₂)	877 m	859 m	860 w	859 m	860 w	858 m	872 w
p _t (CH ₂)	721 m	722 m	723 m	722 m	724 m	723 w	723 w
δ(skeletal)	576 m	579 m	576 m	583 m	581 m	581 m	585 m

^a[51]'den alınmıştır.

^bAlkali halojenür disk hazırlama tekniğiyle okunan bandlar.

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

gözlenen değerlere göre klatratların spektrumunda farklı olması danon molekülünün azot (N) uçlarından M (Ni) metallerine bağlı olduğunu göstermektedir.

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

Ligand olarak kullanılan danon molekülü ile elde ettiğimiz Ni(danon) $\text{M}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{G}$ (M = Cd veya Hg; G = benzen, 1,2- ve 1,4-diklorobenzen) T_d -tipi klatratlardaki polimerik yapıya ait temel titreşim frekanslarının bulunmasında ve işaretlenmelerin belirlenmesinde Jones'un işaretlemeleri temel alınmıştır [25]. $\text{M}(\text{CN})_4^{2-}$ (M = Cd veya Hg) anyonlarının $(4000 - 200) \text{ cm}^{-1}$ bölgesinde A_1 simetrlili ν_1 ($\text{C} \equiv \text{N}$ gerilme, R aktif) ile ν_2 (M - C gerilme, R aktif) ve F_2 simetrlili ν_3 ($\text{C} \equiv \text{N}$ asimetrik gerilme, IR ve R aktif), ν_6 ($\nu(\text{MC}) + \delta(\text{NCM})$), IR ve R aktif) ve ν_7 ($\nu(\text{MC}) + \delta(\text{NCM})$), IR ve R aktif) titreşimlerinin gözlenmesi beklenir [25]. Benzer yapılar için bugüne kadar yapılan infrared çalışmalarında karakteristik band olan F_2 simetrlili $\nu_5(\text{CN})$ asimetrik gerilme titreşim bandında simetri düşmesi nedeniyle oluşan herhangi bir yarılmaya rastlanmazken, elde ettiğimiz klatratlarda da herhangi bir yarılmaya rastlanmamıştır.

Elde ettiğimiz klatratlardaki $\text{M}(\text{CN})_4$ (M = Cd veya Hg) grubuna ait gözlenen titreşim frekansları çizelge 6.2'de Jones'un belirlediği temel titreşim frekansları ile karşılaştırılmalı olarak verilmiştir. Jones bu çalışmasında $\text{K}_2\text{Cd}(\text{CN})_4$ ve $\text{K}_2\text{Hg}(\text{CN})_4$ bileşiklerinin temel titreşim frekanslarını vermiştir. Bununla birlikte bu bileşiklerin yapı çalışmaları sonucunda $\text{K}_2\text{Cd}(\text{CN})_4$ ve $\text{K}_2\text{Hg}(\text{CN})_4$ tuzlarında K - NC bağ uzunluğu $2,9 \text{ \AA}$ iken, T_d -tipi yapı içerisinde Cd - NC bağ uzunluğu $2,3 \text{ \AA}$ olarak bulunmuştur [19]. Bağ uzunluğundaki bu değişiklikten dolayı T_d -tipi yapılarıdaki titreşim frekanslarında artış olması beklenir.

Gerçekten de elde ettiğimiz klatratların infrared spektrumlarında $\text{M}(\text{CN})_4^{2-}$ (M = Cd veya Hg) anyonunun F_2 simetrlili $\nu_5(\text{CN})$ asimetrik gerilme titreşimleri $(16 - 21) \text{ cm}^{-1}$ yüksek frekansa kaymıştır. Bu yüksek frekansa kayma konak yapı oluşumundan dolayıdır. Çünkü CN^- iyonunun Ni metaline azot ucundan, M (M = Cd veya Hg) metaline ise karbon ucundan bağlanması $\text{C} \equiv \text{N}$ bağının titreşim frekansında artışa neden olur. Bununla birlikte Ni - N ve C - M (M = Cd veya Hg) bağ gerilmeleri arasındaki çiftlenim de frekans artmasına neden olmaktadır [42]. Ayrıca elde ettiğimiz klatratların F_2 simetrlili $\nu(\text{MC})$ gerilme ve $\delta(\text{NCM})$ bükülme titreşimlerinin birleşimi olan ν_6 ve ν_7 titreşimlerinin de serbest hale göre benzer nedenlerden dolayı yüksek frekansa kayması beklenir. Bu klatratlarda olduğu gibi benzer frekans kaymaları diğer T_d -tipi klatratlarda da gözlenmiştir [6, 7, 13, 29, 30, 33 - 35, 46, 48 ve 57]. Bu kaymaların nedenleri daha önce ifade edildiği gibi konak yapı oluşumuyla CN^- iyonunun Ni metaline azot ucundan, M (M = Cd veya Hg) metaline ise karbon

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

İşaretleme ^a	$K_2Cd(CN)_4$ ^a	$K_2Hg(CN)_4$ ^a	Ni-Cd-Bz	Ni-Hg-Bz	Ni-Cd-1,2CIBz	Ni-Hg-1,2CIBz	Ni-Cd-1,4CIBz	Ni-Hg-1,4CIBz
$\nu_1(CN)A_1$	(2149)	(2149)	-	-	-	-	-	-
$\nu_5(CN)F_2$	2145	2146	2165 vs	2165 vs	2166 vs	2162 vs	2166 s	2165 s
Hot band	-	-	-	2152 vw	2151 vw	2150 vw	2153 vw	2152 vw
$\nu_2(MC)A_1$	(327)	(335)	-	-	-	-	-	-
$\nu_6[\nu(MC)+\delta(NCM)]F_2$	316	330	-	-	-	-	-	-
$\nu_7[\nu(MC)+\delta(NCM)]F_2$	250	235	-	-	-	-	-	-

^a[25]'den alınmıştır.

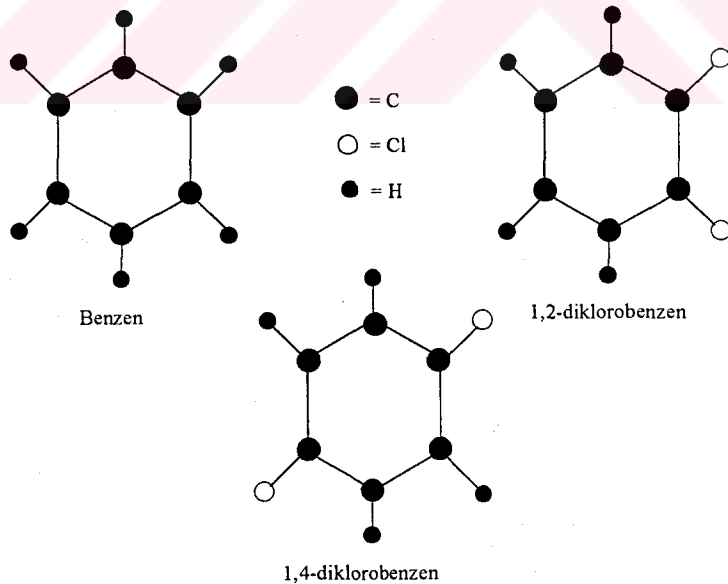
*Parantez içindekiler Raman bandlarıdır.

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

ucundan bağlanması ile $C \equiv N$ bağının titreşim frekansının yükselmesi ve $Ni - N$ ile $C - M$ ($M = Cd$ veya Hg) bağ gerilmeleri arasındaki çiftlenimdir. Benzer yorumlar daha önce de yapılmıştır [30, 34, 35, 46 – 48, 57].

6.3. Konuk Moleküllerin Titreşim Frekanslarının İncelenmesi

Hazırladığımız Hofmann- T_d -tipi klatratlarda konuk molekül olarak şekil 6,2’de yapıları verilen benzen (C_6H_6), 1,2-diklorobenzen ($1,2-C_6H_4Cl_2$) ve 1,4-diklorobenzen ($1,4-C_6H_4Cl_2$) molekülleri kullanılmıştır. Benzen molekülü 12 atomdan oluşur ve düzgün altıgen yapıda düzlemsel bir moleküldür. 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 literatüre “orto-dichlorobenzene” adıyla geçmiştir. Benzen molekülü gibi bu molekül de 12 atomdan meydana gelir ve bütün atomları aynı düzlemde bulunmaktadır. 1,4-diklorobenzen molekülü literatürde “para-dichlorobenzene” 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 6,2). Yine benzer olarak bu molekül de 12 atomdan meydana gelir ve bütün atomları aynı düzlemde bulunmaktadır.



Şekil 6.2. Konuk moleküller.

Elde edilen klatratların infrared spektrumları incelendiğinde konuk moleküllerin serbest haldeki titreşim dalga sayıları ile klatrat oluştuktan sonraki dalga sayılarının birbirine yakın

olduğu gözlenmiştir. Konuk moleküllerin klatrat oluştuktan sonraki titreşim dalga sayılarında gözlenen kaymaların konuk moleküllerin klatrat oluşturması nedeniyle çevresinin değişmesinden ve konuk molekül ile konak örgüdeki danon molekülü arasındaki zayıf hidrojen bağından kaynaklandığı belirlenmiştir. Ayrıca, yapılan elementel analiz sonuçları konak örgülerdeki boşlukların iki tane konuğu içine alabilecek büyüklükte olduğunu göstermiştir.

Ligand danon molekülü ile hazırlanan Ni(danon)M(CN)₄.2Benzen (M = Cd veya Hg) T_d-tipi klatratların infrared spektrumlarındaki benzen moleküllerinin titreşim dalga sayıları ile sıvı benzen molekülünün serbest haldeki titreşim dalga sayıları çizelge 6,3'te verilmiştir. Hazırladığımız klatratların infrared spektrumlarında belirlenen benzen molekülüne ait titreşim frekansları daha önce yapılmış olan çalışmalar ile uyum içindedir. Serbest benzen molekülünün infrared spektrumunda 670 cm⁻¹'de gözlenen ve en belirgin titreşim olan A_{2u} simetrlili CH düzlem dışı açılı bükülme titreşimi elde ettiğimiz klatratlarda (5 – 13) cm⁻¹ yüksek frekansa kaymış olarak gözlemlendi. Bu yüksek frekansa kayma daha önce çalışılan Hofmann-tipi ve Hofmann-T_d-tipi klatratlarda da gözlenmiştir ve yüksek frekansa kaymalara konak örgüdeki danon molekülünün azot ucuna bağlı olan hidrojen atomları ile benzen halka düzleminin alt ve üstünde yer alan π elektronları arasındaki zayıf hidrojen bağı sebep olmuştur denilebilir [30, 31, 34, 35, 46 – 48, 51, 57 ve 58].

Çizelge 6.3. Ni-M-G (M = Cd, Hg ve G = benzen) klatratlarındaki benzenin titreşim dalga sayıları (cm⁻¹).

İşaretleme ^a	Sıvı Benzen ^a	Ni-Cd-G, G = Benzen	Ni-Hg-G, G = Benzen
v ₂₀ , E _{1u}	3073	3091 vw	3090 vw
v ₈ +v ₁₉	3075	3066 vw	3068 vw
B ₁₃ , B _{1u}	3048	3035 w	3032 w
v ₅ +v ₁₇ , E _{1u}	1955	1956 vw	1966 vw
v ₁₀ +v ₁₇	1815	1815 w	1820 w
v ₁₉ , E _{1u}	1479	1462 vs	1465 vs
v ₁₄ , B _{2u}	1309	1307 w	1309 w
v ₁₅ , B _{2u}	1149	1132 m	1128 w
v ₁₈ , E _{1u}	1036	1030 m	1035 m
v ₁₇ , E _{2u}	966	965 w	968 w
v ₁₁ , A _{2u}	670	675 vs	683 vs
-	-	-	-
v ₁₆ , E _{2u}	404	-	-

^a [51]'den alınmıştır. v = çok s = kuvvetli, m = orta, w = zayıf, sh = omuz, br = geniş

Serbest benzen molekülünün infrared spektrumundaki en belirgin titreşimi olan A_{2u} simetrikli CH düzlem dışı açı bükülme titreşimi yapılan çeşitli Hofmann ve Hofmann- T_d tipi çalışmalarda tekli, ikili veya üçlü bandlar halinde gözlenmiştir. Örneğin bu band M-en-M'-2Bz (M = Mn veya Cd, M' = Cd veya Hg) klatratlarında üç adet şiddetli band, Cd-pn-M'-Bz (M' = Cd veya Hg) klatratlarında iki adet şiddetli band ve Cd-bipy-M'-2Bz (M' = Cd veya Hg) klatratlarında ise tek adet şiddetli band olarak gözlenmiştir [34, 30 ve 6]. Yaptığımız bu çalışmada ise bu titreşim tek adet şiddetli band olarak gözlemlendi. Serbest benzen molekülünün infrared spektrumundaki en belirgin titreşimi olan A_{2u} simetrikli CH düzlem dışı açı bükülme titreşim bandının bir veya birden fazla gözlenmesinin sebebi; kristal alan etkileşmesi olarak söylenebilir. Yani konak yapı ile konuk molekül arasındaki kuvvetli etkileşme, bandların bu şekilde gözlenmesinin sebebi olabilir [47].

Çizelge 6.4. Ni-M-G (M=Cd, Hg ve G=1,2-diklorobenzen) klatratlarındaki 1,2-diklorobenzenin titreşim dalga sayıları (cm^{-1}).

İşaretleme ^a	1,2-diklorobenzen ^a	Ni-Cd-G, G = 1,2-diklorobenzen	Ni-Hg-G, G = 1,2-diklorobenzen
ν (CH), A_1	3072	3066 vw	3064 vw
ν (CC), A_1	1576	1585 s	1587 m
ν (CC), A_1	1458	1458 m	1460 vs
ν (CC), B_2	1438	1434 m	-
β (CH), B_2	1252	1252 vw	1252 vw
X-sens., A_1	1155	1162 vw	1160 vw
X-sens., B_2	1130	1130 m	1128 m
β (CH), B_2	1038	1035 m	1036 m
γ (CH), A_2	975	977 w	975 w
γ (CH), B_1	940	940 vw	941 vw
γ (CH), A_2	850	859 w	860 vw
γ (CH), B_1	748	750 s	750 vs
X-sens., B_2	740	722 m	724 w
X-sens., A_1	660	660 w	659 m
X-sens., A_1	480	486 vw	484 vw
ϕ (CC), B_1	435	438 s	437 s
X-sens., B_2	427	-	-

^a [49]'den alınmıştır.

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

Ligand danon molekülü kullanılarak hazırlanan Ni(danon)M(CN)₄.2(1,2-diklorobenzen) (M = Cd veya Hg) T_d-tipi klatratların infrared spektrumlarındaki 1,2-diklorobenzen moleküllerinin titreşim dalga sayıları ile 1,2-diklorobenzen molekülünün serbest haldeki titreşim dalga sayıları çizelge 6,4'te verilmiştir. Bu molekülün infrared aktif en şiddetli bandları B₁ simetrlili γ (CH) düzlem dışı C - H açılı bükülme titreşimi ve B₂ simetrlili X-sensitive C1 titreşimidir [47]. Bu titreşimler serbest 1,2-diklorobenzen molekülünün infrared spektrumunda sırasıyla 748 cm⁻¹ ve 740 cm⁻¹'de gözlenmektedir. Hazırladığımız klatratların infrared spektrumunda ise bu moleküle ait γ (CH) düzlem dışı C - H açılı bükülme titreşimi 2 cm⁻¹ yüksek frekansa, X-sensitive titreşimi ise (16 - 18) cm⁻¹ düşük frekansa kaymıştır. Benzen molekülü için açıklandığı gibi bu kaymalara 1,2-diklorobenzen molekülünün π elektronlarının konak örgüdeki danon molekülünün hidrojen atomları ile yaptıkları zayıf hidrojen bağı sebep olmuştur.

Çizelge 6.5. Ni-M-G (M=Cd, Hg ve G=1,4-diklorobenzen) klatratlarındaki 1,4-diklorobenzenin titreşim dalga sayıları (cm⁻¹).

İşaretleme ^a	1,4-diklorobenzen ^a	Ni-Cd-G, G = 1,4-diklorobenzen	Ni-Hg-G, G = 1,4-diklorobenzen
ν (CH), B _{2u}	3087	-	-
ν (CH), B _{1u}	3078	-	-
ν (CC), B _{1u}	1477	1463 s	1463 vs
ν (CC), B _{2u}	1394	1377 w	1377 s
α (CCC), B _{2u}	1220	1225 vw	1225 vw
β (CH), B _{2u}	1107	1096 vw	1098 vw
X-sens., B _{1u}	1090	1088 w	1089 m
β (CH), B _{1u}	1015	1013 w	1012 w
γ (CH), A _u	951	964 w	965 w
γ (CH), B _{3g}	934	931 w	930 w
γ (CH), B _{3u}	819	823 w	821 w
X-sens., B _{1u}	550	548 vw	547 w
ϕ (CC), B _{3u}	485	487 vw	487 w
ϕ (CC), A _u	405	-	-

^a[49]'den alınmıştır. ν = çok, s = kuvvetli, m = orta, w = zayıf, sh = omuz, br = geniş

Ligand danon molekülü kullanılarak hazırlanan Ni(danon)M(CN)₄.2(1,4-diklorobenzen) (M = Cd veya Hg) T_d-tipi klatratların infrared spektrumlarındaki 1,4-diklorobenzen moleküllerinin titreşim dalga sayıları ile 1,4-diklorobenzen molekülünün serbest haldeki

titreşim dalga sayıları çizelge 6,5'te verilmiştir. Bu molekülün B_{3u} simetri türündeki $\gamma(\text{CH})$ düzlem dışı C – H açılı bükülme titreşimi ise 819 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. Bu titreşim bandının elde edilen klatratlarda $2 \text{ cm}^{-1} - 4 \text{ cm}^{-1}$ yüksek frekansa kaydığı gözlenmiştir. Bu kaymalar da yukarıdaki konuk molekül tartışmalarında açıklandığı gibi 1,4-diklorobenzen molekülünün π elektronlarının konak örgüdeki danon molekülünün hidrojen atomlarıyla yaptıkları zayıf hidrojen bağından dolayıdır [47].

7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapılan bu çalışmada Ni(1,9-diaminononan)M(CN)₄.2G (M = Cd, Hg; G = benzen, 1,2-diklorobenzen, 1,4-diklorobenzen) klatratları ilk kez kimyasal yollardan elde edilerek (4000 – 400) cm⁻¹ infrared spektroskopik bölgesinde incelendi. Klatratların infrared spektrumları incelendiğinde çok benzer oldukları görülmüştür. Bu benzerlikler klatratların benzer yapısal özelliklere sahip olduklarını göstermektedir. Bu ise ligand molekül danon, M(CN)₄ (M = Cd veya Hg) 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 danon, M(CN)₄ (M = Cd veya Hg) grupları ve konuk moleküller (benzen, 1,2- ve 1,4-diklorobenzen) için ayrı ayrı yapılmıştır.

Hazırlanan klatratların infrared spektrumlarındaki danon molekülüne ait bandlarda, CCl₄ içerisindeki danon molekülünün bandlarına göre yüksek yada düşük frekans bölgesine kaymalar gözlenmiştir. Gözlenen kaymalar daha önce diamin ligandlı moleküller ile çalışılan Hofmann-T_d-tipi klatratlarda gözlenen kaymalar ile uyum içindedir. Bu kaymalar danon ligand moleküllerinin azot (N) uçlarından M (Ni) metallerine bağlanmasıyla oluşan indüktif etki sonucunda N – H bağının kuvvet sabitinin azalmasından kaynaklanmaktadır. Bunun dışında klatratlardaki bu kaymalara ligand molekülü ile konuk moleküller arasındaki zayıf hidrojen bağının da sebep olması beklenir.

M(CN)₄ (M = Cd veya Hg) iyonuna ait bandların işaretlenmesinde Jones'un çalışması temel alınmıştır. Katı fazda K₂Cd(CN)₄ ve K₂Hg(CN)₄ tuzlarının titreşimsel verileri kullanılmıştır. Hazırlanan klatratların M(CN)₄⁻² (M = Cd veya Hg) anyonlarına ait ν₅(CN) asimetrik gerilme titreşim bandları serbest haldeki Cd(CN)₄⁻² ve Hg(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 dolaydır ve bize anyonların N-donör atomlarından Ni(danon)⁺² katyonlarının metaline bağlandığını göstermektedir. Çünkü CN⁻ iyonunun Ni metaline azot ucundan, M (M = Cd veya Hg) metaline ise karbon ucundan bağlanması C≡N bağının titreşim frekansında artışa neden olur. Bununla birlikte Ni – N ve C – M (M = Cd veya Hg) bağ gerilmeleri arasındaki çiftlenimin de frekans artmasına neden olması beklenmektedir. Ayrıca M(CN)₄⁻² (M = Cd veya Hg) anyonlarının (400 – 200) cm⁻¹ arasındaki ν(MC) gerilme ve δ(NCM) bükülme titreşimlerinin birleşimi olan ν₆ ve ν₇ titreşimlerinin de serbest hale göre benzer nedenlerden dolayı yüksek frekansa kayması beklenir.

Elde edilen klatratların konak yapısında bulunan $\text{Cd}(\text{CN})_4^{-2}$ ve $\text{Hg}(\text{CN})_4^{-2}$ anyonları $\text{Ni}(\text{danon})^{+2}$ katyonları ile üç boyutlu polimerik bir yapıyı oluşturmaktadır. Oluşan bu yapıda Cd ve Hg atomları siyanür anyonlarının dört karbon atomu ile tetrahedral düzende çevrilmiştir. Ni atomları ise siyanür anyonlarının dört azot atomu ve trans konumdaki ligand danon molekülünün iki azot atomu ile oktahedral düzende çevrilmiştir. Ligand danon molekülü Ni metal atomuna direk olarak, 4 CN grubu ise her biri diğerine karşılıklı olarak bağlanmıştır. $\text{M}(\text{CN})_4$ (M = Cd veya Hg) grupları $\text{Ni}(\text{danon})$ 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- ve 1,4-diklorobenzen) ise bu boşluklarda bulunmaktadır.

Klatratların spektrumları incelendiğinde konuk moleküllerin klatrat oluştuktan sonraki bir çok 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 danon molekülünün hidrojen atomları arasındaki zayıf hidrojen bağından kaynaklandıkları söylenebilir. Konuk moleküllerde gözlenen bu kaymalar da diğer benzer çalışmalarla uyum içindedir. Ayrıca yapılan elementel analiz sonuçlarından da, meydana gelen boşlukların (α ve β tipi) iki tane konuk molekülünü alabilecek büyüklükte oldukları belirlenmiştir.

Yapılan bu çalışmada spektral veriler yeni hazırlanan bu $\text{Ni}(\text{danon})\text{M}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{G}$ (M = Cd, Hg; G = benzen, 1,2- ve 1,4-diklorobenzen) klatratlarının kafes yapıda olduğunu ve yapısal olarak $\text{M}(\text{L})\text{M}'(\text{CN})_4 \cdot n\text{G}$ (M' = Cd, Hg veya Zn) genel formülü ile temsil edilen Hofmann- T_4 -tipi klatratlara benzediğini ortaya koymaktadır.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- [1] Atkins, P.W., 1985, *Quanta*, Oxford University Clarendon Press, Oxford.
- [2] 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.
- [3] Atwood, J.L., Davies, J.E.D., Mac Nicol, D.D., 1984, *Inclusion compounds physical properties and applications*, Vol.3, Academic Press, New York.
- [4] Aytekin, M.T., 1999, Hofmann-danon-tipi klatratların infrared spektroskopik bölgesinde incelenmesi, $M(1,9\text{-diaminononan})Ni(CN)_4 \cdot G$ ($M = Ni$ veya Cd , $G =$ naftalin, benzen, antrasen, fenantren), Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi.
- [5] Banwell, C.N., 1983, *Fundamentals of molecular spectroscopy*, McGraw Hill, London.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] Bransden, B. H., Joachain, C.J., 1983, *Physics of atoms and molecules*, Longman, London.
- [9] Chang, R., 1971, *Basic principles of spectroscopy*, McGraw Hill, New York.
- [10] Colthup, N.B., Daly, L.H., Wiberley, S.E., 1964, *Introduction to infrared and Raman spectroscopy*, Academic Press, New York.
- [11] Cotton, F.A., 1970, *Chemical applications of group theory*, Wiley, London.
- [12] Davies, M., 1963, *Infrared spectroscopy and molecular structure*, Elsevier, London.
- [13] 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.
- [14] Erdik, E., 1993, *Organik kimyada spektroskopik yöntemler*, Gazi Büro Kitapevi, Ankara.
- [15] Gans, P., 1971, *Vibrating molecules*, Chapman and Hall, London.
- [16] Giorgini, M.G., Pelletti, M.R., Paliani, G., Cataliotti, R.S., 1983, Vibrational spectra and assignments of ethylene-diamine and its deuterated derivatives, *J. Raman Spectroscopy*, 14, 16 - 21.
- [17] Hagan, S.M., 1962, *Clathrate inclusion compounds*, Reinhold Pub. Corp., New York.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- [18] Hofmann, K.A., Küspert, F.Z., 1897, Verbindungen von kohlenwasserstoffen mit metal falzen, Z. Anorg. Chem., 15, 204.
- [19] Iwamoto, T., Shriver, D., 1972, Benzene clathrates with novel kind of metal complex host lattice, $\text{Cd(en)Cd(CN)}_4\text{C}_6\text{H}_6$ and $\text{Cd(en)Cd(CN)}_4\text{C}_6\text{H}_6$, Inorg. Chem., 11, 2570 - 2572.
- [20] Iwamoto, T., Kiyoki, M., Matsuura, N., 1975, Thermally stable cyclohexadienly radicals in benzene clathrates with metal complex host lattice, Chem. Lett., 847 - 851.
- [21] 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.
- [22] Iwamoto, T., Kiyoki, M., Ohtsu, Y., et al., 1978, The analogs of Hofmann type clathrate formed between diamine or diaminometal (II) tetracyanometallate (II) host and aromatic guest molecule, Bull. Chem. Soc. Jpn., 51, 488 - 491.
- [23] Iwamoto, T., 1981, Recent developments in the chemistry of Hofmann-type and the analogous clathrates, J. Mol. Struct., 75, 51 - 65.
- [24] Iwamoto, T., 1996, Past-present and future of the clathrate inclusion compounds built of cyanometallate host, J. Incl. Phenom., 24, 61 - 132.
- [25] Jones, L.H., 1961, Vibrational spectrum and structure of metal cyanide complexes in the solid state V. $\text{K}_2\text{Zn(CN)}_4$, $\text{K}_2\text{Hg(CN)}_4$ and $\text{K}_2\text{Cd(CN)}_4$, Spectrochim. Acta., 17, 188 - 200.
- [26] Kantarcı, Z., 1988, Infrared spectra of Hofmann- T_d -type host complexes: $\text{Cd(pyridine)}_2\text{Cd(CN)}_4$ and $\text{Cd(pyridine)}_2\text{Hg(CN)}_4$, Commun. Fac. Sci. Univ. Ankara, 37, 53 - 58.
- [27] Kantarcı, Z., Karacan, N. and Davarcıoğlu, B., 1994, Infrared spectroscopic studies on the Hofmann- T_d -type complexes: $\text{Mn(pyridine)}_2\text{Cd(CN)}_4$ and $\text{Cd(pyridine)}_2\text{Cd(CN)}_4$, J. Mol. Struct., 323, 53 - 58.
- [28] Kantarcı, Z., Bayrak, C. and Bayarı, S., 1997, An infrared and Raman spectroscopic study on the Hofmann- T_d -type complexes, J. Mol. Struct., 407, 155 - 163.
- [29] 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.
- [30] Kantarcı, Z., Bayrak, C. and Kasap, E., 1999, An infrared and Raman spectroscopic study of pn - T_d -type dl -Propylenediaminemetall (II) tetracyanometallate (II) benzene clathrates: $\text{Mn}(dl\text{-pn})\text{M}'(\text{CN})_4 \cdot n\text{C}_6\text{H}_6$ ($M=\text{Mn}$, $M'=\text{Zn}$, Cd or Hg ; $M=\text{Cd}$; $M'=\text{Cd}$ or Hg ; $1 \leq n \leq 15$), J. Incl. Phenom., 33, 285 - 294.
- [31] Kantarcı, Z., Bayrak, C., Kasap, E., 2001, An infrared spectroscopic study on the Hofmann and- en - T_d -type clathrates: $\text{Mn}(\text{NH}_3)_2\text{Zn(CN)}_4 \cdot 2\text{benzene}$ and $\text{Mn}(\text{ethylenediamine})\text{Zn(CN)}_4 \cdot 2\text{benzene}$ C_6H_6 , J. Incl. Phenom., 39, 103 - 108.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- [32] Kantarcı, Z., Davarcıoğlu, B., Bayrak, C., 2001, An infrared spectroscopic study Pyrazine- and 4,4'-bipyridyl- T_d -type clathrates: $Mn(\text{pyrazine})M(\text{CN})_4\text{benzene}$ ($M = \text{Cd}$ or Hg) and $Mn(4,4'\text{-bipyridyl})M(\text{CN})_4\text{benzene}$ ($M = \text{Zn}, \text{Cd}$ or Hg), *J. Incl. Phenom.*, 39, 115.
- [33] Kasap, E. and Kantarcı, Z., 1995, Vibrational spectroscopic studies on the Hofmann- T_d -type clathrates: $M(\text{NH}_3)_2M'(\text{CN})_42\text{C}_6\text{H}_6$ ($M = \text{Mn}$ or Cd and $M' = \text{Cd}$ or Hg), *J. Incl. Phenom.*, 20, 33 - 41.
- [34] Kasap, E. and Kantarcı, Z., 1995, Vibrational spectroscopic studies on the en- T_d -type benzene clathrates: $M(\text{ethylenediamine})M'(\text{CN})_42\text{C}_6\text{H}_6$ ($M = \text{Mn}$ or Cd , $M' = \text{Cd}$ or Hg), *J. Incl. Phenom.*, 23, 1 - 9.
- [35] Kasap, E. and Kantarcı, Z., 1997, Vibrational spectroscopic studies on the T_d -type clathrates: $M(\text{trimethylenediamine})M'(\text{CN})_42\text{C}_6\text{H}_6$ ($M = \text{Mn}$ or Cd , $M' = \text{Cd}$ or Hg), *J. Incl. Phenom.*, 28, 117 - 124.
- [36] Kuroda, L., 1973, Metal ammine cyanide aromatic clathrates XV. new type clathrates, new type clathrate compound, crystal structure of $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Hg}(\text{CN})_4.2\text{C}_6\text{H}_6$, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 9, 13 - 17.
- [37] Nakamoto, K., 1970, IR spectra of inorganic and coordination compounds, Wiley, London.
- [38] Nakamoto, K., 1986, Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds, Wiley, New York.
- [39] 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.
- [40] Perkins, W.D., 1986, Fourier transform infrared spectroscopy, *J. Chem. Education*, 63(1), 5 - 9.
- [41] Powell, H.M., Rayner, J.H., 1949, Clathrate compound formed by benzene with an ammonia-nickel cyanide complex, *Nature*, 163, 566.
- [42] Purcell, K.F., 1967, An investigation into the source of $\text{C}\equiv\text{N}$ vibrational frequency shifts, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 247-250.
- [43] Rao, C., 1963, Chemical application of infrared spectroscopy, Academic Press, New York.
- [44] 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.
- [45] Rayner, J.H., Powell, H.M., 1958, Crystal structure of the a hydrated nickel cyanide ammoniate, *J. Chem. Soc.*, S 34, 3412.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- [46] 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, SP04 - 302, 353 - 356.
- [47] 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.
- [48] 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.
- [49] Sertbakan, T.R., Sağlam, S., Kasap, E. and Kantarcı, Z., 1999, Infrared spectroscopic studies of the Hofmann-daon-type clathrates: $M(1,8$ -diaminooctane) $Ni(CN)_4 \cdot G$ ($M = Co$, Ni or Cd ; $G = 1,2$ -dichlorobenzene or 1,4-dichlorobenzene), *J. Mol. Struct.*, 482 - 483, 75 - 79.
- [50] Skoog, D.A., Holler, F.J. and Nieman, T.A., 1998, Enstrümental analizin ilkeleri, (Çev. E. Kılıç, F. Köseoğlu, H. Yılmaz), Bilim Yayıncılık, İstanbul, 846 s.
- [51] 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: $M(H_2N(CH_2)_9NH_2)Ni(CN)_4 \cdot G$ ($M = Cd$ or Ni ; $G =$ benzene, naphthalene, anthracene or phenanthrene), *J. Incl. Phenom.*, 39, 169 - 174.
- [52] Turrell, G., 1972, Infrared and Raman spectra of crystals, Academic Press, New York.
- [53] Whiffen, D.H., 1971, Spectroscopy, Longman, London.
- [54] 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.
- [55] Woodward, L.A., 1972, Introduction to the theory of molecular vibration and vibrational spectroscopy, Oxford.
- [56] 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.
- [57] 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.
- [58] Zengin, T., 2000, Bazı Hofmann ve T_d -tipi klatratların infrared ve Raman spektroskopileri ile incelenmesi, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi.