

**KONAK-KONUK BİLEŞİKLERİNİN  
SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLERLE  
İNCELENMESİ**

**AYŞE ŐENTÖRK**

**Yüksek Lisans Tezi  
Fizik Anabilim Dalı  
Ağustos2005**

**INVESTIGATION OF  
HOST-GUEST COMPOUNDS  
BY SPECTROSCOPIC METHODS**

**AYŞE ŞENTÜRK**

**Ph. D. Thesis  
Physics Department**

**August 2005**

**KONAK-KONUK BİLEŞİKLERİNİN SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLERLE  
İNCELENMESİ**

AYŞE ŐENTÖRK

Osmangazi Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca  
Fizik Anabilim Dalında  
**YÖKSEK LİSANS TEZİ**  
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman : Yrd. Doç. Dr. S. Güneş Kürkçüoğlu

Ağustos 2005

Ayşe ŞENTÜRK' in YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “  
Konak-Konuk Bileşiklerinin Spektroskopik Yöntemlerle İncelenmesi” başlıklı bu  
çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul  
edilmiştir.

Üye : Yrd. Doç Dr. Güneş S. KÜRKÇÜOĞLU

Üye : Prof. M.Selami KILIÇKAYA

Üye : Yr. Doç Dr. Tefik ÜNALDI

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

Prof. Dr. Abdurrahman KARAMANCIOĞLU

Enstitü Müdürü

## ÖZET

Konak-konuk bileşikleri, konak ve konuktan oluşan iki bileşenli moleküler sistemlerdir. Bu sistemler iki ilginç özellik gösterirler. Bunlardan birincisi: Konak bileşik konuk moleküllerin yerleşebileceği açık bir yapıya sahip olmalıdır. Boyut uyumu gerekliliğinden dolayı konuklar boyut seçiciliği gösterirler ve bundan dolayı moleküler elek olarak davranma yeteneğine sahiptirler. Diğer ilginç özellik ise iki bileşen arasındaki etkileşimin hidrogen bağı, iyon-dipol, dipol-dipol ve Van der Waals kuvvetleri gibi kovalent olmayan kuvvetlerden ibaret olmasıdır. Konuk moleküllerin iki bileşen arasında hiç bağ oluşmadan konak yapısı içinde basit bir şekilde hapsedilmiş olduğu düşünülür.

Moleküler yapıların birleşmesiyle daha büyük moleküller elde edilir; örneğin alüminosilikat farklı bir şekilde oluşan iç yüzeyleriyle konak yapıyı oluşturmak için farklı şekillerde düzenlenebilir.

Zeolitler alkali ve toprak alkali metallerin sulu alüminosilikatları olarak tanımlanabilir.

Zeolit ve organik türdeki konak moleküllerin yapılarının oldukça uyumlu oldukları gözlenmektedir. Buna rağmen zeolitlerin iç fazlarının konak moleküller içeren bileşiklerinkinden farklı oldukları kabul edilmektedir. Zeolit konak inorganik bir bileşiktir. Organik konuk moleküller katı, çözelti ve gaz fazlarında bulunurlarken zeolitler son derece katıdır. Polimerik zeolitler oyuklara benzer sınırsız bir boşluklar dizilimi olarak göz önüne alınabilirken organik bir konak molekül ayrı bir iç boşluk sağlar.

Spektroskopik yöntemler zeolitlerin ve onların iç yüzeyinde adsorblanan moleküllerin belirlenmesinde önemli katkılarda bulunmuştur. Bu çalışmada konak-konuk etkileşimleri vurgulanarak zeolitlerin spektroskopik yöntemlerle incelenmesi araştırılmıştır.

## SUMMARY

Host-guest compounds are two component molecular systems consisting of host and guest. These systems possess two interesting properties. First, host compound should have an open structure to accommodate guest molecules. Since dimensional conformity is needed, guests show dimensional selectivity and therefore they have the molecular sieving property. Second, the interaction between the two components consists of non-covalent forces such as hydrogen bond, ion-dipole, dipole-dipole and Van der Waals forces. It is considered that guest molecules are simply confined to the host structure without any bonding between the two components.

Fusion of molecular building blocks leads to larger molecular materials; for example, the aluminosilicate unit can be arranged in various ways in order to form host structure with differently structured inner surfaces.

Zeolites are defined as diluted aluminosilicates of alkaline and alkaline earth metals.

It has been observed that there is a good deal of conformity between zeolite and organic guest molecule structures. However, it is admitted that the inner phases of zeolites are different from those of guest molecule containing compounds. The zeolite host is an inorganic compound. Zeolites are exclusively solids, while organic host compounds can exist in the solid, solution or gaseous phases. One organic host provides one discrete interior cavity, while the polymeric zeolites might be regarded as an infinite sequence of voids similar to cavitands.

Spectroscopy has contributed significantly to the characterization of zeolites and the molecules adsorbed on their internal surface. In this study spectroscopic studies of zeolites, with particular emphasis on host-guest interactions, will be reviewed.

## TEŞEKKÜR

Bu alıőmanın gerekleőmesinde gstermiő olduğu yakın ilgi ve yardımlarından dolayı hocam Sayın Yrd. Do. Dr. S. Gneő KÜRKCÜOĞLU'na teşekkür ederim.

alıőmam süresince yardımını esirgemeyen hocam Yrd. Do. Dr. Tefik ÜNALDI' ya teşekkür ederim.

Maddi ve manevi tüm desteklerinden dolayı da eőim ve aileme sonsuz teşekkür ederim.

# İÇİNDEKİLER

## Sayfa

ÖZET.....	i
SUMMARY.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xiii

## **1. GİRİŞ .....1**

## **2. SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLER .....6**

2.1. Infrared ve Raman Spektroskopik Çalışmalar.....	6
2.2. Konak-Konuk Bileşikleri .....	8
2.2.1. Hofmann Tipi Konak- Konuk Bileşikler.....	9
2.2.2. Hofmann Tipine Benzer Konak-Konuk Bileşikleri.....	12
2.3. Konak-Konuk Bileşiklerinin Oluşumu .....	13
2.4. Konuk Molekülün Toplam Durumu ve Yapısı .....	14
2.5. Konuk Molekülün Dönme ve Öteleme hareketleri .....	15
2.6. Konak Örgü-Konuk Molekül Etkileşmeleri .....	16
2.7. İnterşelatlar.....	17
2.7.1. Grafit İnterşelatları .....	17
2.8. İki atomlu Konuk Moleküller.....	19
2.9. Üç atomlu Monuk Moleküller .....	21
2.10. Metan Konuk Molekülü .....	22
2.11. Fark Spektrumları.....	23
2.12. İnelastik Nötron Saçılması Çalışmaları .....	26
2.12.1. Klatratlar ve İnterşelatlar .....	26



## İÇİNDEKİLER (Devam)

### Sayfa

2.13. Zeolitler .....	29
2.13.1. Tarihçesi.....	29
2.13.2. Zeolitlerin Kimyasal Bileşimleri ve Kristal yapıları .....	30
2.13.3. Zeolitlerin Katyon seçiciliği .....	32
2.13.4. Doğal Zeolitlerin İyon Değişiminin Kullanım Alanları .....	32
2.13.5. Zeolit Konak-Konuk Bileşikler .....	33
2.14. Elektron Spin Rezonans Çalışmaları.....	35
2.15. Mössbauer ve Fotoelektron Spektroskopik Çalışmaları.....	37
2.15.1. Grafit İnterşelatları .....	37
2.15.2. FeOCL İnterşelatları.....	38
2.15.3. Diğer Konak-Konuk Bileşikler.....	38
2.16. Yüksek Çözünürlüklü Katıhal NMR Çalışmaları.....	40
2.16.1. Zeolit Konak-Konuk Bileşikleri.....	40
2.16.2. Quinol Konak-Konuk Bileşikleri.....	42
2.16.3. Diğer Konak-Konuk Bileşikler .....	43
2.17. Kil Mineralleri .....	43
2.17.1. Tanımlar.....	43
2.17.2. Kil Minerallerinin Oluşumu ve Sınıflandırılması.....	44
2.17.3. Kil Minerallerinin Yapısı.....	47
<b>3. ZEOLİTLERDE KONAK-KONUK ETKİLEŞMELERİ.....</b>	<b>50</b>
3.1. Zeolitlerin Konak-Konuk Yapısı.....	52
3.2. Zeolitlere Katyonların Katılması.....	55
3.3. Küçük Moleküllerde Konak-Konuk Etkileşmesi.....	58
3.3.1. Yüzey-alan-indüklemeli spektrumlar.....	58
3.3.2. Homonükleer iki atomluların ana bantları.....	60
3.3.3. Dış hareketlerle ilgili yan bantlar ve özel yapılar.....	72
3.3.4. Diğer küçük moleküller.....	74

## İÇİNDEKİLER (Devam)

### Sayfa

3.4. Orta-boyutlu Bileşiklerin ve Karışımların Konak-Konuk Etkileşmesi.....	78
3.4.1. Aromatik bileşikler.....	79
3.4.2. Yığınlar.....	90
3.5. Zeolit Kafesleri Tarafından Sınırlanan Konak-Konuk Etkileşmesi.....	93
3.5.1. Zeolit kafeslerinde inorganik bileşiklerin hapsedilmesi.....	94
3.5.2. Metal karbonil yığınlar.....	95
3.5.3. Metal yığınlar.....	102
3.5.4. Metal iyon yığınları.....	106
3.5.5. Metal şelat kompleksleri.....	108
3.5.6. Yarıiletken yığınlar.....	110
<b>4. TARTIŞMA VE SONUÇ.....</b>	<b>112</b>
<b>5. KAYNAKLAR.....</b>	<b>115</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa

1.1.	Silikat konak tabakanın (a) üstten ve (b) yandan görünüşü.....	3
1.2.	Silikat tabakaya bağlı olan $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ Keggin katyonunun üstten görünüşü.....	4
2.1.	$\beta$ -quinol HCl konak-konuk bileşiği için Infrared (HCBD mull) ve Raman (katı) spektrumları.....	7
2.2.	Hidrokinon Molekülünün Yapısı.....	9
2.3	$M(NH_3)_2M'(CN)_4 \cdot 2C_6H_6$ Hofmann tipi benzen konak- konuk bileşiğinin yapısal şekli.....	10
2.4	Ni-Ni-Bz konak-konuk bileşiğinin kristal yapısı.....	11
2.5	Hofmann tipine benzer konak-konuk bileşiklerinin yapı modelleri.....	13
2.6	(a) $\beta$ -quinol HCl konak-konuk bileşiklerinin (b) $\alpha$ -quinolün KBr disklerinin Infrared spektrumları.....	14
2.7	Çeşitli $\beta$ -quinol konak-konuk bileşiğinin uzak-Infrared spektrumları.....	16
2.8	Grafitin brom interşelatının rezonans Raman spektrumu.....	18
2.9	NaA ve NaCaA zeolitlerindeki iki atomlu konuk moleküllerin Infrared spektrumları.....	21
2.10	NaA zeolitte adsorplanan $CH_4$ 'ün İnfrared spektrumları.....	22
2.11	(a) $\beta$ -quinol/KBr diskinin (b) $\beta$ -quinol/ $CH_3OH$ /HCBD mull/CsI tabakalarının İnfrared spektrumları (c) Genişletilmiş fark spektrumu.....	24
2.12	(a) $\beta$ -quinol/KBr diskinin (b) $\beta$ -quinol/ $SO_2$ /KBr diskinin İnfrared spektrumları (c) Genişletilmiş fark spektrumu.....	25
2.13	(a) Dianin bileşiği / KBr diskinin (b) Formik asit konak-konuk bileşiğinin /KBr diskinin İnfrared spektrumları.....	26
2.14	Üstte: (a) $\beta$ -quinol/ $D_2S$ konak-konuk bileşiğinin (b) boş $\beta$ -quinol konak örgüsünün 80 K'de uzak-infrared spektrumları. Altta: (a) boş $\beta$ -quinol konak örgüsünün (b) $\beta$ -quinol/ $D_2S$ konak-konuk bileşiğinin 20 K'de nötron saçılması spektrumları.....	27
2.15	18-Crown-6/KSCN kompleksinin spektrumları. (a) nötron spektrumu (b) Raman spektrumu ve (c) infrared spektrumu.....	28
2.16	Tetrahedral Yapı.....	30

## ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

2.17	Zeolit X ve A'nın gösterimi .....	31
2.18	$\beta$ -quinolün (altta), HCl klatratın (ortada) ve gaz HCl'nin (üstte) fotoelektron spektrumları.....	39
2.19	(a) 80 K'de (15-Crown-5) <sub>2</sub> (SnCl <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (b) 78 K'de (15-Crown-5) <sub>2</sub> Sn(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 'nin <sup>119</sup> Sn Mössbauer spektrumları .....	40
2.20	Metanolün H-ZSM-5 zeoliti ile reaksiyonundan sonra karbonlu çökeltinin <sup>13</sup> C NMR spektrumu.....	41
2.21	$\beta$ -quinol konak-konuk bileşiklerinin <sup>13</sup> C NMR spektrumları. * Yan bantların dönmesi. <sup>†</sup> C <sub>2</sub> ve C <sub>3</sub> çizgilerinin kısmen bastırılmasıyla elde edilen alt spektrumda <sup>13</sup> CN'e bağlanan özellikler.....	42
2.22	Ralph E. Grimm'e Göre Killerin Sınıflandırılması .....	46
2.23	(a)Tekli Oktahedral Birim.....	47
2.24	Oktahedral Birimlerin Tabaka Yapısı.....	47
2.25	Tekli Silika Tetrahedron.....	49
2.26	Hegzagonal Yapıda Düzenlenen Silika Tetrahedronların Tabaka Yapısı.....	49
2.27	Kil Minerallerinin Çift Zincir Silika Tetrahedronlarının Amfibol Yapı Tipinde Perspektif Görünüşü.....	49
2.28	Tetrahedronların Taban Üzerine İzdüşümü.....	49
3.1	Mordenit sentezi esnasında çeşitli aşamalarda alınan Raman spektrumu .....	54
3.2	TPA <sup>+</sup> nın Raman spektrumları. ....	56
3.3	(a,b) NaM, (c) NaZSM-5, (d,e) NaA, (f) NaX ve (g,h) NaY üzerinde 77 K'de adsorblanan dihidrojenin IR spektrumları .....	62
3.4	(a) döteryumun (b) farklı yüklemelerdeki azotun ve (c) oksijenin zeolit NAY üzerindeki yüzey-alan- yer değiştirme spektrumları .....	65
3.5	Katyonik bölgelerin elektrik alanları .....	67
3.6	(a) de katyonize edilmiş zeolitler ZSM-5'te ((i)-(iii)) ve mordenitte ((iv)-(vi)) ve(b) Y'de ((i) %75, (ii) %89.5 değişim derecesi) 77 K'de adsorplanan dihidrojenin IR spektrumları .....	70
3.7	H-mordenit üzerinde diazotun düşük-sıcaklık adsorpsiyonu. ....	71
3.8	77 K'de LiX (-), KX (---) ve CsX (-.-) zeolitlerinde adsorplanan hidrojenin IR spektrumları. ....	73

## ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

- 3.9 (a)(i) Zeolit NaY'deki dihidrojenin bir ana bandının temel bölgedeki yarılması, (ii) zeolit arkaplanı, (b) zeolitlerdeki üstton bölgesi için aynısı .....74
- 3.10 (a) Li- ve Na- değişimli ZSM-5 zeolitlerinde ve silikalitte adsorplanan metanın IR spektrumları. (b) Frekans kayması  $\Delta\nu_1$  ve Li ( ), Na ( ), K ( ), H(O), Rb ( ) ve Cs ( ) ZSM-5 numunelerinde adsorplanan CH<sub>4</sub> miktarı arasındaki ilişki .....77
- 3.11 (a) Toprak alkali değişimli mordenitlerde adsorplanan 30 torr metanın IR spektrumları.....78
- 3.12 Zeolit NaY'nin yüksek ayrıntıda benzen moleküllerinin yığılmasının yanı sıra, Na(SII) iyonları önündeki benzen(1)'i ve 12R penceresindeki benzen(2)'yi gösteren kesiti .....79
- 3.13 (a) sıvı benzenin ve (b) süperkafes başına molekül olarak: (i) 0.5, (ii) 1.2, (iii) 2.3, (iv) 3.0 (yani konum saturasyonu) değerinde artan yüklerde zeolit Cs<sub>57</sub> NaX içine yerleştirilen benzenin IR spektrumları. ....82
- 3.14 Zeolit NaY'de (a) 12R pencere bölgeleri ve (b) katyon bölgeleri üzerinde adsorplanan benzenin oda sıcaklığında bölgeye-özel izotermi. (c) süperkafes başına molekül olarak ifade edilen toplam adsorplanan miktarı .....83
- 3.15 (a) (i) Na beta ve (iv) Cs betanın ve Na beta ((ii),(iii)) ve Cs beta ((v), (vi)) üzerinde adsorplanan benzen ve etil benzenin ve (ii) birim hücre başına 6.6 benzen molekülü, (iii) birim hücre başına 4.1 etil benzen molekülü, (v) birim hücre başına 6.9 benzen molekülü ve (v) birim hücre başına 3.9 etil benzen molekülü yükleme ile IR spetrumları. (b) sıvı etil benzenin (v) ve Na beta üzerinde birim hücre başına (i) 0.4, (ii) 0.86, (iii) 1.2 ve (iv) 2.2 molekülle adsorplanan etil benzenin ((i)-(iv)) C – H düzlem dışı deformasyon bölgesi.....85
- 3.16 Süperkafes başına benzen molekülü sayısı ile C–H düzlem dışı deformasyon bantları olan (a) (i)  $\nu_5+\nu_{17}$  ve (ii)  $\nu_{10}+\nu_{17}$ 'nin dalga sayısının değişimi ve (b) (i)  $\nu_{10}+\nu_{17}$  ve (ii)  $\nu_5+\nu_{17}$ 'nin bağıl adsorplamasının değişimi .....87
- 3.17 (a) EMT ve (b) fojasitin kafes topolojisi .....88

## ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

- 3.18 (a) Benzen ile doyumdan sonra (i) 773 K, (ii) 823 K, (iii) 873 K, (iv) 923 K, (v) 973 K, (vi) 1023 K ve (vii) 1073 K’de ön muamele gören HEMT’nin OH bölgesi. (b) birim hücre başına (i) 1.20, (ii) 2.32, (iii) 3.60, (iv) 4.80, (v) 6.32, (vi) 7.64, (vii) 9.72 ve (viii) 12.44 molekül ile benzen yüklemesinden sonra HEMT’nin C –H düzlem dışı deformasyon bantlarının değişimleri ve (ix) doyumdan sonra .....89
- 3.19 p-ksilenin HZSM-5 içine önceden adsorplanan benzen ile iki-bileşenli difüzyonunun spektrumları .....90
- 3.20 (a) suyun  $10^{-3}$  mbar’da HZSM-5’te dengelenmesi esnasında IR spektrumları. (b) ve (c) sırasıyla HZSM-5 ve alkali metal ZSM-5 içinde su etkileşmesinin şematik yapıları. ....92
- 3.21 Farklı tiplerdeki şekil seçiciliğinin üç örneği: (a) tepken seçiciliği, (b) ürün seçiciliği ve (c) sınırlanmış geçiş durumu seçiciliği .....93
- 3.22 (a) Sodalitte hapsedilmiş  $MnO_4^-$  ‘nin  $^1A_1 \rightarrow ^1T_2$  elektronik geçişinin rezonans Raman spektrumu. (b) Sodalitin ölçeksiz bir resmi .....95
- 3.23 (a)  $[Mo(CO)_6]$ ’nın  $Na_{55}Y$  zeolitinde çok düşük kapsamda DRIFT spektrumu ve (b)  $[Mo(CO)_6]$ ’nın süperkafeste moleküler modelleme ile yerleşim .....96
- 3.24 (a)  $[Mo(CO)_6]$ ’nın  $Y^*$  ve  $Na_{55}Y$  zeolitlerinde yüksek kapsamda Raman spektrumları ve (b)  $[Mo(CO)_6]$ ’nın  $Na_{55}Y$  süperkafesinde moleküler modelleme ile yerleşimi .....97
- 3.25 Zeolit  $NaY$ ’de (a)  $[Ir(acac)(CO)_2]$  öncüsü, (b)  $[Ir(CO)_{12}]$ , (c) kenar-köprülü ligandlarla  $[Ir_6(CO)_{16}]$  izomeri ve (d) kenar- ve yüzey-köprülü ligandlarla izomerlerin bir karışımının IR spektrumları .....101
- 3.26 di- ve tri- karbonil katyonlarının ve  $[Fe(CO)_2(Cp)]_2$  dimerinin oluşumu altında öncü  $[Fe(Me)(CO)_2(Cp)]$ ’nin protonlanmış  $Y$  zeoliti ile etkileşmesinin IR spektrumları.....103
- 3.27 %10 Pt/ $NaX$  zeolitte adsorplanan  $CO$ ’nun  $C \equiv O + Pt - C$  bileşim bölgelerinde IR spektrumları (b) 470 K’de 20 dak boşaltımdan sonra, (c) ardından 620 K’de 20 dk. boşaltımdan sonra ve (d) arka plan spektrumu.....105
- 3.28 Bir  $Na_5^{4+}$  kümesinin zeolit X’in sodalit boşluğunda tek-kristal x-ışını kırınımından açığa çıkan yerleşimi.....106

## ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

- 3.29 Fojasitin süperkafesinde zeolit içi fitalosiyanın kompleks yerleşimi.....108
- 3.30 (a)serbest fitalosiyanın bazı (H<sub>2</sub>Pc)'nin, (b) çıkarılmış CoPcEMT'nin ve  
(c) serbest kobalt fitalosiyanınin (CoPc) IR spektrumlarının derlenmesi .....109
- 3.31 (a) Zeolit Y'de hapsedilmiş [Cd<sub>2</sub>(Cd<sub>4</sub>S<sub>4</sub>)]<sup>4+</sup> kümelerinin MOCVD sentezinde  
çeşitli safhaların IR spektrumları .....111

## ÇİZELGELER DİZİNİ

2.1	Hofmann-tipi konakların c-boyutu veya yapısal boşluğu (Å).....	11
2.2	Doğal zeolitlerin başlıca fiziksel özellikleri.....	33



## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

M	: Metal
L	: Ligand
G	: Konuk molekül
IR	: Infrared
FT-IR	: Fourier Transform Infrared
DRIFTS	: Fourier-dönüşümü spektroskopisiyle dağılık-yansıtılmış IR
INS	: İnelastik nötron saçılması
PES	: Fotoelektron spektroskopisi
XRD	: X- Ray Diffraction
UV	: Görünür bölge
MRI	: Manyetik rezonans görüntüleme
HF	: Yüksek-frekans
MF	: Orta frekans
LF	: Düşük-frekans
B bölgeleri	: Brønsted asit bölgeleri
L bölgeleri	: Lewis bölgeleri
MOCVD	: Metal-organik kimyasal buhar çökeltmesi
TMA	: Tetrametilamonyum hidroksit
TEA	: Tetraetilamonyum hidroksit
TPA	: Tetrapropilamonyum hidroksit
SAPO-37	: Sentetik zeolit
SI	: Hekzagonal prizma
SI'	: Sodalit kafesi
SII	: Geniş kafes
Å	: Angstrom
°C	: Derece celsius
K	: Kelvin
Pm	: Picometre

Nm	: Nanometre
Mbar	: Mili bar
$\mu$	: Elektrik dipol momenti
N	: Titreşim frekansı
$\Delta\nu$	: Frekans kayması
U	: Enerji
n	: Değerlik
$D_{\infty h}$	: Nokta grubu
$\alpha$	: Kutuplanabilirlik
V	: Antimony
en	: Etilendiamin
pn	: Propilendiamin
mea	: Monoetanoldiamin
tn	: Trimetilendiamin
py	: Piridin
Me	: Metil
pm	: Pirimidin

# 1.GİRİŞ

Killer doğal olarak tabiatta bulunur. Adsorplayıcı ve katalitik özellikleri vardır. Katalitik ilgi konusu olan en önemli killer, sepiyolit ve montmorillonit olarak bilinir (Akyüz, vd., 2003).Sepiyolit bir hidratlı magnezyum silikattır. Lif eksenine paralel olan talk-benzeri zincirlerden oluşan lifli bir yapıya sahiptir. Lif yönünde (c-ekseni) meydana gelen blokların ve tünellerin değiştirilmesiyle yapısal olarak oluşturulur. Sepiyolitte silika tabakada bahsedilen yapı tünellerinin oluşmasına sebep olan süreksizlikler olmasına rağmen, her yapı bloğu, talk gibi diğer 2:1 oranındaki silikatlarda meydana gelen benzer şekilde, merkezi bir magnezya tabakasını çevreleyen iki tetrahedral silika tabakadan oluşmaktadır (Brauner, et al., 1956; Serratos, et al., 1979). Montmorillonit silikat mineralinin genişleyen bir tabakasıdır; birbiri üzerine yığılmış alüminosilikat tabakalardan oluşur. Kafeste iyonların eş yapısal yer değiştirmesi nedeniyle, her tabaka küçük bir net negatif yüke sahiptir. Değiştirilebilir katyonlar olarak bilinen tabakalar arası hidratlı katyonlar ile bu yük dengelenir. Klatratlama tipinde konak-konuk bileşikler meydana getirmek üzere, montmorillonitin tabakalar arası boşluğunda çeşitli tipte bileşikler barındırabildiği iyi bilinmektedir (Akyüz, vd., 2003; Theng, et al., 1974; Breen, 1991; Akyüz, vd, 1993; Davies, et al., 2002).

Tabakalı inorganik katılara organik bileşiklerin dahil edilmesi hem temel hem de pratik bakış açılarından büyük ilgi çekmiştir. Konak-konuk ve konuk-konuk etkileşimleri ile kontrol edilen eşsiz mikro yapıları sahip dereceli inorganik-organik topluluklar, bu reaksiyonlarda oluşmuştur(Akyüz, vd., 2003; Santen, et al., 1995).

Klatratlama, uygun bir kristal yapı içine, katı konak yapıda yeniden büyük bir düzenleme yapmadan bir konuk molekülün ya da iyonun eklenmesi ile elde edilir (Capkova, et al., 2003). Klatratlama konak yapısının bileşik oluşum reaksiyonunda değişmeden kalan atomların kuvvetli bir kovalent ağına sahip olmasını ve yapıda boş yerlerin bulunmasını gerektirir. Bu boş yerler birbirine bağlı olmalıdır ve konuk türün konak yapı içine dağılmasına izin verecek uygun boyutta olmalıdır. Tabakalı kristal yapılar tabakalar arasındaki ayırmaların serbestçe ayarlanmasıyla, tabakalar arası boşlukta çok büyük konuk molekülleri barındırarak, bu gereksinimleri çok iyi karşılar.

Kuvvetli bir tabaka içi bağ ve zayıf bir tabakalar arası bağ, tabakalı yapıları belirleyebilir.

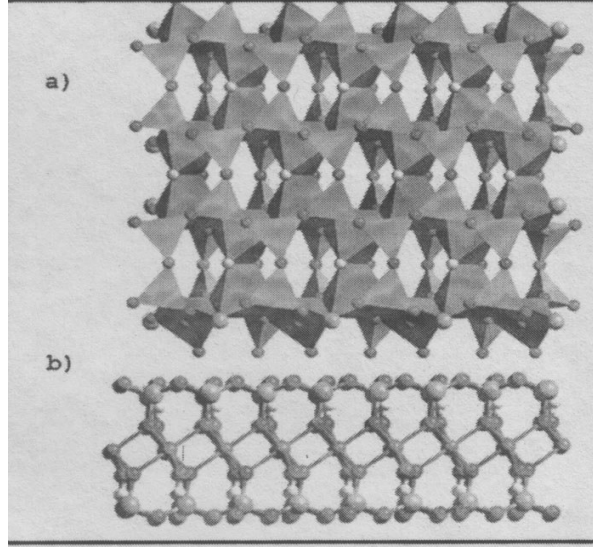
Klatratlama, kimyasal ve fiziksel özelliklerde kontrollü değişimlerle birlikte maddelerin sentezi için yeni yollar sağlar. Bu özellikler, konak-konuk bileşiminin uygun seçimi ile konuk konsantrasyonu ve başka konuk türlerin birlikte klatratlanmasıyla ayarlanabilir. Bu, geniş ölçekli bir pratik kullanım için çok çeşitli yapılar meydana getirilmesine izin verir. Clearfield (Capkova, et al., 2003), tabakalı yapıların konuk moleküllerle doldurulmasını aşağıdaki şekilde açıklamıştır:

- Konuk moleküllerin konak tabakalarla etkileşimi moleküllerin kendi aralarındaki karşılıklı etkileşimlerinden daha kuvvetli olmalıdır,
- Tabakaların yüzeyleri konuk moleküllerin etkileşebileceği aktif bölgelere sahip olmalıdır,
- Konak tabakalar, konuk molekülleri barındırmak için aralarındaki uzaklığı artırmalı ve konukların serbest dağılımına karşı sterik bir engel göstermemelidir.

Klatratlanmış yapılarda çok sıkça meydana gelen düzensizlikten dolayı bunlar için tek kristaller mevcut değildir ve düzensizliğin etkilediği toz kırınım deseni, ilaveten kristallerin tercih edilen yönelimi ve yüzey sertlik etkisinden oluşan yüzey adsorpsiyonu tarafından etkilenir (Capkova, et al., 2003). Organik konukların bir inorganik konak yapısı içine klatratlanması, klatratların kırınım analizine ilişkin ilave bir özel problemi beraberinde getirir. Konuk atomların yani karbon, oksijen ve hidrojenin saçılma genlikleri, inorganik konak yapılarını oluşturan atomlara kıyasla küçüktür. Sonuç olarak, konuk moleküllerin kristalden kırılan toplam şiddete katkısı çok küçüktür. Bu, klatrat bileşikler konukların ender yerleşimini karmaşılaştırır. İlaveten kırınım şiddetine çok az katkıda bulunan düzensiz konuk moleküller için, kırınım analizi başarısız olmaktadır. Böyle bir durumda, moleküler modelleme, modellemenin bir deneyle birleştirilmesi koşuluyla klatratların yapı analizinde çok güçlü bir aracı temsil eder. Moleküler modellemeyi tanımlayıcı uygun bir deney olarak x-ışını, sinkrotron ve elektron kırınımı, titreşim spektroskopisi (IR ve Raman), NMR spektroskopisi, STM ve AFM mikroskopisi vb. kullanılabilir. Modelleme stratejisini oluşturmada ve modelleme sonuçlarının

doğrulanmasında deney önemli bir rol oynar. Modelleme ve deneyin bir bileşimini kullanılarak elde edilen karmaşık yapı analizi, bize düzensizliğin belirlenmesini içeren detaylı yapı modelini sağlayabilir. Kırınım analizine ilaveten, toplam kristal enerjisini, süblimleşme enerjisini ve konak-konuk ve konuk-konuk etkileşme enerjisini elde ederiz.

Smektitler, konak tabakalarda kuvvetli olarak ifade edilen aktif bölgelere (fonksiyonel gruplara) sahip olmayan ve yaygın olarak kullanılan konak yapıları temsil etmektedir. Smektitler düzensiz-sözde “turbostratik” tabaka istifine sahip olan ve iki ardışık silikat tabakasının rasgele kayması ve rasgele azimut devirleriyle karakterize edilen 2:1 tabaka silikatları grubuna aittir. ( Şekil 1.1’de gösterilen) 2:1 silikat tabakasının yapısı, bir oktahedral ve iki komşu tetrahedral tabakalardan oluşmaktadır (Capkova, et al., 2003). Oktahedra, paylaşılmış oktahedral kenarlara bağlıdır. Tetrahedral tabakalardaki tetrahedra, hegzagonal ağ gözü oluşturmak için paylaşılmış üç köşeye bağlanır (Şekil 1.1 a). Tetrahedral ve oktahedral tabakalar arasındaki ortak birleşme düzlemi, oksijenlerden ve her tetrahedral altı katlı halkanın merkezindeki oksijenlerle aynı z-seviyesinde yer alan paylaşılmamış OH gruplarından oluşmaktadır. En küçük yapısal birim üç oktahedradan oluşmaktadır. Bu üç oktahedranın üçünün de işgal edilmesi halinde, yani merkezlerinde oktahedral katyonlara sahip olmaları halinde, silikat tabakası trioktahedral olarak sınıflandırılır. Sadece iki oktahedra işgal edilirse ve üçüncü oktahedron boş olursa, tabaka dioktahedral olarak sınıflandırılır (Şekil 1.1a).



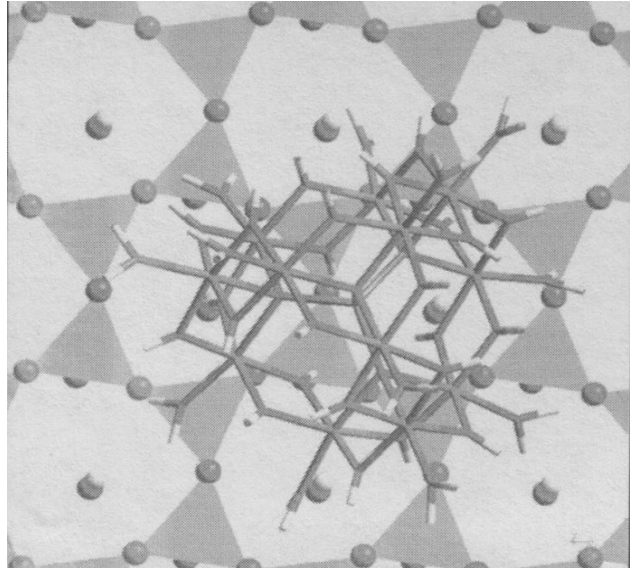
**Şekil 1.1.** Silikat konak tabakanın (a) üstten ve (b) yandan görünüşü.

Oktahedral kationlar genellikle  $Mg^{+2}$ ,  $Al^{+3}$ ,  $Fe^{+2}$  ve  $Fe^{+3}$ , tür. Tetrahedral Si kationları Al ya da  $Fe^{+3}$  le yer değiştirebilir. Oktahedral ve tetrahedral kationların, daha düşük yüklü kationlar için yer değiştirmeleri, silikat tabakasında tabakalar arası kationlarla dengelenen negatif yük üretirler; bu tabakalar arası kationlar genelde  $Na^{+}$ ,  $Ca^{+2}$  ve  $Mg^{+2}$ ,dır, fakat inorganik ve organik kationların geniş bir aralığı değişim reaksiyonlarıyla elde edilebilir .

Yaygın oktahedral yer değiştirmelere sahip olan dioktahedral smektitler, montmorillonit olarak adlandırılır ve benzer şekilde yaygın oktahedral yer değiştirmelere sahip olan trioktahedral smektitler, hektoritler olarak adlandırılır. Yaygın tetrahedral yer değiştirmelere sahip olan dioktahedral smektitler, beidelit olarak adlandırılır ve benzer şekilde yaygın tetrahedral yer değiştirmelere sahip olan trioktahedral smektitler, saponitler olarak adlandırılır. Tetrahedral levhalar ve oktahedral tabakaların şeklindeki yer değiştirmelerin her ikisi de yüzey oksijen tabakalarında yük dalgalanmaları meydana getirir ve oktahedral yer değiştirmelerin sebep olduğu yük dalgalanmalarının, tetrahedral yer değiştirmenin sebep olduklarından daha az olduğu açıktır (Capkova, et al., 2003; Capkova, et al., 2000). Sonuç olarak montmorillonitlerde ve hektoritlerde konak tabakada kuvvetli olarak ifade edilen hiçbir aktif bölge var olamaz Tetrahedral yer değiştirmelerin konumlarındaki bu düzensizlik, konuk kationların silikat tabakasına bağlanması için hayati önem taşıyan yüzey oksijen tabakasındaki yük dağılımında düzensizliğe yol

açar. Bu düzensiz yük dağılımı, yüzey oksijen tabakasındaki yük dalgalanmalarının montmorillonit ve hektoritten yüksek olduğu saponit ve beidellitte bile (tetrahedral yer değiştirmeleri olan smektitler) konukların düzensiz bağlanmasına ve yerleşimine neden olur (Capkova, et al., 2000). Şekil 1.2 montmorillonit tabakaya tutturulmuş olan  $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{+7}$  Keggin kationunu göstermektedir. Bu kation smektit konak yapılarında yaygın olarak sütun olarak kullanılmıştır (Capkova, et al., 2003) ve Şekil 1.2'den görülebileceği gibi, kuvvetli aktif bölgelerin var olmayışına ilaveten, geometrik

konak-konuk tamamlayıcılığı da yoktur. Konak tabaka boyunca herhangi bir yönde kasyonu hareket ettirerek, konak–konuk etkileşme enerjisinde sadece küçük değişimler elde edilir.



**Şekil 1.2.** Silikat tabakaya bağlı olan  $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{+7}$  Keggin kationunun üstten görünüşü.

Klatratlama, konak-konuk bileşiminin uygun seçimiyle, konuk konsantrasyonu ve başka konuk türlerin birlikte-klatratlanması ile ayarlanabilen istenilen özelliklerle yeni maddelerin sentezine ait çok ümit verici bir yöntemdir. Sorpsiyon ve katalitik özelliklere, fotofonksiyonlara, biyolojik aktivitelere vb.

dayanan pratik uygulamaların ölçeği çok geniştir. Yapı-özelliğ ilişkisinin anlaşılması, yeni klatratların ve onların uygulamalarının tasarımı için hayati önem taşımaktadır ve bu alan moleküler modellemenin açığa kavuşturması beklenen bir alandır. Moleküler mekanik (ampirik kuvvet alanını kullanarak) yeni klatratların tasarımında ve analizinde çok faydalı bir araçtır. Moleküler mekanik konak-konuk tamamlayıcılığının hızlı analizini ve böylece belirli bir amaç için en uygun konak-konuk bileşiminin araştırılmasını sağlayabilir.



## 2. SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLER

### 2.1. Infrared ve Raman spektroskopik çalışmalar

Infrared spektroskopisi bir iletim tekniği olup, Infrared ışını, bir numune içinden geçtikten sonra ışının hangi dalga boylarının absorplandığını belirlemek için analiz yapılır. Bu iletim tekniği katıların incelenmesi için önemli bir sonuca sahiptir. Yani teknik, katı parçacıklar tarafından saçılan ışını azaltmak ve böylece numune içinden geçen ışın miktarını artırmak için, mull veya disk olarak incelenmelidir.

Mull veya disklerin hazırlanması, numunede oldukça dikkatli bir işlem gerektirir, -numune disk haline getirilecekse ince bir toz tabakası ile taban oluşturulmalıdır, daha sonra sistemin 10-15 tonluk bir basınç ile sıkıştırılması gerekir. Bu da konak-konuk bileşiklerinin Infrared spektroskopisi ile incelenmesinde bir dezavantajdır-bileşikler, mull veya disk hazırlanması sırasında kısmen ayrışabilir.

Raman spektroskopisi için deneysel düzenek Infrared spektroskopisindeki düzenekten çok farklıdır. İlk olarak numune monokromatik bir ışına maruz bırakılır ve bu ışın genellikle spektrumun görünür bölgesinde çalışan bir lazer ile sağlanır. İkinci olarak, Infrared spektroskopisindeki gibi yayılan ışının analizinden farklı olarak saçılan ışının analizi yapılır. Bunun anlamı, katı numuneleri başka herhangi bir yolla hazırlamaya gerek olmadığıdır. Saf katıları incelemek mümkündür ve bu Infrared spektroskopisinin dezavantajından kaçınılmasını sağlar. Raman spektroskopisinin diğer bir avantajı, Infrared spektroskopisinde kullanılması gereken alkali halojenür hücrelerin yerine, görünür ışınımında cam numune hücrelerinin kullanılabilmesinden ortaya çıkar.

Bu özellikle kararsız konak-konuk bileşikler incelendiğinde kullanışlıdır. Bu yöntemde az bir miktar içerikli bileşikler cam numune tüpüne konur, bir veya iki damla sıvı konuk eklenir ve tüpün ağzı kapatılır. Konak-konuk bileşik, daha sonra konunun ayrışmasını önlemek için, gazlı konuk bileşik atmosferi altında bırakılır. Bu şekilde Raman spektrumunun alınması mümkünken Infrared spektrumunun alınması mümkün değildir.

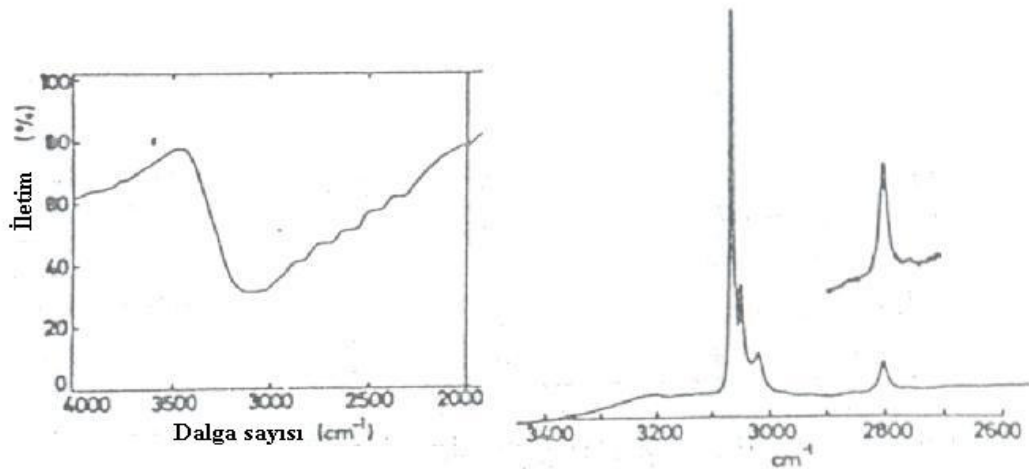
Infrared spektroskopisi ile Raman spektroskopisi arasındaki diğer bir farklılık, iki tekniğin titreşim aktifliklerindeki farklı seçim kurallarında ortaya çıkar. Bu kuralları özetlersek;

İki atomlu bir molekülün, titreşiminin infrared aktif olabilmesi için kalıcı bir dipol momentinin olması gerekir.

Çok atomlu moleküller için, titreşim boyunca dipol momentinde bir değişim varsa, titreşimler infrared aktif olacaktır. Raman aktiflik için kutuplanabilirlik değişimi olmalıdır. Merkezi simetrik çok atomlu moleküller için, infrared aktif titreşimler Raman inaktiftir, Raman inaktif titreşimler ise infrared inaktiftir.

Böylece, titreşim spektroskopisi kullanılarak konak-konuk bileşikler hakkında daha fazla bilgi elde etmek ve iki teknik ayrı bilgilerden ziyade tamamlayıcı bilgiler verdikleri için, Infrared ve Raman spektroskopilerini birlikte kullanmak gerekir.

Bir titreşim Infrared ve Raman aktif olduğunda bile her iki spektrumda oluşan bant şiddetinde büyük bir farklılık olabilir, O–H bağı buna güzel bir örnektir, O–H bağı Infrared spektrumunda şiddetli bir banda, fakat Raman spektrumunda çok zayıf bir banda neden olur. Bu farklılık Şekil 2.1’de  $\beta$ -quinol/HCl konak-konuk bileşiği için Infrared ve Raman spektrumlarını karşılaştıracak şekilde verilmiştir.



**Şekil 2.1.**  $\beta$ -quinol HCl konak-konuk bileşiği için Infrared (HCBBD mull) ve Raman (katı) spektrumları( Davies, 1984).

Infrared spektrumu, konak örgünün Hidrojen bağlı OH gruplarından meydana gelen, şiddetli geniş bant ile kapatılmıştır. Bu bant sadece konuk örgüdeki C–H bantlarını değil, HCl konuk molekülünden meydana gelen bantı da kapatır. Diğer taraftan Raman spektrumunda OH bantı çok zayıftır ve artık sadece aromatik C–H bantlarını değil, HCl konuk molekülünün titreşim bantını da gözlemek mümkündür

## 2.2. Konak-Konuk Bileşikleri

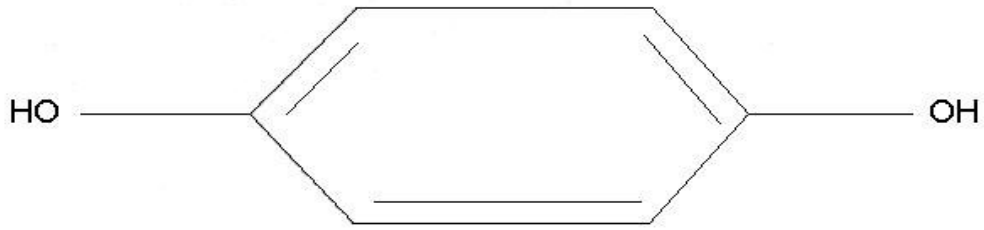
Latince “Clathratus” kelimesinden türetilen “Clathrate” kelimesi kafesli yapıda olan kimyasal maddelere verilen genel bir addır. Konak-konuk bileşikler iki bileşenli moleküler bir yapıdır. Böyle bir bileşiği meydana getiren bileşenlerden birisi içinde boşluk oluşturan ana örgü (konak) diğeri ise bu boşluk içine yerleşen konuk moleküllerdir. Bu konuk moleküllerle konak molekülleri arasında kimyasal bir bağ yoktur. Konaktaki boşlukların tamamının konuk moleküller ile doldurulması mümkün olmadığı gibi gerekli de değildir. Bu sebeple bir konak-konuk bileşikteki konuk moleküllerin konak atomlarına oranı her zaman ve her yerde aynı değildir. Konuk moleküller, konak-konuk bileşiklere uygulanan ısıtma, ezme, vakumlama gibi işlemler neticesinde ana örgüdeki boşlukları terk edebilir. Bu nedenle konak-konuk bileşikler çoğunlukla moleküler elek olarak kimyasal saflaştırmada ve kimyasal izomerlerin ayrılmasında kullanılır.

Konak-konuk bileşikler düzgün kristal yapıya sahip bileşiklerdir. Konak-konuk bileşikler bir karışım değildirler. Konak-konuk bileşikteki konuk molekülle ana örgü atomu arasında kimyasal bir bağ olmadığı için konuk molekül kolaylıkla dönme hareketi yapabilir.

Karbondiyoksitli hidrokinon konak-konuk bileşiği bilinen ilk konak-konuk bileşiktir (Büttner, et al., 1996). Hidrokinon moleküllerinin hidrojen bağları ile birbirine bağlanıp ve bunların birbiri içinden geçmesiyle üç boyutlu aynı yapı ve aynı özellikte iki kristal örgü meydana gelir. Konuk molekül olan SO<sub>2</sub> molekülleri iki kristal örgü arasında oluşan boşluklara yerleşmektedir. Hidrokinon konak-konuk

bileşğinin ilk önce bir kimyasal bileşik olduğunun düşünülmesinden, söz konusu konak-konuk bileşğinin ezilmesi sırasında kükürdioksit kokusunun ortaya çıkmasıyla vazgeçilmiştir . Çünkü

kimyasal bileşği meydana getiren moleküllerden herhangi birinin ezme, ısıtma gibi mekanik işlemler neticesinde bileşikten ayrılıp, uzaklaşması mümkün değildir. Kükürdioksitli hidrokinon konak-konak bileşğinin yapısı Powell tarafından 1947 yılında ortaya atılmıştır. Şekil 2.2’de Hidrokinon molekülünün yapısı görülmektedir.



**Şekil 2.2.** Hidrokinon Molekülünün Yapısı

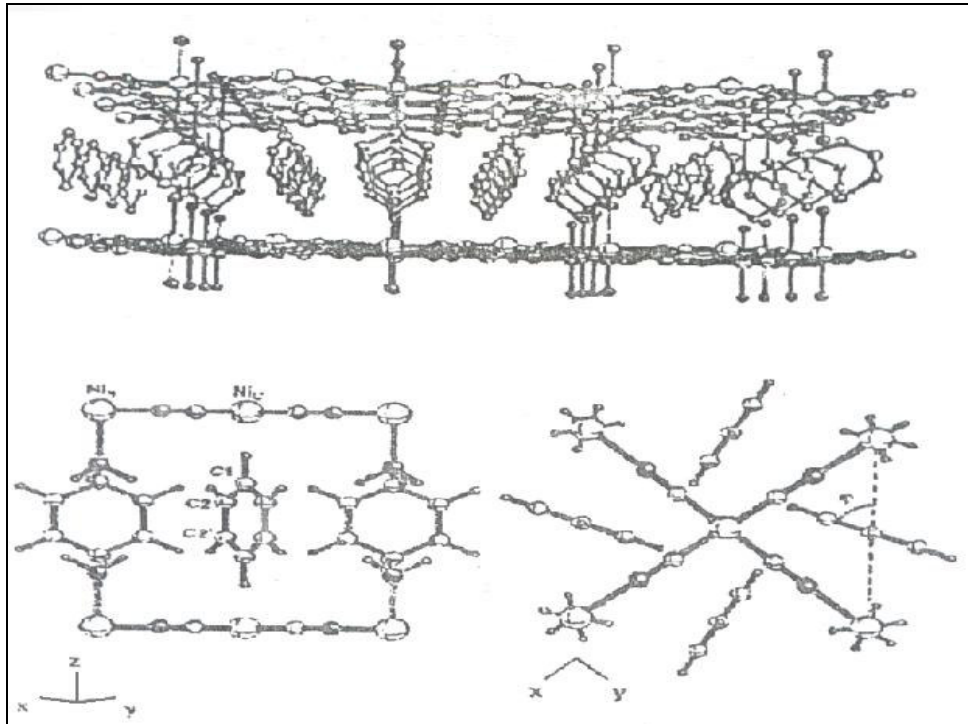
Bir konak-konuk bileşğinde ancak belirli moleküller uygun konuk moleküller olabilir. Bileşiklerde tabakalar arasındaki boşluklara su, aseton, ... gibi küçük moleküller konuk olarak girebilirler. Bu yüzden geniş ölçüde moleküller elek olarak kimyasal saflaştırmada ve izomerlerin ayrılmasında kullanılır .

### **2.2.1 Hofmann Tipi Konak- Konuk Bileşikler**

Hofmann tipi konak-konuk bileşikleri ilk kez 1897 yılında Hofmann ve Küspert tarafından bulunmuştur. Hofmann tipi konak-konuk bileşikler Hofmann’ın benzen bileşğinden türetilmiştir. Bu bileşği Hofmann ve Küspert nikel(II) hidroksitin amonyaklı çözeltisinde soluk menekşe renginde tortu halinde bulmuşlardır. Birkaç yıl sonra Hofmann’ın çalışma grubu aynı bileşği nikel(II) siyanürün amonyaklı çözeltisi ile benzeni karıştırarak hazırlamıştır. Benzer bileşikler anilin, pirol gibi küçük konuk moleküllerle elde edilmiştir.

Hofman tipi konak-konuk bileşikler  $M(NH_3)_2Ni(CN)_4 \cdot 2G$  genel formülü ile temsil edilirler. Bu formülde M altı (oktahedral) koordinasyonlu iki değerlikli bir geçiş metalini (Zn, Cu, Mn, Cd, Ni, Co, ...), M' dört (kare düzlemsel) koordinasyonlu iki değerlikli bir geçiş metalini (Cd, Ni, Pd, Pt, ...), G küçük bir aromatik konuk molekülü (benzen, anilin ve piro, ...) gösterir.

Hofmann tipi konak-konuk bileşiklerde  $NH_3$  yerine farklı ligandlar kullanılarak benzer yapıda pek çok yeni konak-konuk bileşik elde edilmiştir. Bu konak-konuk bileşikler  $ML_2M'(CN)_4 \cdot nG$  genel formülü ile temsil edilirler. Burada L iki tane tek dişli (monodentate) veya bir tane çift dişli (bidentate) ligand molekülünü gösterir. Hofmann tipi konak-konuk bileşiklerde  $Ni(CN)_4^{2-}$  anyonları  $ML_2^{2+}$  kationları ile çevrelenerek  $[M-Ni(CN)_4]_{\infty}$  polimerik tabakalarını oluşturmaktadır (Güven, 2003). Ligand molekülleri bu polimerik tabakaların altında ve üstünde yer alırlar. Nikel atomu (M') siyan grubunun dört karbon atomu ile çevrili olup kare düzlemsel bir yapıya sahiptir. Metal atomları (M) ise siyan grubunun dört azot atomu ve iki ligand molekülünün iki azot atomu ile çevrili altı koordinasyonlu bir yapıdadır. Şekil 2.3'de Hofmann tipi benzen konak-konuk bileşiklerin yapısı gösterilmiştir .

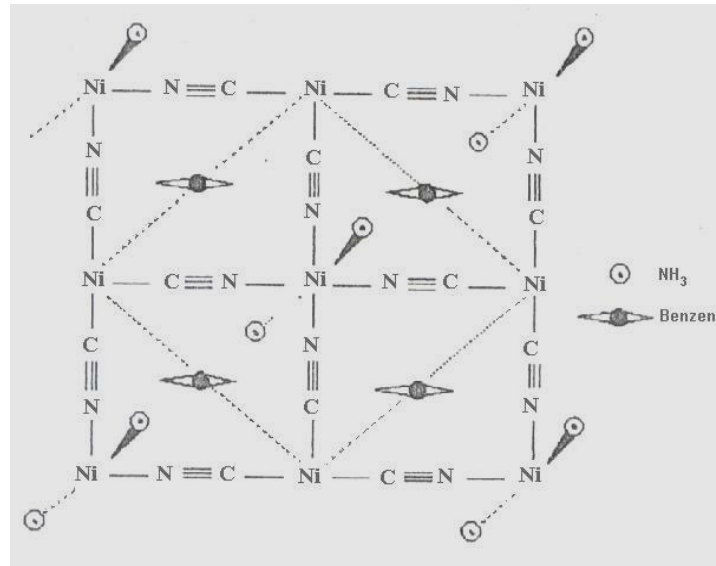


**Şekil 2.3.**  $M(NH_3)_2M'(CN)_4 \cdot 2C_6H_6$  Hofmann tipi benzen konak konuk bileşiğinin yapısal şekli. Siyah toplar azot atomlarını, büyük beyaz toplar nikel atomlarını ve küçük beyaz toplar karbon atomlarını göstermektedir .

Hofmann tipi konak- konuk bileşikler altı koordinasyonlu M ve dört koordinasyonlu M' metallerinin her ikisini de içeren metal bileşik konakların aynı yapısal

serisini verirler . Şimdiye kadar bilinen konak yapılar Hofmann tipi benzen konak-konuk bileşik gibi eş yapısaldırlar.

Genel formülü M-Ni-Bz şeklinde kısaltılan Hofmann tipi konak-konuk bileşiklerden Ni-Ni-Bz, Cd-Ni-Bz ve Cu-Ni-Bz'nin kristal yapıları tek kristal X-ışını toz kırınım yöntemi ile incelenmiştir (Brauner, et al., 1956) . Ni-Ni-Bz konak-konuk bileşiğin kristal yapısı Şekil 2.4'te gösterilmiştir (Güven, 2003). Birim hücrenin c boyutu yani komşu tabakalar arasındaki yapısal boşluklar konuk molekülün büyüklüğüne bağlıdır. Genel olarak anilin konak-konuk bileşik en büyük c'yi, pirol konak-konuk bileşik ise en küçük c'yi verir. Tablo 2.1'de bazı sembolik örnekler verilmiştir .



**Şekil 2.4.** Ni-Ni-Bz konak-konuk bileşiğin kristal yapısı .

**Çizelge 2.1.** Hofmann-tipi konakların c-boyutu veya yapısal boşluğu (Å) (Güven, 2003).

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

a) Belirlenmemiş, b) Hofmann-en-tipi konak-konuk bileşikler için verilerin karşılaştırılması

Tabakalardan amonyak çıkması ve M ile M' metalleri arasındaki çift dişli CN<sup>-</sup> köprüsünün uzunluk sınırlaması yüzünden halojen, alkil, azot gibi büyük hacimli sübstitüentlere sahip beş veya altı üyeli aromatik moleküller Hofmann tipi konaklarda hapsedilemeyebilir. Bugüne kadar en büyük konak olan  $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Pd}(\text{CN})_4$  konuk olarak florobenzeni yapıya hapsedebilmiştir .

$\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_{12}\text{H}_{10}$  bifenil konak-konuk bileşiğinin yapısı diğer Hofmann tipi konak-konuk bileşiklerden biraz farklıdır. Metal siyanür tabakalar arasındaki yapısal boşluk 12.65 Å olacak kadar, yani uzay grubu I422 ve Z = 2 olan birim hücrenin c-boyutunun yarısı kadar uzatılır. Metal siyanür tabakalar (a+b)/2 ile orantılı olacak şekilde yer değiştirir. Bunun için altı koordinasyonlu Ni(II) ve kare düzlemsel Ni(II)'nin kristalin c-ekseni boyunca sıra ile düzenlenmesi gerekir. Hofmann tipi konak-konuk bileşikler konuk molekülleri er ya da geç serbest bıraktıklarından çevre koşullarında genellikle kararsızdırlar. M = Zn konakları oldukça kararsızdırlar. Sadece konuk moleküller değil aynı zamanda ligandlar da (NH<sub>3</sub>) konak-konuk bileşiklerinden ayrılmak eğilimindedirler. Bu nedenle M=Cd konakları tercih edilir. CN<sup>-</sup> ve NH<sub>3</sub>'ün azot uçları M metalllerinde zayıf bir magnetik alan oluştururlar.

## 2.2.2 Hofmann Tipine Benzer Konak-Konuk Bileşikleri

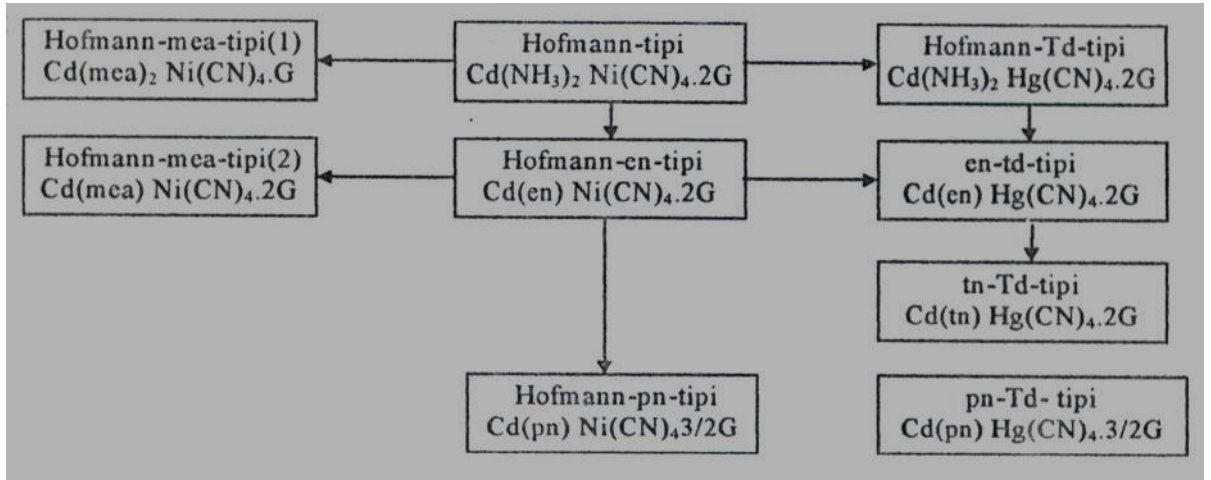
Hofmann tipi konak-konuk bileşiklerin,  $M(NH_3)_2M'(CN)_4.2G$ , yapısal özellikleri üzerine kurulmuş benzer konak-konuk bileşiklerin çeşitli serileri konak kısımların uygun yer değişimi ile elde edilmiştir. Burada; M= altı koordinasyonda çift değerli bir metali, M'= kare düzlemsel koordinasyondaki çift değerli bir metali, G= küçük bir aromatik konuk molekülü gösterir. Bu konak-konuk bileşikler  $Cd(diam)M(CN)_4.nG$  gibi genel bir formül ile ifade edilirler. Burada diam, bir daimini, çift dişli bir daimini, bir monoetanolamini (mea) veya iki adet tek dişli monoetanolamini (mea) gösterir.  $M(CN)_4$  kare düzlemsel veya tetrahedral bir tetraşyanometalat (II)'dir ve G küçük bir aromatik konuk moleküldür. Konuk moleküllerin sayısı n, yapının çoğunluğunda oluşan diamin ligandların çokluğuna bağlı olarak 2'den 1'e 3/2 adımlarla kademeli olarak değişir. Konuk moleküllerin yapısal özellikleri metal bileşiklerin konaklarını iki veya üç boyutlu örgüleri üzerinde tartışılır.

Bileşim formülleri Hofmann tipine benzer birçok konak-konuk bileşik türetilmiştir. Bu tip konak-konuk bileşikler model yapılarıyla birlikte şematik olarak Şekil 2.5'te gösterilmiştir. Hofmann tipinden türetilmiş tüm konak moleküller altı koordinasyonlu metal olan Cd ile sınırlanmıştır.

Hofmann tipine benzer konak-konuk bileşikleri türetmek için üç yöntem vardır:

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



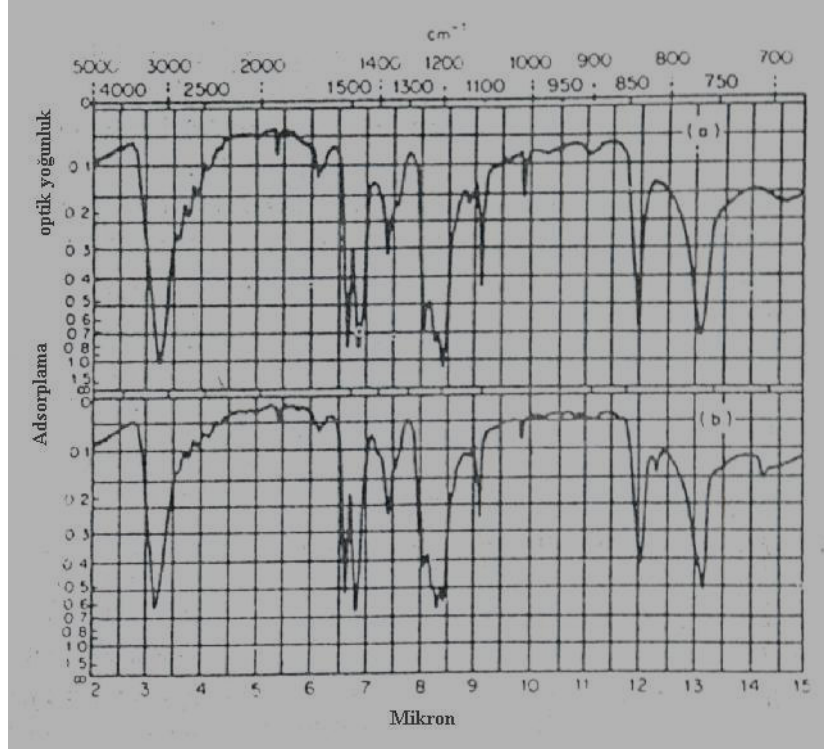


Şekil 2.5. Hofmann tipine benzer konak-konuk bileşiklerin yapı modelleri.

### 2.3 Konak-Konuk Bileşiklerinin Oluşumu

Bir konak-konuk bileşiğin hazırlandığı, ayrı ayrı bileşenlerin spektrumları ile hazırlanan üründen elde edilen spektrum karşılaştırılarak doğrulanabilir. Elde edilen spektrumda, her iki konak örgüden ve konuk türlerden ortaya çıkan bantların varlığı genellikle bileşiğin oluşumunun kesin bir kanıtıdır. Bunun tersi genellikle doğru değildir, çünkü konuk moleküle ait yorumlanabilir herhangi bir bantın bulunmaması, bileşiğin

oluşmadığı anlamına gelmez. Bu durum konak-konuk bileşiklerin infrared spektrumu ile ilgili 1957 tarihli ilk yayından alınan Şekil 2.6'da gösterilmiştir. Daha önce bahsedildiği gibi HCl konuk molekülünden meydana gelen bant, konak örgü bandı tarafından kapatılmıştır. Konak örgü ve konuk molekül bantlarının üst üste binmesi, konak-konuk bileşiklerin spektrum çalışmalarının en büyük dezavantajlarından biridir. Konak örgüden alınan titreşim spektrumunda, bazı konuk molekül bantları kaçınılmaz olarak altta kalacak, bu da spektrumdan alınan bilgiyi kısıtlayacaktır. Bu soruna "spektral çıkarma tekniği" ile çözüm getirilebilir. Bu teknik kısım 2.11de incelenecektir.



**Şekil 2.6.** (a)  $\beta$ -quinol HCl konak-konuk bileşiklerinin (b)  $\alpha$ -quinolün KBr disklerinin Infrared spektrumları.(Davies, 1984).

#### 2.4. Konuk Molekülün Toplam Durumu ve Yapısı

Konuk molekülün toplam durumu hakkında bilgi, katı, sıvı ve gaz fazlarında incelendiğinde molekülün spektrumundaki bant durumları karşılaştırılarak elde edilebilir ve konuk molekül olarak, örneğin,  $\beta$ -quinol konak örgüde konuk moleküller olarak (metanol)  $\text{CH}_3\text{OH}$  ve (formik asit)  $\text{HCO}_2\text{H}$ 'ın Infrared ve Raman spektrumlarında  $\nu(\text{O}-\text{H})$  bandının konumu, gaz fazı değerlerine çok benzerdir (Serratos, et al., 1979). Bu,  $\beta$ -

quinol konak örgüsünde oluşan küresel boşluktaki izole olmuş tek bir konuk molekülün varlığını doğrular.

Bir molekül farklı yapılarda bulunursa molekülün katı, sıvı ve gaz fazlardaki titreşim spektrumu çalışmaları ile bir spektral bantlar setini farklı yapılara tayin etmek genellikle mümkündür. Konak örgü tarafından getirilen sınırlamalardan dolayı, konuk molekülün yapısı, serbest molekülün yapısının her zaman aynısı olmayabilir ve yapı

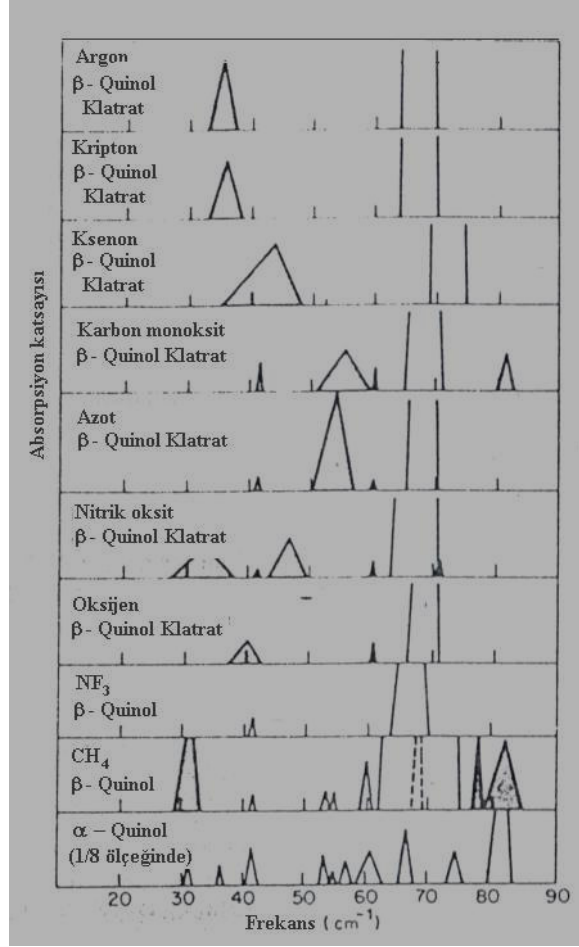
hakkındaki bilgi, ayrı ayrı yapıların spektrumlarıyla, konuk molekülün spektrumu karşılaştırılarak elde edilebilir

## 2.5. Konuk Molekülün Dönme ve Öteleme Hareketleri

Konuk molekül, titreşim serbestlik derecesinin yanı sıra, aynı zamanda dönme ve öteleme serbestlik derecesine sahiptir. Dönme hareketleri, konuk molekülün bulunduğu boşluğa bağlı olarak kuantizeli veya titreşimsel olabilir. Öteleme hareketleri genellikle düzlem dışı bükülme hareketleri şeklindedir. Bu hareketlerin hepsi, Raman bölgesine kayan düşük dalga sayısı veya uzak-Infrared bölgedeki absorpsiyon bantlarına neden olan düşük enerjili hareketler olacaktır.

Şekil 2.7,  $\alpha$ -quinol ve çeşitli  $\beta$ -quinol konak-konuk bileşiklerinin uzak-Infrared spektrumlarını ( $90-20\text{ cm}^{-1}$ ) gösterir. Spektrumda çeşitli bantlar gözlenir (Ruiz, et al., 1995).  $\beta$ -quinol konak-konuk bileşiğinin uzak-Infrared spektrumlarıyla ilgili bir problem, farklı çalışmalar arasında, numune hazırlanması süresince numunelerin kısmi ayrışmasından kaynaklanabilen zayıf uyumdur.  $\alpha$ -quinolün uzak-Infrared spektrumu,  $\beta$ -polimorfun spektrumundan çok daha karışık olduğundan ( Şekil 2.7)  $\alpha$ -quinolün az miktarlarda bulunması, spektrumda fazladan bantlara neden olabilir

Raman spektroskopisinde numune hazırlamak gerekli olmadığı halde, düşük dalga sayısına kayan Raman çalışması, bu bölgede  $\beta$ -quinol konağı çok şiddetli iki bant verdiğiinden, konak ve konuk bantlarının üst üste binme problemi sıkıntı yaratır (Güven, 2003)



**Şekil 2.7.** Çeşitli  $\beta$ -quinol konak-konuk bileşiğinin uzak-Infrared spektrumları. Gölge bantlar konuk moleküle bağlanabilen absorpsiyonları temsil etmekte, gölgesiz bantlar ise quinolden kaynaklanmaktadır (Davies, 1984).

## 2.6. Konak Örgü–Konuk Molekül Etkileşmeleri

Konak örgü–konuk molekül etkileşmeleri, bir molekülün titreşimi için gaz fazındaki dalga sayısı değeri ile ( $\nu_{\text{gaz}}$ ) konuk molekül olarak davrandığındaki dalga sayısı değeri ( $\nu_{\text{konuk}}$ ) karşılaştırılarak elde edilebilir. ( $\nu_{\text{gaz}} - \nu_{\text{konuk}}$ ) için küçük bir değer, çok küçük bir etkileşmeyi gösterir. Böyle bir durum,  $\beta$ -quinol konak örgüsü içindeki  $\text{CH}_3\text{OH}$  ve  $\text{HCO}_2\text{OH}$  konuk molekülleri için elde edilmiştir.

Yukarıdaki durumlardan belirgin sapmalar olması, konak örgü ve konuk molekül arasında bir miktar etkileşme olduğunu gösterir. Böyle bir davranış,  $\beta$ -quinoldeki metil

halojenür konuk moleküller için ve Hofmann tipi konak örgülerdeki aromatik konuk moleküller için gözlenmiştir

Gaz fazı ve konuk molekül spektrumu arasındaki büyük farklılık, konak örgü ve konuk molekül arasında büyük bir etkileşim olduğunu gösterir ve bu durumda bileşik, konak-konuk bileşik olmaktan ziyade yük transfer eden bir kompleks olarak sınıflandırılabilir. Böyle büyük farklılıklar, ksilenler ve  $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\alpha\text{-avlakilamin})_4]$  konak örgüleri arasında oluşan “konak-konuk bileşiklerin” de gözlenmiştir (Güven, 2003).

## 2.7 İnterşelatlar

İnterşelatlar konak-konuk bileşiklerdir, burada konak örgü tabakalı yapıya sahiptir ve konuk moleküller, tabakalar arası boşluklarda barındırılır.

### 2.7.1. Grafit interşelatları

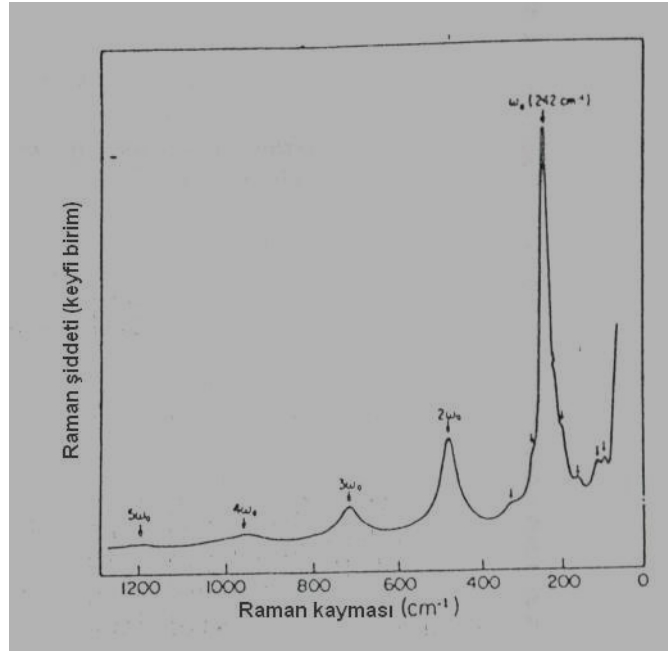
Grafit interşelatları, görünür bölgede yüksek absorpsiyonlu olduklarından dolayı Raman spektroskopisi için sorun oluştururlar. Geri saçılmalı örnek geometrisi kullanılmalıdır ve konuk desorpsiyonunu önlemek için ölçümler en iyi olarak düşük sıcaklıklarda ve düşük lazer gücünde alınmalıdır (Davies, 1984). Bu zorluğa rağmen, grafit interşelatlarının Raman çalışmaları, infrared çalışmalarından sayıca çok fazladır ve buradaki sonuçların hepsi Raman çalışmalarından elde edilmektedir.

Çalışmaların çoğu grafit interşelatların, interşelatlanmış türlerin doğasına bağlı olarak nötr mü yoksa yüklü mü ( $\text{CMn}$  ;  $\text{C}^+ \text{Mn}^-$  ;  $\text{C}^- \text{Mn}^+$  vb.) olup olmadıkları şeklinde grafit interşelatların yapısı üzerine son zamanlarda odaklanmıştır (Davies, 1984). Titreşim spektroskopisi böyle yapısal bilgiler sağlamalıdır ancak yapılan çoğu Raman çalışması, grafit konak örgünün, örgü modları üzerinde yoğunlaşmıştır (Davies, 1984).

Brom interşelatı, konuk konsantrasyonu ile değişmeyen bant konumlarıyla, 514.5 nm lik ışınım ile uyarıldığında interşelatın bir rezonans Raman spektrumunu

gösterir (Şekil 2.8) (Ruiz, et al., 1995). Konuk gerilme modu  $242 \text{ cm}^{-1}$ 'de temel banda neden olur

ve yazarlara göre  $300 \text{ cm}^{-1}$ 'de katı  $\text{Br}_2$ 'deki ve  $323 \text{ cm}^{-1}$ 'de serbest  $\text{Br}_2$  molekülündeki, moleküler gerilme moduna karşılık gelen bu değerler, interşelatın moleküler kimliği için destek sağlar (Davies, 1984).  $242 \text{ cm}^{-1}$  değeri, bununla birlikte, onun konak-konuk bileşiği hidratında (Davies, 1984) brom için  $318 \text{ cm}^{-1}$  ve zeolit 5A da brom için  $307 \text{ cm}^{-1}$  değerleri ile karıştırılabilir (Davies, 1984). Ayrıca  $\text{Br}_2$  molekülünün, Bromun bilinen elektron alıcı özelliğine uygun olarak büyük bir yük transfer karakter derecesini kesin olarak gösteren grafit interşelatında gözlenen  $242 \text{ cm}^{-1}$  lik değer ile  $\text{K}^+ \text{Br}_2^-$  izole olmuş karışımdaki  $160 \text{ cm}^{-1}$  lik gerilme moduna sahip olduğu belirtilmiştir (Davies, 1984).



**Şekil 2.8.** Grafitin brom interşelatının rezonans Raman spektrumu (Davies, 1984).

$\text{IBr}$  ve  $\text{ICl}$  interşelatları aynı zamanda  $230 \text{ cm}^{-1}$  de görülen  $\text{IBr}$  en yüksek dalga sayısı bandı,  $268 \text{ cm}^{-1}$  deki  $\nu(\text{I-Br})$  gaz fazı değeri ile karşılaştırılarak incelenmiştir (Ruiz, et al., 1995).  $\text{ICl}$  interşelatının davranışı,  $\text{ICl}$  nin % mol konsantrasyonu 0,92 den 10,7 ye artarken bant konumunun  $98 \text{ cm}^{-1}$  den  $186 \text{ cm}^{-1}$  e kayması ile  $\text{Br}_2$  interşelatının davranışına tamamen zıttır. Hatta  $186 \text{ cm}^{-1}$  deki en yüksek değeri,  $384 \text{ cm}^{-1}$   $\nu(\text{I-Cl})$  gaz fazı değerinden oldukça uzaktır.

Grafitte interşelatlanan  $\text{FeCl}_3$  ün Raman spektrumu, kristalleşmiş  $\text{FeCl}_3$  ün Raman spektrumu ile aynıdır (Davies, 1984). İnterşelatlanmış  $\text{FeCl}_3$  ün, monomerik  $\text{FeCl}_3$  veya

dimerik  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  şeklinde olduğunu ispatlayamayan Raman spektrumu, onun tabaka yapısını koruyacağını önerir. Thomas ve arkadaşları tarafından çalışılan  $\text{FeCl}_3$  interşelatının dikkate değer yüksek çözünürlüklü elektron mikroskop fotoğrafları yayınlanmıştır (Davies, 1984).

$\text{HSO}_3\text{F}$  interşelatının Raman spektrumu, moleküler konuk türlerine göre yorumlanırken (Davies, 1984) sülfirik asit interşelatının Raman spektrumu,  $\text{S}_2\text{O}_7^{-2}$  iyonuna göre yorumlanır (Davies, 1984).

Konuk moleküller için titreşim değerleri yayınlanan birkaç Raman çalışması bazı yapısal bilgiler sağlamıştır. Bununla beraber, konuk bantların  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{AsF}_5$  ve  $\text{SbCl}_5$  (Korgul, et al., 1983) gibi konuklar için gözlenmediklerine işaret etmek gerekir ve grafit interşelatlarında, konuk türlerin Raman bantlarının gözlenebilmesi için, rezonans artışının gerekli olduğu öne sürülmüştür (Davies, 1984).

İnterşelatlama, konak-konuk bileşiminin uygun seçimiyle, konuk konsantrasyonuyla ve başka konuk türlerin birlikte–interşelatlanması ile ayarlanabilen istenilen özelliklerle yeni maddelerin sentezine ait çok ümit verici bir yöntemdir. Sorpsiyon ve katalitik özelliklere, foto fonksiyonlara, biyolojik aktivitelere vb. dayanan pratik uygulamaların ölçeği çok geniştir. Yapı–özellik ilişkisinin anlaşılması, yeni interşelatların ve onların uygulamalarının tasarımı için hayati önem taşımaktadır ve bu alan moleküler modellemenin açığa kavuşturması beklenen bir alandır. Moleküler mekanik (ampirik kuvvet alanını kullanarak) yeni interşelatların tasarımında ve analizinde çok faydalı bir araçtır. Moleküler mekanik konak–konuk tamamlayıcılığının hızlı analizini ve böylece belirli bir amaç için en uygun konak–konuk bileşiminin araştırılmasını sağlayabilir.

## 2.8. İki atomlu konuk moleküller

Homonükleer iki atomlu gazların titreşim modu Raman aktif ancak infrared inaktiftir. Heteronükleer iki atomlu gazlar için ise titreşim modu infrared ve Raman aktiftir. İki atomlu molekülün dönme serbestlik derecesi hakkında yorumlanabilir bilgi “iki atomlu moleküllerin titreşim bant şiddetleri”yle ilgili Brown ve Davies’in çalışmaları-

rından elde edilebilir, çalışmalar, son zamanlarda yapılan hesaplamalar ile doğrulanmıştır (Davies, 1984).

Serbest dönmeye maruz kalan iki atomlu konuk bir molekülün infrared spektrumunda Q dalının olmamasıyla kapatılmış bir P ve R verir. Ancak dönme herhangi bir şekilde engellenmişse Q dalı gözlenebilir. Diğer taraftan, Raman spektrumu, serbest veya engellenmiş olmasına bakılmaksızın O, Q, S zarfı gösterir.

Farklı zeolitlerde adsorplanmış  $\text{Br}_2$  ve  $\text{I}_2$  için Raman spektrumları yayınlanmıştır (Davies, 1984). Zeolitlerin bilinen yapılarından dolayı bant durumlarının farklı olması (yani: NaA, NaX ve NaY) ve verilen bir zeolit yapısı için katyonların çeşitli olması (örn. LiX, NaX, KX ve CsX) şaşırtıcı değildir.

Zeolit 4A da adsorplanmış  $\text{N}_2$  ve  $\text{O}_2$  nin Raman spektrumları sırasıyla 2331 ve  $1556 \text{ cm}^{-1}$  deki gaz fazı değerleriyle karşılaştırıldığında 2324 ve  $1548 \text{ cm}^{-1}$  deki bantları gösterir (Davies, 1984).  $\beta$ -quinol konak-konuk bileşiklerinde konuk moleküller incelendiğinde bant konumları sırası ile 2323 ve  $1547 \text{ cm}^{-1}$  de benzer değerlerdedir (Davies, 1984). Bununla birlikte, titreşim modunun infrared inaktif olduğu  $\beta$ -quinol konak-konuk bileşiklerinden farklı olarak, zeolitlerde konuk moleküller olarak döteryum (Davies, 1984; Förster, et al., 1977) azot (Davies, 1984; Förster, et al., 1977), oksijen (Davies, 1984; Förster, et al., 1977) ve hidrojen (Förster, et al., 1978) gibi homonükleer iki atomlu moleküllerin titreşim modu infrared aktif olur. Yasaklanmış infrared bandının görülmesi, molekülde indüklenmiş bir dipol momentin varlığının göstergesidir ve gözlenen spektrumda çıkıntılı Q dalının görülmesi, konuk molekülün engellenmiş dönmesine ifade eder (Şekil 2.9).

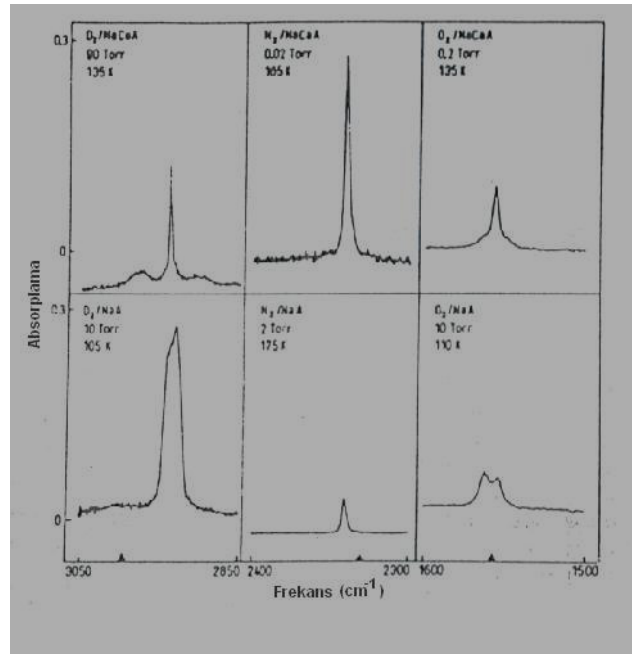
$\text{H}_2$  ve  $\text{D}_2$  için indüklenmiş infrared spektrumlarının ana özellikleri, dalga sayısı değerlerinin, gaz fazı değerlerinden daha aşağı kaymasıdır. Ancak  $\text{N}_2$  ve  $\text{O}_2$



molekülleri için dalga sayısı daha yüksek değerlere kayar. Kaymaların büyüklükleri yine katyonlara bağlıdır.

Konuk O<sub>2</sub> molekülünün spektrumunda, NaCaA da tek bant, NaA da ise ikili bant meydana gelir (Şekil 2.9). İkili yapı için önerilen açıklamalar; boşluklarda dimer türleri-

nin mevcut olduğu veya beklenen P,R yapısını veren serbestçe dönen bir moleküldür.



**Şekil 2.9.** NaA ve NaCaA zeolitlerindeki iki atomlu konuk moleküllerin Infrared spektrumları. Gaz fazı temel değerleri üçgenlerle işaretlenmiştir (Davies, 1984).

Adsorplanan CO molekülünün infrared spektrumu NaA ve NaCaA da farklıdır (Davies, 1984) ve bu farklılık  $\beta$ -quinoldeki CO molekülünün infrared spektrumundan da çok farklıdır (Davies, 1984). Zeolitlerdeki ana bant konumu, gaz fazı değerinin üstündedir fakat  $\beta$ -quinolde daha düşük bir değerdedir.  $\beta$ -quinol ve zeolit spektrumlarının her ikisi de zayıf bantlar içerirler, bu bantlar, öteleme ve salınım modlarıyla titreşim modunun bileşim ve fark bantlarına bağlanabilir. Ancak bazı kapatılan değerlerde CO/NaCaA spektrumu, O<sub>2</sub>/Na daki dubletten oluşan spektruma benzer.

İki atomlu konuk moleküller, özellikle homonükleer iki atomlular, böylece, zeolitlerdeki elektrik alanlar ve adsorpsiyon bölgeleri hakkında kullanışlı bilgiler sağlayabilir.

## 2.9 Üç atomlu konuk moleküller

Konuk N<sub>2</sub>O nun NaA içinde (Davies, 1984)  $\nu_2$  titreşim değeri, bir kez daha  $\beta$ -quinol içindeki N<sub>2</sub>O nun durumunun tam zıttı olarak, gaz fazı değerinin üzerinde olarak

2224 cm<sup>-1</sup> dedir (Davies, 1984). Bant genişliği sıcaklığın düşürülmesi ile azalır ve bant konumu, konuk molekül bir katyon bölgesi yakınında daha yerleşik hale geldikçe yüksek dalga sayısına hareket eder.  $\nu_1$  bandı, N<sub>2</sub>O molekülünün mümkün olan iki muhtemel yönelmesinden dolayı dublet olarak görülür.

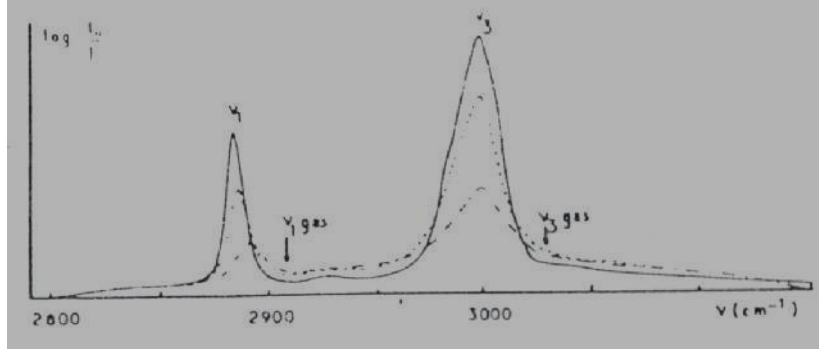
NaA daki CO<sub>2</sub> ile benzer sonuçlar gözlenmiştir (Davies, 1984) ve bu merkezi simetrik molekülün  $\nu_1$  infrared inaktif modu, zeolit içinde aktif hale getirilebilir.

H<sub>2</sub>S ve D<sub>2</sub>S moleküllerinin  $\nu_3$  bandı, NaY, NaA ve NaCaA da adsorpsiyondaki gaz fazı değerinden büyük miktarda aşağı kayma gösterir (Davies, 1984). Bu kayma ve  $\Delta N_{1/2}$  değerleri, NaA da NaCaA dakinden daha büyüktür ve bu farklılıklar, iki zeolit içindeki farklı adsorpsiyon bölgelerine işaret eder.

Çeşitli zeolitlerde absorplanan SO<sub>2</sub> nin infrared (Davies, 1984) ve Raman (Davies, 1984) spektrumları, iki konuk türe göre yorumlanabilir. Ayrıca Raman çalışması yüzey reaksiyonları tarafından meydana gelen S<sub>3</sub><sup>-</sup>, S<sub>2</sub>, S<sub>4</sub>, S<sub>x</sub>O, SO<sub>3</sub><sup>-2</sup> ve SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> gibi çeşitli SO<sub>2</sub> ayrışma ürünlerinin varlığını göstermiştir.

## 2.10. Metan konuk molekülü

Gaz metan molekülü için,  $\nu_3$  ve  $\nu_4$  titreşim modları infrared aktif iken  $\nu_1$  ve  $\nu_2$  modları infrared inaktiftir. Metan, NaA da adsorplanınca  $\nu_1$  modu aktif olur (Davies, 1984) ve gaz fazı değerinden 22 cm<sup>-1</sup> kadar aşağı kayar ( $\beta$ -quinol de konuk olarak alınır) kayma 9 cm<sup>-1</sup> olur (Davies, 1984).  $\nu_3$  bandının profili, bandın sıcaklık ile değişmediğini gösterir (Şekil 2.10).



**Şekil 2.10.** NaA zeolitte adsorplanan CH<sub>4</sub>'ün İnfrared spektrumları. -.-.-.260 K, - - - - - 230 K, ----- 210 K. (Davies, 1984).

Bu da zeolit boşluğundaki CH<sub>4</sub> ün bazı dönme serbestliklerini tuttuğuna işaret eder. CH<sub>4</sub> / β-quinol konak-konuk bileşiğinin ısı kapasitesi çalışmaları, konuk molekülün dönme serbestliğine de işaret eder

## 2.11. Fark Spektrumları

Konak-konuk bileşiklerinin, özellikle organik ve anorganometalik konak örgülü konak-konuk bileşiklerin, spektrumlarının incelenmesinde karşılaşılan problemlerden birisi, daha önce de değinildiği gibi, genellikle çok daha kuvvetli konuk molekül bantlarının konak örgü bantları tarafından kapatılmasıdır. Üst üste binen bu bantlar, spektrumdan elde edilebilir bilginin miktarını azaltır.

Konak örgü bantlarını spektrumdan çıkarabilecek herhangi bir teknik geliştirilebilir, böylece spektrumdan elde edilebilecek bilginin miktarı da artar. En basit method, referans ışığında, boş konak örgünün bir örneği yer değiştirilerek, infrared spektrometresinde çift ışınli düzenlemenin avantajı ile ortaya çıkar. Quinol konak-konuk bileşiklerinde kullanılan böyle bir metot başarı ile uygulanmıştır (Davies, 1984).

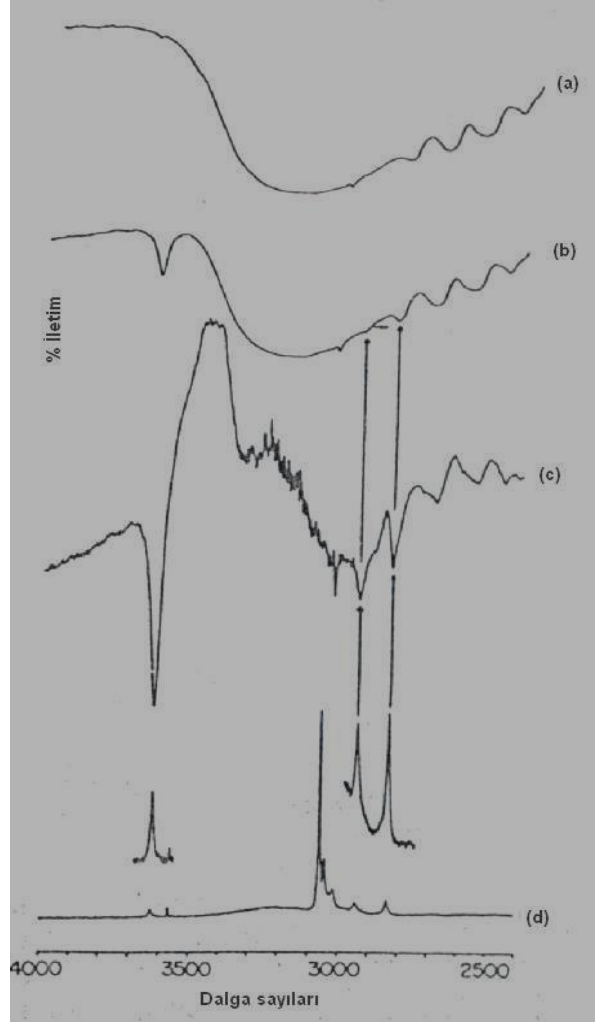
Bu metodun başlıca dezavantajı, çıkarma miktarı üzerindeki kontrol eksikliğidir. Bu, referans ışında farklı konsantrasyonlarda örnekler kullanarak başarılabilir. Bilgisayara bağlı ve bilgisayar kontrollü spektrometrelerin kullanılması ile konak bant çıkarımı değişik derecelerde sağlanarak sorunun üstesinden gelinmiştir.

Dianinli bileşik ve bazı quinol konak-konuk bileşiklerinin incelenmesinde bu tekniğin kullanımı Şekil 2.11 b’de gösterilmiştir (Davies, 1984).

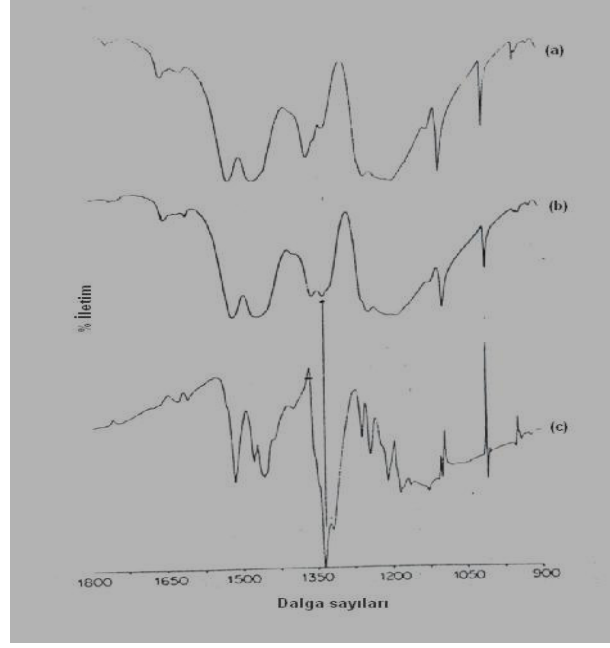
B-quinol/CH<sub>3</sub>OH konak-konuk bileşiğinin infrared spektrumundaki konuk moleküle ait 3622 cm<sup>-1</sup>deki  $\nu$ (O–H) bandını tanımak oldukça kolaydır ancak iki konuk molekülden meydana gelen  $\nu$ (C–H) modlarının bantlarını tanımak daha zordur (Şekil 2.11 c). Bu iki bant fark spektrumunda kolayca teşhis edilebilir. Konak örgü spektrumunun çıkartılması kusursuz olarak başari lamayabilir ve işaretlemeyi doğrulamak için konak-konuk bileşiğin Raman spektrumu ile fark spektrumunun karşılaştırılması faydalıdır.

$\beta$ -quinol /SO<sub>2</sub> konak-konuk bileşiğinin fark spektrumu, konuğun  $\nu_3$ (B<sub>2</sub>) modundan meydana gelen 1337 cm<sup>-1</sup>de ki bantlara dikkat çeker (Şekil 2.12 c). Fark spektrumunun 1100 – 900 cm<sup>-1</sup> bölgesinde bazı türetilmiş bantların gözlenmesi, konak örgü bant durumlarının, konak örgü içine konuk molekülün girmesi ile değiştiğini gösterir.

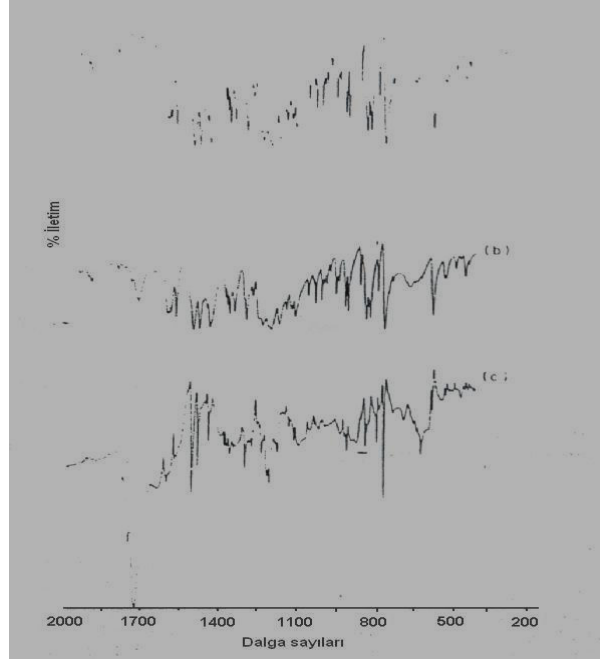
Fark tekniğinin kullanışlılığı Şekil 2.13’ten görülebilir, buradaki spektrumda konak örgünün çok sayıdaki diğer bantları, Dianin bileşiğinin formik asit konak-konuk bileşiğin spektrumuna ait ekstra bandın varlığını gizlemeye meyillidir (Şekil 2.13 b). Şekil 2.13 c’deki fark spektrumunda konuk molekülün  $\nu$ (C=O) bandı çok kolaylıkla görülebilir.



**Şekil 2.11.** (a)  $\beta$ -quinol/KBr diskinin (b)  $\beta$ -quinol/CH<sub>3</sub>OH/HCBD mull/CsI tabakalarının İnfrared spektrumları (c) Genişletilmiş fark spektrumu, fark faktörü= 0.66 (d)  $\beta$ -quinol/CH<sub>3</sub>OH konak-konuk bileşiğinin Raman spektrumu (Davies, 1984).



**Şekil 2.12.** (a)  $\beta$ -quinol/KBr diskinin (b)  $\beta$ -quinol/SO<sub>2</sub>/KBr diskinin İnfrared spektrumları (c) Genişletilmiş fark spektrumu, fark faktörü= 0.98 (Davies, 1984).



**Şekil 2.13.** (a) Dianin bileşiği / KBr diskinin (b) Formik asit konak-konuk bileşiğinin /KBr diskinin İnfrared spektrumları. Genişletilmiş fark spektrumu, fark faktörü= 1.00. (Davies, 1984).

## 2.12. İnelastik Nötron Saçılması Çalışmaları

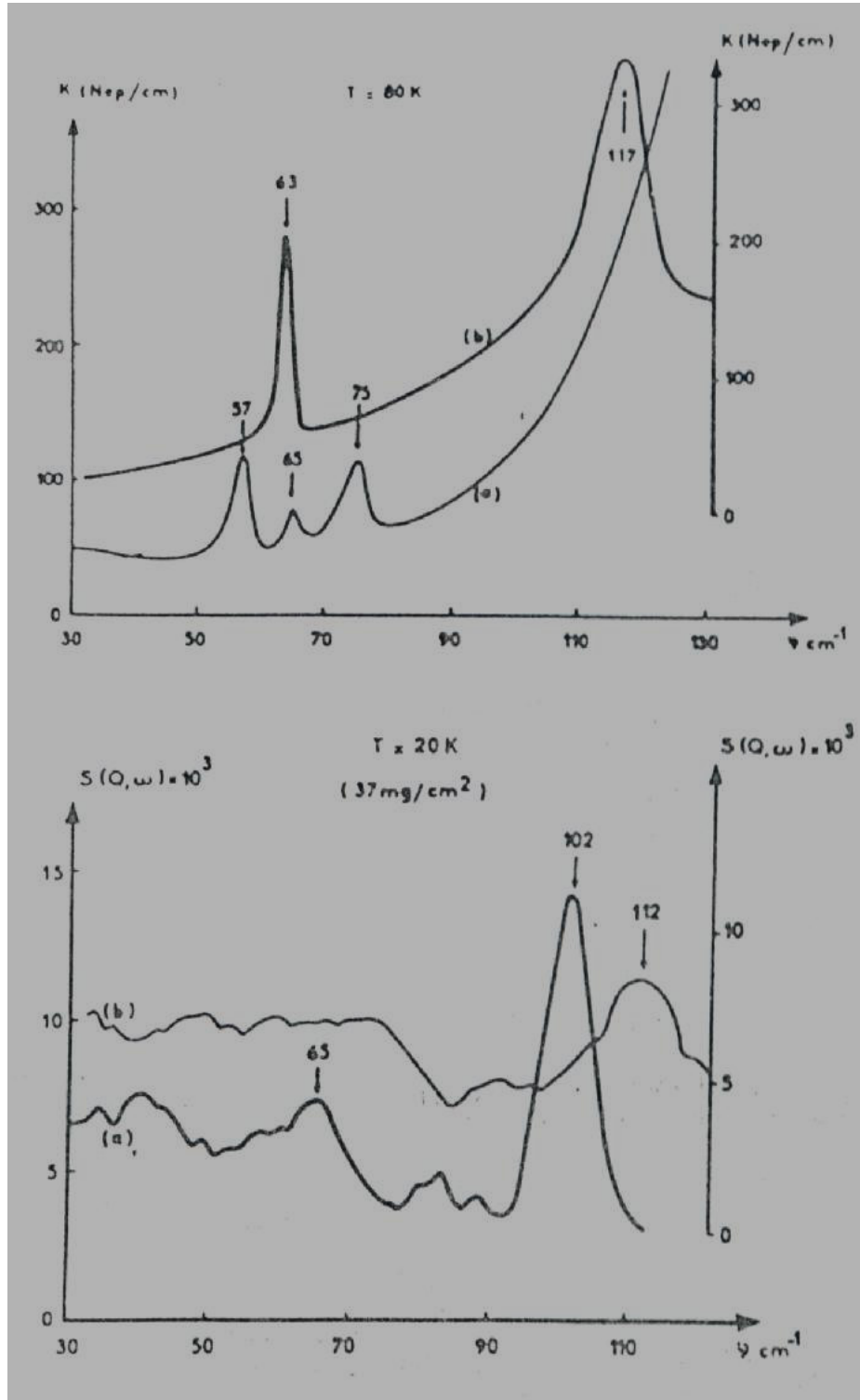
İnelastik nötron saçılması, infrared ve Raman spektroskopisinden elde edilen bilgilere benzer bilgiler sağlayabilir. İki tekniğin benzerlikleri, genellikle  $\text{cm}^{-1}$  biriminde verilen şiddet-enerji değişimi çizimleri ile belirtilen INS verileri ile artırılmıştır. Bununla beraber INS (Davies, 1984) verileri spektroskopik bilgi için aynı olmaktan ziyade tamamlayıcı bilgilerdir, INS de spektroskopik seçim kuralları yoktur ve bant şiddetleri iki teknikte farklılık gösterebilir.

Nötron spektrumunda düşük frekanslı ve büyük genlikli titreşimlerin deneysel olarak gözlenebilmesi gerçeği, INS'nin kullanışlı bir özelliğidir. Bu, infrared ve Raman spektroskopisindeki durumun tersidir, fakat bir nötron spektrumundan elde edilebilir çözünürlük, titreşim spektrumundan elde edilebilir çözünürlükten daha zayıftır.

### 2.12.1 Klatratlar ve İnterşelatlar

Boş  $\beta$ -quinol örgünün ve onun  $\text{D}_2\text{S}$  konak-konuk bileşiğinin uzak-infrared ( $30\text{-}130\text{ cm}^{-1}$ ) ve nötron saçılması ( $30\text{-}120\text{ cm}^{-1}$ ) spektrumları Şekil 2.14'de karşılaştırılmıştır (Davies, 1984).  $\beta$ -quinol spektrumlarının karşılaştırılması, her iki spektrumda da ortak olarak  $63\text{ cm}^{-1}$  de pik gösterir, fakat nötron spektrumunda  $102\text{ cm}^{-1}$  ve uzak infrared spektrumunda  $117\text{ cm}^{-1}$  deki yüksek enerjili bantlar arasında uyuma yoktur.  $\text{D}_2\text{S}$  konuk molekülü uzak infrared spektrumunda  $57$  ve  $75\text{ cm}^{-1}$  de iki belirgin banda neden olur ancak belirgin olmayan geniş bir banttan oluşan nötron spektrumu, bir nötron spektrumundan elde edilebilir çözünürlüğün daha düşük olduğunu gösterir.

$\text{CH}_3\text{OH}$  ve  $\text{CH}_3\text{CN}$  ihtiva eden  $\beta\text{-C}_6\text{D}_4(\text{OD})_2$  konak-konuk bileşiğinin nötron spektrumları da yayınlanmıştır (Davies, 1984). Konuk moleküllerin kendileri, onların öte-leme hareketlerinin sınırlandığına işaret eden elastik saçılmaya neden olurlar.  $\text{CH}_3\text{OH}$  konuk molekülü için  $190\text{ cm}^{-1}$  de geniş pik, ancak  $\text{CH}_3\text{CN}$  konuk molekülü için ise  $\text{C-C}\equiv\text{N}$  eğilme titreşiminden dolayı  $460\text{ cm}^{-1}$  de keskin bir pik gözlenmiştir. Bandın keskinliği, konuk molekülün yapıya kuvvetli bir şekilde tutulduğunu gösterir.

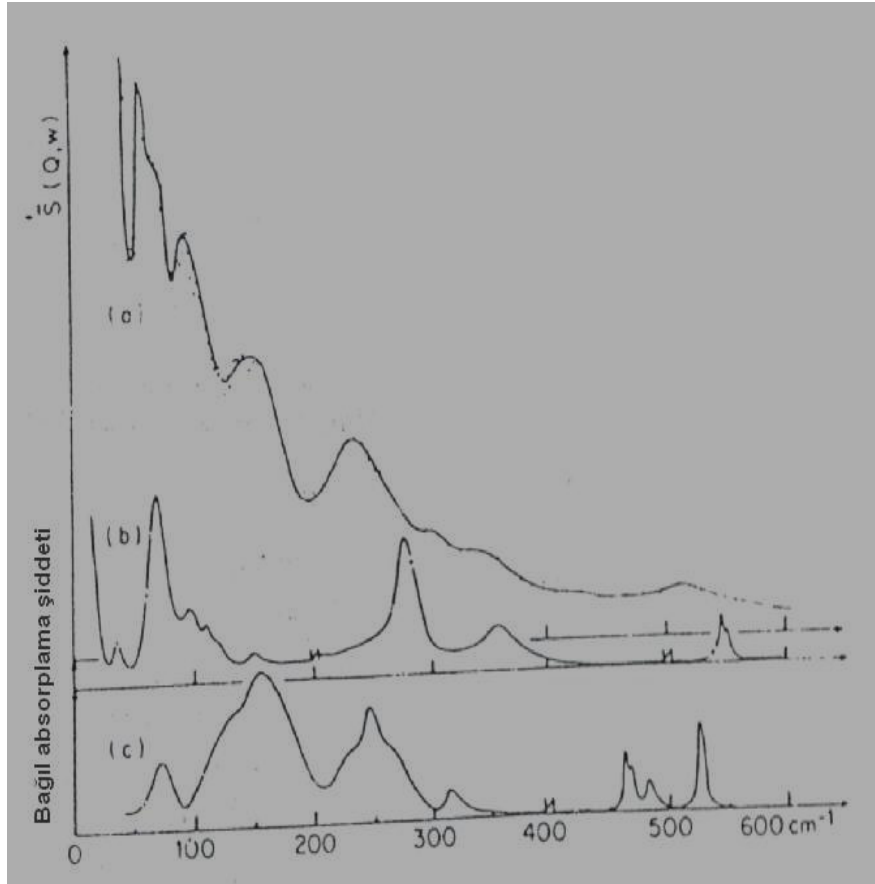


**Şekil 2.14.** Üstte: (a)  $\beta$ -quinol/ $\text{D}_2\text{S}$  konak-konuk bileşiğinin (b) boş  $\beta$ -quinol konak örgüsünün 80 K'de uzak-infrared spektrumları. Altta: (a) boş  $\beta$ -quinol konak örgüsünün (b)  $\beta$ -quinol/ $\text{D}_2\text{S}$  konak-konuk bileşiğinin 20 K'de nötron saçılması spektrumları (Davies, 1984).



Etilen oksit konak-konuk bileşiminin nötron spektrumu döteryum içeren bantları 29, 39, 57  $\text{cm}^{-1}$  dedir ve bunlar sırası ile x, y ve z eksenleri etrafında konuk molekülün salınım hareketleri olarak verilir (Davies, 1984). Bu, uzak-infrared spektrumu ile uyumludur (Davies, 1984).

Niobium ve Tantalumdisülfitin çeşitli interşelatlarının nötron spektrumları yapılmıştır. Konuğun,  $2\text{NbS}_2 \cdot \text{py}$  ve  $2\text{TaS}_2 \cdot \text{py}$  de ki titreşim modları, koordineli piridinin uzun dalga sayısına kayma karakteristiğini göstermez (Davies, 1984). Ortaklanmamış azot çiftleri, konak tabakalara paralel olduğu için ve baskın etkileşim, ortaklanmamış çiftlerle geçiş metali arasında olmaktan ziyade, ortaklanmamış çiftlerle sülfür atomları arasında olarak görülür.  $\text{TaS}_2 \cdot \text{NH}_3$  ün nötron spektrumu (Davies, 1984), küçük miktarda  $\text{NH}_4$  katyonları içeren  $(\text{NH}_4)_s(\text{NH}_3)_{1-x}[\text{TaS}_2]^{x-}$  iyonik modele göre yorumlanmıştır.



**Şekil 2.15.** 18-Crown-6/KSCN kompleksinin spektrumları. (a) nötron spektrumu (b) Raman spektrumu ve (c) infrared spektrumu (Davies, 1984).

Şekil 2.15'te 18-Crown-6/KSCN kompleksinin (Davies, 1984) nötron, raman ve infrared spektrumları karşılaştırılmıştır. Nötron spektrumu, sadece infrared aktif olan  $150 \text{ cm}^{-1}$  band, sadece Raman aktif olan  $350 \text{ cm}^{-1}$  bant, hem  $77$  hem de  $300 \text{ cm}^{-1}$  deki infrared ve Raman aktif olan titreşimlerden meydana gelen bantları içerdiğinden şekil, INS bilgisinin tamamlayıcı doğasını oldukça güzel biçimde gösterir.

## 2.13. Zeolitler

### 2.13.1 Tarihçesi

1756 yılında İsveçli mineralog Friedrich Cronstedt İsveç'in Lappmark bölgesinde Suappari bakır ocaklarında iyi şekilde oluşmuş, değişik türde kristal örneklerini toplar. Bu kristal örneklerini açık bir test tüpünde ısıttığı zaman yapılarında bulunan suyu dışarıya verirken köpürmesinden dolayı, Yunanca, kaynayan taş anlamına gelen zeolit adını vermiştir (Aydemir, 1999).

1925 yılında, suyu uçurulmuş zeolitlerin küçük organik molekülleri adsorpladıklarını ancak büyük molekülleri içlerine kabul etmediklerini Weigel ve Steinhoff buldular. Zeolitler, molekülleri büyüklüklerine göre ayırma özelliklerinden dolayı 1932'de Mc Bain tarafından "moleküler elek" olarak isimlendirilmiştir.

Zeolitler üzerinde ilk deneysel çalışma 1857'de A. Domour'un dehidrasyon (su atma) tersinirliğini incelemesidir. E. Eichorn 1858'de zeolitlerin ilk iyon değişimi özelliklerini incelemiştir. G. Friedel 1896 yılında susuz (dehydrate) zeolitler üzerinde gazların, alkolün ve bazı maddelerin adsorplandığını göstermiştir (Aydemir, 1999). X-ışınları tekniği kullanılarak zeolitlerin yapı analizi L. Pauling ve W. H. Taylor tarafından 1930'da ve çalışma arkadaşlarıyla 1933'de yapmışlardır. Bu çalışmalarda zeolit yapısı aydınlatılmıştır.

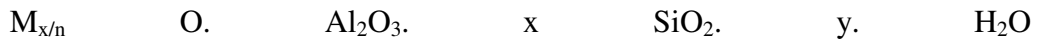
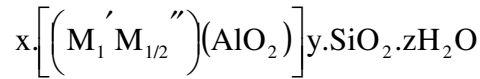
Union Carbide firmasındaki yer bilimciler, doğal zeolitler hakkında çıkan yayınları taramışlardır. Bu taramalar sonunda Union Carbide’li yer bilimciler 1958 yılında ticari olarak üretim yapılabilecek ilk doğal zeolit yataklarını buldular (Aydemir, 1999). Yapılan araştırmalar sonucunda ender bulunan bir mineral grubu sanılan doğal

zeolitlerin bol miktarda buldukları görüldü. Bugün ABD, İtalya, Yeni Zelanda, Japonya başta olmak üzere Bulgaristan, Türkiye ve Kanada’da zengin ve saf doğal zeolit yataklarının varlığı bilinmektedir. Bugün yaklaşık 40 tür doğal zeolit bilinmektedir ve yaklaşık 150 zeolit sentez edilmiştir. Doğal zeolitlerin en yaygın olanları eriyonit, mordenit, şabazit ve klinoptilolittir.

### 2.13.2. Zeolitlerin kimyasal bileşimleri ve kristal yapıları

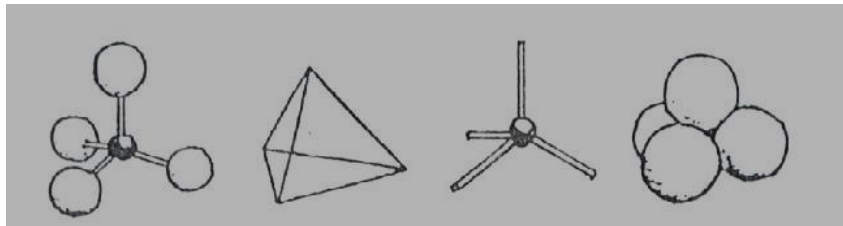
Zeolitler alkali ve toprak alkali metallerinin sulu alüminosilikatları olarak tanımlanabilirler.

Genel olarak kimyasal formülleri aşağıdaki gibidir:



(2.1)

Bu formülde;  $x = 2$  olup,  $n$  ise  $M$  katyonunun değerliğini göstermektedir. Herhangi bir zeolit kristalinin en küçük yapı birimi  $SiO_4$  ya da  $AlO_4$  dört yüzlüsüdür. Bu dört yüzlünün merkezinde oksijenden daha küçük olan silisyum ya da alüminyum iyonu ve köşelerinde oksijen iyonları bulunur (Şekil 2.16).

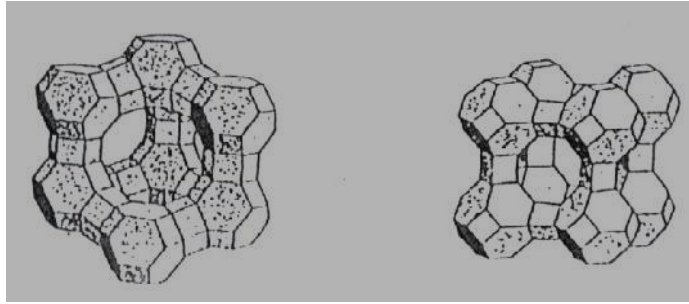


**Şekil 2.16.** Tetrahedral Yapı (Aydemir, 1999).

Silisyum iyonu +4, alüminyum iyonu +3 ve oksijen -2 değerlerinde olduğundan bir silisyum iyonu kendini çevreleyen dört oksijen iyonunun ancak -4 değerliğini karşılar. Böylece her bir oksijen iyonunda -1 değerliği kalır. Başka bir silisyum iyonuyla birleşebilir.

Dört yüzlülerin uzayda değişik biçimde birleşmeleri sonucu zeolitın, bal peteğine benzer kristal yapısı oluşur (Şekil 2.17) (Aydemir, 1999).

Zeolitler, ısıtıldıklarında, 100-350 °C'de su molekülleri yapıda değişiklik yapmadan, belli sıcaklıklarda kesikli olarak değil de, sürekli şekilde yapıdan ayrılırlar. Yapılarında hiçbir bozulma görülmez. Zeolit tamamı ile kurutulduktan sonra boşluklarına tekrar su (H<sub>2</sub>O), amonyak (NH<sub>3</sub>), cıva buharı (Hg) veya başka malzeme alabilir. Boşluklara girecek malzemenin molekül boyutları ile zeolitik yapının uygun olması gerekir. Zeolitler, bu özelliklerinden dolayı molekül elekleri olarak kullanılırlar.



**Şekil 2.17.** Zeolit X ve A'nın gösterimi (Aydemir, 1999).

Zeolitlerin diğer ayırt edici özelliklerinden biri de iyon değişim olayını gerçekleştirebilmeleridir. Zeolitten süzülen çözelti hiçbir engelle karşılaşmadan geçerken içlerindeki iyonlar zeolit yapısındaki iyonlarla yer değiştirebilirler. Bu yer değiştirme olayına iyon değişimi denilmektedir. Endüstride iyon değişimi oldukça çok uygulama alanı bulmaktadır. Zeolitlerde iyon değişimi sırasında çözültideki iyonlar zeolitın kendi alüminosilikat yapısındaki katyonlarla yer değiştirir. Zeolitler, gram

başına 3-4 mili eşdeğer grama kadar katyon değişim kapasitesine sahip oldukları için, çok iyi iyon değiştiricidirler (Aydemir, 1999).

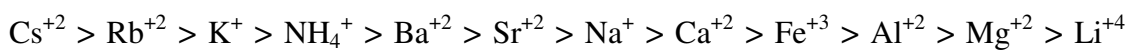
Birçok zeolitin kanal genişlikleri birkaç angstrom (Å) boyutundaki moleküllerin barınabileceği boşluk miktarı toplam hacmin % 20-50'si arasında olabilir. Bu nedenle zeolitlerin birçoğu ticari adsorbent olarak kullanılırlar. Zeolitlerin gözenek boyutları kristal yapılarına ve içerdikleri katyonlara bağlıdır. Çoğu zeolitte kristal yapı Si-O-Al atomlarının meydana getirdiği halkalarla bağlanmış gözeneklerden oluşur. Bu halkaların çoğu geçit “pencere” olarak adlandırılır. Pencere boyutu halkalardaki atom sayısıyla

orantılıdır. Pencere 4-12 Å arasında oksijen iyonu ve eşit sayıda alüminyum ve silisyum içerirler (Aydemir, 1999).

### **2.13.3. Zeolitlerin katyon seçiciliği**

Zeolitlerin katyon değişim özellikleri ilk kez Eichorn tarafından 1858'de gözlenmiştir. Zeolitin dörtyüzlü yapısına zayıf bağlı olan değişebilir katyonları, başka bir iyon içeren çözelti ile zeolitin yıkanması sonucu, çözültedeki iyonlarla yer değiştirmektedir. Zeolitler, gram başına 3-4 mili eşdeğer grama kadar katyon değişim kapasitesine sahip oldukları için, çok iyi iyon değiştiricidirler. İyon değişim kapasitesi, örgüdeki silisyum ve alüminyumun yer değiştirmesi ile sıkı ilişkilidir. Bu yer değişimi arttıkça, yük dengesi bozulur ve elektriksel nötrlük için gerekli alkali ve toprak alkali katyon sayısı da artar. Katyon değişimi, katyon türlerinin (büyüklük, yük vb.) doğasına, sıcaklığa, çözültedeki katyon konsantrasyonuna ve zeolitin yapısına bağlıdır (Aydemir, 1999).

Örneğin, klinoptilolitte katyon seçicilik sırası aşağıdaki gibidir (Aydemir, 1999):



Fakat, klinoptilolit daha büyük katyonları tercih etmektedir. Nitekim, Ames ve Mercer, 1967'yi izleyen yıllarda, klinoptilolitin  $\text{NH}_4^{+}$  iyonları için yüksek seçicilik

sergilediklerini bularak, bu malzemenin kentsel ve tarımsal atıklardaki  $\text{NH}_4^+$ 'nin tutulabilmesinde yararlı olabileceğini gösterdiler (Aydemir, 1999).

#### 2.13.4. Doğal Zeolitlerin İyon Değişiminin Kullanım Alanları

Doğal zeolitlerin günümüzde en çok kullanılırlığı iyon değişimi alanında olmuştur. Bu alanlar;

- $\text{NH}_4^+$  giderme
- Metal ayırmaları, su temizlenmesi
- Radyoizotop temizlenmesi
- Deterjanların katkılandırılması
- Sentetik böbrek-diyaliz sıvısının rejenerasyonu
- Su kültürü-  $\text{NH}_4^+$  giderme
- İyon değiştirici gübre yapımı
- Hayvan beslenmesi

şeklinde sıralanabilir (Aydemir, 1999).

#### 1. Çizelge 2.2 Doğal zeolitlerin başlıca fiziksel özellikleri (www.teknokim.com.tr)

İsim	Formül	Boşluk Kısmı (%)	Ana Kanalların Serbest Açıklıkları (Å)	Isıl Kararlılık	İyon Değiştir. Kapasitesi (meq/g)	Özgül Ağırlık	Çerçeve Yoğunluğu (g/cc)
Analsim	$\text{Na}_{16}(\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	18	2,60	Yüksek	4,54	2.24-2.29	1,85
Şabazit	$\text{Ca}_2[(\text{AlO}_2)_4(\text{SiO}_2)_8] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	47	3.7x4.2	“	3,84	2.05-2.10	1,45
Klinoptilolit	$(\text{Na}_3\text{K}_3)(\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	34	3.9x5.4	“	2,16	2,16	-
Erionit	$(\text{Na},\text{Ca},\text{K})_9(\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}) \cdot 27\text{H}_2\text{O}$	35	3.6x5.2	“	3,12	2.02-2.08	1,51
Fojasit	$\text{Na}_{58}(\text{Al}_{58}\text{Si}_{134}\text{O}_{384}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	47	7,40	“	3,99	-	1,27
Ferrierit	$(\text{Na}_2\text{Mg}_2)(\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}) \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	28	4.3x5.5 3.4x4.8	“	2,33	-	-
Hölandit	$\text{Ca}_4(\text{A}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	39	4.0x5.5 4.4x7.2 4.1x4.7	Düşük	2,91	2.18-2.20	1,69
Lamontit	$\text{Ca}_4(\text{A}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	34	4.6x6.3	Düşük	4,25	2.20-2.30	-
Mordenit	$\text{Na}_8(\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	28	2.9x5.7	Yüksek	2,29	2.12-	1,70

			6.7x7.0			2.15	
Filipsit	(NaK) <sub>10</sub> (Al <sub>10</sub> Si <sub>22</sub> O <sub>64</sub> ).20 H <sub>2</sub> O	31	4.2x4.4 2.8x4.8 3,30	Orta	3,31	2.15- 2.20	1,58
Natrolit	Na <sub>16</sub> (Al <sub>16</sub> Si <sub>24</sub> O <sub>80</sub> ).16 H <sub>2</sub> O	23	2.6x3.9	Düşük	5,26	2.20- 2.26	1,76
Stilbit	Ca <sub>5</sub> (Al <sub>10</sub> Si <sub>26</sub> O <sub>72</sub> ).28 H <sub>2</sub> O	39	4.1x6.2	“	-	2.10- 2.20	1,64
Linda A	Na <sub>12</sub> (Al <sub>12</sub> Si <sub>12</sub> O <sub>48</sub> ).27 H <sub>2</sub> O	47	4,20	Yüksek	5,48	1,99	1,27

### 2.13.5. Zeolit Konak-Konuk Bileşikler

Zeolitlerdeki konuk moleküller için yapılan çeşitli INS spektrumları başlıca öteleme, salınım modları düşük enerjili hareketler üzerinde yoğunlaşmıştır.

Birçok farklı zeolitte adsorplanan C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> için infrared (Davies, 1984). Raman (Davies, 1984) ve nötron spektrum çalışmaları yapılmıştır ve sonuçların karşılaştırması oldukça ilginçtir.

NaA ve CaA da C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> için tüm konuk molekül temel titreşimleri gözlenebilir.  $\nu_2\{\nu(\text{C}\equiv\text{C})\}$  modu infrared spektrumunda gözlenir.

Lineer gaz molekülü için infrared inaktif olan bu titreşim modu, NaX, KX ve CaX de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> nin infrared spektrumlarında da gözlenmiştir (Davies, 1984). Sonuçlar etenin lineer geometrisini korumasıyla C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> ve kation arasındaki kenar etkileşmesi olarak yorumlanmıştır.

AgX (Davies, 1984) ve AgA (Davies, 1984) da C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> ve C<sub>2</sub>D<sub>2</sub> nin Nötron çalışmaları ise büyük farklılık gösterir, burada ethyne molekülü lineer olmayan bir geometriye sahiptir (Davies, 1984). Bu farklı geometri, gümüşün dolu d orbitallerindeki elektronları ethynene verebilmesi sonucu oluşur, böylece alkali ve alkalın toprak kanyonları ile çok güçlü etkileşme mümkün olur.

Birçok 13X zeoliti üzerinde etilenin adsorplanması spektroskopik ve kalorimetrik olarak çalışılmıştır. Her ikisi de gaz molekülü için infrared inaktif olan  $\nu_2\{\nu(\text{C}\equiv\text{C})\}$  ve  $(\sigma\text{CH}_2)$  titreşimleri zeolit içinde aktif hale gelmişler ve Raman gaz

fazından kaymalar katyonların doğasına bağlı olarak gerçekleşmiştir. En büyük kaymalar ve en büyük adsorpsiyon ısıları AgX ve CdX zeolitleri ile gözlenmiştir ve bu etilen ile katyon arasındaki  $\pi$ -bağı etkileşmesinin varlığına işaret eder. Diğer zeolitler için (Li, Na, K, BA ve Ca katyonları ile) konuk-katyon etkileşmeleri çok zayıftır ve konuk bant genişlikleri, etilen konuk molekülünün dönme serbestliklerine işaret eder.

AgX (Davies, 1984) ve AgA (Davies, 1984) da  $C_2H_4$  ve  $C_2D_2$  nin nötron çalışmaları güçlü katyon-konuk etkileşmesini açığa çıkarır ve gözlenen bantlar konukların yüzeye göre sallanma ve engellenmiş öteleme modları olarak yorumlanabilir.

#### **2.14. Elektron Spin Rezonans Çalışmaları**

Elektron spin rezonans spektroskopisi (ESR), konak-konuk bileşiklerdeki paramagnetik konuk türlerinin varlığını bulur. Paramagnetik türler konak örgü olabilirler, asıl konuk türler veya paramagnetik türler, diamagnetik konuk türler ışığa maruz bırakıldıklarında oluşurlar.

Paramagnetik ana konuk türler için çok az sayıda çalışma yayınlanmıştır. Di-t-bütyl nitroksit, Dianin'in bileşiği (Davies, 1984) ve tiyoüre (Davies, 1984) de konuk olarak çalışılmıştır. Tiyoüre konak-konuk bileşiğin tek kristal çalışması oda sıcaklığında, kanal yönü boyunca iyi yönelen konuklar ile moleküler y eksenini etrafında hızlı, büyük genlikli hareketi gösterir. 293 K de Dianin'li bileşikte konunun tek kristal spektrumu, eşit konsantrasyonlarda magnetik olarak farklı iki türün varlığını gösterir. İlk tür hızlı ve rasgele şekilde dönerken ikinci tür kristalin  $\bar{3}$  eksenini etrafında döner.

Biradikal, moleküler eksenlerden birinin, tiyoüre konak örgüsündeki kanallara paralel sıralandığı halde hızlı bir dönme hareketini de gösterir (Davies, 1984).

Diamagnetik konuk bir türün ışına maruz bırakılması esnasında oluşan radikaller hakkında çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Bir konuk molekülün komşularından



ayrılması uzun ömürlü serbest radikallerin oluşumuna yol açabildiğinden konak-konuk bileşikler serbest radikal çalışmaları için çekici sistemlerdir. Çalışmaların çoğunda, konak örgü olarak üre kullanılır ve x- veya  $\gamma$ -ışınına maruz bırakılır. Bilinen radikallerden bazıları:

- (a) Uzun zincirli Alkil esterlerden oluşturulan  $RCH_2.CHCO_2R'$  (Davies, 1984).
- (b) Uzun zincirli karboksil asitlerden oluşturulan  $RCH_2.CHCO_2H$  (Davies, 1984).
- (c) Uzun zincirli Alifatik ketonlardan oluşturulan  $RCH_2.CHCO_2R$  (Davies, 1984).
- (d) Alifatik esterlerden oluşturulan  $RCHOR$  (Davies, 1984).
- (e)  $R_2S$  den oluşturulan  $RCHSR$  { R = etil veya n-hegzil }(Davies, 1984).
- (f)  $C_2H_5O_2CCH_2CH = CHCO_2C_2H_5$  den oluşturulan  $C_2H_5O_2CCHCH = CHCO_2C_2H_5$  ve  $C_2H_5O_2CCHCH_2CH_2CO_2C_2H_5$  (Davies, 1984).
- (g) İki konaktaki farklı radikal biçimlerin benimsenmesi ile üre ve perhidrotrifenilen'in her ikisindeki metil-2 noninat dan oluşturulan  $CH_3(CH_2)_4CHC\equiv CCO_2CH_3$  (Davies, 1984).
- (h) 6-undecanol ve 1-decanol un her ikisinin x-ışınına maruz bırakılması hidroksil grubuna bağlı karbon atomundan hidrojen atomunun çıkarılması ile sonuçlanır (Davies, 1984).
- (i) Palmitik asitten oluşturulan  $-CH_2CHCH_2-$  ve  $-CH_2C(O^-)OH-$  (Davies, 1984).
- (j)  $RNR'$  ve  $RR'NO^*$  türü ikincil radikallerden ve  $RCH=NO$  iminoxy ürünleri  $CH_3(CH_2)_5CHC=NOH$  (Davies, 1984).
- (k) Peroksi radikalleri ürünü  $O_2$  varlığında polietilen ve n- $C_{25}H_{50}$  (Davies, 1984) ün her ikisinin  $\gamma$ -ışınına maruz bırakılmaları.

Üredeki birçok olifinik konuk, ışınlar ile polimerizasyona maruz kalmışlardır. Bu polimerizasyon, bir diluent olarak yedek konuk kullanarak olifinik konukların ayrılması ile engellenebilir. Diluent olarak n-dekan kullanılarak  $RCH=CR'CO_2R''$  olifinik ester konuklarında böyle bir çalışma (Davies, 1984) ile polimerizasyonları engellenmiş ve hidrojen eklenmiş  $RCH_2CR'CO_2R''$  tür serbest radikallerin gözlenmesi ile sonuçlanmıştır.

HCl, SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, HCO<sub>2</sub>H, CH<sub>3</sub>OH ve CH<sub>3</sub>CN β-quinol konak-konuk bileşiklerinin x-ışınına maruz bırakılması, phydroksiphenoxyl radikalinden meydana gelen aynı ESR spektrumunu oluşturur (Davies, 1984). CH<sub>3</sub>CN konak-konuk bileşiği, CH<sub>2</sub>CN radikalinden meydana gelen ekstra bir spektrum oluşturur. Bu radikal, 77 K de bile kristal c eksenine paralel radikal C–C bandı etrafında hızlı dönme hareketine sahiptir.

Dianin'in bileşiğinde CF<sub>2</sub>BrCH<sub>2</sub>Br konuğunun ışına maruz bırakılması, Br<sub>2</sub><sup>-</sup> radikalini ) oluştururken, Y tipi zeolitlerin ışına maruz bırakılması H<sub>2</sub>O radikal anyonunu oluşturur (Davies, 1984).

Hofmann tipi konak örgülerin, dengelenmiş serbest radikaller için mükemmel sistemler olduğu ortaya çıkmıştır (Davies, 1984). Cd(en)M(CN)<sub>4</sub>.2C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (M=Cd, Hg) konak-konuk bileşiklerinin γ-ışınına maruz bırakılması, 423 K de birkaç saat yapısını koruyabilen C<sub>6</sub>H<sub>7</sub> radikalinin oluşumuna yol açar . Cd(en)M(CN)<sub>4</sub>.2C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> konak-konuk

bileşiğinin ışına maruz bırakılması C<sub>6</sub>H<sub>7</sub> oluşumuna yol açmazken, radikalın tetragonal olarak şekillenmiş boşlukta değil, biprizmatik olarak şekillenmiş boşlukta kararlı olduğu gözükür.

Cyclodextrinlerdeki konukların γ-ışınına maruz bırakılması, konuğun doğasına bağlı olarak Hidrojen ayrılmış veya hidrojen eklenmiş tipte radikaller oluşturur (Davies, 1984). Bunlardan ilki Benzen (C<sub>6</sub>H<sub>7</sub> radikali) den ve Aseton (1 – Hirroxyl – 1 – methlethyl radikali) dan oluşurken ikincisi, tolien (benzyl radikali), m-fluorotolien (m-fluorobenzyl radikali), cyclohegza-1,4-diene (cyclohexadienyl radikali) ve cyclohepta 1,3,5-triene (cycloheptatrienyl radikali)'nden oluşur. Radikal anyonları, hexafluorobenzene ve cyclo-okta-1,3,5,7-tetraene'den oluşturulmuştur.

## **2.15. Mössbauer ve Fotoelektron Spektroskopik Çalışmaları**

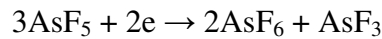
### **2.15.1. Grafit İnterşelatları**

Grafit interşelatlarındaki konuk türlerin tam doğaları, yani doğal konuk türlerin nötralliklerini koruyup korumadıkları veya konuk örgü ile konuk türler arasında bir derece yük transferi olup olmadığı hayli ilgi konusu olmuştur. Geniş çaplı magnetik rezonans çalışmalarına (Davies, 1984) ek olarak Mössbauer spektroskopisi ve fotoelektron spektroskopisi (PES) kullanılmıştır ve gözlenen sonuçlardan bazıları burada tartışılacaktır.

Antimony (V) pentahalidler, Mössbauer spektroskopisi ve PES nin her ikisinin kullanılması ile incelenmiştir ve iki teknikten elde edilen sonuçlar karşılaştırılabilir.

SbF<sub>5</sub> ve SbCl<sub>5</sub> interşelatları hakkındaki ilk Mössbauer incelemelerinden (Davies, 1984). birinin, 1:5 Sb:halojen oranını korumak için karbon-halojen bağı oluşumu ile Sb(V) ve Sb(III) türlerinin var olduğunu gösterdiği yorumu yapılmıştır. SbCl<sub>5</sub> interşelatlarının (Davies, 1984) yakın zamanlarda yapılan çalışması, SbCl<sub>6</sub> olarak Sb(V) in varlığına ve SbCl<sub>3</sub> olarak Sb(III) ün varlığına kanıt olması ile birlikte doğal interşelatlanmış SbCl<sub>5</sub> için zayıf bir kanıttır . Ayrıca SbCl<sub>4</sub> ve SbCl<sub>4</sub>/SbCl<sub>3</sub> ün 0,25

oranına sahip olması ile ikinci bir Sb(III) türünün var olduğu öne sürülebilir. SbF<sub>5</sub> interşelatının bir PES çalışması (Davies, 1984), gözlenen bantların doğal interşelatlanmış SbF<sub>5</sub>, SbF<sub>6</sub> ve bir ihtimalle SbF<sub>3</sub>'e ait olduğunu gösterir. AsF<sub>5</sub> interşelatının (Davies, 1984) bir PES çalışması, aşağıdaki ifadeye göre AsF<sub>5</sub>'in %30 dan daha düşük oranda AsF<sub>6</sub> ya dönüştüğünü göstermiştir.



(2.2)

FeCl<sub>2</sub> ve FeCl<sub>3</sub> interşelatlarının Mössbauer çalışmaları genel uyum içindedir (Davies, 1984). FeCl<sub>3</sub> interşelatının verdiği tek bandın, susuz FeCl<sub>3</sub> ünden olana göre hafif kayması, grafitin boş d-orbitallerine  $\pi$  elektronlarının kısmen transfer olduklarına işaret eder. FeCl<sub>2</sub> interşelatının iki ya da üç (Davies, 1984), ayrı Fe bölgesinin, susuz FeCl<sub>2</sub> olana göre benzer kaymaları, herhangi bir  $\pi$  elektron transferinin olmadığına işaret eder. FeCl<sub>3</sub>/AlCl<sub>3</sub> (1:1 veya daha az) karışım interşelatı,

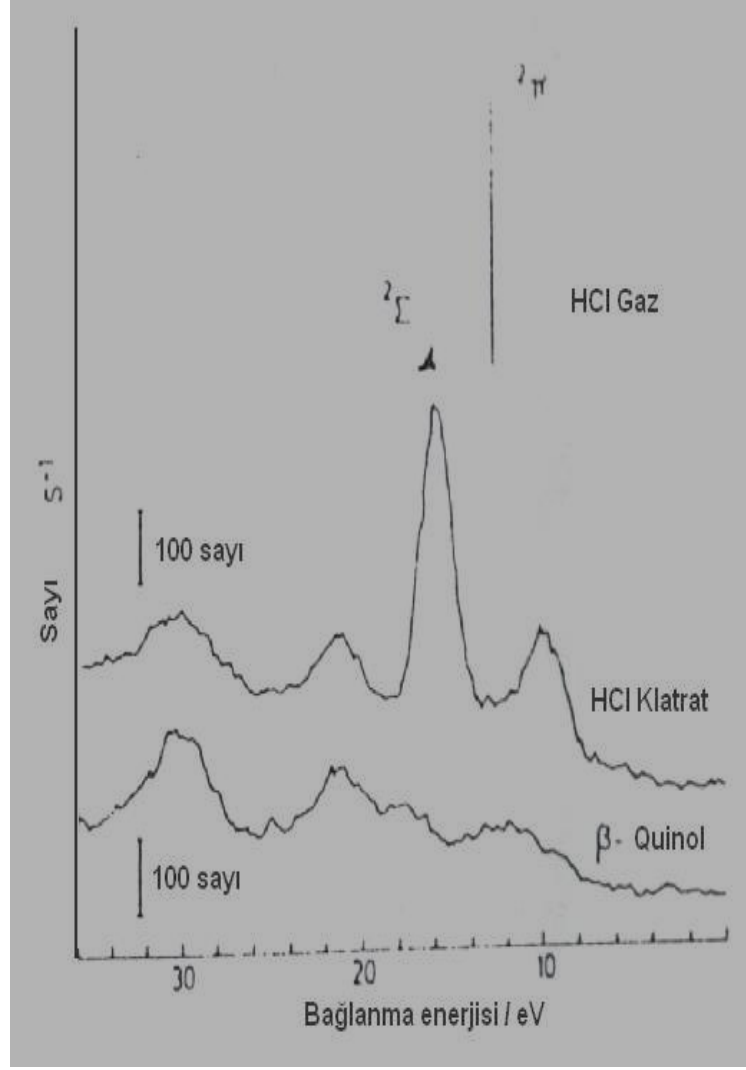
$C_nCl.FeCl_2.3AlCl_3$  türlerinden meydana gelen Fe(II) nin karakteristik Mössbauer bandını verir.

### 2.15.2. FeOCl İnterşelatları

Konuk türlerden konak örgüye elektron transferi için kanıt, FeOCl interşelatının Mössbauer çalışmasından elde edilmiştir. Böyle bir kanıt bir seri piridin interşelatı için elde edilmiştir (Davies, 1984).  $4FeOCl.py$ ,  $4FeOCl.2,6-Mepy$ ,  $6FeOCl.2,4,6-Me_3py$  ve  $4FeOCl.4-NH_2py$  ve ferrocene, sübstüte ferrocene (Davies, 1984) ve cobaltocene(Davies, 1984) interşelatları:  $Fe(C_5H_5)_2^+.(6FeOCl)^-$ ,  $Fe(C_5Me_5)_2^+.(13.4FeOCl)^-$  ve  $Co(C_5H_5)_2^+.(6FeOCl)^-$ .

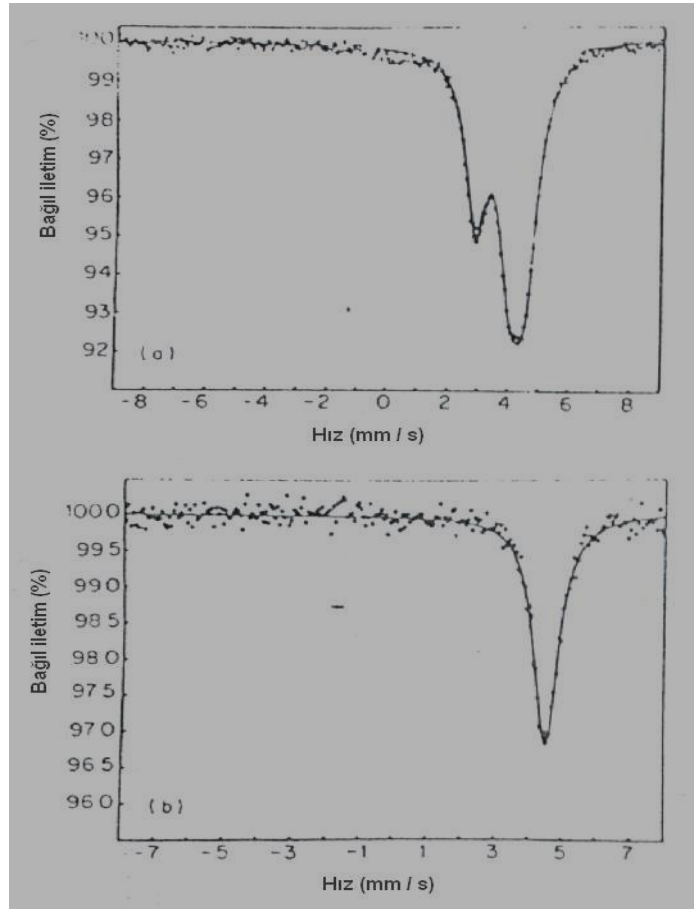
### 2.15.3. Diğer Konak-Konuk Bileşikler

$\beta$ -quinol konak örgüde HCl konuk molekülünün PES'i, gaz fazındaki HCl çalışmasından belirgin şekilde farklıdır ve bu, sübstitüensel konak-konuk etkileşmesini belirtici olarak alınabilir (Davies, 1984). (Şekil 2.18).



**Şekil 2.18.**  $\beta$ -quinolün (altta), HCl klatratın (ortada) ve gaz HCl'nin (üstte) fotoelektron spektrumları. (Davies, 1984).

$^{119}\text{Sn}$  Mössbauer çalışmaları, crown eterler ile değişik Sn(II) kompleksleri için yapılmıştır. 2:1 oranında iki farklı türde metal atomu içeren  $\text{SnCl}_2$  ve  $\text{Sn}(\text{NCS})_2$  nin her ikisi ile, 15-crown-5 kompleksleri 2:3 formundadır (Davies, 1984). Metal atomlarından biri ile crown eter birbirlerini direkt etkilerken, diğer metal atomları  $\text{SnX}_3^-$  ters iyonları olarak mevcuttur (Şekil 2.19). Konak-konuk etkileşmeleri hakkında elde edilebilir bilgi nedeniyle, Mössbauer spektroskopisi ve fotoelektron spektroskopisinin, konak-konuk bileşiklerin çalışmalarında daha fazla kullanılacakları şüphesizdir.



**Şekil 2.19.** (a) 80 K'de  $(15\text{-Crown-}5)_2(\text{SnCl}_2)_3$  (b) 78 K'de  $(15\text{-Crown-}5)_2\text{Sn}(\text{ClO}_4)_2$ 'nin  $^{119}\text{Sn}$  Mössbauer spektrumları (Davies, 1984).

## 2.16 Yüksek Çözünürlüklü Katıhal NMR Çalışmaları

Yüksek çözünürlüklü NMR spektrumu, açılı spin tekniği kullanılan katı örneklerden elde edilebilir (Davies, 1984). Bu tekniğin, ince kristal katılara ve kabaca karşılaştırılabilen X-ışını saçılma (Davies, 1984) gücündeki atomlardan oluşan malzemelere uygulanabilir olduğu için, daha geleneksel olan X-ışın kırınım tekniği üzerinde bazı avantajlar sağlayarak yeni bir yapısal araç olduğu ortaya koyulmuştur.

### 2.16.1. Zeolit Konak-Konuk Bileşikleri

Konak-konuk bileşikler konusundaki tekniklerin birçok uygulamaları, zeolit ve zeolit konak-konuk bileşikler için gerçekleştirilmiştir. Çalışmaların birçoğu (Davies,

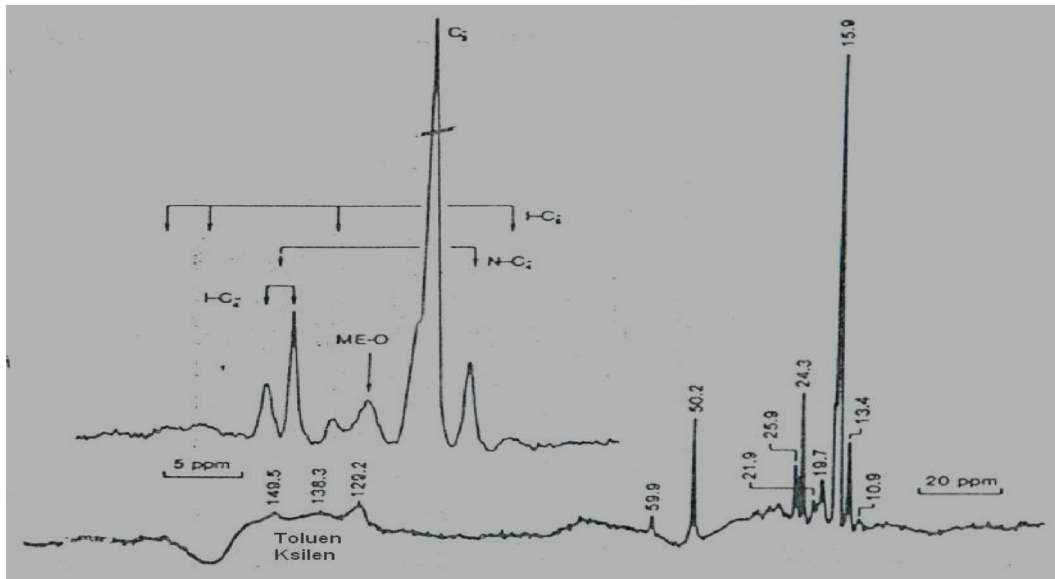
1984) Si ve (Davies, 1984) Al NMR'ı kullanarak zeolit konaklar üzerinde gerçekleştiril-

miş, yeni yapısal bilgiler sağlanmıştır (Davies, 1984). Bu kısımda, konak-konuk bileşikler üzerindeki çalışmalar ile ilgileneceğiz.

CO ve CO<sub>2</sub> konuk moleküllerinin NaX, NaY ve NaA daki <sup>13</sup>C çalışması, konukların gaz molekülleri için gözlenen benzer kimyasal kaymalar göstermiştir (Davies, 1984). Zeolit içindeki CO konuk molekülü, ekstra örgü alüminyum iyonları ile etkileşmesine işaret eden bir aşağı bölge kaymasını göstermiştir. Zeolit içindeki CO<sub>2</sub> molekülü ise böyle bir etki göstermemiştir.

ZSM-5 tipi zeolit içindeki tetrapropilamonyumun <sup>13</sup>C NMR spektrumu, zeolit içinde en az iki farklı sitenin varlığına işaret eden şiddetli metil sinyali gösterir (Davies, 1984). Bu ise, NMR spektrumunun organik moleküller ile zeolit kafes arasındaki zayıf etkileşmelere duyarlı olduğunu ve gerçekten de bu tekniğin kullanılması ile faydalı yapısal bilgiler elde edilebileceğini gösterir.

<sup>13</sup>C NMR spektroskopisi, zeolit katalizleme reaksiyonlarından meydana gelen karboneküs çökeltisinin belirlenmesinde de kullanılmaktadır (Davies, 1984). Gözlenen bir spektrum örneği, Şekil 2.20 'de verilmiştir.

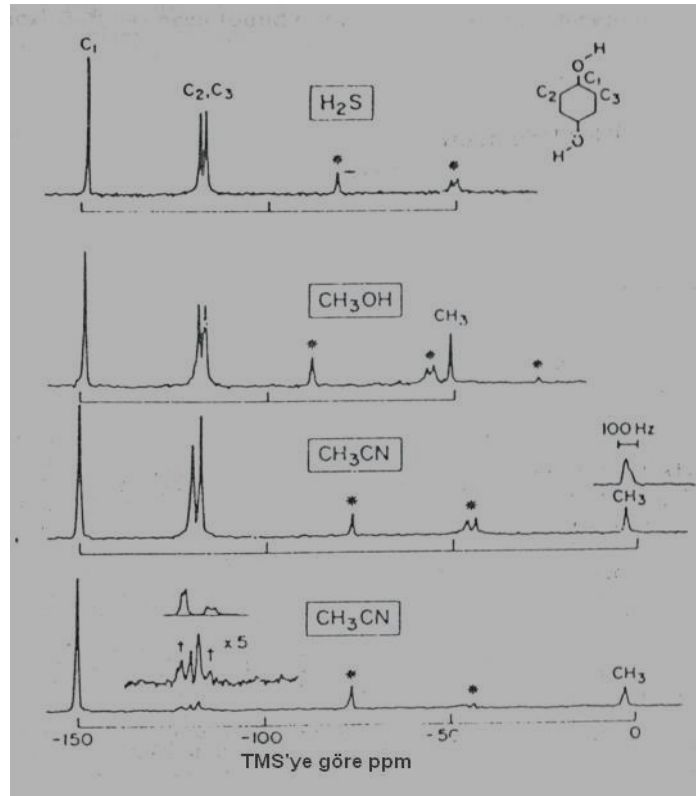


**Şekil 2.20** Metanolün H-ZSM-5 zeoliti ile reaksiyonundan sonra karbonlu çökeltinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu (Davies, 1984).

Bu spektrum, H-ZSM-5'teki metanol reaksiyonu sonrası elde edilen çökeltiye aittir. Yüksek kalitedeki spektrum, alken ürünlerini, n-bütanı, izopentanı, alken ürünlerini, düzgün ve dallanmış olefinleri ve aromatik ürünleri tanımamıza izin verir.

### 2.16.2. Quinol Konak-Konuk Bileşikleri

$^{13}\text{C}$  NMR spektroskopisi, quinol'un (Ripmeester, 1980) farklı polimorflarını ayırt edebilmesi özelliği ile önemli bir yapısal teknik olmaktadır. Konuk molekülden meydana gelen bantlar da gözlenebilir (Şekil 2.21) ve bu çalışma, formamid'in, konak-konuk bileşiği veya hazırlama metoduna bağlı olarak quinol ile 2:1 kompleksi olabilmesi özelliği ile ilginç bir molekül olduğunu göstermiştir.





**Şekil 2.21.**  $\beta$ -quinol konak-konuk bileşiklerinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları. \* Yan bantların dönmesi. †  $\text{C}_2$  ve  $\text{C}_3$  çizgilerinin kısmen bastırılmasıyla elde edilen alt spektrumda  $^{13}\text{CN}$ 'e bağlanan özellikler (Davies, 1984).

Metanol (Davies, 1984). konak-konuk bileşiği tek kristallerinin  $^1\text{H}$ ,  $^2\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR çalışmaları yapılmıştır. Konuk molekülün tercih edilen yönünün, kristalin c ekseni-

ne paralel COH düzlemine sahip olduğu, 100 K'nin altında c ile CO bağı arasında  $32^\circ$  açıda olduğu ve 300 K de ise açının yaklaşık  $40^\circ$  ye yükseldiği gözlenmiştir. Asetonitril konak-konuk bileşiğinin (Ripmeester, et al., 1982)  $^{13}\text{C}$  spektrumu, bu konak-konuk bileşikteki konak örgü yapısı değişimini doğrular.

### 2.16.3. Diğer konak-konuk bileşikler

Ksenon'un kimyasal kaymasının, atomun çevresine çok duyarlı olduğu bulunmuştur ve ksenon konak-konuk bileşikleri deuteriohydrate'ının küçük ve büyük kafeslerindeki ksenon atomlarından ayrılmış sinyalleri gözlemekte mümkün olmuştur (Davies, 1984). Ksenon'un spektrumu, zeolit (Davies, 1984),  $\beta$ -quinol (Davies, 1984) ve fenol (Davies, 1984) gibi diğer konak örgülerdeki diğer konuk atomlardan da elde edilmiştir. Cyclodextrin konak-konuk bileşiklerince oluştuğunda konak-konuk etkileşiminin bir sonucu olarak, her iki bileşenin  $^{13}\text{C}$  kimyasal kaymalarında belirgin değişiklikler vardır (Davies, 1984; Inoue, et al., 1983).

Yüksek çözünürlüklü katihal NMR spektroskopisinin, konak-konuk bileşiklerin çalışmalarında ekstra bir teknik olacağı şüphesizdir.

## 2.17. Kil Mineralleri

### 2.17.1. Tanımlar

Kil, bir kayaç terimi olarak kullanıldığı gibi sedimanter (çökelti veya tortul) kayaçlar, topraklar vb. maddelerin mekanik analizinde parçacık boyutu terimi olarak kullanılır. Kil adını alan malzemelerin çok çeşitli oluşundan dolayı bir kayaç terimi

olarak kili kesin bir şekilde tanımlamak zordur. Genel anlamda kil terimi, sınırlı miktarda su ile karıştırıldığında plastiklik kazanan ve doğal halde topraksı çok ince taneli bir malzemeyi kapsamaktadır. Plastiklik terimi ile bir basıncın uygulanmasıyla şekil değiştiren ve basıncın ortadan kalkmasıyla şekil değişikliğinin korunduğu nemli malzeme özelliği anlatılmak istenmektedir. Killerin kimyasal analizleri, temelde silika alümina ve sudan oluştukları, çoğu kez fark edilebilecek miktarda demir, alkali ve toprak alkalileri içerdiklerini de ortaya koymaktadır.

Kil adı verilen bazı malzemelerin yukarıdaki özelliklere sahip olmayışları bir güçlük oluşturmaktadır. Çakmaktaşı kili (fligh clay) adı verilen malzeme su ile karıştırıldığında plastik özelliği göstermez. Bununla birlikte diğer killerin özelliklerine sahiptir. Kil terimi genetik bir anlam taşımaz. Kil, hidrotermal etkiyle şekillenen havalandırma ürünü olan veya bir çökelti olarak ortaya çıkan bir malzeme olarak düşünülür.

Parçacık boyutu terimi olarak kil kesri en küçük parçacıkların birleştiği boyut kesridir. Kil boyutu, farklı bilim dallarında farklı şekillerde tanımlanır. Jeolojide Wentworth (Aydemir, 1999) ölçeği izlenmekte ve 4 mikrometreden daha küçük boyutlu malzeme kil boyutu olarak kabul edilmektedir. Toprak araştırmalarında, kil boyutunun üst limiti 2 mikrometredir. Kil minerallerinin parçacık boyutu ise kilsi çözeltilerdeki kil olmayan minerallerin parçacık boyutu arasında kesin bir evrensel sınır olmamasına karşın birçok analiz göstermiştir ki kil mineralleri için seçim 2 mikrondan küçük boyutta yoğunlaşmaktadır. Kil suya konulduğu zaman daha büyük boyutta yoğunlaşmaktadır. Kil suya konulduğu zaman daha büyük boyutlu parçacıkların boyuta kolayca parçalanabildikleri gözlenmiştir. Analizler, kil olmayan minerallerin 1 ile 2 mikrondan daha küçük parçacıkları içermediğini göstermiştir. O halde 2 mikron ayırımı doğal malzemelerin kil ve kil olmayan mineral bileşenlerinin en iyi ayırımı için optimum boyuttur. Böylece 2 mikronluk kil boyutu üst limitini kabul etmenin temel nedeni ortaya çıkmış olur.

Killer değişken yüzdelerde kil sınıfı malzeme içerirler. Bu nedenle, kil olmayan ve kil bileşenlerinin, değişken bağıl değerleri söz konusudur.

Sınırlı plastiklik özelliği gösteren kesir büyüklükleri belirsiz olan kaba malzemeler mil veya kum adını alırlar. Parçacık boyutu analizleri kil sınıfının ağır bastığı bir malzeme için kil adının kullanılması gerekir (Aydemir, 1999).

### **2.17.2 Kil Minerallerinin Oluşumu ve Sınıflandırılması**

Killer, hidratlaşmış alüminosilikatlar olup feldispatlı volkanik kayaların kimyasal ve mekaniksel bozulmaları sonucu oluşmuşlardır (Feldispat: Doğal olarak potasyum,

sodyum, baryum ve kalsiyum alümina silikat grubuna verilen addır). Bazı minerallerde alüminyum yerine kısmen veya tamamen demir ve magnezyum yapıya girer.

Nispeten düşük sıcaklıklarda feldispatları oluşturan silikatların asitli ortamlarda bozulmaları sonucu kaolin türü kil mineralleri oluşur. Volkanik küllerin sağladıkları bazal çözeltilerde, volkanik kayaların bozulması ile bentonit türü kil mineralleri oluşur.

Bazı kil minerallerini sıralayacak olursak;

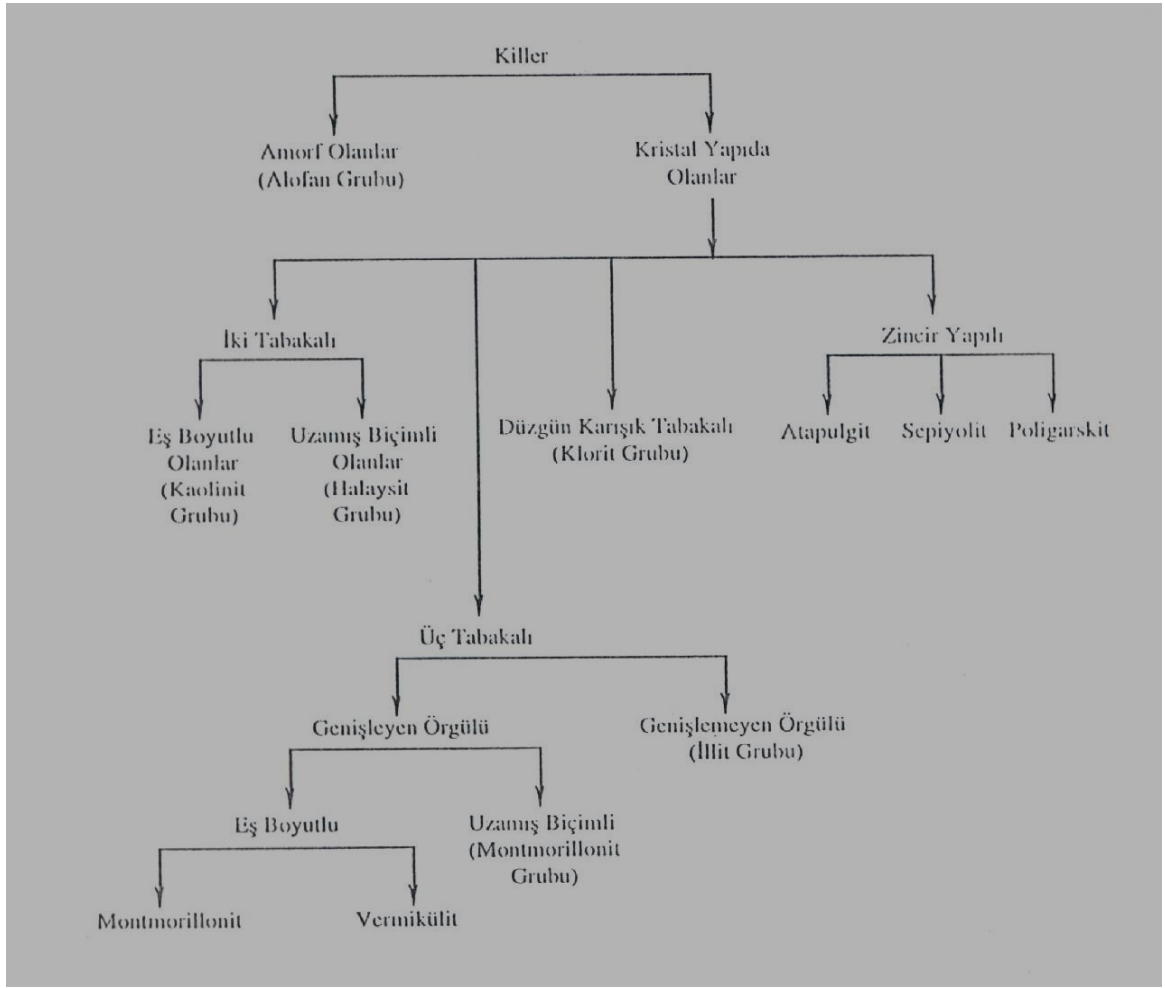
- Kaolinit: Yüksek tepe anlamına gelir. (Kau-ling) ilk kez Çinliler bulmuştur. Bu tür kilin şişme özelliği yoktur. Ara tabaka suyu yoktur. Bunun için seramik endüstrisinde kullanılır.

- Bentonit: Amerika Birleşik Devletleri'nin Ford-Benton bölgesinde, ilk kez 1888'de Knight tarafından bulunmuştur. Şişme özelliği gösteren killerdir. Bentonit türü killer daha çok filtrasyon işlemlerinde kullanılır. Ağartma işlemlerinde kullanılır. Sıvıların süzülmesi amacıyla kullanılır. Ara tabaka suyu vardır.

- Montmorillonit: Fransızlar tarafından bulunmuştur. 1847'de Damour ve Salvetat, Fransa'nın Montmorilan bölgesinde bu türü bulmuşlardır.

- Segmentit: Cronstedt tarafından 1788'de montmorillonitle aynı görünüme sahip segmentit mineralini bulmuştur (İsveç'te). Günümüzde montmorillonit daha

yaygın şekilde kullanılan kil türüdür. Bentonit, temel bileşeni montmorillonit olan bir kildir.



**Şekil 2.22** Ralph E. Grimm'e Göre Killerin Sınıflandırılması (Aydemir, 1999).

Kil minerallerinin oksit olarak genelleştirilmiş kimyasal formülü şu şekildedir:



A: Tek değerlikli katyonlar (Na', K', Li' vb)

B: İki değerlikli katyonlar (Ca'', Mg'', Mn'' vb)

C: Üç değerlikli katyonlar (Al''', Fe''', Ni''' vb)

Bentonit Grubu:  $[ (Al_2O_3)_4(SiO_2)H_2O ] \cdot n H_2O$



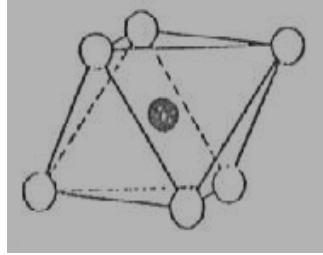
Ara tabaka suyu

veya [ (OH)<sub>2</sub> Si<sub>8</sub> Al<sub>4</sub> O<sub>20</sub> n H<sub>2</sub>O ] şeklindedir (Aydemir, 1999).

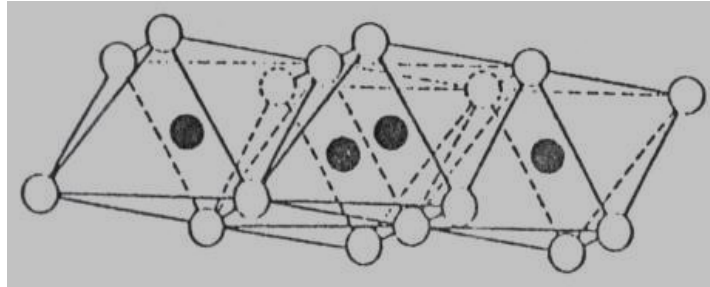
### 2.17.3. Kil Minerallerinin Yapısı

Bilinen kil minerallerinin atomik yapıları, mika vb. tabaka yapılı minerallerin yapısına ait Pauling (Aydemir, 1999) kurallarına dayanarak, çok sayıda araştırmacı tarafından oldukça ayrıntılı bir şekilde tanımlanmıştır.

Kil minerallerinin bir çoğunun atomik örgülerinde iki tane yapı birimi bulunur. Bunlardan biri alüminyum, demir veya magnezyum atomlarının sekiz yüzlü şeklindeki birimlere girdirilmesiyle oluşan sıkı paketlenmiş oksijen veya hidroksillerin iki tabakasını içermektedir. Bu yapıda alüminyum, demir ve magnezyum atomları 6 oksijen ya da hidrojenden eşit uzaklıkta bulunur (Şekil 2.23 a,b).



Şekil 2.23 . (a)Tekli Oktahedral Birim (Aydemir, 1999).



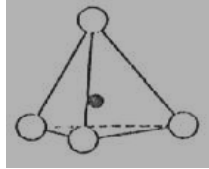
Şekil 2.24 (b) Oktahedral Birimlerin Tabaka Yapısı (Aydemir, 1999).

Alüminyum sekiz yüzünün merkezinde bulunduğu zaman köşelerde oksijen bulunması halinde mümkün konumların ancak 2/3'ü alüminyumla doldurulur. Köşelerde OH bulunması halinde ise mümkün konumların ancak 1/3'ü doldurulmak zorundadır. Böyle olursa yapıdaki nötrülük korunacaktır.

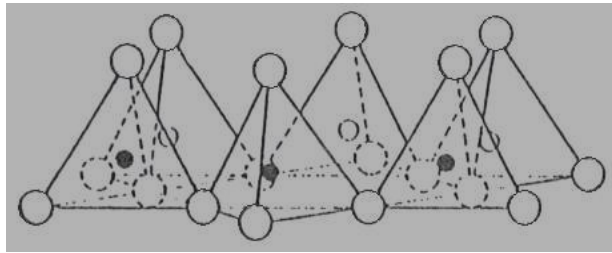
Bir alüminyum iyonu ve bir oksijen iyonu ya da OH iyonu düşmektedir. Çünkü, her bir köşe altı dörtyüzlü tarafından paylaşıldığı için ekiz yüzlü başına köşelerden gelen iyonik katkı  $6 \cdot \frac{1}{6} = 1$  iyon şeklindedir. Al (+3) değerlikli, O (-2) değerlikli, OH ise (-1) değerlikli olmalarından dolayı yukarıda yazılanların nedeni anlaşılacaktır. Örneğin, Jimsit yapıda  $Al_2(OH)_6$  formülünde bu görülmektedir. Mg bulunduğu ise yapıyı dengelemek için bütün konumlar doldurulur. Normal halde O-O uzaklığı 2.60 Å'a düşmektedir. Sekizyüzlü iyonun mevcut olduğu boşluk ise 0.61 Å'dur. Kil mineral yapılarında birimin kalınlığı ise 5.05 Å civarındadır.

İkinci yapı birimi silika dörtyüzlülerinden oluşmaktadır. Her bir dörtyüzlüde dört oksijen veya hidroksilden eşit uzaklıkta bir silisyum atomu bulunmaktadır. Böylece merkezide bir silisyum atomu bulunan dörtyüzlü formunda dizilerek yapı dengesi oluşturulmaktadır. Silika dörtyüzlü hegzagonal örgü formunda yazılır. Dörtyüzlülerin tepeleri aynı doğrultuda yönelir (Şekil 2.25). Tepeleri bir başka düzlem üzerinde bulunur. Tabanları ise aynı düzlem üzerinde bulunacak şekilde dizilirler. Dörtyüzlü grupların taban düzleminde oksijenlerin oluşturduğu bir düzlem, onun üstünde de üç oksijen atomunun bağlandığı noktadaki boşlukta bir silisyum şeklinde meydana gelen silisyum atomları düzlemi, ondan sonra dörtyüzlü tepe noktalarındaki oksijen atomlarının oluşturduğu düzlem, onun üstünde de üç oksijen atomunun bağlandığı noktadaki boşlukta bir silisyum şeklinde meydana gelen silisyum atomları düzlemi, ondan sonra dörtyüzlü tepe noktalarındaki oksijen atomlarının oluşturduğu düzlem. Böylece silika dörtyüzlüleri birbirine bağlanırlar. Bu bağlanmalar sonucu altıgen örgü meydana gelir. Açık altıgen örgü 120°'lik açılarla kesişen oksijen atomlarının üç O-O'nun birleşmesi şeklinde düşünülebilir. Silika dört yüzülündeki O-O uzaklığı 2.55 Å'dur ve dörtyüzlü dizilişteki iyona ait boşluk ise 0.55 Å'dur. Bu tür yapı birimlerinin kalınlığı ise 4.93 Å olacaktır.

Kil minerallerinin bazıları ise lifli yapıdadır ve yukarıda belirtilenlerden farklı şekilde bağlanmış yapı birimlerinden oluşur. Bu mineraller yapısal karakteristiklerinden dolayı çelişkili durumlar ortaya koyarlar. Temel yapı birimi Şekil 2.28'deki gibi  $Si_4O_4$  dizilişinin çift zincir şeklinde bağlanmasıyla oluşan silika dörtyüzlülerin birleşimidir. Yalnızca bir doğrultuda sürekli olmasının dışında bu yapı, tabakalı minerallerdeki silika dörtyüzlüleri tabakasına benzemektedir.

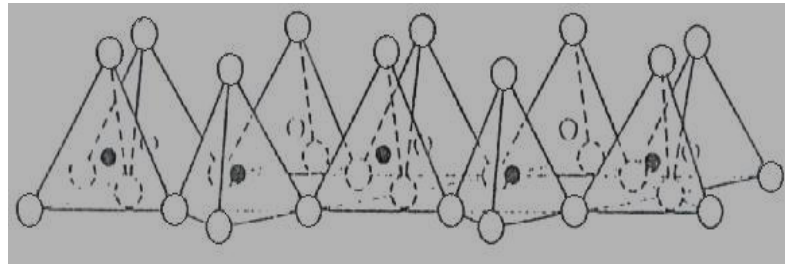


**Şekil 2.25.** Tekli Silika Tetrahedron (Aydemir, 1999).

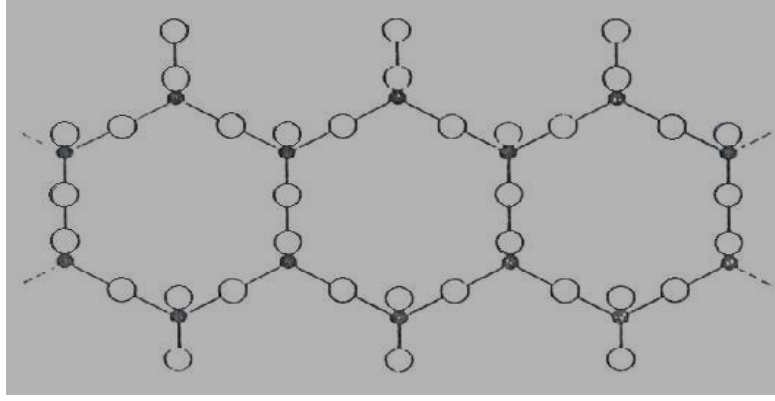


**Şekil 2.26.** Hekzagonal Yapıda Düzenlenen Silika Tetrahedronların Tabaka Yapısı (Aydemir, 1999).

Zincirler alüminyum veya magnezyum atomları tarafından o şekilde bağlanmışlardır ki böyle atomların her biri altı tane aktif oksijen atomları tarafından çevrelenmiştir. Aktif oksijenlerin yalnızca bir tanesi silisyuma bağlı oksijenler olduğu ve böylece zincirlerin köşelerinde ve dört yüzlülerin uçlarında bulduklarını söyleyebiliriz (Aydemir, 1999).



**Şekil 2.27.** Kil Minerallerinin Çift Zincir Silika Tetrahedronlarının Amfibol Yapı Tipinde Perspektif Görünüşü (Aydemir, 1999).



**Şekil 2.28.** Tetrahedronların Taban Üzerine İzdüşümü (Aydemir, 1999).



### 3. ZEOLİTLERDE KONAK-KONUK ETKİLEŞMELERİ

Büyük moleküllerin yapısını incelemek ve bölümlere ayırmak için daha uygun bir tanımlamaya ihtiyaç duyulur. Büyük moleküllerin incelenmesi iki veya daha fazla moleküllerin bağ yapmadan etkileşmelerine dayanır. Moleküler yapıların birleşmesi ile daha büyük moleküller elde edilir; örneğin alüminosilikat adı verilen birim farklı bir şekilde oluşan iç yüzeyleriyle konak-konuk bileşikler oluşturmak için değişik şekillerde düzenlenebilir.

Büyük moleküller sistemler için temel gereklilik, geçici ya da kalıcı olarak hapsedilebilen konukları içerebilecek kadar büyük boşluklardan oluşturulmuş alıcı veya verici özelliklere sahip olan katı, boş konaklardır. Maddenin yeni bir durumu olarak göz önüne alınabilen iç yüzeyler konuk molekülleri hareket serbestlik derecelerine göre sınırlar, konukların zarar görmesini engeller ve reaksiyonlarını sağlar (Davies, et al., 1996).

Zeolitler, 0.3 nm'den 0.8 nm'ye kadar nispeten büyük gözenek boyutlarıyla 0.1-0.35 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup> aralığında gözenek hacimleriyle ve 600-1200 K'ye kadar yüksek ısı kararlılıkla katı bir matris oluşturan iyi belirlenmiş mikrogözenekli yapılarıyla ya silika polimorflar, alüminofosfatlar, metalosilikatlara kadar alüminosilikatlara ya da fosfatlara dayanan bir grup katıyı temsil ederler. Karşımıza şöyle bir soru çıkar: Zeolitler moleküler sistemleri içeren bileşikler olarak düşünülebilir mi? Bu soruya cevap vermek için yapıyı ayrıntılı olarak incelemek uygun olur.

İlk olarak, büyük moleküler sistemlerdeki gibi yani sentetik zeolit yapılar belirli bir şekilde kesilmiş ince bir metal ya da plastik parçası yardımıyla oluşturulur.

İkinci olarak, silisyum gibi dört değerlikli kafes katyonların yerini daha düşük yüklü benzerlerinin eş yapısal bir biçimde yer değiştirmesinin bir sonucu olarak, kafes negatif yüklü hale gelir; böyle bir yapı zeolitlerin gözeneklerinde ve boşluklarında kararsız olmalarına yol açacak şekilde fazladan kafes katyonu ile nötralize edilmek zorundadır. Bu durum, metal ya da kompleks iyonların yapıya girmesinden dolayı

zeolitlerin iyon-değişimi özelliğine sebep olur. Dehidrasyon işlemiyle sulu iyonlar, ayrı enerjili bölgelerde yerleşmiş “duvar komplekslerine” dönüşür. Zeolit kanallarının

boyutu tipik katyonlarıkiyle kıyaslanabilir olduğundan, iç yüzeyin dışında bir kısımda meydana gelir. Katyonların bu seçici emilmesi ve zeolit boşluklarında belirli bölgelerde özel yerleşimleri crown eterlerin kompleks-oluşum yetenekleriyle karşılaştırılabilir.

Üçüncü olarak, zeolitin pencere açıklıklarını farklı katyonlarla yükleyerek değiştirmek ve böylece moleküler elek etkisini seçici ayırma amaçları için kullanmak mümkündür.

Dördüncü olarak, zeolitler, dikkate değer kuvvette bağ yapmayan konak-konuk etkileşmesiyle sonuçlanan gözenek sistemleri içinde (konak) etkileşmelerle çift atomlulardan komplekslere kadar farklı boyutta adsorplanan molekülleri (konuk) içine alır. Bu durum onların ayrıştırma, su yumuşatma ve katalizde geniş uygulamalarına yol açan dikkat çekici özelliklerinin temelini teşkil eder. Enzimatik olarak katalize edilmiş reaksiyonlara benzeyen gözenek yapısı alt tabakaların aktif bölgelere ulaşmasını kontrol eder. Bu moleküler elek etkisi şekil-seçici katalizde reaktant ve ürün seçiciliğine neden olarak çok büyük hacimli türlerin girmesini ya da boşluklarda oluşan ürünler durumunda, ayrılmalarını engeller (Csicsery, et al., 1976). Son olarak, geçiş hali şekil seçiciliği, geçiş haline uyan uzaysal sınırlardan ortaya çıkar.

Beşinci olarak, zeolitlerin yeni klasik olmayan katı-hal uygulamaları da büyük moleküler sistemlere paralellik gösterir. Hetero atom içeren organik moleküllerin katılması pigmentlerin, ışık yayan malzemelerin ve optik depolama aygıtlarının gelişmesine yol açar. Sentezlenmiş tek kristallerin lineer olmayan özellikleri, lazer teknolojisinde frekans çiftleşmesi için yakın gelecekte kullanılabilir. Zeolit kanal sisteminde iletken polimerler hazırlamak için ilk girişimler yapılmıştır.

Zeolit ve büyük moleküllerin yapılarının oldukça uyumlu olduğu gözlenmektedir. Buna rağmen, zeolitlerin iç fazlarının gerçek büyük moleküller içeren bileşiklerinkinden farklı oldukları kabul edilmektedir (Davies, et al., 1996): (i) zeolit konak inorganik bir bileşiktir; (ii) organik konak bileşikler katı, çözelti ve gaz

fazlarında bulunabilirken zeolitler son derece katıdır; (iii) polimerik zeolitler boşluklara benzer bir boşlukların sonsuz bir dizilimi, göz önüne alınabilirken bir organik konak ayrı bir iç boşluk sağlar. Geniş anlamda, zeolit boşluklarındaki konak-konuk etkileşmesi sferandlar, siklodextrinler ve klatratlarına benzer şekilde büyük moleküllerin yapısına uyum sağlamalıdır.

Titreşim spektroskopisi zeolitlerin ve onların iç yüzeyinde adsorplanan moleküllerin belirlenmesine önemli katkıda bulunmuştur. Bu bölümde konak-konuk etkileşmeleri vurgulanarak zeolitlerin titreşimsel spektroskopik çalışmaları incelenecektir.

### **3.1. Zeolitlerin Konak-Konuk Yapısı**

Jeller adını alan yüksek oranda alkalın karışımlardan zeolit sentezi jelin bileşimine, uygulanan temel malzemelerin doğasına ve değişik mümkün ürünler için kristalleşme alanlarını tanımlayan kristalleşme koşullarına bağlıdır. Kritik bir parametre, sentezde yönetici bir rolü olan karşı katyondur. 1961'den beri, tetrametilamonyum hidroksit (TMA), tetraetilamonyum hidroksit (TEA) ve tetrapropilamonyum hidroksit (TPA) gibi organik bazlar inorganik bileşenleri değiştirmek için kullanılmıştır. Yapı yönetme etkilerinin yanı sıra, bu belirli şekilli yapılar oluşabilen zeolit yapısı civarında bir boşluk sağlar. Birkaç yeni mikro gözenekli malzeme, belirli şekilli yapıların yer almasıyla sentez edilmiştir.

Bu büyük hacimli katyonlar, kristal yüzeydeki  $\equiv\text{Si-O}^-$  kusurlarını dengeleyerek ya (i) jelden gelen anyonlarla ilişkili, ya da (ii) negatif yüklü kafesin karşı iyonları olarak elde edilen üründe tutulur. Konuşlandırılmaktan kaçamadıkları için belirli şekilli yapılar ileri düzeyde sentetiklenmiş iyon değişimiyle yer değiştiremez, fakat dışarı çıkmak zorundadırlar. Sentezdeki önemlerinden dolayı belirli şekildeki yapının tuzaklama ve ayrışma ile değişimlerinin olduğu kadar çekirdeklenme, kristalleşme ve büyümenin yönünü takip etmek için hayli çaba sarf edilmiştir.

IR ve Raman spektroskopisi, yapısal bilgi sağladığından, her ikisi de bu amaç için başarılı olarak uygulanmaktadır. Sadece farklı seçim kuralları ve bant

şiddetlerinden dolayı değil aynı zamanda zeolit kafes titreşimleri tercihen IR’de gözüktüğü için ve organik katyonların temel bantları tercihen Raman spektrumunda görüldüğü için her iki metot bir diğerini tamamlar.

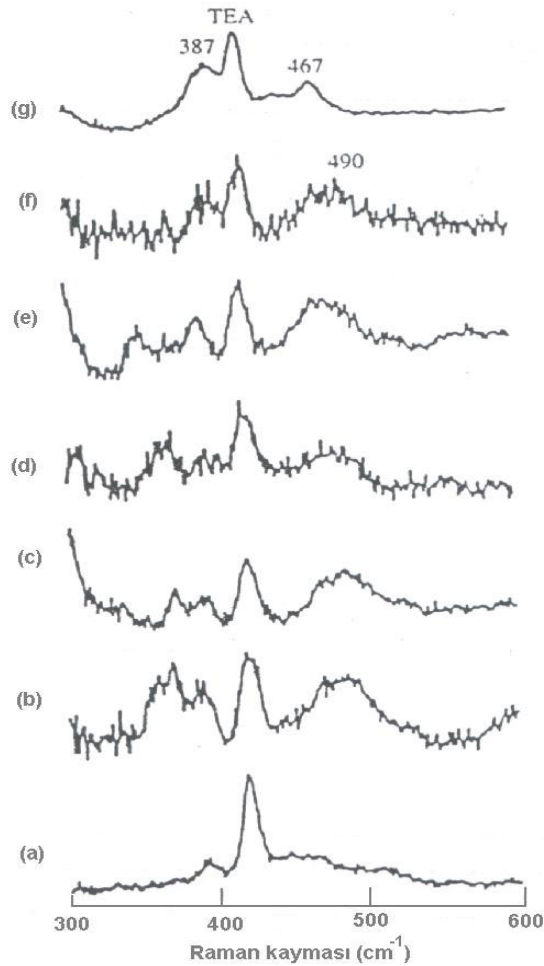
Sentezle ilgili daha önceki Raman çalışmaları, tamamen inorganik bileşimler üzerine uygulanmıştır. ZSM-5 sentezi sırasında organik TPA katyonunun zeolit örgüsü içine tutulması yapının ve C-C ve C-N gerilme bantlarında olduğu gibi C-C-H deformasyonunun şiddetlerinin değişimlerini yansıtan C-N-C ve C-C-H bağ açılarının değişimlerine sebep olur (Davies, et al., 1996). Benzer IR çalışmalarında, özellikle  $1000\text{ cm}^{-1}$  yakınındaki antisimetrik T-O-T gerilme bandının yapısında bazı değişimler gözlenmiştir (T=Si, Al). Sentez sırasında, deneyleri asıl olarak gerçekleştirilmiştir, fakat Buge ve diğerleri, ilk kez, özel bir basınçla sıkıştırılmış Raman hücresi kullanarak gerçekleştirdikleri ölçümlerini bildirmiştir.

Fourier-dönüşümü spektroskopisiyle dağınık-yansıtılmış IR (DRIFTS)’nin avantajı, onu alışılmış bir metot yapan numune hazırlama yöntemidir. SAPO-5 içeren TEA’nın kireçlenmesi sırasında DRIFTS deneyleri, silikoalüminofosfatın asit merkezlerinde ya desorbılabilen ya da oligomerizasyona uğrayabilen etenin adım adım serbest bırakılmasını göstermiştir (Nowotny, et al., 1991).

ZSM-5 tek kristallerinde TPA’nın ısıl ayrışması ilk olarak bir IR mikroskobu kullanılarak araştırılmıştır (Nowotny, et al., 1991). Spektrumlarda belirli şekilli yapının C-H gerilmesi ve deformasyon temel bantlarında olduğu gibi zeolit örgünün üstonları ve bileşik tonları gözlenebilir. Asimetrik C-H deformasyon titreşimi için iki bandın varlığı, katı durumdaki ortam sıcaklıklarında oldukça hareketsiz bir TPA öneren alkan gruplarının göstergesiydi. TPA ısıl işlem ile daha hareketli hale gelir ve  $\text{CH}_2$  ve  $\text{CH}_3$  gruplarının asimetrik C-H gerilme temel bantlarının şiddet oranının yükseltilmesiyle kısmen oligomerleşir.  $600\text{ K}$ ’nin üzerinde asidik olmayan bölgelerde tripropilamin veya Bronsted asit bölgelerinde tripropilamonyum iyonu oluşturan bir Hofmann çıkarması yoluyla ayrışır; bu durum bir trans konumdaki C-H bağının  $\sigma$ -orbitaleriyle azotun çiftlenmemiş elektronlarının etkileşmesinden dolayı C-H gerilme temel bandının aşağıya doğru kaymasından çıkarılır.  $80\text{ cm}^{-1}$  de kırmızıya kaymış olan N-H gerilme titreşimiyle işaretlenen tek bir bandın varlığı, bir dipropilamonyum türünün varlığına engel olur. Daha yüksek sıcaklıklarda başlangıçta oluşmuş olan

tripropilamin ve tripropilamonyum iyonları, Parker ve arkadaşları tarafından önerilen bir mekanizmaya göre propenin adım adım serbest kalmasıyla ayrışır (Davies, et al., 1996). Her iki reaksiyonda hızı belirleyen adımın, sırasıyla, dipropilamin veya dipropilamonyum iyonunun oluşumu olduğuna inanılır. Burada iyonik veya iyonik olmayan mekanizmanın oranı zeolitteki alüminyum konsantrasyonuna sıkıca bağlıdır.

1992'de yapılan bir çalışmada, Dutta, ZK-4, mordenit, ZSM-5 ve ferrierite zeolitlerinde organik belirli şekilli yapıların alüminosilikat türüyle etkileşmesiyle ilgili Raman spektroskopi çalışmalarını elde etmiştir (Davies, et al., 1996). Mordenit kristalleşmesinin çeşitli safhalarında  $\nu_s$  (T-O-T) kafes modu bölgesindeki Raman spektrumları Şekil 3.1'de gösterilmiştir.



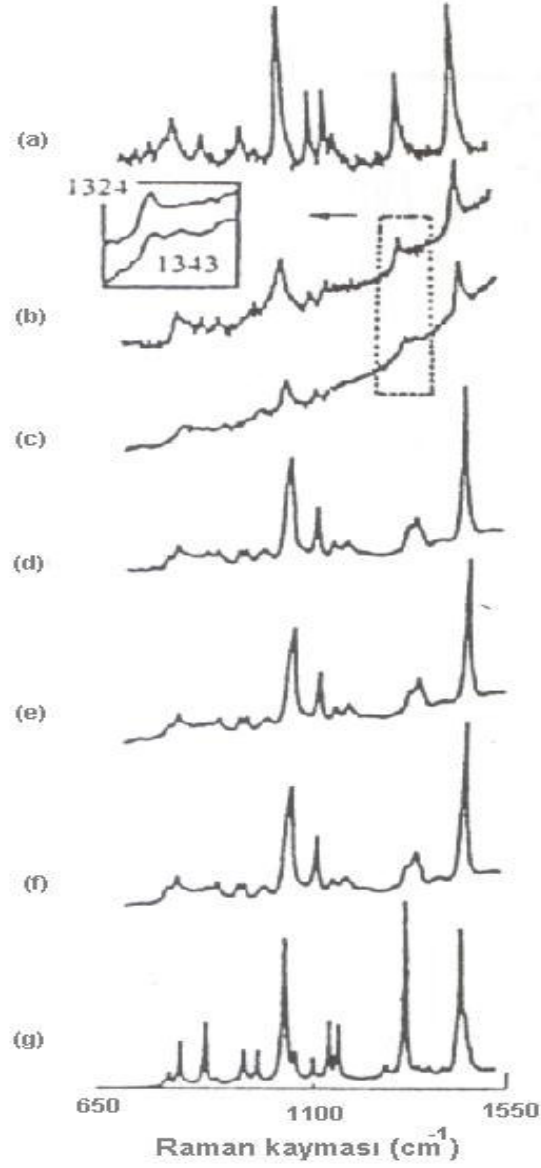
**Şekil 3.1.** Mordenit sentezi esnasında çeşitli aşamalarda alınan Raman spektrumu, (a) 0 saat, (b) 24 saat, (c) 68 saat, (d) 96 saat, (e) 144 saat, (f) 168 saat, (g) 192 saatten sonra (Butterworth, et al., 1992).

Başlangıçtaki ısıtılmamış jelde,  $418\text{ cm}^{-1}$  deki ve  $387\text{ cm}^{-1}$  deki bantlar  $\text{TEA}^+$  katyonunu gösterir.  $387\text{ cm}^{-1}$  deki ve  $467\text{ cm}^{-1}$  deki mordenit tipi bantlar, 24 saat ısıtmadan sonra gözükmeye başlarken, XRD, daha uzun sürelerde, yani 168 saatlik ısıtma işlemi sonucunda, mordenit kristallerinin oluşumunu algılar.  $\text{TEA}^+$  açıkça, mordenit yapı birimlerini kararlı hale getirir, aksi halde yüksek Si/Al oranları kullanıldığında kararsız olacaktır. ZSM-5 sentezinde tuzaklanmış TPA'nın etkisi C-C gerilme ve C-H rocking (düzlem içi yana sallanma) ve wagging (düzlem dışı sallanma), katı ürünün spektrumunda düzlem dışı sallanma modlarının bulunmasıyla belirlenir (Şekil 3.2). XRD ile belirlenmiş olan zeolit kristallerinin oluşumundan önce  $1324\text{ cm}^{-1}$  lik bandın azalmasıyla ve  $1343\text{ cm}^{-1}$  lik bandın görünmesiyle işaretlendiği gibi  $\text{TPA}^+$  bütün – transtan gauche şekline yapısal bir değişime maruz kalır. Bu yapısal değişim  $\text{TPA}^+$  yı ZSM-5 çekirdeğinde barındırmak için gereklidir.

### 3.2. Zeolitlere Katyonların Katılması

Doğal ve sentetik zeolitlerin kimyasal bileşimi büyük ölçüde farklılık göstermektedir. Alüminosilikat zeolitlerde,  $\text{M}_{x,n}\text{Al}_x\text{Si}_{2-x}\text{O}_4 \cdot z\text{H}_2\text{O}$  genel formülü ile belirlenebilir; bu formülde ilk kısım kafesiz katyonları, ikinci kısım kafes bileşenlerini ve üçüncü kısım adsorblanan suyu gösterir. Silisyum-Alüminyum oranı  $0 \leq x \leq 1$  aralığında değiştirilebilir. Silisyum veya alüminyum diğer kafes katyonlarıyla yer değiştirebilir. Alüminofosfatlar, silikoalüminofosfatlar, ferrisilikatlar, titanosilikatlar, gallosilikatlar ve diğerleri gibi öteki gruplara neden olan diğer kafes katyonları eş yapısal olarak yer değiştirebilir (Davies, et al., 1996). Kafes anyonik olduğunda, n- değerlikli kafesiz M katyonları yükün dengelenmesi için katılır. Onlar genellikle sulu çözeltide veya katı durumda iyon değişimiyle diğer katyonlar tarafından kolayca yer değiştirebilir.

Titreşim spektroskopisi, zeolitlerin belirlenmesi için çok uygun bir yöntemdir. Bu yöntem zeolit içi yüzeyin özellikleriyle ilgili olduğu kadar kafesle ilgili olarak da bilgi sağlar. Mikro gözenekli adsorblyacı ve içine katılan katyonlarla ilgilenilirken, üç spektral bölge incelenir. Bunlar: (i) O-H gerilme bölgesi, (ii) kafes titreşimleri bölgesi ve (iii) katyon titreşimleri bölgesi.



**Şekil 3.2.** TPA<sup>+</sup> nın Raman spektrumları: (a) ZSM-5 sentezi sırasında çözeltide, (b) 1 gün, (c) 3 gün, (d) 4 gün, (e) 6 gün, (f) 9 günden sonra ve (g) katı TPABr olarak (Butterworth, et al., 1992).

3750 cm<sup>-1</sup> den 3500 cm<sup>-1</sup> e kadar uzanan O-H gerilme bölgesinde, birkaç tipte yüzey hidroksil grubu belirlenebilir. 3740 cm<sup>-1</sup> yakınındaki bantlar tarafından belirlenebilen ilk tip, su ile Si-O-Si bağıyla oluşan silanol çiftleri veya yapıdan kaçan

bir T atomundan dolayı hidroksi yuvalarının oluşturduğu zeolit yapıyı tutan orta dereceli asidik uç silanol gruplarıyla işaretlenir. Burada bazlarla hidrojen bağları oluşur. Fakat adsorblananlarla proton transferinde yer almaz

İkinci tip,  $3630\text{ cm}^{-1}$  den  $3520\text{ cm}^{-1}$  e kadar uzanan, güçlü asidik köprülü OH gruplarıdır; bunlar zayıf bazik moleküllerle bile hidrojen bağları oluşturabilir ve asidik katalizör olarak zeolitlerin uygulaması için anahtar görevi görerek, hidrokarbonlar gibi adsorblananlara proton transferi yeteneğine sahiptirler.

Flanigen ve diğerlerine (Davies, et al., 1996) göre kafes bölgesinde gözlenen bantlar iki tipte sınıflandırılabilir:

- (i)  $\text{TO}_4$  tetrahedrasının iç titreşimleri, yapıyı etkilemeyen modların gösterilmesi
  - (a) asimetrik gerilme modları ( $1250\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ );
  - (b) simetrik gerilme modları ( $720\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ );
  - (c) T-O-T ve O-T-O bükülme modları ( $500\text{-}420\text{ cm}^{-1}$ );
- (ii) zeolit iskeletinin yapıya karşı duyarlı olan dış titreşimleri
  - (a) asimetrik gerilme modları ( $1150\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$ );
  - (b) simetrik gerilme modları ( $820\text{-}750\text{ cm}^{-1}$ );
  - (c) çift-halka modları ( $650\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ );
  - (d) gözenek açıklık modları ( $420\text{-}300\text{ cm}^{-1}$ );
  - (e) oksijen kafes modları ( $300\text{-}200\text{ cm}^{-1}$ );

Yapıya duyarlı bantların bazıları, kafes alüminyum atomlarının tanımlanması için kullanılan alüminyum içeriği artırılarak daha düşük frekanslara kaydırılır.

$400\text{ cm}^{-1}$  den  $10\text{ cm}^{-1}$  e kadar uzanan uzak-IR bölgesinde, düşük-frekanslı kafes titreşimleri gözlenir ve daha uzun dalga boylarında, çeşitli bantlar kafesiz katyonların titreşimleriyle verilir işaret eden çeşitli bantlar gözlenir. Brodskii ve diğerleri (Davies, et al., 1996) tarafından yapılan ilk çalışmalar sadece birkaç grup tarafından devam ettirilmiştir; fakat sonunda Ozin ve arkadaşları (Davies, et al., 1996) tarafından daha da geliştirilmiştir. Basit bir yaklaşımla, katyon ve katı kafes arasındaki Coulomb etkileşmesi katyonun örgüye göre düşük-frekanslı hareketine neden olur. Böylece uzak-IR spektroskopisi zeolitlerin kristal içi kanallarında ve boşluklarında



onların farklı bölgelerindeki katyonların araştırmasıyla ilgili olanakları sunar. Bantların işaretlenmesi farklı bölgeler üzerindeki kafes ile katyon bağ gerilmelerinin sırasını takip eder.

Zeolit spektrumları yeterince bilgi verici değilse, hidrojen, CO, NO, piridin gibi prob moleküllerini uygulamak gerekli hale gelir. Bunların katyonlarla sorpsiyon komplekslerinin spektrumlarından yeterli sonuçlar çıkarılabilir.

### **3.3 Küçük Moleküllerde Konak-Konuk Etkileşmesi**

#### **3.3.1 Yüzey-Alan-İndüklemeli Spektrumlar**

Zeolit kimyası, 'normal' iki-boyutlu yüzeyin aksine üç-boyutlu bir yüzeyin ara yüzey kimyasıdır. Bu mikro gözenekli malzemelerin kafeslerinde bağ yapmayan etkileşmeler için, kısa-menzilli dağıtıcı (dispersive) ve itici terimlerle birlikte uzun-menzilli elektrostatik terimler önemlidir. Konak-konuk etkileşmesinin etkili bir tanımı için, bileşenlerin gerçek yükleri gereklidir; bunun kuantum kimyasal yöntemlerle tahmini gerçekleştirilen hesaplamaların seviyesine hassas biçimde bağlıdır. Bilgisayar işlemleriyle şimdiye kadar yapılan veri değişikliği, böyle sistemler için hesaplamaların güvenilir olmadığını ileri sürer.

Elektrostatik yükler ve diğer etkileşme ile ilgili bilgi toplamanın bir başka yararlı yolu, zeolit boşluklarındaki elektrik alanını, gözenek-kafes sistemine uygun parçacıklar ilave ederek ve konak ile etkileşme sonucu değişen özellikleri analiz ederek incelemektir. Atomlarla ya da küçük moleküllerle yerel bölge potansiyeli elde edilebilirken daha büyük moleküller durumunda, ortalama kafes potansiyelinin bir tahmini elde edilir. Bu, bir zeolit kafesi içindeki kendiliğinden organizasyondan ve bir araya gelmeden sorumludur ve aynı zamanda konuğun elektronik yapısının zeolit içi kimyada beklenmedik etkilere yol açan orta derecede kuvvetli pertürbasyonundan sorumludur.

Titreşim spektroskopisine gelince, incelenen zeolitler için en basit parçacıklar; bir boyutlu bir Pöschl-Teller potansiyeli belirlendi.  $\beta$ -kuinol konak-konuk bileşiklerde

rattling hakkındaki uzak-IR çalışmalarına benzer iki atomlular ya da soy gaz atomları olabilir (Davies, et al., 1996). Bununla birlikte zeolitlerin uzak-IR bölgesi, yüzey heterojenliği ve anharmonik potansiyellerle birlikte düşük şiddetli geniş bantlarda meydana gelen kafes titreşimlerine kuvvetli olarak kapatılır. Bazı kesin olmayan bulgulardan başka zeolit boşluklarındaki konukların dış hareketlerinin doğrudan gözlemi gerçekleştirilememiştir ve hala nötron saçılması ve katı-hal NMR'ın ilgi alanına girer. Bununla birlikte, bu düşük-frekanslı hareketler, daha yüksek dalga sayılarındaki kombinasyon modlarından elde edilebilir.

Bu bölüm esas olarak yalnızca zeolit üç-boyutlu yüzey alanı tarafından indüksiyonla IR aktivitesine ulaşan hidrojen, döteryum, azot ve oksijen gibi en basit moleküller olan homonükleer iki atomluların konak-konuk etkileşmesine ayrılmıştır. Bu yüzey- veya kristal-alanı indüklemeli spektrumlar onları bazı moleküller için uygun hale getiren istisna durumlar gösterir:

- (i) İndüklemeli spektrumlar, hem konuk-konuk etkileşmelerini hem de konak-konuk etkileşmelerini doğrudan yansıtır.
- (ii) Çevrenin simetrisi hakkında ve böylece etkileşmenin konumu hakkında muhtemel yorumlar yaparlar.
- (iii) İndüklenmiş şiddetten elektrik alan kuvvetinin tanımlanması mümkün hale gelir.
- (iv) Konuğun konağa göre yönelimine dair göstergeler içerirler.
- (v) Kuvvet sabitinin değişimi, yani frekans kayması ve farklı etkileşme kaynakları arasında bir korelasyon verirler.
- (vi) Bant genişliği ve bant şekli uyarılmış durumun ömrü ile veya etkileşmenin heterojenliği ile ilişkilendirilebilir.
- (vii) İndüklenmiş spektrumlar yüksek basınçta bile gaz-fazı adsorpsiyonunu engellemez.

Molekülün elektronik durumunda hiçbir değişim olmamasını sağlayan  $\mu$  dipol momenti,  $D_{\infty h}$  nokta grubuna sahip  $A_2$  molekülleri IR absorpsiyonu göstermezler. Bu  $\mu$  dipol moment operatörü tarafından sıkıştırılmış ilk ve son durumların tam dalga

fonksiyonlarının oluşturduğu  $\int \Psi_i^* \mu \Psi_f d\tau$  geçiş momenti tarafından teorik olarak doğrulanır. 1930'larda tahmin edildiği gibi, elektronik yük dağılımının yeterince güçlü elektrik alanlar tarafından bozulması, elektrik alanın simetrisine bağlı olarak simetri  $C_{\infty v}$ 'ye veya daha düşük bir değere indirgenirken, şiddetinin elektrik alan kuvveti ve  $\int \Psi_i^* \alpha_{ij} \Psi_f d\tau$  matris elemanının kareleriyle orantılı olması beklenen bir IR spektrumunun indüksiyonu ile sonuçlanabilir;  $\alpha_{ij}$ , kutuplanabilirlik tensörünün bileşenleridir. Yoğun gazlar, sıvı katı, matris-yalıtımlı sistemler ve gözenekli cam, silika ve alkali halojenürler üzerinde adsorblanan moleküller için indüklenmiş spektrumlar gözlemlendikten sonra; bunların meydana gelmesi, zeolitlerdeki adsorbsiyon üzerine  $\text{CH}_4$  ve  $\text{CO}_2$ 'in IR-yasaklı bantlarının gözlenmesiyle tespit edilebilir (Davies, et al., 1996). Zeolitlerde homonükleer çift atomluların indüklenmiş spektrumları ilk kez 1976'da gözlenmiştir (Davies, et al., 1996). Daha sonraları, bu konuda birçok sayıda IR çalışması yayınlanmıştır (Davies, et al., 1996) Bu çalışmalarda ya kafes olmayan katyonlarla etkileşme yoluyla ya da asit bölgeleri yoluyla indüklenen şiddetli bantlarla ilgili olanlar ve  $A_2$  gerilme temel titreşimlerinin düşük-frekanslı modlarla kombinasyonlarına uygun olan ya da yan bantlar olarak ta belirtilen düşük şiddetli bantlar olarak düzenlenir.

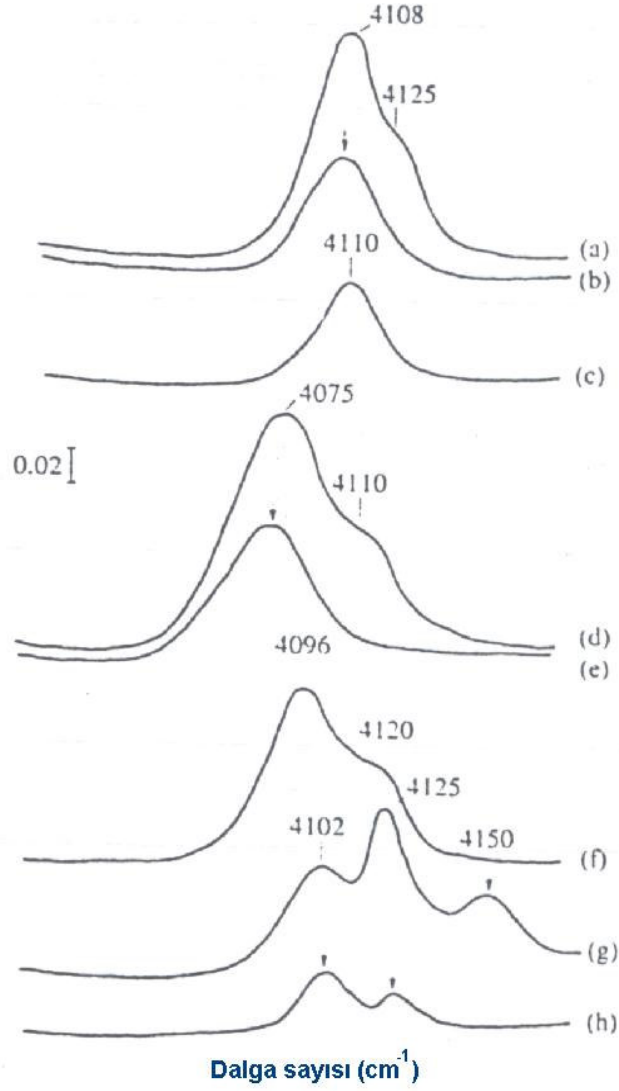
### 3.3.2. Homonükleer İki Atomluların Ana Bantları

Zeolitlerdeki tercih edilen etkileşme merkezleri katyonik bileşenleridir. Bununla birlikte, katyonsuz silikalitte büyük bir miktarda azot artışı bulunmuştur, (Davies, et al., 1996) bu durum çalışanları bir gözenek duvar etkileşme potansiyeli tanımlamasına yöneltmiştir (Davies, et al., 1996). Kazansky ve arkadaşları  $A_2$ 'nin kutuplanma ölçüsünün sadece katyon kabul eden elektron yoğunluğu ile sınırlı olmayıp, komşu oksijen atomlarının bazlığı ile sınırlı olduğunu ileri sürmüşlerdir (Davies, et al., 1996). Bununla birlikte,  $\text{H}_2$ ,  $\text{D}_2$ ,  $\text{N}_2$  ve  $\text{O}_2$ 'nin oksijen iyonlarıyla etkileşmesinin deneysel sonuçlarını, özellikle de frekans kaymasını, açıklayamaz (Davies, et al., 1996). Oda sıcaklığında adsorblanan miktar küçük olduğundan, deneylerin daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilmesi oldukça normaldir.

Bu indüklenmiş bantlar farklı çevrelerdeki katyonlarla seçici etkileşmelerden dolayı ortaya çıktıklarından, indüklenmiş spektrumlar özellikle katyonların adsorblanan, indüklemeli yer değiştirmesinin yok edilebileceği düşük sıcaklıklarda zeolitlerdeki katyon bölgelerini inceleme imkanı sunar. Hidrojen, H<sub>2</sub> kutuplanması ölçüsünde (i) zeolit bileşimi, (ii) zeolit yapısı, (iii) katyonun çapı ve kutuplanma yeteneği ve (iv)  $\Delta v_{H-H}$  frekans kaymasına katkıda bulunan komşu oksijen anyonlarının bazikliği gibi farklı faktörlerin etkisi için olduğu kadar katyonik bölgelerin konumu için de çok uygun bir atomdur. Yakın-IR bölgesi sınırındaki yüksek frekans nedeniyle, Kazansky ve arkadaşları (Davies, et al., 1996) tarafından önerilen dağınık yansıma tekniği özellikle çok hassas bir Fourier dönüşüm spektrometresiyle birlikte hidrojen spektrumlarını kaydetmek için kullanmak avantajlıdır (Davies, et al., 1996). Kristal-alan-indüklemeli spektrumlar, farklı kutuplanma gücündeki katyonlarla olan konak-konuk etkileşmelerini ve daha yüksek yüklerdeki konuk-konuk etkileşmelerini gösteren üç şiddetli ana bant ile karakterize edilir (Şekil 3.3) (Davies, et al., 1996). Zeolit ve hidrojen yüklemenin tipine ve bileşimine bağlı olarak, Na<sup>+</sup> iyonlarıyla etkileşen H<sub>2</sub>'nin gerilme modu, gaz-fazı Raman frekansına göre  $-(86-9) \text{ cm}^{-1}$  miktarında azalarak  $4075-4150 \text{ cm}^{-1}$  aralığına kayar.  $80 \text{ cm}^{-1}$ 'den fazla olan en büyük yer değiştirme, zeolit NaA ile gözlenir. Bu yer değiştirme, daha zayıf olarak kafese bağlı olan ve bundan dolayı daha az tabakalı olan 12. SIII – Na<sup>+</sup> iyonunu temsil etmesi daha uygun görünmesine rağmen (Davies, et al., 1996), süperkafesin altı-üyelik halkalarının yakınındaki Na<sup>+</sup> iyonlarınca pertürbe edilmiş dihidrojene kısmen bağlanır (Davies, et al., 1996). NaY için  $4096 \text{ cm}^{-1}$ ,  $4123/4117 \text{ cm}^{-1}$  ve  $4152 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen üç bant, SI', SII ve SI bölgelerinde, yani, D6R penceresi yakınındaki  $\beta$  kafesinde, 6R'nin önündeki süperkafeste ve hegzagonal prizmaların merkezlerinde doğrudan ulaşılabilir olmayan Na<sup>+</sup> iyonlarıyla uzun-menzilli mertebeden bir etkileşimde, Na<sup>+</sup> iyonları tarafından biçimi bozulan H<sub>2</sub> molekülleri olarak açıklanmıştır. Son bant NaX zeoliti için bu bölgenin işgal edilmemesi nedeniyle mevcut değildir (Davies, et al., 1996).

Silisyum bakımından zengin olan NaM ve NaZSM-5 zeolitleri durumunda düşük yüklemelerde, sırasıyla dihidrojenin  $4108 \text{ cm}^{-1}$  ( $4089 \text{ cm}^{-1}$ ) ve  $4110 \text{ cm}^{-1}$  ( $4099 \text{ cm}^{-1}$ )'de sadece bir bantı bulunur ve benzer Na<sup>+</sup> bölgelerini belirler, halbuki daha yüksek yüklemelerde NaX'de  $4090 \text{ cm}^{-1}$  bantı ile ve NaA zeolitinde  $4086 \text{ cm}^{-1}$ 'de bir

yüksek frekans omuzu ortaya çıkar; bunun sebebi (Davies, et al., 1996) hidrojen-hidrojen etkileşmesidir.



**Şekil 3.3.** (a,b) NaM, (c) NaZSM-5, (d,e) NaA, (f) NaX ve (g,h) NaY üzerinde 77 K’de adsorblanan dihidrojenin IR spektrumları (Davies, et al., 1996).

. Dihidrojen kutuplanmasının genişliğinin Si:Al oranının  $\sim 35 \text{ cm}^{-1}$ ’lik frekans kaymalarının bir mertebeli bir sıralamasının yani  $\text{NaZSM-5} < \text{NaM} < \text{NaY} < \text{NaX} < \text{NaA}$  şeklindeki azalan sıralamanın kristal örgünün bileşimiyle oldukça etkilenmiş olduğu düşünülmüştür. Alkali metal iyonunun yapısının bu etkisi göz önüne alındığında  $4092 \text{ cm}^{-1}$  (CsX)’den  $4096 \text{ cm}^{-1}$  (LiX)’e kadar değişen aralıkta sadece

küçük değişimlere neden olur. Çok değerlikli katyonların kutuplanmasının etkisini araştırırken, üç problem ortaya çıkar:

İlk olarak, çok yüklü katyonlar, örnekler için erişilebilir olmayan X ve Y zeolitlerinde tercihen SI bölgelerini işgal eder. İkinci olarak, çok değerlikli katyonlarla değişim, katyon konsantrasyonunu ve bu yüzden bantların şiddetini azaltır. Üçüncü olarak, çok değerlikli katyonların sulu çözeltilerden iyon değişimine genellikle yüksek ön işlem sıcaklıklarında hidroliz eşlik eder (Denklem (3.1)),



Bunun genişliği, Si:Al oranına ilaveten, katyona bağlıdır ve meydana gelen  $M(OH)_x^{(n-x)+}$  türünün ikinci çözümlenme sabitinin azalmasıyla artar. Bu tür,  $3540 \text{ cm}^{-1}$  yakınındaki O–H gerilme bantlarıyla fark edilir. Bu türler tek-yüklü parçacıklar gibi davranırlar ve yalnızca tek değerlikli katyonlarla karşılaştırılabilen azalan frekans kaymalarına neden olurlar. Bu nedenle, çok değerlikli katyonların konak-konuk etkileşmesinin boyutu üzerindeki etkisi daha dikkatlice incelenmelidir ve en uygun şekilde silisyum bakımından zengin zeolitlerden anlaşılır. Toprak alkali iyon-değiştiren mordenitlerle karşılaştırıldığında  $118 \text{ cm}^{-1}$  (MgM)'den  $65 \text{ cm}^{-1}$  (BaM)'e kadar frekans kaymaları ortaya çıkarır; bu katyonların yük:yarıçap oranlarıyla temsil edilen kutuplanma yeteneğiyle ilişkili lineer bir bağıntıyı ortaya çıkarır; halbuki daha düşük Si:Al için bu bağlılık hidroliz nedeniyle düzleşmiş olur.

Özetlersek, dihidrojenin katyonik bölgelerin işgali için çok değerli bir örnek olduğu veya ayrıca x-ışını analizi ve uzak-IR spektroskopisine bir katkı olduğu belirtilmelidir. Bu işaretleme frekans kayması ve bant şiddeti dikkate alınarak doğrulanabilir ve katyon çevresinin etkin yükü, komşu oksijen iyonlarının bazikliği ve çok değerlikli katyonlar durumunda hidrolizin derecesi konusunda sonuçlara ulaşılmamasına izin verir. Bu durumda şöyle bir soru ortaya çıkar: Öyleyse niçin döteryum ile örneklenir? Bu moleköl  $\sqrt{2}$  lik bir azalan frekans kayması dışında hidrojen gibi zeolit boşlukları için aynı uygunluğa sahiptir ( $\sqrt{2}$  lik azalan bu frekans kayması farklı katyon bölgeleri aralığını ayırt etmek için hala yeterlidir). Bununla

birlikte, frekans aralığının  $3000 \text{ cm}^{-1}$  civarına kayar. Bu durum ticari orta-IR spektrometreleriyle iletim tekniği kullanılarak kolayca görüntülenebilir ve ana bantlara

eşlik eden diğer bantların belirlenmesine ve  $A_2$  moleküllerinin dış hareketlerinin yorumlanmasına izin verir.

Döteryumun kristal-alanını tanımlayan bantları  $2993.6 \text{ cm}^{-1}$  de gaz-faz Raman frekansıyla ilgili olup daha düşük dalga sayılarına yer değiştirmiş olarak hidrojen ile aynı spektral deseni gösterir. NaA (Davies, et al., 1996; Consani, et al.,1987 ) ve NaZSM-5 (Davies, et al., 1996). zeolitlerinde sadece  $-55 \text{ cm}^{-1}$  ve  $-45.6 \text{ cm}^{-1}$  kadar kaymış tek bantlar gözlenirken, zeolit NaY'de (Şekil 3.4),  $2946 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2963 \text{ cm}^{-1}$  ve  $2987.5 \text{ cm}^{-1}$ 'de farklı yer değiştirmeleri, şiddetleri ve bant genişlikleri ile uyumlu olarak, sırasıyla SI' , SII ve SI bölgelerindeki  $\text{Na}^+$  katyonlarıyla etkileşen  $\text{D}_2$  moleküllerine veren üç bant görünür (Sasse, et al.,1995). Bunların ilk ikisi için bu tayin, örtü  $n_i$ , mevcut katyon bölgeleri  $g_i$  ve farklı bölgelerin etkileşme potansiyeli  $U_i$  arasındaki ilişkiyi kullanarak doğrulanabilir:

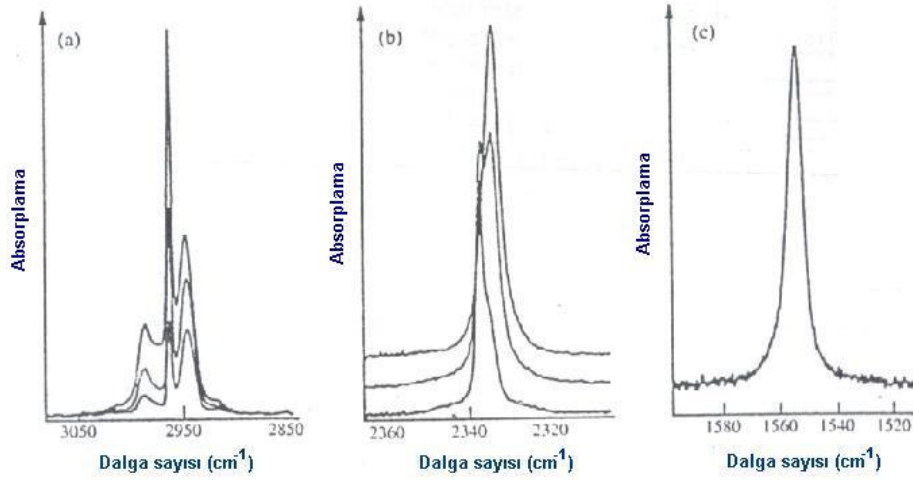
$$n_1/n_2 = g_1/g_2 \{ \exp[-(U_1 - U_2) / kT] \} \quad (3.2)$$

Frekans kaymasına katyonun boyutunun etkisi ZSM-5'in alkali metal biçimleri için incelenmiştir (Davies, et al., 1996) ve X zeolitlerinde hidrojen benzer bir bağlılık gösterir:  $\Delta\nu = -53.6$  (LiZSM-5)'den  $-32.4 \text{ cm}^{-1}$  (CsZSM-5)'e kadar değişen artan yarıçapla azalan pertürbasyon. Bir asal molekül olarak azotun, oksidasyon halindeyken hiçbir değişim beklenmez. Bununla birlikte, metanla karşılaştırılabilen  $300 \text{ pm} \times 410 \text{ pm}$  boyutu olan daha küçük boşluklar için, yani, faujasitler durumunda kübik oktahedron veya  $\beta$ -kafesi için artık ulaşılabilir ve daha büyük boşluklarda, örneğin zeolit A, X ve Y durumunda süperkafeslerde ve Zeolit ZSM-5'in kanal sisteminde, yapılanmış konak-konuk etkileşmesi için incelenmesi sadece uygundur.

Düşük miktardaki azotun indüklenmiş IR spektrumları sadece tek bir ana bant içerir. Bu bandın yer değiştirmesi hidrojen izotoplarıyla karşılaştırılacak ölçüde küçüktür. Zeolit A ve Y'de artan Si:Al oranıyla azalan  $\text{H}_2$  ve  $\text{D}_2$ 'nin aksine artan bir

frekans kayması gözlenir. Zeolit NaA'da, adsorplananın yüklemesine bağlı olarak, N – N gerilme temel frekansı  $2330 \text{ cm}^{-1}$ 'deki gaz fazı Raman çizgisine nazaran  $\Delta\nu = +(8-11) \text{ cm}^{-1}$  kadar yer değiştirir (Davies, et al., 1996). Bu bandın konumu,  $\text{Na}^+$ 'nın

$\text{Ca}^{+2}$  iyonlarıyla değişiminden hemen hemen hiç etkilenmezken, A zeolitleri içeren  $\text{Mg}^{2+}$ 'da  $\Delta\nu = + 17 \text{ cm}^{-1}$ 'e artar (Davies, et al., 1996). Bantların farklı sorpsiyon bölgeleri ve geometriler göstermesi etkileşme potansiyeli hesaplamalarının yardımını gerektirir. Bunlara göre, süperkafesteki altı halkanın önündeki SI bölgelerinde bulunan (fojasitlerdeki SII bölgelerine denk)  $\text{Ca}^{+2}$  ve  $\text{Mg}^{+2}$  iyonlarına hemen hemen doğrusal olarak bağlıdır. Halbuki zeolit NaA'da, daha esnek ve karmaşık katyon yapısından dolayı,  $\text{Na}^+$  (SIII) iyonuna düzenlenmesinde bir uç veya  $\text{Na}^+$  (SIII) ve komşu  $\text{Na}^+$  (SII) iyonu arasında olası bir bölge bulunur.



**Şekil 3.4.** (a) döteryumun (b) farklı yüklemelerdeki azotun ve (c) oksijenin zeolit NAY üzerindeki yüzey-alan- yer değiştirme spektrumları (Davies, et al., 1996).

Zeolit NaY'de azot yüklemesinin değişimi esnasında, sorpsiyon bölgesine göre dik bir yönelmenin yer değiştirmesiyle negatif kuadrupol momenti nedeniyle  $2337 \text{ cm}^{-1}$  ve  $2334 \text{ cm}^{-1}$ 'de (Şekil 3.4) her ikisi sırasıyla  $+7 \text{ cm}^{-1}$  ve  $+4 \text{ cm}^{-1}$  miktarında maviye kaymış olan iki bant görünür (Sasse, et al., 1995). Düşük basınçlardan başlayarak kuvvetli bir şekilde kayan yüksek-frekans bandı bir düşük omuz frekansı şeklinde ortaya çıkar ve artar. Desorpsiyonla tersinir bir süreç ortaya çıkarır. Tahmin edilen elektrik alanının yardımıyla bu bantları işaretleme girişimi, etkin katyon yükü, etkileşme potansiyeli ve farklı türlere frekans kaymasından başarısız olmuştur. SII konumlarına sadece  $\text{Na}^+$  iyonlarıyla  $\text{N}_2$ 'ye ulaşabilmesi için ve görünüşte daha kararlı

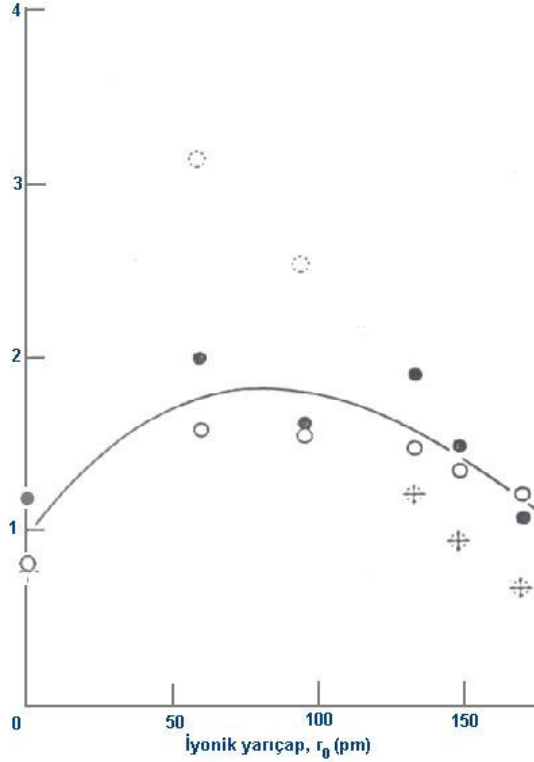


yüksek-frekans türü, artan azot basıncıyla gözden kaybolduğu için, zeolit NaCaA'da diazot adsorpsiyonu daha önce önerildiği gibi N<sub>2</sub> dimerlerinin oluşumuyla konuk-konuk etkileşmesi veya daha yüksek psisorblanmış yığınlar düşük-frekanslı bant için

uygun olabilir (Davies, et al., 1996). Sorpsiyon bölgesindeki elektrik alan integre edilmiş bant şiddetinden belirlenmiştir ve azot ucundan adsorblanma veya rasgele yönelimli azot için sırasıyla 2.3 Vnm<sup>-1</sup> veya 3.8 Vnm<sup>-1</sup>değeri bulunmuştur. Bu değerler zeolit NaA'da N<sub>2</sub> için elde edilmiş değerlerle (3.0 Vnm<sup>-1</sup> veya 4.7 Vnm<sup>-1</sup>) (Davies, et al., 1996) karşılaştırılabilir ve bu değerler zeolit A'nın daha düşük Si:Al oranı nedeniyle biraz daha büyük olmalıdır.

Azot molekülü ve katyonik adsorpsiyon bölgeleri arasındaki etkileşme, SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 23.3 olan ZSM-5 tipi zeolitler ve SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 2000 molar oranda olan silikalit ile de ayrıca incelenmiştir (Davies, et al., 1996). ZSM-5 tipi zeolitlerde katyonun kutuplanma gücünün etkisini problamak için, bütün alkali metal-iyon değiştiren formlar incelenmiştir. Silikalit hariç bütün durumlarda, düşük ve yüksek frekanslarda daha az şiddette yan bantların eşlik ettiği bir tane indüklenmiş ana bant gözlenmiştir. Azot için dikkate değer bir adsorpsiyon kapasitesi olmasına rağmen silikalit için herhangi bir adsorpsiyonun olmayışı, moleküler örnekte indüklenmiş IR aktivitesi için katyonik bölgede yüksek elektrik alan sağlar. Pik konumları artan adsorplanan ile çok az miktarda değişir ve serbest molekülünkiyle karşılaştırıldığında azalan bir sırada hem mavi hem de kırmızıya kayar. Li<sup>+</sup>>Na<sup>+</sup>>H<sup>+</sup> ≈ K<sup>+</sup>>Rb<sup>+</sup>>Cs<sup>+</sup> (+7.4 cm<sup>-1</sup>'den -2.9 cm<sup>-1</sup>'e). Li<sup>+</sup> ve Na<sup>+</sup> için artan frekans kayması Δv>0, teorik düşüncelerle uyumlu olarak diazotun katyonik bölgenin elektrik alanıyla artan bir dihidrojenin ucunda yönelme önerir (Davies, et al., 1996). Kalan katyonlar durumunda, diğer taraftaki azalan indüklenme Δv<0 kafes duvarına göre N<sub>2</sub>'nin rasgele yönelimlerini vererek daha büyükleri için geometrik kısıtlamalarla desteklenmiş olan bu katyonların zayıf adsorbsiyon kuvvetleriyle yorumlanır. Şiddetteki yer değiştirme Li<sup>+</sup>>Na<sup>+</sup>>K<sup>+</sup>>Rb<sup>+</sup>>Cs<sup>+</sup>>H<sup>+</sup> sıralamasında azalır ve azalan izosterik adsorpsiyon ısılarının sırasına paraleldir. Molar sönüm katsayılarından katyon bölgelerinin elektrik alanları, uç ve rasgele yönelimlerin her ikisi için belirlenmiştir ve aynı numuneler için metan ile elde edilenlerle karşılaştırılmıştır (Şekil 3.5). Sonuçlar, (i) N<sub>2</sub> ve CH<sub>4</sub> ile

belirlenen elektrik alan kuvvetleri arasında yakın bir uyum ve (ii) yukarıda bahsedilen farklı yönelimlerin varsayımının doğruluğunu göstermiştir.



**Şekil 3.5.** Katyonik bölgelerin elektrik alanları: • = azot IR verisinden elde edilen, O = metan IR verisinden elde edilen, O = rasgele yönelim için değerler, ⊕ = uç yönelimi için değerler (Davies, et al., 1996).

NaA konaktaki oksijen konuk, indüklenmiş maksimum bir yarık gösterir, bunun merkezi gaz-fazı Raman konumuna hemen hemen özdeştir (Davies, et al., 1996). Bu karmaşık spektrum onun başlangıcındaki salınma geçişlerini, dimer oluşumunu veya öteleme modlarını içeren birkaç tane spekülasyona yol açmıştır (Davies, et al., 1996). En son açıklama uç ve kenar yönelimlerinde bir basit model hesaplamasına dayanarak benzer olasılıkla olan ve bu nedenle ters işaretli küçük frekans kaymalarına ( $+ 5.6 \text{ cm}^{-1}$  ve  $- 2.2 \text{ cm}^{-1}$ ) neden olan  $\text{Na}^+$  (SIII) katyonlarıyla etkileşen  $\text{O}_2$  moleküllerinin titreşimsel geçişlerini gösterir. Sadece diğer bütün durumlarda, zeolit NaA'da daha az tabakalanan  $\text{Na}^+$  (SIII) iyonu hariç yarılmamış bantlar gözlenebilir.  $\text{Na}_4\text{Ca}_4$  ve  $\text{Mg}_6\text{A}$  zeolitlerinde bu tek bant  $-1 \text{ cm}^{-1}$  ve  $- 3.3 \text{ cm}^{-1}$  kadar daha düşük frekanslara doğru kayar ve toprak alkali iyonlarınca işgal edilen SI bölgelerinin önündeki dioksijeni gösterir.

Zeolit NaY'de adsorplanan O<sub>2</sub>'nin spektrumu sadece 1555 cm<sup>-1</sup>'de tek bant içerir, bu bant gerçekte gaz-fazına göre farklı değerlerde değildir (Sasse, et al.,1995).

Oksijenin, negatif kuadropol momentinden dolayı kafes duvarına dik bir yönelimi tercih etmesi ve indüklenmiş spektrumda bir maviye kayma göstermesi gerektiği halde, paralel yönelim için değerler her iki geometri nerdeyse özdeş olacak şekilde hemen hemen eşittir.

Alkali-metal katyonlarıyla değişim yapan ZSM-5 zeolitlerinde, büyüyen katyon boyutu sırasında – 0.2 cm<sup>-1</sup> (LiZSM-5)'den – 6.4 cm<sup>-1</sup> (CsZSM-5)'e kadar değişen aralıkta düşük frekanslara kaymış ana bantlar elde edilmiştir (Davies, et al., 1996). Etkileşme potansiyellerinden ve indüklenmiş bant şiddetlerinden rasgele yönelimli oksijen konuklar varsayılır, bunlardaki pik kayması kuadropolar ve gözenek duvar etkileşmesine ait terimler tarafından indüktif terimin dengelemesi sebebiyle hemen hemen yok olur.

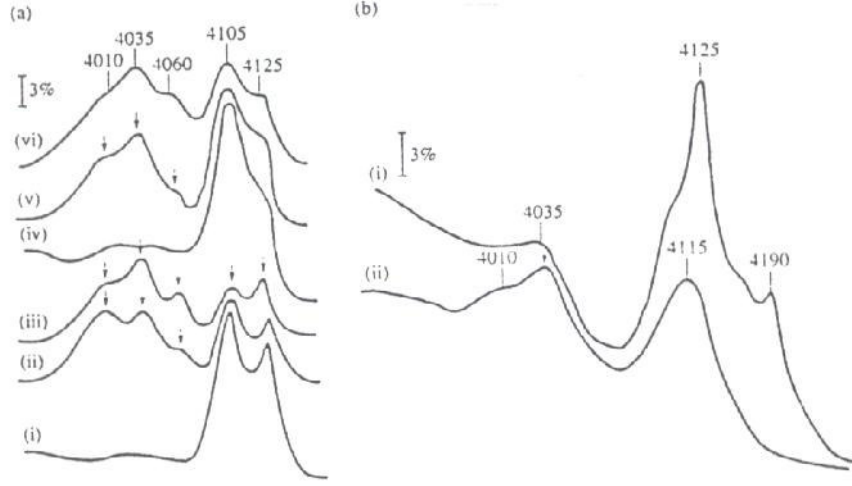
Zeolitlerdeki homonükleer iki atomlu moleküllerin indüklenmiş IR spektrumlarının, iyonik kristallerde gözlenenlerle yakın ilişkili olduğu belirtilmelidir (Davies, et al., 1996). Buna uygun olarak, frekans kaymaları büyüklük ve işaret bakımından aynı mertebededir, negatiftir ve H<sub>2</sub> için en büyük, D<sub>2</sub> için orta fakat N<sub>2</sub> için pozitif ve daha küçüktür. Halbuki O<sub>2</sub> durumunda gaz fazı civarında en küçük ve değişkendir. Teorik düşüncelerle uyumlu olarak, katyonların üzerinde adsorpsiyon hidrojen için yüzeye paralel ve azot için dik yönelimde olduğu yorumu yapılmıştır.

Zeolitlerdeki diğer etkileşme merkezleri asit bölgeleridir. Asit bölgeleri, genellikle Brønsted asit bölgeleri (B bölgeleri), yani, özellikle köprülü °Si–OH–Al° yapılar olan proton-verici OH grupları ve yüklü kafes Al<sub>x</sub>O<sub>y</sub><sup>nt</sup> ekstra türleri ('gerçek Lewis bölgeleri') ve trigonal alüminyum veya silisyum atomları ve katyonlar gibi Lewis asit bölgeleri, yani, koordineli olarak doymamış konumlardan dolayı elektron çiftlerini kabul etme yeteneğine sahiptirler. B bölgeleri, 3650 cm<sup>-1</sup> ve 3500 cm<sup>-1</sup> arasındaki O–H gerilme aralığındaki IR ölçümleriyle doğrudan belirlenebilir, halbuki L bölgelerinin ispatı örnek moleküllerin uygulanmasını gerektirir. Büyük hacimli molekül olup küçük-gözenekli zeolitlerin içine girememesine rağmen her iki merkezi belirleyen en etkili örnek piridindir. Güçlü bir baz olan piridin bir diğer dezavantajı

katalitik dönüşümlerle ilgisiz olan zayıf asit bölgeleriyle bile etkileşmesidir. Bu bağlamda, daha zayıf bazlar daha uygun olacaktır.

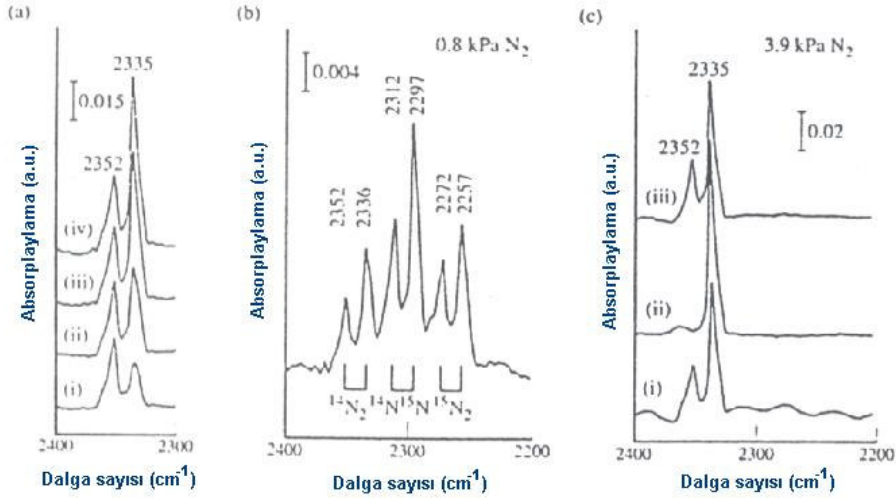
Diğerleri içerisinde, düşük sıcaklıklarda adsorplanan en küçük örnek olan hidrojen, Kazansky ve arkadaşları tarafından başarıyla uygulanmıştır (Davies, et al., 1996). Homonükleer iki atomlu moleküllerin genel eğilimlerine ilaveten, bu molekül, etkileşmesi üzerine en büyük kırmızıya kayma gösterir. Tüm yüzey bölgelerinin ulaşabileceği ve özellikle düşük sıcaklarda adsorblayıcı yüzeyin tersinmez değişimlerini meydana getirmeyen kinetik bir çapa sahiptir. Dağınık yansıma IR spektroskopisiyle gözlenen farklı bantları tespit için numunelerin dehidroksilasyon uygulaması ve kuantum kimyasal yığın model çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Zeolit HY'nin alüminat giderme işlemi sadece  $4125\text{ cm}^{-1}$ ,  $4060\text{ cm}^{-1}$  ve  $4035\text{ cm}^{-1}$ 'de üç bantın görünmesiyle sonuçlanırken (Şekil 3.6) Silis bakımından zengin zeolitlerde artan yer değiştirmenin sırası  $4125\text{ cm}^{-1}$ ,  $4105\text{ cm}^{-1}$ ,  $4035\text{ cm}^{-1}$  ve  $4010\text{ cm}^{-1}$ 'deki bantlarda gözlenmiştir.  $4125\text{ cm}^{-1}$  bantı uç silanol gruplarıyla etkileşen  $\text{H}_2$ 'ye,  $4105\text{ cm}^{-1}$  bir köprülü hidroksilin yanında yerleşmiş hidrojenin adsorpsiyonunu göstermiştir.  $4060\text{ cm}^{-1}$ ,  $4035\text{ cm}^{-1}$  ve  $4010\text{ cm}^{-1}$ 'deki en güçlü kaymış çizgiler üç farklı Lewis asit bölgesi tarafından kutuplanmış hidrojene verilirken ekstra kafes alüminyum türü, trigonal silikon ve trigonal alüminyum bu metodla ayırt edilebilir. Dehidroksillenmiş HY durumunda, B bölgelerini ve trigonal alüminyum gösteren bantlar yoktur.

Proton ilgisi bakımından amonyak ya da mordenitin yaklaşık yarısı olduğu için azot zayıf bir baz olma koşulunu sağlar ve birkaç tane oksidik bileşik arasından h-mordenit üzerindeki asit merkezlerini test etmek için Zverev ve arkadaşları tarafından kullanılmıştır (Davies, et al., 1996).  $2335\text{ cm}^{-1}$ ,  $2347\text{ cm}^{-1}$  ve  $2356\text{ cm}^{-1}$ 'deki üç bant,  $4\text{ cm}^{-1}$ ,  $16\text{ cm}^{-1}$  ve  $25\text{ cm}^{-1}$  lik yüksek frekanslara kayar; proton verici ile sırasıyla yönelme ucunda zayıf ve kuvvetli elektron alıcı bölgelerine bağlanır. Bu işaretleme, adsorplanan karbon monoksit ile karşılaştırmalı olarak basit bir elektrostatik modelden elde edilmiş olan  $\text{N}_2$ 'ye ait  $\Delta\nu$  değeri ve CO'e ait  $(\Delta\nu)^2$  değeri arasındaki lineer ilişkiye dayandırılmıştır.



**Şekil 3.6.** (a) de kationize edilmiş zeolitler ZSM-5'te ((i)-(iii)) ve mordenitte ((iv)-(vi)) ve (b) Y'de ((i) %75, (ii) %89.5 değişim derecesi) 77 K'de adsorplanan dihidrojenin IR spektrumları (Davies, et al., 1996).

Diazotun H-mordenitteki asit bölgeleri ve onların yorumlandırılması hakkındaki daha detaylı bir çalışma Wakabayashi ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir (Davies, et al., 1996). Zverev ve arkadaşlarının aksine, azot izotoplarının uygulanmasıyla ve OH ve OD gruplarıyla etkileşimle Bronsted ve Lewis asit bölgeleriyle etkileşen diazot olduğu ispatlanabilen sadece  $2335\text{ cm}^{-1}$  ve  $2352\text{ cm}^{-1}$ 'de iki bant elde ettiler. Sonuç olarak  $\nu(\text{O-H})$  ve  $\nu(\text{N=N})$  bantlarının davranışını belirlediler: uç silanol gruplarına ait  $3750\text{ cm}^{-1}$ 'deki bant etkilenmez iken,  $3614\text{ cm}^{-1}$  bandıyla gösterilen köprülü OH grupları genişleyerek ve bandın  $3510\text{ cm}^{-1}$  yer değiştirmesiyle  $\text{N}_2$  ile hidrojen bağı yapar. H-mordenitin iki farklı bölgeyle etkileşmesi ayrıca  $^{14}\text{N}_2/^{14}\text{N}^{15}\text{N}/^{15}\text{N}_2$  karışımı üzerine ortaya çıkan ve önerilen izotop kaymasıyla uyumlu olan altı banttan sağlanmıştır. (Şekil 3.7). Her iki bandın toplam şiddetlerinin basınca ve sıcaklığa bağlılığı, belirlenen adsorpsiyon ısılarıyla uyumlu olarak L türünün daha kararlı olduğunu ispatlar. Bu işaretleme, L bölgelerinin Şekil 3.7'te gösterildiği gibi  $2335\text{ cm}^{-1}$  bandının yükseltilmesi ile gösterilen B bölgelerinin yeniden oluşumu altında tekrar nemlendirilmesi ile kanıtlanmıştır. Bunun ardından  $873\text{ K}$ 'de dehidroksilasyon bu bandı tekrar azaltmıştır.



**Şekil 3.7.** H-mordenit üzerinde diazotun düşük-sıcaklık adsorpsiyonu. (a) (i)'den (iv)'e artan yükleme ile  $^{14}\text{N}_2$ . (b) izotop kayması gösteren bir  $^{14}\text{N}_2/^{14}\text{N}^{15}\text{N}/^{15}\text{N}_2$  karışımının girişi. (c) (i) dehidroksilasyon işlemine uğramış HM üzerinde, 873 K de boşaltılmış, (ii) 573 K de  $\text{D}_2\text{O}$  uygulamasıyla tekrar hidroksilasyon ve sonra 573 K de boşaltımdan sonra, (iii) 573 K de yenilenmiş dehidroksilasyon ve sonra 873 K de boşaltımdan sonra  $^{14}\text{N}_2$  adsorpsiyonu (Davies, et al., 1996).

Bu araştırmalar, HZSM-5 ve HY zeolitlerine de genişletilmiştir (Davies, et al., 1996). Daha önce belirtilen tartışmalara göre sırasıyla B ve L bölgeleriyle etkileşen diazota veren  $2334\text{ cm}^{-1}$  ve  $2352\text{ cm}^{-1}$ 'de ve  $2338\text{ cm}^{-1}$  ve  $2353\text{ cm}^{-1}$ 'de iki bantla sonuçlanmıştır.

Konuk moleküllerin yanal etkileşmesi hakkında düzgün bir tanımlama yoktur. Zverev ve arkadaşları bantların hem frekansını hem de şiddetinin değiştiğini gözlerken, Wakabayashi ve arkadaşları yalıtılmış bölgelerdeki adsorpsiyon nedeniyle zayıf yanal etkileşmenin işaretlerini bulmuştur.

Özet olarak, azot her iki tür için iyi ayrılan bant verirken, gaz fazında hiç girişim göstermezken, dar yerlere ulaşabildiği, sadece asidik OH gruplarını gösterdiği, düşük sıcaklıkta bile boşaltım ile kolayca hareket ettirilebilirken kaldırılabilir olduğu ve kimyasal olarak inert olarak davrandığı için L ve B bölgeleri için ideal bir örnek olduğu sonucuna varılır. Aksine, proton ilgisi biraz yüksek olan izoelektronik CO molekülü de zayıf asidik silanol gruplarıyla etkileşmeye girer (Davies, et al., 1996).

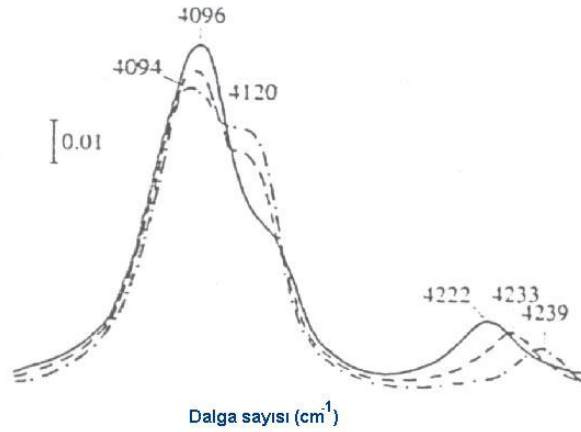
### 3.3.3. Dış Hareketlerle İlgili Yan Bantlar ve Özel Yapılar

Zeolitlerde konak-konuk etkileşmesi aynı zamanda konuk molekülün dönme ve ötelenme serbestlik dereceleri üzerinde sınırlamalara sebep olur. Diğer iki öteleme yüzeydeki engellenmiş yüklemeler olarak kalırken en azından ötelenme hareketlerinden biri adsorplanan molekülün yüzeye normal olan bir titreşimine değiştirilir. Dönme hareketleri engellenmiş dönmeler için veya dönmeye karşı yüksek engeller durumunda salınımlar için aynı biçimde değiştirilir. Zayıf onarıcı kuvvetler sebebiyle, karşılık gelen bantların uzak-IR bölgesinde ortaya çıkması beklenir. Etkileşme potansiyeli ile doğrudan bağlantılı oldukları ve titreşim serbestlik derecelerinin konak-konuk sistemlerinin termodinamik özelliklerinin istatistik incelenmesinde baskın olan kısımlarını temsil ettikleri için bu hareketlerin gözlenmesi çok önemlidir.

Zeolit konaklar için uzak-IR aralığı kafes titreşimlerinin güçlü bantları tarafından kapatılan geniş ve şiddeti daha az adsorpsiyonlara neden olan yüzey heterojenliği ve anharmonik potansiyeller nedeniyle ancak gözlenebilir. Bundan dolayı dış hareketlerin doğrudan gözlemi nadirdir ve birkaç örnekle sınırlıdır (Davies, et al., 1996) fakat ötelenme veya dönme hareketlerinin titreşim hareketleriyle birleşiminden ortaya çıkar, bu ana bantların uyduları veya yan bantları olarak gözüken orta IR ye karşılık gelen bantları kaydırır.

Bu yan bantlar zeolit A'daki  $D_2$  ve CO etkileşmesi üzerine yapılmış ilk çalışmalarda gözlenmiştir ve sırasıyla öteleme veya salınım geçişlerine karşılık gelmiştir (Davies, et al., 1996). Bu bulgulara destek 1990'ların başlarında farklı zeolitlerde yüksek basınçta dihidrojen adsorpsiyonu çalışmaları verilmiştir (Davies, et al., 1996). Şekil 3.8'de gösterildiği gibi, zeolit X'teki  $Cs^+$ ,  $K^+$  ve  $Li^+$  iyonlar ile etkileşen  $H_2$ 'nin  $4095\text{ cm}^{-1}$  civarındaki ana bantları hemen hemen hiç etkilenmezken, yüksek-frekanslı yan bantlara karşılık gelen iyonların doğasına karşı daha hassastır ve iyonik yarıçapın  $Cs^+$ 'dan  $Li^+$ 'ya azalmasına paralel olarak, yani, büyüyen kutuplama gücüyle  $4239\text{ cm}^{-1}$ 'den  $4222\text{ cm}^{-1}$ 'e kayar. Bu durum farklı katyonları ayırt etmede ve onların zeolit kafesi içindeki yerlerini keşfetmede yeni

ihtimalleri açığa çıkarır. Kutuplanmanın derecesi koordine olan oksijen atomlarının özelliklerin yanı sıra zeolitin bileşimine ve tipine kuvvetlice bağlıdır. NaA ve Na-mordenitte bunlar kendi ana bantlarından yaklaşık  $100 \text{ cm}^{-1}$  ayrılarak sırasıyla  $4170 \text{ cm}^{-1}$  ve  $4190 \text{ cm}^{-1}$ 'e yer değiştirirken NaX durumunda,  $4202 \text{ cm}^{-1}$  ve  $4222 \text{ cm}^{-1}$ 'de iki tane yan bant gözlenir. Öteki yan bantlar ana hidrojen bandından  $290 \text{ cm}^{-1}$  lik kaymalarda NaA ve Na-mordenit üzerine tutulmaktadır. Bu kaymalar H-H gerilmesinin bir başka düşük-frekanslı mod ile birleşimi sebebiyle olduğu varsayılır. Bu durum farklı katyonlar ve zeolit kafesinde bulunan sitelerin arasını ayırt etmek için yeni olasılıklar ortaya çıkarır.



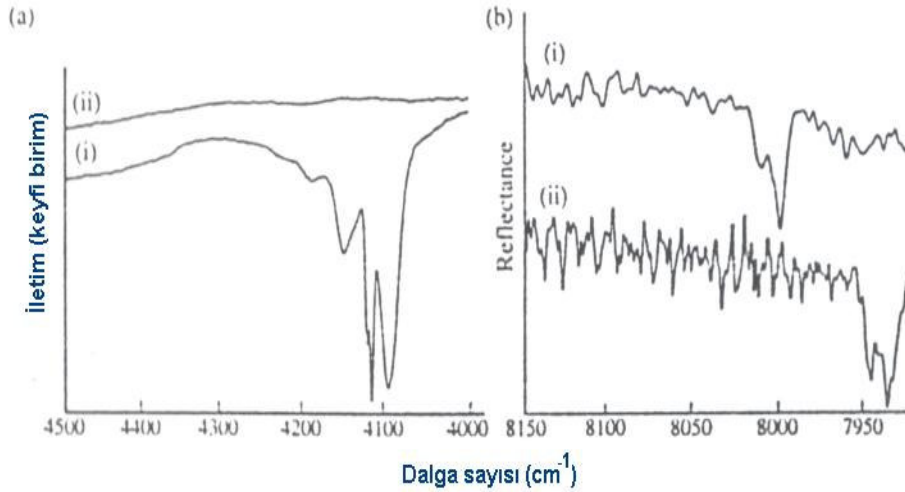
**Şekil 3.8** 77 K'de LiX (-), KX (---) ve CsX (-.-) zeolitlerinde adsorplanan hidrojenin IR spektrumları. Yüksek-frekanslı yan bantlar etkileşen katyonun kutuplama gücüne duyarlıdır (Davies, et al., 1996).

Zeolit  $\text{Na}_4\text{Ca}_4\text{A}$  üzerindeki dihidrojen, hidrojen nükleer spin izomerlerinin Q(0) ve Q(1) çizgilerine işaret eden ana bandın  $4.5 \text{ cm}^{-1}$  kadar yarılmasını gösterir (Davies, et al., 1996). Bu yarıma, gaz fazı hidrojenin yarılması  $1000 \text{ cm}^{-1}$  lik bir dönme engeli uygulanmasıyla türetilen Raman ve elektrik-alan indüklemeli spektrumlar tarafından elde edilmesiyle ve konakla etkilenmeden dolayı kuvvetli bir dönme engeli sağlanmasıyla uyum içindedir. En şiddetli hidrojen bandının yaklaşık  $5.8 \text{ cm}^{-1}$  lik ortho-para-yarılması 1993'te NaY zeoliti için doğrulanmıştır (Şekil 3.9(a)), oysa zeolit NaA durumunda bu ince yapı gözlenemez (Davies, et al., 1996). Ayrıca, Beck ve arkadaşları bu yarılmış bandın  $7999/8011 \text{ cm}^{-1}$ 'de üst tonları



gözlemeyi başardılar (Şekil 3.9(b)). Bu frekans kaymaları temel frekansların yaklaşık iki katı olduğundan, anharmonik durumunun hemen hemen değişmeden kaldığı ve etkileşme ile çözülme enerjisinin sadece az miktarda azaldığı yorumu yapılmalıdır.

Zeolit konak-konuk sistemlerinde düşük-frekanslı modların doğrudan gözlemi için daha uygun bir alternatif, koherent olmayan inelastik nötron saçılmasıdır. Dihidrojen/NaZnA'ya uygulandığında,  $72 \text{ cm}^{-1}$  ve  $155 \text{ cm}^{-1}$ 'de iki bant gözlenebilir. Bu bantlar, teorik düşüncelere dayanılarak, H-H bağ merkezini SI bölgesindeki  $\text{Zn}^{2+}$  iyonu ile birleştiren bir eksen çevresindeki dönmesi, altı katlı  $29 \text{ KJmol}^{-1}$  büyüklüğünde bir dönme engeli ile engellenen adsorplanan hidrojenin geçişlerine tayin edebilmelidir (Davies, et al., 1996).



**Şekil 3.9.** (a)(i) Zeolit NaY'deki dihidrojenin bir ana bandının temel bölgedeki yarılması, (ii) zeolit arkaplanı, (b) zeolitlerdeki üstton bölgesi için aynısı. (i) NaY ve (ii) NaCaA (Davies, et al., 1996).

### 3.3.4. Diğer küçük moleküller

Karbon monoksit, yüzey kimyasında en sık kullanılan örnek moleküldür. Ayrıca farklı zeolit bileşenleriyle etkileşmesi hakkındaki çalışmalara da başarıyla uygulanmıştır. Çok zayıf Lewis bazı, zeolit ZSM-5 ve silikalitin protonik ve sodyum yapılarının araştırılması için kullanılmıştır. CO'in zeolit kanallarında spesifik olmayan

fiziksel adsorpsiyonuna ilaveten, silanol, Brønsted-asit OH grupları, Na<sup>+</sup> iyonları ve Lewis merkezleri ile 1:1 bileşimleri belirlenebilir. Al-OH yalıtılmış ve uç Si-OH grupları üzerinde düşük asitlikleri nedeniyle, sırasıyla, CO gaz-fazı frekansına nispeten küçük miktarda azalan ve artan kaymalar gözlenir. Brønsted bölgelerinde CO gerilme modları etkileşmenin gücüne bağlı olarak 2178 cm<sup>-1</sup>'deki Na<sup>+</sup>... CO bileşiminin moduna  $\Delta\nu = 25-32$  cm<sup>-1</sup> kadar yaklaşarak yer değiştirir. Daha yüksek CO basıncında Na<sup>+</sup>... CO bileşimine ait mod ilk türlerin diğer karbon monoksit moleküllerince çözülmüş hale getirildiği organize bir fazın oluşumu altında daha düşük dalga sayılarına kayar. 2230 cm<sup>-1</sup> ve 2221 cm<sup>-1</sup>'deki bantlar, yani, sırasıyla 87 cm<sup>-1</sup> ve 78 cm<sup>-1</sup> ile en büyük yer değiştirmeye sahip olan bantlar, dehidroksilasyonun farklı aşamalarında üretilen Lewis-asit bölgeleriyle etkileşen CO'ü gösterir. Son olarak, fiziksel olarak adsorplanmış dönme hareketinin engellendiği sıvı gibi davranan CO, 2138 cm<sup>-1</sup> civarında adsorpsiyon yapar. Na<sup>+</sup> iyonlarının varlığı, bir kutuplama etkisi ortaya koyar, böylece zeolit kanallarını dolduran CO yönelimli hale gelir ve organize olur. İlave bir tür olarak oksijen atomları yolu ile bağlanma da önerilmiş olmasına rağmen bütün türler için, karbon atomu yoluyla uç etkileşmesi varsayılır, bu varsayım kuantum kimyasal bilgisayar hesaplamalarıyla doğrulanır (Davies, et al., 1996).

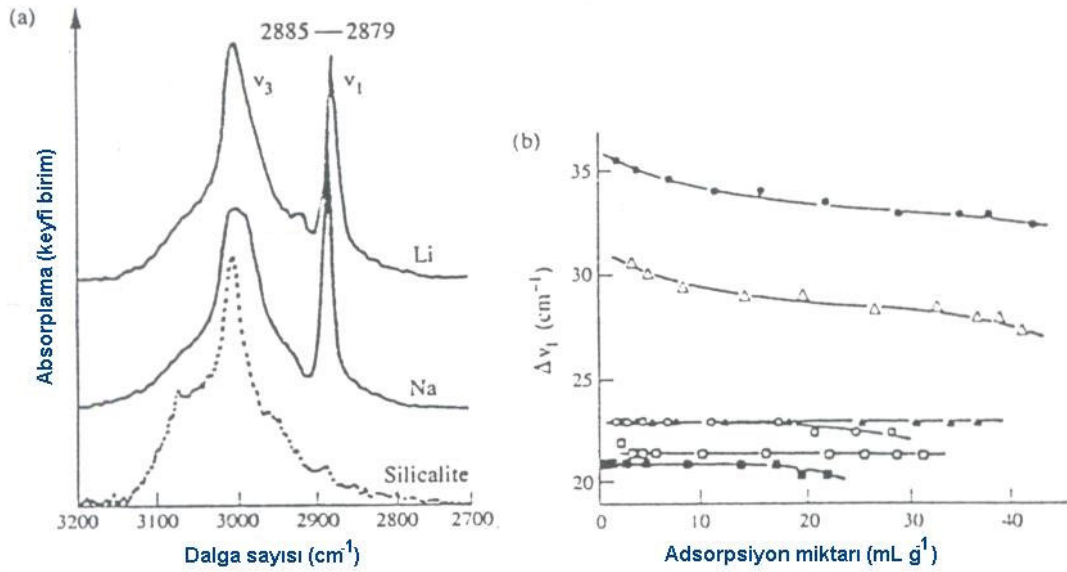
CO-zeolit etkileşmesi hakkında daha fazla bilgi literatürden elde edilebilir. CO ve N<sub>2</sub>'nin izoelektronik yapısı, bunların etkileşme özelliklerinde benzerliklere sebep olmalıdır(Davies, et al., 1996). Etkileşme mekanizmasıyla ilgili olarak, beklenen paralel durumlar doğrulanabilir. Bununla birlikte, bunların spektrumlarının açık farklılıkları, moleküler simetrilerinin farklılıklarıyla belirlenir. Sorpsiyon bölgelerini örneklemek için, N<sub>2</sub>'nin nispeten düşük-şiddetli-indüklenmiş IR aktivitesi sebebiyle, düşük elektrik alan kuvvetine sahip sorpsiyon bölgeleri belirlenmeden kaldığı için CO üstün moleküldür.

Bu konuyu tamamlamak için, düşük alkanların zeolitlerdeki davranışları özetlenmelidir. Daha çok titreşim serbestlik derecesi sağlayan çok atomlu konukların kullanımı prensip olarak etkileşme hakkındaki bilgiyi artırmalıdır. Zeolit A'daki metan etkileşmesi hakkındaki önceki IR çalışmalarının (Davies, et al ., 1996; Cohen,

et al., 1981) eksiklikleri moleküller arası ilişkilerin gözlemine izin veren ve böylece moleküler dinamiğin incelenmesine izin veren elastik olmayan nötron saçılması deneyleriyle ideal olarak giderilmiştir. Zeolit kompleksleri üzerindeki bu çalışmalar 1992'de gözden geçirilmiştir (Davies, et al ., 1996).

Alkan etkileşmesi üzerine son zamanlarda yapılan IR çalışmaları ZSM-5 ve mordenit gibi endüstriyel olarak daha çekici yüksek-silika üzerine yoğunlaşmıştır. Beş-atomlu bir tetrahedral molekül olarak, metan sadece dört tane temel frekansa sahiptir:  $A_1$  simetrisine sahip  $\nu_1$ , E simetrisine sahip  $\nu_2$  ve her ikisi  $F_2$  simetriye sahip olan  $\nu_3$  ve  $\nu_4$ . Sadece iki üç kat dejenere  $\nu_3$  ve  $\nu_4$  titreşimleri gaz-fazı spektrumunda IR aktiftir. MZSM-5 zeolitlerinde konak- konuk etkisi üzerine ( $M = H, Li, Na, K, Rb, Cs$ )  $\nu_3$  asimetrik temel gerilmesi  $3000\text{ cm}^{-1}$ 'de şiddetli bir bant olarak gözlenir (Davies, et al ., 1996), bu bandın yarılmaya uğradığı belirlenmiştir (Davies, et al ., 1996). Ayrıca, yasaklı simetrik gerilme titreşimi  $\nu_1$ 'e ait oldukça güçlü bir bant  $2885\text{ cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkar (Şekil 3.10)). Bu bant katı  $CH_4$  durumunda ortadan kaybolduğu için, katı-tipi bir adsorplanmış durum düşünülmemelidir. Bu bandın indüklenmesi, dispersiyon etkileşmesi ve kafes bileşenleri  $Si^{4+}$ ,  $Al^{3+}$  ve  $O^{2-}$  tarafından sarf edilen ortalama elektrik alandan ziyade katyonlar tarafından etkilenir, bu durum silikalit durumunda bu bandın ihmal edilebilen düşük bir adsorpsiyona çökmesinden görülebilir (Şekil 3.10(a)).  $2914\text{ cm}^{-1}$ 'deki gaz-fazı Raman frekansına nispeten, bu pik,  $Li^+ > Na^+ > K^+ > H^+ > Rb^+ > Cs^+$  sırasında kırmızıya-kayar (Şekil 3.10(b)) bu durum adsorpsiyon ısısı için gözlenmiş olanla neredeyse tamamen paraleldir. Bu nedenle MZSM-5 zeolitlerindeki konak-konuk etkileşmesinin: gözeneklerde yakalanmış metan molekülleri ( indüklenmemiş bir  $\nu_1$  bandı olmadan) ve katyonlar yakınında bulunanlar olmak üzere iki kısma ayrıldığı varsayılmalıdır Frekans kaymasına ilaveten, Langmuir-tipi bir adsorpsiyona uyulmasını sağlayan toplam şiddetlerin karşılaştırılması, katyonların kutuplama gücünün zeolit-konuk etkileşmesini belirleyen esas faktör olduğunu ispatlar. Bu deneysel çalışmaların bir uzantısı olarak, zeolit gözeneklerindeki adsorpsiyon potansiyelleri teorik olarak araştırılmaktadır (Davies, et al ., 1996). Bunlar büyük ve küçük katyonlar arasındaki hesaplanan ve gözlenen

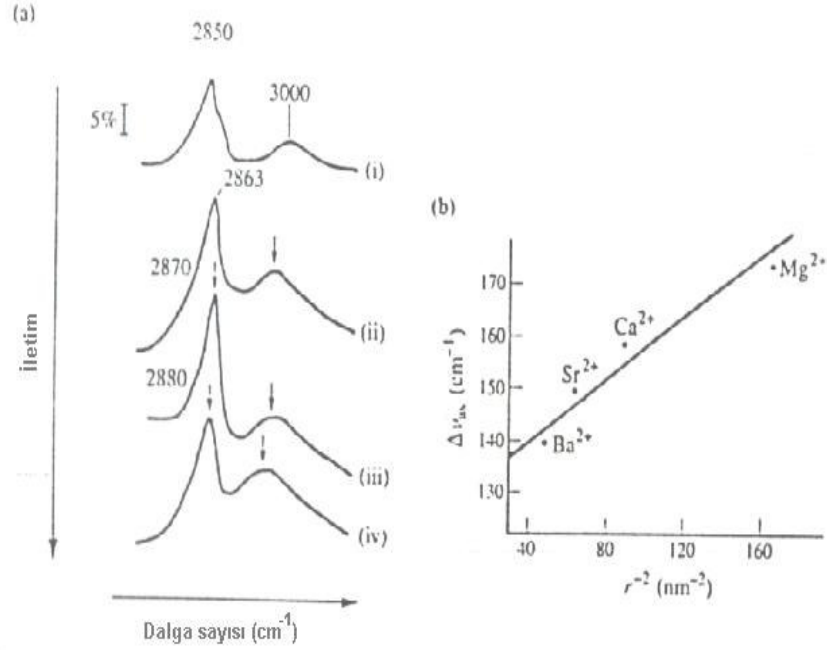
adsorpsiyon ısılarıyla iyi uyum içinde olan karakteristik farklılıkları gösteren katyonlar çevresindeki potansiyel enerji çizimlerini verir.



**Şekil 3.10.** (a) Li- ve Na- değişimli ZSM-5 zeolitlerinde ve silikalitte adsorplanan metanın IR spektrumları. (b) Frekans kayması  $\Delta v_1$  ve Li ( ), Na ( ), K ( ), H(O), Rb ( ) ve Cs ( ) ZSM-5 numunelerinde adsorplanan  $CH_4$  miktarı arasındaki ilişki (Davies, et al ., 1996).

$Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  ve  $Ce^{3+}$  iyonları içeren ZSM-5 zeolitlerine ve mordenitlere, metan ve etan ilave edilmiştir ve onların IR spektrumları dağınık yansıma spektroskopisiyle görüntülenmiştir (Davies, et al ., 1996). İki zeolitin H yapılarında,  $v_3$  asimetric gerilme bandı  $3000\text{ cm}^{-1}$ 'de gözükür; yani, sadece  $20\text{ cm}^{-1}$  civarında azalan kayma vardır ve buna engellenmiş dönmeyi gösteren iki zayıf P ve R dalları eşlik eder. Ayrıca,  $2900\text{ cm}^{-1}$ 'de düşük şiddetle ortaya çıkan ve hemen hemen eşit olarak kırmızıya kaymış  $v_1$  bandı Van der Waals kuvvetlerinin esas etkileşmesini gösterir. Sodyum yapılarında, fiziksel olarak adsorplanan  $CH_4$ 'e ilaveten,  $2895\text{ cm}^{-1}$ 'de oldukça şiddetli bir bant gözlenmiştir. Bu bant, toprak alkali yapıları durumunda  $2850 - 2880\text{ cm}^{-1}$  bölgesine kaymıştır. (Şekil 3.11(a)). Yamazaki ve işaretlemeşinin aksine (Davies, et al ., 1996), bu bant şiddetin göz önüne alınması nedeniyle daha güçlü olarak kaymış olan  $v_3$  bandını gösterir. Bu nedenle Khodakov ve arkadaşlarının

(Davies, et al ., 1996) katyonun frekans kayması ve kutuplama gücü arasındaki ilişkiyle ilgili Şekil 3.11(b)'de gösterilen aynı sonuçlara ulaşması pek şaşırtıcı değildir.



**Şekil 3.11.** (a) Toprak alkali değişimli mordenitlerde adsorplanan 30 torr metanın IR spektrumları: (i) MgM, (ii) CaM, (iii) SrM ve (iv) BaM. (b) Etkileşen katyonların frekans kayması  $\Delta\nu_{as}$  ve elektrostatik alanı  $1/r^2$  arasındaki ilişki (Davies, et al ., 1996).

Etan eklenmesi katyonlarla etan kompleksleri tarafından açıklanabilen spektrumlara neden olur fakat metaninkinden daha karmaşıktır ve daha detaylı incelemeler gerektirir.

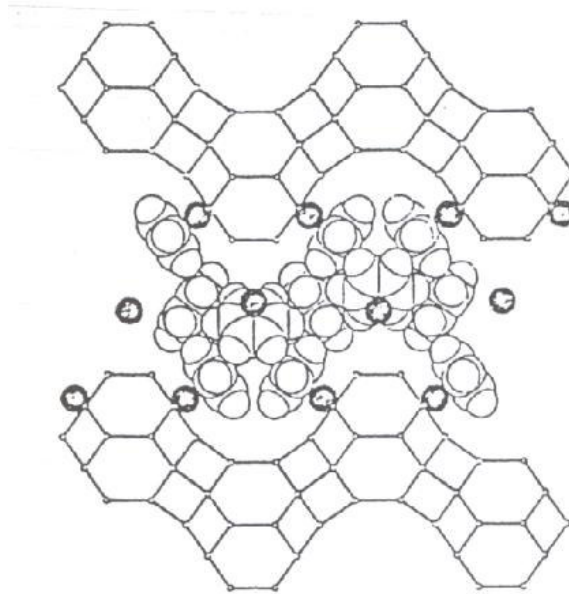
### 3.4. Orta-Boyutlu Bileşiklerin ve Karışımların Konak-Konuk Etkileşmesi

Zeolitik konukların küçük, orta-boyutlu ve büyük moleküller olarak sınıflandırılması, zeolit boşluklarının ulaşılabilirliği, gözenek açıklıklarıyla tanımlandığı için, oldukça keyfidir. Bunlar zeolit tipine bağlı olarak 270 pm ila 770 pm arasında altı- ve on iki -üyeli halkaların açıklıkları dikkate alınarak değişir. Lennard-Jones kinetik çapı böyle bir bölünme için en uygun kriter olarak görünür. Bu

bölümde, kinetik çapı >400 pm olan moleküller göz önüne alınacaktır; bunlar sekiz-üyeli veya daha büyük oksijen halkalarıyla sistemlere girebilmelidir.

### 3.4.1. Aromatik bileşikler

Yaklaşık 600 pm'lik kinetik çapı sebebiyle benzen, bu kategori içinde yer almak durumundadır. Nötron kırınımı ve küçük-açılı nötron saçılmasını uygulayarak, Fitch ve diğerleri (Davies, et al., 1996) benzenin zeolit NaY içinde iki farklı durumunu buldular. SII katyonu yakınında benzen(1) ve süperkafeslerin girişindeki 12R penceresinde düzlemsel bir düzende benzen(2). Daha yüksek kapsamlı, komşu benzen molekülleri zeolit kafesi içinde eşit olmayan bir biçimde dağılan 1.0 – 1.2 nm yığılmaların oluşumu ile süperkafesi doldurarak birbirine bağlanır (Şekil 3.12). Titreşimsel spektrum nötron inelastik saçılması kullanılarak elde edilmiştir ve poli kristalli benzeninki ile karşılaştırılarak elde edilmiştir (Davies, et al., 1996). Spektrumun analizi daha önce belirtilen iki tür ile uyumludur. Gözlenen frekans kaymaları benzen halkasının zayıf bir pertürbasyonunu ve katı benzene nispeten moleküller arası kuvvetlerde bir azalışı gösterir. Şimdiye kadar ne IR'de ne de Raman spektrumlarında bulunan  $230\text{ cm}^{-1}$  ve  $270\text{ cm}^{-1}$ 'deki iki düşük-frekanslı bantları benzen(1)'in  $\text{Na}^+$  iyonu ile ilgili olan engellenmiş dış hareketleri gösterir.



**Şekil 3.12.** Zeolit NaY'nin yüksek ayrıntıda benzen moleküllerinin yığılmasının yanı sıra, Na(III) iyonları önündeki benzen(1)'i ve 12R penceresindeki benzen(2)'yi gösteren kesiti (Davies, et al., 1996).

Bu bulgular IR spektrumlarının daha detaylı analizleriyle doğrulanabilir ve artırılabilir. Zeolit boşluklarına benzenin yerleştirilmesi  $3090\text{ cm}^{-1}$ 'deki  $\nu_{20}$  C-H gerilme bandının şiddetinde  $1479\text{ cm}^{-1}$ 'deki  $\nu_{19}$  halka deformasyon modu bandıyla karşılaştırıldığında bir azalmaya sebep olarak  $\pi$ -elektron sisteminin orta derecede güçlü bir pertürbasyonuna yol açar. Şekil 3.13, sıvı benzenle karşılaştırıldığında artan yüklemde  $\text{Cs}_{57}\text{NaX}$  üzerinde adsorplanan benzenin IR spektrumunun ilgili bölgelerini gösterir (Bao, et al., 1993). 1990'lardaki araştırmaların amacı zeolit konak ile benzen etkileşmesinin bölgelerini, durumlarını, kuvvetlerini ve miktarlarını araştırmaktadır ve farklı yapıların ve kafesteki alüminyumun yerini fosforun almasının etkilerini incelemektedir.

Barthomeuf ve arkadaşları (Davies, et al., 1996; Bao, et al., 1993) farklı Si:Al oranlarındaki bazı alkali metal faujasit yapıları X, Y ve alümine edilmiş Y zeolitleri üzerindeki temel çalışmaları başlatmıştır; bu çalışmalar daha sonra zeolit beta, (Davies, et al., 1996) ultrakararlı Y zeoliti (Kiselev, et al., 1975). ve faujasit-gibi zeolitler olan EMT ve SAPO-37'ye genişletilmiştir (Kiselev, et al., 1975). Şekil 3.13'den görülebileceği gibi, birkaç tane bant artan benzen geçişiyle etkileşme de ortaya çıkmaktadır.

Zeolit  $\text{Cs}_{57}\text{NaX}$ 'te düşük yüklemde ilk etkileşme hali, sıvı benzenin  $3090\text{ cm}^{-1}$  ve  $3094\text{ cm}^{-1}$ 'deki  $\nu_{20}$  ve  $\nu_8 + \nu_{19}$  C-C kombinasyon bantlarının sırasıyla  $-1\text{ cm}^{-1}$  ve  $-19\text{ cm}^{-1}$  lik azalan kaymasıyla karakterize edilir; halbuki sıvı benzen için  $1479\text{ cm}^{-1}$ ,  $1815\text{ cm}^{-1}$  ve  $1960\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen  $\nu_{10} + \nu_{17}$  ve  $\nu_5 + \nu_{17}$  C-H düzlem dışı kombinasyon bantlarının yanı sıra  $\nu_{19}$  deformasyonu da  $+7\text{ cm}^{-1}$ ,  $+107\text{ cm}^{-1}$  ve  $+93\text{ cm}^{-1}$  kadar artarak yer değiştirir. Raman çalışmalarından (Davies, et al., 1996), sıvı benzene göre düşük frekanslara değişimlerin  $3060\text{ cm}^{-1}$ 'deki  $\nu_2$  C-H gerilmesi için  $\Delta\nu = -22\text{ cm}^{-1}$ ,  $992\text{ cm}^{-1}$ 'de bulunan  $\nu_1$  halka esnemesi için  $\Delta\nu = -11\text{ cm}^{-1}$  ve  $606\text{ cm}^{-1}$ 'deki C-C-C deformasyon titreşimi için  $\Delta\nu = -3\text{ cm}^{-1}$  büyüklüğünde olduğu bildirilmiştir; halbuki  $1174\text{ cm}^{-1}$ 'deki  $\nu_9$  C-H düzlem içi deformasyon titreşiminin

konumu  $\Delta\nu = + 15 \text{ cm}^{-1}$  kadar maviye-kayar. Farklı frekans kayması işaretlerine göre titreşim hareketinin C–H bağı yönünde meydana geldiği negatif olarak kaymış modlar ( $\nu_1, \nu_2, \nu_6, \nu_{20}$ ) ve moleküler düzlemin içindeki ya da dışındaki deformasyonları

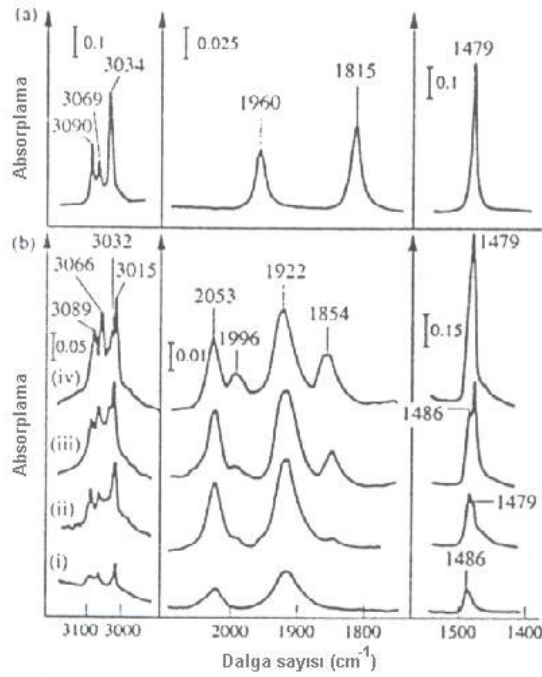
kapsayan pozitif olarak kayma modlar ( $\nu_9, \nu_{19}, \nu_5+\nu_{17}, \nu_{10}+\nu_{17}$ ) olarak gruplandırılabilirler. Böyle bir davranış benzen molekülünün hidrojen atomları yolu ile 12R penceresinin O<sub>4</sub> oksijen atomlarıyla etkileştiğinin varsayılması koşuluyla anlaşılabilir. Bu oksijenler 12R düzleminin aşağısında ve yukarısında yer aldığından, bunlarla etkileşim, moleküler düzlemin yukarısında ve aşağısında hidrojen hareketlerini desteklemelidir. Bu frekansta bir artış ile gösterilir. Bu frekans artışı  $\nu_{10} + \nu_{17}$  ve  $\nu_5 + \nu_{17}$  C–H düzlem dışı deformasyon bantları için maksimumdur. Bu iki kombinasyon modları konak-konuk etkileşmesinin farklı çeşitleri için çok hassastır ve bu nedenle onları ayırt etmek için çok uygundur. Bu durumda ilk konumlarından  $2053/1922 \text{ cm}^{-1}$ 'e büyük miktarda maviye-kaymalar yüksek-frekans (HF) çifti olarak adlandırılırlar. Spektral davranışına göre, bu durum, Fitch ve arkadaşlarının gösteriminde benzen(2) ile uyumlu olarak, 12R penceresinin düzleminde yerleşmiş benzene (W türü) gösterir (Davies, et al., 1996).

Zeolit Cs<sub>57</sub>NaX üzerine daha yüksek yüklemde, sıvıya göre hemen hemen değişmeyen bir konumda ilave bir bant ile modların çoğu için algılanabilen, oldukça açık olarak NaX için  $1998/1856 \text{ cm}^{-1}$ 'de orta frekans (MF) çifti ve  $1986/1847 \text{ cm}^{-1}$ 'de düşük-frekans (LF) çifti olarak görülen, fakat Cs<sub>57</sub>NaX durumunda  $1996/1854 \text{ cm}^{-1}$ 'de çözülmemiş MF + LF çiftleri içine karışıp kaybolan  $\nu_{10} + \nu_{17}$  ve  $\nu_5 + \nu_{17}$  C–H düzlem dışı deformasyon titreşimlerine ait iki ilave çiftle tamamlanan ikinci bir hal gelişir (Şekil 3.13). Bu spektral özellik, Fitch ve arkadaşlarına göre benzen(1) ile benzerlik içinde olarak, benzenin  $\pi$ -elektron bulutu yoluyla süperkafeste bulunan katyonlarla (C türleri), yani LF bantları durumunda SII katyonlarıyla (6R) ve MF bantları durumunda SIII katyonlarıyla (4R) olan etkileşmelerine verilebilir (Davies, et al., 1996).

İki durumdan birinin tercih edilmesi, yine Si:Al oranı katyon tipi ve içerik ile ilişkili olan katyonların Lewis asit kuvveti ve O<sub>4</sub> oksijenlerinin bazik kuvveti arasındaki denge tarafından etkilenir. Si:Al oranını artırmak oksijenlerin bazikliğini



azaltır ve bu nedenle W türleri üzerinde C oluşumunu desteklemelidir. Bu durum alüminatı giderilmiş Y zeolitleri için sağlanabildi. C–H düzlem dışı deformasyonun HF çiftinin yokluğunun 12R'nin altı O<sub>4</sub> oksijeni ile etkileşen benzenin tamamen yok olduğunu gösterir (Davies, et al., 1996). Lewis asitliği, artan iyonik yarıçap ile yani Na<sup>+</sup>'dan Cs<sup>+</sup>'ya doğru giderken azalır. Bununla birlikte, Cs<sup>+</sup> içeriğini artırmak oksijenler üzerindeki negatif yükü Sanderson elektronegatiflik prensibine göre artırır (Davies, et al ., 1996). Bu yüzden Na<sup>+</sup>'nın Cs<sup>+</sup> ile değişimi Lewis asit kuvvetini azaltır fakat C türleri üzerinde W tercihinin artmasına neden olarak kafes bazikliğini artırır. Ulaşılabilir Na<sup>-</sup> iyonlarıyla etkileşen benzen için 1:1 türlerin oluşumu gösterilebilmiştir. Bu oran Cs<sup>+</sup> için 1:2 şeklinde değişir. Artan Cs<sup>+</sup> içeriği ile W türlerinin artışı, C türlerinin azalışını dengelemez; böylece adsorplanan toplam benzen miktarı azalır (Bao, et al., 1993).

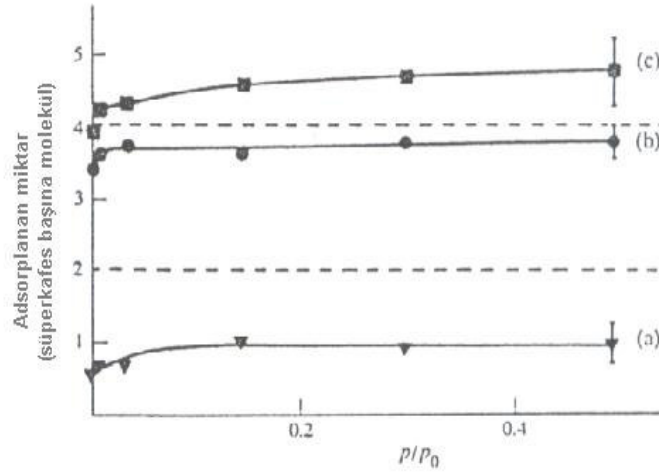


**Şekil 3.13.** (a) sıvı benzenin ve (b) süperkafes başına molekül olarak: (i) 0.5, (ii) 1.2, (iii) 2.3, (iv) 3.0 (yani konum saturasyonu) değerinde artan yüklerde zeolit Cs<sub>57</sub>NaX içine yerleştirilen benzenin IR spektrumları. 1800 – 2100 cm<sup>-1</sup> bölgesi farklı etkileşim durumlarına karşı özellikle hassastır (Davies, et al ., 1996).

Y zeolitlerinde, X zeolitlerine nispeten azalmış alüminyum içerikleri sebebiyle, C – H düzlem dışı deformasyon modunun MF çiftinin yokluğuyla ispatlandığı gibi

SIII katyonları yoktur(Davies, et al., 1996). Zeolit NaY'nin HF ve LF çiftlerinin toplam şiddetlerinin nicelik bakımından değerlendirilmesiyle, bölgeye-özel adsorpsiyon izotermi elde edilebilir (Şekil 3.14); (Davies, et al., 1996) bunlar, Na<sup>+</sup>

iyonlarının yüksek Lewis asit kuvveti ve kafes oksijenlerinin azalan bazikliğinin bir sonucu olarak pencere bölgesi üzerinde (b) katyonunun tercihini açığa çıkarır. Bir bölgenin diğeri üzerindeki bu seçici ilgisi, süperkafes başına beş benzen molekülüne yakın bir gözenek doluluğunda bile karışmaz. Hala sürekli hareket halinde olan organize olmuş bir faz devam ettirir; Fitch ve diğeri tarafından gözlenen 4 K'deki yığın oluşumunun aksine her biri dört Na<sup>+</sup> iyonu ile ve süperkafesin 12R pencerelerinin yarısı ile etkileşen bölgeden bölgeye atlayan aromatikler (Davies, et al., 1996).



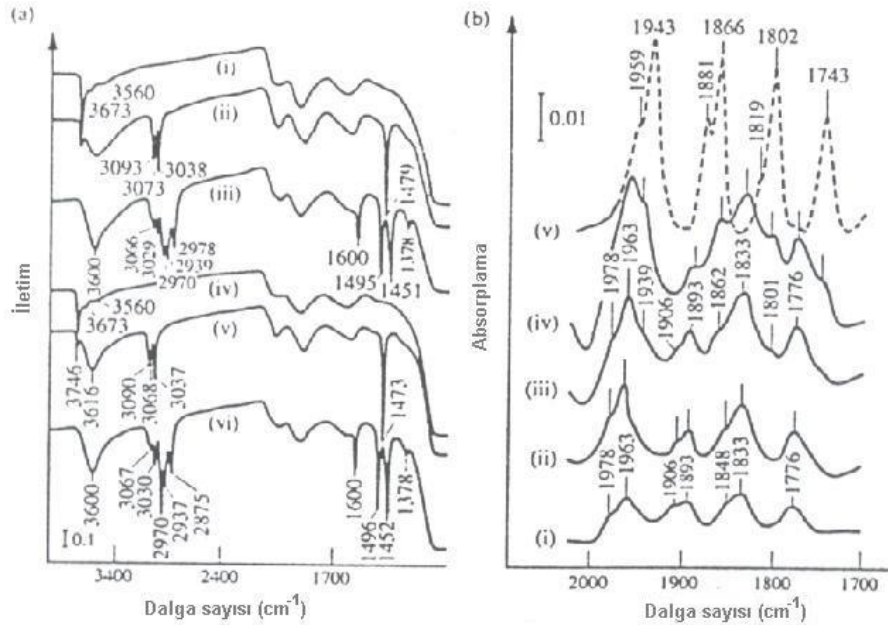
**Şekil 3.14.** Zeolit NaY'de (a) 12R pencere bölgeleri ve (b) katyon bölgeleri üzerinde adsorplanan benzenin oda sıcaklığında bölgeye-özel izotermi. (c) süperkafes başına molekül olarak ifade edilen toplam adsorplanan miktarı, (a)+(b), temsil etmektedir (Davies, et al ., 1996).

Alüminat giderme işlemiyle faujasitlerin Si:Al oranının daha da artırılması, daha önce belirtildiği gibi, benzenin 12 R penceresinde yerleştiğinin bir göstergesi olarak HF çiftinin gözden kaybolmasıyla sonuçlanır. Bu alüminatı giderilmiş Y

zeolitlerinde iki ya da üç molekülün üzerindeki yüklemelerde, 1815/1960  $\text{cm}^{-1}$ 'de yeni bir çift C–H deformasyon bantları boşlukların boş uzayını doldurmaktan ziyade zeolit bölgeleriyle özel olarak etkileşmeyen sıvı-benzeri bir faz şeklinde tanımlanarak benzenin ilave bir durumu olarak açıkça teşhis edilebilir (Davies, et al., 1996).

Zeolitlerdeki aromatik bileşiklerin konak-konuk etkileşmesi konusundaki anlayışımızı geliştirebilmek için, bu araştırmalar fujasitlerden zeolitlerin diğer tiplerine genişletilmektedir. Yapısı 12 R açıklıklarıyla bir kanal sistemini açığa çıkaran silika yönünden zengin olan zeolit betanın, aromatiklerin ayrıştırılmasının yanı sıra hidrokarbon dönüşümünde kullanışlı olduğu ispatlanmıştır ve daha başka çalışmalar için uygun olduğu gözükmemektedir (Davies, et al., 1996). Bu ve bundan sonraki durumlarda,  $\text{Na}_{3,9}\text{H}_{1,6}(\text{AlO}_2)_{5,5}(\text{SiO}_2)_{58,5}$  ve  $\text{Cs}_{3,7}\text{Na}_{0,6}\text{H}_{1,0}(\text{AlO}_2)_{5,3}(\text{SiO}_2)_{58,7}$  formüllerine göre proton içeriği nedeniyle, benzen ve etilbenzenin bu protonlarla olan etkileşmesi ilave bir özellik olarak OH bölgesinde takip edilebilir. Yüklemeden sonra, 3560  $\text{cm}^{-1}$ , 3673  $\text{cm}^{-1}$  ve 3746  $\text{cm}^{-1}$ 'deki O–H bantları gözden kaybolur, bunlardan terminal OH gruplarını gösteren sonucusu tamamen sadece etilbenzen ile etkileşir ve hidrojen bağlarının oluşumu altında 3616  $\text{cm}^{-1}$  ve 3600  $\text{cm}^{-1}$  yakınında yeni geniş ve şiddetli bantlar sırasıyla benzen ve etil benzen için gelişir (Şekil 3.15(a)). Benzen ile C–H düzlem dışı bükülme bantlarının LF (1846/1982  $\text{cm}^{-1}$ ) ve sadece bir omuz olan HF (1863/1994  $\text{cm}^{-1}$ ) dubletlerine yarılması, katyonlarla ve kafesin 12R oksijenleriyle olan etkileşmesini gösterir. Açıkça sodyum ve sezyum betanın bazikliği onun oluşumu için yeterince yüksektir. Spektral davranışına göre, alüminyum içeriği nedeniyle beklendiği gibi, zeolit betanın muhtemelen özel bir yapının etkisi sebebiyle fujasitlerden daha zayıf bir asit ve daha güçlü bir baz olduğu açığa çıkar. Hem sodyum hem de sezyum bölgesinden adsorplananların desorpsiyonu, sezyumda daha kolaylıkla meydana gelir ki bu daha güçlü Lewis asitliğiyle uyumlu olarak  $\text{Na}^+$  iyonlarına daha sıkı bir bağlanmanın göstergesidir. Etilbenzen durumunda spektrumlar sıvıda dört bant artı üç omuz bulunduğu için daha karmaşıktır (Şekil 3.15(b), spektrum (v)). Tersinir olarak meydana gelen adsorpsiyon-desorpsiyon döngüleri, bu bantlarda yarıma olmaması sonucunu doğurduğu için, uygun bazikliğe rağmen etil benzenin 12R açıklığı içine dahil edilemeyecek kadar büyük hacimli olduğu yorumu yapılmalıdır. Fujasitlerin aksine, bütün adsorpsiyon bölgelerinin doyumunun aşağısında, yer değiştirmemiş C–H deformasyon bantları sıvı-benzeri benzenin ve etil benzenin oluşumunu göstermektedir (Şekil 3.15(b), spektrum (iv)). Zeolit betada,

oldukça yüksek oranda kesişen kanalların üç-boyutlu sıralanışı nedeniyle, yığınların oluşumu altında aromatiklerin çok yakın paketlenmesi, faujasitlerden daha olası olabilir.



**Şekil 3.15** (a) (i) Na beta ve (iv) Cs betanın ve Na beta ((ii),(iii)) ve Cs beta ((v), (vi)) üzerinde adsorplanan benzen ve etil benzenin ve (ii) birim hücre başına 6.6 benzen molekülü, (iii) birim hücre başına 4.1 etil benzen molekülü, (v) birim hücre başına 6.9 benzen molekülü ve (v) birim hücre başına 3.9 etil benzen molekülü yükleme ile IR spektrumları. (b) sıvı etil benzenin (v) ve Na beta üzerinde birim hücre başına (i) 0.4, (ii) 0.86, (iii) 1.2 ve (iv) 2.2 molekülle adsorplanan etil benzenin ((i)-(iv)) C–H düzlem dışı deformasyon bölgesi (Davies, et al., 1996).

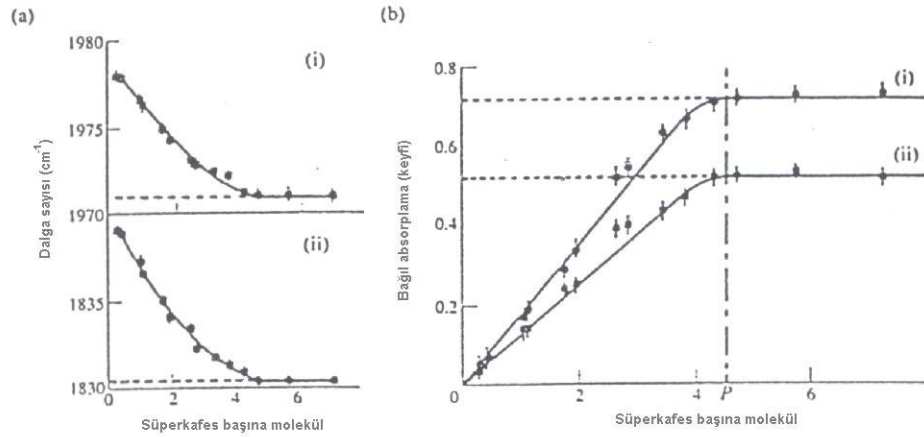
Konuları basitleştirmek için, benzenin protonlarla olan etkileşmesi, zeolit HY ile çalışılmıştır ve örneğin SAPO-37 ve EMT gibi protonlanmış faujasit-benzeri molekül eleklerle karşılaştırılmıştır. SAPO-37, faujasit yapısına sahiptir ve  $\text{Si}_{0.12}\text{Al}_{0.50}\text{P}_{0.38}\text{O}_2$  bileşimiyle, fosforun etkisini test etmek için iyi bir model konak oluşturur (Davies, et al., 1996). IR spektroskopik araştırmaları temelde zeolitin O–H gerilmesi ( $3300\text{--}3800\text{ cm}^{-1}$ ) ve benzenin C–H düzlem dışı deformasyonu ( $1800\text{--}2100\text{ cm}^{-1}$ ) ve C–C gerilme ( $1479\text{ cm}^{-1}$ ) modlarının aralığı ile ilgilidir.

Kiselev ve Lygin'e (Jentys, et al., 1989) göre,  $\nu(\text{O} - \text{H})$ 'ın azalan frekans kayması protonik asitlik için bir ölçü olarak alınır, en hassas benzen titreşimlerinin değişimi ile bir karşılaştırma çok önemli olabilir. Zeolit HY üzerinde artan benzen

adsorpsiyonu  $3644 \text{ cm}^{-1}$  bandının (süperkafes) gözden kaybolmasıyla sonuçlanır, halbuki  $3550 \text{ cm}^{-1}$  bandı (sodalit kafesi) şiddet açısından sadece birazcık azalır ve bu durum benzen ile etkileşmenin protonları süperkafes içine çekebilecek kadar güçlü olmadığını gösterir. Bunun tersine, HSAPO-37'ye ait  $3640 \text{ cm}^{-1}$  bandı gözden kaybolur ve  $3573 \text{ cm}^{-1}$  bandı HY için  $318 \text{ cm}^{-1}$  fakat HSAPO-37 için  $\geq 330 \text{ cm}^{-1}$  hariç olan  $\Delta\nu(\text{O-H})$  frekans kayması ile uyumlu olarak büyük oranda azalır. Diğer bir deyişle, HSAPO-37'deki asit kuvveti HY'dekinden güçlüdür ve ön uygulamanın sıcaklığı artırılarak, ki bu protonların sayısını azaltır fakat kalanların kuvvetini artırır. Bu durum, protonların Lewis asit bölgeleriyle etkileşmesiyle ya da atom dağılımının değişimleriyle açıklanabilir. HSAPO'nun hidroksilleri ayrıca ısı olarak HY'ninkilerden daha kararludur, bu özellik yüksek sıcaklıkta başlayan dehidroksilasyondan algılanabilir ve sebebi silikonun ikinci komşusu olarak fosforun varlığı olabilir.

Benzen modlarıyla ilgili olarak C-H bükülme titreşimlerinin zayıf HF çiftleri hem HY için ( $1889/2006 \text{ cm}^{-1}$ ) hem de HSAPO-37 için ( $1885/2006 \text{ cm}^{-1}$ ) gözlenmektedir; bu sadece az sayıda benzen molekülünün 12R penceresinde olduğunu gösterir. Aksine, LF çiftleri HY üzerinde  $1975/1830-40 \text{ cm}^{-1}$ 'de ve HSAPO-37 üzerinde  $1968-72/1828-30 \text{ cm}^{-1}$ 'de kuvvetli bantlar olarak görülebilir hale gelir; katyonlarla etkileşme için bu tipik bir özelliktir. Her iki bant protonları kuvvetli, orta ve zayıf asidik bölgelerde derecesini saptamak için kullanılabilir ve böylece asit kuvveti ve asidik bölgelerin sayısı hakkında bilgi verir. Bu durum Şekil 3.16'da gösterildiği gibi, ortamdaki benzen miktarının bir fonksiyonu olarak, ya frekans ya da bant şiddetindeki değişimleri takip ederek başarılabılır. Her iki durumda da elde edilen ve apsiste P ile işaretlenen sabit değerler  $\text{H}^+ \leftrightarrow$  benzen türünün oluşumunun tamamlanmış olduğunu göstermektedir ve tüm ulaşılabilir protonlarla etkileşmek için yeterli benzen molekülü sayısının tahmin edilmesine izin verir. Bu sayı HY için Şekil 3.16'ya göre süperkafes başına  $4.5 \pm 0.4$  molekül civarındadır. 1:1 büyüklüğünde bir

oran tahmini yaparak, süperkafeste yerleşen protonların sayısı belirlenebilir. Mevcut karbon halka esnemesinin pertürbasyonu C–C gerilme titreşiminin  $1479\text{ cm}^{-1}$ 'den  $1481\text{ cm}^{-1}$ 'e kaymasına neden olur. Bu son bandın dezavantajı bu bandın yüksek yüklemde, benzen etkileşmesinin farklı halleri arasında ayırım yapmaya izin vermemesidir. HY ile esas farklılığı süperkafes başına  $>2$  molekül artışında spesifik olmayan etkileşmenin ilave bir hali olarak  $1815/1960\text{ cm}^{-1}$ 'deki bantlardan görülebilen bir sözde sıvı benzen fazının oluşmasıdır.

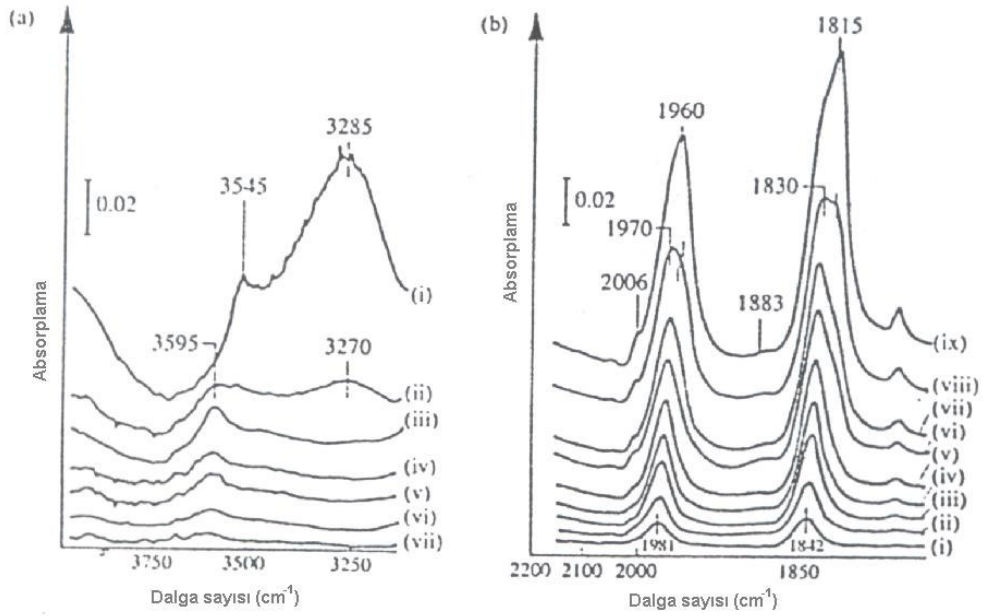
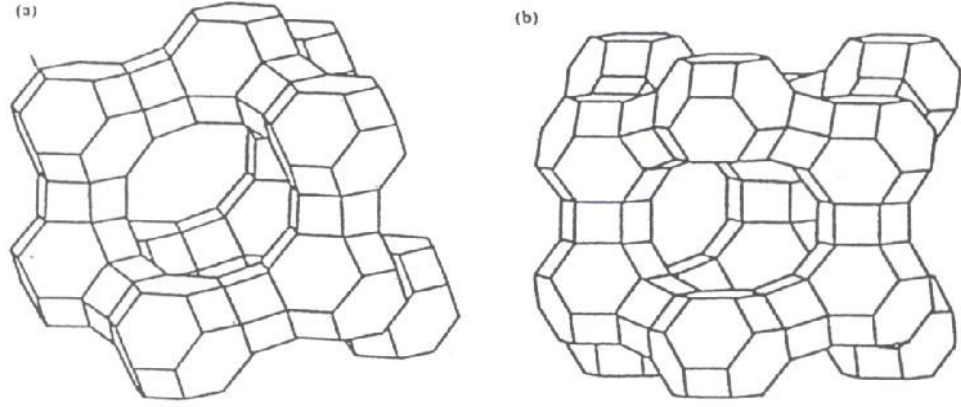


**Şekil 3.16.** Süperkafes başına benzen molekülü sayısı ile C–H düzlem dışı deformasyon bantları olan (a) (i)  $\nu_5 + \nu_{17}$  ve (ii)  $\nu_{10} + \nu_{17}$ 'nin dalga sayısının değişimi ve (b) (i)  $\nu_{10} + \nu_{17}$  ve (ii)  $\nu_5 + \nu_{17}$ 'nin bağıl adsorplamasının değişimi (Davies, et al., 1996).

İkinci faujasit-benzeri malzeme faujasitin hegzagonal benzeri olan EMT zeolittir. İki yapı arasında Şekil 3.17'de gösterilen ilişki,  $\text{SiO}_2$ 'nin tridimit ve kristobalitin polimorfları için aynıdır. Hekzagonal prizmalar aracılığıyla 6R'lere bağlanan sodalit kafeslerinin petek şeklindeki düzenlenişi ile oluşan düzlemlerin hegzagonal üst üste dizilişi nedeniyle, EMT yapısı iki farklı büyük kafes ve iki eşit olmayan hegzagonal prizma içerir. Bu durum faujasitle bilinen ve katyonlarca işgal edilebilen bölgelerin ikiye katlanması ile sonuçlanır: iki SI (hegzagonal prizma), iki SI' (sodalit kafesi) ve iki SII (geniş kafes).  $> 1000\text{ K}$  üzerinde ön muameleden sonra HEMT zeoliti (Si:Al = 3.57)  $3545\text{ cm}^{-1}$ 'de (sodalit kafesi),  $3631\text{ cm}^{-1}$ 'de (geniş kafes) ve  $3743\text{ cm}^{-1}$ 'de (uç OH) O–H bantları göstermiştir (Cohen, et al., 1981). Bu durum iki farklı geniş kafese rağmen sadece bir O–H bandı ( $3631\text{ cm}^{-1}$ ) gözlemlendiği için

şaşırtıcıdır. Artan sıcaklıkla kafes hidroksilleri dehidroksilasyon işlemi altında azalır fakat HY zeolitindeki karşılıklarından daha kararlı oldukları ispatlanır. önceki araştırmalara göre, benzenin prob olarak uygulanmasıyla, (i)  $\Delta\nu(\text{O-H})$ 'dan hidroksillerin asit kuvveti ve (ii) C-H düzlem dışı deformasyon bantlarından protonların miktarı hakkında bilgi elde edilebilir. Şekil 3.18 (a)'da gösterildiği gibi,

geniş-kafes hidroksillerine ait bant  $\Delta\nu(\text{O-H}) = 346 \text{ cm}^{-1}$  miktarınca  $3285 \text{ cm}^{-1}$ 'e kayar, halbuki sodalit kafesi hidroksillerinin bandı  $3545 \text{ cm}^{-1}$ 'de kalır. HY ( $318 \text{ cm}^{-1}$ ) ve HSAPO-37 ( $335 \text{ cm}^{-1}$ ) ile karşılaştırıldığında, öncekinin (HY), çok düşük sodyum içeriği ve faujasitinkilerden farklı olan Si-O-Al bağ uzunluklarının ve bağ açılarının yapısal etkileriyle ilişkili olarak çok asidik olduğu ortaya çıkar.  $3743 \text{ cm}^{-1}$  bandının  $\Delta\nu(\text{O-H}) = 148 \text{ cm}^{-1}$  miktarınca  $3595 \text{ cm}^{-1}$ 'e küçük yer değiştirmesi (Şekil 3.18 (a), spektrum (iii)) bu hidroksillerin zayıf asitliğini ve onların terminal OH gruplarını işaretlemesini sağlar. Benzenin protonlarla etkileşmesinden sonra  $\nu_{10}+\nu_{17}$  ve  $\nu_5+\nu_{17}$  C-H düzlem-dışı deformasyon bantları  $1830\text{-}1840 \text{ cm}^{-1}$  ve  $1970\text{-}1980 \text{ cm}^{-1}$ 'e maviye kayar (Şekil 3.18 (b)). Daha önce HY/HSAPO-37 için açıklandığı gibi, 'optik titrasyon' ulaşılabılır protonlarla etkileşme için gerekli benzen miktarının ve böylece onların sayısının belirlenmesine izin verir. HEMT için birim hücre başına 12.5 molekül gibi bir değer, birim hücre başına 20.7 proton olan teorik değer ile karşılaştırıldığında çok küçüktür ve dehidroksilasyon ve/veya  $\text{H}^+$ 'nın kısmi ulaşamazlığı ile açıklanabilir.  $1883/2006 \text{ cm}^{-1}$ 'deki bir başka zayıf dublet HEMT gözeneklerinin 12R pencereleriyle etkileşen çok sayıda benzen molekülüne işaret etmektedir (Şekil 3.18 (b), spektrum (ix)). doyuma ulaşmadan önce  $1815/1960 \text{ cm}^{-1}$ 'de beta zeoliti ve SAPO-37 ile uyumlu olan ve bir sözde sıvı fazına işaretlenmesi gereken üçüncü bir çift ortaya çıkar. Sodyum formundaki HEMT'nin aksine, NaEMT, bütün  $\text{Na}^+$  iyonları benzene ulaşabilmiştir ve bu durum bu iyonların sodalit kafeslerinde ya da hegzagonal prizmalarda yerleşmediğini gösterir.



Şekil 3.18. (a) Benzen ile doymadan sonra (i) 773 K, (ii) 823 K, (iii) 873 K, (iv) 923 K, (v) 973 K, (vi) 1023 K ve (vii) 1073 K'de ön muamele gören HEMT'nin OH bölgesi. (b) birim hücre başına (i) 1.20, (ii) 2.32, (iii) 3.60, (iv) 4.80, (v) 6.32, (vi) 7.64, (vii) 9.72 ve (viii) 12.44 molekül ile benzen yüklemesinden sonra HEMT'nin C-H düzlem dışı deformasyon bantlarının değişimleri ve (ix) doymadan sonra (Davies, et al., 1996).

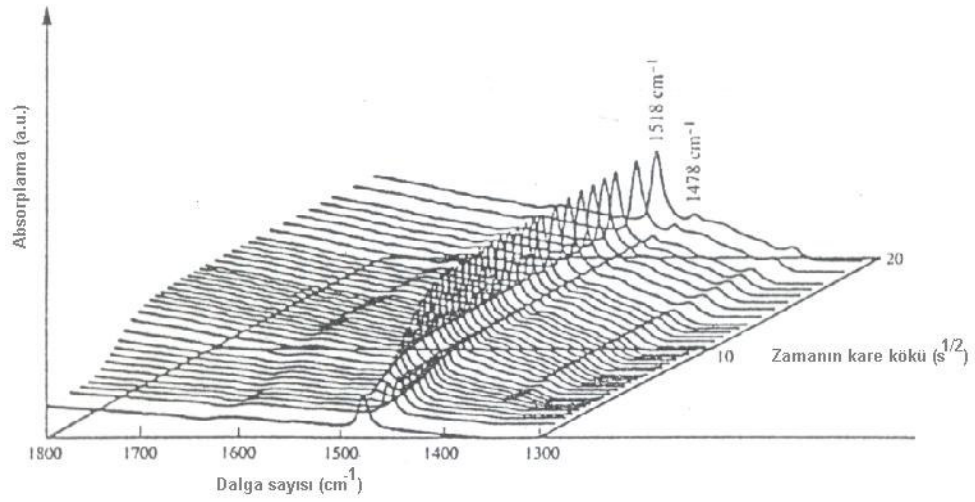
1990'ların ortalarında, spektroskopik araştırmalar moleküler mekanik, moleküler dinamik, Monte Carlo tekniği ve kuantum kimyası gibi bilgisayar yöntemleriyle büyük oranda desteklenmiştir. Faujasit-tipi zeolitler için, nötron



kırınımı, IR ve NMR spektroskopisiyle bulunanlarla iyi uyum içinde olan adsorpsiyon bölgeleri veren benzenin konumu için bilgisayar simülasyonları gerçekleştirilmektedir (Davies, et al., 1996).

Benzenin farklı Si:Al oranlarındaki HZSM-5 zeolitleriyle etkileşmesi Jentys ve Lercher tarafından incelenmiştir (Boudart, 1994). Azalan etkileşme kuvveti sırasında hidrojen-bağlı benzenin dört farklı bileşimine yol açan artık  $\text{Na}^+$  iyonları üzerinde ve hidroksi grupları üzerinde benzen yerleşimini bulmuşlardır: (i) Brønsted asidik köprülü hidroksiller Si-OH-Al üzerinde, (ii) Silanol ağlarındaki SiOH grupları üzerinde, (iii) terminal OH grupları üzerinde ve (iv) bir Brønsted asit bölgesinde iki

komşu benzen molekülü olarak yüksek yüklemeye. Aromatik moleküllerin zeolit gözenek sisteminde daha önce belirtilen mobilitesi zaman-çözümlü IR spektroskopik ölçümleriyle ispatlanabilir. Bu yöntemde, örneğin, adsorpsiyon ve desorpsiyon kinetiği takip edilebilir, bu esnada farklı bölgelerin işgalinin değişimleri eş zamanlı olarak gözlenebilir. Zeolitlerde difüzyon ve karşı difüzyon ilk kez benzen ve etilbenzen ile incelenmiştir (Davies, et al., 1996) ve daha sonra zeolit HZSM-5'teki p-ksilen/benzen sistemine genişletilmiştir (Davies, et al., 1996). Sorpsiyon kinetiğinin verileri küreler içine difüzyon için Fick'in ikinci yasasının çözümünün uygulanmasıyla değerlendirilmiştir. Önce adsorplanan benzenin ( $1478 \text{ cm}^{-1}$ ) yerini p-ksilenin ( $1516 \text{ cm}^{-1}$ ) ardışık olarak alması için iki-bileşenli difüzyonun spektrumları Şekil 3.19'da gösterilmiştir. p-ksilenin tek-bileşenli sistemdeki difüzyon hızları literatürdeki veri ile uyumlu olarak 2 ile-3'lük bir faktörle daha yüksektir. İkili sistemde benzenin varlığı difüzyon hızları %30-50 azaltır.



**Şekil 3.19.** p-ksilenin HZSM-5 içine önceden adsorplanan benzen ile iki-bileşenli difüzyonunun spektrumları. Burada  $T=395\text{ K}$ ,  $\Delta p_{p\text{-ksilen}} = 0 \rightarrow 115\text{ Pa}$ ,  $\Delta p_{\text{benzen}} = 115\text{ Pa}$  (Davies, et al., 1996).

### 3.4.1. Yığınlar

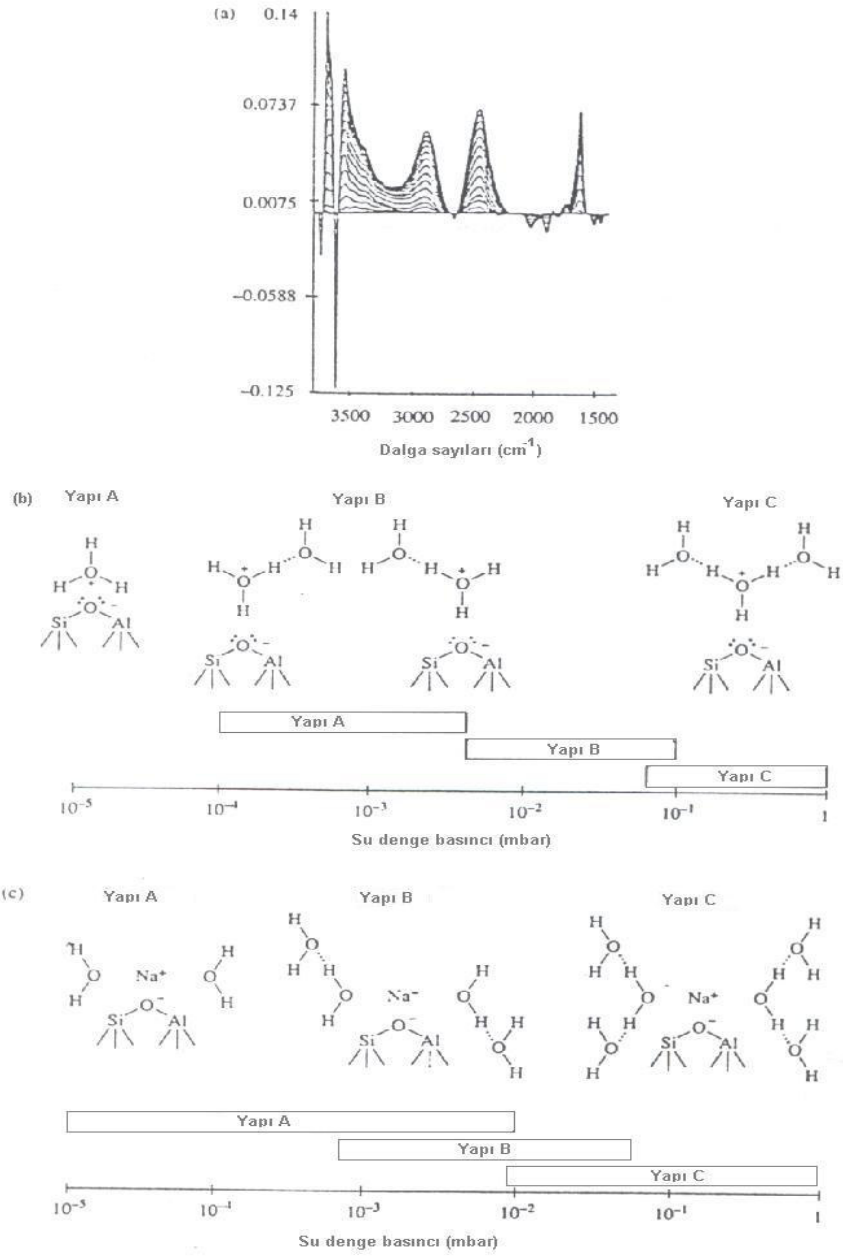
Düşük içerikli yük-dengeleyen katyonlarından dolayı, yüksek-silika zeolitleri potansiyel aktif bölgelerle, örneğin, katyonlarla ya da kafes oksijenleriyle, iyi düzenlenmiş bir çevrede etkileşmenin model çalışması için imkan sunar. Bu bölgeler

birbirinden oldukça ayırılır ve çok uzaktır, düşük kapsamlarda, adsorplanan türler arasındaki yanıl etkileşmeler ihmal edilebilir. 265 pm kinetik çapı nedeniyle su küçük bir molekül olmasına rağmen, yığılma eğilimindedir ve böylece orta-boyutta yığılmalar oluşturur. Su bol bir bileşik olduğundan, bu suyu tutmayan konaklarla olan etkileşme özel ilgi konusudur. Suyun ZSM-5 zeolitlerinde adsorpsiyonu bu nedenle Jentys ve arkadaşları tarafından dikkatlice araştırılmaktadır (Davies, et al., 1996). Zaman çözümü ve diferansiyel IR spektroskopisini  $10^{-5} - 1\text{ mbar}$  basınç aralığında zaman çözümü ve diferansiyel IR spektroskopisi uygulanarak, H-ZSM-5'te suyun dengelenmesi için şekil 3.20'de gösterildiği gibi artan ve azalan bantlar sırasıyla yukarı ve aşağıya doğru noktalama hareketlerinden görüntülenebilir.  $\text{H}_2\text{O}$ 'nun örgünün oksijen atomlarıyla olan etkileşmesi ihmal edilebilirken, yapıdaki katyonların türüne kuvvetli bir şekilde bağlıdır. Su artışı üzerine gravimetrik deneylerle destekleme O-H gerilmesi ve bükülme bölgesinden ortaya çıkan iki ile beş bandın hassas bir analizi daha karmaşık bir davranışı açığa çıkarır.

$10^{-4}$  mbar'ın altında HZSM-5 zeoliti üzerinde, Lewis-asidik ekstra örgü alümin üzerinde su adsorpsiyonu önerilmiştir. Artan basınçla Brønsted asidik köprülü hidroksiller etkileşme için en önemli bölge haline gelirler (Şekil 3.20(b)). En küçük birim olarak, hidroksonyum iyonu  $H_3O^+$  oluşur (yapı A). Denge basıncının daha da artması  $H_5O_2^+$  yığınlarının oluşumunu gösterir (yapı B).  $10^{-2}$  mbar ve 1 mbar arasındaki yapı B ile çakışarak,  $H_3O^+$  iyonu çevresindeki ikinci su molekülleri kabuğu ile bir C yapısının varsayılması gerekir, proton yığın boyunca yapıyı terkeder. Freundlich-tipi adsorpsiyon izotermi, HZSM-5'in yapı oluşum özelliğini yansıtır. Su moleküllerinin yanıl etkileşmesi, ikinci su molekülünün adsorpsiyon bölgesiyle etkileşmesinden daha güçlüdür; böylece su yığılması tercih edilir.

Aksine, ZSM-5'in alkali şekillerinde, Lewis asidik katyonları artan bunların kuvveti artan atomik ağırlıkla azdır. Düşük denge basınçlarında, katyonlarla dipol-iyon etkileşmesindeki yalıtılmış su molekülleri (Şekil 3.20 (c), yapı A) sayıca üstündür.  $10^{-3}$  mbar'ın yukarısında  $3300\text{ cm}^{-1}$  yakınında geniş bir bandın gözükmeyeyle paralel olarak  $3650\text{-}3680\text{ cm}^{-1}$ 'deki antisimetrik gerilme titreşiminin şiddetinin azalması, alkali metal katyonu çevresindeki ikinci bir tabakanın asimetrik yapısını gösterir. ( Şekil 3.20 (c) yapı B ). Daha yüksek denge basıncında yığılma

tamamlanır (Şekil 3.20 (c), yapı C). Li-, Na- ve KZSM-5, Rb- ve CsZSM-5 ile karşılaştırıldığında, yanıl olarak etkileşen su moleküllerinin kesri şiddetli bir biçimde artar, bu durum sayılan ilk üç madde durumunda Langmuir-tipinden sayılan son iki madde durumunda Freundlich-tipine değişen adsorpsiyon izotermine yansıtılır.



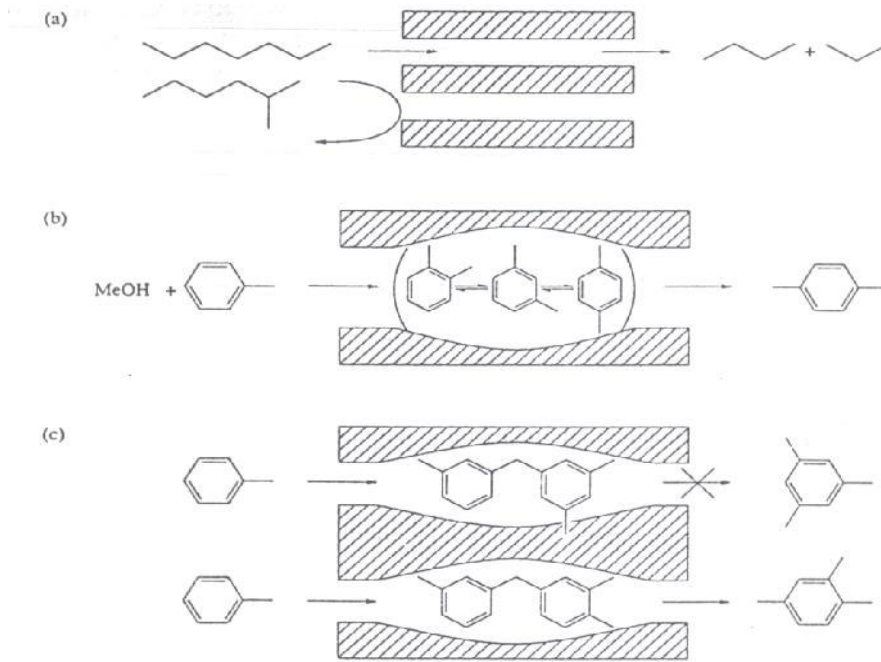
**Şekil 3.20.** (a) suyun 10<sup>-3</sup> mbar'da HZSM-5'te dengelenmesi esnasında IR spektrumları. (b) ve (c) sırasıyla HZSM-5 ve alkali metal ZSM-5 içinde su etkileşmesinin şematik yapıları, gösterilen basınç aralığında oluşmuşlardır(Davies, et al., 1996).

### 3.5. Zeolit Kafesleri Tarafından Sınırlanan Konak-Konuk Etkileşmesi

Cram'ın moleküler organik taşıyıcı bileşiklerin sınıflandırılmasını kullanarak, carceplexlere benzer kafesler ya da gözenekler içinde hapsedilen konuklar

kaçamasınlar diye gözenek açıklığı, tarafından oluşturulan sınırlı bölgelerden daha büyük boyutlu konuklardır (Davies, et al., 1996). Bu açıklıklar geniş bir aralıkta değiştiğinden, konak ve konuğun bağıl boyutu hapsetmenin kesin sonucunu belirler. Son noktada, etkileşmelerle kompleks oluşumunun beklenmesi gerekir.

Zeolitlerde yığınların sentezi çözelti içinde veya düz yüzeyler üzerinde benzer olmasına rağmen, sterik sınırlamalar ve kuvvetli zeolit içi elektrik alanları bu nanoreaksiyon odalarındaki kimyasını etkiler. Bu durum çözücü-tipi bir etki olarak düşünülebilir ve çözelti içinde veya yüzeyler üzerinde elde edilenlerle karşılaştırıldığında değişmiş yapılar ve özelliklere neden olabilir. Ayrıca yığınlar kafesler içine uymak için yeterince küçüktür halbuki tuzaklanmış olarak kalan açıklıklara uyamayacak kadar büyüktürler, bu durum yığın etkileşmesini engeller ve onların kararlılığını artırır.



**Şekil 3.21.** Farklı tiplerdeki şekil seçiciliğinin üç örneği: (a) tepken seçiciliği, (b) ürün seçiciliği ve (c) sınırlanmış geçiş durumu seçiciliği (Davies, et al., 1996).

Birbirinden yalıtılmış olan yığınlar düzenli dağılmış bir durum oluştururlar ve olağandışı katalitik seçiciliklere neden olarak yığınlar ile iç yüzeyler veya yalıtılmış iyonlar arasındaki etkileşmelerin karakterize edilmesi için model olabilirler. Komşu

kafeslerdeki yığımların etkileşimi yarıiletkenler veya kuantum nokta optik anahtarlar gibi orijinal özellikleri olan malzemelerin gelişmesine yol açabilir.

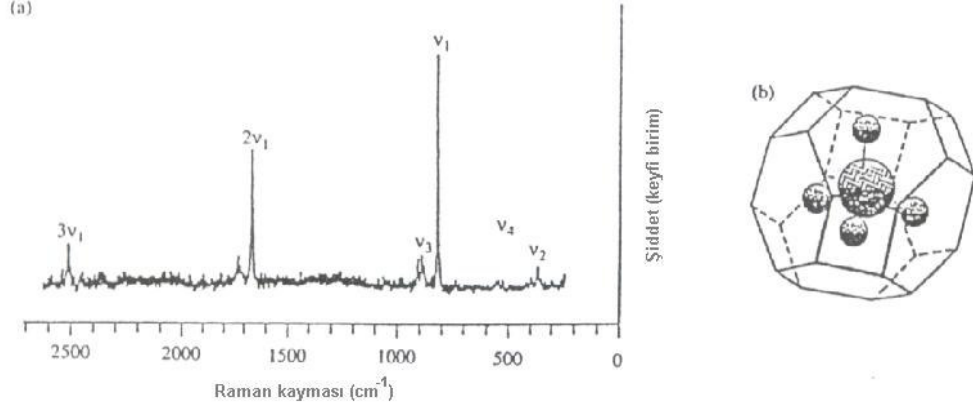
Zeolit boşluklarındaki büyük hacimli varlıkların kapsül içine konulması için aşağıdaki şekilde üç farklı strateji mevcuttur:

- (i) Yığın, topraklama üzerine buhar veya çözelti hallerindeki sorpsiyon veya difüzyon ile oluşturulur.
- (ii) İyon değişimi yoluyla içeri alma.
- (iii) Konuk, kafeslere girebilecek kadar ince tepkenlerden oluşturulur; burada tepkenler gözenek pencerelerinden geçemeyen daha büyük hacimli ürünlere dönüştürülür. Bazen fotoliz gibi fotokimyasal adımlar da yer alır.
- (iv) Ana bileşen gözenek içine kayamayacak kadar büyük hacimli olduğunda, dış yüzey üzerine ısı ya da fotolitik uygulama, zeolit boşluklarına çok daha kolayca girebilen parçalarla ya da radikal yapılarla sonuçlanabilir.
- (v) Zeolit içi kimya ile oluşumu zor, hatta imkansız olan yığınlar ya da kompleksler, onların varlığında zeolit sentezi gerçekleştirilerek hazırlanabilir.

### **3.5.1. Zeolit Kafeslerinde İnorganik Bileşiklerin Hapsedilmesi**

Sodalit birimi olarak adlandırılan ve  $C_{60}$  buckminsterfullerene ile bazı benzerlikler gösteren 60-atom kesik sekiz yüzlü piramit, en küçük zeolit kafeslerinden biridir ve daha önceki bölümlerde ondan sodalit, A, X, Y, EMT ve SAPO-37 gibi bazı zeolit tiplerinin yapıcı bloğu olarak bahsedilmiştir. 660 pm çapında boşluk hacmi ve 260 pm çapında 6R açıklığı sadece küçük konukların içeri sızmasına izin verir. Yapıya giren türler üzerinde iç yüzey alanının etkisini incelemek için, hidroksisodalit,  $Na_4OH(AlSiO_4)_3 \cdot nH_2O$ 'nun hidrotermal sentezi esnasında eklenen  $MnO_4^-$  iyonu üzerinde titreşim spektroskopisi çalışmaları gerçekleştirilmiştir (Davies, et al., 1996). Rezonans Raman spektrumunda (Şekil 3.22),  $\nu_3$  temel frekası  $T_2$  titreşiminin trigonal bir bozulmasını göstererek  $911\text{ cm}^{-1}$  ve  $942\text{ cm}^{-1}$ 'deki iki banda yarılr.  $\nu_1$  modu 842

$\text{cm}^{-1}$ 'de kuvvetli bir çizgi olarak gözükürken  $\nu_2$  ve  $\nu_4$  temel frekanslarında da yarıma gözlenebilir. Sodalitteki  $\text{MnO}_4^-$  'in  ${}^1\text{A}_1 \rightarrow {}^1\text{T}_2$  elektronik geçişi hakkındaki bu bulgular ya  $\text{C}_{3v}$  ya da  $\text{D}_3$  tipindeki tetrahalden trigonal simetriye azalmayı gösterir.



**Şekil 3.22.** (a) Sodalitte hapsedilmiş  $\text{MnO}_4^-$  'nin  ${}^1\text{A}_1 \rightarrow {}^1\text{T}_2$  elektronik geçişinin rezonans Raman spektrumu. (b) Sodalitin ölçsüz bir resmi (Davies, et al., 1996).

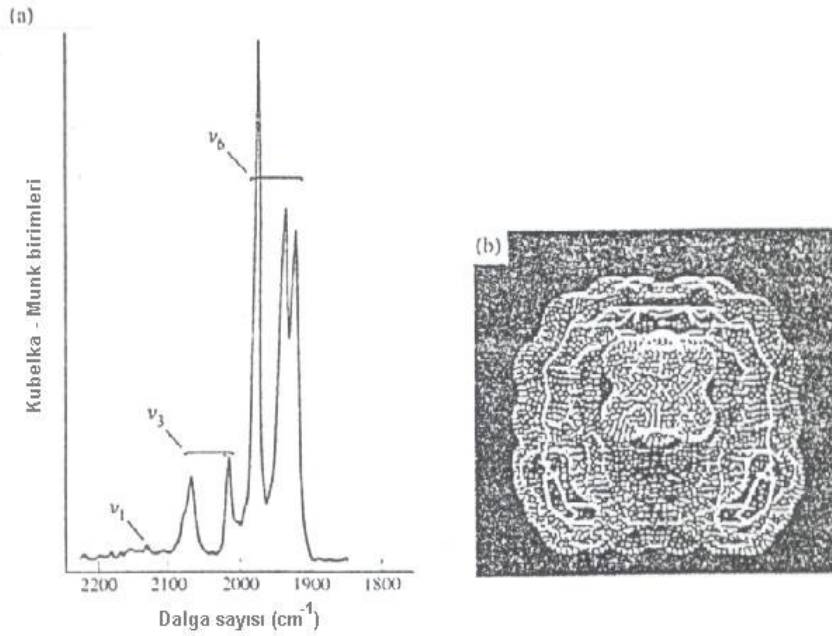
### 3.5.2. Metal Karbonil Yığınlar

Genel olarak zeolit kafesleriyle sınırlı olan yığınlar konusu ve özel olarak organometalik yığınlar konusu 1989'da Ozn ve Gil (Davies, et al., 1996) ve 1994'te Kawi ve Gates (Davies, et al., 1996) tarafından gözden geçirilmiştir. Bu çalışmada metal karbonil yığınlarının sentezi daha detaylı tanımlanmıştır. Bu nedenle bu bölüm titreşim spektroskopisinden çok yararlanan bir alan olan mononükleer karbonil komplekslerinin indirgen karbonilasyonunu basitçe özetleyecektir.

Mononükleer karbonillerin faujasit süperkafesinde yerleşimi  $\text{Na}_{55}\text{Y}$  ( $\text{Si}:\text{Al}=2.49$ ) içinde ve yüksek oranda silisli bir  $\text{Y}^*$  zeoliti ( $\text{Si}:\text{Al}=60$ ) içinde kafessiz katyonlar bulunmadan grup 6 heksakarbonilleri ile  $[\text{M}(\text{CO})_6]$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) alüminyum içeriğinin etkisine bakmak için araştırılmıştır (Davies, et al., 1996). Moleküler modelleme (3.3) ifadesindeki atom-atom potansiyelleri tarafından potansiyel enerji yaklaşımının minimize edilmesiyle hapsedilen iş konuğu yerleştirmek için uygulanır:

$$U = \sum q_i q_j / r_{ij} + \sum A_{ij} / r_{ij}^{12} - \sum B_{ij} / r_{ij}^6 \quad (3.3)$$

Burada ilk terim konak ve konuk arasındaki elektrostatik etkileşmeyi dikkate alır. Kafes bileşenleri silikon, alüminyum ve oksijen için +4, +3 ve -2 formal  $q_i$  yükleri kullanılmıştır; halbuki karbonil üzerindeki yükler Mulliken nüfus analizinden türetilmiştir. İkinci ve üçüncü terimler Lennard-Jones (12,6)- potansiyeliyle temsil edilen itici ve çekici etkileşmeleri dikkate alır. Düşük kapsamda  $\text{Na}_{55}\text{Y}$  zeolitinde  $[\text{M}(\text{CO})_6]$  kafes merkezinden duvara Şekil 3.23(b)'de gösterildiği gibi uzaklaştırılır. Silisli zeolit  $\text{Y}^*$ 'da, karbonilin kesin konumunu oldukça zorlaştıran çok sayıda denk bölgeler mevcuttur.

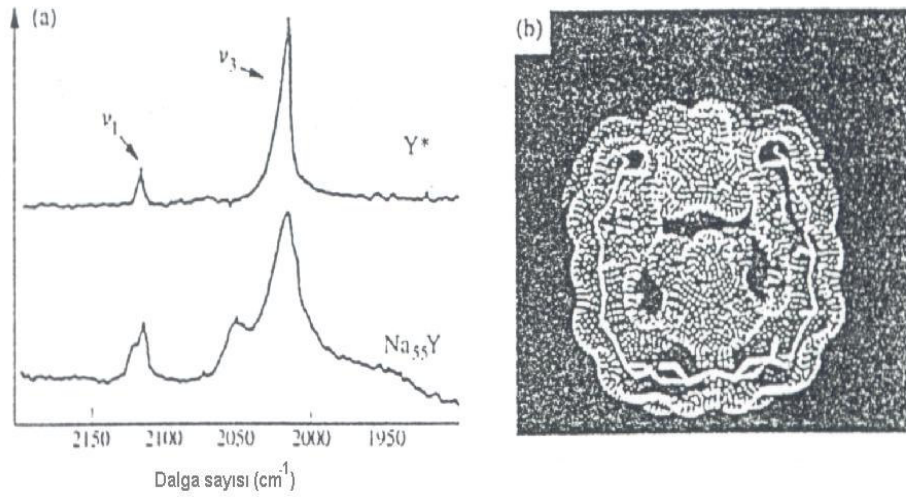


**Şekil 3.23** (a)  $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ 'nın  $\text{Na}_{55}\text{Y}$  zeolitinde çok düşük kapsamda DRIFT spektrumu ve (b)  $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ 'nın süperkafeste moleküler modelleme ile yerleşimi(Davies, et al., 1996).

Yüksek kapsamda  $\text{Na}_{55}\text{Y}$ 'de, etkileşme enerjisi ve bölge geometrisi üzerinde gevşeme etkileri nedeniyle, sadece Şekil 3.24'te sunulduğu gibi iki denk olmayan sorpsiyon bölgesine götüren tahminler yapmak mümkündür. Düşük yükleme için  $\text{Na}_{55}\text{Y}$ 'de DRIFT spektrumunun  $\nu(\text{C} \equiv \text{O})$  bölgesinde Şekil 3.23(a)'da gösterildiği gibi altı bant görünür: serbest molekülde sadece üç kat dejenere  $\nu_6$  ( $F_{14}$ ) modu IR aktiftir; bu mod, zeolit  $\text{Y}^*$ 'da zayıf elektrostatik alan ve konuğun boşluktaki yerleşmemesi nedeniyle



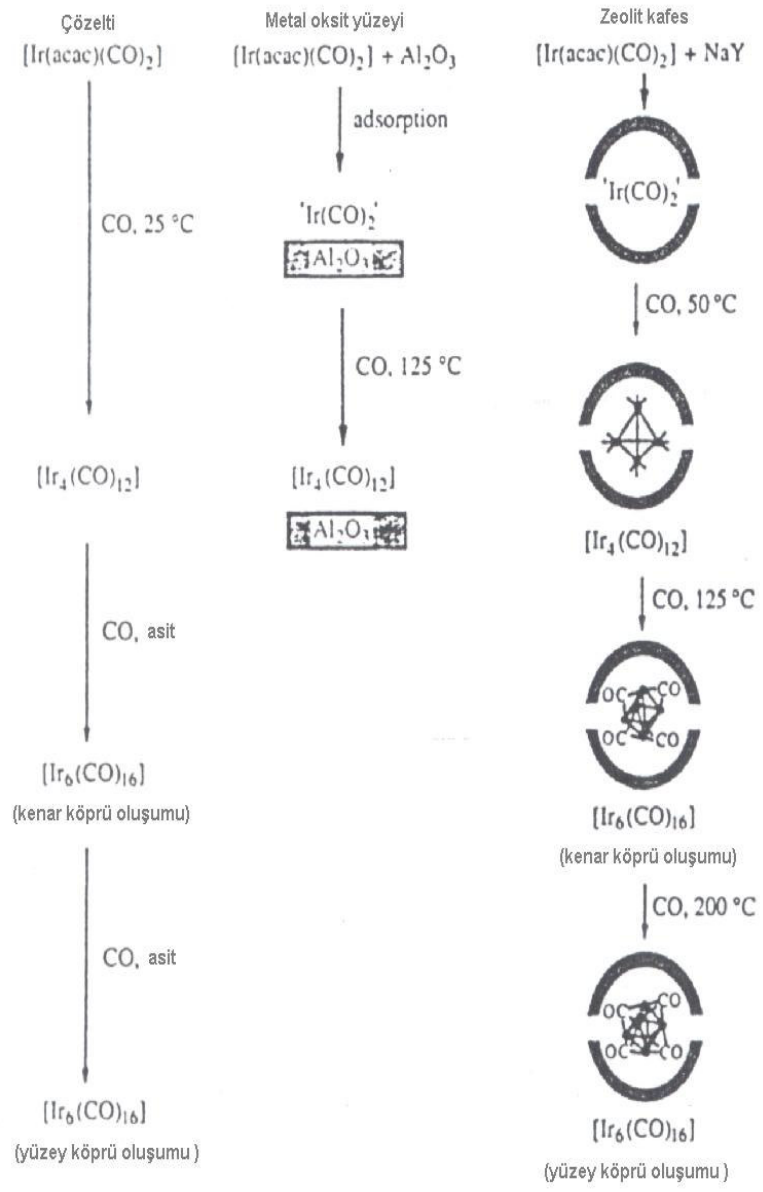
bir bant olarak gözlenir. Belli bölgelerde karbonil türünün yakalandığı  $\text{Na}_{55}\text{Y}$ 'nin güçlü kristal alanı durumunda,  $\nu_6$  temel frekansının dejenerasyonu daha düşük yerel simetriyle  $\text{O}_h$ 'ı düşürmesinden dolayı (çoğunlukla  $\text{C}_2$ 'ye) yer değiştirir ve üç banda yarıma gözlenir. Ayrıca, bu alan daha önceki IR-yasaklı  $\nu_1(\text{A}_{1g})$  ve  $\nu_3(\text{E}_g)$  modlarını azaltır. Yüksek yüklemde  $\nu_1$  ve  $\nu_3$  bantlarının sırasıyla iki ve dört bileşeni Raman spektrumunda elde edilir, halbuki zeolit  $\text{Y}^*$  için sadece tek bantlar mevcuttur (Şekil 3.24). Bu özellikler, deneysel olarak moleküler modellemeden ortaya çıkan iki farklı bölgelerden ziyade titreşim couplingiyle açıklanır.



**Şekil 3.24.** (a)  $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ 'nın  $\text{Y}^*$  ve  $\text{Na}_{55}\text{Y}$  zeolitlerinde yüksek kapsamda Raman spektrumları ve (b)  $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ 'nin  $\text{Na}_{55}\text{Y}$  süperkafesinde moleküler modelleme ile yerleşim (Davies, et al., 1996).

Mononükleer metal karbonil komplekslerinin indirgen karbonilasyonu örneğin iridyum ile, zeolit süperkafesteki  $[\text{Ir}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ 'den iridyum karbonil yığınlarının sentezidir ve oluştukları ortamın asitliğine-bazikliğine bağlıdır (Davies, et al., 1996). Zeolit  $\text{NaY}$  gibi bir nötr ortamda, nötr çözeltilerde ve amorf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'ün hemen hemen nötr yüzeyinde, reaksiyon Şema 3.1'de derlenen sırayı izler.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  üzerindeki reaksiyon sadece uç CO ligandlarına sahip olan  $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$  yığında dururken, çözeltide ve zeolit  $\text{NaY}$ 'de kenar-köprülü ve uç CO ligandlarıyla  $[\text{Ir}_6(\text{CO})_{16}]$ 'ya kadar

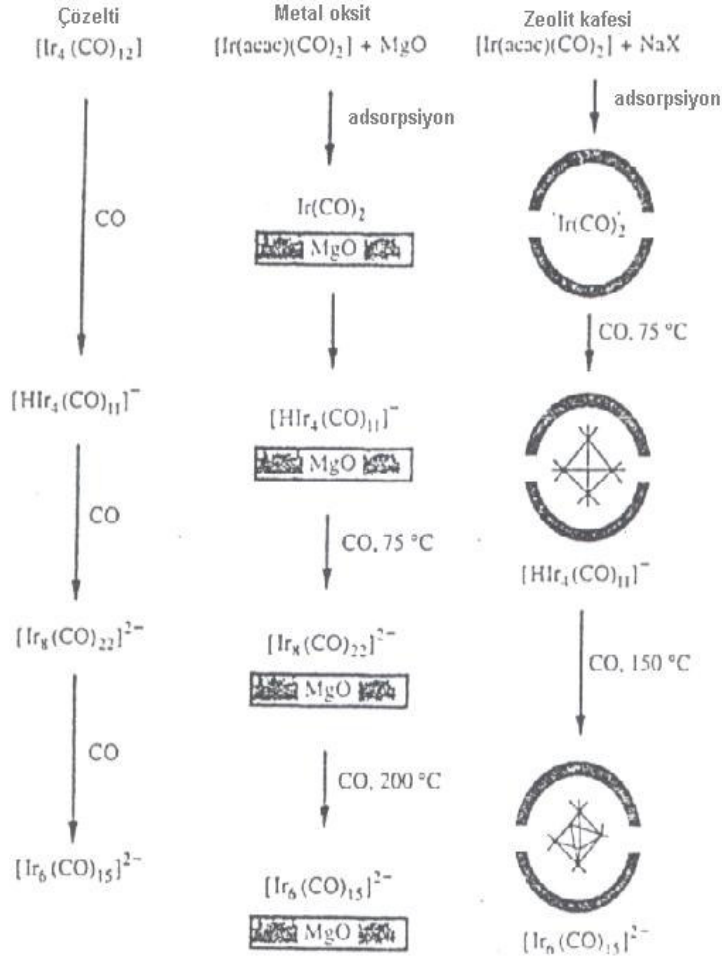
ve sonra yüzeyi-köprülü ve uç ligandlarıyla izomere kadar devam eder. Bazik ortamda, yani, bazik çözeltilerde, MgO'ın bazik yüzeyinde ve bazik NaX zeolitinin boşluklarında (Şema 3.2), karbonilasyon anyonik bir yol izler ve zeolit reaksiyon odasında  $[\text{Ir}_8(\text{CO})_{22}]^{2-}$ 'nin görünmesinin reaksiyon üzerinde kafes yapısı tarafından kullanılan ve çok hacimli türlerin oluşumunu engelleyen ve böylece yığın kimyasını kontrol eden sterik sınırlamalar nedeniyle gözlenmemesi dışında çok benzer şekilde ilerler. Her iki durumda ürünleri zeolitlerden çıkartmak imkansızdır: süperkafeslerde yakalanmış olarak kalırlar.



Şema 3.1

Belirlemeden önce, sadece hapsedilmiş karbonil türlerinin var olması sağlanmalıdır ve boşlukların dışında oluşan yığınların varlığı göz önüne alınmamalıdır. Ancak o zaman belirleme güvenli bir biçimde gerçekleştirilebilir; bunun için  $^{13}\text{C}$ , ksenon ve metal NMR, EXAFS/XANES, XPS, UV-görünür spektroskopisi, elektron mikroskopisi, ESR ve XRD gibi çok sayıda teknik kullanılabilir. Bu yöntemler arasında, titreşim spektroskopisi Şekil 3.25’de gösterildiği gibi merkezi bir rol oynar (Davies, et al., 1996). Burada öncü  $[\text{Ir}(\text{acac})(\text{CO})_2]$  (a),  $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$  (b), kenarı-köprülü ligandlarla  $[\text{Ir}_6(\text{CO})_6]$  izomeri (c) ve kenar ve yüzey-köprülü ligandlara izomerlerin bir karışımı (d)’nin IR spektrumlarının gösterildiği Şekil 3.25’te gösterildiği gibi merkezi bir rol oynar (Davies, et al., 1996). Genellikle belirlenmesi çözeltili halinde ya da katı halde bilinen bileşim ve yapıdaki yığınlarla karşılaştırma yapılarak gerçekleştirilir. Karbonil yığınlar için sırasıyla  $2140\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$  ve  $1850\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$  aralıklarındaki uç ve köprülü karbonil ligandları arasında ayırmaya izin veren CO gerilme bölgesi en önemli olanıdır. CO gerilme frekansı metalin oksidasyon durumunu yansıttığı için, bu durumun değişimleri ardışık frekans kaymalarıyla gösterilir. Ayrıca, yapısal değişimler hakkında da bilgi verebilir. Örneğin,  $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}]$ ’daki üç kat köprülü CO ligandının oksijeni ile zeolit NaY’deki Lewis asit bölgesi arasında bir bileşim oluşumu hakkında bilgi verebilir (Davies, et al., 1996). Küçük karbonil yığınlar için CO gerilme bölgesinin spektrumları bunların belirlenmeleri için parmak izleri görevini yapar. En sık uygulanan titreşim spektroskopisi olmasına rağmen, zeolit konak ile etkileşme nedeniyle, çözeltideki ya da katı haldekenden biraz farklı olabildiği için yığınların yapısını tahmin etmek için uygun değildir. Böylece, güvenilir belirleme için, birleştirilmiş tamamlayıcı analitik yöntemler uygulanmalıdır.

Aksine, IR spektroskopisi metal karbonil yığınların bir baz olarak davrandığı ve oluşturduğu sınırlanmış (i) Lewis asit bölgeleri, (ii) Brønsted asit bölgeleri veya (iii) karbonil yığın anyonları durumunda karşılık gelen kafesiz zeolit katyonu bileşim çiftleri oluşturduğu sınırlanmış zeolit karışımlarında çok sayıda işlemin takip edilmesi için çok uygundur.

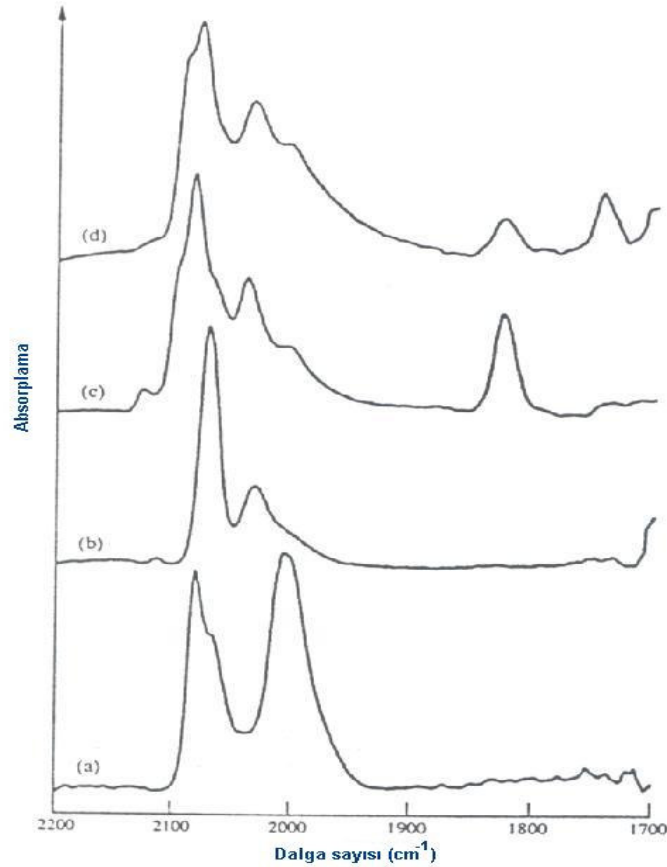


**Şema 3.2**

Etkileşen CO ligandının frekansı genellikle daha düşük dalga sayılarına daha kuvvetlice kayar; halbuki etkileşmeyen ligandın dalga sayıları daha yüksek değerlere doğru sadece biraz yer değiştirir. Lewis asit-baz çiftleri durumunda, IR spektrumları yüzey-köprülü CO ile etkileşimin kenar-köprülü ligandlar ile olandan daha kuvvetli olduğunu gösterir; halbuki uç CO grupları için baziklikleriyle uyumlu olarak ihmal edilebilen kaymalar gözlenmektedir. Bu baziklik üç kat köprülü > iki kat köprülü > uç CO ligandı sırasında azalır.

OH gruplarıyla etkileşme bazen karbonil yığın anyonlarının oluşumu altında bir redoks reaksiyonuna neden olur. Farklı atmosferlerdeki yığınların oransızlaşması ve parçalanması veya bir araya gelmesi IR spektroskopisiyle ispatlanabilir (Davies, et al., 1996).

Zeolit-hapsedilmiş yığınların bir diğer özeliği katalizdeki uygulamalarıdır. ZeolitY'nin OZ<sup>-</sup> asidik yüzeyi ile bağlanmış dicarbonylcyclopentadienylmethyldemir [Fe(Me)CO)<sub>2</sub>(Cp)] (1968 cm<sup>-1</sup> ve 1900 cm<sup>-1</sup>) ile organometalik parçacıkların sabitlenmesi dikarbonil [Fe(CO)<sub>2</sub>(Cp)]<sup>+</sup> ve trikarbonil [Fe(CO)<sub>3</sub>(Cp)]<sup>+</sup> kasyonlarının oluşumuna neden olur ve sırasıyla 2067/1983 cm<sup>-1</sup>'de ve 2119/2067 cm<sup>-1</sup>'deki C≡O gerilme bantlarıyla gösterilir (Şekil 3.26) (Davies, et al., 1996). Öncünün ilave bir ayrışma ürünü olarak, [Fe(CO)<sub>2</sub>(Cp)]<sub>2</sub> dimer'ı köprülü CO'nun 1720 cm<sup>-1</sup>'deki bandıyla algılanır. Dekarbonilasyondan sonra, süperkafesin 6R'lerine doğrudan ayarlı olan bir yarım-sandviç [FeCp]<sup>+</sup>[OZ]<sup>-</sup> oluşur. Bu yolla, organometalik kompleksler homojen katalizörlerin faydalarıyla heterojen katalizlerin ürünlerden ayrılma ve artan kararlılık gibi işlemsel avantajlarını birleştirerek hibrit sistemleri oluşturan katalitik olarak aktif merkezleriyle tasarlanabilir.



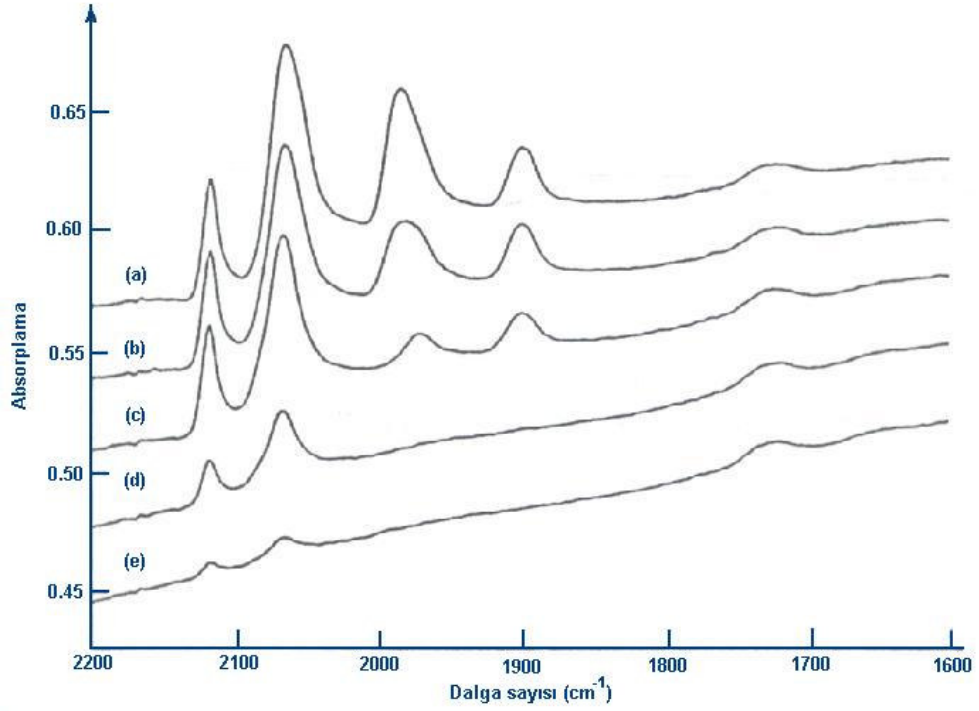
**Şekil 3.25** Zeolit NaY'de (a) [Ir(acac)(CO)<sub>2</sub>] öncüsü, (b) [Ir(CO)<sub>12</sub>], (c) kenar-köprülü ligandlarla [Ir<sub>6</sub>(CO)<sub>16</sub>] izomeri ve (d) kenar- ve yüzey-köprülü ligandlarla izomerlerin bir karışımının IR spektrumları (Davies, et al., 1996).

Zeolitlerde tuzaklanmış metal karbonil yığınlar, CO içerdiğinde kataliz reaksiyonlara özellikle uygundur. Örneğin, CO hidrojenasyonu, alken hidroformilasyonu, su-gaz kayma reaksiyonu ve NO indirgenmesi gözden geçirilmiştir (Davies, et al., 1996). Zeolitlerde kataliz alanında ilerleme, şekil-seçici katalizin modern eğilimlerini ele alarak 1992'de Weitkamp tarafından gözden geçirilmiştir (Davies, et al., 1996).

### 3.5.3. Metal Yığınlar

Zeolitler, yalıtılmış atomlardan etkileşmeli yığıllara kadar, sözde nanoyığınlar olarak  $\leq 1$  nm'den 6 nm'ye kadar olan boyut aralığında hazırlanabilen metal yığıllara ev sahipliği yapmak için mükemmel konaklardır. Zeolit desteklerin avantajlarından birisi metal parçacıkların nispeten düzgün boyutları ve dar boyut dağılımlarıdır. Yine de, uygun koşullar altında kafesler parçacık boyutunu kısıtlayamaz ve böylece kafesin kısmen bozulması halinde süperkafeslerden daha büyük boyutlara ulaşırlar.

Metal yığınların hazırlanışı farklı yöntemlerle gerçekleştirilebilir. İlk olarak, metal karbonil yığınları ısıtılarak ya da fotokimyasal olarak nükleerliği ve dekarbonilasyondan sonra metal yığın kafesinin yapısını kaybetmemek maksadıyla ayrıştırılır. İkinci olarak, en sık uygulanan yöntem geleneksel ya da katı hal iyon değişimiyle veya düşük iyon-değişimi kapasitesine sahip olan silika bakımından zengin zeolitler durumunda emdirme ile dahil edilen kafesiz katyonların indirgenmesidir. Birçok durumda bu işlemler yalnız iyonlarla gerçekleştirilmesine rağmen, bazı geçiş metalleri için, kompleks iyonlar örneğin  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  kullanılır. En yaygın indirgeme aracı hidrojendir, bazı özel durumlarda metal buharı (yani sodyum buharı) veya ilk sıra geçiş metal katyonları için etilen glikoldür. Etilen glikol, iyonlara ayarlıdır ve onları indirgenmeden önce ulaşılabilir konumlarda tutar. Üçüncü olarak, toluen gibi organik çözücülerdeki çözünen metal atomlarının metal(0) bileşikleri olarak yükselişi kullanılabilir. Isıtılmadan sonra, kararsız ligandlar gaz arıtımı ile ortadan kaldırılabilir ve böylece metal yığınlar oluşur.



**Şekil 3.26.** di- ve tri- karbonil katyonlarının ve  $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{Cp})]_2$  dimerinin oluşumu altında öncü  $[\text{Fe}(\text{Me})(\text{CO})_2(\text{Cp})]^+$ 'nin protonlanmış zeolit Y ile etkileşmesinin IR spektrumları (a) vakumda oda sıcaklığında, (b) 333 K, (c) 353 K, (d) 388 K ve (e) 393 K'de (Davies, et al., 1996).

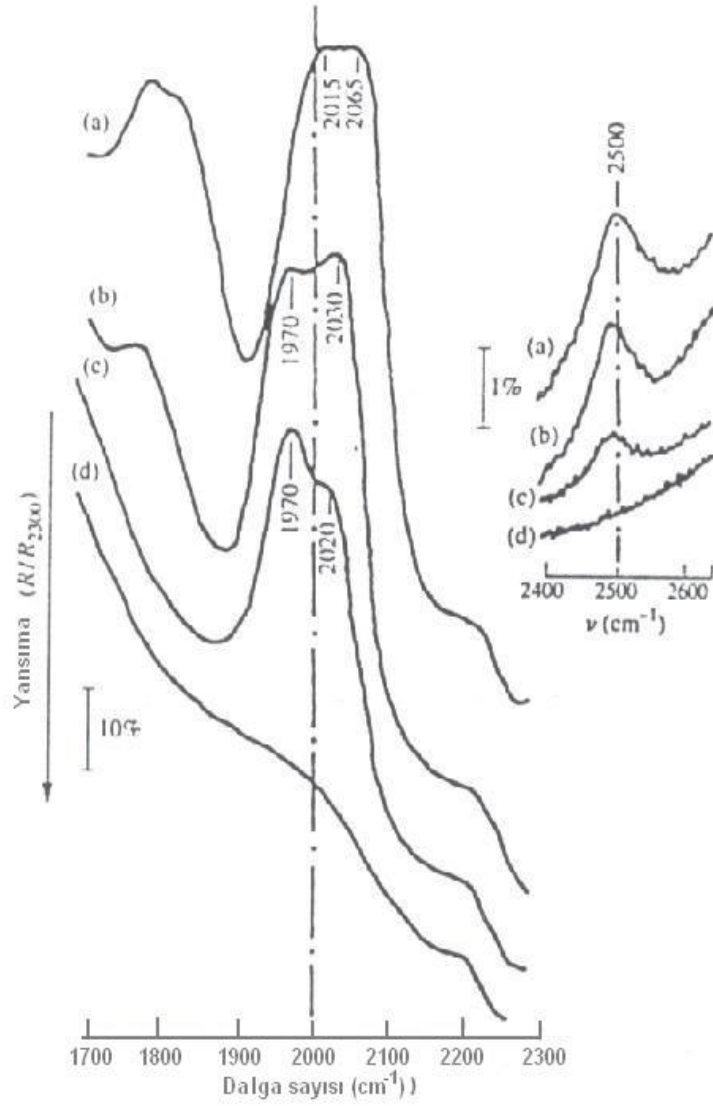
De karbonilasyon ve indirgen amino giderme IR spektroskopisiyle kolayca gözlenebilmesine rağmen titreşim spektroskopisi metal yığınların sentezini görüntülemek için daha az uygun bir analitik araçtır. Aynıısı, yüksek-çözünürlüklü iletim elektron mikroskopisi, EXAFS/XANES, TDS, XRD, SAXS ve WAXS'in hakim olduğu metal yığınların belirlenmesi için doğrudur. Bazen XRD'den daha etkili olarak görünen uzak-IR spektroskopisiyle sadece metal iyonlarının konumu belirlenebilir. Bununla birlikte, hapsedilmiş metal yığınları hakkında değerli yapısal bilgi IR spektroskopisiyle birlikte CO ve NO gibi moleküler problemlerin etkileşmesinden elde edilebilir. Normal olarak adsorplanan türün gerilme frekansı, yığın boyutuyla ters olarak ilişkilidir, böylece frekans ne kadar yükselirse, yığın o kadar küçük olur (Davies, et al., 1996), bununla birlikte bu durum ters yönden de tartışılmaktadır (Davies, et al., 1996). Bununla birlikte,  $\text{C}\equiv\text{O}$  bağı (adsorplayıcı) bağlanmada doğrudan yer almadığından, metalin durumunu karakterize etmek için oldukça yoğun olmalıdır. Bundan dolayı daha çok bilgi metal filmler ve tek kristaller üzerinde CO adsorpsiyonundan kolayca mevcut olan  $350\text{-}700\text{ cm}^{-1}$  aralığındaki M-C gerilme titreşi-

minden beklenir. Zeolitler durumunda, bu aralık ne yazık ki kafesin fononları tarafından kuvvetlice kapatılır. 1994'te Kazansky ve arkadaşları dağınık yansıma IR tekniğini uygulayarak temel frekanslardan iki büyüklük mertebesi civarında daha az şiddetli olduğu bulunan  $C\equiv O$  ve  $M-C$  bileşim bantlarını bir Pt/NaX zeoliti üzerinde  $2400\text{ cm}^{-1}$  ve  $2600\text{ cm}^{-1}$  arasında gözlemekte başarılı oldular (Şekil 3.27) (Davies, et al., 1996). En düşük CO kapsamında kaydedilen kombinasyon frekanslarının ve singletonların farkından, platin filmler veya tek kristaller için bildirilen değerlerden yaklaşık  $60\text{ cm}^{-1}$  daha yüksek olan  $515\text{ cm}^{-1}$  ve  $530\text{ cm}^{-1}$  arasındaki Pt-C gerilme frekansları çıkartılabilir. Bu sonuç küçük platin yığınlarından büyük hacimli platine nispeten daha yüksek bir boyutta geri bağlanma olduğunu gösterir, bu durum, bu parçacıkların varsayılan negatif yüklenmesi ile uyumludur ve 1994'te platinin XANES spektrumunun, zeolit Y'deki platin yığınlarına hidrojen girişi sonrası  $L_{III}$ -kenar kayması ile doğrulanmıştır (Davies, et al., 1996).

Hapsedilmiş metal yığınları, büyük hacimli metaller anlamında katı varlıklar değildir. CO'nun varlığında topaklanma gibi veya daha oxophilic metaller durumunda CO ve NO'nun varlığında parçalama gibi çok sayıda değişime uğrarlar. Bu morfolojik değişimler sıklıkla tersinir değildir, fakat tersinir dekarbonilasyon ve yeniden karbonilasyon da gözlenmiştir. Protonlarla bileşim oluşumunu içeren bu reaktiflikler, IR spektroskopisini içeren bir dizi teknikle belirlenmiştir. Şekil seçiciliği gibi sterik sınırlamaları getirdiği ve metalin elektronik yapısını gerçek boyut etkileriyle ve örgüye elektron transferiyle değiştirdiği için zeolit karışımının yer aldığı katalitik uygulamaları ile ilgili olarak aynı şey geçerlidir. Metal yığınların yüzey kimyasının daha ince detayları bu bölümün kapsamı dışındadır ve başka bir yerde bulunabilir (Davies, et al., 1996).

Dört ve altı atomdan oluşan çok küçük metal yığınlar ile ilgili 1990'lardaki araştırmalar, bu yığınların artık metalik karakterde olduklarını, katalitik özelliklerinin boyuta-bağlı ve desteğin doğasına bağlı hale geldiğini açığa çıkarmıştır. Bu onların yapılarını kararlı hale getirerek ve birleşmeyi önleyerek bir ligand olarak davranır (Davies, et al., 1996). Bu bulgular istenilen katalizörlerin tasarlanması için yığın boyutlarını seçilen destekler üzerinde kontrol ederek bimetalik birimlerini içererek





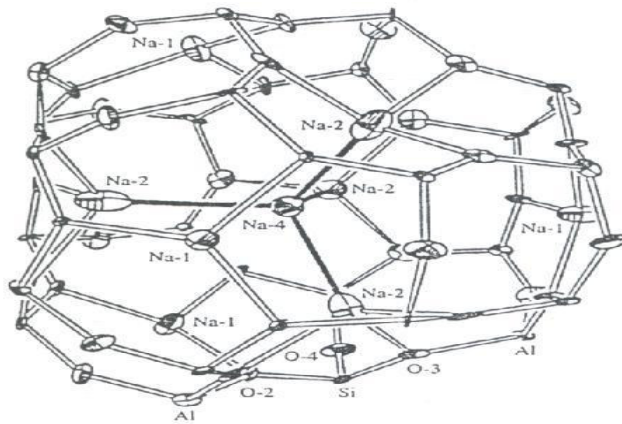
**Şekil 3.27.** %10 Pt/NaX zeolitte adsorplanan CO'nun  $C \equiv O + Pt - C$  bileşim bölgelerinde IR spektrumları: (a)  $P_{CO} = 1.3 \times 10^3$  Pa'da, (b) 470 K'de 20 dak boşaltımdan sonra, (c) ardından 620 K'de 20 dk. boşaltımdan sonra ve (d) arka plan spektrumu (Davies, et al., 1996).

yeni yollar açar. Daha büyük hacimli yığınlar nazaran kısmi bir katalitik aktivite kaybı bulunmuş olmasına rağmen, onların yüksek seçiciliği aktiviteden daha önemli bir katalitik niteliktedir (Davies, et al., 1996).

### 3.5.4. Metal İyon Yığılıları

Son bölümde gösterildiği gibi, zeolitler çeşitli alt tabakalara karşı elektron alıcısı olarak davranabilir. 1966'dan beri bilinen fakat 1980'lerin ortalarından beri artan bir önem kazanmış olan bir örnek, çok sayıda zeolitte alkali metallerin iyonik yığılılarının  $M_n^{(n-1)+}$  oluşumudur. Bunlar, alkali metal katyonları tarafından paylaşılan ya da böyle kuantum-boyutlu parçacıklar için boyut ve geometri açısından uygun yer sağladığı açığa çıkan sodalit kafeslerinde sıvı ile birleşen elektronlar olarak düşünülebilir.

Bu alkali metal nanoyığılıların zeolitlerde oluşumu: (i) alkali metal buharına tutma, (ii) emdirilmiş alkali metal azidlerin ısı ayrışması, (iii) örneğin, heksan içinde n-bütillityum gibi organometalik çözeltilerinin uygulanması, (iv) birincil aminlerde veya sıvı amonyakta alkali metal çözeltilerle temas ile, (v) katı halde veya tetrahidrofuran veya (crown eterlerin ilavesi ile kolaylaştırılmış) dietil eter gibi organik çözücülerle ince çamurlarda alkali metallerle doğrudan karıştırma ile ve (vi)  $\gamma$ - veya x- ışınlarıyla vakumda ışınım tabi tutma ile başarılabılır. Bu metal iyon yığılılarının üretimi numunelerin, UV-görünür bölge spektrumunda geniş bantlara yol açan, renklendirilmesiyle gözle görülebilir. Onların varlığı, ayrıca bu yöntem bu yığılıların ne geometrisini ne de zeolit yapısındaki konumunu belirleyememesine rağmen ESR spektrumunun aşırı ince yarılmalarıyla doğrulanabilir. Tek kristal x-ışını kırınımı ile belirlenen veriler Şekil 3.28'de gösterildiği gibidir (Davies, et al., 1996).



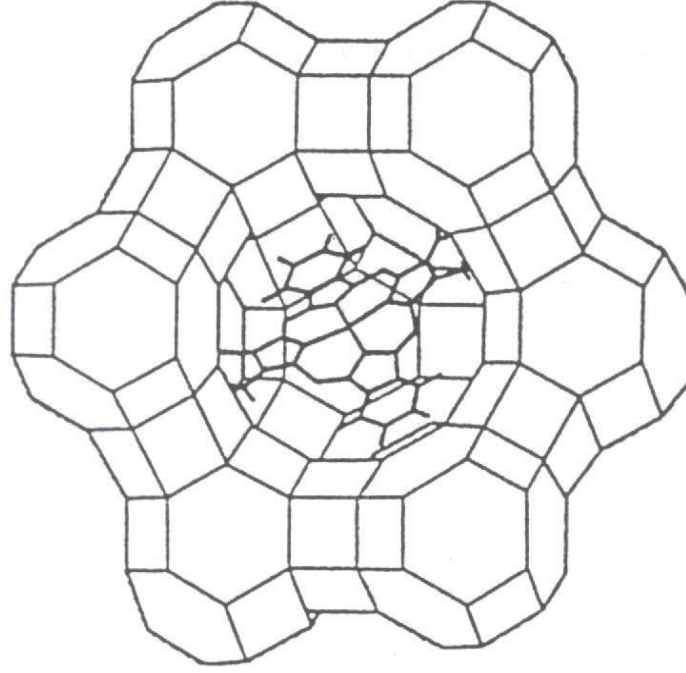
**Şekil 3.28.** Bir  $Na_5^{4+}$  kümesinin zeolit X'in sodalit boşluğunda tek-kristal x-ışını kırınımından açığa çıkan yerleşimi (Davies, et al., 1996).

Hazırlama stratejilerinden birisi olan alkali metal azidlerin sıcak tesiriyle erimesi, birkaç tamamlayıcı yöntemle birlikte IR spektroskopisiyle araştırılmıştır (Davies, et al., 1996). Bu çalışmalar, ayrışma işleminin oldukça karmaşık olduğunu göstermektedir. Zeolit boşluklarında ısıl stabilize etmeye yol açan tuz bulunur, bu tuz saf sodyum aside kıyasla azalan Si:Al oranı ile artar. Isıl uygulamadan sonra, 2190-1970  $\text{cm}^{-1}$  aralığındaki asimetric gerilme titreşiminin ve 1370-1345  $\text{cm}^{-1}$  aralığındaki simetric gerilme titreşiminin bantlarıyla ispatlandığı gibi birkaç tür oluşur. Bunların konumları ve şiddetleri zeolit modülüyle ilişkilidir ve deneysel olarak farklı çevrelerdeki ve bağlardaki azot türlerine işaret ederler. Bu yığınlar iki açıdan ilginç nesnelere: bir yandan, kuantum-boyutlu yığınlar olarak, atomların ve büyük hacimli malzemelerin özelliklerinin arasında yer alan yeni optik ve elektronik özellikler gösterirler; (Davies, et al., 1996) öte yandan, gerçek Brønsted baz bölgeleri olan mikro gözenekli malzemeler bulunmadığı sürece, hidrojenasyon ve izomerleştirme gibi baz-katalize edilmiş reaksiyonlar için aktif merkezler olarak davranırlar (Davies, et al., 1996).

### 3.5.5. Metal Şelat Kompleksleri

Zeolit süperkafeslerinde hapsedilen metal şelat komplekslerin gelişimi, bunların tıbbi uygulamalarının yanı sıra, oksijen taşıyıcılar, enzim taklitleri ve katalizörler olarak uygulamaları nedeniyle giderek artan bir ilgi çekmektedir (Davies, et al., 1996). Bunlar, esnek ligand yöntemiyle, yani, bir şişedeki gemi bileşiğine kompleks oluşturan salen gibi serbestçe giren bir ligand kullanarak, 1,2-disiyonobenzen gibi bir ligand öncünün ilk olarak şelat oluşturduğu ve bunu bir metal iyonuna kompleks oluşturmanın takip ettiği model sentez yöntemiyle ve tamamlanan şelat kompleksleri çevresinde zeolit senteziyle hazırlanmışlardır.

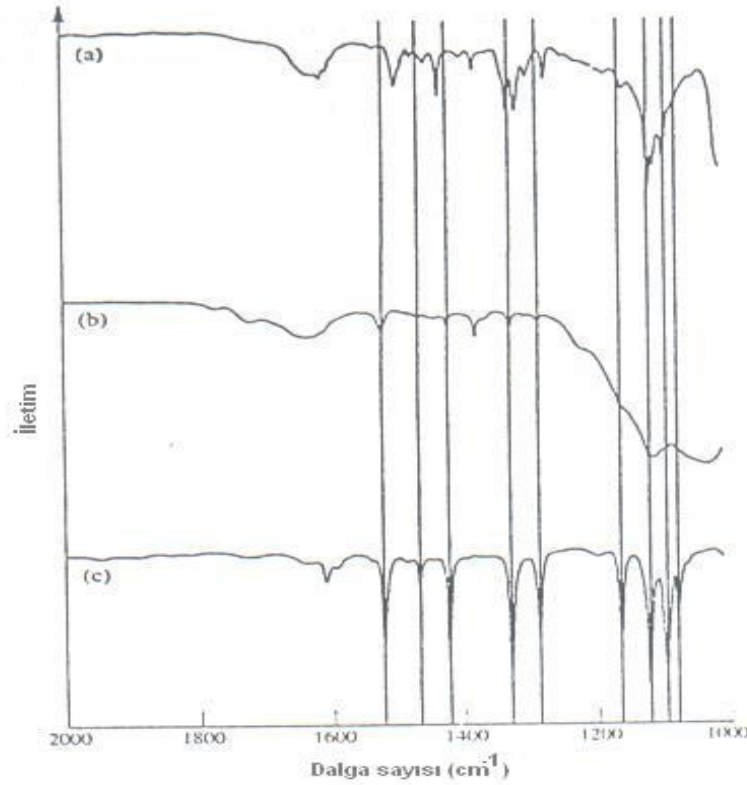
1977'den beri, birkaç grup geçiş metal fitalosiyaniinlerini (Pc) yukarıda bahsedilen son iki sentez stratejisinden birini kullanarak A, X, Y ve VPI-5 zeolitlerinin süper kafeslerinde kapsüllenmede başarılı olmuştur (fojasit için Şekil 3.29'e bakınız).



**Şekil 3.29** Fojasitin süperkafesinde zeolit içi fitalosiyanın kompleks yerleşimi (Davies, et al., 1996).

Bir şelat kompleksi çevresinde sentez durumunda, kristalleşme konuk tarafından etkilenebilir ve değiştirilebilir. model sentezi yöntemi yüksek sıcaklıklarda kobalt-değişimli zeolit EMT'de 1,2-disiyanobenzenden kobalt fitalosiyanınin hazırlanması için uygulanmıştır (Davies, et al., 1996). Zeolit EMT, faujasit durumunda dört olan pencere sayısı ile karşılaştırıldığında, hiperkafeslerine beş tane 12R penceresinden girilebildiği için ve böylece konağa daha kolay ulaşım imkanı sağladığı için bir konak olarak özellikle uygun görünmektedir. Pc komplekslerinin dış yüzeyden aseton ve piridin ile Soxhlet çıkarması ile kaldırılması IR spektroskopisi ile kontrol edilmiştir. Şekil 3.30'da serbest fitalosiyanın bazı H<sub>2</sub>Pc'nin ve serbest CoPc'nin spektrumuyla karşılaştırılan saflaştırılmış CoPcEMT'nin spektrumu, 1600 cm<sup>-1</sup> ve 1100 cm<sup>-1</sup> arasındaki bantların uyuşan konumlarıyla hiperkafeslerde yüksek boyutta bir şişedeki gemi sabitlemesi göstermektedir, halbuki sadece az miktarda H<sub>2</sub>Pc oluşur. CoPc yükünün miktarı altı ya da yedi büyük kafes için bir komplekse dönüşür. ve sadece zeolitin derişik sülfürik asit içine boşaltılmasıyla serbest bırakılabilir. CoPcEMT moleküler oksijenle etil benzen dönüşümü yoluyla hidrokarbon oksidasyonu için aktif bir katalizör olduğunu ispatlamıştır.

Bir başka örnek olarak, A- ve X- tipi zeolitlerin büyük boşluklarında bir gadolinyum (III) 8-hidroksikuinolin kompleksinin oluşumu, 1600–1100  $\text{cm}^{-1}$  aralığında serbest kompleks ve zeolit numunenin IR spektrumlarının karşılaştırılmasıyla tespit edilebilir (Davies, et al., 1996). Zeolit A'nın küçük gözenek boyutları nedeniyle, bu zeolitin şelat kompleksi çevresinde sentezi, kapsüllenme için tek yöntemdi, halbuki zeolit X için gadolinyum (III)-değişimli zeolitin ligand ile reaksiyonundan in situ hazırlama yöntemi de mümkündür. Gadolinyum (III) gibi paramanyetik iyonlar, suyun gevşeme zamanı  $T_1$ 'i etkili olarak kısaltır ve bu manyetik rezonans görüntüleme (MRI) zıtlık araçlarına uygulandığında görüntü parlaklığıyla sonuçlanır. Sinyal şiddetinin, iyonlar süperkafeslerde yerleştiğinde özellikle arttığı bulunmuştur. Bu nedenle bunların küçük kafeslere girmesini şelatlama ile önleme stratejisi düşünülmüştür ve bu strateji şişedeki gemi sentezi durumunda özellikle yüksek MRI sinyalleri vermiştir.

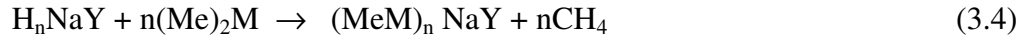


**Şekil 3.30.** (a)serbest fitalosiyenin bazı ( $\text{H}_2\text{Pc}$ )'nin, (b) çıkarılmış CoPcEMT'nin ve (c) serbest kobalt fitalosiyenin (CoPc) IR spektrumlarının derlenmesi (Davies, et al., 1996)

### 3.5.6. Yarıiletken Yığınlar

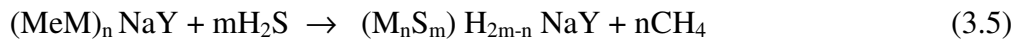
Hem yarıiletkenler hem de metaller, nanometre boyutunda bölgelere indirgenmiş, elektronların ve hollerin kümelerin potansiyel engeli ile sınırlanması nedeniyle, kimyasal, elektronik ve optik özelliklerinde şiddetli değişimler gösterirler. Büyük hacimli ile karşılaştırıldığında, yeni uygulamalar için potansiyeller açan olağandışı özellikleri olan yeni malzemelere sebep olarak enerji bantları kesikli kuantumlanmış durumlara dönüşür (Davies, et al., 1996). Epitactic ve lithografik işlemlere bir alternatif olarak, zeolitleri karışım olarak kullanarak kimyasal sentez gelecek vaat eden bir tekniktir. Bu konaklar eş zamanlı stabilize etme ile böyle yığınların oluşumunda kalıp-benzeri bir etki yaparlar ve onların sterik diziliminin ve boyutunun kontrol edilmesine izin verirler. Küçükten kafes pencereleri yoluyla birbirine bağlı tek yığınlardan oluşan sözde- süper yığınlara kadar bir boyut aralığı elde edilebilir. Bunların hazırlanması genellikle ya ardından kimyasal yollarla yarıiletken parçacıklara dönüşen istenilen iyonların değişimiyle ya da uçucu organometalik öncülerden metal-organik kimyasal buhar çökeltmesi (MOCVD) ile gerçekleştirilir.

MOCVD işlemini uygulayarak, II-VI yarıiletken nano yığınlar, örneğin  $M_6X_4^{4+}$  (M= Zn, Cd; X= S, Se), Y zeoliti içinde sentezlenmiştir (Davies, et al., 1996). Strateji bir Brønsted asit bölgesini uçucu bir dimetilmetal ile reaksiyonu üzerine (denklem (3.5)) bir  $[MMe]^+$  türüyle yer değiştirmektir.

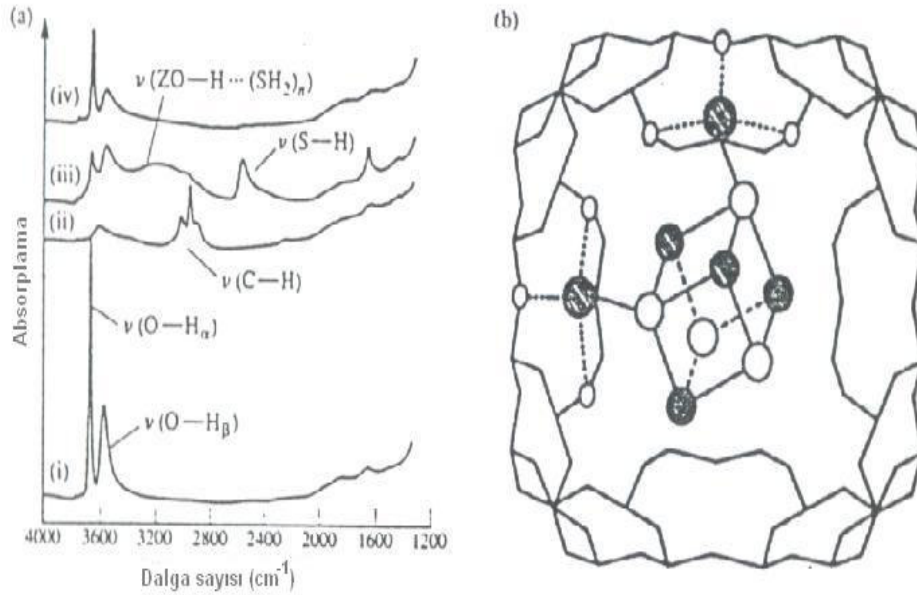


Bu durum, Şekil 3.31 (a)'nın (i) ve (ii) spektrumları karşılaştırıldığında  $\nu(C-H)$  bantlarının ortaya çıkmasıyla paralel olarak O – H bantlarının şiddet kaybı ile açıklanabilir. Sabitlenmiş  $[MMe]^+ M^{2+}$  katyonlarının uzak-IR'de öteleme modlarının aşağıya doğru kaymasıyla ispatlanabilir (Şekil 3.31 'de gösterilmemiştir).

$H_2S$  ile reaksiyonu üzerine (Denklem (3.5)),



metanın serbest bırakılmasıyla sabitlenmiş hidrosülfür ve sabitlenmiş metal sülfür tipinin reaktif ara ürünleri oluşur, sabitlenmiş metal sülfür tipinkiler Brønsted asit bölgelerinin tekrar görünmesiyle gösterilir (Şekil 3.31(a), spektrum (iii)). Boşaltım  $n=6$  ve  $m=4$  için EXAFS veri tabanında Şekil 3.31(b)'de gösterildiği gibi iki SII  $M^{2+}$  iyonuna sabitlenmiş bir cubane-tipi  $M_4X_4$  çekirdeği olan son II-VI ürününe yol açar. Böylece oluşan parçalar çinko sülfür ve vurzilitten farklı yapılara sahiptir ve bunların optik ve fotofiziksel özelliklerinin değişimleri bunların adsorpsiyon eşiklerinin büyük hacimli yarıiletkenlere göre yukarı doğru kaymasıyla gösterilir.



**Şekil 3.31.** (a) zeolit Y'de hapsedilmiş  $[Cd_2(Cd_4S_4)]^{4+}$  kümelerinin MOCVD sentezinde çeşitli safhaların IR spektrumları: (i)  $H_nNaY$ , (ii)  $(MeCd)_n$ , (iii)  $(MeCd)_nNaY$  ile  $H_2S$ 'in 200 °C'de reaksiyonundan sonra ve (iv) fazla  $H_2S$ 'in 200 °C'de boşaltılmasından sonra. (b) Bir  $(Cd_4S_4)^{4+}$  küpünün zeolit Y'nin süperkafesindeki iki SII  $Cd^{2+}$  katyonuna sabitlenmesiyle  $[Cd_2(Cd_4S_4)]^{4+}$  yığının önerilen yapısı. Gölgeledi daireler kadmiyum katyonlarını temsil etmekte, açık daireler sülfür anyonlarını temsil etmektedir

#### 4. TARTIŞMA ve SONUÇ

Bu çalışmada Infrared ve Raman spektroskopisi, Inelastik nötron saçılması, Elektron spin rezonansı, Mössbauer ve fotoelektron spektroskopik çalışmaları ve Nükleer Rezonans spektroskopik teknikleri konak konuk bileşikleri için ele alınmıştır.

İki veya daha fazla moleküllerin bağ yapmadan etkileşmelerine dayanan büyük moleküllerin incelenmesinde moleküler yapıların birleşmesi ile daha büyük moleküller elde edilir; örneğin alüminosilikat adı verilen birim farklı bir şekilde oluşan iç yüzeyleriyle konak konuk bileşikler oluşturmak için değişik şekillerde düzenlenebilir. Bu bileşiklerden alkali ve toprak alkali elementlerin kristal yapıya sahip alüminosilikatları olan zeolitler ve hidratlaşmış alüminosilikatlar olan feldispatlı volkanik kayaların kimyasal ve mekaniksel bozulmaları sonucu ortaya çıkan kil mineralleri incelenmiştir. Bunu destekleyen deneysel çalışmalar, üç tabakalı, genişleyen örgülü, eş boyutlu montmorillonit ve zincir yapılı sepiyolit ( lületaşı) üzerinde pirimidinin (PM) adsorpsiyonu, FT-IR spektroskopisiyle incelenmiştir. Montmorillonit içinde PM'in interşelatlanması tabakalar arası boşluğu artırmak amacıyla X-ışını kırınımı ile gösterilmiştir. Spektroskopik sonuçlar, sepiyolit üzerinde adsorplanan PM moleküllerinin, pirimidin halka ortaklanmamış azot çiftlerinden biri aracılığıyla H-bağı etkileşmesiyle yüzey hidrosillerinin Lewis asit merkezlerine koordine olduğunu göstermektedir. Ayrıca, adsorplanan PM moleküllerinin bazıları lületaşı yapısının iç kanallarına girip zeolitik suyun yerini alabilir. Montmorillonit içindeki interşelatlanmış PM molekülleri, değiştirilebilir katyonlara su köprüleri aracılığıyla doğrudan ya da dolaylı olarak koordine olmuştur. Killerin adsorplayıcı ve katalitik özellikleri vardır. Katalitik ilgi konusu olan en önemli killer, sepiyolit ve montmorillonit olarak bilinir (Akyüz, vd., 2003). Lületaşı, bir hidratlı magnezyum silikattır. Lif ekseni paralel olan talk- benzeri zincirlerden oluşan lifli bir yapıya sahiptir. Lif yönünde (c-ekseni) meydana gelen blokların ve tünellerin değiştirilmesiyle yapısal olarak oluşturulur. Sepiyolitte silika levhada bahsedilen yapı



tünellerinin oluşmasına sebep olan süreksizlikler olmasına rağmen, her yapı bloğu, talk gibi diğer 2:1 oranındaki silikatlarda meydana gelene benzer şekilde, merkezi bir

magnezya levhasını çevreleyen iki tetrahedral silika levhadan oluşmaktadır (Brauner, et al., 1956; Serratos, et al., 1979). Montmorillonit kafesinde iyonların izomorf yer değiştirmesi nedeniyle, her tabaka küçük bir net negatif yüke sahiptir. Değiştirilebilir kanyonlar olarak bilinen tabakalar arası hidratlı kanyonlar ile bu yük dengelenir. İnterşelatlama tipinde katkılı bileşikler meydana getirmek üzere, montmorillonitin tabakalar arası boşluğunda çeşitli tipte bileşikler barındırabildiği iyi bilinmektedir (Theng, et al., 1974; Breen, 1991; Akyüz, vd, 1993; Davies, et al., 2002).

Tabakalı inorganik katılara organik bileşiklerin katılması hem temel hem de pratik bakış açılarından büyük ilgi çekmiştir. konak- konuk ve konuk- konuk etkileşmelerinin hakim olduğu benzersiz mikro yapıları olan düzenli inorganik-organik topluluklar, bu reaksiyonlarda oluşmuştur (Akyüz, vd., 2003; Santen, et al., 1995). Adsorplayıcı bölgelerin tipini belirlemek amacıyla prob molekül olarak amonyak ve piridin yaygın olarak kullanılmaktadır(Akyüz, vd., 2003). Bununla birlikte, güçlü baziklikleri nedeniyle, güçlü olarak ve bu nedenle spesifik olmayarak en zayıf asit bölgelerinde bile adsorplarlar (Akyüz, vd., 2003). Diazinler piridinlerden daha az baziktir ve güçlü asit bölgelerinin seçici olarak saptanması için daha uygundur (Akyüz, vd., 2003). Bu çalışmanın hedefi piridiminin killer tarafından sorpsiyonuna ilişkin özellikleri, IR spektrometresi kullanarak araştırmaktır. Organiklerin kil yüzeylerinde adsorpsiyonu ile ilgili daha evvelki çalışmalarda, bipyridin (Akyüz, vd., 2003; Akyüz, vd. 1993), amino piridin (Akyüz, vd., 2003) ve biquinolinin (Akyüz, vd., 2003) sorpsiyon özellikleri bildirilmiştir. Deneysel çalışmada, PM'nin Anadolu'dan çıkan doğal lületaşı ve montmorillonit üzerinde sorpsiyon davranışı, FT-IR spektrometresi kullanılarak araştırılmıştır.

Bant bileşen analizini kullanarak IR spektroskopik araştırmaları, killer üzerinde oluşan yüzey türlerinin doğasına ışık tutmada çok aydınlatıcı bulunmuştur. PM'in montmorillonit içinde interşelatlanması tabakalar arası mesafeyi artırmak için X-ışını kırınımı ile gösterilmiştir. IR spektroskopisi montmorillonit tarafından adsorplanan

PM moleküllerinin, değiştirilebilir katyonlara su köprüleri aracılığıyla doğrudan ya da dolaylı olarak koordine olduklarını göstermektedir. Sepiyolit üzerinde adsorplanan PM molekülleri Lewis asit bölgelerine ve/veya yüzey hidroksillerine piridin halkasının

ortaklanmamış azot çiftleri aracılığıyla H-bağı etkileşmeleri ile koordine olur. Ayrıca, adsorplanan PM moleküllerinin bazıları lületaşı yapısının içine girebilir ve zeolitik suyun yerini alabilir (Akyüz, vd., 2003)

Bu konuda şu çalışmalar gerçekteştirilmiştir:

‘Host-Guest Complementarity and Crystal Packing of Intercalated Layered Structures’(Capkova, et al., 2003)

‘FT-IR Spetroscopic Investigation of Adsorption of Pyrimidine on Sepiolite and Montmorillonite from Anatolia’(Akyüz, vd., 2003) .

## 5. KAYNAKLAR

2. Akyüz, S., Akyüz, T., 2003, FT-IR Spectroscopic Investigation of Adsorption of Pyrimidine on Sepiolite and Montmorillonite from Anatolia, *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, Kluwer academic publishers, printed in the Netherlands, Istanbul University 46, 51-55
3. Brauner, K. and Preisinger, A., 1956, Large Scale Structures In Liquid Crystal/Clay Colloids *Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt.* 6, 120
4. Serratosa, J.M., 1979, In M.M. Mortland And V.C. Farmer Proceedings Of The International Clay Conference 1978 FT-IR Spectroscopic Investigation of Adsorption of Pyrimidine on Sepiolite and Montmorillonite From Anatolia Elsevier , Amsterdam, p.99
5. Theng, B.K.G., 1974, Interlayer Clay- Organic Complexes in New Zealand Soils , *The Chemistry of Clay Organic Reactions*, Hilger, London
6. Breen, C., 1991, FT-IR Spectroscopic Investigation of Adsorption of Pyrimidine on Sepiolite and Montmorillonite From Anatolia *Clay Min.*26, 487
7. Breen, C., 1991, FT-IR Spectroscopic Investigation of Adsorption of Pyrimidine on Sepiolite and Montmorillonite From Anatolia *Clay Min.*26, 473
8. Akyüz, S., Akyüz, T. and Davies , J.E.D., 1993, The Adsorption of Herbicides and Pesticides on Clay Minerals and Soils. Part1. Isoproturon , *J. Incl. Phenom.*, 15, 105
9. Davies, J.E.D. and Jabeen , N., 2002, FT-IR Spectroscopic Investigation of Adsorption of Pyrimidine on Sepiolite and Montmorillonite From Anatolia, *J. Incl. Phenom.* 329, 43
10. Santen, R.A. Van. and Kramer, G.J., 1995, Reactivity of zeolitic bronsted acidic sites. *Chem . Rev.* 95, 637-660
11. Capkova, P. and Schenk, H., 2003, Host-guest Complementarity and Crystal Packing of Intercalated Layered Structures, *J. Incl. Phenom. and Macrocyclic Chemistry*, Kluwer academic publishers, printed in the Netherlands, Amsterdam 47, 1-10
12. Capkova, P. , Melanova, K. Benes , L. Schenk, H., 2000, : Modeling in Structure Analysis of Vanadyl Phosphate Intercalated with 1'- Alkanos , *J. Mol. Model*, 6 , 9-15

## KAYNAKLAR( Devamı)

13. Davies, J.E.D., 1984, Spectroscopic Studies of Inclusion Compounds, academic press. Universty of lancaster, UK. London vol. 3 ch. 2 37-68
14. Büttner, A. H.G. ve Kearley, G.J., 1996, Structure of the hofmann clathrates Ni (NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> Ni(CN)<sub>4</sub>.2C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> and Zn (NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> Ni(CN)<sub>4</sub>.2C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> Acta cryst., 50, 431-435
15. Güven, G., 2003, Hofmann Tipi Klatratlarla Konak- Konuk Bileşiklerinin FTIR Spektroskopisiyle İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Eskişehir, 36-47
16. Ruiz, E., Novoa, J.J. Ve Alvarez, S., 1995, Ab Initio Study of the Intermolecular Interaction in the Hofmann Clathrates, Journal of Physics Chemistry, 99, 2296-2306
17. Korgul, P. Schlogl, R. and Thomas, J.M., 1983, The Microstructure, Molecular Constituents, and Stability of the Graphite-Antimony Pentachloride Intercalate, J.Chem. Soc., Chem. Comm., 468- 369
18. Förster, H. and Schuldt, M., 1978, Differential Splicing in Mouse Thymus Generates Two Forms of Terminal Deoxynucleotidyl Transferase J.Mol.Structure 47, 339
19. Förster, H. and Schuldt, M., 1977, Electronic Structure of Zeolite – Stabilized Ions and Quantum Dots J.Chem. Phys., 66, 5237
20. Aydemir, İ., 1999, Katı Atıkların Depolanmasında Doğal Zeolitlerin Kullanılması Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir, 4-14
21. Ripmeester, J.A., 1980, Characterization of Cyclotrimeratrylene Inclusion Compounds by Means of Solid State <sup>13</sup>C NMR Chem. Phys. Lett ., 74, 536
22. Ripmeester, J.A. , Tse, J.S. and D.W.Davidson, D.W., 1982, Double Clathrate Hydrate of Tetra Hydrofuran and Xenon at Pressures up to 15 Kbar Chem. Phys. Lett 86, 428
23. Inoue, Y. , Okuda, T. and Chujo, R., 1983, <sup>13</sup>C-CPMAS and <sup>1</sup>H- NMR Study of the Inclusion Complexes of β- Cyclodextrin with Carvarrol, Thymol , and Eugenol Prepared İn Supercritical Carbon Dioxide, carbohydr. Res. , 116, C5,
24. Davies, J.E.D., Förster H., 1996, Compherensive Supramolecular Chemistry , Elsevier Science , Oxford, Vol. 8 ,Ch. 2 , P. 33-114

## KAYNAKLAR( Devamı)

25. Csicsery, S.M.,1976, Shape Selective Conversion of 1,2,4-Trimethyl Benzene Over Different Zeolite Frameworks, in Zeolite Chemistry and Catalysis , Ed. J. A. Rabo, Acs Monograph 171, Washington , DC 680-712
26. Nowotny, M. , Lercher, J.A. and Kessler, H., 1991, IR Spectroscopy of Single Zeolite Crystals, Zeolites, 11, 454,
27. Butterworth-Heinemann, 1992, Proceedings of the 9th International Zeolite Conference, Montreal
28. Consani, K. and Pimentel, G.C.,1987, Cokristallisation mit Acetylen – Molekül-Komplexe mit Aceton und Dimethylsulfoxid, Journal of Physics Chem. 91, 289
29. Sasse, A. and Förster, H., 1995, Raman Vibrational Stark Effect On H<sub>2</sub> and D<sub>2</sub> Molecules and Adsorbed in Na Zeolite, J. Mol. Struct. 349, 97
30. Cohen, de Lara E. and Kahn, R., 1981, les spectrometres a temps de vol a retrodiffusion et a echo de spin , J. Physique, 42 , 1029
31. Mallmann, A. de and Barthomeuf, D., 1988, Change in Benzene Adsorption with Acido-Basicity of (Cs, Na) X Zeolites Studied by IR Spectroscopy, Zeolites, 8, 292
32. Bao lian su and Barthomeuf, D.,1993, comparison of the protonic acidity of HY , LZY-82 ,HSAPO-37, and HEMT: Effect of the structure and of the nature of T atoms, Zeolites, 13, 626
33. Kiselev, A. V. and Lygin, V.I.,1975, Interaction of Silanol Species on Silica Surface With Hydrogen Bonding Agents Studied by Photo Acoustic Spectroscopy, Infrared Spectra of Surface Compounds, Wiley, New York
34. Jentys, A. and Lercher, J.A., 1989, Infrared Spectroscopic Study of Benzene and Chlorobenzene Adsorption on Pt, Cu- and Pt , CoZSM-5 Bimetallic Zeolite Catalysts, in Zeolites as Catalysts , Sorbents and Detergent Builders- Applications And Innovations, Elsevier, Amsterdam 46, 585-94
35. Boudart, M.,1994, Fine- Tuning Metal Clusters, Nature, 302, 320,
36. Klein, H. and Fuess, H., 1994, in 'Zeolites and related microporous materials: State of the art 1994, 'Proceedings of the 10th International Zeolite Conference, Garmisch-Partenkirchen, 1994 eds. Weitkamp, J. ,Karge, H.G., Pfeifer, H. and Höderich, W., Studies in surface science and catalysis, Elsevier Science, Amsterdam, vol. 84, pp. 2067-74

## **KAYNAKLAR( Devami)**

37. Butterworth-Heinemann, 1992, 'Proceedings of the 10th International Zeolite Conference, Montreal
38. [www.teknokim.com.tr](http://www.teknokim.com.tr)