

**2,5 Dİ METİL ANİLİN İLE HALOJENLİ KOMPLEKSLERİN
İNFRARED SPEKTRUMU İLE İNCELENMESİ**

Ahmet Refik DÖNER

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ŞUBAT 2006
ANKARA**

**2,5 Dİ METİL ANİLİN İLE HALOJENLİ KOMPLEKSLERİN
İNFRARED SPEKTRUMU İLE İNCELENMESİ**

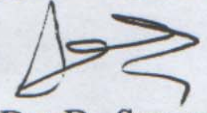
Ahmet Refik DÖNER

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK**

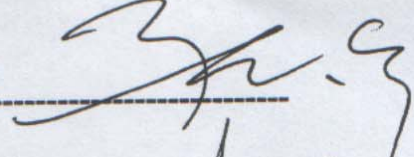
**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

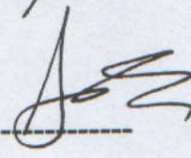
**ŞUBAT 2006
ANKARA**

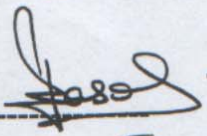
Ahmet Refik DÖNER tarafından hazırlanan 2,5 Dİ METİL ANİLİN İLE HALOJENLİ KOMPLEKSLERİN İNFRARED SPEKTRUMU İLE İNCELENMESİ adlı bu tezin yüksek lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

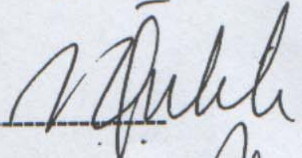

Yrd. Doç. Dr. Semran SAĞLAM
Tez Yöneticisi

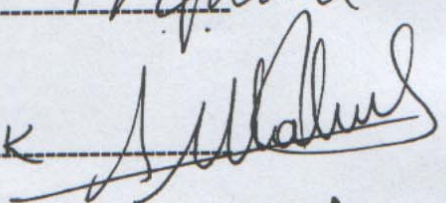
Bu çalışma, jürimiz tarafından Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan Prof. Dr. Ömer YAVUŞ 

Üye Yrd. Doç. Dr. Semran SAĞLAM 

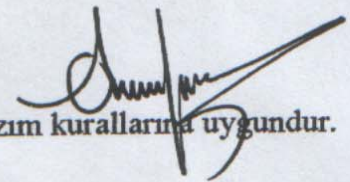
Üye Prof. Dr. Ergün KASAP 

Üye Prof. Dr. Süleyman ÖZGELİK 

Üye Doç. Dr. Mehmet ÇAKMAK 

Üye _____

Bu tez Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygundur.



**2,5 Dİ METİL ANİLİN İLE HALOJENLİ KOMPLEKSLERİN
İNFRARED SPEKTRUMU İLE İNCELENMESİ**

(Yüksek Lisans Tezi)

Ahmet Refik DÖNER

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Şubat 2006

ÖZET

Bu çalışmada MX_2L [$M=Cd, Co, Cu, Fe, Zn$; $X=Cl$; $L=2,5$ dimetil anilin ($C_8H_{11}N$)] genel formülü ile verilen metal halojen bileşikleri kimyasal yollardan ilk olarak elde edildi. Elde edilen bileşiklerin infrared spektrumları $4000-400\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde kaydedildi. Bileşiklerde gözlenen ligand'ın titreşim frekansları ile serbest ligand molekülü karşılaştırıldı. Bileşiklerin ligand frekanslarında bileşik oluşumu nedeniyle serbest molekülüne göre kaymalar gözlemlendi.

Bilim kodu : 202.1.008
**Anahtar kelimeler : 2,5 dimetil anilin ,metal halojenür bileşikleri
IR spektrumu**
Sayfa Adedi : 38
Tez Yöneticisi : Yrd. Doç Dr. Semran SAĞLAM

**STUDY OF 2,5 Dİ METHYLANİLİNE WITH HALOJENLİ COMPLEXES
BY USING THE INFRARED SPECTROSCOPY**

(M.Sc.Thesis)

Ahmet Refik DÖNER

GAZİ UNIVERSITY

INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

December 2005

ABSTRACT

In this study MX_2L general formula[$M=Cd, Co, Cu, Fe, Zn$; $X=Cl$; $L=2,5$ dimethyl aniline ($C_8H_{11}N$)] metal halogen compounds have been prepared for the first time. The infrared spectra of all these compounds have been recorded between $4000-400\text{ cm}^{-1}$ region. The vibrational frequencies of the free ligand molecule were compared with those complexes. The frequency shifts between free ligand and coordinated ligand were investigated.

Science Code	: 202.1.008
Key Words	: 2,5 dimethyl aniline ,metal hologen compounds, IR spektra
Page Numbers	: 38
Advisers	: Assist.Prof.Dr. Semran SAĞLAM

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmamda bana her konuda yardımcı olan değerli danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Semran SAĞLAM'a, bilgi ve birikiminden yararlandığım bölüm başkanımız sayın Prof. Dr. Süleyman ÖZÇELİK'e çok teşekkür ederim.

Maddi ve manevi desteklerini benden esirgemeyen aileme de teşekkür ederim. Bu tezi kızlarım Fatma Nur ve Sude Nur'a ithaf ediyorum.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	iii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	vii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	viii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL BİLGİLER.....	2
2.1. Molekül Spektroskopisi	2
2.2. İnfrared Spektroskopisi.....	7
2.2.1. İnfrared soğurma (Klasik kuram).....	7
2.2.2. İnfrared soğurma (Kuantum mekaniksel).....	8
2.3. Moleküler Simetrisi ve İnfrared Aktivlik.....	9
2.4. Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimleri.....	11
2.5. Molekül Gruplarında Titreşim Türleri.....	12
2.6. 2,5 Dimetil Anilin Molekülünün Temel Titreşimleri ve Simetri Türleri.....	16
3. DENEYSEL ÇALIŞMA.....	19
3.1. İnfrared Spektrometresi.....	19
3.2. Fourier Transform İnfrared Spektrofotometresi (FTIR).....	21
3.3. Numunelerin İnfrared Spektrumlarının Alınması.....	23
3.4. Bileşiklerin Hazırlanışı.....	23
4. SONUÇ.....	25

4.1. 2,5 Dimetil Anilin Molekülünün Normal Titreşimleri ve Frekans kaymaları.....	25
4.2. Genel Sonuçlar.....	27
KAYNAKLAR.....	36
ÖZGEÇMİŞ.....	38

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Simetri elemanları ve simetri işlemleri.....	10
Çizelge 2.2. C_s nokta gurubunun karakter tablosu	17
Çizelge 2.3. 2,5 dimetil anilin için indirgenebilir temsili.....	17
Çizelge 4.1. Fe, Cd, Co, Zn, Cu metallerinin ikinci iyonizasyon potansiyelleri.....	27
Çizelge 4.2. MX_2L ($M=Fe, Cd, Co, Zn, Cu$; $X=Cl$, $L= 2,5$ dimetil anilin) 2,5 dimetil anilin bileşiklerinde IR dalga sayıları (cm^{-1}).....	28

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Elektromanyetik ışınının soğrulma ve iletim mekanizması.....	3
Şekil 2.2. Elektromanyetik spektrum.....	4
Şekil 2.3. Moleküldeki enerji seviyeleri.....	5
Şekil 2.4. Molekül hareketleri.....	6
Şekil 2.5. Gerilme titreşimleri (a,b)	13
Şekil 2.6. Açık bükülme titreşimleri	13
Şekil 2.7. Makaslama titreşimleri	14
Şekil 2.8. Düzlem içi sallanma titreşimleri	14
Şekil 2.9. Düzlem dışı dalgalanma titreşimleri	15
Şekil 2.10. Düzlem dışı kıvrırmama titreşimleri	15
Şekil 2.11. 2,5 Dimetil anilin molekülünün şematik gösterimi.....	17
Şekil 3.1. Bir infrared spektrometrenin genel görünüşü.....	19
Şekil 4.1. 2,5 Dimethyl aniline molekülünün IR spektrumu.....	29
Şekil 4.2. Nujol Yağının IR Spektrumu.....	30
Şekil 4.3. $\text{Fe Cl}_2(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N})_2$ bileşiğinin IR spektrumu.....	31
Şekil 4.4. $\text{Cd Cl}_2(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N})_2$ bileşiğinin IR spektrumu.....	32
Şekil 4.5. $\text{Co Cl}_2(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N})_2$ bileşiğinin IR spektrumu.....	33
Şekil 4.6. $\text{Zn Cl}_2(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N})_2$ bileşiğinin IR spektrumu.....	34
Şekil 4.7. $\text{Cu Cl}_2(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N})_2$ bileşiğinin IR spektrumu.....	35

1. GİRİŞ

Bu çalışmada genel formülü MX_2L [$M=Fe, Cd, Co, Zn, Cu$; $X=Cl$], $L= 2,5$ dimetil anilin] ile verilen bileşiklerin metal halojen bileşikleri ilk kez kimyasal sentez yolu ile elde edildi. Bu bileşiklerin tümünün FTIR spektrumları $4000-400\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde kaydedildi. Ayrıca serbest 2,5 dimetil anilin molekülünün KBr içinde çekilmiş infrared spektrumu da kaydedildi.

Ligand molekülü dimetil anilin ($C_8H_{11}N$), formül ağırlığı 121,18 g olup erime noktası $11.5-98^\circ C$ ve kaynama noktası $218^\circ C$ ’ dir. Genel olarak , anilinler toksit maddelerdir ve ciğerlerde ve ciltte toksit etki yaparlar. Dimetil anilinler pestisitler azo boyaları, antioksidan maddeler ve eczacılık alanlarında kimyasal aracılık yaparlar. Havalandırma sistemlerinde, elektronik cihazlarda, seramik ve yiyecek kurutulmasında, nemin kontrol altına alınması önemli olduğundan bazı materyaller nem kontrol için 2,5 dimetil anilinlerin polymer halleri kullanılmaktadır

Elde edilen bileşiklerin teknolojiye bir çok alanda kullanabilirler. Bu bileşiklerin kullanım alanlarının bir kısmı kısa ömürlü radikallerin oluşturulmasıdır.

Bileşiklere ait spektrumların incelenmesi sonucunda liganda ait olan piklerde bileşik oluşumu nedeniyle serbest ligand frekanslarına göre kaymalar gözlemlendi. Bu kaymaların toplamı metallerin iyonlaşma enerjilerine göre sıralandığı gözlemlendi.

Bu tez çalışmasında molekül spektroskopisiyle ilgili kuramsal bilgiler , infrared spektroskopisi , infrared aktiflik ve çok atomlu moleküllerin titreşimleri verilmiştir. 2,5 di metil anilin molekülünün temel titreşimleri ve mod analizi yapılmıştır. Ayrıca numunelerin infrared spektrumlarının alınması bileşiklerin hazırlanışıyla sonuç ve tartışma sunulmuştur.

2. KURAMSAL BİLGİLER

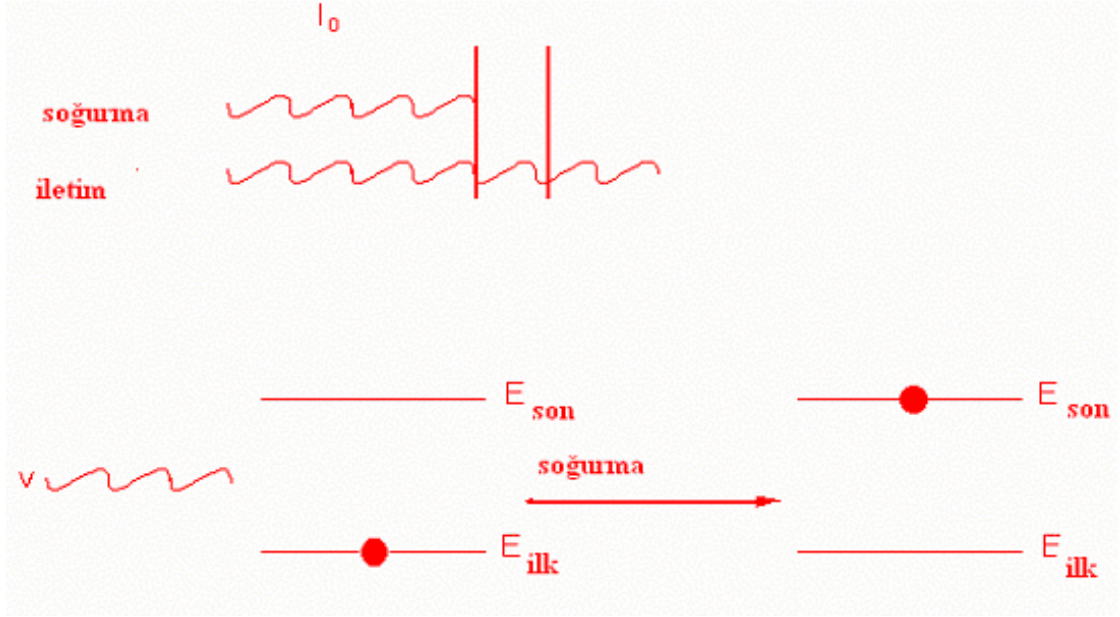
2.1. Molekül Spektroskopisi

Moleküler spektroskopi, bir maddenin elektromanyetik ışınlama ile etkileşimini inceleyerek o maddenin yapısını, fonksiyonlarını, dinamiğini belirleyen bir tekniktir. Spektroskopi kelimesi Latince spektrum (spectrum-ghost-hayalet) ve Yunanca skopos (watcher-gözleme) kelimelerinden türemiştir. Kullanılan elektromanyetik ışınlama türüne (X-ışın,infrared...) bağlı olarak farklı spektroskopi teknikleri ortaya çıkmıştır. Kimya ve fizik bilimlerinde, spektroskopi metotları kullanılarak atom, molekül iyon ve kristallerin enerji seviyeleri, yapıları, kimyasal kompozisyonları belirlenebilir.

Elektromanyetik ışınlama, frekansına bağlı olarak, bir maddeyle etkileşime girdiğinde ya soğurulur ya da iletilir (Şekil 2.1). Elektromanyetik ışınlama enerjisi, etkileştiği bir molekülü uyarabilecek yeterlilikte ise, molekül E_{ilk} enerji seviyesinden diğer enerji E_{son} seviyesine geçiş yaparken bu enerjiyi soğurur ve enerji kazanır. Soğurulan ışınlamanın frekansı ve enerji düzeyleri arasındaki ilişki;

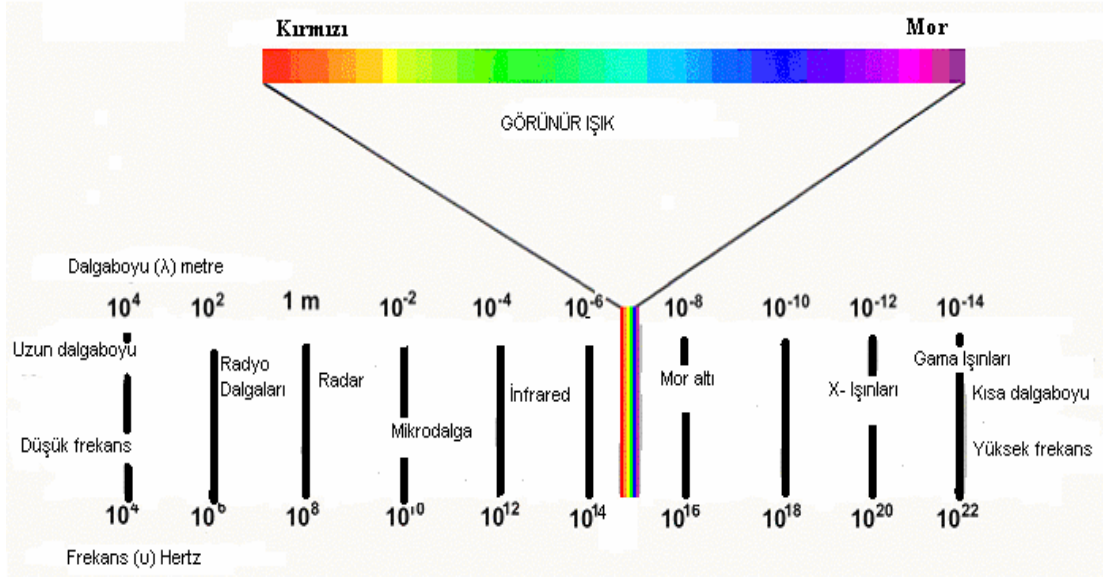
$$E_{ilk} - E_{son} = \Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad [2.1]$$

olarak verilir.



Şekil 2.1. Elektromanyetik ışınının soğurulma ve iletim mekanizması

Elektromanyetik spektrum, yüksek enerjili gamma ışınlarından başlayarak düşük enerjili radyo dalgaları bölgesine uzanır ve ışınım frekansına bağlı olarak sıralanır (Şekil 2.2). Spektroskopi teknikleri, enerji düzeyleri arasındaki geçiş türüne ve soğurulan elektromanyetik ışınının frekans bölgesine doğrudan bağlıdır. Eğer soğurma, bir dönme enerji seviyesinden diğer dönme enerji seviyesine bir geçişte oluyorsa, elektromanyetik spektrumunun mikrodalga bölgesine karşılık gelir ve teknik olarak mikrodalga spektroskopisi ile etkileşim incelenir. Molekül ve elektromanyetik ışınım etkileştiğinde, bir titreşim enerji seviyesinden diğer titreşim enerji seviyesine geçiş söz konusu ise, etkileşme elektromanyetik spektrumun infrared bölgesinde infrared spektroskopisi metodu ile incelenir.



Şekil 2.2.Elektromanyetik spektrum

Born-Oppenheimer yaklaşımına göre, serbest bir molekülün toplam enerjisi,

$$E_T = E_{tit} + E_{dön} + E_{elek} \quad [2.2]$$

şeklinde yazılabilir (1). Burada serbest molekülün ötelenme enerjisi sürekli enerji olduğundan ve nükleer dönme enerjisi ise diğer enerjilerle karşılaştırıldığında çok küçük olduğu için ihmal edilmiştir (2).

Bir moleküldeki toplam enerjinin değişimi

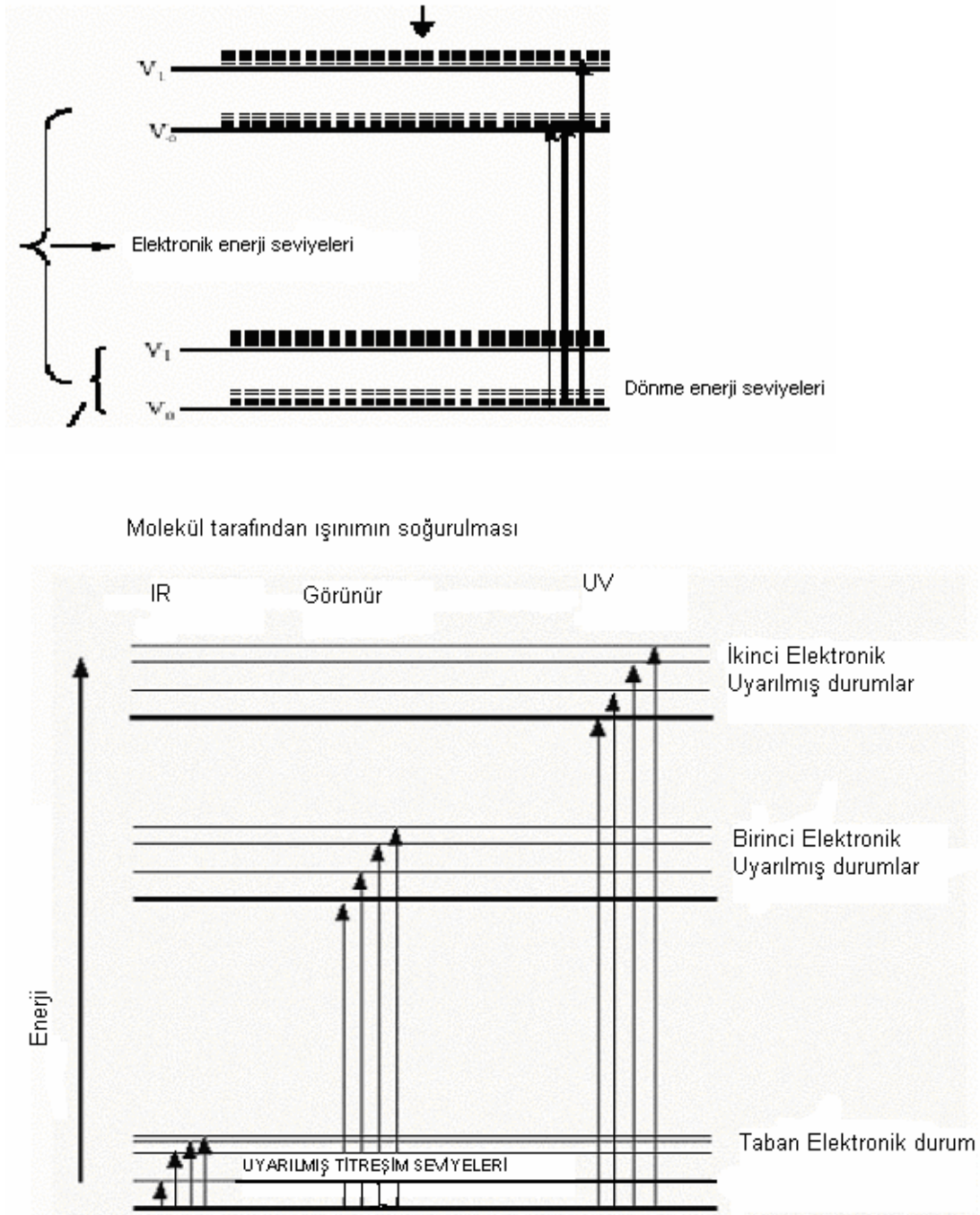
$$\Delta E_{toplam} = \Delta E_{elek} + \Delta E_{tit} + \Delta E_{dön} \text{ (cm}^{-1}\text{)} \quad [2.3]$$

olarak yazıldığında bu değişimlerin birbirine göre oranları

$$\Delta E_{elek} \cong \Delta E_{tit} \cdot 10^3 \cong \Delta E_{dön} \cdot 10^6 \quad [2.4]$$

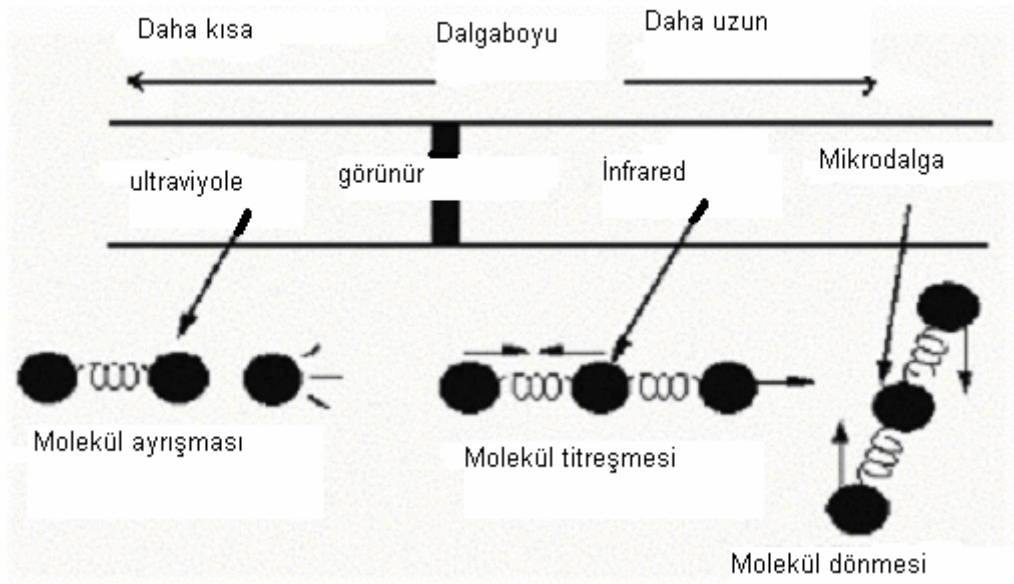
olarak yazılabilir (3).

Şekil 2.3'te bir molekülün enerji seviyeleri arasındaki ilişki ve olası geçişler gösterilmektedir. En düşük enerji, en kararlı elektron konfigürasyona sahip taban durumdur. UV (Ultraviyole) ve görünür bölgede geçişler sonucu elde edilen spektrumdan, daha yüksek enerji orbitallere uyarılmış elektronlar sorumludur.



Şekil 2.3. Moleküldeki enerji seviyeleri

Elektromanyetik spektrumun infrared bölgesinde fotonlar, UV ve görünür bölgedeki fotonlardan daha düşük enerjiye sahiptirler. Her bir elektronik durum için çok sayıda titreşimsel düzeyler vardır. Şekil 2.3'ün sol tarafındaki dikey oklar titreşimsel seviyeler arasındaki geçişi göstermektedir. Mikrodalga ışıınımı, infrared ışıınımdan daha az enerjili olduğundan, molekülde sadece dönme enerjileri arası geçişlere neden olurlar.



Şekil 2.4. Molekül hareketleri

İki atomlu bir molekül göz önüne alınırsa (Şekil 2.4) molekülü oluşturan iki atom arasındaki bağlar rijid olmadığından bu bağlar bir elastik yay olarak düşünülebilir. Yay gerilebilir/ sıkışabilir ve titreşim hareketi yapar. Titreşim frekansı yaydaki kütlelerin yay kuvvet sabitinin oranının kareköküyle orantılıdır. Yayıdaki kütleler daha hafif, yay yani bağ daha güçlü ise, daha yüksek titreşim frekansında hareket olacaktır. Bir moleküldeki bir bağ infrared bölgesi aralığında ($\lambda=2,500$ den $16,000$ nm' ye ve $\nu=1,9 \times 10^{13}$ den $1,2 \times 10^{14}$ Hz.'e kadar) belirli frekanslarda ışıınım ile etkileşip o enerjiyi soğursa bağ, en düşük titreşim enerjili düzeyden en yakın titreşimsel enerji düzeyine hareket edecektir. Molekül aynı zamanda belli bir eksen etrafında dönme hareketi yapabilir.

2.2. Infrared Spektroskopisi

Infrared spektroskopisi dalga boyuna bağılı olarak yakın, orta ve uzak olmak üzere üçe ayrılır.

- 1.Yakın Infrared : Bu bölgede, molekül titreşimlerinin üst ton ve harmonikleri incelenir. $14000-4000\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu arasındadır.
- 2.Orta Infrared : Genellikle moleküllerin titreşimleri bu bölgededir. $4000-200\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu arasındadır.
- 3.Uzak Infrared : Ağır atomların titreşimleri ile örgü titreşimlerinin incelendiği bölgedir. Mikro dalga bölgesine yakın olduğu için moleküllerin dönme hareketleri de incelenebilir. $200-10\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu arasındadır.

Infrared soğurmasının klasik ve kuantum kuramlarına göre açıklanmaları aşağıda verilmiştir.

2.2.1.Infrared soğurma (Klasik kuram)

Klasik elektrodinamiğe göre, moleküle ait bir titreşim bandının infrared spektroskopisinde gözlenebilmesi için, molekülün titreşimi sırasında değişen bir elektriksel dipol momentinin olması gereklidir.

Molekülün $\vec{\mu}$ elektriksel dipolü, kartezyen koordinatlarda üç bileşenli (μ_x, μ_y, μ_z) bir vektördür. Bir molekül, üzerine düşen bir ν_0 frekanslı ışını soğurduğunda, molekülün $\vec{\mu}$ elektriksel dipol momenti (veya bileşenlerinden en az biri) bu frekansta titreşecektir. Bu titreşim frekansı elektromanyetik spektrumun infrared bölgesine düşer. Basit harmonik yaklaşımda moleküler dipol momentin titreşim genliği bütün Q titreşim koordinatlarının bir fonksiyonudur. Molekülün denge konumu yakınında $\vec{\mu}$ dipol momentinin Taylor serisine açılımı;

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \right\} + \text{yüksek mertebeler terimleri} \quad [2.5]$$

Burada k bütün titreşim koordinatları üzerinden toplamı göstermektedir. Küçük genlikli salınımlar için iyi bir yaklaşıklıkla Q_k 'nın birinci dereceden terimini alıp, daha yüksek dereceden terimleri ihmal edersek ;

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \right\} \quad [2.6]$$

yazabiliriz (1).

Klasik teoriye göre, bir titreşimin infrared aktif olabilmesi için o molekülün elektriksel dipol momentindeki (veya bileşenlerinden en az birindeki) değişimin sıfırdan farklı olması yani

$$\left(\frac{\partial \vec{\mu}_i}{\partial Q_k} \right) \neq 0 \quad (i = x, y, z) \quad [2.7]$$

olması gerekir(1).

2.2.2. Infrared soğurma(Kuantum mekaniksel)

Kuantum mekaniğine göre $\Psi^{(n)}$ ve $\Psi^{(m)}$ dalga fonksiyonları ile belirtilen taban ve uyarılmış iki titreşim enerji düzeyi arasında geçiş olabilmesi için , ışınının soğrulma şiddetnin bir ölçüsü olan $\vec{\mu}_{nm}$ geçiş dipol momentinin bileşenlerinden en az birinin sıfırdan farklı olması gerekir.

$$\vec{\mu}_{nm} = \int \Psi^{(n)} \vec{\mu} \Psi^{(m)} d\tau \neq 0 \quad [2.8]$$

Burada $\Psi^{(n)}$ ve $\Psi^{(m)}$ iki enerji düzeyinin dalga fonksiyonları $d\tau$ hacim elemanı, $\vec{\mu}$ ise elektriksel dipol moment operatörüdür. Eş. 2.6' y1 Eş. 2.8'de yerine yazarsak ;

$$\bar{\mu}_{nm} = \mu_0 \int \Psi^{(n)} \Psi^{(m)} d\tau + \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial \bar{\mu}}{\partial Q_k} \right)_0 \int \Psi^{(n)} Q_k \Psi^{(m)} d\tau \right\} \quad [2.9]$$

elde edilir. Dalga fonksiyonları ortogonal oldukları için Eş. 2.9' daki ilk terim sıfırdır. O halde infrared spektrumda bir titreşimin gözlenebilmesi için,

a) Molekölün titreşimi sırasında, elektriksel dipol momentindeki değişimin sıfırdan farklı olması gerekir. Ve

b) Eş. 2.9' daki integralinin sıfırdan farklı olması gerekir.

Genel olarak m. ve n. düzeylere ait toplam dalga fonksiyonları, her bir normal moda ait dalga fonksiyonlarının çarpımları olarak yazılabilir.

$$\Psi^{(n)} = \prod_k \Psi_k^{(n)} \quad [2.10]$$

$$\Psi^{(m)} = \prod_k \Psi_k^{(m)} \quad [2.10]$$

bu eşitlikler Eş. 2.9 denkleminin ikinci integral ifadesi kullanılarak tekrar yazarsak,

$$\int \left(\prod_k \Psi_k^{(n)} \right) Q \left(\prod_k \Psi_k^{(m)} \right) d\tau = \int \Psi_1^{(n)} \Psi_1^{(m)} dQ_1 \int \Psi_2^{(n)} \Psi_2^{(m)} dQ_2 \dots \dots \dots \int \Psi_k^{(n)} \Psi_k^{(m)} dQ_k \int \Psi_{k+1}^{(n)} \Psi_{k+1}^{(m)} dQ_{k+1} \dots \dots \dots \quad [2.11]$$

olur.

Bu ifadenin sıfırdan farklı olabilmesi için a) k modu hariç bütün modların aynı olması ve b) k' ıncı mod için n-m=1 olması gerekir. Sonuç olarak şunu söyleyebiliriz: Bir ν_k frekanslı ışının soğurulması olayında sadece k modunun titreşim kuantum sayısı bir birim kadar değişmeli ve diğerlerinin kuantum sayıları değişmemelidir (Simetriye bağlı olarak integralin sıfırdan farklı olması (infrared aktiflik) kesim 2.3' de verilmiştir (4).

2.3. Moleküler Simetri ve Infrared Aktiflik

Molekölü oluşturan atomların uzaydaki geometrik düzeni molekülün simetrisini oluşturur. Bir molekülün nokta, eksen ve düzlem gibi simetri elemanları (Çizelge 2.1) bir grup meydana getirir. Simetri işlemleri sonunda molekülün en az bir noktası (simetri elemanlarının kesiştiği nokta veya kütle merkezi) yer değiştirmemiş olarak kaldığından bu gruplara “nokta gruplar” denir. Çok sayıdaki molekül, simetri elemanlarının sayısına ve özelliklerine göre sınırlı sayıda gruplar içinde sınıflandırılmıştır.

Moleküllerin simetri özelliklerinden yararlanarak karakter tabloları hazırlanmıştır. Grup teorisi kullanılarak, karakter tabloları yardımı ile her bir temel titreşimin indirgenemez gösterimlerden hangisine temel oluşturduğu ve hangi simetri türünde olduğu bulunabilir. Simetrisi bilinen molekülün $3N-6$ temel titreşiminden hangilerinin infrared , aktif olduğu bulunur (5).

Kuantum mekaniğine göre bir titreşimin infrared aktif olabilmesi için sırasıyla Eş. 2.8

$$\bar{\mu}_{nm} = \int \Psi^{(n)} \mu \Psi^{(m)} d\tau \quad [2.12]$$

ifadelerinin (veya bileşenlerinden en az birinin) sıfırdan farklı olması gerekir. İki düzey arasındaki geçiş olasılığı infrared’de, $[\bar{\mu}_{nm}]^2$ (6).

Çizelge 2.1. Simetri elemanları ve simetri işlemleri

SİMETRİ ELEMANI	SİMGE	SİMETRİ İŞLEMİ
Simetri Düzlemi	σ	Düzlemden yansıma
Simetri Merkezi	i	Bir merkeze göre bütün atomların ters dönmesi
Dönme Eksen	C	Eksen etrafında belirli açılarla dönme
Yansımali Dönme eksen	S	Bir eksen etrafında dönme, o dönme eksenine dik eksenle yansıma veya tersi
Özdeşlik	E	Molekülde hiçbir değişikliğe neden olmaz. 360° dönmeye karşılık gelir.

Grup teorisi yardımıyla çok atomlu moleküllerin temel titreşimleri sırasında geçiş momentinin sıfırdan farklı olup olmadığı belirlenebilir. Normal modların titreşim dalga fonksiyonları ile simetriteri, nokta grubunun aynı indirgenemez gösterimine temel oluşturduklarından integralin değerini irdeleyebilmek için dalga fonksiyonları yerine simetriteri kullanılabilir (5) .

Bir moleküle sahip olduğu bir simetri işlemi uygulandığında molekül ilk durumuna göre değişmeden kalır. Bu yüzden Eş. 2.8 ifadelerindeki integral terimine herhangi bir simetri işlemi uygulandığında değişmemesi gerekir. Yani integral içindeki üç terimin her biri bir indirgenemez temsil karşılık gelir ve bu üç indirgenemez temsilin direkt çarpımı tamamen simetrik olan indirgenemez temsile karşılık gelmeli yada onu içermesi gerekir. Taban titreşim dalga fonksiyonu $\{\Psi^{(n)}\}$ tüm simetri işlemleri altında değişmez ve tam simetriktir. Üst titreşim dalga fonksiyonu $\{\Psi^{(m)}\}$ ise Q_k ile aynı simetri türünde olduğu zaman üçlü direkt çarpımı tamamen simetrik olan taban titreşim dalga fonksiyonu ile aynı olur ve bu durumda infrared aktiflik söz konusudur. Bir temel geçişin infrared aktif olması için $\bar{\mu}$ dipol moment

vektörünün x,y,z bileşenlerinden birinin simetrisi ile normal modların simetrileri aynı olmalıdır (5) .

Infrared ve Raman aktiflik birbirinden farklı olduğundan, molekülün simetrisine bağlı olarak infrared spektrumunda gözlenemeyen bir titreşim Raman’ da gözlenebilir. Bunun tersi de olabileceği gibi , bazı titreşim frekansları her ikisinde de aktif olmayabilir. Bu titreşimler yavaş nötronlarla uyarılarak aktif olabilirler. Eğer bir molekülün i simetri merkezi varsa, infrared’ de gözlenen titreşimleri Raman’ da; Raman’ da gözlenen titreşimleri de infrared’ de gözlenemez. Bu “karşılıklı dışlama” ilkesi olarak bilinir (7).

2.4. Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimleri

N atomlu bir molekülde her atomun konumu x,y,z yer değiştirme koordinatlarıyla verilir. Bir molekülün bütün atomlarının aynı frekans ve fazda basit harmonik hareket yaptıkları titreşimlere temel titreşimler veya normal modlar denir. Bu titreşimler sırasında molekülün kütle merkezi değişmez. N atomlu bir molekülün $3N$ serbestlik derecesi vardır. Üç eksen boyunca ötelenme ve üç eksen boyunca dönme (doğrusal moleküllerde iki) serbestlik derecelerini çıkartırsak, molekülün $3N-6$ (doğrusal molekül için $3N-5$) temel titreşim serbestlik derecesi kalır (Wilson, 1955). (Kapalı bir halka oluşturmayan N atomlu bir molekülün $N-1$ bağ gerilmesi, $2N-5$ açılma (lineer ise $2N-4$) titreşimi vardır). Çok atomlu bir molekülün herhangi bir gözlenen bandına karşılık gelen titreşimi $3N-6$ temel titreşiminden bir veya birkaçının üst üste binmesi olarak tanımlanabilir (4).

Boltzman olasılık dağılımına göre moleküller oda sıcaklığında genellikle taban titreşim enerji düzeyinde, çok az bir kısmı da uyarılmış titreşim enerji düzeyinde bulunabilir. Bu nedenle bir molekülün infrared spektrumunda en şiddetli bandlar birinci titreşim düzeyinden kaynaklanan ($v=0 \rightarrow 1$) geçişlerinde gözlenir. Bu geçişlerde, gözlenen titreşim frekanslarına temel titreşim frekansları denir. Temel titreşim bandları yanında, üstton, birleşim ve fark bandları ortaya çıkar. Temel titreşim frekansının iki, üç veya daha fazla katlarında ($2v, 3v$) üstton geçişleri

gözlenir. İki veya daha fazla temel titreşim frekansının toplamı ve farkı olarak ortaya çıkan frekanslarda da birleşim ve fark bandları oluşur. Bu bandların şiddeti, temel titreşim bandlarına oranla oldukça zayıftır. Bu titreşimlerin aktif olması kesim 2.4 verilen aktiflik şartı ile aynıdır.

Aynı simetri türünde olan bir temel titreşim ile bir üstton ve birleşim frekansı birbirine çok yakın ise aralarında bir etkileşme (rezonans) olur. Bu durumda spektrumda şiddetli bir temel titreşim bandı ile zayıf bir üstton veya birleşim bandı gözleneceği yerde, temel titreşim bandı civarında gerçek değerlerden sapmış iki şiddetli band gözlenir. Bu olay ilk kez Fermi tarafından gözlemlendiğinde “Fermi rezonansı” olarak adlandırılır (3).

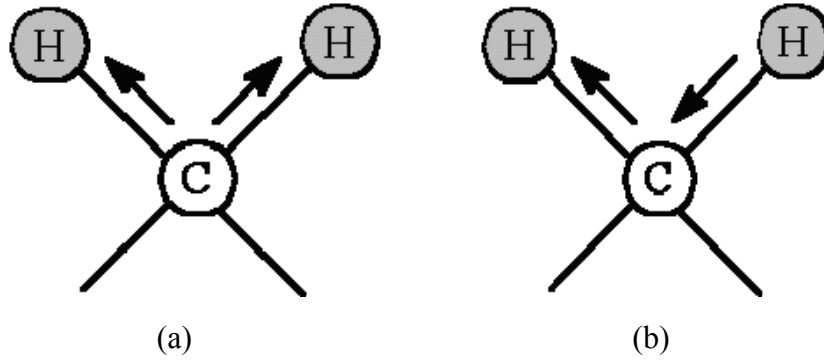
2.5. Molekül Gruplarında Titreşim Türleri

Bir molekülün infrared ışıınımı soğurması için dönme veya titreşimsel hareketin bir sonucu olarak dipol momentte net bir değişim geçirmelidir. Titreşimler bağ uzunluğu veya açı değişimlerine bağlı olarak ,

1. Gerilme (Simetrik veya asimetrik)
2. Açı Bükülme (dalgalanma, sallanma, makaslanma ve kıvrırma)

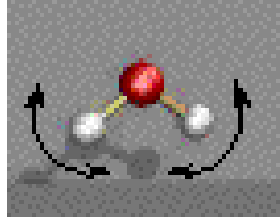
iki alt sınıfa ayrılır.

1. Gerilme Titreşimi: Bağ eksenini doğrultusunda periyodik olarak uzama veya kısalması hareketidir. Yer değiştirme vektörü bağ uzunluğundaki değişmeyi verir. Molekülün tüm bağlarının uzaması veya kısalması hareketi (simetrik gerilme) olabildiği gibi, bağların biri veya birkaçı uzarken diğeri kısalma (asimetrik gerilme) yada bunun tam tersi hareketi yapabilir. Gerilme titreşimleri v ile gösterilir (Şekil 2.5 a ve Şekil 2.5 b).



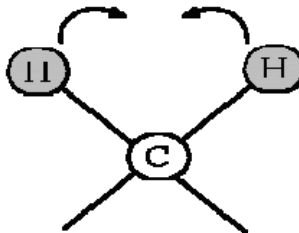
Şekil 2.5. Gerilme titreşimleri a) simetrik, v_s . b) asimetrik, v_{as}

2. Açık Bükülme Titreşimleri: İki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişimi hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna diktir. Açık bükülme titreşimleri δ ile gösterilir (Şekil 2.6).



Şekil 2.6. Açık bükülme titreşimleri

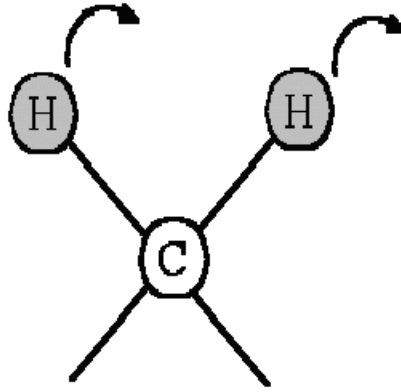
- i. Makaslama: İki bağ arasındaki açının bağlar tarafından kesilmesiyle periyodik olarak değişim hareketidir (hareket C atom ve iki H atomu ile tanımlanan düzlem içindedir). Yer değiştirme vektörleri bağa dik doğrultuda aynı noktaya doğrudur. δ_s ile gösterilir (Şekil 2.7).



Şekil 2.7. Makaslama titreşimleri

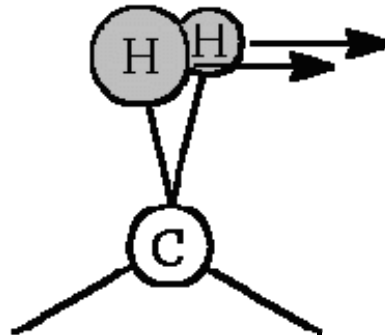
- ii. Sallanma: Yer değiştirme vektörleri birbirini takip edecek yöndedir. İki bağ arasındaki veya bir bağ ile bir grup atom arasındaki açının yer değiştirmesidir (hareket C atom ve iki H atomu ile tanımlanan düzlem içindedir).

Bağ uzunluğu ve açının değeri değişmez kalır. ρ_r ile gösterilir.



Şekil 2.8. Düzlem içi sallanma titreşimleri

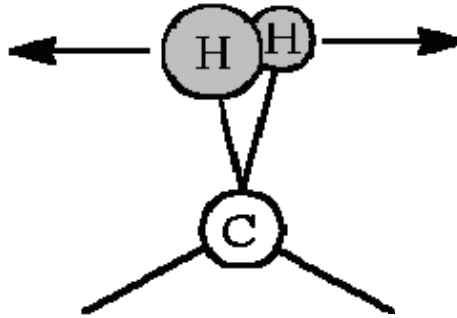
- iii. Dalgalanma: Bir bağ ile iki bağ tarafından tanımlanan bir düzlem arasındaki açının değişim hareketidir. Molekölün tüm atomları denge konumunda düzlemsel iken, bu düzleme dik hareket edilmesi (C ve iki H atomunun oluşturduğu düzlemin dışına hareket). w ile gösterilir (Şekil 2.9).



Şekil 2.9.Düzlem dışı dalgalanma titreşimleri

- iv. Kıvrıma: Doğrusal ve düzlemsel olmayan moleküllerde bağları atomlar tarafından bükülmesidir. (örneğin C ve iki H atomunun oluşturduğu düzlemin

dışına hareket). Burada bağın deformasyonu söz konusu değildir. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna diktir. t ile gösterilir (Şekil 2.10).



Şekil 2.10. Düzlem dışı kıvrırma titreşimleri

2.6. 2,5 Dimetil Anilin Molekülünün Temel Titreşimleri ve Simetri Türleri

2,5 Dimetil anilin molekülü ($C_8H_{11}N$) 20 atomlu bir moleküldür. Şekil 2.6' da görüldüğü C_s nokta grubundadır. Simetri elemanları ise E ve σ_h dir. C_s nokta grubuna ait karakter tablosu çizelge verilmiştir. Şekilde gösterilen 2,5 Dimetil anilin molekülü öteleme, dönme ve titreşim hareketlerinden oluşan 60 tane hareket türüne sahiptir. 2,5 Dimetil anilin molekülünün koordinat eksenleri boyunca olan öteleme ve dönme hareketleri çıkartıldığında 54 temel titreşimi hareketi vardır. Bu titreşimlerden hangilerinin simetri türlerine dağılımını bulmak için

$$n_i = \frac{1}{h} \sum_R n_R \chi_i(R) \chi(R) \quad [2.13]$$

şeklinde indirgeme bağıntısı kullanılır. Bu bağıntıda;

n_i : i simetri türündeki titreşim mod sayısı

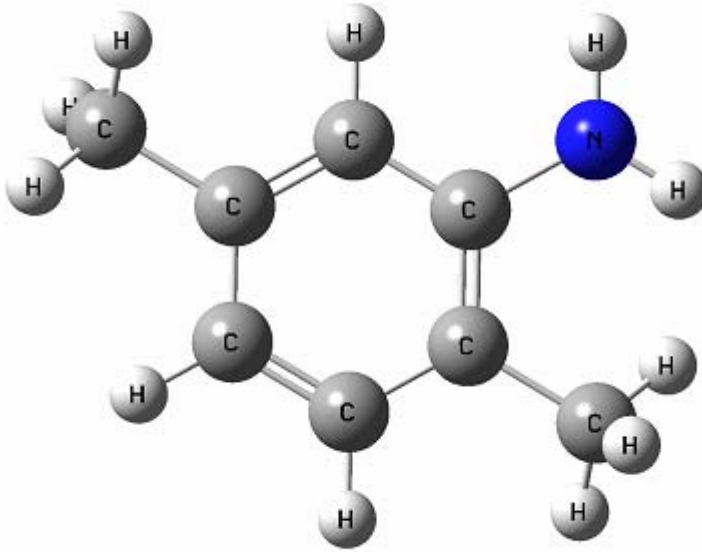
h : Grubun mertebesi

n_R : R.sınıftaki simetri eleman sayısını

χ_i : i, simetri türündeki R simetri elemanına ait indirgenemez temsiliinin karakterini

$\chi(R)$: R simetri elemanına ait indirgenemez temsiliinin karakterini

gösterir.



Şekil 2.11. 2,5 di metil anilin molekülünün şematik gösterimi

Çizelge 2.2. C_s nokta gurubunun karekter tablosu

C_s	E	σ_h		
A'	1	1	T_x, T_y, R_z	x^2, y^2
A''	1	-1	T_z, R_x, R_y	yz, zx

Çizelge 2.3. 2,5 di methyl aniline molekülü için indirgenebilir temsili

C_S	E	σ_H
Γ_{3N}	60	20

$$n_{A'} = 1/2(60)(1) + (20)(1)(1) = 40$$

$$n_{A''} = 1/2[(60)(1)(1) + (20)(-1)(1)] = 20$$

$$\Gamma_{3N} = 40 A' + 20 A'' \text{ olur.}$$

Çizelge 2.2. de verilen C_s nokta grubuna ait karakter tablosundan

$$\Gamma_{\text{dönme}} = A' + 2 A'' \text{ ve } \Gamma_{\text{öteleme}} = 2 A' + 1 A'' \text{ bulunur.}$$

$$\Gamma_{\text{titreşim}} = \Gamma_{3N} - \Gamma_{\text{dönme}} - \Gamma_{\text{öteleme}} \text{ dir}$$

$$\Gamma_{\text{titreşim}} = - (A' + 2 A'') - (2 A' + 1 A'')$$

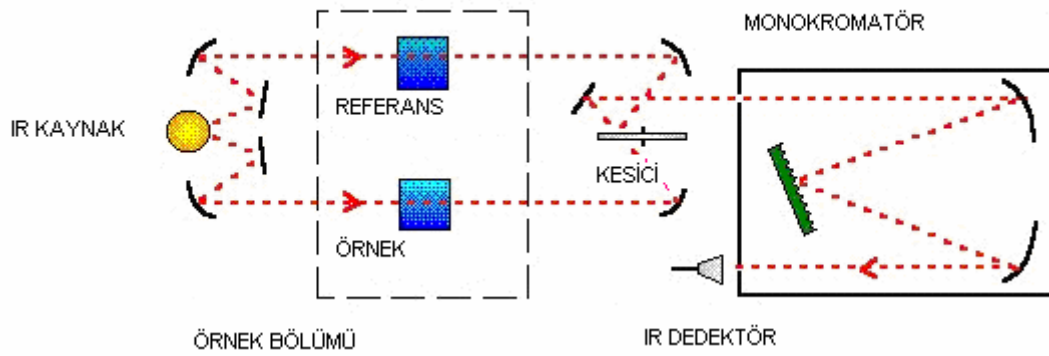
$$\Gamma_{\text{titreşim}} = 37 A' + 17 A''$$

3.DENEYSEL ÇALIŞMA

Bu bölümde kimyasal maddelerin hazırlanması,deneysel çalışmalar ve kullanılan teknik cihazlar, hazırlanan maddelerin kimyasal analiz sonuçları ve spektrumlar sunulmaktadır.

3.1. İnfrared Spektrometresi

Bir infrared spektrometrenin temel bölümleri ışık kaynağı ve dedektördür (Şekil 3.1). Bunlar kısaca açıklanırsa:



Şekil 3.1. Bir infrared spektrometrenin genel görünüşü

Kaynak: İnfrared spektrometrelerinde in infrared ışıının kaynağı, elektrik akımıyla akkor haline kadar ısıtılan bazı katı maddelerdir. Örneğin Nerst çubuğu, Zr, Y ve Er oksitleri karışımından yapılan ve 1-2 mm çaplı 20 mm uzunluğunda silindir biçimine getirilmiş seramik çubuktur. Globar ise silisyum karbür den yapılan genelde 50 mm uzunluğunda ve 5 mm çapında bir seramik çubuktur. Bu kaynaklar ile en fazla ışıma $5000-7000\text{ cm}^{-1}$ arasındadır. Düşük frekanslara doğru ışıma şiddeti azalır.

Dedektör: Örnek belli bir frakansda soğurma yaptığıında, detektörde örnekten ve referanstan gelen ışıma demetlerinin şiddetleri arasındaki fark, genliği bu farkla orantılı olarak alternatif sinyal oluşur. Sinyali alan amplifikatör bunu kaydediciye

bağlı sisteme gönderir. Termal ve seçici dedektörler olmak üzere iki tip dedektör vardır.

Spektrometrelerde bazı özel metotlar kullanılarak tüm frekanslardaki bilgileri aynı anda elde etmek mümkündür. FTIR cihazında, Michelson interferometresi kullanılarak tüm frekansları kapsayan bilgilerin zamanla değişimi (interferogram) incelenir. Michelson interferometresi hareketli ayna, sabit ayna ve yarı geçirgen bir yüzeyden (gelen ışının bir kısmını geçiren bir kısmını yansıtan, KBr üzerinde Ge depozito edilmiş film) oluşur. Cihaza bağlı bir bilgisayarda ters Fourier transformu adını alan bir matematiksel işlemle interferogram frekans ölçeğindeki bilgilere dönüştürülür.

İnfrared spektrumları gazlar, sıvılar veya katılar için elde edilebilir. Sıvı örneklerin uygun bir spektrumunu elde edebilmek için, iki infrared geçirgen plakanın (CaF_2 , BaF_2) arasına kalınlıkları belirli bir yardımcı materyal (spacer) konur ve oluşan boşluğa örnek damlatarak veya enjekte edilerek sıkıştırılır. Katı örneklerin spektrumunu almak için kullanılan üç metot, Potasyum Bromür (KBr) disk, mull (pasta) ve infrared geçirgen disk üzerinde katı film oluşturmaktır. Potasyum bromür disk tekniğinde, 0,5-1 mg madde, iyice kurutulmuş 100-200 mg KBr ile karıştırılır ve bir agat havanda dövülerek toz haline getirilir ve bir hidrolik preste basınç altında birkaç dakika basılır. KBr disk, örnek bölmesine yerleştirilir. Mull tekniğinde ise, 2-5 mg katı örnek bir agat havan içinde toz haline getirilerek üzerine havayla temasını kesecek şekilde 1-2 damla bir mineral yağ (Nujol (sıvı parafin)) damlatılır. Nujol 2900 cm^{-1} ve 1400 cm^{-1} bölgeler dışında geçirendir. Nujol mull tekniği ile hazırlanan örneğin spektrumu, infrared geçirgen tuz pencereler NaCl, KBr, CaF_2 arasında ince bir film halinde kaydedilir.

3.2. Fourier Transform İnfrared Spektrofotometresi (FTIR)

Fourier Transform İnfrared Spektrometresi kısaca FTIR Spektrometresi denir. Bu teknik hem soğurma hem de salma spektroskopisine uygulanabilir. Salma spektrumu için salma radyasyonunu v frekanslı bir sinüs dalga olarak kabul edelim. Dedektörün çıkışından sinüs dalgayı frekansın bir fonksiyonu olarak elde eden monokromatörler

yardımı ile dalga boylarını seçerek ölçümün yapıldığı spektrofotometrelerde herhangi bir anda seçilen dalga boyundaki spektroskopik bilgi toplanır. Bu dalga boyunun dışındaki bölgede bulunan bilgilerde elde edilir. . Bu dalga boyunun dışındaki bölgede bulunan bilgilerden ise o anda yararlanılmaz. Ancak dalga boyunun bir değerden bir değere değiştirilmesi ile yani dalga boyu taraması ile tüm dalga boyundaki bilgiler çeşitli zamanlarda toplanır ve böylece frekans ölçekli soğurma spektrumu elde edilir. Spektrometrelerde, bazı özel yöntemler kullanılarak tüm frekanslardaki bilgileri aynı anda elde etmek de mümkündür. Bu tür spektrofotometrelerde monokromatör kullanılmaz ve ışık kaynağı gelen tüm frekansların örnek ile aynı anda etkileşmesi sağlanır ve tüm frekansları kapsayan bu bilgilerin zamanla değişimi izlenir. Bir başka tanımla, bu tür uygulamada spektrum, taramalı yöntemde olduğu gibi frekans ölçeği zaman ölçeğinde elde edilir. Zaman ölçeğinde elde edilen bilgiler interferogram, alınan soğurma spektrumunun Fourier Transformu olur. Bilgisayarın bir başka rolü de zaman ölçeğindeki spektrumu bir çok kez elde etmek, bu bilgiyi belleğinde biriktirmek ve böylece toplam sinyalin elektronik gürültüden bağımsız bir şekilde ölçümünü sağlamaktır. Elektronik gürültü sinyali, gelişigüzel bir sinyal olduğu için bu sinyalin birbiri üzerine eklenmesi gürültüyü artırmaz, gürültü her eklemede kendi kendini telafi eder. Spektrum sinyali ise, gelişigüzel bir sinyal olmadığı için birbiri üzerine eklenir ve gürültüye daha belirgin bir biçimde elde edilir. Böylece yöntem, daha duyarlı hale getirilmiş olur.

Fourier Transform'lu spektrofotometrelerde, Michelson interferometresi adlı bir düzenek kullanılır. Işın demeti, bu düzeneğin ortasına yerleştirilen yarı geçirgen bir yüzey yardımıyla şiddetleri birbirine eşit olan iki demete ayrılır. Bu ışınlardan birisi, A ile gösterilen sabit aynaya kadar yol alır ve buradan yansıyarak örneğe ulaşır. Işığın öteki kısmı, belli bir frekansla titreşen ve yerini periyodik olarak değiştiren hareketli bir B aynasından yansıyarak örnekle etkileşir. Böylece örneğe ulaşmadan önce A aynasından yansıyan demeti sabit bir yol, B aynasından yansıyan demeti ise değişen bir yol almış olur. A ve B aynalarından yansıyarak yansıyarak örneğe ulaşan iki ışın demetinin aldıkları yollar birbirlerine eşit ise, iki ışın arasında yapıcı bir girişim olur ve dalga kuvvetlenir. Bu iki demetin yol farlı $\lambda/4$ kadar öteye gitmişse, aralarında yapıcı bir girişim olur. ve dalga tamamen söner. B aynasının ilk

konumundan $\lambda/2$ kadar öteye gitmesi ise, iki ışının ol farkı kadar farklı olmasını sağlar ve bu durumda da yapıcı bir girişim ortaya dalga boyundaki ışık kuvvetlenir, Michelson interferometresi ışığı dedektöre 2v frekansı ile ulaştırır. Bu frekansa interferogram frekansı, f, denir. Infrared ışınının frekansı ,v ile orantılıdır. Burada v. hareketli aynanın hızı (cm/s), v ise dalga sayısıdır.0,01 cm/s arasında bir hızla hareket ettiren B aynasının her bir konumu için belli bir dalga sayısına sahip infrared ışını, bu eşitliği saptayarak ve yapıcı bir girişim yaparak örneğe ulaşır. Örnek, herhangi bir veya birkaç dalga boyundaki ışığı soğuruyorsa o dalga sayılarındaki ışığın şiddeti azalır. Bu bilgi birbirleriyle örtüşen bir dizi dalga içinde saklı kalır. Ancak ters Fourier işleminden sonra ışığın şiddetinin azaldığı dalga sayısı, yani soğurma spektrumu ortaya çıkar. Tipik bir interferometre için yukarıdaki eşitlikte verilen modülasyon frekansı birkaç yüz Hz olduğundan, Fourier Transform' lu aletlerde hızlı infrared dedektörlerinin kullanılması gerekir. Bu bakımdan Fourier Transform'lu spektrometrelerde hızlı sinyal üreten pizoelektrik dedektörler kullanılır.

Interferometrik spektrum ölçümlerinin alışıla gelmiş spektroskopik ölçümlere göre önemli üstünlükleri vardır. Her şeyden önce bu tür aletlerde, ışık kaynağından gelen tüm dalga boyları, birbiri peşine değil, aynı anda birlikte kullanılmadığı gibi, ışık herhangi bir aralıktan da geçirilmez. Bu nedenle interferometrik ölçümlerde hem duyarlılık daha fazladır hem de ayırma gücü daha büyüktür. Ayrıca ölçüm süresi daha kısa olduğundan sonuçlar daha hızlı olarak üretilir. Tüm spektrum bir saniyeden daha kısa bir sürede elde edilir.FTIR spektrometrelerinde elde edilen duyarlılık, bazı çevre kirlatici sıcak azların yaydıkları infrared ışınları birkaç yüz metre uzaklıktan ölçmek olanağı yaratmıştır. Böylece endüstriyel ışın baca gazlarının uzaktan izlenmesi ve nicel analizi mümkün olmuştur.

3.3. Numunelerin İnfrared Spektrumlarının Alınması

Katı fazdaki numunelerin infrared spektrumları nujol mull (bulamaç) yöntemi kullanılarak NaCl, KBr,CsI pencereleri ile kaydedilebilir. Bu yöntemde, toz halinde az miktardaki numunenin 1-2 damla nujol yağı (sıvı parafin) içerisinde ağatta öğütülerek elde edilen bulamaç, kullanılarak pencere arasına sürülür. 4000-400 cm^{-1}

arası NaCl ve CsI pencereler yardımıyla kaydedilir. Nujol yağının 2900 cm^{-1} , 1460 cm^{-1} , 1375 cm^{-1} ve 722 cm^{-1} de kuvvetli soğurma bandları olduğundan bu bandların kapattığı yerler KBr disk yöntemiyle kaydedildi. Bu teknikte, yaklaşık 1 mg numune 200 mg KBr ile ağatta ezmeden karıştırılarak bir kalıp içerisine kondu. Kalıba hidrolik pres yardımıyla yaklaşık 10 ton/cm^2 'lik bir yük kuvveti uygulanarak karışım, şeffaf bir disk haline getirilerek spektrumlar kaydedildi.

Bandlar Mattson 1000 FTIR spektrometresi ve Perkin-Elmer 1330 infrared spektrometresi kullanılarak 0,05 kalınlığındaki polystyren film ile kalibre edildi.

3.4. Bileşiklerin Hazırlanışı

Bu çalışmada genel formülü MX_2L [$\text{M}=\text{Cd}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Zn}$; $\text{X}=\text{Cl}$; $\text{L}=\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}$] olan 2,5 dimetil aniline ile metal halojen bileşikleri ilk kez elde edilmiştir.

2,5 dimetil aniline ile bazı halojenlerin bileşiklerinin hazırlanması Gazi Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü araştırma laboratuvarlarında yapılmıştır.

MX_2L [$\text{M}=\text{Cd}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Zn}$; $\text{X}=\text{Cl}$] ($\text{L}=2,5$ Di methyl aniline) metal halojen

bileşiklerinin hazırlanışı ,

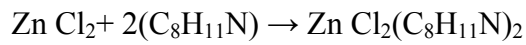
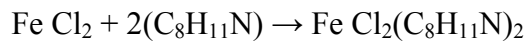
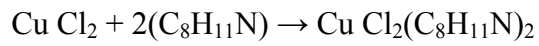
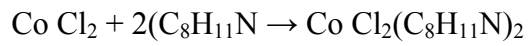
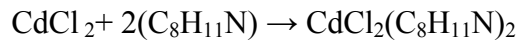
Metal tuzlarının (CdCl_2 , CoCl_2 , CuCl_2 , FeCl_2 , ZnCl_2) 1mmol'ü alınarak üzerine 2 mmol ligant (2,5 dimetil aniline) ilave edilerek etil alkolle çözülmüştür.

Genel formülü; MX_2L [$\text{M}=\text{Cd}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Zn}$; $\text{X}=\text{Cl}$; $\text{L}=\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}$] olan bileşikler

$\text{MX}_2 + 2(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}) \rightarrow \text{MX}_2(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N})_2$ şeklindedir.

Bu reaksiyon için 2mmol 2,5- dimetil anilin molekülü 1mmol MX_2 [$\text{M}=\text{Cd}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Zn}$; $\text{X}=\text{Cl}$] üzerine ilave edildi.. Elde edilen bu karışım oda sıcaklığında yaklaşık 3-4 gün boyunca manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı ve çökelek elde edildi.

Oluşan çökelek süzgeç kağıdına alınıp etil alkolle yıkanarak kurumaya bırakıldı. Bu şekilde genel formülü aşağıda verilen metal halojen bileşikleri elde edildi.



4. SONUÇ

4.1. 2,5 Dimetil Anilin Molekülünün Normal Titreşimleri ve Frekans Kaymaları

Bu çalışmada genel formülü MX_2L [$M=Fe, Cd, Co, Zn, Cu$; $X=Cl$], ($L= 2,5$ dimetil anilin) ile verilen bileşiklerin metal halojen bileşikleri ilk kez kimyasal sentez yolu ile elde edildi. Elde edilen bileşiklerin IR spektrumları $4000-400\text{cm}^{-1}$ bölgesinde kaydedildi. Ayrıca bu bileşiklerin KBr içinde çekilmiş infrared spektrumunda alınmıştır. Spektrumlar incelendiğinde 2,5 dimetil anilin molekülüne ait titreşim frekans ve kipleri gözlemlendi.

Serbest 2,5 dimetil anilin molekülü Cs nokta grubunda olduğu kesim 2.5.2.'de açıklanmıştır. 54 temel titreşimden tanesi 37 A' ve 17 tanesi A'' simetri türündedir ve bütün titreşimler IR ve Raman aktiftir.

Literatür araştırmasında 2,5 dimetil anilin molekülü üzerine yapılmış çok fazla çalışmaya rastlanmamıştır. A.R.Shukla ve B.P. Asthana (9) tarafından 2,5 Dimetil anilin ve 2 metil, 5 Cloroanilin ligandlarının IR ve Raman spektrumu incelenmiş ve 2,5 dimetil anilin molekülünün bazı bandlarının işaretlenmesi verilmiştir.

Bileşiklerde gözlenen ligand'a ait titreşim frekans ve kipleri serbest ligand kipleri ile karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.2.'de verilmiştir.

Bu çalışmada incelenen MX_2L [$M=Fe, Cd, Co, Zn, Cu$; $X=Cl$], ($L= 2,5$ dimethyl aniline) bileşiklerinin IR spektrumlarında saptanan 2,5 dimetil aniline ait temel titreşim frekansları Şekil 4.3 ve Şekil 4.7' de verilmiştir., Bileşiklerde 2,5 dimetil anilin molekülünün frekanslarında sıvı haldeki dimetil anilin molekülüne göre yüksek frekansa kayma gözlemlendi. Örneğin IR'de sıvı 2.5 dimetil anilin molekülünün 3089 cm^{-1} , 2950 cm^{-1} , 1219 cm^{-1} , 797 cm^{-1} , 578 cm^{-1} 'deki bandları Fe'li ve Co'lu bileşiklerde sırası ile 3095 cm^{-1} , 2953 cm^{-1} , 1223 cm^{-1} , 811 cm^{-1} , 585 cm^{-1} ve 3100 cm^{-1} , 2953 cm^{-1} , 1227 cm^{-1} , 809 cm^{-1} , 588 cm^{-1} 'e kaydığı gözlemlendi. Elde edilen

bileşiklerde 2,5 dimetil anilin ligand molekülünün bandları sıvı ligand'a göre kayma göstermiştir. Bu kaymaların nedeni ligand'ın metale bağlanmasıdır. Metale bağlı benzer kaymalar Hofman tipi kompleksleri ile ilgili Akyüz (10,11), Kantarcı (12), Yurdakul (13,15) ve Özbay (14) tarafından yapılan çalışmaların tümünde gözlenmiştir. Titreşim frekanslarındaki kaymaların ligand'ın iç titreşimleri ile metal ligand bağının (M-N bağı) titreşimleri arasındaki mekanik çiftlenim nedeniyle ortaya çıktığı teorik olarak gösterilmiştir (16).

Elde edilen bileşiklerin infrared spektrumları Şekil 4.1 ve Şekil 4.5'de verilmektedir.

Bu spektrumlar incelendiğinde genel formülü MX_2L [$M=Fe, Cd, Co, Zn, Cu$; $X=Cl$], ($L= 2,5$ dimetil anilin) olan metal halojenür bileşiklerin benzer band şekli gösterildiğinden aynı yapıda olduğu yorumu yapıldı. Kayma değerleri bileşiklerin kimyasal yapısına ve metale göre değişmektedir.

Bileşiklerin ligand frekanslarında bileşik oluşumu nedeniyle, serbest ligand frekanslarına göre kaymalar gözlenmesi 2,5 dimetil anilin molekülünün bileşiklerde serbest halde olmayıp bağlı olduğunu göstermektedir. Bu frekanslardaki kaymaların toplamı ve bu toplamların büyüklük sıralaması kaymaların metale bağlılığını ortaya çıkarmaktadır. Metale bağlı gözlenen kaymaların toplamı $Fe < Cd < Co < Zn < Cu$ sırasına göre yükseldiği saptandı. Bu sıra daha önceki çalışmalarda Akyüz (10), Yurdakul (13), Özbay (14) $Mn < Fe < Co < Zn < Ni < Cu$ olarak verilmiştir.

4.2.Genel Sonuçlar

Çizelge 4.2'nin en altında verilen toplam kayma değerleri incelendiğinde kaymaların metalden metale farklılık gösterdiği gözlenmiştir. Benzer yapı gösteren bileşiklerde bu kayma değerleri metallerin ikinci iyonizasyon enerjisindeki ($Fe < Cd < Co < Zn < Cu$) sıralamaya göre artma göstermektedir. Çizelge 4.1'de Fe, Cd, Co, Zn, Cu metallerinin ikinci iyonizasyon potansiyelleri verilmiştir.

Çizelge 4.1. Fe, Cd, Co, Zn, Cu metallerinin ikinci iyonizasyon potansiyelleri

Geçiş Metalleri	İkinci iyonizasyon potansiyeli(eV)
Fe	16,18
Cd	16,90
Co	17,05
Zn	17,96
Cu	20,22

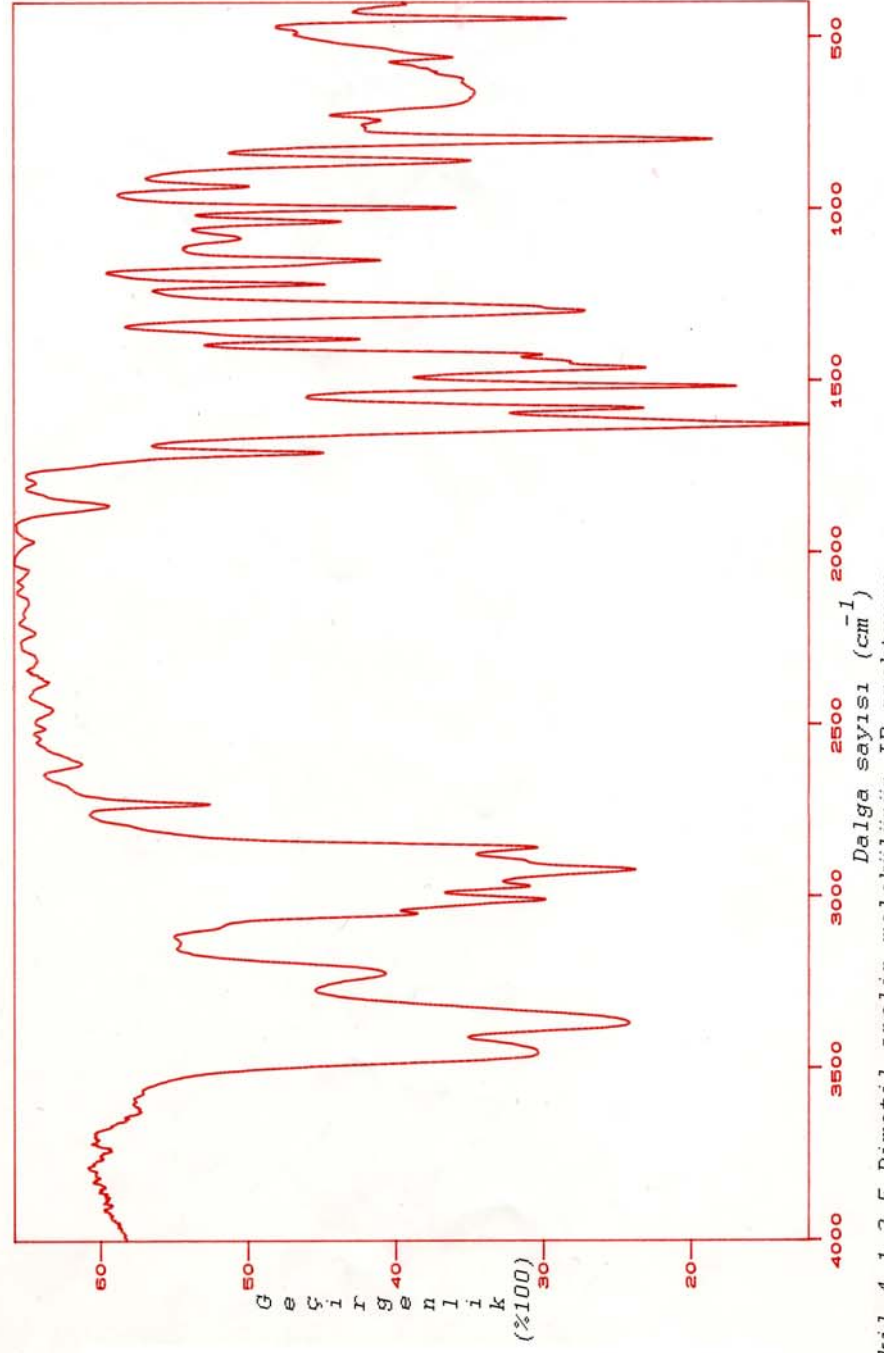
Sonuç olarak metal halojen 2,5 dimetil anilin bileşiklerinde ligand molekülünün titreşim frekanslarına göre kayma göstermesi, 2,5 dimetil anilin molekülünün bileşiklerde serbest halde olmayıp bağlı olduğunu göstermektedir. Ligand yapıya bağlanınca; metale bağlılık ve halojene bağlılık gözlenmiştir.

Kayma değerleri metallerin ikinci iyonizasyon potansiyellerindeki sıralamaya (Fe<Cd<Co<Zn<Cu)uygun bulunmuştur.

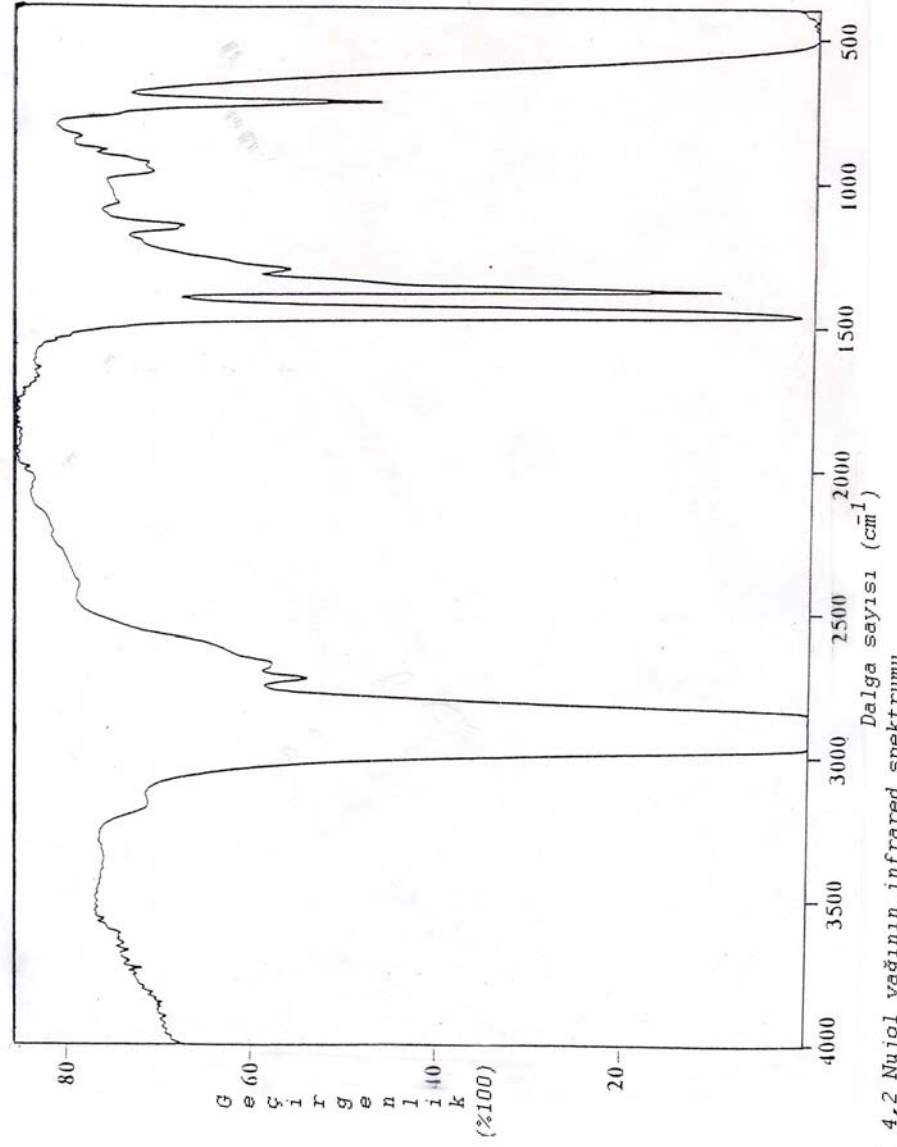
Çizelge 4.2. MX₂L (M=Fe, Cd, Co, Zn, Cu ; X=Cl, ; L= 2,5 dimetil anilin) 2,5 dimetil anilin bileşiklerinde IR dalga sayıları (cm⁻¹)

Assignment	2,5-DMA IR	FeX ₂ -DMA	CdX ₂ - DMA	CoX ₂ - DMA	ZnX ₂ -DMA	CuX ₂ -DMA
v(NH)	3451 ms	3408w	3441w	3430w	3417w	3446ms
v(NH)	3364 s	-	3359w	3349m	3350w	3340w
v(C-H)	3089 w	3095w	-	3100w	3091w	3108vw
v(C-H)	3051 m	-	3053m	3053m	3054m	3053w
v(C-H)	3013 s	3017m	3016m	3015m	3016m	3020m
v(CH)	2969 ms	2978m	2970w	2972m	2976m	2970w
v(CH)	2950 sh	2953w,sh	-	2953w	2952w	2958m
v(CH)	2920 s	2924s	2920s	2923s	2923s	2916s
β(NH ₂)	1626 vs	1627m	1637sh	1637w	1649m	-
v(C-C)	1614 sh	1616sh	1624s	1621s	1623s	1640sh
v(C-C)	1578 s	1581s	1580vs	1579vs	1585vs	1578s
v(C-C)	1515 vs	1516vs	1516vs	1512s	1515vs	-
δ(CH ₃)	1462 s	1454s	1462sp	1460s	1460s	1459s
δ(CH ₃)	1441 s	-	1445sh	1447m	1446m	1454m
v(C-C)	1422 s	-	1420w	1422w	1421w	1434sh
δ(CH ₃)	1378 m	1376s	1380m	1378m	1379m	1375s
v(C-C)	1308 s	-	1304m	1308w	1311w	-
v(C-C)	1297 vs	1295s	1297w	1302w	1304m	1305m
v(C-X)	1219 m	1223m	1225w	1227w	1226w	-
β(C-H)	1163 m	1161m	1157m	1160m	1159m	1159s
β(NH ₂)	1080 mw	1105m	1081s	1097sh	1097sh	-
δ(CH ₃)	1036 m	1042s	1042vs	1038m	1042w	1037m
δ(CH ₃)	997 s	1000m	993s	998s	998s	1005m
γ(C-X)	936	928w	930m	927m	929m	943m
δ(CH ₃)	878 ms	882s	886m	873s	875s	883sp
γ(C-H)	859 ms	-	864w	-	863m,sh	867m
γ(C-H)	797 vs	811vs	801s	809vs	810vs	810s
φ(C-C-C)	760 m	-	754w	-	753m	-
δ(C-C-C-C)	740 ms	745sh	748w	748m	747w	-
Ring breath.	719 ms	722s	724s	724vs	724s	724s
δ(C-C-C-C)	578 s	585m	587m	588m	586m	583m
φ(C-C-C)	561 s	561s	562m	566m	568m	562w
φ(C-C-C)	484 mw	485s	477w	473sh	476m	476sh
δ(C-C-C-C)	447 s	445s	457s	459s	459s	454s
Toplam kayma		26	49	65	82	105

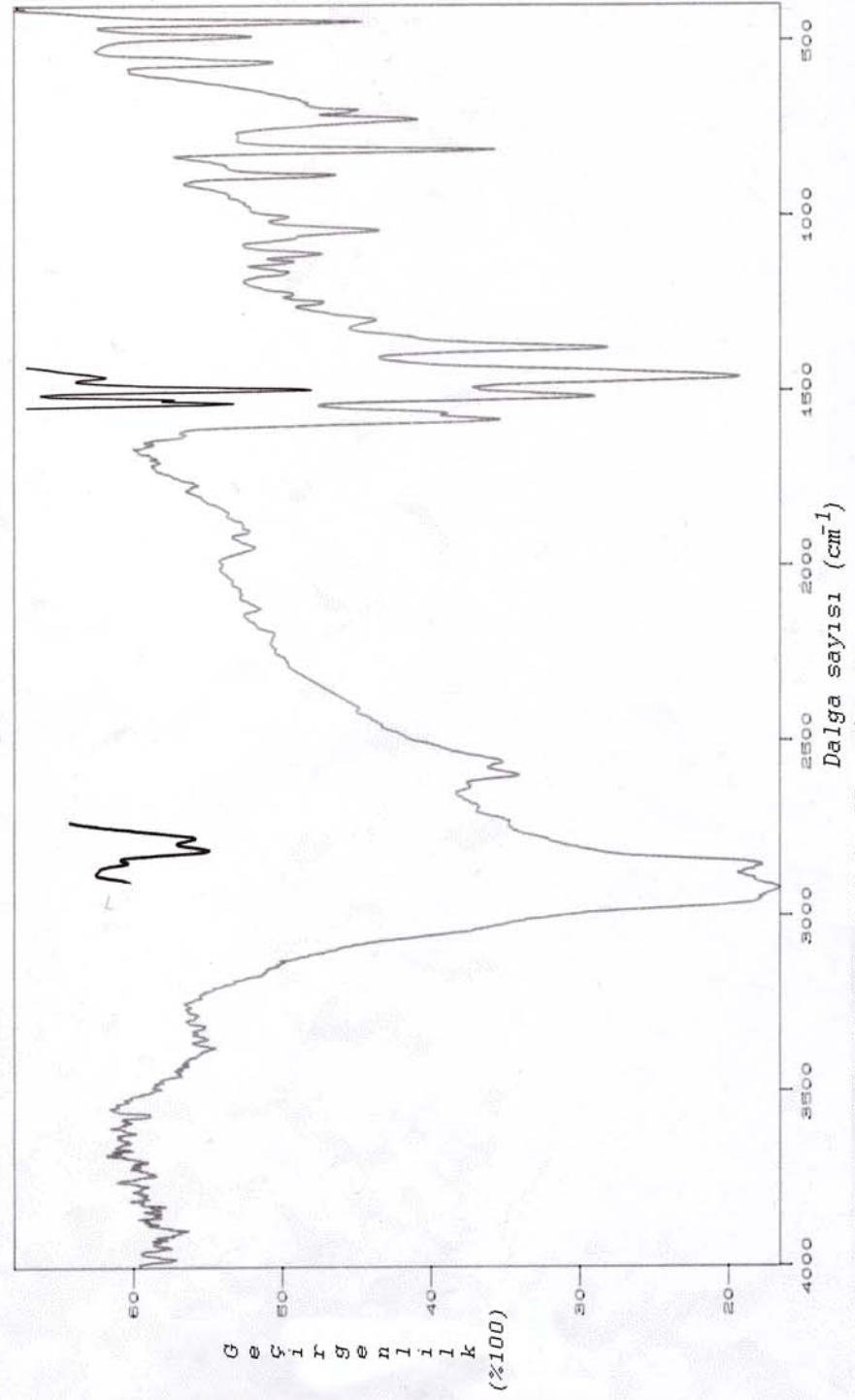
vs=çok kuvvetli, s=kuvvetli, m=orta, sh=omuz, sp=yanılma, w=zayıf, vw=çokzayıf



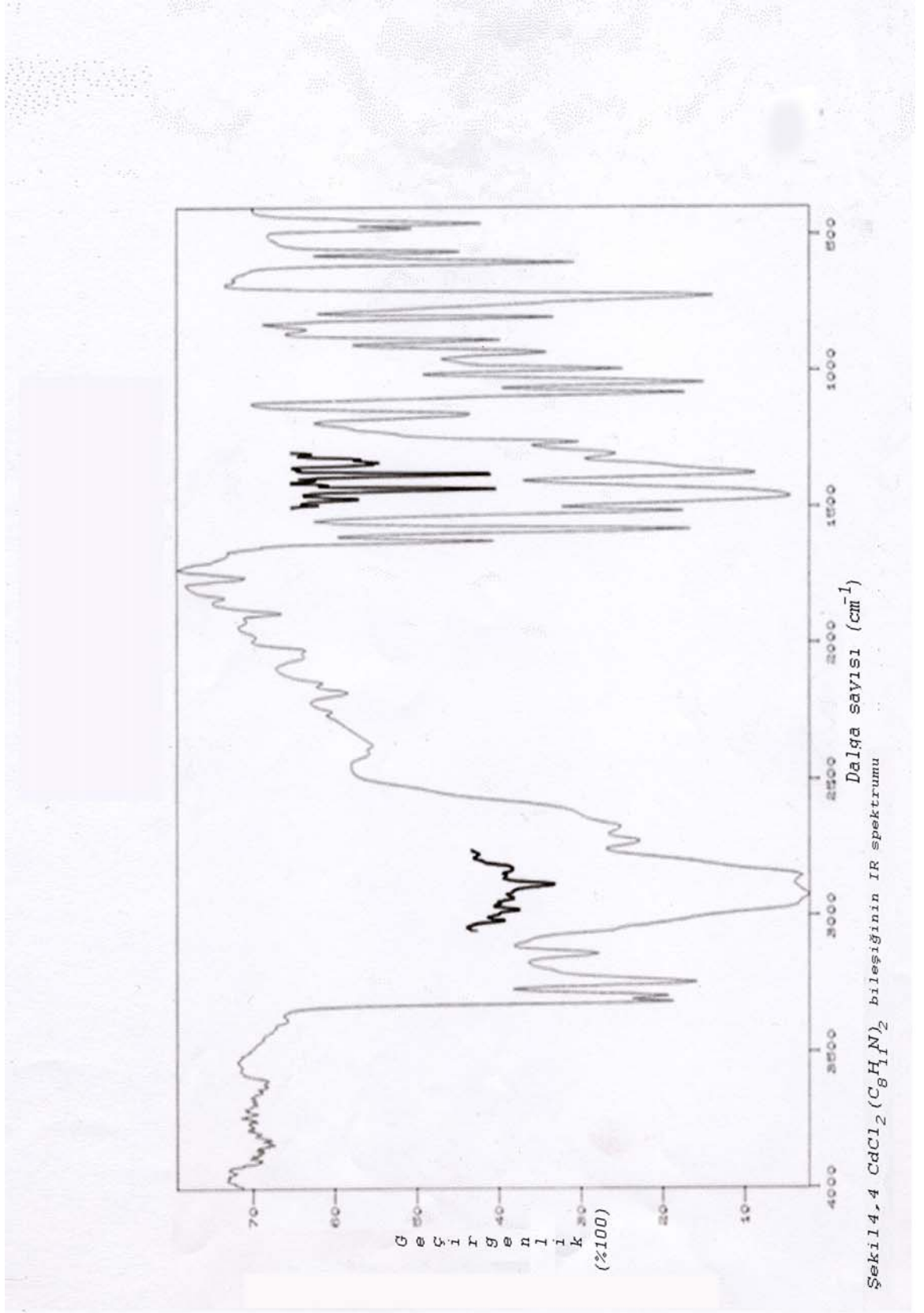
Şekil 4.1 2,5 Dimetil anelin molekülünün IR spektrumu

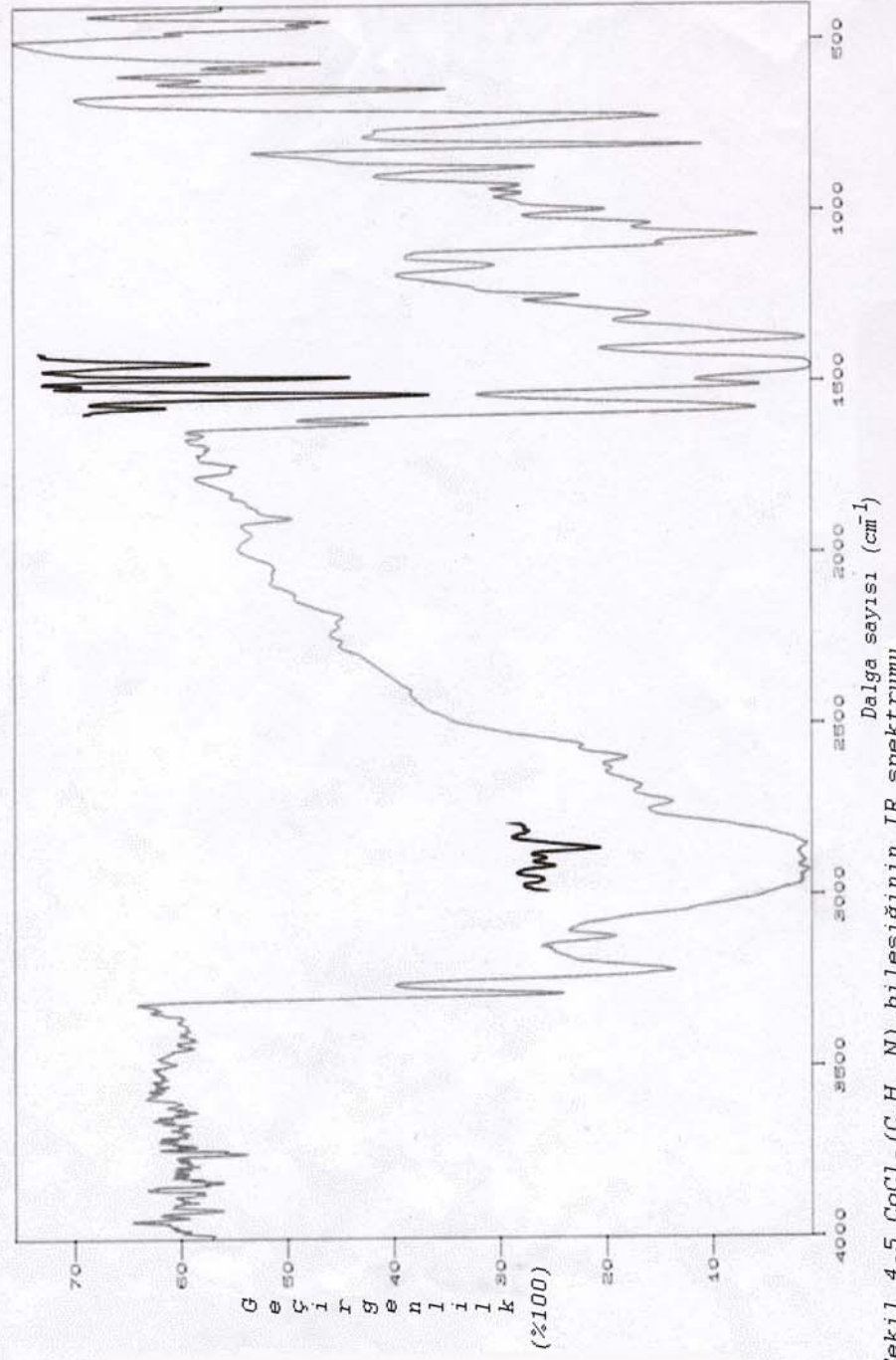


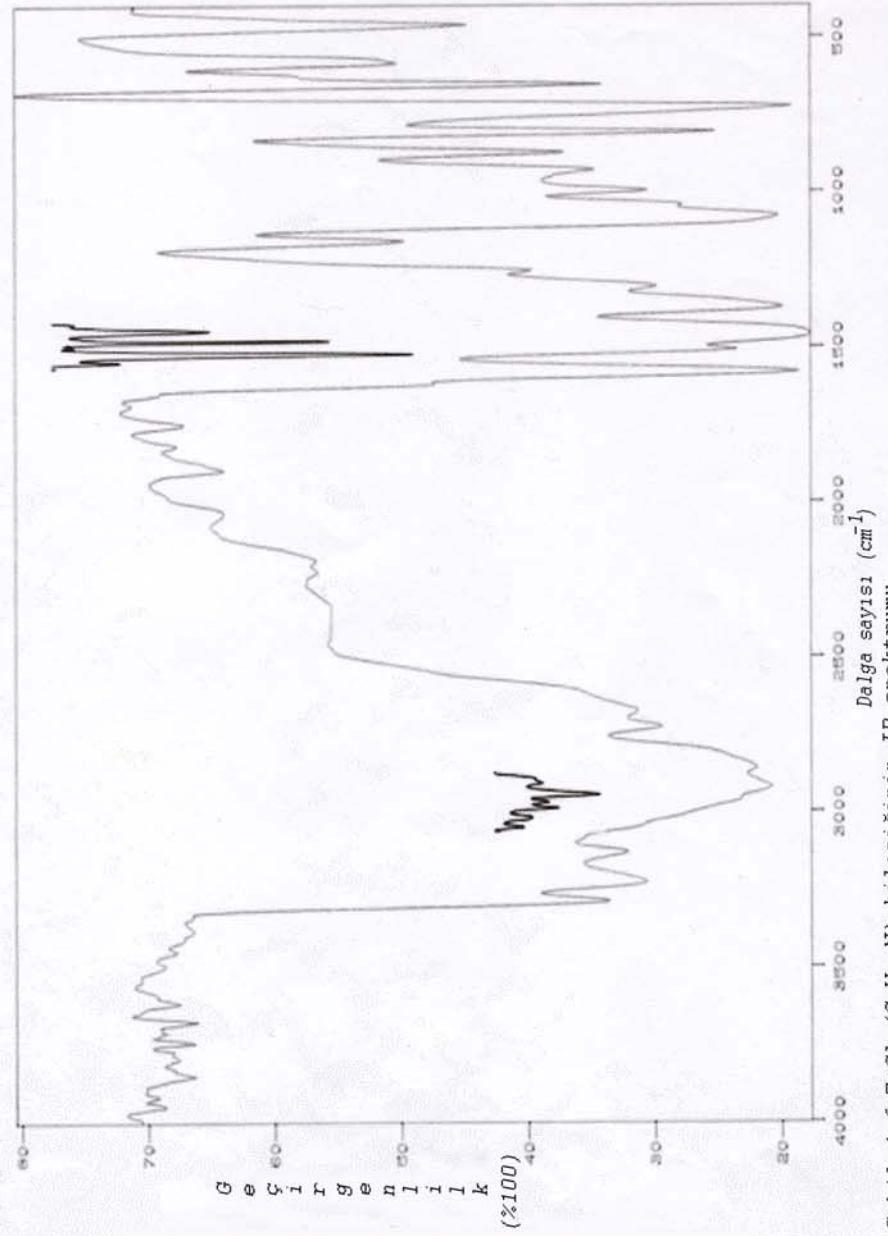
Şekil 4,2 Nujol yağının infrared spektrumu



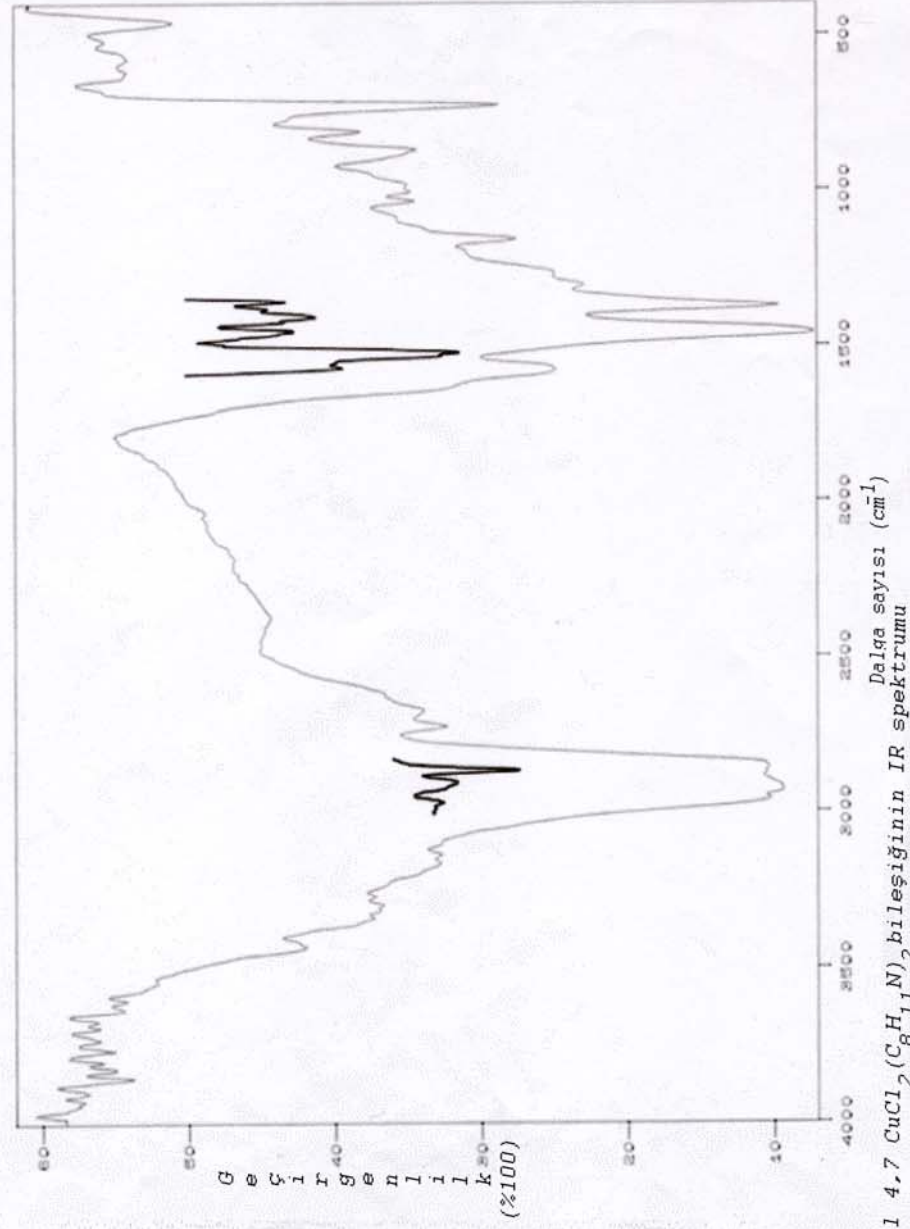
Şekil 4,3 $\text{FeCl}_2(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N})_2$ bileşiğinin IR spektrumu







Şekil 4.6 $\text{ZnCl}_2(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N})_2$ bileşiğinin IR spektrumu



Şekil 4,7 $\text{CuCl}_2(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N})_2$ bileşiğinin IR spektrumu

KAYNAKLAR

1. Bransden B.H. and Joachim C.J. "Physics and Atoms Molecules", **Logman**, London, 441-472 (1983).
2. Whiffen D.H. "Spectroscopy", **Logman**, London, 92-108 (1971).
3. Banwell C.N. "Fundamentals of Molecular Spektroskopy", **Mc Grow Hill** London, 197-210 (1983).
4. Woodward L.A. "Introduction to the Theory of Molecular Vibration and Vibrational Spectroscopy", **Mc Grow Hill, Oxford**, 253-255 (1972).
5. Cotton F.A. "Chemical Applications of Group Theory", **Wiley**, London., 93-104 (1970).
6. Chang R. "Basic Principles of Spectroskopy", **Mc Grow Hill**, Newyork., 149-187 (1971).
7. Nakamoto, K., "İnfrard and Raman Spectra of inorganic and Coordination Compounds", **John Wiley-Sons**, USA, 18:35-77 (1986).
8. Wilson ,E.B. ,Decius, J.C. and Cross P.C. "Molekuler Vibrations the Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra", **Mc Grow Hill**, Newyork". 11-39 (1955).
9. A.R.Shukla, and B.P.Asthana, "Laser and Spectroskopy, Department of Physics", **Banaras Hindu University**, Varasani 221 005(İndian). 245-253 3 (1992).
10. Akyüz S. Dempster A.B., Morehause R.L., et.al., "An IR and Raman spektroskopik study of some metal pyridine tetracyoickelata complexes", **J. Mol. Struct.**, 17,105 (1973).
11. Akyüz S., Davies J. E. D., Holmes K. T.," An IR and Raman spektroskopik study of some metal (II) 4- methyl pyridine complexes ". **J. Mol. Struct.**, 42,59 (1977).
12. Kantarcı Z. "An IR and Raman spektroskopik study of some metal dimethyl- sulphoşide tetracyanonickelate complexes ", **Hacettepe bulletin of Naturel sciences and Engineering.**, 12,187(1986).
13. Yurdakul Ş. ,Akyüz S., Davies J.E.D., "An IR and Raman spektroskopik study on transition metal diquinoline tetracyanonickelate complexes ". **J. Mol. Struct.**, 145,111 (1986).

14. Özbay A. Yurdakul Ş., "Vibrational spectroscopy studies of 2,4 – lutidine metal (II) tetraanionickelate complexes ". **J. Mol. Struct.**,inpress. (1995).
15. Yurdakul Ş., Akyüz S., Davies J.E.D., "An IR and Raman spectroscopic study on some 3,5 lutidine metal (II) tetraanionickelate complexes ". **J. Mol. Struct.**, 156, 91(1987).
16. Suzuki S., Orville T.W.J., "Molecular force field of pyridine and its application to pyridine – metal complexes ". **J. Mol. Struct.**, 37,321 (1977).

ÖZGEÇMİŞ

1973'te Ankara'nın Gölbaşı ilçesine bağlı Karagedik beldesinde doğdu. İlk ve orta öğrenimini Karagedik'te, M. R. Uzel Kimya Meslek Lisesi ve Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümünden mezun olduktan sonra Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans programına kayıt oldu.