

**BAZI METAL 2-ASETİLPRİDİN
BİLEŞİKLERİNİN İNFRARED SPEKTROSKOPİSİ
YÖNTEMİ İLE İNCELENMESİ**

Ekin Özge SÜZGÜN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**HAZİRAN 2006
ANKARA**

Ekin Özge SÜZGÜN tarafından hazırlanan BAZI 2-ASETİLPRİDİNE HALOJENÜR BİLEŞİKLERİNİN İNFRARED SPEKTROSKOPİSİ YÖNTEMİ İLE İNCELENMESİ adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.


Prof. Dr. Şenay YURDAKUL
Tez Yöneticisi

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

Başkan: : Prof. Dr. Ziya KANTARCI

Üye : Prof. Dr. Şenay YURDAKUL

Üye : Prof. Dr. Ergün KASAP

Üye : Yrd. Doç. Dr. Semra SAĞLAM

Üye : Yrd. Doç. Dr. Mustafa KURT

Tarih : 20.06.2006.

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

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.


Ekin Özge SÜZGÜN

**BAZI METAL 2-ASETİLPRİDİN BİLEŞİKLERİNİN İNFRARED
SPEKTROSKOPİSİ
YÖNTEMİ İLE İNCELENMESİ
(Yüksek Lisans Tezi)**

Ekin Özge SÜZGÜN

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Haziran 2006**

ÖZET

Bu çalışmada, MX_2L , MX_2L_2 [M = Cd, Co, Zn, Cu, Ni, Mn ; X = Cl, Br, I ; L = 2-Asetilpridin] genel formülü ile verilen metal halojen bileşikleri kimyasal yollarla ilk defa elde edildi. Elde edilen bileşiklerin infrared spektrumları 4000-400 cm^{-1} bölgesinde kaydedildi. Bu bileşiklerin C, H, N, analizlerinin sonuçları verildi. Ligandın (2-asetilpridin) titreşim frekansları için işaretlemeler saptandı. Serbest ligand molekülü ile bileşiklerde gözlenen ligandın titreşim frekansları karşılaştırıldı. Bileşiklerin ligand frekanslarında bileşik oluşumu nedeniyle, serbest ligand molekülüne göre kaymalar gözlemlendi. Bu kaymaların sebeplerine değinildi.

Bilim Kodu : 202.03.01
Anahtar Kelimeler : 2-Asetilpridin, metal halojenür bileşikleri, IR spektrumu
Sayfa Adedi : 49
Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Şenay YURDAKUL

**STUDY OF SOME METAL 2-ACETYLPRIDINE COMPLEXES BY USING
THE INFRARED SPECTROSCOPY**

(M.Sc. Thesis)

Ekin Özge SÜZGÜN

**GAZI UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
AND TECHNOLOGY**

June 2006

ABSTRACT

In this study MX_2L , MX_2L_2 general formulas of [M = Cd, Co, Zn, Cu, Ni, Mn; X = Cl, Br, I, ; L: 2-Acetylpyridine] metal halogen compounds have been prepared for the first time. The infrared spectra of all these compounds have been recorded between 4000-400 cm^{-1} region. The results of the C, H, N, analyses of the complexes are also given. In addition, vibrational assignments were proposed for ligand molecule (2-Acetylpyridine). The vibrational frequencies of the free ligand molecule were compared with those complexes. The frequency shifts between free ligand and coordinated ligand were compared. Then because of that results were investigated.

Science Code : 202.03.01

Key Words : 2-Acetylpyridine, metal halogen compounds, IR spectra

Page Number : 49

Adviser : Prof. Dr. Şenay YURDAKUL

TEŞEKKÜR

Bu çalışmamı gerçekleştirme süresi boyunca bana sonsuz yardımları ve sürekli destekleri için tez yöneticim sayın Prof. Dr. Şenay Yurdakul'a teşekkürlerimi borç bilirim. Ayrıca infrared spektrumlarının kaydedilmesinde ki yardımlarından ötürü Gazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde görevli Uzman Şükrü Kalaycı'ya teşekkür ederim. Bu tezi, hayatım boyunca maddi, manevi katkılarıyla beni destekleyen kıymetli aileme ithaf ediyorum.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	x
1. GİRİŞ	1
2. MOLEKÜL TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ	2
2.1. Molekül Titreşimleri.....	2
2.1.1. Molekül spektrumları.....	5
2.2. İnfrared Spektroskopisi.....	6
2.2.1. İnfrared bölge de soğurma	8
2.2.2. Çok atomlu moleküllerin titreşimleri	9
2.2.3. Titreşim türleri	10
2.3. Moleküllerin Titreşim Frekans ve Kiplerinin Analizi	12
2.3.1. Grup frekansları	12
2.3.2. İzotropik yer değiştirme	13
2.3.3. Katıların infrared spektrumları	13
2.4. Ligand titreşimleri	14
2.4.1. 2-Asetilpridin molekülünün temel titreşimleri ve simetri türleri	15
3. DENEYSEL ÇALIŞMA	17
3.1. Kullanılan Teknik ve Cihazlar.....	17

	Sayfa
3.1.1. İnfrared spektrometresi	17
3.1.2. Fourier transform infrared spektrofotometresi (FTIR)	19
3.1.3. Numunelerin infrared spektrumlarının alınması	22
3.2. Bileşiklerin Hazırlanışı	22
3.3. Bileşiklerin Kimyasal Analizi	24
3.3.1. MX_2L_2 , MX_2L [M = Cd, Co, Zn, Cu, Ni, Mn ; X = Cl, Br, I ; L = 2-asetilpridin] metal halojen bileşiklerinin hazırlanışı	25
4. DENEYSEL SONUÇLARI VE TARTIŞMA	26
4.1. 2-Asetilpridin Molekülünün Normal titreşimleri	26
4.2. Genel sonuçlar	29
KAYNAKLAR	47
ÖZGEÇMİŞ	49

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Elektromanyetik spektrum bölgeleri.....	3
Çizelge 2.2. İnfrared spektrum bölgeleri	6
Çizelge 2.3. C _s nokta grubunun karakter tablosu.....	16
Çizelge 3.1.MX ₂ (2-asetilpiridin) ₂ [M= Co, Cu, Zn ;X=Cl] ve MX ₂ (2-asetilpiridin) [M= Cd ; X = Cl) bileşiklerinin deney ve analiz sonuçları karşılaştırılması	25
Çizelge 4.1.Bazı metallerinin II. İyonizasyon potansiyelleri	29
Çizelge 4.2.Cl,Br halojenürleri için I.iyonizasyon potansiyelleri	29
Çizelge 4.3. Bu çalışmada incelenen MX ₂ L ₂ , MX ₂ L [M =Cd, X=(Cl, I) ve (L = 2-asetilpiridin) ile verilen metal halojenür bileşiklerinin IR spektral dalga sayıları (cm ⁻¹)	31
Çizelge 4.4. Bu çalışmada incelenen MX ₂ L ₂ , [M =Zn, Mn X=(Cl,Br, I) ve (L = 2-asetilpiridin) ile verilen metal halojenür bileşiklerinin IR spektral dalga sayıları (cm ⁻¹)	32
Çizelge 4.5. Bu çalışmada incelenen MX ₂ L ₂ , [M =Ni,Co, Cu, X=(Cl, Br , I) ve (L =2-asetilpiridin) ile verilen metal halojenür bileşiklerinin IR spektral dalga sayıları (cm ⁻¹)	33

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. 2-Asetilpridin molekülünün şematik gösterimi	1
Şekil 2.1. İki Atomlu bir molekülün enerji seviyeleri	4
Şekil 2.2. Gerilme titreşimleri	11
Şekil 2.3. Açık bükülme titreşimleri	11
Şekil 2.4. Burulma "T" şekli	12
Şekil 2.5. Düzlem dışı açı bükülmesi "γ" şekli	12
Şekil 2.6. (a) Pridin halkası, (b) Asetil grubu şematik gösterimi	15
Şekil 3.1. Infrared spektrofotometresinin şematik gösterimi	19
Şekil 3.2. Fourier dönüşümlü infrared spektrometresinin temel kısımları şematik olarak gösterimi	20
Şekil 3.3. Michelson interferometresinin şematik gösterimi	22
Şekil 4.1. Serbest 2-asetilpridin molekülünün KBr'de IR spektrumu	37
Şekil 4.2. $\text{CdCl}_2(\text{C}_7\text{H}_7\text{NO})$ bileşiğinin KBr'de IR spektrumu	38
Şekil 4.3. $\text{CdI}_2(\text{C}_7\text{H}_7\text{NO})_2$ bileşiğinin KBr'de IR spektrumu	39
Şekil 4.4. $\text{CoCl}_2(\text{C}_7\text{H}_7\text{NO})_2$ bileşiğinin KBr'de IR spektrumu	40
Şekil 4.5. $\text{CoBr}_2(\text{C}_7\text{H}_7\text{NO})_2$ bileşiğinin KBr'de IR spektrumu	41
Şekil 4.6. $\text{NiCl}_2(\text{C}_7\text{H}_7\text{NO})_2$ bileşiğinin KBr'de IR spektrumu	42
Şekil 4.7. $\text{NiBr}_2(\text{C}_7\text{H}_7\text{NO})_2$ bileşiğinin KBr'de IR spektrumu	43
Şekil 4.8. $\text{ZnCl}_2(\text{C}_7\text{H}_7\text{NO})_2$ bileşiğinin KBr'de IR spektrumu	44
Şekil 4.9. $\text{ZnBr}_2(\text{C}_7\text{H}_7\text{NO})_2$ bileşiğinin KBr'de IR spektrumu	45

1. GİRİŞ

Bu çalışmada genel formülü MX_2L , MX_2L_2 [$M = Cd, Co, Zn, Cu, Ni, Mn$; $X = Cl, Br, I$] ve ($L = 2$ -asetilpridin) ile verilen bileşiklerin metal halojen bileşikleri kimyasal sentez yolu ile ilk kez elde edildi. Bu bileşiklerin, tümünün FTIR spektrumları $4000-400\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde kaydedildi. Aynı zamanda serbest 2-asetilpridin moleküllerinin KBr içinde çekilmiş infrared spektrumu da kaydedildi. Spektrumlar incelenip, 2-asetilpridin molekülüne ait titreşimin frekans ve kipleri gözlemlendi. Grup teori yardımı ile titreşim kipleri bulundu. Ayrıca bulunan titreşimlerin karakter tablosu yardımı ile IR aktif olup olmadıkları da belirtildi.

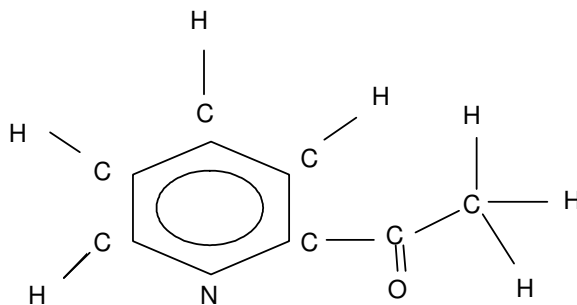
2-Asetilpridin (Metil 2-pridil ketone; Metil (2-pridil) metanon): Sarı renkte, cilde teması zararlı, keskin kokulu ve yağlı bir sıvıdır.

Molekül formülü: C_7H_7NO olan 2-asetilpridin

Yoğunluğu: 1.08 gr/cm^3

Donma noktası: $8-10\text{ }^\circ\text{C}$ olup

Kaynama noktası: $188-189\text{ }^\circ\text{C}$ dir [21].



2-Asetilpridin şematik gösterimi

2-asetilpridin molekülü sentetik bazı maddelerin hazırlanmasında, medikal sektörde, farmakolojik alanda, türevlerinin metal kompleksleri ise kanser tedavisinde antitümör madde hazırlanmasında kullanılmaktadır.

Bu çalışmada elde edilen bileşiklerden Cd, Co, Cu, Zn'lu halojenür bileşiklerinin C, H, N analiz sonuçları verildi. Analiz sonuçlarına göre elde edilen örneklerin birim formülleri, teorik değerlerle karşılaştırıldı.

Bileşiklere ait infrared spektrumların incelenmesi sonucunda, liganda ait olan piklerde bileşik oluşumu nedeniyle serbest ligand frekanslarına göre kaymalar gözlemlendi. Bu kaymaların nedenleri araştırıldı.

2. MOLEKÜL TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ

2.1. Molekül Titreşimleri

Molekül titreşim spektroskopisi, moleküllerin yapısının belirlenmesinde kullanılır. Elektromanyetik dalgayla maddenin etkileşmesini inceler [1]. Bu incelemenin sonucunda molekülün yapısıyla ilgili; simetri, bağ uzunluğu, bağlar arasındaki açılar hakkında bilgilerle birlikte molekülün fiziksel ve kimyasal yapısı hakkında bilgi elde edilebilmektedir.

Elektromanyetik dalganın maddeyi oluşturan moleküllerle etkileşmesi, molekülün değişik enerji düzeyleri arasındaki geçişe sebep olur. Bu geçişler, gelen elektromanyetik dalganın enerjisine bağlı olarak değişik spektrum bölgelerine ayrılır. (Çizelge 2.1) [1].

Çizelge 2.1. Elektromanyetik spektrum bölgeleri [2]

Bölge	Dalga Boyu	Spektroskopi Türü
Radyo Dalgaları	300m-3m	NMR VE NQR
Mikrodalga	30m-0,3m	ESR ve Moleküler dönme
Infrared	300 μ m-1 μ m	Moleküler dönme ve titreşim
Görünür-Morötesi	1 μ m-30nm	Elektronik geçişler (dış e ⁻)
X-Işınları	10nm-30pm	Elektronik geçişler (iç e ⁻)
γ -Işınları	30pm-0,3pm	Nükleer geçişler

Serbest bir molekülün toplam enerjisi; dönme, elektronik, öteleme ve nükleer dönme enerjileri olmak üzere dört farklı bölümde incelenir. Bunlardan öteleme enerjisi sürekli bir enerji olduğundan dikkate alınmaz. Nükleer dönme enerjisi ise diğerlerinin yanında ihmal edilebilecek oranda küçüktür [1].

Elektronik, titreşim ve dönme enerjilerinin birbirinden oldukça farklı olduğunu öngören Born Oppenheimer yaklaşımına göre toplam enerji;

$$E_T = E_{\text{tit}} + E_{\text{dön}} + E_{\text{elek}} \quad (2.1)$$

titreşim, dönü ve elektronik enerjilerinin toplamı olarak yazılabilir [3]. Bir moleküldeki toplam enerjinin değişimi;

$$\Delta E_{\text{toplaml}} = \Delta E_{\text{tit}} + \Delta E_{\text{dön}} + \Delta E_{\text{elek}} \text{ (cm}^{-1}\text{)} \quad (2.2)$$

ile verilir.

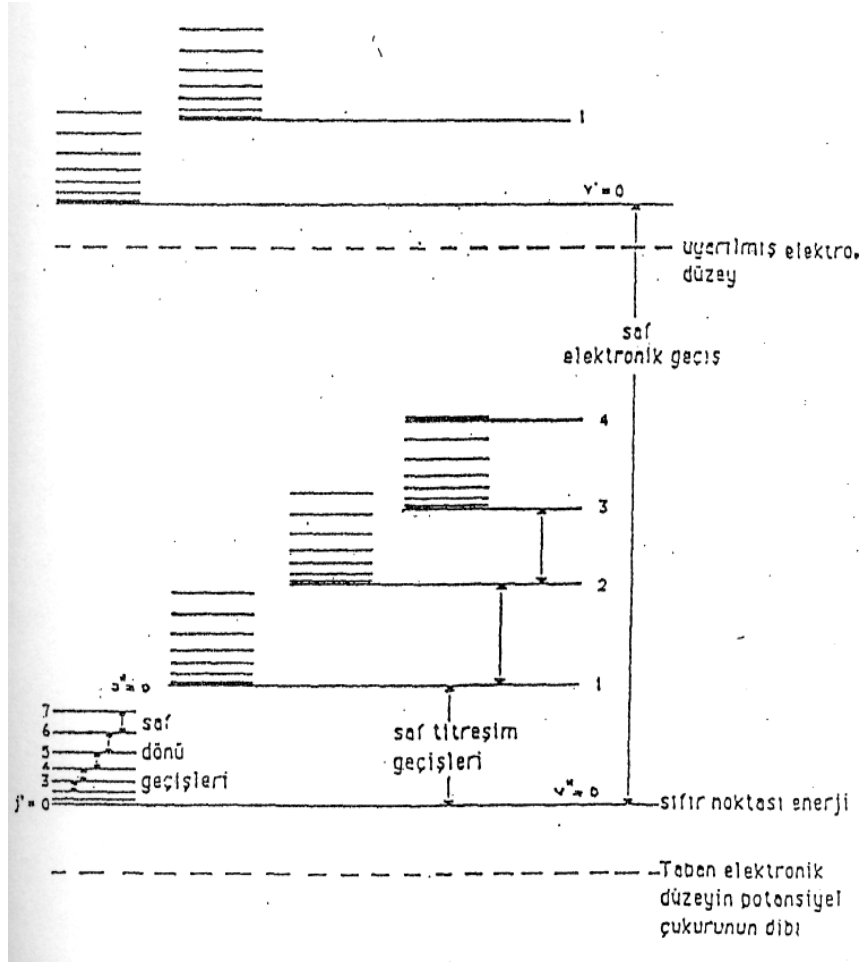
Bu enerjilerin birbirlerine oranları ise yaklaşık bir ifade ile:

$$\Delta E_{\text{elek}} = \Delta E_{\text{tit}} \cdot 10^3 = \Delta E_{\text{dön}} \cdot 10^6 \quad (2.3)$$

şeklinde yazılabilir.

Moleküllerin dönme enerji seviyeleri birbirine çok yakındır. Bu nedenle düşük frekanslarda oluşur. Molekülün saf dönme geçişleri 1 cm^{-1} μm dalgaboyu aralığına düşen mikrodalga spektroskopisi ve uzak infrared spektrum bölgesinde incelenir. Titreşim enerji seviyesi arasındaki geçişler $300 \mu\text{m}$ - $1 \mu\text{m}$ dalga boyu aralığında infrared ve Raman spektroskopisi ile incelenir.

Gaz fazındaki örneklerin titreşim enerji geçişleri sırasında, dönme enerjisi de değişebilir. Titreşim bandları ile üst üste binmiş dönme ince yapısı da gözlenebilir. Görünür yada mor ötesi spektroskopisi ile moleküllerin elektronik geçişleri incelenir. İki atomlu bir molekül için elektronik, titreşim ve dönü geçişleri Şekil 2.1'de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. İki atomlu bir molekül için titreşim, dönü ve elektronik geçişler

2.1.1. Molekül spektrumları

Moleküller belirli enerji seviyelerine sahiptir. Fakat moleküllerde, atomlardan farklı olarak birbirlerine göre yaptıkları bağıl hareketlere karşılık gelen enerji seviyeleri de söz konusudur. Bu bağıl hareketler titreşim ve dönme hareketleridir. Dönme enerjisi molekülün bütününe ağırlık merkezi etrafında dönmesi ile ilgilidir. Dönme enerji seviyelerinin birbirine yakın olması nedeniyle bu seviyeler arasındaki geçişler düşük frekanslarda yani uzun dalga boylarında olur. Saf dönme geçişleri 1 cm^{-1} ($10^4 \text{ } \mu\text{m}$) ile 10^{-2} cm^{-1} ($10^2 \text{ } \mu\text{m}$) arasındaki bölgede mikrodalga spektroskopisi ile incelenir. Yalnız elektrik dipol momentine sahip moleküller dönme enerji seviyeleri arasındaki geçişlerde elektromagnetik ışıınımı soğurabilirler veya salabilirler.

Bir molekül yeteri kadar uyarıldığı zaman dönme hareketi yaptığı gibi titreşim hareketi de yapabilir. Titreşim enerjisi molekül atomlarının titreşimi ile ilgilidir ve titreşim enerji seviyelerinin aralıkları dönme enerji seviyeleri aralıklarından daha büyüktür. Bu nedenle geçişler daha yüksek frekanslarda yani daha kısa dalga boylarında meydana gelir. Gaz halindeki moleküllerin, titreşim enerjisi değişirken aynı zamanda dönme enerjisi de değişeceğinden titreşim bantları dönme bantları ile modüle olmuştur. Sıvı ve katı halde molekülün hareketleri kısmen veya tamamen engellendiği için, infrared spektrumunda dönme bantları gözlenmez. Titreşim hareketlerinin enerji seviyeleri kimyasal bağın kuvvetine, kütlelerine, açılara ve titreşim şiddetine bağlıdır. Bu yüzden titreşim enerji seviyeleri arasındaki geçişler daha yüksek frekanslarda olur. Bu geçişler 10^2 cm^{-1} ($10\mu\text{m}$) ile 10^4 cm^{-1} ($1\mu\text{m}$) arasındaki bölgede gözlenir. Titreşim enerjisindeki değişimler infrared ve Raman spektroskopileriyle incelenir. Elektronik enerji seviyeleri ise moleküler orbitallerin yapısına, dolu veya boş olmalarına bağlıdır. Bu yüzden elektronik enerji seviyeleri arasındaki geçişler, titreşim veya dönme enerji seviyeleri arasındaki geçişlere oldukça uzak frekans bölgesine düşer. Bu geçişler 10^4 cm^{-1} ($1\mu\text{m}$)- 10^6 cm^{-1} ($10^{-2}\mu\text{m}$) arasındaki bölgede gözlenir.

Moleküler elektronik durumlar oldukça büyük enerjilere sahiptirler. Değerlik elektronlarının enerji seviyeleri arasındaki tipik ayrılmalar birkaç elektronvolt seviyesindedir. Elektronik enerji seviyeleri arasındaki geçişler ultraviyole ve görünür bölge spektroskopisiyle incelenir.

2.2. İnfrared Spektroskopisi

İnfrared spektroskopisi, görünür ve mikrodalga bölgeleri arasındaki infrared bölgede, elektromanyetik dalganın moleküller yada kimyasal gruplar tarafından soğurulmasını inceler. Bu yöntemle, bir organik bileşiğin yapısının buna bağlı olarak, kimyasal özelliklerinin aydınlatılması, yapı tayini, bağ titreşimleri ve ayrıca hidrojen bağlarının bulunması, bağ uzunlukları ve bağ açılarının bulunması mümkündür. İnfrared spektroskopisi tekniği, belirli dalga boylarında örnek hücresine giren ve çıkan ışınların şiddetlerinin karşılaştırılması ve dalga boylarına göre grafiğe

geçirilmesi prensibine dayanır [6].

İnfrared ışık soğurulması durumunda bir molekülün titreşim ve dönü enerji düzeylerinde değişiklikler meydana getirir [7].

İnfrared bölge Çizelge 2.2'de verildiği gibi üç bölgeye ayrılır [8].

Çizelge 2.2. İnfrared spektrum bölgeleri

Bölge	Dalga Boyu (λ) aralığı (μm)	Dalga sayısı (ν) aralığı (cm^{-1})	Frekans (ν) aralığı (Hz)
Yakın	0,78-2,5	12800-4000	$3,8 \times 10^{14}$ - $1,2 \times 10^{14}$
Orta	2,5-50	4000-200	$1,2 \times 10^{14}$ - $6,0 \times 10^{12}$
Uzak	50-1000	200-10	$6,0 \times 10^{12}$ - $3,0 \times 10^{13}$

2.2.1. İnfrared bölge soğurma

İnfrared bölgedeki soğurma olayı klasik elektrodinamiğe ve kuantum mekaniksel fiziğe göre iki ayrı durumda incelenebilir. Klasik elektrodinamiğe göre, molekül üzerine gönderilen (ν) frekanslı bir elektromanyetik dalganın ,elektrik alan vektörü molekülün çekirdek ve elektronları ile etkileşerek molekülün yapısını değiştirir. Bu nedenle, başlangıçta dipol momente sahip olmayan molekülde, elektriksel alan etkisiyle (+) ve (-) yük merkezleri meydana gelir. Böylece molekül dipol momente sahip olur. Eğer başlangıçta molekülde dipolluk var ise, bu dipol moment elektromagnetik dalganın elektrik alanı ile orantılı olarak indüklenir.

$$\vec{\mu} = \alpha \cdot \vec{E} \quad \text{yazılır.} \quad (2. 4)$$

Burada;

$$\vec{\mu} = \text{Elektiriksel dipol moment,}$$

α = dipolluk katsayısı,

$\vec{E}$ =Elektirik alandır.

Molekülün μ elektiriksel dipol momentinin kartezyen koordinatlarda üç bileşeni vardır. (μ_x , μ_y , μ_z) .Bir molekül, üzerine gelen ν frekanslı bir radyasyon ile etkileştiğinde molekülün $\vec{\mu}$ elektiriksel dipol momentini veya moment bileşenlerinden en az biri bu frekansta titreşecektir. Böyle bir titreşim spektrumu infrared bölgeye düşer. Basit harmonik yaklaşımda moleküler dipol momentin titreşim genliği her bir titreşim koordinatının(Q) fonksiyonudur. Molekülün denge konumu civarında $\vec{\mu}$ dipol momentinin Taylor serisine açılımı,

$$\vec{\mu}_{(r)} = \mu_0 + \left[\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial r} \right] Q + \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 \vec{\mu}}{\partial r^2} \right] Q^2 + \dots \quad (2.5)$$

dir. Burada;

μ_0 = Daimi elektiriksel dipol moment,

$Q = r - r_0$: denge konumundan uzaklaşmadır.

genlikli salınımlar için Q' ün birinci dereceden terimini alıp, daha yüksek dereceden terimleri ihmal edersek;

$$\vec{\mu} = \mu_0 + \frac{\partial \vec{\mu}}{\partial r} Q \quad (2.6)$$

yazabiliriz.

Klasik teoriye göre, bir titreşimin infrared spektroskopisinde incelenebilir olabilmesi için, molekülün elektiriksel dipol momentindeki (veya bileşenlerinden en az birindeki) değişimin sıfırdan farklı olması veya başka bir ifade ile:

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

olması gerekir.

Kuantum mekaniğe göre, sırasıyla n. ve m. seviyedeki $\psi^{(n)}$ ve $\psi^{(m)}$ dalga fonksiyonları ile belirtilen iki titreşim enerji düzeyi arasında geçiş olabilmesi için, ışınının soğurma şiddetini gösteren, μ_{nm} geçiş momentinin bileşenlerinden en az birinin sıfırdan farklı olması gerekir.

$$\bar{\mu}_{nm} = \int \psi^{(n)} \bar{\mu} \psi^{(m)} d\tau \neq 0 \quad (2.8)$$

Buradan;

μ_{nm} = n. ve m. Titreşim düzeyleri arasındaki geçiş dipol moment

$d\tau$ = uzayın hacim elemanıdır.

Denklem (2.6)'yi (2.8)'i kullanırsak,

$$\mu_{nm} = \mu_0 \int \psi^{(n)} \psi^{(m)} d\tau + \left\{ \left(\frac{\partial \mu}{\partial r} \right) \int \psi^{(n)} Q \psi^{(m)} d\tau \right\} \quad (2.9)$$

denklemin sağ tarafındaki birinci terimde $\psi^{(n)}$ ve $\psi^{(m)}$ dalga fonksiyonları ortogonal fonksiyonlardır bu sebeple,

$$\int \psi^{(n)} \psi^{(m)} d\tau = 0 \quad (2.10)$$

olur ve dolayısıyla 1. terim sıfır olur.

$$\bar{\mu}_{nm} = \left(\frac{\partial \bar{\mu}}{\partial r} \right) \int \psi^{(n)} Q \psi^{(m)} d\tau \neq 0 \quad (2.11)$$

Denklem (2.1 l)'de $\mu_{nm} \neq 0$ olması durumunda geçiş olasıdır.

Geçiş olasılığı μ_{nm}^2 ile orantılıdır, [9-11].

2.2.2. Çok atomlu moleküllerin titreşimleri

N atomlu bir molekülün her atomunun uzaysal konumu x, y, z yer değiştirme koordinatları ile belirlenir. Çok atomlu moleküllerin titreşim hareketi karışık olmakla beraber hesaplanabilmektedir. Bir molekülün temel titreşim kipleri (normal mod), bütün atomların aynı fazda ve aynı frekansta yaptıkları titreşim hareketleridir. N atomlu bir molekülün 3N tane serbestlik derecesi vardır.

Lineer olmayan bir molekül için 3 eksen boyunca öteleme ve 3 eksen etrafında dönme (doğrusal moleküllerde iki) titreşimleri, serbestlik derecesinden çıkarılırsa, 3N-6 tane (molekül lineer ise 3N-5) temel titreşim elde edilir [12]. (Kapalı halka oluşturmayan N atomlu bir molekülün N-1 bağ gerilmesi, 2N-5 açılı bükülme (lineer ise 2N-4) titreşimi vardır.) Çok atomlu bir molekülün herhangi bir gözlenen bandına karşılık gelen titreşimi 3N-6 temel titreşimden bir veya birkaçının üst üste binmesi olarak tanımlanabilir [1].

Boltzman olasılık dağılımına göre moleküllerin oda sıcaklığında taban titreşim enerji düzeyinde, çok az bir kısmı da uyarılmış titreşim enerji düzeyinde bulunabilir. Bu nedenle bir molekülün infrared spektrumunda şiddetli bandları birinci titreşim düzeylerinden kaynaklanan ($v = 0 \rightarrow 1$) geçişlerinde gözlenir. Bu geçişlerde gözlenen titreşim frekanslarına temel titreşim frekansı denir. Temel titreşim bandları yanında, üst ton, birleşim ve fark bandları da bulunur. Temel titreşim frekansının iki, üç veya daha fazla katlarında ($2v, 3v$) üst ton 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 göre zayıftır. Bu titreşimlerin gözlenebilir olması daha önce ifade ettiğimiz infrared gözlenebilirlik şartı ile mümkündür.

Rezonans şartı ise, aynı simetri türünde olan bir titreşim ile bir üst ton ve birleşim

frekansı birbirine çok yakın olduğu durumlardaki etkileşmeler için olasıdır. Bu durumda spektrumda şiddetli bir temel titreşim bandı ile zayıf bir üst ton veya birleşim bandı gözleneceği yerde, temel titreşim bandı civarında gerçek değerlerden sapmış farklı iki şiddetli band gözlenir. Bu olay Fermi rezonansı olarak adlandırılır.

2.2.3. Titreşim türleri

Çok atomlu moleküller için titreşimler dört temel türde incelenebilir [20].

1. Gerilme titreşimleri (ν): Bağın kendi eksenini doğrultusunda periyodik uzaması, kısalması hareketidir (Şekil 2.2.a- Şekil 2.2.b).

2. Açık bükülme titreşimleri (δ): İki bağ arasındaki açının (Şekil 2.3. a)'da görüldüğü gibi periyodik olarak değişerek deformasyona uğraması hareketidir.

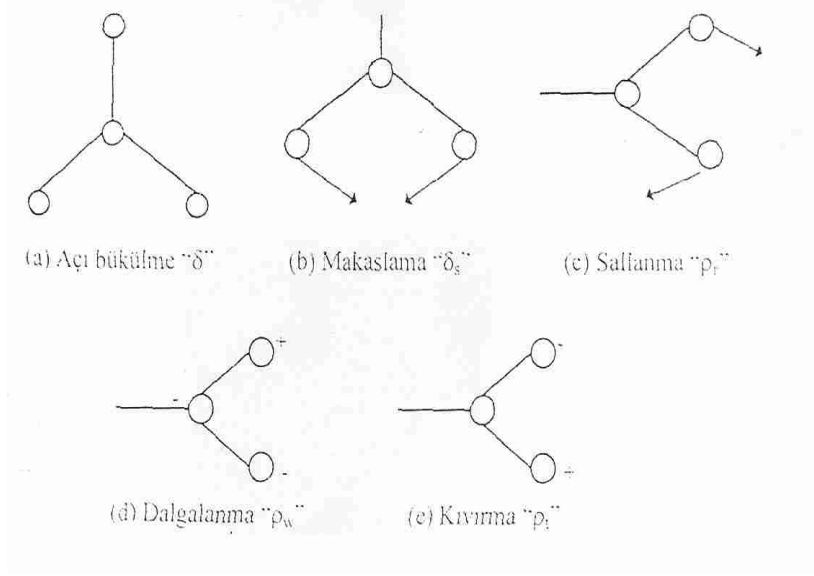
a-Makaslama (Scissoring) " δ_s ": Yer değiştirme vektörleri bağa dik doğrultuda ve aynı yöne doğrudur. (Şekil 2.3.b) 'de görülmektedir.

b-Sallanma (Rocking) " ρ_r ": Bir grup atomla (atomlar arasındaki açı yer değiştirmeden) bir bağ yada iki bağ arasındaki açının bükülmesidir. (Şekil 2.3.c) de görülmektedir.

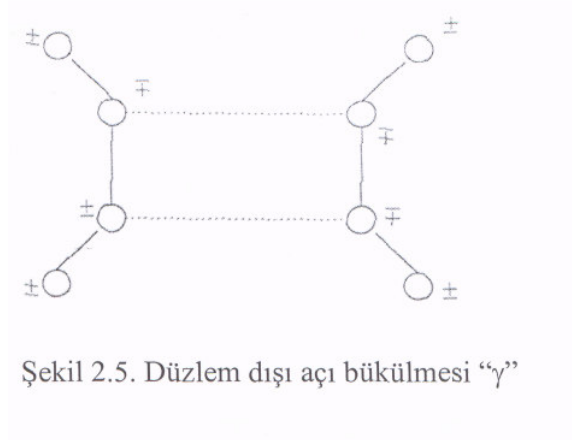
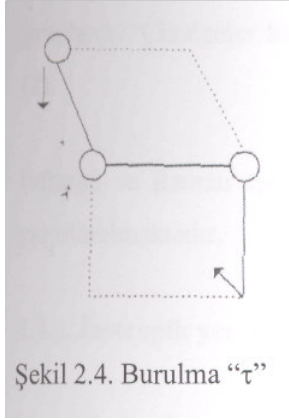
c- Dalgılanma (Wagging) " ρ_w ": Bir bağ ile iki bağ tarafından tanımlanan bir düzlem arasında açının değişimidir. (Şekil 2.3.d) de görülmektedir.

d- Kıvrırma (Twisting) " ρ_t ": Bir bağ ile düzlem arasındaki açı değişimidir. Yer değiştirme vektörleri zıt yöndedir. (Şekil 2.3.e) de görülmektedir.





Şekil 2.2. Gerilme Titreşimleri



Şekil 2.3. Açık bükülme titreşimleri

3-Burulma (Torsion) " τ ": İki düzlem arasındaki açının bir bağ veya açığı deforme ederek periyodik olarak değişim hareketidir (Şekil 2.4)

4-Düzlem dışı açılı bükülme " γ ": Bir düzleme (en yüksek simetriye sahip düzlem) dik doğrultudaki açılı değişimidir. Şekil 2.5'deki (+) ve (-), sırasıyla kağıt düzlemin üstüne ve altına olan hareketleri göstermektedir (Şekil 2.5).

2.3. Moleküllerin Titreşim Frekans ve Kiplerinin Analizi

Moleküllerin titreşim frekans ve kiplerini tayin etmede, grup frekansları ve izotropik yer değiştirmeden faydalanılır.

2.3.1. Grup frekansları

Titreşimsel spektrumları yorumlayabilmek için grup frekanslarının önemli bir yeri vardır [2]. Infrared ve Raman spektrumları incelenirken bazı grupların moleküle ait geri kalan kısmı ne olursa olsun yaklaşık olarak aynı frekansta soğurma verdikleri gözlenmiştir. Normal titreşim molekülün tüm atomlarının aynı frekansta ve fazda yaptıkları titreşimlerdir. Ancak genlikler farklı olabilir. Genlik farkı, bazı atom gruplarının molekülün geri kalan kısmından bağımsız gibi hareket etmelerine neden olur. Çoğu kez bu gruplar molekülün diğer atomlarına oranla hafif veya ağır atom içeren gruplardır.

2.3.2. İzotropik yer değiştirme

Molekül atomlarından birinin izotopu ile yer değiştirmesidir. Bu durumda molekülün şeklinin ve potansiyel enerjisinin en az seviyede değiştiği kabul edilebilir. Bununla beraber titreşim frekansı kütleye bağlı olduğundan değişmektedir.

Örneğin molekülde hidrojen atomunun döteryum ile değiştirmesinde kütle iki kat değiştiği için frekansta $\frac{1}{\sqrt{2}}$ faktörü kadar değişecektir. Frekans kaymaları spektrum analizlerinde önemli yer tutar.

2.3.3. Katıların infrared spektrumları

Gaz halinde moleküller dönü ve titreşim hareketi yapabilirler. Bu nedenle bu fazda alınan spektrumlarda dönü ve titreşim bandları da gözlenebilir. Sıvı halde dönü az veya çok, katılarda ise dönü tamamen engellenmiştir. Bu gerekçe ile katıların IR spektrumlarında dönü bandları yoktur, titreşim bandları da daha kuvvetli şekilde gözlenir.

Sonsuz büyük kristalde titreşim kipleri de sonsuz sayıdadır. Kristaldeki bu kiplerin, kristali oluşturan birim hücrenin titreşim kipiyle aynı olduğu düşünülür. Birim hücrelerin aynı fazdaki titreşim kipleri de IR ve Raman da gözlenebilir. Aralarında faz farkı olan özdeş kipler gözlenemez [2]. Bu gerekçeyle kristal yapıdaki örneklerin titreşim kipleri sadece birim hücredeki moleküllerin titreşim kipleri incelenerek elde edilebilir.

Katı fazdaki herhangi bir örneğin normal titreşimleri ile birlikte moleküllerin hepsinin bir bütün olarak öteleme ve burulma hareketinden kaynaklanan örgü titreşimleri de dikkate alınmalıdır. Serbest halden kristal yapıya geçişte potansiyel enerji, dolayısıyla kuvvet sabitleri de değişir. Böylece titreşim frekanslarında küçük kaymalar olur. Bu tür kaymalara Statik Kaymalar denir. Potansiyel enerjisinin simetrisindeki değişim, seçim kurallarını da değiştirir. Böylece serbest halde aktif olmayan titreşimler aktif hale gelir. Bunun tersi de mümkündür. Yer simetri etkisi ile serbest hal için dejenere olan bazı titreşim bandlarında yarılmalar gözlenebilir. Bunlar yer grup veya statik alan yarılmalarıdır.

Ayrıca N tane moleküle sahip bir yapıda her titreşim modu N katlı dejeneredir. Moleküller arasındaki etkileşmeler ihmal edilemeyecek kadar büyükse, dejenerelik ortadan kalkar, spektrumda yarılmalar gözlenir. Buna da Faktör Grup yada Kristal Alan Yarılmaları denir.

2.4. Ligand Titreşimleri

Bir molekülün simetrisi, atomların uzaydaki geometrik dağılımıyla oluşmaktadır. Molekülün simetrisindeki nokta, eksen ve düzlem gibi geometrik elemanlar bir grup oluşturur ve bunlara simetri işlemi uygulanarak moleküle ait nokta grubu bulunur.

Moleküle ait temel titreşim modların hangi simetri türlerine ait olduğu ve bu titreşimlerin infrared spektroskopi yardımıyla incelenebileceği, grup teori yardımıyla karakter tabloları kullanılarak bulunabilir. Bunun için indirgeme bağıntısından yararlanılır [2].

$$\eta_i = \frac{1}{h} \sum_s n_R X(R) X_i(S) \quad (2.14)$$

N tane atomdan oluşan bir molekülde, 3N tane temel titreşim olduğunu, bu titreşimlerden dönme ve öteleme hareketleri çıkartıldığında ve molekül doğrusal ise 3N-5, doğrusal değilse, 3N-6 tane temel titreşim sayısı olduğu daha önce verilmişti.

Burada :

η_i = i. Simetri türündeki titreşim mod sayısı

h = grubun derecesi (simetri eleman sayısı)

n_R = R sınıfındaki simetri elemanı sayısı

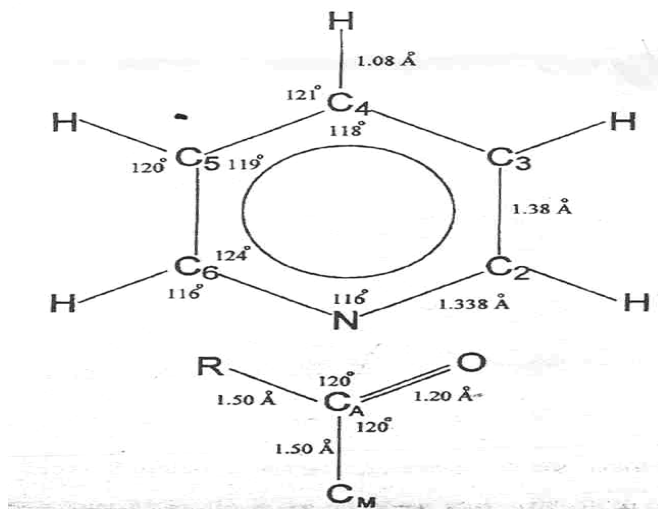
$\chi(R)$ = R simetri elemanına ait indirgenebilir temsilin karakteri

$\chi(s)$ = i. Simetri türündeki R elemanına ait indirgenemez temsilin karakteridir.

İndirgeme formülünden bulunan sonuçlarla moleküle ait temel titreşimlerin toplam sayısı bulunur.

2.4.1. 2-Asetilpridin molekülünün temel titreşimleri ve simetri türleri

2-Asetilpridin molekülü kapalı formülü (C_7H_7NO) 16 atomlu bir moleküldür. Düzlemsel ve lineer olmayan bir yapıda olup, $3N-6 = 42$ tane serbest titreşim frekansı mevcuttur. Molekülün simetrisinden faydalanarak, bu titreşimlerden hangilerinin Infrared spektroskopisi ile incelenebileceği bulunabilir.



Şekil 2. 6 (a) Pridine halkası, (b) Asetil grubu şematik gösterimi: R= Pridin halkası, C_M = Metil grubunun karbon atomu, C_A = Asetil grubunun karbon atomu şematik gösterimidir

Çizelge2.3 C_s nokta grubunun karakter tablosu

C_s	E	σ_h	IR
A'	1	1	T_x, T_y, R_z
A''	1	-1	T_z, R_x, R_y
Γ_{3N}	48	16	-

E = Özdeşlik (Hiçbir şey yapmama simetri elemanı)

σ_h = Sayfa düzlemi yansıma simetri elemanı

2-Asetilpridin molekülünün simetri elemanları C_2H_3O grubu nokta kabul edilirse, $[E, \sigma_h]$ elemanlarına sahip olduğu için molekül C_s nokta grubundadır.

A' simetri türünde (T_x, T_y) iki öteleme hareketi, R_z bir dönü hareketi ile A'' simetri türünde (T_z) bir öteleme hareketi ile (R_x, R_y) iki dönü hareketi mevcuttur.

Γ_{3N} ifadesinden ($\Gamma_{\text{öteleme}} + \Gamma_{\text{dönü}}$) = $3A' + 3A''$ çıkarıldığında toplam titreşim elde edilir.

$$nA' = \frac{1}{2} [48.1.1 + 16.1.1] = 64/2 = 32A'$$

$$nA'' = \frac{1}{2} [48.1.1 + 16.-1.1] = 32/2 = 16A''$$

$$\Gamma_{3N} = 32A' + 16A''$$

$$\Gamma_{\text{dönü}} = 2A' + A''$$

$$\Gamma_{\text{öteleme}} = A' + 2A''$$

$$\Gamma_{\text{titreşim}} = \Gamma_{3N} - (\Gamma_{\text{öteleme}} + \Gamma_{\text{dönü}})$$

$$\Gamma_{3N-6} = (32A' + 16A'') - 2A' + A'' - A' + 2A''$$

$\Gamma_{3N-6} = 29A'$ (düzlem içi) + $13A''$ (düzlem dışı), 42 titreşim frekansı bulunur ve bütün titreşimler IR aktiftir.

3. DENEYSEL ÇALIŞMA

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

3.1. Kullanılan Teknik ve Cihazlar

3.1.1. İnfrared spektrometresi

Bu çalışmada ilk kez elde edilen bileşiklerin infrared spektrumları Mattson 1000 FTIR spektrometresi ile $4000-400\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında kaydedildi. Bu spektrometre ; ışık kaynağı, dedektör, monokromatör ayrıca yazıcıdan oluşmaktadır.

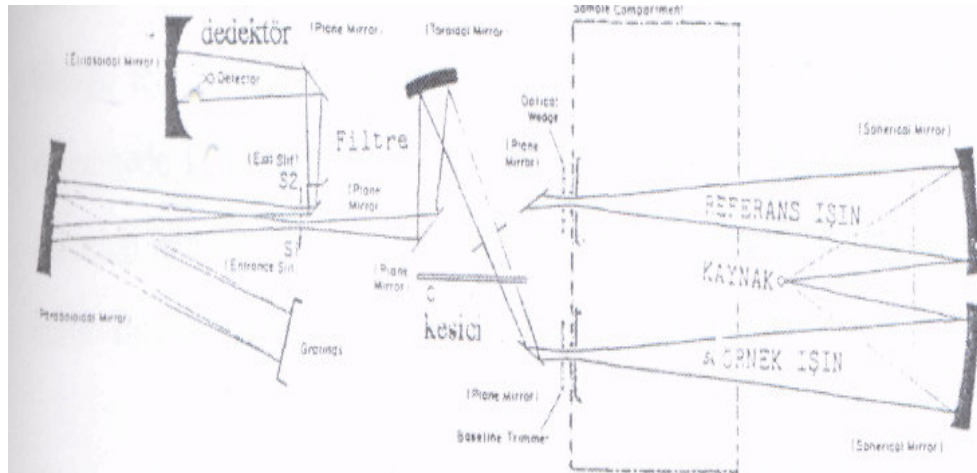
İnfrared spektrometresinin en önemli kısımları ışık kaynağı, monokromatör ve dedektör'dür. Işık kaynağı olarak, elektrik akımı yardımı ile ısıtıldıkları zaman siyah cisim ışıması yapan ve yüksek sıcaklıklarda bozunmayan katılar kullanılır. Bunlardan Nernst Glower adını alan kaynak en yaygın olarak kullanılanıdır. Bu kaynak 2mm çapında ve 20 mm uzunluğunda olan ve 1800 Kelvin'e kadar ısıtılabilen nadir toprak metali (Zirkonyum, Yitriyum, Erbiyum) oksitlerinin karışımından yapılmıştır. İnfrared kaynağı olarak kullanılan bir başka kaynak olarak nikel-krom alaşımı olan bir nikron tel de kullanılabilir. Nikron telin yaydığı İnfrared ışınlarının şiddeti Globar ve Nernst Glower kaynaklarına göre daha azdır. fakat, daha uzun süre kullanılabilmesi diğer kaynaklara oranla önemli bir üstünlüktür. IR bölgesinde kullanılan bir başka ışık kaynağı $900-1100\text{ cm}^{-1}$ de ışık yayan CO_2 lazeridir.

İnfrared spektrometrelerinde monokromatör kullanılarak optik ağılar veya prizmalar ile dalga seçimi yapılmaktadır. İnfrared bölgenin tümünde iyi bir ayırma elde edebilmek için iki optik ağ birden kullanılmalıdır. Optik ağılar tarafından ayrılan ışınlardan iyi bir spektrum elde etmek için yüksek dereceli ışın tonların ışık yoluna geçmesini önlemek için filtreler kullanılmalıdır. İnfrared ışınlarının şiddetinin ölçülmesi, foton dedektörleri veya ısısal dedektorler kullanılarak yapılır.

Foton dedektörleri, PbS, PbTe, PbSe, InAs, InSb, gibi yarıiletken maddelerden yapılmıştır. İnfrared ışınlar ile etkileştikleri zaman iletken hale gelerek devrede elektrik akımının geçmesini sağlayan bu dedektörlere fotoiletken dedektör adı verilir. Fotoiletken dedektörler, ısıtılan dedektörlere göre daha hızlı ve daha duyarlıdır. Ancak 10000 cm^{-1} ile 2000 cm^{-1} arasındaki yakın infrared bölgesinde kullanılabilirler. Isısal dedektörler, infrared özelliklerini değiştirebilen maddelerden yapılırlar. Bu tür çalışan dedektörlerin en yaygın olarak kullanılanları termopiletler, termopiller ve bolometrelerdir. En yaygın olarak kullanılan termopiletler, iki değişik metal levha birbirine veya siyah bir filmle kaplı altın levhaya kaynak yapılmasıyla oluşur. İki metal levha arasında meydana gelen potansiyel farkının değeri bağlantı yerinin üzerine düşen infrared ışınlarının neden olduğu sıcaklık artışı ile doğru orantılı olarak artar bu yöntemle spektrum elde edilir. Termopiletlerde yapılan ışık şiddeti ölçümü yavaş olmakla beraber yapılan ölçümlerin dalga boyundan bağımsız olması ve yakın, uzak ve orta infrared bölgelerin tümünde termopiletlerin kullanılabilmesi çok önemli özelliktir. Fizoelektrik dedektörler bir kristal eksen boyunda bir iç elektriksel polarlanma özelliği olan triglisin sülfat, baryum titanat, kurşun zirkonat veya lityum tantalat kristallerinin infrared ışımasını soğurması sonucu bu özelliklerini değiştirmeleri ilkesi ile çalışırlar. Bir başka deyişle, bu tür fizoelektrik malzemeler, üzerlerine düşen infrared ışınlarının ısı etkisiyle sızgıları sıcaklıkla değişen bir kapasitör olarak davranırlar. Diğer dedektörlerden üstünlüğü infrared bölgesinde kullanılan ve sinyal oluşturma süresi en kısa olan ısısal dedektörlerdir [2].

İnfrared spektrometrelerinde kaynaktan çıkan ışınlar, numunenin üzerinden geçerek maddenin kimyasal yapısı ile ilgili olarak kaynaktan gelen beyaz ışığı belirli dalga boylarında soğurma prensibi ile çalışır. Kaynaktan çıkan beyaz ışık aynalar yardımı ile iki özdeş ışına ayrılır. Bu ışınlar, saniyede 15 kez dönen bir ışın demeti yolu kesicisi ile modüle edilirler. Kesici, ön yüzünde ayna bulunan bir daireden oluşur. Bu ışınlar, kesicideki özel bir sistemle, önce referans hücresinden, sonra numuneden geçerek giriş yarığına ulaşırlar. Yarıktan geçen ışın çift kırınım ağı monokromatöre düşer ve kırınım prensibine göre dalga boylarına ayrılır.

Analizin yapılabilmesi için oldukça dar aralıkta ışık olmalıdır. Çıkış yarığından ve filtreden geçen tek frekanslı ışın dedektöre (termoçift) gelir, infrared ışınının ısı ışını olması sebebiyle kullanılan dedektörlerin çoğu duyarlı sıcaklık ölçümüne dayanır. Spektrometre cihazının örnek ve referans ışınlarının şiddetleri arasında fark olmadığı zaman dedektörde değişen bir sinyal oluşur. Değişen bir sinyalin yükseltilmesi doğrusal bir sinyalin yükseltilmesinden daha kolay olduğundan değişen sinyal tercih edilir. Bu sinyal amplifikatör ile yükseldikten sonra yavaşlatıcı tarağı, örnek ve referans ışınların şiddetleri arasındaki fark yok edilinceye kadar özel bir motoru (senkronize motor) hareket ettirilir. Ayrıca bu motor, monokromatörden çıkan tek frekanslı ışına göre spektrum yazıcısını döndüren ikinci bir motor ile beraber bir şekilde çalışır. Bu sırada üzerinde spektrum kağıdı bulunan tambur döndürülür ve kağıda yazan kalem tarakla birlikte aşağıya inerek numunenin spektrumunu çizer. Soğurma olmadığı zaman tarak ve kalem aynı anda yukarıya çıkar. Spektrofotometrenin şematik gösterimi Şekil 3. 1.'de verilmiştir.

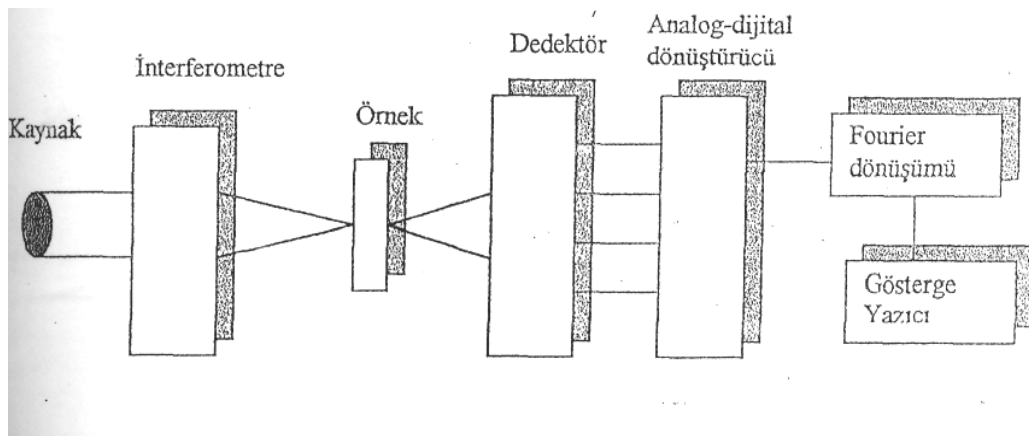


Şekil 3. 1. Infrared spektrofotometresinin şematik gösterimi,

3.1.2. Fourier transform infrared spektrofotometresi (FTIR)

Fourier Transform infrared Spektrofotometresi kısaca FTIR Spektrofotometresi denir. Bu teknik hem soğurma hem de salma spektroskopisine uygulanabilir. Salma spektrumu için salma radyasyonunu ν 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 bilgiler de elde edilir. Ancak dalga boyunun değerlerinin 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 edilebilir. 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., bu tür uygulamalarda spektrum, taramalı yöntemde olduğu gibi frekans ölçeği zaman ölçeğinde elde edilir. Zaman ölçeğinde elde edilen bilgiler interferogram adını alır Interferogram, alışılan soğurma spektrumunun Fourier Transformatu olur. Bilgisayarın bir başka rolü de zaman ölçeğindeki spektrumu birçok kez elde etmek, bu bilgiyi belleğinde biriktirmek ve böylece toplam sinyalin elektronik gürültüden tamamen bağımsız bir şekilde ölçümünü sağlamaktadır.



Şekil 3.2. Fourier dönüşümlü infrared spektrometresinin temel kısımlarının şematik olarak gösterimi

Fourier Transform'lu spektrofotometrelerde, Michelson Interferometresi adlı bir düzene (Şekil 3.3) kullanılır. Işın demeti, bu düzeneğin ortasına yerleştirilen yarı geçirgen bir yüzey yardımıyla şiddetleri birbirine eşit olan iki ışık demetine ayrılır. Bu ışıklardan birisi, A ile gösterilen sabit aynaya kadar ulaşarak buradan yansır

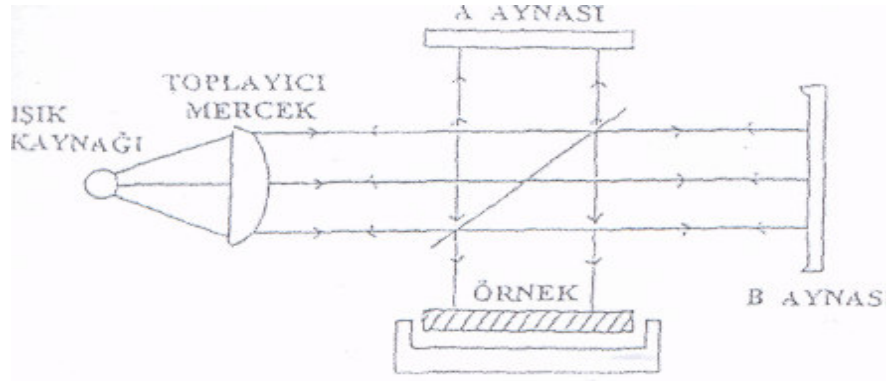
örneğe düşer. Diğer ışık demeti ise, belli bir frekansla titreşen ve yerini periyodik olarak değiştiren hareketli bir B aynasından yansıyarak örneğe ulaşır. Böylece örneğe ulaşmadan önce ışığın A aynasından yansıyan demeti sabit bir yol, B aynasından yansıyan demeti ise değişen bir yol izlemiş olur. A ve B aynalarından yansıyarak örneğe ulaşan iki ışın demetinin aldıkları yollar birbirine eşit ise, iki ışın arasında yapıcı bir girişim olur ve dalga kuvvetlenir. Bu iki demetin yol farkı $\lambda / 4$ kadar öteye gitmişse, aralarında yıkıcı bir girişim olur ve dalga tamamen söner. B aynasının ilk konumundan $\lambda / 2$ kadar öteye gitmesi ise, iki ışının yol farkı olmasını sağlar ve bu durumda da yapıcı bir girişim ortaya çıkar. Michelson interferometresi ışığı dedektöre 2000 frekansı ile ulaştırır.

Bu frekansa interferogram frekansı denir, f ile gösterilir. Infrared ışınının frekansı, ν ile orantılıdır bu ν ise, hareketli aynanın hızıdır. (cm/s), ν ile de dalga sayısı belirtilir.

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 olmalıdır. Fourier Transform'lu spektrofotometrelerde hızlı infrared dedektörlerinin kullanılması gerekmektedir. Bu bakımdan Fourier Transform'lu spektrofotometrelerde hızlı sinyal üreten pizoelektrik dedektörler tercih edilmelidir.

Interferometrik spektrum ölçümlerinin alışıla gelmiş spektroskopik ölçümlere göre önemli üstünlükler gösterir. Işık kaynağından gelen tüm dalga boylarındaki ışık demetleri, aynı anda birlikte kullanılmadığı gibi, ışık herhangi bir aralıktan da geçirilmez. Bu nedenle interferometrik ölçümlerde hem duyarlık daha fazladır, hem de ayırma gücü çok daha büyüktür. Ayrıca ölçüm süresi daha kısa olduğundan sonuçlara daha hızlı ulaşılabilir. FTIR spektrometrelerinde elde edilen duyarlık, bazı çevre kirlenici sıcak gazların yaydıkları infrared ışınlarını birkaç yüz metre uzaklıktan

ölçme olanağını sağlamıştır. Böylece endüstriyel ışıın baca gazlarının uzaktan izlenmesi ve nicel analizi mümkün olmuştur.



Şekil 3. 3. Michelson interferometresinin şematik gösterim

3.1.3. Numunelerin infrared spektrumlarının alınması

Numunelerin IR spektrumları 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/cm²'lik bir yük kuvveti uygulanan karışım, şeffaf bir disk haline getirilerek spektrumlar kaydedildi. Bandlar Mattson 1000 FTIR spektrofotometresi ve Perkin-Elmer 1330 infrared spektrofotometresi kullanarak 0,05 kalınlığındaki polystyren film ile kalibre edildi.

3.2. Bileşiklerin Hazırlanışı

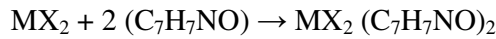
Bu çalışmada genel formülü MX_2L_2 , MX_2L [$M = \text{Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Zn}$; $X = \text{Cl, Br, I}$] ve ($L = 2\text{-asetilpridin}$) ile verilen bileşiklerin metal halojen bileşikleri ilk kez kimyasal sentez yolu ile elde edildi. Bu metal halojen bileşikleri Gazi Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nün araştırma laboratuvarlarında hazırlanmıştır.

3.3. Bileşiklerin Kimyasal Analizleri

3.3.1. MX_2L_2 , MX_2L [$M = Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Zn$; $X = Cl, Br, I$] ve ($L = 2$ -asetil pridin) ile verilen bileşiklerin metal halojen bileşikleri hazırlanışı

Bileşiklerin hazırlanmasında ligand molekülünden 2 mmol metal tuzlarından 1 mmol madde etil alkolde çözünmüştür.

- MX_2L_2 [$M = Cd, Cu, Co, Mn, Ni, Zn$; $X = Cl, Br, I$; $L = C_7H_7NO$] genel formülü ile verilen bileşikler;

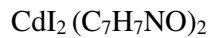
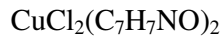
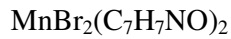
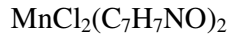
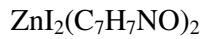


- MX_2L [$M = Cd$; $X = Cl$; $L = C_7H_7NO$] genel formülü ile verilen bileşikler;



Bunun için 2 mmol 2-asetilpridin molekülünün etil alkoldeki çözeltisi üzerine, 1 mmol MX_2 ($M = Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Zn$; $X = Cl, Br, I$) tuzlarının etil alkoldeki çözeltisi ilave edildi. Oluşan karışım oda sıcaklığında bir süre (3-4 gün) boyunca magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı ve çökelek elde edildi. Oluşan çökelek süzgeç kağıdına alınıp etil alkolle yıkanarak kurumaya bırakıldı. Bu şekilde aşağıda genel formülü ile verilen metal halojen bileşikler elde edildi. (Yapılan analizlerin sonucunda $n=2$ olarak bulunmuştur. Yalnız $CdCl_2(C_7H_7NO)$ bileşiğinde $n=1$ dir.)

Elde edilen bileşikler



3.3.2. Bileşiklerin kimyasal analizi

Bu çalışmada genel formülü MX_2L_2 , MX_2L [$\text{M} = \text{Cd}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Zn}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$] ve ($\text{L} = 2\text{-asetilpridin}$) ile verilen bileşiklerin metal halojen bileşikleri ilk kez kimyasal sentez yolu ile elde edildi. Bu bileşiklerin, tümünün FTIR spektrumları $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde kaydedildi. Elde edilen bileşiklerin C, H, N analizleri, TUBİTAK'da LECO CHNS-932 elementel analizörü kullanılarak yapıldı. Sonuçlar Çizelge 3.l'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. $\text{MX}_2(2\text{-asetilpridin})_2$ [M= Co, Cu, Zn ;X=Cl] ve MX_2 (2-asetilpridin) [M= Cd ; X = Cl) bileşiklerinin deney ve analiz sonuçları karşılaştırılması bileşiklerinin C, H, N analiz sonuçlarından elde edilen değerler, hesaplanan sonuçlarla uyumludur.

	%C	%H	%N
Bileşikler	Deney (Hesaplanan)	Deney (Hesaplanan)	Deney (Hesaplanan)
ZnCl_2L_2	44,42	3,73	7,40
	(43,44)	(4,14)	(7,20)
CoCl_2L_2	45,18	3,79	7,53
	(44,44)	(3,96)	(7,37)
CuCl_2L_2	44,63	3,74	7,44
	(44,02)	(4,36)	(7,32)
CdCl_2L	27,61	2,32	4,60
	(22,44)	(2,89)	(4,53)

4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1 2-Asetilpridin Molekülünün Normal Titreşimleri

Bu çalışmada genel formülü MX_2L_2 , MX_2L [$M = Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Zn$; $X = Cl, Br, I$] ve ($L = 2$ -asetilpridin) ile verilen metal halojen bileşikler ilk kez kimyasal sentez yolu ile elde edildi. Elde edilen bileşiklerin IR spektrumları $4000-400\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde kaydedildi. Spektrumlar incelendiğinde 2-asetilpridin molekülüne ait titreşim frekans ve kipleri gözlemlendi.

Serbest 2-asetilpridin molekülünün C_s nokta grubunda olduğu Kesim (2.4.1) de açıklanmıştır. 42 temel titreşimden 29 u A' ve 13 ü A'' simetri türündedir ve bütün titreşimler IR aktiftir [14].

Bu çalışmada, Şekil 4.1'de sıvı 2-asetilpridin molekülünün IR spektrumu verilmiştir. 2-asetilpridin molekülü ile ilgili şimdiye kadar edindiğimiz en detaylı çalışma K.C.Medhi (1977) tarafından yapılmıştır [14]. Çalışmada 2-asetilpridin molekülünün sıvı fazı IR spektroskopisi ile $50-4000\text{ cm}^{-1}$ aralığında incelenmiştir. Bu çalışmadan da faydalanarak 2-asetilpridin molekülünün ve metal halojenür bileşiklerinin IR spektrumları titreşim kiplerinin tarafımızdan gösterilen işaretlenmesi Çizelge (4.2- 4.5) 'de verilmiştir. Ayrıca çalışmada verilen bazı karakteristik IR bandları yine Hideye Shinto (1957) ile Katritzky, Gardner ve Hands (1958) çalışmaları temel alınarak incelenmiştir.

2-Asetilpridin titreşimleri piridin, asetil grubu ve metil grubu kaynaklıdır. Molekülün IR spektrumunda 3095 cm^{-1} (zayıf) gözlemlenen frekansında C-H gerilmesi (a') modu olarak işaretlendi. 3057 cm^{-1} (orta) ve 2982 cm^{-1} (omuz) gözlemlendiğimiz frekans bölgesi için, sırayla $-CH_3$ asimetrik ve simetrik (a') ve (a'') modlarına göre işaretlendi. 1703 cm^{-1} (çok kuvvetli) bandı ise spektrumdaki en kuvvetli bandır ve $-C=O$ gerilme (a') modu ile işaretlendi. 1587 cm^{-1} (kuvvetli) frekansı için gözlemlenen bandlar benzen halkası gerilme modu olarak işaretlendi. Diğer (a') titreşim türüne giren C-C ve C-N gerilme modları ise 1400 cm^{-1} frekans

bölgesinde işaretlenmiştir. Bizim çalışmamızda bu değerler C-C gerilme 1471 cm^{-1} (orta) ve C-N gerilme 1425 cm^{-1} (yarılma) frekanslarında işaretlendi. Bunun yanında bu aralıkta gözlemlenen 1440 cm^{-1} (kuvvetli) frekansında gözlenen band $-\text{CH}_3$ asimetrik deformasyon (a'), (a'') olarak işaretlendi. 1362 cm^{-1} (kuvvetli) frekansındaki gözlemlenen bandı ise $-\text{CH}_3$ simetrik deformasyon (a') modu olarak işaretlendi. CH_3 grubuna ait frekans bölgelerini içeren bandlarda gerilme ve deformasyon modları kolayca işaretlenirken, bu grubun sallanma modları için bazı belirsizlikler gözlemleniyor. 1240 cm^{-1} (kuvvetli) frekansında $-\text{C}-\text{CH}_3$ gerilme (a'') modunda işaretlendi.

1022 cm^{-1} (zayıf) frekans bandı için $-\text{CH}_3$ düzlem dışı sallanma (a'') işaretlemesi yapılmıştır. Spektrumda 994 cm^{-1} frekansı halka nefes bölgesi olarak gösteriliyor. Yapılan çalışmada 2-asetilpridin molekülü sıvı hali için $-\text{C}=\text{O}$ düzlem içi ve düzlem dışı (a'), (a'') deformasyon modları ise sırasıyla 630 cm^{-1} (orta), ve 419 cm^{-1} (orta) frekans bandlarında işaretlendi. Bu işaretlemeler literatürdeki diğer çalışmalarla K.C.Medhi (1977).(12), P. Sett, S.Chattopadhyay, ve P.K.Mallick (2000) tam bir uyum göstermektedir [20].

Bu çalışmada incelenen MX_2L_2 , MX_2L [$\text{M} = \text{Cd}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Zn}$ $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$] ve ($\text{L} = 2\text{-asetilpridin}$) ile verilen metal halojen bileşiklerinin IR spektrumlarında saptanan 2-asetilpridin ait temel titreşim frekansları (Şekil 4.1 - Şekil 4.9), sıvı 2-asetilpridin ile karşılaştırılarak işaretlendi. Elde edilen bileşiklerden $\text{Zn}, \text{Co}, \text{Cd}, \text{Cu}$ metalleri Cl halojenürlü 2-asetilpridin bileşikleri için C,H,N analiz sonuçları verildi. Analiz sonuçları ile hesaplanan sonuçlar da uyumlu olarak elde edilen örneklerin birim formülleri karşılaştırıldı.

Bileşiklerin yapılarını spektrum görünümüne göre değerlendirmek mümkündür. Benzer yapı gösteren izotropik bileşiklerin titreşimsel spektrumları benzer band şekilleri ortaya koyar. Bu çalışmada bileşikler incelendi ve aynı yapı içerisinde olduğu düşünülen bileşikler için görülen kayma değerlerinin metale ve halojene bağlı olup olmadığı araştırıldı.

Bileşiklerde 2-asetilpridin molekülünün frekanslarında serbest hale göre kaymalar gözlemlendi. Bileşiklerde 2-asetilpridin bandlarından bazılarında sıvı liganda göre önemli kayma gözlenmesi ve kaymaların metale bağlı olması ligand molekülünün yapıya konuk olarak girmeyip doğrudan doğruya metale bağlandığını gösterir. Metale bağlı benzer kaymalar Hofmann tipi kompleksleri ile ilgili Akyüz [13,15], Kantarcı [16], Yurdakul [17] ve Özbay [19] tarafından yapılan çalışmaların tümünde gözlenmiştir. Titreşim frekanslarındaki kaymaların ligandın iç titreşimleri ile metal ligand bağının titreşimleri arasındaki mekanik çiftlenim nedeniyle ortaya çıktığı bilinmektedir.

Kayma değerleri bileşiklerin kimyasal yapısına ve metal bağlılığına ve Cl, Br, I halojenlerine göre değişmektedir. Aynı yapı gösteren aynı metalli bileşiklerde halojene bağlı olan kayma değerleri $Cl > Br > I$ sıralamasıyla azalmaktadır.

Bileşiklerin ligand frekanslarında bileşik oluşumu nedeniyle, serbest ligand frekanslarına göre kaymalar gözlenmesi 2-asetilpridin molekülünün bileşiklerde serbest halde olmayıp metale bağlı olduğunu göstermektedir. Bu frekanslardaki kaymaların toplamı ve bu toplamların büyüklük sıralaması kaymaların metale bağlılığını ortaya çıkarmaktadır. Metale bağlı gözlenen kaymaların toplamı $Mn < Cd < Co < Zn < Ni < Cu$ sırasına göre yükseldiği saptandı. Bu sıra daha önceki çalışmalarda Akyüz [13], Yurdakul [17], Özbay [19] $Mn < Cd < Fe < Co < Zn < Ni < Cu$ olarak verilmiştir.

4.2. Genel sonuçlar

Çizelge 4.2 - 4.5'in en altında verilen toplam kayma değerleri incelendiğinde kaymaların metallere göre farklılık gösterdiği gözlenmiştir. Benzer yapı gösteren bileşiklerde bu kayma değerleri metallerin ikinci iyonizasyon enerjisindeki $Mn < Cd < Co < Zn < Ni < Cu$ sıralamaya göre artma göstermektedir. Çizelge 4.1'de bazı metallerinin II. iyonizasyon potansiyelleri verilmiştir.

Çizelge 4.1. Bazı metallerinin II. İyonizasyon potansiyelleri

Geçiş Metali	II. İyonizasyon Potansiyeli (ev)
Mn	15,64
Fe	16,18
Cd	16,90
Co	17,05
Zn	17,96
Ni	18,15
Cu	20,28

Ayrıca benzer yapı gösteren aynı metali birleşiklerde bu kaymalar halojene de bağlı olup $Cl > Br > I$ sıralamasına uygundur.Cl'un Br ve I 'a göre daha kuvvetli bağ oluşturduğunu söyleyebiliriz.Daha kuvvetli ligand etkisi göstermektedir ve böylelikle ligand frekansı daha yükseğe kayar.Bu durum ise halojenin I. İyonizasyon potansiyeli ile ilgilidir [Çizelge 4. 2-4. 5].

Çizelge 4.2. Cl, Br halojenürleri için I. iyonizasyon potansiyelleri (ev).

Halojen	I. iyonizasyon potansiyeli (ev)
Cl	12,97
Br	11,82

Sonuç olarak çalışmada ilk kez kimyasal sentez yöntemi ile elde edilen metal halojen 2-asetilpridin bileşiklerinde, IR spektrumu yöntemi ile elde ettiğimiz hesaplamalar sonucunda elde edilen yapılarda, izotropik yapı gösteren bileşiklerde ligand molekülünün titreşim frekanslarına göre kayma göstermesi, 2-asetilpridin molekülünün bileşiklerde serbest halde olmayıp bağlı olduğunu göstermektedir. Ligand yapıya bağlandığında; metale bağlılık ve halojene bağlılık gözlenmiştir.

Çizelge 4.3. Bu çalışmada incelenen MX_2L_2 , MX_2L [$M = Cd$, $X = (Cl, I)$ ve ($L = 2$ -asetilpridin) ile verilen metal halojenür bileşiklerinin IR spektral dalga sayıları (cm^{-1})

K.C.Medhi * L-serbest IR	Çalışılan L-serbest IR	CdCl ₂ L	CdI ₂ L ₂	İşaretleme*
	3095(w)	3089 (w)	3095 (w)	————
3060(m)	3057(m)	3063(w)	3057 (w)	C-H gerilme (a')
3011(m)				
2982 (sh)	3012 (m)	3012 (vw)	3012 (vw)	-CH ₃ asimetrik gerilme (a') ve (a'')
2925 (m)	2928 (w)	2941 (w)	2939 (vw)	-CH ₃ simetrik gerilme (a') ve (a'')
1702 (vs)	1703 (vs)	1677 (vs)	1676 (vs)	-C=O gerilme, (a')
1659 (vw)	1651 (sh)	————	1670 (sh)	622 + 1043=1665 (a')
1619 (w)	1626 (vw)	1625(sh)	1631 (w)	622 + 996=1618 (a')
1585 (vs)	1587 (s)	1587 (s)	1593 (m)	Halka gerilme
1560 (m)	1561 (sp)	1561 (m)	1567 (w)	2 × 779 = 1558 (a')
1465 (s)	1471 (m)	1478 (w)	1478 (vw)	C-C gerilme
1437 (vs)	1440 (s)	1446 (m)	1440 (m)	-CH ₃ asimetrik def.(a') ve (a'')
1421 (s)	1425 (sp)	1426 (m)	1413 (m)	C-N gerilme
1357 (vs)	1362 (s)	1368 (m)	1368 (m)	-CH ₃ simetrik def. (a') ve (a'')
1296 (vs)	1304 (sp)	————	————	C-C gerilme
1281 (s)	1285 (s)	————	————	————
1238 (vs)	1240 (s)	1263 (s)	1257 (s)	C-CH ₃ gerilme, (a'')
1146 (m)	1150 (m)	1170 (w)	1162 (w)	————
1100 (vs)	1105 (s)	1131 (vw)	1099 (w)	————
1043 (s)	1047 (m)	1053 (w)	1054 (w)	————
1018 (m)	1022 (w)	1016 (m)	1015 (m)	-CH ₃ d.d.sallanma,(a'')
996 (s)	994 (m)	————	————	Halka nefes alma
954 (s)	958 (m)	964 (w)	976 (w)	————
903 (w)	906 (vw)	926 (w)	913 (vw)	————
————	836 (vw)	828 (vw)	829 (vw)	————
779 (vs)	784 (s)	784 (s)	778 (vs)	————
740 (s)	747 (m)	759 (w)	746 (w)	————
622 (m)	630 (m)	611 (m)	643 (vw)	————
590 (vs)	592 (s)	592 (w)	592 (s)	-C=O d.i. def. , (a')
482 (vw)	495 (vw)	470 (vw)	496 (vw)	-C=O d.d. def. , (a'')
409 (w)	419 (m)	418 (w)	425 (w)	-C=O d.d. def. , (a'')
TOPLAM KAYMA		60	56	

vs = çok kuvvetli, s = kuvvetli, m= orta, sh = omuz, sp = yarılmı, w = zayıf, vw = çok zayıf, d.i.=düzlem içi, d.d.=düzlem dışı, def = deformasyon.

Çizelge 4.4. Bu çalışmada incelenen MX_2L_2 , [M =Zn, Mn X= (Cl,Br, I) ve (L = 2 asetilpridin) ile verilen metal halojenür bileşiklerinin IR spektral dalga sayıları (cm^{-1})

K.C.Medhi* L-serbest IR	Bu çalışmada L-serbest IR	ZnCl ₂ L ₂	ZnBr ₂ L ₂	İşaretleme*
	3095(w)	3076 (m)	3076 (m)	————
3060(m)	3057(m)	3057 (vw)	3063 (vw)	C-H gerilme (a')
3011(m)				
2982 (sh)	3012 (m)	3022 (vw)	3024 (vw)	-CH ₃ asimetrik gerilme (a') ve (a'')
2925 (m)	2928 (w)	2912 (w)	2909 (vw)	-CH ₃ simetrik gerilme (a') ve (a'')
1702 (vs)	1703 (vs)	1684 (s)	1677 (vs)	-C=O gerilme, (a')
1659 (vw)	1651 (sh)	1651 (sh)	1645 (sh)	622 + 1043=1665 (a')
1619 (w)	1626 (vw)	————	————	622 + 996=1618 (a')
1585 (vs)	1587 (s)	1600 (m)	1600 (m)	Halka gerilme
1560 (m)	1561 (sp)	1568 (w)	1568 (w)	2 × 779 = 1558 (a')
1465 (s)	1471 (m)	1484 (vw)	1484 (vw)	C-C gerilme
1437 (vs)	1440 (s)	1445 (sp)	1445 (m)	-CH ₃ asimetrik def.(a') ve (a'')
1421 (s)	1425 (sp)	1426 (m)	1426 (m)	C-N gerilme
1357 (vs)	1362 (s)	1362 (m)	1362 (m)	-CH ₃ simetrik def. (a') ve (a'')
1296 (vs)	1304 (sp)	1305 (m)	1310 (s)	C-C gerilme
1281 (s)	1285 (s)	————	————	————
1238 (vs)	1240 (s)	1253 (s)	1296 (s)	C-CH ₃ gerilme, (a'')
1146 (m)	1150 (m)	1162 (w)	1162 (w)	————
1100 (vs)	1105 (s)	1105 (w)	1105 (w)	————
1043 (s)	1047 (m)	1054 (m)	1054 (w)	————
1018 (m)	1022 (w)	1022 (m)	1015 (s)	-CH ₃ d.d.sallanma,(a'')
996 (s)	994 (m)	987 (m)	971 (m)	Halka nefes alma
954 (s)	958 (m)	————	————	————
903 (w)	906 (vw)	913 (vw)	913 (vw)	————
————	836 (vw)	841 (vw)	831 (vw)	————
779 (vs)	784 (s)	791 (s)	791 (s)	————
740 (s)	747 (m)	752 (w)	752 (vw)	————
622 (m)	630 (m)	643 (w)	635 (w)	————
590 (vs)	592 (s)	611 (s)	617 (s)	-C=O d.i. def. , (a')
482 (vw)	495 (vw)	498(vw)	488 (vw)	-C=O d.d. def. , (a'')
409 (w)	419 (m)	431 (vw)	431 (w)	-C=O d.d. def. , (a'')
TOPLAM KAYMA		92	87	

Çizelge 4.4.(Devam) Bu çalışmada incelenen MX_2L_2 , [M =Zn, Mn X= (Cl,Br, I) ve (L = 2 asetilpridin) ile verilen metal halojenür bileşiklerinin IR spektral dalga sayıları (cm^{-1})

K.C.Medhi* L-serbest IR	çalışılan L- serbest IR	ZnI2L2	MnCl2L2	MnBr2L2	İşaretleme*
	3095(w)	3095 (w)	3088(w)	3095 (vw)	————
3060(m)	3057(m)	3057 (vw)	3057(vw)	3051 (vw)	C-H gerilme (a')
3011(m)					
2982 (sh)	3012 (m)	3025 (w)	3025(vw)	3018(vw)	-CH ₃ asimetric gerilme (a') ve (a'')
2925 (m)	2928 (w)	2908 (vw)	2930(vw)	2954(vw)	-CH ₃ simetric gerilme (a') ve (a'')
1702 (vs)	1703 (vs)	1677 (vs)	1670(vs)	1664 (vs)	-C=O gerilme, (a')
1659 (vw)	1651 (sh)	1651 (m)	1651(sh)	1645 (sh)	622 + 1043=1665 (a')
1619 (w)	1626 (vw)	————	————	————	622 + 996=1618 (a')
1585 (vs)	1587 (s)	1593 (m)	1600 (m)	1593 (m)	Halka gerilme
1560 (m)	1561 (sp)	1567 (w)	1561 (w)	1568 (w)	2 × 779 = 1558 (a')
1465 (s)	1471 (m)	1478 (w)	1478 (vw)	1478 (vw)	C-C gerilme
1437 (vs)	1440 (s)	1445 (w)	1445 (sp)	1440 (w)	-CH ₃ asimetric def.(a') ve (a'')
1421 (s)	1425 (sp)	1425 (w)	1426 (w)	1426 (m)	C-N gerilme
1357 (vs)	1362 (s)	1362 (m)	1363 (m)	1362 (m)	-CH ₃ simetric def. (a') ve (a'')
1296 (vs)	1304 (sp)	1310 (m)	1310 (s)	1310 (s)	C-C gerilme
1281 (s)	1285 (s)	————	————	————	————
1238 (vs)	1240 (s)	1253 (s)	1253 (s)	1253 (s)	C-CH ₃ gerilme, (a'')
1146 (m)	1150 (m)	1169 (w)	1163 (vw)	1167 (w)	————
1100 (vs)	1105 (s)	1099 (w)	1105 (w)	1099 (m)	————
1043 (s)	1047 (m)	1054 (w)	1054 (w)	1054 (w)	————
1018 (m)	1022 (w)	1015 (m)	1015 (m)	1015 (s)	-CH ₃ d.d.sallanma,(a'')
996 (s)	994 (m)	971 (w)	977(w)	977(w)	Halka nefes alma
954 (s)	958 (m)	————	————	————	————
903 (w)	906 (vw)	918 (w)	911(vw)	913 (vw)	————
————	836 (vw)	836 (vw)	834(vw)	836 (vw)	————
779 (vs)	784 (s)	788 (s)	791(s)	791(s)	————
740 (s)	747 (m)	752 (w)	752 (vw)	759 (w)	————
622 (m)	630 (m)	636 (w)	643 (vw)	650 (m)	————
590 (vs)	592 (s)	611 (m)	611 (m)	592 (w)	-C=O d.i. def. , (a')
482 (vw)	495 (vw)	515 (w)	480(vw)	482 (vw)	-C=O d.d. def. , (a'')
409 (w)	419 (m)	425(w)	417 (w)	415 (w)	-C=O d.d. def. , (a'')
TOPLAM KAYMA		72	54	44	

vs = çok kuvvetli, s = kuvvetli, m= orta, sh = omuz, sp = yarıлма, w = zayıf, vw = çok zayıf, d.i.=düzlem içi, d.d.=düzlem dışı, def = deformasyon.

Çizelge 4.5. Bu çalışmada incelenen MX_2L_2 , [M =Ni,Co, Cu, X=(Cl, Br , I) ve (L =2-asetilpridin) ile verilen metal halojenür bileşiklerinin IR spektral dalga sayıları (cm^{-1})

K.C.Medhi* L-serbest IR	çalışılan L- serbest IR	CoCl ₂ L ₂	CoBr ₂ L ₂	NiCl ₂ L ₂	İşaretleme*
	3095(w)	3095 (w)	3095 (w)	3070 (m)	————
3060(m)	3057(m)	3070 (m)	3057 (m)	3051 (sp)	C-H gerilme (a')
3011(m) 2982 (sh)	3012 (m)	3018 (w)	3015 (w)	3018(w)	–CH ₃ asimetric gerilme (a') ve (a'')
2925 (m)	2928 (w)	2948 (vw)	2940 (vw)	2954 (w)	–CH ₃ simetric gerilme (a') ve (a'')
1702 (vs)	1703 (vs)	1664 (vs)	1664 (vs)	1664 (vs)	–C=O gerilme, (a')
1659 (vw)	1651 (sh)	————	————	————	622 + 1043=1665 (a')
1619 (w)	1626 (vw)	————	————	————	622 + 996=1618 (a')
1585 (vs)	1587 (s)	1600 (m)	1600 (m)	1600 (m)	Halka gerilme
1560 (m)	1561 (sp)	1568 (w)	1568 (m)	1574 (w)	2 × 779 = 1558 (a')
1465 (s)	1471 (m)	————	————	————	C-C gerilme
1437 (vs)	1440 (s)	1446 (w)	1445 (w)	1445 (w)	–CH ₃ asimetric def.(a') ve (a'')
1421 (s)	1425 (sp)	1420 (w)	1420 (w)	1420 (w)	C-N gerilme
1357 (vs)	1362 (s)	1368 (m)	1368(m)	1368(m)	–CH ₃ simetric def. (a') ve (a'')
1296 (vs)	1304 (sp)	1310 (s)	1310 (s)	1310 (s)	C-C gerilme
1281 (s)	1285 (s)	————	————	————	————
1238 (vs)	1240 (s)	1253 (s)	1259 (m)	1266 (s)	C–CH ₃ gerilme, (a'')
1146 (m)	1150 (m)	1169 (w)	1163 (w)	1176 (w)	————
1100 (vs)	1105 (s)	1105 (w)	1105 (w)	1105 (w)	————
1043 (s)	1047 (m)	1054 (w)	1054 (w)	1054 (w)	————
1018 (m)	1022 (w)	1022 (m)	1022 (m)	1027 (m)	–CH ₃ d.d.sallanma,(a'')
996 (s)	994 (m)	985 (w)	984 (w)	990 (w)	Halka nefes alma
954 (s)	958 (m)	————	————		————
903 (w)	906 (vw)	926 (vw)	918 (w)	925 (vw)	————
————	836 (vw)	855 (vw)	855 (vw)	841 (vw)	————
779 (vs)	784 (s)	787 (s)	797 (s)	803 (s)	————
740 (s)	747 (m)	752 (vw)	752 (vw)	752 (vw)	————
622 (m)	630 (m)	624 (m)	617 (m)	623 (m)	————
590 (vs)	592 (s)	598 (w)	598 (w)	598 (w)	–C=O d.i. def. , (a')
482 (vw)	495 (vw)	495 (w)	489 (vw)	495 (vw)	–C=O d.d. def. , (a'')
409 (w)	419 (m)	418 (w)	419 (vw)	421 (vw)	–C=O d.d. def. , (a'')
TOPLAM KAYMA		96	54	109	

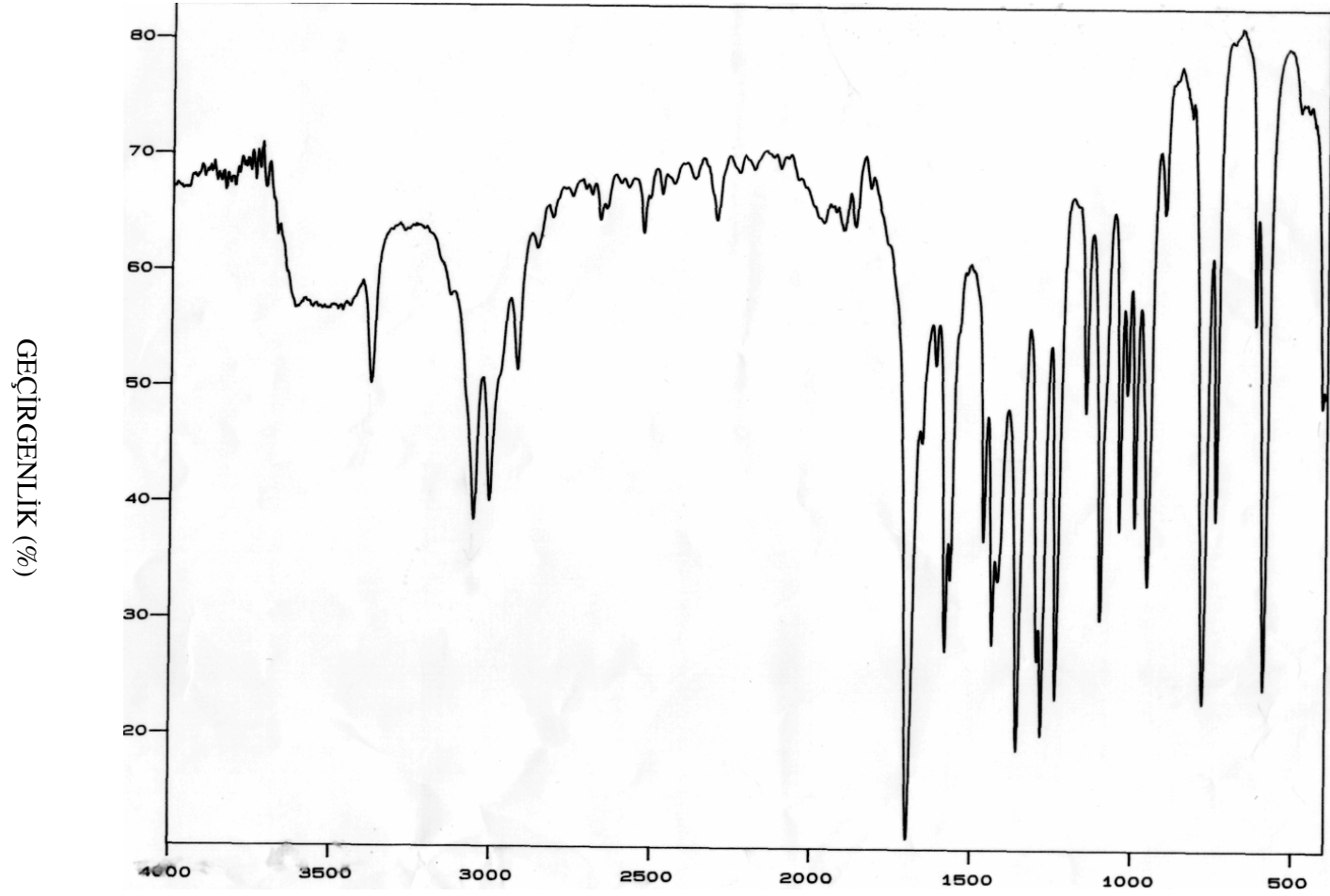
Çizelge 4.5. (Devam) Bu çalışmada incelenen MX_2L_2 , [M =Ni,Co, Cu, X=(Cl, Br , I) ve (L =2-asetilpridin) ile verilen metal halojenür bileşiklerinin IR spektral dalga sayıları (cm^{-1})

K.C.Medhi* L-serbest IR	çalışılan L- serbest IR	NiBr2L2	NiI2L2	CuCl2L2	CuBr2L2	İşaretleme*
	3095(w)	3095 (w)	3097 (vw)	3090 (w)	3102 (w)	————
3060(m)	3057(m)	3057 (m)	3050 (vw)	3053 (w)	3063 (m)	C-H gerilme (a')
3011(m) 2982 (sh)	3012 (m)	3025 (w)	3025 (vw)	3018 (w)	3025 (w)	-CH ₃ asimetrik gerilme (a') ve (a'')
2925 (m)	2928 (w)	2948 (vw)	2957 (vw)	2960 (vw)	2954 (vw)	-CH ₃ simetrik gerilme (a') ve (a'')
1702 (vs)	1703 (vs)	1664 (vs)	1645 (vs)	1689 (vs)	1690 (vs)	-C=O gerilme, (a')
1659 (vw)	1651 (sh)	————	————	————	————	622 + 1043=1665 (a')
1619 (w)	1626 (vw)	————	————	————	————	622 + 996=1618 (a')
1585 (vs)	1587 (s)	1600 (m)	1600 (s)	1600 (m)	1599 (m)	Halka gerilme
1560 (m)	1561 (sp)	1568 (m)	1574 (w)	1574 (w)	1568 (w)	2 × 779 = 1558 (a')
1465 (s)	1471 (m)	————	————	————	————	C-C gerilme
1437 (vs)	1440 (s)	1445 (w)	1445 (w)	1445 (w)	1445 (w)	-CH ₃ asimetrik def.(a') ve (a'')
1421 (s)	1425 (sp)	1420 (w)	1420 (sh)	1426 (m)	1426 (w)	C-N gerilme
1357 (vs)	1362 (s)	1375 (m)	1368 (s)	1368(m)	1362 (m)	-CH ₃ simetrik def. (a') ve (a'')
1296 (vs)	1304 (sp)	1310 (s)	1317 (w)	1310 (s)	1310 (s)	C-C gerilme
1281 (s)	1285 (s)	————	————	————	————	————
1238 (vs)	1240 (s)	1266 (s)	1266 (w)	1254 (s)	1253 (vs)	C-CH ₃ gerilme, (a'')
1146 (m)	1150 (m)	1163 (w)	1163 (w)	1170 (m)	1170 (w)	————
1100 (vs)	1105 (s)	1105 (w)	1093 (m)	1105 (m)	1105 (m)	————
1043 (s)	1047 (m)	1054 (w)	1053 (w)	1067 (w)	1047 (w)	————
1018 (m)	1022 (w)	1022 (m)	1022 (w)	1028 (w)	1028(m)	-CH ₃ d.d.sallanma,(a'')
996 (s)	994 (m)	984 (w)	985 (vw)	977 (w)	977 (m)	Halka nefes alma
954 (s)	958 (m)	————	————	————	————	————
903 (w)	906 (vw)	919 (w)	918 (vw)	918 (vw)	917 (w)	————
————	836 (vw)	847 (vw)	839 (vw)	836 (vw)	836 (vw)	————
779 (vs)	784 (s)	797 (s)	778 (m)	791(s)	791(s)	————
740 (s)	747 (m)	752 (w)	752 (w)	752 (vw)	752 (w)	————
622 (m)	630 (m)	631 (m)	630 (w)	617 (s)	621 (m)	————
590 (vs)	592 (s)	598 (w)	597 (vw)	592 (w)	597 (sh)	-C=O d.i. def. , (a')
482 (vw)	495 (vw)	488 (vw)	495 (vw)	489 (vw)	489 (vw)	-C=O d.d. def. , (a'')
409 (w)	419 (m)	419 (vw)	425 (w)	428 (vw)	429 (vw)	-C=O d.d. def. , (a'')
TOPLAM KAYMA		98	73	125	113	

*K. C. Medhi [14].

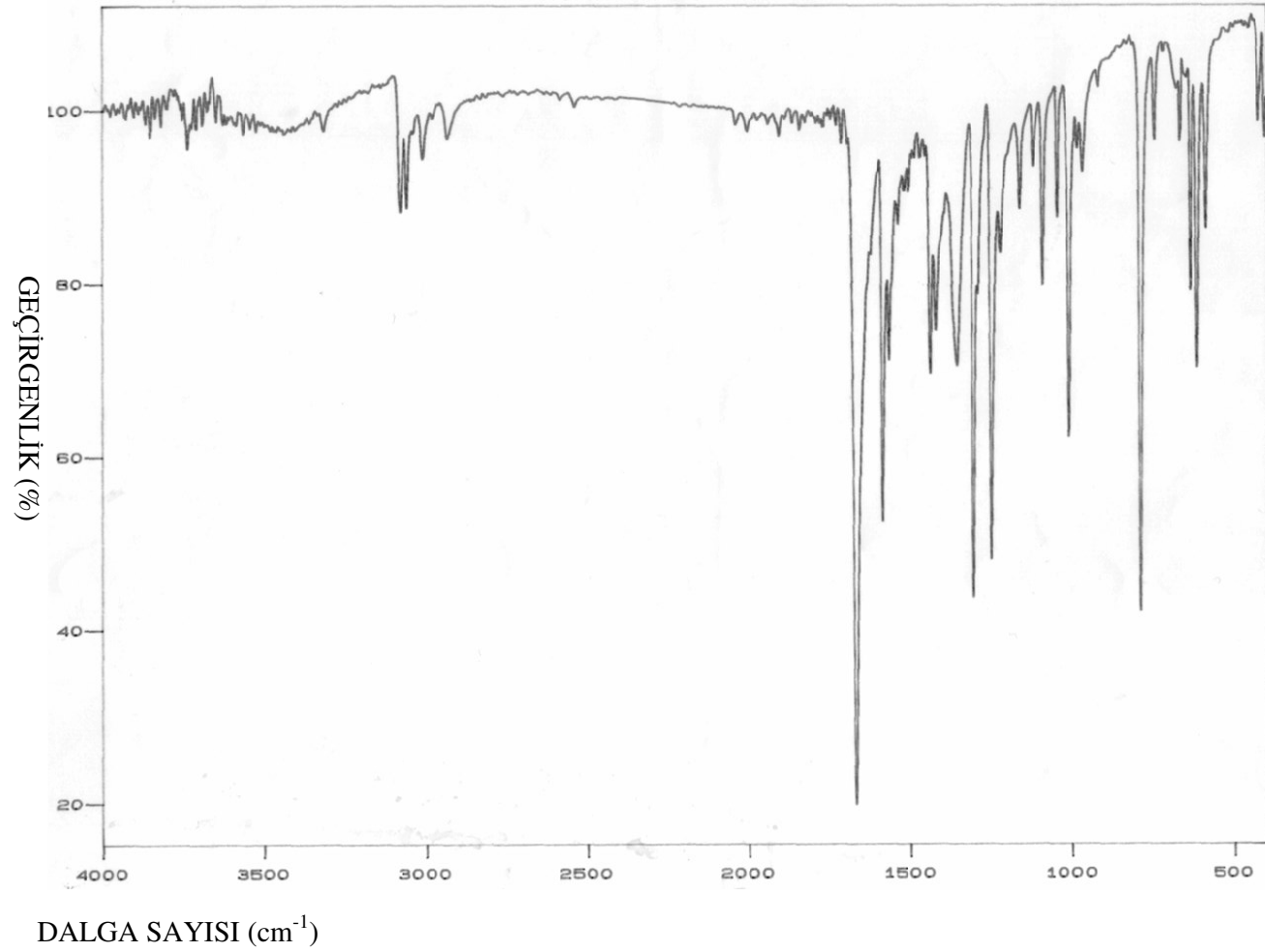
vs = çok kuvvetli, s = kuvvetli, m= orta, sh = omuz, sp = yarılma, w = zayıf, vw = çok zayıf, d.i.=düzlem içi, d.d.=düzlem dışı, def = deformasyon.

Deneyisel analiz sonucunda bileşiklerden sadece CdCl_2L bileşiğinde $n=1$ değerindedir. Tablolarda verilen bileşiklerin toplam kayma değerleri karşılaştırıldığında bu bileşik altındaki değer dikkate alınmayacaktır.



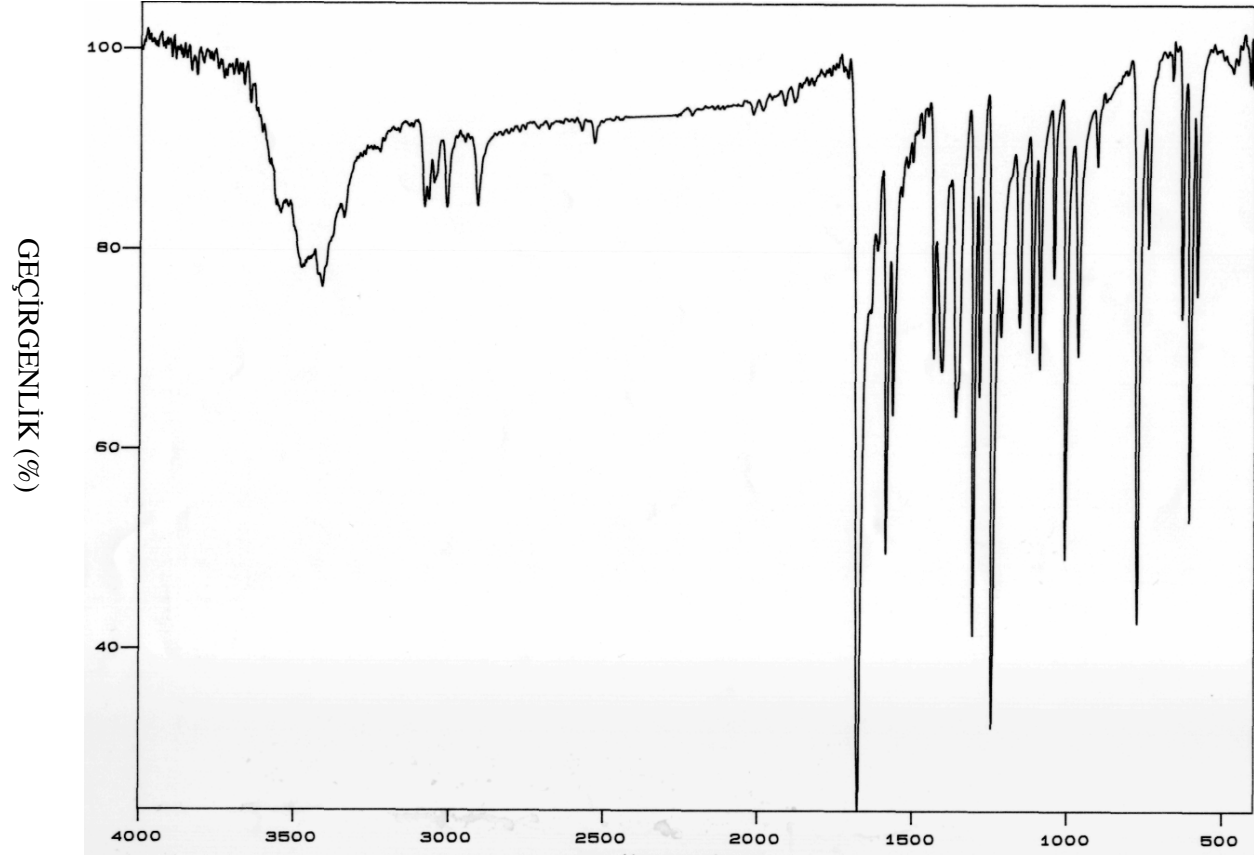
DALGA SAYISI (cm⁻¹)

Şekil 4.1. Serbest 2-Asetilpidrin (C₇H₇NO) molekülünün KBr içinde IR spekturumu



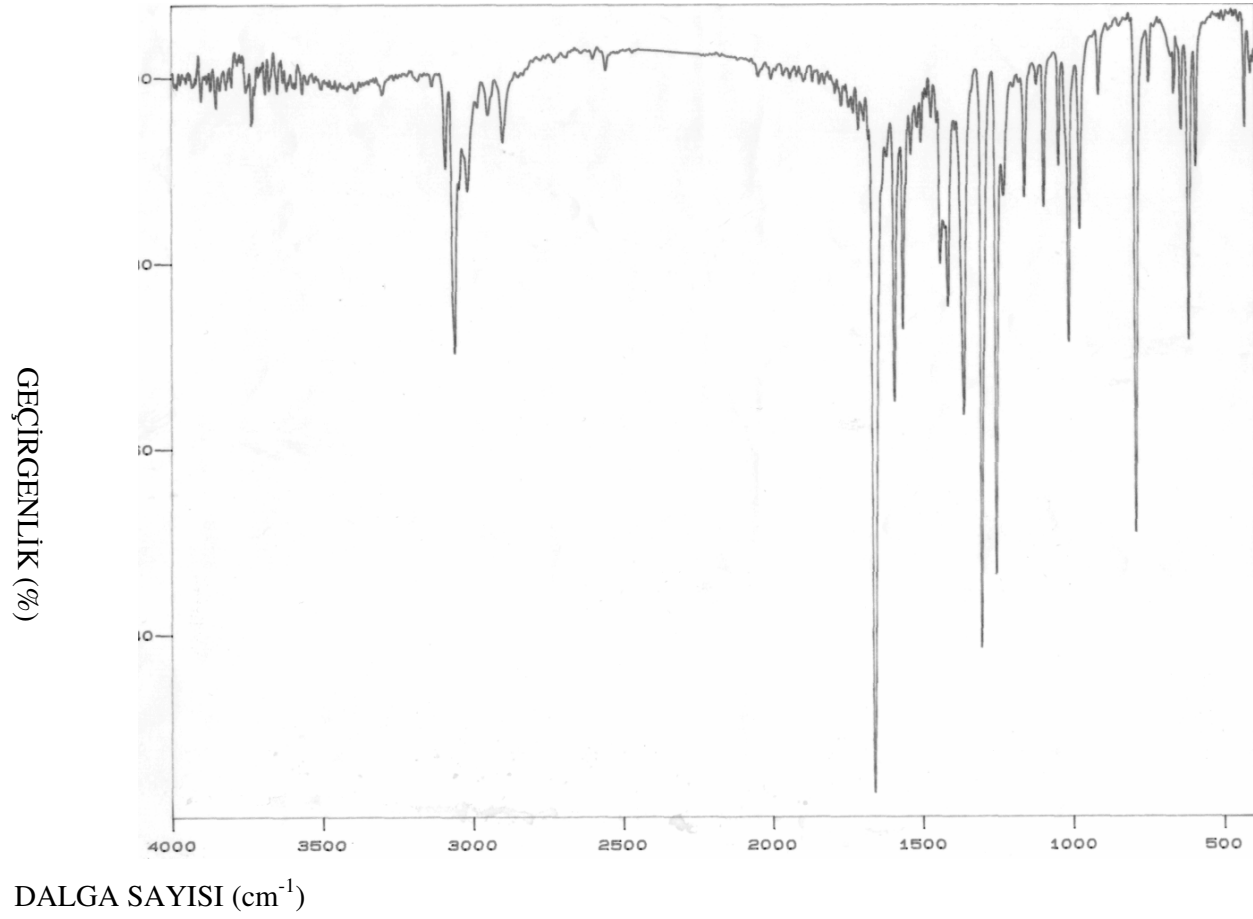
DALGA SAYISI (cm^{-1})

Şekil 4.2. $\text{CdCl}_2(\text{C}_7\text{H}_7\text{NO})$ bileşiğinin KBr içinde IR spekturumu

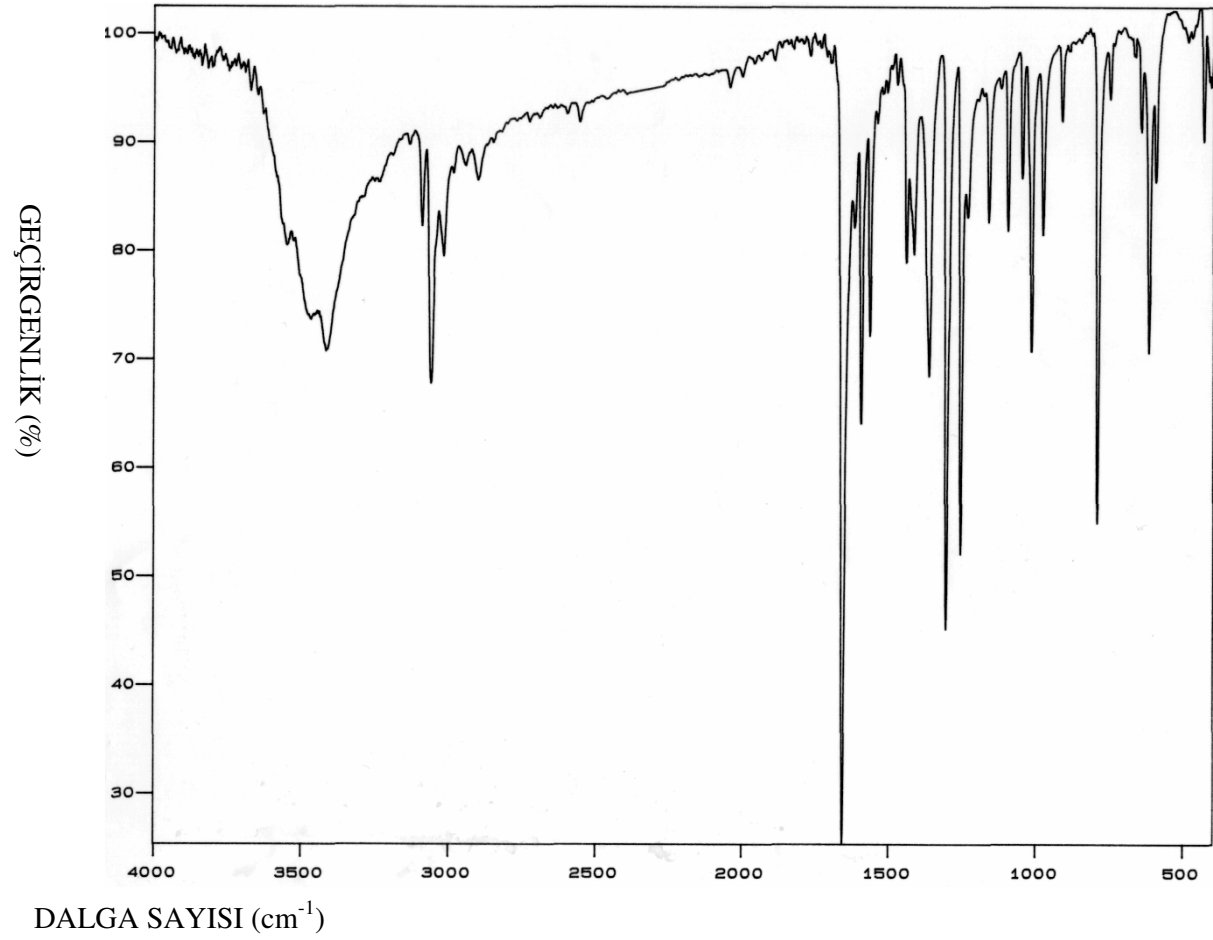


DALGA SAYISI (cm⁻¹)

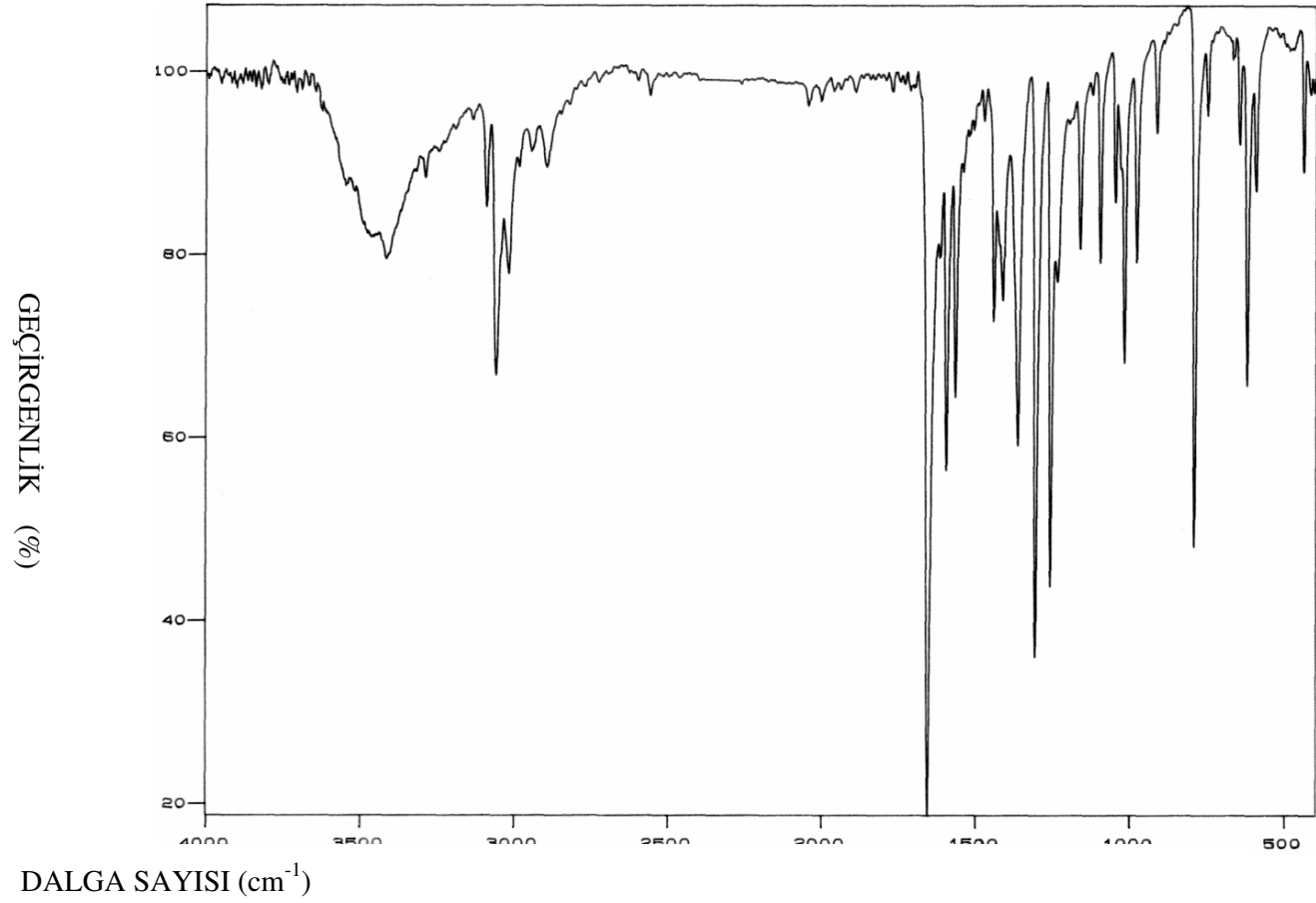
Şekil 4.3. CdI₂(C₇H₇NO)₂ bileşiğinin KBr içinde IR spekturumu



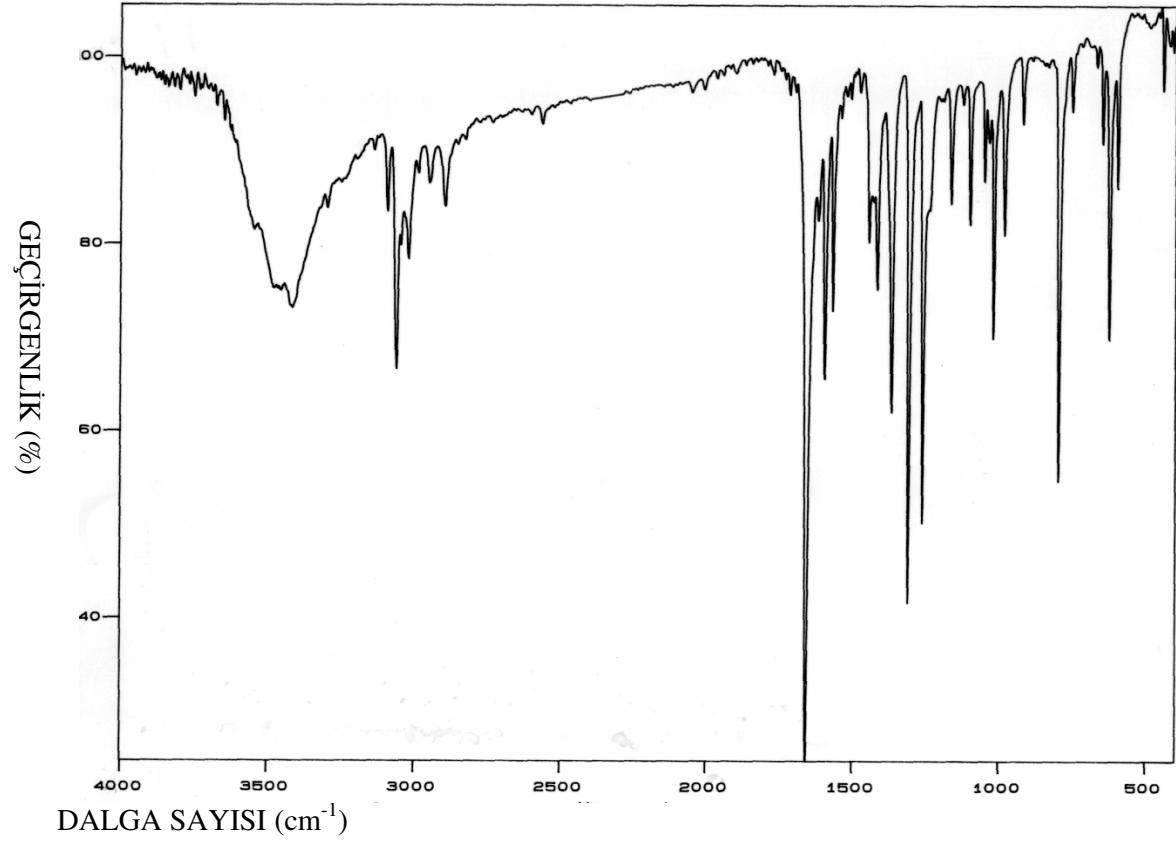
Şekil 4.4. $\text{CoCl}_2(\text{C}_7\text{H}_7\text{NO})_2$ bileşiğinin KBr içinde IR spekturumu



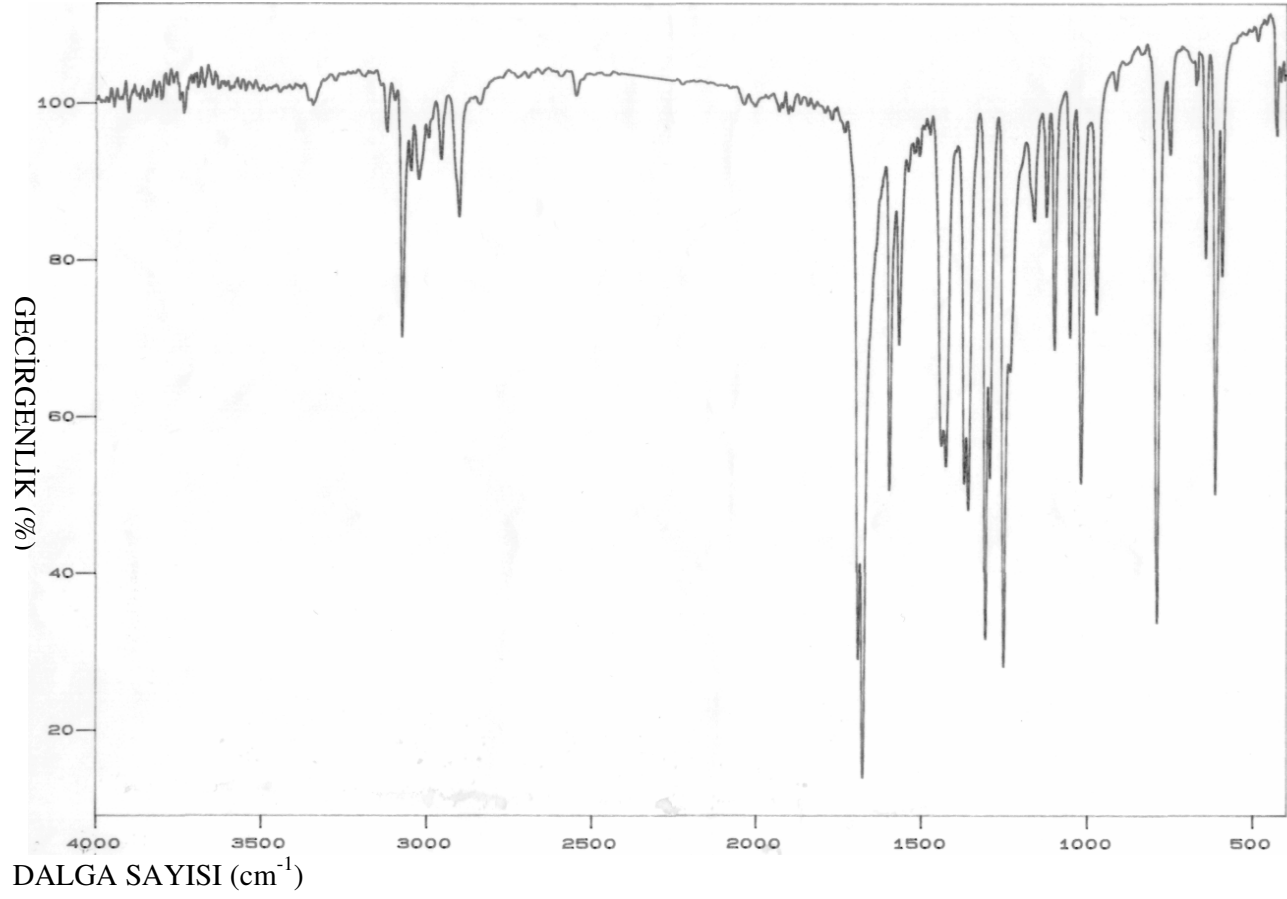
Şekil 4.5. $\text{CoBr}_2(\text{C}_7\text{H}_7\text{NO})_2$ bileşiğinin KBr içinde IR spekturumu



Şekil 4.6. $\text{NiCl}_2(\text{C}_7\text{H}_7\text{NO})_2$ bileşiğinin KBr içinde IR spekturumu

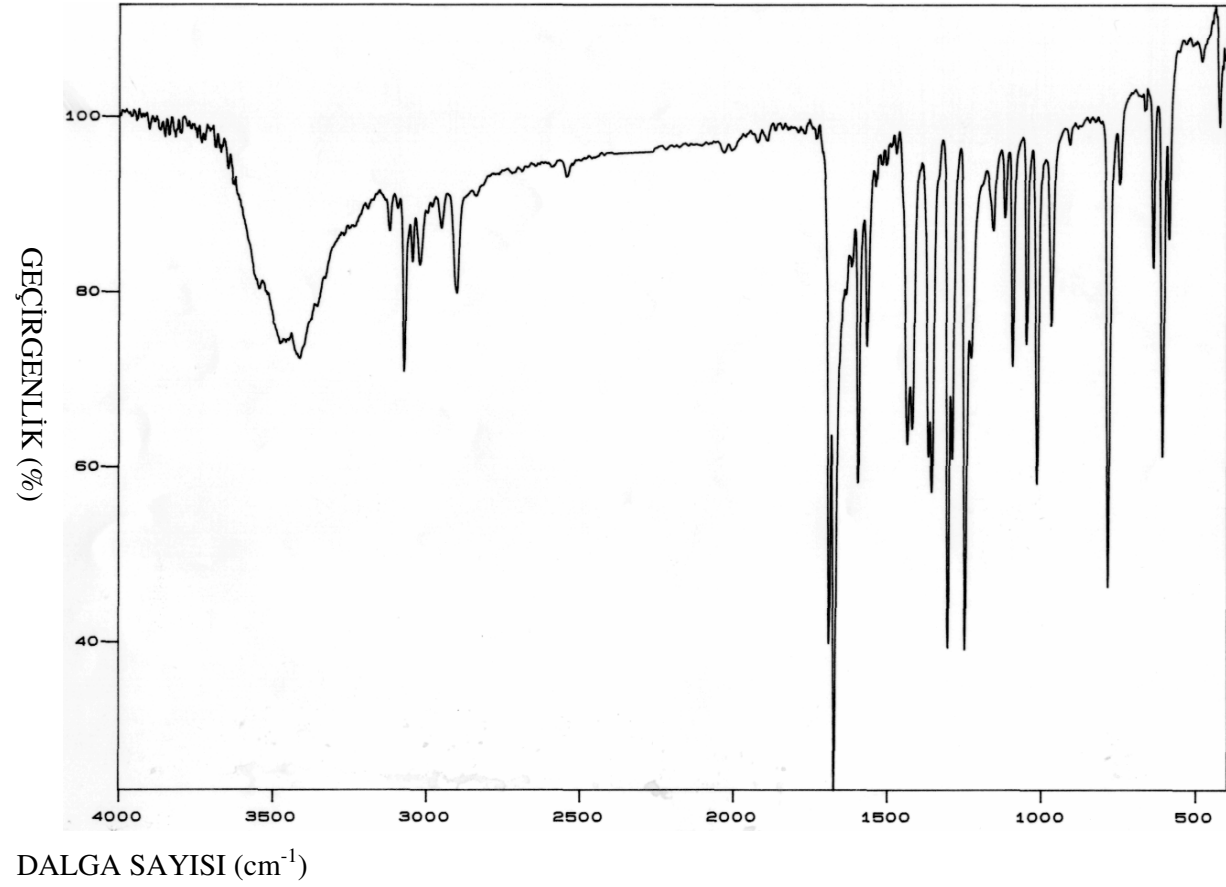


Şekil 4.7. $\text{NiBr}_2(\text{C}_7\text{H}_7\text{NO})_2$ bileşiğinin KBr içinde IR spekturumu



DALGA SAYISI (cm⁻¹)

Şekil 4.8. $\text{ZnCl}_2(\text{C}_7\text{H}_7\text{NO})_2$ bileşiğinin KBr içinde IR spekturumu



DALGA SAYISI (cm⁻¹)

Şekil 4.9. $\text{ZnBr}_2(\text{C}_7\text{H}_7\text{NO})_2$ bileşiğinin KBr içinde IR spekturumu

KAYNAKLAR

1. Kuştan, F., “ Bazı Metal (II) 2,2 ‘ Bikinolin Bileşiklerinin Infrared Spektroskopisi Yöntemi ile İncelenmesi ” ,Yüksek Lisans Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 3 (2004).
2. Yılmaz, C., “ Bazı Metal (II) Benimidazol Tetraşyanonikel Bileşiklerinin Titreşimsel Spektroskopi İle İncelenmesi ” , Yüksek Lisans Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 13-19 (1999).
3. Chang. R., “Basic Prensibles of Spectroscopy ”, *1sted.*, **Mc Graw**, New York 13:110- 145 (1971).
4. Banwell, C.N., “ Fundamentals of Molecular Spectroscopy ” 3rd.ed. **Mc Graw Hill**, London, 72, 124-128 (1983).
5. Nakamoto, K.“ Infrared and Raman Sectra of Inorganic and Coordination Compounds ” ,**John Wiley-Sons**, USA, 18:35-77 (1986).
6. Turnell, G., “ Infrared and Raman Spectra of Crystals” ,**Academic Press**, New York, 75 (1972).
7. Gündüz T., “Ensturmental Analiz ”, **A. Ü. Fen Fakültesi Fizik Bölümü**, Ankara,17:38 (1992).
8. Aygün. E. And Zengin, M ., “ Kuantum Fiziği ” **A. Ü. Fen Fakültesi Fizik Bölümü**, Ankara, 14:56 (1995).
9. Akyüz,S.,“An Infrared and Raman Spectroscopic Study on Transition Metal Diquinoline Tetracyanonickelate Complexes”**J. Incl. Pheno**, 4 (21) :223 (1986).
10. Wilson, E.B., Decius, J.C., Cross, C.P., “Molecular Vibrations” **Mc Graw Hill**, New York, 388 (1995).
11. Borrow, G. M., “Molecular Spectroscopy ” **Mc Graw Hill**,Tokyo ,172 (1982).
- 12.MorehouseR. L,Aytaç K., Ülkü D., “Unit Cell Dimensions of Hoffman Pridine Complexes ”, **Zeit. Kristallagr.**, 11 (2):145,157 (1977).
- 13.Akyüz S. Dempster A.B., Moreouse R. L. .,“An Infrared and Raman Spectroscopic Study of Some Metal Piridin Tetracyanonickelate Complexes”’, **J.Mol Struct.**, 17(3): 105 (1973).

14. Medhi K.C., "The Vibrational spectra of 2-,3-,and 4-asetilpridin", *Indian J. Phys.* 51A: 399-413 (1977).
15. Akyüz S., Davies J.E.D., Holmes K.T., "An Infrared and Raman Spectroscopic Study Transition Metal (II) Methyl Piridin Complexes" ,*J. Mol.Struct* ., 4 (42): 59 (1977).
16. Kantarcı Z., "An Infrared Spectroscopic Study of Metal Dimethyl –Sulphoside Tetracyanonickelate Complexes" ,*Hacettepe Bulletin of Natural Science and Engineering.*, 12 (2):187 (1983).
17. Yurdakul Ş., Akyüz S., Davies J.E.D., "An Infrared and Raman Spectroscopic Study Transition Metal Diquinoline Tetracyanonickelate Complexes", *J. Mol.Struct* .,145 (1):111-115 (1986).
18. Yurdakul Ş.,Akyüz S., Davies J.E.D., "An Infrared and Raman Spectroscopic Study Some 3,5 –Lutidine Metal (II) Tetracyanonickelate Complexes", *J. Mol.Struct.*, 15 (6): 91 (1987).
19. Özbay A., Yurdakul Ş., "The Vibrational spectra of 2,4-Lutidine Metal (II) Tetracyanonickelate Complexes" , *J. Mol.Struct* .,135 (3):145-165 (1986).
20. Sett P.,Chattopadhyay ,P.K. Mallick., "Normal Coordinate Analyses of Three İsomeric Asetilpridins and Acetophenone", *J. Raman Spectrosc.*,31 (1): 177-184 (2000).
21. İnternet: Chem Exper- chemical Directory <http://www.ChemExper.com/file://:ChemExper-chemicalDirectory,physicalcharecteristicandsearch...>(2005).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : SÜZGÜN, Ekin Özge
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 10.07.1979 Bursa
Medeni hali : Bekar
Telefon : 0 (312) 221 25 23
e-mail : suzgunekin@hotmail.com.

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi /Fizik Bölümü	2006
Lisans	Gazi Üniversitesi/ Fizik Bölümü	2003
Lise	Bursa Çelebi Mehmet Lisesi	1997

Yabancı Dil

İngilizce

Hobiler

Tenis, Yüzme, Kitap okuma,Bilgisayar, Sinema