

İNFRARED SPEKTROSKOPİ YÖNTEMİ İLE  
METAL KOMPLEKSLERİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ  
FİLİZ AKKAYA

Danışman  
Yrd. Doç. Dr. HÜSEYİN ALİ YALIM

FİZİK ANABİLİM DALI

Mayıs 2006 “Bu tez çalışması “051.FENED.07” numaralı proje olarak Afyon Kocatepe Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeler Komisyonu tarafından desteklenmiştir.”

T.C.  
AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

İNFRARED SPEKTROSKOPİ YÖNTEMİ İLE METAL  
KOMPLEKSLERİNİN İNCELENMESİ.

FİLİZ AKKAYA

YÜKSEK LİSANS TEZİ  
FİZİK Anabilim Dalı  
Danışman  
Yrd. Doç. Dr. HÜSEYİN ALİ YALIM

AFYONKARAHİSAR  
2006

FİLİZ AKKAYA'nın yüksek lisans tezi olarak hazırladığı  
İNFRARED SPEKTROSKOPİ YÖNTEMİ İLE METAL  
KOMPLEKSLERİNİN İNCELENMESİ başlıklı bu çalışma, lisansüstü  
yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek oy birliği ile kabul  
edilmiştir.

21 /06 / 2006

Jüri Üyesi : Yrd. Doç. Dr. Mehmet POYRAZ  
(Başkan)

Jüri Üyesi : Yrd. Doç. Dr. Hüseyin Ali YALIM  
(Danışman)

Jüri Üyesi : Yrd. Doç. Dr. Mehmet KARABACAK

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'.....Gün  
ve .....sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

## ÖZET

### İNFRARED SPEKTROSKOPİ YÖNTEMİ İLE METAL KOMPLEKSLERİNİN İNCELENMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Filiz Akkaya

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Bu çalışmada  $M(4 \text{ Chlorobenzyl cyanide})Ni(CN)_4$  ( $M=Ni, Co, Cd$ ) kompleksleri ve  $((R)-(-)-1\text{Cyclohexylethylamine})Ni(CN)_4$  ( $M=Co, Zn$ ) kompleksleri ilk kez elde edildi. Bu komplekslerin infrared spektroskopisi yöntemi ile  $4000-400 \text{ cm}^{-1}$  bölgesinde spektrumları alındı. Elde edilen komplekslerin C, H, N analizi ve atomik absorpsiyon spektroskopisi ile metal analizleri yapıldı. Serbest ligand moleküllerindeki titreşim frekansları komplekslerin titreşim frekansları ile karşılaştırılarak yapı çözümlenmesi yapılmaya çalışıldı.

**Anahtar Kelimeler:** 4 Chlorobenzyl cyanide, (R)-(-)-1Cyclohexylethylamine, Infrared spektrum, kompleks,

## ABSTRACT

### THE ANALYSIS OF METAL COMPLEXES BY USING INFRARED SPECTROSCOPY

(Ms.Sc.Thesis)

Filiz Akkaya

AFYON KOCATEPE UNIVERSITY  
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECNOLOGY

In this study,  $M(4 \text{ Chlorobenzyl cyanide})Ni(CN)_4$  ( $M=Ni, Co, Cd$ ) and  $((R)-(-)-1\text{Cyclohexylethylamine})Ni(CN)_4$  ( $M=Co, Zn$ ) complexes were prepared for the first time. The infrared spectra all these complexes recorded between  $4000-400 \text{ cm}^{-1}$  region. The complexes were examined by C, H, N and metallic analysis. In order to the identification of these complexes, the frequency of free ligand molecules were compared with those of the complexes.

**Keywords:** 4 Chlorobenzyl cyanide, (R)-(-)-1Cyclohexylethylamine, Infrared spectra, complexes,

## İÇİNDEKİLER

|                                                                    |     |
|--------------------------------------------------------------------|-----|
| ÖZET .....                                                         | iii |
| ABSTRACT .....                                                     | iv  |
| İÇİNDEKİLER .....                                                  | v   |
| SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ .....                               | vii |
| ŞEKİLLERİN DİZİNİ .....                                            | ix  |
| TABLolar DİZİNİ .....                                              | x   |
| 1. GİRİŞ .....                                                     | 1   |
| 2. MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİ .....                                    | 5   |
| 2.1. Giriş .....                                                   | 5   |
| 2.2. Titreşim Spektroskopisi .....                                 | 10  |
| 2.2.1. İnfrared Spektroskopisi .....                               | 10  |
| 2.2.1.1. Klasik Teori .....                                        | 10  |
| 2.2.1.2. Kuantum Teori .....                                       | 11  |
| 2.2.2. Raman Spektroskopisi .....                                  | 14  |
| 2.2.2.1. Klasik Teori: .....                                       | 14  |
| 2.2.2.2. Kuantum Kuramı .....                                      | 17  |
| 2.3. Temel Titreşimler Üzerinde Etkileşmeler .....                 | 18  |
| 2.3.1. Elektronegativite Etkisi .....                              | 19  |
| 2.3.2. Titreşim Çiftlenim (Titreşim Kaplingi) .....                | 20  |
| 2.3.3. Fermi Rezonansı .....                                       | 20  |
| 2.3.4. Kütle Etkisi .....                                          | 21  |
| 2.3.5. Hidrojen Bağı .....                                         | 22  |
| 2.4. Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimleri .....                    | 23  |
| 2.4.1. Molekül Titreşim Türleri .....                              | 25  |
| 2.4.1.1. Gerilme Titreşimi (Stretching): .....                     | 25  |
| 2.4.1.2. Açık Bükülme ( Bending): .....                            | 26  |
| 2.4.1.3. Burulma (Torsion): .....                                  | 29  |
| 2.4.1.4. Düzlem Dışı Açık Bükülmesi ( Out of Plane Bending): ..... | 29  |
| 2.5. Molekül Simetrisi ve Grup Teorisi .....                       | 30  |
| 2.5.1. Grup Frekansları .....                                      | 31  |
| 2.5.2. Anharmoniklik Etkisi .....                                  | 32  |
| 2.5.3. İzotopik Yer Değiştirme ve Kayma .....                      | 32  |
| 3. MATERYAL METOT .....                                            | 34  |

|                                                                                                                              |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.1. İnfrared Spektrometresi .....                                                                                           | 34 |
| 3.2. Fourier Transform İnfrared Spektrofotometresi (FTIR) .....                                                              | 36 |
| 3.3. $M(C_8H_6ClN)_2Ni(CN)_4$ Kompleksinin Elde Edilmesi .....                                                               | 37 |
| 3.4. Kullanılan Teknik ve Cihazlar .....                                                                                     | 38 |
| 4. BULGULAR.....                                                                                                             | 39 |
| 4.1. $M(4\text{-Chlorobenzyl cyanide})Ni(CN)_4$ ( $M=Co, Cd, Ni$ ) Kompleksinin<br>Analiz Sonuçları.....                     | 39 |
| 4.2. $M((R)\text{-}(-)\text{-}1\text{Cyclohexylethylamine})Ni(CN)_4$ ( $M=Co, Zn$ ) Kompleksinin<br>Analiz Sonuçları.....    | 40 |
| 4.3. IR Spektrumları.....                                                                                                    | 41 |
| 5. SONUÇ ve TARTIŞMA.....                                                                                                    | 49 |
| 5.1. $M(4\text{-Chlorobenzyl cyanide})Ni(CN)_4$ ( $M=Ni, Co, Cd$ ) Kompleksinin<br>Temel Titreşimleri .....                  | 49 |
| 5.2. $M((R)\text{-}(-)\text{-}1\text{Cyclohexylethylamine})Ni(CN)_4$ ( $M=Co, Zn$ ) Kompleksinin<br>Temel Titreşimleri ..... | 50 |
| KAYNAKLAR.....                                                                                                               | 53 |
| TEŞEKKÜR.....                                                                                                                | 55 |
| ÖZGEÇMİŞ.....                                                                                                                | 56 |

## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

| <u>Simgeler</u>    | <u>Açıklama</u>                                                          |
|--------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| M                  | Çift değerlikli ve altı koordinasyonlu geçiş metalleri                   |
| M'                 | Çift değerlikli ve dört koordinasyonlu geçiş metalleri                   |
| L                  | İki tane tek dişli veya bir tane çift dişli ligand molekülü              |
| G                  | Konuk molekül                                                            |
| $\Delta E$         | Molekülün iki enerji seviyesi arasındaki farkı veren enerji kuantumu (J) |
| h                  | Planck sabiti ( $6,626 \cdot 10^{-34}$ J.s.)                             |
| $\nu$              | Elektromagnetik ışınının frekansı (Hz)                                   |
| c                  | Işık hızı ( $2.998 \cdot 10^8$ m/s )                                     |
| $\bar{\nu}$        | Dalga sayısı ( $\text{cm}^{-1}$ )                                        |
| $\lambda$          | Dalga boyu (m)                                                           |
| $E_{\text{top}}$   | Toplam enerji                                                            |
| $E_e$              | Elektronik enerji                                                        |
| $E_t$              | Titreşim enerjisi                                                        |
| $E_d$              | Dönme enerjisi                                                           |
| $E_{\text{ö}}$     | Öteleme enerjisi                                                         |
| $E_{\text{nd}}$    | Nükleer dönme enerjisi                                                   |
| $\alpha$           | Molekülün kutuplanabilme yatkınlığı (polarizibilite) katsayısı           |
| $\bar{\mu}$        | Dipol moment büyüklüğü, indirgenmiş kütle                                |
| $\vec{E}$          | Uygulanan elektrik alan vektörü                                          |
| $\nu_{\text{tit}}$ | Normal titreşim frekansı                                                 |
| $\phi$             | Normal titreşim koordinatı                                               |
| k                  | Kuvvet sabiti                                                            |
| N                  | Atom sayısı                                                              |

| <b><u>Simgeler</u></b> | <b><u>Açıklama</u></b>   |
|------------------------|--------------------------|
| $\nu_s$                | Simetrik gerilme         |
| $\nu_a$                | Asimetrik gerilme        |
| $\delta$               | Düzlem içi aç bükölmesi  |
| $\delta_s$             | Makaslanma               |
| $\rho_r$               | Sallanma                 |
| w                      | Dalgalanma               |
| t                      | Kıvrırma                 |
| $\tau$                 | Burulma                  |
| $\gamma$               | Düzlem dışı aç bükölmesi |
| $\sigma$               | Simetri düzlemi          |
| i                      | Simetri merkezi          |
| C                      | Dönme eksen              |
| S                      | Yansılalı dönme eksen    |
| E                      | Özdeşlik                 |

| <b><u>Kısaltmalar</u></b> | <b><u>Açıklama</u></b>                         |
|---------------------------|------------------------------------------------|
| AKÜ                       | Afyon Kocatepe Üniversitesi                    |
| IR                        | Infrared Spektroskopisi                        |
| TÜBİTAK                   | Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırmalar Kurumu |
| UV                        | Görünür – Morötesi Bölge                       |

## ŞEKİLLERİN DİZİNİ

|                                                                                                                      |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 1-1 Hofmann- tipi konak-konuk bileşiklerindeki atom, molekül ve iyonların bağlanış şekilleri .....             | 4  |
| Şekil 2-1 Elektromagnetik Spektrum.....                                                                              | 7  |
| Şekil 2-2 Raman olayının kuantum mekaniksel görüşe göre şematik olarak açıklanması .....                             | 18 |
| Şekil 2-3 Fermi rezonans olayı .....                                                                                 | 21 |
| Şekil 2-4 Simetrik .....                                                                                             | 26 |
| Şekil 2-5 Asimetrik .....                                                                                            | 26 |
| Şekil 2-6 Makaslanma.....                                                                                            | 27 |
| Şekil 2-7 Sallanma .....                                                                                             | 27 |
| Şekil 2-8 Dalgalanma.....                                                                                            | 28 |
| Şekil 2-9 Kıvrılma.....                                                                                              | 28 |
| Şekil 2-10 Burulma .....                                                                                             | 29 |
| Şekil 2-11 Düzlem dışı açılı bükülmesi .....                                                                         | 29 |
| Şekil 3-1 Çift ışıma demetli ve optik sıfırlayıcı kaydedici infrared spektrometresi: .....                           | 35 |
| Şekil 3-2 Michelson interferometresinin şematik gösterimi .....                                                      | 37 |
| Şekil 4-1 4-Chlorobenzyl cyanide'in infrared spektrumu .....                                                         | 42 |
| Şekil 4-2 $\text{Ni}(\text{C}_8\text{H}_6\text{ClN})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ kompleksinin infrared spektrumu .....  | 43 |
| Şekil 4-3 $\text{Cd}(\text{C}_8\text{H}_6\text{ClN})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ kompleksinin infrared spektrumu.....   | 44 |
| Şekil 4-4 $\text{Co}(\text{C}_8\text{H}_6\text{ClN})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ kompleksinin infrared spektrumu.....   | 45 |
| Şekil 4-5 (R)-(-)-1Cyclohexylethylamine'nin infrared spektrumu .....                                                 | 46 |
| Şekil 4-6 $\text{Zn}(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ kompleksinin infrared spektrumu ..... | 47 |
| Şekil 4-7 $\text{Co}(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ kompleksinin infrared spektrumu ..... | 48 |

## TABLÖLAR DİZİNİ

|                                                                                                                                                                                             |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tablo 1-1 Kobalt (III) klorürün amonyakla yapmış olduğu dört farklı bileşik .....                                                                                                           | 2  |
| Tablo 2-1 İnfrared Spektral Bölge .....                                                                                                                                                     | 13 |
| Tablo 2-2 Simetri elemanları ve simetri işlemleri .....                                                                                                                                     | 31 |
| Tablo 2-3 Bazı organik grupların grup frekansları .....                                                                                                                                     | 33 |
| Tablo 4-1 Komplekslerin kimyasal analiz sonuçları .....                                                                                                                                     | 39 |
| Tablo 4-2 Komplekslerin Cd, Co, Ni analizi sonuçları .....                                                                                                                                  | 39 |
| Tablo 4-3 Komplekslerin C, H, N analizi sonuçları .....                                                                                                                                     | 40 |
| Tablo 4-4 Komplekslerin Ni, Co, Zn analizi sonuçları.....                                                                                                                                   | 40 |
| Tablo 5-1 M(4-Chlorobenzyl cyanide)Ni(CN) <sub>4</sub> (M=Ni, Co, Cd)<br>Komplekslerindeki .....                                                                                            | 50 |
| Tablo 5-2 M((R)-(-)-1Cyclohexylethylamine)Ni(CN) <sub>4</sub> (M=Co, Zn)<br>Komplekslerindeki (R)-(-)-1Cyclohexylethylamine molekülüne ait titreşim<br>frekansları (cm <sup>-1</sup> )..... | 51 |

## 1. GİRİŞ

Bir metal atomu veya iyonu ile bir veya daha çok ligandın bağ teşkil etmesiyle oluşan yeni maddeye kompleks veya koordinasyon bileşiği denir. Koordinasyon bileşiği adı “koordine kovalent bağ”dan gelmektedir; eskiden bu bağın bir atomdan diğerine bir elektron çifti verilmesiyle oluştuğu düşünülmüştür. Koordinasyon bileşikler genellikle liganddan metale bir elektron çifti verilmesiyle oluştuğundan, bu ismin verilmesi uygun görülmüştür (Karacan ve Gürkan 2002).

İlk metal kompleksin ne zaman bulunduğunu söylemek çok güçtür. İnsanların boyar madde olarak kullandıkları Prusya mavisi  $\text{KCN.Fe(CN)}_2.\text{Fe(CN)}_3$  belki ilk bulunan komplekslerden biridir (Bekaroğlu 1972).

1798 yılında Tassaert tarafından bir rastlantı sonucu hekzaminkobalt (III) kloridin keşfi komplekslerin başlangıç tarihi olarak alınabilir. Tassaert keşfettiği kompleksin yapısını açıklamak için o yıllarda bilinen kobalt klorür hekzahidrat ( $\text{CoCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$ ) formülünden esinlenerek, bu kompleks için  $\text{CoCl}_3.6\text{NH}_3$  formülünü önermiştir.  $\text{CoCl}_2$  ve  $\text{NH}_3$  gibi iki kararlı bileşikten yeni bir bileşik oluşumu o tarihte gerçekten büyük bir ilgi uyandırmıştır. Sonraki 100 yıl içinde pek çok amin kompleksi hazırlanmış ve araştırmacılar elde ettikleri bilgiler ışığında kompleks yapıları ilişkin değişik görüşler ileri sürmüşlerdir. İsviçreli kimyacı Alfred Werner 1893’de kobalt (III) klorürün amonyakla yapmış olduğu dört farklı bileşik konusundaki araştırmaları, metal komplekslerin formüllerinin belirlenmesindeki esasları ortaya koymuştur.

Werner zamanında bu bileşiklerin kapalı formüllerine ve renklerine göre verilen adlar bilinmektedir (Tablo 1-1). O dönem için şaşırtıcı olan husus, son iki bileşiğin formüllerinin aynı olmasına rağmen özelliklerinin farklı olmasıdır. Sarı, mor, yeşil ve menekşe renkli bu bileşiklerin birer molünün gümüş nitrat çözeltisi ile sırayla 3, 2, 1 ve 1 mol gümüş klorür çökeltisi verdiği gözlenmiştir. Bu sonuçlara göre

bileşimlerinde aynı sayıda klor atomu bulunduğu halde, bileşiklerin her birinde çözeltiye geçebilen farklı sayıda serbest klorür iyonu vardır. Bu bileşiklerin sudaki çözeltilerinin iletkenliklerini incelenmiş ve serbest klorür iyonu en fazla olan çözeltinin iletkenliğinin en yüksek olduğu tespit edilmiştir. Werner yaptığı deneyler sonucunda, merkez iyonu çevresinde altı molekül veya iyonun bağlanmış olduğunu ve çözünme sırasında bu bağların kırılmadığını ileri sürmüş ve bu bileşiklerin davranışlarını açıklayan formüllerini bulmak için değerlik kavramı dışında koordinasyon sayısı ve birincil koordinasyon küresi kavramlarını önermiştir. Birincil koordinasyon küresinde altı molekül veya iyonun bulunması, geometrilerinin belirlenmesini zorunlu hale getirmiştir. Altılı koordinasyon için düzlem altıgen, üçgen prizma ve oktahedron (düzgün sekiz yüzlü) olarak düşünülmüştür. Bu yapıların her biri için amonyak ve klor atomlarının dağılımından ileri gelen olası izomerlerin sayısı belirlenmiş ve deneysel sonuçlarla karşılaştırma yapılmıştır. Bu veriler ışığında Werner temel yapının düzgün sekiz yüzlü olduğu sonucuna varmıştır (Tunalı ve Özkar 1997).

Tablo 1-1 Kobalt (III) klorürün amonyakla yapmış olduğu dört farklı bileşik

| <u>Bileşik</u>               | <u>Adı</u>       |
|------------------------------|------------------|
| $\text{CoCl}_3.6\text{NH}_3$ | Sarı kompleks    |
| $\text{CoCl}_3.5\text{NH}_3$ | Mor kompleks     |
| $\text{CoCl}_3.4\text{NH}_3$ | Yeşil kompleks   |
| $\text{CoCl}_3.4\text{NH}_3$ | Menekşe kompleks |

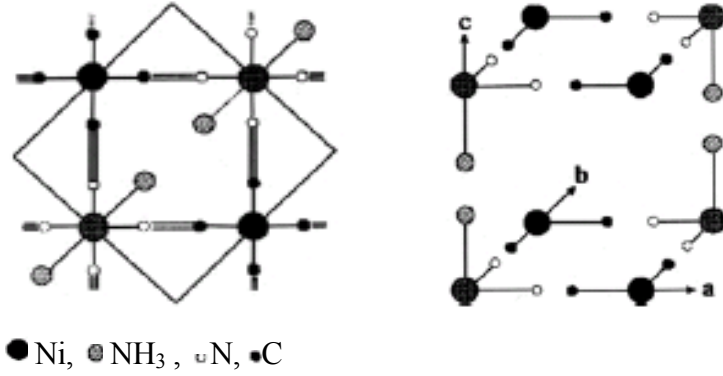
Metal komplekslerin yapılarını etkileyen faktörler olarak şunlar düşünülebilir:

- Metal elektron dizilişi, değeriği ve enerji bakımından bağ oluşumuna katılabilecek orbital sayısı,
- Elektronların çiftlenmiş veya çiftlenmemiş olmaları,
- Ligandların özellikleri,
- Metal atomu çevresindeki büyük ligandların birbirini itmesiyle oluşan sterik etkileri.

Metal komplekslerin çoğu renkli, paramanyetik, katalitik özelliğe sahip ve birden fazla yükseltgenme basamağına sahiptir. Bu kompleksler, tıp alanında ve biyoorganik sistemlerde, katalizlerde, elektrokimyasal ve elektrooptikal sensörlerde mevcut uygulamaları, geniş fizikokimyasal reaktivite özellikleri açısından büyük ilgi görmektedir.

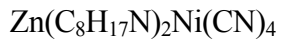
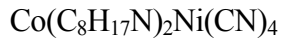
Metal komplekslerinin özel bir hali olan Hoffmann tipi konak- konuk bileşiklerinin genel formülü  $M(L)M'(CN)_4 \cdot nG$  ile verilir. Bu bileşiklerde kare düzlem  $M'(CN)_4^{-2}$  ( $M' = Ni, Pd$  veya  $Pt$ ) anyonlarındaki CN molekülüne azot uçlarından bağlanan M ( $M = Mn, Cd, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$  veya  $Cd$ ) metalleri, değişik ligandların polimerik tabakalar arasında dikdörtgenler prizması şeklinde boşluklar oluşturur. Bu tip yapılara Hoffmann tipi konak yapılar denir.

İlk defa 1897 yılında Hoffmann ve Küspert'in amonyaklı nikel siyanür çözeltisine benzen ilave etmeleri ile elde edilen çökelek, Hofmann tipi konak-konuk bileşiklerinin başlangıcı olmuştur (Hoffmann ve Küspert, 1897). Basit formülü  $Ni(CN)_2NH_3 \cdot C_6H_6$  olan çökeleğin klatrat yapıda olduğunu 1949 yılında Powell ve Rayner önermişlerdir ( Powell ve Rayner, 1949). 1952'de aynı araştırmacılar bu yapının kesin geometrisini ve birim hücre formülünü X ışınları kırınım çalışması sonucunda tetragonal yapıda  $Ni(NH_3)_2Ni(CN)_4 \cdot 2C_6H_6$  olarak vermişlerdir (Rayner ve Powell, 1952). Bu yapıda  $Ni(NH_3)_2^{+2}$  kasyonlarının paramagnetik Ni atomları,  $Ni(CN)_4^{-2}$  anyonları ile biraraya gelerek düzlemsel  $[Ni-Ni-(CN)_4]_{\infty}$  polimerik tabakalarını oluşturmakta ve  $NH_3$  grupları bu tabakanın alt ve üstünde yer almaktadır. Diamagnetik nikel atomları, siyanür grubunun dört karbon atomuna kare düzlem düzende bağlıdır. Paramagnetik Ni atomları ise siyanür grubunun dört azotu ve iki amonyak molekülünün iki azotu ile oktahedral düzende çevrilidir.  $[Ni-Ni-(CN)_4]_{\infty}$  tabakasına bağlı amonyak molekülünün oluşturduğu yapı içinde benzen molekülünün girmesini sağlayacak büyüklükte yaklaşık dikdörtgen prizması şeklinde boşluklar oluşur (Rayner ve Powell, 1952). Konuk moleküller yapı içerisine zayıf hidrojen bağı sayesinde hapsolurlar Şekil (1-1). Bu sırada konuk moleküller ile ana örgü atomları arasında doğrudan bir kimyasal bağ yoktur.



Şekil 1-1 Hofmann- tipi konak-konuk bileşiklerindeki atom, molekül ve iyonların bağlantı şekilleri

Bu çalışmada günümüzde, gerek ülkemizde gerekse dünyada değişik ülkelerde çok çalışılan dolayısı ile literatürde çok rastlanan mevcut metal komplekslerine ek olarak yeni komplekslerin sentezlenmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla aşağıdaki kompleksler ilk kez sentezlenmiştir.



## 2. MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİ

### 2.1. Giriş

Moleküler spektroskopi moleküllerin titreşim hareketlerinde bir değişmeye neden olan, madde ile elektromagnetik dalgaların etkileşimini inceler. Elektromagnetik dalga, yayılma doğrultusuna ve birbirine dik, elektrik ve magnetik alanların titreşmesinden meydana gelir. Elektromagnetik dalga ile maddenin etkileşmesi durumunda, dalganın elektrik alan bileşeni atom ve moleküllerin elektriksel, magnetik alan bileşeni ise magnetik özellikleri ile etkileşir. Bu etkileşim neticesinde molekülün iç enerjisinde değişme meydana gelir. Molekül elektromagnetik dalganın etkisinde kalarak Behr kuramına göre;

$$\Delta E = (E_s - E_i) = \frac{hc}{\lambda} = h\nu = hc\bar{\nu} \quad (2.1)$$

enerjisini soğurabilir yada salabilir. Bu eşitlikte:

$\Delta E$ ; molekülün iki enerji seviyesi arasındaki farkı veren enerji kuantumu (J)

$h$ ; Planck sabiti ( $6,626 \cdot 10^{-34}$  J.s.)

$\nu$ ; elektromagnetik ışınının frekansıdır (Hz)

$c$ ; ışık hızı ( $2.998 \cdot 10^8$  m/s )

$\bar{\nu}$ ; dalga sayısı ( $\text{cm}^{-1}$ )

$\lambda$ ; dalga boyu (m)

Serbest bir molekülün toplam enerjisi  $E_0$ ,  $E_{nd}$ ,  $E_d$ ,  $E_t$ ,  $E_e$  olmak üzere beş kısımdan oluşur. Öteleme enerjisi sürekli bir enerjidir ve spektroskopide gözlenmez. Nükleer dönme enerjisi ise diğer enerjilerle karşılaştırıldığında çok küçük olduğundan ihmal edilebilir (Whiffen 1971).

Born – Oppenheimer yaklaşımına göre; elektronik, titreşim ve dönme enerjileri birbirinden farklı büyüklükte ve aralarındaki etkileşimler ihmal edilebilir olduğundan elektronik enerji geçişleri titreşim ve dönme toplamından (titreşim+dönme) kaynaklanan geçişlerden ayrı olarak incelenebilir. Bu durumda bir molekülün toplam enerjisi;

$$E_{top} = E_e + E_t + E_d \quad (2.2)$$

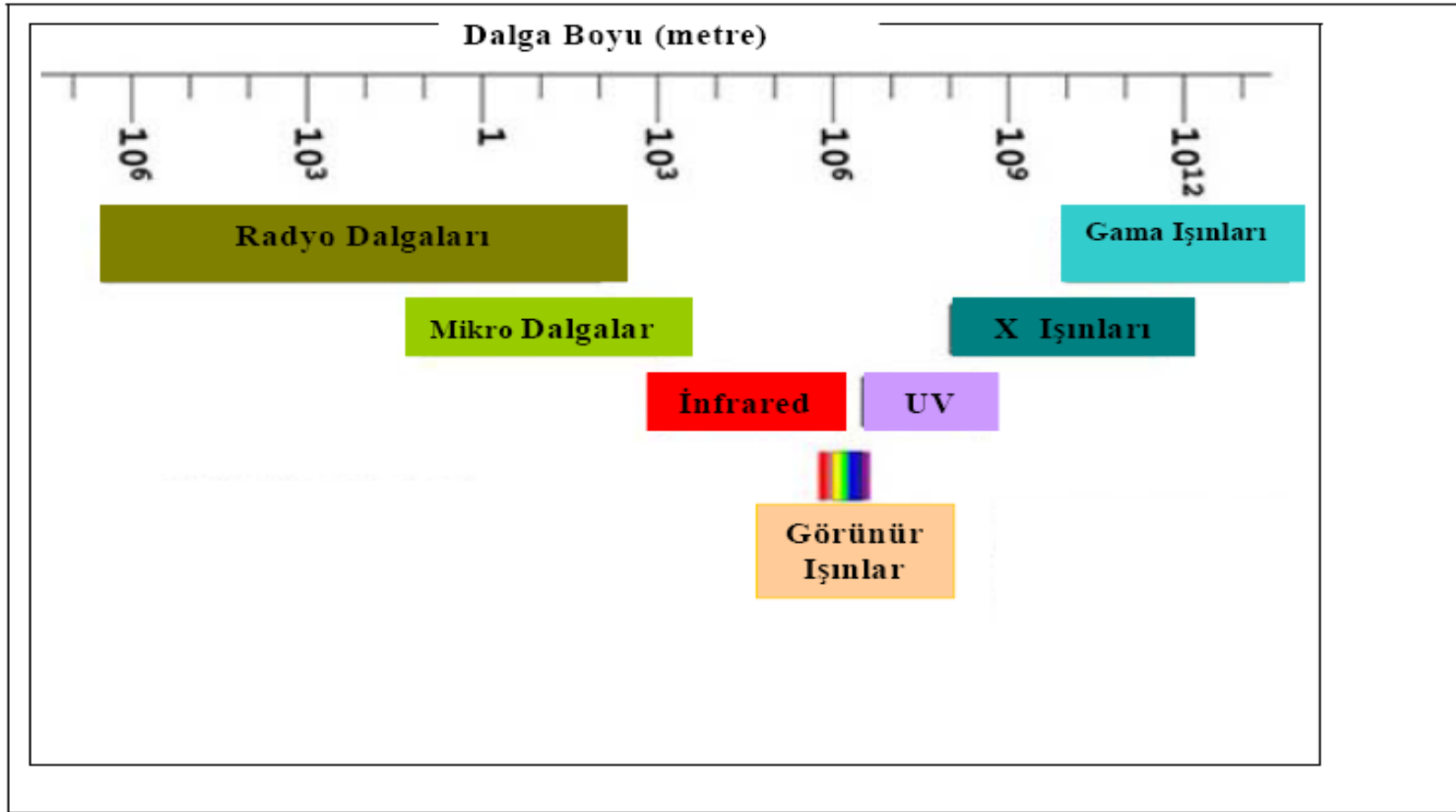
şeklinde (Bransden 1983). Bir moleküldeki toplam enerji değişimi;

$$\Delta E = \Delta E_e + \Delta E_t + \Delta E_d \quad (2.3)$$

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

$$\Delta E_e \cong \Delta E_t \cdot 10^3 \cong \Delta E_d \cdot 10^6 \quad (2.4)$$

şeklinde verilir (Banwell 1983). Elektromagnetik spektrum ve spektroskopik bölgeler Şekil 2-1’de gösterilmiştir.



Şekil 2-1 Elektromagnetik Spektrum

Şekil 2-1'deki bölgeler aşağıdaki gibi açıklanabilir:

- I.** Radyo dalgaları bölgesi: Elektron veya çekirdeğin spininin işaret değişirmesinden kaynaklanan enerji değişimlerinin spektrumu radyo dalgaları bölgesindedir.
- II.** Mikro dalga bölgesi: Molekülün dönme enerjileri arasındaki geçişlerin spektrumu bu bölgede incelenir. ESR tekniğinin kullanıldığı bölgedir. Çiftlenmemiş elektrona sahip bir sistemin magnetik özelliklerindeki değişmeler mikro dalga bölgesinde incelenir.
- III.** İnfrared bölgesi: Moleküllerin titreşme kuantum düzeyleri arasındaki geçişler bu bölgede incelenir. İnfrared spektrumu ile moleküldeki fonksiyonlu grupların bazıları belirtilir.
- IV.** Görünür – Morötesi (UV) bölgesi: Moleküllerin elektronik kuantum düzeyleri arasındaki geçişlerin incelendiği bölgedir. Mor ötesi-görünür bölge spektrumunu ile moleküldeki konjugasyon türü ve derecesi belirtilir.
- V.** X Işınları bölgesi: Atom veya moleküldeki iç kabuk elektronlarının geçişleri bu bölgede incelenir.
- VI.**  $\gamma$  Işınları bölgesi: Çekirdeğin içindeki enerji seviyeleri arasındaki geçişler bu bölgede incelenir.

Enerji dağılımına göre bir bileşiğin moleküllerin çoğu taban titreşim seviyesinde bulunurlar. Molekülün dönme enerji seviyeleri birbirine çok yakın olduğu için düşük frekanslarda oluşur. Genel olarak moleküllerin saf dönme geçişleri  $1\text{ cm}^{-1} - 10^2\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısı (0.1 mm ve 1cm dalga boyu aralığına düşer. Bu değişimler mikrodalga ve uzak infrared spektroskopileri ile incelenir. Yalnız elektrik dipol momentine sahip moleküller böyle geçişlerde elektromagnetik ışınları soğurabilir veya yayabilir.

Bir molekül yeteri kadar uyarıldığı zaman dönme gibi titreşim de yapabilir.  $\nu$ , frekansı ile titreşen herhangi bir dipol, yalnız aynı frekanslı elektromagnetik ışımayı soğurabilir veya yayabilir ve  $\nu$  frekanslı bütün kuantumlar  $h\nu$  enerjisine sahiptirler. Titreşen dipol belli bir zamanda yalnız  $\Delta E = h\nu$  enerjisini soğurabilir. Bu durumda dipolün enerjisi  $(\nu + 1/2) h\nu$  dan  $(\nu + 1/2 + 1) h\nu$  değerine artar. Aynı şekilde titreşen dipol belli bir zamanda yalnız  $h\nu$  enerjisini yayabilir. Böyle bir durumda da enerjisi  $(\nu + 1/2) h\nu$  dan  $(\nu + 1/2 - 1) h\nu$  değerine azalır. Böylece seçim kuralı  $\Delta \nu = \pm 1$  olur. Bu ifadelerdeki  $\nu$  titreşim kuantum sayısı olup  $\nu = 0, 1, 2, \dots$  değerlerini alır.

Titreşim hareketlerinin enerji seviyeleri kimyasal bağın kuvvetine, kütlelere, açılara ve titreşimin şiddetine bağlıdır. Bu yüzden titreşim enerji seviyeleri arasındaki geçişler daha yüksek frekanslarda olur. Bu geçişler  $10 \text{ cm}^{-1}$  ve  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığındadır. Titreşim enerjisindeki değişimler infrared ve raman spektroskopileriyle incelenir. Katı ve sıvı halde moleküllerin serbest dönme hareketleri kısmen veya tamamen önlendiği için sadece titreşim spektrumları gözlenir. Gaz halindeki örneklerde ise titreşim enerjisi değişirken dönme enerjisi de değişeceğinden titreşim bantlarıyla üst üste binmiş olarak dönme ince yapısı da gözlenebilir.

Elektronik enerji seviyeleri ise moleküler orbitallerin yapısına, dolu veya boş olmalarına bağlıdır. Bu yüzden elektronik enerji seviyeleri arasındaki geçişler, titreşim ve dönme seviyelerine göre oldukça uzak frekans bölgesine düşer. Bu geçişler  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  ve  $10^8 \text{ cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığındadır. Moleküler elektronik durumlar daha yüksek enerjilere sahiptirler. Değerlik elektronlarının enerji düzeyleri arasındaki tipik ayrılmalar bir kaç elektron volt mertebesinde. Elektronik enerji seviyesindeki geçişler ultraviyole ve görünür alan spektroskopileriyle incelenirler.

## 2.2. Titreşim Spektroskopisi

### 2.2.1. İnfrared Spektroskopisi

İnfrared spektroskopisi, maddenin infrared ışınlarının absorplanması üzerine kurulmuş bir spektroskopi dalıdır. N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub> gibi homonükleer ve CCl<sub>4</sub> gibi simetrik moleküller hariç tüm moleküller infrared ışınını absorplar ve infrared spektrumunu verirler. Homonükleer ve CCl<sub>4</sub> gibi simetrik moleküller infrared ışınını absorplayamazlar çünkü bunlarda dipol moment değişimi olmamaktadır. İnfrared ışınlarını absorplayan maddelere “İnfrared Aktif Maddeler” denir (Gündüz 2002).

Molekül v frekanslı bir ışın soğurduğunda, molekülün  $\vec{\mu}$  elektriksel dipol momentinin bileşiklerinden en az biri bu frekansta titreşecektir. Bu titreşim spektrumunda infrared bölgede gözlenebilir. Titreşimle ilgili olan bu soğurma klasik teori ve kuantum mekaniksel teori olmak üzere iki kısımda incelenebilir.

#### 2.2.1.1. Klasik Teori

Klasik teori; bir molekül, v frekanslı bir ışını absorpladığında, molekülün elektriksel dipol momenti  $\vec{\mu}$  veya bileşenlerinden en az biri bu frekansta titreşeceğini söyler. Bu titreşim elektromagnetik spektrumun infrared bölgesinde gözlenir. Molekülün  $\vec{\mu}$  elektriksel dipol momenti kartezyen koordinat sisteminde ( $\mu_x, \mu_y, \mu_z$ ) üç bileşenli bir vektördür. Basit harmonik yaklaşıma göre moleküler dipol momentin titreşim genliği bütün  $\phi$  titreşim koordinatlarının bir fonksiyonudur. Molekülün denge konumu yakınında  $\vec{\mu}$  dipol momentinin Taylor serisine açılımı;

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum_k \left[ \left( \frac{\partial \vec{\mu}}{\partial \phi_k} \right)_0 \phi_k \right] + \frac{1}{2} \sum_k \left[ \frac{\partial^2 \vec{\mu}}{\partial \phi^2} \phi_k^2 \right] + \text{yük.der.terimler} \quad (2.5)$$

Bu denklemde  $k$ ; bütün titreşim koordinatları üzerinden toplamı göstermektedir. Küçük genlikli salınımlar için iyi bir yaklaşıklıkla  $\phi_k$  'nın birinci dereceden terimi alınıp daha yüksek mertebeden terimler ihmal edilebilir. Bu durumda  $\vec{\mu}$  elektriksel dipol moment vektörü aşağıdaki gibi yazılabilir ( Bransden ve Joachain 1983 ).

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

Klasik teoriye göre bir titreşimin Infrared aktif olabilmesi için o molekülün elektriksel dipol momentindeki veya bileşenlerinden en az birindeki değişimin sıfırdan farklı olması gerekir. Bu aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$\left( \frac{\partial \vec{\mu}_i}{\partial \phi_k} \right)_0 \neq 0 \quad (i=x, y, z) \quad (2.7)$$

olmalıdır (Bransden ve Joachain 1983).

#### 2.2.1.2. Kuantum Teori

Kuantum mekaniğine göre,  $\psi^{(n)}$  ve  $\psi^{(m)}$  dalga fonksiyonları ile karakterize edilen, taban ve uyarılmış titreşim enerji düzeyleri arasındaki  $\vec{\mu}_{nm}$  geçiş dipol momentinin bileşenlerinden en az biri sıfırdan farklı olduğunda iki titreşim düzeyi arasında geçiş olabilir.

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

Burada  $\vec{\mu}_{nm}$  ; n. ile m. titreşim enerji düzeyleri arasındaki ışıınının soğurma şiddetini gösteren geçiş dipol momentidir ve üç bileşene sahiptir.  $\psi^{(n)}$ ; n. üst enerji seviyesindeki molekülün titreşim dalga fonksiyonu,  $\psi^{(m)}$ ; taban enerji

seviyesindeki molekülün titreşim dalga fonksiyonu,  $\vec{\mu}$ ; elektriksel dipol moment vektörü,  $\partial\tau$ ; ise hacim elemanıdır. Eşitlik (2.6), eşitlik (2.8)'de yerine konursa;

$$\vec{\mu}_{nm} = \mu_0 \int \psi^{(n)} \psi^{(m)} \partial\tau + \sum_k \left[ \left( \frac{\partial \vec{\mu}}{\partial \phi_k} \right)_0 \int \psi^{(n)} \phi_k \psi^{(m)} \partial\tau \right] \quad (2.9)$$

elde edilir.  $\psi^{(n)}$  ve  $\psi^{(m)}$  dalga fonksiyonları ortogonal olduğundan ( $n \neq m$ ) eşitliğin sağ tarafındaki ilk terim sıfırdır. Bu durumda elektriksel dipol momentteki değişimin ve (2.9) denkleminin sağ tarafında yer alan ikinci terimindeki integral ifadesinin sıfırdan farklı olması gerekir. Çünkü m. düzeyden n. düzeye geçiş olasılığı,  $|\mu_{nm}|^2$  ile orantılı olduğundan dolayı elektriksel dipol momentindeki değişim sıfırdan farklı olduğunda molekülün bir titreşimi gözlenebilir.

Genel olarak m. ve n. düzeye ait toplam dalga fonksiyonları her bir normal moda ait dalga fonksiyonlarının çarpımları olarak aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\psi^{(n)} = \psi_1^{(n)}(\phi_1) \psi_2^{(n)}(\phi_2) \dots \psi_k^{(n)}(\phi_k) = \prod_k \psi_k^{(n)} \quad (2.10)$$

$$\psi^{(m)} = \psi_1^{(m)}(\phi_1) \psi_2^{(m)}(\phi_2) \dots \psi_k^{(m)}(\phi_k) = \prod_k \psi_k^{(m)} \quad (2.11)$$

( 2.10 ) ve ( 2.11 ) , ( 2.9 ) deki integral ifadesinde kullanılırsa;

$$\begin{aligned} \int \left( \prod_k \psi_k^{(n)} \right) \phi \left( \prod_k \psi_k^{(m)} \right) \partial\tau &= \int \psi_1^{(n)} \psi_1^{(m)} \partial\phi_1 \int \psi_2^{(n)} \psi_2^{(m)} \partial\phi_2 \dots \\ &\dots \int \psi_k^{(n)} \psi_k^{(m)} \partial\phi_k \int \psi_{k+1}^{(n)} \psi_{k+1}^{(m)} \partial\phi_{k+1} \end{aligned} \quad (2.12)$$

şeklinde olacaktır. (2.11) eşitliği harmonik yaklaşımla ifade edilmektedir. Sağ taraftaki ilk terimler  $\psi^{(n)}$  ve  $\psi^{(m)}$  ortogonal olabilmesi için k'lı terimlerin sıfırdan farklı olması gerekmektedir. Bu fonksiyonlar olduğundan sıfırdır. m düzeyinden n düzeyine geçiş durum ancak n-m=1 (n=tek, m=çift) olması durumunda mümkündür. Yani  $\nu_k$  frekanslı bir ışınım soğurduğunda, sadece k modunun titreşim sayısı bir birim kadar değişmeli, diğerlerinin kuantum sayısı değişmemelidir (Woodward 1972).

Görülüyor ki infraredde bir ışınımın soğurulabilmesi için molekülün titreşim hareketi esnasında değişen bir elektrik dipol momentine sahip olması gerekir.

İnfrared spektroskopisi dalga boyuna, frekansa veya dalga sayısına göre yakın, orta ve uzak infrared bölge olmak üzere üç kısma ayrılır. Bu kısımlar Tablo 2-1 de verilmiştir.

Tablo 2-1 İnfrared Spektral Bölge

| BÖLGE    | $\lambda(\mu m)$ | $\bar{\nu}(cm^{-1})$ | $\nu(Hz)$                                 |
|----------|------------------|----------------------|-------------------------------------------|
| Yakın IR | 0.78-2.5         | 12800-4000           | $3.8 \times 10^{14} - 1.2 \times 10^{14}$ |
| Orta IR  | 2.5-50           | 4000-200             | $1.2 \times 10^{14} - 6.0 \times 10^{12}$ |
| Uzak IR  | 50-1000          | 200-10               | $6.0 \times 10^{12} - 3.0 \times 10^{11}$ |

- **Yakın İnfrared Bölge (Near Infrared) :**  $12800\text{ cm}^{-1}$  ile  $4000\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığındadır. Molekülün titreşim frekanslarının üstton ve harmoniklerinin gözlendiği bölgedir.

- **Orta İnfrared Bölge (Infrared) :**  $4000\text{ cm}^{-1}$  ile  $200\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığındadır. Moleküllerin hemen hemen bütün titreşimleri bu bölgede gözlenmektedir. Bu bölge grup frekansı bölgesi ve parmak izi bölgesi olmak üzere ikiye ayrılmıştır.

- **Uzak İnfrared Bölge (Far Infrared) :**  $200 \text{ cm}^{-1}$  ile  $10 \text{ cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığındadır. Moleküllerin iskeletlerini oluşturan ağır atomların titreşimleri ile çoğunlukla da örgü titreşimlerinin gözlemlendiği bölgedir.

### 2.2.2. Raman Spektroskopisi

Infrared spektroskopik tekniğinin tamamlayıcısı olan Raman spektroskopisinde ise, örnek moleküller üzerine görünür bölgedeki tek frekanslı bir elektromagnetik dalga gönderilerek saçılan ışınım incelenir. Bir molekülden ışık saçıldığında frekansta bir değişme meydana gelir. Frekanstaki bu değişim titreşim frekansına eşittir. Raman spektroskopisi  $\vec{\mu}$  dipol momentini içermez ve moleküle düşen ışığın elektrik alanının etkisiyle molekülde indüklenmiş dipol moment oluşur. İnfrared spektroskopisi molekülün  $\vec{\mu}$  dipol momentini ile ilgilidir.

İnfrared spektroskopisinde olduğu gibi Raman spektroskopisinde de klasik ve kuantum mekaniksel olarak iki kısımda inceleyebiliriz.

#### 2.2.2.1. Klasik Teori:

Raman saçılması olayı klasik görüşe göre şu şekilde açıklanmaktadır: Örnek moleküller üzerine  $\nu$  frekanslı bir elektromagnetik ışınım gönderildiği zaman, moleküller elektrik alan içerisinde elektron ve çekirdeklerine etkiyen kuvvet sebebiyle değişime uğrar. Bu sebeple eğer molekülün başlangıçta bir elektrik dipol momentini yoksa dipol moment indüklenir. Eğer başlangıçta elektrik dipol momentini varsa, bu dipol momente ilave olarak dipol moment indüklenir. Bu oluşan veya değişime uğrayan dipol moment elektromagnetik ışınımın, elektrik alanı ile orantılıdır. Böylece;

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E} \quad (2.13)$$

yazılır. Bu eşitlikte;

$\alpha$  : Molekülün kutuplanabilme yatkınlığı (polarizibilite) katsayısı

$\vec{\mu}$  : İndüklenen elektriksel dipol moment

$\vec{E}$  : Uygulanan elektrik alan vektör

Elektromagnetik ışınım  $\nu$  frekanslı ise elektrik alanı (E)

$$E = E_0 \sin(2\pi\nu\tau) \quad (2.14)$$

olarak yazılabilir. Böylece  $\vec{\mu}$ , elektromagnetik ışınımın titreşen elektrik alanının etkisi ile titreşir ve klasik görüşe göre, gönderilen ışınım ile aynı frekansta dalga yayar. Bu RAYLEIGH saçılmasının klasik açıklamasıdır.

Molekülün titreşimi veya dönmesi ile  $\alpha$  kutuplanabilme yatkınlığı değişiyorsa, dipol momenti, hem bu değişim hem de elektrik alandaki değişim nedeniyle titreşecektir. Molekülün kutuplanabilme yatkınlığı (polarizibilitesi) tüm normal titreşimlerin genel fonksiyonu olduğu için  $\alpha$  ilgili koordinatlar ve birinci dereceden daha yüksek terimler ihmal edilerek Taylor serisine açılabilir;

$$\alpha = \alpha_0 + \sum_k \left\{ \left( \frac{\partial \alpha}{\partial \phi_k} \right)_0 \phi_k \right\} \quad (2.15)$$

$\alpha_0$  : Denge konumu civarında kutuplanma yatkınlığı tensörü

$\left( \frac{\partial \alpha}{\partial \phi_k} \right)_0$  : k'nci normal kip için titreşim sırasında kutuplanma yatkınlığı

Raman spektroskopisinde molekül görünür bölgede  $\nu_0$  frekanslı monokromatik bir ışın ile uyarıldığında, indüklenmiş dipol moment;

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E} = \alpha_0 \vec{E} + \sum_k \left\{ \left( \frac{\partial \alpha}{\partial \phi_k} \right) \phi_k \right\} \vec{E} \quad (2.16)$$

Burada E,  $\alpha_0$  frekansı ile titreşirken,  $\phi_k$  'lar normal titreşim frekansı olan  $\nu_{tit}$  ile titreşir.

$$\phi_k = \phi_0 \sin(2\pi\nu_{tit} t) \quad (2.17)$$

Eşitlik (2.14), (2.16) ve (2.17) kullanılarak elektrik dipol momentin büyüklüğü;

$$\mu = \left[ \alpha_0 + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial \phi} \right) \phi_0 \sin 2\pi\nu_{tit} t \right] E_0 \sin 2\pi\nu t \quad (2.18)$$

olarak yazılabilir. Bu eşitlikte,

$$\sin \alpha \cdot \sin \beta = \frac{1}{2} [\cos(\alpha - \beta) - \cos(\alpha + \beta)]$$

Trigonometrik özelliğini kullanırsak (2.18)

$$\mu = \alpha_0 E_0 \sin 2\pi\nu t + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial \phi} \right)_0 E_0 \phi_0 [\cos 2\pi(\nu - \nu_{tit})t - \cos 2\pi(\nu + \nu_{tit})t] \quad (2.19)$$

şeklinde yazılabilir. Burada ilk terim Rayleigh saçılmasına, diğer iki terim ile verilen,  $\nu \pm \nu_{tit}$  frekanslardaki saçılmalar ise Raman saçılması olarak bilinen Stokes ve Antistokes saçılmalarına karşılık gelir. Bu durumda bir titreşim veya dönme frekansının Raman'da gözlenebilmesi için molekülün titreşim sırasında

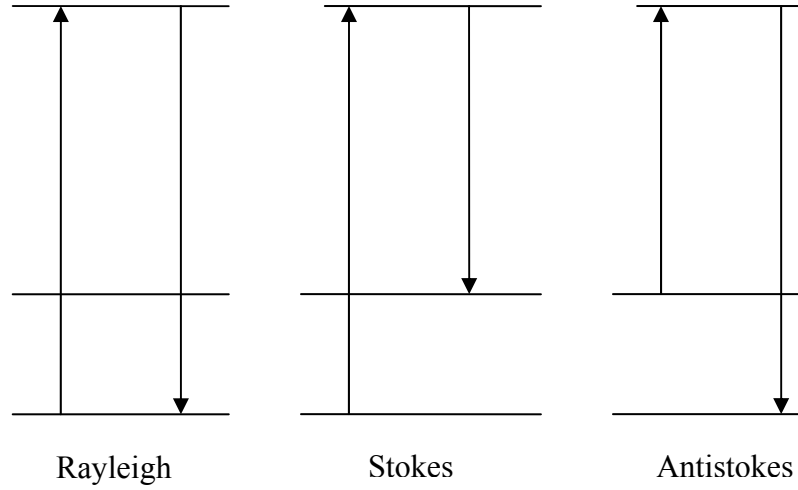
kutuplanma yatkınlığının değişmesi gerekir. Yani  $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial \phi}\right)$ 'nın değeri sıfırdan farklı olmalıdır.

$$\left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial \phi_k}\right) \neq 0 \quad (i,j=x,y,z) \quad (2.20)$$

Bu ifade Raman aktifliği için seçim kuralıdır.

#### 2.2.2.2. Kuantum Kuramı

Raman olayı kuantum mekaniksel görüşe göre ise şu şekilde açıklanmaktadır: Örnek moleküller,  $\nu$  frekansında elektromagnetik ışınım ile etkileşince, bu  $h\nu$  enerjili fotonlarla esnek veya esnek olmayan çarpışmalar yapabilirler. Esnek çarpışmada saçılan fotonun enerjisi, gönderilen fotonunkine eşittir. Bu Rayleigh saçılması adını alır. Eğer örnek moleküller fotonlarla esnek olmayan çarpışma yaparlarsa kuantum şartlarına uygun olarak enerji seviyelerini (titreşim veya dönme) değiştirirler. Taban titreşim enerji düzeyinde bulunan bir molekül  $h\nu$  enerjisini soğurarak üst enerji seviyesine (virtual enerji seviyesine) uyarılır.  $h(\nu - \nu_{tit})$  enerjili foton yayınlamaya da bu virtual enerji seviyesinden birinci uyarılmış titreşim seviyesine geçiş yapar.  $(\nu - \nu_{tit})$  frekanslı saçılmaya Stokes saçılması denir (Chang 1971). Birinci uyarılmış titreşim düzeyinde bulunan moleküllerde  $h\nu$  enerjisi alarak daha üst kararsız (virtual) enerji seviyesine geçerler.  $h(\nu + \nu_{tit})$  enerjili foton yayınlamaya da bu virtual enerji seviyesinden birinci uyarılmış titreşim seviyesine geçiş yapar.  $(\nu + \nu_{tit})$  frekanslı bu saçılma ise Antistokes saçılması denir (Chang 1971). Olay şematik olarak Şekil 2-2'de gösterilmiştir.



Şekil 2-2 Raman olayının kuantum mekaniksel görüşe göre şematik olarak açıklanması

Oda sıcaklığında taban titreşim enerji seviyesindeki molekül sayısı, birinci uyarılmış titreşim seviyesindeki molekül sayısından fazla olduğundan titreşim Raman spektroskopisinde Stokes saçılmaları, Antistokes saçılmalarından daha şiddetlidir. Bu nedenle titreşimsel Raman spektroskopisinde Stokes çizgileri incelenir.

Infrared ve Raman spektroskopilerinde aktiflik şartları farklı olduğundan, molekülün simetrisine bağlı olarak infrared spektrumda gözlenmeyen bir titreşim frekansı Raman'da gözlenebilir. Bunun tersi de olabileceği gibi, hiç birinde gözlenemeyen titreşim frekansları da vardır. Özellikle molekül simetri merkezine sahipse, infrared spektrumda gözlenen titreşimler Raman'da, Raman spektrumda gözlenen titreşimler ise infrared'de gözlenemez. Bu özellik karşılıklı dışlama ilkesi olarak bilinir (Nakamoto 1986).

### 2.3. Temel Titreşimler Üzerinde Etkileşmeler

Titreşim spektrumlarını etkileyen önemli etkenlerden bazıları; elektronegative etkisi, titreşim kaplingi, kütle etkisi, fermi rezonansı, konjugasyon ve hidrojen bağıdır. Titreşim spektrumlarından yapısal sonuçlar elde edilmek istendiğinde,

bütün bu faktörlerin şiddetler ve frekanslar üzerinde önemli kaymalara neden olduğunu bilmek oldukça önemlidir.

### 2.3.1. Elektronegativite Etkisi

Bir bandın elektronik dağılımındaki herhangi bir değişim onun kuvvet sabitini ve dolayısıyla frekansını etkiler. Bir substituentin (asıl bileşikteki atomun yerini alan başka bir atom) elektronegativitesindeki bir değişiklik polar rezonans form dağılımını da değiştirir ve frekansını etkileyebilir.

Substituentlerin elektron verici veya alıcı karakterleriyle belirli bir titreşim için band yeri ve şiddetindeki değişim çok iyi bilinir. Örneğin, X-CONH<sub>2</sub> moleküllerindeki  $\nu(\text{CO})$  frekansı X grubunun artan elektronegativitesiyle kütle etkisine rağmen,  $\nu(\text{CO})$  frekansı tek halojenliden üç halojenli türevlere doğru artar ve flor bileşikleri için gözlenen  $\nu(\text{CO})$  frekansı brom bileşikleri için gözlenenden daha yüksek frekanslarda bulunur. Burada kütle etkisi ve elektronegativite etkisinin her ikisi birden aynı yönde meydana gelir. Bu etki için farklı bağların paralel yüzeyli olmaları gereklidir. H<sub>2</sub>C=CYX gibi vinil bir bileşikte CH<sub>2</sub> bozulmalarıyla CXY grubunun grup elektronegativitesi arasında lineer bir bağıntı bulunur. Fosfatlar ve sülfatlardaki gibi düzlemsel olmayan sistemlerde bu etki çok daha fazla azaltılabilir. Fosfatlar ve sülfatların grup frekanslarının sabit durumlarını bu etki açıklar (Bellamy 1966).

X-C≡N bileşikleri Raman spektrumlarında şiddetli  $\nu(\text{CN})$  bandları gösterirler ve bu şiddet CN grubundaki polarizibilite değişimine bağlıdır. Infrared spektrumunda CN grubunun şiddetli X'in verilen bir elektronegativitesi için  $\frac{\partial \mu}{\partial \phi}$ , 'nın minimum olması gerekir. ( $\mu$ : dipol moment,  $\phi$ : normal titreşim koordinatıdır) CN bandı hem infraredde hem de Raman da müsaadeli olmasına

rağmen,  $\frac{\partial \mu}{\partial \phi} \approx 0$  olduğu yerlerde bu bileşikler için oldukça şiddetli bir Raman bandı ve şiddetli olmayan bir infrared bandı gözlenir.

### 2.3.2. Titreşim Çiftlenim (Titreşim Kaplingi)

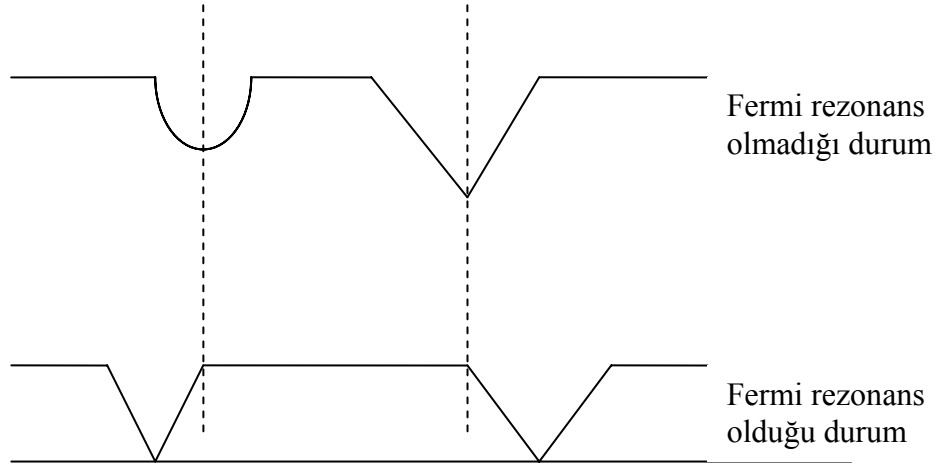
Bir atoma bağlı iki titreşim arasında veya bir molekülde frekansı birbirine yakın iki titreşim arasında çiftlenim görülür. Örneğin iki atomlu C=O molekülünde (karbonmonoksit değil) gerilme titreşimi  $1871 \text{ cm}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır. Bu hesaplamada  $\text{CO}_2$ 'den tayin edilen k kuvvet sabiti kullanılmıştır. Ancak,  $\text{CO}_2$ 'in spektrumunda  $1871 \text{ cm}^{-1}$ 'de bir pik görülmez. Bu spektrumda  $1340 \text{ cm}^{-1}$  ve  $2350 \text{ cm}^{-1}$ 'de iki gerilme titreşimi gözlenmiştir. Bunun nedeni  $\text{CO}_2$ 'deki molekülündeki titreşimlerin birbirlerini etkilemeleri ve iki C=O bağı olması sebebiyle  $1871 \text{ cm}^{-1}$  titreşiminden  $1337 \text{ cm}^{-1}$  ve  $2350 \text{ cm}^{-1}$ 'de titreşimlerinin meydana gelmesidir. Bu olaya titreşimsel çiftlenim denir.

### 2.3.3. Fermi Rezonansı

Aynı simetri türüne sahip bir temel titreşim ile bir üstton veya birleşim frekansı birbirine çok yakın frekansta ise aralarında bir etkileşme (rezonans) oluşur. Böyle bir durumda spektrumda bir şiddetli temel frekans bandı ve bir zayıf üstton bandı veya birleşim bandı yerine, temel titreşim bandı yakınlarında gerçek değerinden sapmış iki şiddetli band gözlenir. (Şekil 2-3) Kuantum mekaniğine göre enerji seviyeleri yakın olan iki titreşim birbiriyle etkileştiğinde biri daha düşük, diğeri daha yüksek frekansta iki yeni ve şiddetli band oluştururlar. Bu olaya “Fermi Rezonansı Olayı” denir (Banwell 1983).

Karbondioksitin soğurma deseni fermi rezonansına örnektir.  $\text{CO}_2$ 'in temel frekanslarından birisi ( $\nu_1$ )  $1300 \text{ cm}^{-1}$ 'dedir ve kombinasyon bandlarından birisi  $1334 \text{ cm}^{-1}$ 'dedir. Bununla beraber  $\text{CO}_2$ 'in Raman spektrumu beklenen iki

frekansın yerine  $1285\text{ cm}^{-1}$  ve  $1388\text{ cm}^{-1}$ 'de iki çizgi gösterir. Rezonans frekansındaki bu yarıma fermi rezonansı olarak bilinir.



Şekil 2-3 Fermi rezonans olayı

#### 2.3.4. Kütle Etkisi

Basit iki atomlu moleküldeki gerilme titreşimi, iki kütleyle bağlantılı bir yayın titreşimi olarak incelenebilir. Hooke kanununa göre titreşim frekansı

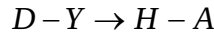
$$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.21)$$

ile verilir. Burada  $k$  kuvvet sabiti ve  $\mu$  İndirgenmiş küttedir. Daha karmaşık moleküllerde tek bağların gerilme titreşimleri içinde bu yaklaşımı uygulayabiliriz. İzotopların kullanılmasıyla, işaretlemelerde kütle etkisi ispatlanabilir. Döteryum, azot-15, oksijen-18, nikel-58 ve nikel-64 kararlı metal izotopları bazı bandların tanımlanması için kullanılırlar. Tanımlama için kullanılan temel titreşimler tek bağ özelliklerinden çok moleküler özelliktedirler. Molekülün bir kısmının kütleindeki değişiklikler, bu kütle değişimini doğrudan içermeyen temel bir frekansı değiştirebilir.

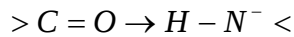
### 2.3.5. Hidrojen Bağı

X-H...Y tipi hidrojen bağı etkileşmeleri, donör özellikteki (X-H)'dan akseptör özelliktekine (Y) proton transferine ara bir evre olarak dikkate alınabilir. Donör yeterince kuvvetli bir asit değilken ve akseptör yeterince kuvvetli bir baz değilken proton transferini gerçekleştirmek için, X-H bağı zayıflatan ve onun karakterini değiştiren (Y) bazı ve proton arasında kısmi bir bağ oluşur.

Hidrojen bağı donör-akseptör teorisine göre şu şekilde açıklanır (Gutmann 1975).



Y genellikle D'den, A ise hidrojenden daha elektronegatifdir. Hidrojen bağı Y atomundan hidrojen atomuna elektron transferiyle meydana gelir. Bu elektron transferi, D-Y bağının uzantısında meydana gelen molekülün geri kalan kısmından Y atomuna transfer edildiği elektron yoğunluğunun bulunduğu yerde 'pile-up etkisi' meydana gelir. Diğer moleküldeki etki (veya moleküller arası hidrojen bağı için molekülün diğer kısmı) 'spill-over etki' adını alır ve elektron yoğunluğu kalan molekülün üzerindeki hidrojenden yayılır. Bu etki H-A bağının uzamasına neden olur.



Oksijen ve azot atomları sıkıştırıldığında ve O, H ve N lineer olduklarında, hidrojen bağı daha kuvvetli olur. Daha kuvvetli hidrojen bağı  $\nu(CO)$  ve  $\nu(NH)$  modları için daha düşük kuvvet sabitleri ve daha düşük frekanslarda meydana gelen daha uzun C=O ve N-H bağları olacaktır.

Hidrojen bağı üzerine ilk spektroskopik çalışmada, bütün dikkatler bu iki gerilme modunun kaymasında toplanmıştır. Bu ilginin yarım band genişliğiyle ve artan şiddetle açıklanabileceği artık anlaşılmıştır. Deformasyon modları ve

özellikle  $\pi$ (N-H) modları da hidrojen bağıyla kuvvetli olarak etkilenirler ve hidrojen bağı gerilmesindeki artışla daha yüksek frekansa kayarlar.

#### 2.4. Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimleri

Bir molekülde genel olarak titreşim, dönme (rotasyon) ve öteleme hareketi olmak üzere üç tür hareket vardır. N atomlu bir molekülde her atomun x,y,z koordinatlarıyla verilir. Bir molekülün tüm atomlarının aynı frekans ve aynı fazda yaptıkları titreşimlere temel titreşimler veya normal modlar denir. N atom sayısı olmak üzere bir molekülün 3N serbestlik derecesi vardır. Üç eksen etrafında dönme ve üç eksen boyunca öteleme serbestlik dereceleri çıkartılırsa lineer olmayan molekülde 3N-6, lineer molekül için 3N-5 iç titreşim gösterir. Bir maddenin kaç titreşim bandı vereceği onun içindeki atom sayısı ve çizgisel olup olmadığına bağlıdır (Wilson, Decius ve Cross 1955). Örneğin CO<sub>2</sub> çizgisel bir moleküldür ve 3N-5 tane yani 4 tane titreşim bandı verir. Bu titreşimlerden ikisi esneme, diğer ikisi ise eğilme titreşimidir. SO<sub>2</sub> ise açılı bir moleküldür ve 3N-6 yani 3 türlü titreşim bandı verir. Bu titreşimlerden ikisi esneme, biri ise eğilme titreşimidir.

Bir molekülün infrared spektrumunda

- i) Temel titreşim frekansı
- ii) Üstton titreşim frekansı
- iii) Fermi rezonansı
- iv) Sıcak band titreşimi
- v) Kombinasyon titreşim bandları gözlenir.

i) Temel Titreşim Frekansı:

Bir molekülün infrared spektrumunda en şiddetli bandlar, temel titreşim düzeyinden, birinci uyarılmış titreşim düzeyine olan ( $\nu = 0 \rightarrow 1$ ) geçişlerinde gözlenir. Çünkü Boltzmann olasılık dağılımına göre moleküller oda sıcaklığında genellikle taban titreşim düzeyinde, çok az bir kısmı ise birinci uyarılmış titreşim enerji seviyesinde bulunabilir. Bu geçişler sırasında oluşan frekanslara temel titreşim frekansları denir (Sertbakan 2000).

ii) Üstton Titreşim Frekansları:

Bir molekülün gerçek yapısının anharmonik olmasından dolayı  $\nu(0 \rightarrow 2)$  ve  $\nu(0 \rightarrow 3)$  geçişleri gözlenebilir. Bu geçişlerin şiddeti Boltzmann olasılık dağılımına göre temel band geçişleri yanında oldukça düşüktür (Akyüz 1986).

iii) Fermi Rezonansı:

Fermi rezonansı bölüm 2.2.3. anlatılmıştır.

iv) Sıcak Band Titreşimleri:

Boltzmann olasılık dağılımına göre oda sıcaklığında moleküllerin bir kısmı üst uyarılmış enerji seviyesinde bulunabilir. Bir molekülün infrared spektrumunda  $\nu(1 \rightarrow 2)$ ,  $\nu(2 \rightarrow 3)$  geçişlerine karşılık gelen bandlara sıcak band denir. Bu tür bandların şiddetleri oldukça düşük olup, gerçekleşme olasılığı azdır.

v) Kombinasyon Titreşim Bandları:

İki veya daha fazla temel titreşim frekansının üst üste toplamı veya farkı olarak ortaya çıkan frekanslarda birleşim veya fark bandlarını oluşturur (Akyüz 1986).

### 2.4.1. Molekül Titreşim Türleri

Kapalı bir halka teşkil etmeyen N atomlu bir molekülün N-1 bağı olacağından  $3N-6$  titreşiminden  $2N-5$  tanesi açılı bükülme titreşimi, N-1 tanesi bağ gerilme titreşimidir.  $3N-5$  titreşime sahip olan doğrusal molekülde ise  $2N-4$  tanesi açılı bükülme, N-1 tanesi bağ gerilme titreşimidir.

Çok atomlu moleküllerin titreşimini dört grupta inceleyebiliriz (Gans 1971).

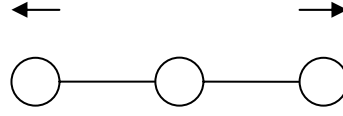
- 1- Gerilme titreşimleri
  - a- Simetrik gerilme
  - b- Asimetrik (Anti-simetrik) gerilme
- 2- Açılı bükülme titreşimleri
  - a- Makaslanma
  - b- Sallanma
  - c- Dalgalanma
  - d- Kıvrılma
- 3- Düzlem dışı açılı bükülmesi
- 4- Burulma

#### 2.4.1.1. Gerilme Titreşimi (Stretching):

Bağın eksenini doğrultusunda, periyodik uzama ve kısalma hareketine neden olan titreşimlerdir. Yer değiştirme vektörleri bağ uzunluğundaki değişmeyi verir. Bu tür titreşim hareketleri bağ açısını değiştirmez. Bağ simgesi “ $\nu$ ” ile gösterilir. Simetrik ve asimetrik (anti-simetrik) gerilme olarak ikiye ayrılır:

- a- Simetrik Gerilme:

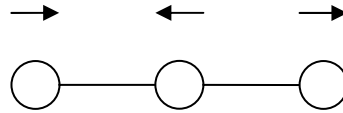
Molekülün tüm bağlarının aynı anda uzaması ve kısalması hareketidir. “ $\nu_s$ ” ile gösterilir.



Şekil 2-4 Simetrik

b- Asimetrik (Anti-simetrik) Gerilme:

Moleküldeki bağların biri veya birkaçı uzarken diğeri kısalır. “ $\nu_a$ ” ile gösterilir. Asimetrik gerilmenin enerjisi, genel olarak simetrik gerilme titreşim enerjisinden daha yüksektir.



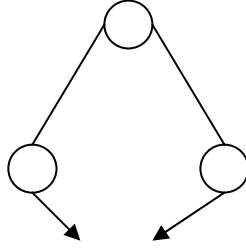
Şekil 2-5 Asimetrik

**2.4.1.2. Açı Bükülme ( Bending):**

İki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişmesine neden olan titreşimlerdir. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna diktir. “ $\delta$ ” ile gösterilir. Molekül grupları için açı bükülmesinin özel şekilleri aşağıdaki gibidir.

a- Makaslanma (Scissoring):

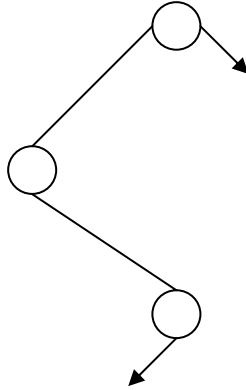
Yer değiştirme vektörlerinin bağa dik doğrultuda ve aynı noktaya doğru olduğu titreşim hareketidir. “ $\delta_s$ ” ile gösterilir.



Şekil 2-6 Makaslanma

b- Sallanma ( Rocking):

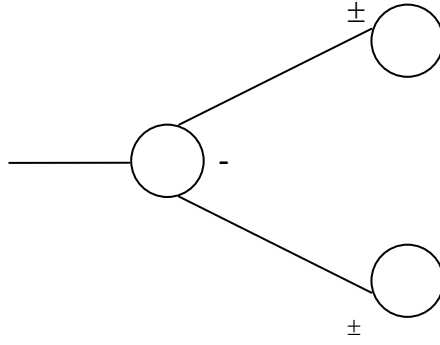
Bir grup atomla ( atomlar arasındaki açı değişmesinden ) bir bağ arasındaki ya da iki bağ arasındaki açının bükülmesidir. “ $\rho_r$ ” ile gösterilir.



Şekil 2-7 Sallanma

c- Dalgalanma (Wagging):

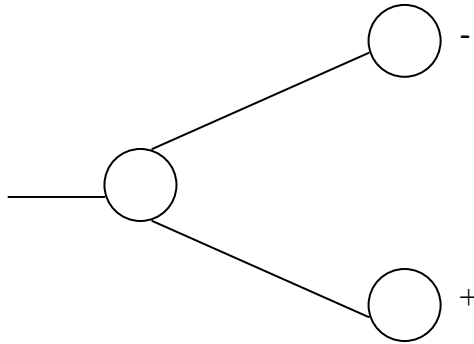
Bir bağ ile, iki bağ tarafından tanımlanan bir düzlem arasındaki açının değişimine neden olan titreşim hareketidir. Molekülün tüm atomları denge konumunda düzlemsel iken, bir atomu bu düzleme dik hareket etmesidir. “w” ile gösterilir.



Şekil 2-8 Dalgalanma

d- Kıvrıma (Twisting):

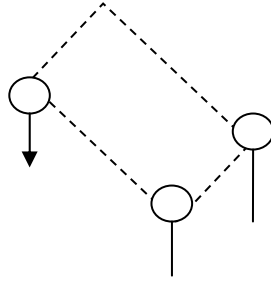
Bir bağ ile bağ düzlemi arasındaki açı değişimidir. “t” ile gösterilir. Lineer ve düzlemsel olmayan moleküllerde bağların atomlar tarafından bükülmesine neden olur. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna dik ve zıt yöndedir.



Şekil 2-9 Kıvrılma

#### 2.4.1.3. Burulma (Torsion):

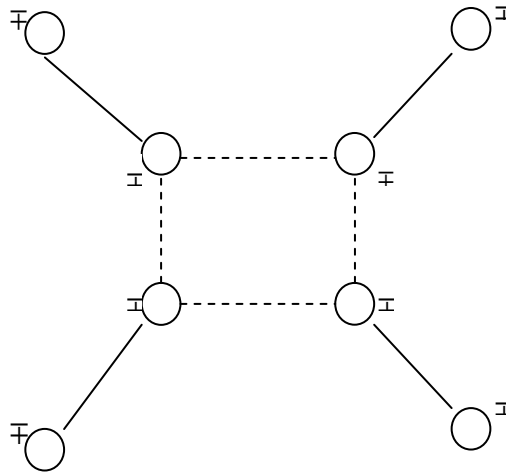
İki düzlem arasındaki açının bir bağ veya açığı bozarak periyodik olarak değişim hareketidir. “ $\tau$ ” ile gösterilir.



Şekil 2-10 Burulma

#### 2.4.1.4. Düzlem Dışı Açı Bükülmesi ( Out of Plane Bending):

Bir düzleme (en yüksek simetriye sahip düzlem) dik doğrultudaki açı değişimidir. Atomların hareketi ile bir düzlem yok edilmiş olur. Bu titreşim hareketi “ $\gamma$ ” ile gösterilir. Genelde kapalı bir halka oluşturan moleküllerde görülür ve hareketin biçiminden dolayı “şemsiye” (umbrella) titreşimi olarak bilinir.



Şekil 2-11 Düzlem dışı açı bükülmesi

## 2.5. Molekül Simetrisi ve Grup Teorisi

Bir molekülü oluşturan atomların uzaydaki geometrik düzeni molekül simetrisi olarak bilinir. Belirli yapıyı incelerken öncelikle simetri elemanlarını tanımak ve molekülün ait olduğu nokta grubunu araştırmak gerekir. Bir moleküle, nokta, eksen, düzlem gibi geometrik simetri elemanları uygulandığında molekül ilk durumuna göre değişmeden kalıyorsa, molekülün sahip olduğu tüm simetri elemanları bir grup oluşturur. Simetri elemanları uygulanınca molekülün en az bir noktası (kütle merkezi veya simetri elemanlarının kesiştiği nokta) yer değiştirmede için bu gruplara nokta gruplar denir (Cotton 1970).

Simetri elemanlarının sayısına ve özelliklerine göre çok sayıda molekül belirli gruplar içinde sınırlandırılmıştır. Moleküllerin simetri özelliklerinden yararlanılarak karakter tabloları hazırlanmıştır. Grup kuramı yardımı ile karakter tabloları kullanılarak, her bir temel titreşimin indirgenemez gösterimlerden, hangisine temel oluşturduğu ve hangi simetri türünde olduğu bulunabilir (Cotton 1970). Grup teorisi kullanılarak, IR ve Raman spektrumları için seçim kuralları ve bandların özellikleri hakkında bilgi edinilebilir. Ayrıca simetrisi bilinen bir molekülün temel titreşimlerden hangisi IR, hangisi Raman aktif olduğu bulunabilir. Simetri elemanları ile ilgili bilgiler Tablo 2-2’de verilmiştir.

IR ve Raman aktiflik şartları birbirinden farklı olmasından ötürü, molekülün simetrisine bağlı olarak, IR spektrumunda gözlenmeyen bir titreşim frekansı Raman’da gözlenebilir. Bunun terside söz konusu olabilir. Bir molekül simetri merkezine sahipse, IR spektrumunda gözlenen titreşim kipleri, Raman spektrumunda, Raman spektrumunda, gözlenen titreşim kipleri de IR spektrumunda gözlenmez. Bu kurala dışlama kuralı denir (Nakamoto 1986).

Tablo 2-2 Simetri elemanları ve simetri işlemleri  
(Zengin 2000)

| SİMETRİ ELEMANI       | SİMGE    | SİMETRİ İŞLEMİ                                                                     |
|-----------------------|----------|------------------------------------------------------------------------------------|
| Simetri Düzlemi       | $\sigma$ | Düzlemden yansıma                                                                  |
| Simetri Merkezi       | i        | Bir merkeze göre bütün atomların inversiyonu                                       |
| Dönme Eksen           | C        | Eksen etrafında belirli açılarla dönme                                             |
| Yansımalı Dönme Eksen | S        | Bir eksen etrafında dönme, o dönme eksenine dik düzlemde yansıma veya tersi        |
| Özdeşlik              | E        | Molekülde hiçbir değişikliğe neden olmaz. 360 <sup>0</sup> dönmeye karşılık gelir. |

### 2.5.1. Grup Frekansları

Grup frekansı temel bir frekanstır. Aynı grubun bulunduğu değişik moleküllerde, grubun karakteristik infrared bandının, yaklaşık aynı frekansta olduğu bulunmuştur. Bağ kuvveti sabitlerinin molekülden moleküle değişmemesi sonucu grup frekansı sabit kalmaktadır. Karışık bir molekülün karakteristik grup frekanslarından oluşan infrared spektrumunun incelenmesi, infrared spektroskopisinin yapı analizinde önemli bir yöntem olduğunu ortaya koyar.

Normal frekansta, molekülün aynı frekansta ve fazda hareket ettiği bilinmektedir. Fakat genlik genel olarak farklıdır. İşte bu genlik farkı bazı özel grupların molekülün geri kalan kısmından bağımsız hareket etmesine neden olabilir. Böyle gruplar molekülün diğer atomuna kıyasla hafif atomlar ( $-\text{CH}_3$ ,  $\text{C}=\text{O}$ ) veya ağır atomlar ( $\equiv \text{C} - \text{Br}$ ,  $\equiv \text{C} - \text{F}$ ) içeren gruplardır.

Kovalent bağı atomlarda ilgili olmak üzere, hareket şekillerine göre gerilme (stretching) ve bükülme (bending) iki gruba ayırabiliriz. Gerilme titreşimleri atomlar arası bağların periyodik olarak gerilme ve büzülmelerini içerir. Bükülme kuvvet sabiti gerilme kuvvet sabitinden daha küçüktür. Bu nedenle gerilme titreşiminin neden olduğu frekans bölgesi bükülme titreşiminin neden olduğundan daha yüksek bölgededir. Aynı atoma bağlı bağların aynı anda gerildiği ve büküldüğü titreşim kipleri de mümkündür. Aynı grubun bulunduğu çeşitli moleküllerde çevre düzeni farklı olduğundan dolayı grup frekanslarında da küçük değişimler söz konusudur. Tablo 2-3’de bazı organik grupların grup frekansları verilmiştir.

### 2.5.2. Anharmoniklik Etkisi

Harmonik osilatör modeli sadece temel titreşim frekanslarını içerir. Bu model temel titreşim frekanslarının katı olan “overtone” ve toplamı veya farkı olan “combination” piklerinin açıklamasında yetersiz kalır. Bu pikler potansiyel enerji fonksiyonunda üç veya daha yüksek dereceden terimlerin göz önüne alınması sonucu bulunabilir. Bu pikler temel titreşim pikinin frekansıyla; birinci “overtone” pikleri  $2\nu_1$  ve  $2\nu_2$  frekanslarında, “combination” pikleri ise  $(\nu_1 + \nu_2)$  veya  $(\nu_1 - \nu_2)$  frekanslarında görülür. Fakat bunların aktif olabilmeleri yine molekülün simetrisine bağlıdır (Kürkçüoğlu 1997).

### 2.5.3. İzotopik Yer Değiştirme ve Kayma

Bir atomun izotopu ile yer değişmesi sonucunda spekttrum analizinde önemli bilgiler elde edilebilir. Molekülün içerisindeki atomlardan biri izotopu ile yer değiştirdiğinde, kütle değiştiğinden (molekülün titreşim frekansı kütleye bağlı olduğu için) titreşim frekansı değişir. Ancak molekülün şekli ve potansiyel enerjisi ihmal edilebilecek kadar az değişir.

Tablo 2-3 Bazı organik grupların grup frekansları

| Bağ             | Bileşik Tipi                                              | Frekans<br>Aralığı $\text{cm}^{-1}$ | Şiddet   |
|-----------------|-----------------------------------------------------------|-------------------------------------|----------|
| C-H             | Alkanlar                                                  | 2850- 2970                          | Kuvvetli |
|                 |                                                           | 1340 – 1470                         | Kuvvetli |
| C-H             | Aklenler                                                  | 3010 – 3095                         | Orta     |
|                 |                                                           | 675 – 995                           | Kuvvetli |
| C-H             | Aklinler                                                  | 3300                                | Kuvvetli |
| C-H             | Aromatik halkalar                                         | 3010 - 3100                         | Orta     |
|                 |                                                           | 690 - 900                           | Kuvvetli |
| O-H             | Monomerik alkoller,<br>fenoller                           | 3590 – 3650                         | Değişken |
| N-H             | Aminler, amidler                                          | 3300 – 3500                         | Orta     |
| C=C             | Aklenler                                                  | 1610 – 1680                         | Değişken |
| C=C             | Aromatik halkalar                                         | 1500 – 1600                         | Değişken |
| C≡C             | Aklinler                                                  | 2100 – 2260                         | Değişken |
| C-N             | Aminler , amidler                                         | 1180 – 1360                         | Kuvvetli |
| C≡N             | Nitriller                                                 | 2210 – 2280                         | Kuvvetli |
| C-O             | Alkoller, eterler,<br>karboksilik asitler,<br>esterler    | 1050 – 1300                         | Kuvvetli |
| C=O             | Aldehitler, ketonlar,<br>karboksilik asitler,<br>esterler | 1690 -1760                          | Kuvvetli |
| NO <sub>2</sub> | Nitro bileşikleri                                         | 1500 -1570                          | Kuvvetli |
|                 |                                                           | 1300- 1370                          | Kuvvetli |

### 3. MATERYAL METOT

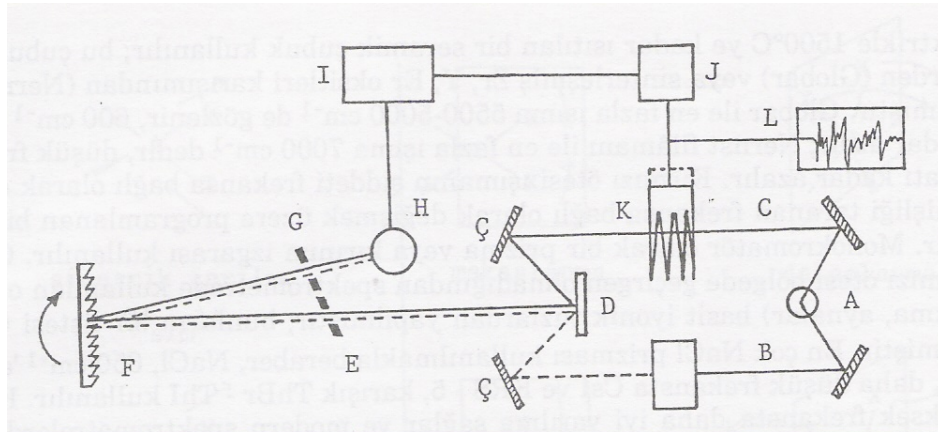
#### 3.1. İnfrared Spektrometresi

İnfrared spektrometresinin en önemli temel parçaları 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 adını alan kaynak en yaygın olarak kullanılanı olup, 2mm çapında ve 20mm uzunluğunda olan bir çubuktur. Isıtmak için iki uçuna platin tel bağlanır. Sistemden akım geçtiğinde 1200 ile 2200 Kelvin'e ısıtılabilen nadir toprak metali (Zinkronyum, Ytterbium, Erbium) oksitlerinin karışımından yapılmıştır. İnfrared kaynağı olarak kullanılan bir başka kaynak Globar'dır. Globar 1600 Kelvin sıcaklığına ısıtılmış 5 mm çapında 500 mm uzunluğunda bir silisyum karbür çubuktur. Spektrometrede ışık kaynağı olarak nikel-krom alaşımı olan bir nikron tel de kullanılabilir. Nikron teli yaydığı infrared ışınlarının şiddeti Globar ve Nernst Glower kaynaklarına göre daha az olmakla beraber, daha uzun kullanılabilmesi ötekilere oranla önemli bir üstünlüktür. IR bölgesinde kullanılan bir başka ışık kaynağı  $900 - 1100 \text{ cm}^{-1}$  de ışık yayan karbondioksit lazeridir.

İnfrared spektrometrelerinde monokromatorlarında mercekler bulunmaz. Onun yerine çok sayıda toplayıcı aynalar kullanılır. Monokromatörün görevi optik ağlar veya prizmalar kullanarak dalga seçimi yapmaktır. İnfrared bölgenin tümünde iyi bir ayırma elde etmek için iki optik ağ birden kullanılmalıdır. Optik ağlar tarafından ayrılan ışınlardan iyi bir spektrum elde etmek için yüksek dereceli ışın tonların ışık yoluna geçmesini önlemek için filtreler kullanılır.

İnfrared ışınlarının şiddetinin ölçülmesi, dedektörler ile yapılır. Işın şiddetini ölçmek için foton dedektörleri veya ısısal dedektörler kullanılır.

İnfrared spektrometrelerinde kaynaktan çıkan ışınlar, 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, bir defasında referans hücrelerinden, diğer defasında numuneden geçerek giriş yarığına ulaşır. Yarıktan geçen ışın çift kırınım ağılı monokromatöre düşer ve kırınım prensibine göre dalga boylarına ayrılır. Çıkış yarığından ve filtreden geçen tek frekanslı ışın dedektöre (termoçift) gelir. Spektrometre cihazının örnek ve referans ışınlarının şiddetleri arasındaki fark yok olduğunda dedektörde değişen bir sinyal oluşur. Bu sinyal amplifikatör ile yükseltildikten sonra yavaşlatıcı tırağı, örnek ve referans ışınların şiddetleri arasındaki fark yok edilinceye kadar özel bir motoru (senkronize motor) hareket ettirir. Ayrıca bu motor, monokromatörden çıkan tek frekanslı ışına göre spektrum yazıcısını döndüren ikinci bir motor ile uyumlu bir şekilde çalışır. Bu sırada üzerinde spektrum kağıdı bulunan tambur döndürülür ve kağıda yazan kalem tarakla birlikte aşağı inerek numunenin spektrumunu çizer. Soğurma olmadığı zaman tarak ve kalem aynı anda yukarıya çıkar. Spektrofotometrenin şematik gösterimi şekil 3-1’de verilmiştir.



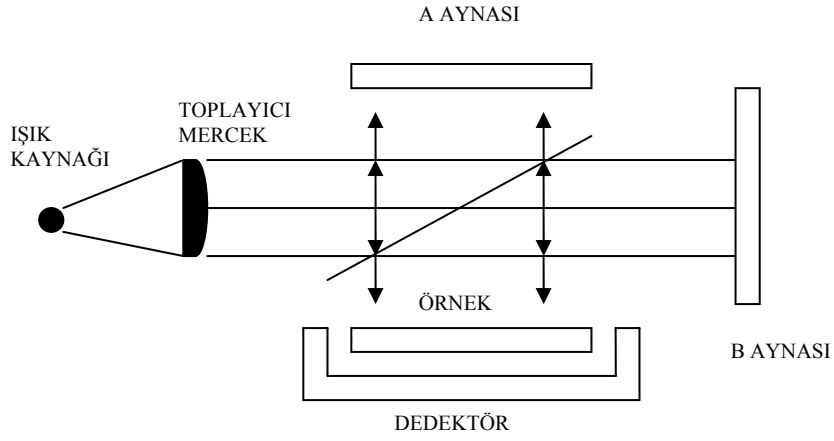
Şekil 3-1 Çift ışına demetli ve optik sıfırlayıcı kaydedici infrared spektrometresi:  
A: Işıma kaynağı, B: Örnek, C: Referans, Ç: Yansıtıcı aynalar, D: Döner ayna,  
E: Yarık, F: Kırınım ızgarası, G: Yarık, H: Dedektör, I: Amplifikatör,  
J: Servomotor, K: Attenüatör, L: Kaydedici

### 3.2. Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi (FTIR)

Fourier Transform Infrared Spektrofotometresine kısaca FTIR spektrofotometresi denir. Bu teknik hem soğurma hem de salma spektroskopisine uygulanabilir. 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 ulaşılır. Bu dalga boyunun dışındaki bölgede bulunan bilgilerden ise o anda yararlanılamaz. Ancak dalga boyunun bir değerden bir değer değiştirilmesi 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 kaynağından gelen tüm frekansların örnek ile aynı anda etkileşmesi sağlanır ve tüm frekansları kapsayan bu bilgilerin zamanla değişimi izlenir. Bu uygulamada spektrum, frekans ölçeği yerine zaman ölçeğinde elde edilir. Zaman ölçeğinde elde edilen bilgilere interferogram denir. Interferogram, alışılan soğurma spektrumunun Fourier Transformatu'dur. Alette bulunan bir bilgisayarda ters Fourier Transformatı adını alan bir matematiksel işlemle interferogram frekans ölçeğindeki bilgilere dönüştürülür. Böylece alışılan türdeki soğurma spektrumu elde edilir. Bilgisayarın bir başka rolü de zaman ölçeğindeki spektrumu birçok kez elde etmek, bu bilgiyi belleğinde biriktirmek ve böylece toplam sinyalin elektronik gürültüden bağımsız bir şekilde ölçümünü sağlamaktır.

Michelson Interferometresi adlı bir düzenek, Fourier Transform'lu spektrofotometrelerde (Şekil 3-2) kullanılır. Işın demeti, bu düzeneğin ortasına yerleştirilen yarı geçirgen bir yüzey yardımıyla şiddetleri birbirine eşit olan iki demete ayırır. Bu ışıklardan 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 ışığın A aynasından yansıyan

demeti sabit bir yol alır. B aynasından yansıyan demeti ise değişen bir yol almış 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  $\lambda/2$  ise, yani B aynası ilk konumuna göre  $\lambda/4$  kadar öteye gitmişse, aralarında yıkıcı bir girişim olur ve dalga tamamen sönür. B aynasının ilk konumundan  $\lambda/2$  kadar öteye gitmesi ise, iki ışının yol farkının  $\lambda$  kadar farklı olmasını sağlar ve bu durumda da yapıcı bir girişim ortaya çıkar ve  $\lambda$  dalga boyundaki ışık kuvvetlenir.



Şekil 3-2 Michelson interferometresinin şematik gösterimi

### 3.3. $M(C_8H_6ClN)_2Ni(CN)_4$ Kompleksinin Elde Edilmesi

Bu çalışmada kullanılan kimyasal maddelerin hepsi ticari kaynaklardan (Aldrich, Fluka) elde edilmişlerdir ve hiçbir saflaştırma işlemi yapılmaksızın kullanılmışlardır.

1 mmol  $K_2Ni(CN)_4 \cdot xH_2O$  tartılarak bir miktar saf suyun içinde çözüldü. %97 saflıktaki 2 mmol  $C_8H_6ClN$  etil alkolde çözülerek yukardaki karışımın üzerine damla damla eklendi. 1-2 dakika magnetik karıştırıcıda karıştırdıktan sonra 1 mmol saf suda çözülmüş metal tuzu ilave edilerek magnetik karıştırıcıda karışmaya bırakıldı.

Reaksiyonun tamamlanması için bu karıştırma işlemine bir hafta devam edildi. Elde edilen kompleksler 3 defa saf suyla, 2 defa ise etil alkolle yıkanarak kurutuldu.

Daha sonra KBr ile hazırlanan örnek pres altında pelet haline getirilmiş ve oda sıcaklığında Perkin Elmer FT-IR System Spectrum BX spektrometresi ile IR spektrumları alınmıştır.

### **3.4. Kullanılan Teknik ve Cihazlar**

Elde edilen  $M(4\text{-Chlorobenzyl cyanide})Ni(CN)_4$  ( $M=Co, Cd, Ni$ ) komplekslerinin C, H, N analizleri Tübitak Marmara Araştırma Merkezi laboratuvarındaki “Thermo Elementel Analiz” cihazı ile yapılmıştır. Sonuçlar Tablo 4-1’de verilmiştir. Ayrıca bu komplekslerdeki Cd, Co, Ni miktarları analizi Tübitak Marmara Araştırma Merkezi laboratuvarındaki “Perkin Elmer AAS 800 Cihazı” kullanılarak yapılmış olup sonuçlar Tablo 4-2’de verilmiştir. Komplekslerin İnfrared Spektrumları Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümündeki “Perkin Elmer FT-IR System Spectrum BX” infrared cihazı ile alınmıştır.

#### 4. BULGULAR

##### 4.1. M(4-Chlorobenzyl cyanide)Ni(CN)<sub>4</sub> (M=Co,Cd,Ni) Kompleksinin Analiz Sonuçları

İlk defa hazırlanan katı fazdaki numunelerin C, H, N analizleri Tübitak Marmara Araştırma Merkezi Thermo Elementel Analiz cihazında yapılmıştır. Elde edilen analiz sonuçları Tablo 4-1’de verilmiştir.

Tablo 4-1 Komplekslerin kimyasal analiz sonuçları  
%Bulunan, %(Hesaplanan)

| Kompleksler                                                            | %C               | %H             | %N               |
|------------------------------------------------------------------------|------------------|----------------|------------------|
| Ni(C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> ClN) <sub>2</sub> Ni(CN) <sub>4</sub> | 24,09<br>(45,79) | 2,76<br>(2,31) | 14,89<br>(16,02) |
| Co(C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> ClN) <sub>2</sub> Ni(CN) <sub>4</sub> | 27,81<br>(11,23) | 2,77<br>(2,30) | 16,76<br>(16,01) |
| Cd(C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> ClN) <sub>2</sub> Ni(CN) <sub>4</sub> | 19,46<br>(41,53) | -<br>(2,09)    | 17,54<br>(14,53) |

Komplekslerin nicel analizleri Tübitak Marmara Araştırma Merkezi Atomik Absorpsiyon (Alevli) spektrometresinden faydalanılarak yapılmıştır. Diğer yandan komplekslerin öngörülen yapı formülünden hareket edilerek teorik olarak da kompleksteki metal ve nikel miktarları hesaplanmıştır. Elde edilen analiz sonuçları Tablo 4-2’de verilmiştir.

Tablo 4-2 Komplekslerin Cd, Co, Ni analizi sonuçları  
%Bulunan, %(Hesaplanan)

| Kompleksler                                                            | %Ni              | %Co              | %Cd              |
|------------------------------------------------------------------------|------------------|------------------|------------------|
| Ni(C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> ClN) <sub>2</sub> Ni(CN) <sub>4</sub> | 32,67<br>(22,37) | -                | -                |
| Cd(C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> ClN) <sub>2</sub> Ni(CN) <sub>4</sub> | 18,53<br>(10,15) | -                | 38,58<br>(19,44) |
| Co(C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> ClN) <sub>2</sub> Ni(CN) <sub>4</sub> | 18,54<br>(11,18) | 20,33<br>(11,23) | -                |

#### 4.2. M((R)-(-)-1Cyclohexylethylamine)Ni(CN)<sub>4</sub> (M=Co,Zn) Kompleksinin Analiz Sonuçları

İlk defa sentezlenen Co(C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>N)<sub>2</sub>Ni(CN)<sub>4</sub> kompleksinin C, H, N analizi Afyon Kocatepe Üniversitesi Kimya Bölümü laboratuvarındaki Elementar vario EL III marka elementel analiz cihazı ile yapılmıştır. Analiz sonuçları ve teorik hesaplamalar Tablo 4-3'te verilmiştir.

Komplekslerin nicel analizleri Tübitak Marmara Araştırma Merkezi Atomik Absorpsiyon (Alevli) spektrometresinden faydalanılarak yapılmıştır. Diğer yandan komplekslerin öngörülen yapı formülünden hareket edilerek teorik olarak da kompleksteki metal ve nikel miktarları hesaplanmıştır. Elde edilen analiz sonuçları Tablo 4-4'de verilmiştir.

Tablo 4-3 Komplekslerin C, H, N analizi sonuçları

%Bulunan, % (Hesaplanan)

| Kompleks                                                              | %C              | %H            | %N               |
|-----------------------------------------------------------------------|-----------------|---------------|------------------|
| Co(C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> N) <sub>2</sub> Ni(CN) <sub>4</sub> | 45,5<br>(45,38) | 6,6<br>(6,66) | 19,92<br>(18,64) |

Tablo 4-4 Komplekslerin Ni, Co, Zn analizi sonuçları

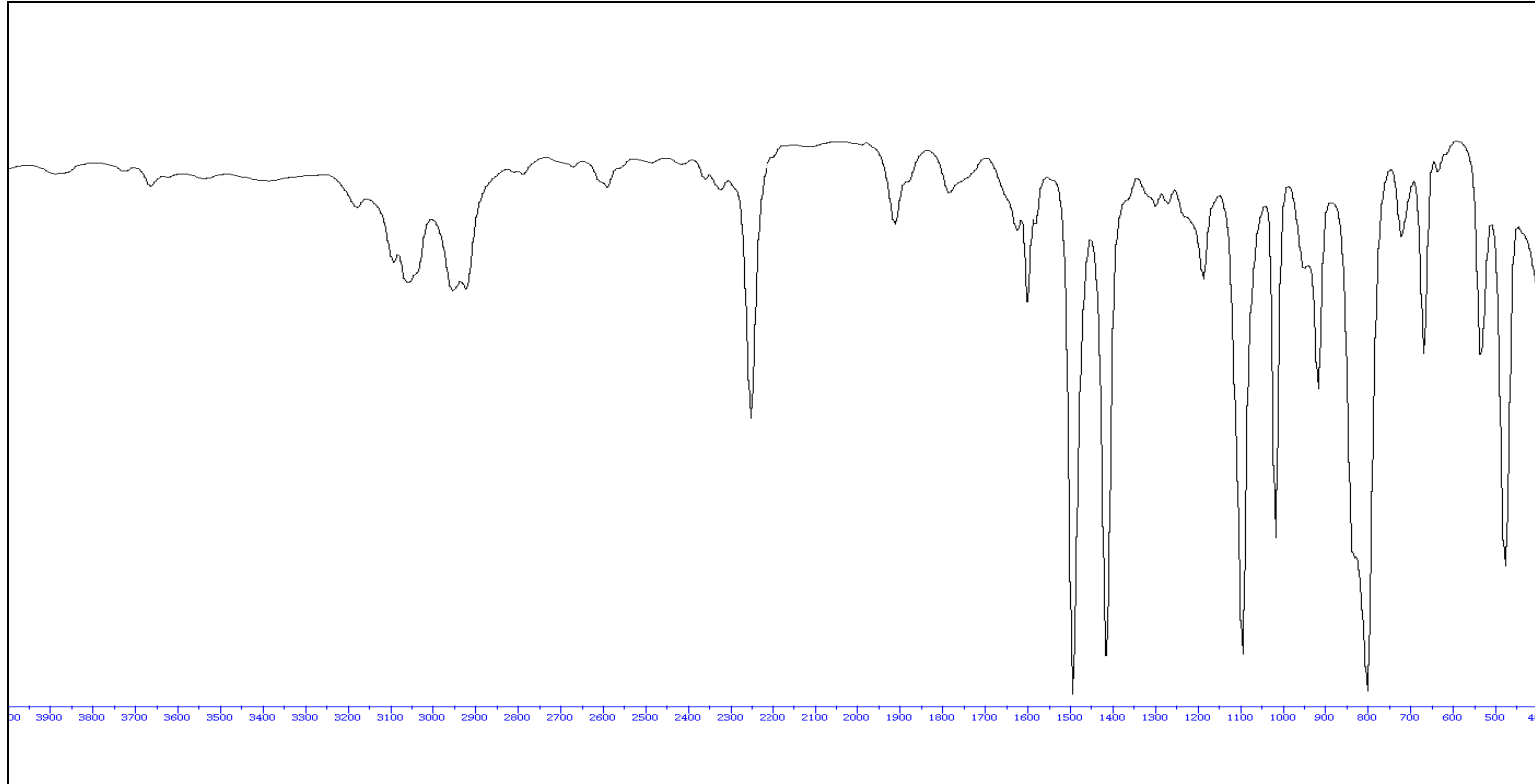
%Bulunan, % (Hesaplanan)

| Kompleksler                                                           | %Ni              | %Zn              | %Co              |
|-----------------------------------------------------------------------|------------------|------------------|------------------|
| Zn(C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> N) <sub>2</sub> Ni(CN) <sub>4</sub> | 9,51<br>(12,16)  | 20,04<br>(13,55) | -                |
| Co(C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> N) <sub>2</sub> Ni(CN) <sub>4</sub> | 11,15<br>(12,33) | -                | 13,17<br>(12,38) |

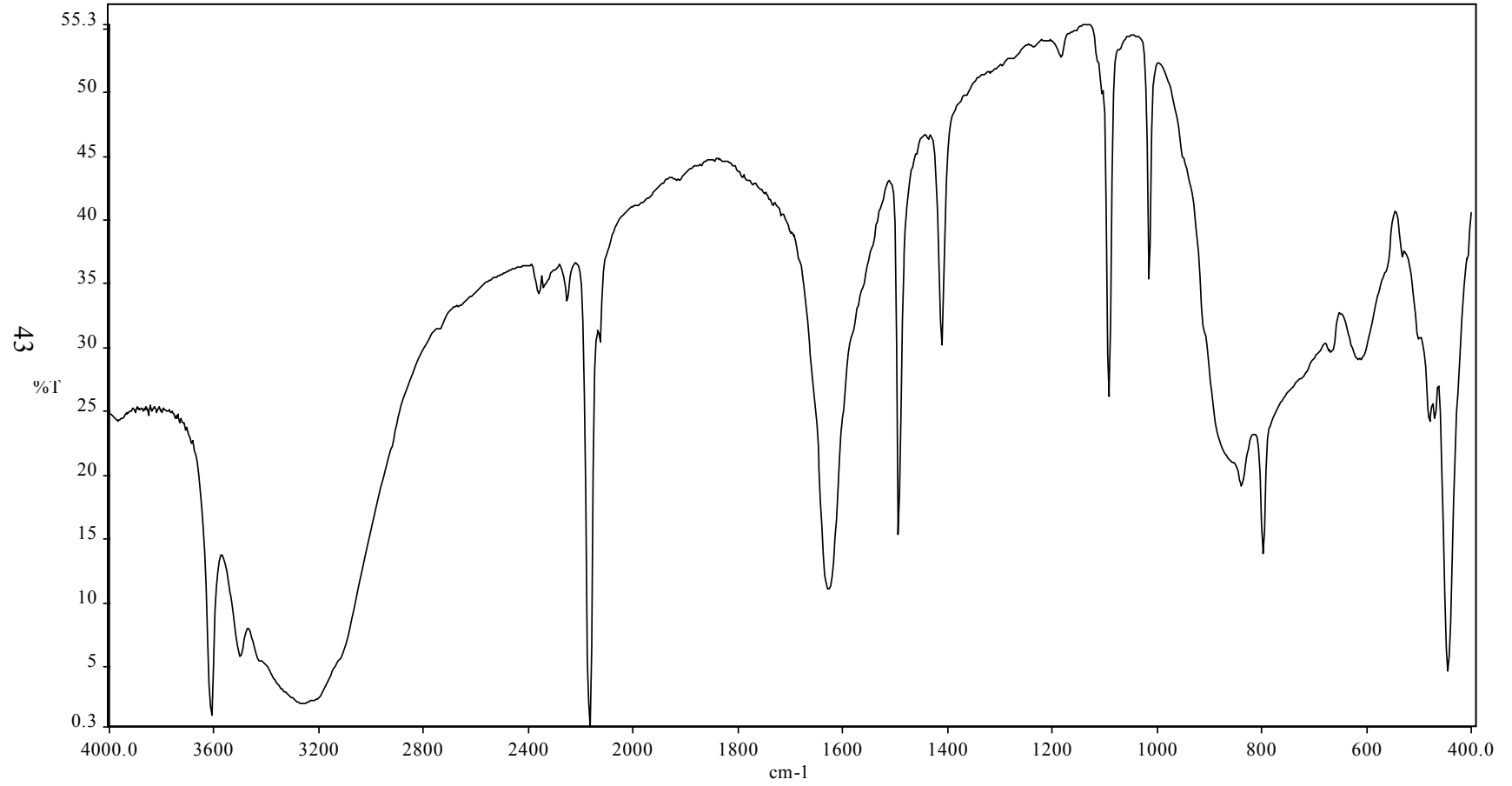
### 4.3. IR Spektrumları

Komplekslerin IR spektrumları Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü laboratuvarındaki Perkin Emler FT-IR System Spectrum BX İnfrared cihazı ile alınmıştır.

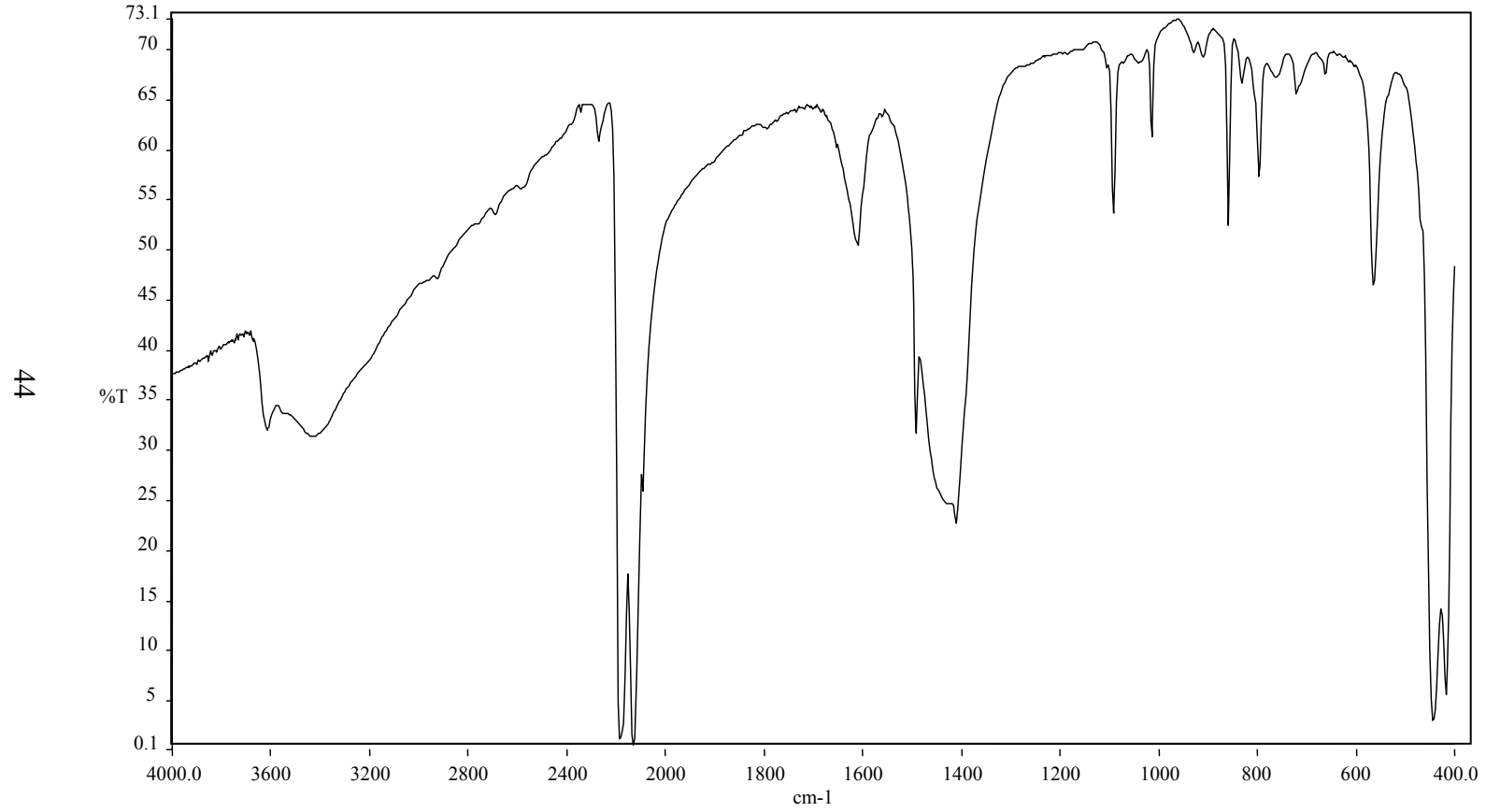
$M(C_8H_6ClN)_2Ni(CN)_4$  ( $M= Ni, Cd, Co$ ) ve  $M(C_8H_{17}N)_2Ni(CN)_4$  ( $M=Co, Zn$ ) komplekslerinin  $4000 -400\text{ cm}^{-1}$  bölgesindeki IR spektrumları KBr disk tekniği kullanılarak kaydedilmiştir. KBr disk tekniğinde yaklaşık 1 mgr örnek ile 200 mgr KBr ağatta karıştırılarak kalıp içine konulmuştur. Hidrolik pres yardımıyla kalıba 10 ton  $\text{cm}^2$ 'lik kuvvet uygulanarak karışım şeffaf bir disk haline getirilerek IR spektrumları alınmıştır. 4-Chlorobenzyl cyanide Şekil 4-1'de,  $Ni(C_8H_6ClN)_2Ni(CN)_4$  Şekil 4-2'de,  $Cd(C_8H_6ClN)_2Ni(CN)_4$  Şekil 4-3'te,  $Co(C_8H_6ClN)_2Ni(CN)_4$  Şekil 4-4'de, (R)-(-)-1Cyclohexylethylamine Şekil 4-5'te  $Zn(C_8H_{17}N)_2Ni(CN)_4$  Şekil 4-6'de,  $Co(C_8H_{17}N)_2Ni(CN)_4$  Şekil 4-7'de IR spektrumları verilmiştir.



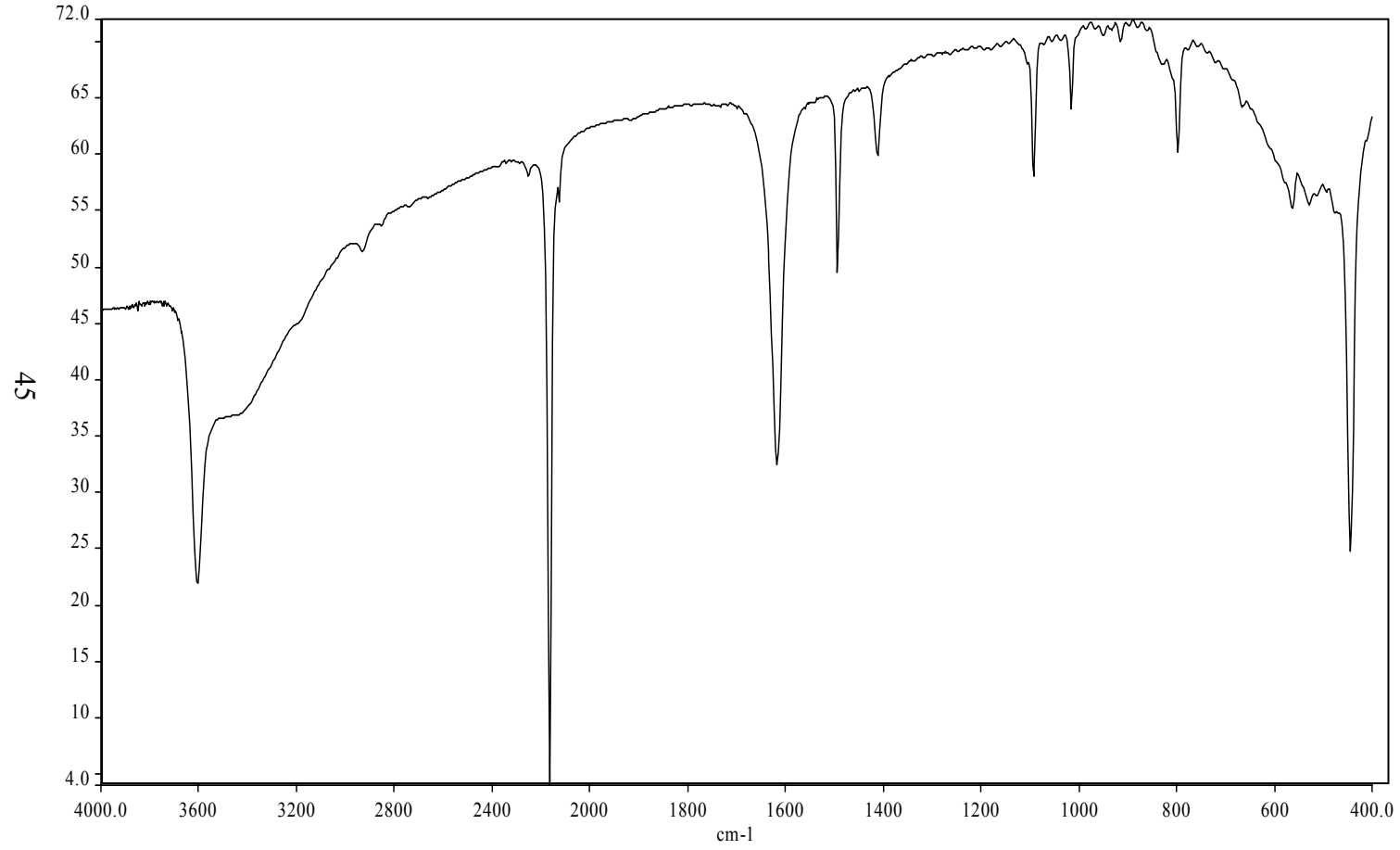
Şekil 4-1 4-Chlorobenzyl cyanide'in infrared spektrumu



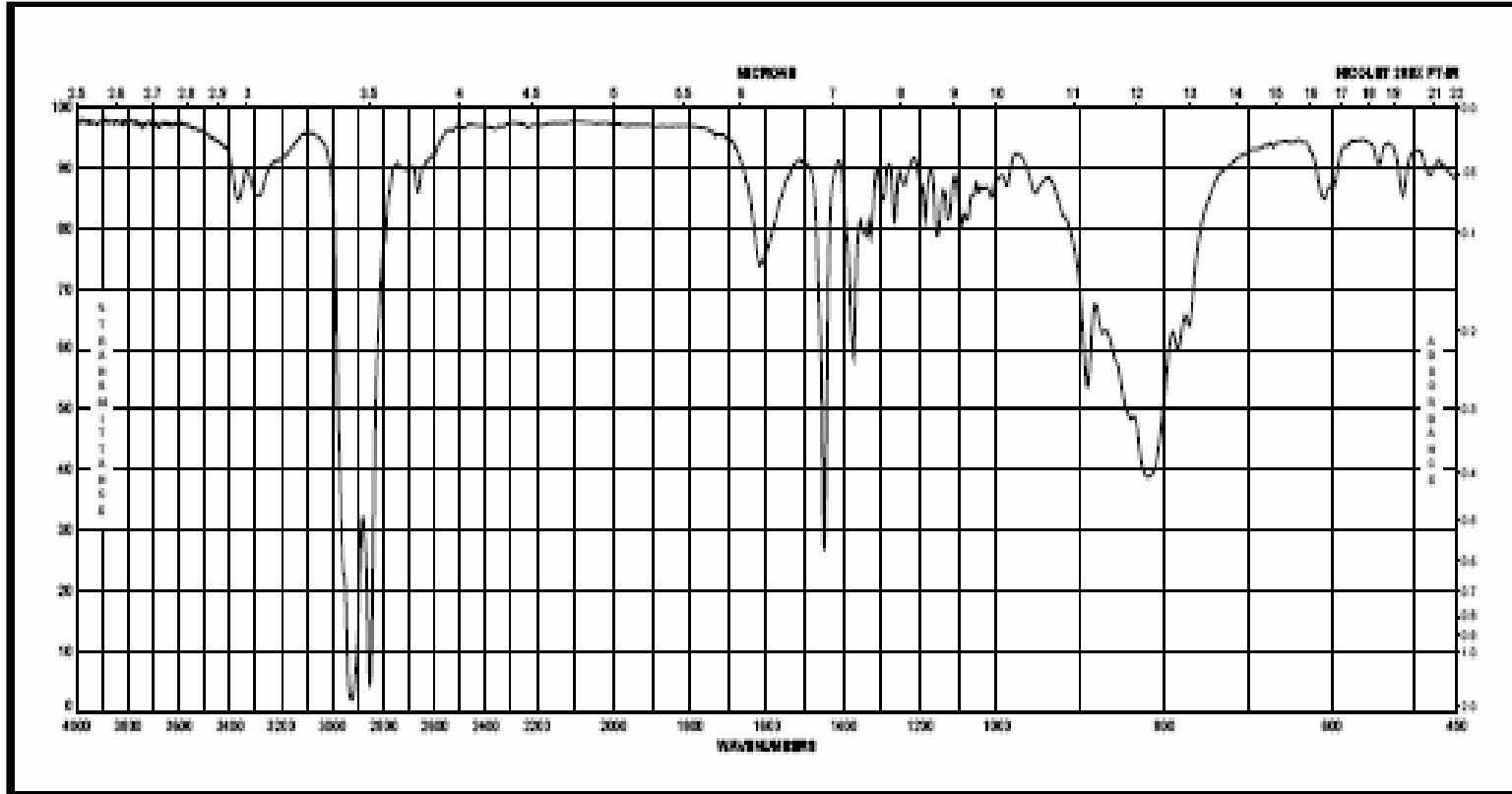
Şekil 4-2  $\text{Ni}(\text{C}_8\text{H}_6\text{ClN})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$  kompleksinin infrared spektrumu



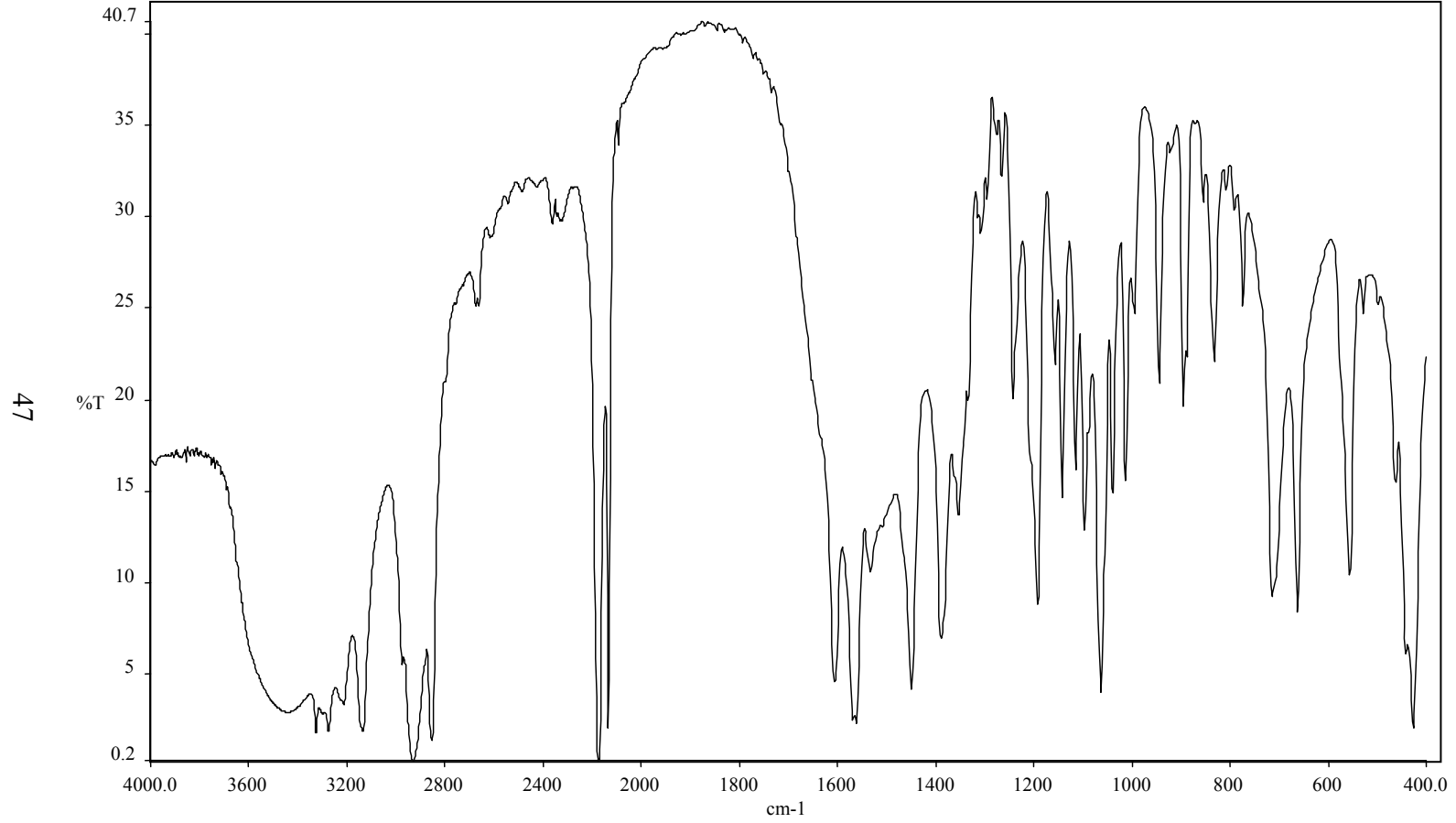
Şekil 4-3  $\text{Cd}(\text{C}_8\text{H}_6\text{ClN})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$  kompleksinin infrared spektrumu



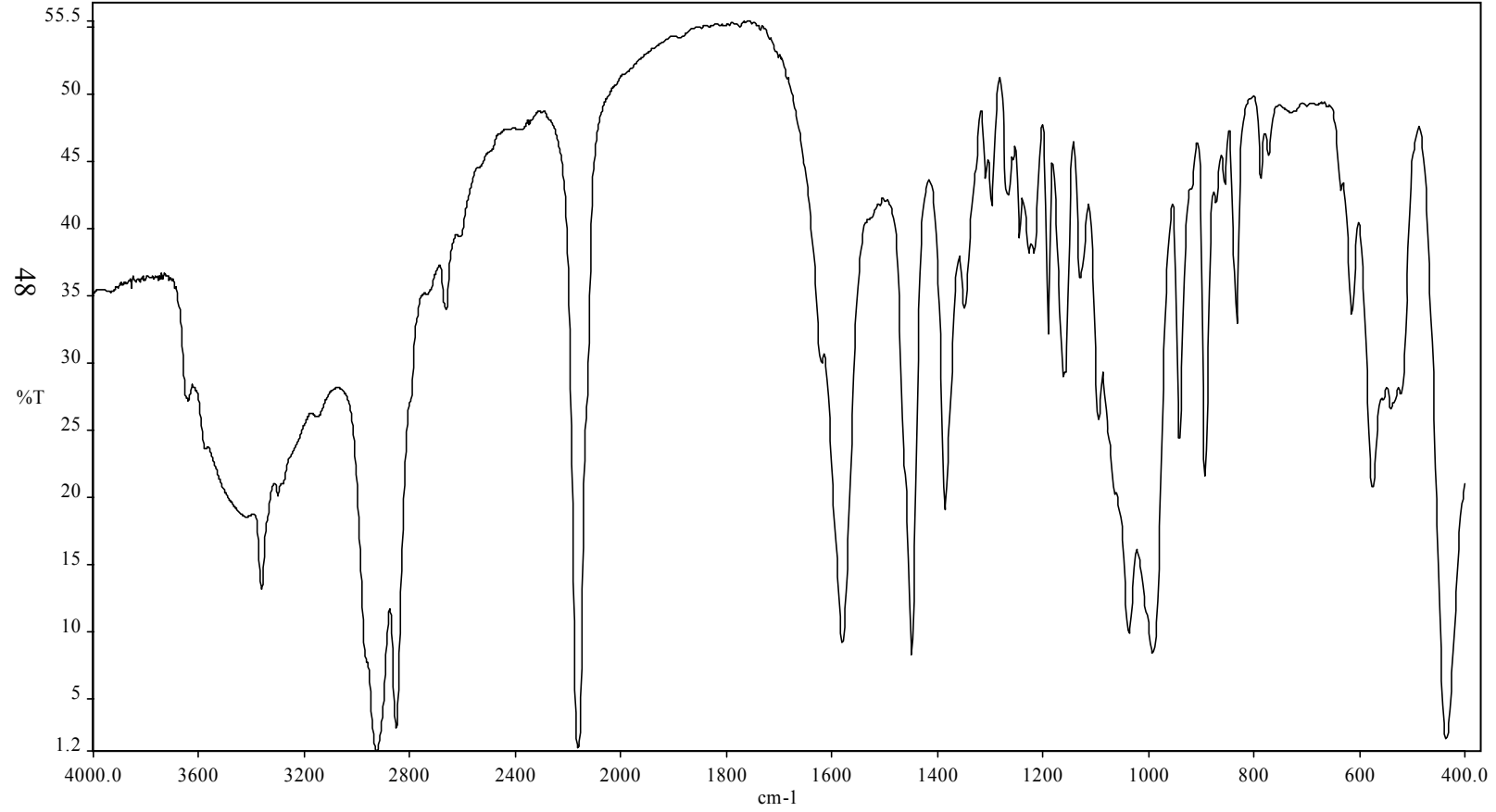
Şekil 4-4  $\text{Co}(\text{C}_8\text{H}_6\text{ClN})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$  kompleksinin infrared spektrumu



Şekil 4-5 (R)-(-)-1Cyclohexylethylamine'nin infrared spektrumu



Şekil 4-6  $\text{Zn}(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$  kompleksinin infrared spektrumu



Şekil 4-7  $\text{Co}(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$  kompleksinin infrared spektrumu

## 5. SONUÇ ve TARTIŞMA

Bu bölümde, ilk defa sentezlenen  $M(4\text{-Chlorobenzyl cyanide})Ni(CN)_4$  ( $M = Ni, Co, Cd$ ) ve  $M((R)\text{-}(-)\text{-}1\text{Cyclohexylethylamine})Ni(CN)_4$  ( $M = Co, Zn$ ) komplekslerinin IR spektrumundan ve kimyasal analizlerden elde edilen sonuçlar değerlendirilmiştir.

### 5.1. $M(4\text{-Chlorobenzyl cyanide})Ni(CN)_4$ ( $M=Ni, Co, Cd$ ) Kompleksinin Temel Titreşimleri

Bu çalışmada elde edilen  $M(4\text{-Chlorobenzyl cyanide})Ni(CN)_4$  ( $M = Ni, Co, Cd$ ) komplekslerinin infrared spektrumundaki 4-Chlorobenzyl cyanide molekülüne ait yapılan analizler sonucu komplekslerin Hoffmann tipi olmadığı ancak IR spektrumlarındaki kaymalardan yeni komplekslerin oluştuğu belirlendi. Yapı kullanılan tekniklerle aydınlatılamadı. Tam yapı aydınlatması için yeni tekniklerin kullanılması gerekmektedir.

İncelenen komplekslerin 4-Chlorobenzyl cyanide molekülü frekanslarında gözlenen diğer küçük frekans kaymaları, 4-Chlorobenzyl cyanide molekülünün komplekslerdeki bağlantısından dolayı olmayıp, bileşik oluşturması nedeniyle çevresinin değişmesinden kaynaklanmaktadır (Kürkçüoğlu 1997). Bu ligand kullanılarak elde edilen yeni komplekslerin titreşim frekansları Tablo5-1’de verilmiştir.

Serbest ligand moleküllerinin titreşim frekansları ile bileşik yapılardaki ligand molekülünün titreşim frekansları karşılaştırıldı. Bileşiklerin ligand frekanslarında bileşik oluşumu nedeniyle serbest ligand molekülüne göre kaymalar gözlemlendi. Spektrumların incelenmesi sonucunda bu kaymaların metale bağlı olarak değiştiği ve ligandın iç titreşimleriyle M-N(ligand) bağı titreşimleri arasındaki mekanik çiftlenimden kaynaklandığı sonucuna varıldı.

Tablo 5-1 M(4-Chlorobenzyl cyanide)Ni(CN)<sub>4</sub> (M=Ni, Co, Cd) Komplekslerindeki 4-Chlorobenzyl cyanide molekülüne ait titreşim frekansları (cm<sup>-1</sup>)

| Ligand | Ni   | Cd   | Co   | Şiddet | İşaretleme        |
|--------|------|------|------|--------|-------------------|
| 3537   | 3495 | 3422 |      | ş      | v(OH)             |
|        |      |      | 2160 | çş     | v(CN)             |
| 1599   | 1627 | 1611 | 1616 | çş     | v(CH)             |
| 1495   | 1490 | 1490 | 1493 | ş      | v(CH)             |
| 1187   | 1183 |      |      | ş      | δ(CH)             |
| 1098   | 1090 | 1088 | 1090 | çz     | δ(CH)             |
| 1018   | 1015 | 1012 | 1015 | ş      | v(CN)             |
| 933    |      | 930  |      | o      | γ(CH)             |
| 917    |      | 906  |      | ş      | γ(CH)             |
| 852    |      | 864  |      | ş      | γ(CH)             |
| 836    | 839  | 827  |      | çz     | π(CH)             |
| 802    | 797  | 797  | 797  | ş      | v(CH)             |
| 779    |      | 758  |      | çş     | γ(CH)             |
| 725    |      | 718  |      | çz     | γ(CCl)            |
| 636    | 612  |      |      | ş      | δ <sub>ring</sub> |
| 551    |      | 562  | 562  | ş      | δ <sub>ring</sub> |
| 536    | 531  |      | 530  | ş      | X-sens            |
| 470    | 455  | 425  | 440  | çş     | δ(NiCN)           |

## 5.2. M((R)-(-)-1Cyclohexylethylamine)Ni(CN)<sub>4</sub> (M=Co, Zn) Kompleksinin Temel Titreşimleri

((R)-(-)-1Cyclohexylethylamine)Ni(CN)<sub>4</sub> (M = Co, Zn) kompleksler elde edilmiştir. Komplekslerinin infrared spektrumundaki ((R)-(-)-1Cyclohexylethylamine) molekülüne ait titreşim frekansları incelendiğinde spektrumlardaki kaymalar komplekslerin oluştuğunu işaret etmiştir. Ancak kimyasal analiz sonuçlarına (IR, elementel analiz, atomik absorpsiyon spektroskopisi) göre, sadece Co içeren kompleksin Ni(CN)<sub>4</sub> deki v(CN) ve δ(NiCN) frekanslarıyla karşılaştırılarak Hoffmann tipi kompleks oluşturduğu sonucuna varılmıştır.

Bileşiklerin frekanslarında kompleks oluşmasından dolayı serbest moleküle göre kaymalar gözlenmiştir. İncelenen bileşiklerin (R)-(-)-

1Cyclohexylethylamine molekülü frekanslarında gözlenen küçük frekans kaymaları (R)-(-)-1Cyclohexylethylamine molekülünün bileşikteki bağlantısından dolayı olmayıp, bileşik oluşturması nedeniyle çevresinin değişmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Kürkçüoğlu 1997). Bu ligand kullanılarak elde edilen yeni komplekslerin titreşim frekansları Tablo5-2’de verilmiştir.

Tablo 5-2 M((R)-(-)-1Cyclohexylethylamine)Ni(CN)<sub>4</sub> (M=Co, Zn) Komplekslerindeki (R)-(-)-1Cyclohexylethylamine molekülüne ait titreşim frekansları (cm<sup>-1</sup>)

| Ligand | Zn   | Co   | Şiddet | İşaretleme                        |
|--------|------|------|--------|-----------------------------------|
|        | 3450 |      | çş     | v <sub>a</sub> (NH <sub>2</sub> ) |
| 3367   |      | 3361 | çş     | v <sub>s</sub> (NH <sub>2</sub> ) |
| 2930   | 2929 | 2924 | çş     | v <sub>a</sub> (CH <sub>2</sub> ) |
| 2857   | 2857 | 2851 | çş     | v <sub>s</sub> (CH <sub>2</sub> ) |
| 2670   | 2666 | 2661 | çş     | v <sub>s</sub> (CH <sub>2</sub> ) |
|        |      | 2160 | çş     | v(CN)                             |
| 1628   | 1602 | 1616 | çş     | v(CN)                             |
| 1482   | 1448 | 1448 | çş     | v(CH)                             |
| 1375   | 1387 | 1384 | çş     | v(CH)                             |
| 1340   | 1353 | 1348 | çz     | v(CH)                             |
| 1315   | 1309 | 1309 | çş     | v(C-H)                            |
| 1300   |      | 1297 | çş     | v(C-N)                            |
| 1270   | 1267 | 1264 | ş      | δ(CN)                             |
| 1243   | 1241 | 1244 | z      | δ(CN)                             |
| 1191   | 1191 | 1188 | o      | δ(CN)                             |
| 1170   | 1158 | 1160 | ş      | δ(CN)                             |
| 1130   | 1141 | 1130 | ş      | δ(CN)                             |
| 1095   | 1096 | 1093 | çz     | δ(CN)                             |
| 1085   | 1060 |      | ş      | δ(CN)                             |
| 1030   | 1043 | 1034 | ş      | v(CN)                             |
| 1018   | 1012 |      | ş      | δ(CN)                             |
| 959    | 945  | 939  | çz     | γ(CH)                             |
| 890    | 895  | 889  | o      | γ(CH)                             |
| 870    |      | 855  | o      | v(CH)                             |
| 830    | 833  | 833  | çz     | γ(CH)                             |
| 784    |      | 786  | ş      | v(CH)                             |
| 775    | 777  | 772  | ş      | γ(CH)                             |
| 608    |      | 612  | ş      | δ <sub>ring</sub>                 |
| 540    | 553  | 539  | ş      | δ <sub>ring</sub>                 |
| 516    |      | 520  | o      | X-sens                            |
| 455    | 464  | 430  | çş     | δ(NiCN)                           |

Serbest ligand moleküllerinin titreşim frekansları ile bileşik yapılardaki ligand molekülünün titreşim frekansları karşılaştırıldı. Bileşiklerin ligand frekanslarında bileşik oluşumu nedeniyle serbest ligand molekülüne göre kaymalar gözlendi. Spektrumların incelenmesi sonucunda bu kaymaların metale bağlı olarak değiştiği ve ligandın iç titreşimleriyle M-N(ligand) bağı titreşimleri arasındaki mekanik çiftlenimden kaynaklandığı sonucuna varıldı.

## KAYNAKLAR

- Akyüz S., 1986, "An Infrared and Raman Spectroscopic Investigation of Copper(II) Tetracyanonickelate Complexes of  $\alpha$ -,  $\beta$ - and  $\gamma$ -Picoline", J. Incl. Phenom., 4, 219-
- Banwell C.N., 1983, "Fundamentals of Molecular Spectroscopy", 3.ed, Mc Graw Hill, London.
- Bekaroğlu Ö., 1972, "Koordinasyon Kimyası", İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul, 1806, 61 s.
- Bellamy L.J., 1966, "The Infrared Spectra of Complex Molecules", Methuen, London, 392 p.
- Chang R., 1971, "Basic Principles of Spectroscopy", Mc Graw Hill, London.
- Gans P., 1971, "Vibrating Molecules", Chapman and Hall, London.
- Gutmann, 1975, "Donar Acceptor Approach to Molecular Interaction", Plenum Pres, New York, 421 p.
- Gündüz T., 2002, "İnstrümental Analiz", Gazi Kitapevi, Ankara, 323 s.
- Hoffmann K.A., Küspert F.Z., 1897, "Verbindungen Van Kohlenwasserstoffen Mit An Ammonia-Nickel Cyanide Complex", Nature, 163-566 p.
- Karacan N., Gürkan P., 2002, "İnorganik Kimya", Palme Yayıncılık, Ankara, 278 s.
- Kürkçüoğlu G.S., 1997, "N,N Dimetiltiyoforamid Metal(II) Tetrasiyanonikelat Komplekslerinin İnfrared Spektroskopik Bölgesinde İncelenmesi", Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Nakamoto K., 1986, "Infrared ve Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", 4<sup>th</sup>. Ed. Wiley, New York.
- Powell H.M., Rayner J.H., 1949, "Clathrate Compound Formet by Benzene with an Ammonia-Nickel Cyanide Complex", Nature, 163, 566 p.
- Rayner J.H., Powell H.M., 1952, "Structure of Molecular Compounds Port X\*, Crystal Structure of the Compounds of Benzene with on Ammonianickel Cyanide Complexs", J. Chem. Struc., 319-328 p.

- Sertbakan T.R., 2000, “Hofmann–dadn ve Hofmann-Td- Tipi Bazı Konak-Konuk ve Konak Bileşiklerinin Titreşim Spektroskopisi ile İncelenmesi”, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Tunalı N.K., Özkar S., 1997, “Anorganik Kimya”, Gazi Üniversitesi Yayınları, Ankara, 185, 267-268 s.
- Whiffen D.H., 1971, “Spectroscopy”, Second Edition, Longman, London.
- Wilson E.B., Decius J.C., Cross P.C., 1955, “Molecular Vibrations the Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra”, Mc Graw Hill, New York.
- Woodward L.A., 1972, “Introduction to the Theory and Molecular Vibration Spectroscopy”, Oxford.
- Zengin T., 2000, “Bazı Hofmann ve T<sub>d</sub>-Tipi Klatratların İnfrared ve Raman Spektroskopileri ile İncelenmesi”, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

## TEŞEKKÜR

Bu tezi hazırlamamda ilgi ve desteği ile her an yanımda olan, bilgi ve tecrübesinden yararlandığım, yardımlarını hiç esirgemeyen hocam Yrd. Doç. Dr. Hüseyin Ali YALIM'a,

Numunelerin hazırlanmasında, IR spektrometresinde ölçümlerin alımında ve analizinde yardımlarını esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. Mehmet POYRAZ'a,

Literatür taramasında bana destek veren Yrd. Doç. Dr. Rıdvan ÜNAL'a,

Analiz sonuçlarını yorumlanmasında tecrübelerinden yararlandığım Yrd. Doç. Dr. Mehmet KARABACAK'a,

Gerek duyduğumda yardımlarını esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. İsmail SARPÜN'e

Numunelerin hazırlanmasında bilgilerinden yararlandığım Yrd. Doç. Dr. Zeki KARTAL'a,

Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümüne,

Laboratuar çalışmalarında yardımcı olan yüksek lisans öğrencisi İbrahim KOPAN ve Ayşe GÜNEY'e,

Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümündeki tüm hocalarıma, teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca, bütün çalışmalarım boyunca maddi ve manevi destekleri ile her an yanımda olan, hiçbir fedakârlıktan kaçınmayan değerli annem ve babama, tezin her aşamasında bana yardımcı olan kardeşlerim Ayşe ve Muradiye AKKAYA'ya ile değerli arkadaşlarım Tuba ve F. Banu ÖZDEMİR'e teşekkürlerimi sunarım.

## ÖZGEÇMİŞ

Filiz Akkaya 1979 yılında Afyonkarahisar’da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Afyonkarahisar’da tamamladı. 1999 yılında girmiş olduğu Dumlupınar Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümünden 2003 yılında mezun oldu. 2003 yılında Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında başladığı, “İnfrared Spektroskopi Yöntemi İle Numune İncelenmesi” konulu yüksek lisans çalışmasını 2006 yılında tamamladı.

Katılınan Kongre:

World Year of Physics 2005 Turkish Physical Society 23<sup>rd</sup> International Physics Congress, Muğla, TURKEY

(13 -16 September 2005)