

T.C
CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PİRİDİNE 3, 5 DİKARBOKSİLİK ASİT MOLEKÜLÜNÜN BAZI METAL
HALOJEN BİLEŞİKLERİNİN YAPILARININ TİTREŞİMSSEL
SPEKTROSKOPİ İLE İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
ZÜHRE ÇALIŞIR

ANA BİLİM DALI :FİZİK
PROGRAMI :ATOM VE MOLEKÜL

MANİSA – 2008

CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**PİRİDİNE 3,5 DİKARBOKSİLİK ASİT MOLEKÜLÜNÜN BAZI METAL
HALOJEN BİLEŞİKLERİNİN YAPILARININ TİTREŞİMSSEL
SPEKTROSKOPİ İLE İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
ZÜHRE ÇALIŞIR**

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih :

Tezin Savunulduğu Tarih : 07 -07 -2008

Tez Danışmanı : Yrd.Doç.Dr . Ahmet ATAÇ

Diğer Jüri Üyeleri : Doç.Dr. Mustafa KURT

Yrd.Doç.Dr. M.Ali ÇİPİLOĞLU

Yrd.Doç.Dr. Ahmet ATAÇ

Manisa – 2008

İÇİNDEKİLER

SEMBOLLERİN LİSTESİ.....	i
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	ii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
ÖZET.....	v
ABSTRACT.....	vi
 1.GİRİŞ.....	 1
 2.MOLEKÜL VE MOLEKÜLLER ARASI BAĞLAR.....	 3
2.1. Moleküller Arası Bağlar.....	4
2.1.1. İyonik Bağlar.....	4
2.1.2.Kovalent Bağlar.....	4
2.1.3.Van Der Waals Bağları.....	5
2.1.4.Hidrojen Bağları.....	6
 3.MOLEKÜLER TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ.....	 9
3.1. IR Spektroskopisi	10
 4. IR SOĞURMA TEORİSİ VE MOLEKÜLER TİTREŞİMLER.....	 13
4.1. IR Geçişlerinin Orijini ve Temel Titreşim Seviyelerinin Oluşumu.....	13
4.2. Seçim Kuralları	18
4.3.Moleküler Titreşimler.....	20
4.3.1. Temel Titreşimler.....	20
4.3.2. Molekül Gruplarında Titreşim Türleri.....	22
4.3.3. Titreşim için Mekanik Model.....	23
4.4. Grup Frekansları.....	27
4.4.1. Grup Frekanslarına Etkiyen Faktörler.....	28
4.4.1.1. Molekül İçi Etkiler.....	28
4.4.1.2.Molekül Dışı Etkiler	29
 5. 3,5 PİRİDİNE DİKARBOKSİLİK ASİT MOLEKÜLÜNÜN TEMEL TİTREŞİMLERİ VE SİMETRİSİ.....	 31
 6.DENEYSEL ÇALIŞMA	 32
6.1.Bileşiklerin Hazırlanışı.....	32
6.2.Bileşiklerin Kimyasal Analizi.....	33
6.3. Kullanılan Deneysel Teknik.....	34

6.3.1. Fourier Dönüşümlü IR Spektrometresi (FT-IR).....	34
6.3.2. IR Spektrumu Alınması İçin Numune Hazırlanması.....	37
6.3.2.1.Sıvıların IR spektrumu.....	37
6.3.2.2. Katıların IR spektrumu.....	38
7.SONUÇ ve YORUM	47
8.KAYNAKLAR	53
9.ÖZGEÇMİŞ	

SEMBOLLERİN LİSTESİ

A	Soğurma
a	İvme
B	Dönme sabiti
D_e	Spektroskopik Ayrışma Enerjisi
D_0	Kimyasal Ayrışma Enerjisi
E	Enerji
F	Kuvvet
I	Örnekten Geçen Radyasyon Şiddeti
I_0	Gelen Radyasyon Şiddeti
J	Kuantum sayısı
h	Plank Sabiti
k	Kuvvet Sabiti , Yay Sabiti
r	Uzaklık
T	Geçirgenlik
V	Potansiyel
v	Titreşim Kuantum Sayısı
μ	İndirgenmiş Kütle
λ	Dalga Boyu
$\bar{\nu}$	Dalga Sayısı
ω	Açısal Frekans
ϕ	Faz Farkı
μ	Dipol Moment
ν	Frekans

Şekil 2.1 : 3,5 Piridinedikarboksilik asit molekülü.....	3
Şekil 2.2 : Metan molekülünde kovalent bağlı haldeki hidrojen ve karbon.....	5
Şekil 2.3 : Su molekülünde hidrojen bağı.....	7
Şekil 2.4 : 4A grup elementlerinin hidrür bileşiklerinin kaynama noktası-molekül kütlesi grafiği	7
Şekil 3.1.1 :% Geçirgenlik ve Soğurma türünde kaydedilmiş spektrum örnekleri.....	11
Şekil 4.1: Molekülü oluşturan atomlar arası(çekirdek-çekirdek) uzaklık ile dipol momentin değişiminin tipik bir grafiği.....	13
Şekil 4.2: İki atomlu bir molekülün potansiyel enerji değişimi eğrisi.....	15
Şekil 4.3 : İki atomlu bir molekülün titreşim-dönme enerji seviyeleri diyagramı.....	16
Şekil 4.4 :HCl in IR spektrumu.....	17
Şekil 4.5: Temel titreşimlerde tüm atomların eşit yönelimlere sahip olduğu durumlar.....	21
Şekil 4.6 :HCl molekülü ile bir fotonun etkileşmesi	24
Şekil 4.7 : Basit harmonik hareket veya harmonik osilatör.....	25
Şekil 4.8 : HCl molekülündeki titreşim hareketi	26
Şekil 5 .1: 3,5 Piridinedikarboksilik asit (3,5 PDA) ligand molekülü.....	31
Şekil 5.2.COOH Karboksil grubununun tek bir atom şeklinde alındığında simetri elemanlarıyla birlikte 3,5 PDA molekülü.....	31
Şekil 6.1: Michelson İnterferometresi için şematik gösterim.....	35
Şekil 6.2: Michelson interferometresi içinde sabit ve hareketli aynalar arasındaki yol farkına bağlı olarak sisteme gelen ve dedektöre ulaşan dalgaların durumu	36
Şekil 6.3 : Bir FT-IR spektrometrede yansımalar sonucu oluşan interferogram örneği.....	37
Şekil 6.4 : 3,5 PDA molekülünün IR spektrumu.....	40
Şekil 6.5 : Fe(3,5 PDA) ₂ Cl ₂ molekülünün IR spektrumu.....	41
Şekil 6.6 : Mn(3,5 PDA) ₂ Cl ₂ molekülünün IR spektrumu.....	42
Şekil 6.7 : Ni(3,5 PDA) ₂ I ₂ molekülünün IR spektrumu.....	43
Şekil 6.8 : Cd(3,5 PDA) ₄ Cl ₂ molekülünün IR spektrumu.....	44
Şekil 6.9: Ni(3,5 PDA) ₄ Cl ₂ molekülünün IR spektrumu.....	45
Şekil 6.10: Şekil 6.10: Mn(3,5 PDA) ₄ I ₂ molekülünün IR spektrumu.....	46
Şekil 7.1: 3,5 Piridinedikarboksilik asit molekülünün piridin halkasındaki azot atomundan metale bağlanmasıyla oluşan yapı.....	52
Şekil 7.2 :3,5 Piridinedikarboksilik asit molekülünün karboksil grubundaki	

oksijenden metal atomuna bağlanmasıyla oluşan yapı.....52

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

SAYFA NO

Çizelge 3.1:Elektromanyetik spektrum bölgeleri.....	9
Çizelge 3.2 :Dalga sayısı, dalga boyu ve enerji türünden IR spektrum bölgeleri	12
Çizelge 4.1:Grup Frekansları.....	29
Çizelge 6.1 : Bileşiklerin hazırlamasında kullanılan madde miktarları.....	33
Çizelge 6.2.Elde edilen bileşiklerden bazıları için elemental analiz sonuçları.....	34
Çizelge 7.1 :Fe(3,5 PDA) ₂ Cl ₂ , Mn(3,5 PDA) ₂ Cl ₂ bileşikleri ile serbest 3,5 PDA in titreşim dalga sayıları (cm ⁻¹) ve işaretlemeler.....	49
Çizelge 7.2 : Cd(3,5 PDA) ₄ Cl ₂ , Ni(3,5 PDA) ₄ Cl ₂ , Mn(3,5 PDA) ₄ I ₂ bileşikleri ile serbest 3,5 PDA in titreşim dalga sayıları (cm ⁻¹) ve işaretlemeler.....	50

TEŞEKKÜR

Lisans ve Yüksek Lisans eğitimim boyunca yıllardır üzerimde çok büyük emekleri bulunan ve ileri görüşlü bir akademisyen kişiliği ile bizlere daima örnek olan Bölüm Başkanımız Sayın Prof.Dr. Nurdoğan CAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum bu çalışmada tez konumu seçen, tüm çalışmalarım sırasında bilgi ve tecrübesinden yararlandığım ve benden manevi desteğini esirgemeyen büyük bir özveriyle çalışmalarına ışık tutan değerli hocam Sayın Yrd. Doç.Dr Ahmet ATAÇ 'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında bana her zaman destek olup yardımlarını esirgemeyen bölümümüzün diğer değerli öğretim üyelerine teşekkürlerimi sunarım.

Her zaman sorularımı bıkmadan cevaplayarak yardımcı olmaya çalışan, deneyimlerini benimle paylaşan Fehmi BARDAK' a teşekkürlerimi sunarım.

Benden hayatım boyunca desteklerini esirgemeyen sevgili aileme en içten duygularıyla teşekkür ederim.

ÖZET

Bu çalışmada genel formülleri $\text{Fe}(3,5 \text{ PDA})\text{Cl}_2$, $\text{Mn}(3,5 \text{ PDA}) \text{Cl}_2$, $\text{Ni}(3,5 \text{ PDA})\text{I}_2$, $\text{Cd}(3,5 \text{ PDA})\text{Cl}_2$, $\text{Ni}(3,5 \text{ PDA})\text{Cl}_2$, $\text{Co}(3,5 \text{ PDA})\text{Cl}_2$ ve $\text{Mn}(3,5 \text{ PDA})\text{I}_2$ ile verilen bazı 3,5 piridinedikarboksilik asit metal halojen bileşikleri kimyasal yolla ilk kez sentezlendi. Elde edilen bileşiklerin, KBr disk metodu kullanılarak, $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ bölgesinde IR spektrumları kaydedildi. Kaydedilen spektrumların incelenmesi sonucunda serbest ligand molekülünün titreşim frekans değerlerinin bileşik yapıda farklılık gösterdiği ve bu farklılıkların metal ve halojene göre değiştiği bulundu. Bileşiklerin kimyasal formülleri yapılan elemental analizler sonucunda belirlendi. Analiz sonuçları ve frekans kaymalarına göre bileşikler için mümkün geometrik yapılar açıklandı.

Anahtar Kelimeler: IR spektrum , 3,5 Piridinedikarboksilik Asit, Metal Halojen, Temel Titreşim Frekansı

ABSTRACT

In this study, some 3,5 pyridinedicarboxylic acid metal halide complexes that are given with the formula $\text{Fe}(3,5 \text{ PDA})\text{Cl}_2$, $\text{Mn}(3,5 \text{ PDA}) \text{Cl}_2$, $\text{Ni}(3,5 \text{ PDA})\text{I}_2$, $\text{Cd}(3,5 \text{ PDA})\text{Cl}_2$, $\text{Ni}(3,5 \text{ PDA})\text{Cl}_2$, $\text{Co}(3,5 \text{ PDA})\text{Cl}_2$ and $\text{Mn}(3,5 \text{ PDA})\text{I}_2$ have been chemically synthesised for the first time. The infrared spectra of the prepared complexes were reported in $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ region by KBr disc method. As a results of the reported IR spectra, it is are found that the vibrational frequency values of ligand molecule are shifted to complex structure and this shifts depend on metal and halogen atoms. The chemical formulas of complexes are determined by the elemental analysis results. The proposed geometrical structure for complexes were explained according to analysis results and frequency shifts.

Keywords: IR spectra, 3,5 Pyridinedicarboxylic Acid, Metal Halide, Fundamentals Vibration Frequency

1.GİRİŞ

Endüstride ve kimya laboratuvarlarında kullanışlı bir çözücü olan piridin birçok maddenin Başlangıç maddesi olması bakımından oldukça önemlidir. Piridin türevlerinin birçoğu ilaç sanayide kullanılmaktadır. Örneğin niyasin B3 vitamini, piridoksin ise B6 vitamini olarak kullanılır.

3,5 Piridinedikarboksilik asit ligandı piridin halkasına iki karboksil grubunun bağlanmasıyla oluşmuştur. Bu ligand dinikotinic asit ya da 3,5 piridinedikarboksilat olarak da adlandırılır. Piridinedikarboksilik asitler insan organizması için yararlı bileşiklerdir ve vücutta gerekli olan bazı biyokimyasal oluşumlarda rol alırlar. Örneğin 3-piridinedikarboksilik asit ligandı organizmada nikotinamid adenin dinükleotide dönüşerek iki-elektron transferine yardım eder (York et al,1992). Piridinedikarboksilik asitler vücutta krom, çinko, mangan, bakır, demir ve molibdenyum gibi şelat oluşumunda rol alırlar. Fenilalanin, alkaloid, triptofan üretiminin yanı sıra kalsiyum miktarının belirlenmesinde kullanılır. Bu ligandın çinkolu hali çinkonun dolaşım sistemine ve mide-bağırsak duvarlarından içeriye doğru geçmesini kolaylaştırır. Piridinedikarboksilik asitler ayrıca hastalıklardan korunmak için de kullanılırlar. Örneğin nikotinic asit vücutta pellegra hastalığını önlemek için kandamarlarını genişletici olarak görev alır. Biyolojik olarak önemli olan metal ligandları bazen serbest ligandlardan daha etkilidir (Sorensen, 1982).Bu yüzden bu çalışmada 3,5 piridinedikarboksilik asit ligandının metal bileşikleri sentezlenmiş ve spektroskopik özellikleri araştırılmıştır.

Piridin ve benzer türden azot donörlü ligandların metal halojen komplekslerinin IR spektroskopisi ile incelenmesine ve stokiyometri ve mümkün geometrik yapıların tartışılmasına dair ilk kapsamlı çalışma Clark ve arkadaşları tarafından yapılmıştır (Clark et al,1965).Clark ve arkadaşları çalışmalarında merkezde metal atomu olmak üzere, halojenler ve ligand moleküllerinin birleşme oranları ile metal atomu etrafındaki yerleşimlerine bağlı olarak ,geometrik yapılar hakkında bilgiler sunmuştur.Metal piridin komplekslerinde tetrahedral ($MX_2.4py$), oktahedral ($MX_2.4Py, MX_3.3Py, MX_4.2Py$ ve bunların cis, trans izomerleri) polimerik oktahedral ve bozuk polimerik oktahedral ($MX_2.2Py$ ve cis, trans izomerleri) yapılar gözlenebileceği sonucuna ulaşmışlardır.

Dinikotinic asit (3,5 PDA) ligandının kristal yapısı X-ışını kırınım yöntemiyle belirlenmiştir. Bu çalışmada bu ligandın zwitter (negatif ve pozitif yükü olan) iyonla nötr molekül arasında bir yapı oluşturduğu gözlemlenmiştir. Dinikotinic asit ligandında bulunan piridin halkasının 0.002 Å değerindeki sapmayla tamamiyle düzlemsel olmasına rağmen dinikotinic asit ligandının da 0.229 Å değerindeki maksimum sapmayla düzlemsel sayılabileceği kabul edilmiştir. Bu ligandın gerekli incelemeler sonucunda C_{2v} simetrisinde olduğu anlaşılmıştır. Piridin halkasında bulunan

bağ uzunluklarının birbiriyle uyumlu olmasına karşın bağ açıların birbiriyle herhangi bir uyum içerisinde olmadığı anlaşılmıştır (Takusagava et al,1973).

Son zamanlara doğru 3,5 piridinedikarboksilat ligandının kristal yapısıyla ilgili bir başka çalışmada bu ligandla birlikte su ligandı ve kalsiyum atomu kullanılarak yapılmıştır.Çalışmada $\{Ca_2 [H(3,5-PDDC)]_3(H_2O)_9\}^{+1}$ kationunun ve $[H(3,5-PDDC)]^{-1}$ anyonunun (3,5PDDC=3,5piridinedikarboksilat) şemaları çizilmiştir.Yorumların daha kolay yapılabilmesi için bağlı olan ligand molekülleri PD1, PD2, PD3 ve PD4 olarak adlandırılmıştır.Bu şemayla bağlantılı olan net bir yapı açıklamasına gidilmiştir. Çalışmanın deneysel kısmında 1 mmol dinikotinic asitle 1 mmol CaO kullanılarak çözelti elde edilmiş, bu çözelti 1 saat kaynamaya bırakılmıştır. Daha sonra tek kristallerin olduğu gözlemlenmiştir. Bu kristallerin X-ışını kırınım kristal yapı analizinden elde edilen verileri kullanılarak seçilen bağların uzunlukları ve açıları tablolarla gösterilmiştir(Starosta et al,2002).

Farklı bir çalışmada ise 3,5 PDA (3,5 piridinedikarboksilik asit) ligandının $[Ni(PDB)(H_2O)]_n$, $[Pb(PDB)(H_2O)] \cdot (H_2O)$, $[Co_2 (PDB)_2(bpy)_2(H_2O)_4] \cdot 4H_2O$ ve $[Co_2(PDB)_2(phen)_2]_n$ ($H_2PDB=3,5$ piridinedikarboksilik asit, $bpy=2,2$ -bipiridin, $phen=1,10$ -fenantrolin) metal-organik serisi hidrotermal reaksiyonlarla sentezlenmiştir. Burada Ni, Co ve Pb metal iyonları kullanılmıştır. Bu polimerik bileşiklerin iskelet yapıları X-ışını tek kristal kırınım yöntemiyle incelenmiştir. Metal-organik yapılar oluşurken buradaki şelat ligandlarının ve metal iyonlarının etkisi belirlenmiş, bu dört bileşiğin termal analizleri yapılmış ve tartışılmıştır. Bu bileşiklerin sentez sonuçlarına bağlı olarak yapıdaki 3,5 piridinedikarboksilik asit ligandlarının ana grup elementleriyle ya da geçiş metalleriyle farklı şekillerde birleştiği anlaşılmıştır.Bu çalışmayla manyetik potansiyel ve lüminesans özellikler kullanılarak metal bağlı polimerlerin oluşmasında yeni alanlar doğmuştur (Zhao et al, 2007).

Bu çalışmada genel formülleri $M(3,5 PDA)_n X_2$ [$M = Fe, Mn, Ni, Cd, Co, X= Cl, I$ n = 2, 4] ile verilen bazı 3,5 piridinedikarboksilik asit metal halojen kompleksleri ilk kez sentezlenerek elemental analiz ve IR spektrumları analiz edilmiş, spektrumlarda gözlenen tüm bandlar için işaretlemeler yapılmış ve ligandın serbest durumdaki frekans değerleri ile bağlı durumdaki frekans değerleri birlikte değerlendirilerek koordinasyon için mümkün durumlar tartışılmıştır. Kaynak çalışmaları ile birlikte karşılaştırmalı olarak geometrik yapılar için çizimler sunulmuş, titreşimsel frekanslardaki kaymalar yorumlanmış ve spektral benzerliklerle yapı benzerliği arasındaki ilişkiler değerlendirilmiştir.

2.MOLEKÜL VE MOLEKÜLLER ARASI BAĞLAR

Aynı elemanın birden fazla atomunun birleşmesiyle meydana gelen atom gurubuna "molekül" adı verilir. Moleküldeki atom sayısı en az iki tanedir. Fakat soy gazlarda olduğu gibi bir atomluk moleküller de vardır. Bu açıklamadan kolayca anlaşılacağı gibi, bütün cisimler moleküllerden meydana gelmiştir. Gazlarda ve sıvılarda moleküller serbesttir. Hareket edebilirler. Gazlarda ve sıvılardaki molekül hareketliliği, bunu ilk kez 1827 yılında farkedene ve açıklayan Robert Brown' ın adından dolayı "Brown Hareketleri" diye adlandırılmıştır.

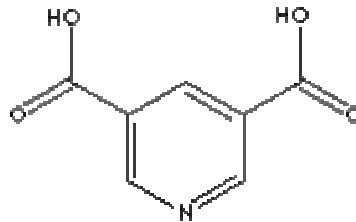
Molekül, ayrı elemanların bir atomuyla ya da birden fazla atomunun birleşmesiyle de oluşabilir. Örneğin karbonmonoksit gazının molekülü, 1 karbon atomu ile 1 oksijen atomunun birleşmesinden meydana gelmiştir. Burada belirtilmesi gereken önemli bir nokta, molekülün, bir maddenin kendi başına bulunabilen en küçük miktarı olduğudur. Ancak, bu durumdaki molekül o maddenin bütün özelliklerini taşır.

Katı cisimlerde moleküller titreşim hareketi yapabilirler, aralarında güçlü bir çekim kuvveti vardır. Bu nedenle ayrı ayrı yer değiştiremezler. Daha yukarda değinmiş olduğumuz gibi, moleküllerde atom sayısı çok çeşitlilik gösterir. Alkol molekülü 9 atomludur. Gliserin 14, şeker (sakkaroz) 45, nişasta 4000 atomludur.

Değişik eleman atomları bulunan molekül "bileşik molekül" diye isimlendirilir. Bu tür bir molekül, dolayısıyla ait olduğu bileşik, yapısındaki atomların ve bu atomlardan meydana gelen elemanın özelliklerinden başka özellik gösterir.

Herhangi bir elemanın molekülü, atom simgesinin(sembolünün) sağ alt tarafına sayısı yazılarak belirtilir. Hidrojen molekülü, bu nedenle H_2 olarak yazılır. Yani hidrojen molekülünde (2) hidrojen atomu vardır. Bileşik moleküller için de durum aynıdır. Sözelimi suyu ele alalım. Suyun bileşik molekülü, 2 hidrojen ve 1 su atomu belirtilerek, yani H_2O şeklinde yazılır. Molekülleri meydana getiren atomlar birbirlerine elektriksel güçle bağlıdırlar. Bir çift atomu birbirine çekerek birleştiren kuvvet "kimyasal bağ" diye tanımlanır.

Moleküllerin gerçek ağırlığı o derece azdır ki, kimya hesaplarında kullanılmaması daha uygun görülmüştür. Bunun yerine, molekülü en hafif atomla (hidrojen)karşılaştırılarak esas tutulur.



Şekil 2.1 : 3,5 Piridinedikarboksilik asit molekülü

2.1. Moleküller Arası Bağlar

Maddeler gaz halinde iken moleküller hemen hemen birbirinden bağımsız hareket ederler ve moleküller arasında herhangi bir itme ve çekme kuvveti yok denecek kadar azdır. Maddeler sıvı hale getirildiklerinde ya da katı halde bulunduklarında moleküller birbirlerine yaklaşacağından moleküller arasında bir itme ve çekme kuvveti oluşacaktır. Bu etkileşmeye molekül arası bağ denir. Bu çekim kimyasal bağ tanımına girmez. Maddelerin erime ve kaynama noktalarının yüksek ya da düşük olması molekül arasında oluşan bağların kuvvetiyle ilişkilidir.

2.1.1. İyonik Bağlar

İyonik bağlar, metaller ile ametaller arasında metallerin elektron vermesi ametallerin elektron almasıyla oluşan bağlanmadır. Metaller elektron vererek (+) değerlik, ametaller elektron alarak (-) değerlik alırlar. Bu şekilde oluşan (+) ve (-) yükler birbirini büyük bir kuvvetle çekerler. Bu çekim iyonik bağın oluşumuna sebep olur. Onun için iyonik bağlı bileşikler ayrıştırmak zordur. Elektron aktarımıyla oluşan bileşiklerde, kaybedilen ve kazanılan elektron sayıları eşit olmalıdır.

İyonik katılar belirli bir kristal yapı oluştururlar.

İyonik bağlı bileşikler oda sıcaklığında katı halde bulunurlar.

İyonik bileşikler katı halde elektriği iletmez. Sıvı halde ve çözeltileri elektriği iletirler.

2.1.2. Kovalent Bağlar

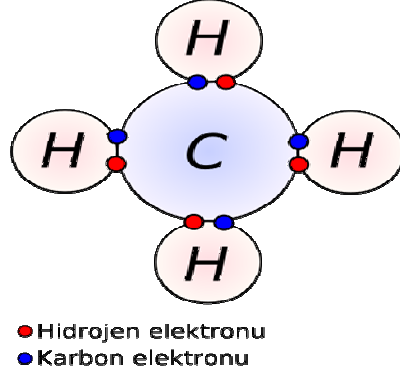
Hidrojenin ametallerle ya da ametallerin kendi aralarında elektronlarını ortaklaşa kullanarak oluşturulan bağa kovalent bağ denir. Değerlik elektronları elementin simgesi çevresinde noktalarla gösterilerek elektron ortaklaşması gösterilir. Bu tür formüllere elektron nokta formülleri denir.

Periyodik cetvelin A gruplarında değerlik elektron sayısı grup numarasına eşit olduğundan grup numarası, simge çevresine konulacak elektron sayısını gösterir. İki atom arasına konulan noktalar her iki atom için de sayılır ve kararlı moleküller de atomların simgeleri çevresinde toplam nokta sayısı 8 ' dir.

Moleküllerin elektron nokta formülleri yazılırken;

- Molekülü oluşturan atomların değerlik elektronları belirlenir.
- Yapacakları bağ sayıları saptanır, çok bağ yapanlar merkez atomu olarak alınır.

- Merkez atomu birden fazla ise merkez atomları birbirine bağlanacak şekilde yazılır.
- Değerlik elektronlar, atomların çevresine oktet kuralına uyacak şekilde dağıtılır.



Şekil 2.2 : Metan molekülünde kovalent bağlı haldeki hidrojen ve karbon

2.1.2.1 Apolar Kovalent Bağ:

Aynı cins iki ametal atomu arasında oluşan bağa apolar bağ denir. Kutupsuz bağ, yani (+), (-) kutbu yoktur. İki hidrojen atomu elektronları ortaklaşa kullanarak bağ oluştururlar. İki atom arasındaki bağ H-H şeklinde gösterilir. Flor atomunun son yörüngesinde 7 elektronu vardır ve bir tane yarı dolu orbitali vardır. 2 flor atomu arasında elektronlar ortaklaşa kullanılarak bir bağ oluşur. Oksijenin son yörüngesinde 6 elektronu vardır. 2 tane yarı dolu orbitali vardır. Buna göre 2 tane bağ oluştururlar.

2.1.2.2 Polar Kovalent Bağ:

Farklı ametaller arasında oluşan bağa polar kovalent bağ denir. Elektronlar iki atom arasında eşit olarak paylaşılmadığından kutuplaşma oluşur. Hidrojen ve Flor elektron ortaklığı ile bileşik oluşturmuş durumdadır. Florun elektron alması yani elektronu kendisine çekme gücü hidrojenden daha fazla olduğundan elektron kısmen de olsa Flor tarafındadır. Dolayısıyla Flor kısmen (-), Hidrojen ise kısmen (+) yüklenmiş olur. Bu olaya kutuplaşma denir. Bu tür bağa polar kovalent bağ denir.

2.1.3 Van Der Waals Bağları

İki molekül belirli bir uzaklıkta bulunuyorsa, birbirlerini elektrostatik kuvvetler ile çekerler.

Aynı şekilde, iyonik ve kovalent bağlar oluşturmamış atomlar da birbirlerini elektrostatik kuvvetler ile çekerler. Bu nedenle, ısısal uyarılmaların ihmal edilebildiği yeterince düşük sıcaklıklarda maddeler önce sıvı sonra da katılaşmak üzere yoğunlaşırlar.(Özel olarak helyum,

atmosfer basıncı altında katılaşmaz). Moleküller arasındaki zayıf elektrostatik çekimler Van der Waals kuvvetleri olarak adlandırılır.

Gerçekte, kısaca açıklayacağımız üç tür Van der Waals kuvveti vardır.

Birinci tip, *dipol-dipol* kuvveti olarak adlandırılır ve sürekli elektrik dipole sahip iki molekül arasındaki etkileşimdir. Örneğin, HCl ve H₂O gibi iki kutuplu (polar) moleküller sürekli elektrik dipol momentlere sahiptir ve diğer kutuplu molekülleri çekerler. Gerçekte, bir molekül diğer molekül tarafından oluşturulan elektrik alan ile etkileşir. Çekici kuvvet, $1/r^7$ ile orantılı olarak meydana gelir.

İkinci tip Van der Waals kuvveti *dipol-indüklenmiş dipol* kuvvetidir. Öyleki, sürekli elektrik dipol momente sahip kutuplu molekül kutuplu olmayan molekülde bir dipol moment indükler. Kutuplu ve kutuplu olmayan (nonpolar) moleküller arasındaki bu çekici kuvvet de $1/r^7$ ile değişir.

Üçüncü tip Van der Waals kuvvetine *dağınım (dispersiyon)* kuvveti denir. İki tane kutuplu olmayan molekül arasında meydana gelen dağınım kuvveti çekici bir kuvvettir.

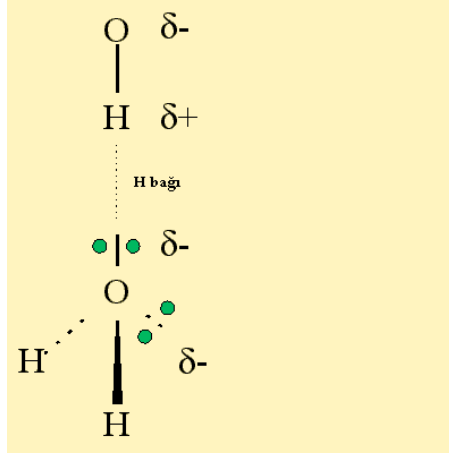
Bu durumda, kutuplu olmayan moleküllerin dipol momentlerinin ortalaması sıfır olmasına rağmen, yük dalgalanmaları nedeniyle dipol momentlerinin karelerinin ortalaması sıfırdan farklıdır. Bu nedenle, birbirinin yakınında olan iki nonpolar molekül, çekici bir kuvvet (Van der Waals kuvveti) oluşturacak şekilde birbiriyle etkileşme eğiliminde olur.

2.1.4. Hidrojen Bağları

H atomu elektronegatifliği yüksek bir atomla (F, O veya N) kovalent bağ ile bağlandıktan sonra, bağ elektronları elektronegatifliği büyük olan atom tarafından çekilir. Bu nedenle bir kutuplaşma sözkonusu olur.

Elektronsuz kalan hidrojen komşu moleküldeki elektronegatif atomun ortaklanmamış bir çift elektronunu çeker. Böylece komşu molekül ile elektrostatik etkileşime girerek bir tür köprü atom haline gelir.

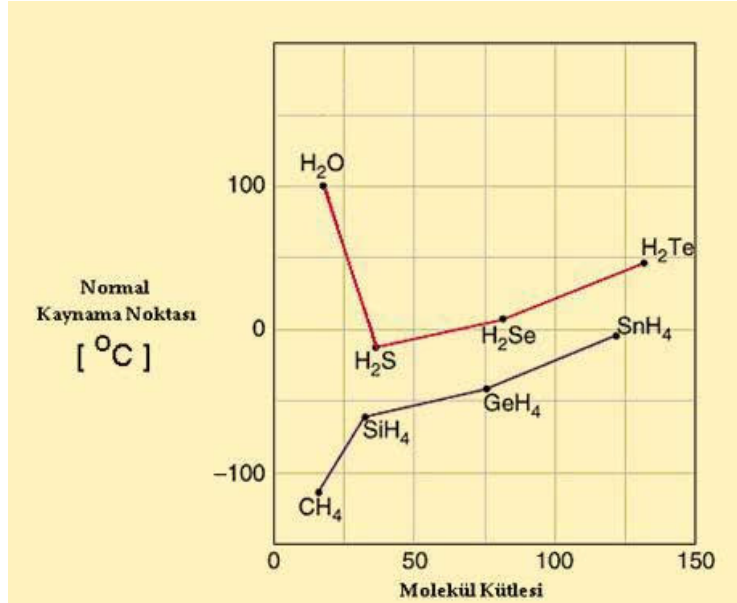
Bir molekülde kısmen pozitif yüklü H atomu ile başka bir moleküldeki kısmen negatif yüklü N, O, F atomu arasındaki çekim kuvvetine hidrojen bağı denir. Bu bağ genellikle çizgi çizgi (---) olarak gösterilir. Bu bağ kovalent bağa göre uzun ve zayıf bir bağıdır.



Şekil 2.3 : Su molekülünde hidrojen bağı

Hidrojen bağı yalnızca H atomu ile gerçekleştirilebilir. Çünkü tüm öteki atomların iç kabuk elektronları atom çekirdeklerini perdeler.

H bağları moleküller arası çekim kuvvetlerinden (Van der Waals, dipol-dipol etkileşim) daha kuvvetlidir. Bu bağı daha kuvvetli oluşu 4A, 5A, 6A ve 7A grubundaki bazı elementlerin hidrür bileşiklerinin kaynama noktalarının karşılaştırılması ile daha iyi anlaşılacaktır.



Şekil 2.4 : 4A grup elementlerinin hidrür bileşiklerinin kaynama noktası-molekül kütlesi grafiği

4A grup elementlerinin hidrür bileşiklerinin (C, Si, Ge, Sn) kaynama noktaları ile ilgili grafiği inceleyecek olursak molekül kütlelerinin artması ile kaynama noktasının düzenli olarak arttığı gözlenmektedir ki beklenen de budur. Bunun sebebi ise giderek büyüyen merkez atomdaki elektron sayısı arttıkça moleküller arası Van der Waals kuvvetleri artar ve bu nedenle de kaynama noktaları yükselir. Fakat 6A grup elementlerinin (O, S, Se, Te) yaptığı hidrür bileşiklerin grafiğine bakacak olursak H_2O bileşiğindeki uyumsuzluğu görebiliriz. H_2O ' nun kaynama noktası aynı grup elementlerinin yaptığı bileşiklerden daha düşük olması beklenirken daha yüksektir. Bu durum ise H_2O molekülünün hidrojen bağı yapabilme özelliği ile açıklanabilir. H bağı Van der Waals kuvvetlerinden daha kuvvetli olduğu için kaynama noktasında ani bir yükselme görülür.

5A grubundaki NH_3 , PH_3 , AsH_3 , SbH_3 ve 7A grubundaki HF , HCl , HBr , HI bileşiklerinde kaynama noktası grafiği, 6A grubuna ait grafikte aynıdır. Bu iki grafikte NH_3 ve HF bileşikleri H bağı nedeni ile beklenen değerlerden sapma gösterir.

3.MOLEKÜLER TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ

Moleküler titreşim spektroskopisi, maddenin elektromanyetik dalgayla etkileşmesini inceler. Molekülün yapısıyla ilgili olan molekül simetrisi, bağ uzunluğu, bağlar arasındaki açılar, bağ kuvvetleri, molekül içi ve moleküller arası kuvvetler ile elektronik dağılım gibi molekülün fiziksel ve kimyasal özellikleriyle ilgili olan bilgiler spektroskopi çalışmalarından elde edilebilir(Woodward, 1972). Elektromanyetik dalganın maddeyi oluşturan moleküllerle etkileşmesi, molekülün değişik enerji düzeyleri arasındaki geçişe sebep olur. Bu geçişler gelen elektromanyetik dalganın enerjisine bağlı olarak değişik spektrum bölgelerine ayrılır. (Çizelge 3.1) (Chang, 1971).

Çizelge 3.1:Elektromanyetik spektrum bölgeleri

λ (Dalga Boyu)	Bölgesi	İncelendiği Spektral Bölge	Frekans(Hz)
300m-3 m	Radyo Frekans	NMR ve NQR	$10^6 - 10^8$
30m- 0,3 m	Mikrodalga	ESR ve Moleküler Dönme	$10^{10} - 10^{12}$
300 μ m-1 μ m	IR	Moleküler Dönme ve Titreşim	$10^{12} - 3.10^{14}$
1 μ m- 300A ⁰	Görünür veya Morötesi (UV)	Elektronik Geçişler Dış e ⁻	$3.10^{14} - 10^{16}$
100A ⁰ - 0.3A ⁰	X- Işınları	Elektronik Geçişler İç e ⁻	$3.10^{16} - 10^{19}$

Serbest bir molekülün toplam enerjisi; titreşim, dönme, elektronik, öteleme ve nükleer dönme enerjileri olmak üzere beş kısımda incelenir. Bunlardan öteleme enerjisi sürekli bir enerji olmasından dolayı dikkate alınmaz. Nükleer dönme enerjisi ise diğerlerinin yanında çok küçük olduğundan ihmal edilebilir (Whiffen, 1971). Elektronik titreşim ve dönme enerjilerinin birbirinden çok farklı mertebelerde olduğunu varsayan Born Oppenheimer yaklaşımına göre toplam enerji ;

$$E_{Toplam} = E_{tit} + E_{dön} + E_{elek} \quad (3.1)$$

titreşim, dönme ve elektronik enerjilerinin toplamı olarak yazılabilir(Bransden et al,1983).Bir moleküldeki toplam enerjinin değişimi ;

$$\Delta E_{Toplam} = \Delta E_{tit} + \Delta E_{dön} + \Delta E_{elek} \quad (3.2)$$

ile verilir. Bu enerjilerin birbirlerine oranları ise ;

$$\Delta E_{elek} = \Delta E_{tit} \cdot 10^3 = \Delta E_{dön} \cdot 10^6 \quad (3.3)$$

şeklinde ifade edilir(Banwell, 1983).

Molekölün dönme enerji seviyeleri birbirine çok yakın olduğu için düşük frekanslarda oluşur. Genel olarak molekülün saf dönme geçişleri 1 cm^{-1} - $1\mu\text{m}$ dalga boyu aralığına düşen Mikrodalga spektroskopisi ve uzak IR spektrum bölgesinde incelenir. Titreşim enerji seviyesi arasındaki geçişler IR ve Raman spektroskopisi ile incelenir.

3.1. IR Spektroskopisi (Bardak, 2005)

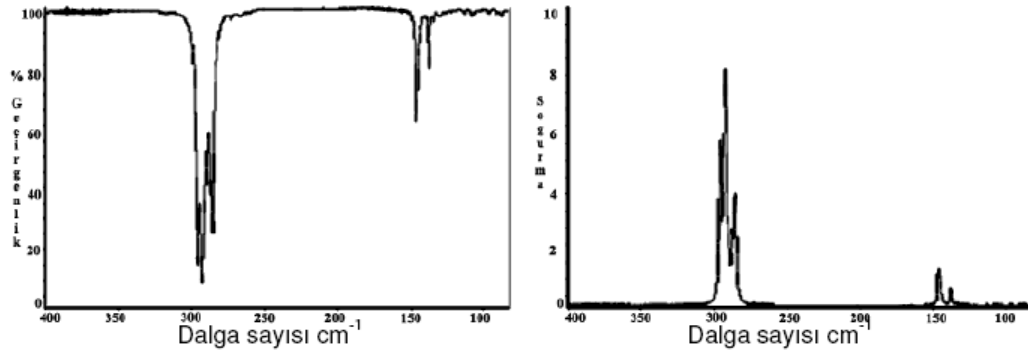
İnfrared spektroskopisi özellikle organik ve inorganik kimyacılar tarafından kullanılan en genel spektroskopi yöntemlerinden biridir. IR spektroskopisinin temel amacı, bir örnekteki kimyasal fonksiyonel grupların belirlenmesi ve analiz edilmesidir. Farklı fonksiyonel gruplar IR radyasyonu altında farklı karakteristik soğurulma frekanslarına sahiptirler. IR spektroskopisinin en önemli özelliği ; bileşik yapıların tanımlanmasında ve açıklanmasında etkili olduğu gibi, örneğin katı, sıvı ve gaz fazlarının tümünde ölçüm alınabilmesidir.

IR radyasyonları elektromanyetik spektrumun dalga sayısı cinsinden $\approx 13000\text{-}10\text{cm}^{-1}$ ve dalga boyu cinsinden $\approx 0,78\text{-}1000\mu\text{m}$ olduğu bir bölgesine karşılık gelir. Düşük frekansları mikrodalgalarla yüksek frekansları görünür bölge ile örtüşür. IR spektrum bölgeleri genel olarak dalga sayısı $\bar{\nu}$ ya da dalga boyu λ ile gösterilir. Dalga sayısı; birim uzunlukta sığışan dalgaların sayısını temsil etmekte olup, IR absorpsiyon enerjisi ve frekansı ile doğrudan bir ilişki içindedir. Modern spektroskopi cihazlarının da birim olarak dalga sayısını tercih etmesi sebebi ile, çalışmamızda birim olarak dalga sayısının kullanılması tercih edilmiştir. Dalga boyu ile dalga sayısı arasındaki ilişki ;

$$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{\lambda(\mu\text{m})} \cdot 10^4 \quad (3.4)$$

şeklindedir.

IR absorpsiyon verileri x eksenini dalga boyu ya da dalga sayısı ve y eksenini % geçirgenlik (Transmittans) yada soğurma yoğunluğu (Absorbans) şeklinde bir spektrum olarak kaydedilir. Şekil 3.1.1 de tanımlamalara uygun örnek bir IR spektrumu görülmektedir.



Şekil 3.1.1 :% Geçirgenlik ve Soğurma türünde kaydedilmiş spektrum örnekleri

% Geçirgenlik, T , örneğe gelen radyasyon şiddetinin (I_0) örnekten geçen radyasyon şiddetine (I) oranıdır. Soğurma, A , ise % Geçirgenliğin tersinin 10 tabanına göre logaritmasıdır.

$$A = \log\left(\frac{1}{T}\right) = -\log_{10} T = \log_{10}\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (3.5)$$

% Geçirgenlik ölçekli spektrumlar şiddetli ve zayıf bandlar arasında %0-%100 karşılaştırması yaparak net bir belirleme sağlarken, soğurma bölgesi sıfırdan başlayıp sonsuza uzandığı için netlik azalmaktadır. Bu yüzden bu çalışmada biz %geçirgenlik ölçekli spektrumlar kullanıldı. IR spektrumlarında dikkat edilmesi gereken diğer bir önemli husus da; aynı örnek için farklı spektrum profillerinin elde edilebilmesidir. Bu farklılıklar dalga sayısı ekseninde değil de şiddetler bakımından ortaya çıkmaktadır ve bu durumun spektrumlar alınırken kontrol edilmesi gerekir.

IR bölgesi yakın, orta ve uzak olmak üzere üç bölgeye ayrılır. Bu durum aşağıdaki çizelgede görülmektedir (Boulder, 2002).

Çizelge 3.2 :Dalga sayısı, dalga boyu ve enerji türünden IR spektrum bölgeleri

GÖRÜNÜR BÖLGE		λ (cm)	$\lambda(\mu)$	λ (cm ⁻¹) (Dalga sayısı)	Enerji (E)
K I Z I L Ö T E S İ	Y A K I N	$7,8.10^{-5} - 3.10^{-4}$	0,78-3	12820-4000	10-37 Kcal/mol
	O R T A	$3.10^{-4}-3.10^{-3}$	3-30	4000-400	1-10 Kcal/mol
	U Z A K	$3.10^{-3}-3.10^{-2}$	30 -300	400 -33	0,1-1 Kcal/mol
MİKRO DALGA					

Burada en önemli olan ve en çok kullanılan kısım orta IR bölgesi olarak adlandırılan 4000-400cm⁻¹ bölgesidir. Uzak IR, optik materyalin ve kaynakların özelliklerini incelemede, ağır atomlar içeren (kütle numarası 19'un üstünde) organik, inorganik ve organometalik bileşiklerin analizinde ve örneklerin örgü dinamikleri ve yapı gibi yapısal incelemelerinde birçok kolaylıklar sağlar. Yakın IR spektroskopisi çok az hatalı ya da örnek karşılaştırması yapmayan cihazlara gereksinim duyar ve uzaktan analizler için fiber optik aletlerle ve UV-görünür spektrometre aletleri ile birlikte çalışabilir. Yüksek hızlarda nicel analizler yapmayı sağlar ve son yıllarda uzaktan işlem kontrol uygulamalarında artan bir ilgiye sahiptir. Orta IR bölgesi bizim için en önemli olan özelliği; organik moleküllerin temel titreşimlerinin belirlenmesinde ve yapı analizinde etkili bir şekilde kullanılmaktadır. Bu çalışmada bu özelliği ile orta IR bölgesi kullanılacaktır.

4. IR SOĞURMA TEORİSİ VE MOLEKÜLER TİTREŞİMLER

4.1. IR Geçişlerinin Orijini ve Temel Titreşim Seviyelerinin Oluşumu

Moleküllerde titreşim ve dönme olaylarının açıklanmasına dair ilk yaklaşıklık; iki atomlu moleküller ele alınarak titreşimlerin harmonik osilatör gibi, dönme hareketlerinin de katı döneç gibi davrandığı göz önüne alınmasıyla yapılmıştır. Aslında tam olarak bir harmoniklikten bahsedilemez. Bunun için gerekli ayrıntılı ifadeler de bakılacaktır. Bir basit harmonik osilatör gibi düşünüldüğünde molekülün titreşim enerjisi ;

$$E_{vib} = \left(v + \frac{1}{2} \right) h \nu \quad (4.1)$$

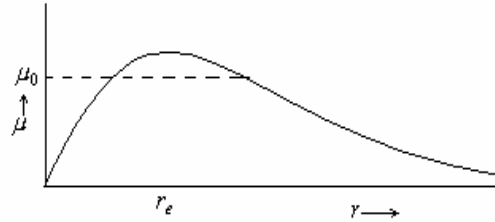
olarak verilir.

Bir moleküle ait bir titreşimin IR spektrumunda gözlenebilmesi için molekülün elektrik dipol momentinde bir değişim olması şarttır. Aksi halde IR aktif değildir. Bir moleküle ait elektrik dipol momentinin geçiş integrali

$$\mu_{nm} = \int \psi_n^* \mu \psi_m dr \quad (4.2)$$

ψ_n ve ψ_m sırasıyla uyarılmış ve taban durum titreşim dalga fonksiyonlarıdır. μ ise, elektrik dipol momentidir. Eğer bir molekül başlangıçta bir dipol momentine sahipse, elektrik dipol momentini molekülü oluşturan atomlar arası bağ uzunluğunun uzayıp kısılmasıyla değişir ve şöyle verilir:

$$\mu_{(r)} = \mu_0 + \left(\frac{d\mu}{dr} \right) q + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2\mu}{dr^2} \right) q^2 + \dots \quad (4.3)$$



Şekil 4.1: Molekülü oluşturan atomlar arası(çekirdek-çekirdek) uzaklık ile dipol momentin değişiminin tipik bir grafiği

μ_0 : Daimi elektrik dipol moment

$$q = r - r_e$$

r_e :Denge durumundaki bağ uzunluğu

(4.3) ifadesinin ilk iki teriminden sonrasını ihmal edip (4.2) denkleminde yerine yazarsak

$$\mu_{nm} = \int \psi_n^* \left[\mu_0 + \left(\frac{d\mu}{dr} \right) q \right] \psi_m dr = \int \psi_n^* \left(\frac{d\mu}{dr} \right) q \psi_m dr \quad (4.4)$$

Buradan anlaşılacağı üzere molekülün daimi bir dipol momente sahip olması da onun IR aktif olmasına yetmez. Titreşim halinde bu dipol momentin bileşenlerinden en az birinde mutlaka değişim olmalıdır. Basit harmonik osilatör için seçim kuralı $\Delta v = \pm 1$ dır. Oda sıcaklığında iki atomlu moleküller için uyarılmış seviye sayısı, taban durumda olanların sayısından daha azdır. Bu yüzden IR spektrumlarının soğurmalar şeklinde olmasını ve spektrumda tek bir çizgi görünmesi beklenir. Ancak bu oldukça zor bir durumdur. Tek bir çizgi yerine bantlar şeklinde ortaya çıkar.

Bu durumu açıklamak için yapılan ihmallerin sınırlarını biraz daraltarak (4.3) denklemindeki üçüncü terimi de hesaba katılırsa

$$\frac{d^2 \mu}{dr^2} \int \psi_n^* q^2 \psi_m dr \quad (4.5)$$

şeklinde bir integrali daha göz önünde tutması gerektiği anlaşılır. Bu terimin dahil edilmesi ile $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \dots$ geçişleri olur. Bununla beraber daha ileriki terimlerin katkısı gerçektende çok azdır. Burada mümkün olduğu düşünülen $\Delta v = 0 \rightarrow 2$, $\Delta v = 0 \rightarrow 3$ geçişleri matematiksel olarak mümkün olmakla beraber $\Delta v = 0 \rightarrow 1$ geçişleri bunlardan daha baskındır.

Gerçekte moleküller tam olarak basit harmonik osilatör gibi davranamazlar, işte $\Delta v = 0 \rightarrow 2$ ve $\Delta v = 0 \rightarrow 3$ geçişlerinin de bu harmoniklikten ayrılmaların bir sonucu olduğunu düşünülebilir.

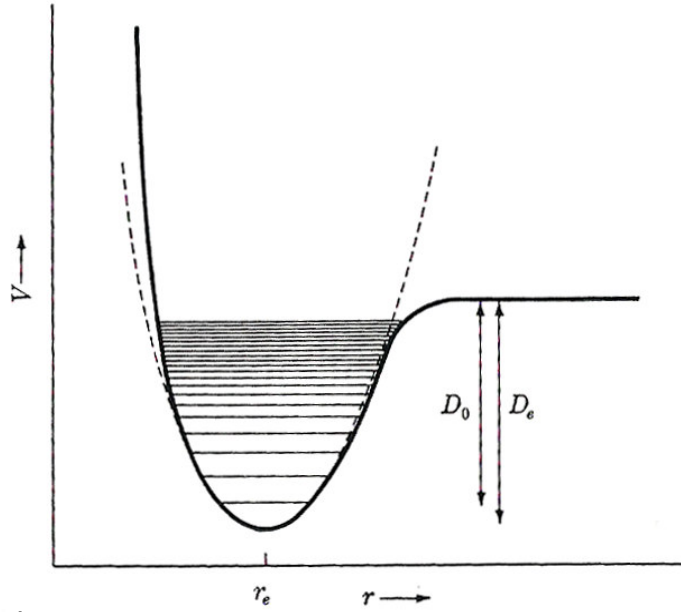
Bir basit harmonik osilatör için potansiyel ifadesi

$$V_{(r)} = \frac{1}{2} k (r - r_e)^2 \quad (4.6)$$

şeklinde verilirken iki atomlu molekülü en iyi tanımlayabilen bir ifade olan Morse potansiyeli

$$V_{(r)} = D_e \left[1 - e^{-a(r-r_e)} \right]^2 \quad (4.7)$$

$r \rightarrow \infty \Rightarrow V_{(\infty)} = D_e$ ve $r \rightarrow r_e \Rightarrow V_{(r_e)} = 0$ şeklindedir (Chang, 1971).



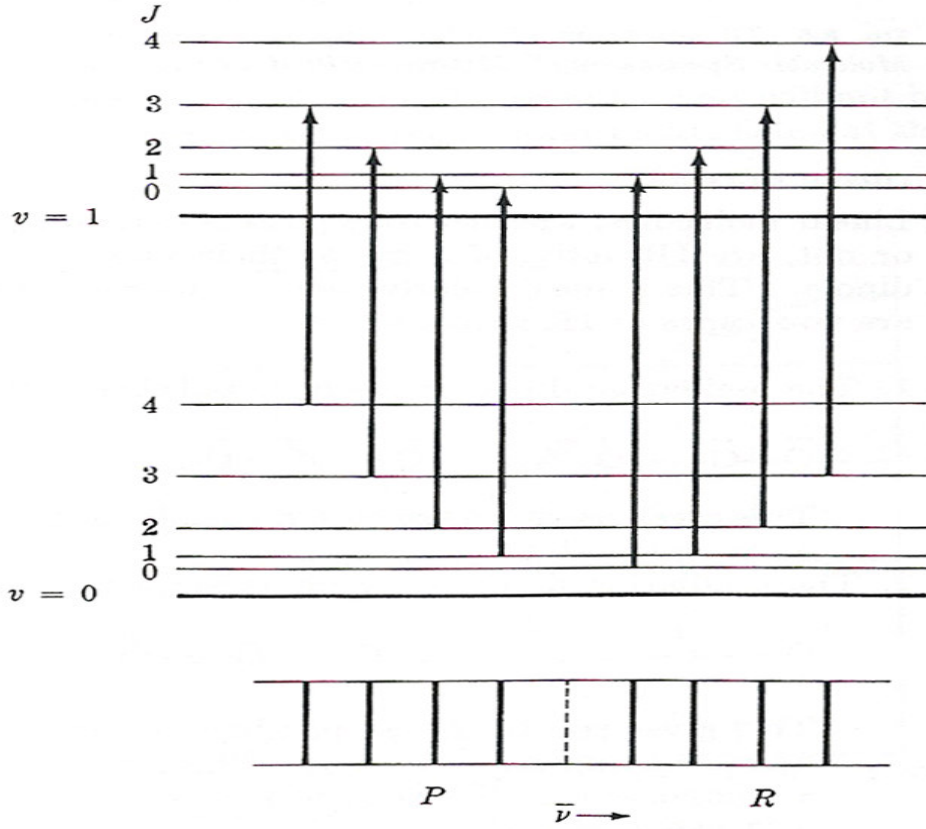
Şekil 4.2: İki atomlu bir molekülün potansiyel enerji değişimi eğrisi

D_e : Spektroskopik ayrışma enerjisi

D_0 : Kimyasal ayrışma enerjisi

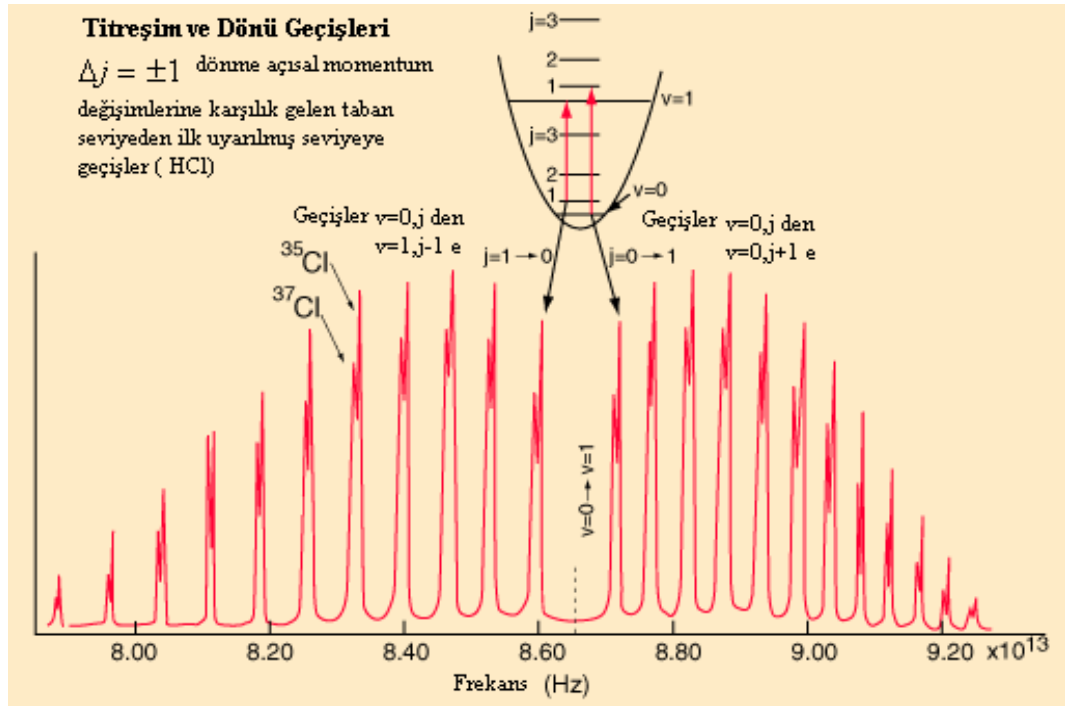
$$D_e - D_0 = \frac{\hbar \omega_0}{2} \quad : \text{Sıfır nokta enerjisi}$$

Şekilden de görüleceği üzere titreşim enerji seviyeleri arasında belirli bir mesafe vardır. Bu mesafe dönme spektrumlarında daha azdır ve titreşim seviyeleri geçişleri yanında dönme seviyesi geçişleri de gözlenir. Bu yüzden saf titreşim pikleri elde etmek mümkün değildir. Yani titreşim geçiş çizgilerine incelikle bakılacak olursa dönme çizgilerini bulundurduğu görülür. Şekil 4.3 de titreşimsel geçişler arasında bulunan dönme seviyeleri ve iki titreşim seviyesi arasındaki geçişleri görülmektedir. Titreşim spektrumlarını dönme seviyeleri göz önüne alınmaksızın bir çizgi halinde alabilmemize rağmen daha çok bantlar şeklinde tarif etmek doğru olur.



Şekil 4.3 : İki atomlu bir molekülün titreşim-dönme enerji seviyeleri diyagramı

Yukarıda da belirttiğimiz gibi titreşim seviyeleri arasındaki geçişler $\Delta v = \pm 1$ kuantize durumları almakla birlikte, dönme enerji seviyelerinin kuantum sayısı J olmak üzere J değerleri de $\Delta J = \pm 1$ geçişleri olabilir. Yani $v=0 \rightarrow 1$ iken J değerleri, aynı da kalabilir $J \rightarrow J+1$ ve $J \rightarrow J-1$ durumlarını da alabilir. Şekil 4.4 de HCl molekülü için bu geçişlere ait bir spektral gösterim bulunmaktadır.



Şekil 4.4 :HCl nin IR spektrumu (Physical chemical measurements, Southern Oregon Universty)

Burada görüldüğü gibi belirli bir temel titreşim frekansına karşılık gelen bir pik aslında yukarıda görülmekte olan tüm geçişlerin bir toplamı halindedir. Titreşim ve dönme geçişleri burada görüldüğü gibi tümünde $v=0 \rightarrow 1$ olmak üzere dönme geçişlerinin farklılığına bağlı olarak üç bölüme ayrılabilir.

- 1- $J \rightarrow J - 1$ durumlarının bulunduğu *P* bölgesi
- 2- $J \rightarrow J + 1$ durumlarının bulunduğu *R* bölgesi
- 3- J değerlerinin değişmediği *Q* bölgesi

P bölgesi çizgileri; *Q* bölgesinin düşük enerji kenarı, *R* bölgesi de yüksek enerji kenarıdır. *Q* bölgesinde ise çizgiler gözlenmez çünkü bu bölgede geçişler yasaktır. Çizgilerin şiddeti HCl molekülünün radyasyona maruz kaldığı esnadaki yerine ve radyasyon ile HCl moleküllerinin etkileşmesine ve dönme durumlarının denge popülasyonuna bağlıdır.

Burada gösterilen tek bir titreşime karşılık gelen IR spektrumunda gözlenen tek bir piktir. N atomlu bir molekül için $3N-6$ temel titreşim frekansı bulunmaktadır. Her bir titreşim kendini özel bir pikle ortaya koyar. Bununla beraber, önceki bölümde değinildiği gibi spektrumda gözlenen pik sayısı daha fazla ve işaretlenebilir pik sayısı da, daha az olabilir. Bir moleküle ait titreşim modlarından IR aktif olan titreşimler IR spektrometrelerle Raman aktif olan titreşimler Raman spektrometrelerle kaydedilir (Sherill, 2001).

4.2. Seçim Kuralları

Hem titreşip hem de dönen bir molekül için geçiş dipol momentı integrali ;

$$\mu^{v'v''} = \int \psi_{v'}^{v''*} \mu \psi_{v''}^{v'} dr \quad (4.8)$$

$$\psi_{tit,dön} = R(r) \Theta(\theta) \Phi(\phi) \quad (4.9)$$

$$\psi_{tit,dön} = \psi_{tit} \frac{r - r_e}{r} \psi_{dön}(\theta, \phi) \quad (4.10)$$

(3.7) eşitliğinin açık şekli

$$\mu^{v'JM',v''JM''} = \int \psi_{tit}^{v''*} \cdot \mu(r) \cdot \psi_{tit}^{v'} dr \cdot \int_{\theta} \int_{\phi} \psi_{dön}^{JM''*} \mu(\theta, \phi) \psi_{dön}^{JM'} \sin \theta d\theta d\phi \quad (4.11)$$

küresel koordinatlarda;

$$\mu(\theta, \phi, r) = \mu(r) \mu(\theta, \phi) \quad (4.12)$$

titreşim yada μ nün harmonik olmayan terimi ihmal edilirse aşağıdaki seçim kuralları geçerli olur.

$$\Delta v = \pm 1 \quad \Delta J = \pm 1 \quad \Delta M = 0, \pm 1$$

Hem titreşim hem de dönme hareketi yapan bir molekülün, Şekil 4.3 de seviyeler diyagramı da verilmiş olan, enerjisi göz önünde tutulduğunda aşağıdaki ifadeler verilebilir.

1-Merkezkaç kuvvetiyle olan bükülmeler yüzünden dönmeye açığa çıkan enerji hesaba katılmalıdır.

$$E_{dön} = B(J(J+1) - DJ^2(J+1)^2$$

2- B dönme sabiti $\frac{1}{r^2}$ ile orantılıdır. Bu büyüklüğün ortalama değeri $\left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle$, $\frac{1}{r_e^2}$ ile aynı

değildir.

r_e :denge uzaklığıdır. Böylece titreşim genliğine bağlı D 'nin ve B 'nin değerlerini titreşim kuantum sayısı v olmak üzere

$$B_v = B_e - \alpha \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (4.13)$$

$$D_v = D_e + \beta \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (4.14)$$

α ve β : birer sabitlerdir.

v indisi v . titreşimi ifade eder.

e : daha az titreştiği varsayılan bir durumu ifade eder.

Buradaki D_e , Spektroskopik ayrışma enerjisi D_e değildir.

3 – Gerçekte moleküller basit harmonik osilatör gibi davranmazlar. Harmonik olmayan durumlar içinde düzeltmeler yapılmalıdır.

$$E_{it} = \left(v + \frac{1}{2}\right) h \nu_e - \chi \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 h \nu_e \text{ erg.s yada}$$

$$E_{it} = \left(v + \frac{1}{2}\right) \bar{\nu}_e - \chi \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \bar{\nu}_e \text{ cm}^{-1} \quad (4.15)$$

Burada χ pozitif bir sabit ve $\bar{\nu}_e$ gerçek frekanstır.

$$\bar{\nu}_e = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

μ : indirgenmiş kütle.

Molekülde titreşim ve dönmenin birlikte olduğu bir durum için enerji ifadesinin yeni şekli

$$E_{id} = B_v(J(J+1)) - D_v J^2(J+1)^2 + \left(v + \frac{1}{2}\right) \bar{\nu}_e - \chi \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \bar{\nu}_e \quad (4.16)$$

Bir titreşim dönme spektrumundaki her bir çizgi genellikle özel bir dönme ve titreşim seviyesinden diğer birine moleküler bir geçiş karşılık gelir. Merkezci bozulma ve harmonik olmama durumları ihmal edildikten sonra bu geçişlerdeki enerji değişimi

$$\Delta E_{id} = B_{v'} J'(J'+1) + \left(v' + \frac{1}{2}\right) \bar{\nu}_e - B_{v''} J''(J''+1) - \left(v'' + \frac{1}{2}\right) \bar{\nu}_e \quad (4.17)$$

$$\begin{aligned} v' - v'' &= 1 & \text{ve} & & J' - J'' &= 1 \\ v' &= v'' + 1 & \text{ve} & & J' &= J'' + 1 \end{aligned} \quad (4.18)$$

$$\Delta E_{id} = B_{v'}(J''+1)(J''+1+1) + \left(v''+1 + \frac{1}{2}\right) \bar{\nu}_e - B_{v''} J''(J''+1) - \left(v'' + \left(\frac{1}{2}\right)\right) \bar{\nu}_e \quad (4.19)$$

$$= B_{v'}(J''^2 + 2J'' + J'' + 2) + \left(v'' + \frac{3}{2}\right) \bar{\nu}_e - B_{v''}(J''^2 + J'') - \left(v'' + \left(\frac{1}{2}\right)\right) \bar{\nu}_e \quad (4.20)$$

$$= \Delta E_{id} = \bar{\nu}_e + 2B_{v'} + (3B_{v'} - B_{v''})J + (B_{v'} - B_{v''})J^2$$

eğer $B_{v'} = B_{v''} = B$ olarak alınırsa

$$\Delta E_{id} = \bar{\nu}_e + 2B + 2BJ \quad (4.21)$$

olur.

Burada J :alçalan seviyelerin dönme kuantum sayısı olarak bilinir.

Titreşim spektrumları P ve R bölümü olmak üzere iki kısma ayrılır. $J' = J'' - 1$ ve buna karşılık $\Delta E_{id} = \bar{\nu}_e - 2BJ$ olduğu P bölümü ve $J' = J'' + 1$ ve buna karşılık $\Delta E_{id} = \bar{\nu}_e + 2B(J+1)$ olduğu R bölmeleridir. Yani P bölümündeki geçişlerde J nin değeri bir basamak küçülmüş R bölümündeki geçişlerde J nin değerleri bir basamak büyümüştür (Chang, 1971).

4.3.Moleküler Titreşimler

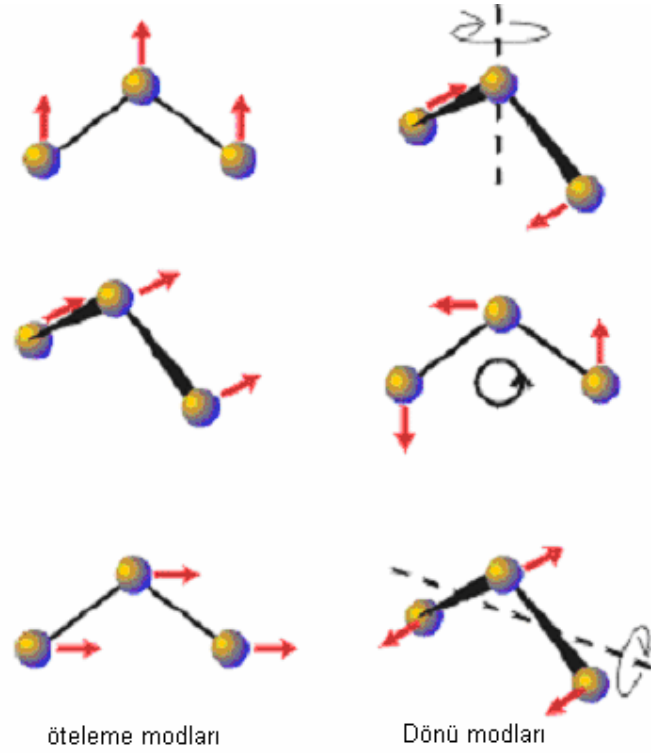
Mutlak sıfırın üzerindeki tüm sıcaklıklar için, bir moleküldeki tüm atomlar diğer atomlar ile sürekli bir titreşim halindedirler. Özel bir titreşim frekansına eşit bir frekansta bir IR radyasyonu molekül üzerine düşerse radyasyon molekül tarafından soğurulur ve bu soğurulmaların her biri spektrumda bir pik olarak belirir. Molekül tarafından titreşim seviyelerinde soğurulmaların olması için geçerli seçim kurallarına yukarıda değinmiştik. Bu piklerin oluşmasını sağlayan soğurulmalar, ancak bu seçim kuralları dahilinde gerçekleşebilir.

4.3.1. Temel Titreşimler

Serbest uzayda her bir atom, üç boyutlu kartezyen koordinatlarının (x,y,z) her biri için bir harekete, yani üç serbestlik derecesine sahiptir. Çok atomlu bir molekül de N tane atom için toplam 3N serbestlik derecesine sahiptir. Bununla birlikte, her molekülde tüm atomların aynı yönde hareket yapmasına karşılık gelen üç mod vardır. Serbestlik derecelerinden 3'ü molekülün tüm atomlarının aynı yönelime sahip olmasına karşılık gelir ve buna ek olarak 3'ü de molekülün tüm atomlarının aynı dönme yönelime sahip olmasına karşılık gelir.

Bu yüzden gerçek serbestlik derecesi 3N-6 dır ve lineer olmayan moleküllerin temel titreşimlerinin sayısıdır. Lineer moleküller ise 3N-5 temel titreşime sahiptir. Çünkü molekülün dönme hareketinin tanımlanmasında sadece 2 serbestlik derecesi kullanılır. 3N-6 yada 3N-5 temel titreşimlerin(bunlar titreşimin normal modları olarak da adlandırılır) molekülün toplam dipol momentinde net bir değişim oluşturabilenleri IR aktif ve molekülde kutuplanabilirlik değişimleri verenler de Raman aktif modlardır. Doğal olarak bazı titreşimler hem IR hem de Raman aktiftirler. Genellikle gözlenen soğurulma bandlarının toplam sayısı temel titreşimlerin toplam sayısından farklıdır. Bunun sebebi bazı bandların IR aktif olmaması ve tek bir frekansın,

hareketin birden fazla moduna karşılık gelebilmesidir ve bu durumda bir bant dejenerasyonunun olduğu söylenir.



Şekil 4.5: Temel titreşimlerde tüm atomların eşit yönelimlere sahip olduğu durumlar

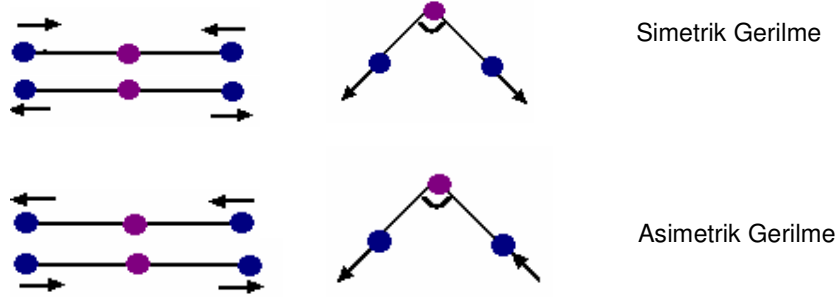
Bunların yanında temel titreşim frekanslarına karşılık gelmeyecek yerlerde de ilave bandlar gözlenir. Bu ilave bandlar üst tonların ortaya çıkmasından, temel frekansların örtüşmelerinden ve ayrışmalardan iki temel titreşim frekansı arasındaki etkileşmelerden ve temel titreşim frekansları ve üst ton yada kombinasyon bandları arasındaki etkileşmelerden (Fermi rezonansı) kaynaklanmaktadır. Üst ton, kombinasyon ve farklı bandların şiddetleri, temel titreşim bandlarının şiddetlerinden daha azdır. Kombinasyonlar ve karışımların arındırılmasıyla her bir molekül için kendine özgü bir IR spektrumu elde edilir. IR spektrumunda gözlenen her bir pik moleküle ait titreşim modlarından birisine karşılık gelir (Sherrill, 2001).

Bir molekülde mümkün olabilecek temel titreşim türleri ve bunların genel şekillenimleri aşağıda belirtilmektedir.

4.3.2. Molekül Gruplarında Titreşim Türleri (Ataç, 2002).

Gerilme Titreşimi

Bağ eksenini doğrultusunda periyodik olarak uzama kısılma hareketidir. Atomların başlangıç konumları ile titreşim sonrası konumları arasındaki yer değiştirme vektörü bağ uzunluğundaki değişmeyi verir. Molekülün tüm bağlarının aynı anda uzayıp kısılması hareketi (simetrik gerilme) olabildiği gibi, bağların biri veya birkaçı uzarken diğerlerinin kısılması (asimetrik gerilme) ya da bunun tam tersi hareket yapabilir. Gerilme titreşimleri ν ile gösterilir. Hem doğrusal hem de açısallı moleküllerde gözlemlenmek mümkündür. Bir moleküldeki atomların titreşim hareketi yapabilmeleri için mutlaka bir enerji soğurmaları gerekmektedir. Bu enerji miktarı; moleküllerdeki farklı türdeki titreşimler arasında, gerilme titreşimleri için en yüksektir. Atomlar arası bağ kuvvetinin artmasıyla birlikte bu titreşimlerde gerekli enerji miktarı da artar.



Açı bükülme titreşimleri

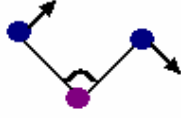
İki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişim hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna diktir. Açı bükülme titreşimleri δ ile gösterilir.

Açı bükülmesinin özel şekilleri ise;

a. *Makaslama*: İki bağ arasındaki kesişme açısının periyodik olarak değişim hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağa dik doğrultuda aynı noktaya doğrudur. δ_s ile gösterilir.



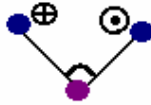
b. *Sallanma*: Yer değiştirme vektörleri birbirini takip edecek yöndedir. İki bağ arasındaki veya bir bağ ile bir grup atom arasındaki açının yer değiştirmesidir. Bağ uzunluğu ve açının değeri değişmez kalır. ρ_r ile gösterilir.



c. *Dalgalanma*: Bir bağ ile iki bağ tarafından tanımlanan bir düzlem arasındaki açının değişim hareketidir. Molekülün tüm atomları denge konumunda düzlemsel iken, bir atomun bu düzleme dik hareket etmesidir. w ile gösterilir.

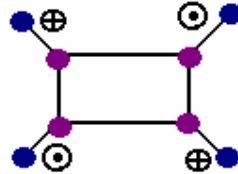
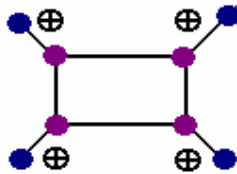


d. *Kıvrılma*: Doğrusal ve düzlemsel olmayan moleküllerde bağların atomlar tarafından bükülmesidir. Burada bağın bozulması söz konusu değildir. Yer değiştirme vektörü bağ doğrultusuna diktir. t ile gösterilir.



e. *Düzlem dışı açılı bükülme*:

Atomların hareketi ile bir düzlemin (genellikle bir simetri düzlemi) yok edilmesi hareketidir. Genelde kapalı bir halka oluşturan moleküllerde görülür ve hareketin biçiminden dolayı şemsiye titreşimi de denir ve γ ile gösterilir.



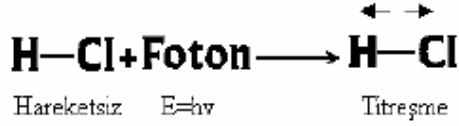
IR radyasyonundan soğurulan enerji karşılık geldiği bu titreşim türlerinden birini oluşturmak üzere molekül tarafından soğurulur. IR radyasyonundaki soğurulma farkı yalnız kuantize olmuş enerji düzeylerindedir. Bununla birlikte her titreşim hareketi de genel olarak diğer dönme hareketlerini de kapsar.

4.3.3. Titreşim için Mekanik Model

Gerilme titreşimlerine bakıldığında bunlar en basit titreşim türleridir. Bu titreşimi bir modelle temsil etmemiz gerekirse bunu mekanikte iyi bilinen bir yay ucuna bağlı kütle ile temsil

edebiliriz. Burada anlatmaya çalıştığımız basit harmonik harekettir. Kolaylık açısından iki atomlu bir molekül olan HCl molekülünü örnek alalım.

Şekil 4.6 da görülen şekil kısaca bir molekül üzerine gelen bir foton sonunda molekülün titreşmesini açıklamaktadır.



Şekil 4.6 :HCl molekülü ile bir fotonun etkileşmesi

Bir molekülün, bir birine bir yayla bağlanmış iki kütleli mekanik hareketiyle açıklanabilir. Önce, bu kütlelerden birinin sabit olduğu, ikinci kütleli yay vasıtasıyla bu kütleyle yaklaşıp uzaklaştığını kabul edelim. Bir kütleli bağlı olduğu yay vasıtasıyla yaptığı bu harekete (titreşime) basit harmonik hareket, sisteme de harmonik osilatör denir. Şekil 4.6 daki sistemde hareketli kütle bir kuvvet uygulanarak denge durumundan yay eksenini boyunca x kadar uzaklaştırılırsa, Hooke kanununa göre, bu kütleli

$$F = -kx \quad (4.22)$$

biçiminde bir kuvvet geri çağırır. Burada k ; kuvvet sabitidir. Kuvvet sabiti kullanılan yayın cinsine bağlıdır. Eksi işareti, kuvvetin hareket doğrultusuna zıt doğrultuda olduğunu anlamındadır. Newton ikinci yasasına göre $ma = -kx$ dir. Burada a ivmesi ;

$$a = \frac{d^2x}{dt^2} \quad (4.23)$$

olduğundan

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -\frac{k}{m}x \quad (4.24)$$

elde edilir. Denklem 4.23 de $w^2 = \frac{k}{m}$ olarak alınır ,

$$\frac{d^2x}{dt^2} + w^2x = 0 \quad (4.25)$$

elde edilir. Bu x in t ye göre ikinci mertebeden homojen ve çizgisel bir diferansiyel denklem sistemi olup çözümü ;

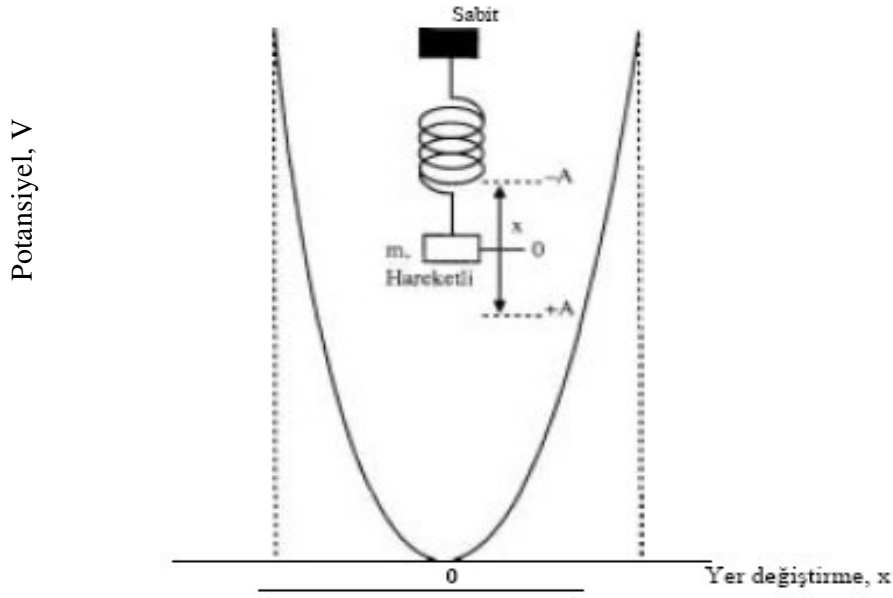
$$x(t) = A \cos(\omega t + \varphi) \quad (4.26)$$

olarak elde edilir. Burada φ faz farkıdır.

$\omega = 2\pi\nu$ olduğundan

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (4.27)$$

harmonik salıncının frekansıdır.



Şekil 4.7 : Basit harmonik hareket veya harmonik osilatör (Gündüz, 2002).

Harmonik salıncının tek boyuttaki potansiyel enerjisi ;

$$V(x) = \frac{1}{2} kx^2 = \frac{1}{2} m\omega^2 x^2 \quad (4.28)$$

dir.

Yeniden, HCl molekülünü ele alırsak, yukarda anlatılan yaklaşımla hidrojen ve klor atomları arasında kütesiz bir yay var gibi düşünürsek, kırmızı altı ışınımı bu molekülün üzerine geldiğinde, soğurulan fotonun enerjisi molekülde kendini titreşim hareketi olarak gösterecektir.



Şekil 4.8 : HCl molekülündeki titreşim hareketi

Bu kez iki kütle vardır; biri hidrojen atomunun kütlesi, diğeri klor atomunun kütlesidir. Bu durum da indirgenmiş kütle kullanılır. İndirgenmiş kütle μ ile gösterilir. Basit harmonik hareketteki temel kavramlarda m kütlesi yerine indirgenmiş kütle kullanılır. Hidrojen ve klor atomlarının kütlelerine sırasıyla m_1 ve m_2 dersek,

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \quad (4.29)$$

bağıntısından indirgenmiş kütleyi

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (4.30)$$

olarak elde ederiz.

İndirgenmiş kütle bir sistemdeki kütlelerin tamamının bir noktada toplanmış kabulünden yola çıkarak bulunmuştur. Yeni frekansı yazacak olursak, denklem (4.26) ifadesi denklem (4.30) halini alacaktır. Salınım frekansı μ indirgenmiş kütlesine bağlı olarak

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (4.31)$$

biçiminde yeniden yazılır. Denklem 4.27 ile gösterilen potansiyel enerji ifadesi apsiste x ekseninde ordinatta enerji ifadesi olarak koordinat düzleminde ele alındığında parabol eğrisi gözlemlenir. Ancak bu bahsedilen durum idealdir.

Bütün moleküller iki atomlu molekül gibi basit değildir. Çok atomlu moleküllerde her bir bağ arasındaki titreşim birbirini de etkileyecektir. Bu da ideal durumdan sapmalar olacağını tahmin etmemizi sağlar.

4.4. Grup Frekansları

Grup frekansı yöntemi, çok atomlu moleküllerin titreşim spektrumlarının yorumlanmasında en çok kullanılan yöntemlerden birisidir. Molekülün bütün atomlarının aynı faz ve frekansta hareket etmesi anlamına gelen temel titreşimlerin genlikleri, titreşim frekanslarının kütle ile ters orantılı olmalarından dolayı birbirinden farklıdır.

Molekül içindeki bir grup, moleküldeki diğer atomlara oranla daha hafif (OH, NH, NH₂, CN₂ gibi) veya daha ağır atomlar içeriyorsa (CCl, CBr, Cl gibi), bu tip grupların molekülün geri kalan kısmından bağımsız olarak hareket ettiği kabul edilir. Bunun nedeni bu grupların harmonik titreşim genliğinin (ya da hızının) molekülün diğer atomlara oranla daha büyük veya daha küçük olmasıdır. Yani bir moleküldeki bir grup titreşirken, bunun titreşim potansiyeline katkısı ile molekülün geri kalan kısmında olan titreşimlerin potansiyele olan katkısı oldukça farklıdır. Grubun, potansiyele olan katkısı yaklaşık % 98 - 99 iken, diğer titreşimlerin potansiyele olan katkısı % 1 civarındadır. Bundan dolayı molekülde titreşen grup, molekülün geri kalan kısmından bağımsız titreşiyormuş gibi düşünülebilir.

Harmonik titreşicinin frekansı,

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (4.32)$$

ifadesi ile verilir. Burada; k :kuvvet sabiti, μ : indirgenmiş küttedir. Kuvvet sabitinin büyük olması atomların denge pozisyonunda hareketin zorlaşmasına sebep olacağından, ikili ve üçlü bağların (C=C, C=O, C=N, C≡C, C≡N gibi) gerilme frekansları tekli bağlardan daha yüksektir. Grup frekanslarının bazıları Çizelge 4.1 de verilmiştir. Birçok inorganik ve organik grupların frekansları belirli olup bunlar yapı analizinde kullanılır (Nakamoto, 1977). Moleküllerin normal titreşimlerini iskelet ve grup titreşimleri olarak iki gruba ayrılabilir. 1400 -700 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında çok farklı frekanslarda bandların gözleendiği iskelet titreşim bölgesine parmak izi bölgesi de denir.

4.4.1. Grup Frekanslarına Etkiyen Faktörler

Grup Frekanslarına Etkiyen Faktörler molekül içi ve molekül dışı olmak üzere iki kısımda incelenir.

4.4.1.1. Molekül İçi Etkiler

Titreşimsel çiftlenim , komşu bağ etkisi ve elektronik etki olmak üzere üç kısma ayrılır.

Titreşimsel Çiftlenim : Bir molekülde frekansı birbirine yakın iki titreşim veya bir atoma bağlı iki titreşim arasında görülür. Buna örnek olarak iki atomlu C=O molekülü verilebilir. Bu molekülde gerilme titreşimi teorik olarak 1871 cm^{-1} de gözlenmesi gerekirken (Bu hesap CO_2 den elde edilen kuvvet sabiti kullanılarak yapılmıştır), CO_2 molekülünün IR spektrumuna baktığımızda 1871 cm^{-1} de bir pik gözlenmeyip 1340 cm^{-1} ve 2350 cm^{-1} olmak üzere iki gerilme titreşim gözlenmektedir. Bunun nedeni, CO_2 molekülündeki titreşimlerin birbirlerini etkilemeleri ve iki C — O bağı olmasıdır. Bu olaya titreşimsel çiftlenim denir.

Komşu Bağ Etkisi :Bu etkide önemli olan bağlar arasındaki kuvvet sabitidir. Bir bağa komşu olan bağın kuvvet sabitinin küçülmesi, o bağın kuvvet sabitinin de küçülmesine de sebep olduğundan, bağın titreşim frekansı da düşer. Buna komşu bağ etkisi denir. Bunun terside doğrudur. Örneğin, nitril ($\text{R}-\text{C}=\text{N}$, R :alkali radikal) bileşiklerinde R yerine halojenler geldiği zaman titreşim frekansının düştüğü görülmektedir.

Elektronik Etki : Bağın elektron yoğunluğunda değişiklik meydana getiren etkilerdir. Bunlar indüktif ve rezonans etkisi olmak üzere iki kısımda incelenebilir. İndüktif etki bağın elektron yoğunluğunu artıran pozitif ve azaltan negatif etkiden oluşur. Bu etki, diğer gruptaki elektron dağılımının elektostatik etkisinin, bir gruba olan etkisi olarak tanımlanabilir. Rezonans etkisi ise, sadece elektronların yerlerinin birbirinden farklılık gösterdiği yapılar olarak tanımlanabilir. Bu yapılarda yalnız elektronlar hareket etmekte, çekirdek sabit kalmaktadır (Davies, 1963).

Çizelge 4.1:Grup Frekansları (Rao, 1963)

Grup	Gösterim	Titreşim Dalga Sayısı Aralığı (cm ⁻¹)
-O-H gerilme	$\nu(\text{OH})$	3640-3600
-N-H gerilme	$\nu(\text{NH})$	3500-3380
-C-H gerilme (aromatik halkalarda)	$\nu(\text{CH})$	3100-3000
-C-H gerilme	$\nu(\text{CH})$	3000-2900
-CH ₃ gerilme	$\nu(\text{CH}_3)$	2962±10 ve 2872±5
-CH ₂ gerilme	$\nu(\text{CH}_2)$	2926±10 ve 2853±10
-C≡C gerilme	$\nu(\text{CC})$	2260-2100
-C≡N gerilme	$\nu(\text{CN})$	2200-2000
-C=O gerilme	$\nu(\text{CO})$	1800-1600
-NH ₂ bükülme	$\delta(\text{NH}_2)$	1600-1540
-CH ₂ bükülme	$\delta(\text{CH}_2)$	1465-1450
-CH ₃ bükülme	$\delta(\text{CH}_3)$	1450-1375
C-CH ₃ bükülme	$\rho_r(\text{CH}_3)$	1150-850
-S=O gerilme	$\nu(\text{SO})$	1080-1000
-C=S gerilme	$\nu(\text{CS})$	1200-1050
-C-H düzlem dışı açılı bükülme	$\gamma(\text{CH})$	650-800

4.4.1.2.Molekül Dışı Etkiler

Bir maddenin spektrumu en iyi gaz fazında iken alınır. Bunun nedeni madde gaz halinde iken bir molekülün yanında başka bir molekül bulunmaz ve molekül normal titreşimini yapar. Ancak madde sıvı halde iken molekül yakınında bulunan başka moleküllerden etkilenebilir. Bu etkilenme dipolar etkilenme ve hidrojen bağı ile etkilenme olmak üzere iki çeşittir.

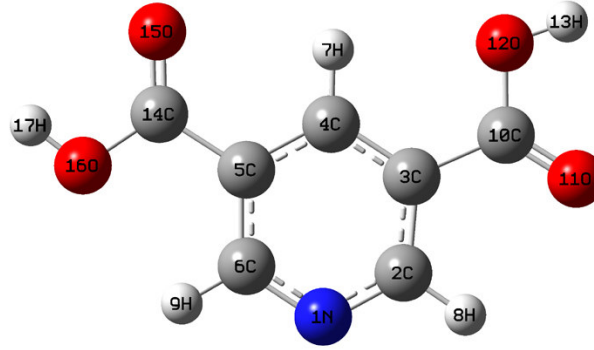
Dipolar (çift kutupsal) etkilenme : Polar bir molekülün pozitif ucuyla diğer bir molekülün negatif ucunun birbirlerini çekmeleri dipolar etkileşmedir. Örneğin aseton molekülünün ((CH₃)₂-C=O) gaz halindeki titreşim frekansı 1738 cm⁻¹, sıvı haldeki aynı titreşimin frekansı 1715 cm⁻¹ de gözlenmiştir.(Albert et al, 1970). Bunun nedeni sıvı haldeyken dipol olan iki C=O grubunun birbirlerini çekmeleridir. Böylece bağların polarlığı daha da artar ve karbonil grubunun bağ derecesi düşer. Bu halde meydana gelen kaymalar 25 cm⁻¹ civarındadır. Polar çözücülerde, çözünen ve çözücü arasında etkileşim olmaktadır. Dolayısıyla değişik çözücülerde değişik dalga boylarında bandlar oluşabilmektedir (Albert et al, 1970).

Hidrojen bağı ile etkilenme: Hidrojen bağından ileri gelen kaymalar, dipolar etkilerden ileri gelen kaymalardan daha büyüktür.

Bir molekülün A-H molekülü ile diğer molekülün donörü olan ve üzerinde ortaklanmamış elektron çifti bulunan B atomu arasındaki etkileşme olarak tanımlanır (A-H...B). A; hidrojen den daha elektronegatif bir atom ihtiva eder. Burada H...B bağı, normal kovalent bağa göre çok zayıf olduğundan IR bölgede 300 cm^{-1} in altında gözlenir. Buna örnek olarak karboksilli asitler verilebilir. Bunlar polar olmayan çözücüler ile derişik çözeltilerinde assosiye (dimer) moleküllerden oluşurlar. Bu dimerleşmenin nedeni iki molekül arasında iki hidrojen bağının meydana gelmesidir. Bu tür hidrojen bağları O-H bağının titreşim dalga sayısını, $3560\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ den $3000\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$ 'e yaklaşık 1000 cm^{-1} kadar düşürür. Hidrojen bağı sonucu aynı zamanda O-H bağının soğurma bandında da genişleme gözlenebilir.

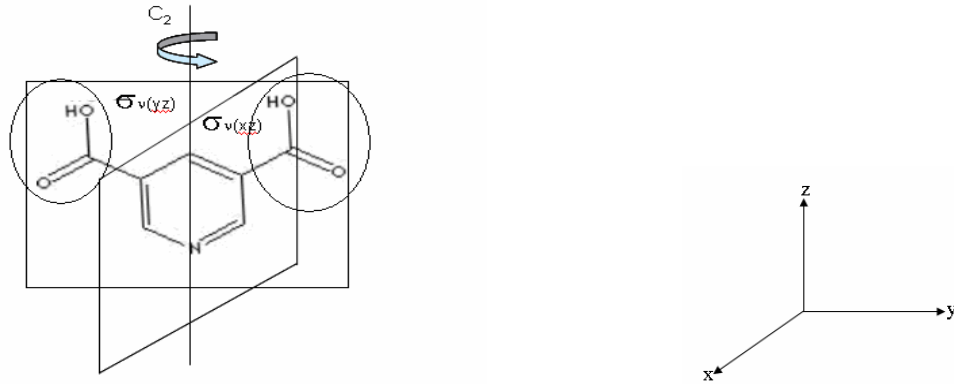
Hidrojen atomu etrafındaki kuvvet alanı A-H...B bağının oluşumu sonucunda değiştiğinden, A-H titreşim bandları da değişebilir. Hidrojen bağı A-H bağını da zayıflattığı için gerilme titreşim frekansı da düşer. Buna karşılık H...B bağı nedeniyle bükülme frekansı yükselir. Örneğin primer amidlerde (R-NH_2 C=O) C=O gerilme titreşimleri ve NH bükülme titreşimlerinin frekansları hidrojen bağına imkan sağlayan bir ortamda çalışıldığı zaman yaklaşık 40 cm^{-1} düşer. C=O gerilme titreşimleri çok seyreltik çözeltilerde 1690 cm^{-1} de, parafin KBr içinde 1650 cm^{-1} gözlenmektedir. Çünkü bu ortamda amid molekülleri arasında hidrojen bağı meydana gelir. Buna karşılık seyreltik çözeltilerde $1620\text{-}1590\text{ cm}^{-1}$ de gözlenen N-H gerilme titreşimleri $1650\text{-}1620\text{ cm}^{-1}$ 'e yükselebilmektedir (Colthup et al, 1964).

5. 3,5 PİRİDİNEKARBOKSİLİK ASİT MOLEKÜLÜNÜN TEMEL TİTREŞİMLERİ VE SİMETRİSİ



Şekil 5 .1: 3,5 Piridinedikarboksilik asit (3,5 PDA) ligand molekülü

3,5 Piridinedikarboksilik asit molekülü piridin halkasında bulunan iki hidrojenin yerine iki karboksil grubunun bağlanmasıyla oluşmuştur. Bu özellik metal komplekslerinde farklı yapıların oluşmasına neden olur. Burada piridin halkasına bağlanmış olan COOH gruplarını fonksiyonel grup olarak tanımlayabiliriz. Karboksil (COOH) grubunu tek bir atom şeklinde düşünürsek molekülün simetri elemanları aşağıdaki gibi olacaktır.



Şekil 5.2.COOH Karboksil grubununun tek bir atom şeklinde alındığında simetri elemanlarıyla birlikte 3,5 PDA molekülü

Simetri elemanları ;

$$\sigma_v(xz), \sigma_v(yz), C_2 \text{ dir.}$$

3,5 PDA ligand molekülü bir tane C_2 , iki tane $\sigma_v(xz)$, $\sigma_v(yz)$ düşey düzlemdeki yansıma simetri elemanlarıyla C_{2v} nokta grubundadır.

Temel titreşim sayısı : 3N-6
:3.11-6 = 27 tane

Düzlem içi titreşim sayısı : $2N-3 = 19$

Düzlem dışı titreşimlerin sayısı : $N-3 = 8$

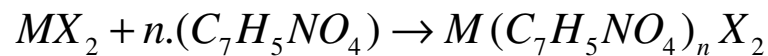
Ayrıca karboksil gruplarından gelen 18 tane ilave titreşim vardır.

Bu molekül de düzlemselliği karboksil grubu bozduğundan düzlem dışı titreşimler bu gruptan kaynaklanır.

6.DENEYSEL ÇALIŞMA

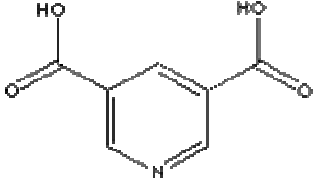
6.1.Bileşiklerin Hazırlanışı

Tüm kimyasallar Merck ve Aldrich firmalarından temin edildi ve herhangi bir arıtma işlemine tabii tutulmaksızın kullanıldı. Genel formülleri $M(3,5PDA)_nX_2$ ile verilen tüm bileşikler



reaksiyonu takip edilerek hazırlandı. Bunun için 2 mmol 3,5 PDA sıcak etil alkol içerisinde çözülerek, yine sıcak etil alkol içerisinde çözünmüş olan 1 mmol MX_2 metal halojen ilave edilerek oda sıcaklığında tortu oluşumu meydana gelinceye kadar (3-4 gün) manyetik karıştırıcıya bırakıldı. Oluşan tortu çözeltisinin içinden filtre edilerek alındı ve eter ile yıkanarak kurutuldu. Çizelge 6.1 de elde edilen bileşikler için hazırlama işlemi sırasında kullanılan miktarlar gösterilmiştir. Çizelgedeki bileşikler için verilen kapalı formüller deneysel süreçteki işlemlere bağlı olarak değil bileşikler için yapılan elemental analiz sonuçları ve spektral değerlendirmeler doğrultusunda kaydedilmiştir ve bu kapalı formüllere nasıl ulaştığımız sonuç kısmında daha ayrıntılı bir şekilde tartışılacaktır.

Çizelge 6.1 : Bileşiklerin hazırlamasında kullanılan madde miktarları

	3,5 Piridinedikarboksilik asit($C_7H_5NO_4$) Molekül Ağırlığı: 167.12 g/mol Çözücüsü: Etil Alkol Erime Noktası > 300 °C	
Bileşik	Metal Halojen Miktarı(g)	Ligand Miktarı(g)
Fe(3,5 PDA)₂Cl₂	0.126	0.67
Mn(3,5 PDA)₂Cl₂	0.125	0.67
Ni(3,5 PDA)₂I₂	0.312	0.67
Cd(3,5 PDA)₄Cl₂	0,201	0,67
Ni(3,5 PDA)₄Cl₂	0.129	0.67
Co(3,5 PDA)₄Cl₂	0.129	0.67
Mn(3,5 PDA)₄I₂	0.308	0.67

6.2.Bileşiklerin Kimyasal Analizi

Elde edilen tüm bileşiklerin elemental analizleri TÜBİTAK Ankara Test ve Analiz Laboratuvarında, saf halde, GmbH varioMICRO CHNS elemental analiz cihazı kullanılarak yapıldı. Bileşikler için C,H ve N analiz sonuçları değerlendirildi. Teorik hesaplamalarla analiz sonuçları arasında uyumluluğa bağlı olarak kapalı formüller belirlendi.

Buradaki sonuçlarda da görüleceği üzere verilen kapalı formüller için hesaplanan %C, %H ve %N değerleri birbirine oldukça yakındır. Önemli derecede sapmalar yalnız %H değerlerinde ortaya çıkmıştır. Bu değerlerdeki sapmalar ölçümlerde hassasiyetin %H değerleri için özellikle az olmasından kaynaklanmaktadır. Analizciler tarafından kirlilik olarak adlandırılan H varlığı analiz sonuçlarında farklılık oluşturan en önemli etkenlerden birisidir. %C ve %N

değerlerinin hesaplanan ve bulunan değerler arasında oldukça iyi bir uyumluluk olduğu görülmektedir.

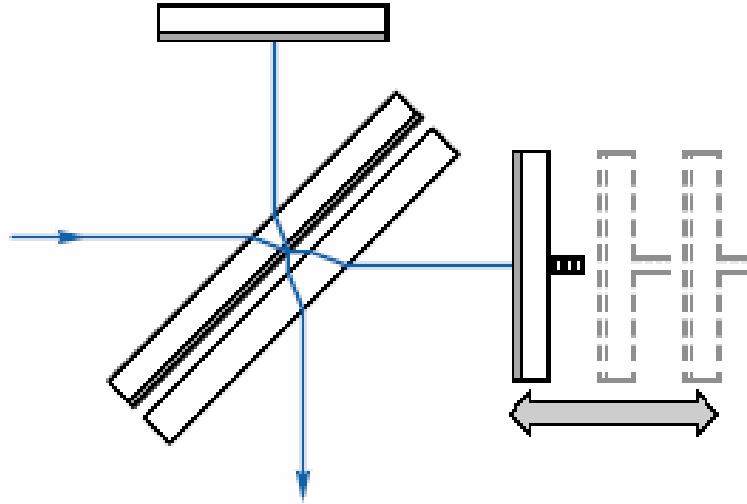
Çizelge 6.2.Elde edilen bileşiklerden bazıları için elemental analiz sonuçları

Bileşik	Bulunan (Analiz Sonuçları) % Hesaplanan %		
	C	H	N
Fe(3,5 PDA)₂Cl₂	33.47	2.80	5.37
	36.45	2.16	6.07
Mn(3,5 PDA)₂Cl₂	32.68	2.79	5.39
	36.5	2.17	6.08
Ni(3,5 PDA)₂I₂	27.47	4.48	4.52
	26.12	1.56	4.33
Cd(3,5 PDA)₄Cl₂	42.34	2.75	6.89
	39.3	2.83	6.11
Ni(3,5 PDA)₄Cl₂	49.9	3.02	8.26
	42.1	2.5	7.01
Mn(3,5 PDA)₄I₂	36.84	2.86	6.03
	34.3	2.04	5.73

6.3. Kullanılan Deneyisel Teknik

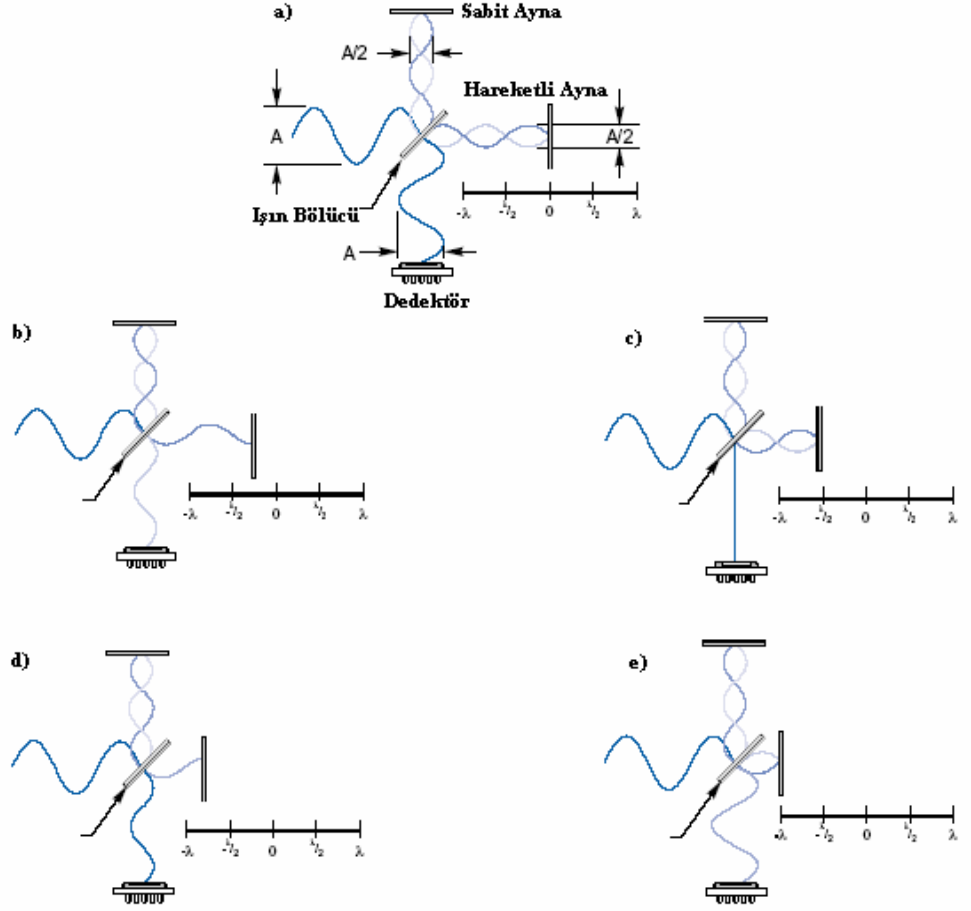
6.3.1. Fourier Dönüşümlü IR Spektrometresi (FT-IR)

FT-IR spektrometreleri yakın IR bölgesinden uzak IR bölgesine kadar geniş bir bölgede ölçümler yapabilen bir cihazdır. FT-IR spektrometreler dağıtıcı cihazlar gibi bir ızgara monokromatör ya da spektrografik gibi değildir. IR radyasyonlarının tüm dalga boylarını eşzamanlı olarak toplar ve kaydeder. Spektrometrede elde edilen bu bilgiler interferogram olarak adlandırılır. Bu interferogram sayısal verilere dönüştürülür ve bu bilgilerin Fourier dönüşümü elde edilerek spektrum gösterilir. Bir FT-IR Şekil 1 de bir örneği görülmekte olan bir Michelson interferometresini temel alır. Bu interferometre bir ışın bölücü, bir durgun ve bir de çok seri bir şekilde ileri geri hareket edebilen bir hareketli aynaya sahiptir. Işın bölücü, üzerine düşen radyasyonun yarısını geçiren yarısını da yansıtan özel maddelerden yapılmıştır.



Şekil 6.2: Michelson İnterferometresi için şematik gösterim

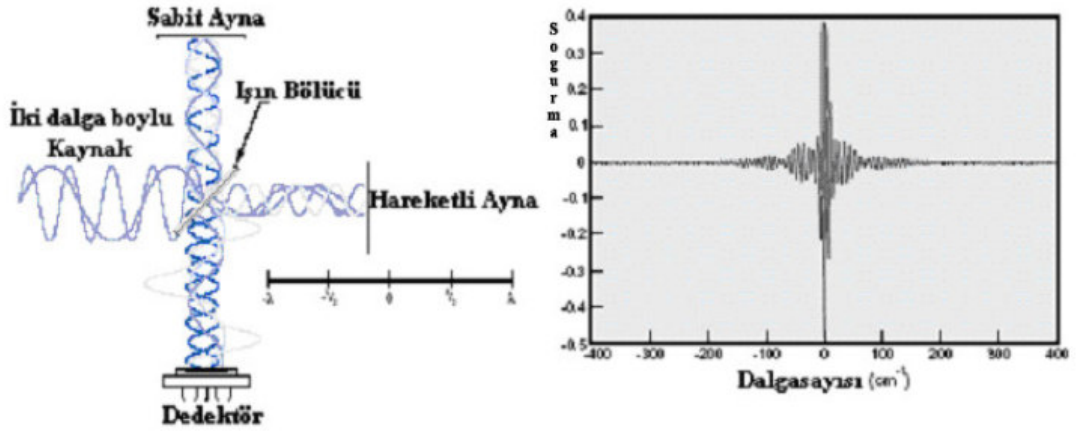
Kaynaktan çıkıp ışın bölücüye çarpan radyasyon ikiye ayrılmış olur. Birinci ışın durgun aynaya ikinci ışında hareketli aynaya çarparlar. Durgun ve hareketli aynalar radyasyonu ışın bölücünün arkasına tekrar yansıtırlar. İlkinde olduğu gibi yansıyan radyasyonunda yarısı geçer yarısı da ışın bölücünden geri yansır. Sonuçta birinci ışın dedektörden geçer ikinci ışın kaynağa geri döner. İnterferometre içinde dolaşarak dedektöre gelen ışınlar arasında bir yol farkı oluşur, bu yol farkı aynı zamanda hareketli aynanın fiziksel ilerlemesinden de kaynaklanır. Kullanılan yansıtıcı elemanların sayısı, hareketli aynanın kayması ve ortamın kırılma indisine bağlı olarak oluşan, dedektöre gelen dalgalar arasındaki farka $OYF = 2\Delta n$ olarak tanımlanan optik yol farkı denir. FT-IR harekeli ve durgun aynalar ışın bölücünden aynı uzaklıkta iken bir referans noktası olarak kabul edilir. Bu durum sıfır yol farkı (SYF) olarak adlandırılır. Şekil 6.2 de hareketli aynanın kaymalarıyla SYF dan başlayarak farklı OYF ları için sisteme gelen ve dedektöre ulaşan dalgaların durumları görülmektedir.



Şekil 6.2: Michelson interferometresi içinde sabit ve hareketli aynalar arasındaki yol farkına bağlı olarak sisteme gelen ve dedektöre ulaşan dalgaların durumu

İnterferogram

FT-IR spektrometre tarafından elde edilen sinyallerin şekline interferogram denir. Gerçekte bir tek sinüzoidal dalgadan çok daha kompleks bir yapıya sahiptir. Şekil 6.2 de iki dalga boylu kaynaktan çıkan radyasyonla sistemdeki yansımalar ve şekil 6.3 de bu yansımalar sonucu oluşacak girişim sonucu elde edilen bir interferogram görülmektedir.



Şekil 6.3 : Bir FT-IR spektrometrede yansımalar sonucu oluşan interferogram örneği

İnterferogramın merkezindeki sivri yükseliş geniş band kaynağın içinde belirlenmesi gereken gerçek büyüklüktür. Bu merkez yükselişinin orijin çizgisi tüm dalga boylarının SYF ye aynı fazda olmasına karşılık gelir. Bu yüzden SYF ye yakın fazlı olan girişimlerin katkısı dedektörde şiddetli bir pik oluşturur. Kaynaktan istenen bölge için tüm dalga boyları aynı anda gönderilerek bir interferogram oluşturulur.

$$F(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) e^{-i(2\pi)\nu t} dt \quad \text{ve} \quad f(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} 2\pi F(\nu) e^{i(2\pi)\nu t} dt$$

Fourier transform algoritmasının kullanılması ile bir bilgisayar yardımıyla aynı anda her frekanstaki IR ışığı gönderilerek elde edilen zaman eksenli spektrum, çok kısa bir sürede frekans eksenli duruma getirilir. Bilgisayar aynı ölçümü defalarca alıp hataları en aza indirebilir. Işık kaynağından gelen tüm dalga boylarındaki ışıklar aynı anda kullanıldığından ve spektrum cihaz içinde birçok kez alınıp ortalaması alındığından alet hem duyarlı hem de ayırma gücü çok yüksek olup ölçüm süresi de çok kısadır.

6.3.2. IR Spektrumu Alınması İçin Numune Hazırlanması

6.3.2.1. Sıvıların IR spektrumu

Sıvı bileşiklerin IR spektrumları, sıvının uygun bir çözücü içindeki çözeltisinden ya da sıvının doğrudan kendisi üzerinden alınabilir. Genelde çözelti soğurulmalarının kaçamaklarından dolayı bazı engellenmeler mümkün olabileceğinden dolayı daha çok saf sıvıdan spektrum almak gerekir. Saf sıvıların IR spektrumunu almak için NaCl, KBr ya da AgCl den yapılmış disklerden biri üstüne incelenecek sıvıdan bir damla sıvı damlatılır ilk diskin üstüne

ikinci bir disk yerleştirilerek sıvının tabakalar arasına iyice yayılması sağlanır ve dayanıklı biçimde diskler sıkıştırılır ve spektrum almak için bu şekilde kullanılır.

Numunenin bir çözeltisinin IR spektrumunu almak için önce karbontetraklorid karbonsülfid ve kloroform gibi uygun bir çözücünde ~0,2M lık bir çözelti oluşturulur. Çözeltinin IR spektrumu ya tuz tabakaları arasında çözeltiyi yayarak ince bir film oluşturularak yada bir sıvı IR hücresiyle alınır. Eğer bir IR hücresi kullanılıyorsa hücreye ait bantlarla saf çözeltinin bandları ayrıştırılarak spektrometrenin referans ışınları olarak kabul edilir. Böylece çözeltinin IR bandları elde edilir. Eğer bir referans hücresi kullanılmamışsa çözelti bandları spektrum sonuçlarının yorumlanmasında önemsenmemelidir (Hannan et al, 1974).

6.3.2.2. Katıların IR spektrumu

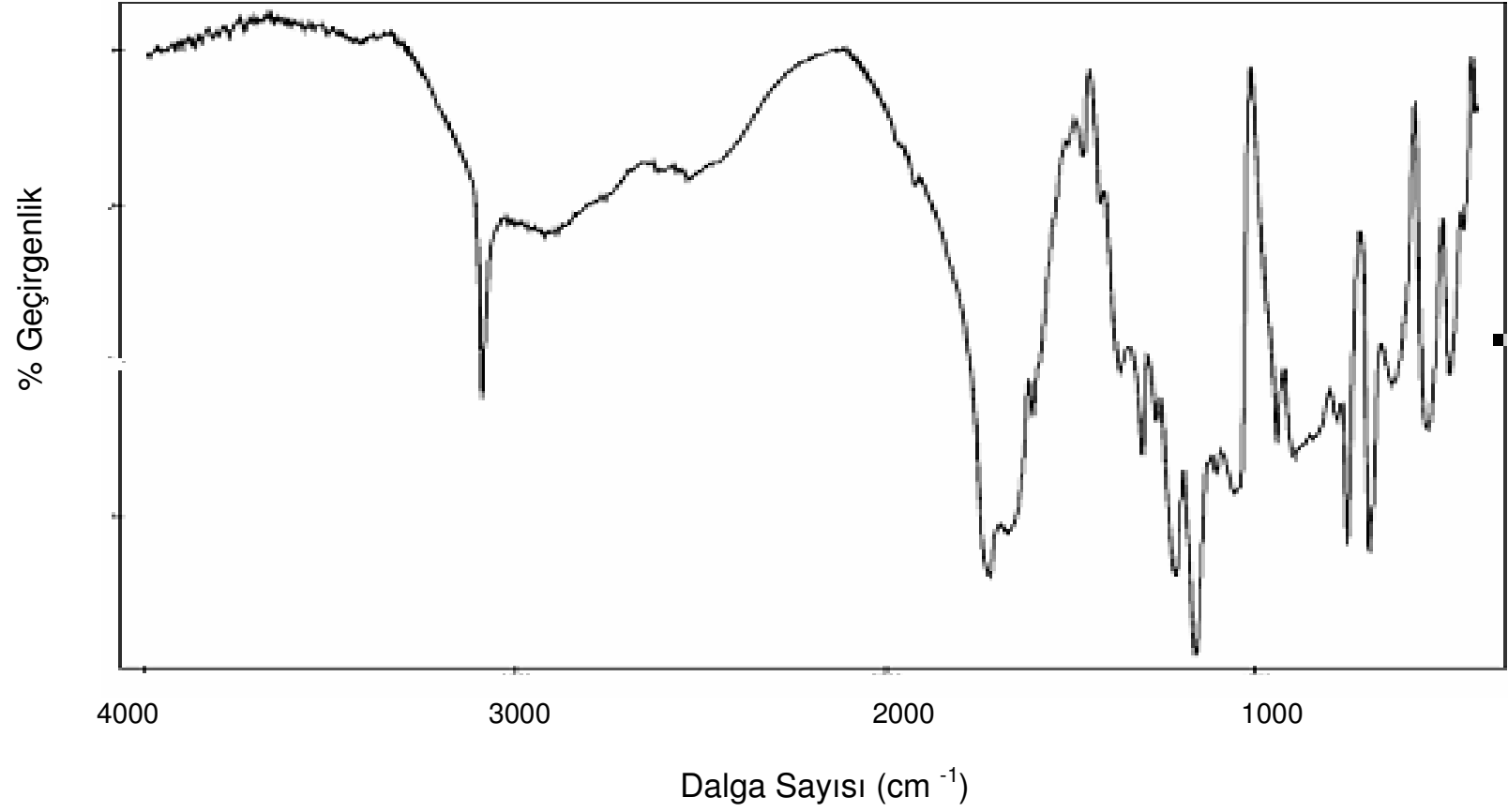
Mull Metodu : Bu metotta katı örnek Mull olarak adlandırılan koyu yoğun bir haldeki buharlaşmayan sıvıdan az bir miktar alınarak, katı örnekle beraber havan içerisinde bir bilyeyle dövülür. Oluşan macun bir NaCl tuz tabakası üzerine yayılır ve diğer benzer bir tabakayla örtülür. Numunenin inceliği tabakaların bastırılıp döndürülmesi suretiyle fazla maddeyi dışa atarak ayarlanır. Oluşturulan plakanın spektrumu kaydedilir.

KBr Pellet Metodu : Bu metotta katı örnek kuru KBr ile birlikte saf haliyle toz halinde karıştırılır. Karışım saydam bir pellet halini alacak şekilde hidrolik pres altında sıkıştırılır ve pelletin spektrumu alınır. Pelletler genelde neme sebep olacak hava boşluğunu almak için havası boşaltılabilir özel bir kalıpta preslenir. Bu metodun açık bir üstünlüğü KBr nin 250cm⁻¹ in üstünde IR soğurma bandının olmamasıdır. Koordinasyon bileşikleri için bir dezavantajı Br un sık sık bileşikte ligandın yerine geçmesidir.

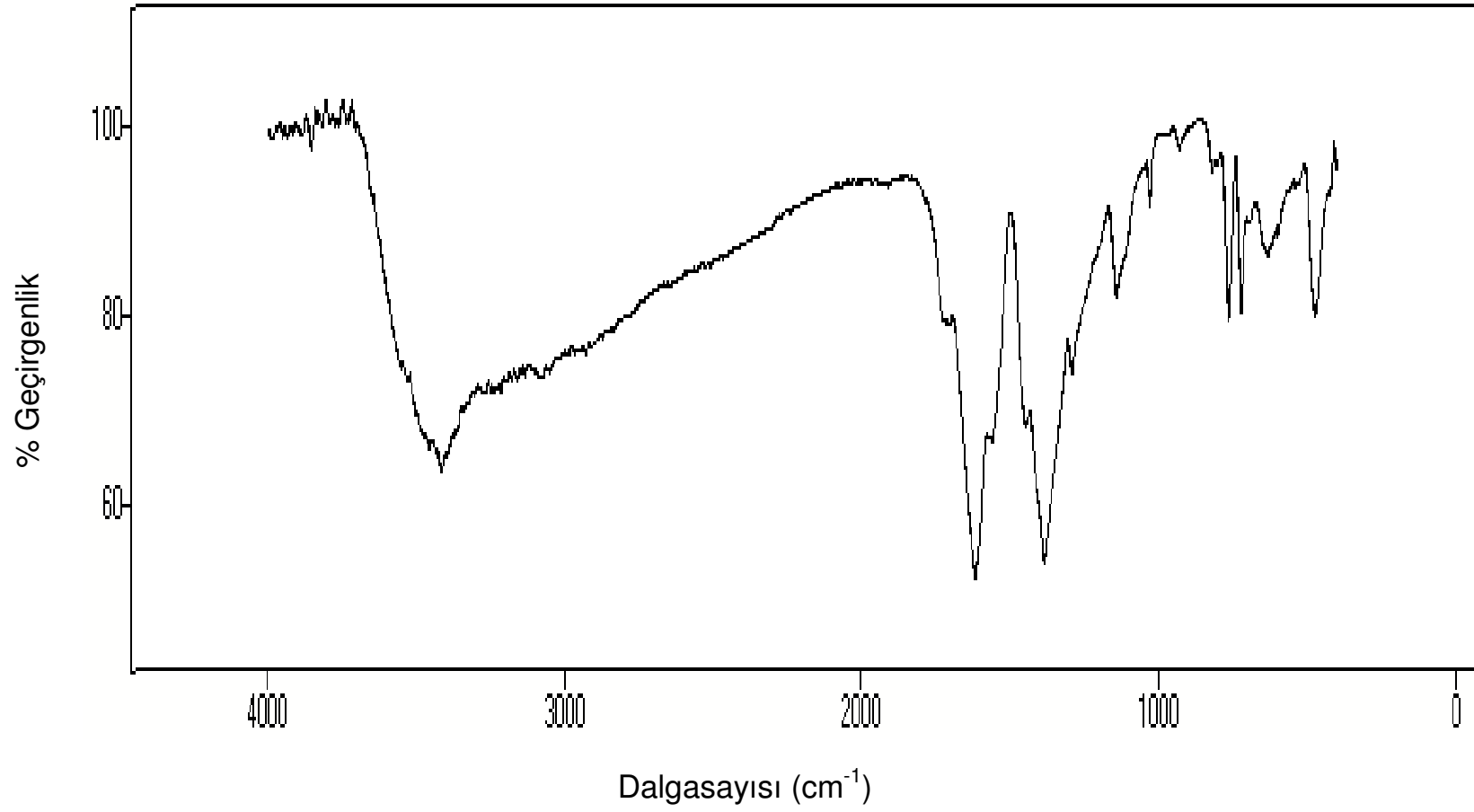
KBr pellet hazırlama basamakları:

- Bir miktar KBr spatula ile akik havan içine konulur ve ince toz haline gelinceye kadar öğütülür.
- Bir miktar bileşik eklenir ve homojen bir karışım ortaya çıkana kadar KBr ile öğütülür.
- Kurutucudan KBr kalıp alınarak karışım kalıp içine yerleştirilir.
- Bir vakum pompası ile kalıbın havası boşaltılır.
- Kalıp pres altına yerleştirilir. ~10 tonluk bir basınç altında sıkıştırılır. 10 saniye pres altında tutulup bırakılır.
- Pellet kalıptan alınarak pellet kalıbı içinde spektrometreye yerleştirilir ve hazırlanan bu diskin spektrumu alınır.(Hannan et al, 1974).

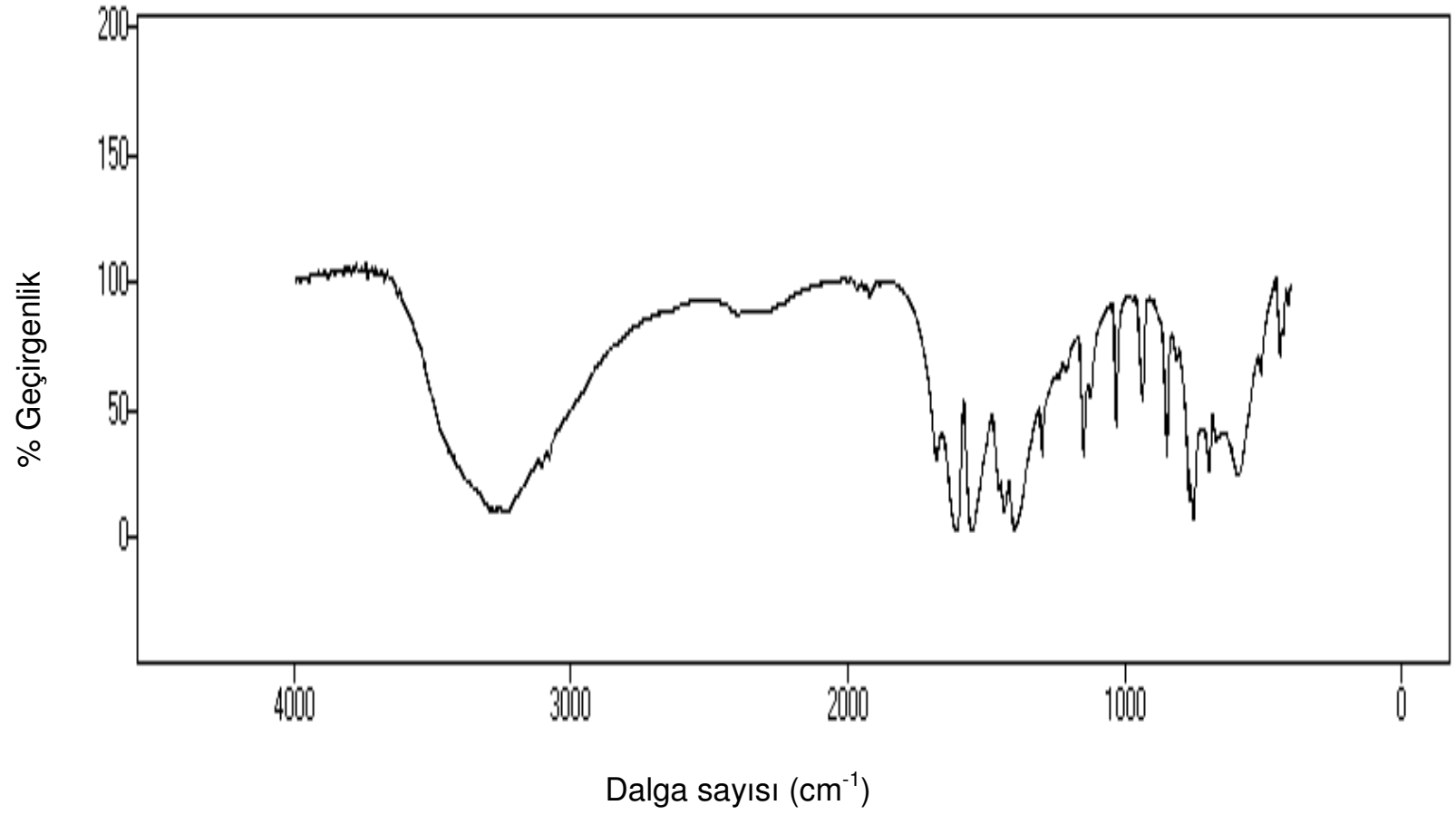
Çalışmada serbest ligand molekülü ve elde edilen tüm bileşiklerin spektrumları KBr disk yöntemi kullanılarak kaydedildi. Mattson 1000 FTIR spektrometresinde bandlar 0,05mm kalınlığındaki polystyren film ile kalibre edildi. Şekil 6.4-Şekil 6.10 da kaydedilen spektrumlar görülmektedir. Kaydedilen bu spektrumlardan bazıları için Essential FTIR spektrum okuma programı kullanılarak her bir pike karşılık gelen titreşimsel frekans değerleri belirlendi ve Çizelge 7.1 ve 7.2 de serbest ligandın frekans değerleri ile bileşiklerin frekans değerleri karşılaştırmalı olarak verildi.



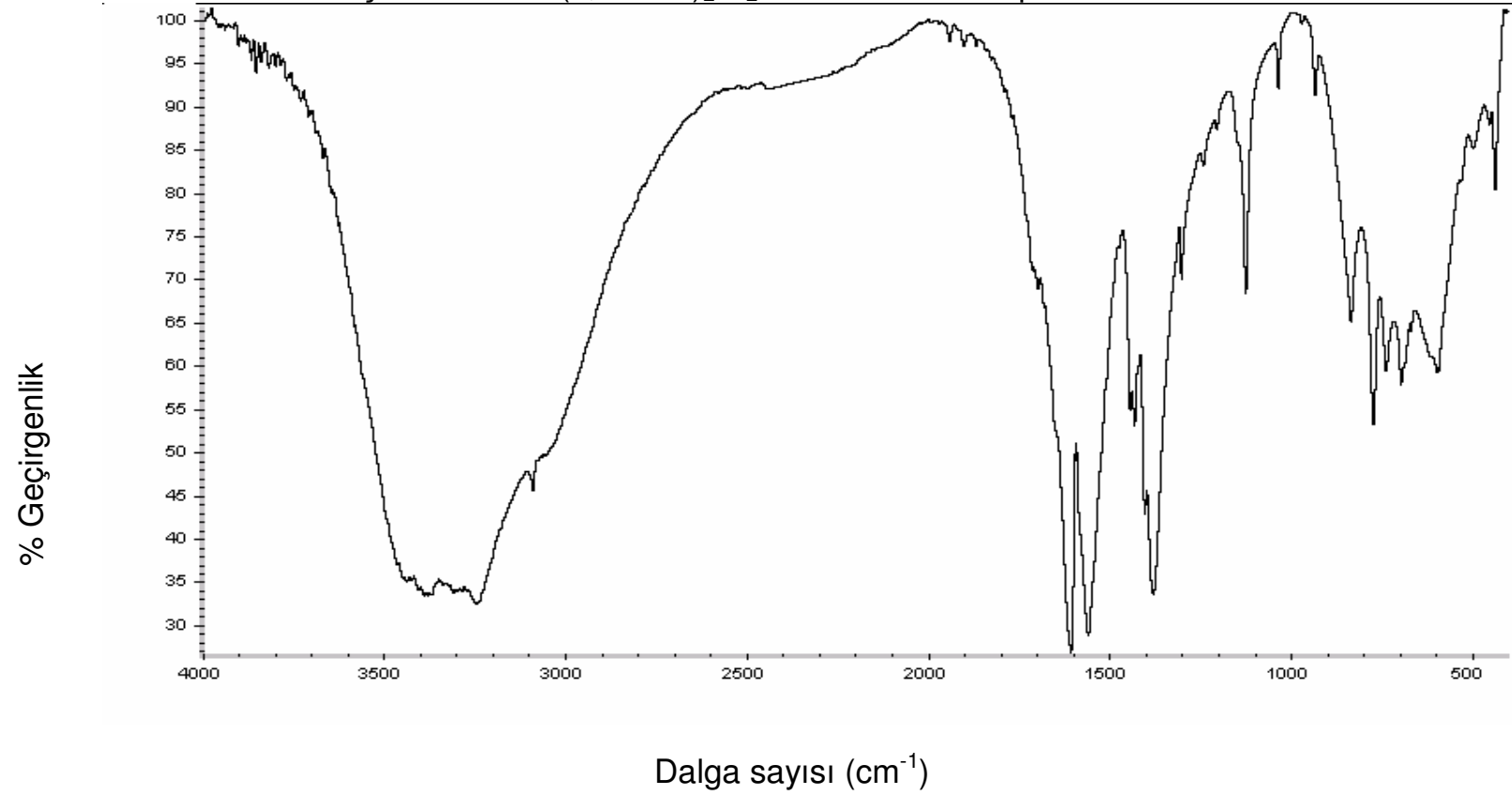
Şekil 6.4 : 3,5 PDA molekülünün IR spektrumu



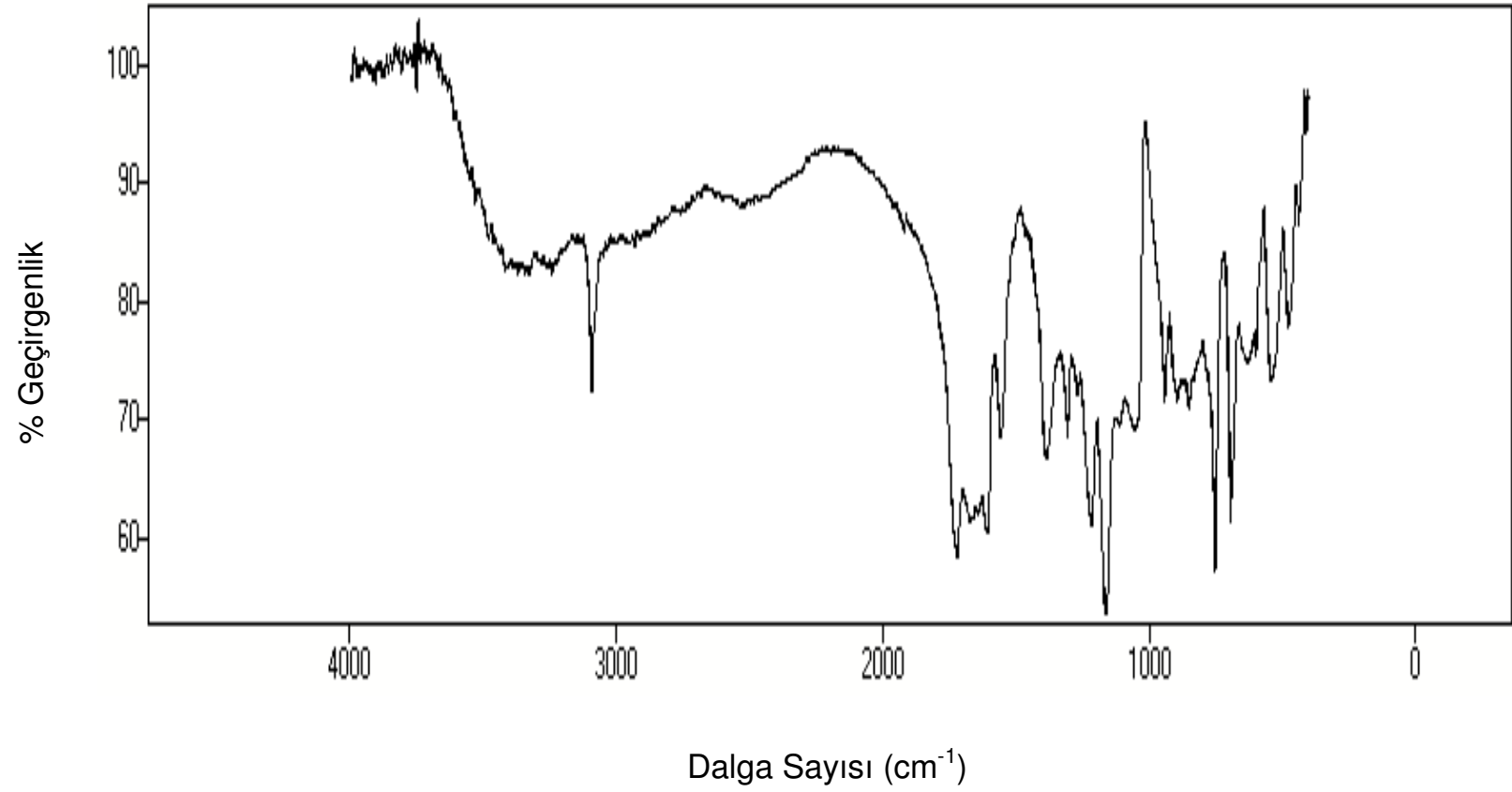
Şekil 6.5 : $\text{Fe}(3,5\text{ PDA})_2\text{Cl}_2$ molekülünün IR spektrumu



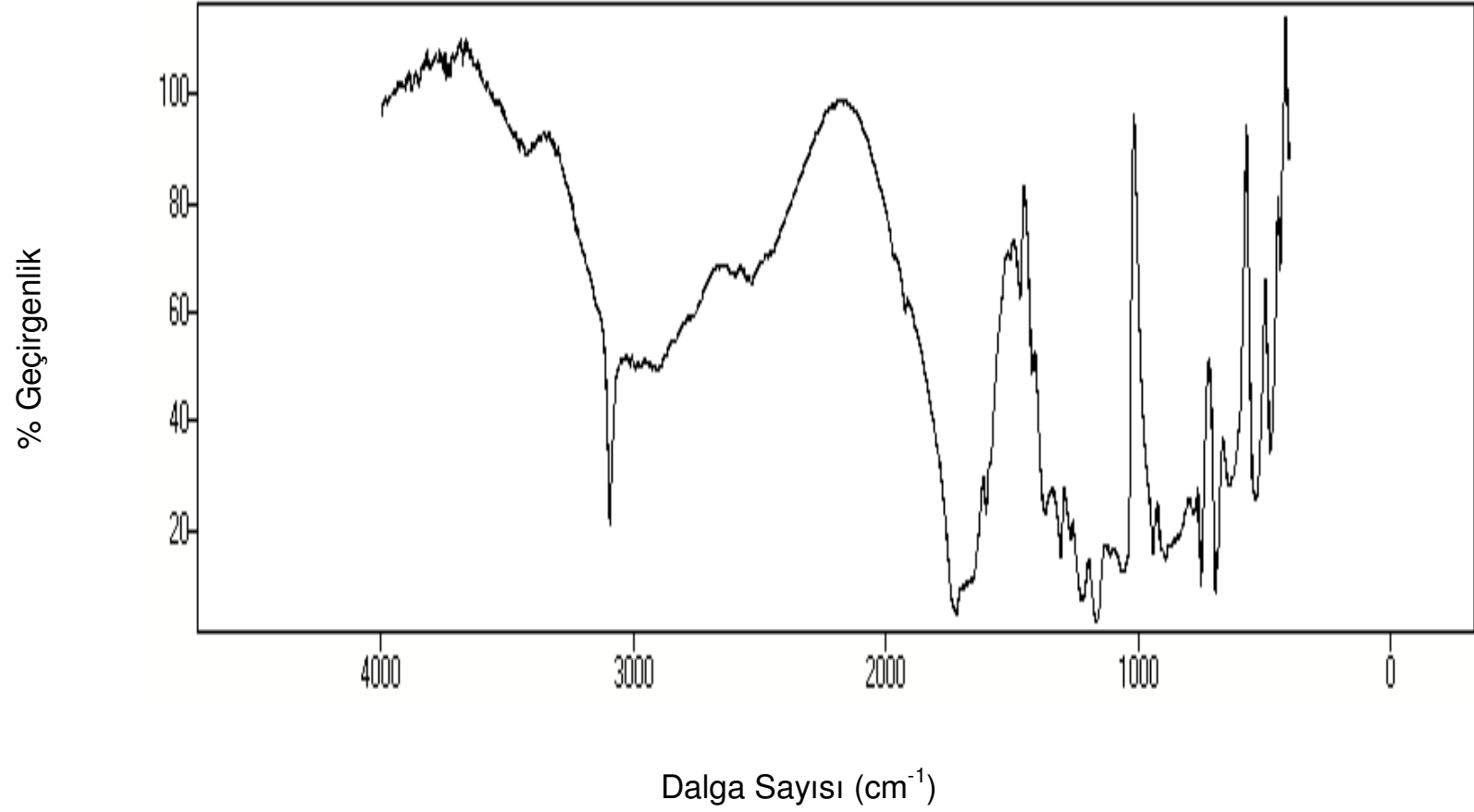
Şekil 6.6 : $\text{Mn}(3,5 \text{ PDA})_2\text{Cl}_2$ molekülünün IR spektrumu



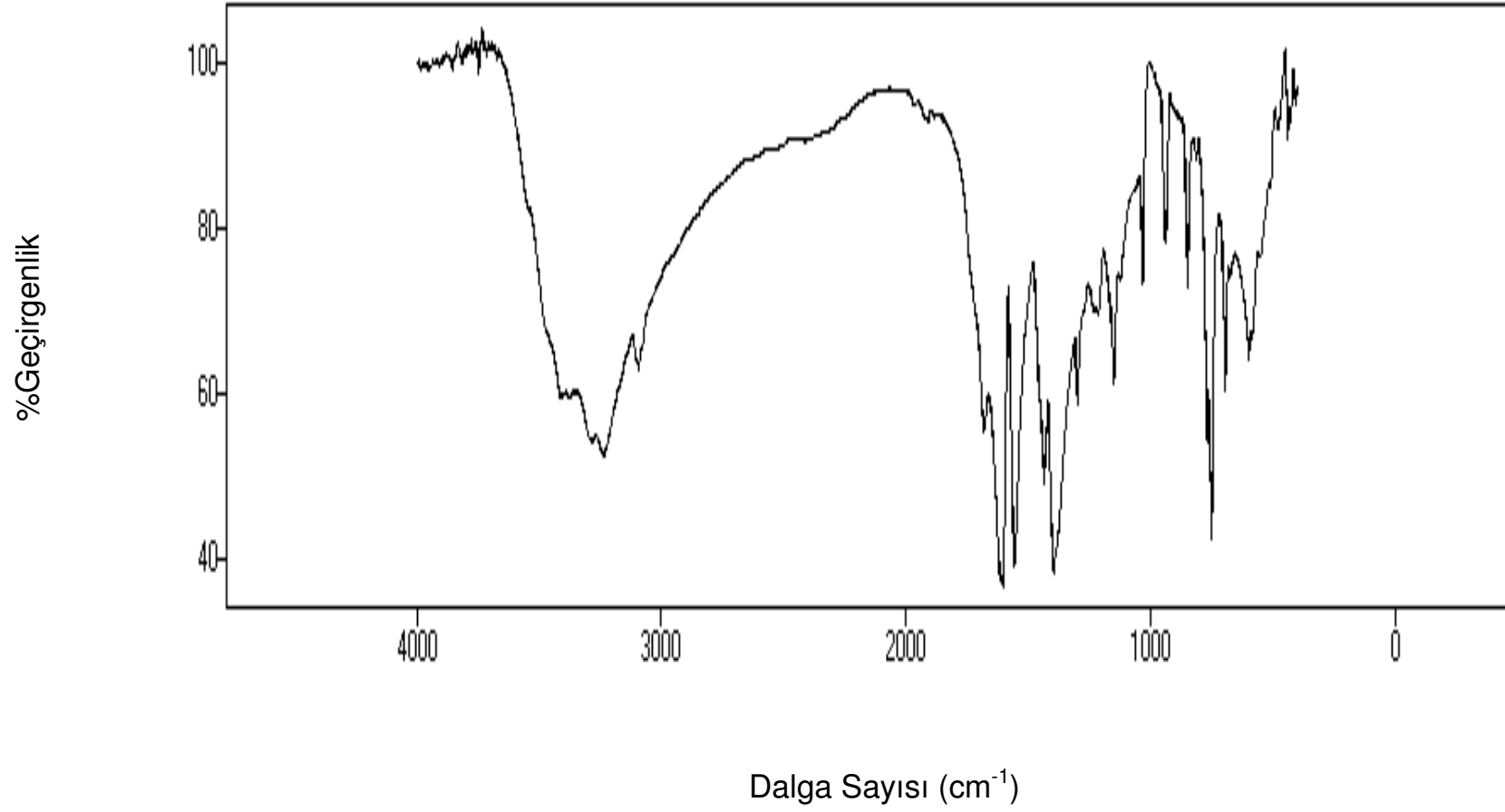
Şekil 6.7: $\text{Ni}(3,5 \text{ PDA})_2\text{I}_2$ molekülünün IR spektumu



Şekil 6.8 $\text{Cd}(\text{3,5 PDA})_4\text{Cl}_2$ molekülünün IR spektrumu



Şekil 6.9: $\text{Ni(3,5 PDA)}_4\text{Cl}_2$ molekülünün IR spektrumu



Şekil 6.10: $\text{Mn(3,5 PDA)}_4\text{I}_2$ molekülünün IR spektrumu

7.SONUÇ ve YORUM

3,5 Piridinedikarboksilik asit molekülü piridin halkasına iki karboksil grubunun bağlanmasıyla oluşmuştur. Bu ligand dinikotinik asit ya da 3,5 piridinedikarboksilat olarak da adlandırılır

3,5 Piridinedikarboksilik asit ligand molekülünün yapısında piridin halkasında bulunan azot atomunun yanı sıra karboksil gruplarının da bulunuyor olması farklı bağlanma biçimlerinin oluşmasına yol açar.

Bu çalışmada genel formülleri $M(3,5 \text{ PDA})_nX_2$ [$M = \text{Fe, Mn, Ni, Cd, Co, X= Cl, I n = 2, 4}$] ile verilen bazı 3,5 Piridinedikarboksilik asit metal halojen bileşikler sentezlenmiş, sentezlenen bileşiklerin IR spektrumları $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ bölgesinde kaydedilmiştir. Ayrıca bu komplekslerin elemental analiz sonuçları da yorumlanarak bileşiklerin kapalı formülleri tahmin edilmiştir.

Kapalı formüllerin belirlenerek yapı tahminine doğru gidilmesinde elemental analiz sonuçları ele alınmıştır. Bulguların değerlendirilmesiyle elde edilen sonuçlar Çizelge 6.2 de verilmiştir. Çizelge 6.2 de de görüldüğü üzere sentezlenen bileşikler içerisinde $\text{FeCl}_2, \text{MnCl}_2$ ve NiI_2 içeren bileşiklerde ligand molekülünden iki tane, $\text{CdCl}_2, \text{NiCl}_2$ ve MnI_2 içerenlerde ise 4 tane ligand molekülü bulunduğu gösterilmiştir. Hesaplamalar yapılırken bileşiğe eklenen ligand miktarı arttıkça C, H ve N miktarlarının da arttığı açıkça gözlemlenmiştir. Elemental analizler değerlendirilirken H varlığı analizciler tarafından kirlilik olarak adlandırılır ve analiz sonuçlarında farklılık oluşturan en önemli etmendir.

Serbest haldeki 3,5 Piridinedikarboksilik asit, $\text{Fe}(3,5 \text{ PDA})_2\text{Cl}_2$, $\text{Mn}(3,5 \text{ PDA})_2\text{Cl}_2$, $\text{Cd}(3,5 \text{ PDA})_4\text{Cl}_2$, $\text{Ni}(3,5 \text{ PDA})_4\text{Cl}_2$ ve $\text{Mn}(3,5 \text{ PDA})_4\text{I}_2$ bileşiklerinin IR spektrumları analiz edilmiş ve tüm bandlar için işaretlemeler yapılmıştır. Bu işaretlemelerde piridin ve diğer piridin türev molekülünün işaretlemeleri esas alınmıştır. Serbest haldeki ligand molekülünün IR spektrumları ile bağlı durumlardaki IR spektrumları birlikte incelenerek yapının nasıl olacağı tahmin edilmiştir.

Şekil 6.4 - 6.9 da bileşiklerin sırasıyla $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ aralığında çekilen IR spektrumları gösterilmiştir. Bütün spektrumlardaki piklerden en belirgin olanları ele alınarak Çizelge 7.1 ve Çizelge 7.2 de titreşim dalga sayıları cinsinden gösterilmiş ve işaretlemeler yapılarak piklerin hangi titreşim türüne ait olduğu belirtilmiştir.

7.1.Ligand Titreşimleri ve İşaretlemeler

OH gerilme titreşimleri asitlerin farklı fazları için geniş bir biçimde araştırılmış ve gaz fazı için 3550 cm^{-1} yakınlarında geniş bir pik olduğu görülmüştür (Booner et al, 1983, Fuson et al, 1952, Josien et al, 1952). Piridin karboksilik asit türevlerinde bu pik ; IR spektrumlarında pikolinik asit için 3417 cm^{-1} de , nikotinik asit için 3447 cm^{-1} de ve izonikotinik asit için 3436 cm^{-1} de orta şiddetli bir pik olarak gözlemlenmiştir (Koczon et al, 2003). 3,5 Piridinedikarboksilik asit molekülü için Şekil 6.4 de de açıkça görüldüğü üzere bu pik serbest ligand molekülünün IR spektrumunda 3091 cm^{-1} de çok şiddetli olarak gözlemlenmiş ve OH gerilme piki olarak işaretlenmiştir.

Asitlerin türüne ve özelliklerine bağlı olarak değişmekle birlikte karbonil frekanslarının gözlemlenebileceği en geniş aralık $1790 - 1680\text{ cm}^{-1}$ aralığıdır (Bellamy, 1975). Piridin karboksilik asitler için bu band pikolinik, nikotinik ve izonikotinik asit için sırasıyla 1717 , 1708 ve 1712 cm^{-1} de gözlemlenmiştir (Koczon et al, 2003). Bu çalışmada serbest ligand için 1720 cm^{-1} de orta şiddetli geniş bir pik olarak gözlemlenmiştir. Karboksil grubu içeren moleküllerde bu gruba ait titreşimler grubun koordinasyonda rol alabilecek bir donör olduğundan dolayı çok önem arz etmektedir. C-O titreşimlerinde gözlenebilecek kaymalar bize bileşik oluşumu ve bağlanmanın nereden gerçekleştiği konusunda fikir edinmemizi sağlamaktadır.

Teorik hesaplamalar da içeren bu çalışmalarda karboksil grubunun trans cis durumlarına kadar araştırılmış ve elde edilen sonuçlar deneysel sonuçlarla kıyaslanmıştır.

Piridin halkasının azot atomu CH grupları ile izoelektroniktir ve komşu atomlarla bağ gerilmelerinde ya da kütlelerinde çok küçük farklılıklar vardır. Temel titreşimlerin büyük çoğunluğunun benzenin temel titreşimleri ile çok yakın olması beklenir. Aralarındaki farkın nedeni hidrojen atomlarının kollektif hareketlerinin oluşmasını sağlayan titreşimler arası bağıllıkta bir artış olmasıdır (Bardak, 2005).

Piridin ve quinolin için CH gerilme titreşimlerinin tümü benzen CH gerilme titreşimleri ile örtüşür durumda $3070\text{-}3020\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde gözlemlenmiştir (Kline et al, 1944, Canon et al, 1951). Piridin türevleri için bu bandlar nikotinamid için 3060 cm^{-1} de tek bir band (Bayarı et al, 2003), izonikotinamid için 3063 cm^{-1} de tek bir band (Yurdakul, 2003) olarak gözlemlenmiştir.

Piridin türevleri için araştırmacılar tarafından halka titreşimlerinin tümü bir grup titreşimi olarak adlandırılmaktan öte, daha incelikli bir şekilde C=C ya da C=N titreşim türleri de belirtilerek sunulmuştur (Gelfand et al, 1980, Bayarı et al, 2003, Yurdakul, 2003). Bu çalışmada bu titreşimler $1657\text{-}1602\text{ cm}^{-1}$ arasında gözlemlenmiş C=C ve C-N titreşimleri olarak işaretlenmiştir. Frekans değerlerinde aşağıya doğru inildikçe düzlem içi ve düzlem dışı CH bükülmeleri, piridin halkasının ve karboksil grubunun bozulmaları titreşimleri ile birlikte verilmiştir. Yapılan tüm işaretlemeler, temel titreşim frekansları ve bileşik durumlardaki frekans değerleri Çizelge 7.1 ve Çizelge 7.2 de verilmiştir.

Çizelge 7.1 :Fe(3,5 PDA)₂Cl₂, Mn(3,5 PDA)₂Cl₂ bileşikleri ile serbest 3,5 PDA in titreşim dalga sayıları (cm⁻¹) ve işaretlemeler

Ni(3,5 PDA) ₂ Cl ₂	Fe(3,5 PDA) ₂ Cl ₂	Mn(3,5 PDA) ₂ Cl ₂	Serbest 3,5 PDA	Titreşimsel İşaretlemeler
3091 o	3049 z	3078 o	3091 çş	d.i. OH gerilme
1681 o	1784 z	1680 ş	1720 ş	C=O gerilme
	1617 ş	1612 ş	1657 z	C=N + CC gerilme
1603 ş			1602 ş	C-N + CC gerilme
1551 ş	1146 o	1456 o	1467 ş	OH bükülme + C-O gerilme
1434 o		1435 ş	1421 z	d.i. CH bükülme
1395 ş	1384 ş	1398 ş	1368 o	d.i. CH bükülme
1295 o	1292 ş	1298 çş	1306 ş	d.i. CH bükülme
		1238 om	1267o	d.i. CH bükülme
1214 z	1211 z		1216 ş	C-O gerilme
1148 o	1142 ş	1149 çş	1162 çş	COH bükülme
1122 om		1125 ş	1107 o	Halka nefes alma
1028 z	1029 ş	1030 çş	1055 om	Halka bozulma
936 z	929 o	936 çş	942 ş	d.d. CH bükülme
893 çz			897z	d.d. CH bükülme
846 z	818 om	813 ş	847om	d.d. CH bükülme
767om	764 ş	768 o	779 o	d.d. CH bükülme
751 ş	722 ş	752 ş	752 ş	C _P -C _{COOH} gerilme + COH bükülme
691o		695 ş	694 çş	d.d. COOH boz.
587o	597o	587ş	598 çş	OCO makaslama + halka bozunma
548 om	539 z	509 ş	536 çş	Halka bükülme + COOH bükülme
478 çz	473 ş		477 ş	d.d. halka bozulma
438 çz		429 o	437o	d.d. halka bozulma
410 çz	421z	408o	407o	d.d. OH bükülme

z:zayıf, çz:çok zayıf, ş:şiddetli, çş:çok şiddetli, o:orta, om:omuz,d.i:düzlem içi, d.d:düzlem dışı

Çizelge 7.2 : Cd(3,5 PDA)₄Cl₂, Ni(3,5 PDA)₄Cl₂, Mn(3,5 PDA)₄I₂ bileşikleri ile serbest 3,5 PDA in titreşim dalga sayıları (cm⁻¹) ve işaretlemeler

Cd(3,5 PDA) ₄ Cl ₂	Ni(3,5 PDA) ₄ Cl ₂	Mn(3,5 PDA) ₄ I ₂	Serbest 3,5 PDA	Titreşimsel İşaretlemeler
3090 çz	3091 çş	3092 o	3091 çş	d.i. OH gerilme
1721 ş	1719 o	1680 o	1720 ş	C=O gerilme
1665 o			1657 z	C=N + CC gerilme
1603 ş	1602 ş	1557 çş	1602 ş	C-N + CC gerilme
1450 çz	1467 ş		1467 ş	OH bükülme + C-O gerilme
1432 çz	1421 o	1435 ş	1421 z	d.i. CH bükülme
1384 çş	1370 o	1397 ş	1368 o	d.i. CH bükülme
1304 ş	1305 ş	1297 ş	1306 ş	d.i. CH bükülme
1267 o	1267 o		1267 o	d.i. CH bükülme
1215 ş	1221 o	1213 z	1216 ş	C-O gerilme
1162 çş	1164 o	1150 ş	1162 çş	COH bükülme
1109 o	1108 om	1124 z	1107 o	Halka nefes alma
1055 o	1056 z	1031 çş	1055 om	Halka bozulma
942 ş	942 ş	940 çş	942 ş	d.d. CH bükülme
894 o	892 om		897 z	d.d. CH bükülme
850 o		848 çş	847 om	d.d. CH bükülme
766 om	770 o	768 o	779 o	d.d. CH bükülme
752 çş	751 ş	751 ş	752 ş	C _P -C _{COOH} gerilme + COH bükülme
694 çş	695 çş	695 ş	694 çş	d.d. COOH boz.
598 çz	597 çz	597 o	598 çş	OCO makaslama + halka bozunma
539 çş	528 çş	510 o	536 çş	Halka bükülme + COOH bükülme
478 ş	477 çş	479 o	477 ş	d.d. halka bozulma
438 o	438 ş	439 ş	437 o	d.d. halka bozulma
409 ş	403 o	408 o	407 o	d.d. OH bükülme

z:zayıf, çz:çok zayıf, ş:şiddetli, çş:çok şiddetli, o:orta, om:omuz,d.i:düzlem içi, d.d:düzlem dışı

Bu çalışmada serbest haldeki 3,5 Piridinedikarboksilik asit molekülü için titreşimsel işaretlemeler piridin ve nikotinik asit titreşim değerleriyle karşılaştırılarak yapıldı. En önemli titreşim türü C=O gerilmesi ve piridin halka titreşimleridir. Çünkü C=O gerilme titreşimindeki kayma göz önünde tutulduğunda metal atomunun ligand molekülüne bağlanıp bağlanmadığı anlaşılır. Piridin ve piridin türevlerinde bağlanma azot atomundan oluyorsa C=O gerilme titreşimlerinin daha yüksek değerlere kaydığı bilinir (Yurdakul et al, 2003). Şayet bağlanma karboksil grubundaki oksijenden oluyorsa daha alçak bölgelere kayması beklenir.

Karboksil grubunu içeren piridin türevlerinin C=O gerilme titreşimlerinin 1650 cm^{-1} den daha yüksek değerlerde olması beklenir (Bellamy, 1975). Serbest haldeki 3,5 PDA ligand molekülünün IR spektrumunda bu titreşim 1720 cm^{-1} de şiddetli bir pik olarak gözlemlendi ve C=O gerilme titreşimi olarak işaretlendi.

Yukarıda verilen tüm bu bilgiler ışığında kompleksleri ayrı ayrı inceleyecek olursak ;

$\text{Fe}(3,5\text{ PDA})_2\text{Cl}_2$ molekülünde koordinasyonun nereden gerçekleştiği konusunda etkin olan bandlar göz önünde bulundurulduğunda karboksil grubuna ait 1720 cm^{-1} de gözlenen bandın bu bileşiğin IR spektrumunda 1784 cm^{-1} bölgesine kaydığı gözlemlenmektedir. Bu belirgin artış bu komplekste koordinasyonun karboksil grubundan gerçekleşmediği piridin azotundan gerçekleştiği fikrine bizi götürmektedir. Bu sonucu piridin halka titreşimindeki kaymalar da desteklemektedir.

$\text{Mn}(3,5\text{ PDA})_2\text{Cl}_2$ bileşiğine baktığımızda karboksil grubuna ait C=O titreşimi 1680 cm^{-1} bölgesine kaymıştır. Bu keskin düşüş bize koordinasyonda karboksil grubundaki oksijenin rol aldığını göstermektedir. Yine piridin halka titreşimleri bunu destekler niteliktedir.

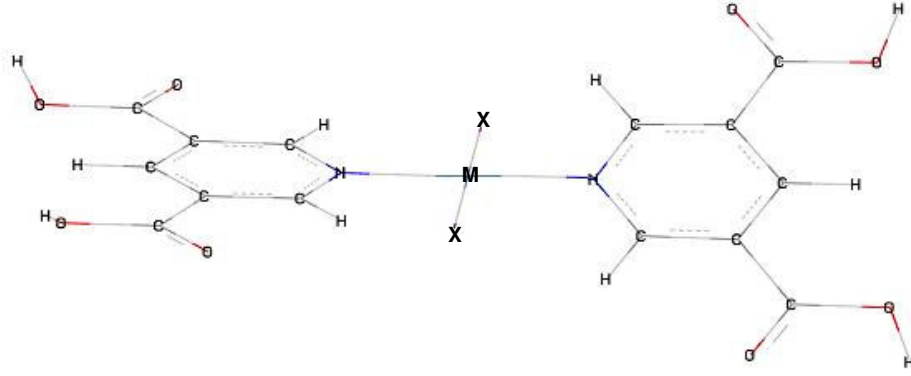
$\text{Ni}(3,5\text{ PDA})_2\text{Cl}_2$ bileşiğinde ise C=O titreşimi 1698 cm^{-1} gözlemlenmiştir. Bu bileşikte hidrojen bağlarının da etkisiyle bağlanma piridin azotundan gerçekleşir.

$\text{Cd}(3,5\text{ PDA})_4\text{Cl}_2$ molekülüne baktığımızda C=O titreşiminde belirgin bir kayma gözlemlenmektedir. Piridin halka titreşimlerinde çok az da olsa yukarı frekans bölgelerine doğru kaymalar gözlemlenmiştir. Az da olsa bu belirginlik bu bileşiğin metal koordinasyonunun piridin azotundan gerçekleştiğini ve Cd atomu etrafında dörtlü ligand ikisi halojen olarak bir oktahedral çevrim oluşturduğu fikrine bizi götürmektedir.

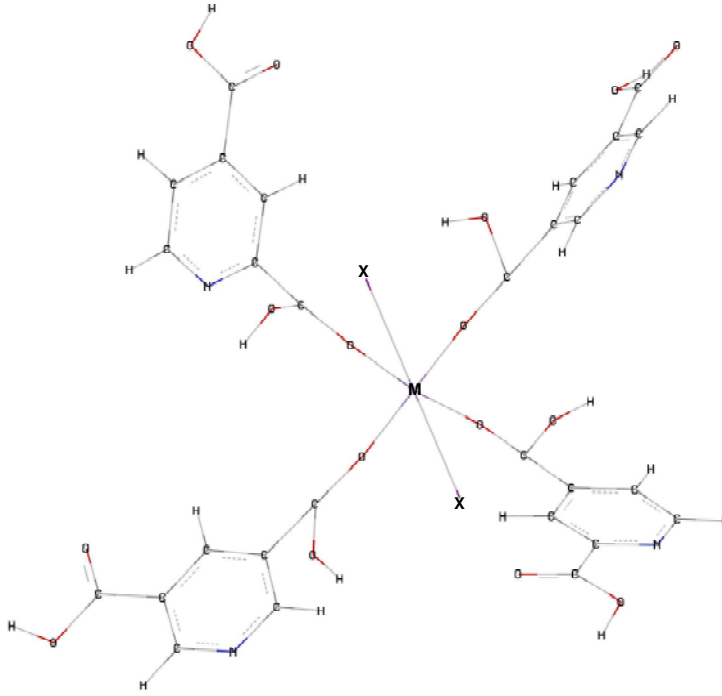
$\text{Ni}(3,5\text{ PDA})_4\text{Cl}_2$ kompleksine baktığımızda C=O gerilme titreşiminin 1719 cm^{-1} de gözlemlendiği görülmektedir. 1 cm^{-1} lik bir kayma olmuştur. Piridin halka titreşimlerinde $\text{Cd}(3,5\text{ PDA})_4\text{Cl}_2$ deki ile benzer şekilde olduğu görülmektedir. Gerek spektrum benzerliği gerekse de kaymalar yapının onunla aynı olduğu kanaatine bizi götürmektedir.

$\text{Mn}(3,5\text{ PDA})_4\text{Cl}_2$ bileşiğinde ise C=O gerilme titreşiminde büyük bir kayma gözlemlenmiştir. Bu kayma bize bağlanmanın karboksil grubundaki oksijenden olduğu fikrine açıkça götürmektedir.

Şekil 7.1 ve Şekil 7.2 de sentezlenen bileşikler için mümkün yapılar gösterilmiştir.



Şekil 7.1: 3,5 Piridinedikarboksilik asit molekülünün piridin halkasındaki azot atomundan metale bağlanmasıyla oluşan yapı



Şekil 7.2 :3,5 Piridinedikarboksilik asit molekülünün karboksil grubundaki oksijenden metal atomuna bağlanmasıyla oluşan yapı

Şekil 7.1 ve 7.2 de $M = \text{Fe, Mn, Ni, Cd, Co}$, $X = \text{Cl, I}$ şeklinde sembollendirilmiştir.

8.KAYNAKLAR

- [1]J.L.York, in T.M.Delvin(Ed),Textbook of Biochemistry withClinical Correlations,Wiley,New York,(1992), p.135
- [2] J.R.J.Sorensen, H.Sigel (Ed) Metal Ions İn Biological Systems,Vol.14, pp 77, Marcel Decker, New York,(1982)
- [3] Robin J.H.Clark and Charles S.Williams, Inorganic Chemistry, Vol.4 No.3 March 1965
- [4] Fusao Takusagawa, Ken Hiratsu and Akira Shimada, Bulletin of The Chemical Society of Japan, Vol.46, 2292-2299, 1973
- [5] W.Starosta, H.Ptasiewicz –Bak and J.Leciejewicz, J.Coord.Chem,2003, Vol.56, No.1, pp.33-39
- [6] Ya-Hui Zhao, Zhang-Min Su ,Yao-Mei Fu, Kui-Zhan Shao, Peng Li, Yang Wang, Xiang-Rong Hao, Dong-Xia Zhu and Si-Dong Liu, Polyhedron, Vol.27, 583-592,2008
- [7] Serway 3, Palme Yayıncılık, Ankara, 1996
- [8] Woodward, L.A. , Introduction to the Theory and Molecular Vibration Spec., Oxford, 1972
- [9]Chang,R.,1971, Basic Principles of Spectroscopy, Mc Graw-Hill, New York.
- [10]Whiffen , D. H., 1971,Spectroscopy , Second Edition, Longman London
- [11] Bazı İzonikotinik asit N-oksit metal halojen bileşiklerinin sentezlenmesi ve yapılarının IR spektroskopisi ile incelenmesi, Fehmi BARDAK,Doktora Tezi , Celal Bayar Üniversitesi,2005
- [12] Bransden,B.H.,and Joachim, C.J.,1983, Physics of Atom and Molecules Longman,London.
- [13] Banwell,C.N.,1983, Fundamentals of Molecular Spec., 3.ed., Mc.Graw, Hill, London.
- [14] Online edition for students of organic chemistry lab courses at the University of Colorado, Boulder, Dept of Chem and Biochem. (2002)
- [15] Physical chemical measurements, Southern Oregon Universty
- [16] Molecular Vibrations,C.David Sherrill, School of Chemistry and Biochemistry,Georgia Institute of Technolog, 2001
- [17] Bazı metal(II) nikotinamid ve izonikotinamid bileşiklerinin yapılarının incelenmesi, Ahmet ATAÇ, PH Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi,Subat 2002
- [18] Gündüz, Turgut, 2002, Enstrümental Analiz, 6. Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara
- [19] Nakamoto, K.,1997, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 5th ed.,Wiley, New York.
- [20] Davies, M.,1963, Infrared Spectroscopy and Molecular Structure, Elsevier, London.
- [21] Rao , C., 1963, Chemical Application of Infrared Spec., Academic Press Inc. NewYork.
- [22] Albert., N.L. , Keiser., W.E. and Szymanski.,H.A. , 1970 , IR theory and practica of infrared spectroscopy. 2nd ed., Plenum press, NewYork.
- [23] Colthup, N.B. , Daly, L.H. , Wiberley, S.E. , 1964 , Introduction to Infrared and Raman spectroscopy , Academic press , NewYork

- [24] R.W. Hannan, J.S. Swinehart, Experiments in Techniques of Infrared Spectroscopy, Perkin-Elmer, 1974.
- [25] Booner and Hofstadter, J.Chem. Phys. 1938 , 6, 531
- [26] Fuson, Josien, Jones and Lawson, J.Chem.Phys. 1952, 20, 1627
- [27] Josien and Fuson, Comp.Rend.Acad.Sci(Paris),1952, 235, 1025
- [28] P. Koczon, J.Cz. Dobrowolski, W. Lewandowski, A.P. Mazurek, Journal of Molecular Structure 655 (2003) 89–95
- [29] S.Yurdakul, A.Ataç, E. Sahin, S_de, Vibrational Spectroscopy, 31 (2003) 41–49
- [30] L.S. Gelfand, L. L. Pytlewski, A.N.Speca C.M.Mikulski, N.M.Karayannis, Inorganic Nuclear Chemistry, 42 (1980) 209-218
- [31] S.Bayarı, A.Ataç, S.Yurdakul, Journal of Molecular Structure, 655(2003)163-170
- [32] The infrared spectra of complex molecules, L.J.Bellamy, Third edition,1975

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Zühre Çalışır

Doğum Tarihi: 25.04.1984

EĞİTİMİ

İlkokul : Tuborg İlkokulu Bayraklı / İzmir 1990 -91_1993-94,Ömer Özkan İlköğretim Okulu Bornova / İzmir 1994-95

Ortaokul: Ömer Özkan İlköğretim Okulu 1995-96 _1998

Lise :Cem Bakioğlu Süper Lisesi 1998-99_2001-02

Lisans : C.B.Ü.Fen Edeb. Fak.Fizik Böl. ,Manisa 2002-03_2005-06

Yüksek Lisans : C.B.Ü.Fen Bilimleri Enstitüsü ,
Fizik Anabilim Dalı (Atom ve Molekül Fiziği) 2006-07_2008

BİLİMSEL FAALİYETLER

Uluslar arası bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitabında basılan bildiriler

3,5 Piridinedikarboksilik asit metal iyodür bileşiklerinin sentezlenmesi ve spektroskopik incelenmesi,A.Ataç,F.Bardak,**Z.Çalışır**