

155 990

**TEORİK ve DENEYSEL TİTREŞİM SPEKTROSKOPİ
YARDIMIYLA BAZI MOLEKÜL ve BİLEŞİKLERİN İNCELENMESİ**

Kani ARICI

**DOKTORA TEZİ
(FİZİK)**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Haziran 2004
ANKARA**

Kani ARICI tarafından hazırlanan TEORİK ve DENEYSEL TİTREŞİM
SPEKTROSKOPİ YARDIMIYLA BAZI MOLEKÜL ve BİLEŞİKLERİN
İNCELENMESİ adlı bu tezin Doktora tezi olarak uygun olduğunu onaylarım

S. Yurdaakul

Prof. Dr. Şenay YURDAKUL

Tez Yöneticisi

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

Başkan: Prof. Dr. D. Mehmet ZENGİN *M. Zengin*

Üye: Prof. Dr. Şenay Yurdaakul *S. Yurdaakul*

Üye: Prof. Dr. Ergün KASAP *E. Kasap*

Üye: Prof. Dr. Abdullah GÜNEŞ *A. Güneş*

Üye: Doç. Dr. Mehmet GİVİ *M. Givi*

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

[Signature]

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	IV
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	V
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	VII
1. GİRİŞ.....	1
2. MOLEKÜL TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ.....	3
2.1. Molekül Titreşimleri.....	3
2.2. İnfrared Spektroskopisi.....	6
2.2.1. Klasik kuram.....	7
2.2.2. Kuantum kuramı.....	8
2.3. Moleküler Simetri ve İnfrared Aktiflik.....	9
2.4. Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimleri.....	10
2.5. Grup Frekansları.....	12
2.6. Grup Frekanslarını Etkileyen Faktörler.....	14
2.7 Molekül Gruplarında Titreşim Türleri.....	16
2.7.1. Gerilme titreşimleri.....	16
2.7.2 Açık Bükülme titreşimleri.....	17
2.7.3. Düzlem dışı açı bükülme titreşimleri.....	18
2.8. Katıların Titreşim Spektrumları.....	18
2.9. Kristal Alan Yarılmalrı ve Etkileri.....	19
2.10. Jahn-Teller Etkisi.....	20

3. LİGAND VE İYON TİTREŞİMLERİ.....	21
3.1. Normal Koordinat Analizi.....	21
3.2. 8-hidroksikinolin (C_9H_7NO) Molekülünün Temel Titreşimleri ve Simetri Türleri.....	22
3.3. Piperazin($C_4H_{10}N_2$) Molekülünün Temel Titreşimleri ve Simetri Türleri	23
4. DENEYSEL ÇALIŞMA.....	26
4.1. Bileşiklerin Hazırlanması.....	26
4.2 Bileşiklerin Kimyasal Analizi.....	26
4.3. Kullanılan Teknik ve Çalışılan Düzenekler.....	27
4.3.1. İnfrared spektrofotometresi.....	27
4.3.2. Fourier transform infrared spektrofotometresi.....	30
4.3.3 Numunelerin infrared spektrumlarının alınması.....	33
5. MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİDE BİLGİSAYARLI HESAPLAMALAR	34
5.1. Kuantum Mekaniksel Enerji İfadeleri.....	37
5.2. Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT).....	38
5.3. B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi.....	39
5.4. Born- Oppenheimer Yaklaşımı.....	40
5.5. Temel Setler ve 6-31G(d) Temel Seti.....	41
5.6. Geometrik optimizasyon.....	44
5.7. Hesaplama Yöntemi.....	47
5.7.1. Yoğunluk fonksiyon teorisinde öz uyumlu alan metodu (DFT CSF).....	47
5.7.2 SQM metodu.....	49
6. SONUÇ VE TARTIŞMA.....	52
6.1. 8-Hidroksikinolinin Deneysel Sonuçları ve Tartışması.....	52

6.1.1. $M(8\text{-HQ})X_2$ [M=Hg; X=Cl, Br] bileşikleri.....	53
6.1.2. $M(8\text{-HQ})_2X_2$ [M= Zn, Co; X= Cl, Br, I ve M= Fe] bileşikleri...	58
6.1.3. $Cd(8\text{-HQ})_3$ bileşiğı.....	67
6.2. 8-Hidroksikinolinin Teoriksel Sonuçları ve Tartışması.....	71
6.2.1. 8-hidroksikinolinin geometrik parametreleri.....	71
6.2.2. 8-hidroksikinolinin frekanslarının işaretlenmesi.....	76
6.3. Piperazin Molekülünün Deneysel Sonuçları.....	79
6.3.1. N-H gerilme titreşimleri.....	80
6.3.2. N-H deformasyon Titreşimleri.....	80
6.3.3. CH_2 Grup titreşimleri.....	81
6.3.4. İskelet titreşimleri.....	81
7. SONUÇLAR.....	88
KAYNAKLAR.....	90
ÖZGEÇMİŞ.....	97

**TEORİK ve DENEYSEL TİTREŞİM SPEKTROSKOPİ
YARDIMIYLA BAZI MOLEKÜL ve BİLEŞİKLERİN İNCELENMESİ
(Doktora Tezi)**

Kani ARICI

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Haziran 2004**

ÖZET

Bu çalışmada $M(\text{piperazin})X_2$ [$M=\text{Cd, Zn, Hg}$; $X=\text{Cl, Br, I}$] ve $M(8\text{-hidroksikinolin})X_2$ [$M=\text{Hg}$; $X=\text{Cl, Br}$], $M(8\text{-hidroksikinolin})_2X_2$ [$M=\text{Zn, Fe, Co}$; $X=\text{Cl, Br, I}$] ve $\text{Cd}(8\text{-hidroksikinolin})_3$ bileşikleri ilk kez hazırlandı. Elde edilen bileşiklerin infrared spektrumları $4000\text{-}200\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde kaydedildi. Bileşiklerin C, H, N analizlerinin sonuçları verildi. Serbest ligand molekülleri (piperazin ve 8-hidroksikinolin) ve bileşik yapısındaki ligand moleküllerinin titreşim frekansları karşılaştırıldı. Bileşiklerin ligand frekanslarında bileşik oluşumu nedeniyle, serbest ligand moleküllerine göre kaymalar gözlemlendi. Bu kaymaların; metale bağlı olarak değiştiği ve ligandın iç titreşimleri ile M-N(ligand) bağı titreşimleri arasındaki mekanik çiftlenimden kaynaklandığı şeklinde yorumlandı. Ayrıca serbest 8-hydroxyquinolin molekülünün Gaussian98 paket programı kullanılarak HF ve DFT de bağ uzunlukları, bağ açıları ve IR titreşim frekansları hesaplandı. Elde edilen verilerden korelasyon grafikleri çizilerek HF ve DFT teorileri arasında her bir parametre için deneysel sonuçlarla karşılaştırılma yapıldı ve yorumlandı.

Bilim Kodu :404.03.01

Anahtar Kelimeler: Piperazin, 8-hidroksikinolin, geçiş metal bileşikleri, Gaussian98, HF, DFT, İnfrared spektroskopisi.

Sayfa Adedi : 97

Tez yöneticisi : Prof. Dr. Şenay YURDAKUL

**INVESTIGATION OF THE STRUCTURE
OF SOME COMPOUNDS BY VIBRATIONAL SPECTROSCOPY
(PH. D. Thesis)**

Kani ARICI

**GAZİ UNİVERSİTY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
Haziran 2004**

ABSTRACT

In this study, $M(\text{piperazin})X_2$ [$M=\text{Cd, Zn, Hg}$; $X=\text{Cl, Br, I}$] and $M(8\text{-hidroksikinolin})X_2$ [$M=\text{Hg}$; $X=\text{Cl, Br}$], $M(8\text{-hidroksikinolin})_2X_2$ [$M=\text{Zn, Fe, Co}$; $X=\text{Cl, Br, I}$], $\text{Cd}(8\text{-hidroksikinolin})_3$ have been prepared for the first time. The infrared spectra of all these compounds have been recorded between $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ region. The vibrational frequencies of the ligand molecules were compared with those complexes. The frequency shifts between free ligand and coordinated ligand were investigated. The result of the C, H, N analyses of the complexes are given. The bond lengths, bond angles the vibrational IR spectra of the molecule 8-hidroksikinolin were calculated by programme of Gaussian98. The calculated parameters were compared with the experimental values.

Science Code : 404.03.01

Key Words : Piperazin, 8-hidroksikinolin, transition metal complexes, Gaussian98, HF, DFT, Infrared Spectra.

Page Number : 97

Adviser : Prof. Dr. Şenay YURDAKUL

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım süresince; bana her zaman yardımlarını esirgemeyen, bilgi birikimini ve tecrübelerini paylaşan saygıdeğer hocam Prof. Dr. Şenay YURDAKUL'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez izleme komitesinden Gazi Üniversitesi Fizik Bölümü öğretim üyelerinden Sayın Prof. Dr. Ergün KASAP' a, Ankara Üniversitesi Fizik Bölümü öğretim üyesi Sayın Prof. Dr. Mehmet ZENGİN'e teşekkür ederim

Infrared spektrumlarının kaydedilmesinde her zaman yardımcı olan Gazi Üniversitesi Fen-edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Uzmanlarından Şükrü KALAYCI' ya teşekkür derim.

Çalışmalarım süresince bana yardımcı olan Araştırma Görevlisi Mustafa Kurt' a ve yardımcı olan diğer Araştırma Görevlisi arkadaşlarıma da teşekkürlerimi sunarım.

Bana her zaman maddi ve manevi desteğini esirgemeyen eşime ve çocuklarıma bu tezi ithaf ediyorum.

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Elektromagnetik Spektrum Bölgeleri.....	3
Çizelge 2.2. İnfrared spektrum bölgeleri.....	6
Çizelge 2.3. Bazı grup frekansları.....	13
Çizelge 3.1. C_s nokta grubunun karakter tablosu.....	22
Çizelge 3.2. 8-Hidroksikinolin molekülünün titreşim kiplerinin simetri türlerine göre dağılımı.....	23
Çizelge 3.3. C_{2h} nokta grubunun karakter tablosu.....	24
Çizelge 3.4. Piperazin molekülünün titreşim kiplerinin simetri türlerine göre dağılımı.....	25
Çizelge 4.1. Hazırlanan bileşikler.....	27
Çizelge 4.2. Hazırlanan bazı bileşiklerin teorik ve deneysel analiz sonuçları.....	27
Çizelge 5.1. Enerji türevlerinin fiziksel büyüklüklere göre dağılımı.....	37
Çizelge 5.2. Hidrojen, Karbon ve azot atomları için 6-31G* temel fonksiyonunun sabitleri.....	44
Çizelge 6.1. $Hg(8-Hq)Cl_2$ ve $Hg(8-Hq)Br_2$ bileşiklerinin IR dalga sayıları	57
Çizelge 6.2. $Fe(8-Hq)_2Cl_2$, $Co(8-Hq)_2Cl_2$, $Co(8-Hq)_2Br_2$ ve $Co(8-Hq)_2I_2$ bileşiklerinin IR dalga sayıları.....	63
Çizelge 6.3. $Zn(8-Hq)_2Cl_2$, $Zn(8-Hq)_2Br_2$ ve $Zn(8-Hq)_2I_2$ bileşiklerinin IR dalgasayısı.....	66
Çizelge 6.4. $Cd(8-Hq)_3$ bileşiğinin IR dalga sayısı.....	69
Çizelge 6.5. 8-hidroksikinolinin bağ uzunlukları (A^0) ve bağ açıları (0)...	75
Çizelge 6.6. 8-hidroksikinolinin deneysel ve teorik olarak hesaplanan frekansların karşılaştırılması.....	78
Çizelge 6.7. $Zn(pipz)Br_2$, $Cd(8-Hq)Br_2$, $Zn(8-Hq)I_2$ ve $Hg(8-Hq)I_2$ Bileşiklerinin IR dalga sayıları.....	87

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. İki atomlu bir molekül için elektronik, titreşim ve dönü geçişleri	5
Şekil 3.1. 8-Hidroksikinolin molekülü.....	22
Şekil 3.2. Piperazin molekülü.....	24
Şekil 4.1. İnfrared spektrofotometresinin şematik gösterimi.....	30
Şekil 4.2. Michelson interferometresinin şematik gösterimi.....	32
Şekil 4.3. KBr nin IR spektrumu.....	33
Şekil 5.1. İki atomlu bir molekülde elektronik enerjinin atomlar arasındaki mesafeye bağlılığı.....	45
Şekil 5.2. İki boyutta potansiyel enerji yüzeyleri.....	46
Şekil 5.3. Enerjinin yakınsaması ile işlem sayısı arasındaki ilişki.....	49
Şekil 6.1. Serbest 8-hidroksikinolin molekülünün IR spektrumu (KBr de)	53
Şekil 6.2. Hg(8-Hq)Cl ₂ bileşiğinin Ir spektrumu (KBr de).....	55
Şekil 6.3. Hg(8-Hq)Br ₂ bileşiğinin Ir spektrumu (KBr de).....	56
Şekil 6.4. M(8-Hq) ₂ X ₂ [M:Fe, Co; X=Cl,Br,I] bileşiklerinin geometrik yapısı.....	60
Şekil 6.5. Fe(8-Hq) ₂ Cl ₂ bileşiğinin Ir spektrumu (KBr de).....	61
Şekil 6.6. Co(8-Hq) ₂ Cl ₂ bileşiğinin Ir spektrumu (KBr de).....	61
Şekil 6.7. Co(8-Hq) ₂ Br ₂ bileşiğinin Ir spektrumu (KBr de).....	62
Şekil 6.8. Co(8-Hq)I ₂ bileşiğinin Ir spektrumu (KBr de).....	62
Şekil 6.9. Zn(8-Hq)Cl ₂ bileşiğinin Ir spektrumu (KBr de).....	64
Şekil 6.10. Zn(8-Hq)Br ₂ bileşiğinin Ir spektrumu (KBr de).....	64
Şekil 6.11. Zn(8-Hq)I ₂ bileşiğinin Ir spektrumu (KBr de).....	65

Şekil 6.12. 8-hidroksikinolin $\text{Cd}(8\text{-Hq})_3$ bileşiğinin yapısı.....	68
Şekil 6.13. $\text{Cd}(8\text{-Hq})_3$ bileşiğinin IR spektrumu (KBr de).....	68
Şekil 6.14. 8-Hidroksikinolin ile hazırlanan bileşiklerin $400\text{-}200\text{ cm}^{-1}$ arasında IR spektrumları (Nujol içerisinde).....	70
Şekil 6.15. 8-hidroksikinolinin yapısı ve atomların numaralandırılması...	72
Şekil 6.16. 8-hidroksikinolin molekülünün deneysel ve teorik olarak hesaplanan bağ uzunluklarının korelasyon grafikleri.....	73
Şekil 6.17. 8-hidroksikinolin molekülünün deneysel ve teorik olarak hesaplanan bağ açılarının korelasyon grafikleri.....	74
Şekil 6.18. 8-hidroksikinolin molekülünün deneysel ve teorik olarak hesaplanan frekanslarının korelasyon grafikleri.....	78
Şekil 6.19. $\text{M}(\text{pipz})\text{X}_2$ [M: Cd, Zn, Hg; X: Cl, Br, I] bileşiklerinin geometrik yapısı.....	84
Şekil 6.20. Serbest piperazin molekülünün IR spektrumu (KBr de).....	84
Şekil 6.21. $\text{Zn}(\text{pipz})\text{Br}_2$ bileşiğinin IR spektrumu (KBr de).....	85
Şekil 6.22. $\text{Cd}(\text{pipz})\text{Br}_2$ bileşiğinin IR spektrumu (KBr de).....	85
Şekil 6.23. $\text{Hg}(\text{pipz})\text{Br}_2$ bileşiğinin IR spektrumu (KBr de).....	86
Şekil 6.24. $\text{Zn}(\text{pipz})\text{I}_2$ bileşiğinin IR spektrumu (KBr de).....	86

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu tez içerisinde kullanılmış bazı simge ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda verilmiştir.

Simgeler	Açıklama
FTIR	Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi
HQ	hidroksikinolin
IR	infrared
L	ligand
M	+2 Değerlikli geçiş metalleri
Pipz	piperazin
X	halojen
Ra	raman
ν	gerilme
δ	bükülme
γ	düzlem dışı açılı bükülme
τ	burulma
w	dalgalanma
ρ_r	sallanma

1.GİRİŞ

Bu çalışmada $M(8\text{-hidroksikinolin})X_2$ [$M=\text{Hg}; X=\text{Cl, Br}$], $M(8\text{-hidroksikinolin})_2X_2$ [$M=\text{Zn, Fe, Co}; X=\text{Cl, Br, I}$] ve $\text{Cd}(8\text{-hidroksikinolin})_3$ ve $M(\text{piperazin})X_2$ [$M=\text{Cd, Zn, Hg}; X=\text{Cl, Br, I}$] bileşikleri ilk kez elde edildi. Elde edilen $M(8\text{-hidroksikinolin})X_2$ [$M=\text{Hg}; X=\text{Cl, Br}$], $M(8\text{-hidroksikinolin})_2X_2$ [$M=\text{Zn, Fe, Co}; X=\text{Cl, Br, I}$] ve $\text{Cd}(8\text{-hidroksikinolin})_3$ bileşiklerinin infrared spektrumları $4000\text{-}200\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde kaydedildi. Spektrumlar incelenerek, bileşiklerin olabilecek mümkün yapıları tartışıldı. Bileşiklerin ve serbest ligand moleküllerinin titreşim frekansları karşılaştırıldı. Ayrıca bileşiklerin C, H, N analiz sonuçları sunuldu.

Serbest 8-hidroksikinolin molekülünün geometrisi GaussView programında çizilerek GAUSSIAN98 paket programında giriş verisi olarak kullanıldı. Bu program yardımıyla molekülün kararlı haldeki (en düşük enerji düzeyindeki) geometrik optimizasyonu yapıldı ve bu durumdaki bağ uzunlukları, bağ açıları, ve infrared titreşim dalga sayıları, Yoğunluk Fonksiyon Teorisinde B3LYP ve BLYP fonksiyonelleri ile Ab-initio Hartree-Fock teorisi kullanılarak hesaplandı. Bulunan bu değerler 8-hidroksikinolinin deneysel değerleri ile karşılaştırıldı.

Genel formülü $M(L)_nX_2$ ($M=$ Geçiş metalleri, $L=\text{Ligand molekülü}$, $n=1,2,3$ ve $X=\text{Cl, Br, I}$) olarak verilen metal halojenür bileşikleri, genellikle metale bağlı olarak tetrahedral, oktahedral, polimerik-dimerik oktahedral yapı göstermektedir. Lever ve arkadaşları (1) tarafından 1962 yılında yapılan çalışmada, ligand molekülü olarak pirazin, metilpirazin, 2,5 ve 2,6-dimetilpirazin kullanılarak ve Co halojenür ($X=\text{Cl, Br, I}$) bileşikleri elde edilmiştir. Lever ve arkadaşları yaptıkları bu çalışmada, elde edilen bileşiklerin renklerine ve infrared spektrumlarında gözlenen, frekanslarındaki kaymaları değerlendirerek bileşiklerin yapılarının dimerik tetrahedral yapıda yada polimerik oktahedral yapıda olduğunu önermişlerdir. Bileşiklerin infrared spektrumlarından ligand molekülünün, metale hangi donörden bağlandığı,

ligand frekanslarındaki kaymaları değerlendirerek de bulunabilir. Yine bu bileşiklere örnek olarak Billing'in 1969 yılında yaptığı çalışma verilebilir. Billing (2) Co, Ni ve Cu'lu kinoksalin halojenür bileşiklerini elde etmişlerdir.

Metal halojenür bileşiklerine birkaç örnek de, Akyüz ve arkadaşları (3) tarafından yapılan piridin Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd ve Hg halojenür bileşikleri, Yurdakul ve arkadaşları tarafından elde edilen (4) kinolin Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, ve Hg halojenür kompleksleri, Güllüoğlu ve Yurdakul'un (5) 4-asetilpiridin Ni, Cd ve Zn halojenür bileşikleri verilebilir.

Bu çalışmada 8-hidroksikinolin ve piperazin ligandları kullanılarak genel formülleri aşağıda verilen bileşikler, Gazi Üniversitesi Fen-Edebiyat fakültesi Fizik Bölümü araştırma laboratuvarlarında kimyasal sentez yoluyla ilk kez elde edilmiştir.

Bunlar;

1. $M(8\text{-hidroksikinolin})X_2$ ($M=\text{Hg}$; $X=\text{Cl, Br}$)
2. $M(8\text{-hidroksikinolin})_2X_2$ ($M=\text{Fe, Co, Zn}$; $X=\text{Cl, Br, I}$)
3. $\text{Cd}(8\text{-hidroksikinolin})_3$
4. $M(\text{Piperazin})X_2$ ($M=\text{Zn, Cd, Hg}$; $X=\text{Cl, Br, I}$)

8-hidroksikinolin molekülünün teorik olarak GAUSSIAN98 paket programı yardımıyla IR titreşim frekansları, bağ uzunlukları, bağ açıları HF ve DFT metotlarında tek bir baz seti 6-31G(d) kullanılarak hesaplanmıştır.

Çalışmada; İlk olarak serbest 8-hidroksikinolin ve piperazin molekülü ve elde edilen bileşiklerin infrared spektrumları kaydedildi. Elde edilen bileşiklere ait spektrumların incelenmesi sonucunda ligandlara ait piklerde bileşik oluşumu nedeniyle serbest ligand frekanslarına göre kaymalar gözlemlendi. Benzer yapı gözlenen bileşiklerde bu kayma değerlerinin metale ve halojene bağlı olarak hangi sıralamayla değiştiği, nedenleri ve bileşiklerin olabilecek mümkün yapıları tartışıldı.

2. MOLEKÜL TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ

2.1. Molekül Titreşimleri

Elektromanyetik ışınlamaların madde ile etkileşmesi sonucu, moleküllerin titreşiminde bir değişim söz konusu olur. Bu tür etkileşme moleküler titreşim spektroskopisinin konusunu oluşturur (6). Molekül titreşimleri İnfrared ve Raman spekkroskopi yöntemleri ile incelenir. Bu inceleme sonucunda molekülün yapısıyla ilgili; molekül simetrisi, bağ uzunluğu, bağlar arasındaki açılar gibi, moleküllerin kimyasal ve fiziksel özellikleri olan bağ kuvvetleri, molekül içi ve moleküller arası kuvvetler, molekülün elektronik dağılımı hakkında bilgi elde edilmektedir (7). Elektromanyetik ışınlamın madde ile etkileşmesi, madde moleküllerinin enerji düzeyleri arasında geçişlere neden olur. Yani molekül enerji soğurarak uyarılmış olur. Soğurulan bu enerji

$$\Delta E = h\nu \quad [2.1]$$

İle verilir. Burada ΔE ; iki seviye arasındaki enerji farkı, ν ; elektromanyetik ışınlamın frekansıdır. Seviyeler arasındaki geçişler, gelen elektromanyetik dalganın enerjisine bağlı olarak değişik spektrum bölgelerine ayrılır (Çizelge 2.1) (7).

Çizelge 2.1 Elektromanyetik spektrum bölgeleri (7).

Bölge	Dalga boyu	Frekans (Hz)	Spektroskopi türü
Radyodalgaları	10m-1m	10^6 - 10^8	NMR ve NQR
Mikrodalga	30m-0.3m	10^{10} - 10^{12}	ESR ve Moleküler Dönme
İnfrared	$300\mu\text{m}$ - $1\mu\text{m}$	10^{12} - $3 \cdot 10^{14}$	Moleküler Dönme ve Titreşim
Görünür- morötesi	$1\mu\text{m}$ - $300\text{\AA}$	$3 \cdot 10^{14}$ - 10^{16}	Elektronik Geçişler (dış e ⁻)
X- Işınları	$100\text{\AA}$ - $0,3\text{\AA}$	$3 \cdot 10^{16}$ - 10^{19}	Elektronik Geçişler (iç e ⁻)
Gama Işınları	100pm-	10^{19} - 10^{22}	Nükleer geçişler

I) Radyo dalgaları bölgesi: Elektron veya çekirdeğin spininin işaret değiştirmesinden kaynaklanan enerji değişimlerinin spektrumu radyo dalgaları bölgesindedir.

II) Mikrodalga bölgesi: Molekölün dönmesinin incelendiği bölgedir. Dönme enerjileri arasındaki geçişlerin spektrumu mikrodalga bölgesinde meydana gelir. ESR tekniği molekülü bu bölgede inceler. Bir sistem çiftlenmemiş elektrona sahipse sistemin manyetik özelliklerindeki değişimler bu bölgede incelenir.

III) Infrared bölgesi: Bir moleküldeki titreşim ve dönme enerji seviyeleri arasındaki geçişler bu bölgede incelenir. Yani molekülün titreşim frekansları infrared bölgesinde spektrum verir.

Serbest bir molekülün enerjisi: titreşim, dönme, elektronik, öteleme ve nükleer dönme enerjileri olmak üzere beş kısımda incelenebilir. Bunlardan öteleme enerjisi sürekli bir enerji olmasından dolayı dikkate alınmaz. Nükleer dönme enerjisi ise diğerlerinin yanında çok küçük olduğundan ihmal edilebilir (8).

Elektronik, titreşim ve dönme enerjilerinin birbirleriyle farklı büyüklükte olduklarını Born-Oppenheimer yaklaşımı vermektedir. Bu enerjiler arasındaki etkileşimler ihmal edilebilir olduğundan, elektronik enerji geçişleri titreşim+dönme geçişlerinden ayrı incelenmelidir. Bu durumda bir molekülün toplam enerjisi yazılacak olursa,

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

şeklindedir (9). Bir moleküldeki toplam enerji değişimi

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

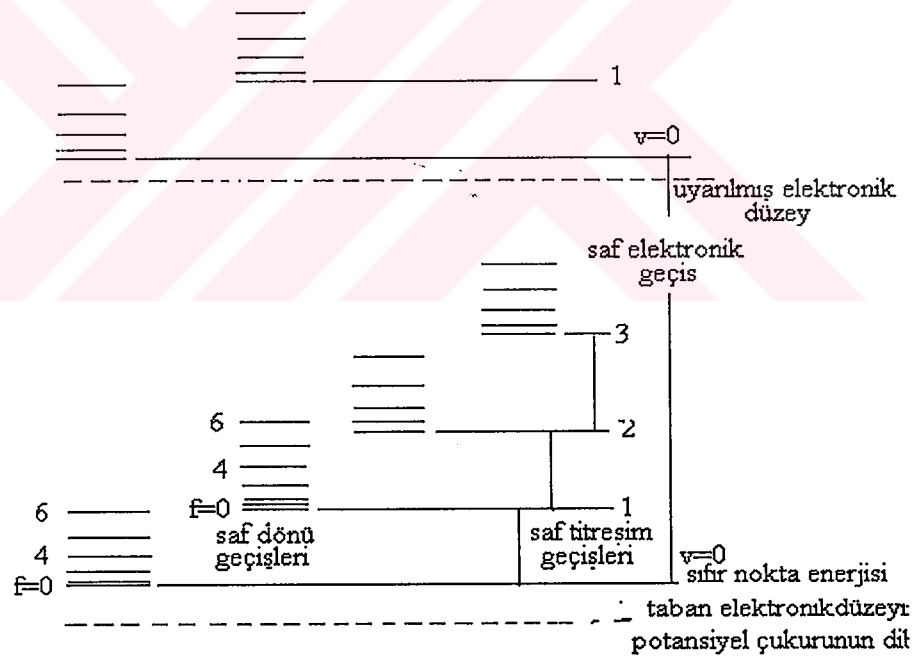
olarak yazıldığında, toplam enerjiyi oluşturacak elektronik, titreşim ve dönme enerjilerinin birbirlerine göre oranı,

$$\Delta E_{\text{elektronik}} \cong 10^3 \Delta E_{\text{titreşim}} \cong 10^6 \Delta E_{\text{dön}} \text{ (cm}^{-1}\text{)} \quad [2.4]$$

şeklinde verilir (10).

Molekölün dönme enerji seviyeleri birbirine çok yakın olduğu için düşük frekanslarda oluşur. Genel olarak molekülün saf dönme geçişlerini 1cm^{-1} - $1\mu\text{m}$ dalga boyu aralığına düşen Mikrodalga spektroskopisi ve uzak infrared spektrum bölgesinde incelenir. Titreşim enerji seviyesi arasındaki geçişler $300\mu\text{m}$ - $1\mu\text{m}$ dalga boyu aralığında İnfrared ve Raman spektroskopisi ile incelenir.

Gaz fazındaki örneklerin titreşim enerji geçişleri arasında dönme enerjisi de değişebildiğinden titreşim bandları ile üst üste binmiş dönme ince yapısı genellikle gözlenmez. Görünür veya mor ötesi spektroskopisi ile moleküllerin elektronik geçişleri incelenir. İki atomlu bir molekül için elektronik, titreşim ve dönme geçişleri Şekil 2.1'de verilmiştir.



Şekil 2.1. iki atomlu bir molekül için elektronik, titreşim ve dönme geçişleri (11).

Şekil 2.1. de görüldüğü gibi J dönme kuantum sayısı arttıkça dönme seviyesi arası artar. Aynı zamanda v titreşim kuantum sayısı arttıkça titreşim seviyeleri arası azalır. Her bir elektronik seviyenin altındaki noktali çizgilerle gösterilmiş eksenler mutlak sıfır nokta enerjisini göstermektedir. Bu seviyeler

arasındaki geçişlerin izinli mi yoksa yasak mı olduğu ilgili seçim kurallarına göre belirlenebilir. Bu aşamada molekülün simetrisi de belirlenebilir.

2.2. İnfrared Spektroskopisi

İnfrared spektroskopisinde, numune, infrared bölgede tüm frekansları içeren elektromanyetik dalga, ile ışınlanır ve geçen veya soğurulan ışık incelenir (12). Görünür bölge ve Mikrodalga bölgesi arasında kalan enerjinin, moleküller veya molekül içi gruplar tarafından soğurulmasının ölçümüne dayalı bir yöntemdir.

Molekül ν frekanslı bir ışın soğurduğunda, molekülün μ elektriksel dipol momentinin bileşenlerinden en az biri bu frekansta titreşecektir. İşte bu titreşim spektrumunda infrared bölgede gözlenebilir. İnfrared spektroskopisi dalga boyuna, frekansa veya dalga sayısına göre, yakın orta ve uzak infrared bölge olmak üzere üç kısma ayrılır. Bunlar Çizelge 2.2 de verilmiştir.

Çizelge 2.2. İnfrared spektral bölge

Bölge	$\lambda(\mu\text{m})$	$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$	$\nu(\text{Hz})$
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	1.2×10^{14} - $6,0 \times 10^{12}$
Uzak IR	50-1000	200-10	$6,0 \times 10^{12}$ - $3,0 \times 10^{11}$

I. Yakın infrared bölge: Molekül titreşimlerinin üst ton ve harmoniklerinin gözlemlendiği bölgedir. Dalga sayısı olarak 12800 ile 4000 cm^{-1} arasındadır.

II. Orta infrared bölge: Moleküllerin hemen hemen bütün titreşimlerin gözlemlendiği bölgedir. Dalga sayısı cinsinden 4000-200 cm^{-1} arasındadır.

III. Uzak infrared bölge: Ağır atomların titreşimleri ile örgü titreşimlerinin incelendiği bölgedir. Mikrodalga bölgesine yakın olduğu için moleküllerin dönü hareketleri de incelenebilir. Dalga sayısı ise 200-10 cm^{-1} arasındadır.

Bahsedilen infrared bölgedeki titreşimlerle ilgili soğurma, klasik kuram ve kuantum kuramı olmak üzere iki kısımda incelenebilir.

2.2.1. Klasik kuram

Klasik elektrodinamiğe göre, bir sistemin elektriksel dipol momentinde bir değişme oluyorsa, o sistem radyasyon yayınlıyor demektir. Yayınlanan radyasyonun frekansı değişen dipol momentin frekansına eşittir. Soğurma ise yayınlamanın tam tersi olarak düşünülebilir. Yani bir sistem yayınlayabildiği frekansa eş değer frekansa sahip bir ışını soğurabilir.

Molekülün elektrik dipol moenti $\vec{\mu}$, kartezyen koordinat sisteminde μ_x, μ_y, μ_z şeklinde üç bileşeni olan bir vektördür. Bir molekül, üzerine düşen ν frekanslı bir ışığı soğurduğunda, molekülün $\vec{\mu}$ elektriksel dipol momentini veya bileşenlerden en az biri, bu frekansta titreşir ve bu titreşimin spektrumu infrared bölgesine düşer.

Basit harmonik yaklaşımda moleküler dipol momentin titreşim genliği bütün Q titreşim koordinatlarının bir fonksiyonudur. Molekülün denge konumu civarında $\vec{\mu}$ dipol momentinin Taylor serisine açılımı;

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum \left\{ \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \right\} + \frac{1}{2} \sum_k \left\{ \frac{\partial^2 \vec{\mu}}{\partial Q_k^2} Q_k^2 \right\} + \text{yüksek mertebeden terimler} \quad [2.5]$$

Burada k bütün titreşim koordinatları üzerinden toplamı göstermektedir. Küçük genlikli salınımlar için iyi bir yaklaşıklıkla Q_k 'nın birinci dereceden terimini alıp, daha yüksek mertebeden terimler ihmal edilirse; molekülün elektriksel dipol momentini,

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

şeklinde yazılabilir.

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

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial Q_k} \right)_0 \neq 0 \quad (i=x,y,z) \quad [2.7]$$

olması gerekir (9).

2.2.2. Kuantum kuramı

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

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

Burada $\Psi^{(n)}$; n. uyarılmış enerji seviyesindeki molekülün titreşim dalga fonksiyonu, $\Psi^{(m)}$; taban enerji seviyesindeki molekülün titreşim dalga fonksiyonu, $d\tau$ hacim elemanı, $\vec{\mu}$ ise elektriksel dipol moment operatörüdür. Eşitlik [2.6], eşitlik [2.8] de yerine konulursa;

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

elde edilir. Burada ilk terimdeki $\Psi^{(n)}$ ve $\Psi^{(m)}$ ortogonal olduklarından ($n \neq m$) bu terim sıfır olur. Taban enerji düzeyinden, uyarılmış enerji düzeyine geçiş olasılığı, $|\mu_{nm}|^2$ ile orantılıdır. Bu nedenle, infrared spektroskopisinde bir molekülün herhangi bir titreşiminin gözlenebilmesi için, söz konusu titreşim sırasında molekülün, elektriksel dipol momentindeki değişimin sıfırdan farklı olması gerekir.

sırasında molekülün, elektriksel dipol momentindeki değişimin sıfırdan farklı olması gerekir.

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

$$\Psi^{(n)} = \Psi_1^{(n)}(Q_1)\Psi_2^{(n)}(Q_2)\dots\Psi_k^{(n)}(Q_k) = \prod_k \Psi_k^{(n)} \quad [2.10]$$

$$\Psi^{(m)} = \Psi_1^{(m)}(Q_1)\Psi_2^{(m)}(Q_2)\dots\Psi_k^{(m)}(Q_k) = \prod_k \Psi_k^{(m)} \quad [2.11]$$

Bu eşitlikler kullanılarak [2.9] eşitliği tekrar yazılırsa,

$$\int \left(\prod_k \Psi_k^{(n)} \right) \left(\prod_k \Psi_k^{(m)} \right) d\tau = \int \Psi_1^{(n)} \Psi_1^{(m)} dQ_1 \int \Psi_2^{(n)} \Psi_2^{(m)} dQ_2 \int \Psi_k^{(n)} \Psi_k^{(m)} dQ_k \int \Psi_{k+1}^{(n)} \Psi_{k+1}^{(m)} dQ_{k+1} \quad [2.12]$$

şeklinde olacaktır. Bu ifadenin sıfırdan farklı olması için a) k modu hariç bütün modların aynı olması, b) k' ıncı mod için n-m= 1 olması gerekir. Sonuc olarak, ν_k frekanslı ışınım soğurulması olayında sadece k modunun titreşim kuantum sayısı bir birim kadar değişmeli ve diğerlerinin kuantum sayıları değişmemelidir. Yani [2.12] eşitliği harmonik yaklaşımla ifade edilmektedir. Sağ taraftaki ilk terimler $\Psi^{(n)}$ ve $\Psi^{(m)}$ ortogonal fonksiyonlar olduğundan sıfırdır. m düzeyinden n düzeyine geçiş olabilmesi için k lı terimlerin sıfırdan farklı olması gerekmektedir. Bu durum ancak n-m=1 (n =tek, m=çift) olması durumunda mümkündür (6).

2.3. Moleküler Simetri ve İnfrared Aktiflik

Molekülü oluşturan atomların uzaydaki geometrik düzeni molekülün simetrisini oluşturur. Bir molekülün nokta, eksen ve düzlem gibi simetri elemanları bir grup meydana getirir. Simetri işlemleri sonucunda molekülün en az bir noktası yer değiştirmemiş olarak kaldığında bu gruplara nokta grubu denir. Çok sayıdaki molekül, simetri elemanlarının sayısına ve özelliklerine göre sınırlı sayıdaki gruplar içinde sınıflandırılmıştır.

temel titreşimin indirgenemez gösterimlerinden hangisine temel oluşturduğu ve hangi simetri türünde olduğu bulunabilir. Böylelikle simetrisi bilinen bir molekülün 3N-6 tane titreşiminden hangilerinin infrared aktif olduğu bulunur (13).

Kuantum mekaniğine göre bir titreşimin infrared aktif olabilmesi için ;

$$\bar{\mu}_{nm} = \int \Psi^{(n)} \bar{\mu} \Psi^{(m)} d\tau \quad [2.13]$$

ifadesinin (veya bileşenlerinden en az birinin) sıfırdan farklı olması gerekir. İki düzey arasındaki geçiş olasılığı infrared de $|\mu_{nm}|^2$ ile orantılıdır (7).

Bir moleküle sahip olduğu simetri işlemi uygulandığında molekül ilk durumuna göre değişmez kalır. Bu yüzden yukarıdaki integral terimine bir simetri işlemi uygulandığında değişmemesi gerekir. Yani integral içindeki üç terimin her biri bir indirgenemez temsile karşılık gelir ve üç indirgenemez temsilin direkt çarpımı tamamen simetrik olan indirgenemez temsile karşılık gelmeli ya da onu içermelidir. Taban titreşim dalga fonksiyonu $\{\psi^{(n)}\}$ tüm simetri işlemleri altında değişmez ve tam simetrik. Üst titreşim dalga fonksiyonu $\{\psi^{(m)}\}$ ise Q_k ile aynı simetri türünde olduğu zaman üçlü direkt çarpımı tamamen simetrik olan taban titreşim dalga fonksiyonu ile aynı olur ve bu durumda infrared aktiflik söz konusudur. Bir temel geçişin infrared aktif olabilmesi için $\bar{\mu}$ dipol moment vektörünün x, y, z bileşenlerinden birinin simetrisi ile normal modların simetrileri aynı olmalıdır (13).

2.4. Çok atomlu Moleküllerin Titreşimleri

Basit iki ve üç atomlu moleküllerdeki titreşimlerinin sayısını ve çeşidini ve bu titreşimlerin absorpsiyona neden olup olmayacağını önceden belirlemek çoğunlukla mümkündür. Atom sayısı daha fazla olan karmaşık moleküllerde, çeşitli tipte bağlar ve atomlar bulunabilir; bu moleküllerde çok sayıda titreşim söz konusudur. Çok atomlu moleküllerin titreşim hareketi genel olarak karmaşıktır. Böyle bir molekülün bütün atomlarının aynı frekans ve aynı fazda

basit harmonik hareket yaptıkları titreşimlere temel titreşimler veya normal kipler denir.

Çok atomlu bir moleküldeki olası titreşimlerin sayısı şu şekilde hesaplanabilir. Uzayda her hangi bir nokta belirlemek için üç koordinat gerekir. N adet noktayı belirlemek için ise her biri için üç koordinatlı toplam $3N$ tane bir koordinat takımı gerekir. Her bir koordinat, çok atomlu bir moleküldeki atomların biri için bir serbestlik derecesine karşılık gelir: Bu yüzden N atomlu bir molekülün serbestlik derecesi $3N$ dir.

Bir molekülün hareketi tanımlanırken: Molekülün uzayda bir bütün hareketi yani kütle merkezinin ötelenmesi, kütle merkezi etrafında molekülün bir bütün olarak dönmesi, moleküldeki her bir atomun diğer atomlara göre bağlı hareketi veya diğer bir deyimle moleküldeki atomların bireysel titreşimleri gözönüne alınır.

Moleküldeki bütün atomların uzayda takım halinde hareketinden dolayı, öteleme hareketini tanımlaya bilmek için üç koordinat gerekir. Bu yüzden bu hareketin serbestlik derecesi $3N$ ' dir. Molekülün bir bütün olarak dönmesini tanımlamak için ise üç serbestlik derecesi daha gerekir. Geri kalan $3N-6$ serbestlik derecesi, atomlar arası hareketle ilgilidir. Bu ise molekül içindeki olası titreşim sayısını gösterir(13). Bütün atomları tek bir doğrultuda yerleşmiş olan doğrusal bir molekül özel bir durumu ifade eder. Burada bağ eksenini etrafında atomun dönmesi mümkün değildir. Dönme hareketini tanımlamak için iki serbestlik derecesi yeterlidir. Bu yüzden doğrusal bir molekül için titreşim sayısı $3N-5$ 'dir. $3N-6$ veya $3N-5$ titreşimlerinin her biri normal mod olarak adlandırılır.

Boltzmann olasılık dağılımına göre moleküller, oda sıcaklığında genellikle taban titreşim enerji düzeyinde, çok az bir kısmı da birinci uyarılmış titreşim enerji düzeyinde bulunabilir. Bu nedenle, bir molekülün infrared spektrumunda en şiddetli bandlar, temel titreşim düzeyinden, birinci uyarılmış

titreşim düzeyine olan ($v=0 \rightarrow 1$) geçişlerde gözlenir. Bu geçişlerde, gözlenen titreşim frekanslarına temel titreşim frekansları denir. Temel titreşim bandları yanında, üstton, birleşim ve fark bandları ortaya çıkar. Temel titreşim frekansının iki, üç veya daha fazla katlarında oluşan ($2v, 3v, \dots$) geçişler üstton bandları ve bu geçişlerde gözlenen titreşim frekanslarına üstton frekansı denir. Ayrıca iki veya daha fazla temel titreşim frekanslarının toplamı veya farkı olarak ortaya çıkan bandlar da söz konusudur. Bu bandlar ise kombinasyon bandları (toplam veya fark bandları) adını alır. Üstton ve kombinasyon bandlarının şiddetleri, temel titreşim bandlarının şiddetlerinden düşüktür. Bir de sıcak bandlar vardır ki, bu bandlar üst uyarılmış düzeylerden başlayan geçişlerle ortaya çıkan bandlardır ($v=1 \rightarrow 2, v=1 \rightarrow 3, v=2 \rightarrow 3$ v.s.).

Aynı simetri türünde olan bir temel titreşim ile bir üstton veya birleşim frekansı, biri birine çok yakın ise aralarında bir etkileşme (rezonans) olur. Bu durumda spektrumda şiddetli bir temel titreşim bandı ile zayıf bir üstton veya birleşim bandı gözleneceği yerde, temel titreşim bandı civarında gerçek değerlerden sapmış iki şiddetli band gözlenir. Bu olay ilk kez Fermi tarafından gözlemlendiğinden "Fermi Rezonansı" olarak adlandırılır (10).

2.5. Grup Frekansları

Grup frekansı yöntemi, çok atomlu moleküllerin titreşim spektrumlarının yorumlanmasında en çok kullanılan yöntemlerden birisidir. Molekölün bütün atomlarının aynı faz ve aynı frekansta titreşmeleri temel titreşim olarak bilinir. Titreşim frekansı kütle ile ters orantılıdır.

Molekül içindeki atom veya atom grupları, aynı molekül içerisinde bulunan diğer atomlara göre daha ağır veya daha hafif olabilir. Böyle durumlarda büyük kütleli grubun titreşimini küçük kütleli grup titreşiminden azda olsa bağımsız düşünebiliriz. Çünkü grupların titreşim genlikleri veya frekansları bir birlerinden oldukça farklıdır. Yani moleküldeki bir grup titreşirken, bunun titreşim potansiyeline katkısı ile molekülün geri kalan küçük kısmının titreşim

potansiyeye katkısı, oldukça birbirinden farklıdır. Grubun potansiyeye katkısı yaklaşık %98-99 iken geri kalan küçük grubun potansiyeye katkısı% 1 civarındadır.

Bir harmonik titreşicinin frekansı,

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad [2.14]$$

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=N, C≡C, C≡N) gibi gerilme frekansları tekli bağlardan daha büyüktür. Bazı moleküllerin grup frekansları Çizelge 2.3 de verilmiştir. Çoğu organik ve inorganik moleküllerin grup frekansları bilinmektedir ve bunlar molekülün yapı analizinde kullanılmaktadır (11).

Bir molekülün normal titreşimlerini iskelet ve grup titreşimi olarak iki gruba ayırabiliriz. 1400-700 cm^{-1} dalga sayısı aralığında çok farklı frekanslarda bandların gözlemlendiği iskelet titreşim bölgesine parmak izi bölgesi denir.

Çizelge 2.3. Bazı grup frekansları (14)

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 halka)	$\nu(\text{CH})$	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
-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=S gerilme	$\nu(\text{CS})$	1200-1050
-C-H düzlem dışı aç bükülme	$\gamma(\text{CH})$	650-800

2.6. Grup Frekanslarını Etkileyen Faktörler

Grup frekanslarını etkileyen faktörler iki kısma ayrılır (15).

a) *Molekül içi etkiler*

b) *Molekül dışı etkiler*

a) *Molekül içi etkiler*

Molekül içi etkiler de ; 1- *titreşimsel çiftlenim (coupling)*, 2- *komşu bağ etkisi* 3-*elektronik etki* olmak üzere incelenebilir.

1- *Titreşimsel çiftlenim (coupling)*: Bir atoma bağlı iki titreşim arasında veya bir molekülde, frekansları birbirine yakın iki titreşim arasında görülür. Örnek olarak, iki atomlu C=O molekülünde gerilme titreşimi 1871cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. Bu hesap CO₂ den elde edilen kuvvet sabitinden yazılmıştır. CO₂ nin spektrumu alındığında 1871 cm^{-1} de bir pik gözlenmez. Ancak 1340 cm^{-1} ve 2350 cm^{-1} de iki gerilme titreşimi gözlenir. Bunun nedeni, CO₂ molekülündeki titreşimlerin birbirlerini etkilemeleri ve iki C=O bağı olması sebebiyle 1871 cm^{-1} de çıkan titreşim bandı yerine, iki tane titreşim bandı gözlenmesidir. İşte bu iki titreşim 1340 cm^{-1} ve 2350 cm^{-1} de gözlenmiştir. Bu olaya titreşimsel çiftlenim denir.

2- *Komşu bağ etkisi*: Bir bağa komşu olan başka bir bağın kuvvet sabitinin küçülmesi, buna komşu olan bağın kuvvet sabitinin de küçülmesine sebep olur ve dolayısıyla titreşim frekansı da düşer. Bu ise komşu bağ etkisi olarak bilinir.

3- *Elektronik etki*: Bağın elektron yoğunluğunda değişiklik meydana getiren indüktif etki ve rezonans etki olmak üzere iki kısım da düşünülebilir.

İndüktif etki: bağın elektron yoğunluğunu artıran pozitif ve azaltan negatif etkiden oluşur. Bu etkide diğer gruptaki elektron dağılımının elektrostatik 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, çekirdekler sabit kalmaktadır (16).

b) Molekül Dışı Etkiler

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

1- Dipolar (çift kutupsal) etkilenme: Polar bir molekülün pozitif ucuyla diğer bir polar molekülün negatif ucunun birbirlerini çekmeleri dipolar etkileşmedir. Örneğin aseton molekülünün $((CH_3)_2-C=O)$ gaz halindeki titreşim frekansı 1738 cm^{-1} , sıvı haldeki aynı titreşimin frekansı 1715 cm^{-1} de gözlenmiştir (17). 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 şekilde meydana gelen kaymalar 25 cm^{-1} civarındadır.

Polar çözücülerde, çözünen ve çözücü arasında etkileşme olmaktadır. Dolayısıyla değişik çözücülerde değişik dalga boylarında bandlar oluşabilmektedir (17).

2- Hidrojen bağı ile etkilenme: Hidrojen bağından ileri gelen kaymalar, dipolar etkilerden ileri gelen kaymalardan daha büyüktür. Bir molekülün A-H grubu ile diğer bir molekülün donörü olan ve üzerinde ortaklanmamış elektron çifti bulunan B atomu arasındaki etkileşme olarak tanımlanır ($A-H\dots B$). A; hidrojenden daha elektronegatif bir atom ihtiva eder. Burada $H\dots B$ bağı, normal kovalent bağa göre çok zayıf olduğundan infrared bölgede 300 cm^{-1} in altında gözlenir. Buna örnek olarak karboksilli asitler verilebilir. Bunlar

polar olmayan çözücüler ile derişik çözeltilerde assosiye (dimer) moleküllerden oluşur. Bu dimerleşmenin nedeni iki molekül arasında iki hidrojen bağının meydana gelmesidir. Bu tür hidrojen bağları O-H bağının titreşim dalga sayısını, $3560-3500\text{ cm}^{-1}$ den $3000-2500\text{ cm}^{-1}$ e yaklaşık 1000 cm^{-1} kadar düşürür. 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 ($\text{R-NH}_2\text{C=O}$) C=O gerilme titreşimleri ve NH bükülme titreşimlerinin frekansları hidrojen bağına imkan sağlayan bir ortamda çalışıldığı zaman yaklaşık 40 cm^{-1} kadar düşer. C=O gerilme titreşimleri çok seyreltik çözeltilerde 1960 cm^{-1} de, parafin KBr içinde 1650 cm^{-1} gözlenmektedir. Çünkü bu ortamda amid molekülleri arasında hidrojen bağı meydana gelir. Buna karşılık seyreltik çözeltilerde $1620-1590\text{ cm}^{-1}$ de gözlenen N-H gerilme titreşimleri $1650-1620\text{ cm}^{-1}$ e yükselebilmektedir (15).

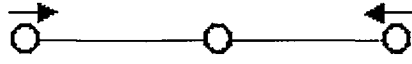
2.7. Molekül Gruplarında Titreşim Türleri

Daha önce bahsedildiği gibi N atomlu bir molekül kapalı bir halka oluşturuyorsa, N-1 bağı olacağından $3N-6$ titreşimden $2N-5$ tanesi aç bükülme titreşimi geri kalan N-1 tanesi de bağ gerilme titreşimidir. $3N-5$ titreşime sahip olan moleküllerde ise $2N-4$ tanesi aç bükülme geri kalan N-1 tanesi de bağ gerilme titreşimidir. Çok atomlu moleküllerin titreşimi dörde ayrılır (18).

2.7.1. Gerilme titreşimi (stretching)

Bağ eksenini doğrultusunda bulunan atom, molekül veya molekül gruplarının bağ doğrultusunda yer değiştirmesidir. Bu yer değiştirme vektörleri bağ uzunluğunda ki değişmeyi verir. Bir molekülde bulunan bütün bağların aynı anda uzaması veya kısılması simetrik gerilme titreşimi, eğer bağların bir

kısmı uzarken diğer kısımları kısalıyorsa bu da asimetrik titreşimi olarak tanımlanır. Asimetrik titreşimin frekansı simetrik titreşimin frekansından daha büyük olduğundan enerjisi de büyüktür. Bağ gerilme titreşimleri ν ile gösterilir.



Simetrik gerilme ν_s



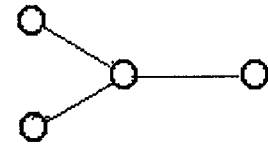
Asimetrik gerilme ν_{as}

2.7. 2 Açık bükülme titreşimleri (Bending)

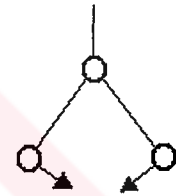
İki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişim hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna diktir. Atomların hareketi ile bir düzlemin (simetri düzleminin) yok edilmesi hareketi olarak tanımlanır ve δ ile gösterilir.

Açık bükülmenin özel şekilleri ise:

a) *Makaslama (scissoring)* :İki bağ arasındaki açının bağlar tarafından kesilmesi ile periyodik olarak oluşan değişim hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağa dik doğrultuda ve zıt yöndedir. δ_s ile gösterilir.

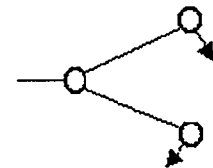


Açık bükülme



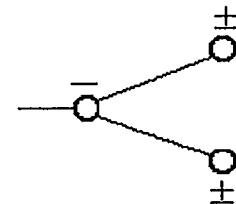
Makaslama δ_s

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



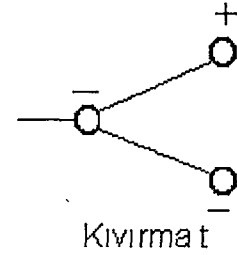
Sallanma ρ_r

c) *Dalgalanma (Wagging)*: Bir bağ ile iki bağ tarafından tanımlanan bir düzlem arasındaki açının değişim hareketidir. Molekülün tüm atomları denge durumunda düzlemsel ise, bir atomun bu düzleme dik hareket etmesidir. W ile gösterilir.

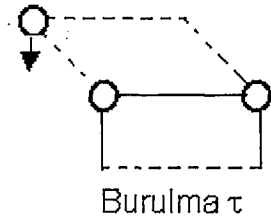


Dalgalanma w

d) *Kıvrıma (twisting)*: Doğrusal ve düzlemsel olmayan moleküllerde bağların atomlar tarafından bükülmesidir. Yer değiştirme vektörleri, bağ doğrultusuna diktir. Burada bağın deformasyonu söz konusu değildir. t ile gösterilir.

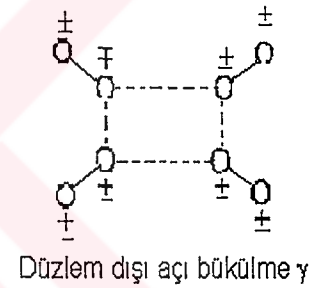


e) *Burulma (Torsion)*: İki düzlem arasındaki açının bir bağ veya açığı deforme ederek, periyodik olarak değişim hareketidir ve τ ile gösterilir.



2.7.3. Düzlem dışı aç bükülme(Out of plane

bending): Atomların hareketi ile bir düzlemin (genellikle bir simetri düzlemi) yok edilmesi hareketidir. Genelde kapalı bir halka oluşturan moleküllerde görülür ve hareketin biçimi şemsiye biçimindedir ve γ ile gösterilir.



2.8. Katıların Titreşim Spektrumları

Bir maddenin katı, sıvı ve gaz fazında farklı infrared spektrumları elde edilir. Gaz fazından, sıvı ve katı faza geçen moleküllerin dönmeleri önleneneğinden genellikle dönme enerji seviyelerine ait bantlar kaybolur ve titreşim bantları keskinleşir (11).

Faz değişimi sonucu frekanslarda kayma ve ince yapı gözlenir. Serbest haldeki bir molekülün simetrisi, molekülün kristal yapı içinde sahip olduğu simetriden farklıdır. Bu nedenle molekülün kendi normal titreşimlerine ek olarak örgü titreşimlerini de gözlememiz gerekir. Genellikle 200 cm^{-1} in altında gözlemlenen yüksek frekanslarda temel titreşimlerle birleşim bantları

şeklinde gözlenir. Sonsuz sayıda bir kristal yapıda molekülün ve örgünün titreşim bandları da sonsuz sayıdadır. Kristalin titreşim modları ile aynı olmalıdır. Bunlardan dolayı kristalin normal titreşimleri sadece bir birim hücre içerisindeki moleküllerin titreşim modları incelenerek bulunabilir. Kristalin içerisindeki moleküllerin titreşim spektrumlarının farklı olmasının bir diğer nedeni de, bu moleküllerin potansiyel enerjilerindeki değişimdir. Bu değişim temel titreşim frekanslarında kaymalara neden olur (13). Bu çeşit kaymalara statik kayma denir. Molekülün kristal içindeki simetrisine yer simetrisi denir. Molekülün kristal içindeki simetri elemanları, kristalin simetri elemanlarının bir kısmı şeklindedir. Molekülün ait olduğu nokta grubunda aktif olmayan bir titreşim, kristal içindeki yer simetrisinde aktif olabilir. Bunun terside mümkündür. Yer simetri etkisiyle, serbest molekül için dejenere olan bazı titreşim bandlarında yarılmalar da gözlenebilir (13). Bu yarılmalara yer grup yarılmaları denir.

Bir kristalin simetri hücrelerindeki birim elemanlarının uygulanmasıyla, birim hücre içindeki bir nokta, başka hücredeki özdeş bir nokta üzerine gelir. Bu işlemler faktör grubu olarak isimlendirilen matematiksel bir grup oluşturur. N molekülü bir birim hücrede, N katı dejenere titreşim modu vardır. Kristal içinde moleküller arası etkileşim büyükse bu dejenerelik kalkarak spektrumda yarılmalar gözlenir. Bu yarılmalara faktör grup yarılmaları veya kristal alan yarılmaları denir (13,16).

2.9. Kristal Alan Yarılmaları ve Etkileri

H. Bethe 1929 yılında ligandların yüklerini eksi yük kabul edip kristal alan kuramını önermiştir. Ligand ile merkez atomu arasındaki etkileşmenin sadece elektrostatik etkileşme olduğundan buna elektrostatik alan kuramı da denir. Bu kuram, ligandların iç yapılarını dikkate almaz. Ligandları bir eksi yük gibi kabul ederek eksi yüklü noktaların oluşturduğu elektrik alan ile merkez atomunun d yörüngelerindeki elektronlar arasındaki itme enerjilerini belirleyen etkileşmedir. Örnek olarak koordinat eksenleri boyunca merkezden

eşit uzaklıklarda bulunan noktasal eksi yüklü altı ligandın oktahedral elektrik alanını ele alalım. Toplam elektrik alan şiddeti oktahedral alanın küresel alana eşit olduğu varsayımından yola çıkıldığında d yörüngelerinin toplam enerjisi küresel simetrideki enerjinin aynısıdır. Ancak yönelimleri farklı olan d yörüngeleri ligandlardan farklı etkileneceğinden d yörüngelerinin birbirlerine göre bağıl enerjileri farklı olur. Ligandlar koordinat eksenleri üzerinde olduğundan (d_z^2), ($d_{x^2-y^2}$) yörüngeleri elektriksel alandan çok fazla etkilenirler ve yörünge enerjileri yükselir. d_{xy} , d_{xz} ve d_{yz} yörüngeleri daha az etkilendiği için yörünge enerjileri daha düşük olur. Bu durum d yörüngelerinde yarılmalar meydana getirir (19).

2.10. Jahn-Teller Etkisi

H.A.Jahn ve E. Teller 1937 yılında, eş enerjili elektronik hallerdeki doğrusal olmayan moleküllerin daha düşük bir enerjili düzeyine varabilmek için, düzenli yapılarının bozulacağını, simetrilerinin düşeceğini ve eş enerjiliğin kalkacağını bildiren bir teorem ileri sürmüşlerdir(20). Bu teorem koordinasyon bileşiklerine de başarıyla uygulanmaktadır.

3. LİGAND VE İYON TİTREŞİMLERİ

3.1. Normal Koordinat Analizi

Bilinen grup frekanslarının yetersizliği; eşleşme (coupling), dejenerelik, düşük şiddetteki temel titreşimler, spektrometrenin sınırları dışında kalan titreşimler, üstün ve birleşim bandları spektrumların yorumlanmasını oldukça zorlaştırırlar. Böyle durumlarda normal koordinat analizi tekniği kullanılarak molekülün temel titreşim frekansları teorik olarak hesaplanabilir. Normal koordinat analizinin yapılabilmesi için molekülün nokta grubuna ihtiyaç vardır.

Moleküllerin titreşim hareketleri ile ilgili enerjiler ışık spektrumunun IR bölgesindedir. Hangi titreşim hareketlerinin spektrumdaki hangi bandlara karşılık olduğunu bulabilmek için molekül simetrisinin bilinmesi gerekir. Bu nedenle özellikle IR spektrumlarının açıklanmasında molekülün nokta grubunun ve simetri elemanlarının bilinmesinin önemi büyüktür. Verilen bir molekülün nokta grubunu bilmekle o molekül üzerinde yapılabilecek simetri işlemleri belirlenmiş olur.

Moleküle ait temel titreşim modlarının hangi simetri türlerine ait olduğu ve bu titreşimlerin infrared aktif olup olmadığı, grup teori yardımıyla karakter tabloları kullanılarak bulunur. Bunun için indirgenme bağıntısından yararlanılır (18).

$$n_i = \frac{1}{h} \sum_s n_r \chi(R) \chi_i(R) \quad [3.1]$$

Burada

n_i = i. Simetri türündeki titreşim mod sayısı

h = grubun derecesi (simetri eleman sayısı)

n_r =R sınıfındaki simetri eleman sayısı

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

$\chi_i(R)$ = i. Simetri türündeki R elemanına ait indirgenemez temsilin karakteri.

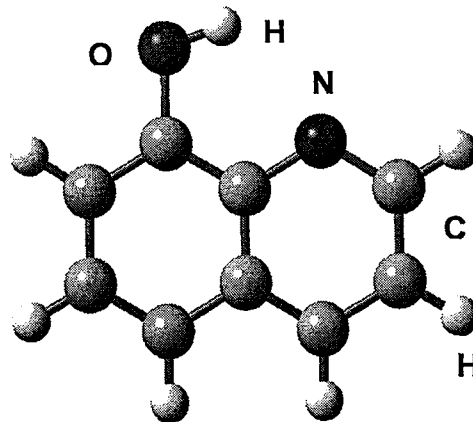
Atom sayısı N olan bir molekül, $3N$ tane temel titreşim moduna sahiptir. Molekülün yapısına bağlı olarak, eğer molekül doğrusal bir yapıdaysa $3N-5$, değilse $3N-6$ tane temel titreşime sahiptir. Yukarıdaki indirgenme bağıntısından molekülün toplam temel titreşim sayısı hesaplanır.

3.2. 8-hidroksikinolin Molekülünün Temel Titreşimleri ve Simetri Türleri

8-hidroksikinolin (8-HQ); C_9H_7NO kapalı formülünde 18 atomlu bir moleküldür. Şekil 3.1 de görüldüğü gibi düzlemsel ve lineer olmayan bir yapıda olup $3N-6=48$ tane serbest titreşimi vardır (21,22). 8-hidroksikinolin molekülü E ve σ_h simetri elemanlarına sahip olduğundan C_s nokta grubundandır. Molekülün A' (düzlem içi) simetri türünde 33 tane titreşim kipi, A'' (düzlem dışı) 15 tane titreşim kipi bulunmaktadır. Buna göre 8-hidroksikinolin molekülünün 48 tane temel titreşimi: A' ve A'' simetri türlerine göre $33A'(IR,Ra) + 15A''(IR,Ra)$ olarak dağılmıştır ve 48 titreşimin hepsi de Çizelge 3.1 de görüldüğü gibi hem IR aktif hem de Ra aktiftir. Çizelge 3.1 de C_s nokta grubuna ait karakter tablosu, Çizelge 3.2 de ise ligand molekülünün bağ gerilme, açı bükülme ve burulma titreşimleri verilmiştir.

Çizelge 3.1. C_s nokta grubunun karakter tablosu

C_s	E	σ_h	IR aktif	Ra aktif
A'	1	1	x, y, R_z	x^2, y^2, z^2, xy
A''	1	-1	z, R_x, R_y	yz, xz



Şekil 3.1. 8-hidroksikinolin molekülü

Çizelge 3.2. 8-hidroksikinolin molekülünün titreşim kiplerinin simetri türlerine göre dağılımı

C_s	E	σ	Simetri türü
$\nu(O-H)$	1	0	A
$\nu(O-C)$	1	0	A
$\nu(N-C)$	2	0	2A
$\nu(C-H)$	6	0	6 A
$\nu(C-C)$	9	0	9 A
$\delta(O-C-C)$	2	0	2 A
$\delta(C-C-N)$	2	0	2 A
$\delta(C-C-C)$	10	0	10 A
$\delta(C-C-H)$	11	0	11 A
$\delta(H-O-C)$	1	0	A
$\delta(C-N-C)$	1	0	A
$\delta(H-C-N)$	1	0	A
$\delta(N-C-C)$	1	0	A
Γ_{3N}	48	0	33 A+15 A

3.3. Piperazin($C_4H_{10}N_2$) Molekülünün Temel Titreşimleri ve Simetri Türleri

Hendra ve Powell $C_4H_8(NH)_2$ formülü ile verilen piperazin molekülünü dioksan molekülüne benzeterek incelemişlerdir (23). Ayrıca Marsh tarafından yapılan X-ışınları çalışmasında, piperazin molekülünün dioksan gibi merkezi simetrik bir yapıya sahip olduğu ve konfigürasyonunun ise sandalye formunda olduğu anlaşılmıştır (Şekil 3.2) (24).

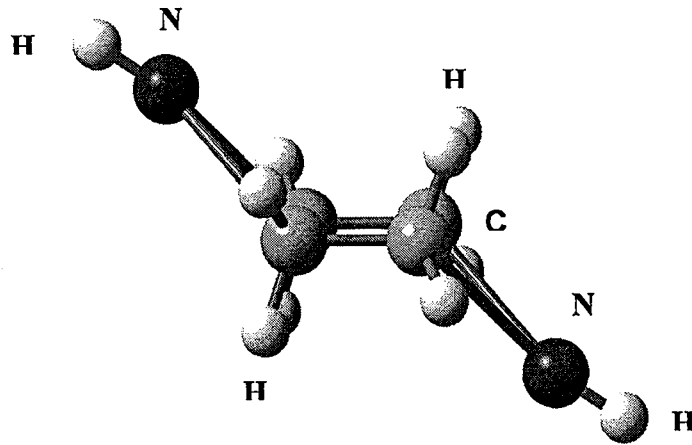
Piperazin molekülünün ait olduğu nokta grubu C_{2h} dir. Bu nokta grubunun karakter tablosu Çizelge 3.3 de verilmiştir. Bu nokta grubundan yola çıkarak titreşimlerin simetri türlerine göre dağılımını, Hendra ve Powell toplam 36 temel titreşimi inceleyerek $9A_u+9B_u+11A_g+7B_g$ şeklinde belirtmişlerdir (23).

Piperazin; $C_4H_{10}N_2$ kapalı formülünde 15 atomlu bir moleküldür. Şekil 3.2 de görüldüğü gibi düzlemsel ve lineer olmayan bir yapıya sahip olup $3N-6=42$ tane serbest titreşimi vardır. Piperazin molekülü E ve σ_h simetri elemanlarına sahip olduğundan C_{h2} nokta grubundandır. Molekülün en yüksek katlı dönü eksenine göre simetrik ve i simetri işlemine göre simetrik olan toplam $12A_g$

simetri türüne sahiptir. En yüksek katlı dönü eksenine göre simetrik ve i simetri işlemine göre asimetric olan toplam $10A_u$ simetri türüne sahiptir. En yüksek katlı dönü eksenine göre asimetric ve i simetri işlemine göre simetrik olan toplam $9B_g$ simetri türüne sahiptir. En yüksek katlı dönü eksenine göre asimetric ve i simetri işlemine göre asimetric olan toplam $11B_u$ simetri türüne sahiptir. Buna göre piperazin molekülünün 42 tane temel titreşimlerinden A_u ve B_u simetri türlerine ait modlar infrared aktif, A_g ve B_g simetri türlerine ait modlar ise Raman aktiftir. Çizelge 3.3 den görüldüğü gibi molekül simetri merkeze sahip olduğundan IR aktif olanlar Ra aktif değildir, Ra aktif olanlar ise IR aktif değildir. Çizelge 3.3 den C_{2h} nokta grubuna ait karakter tablosu, Çizelge 3.4 de ise ligand molekülünün bağ gerilme, açılı bükülme ve burulma titreşimleri verilmiştir.

Çizelge 3.3. C_{2h} nokta grubunun karakter tablosu (25)

C_{2h}	E	C_2	I	σ_h	IR	Raman
A_g	1	1	1	1	R_z	x^2, y^2, z^2, xy
B_g	1	-1	1	-1	R_x, R_y	yz, zx
A_u	1	1	-1	-1	T_z	
B_u	1	-1	-1	1	T_x, T_y	



Şekil 3.2. Piperazin molekülü

Çizelge 3.4. Piperazin molekülünün titreşim kiplerinin simetri türlerine göre dağılımı

C_{2h}	E	C_2	I	σ	Simetri türleri
$\nu(C-H)$	8	0	0	0	$2A_g + 2B_g + 2A_u + 2B_u$
$\nu(N-H)$	2	0	0	2	$A_g + B_u$
$\nu(C-C)$	2	2	0	0	$A_g + A_u$
$\nu(C-N)$	4	0	0	0	$A_g + B_g + A_u + B_u$
$\delta(H-C-H)$	4	0	0	0	$A_g + B_g + A_u + B_u$
$\delta(H-C-H)$	4	0	0	0	$A_g + B_g + A_u + B_u$
$\delta(H-C-H)$	4	0	0	0	$A_g + B_g + A_u + B_u$
$\delta(H-C-H)$	4	0	0	0	$A_g + B_g + A_u + B_u$
$\delta(H-N-C)$	2	0	0	2	$A_g + B_u$
$\delta(H-N-C)$	2	0	0	-2	$B_g + A_u$
$\delta(C-C-N)$	4	0	0	0	$A_g + B_g + A_u + B_u$
$\delta(C-N-C)$	2	0	0	2	$A_g + B_u$
Γ_{3N}	42	0	0	4	$12 A_g + 11 B_u + 10 A_u + 9 B_g$

4. DENEYSEL ÇALIŞMA

Çalışmanın bu kısmında, bileşiklerin hangi yollarla hazırlandığı, hazırlanan bileşiklerin elementel analiz sonuçları ve deneysel çalışmalarda kullanılan teknik ve cihazlar hakkında bilgi verilmiştir.

4.1. Bileşiklerin Hazırlanması

Bileşiklerin hazırlanmasında kullanılan kimyasal maddeler Sigma, Merck ve Aldrich Firmalarından temin edilmiştir.

Bizim çalışmamız iki temel ligand üzerine kurulmuştur. Bunlardan birincisi, 8-Hidroksikinolin (8-HQ) (C_9H_7NO) ikincisi Piperazin (Pipz) ($C_4H_{10}N_2$) ligandıdır.

Genel formülleri $MX_2(8-HQ)_n$ ($M=Mn, Cd, Co, Cu, Hg, Zn$; $X=Cl, Br, I$; $n=1,2,3$) ve yine genel formülleri $MX_2(Pipz)_n$ ($M= Cd, Hg, Zn$; $X=Cl, Br, I$; $n=1$) ile verilen metal halojen bileşikler. $MX_2 + 2(C_4H_{10}N_2) \rightarrow MCl_2(C_4H_{10}N_2)_2$ ($M= Cd, Hg, Zn$; $X=Cl, Br, I$) reaksiyonuna göre elde edilmiştir. Bunun için 0,004 mol 8-hidroksikinolin(8-HQ) molekülü sıcak etilalkol içerisinde çözülerek, üzerine yine sıcak etilalkolde çözünmüş 0,002 mol MX_2 ($M=Cd, Zn, Hg$; $X=Cl, Br, I$) tuzlarından biri ilave edilip oda sıcaklığında beş gün boyunca manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Daha sonra etilalkolle yıkanarak kurutuldu. Böylece bileşikler elde edildi. Yine piperazin ligandı ile aynı işlemler yapılarak bileşikler hazırlandı. Hazırlanan bileşiklerin listesi Çizelge 4.1 de dir.

4.2. Bileşiklerin Kimyasal Analizi

Elde edilen komplekslerin, klorlu, bromlu ve iyotlu metal halojen bileşiklerinin C, H, ve N mikro analizleri, TÜBİTAK'da LECO CHNS-932 elementel analizörü kullanılarak yapıldı. Kimyasal analiz sonuçları, analiz ve

maddelerden gelen hata sınırları içerisinde örneklerin birim formülleri ile uyumludur.

Çizelge 4.1. Hazırlanan bileşikler

8-Hidroksikinolin (C_9H_7NO)		Piperazin ($C_4H_{10}N_2$)
$Hg(C_9H_7NO)Cl_2$	$Zn(C_9H_7NO)_2Br_2$	$Zn(C_4H_{10}N_2)Br_2$
$Hg(C_9H_7NO)Br_2$	$Zn(C_9H_7NO)_2I_2$	$Cd(C_4H_{10}N_2)Br_2$
$Fe(C_9H_7NO)_2Cl_2$	$Co(C_9H_7NO)_2I_2$	$Zn(C_4H_{10}N_2)I_2$
$Co(C_9H_7NO)_2Cl_2$	$Zn(C_9H_7NO)_2Cl_2$	$Hg(C_4H_{10}N_2)I_2$
$Co(C_9H_7NO)_2Br_2$	$Cd(C_9H_7NO)_3$	

Çizelge 4.2. Hazırlanan bazı bileşiklerin teorik ve kimyasal analiz sonuçları

Bileşikler	%C		%H		%N	
	Teorik	Analiz	Teorik	Analiz	Teorik	Analiz
8-hidroksikinolin (C_9H_7NO)						
$Cu(8-HQ)Cl_2$	42,00	42,85	3,76	3,31	5,14	5,90
$Zn(8-HQ)_2Cl_2$	50,90	49,95	3,32	2,96	6,60	6,93
$Fe(8-HQ)_2Cl_2$	51,59	51,47	3,36	3,02	7,15	6,73
$Hg(8-HQ)Cl_2$	28,54	29,45	2,82	2,78	3,02	3,79
$Co(8-HQ)Cl_2$	51,44	52,55	3,35	3,08	6,67	6,98
$Cd(8-HQ)_3I_2$	40,45	40,64	2,63	2,49	5,24	5,21
Piperazin ($C_4H_{10}N_2$)						
$Cd(Pipz)Cl_2$	17,70	18,10	3,70	3,79	11,50	11,05
$Cu(Pipz)Cl_2$	20,00	20,80	5,77	5,97	11,10	11,70

4.3. Kullanılan Teknik ve Çalışılan Düzenekler

Elde edilen metal halojenür bileşiklerinin IR spektrumları, Gazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan ve ayırma gücü $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ olan Mattson 1000 FTIR spektrofotometresi ile 4000-400 cm^{-1} bölgesinde kaydedildi. Yine bu bileşiklerin 400-200 cm^{-1} arasındaki IR spektrumları Gazi Üniversitesi Eczacılık Fakültesi'nde bulunan ve ayırma gücü $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ olan Eerkin –Elmer 1330 İnfrared spektrofotometresi ile kaydedildi.

4.3.1. İnfrared spektrofotometresi

İnfrared spektrometresinin en önemli kısımları ışık kaynağı, monokramatör ve dedektör'dür. Işık kaynağı olarak, elektrik akımı yardımı ile ısıtıldıkları zaman siyah cisim ışıması yapan ve yüksek sıcaklıklarda bozunmayan katılar kullanılır. Bunlardan Nernst Glower adını alan kaynak, 2 mm çapında ve 20

mm uzunluğunda olan ve 1800 Kelvin'e kadar ısıtılabilen nadir toprak metali (Zirkonyum, Ytterbium, Erbium) oksitlerinin karışımından yapılmıştır. İnfrared kaynağı olarak kullanılan bir başka kaynak Globar'dır. Globar 1600 Kelvin sıcaklığına ısıtılmış 5 mm çapında 50 mm uzunluğunda bir silisyum karbür çubuktur. Spektrometrede ışık kaynağı olarak nikel-krom alaşımı olan bir nikron tel de kullanılabilir. Nikron telin yaydığı infared ışınlarının şiddeti Globar ve Nernst Glower kaynaklarına göre daha az olmakla beraber, daha uzun süre kullanılabilmesi ötekilere oranla önemli bir üstünlüktür. IR bölgesinde kullanılan bir başka ışık kaynağı $900-1100\text{ cm}^{-1}$ de ışık yayan CO_2 lazeridir.

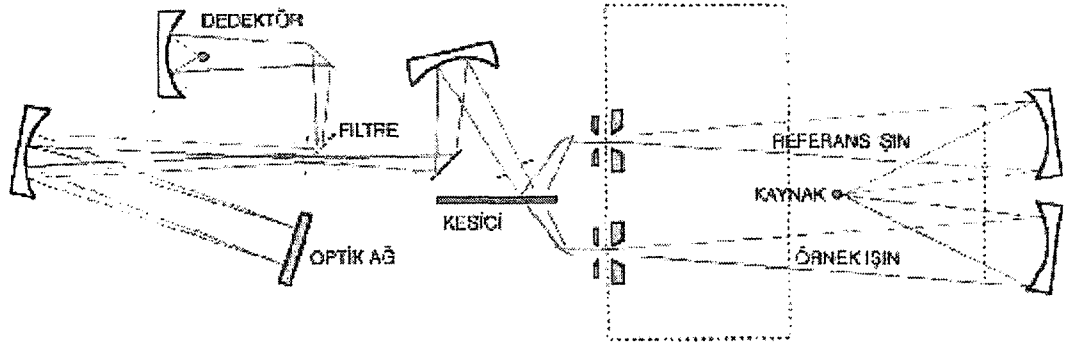
İnfrared spektrometrelerinde monokromatörün görevi optik ağılar veya prizmalar kullanarak dalga seçimini yapmaktır. İnfrared bölgenin tümünde iyi bir ayırma elde edebilmek için iki optik ağ birden kullanılmalıdır Optik ağılar tarafından ayrılan ışıklardan iyi bir spektrum elde etmek için yüksek dereceli ışın tonların ışık yoluna geçmesini önlemek için filtreler kullanılır.

İnfrared ışınlarının şiddetinin ölçülmesi, foton dedektörleri veya ısısal dedektörler ile yapılır. Foton dedektörleri, PbS, PbTe, PbSe, InAs, InSb gibi yarıiletken maddelerden yapılmıştır. İnfrared ışınları ile etkileştikleri zaman iletken hale gelerek devrede elektrik akımının geçmesini sağlayan bu dedektörlere fotoiletken dedektör adı verilir. Fotoiletken dedektörler, ısısal dedektörlere göre daha hızlı ve daha duyarlıdır. Ancak 10000 cm^{-1} ile 2000 cm^{-1} arasındaki yakın infrared bölgesinde kullanılabilirler. Isısal dedektörler, infrared fotonlarının soğurulması sonucu ısınarak elektriksel direnç gibi bazı fiziksel özelliklerini değiştirebilen maddelerden yapılır. Bu tür çalışan dedektörlerin en yaygın olarak kullanılanları termoçiftler, termopiller ve bolometrelerdir. En yaygın olarak kullanılan termoçiftler, iki değişik metal levha birbirine veya siyah bir filmle kaplı altın levhaya kaynak yapılmasıyla elde edilir. İki metal levha arasında oluşan potansiyel farkının değeri bağlantı yerinin üzerine düşen infrared ışınlarının neden olduğu sıcaklık artışı ile doğru orantılı olarak artar bu yöntemle spektrum elde edilir.

Termoçiftlerle yapılan ışık şiddeti ölçümü yavaş olmakla beraber yapılan ölçümlerin dalga boyundan bağımsız olması ve yakın, uzak ve orta infrared bölgelerin tümünde termoçiftlerin kullanılabilmesi çok önemli bir üstünlüktür. Pizoelektrik dedektörler bir kristal eksenli boyunca bir iç elektriksel polarlanma özelliği olan triglisin sülfat, baryum titanat, kurşun zirkonat veya lityum tantalat kristallerinin infrared ışımasını soğurması sonucu bu özelliklerini değiştirmeleri ilkesi ile çalışırlar. Bir başka deyişle, bu tür pizoelektrik malzemeler, üzerlerine düşen infrared ışınlarının ısı etkisiyle sızgıları sıcaklıkla değişen bir kapasitör olarak davranırlar. Diğer dedektörlerden üstünlüğü infrared bölgesinde kullanılan ve sinyal oluşturma süresi en kısa olan ısısal dedektörlerdir (26).

Infrared spektrometreler, kaynaktan çıkan ışınlar, numunenin üzerinden geçerek, maddenin kimyasal yapısına bağlı olarak, kaynaktan gelen beyaz ışığı belirli dalga boylarını soğurma prensibi ile çalışır. Kaynaktan çıkan beyaz ışık aynalar yardımı ile iki özdeş ışına ayrılır. Bu ışınlar, saniyede 15 kez dönen bir ışın demeti yolu kesicisi ile modüle edilirler. Kesici, ön yüzünde ayna bulunan bir daireden oluşur. Bu ışınlar, kesicideki özel bir sistemle, bir defasında referans hücresinden, diğer defasında numuneden geçerek giriş yarığına ulaşırlar. Yarıktan geçen ışın çift kırınım ağıllı monokromatöre düşer ve kırınım prensibine göre dalga boylarına ayrılır. Analizin yapılabilmesi için oldukça dar aralıkta ışık gereklidir. Çıkış yarığından ve filtreden geçen tek frekanslı ışın dedektöre (termoçift) gelir. Infrared ışınının ısı ışını olması sebebiyle kullanılan dedektörlerin çoğu duyarlı sıcaklık ölçümüne dayanır. Spektrometre cihazının örnek ve referans ışınlarının şiddetleri arasındaki fark yok olduğunda dedektörde değişen bir sinyal oluşur. Değişen bir sinyalin yükseltilmesi doğrusal bir sinyalin yükseltilmesinden daha kolay olduğundan değişen sinyal tercih edilir. 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 aşağıya inerek numunenin spektrumunu çizer. Soğurma olmadığı zaman tarak ve kalem aynı anda yukarıya çıkar. Spektrofotometrenin şematik gösterimi Şekil 4.1.'de verilmiştir.



Şekil 4.1. İnfrared spektrofotometresinin şematik gösterimi

4.3.2. Fourier transform infrared spektrofotometresi (FTIR)

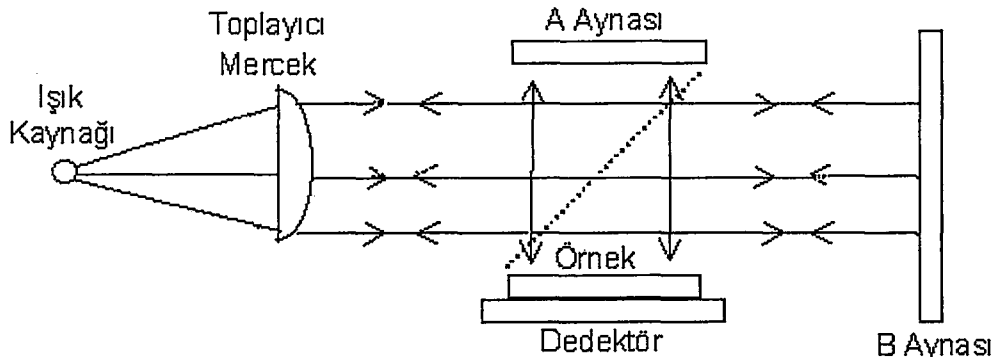
Fourier Transform Infrared Spektrofotometresine kısaca FTIR spektrofotometresi denir. Bu teknik hem soğurma hem de salma spektroskopisine uygulanabilir. Salma spektrumu için salma radyasyonunu ν frekanslı bir sinüs dalga olarak kabul edelim. Dedektörün çıkışından sinüs dalgayı frekansın bir fonksiyonu olarak elde eden monokromatörler yardımı ile dalga boylarını seçerek ölçümün yapıldığı spektrofotometrelerde herhangi bir anda seçilen dalga boyundaki spektroskopik bilgi toplanır. Bu dalga boyunun dışındaki bölgede bulunan bilgiler de elde edilir. Bu dalga boyunun dışındaki bölgede bulunan bilgilerden ise o anda yararlanılamaz. Ancak dalga boyunun bir değerden bir değere değiştirilmesi ile yani dalga boyu taraması ile tüm dalga boyundaki bilgiler çeşitli zamanlarda toplanır ve böylece frekans ölçekli soğurma spektrumu elde edilir. Spektrometrelerde, bazı özel yöntemler kullanılarak tüm frekanslardaki bilgileri aynı anda elde etmek de mümkündür. Bu tür spektrofotometrelerde monokromatör kullanılmaz ve ışık kaynağından gelen tüm frekansların örnek ile aynı anda etkileşmesi sağlanır ve tüm frekansları kapsayan bu bilgilerin zamanla değişimi izlenir. Bir başka tanımla, bu tür uygulamada spektrum, taramalı

yöntemde olduğu gibi frekans ölçeği yerine zaman ölçeğinde elde edilir. Zaman ölçeğinde elde edilen bilgiler interferogram adını alır. Interferogram, alınan soğurma spektrumunun Fourier Transformu dur. Alette bulunan bir bilgisayarda ters Fourier Transformu adını alan bir matematiksel işlemle interferogram frekans ölçeğindeki bilgilere dönüştürülür. Böylece alınan türdeki soğurma spektrumu elde edilmiş olur. 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. Elektronik gürültü sinyali, gelişigüzel bir sinyal olduğu için bu sinyalin birbiri üzerine eklenmesi gürültüyü arttırmaz, gürültü her eklenmede kendi kendini telafi eder. Spektrum sinyali ise, gelişigüzel bir sinyal olmadığı için birbiri üzerine eklenir ve gürültüye göre daha belirgin bir biçimde elde edilir. Böylece yöntem, daha duyarlı hale getirilmiş olur.

Fourier Transform'lu spektrofotometrelerde, Michelson Interferometresi adlı bir düzenek (Şekil 4.2.) kullanılır. Işın demeti, bu düzeneğin ortasına yerleştirilen yarı geçirgen bir yüzey yardımıyla şiddetleri birbirine eşit olan iki demete ayrılır. 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, B aynasından yansıyan demeti ise değişen bir yol almış olur. A ve B aynalarından yansıyarak örneğe ulaşan iki ışın demetinin aldıkları yollar birbirlerine eşit ise, iki ışın arasında yapıcı bir girişim olur ve dalga kuvvetlenir. Bu iki demetin yol farkı $\lambda/2$ ise, yani B aynası ilk konumuna göre $\lambda/4$ kadar öteye gitmişse, aralarında yıkıcı bir girişim olur ve dalga tamamen söner. B aynasının ilk konumundan $\lambda/2$ kadar öteye gitmesi ise, iki ışının yol farkının λ kadar farklı olmasını sağlar ve bu durumda da yapıcı bir girişim ortaya çıkar ve λ dalga boyundaki ışık kuvvetlenir. Michelson interferometresi ışığı dedektöre 2ν frekansı ile ulaştırır. Bu frekansa interferogram frekansı, f denir. f , infrared ışınının

frekansı, ν ile orantılıdır. Burada ν , hareketli aynanın hızı (cm /s), ν ise dalga sayısıdır. 0,01 cm/s ile 10 cm/s arasında bir hızla hareket ettirilen B aynasının her bir konumu için belli bir dalga sayısına sahip infrared ışını, bu eşitliği saptayarak ve yapıcı bir girişim yaparak örneğe ulaşır. Örnek, herhangi bir veya birkaç dalga boyundaki ışığı soğuruyorsa o dalga sayılarındaki ışığın şiddeti azalır. Bu bilgi birbirleriyle örtüşen bir dizi dalga içinde saklı kalır. Ancak ters Fourier işleminden sonra ışığın şiddetinin azaldığı dalga sayısı, yani soğurma spektrumu ortaya çıkar. Tipik bir interferometre için yukarıdaki eşitlikle verilen modülasyon frekansı birkaç yüz Hz. olduğundan, Fourier Transform'lu aletlerde hızlı infrared dedektörlerinin kullanılması gerekir. Bu bakımdan Fourier Transform'lu spektrofotometrelerde hızlı sinyal üreten pizelektrik dedektörler kullanılır.

İnterferometrik spektrum ölçümlerinin alışla gelmiş spektroskopik ölçümlere göre önemli üstünlükleri vardır. Herşeyden önce bu tür aletlerde, ışık kaynağından gelen tüm dalga boyları, birbiri peşine değil, aynı anda birlikte kullanılmadığı gibi, ışık herhangi bir aralıktan da geçirilmez. Bu nedenle interferometrik ölçümlerde hem duyarlık daha fazladır hem de ayırma gücü çok daha büyüktür. Ayrıca ölçüm süresi daha kısa olduğundan sonuçlar daha hızlı olarak üretilir. Tüm spektrum bir saniyeden daha kısa bir sürede elde edilebilir. FTIR spektrometrelerinde elde edilen duyarlık, bazı çevre kirlenici sıcak gazların yaydıkları infrared ışınları birkaç yüz metre uzaktan ölçmek olanağını yaratmıştır. Böylece endüstriyel baca gazlarının uzaktan izlenmesi ve nicel analizi mümkün olmuştur (26).

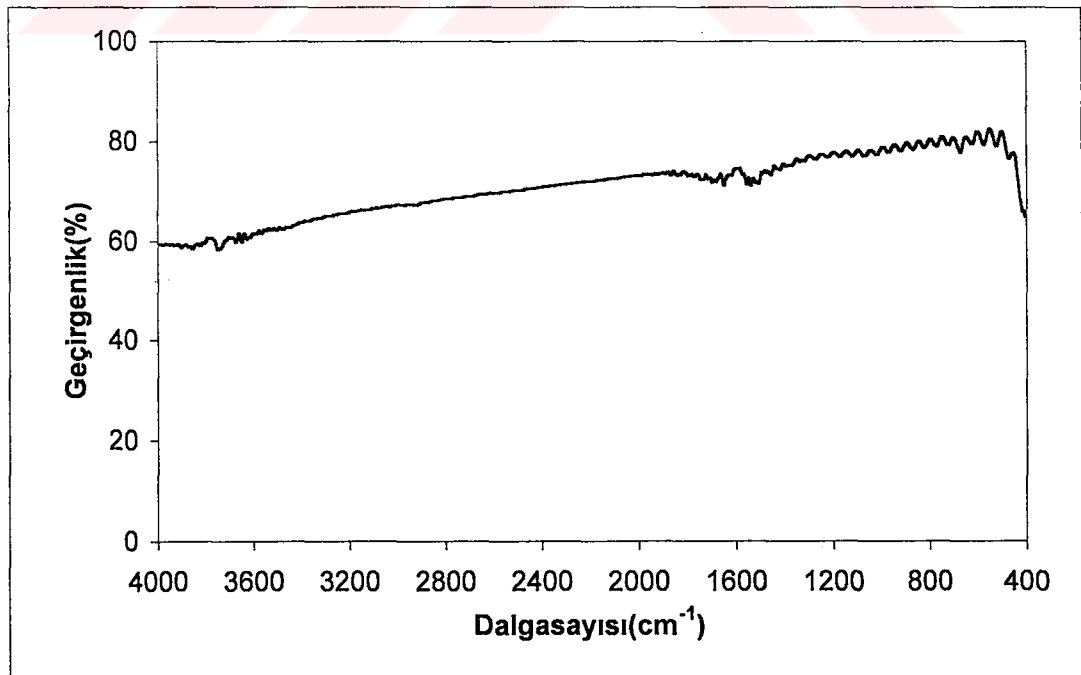


Şekil 4.2. Michelson İnterferometresinin Şematik Gösterimi

4.3.3. Numunelerin infrared spektrumlarının alınması

Katı fazdaki numunelerin infrared spektrumları nujol mull (bulamaç) yöntemi kullanılarak NaCl, Csl pencereleri ile kaydedilebilir. Bu yöntemde, toz halinde az miktardaki numunenin 1-2 damla nujol yağı (sıvı parafin) içerisinde ağatta öğütülerek elde edilen bulamaç, kullanılacak pencere arasına sürüldü. 4000 - 200 cm^{-1} arası NaCl ve Csl pencereler yardımıyla kaydedildi. Nujol yağının 2900 cm^{-1} , 1460 cm^{-1} , 1375 cm^{-1} ve 722 cm^{-1} de kuvvetli soğurma bandları olduğundan bu bandların kapattığı yerler KBr disk yöntemiyle kaydedildi. Bu teknikte, yaklaşık 1mg numune 200 mg KBr ile ağatta ezerek karıştırıldı ve bir kalıp içerisine kondu. Kalıba hidrolik pres yardımıyla yaklaşık 10 ton/cm^2 'lik yük kuvveti uygulanarak karışım, şeffaf bir disk haline getirilerek spektrumlar kaydedildi.

KBr' nin infrared spektrumu Şekil 4.3. 'de verilmiştir. Bandlar Mattson 1000 FTIR spektrofotometresi ve Perkin-Elmer 1330 infrared spektrofotometresi kullanılarak 0,05 mm kalınlığındaki polystyren film ile kalibre edildi.



Şekil 4.3. KBr nin IR spektrumu

5. MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİDE KURAMSAL HESAPLAMALAR

Bilgisayar hesaplamalı moleküler spektroskopisi, bir simulasyon metodu olup fizik yasalarını esas alarak; moleküler yapıyı, kimyasal reaksiyonları ve spektroskopik büyüklükleri tayin etmede kullanılır. Bundan sonra Teorik hesaplamalar diye adlandıracağımız bu metot moleküler mekanik ve elektronik yapı teorisi olarak ikiye ayrılır. Her ikisi de benzer tip hesaplamalar yapar.

Geometrik optimizasyon; En kararlı duruma karşılık gelen başka bir deyişle en düşük enerjili moleküler yapının geometrisini bulmaktır. Geometrik optimizasyon enerjinin atomik koordinatlara göre birinci türevine yani gradyentine dayanır.

Frekans hesabı; atomların hareketinden kaynaklanıyor olup enerjinin atomik koordinatlara göre ikinci türevinden hesaplanır.

Bilgisayarlı hesaplama metotlarında moleküler yapı ve benzer özellikleri inceleyen iki alan vardır. Bunlar moleküler mekanik ve elektronik yapı kuramlarıdır. Elektronik yapı kuramı içerisinde *yarı deneysel (semiempirical) moleküler orbital yöntemleri* ve *ab initio* yöntemleri yer alır. Her iki metot da aynı temel hesaplamaları gerçekleştirir. Bu yöntemlerin her birisinin iyi ya da yetersiz olduğu durumlar vardır.

Moleküler mekanik hesaplamaları, moleküler yapının, basit klasik-mekanik modelinin oluşturulmasına dayanır. Bu modelin bazı moleküllere uygulanması başarılı sonuçlar vermiştir (27). Moleküler Mekanik hesaplamaları yapan programlar bir kimyasal sistemdeki atomlar arasındaki etkileşimleri klasik mekanik kuralları ile tanımlar. Bu programlar oldukça hızlıdır ve temel haldeki bir sistemin enerjisini kolaylıkla hesaplayabilirler. Ancak doğru değerden sapmalar tartışmalıdır. Moleküler mekanik metotlarının en önemli dezavantajlarından birisi moleküler sistemin elektronik

yapıya bağlı olan özellikleri ya da diğer bir ifadeyle elektronik yapı hakkında bilgi verememesidir.

Elektronik yapı metotlarında kuantum mekaniksel yasalar kullanılır. Kuantum mekaniğine göre bir molekülün enerjisi Schördinger denklemi ile verilir. Çok küçük sistemler hariç Schördinger denkleminin tam çözümü mümkün değildir. Bu nedenle simulasyonla yaklaşık çözümler yapılır.

Ab-Initio moleküler orbital yöntemleri kuantum mekaniksel yöntemlere dayanır ve bu yöntemler ile elektronik yapı ve buna bağlı özellikler hesaplanabilir. Hesaplama süresi (computational cost) oldukça fazladır. Hesaplama süresini azaltmada bazı basitleştirmeler yapılabilir. Ancak böyle bir yol moleküler yapıyla ilgili bilgilerde çok az da olsa sapmaya neden olabilir. Bu yöntemlerle ilgili daha geniş bilgi sonra verilecektir.

Yarı deneysel (Semiempirical) metotlar: Yarı deneysel metotların moleküler mekanik metotlar ve *Ab-Initio* metotları arasında ekstrem bir durumda olduğu söylenebilir. Hesaplama süresi *Ab-Initio* hesaplamalarıyla karşılaştırılamayacak kadar kısadır. Çok küçük sistemler için kullanılabileceği gibi büyük moleküler sistemler için de kullanılabilir. Yarı deneysel yöntemlerden bazıları CNDO, INDO, MINDO/3, NDDO, AM1 ve PM3 olarak verilebilir, Hesaplamalarda kuantum mekanik yöntemler kullanılır. Bu metotlarda moleküler parametrelerin deneysel değerlerine yakın sonuçlar verecek parametreler mevcuttur. Hesaplamaları kolaylaştırmak için deneysel verilerden elde edilen parametreler, yarı deneysel (semiempirical) yöntemlerde kullanılmaktadır. Moleküler mekanikte olduğu gibi incelenen sistem için tüm parametrelerin uygun olması gerekmektedir.

Yarı deneysel metotlar ve *ab-initio* metotları ile elde edilen sonuçların doğruluğu ve hesaplama maliyeti açısından birbirlerinden farklılık gösterirler. Yarı deneysel yöntemler ile hesaplamalar zaman açısından oldukça ucuz ve

iyi parametre setlerinin olduğu sistemlerde hem kalitatif hem de kantitatif açıdan molekül yapıları hakkında oldukça doğru tahmin verir.

Ab initio metotlarda, moleküler mekanik ve yarı deneysel metotların aksine, hesaplanan molekül için ışık hızı, Planck sabiti, elektronların hızı ve kütlesi gibi temel fiziksel büyüklükler hariç deneysel değerler kullanılmaz (28,29).

Moleküllerin titreşim spektrumlarının ve kuvvet alanlarının kuantum mekaniksel *ab initio* yöntemler ile hesaplanması P. Pulay'ın (30) 1969 da ki klasik çalışmasına dayanır. Bu çalışmada; kuvvet veya gradyent metodu denilen metot önerilmiştir. Bu metot çok atomlu moleküllerin kuvvet alanlarının hesaplanmasında gerçekçi bir yaklaşımdır. Pulay'ın bu çalışmasında atomlara etki eden kuvvetlerin *ab initio* metotlarda analitik olarak elde edilebileceği gösterilmiş ve Hartree-Fock elde edilmiştir. İkinci ve daha üst mertebeden analitik türevlerin elde edilmesi kuantum mekaniksel hesaplama yöntemleri için çok büyük bir gelişme olmuştur. *Ab initio* metotlardan Hartree- Fock (HF), yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT), Möller Plesset teorisi (MP2) için 1970-1980'li yıllarda enerji ifadesinin 1. ve 2. analitik türevleri alınarak spektroskopik büyüklüklerin hesabı için kullanılmıştır (30,31). Birinci türevlerin hesaplanması sonucunda geometrik optimizasyon yapılır. İkinci türevler bize kuvvet sabitini dolayısıyla titreşim frekanslarını verir. IR şiddetleri ise hesaplama zamanı açısından fazla maliyetli olmaması için dipol momentlerin türevinden bulunur. Günümüzde kuantum mekaniksel yöntemler ile hesaplama yapan GAUSSIAN XX, GAMESS, HONDO, Q-CHEM gibi paket programların tamamında değişik mertebelerden analitik türevler kullanılır. Çizelge 6. 1 de enerjinin türevlerinden hangi büyüklüklerin hesaplanabileceği verilmektedir.

Burada E_e toplam elektronik enerjiye, R atomik koordinatlara, ϵ elektrik alan bileşenine karşılık gelir (31).

5.1. Kuantum Mekaniksel Enerji İfadeleri

Bir molekülün enerjisi ve diğer fiziksel büyüklüklerin kuantum mekaniksel olarak Schrödinger dalga denkleminin çözümü ile elde edilir. Schrödinger denklemi;

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad [5.1]$$

ile verilir. Burada $\hat{H}$ moleküler etkileşimleri tanımlayan bir operatör, Ψ moleküler dalga fonksiyonu, E ise moleküler sistemin farklı kararlı durumlarına karşılık gelen enerjilerdir.

Çizelge 5.1. Enerji türevlerinin fiziksel büyüklüklere göre dağılımı (29,31)

Enerji Türevi	Hesaplanan Büyüklükler
$\frac{\partial E_e}{\partial R}$	Atomlara etki eden kuvvetler, moleküllerin geometrisi, kararlı noktalar
$\frac{\partial^2 E_e}{\partial R_i \partial R_j}$	Kuvvet sabitleri, Temel titreşim frekansları, infrared ve Raman spektrumları, titreşim genlikleri
$\frac{\partial^2 E_e}{\partial R_i \partial \epsilon_\alpha}$	Dipol moment türevleri, harmonik yaklaşımda infrared şiddetleri
$\frac{\partial^3 E_e}{\partial R_i \partial \epsilon_\alpha \partial \epsilon_\beta}$	Kutuplanabilirlik türevleri, harmonik yaklaşımda Raman şiddeti

Moleküller, kuantum mekaniksel olarak incelenirken moleküler hareket, çekirdeğin hareketi ve elektronların hareketi olmak üzere iki kısma ayrılır. Çekirdeğin kütlesi elektronun kütlesine göre çok büyük olduğu için bu iki hareket ayrı ayrı incelenebilir. Bu yaklaşıma *Born-Oppenheimer* yaklaşımı adı verilir.

Bir molekülün elektronik enerjisi kuantum mekaniksel olarak

$$E_e = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad [5.2]$$

yazılabilir. Burada E^T elektronların hareketinden kaynaklanan kinetik enerji, E^V çekirdek-elektron çekim ve çekirdek çiftleri arasındaki itme potansiyel enerjisidir. E^J elektron-elektron itme terimi, $E^{XC} = E^X + E^C$ ise değiş tokuş (E^X)

ve korelasyon (E^C) terimi olup elektron elektron etkileşmelerinin geri kalan kısmını kapsar. Değiş tokuş enerjisi zıt spinli elektronlar arasındaki etkileşme enerjisi olup kuantum mekaniksel dalga fonksiyonunun antisimetrikliğinden ortaya çıkar. Korelasyon enerjisi ise aynı spinli elektronlar arasındaki etkileşme enerjisidir. Ne atomunun enerjisini örnek olarak verebiliriz. Atomik birimler cinsinden Ne atomunun hesaplanmış enerjileri $E = -129,4$, $E^T = 129$, $E^V = -312$, $E^J = 66$, $E^X = -12$, $E^C = -0,4$ atomik birim (hartree) dir. [1 Hartree (H) = 27,192 eV' tur] (32,33).

5.2. Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT)

Eğer enerjinin açık ifadesi moleküler dalga fonksiyonu ψ ye bağımlı ise bu Hartree-Fock (HF) modeli olarak bilinir. HF modeli korelasyon yani etkileşim enerjilerini dikkate almaz. Eğer enerji ifadesi elektron yoğunluğu ρ ya bağımlı ise buna da yoğunluk fonksiyonu modeli denir ve DFT ile gösterilir.

Yoğunluk fonksiyon teorisi temel metot olarak, 1920 den bu yana kuantum mekaniği araştırmalarına özellikle Thomas-Fermi-Dirac modeli ve Slater'in 1950 deki kuantum kimyasındaki temel çalışmalarından çıkarılır. DFT yaklaşımı, elektron yoğunluğunun genel fonksiyonlar yoluyla elektron korelasyonu modellemesinin stratejisine dayanır.

Bu metotla Hohenberg-Kohn in 1964 te tam olarak temel durum enerjisini ve yoğunluğu belirleyerek eşsiz bir fonksiyonun varlığından bahsederek ifade ettiği makalesine borçludur. Bununla birlikte bu teori bu fonksiyonun oluşmasını sağlamaz.

Kohn Sham'ın çalışması üzerine aşağıdaki, yaklaşık fonksiyonlar,elektronik enerjiyi birkaç terime ayıran mevcut DFT metotları kullanılarak yazıldı.

$$E = E^T + E^V + E^J + E^{XC}$$

[5.3]

Yoğunluk fonksiyon teorisinde üç temel kavram söz konusudur.

- 1) Elektron yoğunluğu, $\rho = \rho(\vec{r})$, herhangi bir noktadaki elektron yoğunluğu
- 2) Tekdüze elektron gazı modeli: Bir bölgedeki yük dağılımının, sisteme düzgün dağılmış n tane elektron ve sistemi nötralize edecek kadar da pozitif yükten oluştuğu varsayımına dayalı idealize edilmiş bir modeldir. Klasik DFT modellerinde enerji ifadeleri elde edilirken elektron dağılımının V hacimli bir küp içinde olduğu ve elektron yoğunluğunun $\rho = n/V$ ile verildiği ve sistemde $n, V \rightarrow \infty$ olduğu varsayımı yapılmıştır yani ρ sabit kabul edilmiştir.
- 3) Fonksiyonel: Bağımsız x değişkenine bağımlı, değişkene fonksiyon denilir ve $f(x)$ ile gösterilir. Bir F fonksiyonu $f(x)$ bağımlı ise bu bağımlılığa fonksiyonel denir ve $F[f]$ ile gösterilir(29,34).

5.3. B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi

Dalga mekaniğine dayanan HF teorisinin değiş tokuş enerjisi için iyi sonuç vermez ve bu metotla korelasyon enerjileri hesaplanamaz. Fakat kinetik enerji için uygun bir ifade verir. DFT modelleri ise değiş tokuş ve korelasyon enerjilerini daha iyi verir ve böylece tam enerji ifadesi için saf HF veya saf DFT modelleri yerine, bu modellerin her ikisinin enerji ifadelerinin, toplam elektronik enerji ifadesinde kullanılmaları sonucu, karma modeller üretilmiştir. Bu modeller toplam enerji, bağ uzunlukları, iyonizasyon enerjileri gibi birçok büyüklükleri saf modellerden daha iyi hesaplamaktadır. Literatürde,

Kinetik enerji fonksiyoneli: H28, TF27...

Değiş tokuş enerji fonksiyoneli: F30, D30, B88...

Korelasyon enerji fonksiyonelleri: LYP,VWN... gibi enerji fonksiyonelleri çok sık karşılaşılan fonksiyonellerdir.

Bir karma model de, bu enerji ifadeleri birleştirilerek yeni bir enerji ifadesi elde edilebilir. Becke, değiş tokuş ve korelasyon enerjisi XC için aşağıdaki karma modeli ortaya çıkarmıştır.

$$E_{karma}^{XC} = c_{HF} E_{HF}^X + c_{DFT} E_{DFT}^{XC} \quad [5.4]$$

Burada c' ler sabitlerdir. Becke'nin önerdiği karma modeller BLYP ve B3LYP dir. Bu karma modellerin en iyi sonuç verenlerinden biri; LYP korelasyon enerjili üç parametrelili Becke karma metodu B3LYP dir. Bu modelde değiş tokuş ve korelasyon enerjisi;

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^X + c_0(E_{HF}^X - E_{LDA}^X) + c_1 \Delta E_{B88}^X + E_{VWN3}^C + c_2(E_{LYP}^C - E_{VWN3}^C) \quad [5.5]$$

ifadesi ile verilmektedir. Burada c_0 , c_1 , ve c_2 katsayıları deneysel değerlerden türetilmiş sabitler olup değerleri sırası ile 0,2, 0,7 ve 0,8 dir. Dolayısı ile B3LYP modelinde bir molekülün toplam elektronik enerji ifadesi;

$$E_{B3LYP} = E_T + E_J + E_{B3LYP}^{XC} \quad [5.6]$$

olarak elde edilir (29,35).

5.4. Born- Oppenheimer Yaklaşımı

Born-Oppenheimer yaklaşımı, Schrödinger denkleminin çözümünü kolaylaştırmak için kullanılan birçok yaklaşımın ilkidir. Bu yaklaşım çekirdek ve elektron hareketlerini ayrı ayrı ele alarak, karmaşık molekül problemlerinin çözümünü kolaylaştırır. Çekirdeğin kütlesi elektronun kütlesinden çok büyük olduğundan çekirdeğin hareketi elektronun hareketine göre çok daha küçüktür. Böylece, bir moleküler sistem içerisindeki elektron dağılımı, çekirdeğin durumuna bağlı olup çekirdeğin hareketinden bağımsızdır. Diğer bir ifadeyle çekirdeğin hareketi, elektronların hareketine göre çok yavaş olduğundan, çekirdek hareketsiz kabul edilir. Buna göre bir moleküler sistem için Hamiltonien aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$H = T^{elektron} + T^{çekirdek} + V^{çekir-elekt} + V^{elekt} + V^{çekir} \quad [5.7]$$

Born-Oppenheimer yaklaşımı problemin iki kısmını bağımsız olarak çözümlenmesine olanak sağlar, böylece çekirdek için kinetik enerjiyi ihmal ederek bir elektronik Hamiltonien oluşturabiliriz.

$$H^{elektronik} = -\frac{1}{2} \sum_i^{elektronik} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) - \sum_i^{elektronik} \sum_I^{çekirdek} \left(\frac{Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|} \right) + \sum_i^{elektronik} \sum_{j \neq i} \left(\frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right) + \sum_I^{çekirdek} \sum_{J \neq I} \left(\frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \right) \quad [5.8]$$

dikkat edilmelidir ki atomik birimler kullanılarak temel fiziksel sabitler düşmüştür. Daha sonra bu Hamiltonien çekirdeğin uygun alanındaki elektronların hareketini belirleyerek Schrödinger denkleminde kullanılır.

$$H^{elektronik} \Psi^{elektronik} = E^{eff} \Psi^{elektronik} \quad [5.9]$$

Elektronik dalga fonksiyonu için bu denklemi çözmek, çekirdek potansiyel fonksiyonu (E^{eff}) etkisini sağlayacaktır. Çekirdeğin potansiyel fonksiyonu çekirdek koordinatlarına bağlıdır ve sistemin potansiyel enerji yüzeyini belirler. Bu nedenle E^{eff} , çekirdek Hamiltonien için etkin potansiyel olarak kullanılır:

$$H^{çekirdek} = T^{çekirdek} + E^{eff} \quad [5.10]$$

Bu Hamiltonien, çekirdeğin titreşim, dönme ve geçiş durumlarını belirleyerek çekirdek hareketinin Schrödinger denkleminde kullanılır.

5.5. Temel Setler ve 6-31 G(d) Temel Seti

Bu kısımda teorik hesaplamalarda kullanılan baz setleri hakkında bilgiler verilecektir. Atomik orbitallerin matematiksel ifadesine temel set denir. Moleküllerin atomlardan oluşması ve aynı cins atomların farklı moleküllerde benzer özellikler göstermelerinden dolayı, moleküler orbital, atomik orbitallerin lineer kombinasyonları olarak yazılabilir. ψ_i moleküler orbitali, ϕ_μ de atomik orbitali göstermek üzere aralarında aşağıdaki gibi bir bağıntı vardır.

$$\Psi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \phi_{\mu} \quad [5.11]$$

Burada $c_{\mu i}$ moleküler orbital açılım kat sayıları; ϕ_{μ} atomik orbitalleri ise temel fonksiyonlar olarak adlandırılır.

Gaussian tipi atomik fonksiyonlar;

$$g(\alpha, r) = cx^n y^m z^l e^{-\alpha r^2} \quad [5.12]$$

şeklinde seçilir. Burada α fonksiyonun genişliğini ifade eden bir sabit, c ise α , l, m ve n ye bağlı sabittir. s, p_y ve d_{xy} tipi gaussian fonksiyonlar aşağıda verilmiştir.

$$g_s(\alpha, \vec{r}) = \left(\frac{2\alpha}{\pi} \right)^{3/4} e^{-\alpha r^2} \quad [5.13]$$

$$g_y(\alpha, \vec{r}) = \left(\frac{128\alpha^5}{\pi^3} \right)^{1/4} y e^{-\alpha r^2} \quad [5.14]$$

$$g_{xy}(\alpha, \vec{r}) = \left(\frac{2048\alpha^7}{\pi^3} \right)^{1/4} x y e^{-\alpha r^2} \quad [5.15]$$

Bunlara ilkel gaussianlar denir. Sınırlandırılmış gaussianlar ise;

$$\phi_m = \sum_p d_{\mu p} g_p \quad [5.16]$$

ifadesi ile verilmekte olup $d_{\mu p}$ 'ler herhangi bir temel set için sınırlı sayıdaki sabitlerdir. Sonuçta bir moleküler orbital,

$$\Psi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \phi_{\mu} = \sum_{\mu} c_{\mu i} \left(\sum_p d_{\mu p} g_p \right) \quad [5.17]$$

ile verilmektedir. Moleküler orbital veya dalga fonksiyonu ile ilgili hesaplamalarda karşılaşılan temel sorun $c_{\mu i}$ lineer açılım katsayısının her bir orbital için hesaplanmasıdır.

Atomik orbitaller için bir çok temel set önerilmiştir. Bunlardan minimal temel setler; herhangi bir atom için gerektiği sayıda temel fonksiyon içerir. Örneğin, H: 1s, C: 1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z. Split valans temel setleri ise bir valans orbitali için farklı büyüklükte (α) iki veya daha çok temel fonksiyon içerirler. Örneğin, H: 1s, 1s', C: 1s, 2s, 2s' 2p_x, 2p_y, 2p_z, 2p_x', 2p_y', 2p_z'. Burada ' işaretli ve işaretli orbitallerin büyüklükleri farklıdır. 3-21G, 4-21G, 6-31G setleri temel minimal setlerdir. Split valans temel setler orbitallerin büyüklüğünü değiştirir fakat şeklini değiştirmez. Polarize temel setler ise bir atomun taban durumunu tanımlamak için gerekenden daha fazla açısal momentumu orbitallere ekleyerek orbitallerin şeklini değiştirir. Örneğin temel polarize setler karbon atomları için d fonksiyonlarını da göz önüne alır. 4-21G* (4-21G(d)), 6-31G* (6-31G(d)) gibi. Hidrojen atomunda p orbitali de göz önüne alınmış ise bu durumda temel setler 6-31G** (6-31G(d,p)) olarak gösterilir (29,36).

Hesaplamalarımızda kullanılan 6-31G(d) temel seti için ifadeler aşağıda ve ilgili sabitler Çizelge 5.2 de verilmiştir.

Hidrojen atomu için s atomik orbitalleri,

$$\phi'_{1s}(\bar{r}) = \sum_{k=1}^3 d'_{k,s} g_s(a'_{k,s}, \bar{r}) \text{ ve } \phi''_{1s}(\bar{r}) = \sum_{k=1}^3 d''_{k,s} g_s(a''_{k,s}, \bar{r}) \quad [5.18]$$

olarak yazılabilir. Karbon ve azot atomları için s ve p atomik orbitalleri,

$$\phi_{1s}(\bar{r}) = \sum_{k=1}^6 d_{1s,k} g_s(a_{1s,k}, \bar{r}), \quad \phi'_{2s}(\bar{r}) = \sum_{k=1}^3 d'_{2s,k} g_s(a'_{2s,k}, \bar{r}) \quad [5.19]$$

$$\phi'_{2px}(\bar{r}) = \sum_{k=1}^3 d'_{2p,k} g_{px}(a'_{2p,k}, \bar{r}) \quad [5.20]$$

$$\phi_{2s}''(\bar{r}) = \sum_{k=1} d_{2s,k}'' g_s(a_{2k}'', \bar{r}), \quad \phi_{2pxs}''(\bar{r}) = \sum_{k=1} d_{2p,k}'' g_{px}(a_{2k}'', \bar{r}), \quad [5.21]$$

şeklinde yazılabilir. 5 tane d tipi gaussian fonksiyon vardır;

$$(3z^2-r^2, xz, yz, xy, x^2-y^2) \exp(-\alpha_d r^2)$$

Karbon ve azot atomları için d orbitali virtuel bir orbital olup kısıtlanmamıştır. Yani $\phi_d = g_d(a_d)$ ifadesi ile verilmektedir. ϕ' ve ϕ'' fonksiyonları valans kabuğunun iç ve dış kısımlarına karşılık gelir (29,37, 38).

Çizelge 5.2. Hidrojen, Karbon ve azot atomları için 6-31G* temel fonksiyonunun sabitleri (29,37, 38).

Hidrojen atomu için;						
α	d'	α''				
1,300773	3,349460	1,219492				
1,962079	2,347270					
4,445290	8,137573					
Karbon atomu için;						
α_1	d_{1s}	α_2	d_{2s}	d_{2p}	α''	α_d
3,047525	1,834737	7,868272	-1,193324	6,899907	1,559860	0,8
4,573695	1,403732	1,881289	-1,608542	3,164240		
1,039487	6,884262	5,442493	1,143456	7,443083		
2,921016	2,321844					
9,28663	4,679413					
3,163927	3,623120					
Azot atomu için;						
α_1	d_{1s}	α_2	d_{2s}	d_{2p}	α''	α_d
4,173511	1,834772	1,186242	-1,149612	6,757974	2,207742	0,8
6,274579	1,399463	2,771432	-1,691175	3,239073		
1,429021	6,858655	7,878976	1,145852	7,408951		
4,023433	2322409					
1,282021	4,690699					
4,390437	3,604552					

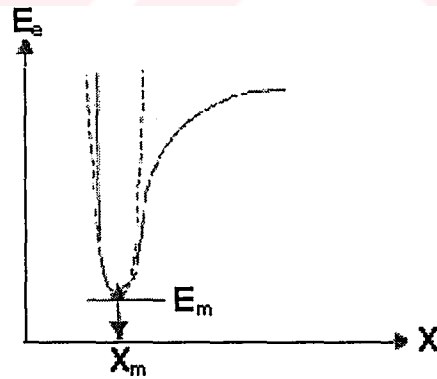
5.6. Geometrik Optimizasyon

Bu kısımda kararlı hal (denge durum) geometrisinin nasıl hesaplandığını hakkında bilgiler verilecektir.

Kullanılan yöntem gradyent optimizasyonu veya kuvvet metodu olarak bilinir. Bilgisayarlı hesaplama tekniğinde hesaplamalar moleküler sistem belirli bir geometride iken gerçekleştirilir. Moleküllerdeki yapısal değişiklikler molekülün enerjisinde ve diğer birçok özelliklerinde kayda değer değişiklikler gösterir. Molekülün yapısındaki küçük değişiklikler sonucunda oluşan enerjinin koordinata bağımlılığı potansiyel enerji yüzeyi olarak adlandırılır. Potansiyel enerji yüzeyi moleküler yapı ile sonuç enerjisi arasındaki ilişkidir.

Bir molekül için potansiyel enerji eğrileri veya yüzeyi bilinirse denge durumundaki geometriye karşılık gelen minimum enerjili nokta bulunabilir. İki atomlu bir molekülde bağ gerilmesine karşılık gelen elektronik enerji grafiği şekil 5.1 de verilmiştir. Burada minimum enerjili nokta E_m ve X_m ile gösterilmektedir.

Gradyent vektörü $\langle g | \equiv g = \left(\frac{\partial E}{\partial x_1}, \frac{\partial E}{\partial x_2}, \dots \right)$ ile verilir. Burada E enerji x_1, x_2 de konumu ifade etmektedir. Moleküler geometri optimizasyonu bu konumlara karşılık gelen minimum enerjili noktaları bulmak demektir.



Şekil 5.1. İki atomlu bir molekülde elektronik enerjinin atomlar arasındaki mesafeye bağımlılığı

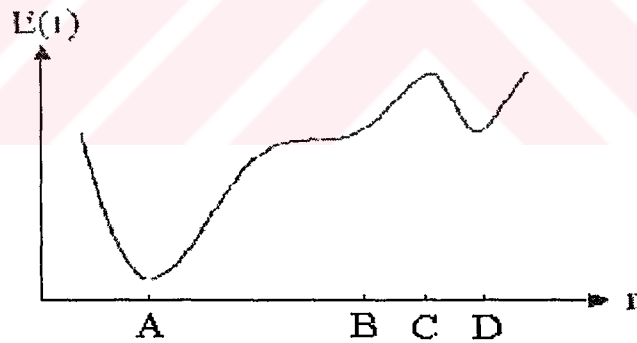
Bu da ilk aşamada yukarıda verilen gradyent vektörünü bulmak, daha sonrada bu vektörü sıfır vektör yapan noktaları bulmaya karşılık gelir.

$$\langle g | = (0, 0, \dots)$$

Gradyent vektörünün sıfır olduğu noktalar minimum enerjili duruma karşılık gelir ve molekülün bu durumdaki geometrisine de denge durumu geometrisi adı verilir. Şekil 5.2 de görüldüğü gibi bir molekül için potansiyel enerji yüzeyinde birçok maksimum ve minimumlar görülür. Bu maksimum ve minimumların nelere karşılık geldiğini irdeleyelim.

Potansiyel enerji yüzeyindeki minimumlar sistemin dengede olduğu yerdir. Tek bir molekül için farklı minimumlar farklı konformasyonlara veya yapısal izomerlere karşılık gelir. Sırtlardaki düşük nokta bir yönde yerel minimum, diğer yönden bir maksimumdur. Bu tür noktalara eyer noktalar denir. Bunlar iki denge yapısı arasındaki geçiş yapısına karşılık gelir.

Geometri optimizasyonlar, genellikle potansiyel enerji yüzeyindeki minimumları araştırır, bunun neticesinde de moleküler sistemlerin denge yapılarını tahmin eder. Optimizasyon aynı zamanda geçiş yapılarını da araştırır.



Şekil 5.2. İki boyutta potansiyel enerji yüzeyleri

Minimumlarda ve eyer noktalarında enerjinin birinci türevi yani gradyent sıfırdır. Kuvvet de gradyentin negatimidir, bu nedenle bu noktalarda kuvvet de sıfırdır. Potansiyel enerji yüzeyinde gradyent vektörü g' nin sıfır olduğu noktaya kararlı noktalar adı verilir. Tüm başarılı geometri optimizasyonları bu kararlı noktaları bulmayı hedefler.

Geometri optimizasyonu giriş (başlangıç) geometrisindeki moleküler yapıdan başlayarak potansiyel enerji yüzeyini dolaşır. Bu noktada enerji ve gradyenti

hesaplar ve hangi yöne doğru ne kadar gidileceğine karar verir. Gradyent eğimin dikliğini verdiği kadar yüzey boyunca mevcut noktadan enerjinin çok hızlı düştüğü noktayı da verir.

Enerjinin atomik koordinatlara göre ikinci türevi kuvvet sabitini verir. Optimizasyon algoritmalarının çoğu kuvvet sabitleri matrisini de hesaplar. Kuvvet sabitleri bu noktadaki yüzeyin eğriliğini tanımlayarak bir sonraki aşamanın belirlenmesinde ek bilgi verir. Optimizasyon yakınsadığında tamamlanmış olur. Yani hesaplanan geometride $\mathbf{g}$ vektörü sıfır ve bir sonraki aşamada hesaplanan geometrik parametrelerin değerleri ile hesaplanan değerler arasındaki fark ihmal edilebilir bir değerde ise optimizasyon tamamlanmış olur (29,39).

5.7. Hesaplama yöntemi:

5.7.1. Yoğunluk fonksiyonu teorisinde öz uyumlu alan metodu (DFT SCF)

Bu kısımda Gaussian 98 paket programı kullanılarak yoğunluk fonksiyonu çerçevesinde bir molekülün spektroskopik büyüklüklerinin nasıl hesaplandığı anlatılacaktır. Bu bölümde daha önce kullanılan bağıntılar bazen tekrar bazen de modifiye edilerek kullanılacaktır.

Bir molekülün enerjisi ve geometrik parametreleri DFT modelinde SCF yöntemi ile aşağıda belirtilen yol izlenerek hesaplanır.

- i) Yaklaşık bir moleküler orbital ifadesi giriş değeri olarak tahmin edilir. Bu tahmin atomik orbitallerinin çizgisel kombinasyonlarını esas alır. Atomik orbital olarak 6-31G* temel seti kullanılır.
- ii) Elektron yoğunluğu bu tahmini moleküler orbitalden hesaplanır ve giriş değeri olarak kabul edilir.

iii) Tahmini enerji ifadeleri hesaplanır.

iv) Önce $S_{\mu\nu} = \int \phi_\mu(\vec{r}) \phi_\nu(\vec{r}) d\vec{r}$ ifadesi hesaplanır daha sonra da aşağıda verilen $H_{\mu\nu}^{core}, J_{\mu\nu}, F_{\mu\nu}^{XC}$ hesaplanır. Bir sonraki aşamada $F_{\mu\nu}$ değeri hesaplanır.

$$H_{\mu\nu} = \int \phi_\mu(\vec{r}) \left(\frac{-1}{2\nabla^2} - \sum_a \frac{Z_a}{|\vec{r} - \vec{R}_a|} \right) \phi_\nu(\vec{r}) d\vec{r}, \quad [5.22]$$

$$J_{\mu\nu} = \sum_{\lambda\sigma}^N P_{\lambda\sigma}(\mu\nu|\lambda\sigma) = \iint \phi_\mu(\vec{r}) \phi_\nu(\vec{r}) \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \phi_\lambda(\vec{r}') \phi_\sigma(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}' \quad [5.23]$$

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{core} + J_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}^{XC} \quad [5.24]$$

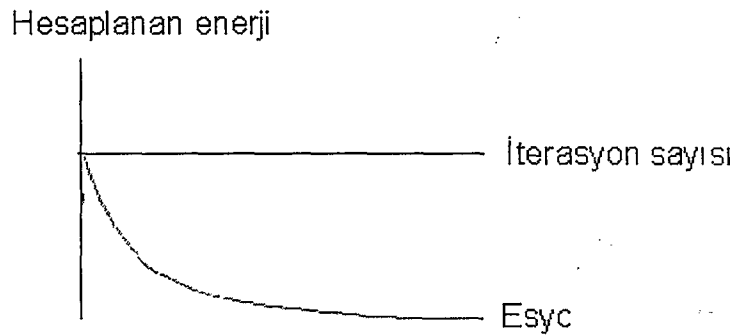
v) Karakteristik denklemden ϵ_i ve C_{vi} hesaplanır.

vi) Hesaplanan C_{vi} lerden ψ_i ler tekrar hesaplanır.

Yukarıda ifade edilen aşamalardan başlangıç değeri hesaplanır, bu başlangıç değeri hesaplamalarından sonra SCF çevrimi tekrar başlar. Yani elektron

yoğunluğu ρ ve $S_{\mu\nu}, H_{\mu\nu}^{core}, J_{\mu\nu}, F_{\mu\nu}^{XC}, \epsilon_i, C_{vi}, E_e, \frac{\partial E_e}{\partial R}$ hesaplanır. Bu işlem

hesaplanan bu büyüklüklerin bir önceki değeri ile hesaplanan değeri arasındaki fark kabul edilebilir bir seviyeye inene kadar devam edilir. Örnek olarak enerjinin yakınsamasını göz önüne alalım ; hesaplanan enerji değerleri arasındaki fark kabul edilebilir bir toleransta bir birine yakın ise hesaplama işlemi yani SCF iterasyonu durdurulur. Enerjinin yakınsaması ile işlem sayısı arasındaki ilişki şekil 5. 3 te verilmiştir (29,39).



Şekil 5.3. Enerjinin yakınsaması ile işlem sayısı arasındaki ilişki

5.7.2. SQM metodu

Pulayın (30) kuvvet veya gradyent metodu; çok atomlu moleküllerin kuvvet alanlarının ab initio modeller ile hesabında en önemli gelişme olarak bilinir. Bu metot da enerjinin koordinata göre birinci türevinin sıfır olduğu durumda molekülün denge durum geometrisi bulunur. Hartree-Fock modeli için birinci analitik türev Pulay (30) tarafından formüle edilmiştir. Enerjinin koordinata göre ikinci türevi ise kuvvet sabitini verir. Kuvvet sabitinden ise molekülün titreşim frekansları hesaplanabilir. Çok atomlu moleküllerin kuvvet sabitlerinin ilk sistematik hesaplamaları 1970'li yıllarda yapılmıştır. Özellikle HF modeli ile yapılan hesaplamalar (38); hesap edilen kuvvet sabitleri ve frekanslarla ilgili olarak sistematik ama %10-15 hatalı sonuçlar vermiştir.

Hesaplanan kuvvet sabitlerindeki bu hata miktarı sonuçta titreşim frekanslarını da etkilemektedir. Ölçülen frekans değerleri ile hesaplanan frekans değerleri arasındaki farkı gidermek amacı ile ölçekleme metodu geliştirilmiştir. Bu alandaki ilk ciddi çalışmalar; etilen ve asetilenin kuvvet alanı çalışmalarında Pulay ve Meyer (40) tarafından 1974 te kullanılan basit ölçeklemelerdir. Bu kuvvet sabitlerinin gerçeğinden büyük hesaplanması sistematik olduğu için hesaplanan değerler sabit ölçekleme faktörleri ile çarpılarak gerilmelerde %10 bükülmelerde %20 azaltılmış hale getirilmiştir. Benzer çalışmalarda aynı dönemlerde farklı gruplarca yapılmıştır (29,41,33).

Sistemik bir şekilde model olarak ölçekleme, Pulay ve arkadaşları(41) tarafından geliştirilmiş ve kullanılmıştır. Pulay ve arkadaşları HF/4-21 G ve HF/4-21 G* için ölçeklemeyi sistemik hale getirmişler ve bu model HF/4-21 G ve HF/4-21 G* tabanlı SQM modeli olarak adlandırılmıştır.

DFT/B3LYP 6-31 G* modeli için SQM metodu P.Pulay ve G. Rauhut (42) tarafından 1995 yılında geliştirilmiştir. 20 tane basit organik molekül için (C,H,N,O...içeren) geometrik optimizasyon DFT/B3LYP 6-31 G* metodu kullanılarak optimize edilmiş ve hesaplanan geometride bu moleküllere ait 347 tane temel titreşim frekansı yine DFT/B3LYP 6-31 G* kullanılarak hesaplanmış ve deneysel değerlerle karşılaştırılarak ölçekleme faktörleri belirlenmiştir.

Genellikle DFT/B3LYP 6-31G* düzeyindeki bir teori ile yapılan hesaplamada frekanslar deneysel değerlerden ortalama %5 daha büyük hesaplanmaktadır. Parmak izi bölgesinde modelin verdiği frekans değerlerinin deneysel değerlerden farkının RMS değeri $\approx 74 \text{ cm}^{-1}$, SQM uygulandıktan sonra ise $\approx 13 \text{ cm}^{-1}$ kadardır. Bunun temel nedeni ise ; anharmoniklik, modelin eksikliği, molekül geometrisindeki hata miktarı gibi sıralanabilmektedir (43).

Bu hesaplamalarda takip edilen yol işlem sırasına göre aşağıda verilmiştir.

1. İncelenecek molekülün yaklaşık geometrisinin veri olarak girilmesi
2. Geometri optimizasyonunun yapılması; Önce hesaplama metodu ve kullanılacak temel set seçilir. Geometri optimizasyonu, seçilen model çerçevesinde enerjinin birinci analitik türevinden hesaplanır. Enerjinin birinci analitik türevi gradyent vektörü g yi verir. g nin sıfır olması moleküler sistemin dengede olması demektir. Bu durumda molekülün yapısı hesaplanır.
3. Molekülün titreşim frekansının hesaplanması; Geometri optimizasyonu ile elde edilen geometri veri olarak girilir ve hesaplama modeli seçilir.

Seçilen modelde enerjinin ikinci analitik türevi hesaplanır. İkinci türev bize kuvvet sabitlerini verir. Kuvvet sabitlerinden titreşim frekansları harmonik yaklaşımda hesaplanır.

4. Titreşim frekansları uygun ölçekleme faktörleri kullanılarak ölçeklenir.



6. SONUÇ VE TARTIŞMA

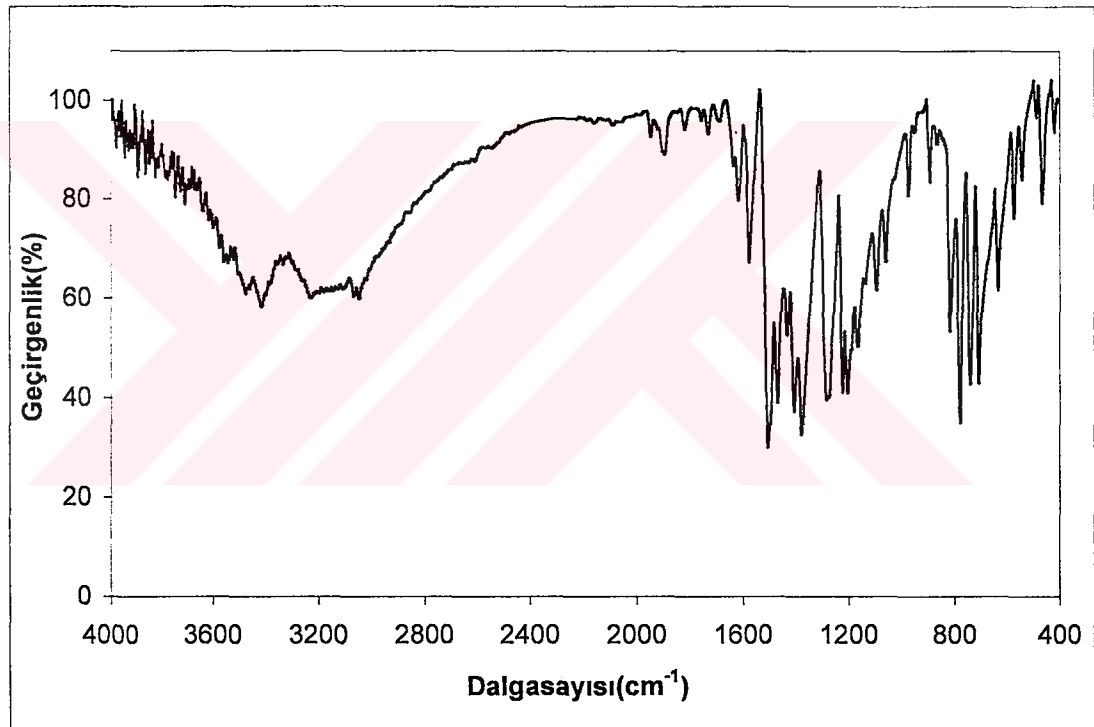
6.1. 8-hidroksikinolinin Deneysel Sonuçları ve Tartışması

8-hidroksikinolin ve onun türevleri, antibakteriyel, antifungal ve antiameboik olarak bilinir (44). Bu moleküller, bazı organik çözeltilerde ve suda kuantum verimi düşük olmasından dolayı fluorogenik bir ligandı oluşturmak için kullanılır (45). 8-hidroksikinolin molekülü hem azot atomundan hem de O-H grubunun oksijen atomundan metallere bağlandığı için iki dişli ligand olarak bilinir. Çok dişli ligand olarak, antibakteriyel özelliğe sahip olduğundan dolayı tarım, tekstil, boya yapımı ve ayrıca tıpta ilaç yapımında yaygın olarak kullanılmaktadır. İki dişli moleküller, çoğu önemli biomoleküllerde alt birimlerle ilgili yapı için önemli kaynak oluşturur. İki dişli moleküllerde, esas itibariyle bir hidroksil veya amino grubundan diğer bir karbonil veya azot atomuna proton transferi, çoğu biyolojiksel ve fotokimyasal süreçlerde önemli bir rol oynar (46-50).

Daha önce Kesim 3.2 de bahsedildiği gibi 8-Hidroksikinolin molekülü düzlemsel olup E ve σ_h simetri elemanlarına sahip olduğundan C_s nokta grubundandır (21,22). Eğer OH grubunun titreşimleri göz önüne alınmaz ise toplam 42 moda sahiptir ve bunlar 29 a' ve 13 a'' olarak dağıtılmıştır (IR ve Raman aktif).

Serbest 8-hidroksikinolin molekülünün IR titreşimlerine ait ilk işaretlemeler detaylı bir şekilde Srivastava ve arkadaşları tarafından yapıldı (51). Söz konusu bu çalışmada, Serbest 8-hidroksikinolin molekülünün IR titreşimlerini, benzer konfigürasyona sahip olan kinolin ve naftalinin mevcut infrared titreşim modları ile karşılaştırarak yorumladılar. Daha sonra Meritt ve arkadaşları ve Palenik metal 8-hidroksikinolinat dihidratların kristal yapıları üzerine çalıştılar (52-55). 8-hidroksikinolinin ikili ve üçlü şelat bileşiklerinde bazı titreşim modlarını Magee ve arkadaşları elde etti (56-58). Magee ve

arkadaşları iki tane şelat oxinat anyonu, bir metale, düzlemsel yapı oluşturacak şekilde bağlandığını ve oluşan yapıya da iki tane su molekülü düşey olarak bağlandığını göstermiştir. Bu ise oktahedral yapıyı tanımlamaktadır. 1971 de Ohkaku ve arkadaşları (59) daha sonra Engelter ve arkadaşları (60) $M(8-HQ)_2(H_2O)_2$ [$M=Mn, Fe, Co, Zn, Ni, Cu$], $M(8-HQ)_2$ [$M=Mn, Co, Ni, Cu, Zn,$] ve $M(8-HQ)_3$ [$M=Sc, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ga$] bileşiklerinin IR spektrumlarını $700-50\text{ cm}^{-1}$ aralığında elde ettiler. Yurdakul ve arkadaşları bazı $M(8-HQ)_2Ni(CN)_4$ [$M=mn, Fe, Co, Zn, Cu$ ve Cd] Hofmann-tipi komplekslerin IR spektrumlarını elde ettiler (61).



Şekil 6.1. Serbest 8-hidroksikinolin molekülünün IR spektrumu (KBr de)

6.1.1. $Hg(8-Hq)X_2$ [$X=Cl, Br$] bileşikleri

Beg M. A. ve arkadaşları $Cd(8-Hq)X_2$ [$8-Hq= 8\text{-hidroksikinolin}, X=Cl, Br, I$] bileşiklerinin infrared spektrumlarını $4000-200\text{ cm}^{-1}$ aralığında elde ederek $Cd(8-Hq)Cl_2$ bileşiğinde $(M-O)=555$, $(M-N)=370$ ve $(M-X)=280\text{ cm}^{-1}$ metal-ligand IR titreşimlerini gözlediler (62).

Bu çalışmada $\text{Hg}(8\text{-Hq})\text{X}_2$ [$\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$] (8-Hq= 8-hidroksikinolin) bileşikleri ilk kez hazırlandı. Hazırlanan bileşiklerin ve serbest 8-hidroksikinolin molekülünün infrared spektrumları $200 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ arasında kaydedildi. Elde edilen bileşiklerin ve 8-hidroksikinolinin infrared titreşimleri Çizelge 6.1 de verilmiştir.

Serbest 8-HQ molekülünün bazı önemli halka titreşimleri 1508 cm^{-1} çok kuvvetli, 1472 cm^{-1} çok kuvvetli, 1409 cm^{-1} çok kuvvetli, 1381 cm^{-1} çok kuvvetli, 780 cm^{-1} çok kuvvetli ve 708 cm^{-1} kuvvetli dir. Bu titreşim piklerinden serbest ligandda çok şiddetli gözlenen 1381 cm^{-1} piki $\text{Hg}(8\text{-Hq})\text{Cl}_2$ ve $\text{Hg}(8\text{-Hq})\text{Br}_2$ bileşiklerinde düşük frekansa kayarken, diğerleri ise daha yüksek frekansa kaydıkları gözlenmektedir. Ayrıca çok şiddetli olan 1409 cm^{-1} piki $\text{Hg}(8\text{-Hq})\text{Cl}_2$ ve $\text{Hg}(8\text{-Hq})\text{Br}_2$ bileşiklerinde gözükmemektedir. Bunun nedeni ise : Ligand molekülü halkasında bulunan OH grubundaki oksijene, metal atomu(M) bağlanıp (O-M) bağını ve yine ligand molekülü halkasında bulunan azot (N) atomuna metal atomu(M) bağlanıp (M-N) bağını oluşturarak bir indüktif etkinin sonucu olarak yorumlanabilir.

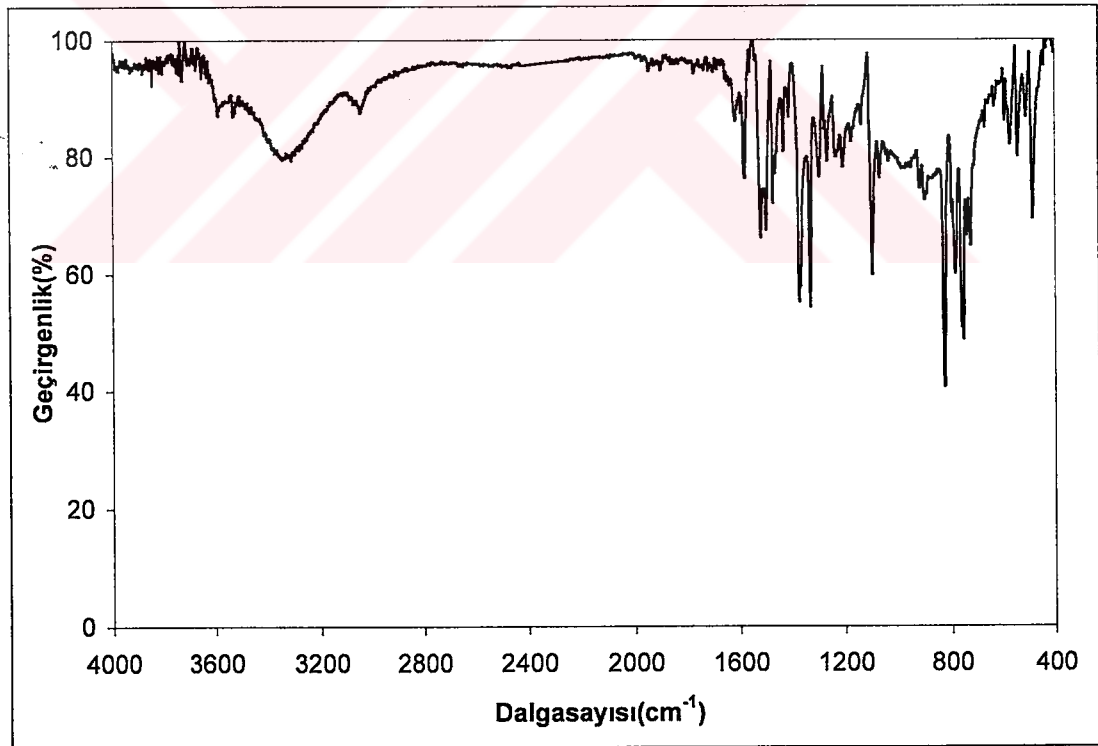
Çizelge 6.1. de yüksek frekans bölgesinde ($\sim 3000 \text{ cm}^{-1}$) liganda ait 3047 cm^{-1} orta şiddette ve 3064 cm^{-1} orta şiddette C-H gerilme piklerinin $\text{Hg}(8\text{-Hq})\text{Cl}_2$ ve $\text{Hg}(8\text{-Hq})\text{Br}_2$ bileşiklerinde daha düşük frekanslara kaydığı ve piklerin çok zayıf olarak ortaya çıktığı görülmektedir [Şekil 6.2, 6.3].

Yine, Çizelge 6.1. de serbest ligandta çok şiddetli olan 1274 cm^{-1} pikinin $\text{Hg}(8\text{-Hq})\text{Cl}_2$ ve $\text{Hg}(8\text{-Hq})\text{Br}_2$ bileşiklerinde sırasıyla 1266 cm^{-1} ve 1249 cm^{-1} gibi daha düşük frekansa kaydığı ve daha zayıf olarak ortaya çıktığı görülmektedir.

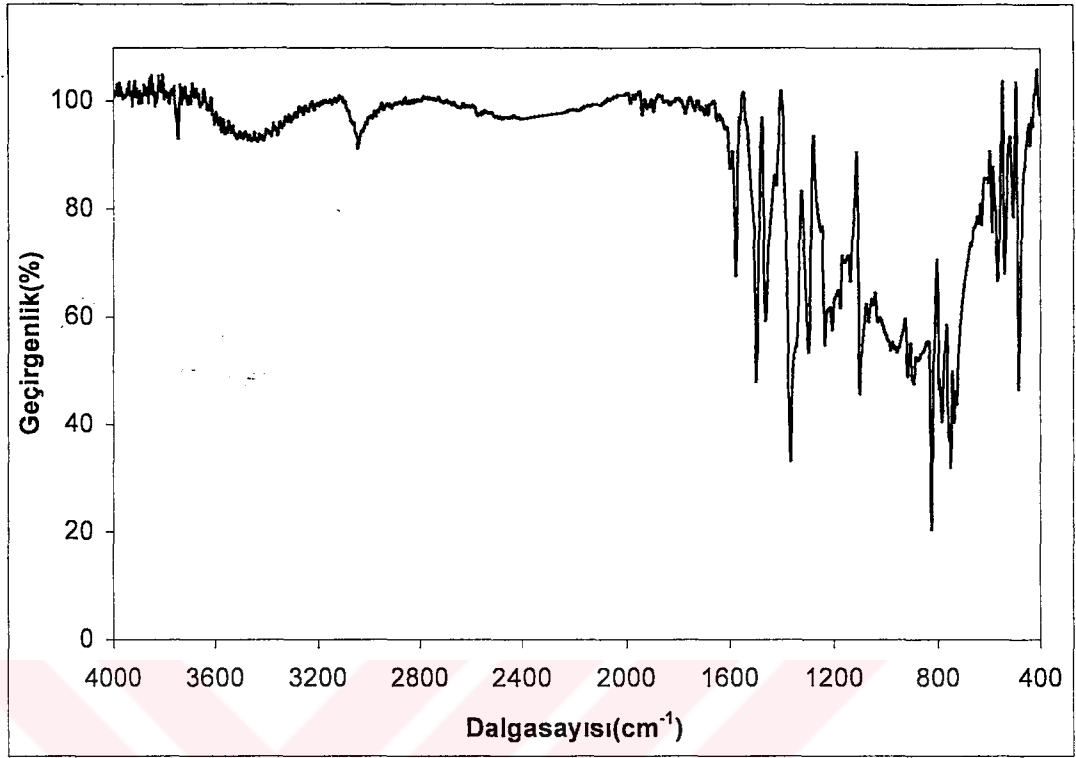
Benzer yapıda olan bileşiklerin infrared spektrumlarının benzer band yapıları verdikleri bilinmektedir (63,64). Bu tür bileşiklere izomorfiktir denir.

IR spektrumlarındaki serbest 8-hidroksikinolin ile bileşiklerdeki 8-hidroksikinolin titreşimleri karşılaştırıldığında kayma değerleri izomorf bileşiklerinde, ikinci iyonizasyon enerjisindeki (Cl>Br) sıralamasına göre artma göstermektedir. Halojene bağlı bu kaymalar halojenlerin 2. iyonlaşma enerjisi ile uyum içerisinde (29). Bazı halojen elementlerinin ikinci iyonlaşma potansiyelleri; Cl:23.28 ve Br:21,6 (ev)

8-hidroksikinolin molekülünün bir çok titreşim modunda serbest ligandın frekanslarına göre, bileşiklerde gözlenen kaymaların toplamı Çizelge 6.1 de verilmiştir. Bu kayma değerlerine bakıldığında, frekanslardaki kaymaların toplamı ve bu toplamın büyüklük sıralaması, kaymaların (Cl>Br) şeklinde halojene bağlılığını ortaya koymaktadır.



Şekil 6.2. Hg(8-Hq)Cl₂ bileşiğinin IR spektrumu (KBr de)



Şekil 6.3 Hg(8-Hq)Br₂ bileşiğinin IR spektrumu (KBr de)

Çizelge 6.1 Hg(8-Hq) Cl₂ ve Hg(8-Hq)Br₂ bileşiklerinin IR dalga sayıları

İşaretleme.	Serbest 8-Hq ^a	Serbest 8-Hq	Hg(8-Hq)Cl ₂	Hg(8-Hq)Br ₂
v(C-H)	3060	3064 m	3069 vw	3062 w
v(C-H)		3047 m	3042 w	3042 vw
vring+ δ(H-O-C)	1613	1617 m	1615 w	1618 w
vring	1566	1578 m	1579 m	1577 m
vring+δ(C-H)+ δ(O-H)	1500	1508 vs	1519 s	1497 m
vring+δ(C-H)	1467	1472 vs	1472 m	1465 m
vring+δ(C-H)+ δ(O-H)	1427	1433 m	1433 m	1420 w
vring+δ(C-H)+ δ(O-H)	1407	1409 vs	-----	-----
vring+δ(C-H)+ δ(O-H)	1375	1381 vs	1374 s	1366 s
v(C-O)+v(C-N)+δ(O-H)+δ(C-H)	1280	1286 vs	1296 m	1296 m
v(C-N)+v(C-O) +δ(C-H)	1267	1274 vs	1266 m	1249 m
v(C-H)+v(C-C)+ δ(C-H)	1205	1205 vs	1207 m	1206 m
δ C-H)+ δ(O-H)	1167	1164 m	1174 w	1174 m
δ C-H)	1148	1137 m	1137 w	1135 m
vring+δ(C-H)	1100	1093 m	1096 s	1100 m
vring+δ(C-H)+vC-O	1066	1059 m	1050 m	1051 m
vring+δ(C-H)	1027	1032 vw	1034 m	1033 m
γ(C-H)	980	973 m	973 m	983 m
γ(C-H)		952 sh	951 m	958 m
γ(C-H)	900	893 m	899 m	891 m
vring		864 w	871 m	876 m
γ(C-H)	820	815 s	825 vs	825 vs
γ(C-H)+ τring	782	780 vs	783 s	785 s
γ(C-H)	740	741 s	756 s	755 s
Breathing+ δring+δ(C-H)+vring	710	708 s	727 sh	725 s
γ(O-H)+ τring	634	635 w	632 w	630 w
γ(O-H)+ τring	572	574 m	571 m	568 m
δring + δ(O-H)	540	543 m	542 m	541 m
δring+ δ(C-H)	488	488 w	485 m	485 s
τring	460	466 m	464 sh	465 sh
γ(C-H)+ γ(O-H)		421 vw	423 vw	422 sh
v(M-O)			355 m	390 m
v(M-N)			350 w	345 m
v(M-X)			295 m	280 w
	Toplam kayma		66	46

^a Dalga sayıları (51) den alınmıştır.

vs, Çok kuvvetli; s, kuvvetli; m, Orta; w, Zayıf; vw, Çok zayıf; sp; Yarıлма; sh, omuz, Broad: kalın.

6.1.2. $M(8-Hq)_2X_2$ [$M=Zn, Fe, Co$; $X=Cl, Br, I$] bileşikleri

Genel formülleri $Fe(8-Hq)_2Cl_2$, $Co(8-Hq)_2Cl_2$, $Co(8-Hq)_2Br_2$, $Co(8-Hq)_2I_2$ ve $Zn(8-Hq)_2Cl_2$, $Zn(8-Hq)_2Br_2$, $Zn(8-Hq)_2I_2$ ile verilen bileşikler ilk kez elde edildi. Elde edilen bileşiklerin infrared spektrumları kaydedildi.

Çizelge 6.2. de $Fe(8-Hq)_2Cl_2$, $Co(8-Hq)_2Cl_2$, $Co(8-Hq)_2Br_2$, $Co(8-Hq)_2I_2$ ve Çizelge 6.3. de $Zn(8-Hq)_2Cl_2$, $Zn(8-Hq)_2Br_2$, $Zn(8-Hq)_2I_2$ bileşikleri ile birlikte serbest 8-hidroksikinoline ait infrared titreşimleri $200 - 4000\text{ cm}^{-1}$ arasında verilmiştir.

Serbest 8-HQ molekülünün bazı önemli halka titreşimleri 1508 cm^{-1} çok kuvvetli, 1472 cm^{-1} çok kuvvetli, 1409 cm^{-1} çok kuvvetli, 1381 cm^{-1} çok kuvvetli, 780 cm^{-1} çok kuvvetli ve 708 cm^{-1} kuvvetli dir. Çizelge 6.2.ve Çizelge 6.3. te $Fe(8-Hq)_2Cl_2$, $Co(8-Hq)_2Cl_2$, $Co(8-Hq)_2Br_2$, $Co(8-Hq)_2I_2$, $Zn(8-Hq)_2Cl_2$, $Zn(8-Hq)_2Br_2$ ve $Zn(8-Hq)_2I_2$ bileşiklerinde, sadece 780 cm^{-1} çok kuvvetli piki yüksek frekansa kayarken, diğerlerinin daha düşük frekansa kaydıkları görülmektedir. Ayrıca Çizelge 6.2. ve Çizelge 6.3. de serbest liganda çok şiddetli olan 1409 cm^{-1} piki, bileşiklerinde gözükmemektedir.

Yüksek frekans bölgesinde ($\sim 3000\text{ cm}^{-1}$) liganda ait orta şiddette olan 3047 cm^{-1} ve 3064 cm^{-1} C-H gerilme piklerinin Çizelge 6.2 ve Çizelge 6.3 teki tüm bileşikler için daha yüksek frekanslara kaydığı ve daha zayıf olarak ortaya çıktığı görülmektedir.

Yine 741 cm^{-1} ile 793 cm^{-1} arasında kalan düzlem dışı C-H bükülme titreşimlerinin hepsinin yüksek frekansa kaydıkları görülmektedir.

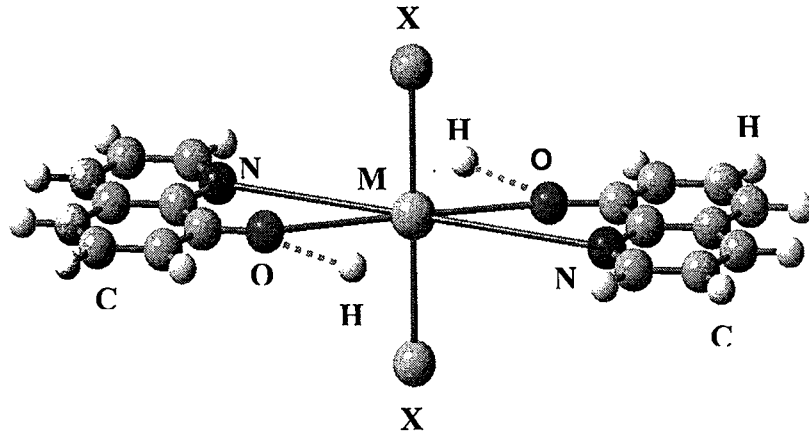
IR spektrumlarındaki serbest 8-hidroksikinilin ile bileşiklerdeki 8-hidroksikinolin titreşimleri karşılaştırıldığında kayma değerleri izomorf bileşiklerinde, ikinci iyonizasyon enerjisindeki ($Fe < Co < Zn$) sıralamaya göre

değiştiğini göstermektedir. Metale bağlı bu kaymalar metallerin 2. iyonlaşma enerjisi ile uyum içerisinde (29). Bazı geçiş metal elementlerinin ikinci iyonlaşma enerjileri; Fe:16.18, Co:17.05, Zn:17.96 (ev) şeklindedir. M^{+2} iyonunun 2. iyonlaşma enerjisinin büyük olması M-Ligand bağının kuvvetli olmasına dolayısı ile M-N(Ligand) frekanslarının yükselmesine neden olur (29). Aynı zamanda izomorf bileşiklerinde kayma değerleri halojene bağlı olup $Cl > Br > I$ sıralamasıyla azalmaktadır.

8-hidroksikinolin molekülünün bir çok titreşim modunda serbest ligandın frekanslarına göre, bileşiklerde gözlenen kaymaların toplamı Çizelge 6.2 ve Çizelge 6.3. te verilmiştir. Bu kayma değerlerine bakıldığında, frekanslardaki kaymaların toplamı ve bu toplamın büyüklük sıralaması, kaymaların (Fe < Co < Zn) şeklinde metale bağlılığını ortaya koymaktadır. Yine, kayma değerleri bileşiklerin kimyasal yapısına, ve halojene göre $Cl > Br > I$ şeklinde değişmektedir.

X-ışını difraksiyon çalışmaları, $M(8\text{-quinolate})_2 \cdot 2H_2O$ (M= Zn, Cu, Ni, Co, Cd, ve Pb) bileşikleri ile ilgilidir. Çalışmalar sonucunda bu bileşiklerin yapıları; iki, tane şelat okzinatı, trans-düzlemsel yapıda metale bağlanarak ve trans-oktahedral yapıyı tamamlamak için de bu düzleme dik iki tane su molekülünün bağlandığını göstermiştir (52-55).

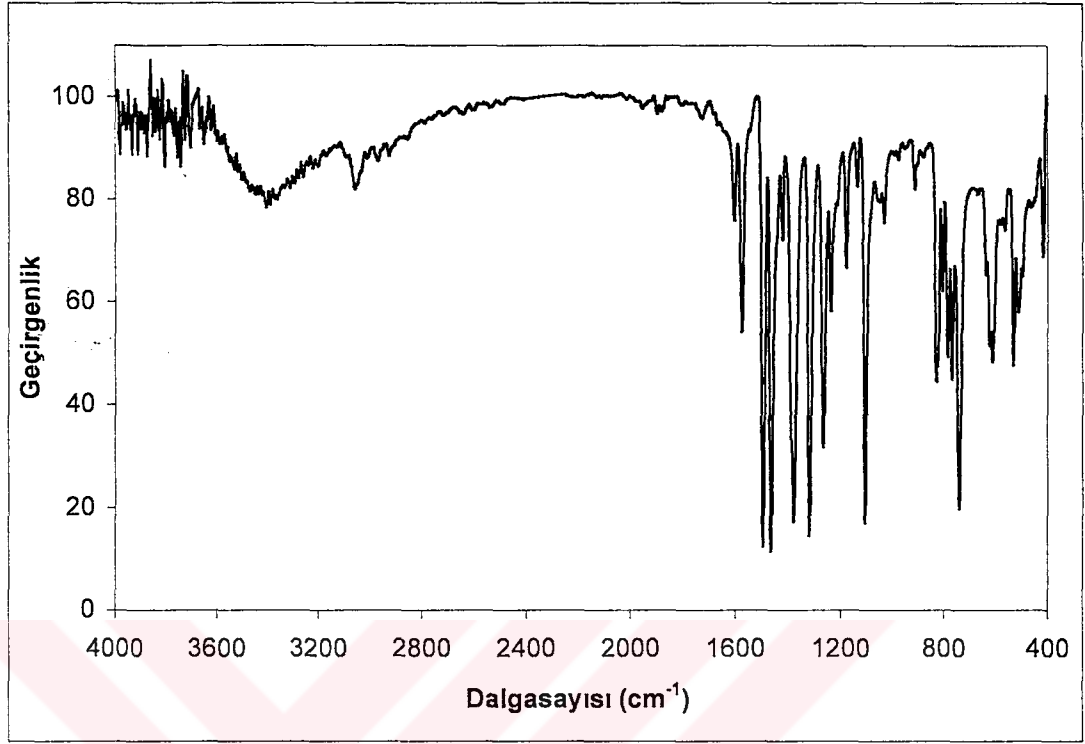
$Fe(8\text{-Hq})_2Cl_2$, $Co(8\text{-Hq})_2Cl_2$, $Co(8\text{-Hq})_2Br_2$ ve $Co(8\text{-Hq})_2I_2$ bileşiklerinin ve yine $Zn(8\text{-Hq})_2Cl_2$, $Zn(8\text{-Hq})_2Br_2$ ve $Zn(8\text{-Hq})_2I_2$ bileşiklerinin IR spektrumları karşılaştırıldığında, bunların spektrumlarının aynı band yapılarına sahip olduğu görülmektedir (Şekil 6.5, 6.6, 6.7, 6.8, 6.9, 6.10, 6.11). $Fe(8\text{-Hq})_2Cl_2$, $Co(8\text{-Hq})_2Cl_2$, $Co(8\text{-Hq})_2Br_2$ ve $Co(8\text{-Hq})_2I_2$ bileşiklerinin geometrik yapısı, oktahedral yapıya sahip olan $M(8\text{-quinolate})_2 \cdot 2H_2O$ [M= Zn, Cu, Ni, Co, Cd, Ve Pb] bileşiklerine benzer yapıda olduğunu düşünmekteyiz. Bileşiklerin olabilecek yapılarının şematik gösterimi Şekil 6.12. de verilmiştir.



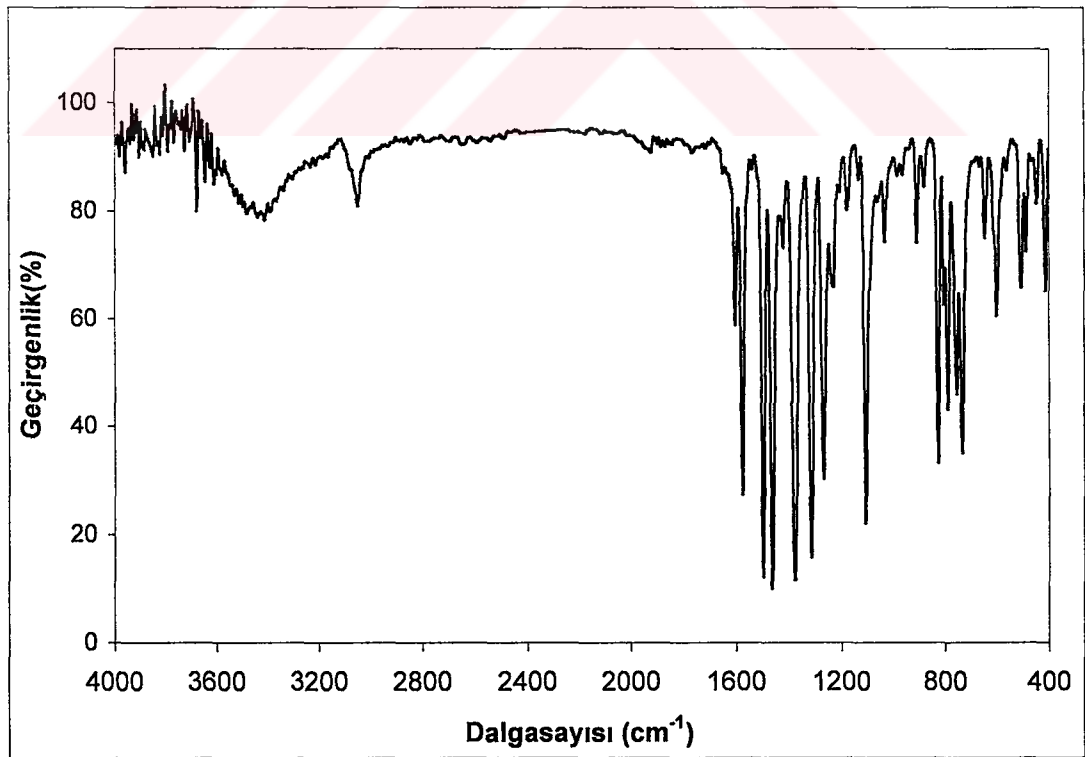
Şekil 6.4. $M(8-Hq)_2X_2$ [$M:Fe, Co$; $X=Cl, Br, I$] bileşiklerinin geometrik yapısı

$Zn(8-Hq)_2Cl_2$, $Zn(8-Hq)_2Br_2$ ve $Zn(8-Hq)_2I_2$ nin infrared spektrumları ile $Fe(8-Hq)_2Cl_2$, $Co(8-Hq)_2Cl_2$, $Co(8-Hq)_2Br_2$ ve $Co(8-Hq)_2I_2$ spektrumları karşılaştırıldığında, $Zn(8-Hq)_2Cl_2$, $Zn(8-Hq)_2Br_2$ ve $Zn(8-Hq)_2I_2$ infrared spektrumlarında daha fazla yarılmış band görülmektedir (Şekil 6.9, 6.10, 6.11). Genel olarak bozulmuş oktahedron bileşiklerinin infrared spektrumlarındaki band yarımları, bozulmamış oktahedronlarınkinden daha fazla görülmektedir. Dolayısıyla $Zn(8-Hq)_2Cl_2$, $Zn(8-Hq)_2Br_2$ ve $Zn(8-Hq)_2I_2$ bileşiklerinin yapılarını da bozulmuş oktahedron olarak düşünmekteyiz.

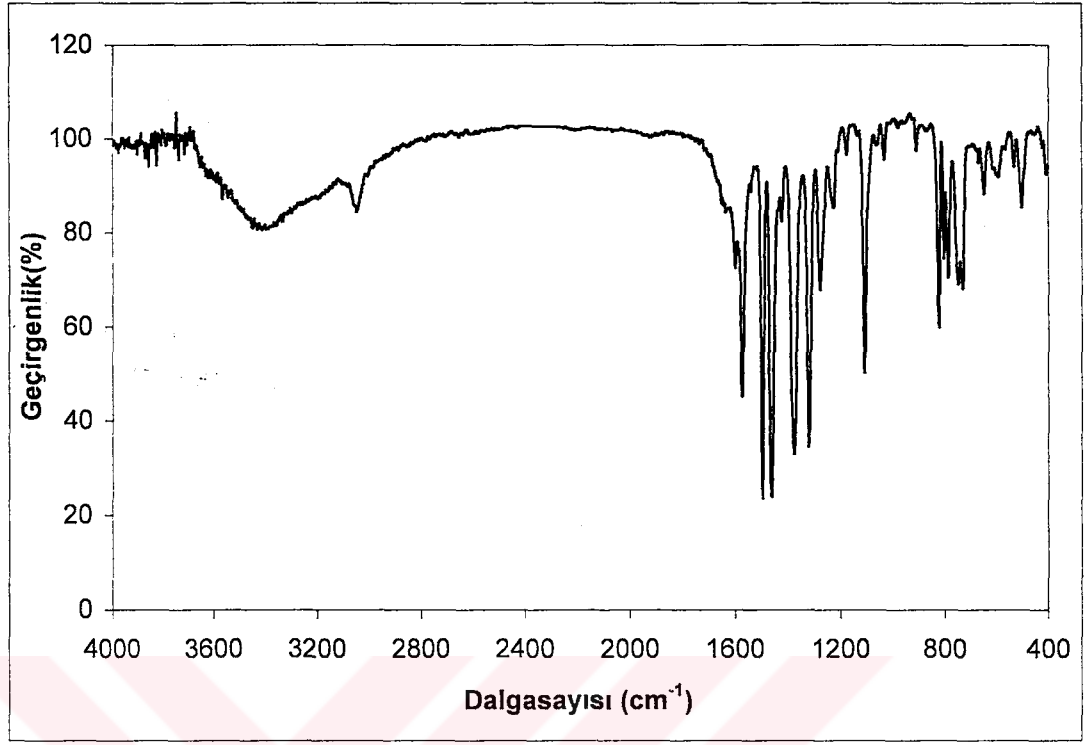
Metal ligand bandları, metalin etrafındaki yapıyı tayin etmemize yardımcı olur. Genel olarak metal-ligand titreşimleri 500 cm^{-1} in altında oluşur (65,66). Geçiş metal okzinatlarının ($MQ_2(H_2O)_2$) X-Işını çalışmalarına göre yukarıda bahsedildiği üzere, iki tane şelat okzinatı, trans-düzlemsel yapıda metale bağlanarak ve trans-oktahedral yapıyı tamamlamak için de bu düzleme dik iki tane su molekülünün bağlandığını göstermiştir (52-60, 66). Bu yapı için (M-O), (M-N) ve (M-H₂O) üç tane metal-ligand gerilmeleri söz konusudur. (M-X) gerilme titreşimleri halojene bağlıdır ancak (M-L) ve (M-O) gerilme titreşimleri ise hemen hemen halojenden bağımsızdır. $Co(8-HQ)_2Cl_2$ bileşiğinde $\nu(M-X)=264\text{ cm}^{-1}$, $\nu(M-O)=324\text{ cm}^{-1}$, $\nu(M-L)=376\text{ cm}^{-1}$ titreşim frekansları görülmektedir. Bu nedenle $Co(8-Hq)_2Cl_2$ bileşiğinde Co atomlarının oktahedral bir çevreye sahip olduğu yorumu yapıldı.



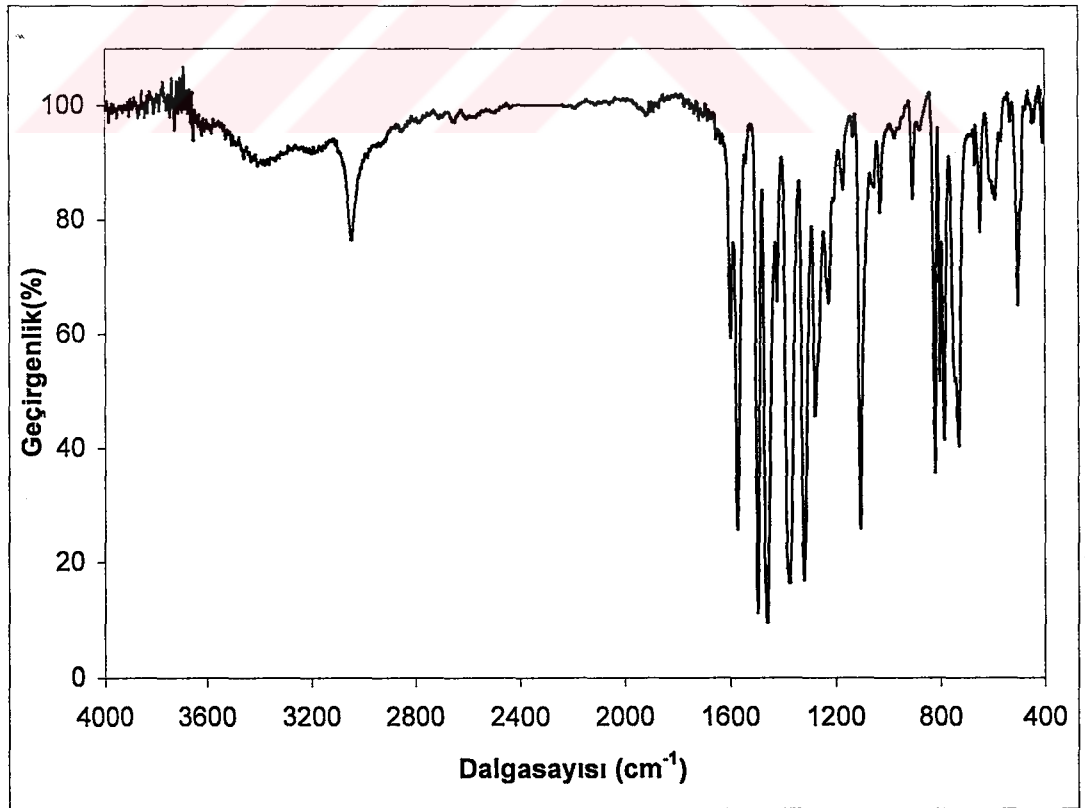
Şekil 6.5. $\text{Fe(8-Hq)}_2\text{Cl}_2$ bileşiğinin IR spektrumu (KBr de)



Şekil 6.6. $\text{Co(8-Hq)}_2\text{Cl}_2$ bileşiğinin IR spektrumu (KBr de)



Şekil 6.7. $\text{Co(8-Hq)}_2\text{Br}_2$ bileşiğinin IR spektrumu (KBr de)

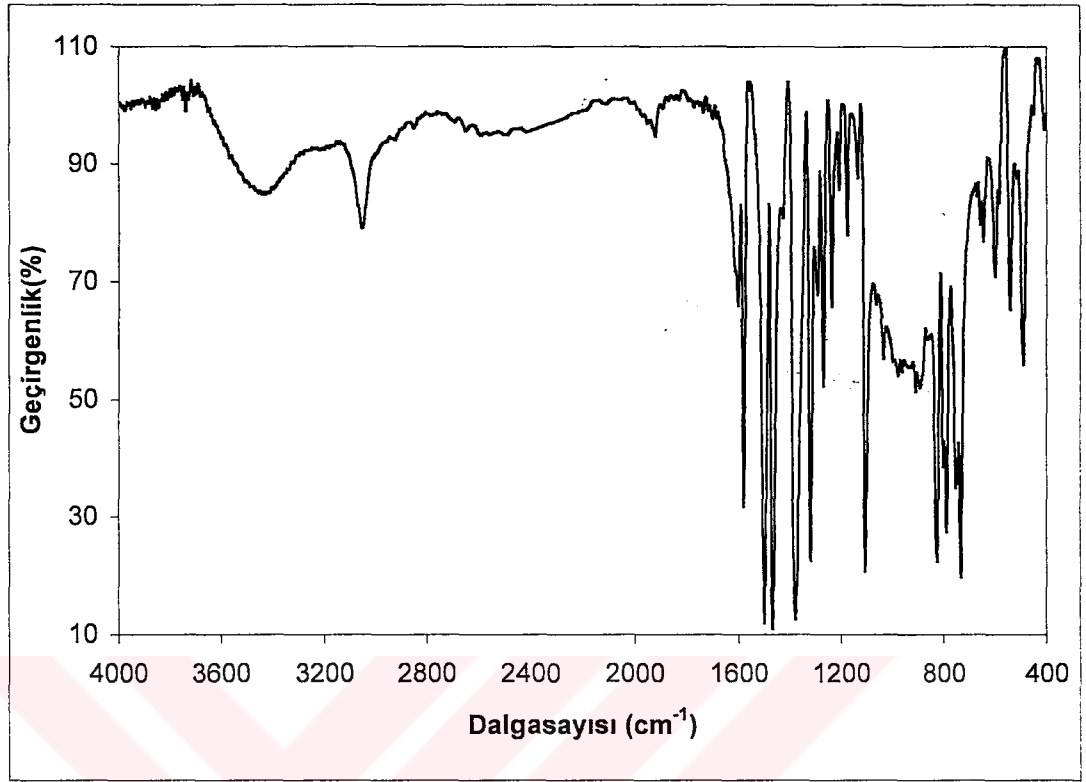


Şekil 6.8. $\text{Co(8-Hq)}_2\text{I}_2$ bileşiğinin IR spektrumu (KBr de)

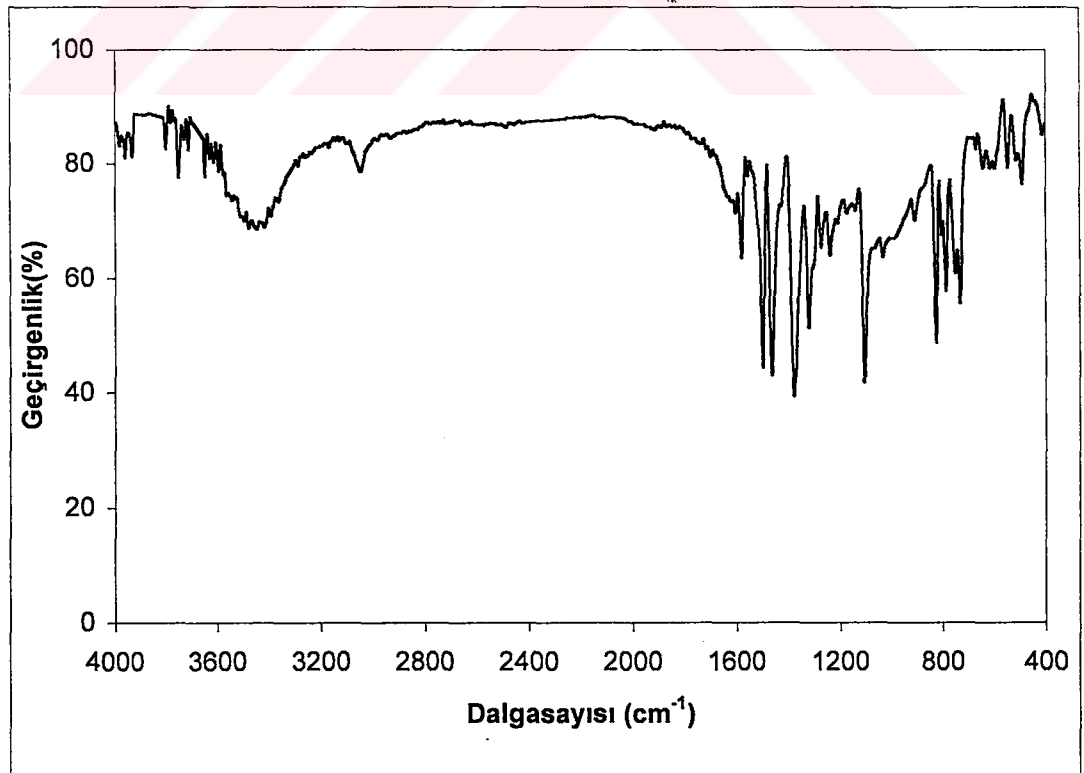
Çizelge 6.2. $\text{Fe(8-Hq)}_2\text{Cl}_2$, $\text{Co(8-Hq)}_2\text{Cl}_2$, $\text{Co(8-Hq)}_2\text{Br}_2$ ve $\text{Co(8-Hq)}_2\text{I}_2$ bileşiklerinin IR dalga sayıları

İşaretleme	serbest 8-Hq ^a	serbest 8-Hq	Fe(8-Hq)_2 Cl_2	Co(8-Hq)_2 Cl_2	Co(8-Hq)_2 Br_2	Co(8-Hq)_2 I_2
$\nu(\text{C-H}) + \delta(\text{H-O-C})$	3400*	3415 br	-----	-----	-----	-----
$\nu(\text{C-H})$	3060	3064 m	3075 w	3076 sh	3079 vw	3075 vw
$\nu(\text{C-H})$	3033	3047 m	3056 m	3048 m	3046 m	3047 w
$\nu_{\text{ring}} + \delta(\text{H-O-C})$	1613	1624 m	1605 m	1604 m	1600 m	1600 m
ν_{ring}	1566	1578 m	1577 s	1577 s	1575 s	1574 s
$\nu_{\text{ring}} + \delta(\text{C-H}) + \delta(\text{O-H})$	1500	1508 vs	1496 vs	1499 vs	1497 vs	1496 vs
$\nu_{\text{ring}} + \delta(\text{C-H})$	1467	1472 s	1466 vs	1465 vs	1463 vs	1461 vs
$\nu_{\text{ring}} + \delta(\text{C-H}) + \delta(\text{O-H})$	1427	1433 m	1423 m	1423 m	1423 m	1423 m
$\nu_{\text{ring}} + \delta(\text{C-H}) + \delta(\text{O-H})$	1407	1409 vs	----	----	----	----
$\nu_{\text{ring}} + \delta(\text{C-H}) + \delta(\text{O-H})$	1375	1381 vs	1379 vs	1379 vs	1377 vs	1376 vs
$\nu(\text{C-O}) + \nu(\text{C-N}) + \delta(\text{O-H}) + \delta(\text{C-H})$	1280	1286 vs	1320 vs	1316 vs	1321 vs	1321 vs
$\nu(\text{C-N}) + \nu(\text{C-O}) + \delta(\text{C-H})$	1267	1274 vs	1276 s	1269 s	1279 m	1278 s
$\nu(\text{C-H}) + \nu(\text{C-C}) + \delta(\text{C-H})$	1205	1205 vs	1212 sh	1212 vw	1209 vw	1210 sh
$\delta(\text{C-H}) + \delta(\text{O-H})$	1167	1164 m	1178 m	1179 m	1174 w	1173 w
$\delta(\text{C-H})$	1148	1137 m	1135 w	1136 vw	1138 vw	1138 vw
$\nu_{\text{ring}} + \delta(\text{C-H})$	1100	1093 m	1105 vs	1107 vs	1108 vs	1107 vs
$\nu_{\text{ring}} + \delta(\text{C-H}) + \nu\text{C-O}$	1066	1059 m	1058 w	1065 vw	1065 vw	1056 w
$\nu_{\text{ring}} + \delta(\text{C-H})$	1027	1028vw	1032 w	1033 m	1032 w	1033 w
$\gamma(\text{C-H})$	980	973 m	976 w	987 vw	978 vw	976 vw
$\gamma(\text{C-H})$		952 sh	947 vw	967 vw	959 vw	957 w
$\gamma(\text{C-H})$	900	893 m	911 vw	909 m	908 w	907 m
δ_{ring}		864 w	876 vw	882 w	868 vw	879 vw
$\gamma(\text{C-H})$	820	815 s	829 s	826 vs	822 s	821 s
$\gamma(\text{C-H}) + \tau_{\text{ring}}$	782	780 vs	784 m	789 s	786 m	786 s
$\gamma(\text{C-H})$	740	741 s	768 m	755 s	750 s	750 sh
Breathing+ $\delta_{\text{ring}} + \delta(\text{C-H}) + \nu_{\text{ring}}$	710	708 s	741 vs	734 vs	732 s	729 s
$\gamma(\text{O-H}) + \tau_{\text{ring}}$	634	635 w	623 sp	647 m	647 m	647 m
$\gamma(\text{O-H}) + \tau_{\text{ring}}$	572	574 m	566 w	568 vw	567 vw	568 w
$\delta_{\text{ring}} + \delta(\text{O-H})$	540	543 m	531 m	508 m	532 w	502 m
$\delta_{\text{ring}} + \delta(\text{C-H})$	488	488 w	494 vw	487 m	489 vw	491 vw
τ_{ring}	460	466 m	463 w	466 w	459 w	456 w
$\gamma(\text{C-H}) + \gamma(\text{O-H})$		421 vw	417 m	412 m	407 w	406 w
$\nu(\text{M-N})$			322 m	376 m	377 m	375 m
$\nu(\text{M-O})$			307 m	324 sh	323 sh	324 m
$\nu(\text{M-N})$			297 m	-----	-----	-----
$\nu(\text{M-X})$			264 m	264 s	260 m	252 m
	Toplam kayma		121	125	84	48

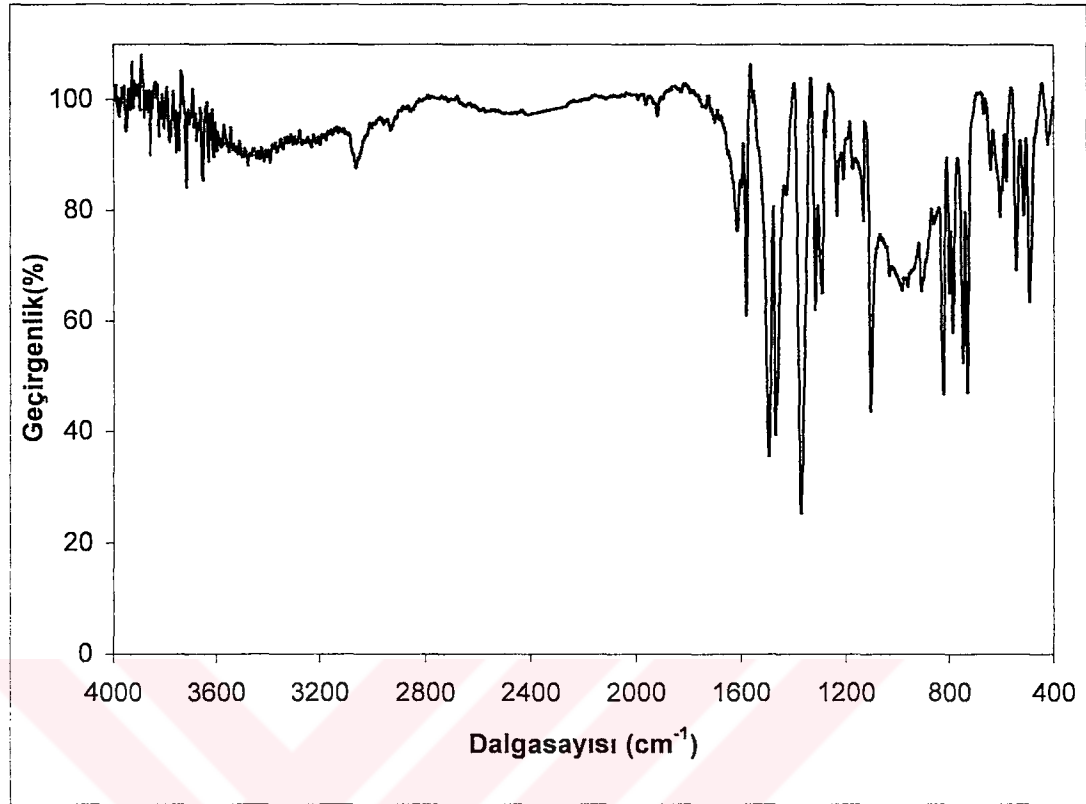
^a Dalga sayıları (51) den alınmıştır.vs, Çok kuvvetli; s, kuvvetli; m, Orta; w, Zayıf; vw, Çok zayıf; sp, Yarılma; sh, yarılma, Br, nefes alma.



Şekil 6.9. Zn(8-Hq)₂Cl₂ bileşiğinin IR spektrumu (KBr'de)



Şekil 6.10. Zn(8-Hq)₂Br₂ bileşiğinin IR spektrumu (KBr de)



Şekil 6.11. $\text{Zn(8-Hq)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin IR spektrumu (KBr de)

Çizelge 6.3. $\text{Zn(8-Hq)}_2\text{Cl}_2$, $\text{Zn(8-Hq)}_2\text{Br}_2$ ve $\text{Zn(8-Hq)}_2\text{I}_2$ bileşiklerinin IR dalga sayıları

İşaretleme.	Serbest 8-Hq ^a	Serbest 8-Hq	$\text{Zn(8-Hq)}_2\text{Cl}_2$	$\text{Zn(8-Hq)}_2\text{Br}_2$	$\text{Zn(8-Hq)}_2\text{I}_2$
$\nu(\text{C-H})$	3060	3064 m	3064 w	3067 w	3061 w
$\nu(\text{C-H})$		3047 m	3052 w	3049 w	3048 w
$\nu_{\text{ring}} + \delta(\text{H-O-C})$	1613	1624 m	1614 sh	1618 sh	1618 m
ν_{ring}	1566	1578 m	1581 s	1581 s	1582 m
$\nu_{\text{ring}} + \delta(\text{C-H}) + \delta(\text{O-H})$	1500	1508 vs	1501 vs	1499 vs	1496 vs
$\nu_{\text{ring}} + \delta(\text{C-H})$	1467	1472 vs	1470 vs	1465 vs	1471 vs
$\nu_{\text{ring}} + \delta(\text{C-H}) + \delta(\text{O-H})$	1427	1433 m	1430 w	1425 sh	1425 w
$\nu_{\text{ring}} + \delta(\text{C-H}) + \delta(\text{O-H})$	1407	1409 vs	----	----	----
$\nu_{\text{ring}} + \delta(\text{C-H}) + \delta(\text{O-H})$	1375	1381 vs	1380 vs	1377 vs	1373 vs
$\nu(\text{C-O}) + \nu(\text{C-N}) + \delta(\text{O-H}) + \delta(\text{C-H})$	1280	1286 vs	1322 m	1321 m	1321 m
$\nu(\text{C-N}) + \nu(\text{C-O}) + \delta(\text{C-H})$	1267	1274 vs	1271 m	1275 m	1278 w
$\nu(\text{C-H}) + \nu(\text{C-C}) + \delta(\text{C-H})$	1205	1205 vs	1205 w	1208 w	1210 w
$\delta(\text{C-H}) + \delta(\text{O-H})$	1167	1164 m	1178 m	1171 m	1169 w
$\delta(\text{C-H})$	1148	1137 m	1134 w	1136 m	1135 m
$\nu_{\text{ring}} + \delta(\text{C-H})$	1100	1093 m	1108 vs	1105 vs	1108 vs
$\nu_{\text{ring}} + \delta(\text{C-H}) + \nu(\text{C-O})$	1066	1059 m	1065 m	1062 m	1061 m
$\nu_{\text{ring}} + \delta(\text{C-H})$	1027	1028 vw	1037 m	1032 m	1034 m
$\gamma(\text{C-H})$	980	973 m	980 m	985 sh	985 m
$\gamma(\text{C-H})$		952 sh	964 m	960 sh	956 m
$\gamma(\text{C-H})$	900	893 m	913 m	909 sh	910 m
ν_{ring}		864 w	865 m	865 sh	860 w
$\gamma(\text{C-H})$	820	815 s	829 s	824 vs	826 vs
$\gamma(\text{C-H}) + \tau_{\text{ring}}$	782	780 vs	790 s	787 s	788 m
$\gamma(\text{C-H})$	740	741 s	754 s	751 vs	749 s
Breathing + $\delta_{\text{ring}} + \delta(\text{C-H}) + \nu_{\text{ring}}$	710	708 s	734 vs	731 s	732 vs
$\gamma(\text{O-H}) + \tau_{\text{ring}}$	634	635 w	647 m	642 m	641 m
$\gamma(\text{O-H}) + \tau_{\text{ring}}$	572	574 m	587 m	586 m	580 m
$\delta_{\text{ring}} + \delta(\text{O-H})$	540	543 m	545 m	548 m	545 m
$\delta_{\text{ring}} + \delta(\text{C-H})$	488	488 w	495 m	492 m	495 m
τ_{ring}	460	466 m	450 w	463 sh	463sh
$\gamma(\text{C-H}) + \gamma(\text{O-H})$		421 vw	409 w	412 w	420 w
$\nu(\text{M-N})$			356 m	356 m	358 m
$\nu(\text{M-O})$			315 m	-----	-----
$\nu(\text{M-N})$			276 w	274 m	279 m
$\nu(\text{M-X})$			261 m	236 m	228 sh
	Toplam kayma		184	145	139

^a Dalga sayıları (51) dan alınmıştır. vs, Çok güçlü; s, Güçlü; m, Orta; w, Zayıf; vw, Çok zayıf; sp, Yarıılma; sh, Omuz.

6.1.3. Cd(8-Hq)₃ bileşiği

Engelter ve arkadaşları (60) $M(8-Hq)_2(H_2O)_2$ [$M=Mn, Fe, Co, Zn, Ni, Cu$], $M(8-Hq)_2$ [$M=Mn, Co, Ni, Cu, Zn$] ve $M(8-Hq)_3$ [$M=Sc, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ga$] bileşiklerinin IR spektrumlarını $700-50\text{ cm}^{-1}$ aralığında elde ettiler. $M(8-HQ)_3$ [$M=Sc, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ga$] bileşiklerin yapılarını ise facial cis-cis şeklinde düşünmüşlerdir.

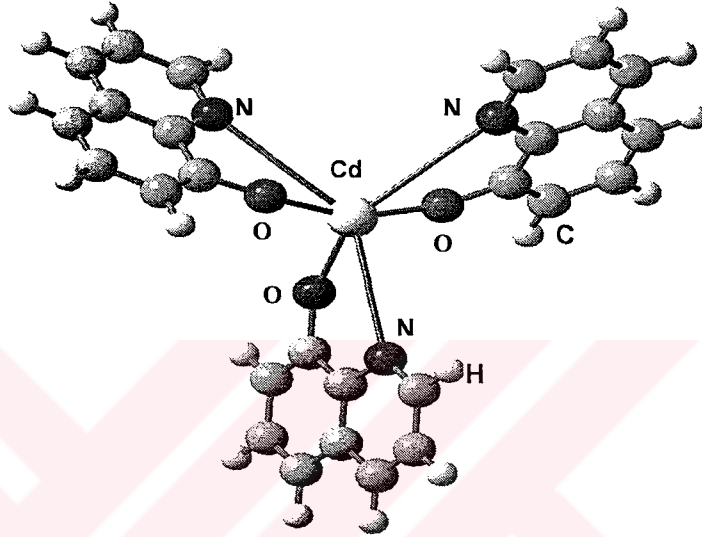
Yine genel formülü $Cd(8-Hq)_3$ olan bileşiği ilk kez elde ederek IR spektrumu $200-4000\text{ cm}^{-1}$ arasında kaydedildi.

Yukarda belirtildiği gibi serbest 8-Hq molekülünün bazı önemli halka titreşimleri 1508 cm^{-1} çok kuvvetli, 1472 cm^{-1} çok kuvvetli, 1409 cm^{-1} çok kuvvetli, 1381 cm^{-1} çok kuvvetli, 780 cm^{-1} çok kuvvetli ve 708 cm^{-1} kuvvetli dir. Çizelge 6.4. te $Cd(8-Hq)_3$ bileşiğinde, 1508 cm^{-1} ve 1472 cm^{-1} çok kuvvetli pikler düşük frekansa kayarken, 1381 cm^{-1} ve 780 cm^{-1} çok kuvvetli ve 708 cm^{-1} deki kuvvetli pikler yüksek frekansa kaydıkları görülmektedir. Serbest liganddaki çok şiddetli olan 1409 cm^{-1} piki yine bu bileşikte de gözükmemektedir.

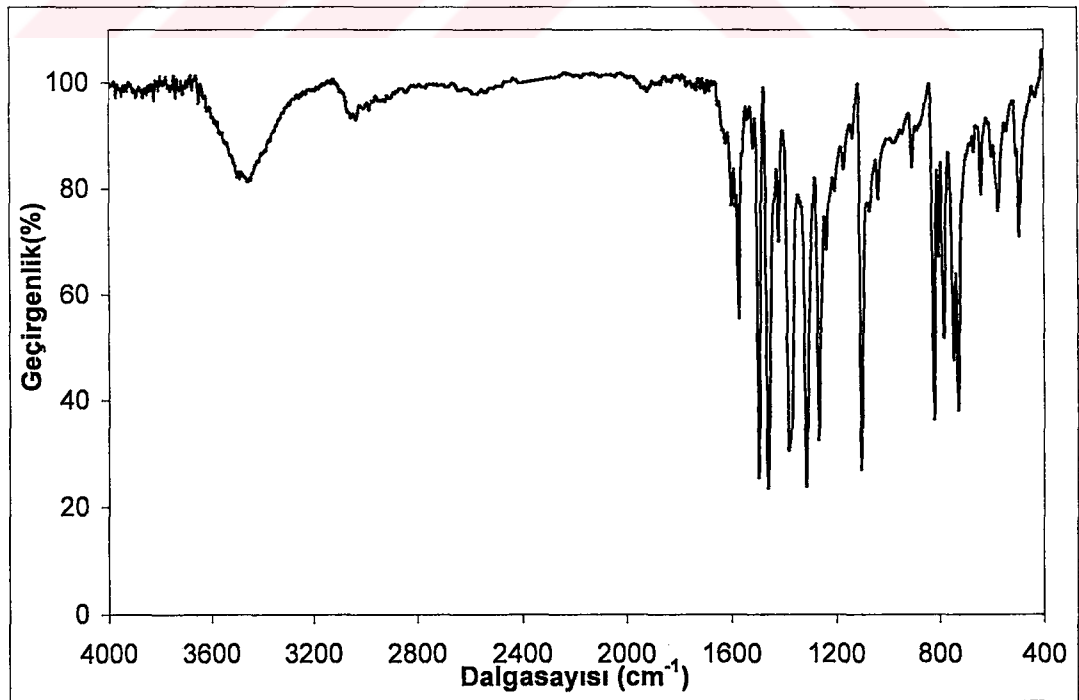
Yüksek frekans bölgesinde ($\sim 3000\text{ cm}^{-1}$) liganda ait orta şiddette olan 3047 cm^{-1} orta şiddette ve 3064 cm^{-1} orta şiddette ki C-H gerilme pikleri $Cd(8-Hq)_3$ bileşiğinde yüksek frekansa kayarak daha zayıf gözlenmiştir (Çizelge 6.4).

Oktehdral yapıda $M(8-Hq)_3$ genel formundaki molekül için , iki tip yapı vardır. Birincisi cis-cis yapı, ikincisi trans-cis yapıdır. Birincisinin nokta grubu C_3 , ikincisinin ki ise C_1 nokta grubundandır. C_3 simetrisinde olan, dört tane IR aktif metal-ligand gerilme ($2A+2E$) yani iki tane M-O gerilme, iki tane M-N gerilme titreşimlerini içerir. Diğer C_1 nokta grubu ise altı tane metal-ligand gerilme bandı içerir (60). Çizelge 6.4. te uzak IR bölgesinde $200-378\text{ cm}^{-1}$ arasında dört tane sırasıyla $\nu(M-O)_1=378\text{ cm}^{-1}$, $\nu(M-O)_2=342\text{ cm}^{-1}$, $\nu(M-$

$\nu(\text{N})=299 \text{ cm}^{-1}$ ve $\nu(\text{M-N})_1=246 \text{ cm}^{-1}$ titreşimlerini gözledik. Gözlenen bu titreşimler, Ohkaku ve Nakamoto'nun (59) $\text{Fe}(\text{8-Hq})_3$ bileşiği için de gözlenmektedir. Dolayısıyla elde ettiğimiz $\text{Cd}(\text{8-Hq})_3$ bileşiğinin yapısını da facial cis-cis konfigürasyonunda olduğunu düşünmekteyiz.. Bu bileşiğin şematik yapısı Şekil 6.12. de verilmektedir



Şekil 6.12. 8-hidroksikinolinin $\text{Cd}(\text{8-Hq})_3$ bileşiğinin yapısı

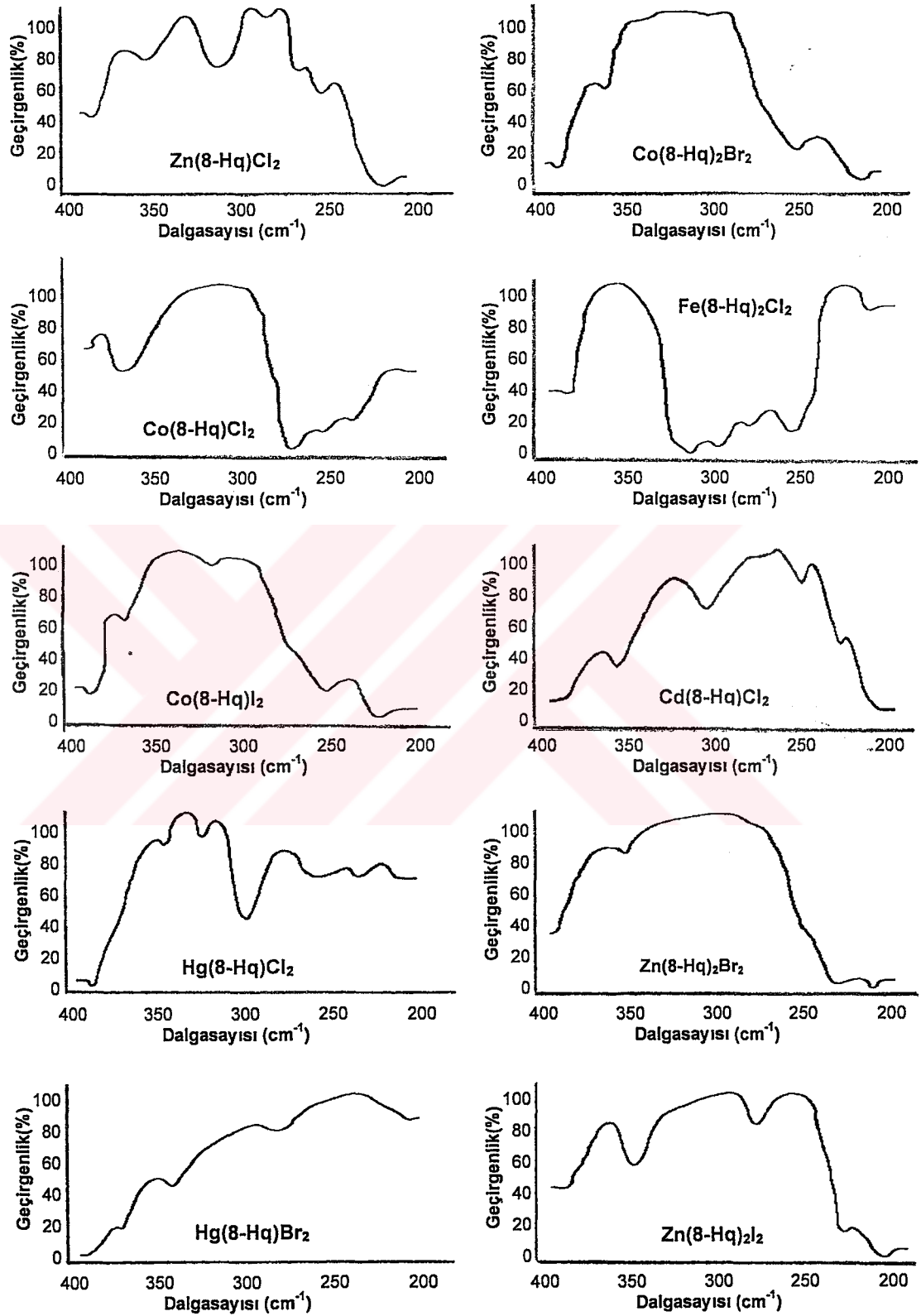


Şekil 6.13. $\text{Cd}(\text{8-Hq})_3$ bileşiğinin IR spektrumu (KBr de)

Çizelge 6.4. Cd(8-Hq)₃ bileşikleşliğinin IR dalga sayısı

İşaretleme.	Serbest 8-Hq ^a	Serbest 8-Hq	Cd(8-Hq) ₃
v(C-H)	3060	3064 m	3063 w
v(C-H)		3047 m	3048 w
vring+ δ(H-O-C)	1613	1624 m	1619 m
vring	1566	1578 vs	1573 s
vring+δ(C-H)+ δ(O-H)	1500	1508 vs	1499 vs
vring+δ(C-H)	1467	1472 vs	1463 vs
vring+δ(C-H)+ δ(O-H)	1427	1433 m	1422 m
vring+δ(C-H)+ δ(O-H)	1407	1409 vs	-----
vring+δ(C-H)+ δ(O-H)	1375	1381 vs	1383 s
v(C-O)+v(C-N)+δ(O-H)+δ(C-H)	1280	1286 vs	1317 vs
v(C-N)+v(C-O) +δ(C-H)	1267	1274 vs	1268 s
v (C-H)+v(C-C)+ δ(C-H)	1205	1205 vs	1208 m
δ C-H)+ δ(O-H)	1167	1164 m	1173 m
δ C-H)	1148	1137 m	1136 m
vring+δ(C-H)	1100	1093 m	1104 s
vring+δ(C-H)+vC-O	1066	1059 m	1070 m
vring+δ(C-H)	1027	1028 vw	1038 m
γ(C-H)	980	973 m	978 w
γ(C-H)		952 sh	942 w
γ(C-H)	900	893 m	906 m
vring		864 w	887 w
γ(C-H)	820	815 s	821 s
γ(C-H)+ τring	782	780 vs	783 s
γ(C-H)	740	741 s	746 s sp
Breathing+ δring+δ(C-H)+vring	710	708 s	729 s
γ(O-H)+ τring	634	635 w	642 m
γ(O-H)+ τring	572	574 m	575 m
δring + δ(O-H)	540	543 m	544 w
δring+ δ(C-H)	488	488 w	494 m
τring	460	466 m	468 sh
γ(C-H)+ γ(O-H)		421 vw	422 sh
v(M-O) ₁			378 m
v(M-O) ₂			342 w
v(M-N) ₁			299 w
v(M-N) ₂			247sh
Toplam kayma			139

^a Dalga sayıları (51) den alınmıştır. vs, Çok kuvvetli; s, kuvvetli; m, Orta; w, Zayıf; vw, Çok zayıf; sp; Yarılma; sh, omuz, Breat;nefes alma



Şekil 6.14 8-Hidroksikinolin ile hazırlanan bileşiklerin 400-200 cm⁻¹ arasında IR spektrumları (Nujol içerisinde).

6.2. 8-Hidroksikinolin Molekülünün Teorik Sonuçları ve Tartışması

8-hidroksikinolinin molekülünün yapısı X-ışınları tek kristal çalışması ile P. Roychowdhury ve arkadaşları tarafından belirlendi (21). Daha sonra Banerjee ve arkadaşları daha hassas olarak X-ışınları ölçümü yaptılar ve 8-hidroksikinolin molekülünün, iki tane molekülü O-H.....N bağı ile bağlanarak bir dimer oluşturduğunu gösterdiler (22). Cheatum ve arkadaşları (67) 8-hidroksikinolinin dimerlerinin uyarılmış durumunu teorik olarak araştırdılar. Q.S.Li ve arkadaşları (49), 8-hidroksikinolinin temel ve uyarılmış durumda teorik çalışmasını CASSCF, DFT ve MP2 verdiler.

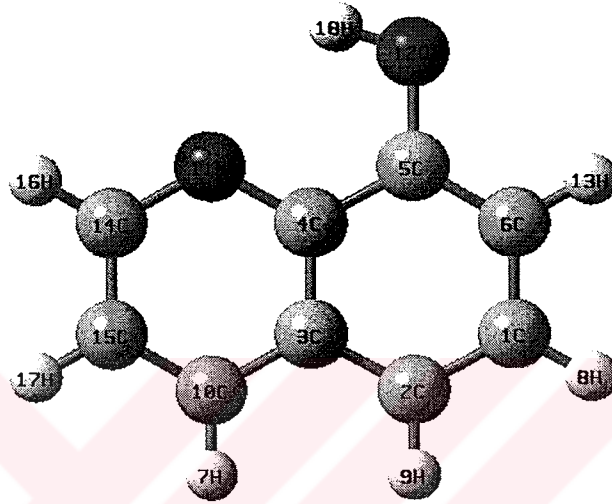
Çalışmamızın bu kısmında, daha önce çalışılmayan, 8-hidroksikinolin molekülün yapısı ve titreşimsel spektrumu, Ab-initio (HF) ve yoğunluk fonksiyon teorisi (B3LYP ve BLYP) ve 6-31G(d) temel seti kullanılarak GAUSSIAN 98 paket programı (68) ve Gauss-view programında (69) yapıldı. Hesaplamalardan elde edilen sonuçlar, deneysel sonuçlarla karşılaştırıldı.

6.2.1. 8-hidroksikinolin molekülünün geometrik parametreleri

Teorik ve deneysel X-ışını ile elde edilen bağ uzunlukları ve bağ açısı değerleri Çizelge 6.5. de verilmektedir (21,22). Yine HF ve yoğunluk fonksiyon teorilerine göre hesaplanan frekanslar ile, daha önce kesim 6 da elde ettiğimiz deneysel değerler Çizelge 6.6. da verilmektedir. Ayrıca optimize edilmiş 8-HQ molekülünün geometrisi Şekil 6.15. te gösterilmektedir.

BLYP fonksiyoneli ile yapılan hesaplamalarda bağ uzunlukları sistematik olarak çok uzundur. Özellikle de bu C-H bağ uzunluklarında çok belirgindir. Çünkü hidrojen atomlarının X-ışınları yansıma deneylerindeki düşük saçılma faktörleri sebebiyle C-H bağ uzunluklarında büyük sapmalar olabileceğinden, C-H bağ uzunlukları tartışmaya dahil edilmedi.

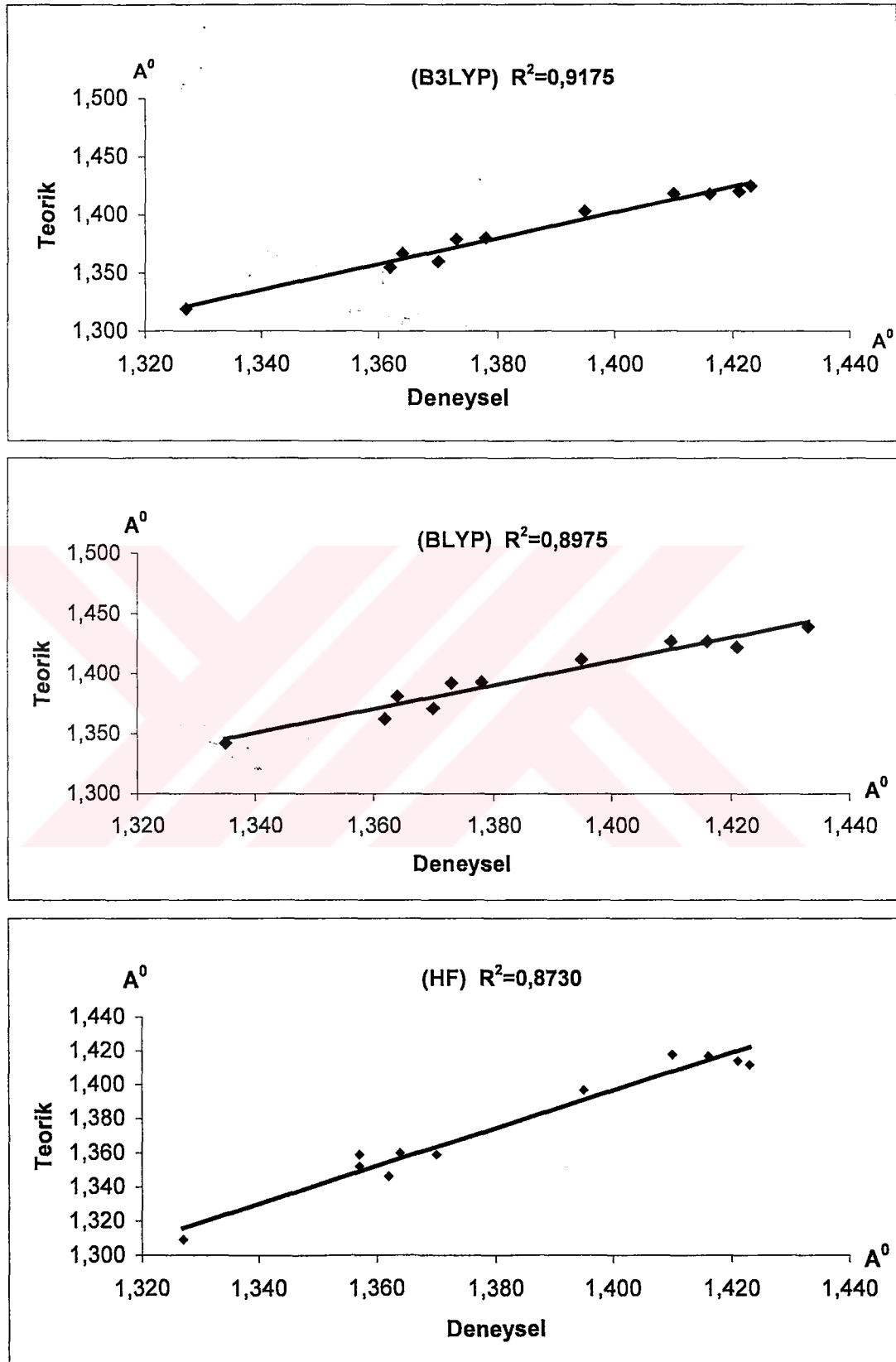
Genel olarak bilindiği gibi HF metodunda hesaplanan bağ uzunlukları, deneysel olarak hesaplanan bağ uzunluklarından daha kısa olarak hesaplanmaktadır (70,71). Çünkü, deneysel değerler katı fazda ölçülürken, teorik hesaplamalar gaz fazında yapılmaktadır. Bu Çizelge 6.6. ya bakıldığında açık bir şekilde gözükmemektedir.



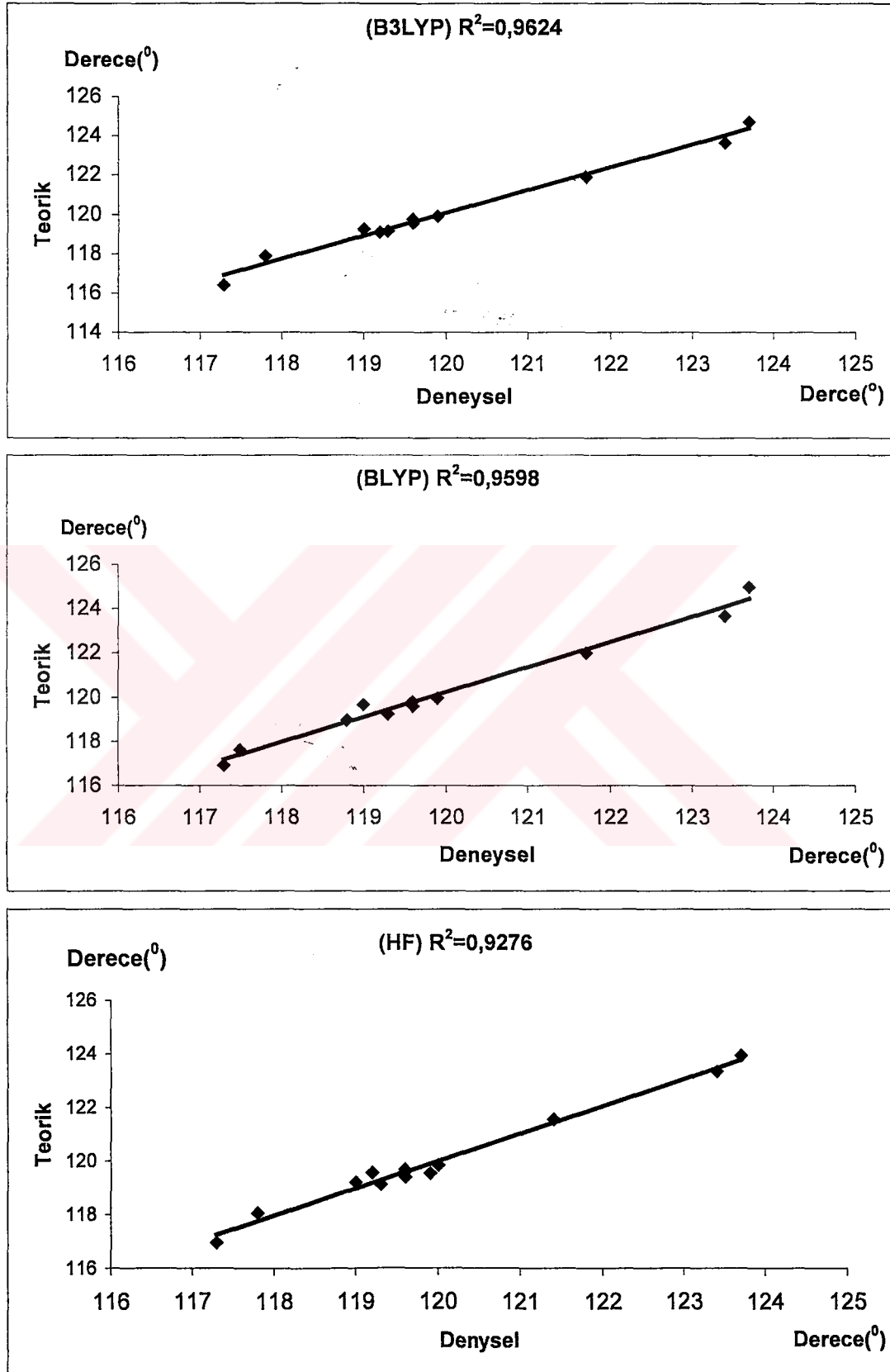
Şekil 6.15. 8-hidroksikinolinin yapısı ve atomların numaralandırılması

Deneysel olarak elde edilen bağ uzunluğu X-ışını verileri ile, teorik olarak hesaplanan değerler arasındaki uyumu görebilmek için korelasyon grafikleri çizildiğinde, korelasyon kat sayılarının yüksek olduğu görülmektedir. Bu hesapladığımız teorik değerler ile deneysel değerlerin uyum içerisinde olduğunu ifade eder (Şekil 6.16). Bunlar arasında en iyi uyum, korelasyon kat sayısı $R=0.9175$ olan B3LYP(6-31G(d) dir.

Yine deneysel olarak elde edilen bağ açısı X-ışını verileri ile, teorik olarak hesaplanan değerler arasında korelasyon grafikleri çizildiğinde, korelasyon kat sayılarının yüksek olduğu görülmektedir. Bu ise hesapladığımız teorik değerler ile deneysel değerlerin uyum içerisinde olduğunu ifade eder (Şekil 6.17.). Bunlar arasında en iyi uyum, yine korelasyon katsayısı $R=0.9624$ olan B3LYP(6-31G(d)dir.



Şekil 6.16. 8-hidroksikinolin molekülünün deneysel ve teorik olarak hesaplanan bağ uzunluklarının korelasyon grafikleri



Şekil 6.17. 8-hidroksikinolin molekülünün deneysel ve teorik olarak hesaplanan bağ açılarının korelasyon grafikleri

Çizelge 6.5. 8-hidroksikinolinin bağ uzunlukları ($\text{\AA}$) ve bağ açıları ($^\circ$)

Bağ	X-Ray (21,22)	HF 6-31G(d)	B3LYP 6-31G(d)	BLYP 6-31G(d)
C1-C2	1,365 (8)	1,359	1,379	1,392
C1-C6	1,427 (6)	1,414	1,414	1,422
C1-H8		1,075	1,086	1,094
C2-C3	1,410 (6)	1,417	1,418	1,427
C2-H9		1,075	1,086	1,094
C3-C4	1,428 (5)	1,402	1,425	1,439
C3-C10	1,402 (8)	1,418	1,418	1,427
C4-C5	1,393 (4)	1,425	1,430	1,440
C4-N11	1,374 (4)	1,353	1,360	1,371
C5-C6	1,371 (7)	1,360	1,380	1,393
C5-O12	1,367 (5)	1,339	1,350	1,362
C6-H13		1,073	1,085	1,092
H7-C10		1,075	1,087	1,095
C10-C15	1,357 (7)	1,357	1,377	1,389
N11-C14	1,331 (4)	1,292	1,319	1,334
O12-H18		0,952	0,981	0,995
C14-C15	1,389 (6)	1,416	1,416	1,424
C14-H16		1,076	1,088	1,096
C15-H17		1,074	1,085	1,093
Açı				
C2-C1-C6	121,4 (3)	121,546	121,910	122,021
C2-C1-H8		119,908	119,580	119,502
C6-C1-H8		118,545	118,509	118,475
C1-C2-C3	120,0 (4)	119,404	119,553	119,608
C1-C2-H9		121,074	120,944	120,888
C3-C2-H9		119,520	119,502	119,503
C2-C3-C4	118,8 (4)	119,570	119,095	118,961
C2-C3-C10	123,4 (3)	123,931	124,716	124,971
C4-C3-C10	117,7 (4)	116,498	116,188	116,067
C3-C4-C5	119,6 (3)	119,613	119,914	119,970
C3-C4-N11	121,6 (3)	123,297	123,783	123,975
C5-C4-N11	117,8 (3)	117,088	116,301	116,054
C4-C5-C6	121,4 (4)	119,842	119,772	119,770
C4-C5-O12	120,3 (4)	119,095	118,372	118,276
C6-C5-O12	118,4 (3)	121,062	121,853	121,953
C1-C6-C5	117,8 (3)	120,022	119,754	119,667
C1-C6-H13		120,684	120,891	120,901
C5-C6-H13		119,293	119,354	119,430
C3-C10-H7		119,434	119,380	119,372
C3-C10-C15	119,6 (4)	119,683	119,754	119,795
H7-C10-C15		120,927	120,873	120,831
C4-N11-C14	117,5 (3)	118,482	117,891	117,621
C5-O12-H18		108,164	104,972	103,947
N11-C14-C15	123,8 (4)	123,336	123,252	123,282
N11-C14-H16		116,951	116,672	116,519
C15-C14-H16		119,712	120,075	120,197
C10-C15-C14	119,7 (4)	118,747	119,138	119,257
C10-C15-H17		121,571	121,211	121,114
C14-C15-H17		119,681	119,650	119,627

6.2.2. 8-hidroksikinolin molekülünün frekanslarının işaretlenmesi

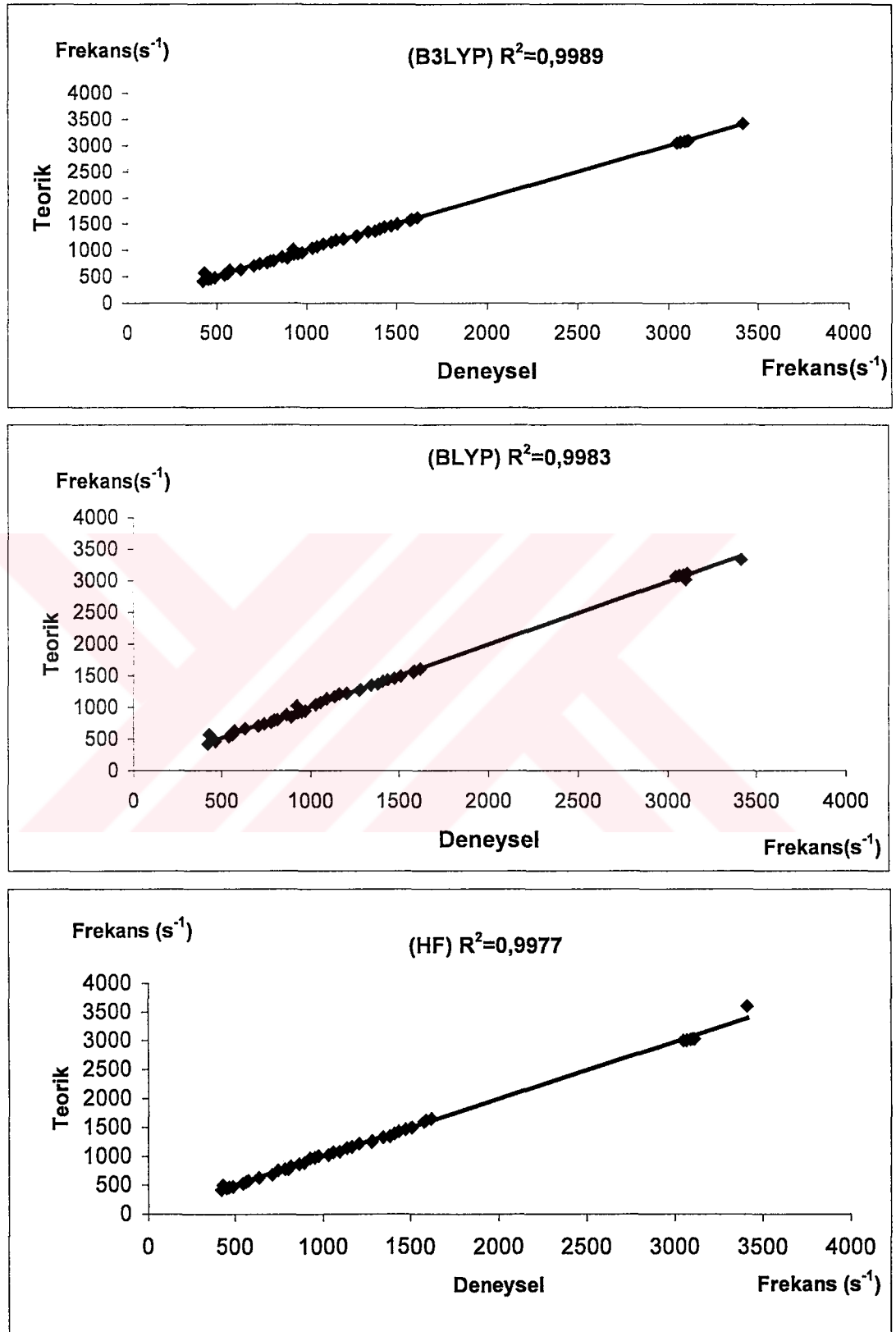
Serbest 8-hidroksikinolin molekülünün IR titreşimlerine ait ilk işaretlemeler detaylı bir şekilde Srivastava ve arkadaşları tarafından yapıldı (51). 8-hidroksikinolin molekülü E ve σ_h simetri elemanlarına sahip olduğundan C_s nokta grubundandır. Molekülün A' (düzlem içi) simetri türünde 33 tane titreşim kipi, A'' (düzlem dışı) 15 tane titreşim kipi bulunmaktadır. Buna göre 8-hidroksikinolin molekülünün 48 tane temel titreşimi: A' ve A'' simetri türlerine göre $33A'(IR,Ra) + 15A''(IR,Ra)$ olarak dağılmıştır. Molekülün bütün titreşimleri hem Raman hem de IR aktiftir (51).

Çizelge 6.6. daki HF 6-31G(d), B3LYP6-31G(d) ve BLYP6-1G(d) sütunlarındaki frekans değerleri, programdan elde edilen değerler ile sırasıyla 0,8929, 0,963 ve 0,9940 ölçekleme faktörleri ile çarpılarak elde edilmiştir.

Çizelge 6.6. ya bakıldığında 8-hidroksikinolinin OH gerilme titreşiminden dolayı $3400-3100\text{ cm}^{-1}$ civarında orta şiddette bir çok titreşim bandı görülmektedir. Yine katı fazdaki infrared spektrumundan, moleküller arası hidrojen bağının olduğunu gördük. 8-hidroksikinolinde OH...N bağı daha uzundur ve soğurma piki 3416 cm^{-1} de gözlenmiştir (72).

Deneyssel olarak elde edilen frekanslar ile, teorik olarak hesaplanan frekanslar arasındaki uyumu görebilmek için korelasyon grafikleri çizildiğinde, korelasyon kat sayılarının yine yüksek olduğu görülmektedir. Bu, teorik değerler ile deneyssel değerlerin uyum içerisinde olduğunu ifade eder (Şekil 6.18). Bunlar arasında en iyi uyum, yine korelasyon katsayısı $R=0,9989$ olan B3LYP(6-31)G(d) dir.

Çizelge 6.6. da ki en son sütun, teorik olarak B3LYP(6-31G(d) ile hesaplanan değerlerin sonuçlarına göre olabilecek işaretleme yapılmıştır. Bu işaretlemeler, 8-hidroksikinolinin daha önce yapılan deneyssel sonuçları ile uyum içerisinde dir.



Şekil 6.18 8-hidroksikinolin molekülünün deneysel ve teorik olarak hesaplanan titreşim frekanslarının korelasyon grafikleri

Çizelge 6.6. 8-hidroksikinolinin deneysel ve hesaplanan titreşim spektrumlarının karşılaştırılması

S.	HF 6-31G(d)		B3LYP6-31G(d)		BLYP6-1G(d)		De ^d	De ^e	Yaklaşık mod tasviri ^e
A	Freq.	I _{inf}	Freq	I _{inf}	Freq	I _{inf}			
1	275	2,641	273	4,451	273	4,921			δring+ δ(C-O)
2	447	11,332	450	11,006	451	10,593	460	450sh	δring
3	475	0,158	479	0,206	481	0,176	488	488 w	δring+ δ(C-H)
4	530	4,631	533	3,480	535	2,827	540	543 m	δring + δ(O-H)
5	556	1,325	564	0,717	568	0,577	572	562sh	δring + δ(C-H)
6	691	24,087	698	17,505	697	15,158	710	708 s	Breathing+δring+δ(C-H)+vring
7	781	4,485	788	2,780	791	2,680	804	798 m	δring
8	867	1,889	870	1,739	872	1,615		864 w	δring
9	966	3,948	1014	1,158	1017	0,074		925 m	vring+δ(C-H)+v(C-O)
10	1025	5,470	1039	3,365	1042	2,650	1027	1032 m	vring+δ(C-H)
11	1070	11,513	1075	16,760	1076	17,435	1066	1059 m	vring+δ(C-H)+vC-O
12	1078	17,053	1124	0,546	1131	1,394	1100	1093 m	vring+δ(C-H)
13	1145	23,908	1155	13,028	1164	7,923	1148	1137 m	δ (C-H)
14	1163	0,145	1196	33,143	1206	43,944	1167	1164 m	δ(C-H)+ δ(O-H)
15	1218	90,722	1214	38,244	1215	19,458	1205	1205vs	v(C-H)+v(C-C)+ δ(C-H)
16	1245	6,970	1264	22,045	1266	57,586	1267	1276 s	v(C-N)+v(C-O) +δ(C-H)
17	1265	155,585	1272	129,329	1279	86,134	1280	1281vs	v(C-O)+v(C-N)+δ(O-H)+δ(C-H)
18	1330	39,204	1353	46,129	1349	44,896		1343sh	vring+δ(C-H)+ δ(O-H)
19	1350	13,658	1363	30,046	1363	19,130	1375	1381vs	vring+δ(C-H)+ δ(O-H)
20	1394	76,888	1402	37,873	1407	29,794	1407	1408vs	vring+δ(C-H)+ δ(O-H)
21	1429	10,539	1440	10,762	1435	6,269	1427	1433 m	vring+δ(C-H)+δ(O-H)
22	1468	54,430	1461	76,490	1456	85,664	1467	1472 s	vring+δ(C-H)
23	1501	212,911	1499	140,402	1497	112,467	1500	1508vs	vring+δ(C-H)+ δ(O-H)
24	1601	6,894	1567	22,987	1550	22,291	1566	1578 m	vring
25	1620	35,749	1588	6,637	1574	3,915		1586 w	vring
26	1649	4,949	1623	8,690	1611	8,088	1617	1617 m	vring + δ(H-O-C)
27	2999	17,741	3050	22,580	3066	26,583	3033	3047 m	v(C-H)
28	3001	7,706	3063	4,151	3079	6,632	3060	3064 m	v(C-H)
29	3008	12,466	3065	7,016	3081	7,640		3067 m	v(C-H)
30	3018	32,378	3079	27,113	3095	31,005		3089 m	v(C-H)
31	3032	36,256	3090	22,668	3105	29,520		3101 m	v(C-H)
32	3033	1,909	3096	10,214	3114	12,656		3110 m	v(C-H)
33	3595	130,571	3417	89,341	3330	76,937	3400	3415 m	v(C-H)+ δ(H-O-C)
A"									
1	148	0,008	150	0,098	150	0,147			τring
2	171	2,457	171	1,947	171	1,711			Butterfly
3	265	0,953	260	0,787	259	0,680			τring
4	421	5,920	416	0,769	415	0,460		421 vw	γ(C-H)+ γ(O-H)
5	463	2,045	458	0,018	458	0,006		466 m	τring
6	508	130,855	569	0,691	568	0,303	572	531sh	γ(C-H)+ γ(C-O)
7	578	0,279	619	25,435	623	0,006	634	574 m	γ(O-H)+ τring
8	631	12,462	633	88,175	661	102,0		635 m	γ(O-H)+ τring
9	758	30,732	737	17,651	736	13,149	740	741 s	γ(C-H)
10	780	10,933	762	10,805	760	8,166	782	780 vs	γ(C-H)+ τring
11	821	66,247	802	44,602	800	38,623	820	815 s	γ(C-H)
12	891	3,948	853	0,900	845	0,400	900	893 m	γ(C-H)
13	971	0,445	923	0,303	912	0,215		927 w	γ(C-H)
14	982	1,200	933	0,326	925	0,194		952 sh	γ(C-H)
15	1003	0,296	955	0,752	945	0,811	980	973 m	γ(C-H)

Titreşim frekansları(cm⁻¹), ^a Çarpan faktörü = 0.8929, ^b Çarpan faktörü = 0.9613, ^c Çarpan faktörü = 0.9940, De^d (51) den alınmıştır, De^e Titreşim frekans işaretlemeleri

B3LYP hesaplamasına göre yapılmıştır (yeni). ip:düzlem içi, oop:düzlem dışı, def: deformation, bend: bükülme, wag: sallanma, scissor: makaslama, str: gerilme, wist: kıvrılma, tors: torsion. S.:sembol, De:deney

Sonuç olarak 8-hidroksikinolin molekülü için deneysel olarak ölçülen bağ uzunlukları, bağ açıları ve titreşim frekanslarının, teorik olarak DFT yoğunluk fonksiyon teorisinde B3LYP6-31G(d) baz seti kullanılarak yapılan hesaplama ile iyi bir uyum içerisinde olduğu görülmektedir.

6.3. Piperazin Molekülünün Deneysel Sonuçları

Piperazin ve türevleri, yalnız biyolojik olarak aktif bir materyal değil aynı zamanda çoğu pratik olarak kullanılan organik bileşiklerin oluşmasını da sağlar. Dolayısıyla eczacılıkta ve diğer tıp alanlarında da önemli bir yer tutar. Daha önce kesim 3.3 te bahsedildiği gibi piperazin molekülü sandalye konfigürasyonunda olup uçlarında iki tane donor azot atomuna sahip olduğu için hem halka hem de köprülü kompleksler oluşturur ve iki dişli ligand olarak davranır (73).

Piperazin molekülünün titreşimlerine ait ilk işaretlemeler, infrared ve Raman çalışması olarak Hendra ve Powell tarafından yapılmıştır (23). Söz konusu bu çalışmada, piperazin molekülünün titreşimlerinin işaretlemeleri $4000-200\text{ cm}^{-1}$ bölgesi için verilmiştir. Ramsey (74) Burket ve Badger (75) yapmış oldukları çalışmalarda, piperazin molekülünü dioksan molekülü ile karşılaştırarak, piperazin molekülünün dioksan ile benzer konfigürasyonda olduğunu ve bu molekülün dioksan'ın temel titreşim işaretlemelerine benzer şekilde yapılabileceğini göstermişlerdir.

Genel formülleri $\text{Zn}(\text{pipz})\text{Br}_2$, $\text{Cd}(\text{pipz})\text{Br}_2$, $\text{Zn}(\text{pipz})\text{I}_2$ ve $\text{Hg}(\text{pipz})\text{I}_2$ olan bileşikler (pipz=piperazin) ilk kez hazırlandı. Elde edilen bileşikler ve serbest piperazin molekülünün infrared spektrumları $4000-400\text{ cm}^{-1}$ arasında kaydedildi. Bu bileşikler ilk kez hazırlandığından literatürde x-ışını tek kristal çalışması yoktur. Bu nedenle bu moleküle ve bileşiklerine ait bandların

işaretlemeleri Hendra ve Powell'in çalışmasından ve grup frekansları kavramından yararlanarak yapılmıştır. Piperazin molekülü E , C_{2v} ve σ_h simetri elemanlarına sahip olduğundan C_{2h} nokta grubundandır. Grup frekansları kavramına göre, piperazin molekülü dört kısımda tartışılabilir. Bunlar; N-H gerilme titreşimleri, N-H deformasyon titreşimleri, CH_2 grup titreşimleri ve iskelet titreşimleridir. İskelet titreşimleri ise simetri türlerine göre A_g , A_u , B_g ve B_u sınıfları olmak üzere dört simetri türü şeklinde ele alınır (23).

6.3.1. N-H gerilme titreşimleri

Hendra ve Powell katı haldeki serbest piperazin molekülünün $\nu(N-H)$ gerilme titreşim bandını 3225 cm^{-1} 'de gözlerken, çözünmüş CCl_4 içerisinde $\nu(N-H)$ titreşim bandını daha yükseğe 3328 cm^{-1} 'e kaymış olarak gözlemiştir (23).

Çizelge 6.7. de $Zn(pipz)Br_2$, $Cd(pipz)Br_2$, $Hg(pipz)Br_2$, $Zn(pipz)I_2$ ile serbest piperazin ligandına ait infrared spektrumları 4000 cm^{-1} ile 400 cm^{-1} arsında verilmiştir.

Çizelge 6.7. ye bakıldığında $\nu(N-H)$ titreşimi için Hendra ve Powell'in belirttiği 3225 cm^{-1} deki pike karşılık gelen 3220 cm^{-1} de çok kuvvetli bir pik gözlenmektedir. Hazırlanan $Zn(pipz)Br_2$, $Cd(pipz)Br_2$, $Hg(pipz)Br_2$ ve $Zn(pipz)I_2$ bileşiklerinde bu pikin daha düşük frekanslara kaydığı görülmektedir. Bu kaymaların sebebi, piperazin molekülünün yapı itibariyle azot uçlarından M metale bağlanmasıyla indüktif etki oluşması sonucu N-H bağının kuvvet sabitinin azalması olarak verilebilir (76).

6.3.2. N-H Deformasyon titreşimleri

Hendra ve Powell Piperazin molekülünde N-H deformasyon titreşimleri için 1120 cm^{-1} ve 1000 cm^{-1} civarında olmak üzere iki tane kuvvetli bandın

gözlenebileceğini belirtmiştir (23). Çizelge 6.7. ye bakıldığında katı piperazinde bu piklere karşılık gelen 1131 cm^{-1} de ve 1001 cm^{-1} de çok kuvvetli pikler gözlenmektedir. Serbest piperazindeki 1001 cm^{-1} deki kuvvetli pik yüksek frekansa kayarken, 1131 cm^{-1} de ki pik düşük frekansa kaydığı görülmektedir. Bu kaymanın sebebi yine yukarıda açıklandığı gibi piperazin molekülünün azot uçlarından M metale bağlanmasıyla indüktif etki oluşması sonucunda N-H bağının kuvvet sabitinin azalması olarak verilebilir (76).

6.3.3. CH₂ Grup titreşimleri

İnfrared spektrumunda CH₂ grubuna ait $\nu(\text{CH}_2)$ gerilme titreşimleri 2900 cm^{-1} ile 3000 cm^{-1} bölgesinde gözlenir. Hendra ve Powell, piperazinin molekülünün dioksan molekülüne benzerliğinden yola çıkarak, piperazinde $\nu(\text{CH}_2)$ titreşiminin 2944 cm^{-1} de olduğunu işaret etmiştir (23). Çizelge 6.7. de 2951 cm^{-1} e karşılık gelen bu pik, Zn(pipz)Br₂ bileşiğinde düşük frekansa kayarken, Cd(pipz)Br₂, Zn(pipz)I₂ ve Hg(pipz)I₂ bileşiklerinde daha yükseğe kaydığı görülmektedir.

6.3.4. İskelet titreşimleri

Moleküllerin iskelet titreşimleri genellikle 1400 cm^{-1} ile 700 cm^{-1} arasında gözlenir. Hendra ve Powell yaptıkları çalışmalarda piperazin molekülünün 1200 cm^{-1} ile 300 cm^{-1} dalga sayıları arasındaki iskelet titreşimlerini simetri türlerine göre işaretlemişlerdir. İnfrared aktif olan A_u sınıfı iskelet titreşimini 1080 cm^{-1} de kuvvetli bir pik olarak gözlemişlerdir (78). Çizelge 6.7. de bu pike karşılık gelen 1084 cm^{-1} piki, Zn(pipz)Br₂, Cd(pipz)Br₂, Zn(pipz)I₂ ve Hg(pipz)I₂ bileşiklerinde yüksek frekansa kaymış ve şiddetli band olarak gözlenmiştir. Bu değerler Hendra ve Powell'in, Y.Okıshı ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmalarla (77,79) uyum içerisinde olduğu görülmektedir.

Yine Hendra ve Powell infrared aktif olan B_u sınıfı titreşimlerini çözelti halinde 933 cm^{-1} de gözlemişlerdir (23). Çizelge 6.7. ye bakıldığında, katı piperazindeki 925 cm^{-1} e karşılık gelen bu pik, sırasıyla $\text{Zn}(\text{pipz})\text{Br}_2$ için 926 cm^{-1} de zayıf, $\text{Cd}(\text{pipz})\text{Br}_2$ için 935 cm^{-1} de çok zayıf, $\text{Zn}(\text{pipz})\text{I}_2$ için 942 cm^{-1} de zayıf ve $\text{Hg}(\text{pipz})\text{I}_2$ için ise 932 cm^{-1} çok zayıf pik olarak yüksek frekanslara kaydıkları görülmektedir.

Yine Hendra ve Powell piperazin molekülünün halka açılı bükülme titreşimini, çözelti halinde 570 cm^{-1} de gözlemişlerdir (23), buna karşılık gelen katı piperazindeki 565 cm^{-1} pikinin, bileşiklerde yukarı frekans değerlerine kaydığı görülmektedir.

Çizelge 6.7. ye bakıldığında, yüksek frekans bölgesinde ($\sim 3200\text{ cm}^{-1}$) liganda ait bazı piklerin (N-H ve C-H) bileşik oluşumundan sonra pik şiddetlerinin daha zayıf olarak ortaya çıktığı görülmektedir. Bunun nedeninin piperazinin azot uçlarından M metale bağlanması sonucu kuvvet sabitinin zayıflaması olduğu düşünülmektedir.

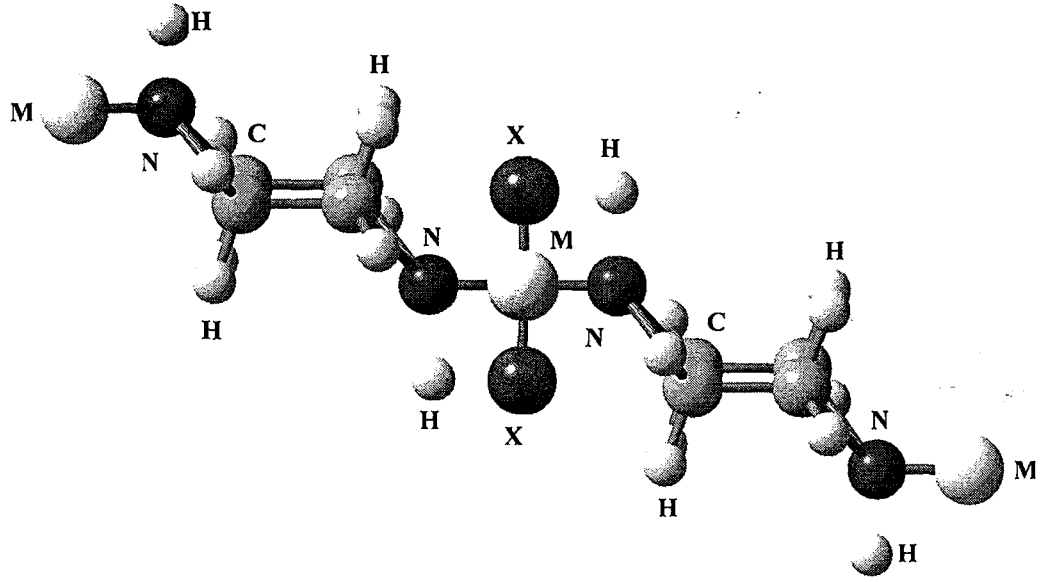
Benzer yapıda olan bileşiklerin infrared spektrumları benzer band yapıları verdikleri bilinmektedir (63,64). Bu tür bileşiklere izomorfiktir denir.

IR spektrumlarındaki serbest piperazin ile bileşiklerdeki titreşimler karşılaştırıldığında kayma değerleri izomorf bileşiklerinde, ikinci iyonizasyon enerjisindeki ($\text{Cd} < \text{Zn} < \text{Hg}$) sıralamaya göre artma göstermektedir. Metale bağlı bu kaymalar metallerin 2. iyonlaşma enerjisi ile uyum içerisindedir (29). Bazı geçiş metal elementlerinin ikinci iyonlaşma enerjileri; Cd:16.90, Zn:17.96 ve Hg:18.76 (ev) şeklindedir. M^{+2} iyonunun 2. iyonlaşma enerjisinin büyük olması M-Ligand bağının kuvvetli olmasına dolayısı ile M-N(Ligand) frekanslarının yükselmesine neden olur (29). Aynı zamanda izomorf bileşiklerinde kayma değerleri halojene bağlı olup $\text{Br} > \text{I}$ sıralamasıyla azalmaktadır.

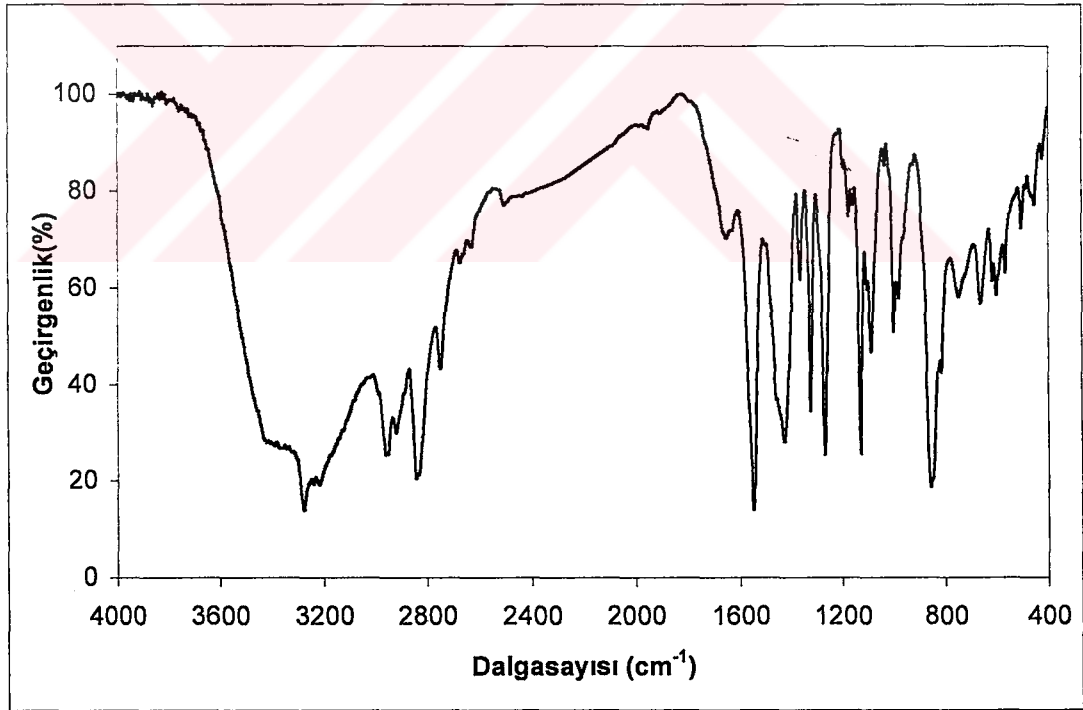
Piperazin molekülünün bir çok titreşim modunda serbest ligandın frekanslarına göre, bileşiklerde gözlenen kaymaların toplamı Çizelge 6.7. de verilmiştir. Bu kayma değerlerine bakıldığında, frekanslardaki kaymaların toplamı ve bu toplamların büyüklük sıralaması, kaymaların ($\text{Cd} < \text{Zn} < \text{Hg}$) şeklinde metale bağlılığını ortaya koymaktadır. Yine, kayma değerleri bileşiklerin kimyasal yapısına, ve halojene göre $\text{Br} > \text{I}$ şeklinde değişmektedir.

Hendra ve Powell $(\text{C}_2\text{H}_4\text{PtCl}_2)_2\text{Pipz}$ bileşiğinde, piperazinin azot uçlarından Pt atomu bağlanarak sandalye konfigürasyonunda olduğunu ifade etmişlerdir (77). Yine Hendra ve Powell $\text{HgCl}_2(\text{Pipz})$ ve $\text{CdCl}_2(\text{Pipz})$ bileşiklerinin de sandalye konfigürasyonunda polimerik zincir şeklinde olduğunu düşünmüşlerdir. Bu tür yapıların N-H titreşimleri 1120 cm^{-1} yakınında şiddetli bir pik ve 1000 cm^{-1} civarında ikinci bir pikin olacağını söylemişlerdir(23).

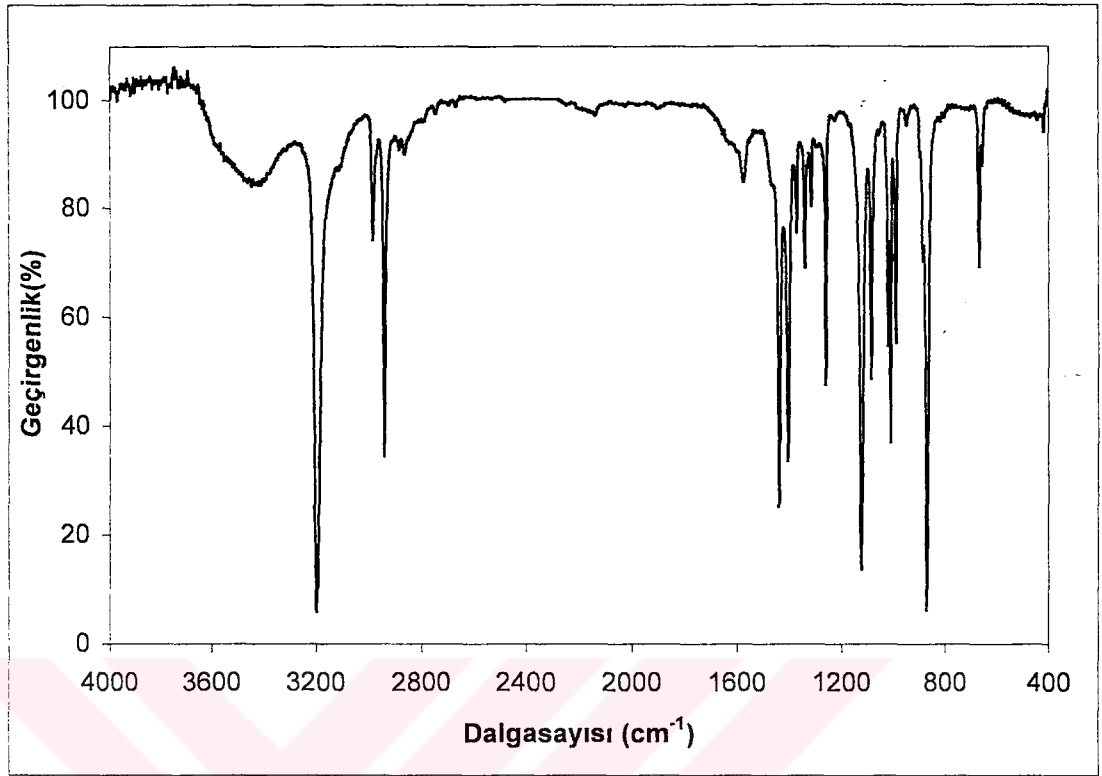
Hazırlamış olduğumuz $\text{Zn}(\text{pipz})\text{Br}_2$, $\text{Cd}(\text{pipz})\text{Br}_2$, $\text{Zn}(\text{pipz})\text{I}_2$ ve $\text{Hg}(\text{pipz})\text{I}_2$ bileşiklerin infrared spektrumları benzer band yapılarına sahiptirler. Bunlar Hendra ve Powell'in elde ettiği $\text{HgCl}_2(\text{Pipz})$ ve $\text{CdCl}_2(\text{Pipz})$ bileşiklerinin infrared spektrumları ile bire-bir karşılaştırılma yapıldığında aynı band yapısına sahip oldukları görülmektedir. Dolayısıyla $\text{Zn}(\text{pipz})\text{Br}_2$, $\text{Cd}(\text{pipz})\text{Br}_2$, $\text{Zn}(\text{pipz})\text{I}_2$ ve $\text{Hg}(\text{pipz})\text{I}_2$ bileşiklerinin de sandalye konfigürasyonunda sonsuz polimerik zincir şeklinde olabileceğini düşünmekteyiz. Bu yapı Şekil 6.19. da gösterilmektedir.



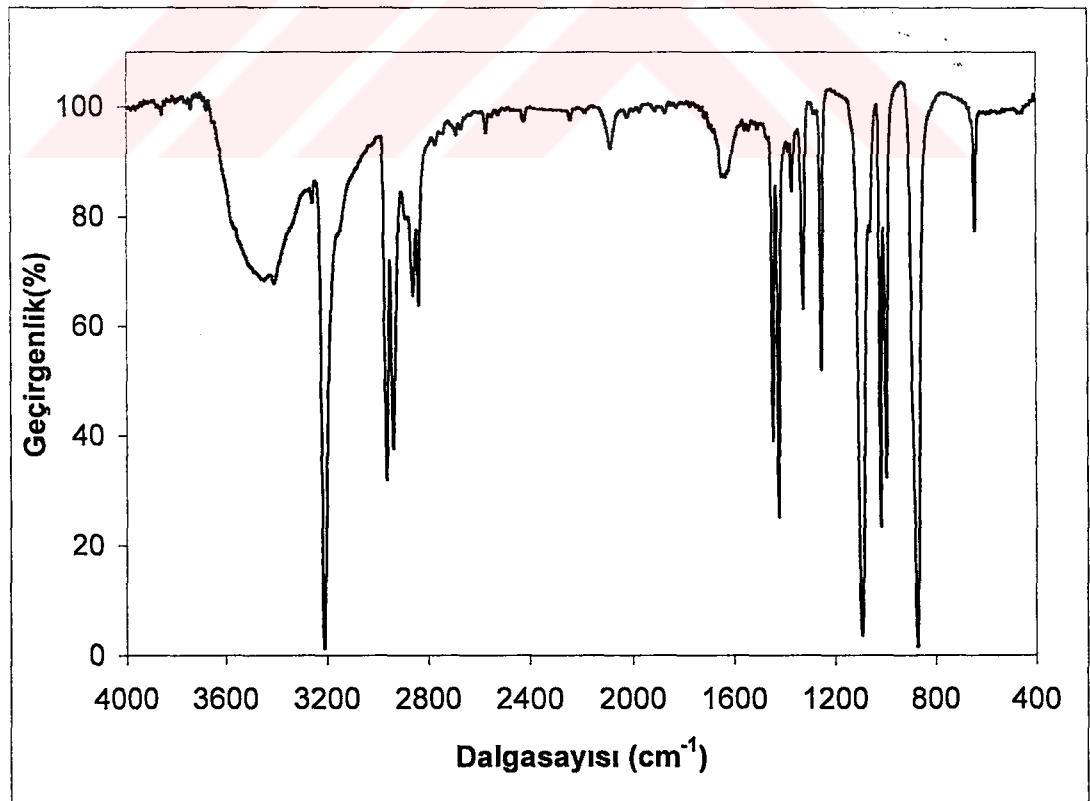
Şekil 6. 19. $M(\text{pipz})X_2$ [$M:\text{Cd, Zn, Hg}$; $X:\text{Cl, Br, I}$] bileşiklerinin geometrik yapısı



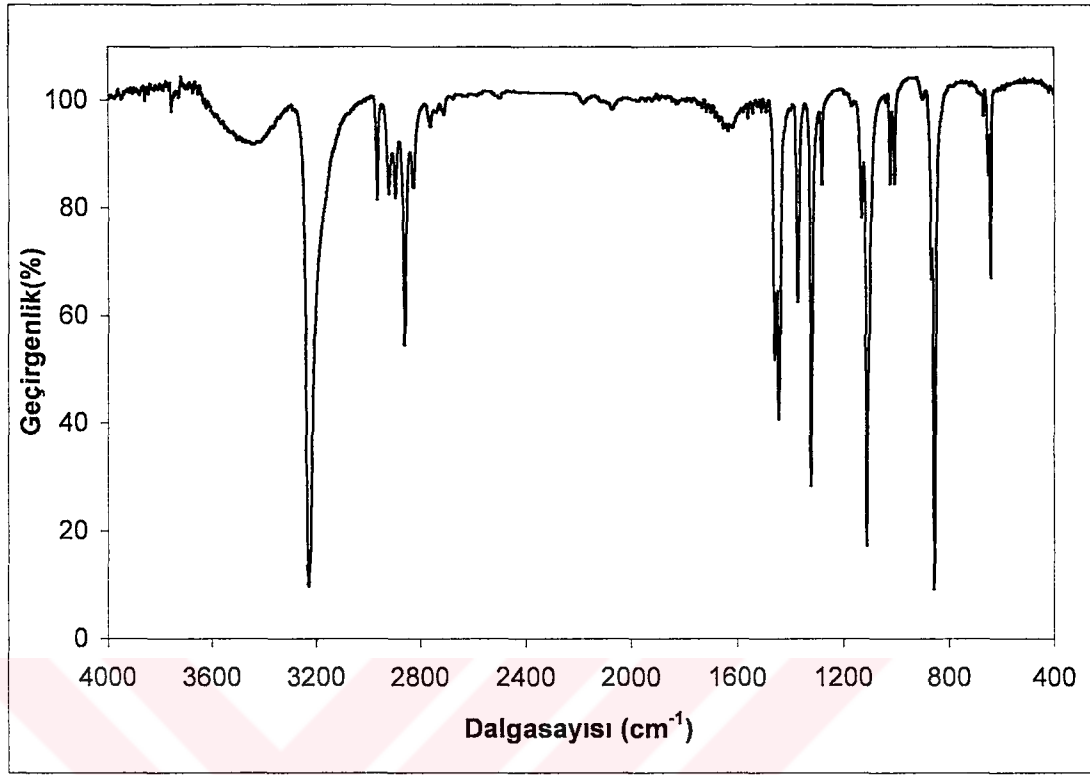
Şekil 6.20. Serbest piperazin molekülünün IR spektrumu (KBr de)



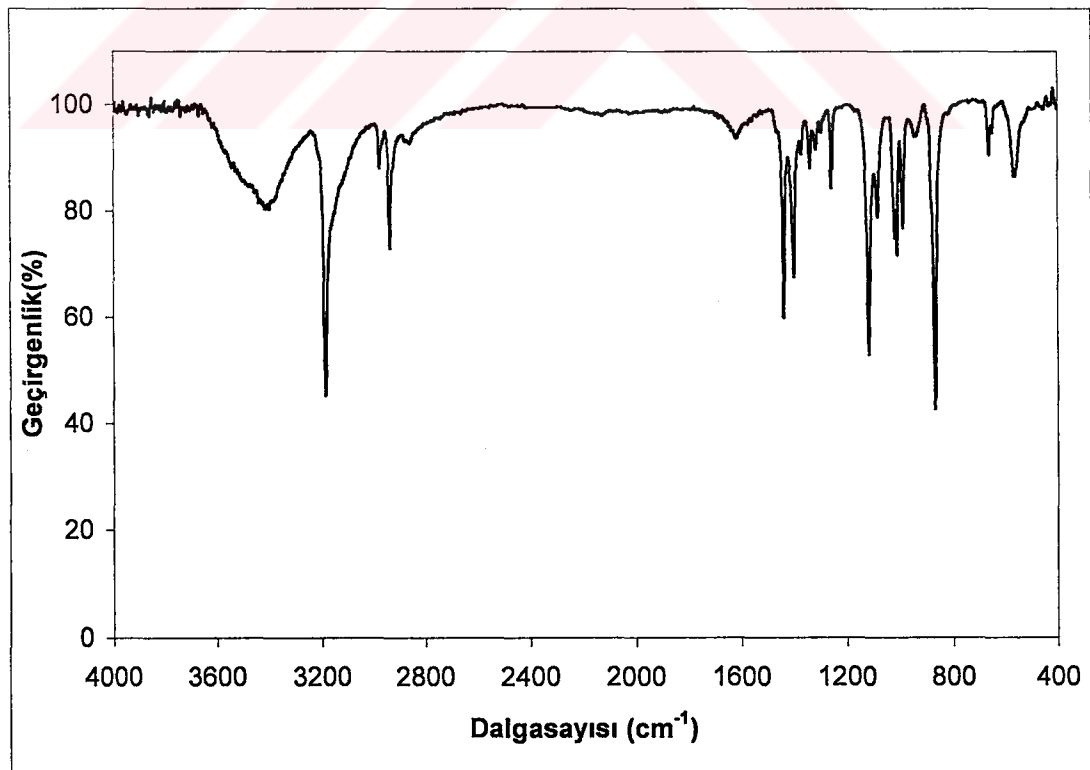
Şekil 6.21. Zn(pipz)Br₂ Bileşiğinin IR spektrumu (KBr de)



Şekil 6.22. Cd(pipz)Br₂ bileşiğinin IR spektrumu (KBr de)



Şekil 6.23. Hg(pipz)Br₂ bileşiğinin IR spektrumu (KBr de)



Şekil 6.24. Zn(pipz)I₂ bileşiğinin IR spektrumu (KBr de)

Çizelge 6.7. Zn(pipz)Br₂, Cd(pipz)Br₂, Zn(pipz)I₂ ve Hg(pipz)I₂, bileşiklerinin IR dalga sayıları (cm⁻¹)

İşaretleme ²³	Serbest piperazin ²³	Serbest pierazin	Zn(Pipz)Br ₂	Cd(Pipz)Br ₂	Zn(Pipz)I ₂	Hg(Pipz)I ₂
δ(hlka)-bükülme		423 vw	422 w	422 vw	424 vw	424 vw
δ(hlka)-bükülme	463 vw	455 vw	455 w	460 vw	457 vw	459 vw
δ(hlka)-bükülme		487 sh	492 vw	489 vw	491 vw	491 vw
δ(hlka)-bükülme		503 v	518 vw	512 vw	504 vw	508 vw
δ(hlka)-bükülme	570	565 m	572 vw	572 vw	564 m	575 vw
δ(hlka)-bükülme	603 w	602 m	604 vw	611 vw	605 vw	599 vw
δ(hlka)-bükülme	616 w	618 sh	639 sh	640 w	622 vw	639 m
δ(hlka)-bükülme	663 mw	665 m	657 m	657 vw	662 m	669 m
ν(halka)-gerilme	742 ms	750 m	752 vw	765 vw	745 vw	755 vw
ν(halka)-gerilme		815 sp	820 vw	820 vw	820 vw	817 w
ν(halka)-gerilme	839 vs	851 sp				
δ _r (CH ₂)- sallanma		859 vs	869 vs	872 vs	867 vs	861vs
ν(halka)-gerilme	933	925 vw	926 vw	932 vw	942 w	932 vw
ν _{as} (CH ₂)-dalgalanma		964 sh	950 w	966 vw		958 sh
ν _{as} (CH ₂)-dalgalanma	977 m	983 s sp	991 m	996 m	988 m	986 sp
ν(N-H)-bükülme		1001 s	1010 s	1003 sh	1010 m	998 vs
ν(halka)-gerilme	1034 vw	1037 vw	1055 w	1046 w	1044 vw	1059 s
δ _r (CH ₂)- sallanma	1080 s	1084 s	1086 s	1090 s	1085 m	1085 s
ν(halka)-gerilme	1106 s	1105 sp				
ν(N-H)-bükülme	1120 s	1131 s	1123 vs	1127 s sh	1117vs	1120 w
ν _t (CH ₂)-kivırma	1161 ms	1161 vw	1171 vw	1158 vw	1169 vw	1168 vw
ν _t (CH ₂)-kivırma	1174 sh	1177 vw	1187 vw	1170 vw	1192 vw	1186 vw
ν _t (CH ₂)-kivırma	1197 w	1198 vw	1204 vw	1193 vw	1209 vw	1202 vw
ν _t (CH ₂)-kivırma	1271 s	1270 vs	1261 s	1253 m	1259 m	1259 m
ν _t (CH ₂)-kivırma	1323 s	1324 s	1318 m	1327 w	1318 m	1318 sh
ν _t (CH ₂)-kivırma		1366 m	1372 m	1370 w	1373 m	1365 m
ν _t (CH ₂)-kivırma		1429 s	1404 s	1423 s	1402 s	1403 s
δ _s (CH ₂)-makaslama	1449 s	1457 sh	1467 sh	1445 s	1440 vs	1440 vs
δ _s (CH ₂)-makaslama	1479 sm	1499 sh	1509 vw		1513 vw	1495 sh
δ _s (CH ₂)-makaslama		1548 vs	1577 m	1543 vw	1546 vw	1545 w
δ _s (CH ₂)-makaslama		1629 w	1630 w	1634 vw	1620 w	1629 w
δ _s (CH ₂)-makaslama	1674	1651 w	1655 w	1659 vw	1645 w	1652 w
δ _s (CH ₂)-makaslama	2742 m	2750 m	2744 w	2759 vw	2754 w	2742 w
δ _s (CH ₂)-makaslama	2814 m	2833 sp	2860 w	2838 w	2859 m	2836 m
δ _s (CH ₂)-makaslama		2843 vs	2875 w	2856 w	2876 m	2850 w
ν(C-H)-gerilme		2920 m	2917 sh	2939 m	2935 s	2923 s
ν(C-H)-gerilme	2944 m	2951 sp	2941 s	2964 m	2968 sh	2966 s
ν(C-H)-gerilme		2961 s	2971 sh		2976 w	
ν(C-H)-gerilme		2989 sp	2987 m	3090 w	3001 w	3004 w
ν(N-H)-gerilme	3225 s	3220 s	3200 vs	3211 vs	3187 vs	3224 s
ν(N-H)-gerilme		3239 s	3241 vw		3240 vw	3242 vw
ν(N-H)-gerilme		3275 vs	3285 vw	3276 vw	3282 w	3284 vw
Toplam kayma			160	132	104	71

vs, Çok güçlü; s, Güçlü; m, Orta; w, Zayıf; vw, Çok zayıf; sp; Yarılma; sh, Omuz

7. SONUÇLAR

Bu çalışmada genel formülü $M(8-Hq)X_2$ [$M=Hg$; $X=Cl, Br$], $M(8-Hq)_2X_2$ [$M=Fe, Co$; $X=Cl, Br, I$], $M(8-Hq)_2X_2$ [$M=Zn$; $X=Cl, Br, I$] ve $Cd(8-Hq)_3$ [$8-Hq=8$ -hidroksikinolin ve $M(pipz)X_2$ [$M=Cd, Zn, Hg$; $X=Cl, Br, I$] [$pipz=piperazin$] ile verilen metal halojen bileşikleri, ilk kez kimyasal yollardan hazırlandı. İlk olarak serbest haldeki 8-hidroksikinolin ve piperazin ligandlarının infrared spektrumları daha sonra elde edilen bileşiklerin infrared spektrumları $4000-200\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde kaydedildi. Elde edilen bileşiklerin C, H, N analizlerinin sonuçları verildi. Spektrumlar Aldrich katoloğundakiler ile (80) karşılaştırıldı ve uyum içerisinde olduğu görüldü. 8-hidroksikinolin ve piperazin bileşiklerinin infrared spektrumları, serbest haldeki ligandların infrared spektrumları ile bire-bir karşılaştırıldı.

Hem 8-hidroksikinolin hem de Piperazin bileşiklerinde ligand moleküllerine ait titreşim frekanslarının, serbest ligand moleküllerinin titreşim frekanslarına göre farklı miktarlarda kaydığı gözlenmiştir. Benzer kaymalar piridin(63), anilin (74) ve anilin türevlerinin bileşiklerinde de gözlenmiştir. Kaymaların, 8-hidroksikinolin ve piperazin moleküllerinin iç titreşimleri ile M-N(8-hidroksikinolin) ve M-N(piperazin) titreşimleri arasında mekanik çiftlenimden kaynaklandığını düşünmekteyiz. Bileşik oluşurken 8-hidroksikinolin ve piperazin ligandlarının, halkalarında bulunan azot atomundan metale bağlandığı yorumunu yaptık. Spektrumları benzer yapı gösteren bileşiklerde bu kayma değerleri, metallerin ikinci iyonizasyon potansiyellerindeki sıralamaya göre ($Cd < Zn < Hg$) uygundur. Yine spektrumları benzer yapı gösteren aynı metalli bileşiklerde bu kaymalar halojene bağlı olup ($Br > I$) sıralamasına uygundur.

8-hidroksikinolin elde edilen bileşiklerinden $M(8-Hq)_2X_2$ [$M=Fe, Co$; $X=Cl, Br, I$] ve $M(8-Hq)_2X_2$ [$M=Zn$; $X=Cl, Br, I$] bileşiklerin ise bozuk oktahedral bir yapıya sahip olduğunu düşünmekteyiz. Piperazin molekülünün $M(pipz)X_2$ [$M=Cd, Zn, Hg$; $X=Cl, Br, I$] yapmış olduğu bileşiklerin ise, elde edilen sonuçlara

göre, tam kesin olmamakla birlikte polimerik zincir şeklinde olduğunu düşünmekteyiz.

Çalışmada ayrıca 8-hidroksikinolin molekülünün teorik çalışması yapıldı. GAUSSIAN98 paket programı yardımıyla Hartree-Fock ve Yoğunluk Fonksiyon Teorisinde (DFT) B3LYP ile BLYP fonksiyonları için 6-31G(d) baz seti kullanılarak; atomlar arası bağ uzunlukları, bağ açıları ve infrared titreşim frekansları hesaplanıldı. Bağ uzunlukları ve bağ açılarını karşılaştırmak için 8-hidroksikinolin molekülünün kristal verileri kullanıldı (22). Bunun için deneysel ve teorik parametrelerin korelasyon grafikleri çizildi. Bu grafikler birbirleri ile karşılaştırıldığında, korelasyon kat sayıları en yüksek olan, Yoğunluk Fonksiyon Teorisinde (DFT) B3LYP için 6-31G(d) baz seti kullanarak hesaplanan teorik değerler, deneysel değerler ile daha iyi uyum içerisinde olduğu görülmüştür. Teorik yollardan hesaplanan titreşim frekansları ile deneysel olarak bulunan frekanslar arasında korelasyon grafikleri çizilip karşılaştırma yapıldı. Sonuçta Yoğunluk Fonksiyon Teorisinde (DFT) B3LYP için 6-31G(d) baz seti, kullanılarak yapılan hesaplardaki teorik titreşim frekans değerlerinin deneysel titreşim frekans değerleri ile daha iyi uyum sağladığı görülmüştür.

KAYNAKLAR

1. Lever, A. B. P., Lewis, J. and Nyholm, R. S., "The infrared and Raman spectra of piperazin" **Angew. Chem.**, 72: 1235-1236 (1962).
2. Billing, D. E., "The infrared spectra of some cobalt, nickel and copper complexes of heteroaromatic amines", **J. Inorg. Chem**, 31:137-143 (1969).
3. Akyüz, S. And Demster, A. B., "An infrared and Raman spectroscopic study of metal halide pyridine complexes", **J. Chem.Soc. Dalton**, 1746-1749 (1976).
4. Yurdakul, Ş. Akyüz, S., and Davies, J. E. D., , "An infrared and Raman spectroscopic study on transition metal(II) halide quinoline complexes", **J. Mol. Struc.**, 174: 435-441 (1988).
5. Güllüoğlu, M.T. , Yurdakul, Ş., "Vibrational spectroscopic studies of transition metal(II) halide 4-acetylpyridine complexes", **Art**, 50: 227 (1998).
6. Woodward, L. A., "Introduction to the Theory and Molecular Vibration Spectroscopy", **Oxford University Press.**, 192-194 (1972).
7. Chang, R., "Basic Principles of Spectroscopy", **Mc Graw-Hill**, New York, 153-156 (1971).
8. Whiffen, D. H., "Spectroscopy", second edition, **Logman**, London, 73-79 (1971).
9. Bransden, B. H., and Joachim, C. J., "Physics of Atom and Molecules" **Logman**, London, 186-190 (1983).
10. Banwell, C. N., "Fundamentals of Molecular Spectroscopy", 3.ed., **Mc. Graw, Hill**, London, 256-261 (1983).
11. Nakamoto, K., "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", 5th ed., **Wiley**, New York, 48-52 (1997).

12. Atkins, P. W., "Quanta" **Oxford University Clarendon press**. Oxford, 324-330 (1985).
13. Cotton, F. A., "Chemical Applications of Group Theory", 2nd ed **Wiley**, London, 24-31 (1971).
14. Rao, C., "Chemical Application of Infrared Spectroscopy", **Academic Press Inc.**, New York, 68-72 (1963).
15. Colthoup, N. B., Daly, L. H., Wiberley, S. E., "Introduction of Infrared and Raman Spectroscopy", Academic press, New York, 75-80 (1964).
16. Davies, M., "Infrared Spectroscopy and Molecular Structure", **Elsevier**, London, 90-95 (1963).
17. Albert, N. L., Kaiser, W. E. and Szymanski, H. A., "IR theory and practica of infrared spectroscopy" 2nd ed., **Plenum press**, New York, 134-140 (1970).
18. Gans, P., "Vibrating Molecules", **Chapman and Hall**, London, 36-41 (1971).
19. Tunalı, N. K., "Anorganik Kimya", **Gazi Üniversitesi Yayınları**, Ankara 301, (1999).
20. Jahn, H. A. And Teller, E., "Quantum Chemistry", **Proc. R. Soc. London A**, 161, 220 (1937).
21. Roychowdhury, P., Das, B. N., Basak B. S., "Crystal and molecular structure of 8-hidroksikinolin", **Acta Cryst.**, B34: 1047-1048 (1978).
22. Banarjee, B. T. And Saha, N. N., "Hydrogen bonding patterns in 8-hidroksikinolin derivatives: (I) structure of 5- chloro-8-hydoroxyquinoline and (II) refinement of the structure of 8-hidroksikinolin", **Acta Cryst.** C42: 1408-1411 (1986).
23. Hendra, P. J. and Powell, D. B., "The infrared and Raman spectra of piperazin" , **Spectrochim. Acta**, 18: 299-306 (1962).
24. Marsh, R. E., "The crystal structure of 1,4-dithiane", **Acta Cryst.**, 8, 91, (1955).

25. Davidron, G., "Introductory group theory for chemistry", **Elsevier** London, 1243-249 (1971).
26. Yıldız, A., Genç, Ö. Ve Bektaş, S., "Enstrümental Analiz", **Hacettepe Üniversitesi yayınları**, 45-48 (1997).
27. Cook, D. B., "Ab-Initio Valence Calculations in Chemistry", **John Wiley and Sons Inc.** New York, 356-361 (1974).
28. Jensen F., "Introduction to Computational Chemistry", **John Wiley and Sons Inc.** New York, 249-256 (1999).
29. Bahat M., Doktora tezi "Kinazolin Molekülünün Kuvvet Alanının DFT B3LYP631G* Tabanlı SQM Metodu İle Hesabı ve Bazı Hofmann Tipi Komplekslerin Titreşimsel Spektroskopisi İle İncelenmesi", **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü** Ankara, (2000).
30. Pulay, P., "Ab initio calculations of force constant and equilibrium geometries. *Mol. Phys.* 17, 197: Scheffler, M., Vigneron, J. P. And Bachelet, B. G., 1985, *Phys. Rev.*, B31: 6541 (1969).
31. Pulay, P., "Analytical derivative methods in quantum chemistry, Ab initio Methods in quantum Chemistry", 11, Ed. By Lawley, K. P., **John Wiley and Sons Inc.** New York, 345-349 (1987).
32. Pulay, P., "An efficient ab initio gradient program", **Theoretic. Chim. Acta**, 50: 299 (1979).
33. Blom, C. E., Altona, C., "Geomertry of the substituted cyclohexane ring: X-ray structure determinations and empirical valence-force calculations", *Mol. Phys.*, 31: 1377 (1976).
34. Gill, P. M. W., "DFT, HF and self consistent field, Enc.of Comp. Chemistry", **John Wiley and Sons Inc.** New York, 57-61 (1976).
35. Becke, A. D., "Density functional thermochemistry III. The role of exact exchange", *J. Chem. Phys.*, 98: 5648 (1993).
36. Lewine I.N., "Quantum Chemistry", **Prentice-Hall**, USA. 268-281 (1991).

37. Ditchfield, R., Hehre, W. J., Pople, J. A., "Self-consistent molecular orbital methods. IX. An extended Gaussian-type basis for molecular orbitals studies of organic molecules", *J. Chem. Phys.*, 54: 724, (1971).
38. Hariharan, P. C., Pople, J. A., "The influence of polarization function on molecular orbital hydrogenation energies", *Theoret. Chim. Acta*, 28: 213 (1973).
39. Marcotrigiano, G., Pallacani, G. C., "Infrared spectra (4000-60 cm^{-1}) of the antimony(III) and bismuth(III) trihalide complexes with piperidine" *J. Molecular Structure*, 30: 85-93 (1977).
40. Pulay P., Meyer W., "Geometry optimization by direct inversion in the iterative subspace", *J. Mol. Phys.*, 27: 473 (1974).
41. Botschvina P., Bleicher W., "Analytical derivative methods in quantum chemistry, Ab initio Methods in quantum Chemistry" *J. Mol. Phys.*, 30: 1029 (1979).
42. Pulay P., "Combinational and Theoretical ab initio and experimental information to obtain reliable harmonic force constants scaled quantum mechanical (SQM) force fields for glyoxal, acrolein, butadiene, formaldehyde and ethylene", *J. Am. Chem. Soc.*, 105: 7037 (1983).
43. Rauhut G. And Pulay P., "Transferable scaling factors for density functional derived vibrational force field", *J. Phys. Chem.*, 99: 3094, (1995).
44. Bambury, R. E., "Burger's medicinal chemistry part I", edited by M. E. Wolff, *John Wiley* New York, 81-141 (1979).
45. Martell, A. E. and Calvin, M., "Chemistry of the metal chelate compounds", ch 10, *Englewood Cliffs: Prentice Hall*, 101-112 (1959).
46. Cantor, C. R., Schimmel, P. R., "Biophysical Chemistry " I, *Freeman*, San Francisco, P 1: (1980).
47. Levy, D. H., "Laser spectroscopy of cold gas-phase molecules", *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 39:197 (1980).

48. Arnaut, L. G., Formohinso S. J., "Excited-state proton transfer reactionI. Fundamentals and intermolecular reactions" **J. Photochem. Photobiol. A:Chem.**, 75: 1 (1993).
49. Li, Q., Fang, W., "Theoretical studies on structures and reactivity on 8-hydroxyquinoline and its one-water complexes in ground and excited studes" **Chem. Phys. Letters**, 367: 337 (2003).
50. Welcher, F. J., "Organic Analytical Reagents", **Van Nostrand**, New York, N. Y., 34-38 (1947).
51. Srivastava, S. L., Prasad, M., "Spectra of 8-hydroxyquinoline" **Spectrochim. Acta** , 40A: 7681 (1984).
52. Merrit, L. L., "X-ray structure determinations some compounds of interest in analytical chemistry" **Anal. Chem.**, 25:718 (1953).
53. Palenik, G. J., "The structure of coordination compounds. III. A refinement of the structure of zinc 8-hidroksikinolate dihydrate", **Acta Cryst.**, 17: 696 (1964).
54. Merrit, L. L., Cady, R. T., Mundy B. W., "The crystal structure of zinc 8-hidroksikinolate dihydrate", **Acta Cryst.**, 7:47 (1954).
55. Palenik, G. J., "The structure of coordination compounds.II. The crystal and molecular structure of the β form of anhydrous copper 8-hidroksikinolate", **Acta Cryst.**, 17: 687 (1964).
56. Magee, R. J., Gordon, L., "The infrared spectra of chelate compounds-I:A study of some metal chelate compounds of 8-hidroksikinolin in the region 625 to 5000 cm^{-1} " **Talanta**, 10: 850. (1963).
57. Magee, R. J., Gordon, L., "The infrared spectra of chelate compounds-II:A study of some bivalent metal chelate compounds of 8-hidroksikinolin in the region 625 to 250 cm^{-1} " **Talanta**, 10: 961 (1963).
58. Magee, R. J., Gordon, L., "The infrared spectra of chelate compounds-III:A study of some tervalent metal chelate compounds of 8-hidroksikinolin in the region 5000-250 cm^{-1} " , **Talanta**, 10: 967 (1963).

59. Ohkaku, N., Nakamoto, K., "Metal isotope effect on metal-ligand vibrations. VI. Metal complexes of 8-hydroxyquinoline" *Inorg. Chem.*, 104: 789 (1971).
60. Engelter, C., Jackson, G. E., Knight, C. L., Thornton, D. A., "Spectra-structure correlations from the infrared spectra of some transition metal complexes of 8-hydroxyquinoline" *J. Mol. Struct.*, 213: 133-144 (1989).
61. Yurdakul, Ş., "Fourier transform infrared and raman spectroscopic studies on 8-hydroxyquinoline metal(II) tetracyanonickelate complexes", *J. Mol. Struct.*, 412: 231-237 (1997).
62. Beg, M. A., Beg S., Askari H., "Interaction of 8-Hydroxyquinoline with cadmium halides in solid state" *Journal of Solid State Chemistry*, 117: 416-419 (1995).
63. Akyüz, S., Davies, J. E. D., Holmes, K. T., "Solid state vibrational spectroscopy: Part vi. An infrared and raman spectroscopic study of transition metal(II)-4-methylpyridine complexes", *J. Mol. Struct.*, 42: 59 (1997).
64. Yurdakul, Ş., Akyüz, S., Davies, J. E. D., "Fourier transitions from infrared and raman spectra of metal halide complexes of 3,5 lutidine in relation to their structures", *Letters* 39: 175 (1996).
65. Clark, R. J. H., Williams, C. S., "Infrared spectra of Transition Metals" *Inorg. Chem.*, 43: 350 (1965).
66. Engelter, C., Jackson, G. E., Knight, C. L., Thornton, D. S., "The infrared spectra of the first transition series metal(II) bis(aqua) complexes of 8-hydroxyquinoline" *Spectroscopy Letters*, 21(5): 429-437 (1988).
67. Cheatum, C. M., Heckscher, M. M., Crim, F. F., "Excited-state dynamics in 8-hydroxyquinoline dimers", *Phys. Letters*, 349: 37 (2001).
68. GAUSSIAN98, Revision, A.G. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheesemann, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K.

- Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Lui, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Comperst, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Reploge, and J. A. Pole, **Gaussian, Inc., Pittsburgh PA**, (1998).
69. Firsich, A. B., Nielsen, A. J. Holder, **GaussianVieww User Manuel, Gaussian inc.**, 37-42 (2000).
70. Lee, S. Y., "Molecular structure and vibrational spectra of biphenyl in the ground and the lowest triplet states, density functional theory study", **Bull. Korean Chem. Soc.**, 19(1): 93 (1998).
71. Wheelless, C. J. M., Zou, X., Lui, R., **J. Phys. Chem.**, 99: 12488, (1995).
72. Budger, G. M., Mortiz, A. G., **J. Chem. Soc.** 3437 (1958).
73. Csizmadia G. L. Computational Adv. "Inorganic Chem. Molecular Structure and Reactivity", Ad. By Öğretir C., Csizmadia G. L., NATO ASI series, **Kulver Academic Pubilsher**, 234-246 USA (2000).
74. Ramsay, D. A., "Quantum Chemistry" **Proc. Roy. Sōc.** (London), A190: 562- (1974).
75. Burkett, S. C. And Badger, R. M., , "The vibrational spectra of tetrahydropyran and p-dioxane", **J. Am. Chem.Soc.**, 72: 4397 (1950).
76. Guttmann, V., "Emprical parameters for donor and acceptor properties of solvents", **Elecrochim. Acta**, 21: 661-670 (1976).
77. Hendra, P. J. and Powell, D. B., The infrared spectra and structure of metal complexes of 1,4-dioxan, 1,4-dithan, 1,4-thioxan, piperazine, and 1,4-dimethylpiperazine", **J. Chem. Soc.**, 5105 (1960).
78. Yovarkii, N. P. And Garasevick S. N., "Molecular vibrational of piperazine", **Ukr. Khim, Zh.** 53: 941 (1969).
79. Okishi, Y. "NH streching frequencies and the structures of I₂ and Ibr complexes with piperidine and piperazine", **J. Inord. Nuc. Chem.**, 35,101-107, (1973).
80. Aldrich Library of FT-IR spectra, 3, 3805B **USA Publisher** 17-21 (1997).

ÖZGEÇMİŞ

Kani ARICI 1963 yılında Adana'da doğdu. İlk orta ve lise öğrenimini Adana'da tamamladı.1990 yılında Gazi Üniversitesi Eğitim Fakültesi Fizik bölümünden mezun oldu.1993'e kadar Milli Eğitim Bakanlığın'da fizik öğretmenliği yaptı. Ocak 1993'te Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak akademik hayata başladı. Daha sonra Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesin'de bu işe devam etti. Yine bu üniversitede 1993 güz döneminde yüksek lisansa başlayarak 1996 yılında tamamladı. Aynı yıl Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında doktora başladı.

35. maddeye göre 2001 de Gazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'ne geçici olarak görevlendirilen Kani ARICI halen aynı görevi sürdürmektedir.