

**BAZI METAL 2,2'- DİPYRİDYL'İN HALOJEN
BİLEŞİKLERİNİN**

**İNFRARED SPEKTROSKOPİSİ İLE
İNCELENMESİ**

HİHAL KÜÇÜK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK

GAZİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ESTİTÜSÜ

TEMMUZ 2007

ANKARA

TEZ BİLDİRİMİ

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

HİHAL KÜÇÜK

Hilal KÜÇÜK tarafından hazırlanan BAZI METAL 2,2'-DIPYRIDYL'İN HALOJEN BİLEŞİKLERİNİN INFRARED SPEKTROSKOPİ İLE İNCELENMESİ adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Şenay YURDAKUL
Tez Yöneticisi

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

Başkan : Prof. Dr. Ziya KANTARCI

Üye : Prof. Dr. Şenay YURDAKUL (Danışman)

Üye : Doç. Dr. Mustafa KURT (Ahi Evran Üniv.)

Tarih : 19.07.2007

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

**BAZI METAL 2,2'- DİPYRİDYL'İN HALOJEN BİLEŞİKLERİNİN
İNFRARED SPEKTROSKOPİSİ İLE İNCELENMESİ**

(Yüksek Lisans Tezi)

Hilal KÜÇÜK

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Temmuz 2007

ÖZET

Bu çalışmada MX_2L_2 (M=Cd,Ni,Cu,Co; X= Cl,Br;L=2,2' dipyridiyl)genel formülü ile verilen metal halojen bileşikleri kimyasal yollardan ilk defa elde edildi. Elde edilen bileşiklerin infrared spektrumları $4000-400\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde kaydedildi. Bu bileşiklerin C, H, N, analizlerinin sonuçları verildi. Serbest ligand molekülü ile bileşiklerde gözlenen ligandın titreşim frekansları karşılaştırıldı. Bileşiklerin ligand frekanslarında bileşik oluşumu nedeniyle, serbest ligand molekülünün titreşim frekans değerlerine göre kaymalar gözlemlendi.

Bilim Kodu : 202.1.008
Anahtar kelimeler : 2,2'- dipyridiyl, 2,2' dipyridiyl infrared spektrumu
Sayfa Adedi : 54
Tez yöneticisi : Prof. Dr. Şenay YURDAKUL

**STUDY OF SOME METAL (II) 2,2'- DİPYRİDYL
COMPLEXES BY USING THE INFRARED SPECTROSCOPY
(M.Sc. Thesis)**

HİLAL KÜÇÜK

**GAZİ UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

July 2007

ABSTRACT

In this study MX_2L_2 general formula of $[M=Cd, Co, Ni, Cu ; X=Cl, Br ; L=2,2'$ dipyrیدیyl] metal halojen compounds have been prepared for the first time. The infrared spectra of all these compounds have been recorded between 4000-400 cm^{-1} region. The results of the C, H, N analyses of the complexes are also given. The vibrational frequencies of the free ligand molecule were compared with those complexes. The frequency shifts between free ligand and coordinated ligand were investigated.

Science Code : 202.1.008

Key Words : 2,2' dipyrیدیyl, infrared spectrum of 2,2' dipyrیدیyl

Page Number : 54

Adviser : Prof. Dr. Şenay YURDAKUL

TEŐEKKÖR

Çalıőmaları boyunca değerli yardım ve katkılarıyla bana her zaman yardımcı olan, beni yönlendiren, bilgi birikimini paylaşan Sayın Hocam Prof. Dr. Şenay YURDAKUL' a teşekkür ederim.

Bu tezi, hayatım boyunca maddi ve manevi desteğini her zaman yanımda hissettiğim kıymetli aileme ithaf ediyorum.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
TEZ BİLDİRİMİ.....	ii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	x
1. GİRİŞ	1
2.MOLEKÜL TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ.....	2
2.1 Molekül Titreşimleri	2
2.2. Infrared Spektroskopisi	4
2.2.1. Klasik kuram.....	5
2.2.2. Kuantum kuramı	6
2.2.3. Moleküler simetri ve Infrared aktiflik.....	7
2.2.4. Çok atomlu moleküllerin titreşimleri.....	9
2.2.5. Titreşim türleri.....	10
2.2.6. Titreşimsel spektroskopide molekül simetrisinin işlevi.....	11
2.3. Moleküllerin Titreşim Frekans Ve Kiplerinin Analizi	12
2.3.1. Grup frekansları	12
2.3.2 İzotropik yer değiştirme.....	13
2.3.3. Katıların infrared spektrumları.....	13
2.3.4. Ligand titreşimleri	14

2.4. 2,2' Dipyridyl Temel Titreşimi ve Simetri Türleri	15
3. DENEYSEL ÇALIŞMA.....	19
3.1. Kullanılan Teknik ve Cihazlar.....	19
3.1.1 İnfrared spektrometresi.....	19
3.1.2. Fourier transform infrared spektrofotometresi (FTIR).....	21
3.1.3. Numunelerin infrared spektrumlarının alınması.....	24
3.2. Birleşiklerin analizi.....	24
3.3. Bileşiklerin Hazırlanışı.....	25
3.3.1. MX_2L_2 (M=Cd,Ni,Cu,Co; X= Cl,Br,I; L=2'2 dipyridiyil) metal halojen birleşiklerinin hazırlanışı	25
4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA	27
5. SONUÇLAR.....	37
KAYNAKLAR	53
ÖZGEÇMİŞ	54

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Elektromanyetik spektrum bölgeleri.....	2
Çizelge 2.2. İnfrared spektral bölge.....	4
Çizelge 2.3. C _{2h} nokta grubunun karakter tablosu.....	16
Çizelge 2.4. 2,2' dipirydyl molekülünün cis formudaki öteleme + dönü + titreşim hareketi ile ilgili indirgenen gösterimi	17
Çizelge 2.5. C _{2v} nokta grubunun karakter tablosu	18
Çizelge 2.6. 2,2' dipirydyl molekülünün trans formudaki öteleme + dönü + titreşim hareketi ile ilgili indirgenen gösterimi.....	18
Çizelge 3.1. 2,2'- dipirydyl bileşiklerinin analiz sonuçları	24
Çizelge 4.1. MX ₂ L ₂ (M= Co,Mn; X= Cl,Br,I; L= 2,2'- dipirydyl) moleküllerin IR dalga sayıları.....	29
Çizelge 4.2. MX ₂ L ₂ (M= Zn,Ni; X= Cl,Br,I; L= 2,2'- dipirydyl) moleküllerin IR dalga sayıları(cm ⁻¹).....	31
Çizelge 4.3. MX ₂ L ₂ (M= Cd; X= Cl,Br,I; L= 2,2' dipirydyl) moleküllerin IR dalga sayıları(cm ⁻¹).....	33
Çizelge 4.4 MX ₂ L ₂ (M= Cu; X= I; L= 2,2' dipirydyl) moleküllerin IR dalga sayıları (cm ⁻¹)	35

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. İki atomlu bir molekül için elektronik, titreşim ve dönü geçişleri	4
Şekil 2.2. Molekül titreşim türleri	11
Şekil 2.3. 2,2' dipyridiylin şematik gösterimi	16
Şekil 3.1. Michelson interferometresinin şematik gösterimi	23
Şekil 4.1. Serbest 2,2' dipyridiyl molekülünün IR spektrumu(KBr' de).....	38
Şekil 4.2. Co Br ₂ (C ₁₀ H ₈ N ₂) ₂ bileşiğinin IR spektrumu(KBr' de)	39
Şekil 4.3. Co I ₂ (C ₁₀ H ₈ N ₂) ₂ bileşiğinin IR spektrumu(KBr' de)	40
Şekil 4.4. MnCl ₂ (C ₁₀ H ₈ N ₂) ₂ bileşiğinin IR spektrumu(KBr' de)	41
Şekil 4.5. MnI ₂ (C ₁₀ H ₈ N ₂) ₂ bileşiğinin IR spektrumu(KBr' de)	42
Şekil 4.6. MnBr ₂ (C ₁₀ H ₈ N ₂) ₂ bileşiğinin IR spektrumu(KBr' de)	43
Şekil 4.7. ZnCl ₂ (C ₁₀ H ₈ N ₂) ₂ bileşiğinin IR spektrumu(KBr' de)	44
Şekil 4.8. ZnI ₂ (C ₁₀ H ₈ N ₂) ₂ bileşiğinin IR spektrumu(KBr' de)	45
Şekil 4.9. ZnBr ₂ (C ₁₀ H ₈ N ₂) ₂ bileşiğinin IR spektrumu(KBr' de)	46
Şekil 4.10. NiI ₂ (C ₁₀ H ₈ N ₂) ₂ bileşiğinin IR spektrumu(KBr' de)	47
Şekil 4.11. NiBr ₂ (C ₁₀ H ₈ N ₂) ₂ bileşiğinin IR spektrumu(KBr' de)	48
Şekil 4.12. CdCl ₂ (C ₁₀ H ₈ N ₂) ₂ bileşiğinin IR spektrumu(KBr' de)	49
Şekil 4.13. CdI ₂ (C ₁₀ H ₈ N ₂) ₂ bileşiğinin IR spektrumu(KBr' de)	50
Şekil 4.14. CdBr ₂ (C ₁₀ H ₈ N ₂) ₂ bileşiğinin IR spektrumu(KBr' de)	51
Şekil 4.15. CuI ₂ (C ₁₀ H ₈ N ₂) ₂ bileşiğinin IR spektrumu(KBr' de)	52

1. GİRİŞ

Bu çalışmada genel formülü 2,2'- dipirydiyl ($C_{10}H_8N_2$) ile verilen 2,2'- dipirydiyl metal halojen bileşikleri ilk kez kimyasal sentez yolu ile elde edildi. Bu bileşiklerin, tümünün FTIR spektrumları $4000-400\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde kaydedildi. Aynı zamanda serbest dipirydiyl molekülünün KBr içinde çekilmiş infrared spektrumu da kaydedildi.

2,2'- dipirydiyl beyaz bir katıdır. Molekülün diğer bir ismi ise 2,2'- bipyridine'dir. Erime noktası $69-72^\circ\text{C}$ olup alkolde çözünebilir. Kaynama sıcaklığı ise $272-273^\circ\text{C}$ dir. Molekül ağırlığı $156,18\text{ g/mol}$ dür. Katı durumda trans formunda, metal komplekslerde ise cis formundadır[4].

ML_2X_2 (M=Zn,Cd,Co,Ni,Cu,Mn X=Cl,Br,I;L=2,2'-dipirydiyl) kimyasal yollardan elde edildi. Elde edilen bileşiklerden Co halojenür ve Cd halojenür bileşiklerinin C, H, N analiz sonuçları verildi. Analiz sonuçlarına göre elde edilen örneklerin birim formülleri karşılaştırıldı.

2. MOLEKÜL TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ

2.1.Molekül Titreşimleri

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

Elektromanyetik dalganın maddeyi oluşturan moleküllerle etkileşmesi, molekülün değişik enerji düzeyleri arasındaki geçişe sebep olur. Bu geçişler gelen elektromanyetik dalganın enerjisine bağlı olarak değişik spektrum bölgelerine ayrılır (Çizelge 2. 1) [1].

Çizelge 2. 1 Elektromanyetik spektrum bölgeleri [2]

Dalga Boyu	Bölgesi	Spektroskopisi	Frekans(Hz)
300-3 m	Radyo Frekans	NMR ve NQR	$10^6 - 10^5$
30m-0,3m	Mikro dalga	ESR ve Moleküler dönme	$10^{10} - 10^{12}$
300 μ m-1 μ m	Infrared	Moleküler dönme ve Titreşim	$10^{12} - 10^{14}$
1 μ m-300A ^o	Görünür veya Mor ötesi	Elektronik Geçişler dış e ⁻	$3.10^{14} - 10^{16}$
100-0,3 A ^o	X ışınları	Elektronik Geçişler iç e ⁻	$3.10^{16} - 10^{19}$

Serbest bir molekülün toplam enerjisi; dönme, elektronik, öteleme ve nükleer dönme enerjileri olmak üzere dört kısımda incelenir. Bunlardan öteleme enerjisi sürekli bir enerji olmasından dolayı dikkate alınmaz. Nükleer dönme enerjisi ise diğerlerinin yanında çok küçük olduğundan ihmal edilebilir [2].

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

$$E_{Top.}=E_{Tit}+E_{Dön}+E_{elek} \quad (2.1)$$

titreşim, dönü ve elektronik enerjilerinin toplamı olarak yazılabilir [2].

Bir moleküldeki toplam enerjinin değişimi;

$$\Delta E_T = \Delta E_{Tit} + \Delta E_{Dön} + \Delta E_{elek} \quad (2.2)$$

ile verilir. Bu enerjilerin birbirlerine oranları ise

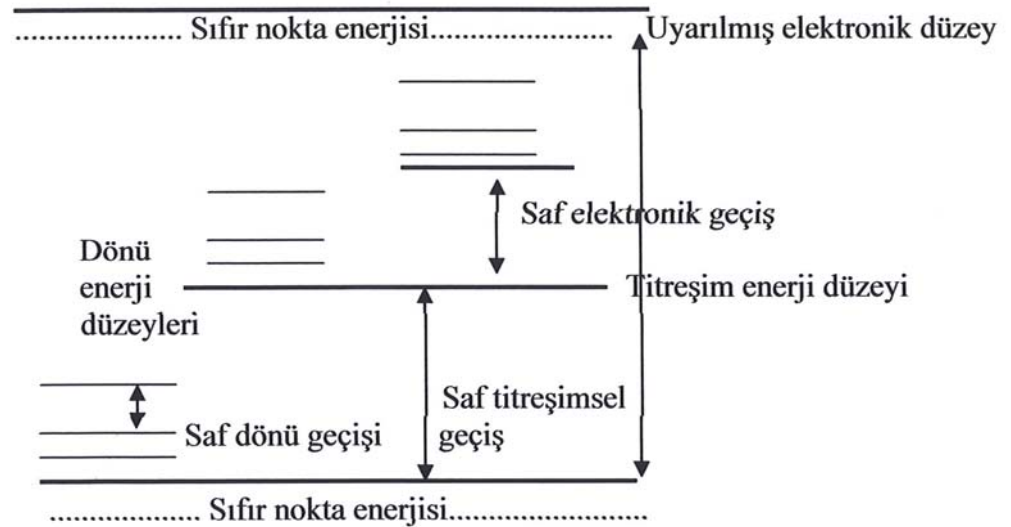
$$\Delta E_{elek.} = \Delta E_{tit.} \cdot 10^3 = \Delta E_{dön.} \cdot 10^5 \quad (2.3)$$

şeklinde ifade edilir [2].

Molekülün dönme enerji seviyeleri birbirine çok yakın olduğu için düşük frekanslarda oluşur. Genel olarak molekülün saf dönme geçişleri 1cm-1m dalga boyu aralığına düşen mikrodalga spektroskopisi ve uzak infrared dalga boyu aralığına düşen mikrodalga spektroskopisi ve uzak infrared spektrum bölgesinde incelenir.

Titreşim enerji seviyesi arasındaki geçişler 100 μ m-1 μ m dalga boyu aralığında Infrared ve Raman spektroskopisi ile incelenir.

Gaz fazındaki örneklerin titreşim enerji geçişleri sırasında, dönme enerjisi de değişebildiğinden titreşim bandları ile üst üste binmiş dönme ince yapısı da gözlenebilir. Görünür ya da mor ötesi spektroskopisi ile moleküllerin elektronik geçişleri incelenir. İki atomlu bir molekül için elektronik, titreşim ve dönü geçişleri Şekil 2. 1' de verilmiştir.



Şekil 2.1. İki atomlu bir molekül için elektronik, titreşim ve dönü geçişleri [2].

2. 2. Infrared Spektroskopisi

Bu spektroskopî dalında, infrared bölgede tüm frekansları içeren elektromanyetik dalga, numune üzerine gönderilerek, geçen ve soğurulan ışık incelenir [2].

Çizelge 2. 2. Infrared spektral bölge

BÖLGE	Dalga boyu(μm)	$\nu(\text{cm}^{-1})$	Frekans(Hz)
Yakın IR	0,78-2,5	12800-4000	$3,8 \cdot 10^{14}$ - $1,2 \cdot 10^{14}$
Orta IR	2,5-50	4000-200	$1,2 \cdot 10^{14}$ - $6,0 \cdot 10^{12}$
Uzak IR	50-1000	200-10	$6,0 \cdot 10^{12}$ - $3,0 \cdot 10^{11}$

Molekül ν frekanslı bir ışın soğurduğunda, molekülün $\vec{\mu}$ elektriksel dipol momentî (veya bileşenlerinden en az biri) bu frekansta titreşecektir. Böyle bir titreşim spektrumu infrared bölgeye düşer. İnfrared spektroskopisi dalga boyuna, frekansa veya dalga sayısına göre yakın, orta ve uzak infrared bölge olmak üzere üç kısımda incelenir. Bunlar Çizelge 2. 2'de verilmiştir.

Yakın infrared Bölge : Bu bölgede molekül titreşimlerinin üst ton ve harmonikleri incelenir. 12800 ile 400cm^{-1} arasındadır.

Orta infrared Bölge : Moleküllerin hemen hemen bütün titreşimlerinin gözlemlendiği bölgedir. Yani infrared spektroskopisi denince akla bu bölge gelir. Dalga sayısı cinsinden $4000\text{-}200\text{ cm}^{-1}$ arasındadır.

Uzak infrared Bölge : Ağır atomların titreşimlerinin incelendiği bölgedir. Mikrodalga bölgesine yakın olduğu için moleküllerin dönme hareketleri de incelenebilir. $200\text{-}10\text{ cm}^{-1}$ arasındadır. Kimyasal spektroskopide nadiren kullanılır. Kristal örgü titreşimlerinin incelendiği bölgedir.

Moleküllerin titreşimleri ile ilgili olan, infrared soğurma, iki kısımda incelenebilir. Bunlar; klasik kuram ve kuantum kuramı olmak üzere aşağıda ayrıntılı olarak verilmiştir.

2.2.1. Klasik kuram

Klasik elektrodinamiğe göre, bir sistemin elektrik dipol momentinde bir değişme oluyorsa, o sistem radyasyon yayınlatabilir. Değişen bu dipol titreşimlerinin frekansı ile yayınlanan radyasyonun frekansı birbirine eşittir. Soğurma ise yayınlamanın tam tersi olarak düşünölebilir. Yani bir sistem yayınlatabildiği frekansa eşdeğer frekanslı bir ışını soğurabilir. Molekölün elektrik dipol momentini $\vec{\mu}$, kartezyen koordinat sisteminde μ_x, μ_y, μ_z şeklinde üç bileşene sahiptir. Bir molekül, üzerine ν frekanslı ışını soğurduğunda, molekülün $\vec{\mu}$ elektriksel dipol momentini veya bileşenlerinden en az biri, bu frekansta titreşecektir. Yani genel anlamda, bir molekülün frekanslı bir ışını soğurabilmesi veya yayabilmesi için, $\vec{\mu}$ dipol momentinin bu frekansta bir titreşim yapması gereklidir. Bu titreşim, spektrumun infrared bölgesine düşer. Basit harmonik yaklaşımda, moleköler dipol momentinin titreşim genliği, bütün Q titreşim koordinatlarının bir fonksiyonudur. $\vec{\mu}$ dipol momentini, molekülün denge konumu civarında Taylor serisine açılırsa;

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum \left\{ \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \right\} + \frac{1}{2} \sum \left\{ \frac{\partial^2 \vec{\mu}}{\partial Q_k^2} \right\} + \text{yüks.der. terimler} \quad (2.4)$$

şeklinde olacaktır. Burada toplamın k üzerinden alınması, dipol momentinin, bütün titreşim koordinatları üzerinden olduğunun bir göstergesidir. Küçük genlikli salınımlar için, iyi bir yaklaşımla Q_k 'nin birinci dereceden terimini alıp, daha yüksek mertebeden terimler ihmal edilirse; molekülün elektrik dipol momentini,

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum \left\{ \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \right\} \quad (2.5)$$

şeklinde yazılabilir [2].

Klasik teoriye göre, bir titreşimin aktif olabilmesi için o molekülün elektriksel dipol

momentindeki (veya bileşenlerinden en az birindeki) değişimin sıfırdan farklı olması gerekir. Yani,

$$\left(\frac{\partial \bar{\mu}}{\partial Q_k} \right)_0 \neq 0 \quad (i=x,y,z) \quad (2.6)$$

olmalıdır [1].

2.2. 2. Kuantum kuramı

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

$$\bar{\mu}_{nm} = \int \Psi^{(n)} \bar{\mu} \Psi^{(m)} d\tau \neq 0 \quad (2.7)$$

Burada $\Psi^{(n)}$; n. uyarılmış enerji seviyesindeki molekülün titreşim dalga fonksiyonu, $\Psi^{(m)}$ taban enerji seviyesindeki molekülün titreşim dalga fonksiyonu, $d\tau$ hacim elemanı, $\bar{\mu}$ ise elektriksel dipol moment operatörüdür.

Eş. 2.5, Eş. 2.7'de yerine konursa;

$$\bar{\mu}_{nm} = \bar{\mu}_0 \int \Psi^{(n)} \Psi^{(m)} d\tau + \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial \bar{\mu}}{\partial Q_k} \right)_0 \int \Psi^{(n)} Q_k \Psi^{(m)} d\tau \right. \quad (2.8)$$

elde edilir. Burada ilk terimdeki $\Psi^{(n)}$ ve $\Psi^{(m)}$ ortogonal fonksiyonlar olduklarından ($n \neq m$) bu terim sıfır olur. Taban enerji düzeyinden, uyarılmış enerji düzeyine geçiş olasılığı, $[\bar{\mu}_{nm}]^2$ ile orantılıdır. Bu nedenle, infrared spektroskopisinde bir molekülün

herhangi bir titreşiminin gözlenebilmesi için, söz konusu titreşimi sırasında molekülün, elektriksel dipol momentindeki değişiminin sıfırdan farklı olması gerekir. Genel olarak m. ve n. düzeylere ait toplam dalga fonksiyonları, her bir normal moda ait dalga fonksiyonlarının çarpımları olarak yazılabilir.

$$\Psi^{(n)} = \Psi_1^{(n)}(Q_1) \Psi_2^{(n)}(Q_2) \dots \Psi_k^{(n)}(Q_k) = \prod_k \Psi_k^{(n)} \quad (2.9)$$

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

Eş. (2.9) ve Eş. (2.10) kullanılarak 2.8 eşitliği tekrar yazılırsa,

$$\int \left(\prod_k \Psi_k^{(n)} \right) \rho \left(\prod_k \Psi_k^{(m)} \right) d\tau = \int \Psi_1^{(n)} \Psi_1^{(m)} dQ_1 \int \Psi_2^{(n)} \Psi_2^{(m)} dQ_2 \dots \int \Psi_1^{(n)} \Psi_1^{(m)} dQ_1 \quad (2.11)$$

şeklinde olacaktır. Bu ifadenin sıfırdan farklı olması için a) k modu hariç bütün modların aynı olması, b) k'ncı mod için n-m=1 olması gerekir. Sonuç olarak, ν_k frekanslı ışının soğurulması olayında sadece k modunun titreşim kuantum sayısı bir birim kadar değişmeli ve diğerlerinin kuantum sayıları değişmemelidir. Yani Eşitlik 2.11 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 [3].

2. 2. 3. Moleküler simetri ve infrared 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 sonunda molekülün en az bir noktası yer değişmemiş olarak kaldığında bu gruplara nokta grupları denir. Çok sayıda molekül, simetri elemanlarının sayısına ve özelliklerine göre sınırlı sayıda gruplar içinde

sınıflandırılmıştır.

Moleküllerin simetri özelliklerinden yararlanılarak karakter tabloları hazırlanmıştır. Grup teorisi kullanılarak, karakter tabloları yardımıyla her bir temel titreşim indirgenemez gösterimlerden hangisine temel oluşturduğu ve hangi simetri türünde olduğu bulunabilir. Böylelikle simetrisi bilinen bir molekülün $3N-6$ tane titreşiminde hangilerinin infrared aktif olduğu bulunur[2].

Kuantum mekaniğine göre bir titreşimin infrared aktif olabilmesi için;

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

ifadesinin (veya bileşenlerinden en az birinin) sıfırdan farklı olması gerekir. İki düzey arasındaki geçiş olasılığı infrared $[\bar{\mu}_{mn}]$ de büyüklüğünün karesi ile orantılıdır [2].

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 bu üç indirgenemez temsilin direkt çarpımı tamamen simetrik olan indirgenemez temsile karşılık gelmeli ya da onu içermelidir. Taban titreşim enerji düzeyine ait dalga fonksiyonu $\{ \Psi^{(m)} \}$ tüm simetri işlemleri altında değişmez ve tam simetriktir. Üst titreşim enerji düzeyine ait dalga fonksiyonu $\{ \Psi^{(n)} \}$ 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 simetrisi aynı olmalıdır [2].

2.2.4. Çok atomlu moleküllerin titreşimleri

N atomlu bir molekülde her atomun konumu x, y, z yer değiştirme koordinatları ile verilir. Çok atomlu moleküllerin titreşim hareketi genel olarak oldukça karışıktır. Bir molekülün temel titreşim kipleri (normal mod), bütün atomların aynı fazda ve aynı frekansta yaptıkları titreşim hareketidir. N atomlu bir molekülün $3N$ tane serbestlik derecesi vardır. Lineer olmayan bir molekül için 3 tane eksen boyunca ötelenme ve 3 eksen etrafında dönme (doğrusal moleküllerde iki) titreşimleri, serbestlik derecesinden çıkarılırsa, $3N-6$ tane (molekül lineer ise $3N-5$) temel titreşim elde edilir. Kapalı halka oluşturmayan N atomlu bir molekülün N-1 bağ gerilmesi, $2N-5$ açılı bükülme (lineer ise $2N-4$) titreşimi vardır. Çok atomlu bir molekülün herhangi bir gözlenen bandına karşılık gelen titreşimi $3N-6$ temel titreşimden bir veya birkaçının üst üste binmesi olarak tanımlanabilir [3].

Boltzman olasılık dağılımına göre moleküller oda sıcaklığında taban titreşim enerjisi düzeyinde, çok az bir kısmı da uyarılmış titreşim enerjisi düzeyinde bulunabilir. Bu nedenle bir molekülün infrared spektrumunda en şiddetli bandlar birinci titreşim düzeylerinden kaynaklanan ($0 \rightarrow 1$) geçişlerinde gözlenir. Bu geçişlerde gözlenen titreşim frekanslarına temel titreşim frekansı denir. Temel titreşim bandları yanında, üst ton, birleşim ve fark bandları ortaya çıkar. Temel titreşim frekansının iki, üç veya daha fazla katlarında ton geçişleri gözlenir. İki veya daha fazla temel titreşim frekansının toplamı ve farkı olarak ortaya çıkan frekanslarda da birleşim ve fark bandları oluşur.

Bu bandların şiddeti, temel titreşim bandlarına göre oldukça zayıftır. Bu titreşimlerin aktif olması daha önce ifade ettiğimiz aktiflik şartı ile aynıdır. Aynı simetri türünde olan bir titreşim ile bir üst ton ve birleşim frekansı birbirine çok yakın ise aralarında bir etkileşme (rezonans) olur. Bu durumda spektrumda şiddetli bir temel titreşim bandı ile zayıf bir üst ton veya birleşim bandı gözleneceği yerde, temel titreşim bandı civarında gerçek değerlerden sapsmış iki şiddetli band gözlenir. Bu olay ilk kez Fermi tarafından gözlemlendiğinden Fermi rezonansı olarak adlandırılır [3].

2.2.5. Titreşim türleri

Molekül titreşimleri, bağ gerilmesi, açı bükülmesi, sallanma, makaslama, dalgalanma ve kıvrıma olmak üzere altı grupta sınıflandırılır [2]. Bu sınıflandırma Şekil 2.2' de gösterilmektedir.

Bağ gerilmesi: Bir bağın ekseni doğrultusundaki uzama ve kısalma hareketidir. Simetrik gerilme, bir molekülde tüm bağların uzayıp kısılması durumudur. İkinci olarak asimetrik gerilme vardır ki bu tür gerilmede bağların bir kısmı uzarken bir kısmı da kısalmaktadır. Çoğu kez asimetrik gerilmenin enerjisi simetrik gerilme enerjisinden daha büyüktür. Bağ gerilmesi v ile gösterilmektedir (Şekil 2. 2. a).

Açı bükülmesi: İki bağ arasındaki açı değişimidir. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultularına diktir. Açı bükülmesi tüm atomlar aynı düzlemde kalacak şekilde oluyorsa, bu durumu ile gösterilir. Düzlem dışı açı hareketine çoğu kez halkalı yapıdaki moleküllerde rastlanır (Şekil 2. 2. b).

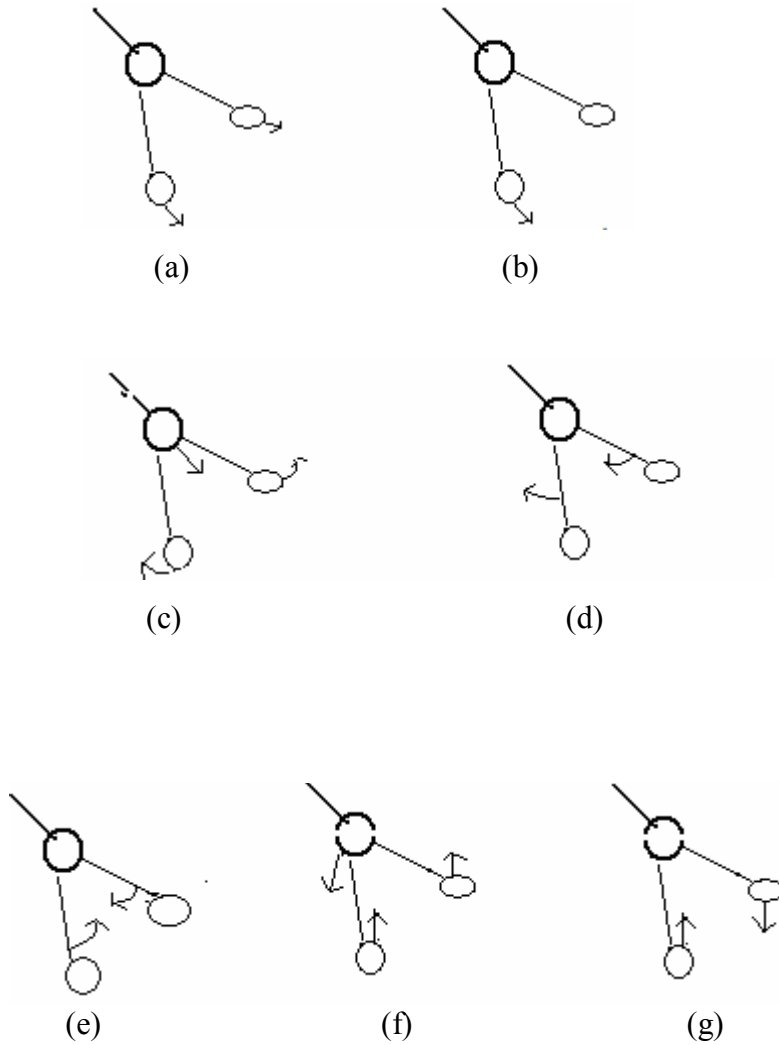
Sallanma: Açı bükülmenin özel bir durumudur. Ancak atomların yer değiştirmesi aynı yönde fakat farklı büyüklüklerde olur. İki bağ arasında olabileceği gibi bir bağ ile atom grubu arasında olabilir. σ ile gösterilir (Şekil 2. 2. c).

Makaslama: Açı bükülmesi titreşiminin özel bir halidir. Yer değiştirme vektörleri birbirine zıt yöndedir. δs ile gösterilir (Şekil 2.2. d).

Dalgalanma: Molekülün tüm atomları denge konumunda bir düzlemde bulunurken, bir atomun bu düzleme dik hareket etmesidir. Yani bir düzlem ile bir bağ arasındaki açının değişim hareketidir. ω ile gösterilir (Şekil 2. 2. e).

Kıvrıma: Lineer ve düzlemsel olmayan moleküllerde, bağların atomlar tarafından bükülmesi hareketlidir. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna diktir. Kıvrıma

hareketlerinde bağın değişimi söz konusu değildir. Şekil 2.2.f. Düzlemsel ve halkalı yapıdaki moleküllerde, ayrıca burulma hareketi de gözlenir. Bu hareket iki düzlem arasındaki açının değişimidir ve τ ile gösterilir [2].



Şekil 2.2 Molekül titreşim türleri [2]

- (a) simetrik bağ gerilmesi, (b) asimetrik bağ gerilmesi,
 (c) açı bükülmesi, (d) sallanma, (e) makaslanma, (f) dalgalanma,
 (g) kıvrırma

2. 2. 6. Titreşimsel spektroskopide molekül simetrisinin işlevi

Herhangi bir titreşim frekansının Raman'da ve infrared'de gözlenmesi sırasıyla

$$\mu_{nm} = \int (\Psi_n)^* \alpha \Psi_m dt \quad (2.13)$$

$$\mu_{nm} = \int (\Psi_n)^* \bar{\mu} \Psi_m dt \quad (2.14)$$

ifadelerinin sıfırdan farklı olması ile mümkündür. Burada geçiş μ_{nm} dipol moment, Ψ_m ve Ψ_n alt ve üst titreşimsel enerji düzeylerini karakterize eden dalga fonksiyonlarıdır. m seviyesinden n seviyesine geçiş olasılığı $[\mu_{nm}]^2$ ile orantılıdır.

Moleküle, sahip olduğu bir simetri işlemi uygulandığında; molekül ilk duruma göre değişmiyor ise molekülün gözlenebilir hiçbir özelliği değişmez. Bu gerekçeyle eşitlik 2.13 ve eşitlik 2.14 ifadelerine herhangi bir simetri işlemi uygulandığında değişmemesi gerekir. Bu şartlar bu ifadelerdeki $(\Psi_n)^* \alpha \Psi_m$ veya $\int (\Psi_n)^* \bar{\mu} \Psi_m$ üçlü çarpımlarının, molekülün tüm simetri işlemlerine göre simetrik olmasıyla gerçekleşir.

IR spektroskopisinde çoğunlukla taban titreşim düzeyinden uyarılmış düzeye geçişler ($v = 0 \rightarrow 1$) en şiddetli bandlar olarak gözlenir. Bu geçişte ortaya çıkan frekanslara *Temel Titreşim Frekansları* denir.

2. 3. Moleküllerin Titreşim Frekans ve Kiplerinin Analizi

Moleküllerin titreşim frekans ve kiplerini tayin etmede, grup frekansları ve izotropik yer değiştirmenin önemli bir yeri vardır.

2. 3. 1. Grup frekansları

Titreşimsel spektrumları yorumlayabilmek için grup frekanslarından faydalanılır. Infrared ve Raman spektrumları incelenirken bazı grupların moleküle ait geri kalan kısmı ne olursa olsun yaklaşık olarak aynı frekansta soğurma verdikleri gözlenmiştir. Normal titreşim molekülün tüm atomlarının aynı frekansta ve fazda yaptıkları titreşimlerdir. Ancak genlikler farklı olabilir. Genlik farkı, bazı atom gruplarının molekülün geri kalan kısmından bağımsız gibi hareket etmelerine neden olur. Çoğu

kez bu gruplar molekülün diğer atomlarına oranla hafif veya ağır atom içeren gruplardır. Çizelgeler halinde organik ve inorganik grupların frekansları verilmiştir. Infrared ve Raman spektrumlarının analizinde grup frekanslarından oldukça fazla yararlanılmaktadır.

2. 3. 2. İzotropik yer değiştirme

Molekül atomlarından birinin izotopu ile yer değiştirmesidir. Bu şartlarda molekülün şeklinin ve potansiyel enerjisinin ihmal edilebilecek kadar az değiştiği kabuller arasındadır. Bununla beraber titreşim frekansı kütleyle bağlı olduğundan değişmektedir.

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

2. 3. 3. Katıların infrared spektrumları

Gaz halinde moleküller dönü ve titreşim hareketi yapabilirler. Bu nedenle bu fazda alınan spektrumlarda dönü ve titreşim bandları da gözlenebilir. Sıvı halde dönü az veya çok, katılarda ise dönü tamamen engellenmiştir. Bu gerekçe ile katıların IR spektrumlarında dönü bandları yoktur, titreşim bandları da daha keskin olarak gözlenir. Sonsuz büyük kristalde titreşim kipleri de sonsuz sayıdadır. Kristaldeki bu kiplerin, kristali oluşturan birim hücrenin titreşim kipiyle aynı olduğu düşünülür. Birim hücrelerin aynı fazdaki titreşim kipleri de IR ve Raman aktiftir. Aralarında faz farkı olan özdeş kipler gözlenemez [2]. Bu gerekçeyle kristal yapıdaki örneklerin titreşim kipleri sadece birim hücredeki moleküllerin titreşim kipleri incelenerek bulunabilir.

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

Ayrıca N tane moleküle sahip bir yapıda her titreşim modu N katlı dejenere olur. Moleküller arası etkileşimler ihmal edilemeyecek kadar büyükse, dejenere ortadan kalkar, spektrumda yarılmalar gözlenir. Buna da *Faktör Grup* ya da *Kristal Alan Yarılması* denir [1].

Ayrıca Eş. 2.14 'ün sıfırdan farklı olması, titreşim kiplerinin infrared de gözlenmesini sağlar. Raman spektrumunda titreşim kiplerinin gözlenebilmesi ise Eş.2.13 'in sıfırdan farklı olması durumunda mümkündür. Infrared ve Raman spektroskopisinde aktiflik şartları farklı olduğundan molekülün simetrisine bağlı olarak infrared de gözlenemeyen bir titreşim frekansı Raman' da gözlenebilir (Raman Aktiflik). Bunun tersi de olabileceği gibi, bazı titreşim frekansları her ikisinde de aktif olmayabilir. Özellikle molekül tersleme merkezine sahipse, infrared aktif titreşimler Raman inaktif, infrared inaktif titreşimler Raman aktif olacaktır. Buna karşılıklı *dışarlama ilkesi* denir. Molekülün infrared ve Raman spektrumları incelenerek, simetrisi, dönme, titreşim enerji seviyeleri ve etkileşimleri ile ilgili bilgi edinmek mümkündür.

2.3.4 Ligand Titreşimleri

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

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

$$n_i = \frac{1}{h} \sum_s n_R \chi(R) \chi_i(R) \quad (2.15)$$

Burada

n_i = i. Simetri türündeki titreşim mod sayısı

h = grubun derecesi (simetri elemanı sayısı)

n_r = R sınıfındaki simetri elemanı sayısı

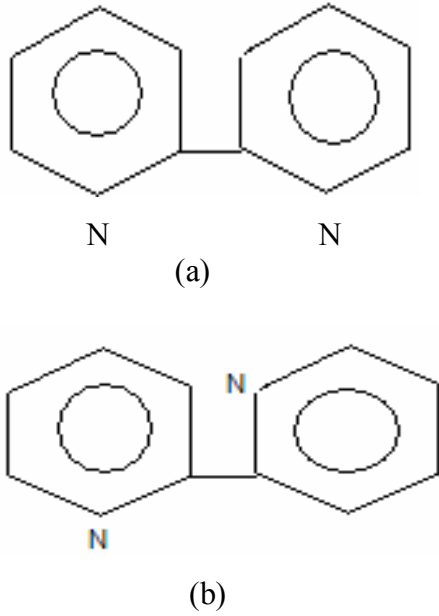
$\chi(R)$ = R simetri elemanına ait indirgenebilir temsilin karakteri

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

N tane atomdan oluşan bir molekülde, 3N tane temel titreşim olduğunu, bu titreşimlerden dönme ve öteleme hareketleri molekülün şekline bağlı olarak çıkartıldığını ve molekül doğrusal ise 3N-5, değilse 3N-6 tane temel titreşim sayısı olduğu daha önce belirtilmişti. Burada İndirgeme formülünden bulunan sonuçlarla moleküle ait temel titreşimlerin toplam sayısı bulunur.

2.4. 2,2' dipyridiy'l'in Temel Titreşimi ve Simetri Türleri

Kapalı formülü ($C_{10}H_8N_2$)olan 2,2'- dipyridiy'l molekülü toplam 20 atoma sahiptir. Düzlemsel ve lineer olmayan bir yapıda olup, $3N-6 = 3 \cdot 20 - 6 = 54$ tane serbest titreşim frekansı mevcuttur. 2,2'- dipyridiy'l molekülünün şematik gösterimi şekil 2.3 'de verilmiştir. Şekil 2.3.(a)'da molekülün cis formu, şekil 2.3.(b)'de molekülün trans formu gösterilmektedir.



Şekil 2.3. 2,2' dipiridyl molekülünün şematik gösterimi

(a) cis formu

(b) trans formu

2,2'- dipiridyl molekülü katı durumda iken trans formundadır. Trans formuna göre molekül, E, C_2, σ_h, i simetri elemanlarına sahip olduğundan C_{2h} nokta grubundadır. C_{2h} nokta grubunun karakter tablosu çizelge 2. 3' de verilmiştir. Ayrıca metal komplekslerinde molekül cis formundadır. Molekül cis formuna göre C_{2v} simetrisine sahiptir [5].

Çizelge 2.3. C_{2h} nokta grubunun karakter tablosu

C_{2h}	E	C_2	i	σ_h		
Ag	1	1	1	1	R_z	x^2, y^2, z^2, xy
Bg	1	-1	1	-1	R_x, R_y	xz, yz
Au	1	1	-1	-1	z	
Bu	1	-1	-1	1	x, y	

Çizelge 2.4. 2,2' dipirydyl molekülünün cis formundaki öteleme + dönü + titreşim hareketi ile ilgili indirgenen gösterimi

	E	C ₂	i	σ _h
Yer değiştirmeyen atom başına karakter	3	-1	-3	1
Yer değiştirmeyen atom	20	0	0	20
Γ _{3N}	60	0	0	20

$$n_i = \frac{1}{h} \sum_s n_R \chi(R) \chi_i(R) \quad (2.15)$$

$$n_{Ag} = \frac{1}{4} [(60)(1) + (0)(1) + (0)(1) + (20)(1)] = 20$$

$$n_{Bg} = \frac{1}{4} [(60)(1) + (0)(-1) + (0)(1) + (20)(-1)] = 10$$

$$n_{Au} = \frac{1}{4} [(60)(1) + (0)(1) + (0)(-1) + (20)(-1)] = 10$$

$$n_{Bu} = \frac{1}{4} [(60)(1) + (0)(-1) + (0)(-1) + (20)(1)] = 20$$

$$\Gamma_{3N} = 20 Ag + 10 Bg + 10 Au + 20Bu$$

$$\Gamma_{dönme} = Ag + 2 Bg$$

$$\Gamma_{öteleme} = Au + 2 Bu$$

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

$$\Gamma_{titreşim} = 19 Ag + 8 Bg + 9 Au + 18Bu$$

Sonuç olarak, 2,2'- dipirydyl molekülü trans formundayken C_{2h} nokta grubuna sahiptir ve 19Ag, 8Bg, 9Au, 18Bu temel titreşimleri gözlenir.

2,2'- dipirydyl metal komplekslerinde molekül cis formundadır. Cis formuna göre C_{2v} simetrisine sahiptir.

Çizelge 2.5 C_{2v} nokta grubunun karakter tablosu

C _{2v}	E	C ₂	σ _{v(xz)}	σ _{v(yz)}		
A ₁	1	1	1	1	z	x ² , y ² , z ²
A ₂	1	1	-1	-1	R _z	Xy
B ₁	1	-1	1	-1	x, R _y	Xz
B ₂	1	-1	-1	1	y, R _x	YZ

Çizelge 2.6. 2,2' dipiridyl molekülünün öteleme+dönü + titreşim hareketi ile ilgili indirgenen gösterimi

	E	C ₂	σ _{v(xz)}	σ _{v(yz)}
Yer değiştirmeyen atom başına karakter	3	-1	1	1
Yer değiştirmeyen atom	20	0	0	20
Γ _{3N}	60	0	0	20

$$n_i = \frac{1}{h} \sum_s n_R \chi(R) \chi_i(R) \quad (2.15)$$

$$n_{A_1} = \frac{1}{4} [(60)(1) + (0)(1) + (0)(1) + (20)(1)] = 20$$

$$n_{A_2} = \frac{1}{4} [(60)(1) + (0)(1) + (0)(-1) + (20)(-1)] = 10$$

$$n_{B_1} = \frac{1}{4} [(60)(1) + (0)(-1) + (0)(1) + (20)(-1)] = 10$$

$$n_{B_2} = \frac{1}{4} [(60)(1) + (0)(-1) + (0)(-1) + (20)(1)] = 20$$

$$\Gamma_{3N} = 20 A_1 + 10 A_2 + 10 B_1 + 20 B_2$$

$$\Gamma_{\text{dönme}} = A_2 + B_1 + B_2$$

$$\Gamma_{\text{öteleme}} = A_1 + B_1 + B_2$$

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

$$\Gamma_{\text{titreşim}} = 20A_1 + 10A_2 + 10B_1 + 20B_2 - (A_2 + B_1 + B_2 + A_1 + B_1 + B_2)$$

$$\Gamma_{titreşim} = 19A_1 + 9A_2 + 8B_1 + 18B_2$$

Sonuç olarak, 2,2'-dipyridyl molekülü cis formundayken E, C₂, $\sigma_{v(xz)}$, $\sigma_{v(yz)}$ simetri elemanına sahip olduğundan C_{2v} nokta grubuna sahiptir ve 19A₁, 9A₂, 8B₁, 18B₂ temel titreşimleri gözlenir.

3.DENEYSEL ÇALIŞMA

3.1. Kullanılan Teknik ve Cihazlar

3.1.1. İnfrared spektrometresi

Infrared spektrometresinin en önemli kısımları ışık kaynağı, monokromatör ve dedektördür. Işık kaynağı olarak, elektrik akımı yardımı ile ısıtıldıkları zaman siyah cisim ışıması yapan ve yüksek sıcaklıklarda bozunmayan katılar kullanılır. Bunlardan Nernst Glower adını alan kaynak en yaygın olarak kullanılan olup, 2mm çapında ve 20 mm uzunluğunda olan ve 1800 Kelvin'e ısıtılabilen nadir toprak metali (Zirkonyum, Yttriyum, Erbiyum) oksitlerinin karışımından yapılmıştır. İnfrared kaynağı olarak kullanılan bir başka kaynak olarak nikel-krom alaşımı olan bir nikron telde kullanılabilir. Nikron telin yaydığı infrared 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 cm⁻¹ de ışık yayan CO₂ lazeridir. İnfrared spektrometrelerinde monokromatörün görevi optik ağlar veya prizmalar kullanılarak dalga seçimini yapmaktır. İnfrared bölgenin tümünde iyi bir ayırma elde edebilmek için iki optik ağ birden kullanılmalıdır. Optik ağlar 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 özelliklerini değiştirebilen maddelerden yapılırlar. Bu tür çalışan dedektörlerin en yaygın olarak kullanılan 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.

Termoçiftlerde 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 eksenini boyunca bir iç elektriksel polarlanma özelliği olan triglisin sülfat, baryum titanat, kurşun zirkonat veya lityum tantalat kristallerinin infrared ışınlarını soğurması sonucu bu özelliklerini değiştirmeleri ilkesi ile çalışırlar. Bir başka deyişle, bu tür pizoelektrik malzemeler, üzerlerine düşen infrared ışınlarının ısı etkisiyle sığaları sıcaklıkla değişen bir kapasitör olarak davranırlar. Diğer dedektörlerden üstünlüğü infrared bölgesinde kullanılan ve sinyal oluşturma süresi en kısa olan ısısal dedektörlerdir [2].

Infrared spektrometrelerinde kaynaktan çıkan ışınlar, numunenin üzerinden geçerek maddenin kimyasal yapısına bağlı olarak kaynaktan gelen beyaz ışığı belirli dalga boylarına 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 kesici si 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 ağılı 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 yükseldikten sonra yavaşlatıcı tarağı, örnek ve referans ışınların şiddetleri arasındaki fark yok edilinceye kadar özel bir motoru (senkronize motor) hareket ettirilir. Ayrıca bu motor, monokromatörden çıkan tek frekanslı ışına göre spektrum yazıcısını döndüren ikinci bir motor ile uyumlu bir şekilde çalışır. Bu sırada üzerinde spektrum kâğıdı bulunan tambur döndürülür ve kâğıda yazan kalem tarakla birlikte aşağıya inerek numunenin spektrumunu çizer. Soğurma olmadığı zaman tarak ve kalem aynı anda yukarıya çıkar.

3.1.2. Fourier transform infrared spektrofotometresi (FTIR)

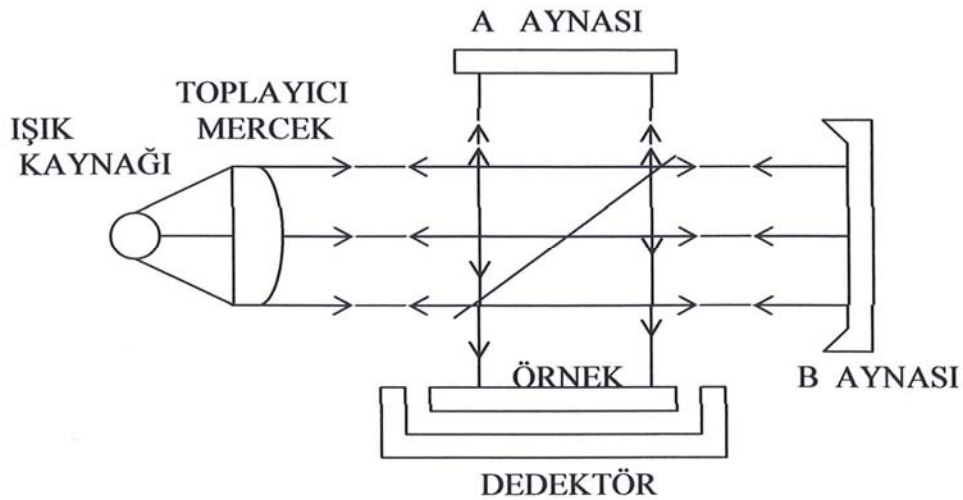
Fourier Transform Infrared Spektrofotometresine kısaca FTIR Spektrofotometresi denir. Bu teknik hem soğurma hem de salma spektroskopisine uygulanabilir. Salma spektrumu için salma radyasyonunu ν frekanslı bir sinüs dalga olarak kabul edelim. Dedektörün çıkışından sinüs dalgayı frekansın bir fonksiyonu 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 yararlanılmaz. Ancak dalga boyunun bir değerden bir değere değiştirilmesi ile yani dalga boyu taraması ile tüm dalga boyundaki bilgiler çeşitli zamanlarda toplanır ve böylece frekans ölçekli soğurma spektrumu elde edilir. Spektrometrelerde, bazı özel yöntemler kullanılarak tüm frekanslardaki bilgileri aynı anda elde etmek de mümkündür. Bu tür spektrofotometrelerde monokromatör kullanılmaz ve ışık kaynağı gelen tüm frekansların örnek ile aynı anda etkileşmesi sağlanır ve tüm

frekansları kapsayan bu bilgilerin zamanla değişimi izlenir. Bir başka tanımla, bu tür uygulamada spektrum, taramalı yöntemde olduğu gibi frekans ölçeği zaman ölçeğinde elde edilir. Zaman ölçeğinde elde edilen bilgiler interferogram adını alır. Interferogram, alışılan soğurma spektrumunun Fourier Transformu 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 sağlamaktadır. Elektronik gürültü sinyali, geliş güzel 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 düzene (Şekil 3. 2) kullanılır. Işın demeti, bu düzeneğin ortasına yerleştirilen yan geçirgen bir yüzey yardımıyla şiddetleri birbirine eşit olan iki demete ayrılır. Bu ışınlardan birisi, A ile gösterilen sabit aynaya kadar yol alır ve buradan yansyarak örneğe ulaşır. Işığın öteki kısmı, belli bir frekansla titreşen ve yerini periyodik olarak değiştiren hareketli bir B aynasından yansyarak örnekle etkileşir. Böylece örneğe ulaşmadan önce ışığın A aynasından yansyan demeti sabit bir yol, B aynasından yansyan demeti ise değişen bir yol almış olur. A ve B aynalarından yansyarak örneğe ulaşan iki ışın demetinin aldıkları yollar birbirine eşit ise, iki ışın arasında yapıcı bir girişim olur ve dalga kuvvetlenir. Bu iki demetin yol farkı $\lambda/4$ kadar öteye gitmişse, aralarında yıkıcı bir girişim olur ve dalga tamamen söner. B aynasının ilk konumundan $\lambda/2$ kadar öteye gitmesi ise, iki ışının yol farkı kadar farklı olmasını sağlar ve bu durumda da yapıcı bir girişim ortaya λ dalga boyundaki ışık kuvvetlenir. Michelson interferometresi ışığı dedektöre ν frekansı ile ulaştırır. Bu frekansa interferogram frekansı, f denir. D, infrared ışınının frekansı, ν ile orantılıdır. Burada ν hareketli aynanın hızı (cm/s). ν ise dalga sayısıdır. 0.01 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 eşitlikte 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. Interferometrik spektrum ölçümlerinin alışıla gelmiş spektroskopik ölçümlere göre önemli üstünlükleri vardır. Her şeyden önce bu tür aletlerde, ışık kaynağından gelen tüm dalga boyları, 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 uzaklıktan ölçmek olanağını yaratmıştır. Böylece endüstriyel ışın baca gazlarının uzaktan izlenmesi ve nicel analizi mümkün olmuştur [2].



Şekil 3.2. Michelson interferometresinin şematik gösterimi [2]

3. 1. 3. Numunelerin infrared spektrumlarının alınması

Katı fazdaki numunelerin infrared spektrumları KBr disk yöntemi kullanılarak NaCl, CsI pencereleri ile kaydedilebilir. Numunenin infrared spektrumları 4000-400cm arası NaCl ve CsI pencereler yardımıyla kaydedilir. Bu teknikte, yaklaşık 1mg numune 200 mg KBr ile ağatta ezmeden karıştırılarak bir kalıp içerisine kondu. Kalıba hidrolik pres yardımıyla yaklaşık 10 ton/cm²'lik yük kuvveti uygulanarak karışım, şeffaf bir disk haline getirilerek spektrumlar kaydedildi. Bandlar Mattson 1000 FTIR spektrofotometresi ve Perkin-Elmer 1330 infrared spektrofotometresi kullanılarak 0,05 kalınlığındaki polystyren film ile kalibre edildi.

3. 2. Bileşiklerin Kimyasal Analizi

Bu çalışmada genel formülü ML₂X₂ [M=Cd, Co, Ni, Cu, Mn ; X=Cl, Br, I, L= 2,2'-dipyridyl] ile verilen 2,2'-dipyridyl metal halojen bileşikleri ilk kez kimyasal sentez yoluyla elde edildi. Elde edilen bileşiklerden kobalt halojen ve kadmiyum halojen bileşiklerinin C, H, N mikro analizleri, Tübitak'da LECO CHNS-932 elementel analizörü kullanılarak yapıldı. Sonuçlar Çizelge 3.1' de verilmiştir.

Çizelge 3.1. ML₂X₂ [M=Cd, Co, Ni, Cu, Mn ; X=Cl, Br, I, L=2,2'-dipyridyl] bileşiklerinin analiz sonuçları

Birleşikler	%C Deney(hesaplanan)	%H Deney(hesaplanan)	%N Deney(hesaplanan)
MnCl ₂ L ₂	51,19 (51,01)	3,64 (3,24)	12,31 (12,34)
Cd Cl ₂ L ₁	35,81 (36,01)	2,12 (2,19)	8,76 (8,63)
Zn Cl ₂ L ₂	48,32 (47,99)	2,59 (2,51)	11,62 (11,42)
CuI ₂ L ₂	39,32 (38,15)	2,19 (2,55)	9,71 (8,89)
Co I ₂ L ₂	37,88 (38,43)	1,88 (1,78)	9,89 (9,76)
Co Br ₂ L ₂	45,34 (45,21)	2,33 (3,03)	10,85 (10,54)

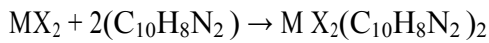
$M(2,2'-\text{dipyridyl})_2X_2$ [$M=\text{Mn,Cu, Co}$; $X = \text{Cl,I,Br}$] ve $M(2,2'-\text{dipyridyl})X_2$ [$M=\text{Cd}$, $X=\text{Cl}$] bileşiklerinin C, H, N analiz sonuçlarından elde edilen değerler, teorik olarak elde edilen sonuçlarla uyumludur.

3. 3. Bileşiklerin Hazırlanışı

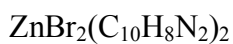
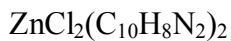
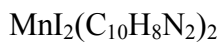
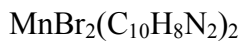
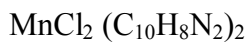
ML_2X_2 ($M=\text{Zn,Cd,Co,Ni,Cu,Mn}$; $X=\text{Cl,Br,I}$; $L=2,2'-\text{dipyridyl}$) kimyasal yollardan elde edildi. Metal halojen bileşikleri Gazi Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nün araştırma laboratuvarlarında hazırlanmıştır.

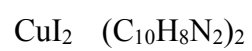
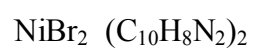
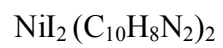
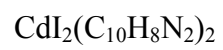
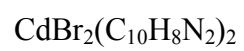
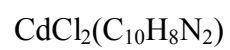
3. 3.1. ML_2X_2 ($M=\text{Zn,Cd,Co,Ni,Cu,Mn}$; $X=\text{Cl,Br,I}$; $L=2,2'-\text{dipyridyl}$)

Bileşiklerin hazırlanmasında ligand molekülünden 2 mmol metal tuzlarından 1 mmol madde sıcak etil alkolde çözülmüştür. MX_2L_2 [$M= \text{Zn,Mn,Cd, Co, Ni, Cu}$; $X= \text{CL, Br ,I}$; $L = (\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)$] genel formülü ile verilen bileşikler;



reaksiyonundan elde edilmiştir. Bunun için 2 mmol 2,2'- dipyridyl molekülünün etil alkoldeki çözeltisi üzerine, 1 mmol MX_2 ($M=\text{Zn,Cd,Co,Ni,Cu,Mn}$) tuzlarının etil alkoldeki çözeltisi ilave edildi. Oluşan karışım oda sıcaklığında bir süre boyunca magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı ve çökelek elde edildi. Oluşan çökelek süzgeç kâğıdına alınıp etil alkolle yıkanarak kurumaya bırakıldı. Bu şekilde aşağıda genel formülü ile verilen metal halojen bileşikleri elde edildi.





4. DENEYSEL SONUÇLAR ve TARTIŞMA

2,2'- dipirydyl maddesinin erime noktası 69-72°C olup suda ve alkolde çözünebilir. Kaynama sıcaklığı ise 272-273°C dir. Molekül ağırlığı 156,18 g/mol dür. Katı durumda trans formunda, metal komplekslerde ise cis formundadır[4]. Cis formundayken E, C₂, σ_{v(xz)}, σ_{v(yz)} simetri elemanına sahip olduğundan C_{2v} nokta grubuna sahiptir ve 19A₁, 9A₂, 8B₁, 18B₂ temel titreşimleri gözlenir. Trans formundayken C_{2h} nokta grubuna sahiptir ve 19A_g, 8B_g, 9A_u, 18B_u temel titreşimleri gözlenir.

Bu çalışmada genel formülü 2,2'- dipirydyl (C₁₀H₈ N₂) ile verilen 2,2'- dipirydyl metal halojen bileşikleri ilk kez kimyasal sentez yolu ile elde edildi. Bu bileşiklerin, tümünün FTIR spektrumları 4000-400 cm⁻¹ bölgesinde kaydedildi. Aynı zamanda serbest 2,2'- dipirydyl molekülünün KBr içinde çekilmiş infrared spektrumu da kaydedildi. Spektrumlar incelendiğinde 2,2'- dipirydyl molekülüne ait titreşim frekans ve kipleri gözlemlendi.

Molekül C_{2v} nokta grubunda A₂ IR inaktif diğer titreşimlerin hepsi IR ve Ramanda aktif durumdadır. O. Poizat ve arkadaşları 2,2'- dipirydyl molekülünü taban ve uyarılmış durumda molekülün geometrik optimizasyonunu çalışmışlardır. Ayrıca Lapuge ve arkadaşları 2,2'- dipirydyl' in Raman çalışmasını yapmışlardır. Her iki çalışmada da molekülün trans ve cis formunda olduğu görülmüştür. Teorik olarak hesaplanan titreşim frekanslarından bazıları deneysel Raman değerleriyle karşılaştırılarak verilmiştir. Bizim çalışmamızda önce serbest halde 2,2'- dipirydyl infrared spektrumu kaydedildi. 2,2'- dipirydyl molekülünün temel titreşimleri O. Poizat ve arkadaşlarının çalışması temel alınarak işaretlendi.

2,2'- dipirydyl temel titreşimlerinden düzlem içi halka gerilimine ait olanlardan bazıları da 758 cm⁻¹ (çok kuvvetli), 996 cm⁻¹ (orta) 1143 cm⁻¹ (omuz) gözlenmiştir. O. Poizat ve arkadaşlarının yaptığı araştırma sonucunda düzlem içi halka gerilimine ait olan titreşimler 618 cm⁻¹, 731 cm⁻¹ ve 920 cm⁻¹, 989 cm⁻¹, 1010 cm⁻¹ pikleri

gözlenmiştir[5].

Düzlem içi C-C gerilme titreşimine örnek 1522 cm^{-1} (omuz) olarak verilebilir. O. Poizat 'in yaptığı araştırmada ise 1558 cm^{-1} olarak verilmiştir[5]. Aynı zamanda 1522 cm^{-1} piki hem C-N hem de C-C bağ gerilmesi titreşimi yapmaktadır.

Düzlem içi H-C-C açılı bükülmesine örnek 1041 cm^{-1} (orta), 1086 cm^{-1} (orta), 1324 cm^{-1} (omuz) olarak işaretlenmiştir. Bu piklerin O. Poizat 'in yaptığı araştırma sonucunda Düzlem içi H-C-C açılı bükülmesine ait olan titreşimler ise 1098 cm^{-1} , 1127 cm^{-1} , 1320 cm^{-1} olarak verilmiştir[5].

Düzlem dışı C-H bükülmesine örnek ise 546 cm^{-1} (omuz), 2928 cm^{-1} (zayıf), 3006 cm^{-1} (çok zayıf) pikleridir.

O. Poizat ve arkadaşlarının yaptığı çalışma bizim yaptığımız çalışma ile tam bir uygunluk göstermektedir. O. Poizat ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada 1700 cm^{-1} den daha büyük piklerin işaretlenmesi yapılmamıştır. Serbest 2,2'- dipirydyl'in titreşim frekansları, bileşiklerin infrared spektrumlarında incelendiğinde serbest 2,2'- dipirydyl molekülünü titreşim frekanslarına göre kaymalar gözlenmiştir.

Çizelge 4.1. MX_2L_2 (M= Co,Mn; X= Cl,Br,I; L= 2,2'- dipirydyl) moleküllerin IR dalga sayıları (cm^{-1})

2,2'- dipirydyl	CoBr_2L_2	CoI_2L_2	MnCl_2	MnI_2L_2	MnBr_2L_2	İşaretleme
	425 m	425 m	418 s	418 s	418 s	
431 sh	431 sh	450 vw	457 vw	437 sh	444	D. i.bükülme
476 sh	488 sh	488 vw	476 vw	488 vw	470 vw	
514 vw	527 sh	508 vw	514 vw	508		
546 sh	553sh	578 sh	553 vw	514	514 vw	D.d. C-H bükülmesi
617 s	636 m	649 s	623 m	617 m	623 m	D.i. halka gerilmesi
655 m	643 s	669 m	650 s		649 s	Halka nefes alma
758 vs	739 sp 777 vs	720 sp 790 vs	739 sp 778 vs	739 sp 778 vs	739 sp 771 vs	D.i. halka gerilmesi
848 sh	861 sh	848 m	848 vw	822 m	822 m	D.d. C-H bükülmesi
894 w	906 m	906 m	906 m			D.d. C-H bükülmesi
996 m	1008 s	1022 m	1015 s	1008 s	1015 s	D.i. halka gerilmesi
1041 m	1041 vw	1022 s	1043 sp	1008 s	1015 s	D.i. H-C-C a. bükülmesi
1066 vw	1066 m	1061 m	1061 m	1060 m	1060 m	D.i. H-C-C a. bükülmesi
1086 m	1099 m	1105 m	1099 m	1099 m	1099 m	D.i. H-C-C a. bükülmesi
1124 m	1118 vw		1112 vw			
1143 sh	1157sp 1176 s	1143 sh 1157 s	1157 sp 1176 s	1150 sp 1176 s	1157 sp 1176 s	D.i. halka gerilmesi
1208 vw	1220 vw	1220 sh	1220 sp	1220 w	1220 m	D.i. H-C-C a. bükülmesi
1246 m	1252 w	1240 m	1246 sp	1246 m	1246 m	D.i. H-C-C a. bükülmesi
1324 sh	1310 s	1310 s	1310 s	1304 s	1305 s	D.i. H-C-C a. bükülmesi
1420 s	1439 vs	1445 s	1420 sp 1432 vs	1439 s	1420 sp 1439 vs	D.i. C-N bağ gerilmesi
1459 vs	1465 s	1472 s	1478 s 1490 sp	1472 s		D.i. C-C bağ gerilmesi
1510 sh	1484 w	1490 m	1515 sh	1510 sh	1510 sh	D.i. halka gerilmesi
1522 sh	1529 sh	1529 sh	1535 sh	1529 sh	1529 sh	D.i. C-N ve C-C bağ gerilmesi
1561 s	1567 m	1567 m	1567 sp 1573 m	1561 sp 1573 m	1561 sp	
1580 s	1592 s	1606 s	1599 s	1592 s	1573 sp	
1625 sh	1625 sh	1638 sh	1625 sh	1618 sh	1630 sh	

Çizelge 4.1. (Devam) MX_2L_2 (M= Co,Mn; X= Cl,Br,I; L= 2,2'- dipirydyl)
moleküllerin IR dalga sayıları (cm^{-1})

2,2'- dipirydyl	CoBr ₂ L ₂	CoI ₂ L ₂	MnCl ₂ L ₂	MnI ₂ L ₂	MnBr ₂ L ₂	İşaretleme
1650 w	1650 w	1650 w	1650 w	1657 w	1650 w	
1683 sh	1683 vw	1683 sh	1683 sh	1676 sh	1683 w	
1696 w	1696 vw	1696 vw	1696 vw	1696 w	1700 w	
2851 vw	2851 vw	2851 vw	2860 vw	2864 vw	2864 vw	
2928 w	2928 vw	2928 vw	2928 vw	2928 vw	2928 vw	D.d. C-H bükülmesi
2966 vw	2966 vw	2973 vw	2941 vw	2961 vw	2950 vw	D.d. C-H bükülmesi
2979 vw	2979 vw	2979 vw	2973 vw	2970 vw	2979 w	D.d. C-H bükülmesi
3006 vw	3006 vw	2999 sh	3005 vw	3012 vw	3005 sh	D.d. C-H bükülmesi
3037 sh		3037 sh	3024 w	3050 w	3044 sp	D.d. C-H bükülmesi
3057 w	3063 m	3063 vw	3057 w	3057 vw	3056 sp	D.d. C-H bükülmesi
3083 vw	3101 vw	3070 vw	3101 w	3070 sh	3101 m	
3153 w	3147 vw	3184 vw	3153 vw	3172 vw	3153 vw	

vs: çok kuvvetli, s: kuvvetli, m: orta, sh: omuz, sp: yarılma, w: zayıf, vw: çok zayıf

D. i.bükülme: Düzlem içi bükülme,

D.d. C-H bükülmesi: Düzlem dışı C-H bükülmesi

D.i. C-H bükülmesi: Düzlem içi C-H bükülmesi

D.i. H-C-C a. bükülmesi: Düzlem içi H-C-C açılı bükülmesi

D.i. halka gerilmesi: Düzlem içi halka gerilmesi

Çizelge 4.2 MX_2L_2 (M= Zn,Ni; X= Cl,Br,I; L= 2,2'- dipirydyl) moleküllerin IR dalga sayıları (cm^{-1})

2,2'-dipirydyl	ZnCl ₂ L ₂	ZnI ₂ L ₂	ZnBr ₂ L ₂	NiI ₂ L ₂	NiBr ₂ L ₂	İşaretleme
	418 m	411 m	418 s	425 m		
431 sh	444 sh	450 vw	440 sh	444 w	431 m	D. i. bükülme
476 sh	470 sh	488 sh	469 sh	469 vw	478 sh	
514 vw	534 sh	520 vw	520 vw	527 vw	520 w	
546 sh	553 sh	539 vw	539 vw	546 w	546 vw	D.d. C-H bükülmesi
617 s	623 m	639 w	656 m	636 w	630 w	D.i. halka gerilmesi
655 m	649 m	655 m	688 w	655 m	655 m	Halka nefes alma
758 vs	727 sp 771 vs	739 sp 783 vs	758 vs	727 sp 783 vs	739 sp 783 vs	D.i. halka gerilmesi
848 sh	860 sh	848 vw	841 vw	867 sh	848 vw	D.d. C-H bükülmesi
894 w	899 w	906 w	913 m	887 vw	913 m	D.d. C-H bükülmesi
996 m	1015 m	993 sh	970 w	1001 s	976 sh	D.i. halka gerilmesi
1041 m	1060 m	1041 w	1015 s	1065 m	1041 sh	D.i. H-C-C a. bükülmesi
1066 vw	1073 m	1066 m	1066 m	1073 sh	1066 m	D.i. H-C-C a. bükülmesi
1086 m	1092 m	1099 m	1099 m	1105 m	1105 m	D.i. H-C-C a. bükülmesi
1124 m	1150 m	1118 sh	1162 m	1157 s		
1143 sh	1176 w	1157 s	1176 w	1176w	1162 m	D.i. halka gerilmesi
1208 vw	1220 w	1220 w	1227 vw	1220 w	1227 w	D.i. H-C-C a. bükülmesi
1246 m	1246 m	1252 m	1246 m	1252 w	1252 w	D.i. H-C-C a. bükülmesi
1324 sh	1310 m	1317 m	1317 s	1310 m	1317 s	D.i. H-C-C a. bükülmesi
1420 s	1420 sp 1432 s	1439 s	1445 vs	1439 s	1445 s	D.i. C-N bağ gerilmesi
1459 s	1471 s	1478 s 1483 sp	1478 s	1471 s	1478 s 1490 sp	D.i. C-C bağ gerilmesi
1510 sh	1503 sh	1510 sh	1505 sp	1510 sp		D.i. halka gerilmesi
1522 sh	1522 sh	1522 sh	1522 sh	1522 sh	1522 sh	D.i. C-N ve C-C bağ gerilmesi
1561 s	1561 s	1561sp 1573 m	1567 m	1561 m 1573 sp	1567 m	
1580 s	1599 s	1612 s	1599 vs	1592 s	1599 s	

Çizelge 4.2 (Devam) MX_2L_2 (M= Zn,Ni; X= Cl,Br,I; L= 2,2'- dipiryidyl)
moleküllerin IR dalga sayıları (cm^{-1})

2,2'- dipiryidyl	ZnCl ₂ L ₂	ZnI ₂ L ₂	ZnBr ₂ L ₂	NiI ₂ L ₂	NiBr ₂ L ₂	İşaretleme
1625 sh	1625 sh	1632 vw	1638 sh	1625vw	1618 vw	
1650 w	1657 w	1650 w	1657 m	1650 w	1650 w	
1683 sh	1670 vw	1690 sh	1689 w	1670 vw	1676 vw	
1696 w	1696 w	1696 w	1696 vw	1696 w	1690 vw	
2851 vw	2851 vw	2851 vw	2851 sh	2851 vw	2851 vw	
2928 w	2935 vw	2928 w	2935 vw	2935 vw	2928 vw	D.d. C-H bükülmesi
2966 vw		2960 sh	2960 sh	2960 vw	2966 sh	D.d. C-H bükülmesi
2979 vw	2979 sh	2973 sh	2979 sh	2973 vw	2979 sh	D.d. C-H bükülmesi
3006 vw	3006 sh	3012 sh		3006 sh	3006 sh	D.d. C-H bükülmesi
3037 sh	3037 sh	3031 m	3031 w	3024 vw	3037 w	D.d. C-H bükülmesi
3056 w	3056 w	3050 vw	3063 m	3050 w	3056 w	D.d. C-H bükülmesi
3082 vw	3082 vw	3101. w	3108 w	3075 vw	3101 vw	
3153 w	3153 w	3153 sh	3153 sh	3153 sh	3170 sh	

vs: çok kuvvetli, s: kuvvetli, m: orta, sh: omuz, sp: yarılma, w: zayıf, vw: çok zayıf

D. i.bükülme: Düzlem içi bükülme,

D.d. C-H bükülmesi: Düzlem dışı C-H bükülmesi

D.i. C-H bükülmesi: Düzlem içi C-H bükülmesi

D.i. H-C-C a. bükülmesi: Düzlem içi H-C-C açısı bükülmesi

D.i. halka gerilmesi: Düzlem içi halka gerilmesi

Çizelge 4.3 MX_2L_2 (M= Cd; X= Cl,Br,I; L= 2,2' dipiryidyl) moleküllerin IR dalga sayıları (cm^{-1})

2,2'-dipiryidyl	CdCl_2L_1	CdI_2L_2	CdBr_2L_2	İşaretleme
	411m	405 s	405 m	
431 sh	444 vw	444 vw	425	D. i. bükülme
476 sh	469 sh	476 sh	476 m	
514 vw	510 vw	520 sh	520 vw	
546 sh	553 vw	559 sh	546w	D.d. C-H bükülmesi
617 s	636 m	623 m	623 s	D.i. halka gerilmesi
655 m	655 m	649 s	655 s	Halka nefes alma
758 vs	739 sp 778 vs	739 sp 752 vs	732 sp 771 vs	D.i. halka gerilmesi
848 sh	861 w	855 sh	867 sh	D.d. C-H bükülmesi
894 w	894 sh	899 w	894 w	D.d. C-H bükülmesi
996 m	957 w	1008 s	970 w	D.i. halka gerilmesi
1041 m	1015 s	1034 w	1015 s	D.i. H-C-C a. bükülmesi
1066 vw	1034 vw	1060 m	1060 w	D.i. H-C-C a. bükülmesi
1086 m	1047 m	1092 m	1085 m	D.i. H-C-C a. bükülmesi
1124 m	1111 m	1122 m	1111 sh	
1143 sh	1162 sp 1176 s	1157 sp 1182 s	1157s 1187sp	D.i. halka gerilmesi
1208 vw	1220 m	1199 w	1214 w	D.i. H-C-C a. bükülmesi
1246 m	1252 m	1246 m	1246 m	
1324 sh	1317 m	1340 sh	1323 s	D.i. H-C-C a. bükülmesi
1420 s	1445 vs	1439 s	1439 s	D.i. C-N bağ gerilmesi
1458 s	1483 s 1490 sp	1471 s 1490 sp	1471 s 1483 sp	D.i. C-C bağ gerilmesi
1510 sh	1510 sh	1510 sh	1515 sh	D.i. halka gerilmesi
1522 sh	1522 sh	1529 sh	1548 sh	D.i. C-N ve C-C bağ gerilmesi
1561 s	1561 sp	1567 sp	1567 s 1580 sp	
1580 s	1580 sp 1592 s	1592 s	1599 s	
1625 sh	1630 sh	1631 w	1625 vw	
1650 w	1650 w	1664 vw	1657 w	
1683 sh	1683 vw	1683 sh	1678 vw	

Çizelge 4.3 (Devam) MX_2L_2 (M= Cd; X= Cl,Br,I; L= 2,2' dipiryidyl) moleküllerin IR dalga sayıları (cm^{-1})

2,2'-dipiryidyl	CdCl_2L_1	CdI_2L_2	CdBr_2L_2	İşaretleme
1696 w	1696 vw	1702 vw	1696 vw	
2851 vw	2851 vw	2864 vw	2851 vw	
2928 w	2928 vw	2928 vw	2947 vw	D.i. C-H bükülmesi
2966 vw	2966 vw	2966 vw	2966 vw	D.i. C-H bükülmesi
2979 vw	2972 vw	2973 vw	2970 sh	D.i. C-H bükülmesi
3006 vw	3024 w	3006 sh	3012 w	D.i. C-H bükülmesi
3037 sh	3044 w	3031 w	3031 vw	D.i. C-H bükülmesi
3056 w	3070 m	3063 w	3063 m	D.i. C-H bükülmesi
3082 vw	3101 w	3089 w	3108 w	
3153 w	3165 vw	3153 w	3153 w	

vs: çok kuvvetli, s: kuvvetli, m: orta, sh: omuz, sp: yarılma, w: zayıf, vw: çok zayıf

D. i.bükülme: Düzlem içi bükülme,

D.d. C-H bükülmesi: Düzlem dışı C-H bükülmesi

D.i. C-H bükülmesi: Düzlem içi C-H bükülmesi

D.i. H-C-C a. bükülmesi: Düzlem içi H-C-C açılı bükülmesi

D.i. halka gerilmesi: Düzlem içi halka gerilmesi

Çizelge 4.4 MX₂L₂ (M= Cu; X= I; L= 2,2' dipiryidyl) moleküllerin IR dalga sayıları (cm⁻¹)

2,2'- dipiryidyl	CuI ₂ L ₂	İşaretleme
	418 m	
431 sh	425 sh	D. i. bükülme
476 sh	476 w	
514 vw	520 sh	
546 sh	553 sh	D.d. C-H bükülmesi
617 s	636 m	D.i. halka gerilmesi
655 m	662 m	Halka nefes alma
758 vs	732sp 771 vs	D.i. halka gerilmesi
848 sh	822 sh	D.d. C-H bükülmesi
894 w	899 w	D.d. C-H bükülmesi
996 m	1022 m	D.i. halka gerilmesi
1041 m	1022 sp	D.i. H-C-C a. bükülmesi
1066 vw	1055 sh	D.i. H-C-C a. bükülmesi
1086 m	1060 m	D.i. H-C-C a. bükülmesi
1124 m	1099 m	
1143 sh	1176 vw	D.i. halka gerilmesi
1208 vw	1227 vw	D.i. H-C-C a. bükülmesi
1246 m	1252 w	D.i. H-C-C a. bükülmesi
1324 sh	1355 w	D.i. H-C-C a. bükülmesi
1420 s	1445 s	D.i. C-N bağ gerilmesi
1458 s	1478 s 1503 sp	D.i. C-C bağ gerilmesi
1510 sh	1510 vw	D.i. halka gerilmesi
1522 sh	1522 sh	D.i. C-N ve C-C bağ gerilmesi
1561 s	1561 m	
1580 s	1599 s	
1625 sh	1625 sh	
1650 w	1657 vw	
1683 sh	1683 vw	
1696 w	1702 sh	
2851 vw	2851 vw	
2928 w	2920 sh	D.i. C-H bükülmesi
2966 vw	2960 sh	D.i. C-H bükülmesi
2979 vw	2979 w	D.i. C-H bükülmesi
3006 vw	3006 sh	D.i. C-H bükülmesi
3037 sh	3037 w	D.i. C-H bükülmesi
3056 w	3058 vw	D.i. C-H bükülmesi
3082 vw	3070 vw	
3153 w	3159 vw	

vs: çok kuvvetli, s: kuvvetli, m: orta, sh: omuz, sp: yarılma, w: zayıf, vw: çok zayıf

D. i.bükülme: Düzlem içi bükülme,

D.d. C-H bükülmesi: Düzlem dışı C-H bükülmesi

D.i. C-H bükülmesi: Düzlem içi C-H bükülmesi

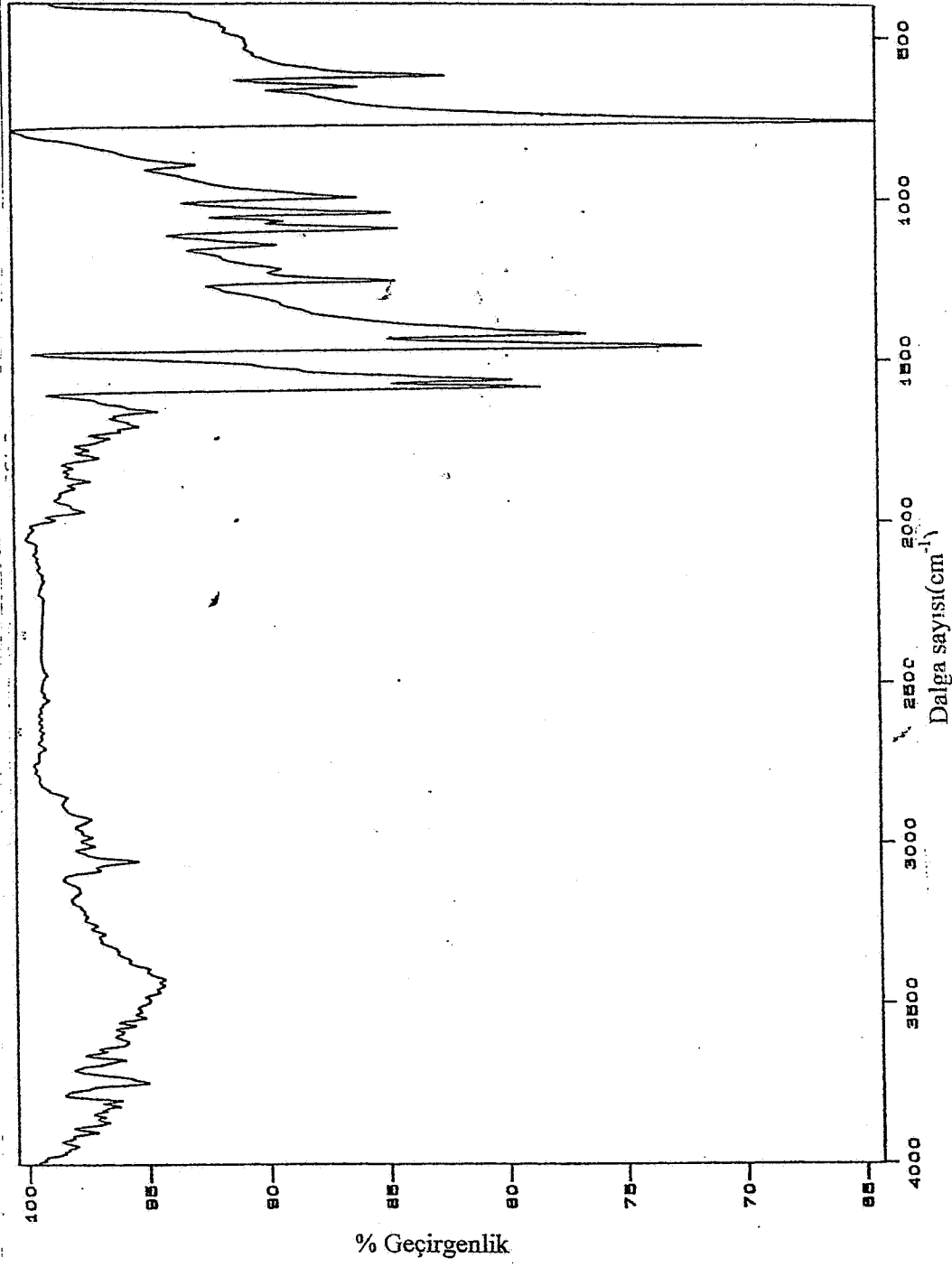
D.i. H-C-C a. bükülmesi: Düzlem içi H-C-C aç bükülmesi

D.i. halka gerilmesi: Düzlem içi halka gerilmesi

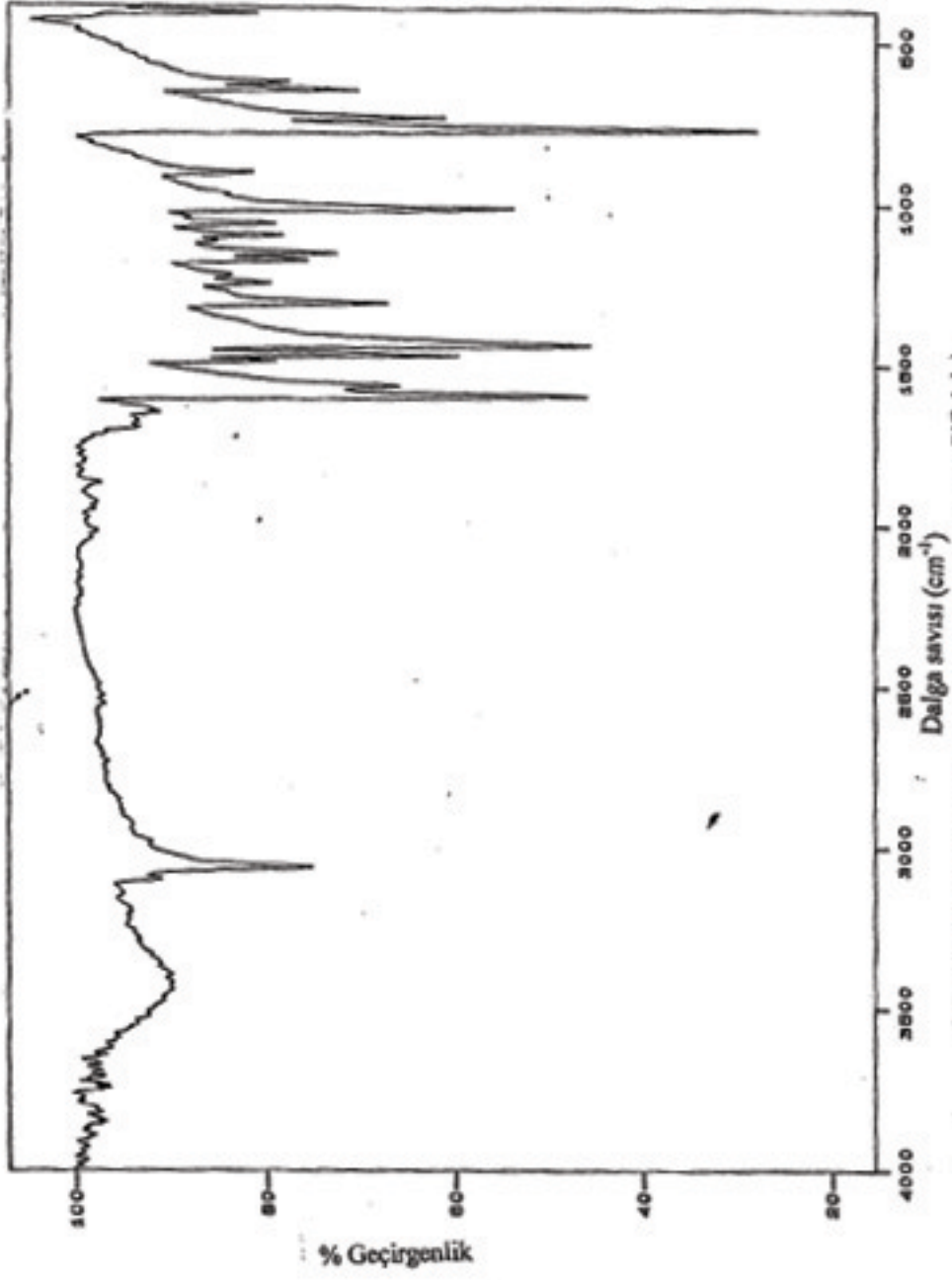
5.SONUÇLAR:

Yapmış olduğumuz çalışmada serbest 2,2'- dipirydyl'in titreşim frekansları, bileşiklerin infrared spektrumlarında incelendiğinde serbest 2,2'- dipirydyl molekülünü titreşim frekanslarına göre kaymalar gözlenmiştir. Bunun nedeni; metal tuzların serbest 2,2'- dipirydyl molekülüne tutunmalarıdır. Elde edilen bileşiklerin infrared spektrumları Şekil 4.2.1-4.2.8' de verilmektedir. Bu spektrumlar incelendiğinde $ZnCl_2L_2$, ZnI_2L_2 , $ZnBr_2L_2$ ve NiI_2L_2 , $NiBr_2L_2$ olan metal halojenür bileşiklerinin benzer band şekli gösterdiğinden aynı yapıda olduğu yorumu yapıldı. $CoBr_2L_2$, CoI_2L_2 , $MnCl_2L_2$, $MnBr_2L_2$, MnI_2L_2 , olan metal halojenür bileşiklerinin ise benzer band şekli gösterdiğinden aynı yapıda olduğu, yine $CdCl_2L_2$, $CdBr_2L_2$, CdI_2L_2 bileşiklerinin aynı yapıda olduğu gözlenmiştir.

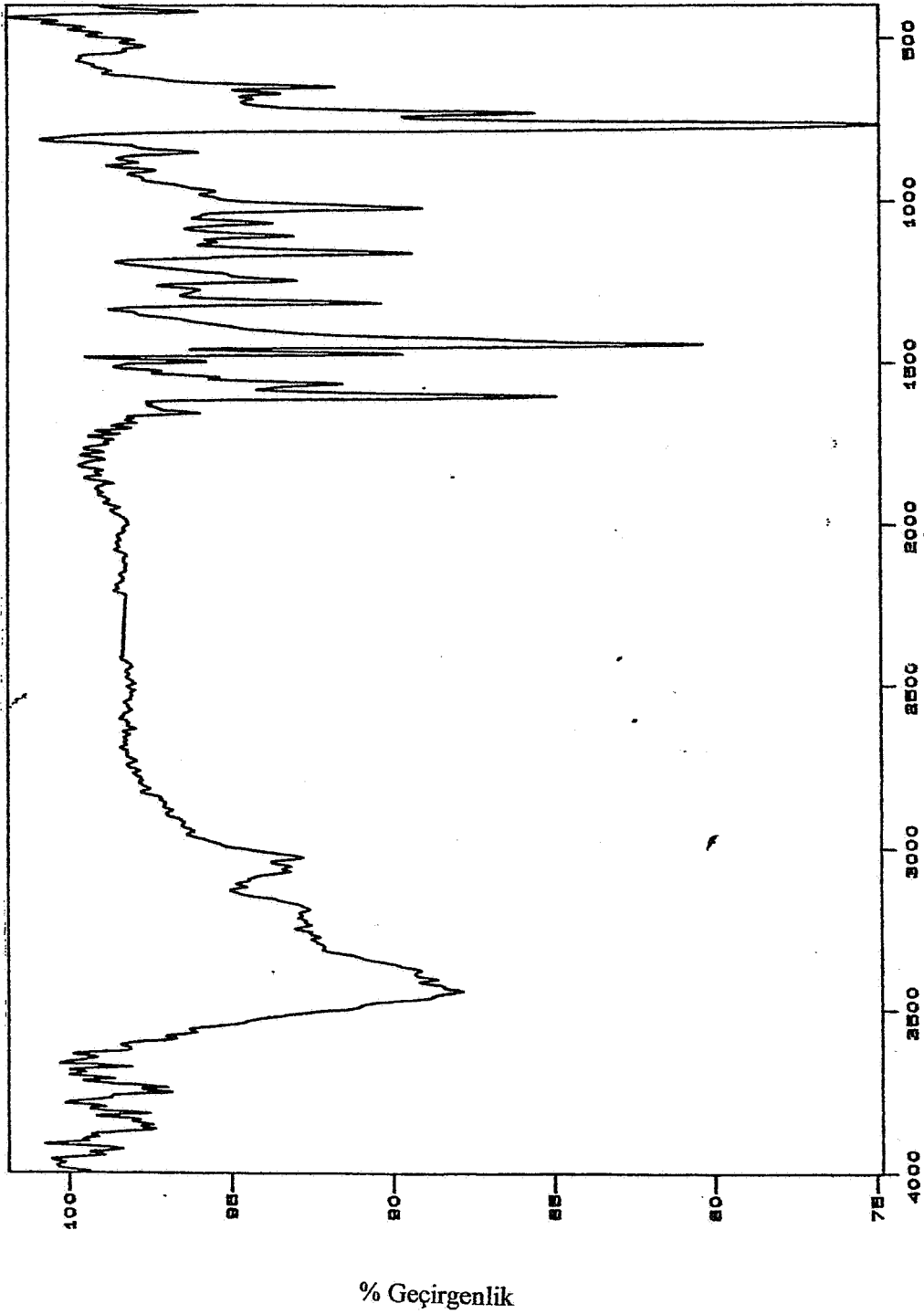
Bileşiklerin ve serbest 2,2'- dipirydyl molekülünün titreşim frekans ve değerleri karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.1, 4.2, 4.3 ve 4.4'de verilmiştir. Bileşikler spektroskopik görünümüne göre sınıflandırılmıştır. İzotropik yapı gösteren bileşikler IR' de benzer band şekli verir.



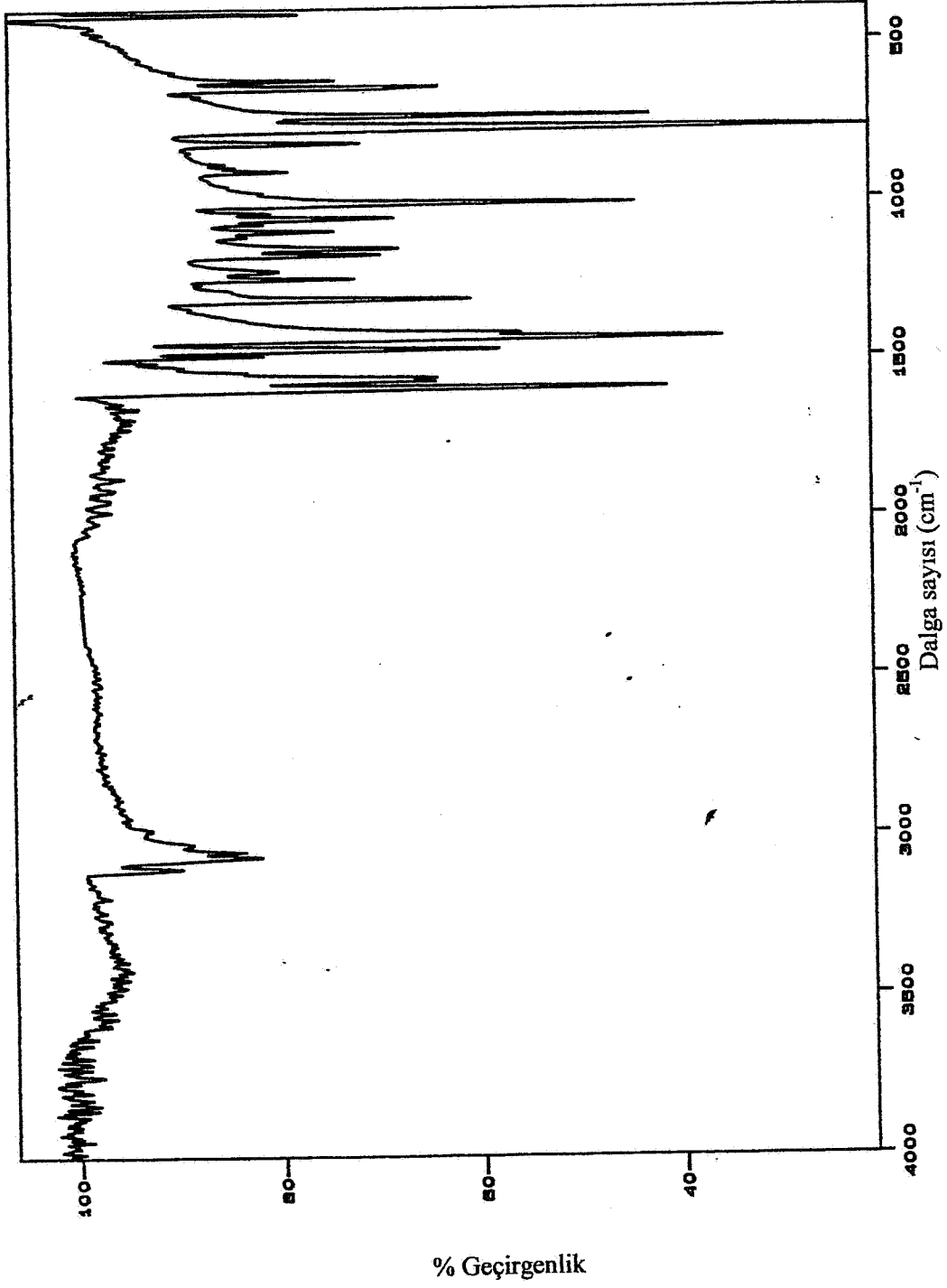
Şekil 4.1. Serbest 2,2' dipyridiyil molekülünün IR spektrumu (KBr de)



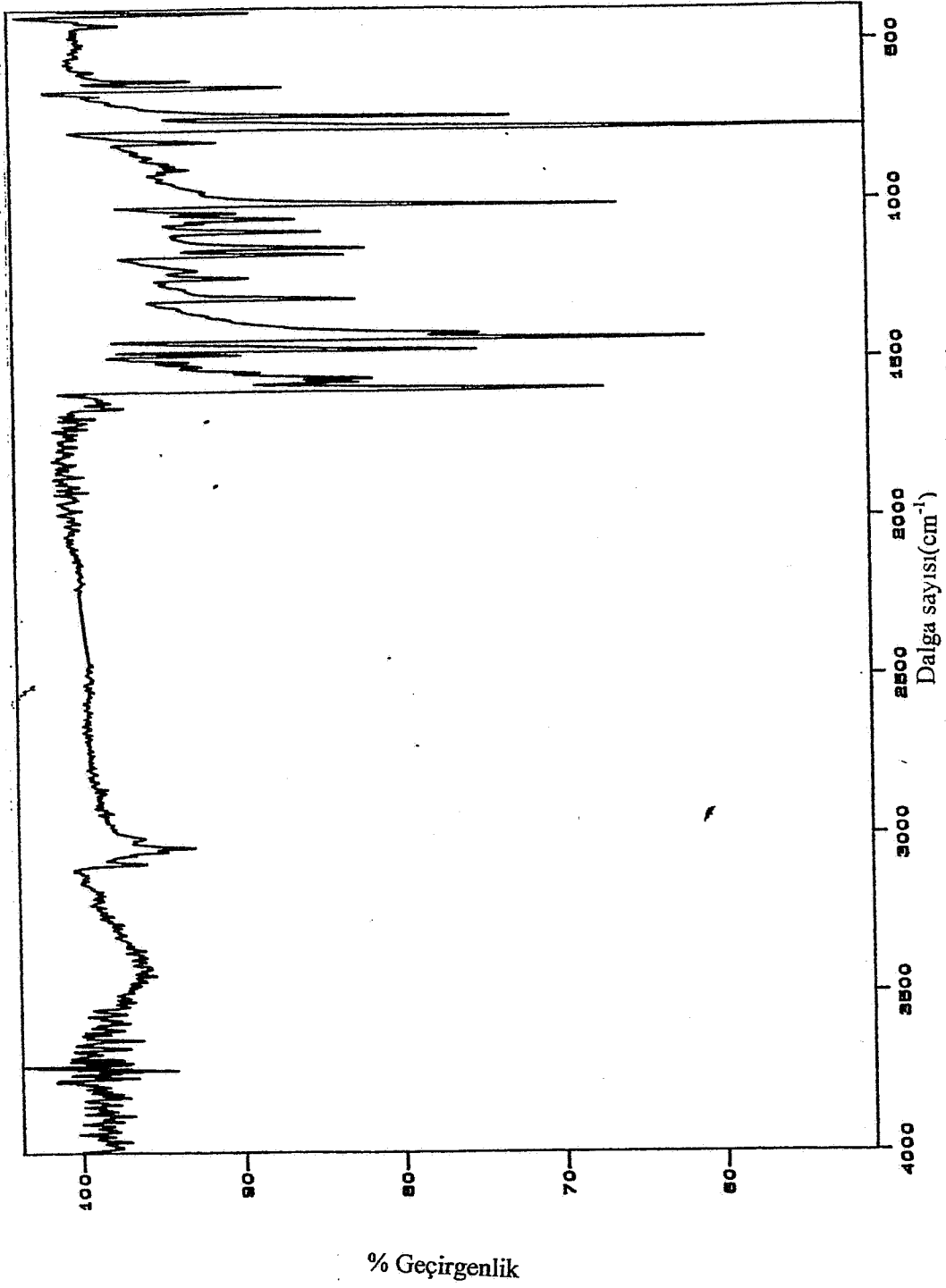
Şekil 4.2. Co Br₂ (C₁₀H₈N₂)₂ bileşiğinin IR spektrumu(KBr' de)



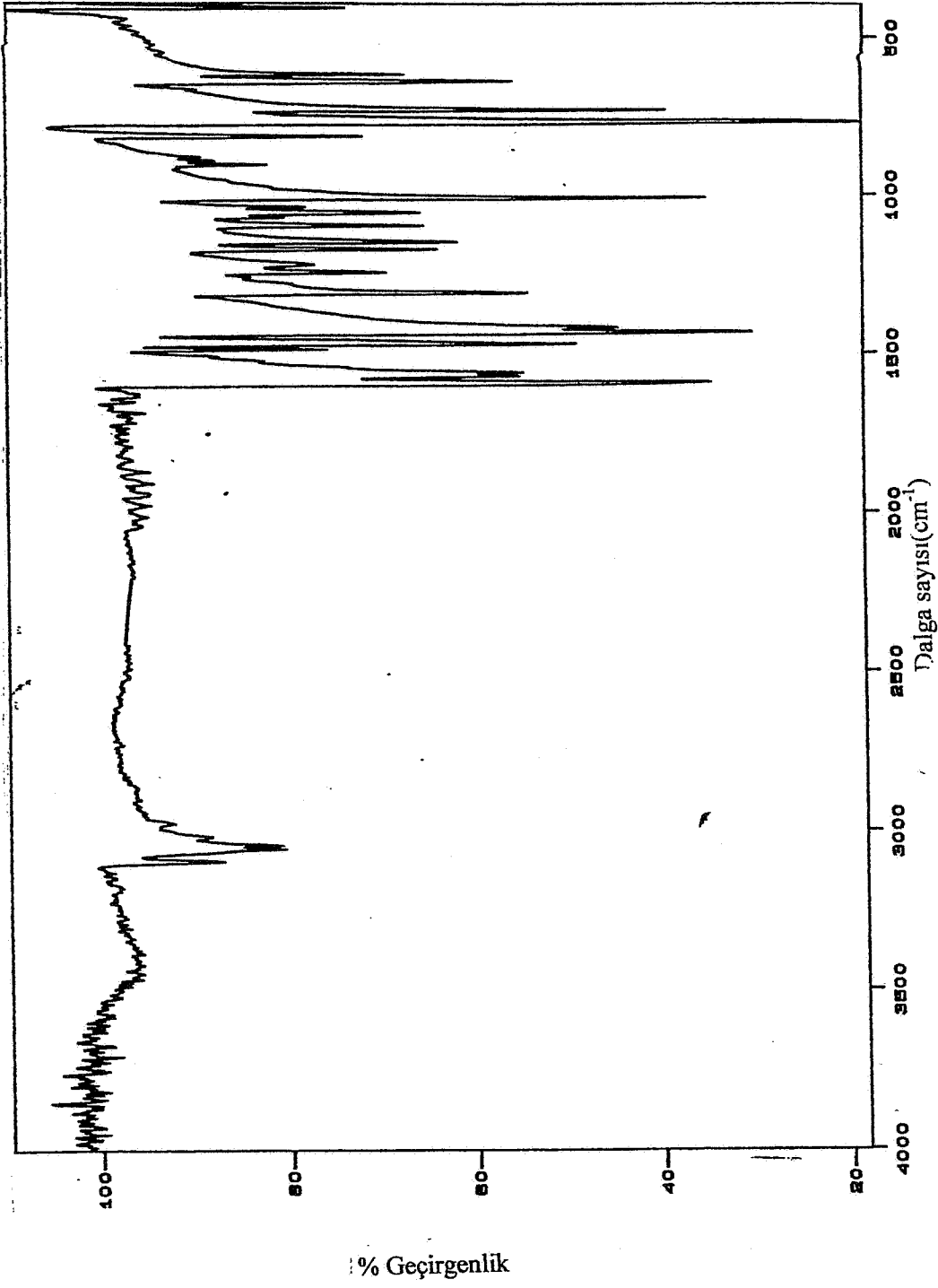
Şekil 4.3. Co I₂ (C₁₀H₈N₂)₂ bileşiğinin IR spektrumu (KBr' de)



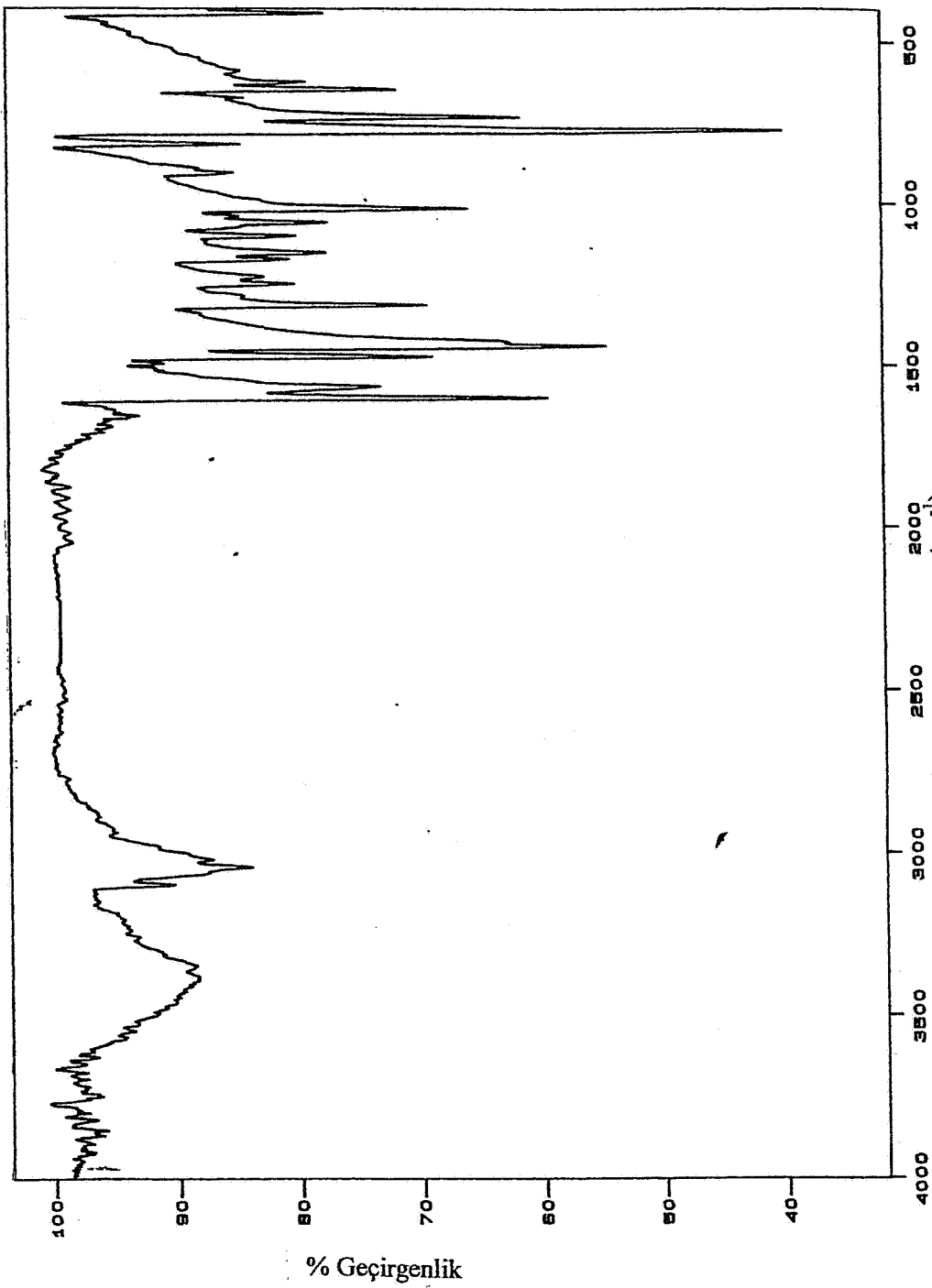
Şekil 4.4. $MnCl_2(C_{10}H_8N_2)_2$ bileşiğinin IR spektrumu(KBr' de)



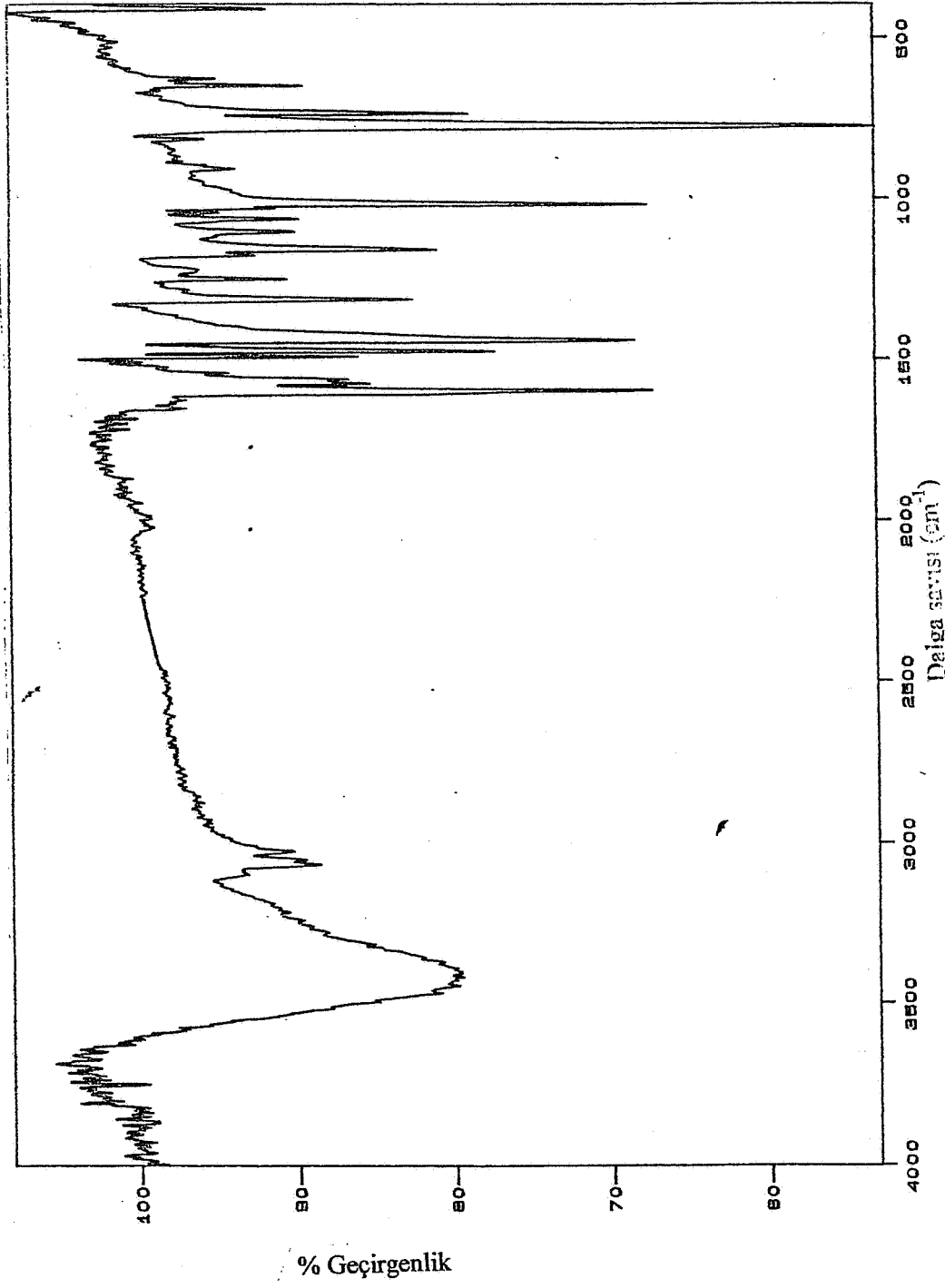
Şekil 4.5. Mnl₂ (C₁₀H₈N₂)₂ bileşiğinin IR spektrumu (KBr' de)



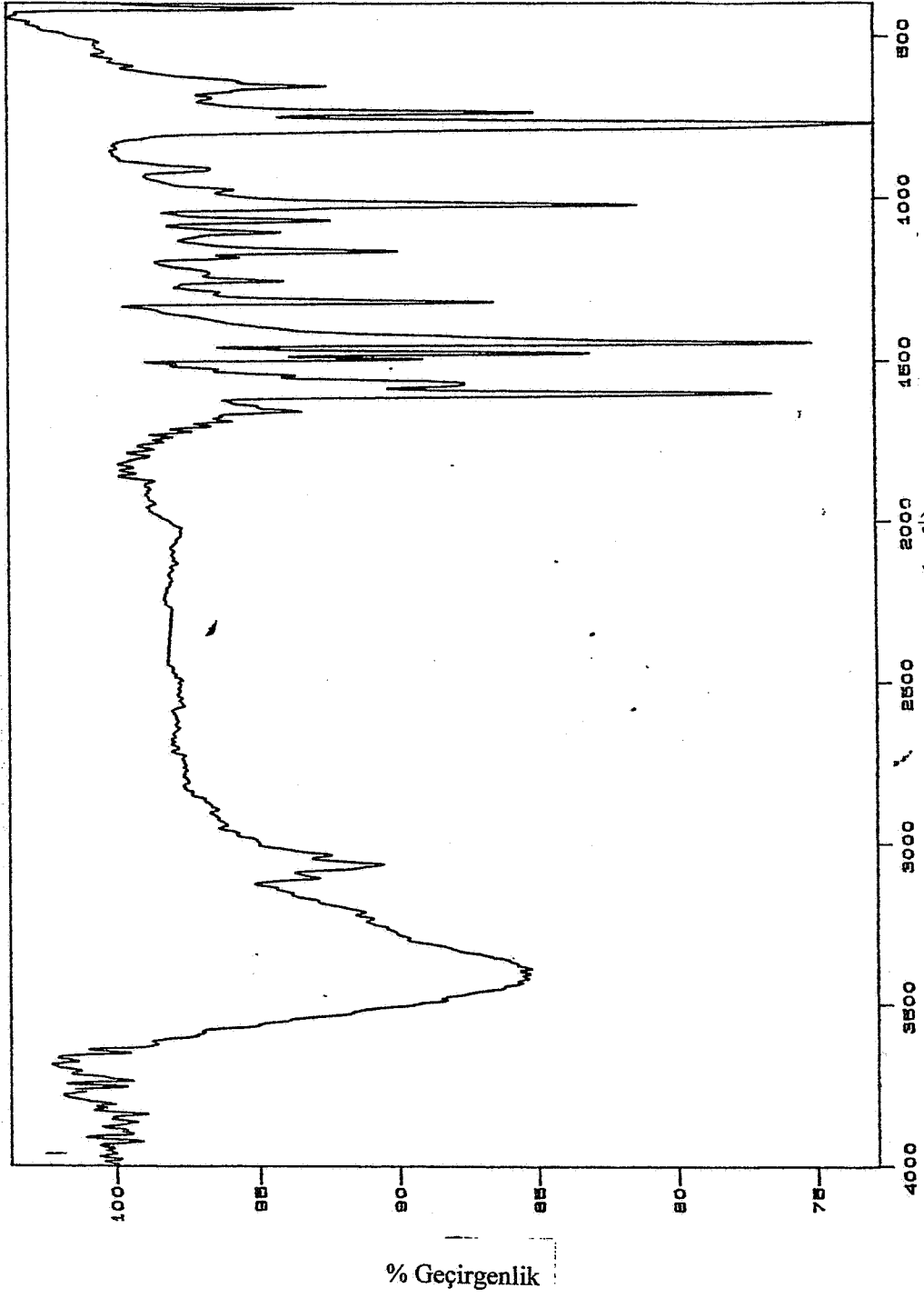
Şekil 4.6. MnBr₂ (C₁₀H₈N₂)₂ bileşiğinin IR spektrumu (KBr de)



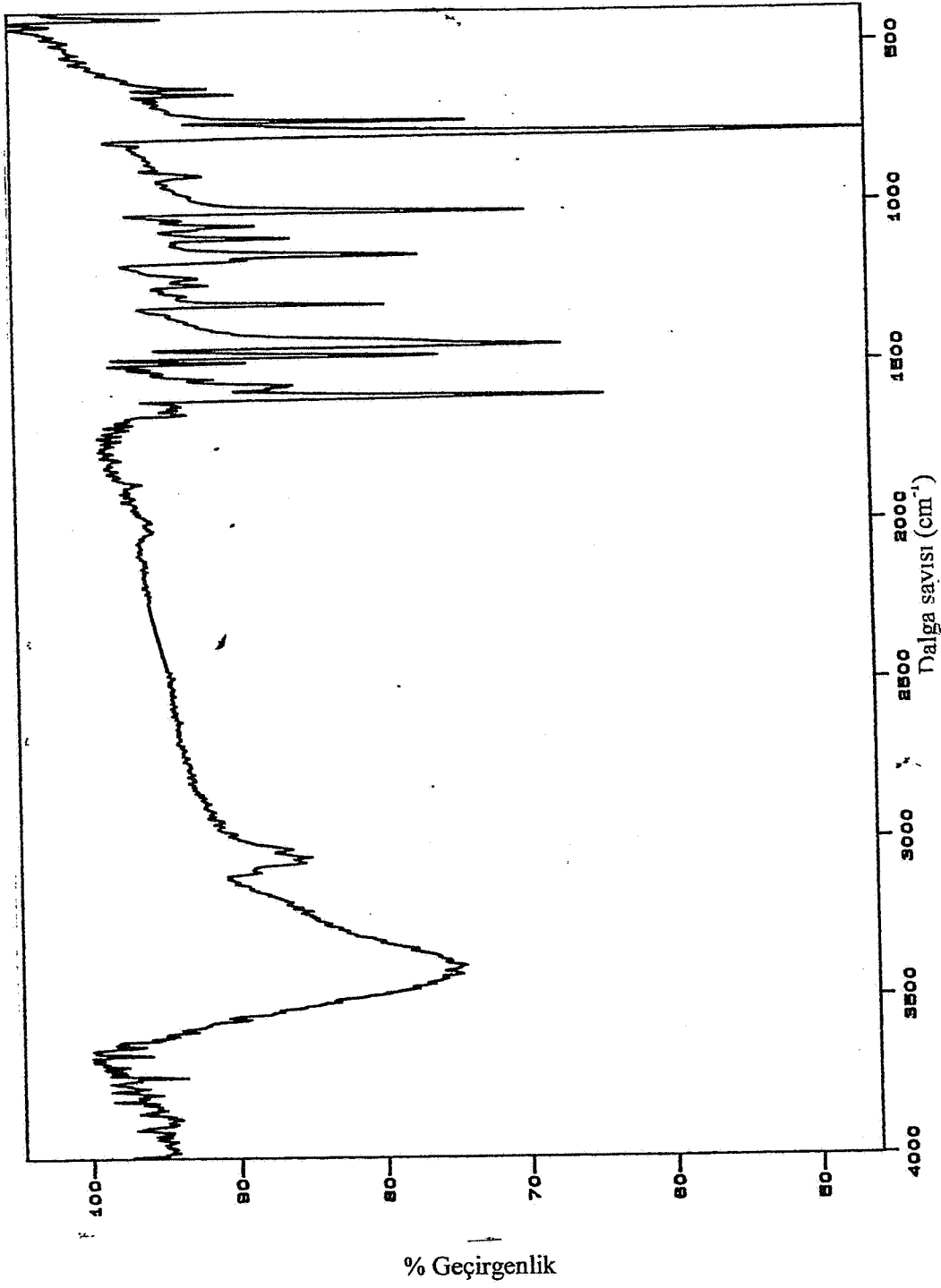
Şekil 4.7. $\text{ZnCl}_2 \cdot (\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2$ bileşiğinin IR spektrumu (KBr' de)



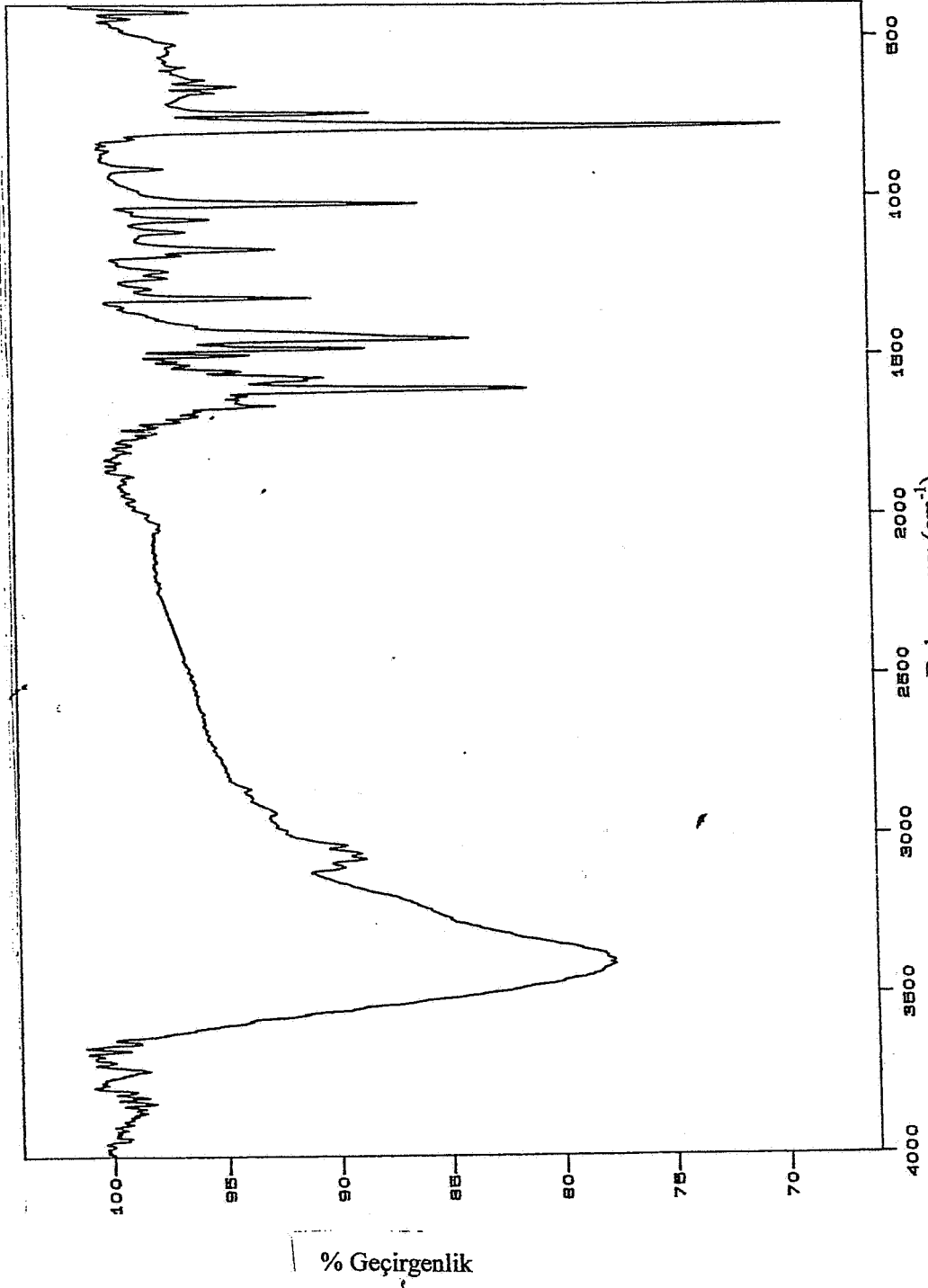
Şekil 4.8. $ZnI_2 (C_{10}H_8N_2)_2$ bileşiğinin IR spektrumu (KBr' de)



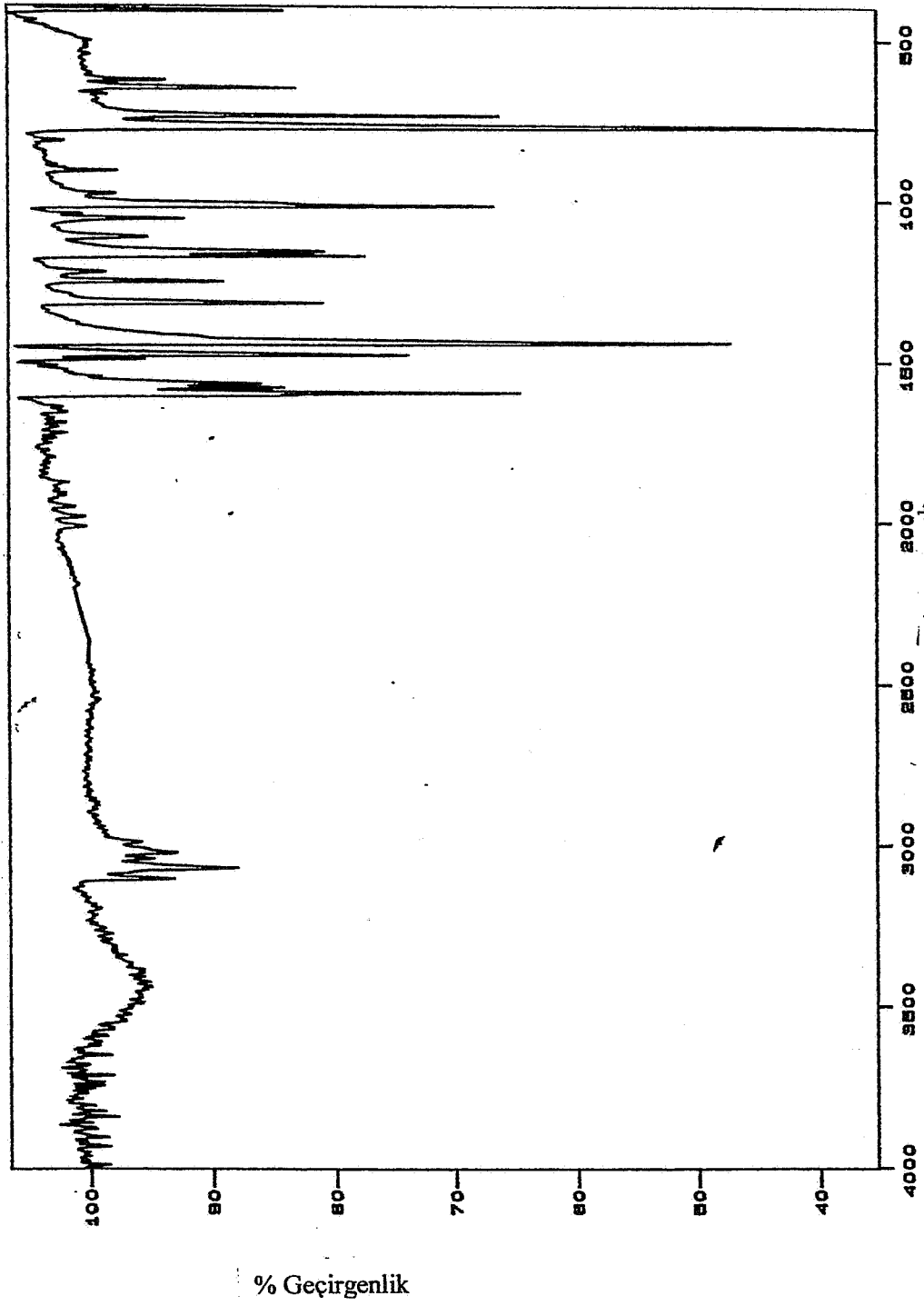
Şekil 4.9. ZnBr₂ (C₁₀H₈N₂)₂ bileşiğinin IR spektrumu (KBr' de)



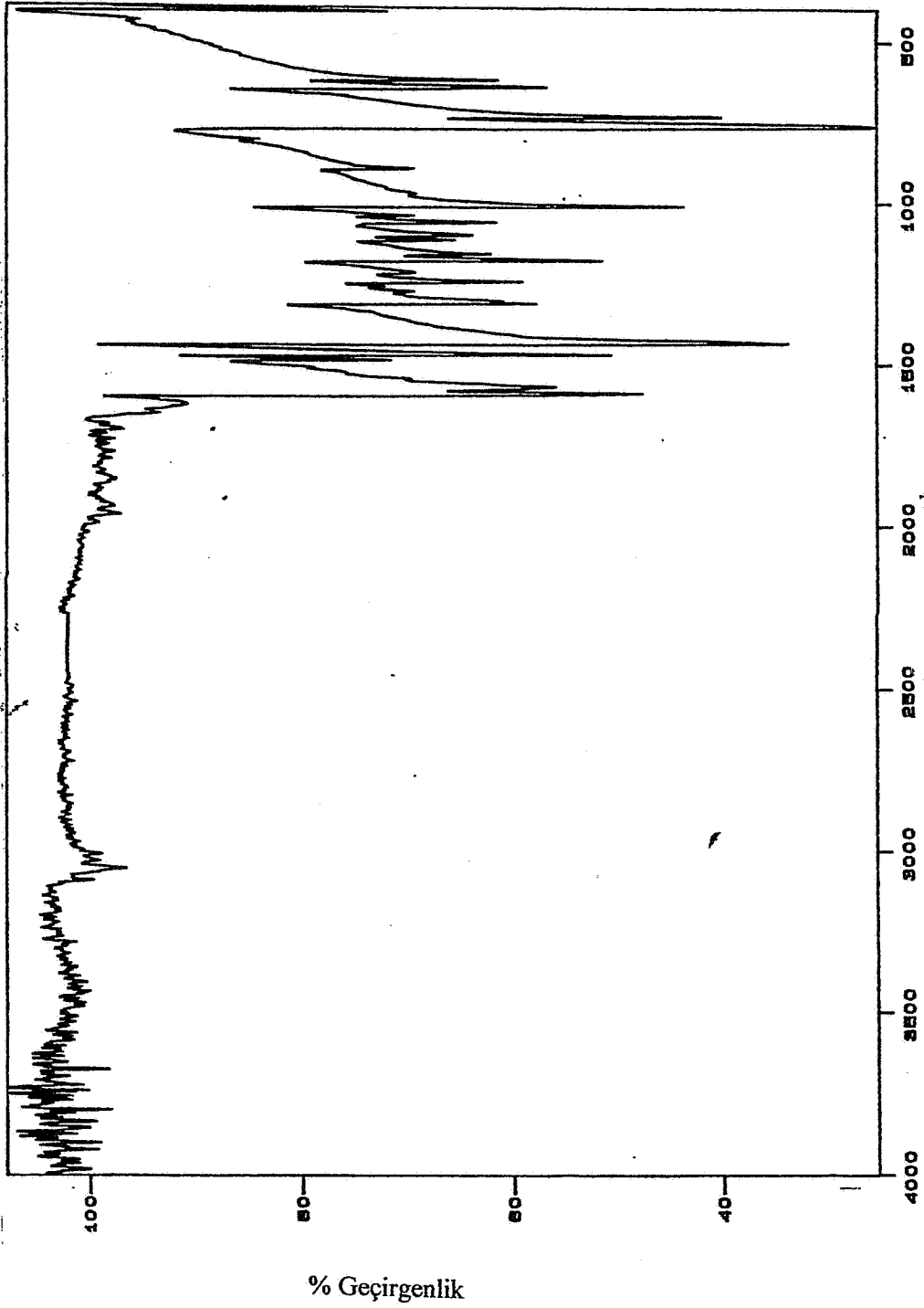
Şekil 4.10. NiL₂ (C₁₀H₈N₂)₂ bileşiğinin IR spektrumu(KBr de)



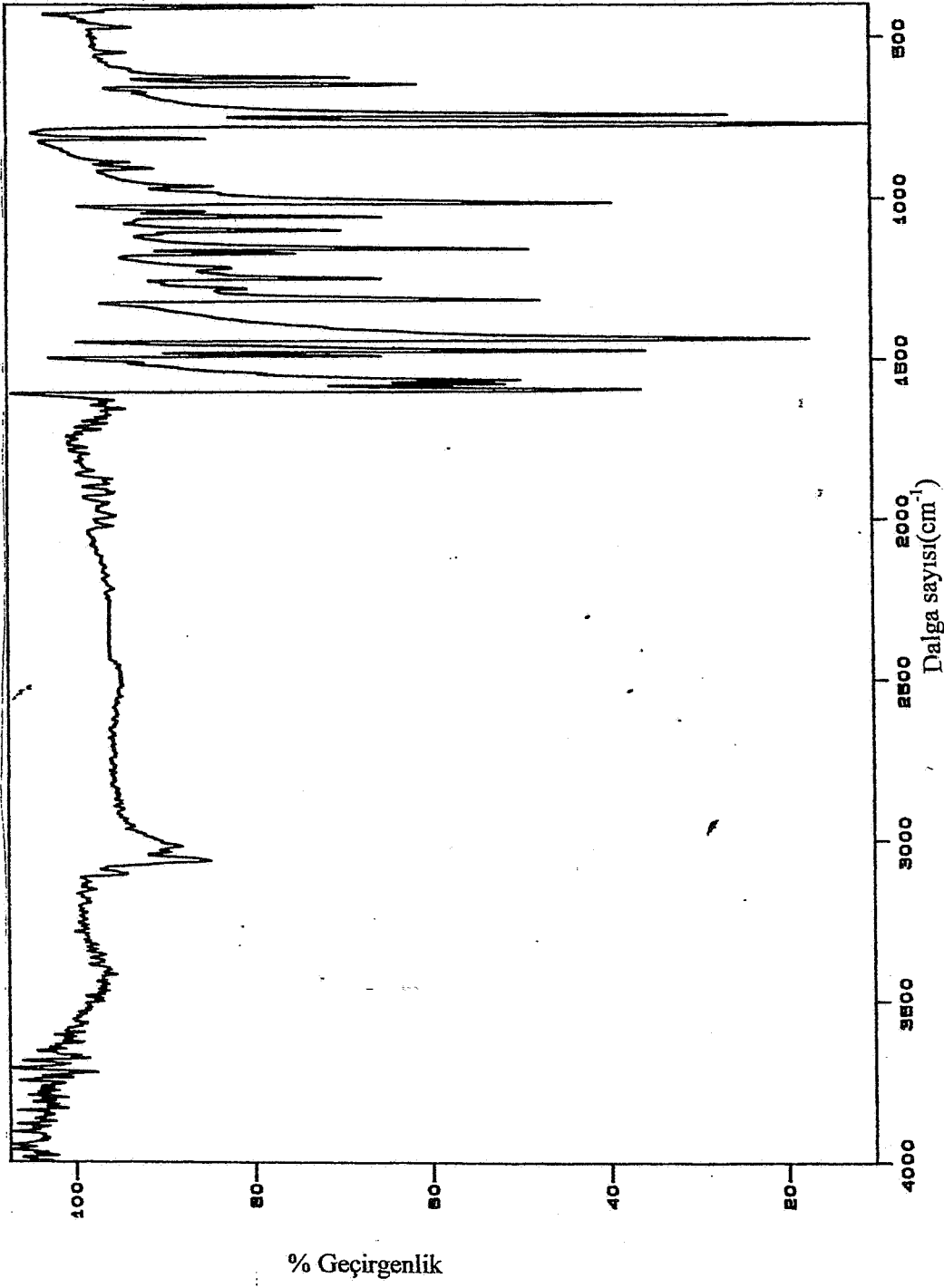
Şekil 4.11. NiBr₂ (C₁₀H₈N₂)₂ bileşiğinin IR spektrumu(KBr' de)



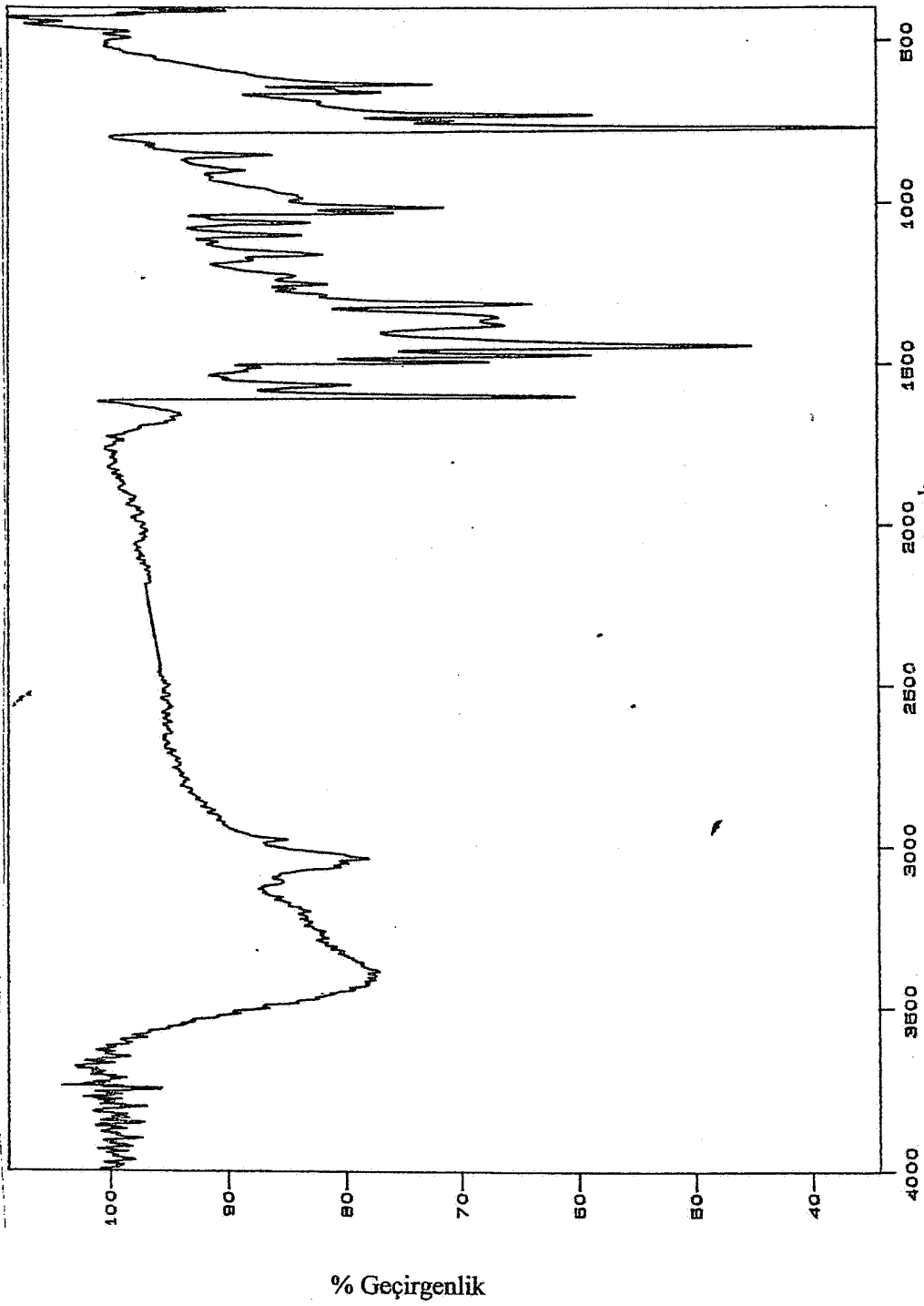
Şekil 4.12: CdCl₂ (C₁₀H₈N₂) bileşiğinin IR spektrumu (KBr' de)



Şekil 4.13. CdI₂ (C₁₀H₈N₂)₂ bileşiğinin IR spektrumu (KBr' de)



Şekil 4.14. $(C_{10}H_8N_2)_2$ bileşiğinin IR spektrumu(KBr' de



Şekil 4.15. $\text{CuI}_2 \cdot (\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2$ bileşiğinin IR spektrumu(KBr' de)

KAYNAKLAR

1. Kuşkan,F ,”Bazı Metal 2,2’ – bikiolin’ in halojen bileşiklerinin infrared spektroskopisiyle incelemesi”, Yüksek Lisans Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 6-12 (2004).
2. Kurt, M. “Bazı metal (II) Benzimidazol birleşiklerinin yapılarının Kırmızı altı spektroskopisi yöntemiyle araştırılması”, Doktora tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri**, Ankara ,4-12 ,(2003) .
3. Yılmaz, C. “Bazı metal Benzimidazol tetrasiyanonik birleşiklerin titreşimsel spektroskopisi ile incelenmesi”, Yüksek tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri**, Ankara,13-19, (1999)
4. Olivier P.,Guy B.,”An unexpected twisted structure for the 2,2’ bipyridine anion radical evidenced by resonance Raman spectra simulatios” **journal of Molecular Structure** (2007),LASIR;CNS UMR8516, Deartment of Chemistry, Uniersite des sciences et Technologies de Lille Bat 56655 villene d’Asq Cedex - France
- 5.V. De Waele, G. Buntinx, O. Poizat **International Journal of Quantum Chemistry** 104(5):794-807,(2005).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : KÜÇÜK, Hilal

Uyruğu : T.C

Doğum tarihi ve yeri 01.01.1982 Ankara

Medeni hali : Bekar

Telefon : 0(312) 339 53 56

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet
Yüksek Lisans	Gazi Üniversitesi/ Fizik Bölümü	2007
Lisans	Gazi Üniversitesi/ Fizik Bölümü	2004
Lise	Fatih Sultan Mehmet Lisesi	1999

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2004-2005	Sesar Dershanesi	Stajer öğretmen
2005-2006	Seviye Dershanesi	Uzman öğretmen
2006-2007	Seviye Dershanesi	Uzman öğretmen

Yabancı Dil

İngilizce

Hobiler

Basketboll, Dağcılık, Tiyatro, Sinema