

T.C
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

129052

4-AMİNOMORFOLİN MOLEKÜLÜNÜN TİTREŞİM
FREKANSLARININ İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Adil BAŞOĞLU

129052

Enstitü Anabilim Dalı: FİZİK

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Yusuf ATALAY

SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HAZİRAN 2002

T.C
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

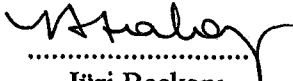
4-AMİNOMORFOLİN MOLEKÜLÜNÜN TİTREŞİM
FREKANSLARININ İNCELENMESİ


YÜKSEK LİSANS TEZİ


Adil BAŞOĞLU

FİZİK

Bu tez/...../ 2002 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.


.....
Jüri Başkanı
Yrd. Doç. Dr. Yusuf ATALAY


.....
Jüri Üyesi
Yrd. Doç. Dr. Leyla ÖZDEMİR


.....
Jüri Üyesi
Yrd. Doç. Dr. Halim ÖZDEMİR

TEŐEKKÜR

Lisansüstü çalışmalarımda danışmanlığımı üstlenip, yüksek lisans konusunun belirlenmesinden, tamamlanmasına kadar geçen sürede ilgi ve yardımlarını esirgemeyen Sayın Hocam Yrd. Doç. Dr. Yusuf ATALAY'a teőekkürlerimi bir borç bilirim.

Lisansüstü Ders Dönemi süresince engin bilgi ve tecrübelerinden istifade ettiğim fizik bölümünün bütün hocalarına teőekkürlerimi sunarım.

Tez Döneminde araştırma yapmak konusunda yardımlarını eksiğik etmeyen Kimya bölümündeki hocalarıma, araştırma görevlisi arkadaşlarıma ile çalışmalarım sırasında göstermiş oldukları yardım ve anlayıştan dolayı da mesai arkadaşlarım, Arş. Gör. Metin ASLAN, Arş. Gör. Filiz ERTUĞRAL ve Arş. Gör. Sıtkı DUMAN'a teőekkür ederim.

Adil BAŞOĞLU

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	v
TABLolar LİSTESİ.....	vi
ÖZET.....	vii
SUMMARY.....	viii

BÖLÜM 1

GİRİŞ.....	1
1.1 Moleküler Titreşimler.....	1
1.2 Kırmızı-altı Spektroskopisi.....	3
1.2.1 Titreşim uyarılması	3
1.2.2 Kırmızı ötesi bandları türleri.....	5
1.2.3 Seçim Kuralları.....	5
1.2.4 Kırmızı-altı bölgede geçiş kuralları.....	7
1.3 Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimleri.....	9
1.4 Molekül Titreşim Türleri.....	10
1.5 Grup Frekansları.....	11

BÖLÜM 2

MOLEKÜLER SİMETRİ ve GRUP TEORİ.....	13
2.1 Simetri İşlemi ve Simetri Elemanı.....	13
2.2 Nokta Grupları.....	18
2.3 Nokta Gruplarının Sınıflandırılması.....	19
2.4 Nokta Grubu Tayini.....	22

BÖLÜM 3

TİTREŞİM SPEKTRUMLARININ MATEMATİKSEL OLMAYAN YORUMU.....	25
3.1 Benzerlik Testi.....	25
3.2 Spektrumların karşılaştırılması.....	25
3.3 Uygulamalar.....	26

3.4 Safsızlık Testi.....	28
3.5 Reaksiyon Gidişinin İzlenmesi.....	29

BÖLÜM 4

TEMEL BİLGİ GEREKTİREN TİTREŞİM SPEKTRUMLARI

AYDINLATMA UYGULAMALARI.....	31
4.1 Bilinmeyen Bileşiklerin Bulunması.....	31
4.1.1 Karakteristik spektral bölgeler.....	31
4.1.2 Grup frekansları.....	33
4.1.3 Titreşim bandların tam olarak konumları.....	34
4.1.4 Daha az karakteristik titreşimler.....	35
4.1.5 Yöntemin sınırlamaları.....	38
4.1.6 Spektrumun genel görünümü.....	40
4.2 Band Kaymalarının Açıklanması.....	40

BÖLÜM 5

KIRMIZI ÖTESİ SPEKTRUM.....	42
5.1 Kırmızı Ötesi Spektrum Alma Tekniği.....	42
5.1.1 Gazlar.....	42
5.1.2 Sıvılar.....	43
5.1.3 Katılar.....	43
5.2 Kırmızı-Altı Spektrofotometresi.....	45
5.3 Bileşiğin Elde Edilmesi.....	46

BÖLÜM 6

SONUÇLAR	48
----------------	----

BÖLÜM 7

TARTIŞMA ve ÖNERİLER.....	57
---------------------------	----

KAYNAKLAR.....	58
----------------	----

ÖZGEÇMİŞ.....	60
---------------	----

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1	Su ve karbondioksit moleküllerinin titreşim hareketleri.....	7
Şekil 1.2	Bir molekülün yapabileceği titreşim türleri.....	12
Şekil 2.1	Su molekülünde dönme eksenini.....	13
Şekil 2.2	BH ₃ molekülünde simetri elemanları.....	14
Şekil 2.3	Su molekülünde simetri elemanları.....	15
Şekil 2.4	Etan molekülünde a) hizalı şekil, b) çapraz şekil.....	16
Şekil 2.5	Tetrahedral yapıda S ₄ dönme-yansıma eksenini.....	17
Şekil 2.6	Amonyak molekülünün C _{3v} nokta grubunda simetri elemanları.....	18
Şekil 2.7	Yüksek simetrik yapılar.....	19
Şekil 2.8	SF ₄ molekülünün şematik görünümü.....	23
Şekil 3.1	Molibdatların spektrumları.....	27
Şekil 3.2	Saf Metanol (1), %0.05'lik (2), %0.1'lik (3) ve %0.2'lik (4) aseton çözeltilerinin IR spektrum kesiti.....	28
Şekil 3.3	Polimerleşme reaksiyon reaktörü.....	29
Şekil 3.4	Vinil asetatın C=C ve C=O bağ gerilme şiddetlerinin polimerleşme sırasındaki değişimleri.....	30
Şekil 4.1	Titreşim spektrumunun bazı gerilme titreşimlerinin karakteristiği olan bölgelere ayrılması.....	32
Şekil 4.2	R ¹ – C –R ² genel formülüne sahip çeşitli karbonil bileşiklerinin gerçek band pozisyonları.....	34
Şekil 4.3	Bileşik sınıfları ve dalga sayısı bölgeleri.....	35
Şekil 4.4	Bir bileşiğin tanınmasında izlenen genel akış çizgisi.....	36
Şekil 4.5	1-amino-3-hidroksipropanın a) IR ve b) Raman spektrumu.....	39
Şekil 5.1	Kırmızı ötesi spektrum alınması için kullanılan cihazlar.....	44
Şekil 5.2	Kırmızı-altı spektrometresinin şematik gösterimi.....	45
Şekil 6.1	4-Aminomorfolin molekülünün şematik gösterimi.....	48
Şekil 6.2	4-aminomorfolinin spektrumu.....	49
Şekil 6.3	Cu(C ₄ H ₁₀ N ₂ O) ₂ Ni(CN) ₄ kompleksinin spektrumu.....	53

TABLolar LİSTESİ

Tablo 1.1 Elektromanyetik spektrum bölgeleri.....	2
Tablo 1.2. Bazı grup frekansları.....	11
Tablo 2.1 Nokta gruplarının temel simetri elemanları.....	20
Tablo 2.2 Bazı nokta grupları, simetri elemanları ve örnekler.....	21
Tablo 2.3 Moleküllerin nokta grubunun belirlenmesinde kullanılan şema.....	24
Tablo 4.1 Monosubstitüe etilen türevlerinin dalga sayısı.....	33
Tablo 6.1 4-aminomorfolin molekülünün deneysel ve hesaplanan titreşim frekans değerleri.....	50
Tablo 6.2 Bakırlı kompleks ile ligand frekanslarının karşılaştırılması.....	51
Tablo 6.3 Ni(CN) ₄ grubuna ait titreşim dalga sayıları.....	52
Tablo 6.4 4-Aminomorfolinin AM-1 metodu ile hesaplanan parametreleri.....	54
Tablo 6.5 4-Aminomorfolin molekülünün 6-31G* metodu ile hesaplanan parametreleri	55
Tablo 6.6 4-Aminomorfolinin 6-311G++(d,p) metodu ile hesaplanan parametreleri.....	56

ÖZET

Anahtar kelimeler: Titreşim spektroskopisi, kızılötesi spektroskopisi, FTIR spektrometresi, grup teori, ligand, 4-aminomorfolin.

Bu çalışmada 4-Aminomorfolin ($C_4H_{10}N_2O$) molekülünün kızılötesi titreşim frekansları deneysel yolla ve teorik yolla Gaussian-98 programı ile beraber incelendi. Her iki sonucun uyumlu olduğu gözlemlendi. Ayrıca 4-aminomorfolin ligand olarak kullanılmasıyla ilk kez $ML_2Ni(CN_4)$ ($M= Cu$) kompleksi ele edildi ve titreşim frekansları deneysel olarak incelendi. Ligand frekansları kompleks oluşumu nedeniyle serbest durumundaki değerlerinden daha yüksek frekanslara kayma gözlemlendi.

Bu kaymaların metal elementine bağlı olarak değiştiği ve ligandın iç titreşimleri ile M-N(Ligand) bağı titreşimleri arasındaki mekanik çiftlenim nedeniyle ortaya çıktığı saptanmıştır.

SUMMARY

Examination of the Vibrational Frequencies of 4-Aminomorpholin Molecule

Key words: Vibrational spectroscopy, infrared spectroscopy, FTIR spectrometer, group theory, ligand, 4-aminomorpholine

In this study infrared vibrational frequencies of 4-Aminomorpholine ($C_4H_{10}N_2O$) molecules was studied experimentally and compared with theoretical Gaussian-98 programme. It was seen that experimental results are good agreement with theoretical results. However, by using 4-aminomorpholine as a ligand, $ML_2Ni(CN)_4$ ($M=Cu$) complex was obtained for the first time. Ligand frequencies shifts to higher values with compared to frequencies free state.

It has been realized that frequency shift reasons from mechanical coupling between the ligands internal vibrations and M-N(Ligand) bound vibrations.

BÖLÜM 1 GİRİŞ

1.1 Moleküler Titreşimler

Moleküler spektroskopi, maddenin elektromanyetik dalgalarla etkileşmesini inceler. Molekülün yapısıyla ilgili olan molekül simetrisi, bağ uzunluğu, bağlar arasındaki açılar, bağ kuvvetleri, molekül içi ve moleküller arasındaki kuvvetler ile elektronik dağılım gibi molekülün fiziksel ve kimyasal özellikleriyle ilgili olan bilgiler spektroskopi çalışmalarından elde edilir [1].

Molekülün farklı enerji düzeyleri arasındaki geçişler, molekülle etkileşen elektromanyetik dalganın enerjisine bağlı olarak değişik spektrum bölgelerine ayrılır. (Tablo.1) [1]. Serbest bir molekülün toplam enerjisi, Born-Oppenheimer yaklaşımına göre dönme, titreşim ve elektronik enerjilerin toplamı olarak,

$$E = E_{dönme} + E_{titreşim} + E_{elektronik} \quad (1.1)$$

şeklinde yazılabilir [2]. Elektronun hızı ile çekirdeğin titreşim ve moleküler dönme hızlarının farklı mertebelerde olması, enerji düzeylerinin bu şekilde ayırt edilmesini sağlar. Aralarındaki fark, her bir enerji değişmesi dikkate alındığında yaklaşık olarak

$$\Delta E_{elektronik} \cong \Delta E_{tit} \cdot 10^3 \cong \Delta E_{dönme} \cdot 10^6 \quad (1.2)$$

ile verilir [3].

Tablo 1.1 Elektromanyetik spektrum bölgeleri.

Bölge	Dalgaboyu	Spektroskopi türü
Radyodalgaları	300m-3m	NMR
Mikrodalga	30m-0.3m	ESR ve Moleküler Dönme
İnfrared	300 μ m-1 μ m	Moleküler Dönme ve Titreşim
Görünür-Morötesi	1 μ m-30nm	Elektronik geçişler (Dış e ⁻)
X-Işınları	10nm-30pm	Elektronik geçişler (İç e ⁻)
Gama(γ) Işınları	30pm-0.3pm	Nükleer Geçişler

Öteleme enerjisi sürekli bir enerji olduğu için (1.1) ifadesinde göz önüne alınmıştır [4]. Molekülün dönme enerji seviyeleri arasındaki geçişler dönme spektrumunu verir. Dönme enerji seviyelerinin, titreşim ve elektronik enerji seviyelerine göre birbirine çok yakın olması nedeniyle, bu seviyeler arasındaki geçişler daha düşük frekanslarda olur. Moleküllerin saf dönme geçişleri mikrodalga spektroskopisi ile incelenir. Bu bölge dalga sayısı olarak, $3 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ile $3 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenir. Titreşim enerji seviyeleri arasındaki geçişler ise daha yüksek frekanslarda 30 cm^{-1} - $1 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında gözlenir. Bu geçişler kırmızı-altı ve Raman spektroskopisi ile incelenir. Gaz fazındaki örneklerde, titreşim enerji geçişleri sırasında dönme enerjisi de değişebileceğinden, titreşim bandlarının üstüne binmiş dönme ince yapısı da gözlenebilir. Sıvı veya katı fazda moleküllerin serbest dönme hareketleri kısmen veya tamamen engellendiğinden titreşim spektrumlarında dönme ince yapısı genellikle gözlenmez. Moleküllerin elektronik enerji seviyeleri arasındaki geçişler ise görünür veya mor ötesi spektroskopisiyle (UV) incelenir. Elektronik geçiş sırasında molekülün titreşim ve dönme enerji seviyeleri de değişebileceğinden, spektrometrenin ayırma gücü yeterince iyi ise, elektronik spektrumun üstüne binmiş titreşim ve dönme ince yapısı da incelenir.

1.2 Kırmızı-altı Spektroskopisi

Kırmızı-altı spektroskopisinde, örnek moleküller kırmızı-altı bölgede tüm frekansları içeren elektromanyetik dalga ile ışınlanır. Geçen veya soğurulan ışınım incelenir. Molekülün titreşimi sırasında değişen bir elektriksel dipol moment varsa molekül, kırmızı-altı bölgedeki elektromanyetik dalganın elektrik alanı ile etkileşebilir. Etkileşme sonunda molekül ile elektromanyetik dalga arasında bir enerji alışverişi olur. Kırmızı altında bir molekülün titreşim frekansının gözlenebilmesi için, molekülün titreşim sırasında değişen bir elektriksel dipol momentinin olması gereklidir.

Kırmızı-altı spektroskopisi dalgaboyuna bağlı olarak yakın, orta ve uzak kırmızı-altı olmak üzere üçe ayrılır.

- 1- Yakın Kırmızı-altı: Bu bölgede molekül titreşimlerinin üstton ve harmonikleri gözlenir. Bu 14000 cm^{-1} ile 4000 cm^{-1} dalga sayıları arasındadır.
- 2- Orta Kırmızı-altı: Aslında kırmızı-altı spektroskopisi deyince bu bölge akla gelir. Çoğu moleküllerin titreşimleri bu bölgeye düşer. Dalga sayısı olarak 4000 cm^{-1} ile 200 cm^{-1} arasında olan bölgedir.
- 3- Uzak Kırmızı-altı: Ağır atomların titreşimleri ile örgü titreşimlerinin incelendiği bölgedir. Mikro dalga bölgesine yakın olduğu için moleküllerin dönme hareketleri de incelenebilir. Bu bölge de 200 cm^{-1} ile 10 cm^{-1} dalga sayısı aralığına düşmektedir.[6]

1.2.1 Titreşim uyarılması

Kırmızı ötesi bölgesinde soğurma, moleküllerin titreşim ve dönme enerji düzeylerini uyarır. Kırmızı ötesi ışınmasının enerjisi, moleküldeki bağları bozmaya yetmez, elektronik uyarma da yapamaz, ancak atomların kütlelerine, bağların gücüne ve molekül geometrisine bağlı olarak bağların titreşim genliklerini artırır. Kırmızı ötesi

soğurma bandları olarak görülen titreşimler molekülde bağların ve atom gruplarının dipol momentleriyle değişme yapabilen titreşimlerdir.

Molekül titreşimini açıklamak için iki atomlu basit bir sistemi göz önüne alalım. Titreşim hareketi iki türdür. Gerilme titreşimi ve eğilme titreşimi. Birincisi ile bağ eksenini doğrultusunda ritmik hareket anlaşılır, ikincisi ise aynı bir atoma doğru olan bağlar arasındaki açının değişmesi ve atom grubunun molekül içindeki hareketidir.

Aşağıda iki atomlu (m_1 ve m_2) bir sistemin gerilme frekansının hesabı için basit titreşim hareketi yaptığı kabul edilmiştir. Hooke yasasına göre titreşim frekansı;

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m_{\text{ind}}}} \quad \text{ve} \quad m_{\text{ind}} = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \quad (1.3)$$

ve dalga sayısı

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{m_{\text{ind}}}} \quad (1.4)$$

formülü ile verilir. Burada k bağın kuvvet sabiti (Nm^{-1}), m_{ind} indirgenmiş kütle (kg), ν frekans (m^{-1}) olarak bulunur. k , atomlar arasındaki bağa göre değişen bir sabittir. Güçlü bağlar daha yüksek frekansta titreşirler. Diğer taraftan yüksek kütleli atomlar arasındaki bağlar, zayıf kütleli atomlar arasındaki bağlara göre daha düşük frekansta titreşirler.

Hooke formülü (1.3), iki atomlu bir molekülün gerilme frekansının hesabına yarar. Bununla beraber, kuantum koşuluna göre moleküldeki titreşim düzeyleri ancak belli değerler alabilir. Titreşim kuantum düzeylerinin enerjisi

$$E = h\nu(n + 1/2) \quad (1.5)$$

ile bellidir. Burada $n = 0,1,2,\dots$ değerlerini alır. Düzeyler arasındaki enerji farkı, yine $E = hv$ 'dür. n 'nin $0,1,2,\dots$ değerleri titreşme düzeylerine karşılık gelir. $n = 0$ ise $E = (1/2) hv$ olur ki buna molekülün **sıfır noktası enerjisi** denir.

1.2.2 Kırmızı ötesi bandları türleri

ν frekanslı ışıma soğurulduğu zaman $n_0 \rightarrow n_1$ geçişini sağlıyorsa spektrumda ν frekansında bir soğurma bandı gözlenir. 2ν frekanslı ışıma $n_0 \rightarrow n_2$ geçişine neden olacaktır. ν frekansına temel frekans, 2ν 'ye birinci katlı ton denir. Karşılık gelen soğurma banları ise temel band ve katlı ton bandı olarak adlandırılır. İki veya daha fazla bandın frekansının toplanması ile elde edilen birleşik band (kombinasyon bandı) ve çıkarılması ile elde edilen fark bandı da kırmızı ötesi spektrumlarında gözlenir. Birleşik frekans, $\nu_{\text{birleşik}} = \nu_1 + \nu_2$ ve fark frekansı $\nu_{\text{fark}} = \nu_1 - \nu_2$ dir. Bazı kaynaklarda fark bandı da birleşik band olarak adlandırılmaktadır. Bir temel bandın, bir diğerinin katlı veya birleşik tonu ile eşleşmesine **Fermi rezonansı** ve elde edilen banda **Fermi rezonansı bandı** denir ki bu tür bandlar, karbonil bileşiklerinde sıkı sık gözlenir.

1.2.3 Seçim kuralları

Bir molekülde enerji düzeylerinin sayısı çok fazla olduğu için kırmızı ötesi spektrumunun oldukça karışık olması beklenir, fakat kırmızı ötesi spektrumları titreşim uyarılmasına ait seçim kuralları nedeniyle karışık görünüşlü değildir. Bu kurallar, titreşme düzeyleri arasındaki geçişlerin, ancak özel durumlarda kırmızı ötesi soğurma bandları olarak gözleneceğini belirtir. Dolayısıyla bazı geçişler izinli, diğerleri izinsizdir. Yani şiddeti sıfırdır. Seçim kurallarından birine göre yalnız temel geçiş ($n_0 \rightarrow n_1$) izinlidir. Eğer, molekül basit titreşme hareketi yapsaydı, yalnız temel bandalar gözlenirdi, fakat titreşme hareketi basit ve ideal olmadığından ν temel frekans ile beraber 2ν , 3ν , ...katlı tonları da görülür. Genellikle, birinci katlı tonun frekansı 2ν den düşüktür ve şiddeti de temel bandın şiddetinin onda biri ile yüzde biri arasındadır.

Bu arada, birinci katlı ton bandına ait frekansın neden temel bandın frekansının tam iki katı olmadığını açıklayalım. Molekül titreşimi için örnek alınan basit titreşim hareketinde potansiyel enerji $E=kx^2$ ile bellidir. Burada x , titreşimin genliği ve k , kuvvet sabitidir. $\Delta E=h\nu$ değerleri her iki düzey arasında aynıdır ve bu durumda yalnız bir düzeyden bir üsttekine olan geçişler izinlidir. Fakat, gerçek moleküller, basit titreşim hareketi yapmaz ve potansiyel enerjisi eğrisinin tabanında $E=kx^2$ olduğu halde, yüksek kuantum sayılarında $E=k'x^2+k''x^3+k'''x^4+\dots$ ile ölçülür, dolayısıyla ΔE , her iki düzey arasında aynı değildir ve bir düzeyden iki, üç üsttekine geçiş de görülür.

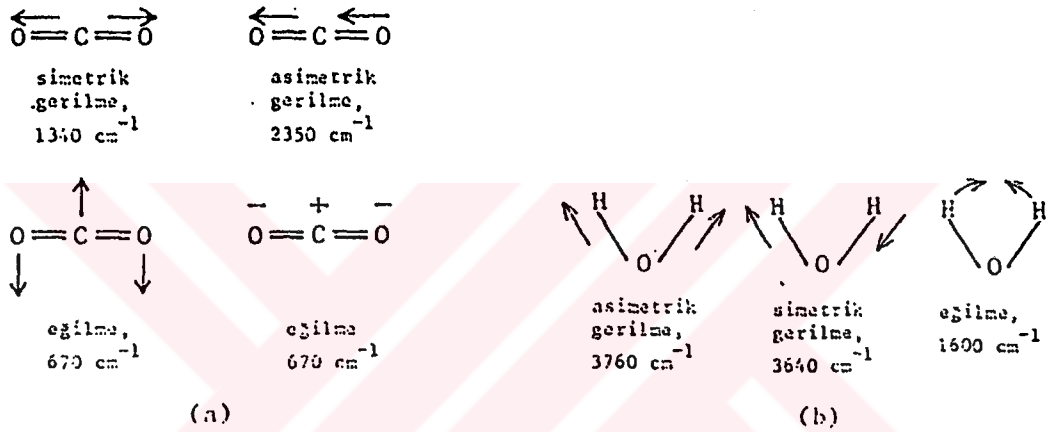
Kırmızı ötesi soğurmaları için en önemli seçim kuralına göre, titreşim sırasında dipol momentini değişikliği varsa titreşim uyarılması kırmızı soğurmasına yol açar. Bu, şöyle açıklanabilir: Hooke yasasına göre nokta yükler denge durumundan uzaklaştıkça sistemin polarizasyonu ve dipol momentini de değişir. Dipol momentinin değişmesi yeni bir alternatif elektriksel alan doğurur. Bu alanın değeri, belli bir frekans ile periyodik olarak değişir ve bu alan, elektromanyetik ışımının elektriksel alanı ile etkileşir. Eğer, elektromanyetik ışımının frekansı, sistemdeki (atom grubu veya molekülün bir bölümü veya tümü) dipol momentini değişikliğinin yol açtığı alternatif elektriksel alanın frekansına eşit olursa, titreşim kuantum düzeyi uyarılır ve ışıma soğurur. Yani, ışıma sistemde dipol moment değişikliğine yol açmazsa soğurulmaz.

Bir molekülde simetri merkezi varsa ve bu merkeze göre simetrik bağlara ait gerilme titreşimleri kırmızı ötesi spektrumunda gözlenmez (izinsiz geçişler). Çünkü bağın titreşmesine ait dipol moment değişikliği sıfırdır. Örneğin, $H_2C = CH_2$ ve $CH_3HC = CHCH_3$ bileşiklerinde $C = C$ gerilmesi gözlenemez, $CH_3HC = CHCH_2CH_3$ 'de ise çok zayıftır. Bir diğer sonuç, sistemde dipol moment değişikliği ne kadar fazlaysa, yani sistem ne kadar polarsa kırmızı ötesi soğurma o kadar şiddetlidir.

Bir molekülün simetrik özellikleri, katı halde olduğu zaman, diğer hallerdekinden farklıdır. Bu nedenle, katı halde alınmış kırmızı ötesi spektrumunda, gaz veya çözelti halinde alınmış spektrumda görünmeyen yeni soğurma bantları ortaya çıkabilir.

CO₂ molekülü, üç atomlu ve çizgisel olduğundan titreşmesi soğurması sonucu $3 \times 3 - 5 = 4$ band görülmesi beklenir. İki molekül eksenini boyunca gerilme, diğerleri eğilmedir (Şekil 1.1.4a) fakat sadece iki band gözlenir. Eğilme titreşmesi tek band verir, gerilme titreşmelerinden ise simetrik titreşme soğurmaya yol açar. Çünkü asimetrik titreşme molekülün dipol momentinde bir değişikliğe neden olmaz.

H₂O molekülü 3 atomlu ve çizgisel olmadığından titreşme soğurması sonucu $3 \times 3 - 6 = 3$ band görünmesi beklenir ve gerçekten 3 band gözlenir (Şekil 1.1b), fakat asimetrik ve simetrik bandları oldukça birbirine yakındır.[17]



Şekil 1.1 Su ve karbondioksit moleküllerinin titreşim hareketleri

1.2.4 Kırmızı-altı bölgede geçiş kuralları

İki titreşim enerji seviyesi olarak m ve n enerji seviyelerini alalım. Bu iki titreşim enerji seviyesi arasında geçiş dipol momentini,

$$\mu_{nm} = \int \Psi_n^* \mu \Psi_m d\tau \quad (1.6)$$

ifadesiyle verilir. Burada Ψ_m taban, Ψ_n uyarılmış duruma ait titreşim dalga fonksiyonunu ve μ ise elektriksel dipol momentini gösterir. Titreşim hareketinde dipol momentini μ 'nün bağ uzunluğuna göre değişmesi beklenir. Molekülün denge konumu civarında dipol momentinin Taylor serisine açılımı,

$$\mu = \mu_0 + \left(\frac{\partial \mu}{\partial r} \right)_0 q + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial r^2} \right)_0 q^2 + \dots \quad (1.7)$$

şeklindedir. Buradaki nicelikler aşağıdaki gibi kısaca açıklanabilir:

μ_0 : Daimi elektriksel dipol moment

$q = r - r_e$: Bir titreşim koordinatı

r : Herhangi bir andaki iki atomlu molekülün atomları arasındaki uzaklık

r_e : Dengeye bağ uzunluğu.

Küçük genlikli salımlar için (1.7) ifadesinde ilk iki terim alınıp daha yüksek mertebeden terimler ihmal edilirse,

$$\mu = \mu_0 + \left(\frac{\partial \mu}{\partial r} \right)_0 q \quad (1.8)$$

yazılabilir [1]. Burada (1.8) ifadesi (1.6) formülünde yerine yazılacak olursa,

$$\mu_{nm} = \mu_0 \int \Psi_n^* \Psi_m d\tau + \int \Psi_n^* \left(\frac{\partial \mu}{\partial r} \right)_0 q \Psi_m d\tau \quad (1.9)$$

elde edilir. Dalga fonksiyonları ortogonal olduklarından $n \neq m$ için (1.6) eşitliğinin ilk terimi sıfır olur ve sonuç olarak,

$$\mu_{nm} = \int \Psi_n^* \left(\frac{\partial \mu}{\partial r} \right)_0 q \Psi_m d\tau \quad (1.10)$$

elde edilir. m düzeyinden n düzeyine geçiş olasılığı, $|\mu_{nm}|^2$ ile orantılıdır. Bu nedenle kırmızı altında bir titreşim gözlenebilmesi için, molekülün titreşimi sırasında elektriksel dipol momentindeki değişimin sıfırdan farklı olması gerekmektedir.

1.3 Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimleri

Bir molekülün tüm atomlarının aynı frekans ve aynı fazda (genlikleri farklı olabilir) yaptıkları titreşimlere **temel titreşimler** veya **normal titreşimler** denir. N atom sayısı olmak üzere bir molekülün $3N$ serbestlik derecesi vardır. Üç eksen etrafında ötelenme ve üç eksen etrafında dönme serbestlik çıkartılırsa, lineer olmayan molekülde $3N-6$, lineer molekülde ise $3N-5$ temel titreşim serbestlik derecesi vardır [6]. Kapalı bir halka teşkil etmeyen N atomlu molekülün N-1 bağ gerilmesi, $2N-5$ açı bükülme (lineer ise $2N-4$) temel titreşimi vardır. Çok atomlu moleküllerin herhangi bir titreşim hareketi, $3N-6$ temel titreşiminden bir veya birkaçının üst üste binmesi şeklinde tanımlanabilir [7]. Moleküller oda sıcaklığında Boltzman olasılık dağılımına göre genellikle taban titreşim enerji düzeyinde bulunabilir [3].

Bu nedenle bir molekülün kırmızı-altı spektrumunda en şiddetli bandlar taban titreşim seviyesinden birinci titreşim seviyesine ($n=0-1$) olan geçişlerde gözlenir. Bu geçişlerde gözlenen titreşim frekanslarına temel titreşim frekansları denir. Temel titreşim bandlarının yanı sıra üstton (overtone), birleşim (combination) ve fark (difference) bandları da gözlenir. Temel titreşim frekansının iki veya daha fazla katlarında ($2n, 3n, \dots$) üstton geçişleri, iki veya daha fazla temel titreşim frekansının toplamı veya farkı olarak da birleşim yada fark bandları ortaya çıkar [3]. Üstton, birleşim ve fark bandlarının şiddetleri temel titreşim bandlarına göre oldukça zayıftır.

Aynı simetri türüne sahip bir temel titreşim ile bir üstton veya birleşim frekansı birbirine yakın ise aralarında bir etkileşme (rezonans) oluşur. Bu durumda spektrumda bir şiddetli temel frekans ile bir zayıf üstton veya birleşim bandı gözleneceği yerde, gerçek yerlerinden sapsmış temel titreşim bandı civarında iki şiddetli band gözlenir. Bu olay ilk defa Fermi tarafından CO_2 molekülünün frekanslarının incelenmesinde gözlemlendiği için 'Fermi rezonansı' olarak adlandırılır [3].

1.4 Molekül Titreşim Türleri

Genel olarak çok atomlu moleküllerin titreşimleri dört temel türe ayrılır [8]:

1- Gerilme titreşimleri (Stretching): Bağlı eksenini doğrultusunda periyodik olarak tüm bağların uzaması veya kısılması hareketine simetrik gerilme, bağların bir veya birkaçının uzarken diğerlerinin kısılma hareketine de asimetrik gerilme titreşimi denir. Gerilme titreşimleri ν ile gösterilir (Şekil 1.2.a).

2- Açık bükülme titreşimleri (Bending): İki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişim hareketidir. Açık bükülme titreşimleri δ ile gösterilir. Kendi arasında dörde ayrılırlar (Şekil.1.2.b).

a) Sallanma (Rocking): Açık bükülmesinin özel bir şeklidir. Atomları arasındaki açının değişmeden bir grup atomla bir bağ arasındaki veya iki bağ arasındaki açının bükülmesidir. Sallanma hareketi ρ ile gösterilir (Şekil 1.2.c).

b) Makaslama (scissoring): Şekilde görüldüğü gibi a ve b yer değiştirme vektörlerinin sayfa düzleminde birbirlerine doğru olan hareketleridir. Açık bükülmesinin bir başka şekli olduğundan δ ile gösterilir (Şekil 1.2.d).

c) Dalgalanma (wagging): Bir bağ ile iki bağ tarafından tanımlanan bir düzlem arasındaki açının değişim hareketidir. Molekülün tüm atomları denge konumunda düzlemde iken bir atomun bu düzleme dik hareket etmesidir. Dalgalanma hareketi ρ_w ile gösterilir (Şekil 1.2.e).

d) Kıvrılma (twisting): Bir bağ ile bir düzlem arasındaki açı değişimidir. Bu olayda yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna diktir, t ile gösterilir (Şekil 1.2.f).

3- Burulma (torsion): İki düzlem arasındaki açının bir bağ veya açığı bozarak, periyodik olarak değişmesi hareketidir. Düzlem-dışı olan burulma hareketi τ ile gösterilir (Şekil 1.2.g).

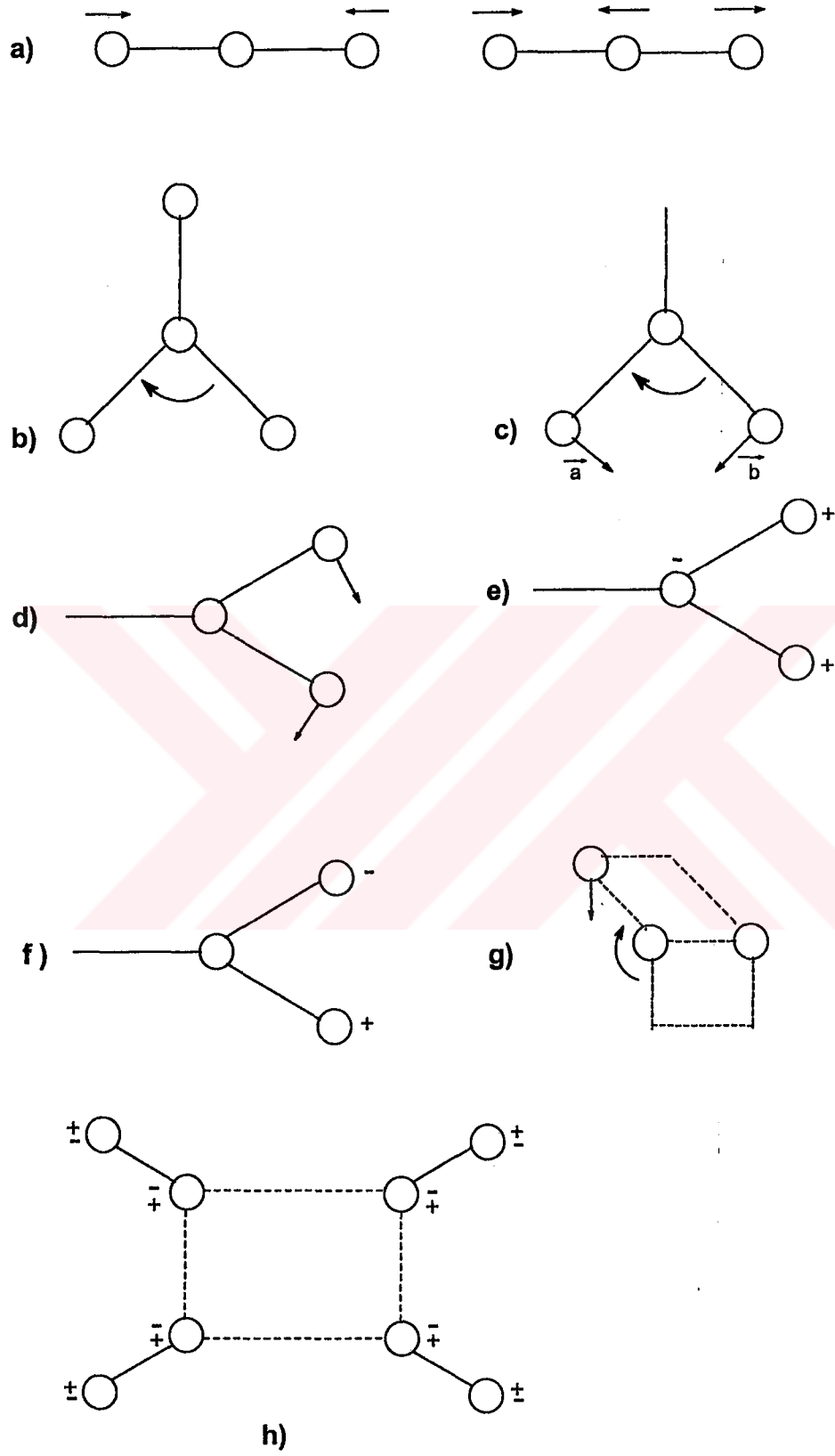
4- Düzlem dışı aç bükülmesi (out of plane bending): En yüksek simetriye sahip bir düzleme dik doğrultudaki aç değişimidir. Düzlem-dışı aç bükülmesi hareketi γ ile gösterilir (Şekil 1.2.h).

1.5 Grup Frekansları

Moleküllerin kırmızı-altı ve Raman spektrumları incelenirken bazı grupların, moleküllerin geri kalan kısmı ne olursa olsun yaklaşık aynı frekansta soğurma verdikleri saptanmıştır [9]. Molekülün tüm atomlarının aynı frekans ve aynı fazdaki hareketlerine normal titreşimler denir. Genlikleri farklı olabilir; bu fark molekülün içindeki bazı atom gruplarının molekülün geri kalan kısmından bağımsız olarak hareket etmelerine neden olur. Böyle gruplar, molekülün diğer atomlarına kıyasla hafif (OH, NH, CH₂, NH₂) veya ağır atomlar (CCI, CI, CBr) içeren gruplardır. Bazı grup frekansları Tablo 1..2'de verilmiştir [10]. Bir molekülün kırmızı-altı ve Raman spektrumlarının analizinde grup frekanslarından büyük ölçüde yararlanılmaktadır [5].

Tablo 1.2. Bazı grup frekansları.

Grup	Gösterim	Titreşim dalgasayısı aralığı (cm ⁻¹)
-O-H gerilme	ν (OH)	3640-3600
-N-H gerilme	ν (NH)	3500-3380
-C-H gerilme (aromatik)	ν (CH)	3100-3000
-C-H gerilme (alifatik)	ν (CH)	3000-2900
-C=N gerilme	ν (CN)	2200-2000



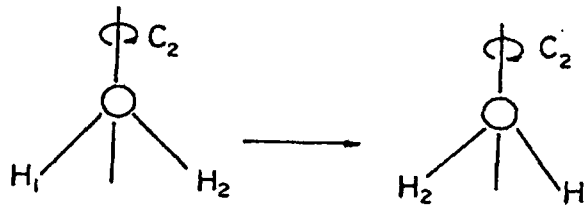
Şekil 1.2 Bir molekülün yapabileceği titreşim türleri.

BÖLÜM 2 MOLEKÜLER SİMETRİ ve GRUP TEORİ

Bir molekülü oluşturan atomların uzaydaki düzenine *simetri* denir. Simetri elemanı nokta, doğru veya düzlem olabilen geometrik bir niceliktir. Simetri işlemleri olan terslenme, yansıma ve dönme işlemleri simetri elemanına uygulandığında molekül değişmez kalır. Bir molekülün tüm simetri işlemlerinin oluşturduğu gruba *nokta grubu* denir. Simetri özelliklerine göre çok sayıda molekül belirli sayıdaki bu gruplarda sınıflandırılabilir. Moleküllerin simetri özelliklerinden yararlanarak karakter tabloları hazırlanmıştır [13,14]. Bu tablolar yardımıyla simetrisi bilinen bir molekülün $3N-6$ temel titreşimlerinden hangilerinin kırmızı-altı spektrumunda, hangilerinin Raman spektrumunda gözlenebileceği bulunabilir.

2.1 Simetri İşlemi ve Simetri Elemanı

Bir molekül veya iyonu, başlangıç durumundan ayırdedilemeyen başka bir duruma getiren işleme simetri işlemi denir. Üzerinde simetri işlemi uygulanan nokta, eksen veya düzleme de simetri elemanı denir. Örneğin su molekülü oksijenden geçen bir eksen çevresinde 180° döndürüldüğü zaman ayırdedilemeyen başka bir duruma gelir (Şekil 2.1). Dönme işlemi sonucunda birinci hidrojen ikinci hidrojenin yerine, ikinci de birincinin yerine geçer. Hidrojen atomları birbirinin aynı olduğu için, molekülün başlangıçtaki durumu ile dönme işleminden sonraki durumu, birbirinden ayırdedilemeyen iki ayrı durumdur.

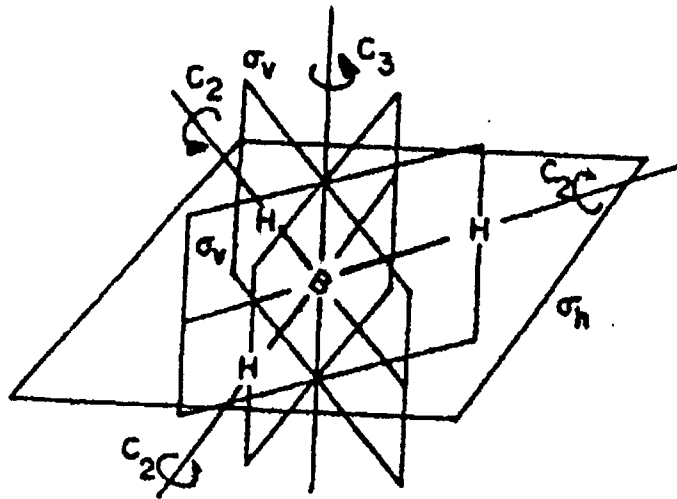


Şekil 2.1 Su molekülünde dönme eksenini.

Dönme işleminin sembolü C harfi ile gösterilir. Dönme açısı, tam açı 360° nin tam sayılı askatlarıdır ve $\theta = 360^{\circ}/n$ bağıntısı ile bulunur. Burada n sayısı, 360° ye varılması yani başlangıç durumuna dönülmesi için dönme işleminin kaç kez yinleneceğini gösterir. n sayısı dönme sembolü C'nin ön altına yazılır. Su molekülünde dönme işlemi iki kez yinlendiğinde 360° tamamlanır ve molekül başlangıç haline döner. Buna göre simetri işleminin sembolü C_2 olmalıdır. Çevresinde dönme işleminin yapıldığı eksen bir simetri elemanıdır. Beş tür simetri işlemi ve bunlara karşılık beş de simetri elemanı vardır.

Dönme eksenleri (C_n)

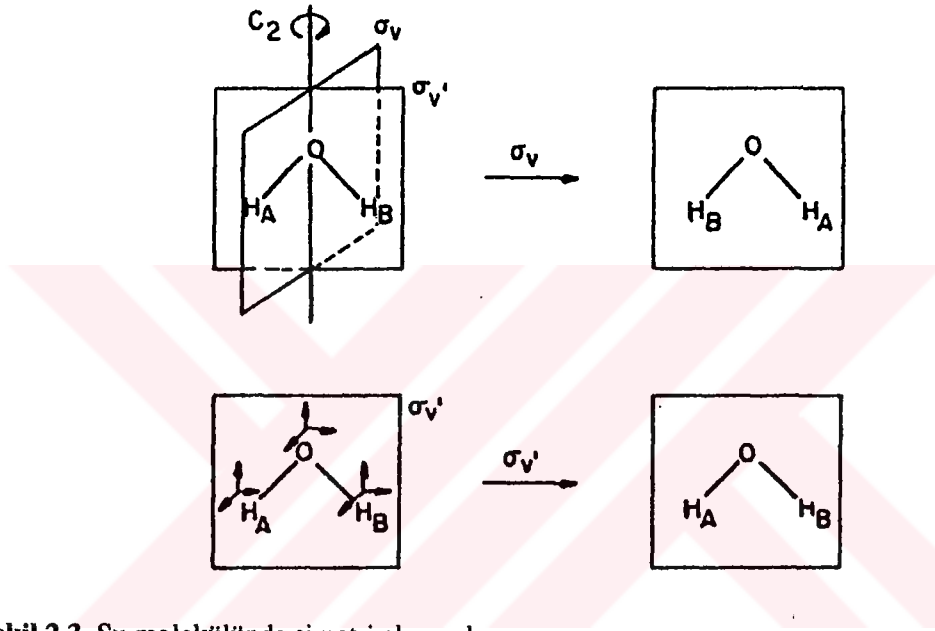
Çevresinde yalnızca dönme işleminin yapıldığı eksenlerdir. Su molekülünde oksijen atomundan geçen ve HOH açısının ortayı olan eksen bir C_2 dönme eksenidir. Su molekülü bu eksen çevresinde 180° döndürüldüğünde molekül başlangıçtaki gibi ayırtedilemeyen yeni bir duruma gelir. Su molekülü C_2 dönme eksenine göre simetriktir. Düzlem üçgen şeklindeki BH_3 molekülü, düzleme dik eksen çevresinde 120° döndürüldüğünde molekülün kendisi ile ayırtedilemeyen bir durum elde edilir (Şekil 2.2). Bu, bir C_3 dönme eksenidir. BH_3 molekülünde C_3 eksenine dik üç tane de C_2 eksen vardır. Bir molekülde mevcut dönme eksenlerinden kat sayısı en yüksek olana ana eksen denir. BH_3 molekülünde C_3 ana eksenidir.



Şekil 2.2 BH_3 molekülünde simetri elemanları.

Simetri Düzlemi (σ)

Eğer bir molekülün kendisi ile ayırdedilemeyen ayna görüntüsü, molekülün bütün kısımlarının bir düzleme göre yansımaları alınarak yapılabilirse, bu düzleme simetri düzlemi denir. Simetri düzlemi ana ekseni içeriyorsa bu düzleme dikey düzlem denir ve σ_v sembolü ile gösterilir. Su molekülünde birbirine dik iki tane dikey düzlem vardır (Şekil 2.3).



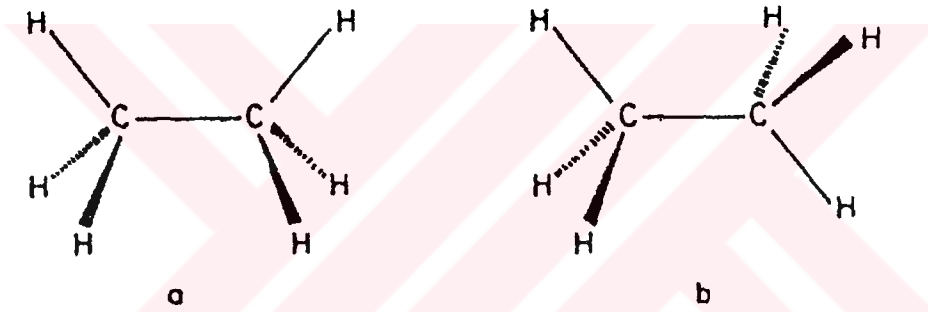
Şekil 2.3 Su molekülünde simetri elemanları.

Kağıt düzlemindeki dikey eksene z, yatay eksene y ve düzleme dik eksene x dersek, C_2 dönme işlemi ile yansıma işleminin birbirinin aynı olmadığını söyleyebiliriz. C_2 işlemi sonucunda birinci hidrojen atomu ikincinin yerine ikinci de birincinin yerine geçer. Ancak atomları birer küre olarak düşünersek kürelerin kağıt düzleminin arkasında kalan yarısı öne, öndeki yarısı da arkaya gider. σ_v düzlemi üzerinde yapılan yansıma işleminde de hidrojenler yer değiştirirler. Ancak yarım küreler kağıt düzlemine göre yer değiştirmezler.

Ana eksene dik olan simetri düzlemine yatay düzlem denir ve σ_h ile gösterilir. Su molekülünde böyle bir düzlem yoktur. BH_3 'te molekül düzlemi yatay düzlemdir (Şekil 2.2). Bu molekülde ayrıca üç tane dikey düzlem vardır. Bu düzlemlerden her biri C_3 eksenine diktir ve ona dik olan C_2 eksenlerinden birini içerir.

Yansıma Noktası (i)

Eğer molekülün herhangi bir noktasından başlayan doğru, bu merkezi geçtikten sonra eşit uzaklıkta ilerlediğinde ayırdedilemeyen bir noktaya geliyorsa, molekülün bir yansıma noktası, *i*, vardır denir. Şekil 2.4'te görüldüğü gibi, etan molekülünün biri hizalı, diğeri çapraz olmak üzere iki şekli vardır. Adından da anlaşıldığı gibi hizalı şekilde birinci karbona bağlı olan hidrojenler ikinci karbona bağlı olan hidrojenler hizasındadır. Çapraz şekilde, birinci karbona bağlı hidrojenler, ikinci karbona bağlanan hidrojenlerin yaptığı HCH bağ açılarının açıortayları hizasındadır. Şekilde görüldüğü gibi, çapraz şeklin bir yansıma noktası olduğu halde, hizalı şeklin böyle bir noktası bulunmamaktadır.

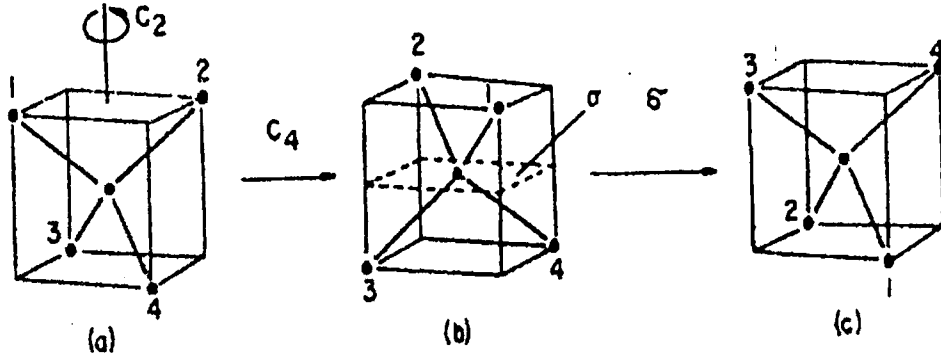


Şekil 2.4 Etan molekülünde a) hizalı şekil, b) çapraz şekil.

Karbonlar arasında tek bağ olması etan molekülünün bu eksen etrafında kolaylıkla dönmesini sağlar. Molekül bir şekilden diğerine dönebilir. Gaz fazda her iki molekül denge halinde bulunur.

Dönme-Yansıma Eksen (S_n)

Bu simetri işleminde molekül önce bir eksen çevresinde döndürülür. Sonra bu eksene dik bir düzlem üzerinde yansıması alınır. İki aşamalı böyle bir işlem sonucunda molekül ayırdedilemeyen bir duruma geliyorsa, molekülde bir dönme-yansıma eksenidir denir. Dönme-yansıma eksen S_n sembolü ile gösterilir. Sembolde görülen *n* harfi, dönme ekseninde olduğu gibi bu işlemdeki dönme açısının 360° 'den kaç kat küçük olduğunu gösterir.



Şekil 2.5 Tetrahedral yapıda S_4 dönme-yansıma eksenini.

Şekil 2.5’de tetrahedral CH_4 molekülünde S_4 işleminin yapılması görülmektedir. Molekül C_2 eksenini çevresinde 90° döndürüldükten sonra, bu eksene dik düzleme göre yansıması alınmaktadır. Dönme açısı 90° olduğuna göre simetri elemanı S_4 olmalıdır.

Özdeşlik (E)

Özdeşlik işlemi sonucunda molekül ilk duruma gelir, başka bir değişikliğe uğramaz. C_1 işlemi böyle bir işlemdir. Sembolün ön altında 1 sayısı olduğuna göre molekül bir eksen çevresinde 360° döndürüldüğünde ilk durumuna gelir. Buna göre C_1 bir özdeşlik elemanıdır. Bütün cisimlerde özdeşlik elemanı vardır. Su molekülünde olduğu gibi, moleküle C_2 işlemi uygulandığında ayırdedilemeyen bir konuma varılır. C_2 işlemi ikinci kez tekrarlandığında ilk duruma döndürülür. Molekül üzerinde birbiri ardı sıra uygulanan simetri işlemleri çarpım halinde gösterilir. Arka arkaya uygulanan iki C_2 işlemi molekülü kendisine dönüştürdüğüne göre, bu iki simetri işleminin çarpımı özdeşliği eşit olmalıdır ($C_2 \times C_2 = C_2^2 = E$). Amonyak molekülüne C_3 işlemi uygulandığında, yani molekül 120° döndürüldüğünde, başlangıçtaki ile ayırdedilemeyen bir duruma döndürülür. C_3 işlemi tekrarlandığında toplam dönme açısı 240° olduğundan molekül yine başlangıçtaki ile ayırdedilemeyen bir duruma döndürülür. Ancak işlem üçüncü kez tekrarlanırsa molekülün ilk durumuna varılır. Buna göre, $C_3 \times C_3 \times C_3 = C_3^3 = E$ yazılabilir.

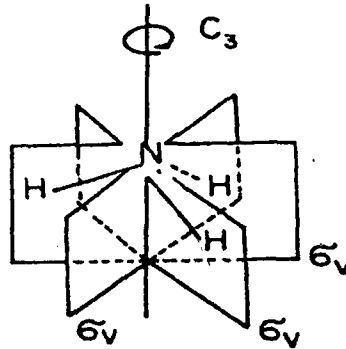
2.2 Nokta Grupları

Molekül geometrileri nokta grupları ile tanımlanır. Eğer cisim üzerinde uygulanan simetri işlemleri, cismin bir noktasını, örneğin ağırlık merkezini değiştirmiyorsa bu simetri işlemlerinden oluşan gruba *nokta grubu* denir. Simetri işleminde ağırlık merkezi yer değiştiriyorsa nokta grubu olmaz. Ortak bir noktada kesişen simetri elemanları bir nokta grubu oluşturur. Bir molekülün nokta grubu verilmiş ise bu molekülün geometrisinin ne olduğu ve üzerinde hangi simetri işlemlerinin yapılabileceği biliniyor demektir. Örneğin su molekülünde E, C_2 ve $2\sigma_v$ simetri elemanları vardır. Bu dört simetri elemanını içeren nokta grubu C_{2v} sembolü ile gösterilir.

$$C_{2v}: E, C_2, 2\sigma_v$$

Amonyak molekülünde (NH_3) ise E özdeşlik elemanına ek olarak, C_3 eksen ve bu eksenenden geçen üç tane σ_v düzlemi vardır. Molekülün nokta grubu C_{3v} 'dir (Şekil 2.6).

$$C_{3v}: E, C_3, 3\sigma_v$$



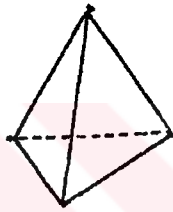
Şekil 2.6 Amonyak molekülünün C_{3v} nokta grubunda simetri elemanları.

Düzlem üçgen şeklindeki BH_3 molekülünde (Şekil 2.2) ana eksen C_3 'dür. Bu eksene dik 3 tane C_2 eksenleri vardır. Ana eksene dik bir σ_h yatay düzlemi vardır. Ayrıca ana eksende C_3 ve C_2 eksenlerinin her birinden geçen üç tane σ_v dikey düzlemi vardır. Ana eksen C_3 'e dik σ_h yatay düzlemi olduğu için bir tane de dönme-yansıma eksenini

S_3 vardır. Bu simetri elemanlarının oluşturdukları nokta grubu D_{3h} sembolü ile gösterilir.

$$D_{3h} : E, C_3, 3C_2, \sigma_h, S_3, 3\sigma_v$$

BH_3 molekülünde olduğu gibi ana eksene dik C_2 ekseni varsa, nokta grubunun sembolü D ile gösterilir. Şekilde görüldüğü gibi C_2 eksenlerinin sayısı ana eksenin katsayısına eşittir. Örneğimizde C_3 eksenine dik üç tane C_2 ekseni vardır. Nokta grubunda σ_h yatay düzleminin bulunması, sembolün ön alt kısmına h harfi yazılarak gösterilir.



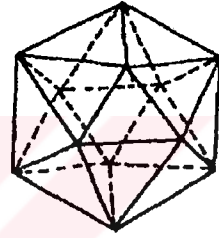
a)

Tetrahedron



b)

Oktahedron



c)

İkozahedron

Şekil 2.7 Yüksek simetrideli yapılar.

2.3 Nokta Gruplarının Sınıflandırılması

Nokta grupları C grubu, D grubu ve özel grup olmak üzere sınıflandırılır. Özel grup yüksek simetrideli tetrahedral T_d , oktahedral O_h ve ikozahedral I_h nokta gruplarını içerir. Şekil 2.7'de bu üç yapı görülmektedir. İkozahedral geometride 12 köşe ve 20 yüzey vardır. İkozahedron, düzgün beşgen prizmadan türetilebilir. Bu beşgen prizmanın yüksekliği o biçimde seçilmiştir ki, taban veya tavan yüzeyi bükülüp köşeler diğer yüzeyin kenarortayları hizasına geldiğinde, eşkenar üçgenlerden oluşan on yan yüzey ortaya çıkar. Bu bükülmüş beşgen prizmanın taban ve tavan yüzeylerine yan yüzeyleri eşkenar üçgen olan birer beşgen piramit yerleştirilir. Tablo 2.1'de nokta gruplarının temel elemanları verilmektedir.

Tablo 2.1 Nokta gruplarının temel simetri elemanları.

C Grupları	C_1	E, Özdeşlik
	C_s	Simetri düzlemi
	C_i	Yansıma noktası
	C_n	n katlı dönme eksenini
	C_{nv}	n katlı dönme eksenini, n tane düşey düzlem
	C_{nh}	n katlı dönme eksenini, yatay düzlem
	$C_{\infty v}$	∞ Katlı dönme eksenini, ∞ tane düşey düzlem (simetrik olmayan doğrusal moleküller)
D Grupları	D_n	C_n eksenini ve ona dik n tane C_2 eksenini
	D_{nh}	C_n eksenini, ona dik n tane C_2 eksenini ve σ_h yatay düzlemi
	D_{nd}	C_n eksenini, ona dik n tane C_2 eksenini ve bunların açıortaylarından geçen σ_d düşey düzlemleri
	$D_{\infty h}$	C_{∞} eksenini, ona dik ∞ tane C_2 eksenini ve σ_h yatay düzlemi (dorusal simetrik moleküller)
Özel Gruplar	T_d	Dört tane C_3 eksenini, üç tane S_4 eksenini, bir kenar ve karşı kenarortayını içeren altı tane düzlem
	O_h	Üç tane C_4 eksenini, dört tane C_3 eksenini ve altı tane düzlem
	I_h	O_h simetri grubuna ait simetri elemanlarına ek olarak altı tane C_5 eksenini

Tablo 2.2 Bazı nokta grupları, simetri elemanları ve örnekler

Nokta Grubu	Temel Elemanlar	Diğer Elemanlar	Örnekler
C_1	E	-	SiHCIBrI
C_s	E ve σ	-	SiH ₂ CIBr
C_i	E ve i	-	Çapraz CIBrHSi-SiHBrCIH
C_2	E ve C_2	-	H ₂ O ₂
C_{2v}	E, C_2 , $2\sigma_v$	-	H ₂ O, SiH ₂ Cl ₂
C_{3v}	E, C_3 , $3\sigma_v$	-	NH ₃ , SiHCl ₃
C_{4v}	E, C_4 , $4\sigma_v$	$C_2 = C_4^2$	BrF ₅ , SF ₅ Cl
$C_{\infty v}$	E, C_{∞} , $\infty\sigma_v$	-	HCl
C_{2h}	E, C_2 , σ_h	i	Trans C ₆ H ₂ Cl ₂ Br ₂
C_{3h}	E, C_3 , σ_h	-	B(OH) ₃ (düzlem)
D_2	E, C_2 , $2C_2$	-	Burulmuş H ₂ CCH ₂
D_{2d}	E, C_2 , $2C_2$, $2\sigma_d$	S_4	Çapraz H ₂ CCCH ₂
D_{3d}	E, C_3 , $3C_2$, $3\sigma_d$	i, S_6	Çapraz Si ₂ Cl ₆
D_{4d}	E, C_4 , $3C_2$, $4\sigma_d$	$C_2 = C_4^2$, S_8	S_8 (halka)
D_{5d}	E, C_5 , $5C_2$, $5\sigma_d$	i, S_{10}	Çapraz fejrosen
D_{2h}	E, C_2 , $2C_2$, σ_h	i, $2\sigma_v$	Trans [CoCl ₂ Br ₂ (H ₂ O) ₂] ⁻
D_{3h}	E, C_3 , $3C_2$, σ_h	S_3 , $3\sigma_v$	BF ₃ , PCI ₅
D_{4h}	E, C_4 , $4C_2$, σ_h	i, S_4 , C_2 , $4\sigma_v$	[PtCl ₄] ⁻²
D_{5h}	E, C_5 , $5C_2$, σ_h	S_5 , $5\sigma_v$	Rutenosen
D_{6h}	E, C_6 , $6C_2$, σ_h	i, S_6 , S_3 , C_3 , C_2 , $6\sigma_v$	Benzen
$D_{\infty h}$	E, C_{∞} , ∞C_2 , $\infty\sigma_v$, σ_h	i	CO ₂
T_d	E, $4C_3$, $3C_2$, $3S_4$, $6\sigma_v$	-	CH ₄ , GeCl ₄
O_h	E, $3C_4$, $4C_3$, $6C_2$, i, $3S_4$, $4S_6$, $3\sigma_h$, $6\sigma_v$	-	[Fe(CN) ₆] ⁻³ , [Au(H ₂ O) ₆] ⁺³ , PF ₆
I_h	E, $6C_5$, $10C_3$, $15C_2$, i, $10S_6$, $6S_{10}$, 15σ , $6\sigma_v$	-	B ₁₂ H ₁₂ ⁻²

Bir molekülün nokta grubunun bilinmesi o molekülde hangi simetri işlemlerinin yapılabileceğini gösterir. Moleküllerin yapılarının aydınlatılmasında kırmızı-ötesi (IR) spektroskopisinden yararlanılır. IR spektrumlarında gözlenen soğurma bantları, molekülün değişik hareketlerinden dolayı oluşur. Farklı atom ve grupların titreşimleri farklı enerjilerde soğurma bandı verecekleri gibi, aynı grubun farklı titreşim hareketleri de farklı enerjilerde soğurmaya neden olacaktır. Moleküllerin titreşim hareketleri ile ilgili enerjiler ışık spektrumunun IR bölgesindedir. Hangi titreşim hareketlerinin spektrumdaki hangi bantlara karşılık olduğunu bulabilmek için molekülün simetrisinin bilinmesi gerekir. Bu nedenle özellikle IR spektrumlarının açıklanmasında molekülün nokta grubunun ve simetri elemanlarının bilinmesinin önemi büyüktür.

2.4 Nokta Grubu Tayini

Verilen bir molekülün nokta grubunu bilmekle o molekül üzerinde yapılabilecek simetri işlemleri belirlenmiş olur. Böylece molekülün kimyasal ve spektroskopik davranışlarının çoğu açıklanabilir. Bir molekülün ait olduğu nokta grubu belirlenirken aşağıda verilen sıra izlenir.

1. Molekülde yüksek simetri var mı? Molekülün simetri elemanları incelenerek molekülün T_d , O_h ve I_h nokta grubuna ait olup olmadığına karar verilir.
2. Çok katlı C_n eksenini var mı? Varsa 3. maddeye geçilir. Yoksa C_s , C_i veya C_1 nokta gruplarından hangisine ait olduğu bulunur.
3. Ana eksene dik C_2 eksenleri var mı? Varsa 6. maddeye geçilir, yoksa 4. maddeye geçilir.
4. σ_h yatay düzlemi var mı? Varsa nokta grubu C_{nh} olarak belirlenir, yoksa 5. maddeye geçilir.

5. σ_h yatay düzlemi yoksa, σ_v düşey düzlemlerine bakılır. Varsa nokta grubu C_{nv} , yoksa C_n 'dir.

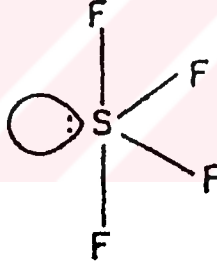
6. C_n ve nC_2 eksenleri varsa aşağıdaki işlemler izlenir.

a) σ_h yatay düzlemi var mı? Varsa, nokta grubu D_{nh} 'dir.

b) σ_h yatay düzlemi yoksa, n tane σ_v düşey düzlemi var mı? Varsa, nokta grubu D_{nd} 'dir.

c) Hiçbir düzlem yoksa nokta grubu D_n 'dir.

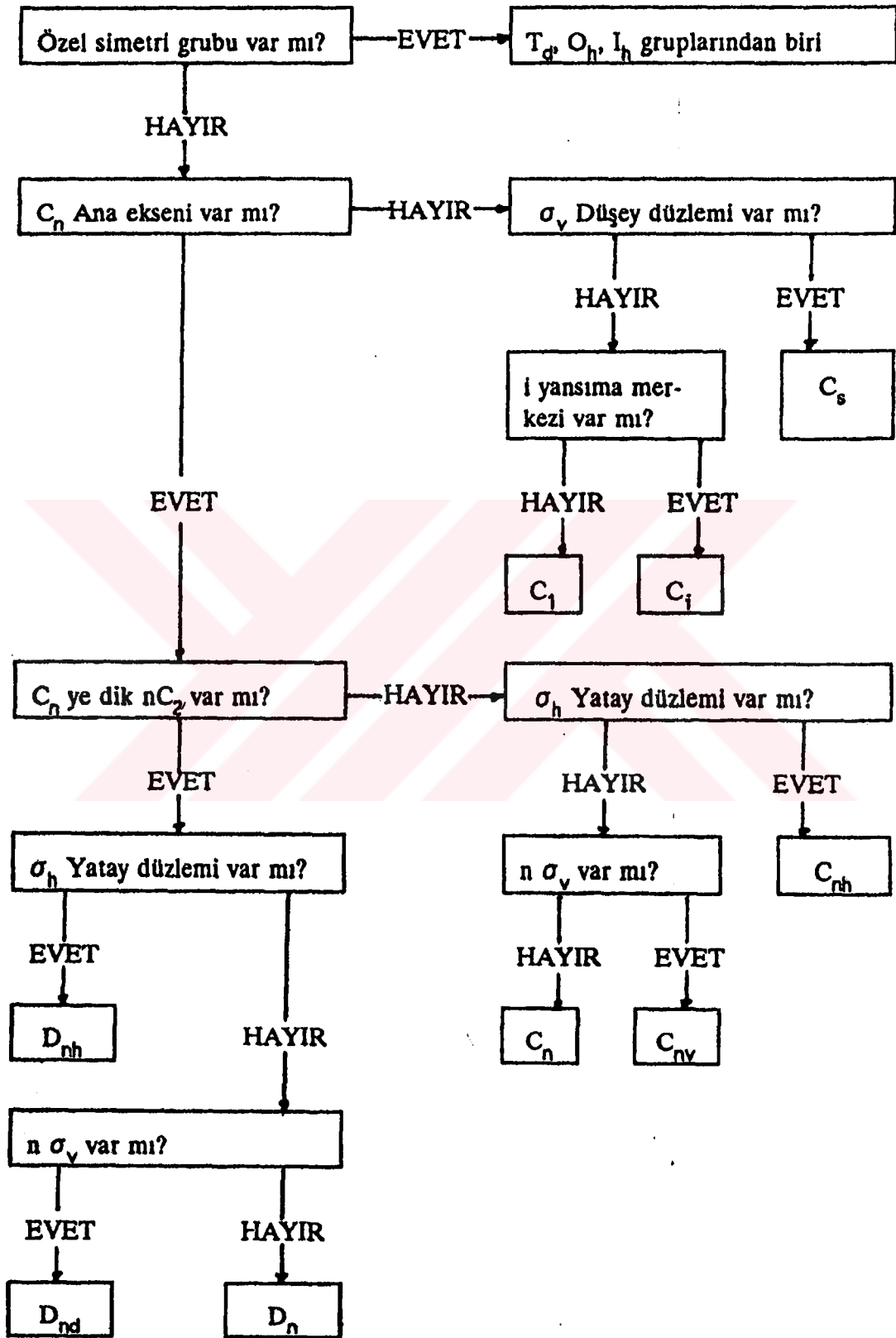
VSEPR modeline göre moleküllerin şekillerine örnek verdiğimiz SF_4 molekülünün nokta grubu yukarıdaki sıra izlenerek bulunabilir.



Şekil.2.8 SF_4 molekülünün şematik görüntüsü

Şekil 2.8'de görüldüğü gibi molekül T_d , O_h veya I_h yüksek simetrik nokta gruplarına ait değildir. S atomu ve FSF açısı ortaylarından geçen eksen, C_2 ana eksenidir. Ana eksene dik C_2 ekseni ve σ_h yatay düzlemi yoktur. İki tane σ_v düşey düzlemi vardır. Bu düzlemlerden her biri S atomu ile karşılıklı iki F atomunu içermektedir. Buna göre SF_4 molekülünün nokta grubu C_{2v} 'dir. Bu nokta grubundaki SF_4 molekülünde, C_2 ve σ_v simetri işlemleri yapılabilir. [15]

Tablo 2.3 Moleküllerin nokta grubunun belirlenmesinde kullanılan şema.[15]



BÖLÜM 3 TİTREŞİM SPEKTRUMLARININ MATEMATİKSEL OLMAYAN YORUMU

Titreşim spektroskopisi herhangi bir teorik ön bilgi hatta spektrum yorumlamada gereken temel olmaksızın bazı problemlere uygulanabilir. Bunlar genellikle spektrumun sadece varolan madde ile karşılaştırılması şeklindeki işlemlerdir. Bu bölümde değişik uygulama alanından alınan iki örnek basitçe verilecektir:

- 1) Bir maddenin bir maddeye benzerliğinin incelenmesi (benzerlik testleri).
- 2) Bir reaksiyonun spektrumunun sürekli kayıt edilerek izlenmesi (monitoring).

3.1 Benzerlik Testi

Bu amaçla kullanılan spektrumların özel bir koşulu sağlamasına gerek yoktur. Ancak hızlı ve düzenli bir şekilde elde edilebilmesi gerekir. Bazı sulu çözeltilerle çalışma gibi özel deneysel koşullar bu genellenenin dışında kalmaktadır. Şekil 3.2'de spektrumu görünen metanol bu duruma iyi bir örnek teşkil eder.

3.2 Spektrumların karşılaştırılması

Karşılaştırılacak örnek ve referans madde için aşağıdaki noktalar göz önüne alınmalıdır:

- a) Aynı fiziksel durumda olmalıdır. Gaz moleküllerinin titreşim frekansları çoğu kez aynı molekülün sıvı haldeki frekanslarında yüksektir (yaklaşık %1 kadardır).
- b) Aynı koşullarda ve aynı teknikle ölçülmelidir.
- c) Tüm bandların uyumu açısından kontrol edilmelidir.

Titreşim spektrumundaki bandlar aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir:

i. Temel titreşimler, kombinasyonlar ve üstonlar

Önceki bölümlerde N atomlu bir molekül için en çok $3N-5$ yada $3N-6$ band gözlenebileceği belirtilmişti. Bu bandların hepsi temel titreşim bandı olarak ortaya çıkar. Bunların dışındaki fazlalık tüm bandlar bu temel titreşim bandlarının kombinasyonu ile türetilir. Bu, sınıflandırma bandlarının yorumunda (assignment) önemlidir. Çünkü, çoğu durumda en kuvvetli bandlar temel geçişlerden kaynaklanır .

ii. Karakteristik titreşimler

Bir çok band belirli yapısal elemanların (grupların) karakteristik titreşimi olarak ortaya çıkar. Bu karakteristik bandlar bu grupların olduğu her molekülün spektrumunda gözlenir. Bunlar bilinmeyen bileşikler açısından önemlidir. Bununla birlikte bir maddenin spektrumunda en karakteristik özelliğidir ve sabıka kayıtlarında kullanılan parmak iziyle temelde benzerlik gösterir. Bu bölgenin bandları belirli sınıf bileşiklerin değil, bileşiğin kendisinin karakteristiği olma özelliği taşır. Bu nedenle burası spektrumun 'parmak izi bölgesi' olarak adlandırılır. Spektrumların karşılaştırılması tüm bandların yerlerinin ve şiddetlerinin göz önüne alınmasını gerektirir.

3.3 Uygulamalar

Aşağıdaki örneklerde bir maddenin bir diğerine benzerliği incelenecektir. Titreşim spektroskopisi bu problemin çözümünde bize yardımcı olacaktır. Çünkü IR ve Raman spektrumları bir maddenin karakteristik özellikleridir. Titreşim spektroskopisi saf maddelerin incelenmesinde diğer tek parametrenin ölçümüne (kaynama noktası, kırılma indisi) dayalı fiziksel tekniklere tercih edilir. Özellikle de IR spektroskopisi basit alet kullanım kolaylığı nedeniyle tercih edilen bir spektroskopik tekniktir.

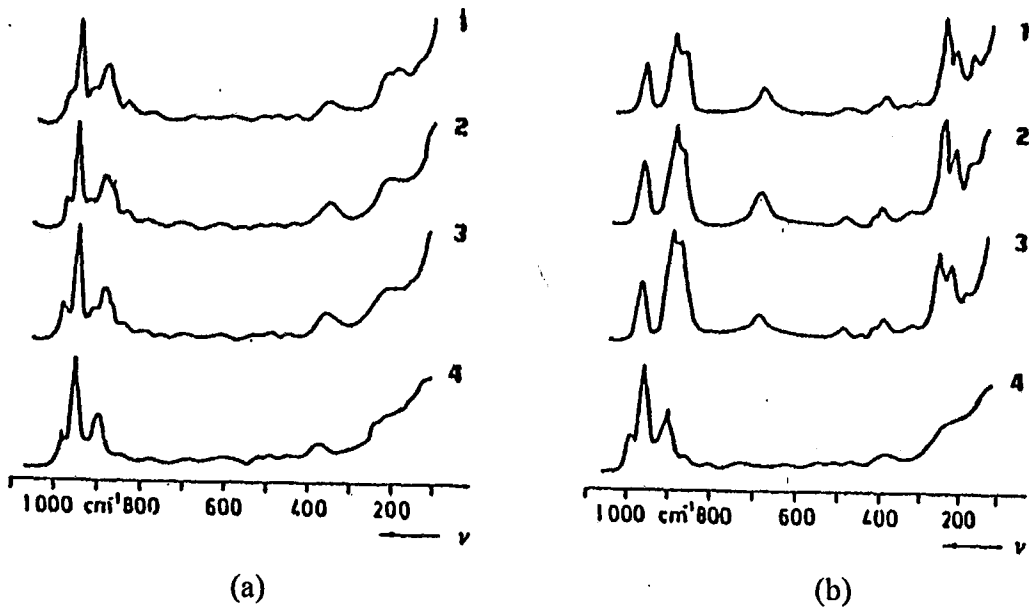
Benzerlik testi şu nedenlerle gereklidir

1. Farklı zamanlarda üretilen yada sürdürülmü yapılan maddelerin aynı olup olmadığını anlamak için gereklidir.

2. Bir bileşiğin uzun bir zaman süresinde kararlılığını yada bozunmaya uğrayıp uğramadığını, bunun yanında yeniden yapılanma (rearrangement) içinde olup olmadığını belirlemek için gereklidir

3. Bir bileşiğin yapısını değişik fazlarda veya fiziksel hallerde koruyup korumadığını araştırmak için gereklidir. Farklılık olabilmesi için faz değişiminden kaynaklanan küçük band kaymalarından daha başka değişiklikler olmalıdır. Sulu çözeltilerin IR spektroskopisi ile incelenmesi neredeyse olanaksızdır ya da çözücünün çok geniş bir band vermesi ve IR ışığı geçiren cam malzemelerin çoğunun suda çözünürlüğü nedeniyle uygulama güçlüğü vardır. Bu durumlarda Raman spektroskopisi daha kullanışlıdır.

$A_8Mo_{36}O_{112} \cdot 80H_2O$ ($A^+ = Na^+, K^+, NH_4^+$) genel formülü ile verilen ve ayrı polianyonların kümeleşmesiyle oluşan katı molibdatların, sulu çözeltilerindeki spektrumlara benzerler. Aynı tür maddenin her iki fazda da var olduğu bilinmektedir. $(AHMo_5O_{16}(H_2O)H_2O)_n$ formülü ile verilen polimolibdatların katı ve çözeltilerindeki Raman spektrumları önemli ölçüde farklılık gösterir. Bu durumda her iki fazdaki farklı polimolibdat türlerinin varlığı benzer gözükür (Şekil 3.1).



Şekil 3.1 Molibdatların spektrumları. a) $A_8Mo_{36} \cdot 80H_2O$ katılarının $A^+ = NH_4(1)$, $K^+(2)$, $Na^+(3)$ ve sulu çözeltilerinin (4) IR spektrumları b) Aynı moleküllerin sırasıyla Raman spektrumları

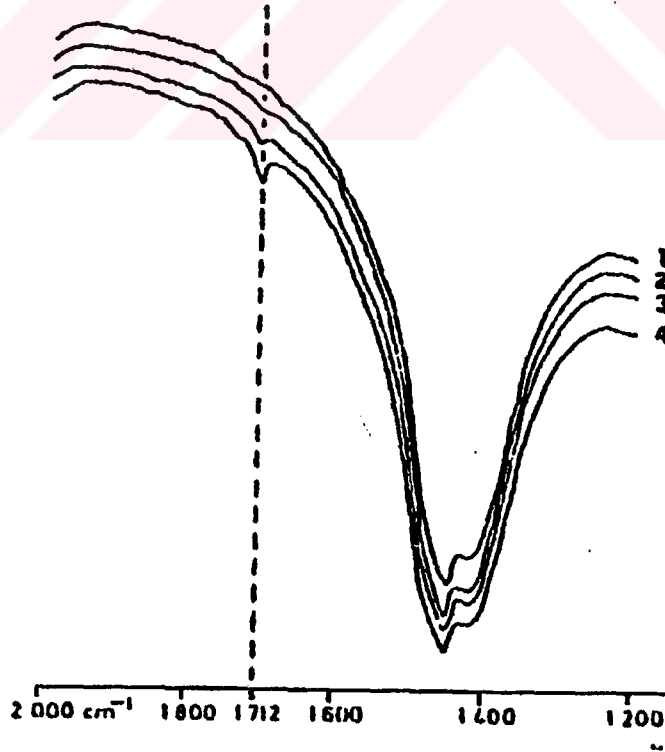
3.4 Safsızlık Testi

Saf maddelerin benzerlik testi hızlı ve oldukça basittir. Çoğu durumda titreşim spektroskopisi oldukça kuvvetli belge niteliğindedir. Bununla birlikte bir maddenin safsızlık içerdiği sonucu her zaman elde edilemez (içermesine karşın). Safsızlığın varlığı spektrumda bir yenilikle ayırt edilebilir. Bu da çeşitli etkenlere bağlıdır.

Bu etkenler:

- Kirletici bandlarının şiddeti ve spektrumunun ana bileşen spektrumuna benzerliği ve
- ölçüm parametreleridir.

Yukarıdaki noktaları açıklamak için $\nu = 1712 \text{ cm}^{-1}$ 'de kuvvetli bir band veren aseton bileşiği seçilmiştir. Şekil 3.2'de görüldüğü gibi asetonun değişik yüzdeli metanoldeki karışımlarının IR spektrumları, derişimine bağlı olarak değişmektedir. En düşük derişimli %0,05'lik aseton hiç fark edilmezken %0,1'lik aseton kolayca fark edilmektedir.



Şekil 3.2 Saf Metanol (1), %0.05'lik (2), %0.1'lik (3) ve %0.2'lik (4) aseton çözeltilerinin IR spektrum kesiti.

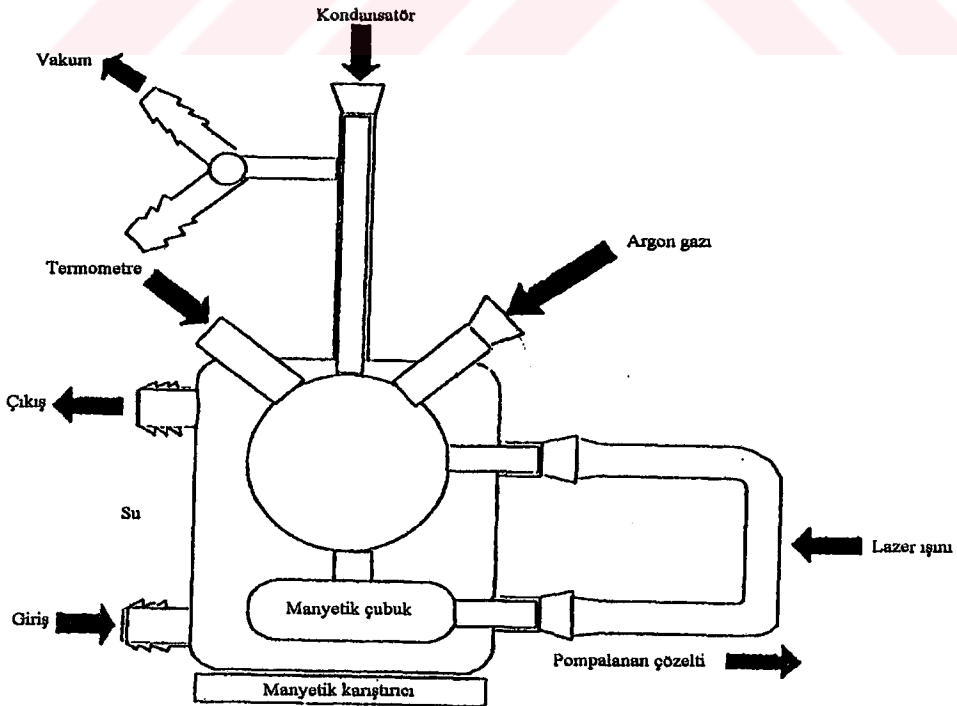
Genellikle safsızlıkların alt gözlenebilme sınırı %0,05 kadardır ve özel durumlarda bu değer %0,03'e kadar düşebilmektedir. Bu istenmeyen durumlarda daha yüksek değerler de alabilmektedir. Örneğin zayıf bandların kullanılması gerektiği yada spektrumların çok benzer olması gibi durumlarda (n-Oktan ve n-Dekan için durum böyledir) gözlenebilme sınırı 0,01 cm optik yol için %10 kadardır.

Bu değerlerden açıkça görüldüğü gibi titreşim spektroskopisi eser safsızlıklarına karşı duyarlı bir tekniktir. Tam anlamıyla bir safsızlık testi gerektiğinde diğer yöntemler, örneğin gaz kromatografisi (bileşenlerine ayırma), tercih edilir.

3.5 Reaksiyon Gidişinin İzlenmesi

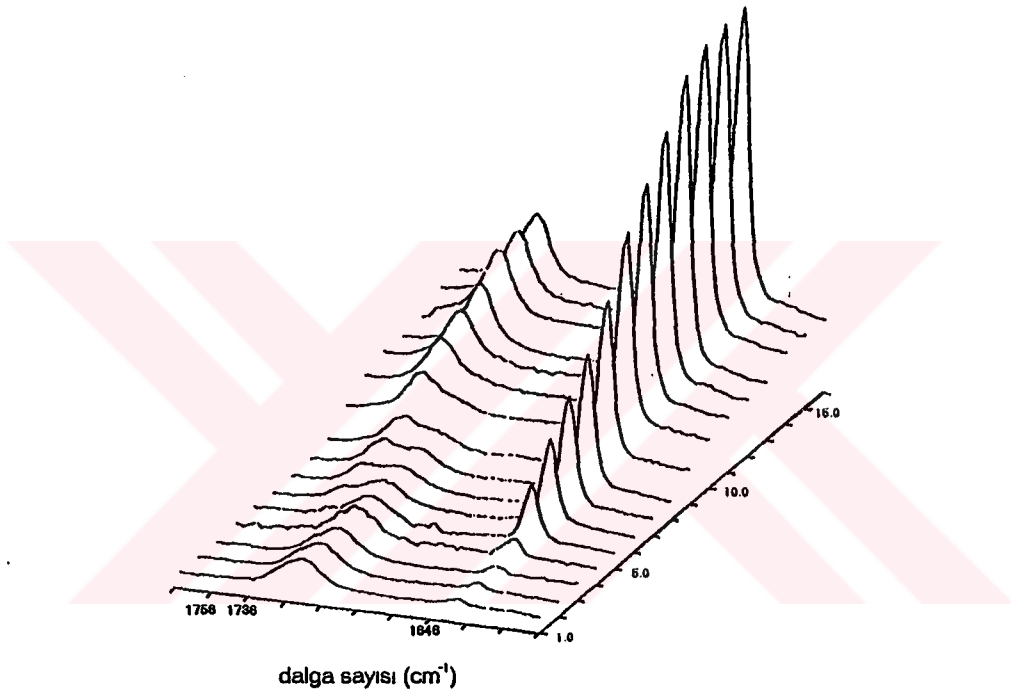
Düşük hız sabitli reaksiyonların spektrumlarının sürekli kayıt edilmesi ile (monitoring) izlenebilir. Başlangıç maddesinin ürünlerinin ya da ara ürünlerinin zamana bağlı band şiddetlerindeki değişim reaksiyonu kontrol için kullanılır.

Vinil asetatın ($\text{CH}_3\text{-COO-CH=CH}_2$) polimerleşmesi sırasında aşağıdaki reaksiyon Şekil 3.3'deki reaksiyon kabında gerçekleşir.



Şekil 3.3 Polimerleşme reaksiyon reaktörü

Reaksiyon oksijensiz ortamda, reaksiyon başlatıcı (initazör) ve emülsiyonlaştırıcı (emülsifier) kullanılarak yapılır. Vinil grubundaki çift bağların açılması ile gerçekleşen polimerleşmede emülsiyon haline getirilen vinil asetat manyetik çubuk yardımı ile pompalanarak hem karıştırılır hem de sürekli devri sağlanır ve lazer ışığı ile uyarılan yan koldan geçen emülsiyon çözeltisinin spektrumu kaydedilir. Polimerleşme sırasında kuvvetli bir band veren vinil grubu C = C karakteristik gerilme bandı azalacağı için $\nu = 1646 \text{ cm}^{-1}$ 'deki bandın belirli aralıklarla kayıt edilmesiyle reaksiyonun gidişi eş zamanlı olarak izlenebilir.



Şekil 3.4 Vinil asetatın C=C ve C=O bağ gerilme şiddetlerinin polimerleşme sırasındaki değişimleri (kayıt koşulları: $\Delta\nu=3\text{cm}^{-1}$, $\Delta t=4 \text{ dak.}$, $\text{Pol}= 440 \text{ mw}^2$)

Şekil 3.4'de vinil asetatın polimerleşme reaksiyonunun dörder dakika aralıklarla kayıt edilmiş spektrumu görülmektedir. Polimerleşme sırasında C=C bağı yerini düz zincir yapıdaki C-C bağına bırakırken vinil grubu C-H gerilme titreşimleri de zincir yapıdaki C-H titreşimlerine dönmektedir. Bu tür C-H bandlarındaki değişimde reaksiyon gidişini izlemeye kullanılabilirse de en uygun olanı en şiddetli C=C gerilme titreşimini izlemektir. Şekilde 1646 cm^{-1} 'deki bandın polimerleşme süresince nasıl yok olduğu açıkça görülmektedir. Ayrıca 1756 cm^{-1} 'deki C=O gerilme titreşimi polimerleşme ilerledikçe π elektronlarının serbest mezomerisine bağlı olarak 20 cm^{-1} kadar azalma göstermektedir [16].

BÖLÜM 4 TEMEL BİLGİ GEREKTİREN TİTREŞİM SPEKTRUMLARINI AYDINLATMA UYGULAMALARI

Yalnızca spektrum karşılaştırmasından daha da öteye giden uygulamalar, molekülün titreşimlerinin hiç olmazsa bir kısmının çözümlenmesini gerektirir. Bu bölümde bir spektrumun bazı bölgelerinin analizini gerektiren önemli uygulamalardan söz edilecektir. Spektrum aydınlatma çoğu kez birkaç frekansla sınırlıdır. Bu uygulama 'yapı elemanı-band açıklama' ilişkisi üzerine kuruludur ve temel yaklaşım en şiddetli bandların konumu ile ilgilenme şeklindedir.

Moleküler titreşim ve daha genel bir band yorumu için gereken ölçütler ilerde verilecek ve bu uygulamalarda gerekli spektroskopik parametre, teorik bilgiler de böylece yeri geldikçe anlatılacaktır.

4.1 Bilinmeyen Bileşiklerin Bulunması

Bir bilinmeyen bileşiğin sınıflandırılması ve ardından tanımlanması titreşim spektroskopisinin en sık uygulamalarından biridir. Diğer tekniklere göre en belirgin üstünlüğü, titreşim spektroskopisinin temel ilkelerinin dayandığı matematiksel bilgilerin mutlaka gerekmemesi ve sadece daha önceden kabaca derlenmiş verilerin yeterli olmasıdır. En sık kullanılan yöntem, karakteristik frekans bölgesini açıklamayı temel alır.

4.1.1 Karakteristik spektral bölgeler

Klasik mekanikte, iki atomlu bir molekülün titreşim frekansı ν , bağ kuvveti (f kuvvet sabiti ile belirtilir) ve atom kütleleri arasındaki ilişki

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{f \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2}} \quad (4.1)$$

eşitliği ile verilir. Burada ν , f ve m arasındaki ilişki spektrumu bir ön gruplama yapmaya izin verir (Şekil 4.1).

- Titreşim frekansı artan bağ kuvvetiyle artar ($\nu \propto \sqrt{f}$). Örneğin

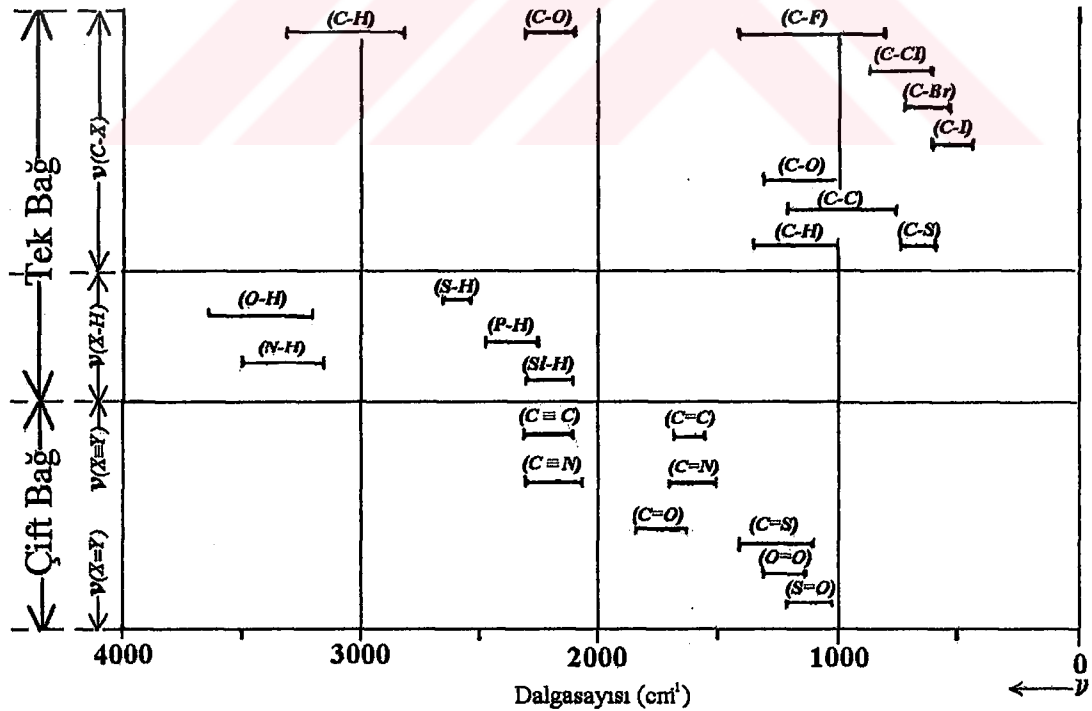
$$\nu(\text{C}\equiv\text{C}) > \nu(\text{C}=\text{C}) > \nu(\text{C}-\text{C})$$

- Titreşim frekansı ilgili atom kütleleri arttıkça azalır ($\nu \propto 1/m$). Örneğin

$$\nu(\text{C}-\text{H}) > \nu(\text{C}-\text{O}) > \nu(\text{C}-\text{Cl})$$

şeklinde olur.

Bu kurallar, uygulamayla sınırlı olup eğer titreşim eşleşmesi olursa geçerli olmayabilir.



Şekil 4.1 Titreşim spektrumunun bazı gerilme titreşimlerinin karakteristiği olan bölgelere ayrılması (* daha az karakteristik bölgeleri gösterir).

4.1.2 Grup frekansları

Bazı bağlar ya da fonksiyonel gruplar daha büyük bir molekülün parçaları olmasına karşın bağımsız birer titreşici (osilatör) gibi düşünülebilir. Karakteristik normal titreşimler bu yolla molekülün o yapı elemanına atanarak titreşim, tümüyle ilgili atomların hareketi olarak tanımlanabilir. Bu titreşimler çoğu kez molekülün geri kalan kısmından bağımsızdırlar ve frekansları spektrumun oldukça dar bir bölgesinde gözlenir. Monosubstitüe etilen türevlerinin ($-\text{CH}=\text{CH}_2$ grubu bulunduran bileşikler) IR spektrumundaki dar bir bölgede her zaman bir band gözlenir.

Tablo 4.1 Monosubstitüe etilen türevlerinin dalga sayısı

Bileşik	$\nu(\text{cm}^{-1})$
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$	1651
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$	1641
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}=\text{CH}_2$	1642
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}=\text{CH}_2$	1641
$\text{ClCH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	1641
$\text{BrCH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	1633
$\text{HOCH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	1648

Bir frekansın, bir atom için karakteristik grup frekansı olabilmesi için:

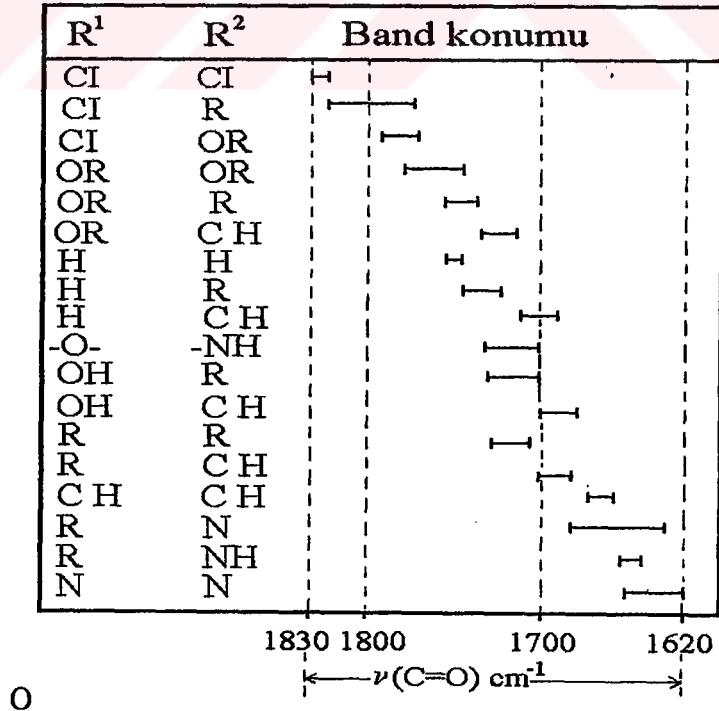
- ilgili yapı elemanının bulunduğu tüm moleküllerin spektrumunda gözlenebilmesi
- ilgili yapı elemanının bulunmadığı moleküller için spektrumda gözlenmemesi gerekir.

Kural dışı olanlar **Yöntemin Sınırlamaları** alt başlığı ile ileride verilecektir. Karakteristik grup frekansı bölgeleri Şekil 4.2 ve 4.3 'deki korelasyon çizelgelerinde derlenmiştir. Bu çizelgeler titreşim spektrumlarının açıklanması için önemli bir araçtır. Korelasyon çizelgelerinin kullanımı titreşim spektrumu yardımıyla farklı sınıftan bileşiklerin ayrımını mümkün kılmaktadır.

C_3H_6O formülü ile verilen bir madde teorik olarak 4 ayrı bileşik sınıfına ait olabilir. (Şekil 4.3). Bir alkol ile eter arasında bir ayırım, çizelgedeki karakteristik frekans bölgelerini karşılaştırarak kolayca yapılabilir. Bir aldehitle ketonu ayırmak ise o kadar kolay değildir. Bu durumda yalnızca karbonil grubunu tanımak mümkündür. Korelasyon çizelgeleri ikili soru cevap şeması şeklinde formüle edilebilir ve bilgisayar programına dönüştürülebilir.

4.1.3 Titreşim bandlarının tam olarak konumları

Bir bandın spektrumdaki konumunun kabaca bağ kuvveti ve atom kütlesi, kısmen de molekülün geri kalan kısmı ile belirlendiği önceden belirtilmişti. Bu bandların spektrumun karakteristik bölgesi içindeki tam olarak konumları ise komşu grupların etkisine oldukça bağlıdır. Bileşik sınıfının ayrıntılı band pozisyonu analizi ile belirlenmesine örnek verilebilir. Karbonil bileşikleri genellikle $1620-1830\text{ cm}^{-1}$ arasındaki kuvvetli bir IR bandı verirler. Bu bölgedeki tam band pozisyonu çevre grupların karbonil ($C=O$) grubunun bağ kuvveti üzerine uyguladıkları induktif ve mezomerik etkilere bağlıdır (Şekil 4.2). Gerçek band konumunun bilinmesi daha keskin bileşik sınıfının belirlenmesine olanak verir.



Şekil 4.2 $R^1 - C - R^2$ genel formülüne sahip çeşitli karbonil bileşiklerinin gerçek band pozisyonları

İzomer	Sınıf	Karakteristik titreşimler
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$	Alkol	$\nu(\text{O-H})$ $\nu(\text{C}=\text{C})$ $\nu(\text{C}-\text{OH})$
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_3$	Eter	$\nu(\text{C}=\text{C})$ $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	Aldehit	$\nu(\text{C}=\text{O})$
$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$	Keton	$\nu(\text{C}=\text{O})$

4000 3000 2000 1000 (cm^{-1}) 0

Şekil 4.3 Bileşik sınıfları ve dalga sayısı bölgeleri

4.1.4 Daha az karakteristik titreşimler

Büyük moleküllerde, tek bir bağ ya da fonksiyonel grupta görülen karakteristik titreşimlerle, molekülün daha büyük olan diğer kısımlarını kapsayan titreşimler arasında bir farklılandırma olmalıdır. Karakteristik titreşimler, molekülün farklı kısımlarının yapısı hakkında fikir almak amacıyla kullanılabilir. Molekülün daha büyük kısmından sorumlu titreşimler, önemli oranlarda kayma gösterebilmesi nedeniyle tanıma amaçlı kullanıma daha az uygundur ve daha önce değinildiği gibi bileşikler tanımadada pek önemi yoktur.

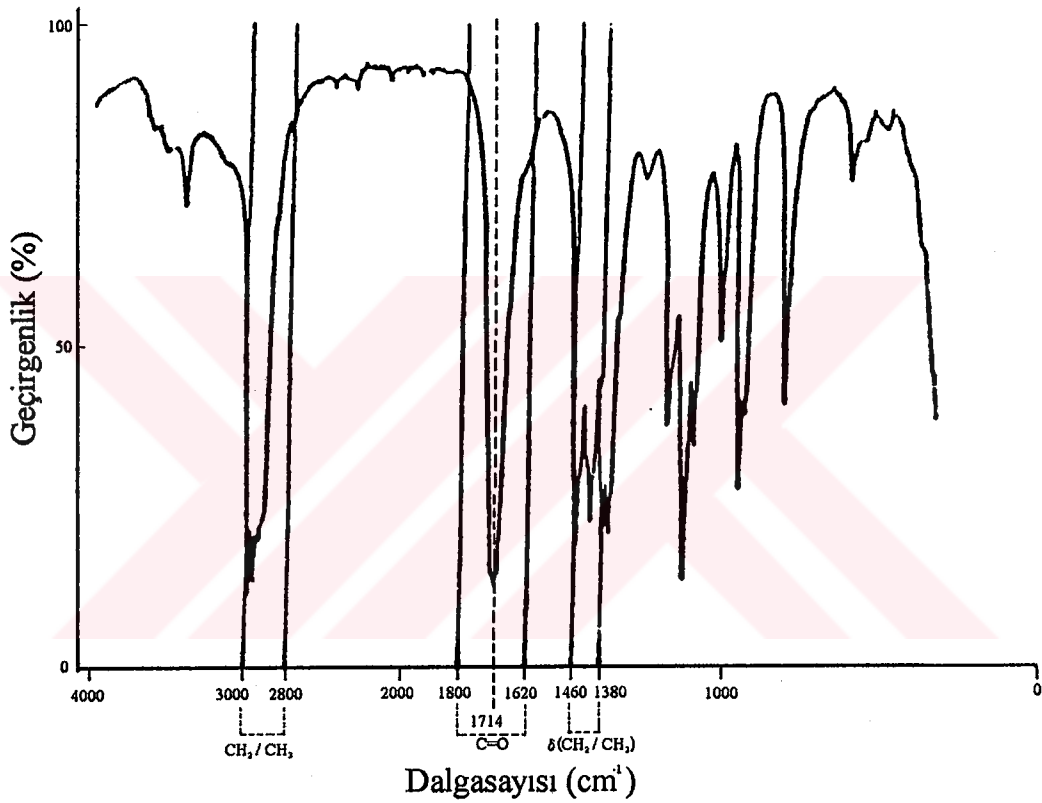
Özet olarak;

- Karakteristik frekans bölgesinin açıklığa kavuşması, bilinmeyen bir molekülün fonksiyonel grubunun hızlı ve kestirme bir yolla tanınması, böylece molekülün sınıflandırılmasını sağlar. Bu titreşim spektroskopisinin önemli bir üstünlüğüdür.
- Fonksiyonel grubun kimyasal çevresi gibi ayrıntılar, bandın gerçek konumundan (pozisyonundan) anlaşılabilir.

c) Özellikle parmak izi bölgesi bir kaynak (referans) spektrumla karşılaştırılarak bileşiğin tanınması sağlanabilir.

Bir bilinmeyen bileşiğin tanınmasında izlenecek basit yol:

Basamak 1: Bileşiğin IR spektrumu alınır. En şiddetli soğurma bandlarının açıklığı kavuşturulmasıyla bir ön sınıflandırma sağlanır.

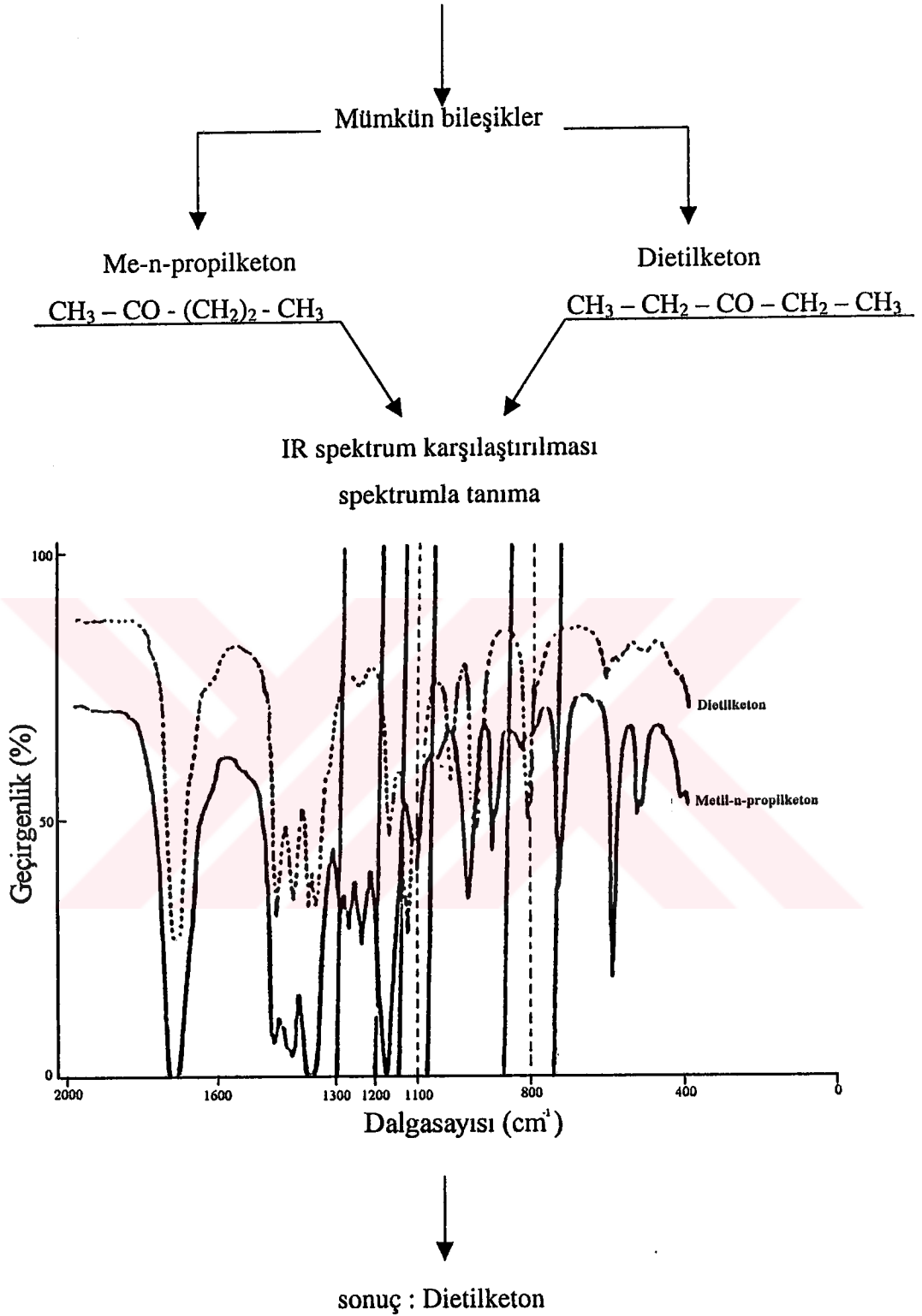


Korelasyon çizelgesi kullanımıyla

Alifatik keton

K.n = 102 °C

Ek çizelgeler yardımıyla



Şekil 4.4 Bir bileşiğin tanınmasında izlenen genel akış çizgisi.

- 1- IR spektrumu; en kuvvetli bandların aydınlatılması. 2- Ek fiziksel veriler.
- 3- Geri kalan tüm ilgili bandların karşılaştırılması.

Bu sınıflandırmada kullanılan veriler;

Karakteristik bölgeler :

$\nu = 3000 - 2800 \text{ cm}^{-1}$; alifatik CH_3/CH_2

$\nu = 1700 \text{ cm}^{-1}$; karbonil $\text{C} = \text{O}$ gerilme

$\nu = 1460 - 1380 \text{ cm}^{-1}$; alifatik CH_3/CH_2 bükülme

Bu basamağın sonunda bir alifatik karbonil grubu var. Bandın tam olarak yerini göz önüne alınca ($\nu = 1714 \text{ cm}^{-1}$), bunun bir ketona ait olduğu anlaşılır.

Basamak 2: Olası bileşik türlerinin sayısını azaltmak için diğer bilgilere (k.n., kırılma indisi vb.) başvururuz. K.n = 102 °C verildiğine göre sonuçta yalnız iki izomer seçeneği olarak metil, n-propilketon ve dietilketon kalır.

Basamak 3: Pozitif tanı, ilgili spektrumların bütünüünün karşılaştırılmasıyla (Şekil 4.3) gerçekleştirilir. En önemli farklılıklar, parmak izi bölgesinde (Örneğin $1200-1300 \text{ cm}^{-1}$ arası ve $1100-800 \text{ cm}^{-1}$ dolayında) gözlenir. Genel sonuç olarak bilinmeyen madde dietilketondur.

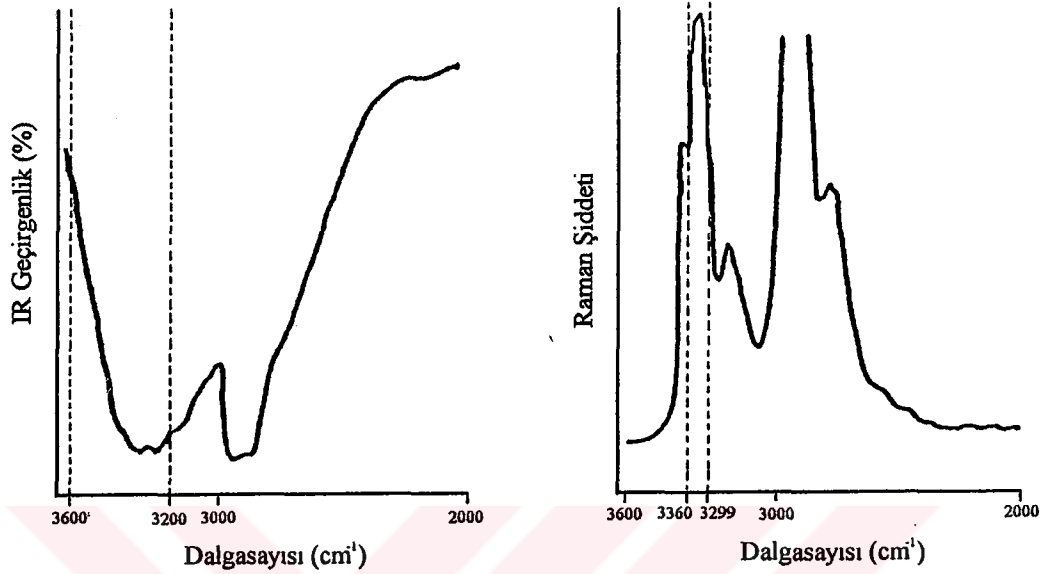
4.1.5 Yöntemin sınırlamaları

Grup frekanslarının karşılaştırılması şu durumlarda kullanılmaz:

1. Karakteristik frekans var fakat ayırt edilebilir durumda değil. Eğer başka bölgeler çakışıyor ise karakteristik bandların normal kullanımı sona erer.

1-amino-3-hidroksiopropan ($\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{OH}$)'ın spektrumunda OH ve NH titreşimlerini inceleyelim (Şekil 4.4a). $\nu(\text{OH})$ ve $\nu(\text{NH})$ bandları iyi ayrılmazlar. Her ikisi de aynı spektral bölgede görülür ve yaklaşık benzer şiddet veririler. Sonuçta $3600-3200 \text{ cm}^{-1}$ arasında oldukça geniş bir band ortaya çıkar. Yalnız Raman spektrumunda (Şekil 4.4b) amino grubu tanımlanabilir. Çünkü $\nu_s(\text{NH})$ 3299 cm^{-1} 'de ve $\nu_{as}(\text{NH}_2)$ 3360 cm^{-1} 'de OH grubuna kıyasla oldukça şiddetli ve keskin bir Raman bandı verir.

2. Karakteristik bölgede bir bandın olmayışı, ilgili yapı elemanının olmadığı anlamına gelmez. Söz konusu titreşim IR ve/veya Raman aktif olmayabilir. Buna $X_2C = CX_2$ tip molekülleri verebiliriz.



Şekil 4.5 1-amino-3-hidroksiopropanın a) IR ve b) Raman spektrumu

C-C gerilme titreşiminin karakteristik bandı C_2X_4 bileşiklerinin (örneğin C_2Cl_4) IR spektrumlarında görülmez. Grup teori analizlerinde bu titreşim IR etkisiz olduğu sonucuna varılmıştır. Bununla birlikte beklenen band Raman spektrumunda gözlenmekte ve bu bileşiklerin olefin olarak sınıflandırılmalarına olanak vermektedir. IR ve Raman verilerinin birleşimi ile molekül simetriteri hakkında daha geniş bilgi edinilebilir.

3. Grup frekansını yok eden ya da yol açan diğer etkenlerin varlığı

a. Fermi rezonansı: Beklenen band konumundan az bir sapmaya neden olabilir, fakat band temel özelliğini yitirir. Bir normal titreşimin üstünlüğü ile birleşmesi, ayrı ayrı band aydınlatmayı güçleştirir.

b. Titreşim eşleşmesi: Organik moleküller için gözlenen temiz karakteristik frekansların çoğu kez birbirinden bağımsız titreşimlerin birleşmesi ile ortaya çıktığı söylenebilir.

Çoğu kez anorganik moleküller bu şekilde tespit edilemezler. Çünkü bağ kuvvetlerinin ve atom kütlelerinin molekül içinde çok az farklılıklar göstermesine bağlı olarak kuvvetli bir titreşim eşleşmesi gözlenir ve bağımsız yapı birimlerine ayrılmaları olanaksızlaşır. Sonuç olarak karakteristik frekans uygulamaları mutlak bir çözüm olarak her durumda kullanılmamalıdır. Karbon- dioksit molekülünün temel titreşimlerinde bu duruma rastlanır.

Ortak C atomu çevresinde benzer iki C = O grubunun titreşimlerinin kuvvetle eşleşmesi, farklı iki simetride iki gerilme titreşimiyle sonuçlanır ki her iki titreşimi de izole C=O gerilme titreşimi için bilinen karakteristik bölgenin çok dışında ortaya çıkar:

-İzole C=O için $\nu_s \approx 1830-1620 \text{ cm}^{-1}$ arasında

-O=C=C için $\nu_{as} = 2349 \text{ cm}^{-1}$ ve $\nu_s = 1345 \text{ cm}^{-1}$ (fakat fermi rezonansı nedeniyle yarılmaya uğrar)

4.1.6 Spektrumun genel görünümü

Daha önce de açıklanan birkaç şiddetli bandın seçimli yorum yöntemi bilinmeyen bir bileşiğin çoğu kez sınıflandırılması ve tanınması için yeterli olabilir. Bazı yapısal özelliklerin ışığı altında (fonksiyonlu gruplar gibi) geniş bir bölgenin genel görünümü ayrıntılı açıklamaya gerek duyulmayacak önemli ipuçları verebilir.

4.2. Band Kaymalarının Açıklanması

Bir titreşim frekansını bağ kuvveti ve atomik kütleler belirler. Bu yüzden dalga sayısındaki kayma şu değişimlerle olabilir:

a. Kuvvet sabiti aynı kalarak atomları birini değiştirmek (izotopik moleküller)

b. Kütteleler sabit iken bağ kuvvetinin değişmesi (c. Hem kütleler hem de bağ kuvvetinin değişmesi. Bu durum yeni bir bileşiğin ortaya çıkması anlamına geldiğinden daha fazla üzerinde durulmayacaktır.

Bunlara ek olarak bağ kuvvetleri ve atom kütleleri sabit olduğu halde band kayması diğer titreşimlerle eşleşmenin değişimi ile ortaya çıkabilir.

-Bağ kuvveti aynı kalırken atom kütlelerinin birinin değişmesi

Salınımda kütlelerden biri ya da hepsi artarsa titreşimin frekansı azalır. Eğer bağ kuvveti değişmeden bir A atomu kendinden daha ağır bir A' izotopu ile yer değiştirirse, A molekülündeki bağ, uzunluk ve açı yönünden değiştirmez fakat yer aldığı tüm normal titreşimlerin frekansını azaltır. İzotopik kayma, frekansların yorumunda önemli bir araçtır.

-Atom kütleleri aynı kalırken bağ kuvvetinin değişmesi

İki atom arasında daha kuvvetli bir bağın oluşumu bağın gerilme titreşim frekansını artırır. Bu özellik sorpsiyon (soğurma), adduct (ürün katma) ya da kompleks oluşumunun yol açtığı bağ değişikliğini belirlemede ve koordinasyon hakkında sonuca ulaşmada kullanılabilir.

-Titreşim eşleşmesinin neden olduğu band kayması

Frekanstaki kayma her zaman bağ kuvvetindeki ya da atom kütlelerindeki değişimle ortaya çıkmayabilir. Bağların ya da molekülün büyük kısımlarının titreşim frekanslarının doğrudan karşılaştırılmaları, eğer bunların normal titreşimleri karşılaştırılabiliriyorsa mümkündür. Yani birbirlerine karşılık gelen simetrisi olmalı ve eşit sayıda benzer bağ ve açı sayısı olmalıdır (titreşimlerde yer alanları). zotopik moleküllerdeki bağ kuvveti hemen hemen aynıdır ve ilgili atom kütleleri yer değiştirmeden etkilenmezler [16]

BÖLÜM 5 KIRMIZI ÖTESİ SPEKTRUM

5.1 Kırmızı Ötesi Spektrum Alma Tekniği

İyi bir kırmızı ötesi spektrumu elde etmek için önce (diğer bütün spektral analizlerde olduğu gibi) cihazın etkinliğini ve duyarlığını kontrol etmek gerekir. Bu iş, cihazın el kitabını edinerek gerekli ayarlamaları yapmaktan ve uygun bir standart madde kullanarak dalga sayısı veya dalga boyu eksenini kalibre etmekten ibarettir. Kalibrasyon amacıyla, örnek ışına demeti yoluna bir polistiren film yerleştirerek spektrumu alınır.

Genellikle %25 geğerirgenliğin altında kayıt yapılmaması istenir, çünkü piklerin şekli bozulur. Aşağıda açıklanacağı üzere spektrumun hangi yöntemle alındığının da belirtilmesi gerekir. Kırmızı ötesi spektrumunda yüzde geğerirgenlik (%T) eksenini çizgiseldir veya bunun yerine logaritmik ekseninde, soğurganlık A'da kaydedilir.

Bileşiklerin kırmızı ötesi spektrumlarının alınması için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bileşiğin gaz, sıvı, katı veya çözeltilisi halinde oluşuna göre değişir. Fakat bileşiğin fiziksel durumuna göre moleküller arası etkileşmeler değişeceğinden gaz, saf sıvı, çözeltili veya katı fazda alınan spektrumlarda frekans kaymaları ve/veya farklı bandlar ortaya çıkar. Bu nedenle spektrumun hangi yöntemle alındığı (aşağıda açıklanacağı üzere KBr tableti, saf sıvı, çözeltili (çözücü ve derişim, gaz) mutlaka belirtilmelidir.

5.1.1 Gazlar

Gaz örneği, şekil 5.1'da görüldüğu gibi yaklaşık 10 cm uzunluğunda bir gaz hücreesine alınarak örneğin ışına yolu üzerine yerleştirilir. Hücrenin ışına yolu üzerindeki pencereler kırmızı ötesi geğerirgen olan NaCl den yapılmıştır. Organik

bileşiklerin pek çoğunun buhar basıncı düşük olduğundan bu yöntem pek yararlı değildir ve duyarlılığın artırılması için ışımaya demetinin gaz hücresinden birkaç defa yansıtılmasını sağlayan iç aynalar kullanılır.

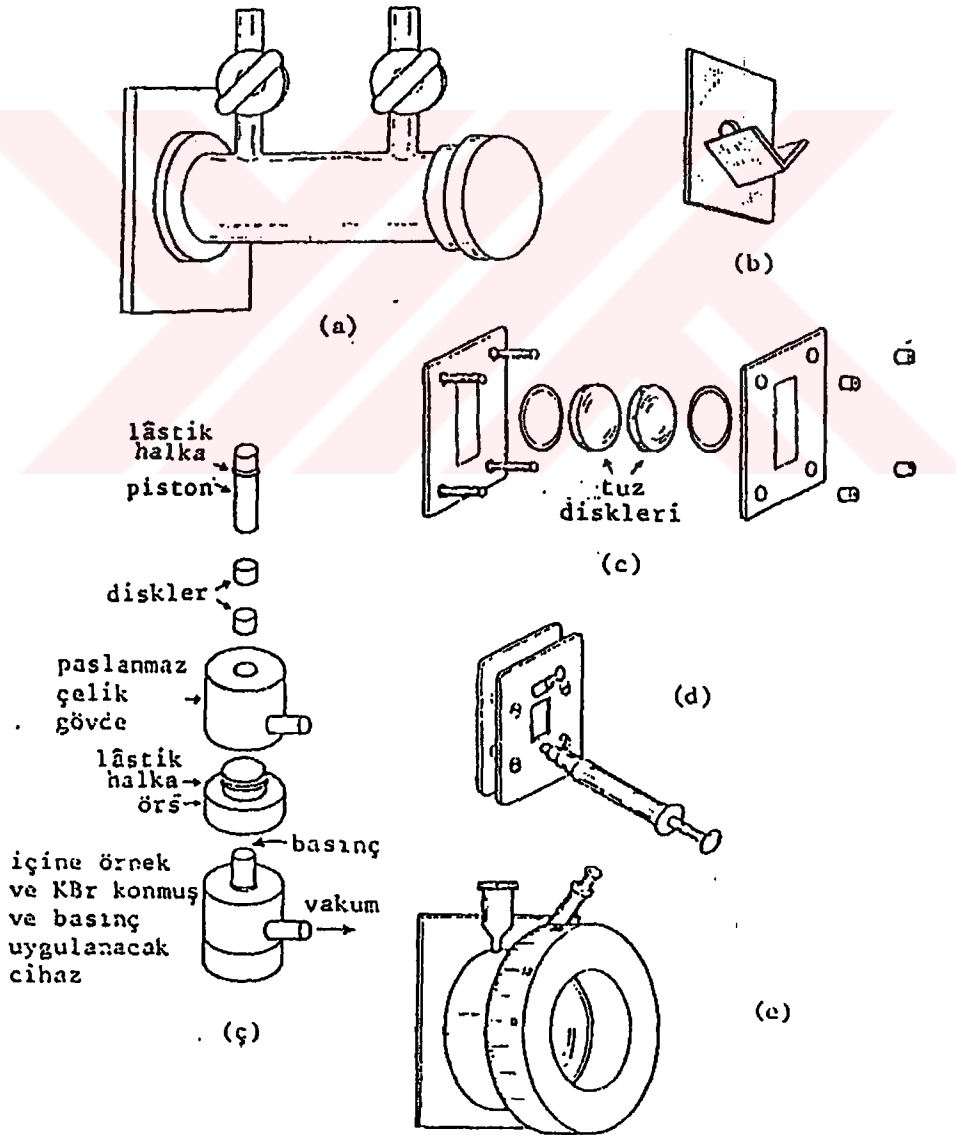
5.1.2 Sıvılar

Sıvı örneklerin spektrumu almanın en basit yolu bir tuz diski üzerine bir iki damlatmak, diğer bir diski bunun üstüne bastırarak ince bir sıvı filmi oluşturmak ve bir disk taşıyıcı içine koyarak cihazın örnek bölmesine yerleştirmektir (Şekil 5.1 b,c). Filmin kalınlığı diskleri sıkıştırmak için uygulanan basınca bağlıdır ve 0,1 – 0,3 mm kadardır. Örnek uçucuysa veya spektrumu incelenecek bölgede soğurganlığı azsa iki disk arasına bir Teflon ayırıcı yerleştirmek ve böylece tuz filminin hacmini arttırmak olanağı da vardır. NaCl diskleri çok kullanılır fakat hücre pencereleri olarak da adlandırabileceğimiz bu disklerin aynı zamanda CaF_2 , KBr, AgCl, CsBr'den de yapılır. KRS – 5, karışık ThBr – ThI'dan ve Irtran – 2, sıcak bastırılmış ZnS'den yapılmış pencereler de vardır. NaCl pencereleri en uygun olanlarıdır ve 15,5 mm (650 cm^{-1}) altında soğurganlığıdır. Sıvı ve polar bileşikler tarafından çözünürler, bu nedenle NaCl pencerelerini sık sık cilalamak gerekir. En iyisi CCl_4 ile temizlenirler. Çünkü kolay uçar ve eser miktarda da kalsa zayıf birkaç soğurması vardır. Kullanılmadıkları zaman bir desikatörde saklanırlar. 250 cm^{-1} 'e kadar incelenecek bir spektrum için CsBr diskleri ve su içeren örnekler için CaF_2 diskleri kullanılır. Sıvı örneklerin spektrumları çözeltileri halinde de alınabilir.

5.1.3 Katılar

Kati örneklerin spektrumunu almak için kullanılan üç yöntem, KBr tableti hazırlanması, pasta hazırlanması ve NaCl diski üzerinde katı filmi oluşturulmasıdır. Katı örneğin en güvenilir spektrumunu elde etmek için 0,5 – 1 mg madde, 100-200 mg iyice kurutulmuş KBr ile karıştırılır ve bir agat havanda dövülerek toz haline getirilir. Karışım paslanmaz çelikten bir cihaz içinde iki disk arasına konularak bir vakum pompası ile havası boşaltılır ve bir hidrolik preste 4500 kg cm^{-2} 'lik bir basınçla birkaç dakika basılır. Karışımın konduğu, havasının boşaltıldığı ve basıldığı

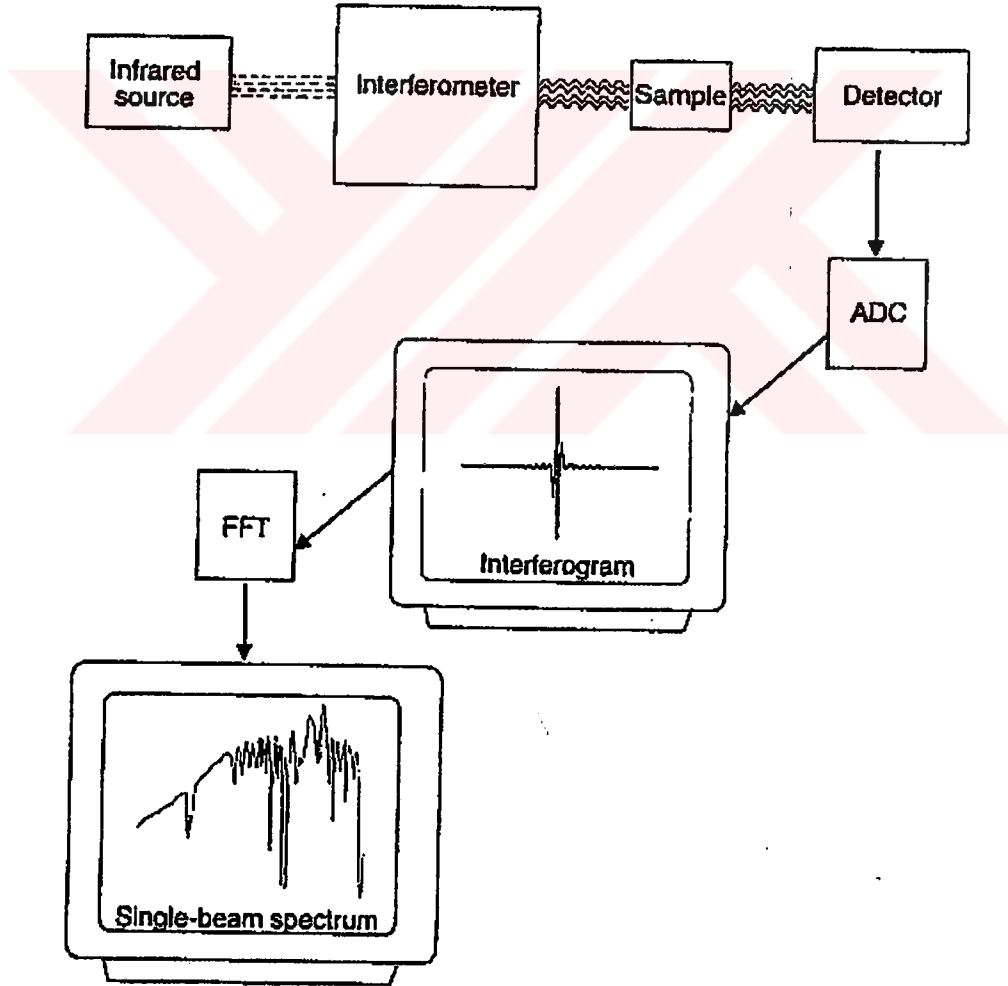
cihaz Şekil 5.1.ç'de parçaları ayrı ve kurulmuş halde gösterilmiştir. Basınç sonucu yaklaşık 13mm çapında ve 0,3mm kalınlığında ve örneğin KBr içinde yaklaşık %0,1-2'lik çözeltisinden ibaret bir KBr tableti hazırlanır. Tablet örnek bölmesine yerleştirilir. Spektrumda 3450 cm^{-1} ve 1640 cm^{-1} gözlenebilecek piklerin işlem sırasında diskin nem kapmasından ileri geldiği unutulmamalıdır. Hazırlanan tabletin soğurganlığı oldukça fazla olduğundan örneğe gelen ışımaya demetinin büyük bölümü soğurulabilir ve kalem, spektrum kağıdının altına %0 geçirgenliğe iner. Bu nedenle, özellikle yüksek frekans bölgesinde referans ışımaya demeti önüne azaltılabilir ve kalem tekrar %100 geçirgenliğe, kağıdın üstüne alınır. Fakat bu yolla piklerin yarılması da biraz azaltılmış olur [17]



Şekil 5.1 Kırmızı ötesi spektrum alınması için kullanılan cihazlar.

5.2 Kırmızı-Altı Spektrofotometresi

Çalışmada elde edilen komplekslerin kırmızı-altı spektrumları Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesinde Kimya bölümündeki Mattson marka FTIR spektrofotometresi ile orta (middle IR, $4000-500\text{ cm}^{-1}$) bölgesinde kaydedildi. Kırmızı-altı spektrofotometresi (FTIR) sekiz önemli bölümden oluşur. Bunlar, İnfrared kaynağı, optik sistem (interferometre), örnek madde bölümü, detektör, analog-dijital dönüştürücü (ADC), interferogram, hızlı Fourier dönüştürücüsü (FFT), spektrumdur.(Şekil 5.2)



Şekil 5.2 Kırmızı-altı spektrometresinin şematik gösterimi

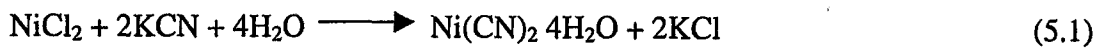
FTIR fourier dönüşümünün sonsuzdaki çözümünü baz alarak çalışır. Fourier dönüşümü karmaşık hesapları içerir. Bu dönüşüm kurucusu Fransız matematik ve fizikçisi Baron Jean Baptiste Joseph Fourier'in adı ile anılır. İnfrared, elektromagnetik spektrumun görünmez bölgesi ile görünür bölge ve mikrodalga ışınlarını kapsayarak çalışan bir spektrometre türüdür. FTIR spektrometresi verilen örnek materyaldeki moleküllerin hareketleri ile ilgili bilgi sağlayan alettir. Bu bilgiler moleküllerin türleri, her birinin nicelikleri ve yönelmeleridir.

Spektrometrenin çalışma prensibi kısaca şöyledir. İnfrared kaynağından çıkan ışık dalgaları optik sistemde ilerleyerek örneğin bulunduğu bölüme varırlar. Işık dalgaları örnek maddenin moleküllerinin titreşimine neden olur. Moleküller ışık dalgalarının bir kısmını soğururken bir kısmını geçirir. Geçen bu ışık dalgaları detektöre ulaşırlar. Detektör geçen ışın miktarını belirler. Sonuçlar analog-dijital dönüştürücü tarafından bilgisayar ortamına aktarılacak biçime dönüştürülür. Bilgisayar ortamında Fourier dönüşümleri ve diğer operasyonlar yazılım programları aracılığıyla gerçekleştirilir. Bu işlemlerin hepsi yalnızca birkaç saniye sürer ve bilgisayar ortamında spektrum olarak görülür. Bu spektrum örneğin ne kadar ışık soğurduğunu veya diğer bir deyişle ne kadar ışık geçirdiğini grafik olarak gösterir. Burada örnek maddenin çeşitli frekanslarda boyuna spektrumu görülür. Oluşan piklerin büyüklüğü ve pozisyonu örneğin düzenli olarak tanınmasına yardım eder [18]

5.3 Bileşiğin Elde Edilmesi

$ML_2Ni(CN)_4$ (M = Cu metali ve L = $C_4H_{10}N_2O$ ligandı)

Bileşikler ilk kez elde edilmiştir. Elde edilen komplekslerin kırmızı altı spektrumları kaydedildi. Bileşiklerin hazırlanmasında temel madde olarak $K_2Ni(CN)_4$ çözeltisi iki aşamada elde edildi. İlk olarak aşağıdaki reaksiyon kullanılarak $Ni(CN)_2 \cdot 4H_2O$ oluşturuldu:



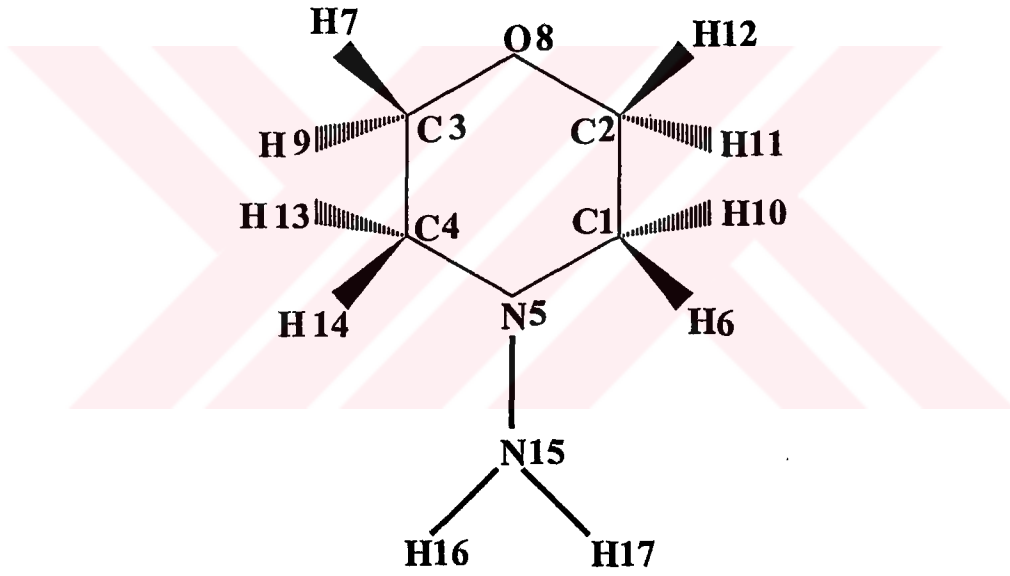
Açık mavi renkteki $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ çökeleği santrifüj ile birkaç kere su ve asetonla yıkanarak KCl 'den ayrıldı ve kurtuldu. $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ tekrar 2KCN ile reaksiyona sokularak turuncu renkte çözelti elde edildi., bu çözeltinin suyu uçurularak sarı renkteki $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ elde edildi.



Komplekslerin hazırlanmasında ana madde $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ elde edildikten sonra bileşiklerin hazırlanmasında aşağıdaki yöntemle yapıldı[19]. Bu yöntemde 2 milimol metal (II) tuzunun etil alkoldeki çözeltisine, 4 milimolden biraz fazla ligandg (4-Aminomorfolin = $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$)ilave edildi. Karışım manyetik karıştırıcı ile 15-20 dakika karıştırıldıktan sonra karışımın üzerine 2 milimol potasyum tetrasiyononikel ($\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) çözeltisi damla damla ilave edildi. Hemen sonra çökelek oluştu ve reaksiyonun tamamlanması için yani verimin yüksek olması için karıştırma işlemine uzun süre devam edildi. En son elde edilen bu çökelek su ve asetonla yıkanıp kurutuldu. Kurutulan bu kompleksler daha önce bahsedilen yöntem ile çok ince disk haline getirildi ve IR spektrumu alındı.

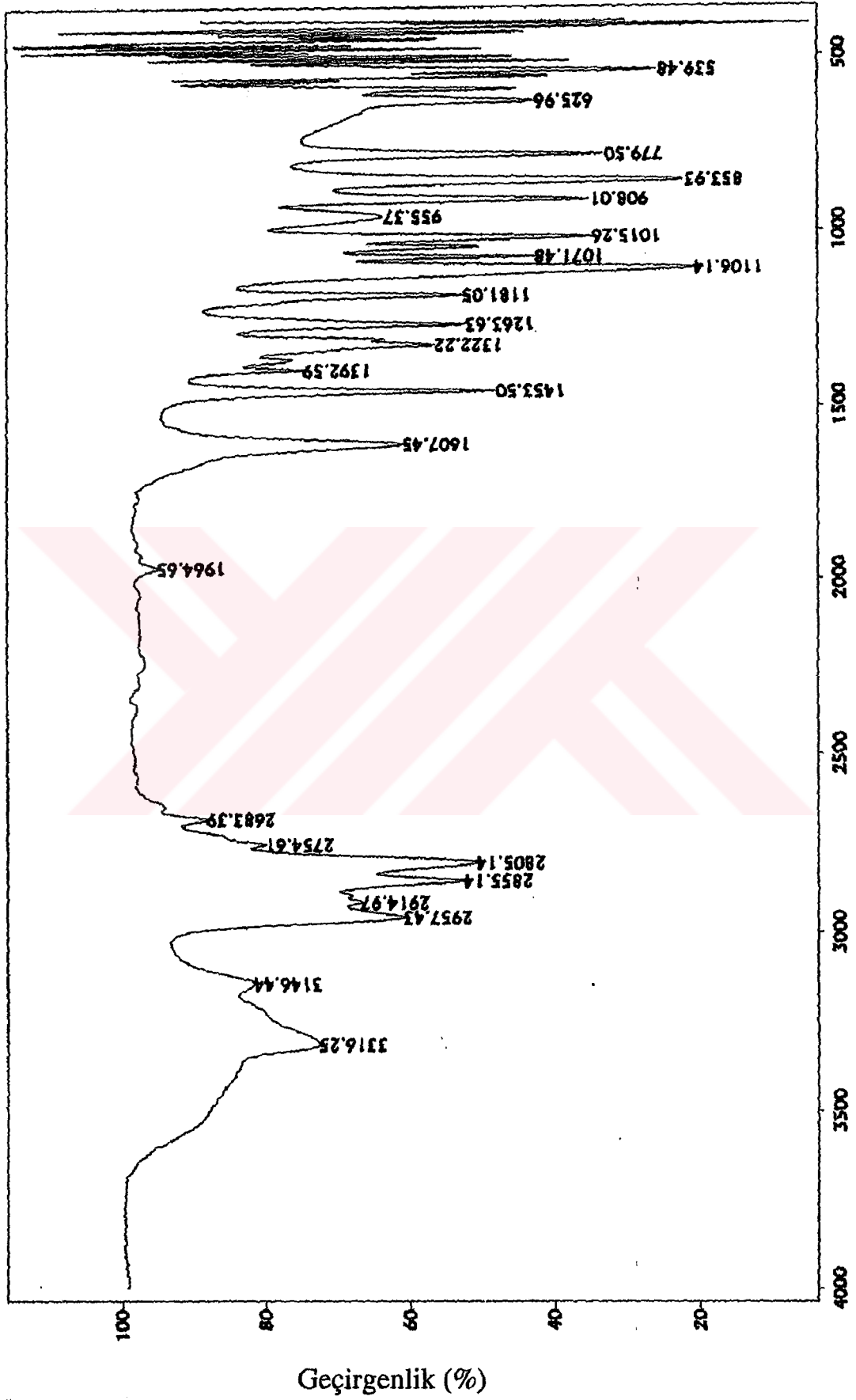
BÖLÜM 6 SONUÇLAR

Serbest 4-Aminomorfolin molekülü 17 atomlu bir moleküldür (Şekil 6.1). Koordinat eksenleri boyunca öteleme ve dönme hareketleri çıkartıldığında, 3N-6 bağıntı gereği 45 tane temel titreşimi elde edilecektir. X-ışınları ve Grup teorisi yardımıyla bu titreşimlerin hangi simetri türlerinde olduğu ve hangilerinin Kırmızı-altı spektroskopisinde hangilerinin raman spektroskopisinde gözleneceği bulunabilir.



Şekil 6.1 4-Aminomorfolin molekülünün şematik gösterimi”

Bu çalışmada formülü $C_4H_{10}N_2O$ olan 4-aminomorfolin molekülünün orta IR bölgesinde spektrumları alındı ve işaretlendi (Şekil 6.2). İşaretlenen bandlar [20] numaralı referans dikkate alınarak hassas bir şekilde incelendi ve gözlenen bu bandlar tablo haline getirildi (Tablo 6.1). Deneysel yolla elde edilen sonuçlar ile teorik olarak (6-31G* 6-311++G setlerinde ve ab initio yönteminde) elde edilen sonuçlar karşılaştırıldı.



Şekil 6.2 4-Aminomorpholinin spektrumu

Tablo 6.1 4-Aminomorfolin molekülünün deneysel ve hesaplanan titreşim frekans değerleri

İşaretleme	Deneyssel	A.M1	6-31G*	6-311++G(d,p)
$\nu_{a(NH_2)}$	3316	3387	3273	3260
$\nu_{s(NH_2)}$	3146	3108	3146	3144
ν_{CH}	2957	3054	3077	-
ν_{CH}	2855	3050	-	3076
ν_{CH}	2805	3047	-	3070
δ_{NH_2}	1607	1538	1637	1629
ν_{halka}	1453	1476	1456	1457
ν_{halka}	1392	1391	1400	1396
ν_{halka}	1322	1321	1317	1310
$\nu_{N=N}$	1263	1230	1250	1268
δ_{CH}	1181	1169	1200	1195
δ_{CH}	1106	1108	1119	1114
γ_{CH_2}	1071	1040	1085	1084
ν_{CC}	1015	1016	1037	1036
γ_{CH}	955	950	956	957
γ_{CH}	908	-	935	933
$\nu_{halka} + \nu_{N-NH_2}$	853	865	866	861
δ_{halka}	625	-	710	-
δ_{halka}	591	-	-	-
τ_{NCC}	567	543	576	574
τ_{NH_2}	477	-	476	474
γ_{NCC}	443	440	436	435
γ_{halka}	404	418	392	387

4-aminomorfolin molekülünü Gaussin-98 programı yardımı ile optimize ederek molekülün Şekil 1.1'deki bazı parametreleri teorik olarak hesaplandı. Bu inceleme sonunda moleküldeki atomlar arasındaki bağ uzunlukları, açıları ve düzleme göre açıları belirlendi. Bulunan sonuçlar Tablo 6.4, 6.5 ve 6.6'de gösterildi.

Bu konularda literatürde bir çok çalışma bulmak oldukça mümkündür. Elde edilen sonuçlar (teorik ve deneysel) karşılaştırıldığında literatürdeki sonuçlarla uyum içinde olduğu gözlemlendi [22,23]. Deneysel yolla bulunan sonuçlar ile teorik olarak bulunan sonuçlar arasındaki çok küçük $\Delta\bar{\nu}$ (cm^{-1}) farkları olduğu görüldü. Bunun da sebebi şöyle açıklanabilir. 4-aminomorfolin molekülünün alınan IR spektrumu, numune sıvı

halde iken (sodyum penceresine damlatıldı) spektrometrenin görebildiği tüm IR etkileşmelerinin spektrumudur. Fakat teorik yolla elde edilen dalga sayılarında ise tamamen kuantum mekaniksel yaklaşımla yapılan temel setler kullanıldı (6-31G*, 6-311++G(d,p) ve ab-initio). Bu setlerin getirdiği kısıtlamalardan dolayı deneysel sonuçlar ile teorik sonuçlar arasında $\Delta\bar{\nu}$ (cm^{-1}) kadar kaymalar elde edildi.

Ayrıca bu çalışmada 4-aminomorfolin molekülü ligand olarak kullanıldı ve kompleksi elde edildi. Genel formülü $\text{ML}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ olarak verilen Hoffman tipi ($\text{M}=\text{Cu}$) $\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ kompleksi deneysel yolla ilk kez elde edildi. Bakırlı kompleksin alınan IR spektrumunda titreşim frekanslarının, sıvı ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$) 4-aminomorfolin molekülünün bandlarına göre yüksek frekanslara kaydığı gözlemlendi.

Tablo 6.2 Bakırlı kompleks ile ligand frekanslarının karşılaştırılması.

Titreşim türü	4-Aminomorfolin ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$)	$\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$
$\nu_{\text{a}}(\text{NH}_2)$	3316	3379
$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$	3146	3262
ν_{CH}	2957	2963
ν_{CH}	2855	2922
ν_{CH}	2805	2857
δ_{NH_2}	1607	1614
ν_{halka}	1453	1508
ν_{halka}	1392	1445
ν_{halka}	1322	1386
$\nu_{\text{N}=\text{N}}$	1263	1305
δ_{CH}	1181	1230
γ_{CH_2}	1071	1105
ν_{CC}	1015	1061
γ_{CH}	955	1015
γ_{CH}	908	929
$\nu_{\text{halka}} + \nu_{\text{N-NH}_2}$	853	867
δ_{halka}	625	732
δ_{halka}	591	620
τ_{NH_2}	477	500
γ_{halka}	404	443

Yapılan çalışmada, kompleksteki $C_4H_{10}N_2O$ frekanslarının sıvı $C_4H_{10}N_2O$ bandlarından daha yüksek frekansa kayması ve bu kaymaların metale bağlı olarak değişmesi ligand ($C_4H_{10}N_2O$) moleküllerinin, yapı içerisindeki boşluklarda konuk olarak bulunmayıp doğrudan metale bağlı olduğunu göstermektedir [19]

A.Özbayın yaptığı çalışma benzer olarak $Cu(C_4H_{10}N_2O)_2Ni(CN)_4$ kompleksinin kırmızı altı spektrumunda, $Ni(CN)_4$ grubuna ait CN gerilme (ν_{CN}) ve bükülme (δ_{NiCN}) titreşimleri ikiye ayrılmış bir biçimde gözlemlendi (Tablo 6.3 ve Şekil 6.3)

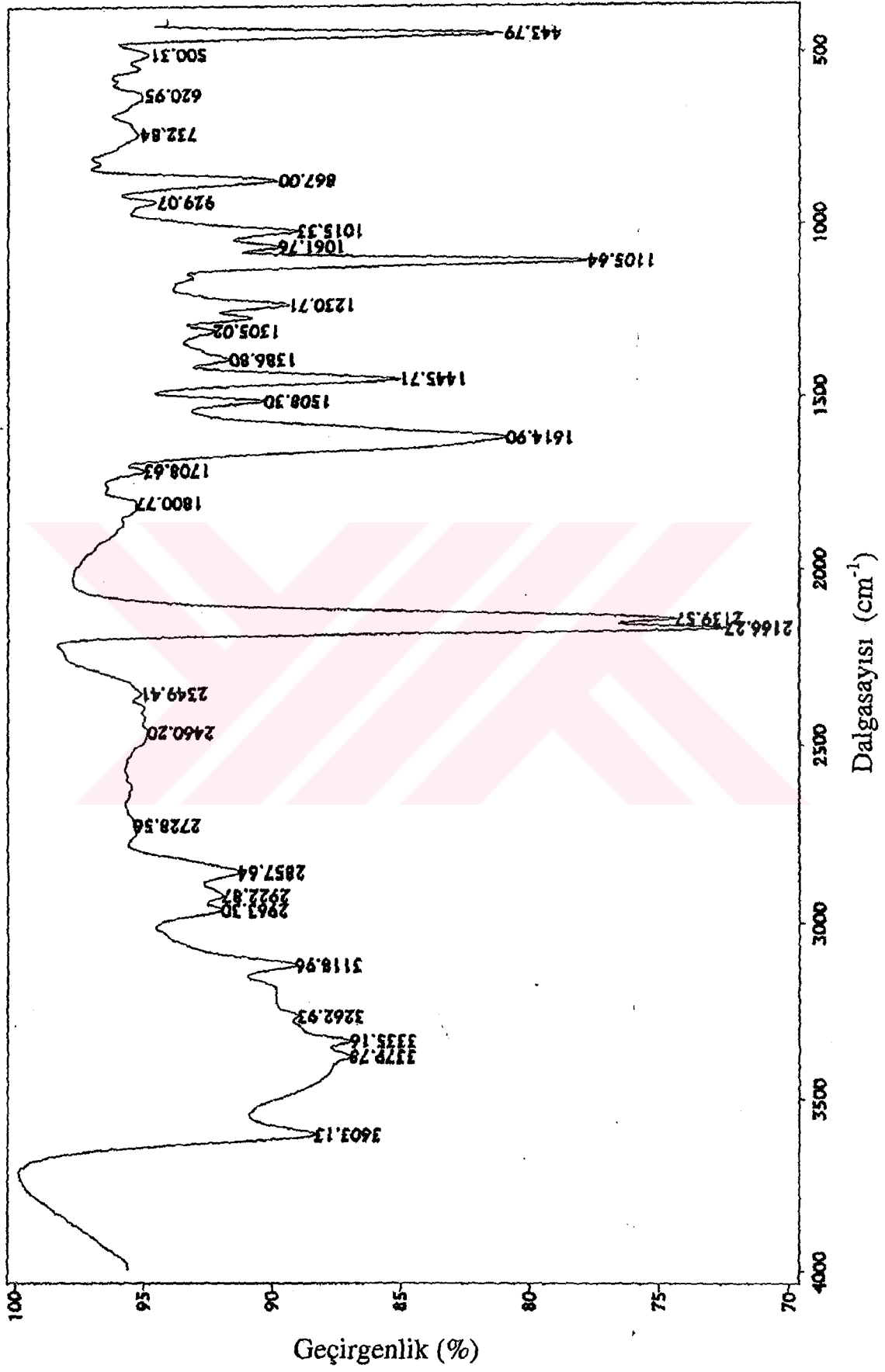
$Cu(C_4H_{10}N_2O)_2Ni(CN)_4$ kompleksinin Şekil 6.3'de gözlenen ($C\equiv N$) yarıma simetrisinin zayıflaması ve dejenere durumunun ortadan kalkması ile mümkündür. 3d elektronu olan bütün iyonlarda gözlenen bu olay John-Teller olayı olarak bilinir [21]

Bakır kompleksinin IR spektrumu John-Teller olayı göz önüne alınarak incelendiğinde bakırı çevreleyen dört CN ligandının ikisinin farklı uzunlukta olduğu anlaşılır [19].

Tablo 6.3 $Ni(CN)_4$ grubuna ait titreşim dalga sayıları [24]

Titreşim türü	$Na_2Ni(CN)_4$	Cu
$\nu(CN)$	2132	2156vs
	2128	2178m
$\nu(NiCN)$	543	574vw
$\nu(NiCN)$	-	563vw
$\delta(NiCN)$	543	446m

vs = çok şiddetli, m = orta, vw = çok zayıf



Sekil 6.3 $\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ kompleksinin spektrumu

Tablo 6.4 4-Aminomorfolinin AM-1 metodu ile hesaplanan parametreleri.

Tür	Atomlar	Değerler ($\overset{\circ}{A}/\theta$)	Tür	Atomlar	Değerler ($\overset{\circ}{A}/\theta$)
B1	(1,2)	1.5312	A35	(14,3,15)	108.1121
B2	(1,5)	1.1216	A36	(3,4,7)	111.6388
B3	(1,7)	1.4233	A37	(3,4,12)	110.0902
B4	(1,11)	1.1218	A38	(3,4,13)	110.6785
B5	(2,6)	1.125	A39	(7,4,12)	104.5225
B6	(2,8)	1.4792	A40	(7,4,13)	109.6106
B7	(2,10)	1.1278	A41	(12,4,13)	110.1352
B8	(3,4)	1.5307	A42	(1,7,4)	111.9734
B9	(3,8)	1.4808	A43	(2,8,3)	109.2852
B10	(3,14)	1.1251	A44	(2,8,9)	112.3731
B11	(3,15)	1.1287	A45	(3,8,9)	115.8415
B12	(4,7)	1.4216	A46	(8,9,16)	106.8007
B13	(4,12)	1.1215	A47	(8,9,17)	112.4628
B14	(4,13)	1.122	A48	(16,9,17)	107.4716
B15	(8,9)	1.3756	D49	(5,1,2,6)	-69.6776
B16	(9,16)	1.0113	D50	(5,1,2,8)	171.3241
B17	(9,17)	1.0137	D51	(7,1,2,6)	174.8819
A18	(2,1,5)	109.9229	D52	(2,1,7,4)	-56.5847
A19	(2,1,7)	111.7238	D53	(5,1,7,4)	-175.3486
A20	(2,1,11)	110.9071	D54	(1,2,8,3)	-53.7636
A21	(5,1,7)	104.4217	D55	(1,2,8,9)	176.1894
A22	(5,1,11)	110.1285	D56	(6,2,8,3)	-172.9824
A23	(7,1,11)	109.5505	D57	(8,3,4,7)	-55.2278
A24	(1,2,6)	108.5412	D58	(8,3,4,12)	-170.8445
A25	(1,2,8)	111.4062	D59	(14,3,4,7)	-174.321
A26	(1,2,10)	108.5632	D60	(4,3,8,2)	53.5968
A27	(6,2,8)	108.1712	D61	(4,3,8,9)	-178.267
A28	(6,2,10)	108.2081	D62	(14,3,8,2)	172.6825
A29	(8,2,10)	111.849	D63	(3,4,7,1)	56.1261
A30	(4,3,8)	111.8193	D64	(12,4,7,1)	175.1059
A31	(4,3,14)	108.2073	D65	(2,8,9,16)	-152.6825
A32	(4,3,15)	108.4516	D66	(2,8,9,17)	89.6589
A33	(8,3,14)	108.2199	D67	(3,8,9,16)	80.7199
A34	(8,3,15)	111.9007			

Tablo 6.5 4-Aminomorfolin molekülünün 6-31G* metodu ile hesaplanan parametreleri.

Tür	Atomlar	Değerler ($\text{Å}/\theta$)	Tür	Atomlar	Değerler ($\text{Å}/\theta$)
1B	(1,2)	1.5333	45A	(5,10,16)	111.9876
2B	(1,5)	1.4561	46A	(5,10,17)	109.3706
3B	(1,6)	1.0833	47A	(16,10,17)	109.2551
4B	(1,12)	1.0923	48A	(2,11,3)	113.8528
5B	(2,7)	1.0898	49D	(5,1,2,7)	90.5861
6B	(2,11)	1.3966	50D	(5,1,2,11)	-31.851
7B	(2,15)	1.0817	51D	(5,1,2,15)	-150.5582
8B	(3,4)	1.5328	52D	(6,1,2,7)	-149.5558
9B	(3,8)	1.0823	53D	(6,1,2,11)	88.0071
10B	(3,11)	1.404	54D	(6,1,2,15)	-30.7002
11B	(3,13)	1.089	55D	(12,1,2,7)	-31.2546
12B	(4,5)	1.4462	56D	(12,1,2,11)	-153.6917
13B	(4,9)	1.0843	57D	(12,1,2,15)	87.601
14B	(4,14)	1.0966	58D	(2,1,5,4)	-30.6137
15B	(5,10)	1.4011	59D	(2,1,5,10)	-160.1542
16B	(10,16)	1.0062	60D	(6,1,5,4)	-152.3414
17B	(10,17)	0.999	61D	(6,1,5,10)	78.1181
18A	(2,1,5)	110.1216	62D	(12,1,5,4)	89.919
19A	(2,1,6)	111.2394	63D	(12,1,5,10)	-39.6215
20A	(2,1,12)	108.7956	64D	(1,2,11,3)	63.8009
21A	(5,1,6)	108.1249	65D	(7,2,11,3)	-59.0718
22A	(5,1,12)	110.9839	66D	(15,2,11,3)	-175.4784
23A	(6,1,12)	107.5549	67D	(8,3,4,5)	83.7756
24A	(1,2,7)	110.6745	68D	(8,3,4,9)	-35.016
25A	(1,2,11)	111.1432	69D	(8,3,4,14)	-152.8055
26A	(1,2,15)	110.4586	70D	(11,3,4,5)	-34.1167
27A	(7,2,11)	109.9196	71D	(11,3,4,9)	-152.9084
28A	(7,2,15)	107.436	72D	(11,3,4,14)	89.3021
29A	(11,2,15)	107.0776	73D	(13,3,4,5)	-156.8188
30A	(4,3,8)	109.9529	74D	(13,3,4,9)	84.3895
31A	(4,3,11)	112.137	75D	(13,3,4,14)	-33.4
32A	(4,3,13)	110.0276	76D	(4,3,11,2)	-28.4587
33A	(8,3,11)	106.1842	77D	(8,3,11,2)	-148.5695
34A	(8,3,13)	108.4658	78D	(13,3,11,2)	94.2898
35A	(11,3,13)	109.9458	79D	(3,4,5,1)	64.4941
36A	(3,4,5)	108.5738	80D	(3,4,5,10)	-168.5906
37A	(3,4,9)	109.1093	81D	(9,4,5,1)	-176.7042
38A	(3,4,14)	111.2165	82D	(9,4,5,10)	-49.7888
39A	(5,4,9)	109.0932	83D	(14,4,5,1)	-58.5724
40A	(5,4,14)	111.8026	84D	(14,4,5,10)	68.343
41A	(9,4,14)	106.9898	85D	(1,5,10,16)	86.6568
42A	(1,5,4)	112.1472	86D	(1,5,10,17)	-152.082
43A	(1,5,10)	110.1213	87D	(4,5,10,16)	-41.2819
44A	(4,5,10)	115.0859	88D	(4,5,10,17)	79.9793

Tablo 6.6 4-Aminomorfolinin 6-311G++(d, p) metoduyla hesaplanan parametreleri.

Tür	Atomlar	Değerler ($\text{Å}/\theta$)	Tür	Atomlar	Değerler ($\text{Å}/\theta$)
1B	(1,2)	1.5343	45A	(2,8,3)	113.852
2B	(1,5)	1.4549	46A	(5,15,16)	109.1154
3B	(1,6)	1.0956	47A	(5,15,17)	111.8057
4B	(1,10)	1.0859	48A	(16,15,17)	108.5341
5B	(2,8)	1.3923	49D	(5,1,2,8)	32.3428
6B	(2,11)	1.0819	50D	(5,1,2,11)	151.2765
7B	(2,12)	1.0896	51D	(5,1,2,12)	-90.1442
8B	(3,4)	1.5315	52D	(6,1,2,8)	154.2837
9B	(3,7)	1.089	53D	(6,1,2,11)	-86.7826
10B	(3,8)	1.4061	54D	(6,1,2,12)	31.7967
11B	(3,9)	1.0824	55D	(10,1,2,8)	-87.9338
12B	(4,5)	1.4444	56D	(10,1,2,11)	30.9999
13B	(4,13)	1.0957	57D	(10,1,2,12)	149.5791
14B	(4,14)	1.0811	58D	(2,1,5,4)	30.1896
15B	(5,15)	1.3995	59D	(2,1,5,15)	159.3026
16B	(15,16)	0.9991	60D	(6,1,5,4)	-90.1717
17B	(15,17)	1.0053	61D	(6,1,5,15)	38.9412
18A	(2,1,5)	110.2259	62D	(10,1,5,4)	151.7016
19A	(2,1,6)	108.5128	63D	(10,1,5,15)	-79.1855
20A	(2,1,10)	110.7315	64D	(1,2,8,3)	-63.4031
21A	(5,1,6)	111.1592	65D	(11,2,8,3)	175.8499
22A	(5,1,10)	108.6673	66D	(12,2,8,3)	59.1934
23A	(6,1,10)	107.5164	67D	(7,3,4,5)	157.6082
24A	(1,2,8)	111.1117	68D	(7,3,4,13)	34.2302
25A	(1,2,11)	110.369	69D	(7,3,4,14)	-84.0033
26A	(1,2,12)	110.345	70D	(8,3,4,5)	34.9201
27A	(8,2,11)	107.3216	71D	(8,3,4,13)	-88.458
28A	(8,2,12)	110.1557	72D	(8,3,4,14)	153.3086
29A	(11,2,12)	107.4259	73D	(9,3,4,5)	-83.0445
30A	(4,3,7)	110.0345	74D	(9,3,4,13)	153.5775
31A	(4,3,8)	112.3329	75D	(9,3,4,14)	35.344
32A	(4,3,9)	109.9249	76D	(4,3,8,2)	27.5761
33A	(7,3,8)	109.825	77D	(7,3,8,2)	-95.2301
34A	(7,3,9)	108.4292	78D	(9,3,8,2)	147.7483
35A	(8,3,9)	106.1583	79D	(3,4,5,1)	-64.4915
36A	(3,4,5)	108.3479	80D	(3,4,5,15)	165.2048
37A	(3,4,13)	111.0346	81D	(13,4,5,1)	58.3101
38A	(3,4,14)	109.6879	82D	(13,4,5,15)	-71.9936
39A	(5,4,13)	111.9878	83D	(14,4,5,1)	176.427
40A	(5,4,14)	108.5931	84D	(14,4,5,15)	46.1233
41A	(13,4,14)	107.1459	85D	(1,5,15,16)	80.869
42A	(1,5,4)	112.1914	86D	(1,5,15,17)	-39.1977
43A	(1,5,15)	114.3901	87D	(4,5,15,16)	-149.9661
44A	(4,5,15)	112.0875	88D	(4,5,15,17)	89.9672

BÖLÜM 7 TARTIŞMA ve ÖNERİLER

Yapılan çalışma ilk kez gerçekleştirildi. Literatürde benzer bir çok örneği vardır. Hoffman tipi kompleksler olarak bilinen bu örnekler, günümüzde tıptan sanayiye kadar bir çok uygulama alanı vardır. Bu çalışmada sadece bakır kullanılarak kompleks elde edildi. Bunun yanında nikel, kobalt, demir, magnezyum, çinko ve kadmiyum kullanılarak kompleksler sentezlenebilir ve konak-konuk özellikleri incelenebilir.

Günümüzde genelde ligandların X-ışınları yapı aydınlatması ve IR çalışmaları literatürde mevcuttur. Bu çalışmada teorik olarak $C_4H_{10}N_2O$ 'nun bağ açıları, bağ uzunlukları hesaplandı. $C_4H_{10}N_2O$ ligand molekülünün x-ışını spektrumu alınarak, elde edilen teorik çalışmaların karşılaştırılması ile orijinal bir çalışma daha yapılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Chang, R., Basic Principles of spectroscopy. 1 st. Ed. Mc Graw New Yourk (1971)
- [2] Bransden, B.E., Joachain, C.J., Physics of Atoms Molecules, Longman, London, (1983)
- [3] Banwell, C.N., Fundemantals of Molecular spectroscopy, 3nd ed., Mc Graw, Hill, london (1983)
- [4] Whiffen, D.H., Spectroscopy, Second edition, Longman, London (1971)
- [5] Nakamoto, K., İnfrared and Raman Spectra of Inorganic and coordination Compounds, 4th Edition, Wiley, New Yourk (1986)
- [6] Wilson, E.B., Decius, J.C., Molecular Vibrations the Theory of İnfrared and Raman Vibrational Specta, Mc Graw-Hill,"New Yourk (1955)
- [7] Borrow, G.M., molecular Spectroscopy, Mc Graw-Hill, London (1962)
- [8] Gans, P., Vibrating Molecules, Chapman and Hall, London (1971)
- [9] Colthup, N.B., Daly, L.H., Wiberley, S.E., Introduction to İnfrared and Raman Spectroscopy, Academic Press, New Yourk, (1964)
- [10] Gündüz, T., Enstrümental Analiz, Ankara (1988)
- [11] Turnell, G., İnfrared and Raman Spectra of Crystals, Academic Press, New Yourk, (1972)
- [12] Davies, M. İnfrared Spectroscopy and Molacular Structure, 1st. Ed. Elsevier, Amsterdam, (1963)
- [13] Cotton, F.A., Chemical Applivations of Group Theory, Wiley, London, (1970)
- [14] Davidson, G., Introduction Group Theory for Chemist, Elsevier London (1971)
- [15] N.K. Tunalı, S. Özkar, Anorganik Kimya Kitabı, 4. baskı, Ankara 1999
- [16] T.Özpozan, Titreşim Spektroskopisi, Erciyes Üniversitesi Yayınları, Kayseri, 1996
- [17] Ender Erdik, Denel Organik Kimya Kitabı, Ankara, 1987
- [18] Mattson FTIR Spektroskopi Cihazının Kılavuz Kitabı
- [19] A.Özbay, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Fizik Bölümü, Ankara, 1995

- [20] Y. Büyükmurat, S. Akyüz, Theoretical and Experimental IR Spectra and Assignments of 3-Aminopyridine, *Journal of Molecular Structure* 563-564 (2001) 545-550
- [21] Orgel, L.E., *An Introduction to Transition Metal Chemistry: Ligand-Field Theory*, Tanner, London, 1966
- [22] James O. Jensen, Vibrational Frequencies and Structural Determinations of Hexamethylenetetraamine, *Spectrochimica Acta Part A* 58 (2002) 1347-1364
- [23] G. Nandini, D.N. Sathyanarayana, Ab Initio Studies on Molecular Conformation and Vibrational Spectra of Propionamide, *Journal of Molecular Structure (Theochem)* 000 (2002) 000 000
- [24] Y.Atalay, İ.Okur and Z.Demir, An Infrared Spectroscopic Study on a Divalent Metal Salt of P-Aminobenzoic Acid [ABA(Mg)] Tetracyanonickelate, *Spectroscopy Letters*, 35(1), 119-123(2002)

ÖZGEÇMİŞ

Adil Başoğlu, 05.05.1974 yılında Geyve ilçesinde doğdu. İlkokul, ortaokul ve lise tahsilini Geyve'de tamamladı. 1998 yılında Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü'nden mezun oldu. 1998-99 öğretim yılında Ahmet Yesevi İlköğretim Okulu'nda sınıf öğretmeni ve 1999-2000 öğretim yılında matematik öğretmeni olarak çalıştı. Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans Programına 1999 yılında girdi. 2000 yılından itibaren Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesinde araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır.