

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BENZENAMİN-3-METİL VE
BENZENAMİN-4-METİL BİLEŞİKLERİNİN
İYOTLU GEÇİŞ ELEMENTLERİ İLE YAPTIKLARI
KOMPLEKSLERİN KARŞILAŞTIRMALI
TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ

Ahmet ALTUN
DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

GEBZE
2003

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BENZENAMİN-3-METİL VE
BENZENAMİN-4-METİL BİLEŞİKLERİNİN
İYOTLU GEÇİŞ ELEMENTLERİ İLE YAPTIKLARI
KOMPLEKSLERİN KARŞILAŞTIRMALI
TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ**

Ahmet ALTUN
DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

Tez Danışmanı
Prof. Dr. Bekir Aktaş

GEBZE
2003

ÖZET

Bu çalışmada; MMA ve pMA sırasıyla *m*-metilanilin ve *p*-metilanilin olmak üzere $[ZnI_2(pMA)_2]$, $[ZnI_2(mMA)_2]$, $[CdI_2(pMA)_2]$, $[CdI_2(mMA)_2]$, $[NiI_2(pMA)_4]$ ve $[NiI_2(mMA)_4]$ kompleksleri sentezlenerek spektroskopik ve termal olarak karakterize edilmiştir.

Komplekslerin saflıkları mikro analiz yöntemi ile belirlenmiştir. Komplekslerin spektroskopik karakterizasyonunda elektronik soğurma (UV-VIS.), fluoresans, proton NMR, İnfrared ve Raman yöntemleri kullanılmıştır. UV-VIS. spektrumları bütün komplekslerin diamanyetik olduğunu göstermektedir. Ligand olarak kullanılan pMA ve MMA moleküllerinin konformasyonel özellikleri, titreşim frekansları ve normal modları yüksek seviye *ab initio*-HF/6-31G* ve DFT-B3LYP/6-31G* hesaplamaları kullanılarak tespit edilmiştir. Koordinasyonun ligand titreşim bantları üzerindeki etkileri incelenmiştir. Uzak IR bölgesindeki IR ve Raman spektrumu bantları incelenerek metal-ligand ve metal-iyot titreşimleri tespit edilmiştir. Uzak IR bölgesi spektrumları $[ZnI_2(pMA)_2]$ ve $[CdI_2(pMA)_2]$ komplekslerinin C_{2v} simetrisine sahip olduğunu göstermektedir.

Komplekslerin termogravimetri-türevsel termogravimetri (TG-DTG), diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve termogravimetri-kütle spektroskopisi (TG-MS) ölçümleri gerçekleştirilmiştir. TG-MS analizleri TG eğrilerinin ilk aşamalarında yapıdan uzaklaşan kısmın organik içerikli olduğunu (pMA veya MMA) göstermektedir. DSC ölçümlerinden komplekslerin termal ayrışmaya başlamadan önce herhangi bir faz geçişine uğramadıkları anlaşılmaktadır. Zn(II) ve Cd(II) iyonlarını içeren komplekslerin yapıları yarı ampirik MNDO-d metodu ile incelenmiştir.

SUMMARY

In this study, $[\text{ZnI}_2(\text{pMA})_2]$, $[\text{ZnI}_2(\text{mMA})_2]$, $[\text{CdI}_2(\text{pMA})_2]$, $[\text{CdI}_2(\text{mMA})_2]$, $[\text{NiI}_2(\text{pMA})_4]$ and $[\text{NiI}_2(\text{mMA})_4]$ complexes (mMA: *m*-methylaniline; pMA: *p*-methylaniline) have been synthesized and characterized spectroscopically and thermally.

The purity of the complexes has been determined by microanalysis. In order to characterize the complexes spectroscopically, electronic absorption (UV-VIS.), fluorescence, proton NMR, IR and Raman techniques have been used. UV-VIS. spectra show that all the complexes in view are diamagnetic. The conformational properties, vibrational frequencies and vibrational modes of pMA and mMA, which are being used as ligands, have been determined with the high-level ab initio-HF/6-31G* and DFT-B3LYP/6-31G* calculations. The coordination effects on ligand bands have been investigated. The metal-ligand and metal-iodine vibrations have been determined from the far IR region IR and Raman spectra of the complexes. Far IR region spectra show that $[\text{ZnI}_2(\text{pMA})_2]$ and $[\text{CdI}_2(\text{pMA})_2]$ complexes belong to C_{2v} point group.

Thermogravimetry-derivative thermogravimetry (TG-DTG), differential scanning calorimeter (DSC) and thermogravimetry-mass spectroscopy (TG-MS) measurements have been performed. TG-MS analyses have shown that the first removed parts of the complexes with the increase of temperature are of organic contents (pMA or mMA). DSC measurements show that any of the complexes does not undergo any phase transition before the thermal decomposition starts. The structure of the complexes containing Zn(II) and Cd(II) ions has been investigated by means of semiempirical MNDO-d method.

TEŞEKKÜR

Bilgi ve tecrübelerini hiç bir şekilde esirgemeyerek bu çalışmanın ortaya çıkmasında sağladıkları destekten dolayı Prof. Dr. Mustafa Kumru ve Prof. Dr. Bekir Aktaş'a öncelikli teşekkürü bir borç bilirim.

Max-Planck Enstitüsü Polimer Araştırmalar Merkezinde araştırma yapma imkanı sunduğundan, konukseverliğinden ve gerçekleştirdiğimiz faydalı tartışmalarından dolayı Dr. Wolfgang H. Meyer'e teşekkürü ayrı bir borç bilirim.

Raman spektrumlarının Koç Üniversitesi'nde kaydedilmesi için olanak sağladığı ve gösterdiği yakın ilgiden dolayı Doç. Dr. Mehmet Somer'e teşekkürlerimi sunarım.

Yoğun fikir alışverişinde bulunduğum ve her konuda destek gördüğüm yakın çalışma arkadaşım Kurtuluş Gölcük'e ayrıca teşekkür ederim.

Son olarak; anneme, babama ve kardeşime sergilemiş oldukları sabır ve destekten dolayı teşekkürlerimi ifade etmek isterim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	Sayfa
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvii
1. GİRİŞ	1
1.1. Geçiş Metal Kompleksleri	2
1.1.1. Oktahedral ve Tetrehedral Çevrelerde d Orbitallerinin Yarılması	4
1.1.2. Düşük Simetrlili Moleküller ve Jahn-Teller Etkisi	6
1.1.3. Moleküler Orbital Teori	8
1.1.3.1. Ab İnitio Hesaplamaları	10
1.1.3.2. Yoğunluk Fonksiyonel Teori (DFT)	15
1.1.3.3. Yarı Ampirik Metotlar	18
1.2. Elektronik Spektroskopi	19
1.2.1. Organik Moleküllerin Elektronik Spektrumu	19
1.2.2. Geçiş Metal Komplekslerinin Elektronik Spektrumu	21
1.2.3. Floresans Spektrumu	24
1.3. Titreşim Spektroskopisi	25
1.3.1. Titreşim Spektroskopisinin (IR ve Raman) Temel Kavramları	25
1.3.2. Grup Teori ve Moleküler Titreşimler	33
1.3.2.1. Titreşim Modları ve Simetri	33
1.3.2.2. Fundamental Geçişler İçin Simetriye Dayalı Seçim Kuralları	34

1.3.2.3. Spektroskopik Aktivitelerin Yapı İle İlişkilendirilmesi	36
1.3.3. İskelet ve Grup Titreşimleri	39
1.4. Nükleer Manyetik Rezonans	43
1.5. Termal Analiz (TA)	47
1.5.1. Termogravimetrik Analiz (TGA)	48
1.5.2. Türevsel Termogravimetri (DTG)	51
1.5.3. Diferansiyel TA (DTA) ve Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)	53
1.5.4. Termal Analiz-Çıkan Gaz Analizi (TA-EGA)	54
2. YAPILAN DENEYLER VE AYRINTILARI	56
2.1. Sentez İçin Kullanılan Maddeler	56
2.2. Sentez	56
2.3. Kullanılan Enstrümanlar ve Deneysel Detaylar	57
2.3.1. Mikro Analiz	57
2.3.2. UV–VIS. Spektroskopisi	57
2.3.3. Floresans Spektroskopisi	57
2.3.4. Proton NMR Spektroskopisi	57
2.3.5. Termogravimetri (TG) ve Türevsel TG (DTG)	58
2.3.6. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)	58
2.3.7. Termogravimetri-Kütle Spektrometresi (TG-MS)	58
2.3.8. İnfrared Spektroskopisi	59
2.3.9. Raman Spektroskopisi	59
3. VERİLERİN DEĞERLENDİRİLMESİ	60
3.1. Mikro Analiz	60
3.2. Elektronik Spektroskopi	61
3.3. Proton NMR	67
3.4. Termal Analiz	75
3.5. Titreşim Spektroskopisi	90
3.5.1. pMA ve mMA nın Ab Initio ve DFT Hesaplamaları İle Elde Edilen Konformasyon ve Titreşim Özellikleri	90
3.5.1.1. pMA Molekülünün Konformasyon Özellikleri	92
3.5.1.2. mMA Molekülünün Konformasyon Özellikleri	95

3.5.1.3. pMA ve mMA Moleküllerinin Titreşim Spektrumları	97
3.5.2. Komplekslerin Titreşim Spektrumları	108
3.5.2.1. pMA ve mMA Titreşimleri Üzerindeki Koordinasyon Etkileri	108
3.5.2.2. Uzak IR bölgesi Titreşimleri	130
3.6. Komplekslerin Moleküler Yapı Hesaplamaları	138
4. SONUÇLAR	143
KAYNAKLAR	149
ÖZGEÇMİŞ	153

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

A	: Soğurabilirlik (absorbans)
B3-LYP	: Bir DFT Değiş Tokuş- Korelasyon Fonksiyoneli
C	: Katsayılar Matrisi
DFT	: Yoğunluk Fonksiyonel Teori
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
DTG	: Türevsel Termgravimetri
E	: Enerji Özdeğerler Matrisi
EGA	: Çıkan Gazların Analizi
F	: Fock Matrisi
HF	: Hartree-Fock
IR	: İnfrared
KS	: Kohn-Sham
L	: Ligand
LCAO	: Atomik Orbitallerin Lineer Kombinasyonu
M	: Metal
mMA	: Benzenamin-3-metil (m-metilanilin)
MNDO	: Bir Yarı Ampirik Hesaplama Yöntemi
MO	: Moleküler Orbital
MP2	: Møller-Plesset İkinci Mertebe Pertürbasyon Teorisi
MS	: Kütle Spektrumu
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
P	: Yoğunluk Matrisi
pMA	: Benzenamin-4-metil (p-metilanilin)
Q	: Normal Koordinat
q	: Kütle Ağırlıklı Koordinat
S	: Çakışma İntegralleri Matrisi
T	: Geçirgenlik veya Sıcaklık
TA	: Termal Analiz

TG	: Termogravimetri
TMS	: Tetrametilsilan
U	: Potansiyel Enerji
UV-VIS.	: Mor Ötesi ve Görünür Bölge Elektronik Soğurma Spektrumu
X	: Halojen
XC	: Değiş Tokuş-Korelasyon
6-31G*	: Sabitlenmiş bir Temel Küme Türü
α	: Kutuplanabilirlik (Polarizability)
β	: Düzlemde Deformasyon Titreşimi
δ	: ppm Cinsinden Kimyasal Kayma
γ	: Düzlem Dışı Deformasyon Titreşimi
Δ	: Kristal Alan Yarıлма Şiddeti
ε	: Molar Soğurma Katsayısı
$\rho(\vec{r})$	: Uzayın Herhangi bir Noktasındaki Toplam Yük Yoğunluğu
$\hbar$	: İndirgenmiş Planck Sabiti ($h/2\pi$)
ω	: Açısal Frekans
ν	: Frekans veya Gerilme Titreşimi
μ	: Dipol Moment

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. d orbitallerinin oktahedral ve tetrahedral çevrelerde yarılımları sonucu ortaya çıkan e ve t ₂ orbitallerinin bağıl enerjileri.	4
1.2. Oktahedral alanda her bir d ⁿ konfigürasyonu için üst ve alt spin (zayıf ve güçlü alan) elektron dağılımı.	5
1.3. Oktahedral ML ₆ kompleksi üzerinde tetragonal distorsiyonun z eksenini doğrultusundaki iki M-L bağının uzatılması şeklinde oluşturulması ile meydana gelen kristal alan yarılımları.	7
1.4. ML ₄ kare düzlemsel kompleksi için d orbitallerinin kristal alan yarılımları ve bunun oktahedral ML ₆ kompleksindeki yarılımlarla ilişkisi.	7
1.5. σ, π ve n orbitalleri arasındaki elektronik geçişler.	20
1.6. Metilen (-CH ₂) titreşimleri.	41
1.7. Tek aşamalı bir reaksiyonun TG eğrisinin şekli.	49
1.8. TG eğrilerinin sınıflandırılması.	51
1.9. İki aşamalı bir TG ve buna ilişkin DTG eğrisi.	52
1.10. Tipik DSC eğrisi.	54
3.1. pMA'nın etanol içinde UV-VIS. absorpsiyon spektrumu.	61
3.2. mMA'nın etanol içinde UV-VIS. absorpsiyon spektrumu.	63

3.3.	Ni(mMA) ₄ I ₂ kompleksinin etanol içinde çekilmiş UV-VIS. absorpsiyon spektrumu.	65
3.4.	pMA ya ait protonların isimlendirilmesi.	67
3.5.	pMA nın 399,65 MHz de CDCl ₃ içinde çekilen ¹ H NMR spektrumu.	68
3.6.	mMA ya ait protonların isimlendirilmesi.	69
3.7.	mMA nın 89,56 MHz de CDCl ₃ içinde çekilen ¹ H NMR spektrumu.	70
3.8.	[ZnI ₂ (pMA) ₂] kompleksi ¹ H NMR spektrumu.	71
3.9.	[ZnI ₂ (mMA) ₂] kompleksi ¹ H NMR spektrumu.	71
3.10.	[CdI ₂ (pMA) ₂] kompleksi ¹ H NMR spektrumu.	72
3.11.	[CdI ₂ (mMA) ₂] kompleksi ¹ H NMR spektrumu.	72
3.12.	[NiI ₂ (pMA) ₄] kompleksi ¹ H NMR spektrumu.	73
3.13.	[NiI ₂ (mMA) ₄] kompleksi ¹ H NMR spektrumu.	73
3.14.	pMA nın TG-DTG eğrileri (gas: N ₂ ; akış hızı: 5ml/dak.; numune kütlesi: 11,4953 mg).	76
3.15.	mMA nın TG-DTG eğrileri (gas: N ₂ ; akış hızı: 5ml/dak.; numune kütlesi: 11,0033 mg).	76
3.16.	pMA nın DSC eğrileri (numune kütlesi: 9,43 mg).	77
3.17.	mMA nın DSC eğrileri (numune kütlesi: 10,2390 mg).	77

- 3.18. $[\text{ZnI}_2(\text{pMA})_2]$ kompleksinin TG-DTG eğrileri (gas: N_2 ; akış hızı: 5ml/dak.; numune kütlesi: 11,1168 mg). 79
- 3.19. $[\text{ZnI}_2(\text{pMA})_2]$ kompleksinin TG eğrisi (gas: He; akış hızı: 20 ml/dak.; numune kütlesi: 7,9097 mg). 80
- 3.20. $[\text{ZnI}_2(\text{pMA})_2]$ kompleksinin ısıtılması sırasında ortaya çıkan bazı organik içerikli iyon ve fragmentler için sıcaklığa veya zamana bağlı iyon akımı grafiği. 81
- 3.21-1. 0-120 akb aralığında $[\text{ZnI}_2(\text{pMA})_2]$ kompleksi kütle spektrumunun sıcaklıkla değişimi (a) m/e: [0-30]; (b) m/e: [30-50]; (c) m/e: [48-82]. 83
- 3.21-2. 0-120 akb aralığında $[\text{ZnI}_2(\text{pMA})_2]$ kompleksi kütle spektrumunun sıcaklıkla değişimi (d) m/e: [82-100]; (e) m/e: [100-120]. 84
- 3.22. $[\text{ZnI}_2(\text{mMA})_2]$ kompleksinin TG-DTG eğrileri (gas: N_2 ; akış hızı: 5ml/dak.; numune kütlesi: 9,3277 mg). 85
- 3.23. $[\text{CdI}_2(\text{pMA})_2]$ kompleksinin TG-DTG eğrileri (gas: N_2 ; akış hızı: 5ml/dak.; numune kütlesi: 11,6837 mg). 86
- 3.24. $[\text{CdI}_2(\text{mMA})_2]$ kompleksinin TG-DTG eğrileri (gas: N_2 ; akış hızı: 5ml/dak.; numune kütlesi: 10,5302 mg). 86
- 3.25. $[\text{NiI}_2(\text{pMA})_4]$ kompleksinin TG-DTG eğrileri (gas: N_2 ; akış hızı: 5ml/dak.; numune kütlesi: 9,6631 mg). 88
- 3.26. $[\text{NiI}_2(\text{mMA})_4]$ kompleksinin TG-DTG eğrileri (gas: N_2 ; akış hızı: 5ml/dak.; numune kütlesi: 8,9906 mg). 88
- 3.27. pMA'nın çeşitli rotamerleri (_ : metil grubu C-H bağı; : amino grubu N-H bağı; düzlem: halka düzlemi). 93

3.28.	pMA'nın optimize geometrisi ve kullanılan atom numaralandırma sistemi.	93
3.29.	mMA'nın optimize geometrisi ve kullanılan atom numaralandırma sistemi.	97
3.30.	pMA (KBr pelet olarak) ve mMA (CsI camlar arasında) moleküllerinin oda sıcaklığı FTIR spektrumları.	98
3.31.	pMA ve mMA moleküllerinin oda sıcaklığı FT Raman spektrumları.	99
3.32.	$[\text{ZnI}_2(\text{pMA})_2]$ kompleksinin (a) KBr (b) CsI pelet hazırlanarak $4000\text{-}450\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde oda sıcaklığında çekilmiş FTIR spektrumları.	109
3.33.	$[\text{ZnI}_2(\text{pMA})_2]$ kompleksinin oda sıcaklığında çekilmiş FT Raman spektrumu.	109
3.34.	$[\text{CdI}_2(\text{pMA})_2]$ kompleksinin (a) KBr (b) CsI pelet hazırlanarak $4000\text{-}450\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde oda sıcaklığında çekilmiş FTIR spektrumları.	110
3.35.	$[\text{CdI}_2(\text{pMA})_2]$ kompleksinin oda sıcaklığında çekilmiş FT Raman spektrumu.	110
3.36.	$[\text{NiI}_2(\text{pMA})_4]$ kompleksinin (a) KBr (b) CsI pelet hazırlanarak $4000\text{-}450\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde oda sıcaklığında çekilmiş FTIR spektrumları.	111
3.37.	$[\text{NiI}_2(\text{pMA})_4]$ kompleksinin oda sıcaklığında çekilmiş FT Raman spektrumu.	111

- 3.38. $[\text{ZnI}_2(\text{mMA})_2]$ kompleksinin (a) KBr (b) Csl pelet hazırlanarak 4000-450 cm^{-1} bölgesinde oda sıcaklığında çekilmiş FTIR spektrumları. 115
- 3.39. $[\text{ZnI}_2(\text{mMA})_2]$ kompleksinin oda sıcaklığında çekilmiş FT Raman spektrumu. 115
- 3.40. $[\text{CdI}_2(\text{mMA})_2]$ kompleksinin KBr pelet hazırlanarak 4000-450 cm^{-1} bölgesinde oda sıcaklığında çekilmiş FTIR spektrumu. 116
- 3.41. $[\text{CdI}_2(\text{mMA})_2]$ kompleksinin oda sıcaklığında çekilmiş FT Raman spektrumu. 116
- 3.42. $[\text{NiI}_2(\text{mMA})_4]$ kompleksinin (a) KBr (b) Csl pelet hazırlanarak 4000-450 cm^{-1} bölgesinde oda sıcaklığında çekilmiş FTIR spektrumları. 117
- 3.43. $[\text{NiI}_2(\text{mMA})_4]$ kompleksinin oda sıcaklığında çekilmiş FT Raman spektrumu. 117
- 3.44. pMA içeren komplekslerin polietilen pelet hazırlanarak 500-200 cm^{-1} bölgesinde oda sıcaklığında çekilmiş FTIR spektrumları. 131
- 3.45. mMA içeren komplekslerin polietilen pelet hazırlanarak 500-200 cm^{-1} bölgesinde oda sıcaklığında çekilmiş FTIR spektrumları. 133
- 3.46. $[\text{ZnI}_2(\text{pMA})_2]$ ve $[\text{CdI}_2(\text{pMA})_2]$ komplekslerinin geometrisi. 140
- 3.47. $[\text{ZnI}_2(\text{mMA})_2]$ ve $[\text{CdI}_2(\text{mMA})_2]$ komplekslerinin (a) C_s (b) C_2 konformerlerinin uzayda yönelimi. 141

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. σ , π ve n orbitalleri arasındaki elektronik geçişlerin karakteristikleri.	21
3.1. Komplekslerin yüzde olarak mikro analiz sonuçları.	60
3.2. pMA ve mMA moleküllerinin değişik çözücülerde elektronik spektrumu.	63
3.3. Numunelerin $n \rightarrow \pi^*$, liganddan metale yük aktarım ve floresans emisyon bantları maksimumları.	66
3.4. pMA ve kompleksleri için ^1H NMR spektrumu verileri.	74
3.5. mMA ve kompleksleri için ^1H NMR spektrumu verileri.	74
3.6. Ligand ve komplekslere ait eş zamanlı kaydedilmiş TG-DTG eğrilerinin karakteristikleri.	75
3.7. pMA'nın ab initio-HF/6-31G* ve DFT-B3LYP/6-31G* seviyelerinde hesaplanan geometri parametreleri.	94
3.8. mMA'nın ab initio-HF/6-31G* ve DFT-B3LYP/6-31G* seviyelerinde hesaplanan geometri parametreleri.	96
3.9. pMA'nın deneysel ve teorik cm^{-1} cinsinden titreşim dalga sayıları ve mod tanımlamaları.	100
3.9. Devam.	101

3.10.	mMA nın deneysel ve teorik cm^{-1} cinsinden titreşim dalga sayıları ve mod tanımlamaları.	102
3.10.	Devam.	103
3.11.	Ab initio-HF/6-31G* ve DFT-B3LYP/6-31G* titreşim dalga sayıları için hesaplanmış düzeltme çarpanları.	107
3.12.	pMA ve ligand olarak kullanıldığı komplekslerin 4000-450 cm^{-1} bölgesi İnfrared ve Raman spektrumu bantlarının tanımlanması.	112
3.12.	Devam.	113
3.12.	Devam.	114
3.13.	mMA ve ligand olarak kullanıldığı komplekslerin 4000-450 cm^{-1} bölgesi İnfrared ve Raman spektrumu bantlarının tanımlanması.	118
3.13.	Devam.	119
3.13.	Devam.	120
3.14.	Serbest pMA ve bulunduğu komplekslerin 500-70 cm^{-1} bölgesinde kaydedilmiş FTIR (polietilen pelet olarak) ve Raman spektrumlarının cm^{-1} cinsinden dalga sayıları.	132
3.15.	Serbest mMA ve bulunduğu komplekslerin 500-70 cm^{-1} bölgesinde kaydedilmiş FTIR (polietilen pelet olarak) ve Raman spektrumlarının cm^{-1} cinsinden dalga sayıları.	134
3.16.	$[\text{ZnI}_2(\text{pMA})_2]$ ve $[\text{CdI}_2(\text{pMA})_2]$ komplekslerine ait MNDO-d metodu çerçevesinde elde edilmiş bazı bağ uzunlukları ($\text{\AA}$ cinsinden) ve bağ açıları (derece cinsinden).	140

- 3.17. $[\text{ZnI}_2(\text{mMA})_2]$ ve $[\text{CdI}_2(\text{mMA})_2]$ komplekslerinin her iki minimum enerji konformerine ait MNDO-d metodu çerçevesinde elde edilmiş bazı bağ uzunlukları ($\text{\AA}$ cinsinden) ve bağ açıları (derece cinsinden).

1. GİRİŞ

Anilin ve türevleri, başta ilaç ve boya olmak üzere günlük hayatta ihtiyaç duyulan birçok ürünün başlangıç maddesini oluşturur [Vaschetto et al, 1999]. Dolayısıyla; bu bileşiklerin moleküler özelliklerinin ve girdiği reaksiyonların yapısının aydınlatılması oldukça önem taşımaktadır.

Açıklama [A1]:

Bir molekülün esnekliği (flexibility), reaktivitesini etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Esneklik, genellikle düşük frekanslarda ortaya çıkan ve büyük anharmonikliğe sahip büyük genlikli hareketlerden kaynaklanır. Büyük genlikli hareketlerin en iyi bilinen örnekleri metil grubunun iç dönmesi (internal rotation) ve amino grubunun şemsiye hareketidir [Santos et al, 2000]. Benzenamin-3-metil ve benzenamin-4-metil bileşikleri, benzen halkasına metil (-CH₃) ve amin (-NH₂) bağlanması, toluene amino grubu bağlanması veya aniline metil bağlanması gibi şekillerde elde edilebilir.

Açıklama [A2]: L.Santos, E Martinez, B.Ballesteros, J. Sanchez, Molecular structures and vibrations of m-methylaniline in the S₀ and S₁ states studied by laser induced fluorescence spectroscopy and ab initio calculations, Spectrochimica Acta Part A 56 (2000) 1905-1915

Açıklama [K3]:

Anilin türevlerinden olan benzenamin-3-metil; 3-metilanilin, 3-aminotoluen, *m*-metilanilin ve *m*-toluidin olarak bilinir. 3-(CH₃)-C₆H₄NH₂, m(CH₃)-C₆H₄NH₂ ve 3-C₇H₉N gibi bazı eşdeğer gösterimlerde bu bileşiği ifade etmekte kullanılır. Benzenamin-4-metil bileşiği ise; 4-metilanilin, 4-aminotoluen, *p*-metilanilin ve *p*-toluidin gibi isimlerle anılabilmektedir. 4-(CH₃)-C₆H₄NH₂, p(CH₃)-C₆H₄NH₂ ve 4-C₇H₉N gibi gösterimlerde bu bileşiği ifade etmek için kullanılmaktadır. Bundan sonra benzenamin-3-metil, *m*-metilanilinden kaynaklanmak üzere mMA ile; benzenamin-4-metil ise *p*-metilanilinden kaynaklanmak üzere pMA ile gösterilecektir.

Bir bileşik belirli bir biyolojik aktiviteye sahipse, oluşturduğu metal kompleksler genellikle daha büyük aktivite gösterir [Prete et al, 1979]. Bu açıdan; anilin ve türevlerinin oluşturdukları geçiş metal komplekslerinin incelenmesi ayrı bir önem taşır.

Geçiş serisindeki metallerinin çoğu M, metal; L, ligand; X ise Cl, Br ve I gibi bir halojen veya NCS gibi bir sahte halojen (pseudo halojen) olmak üzere

MX_2L_2 ve MX_2L_4 genel formülüne sahip kompleksler oluştururlar. Bu çalışmada; benzenamin-3-metil (mMA) ve benzenamin-4-metil (pMA) bileşiklerinin Ni^{+2} , Zn^{+2} ve Cd^{+2} metallerinin iyodürleri ile yaptıkları kompleksler ($[ZnI_2(pMA)_2]$, $[ZnI_2(mMA)_2]$, $[CdI_2(pMA)_2]$, $[CdI_2(mMA)_2]$, $[NiI_2(pMA)_4]$ ve $[NiI_2(mMA)_4]$) ele alınmıştır.

Bu çalışmada; sentezlenen komplekslerin saflıkları mikro analiz yöntemi ile tayin edilmiştir. Bu kompleksleri tanımlayabilmek için elektronik absorpsiyon, fluoresans, proton NMR, İnfrared (IR) ve Raman spektroskopik yöntemleri kullanılmıştır. Bunlara ek olarak; komplekslerin Termogravimetri-türevsel termogravimetri (TG-DTG), Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC), Termogravimetri-kütle spektroskopisi (TG-MS) ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Ligand olarak kullanılan pMA ve mMA moleküllerinin geometrileri ve titreşim spektrumları yüksek seviye ab initio-HF/6-31G* ve DFT-B3LYP/6-31G* hesaplamaları ile incelenmiştir. Zn(II) ve Cd(II) içeren komplekslerin yapısal özellikleri yarı ampirik MNDO-d metodu ile hesaplanmıştır. Bu çalışmayı sunmadan önce geçiş metal kompleksleri ve kullandığımız inceleme yöntemlerini kısaca tanıyalım.

1.1. Geçiş Metal Kompleksleri

Geçiş metal kompleksleri ile ilgili bütün teorilerin başlangıç noktasını Hans Bethe'nin 1929 yılında yazdığı "Splitting of Terms in Crystals (Kristallerde Terimlerin Yarılmaması)" başlıklı makalesi oluşturur [Cotton, 1990; Carter 1998; Atkins, 1997; Murrell et al, 1970]. Bethe'nin bu makalesinin birbirinden tamamen farklı iki kısmı bulunmaktadır. İlk kısımda, kristal örgü içinde bir katyonun çevresinin simetrisinden nasıl etkilendiği nitel açıdan ele alınmaktadır. Bethe bu kısımda serbest iyon halinde dejenere olan belirli bir elektronik konfigürasyondan türeyen düzeylerin bir örgü içinde iki veya daha fazla özdeş olmayan düzeylere ayrılması gerektiğini ve bu düzeylerin neler olacağının grup teori ile tespit yöntemlerini göstermiştir.

Bethe, yarılmaların büyüklüğünün nasıl bir yöntemle hesaplanacağını yukarıda bahsedilen makalenin ikinci kısımda ortaya koymuştur [Cotton, 1990]. Bethe yarılmaların şiddetini hesaplarken, iyon ve çevresi arasındaki bütün etkileşimleri nokta yükler arasındaki elektrostatik etkileşimler olarak ele almıştır. Bu yaklaşım, geçiş metal komplekslerinin manyetik ve spektroskopik özelliklerini yorumlamak için J.H. Van Vleck tarafından öne sürülen Kristal Alan Teorisinin tanımlayıcı özelliği olmuştur.

1950 li yıllara kadar hem organik bileşiklerin hemde geçiş metal komplekslerinin elektronik spektrumunun yorumlanmasında valans bağ yaklaşımı en yaygın kullanıma sahip olma özelliğini korumuştur. Ancak bütün geçiş metal kompleksleri için valans bağ yaklaşımının uygun sonuçlar vermemesi Kristal Alan Teorisine yönelimi zorunlu kılmıştır. Sadece elektrostatik bir model olarak ortaya çıkan Kristal Alan Teorisinin hesaplamalara dayalı kısmının deneylere daha uygun sonuçlar vermesi için birtakım ampirik düzeltmeler yapılarak geliştirilmesi ile Değiştirilmiş Kristal Alan Teorisi, daha yaygın kullanımı ile ise Ligand Alan Teorisi doğmuştur.

Kristal Alan Teorisini düzeltme ihtiyacı metal ve ligand orbitalleri arasındaki çakışmadan ortaya çıkmıştır. Yani; metal ve ligandlar arasında azda olsa bir kovalentlik söz konusudur. Bir komplekste d orbitalleri ortalama olarak %80 d, %20 ise ligand orbitali karakterinde olur. Kristal Alan Teori bu durumu d orbitalleri ligandlar tarafından genişletiliyor şeklinde açıklar ve bu olayı genişleyen bulut etkisi (nephelauxetic etki) olarak isimlendirir.

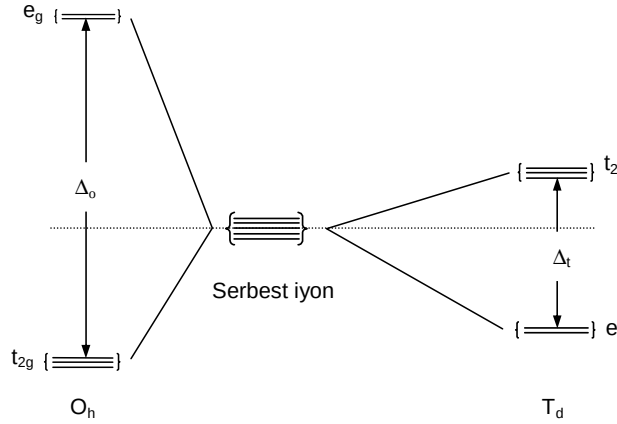
Ligand Alan Teorisinde d orbital enerjileri için verilen elektrostatik ifadeler genel formunu korur. Ancak; kristal alan parametreleri, etkin yük veya ligandların dipolleri, metal-ligand bağ uzunluğu gibi bazı büyüklükler kesin değerlere sahip olarak ele alınmak yerine ayarlanabilir parametreler olarak düşünülürler.

Genişleyen bulut etkisinden dolayı Kristal Alan Teorisinin düzeltilme ihtiyacının ortaya çıkması, geçiş metal komplekslerinin detaylı incelenmelerinin Moleküler Orbital yaklaşımı ile mümkün olacağını ortaya

koymaktadır. Moleküler orbital enerji diyagramlarının d orbitalleri ile ilgili kısımları Kristal ve Ligand Alan Teorilerinin sonuçları ile karşılaştırılırsa uyum içinde oldukları gözlenir. Öyleyse geçiş metal kompleksleri ile ilgili kısa yoldan yorumlar yapabilmek için genel bir teori olan Moleküler Orbital yaklaşımı yerine Kristal Alan Teorisini kullanmak oldukça kolaylık sağlayacaktır.

1.1.1. Oktahedral ve Tetrahedral Çevrelerde d Orbitallerinin Yarılması

d orbitalleri, O_h simetrisine sahip bir çevrede t_{2g} ve e_g düzeylerine yarılrken T_d simetrisine sahip bir çevrede t_2 ve e düzeylerine yarılr. Beş adet d orbital kümesinin oktahedral ve tetrahedral çevrelerde yarılmaları diyagramatik olarak Şekil 1.1 de gösterildiği gibi olur.



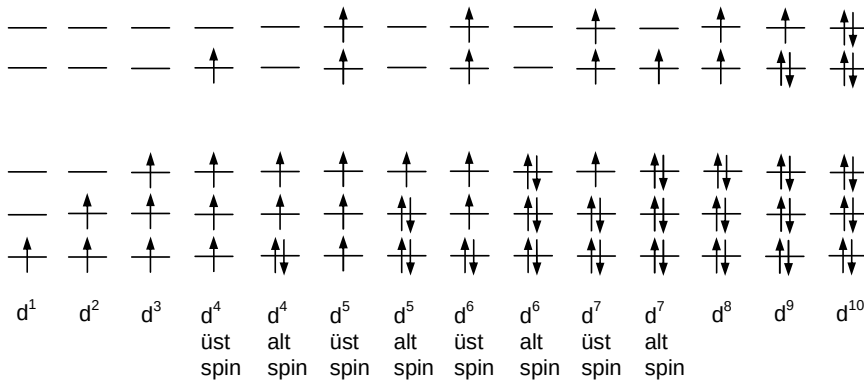
Şekil 1.1. d orbitallerinin oktahedral ve tetrahedral çevrelerde yarılmaları sonucu ortaya çıkan e ve t_2 orbitallerinin bağıl enerjileri.

Farklı geçiş metal iyonlarının oktahedral ve tetrahedral komplekslerinin temel seviye elektronik konfigürasyonları, elektronların yarıma sonucu oluşan iki adet d orbital seviyeleri arasında önce alt sonra üst seviyeye Hund maksimum katlılık ve Pauli dışarlama ilkeleri gözönüne alınarak doldurulması ile elde edilebilir.

Kompleksi oluşturan iyonun geçiş serisindeki sırasının ve metal iyonu üzerindeki yükün artışı ile artan t_{2g} ve e_g orbitalleri arasındaki enerji farkı genellikle Δ ile gösterilir. Bu enerji farkı, Kristal Alan Teorisinden kaynaklanan tarihsel nedenlerle $10Dq$ olarak ta gösterilmektedir.

Tetrahedral geçiş metal komplekslerinde Δ yarıma şiddeti büyüklüğü genellikle oktahedral duruma göre oldukça küçüktür. Kristal Alan Teorisi hesaplamalarıyla $9\Delta_t = -4\Delta_o$ olarak bulunmuştur. Bu eşitlik deneysel sonuçlarla da oldukça uyum içindedir. Hemen hemen her tetrahedral geçiş metal kompleksinde Δ küçük olduğundan elektronlar e orbitalleri yarı dolu duruma ulaştıktan sonra t_2 orbitallerine yerleşerek üst spin (zayıf alan) konfigürasyonu oluştururlar.

Oktahedral geçiş metal komplekslerinde hem üst spin (zayıf alan) hem de alt spin (güçlü alan) konfigürasyonu alan siddetine göre ortaya çıkabilir. Oktahedral komplekslerde d^4 ile d^7 arasındaki konfigürasyonlar alt veya üst spin olma durumuna göre farklılaşırken diğer konfigürasyonlar için elektron dağılımı açısından alt veya üst spin sınıflandırması bir fark oluşturmaz. Oktahedral komplekslerde her bir d^n konfigürasyonu için üst ve alt spin elektron dağılımı Şekil 1.2 de gösterilmiştir. Tetrahedral kompleksler için benzer bir şekil bu açıklamalardan sonra kolaylıkla ortaya konulabileceğinden burada gösterilmemiştir.



Şekil 1.2. Oktahedral alanda her bir d^n konfigürasyonu için üst ve alt spin (zayıf ve güçlü alan) elektron dağılımı.

1.1.2. Düşük Simetrlili Moleküller ve Jahn-Teller Etkisi

Oktahedral ve tetrehedral geometriden daha düşük simetriye sahip moleküller bu geometriler için elde edilen sonuçlar kullanılarak incelenebilir. Diğer bir ifade ile; düşük simetrlili moleküllerin oktahedral ve tetrehedral geometrilerin distorsiyonu ile oluştuğunu düşünmek mümkündür. Mükemmel ve distorsiyona uğramış geometrilere ait nokta grupları arasındaki ilişkiler korelasyon tabloları vasıtasıyla kolaylıkla ortaya çıkarılabilir.

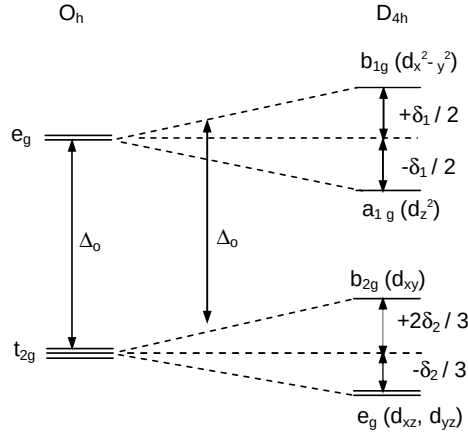
Tek tür liganddan oluşan ve lineer olmayan komplekslerde distorsiyona sebep olan etki Jahn-Teller teoremi ile açıklanır. Jahn-Teller teoremine göre; lineer olmayan bir molekül orbital olarak dejenere bir düzeyde bulunuyorsa simetrisi düşer. Yani; bu tür moleküller, dejenerelikleri tamamen veya kısmi olarak kalkacak şekilde bir distorsiyona uğrarlar. Bu teorem distorsiyonun ne şekilde gerçekleşeceğini ifade etmez. Ancak; sistem simetri merkezine sahipse terslenme (inversion) simetrisi korunacaktır.

Komplekslerin çoğu kez oktahedral, tetrehedral veya kare düzlemsel gibi isimlendirilmeleri gerçek yapılarının yaklaşık bir ifadesidir. Yani; belirli elektronik konfigürasyonlar için mükemmel geometrilerden ziyade genellikle distorsiyona uğramış durumlar daha kararlı yapılar meydana getirirler.

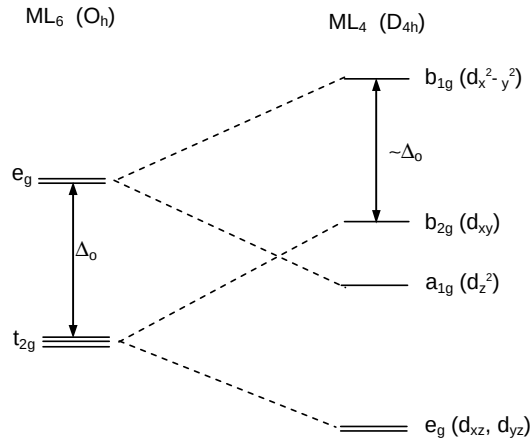
Oktahedral bir komplekste, z eksenine doğrultusundaki iki ligand birbirlerinden uzaklaştırıldıklarında bu eksen doğrultusunda önemli oranda elektron dağılımı bulunan metal ve ligand elektronları arasındaki itme kuvveti azalacağından d_{xz} , d_{yz} ve d_{z^2} orbitallerinin enerjileri azalır. xy düzleminde önemli oranda elektron dağılımı olan orbitaller ise daha fazla itme ile karşılaşacağından toplam enerji korunacak şekilde $d_{x^2-y^2}$ ve d_{xy} orbitallerinin enerjilerinde artış gözlenecektir. Bu durum Şekil 1.3 de gösterilmektedir.

Şekil 1.3 de görüldüğü üzere; e_g orbitalleri δ_1 kadar yarılrken t_{2g} orbitalleri δ_2 kadar yarılmakta ve bu yarılmalar Δ_o ile karşılaştırıldıklarında oldukça küçük kalmaktadır. $d_{x^2-y^2}$ ve d_{z^2} orbitalleri ligandlar doğrultusunda

yer aldığından δ_1 yarılması δ_2 den daha büyüktür. $d_{x^2-y^2}$ ve d_{xy} orbitallerine distorsiyonun etkisi aynı olduğundan $\delta_1 / 2 = 2\delta_2 / 3$ olur. Bunun sonucu olarak ise enerji yükselmeleri arasındaki fark Δ_o olarak kalır. Tetragonal distorsiyon bağların uzatılması değil de kısaltılması şeklinde gerçekleşse idi Şekil 1.3 teki tek değişiklik e_g ve t_{2g} kümelerinin yarıldığı seviyelerin enerji sıralamalarının tersine dönmüş olması olacaktı.



Şekil 1.3. Oktahedral ML_6 kompleksi üzerinde tetragonal distorsiyonun z eksenine doğrultusundaki iki M-L bağının uzatılması şeklinde oluşturulması ile meydana gelen kristal alan yarılımları.



Şekil 1.4. ML_4 kare düzlemsel kompleksi için d orbitallerinin kristal alan yarılımları ve bunun oktahedral ML_6 kompleksindeki yarılımlarla ilişkisi.

z eksenine doğrultusundaki M-L bağlarının uzaması şeklinde gerçekleşen distorsiyonun limit durumu bu iki ligandın koparak kare düzlemsel ML_4 kompleksini oluşturmaktır. M-L bağları uzatıldıkça δ_1 ve δ_2 yarılmaları da gittikçe artacaktır. İki ligand kompleksten ayrılmadan önce bir noktada a_{1g} ve b_{2g} düzeyleri birbirini keserek Şekil 1.4 deki diyagramı verebilir.

Kare düzlemsel kompleksler genellikle d^8 iyonu ile oluşmakta olup nadirde olsa d^9 iyonu ile oluşan bu tip komplekslere rastlanmaktadır. Bütün kare düzlemsel geometri d^8 iyonlarında alt spin durumu gözlenmiştir. Yani; temel hal durumunda b_{1g} orbitali tamamen boştur. b_{1g} ve b_{2g} orbitalleri arasındaki yarılmaların oktahedral kristal alan yarılmaları Δ_o civarında olduğuna dikkat edilirse güçlü alan ligandlarında alt spin konfigürasyonu oluşturacak büyük Δ_o yarılmaları oluşur. Bu yüzden d^8 iyonları genellikle güçlü alan ligandları ile diamanyetik kare düzlemsel kompleks oluşturma eğiliminde iken zayıf alan ligandları ile tetrahedral paramanyetik kompleksler oluştururlar.

Ortalama çevre kuralı kübik simetriden düşük komplekslerin elektronik spektrumunun yorumlanmasında oldukça kolaylık sağlar. Bu kurala göre MA_3B_3 kompleksi için Δ kabaca MA_6 ve MB_6 komplekslerinin Δ larının ortalamasıdır. MA_2B_4 kompleksinin Δ sı ise kabaca MA_6 nın Δ sının üçte biri ile MB_6 nın Δ sının üçte ikisinin toplamı olacaktır. Benzer incelemeler devam ettirilebilir.

1.1.3. Moleküler Orbital Teori

Kristal ve Ligand Alan Teorileri sadece d orbitalleri ile ilgilenirken, Moleküler Orbital Teori metalin s ve p orbitalleri ile olan etkileşimlerini de dikkate alır. Δ_o bölgesinde bu yaklaşımlar tamamen özdeşirler. Yani; manyetik özellikler ve görünür bölge spektrumunu inceleme açısından Moleküler Orbital Teori, Kristal ve Ligand Alan Teorilerine ek bir bilgi vermez. Metal iyonu ve ligandlar arasında etkileşimin şekline ve şiddetine bağlı olarak moleküler orbital şemaları farklılaşacağından, burada oktahedral ve tetrahedral komplekslere ait genel şemalar sunamayacağız.

Oktahedral komplekslerde koordinasyon sadece σ bağı üzerinden gerçekleşmişse t_{2g} orbitalleri bağ yapmayan karakterde olur. Bu durumda; e_g orbitalleri ise karşı bağ (e_g^*) türündedir. Metal d ve ligand σ orbitallerinin bağıl enerjilerine bağlı olmak üzere e_g^* orbitallerini dolduran elektronların ligandlar üzerinde delokalizasyonları farklı olacaktır. Metal d elektronları, ligand σ orbitallerinden enerji olarak daha yukarıda yer alırlarsa e_g^* moleküler orbitalleri enerji olarak metal d orbitallerine daha yakın bulunur ve metal iyonu karakteri ligand karakterine göre daha baskın olur. Bu durumda, e_g^* elektron yoğunluğu metal üzerinde daha fazla lokalize olur. Seviyeler arasındaki bu eşitsizlik aşırı derecede çok olursa, e_g^* moleküler orbitalleri tamamen metal karakterli olur. Yani; Kristal Alan Teorisi, Moleküler Orbital Teorinin özel bir durumudur. Metal d elektronları ile ligand σ orbitallerinin enerjileri birbirlerine yaklaştırdıkça e_g^* elektron yoğunluğu ligandlar üzerinde delocalize olmaya başlar. Yani; kovalentlik (elektron paylaşım derecesi) artış gösterir. Ligand σ orbitalleri önemli ölçüde metal d elektronlarından yukarıda yer alırsa, e_g^* elektron yoğunluğu baskın bir şekilde ligandlar üzerinde lokalize olur. Bu açıklamalardan; genişleyen bulut etkisini en zayıf şekilde veren ligandların, metal iyonun d orbitallerine kıyasla daha düşük enerjili atomik veya moleküler orbitallere sahip olacağı açıktır.

Yalnızca σ bağının olduğu durumda bağ yapmayan karakterde olan oktahedral çevredeki metal t_{2g} orbitalleri, π bağının da olduğu durumda karakter değiştirerek ligandın aynı simetrikli orbitalleri ile bağ ve karşı bağ kombinasyonları verir. Bu durumda; Δ_o , t_{2g}^* ve e_g^* karşı bağ orbitalleri arasındaki farka eşit olur. Buraya kadar oktahedral komplekslerle ilgili söylenen bütün ifadeler t_{2g} ve e_g orbitallerinin yerleri değiştirildiğinde tetrahedral kompleksler içinde geçerli olur.

Atom ve molekülleri kuantum mekanik açıdan temsil edebilmek için bir çok metot geliştirilmiştir. Moleküllerin elektronik yapılarının analitik olarak doğru bir şekilde hesaplanması neredeyse imkansız olduğundan, bütün bu metotlar birer yaklaşıktır. En çok kullanılan metotlar ab initio, yarı ampirik ve yoğunluk fonksiyonel teori (density functional theory = DFT)

hesaplamalarına dayanmaktadır. Şimdi bu moleküler orbital yaklaşımı hesaplamalarını kısaca inceleyelim.

1.1.3.1. Ab Initio Hesaplamaları

Ab initio metotlarında, moleküler orbitalleri temsil edecek temel kümeler tanımlanır ve bu temel kümelerin ortaya koyduğu bütün integraller tam olarak çözülür. Hesaplamalar Hartree-Fock (HF) seviyesinde veya elektron korelasyonunun dikkate alındığı değişik HF sonrası seviyelerde yürütülebilir.

HF metotları spin çiftlenimi açısından farklı seçeneklere sahiptir [Hinchliffe, 1987]. Sınırlandırılmış HF (restricted HF, RHF) de bütün uzaysal MO lar kapalı kabuk yapısında [bir α bir de β spine sahip olup singlet (tekli) katlılığına sahip] olur. Sınırlandırılmış açık kabuk HF (restricted open shell HF, ROHF) de uzaysal MO lar tekli veya çiftli doluluğa sahip olabilir. Sınırlandırılmamış HF (unrestricted HF, UHF) de her bir α ve β spini için farklı uzaysal orbitaller tanımlanır. UHF de açık (UOHF) ve kapalı (UCHF) kabuk yapısında olabilir.

Öz uyumlu alan (self consistent field = SCF) HF hesaplamalarını gerçekleştirebilmek amacı ile genellikle

$$FC = SCE \quad (1.1)$$

şeklindeki matris denklemi ile verilen Roothaan eşitliği [Altun, 1999; Murrell et al, 1970] sonlu bir temel küme seçilerek çözülür. Roothaan eşitliği çıkarılırken toplam dalga fonksiyonunun tek bir Slater determinantı, moleküler orbitallerin ise atomik orbital temel kümelerinin lineer kombinasyonu (MO-LCAO) şeklinde olduğu kabul edilir. RHF hesaplamaları için Fock matrisi (**F**), tek elektron (**H**) ve iki elektron (**G**) matrislerinin toplamı olarak, elemanları

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + G_{\mu\nu} = \langle \mu | H_{0z} | \nu \rangle + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \sum_{\lambda, \sigma} P_{\lambda\sigma} \left[\langle \mu\nu | \frac{1}{r_{ij}} | \lambda\sigma \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu\lambda | \frac{1}{r_{ij}} | \nu\sigma \rangle \right] \quad (1.2)$$

Açıklama [A4]: A. Hinchliffe, Ab Initio Determination of Molecular Properties, Adam Hilger Bristol, 1987

Açıklama [A6]: Ahmet Altun, Electron Topological Approach in the Inhibitory Activity Investigation for New Compounds Design, M.S. Thesis, Fatih University, 1999

Açıklama [A5]: 8.Murrell J. N., Kettle S. F. A., Tedder J. M., *Valence Theory*, John Wiley and Sons Ltd, 1970.

olacak şekilde ifade edilir. Burada; öz hamiltoniyen $H_{\text{öz}}$ ve birinci mertebeden Fock-Dirac yoğunluk matrisi $P_{\lambda\sigma}$

$$H_{\text{öz}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_A \frac{Z_A}{r_A} \quad (1.3)$$

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \cdot \sum_a^{\text{dolu}} C_{\lambda a} C_{\sigma a} \quad (1.4)$$

şekillerinde tanımlanır. **S** çakışma matrisinin elemanlarını ise

$$S_{\mu\nu} = \langle \mu | \nu \rangle \quad (1.5)$$

çakışma integralleri oluşturur. SCF iterasyonlarına başlayabilmek için moleküler orbital (MO) katsayılarının yaklaşık bir tahmininin yapılması gerekir. Bunu gerçekleştirebilmek için genellikle Roothaan eşitliğinde Fock operatörü yerine öz hamiltoniyen kullanılarak **C** nin bir tahmini yapılır. Öz hamiltoniyen yerine yarı ampirik metotların hamiltoniyenleri de başlangıç olarak Roothaan eşitliğinde **F** nin yerine kullanılabilir. Klasik SCF ve direk SCF olmak üzere SCF iterasyonlarında başlıca iki algoritma kullanılmaktadır. Sadece klasik SCF de olan işlemler [], sadece direk SCF de olanlar ise { } ile gösterilmek üzere iterasyon aşağıdaki sıralama takip edilerek gerçekleştirilir [Zerner,1991; Plathe, 1998]:

1. $S_{\mu\nu}$, $H_{\mu\nu}$, [ve iki elektron] integrallerini hesapla ve [diskte sakla] {hafızada tut}.
2. **S** yi diagonalize et ve $\mathbf{S}^{-1/2}$ yi hesapla.
3. Katsayılar matrisi **C** için bir başlangıç tahmini yap.
4. {iki elektron integrallerini ve} **F** yi oluştur.
5. **F** matrisinin $\mathbf{F}' = \mathbf{S}^{-1/2} \mathbf{F} \mathbf{S}^{-1/2}$ eşitliği ile verilen dönüşüğünü oluştur.
6. **F'** nü E özdeğerlerini bulabilmek için $\mathbf{E} = \mathbf{V}^\dagger \mathbf{F}' \mathbf{V}$ eşitliği ile diagonalize et.
7. **V** yi kullanarak **C** yi $\mathbf{C} = \mathbf{S}^{-1/2} \mathbf{V}$ eşitliği ile oluştur.
8. $\mathbf{P} = \mathbf{C}^\dagger \mathbf{C}$ şeklindeki yoğunluk matrisini oluştur.

Açıklama [A7]: M. C. Zerner, Semiempirical Molecular Orbital Methods in K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd (Eds.), Reviews in Computational Chemistry II, pp.313-365, New York: VCH, 1991.

Açıklama [A8]: Florian Müller-Plathe, Practical Quantum Chemistry, Script of a crash course, March 16-20th, 1998

9. Bir önceki adımda elde edilen enerji (**E**) ve yoğunluk matrisi (**P**) değerlerini karşılaştır. Aradaki fark önceden belirlenen tolerans sınırları içindeyse öz uyumlu alan sağlanmıştır. Aksi takdirde; yeni bir katsayılar matrisi ile 5-9 adımlarını öz uyumlu alan sağlanıncaya kadar tekrarla.

Direk SCF metodolojisinde iki elektron integralleri her iterasyonda tekrar hesaplanmalıdır. Ancak; direk SCF de işlemleri diskte saklanmaya gerek yoktur. Yeterli harddisk kapasitesi bulunmadığı durumlarda (yaklaşık 20 GBit), direk SCF metodolojisi hesaplamaları gerçekleştirmek için olanak sağlar.

Ab initio yöntemlerin etkinliği kullanılan temel kümeler ile doğrudan ilişkilidir. Temel kümeler (Φ_v), $\psi_i = \sum_v C_{vi} \Phi_v$ şeklinde moleküler orbitallerin (ψ_i) ifade edildiği açılım teoreminde en az terimle en iyi tanımlamayı yapacak şekilde türetilmeye çalışılır. Bu şekilde hesaplanması gereken iki elektron integrallerinin sayısının da minimumda tutulması planlanır. Ab initio hesaplamalarında Φ_v lerin atomik orbital yerine temel küme olarak isimlendirildiğine ve bir takım matematiksel düzenlemelerden ibaret olduğuna dikkat edilmelidir [Atkins et al, 1997].

Açıklama [A9]: 9. Atkins P. W. and Friedman R. S. , *Molecular Quantum Mechanics*, Oxford, 1997.

Hidrojen atomu için Schrödinger denklemi tam olarak çözülebilir ve $e^{-\alpha r}$ formunda (Slater türünde) çözümler verir. Slater türündeki orbitaller (STO) ile çok merkezli iki elektron integrallerinin analitik çözümü çok zordur. STO yerine, Gauss ($e^{-\alpha r^2}$) türünde orbital (GTO) kullanılması hesaplamaları çok kolaylaştırır. Kartezyen basit (primitive) Gauss fonksiyonları l, m ve n birer tam sayı olmak üzere $x_A^l y_A^m z_A^n e^{-\alpha r_A^2}$ şeklinde ifade edilir. l=m=n=0 ise kartezyen Gauss fonksiyonu s tipidir. l+m+n=1 ise p tipi, l+m+n=2 ise d tipi, vb.

GTO nun en önemli avantajı iki GTO nun çarpımının yine GTO olmasıdır. Yani; çok merkezli (üç, dört, ... merkezli) integraller iki merkezli integraller cinsinden ifade edilebilirler. GTO nun dezavantajı ise; hidrojenin s

orbitalinin (STO) çekirdek üzerinde sivri uçlu olması özelliğini göstermemesidir. Tek bir GTO orbitallerin çekirdek üzerindeki temsilinde zayıflık gösterdiğinden STO ile kıyaslanabilir bir hassasiyet elde edebilmek amacıyla bir çok GTO (ilkel Gauss fonksiyonu) nun $x^l y^m z^n \sum_i d_i e^{-\alpha_i r^2}$ şeklindeki sabitlenmiş lineer kombinasyonu kullanılır. Bu lineer kombinasyonlara birleştirilmiş GTO (contracted GTO = CGTO) denilir. Hesaplamalar sırasında sabitlenmiş olarak tutulan d_i (birleştirme katsayısı) ve α_i (birleştirme eksponenti) parametreleri genellikle atomik SCF hesaplamaları ile tespit edilirler. Bu hesaplamalarda geniş bir ilkel GTO kümesi seçilerek bütün eksponentler optimize edilir ve her bir atomik orbital için SCF katsayıları bulunur. Bu eksponent ve katsayılar daha sonra moleküler hesaplamalarda kullanılacak olan ve daha az sayıda ilkel içeren bir kümenin eksponent ve katsayılarını türetmek için kullanılır. (9s5p)/[3s2p] birleştirme (contraction) şeması atomik SCF hesaplaması ile optimize edilmiş olan dokuz tane s beş tanede p tipi ilkel Gauss fonksiyonunun sırasıyla üç tane s iki tanede p tipi fonksiyon oluşturmada kullanıldığını gösterir. Örnekler çoğaltılabilir. Bu gösterimlerdeki (/) işareti yerine (→) işaretide kullanılabilir.

CGTO nun oluşturulmasında bir diğer yaklaşım, atomik SCF hesaplamaları ile optimize edilmiş bir küme STO nun en küçük kareler yöntemi ile N adet ilkel Gauss fonksiyonu cinsinden ifade edilmesidir. Bu şekilde elde edilen temel kümeler STO-NG denir. Örneğin; N=3 ise, temel küme STO-3G olacaktır.

Bir atomun her bir orbitalinin bir fonksiyon ile temsil edildiği temel kümeler, minimal temel küme olarak isimlendirilir. Bu tip hesaplamalardan hassas sonuçlar elde edilemez. Her bir orbital iki fonksiyon ile temsil edilirse buna iki zeta (double-zeta = DZ) temel kümesi, üç fonksiyonla temsil edilirse üç zeta (triple-zeta = TZ) temel kümesi denilir. Bu kümeler ile fonksiyonların ve katsayıların sayısı sırası ile iki ve üç kata çıkar. Dolayısı ile hesaplama süresi oldukça yükselir. Minimal ile DZ ve TZ kümelerinin dezavantajlarını azaltmak için yarı valans (split-valence =SV) temel kümesi geliştirilmiştir. SV temel kümesinde valans atomik orbitallerinin her biri iki temel küme ile, iç

kabuklardaki atomik orbitallerin her biri ise tek temel küme ile temsil edilir. K, L ve M birer tam sayı olmak üzere SV temel kümeleri K-LMG şeklinde gösterilirler. Li dan Ne ye kadar olan atomlar iç kabukta yer alan her bir atomik orbital için K sayıda s tipi ilkel Gauss fonksiyonu, valans orbitalleri için ise iki fonksiyon içerir. Bunlardan biri L sayıda orbitalin türüne göre s veya p tipi ilkel Gauss fonksiyonu içerirken diğeri M sayıda sp tipinde yaygın (diffuse) ilkel Gauss fonksiyonundan oluşur. Na dan Ar a kadar olan atomlarda yukarıdaki fonksiyonlara ek olarak iç kabuktaki atomlara K sayıda sp türünde ilkel Gauss fonksiyonu eklenir. H ve He için iki tane L ve M sayıda s tipi ilkel Gauss fonksiyonu kullanılır. Örneğin; 6-31G temel kümesi iç kabukta yer alan her bir orbital için altı tane ilkel Gauss fonksiyonu, valans orbitallerinin her biri için ise 3 tane birleştirilmiş ve bir tane çıplak Gauss fonksiyonu içerir. Bir C atomu 6-31G temel kümesinde 1s orbitali için 1 adet 6 ilkelden oluşan s tipi Gauss fonksiyonu içerirken 2s, 2p_x, 2p_y ve 2p_z orbitallerinin her biri için orbitalin türüne göre s veya p tipi olabilecek 3 tane ilkelden oluşan bir fonksiyon ile sp türünde bir ilkelden oluşan fonksiyon içerir. Yani; C atomu bu temel kümede yirmi iki ilkelden oluşan dokuz adet fonksiyon ile temsil edilir.

Moleküldeki bağlar oluşurken atomik orbitaller bitişiğindeki atomlar tarafından distorsiyona (polarizasyona) uğratılırlar. Bu distorsiyonları temsil etmek üzere daha yüksek l değerine sahip temel kümeler hesaplamalara dahil edilebilir. Örneğin; p türündeki temel kümelerin kullanılması 1s orbitallerinin distorsiyonunu, d türündekilerin kullanılması p orbitallerinin distorsiyonunu iyi bir şekilde temsil eder. DZ ye polarizasyon fonksiyonları eklendiğinde elde edilen temel küme DZ artı polarizasyon (DZP) temel kümesi denir. Bir temel kümeye tek bir yıldız (*) eklenmesi ağır atomların (atom numarası ikiden büyük olan atomların) her birine altı adet d tipinde ilkel polarizasyon fonksiyonu eklendiğini gösterir. İki yıldız (**) ağır atomların her birine altı adet d tipi ilkel polarizasyon fonksiyonu hafif atomların (H ve He) her birine ise üç adet p tipi ilkel polarizasyon fonksiyonu eklendiğini gösterir. Ağır atomlara d tipi fonksiyon eklenmesi hafif atomlara p tipi fonksiyon eklenmesinden daha önemli olduğundan, ilk yıldız d tipi polarizasyon fonksiyonunun varlığını temsil eder. 6-31G* kümesi için 6-31G(d), 6-31G**

kümesi için ise 6-31G(d,p) eş gösterimi kullanılabilir. Yukarıdaki bilgiler ışığında; 6-31G* temel kümesinde C atomu 6-31G temel kümesinden gelen dokuz fonksiyon yirmi iki ilkele ek olarak * dan gelen altı ilkel fonksiyona sahip olacaktır. Yani; C atomu 6-31G* temel kümesinde toplam on beş fonksiyon ve yirmi sekiz ilkel ile temsil edilir.

Elektron yoğunluğunun molekül içindeki dağılımının fazla olduğu durumlarda (anyonlar ve uyarılmış düzey türleri) normal temel kümelerin kullanılması uygun sonuç vermez. Elektron yoğunluğunu molekül içine dağıtabilmek için eksponenti daha küçük olan GTO lar kullanılmalıdır. Genellikle bu GTO lar birleşik olarak değil de ilkel olarak kullanılırlar ve yaygın (diffuse) fonksiyonlar olarak isimlendirilir. 6-31+G kümesindeki (+) işareti 6-31G kümesindeki Li den Cl ye kadar olan atomlara s ve p türünde yaygın fonksiyonlar eklendiğini gösterir. 6-31++G kümesindeki ikinci (+), H ye s tipinde yaygın fonksiyon eklendiğini gösterir. Yaygın fonksiyonlar polarizasyon fonksiyonları ile birlikte de kullanılabilirler. Buna örnek olarak 6-31+G*, 6-31++G*, 6-31+G** ve 6-31++G** gibi temel kümeler gösterilebilir.

Elektronlar aralarındaki uzaklığın tersi ile orantılı bir potansiyel vasıtasıyla etkileşirler. Dolayısıyla; rölativistik gecikme ihmal edildiğinde her bir elektron diğerlerinin herhangi bir andaki durumundan etkilenir. Bu durum; elektron hareketleri arasında bir korelasyon olduğu şeklinde ifade edilir. HF yaklaşımında her bir elektron diğerlerinin ortalama dağılımından etkileniyor düşünülür. Bu ortalama alan yaklaşımı HF teoride elektron korelasyonunun tam olmadığını gösterir. Elektron korelasyonu, konfigürasyon etkileşimi (CI), çoklu konfigürasyon ve çoklu referans, pertürbasyon teorisi, DFT v.b bir çok metotla hesaplamalara dahil edilebilir.

1.1.3.2. Yoğunluk Fonksiyonel Teori (DFT)

Hohebborg ve Kohn temel seviye enerjisinin ve bütün temel seviye özelliklerinin elektron yoğunluğundan faydalanılarak bulunabileceğini göstermişlerdir. Uzayın herhangi bir $\vec{r}$ noktasındaki toplam elektron

yoğunluğu $\rho(\vec{r})$ olmak üzere elektronik enerjinin $E = E[\rho(\vec{r})]$ olduğunu ifade eden Hohenberg-Kohn teoremi enerjinin elektron yoğunluğu üzerindeki fonksiyonel bağımlılığının türü hakkında herhangi bir şey ifade etmemektedir [Eschring, 1996].

Açıklama [A10]: H. Eschring, The Fundamentals of Density Functional Theory, B. J. Teubner Verlagsgesellschaft, Stuttgart, Leipzig, 1996.

DFT metotları ile Kohn ve Sham tarafından elektron yoğunluğundan bulunabilecek şekilde türetilen tek elektron denklemleri çözülmeye çalışılır. Çiftleşmiş elektronların aynı uzaysal tek elektron orbitalinde bulunduğunu düşünelim. ψ_i ($i=1,2, \dots, n$) ler Kohn-Sham (KS) orbitali olmak üzere temel seviye elektron yoğunluğu

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^n |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (1.6)$$

olur. Burada toplam bütün dolu orbitaller üzerinden gerçekleştirilmiştir. Kohn ve Sham n elektronlu bir sistemin temel seviye elektronik enerjisinin tam olarak

$$E[\rho] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \int \psi_i^*(\vec{r}_1) \nabla_1^2 \psi_i(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^n \int \frac{Z_i}{r_{i1}} \rho(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{xc}[\rho] \quad (1.7)$$

şeklinde yazılabileceğini göstermiş ve bu enerjinin varyasyonunu alarak tek elektron orbitalleri için

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^n \int \frac{Z_i}{r_{i1}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{xc}(\vec{r}_1) \right\} \psi_i(\vec{r}_1) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}_1) \quad (1.8)$$

denklemini bulmuştur [Atkins et al, 1997]. Bu denklemlerde ϵ_i ler KS orbital enerjileri V_{xc} ise değiş tokuş-korelasyon (exchange-corelation, XC) potansiyeli olup XC enerjinin ($E_{xc}[\rho]$) fonksiyonel türevidir ($V_{xc}[\rho] = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho}$).

Açıklama [A11]: 10. Atkins P. W. and Friedman R. S., *Molecular Quantum Mechanics*, Oxford, 1997.

Yoğunluğun fonksiyoneli olan XC enerjisi klasik olmayan bütün elektron-elektron etkileşimlerini dikkate alır. KS enerjisi HF enerjisinin aksine tam olmasına rağmen XC enerjisinin analitik formu tam olarak bilinmediğinden yaklaşık formların tanımlanması zorunludur. KS orbitallerinin kullanıldığı DFT metotlarının avantajlarından biri HF sonrası metotlara (CI, MP2, vb.) kıyasla daha az hesaplama ile elektron korelasyonunun dikkate alınmasıdır. KS denklemleri de genellikle SCF metodolojisi kullanılarak çözülür. Bu amaçla ilk önce yük yoğunluğu için bir başlangıç tahmini yapılır. E_{XC} için tanımlanan yaklaşık formlardan biri kullanılarak $V_{XC}(\vec{r})$ hesaplanır. KS denklem kümeleri başlangıç KS orbital kümelerinin hesaplanması için kullanılır. Bu KS orbital kümelerinden yük yoğunluğu hesaplanır. Bu işlem yoğunluk ve E_{XC} için önceden belirlenen tolerans sınırları içinde SCF sağlanıncaya kadar devam ettirilir. SCF sağlanınca elektronik enerjinin hesaplanması için gerekli bütün büyüklükler elde edilmiş olur.

KS orbitalleri her bir iterasyonda sayısal olarak çözümlenebileceği gibi, temel kümeler cinsinden de ifade edilebilir. HF metotlarında olduğu gibi bir çok temel küme DFT hesaplamalarında kullanılabilmektedir.

E_{XC} nin yaklaşık formunu bulabilmek için bir çok düşünce ortaya atılmıştır. Lokal spin yoğunluk yaklaşımı (LSDA) olarakta bilinen lokal yoğunluk yaklaşımı (LDA), sabit yoğunluklu düzgün elektron gazının herhangi bir $\vec{r}$ noktası için bilinen değiş tokuş (exchange) enerji teriminin ele alınarak bütün uzay üzerinden integre edilmesi yaklaşıklık düşüncesine dayanır. Düzgün elektron gazı korelasyon fonksiyoneli için basit ifadeler elde edilemediğinden çoğu kez bu gaz için gerçekleştirilmiş Monte Carlo simülasyon sonuçlarına dayalı LDA korelasyonları tanımlanır.

Elektron yoğunluğu çekirdek yakınlarında büyük değerler alırken, uzak mesafelerde sıfır değerine doğru gitmektedir. Yani; elektron yoğunluğu homojen bir dağılım göstermeyip bir gradyente sahiptir. $\rho(\vec{r})$ ye ek olarak $\nabla\rho(\vec{r})$ bağımlılığının da dikkate alındığı fonksiyonellere gradyent düzeltilmiş

fonksiyonel (gradient-corrected functional) bu yaklaşıma ise genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (generalized gradient approximation, GGA) denir.

LDA ve GGA yaklaşımları ile tanımlanan değişik fonksiyoneller farklı yüzdelerle E_{xc} ye dahil edilerek daha doğru sonuçlara ulaşılabilir. Bu tip fonksiyonellere hibrid fonksiyonelleri denir. Bugün için en yaygın kullanıma sahip hibrid fonksiyoneli B3-LYP değiş tokuş-korelasyon fonksiyoneli. Değiş tokuş ve korelasyon fonksiyonellerinin kombinasyonları ifade edilirken B3LYP örneğinde olduğu gibi araya (-) işareti konulmayabilir. B3-LYP hibrid fonksiyoneline kullanılan B3 (Becke üç parametrelili değiş tokuş) fonksiyoneline %20 HF değiş tokuş, %8 Slater değiş tokuş ve %72 B88 (Becke-88) değiş tokuş fonksiyoneli katkı vermektedir. B3-LYP hibrid fonksiyoneline korelasyon fonksiyoneli LYP (Lee-Yang-Parr) olarak gösterilse de %19 luk bir VWN#5 (Vosko-Wilk-Nusair fonksiyonelinin 5 numarası ile ifade edilen potansiyel ile birlikte kullanımı) korelasyon fonksiyoneli katkısı hesaplamalara dahil edilir [Hypercube, 2002].

Açıklama [A12]: HyperChem Release 7 Computational Chemistry Manual, Hypercube, Inc, 2002.

1.1.3.3. Yarı Ampirik Metotlar

Hassas hesaplamaların kullanılan bilgisayarlardan gelen gerek zamansal gerekse kapasite kısıtlamalarına sahip olması çok daha hızlı sonuca ulaştıracak yarı ampirik (semiempirical) yaklaşımlar geliştirmeyi zorunlu hale getirmiştir. Roothan denklemi ile ortaya çıkan bir çok terimin yeniden düzenlenmesi veya ihmal edilmesi şeklinde yaklaşımların yapıldığı yarı ampirik metotlarda deneysel değerlere veya deneysel değerler ile uygun sonuç verecek bazı parametrelere baş vurulur. Yarı ampirik ve ab initio metotları arasındaki ana fark, yarı ampirik metotlarda bir çok yaklaşımın kullanılıyor olmasıdır. Bu çalışmada MNDO (modified neglect of differential diatomic overlap) [Stewart, 1990] metodunun d orbitalleri için parametrelendirilmiş versiyonu (MNDO-d) kullanılmıştır.

Açıklama [A13]: J. P. Stewart, Semiempirical Molecular Orbital Methods in K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd (Eds.), Reviews in Computational Chemistry I, pp.45-81, New York: VCH, 1990.

M. C. Zerner, Semiempirical Molecular Orbital Methods in K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd (Eds.), Reviews in Computational Chemistry II, pp.313-365, New York: VCH, 1991.

Bir paket program ile verilen metot diğerinde farklı parametreler kullanılarak sabitlenmiş olabileceğinden, aynı yarı ampirik metot farklı paket programlarda farklı sonuçlar verebilir.

1.2. Elektronik Spektroskopi

Beer-Lambert yasasına göre bir maddenin belirli bir dalga boyundaki soğurması $A = \log(I_0/I) = \epsilon \cdot c \cdot d$ şeklinde ifade edilir. Buradaki A soğurabilirlik (absorbance = absorbans) veya numunenin optik yoğunluğu, ϵ ise molar soğurma katsayısı yada kısaca soğurma katsayısı olarak isimlendirilmektedir. Numune üzerine gönderilen ışığın şiddeti I_0 ile gösterilirken, geçen ışığın I ile verilmiştir. Numune kabında ışığın geçtiği yol olan d ve konsantrasyon c sabit tutularak spektrum genellikle A soğurabilirlik yada ϵ molar soğurma katsayısına karşılık frekans veya dalgaboyu şeklinde kaydedilir. A soğurabilirliğinin yerine $A = -\log T$ ile verilebilecek olan T geçirgenliği (transmittance) de kullanılabilir.

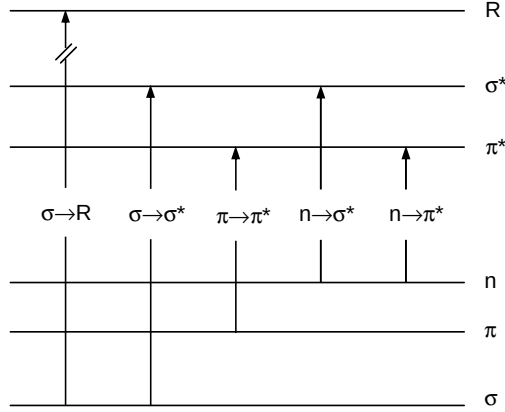
Elektronik spektrum genellikle üç ana bölgede incelenir [Paperno et al, 1979; Lambert et al, 1998; Banwell et al, 1994; Barrow, 1962]. Bunlardan; görünür bölge, 400 ve 750 nm (25000 ve 13300 cm^{-1}) aralığını kapsar. Yakın ultra-violet bölge ise 200 ve 400 nm (50000 ve 25000 cm^{-1}) aralığıdır. Uzak ultra-violet (boşluk ultra-violet) bölge, 200 nm nin altını (50000 cm^{-1} in üstünü) içerir. Bu bölgeye boşluk UV bölgesi de denmesi, atmosferik oksijenin bu bölgede önemli ölçüde soğurulmasındandır. Bu durum; bu bölgede çalıştırılacak olan bir spektrometrenin tamamının vakumlu bir ortama yerleştirilmesini gerektirir.

1.2.1. Organik Moleküllerin Elektronik Spektrumu

Moleküllerdeki elektronik geçişler, sahip oldukları valans elektronlarının türlerine göre sınıflandırılır [Paperno et al, 1979]. Tek bağlardaki elektronlar σ elektronları, ikili ve üçlü bağlardaki σ elektronları dışındakiler ise π elektronları olarak isimlendirilirler. Ayrıca oksijen ve azot gibi atomları olan moleküllerde yalnız çift elektronları (n elektronları) bulunur.

Temel seviyede bulunan moleküllerde elektron dağılımı σ , π bağ (bonding) orbitalleri ile n bağ yapmayan (nonbonding) orbitalleri ile ifade

edilir. Molekül uyarıldığında, temel seviyede boş olan σ^* ve π^* karşı bağ (antibonding) orbitallerine bu orbitallerden geçişler olur. Şekil 1.5 de bu geçişler, Çizelge 1.1 de ise boşluk UV bölgesine düşen bu geçişlerin karakteristik özellikleri gösterilmektedir.



Şekil 1.5. σ , π ve n orbitalleri arasındaki elektronik geçişler.

Mulliken sembolizminde N, temel seviyeyi; V, Q ve R ise uyarılmış seviyeleri ifade eder. $N \rightarrow V$ geçişleri bağ orbitallerinden karşı bağ orbitallerine gerçekleşir. $N \rightarrow Q$ geçişleri ise bir elektronun bağ yapmayan bir orbitalden karşı bağ orbitallerine yükselmesini ifade etmektedir. $N \rightarrow Q$ geçişleri genellikle $N \rightarrow V$ geçişlerinden önemli ölçüde zayıftır. $N \rightarrow Q$ geçişlerinden $n \rightarrow \sigma^*$ türünde olanlar genel olarak $n \rightarrow \pi^*$ türünde olanlara göre oldukça şiddetlidir. $N \rightarrow V$ ve $N \rightarrow Q$ geçişleri alt Rydberg geçişleri olarak isimlendirilirler. Bağ ve bağ yapmayan orbitallerden iyonlaşma limiti civarındaki çok yüksek enerjili seviyelere olan geçişler Rydberg geçişleri olarak isimlendirilirler ve $N \rightarrow R$ olarak gösterilirler.

Bir diğer geçiş türünde ise, elektron yoğunluğu molekül içindeki elektron verici gruptan elektron alan gruba doğru kayar. Çok şiddetli olan bu geçişler, molekül içi yük transfer (aktarım) geçişleri olarak isimlendirilirler. Bu bantların belirlenmesinde kriter olarak geçiş enerjisinin; elektron verici grubun iyonlaşma enerjisi ile elektron alıcı grubun elektron ilgisi enerjisi arasındaki fark mertebesinde olması kullanılabilir.

Çizelge 1.1. σ , π ve n orbitalleri arasındaki elektronik geçişlerin karakteristikleri.

Geçiş	Mulliken gösterimi	λ (nm)	ϵ ($l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)
$\sigma \rightarrow \sigma^*$	$N \rightarrow V$	< 200	-
$\pi \rightarrow \pi^*$	$N \rightarrow V$	200-500	$10^3 - 10^5$
$n \rightarrow \sigma^*$	$N \rightarrow Q$	160-260	$10^2 - 10^4$
$n \rightarrow \pi^*$	$N \rightarrow Q$	250-600	$10^1 - 10^3$

$\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri, soğurma maksimumlarında çözücünün polarlığının artırılması ile ne şekilde bir kayma gerçekleştiğine bakılarak belirlenebilir. Örneğin; heptan veya karbon tetraklorid gibi polar olmayan (apolar) çözücüler yerine su ve alkol gibi polar olanlar kullanıldığında $\pi \rightarrow \pi^*$ soğurmaları büyük dalga boylarına (kırmızıya) kayarken $n \rightarrow \pi^*$ bandları küçük dalga boylarına (maviye) kayar.

1.2.2. Geçiş Metal Komplekslerinin Elektronik Spektrumu

Geçiş metal komplekslerinin belki de en çarpıcı özelliği verdikleri renklerdir. Renkleri spektrumun görünür bölgesinde enerji soğurarak temel elektronik seviyeden belirli bir uyarılmış düzeye geçtiklerinde oluşur. Elektronik geçişler metal iyonun d elektron konfigürasyonundan ortaya çıkan seviyeler arasında gerçekleştiğinden, soğurmalar d-d geçişlerinden kaynaklanıyor denir [Lambert et al, 1998; Banwell et al, 1994; Barrow, 1962]. Görünen renge sebep olan ışığın soğurulan değil, geçen kısmıdır.

Moleküler spektroskopide bir yaklaşıklık olmak üzere toplam dalga fonksiyonu; elektronik, titreşim ve dönme dalga fonksiyonlarının tekli çarpımı olarak ifade edilir. Daha sonra; bu üç dalga fonksiyonunun birbiriyle etkileşmediği ve toplam enerjinin elektronik, titreşim ve dönme enerjilerinin toplamı şeklinde yazılabileceği düşünülür. Böylece; toplam dalga fonksiyonu ile ilgilenmek yerine her bir durum için Schrödinger denklemi ayrı ayrı ele alınır. Bu yaklaşım Born-Oppenheimer yaklaşımı olarak bilinir.

Born-Oppenheimer yaklaşımı altında iki elektronik seviye arasındaki bir geçişin ($\psi_e \rightarrow \psi'_e$) dipol momentini $\langle \psi_e | \mu | \psi'_e \rangle$ şeklinde yazılabilir. $\mu = e \cdot r$ elektrik dipol moment operatörünün birim vektörler ile aynı tarzda u karakterli olarak dönüştüğü açıktır. Öyle ise simetri merkezine sahip bir molekül için geçiş dipol momentinin sıfırdan farklı değer verebilmesi için elektronik dalga fonksiyonlarının birinin g değerinin u karakterli olması gerekir. Simetri merkezli moleküllerde $g \leftrightarrow g$ ve $u \leftrightarrow u$ geçişlerinin yasaklı $g \leftrightarrow u$ geçişlerinin ise izinli olması La Porte Kuralı olarak bilinir. Farklı spin katlılıklarına sahip seviyeler arasındaki geçişlerin yasaklı olması ise Spin Katlılığı Kuralı olarak bilinir.

Geçiş metal komplekslerinin UV ve görünür bölge spektrumlarından üç türlü bant elde edilir: (a) keskin, zayıf (b) geniş, zayıf (c) geniş, güçlü

Genellikle spektrumun kısa dalga boylu ucunda ortaya çıkan güçlü ve geniş bantlar, ligandın bağ moleküler orbitallerinin birinden kristal alanda yarılarak oluşan metalin d seviyelerinden birine gerçekleşen geçişleri temsil eder. Ligandlardan metale yük aktarımı (charge-transfer) olarak adlandırılan bu geçişler izinli olup çok yüksek molar soğurmalarla sahiptir ($\epsilon \approx 10.000$).

Simetri merkezli komplekslerde bir d^n konfigürasyonundan ortaya çıkan bütün seviyeler g karakterli olduğundan bu seviyeler arasındaki geçişler yasaklıdır. Bu düşünce altında oktahedral bir çevrede d^n konfigürasyonundan ortaya çıkan seviyeler arasındaki bütün geçişler sıfır şiddetli olarak beklenebilir. Ancak; bu geçişler, izinli geçişlerin yaklaşık binde biri şiddet vererek gerçekleşmektedirler. Bunun sebebi Van Vleck tarafından elektronik ve titreşim dalga fonksiyonlarının birbirinden tamamen bağımsız olmaması şeklinde açıklanmıştır. Titreşim ve elektronik dalga fonksiyonları arasındaki etkileşme, titreşimsel çiftleşme (vibronic coupling) olarak isimlendirilir.

Titreşimsel çiftleşme sonucu simetri merkezinin ideal durumdan hafifçe kayması ile oluşan geçişler için molar soğurma katsayıları küçük olur ($\epsilon \approx 5-100$). Simetri merkezi olmayan komplekslere La Porte Kuralı uygulanamaz. Simetri merkezi olmayan komplekslerde molar soğurma katsayıları daha

büyük elde edilir ($\epsilon \approx 100-200$). Ancak bu değerler La Porte izinli yük aktarım geçişleri kadar büyük olamazlar.

Simetri merkezi olmayan komplekslerde d-d geçişlerinin geniş bantlar vermesi, bu geçişlere titreşimsel çiftleşmelerin eşlik etmesi anlamına gelir. Ancak titreşimsel çiftleşmeler oluşmasa bile, bu geçişler gerçekleşebilir. Örneğin; tetrahedral bir alanda p_x , p_y , p_z ve d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} orbitalleri T_2 türü ile dönüşürler. Öyle ise; T_2 orbitalleri d ve p orbitallerinin kaynaşmasından (d-p mixing) dolayı belirli bir dereceye kadar d, belirli bir dereceye kadar da p karakterli olur ve $d \leftrightarrow p$ izinli geçişler ortaya çıkar.

Kübik simetriye ve simetri merkezine sahip olmayan komplekslerde gelen ışığın yönelimine göre bazı elektronik olarak izinli geçişler spektrumda belirmeyebilir. Bu tür komplekslerin elektronik izinli geçişlerinin kutuplanmasını inceleyebilmek için bu geçişlere ait geçiş dipol momentinin her bir bileşeninin simetrisinin tayin edilmesi gerekir. Bileşenlerden tamamen simetrik bir temsil içerenler izinli iken içermeyenler yasaklı olur.

Elektronik dalga fonksiyonu orbital ve spin kısımlarına ayrılarak La Porte Kuralı ile birlikte düşünülürse, iki spin dalga fonksiyonunun da aynı spin kuantum sayısına sahip olması gerektiği bulunur (Spin Katlılığı Kuralı). Ancak; spin-yörünge çiftleniminden dolayı, spin yasaklı geçişler de spektrumda belirebilir. Bu geçişlerin molar soğurmaları oldukça küçük olur ve çoğu zaman bu pikleri ayırt etmek mümkün olmaz. d^5 üst spin komplekslerinde sadece spin yasaklı geçişler ortaya çıkar.

Elektronik spektrumdaki bütün keskin bantlar, temel ve uyarılmış seviyelerin aynı doluluğa sahip olduğu dolayısıyla Δ ile aynı enerji bağımlılığına sahip seviyeler arasındaki spin yasaklı geçişlere karşılık gelir. Ancak; bütün spin yasaklı geçişlerin keskin bantlar vereceği söylenemez. Örneğin; d^3 konfigürasyonunda uyarılmış ^2E_g ve $^2T_{1g}$ düzeyleri, $^4A_{2g}$ temel seviyesi ile aynı Δ bağımlılığına sahiptirler. $^4A_{2g}$ temel seviyesinden ^2E_g ve $^2T_{1g}$ uyarılmış seviyelerine olan geçişler keskin bantlar verirler.

Oktahedral komplekslerin gözlenen spektrumları; Kristal Alan ve Moleküler Orbital Teorileri hesaplamaları ile yorumlanabilir. Genellikle bu hesaplamalara girilmeksizin pratik olduklarından Tanabe-Sugana ve Orgel diyagramlarına başvurulur. Diagramlar kullanılırken bütün geçişler temel seviye ile üst uyarılmış seviyeler arasında La Porte yasaklı (titreşimsel izinli) ve spin izinli gerçekleşiyor düşünülür. Bazı spektrumlar, diyagramlarla verilen ideal durumu göstermeyebilir. Örneğin; Jahn-Teller etkisinden dolayı beklenenden çok bant ortaya çıkabilir. Yüksek enerjili bazı bantların UV bölgeye kaymasından veya yük aktarım bantları ile spektrum sınırı civarında kaynaşmasından dolayı beklenenden az geçişte gözlemlenebilir.

1.2.3. Floresans Spektrumu

Elektronik olarak uyarılmış bir molekül fazla enerjisini farklı şekillerde kaybederek temel elektronik enerji seviyesine dönebilir. Molekül elektronik olarak uyarıldığı seviyenin üst titreşim seviyelerinde bulunuyorsa, moleküller arası çarpışmalar gibi etkilerle fazla titreşim enerjisini hızlıca kaybederek uyarılmış düzeyin temel titreşim seviyesine ulaşabilir. Fazla titreşim enerjisi çözücü moleküllerine termal veya titreşim hareketi olarak aktarılır. Her bir çarpışmada titreşim kuantum sayısı bir düşer. Bu tür titreşimsel relaksasyonlar ışımasız olarak gerçekleşir.

Aynı spin katlılığına sahip iki elektronik enerji seviyesinin potansiyel enerji eğrileri, bu seviyelerden üstte olanın temel titreşim seviyesi ile diğerinin uyarılmış titreşim seviyelerinden biri hemen hemen aynı enerjiye sahip olacak şekilde çıkışabilir. Bu seviyeler arasında gerçekleşen ışımasız geçişler iç dönüşüm olarak adlandırılır. İç dönüşüm uyarılmış elektronik enerji seviyeleri arasında olabileceği gibi, ilk uyarılma elektronik enerji seviyesi ile temel seviye arasında da olabilir. Ancak; genellikle ilk uyarılma elektronik enerji seviyesi ile temel seviye arasındaki enerji aralığı çok geniş olduğundan, bu seviyeler arasında etkin bir şekilde gerçekleşmez.

Fluoresans, aynı spin katlılığına sahip elektronik seviyeler arasında ışımalı bir geçiştir [Banwell et al, 1994; Barrow, 1962; Lakowicz, 1999]. Bir çok molekülün elektronları temel seviyede çiftleşmiş olarak bulunduğundan, temel seviyeleri teklidir. Bu tür moleküllerde fluoresans, tekli-tekli (singlet-singlet) türünde geçişlerdir. S_1 seviyesine iç dönüşüm ve titreşimsel relaksasyon fluoresanstan çok daha hızlı gerçekleştiklerinden, fluoresans genellikle S_1 in temel titreşim seviyesinden S_0 in farklı titreşim seviyelerine olur. Bu yüzden, uyarılma farklı tekli elektronik seviyelere olsa da tek bir fluoresans bantı gözlenir. Ancak; uyarılma spektrumunun şiddetine uygun olmak üzere bu bantların fluoresans yayınlanma şiddetleri farklılık gösterir. Fluoresans genellikle soğurma veya uyarılma spektrumundan daha uzun dalga boylarında ortaya çıkar. Bunun tersinin olduğu nadir durumlarda vardır.

1.3. Titreşim Spektroskopisi

1.3.1. Titreşim Spektroskopisinin (IR ve Raman) Temel Kavramları

Bir moleküldeki bütün atomlar sürekli olarak hareket halindedirler. Bu hareketler molekülün başlıca öteleme, dönme ve titreşim serbestliklerinden kaynaklanır. Bir molekülde N sayıda atom varsa, bu N atomun konumu $3N$ koordinatla ifade edilebilir. Yani; N atomlu bir molekülün $3N$ tane serbestlik derecesi vardır ve molekül her bir serbestlik derecesini bir bağımsız hareketi gerçekleştirmek için kullanır [Cotton, 1990; Atkins, 1997; Murrell et al, 1970, Paperno et al, 1979; Lambert et al, 1998; Banwell et al, 1994; Barrow, 1962].

Açıklama [A14]:

Serbestlik derecelerinin 3 tanesi molekülün kütle merkezinin hareketi yani öteleme için kullanılır. Öteleme hareketi periyodik olmadığından elektromanyetik ışınlama ile etkileşmez ve dolayısıyla spektroskopik tekniklerle tespit edilemez. Geriye $3N-3$ serbestlik derecesi kalır. Dönme hareketi kendini periyodik olarak tekrarlar. Bunun sonucu olarak, dönme hareketi spektroskopik olarak tespit edilebilir. Lineer moleküllerde mümkün iki dönme eksenini varken, lineer olmayanlar üç eksen etrafında da dönme hareketi

yapabilirler. Dolayısıyla; mümkün titreşimlerin sayısı (titreşim modlarının sayısı) lineer moleküller için $3N-5$ iken, lineer olmayanlar için $3N-6$ olur.

N atomlu siklik olmayan bir molekül $N-1$ tane bağ içereceğinden $N-1$ tane gerilme (stretching) modu vardır. Dolayısıyla; geriye kalan lineer moleküller için $2N-4$, lineer olmayanlar için ise $2N-5$ hareket bükülme (bending) hareketidir.

Moleküllerin dönme frekansları mikrodalga bölgesindeki ışınının frekansına karşılık gelir. Dönme enerji seviyeleri, gaz fazındaki numunelerin titreşim spektrumlarında [Infrared (IR) ve Raman] ince yapı bandları olarak ortaya çıkar [Colthup et al, 1990; Hendra et al, 1991; Landau et al, 1991; Ullmann's Encyclopedia, 1994]. Büyük ve katı moleküllerin titreşim spektrumlarının dönme ince yapısı genellikle ayrıştırılmadığından, dönme-titreşim spektrumları üzerinde fazla durmayacağız.

Açıklama [A15]:

Titreşim frekanslarının mertebesinin dönme frekanslarınınkinin bin katı civarında olmasından bir molekülün dönme ve titreşim hareketlerini oldukça bağımsız olarak gerçekleştirdiği bir ilk yaklaşıklık olarak söylenebilir. Dönme-titreşim toplam enerjisinin, dönme ve titreşim enerjisi ifadelerinin basitçe toplamı şeklinde yazılmasına olanak tanıyan bu yaklaşıma Born-Oppenheimer yaklaşımı denir. Gerçekte durum biraz daha karmaşıktır. Molekül titreşim olarak uyarılırsa, harmonik osilatör durumunda ortalama bağ uzunluğu ile denge konumu uzaklığı aynı olur. Anharmonik osilatörde ise bu iki büyüklük birbirinden farklıdır. Buradan dönme sabitinin anharmonik durumda titreşim enerjisine bağımlı olduğu sonucunu çıkarabiliriz. Ayrıca, denge uzaklığının karesinin tersi ile herhangi bir andaki bağ uzunluğunun tersinin karesinin ortalamasının farklı şeyler olması; harmonik durumda bile dönme sabitinin, ν titreşim kuantum sayısına bağımlı olduğunu gösterir.

Bir bağ titreşim olarak uyarılırsa bu titreşim enerjisi hızlı bir şekilde bağlar vasıtasıyla moleküldeki hemen hemen bütün atomlara aktarılır. Bir molekülün potansiyel enerjisi denge konumundan olan bütün yer değiştirmelere bağlı olur [Banwell, 1994; Barrow, 1962] ve

Açıklama [A16]:

$$U = U(0) + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial x_i} \right)_0 x_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x_i \partial x_j} \right)_0 x_i x_j + \dots \quad (1.9)$$

şeklinde yazılabilir. Öteleme ve dönme ile ilgili kuvvet sabitleri sıfır olmak üzere buradaki toplamlar bütün 3N adet koordinat üzerinden yazılmıştır. Sıfır alt indisi denge bağ uzunlukları etrafında açılımın yazıldığını ifade etmektedir. Denge konumunda potansiyel eğrisinin bir minimumdan geçtiği dikkate alındığında, denge konumundan olan küçük yer değiştirmeler için potansiyel enerjideki değişimin

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i,j} k_{ij} x_i x_j \quad ; \quad k_{ij} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x_i \partial x_j} \right)_0 \quad (1.10)$$

olduğu görülür. k_{ij} katsayılarına genelleştirilmiş kuvvet sabitleri denir. Bu k_{ij} katsayıları Hess matrisini oluştururlar. Bu matris minimum için tamamen pozitif, eyer noktası için ise negatif değerlere sahip olur. Kütle ağırlıklı koordinatlar

$$q_i = \frac{x_i}{\sqrt{m_i}} \quad (1.11)$$

olarak tanımlanmak üzere 1.10 eşitlikleri

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i,j} K_{ij} q_i q_j \quad ; \quad K_{ij} = \frac{k_{ij}}{\sqrt{m_i \cdot m_j}} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 \quad (1.12)$$

şeklini alır. Toplam kinetik enerji ifadesi de

$$T = \frac{1}{2} \sum_i m_i \dot{x}_i^2 = \frac{1}{2} \sum_i \dot{q}_i^2 \quad (1.13)$$

olarak yazılabileceğinden, toplam enerji

$$E = \frac{1}{2} \sum_i \dot{q}_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} K_{ij} q_i q_j \quad (1.14)$$

olur. Bu ifadede i ve j nin birbirinden farklı olduğu çapraz terimler bulunması yapılacak işlemleri oldukça karmaşık hale getirmektedir. Çapraz terimlerin kütle ağırlıklı koordinatların lineer kombinasyonu şeklinde yazılabileceği yeni bir koordinat takımı tanımlamak kolaylık getirecektir. Bu koordinatlara normal koordinatlar denir ve Q harfi ile gösterilir. Normal koordinatlar cinsinden 1.14 eşitliği

$$E = \frac{1}{2} \sum_i \dot{Q}_i^2 + \frac{1}{2} \sum_i \lambda_i Q_i^2 \quad (1.15)$$

olur. Burada öteleme ve dönme hareketleri için λ kuvvet sabitleri sıfır olarak alınır. Lagrange denklemi normal koordinatlar için

$$Q_i = A_i \cdot \sin(\sqrt{\lambda_i} \cdot t + \alpha_i) ; \quad \omega_i = 2\pi\nu_i = \sqrt{\lambda_i} \quad (1.16)$$

şeklinde çözüm verir.

Hamiltoniyen ve her bir modun dalga fonksiyonlarının çarpımı olan toplam titreşim dalga fonksiyonu normal koordinatlar cinsinden

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\partial^2}{\partial^2 Q_i^2} + \frac{1}{2} \sum_i \lambda_i Q_i^2 ; \quad \Psi = \prod_i \psi_{v_i}(Q_i) \quad (1.17)$$

şeklinde yazılabilir. 1.17 ifadeleri Schrödinger denkleminde yerlerine yazılırsa molekülün lineer olup olmamasına göre 3N-5 veya 3N-6 adet denklem elde edilir. Bunların her birinin çözümünden 1.18 ve 1.19 ifadeleri bulunur.

$$E_{v_i} = (v_i + \frac{1}{2})\hbar\omega_i \quad ; \quad \omega_i = \sqrt{\lambda_i} \quad ; \quad v_i = 0, 1, 2, \dots \quad (1.18)$$

$$\psi_{v_i} = N_{v_i} \cdot H_{v_i}(y_i) \cdot e^{-y_i^2/2} ; \quad y_i = \left(\frac{\omega_i}{\hbar} \right)^{1/2} \cdot Q_i \quad (1.19)$$

Bu ifadelerde N_{v_i} ler normalizasyon sabitleri iken, $H_{v_i}(y_i)$ ler Hermit polinomlarıdır. $H_0(y) = 1$ olduğundan temel hal titreşim dalga fonksiyonu $e^{-y_i^2/2}$ şeklindeki Gauss fonksiyonlarının çarpımı şeklinde yazılabilir. Bu ifadede sadece normal koordinatların kareleri belirdiğinden, bir molekülün temel hal titreşim dalga fonksiyonu bütün simetri işlemleri altında harmonik yaklaşım söz konusu olduğunda tamamen simetrik kalır.

Denge konumundan büyük yer değiştirmeler olduğunda, Taylor açılımında ikinci türevli ifadeden sonra attığımız terimler baskınlaşmaya başlar. Schrödinger denklemi Morse potansiyeli için çözülürse

$$E_{v_i} = \left(v + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_i - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \hbar \omega_i x_e + \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 \hbar \omega_i y_e + \dots \quad (1.20)$$

ifadesi elde edilir. Buradaki x_e ve y_e sayıları anharmoniklik sabitleri olarak isimlendirilir. 1.18 ve 1.20 denklemlerinden görüleceği gibi harmonik osilatör enerji seviyeleri eşit aralıklı olarak dizilirken anharmonik osilatör için ardışık iki enerji seviyesi arasındaki fark v arttıkça giderek azalır.

IR spektroskopisi, madde üzerine gönderilen ışınının soğurulması esasına dayanır. Şimdi, IR soğurmaları için geçiş dipol momentini inceleyelim. Moleküle ait dipol momentin normal koordinatlarla değişimi bir denge konumu değeri etrafında

$$\mu = \mu_0 + \sum_i \left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_i} \right)_0 \cdot Q_i + \frac{1}{2} \sum_i \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial Q_i^2} \right)_0 \cdot Q_i^2 + \dots \quad (1.21)$$

şeklinde yazılabilir. Burada μ_0 sistemin denge konumundaki dipol momentini olup kalıcı dipol moment olarak isimlendirilir. Küçük yer değiştirmelerde

kuadratik ve üstü terimler ihmal edilebileceğinden, tek bir modun uyarılması durumunda geçiş dipol momentini

$$\langle 00...v'_i...0 | \mu | 00...v_i...0 \rangle \approx \left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_i} \right)_0 \langle v'_i | Q_i | v_i \rangle \quad (1.22)$$

olarak bulunur. Buradan bir geçişin IR aktif olabilmesi için dipol momentinin normal koordinat doğrultusunda yer değiştirmesi gerektiği sonucuna varabiliriz. Yani IR aktif modlar için

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_i} \right)_0 \neq 0 \quad (1.23)$$

olmalıdır. Harmonik osilatör için $\langle v'_i | Q_i | v_i \rangle$ integrali ancak $\Delta v = \pm 1$ iken sıfırdan farklı iken, anharmonik osilatörde seçim kuralı olarak $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ bulunur. İlk uyarılma titreşim seviyesi ile temel titreşim enerji seviyesinin popülasyonları oranını, titreşim enerji seviyeleri arasındaki mesafenin 10^3 cm^{-1} mertebesinde olduğunu göz önüne alarak oda

sıcaklığında hesaplırsak $\frac{N_{v=1}}{N_{v=0}} = \exp \left\{ - \frac{6.63 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^{10} \cdot 10^3}{1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 300} \right\} = 0.008$

olur. Görüldüğü üzere $v = 1$ seviyesinin popülasyonu temel seviyenin yüzde biri civarındadır. Öyleyse $v = 1$ ve üstü seviyelerden gerçekleşen soğurulmalar spektruma hemen hemen hiçbir katkıda bulunmazlar. En şiddetli geçiş $v = 0 \rightarrow v = 1$ geçişi olduğundan temel veya fundamental geçiş olarak adlandırılır. 1.20 denkleminin kullanılmasıyla $v = 0 \rightarrow v = 1$, $v = 0 \rightarrow v = 2$ ve $v = 0 \rightarrow v = 3$ soğurma enerjileri hesaplanırsa sırasıyla yaklaşık olarak $\hbar\omega$, $2\hbar\omega$, $3\hbar\omega$ bulunur. Anharmoniklik katsayılarından dolayı bu değerler $\hbar\omega$ nın tam 1, 2 veya 3 katı olmayıp biraz daha küçüktür. Bunlardan ilki yukarıda da ifade ettiğimiz gibi temel veya fundamental soğurma olarak adlandırılırken, şiddetleri oldukça küçük olan ikinci ve üçüncü geçişlere ilk ve ikinci üsttonlar (overtone) denir.

Sıcaklık yükseltildiğinde $v = 1$ seviyesinin popülasyonu artacağından spektrumda bu düzeyden olan geçişlerin şiddeti biraz daha belirgin olur. Bu tür soğurulmaların olması için yüksek sıcaklıklar bir koşul olduğundan bu bantlara sıcak bantlar denir.

Moleküler titreşimleri uyarmanın bir diğer yolu ise genellikle görünür veya yakın IR bölgedeki şiddetli monokromatik ışınımı madde üzerine yönlendirmektir. Gelen fotonun enerjisi $h\nu$ olsun. Işınlardan hemen hemen tamamı elastik çarpışmalarla $h\nu$ enerjisine sahip olarak saçılacaklardır (Rayleigh saçılması). Gelen foton ve madde arasındaki elastik olmayan çarpışmalarda gözlenir. Bu çarpışmalar sonucu molekülün titreşim veya dönme enerji seviyeleri değişir. Gelen ışınım moleküle ΔE kadar enerji kazandırır ve üst titreşim veya dönme enerji seviyelerine çıkmasına neden olursa, saçılan fotonun enerjisi $h\nu - \Delta E$ olur (Stokes çizgisi). Üst seviyelerden birinden enerji kaybederek alt seviyelere geçmesine neden olduğunda ise, saçılan foton enerjisi $h\nu + \Delta E$ olur (Anti-Stokes çizgisi). Gelen foton enerjisinden farklı enerjilerde zayıf geçişlerin gözlemlendiği bu olaya Raman etkisi denir. Raman spektrumu ışınının gelme doğrultusuna dik bir doğrultuda gözlenerek kaydedilir. Üst seviyelerden olan geçişleri ifade eden Anti-Stokes çizgileri, bu seviyelere gidildikçe popülasyonun Boltzman dağılımına göre eksponansiyel olarak azalmasından dolayı Stokes çizgilerine göre çok zayıf kalır. Bu yüzden; zaten zayıf bir etki olup çok duyarlı aletlerle gözlenebilen Raman spektrumunda genellikle sadece Stokes çizgileri belirir. Raman saçılmasının zayıf şiddette olması üstton ve sıcak bant incelemelerini çoğu kez imkansız hale getirir.

Elektromanyetik alanın Raman etkisiyle molekülde uyardığı dipol moment μ , E elektrik alanı ile orantılı olup α molekülün kutuplanabilirliği (polarizability) olmak üzere

$$\mu = \alpha \cdot E \quad (1.24)$$

şeklinde yazılabilir. Molekül; titreşim ve dönme gibi birtakım ν_{ic} frekanslı

periyodik hareketler yaparsa, kutuplanabilirlik bu $\nu_{iç}$ frekansı ile değişim gösterir. ν frekanslı titreşen bir elektromanyetik alanın etkisiyle uyarılan dipol moment

$$\mu = (\alpha_0 + \beta \cdot \cos 2\pi \nu_{iç} t) \cdot E_0 \cos 2\pi \nu t \quad (1.25)$$

olur. α_0 kalıcı kutuplanabilirlik, β ise kutuplanabilirliğin titreşimle değişim hızı olarak ifade edilir. Bu ifade düzenlenirse

$$\mu = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi \nu t + \frac{1}{2} \cdot \beta \cdot E_0 \{ \cos 2\pi(\nu + \nu_{iç})t + \cos 2\pi(\nu - \nu_{iç})t \} \quad (1.26)$$

elde edilir. Burada ilk terim gelen ışının frekansında herhangi bir değişikliğin olmadığı Rayleigh çizgisini ifade eder. Frekansta kaymanın olduğu diğer iki terim ise Stokes ve anti-Stokes çizgilerini ifade etmektedir.

Kutuplanabilirlik bir denge konumu etrafında 1.9 denklemi ile aynı formda seriye açılırsa ve bulunan ifade geçiş dipol momentini hesaplamak için kullanılırsa tek bir modun titreşim olarak uyarılması durumunda

$$\langle 00 \dots \nu'_i \dots 0 | \mu | 00 \dots \nu_i \dots 0 \rangle \approx \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_i} \right)_0 \cdot \langle \nu'_i | Q_i | \nu_i \rangle \cdot E \quad (1.27)$$

elde edilir. Bu ifadeden bir moleküler titreşimin Raman aktif olabilmesi için moleküler kutuplanabilirliğin en azından bir bileşeninde değişiklik olması gerektiği açıktır. Yani; bir normal modun titreşim Raman aktif olabilmesi için, denge konumunda

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_i} \right)_0 \neq 0 \quad (1.28)$$

olmalıdır. Böyle bir geçişin şiddeti bu ifadenin karesi ile orantılıdır.

1.3.2. Grup Teori ve Moleküler Titreşimler

1.3.2.1. Titreşim Modları ve Simetri

Bir moleküle ait öteleme, dönme ve titreşim hareketi ile sonuçlanan bütün $3N$ serbestlik dereceleri molekülün nokta grubunun indirgenemez temsili (türü) ile uyumlu simetri ilişkilerine sahiptir. Diğer bir deyişle, herhangi bir molekülün bütün serbestlik dereceleri molekülün simetrisine uygun Mulliken sembolleri cinsinden ifade edilebilir. Bunun için, bir atomun üç serbestlik derecesini ifade eden üç tane vektör kartezyen koordinatlar boyunca her bir atoma yerleştirilir. Ortaya çıkan $3N$ tane vektör molekülün nokta grubuna ait bir temsil için temel (basis) oluşturur. Bu indirgenebilir temsil indirgeme bağıntısı kullanılarak indirgenemez temsiller cinsinden bileşenlerine ayrılır. Daha sonra; öteleme ve dönme hareketlerine ait türler, molekülün ait olduğu nokta grubunun karakter tablosundan bulunarak Mulliken sembolleri cinsinden elde edilmiş olan bu temsilden çıkarılır. Geriye kalan türler, normal modların moleküldeki atomların hangi simetriye göre toplu hareketinden oluştuğunu gösterir.

Öteleme hareketini temsil eden türler karakter tablolarının sağ tarafında birim vektör dönüşümlerini ifade eden x , y ve z harflerinin olduğu temsillerdir. Dönme hareketine ait türler ise öteleme hareketine benzer şekilde karakter tablolarının sağ tarafında R_x , R_y ve R_z gösterimlerinden bulunur. R_x , R_y ve R_z sırasıyla x , y ve z eksenleri etrafındaki dönmeleri ifade etmektedir. Geriye kalan Mulliken sembolleri, $3N-5$ veya $3N-6$ adet normal mod ile eşleştirilir.

Düşük simetriye sahip moleküllerde indirgenemez temsiller tek boyutlu (A , B ve bunların alt ve üst indisleri ile gösterilen temsiller) olduğundan dejenerasyondan söz edilemez. Bunun sonucu olarak bu tür moleküllerde, temel frekanslar ile normal modlar bire bir eşleşir. İkili veya üçlü dejenere indirgenemez temsile sahip moleküllerde (E , T ve bunların alt ve üst indisleri ile gösterilen temsillere sahip simetrisi olan moleküllerde), bazı titreşim modları dejenere olabilir. Aynı titreşim frekansına sahip modların

bulunabildiği bu tür moleküllerde titreşim frekanslarının sayısı normal modların sayısından azdır.

Normal modlar, Mulliken sembollerine ek olarak ν_1 , ν_2 , ν_3 , ... gibi frekansa bağlı olarakta sınıflandırılmaktadırlar. Numaralandırma, simetrisinin azalma sırasına göre (karakter tablosunun en sol kolonunun aşağıya doğru sıralamasına göre) düzenlenir. Aynı simetri türüne sahip modlar arasında ise numaralandırmada kriter titreşim frekansının düşme sırasıdır. Gerilme (stretching) modları, bükülme (bending) modlarına göre daha yüksek frekansa sahip olma eğilimindedirler. Bugünkü kullanımına gelene kadar karakter tablolarında türler bazı değişik sıralamalarla belirtile gelmiştir. Bu ve kaynağı hala anlaşılamayan bazı sebeplerle eski kaynaklarda farklı numaralandırma şekilleriyle karşılaşılabilmektedir.

1.3.2.2. Fundamental Geçişler İçin Simetriye Dayalı Seçim Kuralları

Herhangi bir normal modun spektroskopik aktivitesi ilgili olduğu dalga fonksiyonunun simetrisine bağlı olarak incelenebilecek kuantum mekanik sınırlandırmalara bağlıdır. Bu kısımda daha çok fundamental geçişlerle ilgileneceğiz. IR veya Raman spektrumunda bir titreşim geçişinin sıfırdan farklı bir şiddet verebilmesi yada başka bir ifade ile bu tekniklerden birinde gözlenebilmesi için uygun geçiş momenti sıfırdan farklı olmalıdır.

Çift fonksiyonların integrali sıfırdan farklı değerler alır. Bir fonksiyonun çift olabilmesi için ait olduğu nokta grubunun bütün operasyonları altında değişmez kalması gerekir. Bu ise integral içindeki direk çarpım ifadelerinin tamamen simetrik olması veya tamamen simetrik bir temsili içermesi ile mümkündür. Bir modun IR aktif olabilmesi için geçiş dipol momentinin bileşenlerinden birinin sıfırdan farklı olması gerekir. Fundamental geçişleri yukarıdaki bilgiler eşliğinde inceleyelim: Temel seviye titreşim dalga fonksiyonu serbest radikaller hariç bütün moleküller için tamamen simetriktir. İlk uyarılma titreşim seviyesi dalga fonksiyonu ise normal mod simetrisine sahiptir. Tamamen simetrik bir temsil ile tamamen simetrik olmayan bir temsilin direk çarpımı, çarpımı yapılan tamamen simetrik olmayan temsilin

kendisini verir. Dolayısıyla; temel seviye ve ilk uyarılmış seviye titreşim dalga fonksiyonlarının çarpımı ilk uyarılmış seviye dalga fonksiyonunun simetrisine sahiptir. Bir temsilin kendisi ile çarpımı tamamen simetrik bir temsil içerir. Öyle ise; geçiş dipol momentinin sıfırdan farklı olabilmesi için ilk uyarılmış seviye titreşim dalga fonksiyonunun, dipol moment operatörünün bileşenleri ile dolayısıyla da birim vektör dönüşümleri ile aynı simetriye sahip olması gerekir. Dolayısı ile; hangi normal modun veya modların IR aktif olduğunu bulabilmek için bütün yapılması gereken şey normal modların simetri türünü tespit ettikten sonra bu türlerin hangisi veya hangilerinin karakter tablosunda birim vektör dönüşümleri olan x , y , z ile gösterildiğine bakmak olacaktır.

Bir normal modun Raman aktif olabilmesi için kutuplanabilirliğin normal koordinatlarla değişiminin denge konumunda sıfırdan farklı olması gerekmektedir. Bu ise; bir tensör olarak gösterilebilecek olan α kutuplanabilirliğinin bileşenlerinden en az birinin sıfırdan farklı olması ile mümkündür. Raman fundamentali için geçiş momenti 0 ve 1 temel seviye ve ilk uyarılma seviyeleri dalga fonksiyonu olmak üzere $E \cdot \langle 0 | \alpha | 1 \rangle$ olarak ifade edilebilir. Kutuplanabilirliğin α_{ij} bileşenlerinin simetrisi birim vektör ikili direk çarpımları ile aynıdır ve bu dönüşüm özellikleri karakter tablolarının son kolonunda verilir. Temel ve ilk uyarılma seviyesi dalga fonksiyonlarının direk çarpımı ilk uyarılma seviyesi dalga fonksiyonu ile aynıdır. İlk uyarılma seviyesi dalga fonksiyonu ise normal modlarla aynı simetriye sahiptir. Öyleyse, bir modun Raman aktif olabilmesi için ilk uyarılma seviyesi dalga fonksiyonu ile α_{ij} bileşenlerinin aynı simetriye sahip olması gerekir. Dolayısı ile; hangi normal modun veya modların Raman aktif olduğunu bulabilmek için bütün yapılması gereken şey normal modların simetri türünü tespit ettikten sonra bu türlerin hangisi veya hangilerinin karakter tablosunda birim vektör ikili direk çarpımları olan x^2 , y^2 , z^2 , xy , xz , yz ile dönüştüğüne bakmaktır.

Karakter tablolarının incelenmesi ile aşağıdaki genel sonuçlara ulaşılabilir:

1. IR aktif modlar üç birim vektörün dönüşüm özellikleri ile temsil edildiğinden en fazla üç simetri türü ile ilgili olabilirler. Karakter tablosunda, molekülün nokta grubuna bağlı olarak direk çarpımlar en az iki en çok dört tür içerdiğinden Raman aktif modlar dörtten fazla türle ilgili olamaz.
2. Simetri merkezi yada başka bir ifade ile inversiyon merkezi olan moleküllerde birim vektörler ungerade türler olarak dönüşürken, direk çarpımlar gerade olarak dönüşürler. Dolayısıyla simetri merkezli moleküllerde IR aktif modlar Raman inaktif, Raman aktif modlar ise IR inaktiftir. Yani çakışma bantları yoktur. Elde ettiğimiz bu sonuç *karşılıklı dışarlama kuralı* olarak bilinir.
3. Nokta grubuna bağlı olarak birim vektör ve direk çarpım dönüşümlerinin ikisinde içermeyen türlerin varlığı karakter tablolarından kolayca görülebilir. Ancak, bazı normal modlar bu türlerden biri ile dönüşebilir. Spektroskopik olarak inaktif olan bu modlara sessiz mod denir.
4. Tamamen simetrik temsillerin en az bir tane direk çarpım dönüşümünü muhakkak içerdiği karakter tablolarından görülebilir. Dolayısıyla, tamamen simetrik normal modlar muhakkak Raman aktiftir. IR aktivitesi ise molekülün nokta grubuna göre değişir.

1.3.2.3. Spektroskopik Aktivitelerin Yapı İle İlişkilendirilmesi

Normal modların sayıları ve spektroskopik aktiviteleri molekülün simetrisine bağlıdır. Bu bağlamda, bir molekülün mümkün yapılardan hangisinde bulunduğu IR ve Raman spektrumlarından anlaşılabilceği açıktır. Ancak, molekülün yapısı kompleksleştikçe ve simetri düştükçe bu ayrımın yapılması gittikçe zorlaşır.

Bir moleküldeki bazı atomların yerine başkaları yerleştirildiğinde molekülün simetrisi dolayısıyla da spektroskopik aktiviteleri değişecektir. Örneğin; T_d simetrisine sahip XY_4 molekülündeki bir Y atomu ile Z gibi bir

atom yer değiştirirse oluşan XY_3Z molekülü C_{3v} simetrisine sahip olur. İkinci bir Y atomu Z atomu ile yer değiştirdiğinde ise oluşan XY_2Z_2 molekülünün simetrisi C_{2v} olur. C_{3v} ve C_{2v} nokta grupları ile T_d simetrisi arasında grup-alt grup ilişkisi bulunduğundan hesaplamaları baştan yapmak yerine korelasyon tablolarını kullanmak yerinde olur. T_d simetrisi için aktivitesi belirlenen temsillerin alt grup ilişkisi olduğu düşük simetrikli moleküllerde hangi temsillere indirgendiği belirlenerek bu moleküllerde normal modların simetrilerinin ve aktivitelerinin neler olduğu kolaylıkla bulunabilir. XY_3Z için bulunan sonuçlar doğrudan XY_2Z_2 molekülü için kullanılamaz. Çünkü C_{3v} ve C_{2v} grupları arasında grup-alt grup ilişkisi yoktur. İncelemeye T_d grubundan veya D_{4h} gibi bir başka grup-alt grup ilişkisi olan simetriden başlanmalıdır.

Lineer moleküller içinde yukarıda bahsedilen ilişkiler geçerlidir. Ancak lineer moleküller sonsuz mertebeli $D_{\infty h}$ (simetri merkezi varsa) veya $C_{\infty v}$ (simetri merkezi yoksa) nokta gruplarıyla temsil edildiğinden problemi D_{2h} ve C_{2v} gibi sonlu mertebeli bir alt grupta ele alıp çözdükten sonra bu alt grupta asıl grup arasındaki $[(D_{\infty h} \leftrightarrow D_{2h}), (C_{\infty v} \leftrightarrow C_{2v})]$ korelasyon ilişkisine bakmak oldukça kolaylık sağlar.

MX_2L_2 ve MX_2L_4 yapısına sahip komplekslerde IR ve Raman aktif M-L ve M-X titreşimlerinin sayısının nasıl bulunabileceğine kısaca bir göz atalım. İncelemeye T_d simetrisine sahip ML_4 kompleksini ele alarak başlayalım. Her bir atoma üç tane Kartezyen vektör yerleştirilirse bu toplam 15 adet vektör bir temel oluşturur. Bu temelin oluşturduğu temsile iç koordinatların katkıları M-L bağ uzunlukları ve L-M-L açıları birer temel alınarak bulunabilir. Bu üç duruma ait temsiller aşağıdaki gibi olacaktır.

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
Γ_{3N}	15	0	-1	-1	3
Γ_{ML}	4	1	0	0	2
Γ_{LML}	6	0	2	0	2

Γ_{3N} temsili $\Gamma_{3N} = A_1 + E + T_1 + 3T_2$ şeklinde indirgenebilir. Öteleme ve dönme hareketlerini temsil eden birer adet T_1 ve T_2 türü bu temsilden çıkarılırsa titreşimler için $\Gamma_{3N-6} = A_1 + E + 2T_2$ temsili elde edilir. Γ_{ML} temsili

indirgendiğinde $\Gamma_{ML} = A_1 + T_2$ bulunurken Γ_{LML} temsili indirgendiğinde $\Gamma_{LML} = A_1 + E + T_2$ elde edilir. Son iki temsilin toplamının Γ_{3N-6} temsiline kıyasla fazladan bir tane tamamen simetrik A_1 türü içerdiği görülmektedir. Bu fazlalık bütün L-M-L açılarının eş zamanlı olarak artmasının veya azalmasının mümkün olmadığı göz önüne alınarak Γ_{LML} temsilinden çıkarılmalıdır ($\Gamma_{LML} = E + T_2$). Sonuç olarak; A_1 temsili tamamen bağ gerilmesinden, E temsili tamamen açı deformasyonundan kaynaklanırken, hem gerilme hem de açı deformasyonu T_2 temsillerine katkı vermektedir [Cotton, 1990].

ML_4 kompleksinin T_d simetrisini MX_2L_2 kompleksi için C_{2v} ye düşürelim. T_2 türü bu durumda $A_1 + B_1 + B_2$ ye yarılacaktır. Yani; gerilmeler hepsi IR ve Raman aktif olan $2A_1 + B_1 + B_2$ türleri arasında paylaşılır. M-X ve M-L gerilmeleri $A_1 + B_1$ ve $A_1 + B_2$ türleri ile temsil edilirler [Clarck et al, 1965]. Sonuç olarak; C_{2v} simetrisine sahip MX_2L_2 kompleksi hem IR hem de Raman aktif olan iki tane M-N ve iki tane M-X gerilmesine sahiptir.

T_d simetrisi MX_2L_2 kompleksi için C_s simetrisine indirgense idi, $A' + A''$ ile verilen iki M-N ve yine $A' + A''$ ile verilen iki M-X titreşiminin varolacağı bulunurdu. A' ve A'' türleri bu titreşimlerin hepsinin hem IR hemde Raman aktif olduğunu gösterir. Simetri C_2 ye düşürülse idi hem IR hem de Raman aktif olan iki M-N ($A + B$) ve iki M-X ($A + B$) gerilmesi elde edilirdi. Sonuç olarak; MX_2L_2 yapısındaki bir kompleks C_{2v} , C_s ve C_2 simetriteri altında hem IR hemde Raman aktif olan iki M-N ve iki M-X titreşimine sahiptir.

O_h simetrisine sahip ML_6 kompleksinin Γ_{3N} , Γ_{ML} ve Γ_{LML} indirgenebilir temsilleri aşağıdaki gibidir.

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$3C_4$	$3C_2(=C_4^2)$	I	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
Γ_{3N}	21	0	-1	3	-3	-3	-1	0	5	3
Γ_{ML}	6	0	0	2	2	0	0	0	4	2
Γ_{LML}	12	0	2	0	0	0	0	0	4	2

Γ_{3N} temsilinden dönme (T_{1g}) ve öteleme (T_{1u}) türleri çıkarıldığında titreşimler için $\Gamma_{3N-6} = A_{1g} + E_g + 2T_{1u} + T_{2g} + T_{2u}$ elde edilir. Γ_{ML} ve Γ_{LML} için elde edilen temsillerin toplamında Γ_{3N-6} ya kıyasla birer adet A_{1g} ve E_g

Açıklama [A1]: R.J.H. Clark, C.S. Williams, Inorganic Chemistry, 4 (1965) 350-357.

Açıklama [A2]: 1-Cotton F.A., Chemical Applications of Group Theory, John Wiley & Sons, Third Ed., 1990.

Açıklama [A3]: R.J.H. Clark, C.S. Williams, Inorganic Chemistry, 4 (1965) 350-357.

Açıklama [A4]: 2-Cotton F.A., Chemical Applications of Group Theory, John Wiley & Sons, Third Ed., 1990.

temsillerinin fazla olduğu görülür. Bağ gerilmeleri tamamen birbirinden bağımsız olabileceğinden bu fazlalıkları açılı deformasyonlarından çıkarırız. Bu durumda $\Gamma_{ML} = A_{1g} + E_g + T_{1u}$ olurken $\Gamma_{LML} = T_{1u} + T_{2g} + T_{2u}$ olarak bulunur.

O_h simetrisine sahip ML_6 kompleksi C_i simetrisine sahip MX_2L_4 kompleksine indirgenirse bağ gerilmeleri için $3A_g + 3A_u$ bulunur. A_g titreşimleri yalnızca Raman aktif iken A_u titreşimleri yalnızca IR aktiftir. Yani; C_i simetrisine sahip MX_2L_4 kompleksinin IR spektrumunda beliren M-N veya M-X bantı Raman spektrumunda ortaya çıkmamalıdır. Bu cümlelerin tersi de doğrudur. M-L titreşimleri yalnızca IR aktif iki tane A_u ve yalnızca Raman aktif iki tane A_g (toplam: $2A_g + 2A_u$) türleri ile temsil edilirken M-X titreşimleri bir tane yalnızca IR aktif A_u ve bir tane yalnızca Raman aktif A_g (toplam: $A_g + A_u$) türü ile temsil edilir. Polimerik oktahedral MX_2L_2 kompleksi için ise MX_2L_4 kompleksi için en son söylenen cümlede M-L görülen yere M-X, M-X görülen yere ise M-L koymak yeterli olacaktır. D_{4h} simetrisine sahip MX_2L_4 kompleksinde M-L gerilmelerinin $A_{1g} + B_{1g} + E_u$ (E_u yalnızca IR aktif, A_{1g} ve B_{1g} yalnızca Raman aktif), M-X gerilmelerinin ise $A_{1g} + A_{2u}$ (A_{1g} yalnızca Raman aktif, A_{2u} yalnızca IR aktif) şeklinde türlerine ayrılabilceği kolayca gösterilebilir.

1.3.3. İskelet ve Grup Titreşimleri

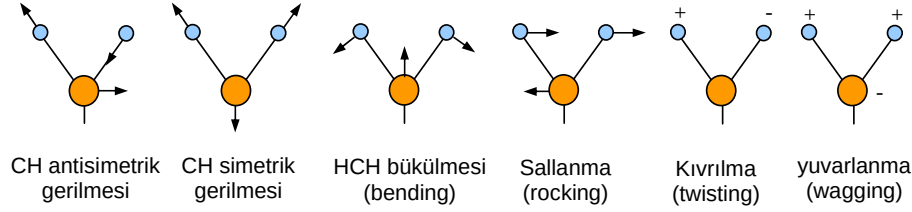
Çok sayıda atomdan oluşan büyük moleküllerin IR ve Raman spektrumları, $3N-5$ veya $3N-6$ sayıda normal mod bulunduğundan oldukça karmaşıktır. Modların hepsi moleküldeki bütün atomların az veya çok denge konumundan hareketi ile ilgilidir. Bazı modlarda; bütün atomlar yaklaşık olarak aynı yer değiştirmeler gösterirken, bazılarında ise birtakım küçük atom grupları molekülün geriye kalanından oldukça bağımsız hareket eder. Bunun sonucu olarak normal mod titreşimleri, bütün atomların hemen hemen aynı miktarda yer değiştirmeler gösterdiği iskelet titreşimleri ve molekülün diğer kısmından neredeyse bağımsız hareket eden grupların karakteristik grup titreşimleri şeklinde iki sınıfa ayrılabilir.

İskelet titreşimleri genellikle $1400-700\text{ cm}^{-1}$ bölgesine düşer ve moleküldeki lineer veya dallanmış zincir yapılarından ortaya çıkar. Bu tip yapılardan birçok iskelet modu çıkacağından, bunların soğurma bantları ile eşleştirilmeleri çoğu kez mümkün olmaz. Ancak bu karmaşık bantlar örgüsü, ilgilenilen yapı için bir karakteristik oluşturur. Yani; bir substituentin değiştirilmesi bantlar örgüsünde önemli farklılıklara sebep olur. Bu yüzden; bu bölgeye parmak izi bölgesi, bu bölgede çıkan bantlara da parmak izi bantları denir.

Grup titreşimlerinin simetrisinin bulunabilmesi için molekülün ilk önce bir bütün olarak düşünülüp 3N-5 veya 3N-6 modun simetrilerinin tespit edilmesi gerekir. Daha sonra molekülün iskeletinden titreşim türü bulunacak gruplar çıkarılarak aynı inceleme tekrarlanır. İki durumda elde edilen temsiller arasındaki fark bulunarak grup titreşimlerinin simetrisi tespit edilir. Bu işlemler yapıldığında; grubun molekül içinde yer almasının serbest bulunması durumuna göre daha fazla sayıda türle yada titreşimle temsil edildiği görülür. Bütün moleküler titreşimler, gerilme (stretching) ve deformasyon (deformation) titreşimleri şeklinde iki grupta toplanabilirler. Bir titreşim sırasında başlıca değişiklik bağ mesafelerinde oluyor bağ açıları ise fazlaca değişiklik göstermiyorsa, bu tür titreşimler gerilme titreşimi olarak isimlendirilir. Bağ açılarının önemli oranda değiştiği, bağ mesafelerinin ise yaklaşık aynı kaldığı titreşimlere deformasyon titreşimleri denir. Bir örnek olmak üzere metilen (CH_2) grubunu ele alalım. Metilen üç moda sahiptir. Bunlar; simetrik gerilme, antisimetrik gerilme ve bükülme (bending) veya makaslama (scissoring) deformasyonu olarak isimlendirilebilir. Metilen bir moleküle tutturulduğunda ise bunlara ek olarak üç mod daha ortaya çıkar. Bunlar; sallanma (rocking), kıvrılma (twisting) ve yuvarlanma (wagging) deformasyonları olarak isimlendirilebilirler. Bu titreşimler Şekil 1.6 da gösterilmektedir. (+) ve (-) işaretleri düzlemden sırası ile yukarı ve aşağı doğru titreşimleri, oklar ise düzlemde atomların hareket yönlerini göstermektedir.

Deformasyon titreşimleri için, gerilme titreşimlerine göre daha az enerji gerekir. Dolayısı ile; deformasyon titreşimi soğurma bantları daha düşük

frekanslarda ortaya çıkar. Gerilme titreşimleri ν ile gösterilirken, deformasyon titreşimleri için farklı gösterimler mevcuttur. Bu çalışmada; düzlemde (in plane: i.p) deformasyonlar β , düzlem dışı (out of plane: o.p) deformasyonlar ise γ ile gösterilmektedir.



Şekil 1.6. Metilen ($-\text{CH}_2$) titreşimleri.

Molekülün yapısından oldukça bağımsız olan grup frekansları, IR ve Raman spektrumları için oldukça karakteristiktir. Bir yapıda belirli bir grubun varlığı veya yokluğu IR ve Raman grup titreşim tabloları ile, ilgili spektrumun karşılaştırılması sonucu ortaya çıkarılabilir. Bu yapılırken, grup titreşim frekanslarını etkileyen molekül içi ve moleküller arası değişik faktörlerin varlığı akıldan çıkarılmamalıdır. Aşağıda bu faktörlerin bir kısmı kısaca açıklanmaktadır.

Bir moleküldeki bağlı iki atomdan birisi hafifse ve başka atomlarla bağ yapmıyorsa harmonik osilatör yaklaşımı oldukça iyi sonuç verir. Yani; gerilme frekansı bağın güçlülüğünün bir ölçüsü olan kuvvet sabitinin karakökü ile ve de indirgenmiş kütlenin tersinin karakökü ile orantılıdır. Bu yaklaşım altında; aynı atomlardan oluşmuş ikili ve üçlü bağların kuvvet sabitleri tek bağınkinin sırasıyla yaklaşık iki ve dört katı çıkar. Buradan $X = \text{C}, \text{N}, \text{O}$ gibi hafif atomlar olmak üzere, $-\text{C}-\text{X}$ in gerilme frekansı $-\text{C}=\text{X}$ ten, $-\text{C}=\text{X}$ in frekansı ise $-\text{C}\equiv\text{X}$ ten küçük olur sonucunu çıkarabiliriz. Hafif atomun kütlesi arttırıldığında ise indirgenmiş kütle artacağından gerilme frekansı azalır. Örneğin CH, CF, CCl, CBr serisinde en yüksek frekanslı grup CH, en düşük frekanslı ise CBr olur. Aynı şekilde; uçlarda hafif atomlara sahip $-\text{CH}_3$, $-\text{OH}$, $-\text{C}\equiv\text{N}$ ve $>\text{C}=\text{O}$ gibi grupların gerilme frekansları, uçlarda ağır atomlara sahip $-\text{C}-\text{Cl}$, $-\text{C}-\text{Br}$ ve metal-metal gibi gruplara göre yüksektir.

İki atomlu özdeş gruplardan bir molekülde iki veya daha fazla sayıda bulunuyorsa, bu gruplar birbirleriyle etkileşecekler ve spektrumda serbest durumun frekansına yakın değerlerde birden fazla bant oluşacaktır. Ancak bu grupların aynı atoma veya birbirlerine bağlı atomlara tutturulmadığı durumlarda etkileşim zayıf olacağından bantlar birbirinden ayırt edilmeyebilir.

Birbirinden farklı gruplar yakın frekanslarda soğurma veriyorlarsa, bunlar bir molekülde bir araya geldiklerinde rezonans sonucu grup frekansları beklenen değerlerden önemli ölçüde kaymış olarak ortaya çıkar.

Bir grubun titreşim frekansı ile bir üstton veya kombinasyon bandı çakıştığında ise Fermi rezonansı gerçekleşmekte, iki bantta kaymakta ve karşılaştırılabilir şiddetlere sahip olmaktadır.

Grup frekansını etkileyen bir diğer faktör hidrojen bağıdır. Örneğin; alkollerde -OH gerilme frekansı hidrojen bağının derecesine oldukça bağlıdır. Hidrojen bağı, -OH bağı uzunluğunu artırır. Bu durumda bağı şiddeti azaldığından titreşim frekansı aşağı çekilir. Hidrojen bağı ile ilgili bu tip örnekleri çoğaltmak mümkündür. Bu örneklerin hepsinde X elektronegatif bir element olmak üzere XH bağı şiddetinin, bağı yapmayan H atomuna sahip bir başka grup tarafından düşürülmesi sonucu titreşim frekansı azalır.

Özellikle molekül polarsa, fiziksel halinin değişimi titreşim frekansının kaymasına neden olur. Genel olarak, fazın yoğunluğu arttıkça frekans düşer. Yani; katıların titreşim frekansı sıvı ve çözeltilerden küçük, sıvı ve çözeltilerin titreşim frekansı ise gazlardan küçüktür.

Bir IR bantı ancak titreşim sonucu molekülün kalıcı dipol momentinde bir değişiklik oluşuyorsa ortaya çıkar. Bu durumda; bir bağı ne kadar polarsa, bu bağdan ortaya çıkan IR bantı da o kadar şiddetli olacaktır. Yani; $>C=O$, $>C=N$ - ve $>C=C<$ gruplarının vereceği gerilme IR bantlarının şiddetleri soldan sağa azalır. Aynı durum; -OH, $>NH$ ve $>CH$ içinde geçerlidir. Aynı sebeple, iyonik kristal örgülerin titreşimleri oldukça şiddetli soğurmalar verirler. Raman spektrumunda ise; daha az polar yani daha fazla kutuplanabilir bağlar, daha

şiddetli spektral çizgiler verirler. Diğer bir ifade ile; Raman spektrumunda genellikle şiddet açısından IR spektrumunun tersi durum ortaya çıkar.

1.4. Nükleer Manyetik Rezonans

Spini sıfırdan farklı (manyetik) olan bir çekirdek sistemine $\vec{H}_0$ manyetik alanı uygulandığında; açısal momentum $\vec{J}$ ile paralel veya antiparalel doğrultularda yer alabilen $\vec{\mu}_N$ çekirdek manyetik momentleri, bu alan etrafında $\omega_0 = \gamma_N \cdot H_0$ şeklinde verilen Larmor frekansı ile presesyon hareketi yapar [Banwell et al, 1994]. Burada $\gamma_N = \vec{\mu}_N / \vec{J} = g_N \cdot e / 2m_p$, jromanyetik veya manyetojirik oran; g_N , nükleer g faktörü; m_p ise proton kütesidir. Sistem üzerine ω frekanslı oluşturduğu alan $\vec{H}_0$ alanına dik olan değişken bir sinyal (AC) uygulandığında nükleer rezonans gerçekleşir ve $\omega = \omega_0$ olduğunda güçlü bir soğurma gerçekleşir [Kemp, 1986; Omar, 1993].

Manyetik bir numune üzerine z doğrultusunda bir $\vec{H}_0$ manyetik alanı uygulandığında, nükleer seviye $2I+1$ (I: çekirdek spini) alt seviyeye yarılır. Her bir seviyenin enerjisi, $E = g_N \cdot \mu_{BN} \cdot H_0 \cdot m_I$ ile verilir. Burada; $\mu_{BN} = e\hbar / 2m_p$ olup nükleer Bohr manyetonudur. Kuantum mekaniksel olarak NMR, bu nükleer Zeeman seviyeleri arasındaki geçişler olarak düşünülebilir. Ardışık iki enerji seviyesi arasındaki fark $\Delta E = g_N \cdot \mu_{BN} \cdot H_0$ kadardır. Bir dış AC sinyali uygulandığında $\Delta E = \hbar\omega$ olursa bu alt seviyeler arasında geçişler ortaya çıkar ve bu sinyalin soğurulması ile sonuçlanır. Burada, sadece ardışık seviyeler arasındaki geçişler ($\Delta m_I = \pm 1$) izinli olup diğerleri yasaktır.

Rezonans işlemi genellikle ω frekansının yerine, $\vec{H}_0$ alanının değiştirilmesi ile gerçekleştirilir. NMR deneyleri sabit frekans altında gerçekleştirilir. NMR spektrometreleri çekirdeğin türüne göre 60, 100, 220, 250, 300, 400 MHz v.b gibi farklı radyo frekanslarında işlem görecektir şekilde dizayn edilmektedir.

Normal sıcaklıklarda nükleer Zeeman seviyelerinin populasyonları birbirine çok yakın olmakla birlikte tamamen eşit değildir. Temel seviyenin populasyonu, diğer seviyelere kıyasla toplam manyetik çekirdek sayısının 10^{-5} katı kadar fazladır. Bu fark kaybolana kadar (doyum veya satürasyona ulaşılan kadar) radyo frekansındaki enerjinin soğurulması devam eder. Soğurulmanın devam edebilmesi için, manyetik çekirdek sistemi denge seviyesine geri dönmelidir. Doyumun engellenmesinde, uzun zaman alan denge konumuna kendiliğinden geçişler yeterli olamazlar. Çekirdekler denge seviyesine iki ana durulma (relaksasyon) [sin-spin durulması, spin-örgü durulması] mekanizması ile dönerler. Bu iki durulma mekanizması için gerekli olan süreler, NMR çizgisinin kalınlığından ve yüksekliğinden tespit edilebilir. Numune paramanyetik molekül veya atom içerdiğinde spin-örgü durulma süresi (τ_1) azalır, dolayısıyla spektral çizgi genişler [Paperno, 1979].

Numune içindeki çekirdeğin hissettiği manyetik alan uygulanan dış $\vec{H}_0$ alanı ile tamamen aynı değildir. Bu alan çekirdeğin içinde bulunduğu çevreden kaynaklanan küçük bir alan tarafından değiştirilir. Ortaya çıkan kayma miktarına kimyasal kayma denir. Uygulanan $\vec{H}_0$ dış manyetik alanına zıt doğrultuda çekirdeği çevreleyen elektron bulutlarının küçük bir alan oluşturması, elektron bulutunun çekirdeği manyetik olarak perdelediği (shielding) şeklinde yorumlanabilir. Perdeleyici alanı $\vec{H}_{\text{perd.}}$ ile gösterelim. Çekirdek tarafından görülen gerçek alan $\vec{H}$ bu durumda, $\vec{H} = \vec{H}_0 - \vec{H}_{\text{perd.}} = \vec{H}_0 - \sigma \cdot \vec{H}_0$ şeklinde yazılabilir. Perdeleyici alan $\vec{H}_0$ alanının etkisiyle ortaya çıktığından bu alan ile orantılı olarak alınmıştır. Aralarındaki σ orantı parametresine perdeleme sabiti denir. Perdeleme sabitinin, $\vec{H}_0$ alanından bağımsız ancak kimyasal yada başka bir deyişle elektronik çevreye bağlı olduğu açıktır.

Çekirdeğin perdelenmesi, enerji seviyeleri arasındaki mesafenin düşmesine sebep olur. Dolayısıyla; perdelenmiş bir çekirdeğin rezonansı, aynı frekansta perdelenmemiş olana göre daha yüksek bir alanda gözlenir.

Genellikle, ele alınan numuneler aynı manyetik çekirdeğe sahip bir çok grup içerir. Her bir gruba ait perdeleme sabiti birbirinden farklı olacağından, her bir grup için farklı NMR sinyalleri oluşacaktır.

İç manyetik alanın gerçek değerinin ölçülmesi zor olduğu gibi, teorik hesaplamaların oldukça karmaşık olmasından dolayı teoriyle karşılaştırılabilme olanağıda pek bulunmamaktadır. Bu yüzden; numune standart bir sıvı içinde çözülerek standart şartlar altında alandaki bağıl kayma miktarları ölçülür.

Kimyasal kayma miktarları tablolştırılırken, perdeleme sabiti σ çok küçük olduğundan listelenmez. Bunun yerine, $\delta = \frac{H_{0,n} - H_{0,r}}{H_{0,r}} \cdot 10^6$ ile verilen δ parametresi kullanılır. Burada $H_{0,r}$ ve $H_{0,n}$ sırasıyla, seçilen referans sıvısının ve numunenin rezonans alanlarını göstermektedir. Yukarıdaki tanım rezonans alanları yerine rezonans frekansları konularakta yazılabilir. Perdeleyici alan tanımı göz önüne alındığında, bu ifadenin $\delta = (\sigma_s - \sigma_r) \cdot 10^6$ şeklinde yazılabileceği açıktır. Yani; δ parametresi, perdeleyici alandaki bağıl değişmeyi her bir milyonda bir parça (parts per million = ppm) olarak vermektedir. Kimyasal kaymayı ifade etmek için kullanılan bir diğer skala ise $\tau = 10 - \delta$ ile verilmektedir. Şu anda uluslararası kabul gören referans sıvısı, tetrametilsilan (TMS) dır. TMS protonları için δ kimyasal kayması sıfır olarak alınırken, τ skalasında TMS nin kimyasal kayması keyfi olarak 10 a yerleştirilir.

Atomların kendi elektronlarından kaynaklanan diamanyetik perdeleme, çekirdekteki yerel alanın her zaman düşmesine neden olur. Elektron perdeleme derecesi elektron yoğunluğuna bağlı olup genellikle diğer katkılar küçükse, çevre atomların elektronegatifliği ile ilişkilidir.

Elektron akımının oluşturduğu alan sonucu belirli bir konfigürasyona ait çekirdekler, ya perdelenenler (shielding) yada tam zıttı bir etkiyle (deshielding) karşılaşacaklardır. Bu tür etkiler, çekirdek spinlerinin uyarıcı

alana bağılı olarak yönelimlerinden kaynaklanmaktadır ve anizotropik (yönelime bağılı) etkiler olarak bilinmektedirler.

İkili veya üçlü bağlara yakın yerleşmiş protonlar civarındaki alanla, dış alan birbirine zıt yönlü etki oluşturacağından, rezonans daha yüksek bir dış alan değerine ulaşıldığında gerçekleşir (perdeleme).

Aromatik moleküller, dış alanın dairesel diamanyetik akımlar oluşturdukları geniş sıkıca birbirinin içine girmiş π elektron sistemlerine sahiptirler. Bu akımlar, aromatik halka düzlemine dik bir manyetik alan oluştururlar. Bu alan halkaya ait protonlar çevresinde dış alanla aynı yönlü olacağından, rezonans daha düşük bir dış alan değerinde gerçekleşir (deshielding).

Bir NMR çizgisindeki yarılmanın kaynağı, çekirdekler arasındaki spin-spin etkileşimleridir. Yarılma sonucu oluşan çizgilerin şiddetleri binom dağılımına uyar. Etkileşen çekirdeklerin kimyasal kaymaları arasındaki fark, çiftleşme sabitinden çok büyükse, spin-spin etkileşmesi sonucu oluşan multipletteki çizgi sayısı $2NI + 1$ bağıntısıyla hesaplanabilir. Burada N, manyetik olarak özdeş komşu çekirdeklerin sayısıdır. Proton spinini $1/2$ olduğundan, proton NMR da çizgi sayısı $N + 1$ olur.

Gözlenen kimyasal kaymalar sadece moleküllerin yapısına değil, aynı zamanda çözücüye de bağlıdır [Lambert et al, 1998]. Sikloheksan, pentan ve heksan gibi doymuş hidrokarbonlar, çözücülerle sadece van der Waals kuvvetleri yoluyla etkileşirler. Bunun sonucu olarak; çözücülerin kimyasal kayma pozisyonları üzerindeki etkisi oldukça az olur. Aseton, kloroform, dietil eter, dimetil sülfoksit gibi polar moleküller ve hatta karbon tetraklorit gibi polar substituenti olan polar olmayan moleküller, polar substratlarla elektrostatik etkileşim gösterebilirler. Bu tür substratlar, çözücüyle referansa (genellikle TMS) kıyasla daha güçlü etkileşirler.

Proton rezonansları üzerinde büyük diamanyetik anizotropi gösteren çözücülerin etkisi özellikle büyük olur [Lambert et al, 1998]. Benzen, toluen,

nitrobenzen, nitrometan, piridin, aseton gibi yassı moleküller bir çok çözücüyle TMS ile gösterdiğinden farklı bir şekilde etkileşir ve büyük çözücü kaymaları gerçekleşir. Asetonitril, karbon disülfid ve sülfür dioksit gibi çubuk şekilli moleküllerde anizotropiktir. Ancak; bunların çözücü kaymaları, yassı moleküllerdeki kayma ile ters yönlüdür. Karmaşık moleküllerde çakışan proton rezonanslarını birbirinden ayırmak için farklı çözücüler denenebilir.

1.5. Termal Analiz (TA)

Termal analiz (TA) terimi, bir numunenin davranışını sıcaklığın fonksiyonu olarak araştıran analitik deneysel teknikleri ifade etmek için kullanılır [Hatakeyama et al, 1995]. Bu çalışmada; bu tanımla oldukça geniş bir alanı kapsayan termal analiz yöntemlerinden sadece Termogravimetrik Analiz (Thermogravimetric Analysis, TGA), Türevsel Termogravimetri (Derivative Thermogravimetry, DTG), Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (Differential Scanning Calorimeter, DSC) ve Termogravimetri-Kütle Spektrometresi (Thermogravimetry-Mass Spectrometry, TG-MS) kullanılmıştır. Dolayısıyla; burada ele alınan yöntemler öncelikli olarak yukarıda ifade edilenler olacaktır.

TA yöntemlerinin diğer analitik yöntemlere kıyasla başlıca avantajları şu şekilde sıralanabilir: Numune oldukça geniş bir sıcaklık aralığında değişik sıcaklık programları kullanılarak incelenebilir. Herhangi bir fiziksel forma (katı, sıvı, v.b) sahip numune, uygun numune kabı seçmek suretiyle ele alınabilir. Çok küçük miktarlardaki numuneler TA analizlerini gerçekleştirmek için yeterli olabilmektedir. Numune civarındaki atmosfer standart hale getirilebilmektedir. TA aletleri, birçok cihaza kıyasla uygun fiyatlara satın alınabilmektedir.

TA verilerinden moleküler proseslerin doğru okunabilmesi için; bu verilerin NMR, FTIR, X Işınları ve MS (Mass Spectroscopy = Kütle Spektroskopisi) gibi spektroskopik yöntemlerden elde edilen sonuçlarla birleştirilerek düşünölmeleri gerekir.

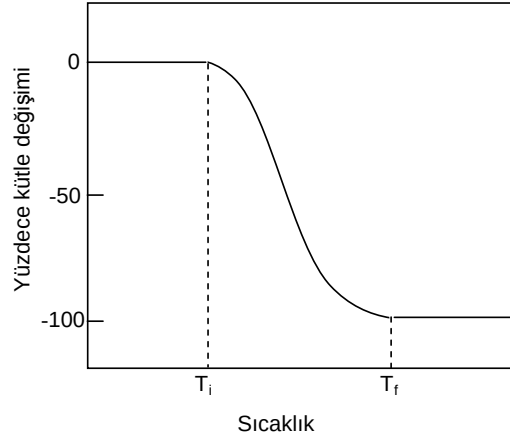
Bir TA deneyi sırasında numunenin tam sıcaklığı bilinmemektedir. Çünkü; numune sıcaklığını ölçen termoçift nadiren numuneyle doğrudan temas halinde olur. Ayrıca, termoçift numuneyle doğrudan temas halinde olsa bile numune içindeki sıcaklık gradyentinin büyüklüğünü ölçemez.

1.5.1. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Termogravimetri (TG), sıcaklığın veya sıcaklık sabit kalmak şartıyla zamanın fonksiyonu olarak bir numunenin kütlesinde meydana gelen değişimleri inceleyen termal analiz yöntemine verilen isimdir. Erime, kristalleşme ve camsı yapı geçişi (glass transition) gibi termal olaylar numune kütlesinde bir değişikliğe yol açmazken; süblimleşme, buharlaşma, ayrışma (dekompozisyon) ve indirgenme (redüksiyon) gibi reaksiyonlar kütle kaybına neden olur. Oksitlenme ise kütle artışına neden olur. TG, maddelerin değişik şartlar altında ayrışma ve termal stabilizasyon karakteristiklerini ortaya koyar. Ayrıca, maddenin uğradığı fizikokimyasal olayların kinetiğinin incelenmesinde de TG metodu kullanılmaktadır.

TG eğrilerinde, dikey eksen yüzde kütle değişimini, yatay eksen ise zaman veya sıcaklığı gösterir. Tek aşamalı bir reaksiyon için şematik TG eğrisi Şekil 1.7 de gösterildiği gibidir. Burada; T_i kütle değişiminin başladığı, T_f ise kütle değişiminin sona erdiği sıcaklıkları temsil etmektedir. Bu iki büyüklüğün ve reaksiyon aralığının ($T_f - T_i$) kesin değerleri olmayıp deney koşullarına göre farklılaşabilir. Numunenin ve deney koşullarının özdeş olması, dolayısıyla da doğrudan karşılaştırılabilir sonuçlar elde edilebilmesi açısından TA aletleri genellikle TG ve Diferansiyel TA (Differential Thermal Analysis, DTA) eğrilerini eş zamanlı olarak kaydedecek şekilde dizayn edilir.

TG eğrileri, termobalans kullanılarak kaydedilir. Bir termobalansın temel elemanlarını bir mikrobalans, bir fırın, bir sıcaklık programlayıcı ve bu aletlerden alınan bilgileri eş zamanlı olarak kaydeden bir aletten (örneğin; bir bilgisayar) oluşur.



Şekil 1.7. Tek aşamalı bir reaksiyonun TG eğrisinin şekli.

İncelencek numune uygun bir numune kabı içinde mikrobalsansa yerleştirilir. Numune kabının erime noktası deneyde çıkılacak en yüksek sıcaklığın en az 100 K yukarısında olmalıdır. Ayrıca numune kabı ve numune arasında herhangi bir kimyasal reaksiyon olmamalıdır. Numune kapları, ısıyı düzgün ve hızlı bir şekilde numuneye aktarmalıdır.

Bir TG deneyinde numunenin yerleştirildiği fırının sıcaklığının istenilen hızda lineer olarak artışı, bir sıcaklık programlayıcısı ile düzenlenir. Bu amaçla değişik elektronik kontrol devreleri kullanılsa da her zaman için numune ile fırın sıcaklıkları arasında bir miktar fark mevcuttur.

Numune sıcaklığını etkileyen faktörlerden biriside, numune civarındaki atmosferdir. Çünkü; bütün gazlar belirli bir sıcaklık ve basınç altında aynı termal iletkenliğe sahip değillerdir.

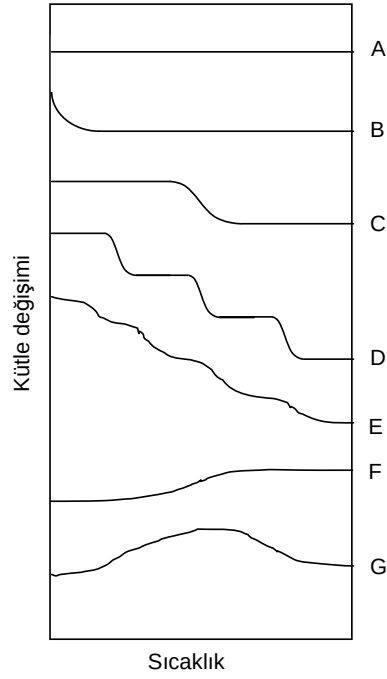
Numunenin bulunduğu form (toz, pelet, film, v.b), TG ve DTA eğrilerini etkileyen ayrı bir faktördür. TG ölçümleri için en ideal numune formu toz halidir. Numunenin büyüklüğü ise mümkün olduğunca küçük olmalıdır.

Isıtma hızı da TG eğrilerinin şekli üzerinde önemli etkilere sahiptir. Isıtma hızı arttırıldığında; T_i , T_f ve $(T_f - T_i)$ nin değerleri de artış gösterir. Bir numunenin dekompeze olabilmesi için açığa çıkan gazların buhar basıncının,

numune çevresindeki basınçtan yüksek olması gerekir. Numunenin sıkı paketlenmesi ve yüksek ısıtma hızı kullanılması durumlarında, gazların serbestçe yayılması kısıtlanmış olacağından ayrışma sıcaklığı artar. Düşük ısıtma hızlarında; numune sıcaklığı daha düzgündür ve bu durum ayrışma sıcaklığının düşmesine sebep olur. Ayrıca; numune düşük ısıtma hızlarında daha sabit bir atmosferde dekompoze olacağından, ayrışma reaksiyonu daha dar bir sıcaklık aralığında tamamlanır. Gerçek numune sıcaklığı ve programlanmış sıcaklık arasındaki fark ısıtma hızı arttırıldıkça artar. Ayrıca; birden çok reaksiyon gerçekleştiğinde yüksek ısıtma hızlarında reaksiyonlar birbirinin içine girdiğinden çözünürlük azalır.

Deney koşulları TG eğrilerinin şeklini ve karakteristiklerini etkilediğinden, herhangi bir numuneye ait TG eğrisi rapor edilirken numune tarif edilmeli; şekli, boyutları, başlangıç ve sonuç kütleleri vb. ayrıntılar mutlaka ifade edilmelidir. Numune kabının hangi maddeden yapıldığı, şekli ve büyüklüğü belirtilmelidir. Termoçiftin şekli ve türü tarif edilmelidir. Atmosferin ve gazın akış hızı verilmelidir. Isıtma hızı veya zamanın fonksiyonu olarak ölçüm alınıyorsa numunenin hangi sıcaklıkta tutulduğu belirtilmelidir. Sıcaklık kalibrasyonu için kullanılan referans maddesi ve kullanılan TG aletinin türü ifade edilmelidir.

TG eğrileri şekillerine göre yediye ayrılabilir. Her bir kategori Şekil 1.8 ile şematize edilmiştir. A türü eğriler, deneyin gerçekleştirildiği sıcaklık aralığında numunenin hiçbir kütle değişimine uğramadığını ifade eder. Bu eğriden çıkarılabilecek tek sonuç, deneyde çıkılan maksimum sıcaklıktan daha yukarılarda numunenin ayrışmaya uğradığıdır. DSC gibi bazı TA teknikleri; bu aralıkta kütle değişimi ile sonuçlanmayan proseslerin gerçekleşip gerçekleşmediğini tespit etmek için kullanılabilir. Büyük bir kütle değişimini bir platonun takip ettiği B türü eğriler, numunenin içinde bulunan bazı uçucu maddelerin maddeden uzaklaştığını ifade eder. Kurutma ve desorbsiyon gibi prosesler bu tip eğriler verir.



Şekil 1.8. TG eğrilerinin sınıflandırılması.

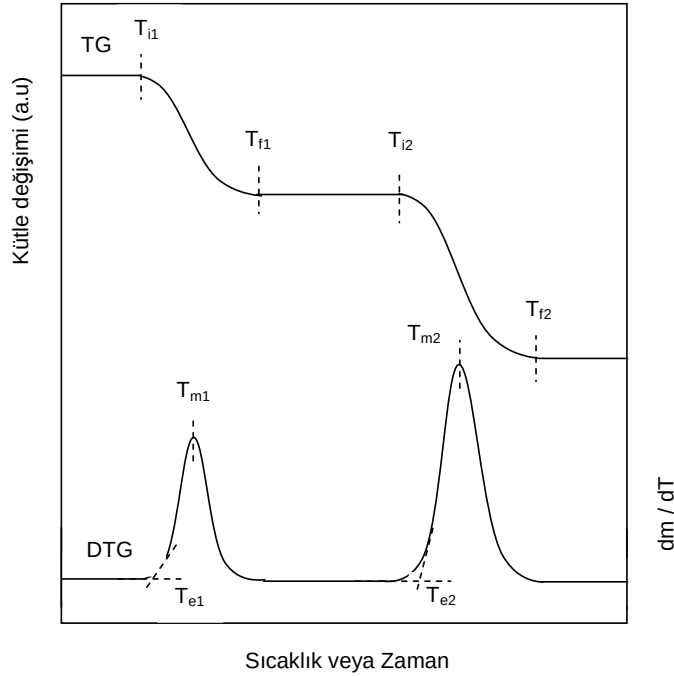
C tipi eğri, T_i ve T_f sıcaklıklarıyla karakterize olunan tek aşamalı ayrışma reaksiyonunu temsil etmektedir. D eğrisi reaksiyon adımlarının belirgin olduğu çok aşamalı ayrışma proseslerini gösterirken, bu durum belirginliğini E türünde kaybetmektedir. Böyle durumlarda karakteristik sıcaklıkların daha hassas bir şekilde tespit edilebilmesi açısından türevsel termogravimetri (DTG) eğrilerine başvurulur. Atmosfer ile numunenin etkileşimi durumunda ise kütle artışının gözlemlendiği F tipi eğriler elde edilir. Yüzeyin oksitlendiği reaksiyonlar bu kategoriye girer. Pek sık karşılaşılmayan G tipi eğriler ise bir örnek olmak üzere yüzey oksitlenmesinin hemen ardından ayrışmanın olduğu reaksiyonları temsil edebilir.

1.5.2. Türevsel Termogravimetri (DTG)

Reaksiyonların birbirinin içine girerek bir TG eğrisinde ayırt edilememesi durumunda deney koşulları değiştirilerek daha iyi çözünürlükler elde edilebilir. Deney koşullarının değiştirilmek istenmediği durumlarda, türevsel

(derivative) TG [DTG] eğrileri kaydedilerek reaksiyonlar daha belirgin hale getirilebilir. DTG eğrileri; sıcaklığa bağlı kütle değişimine (dm/dT) karşılık sıcaklık veya zaman şeklinde çizilir. DTG eğrilerinde kütle değişiminin olmadığı aralıklar sıfır eğimli olduklarından yatay bir çizgi şeklinde belirirler. Kütle değişimi maksimum olduğunda DTG eğrisinde bir pik belirir. Kütle değişiminin başladığı ve sona erdikleri noktalar DTG piklerinin başladığı ve sona erdikleri noktalara karşılık gelirler. DTG pikleri, pik maksimumu sıcaklığı (T_m) ve pik başlangıcı sıcaklığı (T_e) ile karakterize olunurlar. Bir DTG eğrisinin altındaki alan, kütle değişimi ile orantılıdır. Herhangi bir sıcaklıktaki DTG pik yüksekliği ise, o sıcaklıktaki kütle değişim hızını verir.

Şekil 1.9 da gösterilen DTG eğrisi, kolay anlaşılabilir olması açısından iki aşamalı ancak aşamaların birbirinin içine girmediği duruma ait bir TG eğrisine ilişkin olarak verilmiştir. Çözünürlüğün iyi olmadığı Şekil 1.9 da E eğrisi ile verilen durumlar için, DTG eğrilerinin oldukça faydalı olacağına dikkat edilmelidir.



Şekil 1.9. İki aşamalı bir TG ve buna ilişkin DTG eğrisi.

1.5.3. Diferansiyel TA (DTA) ve Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

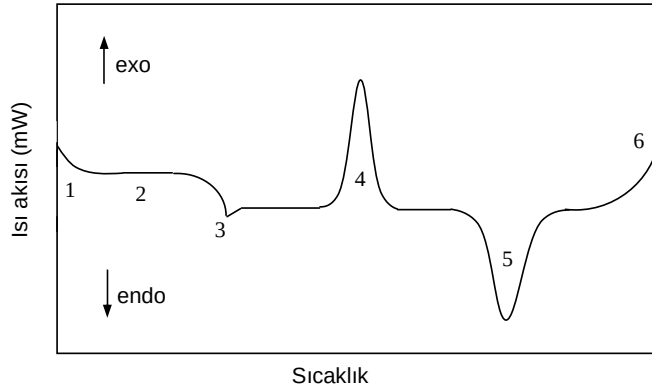
DTA (Differential Thermal Analysis) metotlarında, biri boş (referans kabı) diğeri ise yeter miktarda numune içeren iki numune kabı analizleyiciye yerleştirilir. Bir sıcaklık programlayıcısı ile kapların üzerine konulduğu ısıya duyarlı levhanın sıcaklığı seçilen ısıtma veya soğutma hızlarında düzenli olarak değiştirilir. Her bir sıcaklıkta iki kap arasındaki sıcaklık farkları tabandan kendilerine değen termočiftler vasıtasıyla kaydedilir.

En genel anlamda; DTA eğrileri, sıcaklığın veya sıcaklık sabit kalmak şartıyla zamanın fonksiyonu olarak sıcaklık farkını gösterir. Bu sıcaklık farkı, ısı akısındaki değişimle (birim zamandaki enerji değişimi) orantılı olduğundan DSC (Differential Scanning Calorimeter) adı verilen bazı DTA aletleri diferansiyel enerjiye karşılık sıcaklık veya zamanı kaydedecek şekilde dizayn edilmiştir.

DTA veya bir özel hali olmak üzere DSC yöntemiyle ölçüm alırken; numune bir faz değişikliğine uğrarsa, enerji soğurulacağından veya yayınlanacağından, referans kabı ve numune dolu kap arasında bir sıcaklık farkı ölçülecek veya diğeri bir ifadeyle ısı akısı değişecektir. Bir faz geçişi sırasında numunenin enerji soğurması veya yayınlamasından dolayı programlanmış sıcaklık rampası aynen korunmaz. Örneğin; kristalleşme sırasında numune referans kabına kıyasla dışarıya enerji verdiği için (ekzotermik reaksiyon), numunenin bulunduğu kısmın sıcaklığı programlanmış değerin üstünde olur. Erime sırasında ise numune çevresinden enerji alacağından (endotermik reaksiyon), numunenin bulunduğu kısmın sıcaklığı programlanmış değerin altında okunur.

Tipik bir DSC eğrisi Şekil 1.10 daki gibi verilebilir. Klasik DTA eğrilerinin şekillerini ifade için Şekil 1.10 da düşey eksen sıcaklık değişimi ile göstermek yeterli olacaktır. Burada 1 ile gösterilen kısım aletin açılış sapmasıdır. 2 numaralı kısım temel çizgiyi (baseline) göstermekle birlikte,

herhangi bir termal etkinin olmadığı duruma karşılık gelir. Yani; ısı kapasitesine ve ısıtma hızına bağlı ısı akısı sinyalidir. 3 numara, amorf yapıdaki kısmın camsı yapı geçişini (glass transition) temsil eder. 4 numara soğuk kristalleşmedir. 5 numara, kristal yapıdaki kısmın erime pikidir. 6 numara ise numunenin havayla reaksiyona başladığını ifade eder.



Şekil 1.10. Tipik DSC eğrisi.

1.5.4. Termal Analiz-Çıkan Gaz Analizi (TA-EGA)

EGA (evolved gas analysis), bir sıcaklık programı ile sıcaklığı düzenlenen bir numuneden çıkan uçucu maddeleri tespit etmek için kullanılan tekniklerin genel ismidir. EGA, TG ve DTA ile birlikte ele alındığında; öncelikli olarak, kütle kaybı reaksiyonları sırasında ortaya çıkan gazların oluşumunu ve konsantrasyonunu tespit etmek için kullanılır. Birbirine paralel ilerleyen ve birbirinin içine giren; dolayısıyla TA eğrilerinde tek bir özellik olarak ortaya çıkan reaksiyonlar, uçucu ürünlerin tanımlanmasıyla birbirinden ayırt edilebilir. Bazı durumlarda; ayrışma reaksiyon hızı hakkında rakamsal bilgilerde ortaya çıkarılabilir. Kütle spektroskopisi (mass spectroscopy, MS) ve FTIR spektroskopisi, bir EGA metodu olarak kullanıldığında; atmosfer olarak kullanılan asal gaz (purge gas), sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak sürekli kaydedilir. Gaz kromatografi de ise; atmosfer olarak kullanılan gazın bir miktarı belirli bir zaman veya sıcaklık aralığı için biriktirildikten sonra inceleme yapılır.

Birleştirilmiş TA-EGA konfigürasyonlarında, ortaya çıkan gazlar mümkün olduğunca çabuk bir şekilde ikincil gaz fazı reaksiyonlarına ve sıvılaşmaya fırsat vermeksizin incelenmelidir. TA ve gaz analizleyicisini birleştiren bölümde reaksiyonlar ortaya çıkmamalıdır. Birleştirilmiş sistemin hacminin artmasından ortaya çıkan difüzyon genişlemesi spektral çözünürlüğü azaltır. Atmosfer olarak kullanılacak gazın ve akış hızının seçimi oldukça önemlidir. Bu tür sistemlerde; düşük kütlesi, yüksek termal iletkenliği ve asallığından dolayı en çok kullanılan gaz helyumdur. Kullanımı yaygın diğer gazlar argon ve hidrojenidir. Gaz seçiminde yöntemde göz önüne alınmalıdır. Örneğin; polar olmayan hidrojen, azot ve oksijen gazlarını FTIR belirleyemez.

Elektronlarla bombardıman edildiğinde bütün maddeler iyonize olur ve belirli tarzlarda fragmentlere ayrılırlar. Kütle spektrometresi (MS), her bir molekül için parmak izi konumunda olan iyon fragmentlerin kütlelerini ve bağlı bolluğunu kaydeder. İyon kaynağının çevresindeki sıcaklık ve basınçta gaz fazında kalmaları şartıyla ortaya çıkan bütün gazlar, hemen hemen aynı duyarlılıkta tespit edilir. Bir MS cihazını TA cihazıyla birleştirirken ortaya çıkan en büyük zorluk, bu iki alet arasındaki yüksek basınç farkıdır. Bu amaçla; aradaki vanalarla atmosfer gazının küçük bir miktarının iyon kaynağına girişine izin verilir. Böylelikle kütle spektrometresinin yüksek vakumda kalması sağlanmış olur.

2. YAPILAN DENEYLER VE AYRINTILARI

2.1. Sentez İçin Kullanılan Maddeler

%95 saflıklı CoI_2 , çok yüksek saflıklı ($\geq \% 99$) NiI_2 , p-metil anilin (pMA) ve m-metil anilin (mMA) Aldrich Chemical Company Inc. den satın alındı. ZnI_2 ($> \%98$), Riedel-de Haën Company; CdI_2 ($> \%99$), Fluka Inc.; HgI_2 ise Fisons Lab. dan satın alındı. Bu maddeler başka bir saflaştırma işlemine başvurulmaksızın kullanıldılar.

2.2. Sentez

$[\text{MX}_2\text{L}_2]$ yapısındaki kompleksler; metal iyodürlerle ligandların (pMA veya mMA) molar 1:2 (metal iyodür:ligand) oranında etanol içinde karıştırılması ile elde edilmiştir. Koordinasyon gerçekleşikten sonra numuneler süzölmüş ve dietileter ile yıkandıktan sonra vakum ortamında kurutulmuşlardır. Genel olarak; ilk önce ilgili metal iyodür etanol içinde iyice karıştırılarak çözölmüş arkasından ilgili ligand bu çözeltiye eklenmiştir. Oda sıcaklığında bu işlemler ZnI_2 ve CdI_2 içeren komplekslerin hazırlanmasında başarılı olmuştur.

NiI_2 içeren komplekslerin hazırlanmasında yukarıda bahsedilen yöntem başarılı olmamıştır. Bu komplekslerin hazırlanmasında farklı karıştırma kombinasyonlarının da denenmesi hem oda sıcaklığında hem de yüksek sıcaklıklarda sonuç vermemiştir. $[\text{MX}_2\text{L}_2]$ yapısındaki kompleksin $[\text{MX}_2\text{L}_4]$ yapısındaki kompleksin termal ayrışmasından elde edilmesi amacı ile $[\text{NiI}_2\text{L}_4]$ yapısındaki komplekslerinin hazırlanması denenmiştir. Bu yapıdaki kompleksler hazırlanırken; NiI_2 sıcaklık arttırılarak etanol içinde çözönmüş arkasından molar olarak 4 katı ligand çözeltiye eklenmiş ve karıştırmaya devam edilerek çözelti yavaş yavaş soğutulmuştur. Elde edilen ürün ($[\text{NiI}_2\text{L}_4]$) dietileter ile yıkanıp kurutulmuştur. Termal ayrışma yoluyla elde edilen $[\text{NiI}_2\text{L}_2]$ komplekslerinde yanmadan kaynaklanan bir miktar siyahlaşma gözlenmiştir. Dolayısıyla; $[\text{NiI}_2\text{L}_2]$ yapısındaki komplekslerin uygun spektrumları elde edilememiştir.

CoI_2 ve HgI_2 etanol içinde çözünmemektedir. Farklı çözücülerin kullanılması da bu tuzlarla ilgili komplekslerin hazırlanmasında sonuç vermemiştir.

2.3. Kullanılan Enstrümanlar ve Deneysel Detaylar

2.3.1. Mikro Analiz

Komplekslerin C, H, N ve metal (Zn, Cd ve Ni) analizleri Almanya'nın Mainz şehrindeki Mikroanalitik Laboratuvarı tarafından gerçekleştirilmiştir.

2.3.2. UV–VIS. Spektroskopisi

Komplekslerin ve ligandların UV-Visible Elektronik Absorbsiyon spektrumları, Perkin Elmer Lambda 9000 spektrometresi kullanılarak 190 - 2000 nm aralığında 1 cm kalınlığında ve kuartz camdan yapıli küvetlerle etanol içinde oda sıcaklığında kaydedildi.

2.3.3. Floresans Spektroskopisi

Komplekslerin ve ligandların Floresans Elektronik Emisyon spektrumları, Spex Fluorolog II (212) spektrometresi kullanılarak 210-1100 nm aralığında 1 cm kalınlığında ve kuartz camdan yapıli küvetlerle etanol içinde oda sıcaklığında kaydedildi. Işık kaynağı olarak 450 W gücünde, ozon (O_3) içermeyen, Ksenon (Xenon) yüksek basınç lambası kullanıldı.

2.3.4. Proton NMR Spektroskopisi

Komplekslerin proton (^1H) NMR spektrumları, Bruker-Spectrospin 250 spektrometresi ile 250.13 MHz ve 300 K de dötere (d_4) metanol içinde kaydedildi. 10 mg numune 1 ml dötere (d_4) metanol içinde çözüldü. İç standart olarak TMS kullanıldı.

2.3.5. Termogravimetri (TG) ve Türevsel TG (DTG)

TG ve DTG eğrileri; Mettler TG50 Thermobalance aleti kullanılarak, 35-900°C aralığında, akış hızı 5 ml/dak. olan N₂ dinamik atmosferinde, eş zamanlı olarak kaydedildi. Yaklaşık 10 mg olarak tartılan toz halindeki (mMA sıvı) numuneler 70 µl lik standart alüminyum oksit kaplar içine yerleştirilerek 10°C/dak. lık hızla ısıtıldılar.

2.3.6. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

DSC ölçümleri Mettler TC10A / TC15 ve Mettler Toledo TC15 aletleri ile akış hızı 30 ml/dak. olan N₂ gazı dinamik atmosferinde alındı. 40 µl lik standart alüminyum kapların birinin içine yaklaşık 10 mg olarak tartılan toz halindeki numune (mMA sıvı) yerleştirilip içi hava almayacak şekilde preslenip kapatılırken, diğeri boş olarak aynı şekilde kapatıldı. Kalorimetrenin içinde 10°C/dak. lık hızla üç segment olarak ısıtılıp soğutulan iki kap arasındaki ısı değişimleri incelendi. Ölçümler, termal dekompozisyonun başlamadığı bir sıcaklıkla bu sıcaklığın eksi işaretlisi arasında kaydedildi. İlk önce negatif sıcaklıklara inildi. Boş ve içi numune dolu iki kabın sıcaklıkları, bu negatif sıcaklıktan 10°C/dak. lık hızla bu sıcaklığın pozitifine kadar çıkarıldı (birinci segment). Bu sıcaklıktan -10°C/dak. lık soğutma hızıyla aynı negatif sıcaklığa kadar inildi (ikinci segment). Bu negatif sıcaklıktan 10°C/dak. lık ısıtma hızıyla tekrar aynı pozitif sıcaklığa kadar çıkıldı (üçüncü segment).

2.3.7. Termogravimetri-Kütle Spektrometresi (TG-MS)

Eş zamanlı TG ve kütle spektrumu (TG-MS) incelemeleri Mettler Toledo TGA/SDTA851 aleti ile gerçekleştirildi.

TGA eğrileri; 30-700°C aralığında, akış hızı 20 ml/dak. olan He gazı dinamik atmosferinde kaydedildi. Yaklaşık 8 mg olarak tartılan numuneler 70

μ l lik standart alüminyum oksit kaplar içine yerleştirilerek 10°C/dak. ılık hızla ısıtıldılar.

2.3.8. İnfrared Spektroskopisi

4000-450 cm^{-1} aralığında oda sıcaklığı Fourier Transform IR (FTIR) spektrumları Perkin Elmer Paragon 1000 FTIR spektrometresi kullanılarak KBr ve CsI peletler halinde ayrı ayrı kaydedildi. Peletler hazırlanırken; 1 mg kompleks iyice karıştırılarak ezildi ve üzerine 100 mg KBr veya CsI eklenerek iyice karıştırıldı. Bu karışımın 10 tonluk baskı altında vakum ortamında yaklaşık 2 dakika tutulması ile peletler hazır hale getirildi. Oda sıcaklığında sıvı halde bulunan mMA'nın IR spektrumu CsI camlar arasında kaydedildi.

Polietilen peletleri hazırlanan komplekslerin 500-200 cm^{-1} aralığında oda sıcaklığı Fourier Transform Far (Uzak) IR (FT FIR) spektrumları, Mattson Instruments 2030 Galaxy Series FTIR spektrometresi kullanılarak kaydedildi. Polietilen peletler hazırlanırken, 5 mg kompleks iyice karıştırılarak ezildi ve üzerine 50 mg polietilen eklenerek karıştırma işlemine devam edildi. KBr ve CsI peletlerde olduğu gibi, bu karışımın 10 tonluk baskı altında vakum ortamında yaklaşık 2 dakika tutulması ile peletler hazır hale getirildi.

2.3.9. Raman Spektroskopisi

Komplekslerin ve ligandların FT Raman spektrumları Bruker RFS 100/S FT-Raman spektrometresi kullanılarak 4000-0 cm^{-1} aralığında oda sıcaklığında kaydedildi. Hava tarafından soğutulan Nd:YAG lazerin sağladığı 1064 nm dalga boylu ışınım, uyarıcı olarak kullanıldı. Lazerin çıkış gücü 40-60 mW olarak ayarlanarak spektrumlar kaydedildi. Kullanılan Ge dedektör, sıvı azot ile soğutuldu. Spektrumlar kaydedilirken, numuneler ince cam tüpler içinde lazerin yolu üzerine yerleştirilmiştir.

3. VERİLERİN DEĞERLENDİRİLMESİ

Bu bölümde ligand olarak kullanılan pMA ve mMA ile sentezlenen $[ZnI_2(pMA)_2]$, $[ZnI_2(mMA)_2]$, $[CdI_2(pMA)_2]$, $[CdI_2(mMA)_2]$, $[NiI_2(pMA)_4]$ ve $[NiI_2(mMA)_4]$ kompleksleri ele alınacaktır. Komplekslerin saflıkları ile ilgili olmak üzere mikro analiz sonuçları verildikten sonra; proton NMR, UV-VIS. elektronik absorpsiyon ve fluoresans spektrumlarından elde edilen sonuçlar değerlendirilecektir. Daha sonra TG-DTG, DSC ve TG-MS verilerinden gidilerek ligandların ve komplekslerin termal özellikleri ortaya konulacaktır. Ligandların FTIR ve FT Raman spektrumu bantları ab initio ve DFT hesaplamaları çerçevesinde tanımlandıktan sonra, bu bantları koordinasyonun ne şekilde etkilediği tartışılacaktır. Uzak IR bölgesi IR ve Raman spektrumu bantlarından yola çıkılarak yapısal değerlendirmeler yapılacaktır. MNDO-d metodu çerçevesinde yapı ile ilgili olarak elde edilen sonuçlar, deneysel sonuçlar ile birlikte değerlendirilecektir.

3.1. Mikro Analiz

Hazırlanan komplekslerin teorik ve deneysel mikro analitik C, H, N, M [metal: Zn(II), Cd(II), Ni(II)] ve I değerleri yüzde olarak Çizelge 3.1 de verildiği gibidir. C, H, N ve M analizleri yapılmış geriye kalan kısım iyot yüzdesi olarak gösterilmiştir. Hesap ve ölçüm sonuçlarının birbirine çok yakın olması komplekslerin oldukça saf olarak elde edildiklerini göstermektedir.

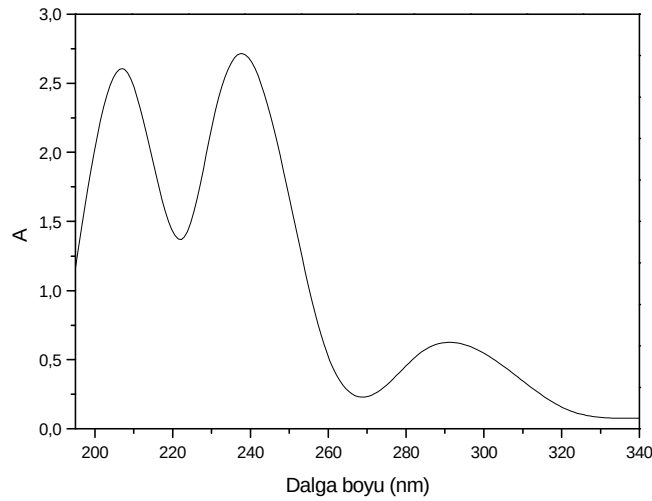
Çizelge 3.1. Komplekslerin yüzde olarak mikro analiz sonuçları.

Kompleks	% C		% H		% N		% M		% I	
	Hesap	Ölçüm	Hesap	Ölçüm	Hesap	Ölçüm	Hesap	Ölçüm	Hesap	Ölçüm
$[ZnI_2(pMA)_2]$	31.52	31.66	3.40	3.50	5.25	5.17	12.26	12.25	47.57	47.42
$[ZnI_2(mMA)_2]$	31.52	31.65	3.40	3.48	5.25	5.21	12.26	12.25	47.57	47.41
$[CdI_2(pMA)_2]$	28.97	29.16	3.13	3.23	4.83	4.74	19.36	19.22	43.72	43.65
$[CdI_2(mMA)_2]$	28.97	29.14	3.13	3.21	4.83	4.76	19.36	19.28	43.72	43.61
$[NiI_2(pMA)_4]$	45.38	44.87	4.89	4.59	7.56	7.30	7.92	8.13	34.25	35.11
$[NiI_2(mMA)_4]$	45.38	44.90	4.89	4.72	7.56	7.46	7.92	7.98	34.25	34.94

3.2. Elektronik Spektroskopi

Bütün komplekslerin UV-VIS. elektronik absorpsiyon ve fluoresans emisyon spektrumları $5 \cdot 10^{-4}$ M lık etanolik çözeltiler hazırlanarak ve 1 cm kalınlıklı standart numune kapları kullanılarak kaydedilmiştir (Bkz. Kısım 2.3.2 ve 2.3.3). $5 \cdot 10^{-4}$ M, d-d geçişlerinin gözlenebilmesi açısından oldukça uygun bir konsantrasyondur.

pMA'nın yukarıda verilen şartlarda kaydedilmiş UV-VIS. spektrumu Şekil 3.1'de verilmektedir. Beyaz renkli olan pMA, görünür bölgede elektronik geçiş vermemektedir. Şekil 3.1'den görüldüğü üzere; pMA'nın etanol içindeki UV spektrumunda 207 nm, 237 nm ve 291 nm'de maksimum veren üç pik bulunmaktadır. Etanol ile 210 nm'nin altında alınan ölçümler sağlıklı olmayacağından, 207 nm'deki maksimum hakkında bu spektrumdan yorum yapmak doğru olmayacaktır. 237 nm'deki maksimum için ϵ (soğurabilirlik katsayısı) $1240 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, 291 nm'deki için ise $5500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ olarak ele edilmiştir.



Şekil 3.1. pMA'nın etanol içinde UV-VIS. absorpsiyon spektrumu.

Apolar bir çözücü olan n-hekzan ve polar bir çözücü olan kloroform içinde pMA'nın UV spektrumu literatürde verilmektedir [Sezer ve ark., 2000].

Açıklama [A1]: Referansı unutmama

pMA'nın soğurma maksimumları n-hekzan içinde 202 nm, 237 nm ve 295 nm'de, kloroform içinde ise 241 nm ve 292 nm'de ortaya çıkmaktadır.

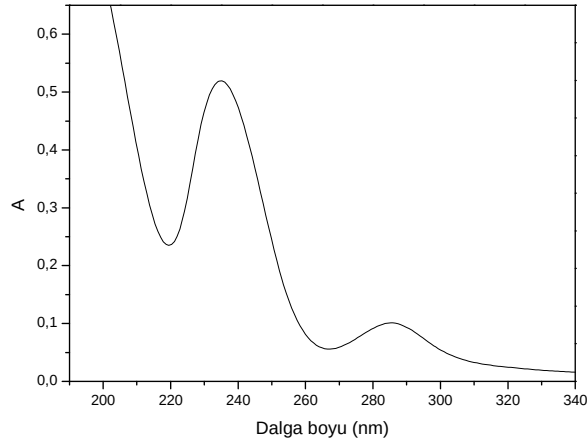
245 nm'nin altında kloroformun soğurma bantları ile spektrumu kaydedilecek maddenin soğurma bantlarının birbirine girme olasılığı bulunduğundan bu bölgede çıkan bantlar çözücü olarak kloroform kullanıldığında yanıltıcı yorumlara neden olabilir. Ancak; pMA'nın kloroform içindeki spektrumunda 232 nm'nin (241 nm'deki bantın düşük dalga boyu ucu) altında bir banta rastlanmamaktadır. Kloroform içinde bu bantın yok olması, NH_2 deki n elektronlarının kloroform ile etkileşmesinden kaynaklanmaktadır. n elektronları ile ilgili elektronik geçişlerin soğurma aralıkları incelendiğinde (Bkz. Çizelge 1.1), bu geçişin $n \rightarrow \sigma^*$ türünde olduğu görülür.

Etanol ve n-hekzan içinde 237 nm'de ortaya çıkan bant, kloroform içinde 241 nm'ye kaymaktadır. Apolar bir çözücü olan n-hekzan ile polar kloroform içindeki spektrumlar karşılaştırıldığında; polaritenin artması ile kaymanın yüksek dalga boyuna doğru gerçekleştiği görülür. Bu kırmızıya kayış, geçişin $\pi \rightarrow \pi^*$ türünde olduğunu ifade eder.

n-hekzan içinde 295 nm'de maksimum veren bant; kloroform içinde 292 nm'ye, etanol içinde ise 291 nm'ye kaymaktadır. Yani; polaritenin artması ile düşük dalga boylarına doğru (maviye doğru) bir kayma eğilimi gözlenmektedir. Bu eğilim $n \rightarrow \pi^*$ türünde bir geçişin varlığını gösterir.

mMA'nın etanol içindeki UV spektrumu Şekil 3.2'de verildiği gibidir. Bu spektrum $5 \cdot 10^{-5}$ M etanolik çözelti hazırlanarak 1 cm kalınlığında numune kabı kullanılarak kaydedilmiştir. mMA'nın UV spektrumunda en düşük dalga boyunda maksimum veren bantın çok şiddetli olduğu ve 210 nm sınırının çok altına düştüğü Şekil 3.2'den görülmektedir. Diğer bantlar 237 nm ve 287 nm'de maksimum vermektedirler. 237 nm'deki maksimum için ϵ $2000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ iken 287 nm'deki için $10400 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ dir.

n-hekzan ve kloroform içinde mMA'nın UV spektrumu literatürde verilmektedir [Sezer ve ark., 2000]. mMA'nın soğurma maksimumları n-hekzan içinde 207 nm, 237 nm ve 288 nm'de, kloroform içinde ise 241 nm ve 287 nm'de ortaya çıkmaktadır.



Şekil 3.2. mMA'nın etanol içinde UV-VIS. absorpsiyon spektrumu.

pMA için yapılan tartışmalar, mMA içinde aynen geçerlidir. Sonuç olarak; en düşük dalgaboylu bant $n \rightarrow \sigma^*$ geçişi, etanol içinde 237 nm'de ortaya çıkan bant $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi, etanol içinde 287 nm'de ortaya çıkan bant ise $n \rightarrow \pi^*$ geçişine karşılık gelmektedir.

Çizelge 3.2. pMA ve mMA moleküllerinin değişik çözücülerde elektronik spektrumu.

	n-Hekzan λ_{mak} (nm)	Kloroform λ_{mak} (nm)	Etanol λ_{mak} (nm)	Geçiş Türü	Mulliken Gösterimi
pMA	202	-	207	$n \rightarrow \sigma^*$	$N \rightarrow Q$
	237	241	237	$\pi \rightarrow \pi^*$	$N \rightarrow V$
	295	292	291	$n \rightarrow \pi^*$	$N \rightarrow Q$
mMA	207	-	<210	$n \rightarrow \sigma^*$	$N \rightarrow Q$
	237	241	237	$\pi \rightarrow \pi^*$	$N \rightarrow V$
	288	287	287	$n \rightarrow \pi^*$	$N \rightarrow Q$

pMA ve mMA moleküllerinin n-hekzan, kloroform ve etanol çözücülerinde içindeki oda sıcaklığı elektron absorpsiyon spektrumu verileri ve bu verilerden ortaya çıkarılan geçiş türleri Çizelge 3.2 de toplu olarak ifade edilmiştir. Anilin ve türevleri bir UV fotonunu soğurarak yukarıdaki geçişleri yaptığında, benzen halkası ile substituentler arasındaki etkileşimin artmasından dolayı geometri değişikliklerine uğrarlar.

$[ZnI_2(pMA)_2]$, $[ZnI_2(mMA)_2]$, $[CdI_2(pMA)_2]$ ve $[CdI_2(mMA)_2]$ kompleksleri görünür bölgede bant vermemektedir. Bu komplekslerin UV-VIS. spektrumunda en uzun dalgaboylu bant 290 nm civarında maksimum vermektedir. Bu bant ligand merkezli olup $n \rightarrow \pi^*$ geçişine karşılık gelir. Diğer ligand merkezli bantlar çok güçlü olduklarından gözlenememiştir. d^{10} elektronik konfigürasyonuna sahip Zn(II) ve Cd(II) iyonlarını içeren beyaz renkli bu komplekslerde herhangi bir d-d geçiş bandı bulunmaması, bu komplekslerin diamanyetik olduğunu gösterir.

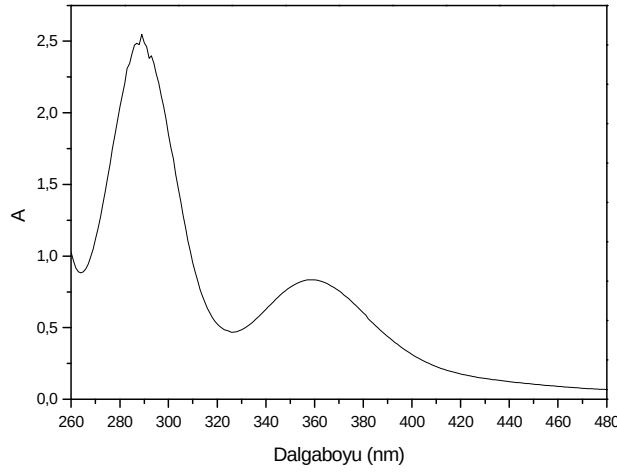
Zn(II) ve Cd(II) içeren komplekslerin oktahedral veya tetrehedral bir çevrede bulundukları ile ilgili olarak bu metallerin d^{10} konfigürasyonuna sahip olmalarından ve dolayısıyla herhangi bir d-d geçiş göstermemelerinden (diamanyetik olmalarından) dolayı elektronik spektrumlarından bir yorum yapılamaz.

Zn(II) ve Cd(II) iyodürlerinin bir takım alifatik ve aromatik aminlerle (anilin dahil) yaptığı bazı komplekslerin X ışını incelemelerinden [Ablov et al, 1960] gidilerek incelediğimiz ZnI_2 ve CdI_2 içeren komplekslerin koordinasyon sayılarının 4 olduğunu dolayısıyla bu metallerin çevresindeki simetrisinin monomerik tetrehedral veya distorsiyona uğramış monomerik tetrehedral olduğunu söyleyebiliriz.

$[NiI_2(pMA)_4]$ ve $[NiI_2(mMA)_4]$ komplekslerinin spektrumları birbirine çok benzemektedir. Bu yüzden sadece mMA lı kompleksin spektrumu burada gösterilmiştir (Bkz. Şekil 3.3). d^8 elektronik konfigürasyonuna sahip Ni(II) iyonu içeren açık yeşil $[NiI_2(pMA)_4]$ ve $[NiI_2(mMA)_4]$ komplekslerinin her ikisinde UV-VIS. soğurma spektrumunda ligand (pMA ve mMA) merkezli

Açıklama [A2]: Referansı unutmama

bantlara ek olarak 359 nm de maksimum veren bir banta sahiptir. Bu bantlar ligandlardan metale yük aktarım geçişlerine karşılık gelmektedir. Herhangi bir d-d geçişi vermeyen bu kompleksler diamanyetiklerdir. Şekil 3.3 de ligand merkezli bantlardan biri gözlenebilirken diğer ikisi çok şiddetli olduklarından ortaya çıkmamıştır.



Şekil 3.3. $[\text{Ni}_2(\text{mMA})_4]$ kompleksinin etanol içinde çekilmiş UV-VIS. absorpsiyon spektrumu.

Ni(II) içeren komplekslerin koordinasyon sayılarının 6 olmasından, $[\text{Ni}_2(\text{pMA})_4]$ ve $[\text{Ni}_2(\text{mMA})_4]$ komplekslerinin Ni(II) çevresinde monomerik oktahedral veya distorsiyona uğramış monomerik oktahedral bir çevreye sahip olduğu söylenebilir. Bu komplekslerin diamanyetik olması diğer bir ifade ile ise görünür bölgede elektronik soğurma (d-d geçisi) vermemeleri d^8 elektronik konfigürasyonuna sahip iyon içeren oktahedral komplekslerin elektronik spektrumuna uyum göstermemektedir. Bu durum; distorsiyona uğramış oktahedral yapıyı ortaya koymaktadır.

Fluoresans spektrumunun şekli, uyarıcı ışınının dalga boyundan bağımsızdır. Farklı enerjiler ile uyarma sadece fluoresans şiddetini değiştirir. Ligand ve kompleksler farklı enerjiler ile uyarıldığında elde edilen normalize fluoresans spektrumlarının birbiri ile çakıştığı görülmüştür. Uyarılma ve soğurma spektrumları birbirine çok benzemekle birlikte birbirinin tamamen aynısı olmazlar. Bu iki spektrum bazı ufak farklılıklar ihmal edildiğinde

birbirinin aynı olarak ortaya çıkmıştır. UV-VIS. elektronik soğurma spektrumlarının $n \rightarrow \pi^*$ ve ligandlardan metale yük aktarım (eğer varsa) geçişleri ile floresans emisyon spektrumu bantlarının maksimumları Çizelge 3.3 te verildiği gibidir.

Çizelge 3.3. Numunelerin $n \rightarrow \pi^*$, liganddan metale yük aktarım ve floresans emisyon bantları maksimumları.

Numune	$n \rightarrow \pi^*$ $\lambda_{\text{mak.}} \text{ (nm)}$	Yük aktarım $\lambda_{\text{mak.}} \text{ (nm)}$	Floresans $\lambda_{\text{mak.}} \text{ (nm)}$
pMA	291	-	350
mMA	287	-	340
$[\text{ZnI}_2(\text{pMA})_2]$	292	-	350
$[\text{ZnI}_2(\text{mMA})_2]$	287	-	339
$[\text{CdI}_2(\text{pMA})_2]$	290	-	350
$[\text{CdI}_2(\text{mMA})_2]$	286	-	337
$[\text{NiI}_2(\text{pMA})_4]$	292	359	401
$[\text{NiI}_2(\text{mMA})_4]$	289	359	410

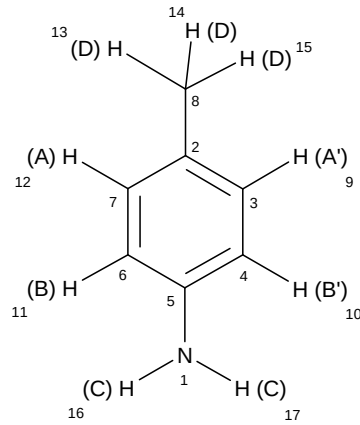
Çizelge 3.3 incelendiğinde; ZnI_2 ve CdI_2 tuzlarının pMA ile oluşturdukları komplekslerin, pMA da olduğu üzere 350 nm de maksimumu gözlenen floresans emisyon bantı verdikleri görülür. Bu tuzların mMA ile oluşturdukları kompleksler ve mMA ise 340 nm civarında floresans emisyon bantı maksimumu vermektedir. Bu gözlemler tam dolu d orbitallerine sahip Zn(II) ve Cd(II) içeren tuzların floresans üzerinde herhangi bir etkilerinin olmadığını, floresansta etkili olan seviyelerin ilgili oldukları ligandların elektronik enerji seviyeleri olduğunu ortaya koyar. pMA'nın floresansta etkili olan elektronik enerji seviyeleri arasındaki enerji aralığının, mMA'ninkilere kıyasla daha küçük olduğu Çizelge 3.3 ten görülmektedir.

Elektronik absorpsiyon spektrumunda liganddan metale yük aktarım bantına sahip olan diamanyetik $[\text{NiI}_2(\text{pMA})_4]$ ve $[\text{NiI}_2(\text{mMA})_4]$ komplekslerinin floresans emisyon bantı maksimumları, pMA ve mMA'ninkilerden farklı bulunmuştur. Bu durum floresansta etkili olan bir seviyenin d orbitallerinin kristal alanda yarılması ile oluşan seviyelerden biri olduğunu gösterir.

3.3. Proton NMR

Bu kısımda; $[\text{ZnI}_2(\text{pMA})_2]$, $[\text{ZnI}_2(\text{mMA})_2]$, $[\text{CdI}_2(\text{pMA})_2]$, $[\text{CdI}_2(\text{mMA})_2]$, $[\text{NiI}_2(\text{pMA})_4]$ ve $[\text{NiI}_2(\text{mMA})_4]$ komplekslerinin ^1H NMR spektrumları serbest ligand durumu spektrumları ile birlikte incelenecektir. Komplekslerin ^1H NMR spektrumlarının kaydedilmesi ile ilgili ayrıntılar için Kısım 3.3.4 e bakılabilir.

pMA dört farklı kimyasal çevreye sahip Şekil 3.4 de A (A'), B (B'), C ve D olarak isimlendirilmiş dokuz adet protona (hidrojene) sahiptir. Bunun sonucu olarak; ^1H NMR spektrumunda ince yapı ihmal edildiğinde, pMA dört farklı sinyal vermelidir.



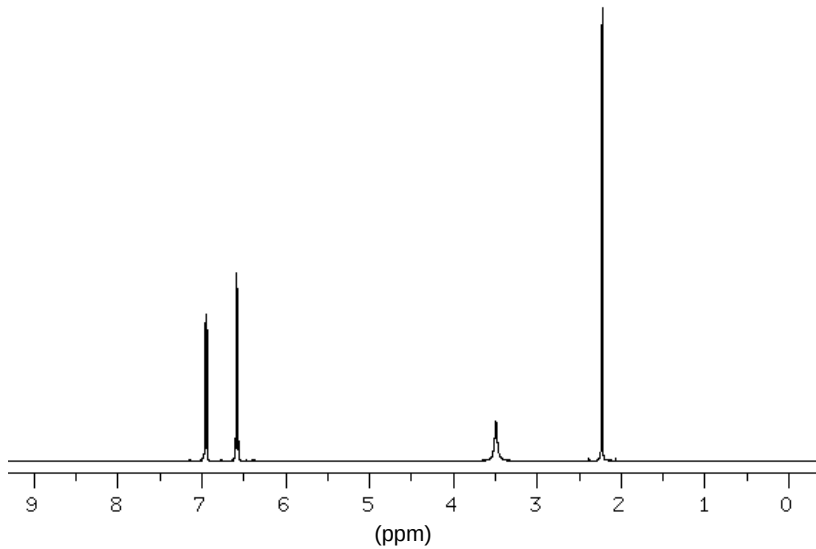
Şekil 3.4. pMA ya ait protonların isimlendirilmesi.

Şekil 3.4 de A ve A' ile gösterilen protonlar kimyasal olarak özdeş (aynı kimyasal kayma değerine sahip) olmakla birlikte, manyetik özdeş (çiftlenimsel olarak özdeş) değildir [Kemp, 1986]. Üst çizgi bu durumu ifade etmek için kullanılmıştır. Yani; A protonunun B ve B' protonlarıyla çiftlenim şekilleri birbirinden farklıdır. Dolayısıyla; A veya A' protonunun AB çiftleniminden kaynaklanan dubleti çevresinde ek çizgiler ortaya çıkabilir. Aynı durum; B ve B' protonları içinde geçerlidir. Aromatik halkaya ait protonlar genellikle 6,5-8,5 ppm arasında sinyal verirler.

Açıklama [A1]: NMR in Chemistry, A Multinuclear Introduction, William Kemp, Macmillan, 1986

Aromatik hidrojenlerin rezonans sinyalleri düşünülürken, elektron yoğunluğunun yanı sıra diamanyetik anizotropinin de dikkate alınması gerekir. Ampirik olarak pMA'nın A ve B hidrojenlerinin rezonans alanları şu şekilde tespit edilebilir: Benzene ait hidrojenler δ 7,27'de sinyal verirler. Benzene $-\text{CH}_3$ eklendiğinde, orto konumunda kalan hidrojenlerin kimyasal kaymasında -0,17, meta konumunda kalanlarınkinde -0,09, para konumunda kalanlarınkinde ise -0,18'lik bir değişim ortaya çıkar. Benzene $-\text{NH}_2$ eklendiğinde ise, kimyasal kaymalarda orto konumu için -0,75, meta konumu için -0,24, para konumu için ise -0,40'lık bir değişim beklenir [Lambert et al, 1998]. Bu yolla yapılan hesaplamalarda $\pm 0,20$ lik bir hata payı her zaman mevcuttur. Öyle ise, pMA'da A protonlarının $7,27 - 0,17 - 0,24$ den yaklaşık δ 6,87'de, B protonlarının ise $7,27 - 0,09 - 0,75$ den yaklaşık δ 6,43'de sinyal vermesi beklenir.

40 mg pMA 0,5 ml CDCl_3 içinde çözülündüğünde ve 399,65 MHz'de ^1H NMR spektrumu kaydedildiğinde Şekil 3.5'de gösterilen spektrum elde edilir [http://www.aist.go.jp/RIODB/perl]. Deneysel olarak A protonları için elde edilen δ 6,950 ve B protonları için elde edilen δ 6,579 değerleri ampirik yaklaşımla bulduğumuz değerlere oldukça yakındır.



Şekil 3.5. pMA'nın 399,65 MHz'de CDCl_3 içinde çekilen ^1H NMR spektrumu.

Açıklama [A2]:

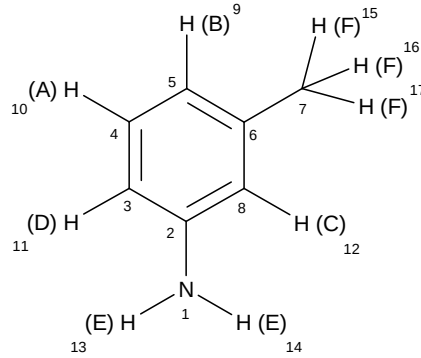
Açıklama [AA3]: Organic Structural Spectroscopy, J.B. Lambert, H.F. Shurvell, D.A. Lightner, R.G. Cooks, Prentice Hall, 1998
NMR in Chemistry, A Multinuclear Introduction, William Kemp, Macmillan, 1986

Açıklama [AA4]: <http://www.aist.go.jp/RIODB/perl>

Açıklama [A5]:

Benzen halkasına bağlı CH_3 grubuna ait protonlar δ 2,3 civarında sinyal verirler. pMA da bu gruba ait protonların (D), δ 2,225 te sinyal verdiği Şekil 3.5 den görülmektedir. Azot, oksijen ve kükürt gibi atomların üzerindeki protonların kimyasal kaymaları oldukça değişken olup çözücüye, konsantrasyona ve sıcaklığa oldukça bağlıdır. pMA daki NH_2 protonlarının (C), δ 3,49 da sinyal verdiği Şekil 3.5 den görülebilir.

mMA altı farklı kimyasal çevreye sahip Şekil 3.6 da A, B, C, D, E ve F olarak isimlendirilmiş dokuz adet hidrojene sahiptir. pMA nın rezonans konumlarını ampirik olarak bulmak için yukarıda ifade edilen yöntem mMA ya uygulandığında A protonları için 7,27 - 0,09 - 0,24 den δ 6,94, B protonları için 7,27 - 0,17 - 0,63 den δ 6,47, C protonları için 7,27 - 0,17 - 0,75 den δ 6,35, D protonları için ise 7,27 - 0,18 - 0,75 den δ 6,34 bulunur.

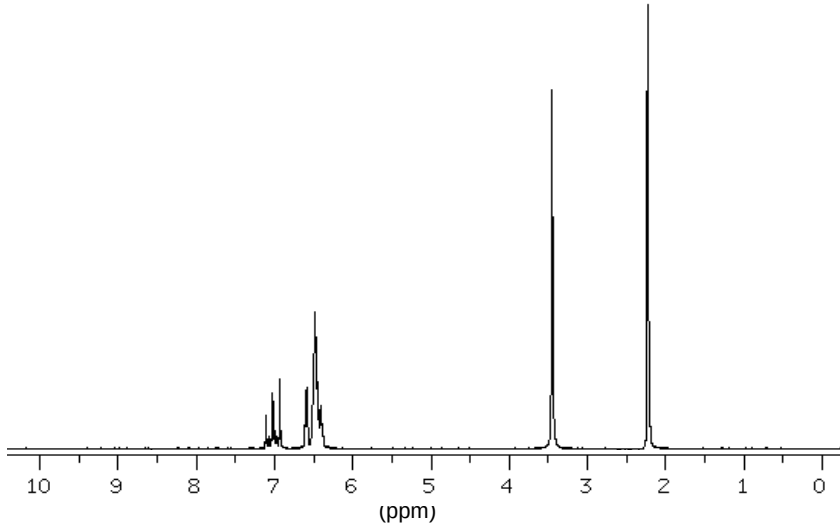


Şekil 3.6. mMA ya ait protonların isimlendirilmesi.

0,04 ml mMA 0,5 ml CDCl_3 içinde çözüldüğünde ve 89,56 MHz de ^1H NMR spektrumu [<http://www.aist.go.jp/RIODB/perl>] kaydedildiğinde Şekil 3.7 de gösterilen spektrum elde edilir. A, B, C ve D protonlarının rezonans pozisyonları sırasıyla δ 7,01, δ 6,56, δ 6,49 ve δ 6,47 olarak ortaya çıkar. Bu değerler ampirik yaklaşımla bulduklarımıza oldukça yakındır. Ayrıca; $-\text{CH}_3$ grubuna ait protonların (F) δ 2,25 te, $-\text{NH}_2$ protonlarının (E) ise δ 3,46 da sinyal verdiği Şekil 3.7 den görülebilir.

Açıklama [AA6]: <http://www.aist.go.jp/RIODB/perl>

Açıklama [A7]:



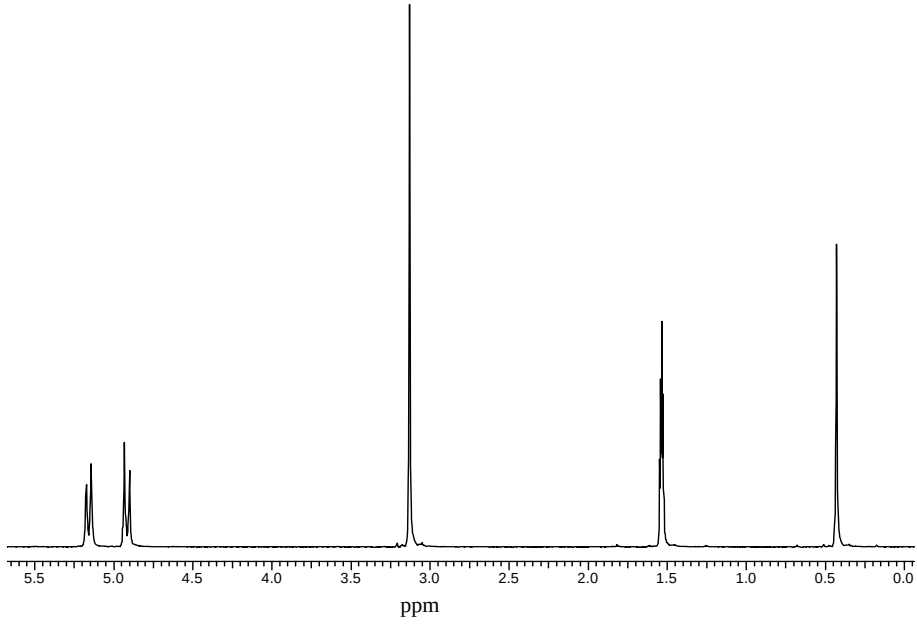
Şekil 3.7. MMA'nın 89,56 MHz'de CDCl_3 içinde çekilen ^1H NMR spektrumu.

Şekil 3.8-Şekil 3.13 ile verilen komplekslere ait proton NMR spektrumları pMA'nın ligand olarak bulunduğu komplekslerde pMA'ya ait, MMA'nın ligand olarak bulunduğu komplekslerde ise MMA'ya ait gerekli bütün sinyalleri göstermektedirler. Dolayısıyla proton NMR spektrumlarından yapılarda pMA ve MMA'nın bulunduğu kanıtlanmış olmaktadır.

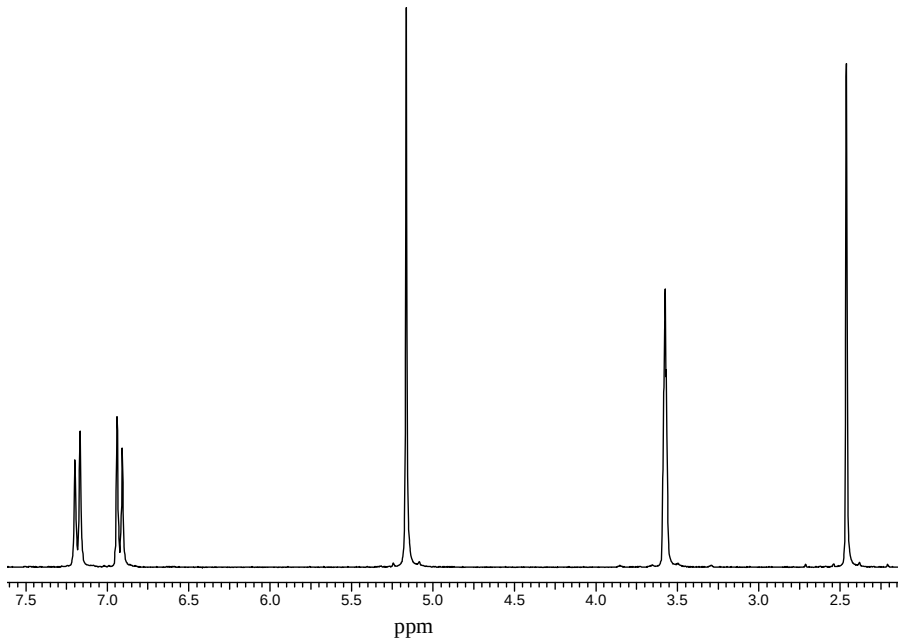
pMA'nın CDCl_3 içinde kaydedilen proton NMR spektrumu ile pMA'nın ligand olarak kullanıldığı komplekslerin metanol- d_4 içinde kaydedilmiş olan spektrumları karşılaştırıldığında bütün sinyallerin çok büyük kaymalar verdiği gözlenmektedir. Benzen, toluen, nitrobenzen, nitrometan, piridin, aseton gibi yassı moleküllerin bir çok çözücü ile etkileşimi TMS ile olan etkileşiminden farklı olur. Yani; bazı yassı moleküller için bazı çözücüler büyük diamanyetik anizotropi gösterirler. Çözücünden kaynaklanan bu durum, büyük kaymalara neden olur [Lambert et al, 1998]. Oldukça yassı bir yapıya sahip olan pMA'nın ligand olarak kullanıldığı komplekslerin metanol- d_4 içindeki proton NMR spektrumunda gözlenen büyük kaymalar, metanol- d_4 ve iç referans olarak kullanılan TMS'nin kompleks ile etkileşim tarzlarının farklılığından kaynaklanmaktadır. MMA'nın ligand olarak kullanıldığı komplekslerde bu durum ortaya çıkmamaktadır.

Açıklama [A8]:

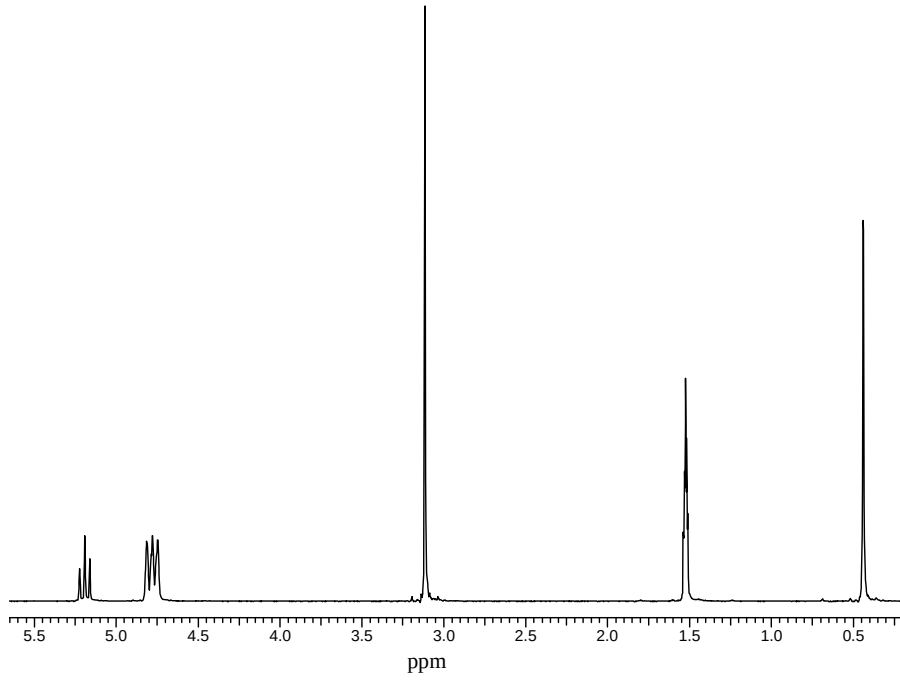
Açıklama [AA9]: Organic Structural Spectroscopy, J.B. Lambert, H.F. Shurvell, D.A. Lightner, R.G. Cooks, Prentice Hall, 1998
NMR in Chemistry, A Multinuclear Introduction, William Kemp, Macmillan, 1986



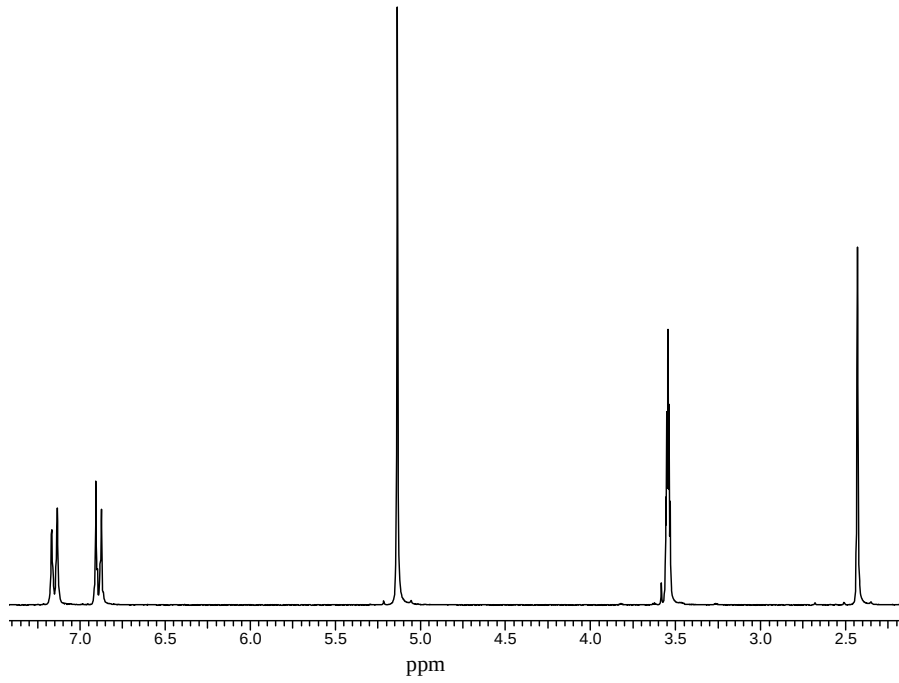
Şekil 3.8. $[\text{ZnI}_2(\text{pMA})_2]$ kompleksi ^1H NMR spektrumu.



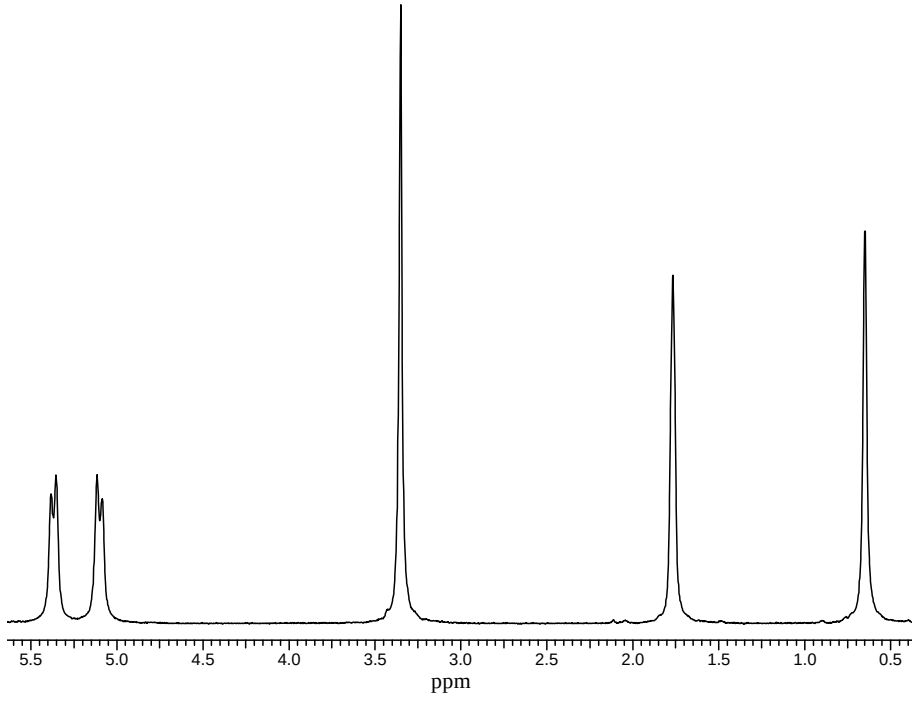
Şekil 3.9. $[\text{ZnI}_2(\text{mMA})_2]$ kompleksi ^1H NMR spektrumu.



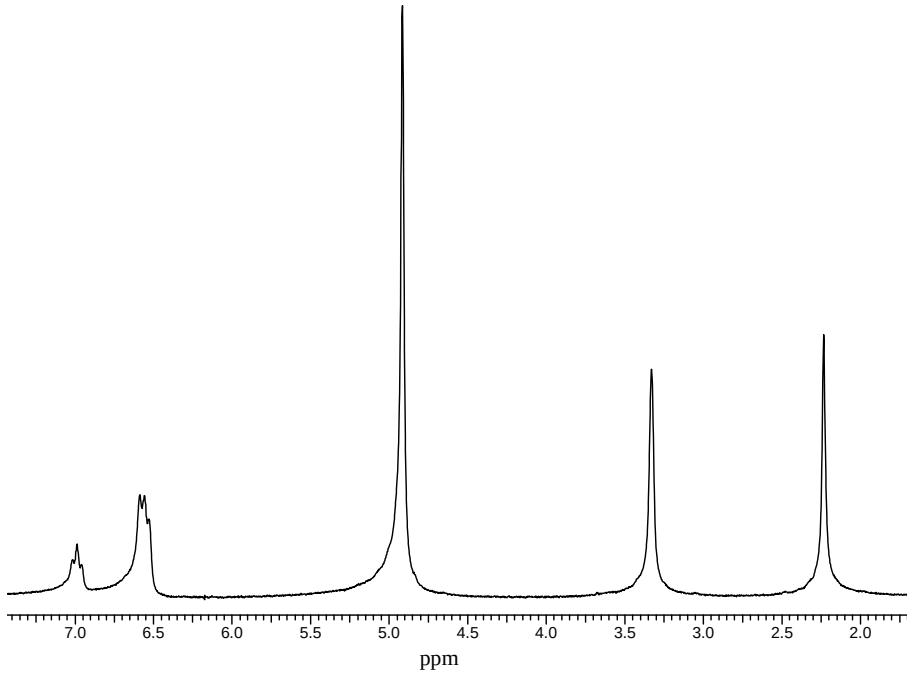
Şekil 3.10. $[\text{CdI}_2(\text{pMA})_2]$ kompleksi ^1H NMR spektrumu.



Şekil 3.11. $[\text{CdI}_2(\text{mMA})_2]$ kompleksi ^1H NMR spektrumu.



Şekil 3.12. $[\text{NiI}_2(\text{pMA})_4]$ kompleksi ^1H NMR spektrumu.



Şekil 3.13. $[\text{NiI}_2(\text{mMA})_4]$ kompleksi ^1H NMR spektrumu.

Çizelge 3.4. pMA ve kompleksleri için ^1H NMR spektrumu verileri.

Molekül	Kimyasal Kayma (ppm)			
	A	B	C	D
pMA	6,950	6,579	3,490	2,225
$[\text{ZnI}_2(\text{pMA})_2]$	5,143	4,935	1,536	0,431
$[\text{CdI}_2(\text{pMA})_2]$	5,193	4,779	1,526	0,441
$[\text{NiI}_2(\text{pMA})_4]$	5,354	5,118	1,767	0,652

Çizelge 3.5. mMA ve kompleksleri için ^1H NMR spektrumu verileri.

Molekül	Kimyasal Kayma (ppm)					
	A	B	C	D	E	F
mMA	7,010	6,560	6,490	6,470	3,460	2,250
$[\text{ZnI}_2(\text{mMA})_2]$	7,166	6,940	6,920	6,900	3,580	2,463
$[\text{CdI}_2(\text{mMA})_2]$	7,167	6,907	6,886	6,874	3,544	2,431
$[\text{NiI}_2(\text{mMA})_4]$	6,988	6,589	6,560	6,530	3,331	2,235

Ligandların (CDCl_3 içinde) ve ele alınan komplekslerin (metanol- d_4 içinde) ^1H NMR sinyal pozisyonları ve bu sinyallerin hangi hidrojenlere ait oldukları Çizelge 3.4 ve Çizelge 3.5 de topluca gösterilmektedir. Bu tablolarda, metanol- d_4 den gelen ve 3,3 veya 4,8 ppm civarında beklenen sinyaller gösterilmemiştir. Proton isimlendirilmeleri pMA lı kompleksler için Şekil 3.4, mMA lı kompleksler için ise Şekil 3.6 göz önüne alınarak serbest ligandlarla aynı tarzda gerçekleştirilmiştir.

pMA lı komplekslerde serbest ligand durumuna kıyasla gözlenen büyük kaymaların çözücü etkisi ile ortaya çıktığı daha önce belirtilmişti. Çözücü ile etkileşim sonucu bazı sinyallerin örtülmemesi yani spektrumların gerekli bütün sinyalleri göstermesi dolayısı ile, çözücü değiştirilerek spektrumlar yeniden kaydedilmemiştir. Komplekslerde aynı protonlara ait rezonans alanlarının birbirinden hafifçe farklı elde edilmesi koordinasyonun etkisi ortaya koymaktadır.

3.4. Termal Analiz

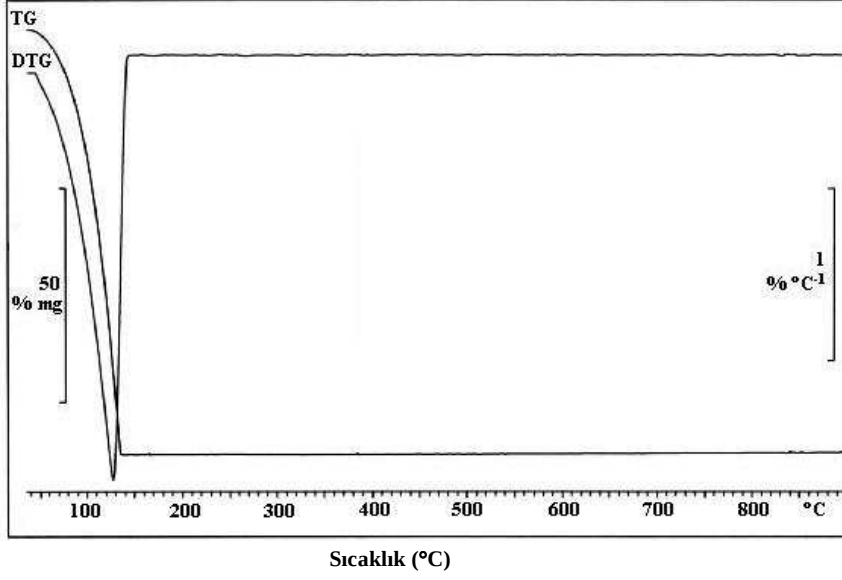
Bu kısımda; ligand olarak kullanılan pMA ve mMA ile sentezlenen $[ZnI_2(pMA)_2]$, $[ZnI_2(mMA)_2]$, $[CdI_2(pMA)_2]$, $[CdI_2(mMA)_2]$, $[NiI_2(pMA)_4]$ ve $[NiI_2(mMA)_4]$ komplekslerinin her birinin TG-DTG ve DSC analiz sonuçları verilecek ve bu sonuçlar TG-MS verilerinin de yardımıyla yorumlanacaktır. Deney şartlarını daha önce ele aldığımızdan (Bkz. Bölüm 2) burada tekrar üzerinde durmayacağız. TG-DTG eğrilerinin ortaya koyduğu kütle kaybı aşamalarının gerçekleştiği sıcaklık aralıkları ile bu aralıklardaki maksimum kütle kaybının yerini gösteren DTG pik sıcaklıkları her bir ligand ve kompleks için Çizelge 3.6 da verildiği gibidir.

Çizelge 3.6. Ligand ve komplekslere ait eş zamanlı kaydedilmiş TG-DTG eğrilerinin karakteristikleri.

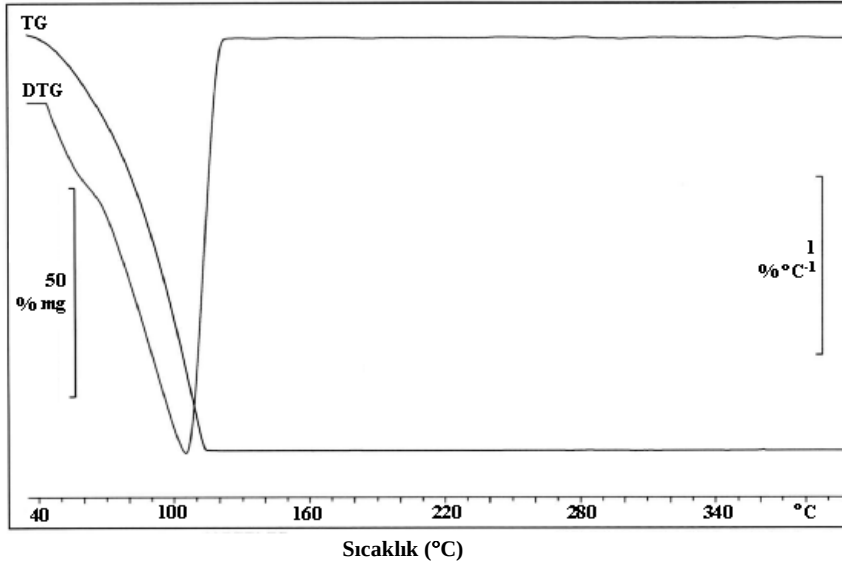
Numune	Sıcaklık Aralığı (°C)	Pik Sıcaklığı (°C)
pMA	35-135	125
mMA	35-114	105
$[ZnI_2(pMA)_2]$	138-261 261-560	218; $\approx$ 245 $\approx$ 382;411
$[ZnI_2(mMA)_2]$	125-240 240-364 364-468	199; 232 360 414
$[CdI_2(pMA)_2]$	90-185 185-512	174 505
$[CdI_2(mMA)_2]$	80-180 180-520	172 510
$[NiI_2(pMA)_4]$	80-175 175-212 212-480	166 201 470
$[NiI_2(mMA)_4]$	70-167 167-196 196-248 248-560	156 182 223 410

Şekil 3.14 ve 3.15 den görüleceği üzere; sıcaklığın arttırılmaya başlanması ile pMA ve mMA hemen kütle kaybetmeye başlamaktadırlar. Verilen deney koşullarında pMA'nın numune kabından tamamen uzaklaşması 135°C de olurken, mMA için tamamen tükenme 114 °C yaşanmaktadır. Numune kabında herhangi bir artığın kalmaması, pMA ve mMA'nın buharlaştığını göstermektedir. mMA'nın oda sıcaklığında sıvı olması, pMA'nın ise 50°C erimesi (Bkz. Şekil 3.16) bu sonucu destekler

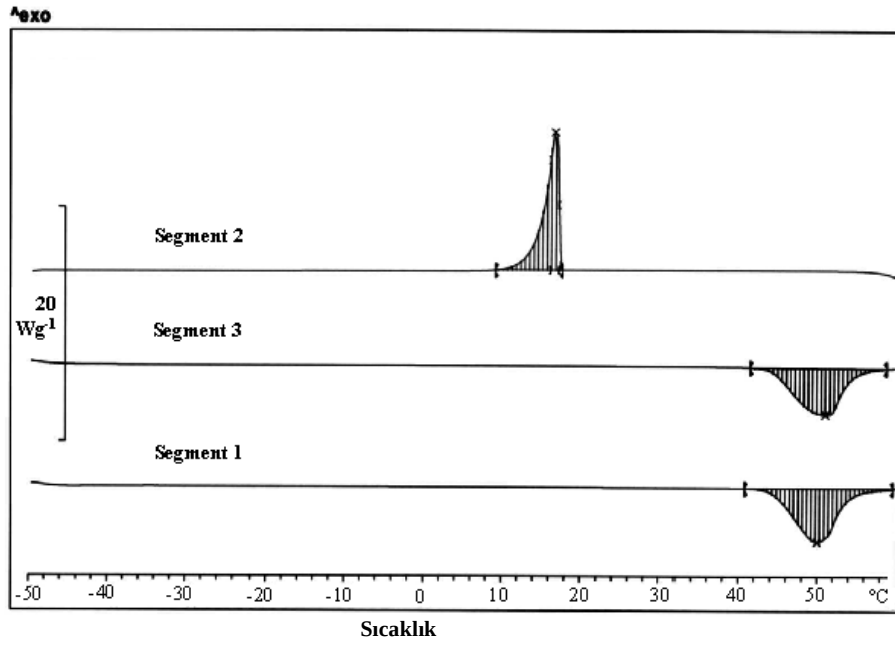
mahiyettedir. pMA nın büyük kısmı 125°C buharla şırken, bu durum mMA için 105°C gerçekleşmektedir.



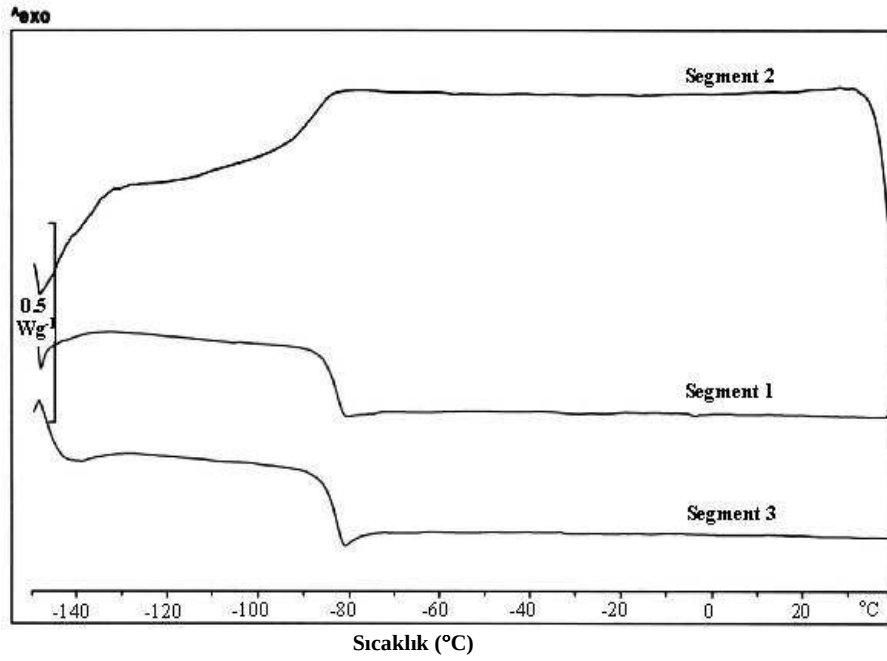
Şekil 3.14. pMA nın TG-DTG eğrileri (gas: N₂; akış hızı: 5ml/dak.; numune kütlesi: 11,4953 mg).



Şekil 3.15. mMA nın TG-DTG eğrileri (gas: N₂; akış hızı: 5ml/dak.; numune kütlesi: 11,0033 mg).



Şekil 3.16. pMA'nın DSC eğrileri (numune kütlesi: 9,43 mg).



Şekil 3.17. mMA'nın DSC eğrileri (numune kütlesi: 10,2390 mg).

pMA ya ait DSC eğrileri Şekil 3.16 da verildiği gibidir. Isıtma işlemleri sırasında (Segment 1 ve Segment 3) pMA endotermik faz geçişine uğramaktadır. Bu faz geçişi kristal yapıdaki (Bkz. Segment 2) pMA'nın eridiğini göstermektedir. Erimeye başlama sıcaklığı 42°C olarak görülürken tamamen sıvılaşma 58°C gerçekleşmektedir. Erimenin en fazla yaşandığı sıcaklık (DSC erime piki maksimumu veya diğer bir deyişle erime noktası) 50°C olarak ortaya çıkmaktadır. Literatürde pMA'nın erime sıcaklığı olarak 43-46°C verilmektedir [Reagents, 1996]. Bir kapiler tüp içine numuneyi yerleştirerek elektrotermal mikroskop ile kabaca bir gözlem yaptığımızda ise, erime noktası olarak 44°C bulunmuştur. DSC eğrisindeki erime pikinin alanından, bu olay sırasındaki entalpi değişiminin $\Delta H = -174,46 \text{ J/g} = -18,69 \text{ kJ/mol}$ (Segment 1) veya $\Delta H = -163,70 \text{ J/g} = -17,54 \text{ kJ/mol}$ (Segment 3) olduğu görülmektedir.

pMA'nın soğutulması sırasında (Segment 2), ekzotermik bir faz geçişine (kristalleşme) uğradığı görülmektedir. 18,20°C de kristalleşen pMA'nın entalpisi bu olay sırasında $\Delta H = 150,77 \text{ J/g} = 16,16 \text{ kJ/mol}$ kadar bir değişime uğrar.

mMA ya ait DSC eğrileri Şekil 3.17 de verildiği gibidir. Isıtma işlemleri sırasında (Segment 1 ve Segment 3), mMA endotermik faz geçişine uğramaktadır. Segment 2 den tersinir olduğu gözlenen bu olay, maddenin amorf kısmının camsı yapı geçişini göstermektedir. mMA'nın camsı yapı geçiş sıcaklığının -82°C olduğu Şekil 3.17 den görülmektedir. Bu ölçüm koşullarında; oda sıcaklığında sıvı olarak bulunan mMA'nın -31°C de beklenen [Reagents, 1996] erime piki gözlenememiştir.

Sentezlenen altı kompleksinde TG-DTG eğrileri kaydedildi ve arkasından DSC ölçümleri yapıldı. DSC ölçümleri, termal ayrışmaya başlamadan önce hiçbir kompleksin herhangi bir faz geçişine uğramadığını göstermektedir. TG eğrileri bütün komplekslerin oda sıcaklığında kararlı olduğunu, sıcaklığın artırılması ile ise kademeli olarak ayrıştıklarını göstermektedir. Sıcaklığın artırılması ile oluşan ara yapılar, çoğu kez kütle kayıp reaksiyonu aşamaları birbirinin içine girdiğinden ve her zaman bir miktar yanmayı temsil eden siyahlanmanın gözlenmesinden deneysel olarak

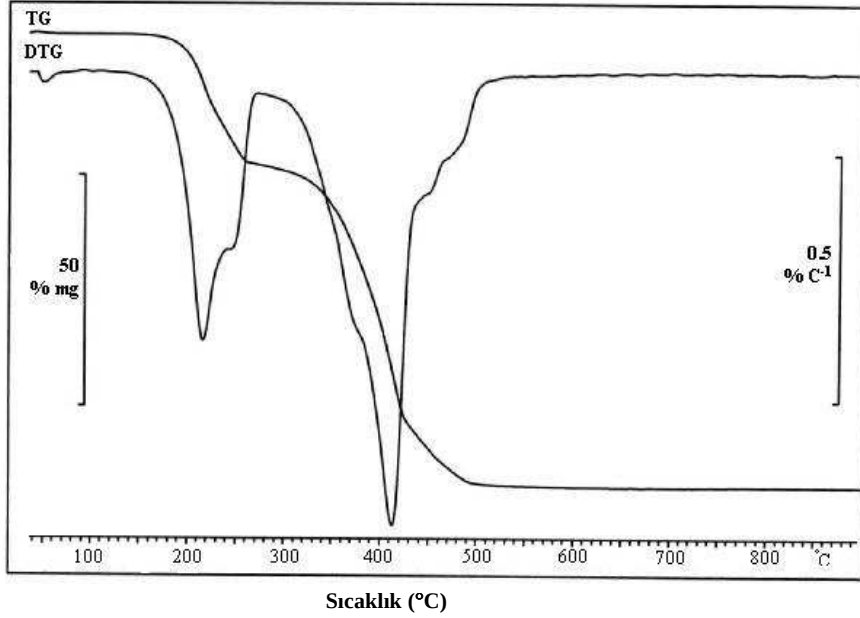
Açıklama [AA1]: 1. Reagents •
Chemicals Diagnostics MERCK,
Darmstadt, Germany, 1996

Açıklama [A2]:

Açıklama [AA3]: 1. Reagents •
Chemicals Diagnostics MERCK,
Darmstadt, Germany, 1996

Açıklama [A4]:

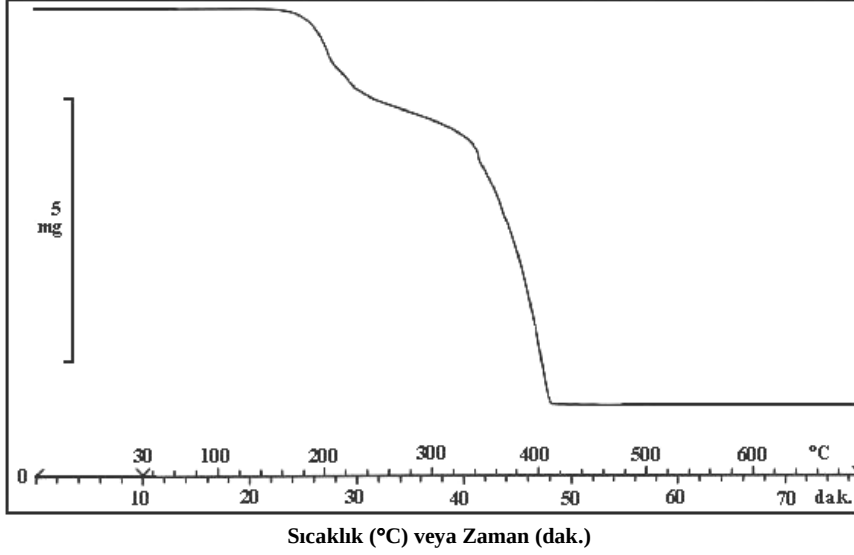
tanımlanamamışlardır. Dolayısı ile; oluşan ara yapıları, TG kütle kayıp yüzdelerinden tanımlamaya çalışacağız.



Şekil 3.18. $[ZnI_2(pMA)_2]$ kompleksinin TG-DTG eğrileri (gas: N_2 ; akış hızı: 5ml/dak.; numune kütlesi: 11,1168 mg).

$[ZnI_2(pMA)_2]$ kompleksinin TG-DTG eğrileri Şekil 3.18 de verildiği gibidir. Şekil 3.18 den görüldüğü üzere; $[ZnI_2(pMA)_2]$, 138°C ayrışma reaksiyonuna başlamakta ve birbirinin içine girmiş iki reaksiyonla kütesinin % 27,781 lik kısmını 261°C ye gelindiğinde kaybetmektedir. Bu aralıkta maksimum kütle kayıpları 218°C ile yaklaşık 245°C de gerçekleşmektedir. Geriye kalan kısmın % 69,994 ü 261-560°C aralığında yine birbirinin içine girmiş iki reaksiyon ile kaybolmaktadır. Bu aralıkta ise maksimum kütle kayıpları yaklaşık 382°C ile 411°C de gerçekleşmektedir. Yukarıda ifade edilen ilk aralıkta ligandların büyük bir kısmının iki aşamalı olarak yapıdan uzaklaştığı, ikinci aralıkta ise geriye kalan kısmın yine iki aşamada tamamına yakınının yapıdan ayrıldığı; ZnI_2 ve pMA nın yapıdaki yüzde oranlarından (pMA nın yüzdesi: % 40,17; ZnI_2 nin yüzdesi; % 59,83) tahmin edilebilir. TG eğrisi ve kütle spektrumunun (MS) birlikte düşünülmesi ile yapıdan ilk önce ayrılan kısmın organik içerikli olduğu (yani; pMA veya

parçalanması ile oluşan fragmentler) aşağıda yapılan tartışmalardan daha net bir şekilde anlaşılacaktır.

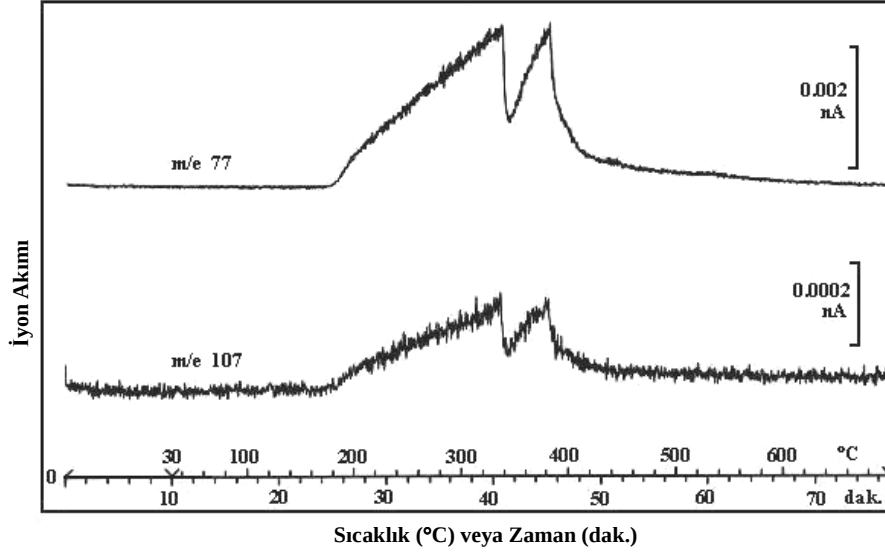


Şekil 3.19. [ZnI₂(pMA)₂] kompleksinin TG eğrisi (gas: He; akış hızı: 20ml/dak.; numune kütlesi: 7,9097 mg).

TG-DTG eğrilerini kaydederken akış hızı 5 ml/dak. olan N₂ gazı dinamik atmosferi, TG eğrileri ve kütle spektrumları eş zamanlı olarak kaydedilirken (TG-MS) ise akış hızı 20 ml/dak. olan He gazı dinamik atmosferini kullandığımızı sebepleriyle birlikte daha önce ifade etmiştik (Bkz. Kısım 1.5.4 ve Bölüm 2). [ZnI₂(pMA)₂] kompleksi için He gazı dinamik atmosferinde kaydedilen TG eğrisi Şekil 3.19 da verilmektedir. Isıtma işlemi sırasında bu kompleksten açığa çıkan pMA ($m/e = 107$) ve C₆H₅⁺ ($m/e = 77$) için iyon akımına karşılık zaman grafiği Şekil 3.20 de gösterilmiştir.

Kullanılan gazı ve akış hızını değiştirdiğimizde TG eğrisinin karakteristiklerinin de değiştiği Şekil 3.19 dan görülmektedir. Bir önceki durumda kompleksin dört mekanizmayla ayrıştığı ortaya çıkmış; ancak bu mekanizmalar ikiyeşerli olarak birbirlerinin içine girmiş ve ayırt edilememişti. Şekil 3.19 da bu mekanizmaların yeni şartlarda daha belirgin olarak ortaya çıktığı görülmektedir. Bu mekanizma aralıkları yeni deney şartlarında kabaca

165-200°C (24-27 dak.), 200-230°C (27-30 dak.), 230 -340°C (30-41 dak.), 340-410°C (41-48 dak.) olarak ifade edilebilir.



Şekil 3.20. $[\text{ZnI}_2(\text{pMA})_2]$ kompleksinin ısıtılması sırasında ortaya çıkan bazı organik içerikli iyon ve fragmentler için sıcaklığa veya zamana bağlı iyon akımı grafiği.

Şekil 3.20 den, yaklaşık 165-340°C aralığındaki kütle kaybının organik kısmın belirli bir miktarının termal ayrışma reaksiyonuna uğramasından kaynaklandığı görülmektedir. Ancak; bu aralıkta TG eğrisi üç aşamalı bir reaksiyonun varlığını göstermektedir. Birinci aşamada komplekste %40,17 oranında bulunan iki birim ligandın %14,05 lik kısmı, ikinci aşamada ise bu miktarın yarısı kadarlık bir kısmı ayrılmaktadır. Böylelikle $[\text{ZnI}_2\text{L}_2]$ yapısındaki kompleks, bu aralıklarda ara kompleks oluşumları ile başka yapılara dönüşmektedir. Üçüncü aşamada da birincisinde olduğu üzere ligandların %14,05 lik kısmı yapıdan ayrılmakta ve yeni bir kompleks oluşumu gerçekleşmektedir.

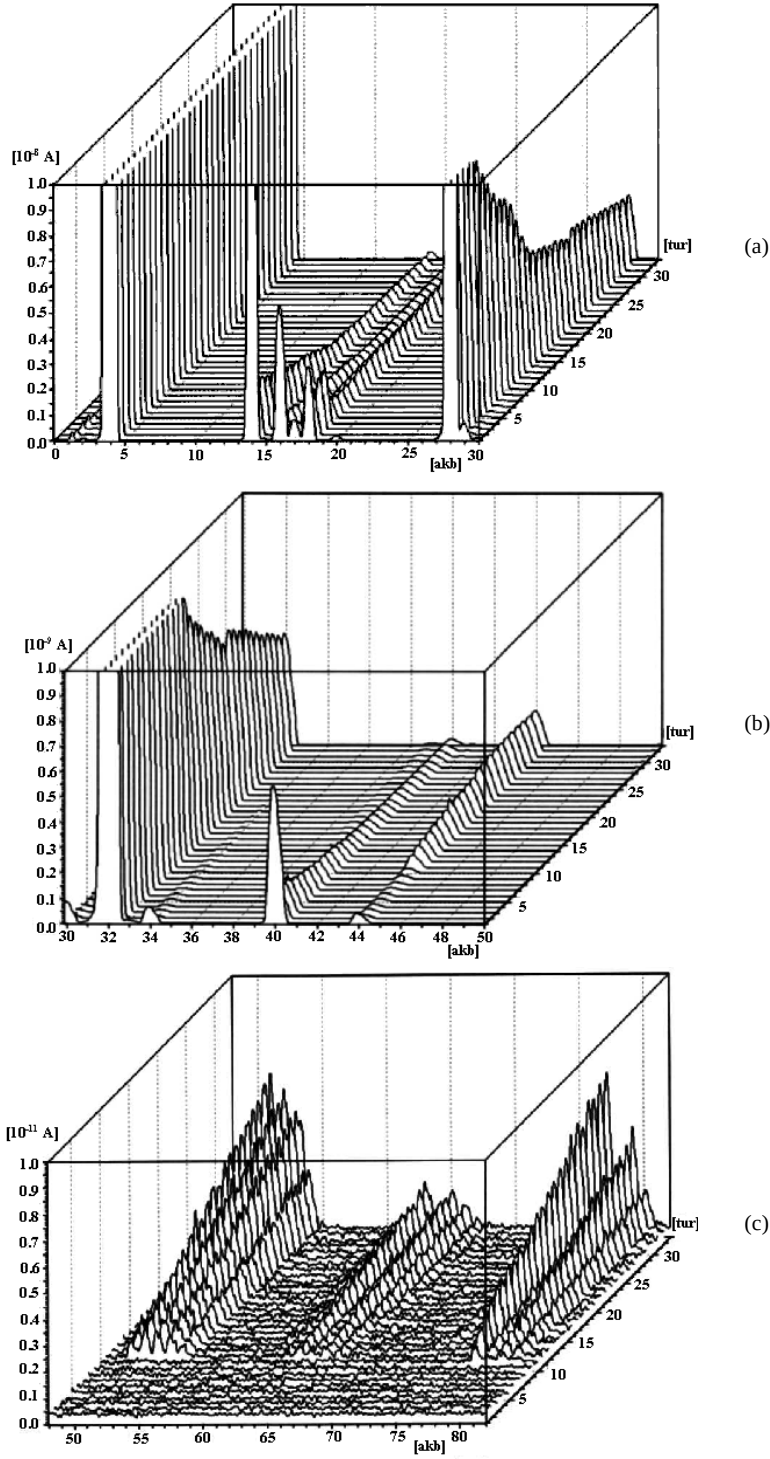
Şekil 3.19 dan elde edilen kütle kayıp oranlardan giderek oluşan kompleksler hakkında bir yorum yapmamamızın sebebi; bu oranların kuvvetli bir şekilde deney şartlarına bağlı olmasındandır. Örneğin; ikinci reaksiyon ile oluşan

ürün için bir yorum yapmaya kalktığımızda Şekil 3.18 ve Şekil 3.19 dan farklı sonuçlara ulaşacağımız açıktır.

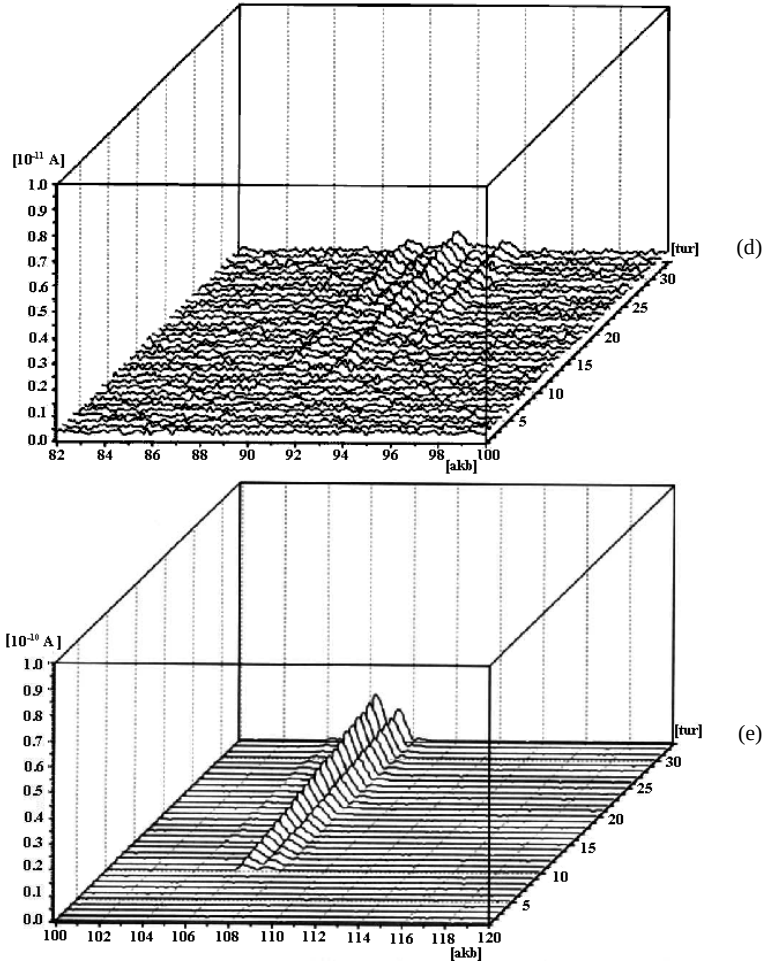
Şekil 3.19 ile verilen TG eğrisinde 340-410°C aralığında tek aşamalı bir kütle kaybı reaksiyonunun varlığı, üçüncü reaksiyon ile oluşan kompleksin tek aşamada ayrıştığını göstermektedir. Organik kısmın kütlelerinin büyük çoğunluğunu 380°C de kaybettiği Şekil 3.20 den görülmektedir. TG eğrisinin bu aralıkta türevi alınırsa tek bir pikin olduğu ve bu pikin yerinin 380°C ye karşılık geldiği görülür. Kompleksin tamamına yakını 410°C de yok olduğundan; 380°C deki maksimum kütle kaybı, organik kısmın ayrılarak ZnI_2 ye dönüşmesinden çok üçüncü aşamada oluşan kompleksin bir bütün olarak ayrışmasından kaynaklanmaktadır.

$[ZnI_2(pMA)_2]$ kompleksinin ısıtılması ile ortaya çıkan ve m/e oranları 0 ile 120 akb (atomik kütle birimi) arasında olan bütün gazlar için, iyon akımı-m/e grafiğinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi üç boyutlu olarak Şekil 3.21-1 ve Şekil 3.21-2 de gösterilmektedir.

$[ZnI_2(mMA)_2]$ kompleksinin TG-DTG eğrileri Şekil 3.22 de verildiği gibidir. Şekil 3.22 den görüldüğü üzere; $[ZnI_2(mMA)_2]$ kompleksi, 125°C de ayrışma reaksiyonuna başlamakta ve iki aşamalı bir reaksiyonla kütlelerinin % 29,224 lük kısmını 240°C ye gelindiğinde kaybetmektedir. Bu aralıkta maksimum kütle kayıpları 199°C ile 232°C de gerçekleşmektedir. Geriye kalan kısmın neredeyse tamamı (% 70,256), 240-364 ve 364-468 aralıklarında maksimum kütle kayıpları 360°C ile 414°C de olacak şekilde kaybolmaktadır. Yani; yukarıda ifade edilen ilk aralıkta ligandların büyük bir kısmı iki aşamalı bir reaksiyonla yapıdan uzaklaşmakta, ikinci ve üçüncü aralıklarda; oluşan bu kompleks, yine bir ara kompleks yapısı oluşumuyla ayrışma reaksiyonuna uğramaktadır.



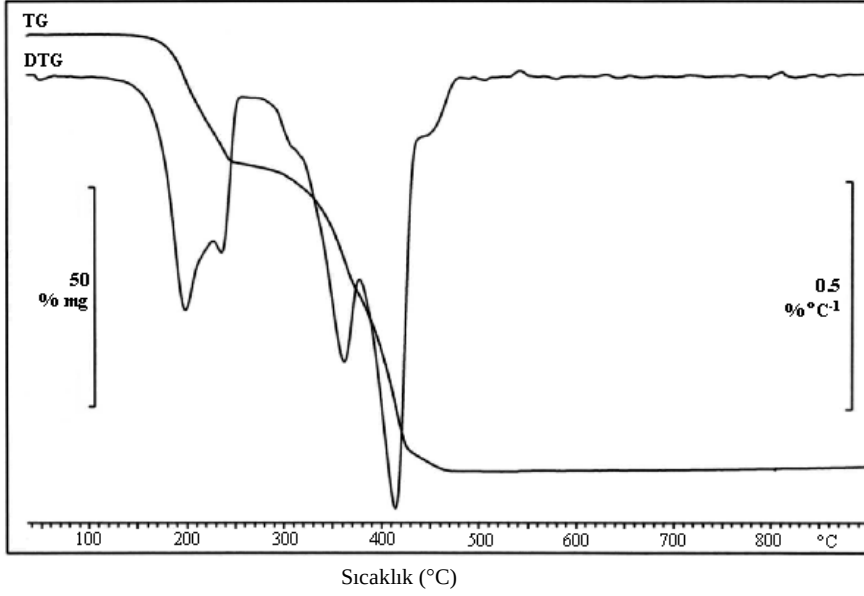
Şekil 3.21-1. 0-120 akb aralığında $[ZnI_2(pMA)_2]$ kompleksi kütle spektrumunun sıcaklıkla değişimi (a) m/e: [0-30]; (b) m/e: [30-50]; (c) m/e: [48-82].



Şekil 3.21-2. 0-120 akb aralığında $[ZnI_2(pMA)_2]$ kompleksi kütle spektrumunun sıcaklıkla değişimi (d) m/e: [82-100]; (e) m/e: [100-120].

Şekil 3.18 ve Şekil 3.22 karşılaştırıldığında; $Zn(II)$ içeren iki kompleksin benzer termal ayrışma reaksiyonları verdikleri; ancak bu reaksiyonların farklı sıcaklıklarda ortaya çıktığı görülür. $[ZnI_2(pMA)_2]$ kompleksinin, $[ZnI_2(mMA)_2]$ kompleksine kıyasla termal olarak daha kararlı olduğu termal ayrışma reaksiyonuna başlama sıcaklıklarından anlaşılmaktadır.

Sırasıyla Şekil 3.23 ve Şekil 3.24 ile verilen $[CdI_2(pMA)_2]$ ve $[CdI_2(mMA)_2]$ komplekslerine ait TG-DTG eğrilerinden, bu iki kompleksin termal davranışlarının birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. Her iki kompleks de iki aşamalı termal ayrışma reaksiyonuna uğramaktadır.

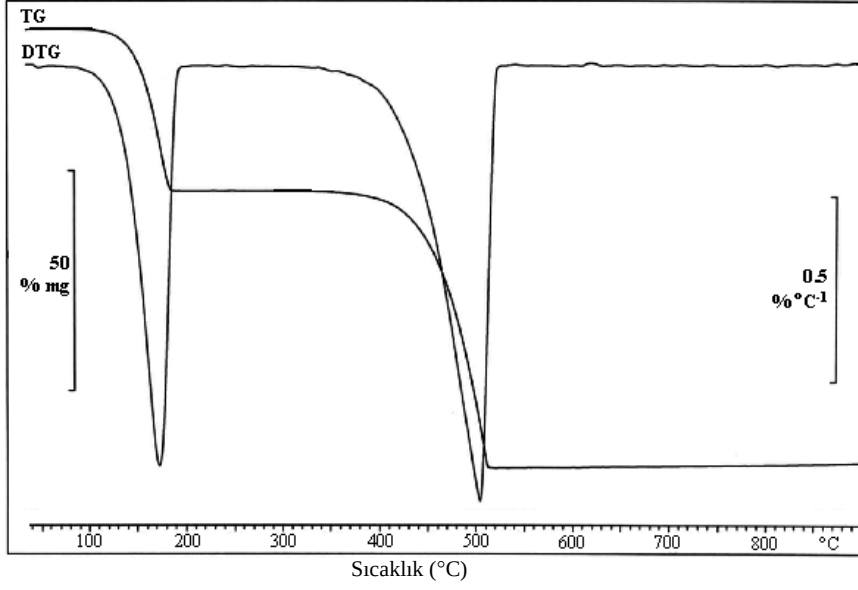


Şekil 3.22. $[\text{ZnI}_2(\text{mMA})_2]$ kompleksinin TG-DTG eğrileri (gas: N_2 ; akış hızı: 5ml/dak.; numune kütlesi: 9,3277 mg).

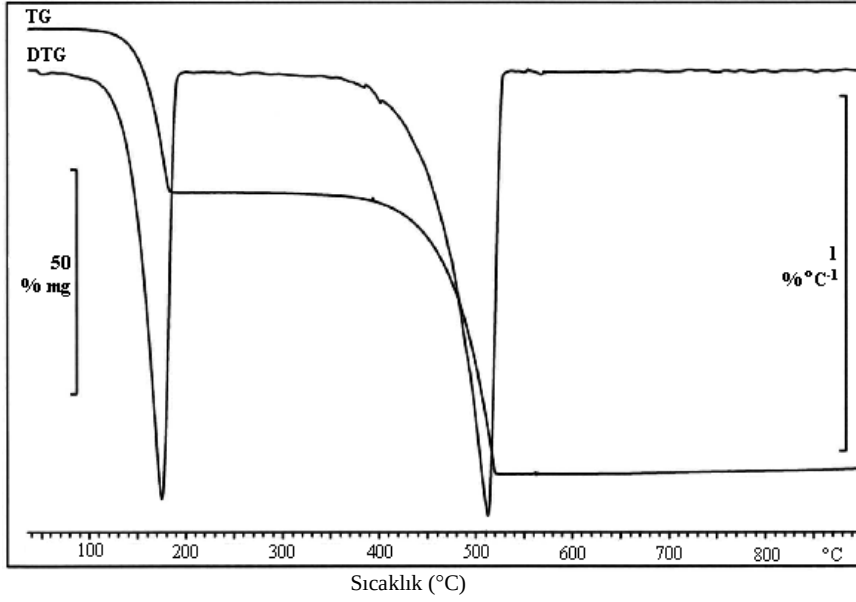
$[\text{CdI}_2(\text{pMA})_2]$ kompleksi 90-185°C aralı ğında kütlesinin % 36,777 sini, 185-512°C aralı ğında ise % 62,806 sini kaybetmektedir. $[\text{CdI}_2(\text{mMA})_2]$ kompleksi ise 80-180°C aralı ğında kütlesinin % 36,497 sini, 180-520°C aralı ğında ise % 62,719 unu kaybetmektedir. Ligandların bu kompleksler içindeki oranı teorik olarak % 36,92 iken, bu oran CdI_2 için doğal olarak % 63,08 dir. Bu durumda; birinci aşamada her iki komplesten de ligandların tamamen uzaklaştığı ve geriye CdI_2 tuzunun kaldığı söylenebilir. Kütle kaybının yaşandığı iki bölge arasındaki düzlükte geriye kalan CdI_2 tuzunun eridiği ve daha sonra erimiş halde bulunan bu tuzun tamamen buharlaştığı numune kabında hemen hemen hiç artık kalmamasından anlaşılmaktadır. Yani; $[\text{CdI}_2(\text{pMA})_2]$ ve $[\text{CdI}_2(\text{mMA})_2]$ komplekslerinin sıcaklık karşısındaki davranışı



şeklindedir.



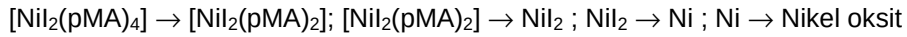
Şekil 3.23. $[\text{CdI}_2(\text{pMA})_2]$ kompleksinin TG-DTG eğrileri (gas: N_2 ; akış hızı: 5ml/dak.; numune kütlesi: 11,6837 mg).



Şekil 3.24. $[\text{CdI}_2(\text{mMA})_2]$ kompleksinin TG-DTG eğrileri (gas: N_2 ; akış hızı: 5ml/dak.; numune kütlesi: 10,5302 mg).

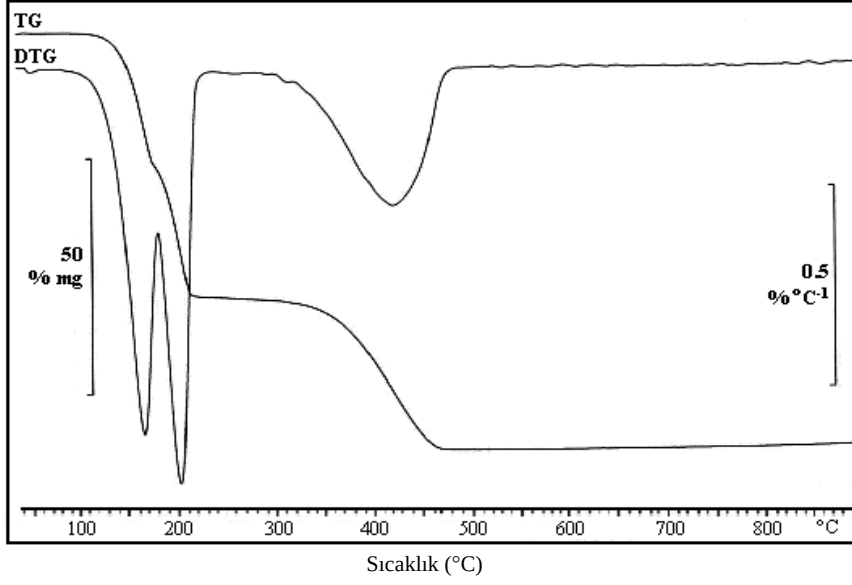
$[\text{CdI}_2(\text{pMA})_2]$ ve $[\text{CdI}_2(\text{mMA})_2]$ komplekslerinin termal kararlılıkları termal ayrışmaya başlama sıcaklıklarına bakılarak karşılaştırıldığında çok küçük bir farkla mMA lı kompleksin daha düşük kararlılığa sahip olduğu görülür.

$[\text{NiI}_2(\text{pMA})_4]$ kompleksine ait TG-DTG eğrileri Şekil 3.25 de gösterildiği gibidir. Bu eğrilerin karakteristikleri Çizelge 3.6 da verildiği gibidir. $[\text{NiI}_2(\text{pMA})_4]$ kompleksi 90-175°C aralığında kütesinin % 28,229 luk kısmını, 175-212°C aralığında ise % 27,912 sini kaybetmektedir. Böylelikle; 90-212°C aralığında kompleksin kütesinin % 56,141 lik kısmı termal ayrışma sonucu yok olmaktadır. Kompleksin kütesinin teorik olarak % 57,84 ü, elemental analiz sonuçlarına göre ise % 56,76 sı pMA dan oluşmaktadır. Öyle ise; yukarıda verilen iki reaksiyon aralığının ilkinde $[\text{NiI}_2(\text{pMA})_4]$ kompleksi, $[\text{NiI}_2(\text{pMA})_2]$ kompleksine dönüşmektedir. İkinci reaksiyon aralığında ise; geriye kalan iki birimlik pMA da yapıdan uzaklaşmaktadır. 212-480°C aralığında ise; NiI_2 tuzundan iyotlar uzaklaşmakta ve geriye sadece metal kalmaktadır. Bu durum; bu aralıkta % 32,641 olan kütle kaybı ile, iyotların kompleks içindeki oranının (teorik olarak % 34,24) karşılaştırılması ile kolayca ortaya çıkarılabilir. Daha sonraki aşamada artık olarak kalan nikelin oksitlendiği 480-900°C aralığında görülen hafif kütle artışından ortaya çıkmaktadır. Yani; $[\text{NiI}_2(\text{pMA})_4]$ kompleksinin sıcaklık karşısında davranışı

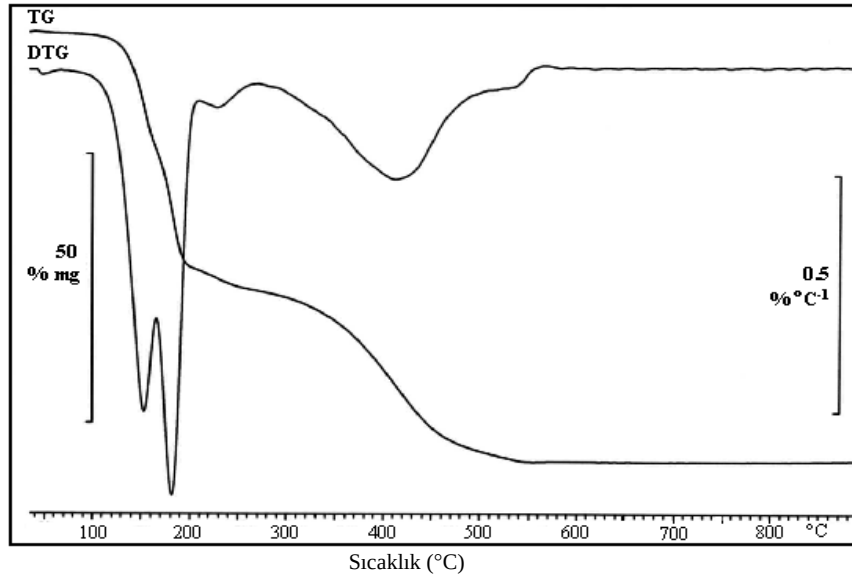


şeklindedir.

$[\text{NiI}_2(\text{mMA})_4]$ kompleksine ait TG-DTG eğrileri Şekil 3.26 da gösterilmektedir. Bu eğrilerin karakteristikleri ise Çizelge 3.6 da ifade edilmiştir. Bu kompleks, 70-167°C aralığında yapısının % 21,280; 167-196°C aralığında % 22,462; 196-248°C aralığında ise % 3,842 lik kısmını (toplam: % 47,584) kaybeder. Yani; üçüncü aşamada hala mMA nın bir miktarı yapıda durmaktadır. Üçüncü aşamada oluşan kompleks tek adımda 196-560°C aralığında ayrışır. Numune kabında bir miktar artık kalmasına ek olarak 560-900°C aralığında bir miktar kütle artışı gözlenmesi nikel oksit oluşumu ile açıklanabilir.



Şekil 3.25. $[\text{NiI}_2(\text{pMA})_4]$ kompleksinin TG-DTG eğrileri (gas: N_2 ; akış hızı: 5ml/dak.; numune kütlesi: 9,6631 mg).



Şekil 3.26. $[\text{NiI}_2(\text{mMA})_4]$ kompleksinin TG-DTG eğrileri (gas: N_2 ; akış hızı: 5ml/dak.; numune kütlesi: 8,9906 mg).

$[\text{NiI}_2(\text{pMA})_4]$ ve $[\text{NiI}_2(\text{mMA})_4]$ komplekslerinin termal kararlılıkları termal ayrışmaya başlama sıcaklıklarına bakılarak karşılaştırıldığında çok küçük bir farkla pMA lı kompleksin daha yüksek kararlılığa sahip olduğu görülmektedir.

Metal ve halojen aynı kalmak şartıyla ligand değiştirildiğinde, pMA içeren komplekslerin mMA içerenlere göre termal kararlılıklarının biraz daha yüksek olduğu termal ayrışmaya başlama sıcaklıklarından gidilerek her bir kompleksin TG eğrisi tartışılırken ortaya konulmuştu. Koordinasyon sayısı, halojen ve ligandın aynı kalması şartı ile metal iyonu değiştirilirse, komplekslerin TG davranışı tamamen farklılaşmaktadır. Bu durum komplekslerin sıcaklık karşısındaki davranışlarının metale bağımlılığını açıkça ortaya koymaktadır. Hem pMA hemde mMA lı komplekslerde karşılaştırma metal iyonuna göre yapıldığında, kararlılık sıralamasının $\text{Zn(II)} > \text{Cd(II)} > \text{Ni(II)}$ şeklinde olduğu termal ayrışmaya başlama sıcaklıklarına bakılarak görülebilir.

Komplekslerin termal kararlılıklarına ilişkin ortaya çıkan metal bağımlılık sıralaması Irwing-Williams kararlılık serisine uymaktadır. Metallerin ikinci iyonlaşma enerjileri ile de ilişkili olan bu sıralama [Bayarı et al, 2001; Bayarı et al, 1999], aynı zamanda metal-ligand bağ şiddet sıralamasını da bize göstermektedir [Yılmaz et al, 2002]. Kompleksler birbirleri ile kıyaslanırken Ni(II) içeren komplekslerinin farklı koordinasyon sayısına sahip olduğu gözden kaçırılmamalıdır. Cd(II) komplekslerinin Zn(II) komplekslerine kıyasla daha çabuk ayrışma reaksiyonlarına girmesi ve TG davranışlarının daha az karmaşık olması, metal-ligand bağ şiddetlerinin Cd(II) içeren komplekslerde Zn(II) içerenlere kıyasla zayıf olması ile açıklanabilir.

Açıklama [A5]: [27] . S. Bayarı, S. İde, Ş. Yurdakul, J. Mol. Struct., 560 (2001) 95-103.

[29] . S. Bayarı, A. Topaçlı, B. Salih, J. Mol. Struct., 482-483 (1999) 165-169.

Açıklama [A6]: [30] . V.T. Yılmaz, Y. Topcu, A. Karadağ, Thermochemica Acta, 383 (2002) 129-135.

3.5. Titreşim Spektroskopisi

Bu kısımda; ilk önce, pMA ve mMA'nın FTIR ve FT Raman spektrumlarında gözlenen bantların hangi titreşimlere karşılık geldiği (band assignment) ab initio ve DFT hesaplamalarıyla belirlenecek, bu metodların orta büyüklükteki moleküllerin titreşim spektrumlarının hesaplanmasındaki etkinlikleri tartışılacaktır. Daha sonra, sentezlenen $[ZnI_2(pMA)_2]$, $[ZnI_2(mMA)_2]$, $[CdI_2(pMA)_2]$, $[CdI_2(mMA)_2]$, $[NiI_2(pMA)_4]$ ve $[NiI_2(mMA)_4]$ komplekslerinin FTIR ve FT Raman spektrumları incelenerek koordinasyon gerçekleştiğinde ligand titreşimlerinde meydana gelen kaymalar ve ortaya yeni çıkan bantlar birer birer tartışılacaktır. Ayrıca; titreşim spektrumlarının ortaya koyduğu yapısal bilgiler tartışılarak elde edilen sonuçlar teorik hesaplamalar ile birlikte değerlendirilecektir.

3.5.1. pMA ve mMA'nın Ab Initio ve DFT Hesaplamaları İle Elde Edilen Konformasyon ve Titreşim Özellikleri

Benzene eklenen gruplar (substituents) molekül içindeki yük dağılımının değişmesine yol açar. Böylece; yapı, elektronik ve titreşim özellikleri önemli değişikliklere uğrar. Aromatik halka sistemindeki metil ve amino grupları genellikle elektron veren (electron donating) substituentler olarak bilinirler. Bu grupların, aromatik halka ile etkileşim şekilleri birbirinden farklıdır. CH_3 grubu, yakınında bulunan aromatik halkanın π sistemi ile hiperkonjugasyon yolu ile etkileşir. NH_2 ise bağ yapmayan veya yalnız çift (nonbonding, lone-pair) olarak isimlendirilen elektronlarını halkadaki p elektronları ile paylaşır. Elektronik delokalizasyonun varlığını gösteren bu iki mekanizma en iyi moleküler orbital yaklaşımı çerçevesinde ele alınabilir.

Aromatik moleküllerin deneylerle tespit edilen bir çok özelliği, ab initio hesaplamalarıyla açıklanabilmiştir. Örneğin; fenolün (phenol) geometrisi ve titreşim frekansları elektronik temel seviyede ve ilk uyarılma seviyesinde CASSCF (complete active space multiconfiguration self-consistent field = komple aktif uzay çok konfigürasyon öz uyumlu alan) hesaplamalarıyla

deneylerle oldukça uygun bir şekilde hesaplanmıştır [Tzeng et al, 1999, pp. 153-162]. Buna alternatif olarak; hesaplamalarda daha az zaman gerektiren CIS (configuration interaction singles = konfigürasyon etkileşmesi teklileri) metodunun benzen, stiyren, benzaldehid ve o-, m-, p-floranilinlerin temel ve uyarılmış düzeylerinde oldukça uygun sonuçlar verdiği tespit edilmiştir. Ayrıca temel seviye hesaplamalarında Hartree-Fock (HF) ve MP2 metotları oldukça etkin bulunmuştur [Santos et al, 2000; Tzeng et al, 1999, pp. 153-162; Tzeng et al, 1998, pp.231-240; Tzeng et al, 1998, pp.93-102].

B3LYP, B3P86 ve B3PW91 hibrit değiş tokuş-korelasyon fonksiyonelleri ile gerçekleştirilen DFT hesaplamaları, gradyent düzeltmeli değiş tokuş fonksiyoneli (B88) içeren hesaplamalara kıyasla anilin ve türevlerinin yapısal özelliklerini daha iyi tespit etmektedir [Vaschetto et al, 1999]. B3LYP fonksiyoneli içeren DFT hesaplamalarının titreşim özelliklerinin incelenmesinde de oldukça etkin olduğu p-floranilin üzerinde gösterilmiştir [Tocón et al, 2001].

pMA yı Tzeng ve Narayanan 6-31G*, 6-31+G* ve 6-311+G** gibi değişik temel kümeler (basis sets) kullanarak S_0 için HF ve MP2 prosedürleri ile, S_1 için ise CIS metodu ile incelemişler ve geometrisi ile titreşim özelliklerini tartışmışlardır [Tzeng et al, 1998, pp.93-102]. Gözlenen IR ve Raman bantlarından ancak bir kısmının Tzeng ve Narayanan tarafından teorik hesaplama sonuçları ile karşılaştırılması yakın dalga sayılarında ortaya çıkan bazı bantların yanlış tanımlanabilmiş olabileceği endişesini doğurmuştur. Ayrıca; bazı bantlar ab initio-HF/6-311+G** hesap sonuçları çerçevesinde Tzeng ve Narayanan tarafından Varsanyi'den [Varsanyi, 1974] farklı şekilde tanımlanmıştır. Bu ikilemleri aşabilmek ve karşılaştırmalı bir çalışma ortaya koyarak ab initio ve DFT metotlarının orta büyüklükteki moleküler sistemler üzerindeki etkinliğini tartışabilmek için pMA yeniden ele alınmıştır.

mMA nın bir takım geometrik ve titreşimsel özellikleri ise Santos ve arkadaşları tarafından 6-31G* temel kümesi kullanılarak temel seviyede MP2, uyarılmış seviyede ise CIS metodu kullanılarak incelenmiştir [Santos et al,

Açıklama [A1]: W.B. Tzeng, K. Narayanan, J.L. Lin, C.C. Tung, Structures and vibrations of o-methylaniline in the S_0 and S_1 states studied by ab initio calculations and resonant two-photon ionization spectroscopy, Spectrochimica Acta Part A 55 (1999) 153-162

Açıklama [A2]:

Açıklama [A3]:

Açıklama [A4]: W.B. Tzeng, K. Narayanan, K.C. Shieh, C.C. Tung, A study of the structures and vibrations of $C_6H_5NH_2$, C_6H_5NHD , $C_6H_5ND_2$, $C_6D_5NH_2$, C_6D_5NHD , and $C_6D_5ND_2$ in the S_1 state by ab initio calculations, Journal of Molecular Structure (Theochem) 428 (1998) 231-240

4) W.B. Tzeng, K. Narayanan, Structures and vibrations of p-methylaniline in the S_0 and S_1 states studied by ab initio calculations and resonant two-photon ionization spectroscopy, Journal of Molecular Structure (Theochem) 446 (1998) 93-102

Açıklama [A5]: M.E. Vaschetto, B.A. Retamal, A.P. Monkman, J. Mol. Struct. (Theochem), 468 (1999) 209-221.

Açıklama [A6]: I. López-Tocón, M. Becucci, G. Pietraperzia, E. Castelluchi, J.C. Otero, J. Mol. Struct., 565-566 (2001) 421-425.

Açıklama [A7]:

Açıklama [A8]: G. Varsanyi, Assignments of Vibrational spectra of Seven Hundred Benzene Derivatives, Wiley, New York, 1974.

[2000]. Santos et al, 45 adet titreşim modundan sadece 12 tanesini tanımlayarak rapor etmiştir. Santos et al, diğer 33 mod hakkında herhangi bir bilgi vermemiştir. Literatürde bir bütün olarak MMA'nın titreşim modlarının ve titreşim frekanslarının incelendiği bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu bağlamda; MMA'nın titreşim enerji seviyeleri hesaplanıp titreşim modlarının türü ab initio ve DFT hesaplamaları ile tespit edilecektir. Teorik spektrumlar deneysel verilerle karşılaştırılıp metodların etkinliği tartışılacaktır.

Açıklama [A9]:

Kısım 3.5.1 de verilen bütün hesap sonuçları HyperChem Release 7 [Hypercube Inc., 2001] paket programı kullanılarak 1,4 GHz Pentium-IV işlemcili bilgisayarlarda elde edilmiştir. pMA ve MMA'nın kararlı yapıları ve kuvvet alanı ab initio-HF ve DFT-B3LYP seviyelerinde hesaplamalar ile 6-31G* temel kümesi kullanılarak bulunmuştur. 6-31G* temel kümesi, 6-31G temel kümesindeki hidrojen dışında bütün atomlara altı tane d tipinde kutuplanma (polarization) fonksiyonunun eklenmesi ile elde edilir. Amino grubundaki yalnız çift elektronlarının varlığından kaynaklanan düzlemsel olmayan denge yapısının bulunabilmesi için kutuplanma fonksiyonlarının kullanılması şarttır [Gorse et al, 1993].

Açıklama [A10]: HyperChem Release 7, Hypercube, Inc., Gainesville, FL, USA, 2001.

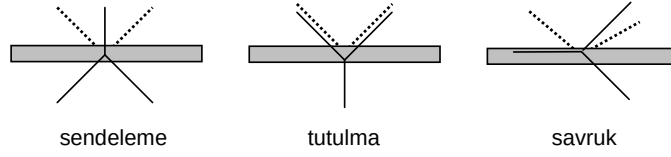
Açıklama [A11]: A. Gorse, M. Pesquer, J. Mol. Struct. (Theochem), 281 (1993) 21.

3.5.1.1. pMA Molekülünün Konformasyon Özellikleri

pMA, C-CH₃ bağı etrafındaki torsiyonlara bağlı olmak üzere bir çok konformasyona sahiptir. Bu tip rotamerler arasındaki enerji bariyeri oldukça küçük olduğundan farklı rotamerler denge halinde bulunabilir. Bunların bağı bollukları, bağı enerjilerine bağlıdır. pMA'nın temel ve uyarılmış seviyede en kararlı konformasyonunun deneysel olarak tespit edilmesi ile ilgili bir çalışmaya rastlanmamıştır. Teorik değerlendirmeler ise kullanılan metoda ve temel kümelerle oldukça bağımlı olarak farklılık gösterecektir [Tzeng et al, 1998, pp.93-102].

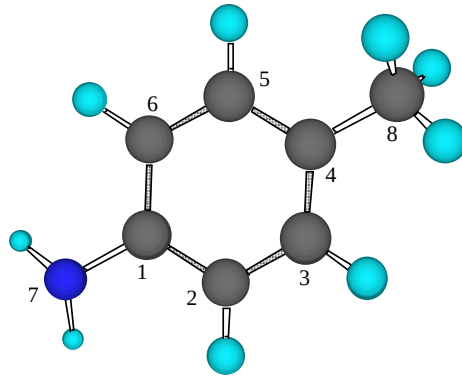
Açıklama [A12]:

pMA'nın çeşitli rotamerleri Şekil 3.27 de gösterilmektedir. Şekil 3.27 de amino grubu N-H bağları kesikli çizgilerle belirtilirken metil grubu C-H bağları düz çizgi ile gösterilmiştir.



Şekil 3.27. pMA'nın çeşitli rotamerleri (_ : metil grubu C-H bağı; : amino grubu N-H bağı; düzlem: halka düzlemi).

Herhangi bir geometrik sınırlama getirilmeksizin ab initio-HF/6-31G* seviyesinde işlemler yapıldığında sendeleme (staggered) formunun [-324,7669714 a.u], tutulma (eclipsed) [-324,7669712 a.u] ve savruk (gauched) [-324,7669708 a.u] formlarına kıyasla daha düşük enerjiye sahip olduğu görülür. Aynı şekilde; DFT-B3LYP/6-31G* seviyesinde yapılan hesaplamalarda sendeleme [-326,7052971 a.u] formunun, tutulma [-326,7052970 a.u] ve savruk [-326,7052968 a.u] formlarına göre daha kararlı olduğunu göstermektedir. Ayrıca; tutulma ve savruk formları için titreşim spektrumu hesaplamaları gerçekleştirildiğinde en düşük enerjili modun her seferinde eksi titreşim frekansına (kompleks mod) sahip olduğu görülmüştür. Bu ise; potansiyel eğrisinin bir minimumundan değilde bir eyer (saddle) noktasından geçtiğini gösterir. Dolayısı ile, pMA'nın sadece sendeleme formundan elde edilen sonuçlar burada tartışılacaktır.



Şekil 3.28. pMA'nın optimize geometrisi ve kullanılan atom numaralandırma sistemi.

Çizelge 3.7. pMA'nın ab initio-HF/6-31G* ve DFT-B3LYP/6-31G* seviyelerinde hesaplanan geometri parametreleri.

Uzunluk (Å)	Deneysel	Ab Initio HF	DFT B3LYP	Açı (Derece)	Deneysel	Ab Initio HF	DFT B3LYP
C1-C2	1,39	1,391	1,409	C6-C1-C2	120,3	118,2	118,3
C2-C3	1,40	1,383	1,396	C1-C2-C3	119,2	120,6	120,5
C3-C4	1,39	1,388	1,405	C2-C3-C4	121,5	121,8	121,7
C4-C5	1,40	1,388	1,405	C3-C4-C5	117,8	117,2	117,4
C5-C6	1,39	1,383	1,396	C4-C5-C6	120,5	121,8	121,7
C6-C1	1,36	1,391	1,409	C5-C6-C1	120,5	120,6	120,5
C-N	1,43	1,400	1,414	N7-C1-C2 (C6)		120,9	120,8
C-CH ₃	1,55	1,512	1,519	C8-C4-C3 (C5)		121,4	121,3
C-H (halka)*	1,08	1,077	1,092	H-N-H	113,0	110,3	111,8
N-H	1,02	0,998	1,016	C-C-H (metil)*		111,4	111,6
C-H (metil)*	1,09	1,086	1,100	H-C-H (metil)*	109,5	107,5	107,3
C1...C4		2,821	2,849	H-N-C1		113,9	115,1
C2...C6		2,387	2,418	NH ₂ düzl.-Halka düzl.		42,14	36,25
C3...C5		2,370	2,401	CN bağ-Halka düzl.		2,16	3,01
C2...C5		2,752	2,785				
C6...C3		2,752	2,785				
H...H (amino)		1,638	1,683				
H...H (metil)*		1,752	1,773				

* Aynı cins bütün büyüklükler üzerinden ortalama alınarak yazılmıştır.

pMA'nın ab initio-HF/6-31G* ve DFT-B3LYP/6-31G* seviyelerinde hesap ile bulunan geometri parametreleri deneysel veriler ile birlikte Çizelge 3.7 de verildiği gibidir. Deneysel değerler, [Tzeng et al, 1998, pp.93-102] den alınmıştır. pMA'nın optimize olmuş geometrisi bu çalışmada kullanılan atom numaralandırma sistemi ile birlikte Şekil 3.28 de verilmektedir.

Açıklama [A13]:

pMA'nın sendeleme ve tutulma konformerleri, özdeşliğe ek bir simetri elemanı olmak üzere C-N ve C-CH₃ bağlarını halka düzlemine dik olarak kesen bir simetri düzlemine sahiptir. Dolayısıyla; pMA'nın sendeleme ve tutulma konformerleri C_s nokta grubuna aittir. Diğer bütün rotamerler özdeşlikten başka simetri elemanına sahip olmadığından C₁ nokta grubuna aittirler.

pMA, benzende olduğu üzere düzgün altıgenden sapma göstermektedir. NH₂ ve CH₃ substituentlerinin sterik ve elektronik etkilerinden kaynaklanmak üzere bütün halka içi açıların 120° den farklı olarak hesaplandığı ve bu durumun deneysel verilere de uygun olduğu Çizelge 3.7 de görülmektedir. Düzgün altıgenden sapma bağ uzunluklarından gidilerek te görülebilir.

C-N bağının anilinde olduğu üzere halka düzleminden 2°-3° civarında kalkık olduğu ve halka ile NH₂ düzlemleri arasındaki açının yine aniline benzer tarzda 40° civarında olduğu hesaplanmıştır [Vaschetto et al, 1999].

Açıklama [A14]:

3.5.1.2. mMA Molekülünün Konformasyon Özellikleri

mMA'nın sendeleme, tutulma ve savruk formlarına ait optimize yapılar ab initio-HF/6-31G* ve DFT-B3LYP/6-31G* seviyelerinde hesaplandı. Ab initio-HF/6-31G* seviyesindeki hesaplamalar -324,7682387 a.u enerjili savruk formun, tutulma (-324,7682331 a.u) ve sendeleme (-324,7682381 a.u) formlarına kıyasla hafifçe daha kararlı olduğunu göstermektedir. DFT-B3LYP/6-31G* seviyesinde yapılan hesaplamalar ise -326,7060656 a.u enerjili sendeleme formunun, tutulma (-326,7060643 a.u) ve savruk (-326,7060652 a.u) formlarına kıyasla daha düşük enerjiye sahip olduğunu

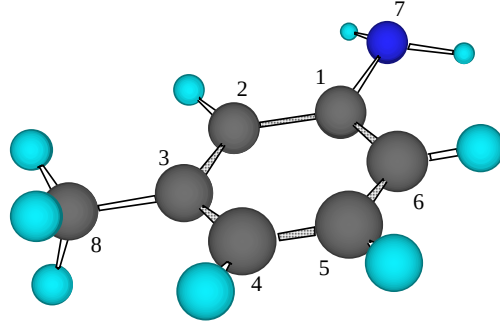
göstermektedir. Bu durum; farklı konformerlerin kullanılan metoda bağlı olarak en düşük enerji konformasyonu olarak bulunabileceğini açıkça göstermektedir. Bu çalışmada kullanılan metotlar çerçevesinde en düşük enerjiye sahip olan rotamerler (ab initio-HF/6-31G* için savruk, DFT-B3LYP/6-31G* için sendeleme formu konformasyonları) tartışılacaktır. Diğer rotamerler için titreşim spektrumu hesaplamaları gerçekleştirildiğinde; en düşük enerjili modun pMA da olduğu üzere her seferinde eksi titreşim frekansına (kompleks mod) sahip olduğu, yani potansiyel fonksiyonunun bir minimumunda değil eyer noktasında bulunduğu görülmüştür.

Çizelge 3.8. mMA'nın ab initio-HF/6-31G* ve DFT-B3LYP/6-31G* seviyelerinde hesaplanan geometri parametreleri.

Uzunluk (Å)	Ab Initio HF	DFT B3LYP	Açı (Derece)	Ab Initio HF	DFT B3LYP
C1-C2	1,389	1,409	C1-C2-C3	121,4	121,4
C2-C3	1,390	1,401	C2-C3-C4	119,2	119,1
C3-C4	1,387	1,406	C3-C4-C5	119,7	119,9
C4-C5	1,387	1,398	C4-C5-C6	121,1	120,9
C5-C6	1,380	1,397	C5-C6-C1	119,8	119,9
C6-C1	1,394	1,409	C6-C1-C2	118,9	118,8
C-N	1,397	1,412	N-C1-C2	120,6	120,4
C-CH ₃	1,511	1,519	N-C1-C6	120,5	120,7
C-H (halka)*	1,076	1,091	C2-C3-C8	119,7	120,5
N-H*	0,997	1,016	C4-C3-C8	121,1	120,4
C-H (metil)*	1,085	1,100	H-N-H	110,7	112,1
C1...C4	2,788	2,817	H-C-H (methyl)*	107,8	107,5
C3...C6	2,787	2,818	H-N-C1*	114,3	115,3
C2...C5	2,752	2,784	C3-C8-H (metil)*	111,1	111,4
C3...C5	2,399	2,428	NH ₂ düzl.-Halka düzl.	43,56	39,68
C2...C6	2,397	2,426	CN bağı-Halka düzl.	2,06	2,85
H...H (amino)	1,641	1,685			
H...H (metil)*	1,753	1,775			

*Aynı cins bütün büyüklükler üzerinden ortalama alınarak yazılmıştır.

mMA'nın ab initio-HF/6-31G* ve DFT-B3LYP/6-31G* seviyelerinde hesap ile bulunan geometri parametreleri Çizelge 3.8 de verildiği gibidir. mMA için literatürde verilmiş deneysel geometri parametrelerine rastlanamıştır. mMA, bu çalışmada kullanılan atom numaralandırma sistemi ile birlikte Şekil 3.29 da gösterilmektedir. mMA, özdeşlik (E) dışında herhangi bir simetri elemanına sahip değildir. Dolayısı ile C₁ nokta grubuna aittir.



Şekil 3.29. MMA'nın optimize geometrisi ve kullanılan atom numaralandırma sistemi.

mMA, benzen ve pMA da görüldüğü üzere düzgün altıgenden sapma göstermektedir. NH_2 ve CH_3 substituentlerinin sterik ve elektronik etkilerinden kaynaklanmak üzere bütün halka içi açılar 120° den farklı olarak hesaplandığı Çizelge 3.8 de görülmektedir. Halkaya ait C-C bağlarının büyüklüklerinin farklı olarak hesaplanması da halkanın düzgün altıgen olmadığını gösterir.

mMA da C-N bağı anilinde olduğu üzere halka düzleminden 2° - 3° civarında kalkık bulunmuştur. Ayrıca; halka ile NH_2 düzlemleri arasındaki açı yine aniline benzer tarzda 40° civarında hesaplanmıştır [Vaschetto et al, 1999].

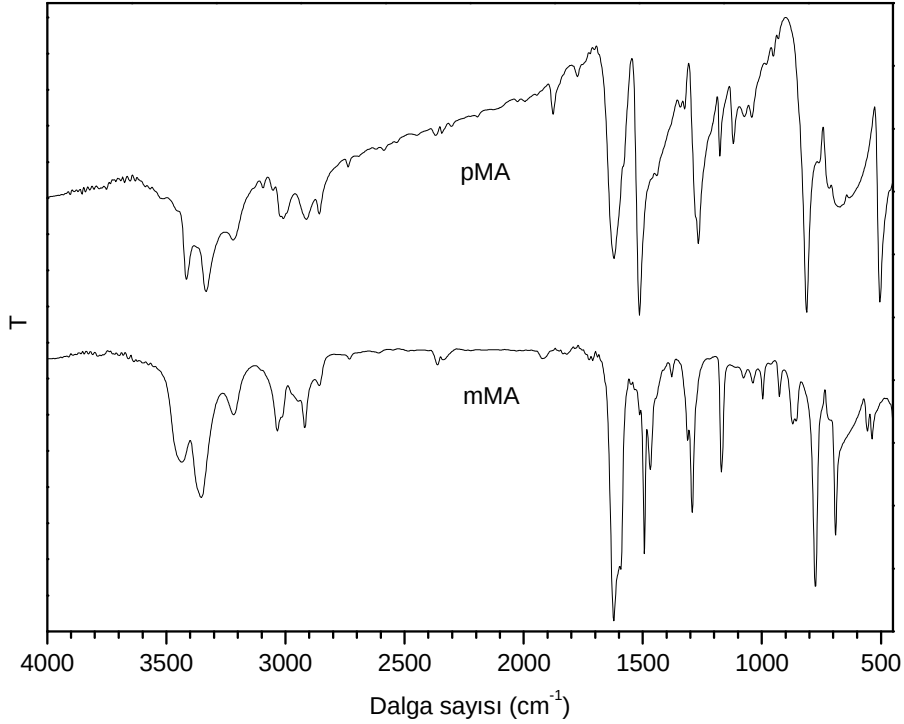
Açıklama [A15]:

3.5.1.3. pMA ve mMA Moleküllerinin Titreşim Spektrumları

pMA'nın KBr pelet, oda sıcaklığında sıvı olarak bulunan mMA'nın ise CsI camlar arasında kaydedilmiş olan $4000\text{-}450\text{ cm}^{-1}$ bölgesi FTIR spektrumları Şekil 3.30 da verildiği gibidir. pMA ve mMA'nın $4000\text{-}0\text{ cm}^{-1}$ bölgesi FT Raman spektrumları ise Şekil 3.31 de gösterilmektedir.

pMA ve mMA, 45 adet normal moda sahiptir. Normal modların dalga sayıları ve titreşim türleri ab initio-HF/6-31G* ve DFT-B3LYP/6-31G* seviyelerinde yapılan hesaplamalar ile elde edilmiştir. Her bir modun deneysel ve teorik dalga sayıları ve yaklaşık tanımları pMA ve mMA için

sırasıyla Çizelge 3.9 ve Çizelge 3.10 da verilmiştir. Bu çizelgelerde; gerilme (stretching) titreşimleri ν , düzlemde (i.p) deformasyonlar β , düzlem dışı (o.p) deformasyonlar γ ile gösterilmiştir (Wilson notasyonu). Bu çalışmada scissoring (bending), makaslama (bükülme); rocking, sallanma; twisting, kıvrılma; wagging, yuvarlanma olarak ifade edilmektedir.

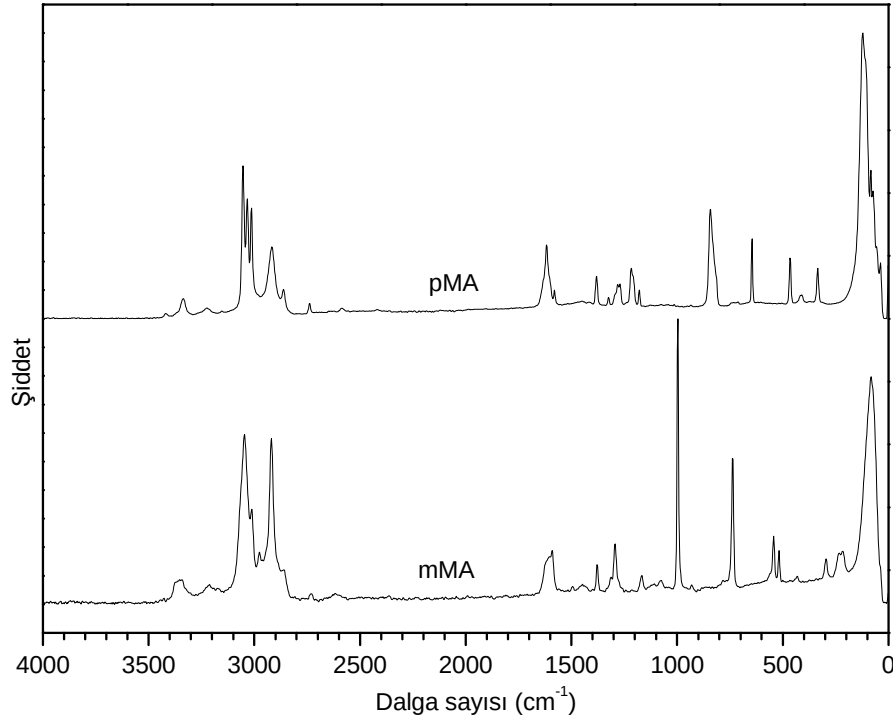


Şekil 3.30. pMA (KBr pelet olarak) ve mMA (CsI camlar arasında) moleküllerinin oda sıcaklığı FTIR spektrumları.

Teorik olarak titreşim modları belirlenirken, her bir atomun ring düzlemine göre bağımsız hareketi, kuvvet sabitleri, indirgenmiş kütleler ve simetri türleri dikkate alınmıştır.

Çizelge 3.9 ve Çizelge 3.10 dan görüleceği üzere; bir çok iç koordinat pMA ve mMA'nın normal modlarına katkı vermektedir. Bir çok düzlemde C-H ve C-C gerilme titreşiminin; amino grubunun sallanma ve makaslama titreşimlerine ek olarak metil grubunun bükülme titreşimleri ile çiftleştiği görülmektedir. İki substituent grubun ve halkanın birleşik hareketleri aynı simetri sınıfına ait titreşimler arasında olmalıdır. C_s nokta grubuna ait olan

pMA, bu genel kurala uymaktadır. pMA ya ait normal modlar, C-N ve C-CH₃ bağları boyunca halka düzlemine dik olarak geçen düzleme göre simetrik veya antisimetrik olmasına göre sırasıyla A' ve A'' türleri ile temsil edilmektedir. C_s nokta grubu altında pMA'nın normal modları hepsi IR ve Raman aktif olan $\Gamma_{3n-6}=25 A' + 20 A''$ şeklinde türlerine ayrılmaktadır.



Şekil 3.31. pMA ve mMA moleküllerinin oda sıcaklığı FT Raman spektrumları.

Aromatik halkanın ve iki substituent grubun birleşik hareketlerinin aynı simetri sınıfına ait türler arasında gerçekleşmesi genel kuralı, özdeşlikten başka simetri elemanına sahip olmayan mMA için geçerli olmaz. Düşük frekans bölgesinde modların ana titreşimine ikinci ve üçüncü dereceden katkı veren bazı amino ve metil grubu titreşimleri ab initio ve DFT hesaplamaları çerçevesinde birbirinden farklı elde edilmişlerdir (Bkz. Çizelge 3.10). mMA ya simetri ile ilgili bir sınırlama getiremediğimizden ana titreşime kıyasla küçük katkı veren bu titreşimlerin türü hakkında herhangi bir yorum ortaya koyamayız.

Çizelge 3.9. pMA'nın deneysel ve teorik cm^{-1} cinsinden titreşim dalga sayıları ve mod tanımlamaları.

Deneysel ^a		Ab initio-HF/6-31G*		DFT-B3LYP/6-31G*		Yaklaşık Tanım ^b	
IR	Raman	Hesap	Düzeltilmiş	Hesap	Düzeltilmiş		
3416 s	3418 w	3882	3478	3615	3463	A''	vNH (antisimetrik)
3333 s	3337 w	3787	3393	3513	3365	A'	vNH (simetrik)
3056 w	3054 s	3359	3010	3152	3020	A' 2	vCH
3020 m,sh	3032 s	3356	3007	3147	3015	A'' 20b	vCH
3008 m	3013 s	3337	2990	3131	2999	A'' 7b	vCH
		3336	2989	3130	2999	A' 13	vCH
		3269	2929	3083	2954	A''	vCH ₃ (antisimetrik)
		3246	2908	3058	2930	A'	vCH ₃ (antisimetrik)
2912 m	2917 s	3195	2863	3003	2877	A'	vCH ₃ (simetrik)
1621 vs	1617 s	1846	1647	1669	1619	A'	βNH_2 (makaslama); vCC
		1821	1641	1638	1602	A' 8a	vCC; βNH_2 (makaslama); βCH
1582 s, sh	1581 m	1782	1606	1602	1567	A'' 8b	vCC; βCH ; βNH_2 (sallanma)
1514 vs		1695	1527	1543	1509	A' 19a	vCC; βCH ; βNH_2 (sallanma)
		1645	1467	1512	1467	A''	βCH_3 (antisimetrik)
		1635	1458	1505	1460	A'	βCH_3 (antisimetrik)
1441 s		1594	1436	1459	1436	A'' 19b	vCC; βCH ; βCH_3 (antisimetrik); βNH_2 (sallanma)
	1380 m	1568	1399	1431	1388	A'	βCH_3 (simetrik)
1324 m	1324 w	1477	1317	1358	1317	A'' 3	βCH ; βNH_2 (sallanma); βCCC
	1281 m	1339	1206	1316	1287	A'' 14	vCC; βNH_2 (sallanma); βCH ; βCH_3
1267 vs	1271 m	1394	1256	1286	1258	A' 20a	vCN; βCH ; vCC
	1218 m	1325	1194	1224	1197	A' 7a	vCCH ₃ ; βCH ; vCC
1176 s	1179 m	1306	1165	1208	1172	A' 9a	βCH ; vCC
1120 s		1204	1074	1157	1122	A' 18a	βCH ; βNH_2 (sallanma); vCC; βCH_3
1074 m		1191	1062	1092	1059	A''	βNH_2 (sallanma); vCC; βCH_3 ; βCH
1044 m		1173	1036	1069	1056	A'	γCH_3 ; γCCH_3 ; γCH
983 w		1111	1003	1028	1000	A'' 18b	βCCC ; vCC; βCH
953 w		1083	966	1003	973	A''	γCH_3 ; γCCH_3 ; γCCC ; γCN
		1080	954	935	924	A'' 17a	γCH ; γCCH_3 ; γCN

Çizelge 3.9. Devam.

Deneyisel ^a		Ab initio-HF/6-31G*		DFT-B3LYP/6-31G*		Yaklaşık Tanım ^b
IR	Raman	Hesap	Düzeltilmiş	Hesap	Düzeltilmiş	
931 w		1057	933	934	923	A' 5 γ CH; γ CH ₃
	844 s	908	820	846	823	A' 12 β CCC: ν CC; ν CN; ν CCH ₃
812 vs		928	819	819	809	A' 17b γ CH; γ CCC; γ CN; γ CH ₃
		927	819	817	807	A'' 10a γ CH; γ CCC
720 m		811	732	751	731	A' 1 β CCC: ν CC; ν CN; ν CCH ₃ (Nefes alıp verme)
		782	704	715	708	A' 4 γ CCC; γ CH; γ NH ₂ (yuvarlanma); γ CH ₃
	645 s	708	639	659	641	A'' 6b β CCC
		734	648	600	593	A' γ NH ₂ (yuvarlanma); γ CCC
504 vs		561	505	511	506	A' 16b γ CCC; γ NH ₂ (yuvarlanma); γ CH ₃
	466 s	499	451	467	454	A' 6a β CCC
	409 w	459	413	417	413	A'' 16a γ CCC
		439	396	406	395	A'' 15 β CN; β CCC; β CCH ₃
	335 m	355	320	323	320	A' 11 γ CCH ₃ ; γ CCC; γ CN
		320	289	297	289	A'' 9b β CN; β CCH ₃
		228	201	269	266	A'' γ NH ₂ (kırılma)
	121 vs	156	140	140	139	A' 10b γ CN; γ CCH ₃
		26	23	18	18	A'' γ CH ₃ (torsion)

^a s, strong (güçlü); vs, very strong (çok güçlü); m, medium (orta şiddetli); w, weak (zayıf şiddetli); vw, very weak (çok zayıf şiddetli); sh, shoulder (omuz); br, broad (geniş); boşluk, gözlenmedi veya ölçülmedi

^b ν , stretching (gerilme); β , in-plane deformation (düzlemde deformasyon); γ , out-of-plane deformation (düzlem dışı deformasyon)

Çizelge 3.10. mMA'nın deneysel ve teorik cm^{-1} cinsinden titreşim dalga sayıları ve mod tanımlamaları.

Deneysel ^a		Ab initio-HF/6-31G*		DFT-B3LYP/6-31G*		Yaklaşık Tanım ^{b,c}
IR	Raman	Hesap	Düzeltilmiş	Hesap	Düzeltilmiş	
3435 s		3886	3490	3614	3466	vNH (antisimetrik)
3354 s	3353 m, br	3787	3401	3512	3368	vNH (simetrik)
3034 m	3046 s	3375	3031	3164	3034	2 vCH
3015 m, sh	3012 s	3358	3015	3147	3018	20b vCH
		3345	3004	3134	3006	7b vCH
		3332	2992	3124	2996	13 vCH
2975 m, sh	2974 m	3279	2945	3091	2964	vCH ₃ (antisimetrik)
2946 m, sh		3250	2919	3066	2940	vCH ₃ (antisimetrik)
2919 m	2919 s	3198	2872	3012	2889	vCH ₃ (simetrik)
1622 vs	br	1842	1660	1669	1626	βNH_2 (makaslama); vCC
		1810	1622	1631	1605	8a vCC; βNH_2 (makaslama)
1591 vs	1590 m	1789	1603	1611	1585	8b vCC; βCH ; βNH_2 (sallanma); βCH_3
1493 vs	1493 w	1672	1498	1526	1502	19a vCC; βCH ; βNH_2 (sallanma); βCH_3
		1649	1486	1515	1476	βCH_3 (antisimetrik); vCC; βCH ; βNH_2 (sallanma)
1469 s		1632	1470	1506	1467	βCH_3 (antisimetrik)
1443 m, sh	1447 w, br	1614	1446	1476	1452	19b vCC; βCH ; βCH_3 (antisimetrik); βNH_2 (sallanma)
1381 w	1378 m	1493	1345	1429	1392	βCH_3 (simetrik)
1314 m	1313 m, sh	1469	1324	1350	1315	3 βCH ; βNH_2 (sallanma); βCH_3
		1353	1212	1323	1302	14 vCC; βNH_2 (sallanma); βCH ; βCH_3
1293 s	1293 m	1418	1271	1305	1284	20a vCN; vCC; βCH
1170 s	1166 m	1293	1165	1198	1167	9a βCH ; βCCC ; vCCH ₃ ; vCN
		1267	1135	1187	1168	7a vCCH ₃ ; vCC; βCH ; vCN
	1106 w	1223	1102	1135	1105	18b βCH ; vCC; βNH_2 (sallanma); βCCH_3 ; vCCH ₃
1077 w	1075 w	1165	1050	1091	1063	βNH_2 (sallanma); vCC
1038 w		1170	1038	1068	1061	γCH_3 ; γCCH_3
		1109	999	1023	996	γCH_3 ; γCCH_3 ; vCC; vCN
996 m	996 vs	1081	997	1006	998	18a βCCC ; vCC; βCH

Çizelge 3.10. Devam.

Deneyisel ^a		Ab initio-HF/6-31G*		DFT-B3LYP/6-31G*		Yaklaşık Tanım ^{b,c}
IR	Raman	Hesap	Düzeltilmiş	Hesap	Düzeltilmiş	
965 vw		1096	972	953	946	17a γ CH; γ CCC
926 m	928 vw	1010	931	939	931	12 β CCC: ν CC; ν CN; ν CCH ₃
870 m		980	869	866	860	5 γ CH; γ CCC
855 m		961	852	852	846	17b γ CH; γ CCC
775 vs	784 w	874	775	782	777	10a γ CH; γ CCC
	738 s	802	739	744	738	1 β CCC: ν CC; ν CN; ν CCH ₃ (Nefes alıp verme)
691 vs		773	690	703	692	4 γ CCC; ν CC
		727	645	604	600	γ NH ₂ (yuvarlanma); γ CCC
557 m		618	552	557	548	16b γ CCC; γ CN; γ CCH ₃
538 m	543 m	584	538	536	532	6b β CCC; ν CN; ν CCH ₃
	518 m	560	516	525	521	6a β CCC
	431 w	489	437	447	440	16a γ CCC
		461	425	425	422	9b β CCH ₃ ; β CN; β CCC
	294 m	309	285	289	287	15 β CN; β CCH ₃ ; { γ NH ₂ (kırılma)}; β CCC
	234 m	258	229	282	280	γ NH ₂ (kırılma); { β CCH ₃ }; γ CCC; [γ CCH ₃]
	218 m	250	223	224	220	10b γ CN; γ CCC; [γ NH ₂ (kırılma)]; { γ CCH ₃ }
		220	196	203	200	11 γ CCH ₃ ; γ CCC; γ CN
		31	27	45	45	γ CH ₃ (torsion)

^a s, strong (güçlü); vs, very strong (çok güçlü); m, medium (orta şiddetli); w, weak (zayıf şiddetli); vw, very weak (çok zayıf şiddetli); sh, shoulder (omuz); br, broad (geniş); boşluk, gözlenmedi veya ölçülmedi

^b ν , stretching (gerilme); β , in-plane deformation (düzlemde deformasyon); γ , out-of-plane deformation (düzlem dışı deformasyon)

^c [], sadece ab initio hesaplamasında ortaya çıkan katkı; { }, sadece DFT hesaplamasında ortaya çıkan katkı

Bir ve iki substituenti bulunan benzen türevlerinin (C_6H_5X ve C_6H_4XY) normal titreşimleri benzeninkine oldukça benzerdir. Anilin türevlerinin normal modları incelenirken daha sağlıklı karar vermek açısından çoğu zaman benzen, anilin, toluen veya diğer başka benzen türevleri ile bu modlar karşılaştırılır. Yapılan bant tanımlarının sağlıklı olduğunu gösterebilmek amacıyla, pMA ve mMA'nın 45 normal titreşiminden benzenin 30 moduna benzeyeni Çizelge 3.9 ve Çizelge 3.10 da Varsanyi ve Szoke [Varsanyi et al, 1969] tarafından benzen türevleri için kullanılan notasyonla gösterilmiştir.

Açıklama [A16]: [26] . G. Varsanyi, S. Szoke, Vibrational Spectra of Benzene Derivatives, Academic Press, New York, 1969.

Detaylı bir şekilde gerçekleştirilen vektörlerin yerdeğiştirme analizi, Varsanyi'nin düzenlemesindeki bazı modların karşılıklı olarak değiştirilmesi gerektiğini göstermektedir. Düzlemde halka C-H bükülmesi (mod 3), Kekulé tipi halka deformasyonundan (mod 14) daha yüksek enerjide elde edilmiştir. Benzer tarzda; düzlem dışı halka deformasyonlarından mod 16b, mod 16a ya kıyasla daha yüksek enerjide ortaya çıkmıştır. C-H gerilme titreşimlerinden mod 20b'nin frekansı mod 13'ten daha büyük bulunmuştur. Bunlara ek olarak; mod 12 (düzlemde halka deformasyonu), nefes alıp verme modundan (mod 1) daha yüksek enerjide hesaplanmıştır. pMA ve mMA da hem ab initio hemde DFT hesaplamaları sonucunda elde edilen bu eğilimler, anilin [Akalin et al, 1999, pp.175-181, Tzeng et al, 1998, pp.231-240], o-metil anilin [Tzeng et al, 1999, pp.153-162,] ve p-diamino benzen [Tzeng et al, 1998, pp.247-253] moleküllerinde de görülmüştür.

Açıklama [A17]: E. Akalin, S. Akyüz, J. Mol. Struct., 482-483 (1999) 175-181.

Açıklama [A18]:

Açıklama [A19]:

Açıklama [A20]: W.B. Tzeng, K. Narayanan, J. Mol. Struct. (Theochem), 434 (1998) 247-253.

Açıklama [A21]:

Tzeng ve Narayanan [Tzeng et al, 1998, pp.93-102], pMA da 700 cm^{-1} civarında gözlenmesi beklenen ve Varsanyi tarafından düzlem dışı halka deformasyonu olarak tanımlanan modu (mod 4), düzlem dışı C-CH₃ bükülme modu (mod 11) ile karşılıklı yerdeğiştirmiş olarak hesaplamıştır. pMA ve mMA üzerinde bu çalışma ile verilen ab initio ve DFT hesaplama sonuçları birbiri ile uyumlu olup Varsanyi'nin belirlemesinin doğru olduğunu göstermektedir.

Ab initio-HF/6-31G* seviyesinde yapılan hesaplamalar hem pMA hem de mMA da bazı komşu modların sıralamasında zayıflıklar göstermiştir.

mMA'nın IR spektrumu üzerinde 1080-1030 cm^{-1} bölgesinde ^{15}N izotopik çalışması yapıldığında [Engelter et al, 1978] bu bölgedeki yüksek frekanslı bandın N duyarlı olduğu görülmüştür. Dolayısıyla; bu band Varsanyi'nin [Varsanyi et al, 1969], 1090-1060 cm^{-1} bölgesinde beklediği amino grubu sallanma titreşimidir. Bu bölgedeki düşük frekanslı bant ise düzlem dışı metil deformasyonudur. DFT hesaplamaları bu eğilimi doğru olarak yansıtırken mMA'nın spektrumu için ab initio hesaplamaları doğru sıralamayı vermemiştir. pMA için hem ab initio hemde DFT hesaplamaları ile bu bölgede yüksek frekanslı band amino grubu sallanma, düşük frekanslı bant ise düzlem dışı metil deformasyonu olarak doğru bir şekilde hesaplanmıştır.

pMA da 1270 cm^{-1} civarında gözlenen bant, bu çalışmada ele aldığımız geçiş metal komplekslerinde düşük frekanslara doğru önemli kaymalar göstermiştir. Dolayısı ile; pMA da bu bant C-N gerilmesidir. pMA da bu bant 1280 cm^{-1} civarında ortaya çıkan C-C gerilmesi ile ab initio hesaplamaları çerçevesinde ters sıralamalı olarak hesaplanmıştır. mMA da 1293 cm^{-1} de gözlenen bant, N duyarlı olup [Engelter et al, 1978], C-N gerilmesinden kaynaklanır. mMA da C-C gerilmesi deneysel olarak gözlenmemesine rağmen pMA da olduğu üzere DFT hesaplamalarının doğru sıralamayı verdiği söylenebilir. o-metilanilin (oMA) üzerinde yapılan ab initio hesaplamalarında benzer bir terslenmeyi göstermektedir [Tzeng et al, 1999, pp.153-162]. Tzeng ve Narayanan [Tzeng et al, 1998, pp.93-102], pMA'nın 1300-1200 bölgesinde gözlenen üç bantına N duyarlı olup olmamalarına bakmaksızın ab initio hesaplamaları çerçevesinde tanımlamalar (reassignment) getirmişlerdir. Bu bölgede DFT'nin ab initio metoduna göre pMA ve mMA'nın titreşim spektrumlarını daha sağlıklı verdiği söylenebilir.

mMA da 996 cm^{-1} de gözlenen düzlemde halka deformasyonu bandı (mod 18a), benzende meta pozisyonunda iki substitüente sahip moleküller için bir karakteristiktir. Bu bant ve komşusundaki 965 cm^{-1} de ortaya çıkan C-H düzlem dışı deformasyonu (mode 17a) için ab initio hesaplamaları

Açıklama [A22]: C. Engelter, D.A. Thornton, M.R. Ziman, J. Mol. Struct., 49 (1978) 7-15.

Açıklama [A23]: [26] . G. Varsanyi, S. Szoke, Vibrational Spectra of Benzene Derivatives, Academic Press, New York, 1969.

Açıklama [A24]: C. Engelter, D.A. Thornton, M.R. Ziman, J. Mol. Struct., 49 (1978) 7-15.

Açıklama [A25]: W.B. Tzeng, K. Narayanan, J.L. Lin, C.C. Tung, Structures and vibrations of o-methylaniline in the S_0 and S_1 states studied by ab initio calculations and resonant two-photon ionization spectroscopy, Spectrochimica Acta Part A 55 (1999) 153-162

Açıklama [A26]:

yanlış sıralama ortaya koyarken, DFT hesaplamaları ile tekrar doğru sonuç elde edilmiştir.

pMA da 645 cm^{-1} de gözlenen düzlemde halka deformasyonu (mod 6b) ile amino grubu yuvarlanma modu ab initio ve DFT hesaplamaları çerçevesinde ters sıralamalı olarak elde edilmişlerdir. $800\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ bölgesi IR spektrumunda oldukça geniş olduğundan amino grubu yuvarlanma modunun frekansı için deneysel olarak IR spektrumundan bir tespit yapılamaz. Raman spektrumunda da düşük şiddetli bu bant gözlenememiştir. Dolayısı ile; pMA da bu iki bantın sıralaması ile ilgili bir yorum yapmak bu bilgiler ışığında doğru olmayacaktır.

Ab initio hesaplamalarıyla elde edilen bütün dalga sayıları büyük bulunmuştur. DFT hesaplamaları ise $3500\text{-}1300$ bölgesinde dalga sayılarını büyük olarak tahmin ederken dalga sayısı 1300 cm^{-1} den düşük olan modlar için oldukça doğru sonuçlanmıştır. Dalga sayılarının büyük elde edilmesinde titreşimsel anharmoniklik, temel kümelerin ve elektron korelasyonunun komple olmaması gibi bir çok faktör rol oynar.

Deneysel ve hesaplanmış dalga sayılarını daha uyumlu hale getirebilmek ve bu seviyelerdeki hesaplamalar için geçerli eğilimleri eğer varsa ortaya koyabilmek amacıyla farklı titreşim türleri için düzeltme çarpanları hesaplanmıştır. Düzeltme çarpanları, belirlenen her bir sınıfın deneysel ve hesaplanmış dalga sayıları arasındaki oranın ortalaması alınarak elde edilmiştir. Bu çarpanlar her bir titreşim modundaki baskın titreşim gözönüne alınarak türetilmiştir.

Bu çalışmada düzeltme çarpanları türetilirken moleküler titreşimlerin her bir türü [gerilme, düzlemde (i.p) deformasyon ve düzlem dışı (o.p) deformasyon], iki kümeye ayrılmıştır. Bunlardan biri karbona, karbonun veya azotun bağlandığı (C-C, C-N) titreşimler ile ilgili küme iken, diğeri karbona veya azota hidrojenin bağlandığı (C-H, N-H) titreşimler ile ilgili kümedir. pMA ve MMA için türetilen düzeltme çarpanları Çizelge 3.11 de verildiği gibidir.

Çizelge 3.11. Ab initio-HF/6-31G* ve DFT-B3LYP/6-31G* titreşim dalga sayıları için hesaplanmış düzeltme çarpanları.

pMA	pMA		mMA	
Titreşim Türü	HF	DFT	HF	DFT
Gerilme				
N-H, C-H	0,896	0,958	0,898	0,959
C-C, C-N	0,901	0,978	0,896	0,984
Düzlemde deformasyon				
N-H, C-H	0,892	0,970	0,901	0,974
C-C, C-N	0,903	0,973	0,922	0,992
Düzlem dışı deformasyon				
N-H, C-H	0,883	0,988	0,887	0,993
C-C, C-N	0,900	0,990	0,893	0,984

DFT-B3LYP/6-31G* seviyesindeki hesaplamalar için elde edilen düzeltme çarpanları, ab initio-HF/6-31G* için bulunanlara kıyasla hem pMA hem de mMA da bire daha yakın olarak ortaya çıkmıştır. Bu durum; DFT-B3LYP/6-31G* dalga sayılarının, ab initio-HF/6-31G* dalga sayılarına kıyasla deneysel değerlere daha yakın olduğu anlamını taşır.

Bu çalışmada elde edilen sonuçların hassasiyeti 6-31G* temel kümesine, yayma (diffuse) fonksiyonlarının ve daha fazla kutuplanma (polarization) fonksiyonunun eklenmesi ile artırılabilir. Ancak, bu durumda gerçekleştirilmesi gereken hesaplamaların büyüklüğü, dolayısıyla da hesaplama zamanı büyük oranda artacaktır. Ayrıca, daha önce pMA ve oMA için daha üst düzeyde temel küme ile yapılan ab initio hesaplamalarının bu çalışma ile gerçekleştirilen ab initio hesaplamalarının ortaya koyduğu bazı zayıflıkları taşıdığını ifade etmiştik. Dolayısı ile; hesaplamaları daha yüksek temel kümelerle gerçekleştirmek fazla bir yenilik ortaya çıkarmayacaktır.

Bu çalışmanın ışığında; DFT-B3LYP/6-31G* seviyesindeki hesaplamaların, orta büyüklükteki yalnız çift elektron da içeren moleküler sistemlerin titreşim özelliklerini ortaya çıkarabilmek açısından ab initio-HF/6-31G* seviyesindeki hesaplamalara göre daha etkin olduğu söylenebilir.

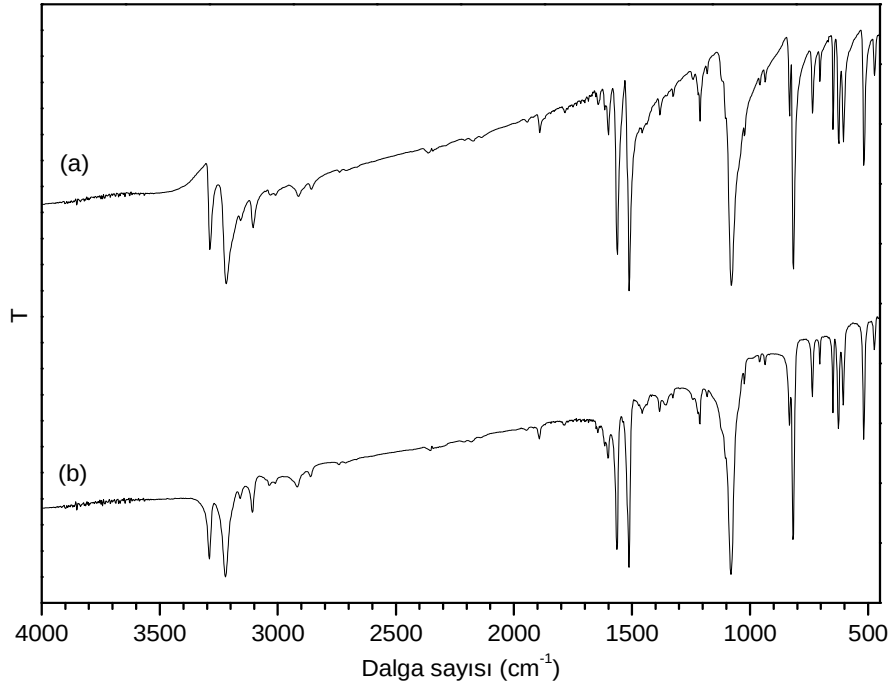
3.5.2. Komplekslerin Titreşim Spektrumları

Ele alınan komplekslerin tek kristalleri doymuş etanolik çözeltilerden büyütülememiştir. X ışını verilerinin bulunmadığı ve elektronik spektrumlardan metal iyonu etrafındaki çevrenin tahmininin mümkün olmadığı durumlarda, kompleksler titreşim spektrumlarına bağlı olarak veya diğer anilin ve substituenti bulunan anilinler ile eş yapılı düşünülerek sınıflandırılabilirler. Kısım 3.2 de; Zn(II) ve Cd(II) iyonlarının oluşturdukları komplekslerin metal iyonu çevresindeki simetrisinin monomerik tetrahedral (veya monomerik distorsiyona uğramış tetrahedral) olduğunu anilin dahil birtakım alifatik ve aromatik aminlerin ZnI_2 ve CdI_2 ile yaptığı bir takım komplekslerin X ışını incelemelerinden yola çıkarak söylemiştik. Ni(II) içeren komplekslerin ise koordinasyon sayılarının altı olduğunu ve elektronik absorpsiyon spektrumlarında ligand (pMA ve mMA) merkezli bantların dışında tek bir banta rastlandığını aynı tartışmada rapor etmiştik. Bu durum oktahedral d^8 iyonu içeren komplekslerin spektrumu ile uyuşmadığından, Ni(II) içeren komplekslerin metal iyonu çevresinde monomerik distorsiyona uğramış oktahedral yapıya sahip olduğu söylenebilir.

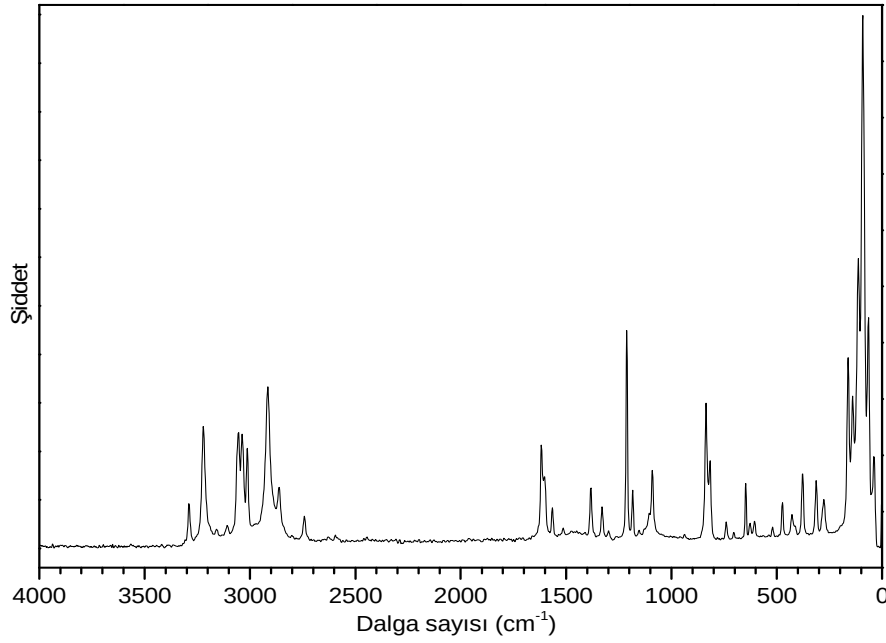
Yukarıdaki tartışmalar ışığında; komplekslerin FTIR ve FT Raman spektrumları tartışılırken, Zn(II) ve Cd(II) içeren kompleksler benzer yapılı olarak ele alınacaktır.

3.5.2.1. pMA ve mMA Titreşimleri Üzerindeki Koordinasyon Etkileri

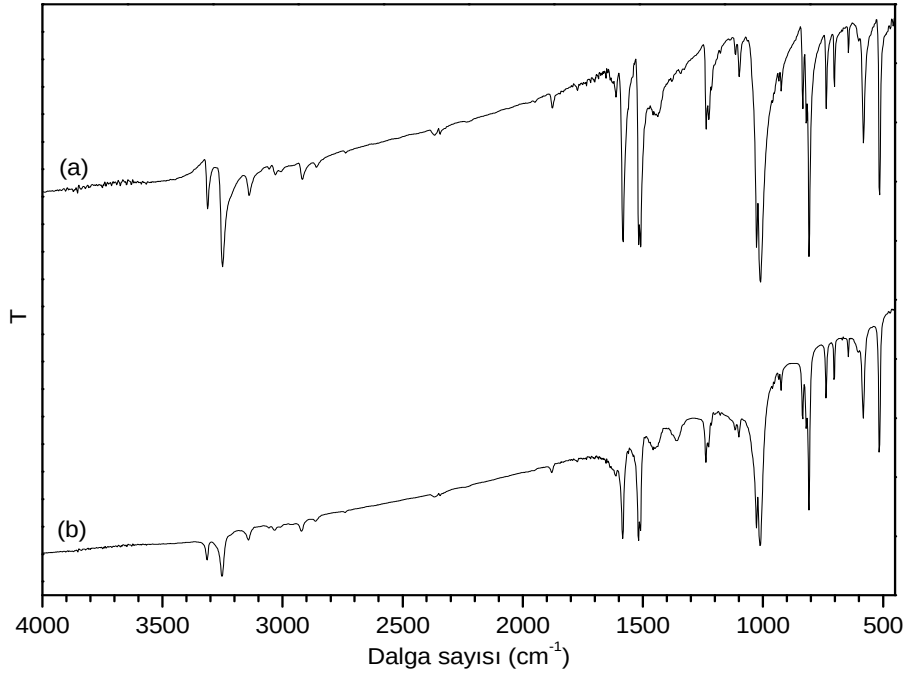
4000-450 cm^{-1} (orta IR) bölgesinde oda sıcaklığı FTIR spektrumları hem KBr hem de CsI pelet hazırlanarak kaydedildi. Her iki durumda da IR bantları yaklaşık aynı frekansta gözlenmiştir. Oda sıcaklığı FT Raman spektrumları ise 4000-0 bölgesinde kaydedilmiştir. Ancak; 70 cm^{-1} in altında gözlenen bantlar dedektöre düşen uyarıcı ışınımıyla karışmış olabileceğinden Raman spektrumları incelenirken değerlendirme dışı bırakılmıştır. pMA'nın ligand olarak kullanıldığı komplekslerin FTIR ve FT Raman spektrumları Şekil 3.32-Şekil 3.37 ile, mMA'nın ligand olarak kullanıldığı komplekslerinkiler ise Şekil 3.37-Şekil 3.43 ile gösterilmiştir.



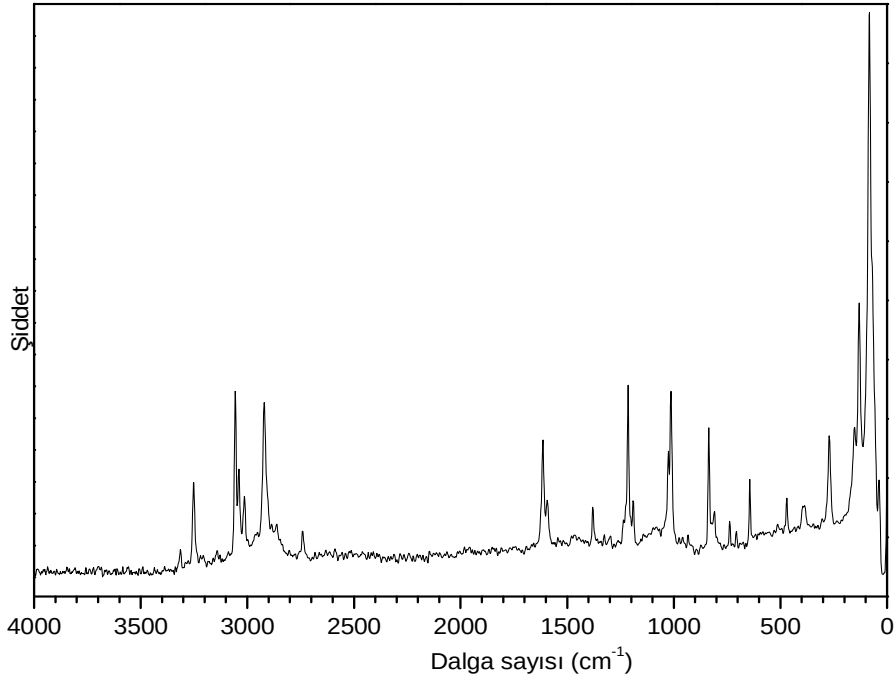
Şekil 3.32. $[\text{ZnI}_2(\text{pMA})_2]$ kompleksinin (a) KBr (b) CsI pelet hazırlanarak $4000\text{-}450\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde oda sıcaklığında çekilmiş FTIR spektrumları.



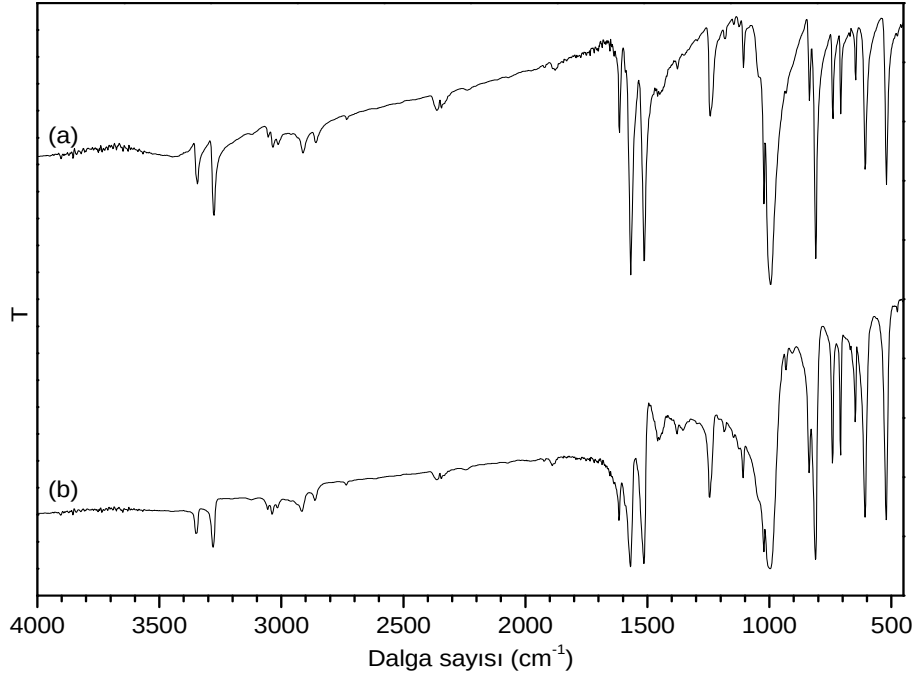
Şekil 3.33. $[\text{ZnI}_2(\text{pMA})_2]$ kompleksinin oda sıcaklığında çekilmiş FT Raman spektrumu.



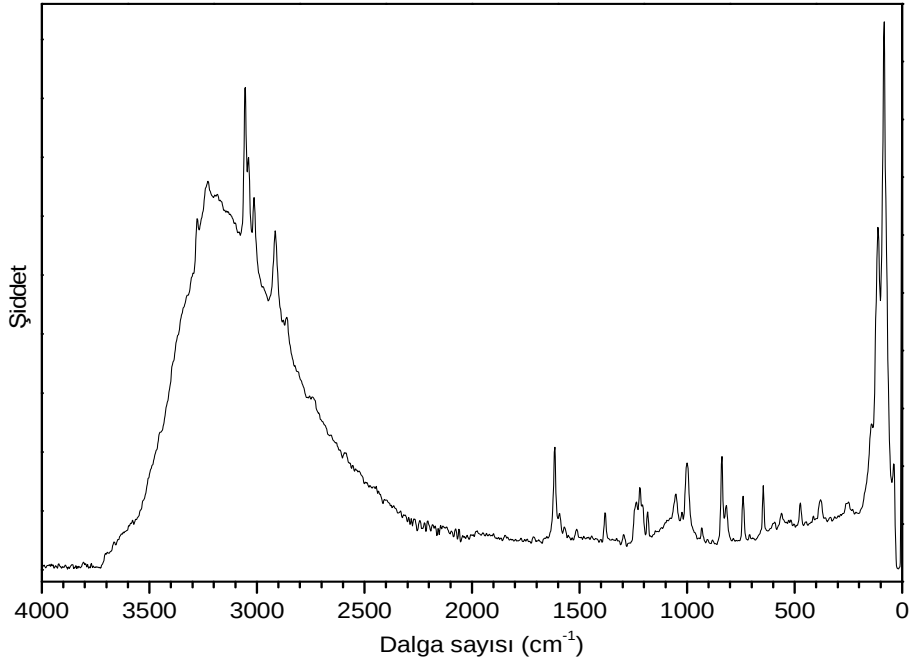
Şekil 3.34. $[\text{CdI}_2(\text{pMA})_2]$ kompleksinin (a) KBr (b) CsI pelet hazırlanarak 4000-450 cm^{-1} bölgesinde oda sıcaklığında çekilmiş FTIR spektrumları.



Şekil 3.35. $[\text{CdI}_2(\text{pMA})_2]$ kompleksinin oda sıcaklığında çekilmiş FT Raman spektrumu.



Şekil 3.36. $[\text{NiI}_2(\text{pMA})_4]$ kompleksinin (a) KBr (b) CsI pelet hazırlanarak 4000-450 cm^{-1} bölgesinde oda sıcaklığında çekilmiş FTIR spektrumları.



Şekil 3.37. $[\text{NiI}_2(\text{pMA})_4]$ kompleksinin oda sıcaklığında çekilmiş FT Raman spektrumu.

Çizelge 3.12. pMA ve ligand olarak kullanıldığı komplekslerin 4000-450 cm^{-1} bölgesi İnfrared ve Raman spektrumu bantlarının tanımlanması.

Bant Tanımları ^a	pMA			[ZnI ₂ (pMA) ₂]			[CdI ₂ (pMA) ₂]			[NiI ₂ (pMA) ₄]		
	IR			IR			IR			IR		
	KBr	CsI ^b	Raman	KBr	CsI	Raman	KBr	CsI	Raman	KBr	CsI	Raman
vNH antisimetrik	3416 s	3425 m	3418 w	3287 s	3290 s	3289 m	3312 m	3314 m	3313 w	3344 m	3350 s	
vNH simetrik	3333 s	3342 m	3337 w	3219 s	3222 vs	3222 s	3250 s	3252 m	3253 m	3276 s	3279 vs	3276 vs
2x1621 üst ton (X duyarlı)	3220 m	3225 w	3224 w	3105 m	3108 m	3107 w	3139 m	3142 m		3124 w	3124 s	
2x1582 üst ton			3152 w	3160 w	3159 w	3160 w						
vCH halka	3056 w		3054 s	3051	3053	3054 s	3054 w	3054 w	3058 s	3055 w	3056 s	3054 vs
				vw, sh	vw, sh							
vCH halka	3020	3020 w	3032 s	3032 w	3036 w	3038 s	3030 w	3033 w	3040 m	3036 s	3038 s	3038 vs
	m, sh											
vCH halka	3008 m		3013 s	3014 w	3014 w	3013 s	3007 w	3009 w	3014 m	3012 w	3015 s	3012 vs
vCH ₃ simetrik	2912 m	2910 w	2917 s	2913 m	2918 m	2915 s	2918 m	2921 m	2921 s	2911 m	2916 s	2915 vs
2 x 1458 üst ton	2859 m	2856 w	2861 m	2857 w	2863 w	2862 m	2857 w	2863 w	2886 w	2859 m	2862 s	2860 vs
									2863 w			
2 x 1380 üst ton	2737 w		2738 w	2739 w	2740 w	2741 m	2737 w	2740 w	2741 w	2732 w	2734 w	
βNH ₂ (makas.) ; vCC ring	1621 vs		1617 s	1562 s	1564 s	1563 m	1583 vs	1584 s	1594 m	1568 vs	1569 vs	1570
												vw
vCC halka				1616 m	1616 m	1617 s	1612 m	1612 m	1613 m	1614 s	1616 m	1615 s
vCC halka	1582 s, sh		1581 m	1600 m	1601 m	1604 s						1593 m
vCC halka	1514 vs	1516 s		1512 vs	1513 vs	1511	1518 vs	1519 s		1513 vs	1514 vs	1514
						vw						vw
							1509 vs	1510 s				
βCH ₃ antisimetrik							1458 w	1458 w		1458 w	1457 m	
vCC	1441 s			1451 w	1455 w		1450 w	1450 w		1449 w	1450 m	
βCH ₃ simetrik			1380 m	1382 m	1383 m	1382 m	1379 w	1377 w, sh	1380 m	1376 w	1379 w	1381 m
βCH halka	1324 m		1324 w	1325 w	1327 w	1330 m	1327		1326	1330	1331	1328
							vw		vw	vw, sh	vw, sh	vw

Açıklama [K1]: Tzeng simetrik assign ediyor.

Çizelge 3.12. Devam.

Bant Tanımları ^a	PMA			[ZnI ₂ (pMA) ₂]			[CdI ₂ (pMA) ₂]			[NiI ₂ (pMA) ₄]		
	IR		Raman	IR		Raman	IR		Raman	IR		Raman
	KBr	CsI ^b		KBr	CsI		KBr	CsI		KBr	CsI	
vCC halka		1283 m	1281 m	1296	1298 vw	1298 vw			1298 vw	1295 vw	1294 w	1294 vw
vCN	1267 vs	1269 s	1271 m	1243 w	1241 w		1236 s	1238 m	1237 w, sh	1243 s	1245 m	1236 m, br 1220 m
				1220 m, sh	1221 m, sh		1226 s	1226 m				
vCCH ₃			1218 m	1212 m	1213 m	1212 vs	1214 m	1214 w	1214 s			1207 br
βCH halka	1176 s	1180 m	1179 m	1181 w	1182 w	1183 m	1179 w	1179 w		1181 w	1185 m	1183 m
βCH halka	1120 s	1125 m		1120 m, sh	1120 m, sh	1153 vw	1115 w	1115 w		1148 vw	1148 m	
										1123 vw	1126 m	
βNH ₂ (sallanma)	1074 m			1105 m, sh	1105 m, sh	1109 m, sh	1099 m	1098 m		1106 m	1108 m	
γNH ₂ (yuvarlanma)				1079 vs	1081 vs	1091 s	1026 vs	1026 vs	1027 m	1022 vs	1022 vs	1022 w
γCH ₃ ; γCCH ₃ ; γCH	1044 m			1023 w	1024 w					1041 m, sh	1045 m, sh	1052 m
βCCC halka	983 w						1011 vs	1011 vs	1014 s	995 vs	997 vs	1000 s
βCH ₃ ; βCCH ₃ ; βCCC; βCN				958 w	959 w		960 w	960 w				
γCH halka; γCCC	953 w						952 vw, sh	952 vw				
γCH halka; γCCC	931 w			936 w	936 w	939 vw	934 vw	934 vw	933 vw	932 m, sh	932 w	931 vw
							924 w	924 m			905 vw	905 vw
βCCC; vCN; vCCH ₃			844 s	833 s	833 s	836 s	834 s	835 m	836 m	836 m	837 m	838 s
γCH halka	812 vs	814 s		817 vs	817 vs	816 s	819 s	820 m				817 m

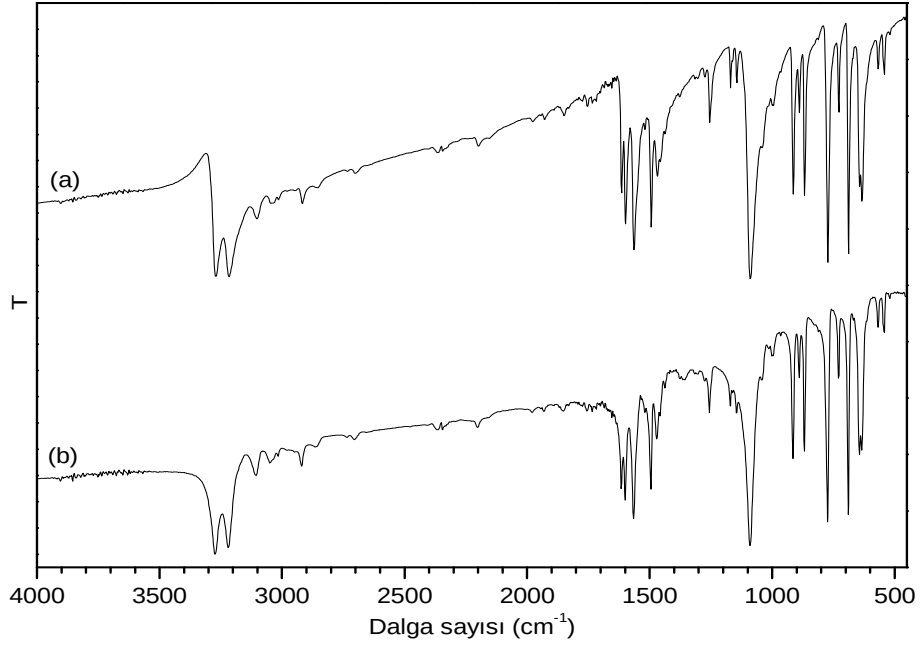
Çizelge 3.12. Devam.

Bant Tanımları ^a	pMA			[ZnI ₂ (pMA) ₂]			[CdI ₂ (pMA) ₂]			[NiI ₂ (pMA) ₄]		
	IR		Raman	IR		Raman	IR		Raman	IR		Raman
	KBr	CsI ^b		KBr	CsI		KBr	CsI		KBr	CsI	
γCH halka; γCCC							808 vs	808 vs	810 m	810 vs	811 vs	
Nefes alıp verme	720 m			735 s	736 s	738 w	737 s	738 m	738 w	740 s	742 s	740 m
γCCC halka				704 m	704 m	705 vw	702 m	703 m	708 w	708 s	708 s	709 vw
βCCC halka			645 s	648 s	648 s	647 s	644 m	644 m	643 m	646 m	648 m	
γNH ₂ (kırılma)				625 vs	626 vs	628 w	606 w	605 m		668 vw	669 vw	645 vw
				604 s	605 s	606 w	582 s	582 s		608 vs	608 vs	613 vw
γCCC halka	504 vs	506 s		518 vs	518 vs	521 w	515 vs	515 vs	514 vw	520 vs	521 vs	518 vw
βCCC halka			466 s	473 m	473 m	474 m			470 w	476 vw	476 vw	474 w

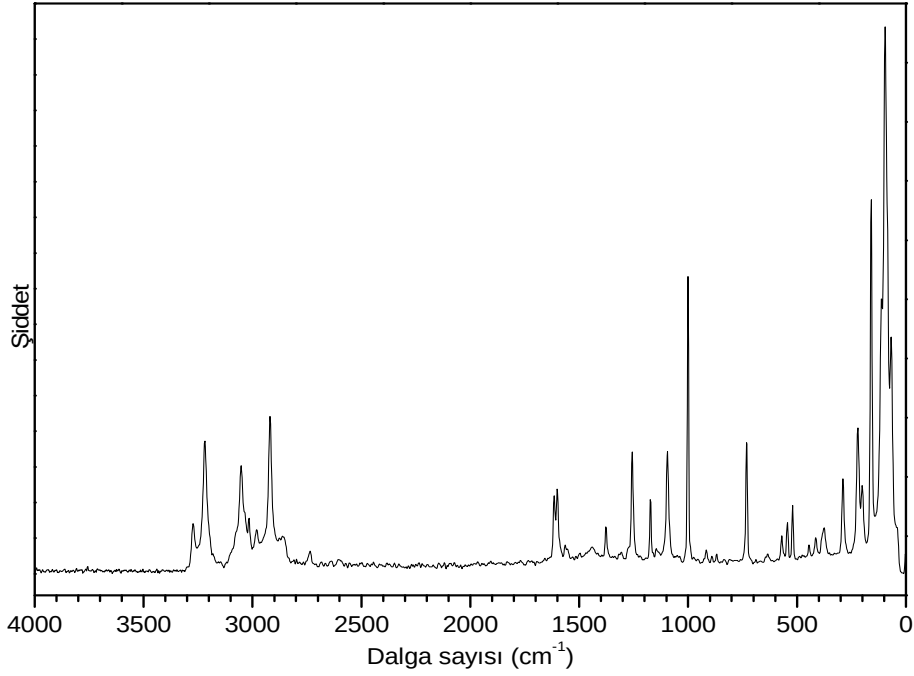
^a v, stretching (gerilme); β, i.p deformasyonu (düzlemde deformasyon); γ, o.p deformasyonu (düzlem dışı deformasyon)

^b pMA nin CsI peletler hazırlanarak IR spektrumu kaydedildiğinde bir çok bantın şiddeti azalmış bir çoğu ise tamamen yokolmuştur. Bu durumda gözlenebilen bazı bantlar tabloda gösterilmiştir.

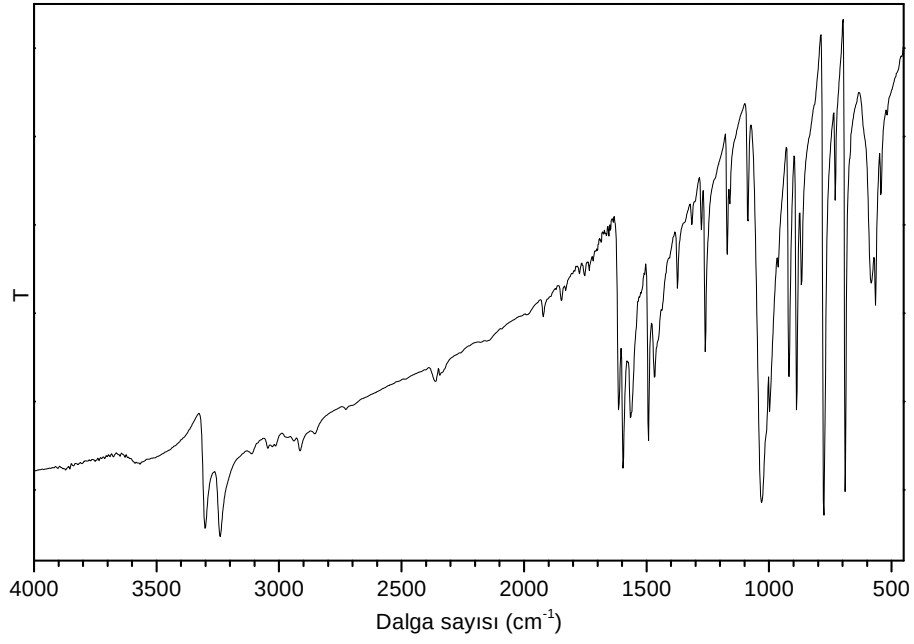
Bağıl şiddetler: s, strong (güçlü); vs, very strong (çok güçlü); m, medium (orta); w, weak (zayıf); vw, very weak (çok zayıf); sh, shoulder (omuz); br, broad (geniş); boşluk, gözlenmedi.



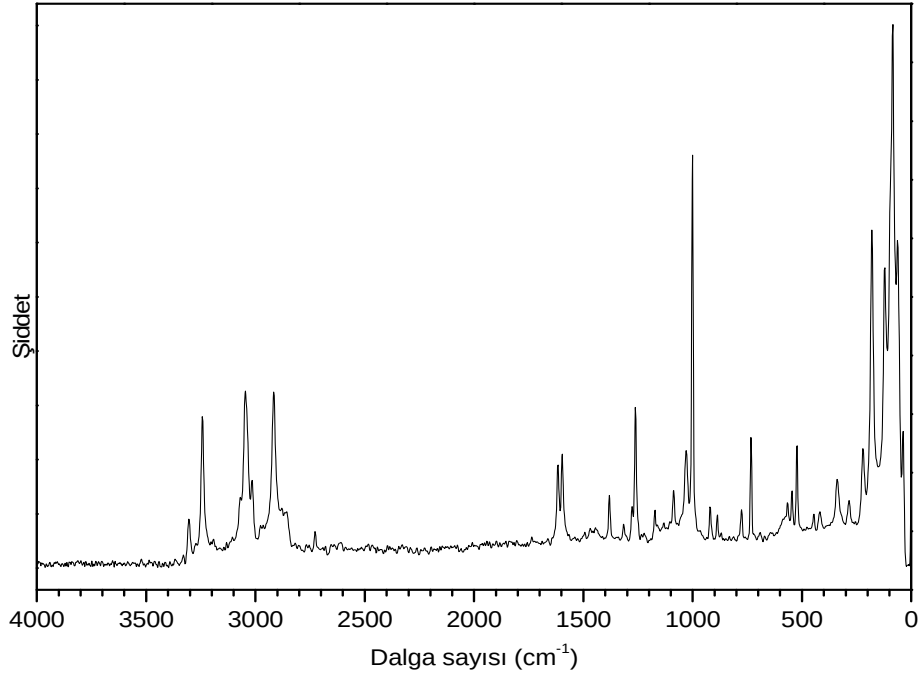
Şekil 3.38. $[\text{ZnI}_2(\text{mMA})_2]$ kompleksinin (a) KBr (b) CsI pelet hazırlanarak $4000\text{-}450\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde oda sıcaklığında çekilmiş FTIR spektrumları.



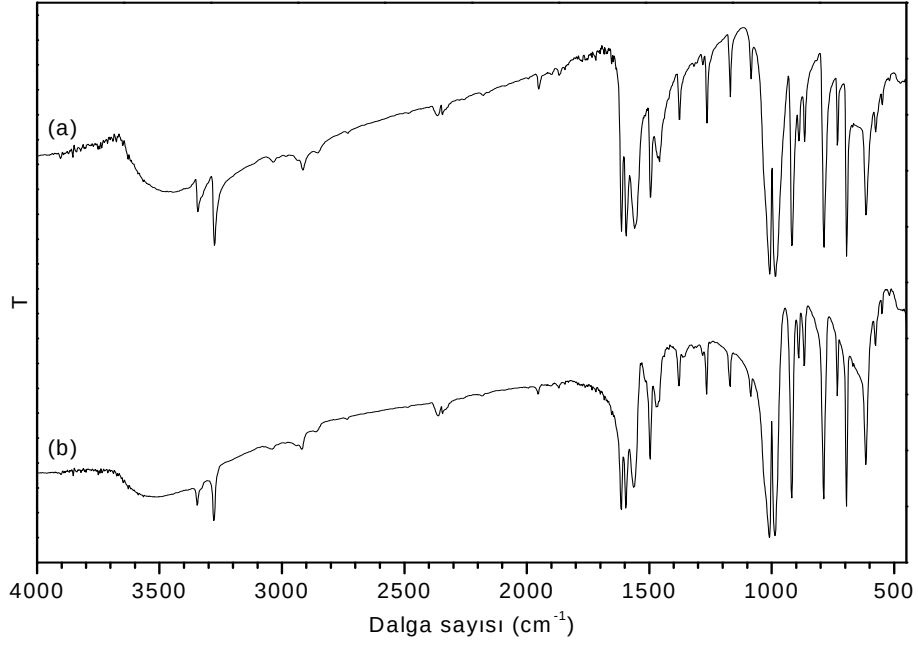
Şekil 3.39. $[\text{ZnI}_2(\text{mMA})_2]$ kompleksinin oda sıcaklığında çekilmiş FT Raman spektrumu.



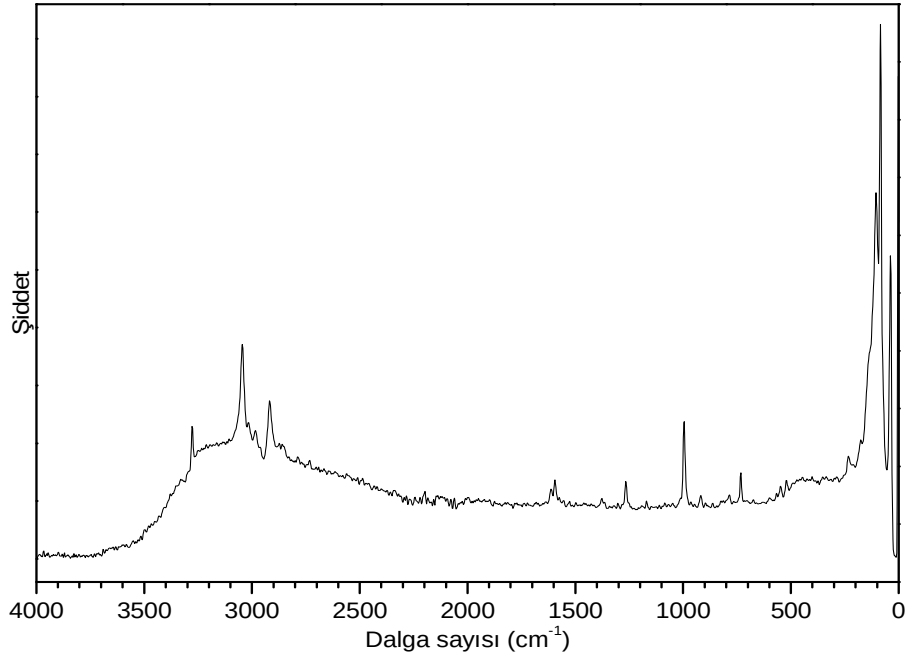
Şekil 3.40. $[\text{CdI}_2(\text{mMA})_2]$ kompleksinin KBr pelet hazırlanarak $4000\text{-}450\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde oda sıcaklığında çekilmiş FTIR spektrumu.



Şekil 3.41. $[\text{CdI}_2(\text{mMA})_2]$ kompleksinin oda sıcaklığında çekilmiş FT Raman spektrumu.



Şekil 3.42. $[\text{Ni}_{12}(\text{mMA})_4]$ kompleksinin (a) KBr (b) CsI pelet hazırlanarak $4000\text{-}450\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde oda sıcaklığında çekilmiş FTIR spektrumları.



Şekil 3.43. $[\text{Ni}_{12}(\text{mMA})_4]$ kompleksinin oda sıcaklığında çekilmiş FT Raman spektrumu.

Çizelge 3.13. mMA ve ligand olarak kullanıldığı komplekslerin 4000-450 cm^{-1} bölgesi İnfrared ve Raman spektrumu bantlarının tanımlanması.

Bant Tanımları ^a	mMA		[ZnI ₂ (pMA) ₂]			[CdI ₂ (pMA) ₂]			[NiI ₂ (pMA) ₄]		
	IR	Raman	IR		Raman	IR		Raman	IR		Raman
	CsI		KBr	CsI		KBr	CsI ^b		KBr	CsI	
vNH antisimetrik	3435 s		3270 vs	3273 vs	3272 m	3302 m		3305 m	3343 m	3346 m	
vNH simetrik	3354 s	3353 m, br	3217 vs	3220 vs	3218 s	3241 m		3243 s	3276 s	3278 s	3278 m
2x1622 üst ton (X duyarlı)	3218 m	3212 m, br	3102 m	3107 m		3113 w		3106 vw			
vCH halka	3034 m	3046 s	3046 m	3050 m	3052 s	3045 w		3071 m	3036 w	3039 w	3044 s
vCH halka	3015 m, sh	3012 s	3015 w	3016 w	3015 s	3029 w		3046 s	3015 vw, sh	3015 vw, sh	3015 w
vCH ₃ antisimetrik	2975 m, sh	2974 m	2979 vw	2980 vw, br	2981 m	3014 w 2967 vw, br		2976 w 2965 w	2983 vw	2982 vw	2982 m
vCH ₃ antisimetrik	2946 m, sh		2948 vw	2949 vw, br		2939 vw			2936 vw, sh	2941 vw, sh	
vCH ₃ simetrik	2919 m	2919 s	2917 m	2920 m	2919 s	2914 w		2917 s	2915 m	2919 w	2918 m
2x1469 üst ton	2857 w	2857 m, sh	2854 w	2864 w	2876 m	2854 w		2879 m	2854 w	2860 w	
					2860 m, sh			2859 m, sh			
2x1381 üst ton	2733 w	2731 w	2733 w	2734 w	2734 w	2728 vw		2728 w	2731 vw	2731 vw	
βNH ₂ (makaslama); vCC halka	1622 vs	br	1564 vs	1566 vs	1563 w	1565 vs			1560 vs	1564 vs	
vCC halka			1614 vs	1616 vs	1615 m	1614 vs	1620 s	1616 s	1614 vs	1615 vs	1613 m
vCC halka	1591 vs	1590 m	1599 vs	1600 vs	1602 m	1596 vs	1595 s	1596 s	1594 vs	1596 vs	1594 m
βCH ₃ antisimetrik	1493 vs	1493 w	1494 vs	1495 vs		1492 vs	1493 s	1494 w	1495 vs	1497 vs	
βCH ₃ antisimetrik	1469s		1469 s	1472 s		1467 s	1469 s	1470 w	1466 s	1469 s	

Çizelge 3.13. Devam.

Bant Tanımları ^a	mMA		[ZnI ₂ (pMA) ₂]			[CdI ₂ (pMA) ₂]			[NiI ₂ (pMA) ₄]		
	IR		IR			IR			IR		
	CsI	Raman	KBr	CsI	Raman	KBr	CsI ^b	Raman	KBr	CsI	Raman
vCC halka	1443 m, sh	1447 w, br	1457 s	1458 s		1438 m		1443 w	1458 s	1460 s, sh	
βCH ₃ simetrik	1381 w	1378 m	1436 m	1438 m							
βCH halka	1314 m	1313 m, sh	1377 m	1377 w	1378 m	1374 m	1376 m	1382 m	1377 s	1379 s	1376 w
			1316 vw	1317 vw		1315 m		1317 w	1317 w	1319 vw	
			1305 vw	1305 vw		1304 w, sh			1307 vw	1307 vw	
vCN	1293 s	1293 m	1275 w	1276 w	1257 s	1276 m	1259 m	1278 m	1282 w	1283 w	1266 m
			1255 s	1256 s		1260 vs		1262 s	1264 s	1266 s	
βCH halka	1170 s	1166 m	1170 m	1171 m	1174 m	1171 s	1171 m	1172 m	1170 s	1171 s	1170 vw
			1162 vw, sh	1162 vw		1160 m		1163 w, sh			
vCCH ₃			1144 m	1145 m	1147 w			1134 w			
βCH halka		1106 w						1106 w			
βNH ₂ (sallanma)	1077 w	1075 w	1090 vs	1091 vs	1095 s	1087 s	1090 m	1087 m	1085 m	1086 m	
γNH ₂ (yuvarlanma)			1040 s	1041 m		1030 vs	1036 m	1030 s	1008 vs	1009 vs	
γCH ₃ ; γCCH ₃	1038 w										
βCCC halka	996 m	996 vs	1001 m	1001 m	1000 vs	998 vs	997 m	1000 vs	985 vs	987 vs	994 s
			997 m	996 m							
γCH halka; γCCC	965 vw		966 m	966 w		963 s					
βCCC halka	926 m	928 vw	914 vs	916 vs	916 vw	919 vs	922 m	921 m	917 vs	918 vs	917 vw
γCH halka; γCCC	870 m		890 s	890 s	892 vw	888 vs	888 m	885 m	889 s	890 s	
γCH halka; γCCC	855 m		868 vs	869 vs	872 vw	867 s	868 m	870 vw	866 s	867 s	
γCH halka; γCCC	775 vs	784 w	772 vs	773 vs		777 vs	778 vs	777 m	787 vs	788 s	786 w
Nefes alıp verme	sh, br	738 s	728 s	729 s	732 s	730 s	726 m	734 s	731 s	732 s	732 m
γCCC halka	691 vs		689 vs	689 vs	693 vw	689 vs	692 vs		694 vs	695 vs	

Çizelge 3.13. Devam.

Bant Tanımları ^a	mMA		[ZnI ₂ (pMA) ₂]			[CdI ₂ (pMA) ₂]			[NiI ₂ (pMA) ₄]		
	IR		IR			IR			IR		
	CsI	Raman	KBr	CsI	Raman	KBr	CsI ^b	Raman	KBr	CsI	Raman
γNH ₂ (kırılma)		234 m	644 vs	644 vs	645vw	583 vs	585 m		615 s	616 s	
γCCC halka	557 m		634 vs	634 vs	635 vw	566 vs	561 m	567 m	576 m	577 m	
βCCC halka	538 m	543 m	568 m	568 m	571 m	543 m	540 m	545 m	548 m	549 m	549 vw
βCCC halka		518 m	542 m	543 m	543 m	518 w		522 s	519 w	520 w	521 vw

^a v, stretching (gerilme); β, i.p deformasyonu (düzlemde deformasyon); γ, o.p deformasyonu (düzlem dışı deformasyon)

^b Cd(mMA)₂I₂ kompleksinin CsI peletler hazırlanarak IR spektrumu kaydedildiğinde bir çok bantın şiddeti azalmış bir çoğu ise tamamen yokolmuştur. Bu durumda gözlenebilen bazı bantlar tabloda gösterilmiştir.

Bağıl şiddetler: s, strong (güçlü); vs, very strong (çok güçlü); m, medium (orta); w, weak (zayıf); vw, very weak (çok zayıf); sh, shoulder (omuz); br, broad (geniş); boşluk, gözlenmedi.

4000-450 cm^{-1} bölgesinde, IR ve Raman bantlarının oda sıcaklığı frekansları ve bu bantların yaklaşık tanımları pMA'nın ligand olarak kullanıldığı kompleksler için Çizelge 3.12'de, mMA'nın ligand olarak kullanıldığı kompleksler için ise Çizelge 3.13'de verilmektedir.

Serbest pMA ve mMA'nın FTIR ve FT Raman spektrumları daha önce teorik spektrumlar incelenirken Şekil 3.30 ve Şekil 3.31 ile gösterilmişti. mMA oda sıcaklığında sıvı halde bulunduğundan sadece CsI camlar arasında FTIR spektrumu kaydedilmiştir. pMA ve $[\text{CdI}_2(\text{mMA})_2]$ 'nin CsI pelet hazırlanarak çekilen IR spektrumlarında bir çok bandın şiddetinin azaldığı, bir çoğunun yapısız olarak ortaya çıktığı veya yok olduğu gözlemlendi. Bu durum; CsI ile bu numunelerin etkileştiğini göstermektedir. Bu spektrumlarda gözlenebilen bazı bantlar Çizelge 3.12 ve Çizelge 3.13'de verilmiştir. Ancak; bu durumlara ait IR spektrumları burada gösterilmeyecektir. $[\text{NiI}_2(\text{mMA})_4]$ kompleksinin Raman spektrumundaki birçok bant güçlü floresans tarafından kapatılmıştır.

Bu çalışmada; metal iyonu katkısıyla kayma gösteren bantları M duyarlı, halojen katkısıyla kayanları X duyarlı, ^{15}N izotopik yerleştirmesinden dolayı düşük frekanslara kayanları ise ^{15}N duyarlı bantlar olarak isimlendireceğiz.

Komplekslerin titreşim spektrumlarında bütün karakteristik ligand (pMA ve mMA) soğurma bantları gözlenmiştir. Ancak; bazıları önemli kaymalara uğrarken bazıları yarılmıştır. Bu durum; metal(II) iodid ile pMA veya mMA arasında bağ oluşumunun gerçekleştiğinin bir delilidir.

Çizelge 3.12 ve Çizelge 3.13'den görüleceği üzere; amino grubu titreşim frekansları serbest ligand ve komplekslerde önemli ölçüde farklılaşmıştır. Amino gerilme ve makaslama modları komplekslerde serbest liganda kıyasla daha düşük frekanslarda gözlenirken, sallanma, yuvarlanma ve kıvrılma modları kompleks oluşumuyla daha yüksek frekanslara doğru kaymıştır.

^{15}N duyarlı olan [Engelter et al, 1978] antisimetrik ve simetrik N-H gerilme bantları serbest ligandlarda (pMA ve mMA) 3420 ve 3340 cm^{-1}

Açıklama [K1]: Engelter Giriş Anilinin numarası

Açıklama [A2]:

civarında ortaya çıkmaktadırlar. Antisimetrik bantlar pMA'nın ligand olarak kullanıldığı komplekslerde $70-130\text{ cm}^{-1}$ kadar düşük frekansa kayarken, mMA'nın ligand olarak kullanıldığı komplekslerde $90-135\text{ cm}^{-1}$ kadar düşük frekansa kayar. Simetrik bantlar ise; pMA'lı komplekslerde $60-115\text{ cm}^{-1}$, mMA'lı komplekslerde $80-140\text{ cm}^{-1}$ kadar düşük frekanslara kayar. Metal-ligand koordinasyonu ile amino gerilme modlarında ortaya çıkan büyük kaymalar, N-H bağının zayıflaması diğer bir deyişle ise N-H kuvvet sabitinin düşmesi ile açıklanabilir. Bu zayıflama ise, koordinasyon sırasında azottan metale bağ yapmamış olan yalnız çift elektronlarının akışından kaynaklanmaktadır [Yurdakul et al, 1999].

Açıklama [A3]: S. Yurdakul, A. I. Sen, Vibrational Spectroscopy, 20 (1999) 27-33.

Ligandlarda $1630-1550\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde iki bant bulunmaktadır. Bu bölgede daha önce ^{15}N izotopik çalışması gerçekleştirilmiş ve yüksek frekanslı bandın büyük ^{15}N duyarlılığı olduğu, düşük frekanslı olanın ise izotopik yerleştirmeden fazla etkilenmediği tespit edilmiştir [Engelter et al, 1978; Engelter et al, 1976]. Öyle ise; ligandların bu bölgesinde yüksek frekanslı bant NH_2 makaslama titreşimini, düşük frekanslı ise bu bölgede olması beklenen C-C gerilme titreşimini temsil etmektedir. Aynı çalışmalarda komplekslerin bu bölgesinde görülen üç banttan sadece en düşük frekanslı olanın izotopik yerleştirmeden etkilendiği dolayısıyla amino grubu makaslama modu olduğu görülmüştür. Diğer iki bant C-C gerilmesidir. Kompleksleşme ile makaslama bantının frekansında 60 cm^{-1} civarında gerçekleşen düşmenin sebebi, koordinasyon ile azot orbitallerinde meydana gelen değişiklik (gerilme modlarında açıklanan metale doğru yalnız çift elektronu akışı) sonucu N-H-N açısının değişmesi ve böylelikle NH_2 makaslama kuvvet sabitinin azalması şeklinde açıklanabilir.

Açıklama [A4]: C. Engelter, D. A. Thornton, J. Mol. Struct., 33 (1976) 119-126.

Açıklama [A5]:

$1630-1550\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde komplekslerin spektrumunda fazladan görülen C-C gerilmesi, serbest ligandların spektrumunda görülmesi beklenen bir banttır (Bkz. Kısım 3.5.1). Serbest ligandlarda bu C-C gerilme bantı civarındaki şiddetli makaslama bantı tarafından örtülmekte, komplekslerde makaslama bantının düşük frekanslara kayması ile ise ortaya çıkmaktadır. Ligand spektrumlarının bu bölgesinde 1585 cm^{-1} de ortaya çıkan C-C gerilmesinin koordinasyon ile yukarı frekanslara kaydığı görülmektedir. Kısım

3.5.1 de bu bölgede yer alan C-C gerilme titreşimi bantlarının potansiyel enerji dağılımına amino grubu sallanma titreşiminin bir miktar katkı verdiğini göstermiştik. Amino sallanma titreşiminin, metal-azot titreşimleri ile çiftleşerek yukarı frekanslara kayması bu bölgedeki C-C gerilmelerinin de yukarı frekanslara kaymasına neden olur. pMA da 1515 ve 1380 cm^{-1} , mMA da ise 1450 cm^{-1} civarında ortaya çıkan C-C gerilmelerinde bu tip kaymaların gözlenmemesi, bu bantlara amino sallanma titreşiminin verdiği katkının çok daha küçük olması ile açıklanabilir. pMA da amino sallanma titreşimi ile çiftlenim verdiği hesaplanan ve 1280 cm^{-1} civarında gözlenen bant, kompleksleşme durumunda metal-azot titreşimleri ile etkilenimin bir sonucu olarak yukarıda bahsedilen türden büyük frekanslara doğru bir kayma göstermektedir.

Bazı çalışmalarda 1070 cm^{-1} civarında gözlenen bant, amino kıvrılma modu olarak tanımlanmıştır [Engelter et al, 1978; Engelter et al, 1976; Kumru et al, 1991; Kumru et al, 1992; Akyüz et al, 1982, pp.157-168, Akalin et al, 1999, pp.175-181]. Bu tanımlama amino grubu ile aromatik halkanın bir düzlemde olduğu kabulü ile IR vektörlerinin hesaplanmasından kaynaklanmaktadır. Kısım 3.5.1 de azot atomunun halka düzleminden 2° - 3° kalkık olduğunu ve amino grubu düzlemi ile halka düzlemi arasındaki açının 40° civarında olduğunu gösterdik. Düzlemsel olmayan yapıyı dikkate alarak pMA ve mMA'nın titreşim spektrumu ab initio ve DFT hesaplamaları çerçevesinde değerlendirildiğinde 1070 cm^{-1} civarında gözlenen bantın amino grubu sallanma bantı olduğu görülmektedir. Bu tanımlama bazı anilin ve türevleri için gerçekleştirilen ab initio ve DFT hesaplamaları [Tzeng et al, 1999, pp.153-162; Tzeng et al, 1999, pp.315-322; Tzeng et al, 1998, pp. 93-102; Tzeng et al, 1998, pp.231-240;Tocón et al, 2001] ile uyum içindedir. Amino grubu sallanma modu metal iyonu ile koordinasyon sonucunda ortaya çıkan metal-azot (M-N) titreşimleriyle çiftleşerek komplekslerde yukarı frekanslara doğru kayar. Sallanma bantının şiddetinde kompleksleşme durumunda artış eğilimi görülmektedir.

Serbest ligand ve komplekslerde 730 cm^{-1} civarında beliren bant, nefes alıp verme bantı olarak tanımlanabilir. mMA'nın IR spektrumunda 725 cm^{-1}

Açıklama [A10]: C. Engelter, D. A. Thornton, J. Mol. Struct., 33 (1976) 119-126.

Açıklama [A6]: M. Kumru, A. Aypar, Spectrochim. Acta, 47A (1991) 1789-1991.

Açıklama [A7]: M. Kumru, A. Aypar, Spectrochim. Acta, 47A (1991) 1789-1991.

Açıklama [A8]: S. Akyüz, J. E. D. Davies, J. Mol. Struct., 95 (1982) 157-168.

Açıklama [A9]: E. Akalin, S. Akyüz, J. Mol. Struct., 482-483 (1999) 175-181.

Açıklama [A11]: [12] W.B. Tzeng, K. Narayanan, J.L. Lin, C.C. Tung, Spectrochim. Acta 55A, (1999) 153-162.
[13] W.B. Tzeng, K. Narayanan, J. Mol. Struct., 482-483 (1999) 315-322.
[14] W.B. Tzeng, K. Narayanan, J. Mol. Struct. (Theochem), 446 (1998) 93-102.
[15] W.B. Tzeng, K. Narayanan, K.C. Shieh, C.C. Tung, J. Mol. Struct. (Theochem), 428 (1998) 231-240.
[17] I. López-Tocón, M. Becucci, G. Pietraperzia, E. Castelluchi, J.C. Otero, J. Mol. Struct., 565-566 (2001) 421-425.

civarında ortaya çıkan zayıf yapısız omuzun, pMA ve mMA içeren komplekslerin spektrumlarında 730 cm^{-1} civarında beliren bantların amino grubu yuvarlanma titreşimi olarak tanımlanması [Engelter et al, 1978; Engelter et al, 1976] doğru değildir. Çünkü; kompleksleşme ile azot orbitalleri değiştiğinden amino modları önemli kaymalar göstermelidir. Bu tanımlama ile ortaya çıkan kaymalar koordine olmuş ligand spektrumları için küçük kalmaktadır. pMA ve mMA'nın $760\text{-}560\text{ cm}^{-1}$ bölgesi IR spektrumu oldukça geniş olarak belirdiğinden, serbest pMA ve mMA'nın yuvarlanma modu için IR spektrumlarından birşey söylemek mümkün değildir. Düşük şiddetinden dolayı bu bant Raman spektrumlarında da ortaya çıkmamıştır.

Açıklama [A12]: C. Engelter, D. A. Thornton, J. Mol. Struct., 33 (1976) 119-126.

Jungbauer ve Curran birçok metal tuzunun anilin ile gerçekleştirdiği kompleksler üzerine yaptığı çalışmada anilinin 670 cm^{-1} gözlenen amino yuvarlanma modunun komplekslerde $1185\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde çok güçlü ve koordinasyon başka bir deyişle de metal (M) duyarlı bir bant olarak ortaya çıktığı sonucuna varmıştır [Jungbauer et al, 1965]. Koordinasyon ile $515\text{-}330\text{ cm}^{-1}$ kadarlık yukarı kayma ilk başta çok büyük gibi görülebilir. Ancak; bu durum azot çevresindeki hibritleşme şeklinin değişmesi ve bu modun metal-azot (M-N) titreşimleri ile çiftleşmesinin ortak bir sonucudur. Benzer kaymalar, metilamin ve etilendiamin komplekslerinde de gözlenmiştir [Gray et al, 1957; Watt et al, 1967; Iwamoto et al, 1971; Steward, 1959]. pMA lı komplekslerde $1080, 1026\text{ ve }1022\text{ cm}^{-1}$ civarındaki mMA lı komplekslerde ise $1040, 1030\text{ ve }1008\text{ cm}^{-1}$ civarındaki bantlar sırasıyla Zn(II), Cd(II) ve Ni(II) kompleksleri için amino yuvarlanma modu olarak tanımlanabilir. Görüldüğü üzere; yukarı frekanslara kayma miktarı hem pMA hemde mMA lı komplekslerde $\text{Zn(II)} > \text{Cd(II)} > \text{Ni(II)}$ sıralamasına uyar. Bu modun metal (M) duyarlı olması, M-N titreşimleri ile mekanik çiftleşmesinden kaynaklanır.

Açıklama [A13]: M. A. J. Jungbauer, C. Curran, Spectrochim. Acta, 21 (1965) 641.

Açıklama [A14]: [20] . A. P. Gray, R. C. Lord, J. Chem. Phys., 26 (1957) 690. [21] . G. W. Watt, B. B. Hutchinson, D. S. Klett, J. Am. Chem. Soc., 89 (1967) 2007 [22] . T. Iwamoto, D. F. Shriver, Inorg. Chem., 10 (1971) 2428. [23] . J. E. Steward, J. Chem. Phys., 30 (1959) 1259.

Anilin üzerinde gerçekleştirilen ab initio çalışmaları [Tzeng et al, 1998, pp.231-240; Palafox et al, 2002], 216 cm^{-1} bantının amino kıvrılma modu olduğunu göstermektedir. Anilinin düzlemsel olmayan yapısı gözardı edildiğinde [Akalin et al, 1999, pp.175-181], bu bant ister istemez amino sallanma titreşimi olarak tanımlanır. Kısım 3.5.1 de pMA ve mMA üzerinde gerçekleştirdiğimiz ab initio ve DFT çalışmaları da 230 cm^{-1} civarındaki

Açıklama [m15]: 1-Palafox M.A., Nunez J.L, Gil M., J. Mol. Struct. (Theochem), 593 (2002) 101-131.

Açıklama [A16]: E. Akalin, S. Akyüz, J. Mol. Struct., 482-483 (1999) 175-181.

Açıklama [A17]: C. Engelter, D. A. Thornton, J. Mol. Struct., 33 (1976) 119-126.

bantın amino kıvrılma modu olduğunu göstermektedir. Teorik hesaplamalar anilinin 216 cm^{-1} bantının (amino kıvrılma modu), anilin-Cd kompleksinde 605 cm^{-1} de bulunduğunu göstermektedir [Akalin et al, 1999, pp.175-181]. Bu çalışmanın ışığında; $690-560\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde serbest ligandların spektrumunda bulunmayıp komplekslerin spektrumunda gözlenen bantlar amino grubu kıvrılma modu olarak tanımlanabilir. Bu modun koordinasyon ile yukarı frekanslara kayma miktarı hem pMA hemde mMA içeren benzer yapıları Zn(II) ve Cd(II) kompleksleri karşılaştırıldığında Zn(II) > Cd(II) sıralamasını takip etmektedir.

Açıklama [A18]: E. Akalin, S. Akyüz, J. Mol. Struct., 482-483 (1999) 175-181.

Açıklama [A19]: C. Engelter, D. A. Thornton, J. Mol. Struct., 33 (1976) 119-126.

Anilin ve substituenti bulunan anilinlerin spektrumunda 1280 cm^{-1} civarında komşusundaki bantlara göre oldukça şiddetli olarak beliren bant, C-N gerilmesidir [Engelter et al, 1978; Jungbauer et al, 1965; Kumru ve ark., 1993; Kumru, 1995]. Bu duruma uygun olarak; pMA da 1270 cm^{-1} , mMA da 1290 cm^{-1} civarında beliren bantı C-N gerilmesi olarak tanımladık. C-N gerilmesi, komplekslerde C=N çift bağ karakterindeki azalma ile orantılı olarak düşük frekanslara kaymaktadır [Yurdakul et al, 1999]. Koordinasyon ile dipol moment değişimi azaldığından bu bantın komplekslerin IR spektrumlarında şiddeti düşmektedir.

Açıklama [A20]: [18] . M. A. J. Jungbauer, C. Curran, Spectrochim. Acta, 21 (1965) 641.

Açıklama [K21]: Engelter Giriş Anilinin numarası

Açıklama [A22]: S. Yurdakul, A. I. Sen, Vibrational Spectroscopy, 20 (1999) 27-33.

2,3-dimetilanilinin 3230 cm^{-1} ve anilinin 3212 cm^{-1} IR bantları bazı çalışmalarda [Shukla et al, 1986; Evans, 1960] amino makaslama titreşiminin üsttonu (2×1621) olarak tanımlanmıştır. pMA ve mMA'nın bu moleküllere benzerliği dolayısıyla serbest ligandlarda 3200 cm^{-1} , komplekslerde ise 3100 cm^{-1} civarında ortaya çıkan bantlar amino grubu makaslama titreşiminin birinci üsttonu olarak tanımlanabilir. Bazı çalışmalarda [Engelter et al, 1978] $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ sıralamasına göre kuvvetli şekilde X duyarlı olan bu bant serbest ligand için $\nu\text{NH}\cdots\text{N}$, kompleksler için ise $\nu\text{NH}\cdots\text{X}$ olarak tanımlanmıştır. Çizelge 3.12 ve Çizelge 3.13 incelendiğinde bu bantın amino makaslama titreşimi ile orantılı olarak değiştiği görülebileceğinden bu çalışmada ilk tanımlama tercih edilmiştir. $[\text{NiI}_2(\text{mMA})_4]$ kompleksinde bu bant, şiddeti azalarak spektrum esas çizgisi (base line) ile karıştığından tespit edilememiştir. Benzer tarzda hem kompleksler hemde ligandlarda 2730 cm^{-1} de görülen bant, 1380 cm^{-1} bantının birinci üsttonu olarak tanımlanabilir.

Açıklama [A23]: [25] . A. R. Shukla, C. M. Pathak, N. G. Dongre, B. P. Asthana, J. Shamir, Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.) 97 (1986) 593. [26] . J. C. Evans, Spectrochim. Acta, 16 (1960) 428.

Açıklama [K24]: Engelter Giriş Anilinin numarası

Hem serbest ligandlarda hemde komplekslerde 3000-2900 cm^{-1} aralığında yer alan bantlar metil grubuna ait C-H bağlarının antisimetrik ve simetrik gerilme bantlarıdır. 1470-1340 cm^{-1} aralığında C-C gerilmesi dışında gözlenen bantlar düzlemde antisimetrik ve simetrik metil deformasyonu olarak tanımlanmışlardır [Banwell et al, 1994]. 1040 cm^{-1} civarında genellikle zayıf şiddetli olarak beliren bantlar ise düzlem dışı metil deformasyonu olarak belirlenmiştir. Bazı pMA lı komplekslerde 960 cm^{-1} civarında görülen zayıf şiddetli bant, düzlem dışı metil, amino ve halka titreşimlerin ortak hareketi ile ortaya çıkmaktadır. Düşük şiddetinden dolayı bu bant mMA, mMA içeren kompleksler ve $[\text{Ni}_2(\text{pMA})_4]$ kompleksinde gözlenmemiştir.

Açıklama [A25]: 2-Banwell C.N., McCash E.M., Fundamentals of Molecular Spectroscopy, Fourth Ed., McGraw-Hill Book Company, London, 1994.

3100-2940 cm^{-1} bölgesindeki dört bant aromatik halkaya ait C-H bağlarının gerilme titreşimi olarak belirlenmiştir. Komplekslerin IR ve Raman spektrumlarında bu bantların serbest ligandlara kıyasla şiddetleri düşmüş, özellikle IR spektrumlarında spektrum esas çizgisi ile neredeyse birleşmişlerdir. Bu durum kompleks oluşumunun bir göstergesidir. Ayrıca; bu bantların bazılarının kompleksleşme ile kısmen daha yüksek frekanslara kaydığı gözlenmiştir.

Serbest ligand ve komplekslerde 1320, 1170 ve 1110 cm^{-1} civarında görülen bantlar, halkaya ait C-H bağlarının düzlemde deformasyonundan kaynaklanmaktadır. Bu bantlardan bazıları komplekslerde yarılmaya uğramıştır. Bu bantların şiddeti koordinasyon ile önemli ölçüde azalmaktadır.

pMA ve ilgili olduğu komplekslerde genellikle zayıf şiddetli olarak beliren ve 950, 930, 835 815 ve 810 cm^{-1} civarında gözlenen bantlar halkaya ait C-H bağının düzlem dışına doğru titreşiminden kaynaklanır. Benzen halkasında para pozisyonunda iki substituenti bulunan moleküllerin bir özelliği olmak üzere [Lambert et al, 1998]; IR spektrumunun 860-800 cm^{-1} aralığında (815 cm^{-1} civarı) bir C-H bağı düzlem dışı deformasyon titreşimi pMA ve ligand olarak bulunduğu komplekslerde çok güçlü olarak ortaya çıkmıştır. Bu bantlarda kompleksleşme durumunda önemli kaymalar gözlenmemiştir.

Açıklama [A26]: Organic Structural Spectroscopy, J.B. Lambert, H.F. Shurvell, D.A. Lightner, R.G. Cooks, Prentice Hall, 1998 p.214, 205

Açıklama [A27]:

Açıklama [A28]:

Halkaya ait C-H bağının düzlem dışı deformasyon bantları MMA da 965, 870, 855 ve 775 cm^{-1} civarında genellikle zayıf şiddetli olarak belirmiştir. Benzen halkasında meta pozisyonunda iki substituenti bulunan moleküllerin bir özelliği olmak üzere IR spektrumunun 810-750 cm^{-1} aralığında [Lambert et al, 1998] bir C-H bağı düzlem dışı deformasyon titreşimi (775 cm^{-1} civarı) MMA ve ligand olarak bulunduğu komplekslerde çok güçlü olarak ortaya çıkmıştır. MMA da bu bantlar düzlem dışı halka deformasyonu ile kuvvetli şekilde etkileşmekte idi (Bkz. Kısım 3.5.1). MMA da 870 ve 855 cm^{-1} civarında gözlenen düzlem dışı C-H deformasyon bantları komplekslerde 20 cm^{-1} civarında üst frekanslara doğru kayma göstermektedir. Bu kayma miktarının sıralaması, aynı koordinasyon sayısına sahip MMA kompleksleri karşılaştırıldığında $\text{Zn(II)} > \text{Cd(II)}$ şeklinde ortaya çıkmıştır. Bu yukarı kayış, bu modların komplekslerde M-N titreşimleri ile etkileşmesinin bir sonucu olarak değerlendirilebilir. Ayrıca; koordinasyon ile MMA lı komplekslerin C-H bağı düzlem dışı deformasyon bantlarında şiddet artışı görülmüştür.

Açıklama [A29]: Organic Structural Spectroscopy, J.B. Lambert, H.F. Shurvell, D.A. Lightner, R.G. Cooks, Prentice Hall, 1998 p.214, 205

Açıklama [A30]:

Aromatik halka CH düzlem dışı (o.p) deformasyonlarının üstton ve kombinasyon bantları olarak para pozisyonunda iki substituentin bulunduğu moleküllerde 1900-1750 cm^{-1} aralığında büyük frekansta olanı daha güçlü olmak üzere iki zayıf bant beklenir [Lambert et al, 1998]. Bir örnek olmak üzere; pMA da bu iki bant 1877 cm^{-1} ve 1773 cm^{-1} de ortaya çıkmıştır. Bu bantlar hemen hemen aynı frekanslarda komplekslerde de görülmektedir. Bu bantlar Çizelge 3.12 de gösterilmemiştir. Benzer tarzda; meta pozisyonunda iki substituentin bulunduğu moleküllerde 1930-1740 cm^{-1} aralığında çok zayıf olarak gözlenmesi beklenen [Lambert et al, 1998] halkaya ait C-H bağının düzlem dışı (o.p) deformasyonlarının üstton ve kombinasyon bantları MMA ve ligand olarak kullanıldığı komplekslerde gözlenmekle birlikte Çizelge 3.13 de gösterilmemiştir.

Açıklama [A31]: Organic Structural Spectroscopy, J.B. Lambert, H.F. Shurvell, D.A. Lightner, R.G. Cooks, Prentice Hall, 1998 p.214, 205

Açıklama [A32]: Organic Structural Spectroscopy, J.B. Lambert, H.F. Shurvell, D.A. Lightner, R.G. Cooks, Prentice Hall, 1998 p.214

Açıklama [A33]:

Açıklama [A34]: Organic Structural Spectroscopy, J.B. Lambert, H.F. Shurvell, D.A. Lightner, R.G. Cooks, Prentice Hall, 1998 p.214, 205

Açıklama [A35]:

pMA da 980 cm^{-1} , MMA da ise 1000 cm^{-1} civarında gözlenen bant, düzlemde halka deformasyonudur. IR spektrumlarından bu bantın koordinasyon ile şiddetinin arttığı görülebilir. MMA ve komplekslerinin Raman spektrumlarında bu bant çok güçlü olarak belirirken pMA ve $[\text{ZnI}_2(\text{pMA})_2]$ kompleksinin Raman spektrumunda gözlenmemiştir. pMA nın Ni(II) ve Cd(II)

komplekslerinin Raman spektrumlarında ise güçlü bir bant olarak gözlenmiştir. Meta pozisyonunda substituentleri bulunan halkaların Raman spektrumunda bu bantın güçlü olarak belirmesi karakteristik bir özelliktir. Bu bant pMA lı komplekslerde 20 cm^{-1} civarında yukarı frekanslara doğru kayarken mMA lı komplekslerde anlamlı kaymalar gözlenmemiştir.

980 cm^{-1} bantından başka pMA ve komplekslerinde gözlenen düzlemde halka deformasyonları, 840 , 645 ve 470 cm^{-1} civarında belirmektedir. mMA ve komplekslerinde ise bu titreşim, 920 , 540 ve 520 cm^{-1} civarında ortaya çıkmaktadır. Simetrik halka deformasyonu olarak tanımlanabilecek olan ve 740 cm^{-1} civarında beliren nefes alıp verme titreşimi yukarıda tartışılmıştı.

$725\text{-}680\text{ cm}^{-1}$ aralığında (690 cm^{-1} civarı) benzen halkasında meta pozisyonunda iki substituenti bulunan moleküllerin bir özelliği olarak güçlü bir karakterde [Lambert et al, 1998] mMA ve ligand olarak bulunduğu komplekslerde ortaya çıkan bant düzlem dışı (o.p) halka deformasyonudur. Bu bant pMA da beklenildiği üzere görülmezken, ligand olarak kullanıldığı komplekslerde zayıf olarak 700 cm^{-1} civarında ortaya çıkmıştır.

Açıklama [A36]: Organic Structural Spectroscopy, J.B. Lambert, H.F. Shurvell, D.A. Lightner, R.G. Cooks, Prentice Hall, 1998 p.214, 205

Benzen halkasına tutturulmuş meta pozisyonunda iki substituenti bulunan moleküllerin bir özelliği olarak $810\text{-}750\text{ cm}^{-1}$ aralığında ortaya çıkan C-H bağı düzlem dışı (o.p) deformasyon bantı ile $725\text{-}680\text{ cm}^{-1}$ aralığında ortaya çıkan düzlem dışı halka deformasyon bantı arasında gözlenen bant yukarıda daha önce tartıştığımız nefes alıp verme hareketidir. Meta substituentli moleküller için nefes alıp verme hareketi, yukarıda belirtilen iki güçlü veya çok güçlü bant arasında daha düşük şiddetli olarak bulunması özelliğinden gidilerek kolayca tanımlanabilir.

pMA da 505 cm^{-1} mMA da ise 557 cm^{-1} civarında görülen düzlem dışı halka deformasyon bantları koordinasyon sonucu oluşan M-N titreşimleri ile çiftleşerek $20\text{-}10\text{ cm}^{-1}$ kadar yukarı frekanslara kaymaktadır. Çizelge 3.14 de gösterilen ve 410 cm^{-1} de ortaya çıkan pMA ve komplekslerine ait düzlem dışı halka deformasyonu koordinasyon ile büyük kaymalar göstermemektedir. Çizelge 3.15 de gösterilen ve mMA için 431 cm^{-1} de beliren düzlem dışı halka

deformasyonu ise MMA'nın ligand olarak kullanıldığı komplekslerde 15-10 cm^{-1} kadar yukarı frekanslara doğru kaymaktadır.

pMA'nın ligand olarak kullanıldığı komplekslerde görülen diğer ligand bantları Çizelge 3.14 gösterilmekte olup 300 cm^{-1} civarında gözlenen düzlem dışı C-CH₃ deformasyonu, 280 cm^{-1} civarında gözlenen düzlemde C-NH₂ deformasyonu ve 110 cm^{-1} civarında gözlenen düzlem dışı C-NH₂ deformasyonudur. MMA'nın ligand olarak kullanıldığı komplekslerde görülen diğer ligand bantları 290 ve 220 cm^{-1} civarlarında ortaya çıkmaktadır. Çizelge 3.15 te tanımları gösterilen bu bantlar sırasıyla düzlemde ve düzlem dışı C-NH₂ deformasyonlarıdır.

Buraya kadar gerçekleştirilen tartışmalardan, pMA ve MMA'nın bir metal iyonu ile koordinasyonu sırasında titreşim dalga sayıları üzerinde birbirine zıt iki etkinin bulunduğu ortaya çıkmıştır. Bunlardan birincisinde; ligandın (pMA ve MMA) iç titreşim modları, M-N bağı titreşimleri ile etkileşerek yukarı frekanslara kayar. Bunun bir örneği olmak üzere; MMA'nın 1590, 870, 855 ve 557 cm^{-1} civarı bantlarına ve bunların komplekslerdeki karşılıklarına bakılabilir. Bu bantların kayma miktarı, benzer yapılı Zn(II) ve Cd(II) içeren komplekslerde Zn(II) > Cd(II) sıralamasına uyar. pMA ve ilgili olduğu komplekslerin halka modlarında bu sıralama birinde gözlenen modun diğerinde gözlenememesi ve yarılmaya uğramış modlar üzerinden yorum yapmanında pek sağlıklı olmaması nedeniyle orta IR bölgesi modları için tespit edilememiştir. Ancak; uzak IR (FIR) bölgesinde metal azot titreşimlerine yakın yer alan 505 ve 466 cm^{-1} civarı bantlarından bu eğilim açıkça görülmektedir.

İkinci mekanizmada; azotun yalnız çift elektronları yoluyla gerçekleşen koordinasyon sonucu hibritleşme şeklinde oluşan farklılaşma amino grubunun geometrisini ve N-H bağı şiddetlerini değiştirir. Bu değişiklikler amino gerilme ve makaslama kuvvet sabitlerini düşürerek bu titreşimleri düşük frekanslara kaydırır. İkinci mekanizma ile verilen değişiklikler sonucu C-N bağı şiddetide azalacağından C-N gerilmesi kuvvet sabiti düşer ve bu titreşim düşük frekanslara kayar. Koordinasyon ile düşük frekanslara doğru

kaymaların gözleendiği bu titreşimlerde M-N titreşimleri ile çiftleşmelerde etkili olabilir. Ancak; baskın etki hibritleşme şeklinin değişmesidir. Azot çevresindeki hibritleşme şeklinin değişmesi ve M-N titreşimleri ile çiftlenimin ortak bir etkisi olmak üzere amino grubu sallanma, yuvarlanma ve kıvrılma titreşimleri koordinasyon ile yukarı frekanslara kayar. Hem pMA hemde mMA'nın ligand olarak bulunduğu komplekslerde amino grubu sallanma, yuvarlanma ve kıvrılma titreşimlerinin yukarı frekanslara kayma miktarı benzer yapıları Zn(II) ve Cd(II) iyonlarını içeren kompleksler için kıyaslandığında Zn(II) > Cd(II) sıralamasına uyduğu gözlenir.

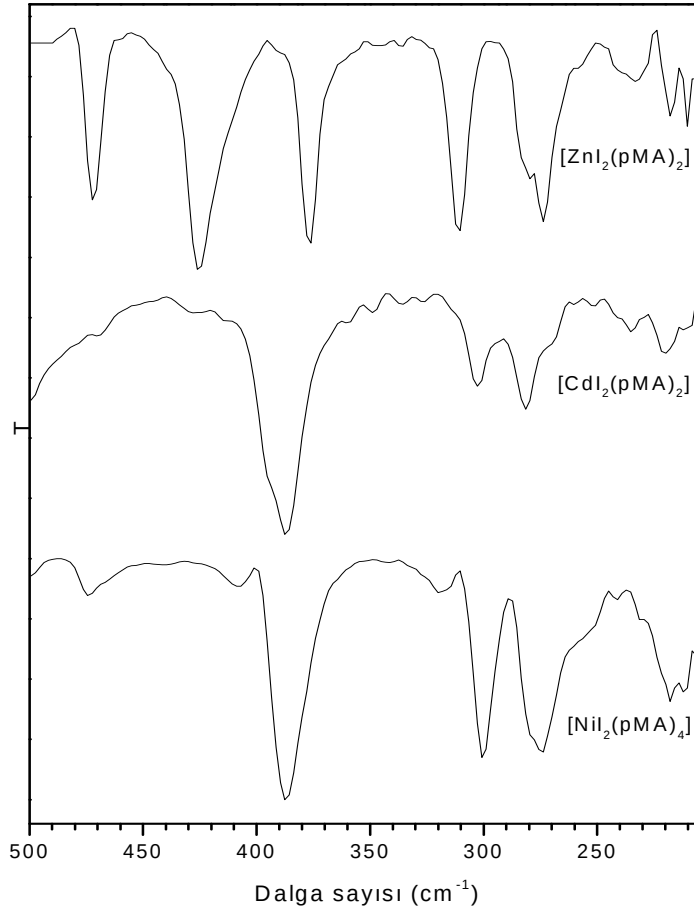
Üst paragraflarda halka ve amino modlarının yukarı frekanslara kaymaları ile ilgili olarak bahsedilen Zn(II) > Cd(II) sıralaması, bu bantların kristal alan kararlılık enerjisi (crystal field stabilization energy = CFSE) veya diğer bir deyişle Irving-Williams kararlılık sıralaması ile orantılı olarak M duyarlı olduğunu gösterir. Bu sıralama metallerin ikinci iyonlaşma enerjilerindeki artış ile ilişkilendirilebilir [Bayarı et al, 2001; Yurdakul, 1997; Bayarı et al, 1999].

3.5.2.2. Uzak IR bölgesi Titreşimleri

Polietilen peletler hazırlanarak oda sıcaklığında kaydedilmiş olan 500-200 cm^{-1} bölgesi FTIR (veya uzak kelimesinin İngilizcedeki karşılığı olan "far" dan kaynaklanmak üzere FT-FIR) spektrumları pMA içeren kompleksler için Şekil 3.44 ile, mMA içeren kompleksler için ise Şekil 3.45 ile verilmektedir. Kullandığımız FT-IR spektrometresi 200 cm^{-1} sınırına kadar ölçüm alabildiğinden bu frekansın altındaki IR spektrumları burada incelenememiştir. 4000-0 cm^{-1} bölgesinde kaydedilmiş olan FT-Raman spektrumları Kısım 3.5.2.1 de verildiğinden, 500-0 cm^{-1} bölgesi için Raman spektrumları burada ayrıca gösterilmeyecektir.

[Ni₂(mMA)₄] kompleksinin FT-Raman spektrumunda birçok bant güçlü floresans zemini tarafından kapatılmıştır. [Ni₂(pMA)₄] kompleksinin FT-Raman spektrumu bantlarının belirlenmesinde ise, floresans zemini fazlaca bir olumsuzluk getirmemektedir.

Açıklama [A37]: [27] . S. Bayarı, S. İde, Ş. Yurdakul, J. Mol. Struct., 560 (2001) 95-103.
[28] . Ş. Yurdakul, J. Mol. Struct., 412 (1997) 231-237.
[29] . S. Bayarı, A. Topaçlı, B. Salih, J. Mol. Struct., 482-483 (1999) 165-169.



Şekil 3.44. pMA içeren komplekslerin polietilen pelet hazırlanarak 500-200 cm^{-1} bölgesinde oda sıcaklığında çekilmiş FTIR spektrumları.

500-200 cm^{-1} bölgesi IR ve 500-70 cm^{-1} bölgesi Raman spektrumu bantlarının tanımlamaları pMA içeren kompleksler için Çizelge 3.14, mMA içeren kompleksler için ise Çizelge 3.15 ile verildiği gibidir. Uyarıcı ışının dedektöre ulaşması 70 cm^{-1} kadarlık bir bölgede engellenememiş olunabileceğinden Raman spektrumları bu sınıra kadar yorumlanmıştır.

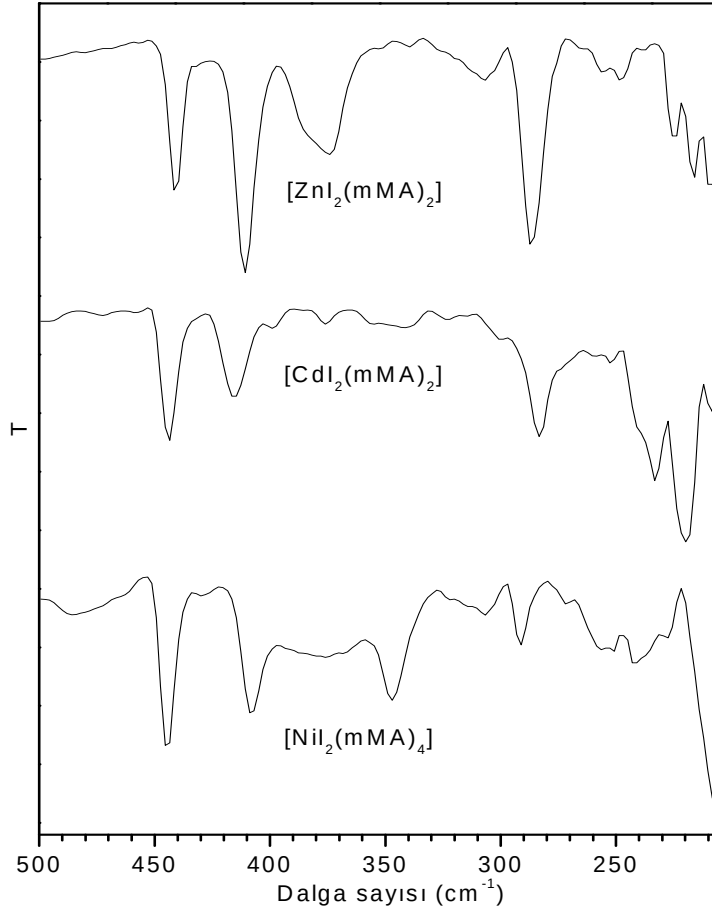
Çizelge 3.14. Serbest pMA ve bulunduğu komplekslerin 500-70 cm^{-1} bölgesinde kaydedilmiş FTIR (polietilen pelet olarak) ve Raman spektrumlarının cm^{-1} cinsinden dalga sayıları.

Bant Tanımları ^a	pMA	[ZnI ₂ (pMA) ₂]		[CdI ₂ (pMA) ₂]		[NiI ₂ (pMA) ₄]	
	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman
βCCC ring	466 s	473 m	474 m	470 vw	470 w	474 vw	474 w
vMN		426 m	429 m	393 m, sh	395 m, sh	387 m	
		377 m	377 s	387 m	387 m		379 w
γCCC ring	409 w					409 vw	412 vw
γCCH ₃ ; γCCC; γCN	335 m	311 m	314 s	303 w	305 vw	318 vw	
						300 m	296 vw
βCN; βCCH ₃		280 m, sh	277 m	279 w	271 m	279 m,sh	285 vw
		274 m				274 m	
NMN deformation		233 w		235 vw		230 vw, sh	
		218 w		220 vw		217 m	
		210 w		210 vw, br		211 m	206 vw
vMX			161 vs		150 m		142 sh
vMX			141 s		130 s		
γCN; γCCH ₃	121 vs		113 vs				111 vs

^a v, stretching (gerilme); β, i.p deformasyonu (düzlemde deformasyon); γ, o.p deformasyonu (düzlem dışı deformasyon).

Bağıl şiddetler:

s, strong (güçlü); vs, very strong (çok güçlü); m, medium (orta); w, weak (zayıf); vw, very weak (çok zayıf); sh, shoulder (omuz); br, broad (geniş); boşluk, gözlenmedi veya ölçülmedi.



Şekil 3.45. mMA içeren komplekslerin polietilen pelet hazırlanarak 500-200 cm^{-1} bölgesinde oda sıcaklığında çekilmiş FTIR spektrumları.

pMA da FIR bölgesinde yer alan 505 ve 466 cm^{-1} civarı bantlarının M-N titreşimleri ile çiftleştiğini Kısım 3.5.2.1 de söylemiştik. Bu bantların N duyarlı halka modları olduğu ve komplekslerdeki karşılıklarının M-N titreşimleri ile etkileşim sonucu Irving-Williams kararlılık sıralamasına uygun olarak yukarı frekanslarda gözlemlendiği bazı metal(II) klorürlerin pMA ile gerçekleştirdikleri kompleksler üzerinde deneysel olarak gösterilmiştir [Engelter et al, 1976]. pMA üzerine gerçekleştirdiğimiz ve Kısım 3.5.1 de sunulan ab initio ve DFT çalışmaları da bu modların halka deformasyonları olduğunu göstermektedir.

Çizelge 3.15. Serbest mMA ve bulunduğu komplekslerin 500-70 cm^{-1} bölgesinde kaydedilmiş FTIR (polietilen pelet olarak) ve Raman spektrumlarının cm^{-1} cinsinden dalga sayıları.

Bant Tanımları ^a	mMA	[ZnI ₂ (mMA) ₂]		[CdI ₂ (mMA) ₂]		[NiI ₂ (mMA) ₄]	
	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman
γ CCC halka	431 w	441 m	447 w	444 m	446 m	445 m	
ν MN		411 m	415 m	415 m	418 m	408 m	
		384 m, sh	384 sh	399 w			
		374 m	375 m	376 vw		376 m, br	
		340 vw			341 m	346 m	
β CNH ₂ ; β CH ₃ ; β CCC	294 m	307 w		283 m	285 m	307 w	
		287 vs	288 m			291 s	
NMN deformasyonu		256 vw				257 m	
		249 vw				251 m	
		238 vw		234 w		241 w	
		207 w, sh	201 m	209 w		206 m	
γ CNH ₂ ; γ CCC halka	218 m	223 w	221 s	219 m	221 s	227 w	
		216 w					
ν MX			159 vs		180 vs		177 m
MX deformasyonu					122 vs		107 vs

^a ν , stretching (gerilme); β , i.p deformasyonu (düzlemde deformasyon); γ , o.p deformasyonu (düzlem dışı deformasyon).

Bağıl şiddetler:

s, strong (güçlü); vs, very strong (çok güçlü); m, medium (orta); w, weak (zayıf); vw, very weak (çok zayıf); sh, shoulder (omuz); br, broad (geniş); boşluk, gözlenmedi veya ölçülmedi.

pMA da bulunmayıp komplekslerde $430-300\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde gözlenen yeni bantlar daha önceki çalışmalarda olduğu gibi [Kumru ve ark., 1993; Engelter et al, 1978; Thorp et al, 1978; Ahuja et al, 1965, pp.1105-1110; Ahuja et al, 1965, pp.1625-1634] M-N gerilmesi olarak tanımlanmıştır. Bu bantlardan frekansı büyük olanın Zn(II) ve Cd(II) komplekslerinde Irving-Williams kararlılık sıralamasına uygun değişmesi titreşimsel olarak saf yani ligand bantları ile çiftleşmemiş olduğunu gösterir. Düşük frekanslı bantın Zn(II) ve Cd(II) komplekslerinde Irving-Williams kararlılık sıralamasına uygun değişmemesi pMA da 409 cm^{-1} de gözlenen N duyarlı olmayan halka titreşimi ile birleşik hareket etme sonucu Cd(II) içeren kompleksin kararlılığını başlangıç durumuna kıyasla bir miktar arttırdığı şeklinde yorumlanabilir.

$210-130\text{ cm}^{-1}$ aralığında serbest ligandlarda bulunmayıp metal(II) iyodürlerin gerçekleştirdiği komplekslerde gözlenen bantlar, önceki çalışmalara benzer tarzda [Engelter et al, 1978] M-X gerilmeleri olarak tanımlanmıştır. $130-70\text{ cm}^{-1}$ aralığında serbest ligandlarda bulunmayıp komplekslerde gözlenen bantlar ise I-M-I deformasyonu olarak tanımlanmıştır. M-N ve M-X gerilmeleri arasında ligand titreşimleri dışında beliren bantlar ise N-M-N deformasyonları olarak belirlenmişlerdir.

[CdI₂(pMA)₂] kompleksindeki omuz ayrı bir bant kabul edilirse pMA'nın hem Zn(II) hemde Cd(II) kompleksi iki tane M-N gerilmesi iki tanede M-X gerilmesi bantına sahiptir. M-N gerilme bantları IR ve Raman spektrumlarında aynı frekanslarda ortaya çıkmıştır. Yani; bu iki bant, hem IR hemde Raman aktiftir. İki adet M-X gerilmesi 200 cm^{-1} sınırının altında yer aldığından IR spektrumu frekansları bu çalışmada verilememektedir. Tetrahedral kompleksler C_{2v}, C₂ ve C_s simetrileri verecek şekilde yarıldıklarında hem IR hemde Raman aktif olan iki M-N ve iki M-X gerilme bantı verirler [Cotton, 1990; Clarck et al, 1965]. Ligandın yapısı dikkate alınarak I-M-I ve N-M-N düzlemlerinden herhangi birine göre simetriyi bozacak herhangi bir etkinin var olmadığı düşünüldüğünde iki M-N ve ikide M-X gerilme bantı veren [ZnI₂(pMA)₂] ve [CdI₂(pMA)₂] komplekslerinin C_{2v} simetrisine sahip olduğu söylenebilir. Bu gözlemler bu iki kompleks ile ilgili

Açıklama [A38]: I.S. Ahuja, D.H. Brown, R.H. Nuttall, D.W.A. Sharp, J. Inorg. Nucl. Chem., 27 (1965) 1105-1110.

Açıklama [A39]: M. Kumru, H. Yüksel, Doğa-Tr. J. of Physics 17 (1993), 793-799
* J. A. Lee-Thorp, J. E. Rüede, D. A. Thornton, J. Mol. Struct., 50 (1978) 65-71.

Açıklama [A40]: R.J.H. Clark, C.S. Williams, Inorganic Chemistry, 4 (1965) 350-357.

Açıklama [A41]: 3-Cotton F.A., Chemical Applications of Group Theory, John Wiley & Sons, Third Ed., 1990.

metal çevresinde monomerik tetrahedral (veya distorsiyona uğramış tetrehedral) çevreye sahip oldukları yolundaki kabulümüzün doğru olduğunu göstermektedir. C_{2v} simetrisi ditorsiyona uğramış tetrahedral çevreyi açıkça ortaya koymaktadır.

Koordinasyon sayısı altı olan $[Ni_2(pMA)_4]$ kompleksi bir adet sadece IR ve bir adet sadece Raman aktif M-N gerilme bantı vermektedir. Ayrıca; bu kompleksin Raman spektrumunda bir adet M-X gerilme bantı görülmektedir. Bu bilgiler ışığında bu kompleksin simetrisine dair bir yorum yapılamaz.

Kompleksteki bir metal atomu başka biri ile değiştirildiğinde azot atomu çevresindeki bağların mertebelerinin toplamalarının yaklaşık aynı kalabilmesi için, N-H ve C-N gerilmelerinin frekanslarında azalma gerçekleşiyorsa M-N ve M-X gerilmelerinin frekanslarında artış gözlenmelidir. Başka bir deyişle; metal-ligand kuvvet sabitinin artma miktarı ile orantılı bir şekilde N-H ve C-N gerilmelerinin frekansları düşük frekanslara kaymalıdır. C-N gerilmeleri aynı liganda sahip komplekslerde yaklaşık aynı frekanslarda ortaya çıktığından üzerlerinde durmaya gerek yoktur.

pMA'nın N-H gerilmelerinin koordinasyon sonucu N-H kuvvet sabitlerinin azalması ile düşük frekanslara kayma miktarları karşılaştırma metal iyonuna göre yapıldığında $Zn(II) > Cd(II) > Ni(II)$ şeklinde elde edilir (Irving-Williams kararlılık sıralaması). Dolayısı ile; M-N ve M-X gerilmelerinin frekanslarındaki artma sıralamasının da $Zn(II) > Cd(II) > Ni(II)$ şeklinde olması beklenir. Yukarıda verilen sıralamanın birinde düşüşe diğerinde artışa karşılık geldiğine dikkat edilmelidir. pMA lı komplekslerde saf M-N gerilmesi olarak tanımladığımız yüksek frekanslı bantın bu sıralamaya uyduğu görülmektedir. pMA'nın ligand olarak kullanıldığı komplekslerde M-X gerilmelerinin frekansları da bu sıralamaya uymaktadır. Metalin koordinasyon sayısı arttırıldığında M-N ve M-X titreşimlerinin frekanslarında düşme beklenir. Koordinasyon sayısı altı olan ve $Ni(II)$ içeren pMA lı komplekste bu durum beklenildiği üzere ortaya çıkmıştır.

pMA'nın ligand olarak bulunduğu kompleksler üzerine buraya kadar gerçekleştirilen tartışmalardan; bu komplekslerin kararlılık ve metal-ligand bağ şiddeti sıralamasının karşılaştırma metal atoma göre yapıldığında $Zn(II) > Cd(II) > Ni(II)$ şeklinde olduğu söylenebilir.

mMA içeren komplekslerin M-N ve M-X titreşimleri ile ilgili Çizelge 3.15'te verilen tanımlamalar, pMA içeren komplekslerde olduğu üzere gerçekleştirilmiştir. mMA'nın 557 cm^{-1} civarındaki bantına ek olarak bazı halka titreşimlerinin komplekslerde M-N titreşimleri ile çiftleşme sonucu daha yüksek frekanslara kaydığını Kısım 3.5.2.1'de daha önce tartışmıştık. mMA'nın 431 cm^{-1} bantı ve bu bantın bazı komplekslerdeki karşılıkları üzerinde gerçekleştirilen ^{15}N izotopik çalışması [Engelter et al, 1978], mMA'da bu bantın ^{15}N izotopik yerleştirmesinden etkilenmez iken komplekslerdeki karşılıklarının N duyarlı olduğu göstermiştir. Yani; ligantta bu bant saf halka titreşimi iken komplekslerde M-N titreşimleri ile çiftlenmiş olarak ortaya çıkmaktadır. 431 cm^{-1} bantının mMA'da saf halka titreşimi olduğu Kısım 3.5.1'de verilen ab initio ve DFT çalışmaları ile de ortaya çıkmıştır. mMA'da bulunmayıp komplekslerde $430\text{-}300\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde gözlenen yeni bantlar pMA'lı komplekslerde olduğu üzere M-N gerilmesi olarak tanımlanmıştır. Bu bantların $Zn(II)$ ve $Cd(II)$ içeren mMA'lı komplekslerde Irving-Williams kararlılık sıralamasına uygun değişmemesi, ligand bantlarıyla titreşimsel olarak çiftleşerek kararlılıklarını bir miktar arttırdıklarının ve çiftlenme derecelerinin birbirinden farklı olduğunun bir göstergesidir. Bu etkileşim, bazı ligand bantlarına ek olarak M-N gerilmelerinde de yarılmalara neden olmuştur. M-N gerilmelerinin yarılması, bu komplekslerin distorsiyona uğramış olduklarını gösterir ve kesin bir şekilde site simetrisi kriterlerinin bu komplekslere uygulanmasını imkansız kılar. $[ZnI_2(mMA)_2]$ kompleksi için C_{2v} site simetri şartlarını sağladığı yorumu [Engelter et al, 1978] pek sağlıklı görünmemektedir. $[NiI_2(mMA)_4]$ kompleksinin Raman bantları güçlü floresans zemini tarafından kapatılmıştır. Ancak; elektronik absorpsiyon spektrumundan yola çıkarak bu kompleksin de distorsiyona uğramış olduğu sonucuna varmıştık.

mMA'nın N-H gerilmelerinin koordinasyon ile düşük frekanslara kayma miktarları karşılaştırma metal iyonuna göre yapıldığında pMA'lı komplekslerde olduğu üzere Irving-Williams kararlılık sıralamasına $[Zn(II) > Cd(II) > Ni(II)]$ uygun ortaya çıkmaktadır. Dolayısı ile; M-N ve M-X gerilmelerinin frekanslarındaki artma sıralamasının da $Zn(II) > Cd(II) > Ni(II)$ şeklinde olması beklenir. Ancak; Zn(II) ve Cd(II) içeren mMA'lı komplekslerde titreşimsel çiftleşmeler sonucu yarılan M-N titreşimlerinin frekansları bu sıralamaya uygun ortaya çıkmamaktadır. Koordinasyon sayısının fazla olduğu Ni(II) kompleksinin yüksek frekanslı M-N gerilmesi ise beklenildiği üzere Zn(II) ve Cd(II) komplekslerinden hafifçe küçük bir frekansta ortaya çıkmıştır. IR spektrumları 200 cm^{-1} in altında kaydedilmediğinden $Zn(mMA)_2I_2$ kompleksi için gözlenemeyen ancak daha önceki bir IR çalışmasında [Engelter et al, 1978] 189 cm^{-1} de gözlenen M-X gerilmesi dikkate alındığında, M-X gerilmelerinin bu sıralamaya uyduğu görülür.

mMA'nın ligand olarak bulunduğu kompleksler üzerine titreşim spektrumlarından gidilerek yapılan tartışmalar, bu komplekslerin kararlılık ve metal-ligand bağ şiddeti sıralamasının karşılaştırma metal atoma göre yapıldığında $Zn(II) > Cd(II) > Ni(II)$ şeklinde olduğunu gösterir. pMA'nın ligand olarak bulunduğu kompleksler içinde aynı sıra elde edilmişti. Ayrıca; titreşimsel çiftleşmelerin mMA'lı kompleksleri pMA'lı komplekslere kıyasla daha fazla distorsiyona uğrattığı uzak IR bölgesi titreşim spektrumları üzerine yaptığımız tartışmalardan açıkça ortaya çıkmaktadır.

3.6. Komplekslerin Moleküler Yapı Hesaplamaları

Monomerik distorsiyona uğramış tetrahedral yapıya sahip $[ZnI_2(pMA)_2]$ ve $[CdI_2(pMA)_2]$ komplekslerinin C_{2v} simetrisine sahip olduğunu Kısım 3.5.2.2 de titreşim spektrumlarından yola çıkarak ortaya koymuştuk. Monomerik distorsiyona uğramış tetrahedral yapıya sahip $[ZnI_2(mMA)_2]$ ve $[CdI_2(mMA)_2]$ kompleksleri ile, monomerik distorsiyona uğramış oktahedral $[NiI_2(pMA)_4]$ ve $[NiI_2(mMA)_4]$ komplekslerinin titreşim spektrumlarından

moleküler simetri ile ilgili bir sonuca varılamayacağını Kısım 3.5.2.2 de görmüştük. Termal analiz ve titreşim spektrumları hem pMA hemde mMA içeren komplekslerin metal-ligand bağ şiddetleri ve kararlılıkları ile ilgili olarak, karşılaştırma metal iyonuna göre yapıldığında, $Zn(II) > Cd(II) > Ni(II)$ sıralamasını vermekte idi. Bu sonuçların teorik hesaplamalar ile uyum içinde olup olmadıklarını ortaya koyabilmek için enerji minimizasyonu çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Bu kısımda gerçekleştirilen bütün hesaplamalarda CACHe WorkSystem Pro Version 5.02 [Fujitsu Limited, 2002] paket programında yer alan yarı ampirik MNDO-d metodu (modified neglect of differential overlap method designed for d orbitals) kullanılmıştır. Komplekslerde C-CH₃ bağı etrafındaki torsiyona göre ortaya birçok rotamer çıkmıştır. Bunlar arasından tutulma (eclipsed) formunun MNDO-d metodu çerçevesinde sendeleme (staggered) formuna kıyasla hafifçe daha az enerjiye sahip olduğu görülmüştür. Bu kısımda sunulan sonuçlar tutulma formu üzerinden olacaktır.

Ni(II) atomuna ait yarı ampirik hesaplamalar ile ilgili parametreler CACHe WorkSystem Pro Version 5.02 paket programında tanımlanmadığından, bu kısımda Ni(II) içeren kompleksler ile ilgili yapısal bir çalışma yürütülememiştir.

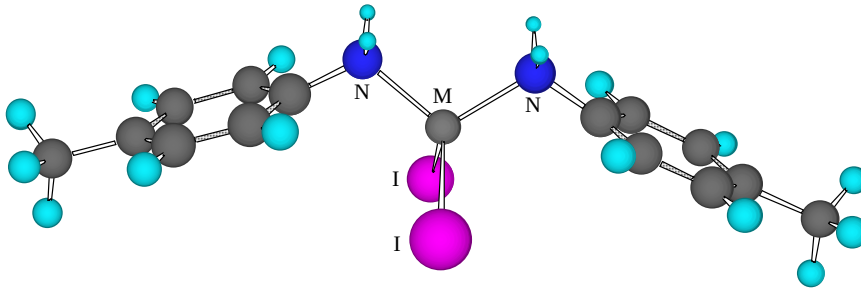
pMA ve mMA moleküllerinin geometrileri ve titreşim spektrumları ab initio-HF/6-31G* ve DFT-B3LYP/6-31G* hesaplamaları ile daha önce incelenmişti (Bkz. Kısım 3.5.1). Hesaplamalar HyperChem Release 7 [Hypercube Inc., 2001] paket programı 1,4 GHz işlemcili Pentium IV bilgisayarlar da işletilerek gerçekleştirilmiştir. 6-31G* temel kümesinin iyot için tanımlanmamış olması, kompleksler için hesaplamaların yukarıda verilen seviyelerde yürütülmesini imkansız hale getirmiştir. Ayrıca; hesaplama süresinin elektron sayısının karesinden daha büyük bir sayı ile orantılı olması hassas ab initio ve DFT hesaplamalarını kompleksler için sürdürmeyi zorlaştıran ayrı bir etken olarak karşımıza çıkmaktadır. Dolayısı ile; komplekslerin geometrilerinin hesaplanmasında yarı ampirik MNDO-d metodu kullanılmıştır. Yarı ampirik metotlar titreşim spektrumu

Açıklama [A42]: CACHe WorkSystem Pro Version 5.02, A computational chemistry package program, Fujitsu Limited, 2002

Açıklama [A43]: HyperChem Release 7, Hypercube, Inc., Gainesville, FL, USA, 2001.

hesaplamalarında fazla etkin olmadıklarından, MNDO-d metodu ile elde edilen titreşim spektrumu sonuçları bu çalışmada değerlendirilmeyecektir.

$[\text{ZnI}_2(\text{pMA})_2]$ ve $[\text{CdI}_2(\text{pMA})_2]$ kompleksleri üzerinde gerçekleştirilen MNDO-d hesaplamaları, bu komplekslerin C_{2v} simetrisine sahip olduğunu göstermektedir. Toplam enerjisi $-2951,06454$ eV olan $[\text{ZnI}_2(\text{pMA})_2]$ kompleksinin, toplam enerjisi $-2949,27332$ eV olan $[\text{CdI}_2(\text{pMA})_2]$ kompleksine kıyasla daha kararlı olduğu MNDO-d metodu çerçevesinde ortaya çıkmaktadır. Üç boyutlu uzayda yönelimi top ve çubuk gösterimi ile Şekil 3.46 da verildiği gibi elde edilen bu komplekslerin bazı geometri parametreleri; uzunluklar Å, açılar ise derece cinsinden olmak üzere Çizelge 3.16 da verilmektedir.



Şekil 3.46. $[\text{ZnI}_2(\text{pMA})_2]$ ve $[\text{CdI}_2(\text{pMA})_2]$ komplekslerinin geometrisi.

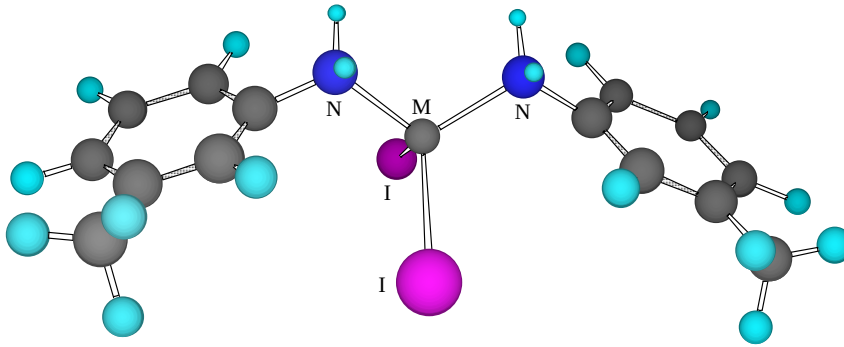
Çizelge 3.16. $[\text{ZnI}_2(\text{pMA})_2]$ ve $[\text{CdI}_2(\text{pMA})_2]$ komplekslerine ait MNDO-d metodu çerçevesinde elde edilmiş bazı bağ uzunlukları (Å cinsinden) ve bağ açıları (derece cinsinden).

	$[\text{ZnI}_2(\text{pMA})_2]$	$[\text{CdI}_2(\text{pMA})_2]$
M-N	2,16	2,36
M-I	2,36	2,52
N-C	1,46	1,45
N-M-N	100,70	98,51
I-M-I	120,40	130,49
N-M-I	108,50	105,86
C-N-M	118,84	119,17
H-N-H	105,36	104,83

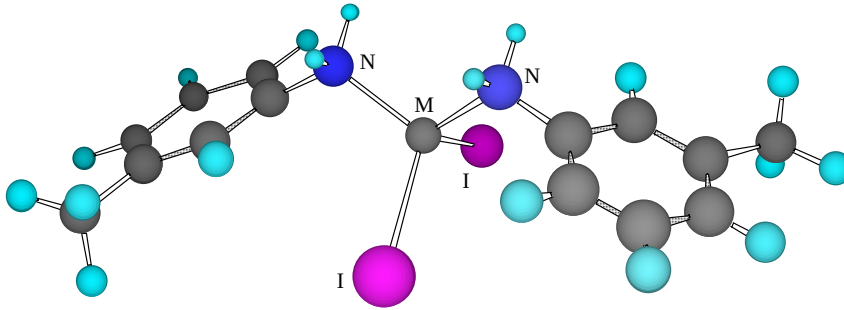
$[\text{ZnI}_2(\text{pMA})_2]$ ve $[\text{CdI}_2(\text{pMA})_2]$ komplekslerinin hem metal iyonu (Zn ve Cd) hemde azot çevresinde distorsiyona uğramış tetrahedral yapıya sahip olduğu Çizelge 3.16 dan açıkça görülmektedir. $[\text{ZnI}_2(\text{pMA})_2]$ kompleksinin

metal-ligand (M-N ve M-I) bağ şiddetlerinin, $[\text{CdI}_2(\text{pMA})_2]$ kompleksine kıyasla daha büyük olduğu da Çizelge 3.16 dan görülmektedir.

Yukarıda yapılan açıklamalardan anlaşılacağı üzere; $[\text{ZnI}_2(\text{pMA})_2]$ ve $[\text{CdI}_2(\text{pMA})_2]$ kompleksleri ile ilgili bütün hesaplama sonuçları, bu kısmın başında özetlenen bütün deneysel verilere uygun elde edilmiştir.



(a) C_s konformeri



(b) C_2 konformeri

Şekil 3.47. $[\text{ZnI}_2(\text{mMA})_2]$ ve $[\text{CdI}_2(\text{mMA})_2]$ komplekslerinin (a) C_s (b) C_2 konformerlerinin uzayda yönelimi.

Metil substituentlerinin M-N bağları boyunca geçen düzlemin aynı veya zıt tarafında bulunmasına göre, $[\text{ZnI}_2(\text{mMA})_2]$ ve $[\text{CdI}_2(\text{mMA})_2]$ kompleksleri için aynı enerjiye sahip iki konformasyon elde edilmiştir. Metil gruplarının bahsedilen düzlemin zıt tarafında yer alması durumunda kompleksler C_2 nokta grubuna, aynı tarafında yer alması durumunda ise C_s nokta grubuna ait bulunmuşlardır. Bu iki konformer aynı enerjiye sahip olduklarından, toz

halindeki numune içinde denge halinde birlikte bulunabilirler. Zn(II) kompleksinin enerjisi -2951.04058 eV bulunmuş iken, Cd(II) kompleksinin enerjisi -2949.24810 eV bulunmuştur. Yani; $[\text{ZnI}_2(\text{mMA})_2]$ kompleksi, $[\text{CdI}_2(\text{mMA})_2]$ kompleksinden daha karardır. Her iki konformer içinde üç boyutlu uzayda yönelimi top ve çubuk gösterimi ile Şekil 3.47 de verildiği gibi olan bu komplekslerin bazı geometri parametreleri; uzunluklar Å, açılar ise derece cinsinden olmak üzere Çizelge 3.17 de verilmektedir.

Çizelge 3.17. $[\text{ZnI}_2(\text{mMA})_2]$ ve $[\text{CdI}_2(\text{mMA})_2]$ komplekslerinin her iki minimum enerji konformerine ait MNDO-d metodu çerçevesinde elde edilmiş bazı bağ uzunlukları (Å cinsinden) ve bağ açıları (derece cinsinden).

	$[\text{ZnI}_2(\text{mMA})_2]$		$[\text{CdI}_2(\text{mMA})_2]$	
	C_2 konformeri	C_s konformeri	C_2 konformeri	C_s konformeri
M-N	2,16	2,16	2,36	2,36
M-I	2,36	2,36	2,52	2,52
N-C	1,46	1,46	1,46	1,46
N-M-N	100,64	100,72	98,52	98,61
I-M-I	120,38	120,37	130,42	130,42
N-M-I	108,51	108,50	105,88	105,87
C-N-M	119,08	119,05	119,56	119,55
H-N-H	105,32	105,31	104,72	104,70

$[\text{ZnI}_2(\text{mMA})_2]$ ve $[\text{CdI}_2(\text{mMA})_2]$ komplekslerinin her iki konformerinin de hem metal iyonu (Zn ve Cd) hemde azot çevresinde distorsiyona uğramış tetrahedral yapıya sahip olduğu Çizelge 3.17 den açıkça görülmektedir. $[\text{ZnI}_2(\text{mMA})_2]$ kompleksinin metal-ligand (M-N ve M-I) bağ şiddetlerinin, $[\text{CdI}_2(\text{mMA})_2]$ kompleksine kıyasla daha büyük olduğu da Çizelge 3.17 den açıkça çıkmaktadır. Bu bilgiler kısım başında özetlediğimiz deneysel sonuçlarla uyum içindedir.

4. SONUÇLAR

Bu çalışmanın ilk aşamasında; $[ZnI_2(pMA)_2]$, $[ZnI_2(mMA)_2]$, $[CdI_2(pMA)_2]$, $[CdI_2(mMA)_2]$, $[NiI_2(pMA)_4]$ ve $[NiI_2(mMA)_4]$ kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen komplekslerin saflık tayinleri mikro analiz yöntemi gerçekleştirilmiştir. Kompleksler daha sonra elektronik absorpsiyon, fluorensans, proton NMR, İnfrared ve Raman spektroskopik yöntemleri ile incelenmiştir. Komplekslerin Termogravimetri-türevsel termogravimetri (TG-DTG), Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC), Termogravimetri-kütle spektroskopisi (TG-MS) analizleride gerçekleştirilmiştir. Ligand olarak kullanılan pMA ve mMA moleküllerinin geometrileri ve titreşim spektrumları yüksek seviye ab initio-HF/6-31G* ve DFT-B3LYP/6-31G* hesaplamaları ile incelenmiştir. Zn(II) ve Cd(II) içeren komplekslerin yapısal özellikleri yarı ampirik MNDO-d metodu ile hesaplanmıştır.

d^{10} elektronik konfigürasyonuna sahip Zn(II) ve Cd(II) iyonlarını içeren komplekslerin UV bölgede ligand merkezli bantlar dışında elektronik soğurma vermedikleri gözlenmiştir. Beyaz renkli olan bu kompleksler, görünür bölgede de herhangi bir elektronik soğurma göstermemektedirler. Bu bilgiler ışığında Zn(II) ve Cd(II) iyonlarını içeren komplekslerin diamanyetik olduğu söylenebilir. Elektronik absorpsiyon spektrumları, bu metallerin çevresindeki simetri hakkında herhangi bir bilgi verememektedir. Bu komplekslerin tek kristallerinin doymuş etanolik çözeltilerden büyütülememesi X ışını incelemelerini de imkansız kılmıştır. Elektronik spektrumun bilgi vermediği ve X ışını çalışmalarının mümkün olmadığı durumlarda kompleksler titreşim spektrumlarına göre veya daha önceden sentezlenen bazı kompleksler ile eş yapılı kabul edilerek sınıflandırılırlar. ZnI_2 ve CdI_2 tuzlarının bazı aromatik ve alifatik aminler ile gerçekleştirdikleri komplekslere bakılarak, Zn(II) ve Cd(II) çevresinde komplekslerin monomerik tetrahedral (veya distorsiyona uğramış monomerik tetrahedral) yapıya sahip oldukları sonucuna daha henüz titreşim spektrumlarını incelemeye başlamadan önce varılabilir.

Koordinasyon sayısı altı olan ve Ni(II) iyonunu içeren kompleksler açık yeşil olarak ortaya çıkmışlardır. Bu kompleksler ligand merkezli bantlar dışında maksimumu 359 nm de olan tek bir elektronik soğurma bantı vermiştir (liganddan metale yük aktarım geçişi). Bu komplekslerin elektronik soğurma spektrumlarında d-d geçişlerinin bulunmaması (diamanyetik olmaları), d^8 elektronik konfigürasyonuna sahip iyon içeren oktahedral komplekslerin elektronik spektrumuna uyum göstermemektedir. Öyle ise; $[\text{Ni}_2(\text{pMA})_4]$ ve $[\text{Ni}_2(\text{mMA})_4]$ kompleksleri Ni(II) çevresinde distorsiyona uğramış oktahedral yapıya sahiptir.

ZnI_2 ve CdI_2 tuzlarının pMA ile oluşturdukları kompleksler, pMA da olduğu üzere 350 nm de maksimumu gözlenen floresans emisyon bantı vermektedir. Bu tuzların mMA ile oluşturdukları kompleksler ve mMA ise 340 nm civarında floresans emisyon bantı maksimumu vermektedir. Bu gözlemler, tam dolu d orbitallerine sahip Zn(II) ve Cd(II) içeren tuzların floresans üzerinde herhangi bir etkilerinin olmadığını gösterir.

$[\text{Ni}_2(\text{pMA})_4]$ kompleksi 401 nm, $[\text{Ni}_2(\text{mMA})_4]$ kompleksi ise 410 nm de floresans emisyon bantı maksimumu vermektedir. Bu değerlerin pMA ve mMA ligandlarının floresans maksimumlarından farklı olması, floresansta etkili olan bir seviyenin d orbitallerinin kristal alanda yarılmaması ile oluşan seviyelerden biri olduğunu gösterir. Ni(II) içeren bu komplekslerin Raman spektrumu bantlarından bazıları floresans zemini tarafından kapatılmıştır.

Komplekslerin proton NMR spektrumu sinyalleri yapıda pMA ve mMA ligandlarının bulunduğunu göstermektedir. Komplekslerin verdiği proton NMR sinyallerinin rezonans alanlarının birbirine göre hafifçe farklı olması ise koordinasyondan kaynaklanmaktadır.

Komplekslerin sıcaklıkla kütlelerinde meydana gelen değişimler incelenmiş ve TG-DTG eğrileri kaydedilmiştir. TG-MS analizleri TG eğrilerinin ilk aşamalarında yapıdan uzaklaşan kısmın organik içerikli olduğunu (pMA veya mMA) göstermektedir.

TG davranışı en basit olan komplekslerin Cd(II) iyonunu içerenler olduğu görülmüştür. Bu komplekslerden sıcaklık artışı ile ilk önce iki birim ligand (pMA veya mMA) tek aşamada uzaklaşmakta daha sonra geriye kalan CdI₂ tuzu eriyerek tamamen buharlaşmaktadır.

[NiI₂(pMA)₄] kompleksine ait TG eğrisindeki basamakların kütle kayıp yüzdeleri, bu kompleksin ilk önce [NiI₂(pMA)₂] kompleksine dönüştüğünü, daha sonra NiI₂ ye ayrıştığını, iyotların uçması ile ise nikel oksit oluşumunun gerçekleştiğini göstermektedir. Diğer komplekslerin TG davranışlarının daha karmaşık olduğu gözlenmiştir.

Hem pMA hemde mMA içeren komplekslerde termal ayrışmaya başlama sıcaklıkları karşılaştırılırsa, termal kararlılık sıralamasının Irwing-Williams serisine [Zn(II) > Cd(II) > Ni(II)] uyduğu görülür. Bu seri aynı zamanda metal-ligand bağ şiddeti sıralamasını bize yansıtmaktadır. Zn(II) ve Cd(II) kompleksleri aynı koordinasyon sayısına sahip oldukları halde, Cd(II) kompleksinin daha kolay bir şekilde ayrışma reaksiyonu vermesinin nedeni metal-ligand bağ şiddetinin bu komplekste daha düşük olması ile açıklanabilir.

Termal ayrışmaya başlama sıcaklıklarından gidilerek kararlılık sıralaması metal iyonuna göre değilde liganda göre yapılırsa, aynı metal iyonuna sahip komplekslerden pMA içerenlerin mMA içerenlere göre termal kararlılıklarının daha fazla olduğu görülür.

DSC eğrileri pMA nın erime noktasının 50°C, soğuk kristallenme sıcaklığının ise 18°C olduğunu göstermektedir. -31°C de eridiği bilinen mMA, -82°C de camsı yapı geçişine uğramaktadır. DSC ölçümleri komplekslerin termal ayrışmaya başlamadan önce herhangi bir faz geçişine uğramadıklarını göstermektedir.

pMA ve mMA nın konformasyon özellikleri ab initio-HF/6-31G* ve DFT-B3LYP/6-31G* seviyelerinde hesaplanmıştır. pMA ve mMA da C-N bağının halka düzleminden 2°-3° civarında kalkık olduğu, halka ve amino düzlemleri

arasındaki açının ise 40° civarında olduğu gözlenmiştir. Önceki çalışmalar, benzeri durumun anilin içinde geçerli olduğunu göstermektedir.

pMA ve mMA'nın titreşim frekansları ve mod tanımlamaları ab initio-HF/6-31G* ve DFT-B3LYP/6-31G* seviyelerinde hesaplanmıştır. Hesap sonuçları deneysel IR ve Raman modlarının tanımlanmasında kullanılmıştır. mMA için daha önce tam bir titreşim spektrumu analizi gerçekleştirilmemiştir. pMA için ise daha önce gerçekleştirilen hesaplamalarda özellikle bazı komşu modların tanımlamalarının deneysel verilerle tam bir karşılaştırma yapılmadığından sağlıklı olmadığı düşünülmüş ve hesaplamalar yeniden gerçekleştirilmiştir. DFT-B3LYP/6-31G* seviyesi hesaplamalarının hem titreşim frekanslarının deneysel değerlere yakınlığı hemde mod tanımlamaları açısından ab initio-HF/6-31G* seviyesine göre daha etkin olduğu görülmüştür. Tanımlamaların doğruluğunu kontrol edebilmek için, pMA ve mMA'nın 45 normal modunun benzenin 30 modu ile karşılaştırılmıştır. Benzenin 30 modunun karşılıklarının pMA ve mMA için elde edilen tanımlamalarda yaklaşık olarak bulunduğu görülmüştür. Diğer 15 modun beklenildiği üzere substituentlerden kaynaklandığı gözlenmiştir.

Komplekslerin IR ve Raman spektrumlarında karakteristik ligand (pMA ve mMA) bantları gözlenmektedir. Ancak; bazı ligand bantları önemli kaymalara uğramış olarak ortaya çıkmaktadır. Bu durum; metal(II) iodid ile pMA veya mMA arasında bağ oluşumunun gerçekleştiğinin bir delilidir.

Bazı halka modlarının komplekslerde yukarı frekanslara kaymış olarak gözlenmesi, bu modların M-N titreşimleri ile çiftleştiklerini ifade etmektedir. Koordinasyon sonucu hibritleşme şeklinde oluşan farklılaşma amino grubunun geometrisinin değişmesine, N-H ve C-N bağ şiddetlerinin (kuvvet sabitlerinin) düşmesine neden olur. N-H ve C-N gerilmesi kuvvet sabitlerinin düşmesi bu titreşimlerin düşük frekanslara kaymasına yol açmaktadır. H-N-H açısının koordinasyon ile değişmesinin bir sonucu olarak amino grubu makaslama titreşimi kuvvet sabiti düşer ve bu titreşim düşük frekanslara kayar. Azot çevresindeki hibritleşme şeklinin değişmesi ve M-N titreşimleri ile

çiftlenimin ortak bir etkisi olmak üzere amino grubu sallanma, yuvarlanma ve kıvrılma titreşimleri koordinasyon ile yukarı frekanslara kayar.

Kompleksteki bir metal atomu başka biri ile değiştirildiğinde azot atomu çevresindeki bağların mertebelerinin toplamalarının yaklaşık aynı kalabilmesi için, N-H ve C-N gerilmelerinin frekanslarında azalma gerçekleşiyorsa M-N ve M-X gerilmelerinin frekanslarında artış gözlenmelidir. Başka bir deyişle; metal-ligand kuvvet sabitinin artma miktarı ile orantılı bir şekilde N-H ve C-N gerilmelerinin frekansları aşağıya kaymalıdır. C-N gerilmeleri aynı liganda sahip komplekslerde yaklaşık aynı frekansta gözlenmiştir. N-H gerilmelerinin düşmesindeki metal bağımlılık sırası, M-X gerilmelerinin artmasındaki metal bağımlılık sırası ile aynı bulunmuştur. Titreşimsel olarak saf olan M-N gerilmelerinin metal atoma göre artış sıralaması M-X gerilmelerindeki artış sırası ile aynıdır. Halka modları ile çiftleşmeler veren M-N gerilmelerinde bu sıralamanın değiştiği gözlenmiştir.

Koordinasyon sonucu titreşim frekanslarında gerçekleşen artma veya azalmanın büyüklük sıralaması saf olmayan M-N gerilmeleri ihmal edildiğinde metal atomuna göre $Zn(II) > Cd(II) > Ni(II)$ şeklinde bulunmuştur. Metal-ligand bağ şiddet (M-N ve M-X kuvvet sabiti) sıralamasını da yansıtan bu seri Irwing-Williams kararlılık sıralamasına uymaktadır. Bu sıralama metallerin ikinci iyonlaşma enerjilerindeki artış ile de ilişkilidir. Metal-ligand bağ şiddeti sıralaması termal analiz incelemeleri ile de aynı şekilde elde edilmişti.

$[ZnI_2(pMA)_2]$ ve $[CdI_2(pMA)_2]$ komplekslerinin uzak IR (FIR) bölgesinde ikisi M-N ikisi ise M-X gerilmesi olmak üzere dört banta (hem IR hemde Raman) sahip olması, metal çevresinde dörtlü koordinasyona sahip C_{2v} simetrlili birer molekül olmaları ile açıklanabilir. $[NiI_2(pMA)_4]$ kompleksinin uzak bölge IR ve Raman spektrumlarında farklı frekanslara sahip birer M-N gerilmesi (bir IR aktif birde Raman aktif M-N gerilmesi) ortaya çıkmıştır. Raman spektrumunda bu kompleksin bir tane M-X gerilmesi gözlenmiştir. Bu bilgilerden gidilerek $[NiI_2(pMA)_4]$ kompleksinin simetrisi için bir yorum yapılamaz. MMA'nın ligand olarak bulunduğu komplekslerde titreşimsel

çiftleşmeler sonucu M-N gerilmelerinin yarılması, bu komplekslerin yapısında distorsiyonların varlığını ifade eder. Sonuç olarak; incelediğimiz MMA içeren komplekslere kesin bir şekilde site simetrisi kuralları uygulanamaz.

Yarı ampirik MNDO-d hesaplamaları $[ZnI_2(pMA)_2]$ ve $[CdI_2(pMA)_2]$ komplekslerinin C_{2v} simetrisine sahip olduğunu göstermektedir. $[ZnI_2(mMA)_2]$ ve $[CdI_2(mMA)_2]$ kompleksleri için ise aynı minimum enerjiye sahip iki konformer bulunmuştur. Bu konformerlerin birbirinden farkı, metil substituentlerinin M-N bağları boyunca geçen düzlemin aynı (C_s konformer) veya zıt (C_2 konformer) taraflarında yer almasından kaynaklanır. İki konformerde toz halindeki numunenin içinde denge halinde bulunabilir. Azot ve metal atomlarının çevrelerindeki simetri MNDO-d hesaplamaları ile hem pMA hemde mMA içeren Zn(II) ve Cd(II) komplekslerinde distorsiyona uğramış tetrahedral olarak bulunmuştur. MNDO-d hesaplamaları Zn(II) komplekslerinin Cd(II) komplekslerine göre daha kararlı olduğunu ve metal-ligand bağ şiddet sıralamasının metal atoma göre Zn(II) > Cd(II) şeklinde olduğunu göstermektedir. MNDO-d metodu çerçevesinde elde edilen bu sonuçlar, yukarıda bahsedilen deneysel bulgular ile uyum içindedir.

KAYNAKLAR

- 1- Ablov A.V., Malinovskii T.I., Doklady Akademii Nauk SSSR 132 (1960) 336-338.
- 2- Ahuja I.S., Brown D.H., Nuttall R.H., Sharp D.W.A., J. Inorg. Nucl. Chem., 27 (1965) 1105-1110.
- 3- Ahuja I.S., Brown D.H., Nuttall R.H., Sharp D.W.A., J. Inorg. Nucl. Chem., 27 (1965) 1625-1634.
- 4- Akalın E., Akyüz S., J. Mol. Struct., 482-483 (1999) 175-181.
- 5- Akyüz S., Davies J.E.D., J. Mol. Struct., 95 (1982) 157-168.
- 6- Altun A., Electron Topological Approach in the Inhibitory Activity Investigation for New Compounds Design, M.S. Thesis, Fatih University, 1999.
- 7- Atkins P.W., Friedman R.S., Molecular Quantum Mechanics, Oxford, 1997.
- 8- Banwell C.N., McCash E.M., Fundamentals of Molecular Spectroscopy, Fourth Ed., McGraw-Hill Book Company, London, 1994.
- 9- Barrow G.M., Introduction to Molecular Spectroscopy, McGraw-Hill Book Company, 1962.
- 10- Bayar S., İde S., Yurdakul Ş., J. Mol. Struct., 560 (2001) 95-103.
- 11- Bayar S., Topaçlı A., Salih B., J. Mol. Struct., 482-483 (1999) 165-169.
- 12- CAChe WorkSystem Pro Version 5.02, A computational chemistry package program, Fujitsu Limited, 2002.
- 13- Carter R.L., Molecular Symmetry and Group Theory, John Wiley & Sons, 1998.
- 14- Clark R.J.H., Williams C.S., Inorganic Chemistry, 4 (1965) 350-357.
- 15- Colthup N.B., Daly L.H., Wiberley S.E., Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, Third Ed., Academic Press, 1990.
- 16- Cotton F.A., Chemical Applications of Group Theory, John Wiley & Sons, Third Ed., 1990.
- 17- Engelter C., Thornton D. A., J. Mol. Struct., 33 (1976) 119-126.

- 18- Engelter C., Thornton D.A., Ziman M.R., J. Mol. Struct., 49 (1978) 7-15.
- 19- Eschring H., The Fundamentals of Density Functional Theory, B. J. Teubner Verlagsgesellschaft, Stuttgart, Leipzig, 1996.
- 20- Evans J. C., Spectrochim. Acta, 16 (1960) 428.
- 21- Gorse A., Pesquer M., J. Mol. Struct. (Theochem), 281 (1993) 21.
- 22- Gray A.P., Lord R.C., J. Chem. Phys., 26 (1957) 690.
- 23- Hatakeyama T., Quinn F.X., Thermal Analysis: Fundamentals and Applications to Polymer Science, John Wiley & Sons, 1995.
- 24- Hendra P., Jones C., Warnes G., Fourier Transform Raman Spectroscopy: Instrumentation and Chemical Applications, Ellis Horwood Limited, 1991.
- 25- Hinchliffe A., Ab Initio Determination of Molecular Properties, Adam Hilger Bristol, 1987.
- 26- <http://www.aist.go.jp/RIODB/perl>
- 27- HyperChem Release 7 Computational Chemistry Manual, Hypercube, Inc, 2002.
- 28- HyperChem Release 7, A computational chemistry package program, Hypercube, Inc., Gainesville, FL, USA, 2001.
- 29- Iwamoto T., Shriver D.F., Inorg. Chem., 10 (1971) 2428.
- 30- Jungbauer M.A.J., Curran C., Spectrochim. Acta, 21 (1965) 641.
- 31- Kemp W., NMR in Chemistry, A Multinuclear Introduction, Macmillan, 1986.
- 32- Kumru M., Aypar A., Spectrochim. Acta, 47A (1991) 1789.
- 33- Kumru M., Aypar A., Tr. J. of Physics (Doğa), 16 (1992) 377-382.
- 34- Kumru M., Yüksel H., Tr. J. of Physics (Doğa), 17 (1993) 793-799.
- 35- Kumru M., Tr. J. of Physics (Doğa), 19 (1995) 662-668.
- 36- Lakowicz J.R., Principles of Fluorescence Spectroscopy, Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York, 1999.
- 37- Lambert J.B., Shurvell H.F., Lightner D.A., Cooks R.G., Organic Structural Spectroscopy, Prentice Hall, 1998.
- 38- Landau L.D. and Lifshitz E.M., Quantum Mechanics Non Relativistic Theory, Volume 3 of Course of Theoretical Physics, Pergamon Press, 1991.

- 39- Lee-Thorp J.A., Rüede J.E., Thornton D.A., J. Mol. Struct., 50 (1978) 65-71.
- 40- López-Tocón I., Becucci M., Pietraperzia G., Castelluchi E., Otero J.C., J. Mol. Struct., 565-566 (2001) 421-425.
- 41- Murrell J.N., Kettle S.F.A., Teddr J.M., Valence Theory, John Willey & Sons, 1970.
- 42- Müller-Plathe F., Practical Quantum Chemistry, Script of a crash course, March 16-20th, 1998.
- 43- Omar M.A., Elementary Solid State Physics: Principles and Applications, Addison-Wesley Publishing Company, 1993.
- 44- Palafox M.A., Nunez J.L., Gil M., J. Mol. Struct. (Theochem), 593 (2002) 101-131.
- 45- Paperno T.Ya., Pozdnyakov V.P., Smirnova A.A., Elagin L.M., Physico-chemical Laboratory Techniques in Organic and Biological Chemistry, Mir Publishers, Moscow, 1979.
- 46- Preti C., Tosi G., J. Coord. Chem., 8 (1979) 223.
- 47- Reagents • Chemicals Diagnostics MERCK, Darmstadt, Germany, 1996.
- 48- Santos L., Martinez E., Ballesteros B., Sanchez J., Spectrochim. Acta 56A (2000) 1905-1915.
- 49- Sezer M. Ö., Özmen A., Kumru M., Yakar Y., Yüksel H., S.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Fen Dergisi, 16 (2000) 51-59.
- 50- Shukla A.R., Pathak C.M., Dongre N.G., Asthana B. P., Shamir J., Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.) 97 (1986) 593.
- 51- Steward J.E., J. Chem. Phys., 30 (1959) 1259.
- 52- Stewart J.P. Semiempirical Molecular Orbital Methods in Lipkowitz K. B., Boyd D. B. (Eds.), Reviews in Computational Chemistry I, pp.45-81, New York: VCH, 1990.
- 53- Tzeng W.B., Narayanan K., J. Mol. Struct. (Theochem), 446 (1998) 93-102.
- 54- Tzeng W.B., Narayanan K., Shieh K.C., Tung C.C., J. Mol. Struct. (Theochem), 428 (1998) 231-240.
- 55- Tzeng W.B., Narayanan K., J. Mol. Struct. (Theochem), 434 (1998) 247-253.

- 56- Tzeng W.B., Narayanan K., Lin J.L., Tung C.C., *Spectrochim. Acta* 55A, (1999) 153-162.
- 57- Tzeng W.B., Narayanan K., *J. Mol. Struct.*, 482-483 (1999) 315-322.
- 58- Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH, Vol. B5, Infrared and Raman Spectroscopy, 1994.
- 59- Varsanyi G., Szoke S., *Vibrational Spectra of Benzene Derivatives*, Academic Press, New York, 1969.
- 60- Varsanyi G., *Assignments of Vibrational spectra of Seven Hundred Benzene Derivatives*, Wiley, New York, 1974.
- 61- Vaschetto M.E., Retamal B.A., Monkman A.P., *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 468 (1999) 209-221.
- 62- Watt G.W., Hutchinson B.B., Klett D.S., *J. Am. Chem. Soc.*, 89 (1967) 2007.
- 63- Yilmaz V.T., Topcu Y., Karadag A., *Thermochimica Acta*, 383 (2002) 129-135.
- 64- Yurdakul Ş., *J. Mol. Struct.*, 412 (1997) 231-237.
- 65- Yurdakul S., Sen A.I., *Vibrational Spectroscopy*, 20 (1999) 27-33.
- 66- Zerner M.C., *Semiempirical Molecular Orbital Methods* in Lipkowitz K.B., Boyd D.B. (Eds.), *Reviews in Computational Chemistry II*, pp.313-365, New York: VCH, 1991.

ÖZGEÇMİŞ

1975 yılında Ordu'nun Akkuş ilçesinde doğdu. İlk ve Orta eğitimini sırasıyla Eyüp Zekai Dede İlkokulu ve Eyüp Nişancı Ortaokulu'nda tamamladı. 1992 de Eyüp Otakçılar Lisesi'nden mezun olduktan sonra aynı yıl Dokuz Eylül Üniversitesi Buca Eğitim Fakültesi Fizik Öğretmenliği Bölümünde üniversite öğrenimine başladı. 1996 yılında mezun olduktan sonra aynı yıl Fatih Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Enstitüsü Fizik Bölümünde yüksek lisansa başladı. Bir yıl İngilizce hazırlık okudu. Bir yılda yeterli yüksek lisans derslerini tamamlasının ardından 1998 yılında araştırma görevlisi olarak bu üniversitede çalışmaya başladı. "Electron Topological Approach in the Inhibitory Activity Investigation for New Compounds Design" başlıklı tez çalışmasını tamamlayarak 1999 yılında yüksek lisans programından mezun oldu. Aynı yıl G.Y.T.E Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında doktora başladı.