

**2,2'-DİPYRİDYLAMİNE MOLEKÜLÜ VE ONUN PALADYUM,  
PLATİN BİLEŞİKLERİNİN DENEYSEL VE TEORİK TİTREŞİM  
SPEKTROSKOPİSİ İLE İNCELENMESİ**

**Mustafa Tuğfan BİLKAN**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
FİZİK**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TEMMUZ 2013**

**ANKARA**

Mustafa Tuğfan BİLKAN tarafından hazırlanan “2,2’-DİPYRİDYLAMİNE MOLEKÜLÜ VE ONUN PALADYUM, PLATİN BİLEŞİKLERİNİN DENEYSEL VE TEORİK TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ İLE İNCELENMESİ” adlı bu tezin yüksek lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Şenay YURDAKUL .....

Tez Danışmanı, Fizik Anabilim Dalı

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

Prof. Dr. Mehmet ÇİVİ .....

Fizik Anabilim Dalı, G. Ü

Prof. Dr. Şenay YURDAKUL .....

Fizik Anabilim Dalı, G. Ü

Yrd. Doç. Dr. M. Tahir GÜLLÜOĞLU .....

Fizik Anabilim Dalı, A. E. Ü

Tez Savunma Tarihi: 26/07/2013

Bu tez ile Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Şeref SAĞIROĞLU .....

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

## **TEZ BİLDİRİMİ**

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Mustafa Tuğfan BİLKAN

**2,2'-DİPYRIDYLAMİNE MOLEKÜLÜ VE ONUN PALADYUM,  
PLATİN BİLEŞİKLERİNİN DENEYSEL VE TEORİK TİTREŞİM  
SPEKTROSKOPİSİ İLE İNCELENMESİ**  
(Yüksek Lisans Tezi)

**Mustafa Tuğfan BİLKAN**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
Temmuz 2013**

**ÖZET**

Bu çalışmada, Gaussian ve Gaussview paket programları kullanılarak  $C_{10}H_9N_3$  kapalı formülü ile verilen 2,2'-Dipyridylamine molekülünün ve  $ML_1X_2$  (M=Pd, Pt, X=Cl) kapalı formülü ile verilen paladyum, platin gibi biyolojik aktif metallerle yaptığı bileşiklerin bağ uzunluğu, bağ açıları ve yük dağılımı gibi yapısal parametreleri belirlendi. Ayrıca moleküllere ait IR ve Raman titreşim frekans değerleri teorik olarak hesaplandı. Moleküllerin orta-IR, uzak-IR ve Raman spektrumları deneysel olarak kaydedildi ve hesaplanan sonuçlar ile kıyaslamalar yapılarak uyumlu oldukları görüldü. Hesaplamalar yapılırken serbest ligand için DFT/B3LYP fonksiyoneli ve 6-311++G(d,p) baz seti, bileşikler için DFT/B3LYP fonksiyoneli ve LanL2DZ baz seti kullanıldı. Daha sonra alınan sonuçlar tartışıldı ve yorumlandı.

**Bilim Kodu** : 202.1.008  
**Anahtar Kelimeler** : Pt, Pd bileşikler; Titreşim spektroskopisi; DFT  
**Sayfa Adedi** : 74  
**Tez Yöneticisi** : Prof. Dr. Şenay YURDAKUL

**INVESTIGATION OF 2,2'-DIPYRIDYLAMINE MOLECULE AND ITS  
PALLADIUM AND PLATINUM COMPLEXES BY EXPERIMENTAL  
AND THEORETICAL VIBRATIONAL SPECTROSCOPY**

**(M.Sc. Thesis)**

**Mustafa Tuğfan BİLKAN**

**GAZİ UNIVERSITY**

**GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES**

**July 2013**

**ABSTRACT**

In this study, Gaussian and Gaussview computer software were used for determination of structural parameters such as bond lengths, bond angles and net atomic charges of 2,2'-Dipyridylamine molecule ( $C_{10}H_9N_3$ ), its palladium and platinum complexes ( $ML_1X_2$ ;  $M=Pd, Pt, X=Cl$ ). On the other hand IR and Raman vibrational frequencies of the structures were calculated. Experimental mid-IR, far-IR and Raman spectra of the molecules were recorded and experimental results were compared with calculated data. The results showed that experimental and calculated data are very suitable. In theoretical calculations, DFT/B3LYP functional and 6-311++G(d,p) basis set for dpa, DFT/B3LYP functional and LanL2DZ basis set for the complexes were used. Later, the results were commented.

**Science Code : 202.1.008**  
**Key words : Pt, Pd complexes; Vibrational spectroscopy; DFT**  
**Page Number : 74**  
**Supervisor : Prof. Dr. Şenay YURDAKUL**

## TEŐEKKÖR

Çalıőmalarım süresince engin tecrübelerinden ve bilgilerinden faydalandığım, her daim yardımlarını esirgemedен şahsıma büyük katkılar yapan danışman hocam Prof. Dr. Şenay YURDAKUL' a Őükranlarımı sunarım.

Ayrıca tez çalıőmalarım boyunca yönlendirmeleriyle tarafıma yardımcı olan ve yol gösteren, karşılaőtığım her türlü sıkıntıda çözümler sunan değerli arkadaşım Fizik Yüksek Mühendisi Serdar BADOĞLU' na çok teşekkür ederim.

Hayatım boyunca bana maddi manevi her zaman destek olan aileme ve değerli eşim Arő. Gör. Çiđdem BİLKAN' a teşekkürü bir borç bilirim.

## İÇİNDEKİLER

|   | <b>Sayfa</b> |
|---|--------------|
| ÖZET.....   | iv           |
| ABSTRACT.....   | v            |
| TEŞEKKÜR.....   | vi           |
| İÇİNDEKİLER .....   | vii          |
| ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....                                     | ix           |
| ŞEKİLLERİN LİSTESİ .....                                      | x            |
| SİMGELER VE KISALTMALAR.....                                  | xii          |
| 1. GİRİŞ .....  | 1            |
| 2. TEORİK BİLGİLER.....                                       | 3            |
| 2.1. Titreşim Spektroskopisi .....                            | 3            |
| 2.2. Kırmızı-altı (IR) Spektroskopisi .....                   | 5            |
| 2.2.1. Klasik mekanik teoriye göre IR aktiflik.....           | 7            |
| 2.2.2. Kuantum mekanik teoriye göre IR aktiflik .....         | 8            |
| 2.3. Raman Spektroskopisi.....                                | 10           |
| 2.3.1. Kuantum mekaniksel açıklama .....                      | 10           |
| 2.3.2. Klasik olarak açıklama.....                            | 12           |
| 2.4. Moleküler simetri ve titreşim türleri .....              | 13           |
| 2.4.1. Moleküler simetri .....                                | 13           |
| 2.4.2. Çok atomlu moleküllerin titreşimleri .....             | 14           |
| 2.4.3. Molekülerin yapabileceği temel titreşim türleri .....  | 14           |
| 2.5. Moleküllerin Titreşim Frekans ve Kiplerinin Tayini ..... | 15           |
| 2.5.1. Grup frekansı.....                                     | 18           |

**Sayfa**

|   |    |
|---|----|
| 2.6. 2,2'-Dipyridylamine Molekülünün Temel Titreşimleri ve Simetri Türleri ....                   | 19 |
| 2.7. Moleküler modelleme .....  | 21 |
| 2.7.1. Hartree-Fock yöntemi .....   | 23 |
| 2.7.2. Enerji ifadeleri ve yoğunluk fonksiyonu teorisi.....                                       | 24 |
| 2.7.3. B3LYP karma yoğunluk fonksiyonu teorisi .....  | 25 |
| 2.7.4. Baz setleri .....  | 27 |
| 2.7.5. Geometri optimizasyonu .....   | 27 |
| 3. DENEYSEL METOT .....   | 31 |
| 3.1. Deneysel çalışma.....  | 31 |
| 3.2. Kullanılan Teknik ve Cihazlar .....  | 32 |
| 3.2.1. Kırmızı-altı (IR) spektrometre .....   | 32 |
| 3.2.2. Çift ışınlı IR spektrometre.....   | 33 |
| 3.2.3. Fourier transform IR spektrometre (FT-IR).....   | 34 |
| 3.2.4. Raman spektrometresi .....   | 35 |
| 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA .....   | 37 |
| 4.1. 2,2'-Dipyridylamine Molekülü ve Konformasyonları .....                                       | 37 |
| 4.2. 2,2'-Dipyridylamine Molekülünün geometrik parametreleri.....                                 | 40 |
| 4.3. Pd(dpa)Cl <sub>2</sub> ve Pt(dpa)Cl <sub>2</sub> Moleküllerinin Geometrik Parametreleri..... | 44 |
| 4.4. 2,2'-Dipyridylamine Molekülünün Titreşim Modları.....  | 51 |
| 4.5. Pd(dpa)Cl <sub>2</sub> ve Pt(dpa)Cl <sub>2</sub> Moleküllerinin Titreşim Modları.....        | 60 |
| 4.6. Sonuçlar .....   | 69 |
| KAYNAKLAR .....   | 71 |
| ÖZGEÇMİŞ .....  | 74 |



## ÇİZELGELERİN LİSTESİ

| <b>Çizelge</b>   | <b>Sayfa</b> |
|--|--------------|
| Çizelge 2.1. Elektromanyetik Spektrum Bölgeleri.....   | 3            |
| Çizelge 2.2. Kırmızı-altı spektrumuna ait bölgeler .....   | 6            |
| Çizelge 2.3. Bazı grup frekansları .....   | 19           |
| Çizelge 2.4. $C_1$ nokta grubunun karakter tablosu.....  | 20           |
| Çizelge 2.5. Enerji türevleri ve hesaplanabilen fiziksel büyüklükler.....  | 21           |
| Çizelge 3.1. Bileşiklerin elementel analiz sonuçları .....   | 31           |
| Çizelge 4.1. 2,2'-Dipyridylamine konformasyonlarının enerjileri ve bağıl nüfus dağılımları .....                     | 39           |
| Çizelge 4.2. 2,2'-Dipyridylamine molekülünün deneysel ve teorik bağ uzunlukları.....                                 | 41           |
| Çizelge 4.3. 2,2'-Dipyridylamine molekülünün deneysel ve teorik bağ açıları.....                                     | 42           |
| Çizelge 4.4. Pd(dpa)Cl <sub>2</sub> ve Pt(dpa)Cl <sub>2</sub> moleküllerinin deneysel ve teorik bağ uzunlukları..... | 46           |
| Çizelge 4.5. Pd(dpa)Cl <sub>2</sub> ve Pt(dpa)Cl <sub>2</sub> moleküllerinin deneysel ve teorik bağ açıları.....     | 47           |
| Çizelge 4.6. 2,2'-Dipyridylamine molekülüne ait titreşim frekansları.....  | 53           |
| Çizelge 4.7. Pd(dpa)Cl <sub>2</sub> ve Pt(dpa)Cl <sub>2</sub> ' ye ait titreşim frekansları ve TED dağılımı          | 61           |

## ŞEKİLLERİN LİSTESİ

| Şekil  | Sayfa |
|--|-------|
| Şekil 1.1. Trans Cis yapıdaki 2,2'-Dipyridylamine molekülü .....   | 1     |
| Şekil 2.1. İki atomlu bir molekül için enerji şeması .....   | 5     |
| Şekil 2.2. Rayleigh, Stokes ve anti-Stokes saçılmalarının ait şiddetlerin şematik gösterimi.....                   | 11    |
| Şekil 2.3. Rayleigh, Stokes ve anti-Stokes saçılmalarının şematik gösterimi .....                                  | 11    |
| Şekil 2.4. Temel titreşim türleri .....  | 16    |
| Şekil 2.5. İki atomlu bir molekülde elektronik enerjinin atomlar arası mesafeye bağımlılığı .....                  | 28    |
| Şekil 2.6. İki boyutta potansiyel enerji yüzeyi .....  | 29    |
| Şekil 3.1. Çift Işınlı IR Spektrometresinin blok diyagramı .....   | 33    |
| Şekil 3.2. Fourier Transform IR Spektrometrenin şematik gösterimi.....   | 34    |
| Şekil 4.1. 2,2'-Dipyridylamine molekülünün sahip olabileceği konformasyonlar ...                                   | 38    |
| Şekil 4.2. 2,2'-Dipyridylamine molekülünün optimize edilmiş geometrisi.....  | 40    |
| Şekil 4.3. 2,2'-Dipyridylamine molekülünün NBO net atomik yükleri.....   | 44    |
| Şekil 4.4. Pd(dpa)Cl <sub>2</sub> ve Pt(dpa)Cl <sub>2</sub> moleküllerinin optimize edilmiş moleküler yapısı ..... | 45    |
| Şekil 4.5. Pd(dpa)Cl <sub>2</sub> molekülü için NBO net atomik yükler .....  | 50    |
| Şekil 4.6. Pt(dpa)Cl <sub>2</sub> molekülü için NBO net atomik yükler .....  | 51    |
| Şekil 4.7. 2,2'-Dipyridylamine molekülünün deneysel gaz faz orta-IR spektrumu.                                     | 57    |
| Şekil 4.8. 2,2'-Dipyridylamine molekülünün deneysel katı faz orta- IR spektrumu                                    | 58    |
| Şekil 4.9. 2,2'-Dipyridylamine molekülünün katı faz deneysel uzak-IR spektrumu                                     | 59    |
| Şekil 4.10. Pd(dpa)Cl <sub>2</sub> molekülüne ait deneysel katı faz orta- IR spektrumu.....                        | 65    |

| <b>Şekil</b>   | <b>Sayfa</b> |
|--|--------------|
| Şekil 4.11. Pd(dpa)Cl <sub>2</sub> molekülüne ait deneysel katı faz uzak- IR spektrumu ..... | 65           |
| Şekil 4.12. Pd(dpa)Cl <sub>2</sub> molekülüne ait deneysel katı faz Raman spektrumu .....    | 66           |
| Şekil 4.13. Pt(dpa)Cl <sub>2</sub> molekülüne ait deneysel katı faz orta- IR spektrumu.....  | 66           |
| Şekil 4.14. Pt(dpa)Cl <sub>2</sub> molekülüne ait deneysel katı faz uzak- IR spektrumu ..... | 67           |
| Şekil 4.15. Pt(dpa)Cl <sub>2</sub> molekülüne ait deneysel katı faz Raman spektrumu.....     | 67           |
| Şekil 4.16. Serbest liganda ve bileşiklere ait deneysel orta-IR spektrumları.....            | 68           |

## SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılan bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

### Simgeler

### Açıklama

|          |                       |
|----------|-----------------------|
| $\mu$    | Elektrik dipol moment |
| $v_s$    | Simetrik gerilme      |
| $v_{as}$ | Asimetrik gerilme     |
| $\delta$ | Açı bükülmesi         |
| $\Gamma$ | Burulma               |
| $E^{XC}$ | Değiş tokuş enerjisi  |
| $\rho$   | Elektron yoğunluğu    |
| $G$      | Kuvvet sabiti         |

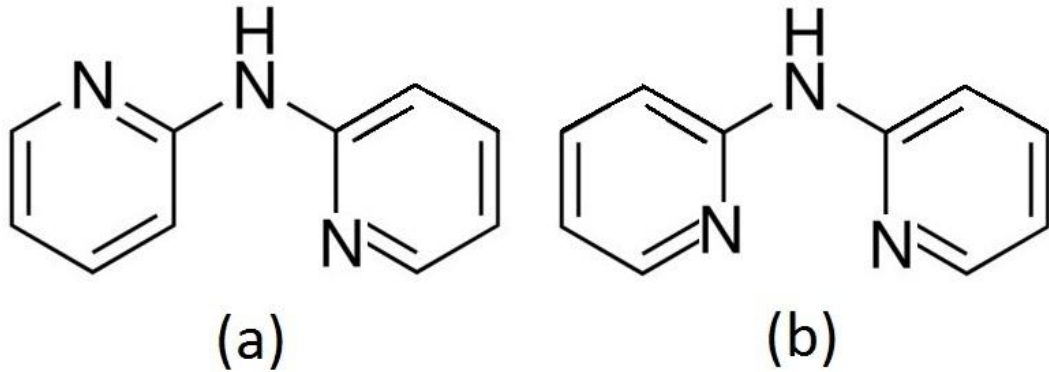
### Kısaltmalar

### Açıklama

|              |                               |
|--------------|-------------------------------|
| <b>AM1</b>   | Austin Model 1                |
| <b>DFT</b>   | Yoğunluk fonksiyoneli teorisi |
| <b>FT-IR</b> | Fourier Dönüşümlü IR          |
| <b>HF</b>    | Hartree-Fock yöntemi          |
| <b>IR</b>    | Kırmızı-altı                  |
| <b>PES</b>   | Potansiyel enerji yüzeyi      |
| <b>PM3</b>   | Parametrik metot 3            |

## 1. GİRİŞ

2,2'-Dipyridylamine (dpa) molekülü erime noktası 95-97 °C, kaynama noktası 222 °C olan, oda sıcaklığında katı fazda bulunan bir maddedir. Molekül formülü  $(C_5H_4N)_2-NH$  ve molekül ağırlığı 171,2 g/mol' dür. Dpa ve bu molekülden elde edilen bileşikler tıpta ve eczacılıkta yaygın kullanım alanına sahiptirler. Son yıllarda yapılan bilimsel çalışmalar göstermektedir ki dpa molekülünün platin(II) ve paladyum(II) gibi metallerle yapılan bileşikleri anti-tümör ve anti-kanser özellik göstermekte ayrıca kemoterapide kullanılan pek çok ilaçta bulunmaktadır [1]. Molekül ilk kez 1914 yılında 2-chloro- ve 2-aminopyridine kullanılarak elde edilmiştir [2]. Şekil 1.1' de gösterildiği gibi dpa molekülü katı formda trans yapıda iken metallerle yaptığı bileşiklerinde genellikle cis yapıda bulunmaktadır.



Şekil 1.1. a) Trans ve b) Cis yapıdaki 2,2'-Dipyridylamine molekülü

Detaylı bir literatür incelemesi yapıldığında dpa molekülü ile ilgili yapılan çalışmaların daha çok metal sentezleri ve oluşan bileşiklerin kristal yapıları üzerine olduğu açıkça görülmektedir. Moleküler yapı tayininde kristal yapı çözümlenmeleri her ne kadar önemli bir yer tutsa da, yapının aydınlatılması ve özelliklerinin belirlenmesinde titreşim spektroskopisi de ciddi önem arz eden araçlardan birisidir.

Chattopadhyay ve arkadaşları dpa' nın  $360-3460\text{ cm}^{-1}$  aralığında IR spektrumunu,  $190-3250\text{ cm}^{-1}$  aralığında Raman spektrumunu deneysel olarak kaydederek, dpa için

REP (Raman uyarılmış profil) ve uyarılmış elektronik seviyelerde moleküler yapı incelemelerini yapmışlardır [3]. Mittal ve arkadaşları [4] bağlı dpa ve onun Ag(I) iyon türevlerini çalışmışlardır. Yapılan bu çalışmalara ek olarak literatürde dpa' nın, platin ve paladyum ile yaptığı bileşikler için de çeşitli çalışmalar bulunmaktadır. Dpa' nın sakarinli, nötral ve katyonik paladyum(II) ve platin(II) bileşikleri, Güney ve arkadaşları tarafından hazırlanarak çeşitli türevleri sentezlenmiştir [5]. Fakat serbest dpa' nın platin ve paladyum bileşiklerinin detaylı bir titreşim spektroskopisi çalışmasının bulunmadığı detaylı bir araştırma sonucunda görülebilmektedir.

Bu sebepten ötürü bu çalışmada, dpa serbest ligand  $K_2PtCl_4$  ve  $Na_2PdCl_4$  kullanılarak  $Pd(dpa)Cl_2$  ve  $Pt(dpa)Cl_2$  bileşikleri sentezlendi. Sentezlenen bileşikler ve serbest ligand için Gaussian09 ve Gaussview paket programları kullanılarak yapılan teorik hesaplamalara ilave olarak IR ve Raman spektroskopilerinden oluşan deneysel bir çalışma yapıldı [6,7]. Dpa,  $Pd(dpa)Cl_2$  ve  $Pt(dpa)Cl_2$  nin üç boyuttaki yaklaşık geometrisi Gaussview programında çizilerek, bu çizim Gaussian09 paket programında giriş verileri olarak kullanıldı ve bağ uzunluğu, bağ açıları, yük dağılımları gibi yapısal parametreleri belirlendi. Moleküllerin IR ve Raman titreşim frekans değerleri ile elementel analizleri teorik olarak hesaplandı. Ayrıca elementel analizleri ile Raman, orta-IR ve uzak-IR spektrumları deneysel olarak kaydedildi ve hesaplanan sonuçlar ile kıyaslamalar yapılarak uyumlu oldukları görüldü. Deneysel spektrumlar Gazi Üniversitesi Fizik Bölümü Araştırma Laboratuvarında ve ODTÜ merkez laboratuvarında kaydedildi. Teorik hesaplamalar yapılırken serbest ligand için DFT/B3LYP fonksiyoneli ve 6-311++G(d,p) baz seti, elde edilen bileşikler içinse yine aynı fonksiyonel ve LanL2DZ baz seti kullanıldı.

## 2. TEORİK BİLGİLER

### 2.1. Titreşim Spektroskopisi

Moleküler titreşim spektroskopisi; maddenin, üzerine gönderilen elektromanyetik dalga ile etkileşmesini incelemektedir. Bu etkileşim moleküllerin bağ uzunlukları, bağ açıları ve titreşim frekansları gibi yapısal özellikleri hakkında çeşitli bilgiler verir [8]. Madde üzerine gönderilen elektromanyetik dalgaların maddeyi oluşturan moleküllerle etkileşmesi durumunda, molekülün içinde bulunduğu enerji düzeylerinde değişiklik olmaktadır. Molekülün, elektromanyetik dalga ile etkileşimi sonucu enerjisindeki değişim

$$\Delta E = h\Delta\nu = E_1 - E_0 \quad (2.1)$$

kadardır. Burada  $\Delta E$  iki enerji seviyesi arasındaki fark,  $h$  Planck sabiti ve  $\Delta\nu$  gelen ve saçılan elektromanyetik dalganın frekans değerleri arasındaki farktır. Madde üzerine gelen elektromanyetik dalganın enerjisine göre, maddenin geçiş yapacağı spektrum bölgesi değişmektedir. Moleküllerin bulunabileceği spektrum bölgeleri ve bu bölgelerde incelenen olaylar Çizelge 2.1’ de verilmektedir.

Çizelge 2.1. Elektromanyetik Spektrum Bölgeleri

| Dalga boyu             | Bölge             | Spektroskopi Türü                               |
|------------------------|-------------------|---|
| 300m-3m                | Radyo Dalgaları   | NMR-NQR (çekirdek-spin geçişleri)               |
| 30m-30cm               | Mikrodalga        | ESR (elektron-spin geçişleri ve moleküler dönü) |
| 300 $\mu$ m-1 $\mu$ m  | Kırmızı-altı      | IR (moleküler dönü ve titreşim)                 |
| 1 $\mu$ m-30nm         | Görünür-Mor Ötesi | UV (dış kabuk elektronik geçişleri)             |
| 10nm-30 $\mu$ m        | X-Işını           | XRD (iç kabuk elektronik geçişleri)             |
| 30 $\mu$ m-0.3 $\mu$ m | $\gamma$ -Işını   | Nükleer (Çekirdek geçişleri)                    |

Serbest bir molekül için toplam enerji ifadesi

$$E_t = E_e + E_r + E_d \quad (2.2)$$

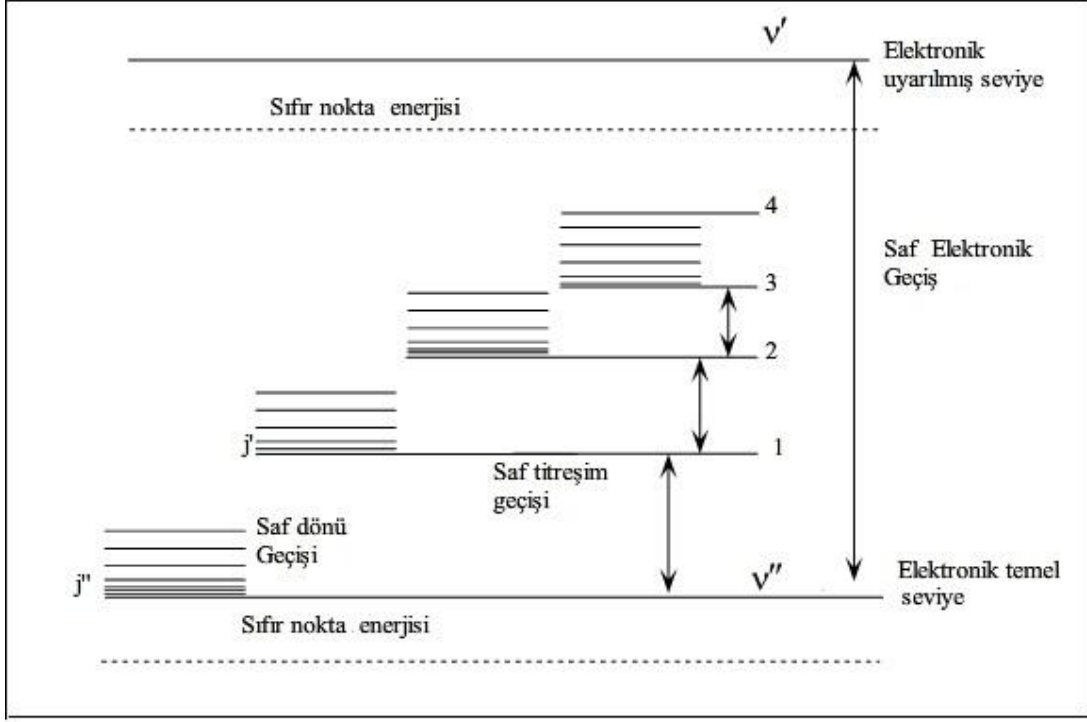
şeklindedir. Burada  $E_e$  elektronik enerjisi,  $E_r$  titreşim enerjisi ve  $E_d$  dönme enerjisini gösterir. Gerçekte toplam enerji ifadesinin içinde  $E_\delta$  öteleme enerjisi ve  $E_n$  nükleer dönme enerjisi de vardır.  $E_\delta$  öteleme enerjisi sürekli olduğundan,  $E_n$  nükleer dönme enerjisi de diğerlerinin yanında çok küçük olduğundan ihmal edilmektedir [9]. Elektronik geçiş enerjisi, titreşim enerjisi ve dönme enerjisi arasında

$$E_e = 10^3 E_r = 10^6 E_d \quad (2.3)$$

gibi bir ilişki mevcuttur. İki atomlu bir molekülün Eş.2.2 ile verilen enerji şeması Şekil 2.1'de görülmektedir. Molekülün dönme enerji seviyeleri birbirine çok yakın olduğu için düşük frekanslarda oluşur. Genel olarak molekülün saf dönme geçişleri 1cm-1 $\mu$ m dalga boyu aralığına düşen mikrodalga spektroskopisi ve uzak kırmızı-altı spektrum bölgesinde incelenir. Titreşim enerji seviyesi arasındaki geçişler 100 $\mu$ m-1 $\mu$ m dalga boyu aralığında IR ve Raman spektroskopisi ile incelenir. Görünür veya mor ötesi spektroskopisi ile moleküllerin elektronik geçişleri incelenir.

Gaz fazındaki örneklerin titreşim enerji geçişleri sırasında, dönme enerjisi de değişebildiğinden titreşim bantları ile üst üste binmiş dönme ince yapısı da gözlemlenebilir. İki atomlu bir molekül için elektronik, titreşim ve dönme geçişleri Şekil 2.1'de verilmiştir [10].





Şekil 2.1 İki atomlu bir molekül için enerji şeması

Dönme olayı  $10^{-10}$  s, titreşim olayı  $10^{-12}$  s, elektronik geçiş ise yaklaşık  $10^{-14}$  -  $10^{-15}$  s sürmektedir. Bu nedenle elektronik geçişlerin yanında dönü ve titreşimsel geçiş yavaş kalmaktadır.

## 2.2. Kırmızı-altı (IR) Spektroskopisi

Bir molekülün titreşim spektrumu IR ve Raman spektroskopisi ile incelenmektedir. IR spektroskopisi dalında, moleküler titreşim ve bunun üzerine binmiş dönme spektrumu incelenebilir. Kırmızı-altı bölge Çizelge 2.2' de verildiği gibi genellikle üç bölgeye ayrılır.

Çizelge 2.2. Kırmızı-altı spektrumuna ait bölgeler

| Bölge        | Dalga boyu Aralığı<br>(mm) | Dalga sayısı Aralığı<br>cm <sup>-1</sup> | Frekans Aralığı<br>(Hz)                     |
|--------------|----------------------------|--|---|
| Yakın K.altı | 0.78-2.5                   | 12000-4000                               | $3.8 \times 10^{14}$ - $1.2 \times 10^{14}$ |
| Orta K.altı  | 2.5-50                     | 4000-200                                 | $1.2 \times 10^{14}$ - $1.2 \times 10^{12}$ |
| Uzak K.altı  | 50-1000                    | 200-10                                   | $6.0 \times 10^{12}$ - $3.0 \times 10^{11}$ |

*Yakın Kırmızı altı Bölge:* Moleküler titreşim frekanslarının üst ton veya harmoniklerinin gözlemlendiği bölgedir.

*Orta Kırmızı altı Bölge:* Moleküllerin temel titreşimlerinin düştüğü bölgedir. Kırmızı altı spektroskopide en çok kullanılan bölgedir.

*Uzak Kırmızı altı Bölge:* Ağır atomların titreşim frekanslarının ve örgü titreşimlerinin incelendiği bölgedir [11].

Anharmonik titreşici için enerji,

$$E = \left( v + \frac{1}{2} \right) h\nu - \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 \chi_e h\nu \quad (2.4)$$

$$\bar{E} = \left( v + \frac{1}{2} \right) \bar{\nu} - \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 \chi_e \bar{\nu} \quad (2.5)$$

ile verilir. Burada  $\chi_e$  birimsiz anharmoniklik sabitidir.

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.6)$$

Eş.2.6 ifadesi dalga sayısıdır. Eş.2.4 erg biriminde, Eş.2.5 ise  $\text{cm}^{-1}$  birimindedir. Eş.2.5 ifadesinin sağ tarafındaki ilk terim harmonik katkıyı ikinci terim ise anharmonik katkıyı vermektedir.  $\nu$  titreşim kuantum sayısıdır.  $\nu=0$  titreşimsel olarak taban enerji düzeyine karşılık gelmektedir.  $\nu = 0 \rightarrow 1$  geçişinde çıkan bandlara temel bandlar denir.  $\nu \geq 1$  ise uyarılmış enerji düzeyine karşılık gelir.  $\nu = 0 \rightarrow 2, 0 \rightarrow 3$  geçişlerinde çıkan bandlar üst ton (harmonik) lar olarak adlandırılır.

Moleküller mutlak sıfır sıcaklığında da titreşmektedirler, bu titreşim enerjisine *sıfır nokta enerjisi* denir ve Eş.2.7 ile verilir.

$$E_{\text{ii}} = \frac{1}{2} h\nu \quad (2.7)$$

Kırmızı altı spektroskopide, kırmızı-altı bölgede tüm frekansları içeren elektromanyetik dalga, numune üzerine gönderilir. Numuneden geçen veya numune tarafından soğurulan ışık incelenir. Molekül  $\nu$  frekanslı bir ışın soğurduğunda, molekülün  $\mu$  elektriksel dipol momenti bu frekansta titreşecektir. Böyle bir titreşim spektrumun kırmızı-altı bölgesine düşer. İki kısımda incelenir. Bunlar klasik mekaniksel teoriye göre IR aktiflik ve kuantum mekaniksel teoriye göre IR aktiflik.

### 2.2.1. Klasik mekanik teoriye göre IR aktiflik

Klasik teoriye göre bir molekül,  $\nu$  frekanslı bir ışını soğurduğunda, molekülün elektriksel dipol momenti  $\mu$  veya bileşenlerinden en az biri bu frekansla titreşir. Bu titreşim elektromanyetik spektrumun kırmızı-altı bölgesinde gözlenir. Molekülün  $\mu$  elektriksel dipol moment vektörü  $\mu_x, \mu_y, \mu_z$  şeklinde üç bileşeni olan vektördür. Basit harmonik yaklaşıma göre molekülün dipol momentinin titreşim genliği bütün  $q$  titreşim koordinatlarının bir fonksiyonudur [12]. Molekülün  $\mu$  dipol momentinin denge konumu yakınında Taylor serisine açılımı aşağıdaki gibidir:

$$\bar{\mu} = \bar{\mu}_0 + \sum \left[ \left( \frac{\partial \bar{\mu}}{\partial q_k} \right)_0 q_k \right] + \frac{1}{2} \sum \left[ \left( \frac{\partial^2 \bar{\mu}}{\partial q_k^2} \right)_0 q_k^2 \right] + \dots \quad (2.8)$$

Bu eşitlikte k; bütün titreşim koordinatları üzerinden toplamı göstermektedir. Küçük genlikli salınımlar için, ilk iki terimi alınır daha yüksek mertebeden terimler ihmal edilirse;

$$\bar{\mu} = \bar{\mu}_0 + \sum \left[ \left( \frac{\partial \bar{\mu}}{\partial q_k} \right)_0 q_k \right] \quad (2.9)$$

ifadesi elde edilmiş olur. Klasik teoriye göre bir titreşimin kırmızı-altı aktif olabilmesi için o molekülün elektriksel dipol momentindeki veya bileşenlerinden en az birindeki değişimin sıfırdan farklı olması gerekir. Bu, aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$\left( \frac{\partial \bar{\mu}_i}{\partial q_k} \right)_0 \neq 0 \quad (i = x, y, z) \quad (2.10)$$

### 2.2.2. Kuantum mekaniksel teoriye göre IR aktiflik

Moleküllerin bütün atomlarının aynı fazda ve frekansta yaptıkları basit harmonik hareketlere “temel titreşimler” veya “normal titreşimler” denir. N atomlu bir molekül doğrusal ise  $3N-5$ , doğrusal değilse  $3N-6$  tane temel titreşim moduna sahiptir [13].

IR spektrumlarında bu normal titreşimlerin gözlenebilmesi için, titreşim sırasında molekülün değişen bir dipol momentinin olması gerekir. m molekülün taban titreşim enerji düzeyini, n ise uyarılmış titreşim enerji seviyesini göstermek üzere geçiş dipol momentini

$$\mu_{nm} = \int \Psi_n^* \mu \Psi_m d\tau \quad (2.11)$$

ile verilir. Bir enerji düzeyinden diğer enerji düzeyine geçiş olasılığı  $\mu_{nm}$  ' in karesi ile ilgilidir.  $\mu_{nm}=0$  ise geçiş yasaklanmıştır. Geçiş olabilmesi için  $\mu_{nm} \neq 0$  olmalıdır. Burada  $\Psi_m$  taban titreşim enerji düzeyine ait dalga fonksiyonu,  $\Psi_n^*$  uyarılmış titreşim enerji düzeyine ait dalga fonksiyonu ve  $\mu$  elektrik dipol momentidir. Titreşimsel harekette, eğer molekülün daimi dipol momentisi varsa,  $\mu$  bağ uzunluğu ile değişir.

$$\mu = \mu_0 + \left( \frac{\partial \mu}{\partial r} \right)_0 q + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 \mu}{\partial r^2} \right)_0 q^2 \quad (2.12)$$

Burada  $\mu_0$  daimi elektrik dipol momentisi,  $q \equiv r - r_e$  titreşim koordinatı ve  $r_e$  denge halindeki bağ uzunluğudur.  $\left( \frac{\partial \mu}{\partial r} \right)_0$  dipol değişimini içerir. Bu dipol moment ifadesi Eş.2.11 de yerine konacak olur ve ilk iki terim alınır;

$$\mu_{nm} = \int \Psi_n^* \left( \mu_0 + \left( \frac{\partial \mu}{\partial r} \right)_0 q \right) \Psi_m d\tau = \int \Psi_n^* \left( \frac{\partial \mu}{\partial r} \right)_0 q \Psi_m d\tau \quad (2.13)$$

elde edilir. Burada ilk terim sıfırdır. İkinci terimde  $\left( \frac{\partial \mu}{\partial r} \right)_0$  sabit olduğundan integral dışına alınabilir. Eğer molekülün titreşimi sırasında dipol moment değişimi yoksa geçiş olmayacaktır. Kırmızı-Altı spektroskopisinde, bir titreşim kipinin gözlenebilmesi için (aktif olabilmesi için), molekülün bu titreşimi sırasında değişen bir dipol momentisi olması gereklidir. Eğer geçiş dipol momentisi integralinde  $\mu$  ' nün daha yüksek dereceden terimleri ihmal edilmezse, integrale aşağıdaki ilave terimler getirilecektir.

$$\left( \frac{\partial^2 \mu}{\partial r^2} \right)_0 \int \Psi_n^* q^2 \Psi_m d\tau \quad (2.14)$$

Bu durumda seçim kuralı  $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$  olur. Ayrıca

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial r}\right)_0 \gg \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial r^2}\right)_0 \gg \left(\frac{\partial^3 \mu}{\partial r^3}\right)_0 \quad (2.15)$$

dır.  $\frac{\partial \mu}{\partial r}$  terimi temel bantla ilgili geçiştir. Boltzmann dağılımına göre moleküller oda sıcaklığında taban titreşim enerji düzeyinde, çok az bir kısmı da uyarılmış titreşim enerji düzeyinde bulunabilir. Bu nedenle bir molekülün IR spektrumunda en şiddetli bandlar birinci titreşim enerji düzeyinden kaynaklanan geçişlerde gözlenir.  $\frac{\partial^2 \mu}{\partial r^2}$

birinci üst ton,  $\frac{\partial^3 \mu}{\partial r^3}$  ise ikinci üst ton geçiştir.

### 2.3. Raman Spektroskopisi

Tek dalga boylu ışık ( $\nu_0$ ) geçirgen bir örnek üzerine gönderildiğinde ışınımın bir kısmı saçılır. Saçılan ışığın bir kısmı gelen ışığın frekansına ( $\nu_0$ ), bir kısmı da  $\nu_0 + \nu_{it}$  frekansına sahiptir.  $\nu_{it}$  molekül için karakteristik bir frekanstır. Raman olayı kuantum mekaniksel ve klasik olarak incelenebilir [13].

#### 2.3.1. Kuantum mekaniksel olarak açıklama

Örnek molekülleri,  $\nu_0$  frekansında elektromanyetik dalga ile ışınlandığında, moleküller  $h\nu_0$  enerjili fotonlarla bombardıman ediliyor demektir. Bu fotonlarla molekül elastik veya inelastik çarpışma yapar. Elastik çarpışma sonucu saçılan foton  $h\nu_0$  enerjisine sahiptir. Eğer molekül ile foton arasında bir enerji alışverişi olmuşsa, çarpışma inelastiktir. Bu durumda saçılan fotonun enerjisi  $h(\nu_0 \pm \nu_{it})$  olur. Eğer molekül, başlangıçta taban titreşim enerji seviyesindeyse, fotondan belli bir enerji soğurarak uyarılmış duruma geçer. Bu durumda saçılan fotonun enerjisi  $h(\nu_0 - \nu_{it})$

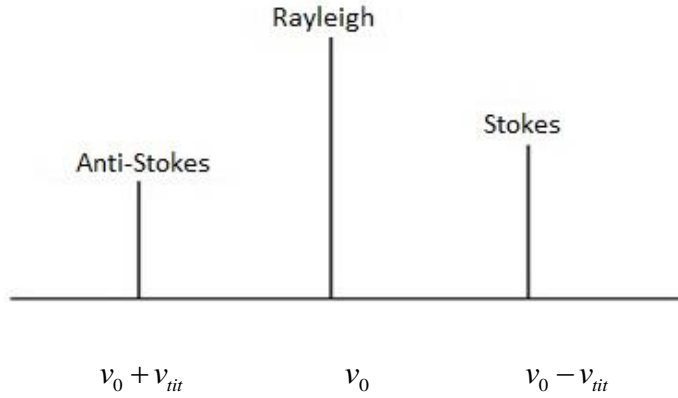
dir. Molekül başlangıçta uyarılmış enerji seviyesinde ise fotona enerji aktararak taba duruma geçer. Bu durumda saçılan fotonun enerjisi  $h(\nu_0 + \nu_{it})$  olur.  $\nu_{it}$ , molekülün titreşim frekansıdır. Saçılmalarda çıkan enerji;

$h\nu_0$  (Elastik saçılma) : Rayleigh saçılması

$h(\nu_0 - \nu_{it})$  : Stokes saçılması

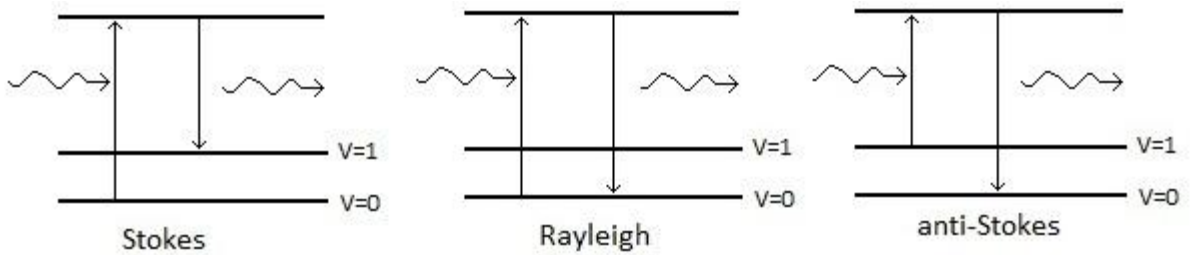
$h(\nu_0 + \nu_{it})$  : Anti-Stokes saçılması

denir. Stokes ve ani-Stokes saçılmaları Raman saçılması olarak bilinir. Bu saçılmalar şematik olarak aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Rayleigh, Stokes ve anti-Stokes saçılmalarına ait şiddetlerin şematik gösterimi

$\nu_0$ ' dan ayrılma molekülün titreşim frekansını verir. Taban durumda daha fazla molekül olduğundan Stokes çizgileri anti-Stokes çizgilerinden kuvvetlidir.



Şekil 2.3. Rayleigh, Stokes ve anti-Stokes saçılmalarının şematik gösterimi

### 2.3.2. Klasik olarak açıklama

Örnek üzerine  $\nu_0$  frekanslı elektromanyetik dalga gönderildiğinde, elektromanyetik dalganın elektrik alanı ile molekülün pozitif ve negatif yük merkezleri etkileşecektir. Molekülün başlangıçta dipol momenti yoksa dış alanın etkisiyle molekülde + ve – yük merkezleri birbirinden ayrılarak bir dipol moment oluşacaktır. Eğer molekülde + ve – yük merkezleri (bir dipol varsa) olduğunda bu dipol, uygulanan alan etkisiyle indükleneyecektir (değişecektir) [13]. Bu etkileşme

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E} \quad (2.16)$$

ile verilir. Burada  $\mu$  ve  $E$  vektörel,  $\alpha$  ise tensördür.

$\mu$  : indüklenmiş dipol moment

$\alpha$  : molekülün kutuplanma yatkınlığı

$\alpha_{i,j}$ ,  $j$  doğrultusundaki elektrik alan bileşeninin  $i$  doğrultusunda indüklediği dipol moment katsayısı olmak üzere, kutuplanma yatkınlığı Taylor serisine açılırsa,

$$\alpha = \alpha_e + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 \alpha}{\partial Q^2} \right)_0 Q^2 + \dots \quad (2.17)$$

elde edilir. Burada

$\alpha_e$  : molekülün denge konumunda kutuplanabilirliği

$Q \equiv r - r_e$  : titreşim koordinatı

$r$  : verilen bir anda çekirdekler arası uzaklık

Eğer molekül  $\nu_{it}$  frekansıyla titreşiyorsa,  $Q$ ' nun kendisi, zamanın fonksiyonu olmalıdır.

$$Q = Q_0 \sin(2\pi\nu_{it}t) \quad (2.18)$$



Eş.2.15' de ilk iki terim alınır ve Eş.2.16 kullanılırsa,

$$\alpha = \alpha_e + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q_0 \sin(2\pi\nu_{it}t) \quad (2.19)$$

elde edilir. Bu ifade Eş.2.14' de yerine yazılır ve  $E = E_0 \sin(2\pi\nu_0t)$  olarak alınırsa,

$$\mu = E_0 \alpha_e \sin(2\pi\nu_0t) + E_0 \left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q_0 \left[ \sin(2\pi\nu_0t) \cdot (2\pi\nu_{it}t) \right] \quad (2.20)$$

bulunmuş olur. Bu ifade trigonometrik olarak düzenlenecek olursa,

$$\mu = E_0 \alpha_e \sin(2\pi\nu_0t) + \frac{1}{2} E_0 Q_0 \left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 \left[ \cos 2\pi(\nu_{it} - \nu_0)t - \cos 2\pi(\nu_{it} + \nu_0)t \right] \quad (2.21)$$

bulunur. Burada ilk terim Rayleigh saçılmasını, ikinci terim Stokes saçılmasını ve son terim ise anti-Stokes saçılmasını verir. Eğer molekülün titreşimi sırasında  $\alpha$  değişiyorsa, o zaman bu titreşim Raman spektroskopisinde gözlenebilir. Buna Raman aktiflik denir.

## 2.4. Moleküler Simetri ve Titreşim Türleri

### 2.4.1. Moleküler simetri

Bir molekülün sahip olduğu fiziksel özelliklerin belirlenmesi için, o moleküle ait Schrödinger denkleminin tam olarak yazılarak çözülmesi ve dalga fonksiyonunun belirlenmesi gerekmektedir. Oysaki hidrojen dışındaki yapıların hiç biri için Schrödinger denklemi tam olarak çözülememiştir.

Eğer bir molekülün simetrisi biliniyorsa, Schrödinger denklemi çözülmeyen molekülün dalga fonksiyonları hakkında bilgi sahibi olunabilir, hangi titreşimlerin kırmızı-altında hangi titreşimlerin Raman spektroskopisinde gözlenecekleri bulunabilir [13].

Bir molekülün sahip olduğu simetri işlemleri grup oluşturur ve çok sayıdaki molekül böyle az sayıda gruplara bölünerek belli özellikleri incelenebilir. Bu gruplara *nokta grupları* denir. Moleküllerin simetri özelliklerinden yararlanılarak karakter tabloları oluşturulmuştur. Bu karakter tablolarından yararlanılarak simetrisi bilinen bir molekülün İr ve Raman aktif titreşimleri belirlenebilmektedir.

#### **2.4.2. Çok atomlu moleküllerin titreşimleri**

N atomlu bir molekülde her atomun konumu x, y ve z yer değiştirme koordinatları ile verilir. Bir molekülün temel titreşim kipleri, bütün atomların aynı fazda ve aynı frekansta yaptıkları titreşim hareketidir. N atomlu bir molekülün  $3N$  serbestlik derecesi vardır. Lineer olmayan bir molekül için 3 eksen boyunca öteleme ve 3 eksen etrafında dönme (doğrusal moleküllerde iki) titreşimleri, serbestlik derecesinden çıkarılırsa,  $3N-6$  tane (molekül lineer ise  $3N-5$ ) temel titreşim elde edilir. Kapalı halka oluşturmayan N atomlu bir molekülün N-1 bağ gerilmesi,  $2N-5$  açı bükümü (lineer ise  $2N-4$ ) titreşimi vardır. Çok atomlu bir molekülün herhangi bir gözlenen bandına karşılık gelen titreşimi  $3N-6$  temel titreşimden bir veya bir kaçının üst üste binmesi olarak tanımlanabilir [10].

#### **2.4.3. Moleküllerin yapabileceği temel titreşim türleri**

Bir molekülün hangi frekansta, hangi titreşim hareketini yaptığının belirlenmesine *işaretleme* (assignment) denir. Bir molekülün yaptığı titreşim hareketleri basit olabileceği gibi oldukça karmaşıktır olabilmektedir.

Molekül titreşimleri; bağ gerilmesi, açı bükülmesi, burulma ve düzlem dışı açı bükülmesi olmak üzere dört grupta sınıflandırılmaktadır. Açı bükülmesi kendi içinde makaslama, sallanma, dalgalanma ve kıvrılma şeklinde 4 temel hareketi barındırır.

### 1) Gerilme Titreşimi (Stretching)

Atomlar arasındaki bağ eksenini doğrultusundaki periyodik uzama ve kısılma hareketine gerilme titreşimi denir. Yer değiştirme vektörü bağ uzunluğundaki değişimi verir. Molekülün tüm bağlarının aynı anda uzaması ya da kısılması hareketine simetrik gerilme ( $\nu_s$ ), bazı bağların uzarken bazılarının kısılmasına asimetrik gerilme ( $\nu_{as}$ ) denir (Şekil 2.4.a, Şekil 2.4.b).

### 2) Açı Bükülme Titreşimi (Bending)

İki bağ arasındaki açının değişimidir. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna diktir.  $\delta$  ile gösterilir (Şekil 2.4.c).

a) Makaslama (Scissoring) ( $\delta_s$ ): İki bağ arasındaki açının bağlar tarafından kesilmesi ile periyodik olarak değişim hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağa dik doğrultuda ve zıt yöndedir (Şekil 2.4.d).

b) Sallanma (Rocking) ( $\delta_r$ ): İki bağ arasındaki veya bir bağ ile bir grup atom arasındaki açının yer değiştirmesidir (Şekil 2.4.e).

c) Dalgalanma (Wagging) ( $w$ ): Bir bağ ile düzlem arasındaki açı değişimidir. Tüm atomlar denge konumunda aynı düzlemedir. Atomlardan birinin bu düzleme dik hareketine dalgalanma denir (Şekil 2.4.f).

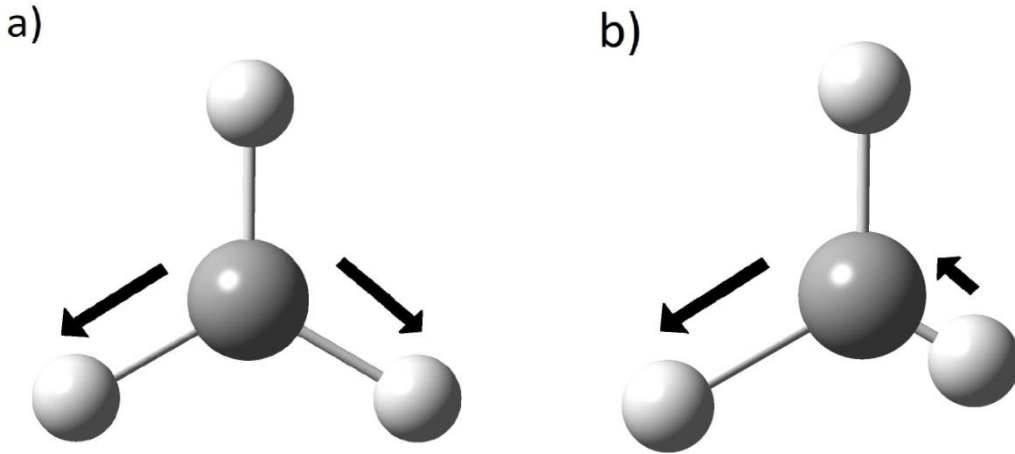
d) Kıvrılma (Twisting) ( $t$ ): Doğrusal ve düzlemsel olmayan moleküllerde bağların atomlar tarafından bükülmesidir. Bağlardan biri ile bir düzlem arasındaki açı değişimidir. Yer değiştirme vektörü bağın doğrultusuna diktir (Şekil 2.4.g).

### 3) Burulma Titreşimi (Torsion) ( $\Gamma$ )

İki düzlem arasındaki açının bir bağı veya açığı burarak yaptığı periyodik değişim hareketidir (Şekil 2.4.h).

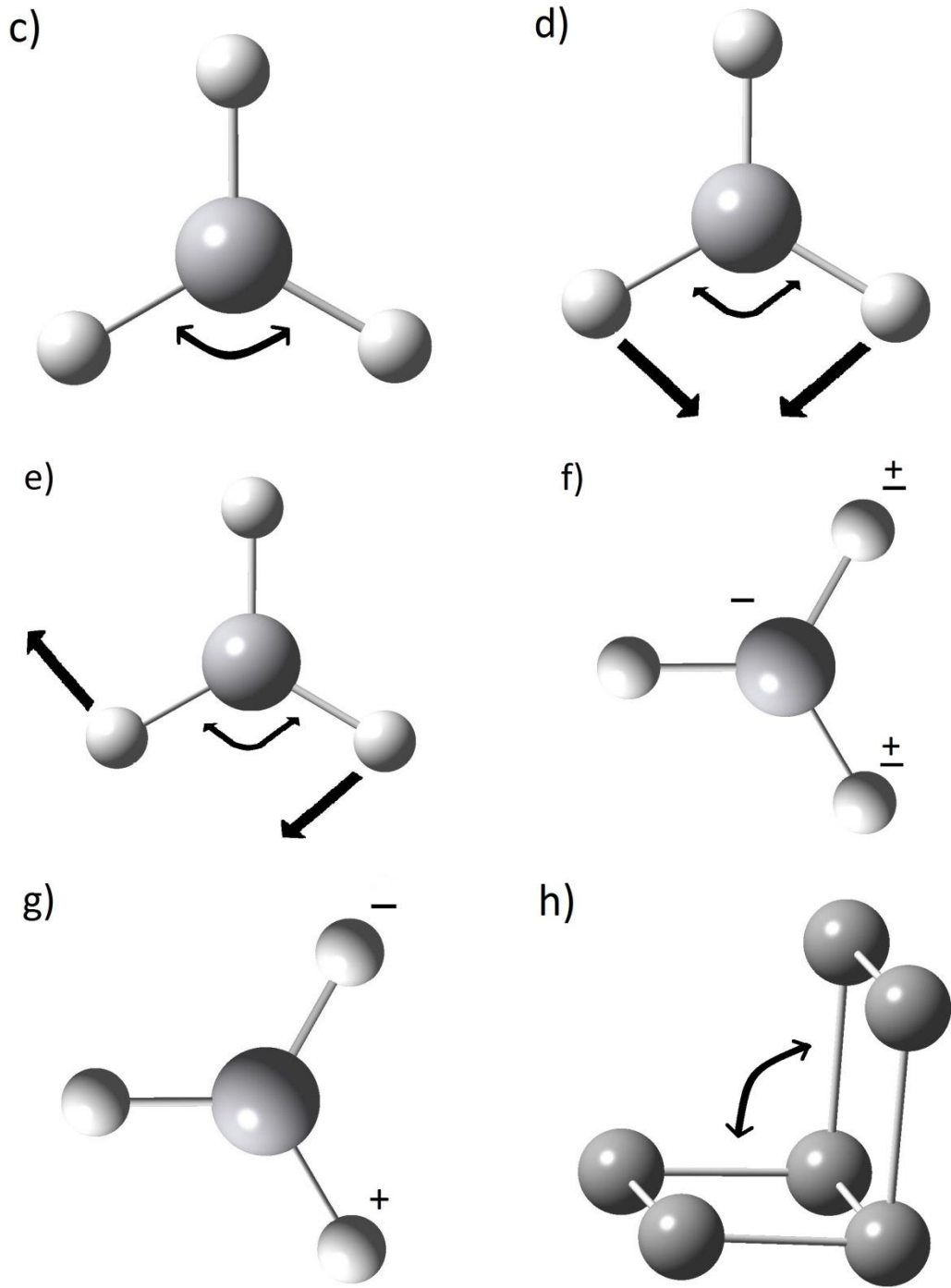
### 4) Düzlem dışı açı bükülmesi (Out of plane bending)

Molekül düzlemine dik doğrultudaki açı değişimidir. Genelde kapalı bir halka oluşturan moleküllerde görülür ve hareketin biçiminden dolayı şemsiye titreşimi denir.  $\gamma$  ile gösterilir (Şekil 2.4.i).



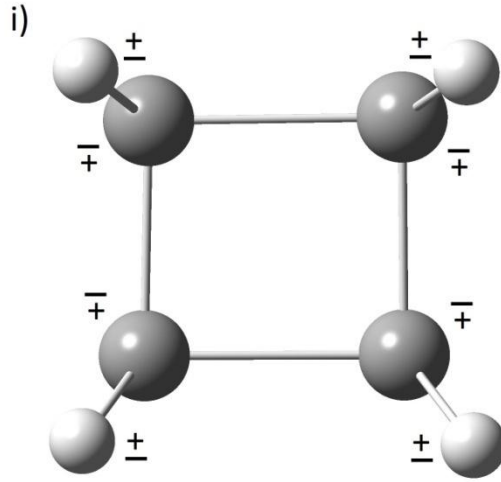
Şekil 2.4. Temel titreşim türleri

- a) Simetrik gerilme titreşimi b) Asimetrik gerilme titreşimi c) Açı bükülme titreşimi d) Makaslama e) Sallanma f) Dalgalanma g) Kıvrırma h) Burulma i) Düzlem dışı açı bükülmesi



Şekil 2.4. (Devam) Temel titreşim türleri

- a) Simetrik gerilme titreşimi b) Asimetrik gerilme titreşimi c) Açık bükülme titreşimi d) Makaslama e) Sallanma f) Dalgalanma g) Kıvrırma h) Burulma i) Düzlem dışı açı bükülmesi



Şekil 2.4. (Devam) Temel titreşim türleri

- a) Simetrik gerilme titreşimi b) Asimetrik gerilme titreşimi c) Açık bükülme titreşimi d) Makaslama e) Sallanma f) Dalgalanma g) Kıvrırma h) Burulma i) Düzlem dışı açık bükülmesi

## 2.5. Moleküllerin Titreşim Frekans ve Kiplerinin Tayini

Moleküllerin titreşim frekans ve kiplerinin tayininde grup frekansı ve izotopik yer değiştirmeden faydalanılır.

### 2.5.1. Grup frekansı

Çok atomlu moleküllerin titreşim spektrumlarının yorumlanmasında en çok kullanılan yöntemlerin başında grup frekansı gelmektedir. Molekülün bütün atomlarının aynı faz ve frekansta hareket etmesi anlamına gelen temel titreşimlerin genlikleri, titreşim frekanslarının kütle ile ters orantılı olmalarından dolayı birbirinden farklıdır. Molekül içindeki herhangi bir grup, molekül içindeki diğer atomlara oranla daha hafif (OH, NH, NH<sub>2</sub> gibi) veya daha ağır atomlar içeriyorsa (CCI, CBr, CI gibi), bu tip grupların molekülün geri kalanından bağımsız hareket ettiği düşünülür. Molekülde titreşen bir grubun toplam titreşim potansiyeline katkısı, molekülün geri kalanının katkısından farklıdır. Bundan dolayı molekül içindeki bu grubun, molekülün geri kalanından bağımsız titreştiği düşünülebilir.

Harmonik bir titreşici için frekans ifadesi

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.22)$$

şeklindedir. Burada  $k$ ; kuvvet sabiti,  $\mu$ ; indirgenmiş küttedir. Kuvvet sabitinin büyük olması atomların denge pozisyonunda hareketin zorlaşmasına sebep olacağından ikili ve üçlü bağların gerilme frekansları tekli bağlardan daha yüksektir. Pek çok organik ve inorganik grupların frekansları belli olup yapı analizinde kullanılır. Moleküllerin normal titreşimleri iskelet ve grup titreşimleri olarak iki grupta incelenmektedir. 1400-700  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında çok farklı frekanslarda bandların gözlenir ve bu iskelet titreşim bölgesine *parmak izi bölgesi* de denilmektedir. Bazı grup frekansları Çizelge 2.3' de verilmiştir [12].

Çizelge 2.3. Bazı grup frekansları

| Grup                      | Titreşim dalga sayısı aralığı ( $\text{cm}^{-1}$ ) |
|---------------------------|--|
| O-H gerilme               | 3650-3550  |
| N-H gerilme               | 3500-3250  |
| C-H gerilme               | 3200-2900  |
| CH <sub>2</sub> bükülme   | 1465-1450  |
| CH <sub>3</sub> bükülme   | 1450-1350  |
| S=O gerilme               | 1100-1000  |
| C-H düzlem dışı bükülmesi | 800-600  |

### 2.6. 2,2'-Dipyridylamine Molekülünün Temel Titreşimleri ve Simetri Türleri

Molekül formülü  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_3$  şeklinde olan dpa molekülünün toplam atom sayısı 22 dir. Lineer olmayan düzlemsel bir yapıda olduğundan  $3N-6= 60$  tane temel titreşim moduna sahiptir. Molekülün içinde bulunabileceği tüm yapılar  $\text{C}_1$  nokta grubundadır.  $\text{C}_1$  nokta grubunun karakter tablosu Çizelge 2.4' de verilmiştir.

Çizelge 2.4. C<sub>1</sub> nokta grubunun karakter tablosu

|                |   |
|----------------|---|
| C <sub>1</sub> | E |
| A              | 1 |

İndirgenme formülü kullanılarak indirgenemez karakterlere ait simetri türleri elde edilebilir. İndirgenme formülü

$$a_i = \frac{1}{h} \sum_R n_r X_i(R) X(R) \quad (2.23)$$

$a_i$  = i simetri türündeki titreşim kipi sayısı

h = grubun derecesi

$n_r$  = sınıftaki simetri işlem sayısı

$X_i(R)$  = i simetri türündeki indirgenemeyen gösterimin karakteri

$X(R)$  = indirgenemeyen gösterimin karakteri

Elde edilen simetri türlerinden öteleme ve dönme hareketlerinin simetri türleri çıkarılarak temel titreşim türleri bulunabilir [13].

C<sub>1</sub> nokta grubu için  $l_1^2 = h = 1$  olur. Eş. 2.23 kullanılırsa

$$n_A = \frac{1}{1} [(3.1.22)] = 66$$

$$\Gamma_{3N} = 66A$$

şeklinde  $\Gamma_{3N}$  bulunmuş olur. A simetri türünde 3 dönü, 3 öteleme hareketi vardır.

Buna göre titreşim hareketi için

$$\Gamma_{\text{titreşim}} = \Gamma_{3N} - (\Gamma_{\text{öteleme}} + \Gamma_{\text{dönü}}) = 60A$$

olarak temel titreşimleri bulunmuş olur.



## 2.7. Moleküler Modelleme

Moleküler modelleme; fizik kanunlarına dayanarak moleküler şekillenimin fiziksel özelliklerinin hesaplanmasıdır. Kullanılan metotlar matematiksel olarak ifade edilebilir fakat analitik olarak bir moleküle uygulanmaları son derece zordur ve zaman alır. Bu yüzden bilgisayar programı olarak kodlanmıştır.

Moleküler bir sistem için enerji ifadesi bilinirse, ifadenin türevlerinden molekülün diğer özelliklerini hesaplamak mümkündür. Bu hesaplanabilirlik durumu Çizelge 2.6' da gösterilmektedir [14].

Çizelge 2.5. Enerji türevleri ve hesaplanabilen fiziksel büyüklükler

|  | Hesaplanabilen Fiziksel Büyüklükler   |
|--|---|
| $dE/dR$  | Atomlara etki eden kuvvetler, moleküllerin geometrisi, kararlı noktalar                     |
| $d^2E/dR_i dR_j$                                   | Kuvvet sabitleri, temel titreşim frekansları, IR ve Raman spektrumları, titreşim genlikleri |
| $d^2E/dR_i d\mathcal{E}_\alpha$                    | Dipol moment türevleri, harmonik yaklaşımda IR şiddeti                                      |
| $d^3E/dR_i d\mathcal{E}_\alpha d\mathcal{E}_\beta$ | Kutuplanabilirlik türevleri, harmonik yaklaşımda Raman şiddeti                              |

\* Burada E toplam elektronik enerji, R atomik koordinatlar,  $\mathcal{E}$  elektrik alan bileşenidir.

Moleküler modelleme metotlarında, moleküler mekanik ve elektronik yapı metotları, moleküler yapı ve özellikleri inceleyen iki temel alandır. Elektronik yapı metotları, *ab initio* metotlar ve yarı deneysel (semiempirical) moleküler orbital metotlar olarak ikiye ayrılır. Bu metotlar temelde aynı hesaplamaları yaparlar ama her iki metodun da farklı avantaj ve dezavantajları vardır.

Moleküler mekanik hesaplamalarında, moleküler yapının basit klasik mekanik modeli oluşturulur. Moleküler mekanik hesaplamaları yapan programlar kimyasal bir sistemde, atomlar arasındaki etkileşimleri klasik mekanik kuralları ile ele alır. Bu programlar hızlı ve kolay bir şekilde temel haldeki bir sistemin enerjisini

hesaplayabilirler. Moleküler metotların en önemli dezavantajı sistemin elektronik yapısı hakkında hiçbir bilgi verememesidir.

Elektronik yapı metotlarında ise kuantum mekanik yasalar kullanılır. Kuantum mekaniğine göre bir sistemin enerjisi Schrödinger dalga denklemiyle verilir ve bu enerji ifadesi sistemle ilgili pek çok bilgi içermektedir. Hidrojen ve benzeri sistemler hariç Schrödinger denkleminin tam çözümü yapılamamaktadır. Bu yüzden bazı yaklaşık çözümler yapılır.

*Ab initio* moleküler orbital yöntemleri de elektronik yapı metotları gibi kuantum mekaniksel temellere dayanır ve bu yöntemler ile elektronik yapı ve buna bağlı özellikler hesaplanabilir. Bu yöntemlerin en ciddi dezavantajı ise hesaplama süresinin (computational cost) oldukça fazla olmasıdır. Bu problemi en aza indirmek için hesaplama süresini azaltmada bazı basitleştirmeler yapılabilir.

Yarı deneysel metotlar, moleküler mekanik metotlar ve *ab initio* metotları arasında bir durumdur. Hesaplama süresi *ab initio* hesaplamalarına göre oldukça kısadır. Çok küçük sistemler için kullanılabildiği gibi büyük sistemlerde başarılı sonuçlar vermektedir. Bazı önemli yarı deneysel metotlar CNDO, INDO, MINDO/3, NDDO, AM1 ve PM3 şeklinde sıralanabilir. Hesaplamalarda kuantum mekanik yöntemler kullanılır. Bu metotlarda hesaplamaları kolaylaştırmak ve hesaplama süresini azaltmak için deneysel verilerden elde edilen bazı parametreler hesaplamanın yapılacağı programlarda giriş verisi olarak kullanılmaktadır.

Yarı deneysel ve *ab initio* metotlar, elde edilen sonuçların doğruluğu ve hesaplama maliyeti açısından birbirinden farklılık gösterirler. Yarı deneysel yöntemlerle hesaplamalar zaman açısından oldukça kısadır, ayrıca iyi parametre setlerinin olduğu sistemlerde hem nitel hem de nicel açıdan yapılar hakkında doğru tahminler verir.

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

Moleküllerin titreşim spektrumlarının ve kuvvet alanlarının kuantum mekaniksel *ab initio* yöntemlerle hesaplanması ilk olarak P. Pulay'ın 1969'daki klasik çalışmasına dayanmaktadır. Bu çalışmada; kuvvet veya gradyent metodu denilen metot önerilmiş ve atomlara etki eden kuvvetlerin *ab initio* metotlarla analitik olarak elde edilebileceği gösterilmiştir. İkinci ve daha üst mertebeden analitik türevlerin elde edilmesi kuantum mekaniksel hesaplama metotları için büyük bir gelişme olmuştur. Enerji ifadesinde birinci türevlerin hesaplanması sonucu geometri optimizasyonu yapılır. İkinci türevler ise kuvvet sabitini dolayısıyla da titreşim frekanslarını verir. IR şiddetleri ise hesaplama zamanının fazla olmaması için dipol momentlerin türevlerinden bulunur. Günümüzde kuantum mekaniksel yöntemler kullanarak hesaplama yapan Gaussian gibi paket programların tamamında değişik mertebelerden analitik türevler kullanılır [12].

### 2.7.1. Hartree-Fock yöntemi

Hartree-Fock (HF) metodu, çok elektronlu atom ve iyonların özelliklerinin çoğunu hassas olarak tanımlamaktadır. 1928'de Hartree tarafından formüle edilen bu yaklaşımın çıkış noktası zamandan bağımsız parçacık modelidir. Bu modele göre her elektron, çekirdeğin çekici alanı ve diğer elektronların itme etkileşmelerinin ortalama etkisini hesaba katan bir etkin potansiyelde hareket eder. Bu yüzden, çok elektronlu sistemdeki her elektron, kendi dalga fonksiyonu ile tanımlanır. Hartree, bireysel elektron dalga fonksiyonlarının denklemlerini yazarak, denklemleri çözmek amacıyla orijinal bir tekraralama süreci önerdi.

Pauli'nin dışarlama ilkesi ile antisimetri gereğini dikkate alan genelleştirme 1930' larda Fock ve Slater tarafından yapılmıştır. HF yaklaşımında, bağımsız parçacık yaklaşıklığı ve Pauli'nin dışarlama ilkesine uygun olarak, N elektronlu dalga

fonksiyonunun bir  $\phi$  Slater determinanı veya başka bir deyişle bireysel elektron-spin yörüngemsilerinin antisimetrik bir çarpımı olduğu varsayılır. Sonra “en iyi” elektron-spin yörüngemsilerini bulmak için, Slater determinantının en iyi biçimi varyasyonel yöntem kullanılarak elde edilir. N elektronlu bir atomun, Schrödinger denkleminin çözümü olan  $\psi(q_1, q_2, \dots, q_N)$  dalga fonksiyonunun Slater determinantının sadece bir sonsuz toplamı ile temsil edilebildiğini belirtelim. Buna göre HF yöntemi atomsal dalga fonksiyonları ve enerjilerinin bulunmasında bir ilk adım gibidir. HF yönteminin uygulanması atomlarla (iyonlarla) sınırlı olmayıp bir molekül veya katıdaki elektronlar gibi başka sistemlere de uygulanabilir [15].

### 2.7.2. Enerji ifadeleri ve yoğunluk fonksiyonu teorisi

Bir molekülün enerjisi ve fiziksel büyüklükleri Schrödinger denkleminin çözülmesiyle elde edilmektedir. Schrödinger denklemi,

$$H\psi = E\psi \quad (2.24)$$

ile verilir. Burada  $H$  moleküldeki etkileşmeleri tanımlayan bir operatör,  $\psi$  moleküler dalga fonksiyonu,  $E$  ise moleküler sistemin farklı kararlı durumlarına karşılık gelen enerjilerdir.

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

Bir molekülün elektronik enerjisi kuantum mekaniksel olarak

$$E_e = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (2.25)$$

yazılabilir. Burada  $E^T$  elektronların hareketinden kaynaklanan kinetik enerji,  $E^V$  çekirdek-elektron çekim ve çekirdek çiftleri arasındaki itme potansiyel enerjisidir.  $E^J$  elektron itme terimi,  $E^{XC} = E^X + E^C$  ise değiş tokuş ( $E^X$ ) ve korelasyon ( $E^C$ ) terimi olup elektron etkileşmelerinin geri kalan kısmını kapsar. Değiş tokuş enerjisi aynı spinli elektronlar arasındaki etkileşme enerjisi olup kuantum mekaniksel dalga fonksiyonunun antisimetriğinden ortaya çıkar. Korelasyon enerjisi ise farklı spinli elektronlar arasındaki etkileşme enerjisidir.

Enerjinin açık ifadesi  $\psi$ 'ye bağlı ise bu Hartree-Fock (HF) modeli olarak bilinir. HF modeli korelasyon yani elektronlar arası etkileşim enerjilerini dikkate almaz. Eğer enerji ifadesi elektron yoğunluğu  $\rho$ 'ya bağlı ise bu Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (Density Functional Theory / DFT) olarak bilinir.

Yoğunluk fonksiyonu teorisinde sık kullanılan iki kavram vardır. Bunlar; (1) Elektron yoğunluğu,  $\rho = \rho(r)$ : herhangi bir noktadaki elektron yoğunluğu; (2) Tekdüze elektron gazı modeli: bir bölgedeki yük dağılımının, sisteme düzgün dağılmış  $n$  tane elektron ve sistemi nötralize edecek kadar pozitif yükten oluştuğu varsayımına dayalı idealize edilmiş bir model. Klasik DFT modellerinde enerji ifadeleri elde edilirken elektron dağılımının  $V$  hacimli bir küp içinde olduğu ve elektron yoğunluğunun  $\rho = n / V$  ile verildiği ve sistemde  $n, V \rightarrow \infty$  olduğu varsayımı yapılmıştır, yani  $\rho$  sabit kabul edilmiştir. Ayrıca fonksiyonel kavramı da DFT' de çok sık kullanılan bir kavram olup bir  $F$  fonksiyonunun  $f(x)$ 'e bağımlılığını ifade eder ve  $F[f]$  ile gösterilir [12].

### 2.7.3. B3LYP karma yoğunluk fonksiyonu teorisi

Dalga mekaniğine dayanan HF teorisi değiş tokuş enerjisi için iyi sonuç vermez ve bu metotla korelasyon enerjileri hesaplanamaz. Fakat kinetik enerji için uygun bir ifade verir. DFT modelleri ise değiş tokuş ve korelasyon enerjilerini daha iyi verir ve böylece tam enerji ifadesi için saf HF veya saf DFT modelleri yerine, bu modellerin her ikisinin enerji ifadelerinin, toplam elektronik enerji ifadesinde kullanılmaları

sonucu, karma modeller üretilmiştir. Bu modeller toplam enerji, bağ uzunlukları, iyonizasyon enerjileri gibi birçok büyüklükleri saf modellerden daha iyi hesaplamaktadırlar.

Literatürde,

Kinetik enerji fonksiyoneli: H28, TF27

Değiş tokuş enerji fonksiyoneli: F30, D30

Korelasyon enerji fonksiyonelleri: LYP, VWN, ...

gibi enerji fonksiyonelleri sıkça karşılaşılan fonksiyonellerdir.

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

$$E_{karma}^{XC} = c_{HF} E_{HF}^X + c_{DF} E_{DFT}^{XC} \quad (2.26)$$

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

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^X + c_o (E_{HF}^X - E_{LDA}^X) + c_1 \Delta E_{B88}^X + E_{VWN3}^C + c_2 (E_{LYP}^C - E_{VWN3}^C) \quad (2.27)$$

ifadesi ile verilmektedir. Burada  $c_0$ ,  $c_1$  ve  $c_2$  katsayıları deneysel değerlerden türetilmiş sabitlerdir. Dolayısıyla B3LYP modelinde bir molekülün toplam elektronik enerji ifadesi;

$$E_{B3LYP} = E_v + E_j + E_{B3LYP}^{XC} \quad (2.28)$$

olarak elde edilir [12].

#### 2.7.4. Baz setleri

Baz seti, atomik orbitallerin matematiksel tanımı olarak ifade edilebilir. Bir moleküler orbital; (i) moleküllerin atomlardan oluşması, (ii) aynı cins atomların farklı cins moleküllerde benzer özellikler göstermeleri nedeniyle atomik orbitallerin toplamı olarak yazılabilir.  $\psi_i$  moleküler orbitali ile  $\phi_\mu$  atomik orbitalleri arasındaki bağıntı,

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \phi_\mu \quad (2.29)$$

ifadesi ile verilir. Burada  $\mu$  atomik orbitalleri temel setler olarak adlandırılmaktadır. Atomik orbitaller için birçok temel set önerilmiştir. Bunlardan minimal baz setleri herhangi bir atom için gerektiği sayıda temel fonksiyon içerirler. Örneğin,

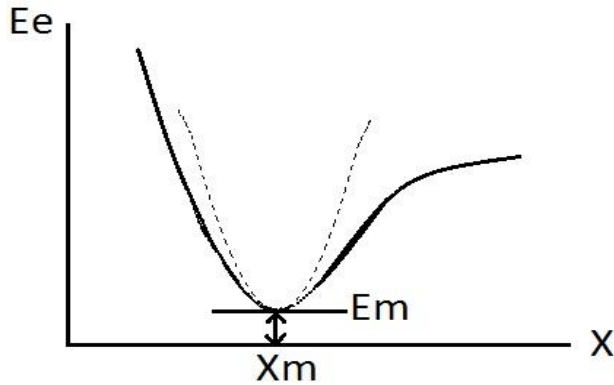
H: 1s

C: 1s, 2s, 2p<sub>x</sub>, 2p<sub>y</sub>, 2p<sub>z</sub>

3-21G, 4-21G, 6-31G setleri temel minimal setlerdir. Polarize baz setleri ise bir atomun taban durumunu tanımlayabilmek için daha fazla terim içerir. Örneğin polarize temel setler karbon atomları için d fonksiyonlarını (orbitalini) da göz önüne alır: 6-31G\* (veya 6-31G(d)) gibi [12].

#### 2.7.5. Geometri optimizasyonu

İki atomlu bir molekülde bağ gerilmesine karşılık gelen elektronik enerji grafiği Şekil 2.5' deki gibi verilebilir. Şekilde minimum enerjili nokta  $E_m$  ve  $x_m$  ile gösterilmektedir.



Şekil 2.5. İki atomlu bir molekülde elektronik enerjinin atomlar arası mesafeye bağımlılığı

Potansiyelin harmonik kısmı Hooke yasası ile verilir.

$$E = E_m + \frac{1}{2}G(x - x_m)^2 \quad (2.30)$$

Burada G enerjinin konuma (x) göre ikinci türevidir ve kuvvet sabiti olarak adlandırılır. Yani kuvvet sabiti,

$$\frac{d^2E}{dx^2} = G \equiv k \quad (2.31)$$

ifadesi ile verilir. Gradyent vektörü,

$$\langle g | \equiv g = \left( \frac{\partial E}{\partial x_1}, \frac{\partial E}{\partial x_2} \right) \quad (2.32)$$

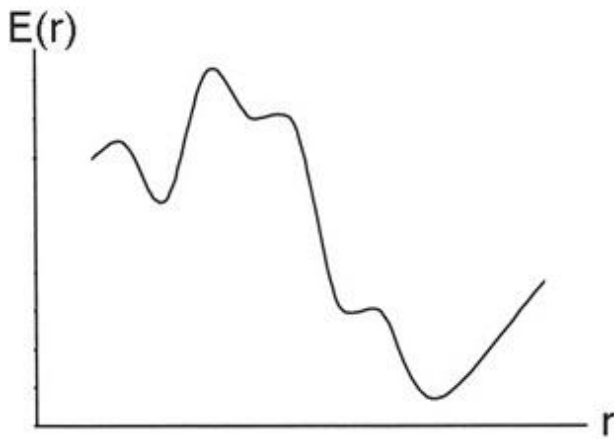
ile verilir. Burada E enerji;  $x_1$ ,  $x_2$  de konumu ifade etmektedir. Moleküler geometri optimizasyonu bu konumlara karşılık gelen minimum enerjili noktaları bulmak demektir. Bu da ilk aşamada yukarıda verilen gradyent vektörünü bulmak, daha sonra da bu vektörü sıfır yapan noktaları bulmaktır. Gradyent vektörünün sıfır



olduğu noktalar minimum enerjili duruma karşılık gelir ve molekülün bu durumdaki geometrisine de denge durumu geometrisi denir.

Moleküllerdeki yapısal değişiklikler molekülün enerjisinde ve diğer birçok özelliklerinde değişiklikler oluşturur. Molekülün yapısındaki küçük değişiklikler sonucu oluşan enerjinin koordinata bağımlılığı *potansiyel enerji yüzeyi* (PES) olarak tanımlanır. Bir molekülün potansiyel enerji eğrileri veya yüzeyi bilindiği zaman denge durumundaki geometriye karşılık gelen minimum enerjili nokta bulunabilir.

Şekil 2.6’ da görüldüğü gibi bir molekül için potansiyel enerji yüzeyinde birçok maksimum ve minimumlar görülür. Potansiyel enerji yüzeyindeki minimumlar sistemin dengede olduğu yerdir. Tek bir molekül için farklı minimumlar farklı konformasyonlara veya yapısal izomere karşılık gelir. Sırtlardaki düşük nokta bir yönde yerel minimum, diğer yönden bir maksimumdur. Bu tür noktalara *eyer noktaları* (saddle point) denir. Bunlar iki denge yapısı arasındaki geçiş yapısına karşılık gelir.



Şekil 2.6. İki boyutta potansiyel enerji yüzeyi

Geometrik optimizasyon, potansiyel enerji yüzeyindeki minimumları araştırır ve bu şekilde moleküler sistemin denge yapılarını tahmin eder. Optimizasyon aynı zamanda geçiş yapılarını da araştırır.

Minimumlarda ve eyer noktalarında enerjinin birinci türevi yani gradyent sıfırdır. Kuvvet, gradyentin negatifidir ve o da sıfırdır. Böyle noktalar *kararlı noktalar* olarak adlandırılır. Tüm başarılı geometri optimizasyonları bu kararlı noktaları bulmayı hedefler.

Optimizasyon belli bir giriş geometrisi ile başlar ve potansiyel enerji yüzeyini dolaşır. Her noktada enerji ve gradyent hesaplanır. Hesaplanan geometride gradyent vektörü sıfır ve bu aşamada hesaplanan değerlerle bir sonraki aşamada hesaplananlar arasındaki fark ihmal edilebilir bir değerde ise optimizasyon tamamlanmış olur [14].

### 3. DENEYSEL METOT

#### 3.1. Deneysel Çalışma

Bu çalışmanın deneysel kısmında kullanılan 2,2'-Dipyridylamine ( $C_{10}H_9N_3$ ), potasyumtetrakloroplatinat(II) ( $K_2PtCl_4$ ) ve sodyumtetrachloropalladate(II) ( $Na_2PdCl_4$ ) Sigma Aldrich' ten alınmış ve üzerinde hiçbir işlem yapılmadan deneysel çalışmalarda kullanılmıştır. Çalışmanın ilk kısmında 1 mmol dpa, 10 ml suyun içine konularak yaklaşık  $60^\circ C$  sıcaklıkta 15 dakika boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Aynı şekilde 1mmol sodyumtetrachloropalladate(II) 10 ml suya katıldı ve yaklaşık  $60^\circ C$  sıcaklıkta 15 dakika boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Oluşan karışım, dpa' nın bulunduğu çözeltiye eklendi ve  $60^\circ C$  de 24 saat boyunca karıştırıldı. Sonuç olarak oluşan kahverengi renkli katı numune filtre kâğıdı vasıtası ile toplandı, eter ile yıkandı ve kurutuldu. Yine aynı yolla, 1 mmol dpa, 10 ml suyun içine konularak yaklaşık  $60^\circ C$  sıcaklıkta 15 dakika boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. 1mmol potasyumtetrakloroplatinat(II) 10 ml suya katıldı ve yaklaşık  $60^\circ C$  sıcaklıkta 15 dakika boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Oluşan karışım dpa' nın bulunduğu çözeltiye eklendi ve  $60^\circ C$  de 24 saat boyunca karıştırıldı. Sonuç olarak oluşan sarı renkli katı numune filtre kâğıdı vasıtası ile toplandı, eter ile yıkandı ve kurutuldu. Bileşiklerin orta-IR, uzak-IR ve Raman spektrumları deneysel olarak kaydedildi. Serbest ligandın orta-IR ve uzak-IR spektrumları deneysel olarak kaydedilerek, Raman değerleri Referans [3]' den alındı. Hesaplanan ve bulunan C, H, N değerleri aşağıdaki tablo da verilmiştir.

Çizelge 3.1. Bileşiklerin elementel analiz sonuçları

| Bileşik                | H (%)    |            | C (%)    |            | N (%)    |            |
|------------------------|----------|------------|----------|------------|----------|------------|
|                        | Deneysel | Hesaplanan | Deneysel | Hesaplanan | Deneysel | Hesaplanan |
| Pd(dpa)Cl <sub>2</sub> | 3,0      | 2,6        | 33,2     | 34,5       | 11,5     | 12,0       |
| Pt(dpa)Cl <sub>2</sub> | 2,1      | 2,1        | 26,8     | 27,4       | 9,2      | 9,6        |

Çizelge 3.1 incelendiğinde her iki bileşik içinde hesaplanan CHN değerlerinin deneysel sonuçlarla uyum içinde olduğu görülmektedir. Bu sonuçtan yola çıkarak yapılan bileşiklerde ligand-metal bağlanmasının 1:1 şeklinde olduğu yorumlandı.

### 3.2. Kullanılan Teknik ve Cihazlar

Çalışmanın deneysel kısmında moleküllere ait titreşim spektrumları FT-IR ve FT-Raman spektrometreleri ile kaydedilmiştir. Ayrıca sentezlenen bileşikler için elementel analizler yapılmıştır. Pd(dpa)Cl<sub>2</sub>, Pt(dpa)Cl<sub>2</sub> ve serbest ligandın infrared spektrumları 3750-550 cm<sup>-1</sup> aralığında Bruker FTIR spektrometre ve ATR aparatı yardımıyla kaydedilmiştir. Kayıtların yapıldığı spektrometrenin çözünürlüğü 2 cm<sup>-1</sup> dir. Örneklerin Raman spektrumları 3500-100 cm<sup>-1</sup> aralığında 1064 nm dalga boyuna sahip Nd: YAG lazer kullanarak Bruker FRA 106/S spektrometresi ile kaydedilmiştir. Uzak-IR spektrumları 700-50 cm<sup>-1</sup> aralığında Bruker IFS 66/S sistem ile çekilmiştir. Oluşan bileşiklerin CHN analizleri varioMICRO CHNS elementel analiz cihazı ile yapılmıştır.

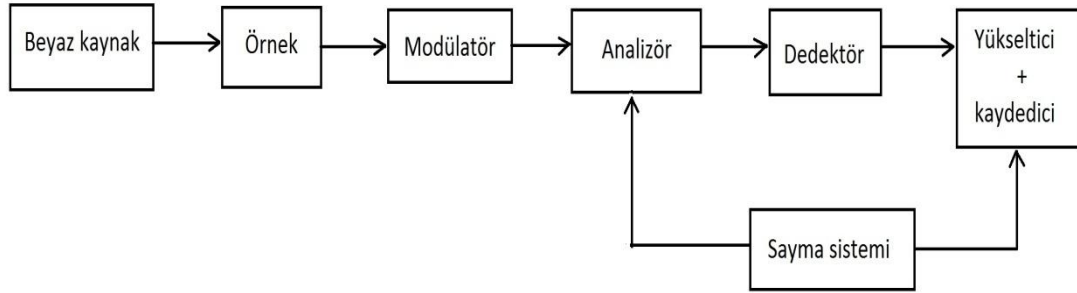
Bu çalışmada kullanılan tüm numunelerin orta-IR spektrumları Gazi Üniversitesi Araştırma Laboratuvarında kaydedilmiştir. Ayrıca moleküllere ait uzak-IR ve Raman spektrumları ile elementel analiz sonuçları Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkezi Laboratuvarı'nda alınmıştır.

#### 3.2.1. Kırmızı-altı (IR) spektrometre

Kırmızı-altı spektroskopisinde soğurulan veya geçen ışık incelenir. Genel olarak bir IR spektrometresi; kaynak, monokromatör ve dedektör olmak üzere üç kısımda incelenebilir.

### 3.2.2. Çift ışınlı IR spektrometre

Çift ışınlı kırmızı-altı spektrometresinin blok diyagramı Şekil 3.1’ de verilmiştir.

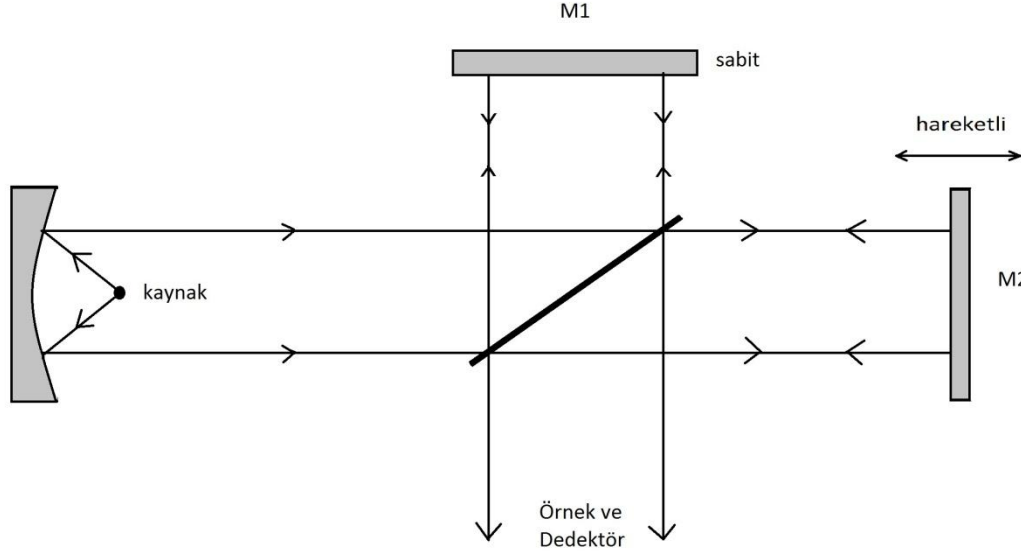


Şekil 3.1. Çift Işınlı IR Spektrometresinin blok diyagramı

Kırmızı-altı spektroskopisinde, incelenecek örnek bu bölgedeki bütün dalga boylarını içeren bir kaynak ile ışınlanır. Onun için beyaz kaynak kullanılır. Örnekten geçen veya örnek tarafından soğurulan ışık incelenir. Bu nedenle analizöre gerek vardır. Analizör optik ağı veya prizma olabilir. Prizma olarak NaCl, KBr, CsI gibi alkali halojenler kullanılır. Kırmızı altında kaynak olarak Nerst Glower ve Globar kullanılır. Nerst Glower; nadir toprak element oksitlerinden yapılmış olup 1800 °C kadar ısıtıldığında akkor hale gelir ve Planck’ ın siyah cisim ışımaya uygun dalga yayar. Kaynak, % 90 zirkonyum oksit, % 7 yitrium oksit, % 3 erbiyum oksit içerir. Globar; SiC<sub>2</sub>’ den oluşmuştur. 1200-1800 °C arasında ısıtıldığında akkor hale gelip, kırmızı-altı bölgede Maxwell dağılımına uygun olarak bir elektromanyetik dalga yayar.

Modülatör; örnekten çıkan ışınları, saniyede belli kareler keserek, dedektörde alternatif sinyal oluşturur. Bir mekanik veya elektronik devre kesicidir. 10 ile 1000 Hz arasında değişen belli bir frekansta çalışır. Analizör; örnekten çıkan dalgaların geldiği kısımdır. İstenilen dalga boyu ayarlaması, dönen bir tabla üzerinde bulunan optik ağı ya da prizma ile yapılır. Prizmanın tek bir konumunda, tek bir frekans değerinin dedektöre gelmesi sağlanır. Dedektör olarak termopiletler kullanılır [13].

### 3.2.3. Fourier transform IR spektrometre (FT-IR)



Şekil 3.2. Fourier Transform IR Spektrometrenin şematik gösterimi

Bu tür spektrometrelerde monokromatör kullanılmaz ve ışık kaynağından gelen tüm frekansların örnek ile aynı anda etkileşmesi sağlanır ve tüm frekansları içeren bu bilgilerin zamanla değişimi izlenir. Bu tür uygulamalarda spektrum, frekans ölçeği yerine zaman ölçeğinde elde edilir.

Fourier transform IR spektrometresi, Michelson interferometresi esasına dayanır. Şekil 3.2' de gösterildiği gibi, ışın demeti bu düzeneğin ortasına yerleştirilen yarı geçirgen bir yüzey yardımıyla şiddetleri birbirine eşit olan iki demete ayrılır. Bu ışınlardan birisi M1 ile gösterilen sabit aynaya kadar yol alır ve buradan yansyarak örneğe ulaşır. Işığın diğer kısmı, belli bir frekansla titreşen ve yerini periyodik olarak değiştiren hareketli bir M2 aynasından yansyarak örnekle etkileşir. Böylece örneğe ulaşmadan önce ışığın M1 aynasından yansyan demeti sabit bir yol, M2 aynasından yansyan demeti ise değişken bir yol almış olur. M1 ve M2 aynalarından yansyarak örneğe ulaşan iki ışın demetinin aldıkları yollar birbirine eşit ise, iki ışın arasında yapıcı girişim olur ve dalga kuvvetlenir. Bu iki demetin yol farkı  $\lambda/2$  ise yani M2 ilk konumuna göre  $\lambda/4$  kadar öteye gitmişse, aralarında yıkıcı girişim olur ve dalga tamamen söner. M2 aynasının ilk konumundan  $\lambda/2$  kadar öteye gitmesi ise iki ışının

yol farkının  $\lambda$  kadar farklı olmasını sağlar ve bu durumda da yapıcı girişim olur ve ışık kuvvetlenir. Michelson interferometresi ışığı dedektöre  $2\nu\bar{\nu}$  frekansı ile ulaştırır. Bu frekansa interferogram frekansı  $f$  denir.  $f$ , infrared ışınının dalga sayısı  $\bar{\nu}$  ile orantılıdır. Burada  $\nu$  hareketli aynanın hızı (cm/s),  $\bar{\nu}$  ise dalga sayısıdır. 0,01 cm/s ile 10 cm/s arasında bir hızla hareket ettirilen M2 aynasının her bir konumu için belli bir dalga sayısına sahip infrared ışını, bu eşitliği saptayarak ve yapıcı bir girişim yaparak örneğe ulaşır. Örnek, herhangi bir veya birkaç dalga boyundaki ışığı soğuruyorsa o dalga sayılarındaki ışığın şiddeti azalır. Bu bilgi birbiriyle örtüşen bir dizi dalga içinde saklı kalır. Ancak ters Fourier işleminden sonra ışığın şiddetinin azaldığı dalga sayısı, yani soğurma spektrumu ortaya çıkar. Tipik bir interferometre için yukarıdaki eşitlikte verilen modülasyon frekansı birkaç yüz hertz olduğundan, Fourier dönüşümlü aletlerde hızlı infrared dedektörlerinin kullanılması gerekir. Bu bakımdan Fourier dönüşümlü spektrofotometrelerde hızlı sinyal üreten piezoelektrik dedektörler kullanılır. İnterferometrik spektrum ölçümlerinin alışıla gelmiş spektroskopik ölçümlere göre önemli üstünlükleri vardır. Her şeyden önce bu tür aletlerde, ışık kaynağından gelen tüm dalga boyları birbiri peşine değil aynı anda birlikte kullanılmadığı gibi, ışık herhangi bir aralıktan da geçirilmez. Bu nedenle interferometrik ölçümlerde hem duyarlık daha fazladır, hem de ayırma gücü çok daha büyüktür. Ayrıca ölçüm süresi daha kısa olduğundan sonuçlar daha hızlı üretilir. Tüm spektrum bir saniyeden daha kısa bir sürede elde edilebilir. FTIR spektrometrelerinde elde edilen duyarlılık, bazı çevre kirlenici sıcak gazların yaydıkları infrared ışınları birkaç yüz metre uzaktan ölçme olanağını yaratmıştır. Böylece endüstriyel baca gazlarının uzaktan izlenmesi ve nicel analizi mümkün olmuştur [16].

#### 3.2.4. Raman spektrometresi

Raman spektrumu, IR' nin tamamlayıcısı olup IR' de gözlenemeyen zayıf şiddetteki titreşimler burada gözlenebilir. Raman spektroskopisinin IR' ye göre avantajlı olduğu durumlar vardır; Raman spektroskopisinde, kullanılan malzeme açısından sınırlama yoktur. UV, Görünür ve yakın-IR ışınların kullanılabilmesi, optik olarak

ölçüm kolaylığının olması, sulu ortamda rahatlıkla çalışabilmesi ve dipol moment değişimine gerek duyulmaması yani simetrik gerilmelerin Raman aktif olması gibi IR' ye göre avantajlarından bazılarıdır. Raman cihazı temel olarak üç kısımdan oluşur. Bunlar ışın kaynağı, özel numune kabı ve dedektör olarak sıralanabilir.

Raman spektroskopisinde kullanılan ışın kaynağının çok şiddetli olması gerekir. Bunun için düşük basınçlı ve yüksek akımla civa ark lambaları kullanılır. Numune üzerine düşen ışığın şiddetini daha da arttırmak için civa ark lamba, yay şeklinde yapılır. Böylece numunenin emisyonu artırılır. Bu koşullarda çalışan cihazın fazla ısınmaması için lamba suyla soğutulur.

Son zamanlarda civa ark lambanın yerine daha şiddetli ışın verebilen Helyum Neon lamba kullanılmaya başlanmıştır. Bu lambanın civa lambasına göre kullanılan numunenin yaklaşık 0,1 mL olması, daha uzun dalga boylu ışın kullanıldığından numunede ki moleküllerin parçalanmaması ve numunenin floresans ışığı yaymaması gibi avantajları vardır.

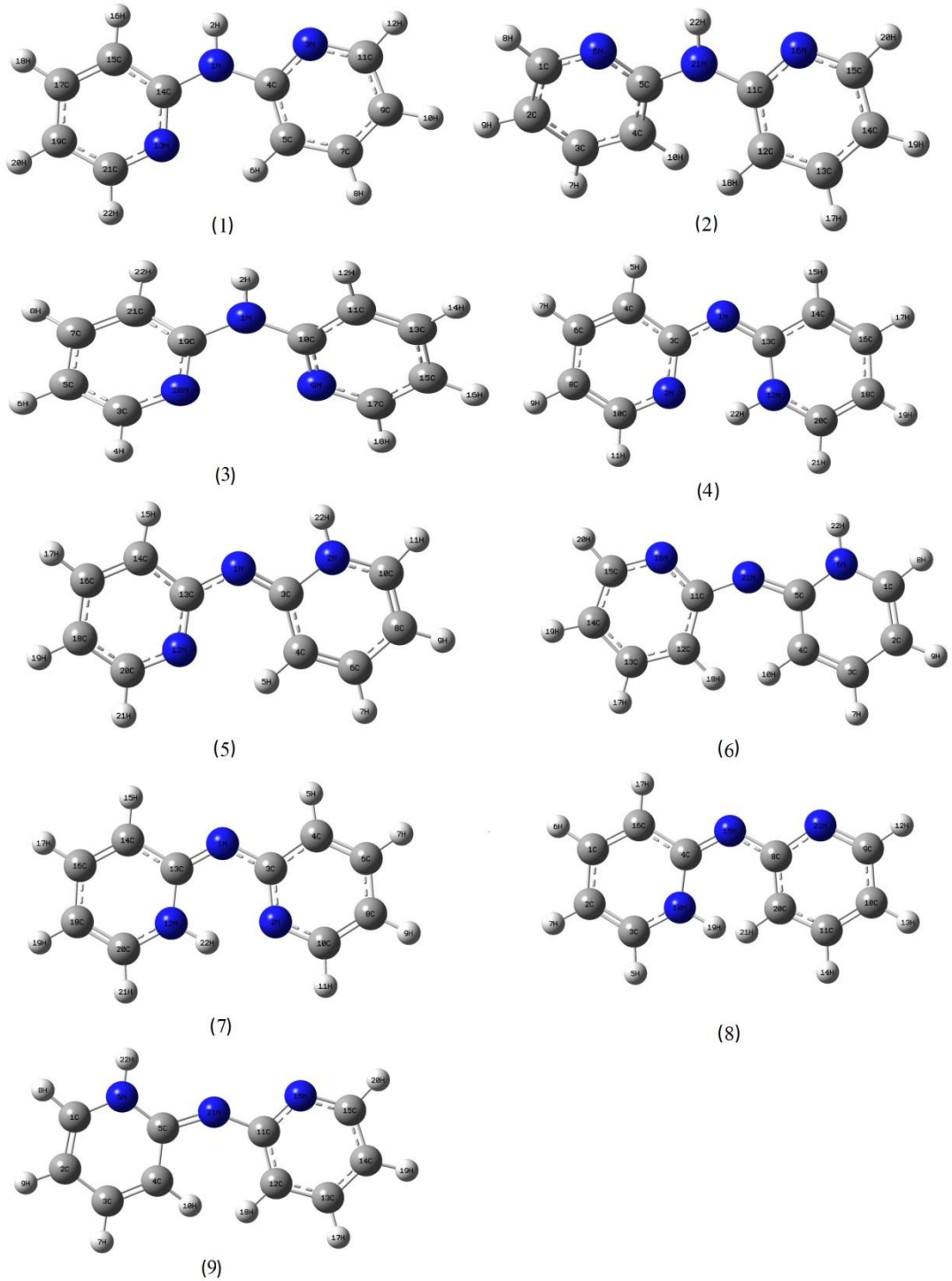
Raman spektrometresinde dalga boyu ayırıcısı olarak prizma kullanılmaktadır. Prizmadan geçen ışın demetleri bir fotoğraf filmi üzerine düşürülür. Prensip olarak sulu çözeltileri, tek kristalleri ve polimerleri incelemek için kullanılır [10].



## 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

### 4.1. 2,2'-Dipyridylamine Molekülü ve Konformasyonları

2,2'-Dipyridylamine (dpa) molekülü erime noktası 95-97 °C, kaynama noktası 222 °C olan, oda sıcaklığında katı fazda bulunan bir maddedir. Molekül formülü  $(C_5H_4N)_2-NH$  ve molekül ağırlığı 171,2 g/mol' dür. Dpa molekülü için teorik olarak, üç adet tautomer ve bu üç tautomerin sahip olduğu toplam dokuz adet izomerden söz edilebilir. Bu konformasyonlar Şekil 4.1' de verilmiştir. Molekülün sahip olabileceği düşünülen dokuz konformasyon için enerji ve Boltzmann Dağılımı ile hesaplanabilen bağıl nüfus hesabı yapılarak, konformasyonlardan hangisinin veya hangilerinin ne oranda var olduğu öngörülebilir.



Şekil 4.1. 2,2'-Dipyridylamine molekülünün sahip olabileceği konformasyonlar

Molekülün sahip olabileceği konformasyonların enerjilerine göre bağlı nüfus dağılımları Çizelge 4.1' deki gibidir. Bağlı nüfusları incelenirken Boltzmann

Dağılımı kullanılmıştır. Molekülün tüm konformasyonlarının enerjileri hesaplanmış ve 4.1 ifadesinde kullanılarak bağıl nüfusları elde edilmiştir.

$$\frac{N_i}{N} = \frac{\rho_i e^{E_i/k_b T}}{Z(T)} \quad (4.1)$$

$$Z(T) = \sum_i \rho_i e^{E_i/k_b T} \quad (4.2)$$

Burada;  $Z(T)$  Bölüşüm fonksiyonu,  $k_b$  Boltzmann Sabiti,  $T$  Kelvin cinsinden oda sıcaklığı,  $E_i$  i. Enerji düzeyi,  $\rho_i$ ;  $E_i$  enerji düzeyine sahip durumların sayısı ifade eder.

Çizelge 4.1. 2,2'-Dipyridylamine konformasyonlarının enerjileri ve bağıl nüfus dağılımları

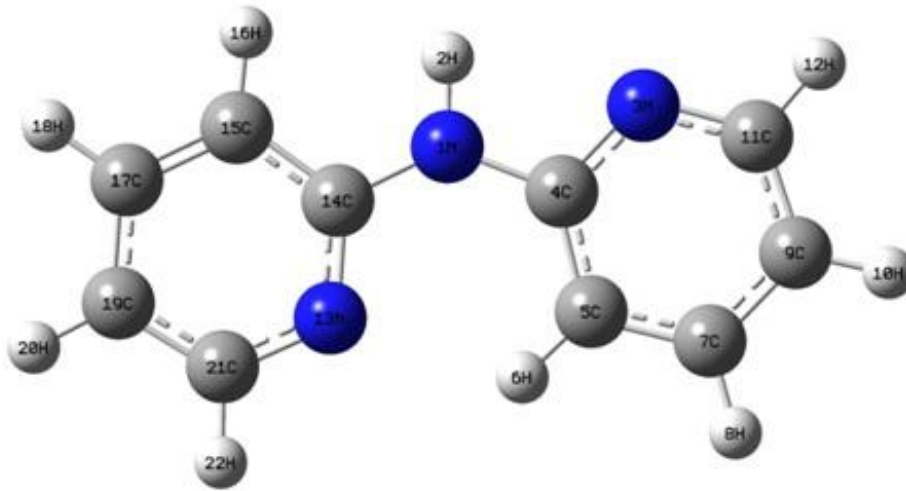
| Konf. | Enerji(Hartree) | Enerji(kcal/mol) | $\Delta E^*$ (kcal/mol) | Bağıl nüfus (%) |
|-------|-----------------|------------------|-------------------------|-----------------|
| 1     | -550,8911972    | -345689,18426    | 0                       | 97              |
| 2     | -550,8879718    | -345687,16030    | 2,02                    | 3               |
| 3     | -550,8786061    | -345681,28324    | 7,90                    | 0               |
| 4     | -550,8829684    | -345684,02060    | 5,16                    | 0               |
| 5     | -550,8724313    | -345677,40852    | 11,78                   | 0               |
| 6     | -550,8724313    | -345677,40852    | 11,78                   | 0               |
| 7     | -550,8829684    | -345684,02060    | 5,16                    | 0               |
| 8     | -550,8829681    | -345684,02041    | 5,16                    | 0               |
| 9     | -550,8724313    | -345677,40852    | 11,78                   | 0               |

$$*\Delta E = E_n - E_1$$

Çizelge 4.1' den de görüldüğü gibi Boltzmann Dağılımına göre en kararlı ve bulunma ihtimali neredeyse %100 olanın Şekil 4.1.a' da ki trans yapı (dpa-1) olduğu görüldü. Yine bağıl nüfus hesabına göre Şekil 4.1.b' de ki yapı (dpa-2) için, çok düşük bulunma ihtimali ve bağıl nüfus oranı olsa da teorik olarak varlığından bahsedilebilir. Serbest halde bulunmamasına rağmen metallerle yaptığı bileşiklerde oluşan yapı (dpa-3) ise Şekil 4.1.c' de ki cis yapıdır.

#### 4.2. 2,2'-Dipyridylamine Molekülünün Geometrik Parametreleri

Moleküllerin geometrik yapısındaki en küçük değişimler titreşim frekanslarında ciddi değişimlere sebep olabileceğinden, titreşim frekanslarını inceleyebilmek için, yapıların geometrilerini ele almak gereklidir [17]. Bu yüzden titreşim frekanslarını incelemeye önce serbest dpa molekülü (ligand) ve bileşiklerin geometri optimizasyonu yapıldı ve moleküllere ait yapısal parametreler hesaplandı.



2,2'-Dipyridylamine

Şekil 4.2. 2,2'-Dipyridylamine molekülünün optimize edilmiş geometrisi

Çalışmanın bu kısmında dpa molekülünün geometrik parametreleri hesaplanarak deneysel verilerle kıyaslandı. Her bir atom için net atomik yük, Gaussian paket programında, NPA (Natural Population Analysis) vasıtasıyla belirlendi.

Liganda ait optimize edilmiş moleküler yapı Şekil 4.2. de verilmiştir. Tüm bağ uzunlukları ve bağ açıları DFT/B3LYP fonksiyoneli, 6-311++G\*\* baz seti kullanılarak elde edildi. Teorik olarak elde edilen bu değerler Schödel ve arkadaşlarının deneysel verileri ile kıyaslandı [18]. Serbest ligand için hesaplanan ve

deneysel bağ uzunlukları ile bu değerler arasındaki farklar Çizelge 4.2, bağ açıları Çizelge 4.3' de görülmektedir.

X-ışını kırınımında hidrojen atomlarının düşük saçılma faktörlerinden dolayı, ölçülen C–H bağ uzunluklarının, hesaplanandan daha kısa olduğu bilinmektedir [19]. Bu sebepten dolayı Çizelge 4.2' de hesaplanan tüm C–H bağları deneysel değerlerden daha uzundur.

Çizelge 4.2. 2,2'-Dipyridylamine molekülünün deneysel ve teorik bağ uzunlukları

| Atomlar | Deneysel* | Hesaplanan | $\Delta^{**}$ |
|---------|-----------|------------|---------------|
| 1N–2H   | 0,897     | 1,010      | 0,113         |
| 1N–4C   | 1,387     | 1,395      | 0,008         |
| 1N–14C  | 1,387     | 1,384      | 0,003         |
| 3N–4C   | 1,342     | 1,342      | 0,000         |
| 3N–11C  | 1,342     | 1,333      | 0,009         |
| 4C–5C   | 1,400     | 1,405      | 0,005         |
| 5C–6H   | 0,950     | 1,078      | 0,128         |
| 5C–7C   | 1,380     | 1,388      | 0,008         |
| 7C–8H   | 0,950     | 1,085      | 0,135         |
| 7C–9C   | 1,383     | 1,394      | 0,011         |
| 9C–10H  | 0,950     | 1,083      | 0,133         |
| 9C–11C  | 1,373     | 1,391      | 0,018         |
| 11C–12H | 0,950     | 1,087      | 0,137         |
| 13N–14C | 1,335     | 1,335      | 0,000         |
| 13N–21C | 1,344     | 1,340      | 0,004         |
| 14C–15C | 1,403     | 1,414      | 0,011         |
| 15C–16H | 0,950     | 1,084      | 0,134         |
| 15C–17C | 1,371     | 1,381      | 0,010         |
| 17C–18H | 0,950     | 1,084      | 0,134         |
| 17C–19C | 1,386     | 1,400      | 0,014         |
| 19C–20H | 0,950     | 1,082      | 0,132         |
| 19C–21C | 1,373     | 1,386      | 0,013         |
| 21C–22H | 0,950     | 1,087      | 0,137         |

\* Deneysel veriler Referans [18]' den alınmıştır.

\*\*  $\Delta = |\text{Deney-Hesap}|$  (Å)

Dpa için tüm C–C bağları çok iyi tahmin edilmiştir. Özellikle 4C–5C ve 5C–7C bağ uzunluklarında ki sapmalar sırasıyla 0,005 ve 0,008 Å’ dur. 7C–9C ve 9C–11C değerleri deneysel değerlere göre çok az uzundur. Çizelge 4.2’ ye göre hesaplanan C–N bağ uzunlukları, deneysel verilerle kıyaslandığında mükemmel derecede uyumludur. Sırasıyla 1C–4N, 3N–4C ve 3N–11C için deneysel değerlerden sapmalar, 0,008, 0,000 ve 0,009 Å şeklindedir. Deneysel ve hesaplanan değeri arasında en ciddi fark olan bağlardan biride N–H bağıdır. Yapılan hesaplarda 1N–2H bağ uzunluğu 1,010 Å olarak bulunmasına rağmen deneysel değeri 0,897 Å dir. Deneysel ve teorik N–H bağ uzunluğu arasındaki fark yalnızca teoride yapılan ihmallerden dolayı değildir. Bu farkın sebebi deney sonuçlarından alınan verilerin yetersizliği ve bazen de sıfır nokta titreşim hareketlerinin ortalamasının alınmasından kaynaklanmaktadır [20]. Ayrıca moleküller arası hidrojen bağları, genellikle N–H bağlarının kısalmasına yol açmaktadır. Bu da deneysel ve teorik N–H bağ uzunluk değeri arasındaki farkın diğer bir sebebi olarak düşünüldü.

Çizelge 4.3. 2,2’-Dipyridylamine molekülünün deneysel ve teorik bağ açıları

| Atomlar   | Deneysel* | Hesaplanan | $\Delta^{**}$ |
|-----------|-----------|------------|---------------|
| 2H–1N–4C  | 113,4     | 111,2      | 2,2           |
| 2H–1N–14C | 116,5     | 116,3      | 0,2           |
| 4C–1N–14C | 129,3     | 132,5      | 3,2           |
| 4C–3N–11C | 117,5     | 118,4      | 0,9           |
| 1N–4C–3N  | 113,0     | 112,2      | 0,8           |
| 1N–4C–5C  | 124,5     | 125,1      | 0,6           |
| 3N–4C–5C  | 122,5     | 122,7      | 0,2           |
| 4C–5C–6H  | 120,9     | 119,9      | 1,0           |
| 4C–5C–7C  | 118,1     | 117,6      | 0,5           |
| 6H–5C–7C  | 121,0     | 122,5      | 1,5           |
| 5C–7C–8H  | 119,9     | 119,4      | 0,5           |
| 5C–7C–9C  | 120,1     | 120,2      | 0,1           |
| 8H–7C–9C  | 119,9     | 120,4      | 0,5           |
| 7C–9C–10H | 121,2     | 121,8      | 0,6           |
| 7C–9C–11C | 117,7     | 117,5      | 0,2           |

\* Deneysel veriler Referans [18]’ den alınmıştır.

\*\*  $\Delta = |\text{Deney-Hesap}|$  (Derece)

Çizelge 4.3. (Devam) 2,2'-Dipyridylamine molekülünün deneysel ve teorik bağ açıları

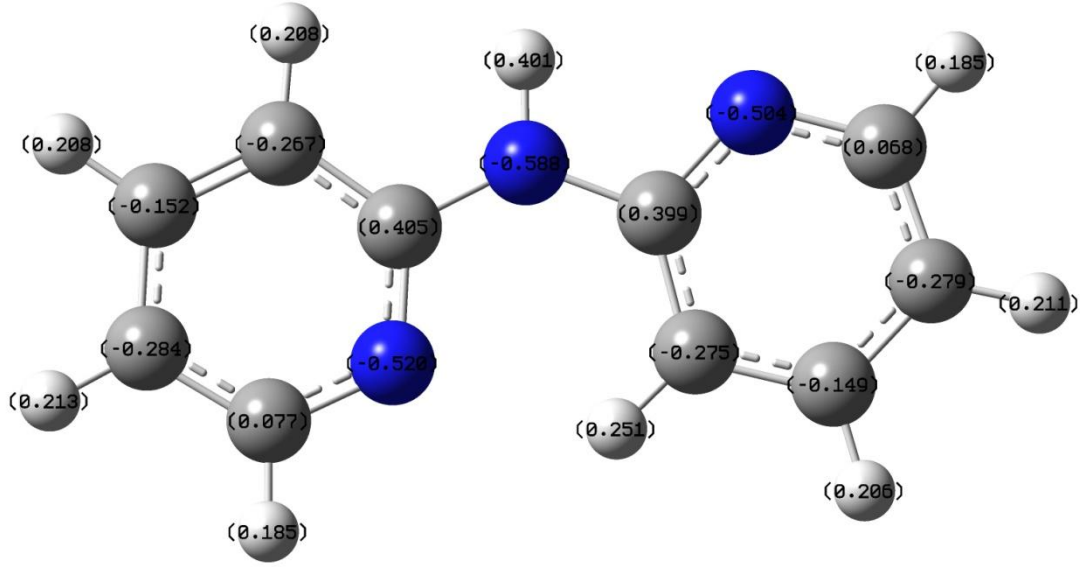
| Atomlar     | Deneysel* | Hesaplanan | $\Delta^{**}$ |
|-------------|-----------|------------|---------------|
| 10H-9C-11C  | 121,2     | 120,7      | 0,5           |
| 3N-11C-9C   | 124,2     | 123,6      | 0,6           |
| 3N-11C-12H  | 117,9     | 115,7      | 2,2           |
| 9C-11C-12H  | 117,9     | 120,7      | 2,8           |
| 14C-13N-21C | 117,1     | 118,0      | 0,9           |
| 1N-14C-13N  | 119,0     | 119,8      | 0,8           |
| 1N-14C-15C  | 118,3     | 117,9      | 0,4           |
| 13N-14C-15C | 122,7     | 122,2      | 0,5           |
| 14C-15C-16H | 120,7     | 120,3      | 0,4           |
| 14C-15C-17C | 118,6     | 118,6      | 0,0           |
| 16H-15C-17C | 120,7     | 121,0      | 0,3           |
| 15C-17C-18H | 120,3     | 119,9      | 0,4           |
| 15C-17C-19C | 119,4     | 119,4      | 0,0           |
| 18H-17C-19C | 120,3     | 120,6      | 0,3           |
| 17C-19C-20H | 121,0     | 121,7      | 0,7           |
| 17C-19C-21C | 118,0     | 117,5      | 0,5           |
| 20H-19C-21C | 121,0     | 120,8      | 0,2           |
| 13N-21C-19C | 124,1     | 124,2      | 0,1           |
| 13N-21C-22H | 117,9     | 115,4      | 2,5           |
| 19C-21C-22H | 117,9     | 120,4      | 2,5           |

\* Deneysel veriler Referans [18]' den alınmıştır.

\*\*  $\Delta = |\text{Deney-Hesap}|$  (Derece)

Dpa için hesaplanan bağ açıları, literatürden alınan deneysel verilerle birlikte Çizelge 4.3' de sunulmuştur. Genelde hesaplanan tüm bağ açıları deneysel değerlerle uyum içindedir. Hesaplanan değerlerin bazıları deneysel verilerden büyük iken bazıları küçüktür. Örneğin; 2H-1N-4C ve 3N-11C-12H açılarının deneysel değerleri hesaplanandan daha büyüktür fakat 4C-1N-14C ve 9C-11C-12H açıları hesaplanan değerlerden daha küçüktür. 4C-5C-6H açısı 119,9°, 6H-5C-7C açısı 122,5° olarak hesapladı. Bu açılar X-ışını kırınımında 121,0° olarak ölçülmüştür. Buradaki sapmalar sırasıyla 1,1 ve 1,5° dir. Daha fazla sapmaların görüldüğü açılarda vardır. Örneğin 3N-11C-12H ve 9C-11C-12H açılarında, diğer açılara oranla daha büyük sapma vardır. Diğer tüm açılar deneyle çok uyumludur. Genel olarak yapılan teorik hesaplardaki en büyük sapmalar bile deneyle ciddi anlamda uyumlu olmasına

rağmen bir kaç açıda küçük farklılıklar olduğu görülmektedir. Bunun sebebi, yapılan hesapların gaz fazda ve izole edilmiş tek bir molekül için yapılmışken, deneysel sonuçların moleküller arası etkileşmelerin bulunduğu, katı fazda ve çok sayıda molekülden oluşan kristal yapılardan alınmış olması şeklinde yorumlandı.



Şekil 4.3. 2,2'-Dipyridylamine molekülünün NBO net atomik yükleri

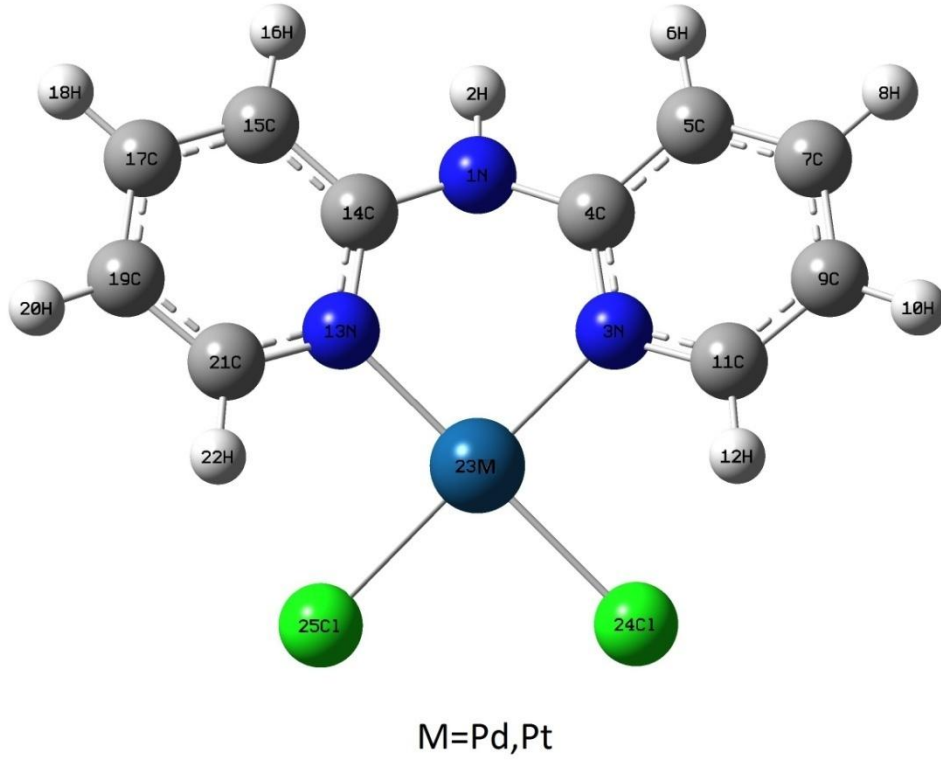
Şekil 4.3' de dpa molekülü için NPA ile hesaplanmış net atomik yükler görülmektedir. NPA ile hesaplanan atomik yük dağılımının Mulliken ile hesaplanana göre daha güvenilir olduğu bilinmektedir [21]. Sonuçlar göstermektedir ki azot atomları negatif yük bakımından oldukça zengindir. 3N ve 13N azot atomlarına bağlı olan 4C, 11C, 14C ve 21C atomları pozitifdir. Diğer tüm karbon atomları negatiftir. Bu durum bioaktivite için faydalıdır [22]. Moleküldeki tüm hidrojen atomları pozitifdir.

### 4.3. Pd(dpa)Cl<sub>2</sub> ve Pt(dpa)Cl<sub>2</sub> Bileşiklerinin Geometrik Parametreleri

Kimyasal sentez sonucu elde edilen Pd(dpa)Cl<sub>2</sub> ve Pt(dpa)Cl<sub>2</sub> bileşiklerinin geometrik parametreleri DFT/B3LYP fonksiyoneli ve LANL2DZ baz seti kullanılarak teorik olarak elde edildi. Her iki bileşik için hesaplanan ve deneysel bağ



uzunlukları Çizelge 4.4, bağ açıları Çizelge 4.5’ de verilmiştir. Literatürden alınan deneysel veriler  $\text{Pt(dpa)Cl}_2$  içindir. Veriler referans 23 ve 24’ den alınmıştır. Bileşiklerdeki her bir atom için net atomik yük, NPA (Natural Population Analysis) vasıtasıyla belirlendi.



Şekil 4.4.  $\text{Pd(dpa)Cl}_2$  ve  $\text{Pt(dpa)Cl}_2$  moleküllerinin optimize edilmiş moleküler yapısı

$\text{Pd(dpa)Cl}_2$  ve  $\text{Pt(dpa)Cl}_2$ ’ nin optimize edilmiş moleküler yapıları Şekil 4.4’ de görülmektedir.

Genellikle elektron korelasyonlarını içeren yöntemler tarafından hesaplanan bağ uzunluklarının deneysel verilerden daha uzun olması beklenir. Bu durum Hidrojen atomu içeren bağlarda daha fazla kendini gösterir [25].

Çizelge 4.4. Pd(dpa)Cl<sub>2</sub> ve Pt(dpa)Cl<sub>2</sub> moleküllerinin deneysel ve teorik bağ uzunlukları

| Atomlar  | Hesaplanan |       | Deneysel           | $\Delta^{**}$ |
|----------|------------|-------|--------------------|---------------|
|          | Pt         | Pd    |                    |               |
| 1N-2H    | 1,013      | 1,013 | 0,920 <sup>b</sup> | 0,093         |
| 1N-4C    | 1,402      | 1,402 | 1,364 <sup>a</sup> | 0,038         |
| 1N-14    | 1,401      | 1,402 | 1,396 <sup>a</sup> | 0,005         |
| 3N-4C    | 1,363      | 1,358 | 1,342 <sup>a</sup> | 0,021         |
| 3N-11C   | 1,372      | 1,369 | 1,346 <sup>a</sup> | 0,026         |
| 4C-5C    | 1,415      | 1,417 | 1,382 <sup>a</sup> | 0,033         |
| 5C-6H    | 1,086      | 1,087 | 0,950 <sup>b</sup> | 0,136         |
| 5C-7C    | 1,397      | 1,397 | 1,366 <sup>a</sup> | 0,031         |
| 7C-8H    | 1,086      | 1,086 | 0,950 <sup>b</sup> | 0,136         |
| 7C-9C    | 1,410      | 1,410 | 1,388 <sup>a</sup> | 0,022         |
| 9C-10H   | 1,084      | 1,084 | 0,950 <sup>b</sup> | 0,134         |
| 9C-11C   | 1,395      | 1,396 | 1,350 <sup>a</sup> | 0,045         |
| 11C-12H  | 1,081      | 1,082 | 0,950 <sup>b</sup> | 0,131         |
| 13N-14C  | 1,363      | 1,358 | 1,338 <sup>a</sup> | 0,025         |
| 13N-21C  | 1,372      | 1,369 | 1,368 <sup>a</sup> | 0,004         |
| 14C-15C  | 1,415      | 1,417 | 1,380 <sup>a</sup> | 0,035         |
| 15C-16H  | 1,086      | 1,087 | 0,950 <sup>b</sup> | 0,136         |
| 15C-17C  | 1,397      | 1,397 | 1,379 <sup>a</sup> | 0,018         |
| 17C-18H  | 1,086      | 1,086 | 0,950 <sup>b</sup> | 0,136         |
| 17C-19C  | 1,410      | 1,410 | 1,368 <sup>a</sup> | 0,042         |
| 19C-20H  | 1,084      | 1,084 | 0,950 <sup>b</sup> | 0,134         |
| 19C-21C  | 1,395      | 1,396 | 1,364 <sup>a</sup> | 0,031         |
| 21C-22H  | 1,082      | 1,082 | 0,950 <sup>b</sup> | 0,132         |
| 3N-23M   | 2,063      | 2,091 | 2,020 <sup>a</sup> | 0,043         |
| 13N-23M  | 2,059      | 2,090 | 2,011 <sup>a</sup> | 0,048         |
| 23M-24Cl | 2,408      | 2,379 | 2,307 <sup>a</sup> | 0,101         |
| 23M-25Cl | 2,405      | 2,379 | 2,296 <sup>a</sup> | 0,109         |

<sup>a</sup> Veriler referans [23]' dan alınmıştır.

<sup>b</sup> Veriler referans [24]' den alınmıştır. Bağ uzunlukları angstromdur.

\*\*  $\Delta = |\text{Deney-Hesap}|$ , Pt(dpa)Cl<sub>2</sub> için hesaplanmıştır.

X-Işınlarının yapısında, hidrojen atomlarının konumundaki hata hidrojen olmayan atomlar ile karşılaştırıldığında daha fazladır. Ayrıca molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağı maddenin kristal durumunda önemli bir faktör olup, genellikle hidrojen

içeren bağların kısılmasına yol açar [17]. Çizelge 4.4' de bu durumlar açıkça görülmektedir.

Çizelge 4.4 incelendiğinde hesaplanan tüm bağ uzunluklarının deneysel değerlerden daha uzun olduğu aşikârdır. Her iki bileşik için hesaplanan bağ uzunluğu değerleri neredeyse aynıdır. Metal-ligand ve metal-halojen bağları olan 3N–23M, 13N–23M, 23M–24Cl ve 23M–25Cl dışındaki hesaplanan tüm bağ uzunlukları arasındaki en büyük fark 0,005 Å kadardır. Literatürden alınan deneysel veriler Pt(dpa)Cl<sub>2</sub> içindir. Veriler referans 19 ve 20' den alınmıştır. Tüm C–H bağ uzunluklarında beklendiği gibi deneysel ve teorik değerler arasında, diğer bağlara göre daha ciddi farklılıklar bulunmaktadır. Her iki molekül için hesaplanan C–H bağ uzunlukları 1,80 ve 1,86 Å civarındadır. Aynı bağ uzunlukları 0,95 Å olarak ölçülmüştür. Yaklaşık olarak C–H bağlarında ki sapmalar 0,13-0,14 Å dur. Serbest ligand için, hesaplanan ve deneysel N–H bağ uzunluğu arasındaki fark 0,113 Å iken bileşiklerde bu fark 0,093 Å kadardır. Hesaplanan tüm C–C bağ uzunlukları deneyle iyi derecede uyumludur. 13N–21C ve 1N–14C için deneysel değerler mükemmel şekilde hesaplanmış ve sırasıyla 0,005 ve 0,004 Å farklar ortaya çıkmıştır. Diğer C–N bağ uzunlukları içinde uyumdan söz edilebilir. 1N–4C, 3N–4C, 3N–11C ve 13N–14C bağ uzunluklarındaki sapmalar sırasıyla 0,038, 0,021, 0,026 ve 0,025 Å olarak görülebilir. 3N–23M ve 13N–23M bağ uzunluklarında 0,043 ve 0,048 Å fark varken 23M–24Cl ve 23M–25Cl' de 0,101 ve 0,109 Å farklar ortaya çıkmıştır.

Çizelge 4.5. Pd(dpa)Cl<sub>2</sub> ve Pt(dpa)Cl<sub>2</sub> bileşiklerinin teorik ve Pt(dpa)Cl<sub>2</sub> bileşiğinin deneysel bağ açı değerleri

| Atomlar   | Hesaplanan |       | Deneysel           | $\Delta^{**}$ |
|-----------|------------|-------|--------------------|---------------|
|           | Pt         | Pd    |                    |               |
| 2H–1N–4C  | 114,1      | 113,9 | 99,2 <sup>b</sup>  | 14,9          |
| 2H–1N–14C | 114,2      | 113,9 | 117,9 <sup>b</sup> | 3,7           |
| 4C–1N–14C | 129,1      | 129,9 | 128,5 <sup>a</sup> | 0,6           |
| 4C–3N–11C | 118,8      | 119,2 | 119,0 <sup>a</sup> | 0,2           |

<sup>a</sup> Veriler referans [23]' dan alınmıştır.

<sup>b</sup> Veriler referans [24]' den alınmıştır.

\*\*  $\Delta = |\text{Deney-Hesap}|$ , Pt(dpa)Cl<sub>2</sub> için hesaplanmıştır. Açılar derece cinsindedir.

Çizelge 4.5. (Devam) Pd(dpa)Cl<sub>2</sub> ve Pt(dpa)Cl<sub>2</sub> bileşiklerinin teorik ve Pt(dpa)Cl<sub>2</sub> bileşiğinin deneysel bağ açısı değerleri

| Atomlar      | Hesaplanan |       | Deneysel           | Δ** |
|--------------|------------|-------|--------------------|-----|
|              | Pt         | Pd    |                    |     |
| 1N-4C-3N     | 120,5      | 120,9 | 119,5 <sup>a</sup> | 1,0 |
| 1N-4C-5C     | 118,2      | 117,9 | 119,3 <sup>a</sup> | 1,1 |
| 3N-4C-5C     | 121,3      | 121,2 | 121,1 <sup>a</sup> | 0,2 |
| 4C-5C-6H     | 119,5      | 119,7 | 120,7 <sup>b</sup> | 1,2 |
| 4C-5C-7C     | 119,5      | 119,3 | 119,2 <sup>a</sup> | 0,3 |
| 6H-5C-7C     | 120,9      | 120,9 | 120,7 <sup>b</sup> | 0,2 |
| 5C-7C-8H     | 120,2      | 120,1 | 120,6 <sup>b</sup> | 0,4 |
| 5C-7C-9C     | 118,9      | 119,1 | 119,2 <sup>a</sup> | 0,3 |
| 8H-7C-9C     | 120,9      | 120,8 | 120,6 <sup>b</sup> | 0,3 |
| 7C-9C-10H    | 121,7      | 121,7 | 120,1 <sup>b</sup> | 1,6 |
| 7C-9C-11C    | 119,0      | 118,7 | 119,1 <sup>a</sup> | 0,1 |
| 10H-9C-11C   | 119,4      | 119,6 | 120,1 <sup>b</sup> | 0,7 |
| 3N-11C-9C    | 122,3      | 122,3 | 122,3 <sup>a</sup> | 0,0 |
| 3N-11C-12H   | 115,3      | 115,3 | 119,2 <sup>b</sup> | 3,9 |
| 3N-23M-13N   | 90,3       | 89,4  | 88,7 <sup>a</sup>  | 1,6 |
| 24Cl-23M-3N  | 89,9       | 90,6  | 90,9 <sup>a</sup>  | 1,0 |
| 25Cl-23M-3N  | 178,8      | 178,4 | 177,2 <sup>a</sup> | 1,6 |
| 24Cl-23M-13N | 179,7      | 178,4 | 176,9 <sup>a</sup> | 2,8 |
| 25Cl-23M-13N | 90,8       | 90,6  | 90,8 <sup>a</sup>  | 0,0 |
| 9C-11C-12H   | 122,3      | 122,3 | 119,2 <sup>b</sup> | 3,1 |
| 14C-13N-21C  | 118,9      | 119,2 | 117,8 <sup>a</sup> | 1,1 |
| 1N-14C-13N   | 120,4      | 120,9 | 118,0 <sup>a</sup> | 2,4 |
| 1N-14C-15C   | 118,3      | 117,9 | 119,3 <sup>a</sup> | 1,0 |
| 13N-14C-15C  | 121,3      | 121,2 | 122,6 <sup>a</sup> | 1,3 |
| 14C-15C-16H  | 119,5      | 119,7 | 120,7 <sup>b</sup> | 1,2 |
| 14C-15C-17C  | 119,5      | 119,3 | 118,7 <sup>a</sup> | 0,8 |
| 16H-15C-17C  | 120,9      | 120,9 | 120,7 <sup>b</sup> | 0,2 |
| 15C-17C-18H  | 120,2      | 120,1 | 120,1 <sup>b</sup> | 0,1 |
| 15C-17C-19C  | 118,9      | 119,1 | 119,0 <sup>a</sup> | 0,1 |
| 18H-17C-19C  | 120,8      | 120,8 | 120,1 <sup>b</sup> | 0,7 |
| 17C-19C-20H  | 121,7      | 121,7 | 120,4 <sup>b</sup> | 1,3 |
| 17C-19C-21C  | 118,9      | 118,7 | 120,2 <sup>a</sup> | 1,3 |
| 20H-19C-21C  | 119,4      | 119,6 | 120,4 <sup>b</sup> | 1,0 |

<sup>a</sup> Veriler referans [23]' den alınmıştır.

<sup>b</sup> Veriler referans [24]' den alınmıştır.

\*\* Δ=|Deney-Hesap|, Pt(dpa)Cl<sub>2</sub> için hesaplanmıştır. Açılar derece cinsindedir.

Çizelge 4.5. (Devam) Pd(dpa)Cl<sub>2</sub> ve Pt(dpa)Cl<sub>2</sub> bileşiklerinin teorik ve Pt(dpa)Cl<sub>2</sub> bileşiğinin deneysel bağ açı değerleri

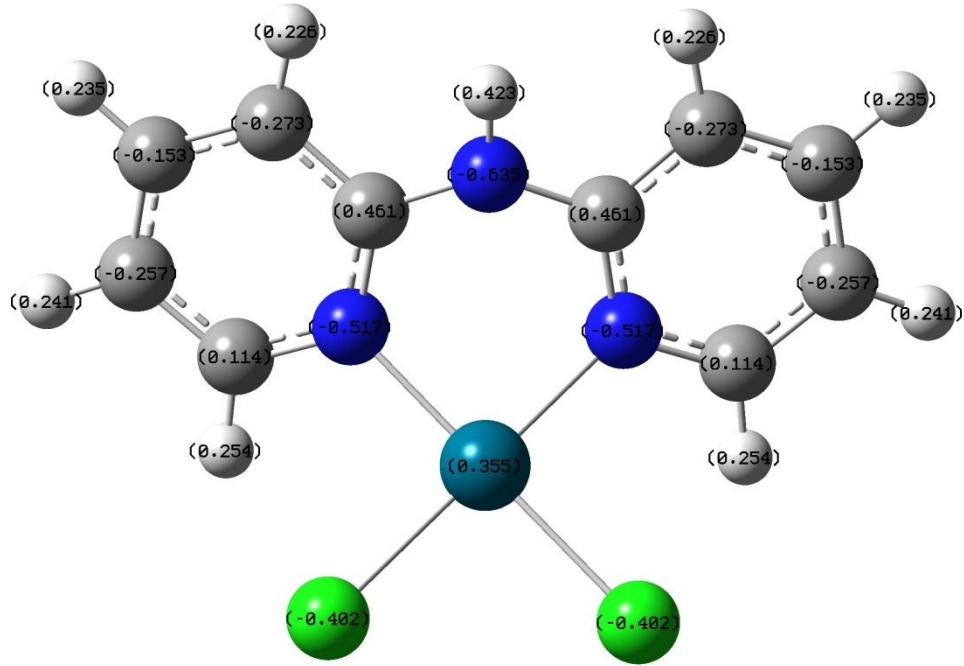
| Atomlar       | Hesaplanan |       | Deneysel           | Δ** |
|---------------|------------|-------|--------------------|-----|
|               | Pt         | Pd    |                    |     |
| 13N–21C–19C   | 122,3      | 122,3 | 121,5 <sup>a</sup> | 0,8 |
| 13N–21C–22H   | 115,3      | 115,3 | 118,9 <sup>b</sup> | 3,6 |
| 19C–21C–22H   | 122,4      | 122,3 | 118,9 <sup>b</sup> | 3,5 |
| 24Cl–23M–25Cl | 89,0       | 89,4  | 89,5 <sup>a</sup>  | 0,5 |
| 11C–3N–23M    | 120,3      | 119,7 | 121,1 <sup>a</sup> | 0,8 |
| 23M–3N–4C     | 120,7      | 120,8 | 119,5 <sup>a</sup> | 1,2 |
| 23M–13N–14C   | 120,9      | 120,8 | 120,1 <sup>a</sup> | 0,8 |
| 21C–13N–23M   | 120,0      | 119,7 | 121,2 <sup>a</sup> | 1,2 |

<sup>a</sup> Veriler referans [23]' den alınmıştır.

<sup>b</sup> Veriler referans [24]' den alınmıştır.

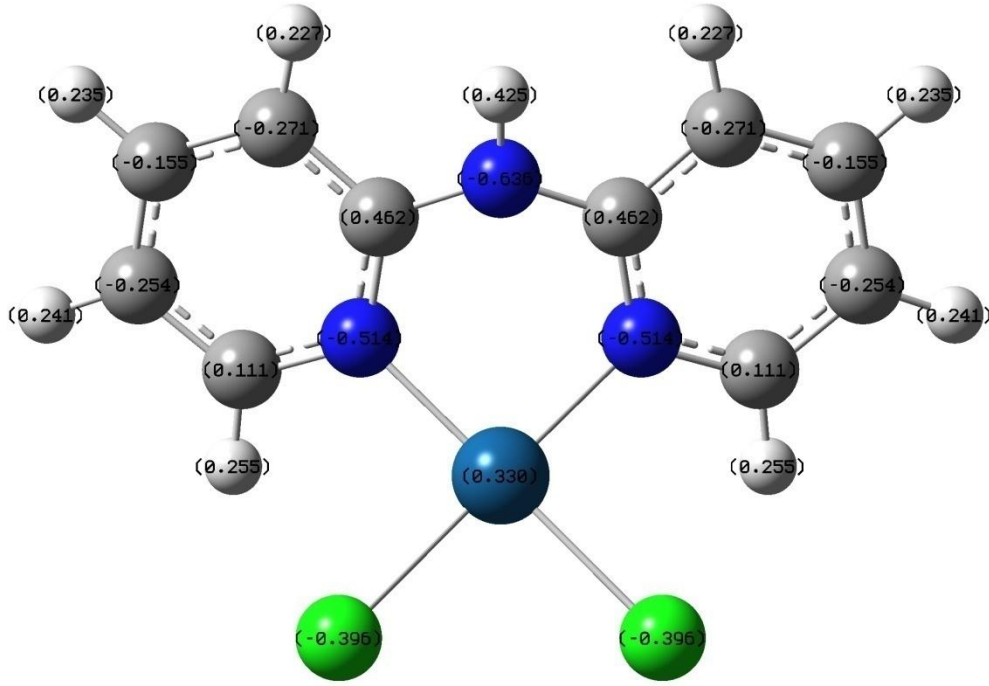
\*\* Δ=|Deney-Hesap|, Pt(dpa)Cl<sub>2</sub> için hesaplanmıştır. Açılar derece cinsindedir

Çizelgeye göre hesaplanan değerlerin bazıları deneysel olanlardan fazla iken bazıları daha azdır. Aradaki farklara göre deneysel ve hesaplanan değerler arasında genel bir uyumdan söz edilebilir. Çizelgede en dikkat çekici fark 2H–1N–4C atomları arasındaki açıda mevcuttur. Deneysel ve teorik değerler arasında 14,9° lik fark görülmektedir. Bu farkın sebebinin N–H bağındaki hidrojen atomunun, katı fazda diğer moleküllerle etkileşimi sonucu aradaki açının artması şeklinde yorumlanabilir. Çizelgede ki bir diğer dikkat çekici unsurda 3N–11C–12H, 9C–11C–12H, 13N–21C–22H ve 19C–21C–22H atomları arasındaki açılarda meydana gelen sapmalardır. Bu sapmaların sebebi; 12H ve 22H atomlarının pozitif, 24Cl ve 25Cl atomlarının ise negatif olmasından dolayı, hesapların yapıldığı gaz fazda, Cl atomlarının hidrojen atomlarını kendilerine çekmesi ve aradaki açının daralması şeklinde açıklanabilir. Diğer tüm açıların deneysel ve teorik olarak hesaplanan değerleri arasındaki uyumun gayet iyi olduğu görülmektedir.



Şekil 4.5. Pd(dpa)Cl<sub>2</sub> bileşiği için NBO net atomik yükler

Pd(dpa)Cl<sub>2</sub> bileşiği için NBO net atomik yükler Şekil 4.5' de sunulmuştur. Şekle göre, azot atomlarına bağlanmış olan karbonların pozitif, geriye kalan karbonların ise negatif yüklü oldukları görülmektedir. Ayrıca yapıda ki tüm hidrojenler pozitifdir. Bu durum serbest ligandın net atomik yüklerinde ki durumla paraleldir fakat bileşik oluşmasında beklenen bir durum olarak bazı farklılıklar vuku bulmuştur. Örneğin 1N atomunun atomik yükü serbest ligand için -0,588 iken bileşikte -0,635 e yükselmiştir. Diğer azot atomlarında çok ciddi farklılıklar bulunmamaktadır. Hidrojen atomlarının tamamının yükleri serbest liganda göre azalma göstermiştir. 4C, 5C, 11C, 14C,19C ve 21C atomlarının yükleri azalırken diğer tüm karbon atomları daha negatif bir karakter almıştır. Metal atomu pozitif, halojenler negatif yüklüdür.



Şekil 4.6. Pt(dpa)Cl<sub>2</sub> molekülü için NBO net atomik yükler

Pt(dpa)Cl<sub>2</sub> molekülü için NPA vasıtasıyla hesaplanan net atomik yükler Şekil 4.6' da verilmiştir. Bu bileşik için de azot atomlarının negatif yük bakımından oldukça zengin olduğundan bahsedilebilir. Aynı şekilde azot atomlarına bağlanmış olan karbonların pozitif, geriye kalan karbonların ise negatif yüklü oldukları görülmektedir. Bu yapıda da hidrojen atomlarının tamamı pozitif yüklüdür. Sonuçlar göstermektedir ki azot atomlarına bağlanan atomlar elektron vericidir ve yük transferi hidrojenden azota doğrudur. Bu bileşikteki metal atomu diğer bileşikteki göre daha fazla negatif yük bulundururken Cl atomları daha az bulundurmaktadır.

#### 4.4. 2,2'-Dipyridylamine Molekülünün Titreşim Modları

2,2'-Dipyridylamine molekülü serbest halde iken trans, metal bileşiklerinde ise cis yapıdadır. Molekül sahip olduğu her iki forma göre C<sub>1</sub> nokta grubundadır. Temel titreşimleri 60A şeklindedir.

Serbest Molekülün 3500-360  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında titreşim spektrumları ve işaretlemeleri literatürde bulunmaktadır [3].

Serbest dpa molekülü için deneysel ve teorik FT-IR ve Raman frekansları bunlara karşılık gelen titreşimsel işaretlemeleri ile birlikte infrared ve Raman şiddetleri de ele alınarak Çizelge 4.6' da verilmektedir. Raman için deneysel veriler referans 11 den alınmıştır. Bu çalışmada hesaplanmış tüm frekans değerleri harmonik bir yaklaşıklık içinde elde edilmiş ve serbest ligand için alınan değerler 0,9668 [26] ile ölçeklendirilmiştir. Hesaplanan Raman aktiviteleri;

$$I_i^R = C.(v_o - v_i)^4 .v_i^{-1} \left[ 1 - \exp\left(\frac{-hv_i c}{kT}\right) \right]^{-1} .S_i^R \quad (4.3)$$

eşitliğine göre bağıl Raman şiddetlerine dönüştürülmüştür [15]. Burada;  $v_o$  lazerin frekansı ( $v_o = 9398.5 \text{ cm}^{-1}$ ),  $v_i$   $Q_i$ . normal titreşim modunun frekansı,  $S_i^R$   $Q_i$ . normal titreşim modunun Raman aktivitesi,  $C$  normalizasyon sabiti ( $10^{-12}$ ),  $h$  Planck sabiti,  $k$  Boltzmann sabiti,  $c$  ışık hızı ve  $T$  ise Kelvin cinsinden sıcaklıktır.



Çizelge 4.6. 2,2'-Dipyridylamine molekülüne ait titreşim frekansları

| Mod | Frekans | Hesaplanan      |                 | Deneysel |        | TED (%)   |
|-----|---------|-----------------|-----------------|----------|--------|---|
|     |         | I <sub>IR</sub> | I <sub>RA</sub> | IR       | Raman* |   |
| 1   | 44      | 0,29            | 8,60            |          |        | $\Gamma_{NCNC} (44) + \Gamma_{NCCC} (43)$   |
| 2   | 50      | 3,85            | 18,28           | 55 m     |        | $\Gamma_{NCCC} (28) + \Gamma_{NCNC} (24) + \Gamma_{CCNH} (24) + \Gamma_{NCNH} (17)$ |
| 3   | 126     | 2,65            | 36,73           | 143 w    |        | $\delta_{CCN} (58) + \delta_{NNC} (18) + \delta_{HNC} (18)$                         |
| 4   | 174     | 0,01            | 39,08           | 162 vw   | 190 w  | $\Gamma_{CCCN} (50) + \Gamma_{NCNC} (20)$   |
| 5   | 231     | 1,00            | 1,18            | 240 w    | 240 w  | $\Gamma_{CCCN} (50) + \Gamma_{NCNC} (21)$   |
| 6   | 298     | 6,46            | 6,07            |          |        | $\delta_{CCN} (49) + \delta_{NCN} (25)$   |
| 7   | 309     | 2,11            | 5,94            | 310 w    | 316 vw | $\nu_{NC} (40) + \delta_{NCN} (17) + \delta_{CCN} (15)$                             |
| 8   | 401     | 0,88            | 0,54            | 402 m    |        | $\Gamma_{CCNC} (28) + \Gamma_{CCCC} (27) + \Gamma_{HCCC} (16) + \Gamma_{NCHC} (10)$ |
| 9   | 410     | 3,70            | 0,30            | 413 m    | 408 w  | $\Gamma_{CCCC} (26) + \Gamma_{CCNC} (24) + \Gamma_{HCCC} (15) + \Gamma_{NCHC} (10)$ |
| 10  | 493     | 7,45            | 0,72            | 506 m    |        | $\Gamma_{NCHC} (23) + \Gamma_{CCNC} (17) + \Gamma_{HCCC} (19) + \Gamma_{CCCC} (11)$ |
| 11  | 511     | 15,98           | 0,01            | 519 vs   | 527 w  | $\Gamma_{CCNC} (23) + \Gamma_{HCCC} (17) + \Gamma_{NCNC} (15)$                      |
| 12  | 587     | 45,78           | 0,91            | 592 m    | 589 vw | $\delta_{CCN} (35) + \delta_{CCC} (26)$   |
| 13  | 587     | 5,50            | 4,51            |          |        | $\Gamma_{NCNH} (51) + \Gamma_{NCHC} (38)$   |
| 14  | 610     | 3,57            | 6,23            | 620 m    | 612 wm | $\delta_{CCN} (30) + \delta_{CCC} (27) + \delta_{HCC} (18)$                         |
| 15  | 629     | 2,19            | 3,64            | 633 w    | 631 w  | $\delta_{CCN} (28) + \delta_{CCC} (26) + \delta_{HCC} (16)$                         |
| 16  | 671     | 1,65            | 13,29           | 671 m    | 667 w  | $\delta_{CCN} (26) + \delta_{CCC} (12) + \delta_{NCN} (10)$                         |

Çizelge 4.6. (Devam) 2,2'-Dipyridylamine molekülüne ait titreşim frekansları

| Mod | Frekans | Hesaplanan      |                 | Deneysel |         | TED (%)   |
|-----|---------|-----------------|-----------------|----------|---------|---|
|     |         | I <sub>IR</sub> | I <sub>RA</sub> | IR       | Raman*  |   |
| 17  | 719     | 31,67           | 0,10            | 732 s    | 734 w   | $\Gamma_{NCCC} (30) + \Gamma_{NCCH} (23) + \Gamma_{CCCH} (20) + \Gamma_{CCCC} (11)$ |
| 18  | 733     | 0,28            | 0,14            |          |         | $\Gamma_{NCCC} (41) + \Gamma_{NCCH} (18) + \Gamma_{CCCH} (14) + \Gamma_{CCCC} (13)$ |
| 19  | 756     | 70,18           | 0,60            | 763 vs   |         | $\Gamma_{NCCH} (34) + \Gamma_{CCCH} (32) + \Gamma_{NCCC} (13) + \Gamma_{NCNC} (11)$ |
| 20  | 760     | 43,80           | 1,44            | 777 sh   | 772 m   | $\Gamma_{HCCC} (40) + \Gamma_{HCCN} (34)$   |
| 21  | 808     | 0,52            | 10,09           | 810 vw   |         | $\nu_{CN} (26) + \nu_{CC} (19) + \delta_{CCN} (11)$                                 |
| 22  | 835     | 2,67            | 0,32            | 829 vw   | 834 w   | $\Gamma_{HCCN} (34) + \Gamma_{HCCC} (30) + \Gamma_{HCCH} (24)$                      |
| 23  | 873     | 2,86            | 0,23            | 879 vw   | 876 vw  | $\nu_{CC} (27) + \nu_{CN} (26)$   |
| 24  | 900     | 2,93            | 0,95            | 910 vw   | 907 vw  | $\Gamma_{HCCC} (37) + \Gamma_{HCCN} (33) + \Gamma_{HCCH} (25)$                      |
| 25  | 942     | 0,43            | 0,29            |          |         | $\Gamma_{HCCH} (45) + \Gamma_{CCCH} (26) + \Gamma_{HCNC} (18)$                      |
| 26  | 945     | 0,96            | 0,24            |          |         | $\Gamma_{HCCH} (44) + \Gamma_{CCCH} (22) + \Gamma_{HCNC} (19)$                      |
| 27  | 959     | 0,00            | 0,32            | 957 vw   |         | $\nu_{CN} (24) + \nu_{CC} (13) + \delta_{CCC} (11)$                                 |
| 28  | 970     | 6,64            | 56,37           | 974 vw   |         | $\Gamma_{HCCH} (65) + \Gamma_{CCCH} (19)$   |
| 29  | 972     | 23,68           | 31,07           | 990 m    | 987 vvs | $\delta_{CCC} (24) + \delta_{CCN} (24)$   |
| 30  | 976     | 0,25            | 0,17            |          | 1020 vw | $\Gamma_{HCCH} (62) + \Gamma_{HCCC} (17) + \Gamma_{HCCN} (11)$                      |
| 31  | 1030    | 1,30            | 41,79           | 1032 sh  | 1046 ms | $\nu_{CC} (50) + \delta_{HCC} (19)$   |
| 32  | 1034    | 7,43            | 0,50            | 1048 w   | 1053 s  | $\nu_{CC} (54) + \delta_{HCC} (18)$   |

Çizelge 4.6. (Devam) 2,2'-Dipyridylamine molekülüne ait titreşim frekansları

| Mod | Hesaplanan |                 |                 | Deneysel |         | TED (%)   |
|-----|------------|-----------------|-----------------|----------|---------|---|
|     | Frekans    | I <sub>IR</sub> | I <sub>RA</sub> | IR       | Raman*  |   |
| 33  | 1076       | 0,68            | 3,43            |          | 1085 w  | $\delta_{HCC}(39) + \nu_{CC}(29)$                                   |
| 34  | 1092       | 0,99            | 2,26            | 1106 w   | 1094 vw | $\delta_{HCC}(43) + \nu_{CC}(29)$                                   |
| 35  | 1133       | 28,78           | 4,93            | 1146 m   | 1142 w  | $\delta_{HCC}(64) + \nu_{CC}(17)$                                   |
| 36  | 1139       | 10,40           | 1,45            | 1157 vw  | 1154 w  | $\delta_{HCC}(64) + \nu_{CC}(17)$                                   |
| 37  | 1203       | 20,21           | 1,89            | 1192 sh  |         | $\nu_{CN}(27) + \nu_{CC}(23) + \delta_{HNC}(15)$                    |
| 38  | 1226       | 8,69            | 38,23           | 1230 m   | 1225 wm | $\nu_{CN}(36) + \nu_{CC}(18)$                                       |
| 39  | 1269       | 2,89            | 54,13           | 1254 w   | 1257 vs | $\nu_{CN}(46) + \nu_{CC}(23) + \delta_{HCC}(11)$                    |
| 40  | 1273       | 15,87           | 2,95            | 1273 m   | 1271 m  | $\nu_{CN}(45) + \delta_{HNC}(15) + \delta_{HCC}(13)$                |
| 41  | 1297       | 81,02           | 4,28            | 1310 s   | 1312 w  | $\delta_{HCC}(39) + \delta_{HNC}(16) + \nu_{CN}(15)$                |
| 42  | 1320       | 130,16          | 5,44            | 1339 s   | 1331 w  | $\nu_{CN}(36) + \delta_{HNC}(26) + \nu_{CC}(12)$                    |
| 43  | 1390       | 4,65            | 4,30            | 1384 sh  | 1411 w  | $\delta_{HCC}(54) + \delta_{HNC}(14)$                               |
| 44  | 1422       | 450,33          | 8,06            | 1414 vs  | 1418 w  | $\delta_{HCC}(40) + \nu_{CN}(16) + \nu_{CC}(16)$                    |
| 45  | 1436       | 25,41           | 8,50            | 1431 vs  | 1430 wn | $\delta_{HCC}(30) + \delta_{HNC}(16) + \nu_{CN}(11) + \nu_{CC}(11)$ |
| 46  | 1463       | 126,55          | 0,14            | 1460 m   | 1451 m  | $\delta_{HCC}(41) + \nu_{CN}(21) + \delta_{HNC}(12)$                |
| 47  | 1503       | 482,19          | 1,66            | 1478 s   | 1479 vw | $\delta_{HNC}(23) + \nu_{CC}(20) + \nu_{CN}(18) + \delta_{HCC}(14)$ |
| 48  | 1558       | 46,70           | 3,51            | 1530 s   | 1535 w  | $\nu_{CC}(44) + \nu_{CN}(19)$                                       |

Çizelge 4.6. (Devam) 2,2'-Dipyridylamine molekülüne ait titreşim frekansları

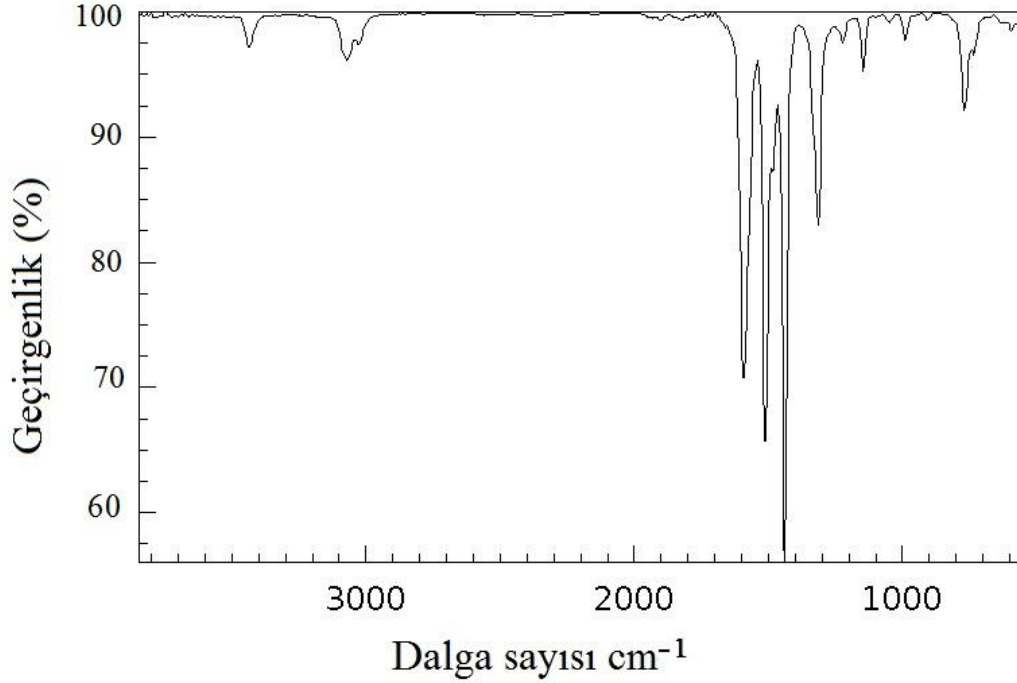
| Mod | Frekans | Hesaplanan      |                 | Deneysel |          | TED (%)   |
|-----|---------|-----------------|-----------------|----------|----------|---|
|     |         | I <sub>IR</sub> | I <sub>RA</sub> | IR       | Raman*   |   |
| 49  | 1572    | 16,44           | 11,06           | 1564 s   | 1563 m   | $\nu_{CC}$ (46)   |
| 50  | 1574    | 513,66          | 31,61           | 1582 s   |          | $\nu_{CC}$ (35) + $\delta_{HNC}$ (21) + $\nu_{CN}$ (18) |
| 51  | 1589    | 68,79           | 100,00          | 1591 s   | 1591 vs  | $\nu_{CC}$ (48) + $\nu_{CN}$ (12)                       |
| 52  | 3044    | 37,21           | 3,02            | 2940 vw  | 3028 vw  | $\nu_{CH}$ (98)   |
| 53  | 3044    | 11,69           | 11,48           |          | 3059 vs  | $\nu_{CH}$ (99)   |
| 54  | 3062    | 5,43            | 4,71            | 3018 w   |          | $\nu_{CH}$ (97)   |
| 55  | 3066    | 10,60           | 5,59            |          |          | $\nu_{CH}$ (97)   |
| 56  | 3076    | 13,83           | 7,15            |          | 3075 sh  | $\nu_{CH}$ (99)   |
| 57  | 3090    | 15,58           | 13,60           |          |          | $\nu_{CH}$ (96)   |
| 58  | 3095    | 10,17           | 15,29           | 3098 w   | 3135 w   | $\nu_{CH}$ (96)   |
| 59  | 3139    | 8,23            | 2,89            | 3178 vw  | 3170 wbr | $\nu_{CH}$ (99)   |
| 60  | 3485    | 44,13           | 6,24            | 3253 vw  | 3250 w   | $\nu_{NH}$ (100)  |

vs = çok kuvvetli, s = kuvvetli, m = orta, w = zayıf

vw = çok zayıf, sh = omuz

\*Veriler Referans [3]' den alınmıştır.

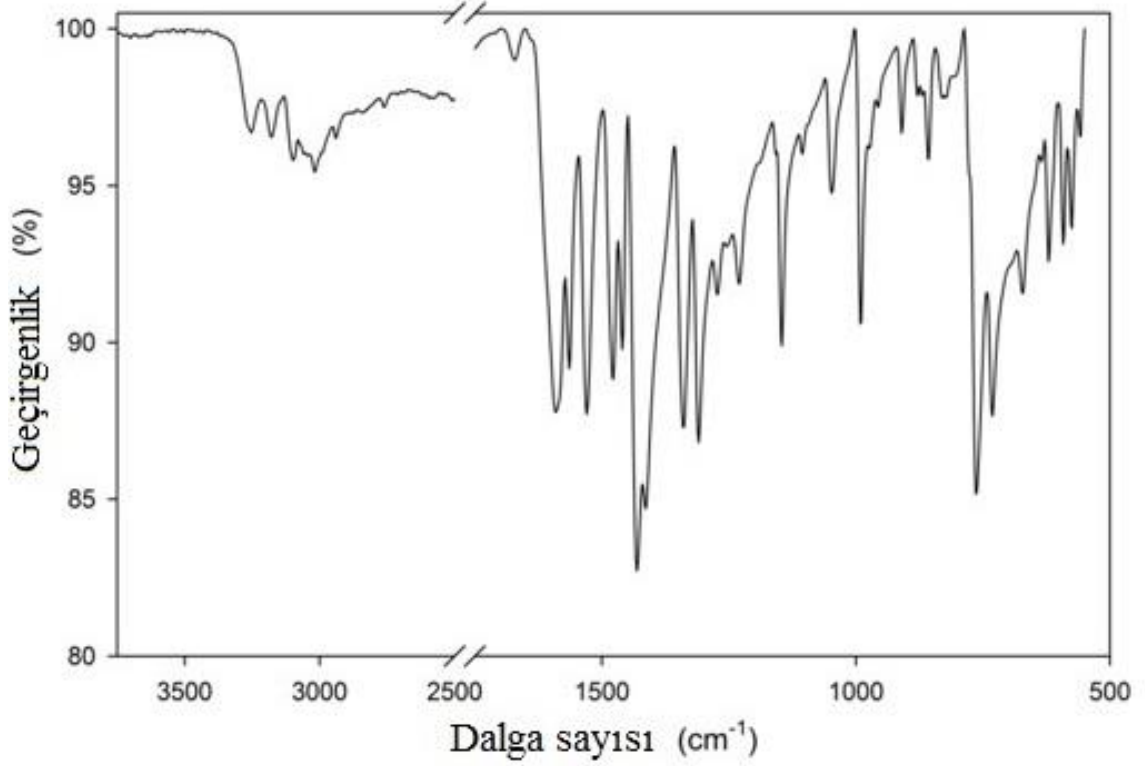
Serbest ligand için gaz faz deneysel orta-IR [27], katı faz deneysel orta-IR ve deneysel uzak-IR spektrumları sırasıyla Şekil 4.7, 4.8 ve 4.9’ da sunulmuştur.



Şekil 4.7. 2,2'-Dipyridylamine molekülünün deneysel gaz faz orta-IR spektrumu

Şekil 4.7 incelendiğinde serbest liganda ait hesaplanan IR şiddetleri ve frekansları görülmektedir. Karakteristik OH, CH ve NH gerilme pikleri, 3000-3600  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde meydana gelir Yaklaşık 3500  $\text{cm}^{-1}$  de görülen bant N–H gerilmesinden, 2900-3200  $\text{cm}^{-1}$  de görülen bantlarsa C–H gerilmelerinden kaynaklanmaktadır. Şekil 4.8’ de molekülün katı faz orta-IR spektrumu verilmiştir. Katı faz spektrumu etkileşim halindeki N tane molekül için kaydedildiğinden gaz faza göre daha fazla pik görülür ayrıca bu pikler gaz fazdakine göre daha kalındır. Ayrıca gaz faz spektrumunda N–H bağ gerilmesi 3500  $\text{cm}^{-1}$  de kaydedilmiş iken katı fazda 3253  $\text{cm}^{-1}$  de ölçülmesinin sebebi de moleküler arası etkileşmelerden dolayı N–H bağındaki hidrojenin bağlı olmasıdır. Bu durum Chattopadhyay ve arkadaşlarının da

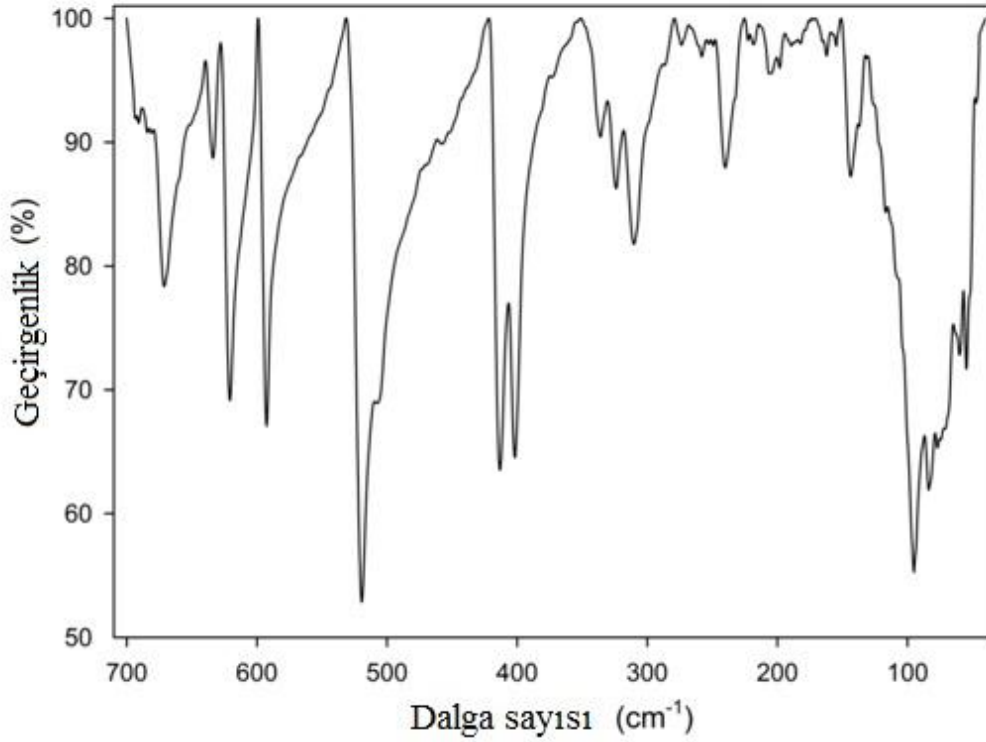
çalışmasında [3] bağlı N–H şeklinde açıklanmış ve N–H gerilmesi  $3240\text{ cm}^{-1}$  de görülmüştür.



Şekil 4.8. 2,2'-Dipyridylamine molekülünün deneysel katı faz orta-IR spektrumu

Yukarıda bahsedildiği üzere katı faz deneysel orta-IR spektrumunda N–H bağ gerilmesi  $3253\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen zayıf banttır. Ayrıca  $3200\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$  aralığındaki zayıf pikler ise C–H gerilme titreşimlerine ve kombinasyonlara ait piklerdir. Bu pikler Şekil 4.8 de görülmektedir.  $2940\text{ cm}^{-1}$ ,  $3018\text{ cm}^{-1}$ ,  $3098\text{ cm}^{-1}$ ,  $3178\text{ cm}^{-1}$  deki pikler C–H gerilme titreşimlerine ait olarak işaretlenmiş ve zayıf şiddetlerde görülmüştür. Molekül sekiz C–H gerilmesine sahipken 4 tane görülmesinin sebebi mevcut durumda zayıf olan C–H gerilmelerinin birbirine çok yakın ya da çakışık olmalarından dolayı, spektrumların kaydedildiği cihazın bu bantları ayıramaması şeklinde açıklanabilir. Teorik olarak yapılan hesapta  $1589$ ,  $1574$ ,  $1572$ ,  $1558$ ,  $1503$ ,  $1463$ ,  $1436$ ,  $1422$ ,  $1320$  ve  $1297\text{ cm}^{-1}$  de şiddetli ve çok şiddetli bantlar elde edilmiştir. Deneysel spektrumda da bu frekanslara karşılık  $1591\text{ s}$ ,  $1582\text{ s}$ ,  $1564\text{ s}$ ,  $1530\text{ s}$ ,  $1478\text{ s}$ ,  $1460\text{ m}$ ,  $1431\text{ vs}$ ,  $1414\text{ vs}$ ,  $1339\text{ s}$  ve  $1310\text{ s}$  olan şiddetli ve çok şiddetli bantlar kaydedilmiştir. Bu titreşimler bizim çalışmamızda C–C ve C–N bağ

gerilmesi ile H–C–C ve H–N–C açı bükülmeleri olarak işaretlenmiştir. Aynı dalga sayılarını Chattopadhyay ve arkadaşları da [3] şiddetli ve C–C, C–N gerilme titreşimlerinden kaynaklı olarak işaretlemiştir. DFT kullanılarak yapılan hesaplarda  $719\text{ cm}^{-1}$  ve  $756\text{ cm}^{-1}$  de orta şiddetteki iki bandı deneysel spektrumda  $732\text{ cm}^{-1}$  de güçlü,  $763\text{ cm}^{-1}$  çok güçlü olarak görüldü. Bu bantlara en ciddi katkıların N–C–C–C ve N–C–N–H torsiyonlarından olduğu yorumu yapıldı.



Şekil 4.9. 2,2'-Dipyridylamine molekülünün ait katı faz deneysel uzak-IR spektrumu

Metal-Ligand bağlarından kaynaklanan titreşimler uzak-IR bölgede kendilerini göstermektedir. Bu yüzden metal bileşikler sentezlenmeden önce serbest liganda ait uzak-IR spektrumu deneysel olarak kaydedilmiş ve Şekil 4.9' da verilmiştir. Deneysel olarak kaydedilen uzak-IR spektrumunda  $671, 620, 592, 506, 413, 402$  ve  $55\text{ cm}^{-1}$  de orta şiddette,  $519\text{ cm}^{-1}$  de çok şiddetli görülen bantlara karşılık  $671, 610, 587, 493, 410, 401, 50\text{ cm}^{-1}$  ve  $511\text{ cm}^{-1}$  de titreşimler teorik olarak hesaplanmıştır.

#### 4.5. Pd(dpa)Cl<sub>2</sub> ve Pt(dpa)Cl<sub>2</sub> Bileşiklerinin Titreşim Modları

2,2'-Dipyridylamine serbest ligand, K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> ve Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> kullanılarak Pd(dpa)Cl<sub>2</sub> ve Pt(dpa)Cl<sub>2</sub> bileşikleri kimyasal metotlar ile sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşikler yirmi beş atoma sahiptir bu yüzden 3N-6 taneden 69 titreşim modları vardır. Bu titreşimlerin teorik olarak hesaplanan değerleri, deneysel kaydedilen IR değerleri ve (%) TED'leri Çizelge 4.7' de verilmiştir. Bileşikler için hesaplanan frekans değerleri 0,9612 ile ölçeklendirilmiş, ölçeklendirme faktörü referans 28' den alınmıştır. Çizelgede hesaplanan ve deneysel değerler eşleştirilmiş ve kıyaslanmıştır. Pd(dpa)Cl<sub>2</sub> ve Pt(dpa)Cl<sub>2</sub> bileşiklerine ait katı faz deneysel orta-IR, katı faz deneysel uzak-IR ve katı faz deneysel Raman spektrumları Şekil 4.10, 4.11, 4.12, 4.13, 4.14 ve 4.15 ' de verilmektedir.

Çizelge 4.7 incelendiğinde deneysel ve hesaplanan değerler arasındaki uyum görülmektedir. Hesaplanan tüm frekanslar ve bant şiddetleri deneysel değerler ile uyum içindedir. Her iki bileşikte de N-H gerilme titreşimleri serbest olarak gözlenmiştir. Bu titreşim Pd(dpa)Cl<sub>2</sub> için 3497 cm<sup>-1</sup> de hesaplanmış deneyde 3499 cm<sup>-1</sup> ' de gözlenmiştir. Aynı titreşim Pt(dpa)Cl<sub>2</sub> için 3498 cm<sup>-1</sup> de hesaplanmış ve IR spektrumunda 3482 cm<sup>-1</sup> de kaydedilmiştir. Yine çizelge ve şekiller incelendiğinde hesaplanan ve deneysel C-H değerleri arasında da uyum söz konusudur fakat Pd(dpa)Cl<sub>2</sub> için C-H gerilmelerinin tamamı deneysel spektrumda görülmesine rağmen Pt(dpa)Cl<sub>2</sub> için yedi tane gerilme titreşimi gözlenmiştir. Serbest ligandın spektrum deseninde görülen piklerin tamamı bileşiğin IR spektrumunda da görülmüş ve TED sonucu bu bantların aynı titreşim hareketlerinden kaynaklandığı belirlenmiştir. Örnek olarak, Çizelge 4.6 'dan görüldüğü gibi serbest ligandda 1431 cm<sup>-1</sup> de görülen çok şiddetli pik TED' de H-C-C, H-N-C açı bükümü ve C-N, C-C bağ gerilmesi olarak işaretlenmiştir. Bu bant Pd(dpa)Cl<sub>2</sub>' de 1463 cm<sup>-1</sup> de çok şiddetli, Pt(dpa)Cl<sub>2</sub>' de ise 1472 cm<sup>-1</sup> de şiddetli olarak görülmüştür. İşaretlemeleri ise HCC ve HNC açı bükümü, NC bağ gerilmesi olarak işaretlenmiştir. Diğer tüm titreşim modlarında da bu durum geçerlidir. Yine serbest ligand için şiddetli olarak görülen 1250-1600 cm<sup>-1</sup> aralığındaki titreşimler bileşiklerin ikisinde de 1250-1600 cm<sup>-1</sup> aralığında ve şiddetli olarak görülmüştür.



Çizelge 4.7. Pd(dpa)Cl<sub>2</sub> ve Pt(dpa)Cl<sub>2</sub>' ye ait titreşim frekansları ve TED dağılımı

| Pd(dpa)Cl <sub>2</sub> |            |                 | Pt(dpa)Cl <sub>2</sub> |            |                 | *TED (%)  |
|------------------------|------------|-----------------|------------------------|------------|-----------------|---|
| IR Deneysel            | Hesaplanan | I <sub>IR</sub> | IR Deneysel            | Hesaplanan | I <sub>IR</sub> |   |
| 47 w                   | 42         | 0,21            | 48 m                   | 50         | 0,20            | $\Gamma_{MCICN}$ (61)   |
| 58 w                   | 57         | 1,51            | 58 m                   | 60         | 1,41            | $\Gamma_{NCNM}$ (30)+ $\Gamma_{MCINC}$ (27)+ $\Gamma_{NCCC}$ (16)+ $\Gamma_{NCNC}$ (10) |
| 72 m                   | 69         | 1,28            | 84 m                   | 73         | 0,93            | $\Gamma_{MCINC}$ (28)+ $\Gamma_{MCCN}$ (19)+ $\Gamma_{NCCC}$ (14)                       |
| 91 w                   | 76         | 0,90            | 93 w                   | 83         | 0,78            | $\Gamma_{MCINC}$ (34)+ $\Gamma_{MCCN}$ (11)+ $\Gamma_{MNNC}$ (10)                       |
| 142 m                  | 144        | 0,18            | 145 m                  | 143        | 0,03            | $\Gamma_{MCINC}$ (18)+ $\nu_{NM}$ (10)  |
| 153 s                  | 161        | 0,78            | 155 w                  | 160        | 0,75            | $\Gamma_{MCINC}$ (29)+ $\delta_{MNCl}$ (15)   |
| 159 m                  | 162        | 0,32            | 162 m                  | 164        | 0,47            | $\delta_{MClCl}$ (32)+ $\Gamma_{MCINC}$ (24)+ $\delta_{MNCl}$ (24)                      |
| 180 m                  | 198        | 2,83            | 184 m                  | 202        | 4,03            | $\nu_{NM}$ (40)   |
| 201 w                  | 211        | 1,06            | 198 w                  | 221        | 0,29            | $\nu_{NM}$ (38)+ $\nu_{MCl}$ (22)   |
| 226 m                  | 218        | 1,69            | 219 m                  | 233        | 1,61            | $\delta_{MNC}$ (38)+ $\Gamma_{MCINC}$ (20)  |
| 229 m                  | 226        | 0,87            | 222 w                  | 243        | 1,68            | $\Gamma_{MCINC}$ (16)+ $\nu_{NM}$ (13)+ $\Gamma_{NCCC}$ (11)+ $\Gamma_{MNCC}$ (10)      |
| 247 w                  | 257        | 1,28            | 242 w                  | 265        | 1,01            | $\Gamma_{NCCC}$ (27)  |
| 316 s                  | 319        | 19,27           | 320 s                  | 311        | 1,84            | $\nu_{MCl}$ (80)  |
| 327 s                  | 323        | 26,29           | 326 s                  | 315        | 2,87            | $\nu_{MCl}$ (73)+ $\nu_{NM}$ (18)   |
| 354 w                  | 349        | 0,98            | 374 w                  | 360        | 4,17            | $\nu_{NC}$ (24)+ $\nu_{NM}$ (23)+ $\delta_{NCC}$ (21)                                   |
| 378 w                  | 352        | 13,92           | 388 w                  | 362        | 3,18            | $\delta_{NCM}$ (30)+ $\delta_{NCC}$ (20)+ $\delta_{NNC}$ (20)                           |
| 444 m                  | 437        | 1,47            | 414 vw                 | 446        | 0,78            | $\Gamma_{CCCC}$ (23)+ $\Gamma_{CCCH}$ (14)+ $\Gamma_{CCCN}$ (12)                        |

Çizelge 4.7. (Devam) Pd(dpa)Cl<sub>2</sub> ve Pt(dpa)Cl<sub>2</sub>' ye ait titreşim frekansları ve TED dağılımı

| Pd(dpa)Cl <sub>2</sub> |            |                 | Pt(dpa)Cl <sub>2</sub> |            |                 | *TED (%)  |
|------------------------|------------|-----------------|------------------------|------------|-----------------|---|
| IR Deneysel            | Hesaplanan | I <sub>IR</sub> | IR Deneysel            | Hesaplanan | I <sub>IR</sub> |   |
| 458 w                  | 446        | 9,44            | 449 w                  | 455        | 8,55            | $\Gamma_{CCCC} (25) + \Gamma_{CCCH} (14) + \Gamma_{CCCN} (11)$                      |
|                        | 504        | 0,04            | 501 vw                 | 507        | 0,04            | $\Gamma_{CCCH} (21) + \Gamma_{CCCC} (14) + \Gamma_{CCCN} (14)$                      |
| 535 m                  | 513        | 50,65           | 529 m                  | 513        | 51,94           | $\Gamma_{NHNC} (21) + \Gamma_{CCCH} (16) + \Gamma_{CCCN} (12) + \Gamma_{CCCC} (10)$ |
| 554 vw                 | 576        | 18,81           | 551 vw                 | 572        | 16,49           | $\Gamma_{CNCH} (41) + \Gamma_{NCNH} (28)$   |
| 572 w                  | 602        | 1,71            | 564 vw                 | 604        | 0,50            | $\delta_{NCC} (33) + \delta_{CCC} (22)$   |
| 615 w                  | 640        | 0,23            | 612 w                  | 642        | 0,03            | $\delta_{CCC} (32) + \delta_{NCC} (23)$   |
| 642 w                  | 645        | 3,96            | 622 vw                 | 651        | 2,07            | $\delta_{CCC} (33) + \delta_{CCN} (21)$   |
| 660 vw                 | 668        | 8,44            | 664 w                  | 667        | 8,82            | $\nu_{CC} (13) + \delta_{NNC} (12) + \delta_{CCC} (12)$                             |
|                        | 732        | 0,13            | 696 w                  | 731        | 0,03            | $\Gamma_{CCCN} (36) + \Gamma_{CNCH} (11)$   |
| 740 s                  | 739        | 11,54           |                        | 740        | 8,36            | $\Gamma_{CCCN} (25) + \Gamma_{CNCH} (10)$   |
| 764 s                  | 767        | 10,15           | 742 s                  | 766        | 13,00           | $\Gamma_{CCCH} (37) + \Gamma_{CNCH} (33)$   |
| 773 vs                 | 770        | 209,72          | 764 vs                 | 770        | 209,72          | $\Gamma_{CCCH} (34) + \Gamma_{CNCH} (23)$   |
|                        | 813        | 6,68            |                        | 813        | 3,86            | $\nu_{NC} (32) + \delta_{CNC} (12)$   |
| 864 w                  | 861        | 2,06            | 850 vw                 | 862        | 2,06            | $\nu_{NC} (28) + \nu_{CC} (29)$   |
| 885 w                  | 866        | 5,34            | 870 w                  | 867        | 4,88            | $\Gamma_{CNCH} (29) + \Gamma_{CCCH} (26) + \Gamma_{CHCH} (19)$                      |
| 902 w                  | 880        | 10,72           | 904 vw                 | 878        | 5,98            | $\Gamma_{CNCH} (32) + \Gamma_{CCCH} (27) + \Gamma_{CHCH} (20)$                      |
|                        | 959        | 0,94            |                        | 957        | 1,43            | $\Gamma_{CHCH} (41) + \Gamma_{CCCH} (14) + \Gamma_{MNCH} (11) + \Gamma_{CNCH} (10)$ |

Çizelge 4.7. (Devam) Pd(dpa)Cl<sub>2</sub> ve Pt(dpa)Cl<sub>2</sub>' ye ait titreşim frekansları ve TED dağılımı

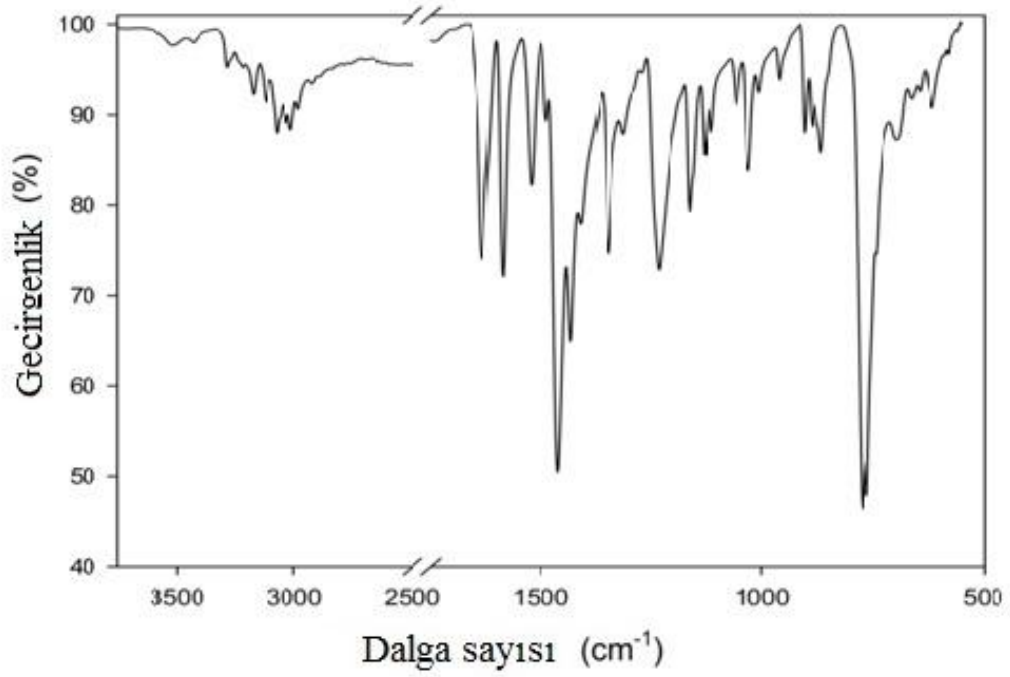
| Pd(dpa)Cl <sub>2</sub> |            |                 | Pt(dpa)Cl <sub>2</sub> |            |                 | *TED (%)  |
|------------------------|------------|-----------------|------------------------|------------|-----------------|---|
| IR Deneysel            | Hesaplanan | I <sub>IR</sub> | IR Deneysel            | Hesaplanan | I <sub>IR</sub> |   |
| 960 w                  | 959        | 4,90            | 953 vw                 | 958        | 4,64            | $\Gamma_{CHCH} (42) + \Gamma_{CCCH} (14) + \Gamma_{MNCH} (12) + \Gamma_{CNCH} (10)$ |
|                        | 993        | 0,11            |                        | 992        | 0,10            | $\nu_{CC} (46) + \nu_{NC} (10)$   |
|                        | 993        | 1,05            |                        | 992        | 0,93            | $\nu_{CC} (17)$   |
|                        | 996        | 3,28            |                        | 1004       | 2,45            | $\Gamma_{CHCH} (66) + \Gamma_{CCCH} (16)$   |
| 1005 vw                | 998        | 3,02            | 1001 vw                | 1005       | 4,08            | $\Gamma_{CNCH} (66) + \Gamma_{CCCH} (16)$   |
| 1031 w                 | 1038       | 6,19            | 1033 m                 | 1042       | 4,61            | $\nu_{CC} (38) + \delta_{CCH} (22)$   |
| 1058 vw                | 1041       | 9,52            | 1066 w                 | 1043       | 7,22            | $\delta_{CCC} (30) + \nu_{CC} (24)$   |
|                        | 1092       | 0,52            |                        | 1094       | 1,59            | $\delta_{CCH} (33) + \nu_{CC} (28) + \nu_{NC} (10)$                                 |
| 1129 w                 | 1109       | 6,75            | 1128 vw                | 1110       | 7,48            | $\delta_{CCH} (38) + \nu_{CC} (27)$   |
| 1160 m                 | 1161       | 9,88            | 1160 m                 | 1161       | 12,21           | $\delta_{CCH} (79)$   |
|                        | 1161       | 13,61           |                        | 1227       | 7,56            | $\delta_{CCH} (81) + \nu_{CC} (10)$   |
| 1231 w                 | 1226       | 38,20           | 1235 w                 | 1235       | 17,69           | $\nu_{NC} (27) + \nu_{CC} (26) + \delta_{CNH} (10)$                                 |
| 1232 m                 | 1233       | 15,10           | 1235 m                 | 1264       | 10,71           | $\nu_{NC} (39) + \nu_{CC} (20)$   |
| 1266 vw                | 1267       | 0,05            | 1270 w                 | 1278       | 0,08            | $\nu_{NC} (40) + \delta_{CCH} (19) + \delta_{CNH} (14) + \nu_{CC} (10)$             |
|                        | 1281       | 4,50            |                        | 1313       | 3,10            | $\nu_{NC} (44) + \nu_{CC} (26) + \delta_{CCH} (18)$                                 |
| 1313 w                 | 1313       | 7,78            | 1314 w                 | 1313       | 7,92            | $\delta_{CNH} (25) + \delta_{CCH} (14) + \nu_{CC} (12)$                             |
| 1348 s                 | 1350       | 39,46           | 1351 w                 | 1350       | 39,14           | $\nu_{NC} (43) + \nu_{CC} (11)$   |
|                        | 1390       | 4,04            |                        | 1384       | 2,08            | $\delta_{CCH} (59) + \delta_{CNH} (20)$   |

Çizelge 4.7. (Devam) Pd(dpa)Cl<sub>2</sub> ve Pt(dpa)Cl<sub>2</sub>' ye ait titreşim frekansları ve TED dağılımı

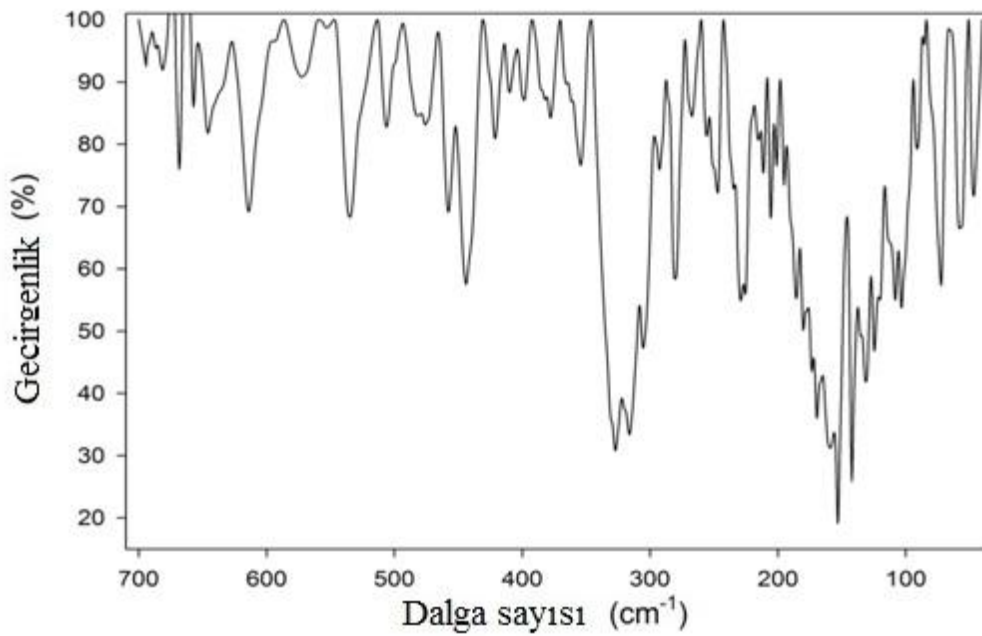
| Pd(dpa)Cl <sub>2</sub> |            |                 | Pt(dpa)Cl <sub>2</sub> |            |                 | *TED (%)   |
|------------------------|------------|-----------------|------------------------|------------|-----------------|--|
| IR Deneysel            | Hesaplanan | I <sub>IR</sub> | IR Deneysel            | Hesaplanan | I <sub>IR</sub> |  |
| 1432 s                 | 1407       | 29,91           | 1426 s                 | 1409       | 34,54           | $\delta_{CCH}(60) + \nu_{CC}(10)$                    |
| 1463 vs                | 1458       | 514,53          | 1472 s                 | 1464       | 453,64          | $\nu_{NC}(34) + \delta_{CCH}(27) + \delta_{CNH}(14)$ |
|                        | 1465       | 12,90           |                        | 1468       | 13,39           | $\delta_{CCH}(41) + \delta_{CNH}(15)$                |
|                        | 1494       | 99,98           |                        | 1494       | 112,11          | $\delta_{CNH}(29) + \nu_{CC}(24)$                    |
| 1521 m                 | 1560       | 70,12           | 1521 w                 | 1558       | 23,42           | $\nu_{CC}(44) + \nu_{NC}(21)$                        |
| 1581 s                 | 1561       | 44,36           | 1584 m                 | 1559       | 48,80           | $\nu_{CC}(56)$                                       |
|                        | 1587       | 2,36            |                        | 1590       | 2,08            | $\nu_{CC}(41) + \delta_{CCH}(10)$                    |
| 1626 s                 | 1594       | 171,54          | 1630 m                 | 1596       | 119,13          | $\nu_{CC}(35) + \delta_{CNH}(34)$                    |
| 2913 w                 | 3085       | 8,83            | 2982 w                 | 3086       | 6,48            | $\nu_{CH}(99)$                                       |
| 2977 w                 | 3086       | 2,75            |                        | 3087       | 3,22            | $\nu_{CH}(99)$                                       |
| 3008 w                 | 3105       | 2,19            | 3021 w                 | 3107       | 2,60            | $\nu_{CH}(99)$                                       |
| 3070 w                 | 3106       | 20,60           | 3079 w                 | 3107       | 16,53           | $\nu_{CH}(99)$                                       |
| 3122 w                 | 3125       | 2,69            | 3133 w                 | 3126       | 3,13            | $\nu_{CH}(99)$                                       |
| 3176 w                 | 3125       | 1,02            | 3192 vw                | 3126       | 2,29            | $\nu_{CH}(98)$                                       |
| 3214 w                 | 3144       | 15,61           | 3233 vw                | 3148       | 15,93           | $\nu_{CH}(98)$                                       |
| 3283 w                 | 3145       | 23,98           | 3278 vw                | 3150       | 19,31           | $\nu_{CH}(98)$                                       |
| 3499 w                 | 3497       | 33,24           | 3482 wbr               | 3498       | 35,77           | $\nu_{NH}(70)$                                       |

vs = çok kuvvetli, s = kuvvetli, m = orta, w = zayıf, vw = çok zayıf, sh = omuz

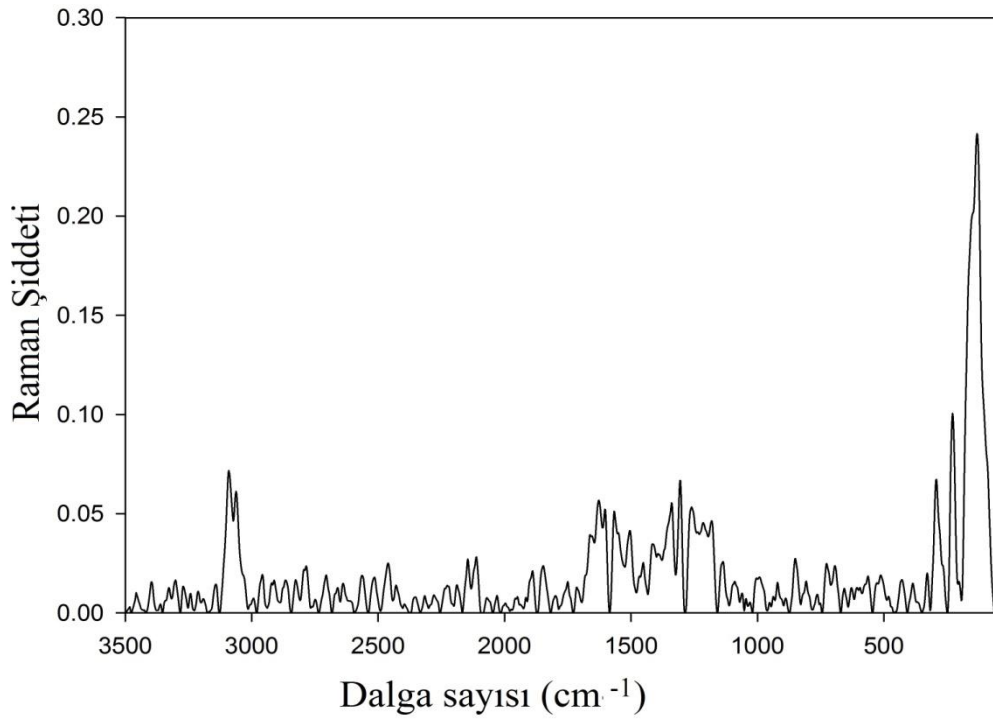
\* TED dağılımında %10 ve daha fazla değerler alınmıştır.



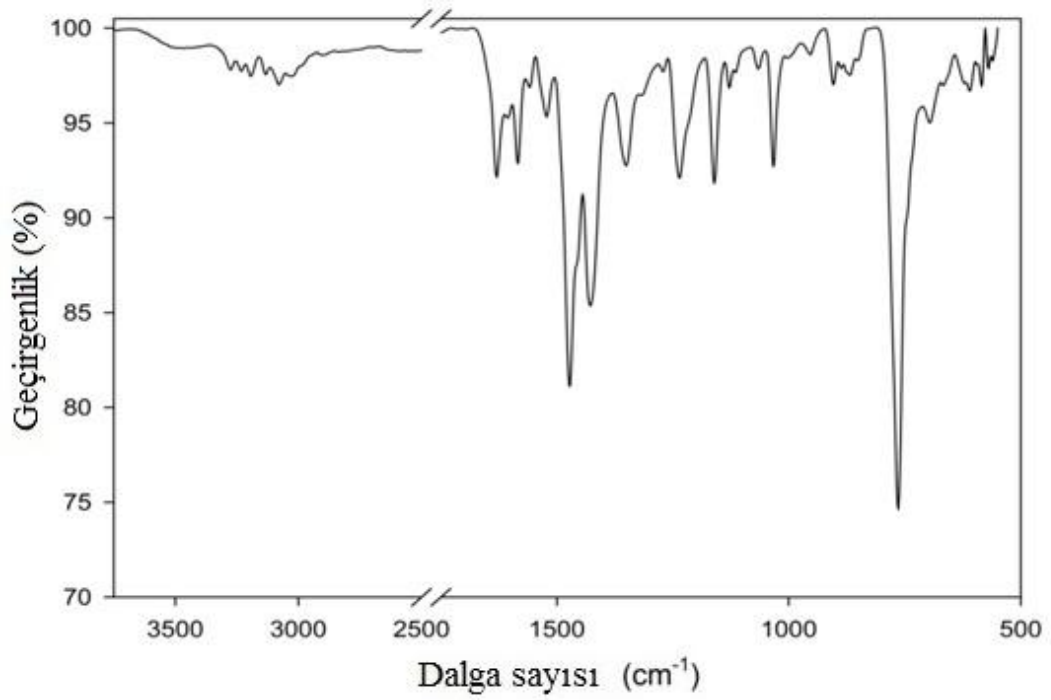
Şekil 4.10. Pd(dpa)Cl<sub>2</sub> bileşiğine ait deneysel katı faz orta-IR spektrumu



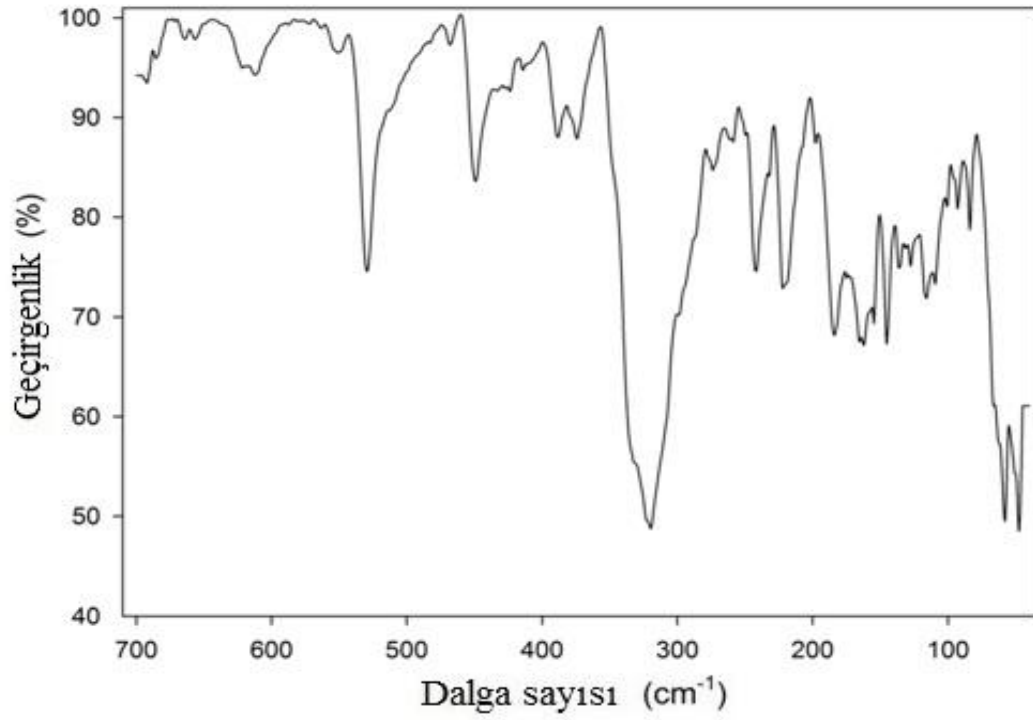
Şekil 4.11. Pd(dpa)Cl<sub>2</sub> bileşiğine ait deneysel katı faz uzak-IR spektrumu



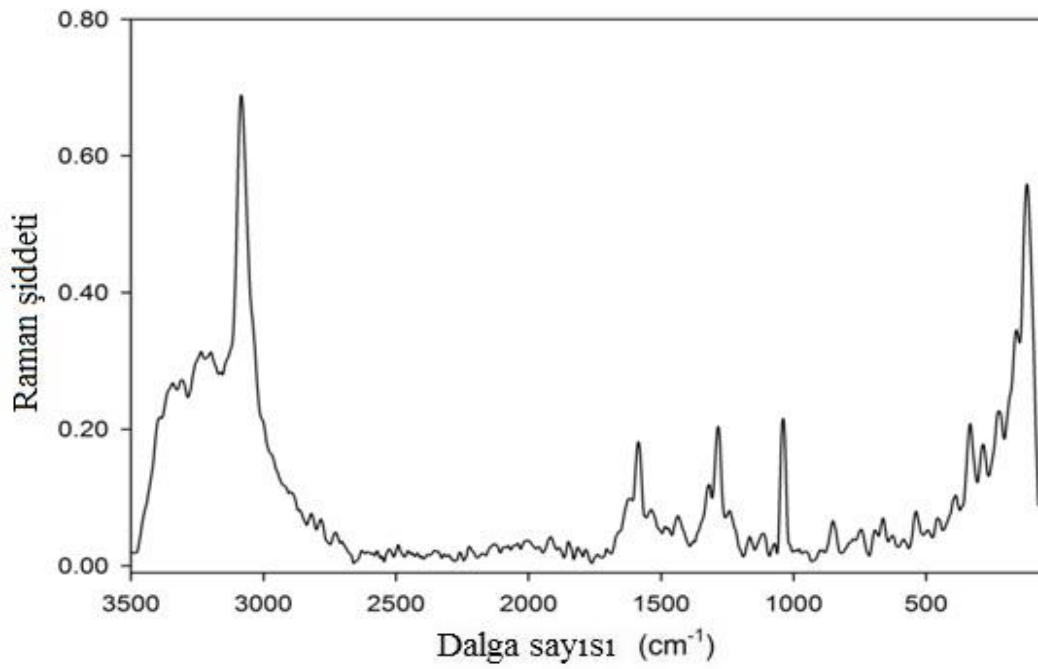
Şekil 4.12. Pd(dpa)Cl<sub>2</sub> bileşiğine ait deneysel katı faz Raman spektrumu



Şekil 4.13. Pt(dpa)Cl<sub>2</sub> bileşiğine ait deneysel katı faz orta-IR spektrumu

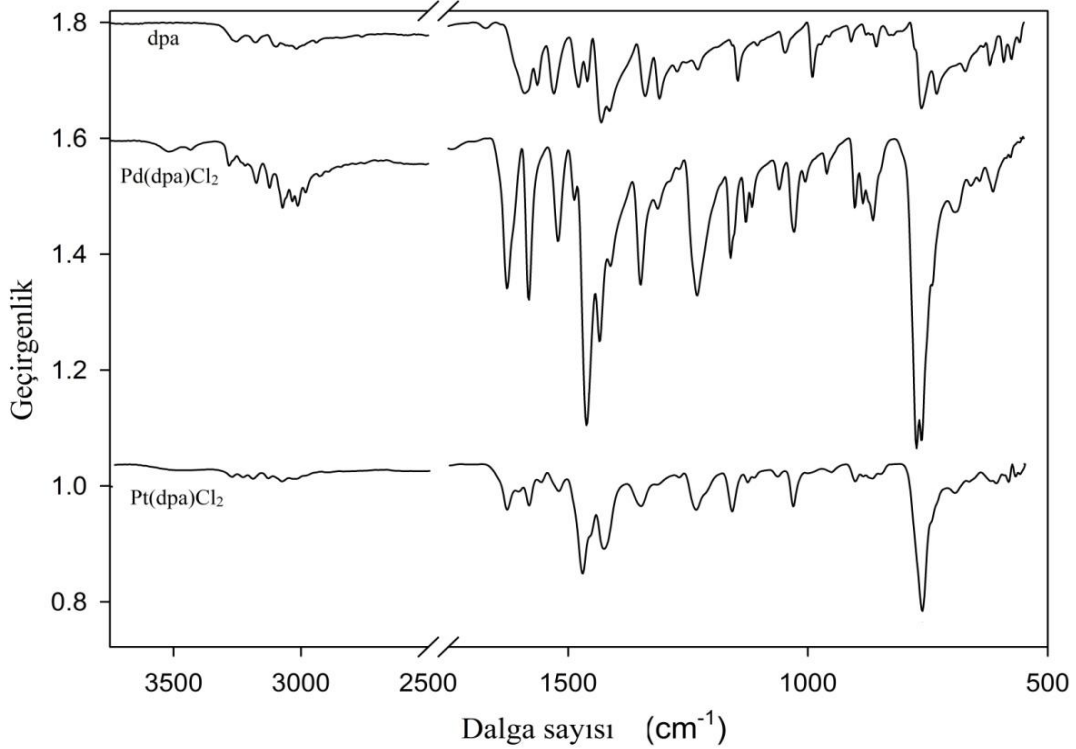


Şekil 4.14. Pt(dpa)Cl<sub>2</sub> bileşiğine ait deneysel katı faz uzak-IR spektrumu



Şekil 4.15. Pt(dpa)Cl<sub>2</sub> bileşiğine ait deneysel katı faz Raman spektrumu

Şekil 4.11 ve 4.14’ de ki uzak-IR spektrumları, serbest ligandın uzak-IR spektrumları ile kıyaslandığında, serbest ligand da olmayan fakat bileşiklerde olan bantlar saptanmıştır. Örneğin Pd(dpa)Cl<sub>2</sub> nin uzak-IR spektrumunda 378 cm<sup>-1</sup> ve 354 cm<sup>-1</sup> de kaydedilen bantlar ile Pt(dpa)Cl<sub>2</sub> nin uzak-IR spektrumunda 388 cm<sup>-1</sup> ve 374 cm<sup>-1</sup> kaydedilen bantlar serbest ligandda yoktur. Bu bantlardan 378 cm<sup>-1</sup> ve 388 cm<sup>-1</sup> M–C–N açı bükülmesi olarak işaretlenmiştir. Aynı şekilde Pd(dpa)Cl<sub>2</sub> için 327 ve 316 cm<sup>-1</sup> de, Pt(dpa)Cl<sub>2</sub> için 326 ve 320 cm<sup>-1</sup> de görülen şiddetli bantlar serbest ligandın uzak-IR spektrumunda gözlenememiştir. Bu çalışmada bu bantlar sırasıyla M–Cl+N–M bağ gerilmesi ile M–Cl bağ gerilme titreşimleri olarak işaretlenmiştir. Dolayısıyla serbest ligandda gözlenmesi mümkün değildir. Literatürde Pd–Cl ve Pt–Cl bağ gerilme titreşimlerinin cis bileşikleri için sırasıyla 327-306 ve 330-323 cm<sup>-1</sup> de olduğu bilinmektedir [29]. Bu da yapılan bileşiklerde Pd–Cl ve Pt–Cl bağları olduğunu ispatlamaktadır.



Şekil 4.16. Serbest ligand ve bileşiklere ait deneysel orta-IR spektrumları



Şekil 4.16' da serbest ligand ve bileşiklere ait deneysel orta-IR spektrumları bir arada verilmiştir. En üstte serbest ligand, ortada Pd(dpa)Cl<sub>2</sub> ve en altta Pt(dpa)Cl<sub>2</sub> ye ait spektrum desenleri bulunmaktadır. Spektrumlardaki bantların detaylı analizi yapıldığında ligand için kaydedilen bantların aynılarının her iki bileşik içinde var olduğu görülebilir. Dikkat çekici olan ise bantların aynen bulunmalarına rağmen şiddetlerinde ciddi değişmeler ve frekanslarında kaymalar olduğudur. Bu durum yapılan kimyasal sentezler sonucu bileşiklerin oluştuğunu ve dpa' ya ait olduğunu göstermektedir. Kaymaların sebebi ise yapılan sentez sonucu serbest liganda bağlanan metal atomunun, bağlandığı kısımdaki bağların uzunluklarını ve titreşim hareketlerini değiştirmesinden dolayıdır.

#### 4.6. Sonuçlar

Bu çalışmada, 2,2'-Dipyridylamine (dpa) serbest ligandın, anti kanser ve anti tümör özellik gösteren paladyum ve platin ile kimyasal bileşikleri sentezlendi. Serbest ligand ve sentezlenen bileşikler için optimize edilmiş bağ açıları, bağ uzunlukları ve net atomik yükler gibi önemli yapısal parametreleri deneysel ve teorik olarak incelendi. Ayrıca bu moleküllere ait titreşim (orta-IR, uzak-IR ve Raman) spektrumları ve elementel analizler deneysel olarak kaydedildi. Serbest ligand ve oluşan bileşiklerin titreşim frekansları teorik olarak hesaplandı ve detaylı işaretlemeler önerildi. Teorik hesaplar yapılırken DFT/B3LYP metodu kullanıldı. Serbest ligand için 6-311++G(d,p) baz seti, bileşikler için LanL2DZ baz seti kullanıldı. Yapılan çalışmanın neticesinde, aşağıdaki sonuçlara ulaşıldı:

1. Gaz fazda yapılan enerji hesapları, dpa molekülünün en kararlı konformasyonunun dpa-1 (trans form) olduğunu göstermektedir. Diğer sekiz formun enerjileri, dpa-1 formuna göre 2,0 kcal/mol' den daha büyüktür. Bu nedenle, bu sekiz formun bağıl nüfusları sıfıra yakındır. Sonuçlar molekülün serbest halde iken dpa-1 yani trans yapıda olduğunu ifade eder.

2. Dpa molekülü serbest halde trans yapıda olmasına rağmen, özellikle 1:1 oranında yaptığı bileşiklerde cis yapıda bulunmaktadır.
3. Dpa ve sentezlenen bileşikler için literatürden alınan deneysel x-ışını verileri, DFT metodu ile yapılan hesaplardan alınan sonuçlarla karşılaştırıldı ve moleküllere ait optimize edilmiş geometrilerin, deneyle son derece uyumlu oldukları görüldü.
4. Sentezlenen bileşiklerin deneysel orta-IR spektrumları incelendiğinde, serbest ligandın orta-IR spektrumundaki desenin aynen bulunduğu fakat piklerde kaymalar ve şiddet değişimleri olduğu görüldü. Bu durum, yapılan deneysel sentez sonucu bileşiklerin oluştuğuna ve bu bileşiklerin dpa' ya ait olduğuna yorumlandı.
5. Dpa, Pd(dpa)Cl<sub>2</sub> ve Pt(dpa)Cl<sub>2</sub> moleküllerinin deneysel kırmızı-altı ve Raman frekansları, teorik olarak hesaplanan değerler ile karşılaştırıldığında uyum içindedir. Bunun sonucu olarak, sentez sonucu oluşan yapıların, teorik olarak olması beklenen yapılar olduğu ileri sürülebilir.
6. Dpa, Pd(dpa)Cl<sub>2</sub> ve Pt(dpa)Cl<sub>2</sub> moleküllerinin deneysel uzak-IR spektrumları karşılaştırıldığında, bileşiklerin spektrumlarında, serbest ligandın spektrumunda hiç bulunmayan desenler olduğu görüldü. Bu bantların sebebinin, metal-ligand bağları sonucu yeni titreşimlerin ortaya çıkmasından kaynaklandığı şeklinde yorumlandı. Yapılan işaretlemelerle bu yorumun doğruluğu ispatlandı.
7. Hesaplamalar gaz fazda tek bir molekül için gerçekleştirilirken, deneysel veriler katı fazda ve moleküller arası etkileşmelerin varlığında kaydedildiğinden deneysel ve teorik değerler arasında az da olsa farklılıklar olabildiği görüldü.
8. Bu çalışma ile titreşim spektroskopisinin moleküler yapıların analizinde başarılı ve sürekli bir metot olduğu doğrulandı.

## KAYNAKLAR

1. Antonioli, B., Bray, D. J., Clegg, J. K., Gloe, K., Gloe, K., Kataeva, O., Lindoy, L. F., McMurtrie, J. C., Steel, P. J., Sumbly, C.J., Wenzel, M., "Silver(I) complexation of linked 2,2'-dipyridylamine derivatives. Synthetic, solvent extraction, membrane transport and X-ray structural studies" *The Royal Society of Chemistry* **2006**, 4783-4794 (2006)
2. Habtemariam, T. H., "Attempts on synthesis and characterization of Cu(II) complex with a 2,2'-Dipyridylamine derivative" Lisans Bitirme Tezi, *Addis Ababa Üniversitesi*, Addis Ababa, 1 (2010)
3. Chattopadhyay, S., Jane, P., Mitra, A., Sarkar, S., K., Ganguly, T., Mallick, P., K., "Raman excitation profiles and molecular structures in the excited electronic states of 2,2'-Dipyridylamine ", *Jour. Of Ramam Spect.*, 28: 559-565 (1997)
4. Mittal, S., K., Kumar, P., Kumar A., S., K., Lindoy, L., F., "A comparative study of linked 2,2'-Dipyridylamine ligand system as an ion selective electrode for Ag (I) ions " , *Int. J. Electrochem. Sci.* (2010) 5: 1984-1995
5. Güney, E., Yılmaz, V. T., Büyükgüngör, O., "Neutral and cationic palladium(II) and platinum(II) complexes of 2,2'-Dipyridylamine with saccharinate: Syntheses, spectroscopic, structural, fluorescent and thermal studies" , *Inorganica Chimica Acta* (2010) 363: 2416-2424
6. Frisch, M., J., Trucks, G., W., Schlegel, H., B., Scuseria, G., E., Robb, M., A., Cheeseman, J., R., Montgomery J., A., Vreven, Jr., T., Kudin, K., N., Burant, J., C., Millam, J., M., Iyengar, S., S., Tomasi, J., Barone, V., Mennucci, B., Cossi, M., Scalmani, G., Rega, N., Petersson, G., A., Nakatsuji, H., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Klene, M., Li, X., Knox, J., E., Hratchian, H., P., Cross, J., B., Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, V., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J., W., Ayala, P., Y., Morokuma, K., Voth, G., A., Salvador, P., Dannenberg, J., J., Zakrzewski, V., G., Dapprich, S., Daniels, A., D., Strain, M., C., Farkas, O., Malick, D., K., Rabuck, A., D., Raghavachari, K., Foresman, J., B., Ortiz, J., V., Cui, Q., Baboul, A., G., Clifford, S., Cioslowski, J., Stefanov, B., B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Martin, R., L., Fox, D., J., Keith, T., Al-Laham, M., A., Peng, C., Y., Nanayakkara, A., Challacombe, M., Gill, P., M., W., Johnson, B., Chen, W., Wong, M., W., Gonzalez, C., Pople, J., A., Gaussian 03, Revision C.02, *Gaussian, Inc.*, Wallingford, CT, 2004.
7. Dennington II, R., Keith, T., Millam, J., Eppinnett, K., Hovell, W.L., Gilliland, R., GaussView, Version 3.09, *Semichem*, Shawnee Mission, KS, 2003
8. Woodward, L.A., "Introduction to the theory and molecular vibration spectroscopy", *Longman*, Oxford, 21-77 (1972).

9. Whiffen, D., H., "Spectroscopy, Second Edition", *Longman*, London, 3-61 (1971).
10. Özhamam, Z., "1,2- Bis(2-Piridil)Etilen ve trans1,2- Bis(4-Piridil)etilen moleküllerinin serbest halde ve kompleks yapıdaki titreşim frekanslarının hesaplanması" Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 4, 19, 20-21, 26-27 (2007)
11. Cotton, F., A., "Chemical Applications of Group Theory", 2nd edition. *Wiley*, London, 27-64 (1971).
12. Badoğlu, S., "Serbest imidazo (1,2-A)piridin titreşimlerinin deneysel ve teorik olarak incelenmesi" Yüksek lisans tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 5-6, 14, 16-25 (2008)
13. Yurdakul, Ş., "Spektroskopi ve Grup Teorisinin Temelleri Ders Notları", *Gazi Kitabevi*, Ankara, 60-61, 77-79, 201, 229 (2010)
14. Bahat, M., "Kinazolin Molekülünün Kuvvet Alanının DFT B3LYP / 6-31G\* Tabanlı SQM Metodu ile Hesabı ve Bazı Hofmann Tipi Komplekslerin Titreşimsel Spektroskopi ile incelenmesi", Doktora tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 9 (2000).
15. Leach, A., R., "Molecular Modelling: Principles and Applications", *Prentice Hall*, Harlow, 88-92 (2001).
16. Ayaslan, M., "Bazı Metal (II) Phthalazine Bileşiklerinin İnfrared Spektroskopi Yöntemiyle Araştırılması ve Phthalazine Molekülünün Titreşim Spektrumunun Teorik Olarak İncelenmesi", Yüksek lisans tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 27 (2003).
17. Halim, M., A., Shaw, D., M., Poirier, R., A., "Medium effect on the equilibrium geometries, vibrational frequencies and solvation energies of sulfanilamide", *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* 960: 63-72 (2010)
18. Schödel, H., Nather, C., Bock, H., Butenschön, F., "Trimorphism of 2,2'-dipyridylamine: structures, phase transitions and thermodynamic stabilities", *Acta Cryst. B52*, 842-853, (1996)
19. Yurdakul, Ş., Badoğlu, S., "FT-IR and FT-Raman spectroscopic and DFT theoretical studies on 4-azabenzimidazole", *Spectrochimica Acta Part A*, 89: 252-258 (2012)
20. Hehre, W. J., Radom, L., Schleyer, P. V. R., Pople, J. A., *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, first ed., *Wiley*, New York, 1986

21. Padmaja, L., Amalanathan, M., Ravikumar, C., Joe, I., H., “NBO analysis and vibrational spectra of 2,6 Bis(P-methyl benzylidene cyclohexane) using density functional theory”, *Spectrochim. Acta Part A*, 74: 349-356 (2009)
22. Yurdakul, Ş., Badoğlu, S., “Quantum Chemical Studies on Prototautomerism of 1H-Imidazo[4,5-C]pyridine”, *International Journal of Quantum Chemistry*, 111: 2944-2959 (2011)
23. Li, D., Liu, D., “Crystal structure of *cis*-dichloro(2,2'-dipyridylamine)-platinum(II)”, *Cryst. Res. Technol* 39: 359-362 (2004)
24. Ha, K., “*cis*-Dichloridobis(di-2-pyridylamine-κ<sup>2</sup>N,N') manganese(II)”, *Acta Crystallographica* e68: m45 (2012)
25. Güneş, E., “2-Hidroksi-5-Metoksibenzoik asitin yapısının titreşim spektroskopisi ile deneysel ve teorik olarak incelenmesi” Yüksek lisans tezi, *Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kütahya, 45 (2012)
26. Sundaraganesan, N., Elango, G., Sebastian, S., Subramani, P., “Molecular structure, vibrational spectroscopic studies and analysis of 2-fluoro-5-methylbenzonitrile”, *Indian Journal of Pure and Applied Physics*, (2009) 47: 481-490
27. İnternet: Nist, “2,2'-Dipyridylamine gas phase IR spectrum” <http://webbook.nist.gov/chemistry>, (2013)
28. İnternet: Nist, “Scale Factors”, <http://cccbdb.nist.gov/vsf.asp>, (2013)
29. Nakamoto, K., “Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 5th ed.”, *Wiley*, Newyork, 200-275 (1997).

## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : BİLKAN Mustafa Tuğfan  
Uyruğu : T.C.  
Doğum tarihi ve yeri : 12.01.1988 - TOKAT  
Medeni hali : Evli  
Telefon : (0542) 819 56 41  
e-mail : mtbilkan@gmail.com

### Eğitim

| Derece        | Eğitim Birimi                | Mezuniyet Tarihi |
|---------------|------------------------------|------------------|
| Lisans        | Atatürk Üniversitesi / Fizik | 2009             |
| Yüksek Lisans | Gazi Üniversitesi            | 2013             |

### Yabancı Dil

İngilizce (ÜDS: 71.25)

### İş Deneyimi

|                     |                                 |           |
|---------------------|---------------------------------|-----------|
| Stajyer Öğretmen    | Erzurum Çağdaş Zirve Dershanesi | 2008-2009 |
| Araştırma Görevlisi | Çankırı Karatekin Üniversitesi  | 2010-2011 |
| Araştırma Görevlisi | Gazi Üniversitesi               | 2012-     |