

**1,2- BİS(2-PİRİDİL)ETİLEN VE TRANS 1,2- BİS(4-PİRİDİL)ETİLEN
MOLEKÜLLERİNİN SERBEST HALDE VE KOMPLEKS YAPIDAKİ
TİTREŞİM FREKANSLARININ HESAPLANMASI**

Zehra ÖZHAMAM

**DOKTORA TEZİ
FİZİK**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TEMMUZ 2007
ANKARA**

Zehra Özhamam tarafından hazırlanan 1,2- BİS(2-PİRİDİL)ETİLEN VE TRANS 1,2- BİS(4-PİRİDİL)ETİLEN MOLEKÜLLERİNİN SERBEST HALDE VE KOMPLEKS YAPIDAKİ TİTREŞİM FREKANSLARININ HESAPLANMASI adlı bu tezin Doktora tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Şenay YURDAKUL
Tez Yöneticisi

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

Başkan : Prof. Dr. Mehmet ZENGİN

Üye : Prof. Dr. Bayram KATIRCIOĞLU

Üye : Prof. Dr. Ziya KANTARCI

Üye : Prof. Dr. Süleyman ÖZÇELİK

Üye : Prof. Dr. Şenay YURDAKUL

Tarih : 10/07/2007

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

TEZ BİLDİRİMİ

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

ZEHRA ÖZHAMAM

**1,2- BİS(2-PİRİDİL)ETİLEN VE TRANS 1,2- BİS(4-PİRİDİL)ETİLEN
MOLEKÜLLERİNİN SERBEST HALDE VE KOMPLEKS YAPIDAKİ
TİTREŞİM FREKANSLARININ HESAPLANMASI**

(Doktora Tezi)

Zehra ÖZHAMAM

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Temmuz 2007

ÖZET

Bu çalışmada, Gaussian 98 ve Gaussview paket programlarının HF ve DFT / B3LYP, BLYP, B3PW91 fonksiyonellerinin 6-311G* temel seti ile Trans 1,2 bis(4-piridil)etilen (bpe_1) ve 1,2 bis(2-piridil)etilen (bpe_2) moleküllerinin geometrik optimizasyonu yapılarak yapısal parametreleri(bağ uzunlukları, bağ açıları) ve infrared ve Raman titreşim frekans değerleri hesaplanmıştır. Teorik titreşim frekans değerleri, moleküllerin KBr peleti içinde alınan deneysel infrared titreşim frekans değerleri ile karşılaştırılmıştır.

Bunun için öncelikle bu iki molekülün ayrı ayrı üç boyuttaki yaklaşık geometrisi Gaussview programında çizilmiştir. Bu çizimler, Gaussian 98 paket programında giriş verileri olarak kullanılmıştır. Elde edilen değerler, deneysel değerlerle karşılaştırılmıştır. DFT/ B3LYP ve B3PW91 fonksiyonları ile hesaplanan titreşim frekans değerlerinin ve geometrik parametrelerin deneysel değerlerle çok uyumlu olduğu görülmüştür.

Bu çalışmanın deneysel kısmında ise, trans 1,2 bis(4-piridil)etilen (bpe_1) ile Mn (bpe_1)Cl₂ , Mn (bpe_1)Br₂ , Mn (bpe_1)I₂ , Fe (bpe_1)Cl₂ , Fe(bpe_1)Br₂ , Fe(bpe_1)I₂ , Co(bpe_1)Cl₂ , Co(bpe_1)Br₂ , Co(bpe_1)I₂ , Ni(bpe_1)Cl₂ , Ni(bpe_1)Br₂ , Ni(bpe_1)I₂

,Cu(bpe₁)Cl₂, Cu(bpe₁)Br₂, Cu(bpe₁)I₂, Zn(bpe₁)Cl₂, Zn(bpe₁)Br₂, Zn(bpe₁)I₂, Cd(bpe₁)Cl₂, Cd(bpe₁)Br₂, Cd(bpe₁)I₂, Hg(bpe₁)Cl₂, Hg(bpe₁)Br₂, Hg(bpe₁)I₂ olmak üzere 24 ve 1,2 bis(2-piridil)etilen (bpe₂) ile Co (bpe₂)Cl₂, Cu (bpe₂)Cl₂, Cu(bpe₂)Br₂, Cu(bpe₂)I₂, Zn (bpe₂)Cl₂, Zn (bpe₂)Br₂, Zn (bpe₂)I₂, Cd(bpe₂)Cl₂, Cd(bpe₂)Br₂, Cd(bpe₂)I₂, Hg(bpe₂)Cl₂, Hg(bpe₂)Br₂, Hg(bpe₂)I₂, olmak üzere 13 tane metal halojenli bileşik ilk kez elde edilmiş ve titreşimsel spektrumları incelenmiştir.

Deneyler Gazi Üniversitesi Fizik Bölümünün Araştırma Laboratuvarlarında yapılmış, IR spektrumları Kimya Bölümü'nde bulunan 4000-400 cm⁻¹ aralığındaki Mattson 1000 F-TIR spektrometresi ile çekilmiştir. Frekanslar polystyrene bantlarla düzeltilmiştir. Ayrıca bileşiklerin C, H, N analiz sonuçları verildi. Elde edilen bileşiklerin titreşim frekans değerleriyle serbest ligand moleküllerinin titreşim frekans değerleri karşılaştırıldı. Bileşiklerin titreşim frekans değerlerinde serbest ligand değerlerine göre kaymalar olduğu belirlendi. Bu kaymaların metale bağlı olarak değiştiği ve ligandın iç titreşimleri ile M-N bağı titreşimleri arasındaki mekanik çiftlenimden kaynaklandığı anlaşıldı. Bileşiklerin spektrumları incelenerek, yapılarının tetrahedral olduğu belirlendi.

Bilim Kodu : 202.1.008

Anahtar Kelimeler : 1,2 bis(2-piridil)etilen, trans 1,2 bis(4-piridil)etilen, metal halojen bileşikleri, Gaussian 98, HF, DFT.

Sayfa Adedi : 131

Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Şenay Yurdakul

THE CALCULATION OF THE VIBRATIONAL SPECTRA OF 1,2- BIS(2-PYRIDYL)ETHYLENE AND TRANS 1,2- BIS(4-PYRIDYL)ETHYLENE AND THE METAL COMPLEXES OF THEM
(Ph.D. Thesis)

Zehra ÖZHAMAM

GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

July 2007

ABSTRACT

In this study, the geometric parameters and the vibrational frequencies of Trans 1,2 bis(4-pyridyl)ethylene (bpe_1) and 1,2 bis(2-pyridyl)ethylene (bpe_2) molecules are calculated by means of HF ve DFT / B3LYP, BLYP, B3PW91 functionals and 6-311G* basis set of Gaussian 98 and Gaussview programs. Calculated vibrational frequencies are compared with the vibrational frequencies of free ligands. Calculated frequencies by DFT/ B3LYP and B3PW91 very close to the experimental vibrational frequencies of free ligands. The 24 metal complexes of trans 1,2 bis(4-pyridyl)ethylene (bpe_1) which are Mn (bpe_1)Cl₂ , Mn (bpe_1)Br₂ , Mn (bpe_1)I₂ , Fe (bpe_1)Cl₂ , Fe(bpe_1)Br₂ , Fe(bpe_1)I₂ , Co(bpe_1)Cl₂ , Co(bpe_1)Br₂ , Co(bpe_1)I₂ , Ni(bpe_1)Cl₂ , Ni(bpe_1)Br₂ , Ni(bpe_1)I₂ , Cu(bpe_1)Cl₂, Cu(bpe_1)Br₂, Cu(bpe_1)I₂, Zn(bpe_1)Cl₂, Zn(bpe_1)Br₂, Zn(bpe_1)I₂, Cd(bpe_1)Cl₂, Cd(bpe_1)Br₂, Cd(bpe_1)I₂, Hg(bpe_1)Cl₂, Hg(bpe_1)Br₂, Hg(bpe_1)I₂ and 13 metal complexes of 1,2 bis(2-pyridyl)ethylene (bpe_2) with are Co (bpe_2)Cl₂ , Cu (bpe_2)Cl₂, Cu(bpe_2)Br₂, Cu(bpe_2)I₂, Zn (bpe_2)Cl₂, Zn (bpe_2)Br₂, Zn (bpe_2)I₂, Cd(bpe_2)Cl₂, Cd(bpe_2)Br₂, Cd(bpe_2)I₂, Hg(bpe_2)Cl₂, Hg(bpe_2)Br₂, Hg(bpe_2)I₂, obtained for the first time in this study.

All experiments are made in laboratories of Physics department of Gazi University, the infrared spectra of the ligands are recorded in Chemistry Department of Gazi University in 4000-400 cm^{-1} region. The results of the C, H, N analyses of the complexes are given in this study. The vibrational IR spectra of the complexes and the free ligands are compared. There are some shifts in the IR spectra of metal complexes due to the complex formation. These shifts are metal dependent and explained by the coupling of the internal modes of ligand molecules with the M-N vibration. The structure of the complexes of these two ligands are in tetrahedral structure.

Science Code :202.1.008

Key Words : 1,2 bis(2-pyridyl)ethylene , trans 1,2 bis(4- pyridyl)ethylene ,

Metal halogen complexes, Gaussian 98, HF, DFT.
Page Number : 131
Supervisor : Prof. Dr. Şenay Yurdakul

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım süresince, yüksek bilgi birikimini benimle paylaşan, bana rehber olan , her zaman hoşgörülü ve sabırlı davranan değerli hocam Prof. Dr. Şenay Yurdakul'a teşekkür ederim.

Engin bilgilerini bizimle paylaşan, bölüm başkanı olduğu süre boyunca ders seçimlerimizde ve kayıtlarımızda büyük bir sabırla bize yardımcı olan Prof Dr. Hüseyin Kuru'yu rahmetle anarım.

Bana laboratuvarı ve deney araçlarını tanıtan ve bilgi birikimini benimle paylaşan Dr.Kani Arıcıya teşekkür ederim.

Hayatımın başlangıcından bu güne kadar bana maddi ve manevi olarak her konuda destek olan sevgili annem Zübeyde Özhamam'a, babam Selahattin Özhamam'a, engin bilgisayar bilgilerini ve bilgisayarlarını benimle paylaşan kardeşlerim Elif Özhamam ve Murat Özhamam'a ve biricik oğlum Bora'ya teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

| | Sayfa |
|--|-------|
| ÖZET..... | iv |
| ABSTRACT..... | vi |
| TEŞEKKÜR..... | viii |
| İÇİNDEKİLER | ix |
| ÇİZELGELERİN LİSTESİ..... | xii |
| ŞEKİLLERİN LİSTESİ | xiv |
| 1.GİRİŞ | 1 |
| 2.TEMEL BİLGİLER | 3 |
| 2.1. Titreşim Spektroskopisi | 3 |
| 2.2. Bir Molekülün Yapabileceği Temel Titreşim Hareketleri | 7 |
| 2.2.1. Gerilme titreşimi ν | 7 |
| 2.2.2. Açık bükülme titreşimleri (ρ) | 7 |
| 2.2.3. Burulma titreşimi (Torsion) τ | 8 |
| 2.2.4. Düzlem dışı açı bükülmesi | 8 |
| 3. MOLEKÜLLERİN TİTREŞİM SPEKTRUMLARININ İNCELENMESİ..... | 9 |
| 3.1 İnfrared Spektroskopisi | 9 |
| 3.1.1. Klasik kuram..... | 10 |
| 3.1.2. Kuantum kuramı | 11 |
| 3.2. Raman Spektroskopisi..... | 12 |
| 3.2.1. Klasik teori | 12 |

| | |
|--|--------------|
| 3.2.2. Kuantum mekaniksel teori | 14 |
| 3.3. Moleküler Simetri , İnfrared Ve Raman Aktiflik | 15 |
| | Sayfa |
| 3.4. Katıların Titreşim Spektrumları | 17 |
| 3.5. Kristal Alan Yarılmaları Ve Etkileri..... | 18 |
| 3.6 Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimleri | 19 |
| 3.7. Grup Frekansları..... | 20 |
| 3.8. Grup Frekanslarına Etkiyen Faktörler | 21 |
| 4. DENEYSEL DÜZENEKLER | 24 |
| 4.1. İnfrared Spektrometresi | 24 |
| 4.2. Raman Spektrometresi | 26 |
| 4.3. Fourier Transform İnfrared Spektrometresi (FTTR)..... | 27 |
| 5. TİTREŞİM SPEKTRUMU YORUMU VE MOLEKÜL YAPISININ BULUNMASI | 30 |
| 5.1. Titreşim Spektrumlarında Beklenenden Fazla Pik Gözlenmesi..... | 30 |
| 5.2. Titreşim Spektrumlarında Beklenenden Az Pik Gözlenmesinin Sebepleri ... | 30 |
| 6. BİLGİSAYAR HESAPLAMALI MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİ | 32 |
| 6.1. Kuantum Mekaniksel Enerji İfadeleri Ve Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi DFT | 34 |
| 6.1.1. Nükleer çekim, fonksiyonu..... | 36 |
| 6.1.2. Coulomb fonksiyonu | 36 |
| 6.1.3. Hartree kinetik fonksiyonu | 36 |
| 6.1.4. Fock değiş tokuş fonksiyonu..... | 37 |
| 6.1.5. Thomas-Fermi kinetik fonksiyonu..... | 37 |

| | |
|---|--------------|
| 6.1.6. Dirac değiş tokuş fonksiyonu..... | 38 |
| 6.1.7. Vosko-Wilk-Nusair fonksiyonu..... | 39 |
| 6.1.8. Lee-Yang-Parr korelasyon fonksiyonu | 40 |
| | Sayfa |
| 6.1.9. B3LYP karma yoğunluk fonksiyonu teorisi..... | 41 |
| 6.1.10. Temel Setler ve 6-311 G* Temel Seti Sayfa..... | 42 |
| 6.2. Geometrik Optimizasyon..... | 45 |
| 6.3. Hesaplama Metodu Yoğunluk Fonksiyonu Teorisinde Öz Uyumlu Alan Yöntemi (DFT SCF)..... | 49 |
| 6.4. SQM Metodu | 53 |
| 7. SONUÇLAR VE TARTIşMA | 55 |
| 7.1. Trans 1,2- Bis(4-Piridil)Etilen Molekölü İle Yapılan Deneysel Çalışma Sonuçları | 56 |
| 7.2. Trans 1,2- Bis(4-Piridil)Etilen Maddesinin Teorik Hesaplama Sonuçları..... | 68 |
| 7.2.1. Geometrik Parametrelerin Hesaplanması ve Sonuçları | 68 |
| 7.2.2. Titreşim Frekansı Değerlerinin Hesaplanması ve Sonuçları..... | 72 |
| 7.3. 1,2-Bis(2-Piridil)Etilen Molekölünün Deneysel Çalışma Sonuçları..... | 82 |
| 7.4. 1,2- Bis(2-Piridil)Etilen Molekölünün Teorik Hesaplama Sonuçları | 89 |
| 7.4.1. Geometrik Parametrelerin Hesaplanması Ve Sonuçları..... | 89 |
| 7.4.2. Titreşim Frekans Değerlerinin Hesaplanması Ve Sonuçları..... | 92 |
| KAYNAKLAR | 101 |
| EKLER..... | 105 |
| EK-1 Trans 1,2-bis(4-piridil) etilen molekölü ile hazırlanan metal haloje bileşiklerin infrared titreşim spektrumları..... | 106 |
| EK-2 1,2-bis(2-piridil) etilen molekölü ile hazırlanan metal halojen bileşiklerin infrared titreşim spektrumları..... | 124 |
| ÖZGEÇMİş | 131 |

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

| Çizelge | Sayfa |
|---|--------------|
| Çizelge 2.1. Elektromanyetik spektrum bölgeleri | 3 |
| Çizelge 3.1. İnfrared spektral bölge | 9 |
| Çizelge 3.2. Grup frekansları | 23 |
| Çizelge 6.1. Enerji türevlerinden fiziksel büyüklüklerin hesaplanması | 34 |
| Çizelge 7.1. Trans 1,2- bis(4-piridil)etilen molekülünün bazı metal halojen bileşiklerinin analiz sonuçları | 57 |
| Çizelge 7.2. Trans 1,2- bis(4-piridil)etilen molekülünün Zn(bpe)X ₂ [X=Cl,Br,I] metal halojen bileşiklerinin titreşim frekansları (cm ⁻¹) | 59 |
| Çizelge 7.3. Trans 1,2- bis(4-piridil)etilen molekülünün Cu(bpe)X ₂ [X=Cl,Br,I] metal halojen bileşiklerinin titreşim frekansları(cm ⁻¹) | 61 |
| Çizelge 7.4. Trans 1,2- bis(4-piridil)etilen molekülünün Co(bpe)X ₂ [X=Cl,Br,I] metal halojen bileşiklerinin titreşim frekansları(cm ⁻¹) | 62 |
| Çizelge 7.5. Trans 1,2- bis(4-piridil)etilen molekülünün Mn(bpe)X ₂ [X=Cl,Br,I] metal halojen bileşiklerinin titreşim frekansları(cm ⁻¹) | 63 |
| Çizelge 7.6. Trans 1,2- bis(4-pyridyl)ethylene molekülünün Cd(bpe)X ₂ [X=Cl,Br,I] metal halojen bileşiklerinin titreşim frekansları(cm ⁻¹) | 64 |
| Çizelge 7.7. Trans 1,2- bis(4-piridil)etilen molekülünün Hg(bpe)X ₂ [X=Cl,Br,I] metal halojen bileşiklerinin titreşim frekansları(cm ⁻¹) | 65 |
| Çizelge 7.8. Trans 1,2- bis(4-piridil)etilen molekülünün Fe(bpe)X ₂ [X=Cl,Br,I] metal halojen bileşiklerinin titreşim frekansları(cm ⁻¹) | 66 |
| Çizelge 7.9. Trans 1,2- bis(4-piridil)etilen molekülünün Ni(bpe)X ₂ [X=Cl,Br,I] metal halojen bileşiklerinin titreşim frekansları(cm ⁻¹) | 67 |
| Çizelge 7.10. Trans 1,2- bis(4-piridil)etilen için bağ açıları (A°) ve bağ | |

| | |
|--|--------------|
| uzunlukları (A°) | 69 |
| Çizelge 7.11. Trans 1,2- bis(4-piridil)etilen molekülünün teorik ve deneysel titreşim frekanslarının karşılaştırılması | 77 |
| Çizelge 7.12 . 1,2- bis(4-piridil)etilen molekülünün bazı metal halojen bileşiklerinin analiz sonuçları | 83 |
| Çizelge | Sayfa |
| Çizelge 7.13. 1,2-bis(2-piridil)etilen molekülünün $Zn(bpe_2)X_2$ [$X=Cl, Br, I$] metal halojen bileşiklerinin titreşim frekansları(cm^{-1})..... | 84 |
| Çizelge 7.14. 1,2- bis(2-pyridyl)ethylene molekülünün $Cu(bpe_2)X_2$ [$X=Cl, Br, I$] metal halojen bileşiklerinin titreşim frekansları(cm^{-1}) | 86 |
| Çizelge 7.15. 1,2-bis(2-piridil)etilen Molekülünün $Hg(bpe)X_2$ [$X=Cl, Br, I$] Metal halojen bileşiklerinin titreşim frekansları(cm^{-1})..... | 87 |
| Çizelge 7.16. 1,2-bis(2-piridil)etilen molekülünün $Cd(bpe_2)X_2$ ve $Co(bpe)X_2$ [$X=Cl, Br, I$] metal halojen bileşiklerinin titreşim frekansları(cm^{-1}) | 88 |
| Çizelge 7.17. 1,2-bis(2-piridil)etilen molekülünün bağ uzunlukları (A°) ve Bağ açıları (A°) | 90 |
| Çizelge 7.18. 1,2-bis(2-piridil)etilen molekülünün teorik ve deneysel titreşim frekanslarının karşılaştırılması..... | 96 |

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

| Şekil | Sayfa |
|--|--------------|
| Şekil 2.1. İki atomlu bir molekülün enerji şeması | 4 |
| Şekil 2.2. Temel titreşim türleri | 8 |
| Şekil 3.2. Raman olayının kuantum mekaniksel görüşe göre gösterimi | 15 |
| Şekil 4.1. İnfrared spektrometresi | 24 |
| Şekil 4.2. Michelson interferometresi | 28 |
| Şekil 6.1. İki atomlu bir molekülde elektronik enerjinin atomlar arası mesafeye bağımlılığı | 46 |
| Şekil 6.2. İki boyutta potansiyel enerji yüzeyi..... | 48 |
| Şekil 7.1. Trans 1,2- bis(4-piridil)etilen molekülünün yapısı ve numaralandırılması..... | 68 |
| Şekil 7.2. Trans 1,2- bis(4-piridil)etilen molekülünün IR spektrumu (KBr) | 73 |
| Şekil 7.3. Trans 1,2-bis(4-piridil)etilen molekülünün deneysel ve teorik olarak hesaplanan titreşim frekanslarının korelasyon grafikleri a) HF6311 b)B3LYP6311 | 79 |
| Şekil 7.4. Trans 1,2-bis(4-piridil)etilen molekülünün deneysel ve teorik olarak hesaplanan titreşim frekanslarının korelasyon grafikleri a) BLYP6311 b)B3PW916311..... | 80 |
| Şekil 7.5. Trans 1,2-bis(4-piridil)etilen molekülünün temel titreşim şekilleri a) 820cm ⁻¹ (B3LYP) b) 1077cm ⁻¹ (B3LYP) c)1541cm (B3LYP) | 81 |
| Şekil 7.6. 1,2- bis(2-Piridil)Etilen molekülünün yapısı ve numaralandırılması | 89 |
| Şekil 7.7. 1,2- bis(2-Piridil)ethilen molekülünün IR spektrumu (KBr) | 95 |
| Şekil 7.8. 1,2-bis(2-piridil)etilen molekülünün deneysel ve teorik olarak | |

hesaplanan titreşim frekanslarının korelasyon grafikleri
a) HF6311 b) B3LYP631198

Şekil 7.9. 1,2-bis(2-piridil)etilen molekülünün deneysel ve teorik olarak
hesaplanan titreşim frekanslarının korelasyon grafikleri
a) BLYP6311b)B3PW91631199

Şekil **Sayfa**

Şekil 7.10. 1,2-bis(2-piridil)etilen molekülünün temel titreşim şekilleri..... 100

1.GİRİŞ

Bu çalışma, teorik ve deneysel olmak üzere iki kısımdan oluşmaktadır. Teorik kısımda, Gaussian 98 [1] ve Gaussview [2] paket programları kullanılmıştır. Hesaplamalar, bu programdaki HF ve DFT / B3LYP, BLYP, B3PW91 fonksiyonellerinin 6-311G* temel seti ile yapılmıştır. İlk olarak, Trans 1,2 bis(4-piridil)etilen (bpe_1) ve 1,2 bis(2-piridil)etilen (bpe_2) moleküllerinin üç boyuttaki yaklaşık geometrisi Gaussview [2] programında çizilmiştir. Bu çizim, Gaussian 98 paket programında giriş verileri olarak kullanılmıştır[1]. Bu program yardımıyla molekülün geometrik optimizasyonu yapılarak yapısal parametreleri; bağ uzunlukları, bağ açıları ve infrared ve Raman titreşim dalga sayıları, toplam elektronik enerjisi ve dipol moment, temel titreşim frekansları ve IR ve Raman şiddetleri hesaplanmıştır. İnfrared aktif olan teorik titreşim frekansları, moleküllerin KBr peleti içinde alınan infrared spektrumu verileri ile karşılaştırılmıştır. Karşılaştırma yapmak için titreşim frekans değerleri tablolar haline getirilerek verilmiştir. B3LYP ve B3PW91 ile hesaplanan frekans değerlerinin deneysel değerlere çok yakın olduğu görülmüştür.

Deneysel kısımda, Trans 1,2 bis(4-piridil)etilen (bpe_1) ile Mn (bpe_1)Cl₂ , Mn (bpe_1)Br₂ , Mn (bpe_1)I₂ , Fe (bpe_1)Cl₂ , Fe(bpe_1)Br₂ , Fe(bpe_1)I₂ , Co(bpe_1)Cl₂ , Co(bpe_1)Br₂ , Co(bpe_1)I₂ , Ni(bpe_1)Cl₂ , Ni(bpe_1)Br₂ , Ni(bpe_1)I₂ ,Cu(bpe_1)Cl₂, Cu(bpe_1)Br₂, Cu(bpe_1)I₂, Zn(bpe_1)Cl₂, Zn(bpe_1)Br₂, Zn(bpe_1)I₂, Cd(bpe_1)Cl₂, Cd(bpe_1)Br₂, Cd(bpe_1)I₂, Hg(bpe_1)Cl₂, Hg(bpe_1)Br₂, Hg(bpe_1)I₂ olmak üzere 24 ve 1,2 bis(2-piridil)etilen (bpe_2) ile Co (bpe_2)Cl₂ , Cu (bpe_2)Cl₂, Cu(bpe_2)Br₂, Cu(bpe_2)I₂, Zn (bpe_2)Cl₂, Zn (bpe_2)Br₂, Zn (bpe_2)I₂, Cd(bpe_2)Cl₂, Cd(bpe_2)Br₂, Cd(bpe_2)I₂, Hg(bpe_2)Cl₂, Hg(bpe_2)Br₂, Hg(bpe_2)I₂, olmak üzere 13 tane metal halojenli bileşik ilk kez elde edilmiş ve tek tek bileşiklerin titreşimsel spektrumları alınmıştır.

Bu bileşiklerin tümünün FTIR spektrumları 4000-400 cm⁻¹ bölgesinde kaydedilmiştir. Spektrumlar incelenerek, bileşiklerin olabilecek mümkün yapıları tartışılmıştır. Elde edilen bileşiklerin ve serbest ligand moleküllerinin titreşim

frekansları deneysel değerlerle karşılaştırılmıştır. Bileşiklerin titreşim frekans değerlerinde serbest haldeki ligandın titreşim frekans değerlerine göre biraz kayma olduğu görülmüştür. Bu kaymanın miktarının liganda bağlanan metal ve halojene bağlı olduğu anlaşılmıştır. Ayrıca bileşiklerin C, H, N analiz sonuçları verilmiştir. Bu analiz sonuçları ile bileşikler oluşurken metale kaç tane ligandın bağlandığı anlaşılmıştır.

Deneyler Gazi Üniversitesi Fizik Bölümünün Araştırma Laboratuvarlarında yapılmış, IR spektrumları Kimya Bölümü'nde bulunan 4000-400 cm^{-1} aralığındaki Mattson 1000 F-TIR spektrometresi ile çekilmiştir. Frekanslar polystyrene bantlarla düzeltilmiştir.

2. TEMEL BİLGİLER

2.1. Titreşim Spektroskopisi

Molekül titreşim spektroskopisi, elektromanyetik dalgayla maddenin etkileşmesini inceler. Moleküllerin yapısını belirlemek amacıyla kullanılır. Molekülün yapısıyla ilgili; simetri, bağ uzunluğu, bağlar arasındaki açılar hakkında bilgiler verir. Ayrıca titreşim spektroskopisi ile molekülün yapısı hakkında fikir edinilebilir[3].

Elektromanyetik dalganın maddeyi oluşturan moleküllerle etkileşmesi, molekülün değişik enerji düzeyleri arasındaki geçişe sebep olur. Bu geçişler gelen elektromanyetik dalganın enerjisine bağlı olarak değişik spektrum bölgelerine ayrılır (Çizelge 2.1) [4].

Çizelge 2.1. Elektromanyetik spektrum bölgeleri [4]

| X(Dalga Boyu) | Bölgesi | Spektroskopisi | Frekans(Hz) |
|-------------------------|-----------------------------|-----------------------------|---------------------|
| 300-3 m | Radyo Frekans | NMR ve NQR | 10^6-10^8 |
| 30m- 0.3 m | Mikrodalga | ESR ve Moleküler Dönme | $10^{10}-10^{12}$ |
| 300 μ m-1 μ m | Infrared | Moleküler Dönme ve Titreşim | $10^{12}-3.10^{14}$ |
| 1 μ m-300A $^\circ$ | Görünür veya Mor ötesi (UV) | Elektronik Geçişler Dış e" | $3.10^{14}-10^{16}$ |
| 100-0.3A 0 | X- Işınları | Elektronik Geçişler İç e" | $3.10^{16}-10^{19}$ |

Serbest bir molekülün toplam enerjisi; titreşim, dönme, elektronik, öteleme ve nükleer dönme enerjileri olmak üzere beş kısımda incelenir. Bunlardan öteleme enerjisi sürekli bir enerji olmasından dolayı dikkate alınmaz. Nükleer dönme enerjisi ise diğerlerinin yanında çok küçük olduğundan ihmal edilebilir [5].

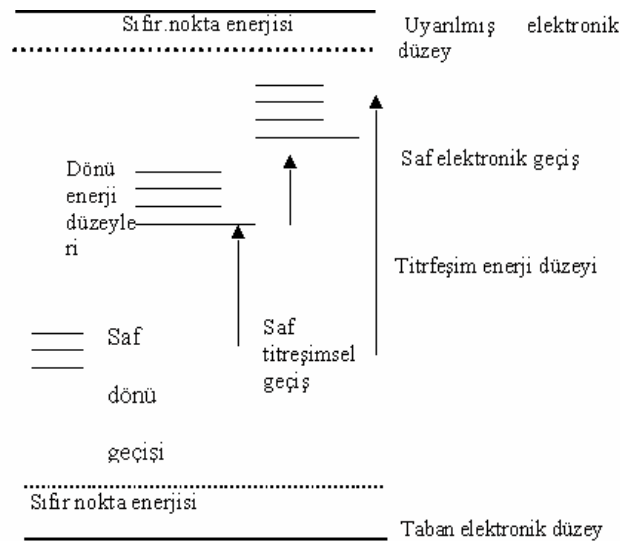
Bu durumda bir molekülün toplam enerjisi, moleküldeki elektronların hareketinden kaynaklanan *elektronik enerji*, moleküldeki atomların titreşiminden

kaynaklanan *titreşim enerjisi*, molekülün dönmesinden kaynaklanan *dönü enerjisi* olmak üzere üç kısma ayrılabilir. Dolayısı ile bir molekülün toplam enerjisini,

$$E = E_e + E_t + E_d \quad (2.1)$$

ifadesi ile verebiliriz. Burada E_e , elektronik enerjiiyi, E_t , titreşimsel enerjiiyi, E_d , dönü enerjisini göstermektedir. İki atomlu bir molekülün Eş. 2.1 ile verilen enerji şeması Şekil 2.1'de verilmektedir. Molekülün dönme enerji seviyeleri birbirine çok yakın olduğu için düşük frekanslarda oluşur. Genel olarak molekülün saf dönme geçişleri 1cm-1 μ m dalga boyu aralığına düşen mikrodalga spektroskopisi ve uzak infrared spektrum bölgesinde incelenir. Titreşim enerji seviyesi arasındaki geçişler 100 μ m-1 μ m dalga boyu aralığında infrared ve Raman spektroskopisi ile incelenir.

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



Şekil 2.1. İki atomlu bir molekülün enerji şeması[6]

Bir molekülün Eş.2.1 ile verilen enerjilerinden her biri, birbirinden farklı deneysel ve teorik metotlar ile incelenmektedir.

Molekülün titreşim enerjisi ise;

$$E_i = hc\omega_e\left(v + \frac{1}{2}\right) - hc\chi\omega_e\left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \dots \quad (2.2)$$

ifadesi ile verilmektedir. Burada eşitliğin sağındaki ilk ifade harmonik katkıya, ikinci ifade ise ilk anharmonik katkıya karşılık gelmekte olup, v titreşimsel kuantum sayısı, ω_e dalgasayısı, χ anharmoniklik sabitini göstermektedir, v titreşim kuantum sayısı olmak üzere, $v = 0$ titreşimsel olarak taban enerji düzeyine $v \geq 1$ ise titreşimsel olarak uyarılmış enerji düzeylerine karşılık gelmektedir. $v:0 \rightarrow 1$ geçişine *temel geçiş*, $v:0 \rightarrow 2,3,4,\dots$ geçişlerine ise *üstton geçişleri* denilmektedir. Eş. 2.2 düzenlenecek olursa

$$\frac{(E_i - E_0)}{hc} = v\omega_e - 2\chi\omega_e(v + \frac{1}{2}) + \dots \quad (2.3)$$

yazılabilir. Bu ifadeden hareketle temel geçişe karşılık gelen *temel titreşim dalgasayısı*,

$$v = \omega_e - 2\chi\omega_e \quad (2.4)$$

ifadesi ile verilmektedir. Moleküller mutlak sıfır sıcaklığında da titreşmektedirler, bu titreşimin enerjisine *sıfır nokta enerjisi* denilmektedir ve Eş.2.5 ile verilmektedir.

$$E_0 = \frac{1}{2}h\nu \quad (2.5)$$

Bir moleküldeki atomlar arasındaki etkileşmeler kuvvet veya potansiyel enerji ile ifade edilmektedir. Potansiyel enerji denge konumu civarında Taylor serisine açılacak olursa, Eş. 2.6 ve Eş. 2.7 ile verilir.

$$V = V(q_o) + \sum_i \frac{\partial V_i}{\partial q_j} q_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} q_i q_j + \dots \quad (2.6)$$

$$V = \frac{1}{2} \sum_{ij} F_{ij} q_i q_j + \frac{1}{6} \sum_{ijk} F_{ijk} q_i q_j q_k + \dots \quad (2.7)$$

Burada,

$$F_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \quad (2.8)$$

olup harmonik kuvvet sabiti adımı almaktadır. Harmoniklik yaklaşımında dalgasayısı Eş. 2.9 ile verilmektedir.

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j}} (cm^{-1}) \quad (2.9)$$

Eş. 2.7 numaralı ifadedeki 2. terim ve diğer üst mertebeden terimler anharmonik katkıya karşılık gelmektedir [6,7].

Bir molekülün herhangi bir frekansta hangi titreşim hareketini yaptığının belirlenmesine *işaretleme* denilir. Bir molekülün herhangi bir frekansta yaptığı titreşim hareketi oldukça basit olabileceği gibi çok karmaşıktaki olabilir.

2.2. Bir Molekülün Yapabileceği Temel Titreşim Hareketleri

2.2.1. Gerilme Titreşimi ν

Bağ eksenine doğrultusundaki periyodik uzama ve kılma hareketine gerilme titreşimi denilir. Yer değiştirme vektörü bağ uzunluğundaki değişmeyi verir. Molekülün tüm bağlarının uzaması veya kılması hareketi (simetrik gerilme) olabildiği gibi, bağların biri veya birkaçı uzarken diğeri kılma (asimetrik gerilme) yada bunun tam tersi hareket yapabilir. Gerilme titreşimleri ν ile gösterilir. Şekil 2.2.a'da gerilme titreşimi şematik olarak verilmiştir.

2.2.2. Açı bükülme titreşimleri(ρ)

İki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişerek deformasyona uğrama hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna diktir. Açı bükülme titreşimleri ρ ile gösterilir. Şekil 2.2.b,c,d'de gerilme titreşimi şematik olarak gösterilmiştir.

a) Makaslama (Scissoring) (ρ_s): İki bağ arasındaki açının bağlar tarafından kesilmesi ile periyodik olarak değişim hareketidir. Yerdeğiştirme vektörleri bağ doğrultusuna diktir.

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

c) Dalgalanma(ω): Bir bağ ile bir düzlem arasındaki açı değişimidir. Tüm atomlar denge konumunda aynı düzlemedir. Atomlardan birinin bu düzleme dik hareket etmesine dalgalanma denilir.

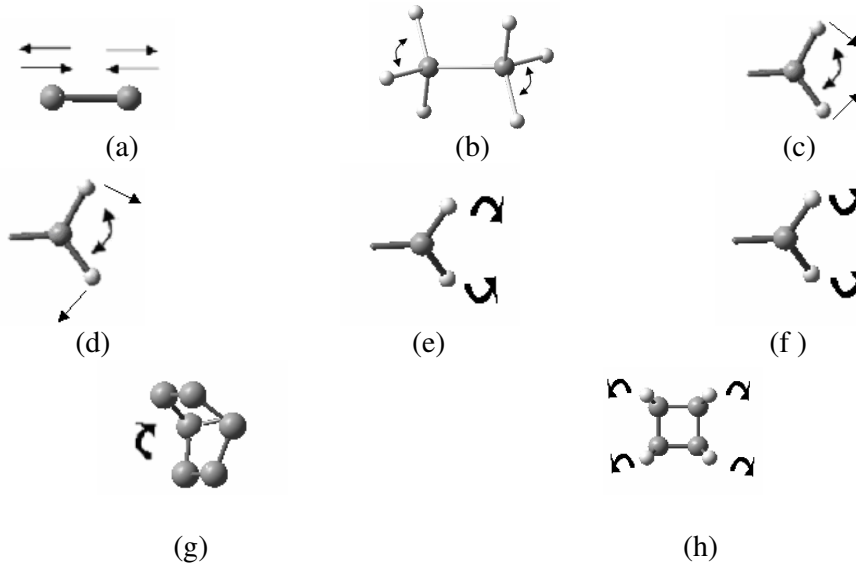
d) Kıvrıma(twisting)(t): Doğrusal ve düzlemsel olmayan moleküllerde bağların atomlar tarafından bükülmesidir. Bağlardan biri ile bir düzlem arasındaki açı değişimidir. Burada bağın deformasyonu söz konusu değildir. Yer değiştirme vektörü bağ doğrultusuna diktir, t ile gösterilir.

2.2.3. Burulma titreşimi (Torsion) τ

İki düzlem arasındaki açının bir bağı veya açığı burarak yaptığı periyodik değişim hareketidir, τ ile gösterilir. Şekil 2.2. g'de burulma titreşimi şematik olarak verilmiştir.

2.2.4. Düzlem dışı açı bükülmesi

Molekül düzlemine dik doğrultudaki açı değişimidir. Genelde kapalı bir halka oluşturan moleküllerde görülür ve hareketin biçiminden dolayı şemsiye titreşimi denir ve γ ile gösterilir. Şekil 2.2. h'de düzlem dışı açı bükülme titreşimi şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Temel titreşim türleri

- a) Gerilme titreşimi b) Açı bükülme titreşimi c) Makaslama d) Sallanma
e) Kıvrıma f) Dalgalanma g) Burulma h) Düzlem dışı açı bükülmesi

3. MOLEKÜLLERİN TİTREŞİM SPEKTRUMLARININ İNCELENMESİ

3.1. İnfrared Spektroskopisi

Moleküllerin titreşimsel spektrumları IR ve Raman spektroskopisi ile incelenir. IR spektrumu genellikle üç bölgeye,

- a) Orta IR,
- b) Yakın IR,
- c) Uzak IR

olmak üzere ayrılır [8]. Çizelge 3.1’de bunlar verilmiştir.

Çizelge 3.1. İnfrared spektral bölge [8]

| BÖLGE | | ν (cm ⁻¹) | ν (Hz) |
|----------|----------|---------------------------|--------------------|
| Yakın IR | 0,78-2,5 | 12800-4000 | 3t8x1014 - |
| Orta IR | 2,5-50 | 4000-200 | 1,2x1014 - |
| Uzak IR | 50-1000 | 200-10 | 6,0x1012 -3,0x1011 |

Yakın IR Bölgesi: Moleküler titreşim frekanslarının üst ton veya harmoniklerinin gözlemlendiği bölgedir.

Orta IR Bölgesi: Moleküllerin hemen hemen bütün titreşimlerinin gözlemlendiği bölgedir. Yani infrared spektroskopisi denince akla bu bölge gelir. Moleküler temel titreşimler genellikle bu bölgeye düştüğünden spektroskopide en çok kullanılan bölgedir.

Uzak IR Bölgesi: Ağır atomların titreşim frekanslarının ve örgü titreşimlerinin incelendiği bölgedir Moleküllerin saf dönü hareketiyle ilgilidir. Mikrodalga bölgesine yakın olduğu için moleküllerin dönme hareketleri de incelenebilir.

Kimyasal spektroskopide nadiren kullanılır. Kristal örgü titreşimlerinin incelendiği bölgedir [9].

IR spektroskopisinde, infrared bölgede tüm frekansları içeren elektromanyetik ışık, numune üzerine gönderilerek, geçen veya soğurulan ışık incelenir [10]. Molekül v frekanslı bir ışın soğurduğunda, molekülün μ elektriksel dipol momenti (veya bileşenlerinden en az biri) bu frekansta titreşecektir. Böyle bir titreşim spektrumun infrared bölgesine düşer. Moleküllerin titreşimleri ile ilgili olan, İnfrared soğurma, iki kısımda incelenebilir. Bunlar; klasik kuram ve kuantum kuramıdır.

3.1.1. Klasik kuram

Klasik elektrodinamiğe göre, bir sistemin elektrik dipol momentinde bir değişme oluyorsa, o sistem radyasyon yayımlayabilir. Değişen bu dipol titreşimlerinin frekansı ile yayınlanan radyasyonun frekansı birbirine eşittir. Soğurma ise yayınlamanın tam tersi olarak düşünülebilir. Yani bir sistem yayımlayabildiği frekansa eşdeğerde frekanslı bir ışını soğurabilir. Molekülün elektrik dipol momenti μ , kartezyen koordinat sisteminde μ_x , μ_y , μ_z şeklinde üç bileşene sahiptir. Bir molekül, üzerine düşen v frekanslı bir ışını soğurduğunda, molekülün μ elektriksel dipol momenti veya bileşenlerinden en az biri, bu frekansta titreşecektir [11]. Yani genel anlamda, bir molekülün v frekanslı bir ışını soğurabilmesi veya yayabilmesi için, μ elektrik dipol momentinin bu frekansta bir titreşim yapması gereklidir. Bu titreşim, spektrumu infrared bölgesine düşer [12]. Basit harmonik yaklaşımda, moleküler dipol momentin titreşim genliği, bütün Q titreşim koordinatlarının bir fonksiyonudur. μ dipol momenti, molekülün denge konumu civarında Taylor serisine açılırsa;

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum \left\{ \left[\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right]_0 Q_k \right\} + \frac{1}{2} \sum_k \left\{ \frac{\partial^2 \vec{\mu}}{\partial Q_k^2} Q_k^2 \right\} + \dots \quad (3.1)$$

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

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum \left\{ \frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right\}_0 Q_k \quad (3.2)$$

şeklinde yazılabilir [13]. Eş. 3.2'ye göre bir molekülün bir titreşim modunun IR aktif olabilmesi için o molekülün elektriksel dipol momentindeki veya elektriksel dipol moment bileşenlerinden en az birindeki değişimin sıfırdan farklı olması gerekir.

Yani,

$$\left[\frac{\partial \vec{\mu}_i}{\partial Q_k} \right]_0 \neq 0 \quad (i = x, y, z) \quad (3.3)$$

olmalıdır.

3.1.2. Kuantum kuramı

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

$$\vec{\mu}_{nm} = \int \Psi^{(n)} \vec{\mu} \Psi^{(m)} d\tau \neq 0 \quad (3.4)$$

Burada $\Psi^{(n)}$ n. uyarılmış enerji seviyesindeki molekülün titreşim dalga fonksiyonu, $\Psi^{(m)}$ taban enerji seviyesindeki molekülün titreşim dalga fonksiyonu, $d\tau$ hacim elemanı, μ ise elektriksel dipol moment operatörüdür. Eş. 3.2, Eş. 3.4' de yerine konursa;

$$\vec{\mu}_{nm} = \mu_0 \int \Psi^{(n)} \Psi^{(m)} d\tau + \frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \int \Psi^{(n)} Q_k \Psi^{(m)} d\tau + \frac{\partial^2 \vec{\mu}}{Q_k^2} \int \Psi^{(n)} Q_k^2 \Psi^{(m)} d\tau \quad (3.5)$$

elde edilir. Burada ilk terimdeki $\Psi^{(n)}$ ve $\Psi^{(m)}$ ortogonal fonksiyonlar olduklarından ($n \neq m$) bu terim sıfır olur. Taban enerji düzeyinden, uyarılmış enerji düzeyine geçiş olasılığı, $|\mu_{nm}|^2$ ile orantılıdır. Bu nedenle, infrared spektroskopisinde bir molekülün herhangi bir titreşiminin gözlenebilmesi için, söz konusu titreşimi sırasında molekülün, elektriksel dipol momentindeki değişiminin sıfırdan farklı olması gerekir. Ayrıca $\int \Psi^{(n)} Q_k \Psi^{(m)} d\tau$ integralinin sıfırdan farklı olması gerekir. Yani $\int \Psi^{(n)} Q_k \Psi^{(m)} d\tau \neq 0$ olmalıdır.

3.2. Raman Spektroskopisi

IR spektroskopisinin tamamlayıcısı olan Raman spektroskopisinde molekülden saçılan radyasyon incelenir. Raman saçılmasının iki teorisi vardır.

3.2.1. Klasik teori

Moleküller üzerine gönderilen elektriksel alan,

$$E = E_0 \sin(2\pi\nu_0 t) \quad (3.6)$$

ifadesi ile verilir. Bu elektrik alan molekülde bir dipol moment oluşturur,

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E} \quad (3.7)$$

bu son iki bağıntı bir araya getirildiğinde molekülde oluşan elektriksel dipol moment,

$$\mu = \alpha E_0 \sin(2\pi\nu_0 t) \quad (3.8)$$

ifadesi elde edilir, μ ve E vektörel büyüklükler olmasına karşın α skaler bir büyüklüktür Eş.3.8 bileşenleri cinsinden,

$$\mu_x = \alpha_{xx} E_x + \alpha_{xy} E_{xy} + \alpha_{xz} E_z \quad (3.9)$$

$$\mu_y = \alpha_{yx} E_x + \alpha_{yy} E_{xy} + \alpha_{yz} E_z \quad (3.10)$$

$$\mu_z = \alpha_{zx} E_x + \alpha_{zy} E_{xy} + \alpha_{zz} E_z \quad (3.11)$$

ifadesi ile verilir.

Molekülün titreşimi kutuplanabilirliği ile periyodik olarak değişiyorsa, kutuplanabilirlik katsayısı α denge konumu civarında Taylor serisine açılabilir.

$$\alpha = \alpha_0 + \sum_k \left\{ \left[\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right]_0 Q_k \right\} \quad (3.12)$$

Burada α_0 denge konumunda kutuplanma yatkınlığı ve Q titreşim koordinatıdır. Raman spektroskopisinde molekül görünür bölgede ν_0 frekanslı monokromatik bir ışın ile uyarıldığında indüklenmiş dipol moment,

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E} = \alpha_0 \vec{E} + \sum_k \left\{ \left[\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right]_0 Q_k \right\} \vec{E} \quad (3.13)$$

ifadesi ile verilir. Dolayısı ile indüklenmiş dipol momentin x bileşeni ise

$$\mu_x = (\alpha_{xx})_0 E_x + (\alpha_{xy})_0 E_{xy} + (\alpha_{xz})_0 E_z + \sum_k \left\{ \left[\frac{\partial \alpha_{xx}}{\partial Q_k} \right]_0 E_x + \left[\frac{\partial \alpha_{xy}}{\partial Q_k} \right]_0 E_{xy} + \left[\frac{\partial \alpha_{xz}}{\partial Q_k} \right]_0 E_z \right\} Q_k \quad (3.14)$$

ile verilir. Q_k normal koordinatı,

$$Q_k = Q_0 \sin(2\pi\nu_k t) \quad (3.15)$$

ν_t frekansı ile titreşir. Eş.3.15 ve Eş.3.6, Eş.3.12'de yerine yazılıp trigonometrik özdeşlikler kullanılırsa,

$$\mu = \alpha E_0 \sin(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left\{ \left[\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right]_0 E_0 Q_k [\cos 2\pi(\nu_0 - \nu_k)t - \cos 2\pi(\nu_0 + \nu_k)t] \right\} \quad (3.16)$$

ifadesi elde edilir. Eşitliğin sağındaki ilk terim Rayleigh saçılmasına, $\nu_0 - \nu_k$ içeren terim Stokes saçılmasına, $\nu_0 + \nu_k$ içeren terim anti Stokes saçılmasına karşılık gelir. Böylece klasik teori Rayleigh saçılmasını açıklamış olmaktadır. Bir titreşimin Raman aktif olabilmesi için titreşim hareketi esnasında molekülün kutuplanabilirliğinin değişmesi gerekir. Genel bir ifade ile verecek olursak Raman aktiflik için seçim kuralı, aşağıdaki şekilde verilmektedir.

$$\left[\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k} \right] \neq 0 \quad (i, j = x, y, z) \quad (3.17)$$

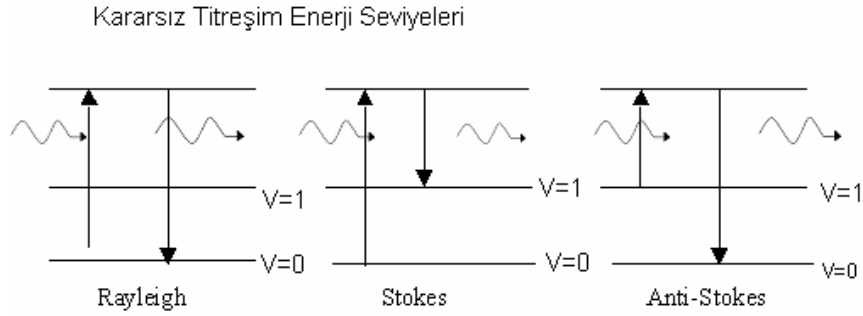
3.2.2. Kuantum mekaniksel teori

Raman saçılma teorisinin kuantum mekaniksel yorumuna göre Ψ_m ve Ψ_n dalga fonksiyonel arı ile sembolize edilen iki titreşim enerji düzeyi arasında Raman geçişi gözlenebilmesi için geçiş dipol momentinin aşağıdaki gibi olması gerekir.

$$\mu_{mn} = \int \Psi_n \alpha \Psi_m \partial \tau \neq 0 \quad (3.18)$$

Raman olayının kuantum mekaniksel gösterimi Şekil 3.2'de verilmiştir. Raman olayı kuantum mekaniksel olarak şöyle açıklanır. Örnek üzerine monokromatik ışık

demeti düşürüldüğünde $h\nu_0$ enerjili fotonlar moleküller ile çarpışır ,eğer foton ile molekül arasındaki çarpışma elastik ise saçılan foton ve gelen foton aynı enerjiye sahiptir, eğer bu çarpışma inelastik ise saçılan fotonun enerjisi kuantum şartlarına uygun olarak gelen fotonun enerjisinden daha çok veya daha azdır.



Şekil 3.2. Raman olayının kuantum mekaniksel görüşe göre gösterimi [7]

Taban titreşim enerji düzeyinde bulunan bir molekül $h\nu_0$ enerjili fotonlar ile etkileştiğinde esnek veya esnek olmayan çarpışma yapar ve üst kararsız titreşim seviyelerine uyarılır. Üst kararsız titreşim seviyesinde bulunan bir molekül $h(\nu_0 - \nu_k)$ enerjili foton yayınlarken farklı bir uyarılmış enerji düzeyine geçiş yaparsa buna Stokes saçılması, taban titreşim enerji düzeyine ν_0 frekansı ile geçiş yaparsa buna Rayleigh saçılması denir. Eğer molekül başlangıçta birinci uyarılmış enerji düzeyindeyken $h\nu_0$ enerjisini alarak üst kararsız titreşim enerji düzeylerinden birine uyarılır ve $h(\nu_0 + \nu_k)$ enerjili foton salarak taban titreşim enerji düzeyine geçiş yaparsa buna anti Stokes saçılması denilir [7,14].

3.3. Moleküler Simetri , İnfared ve Raman Aktiflik

Bir molekülün simetrisi, atomlarının uzaydaki geometrik dağılımıyla oluşmaktadır. Bir molekülün nokta, eksen ve düzlem gibi simetri elemanları bir grup meydana getirir. Yansıma, dönü ve terslenme gibi simetri işlemleri simetri elemanlarına uygulandığında molekül ilk durumu ile özdeş olur. Simetri işlemleri sonunda molekülün en az bir noktası yer değiştirmemiş olarak kaldığında bu

gruplara *nokta gruplar* denir. Çok sayıdaki molekül, simetri elemanlarının sayısına ve özelliklerine göre sınırlı sayıdaki gruplar içinde sınıflandırılmıştır. Moleküllerin simetri özelliklerinden yararlanılarak karakter tabloları hazırlanmıştır. Grup teorisi kullanılarak, bu karakter tabloları yardımıyla her bir temel titreşimin indirgenemez gösterimlerden hangisine temel oluşturduğu ve hangi simetri türünde olduğu bulunabilir. Böylelikle simetrisi bilinen bir molekülün $3N-6$ tane titreşiminden hangilerinin infrared aktif ,hangilerinin raman aktif olduğu bulunabilir.

Kuantum mekaniğine göre bir titreşimin infrared veya raman aktif olabilmesi için;

$$\mu_{mn} = \int \Psi_n \mu \Psi_m \partial \tau \neq 0 \quad (3.19)$$

$$\mu_{mn} = \int \Psi_n \alpha \Psi_m \partial \tau \neq 0 \quad (3.20)$$

ifadelerinin (veya bileşenlerinden en az birinin) sıfırdan farklı olması gerekir. Alt titreşimsel enerji düzeyi m'den üst titreşimsel enerji düzeyi n'ye geçiş olasılığı $S \propto |\mu_{nm}|^2$ ile orantılıdır.

Bir moleküle sahip olduğu simetri işlemi uygulandığında molekül ilk durumuna göre değişmez kalır. Bu yüzden yukarıdaki integral terimine bir simetri işlemi uygulandığında değişmemesi gerekir. Yani integral içindeki üç terimin her biri bir indirgenemez temsile karşılık gelir ve bu üç indirgenemez temsilin direkt çarpımı tamamen simetrik olan indirgenemez temsile karşılık gelmeli yada onu içermelidir. Taban titreşim enerji düzeyine ait dalga fonksiyonu $\{\Psi^{(n)}\}$ tüm simetri işlemleri altında değişmez ve tam simetriktir. Üst titreşim enerji düzeyine ait dalga fonksiyonu $\{\Psi^{(m)}\}$ ise Q_k ile aynı simetri türünde olduğu zaman üçlü direkt çarpımı tamamen simetrik olan taban titreşim dalga fonksiyonu ile aynı olur ve bu durumda infrared aktiflik söz konusudur. Bir temel geçişin infrared aktif olabilmesi için $\vec{\mu}$ dipol moment vektörünün x, y, z bileşenlerinden birinin simetrisi ile normal modların simetrisi aynı olmalıdır [8].

Moleküle ait temel titreşim modların hangi simetri türlerine ait olduğu ve bu titreşimlerin infrared aktif olup olmadığı; grup teori yardımıyla karakter tabloları kullanılarak bulunabilir. Bunun için indirgeme bağıntısından yararlanılır [10].

$$n_i = \frac{1}{h} \sum_s n_r \chi(R) \chi_i(R) \quad (2.10)$$

Burada

n_i ; i simetri türündeki titreşim mod sayısı

h ; grubun derecesi (simetri elemanı sayısı)

n_r ; R sınıfındaki simetri elemanı sayısı

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

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

N tane atomdan oluşan bir molekülde, 3N tane temel titreşim vardır. Bu titreşimlerden dönme ve öteleme hareketleri molekülün şekline bağlı olarak çıkartılır ve molekül doğrusal ise 3N-5, değilse 3N-6 tane temel titreşim sayısı vardır. İndirgeme formülünden bulunan sonuçlarla moleküle ait temel titreşimlerin toplam sayısı bulunur.

3.4. Katıların Titreşim Spektrumları

Bir maddenin katı, sıvı ve gaz fazlarında farklı infrared spektrumları elde edilir. Gaz fazından, sıvı ve katı faza geçen moleküllerin dönmeleri önleneceğinden genellikle dönme enerji seviyelerine ait bantlar kaybolur ve titreşim bantları keskinleşir [6]. Faz değişimi sonucu frekanslarda kayma ve ince yapı gözlenir. Serbest haldeki bir molekülün simetrisi, molekülün kristal yapı içinde sahip olduğu simetriden farklıdır. Bu nedenle molekülün kendi normal titreşimlerine ek olarak örgü titreşimlerinin de gözlenmesi gerekir. Sonsuz sayıda bir kristal yapıda molekülün ve örgünün titreşim bantları da sonsuz sayıdadır. Kristalin titreşim modları kristali oluşturan birim hücredeki titreşim modları ile aynı olmalıdır.

Bundan dolayı kristalin normal titreşimleri sadece bir birim hücre içerisindeki moleküllerin titreşim modları incelenerek bulunabilir. Kristalin içerisindeki moleküllerin titreşim spektrumlarının farklı olmasının bir diğer nedeni, bu moleküllerin potansiyel enerjilerindeki değişimdir. Bu değişim temel titreşim frekanslarında küçük kaymalara neden olur [14]. Bu tür kaymalara statik kayma denir. Diğer bir neden de yer simetri faktörüdür. Molekülün kristal içindeki simetrisine yer simetrisi denir. Molekülün kristal içindeki simetri elemanları, kristalin simetri elemanının bir kısmı şeklindedir. Molekülün ait olduğu nokta grubunda aktif olmayan bir titreşim, kristal içindeki yer simetrisinde aktif olabilir. Bunun tersi de mümkündür. Yer simetri etkisiyle, serbest molekül için dejenere olan bazı titreşim bantlarında yarılmalara da gözlenebilir [8]. Bu yarılmalara yer grup yarılmaları denir.

Bir kristalin simetri hücresindeki birim elemanlarının uygulanmasıyla, birim hücre içindeki bir nokta, başka hücredeki özdeş bir nokta üzerine gelir. Bu işlemler faktör grubu olarak isimlendirilen matematiksel bir grup oluşturur. N molekülü bir birim hücrede, N katı dejenere titreşim modu vardır. Kristal içinde moleküller arası etkileşim büyükse bu dejenerelik kalkarak spektrumda yarılmalar gözlenir. Bu yarılmalara faktör grup yarılmaları veya kristal alan yarılmaları denir [8,9].

3.5. Kristal Alan Yarılmaları ve Etkileri

Ligandların eksi yüklü noktalar olarak kabul edildiği kristal alan yarılma kuramı H. Bethe tarafından 1929 yılında önerilmiştir. Ligand ile merkez atomu arasındaki etkileşme sadece elektrostatik etkileşme olduğundan buna elektrostatik alan kuramı da denir.

Kristal alan kuramı ligandların iç yapılarını dikkate almaz. Ligandları bir eksi yük gibi kabul ederek eksi yüklü noktaların oluşturduğu elektrik alan ile merkez atomunun d yörüngelerindeki elektronlar arasındaki itme enerjilerini belirleyen etkileşmedir, örnek olarak koordinat eksenleri boyunca merkezden eşit uzaklıklarda bulunan noktasal eksi yüklü altı ligandın oktahedral elektrik alanı ele alalım.

Toplam elektrik alan şiddeti oktahedral alanın küresel alana eşit olduğu varsayımından yola çıkıldığında d yörüngelerinin toplam enerjisi küresel simetrideki enerjilerinin aynıdır. Ancak yönelmeleri farklı olan d yörüngeleri ligandlardan farklı etkileneceğinden d yörüngelerinin birbirine göre bağlı enerjileri farklı olur. Ligandlar koordinat eksenleri üzerinde olduğundan (d_z^2), ($d_x^2 - y^2$) yörüngeleri elektriksel alandan çok fazla etkilenirler ve yörünge enerjileri yükselir. d_{xy} , d_{xz} ve d_{yz} yörüngeleri daha az etkilendiği için yörünge enerjileri daha düşük olur. Bu durum d yörüngelerinde yarılmalara meydana getirir [10].

3.6. Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimleri

N atomlu bir molekülde her atomun konumu x , y , z yer değiştirme koordinatları ile verilir. Çok atomlu moleküllerin titreşim hareketi genel olarak oldukça karışıktır. Bir molekülün temel titreşim kipleri (normal mod), bütün atomların aynı fazda ve aynı frekansta yaptıkları titreşim hareketidir. N atomlu bir molekülün $3N$ tane serbestlik derecesi vardır. Lineer olmayan bir molekül için 3 tane eksen boyunca ötelenme ve 3 eksen etrafında dönme (doğrusal moleküllerde iki) titreşimleri, serbestlik derecesinden çıkarılırsa, $3N-6$ tane (molekül lineer ise $3N-5$) temel titreşim elde edilir [15]. Kapalı halka oluşturmayan N atomlu bir molekülün $N-1$ bağ gerilmesi, $2N-5$ açılı bükülme (lineer ise $2N-4$) titreşimi vardır. Çok atomlu bir molekülün herhangi bir gözlenen bandına karşılık gelen titreşimi $3N-6$ temel titreşimden bir veya birkaçının üst üste binmesi olarak tanımlanabilir [3].

Boltzman olasılık dağılımına göre moleküller oda sıcaklığında taban titreşim enerji düzeyinde, çok az bir kısmı da uyarılmış titreşim enerji düzeyinde bulunabilir. Bu nedenle bir molekülün infrared spektrumunda en şiddetli bantlar birinci titreşim düzeyinden kaynaklanan ($v = 0 \rightarrow 1$) geçişlerinde gözlenir. Bu geçişlerde gözlenen titreşim frekanslarına temel titreşim frekansı denir. Temel titreşim bantları yanında, üst ton, birleşim ve fark bantları ortaya çıkar. Temel titreşim frekansının iki, üç veya daha fazla katlarında ($2v, 3v$) üst ton geçişleri gözlenir, iki veya daha fazla temel titreşim frekansının toplamı ve farkı olarak ortaya çıkan frekanslarda da

birleşim ve fark bantları oluşur. Bu bantların şiddeti, temel titreşim bantlarına göre oldukça zayıftır. Bu titreşimlerin aktif olması daha önce açıklanan aktiflik şartı ile aynıdır.

Aynı simetri türünde olan bir titreşim ile bir üst ton ve birleşim frekansı birbirine çok yakın ise aralarında bir etkileşme (rezonans) olur. Bu durumda spektrumda şiddetli bir temel titreşim bandı ile zayıf bir üst ton veya birleşim bandı gözleneceği yerde, temel titreşim bandı civarında gerçek değerlerden sapsmış iki şiddetli band gözlenir. Bu olay ilk kez Fermi tarafından gözlemlendiğinden Fermi rezonansı olarak adlandırılır [7].

3.7. Grup Frekansları

Grup frekansı yöntemi, çok atomlu moleküllerin titreşim spektrumlarının yorumlanmasında en çok kullanılan yöntemlerden birisidir. 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 bir grup, moleküldeki diğer atomlara oranla daha hafif (OH, NH, NH₂, CN₂ gibi) veya daha ağır atomlar içeriyorsa (CCI, CBr, Cl gibi), bu tip grupların molekülün geri kalan kısmından bağımsız olarak hareket ettiği kabul edilir. Bunun nedeni bu grupların harmonik titreşim genliğinin molekülün diğer atomlara oranla daha büyük veya daha küçük olmasıdır. Yani bir moleküldeki bir grup titreşirken, bunun titreşim potansiyeline katkısı ile molekülün geri kalan kısmında olan titreşimlerin potansiyele olan katkısı oldukça farklıdır. Bundan dolayı molekülde titreşen grup, molekülün geri kalan kısmından bağımsız titreşiyormuş gibi düşünülebilir. Harmonik titreşicinin frekansı,

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (3.21)$$

ifadesi ile verilir. Burada; k : kuvvet sabiti, μ : indirgenmiş kütedir. Kuvvet sabitinin büyük olması atomların denge pozisyonunda hareketin zorlaşmasına sebep olacağından ikili ve üçlü bağların ($C=C$, $C=O$, $C=N$, $C=C$, $C=N$ gibi) gerilme frekansları tekli bağlardan daha yüksektir. Grup frekanslarının bazıları Çizelge 3.2'de verilmiştir. Birçok inorganik ve organik grupların frekansları belirli olup bunlar yapı analizinde kullanılır [6]. Moleküllerin normal titreşimlerini iskelet ve grup titreşimleri olarak iki gruba ayırabiliriz. $1400-700\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında çok farklı frekanslarda bandların gözleendiği iskelet titreşim bölgesine parmak izi bölgesi de denir.

3.8. Grup Frekanslarına Etkiyen Faktörler

Grup frekanslarına etkiyen faktörler molekül içi ve molekül dışı olmak üzere iki kısımda incelenir [16].

a)Molekül içi etkiler titreşimsel çiftlenim (coupling), komşu bağ etkisi ve elektronik etki olmak üzere üç kısma ayrılır.

i)Titreşimsel Çiftlenim (Coupling) : Bir molekülde frekansı birbirine yakın iki titreşim veya bir atoma bağlı iki titreşim arasında görülür. Buna örnek olarak iki atomlu $C=O$ molekülü verilebilir. Bu molekülde gerilme titreşimi teorik olarak 1871 cm^{-1} de gözlenmesi gerekirken (Bu hesap CO_2 den elde edilen kuvvet sabiti kullanılarak yapılmıştır), CO_2 molekülünün infrared spektrumuna baktığımızda 1871 cm^{-1} de bir pik gözlenmeyip 1340 cm^{-1} ve 2350 cm^{-1} olmak üzere iki gerilme titreşim gözlenmektedir. Bunun nedeni, CO_2 molekülündeki titreşimlerin birbirlerini etkilemeleri ve iki C-O bağı olmasıdır. Bu olaya titreşimsel çiftlenim denir.

ii)Komşu Bağ Etkisi: Bu etkide önemli olan bağlar arasındaki kuvvet sabitidir. Bir bağı komşu olan bağı kuvvet sabitinin küçülmesi, o bağı kuvvet sabitinin de küçülmesine sebep olduğundan, bağı titreşim frekansı da düşer. Buna komşu bağ etkisi denir. Bunun tersi de doğrudur. Örneğin, nitril ($R-C=N$, R : alkali

radikal) bileşiklerinde R yerine halojenler geldiği zaman titreşim frekansının düştüğü görülmektedir.

iii)Elektronik Etki: Bağın elektron yoğunluğunda değişiklik meydana getiren etkilerdir. Bunlar indüksiyon ve rezonans etkisi olmak üzere iki kısımda incelenebilir. İndüksiyon etki bağın elektron yoğunluğunu artıran pozitif ve azaltan negatif etkiden oluşur. Bu etki, diğer gruplardaki elektron dağılımının elektrostatik etkisinin, bir gruba olan etkisi olarak tanımlanabilir. Rezonans etkisi ise, sadece elektronların yerlerinin birbirinden farklılık gösterdiği yapılar olarak tanımlanabilir. Bu yapılarda yalnız elektronlar hareket etmekte, çekirdek sabit kalmaktadır [9].

b)Molekül dışı etkiler bir maddenin spektrumu en iyi gaz fazında iken alınır. Bunun nedeni madde gaz halindeyken moleküller arası uzaklık fazla olduğundan, molekül normal titreşimini yapar. Ancak madde sıvı halde iken molekül yakınında bulunan başka moleküllerden etkilenebilir. Bu etkilenme dipolar etkilenme ve hidrojenbağı ile etkilenme olmak üzere iki çeşittir.

i)Dipolar (çift kutupsal) etkilenme : Polar bir molekülün pozitif ucuyla diğer bir molekülün negatif ucunun birbirlerini çekmeleri dipolar etkileşmedir, örneğin aseton molekülünün ((CH₃)₂-C=O) gaz halindeki titreşim frekansı 1738 cm⁻¹,sıvı haldeki aynı titreşimin frekansı 1715 cm⁻¹ de gözlenmiştir [16]. Bunun nedeni sıvı haldeyken dipol olan iki C=O grubunun birbirlerini çekmeleridir. Böylece bağların polarlığı daha da artar ve karbonil grubunun bağ derecesi düşer. Bu halde meydana gelen kaymalar 25 cm⁻¹ civarındadır. Polar çözücülerde, çözünen ve çözücü arasında etkileşim olmaktadır. Dolayısıyla değişik çözücülerde değişik dalga boylarında bandlar oluşabilmektedir [16].

ii)Hidrojen bağı ile etkilenme: Hidrojen bağından ileri gelen kaymalar, dipolar etkilerden ileri gelen kaymalardan daha büyüktür.Bir molekülün A-H molekülü ile diğer molekülün donoru olan ve üzerinde ortaklanmamış elektron çifti bulunan B atomu arasındaki etkileşme olarak tanımlanır (A-H...B). A; hidrojenen daha

elektronegatif bir atom ihtiva eder. Burada H...B bağı, normal kovalent bağa göre çok zayıf olduğundan infrared bölgede 300 cm^{-1} in altında gözlenir. Buna örnek olarak karboksilli asitler verilebilir. Bunlar polar olmayan çözücüler ile derişik çözeltilerinde dimer moleküllerden oluşurlar. Bu dimerleşmenin nedeni iki molekül arasında iki hidrojen bağının meydana gelmesidir. Bu tür hidrojen bağları O-H bağının titreşim dalga sayısını, $3560\text{-}3500 \text{ cm}^{-1}$ den $3000\text{-}2500 \text{ cm}^{-1}$ 'e yaklaşık 1000 cm^{-1} kadar düşürür. Hidrojen bağı sonucu aynı zamanda O-H bağının soğurma bandında da genişleme gözlenebilir.

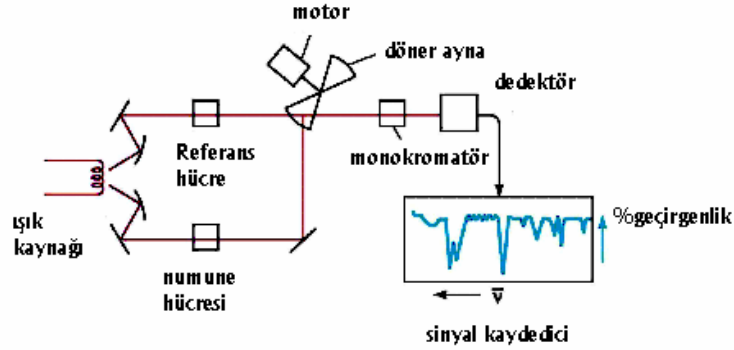
Hidrojen atomu etrafındaki kuvvet alanı A-H...B bağının oluşumu sonucunda değiştiğinden, A-H titreşim bantları da değişebilir. Hidrojen bağı A-H bağını da zayıflattığı için gerilme titreşim frekansı da düşer. Buna karşılık H...B bağı nedeniyle bükülme frekansı yükselir. Örneğin primer amidlerde ($\text{R-NH}_2 \text{ C=O}$) C=O gerilme titreşimleri ve NH bükülme titreşimlerinin frekansları hidrojen bağına imkan sağlayan bir ortamda çalışıldığı zaman yaklaşık 40 cm^{-1} düşer. C=O gerilme titreşimleri çok seyreltik çözeltilerde 1690 cm^{-1} de, parafin KBr içinde ise 1650 cm^{-1} gözlenmektedir. Çünkü bu ortamda amid molekülleri arasında hidrojen bağı meydana gelir. Buna karşılık seyreltik çözeltilerde $1620\text{-}1590 \text{ cm}^{-1}$ de gözlenen N-H gerilme titreşimleri $1650\text{-}1620 \text{ cm}^{-1}$ 'e yükselebilmektedir [17].

Çizelge 3.2. Grup frekansları [18]

| Grup | Gösterim | Titreşim Dalga Sayısı Aralığı (cm^{-1}) |
|-----------------------------------|-----------------------|--|
| O-H gerilme | $\nu(\text{OH})$ | 3640-3600 |
| N-H gerilme | $\nu(\text{NH})$ | 3500-3380 |
| C-H gerilme (aromatik halkalarda) | $\nu(\text{CH})$ | 3100-3000 |
| C-H gerilme | $\nu(\text{CH})$ | 3000-2900 |
| CH ₃ gerilme | $\nu(\text{CH}_3)$ | 2962±10ve2872±5 |
| CH ₂ gerilme | $\nu(\text{CH}_2)$ | 2926±10ve2853±10 |
| C=C gerilme | $\nu(\text{CC})$ | 2260-2100 |
| C≡N gerilme | $\nu(\text{CN})$ | 2200-2000 |
| C=O gerilme | $\nu(\text{CO})$ | 1800-1600 |
| NH ₂ bükülme | $\delta(\text{NH}_2)$ | 1600-1540 |
| CH ₂ bükülme | $\delta(\text{CH}_2)$ | 1465-1450 |
| CH ₃ bükülme | $\delta(\text{CH}_3)$ | 1450-1375 |
| C-CH ₃ bükülme | $\rho(\text{CH}_3)$ | 1150-850 |
| S=O gerilme | $\nu(\text{SO})$ | 1080-1000 |
| C=S gerilme | $\nu(\text{CS})$ | 1200-1050 |
| C-H düzlem dışı açı bükülme | $\gamma(\text{CH})$ | 650-800 |

4. DENEYSEL DÜZENEKLER

4.1. İnfrared Spektrometresi



Şekil 4.1. İnfrared spektrometresi [16]

İnfrared ışın kaynağı olarak 1700-2000 °C ye kadar ısıtılmış iyi bir siyah cisim özelliği taşıyan maddeler kullanılır. Nernst ve glober çubukları bu özelliktedir. Nernst çubuğu toryum oksit, seryum oksit, zirkonyum oksit gibi nadir toprak oksitlerinin iyi bir bağlayıcı ile pişirilmeleri sonucu elde edilir. Glober çubuğu ise, silisyum karbürden yapılır nernst çubuğundan daha iyi sonuç verir. Şekil 4.1'de infrared spektrometresi şematik olarak verilmiştir.

İnfrared ışınlarının şiddetinin ölçülmesi, foton detektörleri veya ısısal detektörler ile yapılır. Foton detektörleri, PbS, PbTe, PbSe, InAs, InSb gibi yarıiletken maddelerden yapılmıştır. İnfrared ışınları ile etkileştikleri zaman iletken hale gelerek devrede elektrik akımının geçmesini sağlayan bu detektörlere fotoiletken detektör adı verilir. Fotoiletken detektörler, ısısal detektörlere göre daha hızlı ve daha duyarlıdır. Ancak 10000 cm^{-1} ile 2000 cm^{-1} arasındaki yakın infrared bölgesinde kullanılabilirler. Isısal detektörler, infrared fotonlarının soğurulması sonucu ısınarak elektriksel direnç gibi bazı fiziksel özelliklerini değiştirebilen maddelerden yapılır. Bu tür çalışan detektörlerin en yaygın olarak kullanılanları

termoçiftler, termopiller ve bolometrelerdir. En yaygın olarak kullanılan termoçiftler, iki değişik metal levha birbirine veya siyah bir filmle kaplı altın levhaya kaynak yapılmasıyla elde edilir. İki metal levha arasında oluşan potansiyel farkının değeri bağlantı yerinin üzerine düşen infrared ışınlarının neden olduğu sıcaklık artışı ile doğru orantılı olarak artar bu yöntemle spektrum elde edilir. Termoçiftlerle yapılan ışık şiddeti ölçümü yavaş olmakla beraber yapılan ölçümlerin dalgaboyundan bağımsız olması ve yakın, uzak ve orta infrared bölgelerin tümünde termoçiftlerin kullanılabilmesi çok önemli bir üstünlüktür.

Pizoelektrik detektörler bir kristal eksenine boyunca bir iç elektriksel polarlanma özelliği olan triglisin sülfat, baryum titanat, kurşun zirkonat veya lityum tantalat kristallerinin infrared ışınlarını soğurması sonucu bu özelliklerini değiştirmeleri ilkesi ile çalışırlar. Bir başka deyişle, bu tür pizoelektrik malzemeler, üzerlerine düşen infrared ışınlarının ısı etkisiyle sığaları sıcaklıkla değişen bir kapasitör olarak davranırlar. Diğer detektörlerden üstünlüğü infrared bölgesinde kullanılan ve sinyal oluşturma süresi en kısa olan ısısal detektörlerdir [19].

İnfrared spektroskopisinde spektrumu alınacak numune katı, sıvı, çözelti ve gaz haline getirilerek alınır. Bir maddenin katı halinin spektrumu genellikle nujol (sıvı parafin) veya hegzaklorobütadien yada KBr içinde alınır. Bunun için madde iyice toz haline getirilir. Işının yansımaları veya dağılmasını önlemek amacıyla maddenin parçacıklarının boyutları kullanılan ışınların dalga boyundan daha küçük olmalıdır. Katı maddelerin IR spektrumları alınmadan önce bir yardımcı madde ile (potasyum bromür gibi) disk haline getirme tekniği uygulanabilir veya süspansiyon haline getirme tekniği ile ağırlık bir havanın da iyice ezilen spektrumu alınacak katı numune üzerine nujol denilen saf parafinden bir iki damla konur iyice karıştırıldıktan sonra sodyum klorür veya potasyum bromür diskinin üzerine akıtılır.

Bir çözeltinin spektrumunu almak için en iyi yol onu uygun bir çözücüde çözelti haline getirmektir. Bunun için maddenin oldukça derişik bir çözeltisi yapılır (%0.1 ile 10 gibi) çözeltileri koymak için kullanılan numune kaplarının ışın demetini geçiren pencereler sodyum klorür, lityum florür gibi suda çözünen maddelerden

yapıldığından kullanılan çözücü numune kaplarını çözmemelidir. Bu yüzden IR’de çözücü olarak su kullanılmaz ve spektrumu alınacak maddelerin de nem içermemesi gerekir.

Sıvıların IR spektrumları sıvı halde veya uygun bir çözücüde çözelti haline getirilerek alınabilir. Eğer uygun bir çözücü yoksa potasyum bromürden yapılan bir disk üzerine küçük bir damla alınarak spektrumu çekilebilir. Gazların IR spektrumları ve düşük sıcaklıklarda kaynayan maddelerin spektrumları özel olarak vakuma dayanıklı numune kaplarında alınır.

Monokromatör olarak hem prizma hem de optik ağ kullanılabilir. Cam ve kuartz IR bölgesinde ışığı iyi geçirmediğinden, prizma ve mercek gibi optik yapımında cam ve kuartzdan yapılan prizmaların yerine bu bölgede geçirgen olan bazı kristal tuzlar kullanılır. (NaCl gibi). Monokromatör yapımında kullanılan kristal tuzlarının geçirgen oldukları dalga boyu aralıkları birbirinden farklıdır. NaCl nem çekici olduğundan optik kısımların nemden korunmaları gerekir. IR bölgede mercek yapımı için az madde bulunduğu için, IR-spektrometrelerinde mercek yerine iç bükey ayna kullanılır.

IR bölgesinde ışının ısı etkisine dayalı termal detektörler veya yarı iletken kristallerden yapılan ve foto iletkenliğe dayalı detektörler kullanılır. En çok kullanılan termal detektörler; termoçift , bolometreler ve Golay hücrelerdir. Golay detektör aslında duyarlı bir gaz termometresidir. Detektör içine hapsedilmiş gazın, üzerine düşen ışınların etkisi ile gazın ısınması sonucu oluşan basınçtaki artışın elektrik sinyaline çevrilmesi ile ölçüm yapılır.

4.2. Raman Spektrometresi

Raman IR’nin tamamlayıcısı olup IR’de gözlenmeyen zayıf titreşimler burada gözlenir. Ayrıca kullanılan malzeme açısından sınırlama olmayışı, UV, Görünür ve yakın IR ışınların kullanılabilmesi, optik olarak ölçüm kolaylığının olması, sulu ortamda rahatlıkla çalışılabilmesi, dipol moment değişimine gerek duyulmaksızın

yani simetrik gerilmelerin Raman aktif olması gibi IR'ye göre bir takım avantajları vardır.

Raman cihazı başlıca üç kısımdan oluşur: ışın kaynağı, özel numune kabı ve detektör.

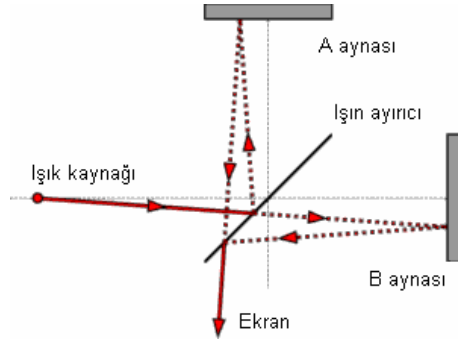
Işın kaynağının çok şiddetli olması gerekir. Bunun için düşük basınçlı ve yüksek akımla civa ark lambaları kullanılır. Numune üzerine düşen ışığın şiddetini daha da arttırmak için civa ark lambası, yay şeklinde yapılır. Böylece numunenin emisyonu artırılır. Bu koşullarda çalışan cihazın fazla ısınmaması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

Son zamanlarda civa ark lambasının yerine daha şiddetli ışın veren Helyum Neon lambası 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 spektrometrelerinde dalga boyu ayırıcıları olarak prizmalar kullanılır. Prizmadan geçen ışın demetleri bir fotoğraf filmi üzerine düşürülür. Prensip olarak sulu çözeltilerin, tek kristallerin ve polimerlerin incelenmesinde kullanılır.

4.3. Fourier Transform İnfrared Spektrometresi (FTIR)

Fourier dönüşümlü spektrometrelerde, Michelson interferometresi adı verilen bir düzenek kullanılır (Şekil 4.2).



Şekil 4.2. Michelson interferometresi [16]

Işık kaynağından çıkan ışın demeti ışın ayırıcı yardımı ile şiddetleri birbirine eşit iki demete ayrılır. Bu ışınlardan birisi A aynasına gider ve buradan yansıyor örneğe ulaşır. Diğer ışık demeti belli bir frekans ile titreşen ve konumunu periyodik olarak bir kaç mm kadar değiştiren hareketli B aynasından yansıyor örnek ile etkileşir. Sonuçta örneğe ulaşmadan önce, A aynasından yansıyan demet sabit bir yol, B aynasından yansıyan demet ise değişken bir yol almış olur. A ve B aynalarından yansıyor örneğe ulaşan iki ışık demetinin aldıkları yollar birbirine eşit ise, iki ışın arasında yapıcı bir girişim oluşur ve dalga kuvvetlenir. Bu iki demetin yol farkı $\lambda/2$ ise aralarında yıkıcı bir girişim oluşur ve dalga tamamen söner. İki ışının yol farkı λ kadar ise bu durumda yapıcı bir girişim ortaya çıkar ve dalga kuvvetlenir.

Michelson interferometresinin ışığı 2Vv frekansı ile bölen bir ışın bölücü gibi davrandığı düşünülebilir. Burada V hareketli aynanın hızı, v ise dalga sayısıdır. Hareketli B aynasının her bir konumu için belli bir dalga sayısına sahip infrared ışın, bu eşitliği sağlayarak ve yapıcı bir girişim oluşturarak örneğe ulaşır, örnek, herhangi bir veya bir kaç dalga boyundaki ışığı soğuruyorsa o dalga sayılarındaki ışığın şiddeti azalır. Bu bilgi birbiri ile örtüşen bir dizi dalga içinde saklı kalır. Fakat ters Fourier dönüşümü işleminden sonra ışığın şiddetinin azaldığı dalga sayısı, yani soğurma spektrumu ortaya çıkar.

Örneklerimizin IR spektrumlarını çekmek için kullandığımız Mattson 1000 FTIR spektrometresinde kaynak olarak 633 nm dalga boyunda 1mW gücünde enerji

veren sürekli He-Ne lazeri kullanılır, radyasyon demeti interferometreye gelir ve burada gelen radyasyon demeti karmaşık bir girişim deseni oluşturur. İnterferometreden çıkan ışınlar örnekte belirli dalga boylarında soğurmaya uğrayarak geçer. Sonuç girişim deseni elektriksel sinyal olarak detektöre gelir ve analog-sayısal dönüştürücü tarafından sayısal bilgilere dönüştürülür. Fourier dönüştürücüsü tarafından sayısal bilgilerden örneğin infrared spektrumu elde edilir. İnfrared spektrumu ekranda görülebilir veya bir yazıcıdan alınabilir.

5. TİTREŞİM SPEKTRUMU YORUMU VE MOLEKÜL YAPISININ BULUNMASI

5.1. Titreşim Spektrumlarında Beklenenden Fazla Pik Gözlenmesi

Bu sonucun gözlenmesinin iki sebebi vardır.

- 1-Kombinasyon ve üstton yada fermi rezonansının ortaya çıkması
- 2-Örnek madde içinde değişik konfigürasyonlu moleküllerin varlığıdır.

5.2. Titreşim Spektrumlarında Beklenenden Az Pik Gözlenmesinin Sebepleri

- 1-Eş enerjili (dejenere) titreşimlerin (simetrik titreşimler) varlığı,
- 2-Molekülün farklı kısımlarında benzer grupların aynı titreşimi göstermesi,
- 3-Rastlantıyla eş enerji titreşimlerin oluşumu,
- 4-Titreşimlerin infrared yada Raman inaktif olmalarıdır.

Titreşim spektrumu yorumu bir bileşiğin yapısını tümüyle aydınlatmaya yeterli olmamakla birlikte, bileşikteki bağ türleri ve fonksiyonlu gruplar hakkında önemli bir bilgi ve ip uçları verir. Bir bileşiğin titreşim spektrumu o bileşik için belirleyicidir ve optik izomerler dışında hiçbir bileşiğin titreşim spektrumu bir başkası ile aynı değildir.

Titreşim spektrumunu oluşturan infrared ve Raman sinyalleri birbirlerini tamamlayacak nitelikte yapı aydınlatma problemlerine ışık tutarlar. Dipol moment değişimine yol açan polar bağlar ve asimetrik titreşimler infrared de kuvvetli sinyal veririrken Ramanda çoğu kez zayıf sinyal verirler. Buna karşılık polarlaşabilme değişimine yol açan apolar bağlar ve simetrik titreşimler ise Ramanda kuvvetli sinyal veririrken infrared de zayıf sinyal verirler. Bu noktalar göz önünde tutularak değerlendirilen spektrumlarda molekülün simetrisi, polarlığı gibi konularda da önemli bilgiler elde edilebilir.

Her bir fonksiyonlu grubun belirlenmesi o grup için belirgin olan titreşim frekansları ile sağlanır. Organik ve inorganik bir çok bileşikte yer alan fonksiyonlu gruplara ait titreşim frekansları daha önce hazırlanan tablolardan bulunur. Karakteristik fonksiyonlu grup frekansları ve IR-Raman atlasları yardımıyla tablolardan belirlenen bilinmeyen bileşiğe ait fonksiyonlu grupların hem infrared de hem de Ramanda verdikleri sinyallerden o grubun bileşikteki sayısı, bulunduğu kimyasal çevre (konfigürasyon, elektronegatif komşu atomlar vb.) hakkında sonuçlar çıkarılabilir. Örneğin bir metil (-CH₃) yada metilen (-CH₂-) grubu için simetrik ve asimetrik C-H gerilme titreşimleri için hem infrared ve hem de Ramanda 3000 cm bölgesinde ayrıca C-C-H bükülme titreşimleri için de hem infrared ve hem de Ramanda 1400-1470 cm bölgesinde sinyal elde edilebilir. Ramanda daha kuvvetli gözlenebilen simetrik titreşimler infrared daha kuvvetli gözlenebilen asimetrik titreşimlerden genelde daha düşük dalga sayılarında gözlenir.

Çoğu zaman maddelerin yapı tayininde infrared ve Raman spektrumu yalnız başına yeterli olmaz. Böyle durumlarda söz konusu maddenin infrared ve Raman spektrumu; UV, kütle ve NMR spektrumları ile birlikte yorumlanır.

6. BİLGİSAYAR HESAPLAMALI MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİ

Bilgisayar hesaplamalı moleküler spektroskopisi, temel fizik yasalarına dayanarak moleküler yapıyı, kimyasal reaksiyonları ve spektroskopik büyüklükleri hesaplar. Moleküllerin yapısını ve spektroskopik özelliklerini incelerken bilgisayar hesaplamalı moleküler spektroskopisi yöntemleri iki ana gruba ayrılır:

- a) Moleküler mekanik
- b) Elektronik yapı teorisi.

Her ikisi de benzer tip hesaplamalar yapar. Bu hesaplamalar;

- i) Belirli bir moleküler yapının enerjisini hesaplamaktır.
 - ii) Geometrik optimizasyon yapmaktır. Geometrik optimizasyon en düşük enerjili moleküler yapıyı yani denge durumu geometrisini bulmaktır. Geometri optimizasyonları temelde enerjinin atomik koordinatlara göre birinci türevine dayanır.
 - iii) Molekülün titreşim frekanslarını hesaplamaktır. Moleküldeki atomların hareketinden kaynaklanan molekülün titreşim frekanslarının hesabı enerjinin atomik koordinatlara göre ikinci türevinden elde edilir.
- Moleküler mekanik hesaplamaları moleküllerin yapısının ve özelliklerinin belirlenmesinde klasik fizik kanunlarını kullanır. Elektronik yapı metotları ise kuantum mekaniksel yasaları kullanır. Kuantum mekaniği bir molekülün enerjisini ve diğer büyüklükleri,

$$H\Psi = E\Psi \quad (6.1)$$

Schrödinger denklemi ile verir. Çok küçük sistemler hariç Schrödinger denkleminin tam çözümü mümkün değildir. Bu nedenle yaklaşık çözümler yapılır. Elektronik yapı metotları, değişik yaklaşık matematiksel metotlar ile karakterize

edilir. Elektronik yapı metotları iki ana sınıfta toplanır. Bunlar; yarı deneysel metotlar ve ab initio metotlardır. Yarı deneysel metotlar; ilgili molekül için oldukça fazla deneysel veri kullanır. MINDO, AMI, PM3 hesaplama metotları yarı deneysel metotlardır. Ab initio metotlar ise moleküler mekanik ve yarı deneysel metotların tersine, ilgilenilen molekül için ışık hızı, Planck sabiti, elektronların kütlesi gibi temel fiziksel sabitler hariç deneysel değer kullanmaz [20]. Moleküllerin kuvvet alanlarının ve titreşim spektrumlarının kuantum mekaniksel ab initio yöntemler ile hesaplanması P. Pulay'ın 1969 daki klasik çalışmasına dayanır[21]. Bu çalışmasında Pulay "kuvvet" veya "gradyent" metodu denilen metodu önermiştir. Bu metot çok atomlu moleküllerin kuvvet alanlarının hesaplanmasına gerçekçi bir yaklaşımdır. Pulay'ın temel katkısı enerjinin nükleer koordinatlara göre birinci türevinin, ab initio metotlarda analitik olarak elde edilebilebileceğini göstermesi ve Hartree-Fock metodu için elde etmiş olmasıdır [50]. Ab initio metotlardan Hartree-Fock (HF), yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT), Möller-Plesset teorisi (MP_2), 1970-1980'li yıllarda enerji ifadesinin 1. ve 2. analitik türevleri alınarak, spektroskopik büyüklüklerin hesabı için kullanılmışlardır[22]. Birinci türevlerin hesaplanması sonucunda geometrik optimizasyon yapılır. İkinci türevler kuvvet sabitini dolayısı ile titreşim frekanslarını verir. IR şiddetleri ise dipol momentlerin türevinden bulunur. Günümüzde kuantum mekaniksel yöntemler ile hesaplama yapan GAUSSIAN XX, GAMESS, HONDO. Q-CHEM gibi paket programların tamamı değişik mertebelerden analitik türevler kullanır. Çizelge 6.1'de enerjinin türevlerinden hangi büyüklüklerin hesaplanabileceği verilmektedir. Burada E_e toplam elektronik enerjiye, R atomik koordinatlara, ϵ elektrik alan bileşenine karşılık gelir [23].

Çizelge 6.1. Enerji türevlerinden fiziksel büyüklüklerin hesaplanması [16]

| Türev | Hesaplanan Büyüklükler |
|--|---|
| $\partial E_c / \partial R$ | Atomlara etki eden kuvvetler, moleküllerin geometrisi, kararlı noktalar |
| $\partial^2 E_c / \partial R_i \partial R_j$ | Kuvvet sabitleri, Temel titreşim frekansları, infrared ve Raman spektrumları, titreşim genlikleri |
| $\partial^2 E_c / \partial R_i \partial \epsilon_\alpha$ | Dipol moment türevleri, harmonik yaklaşımda infrared şiddeti |
| $\partial^3 E_c / \partial R_i \partial \epsilon_\alpha \partial \epsilon_\beta$ | Kutuplanabilirlik türevleri, harmonik yaklaşımda Raman şiddeti |

6.1. Kuantum Mekaniksel Enerji İfadeleri ve Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi

DFT

Bir molekülün enerjisi veya diğer fiziksel büyüklükleri Eş.6.1'de ki Schrödinger denkleminin çözülmesi ile elde edilir. Burada H moleküldeki etkileşmeleri tanımlayan bir operatör, Ψ moleküler dalga fonksiyonu, E ise moleküler sistemin farklı kararlı durumlarına karşılık gelen enerjilerdir. Moleküller kuantum mekaniksel olarak incelenirken molekül hareketi; çekirdeğin hareketi ve elektronların hareketi olmak üzere iki kısma ayrılır. Çekirdeğin kütlesi elektronun kütlesinden çok büyük olduğu için bu iki hareket ayrı ayrı incelenebilir. Bu yaklaşıma Born-Oppenheimer Yaklaşımı adı verilir. Bir molekülün elektronik enerjisi kuantum mekaniksel olarak kapalı formda,

$$E = E^T + E^V + E^J + E^{xc} \quad (6.2)$$

yazılabilir. Burada E^T elektronların hareketinden kaynaklanan kinetik enerji, E^V çekirdek-elektron çekim ve çekirdek çiftleri arasındaki itme potansiyel enerjisidir, E^J elektron-elektron itme terimi (elektron yoğunluğunun Coulomb öz-etkileşimi olarak da tanımlanır), $E^{xc} = E^X + E^C$ ise değiş tokuş (E^X) ve korelasyon (E^C) terimidir ve elektron-elektron etkileşimlerinin geri kalan kısmını kapsar. Değiş tokuş

enerjisi aynı spinli elektronlar arasındaki etkileşim enerjisidir. Kuantum mekaniksel dalga fonksiyonunun antisimetrikliğinden dolayı ortaya çıkar. Korelasyon enerjisi ise, farklı spinli elektronlar arasındaki etkileşme enerjisidir. Eğer enerjinin açık ifadesi moleküler dalga fonksiyonu ψ 'ye bağımlı ise bu Hartree-Fock (HF) modeli olarak bilinir. HF modeli korelasyon yani etkileşim enerjisini dikkate almaz. Eğer enerji ifadesi elektron yoğunluğu ρ 'ya bağlı ise bu yoğunluk fonksiyonu modeli DFT olarak bilinir.

Yoğunluk fonksiyonu teorisinde sıkça kullanılan üç temel kavramın tanımı aşağıdaki gibi verilmektedir;

1. Elektron yoğunluğu, $\rho = \rho(r)$, herhangi bir noktadaki elektron yoğunluğudur.
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 modeldir. Klasik DFT modellerinde enerji ifadeleri elde edilirken elektron dağılımının V hacimli bir küp içinde olduğu ve elektron yoğunluğunun $\rho = n/V$ ile verildiği ve sistemde n, $V \rightarrow \infty$ olduğu varsayımı yapılmıştır yani ρ sabit kabul edilmiştir.
3. Bağımsız bir x değişkenine bağımlı değişkene fonksiyon denilir ve f(x) ile gösterilir. Bir F fonksiyonu f(x)'e bağımlı ise bu bağımlılığa fonksiyonel denilir ve F[f] ile gösterilir [24,25]. Fonksiyonel kavramı DFT'de sıkça kullanılmaktadır.

Buradaki Eş.6.2 ile verilen enerji fonksiyonları sırasıyla aşağıdaki gibi açıklanmıştır[24,25].

6.1.1. Nükleer çekim fonksiyonu

Z_a nükleer yüküne sahip R_a 'da sabitlenmiş bir a. çekirdek ve elektronlar arasındaki elektrostatik Coulomb potansiyeli,

$$E^V = -\sum_a^N Z_a \int \frac{\rho(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{R}_a|} d\vec{r} \quad (6.3)$$

ile verilmektedir. Burada N toplam çekirdek sayısıdır.

6.1.2. Coulomb fonksiyonu

Atomdaki elektronların birbirinden bağımsız hareket ettiğini varsayarsak bir elektronun diğer elektronlar ile etkileşim enerjisi,

$$E^J = \frac{1}{2} \iint \rho(\vec{r}) \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \rho(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}' \quad (6.4)$$

ifadesi ile verilir.

6.1.3. Hartree kinetik fonksiyonu

Hartree, 1928 yılında bir atomdaki i. elektronun diğerlerinden tamamen bağımsız olarak Ψ_i orbitalinde hareket ettiği varsayımı altında toplam kinetik enerjinin her bir elektronun kinetik enerjilerinin toplamı olarak aşağıdaki gibi yazılabileceğini gösterdi,

$$E_{H28}^T = -\frac{1}{2} \sum_i^n \int \Psi_i(\vec{r}) \nabla^2 \Psi_i(\vec{r}) d\vec{r} \quad (6.5)$$

Tek elektronlu sistemler hariç bu yaklaşım bize tam doğru kinetik enerjiyi vermez. Çünkü gerçekte elektronlar birbirinden bağımsız olarak hareket etmezler. Bu nedenle $E_{H28}^{\tau} < E^{\tau}$ dir. Bununla birlikte H₂₈ iyi bir yaklaşıktır.

6.1.4. Fock değiş tokuş fonksiyonu

1930'da Fock Hartree dalga fonksiyonunun antisimetrik olmaması nedeni ile Pauli dışarlama ilkesini ihlal ettiğini ve bu eksikliğin dalga fonksiyonunun antisimetrikleştirilmesi ile ortadan kaldırılabilceğini gösterdi, bu durumda aynı spinli elektronlar birbirinden kaçınmaktadır. Buna Fermi düzeltmesi veya değiş tokuşu denilmektedir. Fock bu düzeltme enerjisinin aşağıdaki değiş tokuş fonksiyonu ile verilebileceğini gösterdi,

$$E_{F30}^X = -\frac{1}{2} \sum_i^n \sum_j^n \iint \frac{\Psi_i(\vec{r})\Psi_j(\vec{r}')\Psi_i(\vec{r}')\Psi_j(\vec{r})}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' \quad (6.6)$$

Burada Ψ antisimetrik dalga fonksiyonudur.

6.1.5. Thomas-Fermi kinetik fonksiyonu

1927 yılında Thomas ve Fermi tekdüze elektron gazı modelinde kinetik enerji için bir formül türetti. Bu modelde kinetik enerji ifadesi,

$$E_{TF27}^T = \frac{3}{10} (6\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (6.7)$$

ile verilmektedir. Bu ifade atom ve moleküllerin enerjilerini H₂₈ modelinde yaklaşık % 10 daha küçük hesaplamaktadır. TF27 ifadesi klasik yoğunluk fonksiyonu teorisinin doğuşu olarak kabul edilir.

6.1.6. Dirac değiş tokuş fonksiyonu

Çok elektronlu sistemlerde, elektronların ρ yoğunluğu ile tekdüze dağılımı varsayımı altında 1930'da Dirac değiş tokuş enerjisinin,

$$E_{D30}^X = E_{LDA}^X = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (6.8)$$

ifadesi ile verilebileceğini gösterdi. E_{TF27}^T, E_{D30}^X ifadelerine klasik yoğunluk fonksiyonları denilir.

Yoğunluk fonksiyonu teorisi DFT 'nin bugünkü anlamda temelleri 1964 yılında Hohenberg ve Kohn tarafından atılmıştır. Hohenberg ve Kohn yoğunluk ve enerjiyi tanımlayan tek bir fonksiyonun varlığını gösterdiler, fakat bu teorem fonksiyonun açık ifadesini vermemiştir [26-27].

DFT 'de toplam enerji, yoğunluğun bir fonksiyonu olarak verilmektedir.

$$E[\rho] = E^T[\rho] + E^V[\rho] + E^J[\rho] + E^{XC}[\rho] \quad (6.9)$$

Hohenberg ve Kohn E^{XC} ifadesinin tamamen elektron yoğunluğuna bağlı olarak belirlenebileceğini gösterdi. Pratikte, E^{XC} spin yoğunluğunu ve gradyantlerini içeren bir integral ile hesaplanır.

$$E^{XC}[\rho] = \int [\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r}), \nabla\rho_\alpha(\vec{r}), \nabla\rho_\beta(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (6.10)$$

Burada ρ_α , α spin yoğunluğunu, ρ_β , β spin yoğunluğunu, ρ ise toplam elektron yoğunluğunu ($\rho_\alpha + \rho_\beta$) göstermektedir.

E^{xc} ise aynı-spin etkileşmelerine karşılık gelen değiş tokuş ve karışık-spin etkileşmelerine karşılık gelen korelasyon enerjileri olmak üzere iki kısma ayrılır.

Her üç terimde yine elektron yoğunluğunun fonksiyonudur. Yerel değiş tokuş fonksiyonu Eş.6.11'de verilmektedir.

$$E_{LDA}^x = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (6.11)$$

Bu eşitlik tekdüze elektron gazı için değiş tokuş enerjisidir. Ancak bu eşitlik moleküler sistemleri tanımlamakta yetersizdir. Becke 1988 yılında LDA değiş tokuş fonksiyonunu göz önüne alarak gradyent-düzeltilmeli değiş tokuş fonksiyonunu aşağıdaki şekilde formüle etti,

$$E_{Becke88}^x = E_{LDA}^x - \gamma \int \frac{\rho^{4/3} x^2}{(1+6\gamma x \sinh^{-1} x)} d^3\vec{r} \quad (6.12)$$

burada $x = \rho^{-4/3} |\vec{\nabla} \rho|$, γ ise asal gaz atomlarının bilinen değiş tokuş enerjilerine fit edilerek seçilmiş bir parametredir ve Becke tarafından 0.0042 Hartree olarak bulunmuştur. Becke fonksiyonu yerel (lokal) LDA değiş tokuş fonksiyonuna bir düzeltmedir ve LDA fonksiyonunun eksikliklerinin çoğunu düzeltmektedir [28].

6.1.7. Vosko-Wilk-Nusair fonksiyonu

Korelasyon enerjisi ile ilgili çalışmalar değiş tokuş enerjisi ile karşılaştırdığımızda daha yavaş ilerlemiştir. 1980 yılında Vosko, Wilk ve Nusair (VWN) tekdüze elektron gazının korelasyon enerjisi için bir ifade türetmiştir. Tek düze elektron gazı için parçacık başına düşen VWN korelasyon enerjisi,

$$\mathcal{E}_{VWN}^c(r_s) = A \left\{ \ln \frac{x^2}{X(x)} + \frac{2b}{Q} \tan^{-1} \frac{Q}{2x+b} - \frac{b x_0}{X(x_0)} \left[\ln \frac{(x-x_0)^2}{X(x)} + \frac{2(b+2x)}{Q} \tan^{-1} \frac{Q}{2x+b} \right] \right\} \quad (6.13)$$

ifadeleri ile verilmektedir. Bu ifadedeki sabitlerin değerleri ise, $A = 0,0621814$, $x_0 = -0,09286$, $b = 13,0720$, $c = -42,7198$ olarak verilmektedir.

Tüm sistemin VWN korelasyon enerjisi,

$$E_{VWN}^C = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{VWN}^C d\vec{r} \quad (6.14)$$

ifadesi ile verilmektedir. Burada,

$$\frac{4}{3} \pi r_s^3 = \frac{1}{\rho_r} \quad x = r_s^{1/2} \quad X(x) = x^2 + bx + c \quad Q = (4c - b^2) \quad (6.15)$$

VWN korelasyon enerjisi ifadesi atom ve moleküllerde korelasyon enerjisini yaklaşık iki kat fazla vermektedir [24,29].

6.1.8. Lee-Yang-Parr korelasyon fonksiyonu

Lee-Yang-Parr 1988 yılında korelasyon enerjisi için yeni bir ifade türetti. Bu ifade 1989 yılında Miehlich ve arkadaşlarınca daha sade ve hesaplama zamanını azaltacak şekilde sadeleştirildi. LYP korelasyon enerjisinin Miehlich formu Eş. 6.16 ile verilmektedir. LYP korelasyon enerjisi He atomunun verilerinden türetilen 4 tane parametre içermektedir. Atom ve moleküllere uygulandığında korelasyon enerjisini LYP modeli VWN modelinden çok daha iyi vermektedir ancak hala tam olmaktan uzaktır [30, 31].

$$E_e^{LYP} = -a \int \frac{4\rho_\alpha \rho_\beta}{1 + g\rho^{-1/3}} - ab \int \rho_\alpha \rho_\beta \left[\begin{array}{l} 2^{1/3} C_F (\rho_\alpha^{8/3} + \rho_\beta^{8/3}) + \left(\frac{47}{16} + \frac{7}{18} \delta \right) \\ \left| \nabla \rho \right|^2 - \left(\frac{5}{2} - \frac{1}{18} \delta \right) \\ \left(\left| \nabla \rho_\alpha \right|^2 + \left| \nabla \rho_\beta \right|^2 \right) - \frac{\rho - 11}{9} \left[\frac{\rho_\alpha}{\rho} \left| \nabla \rho_\alpha \right|^2 + \frac{\rho_\beta}{\rho} \left| \nabla \rho_\beta \right|^2 \right] \\ - \frac{2}{3} \rho^2 \left| \nabla \rho \right|^2 + \left(\frac{2}{3} \rho^2 - \rho_\beta^2 \right) \left| \nabla \rho_\alpha \right|^2 \end{array} \right] \quad (6.16)$$

$$w = \frac{\exp(-c\rho_r^{-1/3})}{1 + g\rho_r^{-1/3}} \rho_r^{-11/3}, \delta = c\rho_r^{-1/3} + \frac{g\rho_r^{-1/3}}{1 + g\rho_r^{-1/3}}, C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3}$$

$$a=0,04918, b= 0,2533, g= 0,349$$

6.1.9. B3LYP karma yoğunluk fonksiyonu teorisi

Dalga mekaniğine dayanan HF teorisinin değiş tokuş enerjisi için iyi sonuç vermemesi ve korelasyon enerjilerini hesaplayamaması ancak kinetik enerji için uygun bir ifade vermesi, saf DFT modellerinin ise değiş tokuş ve korelasyon enerjilerini daha iyi vermesi nedeni ile tam enerji ifadesi için saf HF veya saf DFT modelleri yerine bu modellerin her ikisinin de enerji ifadelerinin toplam elektronik enerji ifadesinde kullanılmaları sonucu karma modeller üretilmiştir. Bu modeller toplam enerji, bağ uzunlukları, iyonizasyon enerjileri v.b. çoğu büyüklükleri saf modellerden daha iyi hesaplamaktadır.

Literatürde sıkça kullanılan enerji fonksiyonlarının bir çoğu aşığıda verilmiştir.

Kinetik enerji fonksiyonları: H28, TF27,

Değiş tokuş enerjisi fonksiyonları: F30, D30, B88,

Korelasyon enerjisi fonksiyonları: LYP, VWN,...

Bir karma model bu enerji ifadelerini birleştirek yeni bir enerji ifadesi elde edebilir düşüncesi ile Becke değiş tokuş ve korelasyon enerjisi XC için aşığıdaki karma modeli önermiştir,

$$E =_{karma}^{XC} = c_{HF} E_{HF}^X + c_{DFT} E_{DFT}^{XC} \quad (6.17)$$

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

$$E =_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^X + c_0 (E_{HF}^X - E_{LDA}^X) + c_1 \Delta E_{B88}^X + E_{VWN}^C + c_2 (E_{LYP}^C - E_{VWN}^C) \quad (6.18)$$

ifadesi ile verilmektedir. Burada c_0 , c_1 ve c_2 katsayıları deneysel değerlerden türetilmiş sabitlerdir ve değerleri sırası ile 0.2, 0.7, 0.8 dir. Dolayısı ile B3LYP modelinde bir molekülün toplam elektronik enerji ifadesi,

$$E_{B3LYP} = E^T + E^V + E^J + E_{B3LYP}^{XC} \quad (6.19)$$

olarak elde edilir [32].

6.1.10. Temel Setler ve 6-311 G* Temel Seti

Temel set atomik orbitallerin matematiksel tanımıdır. Bir moleküler orbital; moleküllerin atomlardan oluşması ve aynı cins atomların farklı cins moleküllerde benzer özellikler göstermeleri nedeni ile atomik orbitallerin çizgisel toplamları olarak yazılabilir. Ψ_i moleküler orbitali ile Φ_μ atomik orbitallerin arasındaki bağıntı,

$$\Psi_i = \sum_{\mu=1}^n c_{\mu i} \Phi_\mu \quad (6.20)$$

ifadesi ile verilir. Burada $c_{\mu i}$ moleküler orbital açılım katsayıları ve Φ_μ atomik orbitallerini ise temel fonksiyonlar olarak adlandırılır. Temel fonksiyonlar

$$g(\alpha, r) = cx^n y^m z^l e^{-\alpha r^2} \quad (6.21)$$

şeklinde gaussian-tipi atomik fonksiyonlar şeklinde seçilebilir. Burada α fonksiyonun genişliğini belirleyen bir sabit, c ise α, l, m ve n ye bağlı bir sabittir. s, p_y ve d_{xy} tipi gaussian fonksiyonlar sırasıyla aşağıda verilmiştir.

$$g_s(\alpha, \vec{r}) = \left(\frac{2\alpha}{\pi} \right)^{3/4} e^{-\alpha r^2} \quad (6.22)$$

$$g_y(\alpha, \vec{r}) = \left(\frac{128\alpha^5}{\pi^3} \right)^{1/4} ye^{-\alpha r^2} \quad (6.23)$$

$$g_{xy}(\alpha, \vec{r}) = \left[\frac{2048\alpha^7}{\pi^3} \right]^{1/4} xye^{-\alpha r^2} \quad (6.24)$$

Bu ifadeler ilkel gaussianlar olarak adlandırılmaktadırlar. Sınırlandırılmış gaussianlar ise

$$\Phi_\mu = \sum_p d_{\mu p} g_p \quad (6.24)$$

ifadesi ile verilmektedir. Burada $d_{\mu p}$ 'ler herhangi bir temel set için sınırlı sayıda sabitlerdir. Bir moleküler orbital veya dalga fonksiyonu ile ilgili hesaplamalarda temel sorun $c_{\mu i}$ lineer açılım katsayısının her bir orbital için hesaplanmasıdır.

$$\Psi_i = \sum_\mu c_{\mu i} \Phi_\mu = \sum_\mu c_{\mu i} \left(\sum_p d_{\mu p} g_p \right) \quad (6.25)$$

Atomik orbitaller için bir çok temel set önerilmiştir. Bunlar:

a) *Minimal temel setler*: Bu setler herhangi bir atom için gerektiği sayıda temel fonksiyon içerir. Örneğin,

H: 1s

C: 1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z

b) *Split valans temel setleri*: Bu setler ise her bir valans (değerlik) orbitali için farklı büyüklükte (α) iki veya daha çok temel fonksiyon içerirler. Örneğin,

H: $1s, 1s^1$

C: $1s, 2s, 2s', 2p_x, 2p_y, 2p_z, 2p_x', 2p_y', 2p_z'$

Burada ' işaretli ve işaretli orbitallerin büyüklükleri farklıdır. 3-21G, 4-21G, 6-31G temel setleri minimal setlerdir. Split valans temel setleri orbitallerin büyüklüğünü değiştirir fakat şeklini değiştirmez.

c) *Polarize temel setler*: Bir atomun taban durumunu tanımlamak için gerekenden daha fazla açısal momentumu orbitallere ekleyerek orbitallerin şeklini de değiştirir. Örneğin polarize temel setler karbon atomları için d fonksiyonlarının da göz önüne alınırsa: 4-21G*(4-21G(d))₅ 6-31G*(6-31G(d)) gibi. Hidrojen atomunda p orbitalide göz önüne alınmış ise bu durumda temel setler 6-31G** (6-31G(d,p)) olarak gösterilir [33].

d) *Yüksek açısal momentum temel seti*: Daha geniş temel setler bir çok sistem için daha pratiktir. Bu tür temel setlerin her atom için daha çok polarize fonksiyonları vardır. Mesela, 6-31 G(2d) temel seti ağır atomlar için bir yerine iki d fonksiyonu eklerken, 6-311 G (3df,3pd) temel seti üç valans seti ekler. Bu temel setler Elektron korelasyonu metodundaki elektron etkileşimlerini tanımlarlar [2,33].

Bizim hesaplamalarımızda kullanılan 6-311 G* temel seti için ifadelerimiz ve sabitler aşağıda verilmiştir.

Hidrojen atomu için s atomik orbitalleri,

$$\Phi'_{1s}(\vec{r}) = \sum_{k=1}^3 d'_k g_s(\alpha'_k, \vec{r}) \quad (6.26)$$

$$\Phi'_{1s}(\vec{r}) = \sum_{k=1}^3 d'_k g_s(\alpha'_k, \vec{r}) \quad (6.27)$$

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

$$\Phi'_{1s}(\vec{r}) = \sum_{k=1}^6 d'_{1s,k} g_s(\alpha'_{1k}, \vec{r}) \quad (6.28)$$

$$\Phi'_{2s}(\vec{r}) = \sum_{k=1}^3 d'_{2s,k} g_s(\alpha'_k, \vec{r}) \quad (6.29)$$

$$\Phi'_{2px}(\vec{r}) = \sum_{k=1}^3 d'_{2p,k} g_{px}(\alpha'_{2k}, \vec{r}) \quad (6.30)$$

$$\Phi''_{2s}(\vec{r}) = \sum_{k=1}^3 d''_{2s,k} g_{px}(\alpha'_{2k}, \vec{r}) \quad (6.31)$$

$$\Phi''_{2px}(\vec{r}) = \sum_{k=1}^3 d'_{2p,k} g_{px}(\alpha'_{2k}, \vec{r}) \quad (6.32)$$

olarak yazılabilir. 5 tane d tipi gaussian fonksiyon vardır;

$$(3z^2 - r^2, xz, yz, xy, x^2 - y^2) \exp(-\alpha_d r^2) \quad (6.33)$$

Karbon ve azot atomları için d orbitali sözde(virtuel) bir orbitaldir ve kısıtlanmamıştır. Yani,

$$\Phi = g_d(\alpha_d) \quad (6.34)$$

ifadesi ile verilmektedir. Φ' ve Φ'' fonksiyonları valans kabuğunun iç ve dış kısımlarına karşılık gelir [29,33].

6.2. Geometrik Optimizasyon

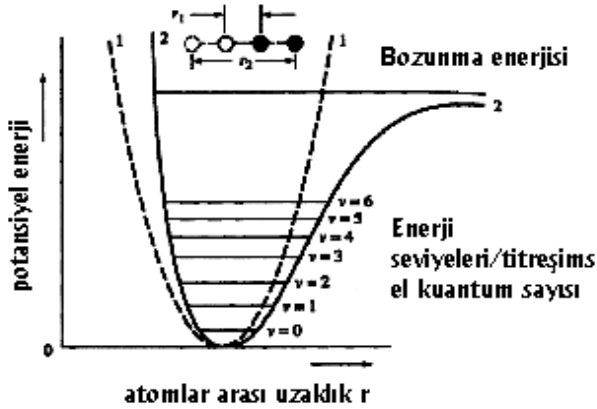
Geometrik optimizasyon hesaplamalar moleküler sistem belirli bir geometride iken yapılır. Moleküllerdeki yapısal değişiklikler molekülün enerjisinde ve diğer birçok özelliklerinde değişiklikler oluşturur. Molekülün yapısındaki küçük değişiklikler sonucu oluşan enerjinin koordinata bağımlılığı "potansiyel enerji yüzeyi (PES) " olarak tanımlanır. Potansiyel enerji yüzeyi moleküler yapı ile sonuç enerji arasındaki ilişkidir [25].

Bir molekül için potansiyel enerji eğrilerini veya yüzeyini bilirsek denge durumundaki geometriye karşılık gelen minimum enerjili nokta bulunabilir. İki atomlu bir molekülde bağ gerilmesine karşılık gelen elektronik enerji grafiği şekil 6.1'deki gibi verilebilir. Şekilde minimum enerjili nokta E_m ve x_m ile gösterilmektedir. Potansiyelin harmonik kısmı Hooke yasası ile verilir.

$$E = E_m + \frac{1}{2}G(X - X_m)^2 \quad (6.35)$$

Burada G enerjinin konuma (x) göre ikinci türevidir ve kuvvet sabiti olarak adlandırılır. Yani kuvvet sabiti aşağıdaki ifade ile verilir.

$$\frac{d^2E}{dx^2} = G \equiv k \quad (6.36)$$



Şekil 6.1 İki atomlu bir molekülde elektronik enerjinin atomlar arası mesafeye bağımlılığı [25]

Çok boyutlu problemlerde geliştirilmiş Hooke yasası şöyle yazılabilir,

$$E = E_m + \frac{1}{2}(x - x_m) + G(x - x_m) \quad (6.37)$$

veya

$$E = E_m + \frac{1}{2} \left(\begin{bmatrix} x_1 - x_1^m \\ \vdots \\ x_2 - x_2^m \\ \vdots \end{bmatrix} \right)^T \begin{bmatrix} G_{11} & G_{12} & \dots \\ G_{22} & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 - x_1^m \\ x_2 - x_2^m \\ \vdots \\ \vdots \end{bmatrix} \quad (6.38)$$

olarak ifade edilir. Burada $\underline{x} - \underline{x}^m$ yerdeğiştirme vektörü ve G ise elemanlarını köşegen ve köşegen dışı etkileşen kuvvet sabitlerinin oluşturduğu Hessian matrisi adını alır.

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial^2 x_1^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial x_1 \partial x_2} & \dots \\ & \frac{\partial^2 E}{\partial x_2^2} & \dots \\ & \dots & \dots \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} G_{11} & G_{12} & \dots \\ & G_{22} & \dots \\ & & \dots \end{bmatrix} \quad (6.39)$$

Moleküler geometri optimizasyonu x_1^m ve x_2^m konumlarına karşılık gelen minimum enerjili noktaları bulmak demektir. Bu ilk aşamada gradyent vektörü g' yi bulmak demektir.

$$\langle g \mid \equiv g = \left[\frac{\partial E}{\partial x_1}, \frac{\partial E}{\partial x_2}, \dots \right] \quad (6.40)$$

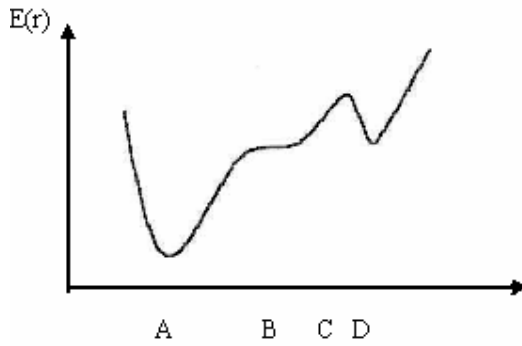
İkinci aşamada ise gradyent vektörünün sıfır olduğu noktaları bulmaktır.

$$\langle g \mid = (0,0,0,\dots) \quad (6.41)$$

Daha öncede belirtildiği gibi gradyent vektörünün sıfır olduğu noktalar minimum enerjili duruma karşılık gelir ve molekülün bu durumdaki geometrisi denge durumu geometrisidir.

Bir molekül için potansiyel enerji yüzeyinde bir çok maksimum ve minimumlar Şekil 6.2'de ki gibi görülür.

Potansiyel enerji yüzeyindeki minimumlar sistemin dengede olduğu yerdir. Tek bir molekül için farklı minimumlar farklı yapısal izomerlere karşılık gelir. Sırtlardaki düşük nokta bir yönde yerel minimum, diğer yönden bir maksimumdur. Bu tür noktalara "eyer noktaları, saddle point" adı verilir. Eyer noktaları iki denge yapısı arasındaki geçiş yapısına karşılık gelir.



Şekil 6.2. İki boyutta potansiyel enerji yüzeyi

Geometri optimizasyonları genellikle potansiyel enerji yüzeyindeki minimumları araştırır, moleküler sistemlerin denge yapılarını tahmin eder. Optimizasyon aynı zamanda geçiş yapılarını da araştırır. Minimumlara optimizasyona minimizasyon denilir. Minimumlarda ve eyer noktalarında enerjinin birinci türevi yani gradyent sıfırdır. Kuvvet gradyentin negatifidir, bu nedenle bu noktalarda kuvvet de sıfırdır. Potansiyel enerji yüzeyinde gradyent vektörü g 'nin sıfır olduğu noktaya *kararlı noktalar* denilir. Başarılı geometri optimizasyonlarının tümü kararlı noktaları bulmayı hedefler. Geometri optimizasyonu giriş geometrisindeki moleküler yapıda başlar ve potansiyel enerji yüzeyini dolaşır. Bu noktada enerji ve gradyenti hesaplar ve hangi yöne doğru ne kadar gidileceğine karar verir. Gradyent eğimin dikliğini verdiği kadar, yüzey boyunca mevcut noktadan enerjinin çok hızlı düştüğü noktayı da verir. Enerjinin atomik koordinatlara göre ikinci türevi kuvvet sabitini verir. Optimizasyon algoritmalarının çoğu kuvvet sabitleri matrisi olarak

bilinen Hessiani da hesaplar veya tahmin eder. Kuvvet sabitleri bu noktadaki yüzeyin eğriliğini tanımlar ki bir sonraki aşamanın belirlenmesinde ek bilgi verir. Optimizasyon yakınsadığında tamamlanmış olur. Yani hesaplanan geometride g vektörü sıfır ve bir sonraki aşamada hesaplanan geometrik parametrelerin değerleri ile hesaplanan değerler arasında ki fark ihmal edilebilir bir değerde ise optimizasyon tamamlanmış olur [25, 34].

6.3. Hesaplama Metodu: Yoğunluk Fonksiyonu Teorisinde Öz Uyumlu Alan Yöntemi (DFT SCF)

Bu bölümde GAUSSIAN 98 paket programında bir molekülün spektroskopik büyüklüklerinin yoğunluk fonksiyonu teorisi DFT çerçevesinde nasıl hesaplandığı açıklanmıştır. Daha önceki bölümlerde kullanılan ifadeler tamamen tekrar veya modifiye edilerek kullanılmıştır. Daha öncede belirtildiği gibi kuantum mekaniksel elektronik enerji ifadeleri şu temel kısımlara ayrılarak yazılabilir;

$$E = E^T + E^r + E^J + E^{xc} \quad (6.42)$$

Burada E^T ve E^V kinetik ve elektron-çekirdek etkileşim enerjileri, E^J ise ρ elektron yoğunluğunun Coulomb öz-etkileşimi ve E^{xc} de ρ yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak türetilen elektron-elektron itme enerjisinin geri kalan (değiş-tokuş ve korelasyon) kısmıdır.

Bir moleküler orbital Ψ_i atomik orbitallerin lineer kombinasyonları olarak yazılabileceği daha önce belirtilmişti;

$$\Psi_i = \sum_{\mu} c_{\mu} \Phi_{\mu} \quad (6.43)$$

Toplam elektron yoğunluğu ise aşağıdaki şekilde verilir;

$$\rho = \sum_i^n |\Psi_i|^2 \quad (6.44)$$

Eş. 6.43 ve Eş. 6.44 birleştirilirse elektron yoğunluğunun temel setlere bağlı ifadesi,

$$\rho = \sum_{\mu}^N \sum_{\nu}^N \sum_i^N c_{\mu i} c_{\nu i} \phi_{\mu} \phi_{\nu} = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \phi_{\mu} \phi_{\nu} \quad (6.45)$$

olarak elde edilir. Burada,

$$P_{\mu\nu} = \sum_i c_{\mu i} c_{\nu i} \quad (6.46)$$

ile verilmekte olup *yoğunluk matrisi* olarak bilinir. Değiş tokuş ve korelasyon enerjisi ise elektron yoğunluğuna ve elektron yoğunluğunun gradyentine bağlı olarak,

$$E^{xc} = \int f(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (6.47)$$

kapalı formunda verilmektedir. Bu enerjiye karşılık gelen değiş tokuş ve korelasyon potansiyeli,

$$V^{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E^{xc}(\vec{r})}{\delta\rho(\vec{r})} \quad (6.48)$$

ifadesi ile verilmektedir. Standart varyasyonel hesap ise şu sonucu verir;

$$v^{xc} = \frac{\partial f}{\partial\rho} - \frac{d}{dx} \frac{\partial f}{\partial\rho^x} - \frac{d}{dy} \frac{\partial f}{\partial\rho^y} - \frac{d}{dz} \frac{\partial f}{\partial\rho^z} \quad (6.49)$$

Burada $\rho^x = \partial\rho/\partial x$ kısaltması yapılmıştır. $E^{xc} [p]$ biliniyorsa v^{xc} kolaylıkla elde edilebilir. Kohn-Sham orbitalleri Ψ_i aşağıdaki tek-elektron denklemlerinin çözümünden elde edilebilir;

$$\hat{F}_{KS} \Psi_i = \varepsilon_{i,KS} \Psi_i \quad (6.50)$$

Burada Kohn-Sham operatörü \hat{F}_{KS} olarak bilinir. Eş.6.42'de ki enerji ifadesindeki her bir enerji yerine yazılıp $c_{\mu i}$ bilinmeyen katsayılarına göre minimize edilip düzenlendiğinde aşağıdaki denklem seti elde edilir.

$$\sum_{\nu}^N (F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) c_{\nu i} = 0 \quad (6.51)$$

Burada ε_i dolu orbitaller için tek-elektron enerji özdeğerleridir. $S_{\mu i}$ çakışma matrisi olup aşağıdaki ifade ile verilmektedir;

$$S_{\mu i} = \int \phi_{\mu}(\vec{r}) \phi_{\nu}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (6.52)$$

Kohn-Sham operatörü, Fock tipi bir matris olarak,

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{core} + J_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}^{XC} \quad (6.53)$$

ifadesi ile verilmektedir. Burada,

$$H_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}(\vec{r}) \left[-1/2\nabla^2 - \sum_a \frac{Z_a}{|\vec{r} - \vec{R}_a|} \right] \phi_{\nu}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (6.54)$$

$J_{\mu\nu}$ Coulomb matrisi olup,

$$J_{\mu\nu} = \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma}(\mu\nu|\lambda\sigma) = \iint \phi_{\mu}(\vec{r})\phi_{\nu}(\vec{r}) \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \phi_{\lambda}(\vec{r}')\phi_{\sigma}(\vec{r}') d\vec{r}d\vec{r}' \quad (6.55)$$

ifadesi ile verilmektedir. Kohn- sham operatörünün değiş tokuş ve korelasyon kısmı,

$$F_{\mu\nu}^{XC\alpha} = \int \left[\frac{\partial f}{\partial \rho_{\alpha}} \phi_{\mu} \phi_{\nu} + \left[2 \frac{\partial f}{\partial \gamma_{\alpha\alpha}} \nabla \rho_{\alpha} + \frac{\partial f}{\partial \gamma_{\alpha\beta}} \nabla \rho_{\beta} \right] \nabla (\phi_{\mu} \phi_{\nu}) \right] \quad (6.56)$$

ifadesi ile verilir. Benzer şekilde $F_{\mu\nu}^{XC\alpha}$ de yazılabilir.

Bu ifadeler aşağıda verilen iteratif (ardıl) öz uyumlu alan yöntemi ile çözülr. Sonuçta Eş.6.42 ile Kohn-Sham elektronik enerji ifadesi,

$$E = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu}^{core} + \frac{1}{2} P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma}(\mu\nu|\lambda\sigma) + E^{XC} \quad (6.57)$$

elde edilir.

Bir molekülün enerjisi ve geometrik parametreleri DFT modelinde SCF yöntemi ile hesaplanır. Bu yöntem ana hatları ile aşağıdaki yolu izler.

i.Yaklaşık bir moleküler orbital ifadesi giriş değeri olarak tahmin edilir. Bu tahmin atomik orbitallerin çizgisel kombinasyonlarına dayanır. (Eş.6.43). Atomik orbital olarak 6-311G* temel seti kullanılır (Çizelge 6.1).

ii.Elektron yoğunluğu bu tahmini moleküler orbitalden hesaplanır ve giriş değeri olarak kabul edilir (Eş.6.44).

iii.Tahmini enerji ifadesi hesaplanır (Eş.6.57).

iv. $S_{\mu i}$, $H_{\mu\nu}^{core}$, $J_{\mu\nu}$, $F_{\mu\nu}^{XC}$ hesaplandıktan sonra $F_{\mu\nu}$ hesaplanır (Eş.6.52- Eş.6.56).

v.Eş.6.53 ile ϵ_i ve c_{vi} hesaplanır. En önemli aşamalardan biri budur.

vi. Hesaplanan c_{vi} lerden Ψ_i ler tekrar hesaplanır.

Bu başlangıç değer hesaplamalarından sonra SCF çevrimi tekrar başlar. Yani elektron yoğunluğu ρ , $S_{\mu i}$, $H_{\mu\nu}^{core}$, $J_{\mu\nu}$, $F_{\mu\nu}^{XC}$, ϵ_i , c_{vi} , E_e , $\partial E_e / \partial R$ hesaplanır.

Bu işlem hesaplanan bu büyüklüklerin bir önceki değeri ile hesaplanan değeri arasındaki fark kabul edilebilir bir seviyeye inene kadar devam ettirilir. Örnek olarak enerjinin yakınsamasını göz önüne alalım ; hesaplanan enerji değerleri arasındaki fark kabul edilebilir bir toleransta bir birine yakın ise hesaplama işlemi yani SCF iterasyonu durdurulur [2].

6.4. SQM Metodu

Orijinal SQM yönteminde, moleküler geometri doğal iç koordinatlarda elde edilir. Doğal iç koordinatlar gerilme koordinatları olarak bağ değişimlerini, deformasyon koordinatları olarak bağ açıları ve burulmaları göz önüne alır. Bükülmelerin ve burulmaların uygun çizgisel kombinasyonları grup teorisi yardımı ile belirlenir. Orta büyüklükteki moleküller için doğal iç koordinatlar Pulay ve Fogarasi tarafından önerilmiştir [2,35]. Doğal iç koordinatlar gruplandırılarak her bir grup için ölçekleme faktörleri belirlenmiştir. Kartezyen koordinatlarda hesaplanan kuvvet sabitleri doğal iç koordinatlara çevrilir ve ölçekleme doğal koordinatlardaki kuvvet sabiti matrisinin elemanlarına aşağıdaki şekilde uygulanır. F_{ij}^{teo} herhangi bir model ile (HF,DFT,..) hesaplanmış teorik kuvvet sabiti, F_{ij}^{SQM} ölçeklenmiş kuvvet sabiti olmak üzere aralarındaki ilişki aşağıda verilmiştir;

$$F_{ij}^{SQM} = (s_i s_j)^{1/2} F_{ij}^{teo} \quad (6.60)$$

Burada s_i ve s_j sırası ile i . ve j . doğal iç koordinatlara karşılık gelen ölçekleme faktörleridir. Özellikle belirtmek gerekir ki ölçeklenmiş kuvvet sabiti matrisi sonuç normal modları yani titreşim frekanslarını ve şiddeti etkiler. Sonuçta elde edilen teorik sonuçların frekans ve şiddet değerleri deneysel sonuçlar ile oldukça uyum halinde olur [2,33].

DFT/B3LYP 6-31 G* modeli için SQM metodu P. Pulay ve G. Rauhut tarafından 1995 yılında geliştirilmiştir [36].

Trans 1,2 bis(4-piridil)etilen (bpe_1) ve 1,2 bis(2-piridil)etilen (bpe_2) molekülünün yapısal parametrelerinin ve titreşimsel kuvvet alanının HF,BLYP,B3LYP ve B3PW91/6-311G* tabanlı SQM metodu ile hesaplanmasında izlenen yol özetlenmiştir.

i) İlk olarak incelenecek molekülün yaklaşık geometrisinin kartezyen koordinatları veri olarak girilir.

ii) Geometri optimizasyonu yapılır. Geometri optimizasyonu için önce hesaplama metodu ve kullanılacak temel set seçilir. Geometri optimizasyonu seçilen model çerçevesinde enerjinin birinci analitik türevinden hesaplanır. Enerjinin birinci analitik türevi gradyent vektörü g 'yi verir g 'nin sıfır olması, moleküler sistemin dengede olması demektir. Bu durumda molekülün yapısı hesaplanır.

iii) Molekülün titreşim frekansları hesaplanır. Geometri optimizasyonu ile elde edilen geometrinin kartezyen koordinatları veri olarak girilir ve hesaplama modeli seçilir. Seçilen modelde enerjinin ikinci analitik türevi hesaplanır, ikinci türev bize kuvvet sabitlerini verir. Kuvvet sabitlerinden titreşim frekansları harmoniklik yaklaşımında hesaplanır. Bu aşamada kartezyen kuvvet sabitleri hesaplanır.

7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Trans 1,2-bis(4-piridil)etilen ve 1,2-bis(2-piridil)etilen molekülleri biyolojik aktif olan iki ligandır. Bu ligandlar azot uçlu ligandlardır. Azot ise canlı organizmaları oluşturan çeşitli proteinlerin temel elementidir. Canlılar azot bileşiklerine ihtiyaç duyarlar. Bu yüzden azot uçlu bu ligandların ve bunlara benzer diğer ligandların bileşikleri, eczacılıkta, gübre sanayinde ve endüstride çok sık kullanılır.

Bu ligandların benzeri olan başka ligandlarla da bir çok bilim adamı çalışmıştır. Örneğin, Hauser ve Bradles 1,2- di(4-piridil)etilen molekülünü kirli atmosfer içerisinde ozon miktarının belirlenmesinde kullanmıştır [37]. Hauser ve Bradles'in bu çalışmalarında 1,2- di(4-piridil)etilen molekülünü asitle çözmüş ve bu çözelti içerisinde ozon toplamayı başarmıştır. Başka bir örnek ise, 1,2- di(4-piridil)etilen molekülünün benzoik ve melaik asitlerle yapılan bileşiklerinin supramoleküllerin sentezinde kullanılmasıdır[38]. Ayrıca ligand bileşikleri kristal mühendisliği ve organik sentezler arasında yapısal analiz açısından ilişki kurar [39].

Literatür taramasında 1,2-bis(2-piridil)etilen molekülünün serbest haldeki geometrik parametre (bağ açısı, bağ uzunlukları) ve titreşim frekansları değerlerine rastlanmamıştır. Ancak bu molekülün squarik asitle oluşan kristalinin geometrik parametre sonuçlarına Zaman'ın çalışmasında rastlanmıştır[40]. Ayrıca, 1996 yılında Yang; 1,2-bis(2-piridil)etilen molekülünün, infrared spektroskopisi, normal Raman spektroskopisi (SERS) ve yüzey tarama Raman spektroskopisi (SEHRS) çalışmalarını yapmıştır.

Trans 1,2-bis(4-piridil)etilen molekülünün ise DFT çalışmaları ve titreşim analizi ve bu molekül ile yapılan metal halojen bileşiklerine Yang tarafından yapılan çalışmada rastlanmıştır. Fakat, bu çalışmada, trans 1,2-bis(4-piridil)etilen molekülünün infrared titreşim frekans değeri sadece HF/6-31+G setinde hesaplanmıştır [42].

Bu çalışmada ise, trans 1,2- bis(4-piridil)etilen ve 1,2- bis(2-piridil)etilene molekülünün bütün hesaplamaları HF, DFT/BYP3LYP,B3PW91 ile yapılmıştır.

Aynı maddenin Cl,Br ve I halojenli metal bileşikleri hazırlanmış ve titreşim frekansları serbest ligandın titreşim frekanslarıyla karşılaştırılmıştır.

7.1. Trans 1,2- Bis(4-Piridil)Etilen Molekülü İle Yapılan Deneysel Çalışma Sonuçları

Trans 1,2-bis(4-piridil)etilen (bpe₁) molekülünün Mn (bpe₁)Cl₂ , Mn (bpe₁)Br₂ , Mn (bpe₁)I₂ , Fe (bpe₁)Cl₂ , Fe(bpe₁)Br₂ , Fe(bpe₁)I₂ , Co(bpe₁)Cl₂ , Co(bpe₁)Br₂ , Co(bpe₁)I₂ , Ni(bpe₁)Cl₂ , Ni(bpe₁)Br₂ , Ni(bpe₁)I₂ ,Cu(bpe₁)Cl₂, Cu(bpe₁)Br₂, Cu(bpe₁)I₂, Zn(bpe₁)Cl₂, Zn(bpe₁)Br₂, Zn(bpe₁)I₂, Cd(bpe₁)Cl₂, Cd(bpe₁)Br₂, Cd(bpe₁)I₂, Hg(bpe₁)Cl₂, Hg(bpe₁)Br₂, Hg(bpe₁)I₂ olmak üzere 24 tane metal halojen bileşiği elde edilmiştir.

Bileşik oluşturmak için, 1mmol metal halojen 10 ml etil alkol içinde çözülmüştür. Bu çözeltiye, etil alkolde çözülmüş 2mmol trans 1,2- bis(4-piridil)etilen eklenmiştir. Karışımlar manyetik karıştırıcılar yardımı ile oda sıcaklığında 5 gün karıştırılmıştır. Oluşan bileşikler filtre kağıdı yardımı ile süzölmüş ve eter ile yıkanarak kurumaya bırakılmıştır. Kuruyan bileşiklerin infrared titreşim spektrumları alınmıştır. EK-1’de bu titreşim spektrumları verilmiştir. Verilen bu spektrumlar Gazi Üniversitesi Kimya Bölümü’nde bulunan 4000-400 cm⁻¹ aralığındaki Mattson 1000 F-TIR spektrometre ile çekilmiştir. Frekanslar polystyrene bantlarla düzeltilmiştir. Örnek diskleri KBr peleti içinde hazırlanmıştır.

Daha sonra bazı bileşiklerin C,H ve N analizleri Tübitak’da Leco CHN-600 model analizör kullanılarak yapılmış ve sonuçlar Çizelge 7.1’ de verilmiştir.Bu çizelgede, teorik olarak bir ligand bağlanması durumunda bileşikler için hesaplanan C, H ve N yüzdeleri ile analiz sonuçları karşılaştırılmıştır. Kimyasal analiz sonuçları ile örneklerin bileşik formülleri belirlenmiştir.

Analiz sonuçlarına göre ZnCl₂, ZnBr₂, ZnI₂, CuCl₂, CoCl₂, MnCl₂, NiCl₂ ile bir tane ligand molekülü bağlanmıştır.

Trans 1,2 bis(4-piridil)etilen molekülünün metal halojen bileşiklerinin herhangi biri üzerinde x-ışınları tek kristal çalışmaları yapılmamıştır. Ayrıca bu bileşiklerle ilgili magnetik duyguluk ve elektronik spektroskopi çalışması yoktur.

Kinolin [50] ve piridin[51]ile yapılan metal halojen bileşiklerinin olabilecek yapıları x-ışını tek kristal , elektronik spektroskopi ve magnetik duyguluk çalışmalarıyla saptanmıştır. Bu bileşiklerden $MCl_2(kinolin)_2$ ($M=Co,Zn$) bileşiklerinin tetrahedral yapıda olduğu bulunmuştur[50]. $CoCl_2(kinolin)_2$ bileşiğinin renginin mavi olması da tetrahedral yapıyı kanıtlar. Bu çalışmada da elde edilen $Co(bpe_1)Cl_2$ bileşiğinin rengi de mavidir. Bu yüzden, elde edilen $Co(bpe_1)Cl_2$ bileşiğinin de tetrahedral yapıda olduğu düşünülmektedir. Elde edilen diğer bileşiklerden $Co(bpe_1)Br_2$ ve $Co(bpe_1)I_2$ bileşiklerinin infrared spektrumunda gözlenen band yapıları $Co(bpe_1)Cl_2$ bileşiğinin yapısına benzemektedir. Bu nedenle bu bileşiklerin de tetrahedral olduğu düşünülmektedir.

Ayrıca, $(ns^2np^6(n-1)d^{10})$ yapısındaki Zn^{+2} gibi iyonlar ve kristal alan kararlılık enerjisinin düşük olması nedeniyle başka geometriye yatkınlığı olmayan Co^{+2} gibi iyonlar tetrahedral (dört yüzlü) yapıyı tercih eder. Tetrahedral yapı kare düzleme göre daha simetrik ve bağ açılarının daha büyük olduğu bir yapıdır. Bu yüzden Cl^- , Br^- ve I^- gibi büyük moleküller olduğunda tetrahedral yapı tercih edilir[10].

Çizelge 7.1. Trans 1,2- bis(4-piridil)etilen molekülünün bazı metal halojen bileşiklerinin analiz sonuçları

| | TEORİK HESAPLAMA | | | ANALİZ SONUCU | | |
|-----------------|------------------|------|------|---------------|------|------|
| | % C | % H | % N | % C | % H | % N |
| $Zn(bpe_1)Cl_2$ | 45,25 | 3,16 | 8,89 | 45,70 | 2,93 | 8,80 |
| $Zn(bpe_1)Br_2$ | 35,57 | 2,47 | 6,87 | 36,16 | 2,12 | 6,77 |
| $Zn(bpe_1)I_2$ | 28,75 | 2,01 | 5,58 | 30,02 | 1,98 | 5,50 |
| $Cu(bpe_1)Cl_2$ | 45,51 | 3,18 | 8,84 | 46,33 | 3,35 | 8,93 |
| $Co(bpe_1)Cl_2$ | 46,18 | 3,22 | 8,97 | 47,21 | 2,96 | 9,02 |
| $Mn(bpe_1)Cl_2$ | 46,78 | 3,27 | 9,09 | 46,61 | 1,11 | 8,92 |
| $Ni(bpe_1)Cl_2$ | 46,22 | 3,23 | 8,98 | 48,96 | 2,86 | 9,25 |

Ayrıca, her bileşiğin titreşim spektrumu alınmıştır. Bu spektrumlardan First programı ile okunan titreşim frekans değerleri, serbest ligandın titreşim frekans değerleriyle karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırmalar tablolar halinde Çizelge 7.2-Çizelge 7.8’de verilmiştir. Bu tablolarda; oluşan bileşiklerin titreşim frekans değerlerinin serbest ligandın deneysel titreşim frekans değerlerine göre biraz kaydığı gözlenmiştir. Kayma miktarları bileşiklerin kimyasal yapısına, metale bağlılığına ve halojenlerine göre değişmektedir. Bu kaymalar değerlendirilerek ligand molekülünün metale nasıl bağlandığı bulunabilir.

Tüm tablolar incelendiğinde, metal halojenli bileşiklerin en güçlü piklerinin, serbest haldeki trans 1,2- bis(4-piridil)etilen molekülünün 1594 cm^{-1} titreşim frekansına karşılık gelen pikler olduğu görülmüştür. Bu titreşim frekansı, piridin ve piridin türevleri ile yapılan bileşiklerin işaretlemeleri ile karşılaştırılmış ve düzlem içi halka gerilmesi olarak işaretlenmiştir. Bütün halojenli bileşiklerde en çok kayma da, 1594 cm^{-1} pikinde gözlenmiştir. Bu kayma aşağı yönde negatif kaymadır. Diğer kayma miktarları halojene bağlı olarak her bileşikte değişmektedir. Kaymaların miktarları bazı tablolarda hesaplanmış ve bazı bileşiklerin sütunu altında verilmiştir. Buna göre kayma miktarının $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ sırasıyla azaldığı görülmektedir. Kayma miktarları ve büyüklük sırası, kaymaların metale bağlılığını göstermektedir. Benzer kaymalar piridin ve piridin türevlerinin halojen bileşiklerinde de görülmüştür [44].

Cl molekülünün Br ve I’a göre elektronegatifliği yani moleküldeki bağ elektronlarını kendine çekme gücü fazla olduğu için, bu halojen ile yapılan bileşiklerde kayma miktarlarının daha çok olması beklenir.

Ayrıca, Çizelge 7.3 ve Çizelge 7.5’de serbest haldeki trans 1,2- bis(4-piridil)etilen molekülünün 825cm^{-1} ile 982 cm^{-1} titreşim frekansları CuCl_2 , CuBr_2 , CuI_2 , MnCl_2 , MnBr_2 ve MnI_2 metal halojen bileşiklerinde iki moda ayrılmıştır. Çünkü, C-H gerilmelerinin yanı sıra C-N gerilmeleri olması titreşim çiftlenmesine neden olmuştur.

Tablolar incelendiğinde , güçlü piklerden olan 531cm^{-1} frekansında da kaymalar olduğu gözlenmiş ve bu frekans düzlem içi halka bozunma olarak işaretlenmiştir.

Elde edilen bileşiklerin IR spektrumlarının band yapıları karşılaştırıldığında , oluşan piklere göre aynı metalin değişik halojenli bileşiklerinin birbirine benzer yapı gösterdiği anlaşılmıştır. Buna göre Zn (bpe₁)Cl₂ , Zn (bpe₁)Br₂ ve Zn (bpe₁)I₂ benzer yapıda, Cu (bpe₁)Cl₂ , Cu(bpe₁)Br₂ ve Cu(bpe₁)I₂ benzer yapıda, Co(bpe₁)Cl₂ , Co(bpe₁)Br₂ ve Co(bpe₁)I₂ benzer yapıda, Mn(bpe₁)Cl₂ , Mn(bpe₁)Br₂ ve Mn(bpe₁)I₂ benzer yapıda, Cd(bpe₁)Cl₂ , Cd(bpe₁)Br₂ ve Cd(bpe₁)I₂ benzer yapıda, Ni(bpe₁)Cl₂ , Ni(bpe₁)Br₂ ve Ni(bpe₁)I₂ benzer yapıda, Fe(bpe₁)Cl₂ , Fe(bpe₁)Br₂ ve Fe(bpe₁)I₂ benzer yapıda, Hg(bpe₁)Cl₂ , Hg(bpe₁)Br₂ ve Hg(bpe₁)I₂ benzer yapıdadır.

Çizelge 7.2. Trans 1,2- bis(4-piridil)etilen molekülünün Zn(bpe₁)X₂ [X=Cl,Br,I] metal halojen bileşiklerinin titreşim frekansları(cm⁻¹)

| trans1,2 bis (4 - piridil)etilen (KBr) | ZnCl ₂ L ₁ | ZnBr ₂ L ₁ | ZnI ₂ L ₁ | İşaretleme |
|---|----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|--|
| 424 w | 418 w | 417 w | 421 w | Düzlem dışı halka bükülme |
| 468 w | 474 vw | 472 w | 471 vw | Düzlem içi CC sallanma |
| 531 s | 550 m | 506 vw | 487 vw | Düzlem içi halka bozunma |
| 550 s | 570 s | 550 s | 569 s | Düzlem dışı CN ve CH bükülme |
| 627 vw | 589 vw | 620 vw | 621 vw | Düzlem içi halka bozulma |
| 668 w | 668 w | 670 w | 667 w | Düzlem içi halka bükülme |
| 688 vw | 719 w | 717 vw | 691 vw | Düzlem içi halka bükülme |
| 737 w | 741 w | 740 w | 737 w | Düzlem dışı CH bükülme |
| 825 s | 829 vs 843 sp | 828 s 843 sp | 828 s 844 sp | Düzlem içi halka gerilmesi CH bükülmesi |

vs : çok güçlü, s: güçlü ,m: orta, w:zayıf vw: çok zayıf

Çizelge 7.2. (Devam) Trans 1,2- bis(4-piridil)etilen molekülünün $Zn(bpe_1)X_2$ [$X=Cl,Br,I$] metal halojen bileşiklerinin titreşim frekansları(cm^{-1})

| trans1,2 bis (4 - piridil)etilen (KBr) | ZnCl ₂ L ₁ | ZnBr ₂ L ₁ | ZnI ₂ L ₁ | İşaretleme |
|---|----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|---|
| 870 w | 885 vw | 886 vw | 859 vw | Düzlem dışı CH bükülme |
| 903 vw | 897 vw | 897 vw | 953 s5 | Düzlem dışı CH bükülme |
| 982 s | 1027 s | 1027 s | 1025 s | Düzlem dışı CH bükülme |
| 1070 w | 1073 m | 1070 m | 1067m | Düzlem içi halka gerilmesi CH bükülmesi |
| 1096 w | 1100 vw | 1096 vw | 1094 vw | Düzlem içi CH bükülmesi |
| 1201 vw | 1205 m | 1203 m | 1201 m | Düzlem içi halka gerilmesi CH bükülmesi |
| 1220 w | 1229 m | 1229 m | 1228 m | Düzlem içi halka gerilmesi |
| 1243 w | 1255 m | 1254 w | 1253 m | Düzlem içi halka gerilmesi |
| 1298 vw | 1303 m | 1302 m | 1300 m | Düzlem içi halka gerilmesi CH bükülmesi |
| 1358 vw | 1350 w | 1347 vw | 1346 m | Düzlem içi CH bükülmesi |
| 1413 m | 1430 s | 1429 s | 1428 s | Düzlem içi halka gerilmesi CH bükülmesi |
| 1493 w | 1477 m | 1476 vw | 1475 vw | Düzlem içi halka gerilmesi |
| 1557 m | 1560 m | 1561 m | 1551 m | Düzlem içi halka gerilmesi |
| 1594 vs | 1614 vs | 1614 vs | 1612 vs | Düzlem içi halka gerilmesi |
| 1892 vw | 1866 vw | 1865 vw | 1866 vw | Düzlem içi halka gerilmesi |
| 3023 w | 3046 vw | 3044 w | 3040 w | Düzlem içi Chgerilmesi |
| 3077 vw | 3090 vw | 3088 vw | 3085 w | antisimetrik CH gerilmesi |
| Toplam kayma | 157 | 83 | 57 | |

vs : çok güçlü, s: güçlü ,m: orta, w:zayıf vw: çok zayıf

Çizelge 7.3. Trans 1,2- bis(4-piridil)etilen molekülünün $\text{Cu}(\text{bpe}_1)\text{X}_2$ [$\text{X}=\text{Cl},\text{Br},\text{I}$] metal halojen bileşiklerinin titreşim frekansları (cm^{-1})

| trans 1,2 bis (4 - piridil)etilen (KBr) | CuCl_2L_1 | CuBr_2L_1 | CuI_2L_1 | İşaretleme |
|---|---------------------------|---------------------------|--------------------------|---|
| 424 w | 420 w | 422 vw | 421 vw | Düzlem dışı halka bükülme |
| 468 w | 477 vw | 475 vw | 473 vw | Düzlem içi CC sallanma |
| 531 s | | | | |
| 550 s | 549 s | 550 s | 548 s | Düzlem içi halka bozunma |
| 627 vw | 571 s | 572 s | 570 s | Düzlem dışı CN ve CH bükülme |
| 668 w | 670 w | 671 w | 669 w | Düzlem içi halka bozulma |
| 688 vw | 721 vw | 723 vw | 721 vw | Düzlem içi halka bükülme |
| 737 w | 744 w | 744 w | 742 vw | Düzlem içi halka bükülme |
| 825 s | 831 s | 832 s | 829 vw | Düzlem dışı CH bükülme |
| 870 w | 887 vw | 897 vw | 886 vw | Düzlem içi halka gerilmesi CH bükülmesi |
| 903 vw | 966 w | 963 vw | 959 vw | Düzlem dışı CH bükülme |
| 982 s | 984 m | 983 m | 984 m | Düzlem dışı CH bükülme |
| | 1026 m | 1026 m | 1025 m | Düzlem dışı CH bükülme |
| 1070 w | 1074 m | 1073 m | 1072 m | Düzlem içi halka gerilmesi CH bükülmesi |
| 1096 w | 1102 vw | 1119 vw | 1105 vw | Düzlem içi CH bükülmesi |
| 1201 vw | 1206 m | 1206 m | 1204 vw | Düzlem içi halka gerilmesi CH bükülmesi |
| 1220 w | 1223 w | 1224 w | 1221 vw | Düzlem içi halka gerilmesi |
| 1243 w | 1255 w | 1258 w | 1256 vw | Düzlem içi halka gerilmesi |
| 1298 vw | 1308 vw | 1306 vw | 1300 vw | Düzlem içi halka gerilmesi CH bükülmesi |
| 1358 vw | 1358 vw | 1359 vw | 1358 vw | Düzlem içi CH bükülmesi |
| 1413 m | 1431 m | 1432 m | 1429 m | Düzlem içi halka gerilmesi CH bükülmesi |
| 1493 w | 1506 m | 1506 m | 1502 m | Düzlem içi halka gerilmesi |
| 1557 m | 1558 m | 1558 m | 1157 m | Düzlem içi halka gerilmesi |
| 1594 vs | 1609 vs | 1611 vs | 1610 vs | Düzlem içi halka gerilmesi |
| 1892 vw | 1874 vw | 1871 vw | 1873 vw | Düzlem içi halka gerilmesi |
| 3023 w | 3040 w | 3038 vw | 3040 vw | Düzlem içi CH gerilmesi |
| 3077 vw | 3092 vw | 3090 vw | 3091 vw | antisimetrik CH gerilmesi |

vs : çok güçlü, s: güçlü ,m: orta, w:zayıf vw: çok zayıf

Çizelge 7.4. Trans 1,2- bis(4-piridil)etilen molekülünün $\text{Co}(\text{bpe}_1)\text{X}_2$ [$\text{X}=\text{Cl},\text{Br},\text{I}$] metal halojen bileşiklerinin titreşim frekansları (cm^{-1})

| trans 1,2 bis (4 - piridil)etilen (KBr) | CoCl_2L_1 | CoBr_2L_1 | CoI_2L_1 | İşaretleme |
|---|---------------------------|---------------------------|--------------------------|--|
| 424 w | 434 vw | 422 vw | 428 vw | Düzlem dışı halka bükülme |
| 468 w | 468 vw | 476 vw | 471 vw | Düzlem içi CC sallanma |
| 531 s | 548 s | 548 s | 548 s | Düzlem içi halka bozunma |
| 550 s | 560 s | 560 s | 576 m | Düzlem dışı CN ve CH bükülme |
| 627 vw | 616 vw | 619 vw | 658 w | Düzlem içi halka bozulma |
| 668 w | 671 vw | 671 w | 666 w | Düzlem içi halka bükülme |
| 688 vw | 688 vw | 689 vw | 683 vw | Düzlem içi halka bükülme |
| 737 w | 744 vw | 745 vw | 739 w | Düzlem dışı CH bükülme |
| 825 s | 827 s | 827 s | 826 s | Düzlem içi halka gerilmesi CH bükülmesi |
| 870 w | 877 vw | 884 vw | 880 vw | Düzlem dışı CH bükülme |
| 903 vw | 898 vw | 887 vw | 953 m | Düzlem dışı CH bükülme |
| 982 s | 1018 s | 1016 s | 1012 s | Düzlem dışı CH bükülme |
| 1070 w | 1077 w | 1073 m | 1065m | Düzlem içi halka gerilmesi CH bükülmesi |
| 1096 w | 1099 vw | 1100 w | 1093 w | Düzlem içi CH bükülmesi |
| 1201 vw | 1206 m | 1205 m | 1201 m | Düzlem içi halka gerilmesi CH bükülmesi |
| 1220 w | 1220 vw | 1221 m | 1227 w | Düzlem içi halka gerilmesi |
| 1243 w | 1257 m | 1256 m | 1254 w | Düzlem içi halka gerilmesi |
| 1298 vw | 1304 w | 1304 vw | 1300 vw | Düzlem içi halka gerilmesi CH bükülmesi |
| 1358 vw | 1357 w | 1354 vw | 1345 w | Düzlem içi CH bükülmesi |
| 1413 m | 1428 m | 1427 m | 1426 s | Düzlem içi halka gerilmesi CH bükülmesi |
| 1493 w | 1464 w | 1473 vw | 1457 vw | Düzlem içi halka gerilmesi |
| 1557 m | 1554 vw | 1558 m | 1559 w | Düzlem içi halka gerilmesi |
| 1594 vs | 1609 vs | 1609 vs | 1611 vs | Düzlem içi halka gerilmesi |
| 1892 vw | 1890 vw | 1890 vw | 1828 vw | Düzlem içi halka gerilmesi |
| 3023 w | 3040 vw | 3038 vw | 3041 vw | Düzlem içi CHgerilmesi |
| 3077 vw | 3059 vw | 3057 vw | 3060 vw | antisimetrik CH gerilmesi |

vs : çok güçlü, s: güçlü ,m: orta, w:zayıf vw: çok zayıf

Çizelge 7.5. Trans 1,2- bis(4-piridil)etilen molekülünün $Mn(bpe_1)X_2$ [$X=Cl,Br,I$] metal halojen bileşiklerinin titreşim frekansları(cm^{-1})

| trans 1,2 bis (4 - piridil)etilen (KBr) | $MnCl_2L_1$ | $MnBr_2L_1$ | MnI_2L_1 | İşaretleme |
|---|-------------|-------------|------------|--|
| 424 w | 425 vw | 421 vw | 422 vw | Düzlem dışı halka bükülme |
| 468 w | 474 vw | 474 vw | 474 vw | Düzlem içi CC sallanma |
| 531 s | | | | |
| 550 s | 547 s | 547 s | 548 s | Düzlem içi halka bozunma |
| 627 vw | 628 vw | 625 vw | 620 vw | Düzlem dışı CN ve CH bükülme |
| 668 w | 670 vw | 671 vw | 671 vw | Düzlem içi halka bozulma |
| 688 vw | 689 vw | 689 vw | 670 vw | Düzlem içi halka bükülme |
| 737 w | 753 vw | 745 vw | 748 vw | Düzlem içi halka bükülme |
| 825 s | 829 s | 827 s | 830 s | Düzlem dışı CH bükülme |
| 870 w | 887 vw | 875 vw | 877 vw | Düzlem içi halka gerilmesi CH bükülmesi |
| 903 vw | 898 w | 908 vw | 868 vw | Düzlem dışı CH bükülme |
| 982 s | 983 m | 978 m | 983 m | Düzlem dışı CH bükülme |
| | 1012 s | 1011 s | 1012 s | Düzlem dışı CH bükülme |
| 1070 w | 1076 w | 1074 w | 1076 w | Düzlem içi halka gerilmesi CH bükülmesi |
| 1096 w | 1095 w | 1096 w | 1095 w | Düzlem içi CH bükülmesi |
| 1201 vw | 1207 w | 1205 w | 1207 w | Düzlem içi halka gerilmesi CH bükülmesi |
| 1220 w | 1219 w | 1221 w | 1220 w | Düzlem içi halka gerilmesi |
| 1243 w | 1256 w | 1256 w | 1256 w | Düzlem içi halka gerilmesi |
| 1298 vw | 1305 vw | 1303 vw | 1305 w | Düzlem içi halka gerilmesi CH bükülmesi |
| 1358 vw | 1358 vw | 1357 vw | 1359 vw | Düzlem içi CH bükülmesi |
| 1413 m | 1428 m | 1427 m | 1428 m | Düzlem içi halka gerilmesi CH bükülmesi |
| 1493 w | 1505 w | 1504 w | 1505 w | Düzlem içi halka gerilmesi |
| 1557 m | 1559 m | 1558 m | 1560 m | Düzlem içi halka gerilmesi |
| 1594 vs | 1606 vs | 1605 vs | 1606 vs | Düzlem içi halka gerilmesi |
| 1892 vw | 1898 vw | 1897 vw | 1895 vw | Düzlem içi halka gerilmesi |
| 3023 w | 3038 vw | 3036 vw | 3038 vw | Düzlem içi CHgerilmesi |
| 3077 vw | 3084 vw | 3100 vw | 3079 vw | antisimetrik CH gerilmesi |

vs : çok güçlü, s: güçlü ,m: orta, w:zayıf vw: çok zayıf

Çizelge 7.6. Trans 1,2- bis(4-piridil)etilen molekülünün $Cd(bpe_1)X_2$ [$X=Cl,Br,I$] metal halojen bileşiklerinin titreşim frekansları(cm^{-1})

| trans1,2 bis (4 - piridil)etilen (KBr) | $CdCl_2L_1$ | $CdBr_2L_1$ | CdI_2L_1 | İşaretleme |
|--|-------------|-------------|------------|---|
| 424 w | 423 vw | 426 vw | 423 vw | Düzlem dışı halka bükülme |
| 468 w | 474 vw | 474 vw | 473 vw | Düzlem içi CC sallanma |
| 531 s | 547 s | 546 s | 545 s | Düzlem içi halka bozunma |
| 550 s | 598 vw | 591 vw | 599 vw | Düzlem dışı CN ve CH bükülme |
| 627 vw | 659 vw | 616 vw | 620 vw | Düzlem içi halka bozulma |
| 668 w | 671 w | 671 w | 671 w | Düzlem içi halka bükülme |
| 688 vw | 688 vw | 689 vw | 689 vw | Düzlem içi halka bükülme |
| 737 w | 744 w | 744 w | 743 w | Düzlem dışı CH bükülme |
| 825 s | 831 s | 829 s | 824 s | Düzlem içi halka gerilmesi CH bükülmesi |
| 870 w | 873 w | 862 vw | 842 vw | Düzlem dışı CH bükülme |
| 903 vw | 893 vw | 888 vw | 887 vw | Düzlem dışı CH bükülme |
| 982 s | 1012 s | 1011 s | 1008 s | Düzlem dışı CH bükülme |
| 1070 w | 1075 s | 1074 m | 1071 m | Düzlem içi halka gerilmesi CH bükülmesi |
| 1096 w | 1094 w | 1095 w | 1095 w | Düzlem içi CH bükülmesi |
| 1201 vw | 1206 m | 1206 m | 1205 m | Düzlem içi halka gerilmesi CH bükülmesi |
| 1220 w | 1220 m | 1221 m | 1220 m | Düzlem içi halka gerilmesi |
| 1243 w | 1255 m | 1256 m | 1255 m | Düzlem içi halka gerilmesi |
| 1298 vw | 1304 m | 1303 m | 1300 m | Düzlem içi halka gerilmesi CH bükülmesi |
| 1358 vw | 1357 vw | 1356 vw | 1353 w | Düzlem içi CH bükülmesi |
| 1413 m | 1386 m | 1385 m | 1386 vw | Düzlem içi halka gerilmesi CH bükülmesi |
| 1493 w | 1428 s | 1427 s | 1503 s | Düzlem içi halka gerilmesi |
| 1557 m | 1558 m | 1558 m | 1557 m | Düzlem içi halka gerilmesi |
| 1594 vs | 1605 vs | 1605 vs | 1603 vs | Düzlem içi halka gerilmesi |
| 1892 vw | 1868 vw | 1898 vw | 1893 vw | Düzlem içi halka gerilmesi |
| 3023 w | 3035 w | 3032 vw | 3031 w | Düzlem içi CHgerilmesi |
| 3077 vw | 3053 vw | 3052 vw | 3076 vw | antisimetrik CH gerilmesi |

vs : çok güçlü, s: güçlü ,m: orta, w:zayıf vw: çok zayıf

Çizelge 7.7. Trans 1,2- bis(4-piridil)etilen molekülünün $Hg(bpe_1)X_2$ [$X=Cl,Br,I$] metal halojen bileşiklerinin titreşim frekansları(cm^{-1})

| trans1,2 bis (4 - piridil)etilen (KBr) | HgCl ₂ L ₁ | HgBr ₂ L ₁ | HgI ₂ L ₁ | İşaretleme |
|--|----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|--|
| 424 w | 424 vw | 423 vw | 420 vw | Düzlem dışı halka bükülme |
| 468 w | 477 vw | 477 vw | 470 vw | Düzlem içi CC sallanma |
| 531 s | 543 s | 548 s | 549 s | Düzlem içi halka bozunma |
| 550 s | 562 s | | | |
| 627 vw | 653 vw | 619 vw | 622 vw | Düzlem dışı CN ve CH bükülme |
| 668 w | 673 w | 669 vw | 649 vw | Düzlem içi halka bozulma |
| 688 vw | 683 vw | | 671 vw | Düzlem içi halka bükülme |
| 737 w | 743 w | 740 w | 737 w | Düzlem içi halka bükülme |
| 825 s | 836 s | 826 s | 825 s | Düzlem dışı CH bükülme |
| 870 w | 870 vw | 863 vw | 861 vw | Düzlem içi halka gerilmesi CH bükülmesi |
| 903 vw | 966 m | 972 m | 955 m | Düzlem dışı CH bükülme |
| 982 s | 983 m | 1006 m | 969 m | Düzlem dışı CH bükülme |
| | 1015 s | | 1008 m | Düzlem dışı CH bükülme |
| 1070 w | 1073 m | 1069 m | 1065 m | Düzlem içi halka gerilmesi CH bükülmesi |
| 1096 w | 1097 vw | | 1092 vw | Düzlem içi CH bükülmesi |
| 1201 vw | 1204 m | 1205 vw | 1200 m | Düzlem içi halka gerilmesi CH bükülmesi |
| 1220 w | 1225 w | 1221 vw | 1223 m | Düzlem içi halka gerilmesi |
| 1243 w | 1256 w | 1253 w | 1252 w | Düzlem içi halka gerilmesi |
| 1298 vw | 1306 w | 1298 w | 1296 w | Düzlem içi halka gerilmesi CH bükülmesi |
| 1358 vw | 1358 w | 1349 vw | 1344 w | Düzlem içi CH bükülmesi |
| 1413 m | 1431 m | 1423 m | 1423 m | Düzlem içi halka gerilmesi CH bükülmesi |
| 1493 w | 1501 m | 1500 m | 1497 m | Düzlem içi halka gerilmesi |
| 1557 m | 1556 m | 1558 m | 1555 m | Düzlem içi halka gerilmesi |
| 1594 vs | 1604 vs | 1601 vs | 1603 vs | Düzlem içi halka gerilmesi |
| 1892 vw | 1850 vw | 1837 vw | 1833 vw | Düzlem içi halka gerilmesi |
| 3023 w | 3033 vw | 3047 vw | 3034 vw | Düzlem içi CHgerilmesi |
| 3077 vw | 3056 vw | 3057 vw | 3055 vw | antisimetrik CH gerilmesi |

vs : çok güçlü, s: güçlü ,m: orta, w:zayıf vw: çok zayıf

Çizelge 7.8. Trans 1,2- bis(4-piridil)etilen molekülünün $\text{Fe}(\text{bpe}_1)\text{X}_2$ [$\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$] metal halojen bileşiklerinin titreşim frekansları (cm^{-1})

| trans 1,2 bis (4 - piridil)etilen (KBr) | FeCl_2L_1 | FeBr_2L_1 | FeI_2L_1 | İşaretleme |
|---|---------------------------|---------------------------|--------------------------|--|
| 424 w | 427 vw | 427 vw | 423 vw | Düzlem dışı halka bükülme |
| 468 w | 475 vw | 472 vw | 471 vw | Düzlem içi CC sallanma |
| 531 s | 513 vw | 500 vw | 486 vw | Düzlem içi halka bozunma |
| 550 s | 545 s | 549 s | 545 s | Düzlem dışı CN ve CH bükülme |
| 627 vw | 626 vw | 625 w | 614 vw | Düzlem içi halka bozulma |
| 668 w | 671 vw | | | Düzlem içi halka bükülme |
| 688 vw | 700 vw | | | Düzlem içi halka bükülme |
| 737 w | 736 vw | 746 vw | 736 vw | Düzlem dışı CH bükülme |
| 825 s | 830 s | 831 s | 826 s | Düzlem içi halka gerilmesi CH bükülmesi |
| 870 w | 882 vw | 875 vw | 863 m | Düzlem dışı CH bükülme |
| 903 vw | 910 vw | 978 vw | 907 vw | Düzlem dışı CH bükülme |
| 982 s | 1014 s | 1024 s | 1012 s | Düzlem dışı CH bükülme |
| 1070 w | 1076 m | 1060 vw | 1062 vw | Düzlem içi halka gerilmesi CH bükülmesi |
| 1096 w | 1096 w | 1094 vw | 1093 vw | Düzlem içi CH bükülmesi |
| 1201 vw | 1205 w | 1200 w | 1199 w | Düzlem içi halka gerilmesi CH bükülmesi |
| 1220 w | 1225 w | 1228 vw | 1226 vw | Düzlem içi halka gerilmesi |
| 1243 w | 1256 w | 1258 w | 1251 vw | Düzlem içi halka gerilmesi |
| 1298 vw | 1306 w | 1301 w | 1298 w | Düzlem içi halka gerilmesi CH bükülmesi |
| 1358 vw | 1357 w | 1358 w | 1354 w | Düzlem içi CH bükülmesi |
| 1413 m | 1427 m | 1408 m | 1404 m | Düzlem içi halka gerilmesi CH bükülmesi |
| 1493 w | 1475 w | 1476 w | 1477 w | Düzlem içi halka gerilmesi |
| 1557 m | 1562 w | 1562 m | 1563 m | Düzlem içi halka gerilmesi |
| 1594 vs | 1607 vs | 1612 vs | 1610 vs | Düzlem içi halka gerilmesi |
| 1892 vw | 1913 vw | 1900 vw | 1914 vw | Düzlem içi halka gerilmesi |
| 3023 w | 3039 vw | 3052 vw | 3027 vw | Düzlem içi CH gerilmesi |
| 3077 vw | 3057 vw | 3088 vw | 3072 vw | antisimetrik CH gerilmesi |

vs : çok güçlü, s: güçlü ,m: orta, w: zayıf vw: çok zayıf

Çizelge 7.9. Trans 1,2- bis(4-piridil)etilen molekülünün $Ni(bpe_1)X_2$ [$X=Cl, Br, I$] metal halojen bileşiklerinin titreşim frekansları(cm^{-1})

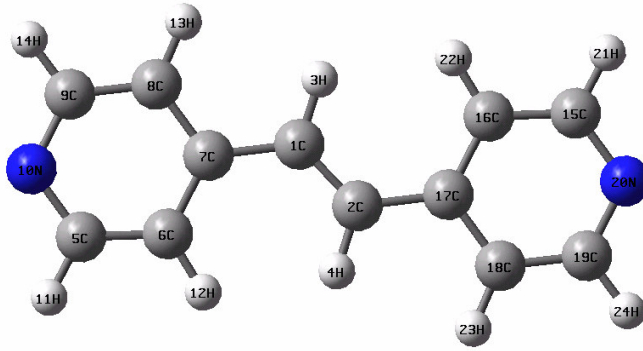
| trans1,2 bis (4 - piridil)etilen (KBr) | $NiCl_2L_1$ | $NiBr_2L_1$ | NiI_2L_1 | İşaretleme |
|--|-------------|-------------|------------|---|
| 424 w | 427 w | 422 vw | 422 vw | Düzlem dışı halka bükülme |
| 468 w | 471 vw | 463 vw | 473 vw | Düzlem içi CC sallanma |
| 531 s | 493 vw | 527 vw | 548 s | Düzlem içi halka bozunma |
| 550 s | 548 s | 557 s | 555 s | Düzlem dışı CN ve CH bükülme |
| 627 vw | 625 vw | 631 w | 632 m | Düzlem içi halka bozulma |
| 668 w | 670 w | 670 w | 666 w | Düzlem içi halka bükülme |
| 688 vw | 689 vw | 696 vw | 686 vw | Düzlem içi halka bükülme |
| 737 w | 749 vw | 742 w | 735 vw | Düzlem dışı CH bükülme |
| 825 s | 825 s | 832 m | 828 s | Düzlem içi halka gerilmesi CH bükülmesi |
| 870 w | 873 vw | 867 vw | 865 vw | Düzlem dışı CH bükülme |
| 903 vw | 896 vw | 905 vw | 878 vw | Düzlem dışı CH bükülme |
| 982 s | 982 m | 976 w | 978 m | Düzlem dışı CH bükülme |
| 1070 w | 1077 m | 1067 m | 1065 m | Düzlem içi halka gerilmesi CH bükülmesi |
| 1096 w | 1100 vw | 1105 vw | 1105 vw | Düzlem içi CH bükülmesi |
| 1201 vw | 1206 m | 1207 m | 1202 m | Düzlem içi halka gerilmesi CH bükülmesi |
| 1220 w | 1218 w | 1221 w | 1220 w | Düzlem içi halka gerilmesi |
| 1243 w | 1256 w | 1255 w | 1251 vw | Düzlem içi halka gerilmesi |
| 1298 vw | 1303 w | 1300 w | 1298 w | Düzlem içi halka gerilmesi CH bükülmesi |
| 1358 vw | 1355 w | 1354 w | 1351 vw | Düzlem içi CH bükülmesi |
| 1413 m | 1426 m | 1385 vw | 1425 m | Düzlem içi halka gerilmesi CH bükülmesi |
| 1493 w | 1505 m | 1492 vw | 1505 m | Düzlem içi halka gerilmesi |
| 1557 m | 1560 m | 1558 w | 1556 m | Düzlem içi halka gerilmesi |
| 1594 vs | 1610 vs | 1614 vs | 1610 vs | Düzlem içi halka gerilmesi |
| 1892 vw | 1891 vw | 1892 vw | 1870 vw | Düzlem içi halka gerilmesi |
| 3023 w | 3020 vw | 3021 vw | 3031 vw | Düzlem içi CHgerilmesi |
| 3077 vw | 3083 vw | 3086 vw | 3071 vw | antisimetrik CH gerilmesi |

vs : çok güçlü, s: güçlü ,m: orta, w:zayıf vw: çok zayıf

7.2. Trans 1,2- Bis(4-Piridil)Etilen Maddesinin Teorik Hesaplama Sonuçları

7.2.1. Geometrik parametrelerin hesaplanması ve sonuçları

Trans 1,2-bis(4-piridil)etilen molekülü 24 atomdan oluşur. Bunlar, 12 karbon, 10 hidrojen ve 2 azot atomudur.



Şekil 7.1. Trans 1,2- bis(4-piridil)etilen molekülünün yapısı ve numaralandırılması

Bu çalışmada öncelikle trans 1,2- bis(4-piridil)etilen molekülünün, Şekil 7.1’de verilen moleküler yapısı bilgisayarda Gaussview[2] programı ile çizilmiştir. Bu şekilde de görüldüğü gibi atomlar tek tek numaralandırılmış hesaplanan değerler bu numaralara göre tablolara yazılmıştır. Daha sonra, Gaussian 98[1] programı ile geometrik optimizasyon yapılarak en düşük enerjili hali bulunmuştur. Gene bu programın HF, DFT/BLYP, B3LYP, B3PW91 fonksiyonları ile geometrik yapı analizi yapılmıştır. Bağ uzunlukları ve bağ açıları hesaplanmıştır. Bu hesaplanan sonuçlar Çizelge 7.10’da verilmiştir.

Literatür çalışmasında, bu molekülün kristal verilerine rastlanmadığı için hesaplama sonucu elde edilen geometrik parametre değerleri, bu maddeye çok yakın olan (bpe₁H₂)[MnF₄(H₂O)]₂ molekülünün geometrik parametre (bağ açısı, bağ uzunluğu) değerleriyle[42], trans 1,2-bis(4-piridil)etilen molekülünün squarik asitle elde edilen kristalinin geometrik parametre (bağ açısı, bağ uzunluğu) değerleriyle [41], bis(1,2-di-4-pyridylethaneN,N’)Cd tetracyanonickelate molekülünün geometrik

parametre (bağ açısı, bağ uzunluğu) değerleriyle ve 1,2-bis(4-piridil)etan molekülünün geometrik parametre (bağ açısı, bağ uzunluğu) değerleriyle [49] karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırmalardan, deneysel geometrik parametre değerlerine en yakın değerlerin B3LYP ve B3PW91 ile hesaplanan geometrik parametre değerleri olduğu görülmüştür.

Tablolar incelendiğinde, en büyük bağ açısı $C_1-C_2-C_{17}$ ve $C_1-C_2-C_7$ numaralarıyla verilen karbon atomları arasındaki açıdır. B3LYP ile $126,66^\circ$, BLYP ile $126,92^\circ$ ve B3PW91 ile $126,65^\circ$ olarak hesaplanmıştır. $N_{20}-C_{15}-H_{21}$ $N_{10}-C_5-H_{11}$ ile verilen atomlar arasındaki açı ise hesaplanan en küçük açıdır. Gene B3LYP ile $115,81^\circ$, BLYP ile $115,63^\circ$ ve B3PW91 ile $115,82^\circ$ olarak hesaplanmıştır.

Bağ uzunluklarına bakıldığında, en uzun bağ uzunluğunun C_1-C_7 atomları arasındaki bağ uzunluğu olduğu görülmüştür. Bu bağ uzunluğunun değeri B3LYP ile $1,468^\circ A$ BLYP ile $1,464^\circ A$ ve B3PW91 ile $1,460^\circ A$ olarak hesaplanmıştır. C_6-H_{12} ve $C_{16}-H_{22}$ atomları arasındaki uzaklık ise en kısa bağ uzunluğudur. B3LYP ile $1,084^\circ A$ BLYP ile $1,091^\circ A$ ve B3PW91 ile $1,084^\circ A$ olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 7.10. Trans 1,2-bis (4-pyridyl) ethylene için bağ uzunlukları (A°) ve bağ açıları ($^\circ$)

| Bağ Uzunlukları | X-RAY | HF/63 11G d FREQ | B3LYP/631 1Gd FREQ | BLYP/6311 Gd FREQ | B3PW91/631 1Gd FREQ |
|-----------------|---|------------------------|--------------------------|-------------------------|---------------------------|
| C1-C2 | 1,52 ^b | 1,325 | 1,344 | 1,357 | 1,343 |
| C1-H3 | | 1,075 | 1,087 | 1,094 | 1,088 |
| C1-C7 | 1,495 ^b 1,465 ^c | 1,476 | 1,464 | 1,468 | 1,460 |
| C2-H4 | | 1,075 | 1,087 | 1,094 | 1,088 |
| C2-C17 | 1,496 ^b 1,509 ^a 1,470 ^d | 1,476 | 1,464 | 1,468 | 1,460 |
| C5-C6 | 1,378 ^b 1,371 ^c | 1,379 | 1,388 | 1,397 | 1,386 |
| C5-N10 | 1,329 ^b 1,332 ^c | 1,322 | 1,338 | 1,352 | 1,335 |

a[41] b[46] c[47] d[48]

Çizelge 7.10. (Devam) Trans 1,2-bis (4-pyridyl) ethylene için bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

| Bağ Uzunlukları | X-RAY | HF/63 11G d FREQ | B3LYP/63 11Gd FREQ | BLYP/631 1Gd FREQ | B3PW91/63 11Gd FREQ |
|-----------------|---|------------------------|--------------------------|-------------------------|---------------------------|
| C5-H11 | | 1,076 | 1,087 | 1,094 | 1,088 |
| C6-C7 | 1,375 ^b 1,397 ^c | 1,393 | 1,404 | 1,416 | 1,401 |
| C6-H12 | | 1,073 | 1,084 | 1,091 | 1,084 |
| C7-C8 | 1,378 ^b 1,388 ^c | 1,388 | 1,402 | 1,414 | 1,400 |
| C8-C9 | 1,341 ^b 1,367 ^c | 1,385 | 1,391 | 1,400 | 1,389 |
| C8-H13 | | 1,074 | 1,085 | 1,093 | 1,086 |
| C9-N10 | 1,343 ^b 1,335 ^c | 1,316 | 1,334 | 1,348 | 1,33 |
| C9-H14 | | 1,076 | 1,087 | 1,094 | 1,088 |
| C15-C16 | 1,38 ^b 1,383 ^a 1,369 ^d | 1,379 | 1,388 | 1,397 | 1,386 |
| C15-N20 | 1,318 ^b 1,317 ^a 1,340 ^d | 1,322 | 1,338 | 1,352 | 1,335 |
| C15-H21 | | 1,076 | 1,087 | 1,094 | 1,088 |
| C16-C17 | 1,37 ^b 1,373 ^a 1,400 ^d | 1,393 | 1,404 | 1,416 | 1,401 |
| C16-H22 | | 1,073 | 1,084 | 1,091 | 1,084 |
| C17-C18 | 1,372 ^b 1,382 ^a 1,394 ^d | 1,388 | 1,402 | 1,414 | 1,400 |
| C18-C19 | 1,352 ^b 1,364 ^a 1,378 ^d | 1,385 | 1,391 | 1,400 | 1,389 |
| C18-H23 | | 1,074 | 1,085 | 1,093 | 1,086 |
| C19-N20 | 1,321 ^b 1,323 ^a 1,342 ^d | 1,316 | 1,334 | 1,348 | 1,332 |
| C19-H24 | | 1,076 | 1,087 | 1,094 | 1,088 |

a[41] b[46] c[47] d[48]

Çizelge 7.10. (Devam) Trans 1,2-bis (4-pyridyl) ethylene için bağ uzunlukları (Å^o) ve bağ açıları (°)

| | X-RAY | HF/6-311G(d) Freq | BLYP/6-311G(d) Freq | B3LYP/6-311G(d) Freq | B3PW91 6-311G(d) Freq |
|--------------|--|-------------------|---------------------|----------------------|-----------------------|
| Bağ Açıları | | | | | |
| C1-C2-H3 | | 119,42 | 118,76 | 118,94 | 118,94 |
| C2-C1-C7 | | 126,35 | 126,92 | 126,66 | 126,66 |
| H3-C1-C7 | | 114,22 | 114,31 | 114,38 | 114,38 |
| C1-C2-H4 | | 119,42 | 118,76 | 118,94 | 118,95 |
| C1-C2-C17 | 125,34 ^d | 126,34 | 126,92 | 126,66 | 126,65 |
| H4-C2-C17 | | 114,22 | 114,31 | 114,38 | 114,38 |
| C6-C5-N10 | 124,1 ^b | 124,11 | 124,36 | 124,19 | 124,20 |
| C6-C5-H11 | | 120 | 119,99 | 119,98 | 119,98 |
| N10-C5-H11 | | 116 | 115,63 | 115,81 | 115,82 |
| C5-C6-C7 | 120,3 ^b 118,5 ^a | 119,06 | 119,50 | 119,40 | 119,41 |
| C5-C6-H12 | | 119,07 | 119,18 | 119,17 | 119,18 |
| C7-C6-H12 | | 121,85 | 121,30 | 121,41 | 121,42 |
| C1-C7-C6 | 124,9 ^b | 124,29 | 124,46 | 124,32 | 124,32 |
| C1-C7-C8 | 120,0 ^b | 119,07 | 119,43 | 119,39 | 119,39 |
| C6-C7-C8 | 115,1 ^b | 116,62 | 116,10 | 116,28 | 116,28 |
| C7-C8-C9 | 212,5 ^b | 119,44 | 119,88 | 119,77 | 119,80 |
| C7-C8-H13 | | 120,87 | 120,26 | 120,39 | 120,40 |
| C9-C8-H13 | | 119,68 | 119,84 | 119,82 | 119,83 |
| C8-C9-N10 | 124,3 ^b | 123,72 | 123,96 | 123,81 | 123,81 |
| C8-C9-H14 | | 120,00 | 120,17 | 120,15 | 120,15 |
| N10-C9-H14 | | 116,27 | 115,85 | 116,02 | 116,03 |
| C5-N10-C9 | 114,7 ^b | 117,02 | 116,16 | 116,52 | 116,53 |
| C16-C15-N20 | 122,7 ^b 124,5 ^a 120,71 ^d | 124,11 | 124,36 | 124,19 | 124,20 |
| C16-C15-H21 | | 120 | 119,99 | 119,98 | 119,98 |
| N20-C15-H21 | | 116 | 115,63 | 115,81 | 115,82 |
| C15-C16-C17 | 121,2 ^b 119,2 ^a 119,41 ^d | 119,06 | 119,50 | 119,40 | 119,41 |
| C15-C16-H22 | | 119,07 | 119,18 | 119,17 | 119,18 |
| C17-C16-H22 | | 121,85 | 121,30 | 121,41 | 121,42 |
| C2-C17-C16 | 121,4 ^b 121,0 ^a 122,51 ^d | 124,29 | 124,46 | 124,32 | 124,32 |
| C2-C17-C18 | 124,0 ^b 121,0 ^a 119,34 ^d | 119,07 | 119,43 | 119,39 | 119,40 |
| C16-C17-C18 | 114,5 ^b 116,7 ^a 118,14 ^d | 116,62 | 116,10 | 116,28 | 116,28 |
| C17-C18-C19 | 121,6 ^b 119,3 ^a 120,27 ^d | 119,45 | 119,88 | 119,77 | 119,20 |
| C17-C18-H23 | | 120,87 | 120,26 | 120,39 | 120,40 |
| C19-C18-H23 | | 120 | 119,84 | 119,82 | 119,83 |
| C18-C19-N20 | 123,7 ^b 121,0 ^a 119,52 ^d | 123,72 | 123,96 | 123,81 | 123,82 |
| C18-C19-H24 | | 120 | 120,17 | 120,15 | 120,16 |
| N20-C19-CH24 | | 116,27 | 115,85 | 116,02 | 116,03 |
| C15-N20-C19 | 116,2 ^b 115,3 ^a 121,94 ^d | 117,02 | 116,16 | 116,52 | 116,52 |

a[41] b[46] c[47] d[48]

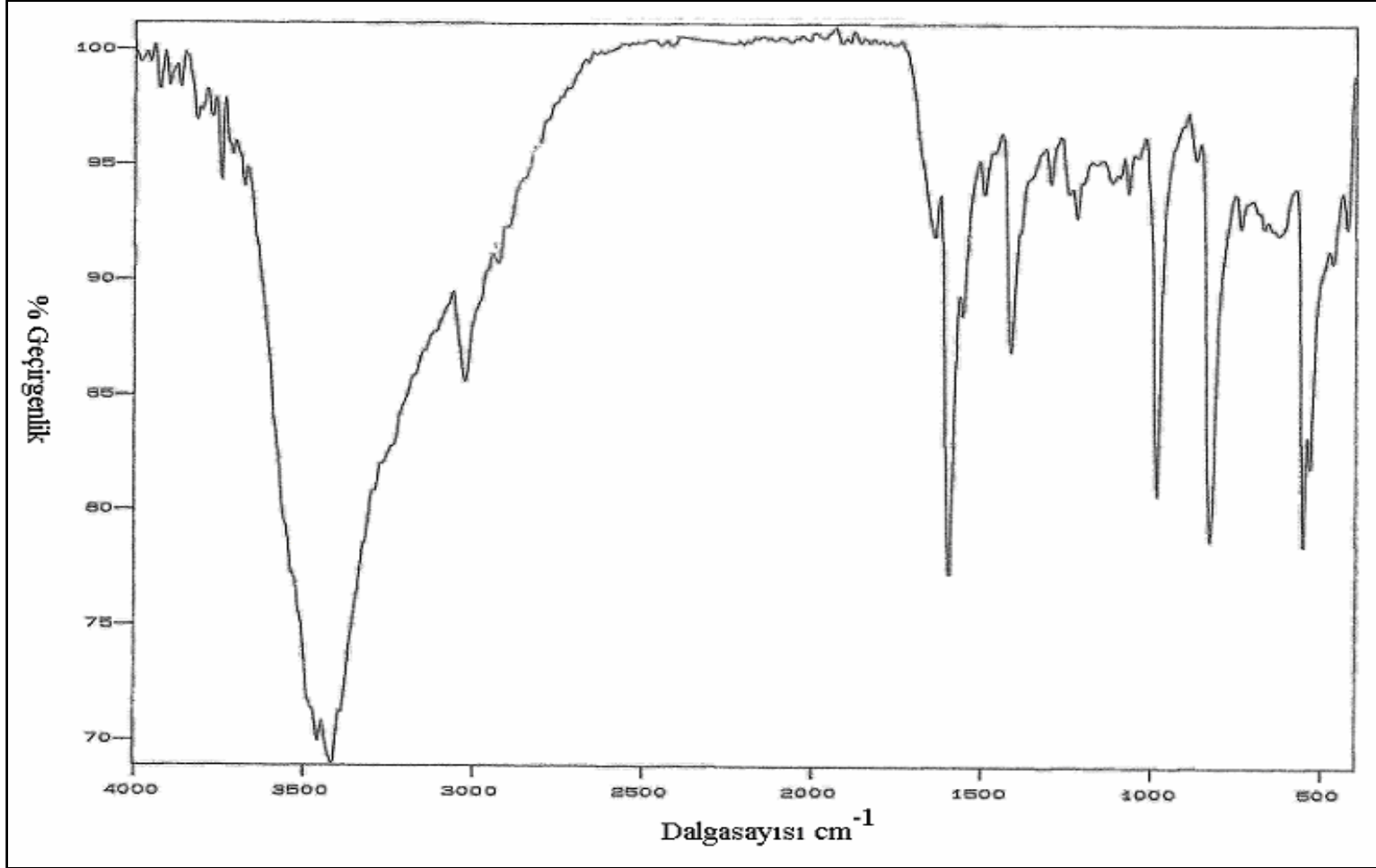
7.2.2. Titreşim frekansı değerlerinin hesaplanması ve sonuçları

Trans 1,2-bis(4-piridil)etilen molekülünün titreşim frekans değerleri de Gaussian 98[1] programının HF,DFT/BLYP, B3LYP,B3PW91 fonksiyonlarının 6-311G* temel seti ile hesaplanmıştır. HF, DFT/BLYP, B3LYP ve B3PW91 ile elde edilen değerler sırasıyla 0,9044,0,9663,0,9975 ve 0,9627 ile çarpılmıştır. Sonuçlar Çizelge 7.11'de verilmiştir.

Teorik olarak hesaplanan değerler, serbest haldeki trans 1,2-bis(4-piridil)etilen molekülünün deneysel titreşim frekans değerleriyle karşılaştırılmıştır. Bu molekülün infrared spektrumu Şekil 7.2'de verilmiştir. Bu spektrum Gazi Üniversitesi Kimya Bölümü'nde bulunan 4000-400 cm^{-1} aralığındaki Mattson 1000 F-TIR spektrometre ile çekilmiştir. Frekanslar polystyrene bantlarla düzeltilmiştir. Ayrıca hesaplanan titreşim frekanslarından infrared aktif olan değerler, W.Yang'ın çalışmasındaki sonuçlarla [42] ve Raman aktif değerler de, M.K.Nazeeruddin'in çalışmasındaki sonuçlarla [43] karşılaştırılmış ve Çizelge 7.11'de deneysel sonuç olarak yazılmıştır.

Bu molekül C_{2h} nokta grubunda olduğu için E, C_2 , σ_h ve i simetri elemanları vardır. i simetri elemanı olmasından dolayı Ramanda gözlenen titreşim frekansları infraredde gözlenemez. İnfrared titreşim modları A_u , B_u ve Raman aktif titreşim modları A_g , B_g ile isimlendirilir.

Trans 1,2-bis(4-piridil)etilen molekülü 24 atomdan oluşur. 66 tane normal titreşim modu vardır. 23 tanesi A_g simetrisinde, 22 tanesi B_u simetrisinde, 10 tanesi B_g simetrisinde ve 11 tanesi A_u simetrisindedir. A_u ve B_u simetrisinde olanlar infrared aktif, A_g ve B_g simetrisinde olanlar ise Raman aktiftir.



Şekil 7.2. Trans 1,2- bis(4-piridil)etilen Molekülünün IR spektrumu (KBr)

Bu molekül için hesaplamalar C_{2h} simetrisinde yapıldığında, negatif titreşim frekans değerleriyle karşılaşılmıştır. Bu da hesaplanan minimum enerji düzeyinin gerçek minimum enerji düzeyi olmadığını gösterir. Fakat simetrisi C_s olacak şekilde düşürüldüğünde tüm titreşim frekans değerlerinin pozitif olduğu görülmüştür.

Hesaplanan sonuçların tümü Çizelge 7.11'de verilmiştir. Bu çizelgede, her titreşim frekansı, kolaylık sağlamak amacıyla, bir sayı ile gösterilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde B3LYP ile hesaplanan titreşim frekans değerlerinin deneysel değerlerle daha uyumlu olduğu görülmektedir. Özellikle $5A_u$ 550 cm^{-1} , $12B_u$ 1298 cm^{-1} infrared ve $5A_g$ 874 cm^{-1} Raman titreşim frekans değerlerinde bu uyum çok iyi gözlenmektedir. $5A_u$ düzlem dışı C-H ve C-N gerilmesi, $12B_u$ ve $5A_g$ düzlem içi halka gerilmesi ve C-H bükülmesi olarak işaretlenmiştir. En güçlü pikler olan $5B_u$ 723 cm^{-1} ve $6B_u$ 728 cm^{-1} için HF sonuçları deney sonucuna daha uyumlu görünmektedir, fakat bu uyum diğer piklerde yoktur. Ayrıca B3LYP için $6A_u$ 734 cm^{-1} , $4B_u$ 664 cm^{-1} modlarında da çok iyi uyum gözlenmektedir. Bu modların titreşim frekansının deneysel değerleri 737 cm^{-1} , 668 cm^{-1} 'dir. Bu modlardan $6A_u$ düzlem dışı C-H gerilmesi, $4B_u$ düzlem içi halka bozulması olarak işaretlenmiştir.

Hesaplanan titreşim frekans değerleriyle deneysel değerler arasındaki en büyük fark $8B_u$ ve $13B_u$ modunda görülmüştür. $8B_u$ modunun deneysel değeri 1096 cm^{-1} iken B3LYP ile hesaplanan değer 1077 cm^{-1} , BLYP ile hesaplanan değer 1077 cm^{-1} , B3PW91 ile hesaplanan 1075 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. Bu mod düzlem içi halka gerilmesi ve C-H bükülmesi olarak işaretlenmiştir. $13B_u$ modunun deneysel değeri 1358 cm^{-1} iken B3LYP ile 1339 cm^{-1} , BLYP ile 1346 cm^{-1} , B3PW91 ile 1329 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. Bu da deney ile teorik hesaplamaların uyumsuzluğu olarak açıklanabilir. Çünkü Gaussview ve Gaussian98 programlarındaki molekül için giriş değerleri gaz fazındaki değerlerdir. Deneysel değerler ise molekülün katı fazında alınmıştır. Bu da az da olsa uyumsuzluğa neden olmaktadır.

Her titreşim frekansının işaretlemeleri tabloda gösterilmiştir. Burada en güçlü pik olan $17B_u$ 1594 cm^{-1} düzlem içi halka gerilmesi olarak işaretlenmiştir. Ayrıca, infrared aktif olan titreşim frekanslarından en güçlü pikler olan 550 cm^{-1} titreşim frekansının düzlem dışı C-H ve düzlem dışı C-N gerilmesi, 983 cm^{-1} titreşim

frekansının düzlem dışı C-H gerilmesi, 982 cm^{-1} titreşim frekansının düzlem içi halka gerilmesi ve C-H bükülmesi ve 825 cm^{-1} titreşim frekansının düzlem içi halka bozulması olarak işaretlenmiştir. Bu işaretlemeler piridin ve piridin türevleri ile yapılan çalışmalardaki işaretlemeler göz önüne alınarak yapılmıştır.

Trans 1,2-bis(4-piridil)etilen molekülünün titreşim frekanslarından $650\text{-}800 \text{ cm}^{-1}$ civarında dört tanesi düzlem dışı C-H gerilmesi olarak işaretlenmiştir. Bunlar $6A_u$ 737 cm^{-1} , $8A_u$ 870 cm^{-1} , $9A_u$ 903 cm^{-1} , $11A_u$ 983 cm^{-1} titreşim frekanslarıdır. Güçlü bir pik olan $3B_u$ 531cm^{-1} ise düzlem içi C-C sallanması olarak işaretlenmiştir. $3A_g$ 640cm^{-1} , $4A_g$ 669cm^{-1} düzlem içi halka bozulması, $6A_g$ 995cm^{-1} düzlem içi nefes alma, $18 A_g$ 1641cm^{-1} C-C gerilmesi olarak işaretlenmiştir. Gene güçlü bir pik olan 976 cm^{-1} düzlem dışı CH gerilmesi olarak işaretlenmiştir.

Trans 1,2-bis(4-piridil)etilen molekülünün titreşim frekanslarından 3000 cm^{-1} civarında altı tanesi düzlem içi C-H gerilmesi olarak işaretlenmiştir. Bunlar $18 B_u$ 2959cm^{-1} , $19B_u$ 3023 cm^{-1} , $20B_u$ 3077 cm^{-1} , $21A_g$ 3047 cm^{-1} (B3LYP ile hesaplanan), $22A_g$ 3070 cm^{-1} (B3LYP ile hesaplanan), $23A_g$ 3083 cm^{-1} (B3LYP ile hesaplanan) titreşim frekanslarıdır.

Güçlü bir pik olan $3B_u$ 531cm^{-1} ise düzlem içi C-C sallanması olarak işaretlenmiştir. $3A_g$ 640cm^{-1} , $4A_g$ 669cm^{-1} düzlem içi halka bozulması, $6A_g$ 995cm^{-1} düzlem içi nefes alma, $18 A_g$ 1641cm^{-1} C-C gerilmesi olarak işaretlenmiştir.

İnfraredde aktif olan titreşim frekanslarının, deneysel değerleri ile teorik hesaplama sonucu elde edilen değerlerini karşılaştırmak için korelasyon grafikleri çizilmiştir Bu grafikler Şekil 7.3, Şekil 7.4'de verilmiştir. Bu grafiklerden de anlaşılacağı gibi, B3LYP ile hesaplanan titreşim frekans değerleri ile deneysel titreşim frekans değerleri daha uyumludur. Bunu da B3LYP için çizilen korelasyon grafiğinde korelasyon katsayısının 1'e daha yakın olmasından anlıyoruz.

Ramanda aktif olan titreşim frekanslarına baktığımızda, en uyumlu değerlerin B3LYP ile hesaplanan değerler olduğu görülmektedir. $6A_g$ 995cm^{-1} , $9A_g$ 1114 cm^{-1} ,

11A_g 1230 cm⁻¹, 8B_g 866 cm⁻¹ en güçlü pikler olarak hesaplanmıştır. 6A_g düzlem içi halka nefes alma, 9A_g ve 11A_g düzlem içi halka gerilmesi, 8B_g düzlem dışı C-H bükülmesi olarak işaretlenmiştir.

Genel olarak; nA_g titreşim frekansı, nB_u ile ve nA_u titreşim frekansı, (n-1) B_g titreşim frekansı ile ikili oluşturur. Çizelge 7.11 incelendiğinde 4B_u 424 cm⁻¹ ve 4A_g 669 cm⁻¹, 6B_u 982 cm⁻¹ ve 6A_g 995 cm⁻¹, 4A_u 550 cm⁻¹ ve 3B_g 396 cm⁻¹ titreşim frekanslarının ikili oluşturdukları görülmektedir. 4B_u ve 4A_g ve 6B_u ve 6A_g düzlem içi halka titreşimi, 4A_u ve 3B_g düzlem dışı halka titreşimi olarak işaretlenmiştir.

Trans 1,2-bis(4-piridil)etilen molekülünün Gaussview programı ile çizilen ve Gaussian 98 programı ile hesaplanan temel titreşim şekillerinden üç tanesi Şekil 7.5'de verilmiştir. Bu şekiller ile titreşim frekanslarının bu çalışmada yapılan işaretlemeleri birbirine çok yakındır. Bu yüzden bu titreşim şekillerinin gerçek titreşim şekillerine çok benzediği düşünülmektedir.

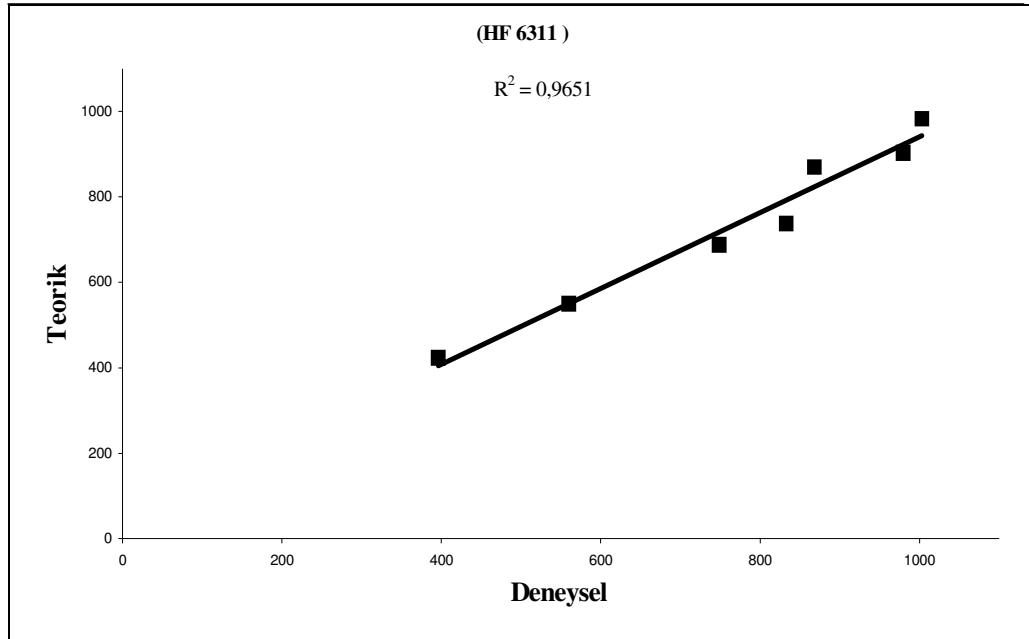
Örneğin, B3LYP ile 820 cm⁻¹ olarak hesaplanan mod serbest ligandın 825 cm⁻¹ titreşim frekansına denk gelmektedir ve düzlem içi halka bozulması olarak işaretlenmiştir. Şekil 7.5.a 'da da şekil halka bozulmasıdır. B3LYP ile 1077 cm⁻¹ olarak hesaplanan mod serbest ligandın 1096 cm⁻¹ titreşim frekansına denk gelmektedir ve halka gerilmesi ve CH bükülmesi olarak işaretlenmiştir. Şekil 7.5.b 'de de görüldüğü gibi şekil halka gerilmesi olarak elde edilmiştir. B3LYP ile 1541 cm⁻¹ olarak hesaplanan mod serbest ligandın 1527 cm⁻¹ titreşim frekans düzlem içi halka gerilmesi olarak işaretlenmiştir. Şekil 7.5.c 'de de aynıdır.

Çizelge 7.11. Trans 1,2 bis (4-pridil) etilen molekülünün teorik ve deneysel titreşim frekans değerlerinin

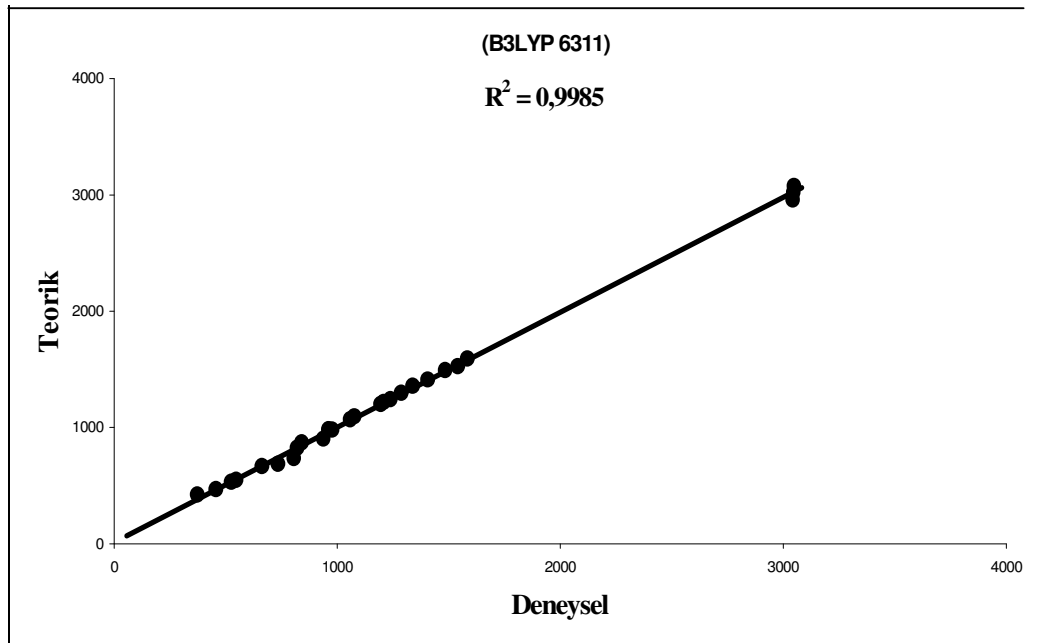
| | HF / 6-311 G(d) Freq. | I _{int} | B3LYP / 6-311 G(d) Freq. | I _{int} | BLYP / 6-311 G(d) Freq. | I _{int} | B3PW91 / 6-311 G(d) Freq. | I _{int} | Exp. IR | Exp. IR | İşaretleme |
|--------|--------------------------------|------------------|-----------------------------------|------------------|----------------------------------|------------------|------------------------------------|------------------|---------|---------|--|
| Au(IR) | | | | | | | | | | | |
| 1 | 23 | 0.02 | 6 | 0.02 | 9 | 0.02 | -15 | 0.02 | | | Düzlem dışı halka bükülme |
| 2 | 58 | 1.39 | 56 | 1.36 | 56 | 1.36 | 56 | 1.34 | | | Düzlem dışı halka gerilme |
| 3 | 286 | 4.53 | 276 | 4.25 | 272 | 4.25 | 273 | 4.60 | | | Düzlem dışı halka gerilme |
| 4 | 396 | 0.03 | 374 | 0.05 | 366 | 0.05 | 369 | 0.05 | 424w | | Düzlem dışı halka gerilme |
| 5 | 560 | 50.13 | 547 | 34.38 | 545 | 34.38 | 544 | 40.79 | 550vs | 555 | Düzlem dışı CH-CN gerilme |
| 6 | 749 | 0.01 | 734 | 2.22 | 730 | 2.22 | 732 | 1.67 | 737w | 742 | Düzlem dışı CH gerilme |
| 7 | 833 | 77.02 | 806 | 57.36 | 801 | 57.36 | 803 | 65.76 | | | Düzlem dışı CH gerilme |
| 8 | 868 | 2.02 | 841 | 1.46 | 835 | 1.46 | 839 | 1.76 | 870w | 863 | Düzlem dışı CH gerilme |
| 9 | 979 | 4.85 | 938 | 6.12 | 929 | 6.13 | 936 | 8.05 | 903vw | | Düzlem dışı CH gerilme |
| 10 | 1003 | 49.70 | 961 | 0.02 | 949 | 0.02 | 960 | 0.39 | | | Düzlem dışı CH gerilme |
| 11 | 1015 | 0.13 | 967 | 32.02 | 961 | 32.01 | 962 | 36.96 | 983 vs | 991 | Düzlem dışı CH gerilme |
| Bu(IR) | | | | | | | | | | | |
| 1 | 79 | 1.91 | 74 | 1.77 | 74 | 1.67 | 71 | 1.81 | | | Düzlem içi halka sallama |
| 2 | 453 | 2.99 | 457 | 1.91 | 461 | 1.61 | 452 | 1.71 | 468w | 471 | Düzlem içi CC sallama |
| 3 | 525 | 37.52 | 526 | 38.96 | 529 | 39.45 | 521 | 39.39 | 531s | 535 | Düzlem içi halka bozulması |
| 4 | 667 | 1.07 | 664 | 1.36 | 666 | 1.31 | 638 | 1.42 | 668w | 678 | Düzlem içi halka bozulması |
| 5 | 811 | 21.94 | 820 | 21.30 | 822 | 21.29 | 821 | 20.85 | 825vs | 821 | Düzlem içi halka bozulması |
| 6 | 985 | 18.81 | 977 | 16.66 | 972 | 17.32 | 975 | 14.68 | 982vs | 983 | Düzlem içi halka gerilmesi CHbükülmesi |
| 7 | 1054 | 17.59 | 1058 | 2.02 | 1056 | 0.99 | 1057 | 3.76 | 1070w | | Düzlem içi halka nefes alma |
| 8 | 1069 | 3.15 | 1077 | 0.66 | 1077 | 0.70 | 1075 | 0.58 | 1096w | | Düzlem içi halka gerilmesi CHbükülmesi |
| 9 | 1102 | 2.02 | 1196 | 2.00 | 1203 | 4.45 | 1195 | 1.65 | 1201vw | | Düzlem içi CHbükülmesi |
| 10 | 1210 | 5.35 | 1210 | 5.59 | 1215 | 4.92 | 1213 | 8.35 | 1220w | 1221 | Düzlem içi halka gerilmesi CHbükülmesi |
| 11 | 1228 | 16.71 | 1239 | 10.40 | 1242 | 9.24 | 1249 | 7.87 | 1243w | 1238 | Düzlem içi halka gerilmesi CHbükülmesi |
| 12 | 1287 | 5.22 | 1288 | 2.84 | 1290 | 1.63 | 1292 | 2.87 | 1298vw | 1300 | Düzlem içi halka gerilmesi CHbükülmesi |
| 13 | 1353 | 3.42 | 1339 | 3.00 | 1346 | 3.08 | 1329 | 3.20 | 1358vw | 1348 | Düzlem içi CHbükülmesi |
| 14 | 1420 | 57.87 | 1406 | 41.50 | 1405 | 36.44 | 1403 | 41.90 | 1413m | 1410 | Düzlem içi halka gerilmesi CHbükülmesi |
| 15 | 1516 | 31.74 | 1484 | 11.30 | 1477 | 6.62 | 1484 | 13.14 | 1493w | 1496 | Düzlem içi halka gerilmesi |
| 16 | 1588 | 75.19 | 1541 | 37.01 | 1518 | 28.85 | 1550 | 38.46 | 1527w | 1550 | Düzlem içi halka gerilmesi |
| 17 | 1628 | 364.61 | 1584 | 230.12 | 1566 | 202.11 | 1592 | 232.93 | 1594vs | 1593 | Düzlem içi halka gerilmesi |
| 18 | 3018 | 43.23 | 3043 | 64.37 | 3052 | 71.71 | 3040 | 63.23 | 2959vw | | Düzlem içi CH gerilmesi |
| 19 | 3022 | 86.90 | 3046 | 75.02 | 3055 | 84.45 | 3043 | 68.48 | 3023w | | Düzlem içi CH gerilmesi |
| 20 | 3026 | 13.55 | 3049 | 6.18 | 3059 | 10.81 | 3046 | 7.85 | 3077vw | | Düzlem içi CH gerilmesi |
| 21 | 3041 | 59.57 | 3070 | 49.65 | 3080 | 62.64 | 3069 | 13.19 | | | Düzlem içi CH gerilmesi |
| 22 | 3058 | 36.47 | 3083 | 30.79 | 3094 | 39.97 | 3082 | 26.37 | | | Düzlem içi CH gerilmesi |

Çizelge 7.11.(Devam) Trans 1,2 bis (4-pridil) etilen molekülünün teorik ve deneysel titreşim frekans değerlerinin karşılaştırılması

| | HF / 6-311 G(d) Freq. | I_{int} | B3LYP / 6-311 G(d) Freq. | I_{int} | BLYP / 6-311 G(d) Freq. | I_{int} | B3PW91 / 6-311 G(d) Freq. | I_{int} | Exp. Ra | Exp. Ra ¹ | İşaretleme |
|--------|--------------------------------|-----------|-----------------------------------|-----------|----------------------------------|-----------|------------------------------------|-----------|---------|----------------------|---|
| Ag(Ra) | | | | | | | | | | | |
| 1 | 195 | 2.99 | 195 | 3.75 | 197 | 3.74 | 193 | 3.34 | | | Düzlem içi halka salınma |
| 2 | 276 | 1.16 | 277 | 2.74 | 279 | 2.74 | 275 | 1.84 | | | Düzlem içi halka salınma |
| 3 | 631 | 3.18 | 631 | 5.51 | 634 | 5.52 | 625 | 4.37 | 640 | | Düzlem içi halka bozulması |
| 4 | 664 | 17.79 | 661 | 20.96 | 663 | 21.0 | 656 | 19.68 | 669 | | Düzlem içi halka bozulması |
| 5 | 856 | 18.74 | 864 | 20.46 | 866 | 20.46 | 862 | 25.90 | 874 | | Düzlem içi halka genilmesi CH bükülmesi |
| 6 | 985 | 148.71 | 977 | 352.74 | 971 | 352.74 | 976 | 228.07 | 99.5 | | Düzlem içi halka nefes alma |
| 7 | 1056 | 72.99 | 1058 | 17.32 | 1055 | 17.32 | 1056 | 1.52 | | | Düzlem içi halka genilmesi CH bükülmesi |
| 8 | 1067 | 19.80 | 1080 | 5.94 | 1079 | 5.94 | 1077 | 4.44 | | | Düzlem içi halka genilmesi |
| 9 | 1114 | 59.77 | 1178 | 1176.2 | 1179 | 1176.29 | 1181 | 977.23 | | | Düzlem içi halka genilmesi CH bükülmesi |
| 10 | 1191 | 540.42 | 1210 | 105.59 | 1211 | 105.59 | 1207 | 27.70 | 1194 | | Düzlem içi halka genilmesi CH bükülmesi |
| 11 | 1219 | 40.92 | 1238 | 243.71 | 1243 | 243.71 | 1260 | 206.10 | 1230 | | Düzlem içi halka genilmesi |
| 12 | 1323 | 57.66 | 11309 | 91.14 | 1314 | 91.14 | 1298 | 71.76 | 1316 | | Düzlem içi CH bükülmesi |
| 13 | 1347 | 208.74 | 1329 | 546.35 | 1332 | 546.35 | 1320 | 307.07 | 1348 | | Düzlem içi halka genilmesi CH bükülmesi |
| 14 | 1414 | 45.59 | 1401 | 94.45 | 1404 | 94.45 | 1399 | 78.96 | 1418 | | Düzlem içi halka genilmesi CH bükülmesi |
| 15 | 1509 | 60.94 | 1477 | 94.29 | 1471 | 94.29 | 1476 | 122.72 | 1491 | | Düzlem içi halka genilmesi |
| 16 | 1579 | 90.96 | 1533 | 270.45 | 1509 | 270.45 | 1543 | 206.24 | 1550 | | Düzlem içi halka genilmesi |
| 17 | 1630 | 609.89 | 1580 | 2712.25 | 1558 | 2712.25 | 1587 | 2809.81 | 1600 | | Düzlem içi halka genilmesi |
| 18 | 1688 | 239.14 | 1639 | 2410.09 | 1621 | 2410.09 | 1643 | 74.61 | 1641 | | Düzlem içi C1C2 genilmesi |
| 19 | 3018 | 95.57 | 3040 | 71.75 | 3049 | 71.75 | 3038 | 1971.91 | | | Simetrik CH genilmesi |
| 20 | 3019 | 256 | 3043 | 399.14 | 3052 | 399.14 | 3040 | 327.59 | | | Düzlem içi CH genilmesi |
| 21 | 3025 | 122 | 3047 | 298.37 | 3056 | 298.37 | 3044 | 254.08 | | | Düzlem içi CH genilmesi |
| 22 | 3041 | 254.2 | 3070 | 285.82 | 3080 | 285.82 | 3069 | 243.55 | | | Düzlem içi CH genilmesi |
| 23 | 3059 | 184.04 | 3083 | 194.78 | 3094 | 194.78 | 3082 | 162.51 | | | Düzlem içi CH genilmesi |
| Eg(Ra) | | | | | | | | | | | |
| 1 | -36 | 0.42 | 51 | 0.56 | 62 | 0.741 | 48 | 0.56 | | | Düzlem dışı halka genilmesi |
| 2 | 203 | 5.13 | 203 | 2.28 | 203 | 2.28 | 201 | 2.83 | | | Düzlem dışı halka genilmesi |
| 3 | 396 | 0.01 | 375 | 0.01 | 367 | 0.01 | 370 | 0.01 | | | CH bükülmesi |
| 4 | 492 | 1.78 | 478 | 1.96 | 477 | 1.96 | 474 | 1.69 | 488 | | Düzlem dışı halka bükülmesi |
| 5 | 728 | 0.08 | 720 | 1.38 | 717 | 1.39 | 717 | 0.08 | 723 | | Düzlem dışı CHve CN bükülmesi |
| 6 | 804 | 2.21 | 776 | 1.08 | 770 | 1.08 | 772 | 1.02 | | | Düzlem dışı CH bükülmesi |
| 7 | 856 | 3.94 | 837 | 5.70 | 831 | 5.70 | 835 | 4.44 | 887 | | Düzlem dışı CH bükülmesi |
| 8 | 866 | 41.22 | 874 | 13.27 | 864 | 13.27 | 870 | 17.96 | | | Düzlem dışı CH bükülmesi |
| 9 | 909 | 7.22 | 944 | 5.76 | 935 | 5.76 | 942 | 4.88 | | | Düzlem dışı CH bükülmesi |
| 10 | 984 | 0.92 | 962 | 1.17 | 949 | 1.17 | 960 | 0.99 | | | Düzlem dışı CH bükülmesi |

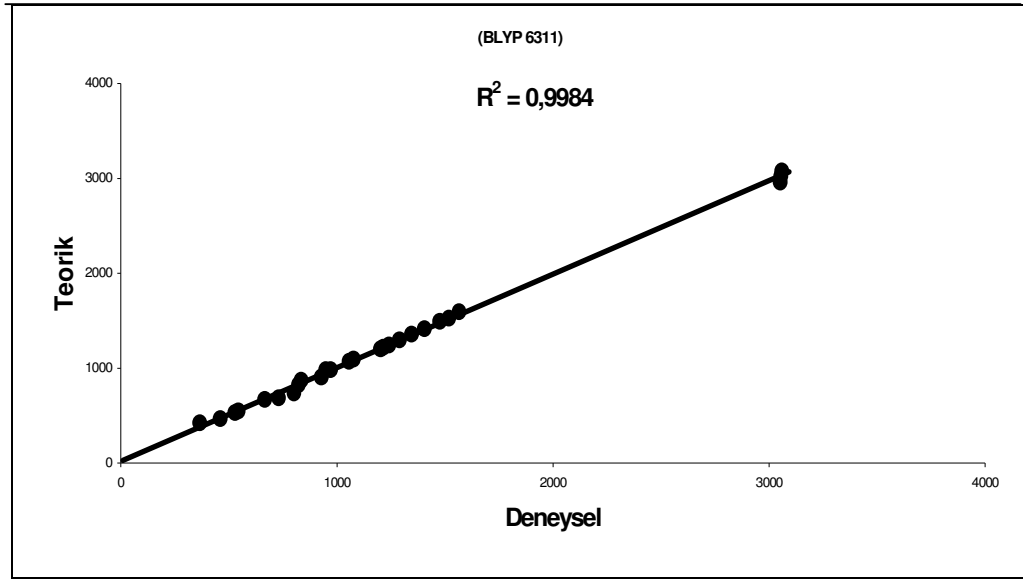


(a)

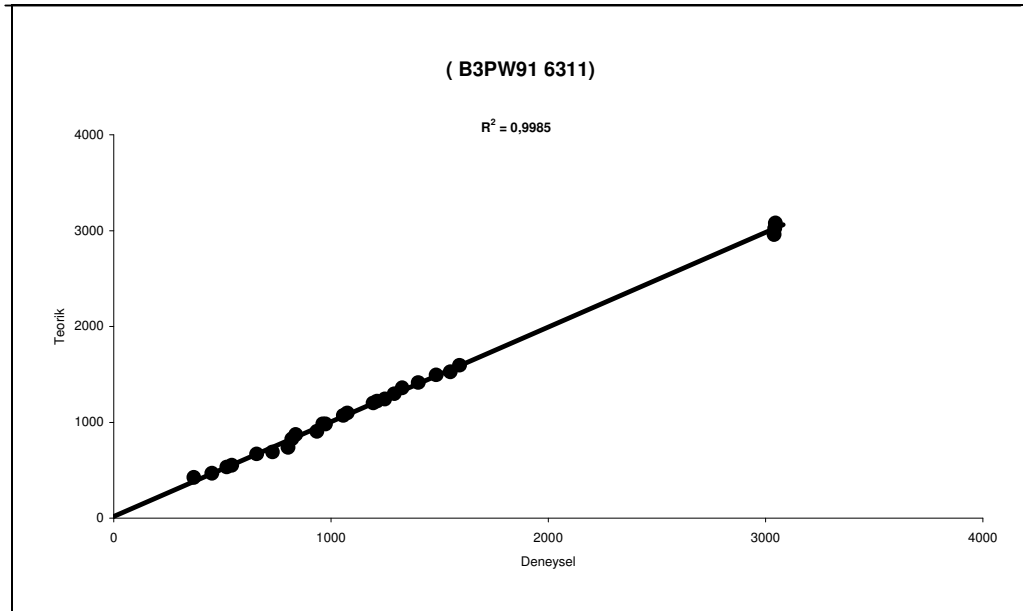


(b)

Şekil 7.3. Trans 1,2-bis(4-piridil)etilen molekülünün deneysel ve teorik olarak hesaplanan titreşim frekanslarının korelasyon grafikleri
a) HF6311 b)B3LYP6311

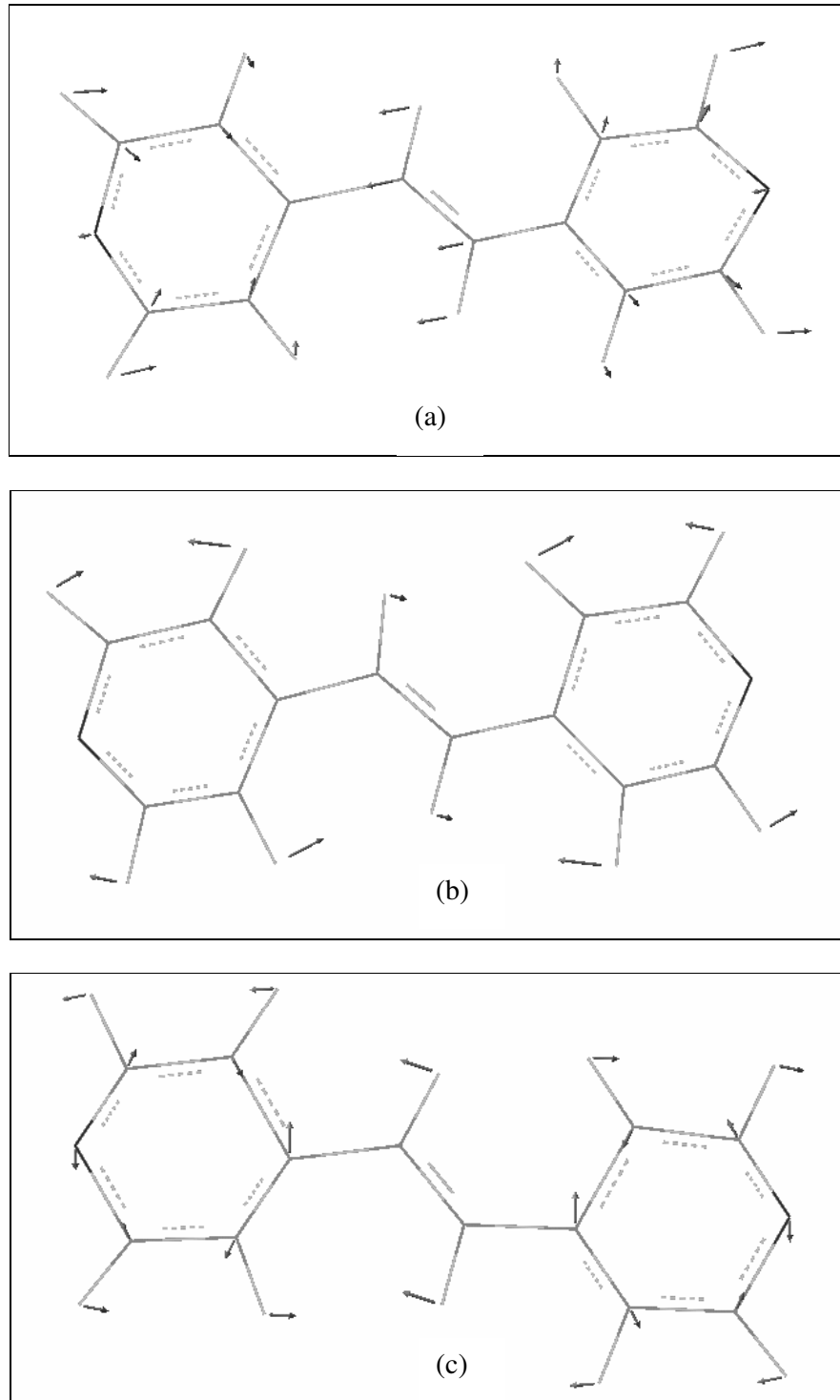


(a)



(b)

Şekil 7.4. Trans 1,2-bis(4-piridil)etilen molekülünün deneysel ve teorik olarak hesaplanan titreşim frekanslarının korelasyon grafikleri
a) BLYP6311 b)B3PW916311



Şekil 7.5. Trans 1,2-bis(4-piridil)etilen molekülünün temel titreşim şekilleri
a) 820 cm^{-1} (B3LYP) b) 1077 cm^{-1} (B3LYP) c) 1541 cm^{-1} (B3LYP)

7.3. 1,2-Bis(2-Piridil)Etilen Molekülünün Deneysel Çalışma Sonuçları

Bu çalışmada, 1,2- bis(2-piridil)etilen(bpe₂) molekülünün Co(bpe₂)Cl₂ , Cu (bpe₂)Cl₂, Cu(bpe₂)Br₂, Cu(bpe₂)I₂, Zn (bpe₂)Cl₂, Zn (bpe₂)Br₂, Zn (bpe₂)I₂, Cd(bpe₂)Cl₂, Cd(bpe₂)Br₂, Cd(bpe₂)I₂, Hg(bpe₂)Cl₂, Hg(bpe₂)Br₂, Hg(bpe₂)I₂, olmak üzere 13 tane metal halojen bileşiği elde edilmiştir.

Bileşik oluşturmak için, diğer liganda da olduğu gibi, 1mmol metal halojen 10 ml etil alkol içinde çözülmüştür. Bu çözeltiye etil alkolde çözülmüş 2mmol ligand eklenmiştir. Karışımlar magnetik karıştırıcılar yardımı ile oda sıcaklığında beş gün karıştırılmıştır. Oluşan bileşikler filtre kağıdı yardımı ile süzölmüş ve eter ile yıkanarak kurumaya bırakılmıştır. Kuruyan bileşiklerin infrared spektrumları Gazi Üniversitesi Kimya Bölümü'nde bulunan 4000-400 cm⁻¹ aralığındaki polystyrene bantlarla kalibre edilmiş Mattson 1000 F-TIR spektrometresi ile çekilmiştir. Bu spektrumlar EK.2'de verilmiştir.

Daha sonra bazı bileşiklerin C,H ve N analizleri Tübitak'da Leco CHN-600 model analizör kullanılarak yapılmıştır. Kimyasal analiz sonuçları ile örneklerin bileşik yapısı belirlenmiştir. Sonuçlar Çizelge 7.12'de verilmiştir. Örneğin, analiz sonuçlarına göre ZnCl₂, ZnBr₂, ZnI₂, CoCl₂ metal tuzları ile bir tane ligand molekülü bağlanmıştır. Bu molekülün de, çalışmadaki diğer molekül gibi, metal halojen bileşiklerinin tetrahedral yapıda olduğu düşünülmektedir.

1,2 bis(2-piridil)etilen molekülünün de metal halojen bileşiklerinin herhangi biri üzerinde x-ışınları tek kristal çalışmaları yapılmamıştır. Ayrıca bu bileşiklerle ilgili magnetik doyumluk ve elektronik spektroskopisi çalışması yoktur.

Kinolin [50] ve piridin[51]ile yapılan metal halojen bileşiklerinin olabilecek yapıları x-ışını tek kristal , elektronik spektroskopisi ve magnetik doyumluk çalışmalarıyla saptanmıştır. Bu bileşiklerden MCl₂(kinolin)₂ (M=Co,Zn) bileşiklerinin tetrahedral yapıda olduğu bulunmuştur[50]. CoCl₂(kinolin)₂ bileşiğinin renginin mavi olması da tetrahedral yapıyı kanıtlar. Bu çalışmada da elde edilen Co(bpe₂)Cl₂ bileşiğinin rengi

de mavidir. Bu yüzden, elde edilen $\text{Co}(\text{bpe}_2)\text{Cl}_2$ bileşiğinin de tetrahedral yapıda olduğu düşünülmektedir. Elde edilen diğer bileşiklerden $\text{Cd}(\text{bpe}_2)\text{Cl}_2$, $\text{Cd}(\text{bpe}_2)\text{Br}_2$ ve $\text{Cd}(\text{bpe}_2)\text{I}_2$ bileşiklerinin infrared spektrumunda gözlenen band yapıları $\text{Co}(\text{bpe}_1)\text{Cl}_2$ bileşiğinin yapısına benzemektedir. Bu nedenle bu bileşiklerin de tetrahedral olduğu düşünülmektedir.

Bunun yanı sıra, $(ns^2np^6(n-1)d^{10})$ yapısındaki Zn^{+2} gibi iyonlar ve kristal alan kararlılık enerjisinin düşük olması nedeniyle başka geometriye yatkınlığı olmayan Co^{+2} gibi iyonlar tetrahedral (dört yüzlü) yapıyı tercih eder. Tetrahedral yapı kare düzleme göre daha simetrik ve bağ açılarının daha büyük olduğu bir yapıdır. Bu yüzden Cl^- , Br^- ve I^- gibi büyük moleküller olduğunda tetrahedral yapı tercih edilir[10].

Çizelge 7.12. 1,2-bis(2-piridil)etilen molekülünün bazı metal halojen bileşiklerinin analiz sonuçları

| | TEORİK HESAPLAMA | | | ANALİZ SONUCU | | |
|--------------------------------------|------------------|------|------|---------------|------|------|
| | % C | % H | % N | % C | % H | % N |
| $\text{Zn}(\text{bpe}_2)\text{Cl}_2$ | 45,24 | 3,16 | 8,80 | 44,70 | 3,02 | 8,42 |
| $\text{Zn}(\text{bpe}_2)\text{Br}_2$ | 35,37 | 2,47 | 6,87 | 34,55 | 2,08 | 6,01 |
| $\text{Zn}(\text{bpe}_2)\text{I}_2$ | 28,74 | 2,04 | 5,58 | 27,02 | 1,98 | 5,20 |
| $\text{Co}(\text{bpe}_2)\text{Cl}_2$ | 46,18 | 3,22 | 8,97 | 44,84 | 2,53 | 9,25 |

Bu molekül ile yapılan çalışmada da bileşiklerin titreşim frekans değeri serbest ligandın titreşim frekans değerleriyle karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırmalar, Çizelge 7.13-Çizelge 7.16'da verilmiştir. Bu karşılaştırmalar incelendiğinde; oluşan bileşiklerin titreşim frekans değerlerinin, serbest ligandın deneysel titreşim frekans değerlerine göre biraz kaydığı gözlenmiştir. Kayma değerleri bileşiklerin kimyasal yapısına, metale bağlılığına ve halojenlerine göre değişmektedir.

1,2-bis(2-piridil)etilen molekülünde en çok kayma 1582cm^{-1} pikinde yukarı yönde ve 1467cm^{-1} pikinde aşağı yönde olmuştur. Kaymaların miktarlarının bazıları, çizelgelerde her bileşiğin sütunu altında verilmiştir. Bu molekülün bileşiklerinin titreşim frekans değerlerindeki kayma miktarları da $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ sırasıyla azalmaktadır. Oluşan bileşiklerin titreşim frekansları serbest ligandla karşılaştırılarak işaretlenmiştir. Buna göre, en güçlü pik olan 1582cm^{-1} düzlem içi halka gerilmesi, 1467cm^{-1} düzlem içi halka gerilmesi ve C-N bükülmesi olarak işaretlenmiştir.

Bu molekül ile yapılan çalışmada da bileşiklerin IR spektrumlarının band yapıları karşılaştırılmış ve aynı metalin değişik halojenlerinin birbirine benzer yapı gösterdiği anlaşılmıştır. Buna göre $\text{Zn}(\text{bpe}_2)\text{Cl}_2$, $\text{Zn}(\text{bpe}_2)\text{Br}_2$ ve $\text{Zn}(\text{bpe}_2)\text{I}_2$ benzer yapıda, $\text{Cu}(\text{bpe}_2)\text{Cl}_2$, $\text{Cu}(\text{bpe}_2)\text{Br}_2$ ve $\text{Cu}(\text{bpe}_2)\text{I}_2$ benzer yapıda, $\text{Hg}(\text{bpe}_2)\text{Cl}_2$, $\text{Hg}(\text{bpe}_2)\text{Br}_2$ ve $\text{Hg}(\text{bpe}_2)\text{I}_2$ benzer yapıda, $\text{Cd}(\text{bpe}_2)\text{Cl}_2$, $\text{Cd}(\text{bpe}_2)\text{Br}_2$ ve $\text{Cd}(\text{bpe}_2)\text{I}_2$ benzer yapıdadır. Yapılan karşılaştırmalardan $\text{Co}(\text{bpe}_2)\text{Cl}_2$ 'ün, $\text{Cd}(\text{bpe}_2)\text{Cl}_2$, $\text{Cd}(\text{bpe}_2)\text{Br}_2$ ve $\text{Cd}(\text{bpe}_2)\text{I}_2$ ile aynı yapıda olduğu görülmüştür.

Çizelge 7.13. 1,2-bis(2-piridil)etilen Molekülünün $\text{Zn}(\text{bpe}_2)\text{X}_2$ [$\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$] metal halojen bileşiklerinin titreşim frekansları(cm^{-1})

| 1,2 bis (2-piridil)etilen (KBr) | ZnCl_2L_1 | ZnBr_2L_1 | ZnI_2L_1 | İşaretleme |
|---------------------------------|---------------------------|---------------------------|--------------------------|---|
| 3063w | | 3063vw | 3075vw | Düzlem içi CH gerilmesi |
| 3000w | 2972vw | 2978vw | 2974vw | Düzlem içi CH gerilmesi |
| 2970w | | | | |
| 2924m | | | | Düzlem içi CH gerilmesi |
| 1637m | 1638vw | 1638w | 1638vw | Düzlem içi CH gerilmesi |
| 1619m | 1620vw | 1618w | 1618vw | Düzlem içi Halka gerilmesi |
| 1582vs | 1604vs | 1600s | 1601s | Düzlem içi Halka gerilmesi |
| 1563s | 1563m | 1560m | 1563m | Düzlem içi Halka gerilmesi CH bükülmesi |

vs : çok güçlü, s: güçlü ,m: orta, w: zayıf, vw: çok zayıf

Çizelge 7.13.(Devam) 1,2-bis(2-piridil)etilen Molekülünün $Zn(bpe_2)X_2$ [$X=Cl, Br, I$] metal halojen bileşiklerinin titreşim frekansları(cm^{-1})

| 1,2 bis (2-piridil)etilen (KBr) | $ZnCl_2L_1$ | $ZnBr_2L_1$ | ZnI_2L_1 | İşaretleme |
|---------------------------------|-------------|-------------|------------|---|
| 1467s | 1485vs | 1483vs | 1485vs | Düzlem içi Halka gerilmesi CN bükülmesi |
| 1434s | 1437s | 1441m | 1442s | Düzlem içi Halka gerilmesi CH bükülmesi |
| 1387w | 1386vw | 1386w | 1386vw | Düzlem içi Halka gerilmesi CC gerilmesi |
| 1320m | 1338m | 1333w | 1335w | Düzlem içi Halka gerilmesi CH bükülmesi |
| 1294w | 1285w | 1283w | 1284w | Düzlem içi Halka gerilmesi CH bükülmesi |
| 1272vw | 1256w | 1254vw | 1254vw | Düzlem içi CH bükülmesi |
| 1232w | 1223m | 1223w | 1221m | Düzlem içi Halka gerilmesi CH bükülmesi |
| 1196vw | 1197vw | 1192vw | 1199vw | Düzlem içi CH bükülmesi |
| 1179w | 1162m | | 1166m | Düzlem içi CH bükülmesi |
| 1143m | | | | Düzlem içi halka bozulma |
| 1087m | 1097m | 1096w | 1100w | Düzlem içi CH bükülmesi |
| 1048w | 1066m | 1065w | 1065w | Düzlem içi Halka gerilmesi CH bükülmesi |
| 1014vw | 1022m | 1019m | 1019m | Düzlem dışı CH bükülmesi |
| 977s | 974w | 976vw | 970w | Düzlem dışı CH bükülmesi |
| 915vw | 915vw | | 915vw | Düzlem dışı CH bükülmesi |
| 887w | 877w | 877vw | 950w | Düzlem dışı CH bükülmesi |
| 836w | 830vw | 829w | 830w | Düzlem içi Halka gerilmesi CC gerilmesi |
| 790vs | 783vs | 786s | 782s | Düzlem dışı CH bükülmesi |
| 743s | 750m | 746m | 750m | Düzlem dışı CH bükülmesi |
| 624w | 622vw | 621vw | 622vw | Düzlem içi halka bonefes alma |
| 563m | 577w | 576vw | 575vw | Düzlem içi CC sallanma |
| 530m | 535m | 535m | 533m | Düzlem halka bükülmesi |
| 482m | 476vw | 476vw | 478vw | Düzlem dışı CH bükülmesi |
| 446vw | 438vw | 438vw | 441vw | Düzlem dışı CH bükülmesi |
| 431vw | 420m | 416m | 420w | Düzlem dışı CH bükülmesi |
| 405w | 405vw | 404vw | 407vw | Düzlem dışı CH bükülmesi |
| | 27 | 25 | 23 | |

vs : çok güçlü, s: güçlü ,m: orta, w: zayıf, vw: çok zayıf

Çizelge 7.14. 1,2-bis(2-piridil)etilen Molekülünün $\text{Cu}(\text{bpe}_2)\text{X}_2$ [$\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$] metal halojen bileşiklerinin titreşim frekansları (cm^{-1})

| 1,2 bis (2-piridil)etilen (KBr) | CuCl_2L_2 | CuBr_2L_2 | CuI_2L_2 | İşaretleme |
|---------------------------------|---------------------------|---------------------------|--------------------------|--|
| 3063w | 3071w | 3081w | | Düzlem içi CH gerilmesi |
| 3059w | 3058w | 3063w | 3053vw | Düzlem içi CH gerilmesi |
| 3031vw | 3031vw | 3034w | 3034w | |
| 3000w | 3012w | 3013w | 2923w | Düzlem içi CH gerilmesi |
| 1637m | 1636vw | 1637vw | 1638w | Düzlem içi CH gerilmesi |
| 1619m | 1617vw | 1619vw | 1620w | Düzlem içi Halka gerilmesi |
| 1582vs | 1595m | 1596m | 1598m | Düzlem içi Halka gerilmesi |
| 1563s | 1564m | 1565m | 1561m | Düzlem içi Halka gerilmesi CH bükülmesi |
| 1467s | 1476vs | 1476vs | 1479vs | Düzlem içi Halka gerilmesi CN bükülmesi |
| 1434s | 1432m | 1432m | 1434s | Düzlem içi Halka gerilmesi CH bükülmesi |
| 1387w | 1385w | 1385w | 1385w | Düzlem içi Halka gerilmesi CC gerilmesi |
| 1320m | 1320w | 1320w | 1329w | Düzlem içi Halka gerilmesi CH bükülmesi |
| 1294w | | | | Düzlem içi Halka gerilmesi CH bükülmesi |
| 1272vw | 1279w | 1277w | 1280vw | Düzlem içi CH bükülmesi |
| 1232w | 1250w | 1251w | 1255vw | Düzlem içi Halka gerilmesi CH bükülmesi |
| 1196vw | 1206m | 1207m | 1187vw | Düzlem içi CH bükülmesi |
| 1179w | | | | Düzlem içi CH bükülmesi |
| 1143m | 1158m | 1158m | 1158m | Düzlem içi halka bozulma |
| 1087m | 1097m | 1096m | 1095w | Düzlem içi CH bükülmesi |
| 1048w | 1060w | 1060w | 1061w | Düzlem içi Halka gerilmesi CH bükülmesi |
| 1014vw | 1029w | 1029w | 1011w | Düzlem dışı CH bükülmesi |
| 977s | 968w | 970w | 992w | Düzlem dışı CH bükülmesi |
| 915vw | 930w | 937m | 897vw | Düzlem dışı CH bükülmesi |
| 887w | 878w | 881w | 878vw | Düzlem dışı CH bükülmesi |
| 836w | 812vw | 833w | 827w | Düzlem içi Halka gerilmesi CC gerilmesi |
| 790vs | 787vs | 788vs | 776m | Düzlem dışı CH bükülmesi |
| 743s | 750m | 752m | 742m | Düzlem dışı CH bükülmesi |
| 601vw | 603vw | 605vw | 605vw | Düzlem içi halka bonefes alma |
| 563m | 578w | 579w | 580vw | Düzlem içi CC sallanma |
| 530m | 530m | 531m | 532w | Düzlem halka bükülmesi |
| 482m | 484w | 484w | 483vw | Düzlem dışı CH bükülmesi |
| 446vw | 441w | 445w | 441vw | Düzlem dışı CH bükülmesi |
| 431vw | 419w | 419w | 418w | Düzlem dışı CH bükülmesi |
| 405w | 407vw | 403w | 404vw | Düzlem dışı CH bükülmesi |

vs : çok güçlü, s: güçlü ,m: orta, w: zayıf, vw: çok zayıf

Çizelge 7.15. 1,2-bis(2-piridil)etilen Molekülünün $Hg(bpe_2)X_2$ [$X=Cl, Br, I$] metal halojen bileşiklerinin titreşim frekansları(cm^{-1})

| 1,2 bis (2-piridil)etilen (KBr) | $HgCl_2L_1$ | $HgBr_2L_1$ | HgI_2L_1 | İşaretleme |
|---------------------------------|-------------|-------------|------------|--|
| 3063w | 3084vw | 3077vw | 3074vw | Düzlem içi CH gerilmesi |
| 3059w | 3061vw | 3054vw | 3060vw | Düzlem içi CH gerilmesi |
| 3031vw | 3030vw | | 3032vw | |
| 3000w | 2997vw | 3012vw | 3002vw | Düzlem içi CH gerilmesi |
| 2971 | 2987vw | 2982vw | 2953vw | Düzlem içi CH gerilmesi |
| 2925 | 2927vw | 2931vw | | Düzlem içi Halka gerilmesi |
| 2853 | 2856vw | | | Düzlem içi Halka gerilmesi |
| 1637m | 1637m | 1638m | 1638m | Düzlem içi Halka gerilmesi CH bükülmesi |
| 1619m | 1620m | 1618m | 1618m | Düzlem içi Halka gerilmesi CN bükülmesi |
| 1582vs | 1594s | 1593s | 1593s | Düzlem içi Halka gerilmesi CH bükülmesi |
| 1563s | 1564s | 1563m | 1561s | Düzlem içi Halka gerilmesi CC gerilmesi |
| 1467s | 1480vs | 1478vs | 1477vs | Düzlem içi Halka gerilmesi CH bükülmesi |
| 1434s | 1434s | 1435s | 1433s | Düzlem içi Halka gerilmesi CH bükülmesi |
| 1387w | 1385vw | 1385vw | 1386vw | Düzlem içi CH bükülmesi |
| 1320m | | 1328w | 1326w | Düzlem içi Halka gerilmesi CH bükülmesi |
| 1294w | 1277vw | 1293vw | 1297vw | Düzlem içi CH bükülmesi |
| 1272vw | 1264vw | 1279w | 1277vw | Düzlem içi CH bükülmesi |
| 1232w | 1218w | 1257w | 1257vw | Düzlem içi halka bozulma |
| 1196vw | 1201vw | 1186vw | 1185vw | Düzlem içi CH bükülmesi |
| 1179w | 1156w | 1158m | 1159m | Düzlem içi Halka gerilmesi CH bükülmesi |
| 1143m | 1133vw | 1128vw | 1128vw | Düzlem dışı CH bükülmesi |
| 1087m | 1091vw | 1092m | 1093vw | Düzlem dışı CH bükülmesi |
| 1048w | 1059vw | 1059vw | 1056w | Düzlem dışı CH bükülmesi |
| 1014vw | 997m | 1006m | 1007m | Düzlem dışı CH bükülmesi |
| 977s | 963s | 962s | 959s | Düzlem içi Halka gerilmesi CC gerilmesi |
| 915vw | 908vw | 915vw | 916vw | Düzlem dışı CH bükülmesi |
| 887w | 889vw | 867vw | 883vw | Düzlem dışı CH bükülmesi |
| 836w | 837vw | 835w | 848vw | Düzlem içi halka bonefes alma |
| 790vs | 779vs | 780vs | 778vs | Düzlem içi CC sallanma |
| 743s | 739s | 740s | 740s | Düzlem halka bükülmesi |
| 624w | 631w | 626w | 625w | Düzlem dışı CH bükülmesi |
| 601vw | 598vw | 597vw | 604vw | Düzlem dışı CH bükülmesi |
| 563m | 576vw | 576vw | 576vw | Düzlem dışı CH bükülmesi |
| 530m | 534m | 533m | 533m | Düzlem dışı CH bükülmesi |
| 482m | 488m | 493m | 494m | Düzlem dışı CH bükülmesi |
| 446vw | 445vw | 445vw | 446vw | Düzlem dışı CH bükülmesi |
| 431vw | 434vw | 428w | 427w | Düzlem dışı CH bükülmesi |
| 405w | 405w | 405w | 419w | Düzlem dışı CH bükülmesi |

vs : çok güçlü, s: güçlü ,m: orta, w: zayıf, vw: çok zayıf

Çizelge 7.16. 1,2-bis(2-piridil)etilen Molekülünün Cd(bpe₂)X₂ ve Co(bpe₂)X₂ [X=Cl,Br,I] metal halojen bileşiklerinin titreşim frekansları(cm⁻¹)

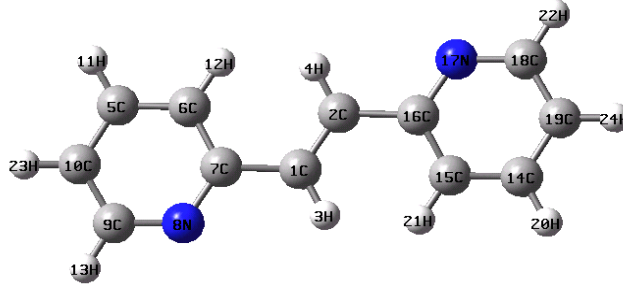
| 1,2 bis (2-piridil)etilen (KBr) | CdCl ₂ L ₁ | CdBr ₂ L ₁ | CdI ₂ L ₁ | CoI ₂ L ₁ | İşaretleme |
|---------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|--|
| 3063w | 3086vw | 3065vw | | 3079vw | Düzlem içi CH gerilmesi |
| 3059w | 3068vw | | | 3052w | Düzlem içi CH gerilmesi |
| 3031vw | | | 3041vw | 3024vw | |
| 3000w | | 2967vw | | 2984vw | Düzlem içi CH gerilmesi |
| 2971 | | 2871vw | | 2959vw | Düzlem içi CH gerilmesi |
| 2925 | | | | | Düzlem içi Halka gerilmesi |
| 2853 | | | | | Düzlem içi Halka gerilmesi |
| 1637m | 1637vw | 1637w | 1650vw | 1637vw | Düzlem içi Halka gerilmesi CH bükülmesi |
| 1619m | 1600s | 1618w | 1598s | 1617vw | Düzlem içi Halka gerilmesi CN bükülmesi |
| 1582vs | | | | 1602vs | Düzlem içi Halka gerilmesi CH bükülmesi |
| 1563s | | 1563s | 1560s | 1563s | Düzlem içi Halka gerilmesi CC gerilmesi |
| 1467s | 1488vs | 1486vs | 1476vs | 1485vs | Düzlem içi Halka gerilmesi CH bükülmesi |
| 1434s | 1439s | 1437s | 1435vs | 1443s | Düzlem içi Halka gerilmesi CH bükülmesi |
| 1387w | 1385w | 1385w | 1387w | 1385m | Düzlem içi CH bükülmesi |
| 1320m | 1343m | 1339m | 1331m | 1339m | Düzlem içi Halka gerilmesi CH bükülmesi |
| 1294w | 1284w | 1281vw | 1278vw | 1289vw | Düzlem içi CH bükülmesi |
| 1272vw | 1265vw | 1261vw | 1255m | 1255vw | Düzlem içi CH bükülmesi |
| 1232w | 1224w | 1220w | 1214m | | Düzlem içi halka bozulma |
| 1196vw | | | 1187vw | 1201vw | Düzlem içi CH bükülmesi |
| 1179w | | | | | Düzlem içi Halka gerilmesi CH bükülmesi |
| 1143m | 1159m | 1158m | 1158s | 1167m | Düzlem dışı CH bükülmesi |
| 1087m | 1093w | 1093w | 1191m | 1101w | Düzlem dışı CH bükülmesi |
| 1048w | 1067w | 1066w | 1062m | 1064w | Düzlem dışı CH bükülmesi |
| 1014vw | | | 1013s | 1024m | Düzlem dışı CH bükülmesi |
| 977s | 953s | 1002s | 938m | 975m | Düzlem içi Halka gerilmesi CC gerilmesi |
| 915vw | 833vw | 907vw | | 915vw | Düzlem dışı CH bükülmesi |
| 887w | | 881vw | 881vw | | Düzlem dışı CH bükülmesi |
| 836w | | 831vw | 835vw | 831vw | Düzlem içi halka bonefes alma |
| 790vs | 779vs | 779vs | 778vs | 783vs | Düzlem içi CC sallanma |
| 743s | 742s | 741s | 742s | 753m | Düzlem halka bükülmesi |
| 624w | 637w | 636w | 639w | 622vw | Düzlem dışı CH bükülmesi |
| 601vw | 603vw | 598vw | | 604vw | Düzlem dışı CH bükülmesi |
| 563m | 577vw | 593vw | 572vw | 578vw | Düzlem dışı CH bükülmesi |
| 530m | 535m | 536m | 530m | 535m | Düzlem dışı CH bükülmesi |
| 482m | 498m | 494m | 495m | 470vw | Düzlem dışı CH bükülmesi |
| 446vw | | 445vw | | 445vw | Düzlem dışı CH bükülmesi |
| 431vw | 423m | 420m | | 422vw | Düzlem dışı CH bükülmesi |
| 405w | | | 409m | 409vw | Düzlem dışı CH bükülmesi |

vs : çok güçlü, s: güçlü ,m: orta, w: zayıf, vw: çok zayıf

7.4. 1,2- Bis(2-Piridil)Etilen Molekülünün Teorik Hesaplama Sonuçları

7.4.1. Geometrik parametrelerin hesaplanması ve sonuçları

1,2-bis(2-piridil)etilen 24 atomdan oluşur. 12 Karbon, 10 hidrojen ve 2 azot atomu vardır. İlk olarak molekülün, moleküler yapısı bilgisayarda Gaussview[2] programı ile çizilmiştir.



Şekil 7.6. 1,2- Bis(2-Piridil)Etilen molekülünün yapısı ve numaralandırılması

1,2- bis(2-piridil)etilen molekülünün yapısı Şekil 7.6’da verilmiştir. Bu şekilde de görüldüğü gibi atomlar tek tek numaralandırılmış hesaplanan değerler bu numaralara göre tablolara yazılmıştır. Daha sonra, Gaussian 98[1] programı ile geometrik optimizasyon yapılarak en düşük enerjili hali bulunmuştur. Gene bu programın HF, DFT/BLYP, B3LYP, B3PW91 fonksiyonları ile geometrik yapı analizi yapılmıştır. Bağ uzunlukları ve bağ açıları hesaplanmıştır. Bu hesaplanan sonuçlar Çizelge 7.17’de verilmiştir.

Literatür çalışmasında bu molekülün kristal verilerine rastlanmamıştır. Bu yüzden, bu çalışmada hesaplanan değerler, Zaman tarafından squarik asitle elde edilen kristalinin geometrik parametre (bağ açısı, bağ uzunluğu) değerleri ile ayrıca $(bpe_2H_2)[MnF_4(H_2O)]_2$ molekülün X-ışınları ile elde edilen geometrik parametre değerleriyle, bis(1,2-di-4-pyridiletanN,N’)Cd tetracyanonickelate molekülünün geometrik parametre değerleriyle ve 1,2-bis(4-piridil)etan molekülünün hesaplanan geometrik parametre değerleriyle karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırmalardan B3LYP

ve B3PW91 ile hesaplanan değerlerin, deneysel değerlerle çok uyumlu olduğu görülmüştür.

Tablolar incelendiğinde, en büyük bağ açısı $C_1-C_2-C_{16}$ ve $C_1-C_2-C_7$ numaralarıyla verilen karbon atomları arasındaki açıdır. B3LYP ile $126,85^\circ$, BLYP ile $127,09^\circ$ ve B3PW91 ile $126,77^\circ$ olarak hesaplanmıştır. $N_8-C_9-H_{13}$ ve $N_{17}-C_{18}-H_{22}$ ile verilen atomlar arasındaki açı ise hesaplanan en küçük açıdır. Gene B3LYP ile $115,72^\circ$, BLYP ile $115,56^\circ$ ve B3PW91 ile $115,68^\circ$ olarak hesaplanmıştır.

Bağ uzunluklarına bakıldığında, en uzun bağ uzunluğunun C_1-C_7 ve C_2-C_{16} atomları arasındaki bağ uzunluğu olduğu görülmüştür. Bu bağ uzunluğunun değeri B3LYP ile $1,466^\circ A$, BLYP ile $1,470^\circ A$ ve B3PW91 ile $1,462^\circ A$ olarak hesaplanmıştır. C_6-H_{12} ve $C_{15}-H_{21}$ atomları arasındaki uzaklık ise en kısa bağ uzunluğudur. B3LYP ile $1,083^\circ A$, BLYP ile $1,091^\circ A$ ve B3PW91 ile $1,084^\circ A$ olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 7.17. 1,2-bis(2-piridil)etilen molekülünün bağ uzunlukları (A°) ve bağ açıları ($^\circ$)

| Bağ Uzunluğu | X-ışınları | HF/63 11G d FREQ | B3LYP/ 6311Gd FREQ | BLYP/6 311Gd FREQ | B3PW91/ 6311Gd FREQ |
|--------------|---|------------------------|--------------------------|-------------------------|---------------------------|
| C1-C2 | 1,320 ^b | 1,325 | 1,343 | 1,356 | 1,342 |
| C1-H3 | | 1,074 | 1,086 | 1,093 | 1,087 |
| C1-C7 | 1,495 ^b 1,465 ^c | 1,478 | 1,466 | 1,470 | 1,462 |
| C2-H4 | | 1,074 | 1,086 | 1,093 | 1,087 |
| C2-C16 | 1,496 ^b 1,509 ^a 1,470 ^b | 1,478 | 1,466 | 1,470 | 1,462 |
| C5-C6 | 1,378 ^b 1,371 ^c | 1,378 | 1,386 | 1,396 | 1,384 |
| C5-C10 | 1,378 ^b 1,388 ^c | 1,385 | 1,383 | 1,403 | 1,391 |
| C5-H11 | | 1,075 | 1,085 | 1,092 | 1,086 |
| C6-C7 | 1,375 ^b 1,397 ^c | 1,394 | 1,405 | 1,416 | 1,402 |
| C6-H12 | | 1,072 | 1,083 | 1,091 | 1,084 |
| C7-N8 | 1,329 ^b 1,332 ^c | 1,324 | 1,348 | 1,364 | 1,344 |
| N8-C9 | 1,343 ^b 1,335 ^c | 1,319 | 1,332 | 1,344 | 1,329 |
| C9-C10 | 1,369 ^d | 1,381 | 1,392 | 1,402 | 1,390 |
| C9-H13 | | 1,076 | 1,087 | 1,095 | 1,088 |
| C10-H23 | | 1,074 | 1,084 | 1,091 | 1,085 |
| C14-C15 | 1,341 ^b 1,367 ^c 1,383 ^a | 1,377 | 1,386 | 1,396 | 1,384 |
| C14-C19 | 1,372 ^b 1,394 ^d | 1,385 | 1,393 | 1,403 | 1,391 |

a[46] b[47] c[48] d[41]

Çizelge 7.17. (Devam) 1,2-bis(2-piridil)etilen molekülünün bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

| | X-ışınları | HF/6-311G(d) | BLYP/6-311G(d) | B3LYP/6-311G(d) | B3PW91 6-311G(d) |
|-------------|--|--------------|----------------|-----------------|------------------|
| Bağ Açıları | | | | | |
| C14-H20 | | 1,075 | 1,085 | 1,092 | 1,086 |
| C15-C16 | 1,373 ^a 1,400 ^b | 1,394 | 1,405 | 1,416 | 1,402 |
| C15-H21 | | 1,072 | 1,083 | 1,091 | 1,084 |
| C16-N17 | 1,340 ^d | 1,324 | 1,348 | 1,364 | 1,344 |
| N17-C18 | 1,342 ^d | 1,319 | 1,332 | 1,344 | 1,329 |
| C18-C19 | 1,352 ^b 1,378 ^d | 1,381 | 1,392 | 1,402 | 1,390 |
| C18-H22 | | 1,076 | 1,087 | 1,095 | 1,088 |
| C19-H24 | | 1,074 | 1,084 | 1,091 | 1,085 |
| C1-C2-H3 | | 121,08 | 120,66 | 120,81 | 120,85 |
| C2-C1-C7 | | 126,55 | 127,09 | 126,85 | 126,77 |
| H3-C1-C7 | | 112,37 | 112,24 | 112,33 | 112,37 |
| C1-C2-H4 | | 121,08 | 120,66 | 120,81 | 120,85 |
| C1-C2-C16 | 125,34 ^d | 126,55 | 127,09 | 126,85 | 126,77 |
| H4-C2-C16 | | 112,37 | 112,24 | 112,33 | 112,37 |
| C6-C5-C10 | | 119,18 | 119,07 | 119,06 | 119,04 |
| C6-C5-H11 | | 120,19 | 120,26 | 120,26 | 120,27 |
| C10-C5-H11 | | 120,63 | 120,67 | 120,38 | 120,69 |
| C5-C6-C7 | | 118,83 | 119,34 | 119,22 | 119,16 |
| C5-C6-H12 | | 120,27 | 120,17 | 120,24 | 120,26 |
| C7-C6-H12 | | 120,89 | 120,49 | 120,53 | 120,57 |
| C1-C7-C6 | 124,9 ^b | 123,76 | 123,95 | 123,78 | 123,72 |
| C1-C7-N8 | | 114,49 | 117,52 | 114,64 | 114,58 |
| C6-C7-N8 | | 121,74 | 121,52 | 121,57 | 121,69 |
| C7-N8-C9 | | 118,98 | 118,14 | 118,44 | 118,35 |
| N8-C9-C10 | | 123,63 | 123,99 | 123,82 | 123,89 |
| N8-C9-H13 | | 115,88 | 115,56 | 115,72 | 115,68 |
| C10-C9-H13 | | 120,48 | 120,44 | 120,45 | 120,43 |
| C5-C10-H23 | | 117,62 | 117,92 | 117,89 | 117,86 |
| C9-C10-H23 | | 121,66 | 121,46 | 121,51 | 121,51 |
| C15-C14-C19 | | 120,70 | 120,61 | 120,59 | 120,62 |
| C15-C14-H20 | 124,5 ^a 120,71 ^d | 119,18 | 119,07 | 119,06 | 119,04 |
| C19-C14-H20 | 119,2 ^a | 120,18 | 120,26 | 120,26 | 120,27 |

a[46] b[47] c[48] d[41]

Çizelge 7.17. (Devam) 1,2-bis(2-piridil)etilen molekülünün bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

| | | | | | |
|-------------|---|--------|--------|--------|--------|
| C14-C15-C16 | | 120,63 | 120,66 | 120,67 | 120,69 |
| C15-C16-N17 | 119,41 ^d | 118,83 | 119,34 | 119,22 | 119,16 |
| C14-C15-H21 | | 120,27 | 120,17 | 120,24 | 120,26 |
| C16-C15-H21 | | 120,89 | 120,49 | 120,53 | 120,57 |
| C2-C16-C15 | 122,51 ^b 121,0 ^a 119,34 ^d | 123,76 | 123,95 | 123,78 | 123,72 |
| C2-C16-N17 | 118,14 ^d | 114,49 | 114,52 | 114,65 | 114,58 |
| C15-C16-N17 | 122,51 ^d | 121,74 | 121,52 | 121,57 | 121,69 |
| C16-N17-C18 | 120,27 ^d | 118,98 | 118,14 | 118,44 | 118,34 |
| N17-C18-C19 | | 123,63 | 123,99 | 123,82 | 123,89 |
| N17-C18-H22 | | 115,88 | 115,56 | 115,73 | 115,68 |
| C19-C18-H22 | 119,52 ^d | 120,48 | 120,44 | 120,45 | 120,43 |
| C14-C19-C18 | | 117,62 | 117,93 | 117,89 | 117,86 |
| C14-C19-H24 | | 121,66 | 121,46 | 121,51 | 121,51 |
| C18-C19-H24 | 121,94 ^d | 120,70 | 120,61 | 120,59 | 120,62 |

a[46] b[47] c[48] d[41]

7.4.2. Titreşim frekans değerlerinin hesaplanması ve sonuçları

1,2-bis(2-piridil)etilen molekülünün titreşim frekans değerleri de Gasussian 98[1] programının HF,DFT/BLYP, B3LYP,B3PW91 fonksiyonlarının 6-311G* temel seti ile hesaplanmıştır. Sonuçlar Çizelge 7.18’de verilmiştir.

Hesaplanan değerler, serbest haldeki 1,2-bis(2-piridil)etilen molekülünün deneysel titreşim frekans değerleriyle karşılaştırılmıştır. Bu molekülün Şekil 7.7’de verilen infrared spektrumu Gazi Üniversitesi Kimya Bölümü’nde çekilmiştir. 1,2-bis(2-piridil)etilen 24 atomdan oluştuğu için 66 tane normal titreşim modu vardır. 23 tanesi

A_g simetrisinde, 22 tanesi B_u simetrisinde, 10 tanesi B_g simetrisinde ve 11 tanesi A_u simetrisindedir.

1,2-bis(2-piridil)etilen molekülü C_{2h} nokta grubundadır ve E, C_2 , σ_h ve i simetri elemanı vardır. i simetrisi olduğu için infraredde gözlenen titreşim frekansları Ramanda gözlenemez. Sonuçlar incelendiğinde, BLYP, B3LYP, B3PW91 fonksiyonlarının 6-311G* temel seti ile yapılan hesaplamalarda elde edilen değerlerin deneysel değerlere çok yakın olduğu görülmüştür.

Bu sonuçlarda, 3000 cm^{-1} civarında 10 tane düzlem içi C-H gerilmesi gözlenmektedir. Bunlardan 5 tanesi A_g 'de ve diğer 5 tanesi de B_u 'da gözlenmektedir. Çizelge 7.18 incelendiğinde, $7A_g$ 890 cm^{-1} ile $7B_u$ 1047 cm^{-1} , $8A_g$ 1064 cm^{-1} ile $8B_u$ 1087 cm^{-1} , $15A_g$ 1480 cm^{-1} ile $15B_u$ 1468 cm^{-1} ve $16A_g$ 1594 cm^{-1} ile $16B_u$ 1562 cm^{-1} titreşim frekanslarının çok yakın olduğu ve bu titreşim frekanslarının ikili oluşturdukları görülmüştür[45]. Hepsisi düzlem içi titreşim frekanslarıdır. 890 cm^{-1} ve 1047 cm^{-1} halka gerilmesi ve C-H bükülmesi, 1064 cm^{-1} halka bükülmesi, 1087 cm^{-1} C-H bükülmesi, 1480 cm^{-1} halka gerilmesi, 1468 cm^{-1} halka gerilmesi ve C-H bükülmesi, 1594 cm^{-1} halka gerilmesi, 1562 cm^{-1} halka gerilmesi ve C-H bükülmesi olarak işaretlenmiştir. Aynı durum, $1B_g$ 50 cm^{-1} ve $2A_u$ 59 cm^{-1} , $2B_g$ 208 cm^{-1} ve $3A_u$ 276 cm^{-1} , $7B_g$ 890 cm^{-1} ve $8A_u$ 894 cm^{-1} , $9B_g$ 992 cm^{-1} ve $9A_u$ 991 cm^{-1} titreşim frekansları için de geçerlidir. Bunlar ise düzlem dışı titreşim frekanslarıdır. 50 cm^{-1} ve 59 cm^{-1} halka gerilmesi, 208 cm^{-1} halka gerilme ve C-H bükülmesi, 276 cm^{-1} halka gerilmesi ve C-H bükülmesi, 890 cm^{-1} C-H bükülmesi, 894 cm^{-1} C-H gerilmesi, 992 cm^{-1} C-H bükülmesi ve 991 cm^{-1} C-H gerilmesi olarak işaretlenmiştir.

Çizelge 7.18'de infraredde aktif olan 790 cm^{-1} , 1468 cm^{-1} ve 1582 cm^{-1} titreşim frekanslarının en güçlü pikler olduğu görülür. 790 cm^{-1} düzlem dışı CH gerilmesi ve halka gerilmesi, 1468 cm^{-1} düzlem içi halka gerilmesi ve CH bükülmesi, 1582 cm^{-1} düzlem içi halka gerilmesi olarak işaretlenmiştir.

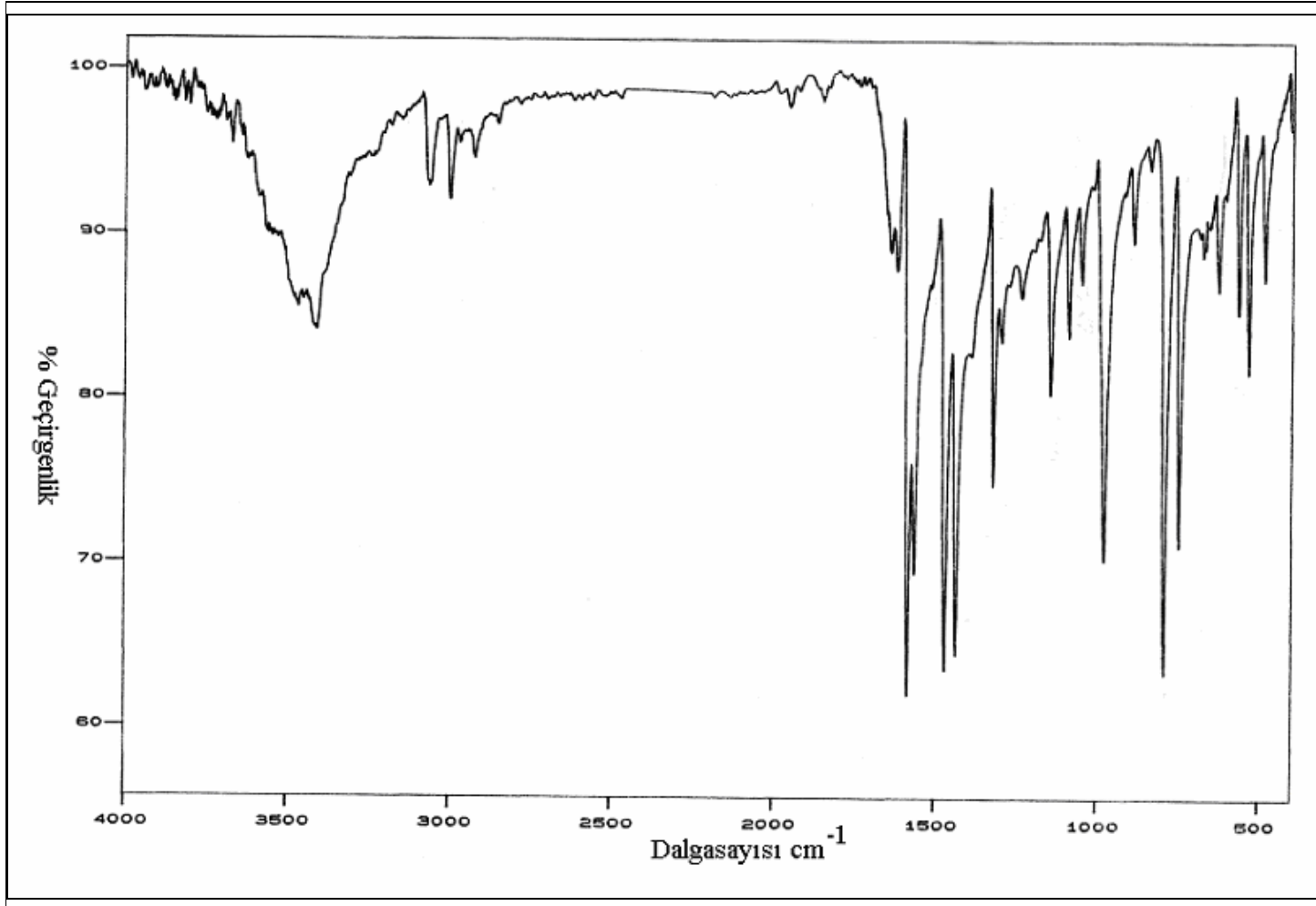
Teorik hesaplama ile elde edilen değerleri deneysel değerlerle karşılaştırmak için, titreşim frekans değerlerinin infrared aktif modlarının korelasyon grafikleri Şekil 7.8

ve Şekil 7.9'da ki gibi çizildiğinde B3LYP ile hesaplanan değerlerin deneysel değerlerle daha uyumlu olduğu görülmüştür. Çünkü, B3LYP ile hesaplanan değerlerle çizilen grafikte korelasyon katsayısı 1'e en yakındır. Grafikler incelendiğinde, BLYP için çizilen grafiğin korelasyon katsayısı, B3LYP için çizilen grafiğin korelasyon katsayısı ile aynı görülmektedir. Fakat hesaplama sonuçları tek tek incelendiğinde B3LYP ile hesaplanan değerlerinin deneysel değerlere daha uyumlu olduğu anlaşılmaktadır.

Raman aktif sonuçlar incelendiğinde ise, 972cm^{-1} , 1201cm^{-1} , 1573cm^{-1} , 1640cm^{-1} ve 885cm^{-1} titreşim frekansları en güçlü piklerdir. 972cm^{-1} titreşim frekansı düzlem içi halka nefes alma, 1201cm^{-1} titreşim frekansı düzlem içi halka gerilmesi ve C-C gerilmesi, 1573cm^{-1} titreşim frekansı düzlem içi halka gerilmesi, 1640cm^{-1} titreşim frekansı düzlem içi C-C gerilmesi ve 885cm^{-1} titreşim frekansı düzlem dışı açılı bükülmesi olarak işaretlenmiştir.

1,2-bis(2-piridil)etilen molekülünün Gaussview programı ile çizilen ve Gaussian 98 programı ile hesaplanan temel titreşim şekillerinden üç tanesi Şekil 7.10'da verilmiştir. Bu şekiller ile titreşim frekanslarının bu çalışmada yapılan işaretlemeleri birbirine çok yakındır. Bu yüzden bu titreşim şekillerinin gerçek titreşim şekillerine çok benzediği düşünülmektedir.

Örneğin, B3LYP ile 1035cm^{-1} olarak hesaplanan mod serbest ligandın 1047cm^{-1} titreşim frekansına denk gelmektedir ve halka gerilmesi olarak işaretlenmiştir. Şekil 7.10 'da da titreşim halka gerilmesidir. B3LYP ile 1458cm^{-1} olarak hesaplanan mod serbest ligandın 1468cm^{-1} titreşim frekansına denk gelmektedir ve halka gerilmesi ve CH bükülmesi olarak işaretlenmiştir. Şekil 7.10 'da da görüldüğü gibi şekil halka gerilmesi olarak elde edilmiştir. B3LYP ile 962cm^{-1} olarak hesaplanan mod serbest ligandın 976cm^{-1} titreşim frekans düzlem dışı CH gerilmesi olarak işaretlenmiştir. Şekil 7.10'da da aynıdır.



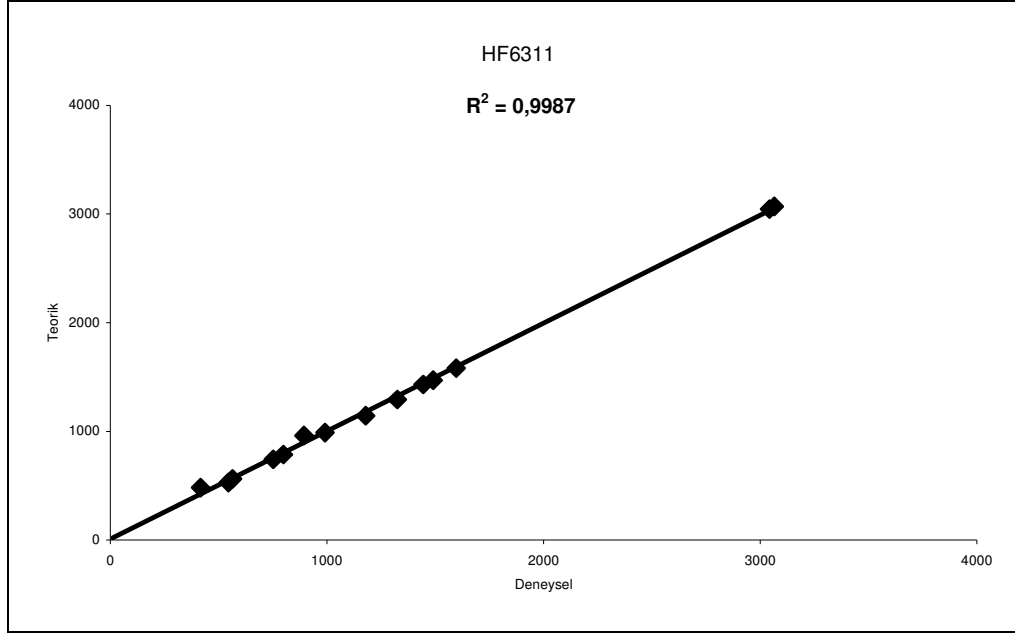
Şekil 7.7. 1,2- bis(2-piridil)ethilen molekülünün IR spektrumu (KBr)

Çizelge 7.18. 1,2 bis (2-pridil) ethilen molekülünün teorik ve deneysel titreşim frekans değerlerinin karşılaştırılması

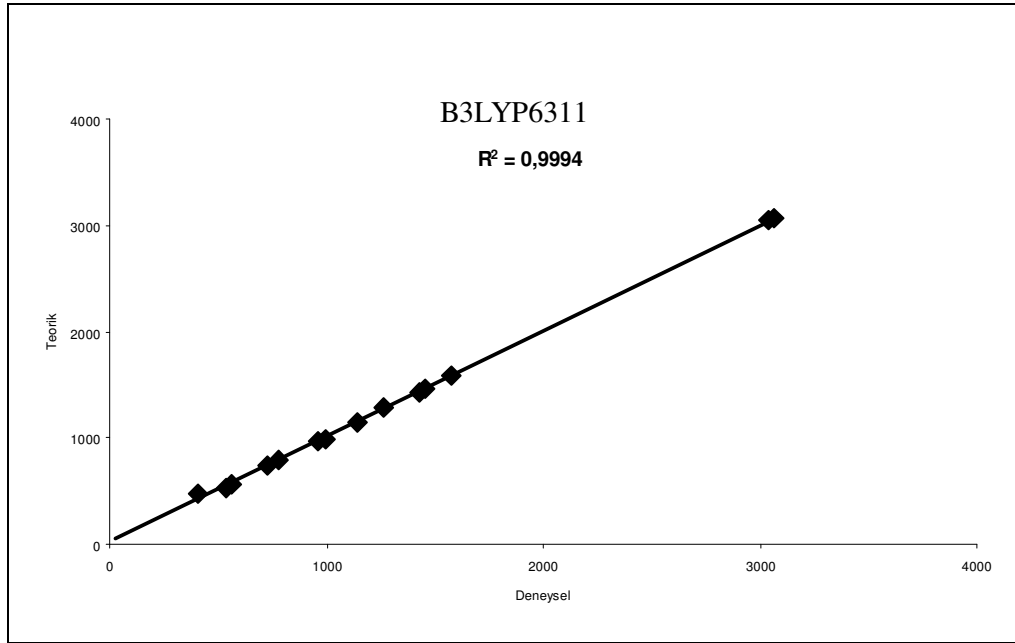
| | | HF / 6-311 G(d) Freq. | | B3LYP / 6-311 G(d) Freq. | | BLYP / 6-311 G(d) Freq. | | B3PW91 / 6-311 G(d) Freq. | | I _{int} | | Exp. IR | | İçerik | |
|---------------|------|--------------------------------|------|-----------------------------------|------|----------------------------------|------|------------------------------------|--|------------------|--|---------|--|--------|--|
| A (IR) | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1 | 12 | 2,67 | 27 | 2,36 | 32 | 2,17 | 26 | 2,40 | | | | | | | Düzlem dışı halka bükülme |
| 2 | 59 | 3,24 | 58 | 2,94 | 57 | 2,77 | 57 | 3,07 | | | | | | | Düzlem dışı halka gerilme |
| 3 | 276 | 0,83 | 259 | 0,45 | 252 | 0,34 | 256 | 0,40 | | | | | | | Düzlem dışı halka gerilme |
| 4 | 416 | 7,79 | 403 | 7,08 | 400 | 6,71 | 399 | 7,04 | | | | 405w | | | Düzlem dışı halka gerilme |
| 5 | 545 | 20,22 | 534 | 15,81 | 531 | 14,62 | 531 | 17,31 | | | | 530m | | | Düzlem dışı CH halka gerilmesi |
| 6 | 752 | 43,79 | 728 | 50,76 | 722 | 47,42 | 725 | 55,13 | | | | 743s | | | Düzlem dışı CH gerilmesi |
| 7 | 798 | 81,05 | 782 | 51,93 | 777 | 46,20 | 780 | 52,79 | | | | 790vs | | | Düzlem dışı CH halka gerilmesi |
| 8 | 894 | 0,87 | 866 | 0,35 | 860 | 0,30 | 864 | 0,28 | | | | 887w | | | Düzlem dışı CH gerilmesi |
| 9 | 991 | 0,29 | 942 | 0,05 | 931 | 0,16 | 941 | 0,02 | | | | 915w | | | Düzlem dışı CH gerilmesi |
| 10 | 1008 | 10,12 | 962 | 2,98 | 951 | 2,44 | 961 | 4,07 | | | | 976s | | | Düzlem dışı CH gerilmesi |
| 11 | 1020 | 37,79 | 992 | 33,85 | 991 | 29,78 | 986 | 35,77 | | | | 1014w | | | Düzlem dışı CH gerilmesi |
| B (IR) | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1 | 79 | 3,99 | 77 | 3,27 | 77 | 2,95 | 75 | 3,28 | | | | | | | Düzlem içi halka sallanma |
| 2 | 460 | 7,21 | 466 | 5,66 | 470 | 5,31 | 461 | 5,62 | | | | 482m | | | Düzlem içi C-C sallanması |
| 3 | 564 | 20,11 | 565 | 21,57 | 567 | 21,23 | 561 | 22,54 | | | | 563m | | | Düzlem içi halka refes alma |
| 4 | 621 | 5,36 | 621 | 4,38 | 624 | 4,19 | 615 | 4,17 | | | | 624m | | | Düzlem içi halka bozulma |
| 5 | 821 | 0,17 | 828 | 0,26 | 828 | 0,16 | 829 | 0,23 | | | | 836w | | | Düzlem içi Halka gerilmesi ve C gerilmesi. |
| 6 | 984 | 13,79 | 975 | 10,25 | 971 | 9,51 | 972 | 10,47 | | | | | | | Düzlem içi Halka refes alma |
| 7 | 1036 | 8,34 | 1035 | 7,66 | 1033 | 7,31 | 1037 | 7,49 | | | | 1047m | | | Düzlem içi Halka gerilmesi ve CH bükülmesi |
| 8 | 1053 | 69,66 | 1075 | 10,10 | 1076 | 9,06 | 1073 | 11,24 | | | | 1087m | | | Düzlem içi CH bükülmesi. |
| 9 | 1089 | 7,65 | 1142 | 13,93 | 1151 | 11,61 | 1137 | 11,41 | | | | 1143m | | | Düzlem içi Halka gerilmesi ve CH bükülmesi |
| 10 | 1179 | 1,15 | 1199 | 7,66 | 1199 | 4,06 | 1199 | 9,59 | | | | 1196w | | | Düzlem içi Halka gerilmesi ve CH bükülmesi |
| 11 | 1240 | 1,13 | 1256 | 16,78 | 1257 | 17,62 | 1256 | 10,86 | | | | 1232w | | | Düzlem içi Halka gerilmesi ve CH bükülmesi |
| 12 | 1259 | 30,58 | 1266 | 1,06 | 1270 | 0,55 | 1281 | 3,47 | | | | 1294w | | | Düzlem içi CH bükülmesi ve halka bükülmesi |
| 13 | 1324 | 0,99 | 1316 | 2,80 | 1322 | 4,08 | 1310 | 3,08 | | | | 1319m | | | Düzlem içi CH bükülmesi ve CN gerilmesi |
| 14 | 1444 | 80,68 | 1424 | 50,17 | 1422 | 46,73 | 1421 | 47,39 | | | | 1434s | | | Düzlem içi Halka gerilmesi CH bükülmesi |
| 15 | 1490 | 146,63 | 1458 | 134,07 | 1448 | 125,01 | 1458 | 138,68 | | | | 1468vs | | | Düzlem içi Halka gerilmesi CH bükülmesi |
| 16 | 1597 | 123,67 | 1557 | 54,54 | 1540 | 39,32 | 1564 | 58,04 | | | | 1562s | | | Düzlem içi Halka gerilmesi CH bükülmesi |
| 17 | 1620 | 208,18 | 1579 | 118,23 | 1561 | 95,68 | 1586 | 123,55 | | | | 1582vs | | | Düzlem içi Halka gerilmesi |
| 18 | 3019 | 52,56 | 3040 | 78,72 | 3048 | 91,58 | 3038 | 75,59 | | | | 2924m | | | Düzlem içi C-H gerilmesi |
| 19 | 3028 | 53,14 | 3063 | 32,27 | 3075 | 32,60 | 3061 | 33,30 | | | | 2970w | | | Asimetrik C-H gerilmesi |
| 20 | 3043 | 29,88 | 3068 | 10,79 | 3079 | 9,73 | 3065 | 5,83 | | | | 3000m | | | Düzlem içi C-H gerilmesi |
| 21 | 3051 | 63,79 | 3084 | 51,10 | 3095 | 61,34 | 3084 | 41,55 | | | | 3063m | | | Düzlem içi C-H gerilmesi |
| 22 | 3065 | 20,94 | 3091 | 34,22 | 3103 | 56,47 | 3090 | 32,94 | | | | 3080w | | | Düzlem içi halka sallanma |

Çizelge 7.18. (Devam) 1,2 bis (2-piridil) ethilen molekülünün teorik ve deneysel titreşim frekans değerlerinin karşılaştırılması

| | | HF / 6-311 G(d) Freq. | I _{int} | E3LYP ^b / 6-311 G(d) Freq. | I _{int} | BLYP / 6-311 G(d) Freq. | I _{int} | B3PW91 ^d / 6-311 G(d) Freq. | I _{int} | Exp. Ra | Approximate descriptions |
|--------|----|--------------------------------|----------------------|--|------------------|----------------------------------|------------------|---|------------------|---------|---|
| A (Ra) | 1 | 198 | 1,50 | 198 | 0,95 | 199 | 1,15 | 196 | 1,08 | | Düzlem içi halka salınma |
| | 2 | 290 | 0,76 | 294 | 0,85 | 294 | 1,33 | 293 | 0,90 | | Düzlem içi halka salınma |
| | 3 | 612 | 9,90 | 612 | 11,68 | 614 | 13,89 | 605 | 11,69 | | Düzlem içi halka bozunması |
| | 4 | 662 | 11,69 | 660 | 17,05 | 661 | 24,02 | 654 | 15,48 | | Düzlem içi halka bozunması |
| | 5 | 852 | 25,27 | 858 | 28,29 | 859 | 19,42 | 856 | 29,74 | | Düzlem içi Halka nefes alma ve CH bükülmesi. |
| | 6 | 983 | 151,79 | 972 | 325,78 | 967 | 471,55 | 970 | 275,65 | | Düzlem içi Halka nefes alma |
| | 7 | 1034 | 56,72 | 1032 | 71,86 | 1031 | 68,94 | 1033 | 89,78 | | Düzlem içi Halka gerilmesi ve CHbükülmesi |
| | 8 | 1064 | 58,98 | 1082 | 22,03 | 1082 | 22,28 | 1080 | 23,48 | | Düzlem içi Halka bükülmesi |
| | 9 | 1093 | 2,11 | 1143 | 38,26 | 1153 | 98,81 | 1138 | 45,79 | | Düzlem içi Halka bükülmesi ve CH bükülmesi. |
| | 10 | 1187 | 146,06 | 1201 | 1176,10 | 1194 | 1370,00 | 1206 | 1147,27 | | Düzlem içi Halka gerilmesi ve CC gerilmesi |
| | 11 | 1226 | 335,60 | 1263 | 17,53 | 1265 | 63,71 | 1270 | 67,98 | | Düzlem içi Halka gerilmesi ve CC gerilmesi |
| | 12 | 1295 | 55,13 | 1278 | 153,67 | 1280 | 426,04 | 1276 | 265,45 | | Düzlem içi CHbükülmesi ve CN gerilmesi |
| | 13 | 1310 | 420,47 | 1293 | 706,58 | 1297 | 809,23 | 1291 | 348,48 | | Düzlem içi CHbükülmesi ve halka gerilmesi |
| | 14 | 1443 | 218,76 | 1420 | 612,49 | 1416 | 825,04 | 1417 | 592,06 | | Düzlem içi Halka gerilmesi ve CHbükülmesi |
| | 15 | 1480 | 25,61 | 1448 | 111,92 | 1440 | 134,22 | 1448 | 112,56 | | Düzlem içi Halka gerilmesi |
| | 16 | 1594 | 114,5 | 1556 | 47,92 | 1539 | 96,44 | 1563 | 35,94 | | Düzlem içi Halka gerilmesi |
| | 17 | 1621 | 1333,68 | 1573 | 2957,27 | 1554 | 3427,34 | 1582 | 3041,47 | | Düzlem içi Halka gerilmesi |
| | 18 | 1688 | 2406,32 | 1640 | 2803,35 | 1620 | 2680,00 | 1644 | 2879,85 | | Düzlem içi C1C2 gerilmesi |
| | 19 | 3019 | 193,42 | 3041 | 326,13 | 3048 | 379,69 | 3038 | 315,01 | | Simetrik CH gerilmesi |
| | 20 | 3028 | 231,04 | 3057 | 82,97 | 3068 | 72,04 | 3056 | 72,01 | | Düzlem içi CH gerilmesi |
| | 21 | 3040 | 17,73 | 3065 | 169,55 | 3077 | 201,65 | 3063 | 170,48 | | Düzlem içi CH gerilmesi |
| | 22 | 3051 | 425,66 | 3084 | 333,82 | 3095 | 335,79 | 3084 | 251,27 | | Düzlem içi CH gerilmesi |
| | 23 | 3065 | 188,89 | 3091 | 410,09 | 3103 | 542,66 | 3090 | 456,57 | | Düzlem içi CH gerilmesi |
| B (Ra) | 1 | 50 | 0,78 | 86 | 2,97 | 94 | 4,13 | 84 | 2,85 | | Düzlem dışı halka gerilmesi |
| | 2 | 208 | 12,95 | 212 | 9,13 | 212 | 7,92 | 209 | 8,85 | | Düzlem dışı halka ve CHbükülmesi |
| | 3 | 415 | 0,97 | 403 | 1,46 | 400 | 1,76 | 399 | 1,42 | | Düzlem dışı halka bükülmesi |
| | 4 | 478 | 0,01 | 463 | 0,02 | 459 | 0,03 | 458 | 0,01 | | Düzlem dışı CH ve CNbükülmesi |
| | 5 | 736 | 0,04 | 723 | 0,18 | 718 | 0,33 | 720 | 0,17 | | Düzlem dışı CH bükülmesi |
| | 6 | 764 | 0,72 | 743 | 2,17 | 740 | 3,13 | 739 | 1,62 | | Düzlem dışı CH bükülmesi |
| | 7 | 890 | 6,76 | 864 | 2,82 | 858 | 2,50 | 861 | 3,35 | | Düzlem dışı CH bükülmesi |
| | 8 | 913 | 4+, 307 ^c | 885 | 23,68 | 879 | 18,97 | 880 | 22,36 | | Düzlem dışı CH bükülmesi |
| | 9 | 992 | 0,31 | 943 | 0,87 | 932 | 1,37 | 942 | 0,68 | | Düzlem dışı CH bükülmesi |
| | 10 | 1011 | 2,97 | 963 | 1,61 | 952 | 1,42 | 963 | 1,65 | | Düzlem dışı CH bükülmesi |

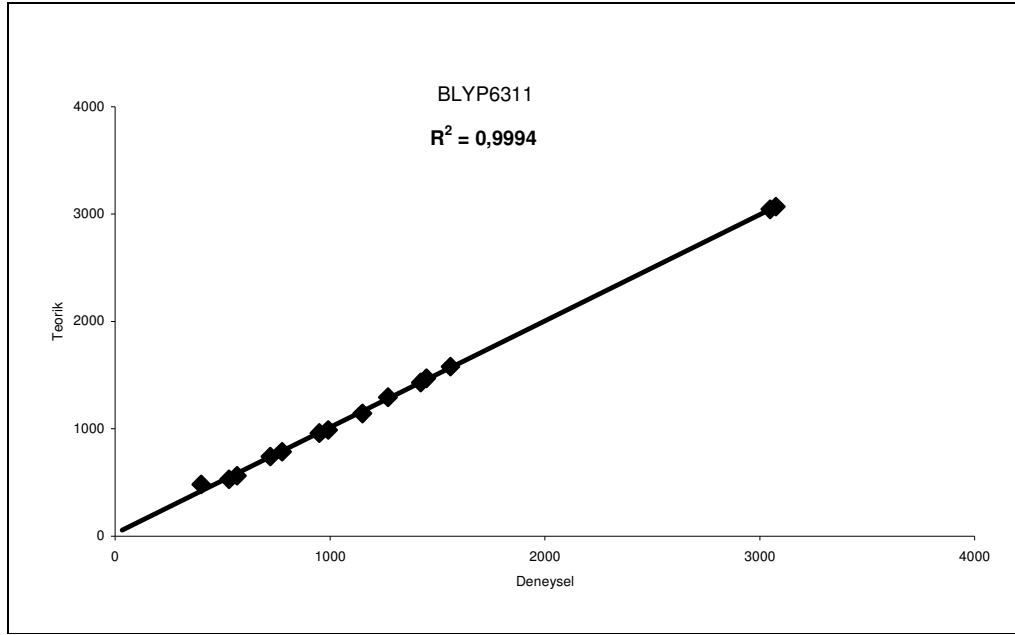


(a)

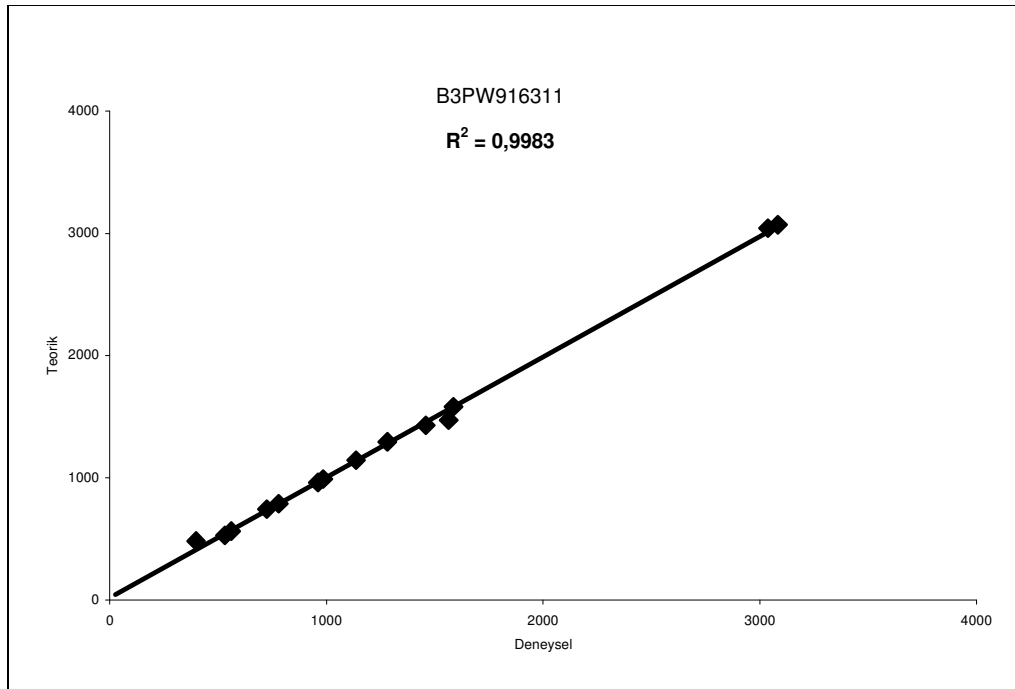


(b)

Şekil 7.8. 1,2-bis(2-piridil)etilen molekülünün deneysel ve teorik olarak hesaplanan titreşim frekanslarının korelasyon grafikleri
a) HF6311 b) B3LYP6311

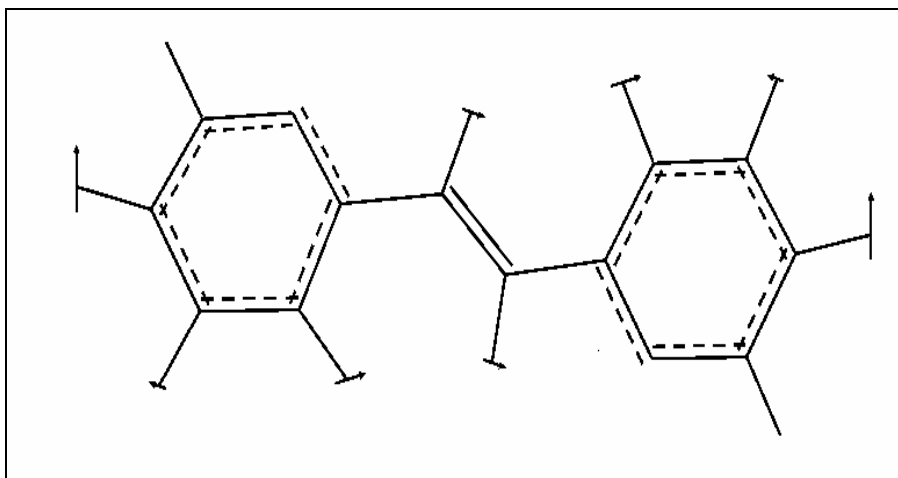


(a)

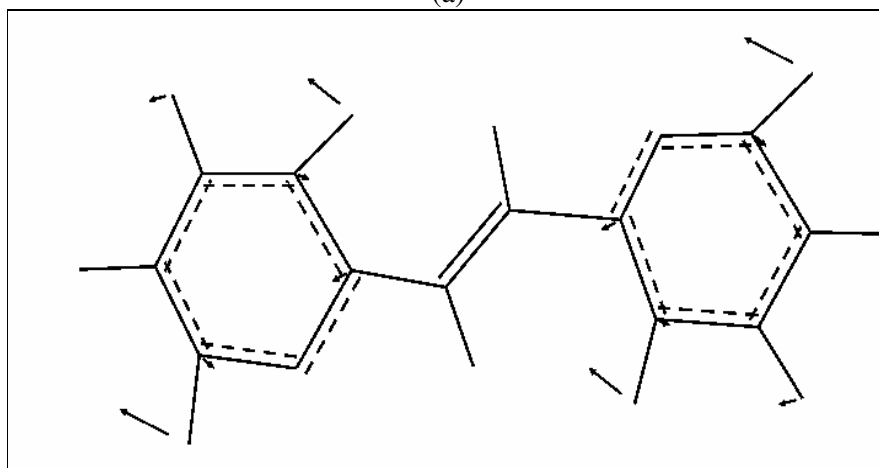


(b)

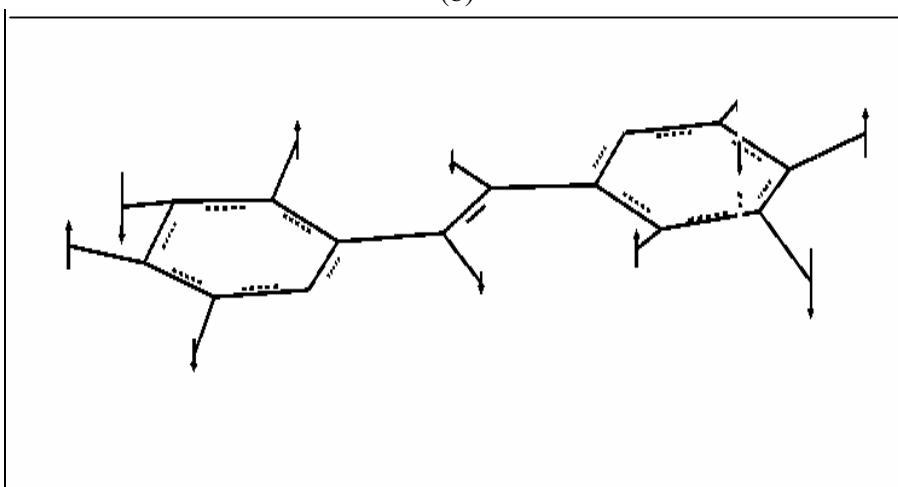
Şekil 7.9. 1,2-bis(2-piridil)etilen molekülünün deneysel ve teorik olarak hesaplanan titreşim frekanslarının korelasyon grafikleri
a)BLYP6311 b)B3PW916311



(a)



(b)



(c)

Şekil 7.10. 1,2-bis(2-piridil)etilen molekülünün temel titreşim şekilleri
 a) 1035 cm^{-1} (B3LYP) b) 1458 cm^{-1} (B3LYP) c) 962 cm^{-1} (B3LYP)

KAYNAKLAR

1. M.J. Frisch, G.W Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M.A. Robb, J.R Cheeseman V.G Zakrzewski, J.A Montgomery, Jr. R.E Stratmann, J.C. Burant, S. Dapprich, J.M. Milliam, A.D. Daniels , K.N. Kudin, M.C. Strain ,O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G.A. Petersson, P.Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D.K. Malick, A.D Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J. Cioslowski, J.V. Ortiz, A.G. Baboul, B.B. Stefanov,G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R.L Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham,C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson,, W. Chen, M.W. Yong, J.L. Anders, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E.S. Replogle, J.A. Pople, "GAUSSIAN 98", Revision A.9, **Gaussian Inc.**, Pittsburgh PA, (1998).
2. Frisch, A., Nielsen, A.B., Holder, A. J., "Gaussview users manual", **Gaussian Inc**, Pittsburgh,1-85 (2000).
3. Woodward,L.A, "Introduction to the theory and molecular vibration spectroscopy", **Longman**, Oxford, 21-77 (1972).
4. Chang,R., "Basic principles of spectroscopy", **Mc Graw-Hill**, Newyork, 2-57 (1983).
5. Whiffen ,D,H.,1971,"Spectroscopy, Second Edition", **Longman**, London, 3-61 (1971).
6. Nakamoto,K., "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 5th ed.", **Wiley**, Newyork, 7-51 (1997).
7. BanwellC., "Fundamentals of Molecular Spectroscopy", 3rd edition, **McGrawHill**, London,60-81 (1983).
8. Cotton,F.A., "Chemical Aplications of Group Theory", 2nd edition. **Wiley**, London, 27-64 (1971).
9. Davies,M., "Infrared Spektroskopy and Molecular Structure", **Elsivier**, London, 57-88 (1963).
10. Tunali,N.K., "Anorganik Kimya",**Gazi Üniversitesi Yayınları**, Ankara,25-55 (1997).
11. Gans, P., "Vibrating Molecules", **Chapman and Hall**, London, 18-59(1971).
12. Atkins,P.W., "Quanta Oxford University", **Calerenden Pres**, Oxford, (1985).
13. Bransden,B.H., Joachim,C.J., "Physics of Atom and Molecules", **Longman**, London, 5-82 (1983).

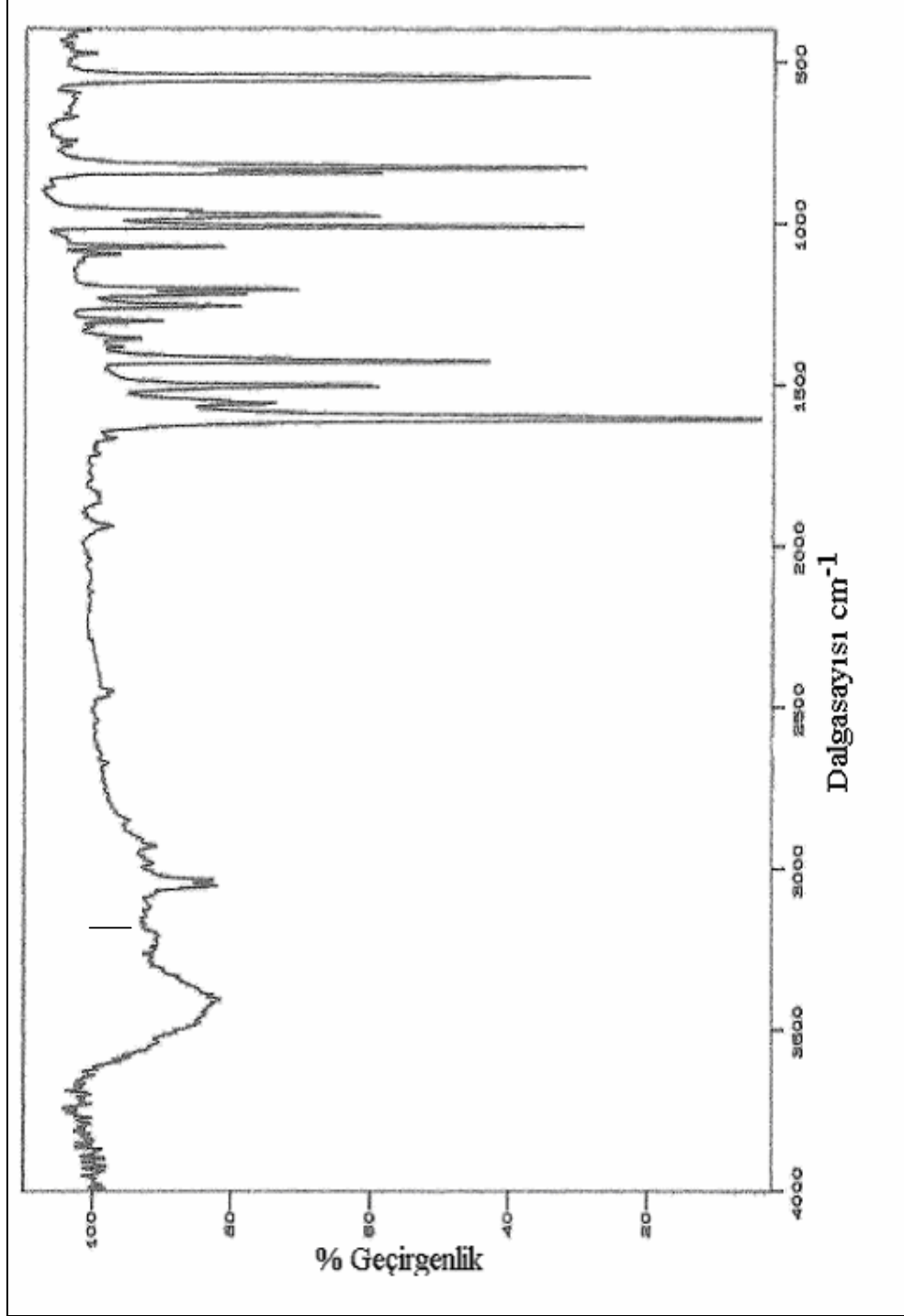
14. Szymanski,H.A., Keiser,W.E., Alpert,N.L., “IR Theory and Practice of IR spectroscopy”, *Plenum Pres* , NewYork, 67-88 (1970).
15. Wilson,E.B., Decius,J.C., Cross,P.C., “Molecular Vibrations the Theory Infrared and Raman Vibrational Spectra”, *McGraw Hill*, NewYork, 2-92 (1995).
16. Albert.,N.L., Keiser.,W.E., Szymanski.,H.A., “IR Theory and Practica Of Infrared Spectroscopy, 2nd ed.”, *Plenum pres*, NewYork, 57-61 (1970).
17. Colthup,N.B., Daly,L.H., Wiberly,S.E., “Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy”, *Acedemic pres*,NewYork, 41-63 (1984).
18. Rao., C., “Chemical Application of Infrared Spectroscopy”, *Academic press* ,NewYork, 50-85 (1963).
19. Yıldız,A.,Genç,Ö., Bektaş S., “Enstrümental Analiz”, *Hacetepe Üniversitesi Yayınları*, A-64, Ankara, 50-74 (1963)
20. Jensen F., “Introduction to Computational Chemistry”, *Jhon Wiley and Sons Inc.*, NewYork, 5-67 (1999).
21. Pulay P., “Molecular structure of pyridine”, *Mol.Phys.*, 17: 197 (1969).
22. Hariharan P.C., Pople J.A., “The Influence of Polarization Functions on Molecular Orbital Hydrogenation Energies”, *Theoret.Chim.Acta*, 28: 213 (1973).
23. Gi Xue, Juenfong, Gaoquan Shi, Yipei Wu, Biao Shuen, “Spectroscopic Studies on The Polymerization of Benzimidazole whit Metallic Copper,” *J.Chem.Soc.Perkin Trans .II* (33): 40 (1989).
24. Gill,P.M.W., “DFT HF and The Self Consistent Field, Enc. Of Comp. Chemistry”, *Jhon Wiley and Sons Ltd.*, NewYork, 80-105 (1999).
25. Jensen F., “Introduction to Computational Chemistry”, *Jhon Wiley and Sons Ltd.*, NewYork, 55-60 (1999).
26. Hohenberg,P., KohnW., “Inhomogeneous electron gas”, *Phys. Rev.*, 3:136 (1964).
27. Kohn,W.,Sham,L.J., “Self Consistent Equations Including Exchange and Correlation affects” *Phys. Rev.*, 9:1113 (1965).
28. Becke,A.D., “Density Functional Exchange Energy Approximation whit Correct Asymtotic Behavior”, *Physical Rev.*,A (38): 3098 (1988).

29. Parr,R.G.,Yang;W., “Density Functional Theory”, *Oxford University Pres*,England, 60-101 (1989).
30. Lee,C.,Yang,W.,Parr,R.G., “Development of the colle-salvetti correlation energy formula in to a functional of the electron density”, *Phys. Rev.*, B (37):785 (1988).
31. Miehlich,B.,Savin A.,Stoll,H.,Preuss.H., “Results obtained whit the correlation energy density functionals of Becke and Lee, Yang and Parr”, *Chem.Phys.Lett.*, 157(3): 200 (1989).
32. Becke,A.D., “Density functional thermochemistry, III, The role of exact exchange.”, *J.Chem.Phys.*, 98: 5648 (1993).
33. Levine, I.N., “Quantum Chemistry”, *Prentice-Hal*, USA, 55-85 (1991).
34. Pulay,P., “Analytical Derivative Methods in Quantum Chemistry, Ab initio Methods in Quantum Chemistry-11”, *Jhon Wiley and Sons Ltd.* NewYork, 27-95 (1987).
35. Pulay,P., Fogarasi,G., Pang,F., Bogs,J.E., “Systematic ab initio gradient calculation of molecular geometries, force constants and dipole moment derivatives”, *J.Am.Chem.Soc.*, 101: 2550 (1979).
36. Rauhut,G., Pulay,P., “Transferable scaling factors for density functional derived vibrational force fields.” *J.Phys.Chem*, 99(10): 3094 (1995).
37. Özhamam,Z.,Yurdakul,M.,Yurdakul,Ş., “DFT studies and vibrational spectra of trans 1,2-bis(4-pyridyl)ethylene and its Zinc(II)Halide complexes”, *Theochem*,761: 113-118 (2006).
38. Pourçain,C.B., “The use of novel cyclic monomers in hydrogel synthesis”, *J.Matter.Chem.*, 9: 2727 (1999).
39. Hauser,T.R, Bradley,D.W., “Specific spectrophotometric determination of ozone in the atomosphere using 1,2-di-(4-pyridiyl)ethylene”, *Anal.Chem.*, 38(11):1529 (1966).
40. Kurt,M.,Yurdakul,M.,Yurdakul,Ş., “Molecular structure and vibrational spectra of 4-tert-butylpyridine by density functional theory and ab initio Hartree-Fock calculations”, *Journal of Molecular Structure(Theochem)*, 663:127-134 (2003)
41. Zaman,M.B., Tomura,M., Yamashita,Y., “Linear hydrogen-bonded molecular tapes in the cocrystals of squaric acid with 4,4'-dipyridylacetylene and 1,2-bis(4-pyridyl)ethylene”, *Acta Cryst.*, C57: 621 (2001).
42. Yang,W., Hulteen,J., Schatz,G., Duyne,R.P.V, “A surface-enhanced hyper-Raman and surface-enhanced Raman scattering study of trans-1,2-bis(4-

- pyridyl)ethylene adsorbed onto silver film over nanosphere electrodes. Vibrational assignments: Experiment and theory”, *J.Chem.Phys.*, 104(11): 4313 (1996).
43. Nazeeruddin, M.K., Gratzel, M., Kalyanasundaram, K., Girling, R.B., Hester, R.H., “Raman characterization of charge-transfer transitions in ligand-bridged binuclear polypyridyl complexes of ruthenium(II), *J.Chem.Dalton Soc.Trans.*, 10: 323 (1993).
44. Yoshida S., “Infrared spectra of benzamide and its derivatives”, *Chem.Farm.Bull.*, 11: 628 (1963).
45. Özhamam, Z., Yurdakul, M., Yurdakul, Ş., “HF and DFT Studies and Vibrational Spectra of 1,2-bis(2-pyridyl)ethylene and its Zinc(II)Halide Complexes”, *Vibrational Spectroscopy*, 43: 335-343 (2007).
46. Güneş, B., Soylu, H., Özbey, S., Tufan, Y., “Bis(1,2-di-4-pyridylethane-N:N’) cadmium (II) tetracyanonickelate (II) m-xylene solvate”, *Acta Cryst.* C52: 2425 (1996).
47. Nüñez, P., Maroles, J.C.R., Gorriñ, D.D.L, Gilli, P., Rodriguez, V.D., Platos, J.G., Barriuso, T., Rordriguez, F., “DFT studies of pyridine”, *Dalton Trans* ., 5: 273 (2004).
48. İde, S., Karacan, N., Tufan, Y., “1,2-bis(4-pyridyl)ethane”, *Acta Cryst.*, C51: 2304 (1995).
49. Kurt, M., Yurdakul, Ş., “Molecular structure and vibrational spectra of 1,2-bis (4-pyridyl) ethane by density functional theory and ab initio Hartree-Fock calculations”, *Journal of Molecular Structure*, 654(1-3): 1-9 (2003).
50. Ağustoslu, Ş., “Bazı organometalik bileşiklerinin titreşim frekans ve kiplerinin saptanması ve yapı içindeki etkileşimlerinin incelenmesi”, Doktora Tezi, *Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 1-55 (1985).
51. Frank, C.W., Rogers L.B., “Infrared spectral study of metal-pyridine, substituted pyridine and quinoline complexes in the 667-150 cm^{-1} region”, *Inorg. Chem.*, 5(4): 615-622 (1966).

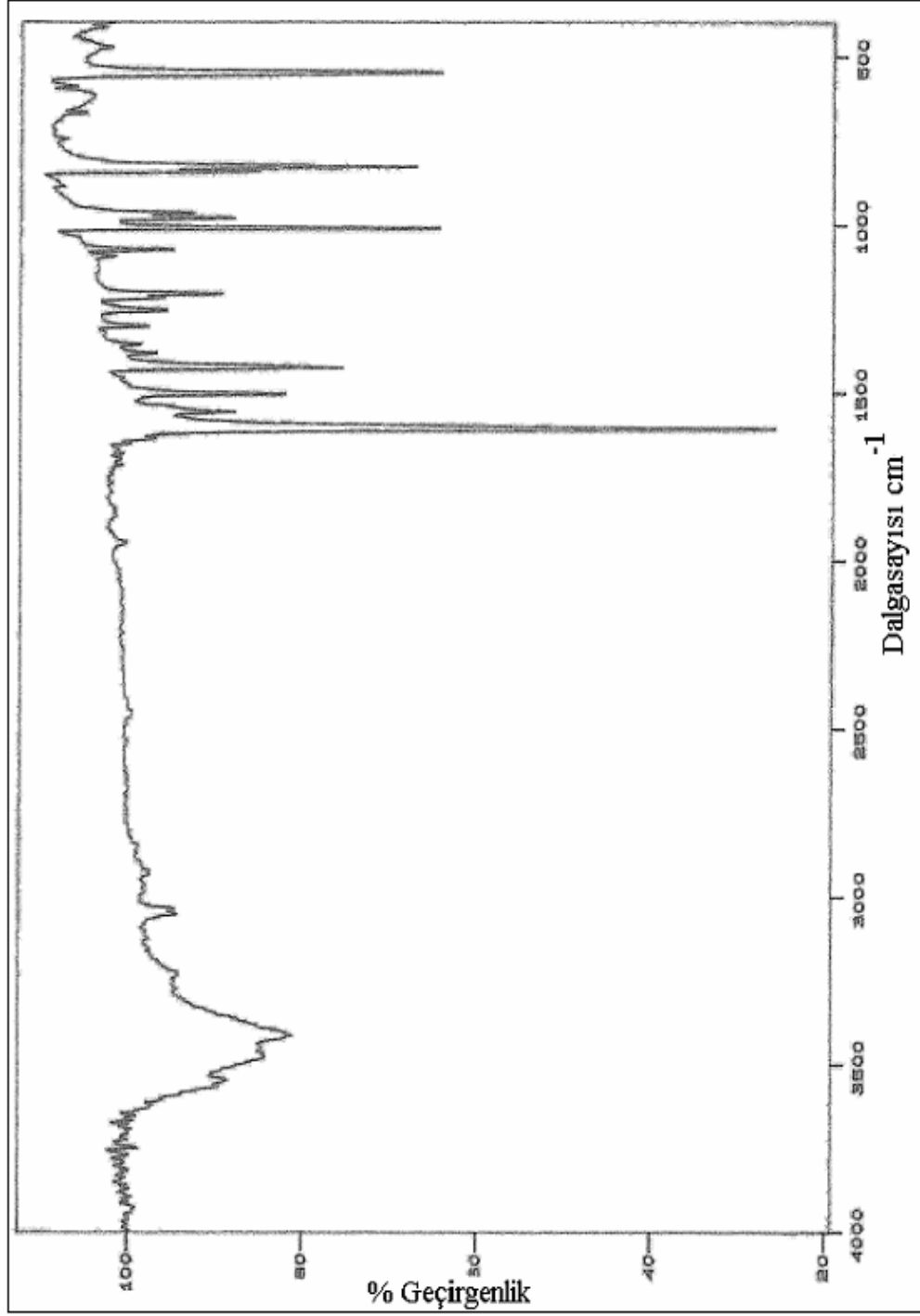
EKLER

EK-1 Trans 1,2-bis(4-piridil) etilen molekülü ile hazırlanan metal halojen bileşiklerin infrared titreşim spektrumları



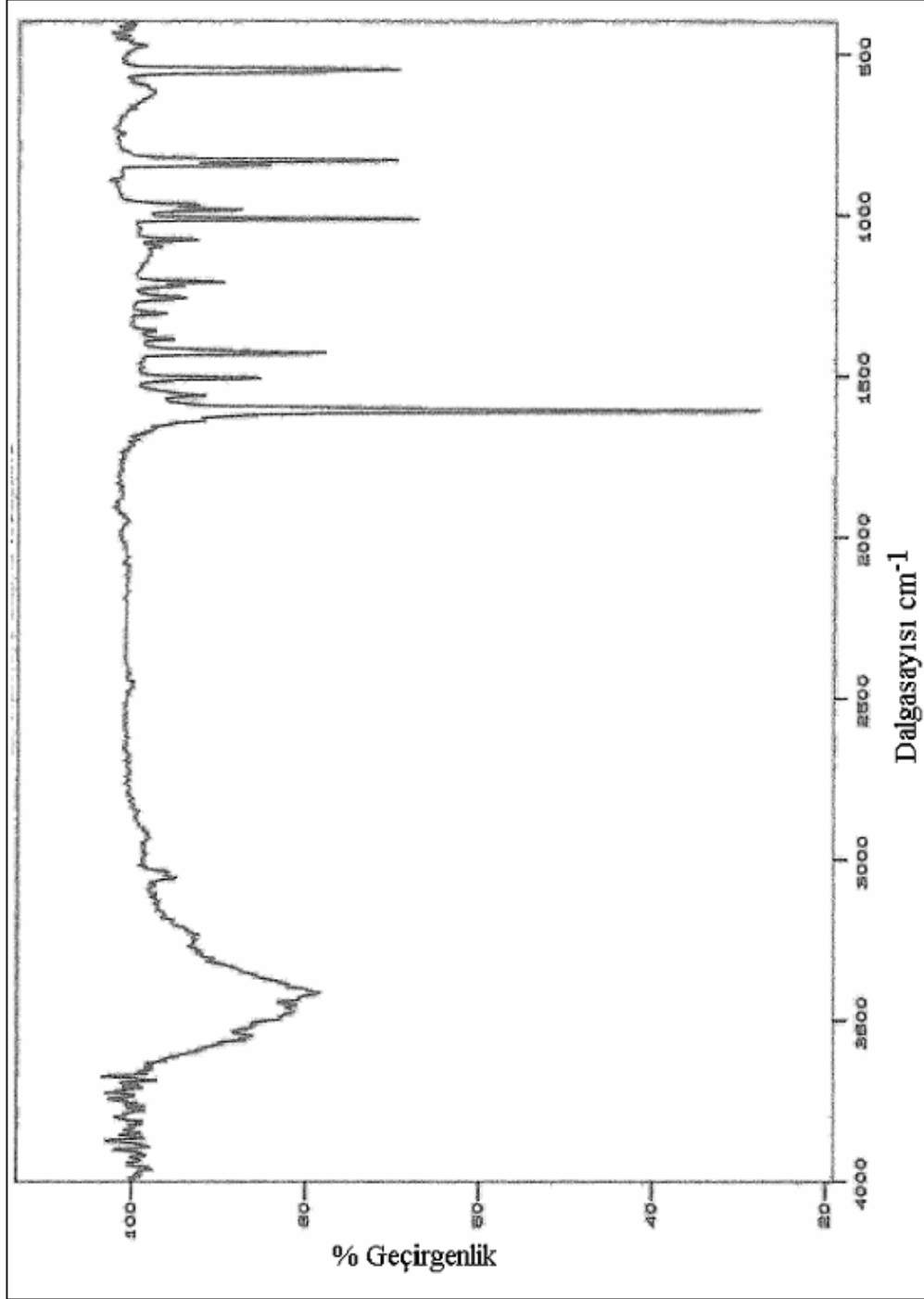
Şekil 1.1. Mn(bpe₁)Br₂ bileşiğinin IR spektrumu (KBr)

EK-1(Devam) Trans 1,2-bis(4-piridil) etilen molekülü ile hazırlanan metal halojen bileşiklerin infrared titreşim spektrumları



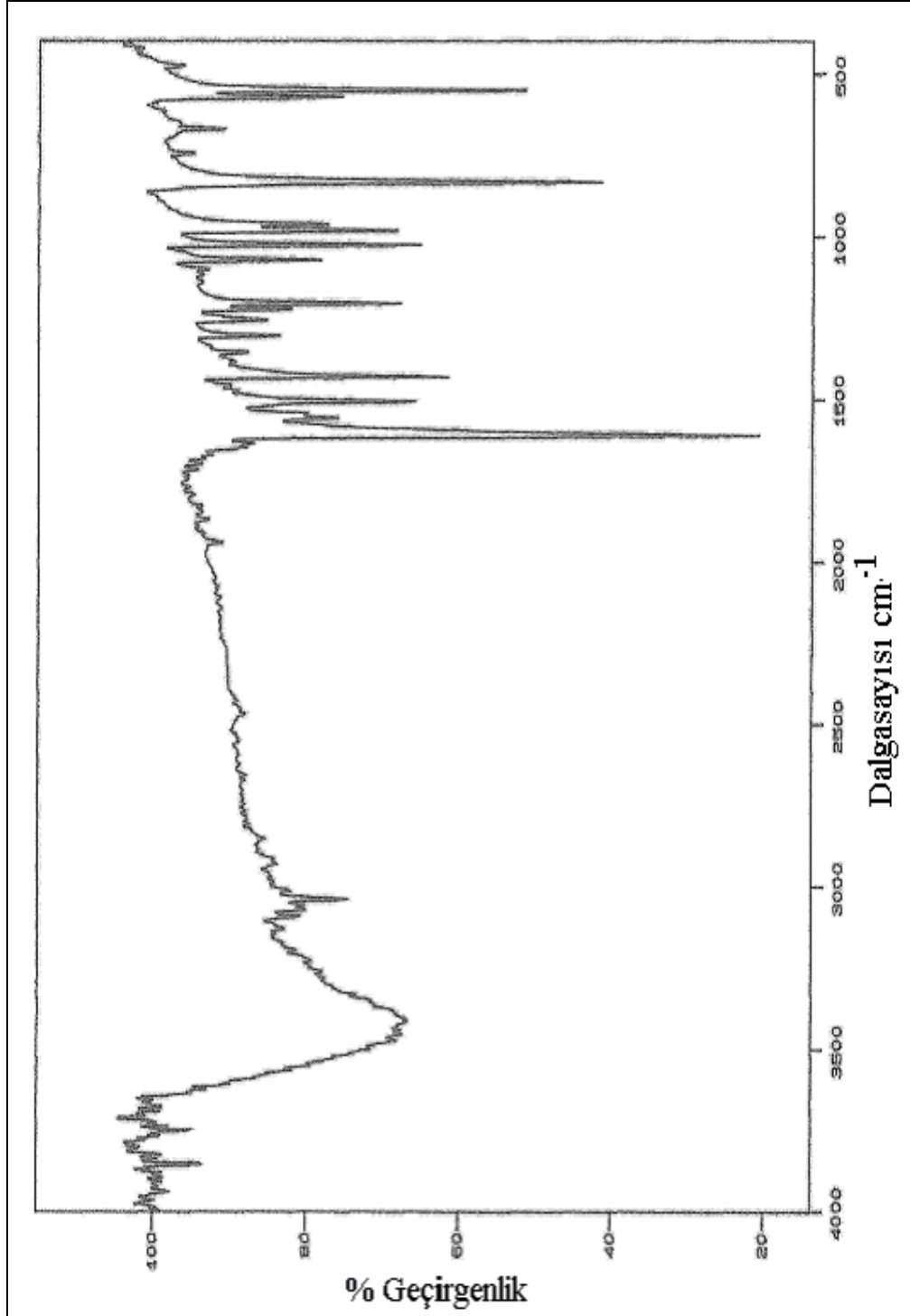
Şekil 1.2. Mn(bpe₁)Cl₂ bileşiğinin IR spektrumu (KBr)

EK-1(Devam) Trans 1,2-bis(4-piridil) etilen molekülü ile hazırlanan metal halojen bileşiklerin infrared titreşim spektrumları



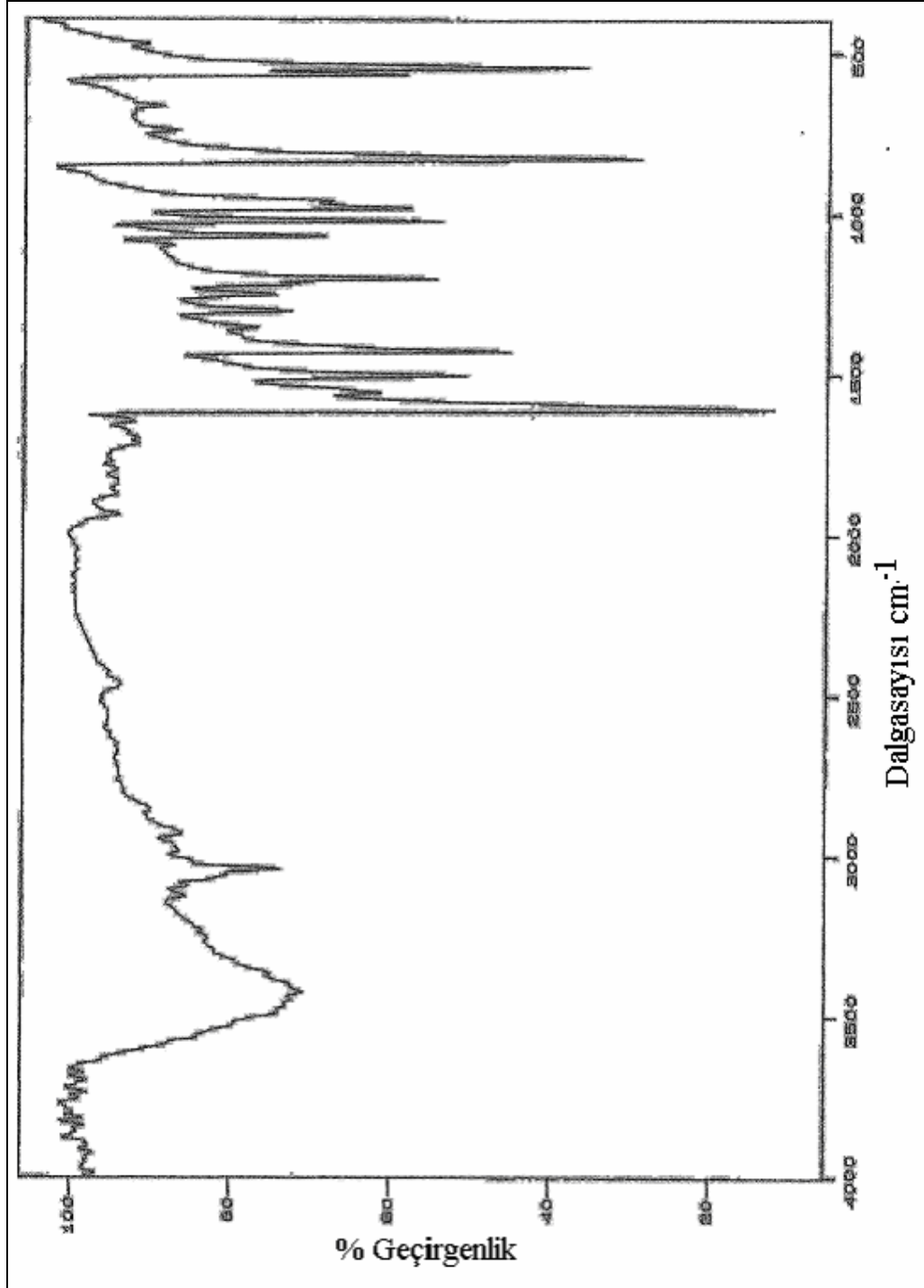
Şekil 1.3. Mn(bpe₁)₂ bileşiğinin IR spektrumu (KBr)

EK-1(Devam) Trans 1,2-bis(4-piridil) etilen molekülü ile hazırlanan metal halojen bileşiklerin infrared titreşim spektrumları



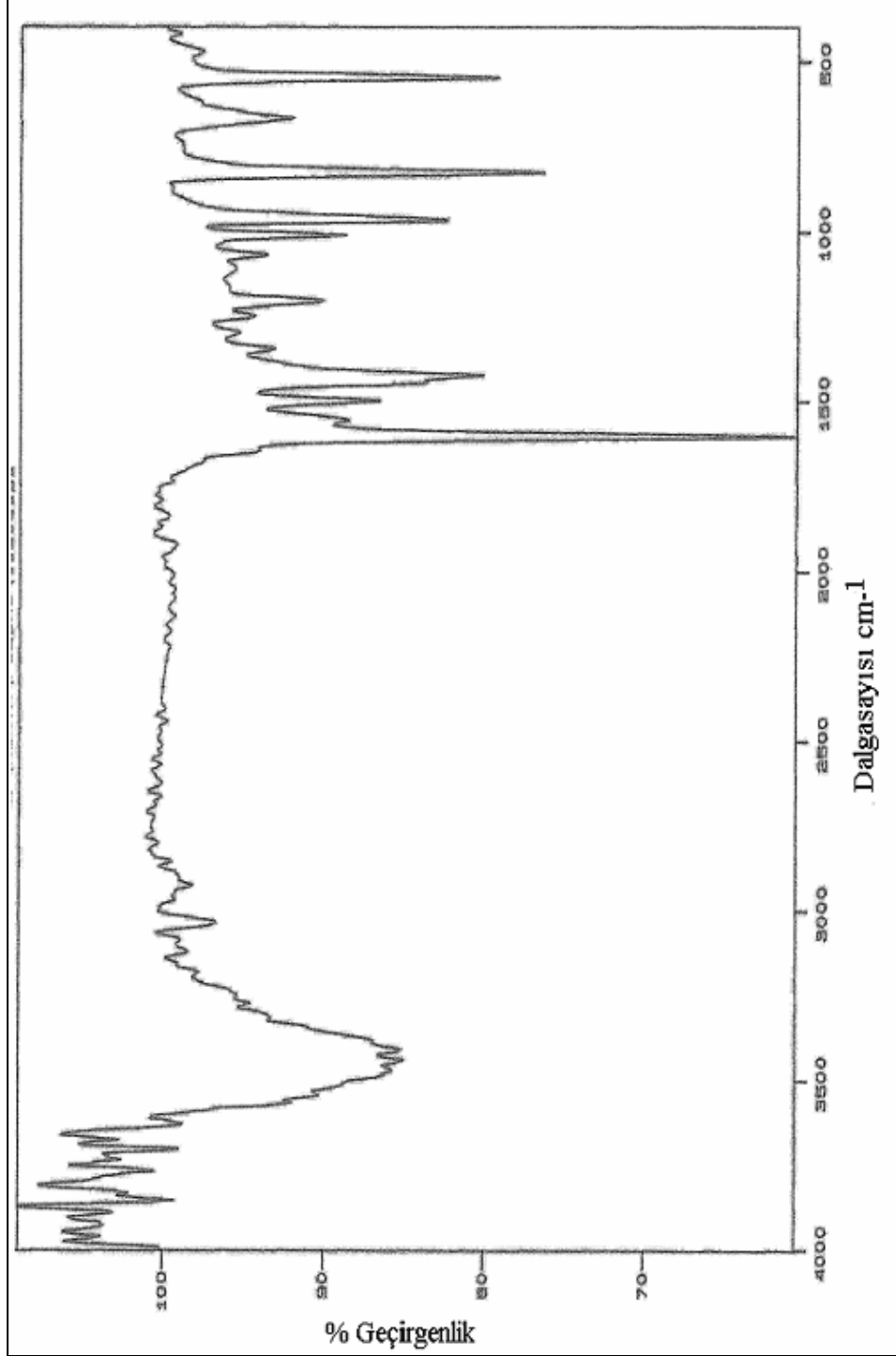
Şekil 1.4. Cu(bpe₁)Br₂ bileşiğinin IR spektrumu (KBr)

EK-1(Devam) Trans 1,2-bis(4-piridil) etilen molekülü ile hazırlanan metal halojen bileşiklerin infrared titreşim spektrumları



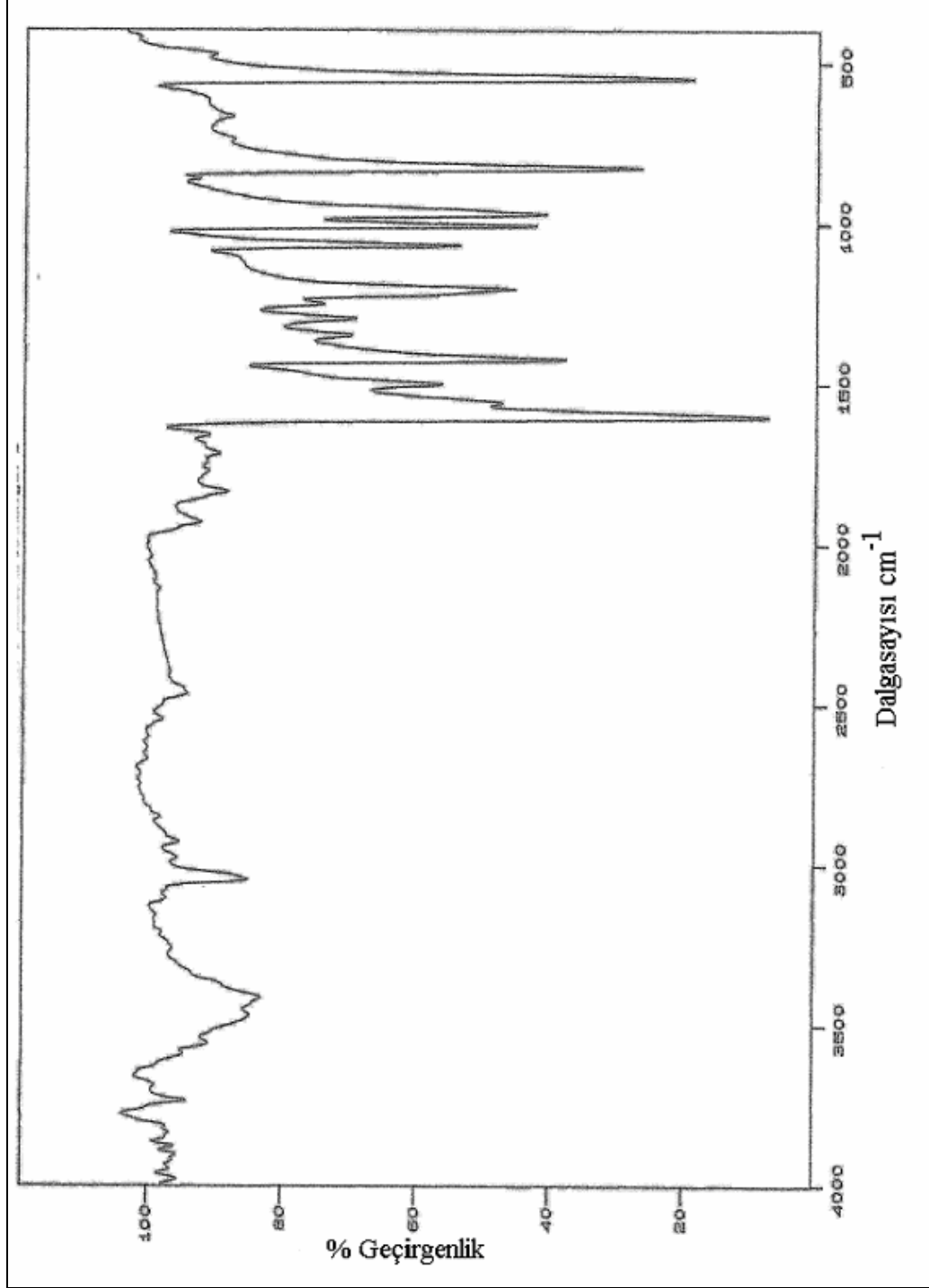
Şekil 1.5. Cu(bpe)₁Cl₂ bileşiğinin IR spektrumu (KBr)

EK-1(Devam) Trans 1,2-bis(4-piridil) etilen molekülü ile hazırlanan metal halojen bileşiklerin infrared titreşim spektrumları



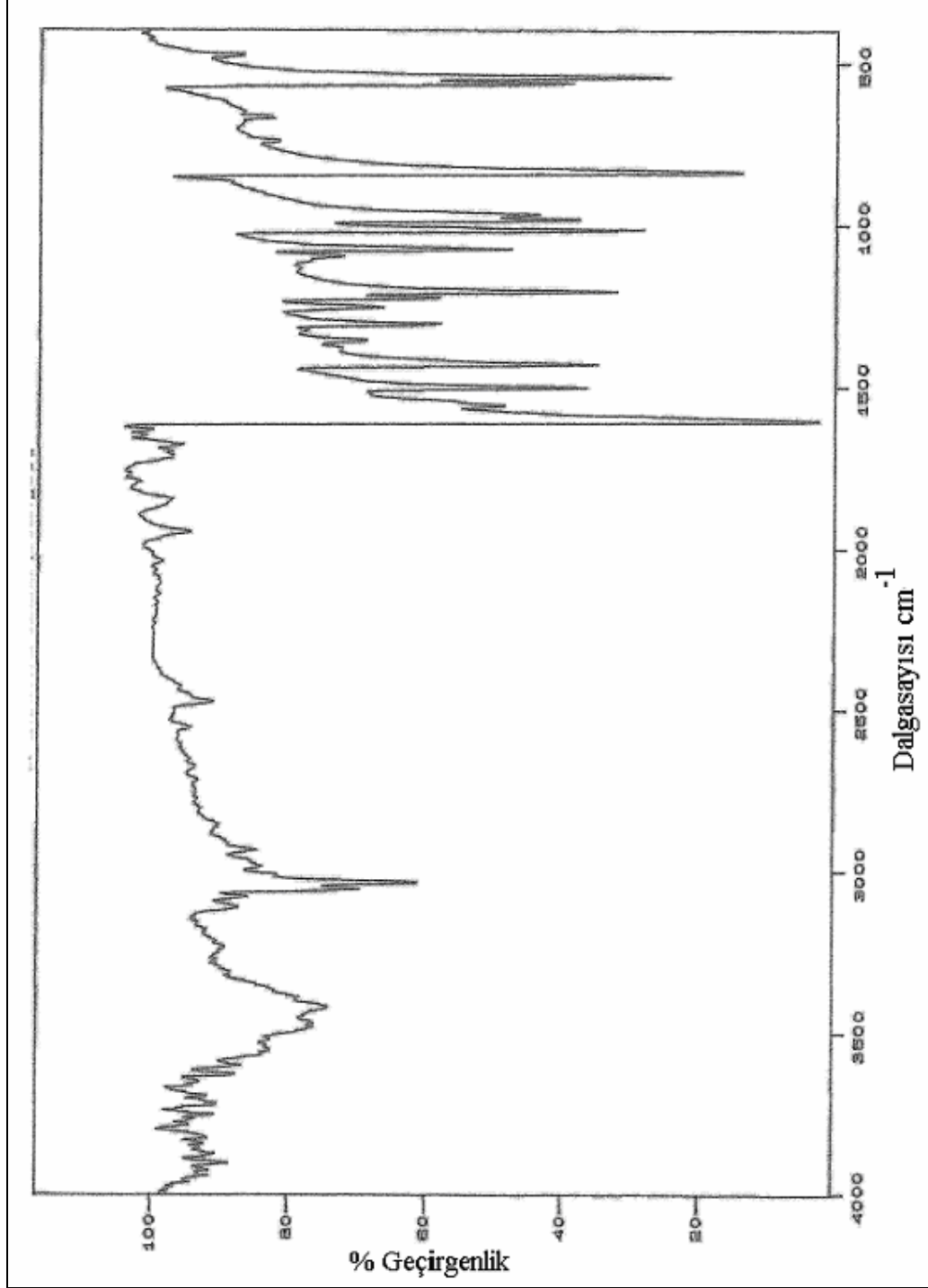
Şekil 1.6. Cu(bpe₁)₂ bileşiğinin IR spektrumu (KBr)

EK-1(Devam) Trans 1,2-bis(4-piridil) etilen molekülü ile hazırlanan metal halojen bileşiklerin infrared titreşim spektrumları



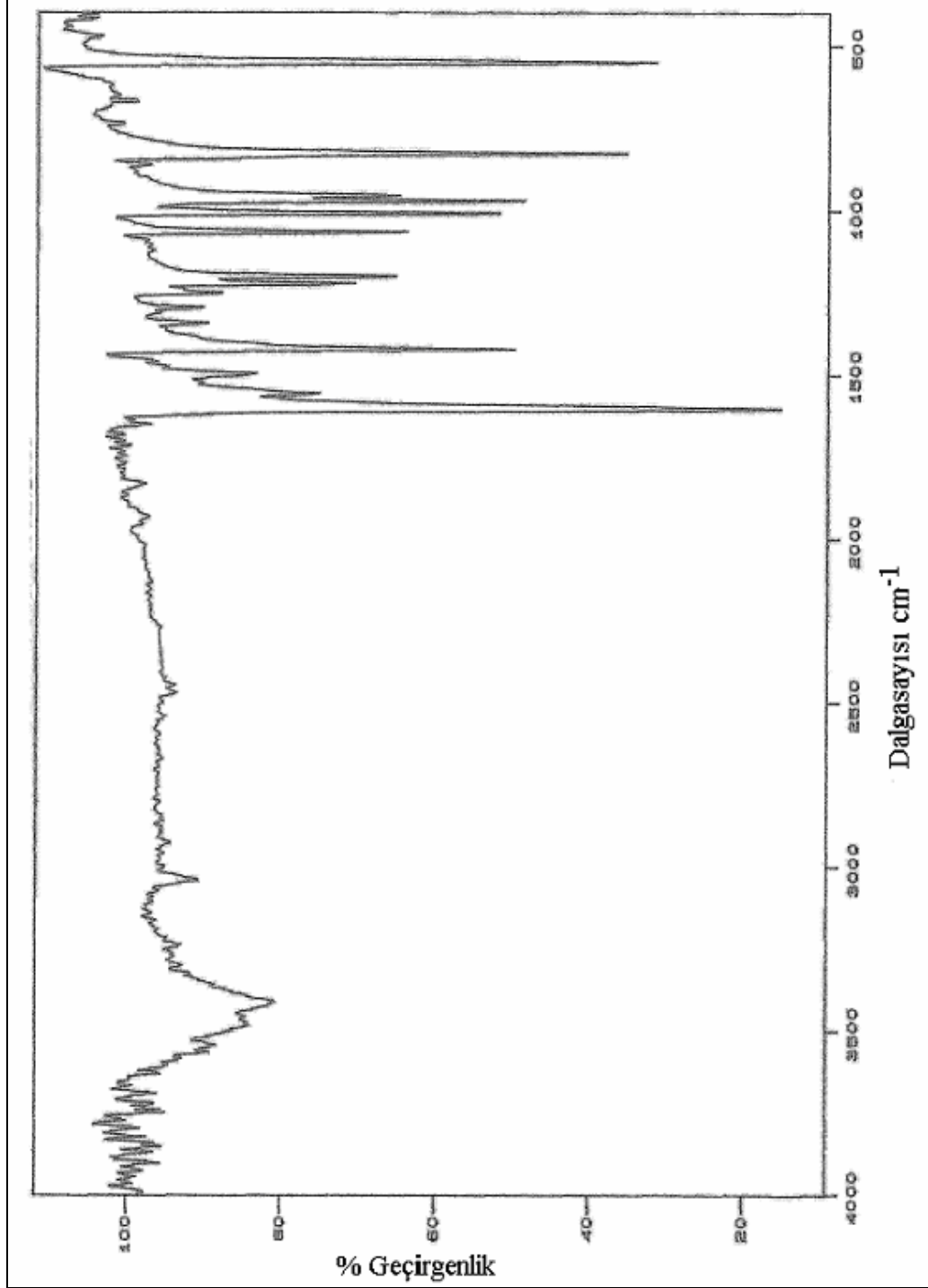
Şekil 1.7. Hg(bpe₁)Br₂ bileşiğinin IR spektrumu (KBr)

EK-1(Devam) Trans 1,2-bis(4-piridil) etilen molekülü ile hazırlanan metal halojen bileşiklerin infrared titreşim spektrumları



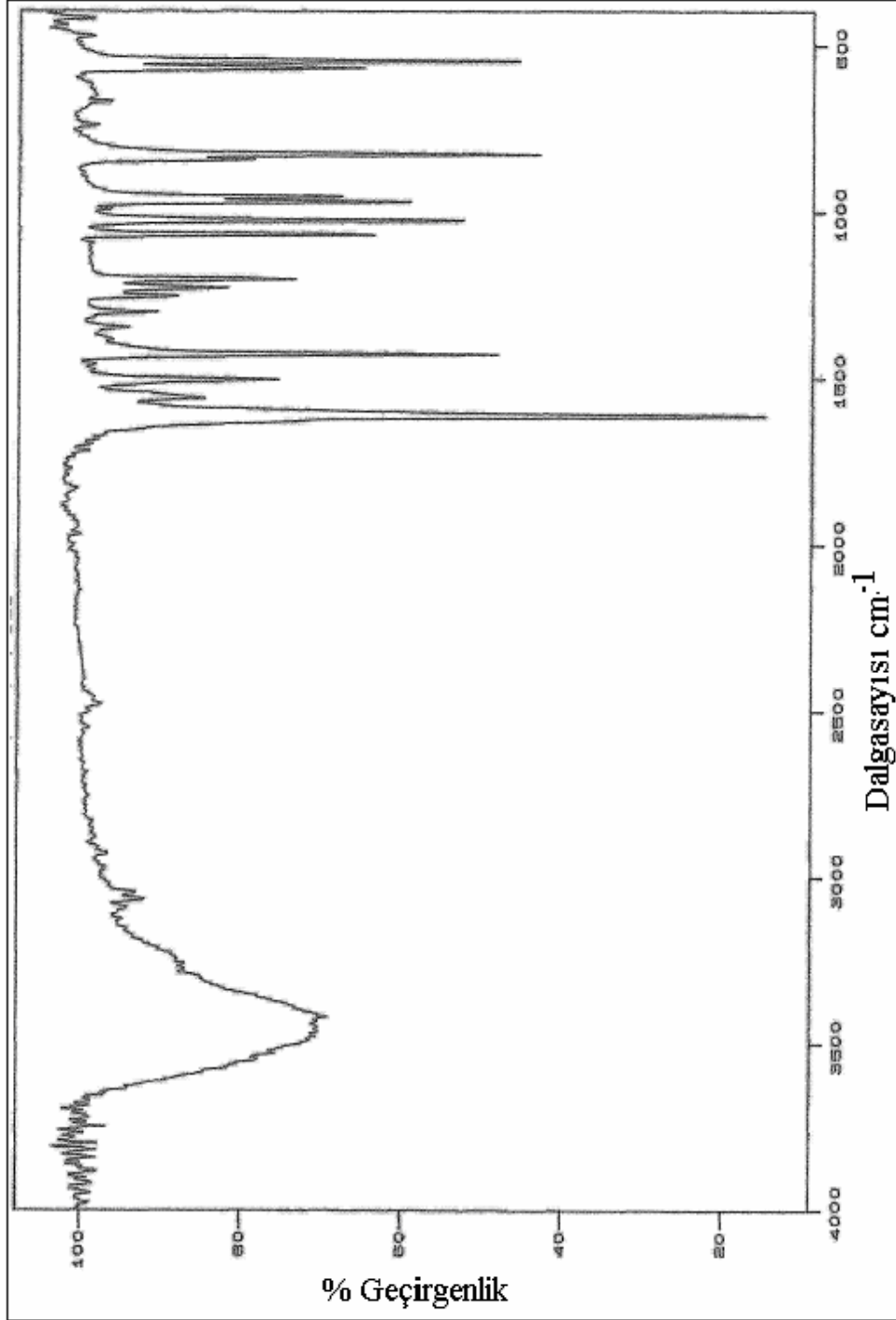
Şekil 1.8. Hg(bpe₁)Cl₂ bileşiğinin IR spektrumu (KBr)

EK-1(Devam) Trans 1,2-bis(4-piridil) etilen molekülü ile hazırlanan metal halojen bileşiklerin infrared titreşim spektrumları



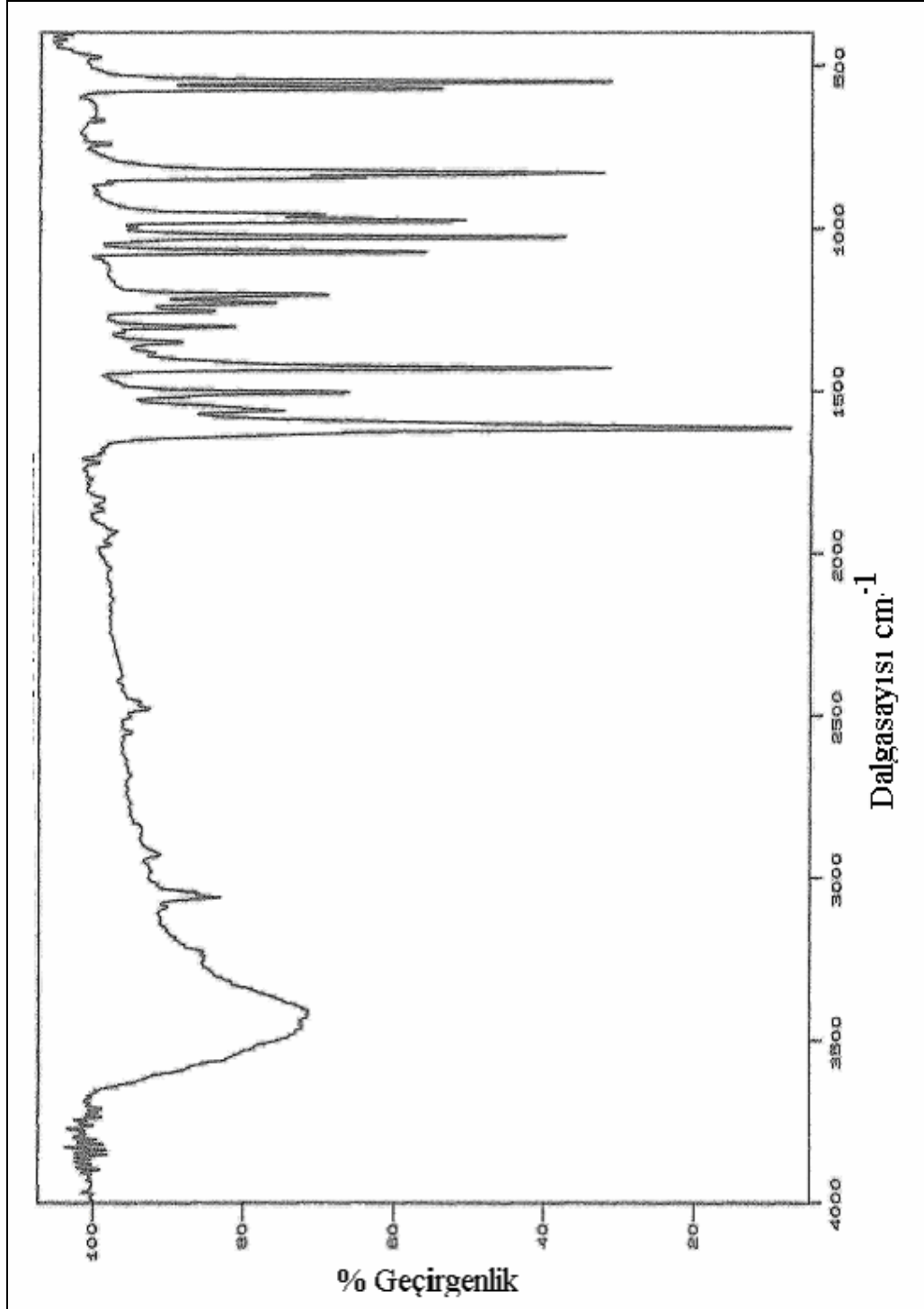
Şekil 1.9. Hg(bpe₁)₂ bileşiğinin IR spektrumu (KBr)

EK-1(Devam) Trans 1,2-bis(4-piridil) etilen molekülü ile hazırlanan metal halojen bileşiklerin infrared titreşim spektrumları



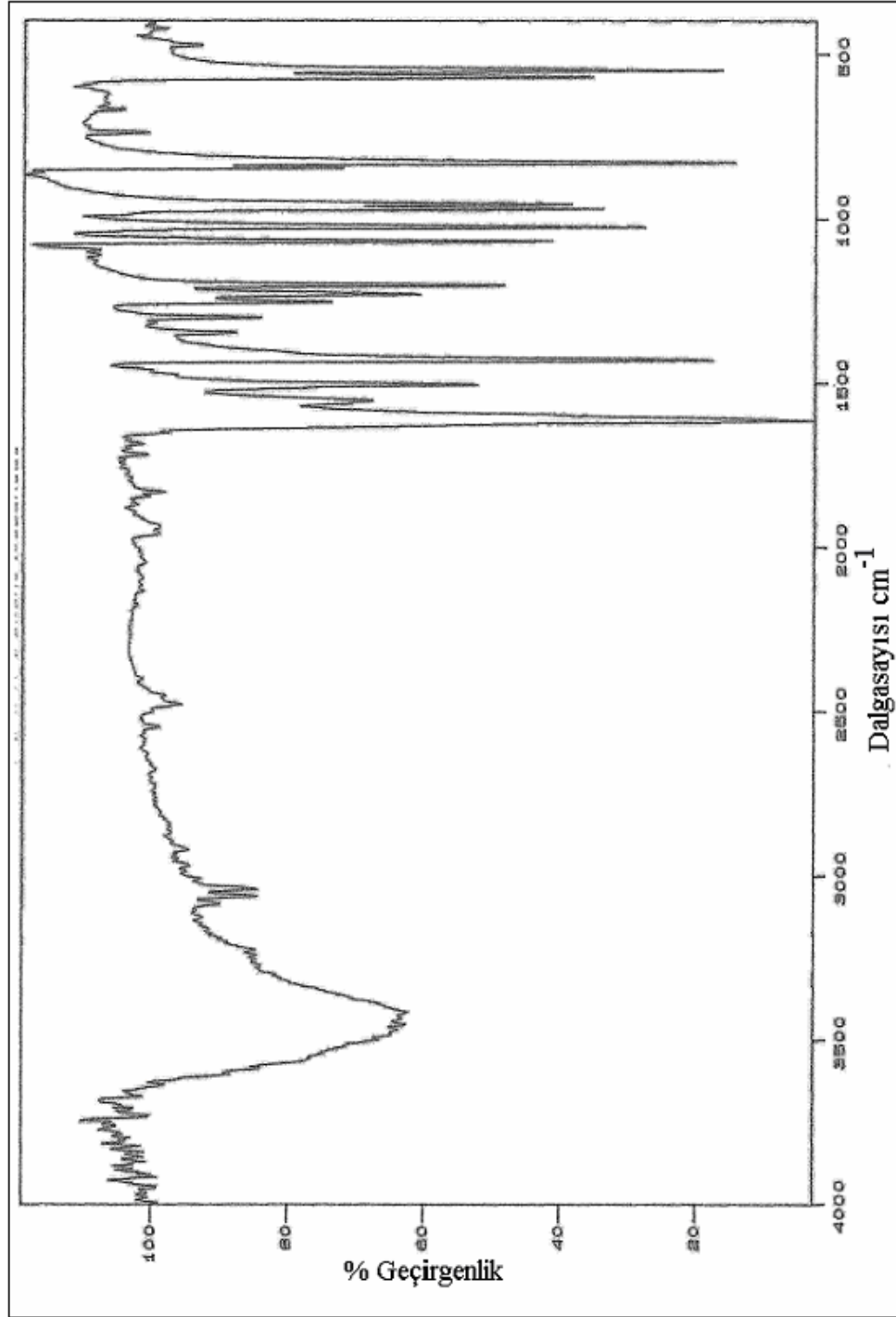
Şekil 1.10. Zn(bpe₁)Br₂ bileşiğinin IR spektrumu (KBr)

EK-1(Devam) Trans 1,2-bis(4-piridil) etilen molekülü ile hazırlanan metal halojen bileşiklerin infrared titreşim spektrumları



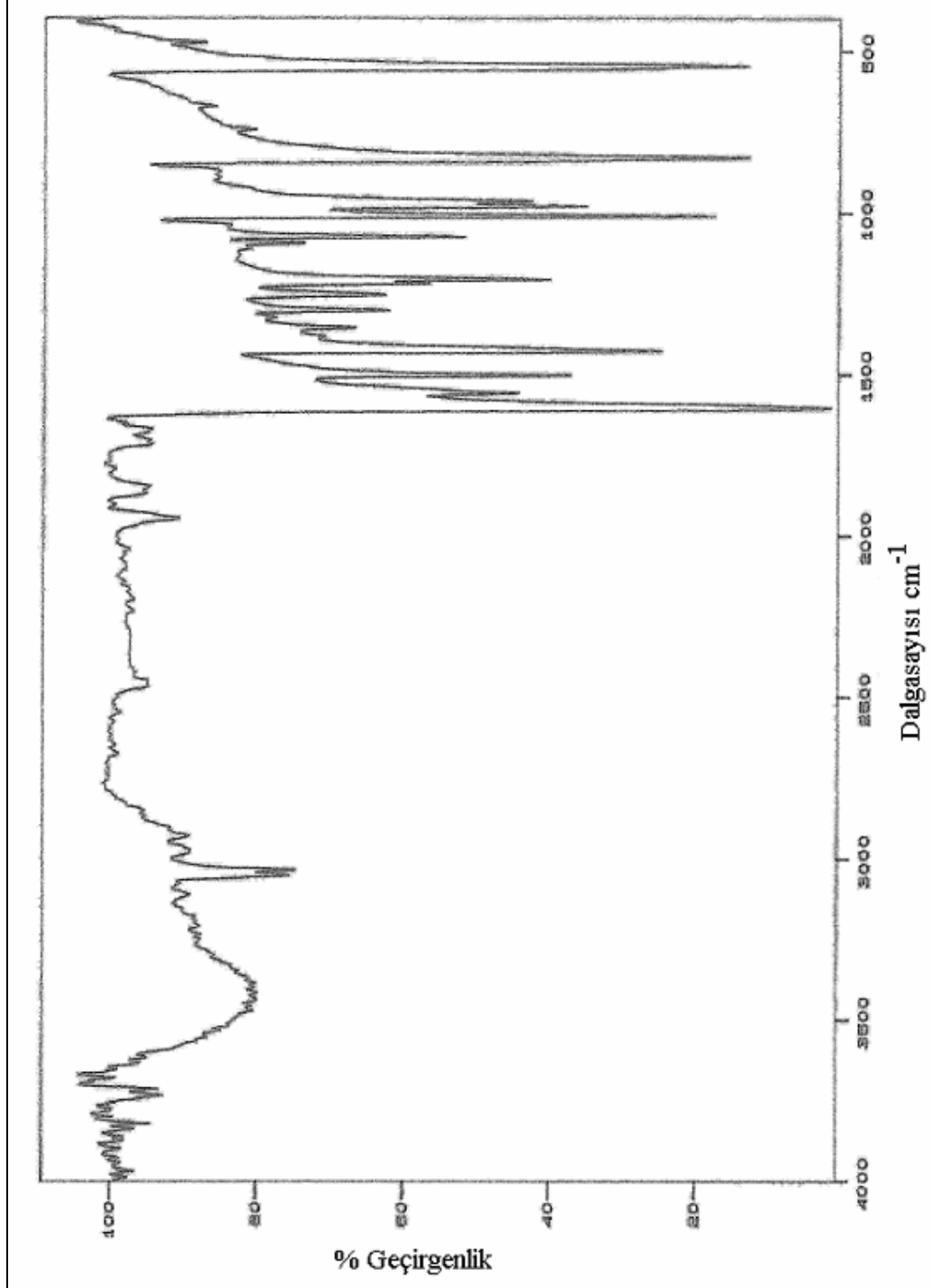
Şekil 1.11. Zn(bpe₁)Cl₂ bileşiğinin IR spektrumu (KBr)

EK-1(Devam) Trans 1,2-bis(4-piridil) etilen molekülü ile hazırlanan metal halojen bileşiklerin infrared titreşim spektrumları



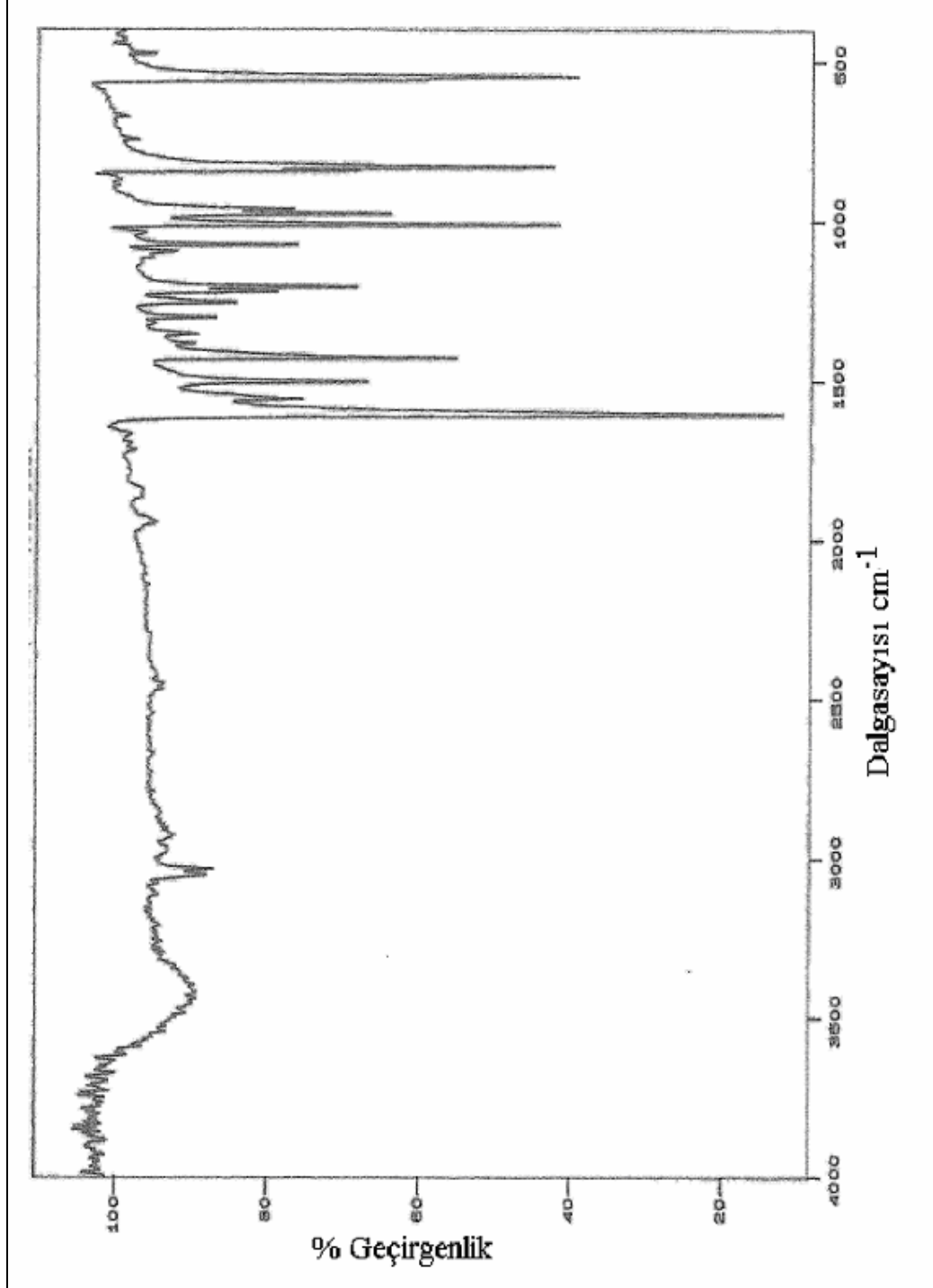
Şekil 1.12. Zn(bpe₁)₂ bileşiğinin IR spektrumu (KBr)

EK-1(Devam) Trans 1,2-bis(4-piridil) etilen molekülü ile hazırlanan metal halojen bileşiklerin infrared titreşim spektrumları



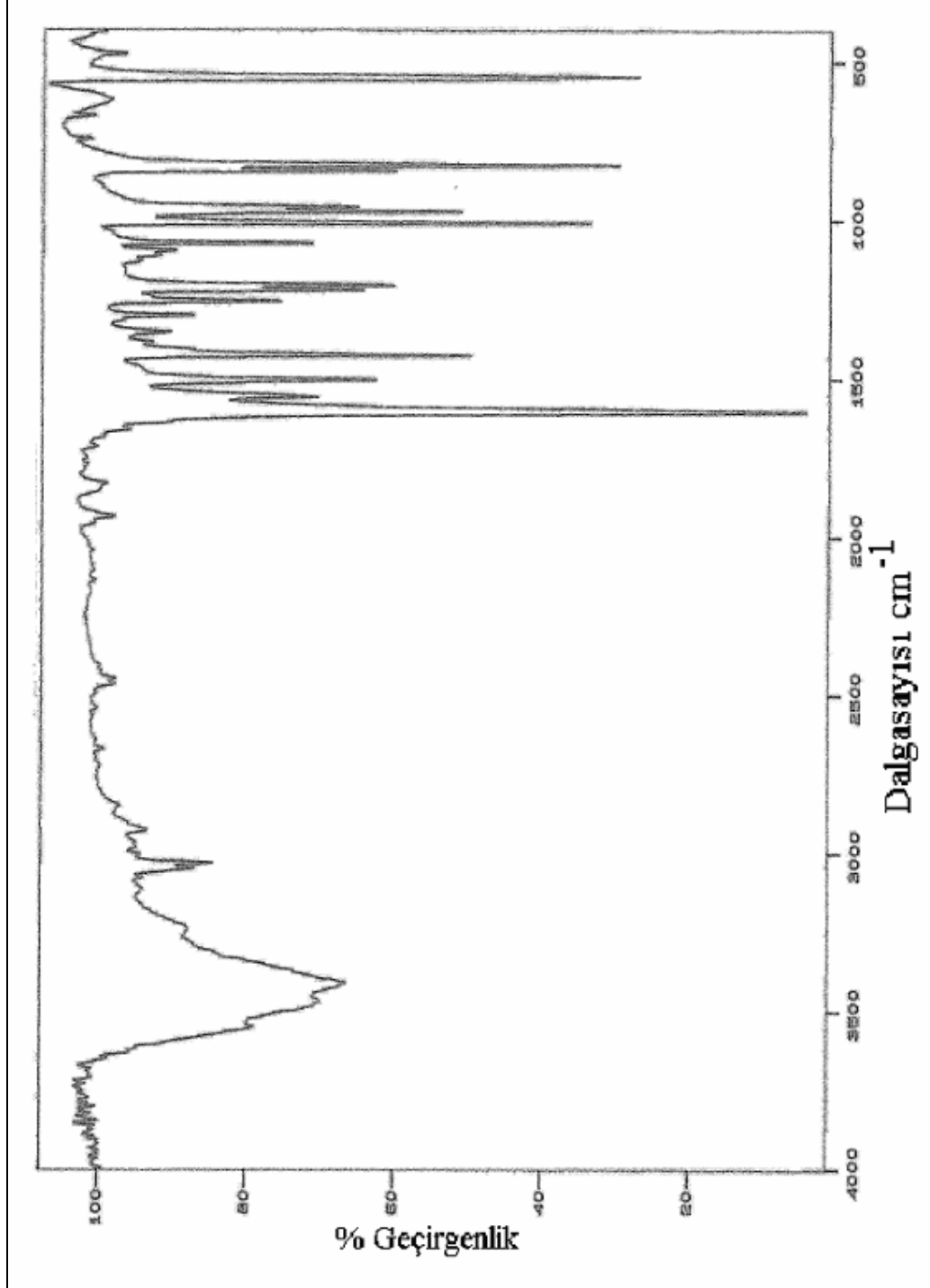
Şekil 1.13. Cd(bpe₁)Cl₂ bileşiğinin IR spektrumu (KBr)

EK-1(Devam) Trans 1,2-bis(4-piridil) etilen molekülü ile hazırlanan metal halojen bileşiklerin infrared titreşim spektrumları



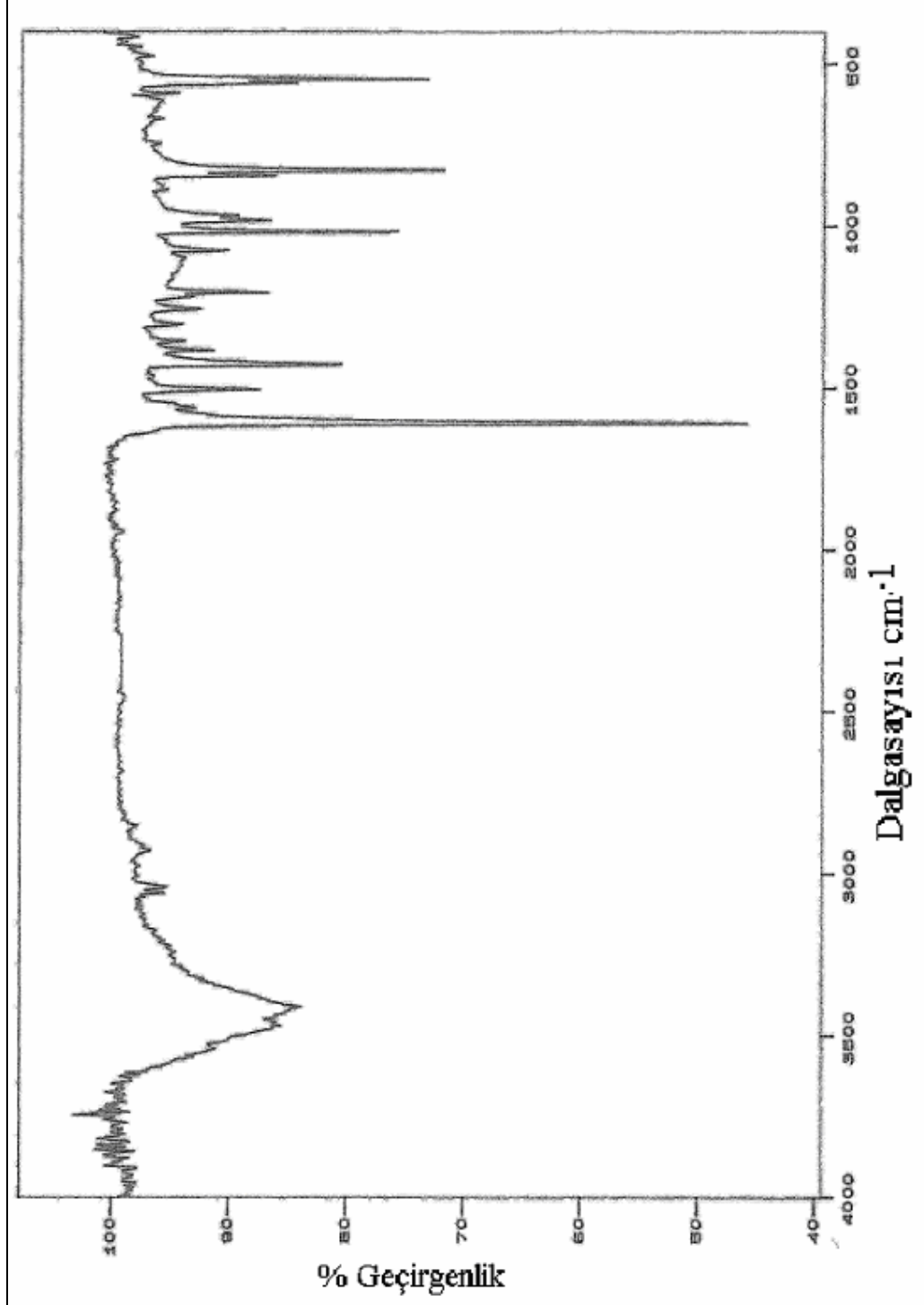
Şekil 1.14. Cd(bpe₁)Br₂ bileşiğinin IR spektrumu (KBr)

EK-1(Devam) Trans 1,2-bis(4-piridil) etilen molekülü ile hazırlanan metal halojen bileşiklerin infrared titreşim spektrumları



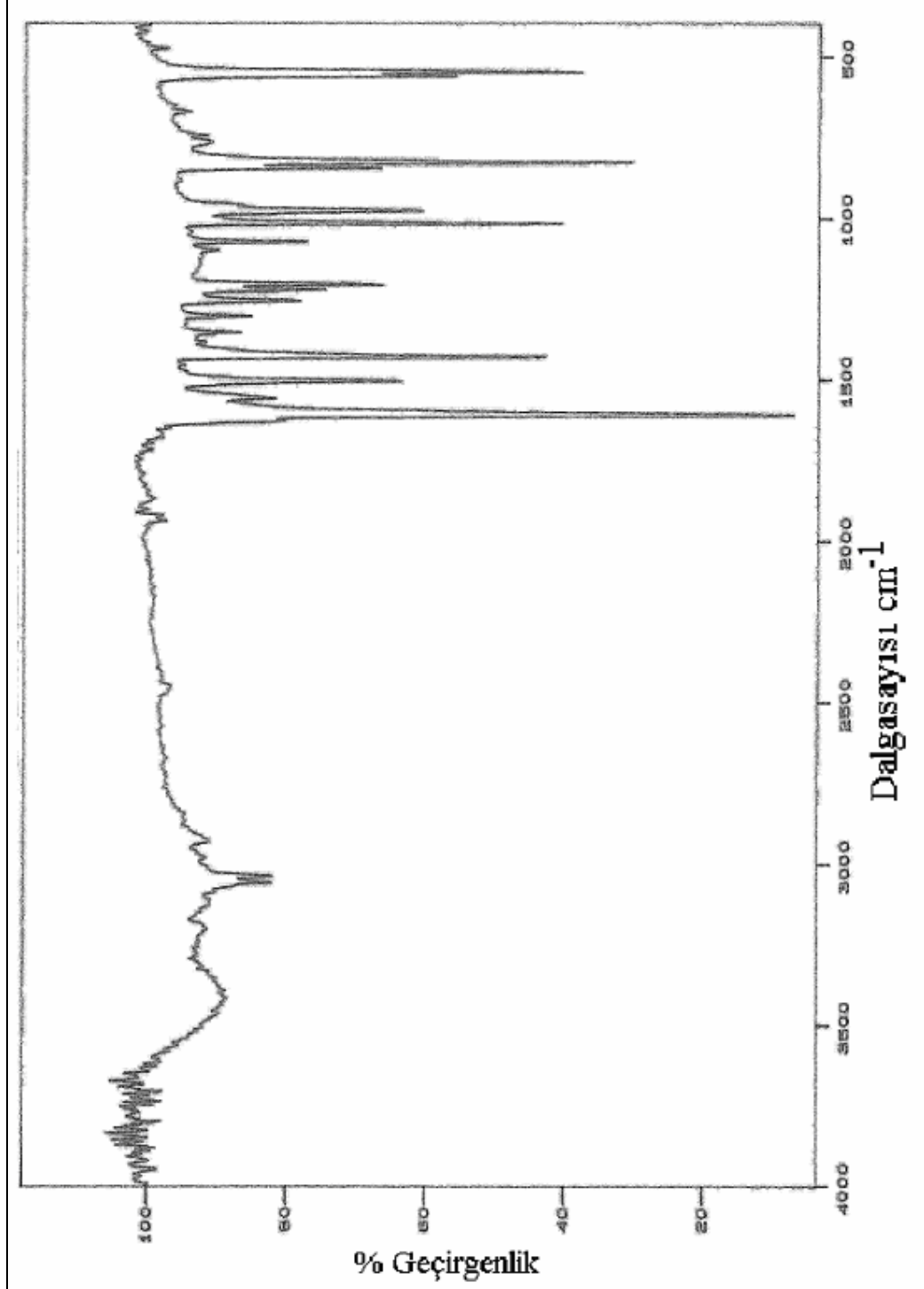
Şekil 1.15. Cd(bpe₁)₂ bileşiğinin IR spektrumu (KBr)

EK-1(Devam) Trans 1,2-bis(4-piridil) etilen molekülü ile hazırlanan metal halojen bileşiklerin infrared titreşim spektrumları



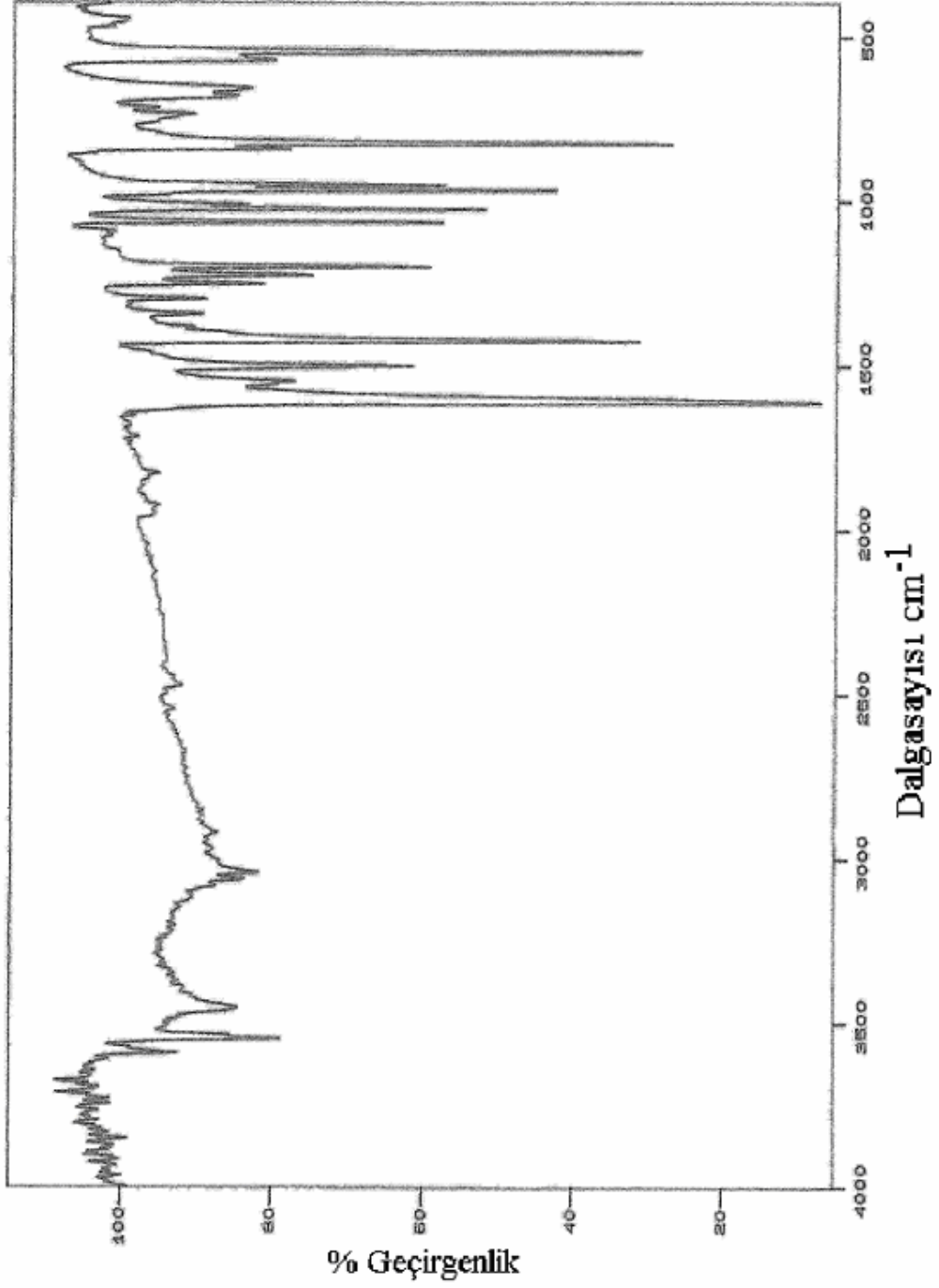
Şekil 1.16. $\text{Co}(\text{bpe}_1)\text{Cl}_2$ bileşiğinin IR spektrumu (KBr)

EK-1(Devam) Trans 1,2-bis(4-piridil) etilen molekülü ile hazırlanan metal halojen bileşiklerin infrared titreşim spektrumları



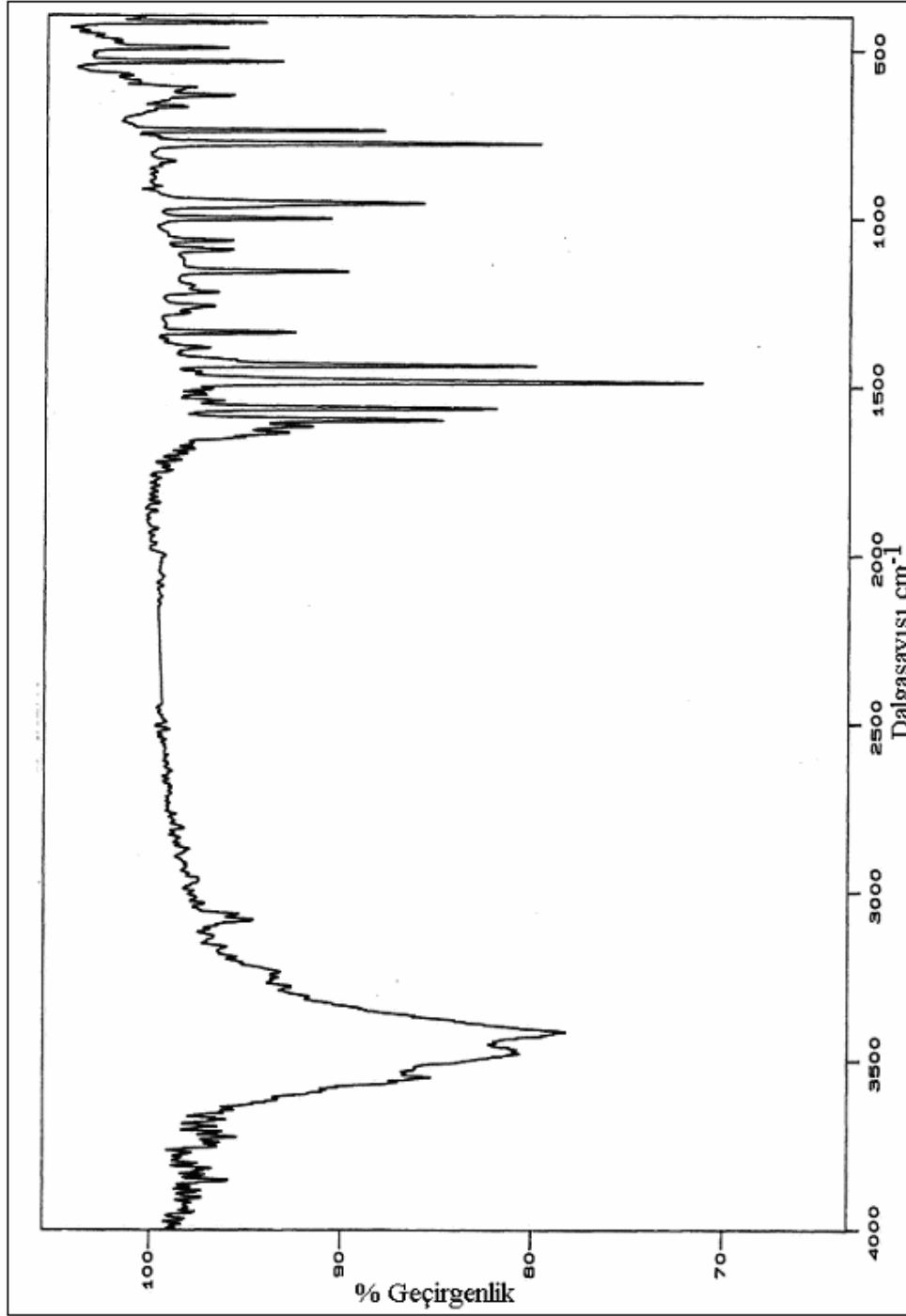
Şekil 1.17. $\text{Co}(\text{bpe}_1)\text{Br}_2$ bileşiğinin IR spektrumu (KBr)

EK-1(Devam) Trans 1,2-bis(4-piridil) etilen molekülü ile hazırlanan metal halojen bileşiklerin infrared titreşim spektrumları



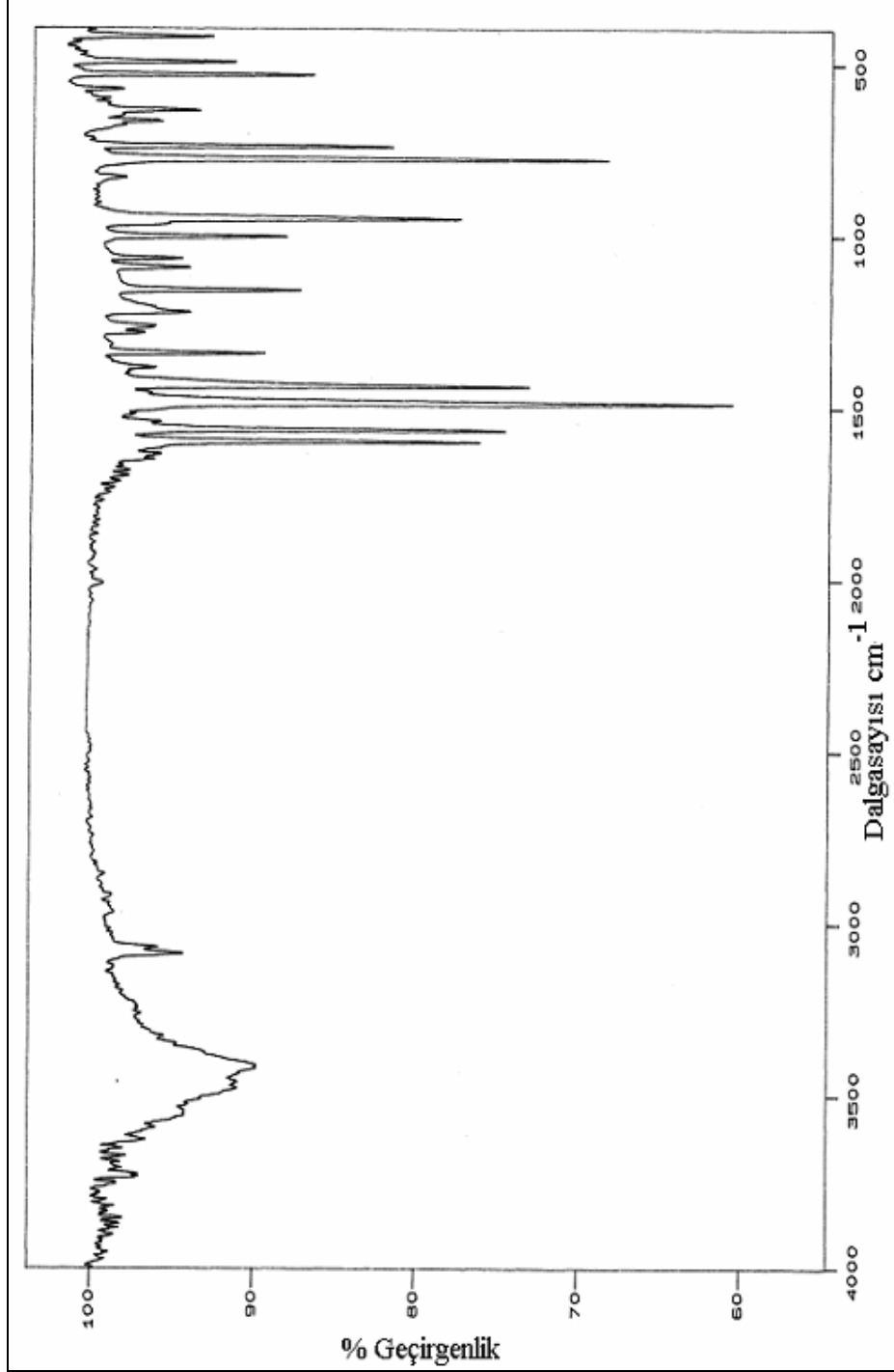
Şekil 1.18. $\text{Co}(\text{bpe}_1)\text{I}_2$ bileşiğinin IR spektrumu (KBr)

EK-2. 1,2 bis(2-piridil)etilen molekülünün metal halojen bileşiklerinin titreşim spektrumları



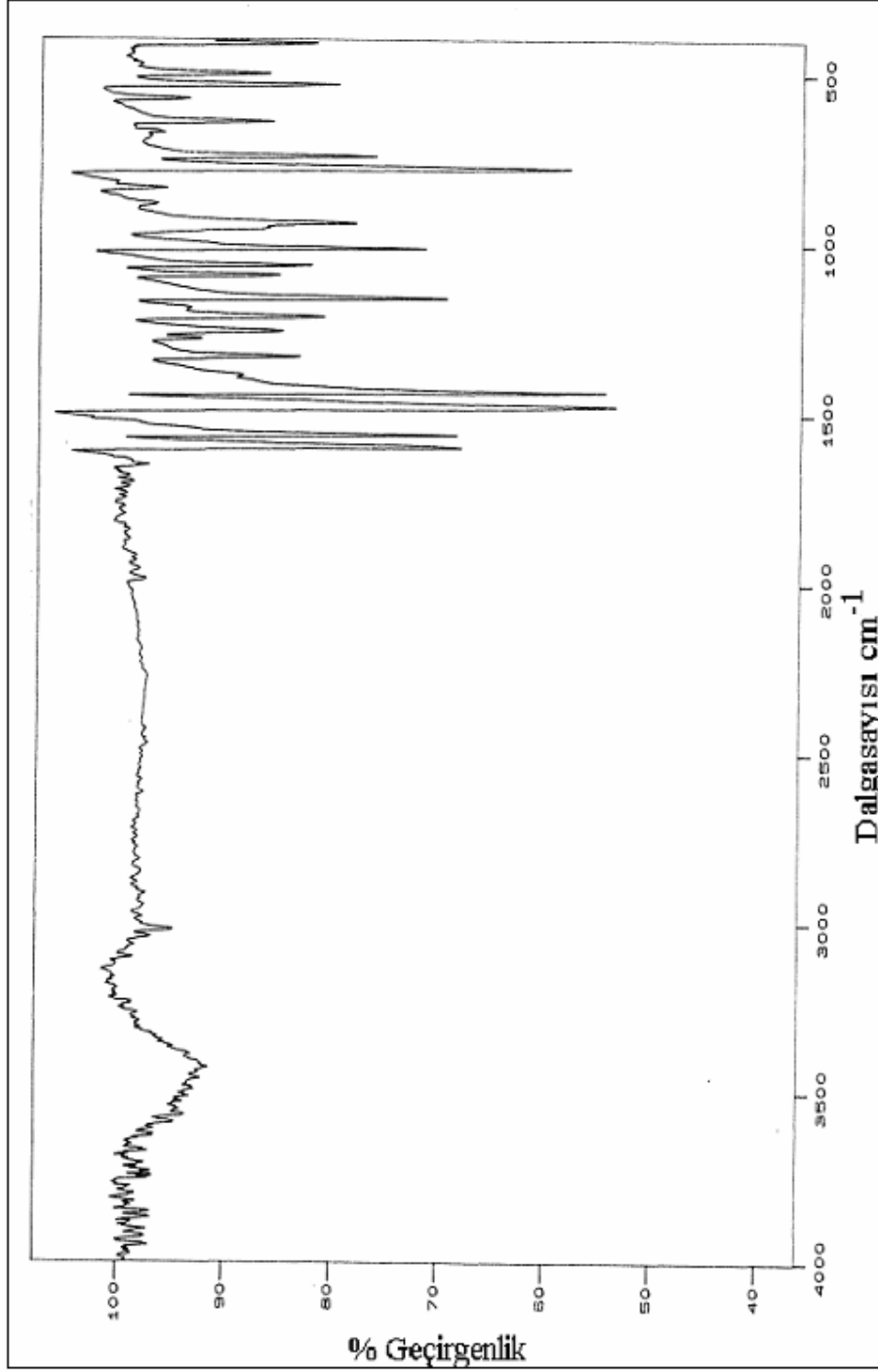
Şekil 2.1. Cd(bpe₂)Br₂ bileşiğinin IR spektrumu (KBr)

EK-2.(Devam) 1,2 bis(2-piridil)etilen molekülünün metal halojen bileşiklerinin titreşim spektrumları



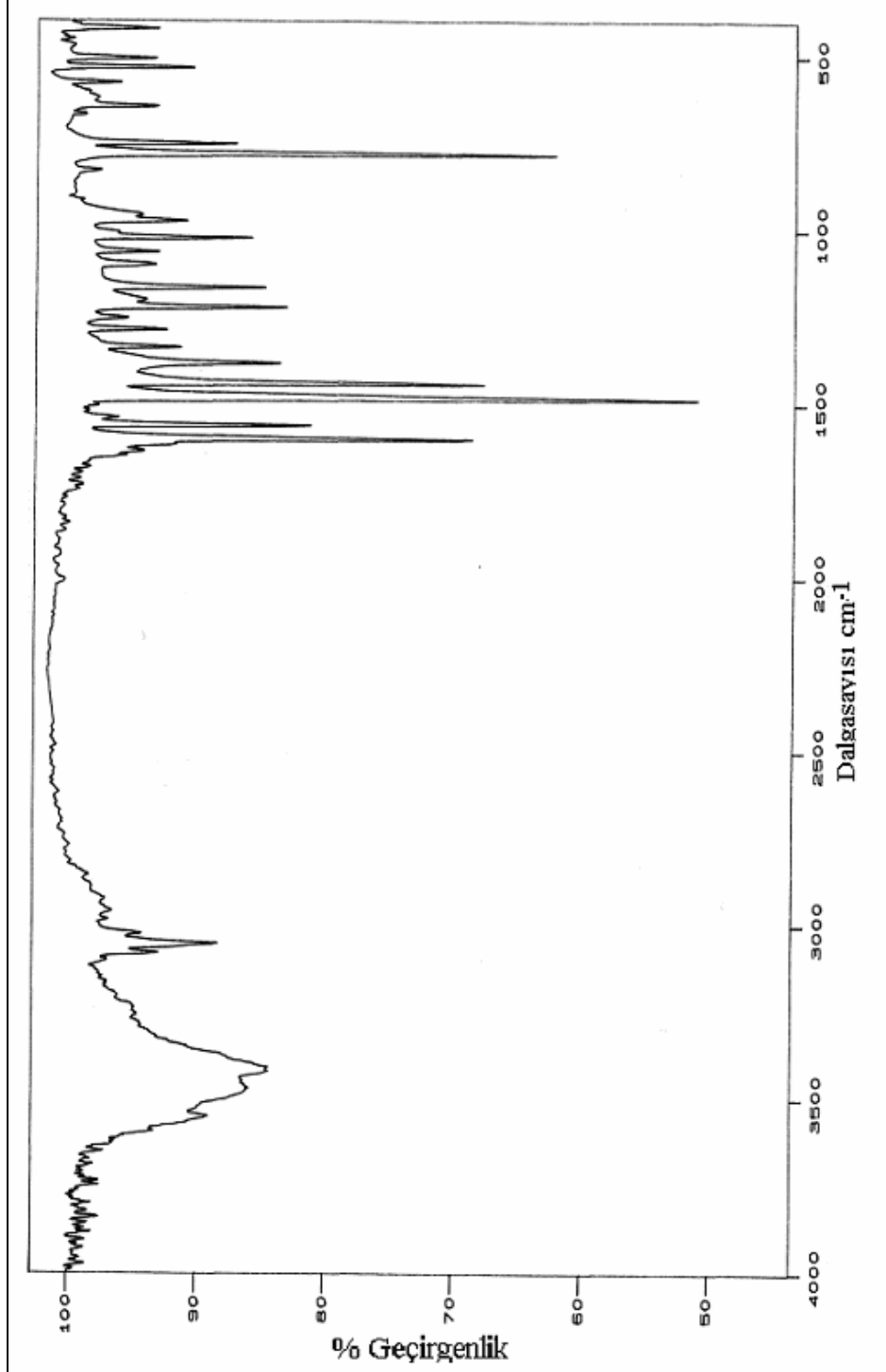
Şekil 2.2. Cd(bpe₂)Cl₂ bileşiğinin IR spektrumu (KBr)

EK-2.(Devam) 1,2 bis(2-piridil)etilen molekülünün metal halojen bileşiklerinin titreşim spektrumları



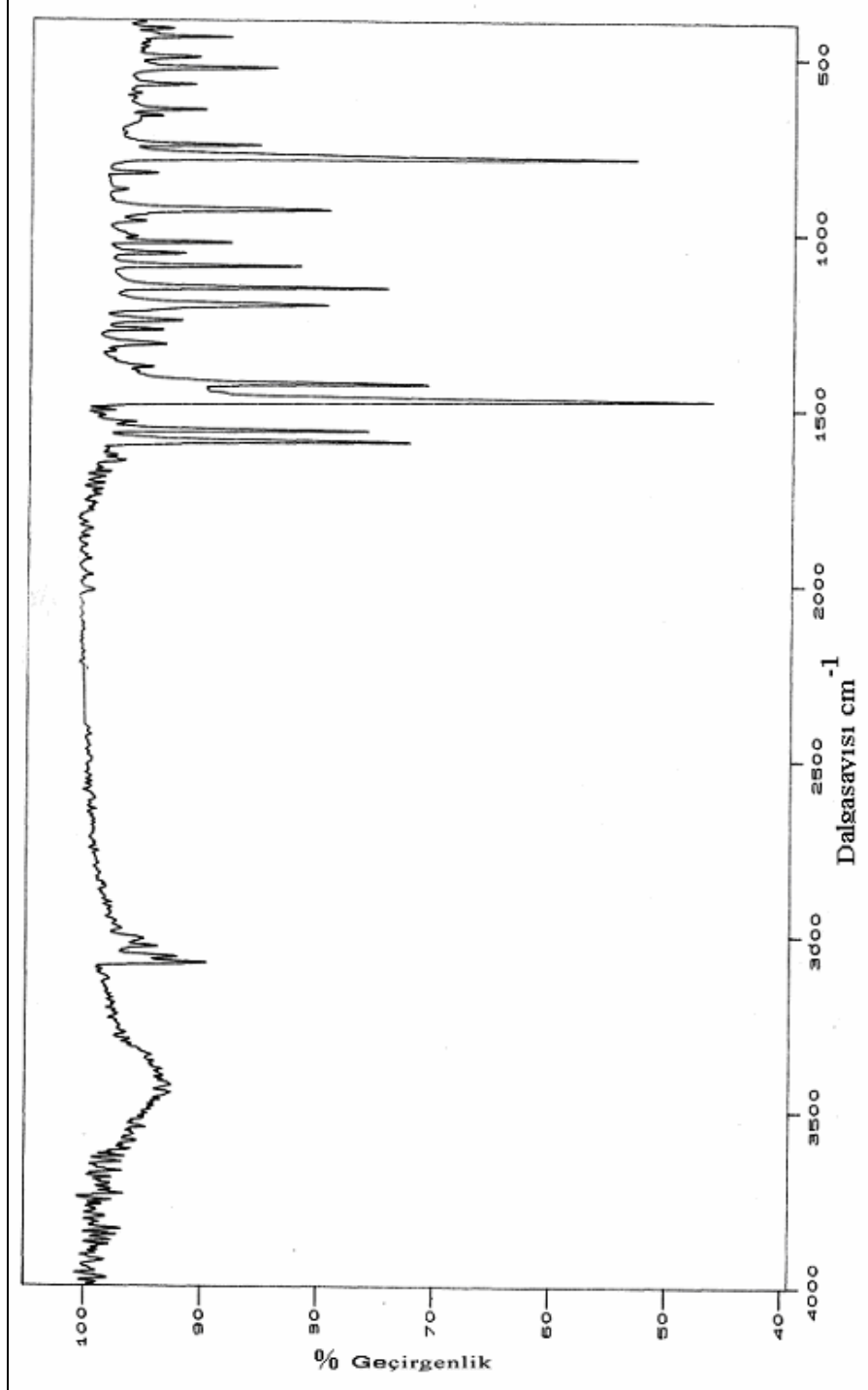
Şekil 2.3. Cd(bpe₂)I₂ bileşiğinin IR spektrumu (KBr)

EK-2.(Devam) 1,2 bis(2-piridil)etilen molekülünün metal halojen bileşiklerinin titreşim spektrumları



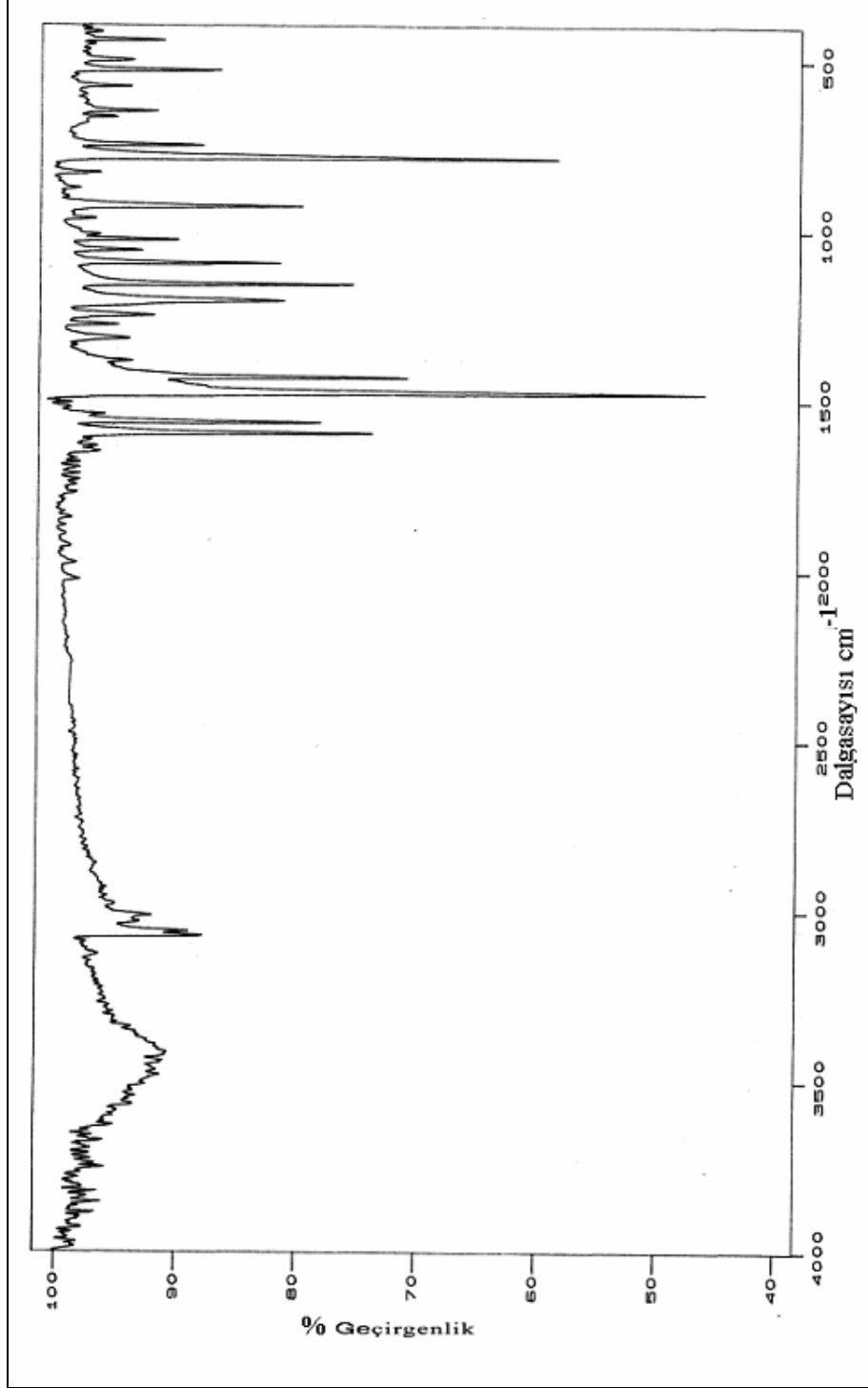
Şekil 2.4. $\text{Co}(\text{bpe}_2)\text{Cl}_2$ bileşiğinin IR spektrumu (KBr)

EK-2.(Devam) 1,2 bis(2-piridil)etilen molekülünün metal halojen bileşiklerinin titreşim spektrumları



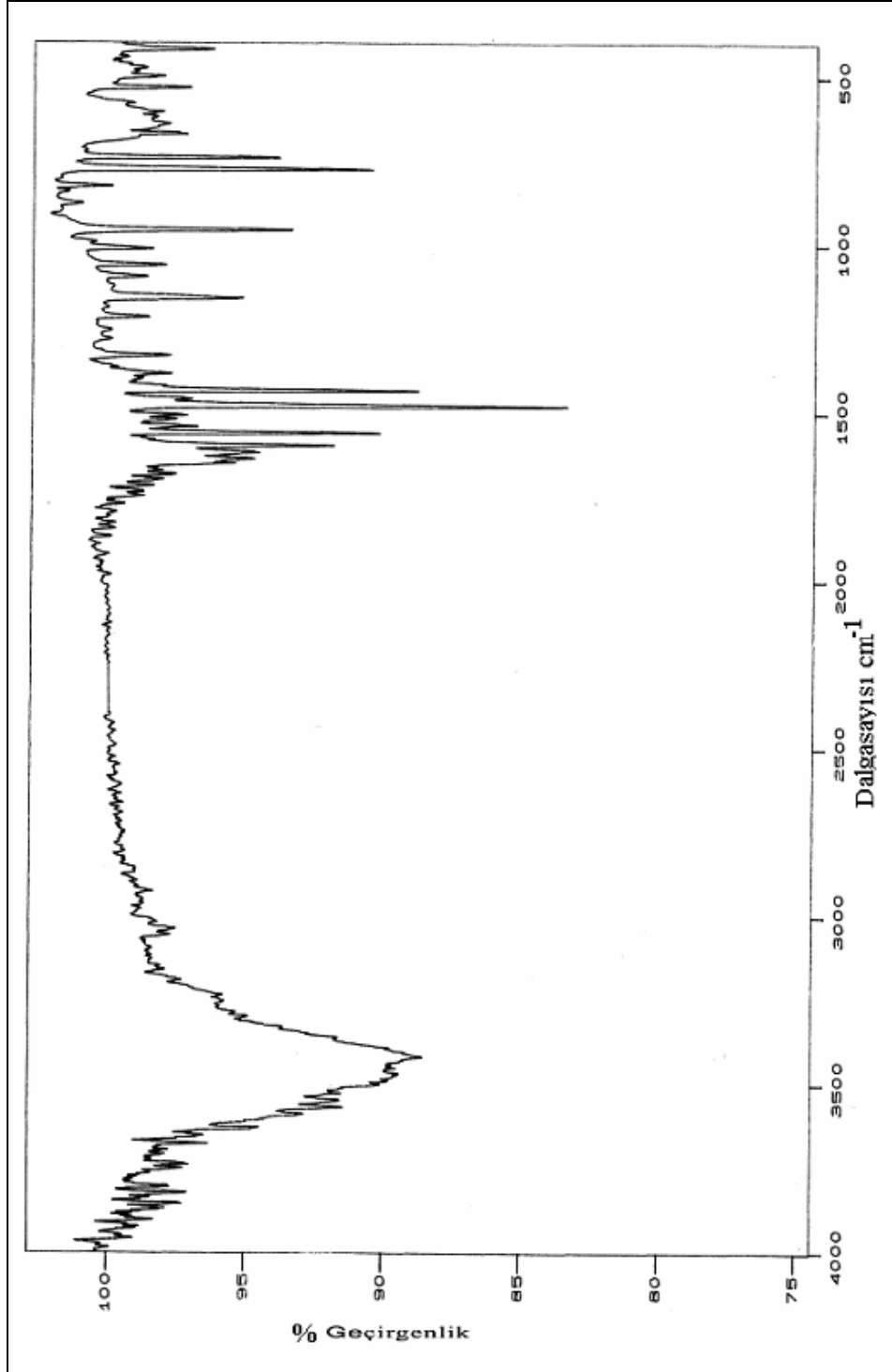
Şekil 2.5. Cu(bpe₂)Br₂ bileşiğinin IR spektrumu (KBr)

EK-2.(Devam) 1,2 bis(2-piridil)etilen molekülünün metal halojen bileşiklerinin titreşim spektrumları



Şekil 2.6. Cu(bpe₂)Cl₂ bileşiğinin IR spektrumu (KBr)

EK-2.(Devam) 1,2 bis(2-piridil)etilen molekülünün metal halojen bileşiklerinin titreşim spektrumları



Şekil 2.7. Cu(bpe₂)I₂ bileşiğinin IR spektrumu (KBr)

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ÖZHAMAM, Zehra
 Uyuşu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 29.06.1972 Zile/Tokat
 Medeni hali : Evli
 Telefon : 0 (312) 432 39 46
 e-mail : zehraozhamam@hotmail.com

Eğitim

| Derece | Eğitim Birimi | Mezuniyet tarihi |
|---------------|---------------------------------|------------------|
| Yüksek lisans | Gazi Üniversitesi /Fizik Bölümü | 2002 |
| Lisans | ODTÜ/ Fizik Bölümü | 1995 |
| Lise | Amasya Lisesi | 1989 |

İş Deneyimi

| Yıl | Yer | Görev |
|-----------|-----------------------------------|-----------------|
| 1996-1998 | Kırklareli Anadolu Lisesi | Fizik Öğretmeni |
| 1998-2000 | İncesu Anadolu Lisesi | Fizik Öğretmeni |
| 2000-2003 | Aliye Yahşi Anadolu Meslek Lisesi | Fizik Öğretmeni |
| 2003-2006 | Mamak Anadolu Lisesi | Fizik Öğretmeni |
| 2006-2007 | Yavuz Sultan Selim Anadolu Lisesi | Fizik Öğretmeni |

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

1.Özhamam,Z.,Yurdakul,M.,Yurdakul,Ş.,2006,DFT Studies and Vibrational Spectra of Trans 1,2-bis(4-pyridyl)ethylene and its Zinc(II)Halide Complexes,*Theochem*,761,113-118.

2.Özhamam,Z.,Yurdakul,M.,Yurdakul,Ş., HF and DFT Studies and Vibrational Spectra of 1,2-bis(2-pyridyl)ethylene and its Zinc(II)Halide Complexes, *Vibrational Spectroscopy* ,43(2007),335-343.