

1.GİRİŞ

Piridin ve benzer türden azot donörlü ligandların metal halojen komplekslerinin IR spektroskopisi ile incelenmesine ve stokiometri ve mümkün geometrik yapıların tartışılmasına dair ilk kapsamlı çalışma Clark ve arkadaşları tarafından yapılmıştır (Clark et al, 1965). Clark ve arkadaşları çalışmalarında merkezde metal atomu olmak üzere, halojenler ve ligand moleküllerinin birleşme oranları ile metal atomu etrafındaki yerleşimlerine bağlı olarak, geometrik yapılar hakkında bilgiler sunmuştur. Metal piridin komplekslerinde tetrahedral($MX_2 \cdot 4py$), oktahedral($MX_2 \cdot 4Py$, $MX_3 \cdot 3Py$, $MX_4 \cdot 2Py$ ve bunların cis, trans izomerleri), polimerik oktahedral ve bozuk polimerik oktahedral ($MX_2 \cdot 2Py$ ve cis trans izomerleri) yapılar gözlenebileceği sonucuna ulaşmışlardır.

Son zamanlara doğru piridin türevi ve tek karboksilamid fonksiyonel gruplu nikotinamid ligand molekülünün, $M(nia)_2Ni(CN)_4$ geçiş metali tetrasiyanonikelat ve $M(nia)_2X_2$ ($M=Cd, Ni, Cu, Hg$ ve $X= Cl, Br$) ve $Ni(nia)_4Br_2$ metal halojen bileşikler sentezlenmiş, IR spektrumları kaydedilerek gözlenen tüm bandlar için titreşimsel işaretlemeler yapılmış, ligand molekülünün serbest durumdaki titreşim modları ile ilgili durumdaki değerler karşılaştırılmış ve bu yolla oluşan yeni bileşikler için mümkün geometrik yapılar tartışılmıştır. Bunların yanında nikotinamidin titreşim modları üzerine koordinasyonun etkisi de analiz edilmiştir (Bayarı ve diğerleri, 2003).

Yine benzer yapıları bir ligand molekülü olan izonikotinamide molekülü kullanılarak, $M(iso)_2X_2$ ($M= Co, Mn, Zn$; $X= Cl, Br$) ve $M(iso)X_2$ ($M=Zn, Cu$; $X=I$; $M=Hg, X=Br$) metal halojen bileşikler sentezlenmiş, $4000-200\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde IR spektrumları kaydedilerek gözlenen tüm bandlar için titreşimsel işaretlemeler yapılmış, titreşimsel frekanslarındaki keskin kaymalara bağlı olarak yapı analizi yapılırken, tüm modlar için toplam kaymaların merkez geçiş metali atomuna ve aynı metal atomu için halojenlere bağlılığı analiz edilmiştir. Kaymaların metallerin ikinci iyonizasyon enerjisindeki sıralama ile aynı, halojenlerde ise $Cl > Br > I$ şeklinde olduğu sonucuna varılmıştır. Metal halojen komplekslerinin X-ışınları toz difraksiyonları ve elemental analizleri ile birlikte net bir yapı açıklamasına gidilmiştir (Yurdakul ve diğerleri, 2003).

İzonikotinic asit N-oksit (INO) ligand molekülü için metal halojen bileşiklerinin hazırlanmasına dair bir çalışma bulunmamakla birlikte, nikotinic ve izonikotinic asit N-oksit ligand moleküllerinin geçiş metalleri asetat reaksiyonları incelenmiştir (Gelfand et al, 1980). Burada ligand molekülünün serbest ve metal asetat komplekslerinin titreşimsel işaretlemeleri yapılmış, elektronik spektrumları kaydedilmiş ve manyetik davranışları incelenerek sonuçta oluşan bileşiklere ait mümkün olabilecek geometrik yapılar belirlenmiştir.

İzonikotinic asit N-oksidin metal iyonları ile yapılan bir araştırma da, bazı iki değerlikli metal tuzlarının elde edilmesi olmuştur (Palepu et al, 1979). Burada koordinasyonun gerçekleşmesinin mümkün olabileceği bölgeler üzerine daha hassas yaklaşarak işaretlemeler ve bileşik yapılar için frekans kaymaları analiz edilmiş, termogravimetrik analiz ve X-ışınları kırınımı yoluyla da incelenmesi ile birlikte geometrik yapıların durumu tartışılmıştır.

INO ligandının metal komplekslerine dair bir diğer çalışma da üç merkezli Cu(II) kompleksinin yapısının belirlenmesidir (Hilkka, 1983). Burada X-ışınları kristal yapısı analiz sonuçları değerlendirilerek, merkez bakır atomu olmak üzere, ligand moleküllerinin koordinasyondaki konumları ve bağlanma yerleri ve oluşan bileşiğe ait geometrik parametreler açıklanmış ve yapı tanımlanması yapılmıştır.

İzonikotinic asit N-oksit molekülünün IR spektral incelemeleri dışında, nikotinic asit N-oksit ile birlikte lantanid komplekslerinin X-ışınları ve lüminesans özellikleri incelenmiş, geometrik parametreler ve yapılar açıklanmıştır (Maoh et al, 1998). İzonikotinic asit N-oksit ligandı için başka bir lüminesans ve X-ışınları difraksiyon incelemesi altı sulu Mn kompleksi üzerine olmuştur (Can ve diğerleri, 2004). Bu çalışmada lüminesans ve X-ışınları difraksiyon yapısı yanında, IR spektrumunda gözlenen önemli bandlar için titreşimsel işaretlemeler de yapılmış ve frekans kaymalarını da takip ederek, bağlanma durumunda frekans değişimleri incelenmiştir. Karboksil grubu donörü ile piridin donörü arasında etkililik karşılaştırması da yapılmış ve sonuçta elde edilen kompleks için geometrik yapı verilmiştir.

Bu çalışmada genel formülleri $M_n(INO)_mX_{2n}$ ile verilen bazı izonikotinic asit N-oksit metal halojen kompleksleri ilk kez sentezlenerek elemental analiz ve IR spektrumları analiz edilmiş, spektrumlarda gözlenen tüm bandlar için işaretlemeler yapılmış ve ligandın serbest durumdaki frekans değerleri ile bağlı durumdaki frekans değerleri birlikte değerlendirilerek koordinasyon için mümkün durumlar tartışılmış. Kaynak çalışmaları ile birlikte karşılaştırmalı olarak geometrik yapılar için çizimler sunulmuş, titreşimsel frekanslardaki kaymalar yorumlanmış ve spektral benzerliklerle yapı benzerliği arasındaki ilişkiler değerlendirilmiştir.

2.MOLEKÜLER TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ

Moleküler titreşim spektroskopisi, maddenin elektromanyetik dalgayla etkileşmesini inceler. Molekülün yapısıyla ilgili olan molekül simetrisi, bağ uzunluğu, bağlar arasındaki açılar, bağ kuvvetleri, molekül içi ve moleküller arası kuvvetler ile elektronik dağılım gibi molekülün fiziksel ve kimyasal özellikleriyle ilgili olan bilgiler spektroskopi çalışmalarından elde edilebilir (Woodward, 1972). 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) (Chang, 1971).

Çizelge 2.1: Elektromanyetik spektrum bölgeleri.

λ (Dalga Boyu)	Bölgesi	İncelendiği Spektral Bölge	Frekans(Hz)
300m-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	IR	Moleküler Dönme ve Titreşim	$10^{12} - 3.10^{14}$
1 μ m- 300A ⁰	Görünür veya Morötesi (UV)	Elektronik Geçişler Dış e ⁻	$3.10^{14} - 10^{16}$
100A ⁰ - 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 (Whiffen, 1971). Elektronik titreşim ve dönme enerjilerinin birbirinden çok farklı mertebelerde olduğunu varsayan Born Oppenheimer yaklaşımına göre toplam enerji;

$$E_{Toplam} = E_{tit} + E_{dön} + E_{elek} \quad (2.1)$$

titreşim, dönme ve elektronik enerjilerinin toplamı olarak yazılabilir (Bransden et al, 1983). Bir moleküldeki toplam enerjinin değişimi;

$$\Delta E_{Toplam} = \Delta E_{tit} + \Delta E_{dön} + \Delta E_{elek} \quad (2.2)$$

ile verilir. Bu enerjilerin birbirlerine oranları ise

$$\Delta E_{elek} = \Delta E_{tit} \cdot 10^3 = \Delta E_{dön} \cdot 10^6 \quad (2.3)$$

şeklinde ifade edilir (Banwell, 1983).

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 IR spektrum bölgesinde incelenir. Titreşim enerji seviyesi arasındaki geçişler IR ve Raman spektroskopisi ile incelenir.

2.1. IR Spektroskopisi

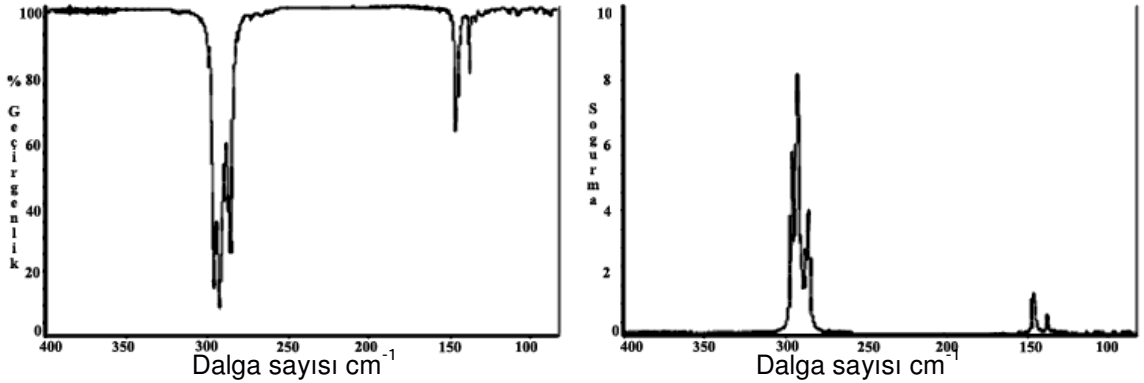
İnfrared spektroskopisi özellikle organik ve inorganik kimyacılar tarafından kullanılan en genel spektroskopi yöntemlerinden biridir. IR spektroskopisinin temel amacı, bir örnekteki kimyasal fonksiyonel grupların belirlenmesi ve analiz edilmesidir. Farklı fonksiyonel gruplar IR radyasyonu altında farklı karakteristik soğurulma frekanslarına sahiptirler. IR spektroskopisinin en önemli özelliği; bileşik yapıların tanımlanmasında ve açıklanmasında etkili olduğu gibi, örneğin katı, sıvı ve gaz fazlarının tümünde ölçüm alınabilmesidir.

IR radyasyonları elektromanyetik spektrumun dalga sayısı cinsinden $\sim 13000-10\text{cm}^{-1}$ ve dalga boyu cinsinden $\sim 0,78-1000\mu\text{m}$ olduğu bir bölgesine karşılık gelir. Düşük frekansları mikrodalgalarla yüksek frekansları görünür bölge ile örtüşür. IR spektrum bölgeleri genel olarak dalga sayısı $\bar{\nu}$ yada dalga boyu λ ile gösterilir. Dalga sayısı; birim uzunlukta sığışan dalgaların sayısını temsil etmekte olup, IR absorpsiyon enerjisi ve frekansı ile doğrudan bir ilişki içindedir. Modern spektroskopi cihazlarının da birim olarak dalga sayısını tercih etmesi sebebi ile, çalışmamızda birim olarak dalga sayısının kullanılması tercih edilmiştir. Dalga boyu ile dalga sayısı arasındaki ilişki

$$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{\lambda(\mu\text{m})} \cdot 10^4 \quad (2.4)$$

şeklindedir.

IR absorpsiyon verileri x eksenini dalga boyu yada dalga sayısı ve y eksenini % geçirgenlik (Transmittans) yada soğurma yoğunluğu (Absorbans) şeklinde bir spektrum olarak kaydedilir. Şekil 2.1.1 de tanımlamalara uygun örnek bir IR spektrumu görülmektedir.



Şekil 2.1.1 : % Geçirgenlik ve Soğurma türünde kaydedilmiş spektrum örnekleri

% Geçirgenlik, T , örneğe gelen radyasyon şiddetinin (I_0) örnekten geçen radyasyon şiddetine (I) oranıdır. Soğurma, A , ise % Geçirgenliğin tersinin 10 tabanına göre logaritmasıdır.

$$A = \log\left(\frac{1}{T}\right) = -\log_{10} T = \log_{10}\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (2.5)$$

% Geçirgenlik ölçekli spektrumlar şiddetli ve zayıf bandlar arasında %0-%100 karşılaştırması yaparak net bir belirleme sağlarken, soğurma bölgesi sıfırdan başlayıp sonsuza uzandığı için netlik azalmaktadır. Bu yüzden bu çalışmada biz %geçirgenlik ölçekli spektrumlar kullanıldı. IR spektrumlarında dikkat edilmesi gereken diğer bir önemli husus da; aynı örnek için farklı spektrum profillerinin elde edilebilmesidir. Bu farklılıklar dalga sayısı ekseninde değil de şiddetler bakımından ortaya çıkmaktadır ve bu durumun spektrumlar alınırken kontrol edilmesi gerekir.

IR bölgesi yakın, orta ve uzak olmak üzere üç bölgeye ayrılır. Bu durum aşağıdaki çizelgede görülmektedir (Boulder, 2002).

GÖRÜNÜR BÖLGE		λ (cm)	λ (μ)	λ (cm^{-1}) (Dalga sayısı)	Enerji (E)
K I Z I L Ö T E S İ	Y A K I N	$7,8.10^{-5} - 3.10^{-4}$	0,78-3	12820-4000	10-37 Kcal/mol
	O R T A	$3.10^{-4}-3.10^{-3}$	3-30	4000-400	1-10 Kcal/mol
	U Z A K	$3.10^{-3}-3.10^{-2}$	30-300	400-33	0,1-1 Kcal/mol
MİKRO DALGA					

Çizelge 2.2: Dalga sayısı, dalga boyu ve enerji türünden IR spektrum bölgeleri

Burada en önemli olan ve en çok kullanılan kısım orta IR bölgesi olarak adlandırılan $4000-400\text{cm}^{-1}$ bölgesidir. Uzak IR, optik materyalin ve kaynakların özelliklerini incelemede, ağır atomlar içeren (kütle numarası 19'un üstünde) organik, inorganik ve organometalik bileşiklerin analizinde ve örneklerin örgü dinamikleri ve yapı gibi yapısal incelemelerinde bir çok kolaylıklar sağlar. Yakın IR spektroskopisi çok az hatalı yada örnek karşılaştırması yapmayan cihazlara gereksinim duyar ve uzaktan analizler için fiber optik aletlerle ve UV-görünür spektrometre

aletleri ile birlikte çalışabilir. Yüksek hızlarda nicel analizler yapmayı sağlar ve son yıllarda uzaktan işlem kontrol uygulamalarında artan bir ilgiye sahiptir. Orta IR bölgesi bizim için en önemli olan özelliği; organik moleküllerin temel titreşimlerinin belirlenmesinde ve yapı analizinde etkili bir şekilde kullanılmaktadır. Bu çalışmada bu özelliği ile orta IR bölgesi kullanılacaktır.

3. IR SOĞURMA TEORİSİ VE MOLEKÜLER TİTREŞİMLER

3.1. IR Geçişlerinin Orijini ve Temel Titreşim Seviyelerinin Oluşumu

Moleküllerde titreşim ve dönme olaylarının açıklanmasına dair ilk yaklaşıklık; iki atomlu moleküller ele alınarak titreşimlerin harmonik osilatör gibi, dönme hareketlerinin de katı döneç gibi davrandığı göz önüne alınmasıyla yapılmıştır. Aslında tam olarak bir harmoniklikten bahsedilemez. Bunun için gerekli ayrıntılı ifadeler de bakılacaktır. Bir basit harmonik osilatör gibi düşünüldüğünde molekülün titreşim enerjisi

$$E_{vib} = \left(v + \frac{1}{2} \right) h \nu \quad (3.1)$$

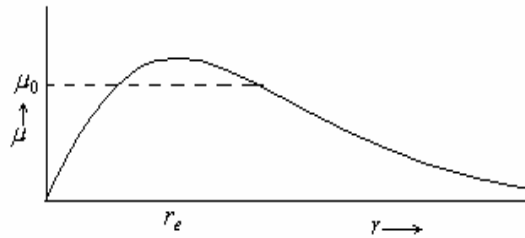
olarak verilir .

Bir moleküle ait bir titreşimin IR spektrumunda gözlenebilmesi için molekülün elektrik dipol momentinde bir değişim olması şarttır. Aksi halde IR aktif değildir. Bir moleküle ait elektrik dipol momentinin geçiş integrali

$$\mu_{nm} = \int \psi_n^* \mu \psi_m dr \quad (3.2)$$

ψ_n ve ψ_m sırasıyla uyarılmış ve taban durum titreşim dalga fonksiyonlarıdır. μ ise, elektrik dipol momentidir. Eğer bir molekül başlangıçta bir dipol momentine sahipse, elektrik dipol momentini molekülü oluşturan atomlar arası bağ uzunluğunun uzayıp kısılmasıyla değişir ve şöyle verilir:

$$\mu_{(r)} = \mu_0 + \left(\frac{d\mu}{dr} \right) q + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2\mu}{dr^2} \right) q^2 + \dots \quad (3.3)$$



Şekil 3.1: Molekülü oluşturan atomlar arası (çekirdek-çekirdek) uzaklık ile dipol momentin değişiminin tipik bir grafiği

μ_0 : Daimi elektrik dipol moment

$$q = r - r_e$$

r_e : Denge durumundaki bağ uzunluğu

(3.3) ifadesinin ilk iki teriminden sonrasını ihmal edip (3.2) denkleminde yerine yazarsak

$$\begin{aligned} \mu_{nm} &= \int \psi_n^* \left[\mu_0 + \left(\frac{d\mu}{dr} \right) q \right] \psi_m dr \\ &= \int \psi_n^* \left(\frac{d\mu}{dr} \right) q \psi_m dr \end{aligned} \quad (3.4)$$

Buradan anlaşılacağı üzere molekülün daimi bir dipol momente sahip olması da onun IR aktif olmasına yetmez. Titreşim halinde bu dipol momentin bileşenlerinden en az birinde mutlaka değişim olmalıdır. Basit harmonik osilatör için seçim kuralı $\Delta v = \pm 1$ dir. Oda sıcaklığında iki atomlu moleküller için uyarılmış seviye sayısı, taban durumda olanların sayısından daha azdır. Bu yüzden IR spektrumlarının soğurmalar şeklinde olmasını ve spektrumda tek bir çizgi görünmesi beklenir. Ancak bu oldukça zor bir durumdur. Tek bir çizgi yerine bantlar şeklinde ortaya çıkar.

Bu durumu açıklamak için yapılan ihmallerin sınırlarını biraz daraltarak (3.3) denklemindeki üçüncü terimi de hesaba katılırsa

$$\frac{d^2\mu}{dr^2} \int \psi_n^* q^2 \psi_m dr \quad (3.5)$$

şeklinde bir integrali daha göz önünde tutması gerektiği anlaşılır. Bu terimin dahil edilmesi ile $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \dots$ geçişleri olur. Bununla beraber daha ileriki terimlerin katkısı gerçekte çok azdır. Burada mümkün olduğu düşünülen $\Delta v = 0 \rightarrow 2$, $\Delta v = 0 \rightarrow 3$ geçişleri matematiksel olarak mümkün olmakla beraber $\Delta v = 0 \rightarrow 1$ geçişleri bunlardan daha baskındır.

Gerçekte moleküller tam olarak basit harmonik osilatör gibi davranamazlar, işte $\Delta v = 0 \rightarrow 2$ ve $\Delta v = 0 \rightarrow 3$ geçişlerinin de bu harmoniklikten ayrılmaların bir sonucu olduğunu düşünülebilir.

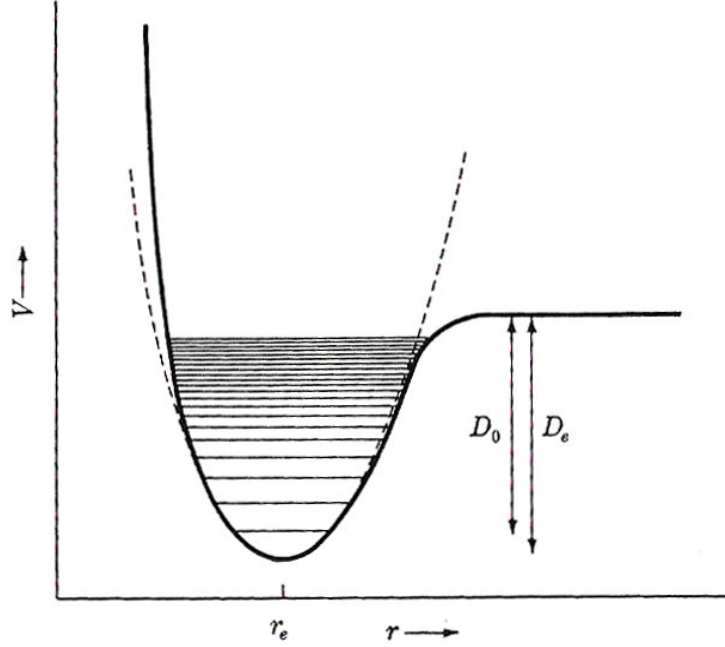
Bir basit harmonik osilatör için potansiyel ifadesi

$$V_{(r)} = \frac{1}{2} k (r - r_e)^2 \quad (3.6)$$

şeklinde verilirken iki atomlu molekülü en iyi tanımlayabilen bir ifade olan Morse potansiyeli

$$V(r) = D_e \left[1 - e^{-a(r-r_e)} \right]^2 \quad (3.7)$$

$r \rightarrow \infty \Rightarrow V_{(\infty)} = D_e$ ve $r \rightarrow r_e \Rightarrow V_{(r_e)} = 0$ şeklindedir (Chang, 1971).



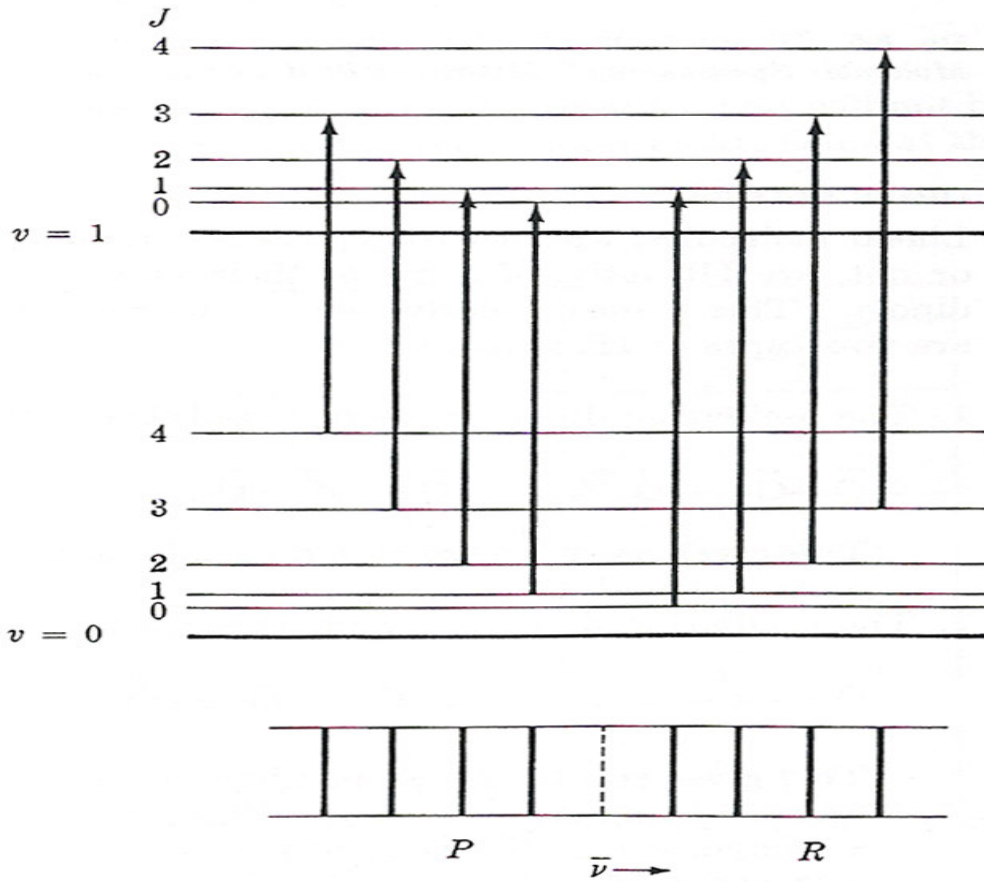
Şekil 3.2: İki atomlu bir molekülün potansiyel enerji değişimi eğrisi

D_e : Spektroskopik ayrışma enerjisi

D_0 : Kimyasal ayrışma enerjisi

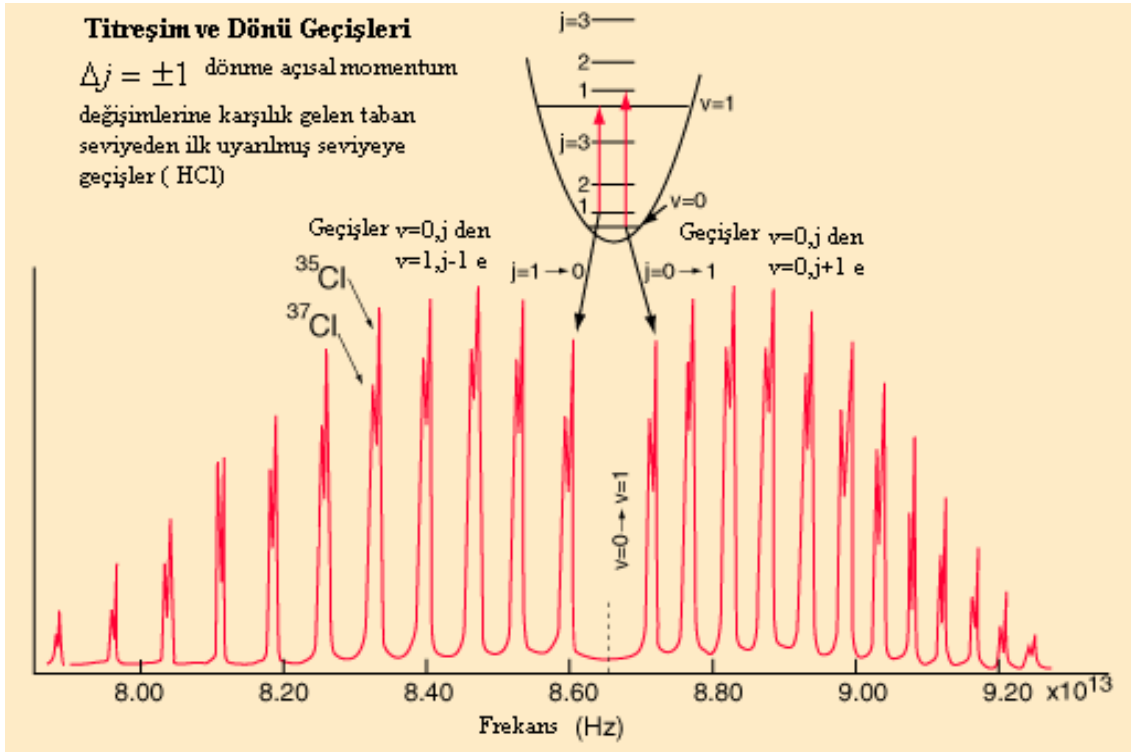
$$D_e - D_0 = \frac{\hbar\omega_0}{2} \quad : \text{Sıfır nokta enerjisi}$$

Şekilden de görüleceği üzere titreşim enerji seviyeleri arasında belirli bir mesafe vardır. Bu mesafe dönme spektrumlarında daha azdır ve titreşim seviyeleri geçişleri yanında dönme seviyesi geçişleri de gözlenir. Bu yüzden saf titreşim pikleri elde etmek mümkün değildir. Yani titreşim geçiş çizgilerine incelik bakılacak olursa dönme çizgilerini bulundurduğu görülür. Şekil 3.3 de titreşimsel geçişler arasında bulunan dönme seviyeleri ve iki titreşim seviyesi arasındaki geçişleri görülmektedir. Titreşim spektrumlarını dönme seviyeleri göz önüne alınmaksızın bir çizgi halinde alabilmemize rağmen daha çok bantlar şeklinde tarif etmek doğru olur.



Şekil 3.3 : İki atomlu bir molekülün titreşim-dönme enerji seviyeleri diyagramı

Yukarıda da belirttiğimiz gibi titreşim seviyeleri arasındaki geçişler $\Delta v = \pm 1$ kuantize durumları almakla birlikte, dönme enerji seviyelerinin kuantum sayısı J olmak üzere J değerleri de $\Delta J = \pm 1$ geçişleri olabilir. Yani $v=0 \rightarrow 1$ iken J değerleri, aynı da kalabilir $J \rightarrow J+1$ ve $J \rightarrow J-1$ durumlarını da alabilir. Şekil 3.4 de HCl molekülü için bu geçişlere ait bir spektral gösterim bulunmaktadır.



Şekil 3.4 :HCl nin IR spektrumu (Physical chemical measurements, Southern Oregon University)

Burada görüldüğü gibi belirli bir temel titreşim frekansına karşılık gelen bir pik altında yukarıda görülmekte olan tüm geçişlerin bir toplamı halindedir. Titreşim ve dönme geçişleri burada görüldüğü gibi tümünde $v=0 \rightarrow 1$ olmak üzere dönme geçişlerinin farklılığına bağlı olarak üç bölüme ayrılabilir

- 1- $J \rightarrow J - 1$ durumlarının bulunduğu P bölgesi
- 2- $J \rightarrow J + 1$ durumlarının bulunduğu R bölgesi
- 3- J değerlerinin değişmediği Q bölgesi

P bölgesi çizgileri; Q bölgesinin düşük enerji kenarı, R bölgesi de yüksek enerji kenarıdır. Q bölgesinde ise çizgiler gözlenmez çünkü bu bölgede geçişler yasaktır. Çizgilerin şiddeti HCl molekülünün radyasyona maruz kaldığı esnadaki yerine ve radyasyon ile HCl moleküllerinin etkileşmesine ve dönme durumlarının denge popülasyonuna bağlıdır.

Burada gösterilen tek bir titreşime karşılık gelen IR spektrumunda gözlenen tek bir piktir. N atomlu bir molekül için $3N-6$ temel titreşim frekansı bulunmaktadır. Her bir titreşim kendini özel bir pikle ortaya koyar. Bununla beraber, önceki bölümde değinildiği gibi spektrumda gözlenen pik sayısı daha fazla ve işaretlenebilir pik sayısı da, daha az olabilir. Bir moleküle ait titreşim modlarından IR aktif olan titreşimler IR spektrometrelerle Raman aktif olan titreşimler Raman spektrometrelerle kaydedilir (Sherill 2001).

3.2. Seçim Kuralları

Hem titreşim hem de dönen bir molekül için geçiş dipol momentini integrali

$$\mu^{v'v''} = \int \psi_{vr}^{v'^*} \mu \psi_{vr}^{v''} dr \quad (3.7)$$

$$\psi_{tit,dön} = R(r) \Theta(\theta) \Phi(\phi) \quad (3.8)$$

$$\psi_{tit,dön} = \psi_{tit} \frac{r - r_e}{r} \psi_{dön}(\theta\phi) \quad (3.9)$$

(3.7) eşitliğinin açık şekli

$$\mu^{v'J'M',v''J''M''} = \int \psi_{tit}^{v'^*} \cdot \mu(r) \cdot \psi_{tit}^{v''} dr \cdot \int \int \psi_{dön}^{J'M'^*} \mu(\theta, \phi) \psi_{dön}^{J''M''} \sin \theta d\theta d\phi \quad (3.10)$$

küresel koordinatlarda;

$$\mu(\theta, \phi, r) = \mu(r) \mu(\theta, \phi) \quad (3.11)$$

titreşim yada μ nün harmonik olmayan terimi ihmal edilirse aşağıdaki seçim kuralları geçerli olur.

$$\Delta v = \pm 1 \quad \Delta J = \pm 1 \quad \Delta M = 0, \pm 1$$

Hem titreşim hem de dönme hareketi yapan bir molekülün, Şekil 3.3 de seviyeler diyagramı da verilmiş olan, enerjisi göz önünde tutulduğunda aşağıdaki ifadeler verilebilir.

1-Merkezkaç kuvvetiyle olan bükülmeler yüzünden dönmeyle açığa çıkan enerji hesaba katılmalıdır.

$$E_{dön} = B(J(J+1) - DJ^2(J+1)^2)$$

2- B dönme sabiti $\frac{1}{r^2}$ ile orantılıdır. Bu büyüklüğün ortalama değeri $\left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle$, $\frac{1}{r_e^2}$ ile aynı

değildir. r_e :denge uzaklığıdır. Böylece titreşim genliğine bağlı D 'nin ve B 'nin değerlerini titreşim kuantum sayısı v olmak üzere

$$B_v = B_e - \alpha \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (3.12)$$

$$D_v = D_e + \beta \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (3.13)$$

α ve β : birer sabitlerdir.

v indisi v . titreşimi ifade eder.

e : daha az titreştiği varsayılan bir durumu ifade eder.

Buradaki D_e , Spektroskopik ayrışma enerjisi D_e değildir.

3 – Gerçekte moleküller basit harmonik osilatör gibi davranmazlar. Harmonik olmayan durumlar içinde düzeltmeler yapılmalıdır.

$$E_{iii} = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu_e - \chi \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 h\nu_e \quad \text{erg.s} \quad \text{yada} \quad E_{iii} = \left(v + \frac{1}{2}\right) \bar{\nu}_e - \chi \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \bar{\nu}_e \quad \text{cm}^{-1} \quad (3.14)$$

Burada χ pozitif bir sabit ve $\bar{\nu}_e$ gerçek frekanstır.

$$\bar{\nu}_e = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

μ : indirgenmiş kütle.

Molekülde titreşim ve dönmenin birlikte olduğu bir durum için enerji ifadesinin yeni şekli

$$E_{id} = B_v(J(J+1)) - D_v J^2(J+1)^2 + \left(v + \frac{1}{2}\right) \bar{\nu}_e - \chi \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \bar{\nu}_e \quad (3.15)$$

Bir titreşim dönme spektrumundaki her bir çizgi genellikle özel bir dönme ve titreşim seviyesinden diğer birine moleküler bir geçişe karşılık gelir. Merkezil bozulma ve harmonik olmama durumları ihmal edildikten sonra bu geçişlerdeki enerji değişimi

$$\Delta E_{id} = B_{v'} J'(J'+1) + \left(v' + \frac{1}{2}\right) \bar{\nu}_e - B_{v''} J''(J''+1) - \left(v'' + \frac{1}{2}\right) \bar{\nu}_e \quad (3.16)$$

$$\begin{aligned} v' - v'' = 1 \quad \text{ve} \quad J' - J'' = 1 \\ v' = v'' + 1 \quad \text{ve} \quad J' = J'' + 1 \end{aligned} \quad (3.17)$$

$$\Delta E_{id} = B_{v'}(J''+1)(J''+1+1) + \left(v''+1 + \frac{1}{2}\right) \bar{\nu}_e - B_{v''} J''(J''+1) - \left(v'' + \left(\frac{1}{2}\right)\right) \bar{\nu}_e \quad (3.18)$$

$$= B_{v'}(J''^2 + 2J'' + J'' + 2) + \left(v'' + \frac{3}{2}\right) \bar{\nu}_e - B_{v''}(J''^2 + J'') - \left(v'' + \left(\frac{1}{2}\right)\right) \bar{\nu}_e \quad (3.19)$$

$$= \Delta E_{id} = \bar{\nu}_e + 2B_{v'} + (3B_{v'} - B_{v''})J + (B_{v'} - B_{v''})J^2$$

eğer $B_{v'} = B_{v''} = B$ olarak alınırsa

$$\Delta E_{id} = \bar{\nu}_e + 2B + 2BJ \quad (3.20)$$

olur.

Burada J :alçalan seviyelerin dönme kuantum sayısı olarak bilinir.Titreşim spektrumları P ve R bölümü olmak üzere iki kısma ayrılır. $J' = J'' - 1$ ve buna karşılık $\Delta E_{td} = \bar{\nu}_e - 2BJ$ olduğu P bölümü ve $J' = J'' + 1$ ve buna karşılık $\Delta E_{td} = \bar{\nu}_e + 2B(J+1)$ olduğu R bölmeleridir. Yani P bölümündeki geçişlerde J nin değeri bir basamak küçülmüş R bölümündeki geçişlerde J nin değerleri bir basamak büyümüşdür (Chang, 1971).

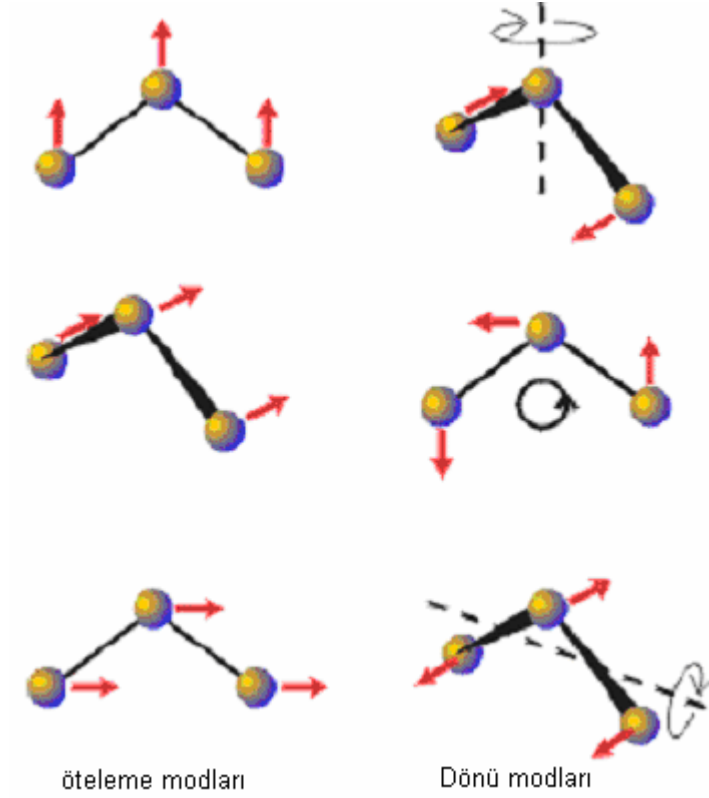
3.3.Moleküler Titreşimler

Mutlak sıfırın üzerindeki tüm sıcaklıklar için, bir moleküldeki tüm atomlar diğer atomlar ile sürekli bir titreşim halindedirler. Özel bir titreşim frekansına eşit bir frekansta bir IR radyasyonu molekül üzerine düşerse radyasyon molekül tarafından soğurulur ve bu soğurulmaların her biri spektrumda bir pik olarak belirir. Molekül tarafından titreşim seviyelerinde soğurulmaların olması için geçerli seçim kurallarına yukarıda değinmiştik. Bu piklerin oluşmasını sağlayan soğurulmalar, ancak bu seçim kuralları dahilinde gerçekleşebilir.

3.3.1. Temel Titreşimler

Serbest uzayda her bir atom, üç boyutlu kartezyen koordinatlarının (x,y,z) her biri için bir harekete, yani üç serbestlik derecesine sahiptir. Çok atomlu bir molekül de N tane atom için toplam $3N$ serbestlik derecesine sahiptir. Bununla birlikte, her molekülde tüm atomların aynı yönde hareket yapmasına karşılık gelen üç mod vardır. Serbestlik derecelerinden 3'ü molekülün tüm atomlarının aynı yönelime sahip olmasına karşılık gelir ve buna ek olarak 3'ü de molekülün tüm atomlarının aynı dönme yönelime sahip olmasına karşılık gelir.

Bu yüzden gerçek serbestlik derecesi $3N-6$ dır ve lineer olmayan moleküllerin temel titreşimlerinin sayısıdır. Lineer moleküller ise $3N-5$ temel titreşime sahiptir. Çünkü molekülün dönme hareketinin tanımlanmasında sadece 2 serbestlik derecesi kullanılır. $3N-6$ yada $3N-5$ temel titreşimlerin(bunlar titreşimin normal modları olarak da adlandırılır) molekülün toplam dipol momentinde net bir değişim oluşturabilenleri IR aktif ve molekülde kutuplanabilirlik değişimleri verenler de Raman aktif modlardır. Doğal olarak bazı titreşimler hem IR hem de Raman aktiftirler. Genellikle gözlenen soğurulma bandlarının toplam sayısı temel titreşimlerin toplam sayısından farklıdır. Bunun sebebi bazı bandların IR aktif olmaması ve tek bir frekansın, hareketin birden fazla moduna karşılık gelebilmesidir ve bu durumda bir bant dejenerasyonunun olduğu söylenir.



Şekil 3.5: Temel titreşimlerde tüm atomların eşit yönelimlere sahip olduğu durumlar

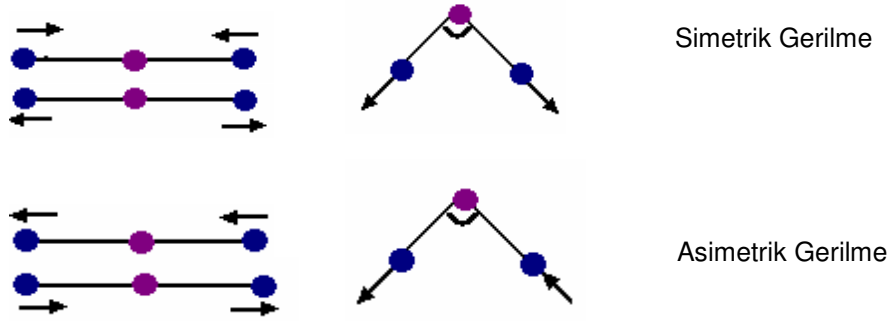
Bunların yanında temel titreşim frekanslarına karşılık gelmeyecek yerlerde de ilave bandlar gözlenir. Bu ilave bandlar üst tonların ortaya çıkmasından, temel frekansların örtüşmelerinden ve ayrışmalardan iki temel titreşim frekansı arasındaki etkileşmelerden ve temel titreşim frekansları ve üst ton yada kombinasyon bandları arasındaki etkileşmelerden (Fermi rezonansı) kaynaklanmaktadır. Üst ton, kombinasyon ve farklı bandların şiddetleri, temel titreşim bandlarının şiddetlerinden daha azdır. Kombinasyonlar ve karışımların arındırılmasıyla her bir molekül için kendine özgü bir IR spektrumu elde edilir. IR spektrumunda gözlenen her bir pik moleküle ait titreşim modlarından birisine karşılık gelir (Sherrill, 2001).

Bir molekülde mümkün olabilecek temel titreşim türleri ve bunların genel şekillenimleri aşağıda belirtilmektedir.

3.3.2. Molekül Gruplarında Titreşim Türleri (Ataç, 2002).

Gerilme Titreşimi

Bağ eksenini doğrultusunda periyodik olarak uzama kısılma hareketidir. Atomların başlangıç konumları ile titreşim sonrası konumları arasındaki yer değiştirme vektörü bağ uzunluğundaki değişmeyi verir. Molekülün tüm bağlarının aynı anda uzayıp kısılması hareketi (simetrik gerilme) olabildiği gibi, bağların biri veya birkaçı uzarken diğerlerinin kısılması (asimetrik gerilme) ya da bunun tam tersi hareket yapabilir. Gerilme titreşimleri ν ile gösterilir. Hem doğrusal hem de açısız moleküllerde gözlemlenmek mümkündür. Bir moleküldeki atomların titreşim hareketi yapabilmeleri için mutlaka bir enerji soğurmaları gerekmektedir. Bu enerji miktarı; moleküllerdeki farklı türdeki titreşimler arasında, gerilme titreşimleri için en yüksektir. Atomlar arası bağ kuvvetinin artmasıyla birlikte bu titreşimlerde gerekli enerji miktarı da artar.



Açı bükülme titreşimleri

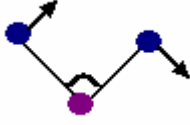
İki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişim hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna diktir. Açı bükülme titreşimleri δ ile gösterilir.

Açı bükülmesinin özel şekilleri ise;

a. *Makaslama*: İki bağ arasındaki kesişme açısının periyodik olarak değişim hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağa dik doğrultuda aynı noktaya doğrudur. δ_s ile gösterilir.



b. *Sallanma* : 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 değeri değişmez kalır. ρ_r ile gösterilir.



c. *Dalgalanma*: Bir bağ ile iki bağ tarafından tanımlanan bir düzlem arasındaki açının değişim hareketidir. Molekülün tüm atomları denge konumunda düzlemsel iken, bir atomun bu düzleme dik hareket etmesidir. w ile gösterilir.

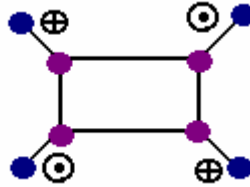
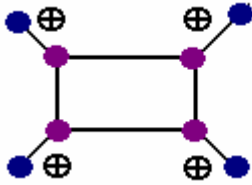


d. *Kıvrılma*: Doğrusal ve düzlemsel olmayan moleküllerde bağların atomlar tarafından bükülmesidir. Burada bağın bozulması söz konusu değildir. Yer değiştirme vektörü bağ doğrultusuna diktir. t ile gösterilir.



e. *Düzlem dışı açı bükülme*:

Atomların hareketi ile bir düzlemin (genellikle bir simetri düzlemi) yok edilmesi hareketidir. Genelde kapalı bir halka oluşturan moleküllerde görülür ve hareketin biçiminden dolayı şemsiye titreşimi de denir ve γ ile gösterilir.



IR radyasyonundan soğurulan enerji karşılık geldiği bu titreşim türlerinden birini oluşturmak üzere molekül tarafından soğurulur. IR radyasyonundaki soğurulma farkı yalnız kuantize olmuş enerji düzeylerindedir. Bununla birlikte her titreşim hareketi de genel olarak diğer dönme hareketlerini de kapsar.

3.4. 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 (CCl, CBr, Cl gibi), bu tip grupların molekülün geri kalan kısmından bağımsız olarak hareket ettiği kabul edilir. Bunun nedeni bu grupların harmonik titreşim genliğinin (yada hızının) 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. Grubun, potansiyele olan katkısı yaklaşık % 98-99 iken, diğer titreşimlerin potansiyele olan katkısı % 1 civarındadır. 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 küttedir. 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 2.3 de verilmiştir. Birçok inorganik ve organik grupların frekansları belirli olup bunlar yapı analizinde kullanılır (Nakamoto, 1977). Moleküllerin normal titreşimlerini iskelet ve grup titreşimleri olarak iki gruba ayrılabilir. 1400-700 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında çok farklı frekanslarda bandların gözleendiği iskelet titreşim bölgesine parmak izi bölgesi de denir.

3.4.1 Grup Frekanslarına Etkiyen Faktörler

Grup Frekanslarına Etkiyen Faktörler molekül içi ve molekül dışı olmak üzere iki kısımda incelenir.

3.4.1.1. Molekül İçi Etkiler

Titreşimsel çiftlenim , komşu bağ etkisi ve elektronik etki olmak üzere üç kısma ayrılır.

Titreşimsel Çiftlenme : 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 IR 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 çiftlenme denir.

Komşu Bağ Etkisi : Bu etkide önemli olan bağlar arasındaki kuvvet sabitidir. Bir bağa komşu olan bağı kuvvet sabitinin küçülmesi, o bağı kuvvet sabitinin de küçülmesine de sebep olduğundan, bağı titreşim frekansı da düşer. Buna komşu bağ etkisi denir. Bunun terside doğrudur. Örneğin, nitril (R—C=N , R : alkali radikal) bileşiklerinde R yerine halojenler geldiği zaman titreşim frekansının düştüğü görülmektedir.

Elektronik Etki : Bağı elektron yoğunluğunda değişiklik meydana getiren etkilerdir. Bunlar indüktif ve rezonans etkisi olmak üzere iki kısımda incelenebilir. İndüktif etki bağı elektron yoğunluğunu artıran pozitif ve azaltan negatif etkiden oluşur. Bu etki, diğer gruptaki 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 (Davies, 1963).

Çizelge 2.3 Grup Frekansları (Rao, 1963)

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 ± 10 ve 2872 ± 5
- CH_2 gerilme	$\nu(\text{CH}_2)$	2926 ± 10 ve 2853 ± 10
- $\text{C}\equiv\text{C}$ gerilme	$\nu(\text{CC})$	2260-2100
- $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilme	$\nu(\text{CN})$	2200-2000
- $\text{C}=\text{O}$ 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	$\rho_r(\text{CH}_3)$	1150-850
-S=O gerilme	$\nu(\text{SO})$	1080-1000
-C=S gerilme	$\nu(\text{CS})$	1200-1050
-C-H düzlem dışı açılı bükülme	$\gamma(\text{CH})$	650-800

3.4.1.2. Molekül Dışı Etkiler

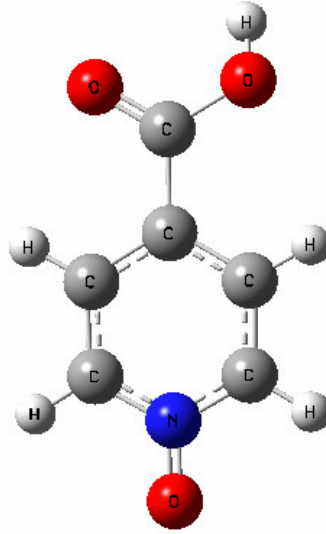
Bir maddenin spektrumu en iyi gaz fazında iken alınır. Bunun nedeni madde gaz halinde iken bir molekülün yanında başka bir molekül bulunmaz ve molekül normal titreşimini yapar. Ancak madde sıvı halde iken molekül yakınında bulunan başka moleküllerden etkilenebilir. Bu etkilenme dipolar etkilenme ve hidrojen bağı ile etkilenme olmak üzere iki çeşittir.

Dipolar (çift kutupsal) etkilenme : Polar bir molekülün pozitif ucuyla diğer bir molekülün negatif ucunun birbirlerini çekmeleri dipolar etkileşmedir. Örneğin aseton molekülünün ($(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$) gaz halindeki titreşim frekansı 1738 cm^{-1} , sıvı haldeki aynı titreşimin frekansı 1715 cm^{-1} de gözlenmiştir.(Albert et al, 1970). 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 (Albert et al, 1970).

Hidrojen bağı ile etkilenme: Hidrojen bağından ileri gelen kaymalar, dipolar etkilerden ileri gelen kaymalardan daha büyüktür. Bir molekülün A-H molekülü ile diğer molekülün donörü 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 IR bölgede 300 cm^{-1} in altında gözlenir. Buna örnek olarak karboksilli asitler verilebilir. Bunlar polar olmayan çözücüler ile derişik çözeltilerinde assosiyasyon (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.

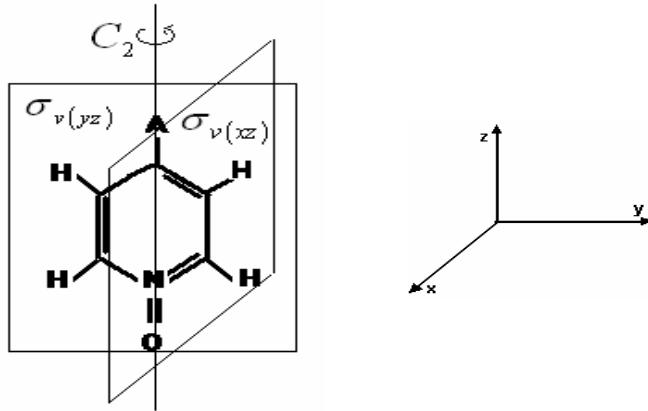
Hidrojen atomu etrafındaki kuvvet alanı A-H...B bağının oluşumu sonucunda değiştiğinden, A-H titreşim bandları da değişebilir. Hidrojen bağı A-H bağını da zayıflattığı için gerilme titreşim frekansı da düşer. Buna karşılık H...B bağı nedeniyle bükülme frekansı yükselir. Örneğin primer amidlerde ($\text{R-NH}_2\text{ C}=\text{O}$) 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 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 (Colthup et al, 1964).

4. İZONİKOTİNİK ASİT N-OKSİT MOLEKÜLÜNÜN TEMEL TİTREŞİMLERİ ve SİMETRİSİ



Şekil 4.1: İzonikotinik asit N-oksit (INO) ligand molekülü

INO molekülü için mod analizi yapılırken şekilde görüldüğü gibi yukarı kısımdaki COOH grubunu bir tek atom gibi kabul etmek faydalı olacaktır. Bu grup kısaca A olarak adlandırılacaktır. Bu durumda seçilen kartezyen koordinat sisteminde molekülün yeni şekli üzerinde simetri elemanları da gösterilmiş haliyle aşağıdaki gibi olacaktır.



Şekil 4.2 : COOH Karboksil grubunun A olarak alındığı durumda simetri elemanlarıyla birlikte INO molekülü)

Simetri elemanları :

$$\sigma_v(xz), \sigma_v(yz), C_2$$

INO ligand molekülü bir tane C_2 , ve iki tane $\sigma_v(xz), \sigma_v(yz)$ düşey düzlemdeki yansıma simetri elemanlarıyla C_{2v} nokta grubundadır.

C_{2v} nokta grubuna ait karakter tablosu (Tunalı ve diğerleri, 1977).

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	IR aktif	Raman Aktif
A_1	1	1	1	1	Tx	X^2, Y^2, Z^2
A_2	1	1	-1	-1	Rx	xy
B_1	1	-1	1	-1	Tx Ry	zx
B_2	1	-1	-1	1	Ty Rx	yz

σ_{it} : Temel titreşim sayısı : 3N-6

$$: 3 \cdot 15 - 6 = 39 \text{ tane}$$

Düzlem içi titreşimlerin sayısı : 2N-3=27

Düzlem dışı titreşimlerin sayısı : N-3=12

$\sigma_{dönü}$: 1 A_2 + 1 B_1 + 1 B_2 olmak üzere 3 tane

$\sigma_{öteleme}$: 1 A_1 + 1 B_1 + 1 B_2 olmak üzere 3 tane

4.1. Bağ Gerilmeleri

Düzlem içi Bağ gerilme C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$
σ_{C-H}	4	0	0	4
σ_{C-C}	4	0	0	4
σ_{C-N}	2	0	0	2
σ_{C-A}	1	1	1	1
σ_{N-O}	1	1	1	1

2 A_1 + 2 B_2 olmak üzere toplam 4 tane düzlem içi C-H gerilmesi , 2 A_1 + 2 B_2 olmak üzere toplam 4 tane düzlem içi C-C gerilmesi , 1 A_1 + 1 B_2 olmak üzere toplam 2 tane düzlem içi C-N gerilmesi , 1 A_1 türünde düzlem içi C-A gerilmesi ve 1 tane A_1 türünde düzlem içi N=O gerilmesi var. Toplam 7 A_1 + 5 B_2 = 12 tane düzlem içi bağ gerilmesi olduğu görülmektedir.

4.2. Açık Bükülmeleri

Düzlem içi Açık bükülme	E	C_2	$\sigma_{v(xz)}$	$\sigma_{v(yz)}$
C_{2v}				
δ_{ACC}	2	0	0	2
δ_{CCC}	3	1	1	3
δ_{CCH}	6	0	0	6
δ_{CNC}	1	1	1	1
δ_{CCN}	2	0	0	2
δ_{HCN}	2	0	0	2
δ_{CNO}	2	0	0	2

1 $A_1 + 1 B_2$ türlerinde iki tane ACC , 2 $A_1 + 1 B_2$ türünde üç tane CCC , 3 $A_1 + 3 B_2$ türünde altı tane CCH , 1 A_1 türünde bir CNC , 1 $A_1 + 1 B_2$ türlerinde iki tane CCN , 1 $A_1 + 1 B_2$ türlerinde iki tane HCN , 1 $A_1 + 1 B_2$ türlerinde iki tane de CNO olmak üzere toplam 10 A_1 ve 8 B_2 türünde 18 tane düzlem içi açık bükülme titreşimi vardır.

Düzlem dışı Açık bükülme	E	C_2	$\sigma_{v(xz)}$	$\sigma_{v(yz)}$
C_{2v}				
σ_{ddCH}	4	0	0	-4
σ_{ddCA}	1	-1	1	-1
$\sigma_{ddN=O}$	1	-1	1	-1
$\sigma_{CCCC\text{burulma}}$	6	0	0	-6

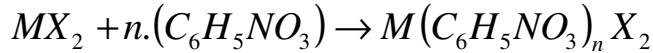
2 $A_2 + 2 B_1$ türlerinde iki tane CH bükülmesi, 1 B_1 türünde CA bükülmesi , 1 B_1 türünde bir tane N=O bükülmesi ve 3 $A_2 + 3 B_1$ türlerinde altı tane CCCC burulma titreşimleri olmak üzere toplam 5 $A_2 + 7 B_1$ türlerinde 12 tane düzlem dışı titreşim bulunmaktadır.

Düzlem içi + düzlem dışı = 30 + 12 = 42 tane titreşim olduğu ortaya çıkmaktadır. 3 tane fazlalık olarak çıkan titreşimler ise farklı türden titreşimlerin üst üste gelmesi olarak değerlendirilebilir veya titreşimlerdeki tekrarlanmalardan olabilmektedir.

5. DENEYSEL ÇALIŞMA

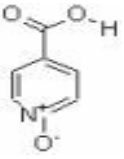
5.1. Bileşiklerin Hazırlanışı:

Tüm kimyasallar Merck ve Aldrich firmalarından temin edildi ve herhangi bir arıtma işlemine tabii tutulmaksızın kullanıldı. Genel formülleri $M(INO)_nX_n$ ile verilen tüm bileşikler



reaksiyonu takip edilerek hazırlandı. Bunun için 2mmol INO sıcak etil alkol içerisinde çözülerek, yine sıcak etil alkol içerisinde çözülmüş olan 1 mmol MX_2 metal halojen ilave edilerek oda sıcaklığında tortu oluşumu meydana gelinceye kadar (~5 gün) manyetik karıştırıcıya bırakıldı. Oluşan tortu çözeltisinin içinden filtre edilerek alındı ve eter ile yıkanarak kurutuldu. Tablo 5.1 de elde edilen bileşikler için hazırlama işlemi sırasında kullanılan miktarlar, renk değişimleri ve oluşan bileşiklerin renkleri de belirtilmiştir. Burada oluşan bileşikler için verilmiş olan kapalı formüller deneysel süreçteki işlemlere bağlı olarak değil bileşikler için yapılan elemental analiz sonuçları ve spektral değerlendirmeler doğrultusunda kaydedilmiştir ve bu sonuçlara ulaşılması sonuç kısımlarında daha ayrıntılı bir şekilde tartışılacaktır.

Tablo 5.1: Bileşiklerin hazırlanmasında kullanılan miktarlar ve bileşiklerin oluşumu sürecinde renk değişimleri

	İzonikotinic asit N-oksit ($C_6H_5NO_3$)				
	Molekül Ağırlığı: 139,11g/mol				
Çözücüsü: Etil Alkol					
Erime Noktası:270-271 ⁰					
Bileşik	Metal Halojen		Ligand		Sonuç
	Miktarı(g)	Çözeltisi	Miktarı(g)	Çözeltisi	
$Mn(INO)_2I_2$	0,154	Açık Sarı Saydam	0,139	Şeffaf	Bordo renkli bir çözelti içinde koyu kahverengi madde
$Zn(INO)_2I_2$	0,319	Şeffaf	0,278	Şeffaf	Şeffaf çözelti içerisinde beyaz madde
$Cu(INO)_2Cl_2$	0,134	Açık mavi Saydam	0,278	Şeffaf	Mavi saydam çözelti içinde turkuaz madde

Tablo 5.1 in devamı					
$\text{Cu}(\text{INO})_2\text{Br}_2$	0,223	Yeşil Saydam	0,278	Şeffaf	Açık yeşil çözelti içinde turkuaz madde
$\text{Cd}(\text{INO})_2\text{Cl}_2$	0,091	Şeffaf	0,139	Şeffaf	Şeffaf çözelti içinde beyaz madde
$\text{Co}(\text{INO})_4\text{Cl}_2$	0,064	Lacivert Saydam	0,139	Şeffaf	Mavi çözelti içinde Gülkurusu madde
$\text{Co}(\text{INO})_4\text{I}_2$	0,183	Şeffaf	0,139	Şeffaf	Şeffaf çözelti içinde pembe madde
$\text{Ni}(\text{INO})_4\text{Br}_2$	0,218	Açık yeşil Saydam	0,278	Şeffaf	Şeffaf çözelti içinde buz yeşili madde
$\text{Ni}(\text{INO})_4\text{I}_2$	0,312	Açık yeşil Saydam	0,278	Şeffaf	Şeffaf çözelti içinde buz yeşili madde

5.2. Bileşiklerin Kimyasal Analizi

Tablo 5.2: Elde edilen bileşiklerden bazıları için elemental analiz sonuçları

Bileşik	Hesaplanan(%)		
	Bulunan(%)		
	C	H	N
$\text{Mn}(\text{INO})_2\text{I}_2$	24,53	1,7	4,77
	26,36	1,5	5,65
$\text{Cu}(\text{INO})_2\text{Cl}_2$	34,89	2,42	6,78
	35,01	2,08	5,88
$\text{Cd}(\text{INO})_2\text{Cl}_2$	31,22	2,18	6,06
	29,15	1,47	5,65
$\text{Co}(\text{INO})_4\text{Cl}_2$	40,92	1,76	8,00
	41,96	2,91	8,15
$\text{Ni}(\text{INO})_4\text{I}_2$	33,17	2,31	6,44
	33,17	3,73	6,19

Elde edilen tüm bileşiklerin elemental analizleri TÜBİTAK Ankara Test ve Analiz Laboratuvarında, saf halde, LECO CHNS 932 elemental analiz cihazı kullanılarak yapıldı. Bileşikler için C,H ve N analiz sonuçları değerlendirildi. Teorik hesaplamalarla analiz sonuçları

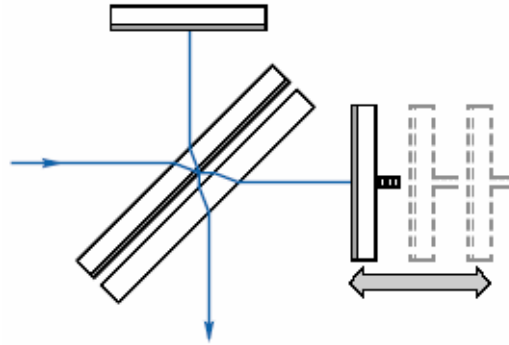
arasında uyumluluğa bağlı olarak kapalı formüller belirlendi. Elemental analizler benzer spektrumlara sahip bileşikler için aynı metalin farklı halojenlerinden yalnız birisi için kaydedilmiştir.

Buradaki sonuçlarda da görüleceği üzere verilen kapalı formüller için hesaplanan %C, %H ve %N değerleri birbirine oldukça yakındır. Önemli derecede sapmalar yalnız %H değerlerinde ortaya çıkmıştır. Bu değerlerdeki sapmalar ölçümlerde hassasiyetin %H değerleri için özellikle az olmasından kaynaklanmaktadır. Analizciler tarafından kirlilik olarak adlandırılan H varlığı analiz sonuçlarında farklılık oluşturan en önemli etkenlerden birisidir. %C ve %N değerlerinin hesaplanan ve bulunan değerler arasında oldukça iyi bir uyumluluk olduğu görülmektedir.

5.3. Kullanılan Deneysel Teknik

5.3.1. Fourier Dönüşümlü IR Spektrometresi (FT-IR)

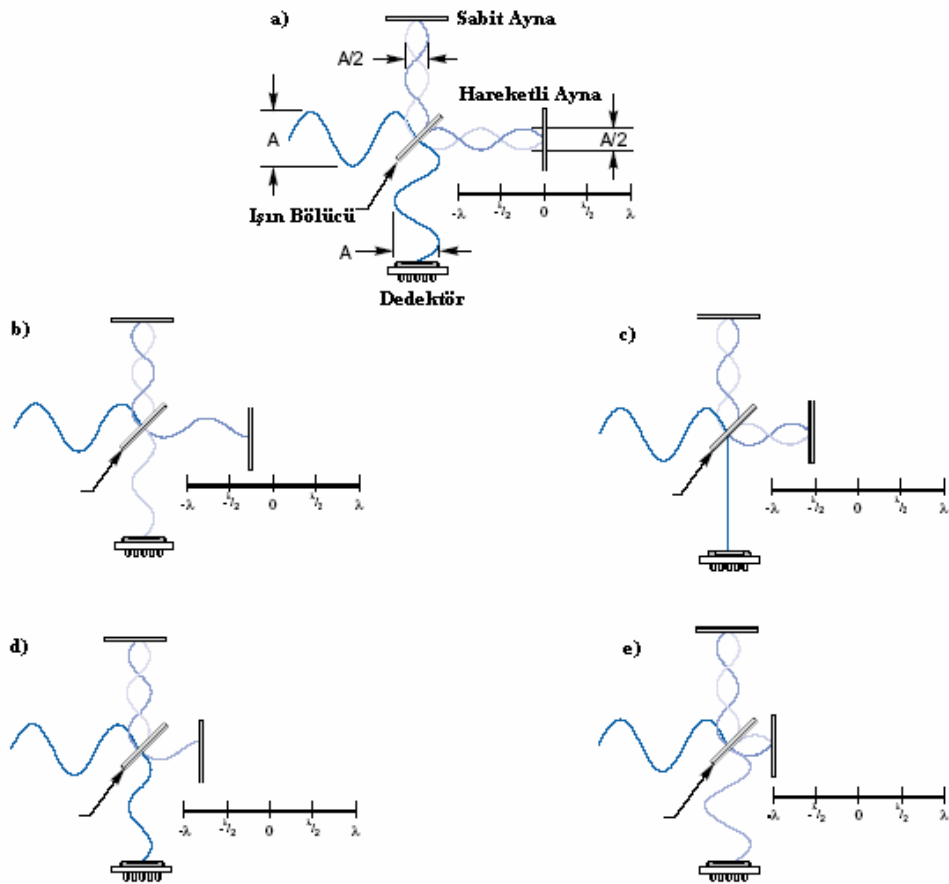
FT-IR spektrometreleri yakın IR bölgesinden uzak IR bölgesine kadar geniş bir bölgede ölçümler yapabilen bir cihazdır. FT-IR spektrometreler dağıtık cihazlar gibi bir ızgara monokromatör yada spektrografik gibi değildir, IR radyasyonlarının tüm dalga boylarını eşzamanlı olarak toplar ve kaydeder. Spektrometrede elde edilen bu bilgiler interferogram olarak adlandırılır. Bu interferogram sayısal verilere dönüştürülür ve bu bilgilerin Fourier dönüşümü elde edilerek spektrum gösterilir. Bir FT-IR Şekil 1 de bir örneği görülmekte olan bir Michelson interferometresini temel alır. Bu interferometre bir ışın bölücü, bir durgun ve bir de çok seri bir şekilde ileri geri hareket edebilen bir hareketli aynaya sahiptir. Işın bölücü, üzerine düşen radyasyonun yarısını geçiren yarısını da yansıtan özel maddelerden yapılmıştır.



Şekil 5.1: Michelson İnterferometresi için şematik gösterim

Kaynaktan çıkıp ışın bölücüye çarpan radyasyon ikiye ayrılmış olur. Birinci ışın durgun aynaya ikinci ışında hareketli aynaya çarparlar. Durgun ve hareketli aynalar radyasyonu ışın bölücünün arkasına tekrar yansıtırlar. İlkinde olduğu gibi yansıyan radyasyonunda yarısı geçer

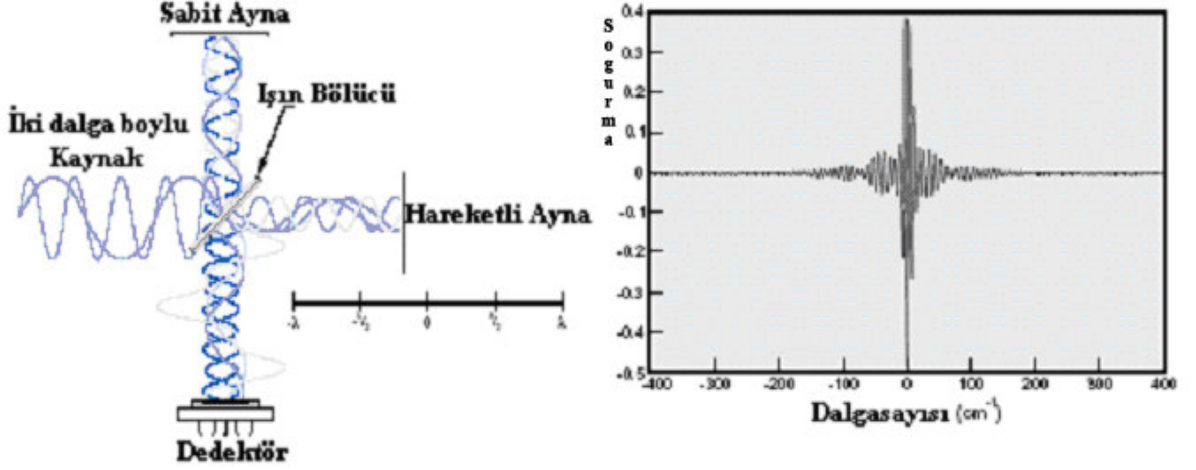
yarısı da ışın bölücünden geri yansır. Sonuçta birinci ışın dedektörden geçer ikinci ışın kaynağa geri döner. İnterferometre içinde dolaşarak dedektöre gelen ışınlar arasında bir yol farkı oluşur, bu yol farkı aynı zamanda hareketli aynanın fiziksel ilerlemesinden de kaynaklanır. Kullanılan yansıtıcı elemanların sayısı, hareketli aynanın kayması ve ortamın kırılma indisine bağlı olarak oluşan, dedektöre gelen dalgalar arasındaki farka $OYF = 2\Delta n$ olarak tanımlanan optik yol farkı denir. FT-IR hareketli ve durgun aynalar ışın bölücünden aynı uzaklıkta iken bir referans noktası olarak kabul edilir. Bu durum sıfır yol farkı (SYF) olarak adlandırılır. Şekil 5.2 de hareketli aynanın kaymalarıyla SYF dan başlayarak farklı OYF ları için sisteme gelen ve dedektöre ulaşan dalgaların durumları görülmektedir.



Şekil 5.2: Michelson interferometresi içinde sabit ve hareketli aynalar arasındaki yol farkına bağlı olarak sisteme gelen ve dedektöre ulaşan dalgaların durumu

İnterferogram

FT-IR spektrometre tarafından elde edilen sinyallerin şekline interferogram denir. Gerçekte bir tek sinüzoidal dalgadan çok daha kompleks bir yapıya sahiptir. Şekil 5.2 de iki dalga boylu kaynaktan çıkan radyasyonla sistemdeki yansımalar ve şekil 5.3 de bu yansımalar sonucu oluşacak girişim sonucu elde edilen bir interferogram görülmektedir.



Şekil 5.3 : Bir FT-IR spektrometrede yansımalar sonucu oluşan interferogram örneği

İnterferogramın merkezindeki sivri yükseliş geniş band kaynağın içinde belirlenmesi gereken gerçek büyüklüktür. Bu merkez yükselişinin orijin çizgisi tüm dalga boylarının SYF ye aynı fazda olanına karşılık gelir. Bu yüzden SYF ye yakın fazlı olan girişimlerin katkısı dedektörde şiddetli bir pik oluşturur. Kaynaktan istenen bölge için tüm dalga boyları aynı anda gönderilerek bir interferogram oluşturulur

$$F(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) e^{-i(2\pi)\nu t} dt \quad \text{ve} \quad f(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} 2\pi F(\nu) e^{i(2\pi)\nu t} dt$$

fourier transform algoritmasının kullanılması ile bir bilgisayar yardımıyla aynı anda her frekandaki IR ışığı gönderilerek elde edilen zaman eksenli spektrum, çok kısa bir sürede frekans eksenli duruma getirilir. Bilgisayar aynı ölçümü defalarca alıp hataları en aza indirebilir. Işık kaynağından gelen tüm dalga boylarındaki ışıklar aynı anda kullanıldığından ve spektrum cihaz içinde birçok kez alınıp ortalaması sunulduğundan alet hem duyarlı hem de ayırma gücü çok yüksek olup ölçüm süresi de çok kısadır.

5.3.2. IR Spektrumu Alınması İçin Numune Hazırlanması:

5.3.2.1 Sıvıların IR spektrumu

Sıvı bileşiklerin IR spektrumları , sıvının uygun bir çözücü içindeki çözeltisinden yada sıvının doğrudan kendisi üzerinden alınabilir. Genelde çözelti soğurulmalarının kaçamaklarından dolayı bazı engellenmeler mümkün olabileceğinden dolayı daha çok saf sıvıdan spektrum almak gerekir. Saf sıvıların IR spektrumunu almak için NaCl, KBr yada AgCl den yapılmış disklerden biri üstüne incelenecek sıvıdan bir damla sıvı damlatılır ilk diskin üstüne ikinci bir disk yerleştirilerek sıvının tabakalar arasında iyice yayılması sağlanır ve dayanıklı biçimde diskler sıkıştırılır ve spektrum almak için bu şekilde kullanılır.

Numunenin bir çözeltisinin IR spektrumunu almak için önce karbontetraklorid , karbonsülfid ve kloroform gibi uygun bir çözücüde ~0,2M lık bir çözelti oluşturulur. Çözeltinin IR spektrumu ya tuz tabakaları arasında çözeltiyi yayarak ince bir film oluşturularak yada bir sıvı IR hücresiyle alınır. Eğer bir IR hücresi kullanılıyorsa hücreye ait bantlarla saf çözeltinin bandları ayrıştırılarak spektrometrenin referans ışınları olarak kabul edilir. Böylece çözeltinin IR bandları elde edilir. Eğer bir referans hücresi kullanılmamışsa çözelti bandları spektrum sonuçlarının yorumlanmasında önemsenmemelidir (Hannan et al, 1974).

5.3.2.2. Katıların IR spektrumu

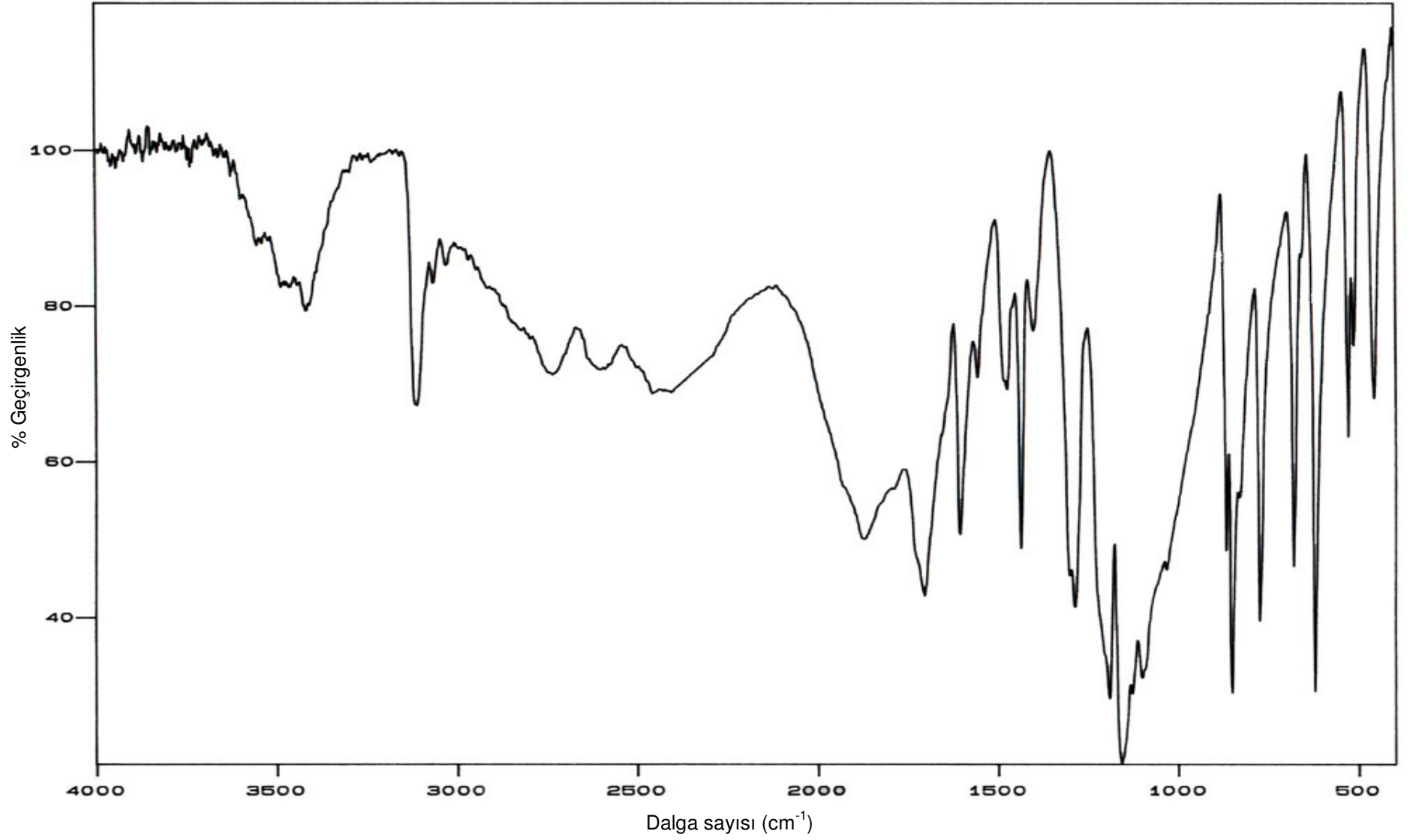
Mull Metodu : Bu metotta katı örnek Mull olarak adlandırılan koyu yoğun bir haldeki buharlaşmayan sıvıdan az bir miktar alınarak, katı örnekle beraber havanın içerisinde bir bilyeyle dövülür. Oluşan macun bir NaCl tuz tabakası üzerine yayılır ve diğer benzer bir tabakayla örtülür. Numunenin inceliği tabakaların bastırılıp döndürülmesi suretiyle fazla maddeyi dışarı atarak ayarlanır. Oluşturulan plakanın spektrumu kaydedilir.

KBr Pellet Metodu: Bu metotta katı örnek kuru KBr ile birlikte saf haliyle toz halinde karıştırılır. Karışım saydam bir pellet halini alacak şekilde hidrolik pres altında sıkıştırılır ve pelletin spektrumu alınır. Pelletler genelde neme sebep olacak hava boşluğunu almak için havası boşaltılabilir özel bir kalıpta preslenir. Bu metodun açık bir üstünlüğü KBr nin 250cm⁻¹ in üstünde IR soğurma bandının olmamasıdır. Koordinasyon bileşikleri için bir dezavantajı Br un sık sık bileşiklerde ligandın yerine geçmesidir.

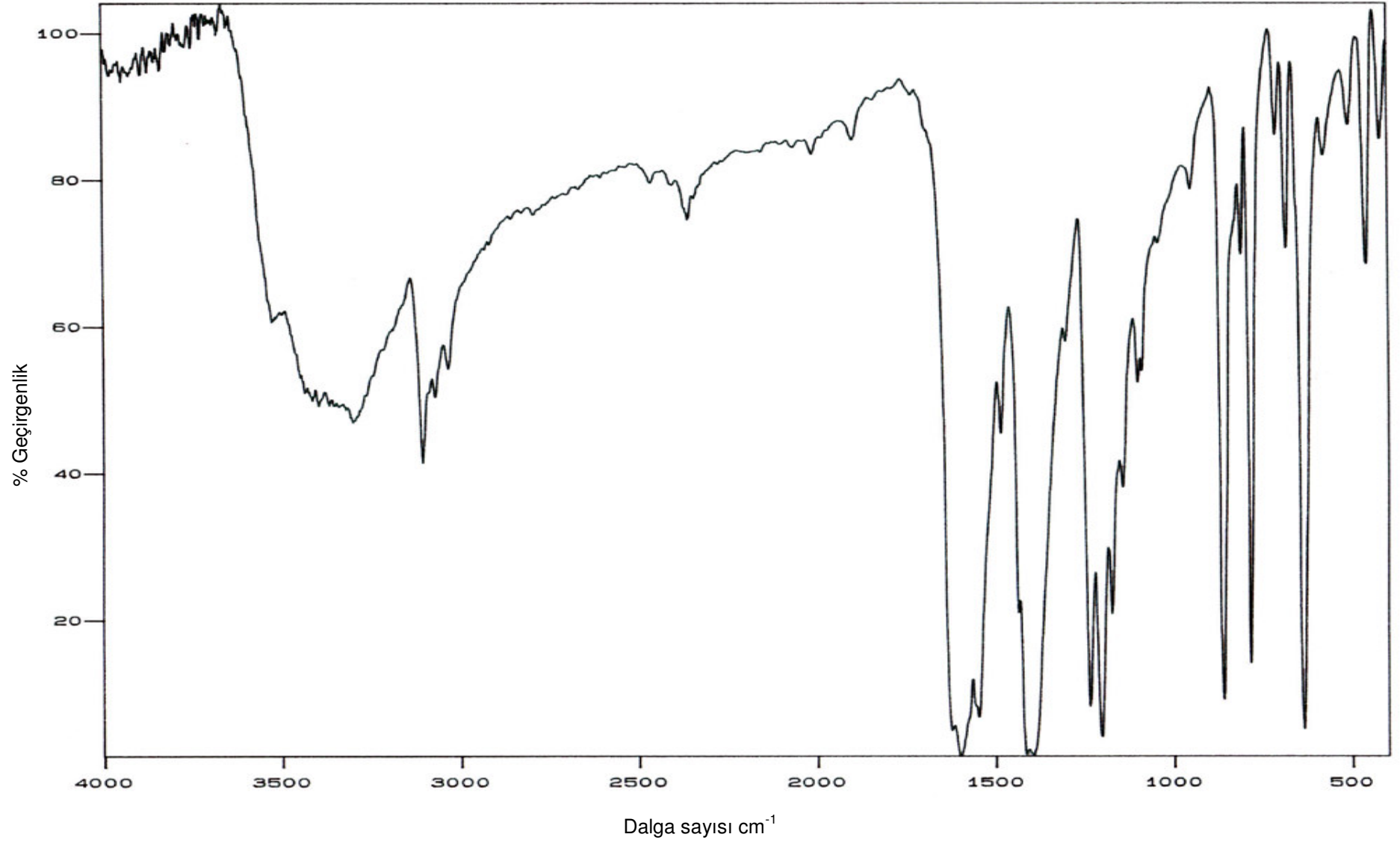
KBr pellet hazırlama basamakları:

- Bir miktar KBr spatula ile akik havan içine konulur ve ince toz haline gelinceye kadar öğütülür.
- Bir miktar bileşik eklenir ve homojen bir karışım ortaya çıkana kadar KBr ile öğütülür.
- Kurutucudan KBr kalıp alınarak karışım kalıp içine yerleştirilir.
- Bir vakum pompası ile kalıbın havası boşaltılır.
- Kalıp pres altına yerleştirilir. ~10 tonluk bir basınç altında sıkıştırılır. 10 saniye pres altında tutulup bırakılır.
- Pellet kalıptan alınarak pellet kalıbı içinde spektrometreye yerleştirilir ve hazırlanan bu diskin spektrumu alınır.(Hannan et al, 1974).

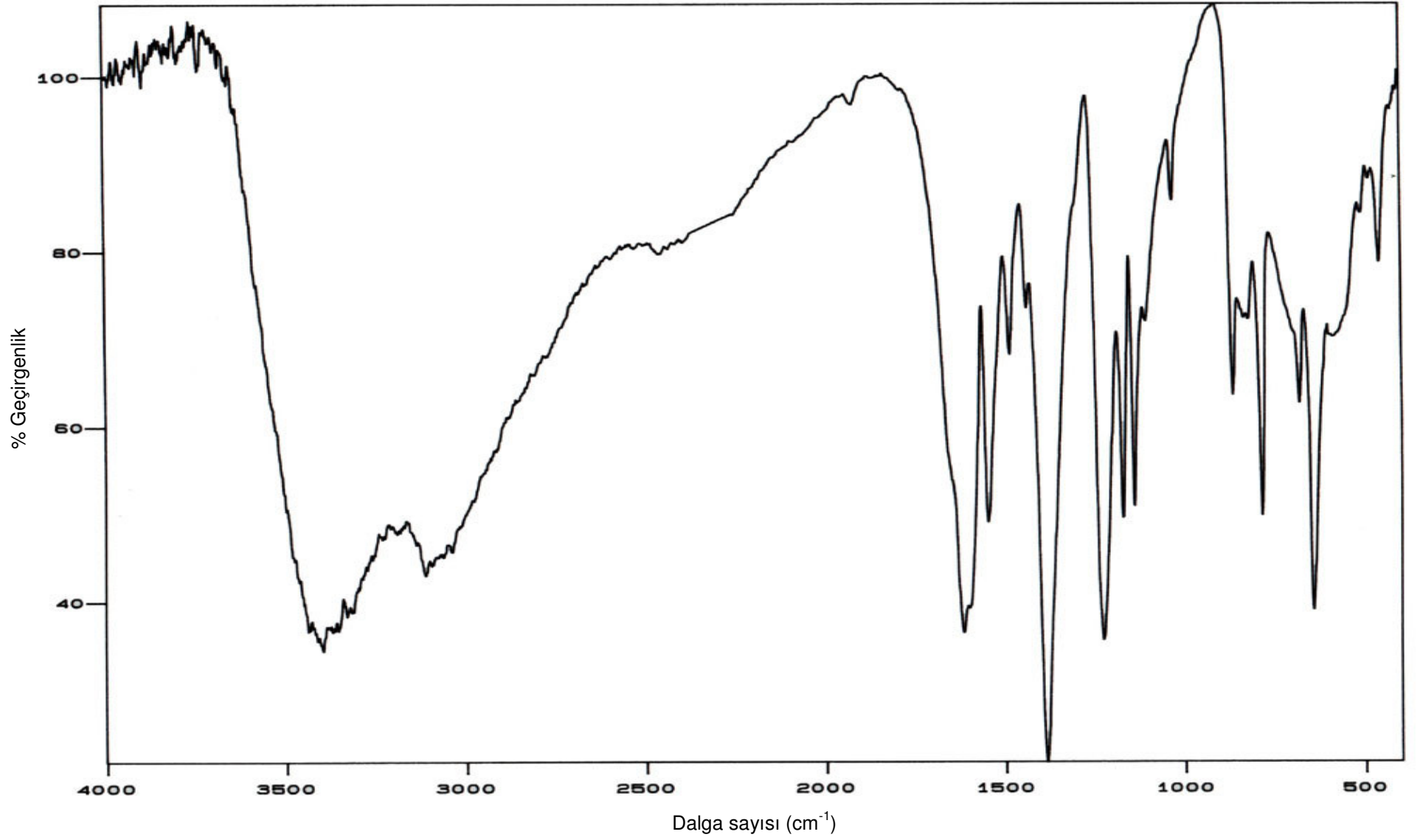
Çalışmada serbest ligand molekülü ve elde edilen tüm bileşiklerin spektrumları KBr disk yöntemi kullanılarak kaydedildi. Mattson 1000 FTIR spektrometresinde bandlar 0,05mm kalınlığındaki polystyren film ile kalibre edildi. Şekil 5.4-Şekil 5.10 da kaydedilen spektrumlar görülmektedir. Kaydedilen bu spektrumlar aynı zamanda data olarak alınıp FIRST spektrum okuma programı yardımı ile her bir pike karşılık gelen titreşimsel frekans değerleri belirlendi ve Tablo 6.1-Tablo 6.3 de bunlar serbest ligandın frekans değerleri ile bileşiklerin frekans değerleri karşılaştırmalı olarakverildi.



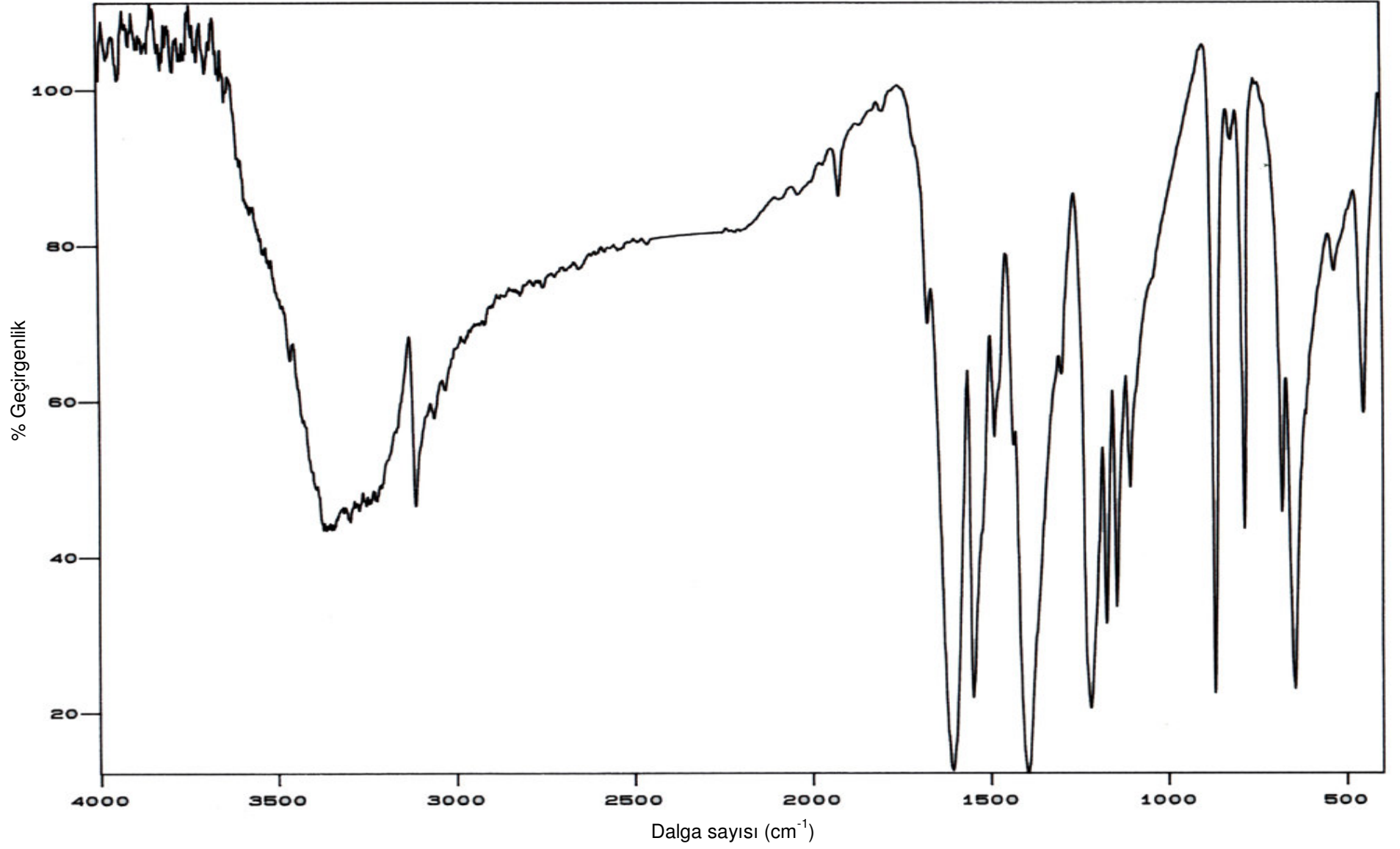
Şekil 5.4: INO molekülünün IR spektrumu



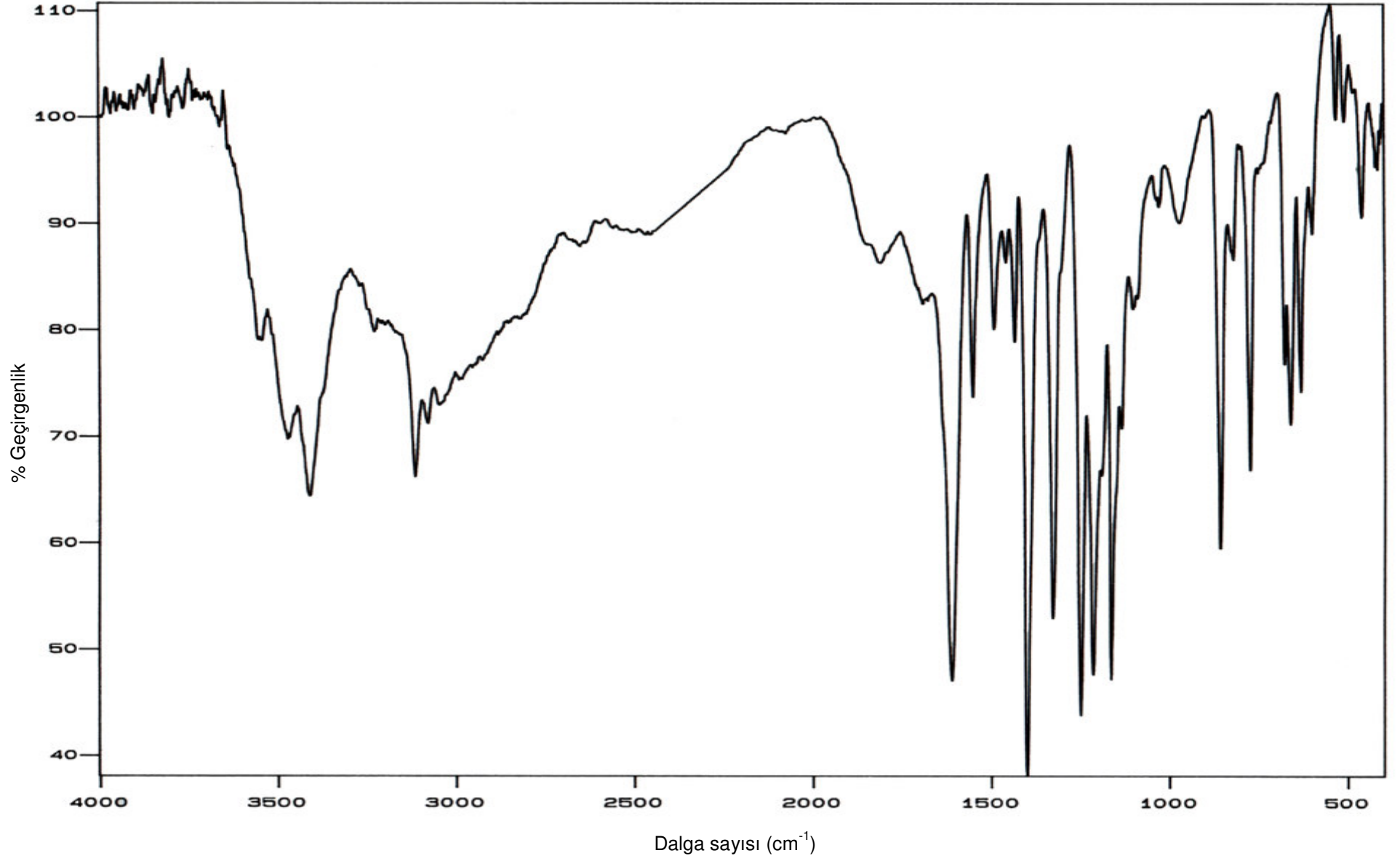
Şekil 5.5: Mn(INO)₂I₂ bileşiğinin IR spektrumu



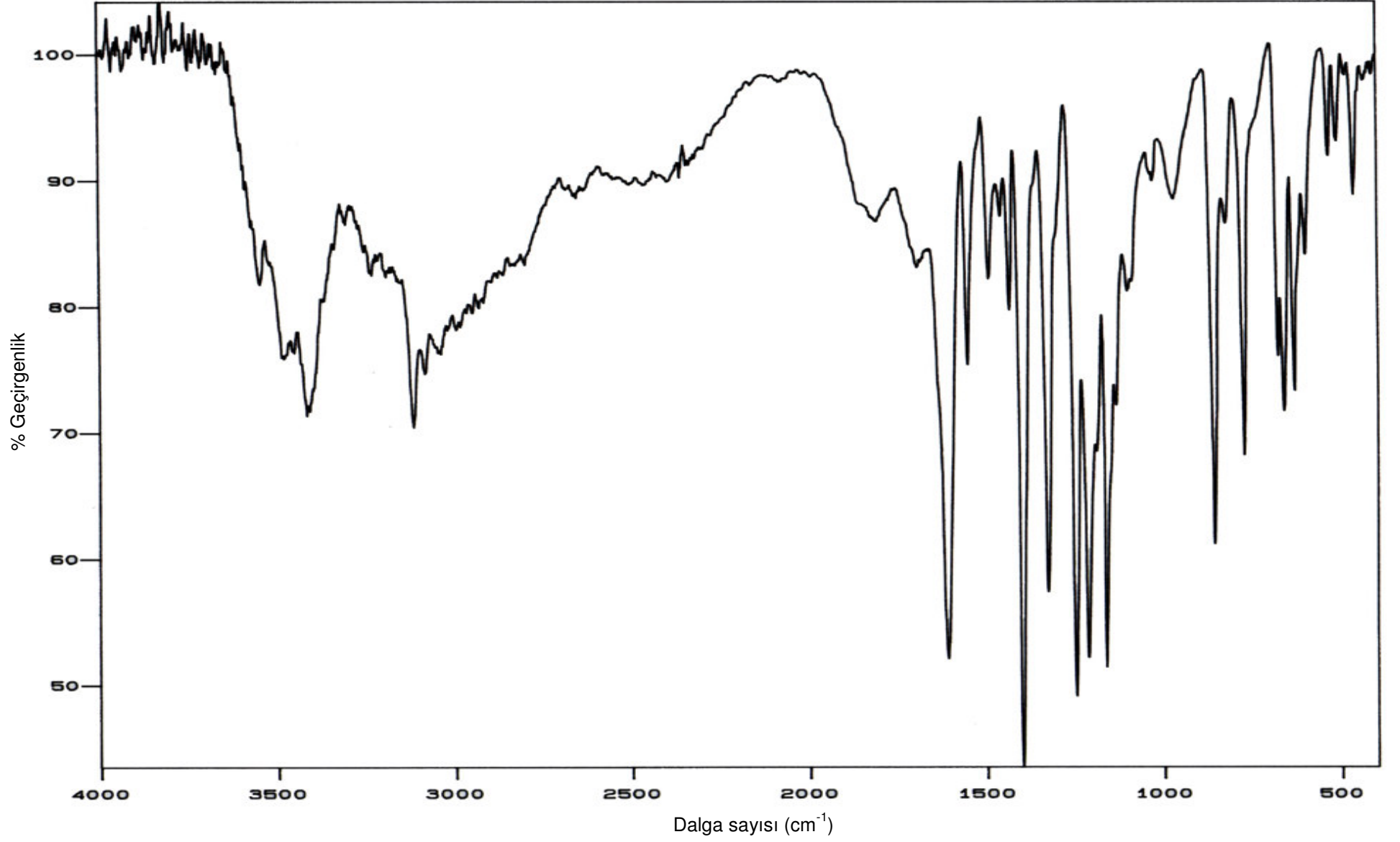
Şekil 5.6: Zn(INO)₂I₂ bileşiğinin IR spektrumu



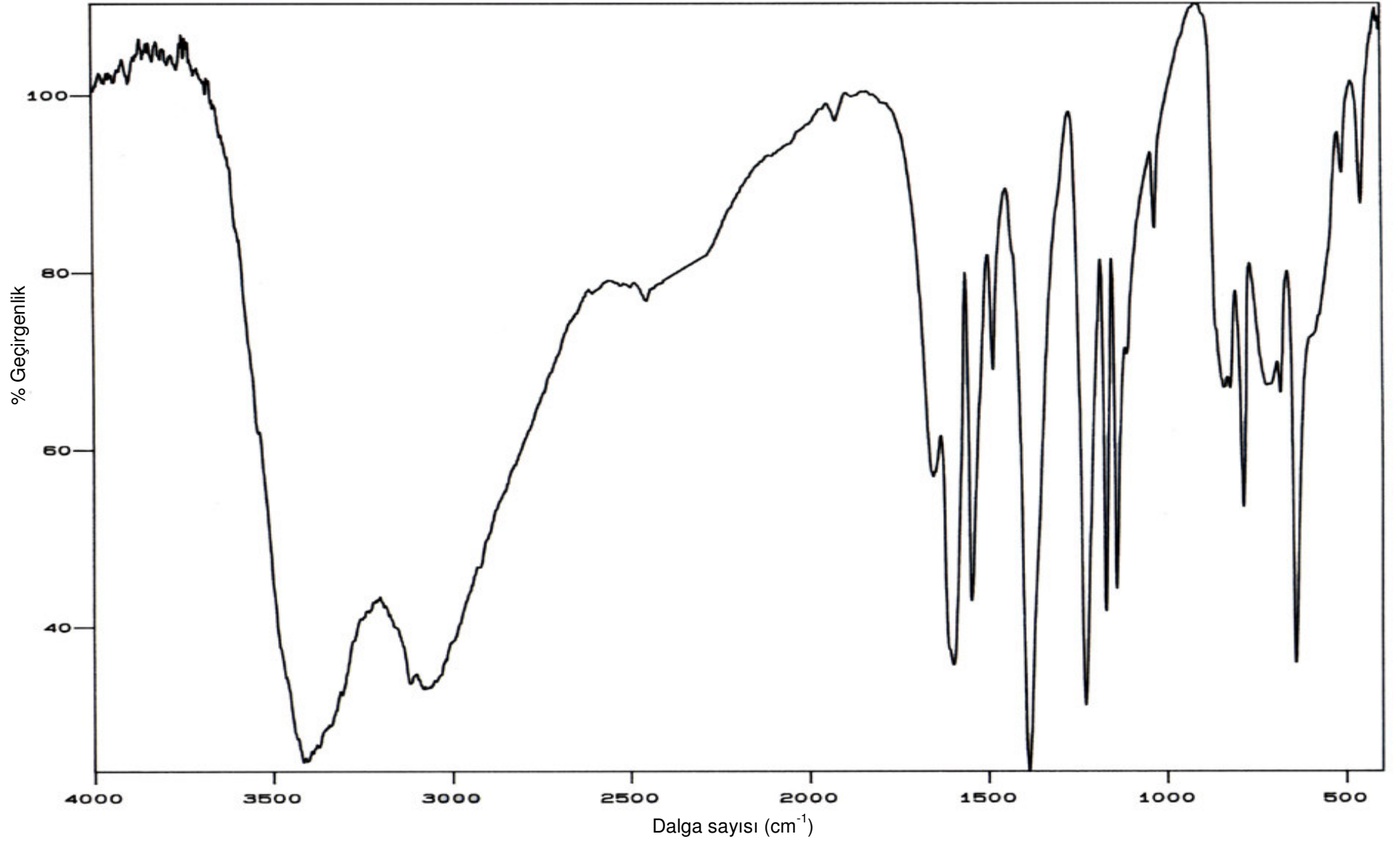
Şekil 5.7 : Cd(INO)₂Cl₂ bileşiğinin IR spektrumu



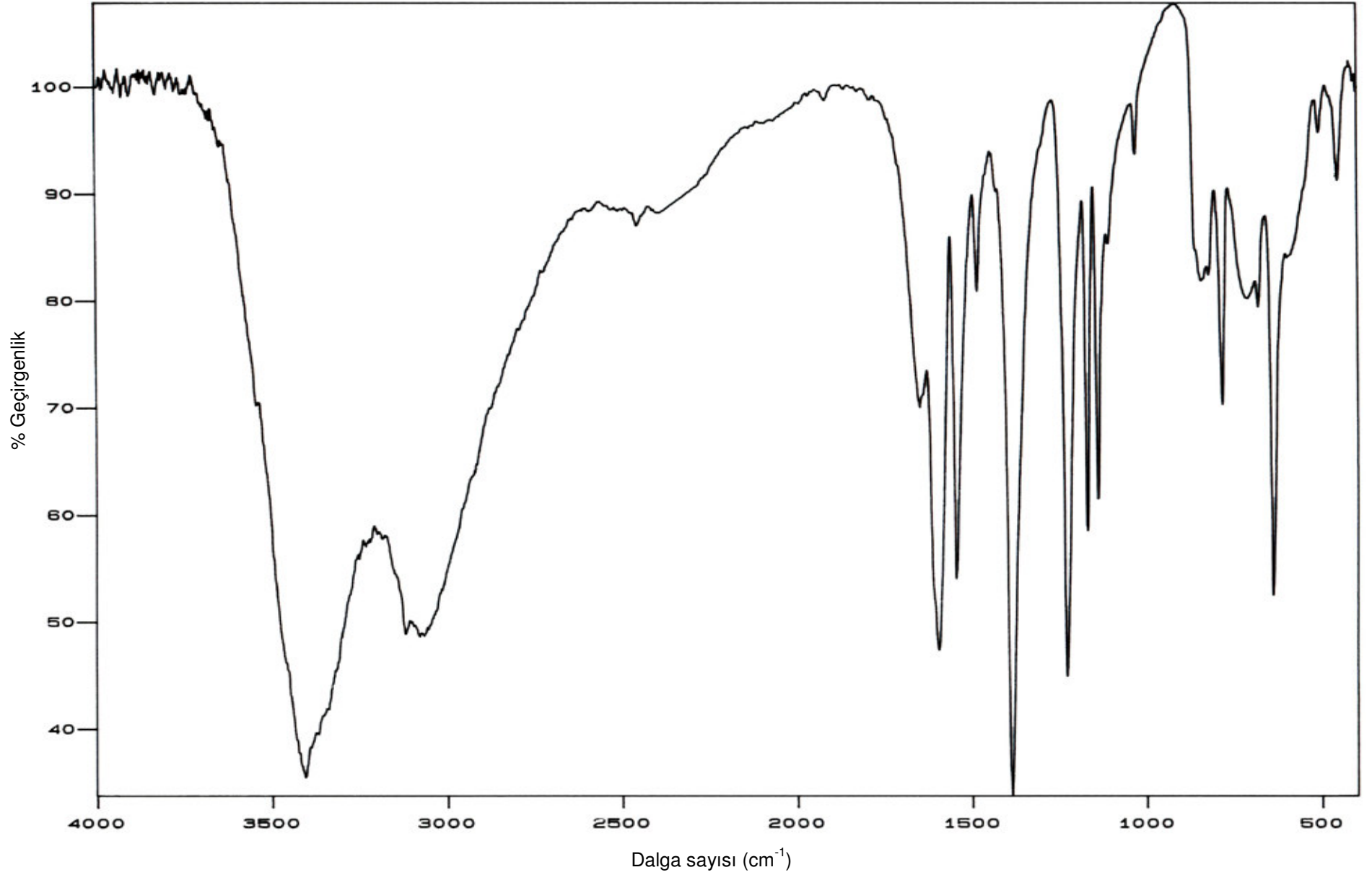
Şekil 5.8 : $\text{Cu}(\text{INO})_2\text{Cl}_2$ bileşiğinin IR spektrumu



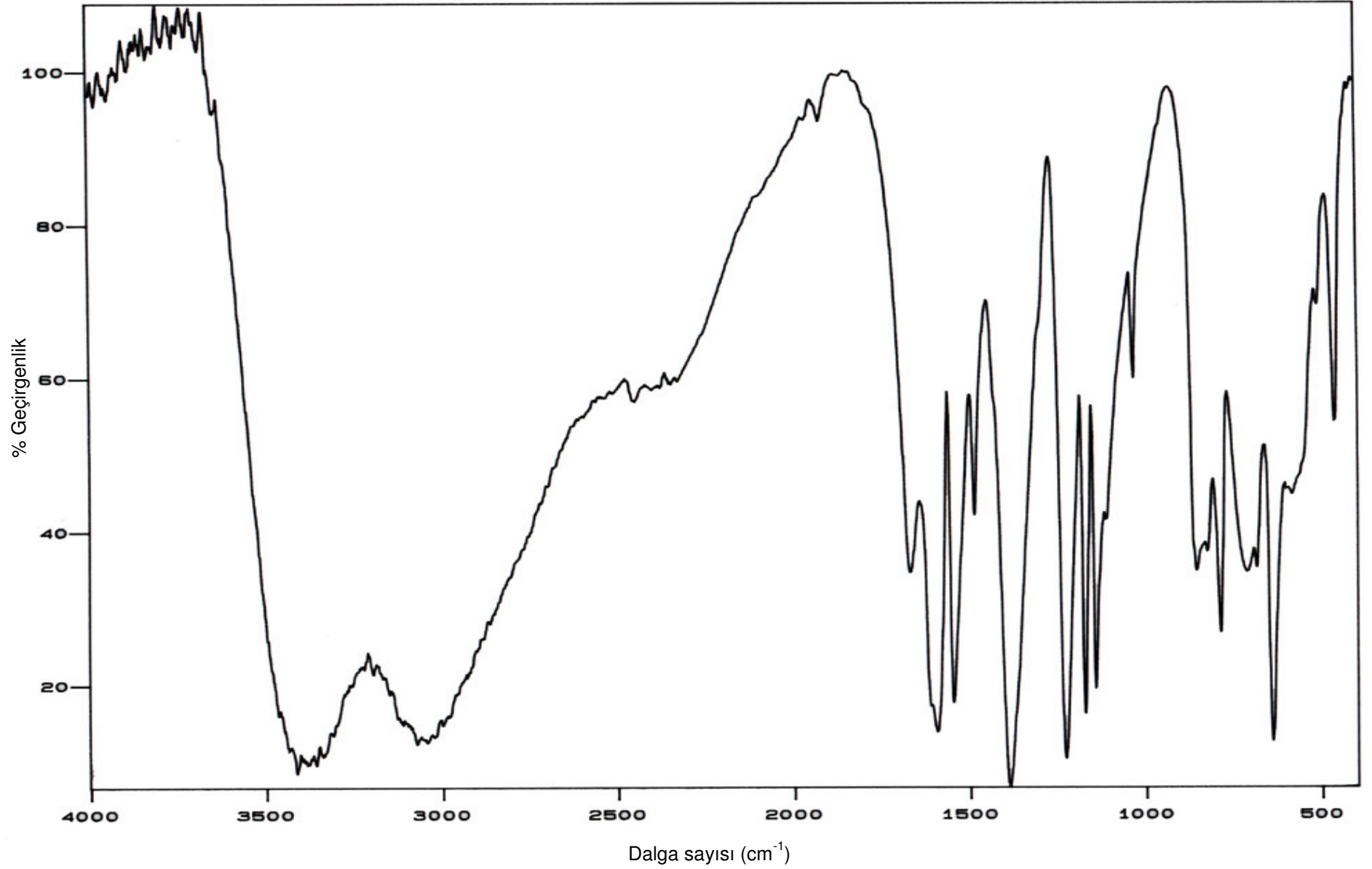
Şekil 5.9 : $\text{Cu}(\text{INO})_2\text{Br}_2$ bileşiğinin IR spektrumu



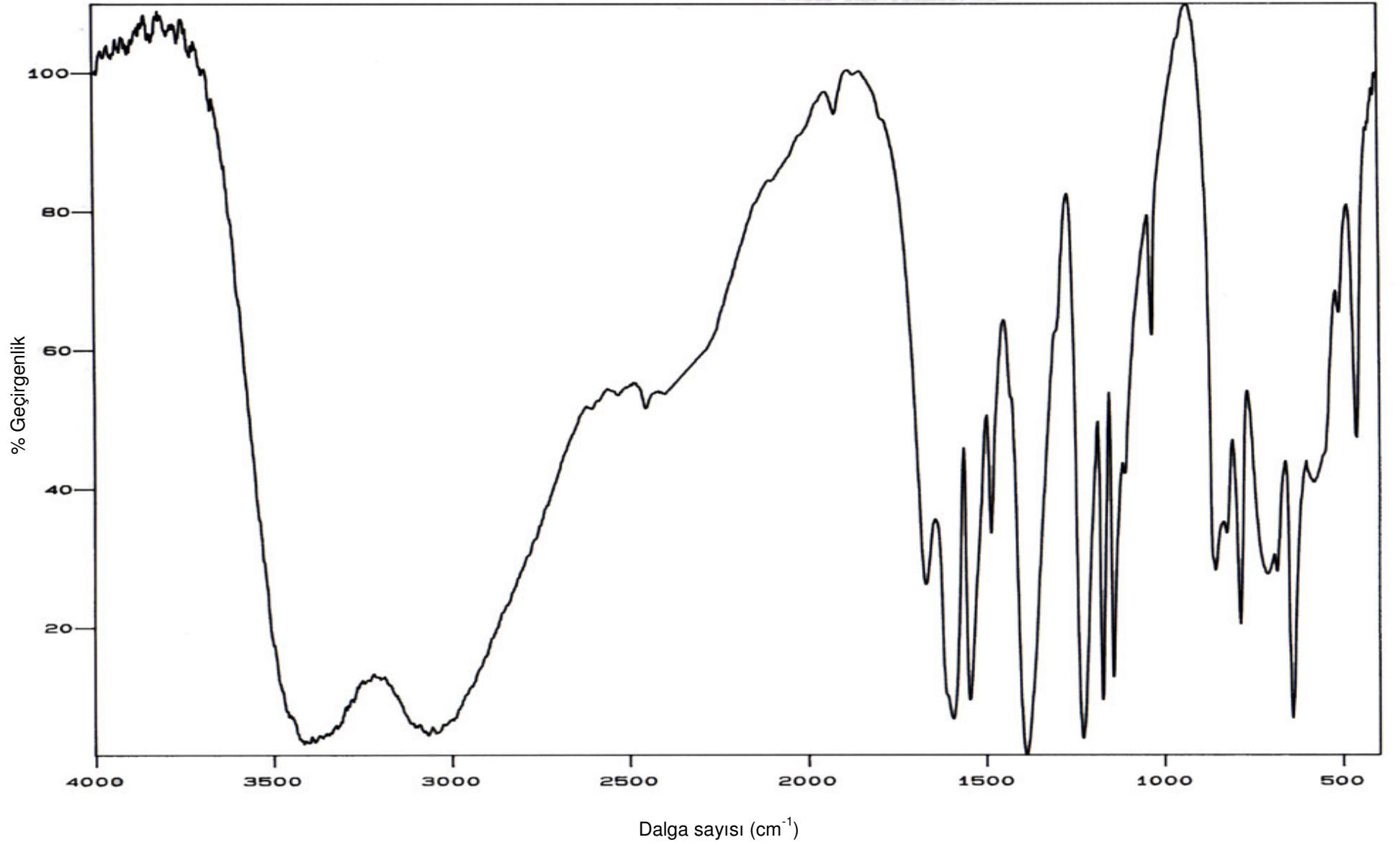
Şekil 5.10: $\text{Co}(\text{INO})_4\text{Cl}_2$ molekülünün IR spektrumu



Şekil5.11 : $\text{Co}(\text{INO})_{4.2}$ bileşiğinin IR spektrumu



Şekil 5.12 : $\text{Ni}(\text{INO})_4\text{Br}_2$ bileşiğinin infrared spektrumu



Şekil 5.13 : $\text{Ni}(\text{INO})_4\text{I}_2$ bileşiğinin infrared spektrumu

6. SONUÇ ve YORUM

İzonikotinic asit N-oksit(INO) ligand molekülü 15 atoma ve liganda ait mod analizinde daha incelikli bir şekilde gösterildiği gibi 39 temel titreşime sahiptir. Bununla birlikte spektrumların analizlerinde, bu temel titreşimlerin bazılarının infrared aktif olmaması, birbirine yakın bandların tek bir band gibi gözlenmesi ve spektrumlardaki band yapısını azaltan diğer etkenlerden dolayı 28 titreşimsel işaretleme yapılmış ve üst üste gelmesi muhtemel titreşimler de Gelfand ve arkadaşları tarafından yapılan işaretlemeler (Gelfand et al, 1980) de göz önünde bulundurulurak değerlendirilmiştir.

6.1. Ligand Titreşimleri ve işaretlemeler:

Karboksil grubunun OH gerilme titreşimleri:

OH gerilme titreşimleri asitlerin farklı fazları için geniş bir biçimde araştırılmış ve gaz fazı için 3550cm^{-1} yakınlarında geniş bir pik olduğu görülmüştür.(Booner et al, 1938, Fuson et al, 1952, Josien et al, 1952). Pridin karboksilik asit türevlerinde bu pik; IR spektrumlarında pikolinik asit için 3417cm^{-1} de, nikotinic asit için 3447cm^{-1} de ve izonikotinic asit için 3436cm^{-1} de orta şiddetli bir pik olarak gözlenmiştir.(Koczon et al, 2003). Bu pik INO için Gelfand ve arkadaşları tarafından 3490cm^{-1} de kaydedilmiştir.(Gelfand et al, 1980). Bu çalışmada da serbest ligand molekülü için 3420cm^{-1} de gözlenen orta şiddetli geniş pik OH gerilme bandı olarak işaretlenmiştir. Oluşan bileşiklerde moleküller arası bağlanma durumlarında karboksil grubunun aldığı göreve bağlı olarak bu banda ait frekans kaymaları ileri kısımlarda tekrar tartışılacaktır.

Karboksil grubunun C=O gerilme titreşimleri:

Karboksilik asitlerde fiziksel durum karbonil frekansı için oldukça önemlidir. Gaz fazında basit yapıli asitler için bu durum sıcaklığa ve yapının monomerik ve dimerik formlarda olmasına bağlı olarak birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir.(Booner et al, 1938). Gaz fazındaki karbonil frekansları ile sıvı fazdaki frekanslar arasında ortalama olarak 45cm^{-1} lik bir farklılık olduğu görülmüştür. Asitlerin türüne ve özelliklerine bağlı olarak değişmekle birlikte karbonil frekanslarının gözlenebileceği en geniş aralık $1790-1680\text{cm}^{-1}$ aralığıdır.(Bellamy, 1975). Pridin karboksilik asitler için bu band pikolinik, nikotinic ve izonikotinic asit için sırasıyla 1717 , 1708 , 1712cm^{-1} de gözlenmiştir.(Koczon et al, 2003). INO için C=O titreşimleri ilk kez Kosta ve arkadaşları tarafından $1720,1708\text{cm}^{-1}$ de yarımalı bir band olarak görülmüş (Costa et al, 1957) olmakla birlikte bu çalışmada serbest ligand için 1703cm^{-1} de şiddetli bir pik olarak kaydedilmiştir. Bu band, elde edilen bileşiklerin spektrumlarında, gerek buradaki karbonilden bir bağlanma olması, gerekse moleküller arası bağlanmalarda hidrojen bağlarının etkili olmasında önemli değişiklikler arz etmektedir. Kompleks oluşumlarında geometrinin ve bağlanma durumlarının belirlenmesinde karbonil frekansındaki değişimler önemli bilgiler sunmaktadır.

Diğer karboksilik asit titreşimleri:

Flett (Flett, 1962) 60 karboksilik asidin 45 tanesinde 1400 cm^{-1} yakınlarında C-O piklerini kaydetmiş ve band şiddetinin asidin bulunduğu fazın ve diğer özelliklerinin sonucu olarak değişebileceği sonucuna varmıştır. Hatta bazı durumlarda bu bandın kaybolduğu da gözlenmiştir. Bu band $1440 - 1375\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenebilmekle birlikte Hadzi ve Sheppard (Hadzi et al, 1953) in 50 karboksilik asitte gözlediği gibi en muhtemel frekans değeri 1430 cm^{-1} yakınları bölgesidir. INO için C-O gerilme bandı Costa ve arkadaşları tarafından (Costa et al, 1957) 1439 cm^{-1} de bu çalışmada da 1437 cm^{-1} de şiddetli bir pik olarak kaydedilmiştir. Karboksil grubunun OH bozulması Davies ve Sutherland tarafından (Davis et al, 1963) düzlem dışı bozulma modunda 935 cm^{-1} de gözlenmiştir. Yine Shreve ve arkadaşları (Shreve et al, 1950) uzun zincirli asitler için kaydedilen bir seri spektrumda $939-926\text{ cm}^{-1}$ aralığında şiddetli soğurulmalar kaydetmişlerdir. Serbest ligand molekülü için bu pik net bir şekilde gözlenmezken oluşan bileşiklerin bazılarının spektrumlarında kaydedilmektedir. Bunun dışında OH bozulmaları için $675 \pm 15\text{ cm}^{-1}$ de bir pik bulunduğu bilinmektedir. Çalışmada bu pik 621 cm^{-1} de ve bileşikler için daha yukarı bölgelerde belirgin bir pik olarak gözlenmiş ve düzlem dışında OH bozulması olarak düzlem dışı halka bükülmesi ile birlikte verilmiştir.

Pridinin Üst ton Titreşimleri:

Pridin halkasının azot atomu CH grupları ile izoelektroniktir ve komşu atomlarla bağ gerilmelerinde yada kütlelerinde çok küçük farklılıklar vardır. Temel titreşimlerin büyük çoğunluğunun benzenin temel titreşimleri ile çok yakın olması beklenir. Aralarındaki fark hidrojen atomlarının kollektif hareketlerinin oluşmasını sağlayan titreşimler arası bağıllıkta bir artış vardır. Bu durum Klein ve Turkevitch[39] tarafından incelenmiştir. Daha yakın zamanlarda Cook and Church (Cook et al, 1957), Gronewege (Gronewege, 1958) ve Katritzky ve çalışma grubu (Katritzky et al, 1958, 1958, 1958) pridin türevlerinin bandlarının işaretlemesinde oldukça doyurucu bilgiler sunmuşlardır. Bu çalışmalarda da görüldüğü gibi tüm pridin türevlerinde $2000-1650\text{ cm}^{-1}$ arasında halka titreşimleri bir yana hidrojen bozulmalarından da kaynaklanan ve daha öncelerden benzer olarak benzen ve türevlerinde de tespit edilmiş olan üst ton bandları gözlenmektedir. Pridin türevlerinin tüm serisi için bu üst ton bandlarının durumu aynı olmamakla birlikte buldukları bölge açısından bir benzerlik arz ederler. Bu çalışmada pridin ve türevlerine ait karakteristik bir band yapısı gibi ortaya çıkan bu bandlar INO için $2700-1750\text{ cm}^{-1}$ arasında gözlenmiş ama titreşimsel işaretlemeler tablosunda listelemeye gerek duyulmamıştır. Çünkü bu üst ton bandlarının yapı yorumlanmasında bir önemi yoktur. Diğer heterosiklik bileşiklerinde yapıldığı gibi burada bu bandlar üst ton sınıflandırılması içinde yorumlamaların dışında tutulmuştur.

Pridin halkası CH Gerilme Titreşimleri:

Pridin ve quinolin için CH gerilme titreşimlerinin tümü benzen CH gerilme titreşimleri ile örtüşür durumda $3070-3020\text{cm}^{-1}$ bölgesinde gözlenmiştir (Kline et al, 1944, Canon et al, 1951). Pridin türevleri için bu bandlar nikotinamid için 3060cm^{-1} de tek bir band (Bayarı et al, 2003) izonikotinamid için 3063cm^{-1} de tek bir band (Yurdakul, 2003) ve INO için $3120-3033\text{cm}^{-1}$ arasında ikisi çok şiddetli ikisi orta şiddetli olmak üzere dört pik halinde kaydedilmiştir.(Gelfand et al, 1980). INO için çalışmamızda kaydedilmiş olan $3113, 3065, 3029\text{cm}^{-1}$ de gözlenen orta şiddetli üç pik de bu bilgiler ışığında CH gerilme titreşimleri olarak işaretlenmiştir.

Pridin halkası titreşimleri:

Pridin türevleri için, araştırmacılar tarafından halka titreşimlerinin tümü bir grup titreşimi olarak adlandırılmaktan öte, daha incelikli bir şekilde C=C yada C=N titreşim türleri de belirtilerek sunulmuştur.(Gelfand et al, 1980, Bayarı et al, 2003, Yurdakul, 2003). Bu çalışmalarda da görüleceği üzere bu titreşimler $1610-1450\text{cm}^{-1}$ arasında ayrıntılı olarak belirtilmiştir. Gelfand ve arkadaşlarının çalışmasında bulunan bandlar burada da gözlenmiş ve her bir bandın mümkün olabilecek tam karşılıkları verilmiştir. Daha aşağı frekans bölgelerine doğru ise düzlem içi ve düzlem dışı CH bükülmeleri, pridin halkasının düzlem dışında bozulmaları ve karboksil grubunun bozulma titreşimleri ile birlikte verilmiştir.Yapılan tüm işaretlemeler ve temel titreşim frekansları ve bileşik durumlardaki frekans değerleri Tablo 6.1, Tablo 6.2 ve Tablo 6.3 de listelenmiştir.

6.2. Bileşik yapılarda titreşimsel frekans kaymaları ve bileşiklerin geometrik yapılarının belirlenmesi

6.2.1. Altı koordineli bozuk oktahedral yapılı $Mn(INO)_2I_2$ ve $Zn(INO)_2I_2$ bileşikleri:

Tablo 6.1: $Mn(INO)_2I_2$ ve $Zn(INO)_2I_2$ bileşikleri ile serbest INO nun titreşim dalga sayıları(cm^{-1}) ve işaretlemeler

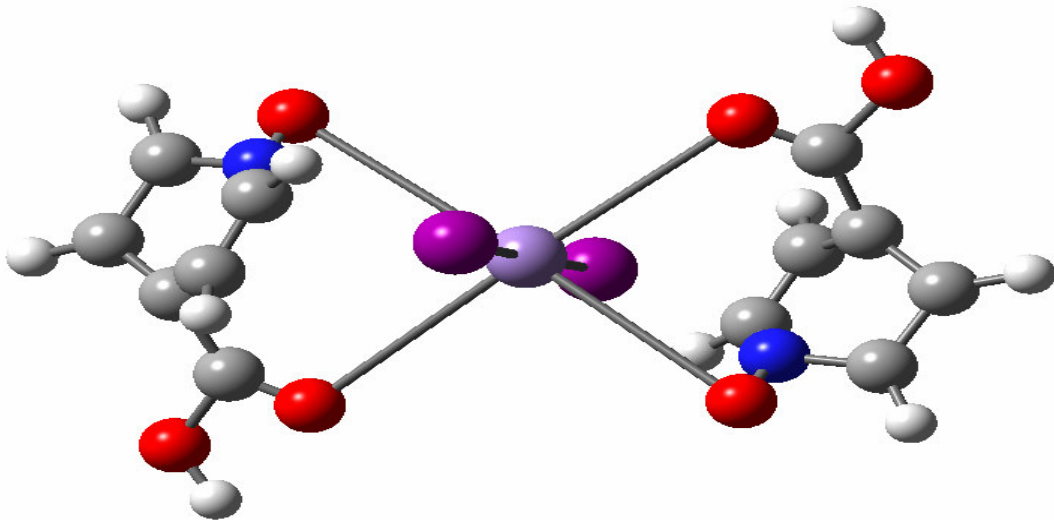
$Mn(INO)_2I_2$	$Zn(INO)_2I_2$	Serbest INO	Titreşimsel işaretlemeler
3302o	3397ş	3420z	OH gerilme
3106o	3112o	3113o	CH gerilme
3072o	3090o	3065z	CH gerilme
3035z	3037o	3029z	CH gerilme
1622çş	1616ş	1703ş	C=O gerilme
1599çş	1599om	1606o	CC ,CN gerilme
1547ş	1548o	1557o	Halka gerilme
1486o	1486z	1476o	CC,CN gerilme
1437om	1440çz	1437o	C-O gerilme (COOH)
1395çş	1385çş	1403z	d.i.CH bükülme
1304om			
1236ş	1227ş	1287ş	N=O gerilme
1203çş	1173o	1190ş	COOH makaslama.
1174ş	1141o	1157çş	COOH makaslama. + i.p CH bükülme.
1145om		1127om	d.i. CH bükülme
1102z	1109çz	1101ş	d.i.CH bükülme.
1045çz	1032çz	1032om	d.i.CH bükülme
952çz			
	866z	867o	d(N=O)
860ş	836çz	851çş	d(N=O)
812z	823çz	832om	Halka nefes alma
784ş	785o	774ş	Halka nefes alma
685z	682o	680o	Halka boz. + O=C-O makaslama
634çş	644ş	621çş	d.d. Halka boz. + COOH def
579çz	588z	530o	d.d. CH bükülme
509çz	511çz	514z	d.d. CH bükülme
460z	459z	459o	d.d. CH bükülme
420çz			

z:zayıf, çz:çok zayıf, ş:şiddetli, çş:çok şiddetli, o:orta, om:omuz,

d.i: düzlem içi, d.d: düzlem dışı

Bu bileşikler için en belirgin ve önemli kaymalar C=O gerilme ve N=O gerilme bandlarında kaydedilmiştir. Tablo 6.1 de verildiği üzere C=O gerilme bandının frekans değerleri serbest INO için 1703cm^{-1} de gözlenirken bileşik yapıda $\text{Mn}(\text{INO})_2\text{I}_2$ için 1622cm^{-1} de ve $\text{Zn}(\text{INO})_2\text{I}_2$ için 1616cm^{-1} de gözlenmiştir. C=O gerilme bandındaki şiddetli düşüşler koordinasyonda karboksil oksijeninin görev aldığı metal ile bu atomdan bir bağlanma gerçekleştiğini gösterir(Nakamoto, 1970). Benzer olarak koordinasyonun pridin halkasının azotuna bağlı oksijenden gerçekleşmesi durumunda da N=O gerilme frekansında aşağı bölgelere kaymalar olması beklenmektedir (Nathan et al, 1974, Speca et al, 1977).

Serbest ligand molekülü için N=O gerilme titreşimleri 1287cm^{-1} de gözlenirken bileşik yapıda $\text{Mn}(\text{INO})_2\text{I}_2$ için 1236cm^{-1} de ve $\text{Zn}(\text{INO})_2\text{I}_2$ için 1227cm^{-1} de kaydedilmişlerdir. Bu durum N=O oksijeninden ikinci bir koordinasyon gerçekleştiğini göstermektedir. OH gerilme frekanslarındaki düşüşler moleküller arası ve molekül içi hidrojen bağlarından kaynaklanmaktadır. Frekans kaymalarındaki bu önemli düşüşler ve elemental analiz sonuçları doğrultusunda merkez metal atomu ile ligand moleküllerinin bağlanması için iki yapı düşünülebilir. Bunlardan birincisi Clark ve arkadaşları (Clark et al, 1965) tarafından belirlendiği gibi $\text{MX}_2\cdot 2\text{Py}$ komplekslerinin tetrahedral yapıya olacağı düşüncesidir. Ancak böyle bir koordinasyon için ligand ile metal arasındaki bağlanma tek bir donörden gerçekleşmeli ve merkez atomla koordinasyon sayısı dört olmalıdır. Burada her bir INO molekülünün metal ile iki donörden bağlandığı ve halojenlerle olan koordinasyonlar göz önüne alındığında altı koordineli bir yapı olduğu görülmektedir. Bu durumda $\text{Mn}(\text{INO})_2\text{I}_2$ ve $\text{Zn}(\text{INO})_2\text{I}_2$ bileşikleri için ligand molekülünün hem karboksil grubundan hem de N-oksit oksijeninden bağlanma yaptığı aşağıdaki şekildeki bir yapı önermek mümkün olacaktır.



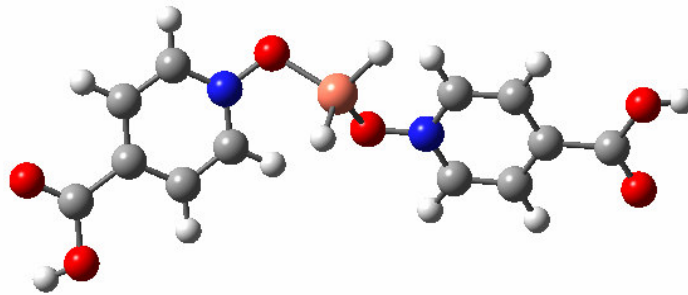
Şekil 6.1: $\text{Mn}(\text{INO})_2\text{I}_2$ ve $\text{Zn}(\text{INO})_2\text{I}_2$ bileşikleri için mümkün geometrik yapı

6.2.2. Dört koordineli tetrahedral yapılı Cd(INO)₂Cl₂, Cu(INO)₂Cl₂ ve Cu(INO)₂Br₂ bileşikleri

Tablo 6.2.: Cd(INO)₂Cl₂, Cu(INO)₂Cl₂ ve Cu(INO)₂Br₂ bileşikleri ile serbest INO nun titreşim dalga sayıları(cm⁻¹) ve işaretlemeler

Cd(INO) ₂ Cl ₂	Cu(INO) ₂ Cl ₂	Cu(INO) ₂ Br ₂	Serbest INO	Titreşimsel işaretlemeler
3371o	3413o	3417o	3420z	OH gerilme
3113o	3117o	3116o	3113o	CH gerilme
3062o	3081o	3083z	3065z	CH gerilme
3029z	3049z	3039z	3029z	CH gerilme
1673z	1692z	1696z	1703ş	C=O gerilme
1605ş	1610ş	1610ş	1606o	CC ,CN gerilme
1547ş	1553z	1554o	1557o	Halka gerilme
1488o	1494z, 1460çz	1494z	1476o	CC,CN gerilme
1434om	1436z	1436z	1437o	C-O gerilme (COOH)
1394çş	1400çş	1401çş	1403z	d.i.CH bükülme
1299z	1328o	1328o		
1219ş	1252çş	1250çş	1287ş	N=O gerilme
1173o	1215ş	1215ş	1190ş	COOH makaslama.
1145o	1165ş	1165ş	1157çş	COOH makaslama. + i.p CH bükülme.
	1137om	1137om	1127om	d.i. CH bükülme
1107o	1104z	1103z	1101ş	d.i.CH bükülme.
	1036çz	1030çz	1032om	d.i.CH bükülme
	974çz	971çz		
868ş			867o	d(N=O)
819çz	858o	859o	851çş	d(N=O)
	822z	824çz	832om	Halka nefes alma
768o	776o	776o	774ş	Halka nefes alma
680o	679om, 662o	678z, 663o	680o	Halka boz. + O=C-O makaslama
644ş	623o, 601z	632o, 601çz	621çş	d.d. Halka boz. + COOH def
530z	534çz	533çz	530o	d.d. CH bükülme
	511çz	510çz	514z	d.d. CH bükülme
451o	461z	463çz	459o	d.d. CH bükülme
	417çz			

INO in üç merkezli bir bakır kompleksi kristal halinde sentezlenerek yapı analizi Knuuttila tarafından yapılmıştı (Knuuttila 1983). Burada INO ligandı ile bakır atomu arasındaki bağlanmanın karboksil oksijeninden gerçekleştiği görülmüştü. Fakat Gelfand ve arkadaşlarının (Gelfand et al, 1980) hazırladıkları metal asetat komplekslerinin IR analizlerinde karboksil oksijeninin bağlanma durumlarının belirlenmesinde etkili olan C=O gerilme bağlarının titreşim frekansında bir değişim görülmemektedir. Dahası INO ligand molekülü metal ile koordinasyonda her iki donörünü de etkili bir şekilde kullanabilmektedir. Çalışmamızda C=O değerleri serbest INO için 1703cm^{-1} de gözlenirken bileşik yapıda $\text{Cu}(\text{INO})_2\text{Cl}_2$ için 1692cm^{-1} de, $\text{Cu}(\text{INO})_2\text{Br}_2$ için 1696cm^{-1} de ve $\text{Cd}(\text{INO})_2\text{Cl}_2$ için 1673cm^{-1} de gözlenmiştir. Bu titreşim frekans değerlerindeki aşağı bölgelere kaymalar metal ile koordinasyonun karboksil oksijeninden gerçekleştiğini düşündürmektedir. Ancak bir önceki gruptaki bileşiklerin spektral kaymaları dikkate alındığında bu düşüşleri koordinasyon etkisinden değil bileşik oluşumu esnasında ortaya çıkan molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlarından kaynaklandığı anlaşılmaktadır. Çünkü koordinasyonun bu oksijenden olması durumunda yaklaşık $80\text{-}90\text{cm}^{-1}$ lik kaymalar meydana gelmektedir. Ancak buradaki kaymalar çok daha küçük değerlerdedir. Gelfand ve arkadaşlarının metal asetat komplekslerinin spektrumlarında N=O gerilme titreşimleri için gözledikleri aşağı bölgelere yüksek derecede kaymalar bu bileşikler için de gözlenmiştir. Serbest ligand molekülü için N=O gerilme titreşimleri 1287cm^{-1} de gözlenirken bileşik yapıda $\text{Cu}(\text{INO})_2\text{Cl}_2$ için 1252cm^{-1} de , $\text{Cu}(\text{INO})_2\text{Br}_2$ için 1250cm^{-1} de ve $\text{Cd}(\text{INO})_2\text{Cl}_2$ için 1219cm^{-1} de gözlenmiştir. Bu durumda her bir ligand molekülü metal atomu ile N-oksit oksijeninden bir bağ yapmaktadır ve halojenlerin metale bağlılığı ile birlikte toplam koordinasyon sayısı bu gruptaki bileşikler için dört olmaktadır. Bu şekilde bir koordinasyonun tanımlanmasında uygun geometrik yapının Clark ve arkadaşları tarafından belirlenen $\text{MX}_2\cdot 2\text{Py}$ komplekslerinin tetrahedral yapısı ile benzer bir yapı oluşturması beklenir. Şekil 6.2 de elde edilen bileşikler için öngörülen yapılar verilmektedir



Şekil 6.2.: $\text{Cd}(\text{INO})_2\text{Cl}_2$, $\text{Cu}(\text{INO})_2\text{Cl}_2$ ve $\text{Cu}(\text{INO})_2\text{Br}_2$ bileşikleri için mümkün geometrik yapı

6.2.3. Altı koordineli oktahedral yapılı $\text{Co(INO)}_4\text{Cl}_2$, $\text{Co(INO)}_4\text{I}_2$, $\text{Ni(INO)}_4\text{Br}_2$ $\text{Ni(INO)}_4\text{I}_2$ bileşikleri

Tablo 6.3: $\text{Co(INO)}_4\text{Cl}_2$, $\text{Co(INO)}_4\text{I}_2$, $\text{Ni(INO)}_4\text{Br}_2$, $\text{Ni(INO)}_4\text{I}_2$ bileşikleri ile serbest INO nun titreşim dalga sayıları(cm^{-1}) ve işaretlemeler

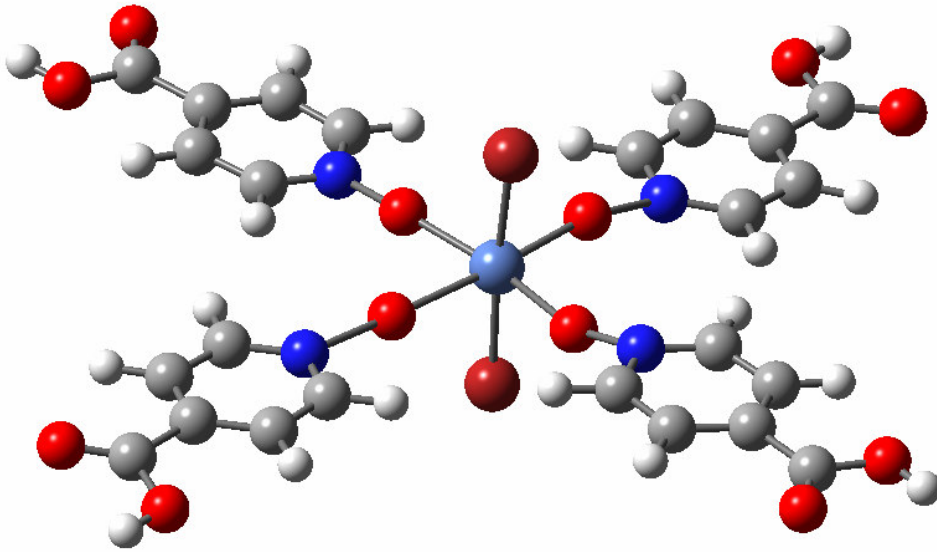
$\text{Co(INO)}_4\text{Cl}_2$	$\text{Co(INO)}_4\text{I}_2$	$\text{Ni(INO)}_4\text{Br}_2$	$\text{Ni(INO)}_4\text{I}_2$	Serbest INO	Titreşimsel işaretlemeler
3417çş	3406çş	3413çş	3413çz	3420z	OH gerilme
3118ş	3119o	3113ş	3114ş	3113o	CH gerilme
3065ş	3078o	3072ş	3066ş	3065z	CH gerilme
3039ş	3066o	3043ş	3044ş	3029z	CH gerilme
1653o	1649o	1669o	1669o	1703ş	C=O gerilme
1596ş	1594ş	1592ş	1595çş	1606o	CC ,CN gerilme
1545o	1546o	1546ş	1546ş	1557o	Halka gerilme
1485z	1485z	1485o	1486o	1476o	CC,CN gerilme
	1431om		1431om	1437o	C-O gerilme (COOH)
1386çş	1386çş	1388çş	1387çş	1403z	d.i.CH bükülme
1228ş	1229ş	1230çş	1229çş	1287ş	N=O gerilme
		1172ş	1173ş	1190ş	COOH makaslama.
1171o	1172o	1142ş	1143ş	1157çş	COOH makaslama. + i.p CH bükülme.
1141o	1143o			1127om	d.i. CH bükülme
1112om	1111om	1112om	1112om	1101ş	d.i.CH bükülme.
1032z	1034çz	1032z	1034z	1032om	d.i.CH bükülme
				867o	d(N=O)
842z	846çz	854o	856o	851çş	d(N=O)
823z	824om	823om	825om	832om	Halka nefes alma
786o	786o	786o	786o	774ş	Halka nefes alma
682o	717z, 683z	711o, 684o	684o	680o	Halka boz.+ O=C-O makaslama
640ş	641o	640çş	640çz	621çş	d.d. Halka boz. + COOH def
599om	603z	583o	581o	530o	d.d. CH bükülme
509çz	510çz	510çz	509çz	514z	d.d. CH bükülme
457çz	457çz	463z	460o	459o	d.d. CH bükülme

Bu bileşiklerde yine öncelikli ve önemli bir şekilde üzerine durulacak olan C=O gerilme ve N=O gerilme bandlarındaki değişimlerdir. C=O titreşim frekansları buradaki bileşiklerin tümü için aşağı bölgeye yaklaşık 40cm^{-1} lik bir kaymaya uğramıştır. Bununla birlikte N=O titreşim frekanslarında da ortalama 60cm^{-1} bir negatif bölgeye kayma mevcuttur. Bu değişimlerin her

ikisi de bu donörlerden koordinasyonun olacağını düşündürmektedir. Ancak bu bileşikler için her iki donörden de koordinasyonun gerçekleşeceği bir yapı önermek doğru olmaz. Çünkü bu durumda merkez atomu ile 10 koordineli bir durum ortaya çıkar. Elemental analiz sonuçlarına bakılacak olursa merkez metal atomu etrafında dört ligand molekülü iki de halojenler yerleşmiştir. Metal atomu ile ligand moleküllerinin her birinin iki donörden bağlandığı kabul edildiğinde bu yapının mümkün olamayacağı görülmektedir.

C=O gerilme frekanslarındaki düşüşler ile N=O gerilme frekanslarındaki düşüşler karşılaştırıldığında N=O gerilme frekanslarındaki düşüşlerin daha keskin olduğu görülmektedir. Bu durumda bağlanmanın mutlak bir surette N=O oksijeninden gerçekleşmiş olduğu açıktır. C=O gerilme frekanslarındaki düşüşler ise bir önceki yapının bir sonraki yapı ile bağlanmasında buradaki oksijenin görev almasından kaynaklanmaktadır.

Belirtmiş olduğumuz bağlanma durumuna göre $\text{Co}(\text{INO})_4\text{Cl}_2$, $\text{Co}(\text{INO})_4\text{I}_2$, $\text{Ni}(\text{INO})_4\text{Br}_2$ $\text{Ni}(\text{INO})_4\text{I}_2$ bileşikleri için ortak bir yapı, Clark ve arkadaşlarının $\text{MX}_2.4\text{Py}$ kompleksleri için önermiş oldukları pridin azotundan metal atomlarının bağlandığı oktahedral yapıli bileşiklere benzer olarak, N-Oksit oksijeninden Co ve Ni atomlarına ligandın bağlandığı ve halojenlerin yapıdaki yerleşimleri ile birlikte altı koordineli oktahedral yapıli kompleksler olduğu görülmektedir. Öngörülen yapıya ait bir çizim Şekil 6.3 de görülmektedir.



Şekil 6.3: $\text{Co}(\text{INO})_4\text{Cl}_2$, $\text{Co}(\text{INO})_4\text{I}_2$, $\text{Ni}(\text{INO})_4\text{Br}_2$ $\text{Ni}(\text{INO})_4\text{I}_2$ bileşikleri için mümkün geometrik yapı

KAYNAKLAR

- [1] Robin J.H. Clark and Charles S.Williams , Inorganic Chemistry , Vol.4 No.3 March 1965
- [2] S.Bayarı, A.Ataç, Ş.Yurdakul, Journal of Molecular Structure, 655(2003)163-170
- [3] Ş.Yurdakul, A.Ataç, E. Şahin, S.İde, Vibrational Spectroscopy, 31 (2003) 41–49
- [4] L.S. Gelfand, L.L.Pytlewski, A.N.Speca C.M.Mikulski, N.M.Karayannis, Inorganic Nuclear Chemistry, 42 (1980) 209-218
- [5] R. Palepu and M.M.Morrison, Inorganica Chimica Acta, 36(1979)L437-L439
- [6] Hilka Knuttila , Inorganica Chimica Acta, 72(1983) 11-16
- [7] J.G.MaoH.J.Zhang J.Z.Ni S.B. Wang and T.C.W.Mak ,Polyhedron 17(1998)3999-4009
- [8] N. Can , S.E. Sözerli Can, A. Ataç, F. Bardak, Polyhedron, 23 (2004) 1109–1113
- [9] Woodward, L.A., Introduction to the Theory and Molecular Vibration Spec., Oxford, 1972
- [10] Chang,R.,1971, Basic Principles of Spectroscopy, Mc Graw-Hill, New York.
- [11] Whiffen , D. H., 1971,Spectroscopy , Second Edition, Longman London
- [12] Bransden,B.H.,and Joachim, C.J.,1983, Physics of Atom and Molecules Longman,London.
- [13] Banwell,C.N.,1983, Fundamentals of Molecular Spec., 3.ed., Mc.Graw, Hill, London.
- [14] Online edition for students of organic chemistry lab courses at the University of Colorado, Boulder, Dept of Chem and Biochem. (2002)
- [15] Physical chemical measurements, Southern Oregon Universty
- [16] Molecular Vibrations,C. David Sherrill, School of Chemistry and Biochemistry,Georgia Institute of Technolog, 2001
- [17] Bazı metal(II) nikotinamid ve izonikotinamid bileşiklerinin yapılarının incelenmesi, Ahmet ATAÇ, PH Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi,Şubat 2002
- [18] Nakamoto, K.,1997, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 5th ed.,Wiley, New York.
- [19] Davies, M.,1963, Infrared Spectroscopy and Molecular Structure, Elsevier, London.
- [20] Rao , C., 1963, Chemical Application of Infrared Spec., Academic Press Inc. NewYork.
- [21] Albert., N.L. , Keiser., W.E. and Szymanski.,H.A. , 1970 , IR theory and practica of infrared spectroscopy. 2nd ed., Plenum press, NewYork.
- [22] Colthup, N.B. , Daly, L.H. , Wiberley, S.E. , 1964 , Introduction to Infrared and Raman spectroscopy , Academic press , NewYork
- [23] Anorganik Kimya, N.K. Tunalı, S.Özkar, 3.Baskı, Ankara, 1977
- [24] Introduction to FT-IR Spectroscopy, Oriël Instruments info@LOT-Oriël.de
- [25] R.W. Hannah, J.S. Swinehart, Experiments in Techniques of Infrared Spectroscopy, Perkin-Elmer, 1974.
- [26] Booner and Hofstadder,J.Chem. Phys. 1938,6,531
- [27] Fuson, Josien, Jones and Lawson, J.Chem.Phys. 1952,20,1627
- [28] Josien and Fuson, Comp.Rend.Acad.Sci(Paris),1952,235,1025

- [29] P. Koczon, J.Cz. Dobrowolski, W. Lewandowski, A.P. Mazurek, *Journal of Molecular Structure* 655 (2003) 89–95
- [30] *The infrared spectra of complex molecules*, L.J.Bellamy, Third edition, 1975
- [31] G.Costa and E.Paulizzi, *C.A.* 51, 4823b (1957)
- [32] Flett, *J.Chem.Soc.* 1951, 962
- [33] Hadzi and Sheppard, *Proc. Roy.Soc.* 1953, A216-247
- [34] Davies and Sutherland, *ibid.*, p.755
- [35] Shreve, Heether, Knight and Swern, *Analyt.Chem.* 1950, 22, 1498
- [36] Kline and Turkevitch, *J.Chem. Phys.*, 1944, 12, 300.
- [37] Cook and Church, *J.Phys.Chem.*, 1957, 61, 458
- [38] Gronewege, *Spectrochim. Acta*, 1958, II, 579
- [39] Katritzky and Hands, *J.Chem.Soc.*, 1958, 2202
- [40] Katritzky, Hands and Jones, *J.Chem.Soc.*, 1958, 3165
- [41] Katritzky and Gardner, *J.Chem.Soc.*, 1958, 2198
- [42] Canon and Sutherland, *Spectrochimica Acta*, 1951, 4, 373
- [43] K.Nakamoto, "Infrared spectra of Inorganic and Coordination Compounds" 2nd Edition, Wiley-Interscience N.Y. (1970)
- [44] L.C.Nathan and R.O.Ragsdale, *Inorganica Chimica Acta*, 10(1974)177
- [45] A.N.Specia, L.S.Gelfand, L.L.Pytlewski, C.Owens and N.M.Karatannis, *J. Inorganic Nuclear Chem.*, 39(1977)537

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Fehmi BARDAK
Doğum Tarihi: 02/02/1983

EĞİTİMİ

İlkokul : Kuzören köyü ilkokulu, Kuzören/Yunak/Konya 1987-88 – 1991-92
Ortaokul : Atatürk Ortaokulu, Akşehir/Konya 1992-93 – 1994-95
Lise : Akşehir Selçuklu Lisesi, Akşehir/Konya 1995-96 – 1997-98
Lisans : C.B.Ü. Fen Edeb. Fak. Fizik Böl., Manisa 1998-99 – 2001-02
Yüksek Lisans: C.B.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü,
 Fizik Anabilim Dalı (Atom ve Molekül Fiziği) 2002-03 – 2005

BİLİMSEL FAALİYETLER

a) SCI de taranan dergilerde yayınlanan ve kabul edilen çalışmalar.

1. Structural characterization and luminescence properties of an isonicotinic acid N-oxide Mn(II) complex, N. Can , S.E.Sözerli Can, A. Ataç, **F. Bardak** Polyhedron 23 (2004) 1109–1113
2. Spectroscopic and Luminescence Properties of Isonicotinic Acid N-Oxide Zn(II) Complex, N.Can, A.Ataç, **F.Bardak**, Ş.E.S.Can, KIM-0411-18, T.Journal of Chemistry, yayınlanmak üzere kabul edildi.

b)Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitabında (Proceedings) basılan bilgiler

1. Nikotinamid N-Oksit kadmiyum ve bakır komplekslerinin sentezlenmesi ve spektroskopik incelenmesi, A.Ataç, **F.Bardak**,K.Büke, TFD 23.Fizik Kongresi

c) Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitabında basılan bildiriler

1. İzonikotinic asit kadmiyum halojenür komplekslerinin sentezlenmesi ve spektroskopik incelenmesi A.Ataç ve **F.Bardak**,TFD 22 Eylül 2004
2. Bazı izonikotinic asit N-oxsit kadmiyum ve nikel halojenür komplekslerinin sentezlenmesi ve spektroskopik incelenmesi A.Ataç ve **F.Bardak**, Geleneksel Erzurum Fizik Günleri, Mayıs 2005

c) Projeler

1. Proje No: 2002/88
Bazı isonicotinic acid metal halojen komplekslerinin yapılarının titreşimsel spektroskopi ile incelenmesi, Celal Bayar Üniversitesi, Manisa (Tamamlandı)
2. Proje No: FEF 2005-062
Piridinedikarboksilik asitlerin Yarı Deneysel, Hartree-Fock ve Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi(DFT) yöntemleri ile geometrik ve titreşimsel özelliklerinin incelenmesi ve bazı metal halojen komplekslerinin sentezlenerek titreşimsel spektroskopi ile incelenmesi (Kabul edildi).