

**T.C.**  
**AHI EVRAN ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**4-(2-PİRİDİLAZO) REZORSİNOL MONOSODYUM**  
**MOLEKÜLÜNÜN VE KOMPLEKSLERİNİN**  
**TİTREŞİMSEL SPEKTRUMU**

**Sinem Zahide KORKUT**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**FİZİK ANABİLİM DALI**

**KIRŞEHİR**  
**OCAK 2013**

**T.C.**  
**AHI EVRAN ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**4-(2-PİRİDİLAZO) REZORSİNOL MONOSODYUM**  
**MOLEKÜLÜNÜN VE KOMPLEKSLERİNİN**  
**TİTREŞİMSEL SPEKTRUMU**

**Sinem Zahide KORKUT**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**FİZİK ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN**  
**Prof. Dr. Mustafa KURT**

**KIRŞEHİR**  
**OCAK 2013**

**Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne**

Bu çalışma jürimiz tarafından Fizik Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Şenay YURDAKUL (İmza)

Üye: Prof. Dr. Mustafa KURT (İmza)

Üye: Yrd. Doç. Dr. M. Tahir GÜLLÜOĞLU (İmza)

Onay

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

... /... /2013

(İmza)  
Enstitü Müdürü

## ÖZET

Bu çalışmada  $ML_2X_2$  ( $M = Co, Cu; L = C_{11}H_8N_3NaO_2 \times H_2O; X = Br, I, Cl$ ) genel formülü ile verilen metal halojen bileşikleri kimyasal yollardan ilk defa elde edildi. Elde edilen bileşiklerin FT-IR, FT-Raman, Dispersif Raman spektrumları ve elemental analizleri kaydedildi. Bileşiklerin kimyasal formülleri yapılan elemental analizler sonucunda belirlendi. Serbest ligand molekülü ile bileşik yapıdaki ligand molekülünün titreşim frekansları karşılaştırıldı. Bileşiklerin ligand frekanslarında bileşik oluşumu nedeniyle, serbest ligand molekülünün titreşim frekans değerlerine göre kaymalar gözlemlendi. Ayrıca serbest ligandının ve metal halojenürlü komplekslerinin antimikrobiyal aktiviteleri araştırıldı. Serbest ligandın ve komplekslerinin denenen test bakterilerine karşı aktif olduğu bulundu.

### ANAHTAR KELİMELER:

FT-IR, FT-Raman ve Dispersif Raman spektrumu,  
Monosodyum PAR

## ABSTRACT

In this study  $ML_2X_2$  general formula of ( $M = Co, Cu; L = C_{11}H_8N_3NaO_2 \times H_2O; X = Br, I, Cl$ ) metal halogen compounds have been prepared for the first time. The FT-IR, FT-Raman, Dispersive Raman spectra and elemental analysis of the prepared complexes were reported. The chemical formulas of complexes are determined by the elemental analysis results. The vibrational frequencies of the free ligand molecule were compared with those complexes. The frequency shifts between free ligand and coordinated ligand were investigated. In the complex structure, some shifts have been observed according to the free ligand molecules, due to the complex formation. In addition antimicrobial activities of free ligand molecule and its metal halide complexes were investigated. Free ligand and its complexes were found to be active against the tested bacteria.

### KEY WORDS:

FT-IR, FT-Raman and Dispersive Raman spectra,  
Monosodium PAR

## TEŞEKKÜR

Çalışmalarım süresince, maddi ve manevi her türlü desteğini benden esirgemeyerek bilgi, birikim ve tecrübelerini benimle paylaşan değerli hocam ve tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Mustafa KURT' a teşekkürü bir borç bilirim.

Tez çalışmamızda kullandığımız komplekslerin hazırlanması sırasında bana yardımcı olan ve bilgilerini paylaşan Sayın Doç. Dr. Harun ÇİFTÇİ, tez yazım aşamasında yardımları ve yönlendirmeleri için Sayın Yrd. Doç. Dr. T. Raci SERTBAKAN ve antimikrobiyal aktivite tayini testlerinde yardımını esirgemeyen Sayın Yrd. Doç. Dr. Belgin Erdem hocalarıma teşekkür ederim.

Her türlü desteklerinden dolayı Ahi Evran Üniversitesi Fizik Bölümünün değerli hocalarına ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Hayatım boyunca bana maddi ve manevi her zaman destek olan, sabır gösteren, benden dualarını eksik etmeyen sevgili annem ve babam Ayşe ve Hamza KORKUT' a, ablam ve eniştem Selin ve Özkan YILMAZ' a, abim ve yengem Türker ve Fatma KORKUT' a, teşekkürlerimi sunuyorum, bu tezi değerli aileme ithaf ediyorum.

## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET .....	i
ABSTRACT .....	ii
TEŞEKKÜR .....	iii
ÇİZELGELER LİSTESİ .....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR .....	viii
<b>1. GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
<b>2. MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİ .....</b>	<b>4</b>
2.1. İNFRARED SPEKTROSKOPİSİ .....	7
2.2. RAMAN SPEKTROSKOPİSİ .....	11
2.3. MOLEKÜLER TİTREŞİM .....	13
2.3.1. Moleküler Titreşim Türleri .....	14
2.3.1.1. Bağ gerilmesi .....	14
2.3.1.2. Açık bükülmesi .....	14
2.3.1.3. Burulma .....	16
2.3.1.4. Düzlem dışı açı bükülme .....	17
2.4. MOLEKÜL SİMETRİSİ VE GRUP TEORİ .....	18
2.5. GRUP FREKANSI .....	19
2.5.1. Grup Frekansına Etkiyen Faktörler .....	21
2.5.1.1. Molekül içi etkiler .....	21
2.5.1.2. Molekül dışı etkiler .....	22
<b>3. 4-(2-PIRİDİLAZO) REZORSİNOL MONOSODYUM MOLEKÜLÜNÜN MOD ANALİZİ .....</b>	<b>24</b>
<b>4. DENEYSEL ÇALIŞMA .....</b>	<b>25</b>
4.1. BİLEŞİKLERİN HAZIRLANIŞI .....	25
4.2. BİLEŞİKLERİN KİMYASAL ANALİZİ .....	25

4.3. ANTİMİKROBİYAL AKTİVİTE TESTLERİ.....	26
4.3.1. Test Bakterileri .....	26
4.3.2. Besiyerleri .....	26
4.3.3. Metotlar .....	26
4.3.4. Antimikrobiyal Aktivitelerin Belirlenmesi .....	27
4.4. KULLANILAN TEKNİK VE CİHAZLAR.....	27
4.4.1. Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektrometresi (FT-IR) .....	27
4.4.2. Raman Spektrometresi .....	30
4.4.3. Elemental Analiz Cihazı .....	33
<b>5. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA .....</b>	<b>34</b>
5.1. LİGAND TİTREŞİMLERİ VE İŞARETLEMELER.....	34
5.2. ANTİMİKROBİYAL AKTİVİTE SONUÇLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ .....	38
<b>6. GENEL SONUÇLAR .....</b>	<b>40</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>41</b>
<b>EKLER .....</b>	<b>47</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>62</b>

## ÇİZELGELER LİSTESİ

	Sayfa
<b>Çizelge 2.1.</b> Elektromanyetik spektrum bölgeleri .....	5
<b>Çizelge 2.2.</b> Simetri elemanları ve simetri işlemleri.....	18
<b>Çizelge 2.3.</b> Grup Frekansları.....	20
<b>Çizelge 3.1.</b> $C_1$ nokta grubu karakter tablosu .....	24
<b>Çizelge 4.1.</b> Elemental analiz sonuçları .....	26
<b>Çizelge 4.2.</b> Raman spektrometrelerinde kullanılan lazer kaynakları ve sahip oldukları dalga boyu değerleri .....	30
<b>Çizelge 5.1.</b> Monosodyum PAR molekülünün bazı FT-Raman, Dispersif Raman ve FT-IR verileri ile PAR molekülünün FT-Raman, SERS spektrum verileri ve işaretlemelerinin karşılaştırılması .....	35
<b>Çizelge 5.2.</b> Monosodyum PAR ligandının ve ligandın metal halojen komplekslerinin spektrum verileri ve bazı işaretlemeleri ile literatürde yer alan PAR ligandı ve metal komplekslerinin bazı spektrum verileri ve işaretlemeleri.....	37
<b>Çizelge 5.3.</b> Monosodyum PAR molekülü ve komplekslerinin antimikrobiyal aktivite sonuçları .....	38

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

<b>Şekil 1.1.</b> 4-(2-Piridilazo) rezorsinol monosodyum molekülünün kimyasal yapısı .....	1
<b>Şekil 2.1.</b> İki atomlu bir molekül için elektronik, titreşim ve dönü geçişleri .....	7
<b>Şekil 2.2.</b> Rayleigh, Stokes ve anti-Stokes saçılmalarının şematik gösterimi .....	11
<b>Şekil 2.3.</b> (a) Simetrik Gerilme, $\nu_s$ ; (b) Asimetrik Gerilme, $\nu_{as}$ .....	14
<b>Şekil 2.4.</b> Açık bükülmesi, $\delta$ .....	15
<b>Şekil 2.5.</b> Makaslama, $\delta_s$ .....	15
<b>Şekil 2.6.</b> Sallanma, $\rho_r$ .....	15
<b>Şekil 2.7.</b> Dalgalanma, $\rho_\omega$ .....	16
<b>Şekil 2.8.</b> Kıvrırma, $\rho_t$ .....	16
<b>Şekil 2.9.</b> Burulma, $\tau$ .....	16
<b>Şekil 2.10.</b> Düzlem dışı açı bükülmesi, $\gamma$ .....	17
<b>Şekil 3.1.</b> 4-(2-Piridilazo) rezorsinol monosodyum molekülünün kimyasal yapısı ...	24
<b>Şekil 4.1.</b> Fourier Dönüşümlü Kızılötesi ve Raman Spektrometresi .....	27
<b>Şekil 4.2.</b> FT-IR spektrometresinin elektronik şema gösterimi .....	28
<b>Şekil 4.3.</b> İnterferogram .....	29
<b>Şekil 4.4.</b> Raman Spektrometresinin şematik gösterimi .....	31
<b>Şekil 5.1.</b> <i>E.aerogenes</i> 5402 ve <i>S.aureus</i> 29213 bakterilerine karşı monosodyum PAR molekülü ve komplekslerinin antibakteriyel özellikleri.....	39

## SİMGELER VE KISALTMALAR

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
$h$	Planck sabiti
$c$	Işık hızı
$\lambda$	Dalga boyu
$\nu$	Elektromanyetik dalganın frekansı
$\nu$	Titreşim kuantum sayısı
$k$	Kuvvet sabiti
$\mu_{ind}$	İndirgenmiş kütle
$\vec{\mu}$	Elektriksel dipol moment
$\psi$	Dalga fonksiyonu
$\vec{E}$	Elektrik alan vektörü
$\alpha$	Kutuplanma yatkınlığı
$Q$	Titreşim koordinatı
$\gamma$	Düzlem dışı bükülme titreşimi
$\delta$	Düzlem içi bükülme titreşimi
$\delta_s$	Makaslama titreşimi
$\rho_r$	Sallanma titreşimi
$\rho_\omega$	Dalgalanma titreşimi
$\rho_t$	Kıvrıma titreşimi
$\tau$	Burulma titreşimi
$E$	Özdeşlik elemanı
$\sigma$	Yansıma elemanı
$C_n$	n-katlı dönü eksenini
$S_n$	n-katlı dönü-yansıma eksenini
$i$	Terslenme merkezi
$\delta$	Optik yol farkı

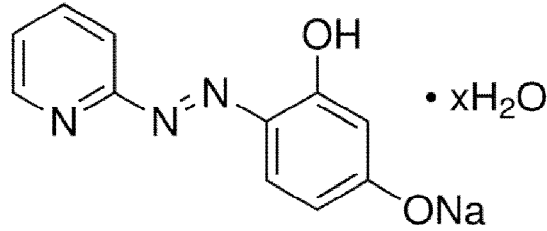
<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
M	Metal
L	Ligand
PAR	4-(2-Piridilazo) Rezorsinol
Monosodyum PAR	4-(2-Piridilazo) Rezorsinol monosodyum

## 1.GİRİŞ

Geçiş metallerinin bir veya birden fazla anyon veya molekül ile çevrili olduğu bileşiklere kompleks bileşikler (koordinasyon bileşikler) denir. Koordinasyon bileşiklerinde, bir metal iyonu bir elektron verici (elektron donör) grup ile bağ oluşturmuş durumdadır. Metal katyonuna bağlanan ve yapısında ortaklanmamış elektron çiftleri ihtiva eden anyon ve moleküllere ligand denir [1]. Bir molekülün veya anyonun ligand olarak davranabilmesi için ortaklaşmamış bir elektron çiftine sahip olması gerekmektedir.

Ligandlarda bir veya daha çok sayıda donör atom bulunabilir. Tek donör atomlu ligandlar sadece bir atom ile merkez atomuna bağlanacaklarından böyle ligandlara tek dişli (monodentat) ligand denir. Tek dişli ligandlara  $NH_3$ ,  $CO$  ve  $F$  örnek olarak verilebilir. Bazı ligandlarda iki veya daha çok sayıda donör atom bulunur. Böyle ligandlara, iki veya daha çok sayıda uçları ile merkez atomuna bağlanabileceklerinden, iki dişli, üç dişli, ... çok dişli ligandlar denir. İki veya daha çok dişli ligandlara şelat denir. Metal katyonuna iki atomun bağlanmasıyla oluşan liganda bidentat (iki dişli) ligand, 3, 4, 5 veya daha fazla atomun bağlanmasıyla oluşan liganda polidentat (çok dişli) ligand denir [2].

Bu çalışmada hem azot hem de hidroksil grubu içeren, bir rezorsinol türevi olan 4-(2-Piridilazo) rezorsinol monosodyum ligand olarak kullanılmıştır.



**Şekil 1.1.** 4-(2-Piridilazo) rezorsinol monosodyum (monosodyum PAR) molekülünün kimyasal yapısı

Monosodyum PAR molekülünün;

Molekül Formülü:  $C_{11}H_8N_3NaO_2 \times H_2O$

Molekül Ağırlığı: 237,19 g/mol

Görünüm: Koyu turuncu toz şeklindedir.

Rezorsinol, beyaz iğnemsı kristaller halinde, tatlımsı, hava ve ışık tesiri ile rengi pembeleşen bir maddedir. Formaldehit reçinelerinin üretiminde, ilaç üretiminde, ağaç kaplamaları için yapışkan ve diğer bazı organik bileşiklerin üretiminde kullanılmaktadır. Rezorsinol insanlar üzerinde biyolojik etkiye sahip olduğu için hava ve su kirleticisi olarak kabul edilir. İnsanlar üzerinde zararlı etkileri vardır. Örneğin insan derisinde dökülmelere, egzamaya, nefes yolunda rahatsızlıklara, aşırı zayıflamaya, hazımsızlık ve kan hastalıklarına sebep olur. Otomobillerin egzoz gazları, sigara dumanı ve petrol rafinerileri, rezorsinol' ün çevreye yayılmasına neden olmaktadır [3].

Rezorsinol' ün türevlerinden biri olan 4-(2-Piridilazo) Rezorsinol (PAR) azo grubu bir bileşiktir. Yapısında iki ya da daha fazla sayıda aromatik halka ile birlikte, bu halkaları birleştiren ve meydana gelen konjuge sistemin bir parçasını oluşturan kromofor azo grubu ( $-N=N$ ) bulunduran bileşiklere azo boyar maddeleri adı verilmiştir [4].

Azo grubu içeren bileşikler genel olarak akademik çalışmalar ve endüstride kullanımı açısından çok önemlidir. Örneğin; azo türevleri ve metal kompleksleri sentetik deri ve vinil polimerlerin boyanmasında çok önemlidir. Diğer taraftan, azo bileşikleri kanser engelleyici, DNA ve RNA inhibisyonu, azot tespiti, protein sentezi gibi biyolojik reaksiyonlar içinde önemli olduğu bilinir [5]. Azo bileşikleri çeşitli alanlarda çeşitli uygulama alanlarından dolayı sentezlenmiş organik boyalar endüstrinin en eski sınıfıdır, örneğin tekstil liflerinin boyanması, organik sentezlerde, biyomedikal çalışmaları gibi gelişmiş uygulamalarda, sıvı kristal ekranlar, elektro-optik araçlar ve printer mürekkebi gibi yüksek teknoloji alanlarında kullanılmaktadırlar [6].

Azo boyar maddelerinin yapılarında  $-OH$ ,  $-NH_2$ ,  $-COOH$ ,  $-Cl$ ,  $-Br$ ,  $-NO_2$ ,  $-OCH_3$  gibi çok değişik grupların bulunmasıyla bileşiklerin renk, haslık, çözünürlük ve erime noktası gibi birçok özellikleri önemli ölçüde değişmektedir. Boyar maddelerde bulunan  $-SO_3H$ ,  $-OH$ ,  $-O(CH_2CH_2O)_{n-H}$  gibi oksokrom gruplar boyar maddeye birçok çözücüde kolaylıkla çözünebilme özelliği sağlamaktadır [4].

Literatürde PAR' ın bazı metal kompleksleri ve spektral özellikleri yer almaktadır. Bunlara örnek olarak, Karıpcin ve Kabalcılar' ın (2007) PAR' ın MnII, FeII, CoII, NiII, CuII, ZnII ve CdII komplekslerinin IR spektral özellikleri ile Leopold ve

ark.'nın (2009) PAR'ın ve Zn(II) ve Cu(II)'li komplekslerinin DFT ve Raman Spektroskopisi yöntemleri ile incelenen özellikleri verilebilir [7,8]. Pandey ve Narang, (2004) sulu çözeltide monosodyum 4-(2-piridilazo) rezorsinolün bazı komplekslerini sentezlemiş ve bunların özelliklerini incelemişlerdir [9].

Yukarıda belirtildiği gibi literatürde PAR'ın bazı metal kompleksleri ve spektral özellikleri yer almaktadır. Fakat bu çalışmada kullanılan monosodyum PAR ligandının metal (II) halojenürlü kompleksleri üzerine bir çalışmaya literatürde rastlanmamıştır.

Bu çalışmada genel formülü  $ML_2X_2$  ( $M = Co, Cu; L = C_{11}H_8N_3NaO_2 \times H_2O; X = Br, I, Cl$ ) ile verilen metal halojen bileşikler kimyasal sentez yoluyla ilk kez sentezlenmiştir. Bu bileşiklerin FT-IR spektrumları  $400 - 4000\text{ cm}^{-1}$  bölgesinde, FT-Raman spektrumları  $100 - 3500\text{ cm}^{-1}$  bölgesinde ve Dispersif Raman spektrumları  $100 - 1800\text{ cm}^{-1}$  bölgesinde kaydedildi. Spektrumlar incelenerek, ligandın serbest durumdaki frekans değeri ile bağlı durumdaki frekans değerleri karşılaştırıldı. Bileşiklere ait spektrumlardaki piklerde bileşik oluşumu nedeniyle serbest ligand frekanslarına göre kaymalar gözlemlendi. Bileşiklerin olabilecek mümkün yapıları tartışıldı. Elemental analiz sonuçlarına dayanarak bileşiklerin kapalı formülleri belirlendi. Ayrıca serbest ligand molekülüne ve metal halojenürlü komplekslere antimikrobiyal aktivite testleri uygulandı.

## 2. MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİ

Spektroskopi, madde ile elektromanyetik dalgaların etkileşimlerini ve bu etkileşim sonucu maddenin atomik veya moleküler özelliklerinde ne gibi değişimler olduğunu inceleyen bilim dalıdır. Spektroskopik yöntem ile maddenin yapısı fiziksel ve kimyasal özellikleri incelenebilir ve nitel ya da nicel analizler yapılabilir.

İki veya daha fazla atomun bir araya gelerek kararlı bir düzen oluşturmaları ile molekül veya molekül sistemleri meydana gelir. Atomların molekül içindeki düzen ve kararlılığını, moleküller arası etkileşimleri araştırmak için "Moleküler Spektroskopi" den yararlanır. Moleküler spektroskopi elektromanyetik dalganın madde ile etkileşimini inceler. Bu etkileşim sonucunda molekül simetrisi, bağ uzunluğu, bağlar arasındaki açılar hakkındaki bilgilerle birlikte molekülün fiziksel ve kimyasal yapısı hakkında bilgi edinilebilmektedir [10].

Bir elektromanyetik ışın demeti bir madde içinden geçirildiği zaman, frekansına ve karşılaştığı moleküllerin yapılarına bağlı olarak, ya madde tarafından soğurulur ya da geçmesine izin verilir. Elektromanyetik ışınım bir enerji olduğu için, bir molekül bir elektromanyetik ışınımı soğurduğu zaman enerji kazanır. Kazanılan enerji soğurulan ışınımın frekansına (veya dalga boyuna) bağlıdır. Bu durum  $E' \rightarrow E''$  enerji geçişi olarak tanımlanır. Molekül, elektromanyetik alan etkisinde kaldığında Bohr kuralına göre alandan

$$\Delta E = E'' - E' = \frac{hc}{\lambda} = h\nu \quad (2.1)$$

enerjisini soğurabilir veya yayınlatabilir [11]. Burada  $\Delta E$ ; molekülün iki enerji seviyesi arasındaki fark,  $E''$ ; üst titreşim seviyesinin enerjisi,  $E'$ ; alt titreşim seviyesinin enerjisi,  $h$ ; Planck sabiti,  $c$ ; ışık hızı,  $\lambda$ ; dalga boyu ve  $\nu$  ise elektromanyetik dalganın frekansıdır. Bu bağıntı bize molekül tarafından absorblanan veya yayınlanan elektromanyetik ışınımın frekansı ve molekülün enerji seviyeleri hakkında bilgi verir.

Elektromanyetik ışınımın molekül ile etkileşmesi sonucu molekülün enerji düzeyleri arasında geçişler olur. Elektromanyetik ışınımın enerjisinin şiddetine bağlı olarak bu geçişler değişik spektrum bölgelerine ayrılmıştır (Çizelge 2.1.) [10].

**Çizelge 2.1.** Elektromanyetik spektrum bölgeleri.

BÖLGE	DALGA BOYU	SPEKTROSKOPİ TÜRÜ
Radyodalgaları	10 m – 1 m	NMR ve NQR
Mikrodalga	1 cm – 100 $\mu$ m	ESR ve Moleküler Dönme
İnfrared	100 $\mu$ m - 1 $\mu$ m	Moleküler Dönme ve Titreşim
Görünür ve Morötesi	1 $\mu$ m – 10 nm	Elektronik Geçişler
X – ışınları	10 nm – 100 pm	Elektronik Geçişler
$\gamma$ - ışınları	100 pm –	Nükleer Geçişler

Radyo dalgaları bölgesinde elektron veya çekirdeğin spininin işaret değiştirmesinden kaynaklanan enerji değişimleri incelenir. Bu bölge, Nükleer Magnetik Rezonans (NMR) spektrumlarını içerir.

Mikrodalga bölgesi, molekülün saf dönme enerji geçişlerinin incelendiği bölgedir. ESR çalışmaları bu bölgede yapılır. Çiftlenmemiş elektrona sahip sistemlerin manyetik özelliklerindeki değişimler incelenir.

İnfrared (kırmızı altı) bölgesinde bir molekülün titreşim ve dönme enerji seviyeleri arasındaki geçişler incelenir. Molekülün titreşim frekansları bu bölgede spektrum verir. İnfrared soğurma ve Raman saçılma spektroskopisi yöntemleri bu bölgede kullanılır.

Görünür- Ultraviyole bölgede, bir atom veya molekülün dış kabuk elektronik geçişleri incelenir. Bundan dolayı bu bölgedeki spektroskopisi türü “elektron spektroskopisi” adını alır.

X- ışınları bölgesinde bir atom veya moleküldeki iç kabuk elektronlarının geçişleri incelenir. Bu bölgedeki spektroskopisi türü “X-ışınları spektroskopisi” adını alır.

$\gamma$ - ışınları bölgesinde ise çekirdeğin içindeki enerji seviyeleri arasındaki geçişler incelenir. Bu geçişlerde çekirdek çok kısa süre uyarılmış seviyede kaldıktan

sonra temel hale döner. Kaybedilen enerji yüksek frekanslı olduğundan oldukça büyüktür. Bu bölgedeki spektroskopisi türü ise "Mössbauer spektroskopisi" dir.

Serbest bir molekülün toplam enerjisi;

$$E_{top.} = E_{öteleme} + E_{nükleerdön.} + E_{dönme} + E_{titreşim} + E_{elektronik} \quad (2.2)$$

olarak yazılır. Öteleme enerjisi sürekli ve spektroskopide gözlenmez. Nükleer dönme enerjisi çok küçüktür ihmal edilir [12]. Buna göre serbest bir molekülün toplam enerjisi, Born – Oppenheimer yaklaşımına göre;

$$E_{top.} = E_{dönme} + E_{titreşim} + E_{elektronik} \quad (2.3)$$

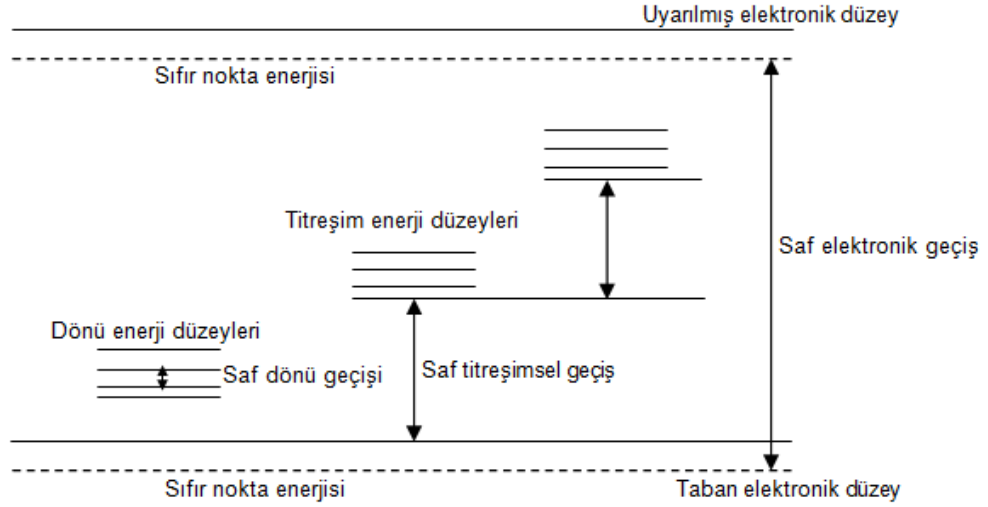
olarak yazılabilir [10]. Burada dönme enerjisi ( $E_d$ ) molekülün bütünüyle kendi kütle merkezi etrafında dönmesinden kaynaklanır. Titreşim enerjisi ( $E_t$ ) molekülü oluşturan atomların denge konumlarından ayrılarak periyodik olarak yer değiştirmesinden kaynaklanır. Molekülün elektronik enerjisi ( $E_e$ ) ise moleküldeki elektronların sürekli hareketinden kaynaklanır. Bu enerjilerin birbirlerine oranları ise;

$$\Delta E_{elek.} \cong 10^3 \Delta E_{tit.} \cong 10^6 \Delta E_{dön.} \quad (2.4)$$

şeklinde verilir [13].

Bu enerji ifadelerinden her biri, birbirinden farklı deneysel ve teorik metotlar ile incelenmektedir. Molekülün dönme enerji seviyeleri birbirine çok yakın olduğu için bu seviyeler arasındaki geçişler düşük frekanslarda (uzun dalga boylarında) gözlenir. Genel olarak molekülün saf dönme geçişleri, 1cm - 1µm dalga boyu aralığına düşen Mikrodalga spektroskopisi ve uzak infrared spektrum bölgesinde incelenir. Titreşim enerji seviyesi arasındaki geçişler ise 100µm - 1µm dalga boyu aralığında İnfrared ve Raman spektroskopisi ile incelenir. 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 molekül için elektronik, titreşim ve dönü geçişleri

## 2.1. İNFRARED SPEKTROSKOPİSİ

İnfrared spektroskopisinde; örnek madde infrared bölgede tüm frekansları içerecek şekilde elektromanyetik dalga ile ışınlanır, geçen veya soğrulan ışın incelenir [14]. Bu teknik belirli dalga boylarında numune hücresine giren ve çıkan ışınların şiddetlerinin karşılaştırılması ve dalga boylarına göre grafiğe geçirilmesi prensibine dayanmaktadır [15].

İnfrared spektroskopisi dalga boyuna bağlı olarak üç bölgeye ayrılır:

1. *Yakın İnfrared Bölge:* Dalga boyu  $0,7 \mu m - 2,5 \mu m$  arasındadır ( $14000 \text{ cm}^{-1} - 4000 \text{ cm}^{-1}$ ). Bu bölgede, molekül titreşim frekanslarının üst tonları ve harmonikleri gözlenir.

2. *Orta İnfrared Bölge:* Dalga boyu  $2,5 \mu m - 25 \mu m$  arasındadır ( $4000 \text{ cm}^{-1} - 400 \text{ cm}^{-1}$ ). Çoğu moleküllerin titreşimleri bu bölgeye düştüğünden genellikle infrared bölge olarak bilinir.

3. *Uzak Infrared Bölge*: Dalga boyu  $25 \mu m - 500 \mu m$  arasındadır. ( $400 \text{ cm}^{-1} - 20 \text{ cm}^{-1}$ ). Ağır atomların titreşim frekansları ve örgü titreşimlerinin incelendiği bölgedir[16].

İnfrared ışık, soğurulması durumunda bir molekülün titreşim ve dönü enerji düzeylerinde değişiklikler meydana getirir [17].

Moleküllerin infrared ışını soğurmalarını klasik ve kuantum mekaniksel teoreminin bir arada düşünülmesiyle açıklamak mümkündür.

Klasik elektrodinamiğe göre, bir sistemin elektrik dipol momentinde bir değişme oluyorsa o sistem radyasyon yayınlabilir. Değişen bu dipol titreşimlerinin frekansı ile yayınlanan radyasyonun frekansı birbirine eşittir. Soğurma ise, yayınlamanın tam tersi olarak düşünülebilir. Yani bir sistem yayınlayabildiği frekansa eşdeğerde frekanslı bir ışını soğurabilir [18].

Dipol moment bir molekülün yük asimetrisinin bir ölçümü olup molekülü meydana getiren atomların uzaydaki konumlarının bir fonksiyonudur ve  $\vec{\mu}$  ile gösterilir. Klasik teoriye göre molekülün elektrik dipol momentini  $\vec{\mu}$ , Kartezyen koordinat sisteminde  $\mu_x$ ,  $\mu_y$  ve  $\mu_z$  şeklinde üç bileşene sahip olan bir vektördür. Bir molekül  $\nu$  frekanslı bir ışını soğurduğunda, molekülün  $\vec{\mu}$  elektriksel dipol momentini veya bileşenlerinden en az biri, bu frekansta titreşecektir. Yani genel anlamda, bir molekülün frekanslı bir ışını soğurabilmesi veya yayabilmesi için  $\vec{\mu}$  dipol momentinin bu frekansta bir titreşim yapması gereklidir. Bu titreşim, spektrumun infrared bölgesine düşer.

Basit harmonik yaklaşımda, moleküler dipol momentinin titreşim genliği, bütün Q titreşim koordinatlarının bir fonksiyonudur.  $\vec{\mu}$  dipol momentini, molekülün denge konumu civarında Taylor serisine açılırsa;

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum \left\{ \left( \frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \right\} + \frac{1}{2} \sum \left\{ \frac{\partial^2 \vec{\mu}}{\partial Q_k^2} \right\} + \text{yüks. der. terimler} \quad (2.5)$$

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

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum_k \left\{ \left( \frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \right\} \quad (2.6)$$

şeklinde yazılabilir [12].

Klasik teoriye göre, bir titreşimin aktif olabilmesi için o molekülün elektriksel dipol momentindeki (veya bileşenlerinden en az birindeki) değişimin sıfırdan farklı olması gerekir. Yani;

$$\left( \frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right)_0 \neq 0 \quad (i = x, y, z) \quad (2.7)$$

olmalıdır [12].

Kuantum mekaniksel teoriye göre  $\psi^{(n)}$  ve  $\psi^{(m)}$  dalga fonksiyonları ile karakterize edilen taban ve uyarılmış titreşim enerji düzeyleri arasındaki geçiş dipol momentini,

$$\vec{\mu}_{mn} = \int \psi^{(n)} \vec{\mu} \psi^{(m)} d\tau \quad (2.8)$$

şeklinde verilmektedir. Burada  $\vec{\mu}_{mn}$ : n. ve m. titreşim düzeyleri arasındaki geçiş dipol momentidir ve üç bileşene sahip bir vektördür.  $\psi^{(n)}$ : n. uyarılmış enerji seviyesindeki molekülün titreşim dalga fonksiyonu,  $\psi^{(m)}$ : taban enerji seviyesindeki molekülün titreşim dalga fonksiyonu,  $d\tau$  hacim elemanı,  $\vec{\mu}$  ise elektriksel dipol moment operatörüdür.

Kuantum mekaniksel teoriye göre  $\psi^{(n)}$  ve  $\psi^{(m)}$  dalga fonksiyonları ile tanımlanan taban ve uyarılmış iki enerji düzeyi arasında geçiş olabilmesi için  $\vec{\mu}_{mn}$  geçiş dipol momentinin veya bileşenlerinden en az birinin sıfırdan farklı olması gerekir [13].

$$\vec{\mu}_{mn} = \int \psi^{(n)} \vec{\mu} \psi^{(m)} d\tau \neq 0 \quad (2.9)$$

Bu denklemde  $\vec{\mu}$  yerine (2.6) ile verilen değeri yazılırsa,

$$\vec{\mu}_{mn} = \vec{\mu}_0 + \int \psi^{(n)} \vec{\mu} \psi^{(m)} d\tau + \sum_k \left( \frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right)_0 \int \psi^{(n)} Q_k \psi^{(m)} d\tau \quad (2.10)$$

elde edilir. Burada ilk terimdeki  $\psi^{(n)}$  ve  $\psi^{(m)}$  ortogonal olduklarından ( $n \neq m$ ) bu terim sıfır olur. Taban enerji düzeyinden, uyarılmış enerji düzeyine geçiş olasılığı  $|\mu_{mn}|^2$  ile orantılıdır. Bu nedenle, infrared spektroskopisinde bir molekülün herhangi bir titreşiminin gözlenebilmesi için, söz konusu titreşim sırasında molekülün, elektriksel dipol momentindeki değişimin sıfırdan farklı olması gerekir [19, 20].

Genel olarak m. ve n. düzeylere ait toplam dalga fonksiyonları, her bir normal moda ait dalga fonksiyonlarının çarpımları olarak yazılabilir.

$$\psi^{(n)} = \psi_1^{(n)}(Q_1)\psi_2^{(n)}(Q_2) \dots \psi_k^{(n)}(Q_k) = \prod_k \psi_k^{(n)} \quad (2.11)$$

$$\psi^{(m)} = \psi_1^{(m)}(Q_1)\psi_2^{(m)}(Q_2) \dots \psi_k^{(m)}(Q_k) = \prod_k \psi_k^{(m)} \quad (2.12)$$

Bu eşitlikler kullanılarak denklem 2.10 tekrar yazılırsa,

$$\int (\pi_k \psi_k^{(n)}) Q (\pi_k \psi_k^{(m)}) d\tau = \int \psi_1^{(n)} \psi_1^{(m)} dQ_1 \int \psi_2^{(n)} \psi_2^{(m)} dQ_2 \dots \int \psi_k^{(n)} \psi_k^{(m)} dQ_k \int \psi_{k+1}^{(n)} \psi_{k+1}^{(m)} dQ_{k+1} \quad (2.13)$$

şeklinde olacaktır. Bu ifadenin sıfırdan farklı olması için; a) k modu hariç bütün modların aynı olması, b) k' ıncı mod için  $n-m=1$  olması gerekir.

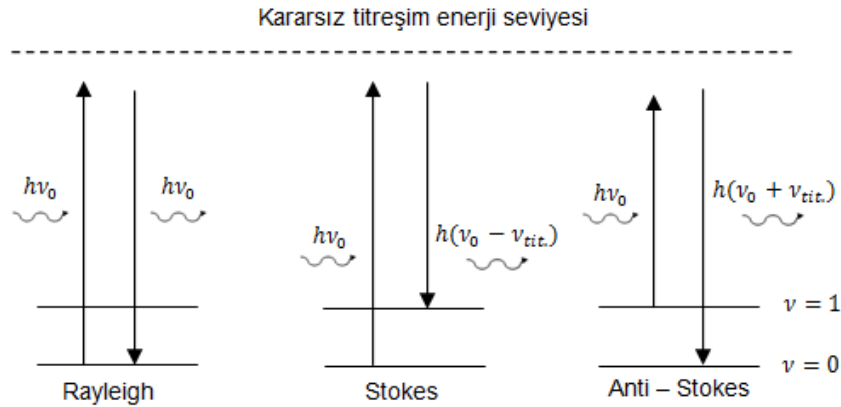
Sonuç olarak,  $\nu_k$  frekanslı ışının soğurulması olayında sadece k modunun titreşim kuantum sayısı bir birim kadar değişmeli ve diğerlerinin kuantum sayıları değişmemelidir. Yani denk. 2.13 harmonik yaklaşımla ifade edilmektedir. Sağ taraftaki ilk terimler  $\psi^{(n)}$  ve  $\psi^{(m)}$  ortogonal fonksiyonlar olduğundan sıfırdır. m düzeyinden n düzeyine geçiş olabilmesi için k' lı terimlerin sıfırdan farklı olması gerekmektedir. Bu durum ancak  $n-m=1$  ( $n=\text{tek}$ ,  $m=\text{çift}$ ) olması durumunda mümkündür [19].

Bir molekülde simetri merkezi varsa bu merkeze göre simetrik bağlara ait gerilme titreşimleri infrared spektrumunda gözlenmez. Çünkü  $N_2, O_2, Cl_2$  gibi homonükleer (aynı cins atomlardan oluşan) ve  $CCl_4$  gibi simetrik moleküllerde dipol moment değişimi olmadığından bu moleküller infrared ışınını absorblayamazlar. Bu moleküller dışındaki diğer bütün moleküller infrared ışınını absorblayabilir. İnfrared ışınını absorblayan maddelere de "infrared aktif madde" denir. Bazı durumlarda İnfrared spektrumunda gözlenemeyen titreşim bantları Raman spektrumunda gözlenebilir.

## 2.2. RAMAN SPEKTROSKOPİSİ

Bir madde üzerine tek renkli bir ışık demeti gönderildiği zaman gönderilen ışık demeti madde tarafından soğurulabilir, geçirilebilir veya saçılmaya uğratılabilir. Raman spektroskopisinde tek frekanslı (monokromatik) elektromanyetik dalganın molekül ile etkileşimi sonucunda saçılan elektromanyetik dalga incelenir. Raman saçılması ölçümlerinde, numuneyi uyarın lazer dalga boyu ile numuneden saçılan ışığın dalga boyu farkı ölçülür ve  $cm^{-1}$  ile ifade edilen Raman kayması bulunur. Elde edilen değer  $cm^{-1}$  cinsinden moleküle özgü titreşim frekanslarına eşittir [21].

Kuantum mekanik teoriye göre; örnek moleküller  $h\nu_0$  enerjili elektromanyetik dalga ile etkileştiğinde moleküller  $h\nu_0$  enerjili fotonlar ile esnek ve esnek olmayan çarpışma yaparlar. Molekül ile gönderilen elektromanyetik dalga arasında enerji alışverişi olmamışsa bu esnek çarpışmadır ve saçılan fotonların enerjisi gönderilen elektromanyetik dalganın enerjisine eşittir. Bu tür saçılmalara Rayleigh saçılması denir. Taban titreşim seviyesindeki molekül ile elektromanyetik dalga arasında enerji alışverişi olursa bu esnek olmayan çarpışmadır ve bu durumda  $h(\nu_0 - \nu_{tit.})$  enerjili fotonlar saçılır. Bu tür saçılmalara Stokes saçılması denir. Uyarılmış enerji seviyesindeki molekül ile elektromanyetik dalga etkileşip, molekül taban enerji seviyesine iner ise  $h(\nu_0 + \nu_{tit.})$  enerjisine sahip fotonlar saçılır. Buna anti- Stokes saçılması denir [19].



**Şekil 2.2.** Rayleigh Stokes ve Anti-Stokes saçılmalarının şematik gösterimi.

Klasik mekanik teoriye göre; moleküller üzerine  $\nu$  frekanslı ve elektrik alanı;

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \sin(2\pi\nu t) \quad (2.14)$$

ile verilen bir elektromanyetik dalga gönderildiğinde, moleküller elektrik alan içerisinde elektron ve çekirdeklere etki eden kuvvet nedeniyle deformasyona uğrar. Bu nedenle, başlangıçta dipol momente sahip olmayan molekül, elektriksel alan etkisiyle (+) ve (-) yük merkezlerine sahip olur. Böylece molekülde dipol moment meydana gelir. Şayet molekülün başlangıçta bir dipol moment varsa, bu dipol moment indüklenir. İndüklenen elektriksel dipol moment vektörü ( $\vec{\mu}$ ) elektromanyetik dalganın elektrik alanı ile orantılıdır.

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E} \quad (2.15)$$

Burada  $\alpha$  katsayısına molekülün polarizebilitesi (kutuplanma yatkınlığı) denir. Kutuplanma yatkınlığı dokuz elemanlı simetrik bir tensör özelliği gösterir. Bu denklem;

$$\begin{bmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix} \quad (2.16)$$

şeklinde matris formda yazılabilir. Kutuplanma yatkınlığı Taylor serisine açılırsa;

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

olarak yazılır. Burada  $\alpha_e$ ; denge konumundaki kutuplanma yatkınlığı, Q ise titreşim koordinatıdır. ( İki atomlu molekül için  $Q = r - r_d$  ' dir. Burada r belirlenen bir andaki çekirdekler arası uzaklık,  $r_d$  ise denge konumunda çekirdekler arası uzaklıktır.)

Bu tür seriye açma, titreşimin çok küçük genlikle yapıldığı durumda mümkündür. Molekül  $\nu$  frekansı ile titreşim hareketi yapıyor ise, Q titreşim koordinatını;

$$Q = Q_0 \sin 2\pi\nu t \quad (2.18)$$

olarak yazabiliriz. (2.17) eşitliğinde küçük genlikli titreşim yaklaşımından dolayı ilk iki terim dışındakileri ihmal edebiliriz ve  $\alpha$  katsayısını;

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

olarak yazabiliriz.

(2.15) ve (2.19) bağıntılarından elektrik dipol momentini;

$$\mu = \alpha_e E_0 \sin 2\pi \nu_0 t + E_0 \left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q_0 \sin 2\pi \nu t Q_0 \sin 2\pi \nu t \sin 2\pi \nu_0 t \quad (2.20)$$

$$\mu = \underbrace{\alpha_e E_0 \sin 2\pi \nu_0 t}_I + (1/2) E_0 Q_0 \left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 \left[ \underbrace{\cos 2\pi (\nu_0 - \nu) t}_{II} - \underbrace{\cos 2\pi (\nu_0 + \nu) t}_{III} \right] \quad (2.21)$$

elde edilir. Burada I numaralı terim Rayleigh saçılmasına, II numaralı terim Stokes saçılmasına ve III numara ile gösterilen terim de Anti - Stokes saçılmasına karşılık gelir. Buna göre bir titreşimin Raman' da gözlenebilmesi için molekülün titreşimi sırasında polarizabilitesinin değişmesi gerekmektedir. Bu, raman aktifliği için bir seçim kuralıdır ve

$$\left( \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 \neq 0 \quad (i, j = x, y, z) \quad (2.22)$$

şeklinde ifade edilir.

Sonuç olarak kırmızı-altı aktiflik için gerekli koşul molekülün titreşim esnasında değişen bir dipol momentinin olması, Raman aktiflik için ise gerekli şart molekülün kutuplanabilme yatkınlığının değişmesidir. Kırmızı-altı ve Raman aktiflik şartlarının farklı olmasından dolayı molekülün simetrisine bağlı olarak kırmızı-altı spektrumunda gözlenmeyen bir titreşim frekansı Raman'da gözlenebilir. Bunun tersi de söz konusu olabilir. Bazı titreşim frekansları ise her ikisinde de gözlenemeyebilir. Eğer bir molekül simetri merkezine sahip ise kırmızı-altı spektrumunda gözlenen titreşimler Raman spektrumunda, Raman spektrumunda gözlenen titreşimler de kırmızı-altı spektrumunda gözlenemez. Bu kural "karşılıklı dışlama kuralı" olarak bilinir [11].

### 2.3. MOLEKÜLER TİTREŞİM

Moleküldeki her bir atomun konumunu ve hareketini tanımlamak için üç kartezyen koordinat kullanılırsa, N atomlu bir molekülü tanımlamak için 3N kartezyen koordinat gerekmektedir. Bu koordinatların tümü (3N), sistemin serbestlik

derecesini belirtir. Molekülün toplam hareket serbestliğinden üç tanesi x, y, z eksenleri boyunca öteleme hareketini belirler. Diğer üç tanesi de molekülün x, y, z eksenleri etrafındaki dönme hareketini belirler. Doğrusal moleküllerde ise molekül eksenini etrafındaki dönme molekülün tümünün yer değiştirmesi açısından bir anlam taşımayacağından sadece diğer iki eksen etrafındaki dönmeler alınır. Dolayısıyla açılı bir molekül (3N-6) tane, doğrusal bir molekül ise (3N-5) tane çeşitli türde titreşim hareketine sahiptir [14]. (Kapalı halka oluşturmayan N atomlu bir molekülün N-1 bağ gerilmesi, 2N-5 açı 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 [19].

### 2.3.1. Moleküler Titreşim Türleri

Molekül titreşimleri; bağ gerilmesi, açı bükülmesi ( sallanma, kıvrıma, makaslama, dalgalanma ), burulma ve düzlem dışı olarak dört grupta incelenir [22].

#### 2.3.1.1. Bağ gerilmesi titreşimi (Stretching) “ $\nu$ ”

Bağın eksenini doğrultusunda periyodik olarak uzama ve kısalma hareketidir. Simetrik gerilme bir molekülde tüm bağların aynı anda uzayıp kısalması durumudur. Asimetrik gerilmelerde ise bağların bir kısmı uzarken bir kısmı uzamaktadır. Genellikle asimetrik gerilmelerin enerjisi simetrik gerilmelerin enerjisinden büyüktür. Simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleri şekil 2.3.(a-b) de gösterilmiştir.

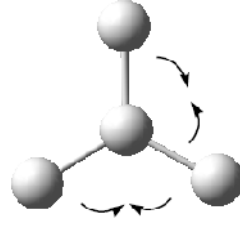


**Şekil 2.3.** (a) Simetrik Gerilme,  $\nu_s$

(b) Asimetrik Gerilme,  $\nu_{as}$

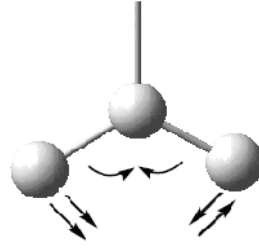
#### 2.3.1.2. Açı bükülme titreşimi (Bending) “ $\delta$ ”

İki bağ arasındaki açı değişimidir. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultularına diktir. Açı bükülmesi tüm atomlar aynı düzlemde kalacak şekilde oluyorsa bu durum  $\delta$  ile gösterilir.



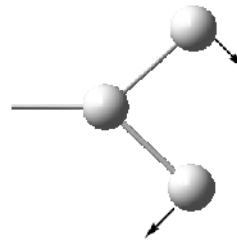
Şekil 2.4. Açık bükülmesi,  $\delta$

**Makaslama (Scissoring) " $\delta_s$ ":** İki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişim hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna dik, birbirine zıt yöndedir.



Şekil 2.5. Makaslama,  $\delta_s$

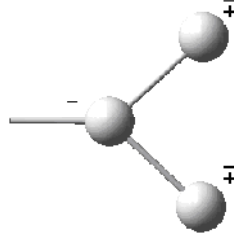
**Sallanma (Rocking) " $\rho_r$ ":** Yer değiştirme vektörleri birbirini takip edecek yöndedir. İki bağ arasındaki veya bir bağ ile bir grup atom arasındaki açının yer değiştirmesidir. Bu açı bükülme türünde bağ uzunluğu ve açının değeri değişmez.



Şekil 2.6. Sallanma,  $\rho_r$

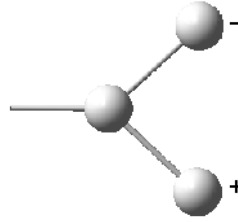
**Dalgalanma (Wagging) " $\rho_\omega$ ":** Bir bağ ile iki bağ tarafından tanımlanan bir düzlem arasındaki açının değişim hareketidir. Molekülün tüm atomları denge

konumunda bir düzlem içinde bulunurken, bir atomun bu düzleme dik hareket etmesidir.



Şekil 2.7. Dalgalanma,  $\rho_\omega$

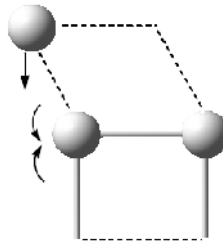
**Kıvrma (Twisting) “ $\rho_t$ ”** : Lineer ve düzlemsel olmayan moleküllerde bağların atomlar tarafından bükülmesidir. Yer değiştirme vektörleri, bağ doğrultusuna diktir. Burada bağın deformasyonu söz konusu değildir.



Şekil 2.8. Kıvrma,  $\rho_t$

### 2.3.1.3. Burulma (Torsion) “ $\tau$ ”

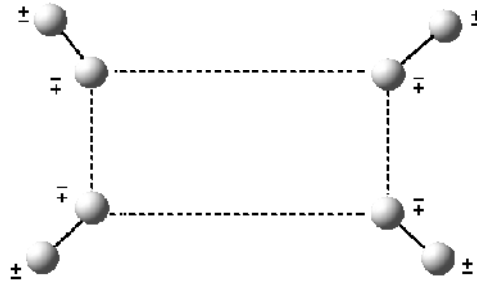
İki düzlem arasındaki açının bir bağ veya açığı deforme ederek periyodik olarak değişim hareketidir.



Şekil 2.9. Burulma,  $\tau$

#### 2.3.1.4. Düzlem dışı açı bükülme “ $\gamma$ ” (out of plane bending)

Atomların hareketi ile bir düzlemin yok edilmesi hareketidir. Molekül düzlemine (en yüksek simetriye sahip düzlem) dik doğrultudaki açı değişimidir. Genelde kapalı bir halka oluşturan moleküllerde görülür ve hareketin biçiminden dolayı şemsiye (umbrella) titreşimi adını alır [23]. + ve – işaretleri sırayla kağıt düzleminin üstüne ve altına hareketleri göstermektedir.



**Şekil 2.10.** Düzlem dışı açı bükülmesi,  $\gamma$

Bir molekülün bütün atomlarının aynı faz ve aynı frekansta basit harmonik hareket yaptıkları ve molekülün ağırlık merkezini değiştirmeyen titreşimlere "temel titreşimler" denir. Her bir titreşim kendine has bir frekansa sahiptir. Bir molekülün infrared spektrumunda en fazla geçiş olasılığına sahip taban titreşim seviyesinden birinci titreşim seviyesine olan  $\nu(0 \rightarrow 1)$  geçişine karşılık gelen bandlar en şiddetli bandlardır. Bunun sebebi Boltzman olasılık dağılımına göre moleküller oda sıcaklığında daha çok taban titreşim enerji düzeyinde bulunduğundan  $\nu(0 \rightarrow 1)$  geçiş olasılığı en yüksek olan geçişlerdir ve bu geçişler sırasında oluşan frekanslar temel titreşim frekanslarıdır [24].

Temel bandların şiddetinden daha zayıf olan bandları gözlemekte mümkündür. Bir molekülün gerçek yapısının anharmonik olmasından dolayı  $\nu(0 \rightarrow 1)$  geçişleri dışında  $\nu(0 \rightarrow 2)$  ve  $\nu(0 \rightarrow 3)$  geçişleri de gözlenebilir [13]. Bu frekanslar Üst ton titreşim frekansıdır. Üst ton soğurmasının şiddeti çoğunlukla düşüktür ve pikler gözlenmeyebilir.

İki veya daha fazla temel titreşim frekansının toplamı ve farkı olarak ortaya çıkan frekanslarda da birleşim ve fark bandları oluşur. Bu bandların şiddeti, temel

titreşim bandlarına göre oldukça zayıftır. Bu titreşimlerin aktif olması için gerekli şart, daha önce ifade ettiğimiz 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 sapmış iki kat şiddetli bir band gözlenir. Bu olay ilk kez Fermi tarafından gözlemlendiğinden “Fermi rezonansı” olarak adlandırılır [19].

#### 2.4. MOLEKÜL SİMETRİSİ VE GRUP TEORİ

Molekül simetrisi, bir moleküle ait atomların uzaydaki geometrik düzenidir. Nokta, eksen veya düzlem gibi geometrik niceliklerde simetri elemanıdır. Bir moleküle nokta, eksen, düzlem gibi geometrik simetri elemanları (çizelge 2.2.) uygulandığında molekül ilk duruma göre değişmeden kalabiliyorsa molekülün sahip olduğu tüm simetri elemanları bir grup oluşturur. Simetri elemanlarının uygulanması sonucunda molekülün en az bir noktası (kütle merkezi veya simetri elemanlarının kesiştiği nokta) yer değiştirmedikinden bu gruplara nokta grupları denir [25].

**Çizelge 2.2.** Simetri elemanları ve simetri işlemleri [25].

Simetri Elemanı	Simge	Simetri İşlemi
Simetri düzlemi	$\sigma$	Düzlemden yansıma
Simetri merkezi	$i$	Bir merkeze göre tüm atomların inversiyonu
Dönme eksen	$C$	Eksen etrafında belirli açılarla dönme
Dönme – yansıtma eksen	$S$	Bir eksen etrafında dönme, o dönme eksenine dik düzlemde yansıma veya tersi
Özdeşlik	$E$	Molekülde hiçbir değişikliğe neden olmaz, 360° dönmeye karşılık gelir.

Her nokta grubu için ayrı ayrı karakter tabloları vardır. Grup teorisi yardımı ile karakter tabloları kullanılarak moleküle ait titreşim modlarının hangi simetri türlerine ait olduğu ve bu titreşimlerin infrared aktif olup olmadığı bulunabilir. Bunun için indirgeme bağıntısından yararlanılır [22].

$$n_i = \frac{1}{h} \sum_s \chi(S) m_s \chi_i(S) \quad (2.23)$$

Burada

$n_i$ : i. Simetri türündeki titreşim mod sayısı

h: grubun derecesi (gruptaki toplam simetri işlemi sayısı)

$m_s$ : S sınıfındaki simetri elemanı sayısı

$\chi(S)$ : S simetri elemanına ait indirgenebilir temsilin karakteri

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

Grup teorisi kullanılarak temel frekansların sayısı ve dejenere durumları, kırmızı-altı ve Raman spektrumları için seçim kuralları ve bantların özellikleri hakkında bilgi edinilebilir.

## 2.5. GRUP FREKANSI

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, NH<sub>2</sub>, CN<sub>2</sub> gibi*) veya daha ağır atomlar içeriyorsa (*CCI, CBr, CI gibi*), bu tip grupların molekülün gerikalan kısmından bağımsız olarak hareket ettiği kabul edilir. Bunun nedeni bu grupların harmonik titreşim genliğinin (ya da 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;

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.24)$$

ifadesi ile verilir. Burada;  $k$ : kuvvet sabiti,  $\mu$ : indirgenmiş küttedir. Kuvvet sabitinin büyük olması atomların denge pozisyonunda hareketin zorlaşmasına sebep olacağından, ikili ve üçlü bağların ( $C = C, C = O, C = N, C \equiv C, C \equiv N$  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 [26]. Moleküllerin normal titreşimlerini iskelet ve grup titreşimleri olarak iki gruba ayırabiliriz.  $1400 - 700 \text{ cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında çok farklı frekanslarda bandların gözlendiği iskelet titreşim bölgesine parmak izi bölgesi de denir [18].

**Çizelge 2.3** Grup Frekansları [27].

Grup	Gösterim	Titreşim Dalga Sayısı Aralığı ( $\text{cm}^{-1}$ )
-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 <sub>3</sub> gerilme	$\nu(\text{CH}_3)$	2962 $\mp$ 10 ve 2872 $\mp$ 5
-CH <sub>2</sub> gerilme	$\nu(\text{CH}_2)$	2926 $\mp$ 10 ve 2853 $\mp$ 10
-C $\equiv$ C gerilme	$\nu(\text{CC})$	2260 - 2100
-C $\equiv$ N gerilme	$\nu(\text{CN})$	2200 - 2000
-C $\equiv$ O gerilme	$\nu(\text{CO})$	1800 - 1600
-NH <sub>2</sub> bükülme	$\delta(\text{NH}_2)$	1600 - 1540
-CH <sub>2</sub> bükülme	$\delta(\text{CH}_2)$	1465 - 1450
-CH <sub>3</sub> bükülme	$\delta(\text{CH}_3)$	1450 - 1375
C - CH <sub>3</sub> 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 açı bükülme	$\gamma(\text{CH})$	650 - 800

Grup frekansları buldukları spektral bölgeye göre belirlenmektedirler. Bu spektral bölgeler aşağıda verilmektedir [28].

3700 – 2700  $cm^{-1}$  ( $X - H$ ) bölgesi: Bu bölgedeki soğurma pikleri genellikle H titreşimlerinden ileri gelir. H çok hafif olduğundan karşısındaki atom duruyor ve H titreşiyor gibi düşünülebilir. Bu nedenle molekülün kalan kısmı absorpsiyonda o kadar önemli olmayabilir. Hidrojenin taraf olduğu bağ titreşim frekansları diğer bağ titreşim frekanslarından daha büyüktür.

2700 – 1850  $cm^{-1}$  (üçlü bağlar) bölgesi: Üçlü bağ gerilme titreşimleri bağların büyük kuvvet sabitlerine sahip olması sebebiyle yüksek frekans aralığında meydana gelen titreşimlerdir.

1950 – 1550  $cm^{-1}$  (çift bağlar) bölgesi: Bu bölgedeki temel titreşimler  $C = C$  ve  $C = O$  bağ gerilme titreşimleridir. Bu bölgeye karbonil çifte bağları bölgesi de denir.

1500 - 700  $cm^{-1}$  ( $X - H$  hariç tek bağlar) bölgesi: Bu bölgeye parmak izi bölgesi de denir. Tek bağ soğurma piklerinin çoğu bu bölgede toplanır. Bu yüzden bu bölgedeki piklerin açıklanması daha da güçtür.

### 2.5.1. Grup Frekanslarına Etkiyen Faktörler

Grup frekanslarına etki eden faktörler molekül içi ve molekül dışı etkiler olmak üzere ikiye ayrılır [29].

#### 2.5.1.1. Molekül içi etkiler

**Çiftlenim:** Çiftlenim, bir atoma birbirinin aynı iki atom ya da atom grubu bağlıysa iki bağın temel titreşmesi eşleşerek bandın ikiye yarılmasıdır. Bileşenlerden birisi temel frekanstan daha düşük diğeri ise daha yüksek frekansta gözlenir [27]. ( $X = Y$ ) şeklinde bağ yapısı olduğu düşünülen bir molekülün gerilme titreşimi için  $\nu_1$  temel titreşim frekansı bulunmuş olsun. Bu iki atomlu molekülden türetilen ( $X = Y = X$ ) şeklinde bağ yapısına sahip bir molekülün soğurma bandı incelendiğinde  $\nu_1$  frekansında bir şey görülmez. Fakat  $\nu_a < \nu_1$  ve  $\nu_b > \nu_1$  frekanslarında gerilme titreşiminin soğurma bandları görülür. Bunun nedeni  $YX_2$  molekülündeki titreşimlerin birbirini etkileyerek  $\nu_1$  frekanslı titreşimde  $\nu_a$  ve  $\nu_b$  frekanslı iki titreşim meydana gelmesidir. Bu olaya "çiftlenim" denir [30]. Çiftlenim çizgisel moleküllerde en fazla, dik açılı moleküllerde sıfır ve açılı moleküllerde açıda artışa bağlı olarak azalmaktadır. Titreşim yapan merkezler arasında iki bağ uzunluğundan daha fazla

bir uzaklık olduğunda ve titreşim yapan merkezler birbirine çok yakın, fakat titreşim frekansları çok farklı olduğunda ise çiftlenim gözlenmez [31].

**Elektronik etki:** Bağın elektron yoğunluğunda değişiklik meydana getiren etkilerdir. Bunlar indüktif ve rezonans etkisi olmak üzere iki kısımda incelenebilir. İndüktif 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 [32].

**Komşu bağ etkisi:** Bağ kuvvet sabiti atomların kütesine, elektronegatifliğine, bağın uzunluğuna ve gücüne bağlı olarak değişir. Bir bağa komşu olan bağın kuvvet sabitinin küçülmesi o bağın kuvvet sabitinin de küçülmesine ve dolayısıyla titreşim frekansının azalmasına sebep olur. Bu şekilde komşu bağın etkisiyle bir bağın frekansının azalmasına komşu bağ etkisi denir. Atomların denge konumunda kuvvet sabitinin büyük olması hareketin zorlaşmasına neden olur. Bundan dolayı ikili ve üçlü bağların gerilme frekansları tekli bağlardan daha yüksek olur. Çünkü ikili veya üçlü bağın kuvvet sabitleri tekli bağların kuvvet sabitlerinden daha büyüktür. Gerçekte infrared spektroskopisinden yararlanarak bağların kuvvet sabitleri bulunur [31].

#### 2.5.1.2. Molekül dışı etkiler

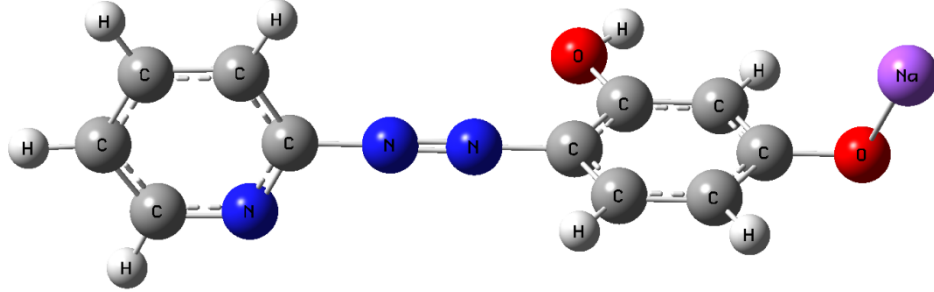
**Dipolar (çift kutupsal) etkilenme:** Polar bir molekülün pozitif ucuyla diğer bir molekülün negatif ucunun birbirlerini çekmeleri dipolar etkileşmedir. Örneğin aseton molekülünün  $((CH_3)_2 - C = O)$  gaz halindeki titreşim frekansı  $1738 \text{ cm}^{-1}$ , sıvı haldeki aynı titreşimin frekansı  $1715 \text{ cm}^{-1}$  de gözlenmiştir [33]. 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  $25 \text{ cm}^{-1}$  civarındadır [18].

Polar çözücülerde, çözünen ve çözücü arasında etkileşim olmaktadır. Dolayısıyla değişik çözücülerde değişik dalga boylarında bantlar oluşabilmektedir [33].

**Hidrojen bağı ile etkilenme:** Hidrojen atomu elektronegatifliği yüksek bir atomla (F,O veya N) kovalent bağ ile bağlandıktan sonra, bağ elektronları elektronegatifliği büyük olan atom tarafından çekilir. Bu nedenle bir kutuplaşma söz konusu olur ve kutuplaşma nedeniyle Hidrojen atomu kısmi bir artı yük kazanır. Ortamdaki diğer atomun ortaklanmamış elektron çiftleri, artı yüklü hidrojen ile etkileşime girerek hidrojen bağı oluşturur. Tipik bir H bağı,  $-X-H \dots X-$  veya  $-X-H \dots Y-$  şeklinde genel formda oluşabilmektedir. Hidrojen bağının gücü kısmen de olsa X ve Y' nin elektronegatifliğine bağlıdır.

İnfrared ve Raman spektroskopilerinde hidrojen bağlarının varlığı soğurma bandlarının kaymasıyla açıklanmaktadır. Hidrojen atomu etrafındaki kuvvet alanı  $X-H \dots Y$  bağının oluşumu sonucunda değiştiğinden dolayı  $X-H$  titreşim bandları da değişebilir. Hidrojen bağı  $X-H$  bağınıda zayıflattığı için gerilme titreşim frekansı düşer. Buna karşılık  $H \dots Y$  bağı nedeniyle bükülme frekansı yükselir. Hidrojen bağı ile meydana gelen frekans kaymalarının büyüklüğü hidrojen bağının şiddetine bağlıdır. Soğurma bandlarının şiddeti bazı durumlarda hidrojen bağı oluşturulan moleküllerin oranını saptamada yardımcı olabilir. Bazı bandların şiddetleri sıcaklıkla değişim gösterir (halojenlerdeki gibi). Hidrojen bağları molekül içindeki valans açılarını değiştirme de etkili olmaktadır. Hidrojen bağının kuvvetlenmesi veya zayıflaması kristal yapıların sertlikleri ve kararlılıkları üzerinde de oldukça etkilidir [34].

### 3. 4-(2-PİRİDİLAZO) REZORSİNOL MONOSODYUM MOLEKÜLÜNÜN MOD ANALİZİ



**Şekil 3.1.** 4-(2-Piridilazo) rezorsinol monosodyum molekülünün kimyasal yapısı

4-(2-Piridilazo) rezorsinol monosodyum molekülünün kapalı formülü  $C_{11}H_8N_3NaO_2$  şeklindedir. Formülden ve Şekil 3.1.' den de görüldüğü üzere molekül 25 atoma sahip olup  $3N - 6 = 3 \cdot (25) - 6 = 69$  tane titreşim modu vardır. Molekül  $C_1$  simetri grubuna sahip olduğu için molekül hem IR aktif hem de Raman aktiftir.  $C_1$  nokta grubu karakter tablosu çizelge 3.1.' de verilmiştir.

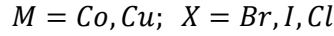
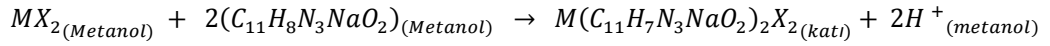
**Çizelge 3.1.**  $C_1$  nokta grubu karakter tablosu

$C_1$	E
A	1

## 4. DENEYSEL ÇALIŞMA

### 4.1. BİLEŞİKLERİN HAZIRLANIŞI

Bu çalışmada formülü  $C_{11}H_8N_3NaO_2 \times H_2O$  ile verilen 4-(2-Piridilazo) rezorsinol monosodyum ligand molekülü kullanıldı. Monosodyum PAR ligandı ve metal halojenler Ahi Evran Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü' nden temin edilmiştir. Monosodyum PAR molekülünün metal halojenürlü kompleksleri Ahi Evran Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü' nün Araştırma Laboratuvarında hazırlanmıştır. Monosodyum PAR' ın metal komplekslerinin genel reaksiyonları



şeklindedir.

Bileşiklerin hazırlanmasında, ligand molekülünden 1mmol, metal halojenden 0,5mmol maddenin metanolde manyetik karıştırıcı yardımıyla çözünmesi sağlandı ve karışıma bir miktar ısı verilerek metanol buharlaştırıldı. Elde edilen tortu 24 saat etüvde kurumaya bırakıldı.

### 4.2. BİLEŞİKLERİN KİMYASAL ANALİZİ

Elde edilen bileşiklerin FT-IR, FT-Raman, Dispersif Raman spektrumları ve elemental analizleri Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarında alınmıştır. Kızılötesi analizi için IFS 66/S, raman analizi için FRA 106/S ve bunların mikroskoplarından oluşan bileşik bir sistemli Bruker IFS 66/S, FRA 106/S, HYPERION 1000, RAMANSKOPE II cihazı ile FT-IR ve FT-Raman spektrumları ve Dispersif Raman Spektrometresi ile Dispersif Raman spektrumları alındı. Elemental analizleri ise LECO, CHNS-932 Elemental Analiz Cihazı kullanılarak yapıldı. Bileşikler için spektrumlar yorumlandı ve C, H, N analiz sonuçları değerlendirildi. Teorik hesaplamalarla analiz sonuçları arasında uyumluluğa bağlı olarak kapalı formüller belirlendi.

**Çizelge 4.1.** Elemental analiz sonuçları

		C(%)	H(%)	N(%)
$CoL_2Br_2$	Deneyisel	36,33	2,69	11,05
	Hesaplanan	36,20	2,19	11,52
$CuL_2Br_2$	Deneyisel	36,00	2,61	11,12
	Hesaplanan	35,98	2,18	11,44
$CoL_2I_2$	Deneyisel	34,42	2,93	10,69
	Hesaplanan	32,07	1,94	10,20
$CoL_2Cl_2$	Deneyisel	35,72	2,74	11,60
	Hesaplanan	35,28	2,13	11,22

### 4.3. ANTİMİKROBİYAL AKTİVİTE TESTLERİ

#### 4.3.1. Test Bakterileri

Çalışmada kullanılan *L.monocytogenes* 7644, *E.aerogenes* 5402, *A.hydrophila* 250, *B.cereus* 11778, *S.aureus* 29213, *E.faecalis* 29212, *S.typhimurium* 14028, *E.coli* 254086 ve *K.pneumoniae* 258656 Bakterileri Ahi Evran Üniversitesi Fen- Edebiyat Fakültesi Biyoloji Bölümü' nden temin edilmiştir.

#### 4.3.2. Besiyerleri

Bakterilerin aktifleştirilmesi için Nutrient Broth (Merck) (Ek 1) ve antibakteriyal etki testlerinde de Müller Hinton Agar (Merck) (Ek 2) besiyerleri kullanılmıştır.

#### 4.3.3. Metotlar

Monosodyum PAR ligandı ve  $CoBr_2$ ,  $CuBr_2$ ,  $CoI_2$  ve  $CoCl_2$ ' lü komplekslerinin antimikrobiyal aktivitesi disk difüzyon metodu kullanılarak test edilmiştir [35, 36, 37, 38].

Çalışmada *L.monocytogenes* 7644, *E.aerogenes* 5402, *A.hydrophila* 250, *B.cereus* 11778, *S. aureus* 29213, *E.faecalis* 29212, *S.typhimurium* 14028, *E.coli* 254086 ve *K.pneumoniae* 258656 bakterileri kullanılmıştır.

#### 4.3.4. Antimikrobiyal Aktivitenin Belirlenmesi

Antibakteriyal aktivite disk difüzyon metotları kullanılarak ölçülmüştür. Antibakteriyal test için Muller Hinton Agar besi yeri 9 cm çapında petri kaplarına 20 mL olacak şekilde dökülmüştür. Tüm bakteri suşları Nutrient Broth (Merck) içerisinde 37°C 18-24 saat aktive edilmiştir. 0,5 McFarland standart yoğunluğuna ayarlanarak aktif bakteri kültüründen 100 µl (  $1 \times 10^8$  colony forming unit (cfu)/mL) agar üzerine bırakılarak cam bagetle yayma işlemi yapılmıştır. Daha sonra agar üzerinde aseptik koşullarda 6 mm çapında çukurluklar açılmış, monosodyum PAR ligandı ve  $CoBr_2$ ,  $CuBr_2$ ,  $CoI_2$  ve  $CoCl_2$  lü komplekslerinden 100 µl (6 mg), negatif kontrol olarak 100 µl metanol kullanılmıştır. Bu şekilde hazırlanan petri kapları +4°C de 2 saat bekletilip, 37°C de 24 saat inkübasyona alınmış ve sonra inhibisyon zonları milimetrik olarak ölçülmüştür. Test mikroorganizmaları oksid marka penisilin G (10.i.u.), ampicillin (30 µg), ticari antibiyotiklerine karşı duyarlılıkları disk difüzyon yöntemiyle belirlemiştir. Yapılan deneyler 3 paralel olarak tekrarlanmış, besiyeri üzerinde oluşan inhibisyon zonları mm olarak değerlendirilmiştir.

#### 4.4. KULLANILAN TEKNİK VE CİHAZLAR

##### 4.4.1. Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektrometresi (FT-IR)

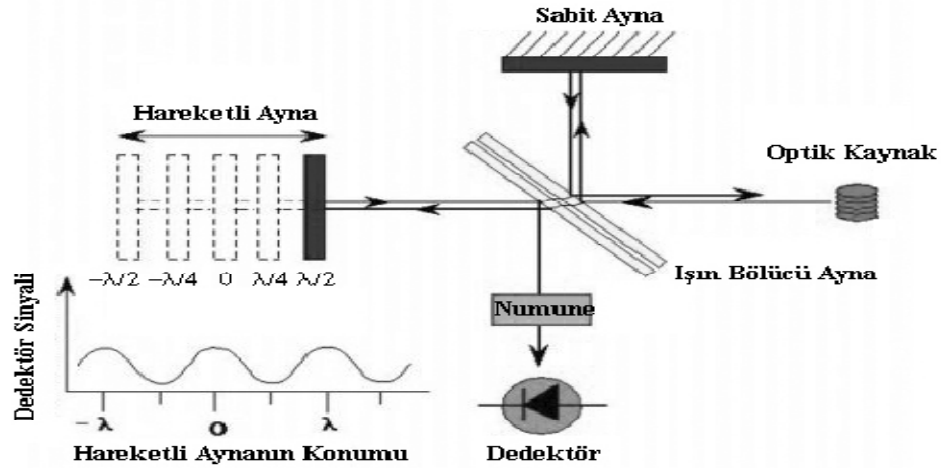
Bu çalışmada elde edilen tüm bileşiklerin infrared spektrumları 4000 – 400  $cm^{-1}$  bölgesinde Hyperion 1000 kızılötesi mikroskobu bulunan NIR, MIR and FIR aralıkları için ışık kaynaklarına sahip olan Bruker IFS 66/S cihazı ile alınmıştır (şekil 4.1.).



**Şekil 4.1.** Fourier Dönüşümlü Kızılötesi ve Raman Spektrometresi

Maddelerin infrared spektrumlarının alınmasında Fourier dönüşümlü spektrometrelerin kullanılmasının birçok sebebi vardır. Bunlardan biri, bu spektrometrelerde çok az optik elemanın kullanılmış olmasıdır. Bunun sonucunda dedektöre ulaşan ışınların şiddeti, dispersif cihazlara oranla daha büyük olmakta ve daha büyük sinyal gözlenebilmektedir. Diğer bir üstünlüğü ise ayırım güçlerinin büyük ve dalga boyu tekrarlanabilirliğinin iyi olmasıdır. Bu sayede oluşan karmaşık spektrumlardaki çizgilerin analizi daha anlaşılır olur. En önemlisi numunedeki bütün elementlerin sinyallerinin dedektöre eş zamanda gelmesini sağlar. Bu özelliğiyle spektrumun tümünü bir saniyeden daha az bir süre içinde almak mümkün olur [39].

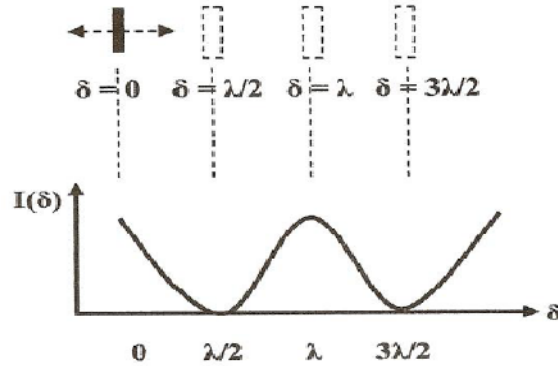
FTIR spektrometresinde ışığın her dalga boyunun şiddetini değiştirmek için bir interferometre kullanılır [40]. Fourier dönüşümlü infrared spektrometrelerin çoğu Michelson interferometreye dayanır [31]. İnterferometre ışın demetlerini yaklaşık eşit güçte iki demete ayırıp, iki demetin ışık yolları farkının fonksiyonu olarak demetin şiddet değişimleri ölçülebilecek şekilde yeniden birleştirilmesini sağlayan bir düzenektir. Bir FT-IR spektrometresinin elektronik şema gösterimi şekil 4.2.' de verilmektedir.



**Şekil 4.2.** FT-IR spektrometresinin elektronik şema gösterimi [41].

Şekilden görüldüğü gibi FT-IR spektrometresinin Michelson interferometresi dört ana kısımdan oluşur: optik kaynak, sabit ayna, hareketli ayna ve dedektördür. Sabit ve hareketli ayna arasında, kaynaktan gelen ışığı kısmen sabit aynaya

yansıtıcı ve kısmen hareketli aynaya geçiren ışın bölücü ayna yer alır [41]. Işın bölücü ayna, infrared kaynağından gelen ışığı birbirine eşit iki demete ayırır. Böylece farklı iki optik yol oluşur. Işınlardan biri sabit aynaya kadar yol alır ve buradan yansıyan ışın bölücü aynaya gelir. Buraya gelen ışının bir bölümü yansıtıcı kaynağa giderken diğer kısmı da dedektöre ulaşır. Diğer optik yolu izleyen ışın ise ileri geri hareket edebilen ama daima kendisine paralel durumda kalan hareketli aynadan yansıtılır. Işın bölücü aynaya gelen ışığın bir kısmı kaynağa geri dönerken diğer kısmı da dedektöre ulaşır. Dedektöre ulaşan enerji bu iki ışının enerjisinin toplamına eşittir. Işın kaynağına gidenler de aynı bilgiyi içermesine rağmen analitik amaçla sadece numuneden dedektöre gidenler kullanılır. Eğer hareketli ayna ile sabit ayna, ışın bölücü aynadan eşit uzaklıkta ise aynalardan yansıyan iki demet ışınının gittiği yollar eşit olur. Bu duruma sıfır yol farkı denir (Şekil 4.2., 0 pozisyonu) [41]. Sıfır yol farkında ayrılan iki demet birleştirildiğinde tam olarak aynı fazda olduklarından, toplam ışının enerjisi maksimum olur yani dedektör sinyal şiddeti en büyük değerine ulaşır. Hareketli ayna hareket ettirildiğinde bu eşitlik bozulur ve meydana gelen yol farkına optik yol farkı ( $\delta$ ) denir. Eğer hareketli ayna  $x$  kadar yer değiştirirse optik yol farkı,  $\delta = 2x$  olur. Hareketli ayna  $\lambda/4$  kadar yer değiştirirse yol farkı  $\delta = \lambda/2$  olur. Bu durumda iki ışın arasında bozucu girişim meydana gelir ve sinyal yok olur. Hareketli ayna  $\lambda/2$  kadar hareket ettirildiğinde ise yol farkı  $\delta = \lambda$  olur. Bu durumda ise yapıcı girişim gözlenir ve sinyal kuvvetlenir. Bu durum Şekil 4.3.'de gösterilmektedir. Optik yol farkı kaynağın dalga boyunun tam katlarına eşitse ( $\delta = n\lambda$ ;  $n = \dots -1, 0, 1, \dots$ ) yapıcı girişim meydana gelir ve sinyal kuvvetlenir. Optik yol farkının  $\delta = (n + 1/2)\lambda$  olması durumunda ise bozucu girişim meydana gelir ve sinyal yok olur [42].



**Şekil 4.3.** İnterferogram [43]

Ayna, sabit hızla hareket ettirildiğinde dedektöre ulaşan ışının şiddeti şekil 4.3.' de görüldüğü gibi sinüzoidal olarak değişir. İnterferogram, girişim sonucu oluşan sinyalin kaydedilmesiyle oluşur. Aslında zaman ölçekli bir spektrumdur ve zamana karşı dedektöre ulaşan sinyaldeki değişiklikleri kaydeder. İnterferogram dedektörün duyarlı olduğu tüm infrared bölgesindeki bilgileri içerir. Fourier dönüşümü olarak bilinen matematiksel bir işlem, interferogramı frekansa karşı şiddeti gösteren frekans ölçekli spektruma dönüştürür [44].

#### 4.4.2. Raman Spektrometresi

Raman spektroskopisi bir numunenin görünür bölge veya yakın-IR bölgesinde monokromatik ışından oluşan güçlü bir lazer kaynağıyla ışınlanmasıyla saçılan ışının belirli bir açıdan ölçümüne dayanır.

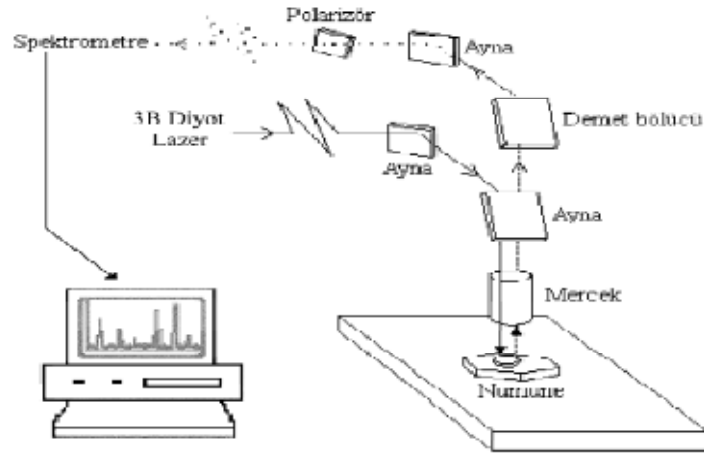
Raman spektrometresi üç temel bileşenden oluşur: bir lazer kaynağı, bir numune aydınlatma sistemi ve uygun bir spektrometredir. Raman saçılmalarının etkili şekilde oluşması için bu cihazlarda tek dalga boylu, polarize ve şiddetli bir ışık kaynağı olan lazerler kullanılır. En çok kullanılan lazer çeşitleri ve yaydıkları ışının dalga boyu çizelge 4.2.' de gösterilmiştir.

**Çizelge 4.2.** Raman spektrometrelerinde kullanılan lazer kaynakları ve sahip oldukları dalga boyu değerleri [45].

Lazer Kaynakları	Dalgaboyu (nm)
Argon	488 veya 514.5
Kripton	530 veya 647.1
Helyum / Neon	635.8
Diyot	782 veya 830
Nd/ YAG	1064

Lazerlerin çok güçlü olmaları zayıf bandların şiddetlerini artırarak bu bandların belirlenmesini sağlar. Eğer lazer ışık kaynağının şiddeti çok yüksek olursa örnek bozulabilir, buharlaşabilir veya yanabilir. Spektrum örnek üzerine monokromatik bir kaynaktan görünür bölgede ışın gönderip, örnek üzerinden saçılan ışınların dedekte edilmesiyle kaydedilir [23].

Raman spektrometresinin şematik gösterimi şekil 4.4.' de verilmektedir.



**Şekil 4.4.** Raman Spektrometresinin şematik gösterimi [42].

Lazer kaynağının numunenin küçük bir alanına odaklanabilmesi ve yayılan ışının da bir slit üzerine verimli şekilde odaklanabilmesinden dolayı çok küçük numunelerin dahi Raman spektrumları alınabilmektedir. Raman spektrofotometrelerinde keskin monokromatik ışık elde edildiğinden ışık kaynağından sonra filtre kullanılması yeterli olabilmektedir. Ancak bazı durumlarda örnekten çıkan Raman saçılmasının şiddeti çok zayıf olduğundan sadece ilgilenilen dalga boyunun seçilmesi amacıyla örnek ve dedektör arasında dalga boyu seçiciler kullanılmalıdır. Dalga boyu seçiciden geçen ışık, kullanılan lazer türüne uygun ve o dalga boyunda duyarlı bir dedektöre gönderilerek elektrik sinyaline dönüştürülmekte ve kaydedilmektedir. Dedektör olarak genellikle foto çoğaltıcı tüp veya CCD (yük eşleşmiş cihaz) kullanılmaktadır [45,46].

Raman spektroskopisinde moleküllerle etkileşim sonucunda saçılan ışığın dalga boyunun büyük bir kısmı, gelen ışık ile aynı dalga boyuna sahip iken çok az bir kısmı ise farklı dalga boylarında kayma gösterir. Bu kaymanın nedeni ise moleküllerin sahip olduğu kimyasal yapıdır. Işığın bu şekilde farklı dalga boylarına kayması, Raman saçılması olarak adlandırılır ve bu saçılmanın fiziksel temeli, ışık demetini oluşturan tanecikler ile ortamda bulunan moleküllerin çarpışması ile oluşan elastik olmayan saçılma ile bahsedilmek istenilen fotonlarla moleküllerin çarpışması sonucunda fotonların enerjisinde dolayısıyla da dalga boyunda değişim olmasıdır. Işık saçılması sırasında saçılan ışığın enerjisi ve

moleküller ile etkileşen ışığın enerjisi eşit olduğu durumdaki saçılmaya da elastik saçılma adı verilmekte ve Rayleigh saçılması olarak bilinmektedir. Rayleigh saçılmasında, Raman saçılmasına göre  $10^4 - 10^5$  kat daha şiddetli saçılmış ışık oluşmaktadır. Ancak Rayleigh saçılması tek bir pik verir ve titreşim geçişleri hakkında bilgi vermez. Raman saçılması sırasında saçılan ışığın enerjisinde molekül ile etkileşen ışığınkine göre oluşan fazlalık veya azlık ışıkla etkileşen molekülün titreşim enerji düzeyleri arasındaki enerji farkları kadardır. Bu nedenle Raman saçılmasının spektroskopik incelenmesi ile de moleküllerin titreşim enerji düzeyleri hakkında bilgi edinilebilir. Bu tür bir spektroskopik yöntem Raman spektroskopisi adını alır. Bu yöntemde molekül ile etkileşen ışığın dalga boyuna göre saçılan ışığın dalga boyunda oluşan farklar ölçülür. Bu farklar Raman kayması olarak adlandırılır. Raman spektroskopisi bu kaymalara dayanır. Diğer bir deyimle Raman spektroskopisinde önemli olan kullanılan ışının frekansı değil bu frekansla Raman frekansları arasındaki farklardır. Bu farklar bir madde için karakteristik veya parmak izi gibidir [47].

Raman spektroskopisi ile kızılötesi spektroskopisi, genel olarak titreşim enerji düzeyleri geçişleri arasındaki farkı kullanması nedeniyle benzerlikler göstermektedir. Bir molekülün kızılötesi absorpsiyonu yapabilmesi için molekülün dipol momentinde bir değişiklik olması veya bununla ilgili bir yük dağılımı olması gerekmektedir. Bu şekilde molekül kızılötesi fotonunu absorplayabilir ve herhangi bir titreşim düzeyine uyarılır. Raman spektroskopisinde ise moleküldeki bağın etrafındaki elektronların dağılımında anlık bir bozulma olması ve bağın normal hale geri dönerken ışın emisyonu meydana getirmesi gerekir. Buna göre bir molekülün Raman aktif olabilmesi için molekülün titreşimi esnasında etkileştiği fotonun frekansına eşit frekanslı olarak polarlanabilmesi yani periyodik ve geçici bir dipol momentinin oluşması gereklidir. Bu nedenle aynı maddeye ait Raman ve kızılötesi spektrumlarında piklerin şiddeti çoğu zaman farklıdır [45].

Bu çalışmada elde edilen bileşiklerin FT-Raman spektrumları, Bruker FRA 106/S cihazında, gücü 520 mW olan 1064 nm Nd-YAG laser kullanılarak  $100 - 3500 \text{ cm}^{-1}$  aralığında; Dispersif Raman spektrumları ise Dispersif Raman Spektrometresi ile 785 nm laser kullanılarak,  $100 - 1800 \text{ cm}^{-1}$  aralığında alınmıştır.

#### 4.4.3. Elemental Analiz Cihazı

Elemental analiz cihazı ile İlaçların, kimyasal maddelerin, plastiklerin, reçinelerin, lastiklerin ve homojen organik bileşiklerin az miktarda (~2mg) örnekleri kullanılarak karbon, hidrojen, azot ve kükürt elementleri eş zamanlı analiz edilir.

CHNS belirlenmesi miktara bağlı “dinamik parlak yakma” yöntemine dayalıdır. Analizde yüksek sıcaklıkta (yaklaşık olarak 1000 – 1100°C) yakma yoluyla örnekteki element yüzdeleri tayin edilmektedir. 2 mg' lık örnek kalay ve gümüş kapsüller içine yerleştirilip, örnek yükleme kısmına konmakta, oksijen gazına ulaştığı anda örnek fırına düşüp kül haline dönmektedir. Ayrıca bu dört elementten karbon, hidrojen ve kükürt infrared absorpsiyon dedektörü, azot ise termal iletkenlik dedektörü ile tayin edilmektedir [48].

Bu çalışmada elde edilen bileşiklerin karbon (C), hidrojen (H) ve azot (N) mikro analizleri CHNS-932 (LECO) Elemental Analiz Cihazı kullanılarak yapılmıştır.

## 5. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

### 5.1. LİGAND TİTREŞİMLERİ VE İŞARETLEMELER

Monosodyum PAR ligandının ve metal halojenürlü komplekslerinin FT-IR, FT-Raman ve Dispersif Raman spektrumları EK 3 -15' te ve bu spektrumlardan elde edilen spektral veriler çizelge 5.2.' de verilmiştir.

O-H gerilme titreşimi genel olarak  $3550 - 3700 \text{ cm}^{-1}$  bölgesinde güçlü bir bant verir. Ancak diğer mevcut guruplar arasında bir etkileşme olduğunda O-H gerilmesi titreşimi  $3260 - 3550 \text{ cm}^{-1}$  arasına kayar [49]. Monosodyum PAR molekülünde O-H gerilme titreşimi Pandey ve Narang tarafından IR spektrumunda  $3278 \text{ cm}^{-1}$  de işaretlenmiştir [9]. Bu çalışmada kullanılan Monosodyum PAR molekülünün O-H gerilme titreşimi IR spektrumunda  $3274 \text{ cm}^{-1}$  de, Raman spektrumunda ise  $3262 \text{ cm}^{-1}$  de gözlemlenmiştir.

Pandey ve Narang, Monosodyum PAR ligandının ve bazı metal komplekslerinin IR spektrumlarını almış ve serbest ligantta görülen O-H bandının komplekslerde Hidrojen ayrılmasından dolayı kaybolduğu sonucuna varmıştır [9]. Bu çalışmada sentezlenen  $\text{CoBr}_2$  ve  $\text{CuBr}_2$ ' lü komplekslerin spektrumunda O-H bandının kaybolması nedeniyle kompleks oluşumunda Hidrojenin ayrıldığı düşünülmektedir.  $\text{CoI}_2$ ' lü komplekslerin spektrumunda görülen zayıf O-H bandının havadaki nemden kaynaklandığı ve  $\text{CoCl}_2$  kompleksinde görülen O-H bandının ise  $\text{CoCl}_2$ ' e bağlı kristal  $\text{H}_2\text{O}$  molekülünden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Leopold ve arkadaşları PAR molekülünün Raman spektrumunu almış ve bant işaretlemelerini yapmıştır [8]. Bu çalışmada kullanılan monosodyum PAR ligandının Raman spektrum verilerinin Leopold ve arkadaşlarının çalışmasındaki frekans değerlerine yakın değerler olduğu görülmüştür. Monosodyum PAR molekülünün spektrum verileri ile PAR molekülünün spektrum verileri ve işaretlemelerinin karşılaştırılması çizelge 5.1. de verilmiştir. Serbest ligand molekülünün C-O gerilme titreşimi IR spektrumunda  $1213 \text{ cm}^{-1}$  de görülmektedir [8, 4]. Komplekslerin spektrumunda bu bantta görülen kaymanın, metal halojenin oksijen ile bağ yapması nedeniyle oluştuğu düşünülmektedir.

**Çizelge 5.1.** Monosodyum PAR molekülünün bazı FT-IR, FT-Raman ve Dispersif Raman spektrum verileri ile PAR molekülünün FT-Raman, SERS spektrum verileri ve işaretlemelerinin [8] karşılaştırılması

FT-IR (MPAR)	FT-Raman (MPAR)	Dispersif Raman (MPAR)	FT-Raman (PAR)*	I(%)*	SERS (PAR)*	I(%)*	İşaretleme*
-	227m	-	222	25.81	234	95.22	$\gamma$ (halka 2)
418m	-	-	420	24.6	418	55.10	$\gamma$ (halka 1)
498s	495vw	499vw	486	25.24	507	79.03	$\delta$ (CNN), $\delta$ (NCN), $\delta$ (CCOH)
530s	534vs	534s	532	77.38	530	79.51	halka 2 düzlem içi bozulma
-	-	-	613	21.42	-	-	$\delta$ (CCN), $\delta$ (CNN), $\delta$ (NCN), halka1 düzlem içi bozulma
633s	639w	638w	636	31.89	631	60.61	halka 1 düzlem içi bozulma, $\delta$ (C2H19)
668s	-	-	669	18.02	669	50.94	halka 1 düzlem içi bozulma
725s	736vw	725w	725	24.93	743	51.55	$\gamma$ (halka 2)
823s	-	-	814	27.12	828	50.84	$\gamma$ (CH halka 1), $\gamma$ (C13H22), $\gamma$ (C6C5N4)
-	857w	-	864	31.22	874	44.45	$\gamma$ (C11H23)
944m	946vw	947w	949	25.64	937	47.77	$\nu$ (C1C6C5 halka 1), $\nu$ (C3N4C5 halka 1), $\nu$ (C1C2C3 halka 1)
995m	997m	997m	995	54.54	1000	82.59	$\delta$ (C14H21, C11H23, C13H22), $\nu_s$ (C12C13C14)
-	1051vw	1048vw	1053	30.44	1052	46.95	$\delta$ (CH halka 1), $\nu_s$ (C1C2C3halka 1)
1093m	-	-	1094	26.07	1099	62.01	$\delta$ (C14H21, C13H22)
1123s	1130w	1124m	1126	40.68	-	-	$\delta$ (C1H17, C2H19, C6H18)
1150s	-	-	1150	28.61	1144	75.79	$\delta$ (CH halka 2), $\delta$ (O16H25 halka 2), $\nu$ (C5N7), $\delta$ (CH halka 1)
-	1189w	1190w	1190	38.99	1194	99.65	$\delta$ (COH), $\delta$ (CH rg2), $\nu$ (C5N7)
1213vs	-	-	1217	32.13	-	-	$\delta$ (COH), $\delta$ (CH halka 2)
1277m	1271w	1265m	1265	47.91	1282	85.33	$\nu$ (CC halka1,2), $\nu$ (C3N4C5halka 1), $\delta$ (CH halka 1,2), $\nu$ (C9N8), $\delta$ (COH)
1309m	-	1308w	1312	31.94	1294	88.04	$\delta$ (COH), $\nu$ (CO halka 2), $\delta$ (CH halka 2), $\nu$ (CC halka 2)
-	1394m	1394s	1390	100	1382	100	$\rho$ (CH halka 1), $\delta$ (CH halka 1), $\nu$ (CC halka 1)
1444vs	1450w	1447m	1446	54.41	1435	69.63	$\delta$ (CH halka 1), $\nu$ (NN), (CC halka 1)
1474vs	-	1477w	1479	67.83	1474	62.75	$\nu$ (NN), $\delta$ (CH halka 2), $\nu$ (CChalka 2), $\delta$ (CH halka 1), $\delta$ (COH)
1562m	1559vw	1562vw	1562	41.43	1566	70.44	$\nu_s$ (CC halka 1), $\nu_s$ (CN halka 1), $\delta$ (CH halka 1)
1600vs	1607w	1600s	1597	77.4	1592	71.22	$\nu_{as}$ (CC halka 2), $\nu_s$ (CC halka 2), $\delta$ (CH halka 2), $\delta$ (COH)
-	-	1619m	1618	64.1	-	-	$\nu_s$ (CC halka 2), $\delta$ (CH halka 2), $\delta$ (COH)

\*: Leopold ve ark. [8]; I: Raman şiddeti;  $\nu$ : gerilme titreşimi;  $\delta$ : açılı bükülmesi;  $\gamma$ : düzlem dışı açılı bükülmesi;  $\rho$ : sallanma; halka 1: piridin halka titreşimi; halka 2: benzen halka titreşimi; vs: çok kuvvetli; s: kuvvetli; m: orta; w: zayıf; vw: çok zayıf

Serbest ligand molekülünün Raman spektrumunda  $534 \text{ cm}^{-1}$  de, Dispersif Raman spektrumunda  $534 \text{ cm}^{-1}$  de ve IR spektrumunda  $530 \text{ cm}^{-1}$  görülen keskin pikin komplekslerin spektrumunda görülmemesi, Leopold ve arkadaşlarının çalışmasında  $532 \text{ cm}^{-1}$  işaretlenen düzlem içi bozulma titreşiminin, metalin oksijenle bağ yapması sonucu değişmesiyle açıklanabilir.

$\nu(N = N)$  bandı serbest ligand molekülünün IR spektrumunda  $1474 \text{ cm}^{-1}$  de gözlemlenmiştir [8, 9]. Yapılan çalışmalarda bu bandın komplekslerde daha düşük frekansta gözlenmesi azo grubundaki azotun komplekse koordine olduğunu göstermektedir [9, 50, 51, 52]. Bu çalışmada da serbest ligantta işaretlenen  $\nu(N = N)$  bandının komplekslerin spektrumunda daha düşük frekansta gözlemlenmesi nedeniyle azo grubundaki azot ile metal halojenin bağ yaptığı düşünülmektedir.

Piridin türevleri için araştırmacılar tarafından halka titreşimlerinin tümü bir grup titreşimi olarak adlandırılmaktan öte, daha incelikli bir şekilde C=C ya da C=N titreşim türleri de belirtilerek sunulmuştur [53, 54]. Monosodyum PAR ligandının IR spektrumunda piridin azotunun (C=N) bağından dolayı  $1629 \text{ cm}^{-1}$  de keskin bir bant görülmektedir. Komplekslerde bu bandın düşük frekansa kayması halkadaki azot atomunun metal halojenürlerle bağ yapmasıyla açıklanabilir [4].

Komplekslerin IR spektrumlarında;  $455 - 462$  ve  $436 - 447 \text{ cm}^{-1}$  bölgelerinde ligandlarda bulunmayan bandların çıkması, azo ve piridin azotundan metal halojenin bağlandığı düşüncesini desteklemektedir. Ayrıca metal halojenürlerin oksijene bağlandığını gösteren bantlar  $551 - 555 \text{ cm}^{-1}$  de gözlenmiştir [9,52].

Pandey ve Narang'ın yaptıkları çalışmada, komplekslerin spektrumunda  $513 - 535 \text{ cm}^{-1}$  aralığında  $\nu(M - N)$  titreşimi işaretlenmiştir [9]. Pandey ve Narang'ın çalışmasına göre, monosodyum PAR ligandının İnfrared spektrumunda görülmeyen fakat komplekslerin spektrumunda görülen ve Pandey ve Narang'ın  $\nu(M - N)$  titreşimi olarak işaretlediği band, bu çalışmada hem monosodyum PAR molekülünün hem de komplekslerinin spektrumunda gözlemlenmiştir.

Monosodyum PAR ligandının ve ligandın metal halojen komplekslerinin spektrum verileri ve bazı işaretlemeleri çizelge 5.2. de verilmiştir.

**Çizelge 5.2.** Monosodyum PAR ligandının ve ligandın metal halojen komplekslerinin bazı spektrum verileri ve işaretlemeleri ile literatürde yer alan PAR ligandı ve metal komplekslerinin bazı spektrum verileri ve işaretlemeleri

Bileşik	$\nu(O-H)$		$\nu(C-O)$			$\nu(C=N)$			$\nu(N=N)$			Piridin halka titreşimi			$\nu(M-N)$ (azo)			$\nu(M-N)$			$\nu(M-O)$		
	IR	Ra	IR	Ra	D.Ra	IR	Ra	D.Ra	IR	Ra	D.Ra	IR	Ra	D.Ra	IR	Ra	D.Ra	IR	Ra	D.Ra	IR	Ra	D.Ra
PAR*			1187 s			1631 s			1594 m			1478 s			-			-			-		
PAR**							1562			1446, 1479			1390, 1446										
Monosodyum PAR*	3279 s					1601 s			1493 m			1446 m			-			-			-		
$[Co(HL^1)_2]^*$ $[C_{22}H_{16}N_6O_4Co]$			1201 s			1591 s			1510 s			1469 m			463 w			498 w			517 w		
$Na_2[CoL_2] \cdot 2H_2O^*$						1467 s			1390 m			1467 m						518 w					
$[Cu(HL^1)_2]^*$ $[C_{22}H_{16}N_6O_4Cu]$			1212 s			1594 s			1548 m			1476 w			424 w			450 w			516 w		
$Na_2[CuL_2] \cdot 2H_2O^*$						1473 s			1400 m			1473 m						516					
Ligand (Monosodyum PAR)	3274w	3260vw	1213vs	-	-	1629m	-	-	1474vs	1490w	1477w	1365s	1394m	1394s	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$CoL_2Br_2$	-	-	1231s	1236s	1233s	1581vs	1594vw	1605m	1465s	1473vw	1473w	1370vs	1382w	1383m	445m	-	-	458m	-	457vw	555w	-	552vw
$CoL_2I_2$	3411vw	-	1231s	1235s	1233s	1580vs	-	1604m	1464s	-	1473w	1365vs	1377w	1381m	442m	-	450vw	455m	-	-	554m	556vw	550vw
$CoL_2Cl_2$	3383m	-	1231m	-	1235s	1593s	-	1607m	1467m	-	1474w	1383m	-	1385m	447vw	438vw	431vw	462m	-	-	555m	-	552vw
$CuL_2Br_2$	-	-	1199vs	-	1216s	1591s	-	1594m	1470w	-	1473m	1388m	1385vw	1384m	436vw	433vw	-	462vw	-	-	551vw	-	-

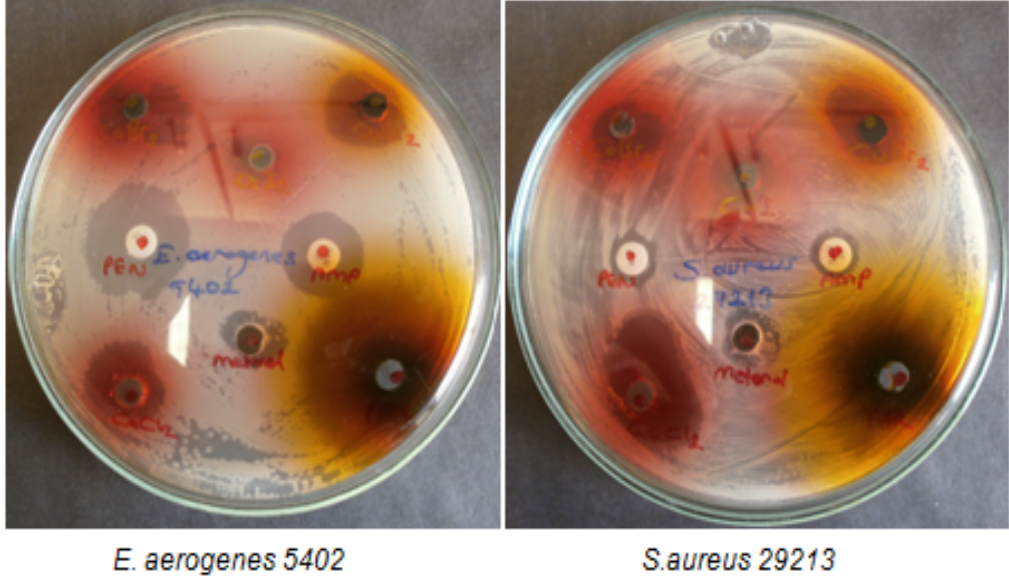
PAR\*,  $[Co(HL^1)_2]^*$ ,  $[Cu(HL^1)_2]^*$ : [7]; Monosodyum PAR\*,  $Na_2[CoL_2] \cdot 2H_2O^*$ ,  $Na_2[CuL_2] \cdot 2H_2O^*$ ,  $(L: C_{11}H_7N_3O_2)$ : [9]; PAR\*\*: [8]; vs: çok kuvvetli; s: kuvvetli; m: orta; w: zayıf; vw: çok zayıf

## 5.2. ANTİMİKROBİYAL AKTİVİTE SONUÇLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

Bu çalışmada monosodyum PAR molekülüne ve  $CoBr_2$ ,  $CuBr_2$ ,  $CoI_2$  ve  $CoCl_2$  lü komplekslerine, disk difüzyon metodu kullanılarak, 9 bakteri türüne karşı antimikrobiyal aktivite testleri uygulanmıştır. Çalışmada kullanılan monosodyum PAR molekülünün ve komplekslerinin antimikrobiyal aktivite sonuçları (inhibisyon zonları) Çizelge 5.3. 'de verilmiştir.

**Çizelge 5.3.** Monosodyum PAR molekülü ve komplekslerinin antimikrobiyal aktivite sonuçları

Bakteriler	İnhibisyon Zonu (mm)							
	$CoBr_2$	$CuBr_2$	$CoI_2$	$CoCl_2$	Monosodyum PAR	Metanol( $CH_3OH$ )	Ampicillin	Penicillin
<i>L.monocytogenes</i> 7644	0	15	0	0	15	0	0	0
<i>E.aerogenes</i> 5402	15	16	9	16	17	11	16	20
<i>A.hydrophila</i> 250	11	11	11	14	14	10	7	11
<i>B.cereus</i> 11778	0	0	0	0	14	0	0	0
<i>S.aureus</i> 29213	12	15	11	17	15	10	9	9
<i>E.faecalis</i> 29212	0	10	8	9	12	12	0	0
<i>S.typhimurium</i> 14028	11	10	12	15	19	11	8	12
<i>E.coli</i> 254086	10	12	10	12	21	10	0	7
<i>K.pneumoni</i> 258656	9	11	10	17	14	13	0	0



**Şekil 5.1.** *E.aerogenes* 5402 ve *S.aureus* 29213 bakterilerine karşı monosodyum PAR molekülü ve komplekslerinin antibakteriyel özellikleri

Yapılan değerlendirmeler sonucunda, monosodyum PAR molekülü ve onun  $CoBr_2$ ,  $CuBr_2$ ,  $CoI_2$  ve  $CoCl_2$ ' lü kompleksleri antimikrobiyal aktivite göstermişlerdir.

## 6. GENEL SONUÇLAR

Bu çalışmada  $M(\text{Monosodyum PAR})_2X_2$  [ $M: \text{Co}, \text{Cu}; X: \text{Br}, \text{I}, \text{Cl}$ ] metal halojen kompleksleri kimyasal yollardan ilk kez elde edildi. Elde edilen komplekslerin ve Monosodyum PAR ligandının FT-IR, FT-Raman ve Dispersif Raman spektrumları ve elemental analiz sonuçları alındı. Monosodyum PAR ligandının ve metal halojenürlü komplekslerinin FT-IR, FT-Raman ve Dispersif Raman spektrumları EK 3 -15' te sunulmuştur.

Spektrum sonuçları incelenerek serbest ligand titreşimlerinde mümkün olabilecek bant işaretlemeleri yapıldı. Serbest ligand molekülünün titreşim frekans değerleri ile bileşik ligand molekülünün titreşim frekans değerleri karşılaştırıldı. Bileşiklerin ligand frekanslarında bileşik oluşumu nedeniyle, serbest ligand moleküllerine göre kaymalar gözlemlendi. Elemental analiz sonuçları incelendi. Monosodyum PAR ligandının  $\text{CoBr}_2$ ,  $\text{CuBr}_2$ ,  $\text{CoI}_2$  ve  $\text{CoCl}_2$ ' lü kompleksleri için deneysel ve hesaplanan C, H, N(%) değerlerinin uyumlu olduğu görüldü. Bu verilere dayanarak bileşiklere ait kapalı formüller belirlendi. 5. bölümde verilen bilgiler ışığında monosodyum PAR ligandının piridin ve  $-\text{N}=\text{N}-$  grubunun azot atomları ile oksijen atomundan metal halojenürlerle bağ yaptığı düşünülmektedir.

Ayrıca monosodyum PAR ligandının ve  $\text{CoBr}_2$ ,  $\text{CuBr}_2$ ,  $\text{CoI}_2$  ve  $\text{CoCl}_2$ ' lü komplekslerinin antimikrobiyal aktivitesi araştırılmıştır. Yapılan bu biyolojik çalışmada monosodyum PAR ligandı ve onun  $\text{CoBr}_2$ ,  $\text{CuBr}_2$ ,  $\text{CoI}_2$  ve  $\text{CoCl}_2$ ' lü komplekslerinin, 9 bakteriye karşı antibakteriyel özellikleri incelenmiştir. Monosodyum PAR ligandının ve metal halojenürlü komplekslerinin denenen test bakterine karşı aktif olduğu bulunmuştur.

## KAYNAKLAR

1. Porterfield, W.W., 1986, *Inorganic Chemistry, Addison Westey Publishing Company, Canada, 286.*
2. Selçuk, A. *Aromatik Diamin Ligandlarının Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, 55 s, 2006.
3. Khalaf, K.D.; Hasan B.A.; Rubio A.M.; Guardia M.D., (1994), *Spectrophotometric Determination of Phenol Resorsinol by Reaction With p-Aninophenol*, *Talanta*.41, 4, pp.547-556.
4. Kabalcılar, E. *Bazı Azo Bileşiklerinin Metal Şelatlarının Potansiyometrik, Spektroskopik ve Termal Çalışmaları*, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, 129 s, 2007.
5. Badea, M.; Olar, R.; Cristurean, E.; Marinescu, D.; Emandi, A.; Budrugeac, P. 2004, *Thermal stability study of some azo-derivatives and their complexes: part 2.New azo-derivative pigments and their Cu(II) comp.* *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*; 77(3): 815–24.
6. Bal, M. *Yeni Azo-Schiff Bazı Türü Ligand ve Metal Komplekslerinin Sentezi, Spektroskopik ve Genotoksik Özelliklerin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş, 121 s, 2010.
7. Karipcin, F.; Kabalcılar, E., *Spectroscopic And Thermal Studies On Solid Complexes Of 4-(2-Pyridylazo) Resorcinol With Some Transition Metals*, *Acta Chim. Slov.* 2007, 54, 242 – 247.
8. Leopold, N.; Szabó, L.; Pîrnău, A.; Aluaş, M.; Leopold, L. F.; Chiş, V.; Cozar, O.,*Raman Spectroscopic And DFT Theoretical Study Of 4-(2-Pyridylazo) Resorcinol And Its Complexes With Zinc(II) And copper (II)*, *Journal of Molecular Structure*, 919 (2009) 94-99.
9. Pandey, G.; Narang, K.K., 2004, *Synthesis, Characterization, Spectral Studies, and Antifungal Activity of Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), and*

*Zn(II) Complexes with Monosodium 4-(2-Pyridylazo)resorcinol, Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 34:2, 291-311.

10. Chang, R. , 1971, *Basic principles of spectroscopy*, McGraw Hill, New York.
11. Nakamoto, K., 1986, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley, New York, 4th ed.
12. Bransden, B.H. ; Joachin , C.J. *Physics of Atoms Molecules* , Longman, London, (1983).
13. Banwell, C.N., 1983, *Fundamentals of molecular spectroscopy*, McGraw Hill, London.
14. Wilson, E.B.; Decius, J.C.; Cross, P.C., *Moleküler Vibrations the Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*, Mc Graw Hill, New York, 388 (1995).
15. Turnell, G. *Infrared and Raman Spectra of Crystals*, Academic Press, NewYork, 75 (1972).
16. Demirkapı, Z. *Bazı Metal (II) Halojenür 3-Acetylpyridine Bileşiklerinin Titreşimsel Spektroskopisi İle İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 59 s, 2007.
17. Gündüz T. *Ensturmental Analiz*, A. Ü. Fen Fakültesi Fizik Bölümü, Ankara,17:38 (1992).
18. Kurt, M., “*Bazı Metal(II) Benzimidazol Bileşiklerinin Yapılarının Kırmızı Altı Spektroskopisi Yöntemiyle Araştırılması ve 1,2-bis(4-pyridyl) ethan Molekülünün Titreşim Spektrumunun Teorik Olarak İncelenmesi*”, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 123 s, 2003.
19. Woodward, L. A., 1972. *Introduction to the Theory and Molecular Vibration Spectroscopy*, Mc. Graw Hill, Oxford Uniyersty Press, UK.
20. Kutlu, N., *4-Amino-1H-Benzo[4,5] imidazo[1,2a]primidin-2-one bileşiğinin koordinasyon modları ve titreşim frekanslarının Gaussian 03 ile incelenmesi*,

Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ispatra, 2007.

21. Aşıkoğlu, A. *Sıvı Benzenin Titreşim Kiplerinin İleri Optik Bileşenler Kullanılarak Geliştirilen Raman Spektroskopisi Deney Düzenegi İle İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 63 s, 2007.
22. Gans, P., 1971, *Vibrating Molecules*, Chapman and Hall, London,33:57-84(1992).
23. Parlak, C. , *1-Fenilpiperazin molekülünün titreşim bandlarının kuantum kimyasal hesaplamalarla belirlenmesi ve bu moleküle ait Hofmann tipi kompleks ve klatratların titreşim spektroskopisiyle incelenmesi*, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 152 s, 2009.
24. Kasap, E.; Kantarcı, Z., 1997, *Vibrational spectroscopic studies on the  $T_d$ -type clathrates:  $M(\text{trimethylenediamine})M'(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$  ( $M = \text{Mn or Cd}$ ,  $M' = \text{Cd or Hg}$ )*, J. Incl.Phenom., 28, 117-124.
25. Cotton, F.A., 1970, *Chemical applications of group theory*, Wiley, London.
26. Nakamoto, K.,1997, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 5th ed.,Wiley, New York.
27. Rao, C. , 1963, *Chemical Application of Infrared Spectroscopy*, Academic Press Inc.NewYork.
28. Gündüz T. , 1999, *İnstrümental Analiz*, Gazi Kitabevi, 5. Baskı, Ankara.
29. Colthup, N.B. ; Daly, L.H.; Wiberley, S.E., 1964, *Introduction to infrared and Raman spectroscopy*, Academic Press, New York.
30. Sayın, E. , *Sikloheksil Merkaptan Tetrasiyanonikel  $[M(\text{CHT})_2\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot G$  Klatratlarının Yapısal Özelliklerinin ve Konak Konuk İlişkilerinin İnfrared Spektroskopisi yardımıyla Araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya, 117 s, 2006.

31. Skoog, D.A.; Holler, F.J. and Nieman, T.A., 1998, *Enstrümental Analizin İlkeleri*, (Çev.E. Kılıç, F. Köseoğlu, H. Yılmaz), Bilim Yayıncılık, İstanbul, 846s.
32. Davies, M. ,1963, *Infrared Spectroscopy and Molecular Structure*, Elsevier, London.
33. Albert., N.L. , Keiser., W.E. and Szymanski.,H.A. , 1970 , *IR theory and practica of infrared spectroscopy*. 2nd ed., Plenum press, NewYork.
34. Cebe, M., 1996, *Atom ve Molekül Kimyası (Kuantum Kimyası)*.
35. Davidson, P.M. and Parish, M.E., 1989. *Methods of testing the efficacy of food antimicrobials*. *Food Technology*, 148-155.
36. Kim, H.O., Park, S.W., Park, H.D., 2004. *Inactivation of Escherichia coli 0157:H7 by cinnamic aldehyde purified from Cinnamomum cassia shoot*. *Food Microbiology*, 21, 105-110.
37. Mann, C.M. and Markham, J.L., 1998. *A new method for determining the minimum inhibitory concentration of essential oils*, *Journal of Applied Microbiology*, 84, 538-544.
38. Nychas, G.J.E. and Skandamis, P.N., 2003. Antimicrobials from herbs and spices in *Natural Antimicrobials for Minimal Processing of Foods*, Ch 9, Eds. Nychas, G.J.E., Skandamis, P.N & Tassou, C.C., CRC Press ( <http://www.foodnetbase.com/ejournals/books> )
39. Smith, B.C., *Fundamentals of fourier transform infrared spectroscopy*, CRC Press, USA, 1996.
40. Perkins, W.D., 1986, *Fourier transform infrared spectroscopy*, *J. Chem. Education*, 63(1), 5 – 9.
41. Griffiths, P.R. , De Haseth, J.A., *Fourier transform infrared spectrometry*, John Wiley & Sons, New York, 1986.
42. Ünal, A., *3-fenil-1-propilamin Molekülünün Ve Bu Molekülden Elde Edilen Bileşiklerin Bazı Fiziksel Özelliklerinin Kuantum Kimyasal Hesaplamalar Ve*

*Spektroskopik Yöntemlerle Belirlenmesi*, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 104 s, 2010.

43. Ünsalan, O. , 2-, 3- ve 4- Asetilpiridin Ve Benzer Moleküllerin Titreşimsel Spektrumlarının Teorik Ve Deneysel Yöntemlerle İncelenmesi, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 177 s, 2008.
44. Settle, F.A. , *Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry*, Prentice Hall, New Jersey, 1997.
45. Ersöz, A. , 2010, "Aletli Analiz." (A. Ersöz, Ed.), Vol. 1 Anadolu Üniversitesi, Eskişehir.
46. Yazğan, N. N. , *Yüzeyde Güçlendirilmiş Raman Spektroskopisi (YGRS) Tekniği ile Proteaz Aktivitesi Tayini*, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara, 99 s, 2011.
47. Pir, H. , *Flurbiprofen Molekülü ve Metal Komplekslerinin Deneysel ve Teorik İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 99 s, 2008.
48. <http://iys.inonu.edu.tr/?web=ibtam&mw=2765> (Erişim Tarihi: Kasım 2012)
49. K. Bahgat and A.G. Ragheb., 2007, *Analysis of vibrational spectra of 8-hydroxyquinoline and its 5,7-dichloro,5,7-dibromo,5,7-diiodo and 5,7-dinitro derivatives based on density functional theory calculation*, *Central Eur. J. Chern* 5, 201 -220.
50. Mohamed, G., El-Dien, F., El-Gamel,N., 2002. *Thermal Behaviour of Metal Complexes of 6-(2-Pyridylazo)-3-acetamidophenol*, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 67,135-146.
51. Roy, R.; Chattopadhyay, P.; Sinha C. and Chattopadhyay, S., 1996, *Synthesis, Spectral and Electrochemical Studies of Arylazopyridine Complexes of Palladium(II) with Dioxane*. *Polyhedron*, 15, 3361–3369.
52. Omar, M.M.; Mohamed, G.G., 2005. *Potentiometric, Spectroscopic and Thermal Studies on the Metal Chelates of 1-(2-Thiazolylazo)-2-naphthalenol*. *Spectrochim. Acta Part A*, 61, 929–936.

53. Gelfand, L.S.; Pytlewski, L.L.; Speca, A.N.; Mikulski, C.M.; Karayannis, N.M., *Inorganic Nuclear Chemistry*, 42 (1980) 209-218.
54. Bayarı, S.; Ataç, A.; Yurdakul S., *Journal of Molecular Structure*, 655(2003)163-170.

**EK 1: Nutrient Broth Besiyeri**

İçerik (g/litre) : Pepton 5.0; meat ekstrakt 3.0

Hazırlanışı: 8g/litre, pH: 7.0 ± 0.2 (25 °C)

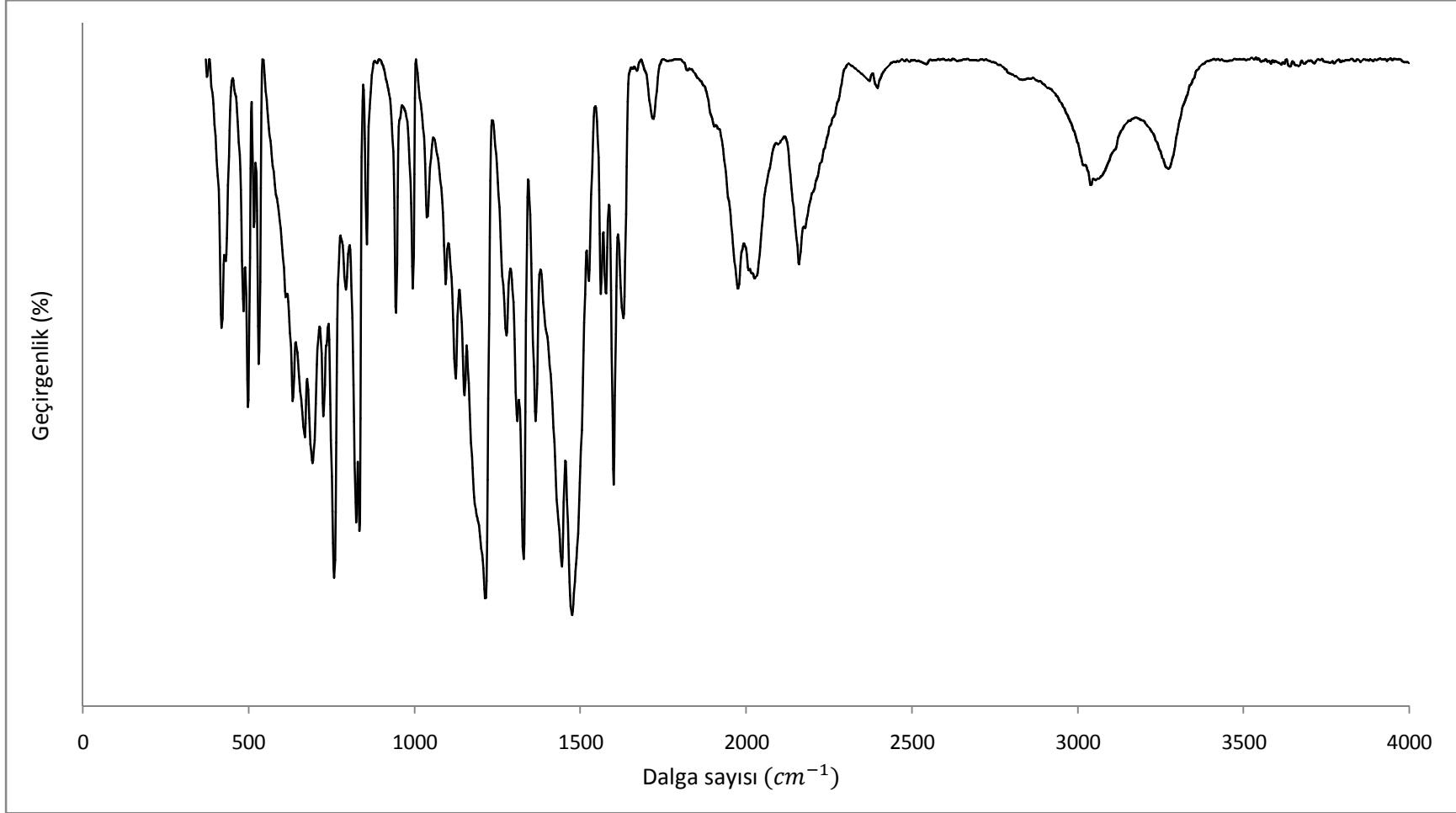
Sterilizasyon:15 IBS basınç altında 121°C' de 15 dakika otoklav edilir.

**EK 2: Müller Hinton Agar Besiyeri**

İçerik (g/litre): Meat infusion 2.0; casein hydrolysate 17.5; niřasta 1.5; agar-agar 13.

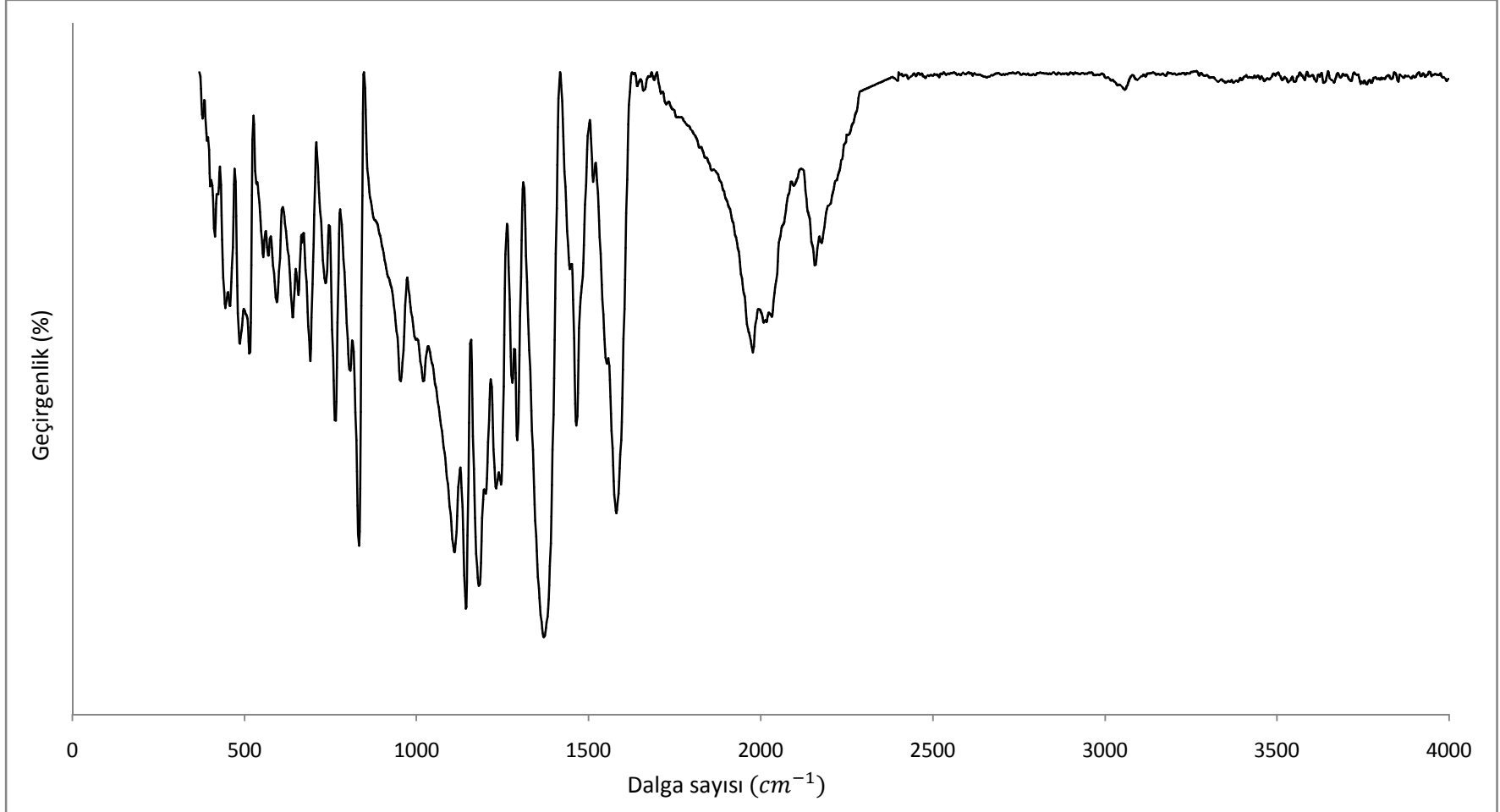
Hazırlanışı: 38gr/litre, pH: 7.4 ± 0.2 (25 °C)

Sterilizasyon: 15 IBS basınç altında 121°C' de 15 dakika otoklav edilir.

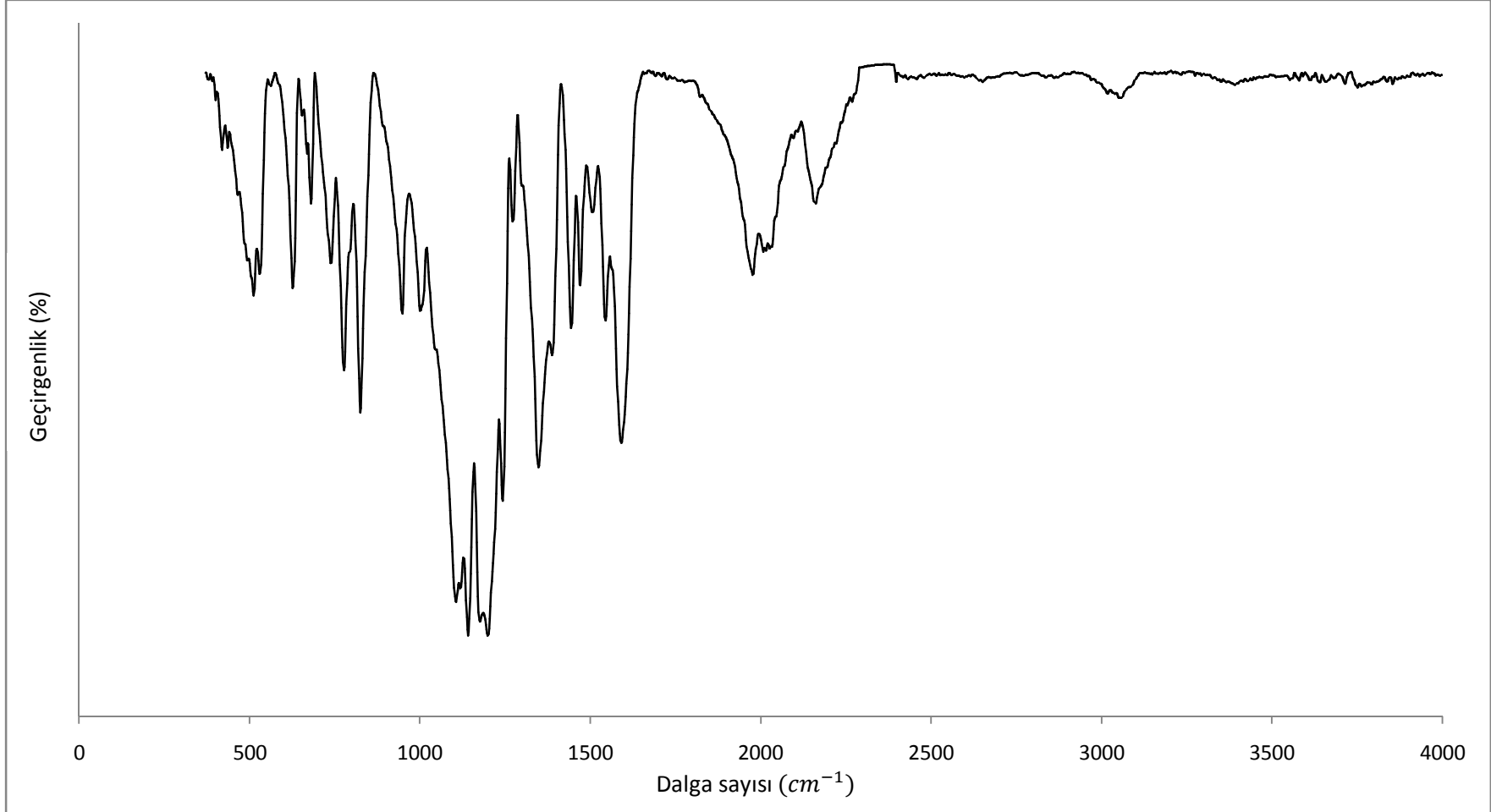


**Ek 3** Monosodyum PAR molekülünün FT-IR spektrumu

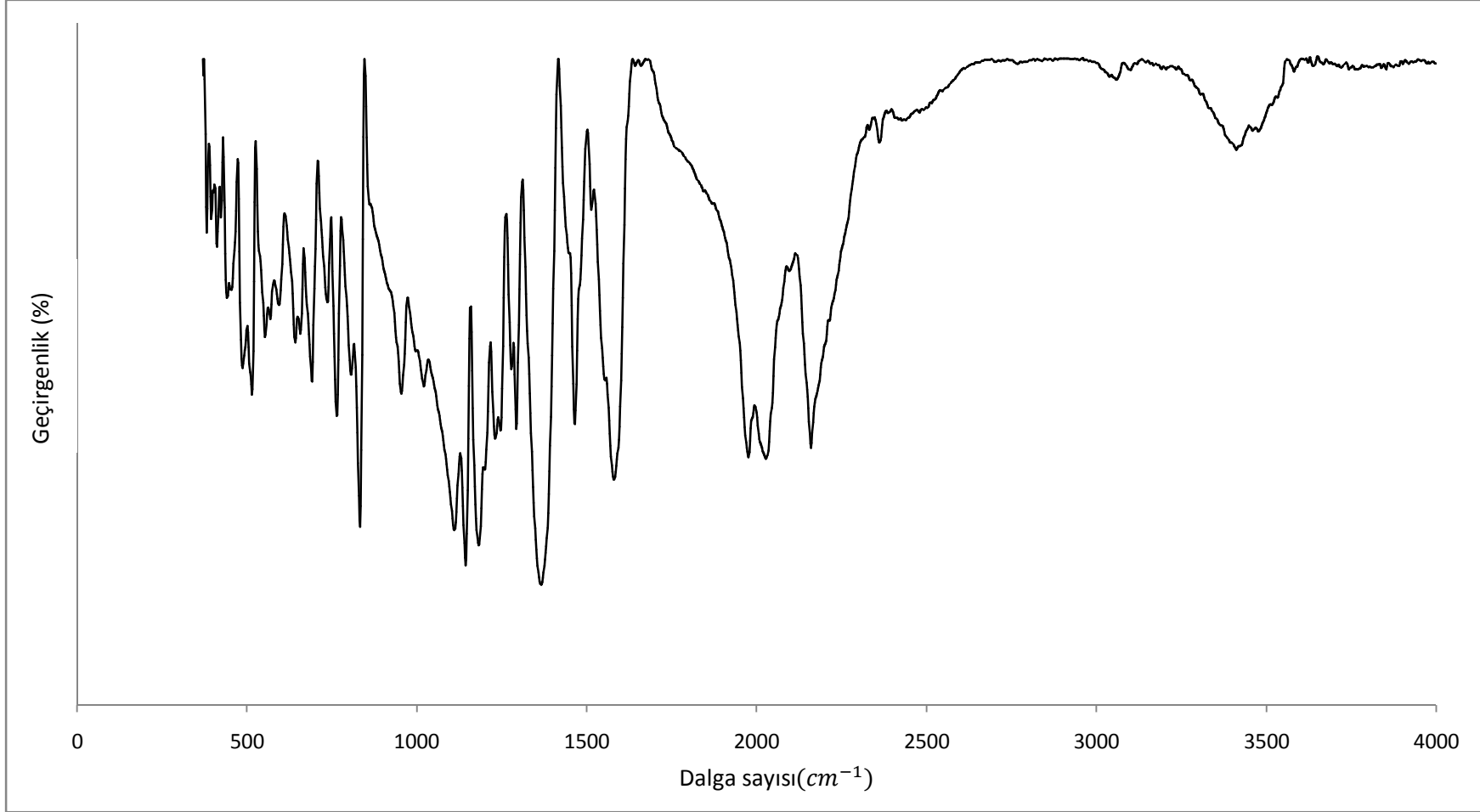
50



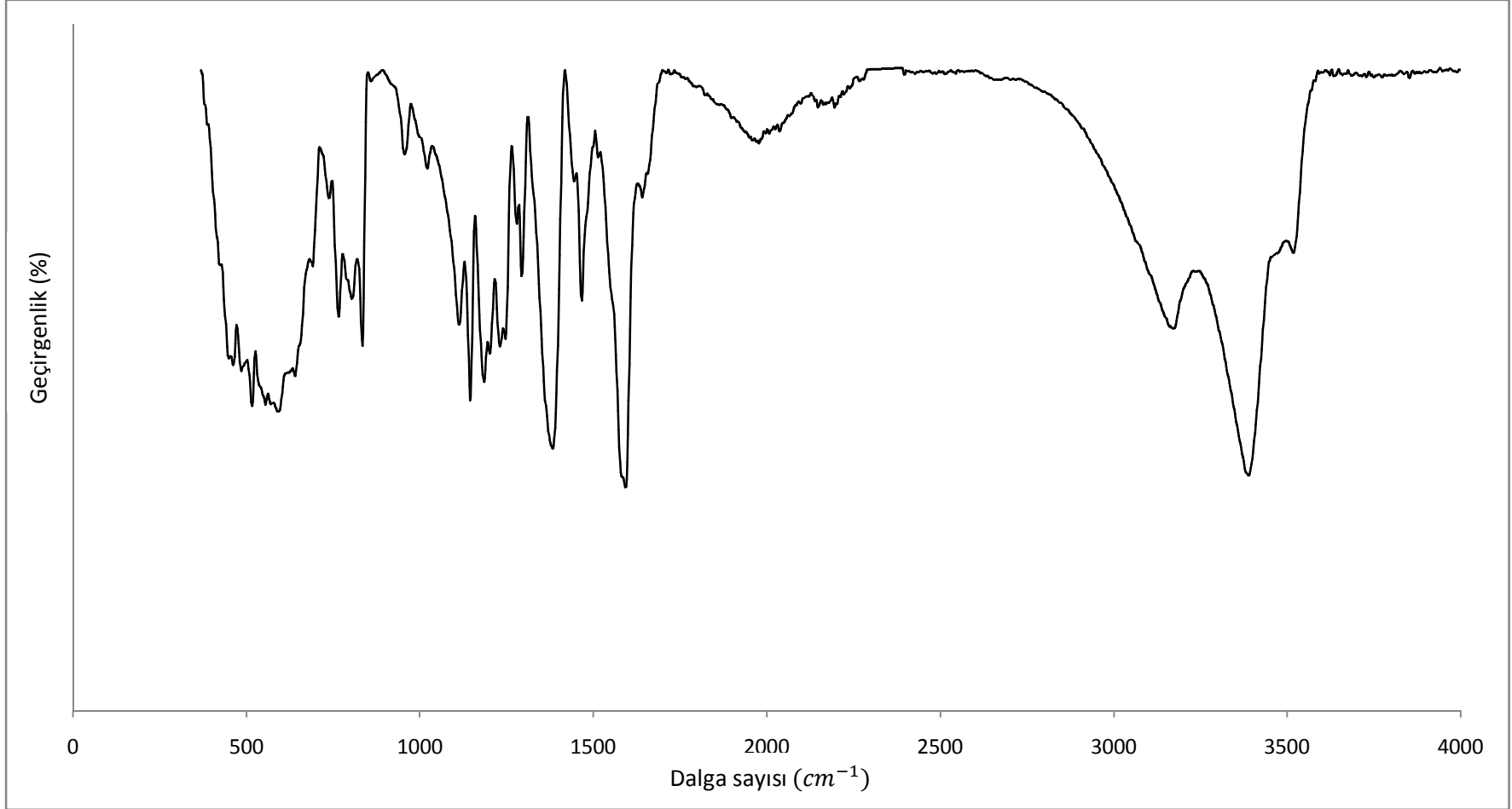
**Ek 4** Monosodyum PAR' in  $CoBr_2$ ' lü kompleksinin FT-IR spektrumu



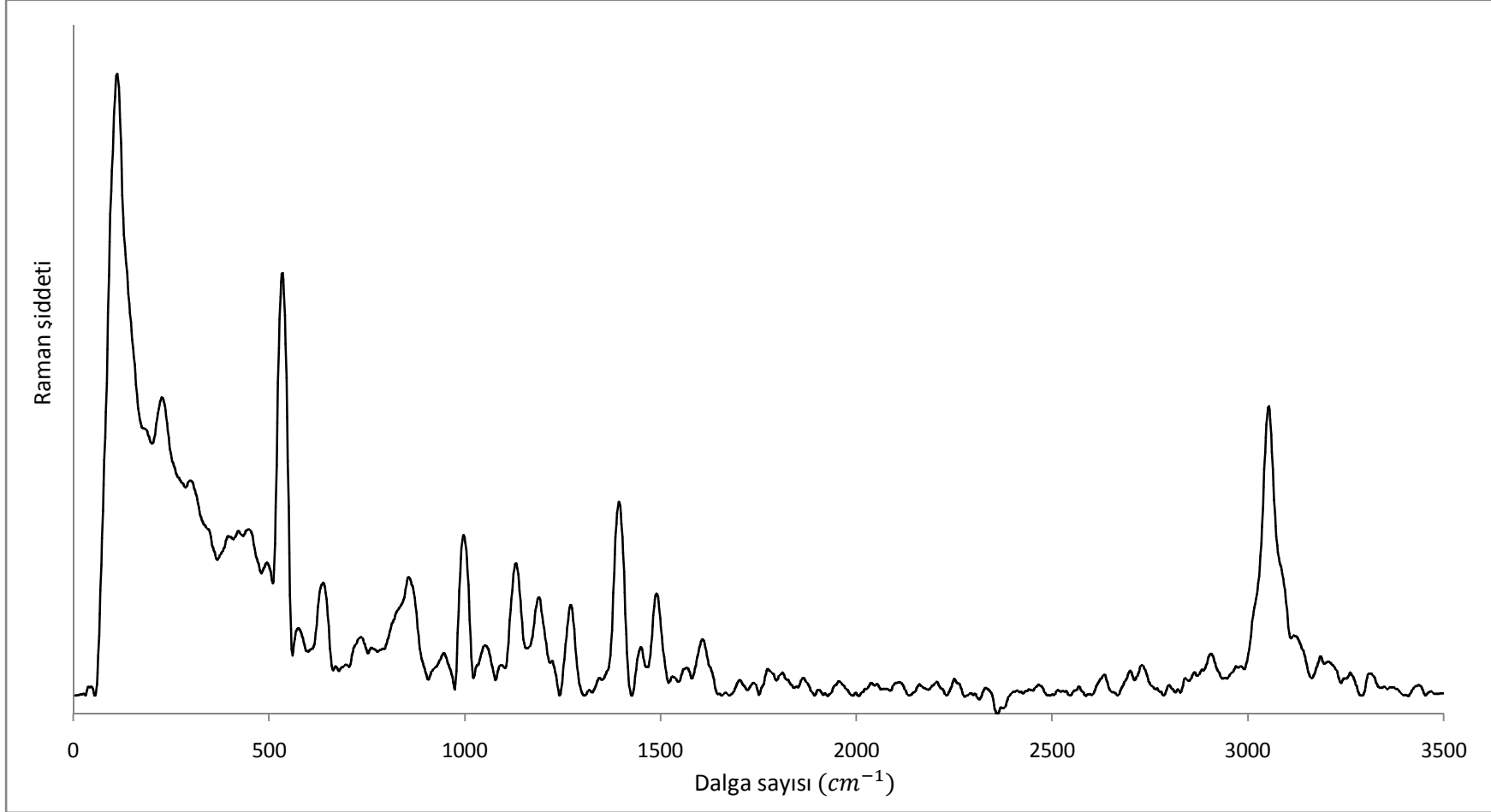
**Ek 5** Monosodyum PAR' in  $CuBr_2$ ' lü kompleksinin FT-IR spektrumu



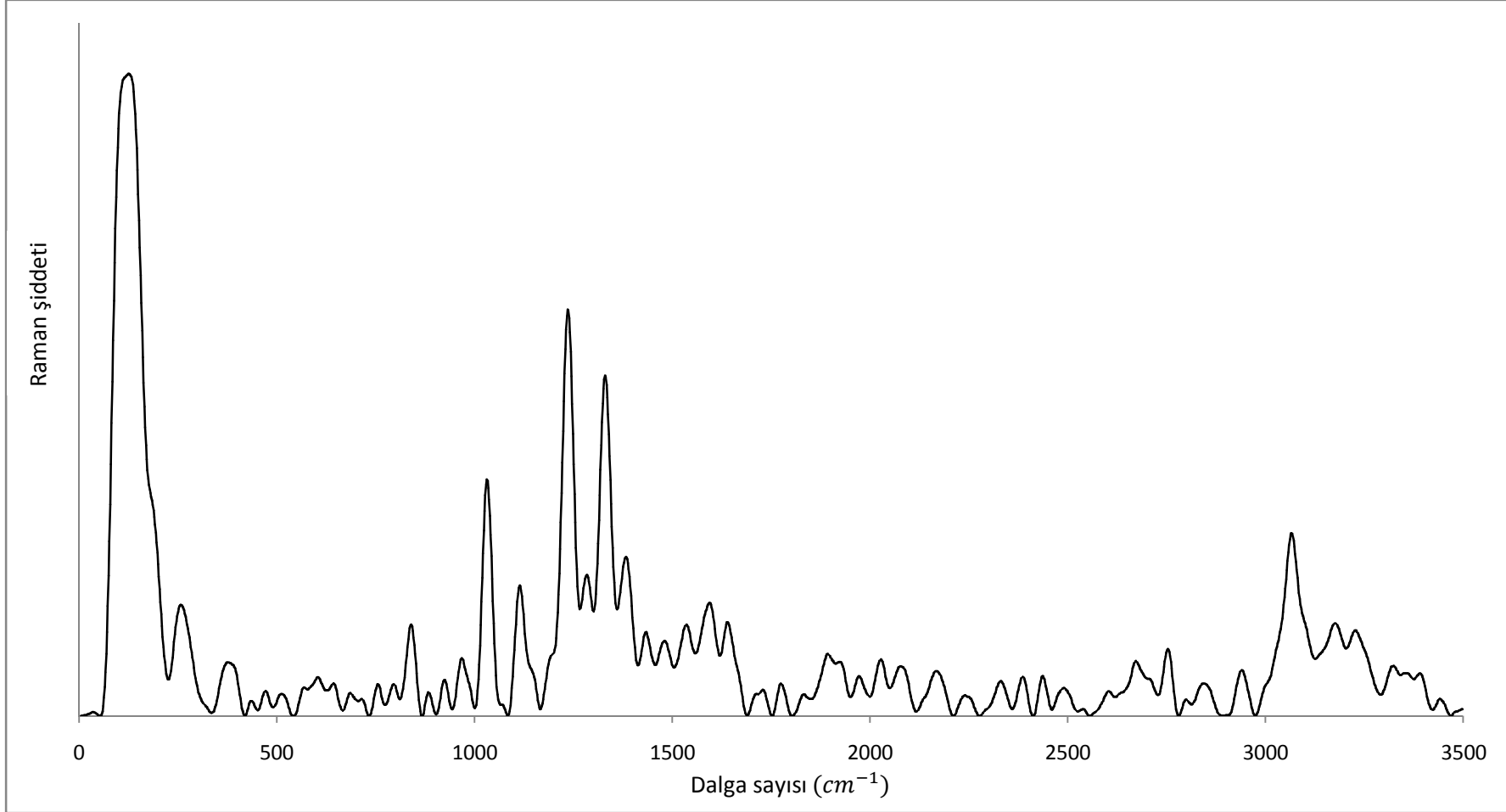
**Ek 6** Monosodyum PAR' in  $CO_2$ ' lü kompleksinin FT-IR spektrumu



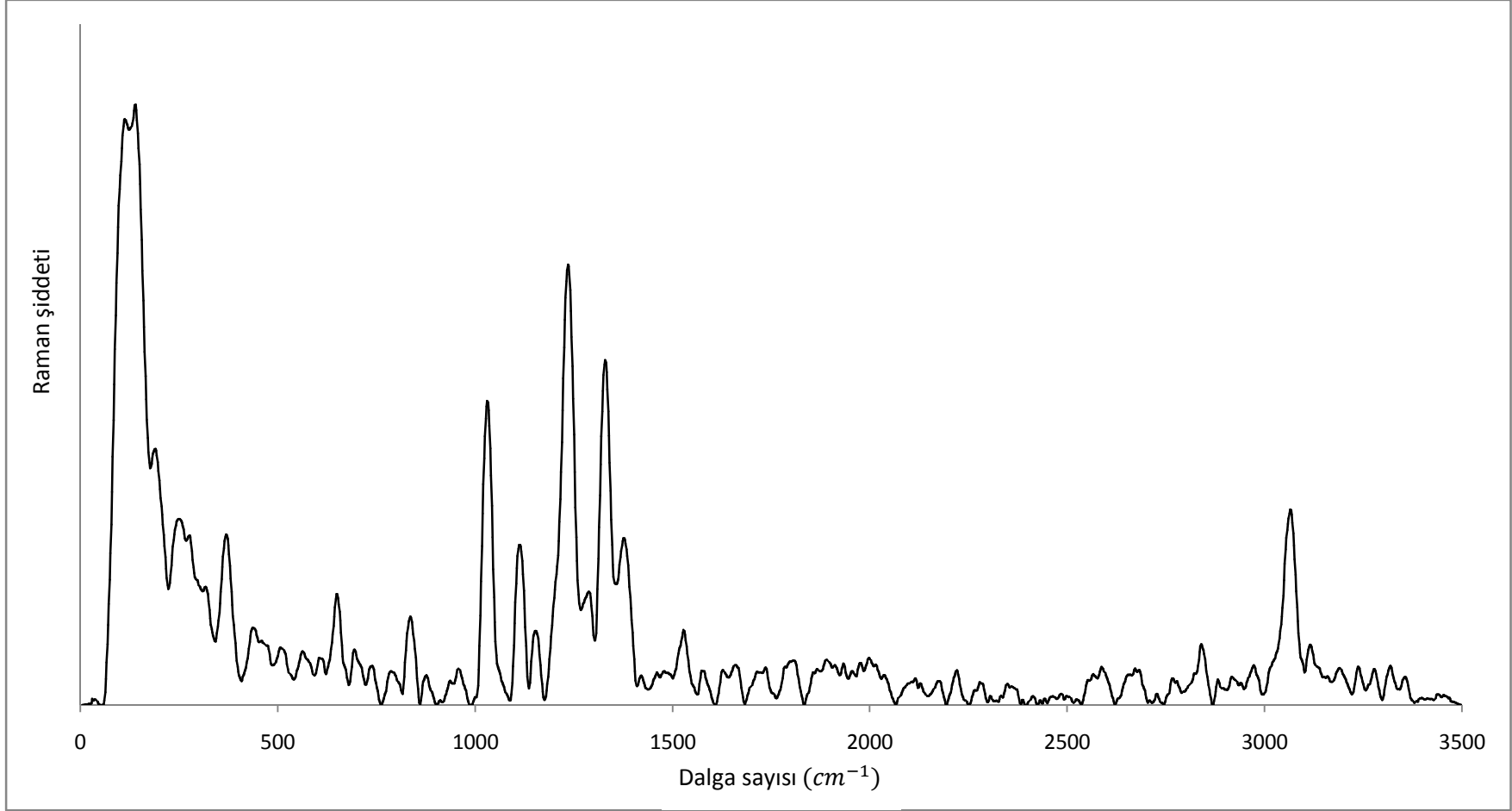
**Ek 7** Monosodyum PAR' in  $CoCl_2 - 6H_2O$ ' lü kompleksinin FT-IR spektrumu



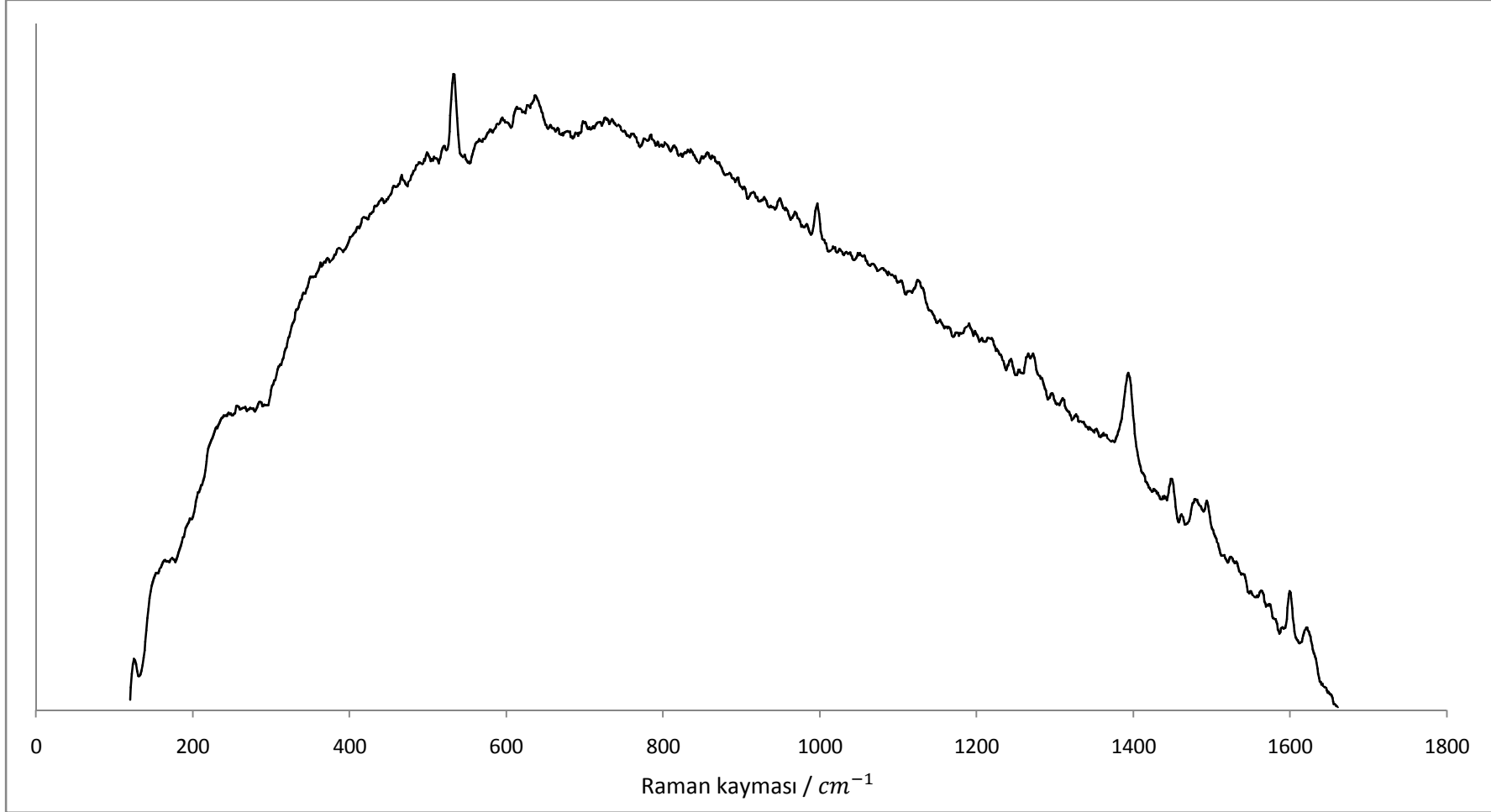
**Ek 8** Monosodyum PAR molekülünün FT-Raman spektrumu



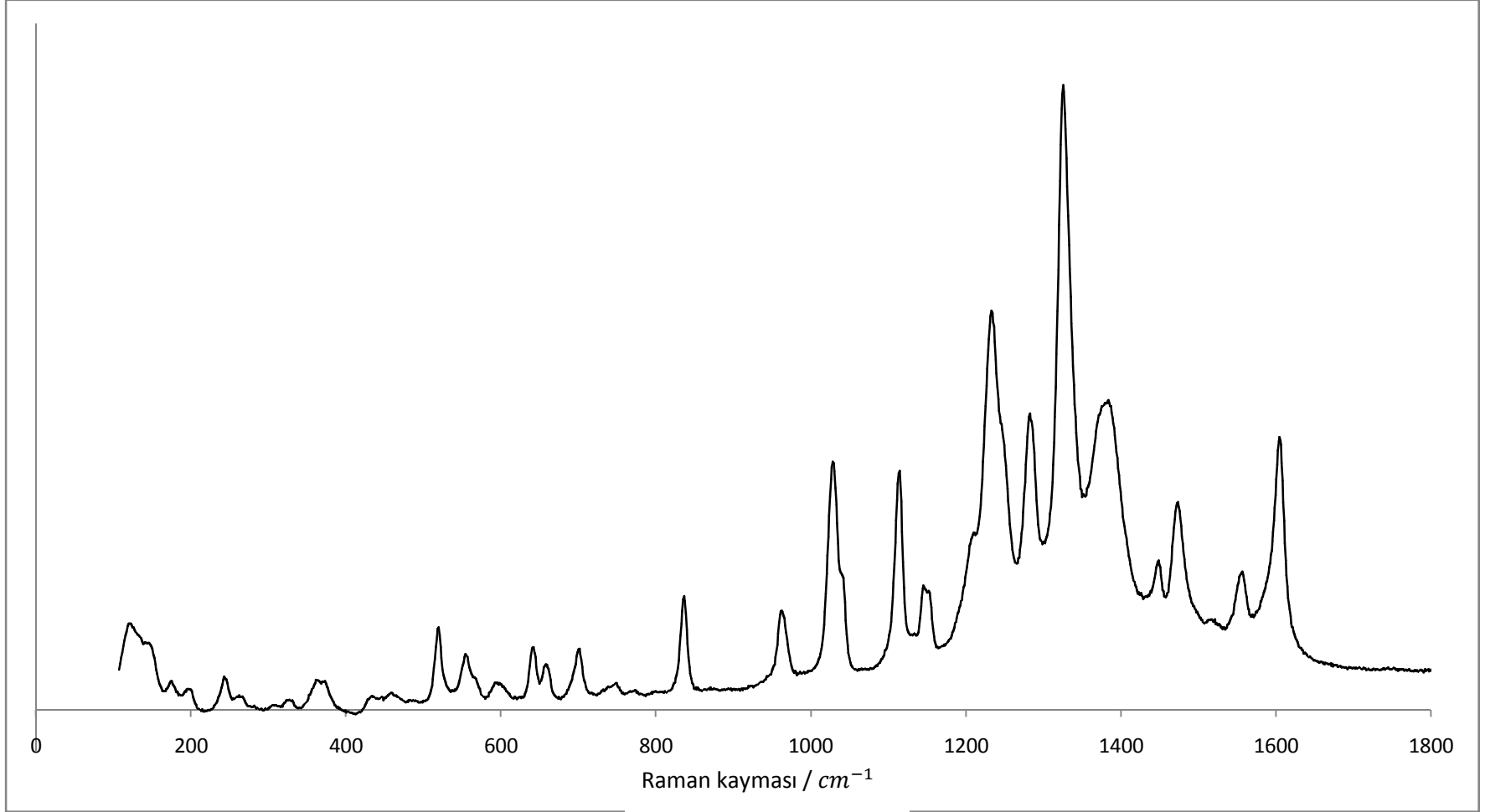
**Ek 9** Monosodyum PAR' in  $CoBr_2$ ' lü kompleksini FT-Raman spektrumu



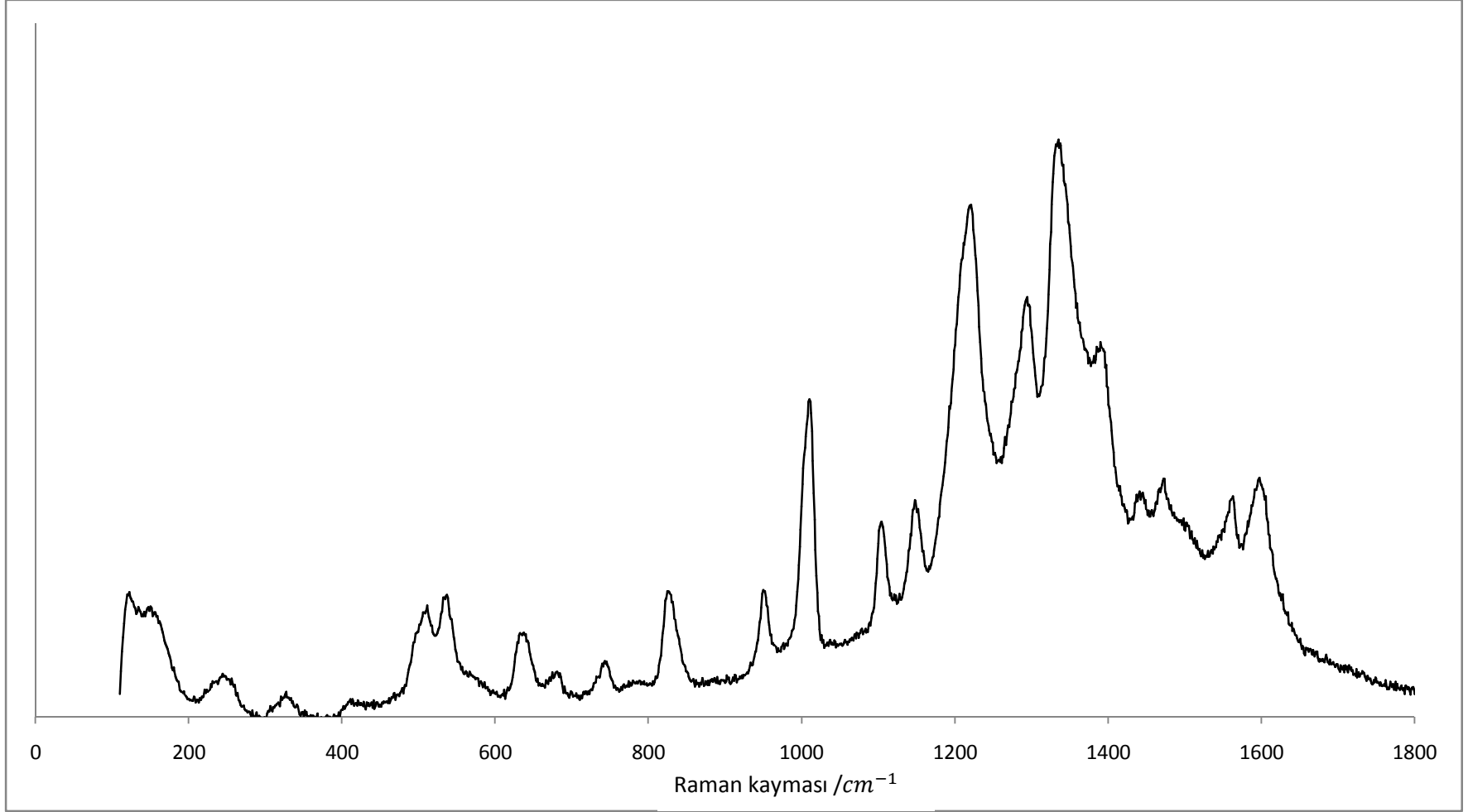
**Ek 10** Monosodyum PAR' in  $CoI_2$ ' lü kompleksinin FT-Raman spektrumu



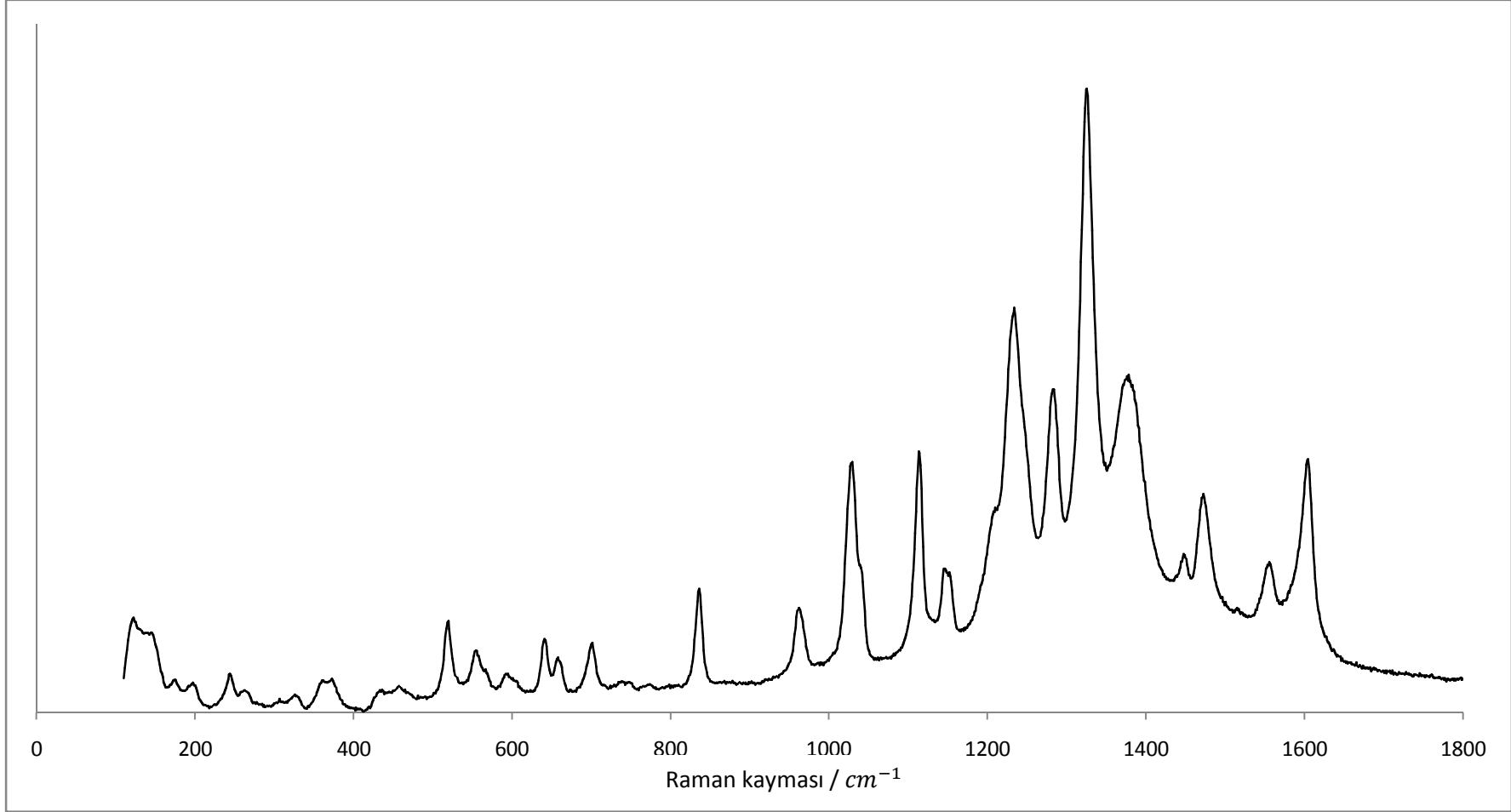
**Ek 11** Monosodyum PAR molekülünün Dispersif Raman spektrumu



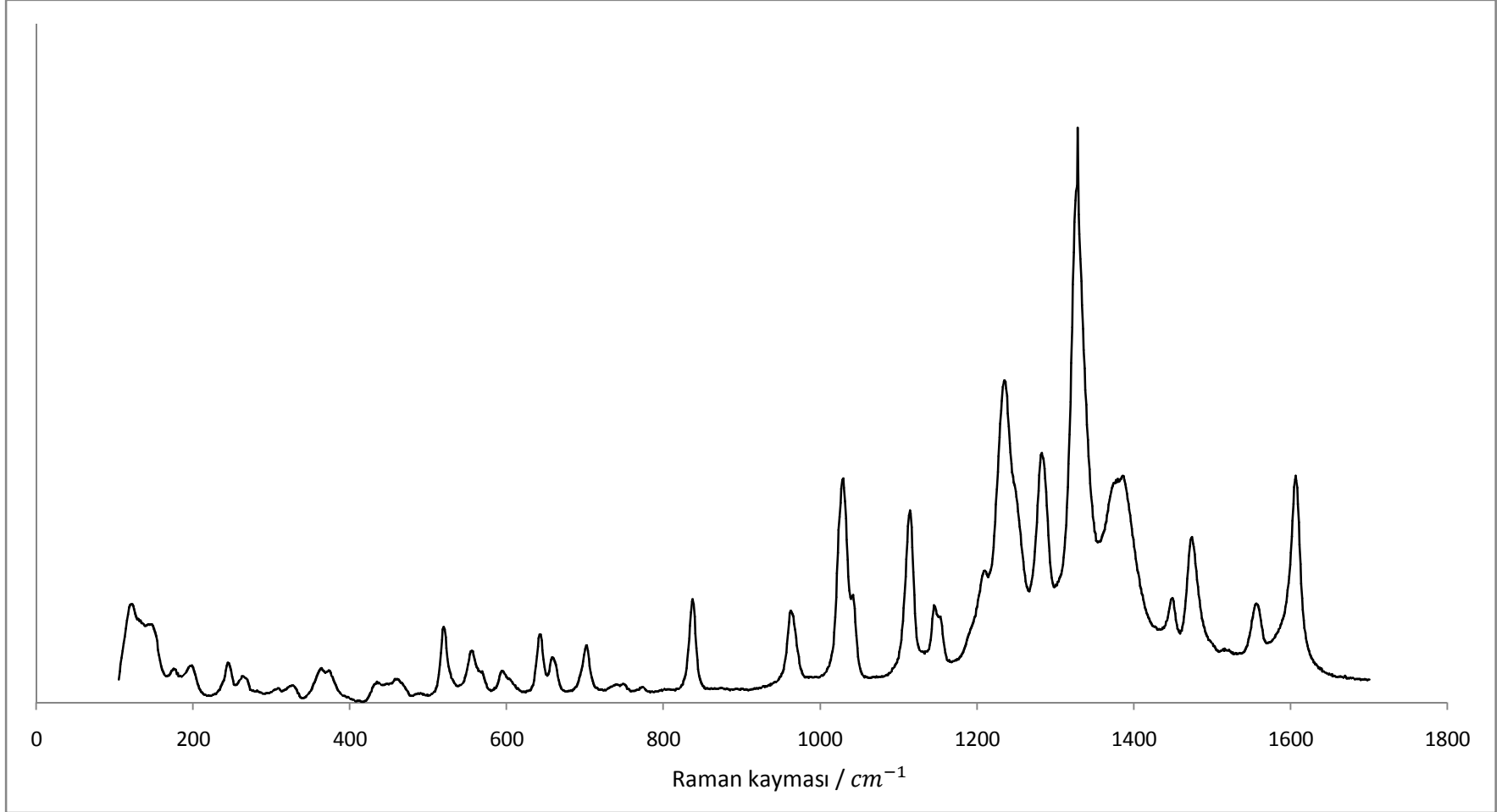
**Ek 12** Monosodyum PAR' in  $CoBr_2$ ' lü kompleksinin Dispersif Raman spektrumu



**Ek 13** Monosodyum PAR' in  $CuBr_2$ ' lü kompleksinin Dispersif Raman spektrumu



**Ek 14** Monosodyum PAR' in  $CoI_2$ ' lü kompleksinin Dispersif Raman spektrumu



**Ek 15** Monosodyum PAR' in  $CoCl_2 - 6H_2O$ ' lü kompleksinin Dispersif Raman spektrumu

## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Sinem Zahide Korkut  
Uyruđu : T.C.  
Doğum Tarihi- Yeri : 07/02/1985 – Kırşehir  
Medeni hali : Bekar  
e- posta : krkt.snm.zhd@gmail.com

### Eğitim Bilgileri

Lise : Kırşehir Hacı Fatma Erdemir Anadolu Lisesi 1999 – 2003  
Üniversite : Selçuk Üniversitesi, Ahmet Keleşoğlu Eğitim Fakóltesi, Fizik Öğretmenliği 2004 – 2009  
Yüksek Lisans : Ahi Evran Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakóltesi, Fizik Bölümü 2009 -  
Yabancı Dil : İngilizce

### İş Deneyimleri

2010 - 2011 Kaman Bilim ve Sanat Merkezi, ücretli fizik öğretmeniği (Kırşehir)