

**T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**BAZI ORGANİK REAKSİYONLARIN VE METAL LİGANT
ETKİLEŞMELERİNİN FT-IR İLE EŞZAMANLI İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Onur TURHAN

Balıkesir, Kasım-2008

T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

BAZI ORGANİK REAKSİYONLARIN VE METAL LİGANT
ETKİLEŞMELERİNİN FT-IR İLE EŞZAMANLI İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

Onur TURHAN

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Hilmi NAMLI

Sınav Tarihi: 21.11.2008

Jüri Üyeleri: Prof. Dr. Ümit ÇAKIR (BAÜ)

Doç. Dr. Hilmi NAMLI (BAÜ-Danışman)

Doç. Dr. A. Safa ÖZCAN (AÜ)

Doç. Dr. Raif KURTARAN (BAÜ)

Yrd. Doç. Dr. İzzet ŞENER (PÜ)

Balıkesir, Kasım-2008

ÖZET

BAZI ORGANİK REAKSİYONLARIN VE METAL LİGANT ETKİLEŞMELERİNİN FT-IR İLE EŞZAMANLI İNCELENMESİ

Onur TURHAN

Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimler Enstitüsü,
Kimya Anabilim Dalı
(Doktora Tezi / Tez Danışmanı: Doç. Dr. Hilmi NAMLI)
Balıkesir, 2008

Bu çalışmada FT-IR kullanarak bazı iminleşme ve hidrazon oluşum reaksiyonlarının in-situ olarak izlenmesi gerçekleştirilmiştir. Çalışmada kullanılan “**reaksiyon başlangıcı background tanımlanması**” yöntemi tarafımızdan geliştirilmiş orijinal bir yöntemdir. Yeni yöntemin tüm denemeleri çözelti ortamında gerçekleştirilmiş ve FT-IR ile izlenmiştir.

Çalışma dahilinde benzaldehit ile anilinin iminleşme reaksiyonu, salisilaldehit ile anilinin iminleşme reaksiyonu, pridinkarbaldehit ile anilinin iminleşme reaksiyonu, benzaldehit ile fenilhidrazinin hidrazon oluşturma reaksiyonu, salisilaldehit ile fenilhidrazinin hidrazon oluşturma reaksiyonu, 1,3-indandion ile fenilhidrazinin hidrazon oluşturma reaksiyonu ve 1,3-indandion ile bütülinin iminleşme reaksiyonu kloroform çözücüsü içinde oda sıcaklığında yeni yöntem kullanılarak izlenmiştir. Ayrıca 1,3-indandionun fenil hidrazin ve bütülinle etanol içinde oda sıcaklığında verdiği reaksiyonlar da yeni yöntemle incelenmiştir.

Önerilen yeni yöntemin reaksiyon kinetiği konusunda da kullanılabilirliği araştırılmıştır. Bu amaçla, benzaldehit ile anilinin kloroform içindeki oda sıcaklığındaki reaksiyonunun kinetiği çalışılmıştır.

Kinetik çalışmalara benzer olarak, yeni yöntemin Metal-Ligant ilişkisinin açıklanmasında kullanılabilirliği de araştırılmıştır. Geliştirilen yeni FT-IR yöntemi biraz modifiye edilerek çözelti ortamında bazı geçiş metalleri ile bdmpp ligantının kompleksleşmeleri incelenmiştir. Bdmpp (2,6-bis(3,5-dimetil-N-pirazoil)pridin) ligantının metanol çözücüsü içinde Cu^{+2} , Co^{+2} ve Ni^{+2} gibi geçiş metalleri ile yaptığı kompleksleşmeler FT-IR ile belirlenmiştir. Bdmpp ligantının metanol içinde toprak alkali metalleri olan Mg^{+2} , Ca^{+2} metalleri ile etkileşimleri çözelti ortamında incelenmiştir. Ayrıca çözelti ortamında elde edilen komplekslerin M/L oranları hakkında bilgi edinilmiştir. Dahası bdmpp ligantının metanol çözücüsü içindeki metal (Cu^{+2} , Co^{+2} ve Ni^{+2}) seçiciliği çalışması yapılmıştır.

ANAHTAR SÖZCÜKLER: FT-IR, background tanımlama, in-situ reaksiyon gözlenmesi, iminleşme, bdmpp, kompleksleşme

ABSTRACT

SIMULTANEOUS INVESTIGATION OF SOME ORGANIC REACTIONS AND METAL LIGAND INTERACTIONS BY FT-IR

Onur TURHAN

Balıkesir University, Institute of Science,
Department of Chemistry

(PhD Thesis / Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Hilmi NAMLI)
Balıkesir, Turkey, 2008

In this study, in-situ observation of some imination and hydrazone formation reactions investigated by FT-IR. For this purpose, a new method called “Background defining method” was developed, All experiments used to the method carried out in solution at ambient temperature and observed by FT-IR.

The study includes, imination reaction of benzaldehyde with aniline, of salicylaldehyde with aniline, pyrdincarbaldehyde with aniline, hydrazone formation reaction of benzaldehyde with phenylhydrazine, salicylaldehyde with phenylhydrazine, 1,3-indandione with phenylhydrazine and imination reaction of 1,3-indandione with butylamine in chloroform at room temperature by using developed method. Furthermore reactions of 1,3-indandione with phenylhydrazine and butylamine at room temperature in ethanol are investigated.

To examine the capability of the method with the reaction kinetics, imination reaction of benzaldehyde with aniline at room temperature in chloroform was studied.

Using by developed new FT-IR method with a few modification complexation of some transition metal with bdmpp ligand in solution was investigated. Complexation of bdmpp (2,6-bis(3,5-dimethyl-N-pyrazolyl)pyridine) ligand with transition metals Cu^{+2} , Co^{+2} ve Ni^{+2} in methanol solution was appeared by FT-IR. Interaction of bdmpp ligand with earth alkali metals Mg^{+2} , Ca^{+2} in solution ambience was investigated. Furthermore information was gotten about M/L ratios of obtained complexes in solution. In addition metal (Cu^{+2} , Co^{+2} and Ni^{+2}) selectivity of bdmpp ligand in methanol solution was studied.

KEY WORDS: FT-IR, background defining, in-situ reaction observation, imination, bdmpp, complexation

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET, ANAHTAR SÖZCÜKLER	ii
ABSTRACT, KEY WORDS	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİL LİSTESİ	viii
TABLO LİSTESİ	xvi
SEMBOL LİSTESİ	xvii
ÖNSÖZ	xviii
1 GİRİŞ	1
1.1 Çalışmada Kullanılan Fonksiyonel Gruplar ve Kimyasal Reaksiyonlar	2
1.1.1 Karbonil Grubu	2
1.1.2 Aldehitler ve Ketonlar	2
1.1.3 1,3-indandion	3
1.1.4 Aminler	4
1.1.5 İminleşme Reaksiyonu	5
1.1.6 Kompleks Oluşumu	5
1.2 İnfrared Spektroskopisi	6
1.2.1 IR spektrofotometresi	11
1.2.2 IR Spektrumu Alma Teknikleri	13
1.2.3 Spektroskopide Kör Okutma Mantiğı	17
1.3 Literatürdeki Bazı Çalışmalar	19
1.4 Çalışmanın İçeriğı	27
2. MATERYAL VE YÖNTEM	29
2.1 FT-IR' de Spektrum Alma Yöntemi	29
2.1.1 Reaksiyon Başlangıcını Bg Tanımlama Yöntemi	36
2.2 Bazı Aromatik Aldehitlerle Anilinin İminleşme Reaksiyonlarının İncelenmesi	39
2.2.1 Benzaldehitte Anilinin İminleşme Reaksiyonu	39
2.2.2 Salisilaldehit ile Anilinin İminleşme Reaksiyonu	44
2.2.3 Piridinkarbaldehit ile Anilinin İminleşme Reaksiyonu	44

2.2.4	Benzaldehitle Fenilhidrazinin Hidrazon Oluşturma Reaksiyonu	45
2.2.5	Salisilaldehitle Fenilhidrazinin Hidrazon Oluşturma Reaksiyonu	46
2.2.6	1,3-İndandionun Fenilhidrazin ile Kloroform İçerisindeki Reaksiyonu	47
2.2.7	1,3-İndandionun Fenilhidrazin ile Etanol İçerisindeki Reaksiyonu	48
2.2.8	1,3-indandionun Bütilamin ile Kloroform İçerisindeki Reaksiyonu	49
2.2.9	1,3-İndandionun Bütilamin ile Etanol İçerisindeki Reaksiyonu	50
2.3	Reaksiyon Kinetiğinin Background Tanımlama Yöntemiyle İncelenmesi	51
2.3.1	Benzaldehit ile Anilinin Reaksiyonun Kinetiğinin İncelenmesi	54
2.4	Kompleksleşmede Metal-Ligant İlişkisi ve FT-IR Spektrumundaki Etkileri	56
2.4.1	Bdmpp Ligantı ile Bazı Metallerin Kompleksleşmelerinin FT-IR ile Eşzamanlı İncelenmesi	57
2.4.2	Ligant Metal Etkileşmelerinin Çözelti Ortamında FT-IR ile İncelenmesi (Modifiye Yöntem)	60
2.4.2.1	Bdmpp Ligantının Cu^{+2} Kompleksi	61
2.4.2.1.1	Bdmpp Ligantının Cu^{+2} Kompleksinin Oluşumunun Sıvı Hücresinde İzlenmesi	62
2.4.2.2	Bdmpp Ligantının Ni^{+2} Kompleksi	64
2.4.2.2.1	Bdmpp Ligantının Ni^{+2} Kompleksinin Oluşumunun Sıvı Hücresinde İzlenmesi	65
2.4.2.3	Bdmpp Ligantının Co^{+2} Kompleksi	68
2.4.2.3.1	Bdmpp Ligantının Co^{+2} Kompleksinin Oluşumunun Sıvı Hücresinde İzlenmesi	68
2.4.2.4	Bdmpp Ligantının Mg^{+2} Kompleksi	71
2.4.2.5	Bdmpp Ligantının Ca^{+2} Kompleksi	72
2.4.3	Bdmpp Ligantının Kompleksleşmedeki Seçiciliğinin FT-IR ile Belirlenmesi	72
2.4.3.1	Bdmpp Ligantının Co^{+2} ve Ni^{+2} Kompleksleşmelerinde Seçimlilik	73
2.4.3.2	Bdmpp Ligantının Cu^{+2} ve Ni^{+2} Kompleksleşmelerinde Seçimlilik	73

2.4.3.3	Bdmpp Ligantının Co^{+2} ve Cu^{+2} Kompleksleşmelerinde Seçimlilik	74
2.4.3.4	Bdmpp Ligantının Cu^{+2} Co^{+2} ve Ni^{+2} Kompleksleşmelerinde Seçimlilik	74
3	BULGULAR	75
3.1	Bazı Aromatik Aldehitlerle Anilinin İminleşme Reaksiyonlarının FT-IR ile Eşzamanlı İncelenmesi	75
3.1.1	Benzaldehit ile Anilinin Kloroform İçerisindeki İminleşme Reaksiyonu	75
3.1.2	Salisilaldehit ile Anilinin Kloroform İçindeki İminleşme Reaksiyonu	81
3.1.3	Piridinkarbaldehit ile Anilinin İminleşme Reaksiyonu	83
3.1.4	Benzaldehit ile Fenilhidrazinin Hidrazon Oluşturma Reaksiyonu	86
3.1.5	Salisilaldehit ile Fenilhidrazinin Hidrazon Oluşturma Reaksiyonu	88
3.1.6	1,3-İndandionun Fenilhidrazin ile Kloroform İçerisindeki Reaksiyonu	91
3.1.7	1,3-İndandionun Fenilhidrazin ile Etanol İçerisindeki Reaksiyonu	92
3.1.8	1,3-İndandionun Bütilamin İle Kloroform İçerisindeki Reaksiyonu	94
3.1.9	1,3-İndandionun Bütilamin İle Etanol İçerisindeki Reaksiyonu	95
3.2	Yeni Yöntem ile Kinetik İncelemeler Benzaldehit ile Anilinin Kloroform İçerisindeki Reaksiyonun Kinetiğinin İncelenmesi	98
3.2.1	Pik Yüksekliklerinin Karşılaştırılması	100
3.2.2	Pik Yükseklikleri ile Konsantrasyon İlişkisi	103
3.2.3	Pik Yüksekliklerinin Konsantrasyonla Kalibrasyonu ve Reaksiyon Kinetiği	104
3.3	Yeni Yöntemin Kompleksleşmedeki Uygulamaları Bdmpp Ligantı ile Bazı Metallerin Kompleksleşmelerinin FT-IR ile Eşzamanlı İncelenmesi	113
3.3.1	Bdmpp Ligantının Cu^{+2} Kompleksi	113
3.3.1.1	Bdmpp Ligantının Cu^{+2} Kompleksinin Oluşumunun Sıvı Hücresinde İzlenmesi	114
3.3.2	Bdmpp Ligantının Metanol İçindeki Ni^{+2} Kompleksi	116

3.3.2.1	Bdmpp Ligantının Ni ⁺² Kompleksinin Oluşumunun Sıvı Hücresinde İzlenmesi	117
3.3.3	Metanol İçerisinde Bdmpp Co ⁺² Kompleksleşmesinin İncelenmesi	119
3.3.3.1	Bdmpp Ligantının Co ⁺² Kompleksinin Oluşumunun Sıvı Hücresinde İzlenmesi	120
3.3.4	Bdmpp Ligantının Mg ⁺² Kompleksleşmesinin Metanol İçerisinde İncelenmesi	124
3.3.5	Bdmpp Ligantının Ca ⁺² Kompleksi	126
3.3.6	Metal Karışımı Bir Çözelti Ortamında Ligantın (bdmpp) Metal Seçiciliğinin Yeni Yöntem İle Tespiti	128
3.3.6.1	Bdmpp Ligantının Co ⁺² ve Ni ⁺² Kompleksleşmelerinde Seçimlilik	128
3.3.6.2	Bdmpp Ligantının Cu ⁺² ve Ni ⁺² Kompleksleşmelerinde Seçimlilik	129
3.3.6.3	Bdmpp Ligantının Co ⁺² ve Cu ⁺² Kompleksleşmelerinde Seçimlilik	130
3.3.6.4	Bdmpp Ligantının Cu ⁺² , Co ⁺² ve Ni ⁺² Kompleksleşmelerinde Seçimlilik	131
4	TARTIŞMA VE SONUÇ	134
4.1	Reaksiyon Başlangıcı Bg Tanımlanarak İncelenen Reaksiyonlar	134
4.2	Reaksiyon Başlangıcı Bg Tanımlanarak İzlenen Benzaldehit Anilin Reaksiyonunun Kinetik Çalışması	141
4.3	Bdmpp Ligantının Metanol İçinde Çeşitli Metallerle Kompleksleşmesi	142
4.4	Bdmpp Ligantının Metanol İçinde Kompleksleşmesindeki Metal Seçiciliği	145
5	KAYNAKLAR	147

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1	Karbonil grubunun rezonans yapıları	2
Şekil 1.2	Aldehit ve ketonların genel yapısı	3
Şekil 1.3	1,3-İndandionun rezonans yapıları	3
Şekil 1.4	Bindonun yapısı	4
Şekil 1.5	İmin oluşum mekanizması	5
Şekil 1.6	Metal-ligant kompleksleşmesi	6
Şekil 1.7	Moleküllerin yaptığı bazı titreşimler	8
Şekil 1.8	Taramalı IR spektrofotometresi	11
Şekil 1.9	FT-IR spektrometresi şeması	13
Şekil 1.10	IR gaz hücresi	14
Şekil 1.11	NaCl diskler	14
Şekil 1.12	KBr pelleti hazırlama aparatları	15
Şekil 1.13	FT-IR sıvı hücresinin parçaları	16
Şekil 1.14	Spektroskopide kör okutma mantığı	18
Şekil 1.15	Şarabın bileşiminde bulunan bazı asitlerin FT-IR spektrumları	21
Şekil 1.16	Asetofenonun anilin türevleri ile iminleşme reaksiyonu	22
Şekil 1.17	Asetofenon ile anilinin kloroformdaki reaksiyonunun zamanla alınmış Raman spektrumları	22
Şekil 1.18	Dokuz farklı noktadan ölçüm yapılabilen 2.7 µL/dk akış hızına sahip mikrofluidic çip	22
Şekil 1.19	Benzaldehit ile anilinin iminleşme reaksiyonu	23
Şekil 1.20	Benzaldehit ile anilinin kloroformdaki reaksiyonunun zamanla alınmış Raman spektrumları	23
Şekil 1.21	3-Siyanobenzaldehitin benzilaminle ile kloroformdaki reaksiyonunun denklemi	24

Şekil 1.22	3-Siyanobenzaldehitin benzilamin ile kloroformdaki reaksiyon ortamının zamanla Raman Spektrumları	24
Şekil 1.23	Salisilaldehitile benzilasetoasetatın Knoevenagel reaksiyonu	25
Şekil 1.24	Salisilaldehitile benzilasetoasetatın Knoevenagel reaksiyonunda elde edilen 850 cm^{-1} ve 600 cm^{-1} aralığındaki Raman spektrumları	25
Şekil 1.25	γ -Butirolakton'un hidrojenasyonu	25
Şekil 1.26	Bazı kaliks[4]aren türevleri	26
Şekil 2.1	(a) Saf KBr peletinin bg modunda, (b) Saf KBr peletinin bg olarak kaydedilerek aynı peletin alınan IR spektrumları	31
Şekil 2.2	(a)Saf KBr, (b) KBr+numune, (c) numunenin IR spektrumları	31
Şekil 2.3	(a) Saf kloroformun bg modunda, (b) kloroformun CCl_4 içinde hazırlanmış çözeltisinin IR spektrumları	33
Şekil 2.4	(a) Kloroformun bg modunda, (b) benzaldehitin kloroform çözeltisinin bg modunda, (c) benzaldehit çözeltisinin bg modunda okutulup kaydedilmesinden sonra aynı çözeltinin alınmış IR spektrumları	34
Şekil 2.5	Çalışmalarda kullanılan FT-IR CaF_2 sıvı hücresi	36
Şekil 2.6	Benzaldehitile anilinin iminleşme reaksiyonu	36
Şekil 2.7	(a) Kloroform, (b) benzaldehit, (c) anilin, (d) kör (background olarak okutulmuş reaksiyon karışımının IR spektrumu)	39
Şekil 2.8	Reaksiyon ortamında zamanla elde edilen spektrumların genel görünümü	42
Şekil 2.9	(a) Benzaldehit, (b) anilin, (c) reaksiyon başlangıcı background tanımlanmış reaksiyon karışımının zamanla, (d) saf ürünün IR spektrumu	43
Şekil 2.10	Salisilaldehitile anilinin iminleşme reaksiyonu	44
Şekil 2.11	Piridinkarbaldehitile anilinin iminleşme reaksiyonu	45
Şekil 2.12	Benzaldehitin fenilhidrazinle hidrazon oluşturma reaksiyonu	46

Şekil 2.13	Salisilaldehitin fenilhidrazinle hidrazon oluşturma reaksiyonu	47
Şekil 2.14	ID'un fenilhidrazinle kloroformdaki reaksiyonu	48
Şekil 2.15	ID'un fenilhidrazinle etanol içindeki reaksiyonu	49
Şekil 2.16	ID'un bütülinle kloroformdaki reaksiyonu	50
Şekil 2.17	ID'un bütülinle etanoldeki reaksiyonu	50
Şekil 2.18	Benzaldehitte aniliniminleşme reaksiyon dengesi	54
Şekil 2.19	Bdmpp'nin M^{+2} kompleksleşmesi	57
Şekil 2.20	Bdmpp'nin Cu^{+2} ile metanoldeki reaksiyonu	58
Şekil 2.21	(a) Reaksiyon başlangıcı bg tanımlanmış reaksiyon ortamı, (b) bdmpp ligantının metanoldeki FT-IR spektrumları	58
Şekil 2.22	Sadece A bileşeninin bg tanımlanmasına karşı (A + B) karışımının taranması ile beklenen FT-IR spektrumlarına teorik bir yaklaşım	60
Şekil 2.23	L ile M kompleksleşmesinde L bileşenin bg tanımlanması	61
Şekil 2.24	Bdmpp'nin Cu^{+2} ile metanoldeki kompleksleşmesi	61
Şekil 2.25	(a) Bdmpp ligantının, (b) bdmpp + Cu^{+2} etkileşme ortamının, (c) bdmpp- Cu^{+2} kompleksinin metanoldeki FT-IR spektrumları	63
Şekil 2.26	Bdmpp'nin Ni^{+2} ile metanoldeki kompleksleşmesi	64
Şekil 2.27	(a) Bdmpp ligantının, (b) bdmpp + Ni^{+2} etkileşme ortamının, (c) bdmpp- Ni^{+2} kompleksinin metanoldeki FT-IR spektrumları	66
Şekil 2.28	Bdmpp'nin Co^{+2} ile metanoldeki kompleksleşmesi	68
Şekil 2.29	(a) Bdmpp ligantının, (b) bdmpp + Co^{+2} etkileşme ortamının, (c) bdmpp- Co^{+2} kompleksinin metanoldeki FT-IR spektrumları	69
Şekil 2.30	Bdmpp'nin Mg^{+2} ile metanoldeki reaksiyonu	71
Şekil 2.31	Bdmpp'nin Ca^{+2} ile metanoldeki reaksiyonu	72
Şekil 2.32	Bdmpp'nin Ni^{+2} ve Co^{+2} ile metanol içindeki etkileşimi	73

Şekil 2.33	Bdmpp'nin Ni^{+2} ve Cu^{+2} ile metanol içindeki etkileşimi	73
Şekil 2.34	Bdmpp'nin Cu^{+2} ve Co^{+2} ile metanol içindeki etkileşimi	74
Şekil 2.35	Bdmpp'nin Cu^{+2} , Ni^{+2} ve Co^{+2} ile metanol içindeki etkileşimi	74
Şekil 3.1	Benzaldehit ile anilinin kloroform içindeki iminleşme reaksiyonu	75
Şekil 3.2	(a) Benzaldehitin, (b) anilinin, (c) reaksiyon ortamının belirli zaman aralıklarıyla alınan, (d) saflaştırılmış ürünün, kloroform içindeki IR spektrumları	76
Şekil 3.3	(a) Benzaldehitin, (b) anilinin, (c) reaksiyon ortamının belirli zaman aralıklarıyla, (d) ürünün $1250-1800\text{ cm}^{-1}$ aralığında kloroform içindeki alınan IR spektrumları	79
Şekil 3.4	(a) Anilinin, (b) benzaldehitin, (c) reaksiyon ortamının belirli zaman aralıklarıyla, (d) ürünün $2650-3100\text{ cm}^{-1}$ aralığında kloroform içindeki alınan IR spektrumları	79
Şekil 3.5	(a) Reaksiyon ortamının belirli zaman aralıklarıyla (b) benzaldehitin, (c) anilinin, (d) ürünün $3200-3750\text{ cm}^{-1}$ aralığında kloroform içindeki alınan IR spektrumları	80
Şekil 3.6	Salisilaldehit ile anilinin iminleşme reaksiyonu	81
Şekil 3.7	(a) Salisilaldehitin, (b) anilinin, (c) reaksiyon ortamının belirli zaman aralıklarıyla alınan, (d) ürünün kloroform içindeki IR spektrumları	82
Şekil 3.8	Genişletilmiş $1250-1750$ aralığı (a) salisilaldehitin, (b) anilinin, (c) reaksiyon ortamının belirli zaman aralıklarıyla alınan, (d) ürünün kloroform içindeki IR spektrumları	82
Şekil 3.9	Pridinkarbaldehit ile anilinin iminleşme reaksiyonu	83
Şekil 3.10	(a) Piridinkarbaldehitin, (b) anilinin, (c) reaksiyon ortamının belirli zaman aralıklarıyla alınan, (d) ürünün kloroform içindeki IR spektrumları	84
Şekil 3.11	(a) Piridinkarbaldehitin, (b) anilinin, (c) reaksiyon ortamının belirli zaman aralıklarıyla alınan, (d) saf ürünün $1250-1750\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki IR spektrumları	85
Şekil 3.12	Benzaldehitin fenilhidrazinle hidrazon oluşturma reaksiyonu	86

Şekil 3.13	(a) Ürünün, (b) reaksiyon ortamının belirli zaman aralıklarıyla alınan, (c) fenilhidrazinin, (d) benzaldehitin IR spektrumları	87
Şekil 3.14	(a) Ürünün, (b) Reaksiyon ortamının belirli zaman aralıklarıyla alınan, (c) Fenilhidrazinin, (d) Benzaldehitin 1250-1750 cm ⁻¹ aralığındaki IR spektrumları	87
Şekil 3.15	Salisilaldehitin fenilhidrazin ile hidrazon oluşturma reaksiyonu	88
Şekil 3.16	(a) Ürünün, (b) reaksiyon ortamının belirli zaman aralıklarıyla alınan, (c) fenilhidrazinin, (d) salisilaldehitin IR spektrumları	89
Şekil 3.17	(a)Saf ürünün, (b) reaksiyon ortamının belirli zaman aralıklarıyla alınan, (c) fenilhidrazinin, (d) salisilaldehitin 1250-1750 cm ⁻¹ aralığındaki IR spektrumları	90
Şekil 3.18	ID'un fenilhidrazin ile kloroform içindeki reaksiyonu	91
Şekil 3.19	(a)Ürünün, (b) reaksiyon ortamının belirli zaman aralıklarıyla alınan, (c) fenilhidrazinin (d) ID'un kloroformdaki IR spektrumları	91
Şekil 3.20	ID'un fenilhidrazin ile etanol içindeki reaksiyon şeması	92
Şekil 3.21	(a)Ürünün, (b) reaksiyon ortamının belirli zaman aralıklarıyla alınan, (c) fenilhidrazinin (d) ID'un etanoldeki IR spektrumları	93
Şekil 3.22	ID'un bütülamın ile kloroform içerisindeki reaksiyon şeması	94
Şekil 3.23	a) Ürünün, (b) reaksiyon ortamının belirli zaman aralıklarıyla alınan, (c) bütülamın (d) ID'un kloroformdaki IR spektrumları	94
Şekil 3.24	a) Ürünün, (b) ID'un, (c) reaksiyon ortamının belirli zaman aralıklarıyla alınan, etanol içerisindeki IR spektrumları	95
Şekil 3.25	ID'un asidik hidrojeninin bir baz tarafından alınması	96
Şekil 3.26	Bütülamın, trietilamin ve KOH çözeltilerinin kör okutulduktan her bir çözeltiye ID ilavesi olan değişimlerin FT-IR spektrumları	97
Şekil 3.27	ID'un bütülamınle etanoldeki asit - baz reaksiyonu için önerilen mekanizma	98

Şekil 3.28	Benzaldehit ile anilinin iminleşme reaksiyonunun basamakları	99
Şekil 3.29	(a) Ürünün, (b) reaksiyon başlangıcı background tanımlanmış reaksiyon karışımının 3 dakika arayla, (c)anilinin, (d) benzaldehitin kloroformdaki FT-IR spektrumları	100
Şekil 3.30	Bazı pik yüksekliklerinin 1702 cm^{-1} 'deki pik yüksekliğine karşı çizilmiş grafikleri	102
Şekil 3.31	Benzaldehit ile anilinin reaksiyonundaki bazı absorbanstans cinsinden pik yüksekliklerinin zamanla değişimi	103
Şekil 3.32	Standart ve background tanımlanmış durumlardaki reaksiyon konsantrasyon ilişkisi	104
Şekil 3.33	Farklı konsantrasyondaki benzaldehit çözeltilerinin kloroform bg'lu IR spektrumları	105
Şekil 3.34	Farklı konsantrasyondaki benzaldehit çözeltilerinin başlangıç benzaldehit çözeltisi bg'lu IR spektrumları	106
Şekil 3.35	Farklı konsantrasyondaki anilin çözeltilerinin başlangıç anilin çözeltisi bg'lu IR spektrumları	106
Şekil 3.36	Farklı konsantrasyondaki anilin çözeltilerinin kloroform bg'lu IR spektrumları	107
Şekil 3.37	Farklı konsantrasyondaki benzaldehit çözeltilerinin kloroform bg'lu ve başlangıç benzaldehit çözeltisi bg'lu IR spektrumları	108
Şekil 3.38	Benzaldehitin 1702 cm^{-1} 'deki kalibrasyonu	109
Şekil 3.39	Benzaldehitin 1702 cm^{-1} 'deki pik yükseklikleri ile konsantrasyon ilişkisi	110
Şekil 3.40	Anilinin 1699 cm^{-1} 'deki pik yükseklikleri ile konsantrasyon ilişkisi	110
Şekil 3.41	Benzaldehitin N-benzilidenanilin'e dönüşümü	111
Şekil 3.42	Anilin ve benzaldehitin denge reaksiyonunun kinetiği	113
Şekil 3.43	Bdmpp ligantının Cu^{+2} ile kompleksleşme denklemi	113
Şekil 3.44	Bdmpp ve bdmpp- Cu^{+2} kompleksinin KBr deki IR spektrumları	114

Şekil 3.45	(a)Bdmpp bg'lu bdmpp + Cu ⁺² karışımının farklı M:L oranı içeren çözeltilerinin, (b) bdmpp ligantının, (c) bdmpp-Cu ⁺² kompleksinin IR spektrumları	115
Şekil 3.46	Bdmpp-Cu ⁺² kompleksleşmesi ortamındaki 1500-1700 aralığındaki IR titreşimleri	116
Şekil 3.47	Bdmpp ligantının Ni ⁺² ile kompleksleşme denklemi	116
Şekil 3.48	Bdmpp ve bdmpp-Ni ⁺² kompleksinin KBr deki IR spektrumları	117
Şekil 3.49	(a) Bdmpp bg'lu bdmpp + Ni ⁺² karışımının farklı M:L oranı içeren çözeltilerinin, (b) bdmpp ligantının, (c) bdmpp-Ni ⁺² kompleksinin IR spektrumları	118
Şekil 3.50	Bdmpp-Ni ⁺² kompleksleşmesi ortamındaki 1500-1700 aralığındaki IR titreşimleri	119
Şekil 3.51	Bdmpp ligantının Co ⁺² ile kompleksleşme denklemi	119
Şekil 3.52	Bdmpp ve bdmpp-Co ⁺² kompleksinin KBr'deki IR spektrumları	120
Şekil 3.53	(a) Bdmpp bg'lu bdmpp + Co ⁺² karışımının farklı M:L oranı içeren çözeltilerinin, (b) bdmpp ligantının, (c) bdmpp-Co ⁺² kompleksinin IR spektrumları	121
Şekil 3.54	Bdmpp-Co ⁺² kompleksleşmesi ortamındaki 1500-1700 aralığındaki IR titreşimleri	122
Şekil 3.55	Bdmpp bg'lu farklı bdmpp/M ⁺² metaller ile elde edilen IR spektrumları	123
Şekil 3.56	Bdmpp ile Mg ⁺² iyonunun metanoldeki etkileşim denklemi	124
Şekil 3.57	(a) Bdmpp bg'lu Mg ⁺² + bdmpp karışımın , (b) MgCl ₂ çözeltisinin IR spektrumları	125
Şekil 3.58	(a) Bdmpp bg'lu Mg ⁺² + bdmpp karışımın, (b) MgCl ₂ çözeltisinin IR spektrumları	125
Şekil 3.59	Bdmpp ile Ca ⁺² iyonunun metanoldeki etkileşimi	126
Şekil 3.60	(a) Bdmpp bg'lu Ca ⁺² + bdmpp karışımın, (b) CaCl ₂ çözeltisinin IR spektrumları	127
Şekil 3.61	Bdmpp bg'lu Ca ⁺² + bdmpp karışımın ve CaCl ₂ çözeltisinin IR spektrumları	127

Şekil 3.62	Bdmpp ligantının Ni^{+2} ve Co^{+2} ile kompleksleşme denklemi	128
Şekil 3.63	(a) Bdmpp ligantının, (b) bdmpp bg'lu bdmpp + Co^{+2} + Ni^{+2} karışımının, (c) bdmpp- Ni^{+2} kompleksinin, (d) bdmpp- Co^{+2} kompleksinin IR spektrumları	129
Şekil 3.64	Bdmpp ligantının Ni^{+2} ve Cu^{+2} ile kompleksleşme denklemi	130
Şekil 3.65	(a)Bdmpp ligantının, (b) bdmpp bg'lu bdmpp + Cu^{+2} + Ni^{+2} karışımının, (c) bdmpp- Cu^{+2} kompleksinin, (d) bdmpp- Ni^{+2} kompleksinin IR spektrumları	130
Şekil 3.66	Bdmpp ligantının Cu^{+2} ve Co^{+2} ile kompleksleşme denklemi	131
Şekil 3.67	(a)Bdmpp ligantının, (b) bdmpp bg'lu bdmpp + Cu^{+2} + Co^{+2} karışımının, (c) bdmpp- Cu^{+2} kompleksinin, (d) bdmpp- Co^{+2} kompleksinin IR spektrumları	131
Şekil 3.68	Bdmpp ligantının Cu^{+2} , Ni^{+2} ve Co^{+2} ile kompleksleşme denklemi	132
Şekil 3.69	(a) Bdmpp ligantının, (b) bdmpp bg'lu bdmpp Cu^{+2} + Co^{+2} + Ni^{+2} karışımının, (c) bdmpp- Cu^{+2} kompleksinin, (d) bdmpp- Ni^{+2} kompleksinin, (e) bdmpp- Co^{+2} kompleksinin IR spektrumları	133
Şekil 4.1	2-hidroksibenzilidenanilin 'in yapısı	136
Şekil 4.2	Reaksiyon başlangıcı bg tanımlandıktan sonra reaksiyon ortamının zamanla elde edilen spektrumların genel görünümü	138
Şekil 4.3	1,3-indandionun asidik hidrojeninin bir baz tarafından alınması	140
Şekil 4.4	Anilin ve benzaldehitin N-benzilidenanilin'e dönüşüm reaksiyonunun kinetiği	142

TABLO LİSTESİ

Tablo 1.1	Bazı çözücülerin IR spektrumunda soğurma yaptığı dalgasayısı aralıkları	17
Tablo 2.1	Metanol içinde bdmpp-Cu ⁺² etkileşimi için oluşturulan ortamlardaki madde miktarı oranları	64
Tablo 2.2	Metanol içinde bdmpp-Ni ⁺² etkileşimi için oluşturulan ortamlardaki madde miktarı oranları	67
Tablo 2.3	Metanol içinde bdmpp-Co ⁺² etkileşimi için oluşturulan ortamlardaki madde miktarı oranları	70
Tablo 2.4	Metanol içinde bdmpp-Mg ⁺² etkileşimi için oluşturulan ortamlardaki madde miktarı oranları	71
Tablo 2.5	Metanol içinde bdmpp-Ca ⁺² etkileşimi için oluşturulan ortamlardaki madde miktarı oranları	72
Tablo 3.1	Benzaldehit ile anilin kloroformdaki in-situ reaksiyonunun 3 dakika arayla pik yüksekliklerinin absorbans değerleri	101
Tablo 3.2	Benzaldehit çözeltilerinin konsantrasyonları ve 1702 cm ⁻¹ 'deki pik yükseklikleri	108
Tablo 3.3	Anilin çözeltilerinin konsantrasyonları ve 1699 cm ⁻¹ 'deki pik yükseklikleri	109
Tablo 3.4	Benzaldehit anilin reaksiyonunun 3 dakika arayla hesaplanan konsantrasyonları ve in-situ pik yükseklikleri	112

SEMBOL LİSTESİ

SEMBOL	TANIMI
bg	Background
ID	1,3-indandion
FT-IR	Fourier Transform İnfrared
bdmpp	2,6-bis(3,5-dimetil-N-pirazoil)piridin
LB	Langmuir Blodgett
A	Absorbans
%T	Yüzde transmitans
FIA	Flow injection analysis
DRIFTS	Diffuse Reflectance İnfrared Fourier Transform Spectra

ÖNSÖZ

Doktora Tezi olarak sunduğum bu alışma Fen Edebiyat Fakóltesi Kimya Anabilim Dalı Öğretim Üyelerinden Doç. Dr. Hilmi NAMLI yönetiminde Fen Edebiyat Fakóltesi Organik Kimya Araştırma Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir.

Yüksek lisans ve doktora eğitimim boyunca bana yol gösteren, bilimsel bakış açısı kazandıran, akademisyen olarak kendisini örnek aldığım, akademik hayatımın şekillenmesini sağlayan, maddi ve manevi desteğini her zaman hissettiğim danışmanım Doç. Dr. Hilmi NAMLI' ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tezimin son halini alması için yaptığım çalışmalarda değerli fikirleri ile bana rehberlik eden Sayın Prof. Dr. Ümit ÇAKIR'a ve Doç. Dr. A. Safa ÖZCAN'a teşekkür ederim. Ayrıca tezimin belirli bölümünde bilgisine başvurduğum, Sayın Prof. Dr. Mahir ALKAN'a ve Doç. Dr. Raif KURTARAN'a teşekkürü bir borç bilirim.

Bugünlere gelmemde bana her türlü desteklerini esirgemeyen anneme, babama ve kardeşime teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamda ve hayatımın her alanında bana çok büyük destekler veren ve ileride de en büyük destekçim olacak hayat arkadaşım sevgili eşim Yasemin TURHAN'a çok teşekkür ederim.

Balıkesir 2008

Onur TURHAN

1. GİRİŞ

Kimyada en çok sorulan sorulardan bir tanesi kuşkusuz reaksiyonların nasıl meydana geldiğidir. Uzun yıllardır kimyacılar gerek doğada meydana gelen reaksiyonların gerekse laboratuvar şartlarında gerçekleşen reaksiyonların nasıl meydana geldiğini merak etmişlerdir. Bu amaçla bu reaksiyonların nasıl hangi yollardan geçerek oluştukları konusunda sayısız çalışmalar yapmışlardır. Tabii bu reaksiyonlar sonunda oluşan ürünler de her zaman önem taşımış ve yapıları aydınlatılmaya çalışılmıştır.

Organik kimyanın da başlıca konularından biri reaksiyonların nasıl, hangi yolu takip ederek meydana geldiği ve hangi ürünlerin oluştuğudur. Organik reaksiyonların mekanizmaları çeşitli yöntemler kullanılarak açıklanmaya çalışılmaktadır. Organik reaksiyonlardaki en önemli sorunların başında oluşan ürünleri saflaştırılması ve ürünün yapısının tayin edilmesi gelmektedir. Oluşan ürünlerin yapılarının tayininde UV, RAMAN, FT-IR, NMR, MS spektroskopileri yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Organik kimyacıların en çok merak ettiği konu reaksiyonların hangi mekanizma üzerinden yürüyerek hangi ürün yada ürünleri meydana getirdiğidir. Sentetik organik kimya çalışanların amacı reaksiyon sonlarında oluşan ürünlerin saf olarak elde edilebilmesidir. Çoğu zaman reaksiyon sonlarında çeşitli ürünler oluşmakta fakat ürünlerin her birini saf olarak elde etmek mümkün olmamaktadır.

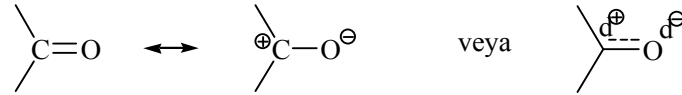
Bu çalışmada organik reaksiyonların IR'de eşzamanlı olarak incelenmesi konu olarak ele alınacaktır. Reaksiyonların in-situ olarak FT-IR [1] , RAMAN ve NMR [2] ile yapılan yayınlanmış çalışmalar bulunmaktadır. FT-IR tekniklerinde sıvı yada gaz fazında farklı durumlarda spektrum almanın pratik olması bilim adamlarının bu tür çalışmalar yapmalarına olanak sağlamıştır. Her metodun ekipman ve ölçüm sistemi sınırlamaları gibi avantaj ve dezavantajları vardır. Önemli olan in-situ reaksiyon incelenmesi için kolay uygulanabilir ve ucuz bir yöntem bulmaktır.

Bu bölümde çalışmada kullanılan kimyasal maddelerdeki başlıca fonksiyonel gruplar ve izlenen reaksiyonların mekanizmaları hakkında bilgi verilecektir. Ayrıca çalışmanın temeli olan infrared (IR) spektroskopisi ve daha önce IR spektroskopisi ile kullanılarak yapılan literatürdeki çalışmalar hakkında da bilgi verilecektir.

1.1 Çalışmada Kullanılan Fonksiyonel Gruplar ve Kimyasal Reaksiyonlar

1.1.1 Karbonil Grubu

Karbonilin karbon atomu sp^2 hibritleşmesi yapmıştır. Bu nedenle karbona bağlı üç grup aynı düzlem üzerinde bulunur. Karbonilde π bağı, karbonun hibritleşmemiş p orbitalinin, oksijenin bir p orbitali ile örtüşmesinden oluşmuştur. Daha elektronegatif olan oksijen atomu, hem σ hem de π bağı elektronlarını kuvvetle çeker ve karbonil grubunun önemli ölçüde polarlanmasına neden olur; bu yüzden karbon atomu kısmi pozitif, oksijen atomu ise kısmi negatif yüklenmiş kabul edilir. π bağının polarlanması, karbonil grubunun rezonans yapıları ile gösterilebilir [3].



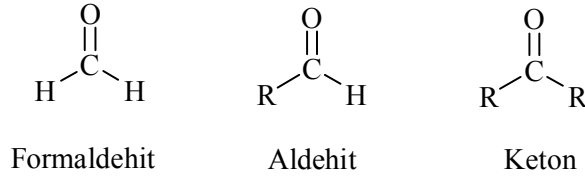
Şekil 1.1 Karbonil grubunun rezonans yapıları

Karbon-oksijen bağının polarlığının kanıtı karbonil bileşiklerinin oldukça yüksek olan dipol momentleridir. Karbonil grubu alkol ve eterdeki tekli C-O bağından daha polardır. Bu durum, π elektronlarının elektronegatif oksijen atomu tarafından, C-O bağındaki sigma elektronlarına göre daha kolay çekilmesine yorumlanabilir [4].

1.1.2 Aldehitler ve Ketonlar

En basit aldehit olan formaldehit hariç, bütün aldehitler, bir tarafından bir karbona diğer tarafından ise bir hidrojene bağlı bir karbonil grubuna sahiptir.

Ketonlarda karbonil grubu iki karbon atomu arasında yer alır. Aldehit ve ketonlar canlı sisteminde yaygın olarak bulunurlar.

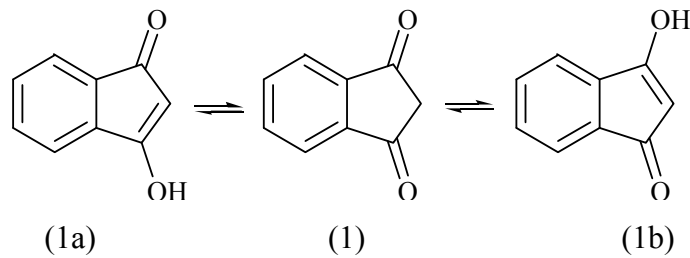


Şekil 1.2 Aldehit ve ketonların genel yapısı

1.1.3 1,3-indandion

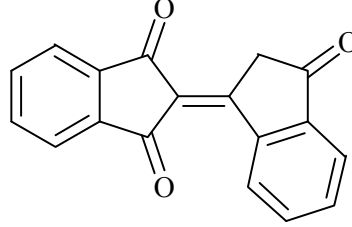
Bir 1,3-dikarbonil bileşiği olan 1,3-indandion α hidrojenlerinin asidik olması nedeniyle ilginç bir moleküldür. 1,3-indandionun iki karbonil grubu arasında kalan hidrojenlerin asitliği alifatik 1,3-dikarbonil grupları arasındaki hidrojenlerin asitliğinden daha fazladır. Çünkü 1,3-indandionda asitliğe, iki karbonil grubunun indüktif etkisine ilave olarak sterik etkiden dolayı indandion yapısının düzleşme yakın olması oluşacak anyonun kararlılığını artırarak, olumlu yönde etki eder. 1,3-indandion yapısının düzlemsel olması karbonil gruplarının π^* 'lerinin ve aromatik yapının rezonansa katkıda bulunması oluşan anyonun kararlılığını arttırmaktadır [5].

Çalışmamızda kullandığımız keton türevi olan ID, çeşitli türevlerinin antikoagulant [6] ve antioksidan [7] özellik göstermeleri nedeniyle ilgi çekici bir moleküldür. Ayrıca ID'un bazı imin türevleri de LB yapımında kullanılmış ve benzen için gaz sensörü olma kapasitesi göstermiştir [8]. ID yapısı gereğince keto (1) ve enol (1a ve 1b) yapısına sahiptir (Şekil 1.3). Ayrıca bir çalışmada organik çözücülerin ID'un karbonil pikindeki kayma değerlerine ve komşu α -hidrojenine etkisi FT-IR spektroskopisi ile incelenmiştir [9].



Şekil 1.3 1,3-İndandionun rezonans yapıları

1,3-İndandionun 1887'deki sentezinden bu yana bazik, asidik durumlarda çeşitli self kondensasyon ürünleri izole edilmiştir. Self kondensasyon ürünlerinden bindon daha önce karakterize edilmiştir[10].



bindon

Şekil 1.4 Bindonun yapısı

1.1.4 Aminler

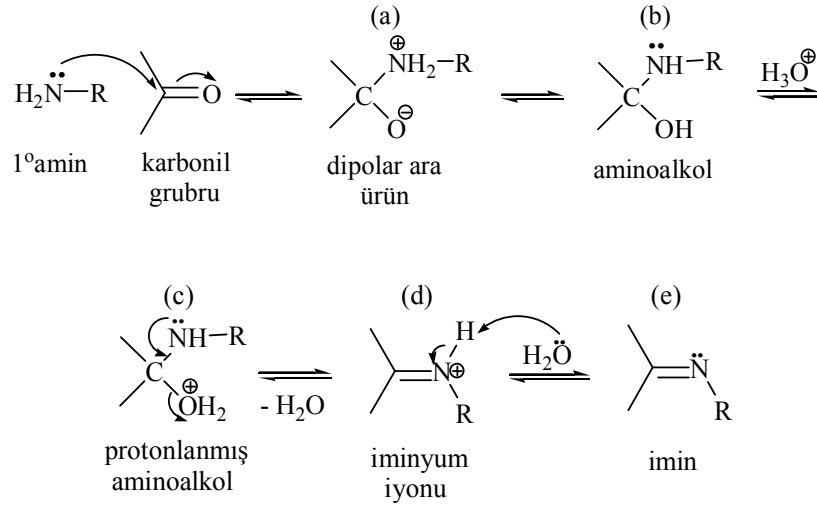
Aminler orta polarlıkta bileşiklerdir. Pek çok aminin azot atomu, amonyaktaki gibi, yaklaşık sp^3 melezleşmesi yapmıştır. Üç alkil grubu (ya da hidrojen atomları) bir düzgün dörtyüzlünün üç köşesine bağlanır, dördüncü sp^3 orbitalinde ortaklanmamış elektron çifti bulunur. Bununla birlikte ortaklanmamış elektron çifti sanki bir grupmuş gibi düşünülerek aminin geometrisi düzgün dörtyüzlüye yakın olarak kabul edilebilir. Azotun elektron dağılımı karbonunkine çok benzer ve azotun atomik orbitalleri de tıpkı karbonunki gibi melezleşir. Ancak, karbon ile azot arasında önemli bir fark vardır. Karbonun sp^3 orbitallerine dağılacak dört tane elektronu olduğu halde, azot atomunun beş elektronu vardır. Bu nedenle azotun bir sp^3 orbitali bir elektron çifti ile doldurulmuştur ve azot başka atomlarla yalnızca üç kovalent bağ yapabilir.

Amonyak molekülünde azot atomu sp^3 melezleşmesi yapmış ve üç hidrojen atomuna bağlanmıştır. Amin molekülü de benzer yapıya sahiptir. Burada sp^3 azotu bir yada daha fazla karbona bağlanmıştır. Hem amonyak hem de aminde azotun bir sp^3 orbitali ortaklanmamış bir elektron çifti taşır [11].

Bağ açıları üçgenpiramit yapısından beklendiği gibi, 109,5 den küçüktür. Örneğin trimetilaminin bağ açıları 108 derecedir.

1.1.5 İminleşme Reaksiyonu

Karbonil grubu ile aminlerin en başta gelen reaksiyonu kuşkusuz iminleşme reaksiyonudur. Aminlerin azotu üzerindeki elektron çiftleri, kısmen pozitifleşmiş karbonil karbonunun π^* 'larına etki ederek bir dipolar ara ürün oluşturur (Şekil 1.5 (a)). Bu dipolar ara üründe hidrojen transferi ile aminoalkol oluşur (Şekil 1.5 (b)). Aminoalkolun ortamdaki protonu almasıyla hidroksil grubu kolay ayrılan suya dönüşür (Şekil 1.5 (c)). Suyun ayrılmasıyla oluşan iminyum iyonundan (Şekil 1.5 (d)) suyun protonu almasıyla imin (Şekil 1.5 (e)) oluşur.



Şekil 1.5 İmin oluşum mekanizması

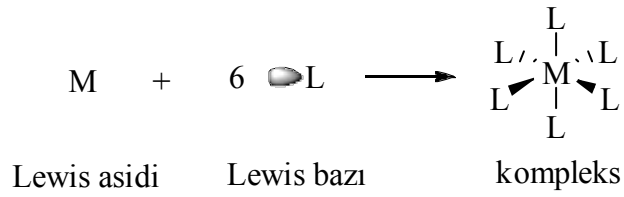
İmin oluşumu biyolojik proseslerle ilgili olduğu için çok önemli bir reaksiyondur [12]. İmin oluşumu birçok biyokimyasal reaksiyonda da meydana gelir, çünkü enzimler, genellikle bir aldehit veya ketonla olan reaksiyonlarında $-\text{NH}_2$ gruplarını kullanırlar.

1.1.6 Kompleks Oluşumu

Bir merkezi atomun (M), ligant (L) adı verilen değişik sayıda atom veya atom gruplarınca koordine edilmesiyle oluşan bileşiğe koordinasyon bileşiği veya

kompleks adı verilir. Merkezi atom, ligantlar ve koordinasyon bileşiği nötral veya iyonik olabilir. Merkezi atom genellikle pozitif yüklü bir geçiş elementidir. Ligantlar ise anyonik [13] yapıda veya moleküler [14] yapıdadırlar ve üzerlerinde bir veya daha fazla ortaklaşmamış elektron çifti bulundurabilirler.

Koordinasyon bileşiği oluşum reaksiyonu, ortaklaşa kullanmak üzere merkez atomun elektron çifti alıcı, ligantların ise elektron çifti verici oldukları dikkate alınır, bir Lewis asit-baz reaksiyonu gibi düşünülebilir.



Şekil 1.6 Metal-ligant kompleksleşmesi

Oluşan M-L bağının koordine kovalent bağ olduğu kabul edilir. Çünkü ortaklaşa kullanılan her iki elektron da ligant tarafından sağlanmıştır. [15]

1.2 İnfrared Spektroskopisi

İnfrared spektroskopisi çok çeşitli organik, [16] inorganik [17] ve biyolojik [18,19] örneklerin yapılarının açıklanmasında kullanılan çok yönlü bir analitik tekniktir. IR spektroskopisinin temeli örnek tarafından dalgaboyunun bir fonksiyonu olarak absorblanan ışığın ölçülmesidir. IR ölçümleri transmittans veya reflektans [20] olarak yapılabilmektedir ve birinci olan daha yaygındır. IR ışığının dalgaboyu aralığı 0,78-1000 μm ($12500-10 \text{ cm}^{-1}$ dalgasayısı)dir. Bu aralık yakın [21,22] ($12500-4000 \text{ cm}^{-1}$), orta ($4000-100 \text{ cm}^{-1}$) ve uzak [23,24] ($100-10 \text{ cm}^{-1}$) infrared şeklinde bölünür. En çok kullanılan yakın ve orta IR bölgesidir [25].

İnfrared (IR) spektroskopisi değişik fonksiyonel grupların bulunup bulunmadığını belirlemede kullanılan basit ve hızlı bir aletli tekniktir. Bütün spektroskopilerde olduğu gibi IR spektroskopisi de moleküllerin ya da atomların elektromanyetik ışınla etkileşmesine dayanır.

Infrared ışınları organik bileşiklerin atomların ve atom gruplarının bunları bağlayan kovalent bağlar etrafında artan genlikte titreşmelerine sebep olur. (Bazı moleküllerin görünür, ultraviyole ya da yüksek enerjili ışınla etkileştiğinde gözlenen elektron uyarılması için infrared ışığı yeterli enerjiye sahip değildir.) Organik moleküllerin fonksiyonel grupları, bağlı atomların fonksiyonel gruba özgü düzenlenmesiyle oluştuğundan infrared enerjisinin organik molekül tarafından soğurulması molekülün belirli fonksiyonel grubunda bulunan bağların tipine ve atomlara özgü bir şekilde gerçekleşir. Gerçekleşen bu titreşimler, spektrumun infrared kısmının belirli bölgelerindeki IR enerjisinin bileşikler tarafından soğurulmasıyla oluşan kuantlanmış titreşimlerdir.

Bir IR soğurma bandının (yada pikinin) yeri santimetrenin tersi (cm^{-1}) olarak ölçülen ve frekansla ilgili birim cinsinden olan dalga sayısı (ν) ile yada mikrometre (μm) olarak ölçülen dalga boyuyla (λ) belirtilir. Dalga sayısı, ışın demetinin her santimetresinde dalganın titreşim sayısıdır ve dalga boyu, bu titreşimlerin iki tepesi arası uzaklıktır.

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (\lambda \text{ cm olarak}) \quad \text{yada} \quad \bar{\nu} = \frac{10.000}{\lambda} \quad (\lambda \text{ } \mu\text{m olarak})$$

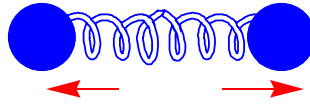
Kovalent bağlar titreştiklerinde, atomları bağlayan minik yaylar gibi hareket ederler. Atomlar sadece belli frekanslarda, bu frekanslara ayarlanmış gibi titreşim yapabilirler. Bu nedenle kovalent bağlı atomların sadece belirli titreşim düzeyleri vardır ve bu düzeyler kuantlanmıştır. Molekülün bir titreşim enerjisi düzeyinden diğerine uyarılması, belirli bir dalga boyunda ya da frekansta bulunan ve bu nedenle de belirli enerjideki ($\Delta E = h\nu$ olduğundan) IR ışınının soğurulmasıyla gerçekleşir.

Moleküller değişik şekilde titreşebilir. Kovalent bağla bağlı iki atom, bir yayla bağlı varsayılan atomların ileri geri hareketlerinde olduğu gibi, gerilme titreşimi yapar.

Bir moleküldeki titreşimler ikiye ayrılır

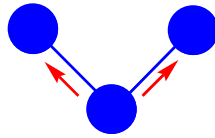
1. Gerilme titreşimleri (vibration)

- a- Simetrik gerilme; bağın iki yanındaki atomların aynı anda birbirinden uzaklaşıp yakınlaştığı gerilmedir.
 - b- Asimetrik gerilme; iki yandaki bağlardan birinin birisinin uzarken birinin kısaldığı yada bunun tam tersinin olduğu gerilmedir.
2. Eğilme titreşimleri (bending)
- a- Düzlem içi eğilme (makaslama, yana sallanma)
 - b- Düzlem dışı eğilme (bükülme, öne arkaya sallanma)

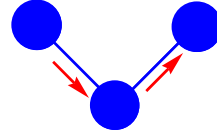


Bir gerilme titreşimi

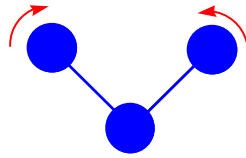
Üç atom da değişik gerilme ve bükülme titreşimleri yapabilir.



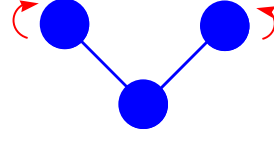
Simetrik gerilme titreşimi



Asimetrik gerilme titreşimi



Düzlem içi eğilme titreşimi (makaslama)



Düzlem dışı eğilme titreşimi (bükülme)

Şekil 1.7 Moleküllerin yaptığı bazı titreşimler

Bir molekül üzerine $\Delta E = h \cdot \nu$ koşulunu sağlayan IR fotonu gönderildiğinde $\Delta E \pm 1$ seçim kuralına göre geçişler gerçekleşecektir. Fakat bu geçişlerin gerçekleşebilmesi için 2. bir koşul daha vardır. Bu da; titreşim sırasında molekülde net bir dipol momentini değişimi olmalıdır ve bu dipol momentini değişimi titreşim frekansı ile uyumlu olmalıdır. Bağı dipol momentinin elektrik alanı, üzerine düşen IR ışınlarının elektrik alanıyla etkileşir ve IR ışını molekül tarafından absorblanır.

IR absorpsiyon bandının şiddeti, titreşim sırasında oluşan dipol momenti değişiminin hızının karesi ile oranlıdır. Bu absorpsiyonu başka bir şekilde açıklayacak olursak, moleküldeki atomların titreşimi sırasında atomlar arası uzaklık büyüyüp küçüldüğünden iki atom arasında bir elektriksel alan meydana gelir. Bu elektriksel alanın titreşimi IR ışınının elektriksel alanının titreşimine uyunca absorpsiyon koşulu sağlanmış olur. IR ışını absorblanır ve bunun sonucunda titreşim hareketinin frekansı daha da artar ve moleküldeki yük dağılımı daha asimetrik hale gelir. Bu koşulu sağlayan maddelere IR aktif maddeler denir. Bütün moleküler titreşimler IR enerjisinin soğurulmasına neden olmaz. IR enerjisinin soğurulmasıyla titreşim olması için, titreşim olduğunda molekülün dipol momentinde değişiklik olmalıdır. Kırmızı ötesi soğurmaları için en önemli seçim kuralına göre titreşme sırasında dipol momenti değişikliği varsa titreşme uyarması kırmızı ötesi soğurmasına yol açar. Bu şöyle açıklanabilir: Hooke yasasına göre nokta yükler olarak düşündüğümüz atomların etkileşmesi sonucu moleküllerin bir dipol momentine vardır. Elektromagnetik ışına bu yükleri polarize eder ve titreşme sonrasında yükler denge durumundan uzaklaştıkça sistemin polarizasyonu ve dipol momentine değişir. Dipol momentin değişmesi yeni bir alternatif elektriksel alan doğurur. Bu alanın değeri, belli bir frekans ile periyodik olarak değişir ve bu alan, elektromagnetik ışımının elektriksel alanı ile etkileşir. Eğer elektromagnetik ışımının frekansı, sistemdeki (atom grubu veya molekülün bir bölümü veya tümü) dipol momentine değişikliğin yol açtığı alternatif elektriksel alanın frekansına eşit olursa, titreşme kuantum düzeyi uyarılır ve ışına soğurulur. Bir başka deyişle ışına sistemde dipol moment değişikliğine yol açmazsa soğurulmaz. Bu nedenle metanın dört hidrojeni simetrik olarak titreştiğinde metan IR enerjisi soğurmaz. Eten ve etinin karbon-karbon ikili ve üçlü bağlarının simetrik titreşimleri de IR ışığının soğurulmasına yol açmaz. Bir molekülde simetri merkezi varsa bu merkeze göre simetrik bağlara gerilme titreşimleri kırmızı ötesi spektrumunda gözlenmez (izinsiz geçişler); çünkü bağın titreşimine ait dipol moment değişikliği sıfırdır. Örneğin $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ve $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$ moleküllerinde $\text{C}=\text{C}$ gerilmesi gözlenemez. Sistemde dipol moment değişikliği ne kadar fazlaysa yani sistem ne kadar polarsa kırmızı ötesi soğurma bandı o kadar şiddetlidir.

Bir IR spektrumunda belirli bir gerilme titreşiminin frekansı iki etkene bağlı olabilir. Bunlar *bağlı atomların kütleleri* (hafif atomlar ağır olanlara kıyasla daha yüksek frekansta titreşirler) ve *bağın bağıl sertliğidir*. Üçlü bağlar ikili bağlara kıyasla daha serttir (ve daha yüksek frekansta titreşirler); ikili bağlar tekli bağlardan daha serttirler (ve daha yüksek frekansta titreşirler).

IR spektrumlarının çok fazla pik içermesi nedeniyle iki farklı bileşiğin aynı spektrumunun olması olasılığı oldukça düşüktür. Bir IR spektrumunun bir bileşiğin ‘parmak izi’ olduğunun söylenmesinin nedeni budur. Bu yüzden eğer IR spektrumları farklı iki saf organik bileşik varsa bunların farklı bileşik oldukları kesindir. Aynı IR spektrumunu veren bileşikler birbirinin aynısıdır [26].

IR spektrumları iki türlü bilgi verir: (i) Organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonlu gruplar hakkında bilgi verir. (ii) İki organik bileşiğin aynı olup olmadığının anlaşılmasına yardımcı olur. Yapı tayini için bilinmeyen maddenin IR spektrumunu değerlendirmek ve güvenilirliği fazla olan soğurma bantlarından yapısındaki fonksiyonel grupların varlığına (veya yokluğuna) karar vermek gerekir. İki bileşiğin spektrumlarının karşılaştırılması için bilinmeyen maddenin, bilinen bir madde ile aynı olup olmadığına karar vermek amacıyla her ikisinin IR spektrumlarının tamamen üst üste çakışabilir olup olmadığını denemek gerekir. IR spektroskopisi organik yapı analizinde en önemli yöntemlerden biridir [27].

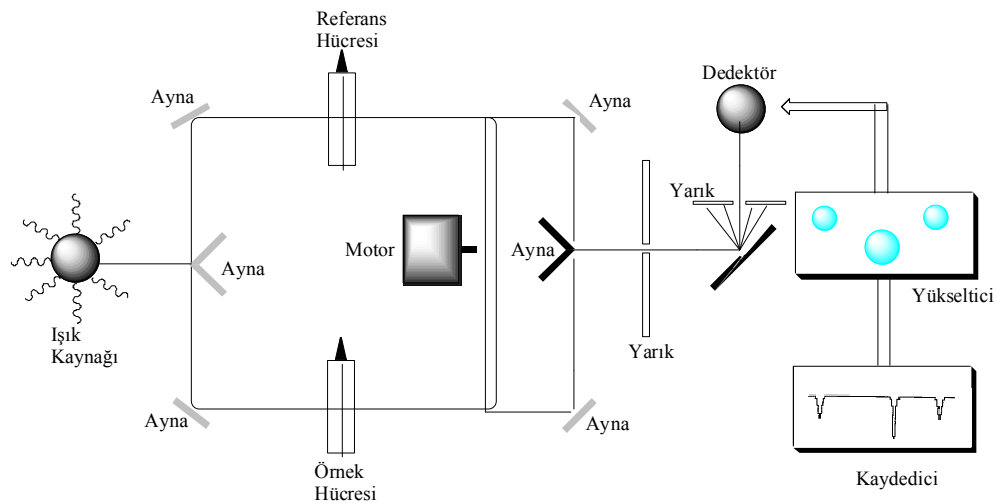
IR spektroskopisi moleküler yapıların açıklanmasında yüksek bir potansiyele sahiptir. Poliatomik moleküllerin IR spektrumları atomik kütlelerle ve bağ uzunluklarıyla ilişkili intra ve inter moleküler etkileşimlere özgü moleküler titreşimlerden kaynaklanır. Sonuç olarak organik bir bileşiğin IR spektrumu izomerler dahil diğer bileşiklerin IR absorpsiyonlarından ayrılabilen bir parmak izidir. Diğer bir deyişle referans spektrum varsa çoğu bileşik IR spektrumları vasıtasıyla tanınabilir. Dahası bileşiğin spesifik olarak belirlenmesi için karakteristik absorpsiyon bantları da kullanılabilir. Sonunda IR spektroskopisi Beer’s kuralları gibi tanımlanan bir kurala uyar ve bu yüzden kantitatif amaç için de kullanılabilir. IR’nin diğer spektroskopik tekniklere en önemli avantajı bütün bileşiklerin

absorbsiyon göstermesi ve bu yüzden hem kalitatif hem de kantitatif [28] analiz yapılabilmesidir.

1.2.1 IR Spektrofotometresi

İnfrared spektroskopisi ile ilgili ilk çalışmalar 1905 yılında W. Coblentz tarafından yapılmıştır [29]. Zamanla yapılan çeşitli çalışmalarla [30,31] İnfrared spektroskopisi geliştirilerek günümüzdeki halini almıştır.

İlk kullanılmaya başlanan IR spektrometreleri taramalı IR spektrometreleridir. Bu tür spektrometrelerde ışık kaynağından yayılan ışınlar ayna yardımıyla yansıtılarak eşit şiddette iki demete bölünür. Bunlardan bir tanesi örnek içermeyen referans hücreden, diğeri ise incelenecek örneğin bulunduğu örnek hücrelerinden geçirilir. Her iki bölmeden geçen ışınlar bir ışık bölücü yardımıyla monokromatöre gönderilir. Burada dalga boylarına ayrılan ışınları şiddetleri bir dedektör yardımıyla ölçülerek yazıcıda kaydedilir. Dedektör referans hücre ve örnek hücrelerinden geçen ışın şiddetleri arasındaki farkı ölçer. Eğer örnek bölümünde absorpsiyon olmuyorsa, her iki bölmeden gelen ışın şiddeti eşit olur ve dedektörde bir sinyal oluşmaz. Örnek bölümünde absorpsiyon oluyor ise ışın şiddetindeki azalma nedeniyle her iki bölmeden geçen ışın şiddetleri arasında bir fark oluşur ve bu fark dedektör tarafından algılanır [32].

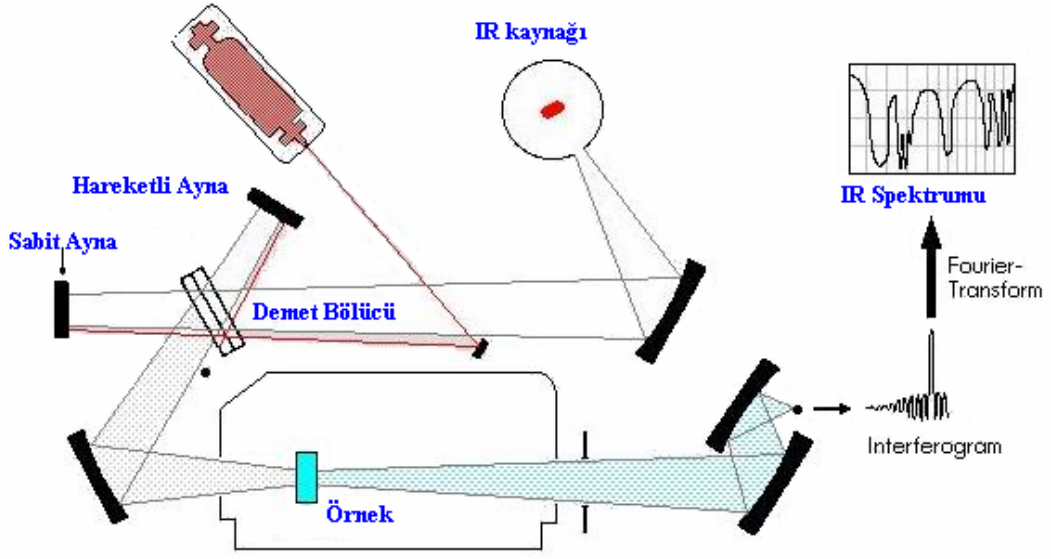


Şekil 1.8 Taramalı IR spektrofotometresi

Taramalı IR spektrometrelerinde herhangi bir anda sadece monokromatör tarafından seçilen dalga boyundaki spektroskopik bilgi ölçülür. Ancak dalga boyunun bir değerden, başka bir değere değiştirilmesi ile farklı bir dalga boyundaki spektroskopik bilgi ölçülür. Böylece frekans ölçeğindeki bilgi (spektrum) elde edilir.

İnfrared spektrofotometresi (Şekil 1.8) bir IR ışın demetini örnek içinden geçirerek ve örnekten çıkan ışını bir karşılaştırma ışını ile karşılaştırarak çalışır. Örnek tarafından soğurulan herhangi bir frekans ışın demetleri arasındaki farkla görülecektir. Spektrometre, sonuçları, absorbanza karşılık frekans yada dalga boyu olarak gösteren bir grafik olarak çizer.

Fourier Transform infrared cihazlarında monokromatör kullanılmaz ve ışık kaynağından gelen tüm frekansların örnek ile aynı anda etkileşmesi sağlanır ve tüm frekansları kapsayan bu bilgilerin zamanla değişimi izlenir. Başka bir tanımla, bu tür uygulamada spektrum, frekans ölçeği yerine zaman ölçeğinde elde edilir. Zaman ölçeğinde elde edilen bilgiler interferogram adını alır. İnterferogram, alışılan absorpsiyon spektrumunun fourier transformudur. Cihazda bulunan bir bilgisayarda ters fourier transformu adını alan bir matematiksel işlemle interferogram frekans ölçeğindeki bilgilere dönüştürülür. Böylece alışılan türdeki absorpsiyon spektrumu elde edilir. Bilgisayarın bir başka rolü de, zaman ölçeğindeki spektrumu birçok kez elde etmek, bu bilgiyi belleğinde biriktirmek ve böylece toplam sinyalin elektronik gürültüden bağımsız bir şekilde ölçümünü almaktır. Bu tür cihazlarda Michelson interferometresi adı verilen bir düzenek kullanılır [33]. FT-IR spektroskopisinin IR spektroskopisine pek çok üstünlükleri vardır. Her dalga boyunu tek tek taramak gerekmediği için spektrum birkaç saniyede kaydedilir. Yarık veya prizma kullanılmadığı için duyarlılık değişmeden yüksek ayırmalı bir spektrum elde edilir; özetle hız ve duyarlılık açısından FT-IR spektroskopisinin belirgin bir üstünlüğü vardır. Diğer taraftan spektrum dijital bir şekilde kayıt edildiğinden bir karışımın analizinde bileşenlerden birinin spektrum verileri karışımın spektrum verilerinden çıkarılarak diğer bileşenleri spektrum verileri elde edilebilir [34].



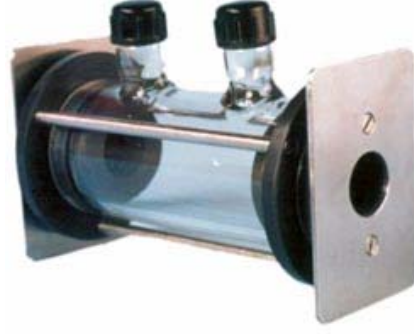
Şekil 1.9 FT-IR spektrometresi şeması

Fourier Transform infrared cihazının geliştirilmesiyle infrared spektroskopisinde bir devrim olmuştur. Bu cihaz Coones, Fellguet ve Jacquinatt avantajları olarak bilinen avantajlar sağlamaktadır. [35-39] FT-IR spektroskopisi katı, sıvı ve gaz örnekleri için çok ilginç kalitatif ve aynı zamanda kantitatif bilgiler vermektedir. Bu noktada IR'nin kantitatif amaçlar için kullanımının son yıllarda geliştiğini vurgulamak önemlidir.

1.2.2 IR Spektrumu Alma Teknikleri

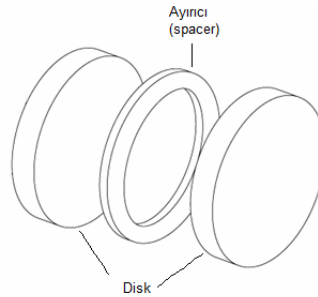
Bileşiklerin IR spektrumlarının alınması için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemler bileşiğin gaz, sıvı, katı halinde olmasına göre değişir. Fakat bileşiğin fiziksel durumuna göre moleküller arası etkileşmelerde değişeceğinden gaz, saf sıvı, çözelti veya katı fazda alınan spektrumlarda frekans kaymaları veya farklı bantlar ortaya çıkar. Bu nedenle spektrumun hangi yöntemle hangi ortamda alındığı belirtilmelidir. İdeal olarak moleküller arası etkileşmelerin en az olduğu gaz fazında kırmızı ötesi spektral analiz yapılmak istenirse de uygulama zor olduğundan kondense fazda çalışılır. Moleküller arası etkileşme, apolar çözelti < polar çözelti veya saf sıvı < katı sırası ile artar.

Gaz örneklerin IR spektrumları yaklaşık 10 cm uzunluğunda bir gaz hücreleri yardımıyla alınır. Hücrenin ışımaya yolu üzerindeki pencereleri kızılötesi geçirgen olan NaCl'den yapılmıştır. Organik bileşiklerin pek çoğunun buhar basıncı düşük olduğundan bu yöntem pek kullanışlı değildir.



Şekil 1.10 IR gaz hücresi

Sıvı örneklerin spektrumunu almanın en basit yolu; bir tuz diski üzerine 1-2 damla sıvı damlatmak, diğer bir diski bunun üstüne bastırarak ince bir sıvı filmi oluşturmak ve bir disk taşıyıcı içine konarak cihazın örnek bölmesine yerleştirmektir. Örnek uçucuysa veya spektrumu incelenecek bölgede soğurganlığı az ise iki disk arasına bir teflon ayırıcı yerleştirmek ve böylece tuz filminin arasındaki hacmi arttırmak mümkündür. NaCl'den yapılan diskler sıklıkla kullanılır fakat örneğin durumuna göre CaF_2 , KBr, AgCl, CsBr'den yapılmış hücre pencereleri de kullanılmaktadır.



Şekil 1.11 NaCl diskler

Katı örneklerin spektrumunu almak için kullanılan üç yöntem (i)KBr peleti hazırlanması, (ii) pasta hazırlanması ve (iii) NaCl diski üzerine katı filmi oluşturulmasıdır. Katı örneğin en güvenilir spektrumunu elde etmek için 0.5-1 mg

madde 100-200 mg iyice kurutulmuş KBr ile karıştırılır ve bir agat havanda dövülerek veya bir elektrikli çalkalayıcıda toz haline getirilir. Karışım paslanmaz çelikten bir cihaz içinde iki disk arasına konularak bir vakum pompası ile havası boşaltılır ve hidrolik preste 4500 kg/cm^2 'lik bir basınçla birkaç dakika bekletilir. Uygulanan basınç sayesinde yaklaşık 13 mm çapında ve 0,3 mm kalınlığında ve örneğin KBr içinde yaklaşık % 0,1-0,2 lik çözeltisinden ibaret bir KBr pelleti elde edilir. Pellet örnek bölmesine yerleştirilerek IR spektrumu alınır. KBr pelleti hazırlama işlemi güç olduğu için düzgün ve geçirgen bir pellet elde etmek de zordur ve presten alınıp örnek bölmesine koyulurken kolayca kırılabilirdiği için çalışırken dikkatli olunmalıdır.

Katı örneklerin spektrumu elde etmenin daha basit bir yolu 2-5 mg katıyı bir agat havanda toz haline getirilerek 1-2 damla bir mineral yağ ile (nujol) pasta haline getirmektir. Nujol (sıvı parafin) 2900 cm^{-1} ve 1400 cm^{-1} civarındaki bölgeler dışında geçirgendir. Fakat 2900 cm^{-1} bölgesinde organik bileşiklerin çoğu soğurma yaptığından (C-H gerilmesi) örneğin bu bölgede verebileceği olası pikleri perdeler. Nujol pastasının spektrumu, tuz disklerinin arasında ince bir film halinde yayılarak alınır.

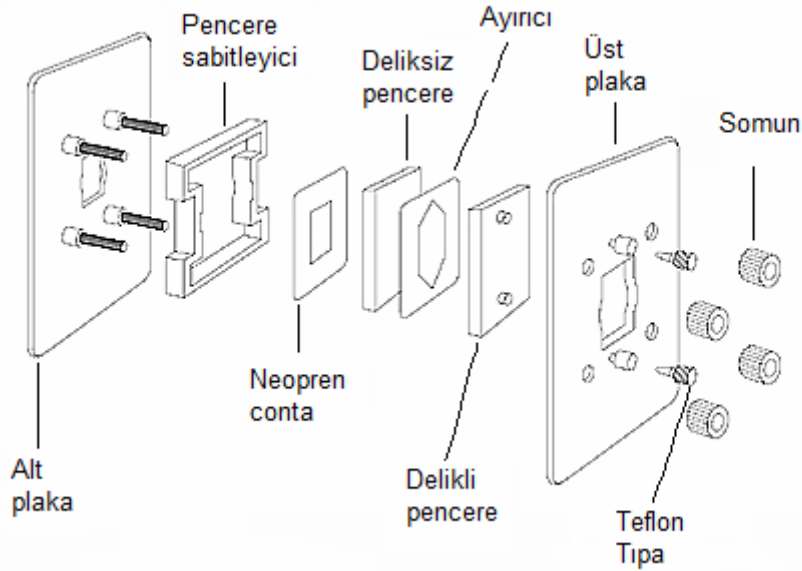


Şekil 1.12 KBr pelleti hazırlama aparatları

KBr pelleti veya nujol pastası ile spektrumu alınamayan bazı katı maddelerin de katı filmleri oluşturularak spektrumları alınır. Katı filmler, katının uçucu bir çözücüdeki çözeltisini NaCl diski üzerinde buharlaştırmaya bırakarak hazırlanabilir. Polimerlerin ve çeşitli yağimsı maddelerin bu yolla kaliteli spektrumlar alınabilir.

Katıların ve sıvıların en kaliteli IR spektrumları çözeltileri halinde alınır. Çözeltilerin spektrumunun alınması için; geçirgen pencereler arasına 0.1 ile 1 mm

arasında değişen kalınlıktaki teflon ayıraçlar konularak elde edilen sıvı hücreleri kullanılır. Bir çözelti hücresi, şırınga ile alınmış % 0,05-10'luk çözelti ile doldurulur ve örnek bölmesine yerleştirilerek IR spektrumu alınır. Bunun için örneği çözen ve spektrum alınacak bölgede soğurğan olmayan bir çözücü seçmek gerekir. Fakat kırmızı ötesi bölgesinin tümünde soğurğan olmayan bir çözücü yoktur bu amaçla kullanılacak çözücülerin listesi tablo 1.1'de verilmiştir. Kırmızı ötesi bölgenin tümünde spektrum kaydı için değişik çözeltiler kullanılmalıdır. Apolar çözücü kullanmanın çözücü-çözünen etkileşmelerini azaltmaktan öte bir yararı da az sayıda soğurma bandı vermeleridir. Pratikte çözücü olarak en çok karbondettraklorür kullanılır. Eğer örnek karbondettraklorürde çözünmüyorsa çözücü olarak kloroform kullanılır. Karbodisülfürün, karbondettraklorür'e bir üstünlüğü olmadığı gibi 2400-2200 cm^{-1} de ve 1600-1400 cm^{-1} bölgelerinde soğurma yaparak bu bölgeleri de kapatır. Karbodisülfür, yalnızca örneğin spektrumu CCl_4 alınmaktan sonra 820-700 cm^{-1} bölgesi de incelenmek istenirse kullanılır. Diğer taraftan çözücü seçiminde çözünen ve çözücü arasında bir etkileşme olmamasına da dikkat etmek ve spektroskopik saflıkta çözücü kullanmak gerekir.



Şekil 1.13 FT-IR sıvı hücresinin parçaları

Çözücü	Soğurma Aralığı, (cm ⁻¹)
CCl ₄	1600-1500, 1240,1000, 840-750
CHCl ₃	3030, 2400, 1550-1400, 1250-1140, 920, 860-620
CS ₂	2400-2200, 1600-1400
H ₂ C=CCl ₂	950-750
CH ₂ Cl ₂	1300-1200, 820-600
Siklo-C ₆ H ₁₂	3000-2600
n-C ₆ H ₁₄ , n-C ₇ H ₁₆	300-2800, 1500-1400
DMSO	1100-900
C ₆ H ₆	3100-3000, 750-600
(CH ₃) ₂ CO	3000-2800, 1850-1100
(C ₂ H ₅) ₂ O	3000-2700, 1200-1050

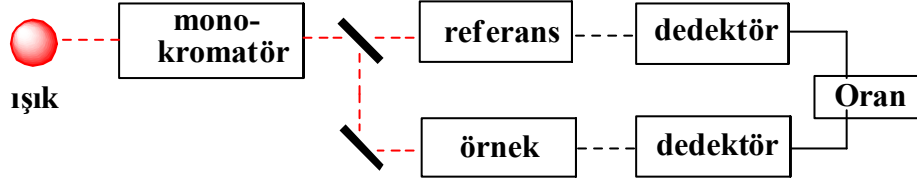
Tablo 1.1 Bazı çözücülerin IR spektrumunda soğurma yaptığı dalgasayısı aralıkları

1.2.3 Spektroskopide Kör Okutma Mantiğı

Lambert Beer yasası gereği, her hangi bir ortamdan geçen ışık, ortamdaki maddelerden etkilenir. Işık şiddetinde azalma (SOĞRULMA) olur [$I_0 > I$]. Gerek UV-Vis gerekse IR spektroskopisinde bu soğurmaların miktarı ve dalga boyu bize çok faydalı bilgiler verir.

UV-Vis ölçümlerinde ışıktan etkilenenin sadece ilgili molekül olması ve seyreltik olarak bulunması zorunluluğu gaz halindeki numunelerin ölçüm için en uygun olduğu anlamına gelmekle beraber, çalışılan maddeler çoğunlukla sıvı ve katılardır. Sıvı ve katı numunelerin absorbanası ölçülecek kadar seyreltilmesi ise ancak bir çözücü ile mümkündür. Seyreltme kabının (SIVI HÜCRESİ) ışığı absorblaması ilk karşılaşılan problemdir. Bu problem kuartz hücreler hazırlanılarak çözülmüştür. UV spektrofotometresinde ölçümler genellikle örneğin bir sıvıda çok seyreltik çözeltisinin hazırlanması ile yapılır. Burada çözücünden kaynaklanan soğurma ise ikinci problemdir. Problemin çözümü referans hücresine çözücü numune hücresine de numune çözeltisi konularak eşit iki parçaya ayrılan ışığın bu

hücrelerden geçirilmesi ile çözülür. (kör okutma sistemi) Bu iki ışın geçtikleri ortamdan farklı etkileneceği için oluşan fark numunenin spektrumu olacaktır.



Şekil 1.14 Spektroskopide kör okutma mantığı

Taramalı IR spektrofotometrelerinde de bir referans hücresi bir de örnek hücresi bulunduğu için UV cihazlarındaki mantık bu tür IR cihazlarda da geçerlidir.

İnfrared ışığı daha düşük enerjili olduğundan ışığın geçeceği numunelerin ve numune kaplarının (Hücre) oldukça kısa olması zorunludur. Böylece UV için kullanılan 1 cm derinlikte hücre IR için mm uzunluğuna kadar düşürülmelidir. Genel olarak IR ışınımı en az absorblayan madde KBr tuzudur. KBr spektrumu alınacak madde ile karıştırılıp yüksek basınç altında çok ince bir şekilde camsılaştırılır ve spektrumu alınır. FT-IR cihazlarında ayrı ayrı numune ve referans hücreleri bulunmadığı için kör okutma mantığının yerini “**background tanımlama**” alır. KBr’nin IR ışığını hiç denecek kadar az etkilemesi background tanımlama gereğini ortadan kaldırırsa da, safsızlık yada dış etkenlerden (nem, karbondioksit vs.) etkilenme ihtimaline karşı, saf KBr peletleştirilerek “UV de uygulanan KÖR sistemi yerine” background olarak tanımlanır. FT-IR cihazları genelde iki spektrum arasındaki farkı alabilmektedir. İki spektrum arasındaki farkı alabilme yeteneğinden yararlanarak, önce boş KBr pellet haline getirilerek taranır background olarak kaydedilir ve sonra ölçümü yapılacak numune taranarak spektrum alınır. Bu sayede ölçümü yapılacak numune dışında girişim yapabilecek nem ve havadaki CO₂ gibi diğer etkenler sıfırlanmış olur. Bu iki ölçüm esnasında havanın nemi ve karbondioksit miktarında değişim olacak kadar gecikme olursa, belirli bölgelerde ortamdan kaynaklanan pikler gözlenir. Özellikle 2400 cm⁻¹ civarında karbondioksit pikleri spektrumdaki

background tanımlama ve numune ölçme arsasında ortamdaki farkı gözlemede önemlidir.

IR spektrofotometresinde sıvı maddelerin veya katıların IR spektrumları uygun bir çözücü içinde çözeltileri hazırlanarak alınabilir. Bunun için NaCl, CaF₂ gibi IR’de hiç absorbands vermeyen ya da çok az absorbands veren tuzlardan yapılmış sıvı hücreleri kullanılır. Çözeltilerin spektrumları alınırken KBr ile yapılan ölçümlerde olduğu gibi saf çözücünün kör (background) olarak okutulması gerekmektedir. Saf çözücü kör olarak okutulup kaydedildikten sonra aynı çözücüde hazırlanmış numune çözeltisinin IR spektrumu okutulur. Böylece IR de sıvı hücresi ile katı yada sıvı bir maddenin homojen çözeltideki IR spektrumu alınmış olur.

1.3 Literatürdeki Bazı Çalışmalar

Geçmişte infrared spektroskopisi ile FIA (flow injection analysis) birleştirilmesi ilk olarak Curran ve Collier tarafından bildirilmiştir [40]. Yazarlar birleştirilmiş tekniğin doğrulamasını aşağıdaki gibi açıklamışlardır. “IR spektrofotometresi UV-Visible tekniklerinden daha iyi seçiciliğe sahiptir. FIA teknikleride örnek almak için çok kullanışlı, hızlı ve tekrar edilebilir bir kararlılığa sahiptir. Bu iki tekniğin kombinasyonu organik fonksiyonel grupların belirlenmesinde hızlı ve seçici bir yaklaşım ortaya çıkarır.” Bu çalışmada organik test bileşiği olarak fenilizosiyanat, akışkanlığın mümkün olduğu değişken filtreli bir IR hücresi, çözücü ve taşıyıcı olarak ta karbontetraklorür kullanılmıştır. İzosiyanat grubunun absorbandsı 2270 cm^{-1} ($4,40\mu\text{m}$) transmitans olarak ölçülmüştür. Değişken filtreli bir IR spektrometresinin kullanılması analizlerin belli bir dalgaboyunda yapılmasını gerektirmiştir. Bu durum IR bantları çeşitli olduğunda birçok dezavantaj ortaya çıkarmıştır ve uygun bir baseline anlamında absorbands doğrulama olasılığını engellemiştir. Diğer bir FIA-FTIR birleşimi La Guardia ve Gallignani tarafından 1992 de yapılmıştır [41]. Bu teknik yazarlar tarafından şu şekilde savunulmuştur. “FT-IR cihazı IR spektrumu alma işlemini sadece birkaç saniyede yapabilmektedir, bu nedenle kesin bir baseline ölçümüne izin veren ve tam doğru bir maksimum absorbands verebilen uygun bir metot geliştirmek için kullanılabilir.” Bu çalışmada FIA-FTIR metodu IR spektrumunu ucuz bir IR akış hücresi ve manifoldu

kullanılarak akış hızının bir fonksiyonu olarak alabilmek için geliştirilmiştir. Aynı grubun ilerleyen çalışmalarında FIA-FTIR metodu çeşitli analitleri, çözücüler, benzin, farmasetikler, pestisitler, alkollü ve alkolsüz içecekler gibi değişik matrislerin içinde belirlemek için kullanılmıştır.

Schindler FIA-FTIR sistemini kullanarak enzimatik reaksiyonları incelemişlerdir. Çalışmada amiloglukozidaz'ın ve α -amilaz'ın sulu ortamdaki aktiviteleri eşzamanlı olarak FT-IR cihazı ile incelenmiştir. Nişastanın bu iki enzim tarafından hidrolizi, hidrolizden önceki ve sonraki çözeltilerin IR spektrumları alınarak belirlenmiştir [1].

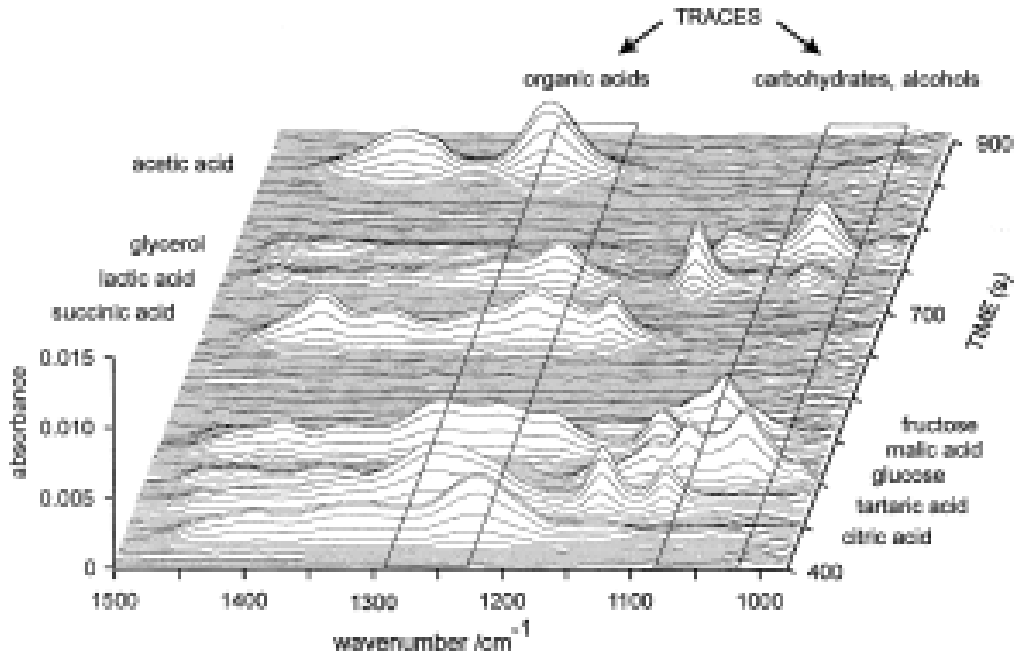
Akışkan hücreler (flow cells) kullanılarak yapılan çalışmaların en önemli dezavantajlarında biri de çözücülerin güçlü absorpsiyonlarıdır. Biyolojik sistemlerdeki reaksiyonların sulu ortamda gerçekleşmesi nedeniyle su önemli bir çözücüdür. Su çözücüsünde yapılan IR analizlerdeki en önemli sorun suyun 1640 cm^{-1} 'de verdiği absorpsiyondur. Çözücülerin güçlü absorpsiyon yaptığı bölgelerin dışında çalışılsa bile kısa ışık yolu uzunluğu (organik çözücüler için $100\text{-}200\ \mu\text{m}$, su için $10\text{-}50\ \mu\text{m}$) gerekmektedir ki bu da duyarlılığın düşmesini döndürebilir. Bu durumda akışkan hücrelerde karbondioksit ve heksan gibi IR geçirgen çözücüler için oldukça geniş ışık yolu uzunluğunda hücreler kullanılabilir. Dahası pratikte düşük saçılma ve yüksek geçirgenlik gibi özellikleri olan higroskopik (nem çekici) materyallerden yapılmış (KBr, NaCl) hücreler kullanılabilir. Sulu matrislerde ışık yolu uzunluğu kısıtlamalarından ve pencere materyallerinden (CaF_2 , ZnSe, Ge) dolayı durum biraz daha karmaşıktır [42].

Schindler diğer bir çalışmada sıralı enjeksiyon analiz manifoldunu FT-IR cihazına bağlayarak reaksiyon karışımlarının kinetik ve kantitatif analizini araştırmıştır. Bu çalışma dahilinde sukroz'un β -fruktofuranosidaz enzimi ile α -glukoz ve β -fruktoza hidrolizi IR ile incelenmiştir [43].

Daghbouche ve arkadaşları sıvı kromatografisi (LC) ile FT-IR cihazını birleştirerek hayvansal yağların analizini çalışmışlardır. Çalışmada stearik asidin ve kolesterolün domuz yağından analizi yapılmıştır. Sıvı kromatografisinde hareketli

faz olarak kloroform/asetonitril (45/55) çözücü karışımı kullanılmış FT-IR spektrumları sıvı hücresinde alınmıştır [44].

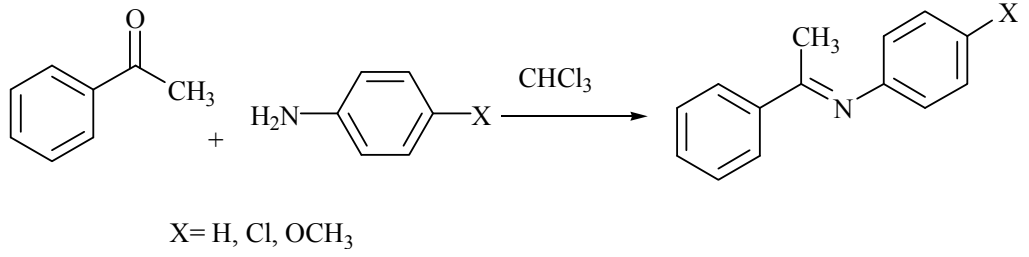
R. Vonach ve arkadaşları çalışmalarında FT-IR ile HPLC sistemlerini birleştirerek ölçüm yapmışlardır. Şaraptaki glukoz, fruktoz, gliserol, etanol, asetik asit, sitrikasit, laktik asit, malik asit, süksinik asit, tartarik asit gibi ana bileşenleri yeni ve çok yönlü bir şekilde direk olarak incelemişler ve aşağıdaki IR spektrumlarını elde etmişlerdir [45].



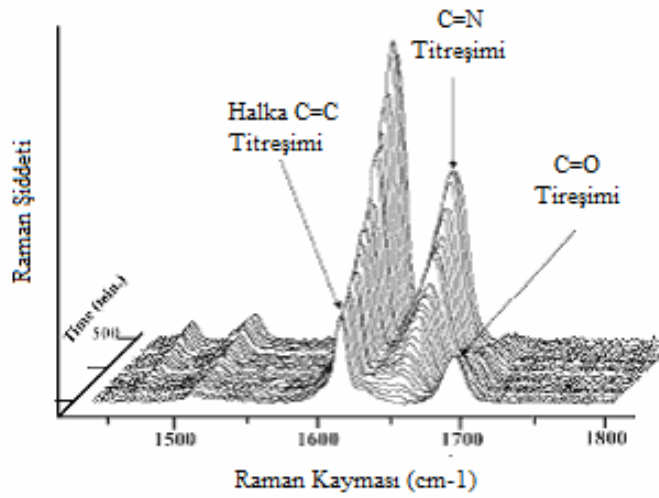
Şekil 1.15 Şarabın bileşiminde bulunan bazı asitlerin FT-IR spektrumları

Bizim çalışmamıza en yakın çalışmalardan birinde imin oluşumu Raman spektroskopisi ile incelenmiştir. Bu çalışmada Moonkwon Lee ve arkadaşları asetofenonun anilinle iminleşmesini Raman spektrometresi yardımıyla kloroform içinde izlemiştir. Reaksiyon ortamı pik şiddetlerindeki değişimler ele alınarak sekiz saat boyunca izlenmiştir. Raman spektrumlarındaki 1596 cm^{-1} , 1639 cm^{-1} ve 1684 cm^{-1} 'deki pikler sırasıyla C=C, C=N ve C=O fonksiyonel gruplarına aittir. Asetofenondan C=O çift bağından kaynaklanan 1684 cm^{-1} 'deki pik zamanla azalırken ürünün [N(1-feniletilden)anilin] C=N piki zamanla artmaktadır. İlave olarak C=C titreşimi de imin oluşumu ile zamanla artmıştır. (Şekil 1.17) Ayrıca

çalışmanın devamında imin oluşumuna konjugasyonun etkisi de süstitüe anilin bileşikleri kullanılarak incelenmiştir [46].

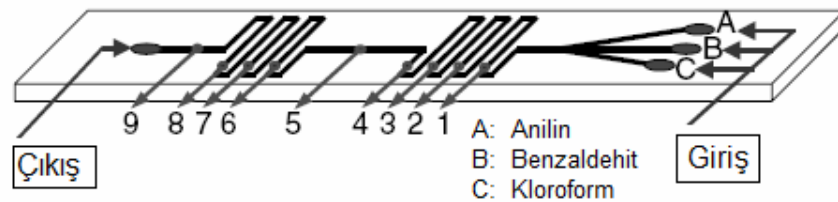


Şekil 1.16 Asetofenonun anilin türevleri ile iminleşme reaksiyonu

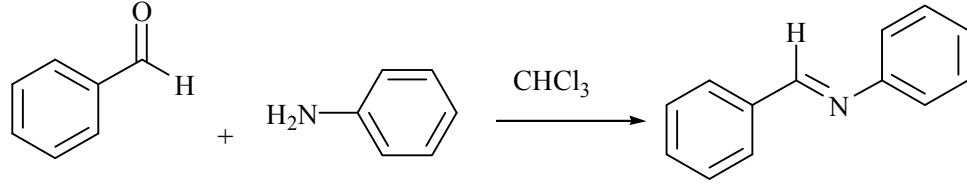


Şekil 1.17 Asetofenon ile anilinin kloroformdaki reaksiyonunun zamanla alınmış Raman spektrumları

M. Lee başka bir çalışmasında organik reaksiyonları (iminleşme) cam bir mikrofluidik çip (Şekil 1.18) içinde Raman spektroskopisi ile incelemiştir. Çalışmasında benzaldehit ile anilinin benzilidenanilin oluşturma reaksiyonunu kloroform içinde Raman spektroskopisi ile gözlemiştir.

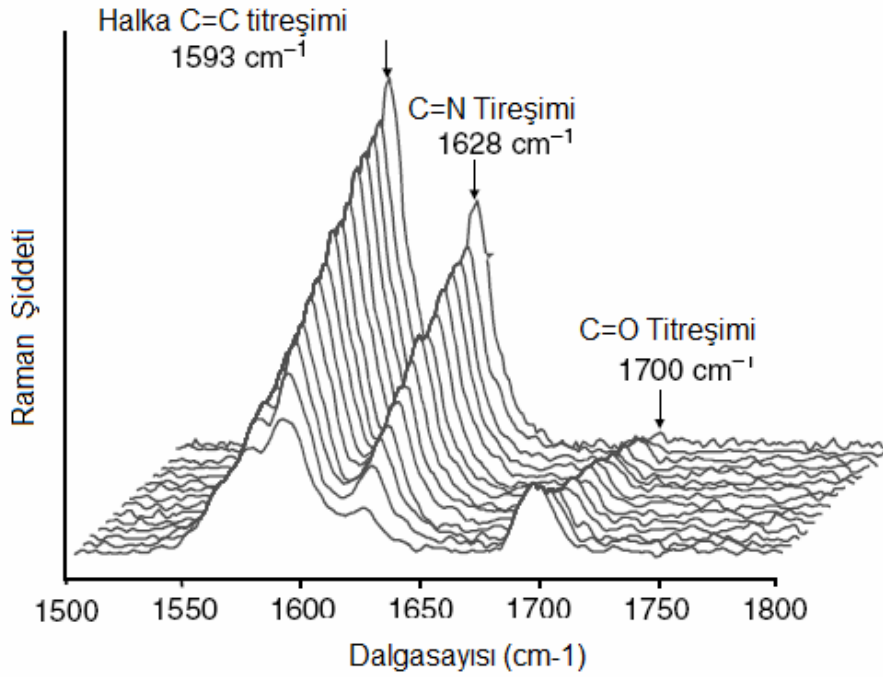


Şekil 1.18 Dokuz farklı noktadan ölçüm yapılabilen 2.7 µL/dk akış hızına sahip mikrofluidic çip



Şekil 1.19 Benzaldehitte anilinin iminleşme reaksiyonu

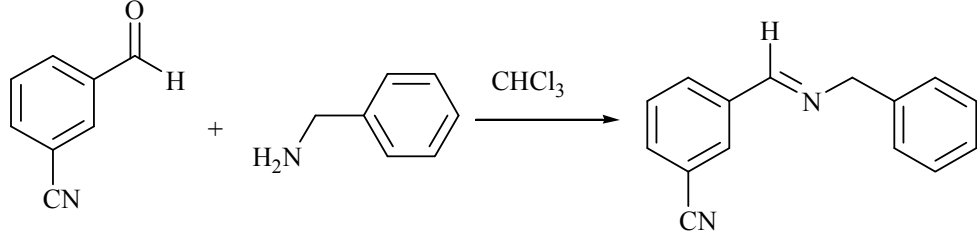
Raman spektrumları incelendiğinde ürünün C=N titreşimlerinden kaynaklanan 1628 cm^{-1} 'deki piklerin yükseklikleri zamanla artarken benzaldehitin C=O titreşiminden kaynaklanan 1700 cm^{-1} 'deki pikin yükseklikleri zamanla azalmaktadır. Ayrımı çok iyi yapılamayan 1580 , 1593 ve 1603 cm^{-1} 'deki piklerin şiddetleri de imin oluşumu ile artmaktadır. Bu ayrımın iyi yapılamamasının nedeni π elektronlarının konjugasyonu ile ilişkilendirilmiştir [47].



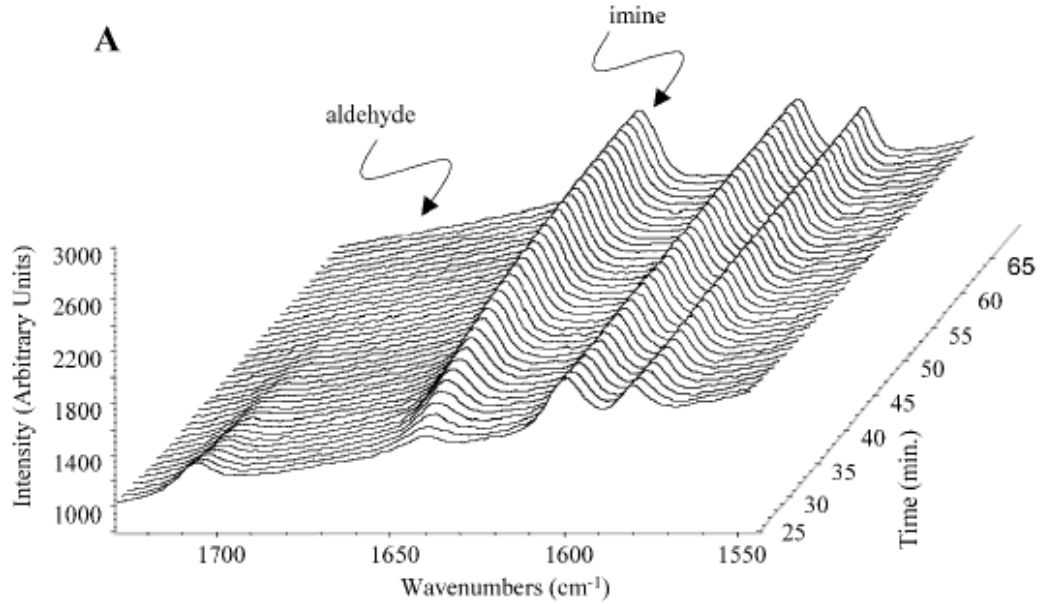
Şekil 1.20 Benzaldehitte anilinin kloroformdaki reaksiyonunun zamanla alınmış Raman spektrumları

Pivonka ve Empfield mikrodalga yardımıyla gerçekleşen organik reaksiyonları Raman Spektroskopisi ile in-situ olarak izlemişlerdir. Bu sistemle reaksiyon mekanizması, reaksiyon ara ürünleri ve reaksiyon kinetiği analizi kolaylaşmaktadır. İnceledikleri reaksiyonlardan ilki siyano benzaldehitin benzilaminle iminleşmesi reaksiyonudur (Şekil 1.21). Elde edilen Raman

spektrumları şekil 1.22'deki gibidir. Reaksiyon 60 °C'de mikrodalga yardımıyla yapılmış ve reaksiyon kinetiği hakkında bilgi elde edilmiştir. Ayrıca reaksiyon oda sıcaklığında, 60, 80, 100, 120°C'de tekrarlanıp reaksiyona sıcaklığın etkisi de araştırılmıştır.

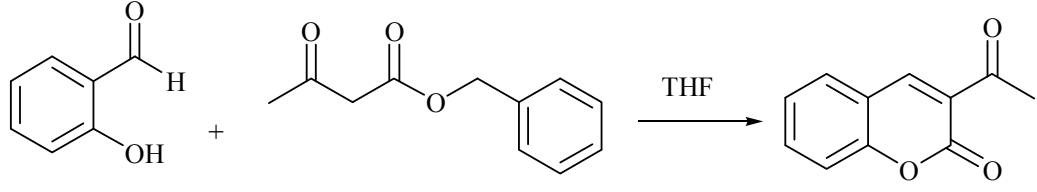


Şekil 1.21 3-Siyanobenzaldehitin benzilaminle ile kloroformdaki reaksiyonunun denklemi

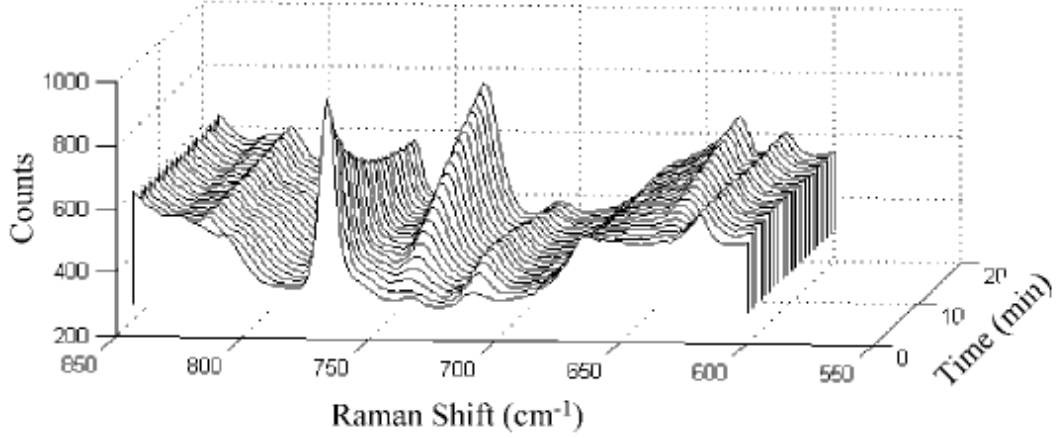


Şekil 1.22 3-Siyanobenzaldehitin benzilamin ile kloroformdaki reaksiyon ortamının zamanla Raman Spektrumları

Çalışmada incelen ikinci reaksiyon ise salisilaldehitin benzilasetoasetatla verdiği Knoevenagel reaksiyonudur (Şekil 1.23). Reaksiyon ortamının Raman spektrumları incelendiğinde (Şekil 1.24) 1767 cm^{-1} 'deki salisilaldehit bandı kaybolurken ürünün 1769 cm^{-1} 'deki bandı zamanla artmaktadır. En önemlisi de 1708 cm^{-1} 'deki ara ürünlere ait bantların gözlenmesidir [48].

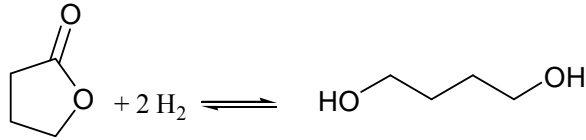


Şekil 1.23 Salisilaldehitte benzilasetoasetatın Knoevenagel reaksiyonu



Şekil 1.24 Salisilaldehitte benzilasetoasetatın Knoevenagel reaksiyonunda elde edilen 850 cm⁻¹ ve 600 cm⁻¹ aralığındaki Raman spektrumları

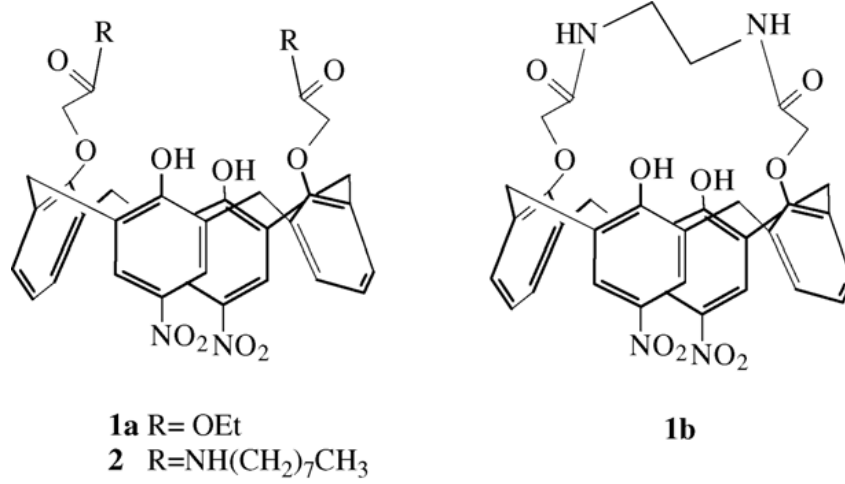
ATR-FTIR tekniği kullanılarak γ -butirolakton (beş halkalı)'un 1,4-bütandiole dönüşümü in-situ olarak incelenmiştir. Reaksiyon bakır çinko oksit katalizörlüğünde 453 K'de toplam 5.0 MPa hidrojen gazı basıncında yapılmıştır. Ayrıca çalışma dahilinde δ -valerolakton (altı halkalı)un 1,5-pentandiole dönüşümü ve ϵ -kaprolakton (yedi halkalı) 1,6-hegzandiole dönüşüm reaksiyonları da incelenmiştir. Reaksiyonların mekanizmalarını ve ara ürünlerini belirlemek için çalışmalar yapılmıştır [49].



Şekil 1.25 γ -Butirolakton'un hidrojenasyonu

Ziegler ve arkadaşları çalışmalarında bazı kaliks[4]aren türevlerinin (1a,1b,2)n-oktilamin ve trietilamin ile kompleks oluşumları dört farklı çözücü içerisinde FT-IR ile incelenmiştir. Bu reaksiyonlardaki reaktantlar fenol-amin tipi bir etkileşime maruz kalır ve eşzamanlı olarak ligantları karbonil grupları ile alifatik

aminlerin amonyum tuzlarının koordinatif etkileşmesi meydana gelir. Reaksiyon ortamında meydana gelen değişimler alınan FT-IR spektrumlarıyla belirlenmiştir [50].



Şekil 1.26 Bazı kaliks[4]aren türevleri

Ziegler diğer bir çalışmasında tetraamido-tipi kaliks[4]aren türevlerinin bazı alkali ve toprak alkali metal kompleks oluşumlarını FT-IR ve FT-Raman spektroskopilerini kullanarak incelenmiştir. Çalışmada beş farklı kaliksarenin Li⁺, Na⁺, K⁺, Ca⁺², Tl⁺, Tl⁺³, Zn⁺² ile kompleks oluşumları asetonitril çözücüsü içinde FT-IR ile incelenmiştir. Ayrıca bu kaliksarenlerin bazı yüzey kompleks oluşumları DRIFTS (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectra) yöntemi ile incelenmiştir. Bu yüzey kompleksleri kaliksaren çözeltilerinin NaCl, KCl, KBr ve CaF₂ yüzeylerinin üzerine yayılması ve çözücünün yavaşça kurutulması ile elde edilmiştir. Daha sonra bu yüzeylerin DRIFTS yöntemi ile IR spektrumları alınarak karşılaştırma ve yorum yapılmıştır. Bu yüzey komplekslerinin FT-Raman ölçümleri de alınarak kompleksleşme incelenmiştir [51,52].

Çalışmamızda da kullandığımız 2,6-bis(3,5-dimetil-N-pirazoil)piridin (bdmpp) ligantı terpy benzeri liganttır. Terpy düşük ve yüksek oksidasyon basmağındaki metal iyonları ile bağlanabilen bir liganttır [53]. Terpy benzeri birçok 2,6-bis(pirazoil)piridin türevi ligant sentezlenmiş ve çeşitli geçiş metali kompleksleri hazırlanmıştır [54].

Protein içeren reaksiyonlar çok çeşitli mekanizmalara neden olabilmektedir. Bu tür reaksiyonlar çoğunlukla moleküler değişiklik ve birçok araürün içermektedir. Proteinler büyük moleküller olduğu için yapıdaki ufak değişiklikler IR spektrumlarında belirgin bir absorbans değişikliğine neden olmamaktadır. FT-IR cihazları iki spektrumun farkını alabildiği için iki spektrumun cihaz tarafından alınan fark spektrumu “difference spektra” olarak tanımlanır. Proteinler gibi büyük moleküler yapıda gerçekleşen bir reaksiyondaki değişiklik fark spektrum yöntemi ile belirlenebilir. Alınan difference spektrada sadece reaksiyonu meydana getiren grupların değişimleri gözlenmektedir [55].

1.4 Çalışmanın İçeriği

Organik reaksiyonların başlangıcı ve sonu değil, sürekli izlenmesi için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bu çalışmada biz de her organik kimyacı tarafından sıklıkla kullanılan infrared spektrometresi yardımıyla organik reaksiyonların sürekli izlenmesini çalışılmıştır. Çalışılan reaksiyonlar yeni reaksiyonlar olmasa da kullanılacak yöntem yeni ve orijinaldir. Reaksiyonların IR ile izlenmesi yeni bir durum değildir. Burada yeni olan reaksiyon başlangıcını background tanımlanmasıdır. Reaksiyon başlangıcının bg tanımlanması ileriki bölümlerde anlatılacak bazı avantajlara sahiptir. Bu yeni fikirden yola çıkılarak bazı organik reaksiyonların reaksiyon ortamlarında oluşan etkileşimler in-situ olarak incelenmiştir. Ayrıca reaksiyon ortamındaki değişimler izlenirken ortamdaki madde miktarları hakkında elde edilen bilgiler ışığında reaksiyon kinetiği hakkında da çalışma yapılmıştır.

Çalışma dahilinde IR cihazı kullanılarak ve geliştirilen yeni yöntem biraz modifiye edilerek bazı geçiş metallere çözelti ortamındaki kompleksleşmeleri hakkında bilgi edinilmiştir. Kompleksleşme koordinasyon kimyası çalışanların en önemli konularıdır. En önemli problem kompleksleşmenin gerçekleşip gerçekleşmediğinin ispatıdır. Bu amaçla en çok kullanılan ve en çok güvenilen yöntem kuşkusuz X-Ray analizidir. Ama bu analizi yapabilmek için kompleksin tek kristal olarak elde edilmesi gerekmektedir. Çözelti ortamında oluşturulan komplekslerin tek kristal olarak elde edilememesi en önemli problemlerin başında

gelmektedir. Çalışmada kullanılan yöntem bu probleme bir çözüm niteliğinde olduğu gibi kompleksleşmede metal karışımı ortamda liganın metal seçiciliği, kompleksleşmede metal/ligant oranları gibi birçok detaylı bilgi edinmeyi de mümkün kılmaktadır.

2. YÖNTEM ve MATERYAL

Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çalışmalarda kullanılan kimyasal malzemeler Merck, Fluka, Riedel firmalarından ticari olarak alınmış saflaştırılmaksızın kullanılmıştır. 1,3-indandion (ID) [56,57] ve 2,6-bis(3,5-dimetil-N-pirazoil)piridin (bdmpp) [58] literatüre göre sentezlenmiştir.

Kullanılan Aletler

Yapılan IR ölçümleri Perkin-Elmer Model BX 1600 cihazında hücre kalınlığı (ışık yolu uzunluğu) 0,015 mm CaF₂ sıvı hücresinde alınmıştır.

Elektronik Terazı: SHIMADSU LIBROR AEG-220, tartım kapasitesi 220 g, hassasiyet 0,1 mg, standart sapma $\leq 0,1$ mg

Magnetik Karıştırıcı: IKAMAG RH 2000 devir/dakika hızlı

Evaporatör: BUCHI Rotavapor R-200

UV Spektrofotometresi: Varian Cary 1E

Erime Noktası Tayin Cihazı: Electrothermal IA-9200

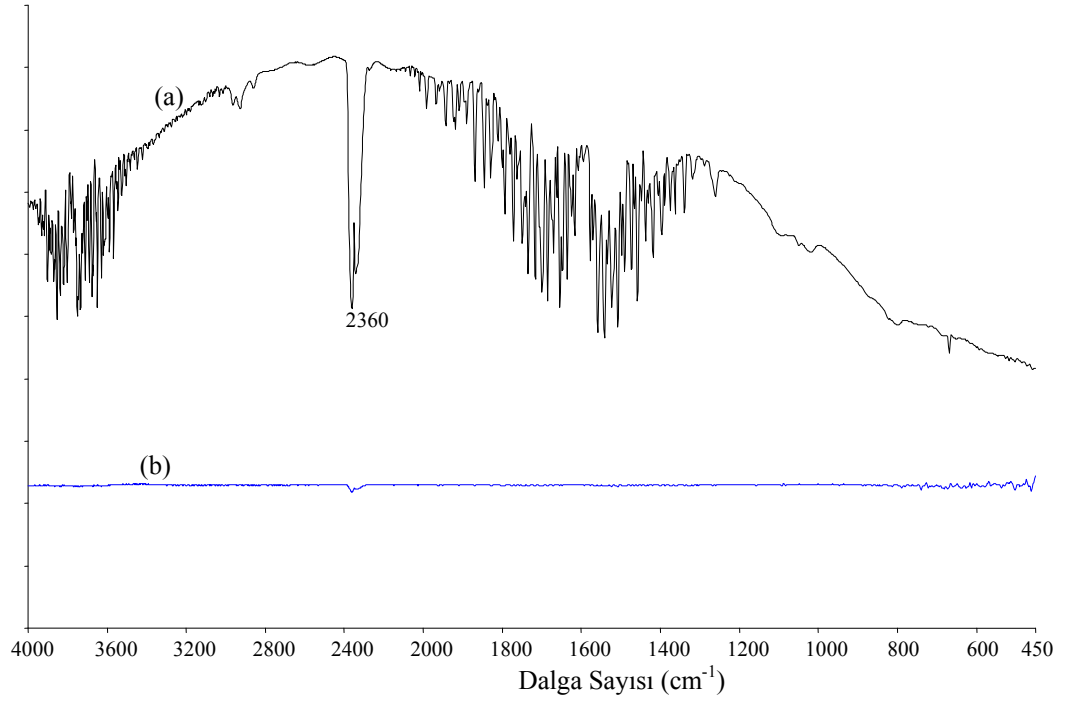
Otomatik Pipet: NICHIRYO Le (1000 μ l)

2.1 FT-IR' de Spektrum Alma Yöntemi

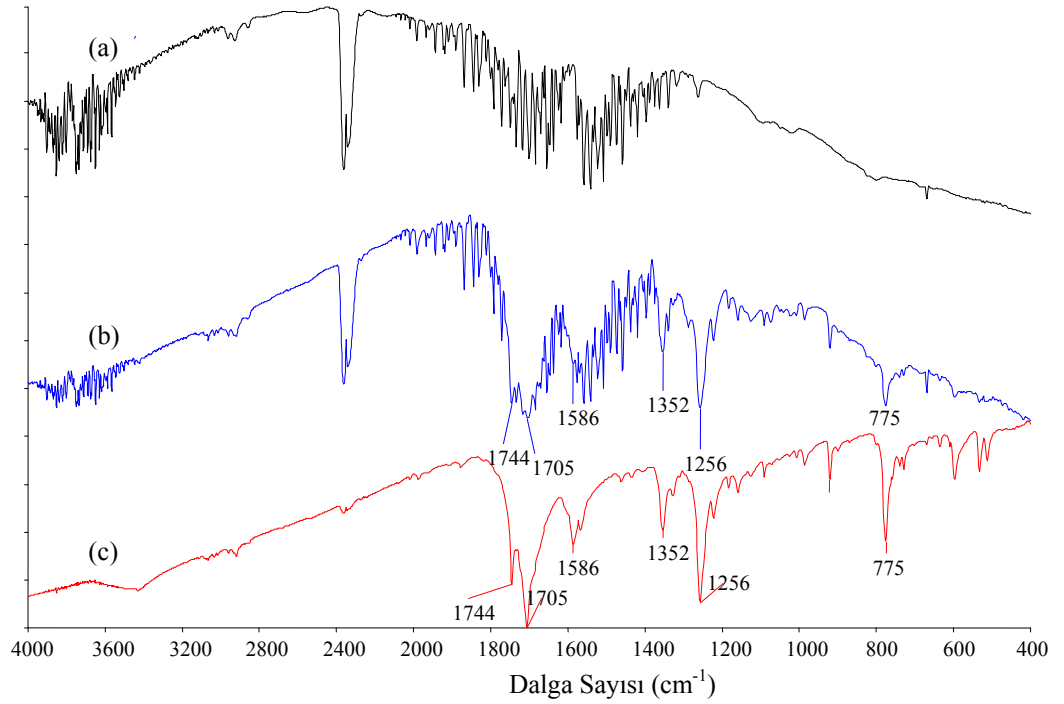
Uygulanan yeni yöntem açıklanmadan önce sıvı hücresinde IR spektrumunun nasıl alındığı anlatılacaktır. IR cihazında bir ölçüm yapabilmek için numune dışında girişim yapacak tüm bileşenlerin etkisini yok etmek gereklidir. Bu da ölçüm yapılmadan önce kör okutarak (background tanımlama) gerçekleştirilir.

Katı maddelerin IR spektrumları genellikle KBr pelleti hazırlanarak alındığı için boş KBr pelleti background okutularak daha sonra numunenin ölçümü yapılır. Cihaz homojen bir şekilde hazırlanan KBr+numune peletinden daha önce hazırlanan ve background olarak tanımlanan saf KBr peletinin spektrumlarını çıkarır (farkını alır). Fark olarak geriye sadece numuneden gelen pikler kalır. Bu pikler gözlem, okuma ve yorumlama açısından daha açık ve anlaşılırdır.

Katı maddelerin IR spektrumlarını alırken KBr kullanılmasının nedenlerinden biri de KBr'in IR absorpsiyonu vermemesidir. Buna rağmen boş KBr peletleri bg olarak okutularak kaydedilir. Çünkü KBr peletinin içinde olabilecek çok az bir nem yada safsızlıklar bile IR de absorpsiyon verecektir. Ayrıca IR cihazlarında numune haznesindeki ışık yolunda hava mevcuttur. Havanın içinde nem ve CO₂ gibi gazlar mevcuttur. KBr peleti bg okutularak kaydedildiğinde sadece KBr nin içindeki çok az nem ya da safsızlıktan kurtulmanın yanında bg tanımlanan anda ortamda bulunan girişim yapabilecek nem ve karbondioksitten kaynaklanan piklerden de kurtulunmuş olacaktır. Şekil 2.1a spektrumu saf KBr den hazırlanan peletin bg modunda okutulması ile elde edilmiştir. (a) spektrumunda 2360 cm⁻¹'deki CO₂ piki belirgin bir şekilde görülmektedir. Ayrıca o anda ortamda bulunan çok az safsızlık ve girişim yapacak nem de CO₂ titreşimleri yanında mevcuttur. (b) spektrumu ise saf KBr den hazırlanan peletin bg modunda okutularak kaydedilmesinden sonra "aynı" peletin IR cihazında tekrar okutulması ile elde edilen spektrumdur. Buradaki en önemli nokta bg tanımlandıktan sonra o anda ortamda bulunan bütün bileşenlerden gelen titreşimlerin sıfırlanmış olmasıdır. Bu mantık, bir maddenin kütlesinin tartımı işleminde tartılan nesnenin kendi kütlesini bulmak için içinde bulunduğu kabın darasını almak ve tartım sonrası toplam kütlede çıkarmak mantığına benzemektedir.



Şekil 2.1 (a) Saf KBr peletinin bg modunda, (b) saf KBr peletinin bg olarak kaydedilerek aynı peletin alınan IR spektrumları

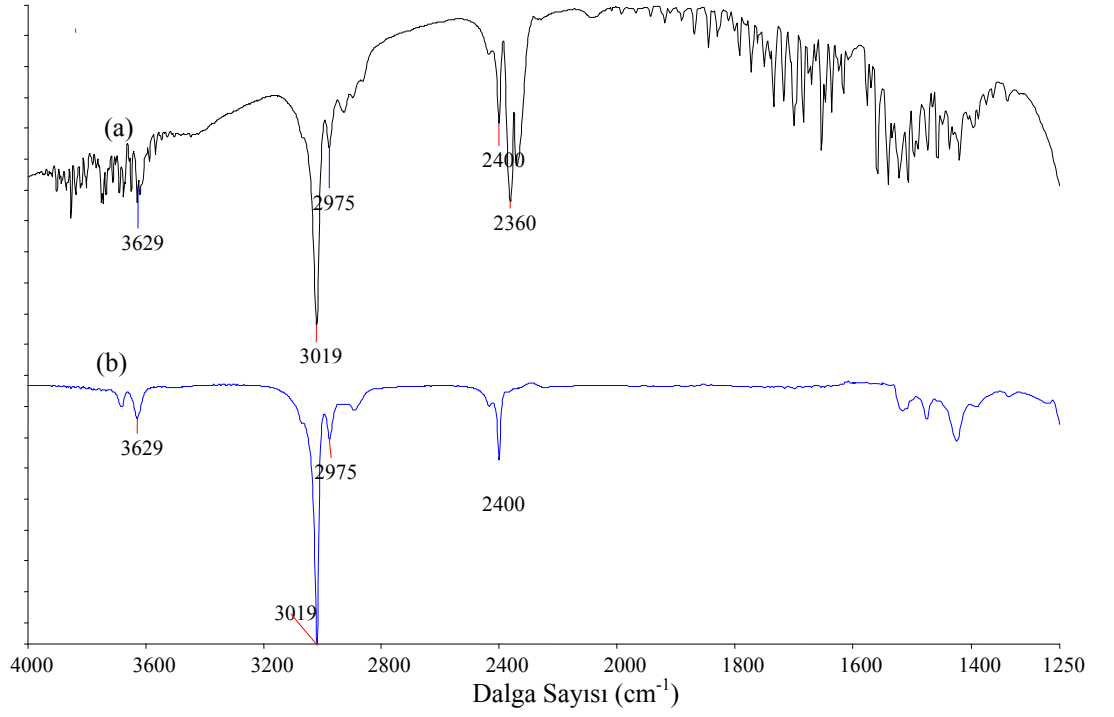


Şekil 2.2 (a) Saf KBr, (b) KBr+numune, (c) numunenin IR spektrumları

Şekil 2.2'deki spektrumlar sırasıyla saf KBr peletinin bg modunda okutulması (a) , KBr + numune ile hazırlanmış peletin bg modunda okutulması (KBr'den gelen

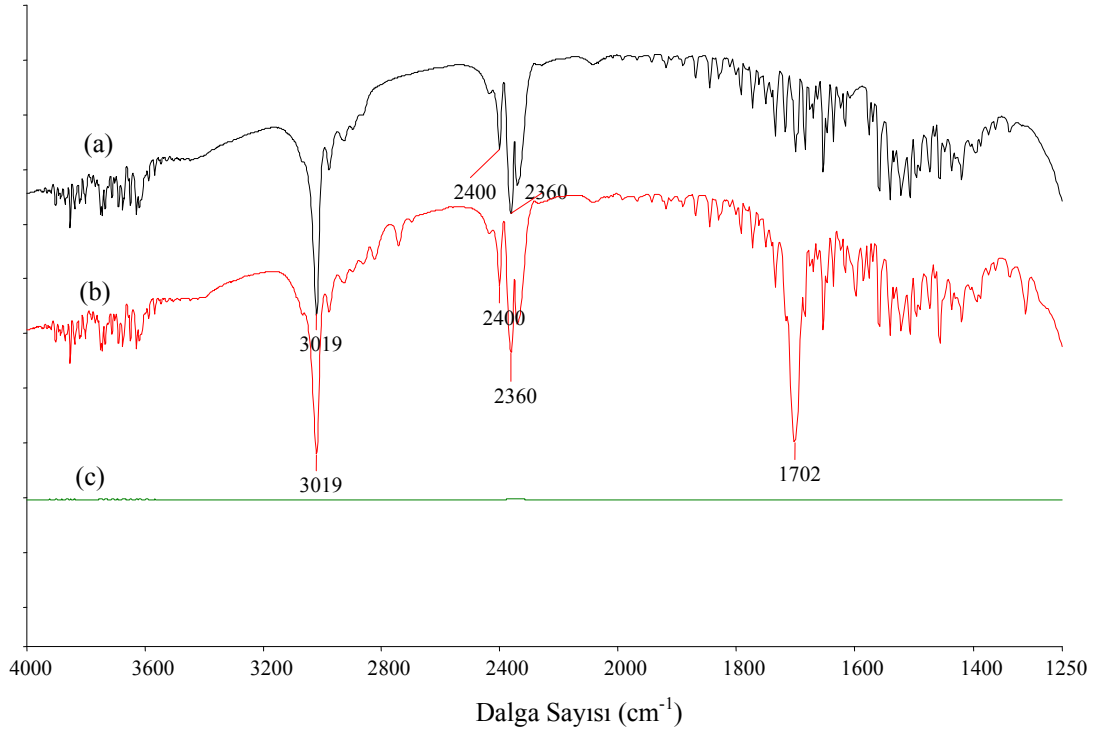
pikler iptal edilmemiş) (b) ve saf KBr peltinin bg tanımlandıktan sonra KBr + numune ile hazırlanan peletin okutulması (c) ile elde edilen spektrumlardır. Eğer saf KBr peleti bg olarak kaydedilmemiş olsaydı aldığımız bir numunenin spektrumu (b) spektrumunda gösterildiği gibi karışık olacaktır. Tuzun kendinden gelen, ışık yolunda bulunan diğer bileşenler hava ve nem spektrumun numune açısından değerlendirilmesini sorunlu hale getirecekti. Ama bg tanımlandıktan sonra alınan (c) spektrumundaki pikler temizdir, anlaşılırdır ve spektrumundaki tüm pikler sadece numuneden kaynaklanan piklerdir.

Bir çözücü içerisinde FT-IR spektrumu almak, kendisi IR aktif olmayan KBr'ye göre daha karışıktır. KBr ile yapılan analizin aksine sıvı hücrede yapılan ölçümlerde kullanılan çözücü de bir organik maddedir ve kendisinin de bir spektrumu vardır. Dolayısıyla çözücünden gelecek absorbanların yok edilmesi daha da önemlidir. Bu nedenle çözeltilerin IR spektrumu alınırken yapılacak işlem KBr'den biraz farklıdır ve dikkat gerektirmektedir. FT-IR spektrumu alınacak örneğin homojen bir çözelti olma zorunluluğundan dolayı, ölçümünü alacağımız maddenin hangi çözücü içerisinde homojen çözünürlüğü büyük önem kazanmaktadır. Çözeltilerde genellikle çözücü çok çok fazla çözünen ise oldukça azdır. Bir maddenin çözelti içinde IR spektrumunu alabilmek için, ortamda çok olan çözücü moleküllerini saf olarak önceden IR'de okutmak ve bunu kör olarak kaydederek sonraki okumada çözücünden gelen tüm piklerin ortadan kaldırılması gerekmektedir.



Şekil 2.3 (a) Saf kloroformun bg modunda, (b) kloroformun CCl₄ içinde hazırlanmış çözeltisinin IR spektrumları

Şekil 2.3'deki IR spektrumlarına bakıldığında kloroformun bg modunda okutulan (a) spektrumunda 3629, 3019, 2975 ve 2400 cm⁻¹'de kloroformdan gelen pikler görülmektedir. Bu spektrum bg olarak kaydedildiği zaman kloroformdan gelen tüm pikler bizim için sorun olmaktan çıkacak sadece ölçümü yapılacak maddeden gelecek pikler gözlenebilecektir. Ayrıca kloroform bg tanımlanırken ışık yolunda havada bulunan CO₂ mevcuttur. A spektrumunda ortamda bulunan CO₂'e ait 2360 cm⁻¹'de bir pik görülmektedir. Kloroform çözücüsü bg tanımlandığında aslında ortamda o anda bulunan CO₂ de bg tanımlanmış olmaktadır.



Şekil 2.4 (a) Kloroformun bg modunda, (b) benzaldehitin kloroform çözeltisinin bg modunda, (c) benzaldehit çözeltisinin bg modunda okutulup kaydedilmesinden sonra aynı çözeltinin alınmış IR spektrumları

Şekil 2.4(c) bize, saf çözücülerin bg modunda okularak bg olarak kaydedilebildiği gibi çözeltilerin de bg olarak kaydedilebileceğini göstermektedir. Şekil 2.4 (b)'de benzaldehitin kloroform çözeltisinin bg modunda kaydedilmiş spektrumu görülmektedir. Bu spektrumda 3019 ve 2400 cm^{-1} 'de kloroform pikleri 1702 cm^{-1} 'de benzaldehit piki ve 2360 cm^{-1} 'de CO_2 piki açıkça görülmektedir. (b) spektrumu bg olarak kaydedilmiş ve aynı benzaldehit çözeltisinin IR spektrumu alındığında (c) spektrumu elde edilmiştir. Sonuç olarak çözelti içindeki bütün bileşenlerden ve havadan gelecek etkiler sıfırlanmıştır. *Her hangi bir anda background tanımlamak o an ortamda bulunan tüm bileşenlerin piklerini ortadan kaldırmaktadır*". Bu bilgiler, yeni yöntemin temelini oluşturmaktadır.

IR cihazında çözelti içindeki bir maddenin spektrumunu alma işlemi aşağıdaki yollar takip edilerek kolaylıkla yapılabilmektedir

- İlk olarak çözeltinin hazırlandığı "**saf çözücü**" temiz bir şırınga yardımıyla IR sıvı hücresine aktarılır. Sıvı hücresi cihazda background modunda okularak kaydedilir.

- Sıvı hücresi temizlendikten sonra analizi yapılacak maddeyi içeren “**çözelti**” sıvı hücresine aktarılarak IR cihazında örnek olarak okutulmuş kaydedilir.
- İkinci işlemde cihaz otomatik olarak önceden background tanımlanan pikleri sonraki taramadan çıkarır ve fark alır. Fark ise sonradan ortama eklenen numunedir.

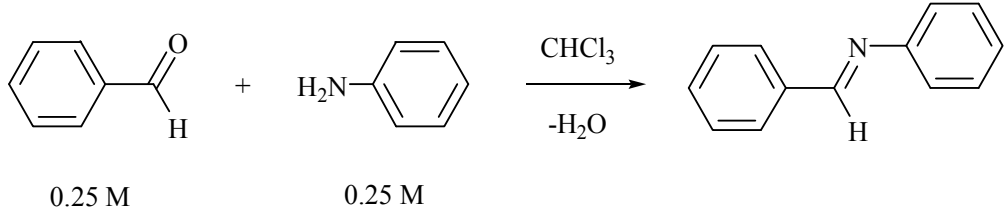
Yukarıda anlatılan çözelti içerisinde IR spektrumu alma ve analizinin bazı zorlukları da mevcuttur. Çünkü çözücüler de IR bölgesinde absorban veren organik moleküllerdir. IR cihazı çok hassas ölçüm alabilme özelliğine sahiptir. Çözücüler de belirli fonksiyonel gruplara sahip organik bileşiklerdir. Çözücülerin de fonksiyonel grupları gereği şiddetli absorban verdikleri dalga sayıları vardır. Çözücülerin çok şiddetli absorban verdikleri dalga sayısı aralıklarında ölçümü yapılacak numune de absorban veriyorsa bu absorbanları ölçmek mümkün olamamaktadır. IR spektrumları aslında fark spektrumlarıdır. Numunenin titreşimlerinden bg okutulan (çözücü veya KBr) spektrumunun titreşimlerinin farkıdır. Çözücünün çok şiddetli absorban verdiği aralıkta bu numuneden gelen çok az bir titreşimin ölçülmesi olanaksızdır. Çünkü bu durumda cihazın ölçüm sınırlarının dışına çıkılmaktadır. Bu da organik çözücülerin fonksiyonel gruplarının absorban verdiği aralıklarda ölçüm yapılamaması sonucunu ortaya çıkarmaktadır. Örneğin karbonil grubu içeren aseton çözücüsü içinde yine karbonil grubu içeren benzaldehitin IR spektrumunu almak mümkün olamamaktadır. Çözeltide IR spektrumu analizi çözücünün izin verdiği dalgasayı aralığında yapılabilmektedir. Bu da çözelti ortamında IR ölçümünün KBr ile yapılan ölçüme göre daha az tercih edilmesi sonucunu doğurur. Bu aralık ise çözücü moleküllerinin içerdiği fonksiyonel gruplarla doğrudan ilişkilidir. Bu nedenle her çözücü ile her dalga sayısında ölçüm almak mümkün değildir. Çözelti ortamında IR analizi yapabilmek için çalışılacak çözücünün izin verdiği aralık önceden araştırılmalıdır.



Şekil 2.5 Çalışmalarda kullanılan FT-IR CaF₂ sıvı hücresi

2.1.1 Reaksiyon Başlangıcını Bg Tanımlama Yöntemi

Bazı organik reaksiyonları eş zamanlı olarak ve sürekli FT-IR cihazı ile sıvı hücresinde izleyebilmek için tarafımızdan geliştirilen “**yeni yöntem**” kısaca anilin ve benzaldehitin iminleşme reaksiyonu (Şekil 2.6) üzerinde açıklanacaktır.



Şekil 2.6 Benzaldehit ile anilin iminleşme reaksiyonu

- Benzaldehit ve anilin eşit konsantrasyonlarda kloroformdaki çözeltileri hazırlanır ve daha sonra karşılaştırma yapabilmek için her iki giriş maddesinin de sıvı hücresinde FT-IR spektrumları alınır.
- Benzaldehit ve anilin eşit miktarlardaki çözeltileri karıştırıldıktan sonra CaF₂ hücresinde background (kör) modunda okutulur ve kaydedilir. Bu sayede reaksiyonun başlangıç anında ortamda bulunan tüm bileşenlerin (giriş maddeleri) titreşimleri sıfırlanmış olur.

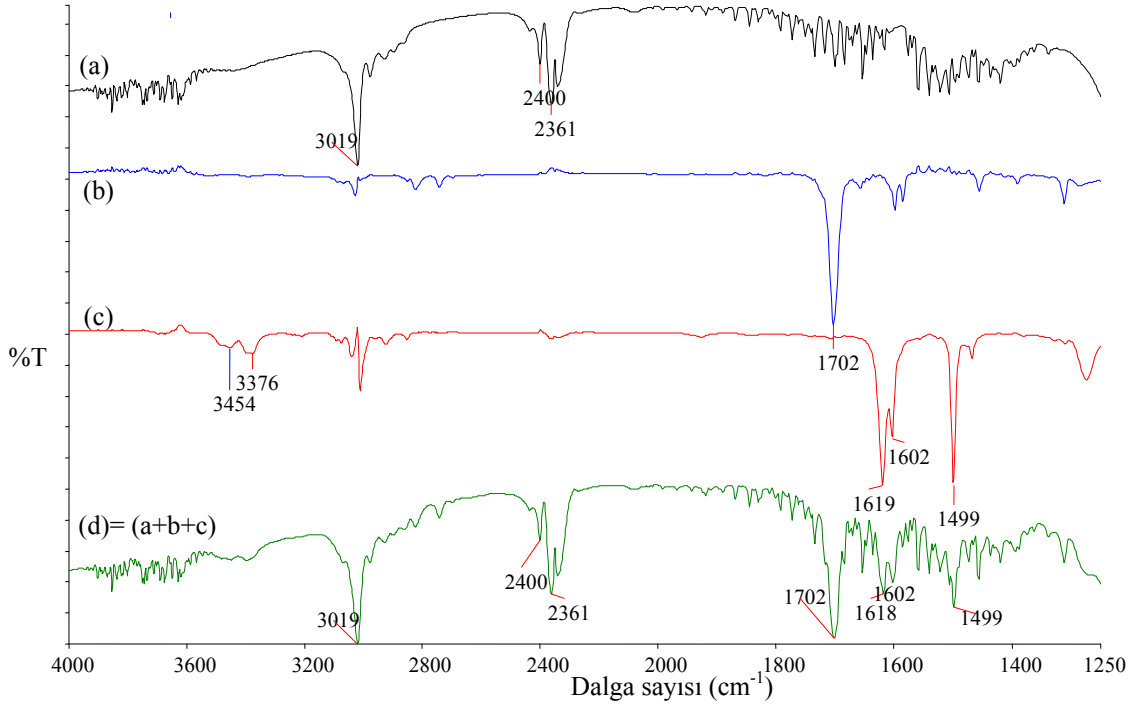
- CaF₂ hücresindeki reaksiyon karışımının belirli zaman aralıklarında FT-IR spektrumları alınır. (Reaksiyon izlenmesi süresince CaF₂ hücresi kapalı konumdadır.)
- Artan ve azalan pikler giriş maddeleri ve ürünle karşılaştırılır.
- Ürün ve giriş maddelerine ait olmayan bazı pikler de ara ürünler ve etkileşimler hakkında bilgi vermektedir.

Bu çalışmadaki en önemli nokta “*reaksiyon başlangıcının background tanımlanması*”dır. Bu sayede reaksiyonun başlangıcında ortamdaki her bir bileşenden kaynaklanan pikler cihaz tarafından yok kabul edilecektir. Reaksiyon başlangıcındaki IR spektrumu Şekil 2.4(c)’deki gibi düz çizgi haline getirilmiş olmaktadır. “*Zamanla reaksiyon ortamının alınan spektrumları sadece ortamda meydana gelen değişimlerden kaynaklanacaktır*”. Ayrıca reaksiyonun belirli bir anı da bg tanımlanabilmekte tüm etkiler ve pikler ortadan kaldırılıp düz çizgi spektrumu elde edilebilmektedir. Böylece o andan sonraki değişimler de izlenebilir. Bu işlem sayesinde sadece reaksiyon ortamında gerçekleşen değişimler izlenebilmektedir. Reaksiyon ortamındaki değişimler de reaksiyonda harcanan giriş maddeleri ve oluşan ürünlerden kaynaklanmaktadır. Bunun anlamı “sadece ortamda yeni oluşan ve ortamdaki uzaklaşan” bileşenlerin spektrumları ayrı eksen ve ayrı ayrı gözlenebilmektedir.

Şekil 2.7 kloroform, benzaldehit, anilin ve reaksiyonun başlangıcında background tanımlanan benzaldehit ve anilin karışımının IR spektrumları görülmektedir. Şekil 2.7 (a)’da gösterilen spektrum ise saf kloroformun bg modunda alınmış IR spektrumu olup 3019 cm⁻¹’de kloroformun C-H titreşimlerini içermektedir. Şekil 2.7 (b)’de görünen spektrum benzaldehitin kloroform çözücüsünde alınan IR spektrumudur. Bu spektrum alınırken kloroform bg tanımlanmıştır ve kloroformdan gelen herhangi bir pik bulunmamaktadır. Benzaldehitin C=O titreşiminden kaynaklanan pik 1702 cm⁻¹’de çıkmıştır. Şekil 2.7 (c) spektrumu da anilinin kloroform çözeltisinin IR spektrumudur. Anilinin spektrumu incelendiğinde 3376 ve 3454 cm⁻¹’deki –NH₂’nin simetrik ve asimetric gerilme titreşimleri ve 1619 cm⁻¹’deki –NH₂ düzlem içi eğilmesinden kaynaklanan pikler açıkça görülmektedir. Şekil 2.7 (d)’de gösterilen spektrum ise anilin ve benzaldehitin kloroform içinde

karıştırılması ile elde edilen çözeltinin bg modunda alınmış IR spektrumudur. Bu spektrumunda kloroformdan kaynaklanan 3019 cm^{-1} 'deki pik, anilinin aromatik titreşimlerinden kaynaklanan 1619 cm^{-1} 'deki pik ve benzaldehitin 1702 cm^{-1} 'deki C=O piki açıkça görülmektedir. Ayrıca bg modunda alınan a ve d spektrumlarında 2360 cm^{-1} 'deki pik ise havanın karbondioksitinden kaynaklanmaktadır. Bu noktada, çözücü (kloroform), anilin ve benzaldehitten gelen piklerin iptal edildiği ve bu anda ortamın yeniden taranmasının düz bir çizgi vereceği akılda bulundurulmalıdır.

Sonuç olarak Şekil 2.7 (a) spektrumundaki kloroformun bg modunda alınan spektrumu bg olarak tanımlandığında kloroform çözeltisi olarak hazırlanan benzaldehitin (b) ve anilinin (c) sıvı hücresinde alınan spektrumlarında kloroformdan gelen herhangi bir pik görülmemektedir. “**Yeni yöntem**” ise çözelti içinde gerçekleşen bazı reaksiyonları reaksiyon başlangıcını bg tanımlama temeline dayanmaktadır. Şekil 2.7 (d)'de gösterilen ve bg modunda alınmış kloroform, benzaldehit ve anilin içeren çözeltinin spektrumu bg olarak tanımlandığında reaksiyon başlangıcında ortamda olan tüm bileşenlerden (kloroform, anilin, benzaldehit) gelen pikler yok sayılmış olacaktır. Bg tanımlama işleminden sonra bu kloroform benzaldehit ve anilin içeren çözeltinin belirli zaman aralıklarında spektrumu alınarak reaksiyon ortamındaki değişimler izlenebilmektedir. Çözeltide zamanla anilin ve benzaldehitin reaksiyona girmesi ile yeni bir ürün oluşacak ve ortamdaki benzaldehit ve anilin miktarı azalacaktır. Reaksiyonun başlangıcı bg tanımlandığı için giriş maddelerindeki azalmalar ve ürünün oluşması açık bir şekilde görüntülenebilecektir.



Şekil 2.7 (a) Kloroform, (b) benzaldehit, (c) anilin, (d) kör (background olarak okutulmuş reaksiyon karışımının IR spektrumu)

2.2 Bazı Aromatik Aldehitlerle Anilinin İminleşme Reaksiyonlarının İncelenmesi

2.2.1 Benzaldehitte Anilinin İminleşme Reaksiyonu

Benzaldehitte anilinin iminleşme reaksiyonu bir reaksiyon balonunda bir mikropipet yardımıyla alınan 0,005 mol (0,503 ml) benzaldehit ile 0,005 mol (0,465 ml) anilinin 50 ml kloroform içinde oda sıcaklığında karıştırılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Saf ürün elde etme amaçlı olan bu aşamada reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 24 saat karıştırılmış ve reaksiyon karışımı evapore edilerek kloroform uzaklaştırılmıştır. Elde edilen katı etanolden kristallendirilmiştir. Saf ürünün IR spektrumu alınarak reaksiyon ortamını anlık izlemesi esnasında ürün oluşumunu anlamada kullanmak üzere kayıt altına alınmıştır.

Benzaldehit ile anilinin kloroform içerisindeki reaksiyonu yukarıdaki anlatılan “**yeni yöntem**” kullanarak FT-IR ile izlenmiştir. Bunun için öncelikle

benzaldehit ile anilinin kloroformdaki 0,25 molarlık çözeltileri hazırlanmıştır. Her iki çözeltiden 1' er ml alınıp temiz ve kuru bir beherde karıştırıldıktan sonra çözeltilerin karışımı temiz kuru bir enjektör yardımı ile mümkün olan en kısa zamanda sıvı hücreesine aktarılmıştır. Hazırlanan sıvı hücresi hemen FT-IR cihazında takılarak, çözeltilerin o anı background olarak okutulmuş ve kaydedilmiştir. Bu sayede ortamda bulunan çözücünden kaynaklanan pikler ve eklenen benzaldehit ve anilinden kaynaklanan pikler *“sanki saf bir çözücüyümiş gibi”* cihaz tarafından iptal edilmiştir. Çok hızlı gerçekleşen reaksiyonlarda ortamda bu süre içerisinde gerçekleşen tepkime ve değişimlerde yine önceden eklenen maddeler gibi cihaz tarafından yok farz edilmektedir. *“O zamana kadar olan tüm ekleme ve değişimlerin iptal edilmesi sayesinde, o andan itibaren alınan tüm spektrumlarda sadece o andan itibaren ortamda gerçekleşen değişimleri vermektedir”*. Bu çalışmada reaksiyonun gerçekleşmesi dışında eşit zaman aralıklarında spektrum alma sayesinde, reaksiyonun hızı hakkında da fikir sahibi olunabilmektedir. İncelenecek reaksiyonlarda, reaksiyon hızına bağlı olarak kendine özgü zaman aralıklarında FT-IR spektrumları alınarak spektrumlardaki değişimler izlenmiştir.

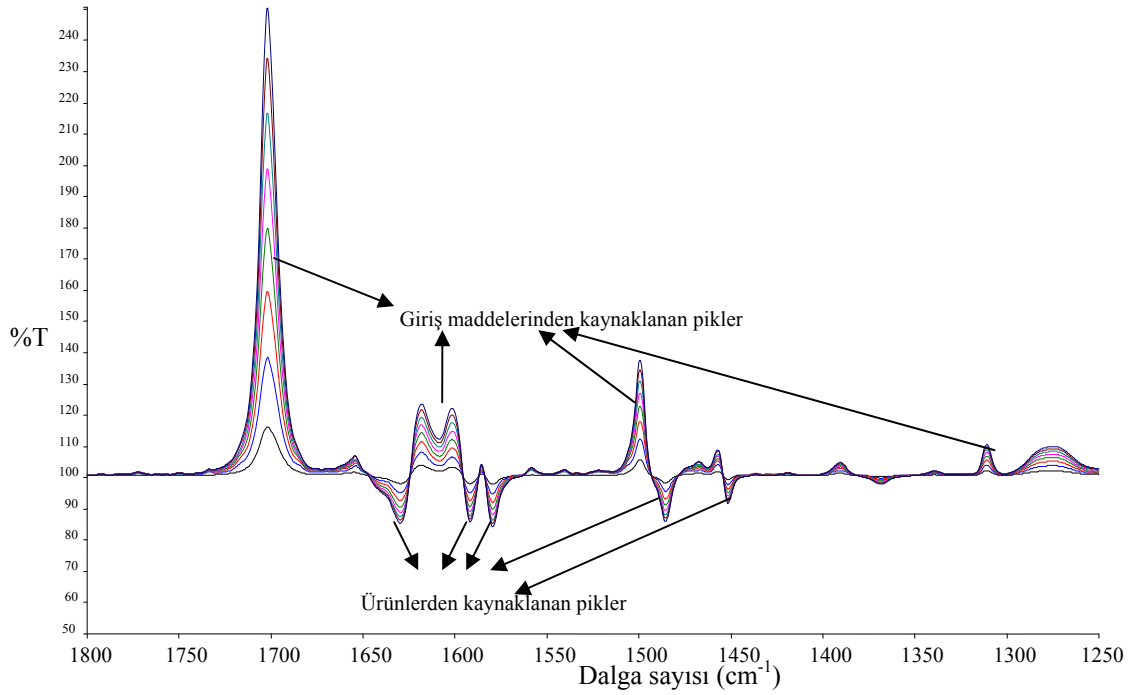
Şekil 2.9'da benzaldehit ile anilinin reaksiyonundan elde edilen spektrumlar görülmektedir. Karşılaştırma ve daha kolay anlaşılma açısından, daha önce spektrumları alınan, giriş maddeleri benzaldehit (a), anilin (b), reaksiyon ortamının belirli zaman aralıklarında taranması ile oluşan spektrum topluluğu ve önceden saf olarak elde edilen ürünün alınan (d) FT-IR spektrumlarındaki pikler açıkça görülmektedir.

Reaksiyon karışımının zamanla alınan FT-IR spektrumlarında klasik bir FT-IR spektrumuna göre biraz farklılıklar gözlenmektedir. Transmittans çizgisinin altında ve üstünde pikler içermektedir. Bu değişimler relatif transmittansın arttığı (%100'ün üzeri) veya azaldığı (%100'ün altı) anlamına gelmektedir. Bu da reaksiyon ortamındaki maddelerin konsantrasyonlarının değişiminden (azalma ve artış) kaynaklanmaktadır.

- Relatif transmitansın artması (transmitans çizgisinin üzerinde) ortamda ilgili dalgasayısındaki fonksiyonel grupların **azaldığı**, (klasik bir IR spektrumunun tersi)
- Transmitansın azalması (transmitans çizgisinin altında piklerin artması) da ilgili dalgasayısındaki fonksiyonel grupların ortamda **arttığı** anlamına gelir.
- Sonuç olarak **“sıfır “(0) transmitans çizgisinin (background) üzerinde çıkan pikler ortamda zamanla azalan giriş maddelerinden, transmitans çizgisinin altında çıkan pikler ise ortamda zamanla artan üründen kaynaklanmaktadır.”**

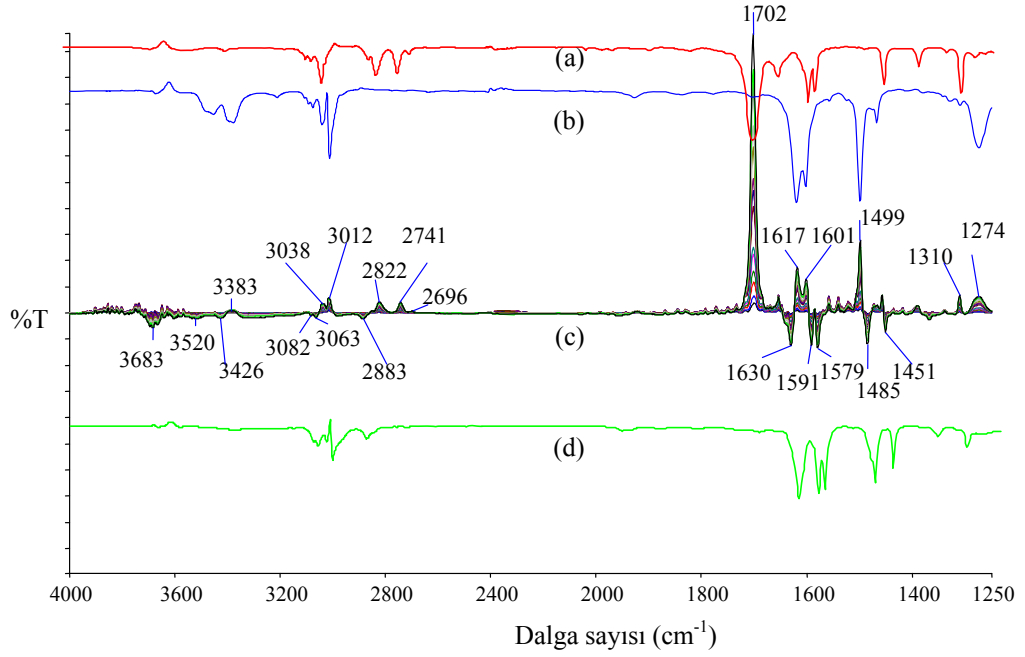
Şekil 2.8’deki reaksiyon ortamının zamanla alınan spektrumları ve önceden hazırlanan reaksiyona giren ve reaksiyon sonucunda oluşan ürünün spektrumları karşılaştırıldığında transmitans çizgisinin üzerinde elde edilen piklerin reaksiyona giren maddelere transmitans çizgisinin altında çıkan piklerin ise ürünlere ait olduğuna hiç kuşku yoktur. Çünkü ortamda reaksiyona girerek zamanla azalan giriş maddelerine ait piklerin şiddetlerinin de zamanla azalması beklenmektedir. Yöntemde reaksiyon başlangıcı bg tanımlandığı için başlangıçta ortamda olan maddeler cihaz tarafından yok kabul edilmiştir. Zamanla giriş maddelerindeki azalma ortamdan kaybolmaya işarettir ve transmitans çizgisinin üzerinde pikler vermektedir. Başlangıçta giriş maddelerinin belirli bir miktarının (reaksiyon karışımındaki başlangıç miktarları) ışık geçirgenliği reaksiyon başlangıcı bg tanımlanarak sıfır kabul edilmiştir. Reaksiyon ilerledikçe ortamda azalan giriş maddeleri ışık geçirgenliğinin % 100’ün daha da üzerine çıkmasına neden olmaktadır. Ayrıca reaksiyon ortamında zamanla oluşan ürünlerin transmitans çizgisinin alt tarafına doğru pikler vermesi gayet doğal ve beklenen bir durumdur. Reaksiyon ilerledikçe ürün oluşacak ve bu ürün de belirli dalga sayısında absorbanlar verecektir. **“Kullanılan reaksiyon başlangıcını bg tanımlama yönteminde reaksiyon ortamının spektrumlarını incelerken transmitans çizgisinin üzerinde çıkan piklerin giriş maddelerine transmitans çizgisinin altında çıkan piklerin ise ortamda oluşan ürünlere ait olduğu dikkate alınarak spektrumlar incelenmelidir.”** Bu durum ürün ve giriş maddelerinin aynı ortamda olmalarına

rağmen, ayrı ayrı spektrumlar gibi ele alınarak incelenme kolaylığı sonucunu vermektedir.



Şekil 2.8 Reaksiyon ortamında zamanla elde edilen spektrumların genel görünümü

Şekil 2.8'deki spektrumlar incelendiğinde, background tanımlama ortamdaki tüm bileşenleri sıfırladığı için transmittans eksenini %100 olarak düz bir çizgi halini almaktadır, zamanla alınan spektrumlarda ise transmittans çizgisinin üzerinde ve altında pikler görülmektedir. Burada dikkat edilmesi gereken en önemli nokta transmittans çizgisinin (%100) üzerindeki piklerin giriş maddelerine ait olması, transmittans çizgisinin (%100) altında olan piklerin ise ürünlere ait olmasıdır. Bu reaksiyon ortamının zamanla incelendiği reaksiyon ortamlarının izlenmesinde çok büyük bir avantajdır. Çünkü oluşan ürünlerle giriş maddelerinin piklerinin çakışması problemi ortadan kalkmıştır.

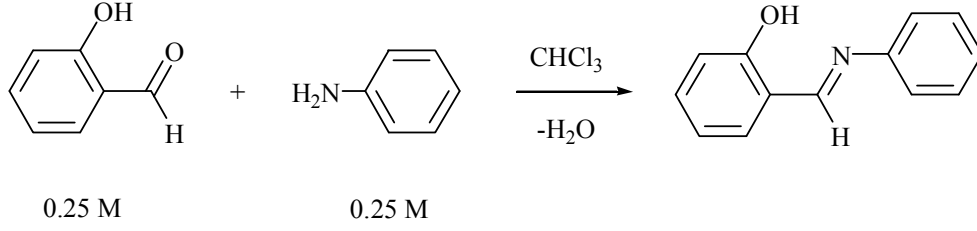


Şekil 2.9 (a) Benzaldehit, (b) anilin, (c) reaksiyon başlangıcı background tanımlanmış reaksiyon karışımının zamanla, (d) saf ürünün IR spektrumu

(a, b ve d spektrumları karşılaştırma işlemi daha görsel hale getirmek için transmittans ekseninde aşağı yada yukarı isteğe bağlı olarak hareket ettirilmiştir.)

FT-IR spektrumları incelenecek olursa benzaldehitin 1702 cm^{-1} 'deki $\text{C}=\text{O}$ piki ve anilinin 1617 cm^{-1} 'deki $-\text{NH}_2$ eğilme titreşimi transmittans çizgisinin üzerinde zamanla artmaktadır. Ürünün yeni oluşan $\text{C}=\text{N}$ bağından kaynaklanan 1630 cm^{-1} 'deki pik de transmittans çizgisinin altında zamanla artmaktadır. Reaksiyona giren maddelerin piklerinin transmittans çizgisinin üzerinde çıktığı ve ürünün piklerinin ise transmittans çizgisinin altında pikler verdiği buradan çok açık bir biçimde görülmektedir. ***“Reaksiyon ortamında sadece ürünün pikini gözlemek, yada başlangıç maddeleri ile ürünün piklerini farklı eksenlerde görmek, hem ürün oluşumunu hem de reaksiyonun mol oranları yada ürün verim yüzdesi hakkında bilgi edinmemize kolaylık sağlamaktadır.”*** Reaksiyon ortamındaki değişimlerin daha iyi anlaşılabilmesi için Şekil 3.2, 3.3, 3.4 ve 3.5’de spektrumlar daha açık bir şekilde verilmiştir.

2.2.2 Salisilaldehit ile Anilinın İminleşme Reaksiyonu



Şekil 2.10 Salisilaldehit ile anilinın iminleşme reaksiyonu

Salisilaldehit ile anilinın iminleşme reaksiyonu bir reaksiyon balonunda 0,005 mol (0,52 ml) salisilaldehit ile 0,005 mol (0,465 ml) anilinın 50 ml kloroform içinde oda sıcaklığında karıştırılarak gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 24 saat karıştırılmış ve reaksiyon karışımı evapore edilerek kloroform uzaklaştırılmıştır. Elde edilen katı etanolden kristallendirilmiştir. Ürünün sıvı hücresinde kloroform içindeki IR spektrumu alınarak ileriki çalışmalarda karşılaştırma yapmak için kaydedilmiştir.

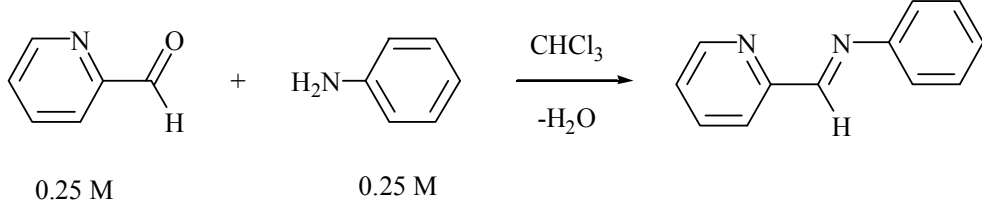
Yukarıda açıklanan yöntem (reaksiyon başlangıcını bg tanımlama yöntemi) kullanılarak salisilaldehitin anilinle iminleşme reaksiyonu kloroform içinde FT-IR sıvı hücresinde in-situ olarak incelenmiştir.

Bu işlem için salisilaldehitin ve anilinın 0,25 molarlık kloroform çözeltileri hazırlanmıştır. Her iki çözeltiden eşit hacimlerde alınıp kuru bir beher içinde karıştırılmıştır. Reaksiyon karışımı hızlı bir şekilde bir şırınga yardımıyla FT-IR sıvı hücresine aktarılmış ve reaksiyonun başlangıcı FT-IR cihazında bg modunda okutulmuş elde edilen spektrum bg olarak kaydedilmiştir. Reaksiyon ortamındaki değişimler her 3 dakikada bir alınan IR spektrumları ile incelenmiştir. Reaksiyonun ilerlemesi reaksiyon ortamının belirli zamanlarda alınan FT-IR spektrumları ile incelenmiştir. Elde edilen spektrumlar şekil 3.7 ve 3.8’de gösterilmiştir.

2.2.3 Piridinkarbaldehit ile Anilinın İminleşme Reaksiyonu

0,005 mol (0,48 ml) piridinkarbaldehit ile 0,005 mol (0,465 ml) anilinın bir reaksiyon balonunda 50 ml kloroform içinde karıştırılmıştır. Reaksiyon karışımı bir

magnetik karıştırıcı yardımıyla 24 saat oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Oluşan sarı çözelti evapore edilerek elde edilen katı metanolden kristallendirilmiştir. Elde edilen katı ürünün IR spektrumu kloroform çözücüsü içinde alınarak karşılaştırmada kullanılmak üzere kaydedilmiştir.



Şekil 2.11 Piridinkarbaldehit ile anilin iminleşme reaksiyonu

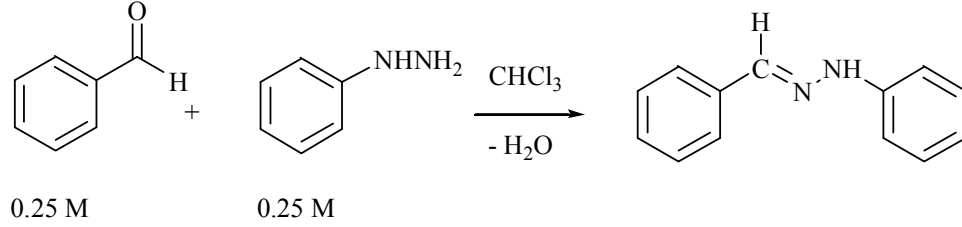
Reaksiyon başlangıcını bg tanımlama yöntemi kullanılarak piridinkarbaldehitin anilinle iminleşme reaksiyonu kloroform içinde FT-IR sıvı hücresinde in-situ olarak incelenmiştir.

Piridinkarbaldehitin ve anilin 0,25 molarlık kloroform çözeltileri hazırlanmıştır. Her iki çözeltilerden eşit hacimlerde alınıp kuru bir beher içinde karıştırılmıştır. Reaksiyon karışımı hızlı bir şekilde bir şırınga yardımıyla FT-IR sıvı hücresine aktarılmış ve reaksiyonun başlangıcı FT-IR cihazında bg modunda okutulmuş ve elde edilen spektrum bg olarak kaydedilmiştir. Reaksiyon ortamındaki değişimler her 3 dakikada bir alınan IR spektrumları ile incelenmiştir. Reaksiyonun ilerlemesi reaksiyon ortamının belirli zamanlarda alınan FT-IR spektrumları ile incelenmiştir. Elde edilen spektrumlar şekil 3.10 ve 3.11’de gösterilmiştir.

2.2.4 Benzaldehit ile Fenilhidrazinin Hidrazon Oluşturma Reaksiyonu

İlk olarak reaksiyon bir reaksiyon balonunda 0,0025 mol (0,25 ml) benzaldehit ile 0,0025 mol (0,25 ml) fenilhidrazin 20 ml kloroform içinde oda sıcaklığında karıştırılarak gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 24 saat karıştırılmış ve kloroform evapore edilerek uzaklaştırılıp ham ürün elde edilmiştir. Ham ürün etanolden kristallendirilerek saflaştırılmıştır. Elde edilen saf hidrazon ürününün kloroform içerisinde FT-IR spektrumu alınarak eş zamanlı

reaksiyon ortamının gözlenmesi esnasında karşılaştırma amaçlı kullanılmak üzere kaydedilmiştir.



Şekil 2.12 Benzaldehitin fenilhidrazinle hidrazon oluşturma reaksiyonu

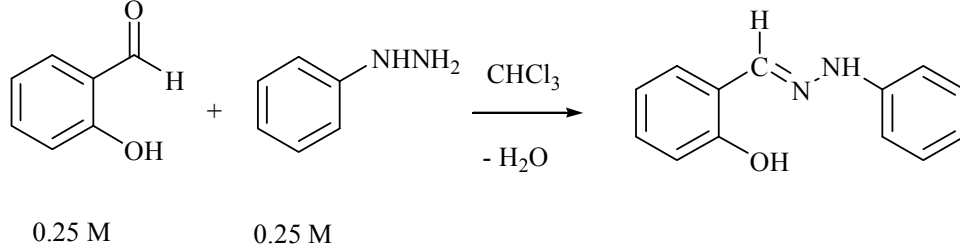
Yeni yöntem kullanılarak benzaldehitin fenilhidrazin ile hidrazon oluşturma reaksiyonu kloroform içinde FT-IR sıvı hücresinde in-situ olarak incelenmiştir.

Reaksiyonu IR ile in-situ olarak izleyebilmek için öncelikle benzaldehitin ve fenilhidrazinin 0,25 molarlık kloroform çözeltileri hazırlanmıştır. Her iki çözeltilerden eşit hacimlerde alınıp temiz kuru bir beher içinde karıştırılmıştır. Reaksiyon karışımı homojeniteyi sağlar sağlamaz hızlı bir şekilde (tepkime başlangıç anını yakalamak ya da en azından mümkün olduğunca başlangıca yakın bir an yakalamak amaçlı) bir şırınga yardımıyla FT-IR sıvı hücresine aktarılmış ve reaksiyonun başlangıcı FT-IR cihazında bg modunda okutulularak elde edilen spektrum bg olarak kaydedilmiştir. Reaksiyon ortamındaki değişimler her 2 dakikada bir alınan IR spektrumları ile incelenmiştir. Elde edilen spektrumlar şekil 3.13 ve 3.14’de gösterilmiştir.

2.2.5 Salisilaldehitte Fenilhidrazinin Hidrazon Oluşturma Reaksiyonu

Salisilaldehitte fenilhidrazinin hidrazon oluşturma reaksiyonu bir reaksiyon balonunda 0,0025 mol (0,26 ml) salisilaldehit ile 0,0025 mol (0,25 ml) fenilhidrazin 20 ml kloroform içinde oda sıcaklığında karıştırılarak gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 24 saat bir magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmış ve reaksiyon karışımı evapore edilerek kloroform uzaklaştırılmıştır. Elde edilen ham ürün etanolden kristallendirilmiştir. Saf ürünün kloroform içindeki

IR spektrumu sıvı hücresi yardımıyla alınarak ileriki çalışmalarda karşılaştırma yapmak için kaydedilmiştir.



Şekil 2.13 Salisilaldehitin fenilhidrazinle hidrazon oluşturma reaksiyonu

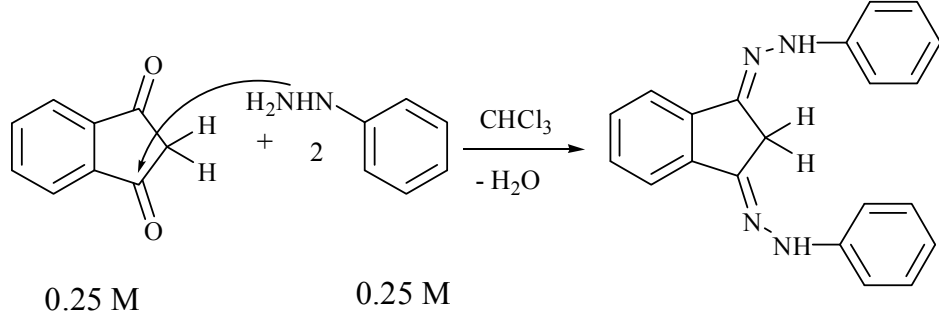
Reaksiyon başlangıcını bg tanımlama yöntemi kullanılarak salisilaldehitin fenilhidrazin ile hidrazon oluşturma reaksiyonu kloroform içinde FT-IR sıvı hücresinde in-situ olarak incelenmiştir.

Reaksiyonu FT-IR ile in-situ olarak izleyebilmek salisilaldehitin ve fenilhidrazinin 0,25 molarlık kloroform çözeltileri hazırlanmıştır. Her iki çözeltilerden 1'er ml alınıp kuru bir beher içinde karıştırılmıştır. Reaksiyon karışımı hızlı bir şekilde bir şırınga yardımıyla FT-IR sıvı hücresine boşluk kalmamasına dikkat ederek aktarılmış ve reaksiyonun başlangıcı FT-IR cihazında bg modunda okutularak elde edilen spektrum bg olarak kaydedilmiştir. Reaksiyon ortamındaki değişimler her 3 dakikada bir alınan IR spektrumları ile incelenmiştir. Reaksiyonun ilerlemesi reaksiyon ortamının 3 dakikada bir alınan FT-IR spektrumları ile incelenmiştir. Salisilaldehitin, fenilhidrazinin ve reaksiyon ortamının belirli zaman aralıklarında ve ürünün kloroform içinde alınan spektrumları şekil 3.16 ve 3.17'de gösterilmiştir.

2.2.6 1,3-İndandionun Fenilhidrazin ile Kloroform İçerisindeki Reaksiyonu

1,3-indandionun fenilhidrazinin hidrazon oluşturma reaksiyonu 0,0025 mol (0,365 g) 1,3-indandion ile 0,005 mol (0,5 ml) fenilhidrazin 40 ml kloroform reaksiyon balonunda oda sıcaklığında karıştırılarak gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 24 saat karıştırılmıştır. Ortamdaki kloroform evapore edilerek uzaklaştırılmıştır. Elde edilen katı ürün metanolden kristallendirilmiştir.

Ürünün sıvı hücresinde kloroform içindeki IR spektrumları alınarak reaksiyon ortamlarının ve giriş maddelerinin spektrumu ile karşılaştırma yapmak için kaydedilmiştir.



Şekil 2.14 ID'un fenilhidrazinle kloroformdaki reaksiyonu

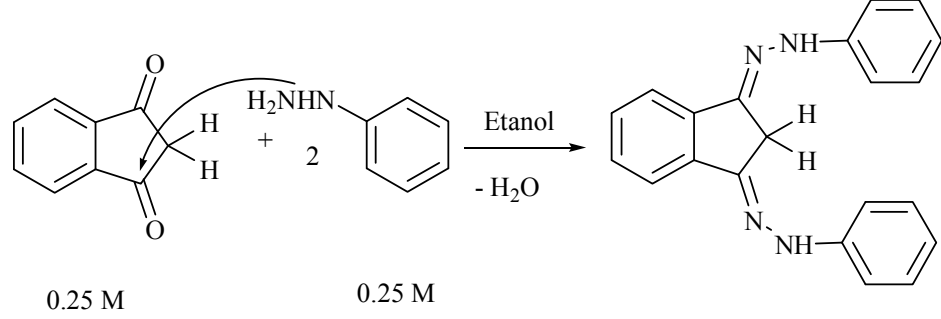
Reaksiyon başlangıcını bg tanımlama yöntemi kullanılarak 1,3-indandionun fenilhidrazin ile hidrazon oluşturma reaksiyonu kloroform içinde FT-IR sıvı hücresinde in-situ olarak incelenmiştir.

Reaksiyonları FT-IR ile in-situ olarak izleyebilmek 1,3-indandionun 0,25 M ve fenilhidrazinin 0,5 molarlık kloroform çözeltileri ayrı ayrı hazırlanmıştır. Her iki kloroform çözeltiden 1' er ml alınıp kuru bir beher içinde karıştırılmıştır. Reaksiyon karışımı hızlı bir şekilde bir şırınga yardımıyla FT-IR sıvı hücresine aktarılmış ve reaksiyonun başlangıcı FT-IR cihazında bg modunda okutularak elde edilen spektrum bg olarak kaydedilmiştir. Reaksiyon ortamındaki değişimler her 3 dakikada bir alınan IR spektrumları ile incelenmiştir. Reaksiyonun ilerlemesi reaksiyon ortamının 3 dakikada bir alınan FT-IR spektrumları ile incelenmiştir. 1,3-indandionun, fenilhidrazin ve reaksiyon ortamının belirli zaman aralıklarında ve ürünün kloroform içinde alınan spektrumları şekil 3.19'da gösterilmiştir.

2.2.7 1,3-İndandionun Fenilhidrazin ile Etanol İçerisindeki Reaksiyonu

1,3-indandionun fenilhidrazinin hidrazon oluşturma reaksiyonu gerçekleştirmek için 0,0025 mol (0,365 g) 1,3-indandion ile 0,005 mol (0,5 ml) fenilhidrazin 40 ml etanol reaksiyon balonunda karıştırılmıştır. Reaksiyon karışımları oda sıcaklığında 24 saat boyunca bir magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmıştır. Ortamdaki etanol evapore edilerek uzaklaştırılmıştır. Elde edilen

katı ürün metanolden kristallendirilmiştir. Saflaştırılan ürün etanol içinde çözülerek sıvı hücresinde IR spektrumu alınarak reaksiyon ortamlarının ve giriş maddelerinin spektrumları ile karşılaştırma yapmak için kaydedilmiştir.

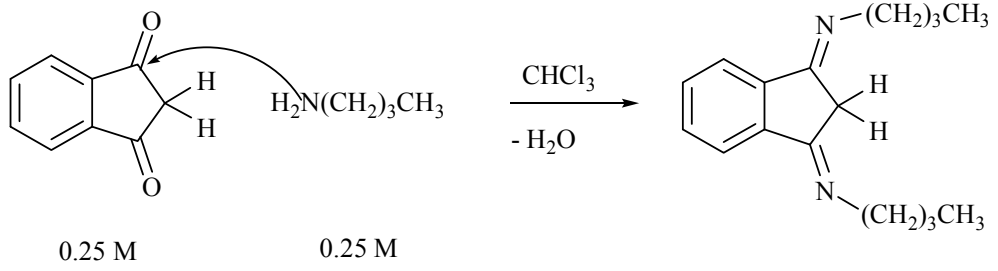


Şekil 2.15 ID'un fenilhidrazinle etanol içindeki reaksiyonu

Reaksiyonları FT-IR ile in-situ olarak izleyebilmek için 1,3-indandionun 0,25 M ve fenilhidrazinin 0,5 molarlık etanol çözeltileri ayrı ayrı hazırlanmıştır. Her iki etanol çözeltiliden 1'er ml alınıp kuru bir beher içinde karıştırılmıştır. Reaksiyon karışımı hızlı bir şekilde bir şırınga yardımıyla FT-IR sıvı hücresine aktarılmış ve reaksiyonun başlangıcı FT-IR cihazında bg modunda okutularak elde edilen spektrum bg olarak kaydedilmiştir. Reaksiyon ortamındaki değişimler her 3 dakikada bir alınan IR spektrumları ile incelenmiştir. Reaksiyonun ilerlemesi reaksiyon ortamının üç dakikada bir alınan FT-IR spektrumları ile incelenmiştir. 1,3-indandionun, fenilhidrazin ve reaksiyon ortamının belirli zaman aralıklarında ve ürünün etanol içinde alınan spektrumları şekil 3.21'de gösterilmiştir.

2.2.8 1,3-indandionun Bütilamin ile Kloroform İçerisindeki Reaksiyonu

1,3-indandionun bütilamin ile iminleşme reaksiyonu 0,0025 mol (0,365 g) 1,3-indandion ile 0,005 mol (0,36 g) bütilaminin 40 ml kloroform içinde bir reaksiyon balonunda oda sıcaklığında karıştırılarak gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 24 saat karıştırılmıştır. Ortamdaki kloroform evapore edilerek uzaklaştırılmıştır. Elde edilen katı metanolden kristallendirilmiştir. Ürünün sıvı hücresinde kloroform içindeki IR spektrumları alınarak in-situ incelemelerde reaksiyon ortamlarının ve giriş maddelerinin spektrumları ile karşılaştırma yapmak için kaydedilmiştir.



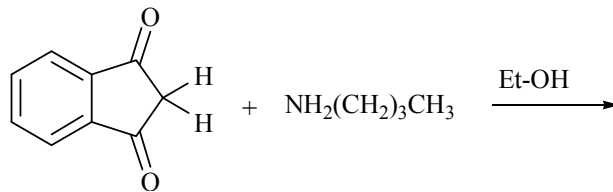
Şekil 2.16 ID'un bütülinle kloroformdaki reaksiyonu

Reaksiyon başlangıcını bg tanımlama yöntemi kullanılarak 1,3-indandionun bütülin ile iminleşme reaksiyonu kloroform içinde FT-IR sıvı hücresinde in-situ olarak incelenmiştir.

Reaksiyonu IR ile in-situ olarak izleyebilmek için ilk olarak 1,3-indandionun 0,25 M ve bütülinin 0,5 M kloroform çözeltileri hazırlanmıştır. Her iki çözeltilerden eşit hacimlerde alınıp kuru bir beher içinde karıştırılmıştır. Reaksiyon karışımı hızlı bir şekilde bir şırınga yardımıyla FT-IR sıvı hücresine aktarılmış ve reaksiyonun başlangıcı FT-IR cihazında bg modunda okutularak elde edilen spektrum bg olarak kaydedilmiştir. Reaksiyon ortamındaki değişimler her 3 dakikada bir alınan IR spektrumları ile incelenmiştir. Elde edilen spektrumlar şekil 3.23'de gösterilmiştir.

2.2.9 1,3-İndandionun Bütülin ile Etanol İçerisindeki Reaksiyonu

1,3-indandionun bütülin ile reaksiyonu 0,0025 mol (0,365 g) 1,3-indandion ile 0,005 mol (0,36 g) bütülinin 40 ml etanol içinde bir reaksiyon balonunda oda sıcaklığında karıştırılarak gerçekleştirilmiştir. Koyu renkli reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 120 saat karıştırılmıştır. Ortamdaki etanol evapore edilerek uzaklaştırılmıştır. Ürünün sıvı hücresinde etanol içindeki IR spektrumları alınarak reaksiyon ortamlarının ve giriş maddelerinin spektrumları ile karşılaştırma yapmak için kaydedilmiştir.



Şekil 2.17 ID'un bütülinle etanoldeki reaksiyonu

Reaksiyon başlangıcını bg tanımlama yöntemi kullanılarak 1,3-indandionun bütülamini ile iminleşme reaksiyonu etanol içinde FT-IR sıvı hücresinde in-situ olarak incelenmiştir.

Reaksiyonu IR ile in-situ olarak izleyebilmek için, 1,3-indandionun 0,25 M ve bütülamini 0,5 M etanol çözeltileri hazırlanmıştır. Her iki çözeltilerden bir mikropipet yardımıyla 1'er ml alınıp kuru bir beher içinde karıştırılmıştır. Reaksiyon karışımı hızlı bir şekilde bir şırınga yardımıyla FT-IR sıvı hücresine aktarılmış ve reaksiyonun başlangıcı FT-IR cihazında bg modunda okutulmuş elde edilen spektrum bg olarak kaydedilmiştir. Reaksiyon ortamındaki değişimler 10., 20., 60., 200., 1000., 2000. ve 5000. dakikalarda alınan IR spektrumları ile incelenmiştir. Reaksiyonun ilerlemesi reaksiyon ortamının belirli zamanlarda alınan FT-IR spektrumları ile incelenmiştir. Elde edilen spektrumlar şekil 3.24'de gösterilmiştir.

2.3 Reaksiyon Kinetiğinin Background Tanımlama Yöntemiyle İncelenmesi

Kimyasal reaksiyonların hızına yönelik bilgi edinebilmenin en uygun yolu, reaksiyona giren veya reaksiyon ürünlerinden birisinin mol sayısındaki değişimi zamana karşı izlemektir. Genel olarak



şeklinde gösterilen kimyasal bir reaksiyonda, reaksiyon ortamında yer alan madde konsantrasyonlarının zamanla değişimi (oluşma ve harcanma hızları) ve tepkime hızı,

$$\text{HIZ} = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{3} \frac{d[C]}{dt} = \frac{d[D]}{dt} \quad (2.2)$$

bağıntısı ile birbirine bağlanır.

Reaksiyon hızı genellikle reaktant konsantrasyonlarının üstel ifadeleri ile orantılı olarak bulunur. Örneğin bir reaksiyonun hızı için,

$$\text{Hız} = k.[A][B] \quad (2.3)$$

ifadesi yazılması durumunda, bu reaksiyonun hızının A ve B gibi iki reaktantın molar konsantrasyonu ile orantılı olacağı bulunur, burada her bir reaksiyonun üstel kuvveti bir'dir. "k" katsayısı, reaksiyon için hız sabiti olarak adlandırılır. Hız sabiti konsantrasyona bağlı değildir ancak sıcaklığa bağlıdır. Deneysel olarak tayin edilen bu tip bir eşitlik reaksiyonun hız denklemi olarak adlandırılır.

Pek çok reaksiyonun,

$$\text{Hız} = k \cdot [A]^a [B]^b \quad (2.4)$$

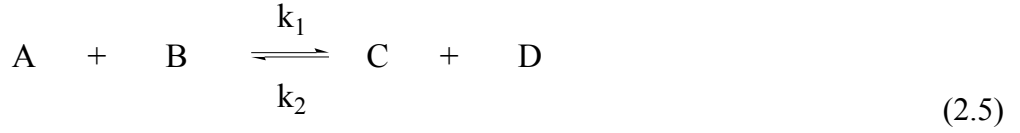
şeklinde yazılan bir hız denkleminde yer alan maddelerin (ürün veya giren) konsantrasyonları üzerindeki üs değerlerinin toplamı, maddelere göre reaksiyonun mertebesidir. Eşitlik 2.4'deki gibi bir hız denklemi olan bir reaksiyon A'ya ve B'ye göre birinci mertebededir ve reaksiyonun toplam mertebesi ikinci mertebededir. Bir reaksiyonun toplam mertebesi a+b+..... üs değerlerinin toplamıdır [59].

Bir reaksiyonun hızı reaktant ya da ürünlerden birisinin konsantrasyonu uygun kimyasal veya fiziksel yöntemlerle izlenerek bulunabilir. Örneğin; reaksiyon ortamından değişik zamanlarda örnekler alınarak çöktürme veya titrasyon gibi yolla izlenen maddenin konsantrasyonu belirlenir. Hızlı reaksiyonlarda veya analiz yönteminin yavaş sonuç vermesi halinde, ortamdaki örnekler seyreltme, soğutma, önleyici katma gibi işlemler uygulanarak reaksiyonun durdurulması veya yavaşlatılması sağlanır. Böylece örneğin ortamdaki en doğru madde konsantrasyonuna yakın bir değer elde edilir.

Reaksiyon sisteminin reaksiyon süresince değişen fiziksel bir özelliğini kaydetmek ya da gözlemek, ürün ya da girenlerin değişimlerinin izlenmesinden hızlı ve yararlı sonuçlar verebilmektedir. Gaz fazı reaksiyonlarında sistemin basıncı, hacim değişiminin söz konusu olduğu çözelti reaksiyonlarında sistemin hacmi izlenebilir. Polarimetri, refraktometri, kalorimetri, spektrofotometri gibi optik yöntemlerden ya da iletkenlik ölçümü, potansiyometri, polarografi gibi elektriksel yöntemlerden yararlanılır.

Günümüzde fiziksel yöntemlere dayalı hızlı sonuçlar verebilen, bilgisayarlarla desteklenmiş aletler bulunmaktadır. Reaksiyonun kısa bir anında çok sayıda veri alabilme avantajı yanında, çoğu kez reaksiyon sisteminden örnek almaya gerek olmadığı için reaksiyon gidişi de bozulmaz. Kinetik incelemelerin önemli amaçlarından birisi, reaksiyon hız sabitlerinin sayısal değerlerini bulmaktır. Reaksiyonların hız sabitleri diferansiyel yöntem ve integral yöntem denilen iki yaklaşımla belirlenir.

İntegral yöntemle her iki yönde ikinci dereceden ilerleyen farklı maddelerin katıldığı



reaksiyonunda zaman konsantrasyon ilişkisi aşağıdaki gibidir [60].

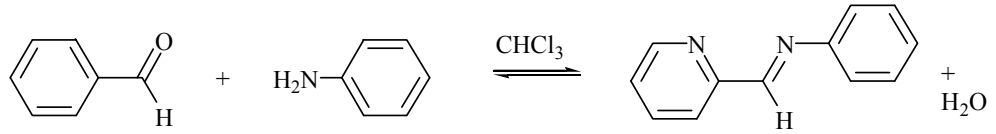
$$\ln \left[\frac{x([A]_0 - 2x_d) + x_d[A]_0}{[A]_0(x_d - x)} \right] = \frac{k_1 2[A]_0([A]_0 - x_d)}{x_d} t \quad (2.6)$$

Bir reaksiyonun kinetiği hakkında bilgi edinebilmek için belirli zamanlarda reaksiyon ortamındaki giriş maddelerinin veya ürünlerin miktarlarını bilmek gerekir. Bunun için de belirli zaman aralıklarında reaksiyon ortamındaki madde miktarları belirlenmelidir. Bu işlem çeşitli şekillerde ortamdaki maddelerin varlığının belirlenmesi ile mümkündür. Madde miktarlarının ortamdaki varlığı da çeşitli analitik ve spektroskopik yöntemler kullanılarak belirlenebilmektedir. Reaksiyon kinetiği incelenirken en sık kullanılan cihaz UV-Vis spektrofotometreleridir. Reaksiyon ortamında maddelerinin miktarlarının değişimi verdikleri UV absorbansları ölçülerek izlenir.

IR spektroskopisinde de maddelerin verdiği piklerin yükseklikleri yada alanları ortamdaki madde miktarı ile orantılı olduğu için IR ile de madde miktarı tayini yapmak mümkündür. Ayrıca kullanılan reaksiyon başlangıcını bg tanımlama yöntemiyle reaksiyon ortamındaki değişimler çok açık bir şekilde izlenebilmektedir. Reaksiyon ortamında meydana gelen giriş maddelerinin azalması ve ürünün

oluşumu kullanılan yöntemde aynı spektrum üzerinde incelenebilmektedir. Elde edilen spektrumlarda hem giren maddelerin hem de ürünlerin pikleri ayrı ayrı gözlenebilmektedir. Bu da bize reaksiyon kinetiğini giren maddeler yada oluşan ürünler üzerinden inceleme imkanı vermektedir.

2.3.1 Benzaldehit ile Anilinin Reaksiyonun Kinetiğinin İncelenmesi



Şekil 2.18 Benzaldehit ile anilinin iminleşme reaksiyon dengesi

Benzaldehit ile anilinin kloroform içindeki iminleşme reaksiyonunun kinetiğini incelemek için tarafımızdan önerilen yeni yöntem reaksiyon başlangıcını background tanımlama metodu kullanılmıştır. Benzaldehit ile anilinin reaksiyonunun kinetiğinin in-situ olarak FT-IR sıvı hücresinde incelenmiştir. Bunun için yapılan işlemler aşağıda basamak basamak anlatılmıştır.

1. Benzaldehitin ve anilinin 0,5 molarlık kloroformdaki çözeltileri hazırlanmıştır. Bu çözeltilerden eşit miktarlarda alınıp kuru bir beherde karıştırılmış ve bu karışım temiz bir şırınga yardımıyla hızla sıvı hücresinde aktarılmış ve karışım IR cihazında bg modunda okutulmuş kaydedilmiştir. Böylece o anda ortamda bulunan tüm titreşimler yok sayılmış olur.
2. Reaksiyon karışımının IR spektrumları her 3 dakikada bir kronometre ile ölçülerek kaydedilmiştir. Spektrum alma işlemine 90 dakika süreyle devam edilmiştir. (Yapılan ön denemelerde reaksiyon ortamında 90 dakikadan sonra herhangi bir değişimin olmadığı gözlenmiştir.)
3. Ayrıca benzaldehit ve anilinin kloroform içinde oda sıcaklığında bir reaksiyon balonunda gerçekleştirilen reaksiyondan elde edilen saf imin ürününün de kloroform içinde IR spektrumu alınarak diğer spektrumlarla karşılaştırmak için kaydedilmiştir.

4. Absorbans çizgisinin altında ve üstündeki artan ve azalan pikler giren maddelerin ve ürünün IR spektrumları ile karşılaştırılmıştır (Şekil 3.29).
5. Spektrumlarda genellikle $3000-4000\text{ cm}^{-1}$ 'de görünen ekstra piklerin reaksiyonun olası ara ürünlerine ve etkileşimlerine ait olabileceği yorumu yapılmıştır.

Bilindiği gibi IR spektrumlarındaki pik yükseklikleri ve pik alanları madde miktarı ile ilişkilidir. Bu nedenle reaksiyon ortamının zamanla alınan IR spektrumlarındaki pik yüksekliklerini yada alanlarını ortamdaki madde miktarları ile ilişkilendirmek mümkün olacaktır. Bu amaç için giriş maddeleri olan benzaldehit ve anilinin farklı konsantrasyondaki kloroform çözeltileri hazırlanmıştır. Bu çözeltilerdeki pik yükseklikleri ile konsantrasyon ilişkisi kurulmaya çalışılacaktır.

Reaksiyonun kinetiğinin inceleyebilmek için benzaldehit ve anilin farklı konsantrasyondaki çözeltilerinin pik yüksekliklerine karşı kalibrasyonu yapılmıştır. Buradaki amaç hangi pik yüksekliğinin ne kadar maddeye karşılık geldiğini bulabilmektir.

1. Anilinin ve bezaldehitin $0,25\text{ M}$ 'lık kloroformdaki çözeltileri (stok) hazırlanıp FT-IR spektrumları ilk spektrum olarak kaydedilir (pik yüksekliği H^0 olarak tanımlanmıştır).
2. Stok çözelti belirli oranlarda seyreltilerek toplam 10 farklı konsantrasyonda çözelti elde edilmiştir. Stok çözeltilerden bir mikropipet yardımıyla alınan 0.5 ml çözeltiye sırasıyla ayrı ayrı $0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0, 4.5, 5.0$ ' er ml kloroform eklenerek toplam 10 farklı konsantrasyonda çözelti elde edilmiştir (bu seyreltme işlemi hem benzaldehit ve hem de anilin çözeltileri için uygulanmıştır).
3. Pik yükseklikleri ile konsantrasyonun kalibrasyonu iki farklı şekilde yapılmıştır: a) Benzaldehitin ve anilinin seyreltilmiş 10 farklı konsantrasyondaki kloroform çözeltileri kloroform bg'na karşı okutulması ile elde spektrumları, b) Benzaldehit ve anilinin stok çözeltilerinin ($0,25\text{ M}$) background tanımlanmasından sonra seyreltilerek elde edilen 10 farklı

konsantrasyondaki çözeltilerin IR spektrumları alınarak elde edilen pik yükseklikleri karşılaştırılmıştır (Şekil 3.33, 3.34, 3.35 ve 3.36).

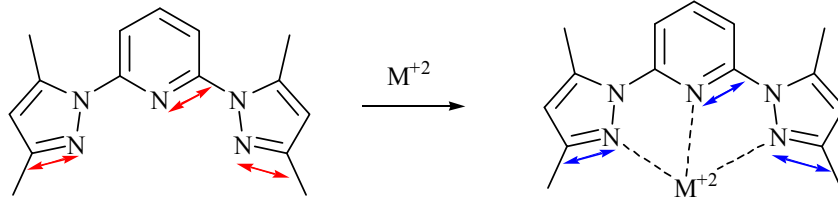
4. Seyreltilerek elde edilen çözeltilerin konsantrasyonları hesaplanmıştır. Daha sonra her spektrumdan bir pik seçilerek yükseklikleri ölçülmüştür.
5. Ölçülen pik yükseklikleri konsantrasyona karşı grafik edilmiştir (Şekil 3.38, 3.39 ve 3.40).

Anilin ve benzaldehit çözeltilerinin ayrı ayrı pik yükseklikleri ile konsantrasyon ilişkisi kurulmuştur. Anilin ve benzaldehitin kloroform içindeki reaksiyon kinetiğinin incelenmesi işleminde benzaldehitin en belirgin piki olan C=O titreşiminin pik yükseklikleri ele alınarak kinetik çalışma yapılmıştır (Diğer piklerle karşılaştırma yapılmış aynı oranda değiştiği gözlenmiş olmasına rağmen hata payını azaltma amaçlı olarak şiddeti en yüksek olduğu için C=O titreşimi tercih edilmiştir). Benzaldehitin ortamdaki azalma miktarı dikkate alınarak kinetik veriler düzenlenmiştir. Elde edilen kinetik veriler değişik kinetik denklemlerinde yerine konmuş ve hangi tür kinetik denkleme uyduğu araştırılmıştır.

2.4 Kompleksleşmede Metal-Ligant İlişkisi ve FT-IR Spektrumundaki Etkileri

Kompleksleşme reaksiyonlarında çoğu zaman bir bağın kırılıp yeni bir bağın oluşması söz konusu değildir. Ancak ligant ve metal ligantın sağladığı elektronları ortaklaşa kullanırlar. Bu da ligantın bağlarındaki elektron yoğunluğunun değişmesine sebep olur. FT-IR spektroskopi de moleküllerdeki bağ titreşimleri ile ilgilendiği için bir ligantın serbest hali ile metale bağlı kompleks hali arasında elektronik, sterik, stereoelektronik yada yapısal halinde farklılıklar ortaya çıkacaktır. Doğal olarak bu değişimler atomlar yada gruplar arasındaki bağ şiddetini etkileyecektir. Bu da FT-IR spektrumunda piklerin yerlerinde kayma yada şiddetlerinde değişimler ortaya çıkaracaktır. Sonuç olarak kompleksteki piklerde kaymalar olacaktır. Aşağıda kırmızı ve mavi oklarla gösterilen bağ titreşimleri farklı enerjide olacakları için yeni bağlardan kaynaklanan pikler olmayacak fakat liganttaki bağ titreşimlerinde değişikliklere sebep olacaktır. Ligant ve komplekste C=N bağlarının farklı enerjide titreşmeleri farklı yerlerde pik vermelerine neden

olacaktır. Bu da liganttaki C=N pikinin komplekste farklı bir dalga sayısına kayması sonucunu ortaya çıkaracaktır.

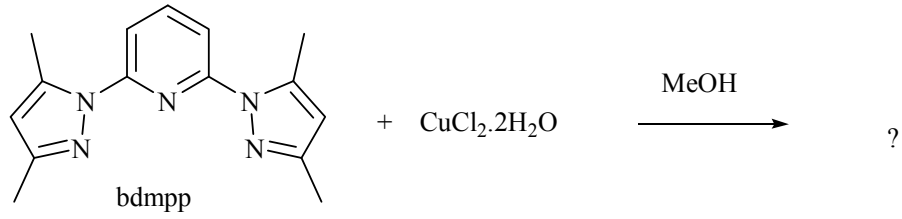


Şekil 2.19 Bdmpp'nin M^{+2} kompleksleşmesi

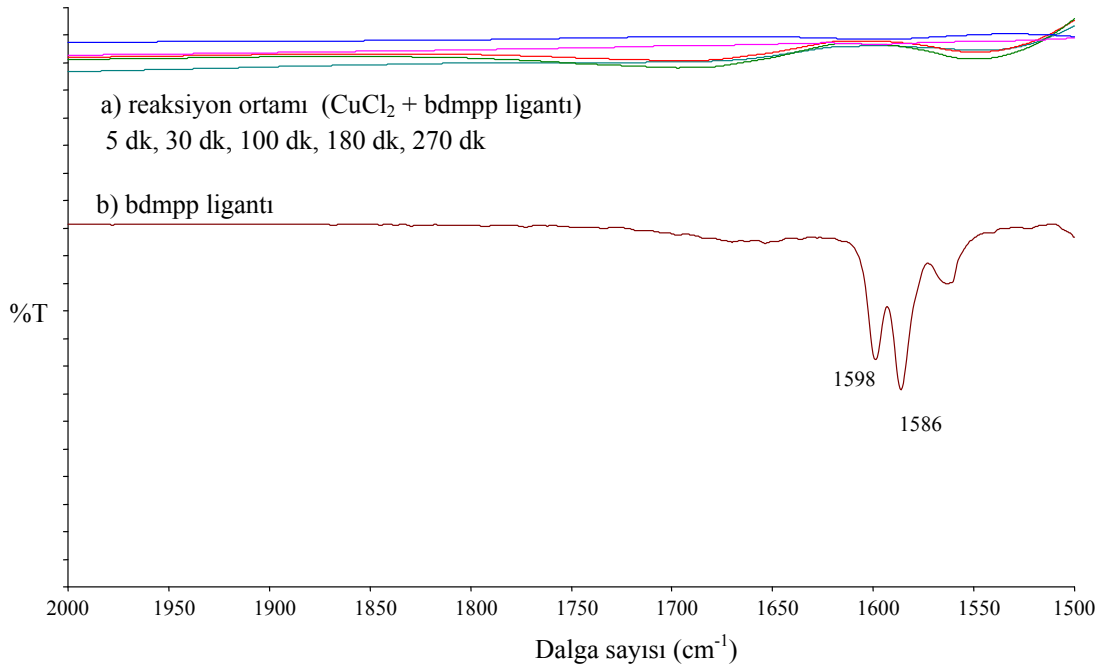
2.4.1 Bdmpp Ligantı ile Bazı Metallerin Kompleksleşmelerinin FT-IR ile Eşzamanlı İncelenmesi

İminleşme reaksiyonların dışında başka tür reaksiyonların geliştirilen bu yöntemle izlenebilirliğini araştırmak için çok yaygın olarak çalışılan ligand ve metallerin kompleksleşme reaksiyonları hakkında daha fazla bilgi edinme amaçlı kullanılabilirliği incelenmiştir. Metal-ligand ilişkisini de bir kimyasal reaksiyon gibi düşünülerek önce kimyasal reaksiyonların çözücü içerisinde sürekli gözlenmesi için uygulanan reaksiyon başlangıcı bg tanımlama yöntemi uygulanmıştır.

Metal-ligand kompleksleşmesini reaksiyon başlangıcını background tanımlayarak incelemek için Cu^{+2} metali ile grubumuz tarafından daha önce sentezlenerek, kompleksleşmeleri çalışılmış olan [61] 2,6-bis(3,5-dimetil-N-pirazoil)piridin (bdmpp) ligantı kullanılmıştır. Bunun için bdmpp ligantının ve $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ metanoldeki 0,1'er molarlık çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltilerden bir mikropipet yardımıyla 1'er ml alınıp karıştırılarak CaF_2 sıvı hücrelerinde hücre içinde hava kabarcığı kalmayacak şekilde aktarılmıştır. Karışım bg modunda okutularak elde edilen spektrum bg olarak kaydedilmiştir. Reaksiyonun ilerlemesi ortamın belirli zaman aralıklarında FT-IR spektrumu alınarak izlenmiştir. Kompleksleşmenin zamanla ilerlemesini gösteren spektrumlar Şekil 2.21'de verilmiştir.



Şekil 2.20 Bdmpp'nin Cu^{+2} ile metanoldeki reaksiyonu



Şekil 2.21 (a) Reaksiyon başlangıcı bg tanımlanmış reaksiyon ortamı, (b) bdmpp ligantının metanoldeki FT-IR spektrumları

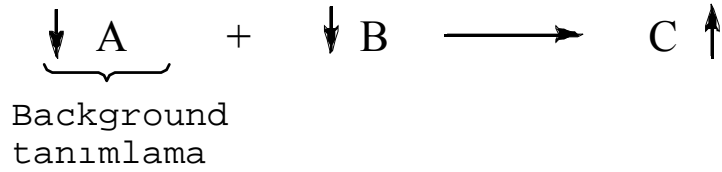
FT-IR spektrumlarından da anlaşıldığı gibi reaksiyon ortamında bg tanımlandıktan sonra zamanla ciddi bir değişim gözlenmemektedir. Oysa normal bir etkileşim durumunda bdmpp ligantının 1598 ve 1586 cm^{-1} 'deki $\text{C}=\text{N}$ piklerin azalmasını (kompleksleşme ile başka bir dalga sayısına kayması beklenir) oluşan kompleksten kaynaklanan yeni piklerin oluşması ve absorbands vermesi beklenir.

Reaksiyon ortamında zamanla bir değişimin gözlenmemesi ya kompleksleşmenin hiç gerçekleşmediği yada kompleksleşmenin çok hızlı gerçekleştiği için bg tanımlanana kadar etkileşmenin bittiğini bu nedenle de zamanla herhangi bir değişim gözlenmediğini akla getirir.

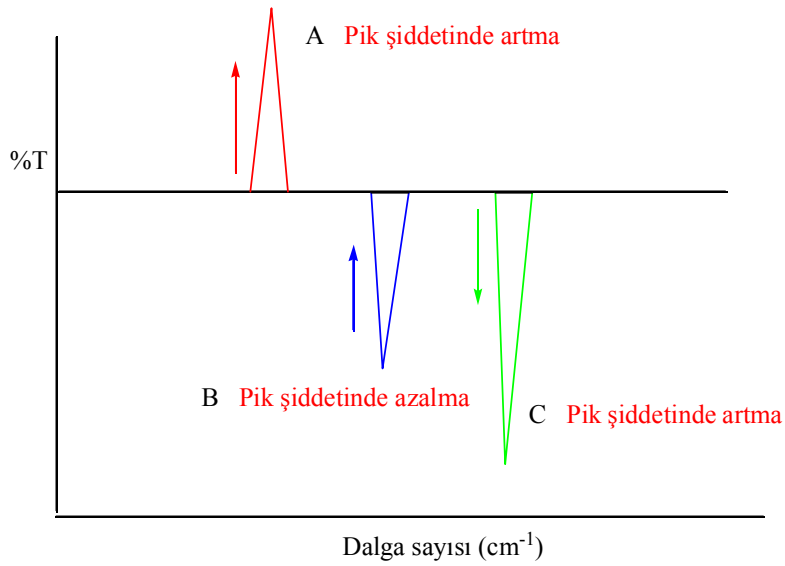
Oda sıcaklığında çok hızlı gerçekleşen reaksiyonları izleyebilmek için, tepkimenin henüz başlamadığı şartları sağlayarak yöntem biraz modifiye edilebilir. Oda sıcaklığında çok hızlı gerçekleşen reaksiyonu A ve B maddesinin reaksiyonu olarak düşünülerek aşağıdaki düzenlemeler yapılmıştır.

- İlk olarak A ve B maddelerinin (reaktiflerin) belirli (reaksiyon için gerekli oranlar) konsantrasyonlarda çözeltileri hazırlanır.
- A maddesinin çözeltisi (ligant) background tanımlanır.
- A ve B maddelerinin çözeltileri karışımı A maddesinin bg tanımlanmasına karşı okutulursa Şekil 2.22'deki gibi şematize edilen bir spektrum beklenecektir.

Bu uygulama aşağıdaki gibi şematize edilebilir. Aşağı ve yukarı oklar zamanla konsantrasyondaki değişimleri gösterir.



A bileşeni bg tanımlanıp A ve B maddelerinin karışımının bu bg karşı ölçülse beklenen IR spektrumu Şekil 2.22'deki gibi basitçe gösterilebilir. Buradaki amaç A bileşeninden gelen tüm pikleri sıfırlamaktır. Bu sayede A maddesi B maddesi ile hızlı bir reaksiyon verse de bunu gözlemek mümkün olacaktır. Çünkü A çözeltisi bg tanımlandıktan sonra A+B çözelti karışımının spektrumu alınacaktır. A maddesinden kaynaklanan pikler transmittans çizgisinin üzerinde pik verecektir. C ürününden kaynaklanan pikler ise transmittans çizgisinin altında pikler verecektir.



Şekil 2.22 Sadece A bileşeninin bg tanımlanmasına karşı (A + B) karışımının taranması ile beklenen FT-IR spektrumlarına teorik bir yaklaşım (Ok yönleri zamanla pik şiddetlerinde gözlenmesi gereken durumu belirtir.)

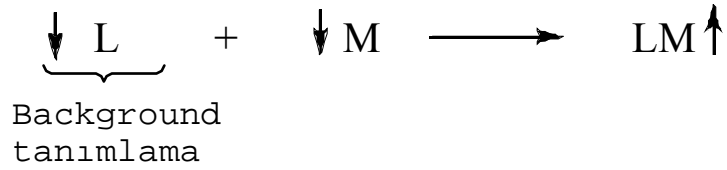
A bileşeni background tanımlandığı için A maddesinden gelen pikler başlangıçta sıfırlanmıştır. Bu nedenle A maddesi ile B maddesi etkileştikçe A maddesi ortamda azalacağından A maddesinin pikleri transmittans çizgisinin üstünde artan pikler verir. B bileşeni bg tanımlanmadığı için A ile B maddesi etkileştikçe B maddesi de ortamda azalacaktır ve transmittans çizgisinin altında transmittans çizgisine yaklaşan (azalarak) pikler verir. A ile B maddesinin etkileşimi sonucu ortamda C maddesi oluşacağından C maddesine ait piklerin de transmittans çizgisinden aşağı doğru pikler vermesi beklenir (Şekil 2.22).

2.4.2 Ligant Metal Etkileşmelerinin Çözelti Ortamında FT-IR ile İncelenmesi (Modifiye Yöntem)

Ligant-metal kompleksleşmelerinde etkileşime giren iki bileşen vardır. Bunlardan biri ligant diğeri ise metaldir. Ligant metal etkileşimlerini FT-IR ile sıvı hücresinde izleyebilmek için bu iki bileşenden biri olan “**ligant çözeltisi**” bg tanımlanacaktır. Bu sayede kompleksleşme gerçekleşmeden önce liganttan gelen bütün titreşimler yok sayılmış olacaktır. Ligant ve metal çözeltilerinin karışımının spektrumları ligant çözeltisi bg olarak kaydedildikten sonra alınacaktır. Ayrıca bileşenlerden biri olan metal tuzlarının çalıştığımız aralıkta çok belirgin pik

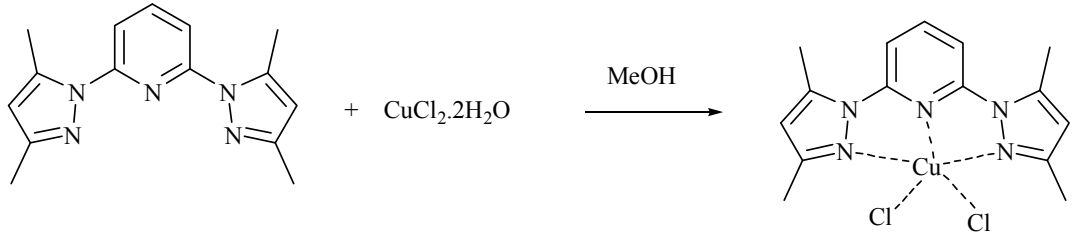
vermemeleri önemli bir avantajdır. Yeni oluşan kompleksten kaynaklanan spektrumda kompleks piklerinin transmittans çizgisinin altında çıkması beklenmektedir.

Ligant çözeltisinin bg tanımlanması yöntemi kullanılarak bdmpp ligantının Cu^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Ca^{+2} , ve Mg^{+2} ile metanol içerisinde etkileşimleri FT-IR ile incelenmiştir. Bu metaller ve ligant daha önceden tanıdığımız ve komplekslerini yaparak yapılarını aydınlattığımız [61] örnekler olarak seçilmiştir.



Şekil 2.23 L ile M kompleksleşmesinde L bileşenin bg tanımlanması

2.4.2.1 Bdmpp Ligantının Cu^{+2} Kompleksi



Şekil 2.24 Bdmpp'nin Cu^{+2} ile metanoldeki kompleksleşmesi

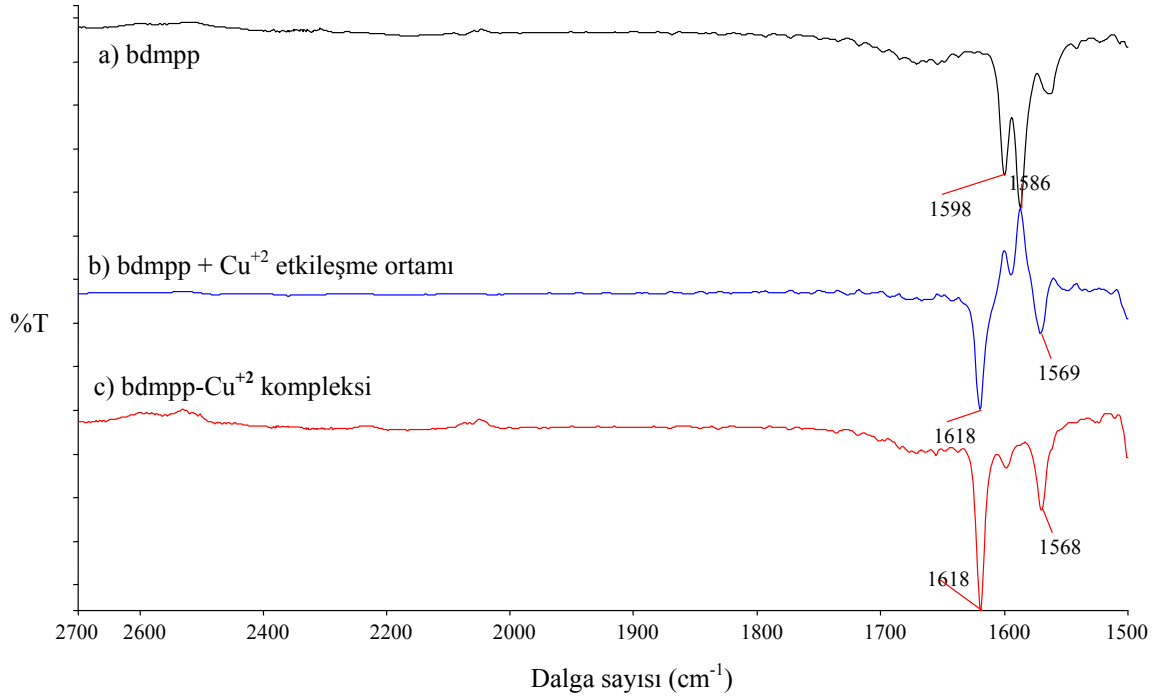
İlk olarak bdmpp ligantının Cu^{+2} ile verdiği katı kompleks hazırlanmıştır. Bunun için bdmpp ligantının ve $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ün metanolde 0,1'er molarlık çözeltilerinden 25'er ml alınarak oda sıcaklığında karıştırılmış zamanla oluşan kompleks kristalleri süzülüp ortamdan alınmıştır. Oluşan katı kompleksin ve bdmpp ligantının KBr içinde alınmış FT-IR spektrumları Şekil 3.44'de karşılaştırılmalı bir şekilde verilmiştir.

2.4.2.1.1 Bdmpp Ligantının Cu^{+2} Kompleksinin Oluşumunun Sıvı Hücresinde İzlenmesi

Kompleksleşme reaksiyonunu IR sıvı hücresinde inceleyebilmek için bdmpp ligantının ve CuCl_2 'ün metanoldeki 0,1'er molarlık çözeltileri hazırlanır.

- 0,1 M bdmpp çözeltisinden 1 ml alınıp üzerinde 1 ml metanol ilave edilmiştir. Elde edilen son bdmpp çözeltisi biri şırınga yardımıyla IR sıvı hücresine aktarılır ve çözelti bg modunda okutulur ve kaydedilir.
- 0,1 M bdmpp çözeltisinden ve 0,1 M $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltisinden 1'er ml alınarak bir beher içinde karıştırılır.
- Homojen karışım sıvı hücresine temiz ve kuru bir şırınga yardımıyla aktarılarak karışımın IR spektrumu alınır.
- Reaksiyon ortamında kompleksleşmeyi gözleme çalışmalarına başlamadan önce, bdmpp- Cu^{+2} kompleksinin kristalleri oluşturulup, saflaştırılıp, katı halde elde edilen bdmpp ligantı da metanolde çözülüp reaksiyon ortamında oluşan kompleks ile karşılaştırma yapabilmek için IR spektrumları alınmıştır. Çalışmada elde edilen saf katı kristal ve ortamda etkileşme spektrumları Şekil 2.24'de verilmiştir.

Şekil 2.25'e bakıldığında 1598 ve 1586 cm^{-1} 'deki bdmpp'nin C=N pikleri transmittans çizgisinin üzerinde pikler vermiş ve 1618 ve 1568 cm^{-1} 'deki Cu^{+2} -bdmpp kompleks pikleri de transmittans çizgisinin altında pikler vermiştir. Kompleksleşme ortamının spektrumunda bdmpp piklerinin transmittans çizgisinin üzerinde pikler vermesi ortamdaki bdmpp'nin Cu^{+2} ile kompleks vermesinden kaynaklanır.



Şekil 2.25 (a) Bdmpp ligantının, (b) bdmpp + Cu⁺² etkileşme ortamının, (c) bdmpp-Cu⁺² kompleksinin metanoldeki FT-IR spektrumları

Kompleksleşme hakkında daha detaylı bilgi edinmek için ligant ve metal ortama farklı mol sayılarında ilave edilmiştir. Ortamdaki sabit bdmpp miktarına karşı ortama farklı miktarlarda metal (Cu⁺²) eklenmesi daha kolay olacağından ve aynı zamanda da metal tuzlarının incelenen aralıkta pikler vermemesinden bu yöntem seçilmiştir. Böylece ortamdaki bdmpp-Cu⁺² etkileşmesinin oranları hakkında bilgi edinilebilecektir.

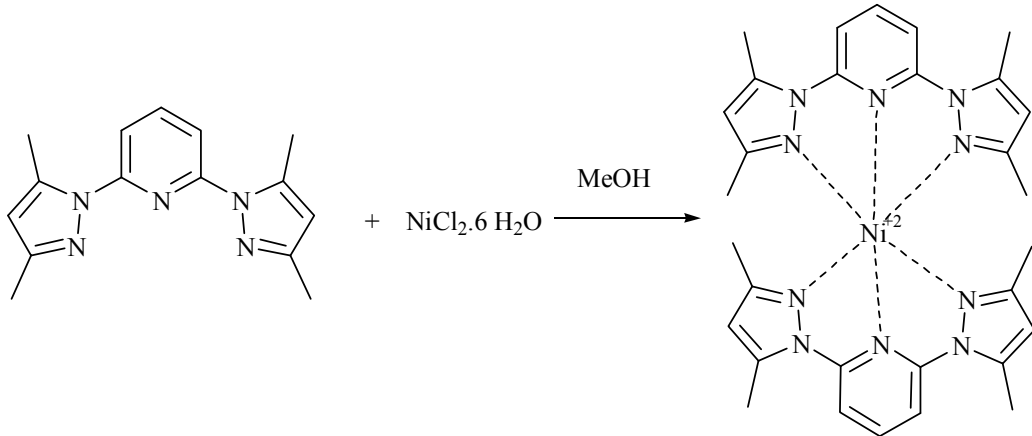
Bu amaçla bdmpp ligantının ve CuCl₂.2H₂O tuzunun metanolde 0,1'er molarlık çözeltileri hazırlanmıştır. Stok bdmpp çözeltisinden 1 ml alınarak üzerine 3 ml metanol mikro pipet yardımıyla ilave edilmiştir. Elde edilen bu bdmpp çözeltisi bg modunda okutularak kaydedilmiştir. Sonra stok bdmpp çözeltisinden, stok Cu⁺² çözeltilerinden ve saf metanolden aşağıdaki tabloda belirtilen miktarlarda alınarak 12 farklı çözelti karışımı elde edilmiş ve çözelti karışımlarının IR spektrumları alınarak kaydedilmiştir. Burada dikkat edilecek en önemli nokta her çözeltideki bdmpp miktarlarının eşit olduğudur. Her çözeltideki bdmpp miktarı aynıdır ancak çözeltilerdeki bdmpp ligantları çözeltide bulunan Cu⁺² miktarı kadar bdmpp-Cu⁺² kompleksine dönüşmektedir. Tabloda verilen ilk çözelti bg modunda

okutulmaktadır. Sonra diğer çözeltiler sırasıyla IR sıvı hücresine aktarılarak IR cihazında spektrumlar alınmıştır (Şekil 3.45).

0.1 M bdmpp stok metanol çözeltisi (ml)	0.1 M Cu ⁺² stok metanol çözeltisi (ml)	Metanol (ml)	Toplam (ml)	Etkileşim ortamındaki bdmpp/Cu ⁺² mol oranları
1,0	0	3,0	4,0	10/0 (bg)
1,0	0,1	2,9	4,0	10/1
1,0	0,2	2,8	4,0	10/2
1,0	0,3	2,7	4,0	10/3
1,0	0,4	2,6	4,0	10/4
1,0	0,5	2,5	4,0	10/5
1,0	0,6	2,4	4,0	10/6
1,0	0,7	2,3	4,0	10/7
1,0	0,8	2,2	4,0	10/8
1,0	0,9	2,1	4,0	10/9
1,0	1,0	2,0	4,0	10/10
1,0	1,5	1,5	4,0	10/15
1,0	2,0	1,0	4,0	10/20

Tablo 2.1 Metanol içinde bdmpp-Cu⁺² etkileşimi için oluşturulan ortamlardaki madde miktarı oranları

2.4.2.2 Bdmpp Ligantının Ni⁺² Kompleksi



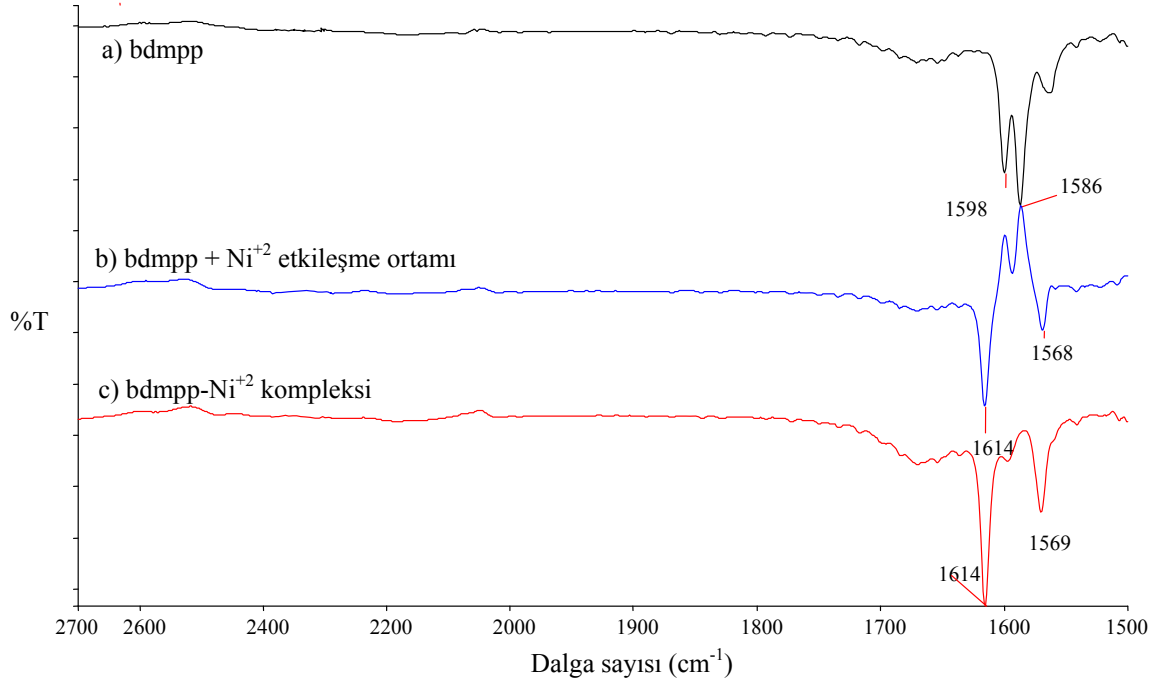
Şekil 2.26 Bdmpp'nin Ni⁺² ile metanoldeki kompleksleşmesi

Bdmpp-Ni⁺² katı kompleksini hazırlamak için bdmpp ve NiCl₂.6H₂O'nun 0,1'er molarlık çözeltileri balon joje yardımıyla hazırlanır. Her iki çözeltiden 25'er ml alınarak oda sıcaklığında karıştırılır ve zamanla oluşan katı kompleks süzülerek ayrılır. Oluşan katı kompleksin ve bdmpp ligantının KBr içinde alınmış FT-IR spektrumları Şekil 3.48'de verilmiştir.

2.4.2.2.1 Bdmpp Ligantının Ni⁺² Kompleksinin Oluşumunun Sıvı Hücrede İzlenmesi

Bdmpp'nin Ni⁺² ile kompleksleşmesini IR sıvı hücrede inceleyebilmek için bdmpp ligantının ve NiCl₂.6H₂O'nun metanoldeki 0,1'er molarlık çözeltileri hazırlanır. 0,1 M bdmpp çözeltisinden 1 ml alınıp üzerinde 1 ml metanol ilave edilir. Elde edilen son homojen bdmpp çözeltisi bir enjektör yardımıyla IR sıvı hücreye hava kabarcığı kalmayacak şekilde aktarılır ve içerisinde henüz metal bulunmayan saf ligant çözeltisi bg modunda okutularak kaydedilir. 0,1 M bdmpp çözeltisinden ve 0,1 M NiCl₂.6H₂O çözeltisinden 1'er ml alınarak bir beher içinde karıştırılır. Karışım sıvı hücreye ilave edilerek karışımın IR spektrumu alınır. Ayrıca oluşan daha önce elde edilen katı bdmpp-Ni⁺² kompleksinin kristalleri ve bdmpp ligantı metanolde çözülüp karşılaştırma yapabilmek için IR spektrumları alınmıştır. Elde edilen spektrumlar Şekil 2.27'de verilmiştir.

Şekil 2.27'deki spektrumlar incelendiğinde 1598 ve 1586 cm⁻¹'deki bdmpp'nin C=N titreşimleri transmittans çizgisinin üzerinde pikler vermiştir. Bu bdmpp ligantının ortamdaki Ni⁺² ile etkileşerek kompleks verdiğini gösterir. Ayrıca oluşan Ni⁺²-bdmpp kompleksin 1614 ve 1569 cm⁻¹'deki pikleri transmittans çizgisinin altında çıkmıştır. Aslında ortamda liganttaki bazı bağların kırılıp komplekste yeni bağların oluşması söz konusu değildir, sadece ligantın 1598 ve 1586 cm⁻¹'deki C=N titreşimleri metal ile olan etkileşimden dolayı 1614 ve 1569 cm⁻¹ değerine kaymıştır.



Şekil 2.27 (a) Bdmpp ligantının, (b) bdmpp + Ni⁺² etkileşme ortamının, (c) bdmpp-Ni⁺² kompleksinin metanoldeki FT-IR spektrumları

Etkileşmenin olduğunu ve bu ligant ve metalin metanol içerisinde oda sıcaklığında kompleksleşeceği bilgisi bu çalışmalardan edinilmiştir. Metal-ligant oranı hakkında daha fazla bilgi edinebilmek için ligant ve metal ortama farklı mol sayılarında ilave edilmiştir. Genellikle tuzların FT-IR spektrumunda fazlaca pik vermemesi, ortamdaki sabit bdmpp miktarına karşı ortama farklı miktarlarda metal (Ni⁺²) eklenmesi tercih edilmiştir. Böylece ortamdaki bdmpp-Ni⁺² etkileşmesinin oranları hakkında (M_xL_y) bilgi edinilebilmektedir.

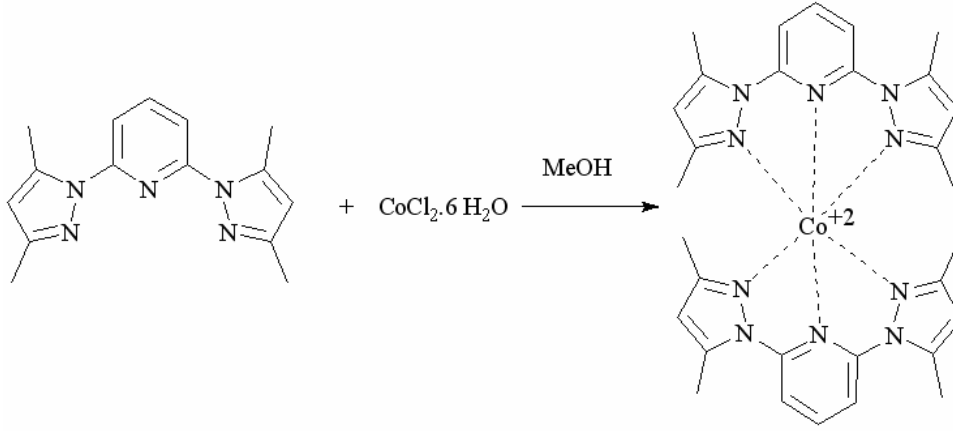
Konsantrasyon ilişkisini belirlemek için bdmpp ligantının ve NiCl₂.6H₂O tuzunun metanolde 0,1'er molarlık çözeltileri hazırlanır. Stok bdmpp çözeltisinden 1 ml alınarak 3 ml metanol ilavesiyle seyreltilerek bu çözelti bg olarak okutulur kaydedilmiştir. Daha sonra tablo 2.2'de verilen oranlarda bdmpp/Ni⁺² içeren 12 farklı çözelti karışımı hazırlanmış ve her bir çözeltinin IR spektrumları alınmıştır. Burada dikkat edilecek en önemli nokta her çözeltideki bdmpp miktarlarının eşit olduğudur. Her çözeltideki bdmpp miktarı aynıdır ancak çözeltilerdeki bdmpp ligantı belirli oranda bdmpp-Ni⁺² kompleksine dönüşmektedir. Tabloda verilen ilk

çözelti bg modunda okutulurak kaydedilir. Sonra diğer çözeltiler sırasıyla IR sıvı hücre sine aktarılarak IR cihazında spektrumlar alınmıştır (Şekil 3.49).

0,1 M bdmpp stok metanol çözeltisi (ml)	0,1 M Ni ⁺² stok metanol çözeltisi (ml)	Metanol (ml)	Toplam (ml)	Etkileşim ortamındaki bdmpp/Ni ⁺² mol oranları
1,0	0	3,0	4,0	10/0 (bg)
1,0	0,1	2,9	4,0	10/1
1,0	0,2	2,8	4,0	10/2
1,0	0,3	2,7	4,0	10/3
1,0	0,4	2,6	4,0	10/4
1,0	0,5	2,5	4,0	10/5
1,0	0,6	2,4	4,0	10/6
1,0	0,7	2,3	4,0	10/7
1,0	0,8	2,2	4,0	10/8
1,0	0,9	2,1	4,0	10/9
1,0	1,0	2,0	4,0	10/10
1,0	1,5	1,5	4,0	10/15
1,0	2,0	1,0	4,0	10/20

Tablo 2.2 Metanol içinde bdmpp-Ni⁺² etkileşimi için oluşturulan ortamlardaki madde miktarı oranları

2.4.2.3 Bdmpp Ligantının Co^{+2} Kompleksi



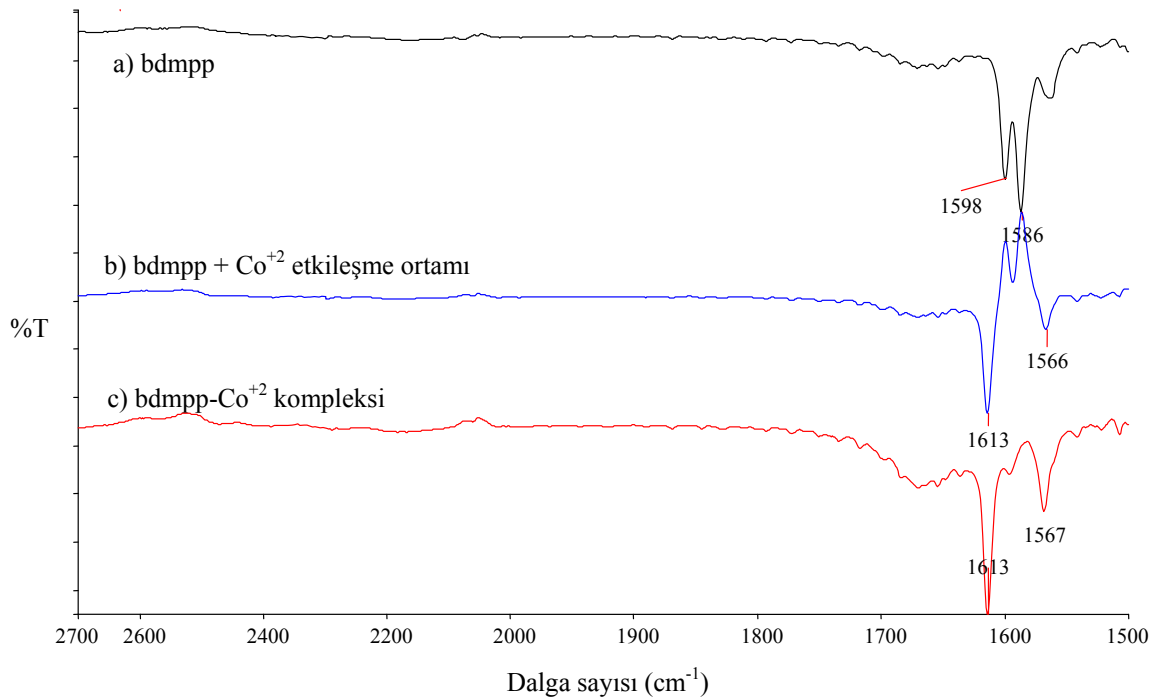
Şekil 2.28 Bdmpp'nin Co^{+2} ile metanoldeki kompleksleşmesi

Bdmpp- Co^{+2} katı kompleksini hazırlamak için bdmpp ve $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'ın 0,1'er molarlık çözeltileri hazırlanır. Her iki çözeltiden 25'er ml alınarak oda sıcaklığında karıştırılır ve zamanla oluşan katı kompleks süzülerek ayrılır. Oluşan katı kompleksin ve bdmpp ligantının KBr içinde alınmış FT-IR spektrumları Şekil 3.52'de verilmiştir.

2.4.2.3.1 Bdmpp Ligantının Co^{+2} Kompleksinin Oluşumunun Sıvı Hücrede İzlenmesi

Bdmpp ligantının metanol içinde Co^{+2} ile etkileşimini IR sıvı hücresinde inceleyebilmek için bdmpp ligantının ve $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'ün metanoldeki 0,1'er molarlık çözeltileri bir balon jodede hazırlanmıştır. 0,1 M bdmpp çözeltisinden bir mikro pipet yardımıyla 1 ml alınıp üzerine 1ml metanol ilave edilerek elde edilen bdmpp çözeltisi temiz ve kuru bir enjektör yardımıyla IR sıvı hücresine aktarılmış ve bg modunda okutulularak kaydedilmiştir. Sonra 0,1 M bdmpp çözeltisinden ve 0.1 M Co^{+2} çözeltisinden 1'er ml alınıp bir deney tüpünde karıştırılır. Karışım bir enjektör yardımıyla sıvı hücresine hava kabarcığı kalmayacak şekilde aktarılır ve karışımın IR spektrumu alınır. Ayrıca oluşan katı bdmpp- Co^{+2} kompleksinin kristalleri ve bdmpp ligantı metanolde çözülüp karşılaştırma yapabilmek amacıyla IR spektrumları alınmıştır. Elde edilen spektrumlar Şekil 2.29'da verilmiştir.

Şekil 2.29'daki spektrumlar incelendiğinde 1598 ve 1586 cm^{-1} 'deki bdmpp ligantından kaynaklanan C=N pikleri transmittans çizgisinin üzerinde çıkmıştır. Bdmpp bg tanımlandığı için karışımın spektrumunda bdmpp titreşimlerinin transmittans çizgisinin üzerinde çıkması beklenen bir durumdur. Ortamdaki bdmpp'nin Co^{+2} metali ile kompleks oluşturduğunu gösterir. Ayrıca oluşan Co^{+2} -bdmpp kompleksinin pikleri 1613 ve 1567 cm^{-1} 'de çıkmıştır.



Şekil 2.29 (a) Bdmpp ligantının, (b) bdmpp + Co^{+2} etkileşme ortamının, (c) bdmpp- Co^{+2} kompleksinin metanoldeki FT-IR spektrumları

Metanol içinde bdmpp ile Co^{+2} metalinin kompleks verdiği IR ile belirlendikten sonra kompleksleşme hakkında daha fazla bilgi edinebilmek için ligant ve metal ortama farklı mol sayılarında ilave edilmiştir. Ortamdaki sabit bdmpp miktarına karşı ortama farklı miktarlarda metal (Co^{+2}) eklenmiştir. Böylece ortamdaki bdmpp- Co^{+2} etkileşmesinin oranları (M_xL_y) hakkında bilgi edinilebilecektir.

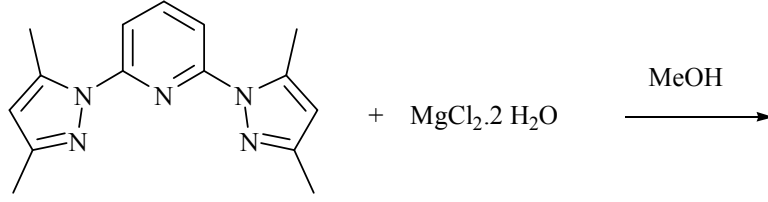
Bdmpp ligantının ve $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tuzunun metanolde 0,1'er molarlık çözeltileri hazırlanır. Stok bdmpp çözeltisinden 1 ml alınarak 3 ml metanol ilavesiyle seyreltilerek bu çözelti bg olarak okutularak kaydedilmiştir. Daha sonra

Tablo 2.3’de verilen oranlarda bdmpp/Co⁺² içeren 12 farklı çözelti karışımı hazırlanmış ve her bir çözeltinin IR spektrumları alınmıştır. Burada dikkat edilecek en önemli nokta her çözeltideki bdmpp miktarlarının eşit olduğudur. Her çözeltideki bdmpp miktarı aynıdır ancak çözeltilerdeki bdmpp ligantı belirli oranda bdmpp-Co⁺² kompleksine dönüşmektedir. Tabloda verilen ilk çözelti bg modunda okutulurken kaydedilir. Sonra diğer çözeltiler sırasıyla IR sıvı hücresine aktarılarak IR cihazında spektrumlar alınmıştır (Şekil 3.53).

0,1 M bdmpp stok metanol çözeltisi (ml)	0,1 M Co ⁺² stok metanol çözeltisi (ml)	Metanol (ml)	Toplam (ml)	Etkileşim ortamındaki bdmpp/Co ⁺² mol oranları
1,0	0	3,0	4,0	10/0 (bg)
1,0	0,1	2,9	4,0	10/1
1,0	0,2	2,8	4,0	10/2
1,0	0,3	2,7	4,0	10/3
1,0	0,4	2,6	4,0	10/4
1,0	0,5	2,5	4,0	10/5
1,0	0,6	2,4	4,0	10/6
1,0	0,7	2,3	4,0	10/7
1,0	0,8	2,2	4,0	10/8
1,0	0,9	2,1	4,0	10/9
1,0	1,0	2,0	4,0	10/10
1,0	1,5	1,5	4,0	10/15
1,0	2,0	1,0	4,0	10/20

Tablo 2.3 Metanol içinde bdmpp-Co⁺² etkileşimi için oluşturulan ortamlardaki madde miktarı oranları

2.4.2.4 Bdmpp Ligantının Mg^{+2} Kompleksi



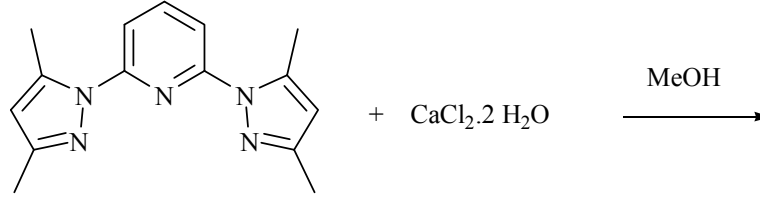
Şekil 2.30 Bdmpp'nin Mg^{+2} ile metanoldeki reaksiyonu

Bdmpp ligantı ile Mg^{+2} iyonunun metanol içindeki etkileşimini incelemek için her iki bileşenin 0,1'er M çözeltileri hazırlanmıştır. İlk olarak bir mikro pipet yardımıyla alınan 0,5 ml bdmpp çözeltisine temiz bir deney tüpü içinde 1,5 ml metanol ilave edilerek elde edilen çözelti bir şırınga yardımıyla sıvı hücrene aktarılarak bg modunda okutularak kaydedilmiştir. Sonra 0,1 M bdmpp ve Mg^{+2} iyonu içeren çözeltilerden ve metanolden Tablo 2.4'de verilen oranlarda alınarak 5 farklı çözelti karışımı hazırlanmıştır. Elde edilen çözeltilerin IR spektrumları alınmış ve şekil 3.57 ve 58'de bdmpp çözeltisinin spektrumu ile karşılaştırılmıştır.

0,1 M bdmpp stok metanol çözeltisi (ml)	0,1 M Mg^{+2} stok metanol çözeltisi (ml)	Metanol (ml)	Toplam (ml)	Etkileşim ortamındaki bdmpp/ Mg^{+2} mol oranları
0,5	0	1,5	2,0	5/0 (bg)
0,5	0,1	1,4	2,0	5/1
0,5	0,2	1,3	2,0	5/2
0,5	0,3	1,2	2,0	5/3
0,5	0,4	1,1	2,0	5/4
0,5	0,5	1,0	2,0	5/5

Tablo 2.4 Metanol içinde bdmpp- Mg^{+2} etkileşimi için oluşturulan ortamlardaki madde miktarı oranları

2.4.2.5 Bdmpp Ligantının Ca⁺² Kompleksi



Şekil 2.31 Bdmpp'nin Ca⁺² ile metanoldeki reaksiyonu

Bdmpp ligantı ile Ca⁺² iyonunun metanol içindeki etkileşimini incelemek için her iki bileşenin 0,1'er M çözeltileri hazırlanmıştır. İlk olarak bir mikro pipet yardımıyla alınan 0,5 ml bdmpp çözeltisine temiz bir deney tüpü içinde 1,5 ml metanol ilave edilerek elde edilen çözelti bir şırınga yardımıyla sıvı hücrene aktarılarak bg modunda okutulmuş ve kaydedilmiştir. Sonra 0,1 M bdmpp ve Ca⁺² iyonu içeren çözeltilerden ve metanolden Tablo 2.5'de verilen oranlarda alınarak 5 farklı çözelti karışımı hazırlanmıştır. Elde edilen çözeltilerin IR spektrumları alınmış ve Şekil 3.60 ve 61'de bdmpp çözeltisinin spektrumu ile karşılaştırılmıştır.

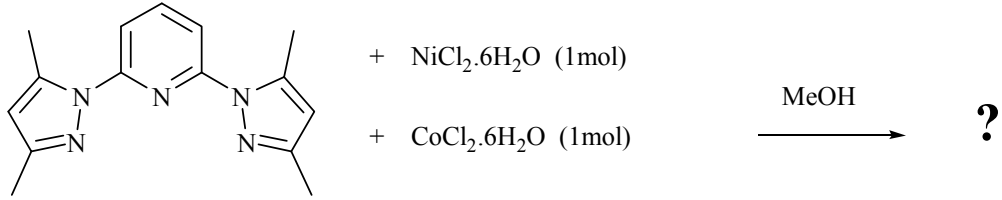
0,1 M bdmpp stok metanol çözeltisi (ml)	0,1 M Ca ⁺² stok metanol çözeltisi (ml)	Metanol (ml)	Toplam (ml)	Etkileşim ortamındaki bdmpp/Ca ⁺² mol oranları
0,5	0	1,5	2,0	5/0 (bg)
0,5	0,1	1,4	2,0	5/1
0,5	0,2	1,3	2,0	5/2
0,5	0,3	1,2	2,0	5/3
0,5	0,4	1,1	2,0	5/4
0,5	0,5	1,0	2,0	5/5

Tablo 2.5 Metanol içinde bdmpp-Ca⁺² etkileşimi için oluşturulan ortamlardaki madde miktarı oranları

2.4.3 Bdmpp Ligantının Kompleksleşmedeki Seçiciliğinin FT-IR ile Belirlenmesi

2.4.3.1 Bdmpp Ligantının Co^{+2} ve Ni^{+2} Kompleksleşmelerinde Seçimlilik

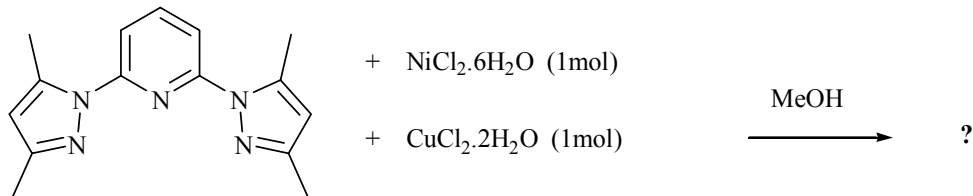
Bdmpp ligantının 0,1 molarlık metanol çözeltisi bg modunda okutulup bg olarak kaydedilmiştir. Ortamda bdmpp ligantından kaynaklanan pikler sıfırlanmıştır. İçinde 0,1 er mol bdmpp, Co^{+2} ve Ni^{+2} içeren çözeltinin FT-IR sıvı hücresine ilave edilerek karışımın IR spektrumu alınmıştır. Karışımın IR spektrumu bdmpp- Co^{+2} ve bdmpp- Ni^{+2} komplekslerinin metanol çözeltilerinin IR spektrumları ile karşılaştırılmıştır (Şekil 3.63).



Şekil 2.32 Bdmpp'nin Ni^{+2} ve Co^{+2} ile metanol içindeki etkileşimi

2.4.3.2 Bdmpp Ligantının Cu^{+2} ve Ni^{+2} Kompleksleşmelerinde Seçimlilik

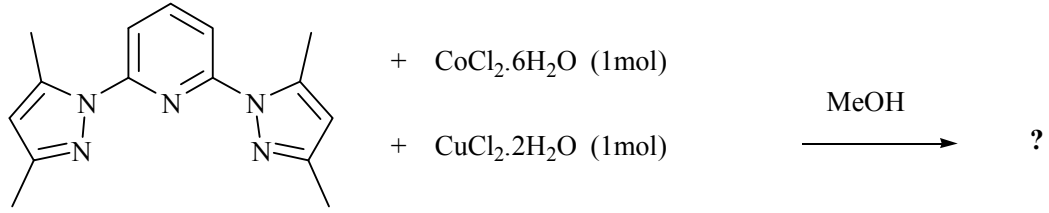
Bdmpp ligantının 0,1 molarlık metanol çözeltisi bg modunda okutulup elde edilen spektrum bg olarak kaydedilmiştir. İçinde 0,1 er mol bdmpp, Cu^{+2} ve Ni^{+2} içeren çözeltinin FT-IR sıvı hücresine ilave edilerek karışımın IR spektrumu alınmıştır. Elde edilen çözeltideki kompleksin hangi metale ait olduğu pikler incelenerek belirlenmiştir (Şekil 3.65).



Şekil 2.33 Bdmpp'nin Ni^{+2} ve Cu^{+2} ile metanol içindeki etkileşimi

2.4.3.3 Bdmpp Ligantının Co^{+2} ve Cu^{+2} Kompleksleşmelerinde Seçimlilik

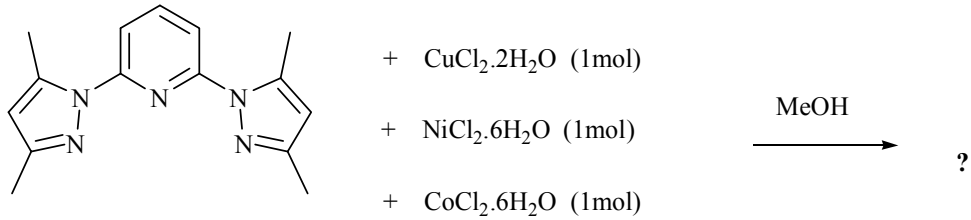
Bdmpp ligantının 0,1 molarlık metanol çözeltisi bg modunda okutulup bg olarak kaydedilmiştir. İçinde 0,1 er mol bdmpp, Cu^{+2} ve Co^{+2} içeren çözeltinin FT-IR sıvı hücresine aktarılarak karışımın IR spektrumu alınmıştır. Elde edilen çözeltideki kompleksin hangi metale ait olduğu pikler incelenerek belirlenmiştir (Şekil 3.67).



Şekil 2.34 Bdmpp'nin Cu^{+2} ve Co^{+2} ile metanol içindeki etkileşimi

2.4.3.4 Bdmpp Ligantının Cu^{+2} , Co^{+2} ve Ni^{+2} Kompleksleşmelerinde Seçimlilik

Bdmpp ligantının 0,1 molarlık metanol çözeltisi bg modunda okutulup bg olarak kaydedilmiştir. İçinde 0,1 er mol bdmpp, Ni^{+2} , Cu^{+2} ve Co^{+2} içeren çözeltinin FT-IR sıvı hücresine ilave edilerek karışımın IR spektrumu alınmıştır. Elde edilen çözeltideki kompleksin hangi metale ait olduğu pikler incelenerek belirlenmiştir (Şekil 3.69).



Şekil 2.35 Bdmpp'nin Cu^{+2} , Ni^{+2} ve Co^{+2} ile metanol içindeki etkileşimi

3. BULGULAR

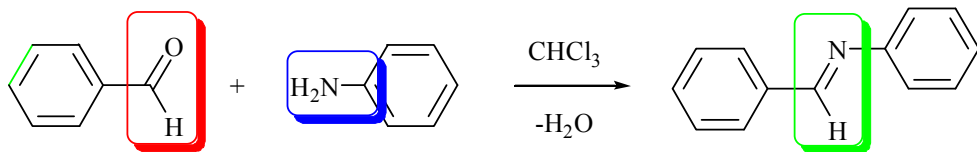
Bu tez kapsamında organik reaksiyonların belirli çözücü içerisinde oda sıcaklığında gerçekleşme durumları, kinetiği ve ayrıca da organik ligant metal ilişkisi (kompleksleşme) olmak üzere üç kimyasal özellik yeni bir yöntem geliştirilerek FT-IR sıvı hücresinde sürekli spektrum alınarak (in-situ) incelenmiştir. Bu yöntemin temeli çözelti ortamındaki IR etkin maddelerin herhangi bir anının background (sıfır) kabul edilerek bu andan sonraki değişimlerin incelenmesine dayanmaktadır. Kimyasal bir etkileşimin sürekliliği düşünüldüğünde her hangi bir anın cihaz (FT-IR) tarafından sıfır kabul edilmesi ve o andan itibaren değişimlerin incelenmesi, bu zamana kadar çok zahmetli uzun zaman ve uğraşlar gerektiren bir çok bilgiye çok kısa sürede ve daha kesin delillerle ulaşma imkanı vermektedir.

Yeni yöntem ile;

1. Karbonil bileşikleri ile aminlerin iminleşme reaksiyonu, oda sıcaklığında gerçekleşen reaksiyonların reaksiyon başlangıçları FT-IR'de bg olarak okutulmuş ve reaksiyon ortamındaki değişimler zamanla reaksiyon ortamının IR spektrumları alınarak incelenmiştir.
2. Reaksiyonların gerçekleşme durumu dışında pik yüksekliği ve pik alanlarından faydalanılarak reaksiyon kinetiği hakkında da bilgiler edinilmiştir.
3. Ayrıca kullanılan yöntem biraz değiştirilerek, bdmpp ligantının bazı metallerle kompleksleşmesi üzerine incelemeler yapılmıştır. Yapılan çalışmalarda elde edilen veriler aşağıda özetlenmiştir.

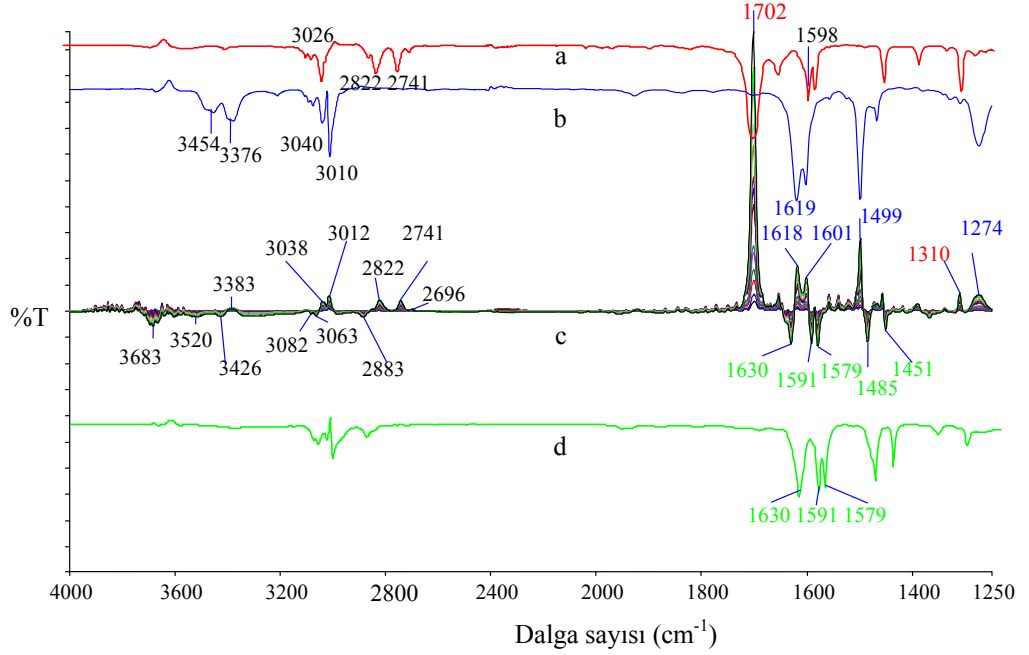
3.1 Bazı Aromatik Aldehitlerle Anilin İminleşme Reaksiyonlarının FT-IR ile Eşzamanlı İncelenmesi

3.1.1 Benzaldehit ile Anilin Kloroform İçerisindeki İminleşme Reaksiyonu



Şekil 3. 1 Benzaldehit ile anilin kloroform içindeki iminleşme reaksiyonu

(renkli kutucuk içerisinde verilen bölgeler, reaksiyon esnasında bağlarda oluşan değişimler dolayısıyla FT-IR de oluşan ve kaybolan pikleri ifade eder.)



Şekil 3.2 (a) Benzaldehitin, (b) anilinin, (c) reaksiyon ortamının belirli zaman aralıklarıyla alınan, (d) saflaştırılmış ürünün, kloroform içindeki IR spektrumları (a, b, d spektrumları karşılaştırma işlemi daha görsel hale getirmek için transmittans ekseninde aşağı yada yukarı hareket ettirilmiştir.)

Benzaldehit ile anilinin reaksiyonunu FT-IR ile izleyebilmek için öncelikle giriş maddelerinin IR spektrumları incelenmelidir.

Benzaldehitin IR spektrumu incelendiğinde Şekil 3.2(a) 3026 cm⁻¹'de aromatik hidrojenlerden kaynaklanan, 2822 cm⁻¹'de aldehit hidrojeninden kaynaklanan, 1702 cm⁻¹'de aldehitin karbonil grubundan kaynaklanan, 1598 cm⁻¹'de ise benzaldehitin aromatik halkasından kaynaklanan pikler görülmektedir.

Anilinin IR spektrumuna bakıldığında (b) 3454 ve 3376 cm⁻¹'deki pikler anilinin -NH₂ grubunun titreşimlerini, 3040 ve 3010 cm⁻¹'deki pikler anilinin aromatik hidrojenlerinin titreşimlerini, 1619 cm⁻¹'deki pikin ise anilinin -NH₂ grubunun eğilme titreşimini göstermektedir.

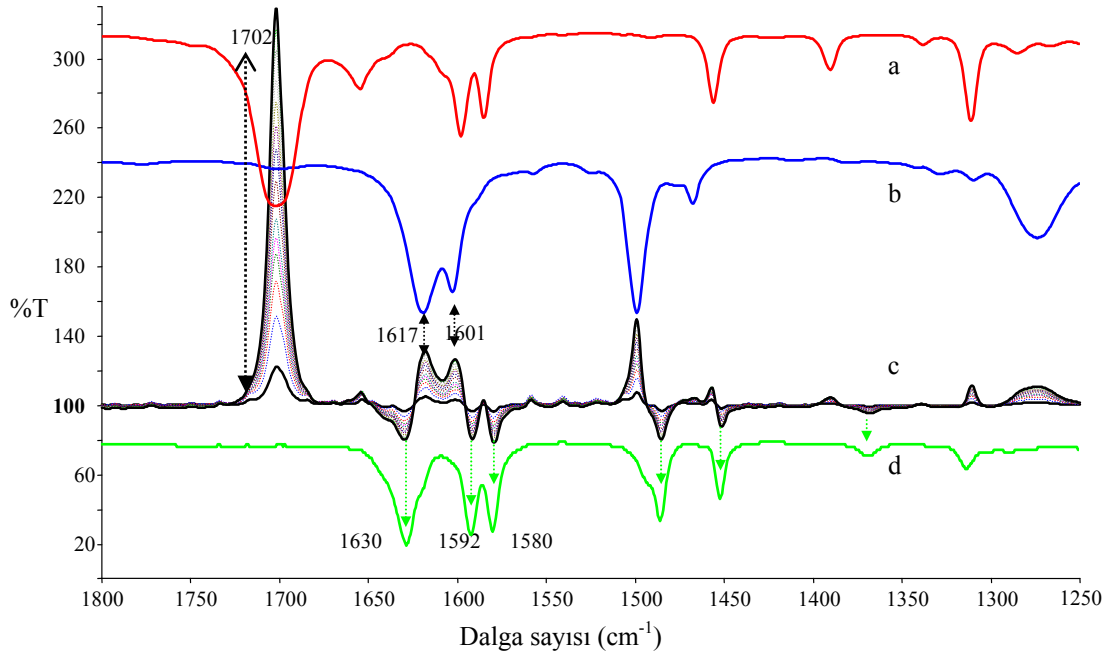
Benzaldehitte anilinin kloroformdaki beklenen reaksiyonu iminleşme reaksiyonu olduğu için IR spektrumlarındaki beklenen değişimler karbonil grubu ve amin grubunun titreşimlerinde olacaktır. Reaksiyon sonucunda benzaldehytin karbonil titreşiminin ve anilinin $-NH_2$ titreşiminin azalması ürünün C=N titreşiminin artması beklenmektedir. Ayrıca reaksiyon başlangıcındaki benzaldehyt, anilin ve ortamdaki çözücünün IR spektrumları sanki sadece tek bir çözücü gibi düşünülerek bg modunda okutularak alınmış ve kaydedilmiştir. Bu sayede reaksiyon başlangıcındaki madde spektrumları sıfır olarak kabul edilmiştir.

Benzaldehitte anilinin reaksiyonu reaksiyon başlangıcı bg tanımlanarak zamanla reaksiyon ortamındaki değişimler ortamın IR spektrumları alınarak izlenmiş ve şekil 3.2'deki spektrumlar elde edilmiştir. Reaksiyon ortamının FT-IR spektrumları incelenecek olursa transmittans çizgisinin altında ve üstünde pikler mevcuttur. Bu durum ilk bakışta IR spektrumları için beklenen bir durum değildir. Ama kullanılan yöntemde piklerin transmittans çizgisinin üzerinde çıkması bir sorun oluşturmadığı gibi bazı avantajlara sahiptir. Transmittans çizgisinin üzerinde çıkan ve ters yönden bakıldığında giriş maddelerinin spektrumları olduğu kolayca anlaşılan pikler giriş maddelerine transmittans çizgisinin altında çıkan pikler ise ürünlere aittir. Başlangıçta her ne kadar sıfır kabul edilse de reaktantların belirli bir konsantrasyonu vardır. Bu konsantrasyon reaktantlar tepkimeye girdikçe azalmakta ve fark alındığında negatif absorbans gözlenmektedir. Bu negatif absorbans background tanımlanmasa idi pik şiddetinde azalma olarak eksenin alt tarafında çıkacak ve diğer piklerle karışma ihtimali yüksek olacaktı. Yöntemin ilk avantajı aynı ortamda bulunan maddelerin spektrumlarını FT-IR'de farklı eksene kaydırma olarak burada ortaya çıkmaktadır. Aynı ortamda bulunan farklı maddelerin spektrumlarını farklı eksenlere alma ve ayrı ayrı inceleme imkanı ortaya çıkmıştır.

Şekil 3.3 deki spektrumlar incelendiğinde benzaldehytin 1702 cm^{-1} 'deki C=O piki ve anilinin 1617 cm^{-1} 'deki N-H düzlem içi eğilmesinden kaynaklanan titreşimlerinin şiddeti zamanla transmittans çizgisinin üzerinde artmaktadır. Reaksiyonun başlangıcı bg tanımlandığı için bu piklerin zamanla transmittans çizgisinin üzerinde artması benzaldehytin ve anilinin ortamda zamanla azaldığı anlamına gelmektedir. Ortamda var olan başlangıç maddelerinin sıfır kabul edilmesi

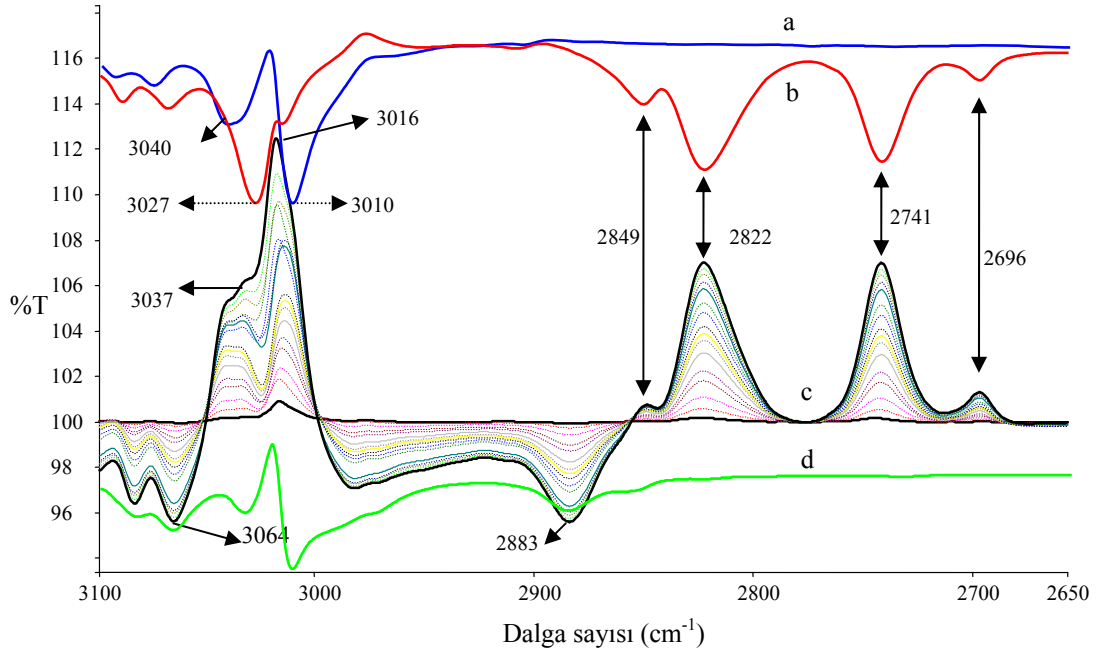
sonradan reaksiyon ilerledikçe bu maddelerde azalma olacağından, negatif spektrum (Yukarıya doğru transmittans) gösterecektir. Ürünün C=N bağından kaynaklanan 1630 cm^{-1} 'deki pik de zamanla transmittans çizgisinin altında artmaktadır ki bu IR spektrumlarında beklenen bir durumdur. Reaksiyona giren maddelerin pikleri transmittans çizgisinin üzerinde çıktığı ve ürünün ise transmittans çizgisinin altında pikler verdiği görülmektedir. Bir başka deyişle reaksiyon ortamındaki azalan giriş maddelerinden kaynaklanan pikler transmittans çizgisinin üzerinde, reaksiyon ortamında oluşan ürünler ise transmittans çizgisinin altında pikler vermektedir. Bu da ürünlerin ve giriş maddelerinin piklerinin ayırımında kolaylık sağlamaktadır. Yukarıda bahsedilen üç pik reaksiyonun gerçekleştiğini ispatlamaya yetse de bu piklerin dışında giriş maddelerine ve ürüne ait birçok pik daha gösterilebilir. Adı geçen üç pikin yanında giriş maddesi anilin kaynaklı 1601 , 1499 ve 1274 cm^{-1} 'de pikler, diğer giriş maddesi olan benzaldehit kaynaklı 1310 cm^{-1} 'de pik ve üründen kaynaklanan 1630 , 1591 , 1579 , 1485 ve 1451 cm^{-1} 'de pikler görülmektedir. Spektrumlardaki her bir pikteki değişim konsantrasyona bağlı olduğundan, birbirine eşit değişim göstermektedir. UV-vis taramasına benzeyen bu kısım, UV aktif olmayan her bir kimyasal reaksiyona uygulanabilmesi açısından çok büyük avantaj ve üstünlük sağlamaktadır. Organik moleküllerde her bağın mutlaka bağ titreşimi olacağı düşünüldüğünde reaksiyon ortamını incelemede neredeyse bir sınır olmadığı söylenebilir.

Reaksiyon ortamındaki değişimlerin daha iyi anlaşılabilmesi için $1250-4000\text{ cm}^{-1}$ arasında ölçülen spektrum aralıkları üç farklı spektrum olarak daha geniş bir şekilde Şekil 3.3, 3.4 ve 3.5'de ayrıntılı bir şekilde verilmiştir. Bu üç spektrum incelendiğinde yine giriş maddelerinden benzaldehitten kaynaklanan 2849 , 2822 , 2741 , 2696 cm^{-1} 'deki ve anilinden kaynaklanan 3384 , 3010 cm^{-1} 'deki pikler transmittans çizgisinin üzerinde çıkmakta yani ortamda azalmaktadır. Ayrıca şekil 3.5'de 3683 ve 3516 cm^{-1} 'deki piklerin de ara geçiş hali olan karbinolamin yapısından kaynaklanabileceği düşünülmektedir.



Şekil 3.3 (a) Benzaldehitin, (b) anilinin, (c) reaksiyon ortamının belirli zaman aralıklarıyla, (d) ürünün 1250-1800 cm^{-1} aralığında kloroform içindeki alınan IR spektrumları

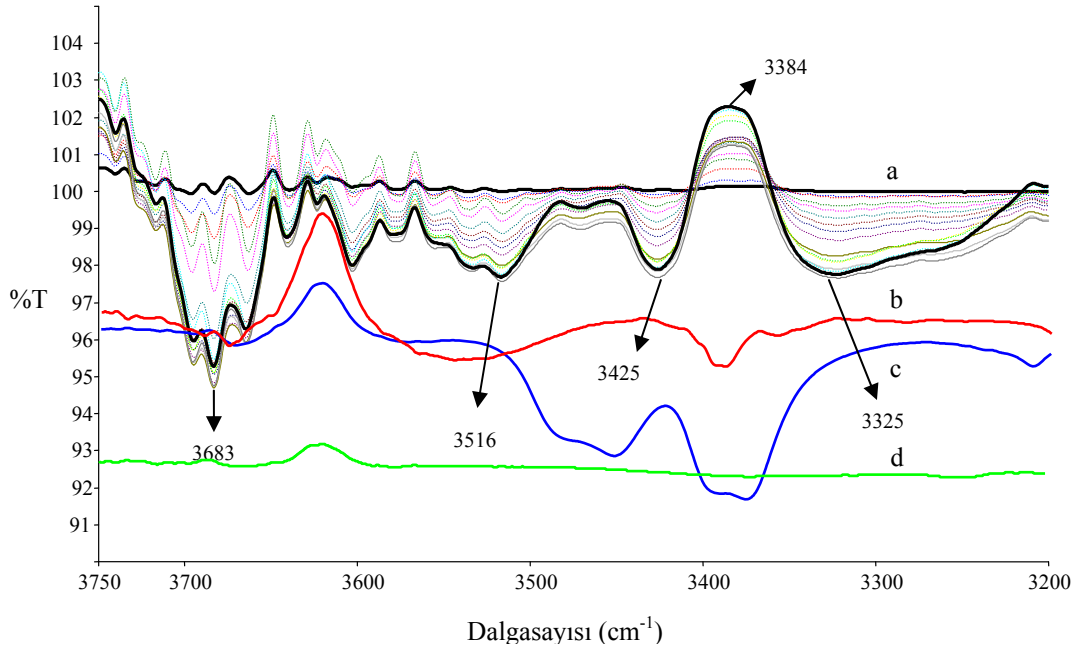
(a, b, d spektrumları karşılaştırma işlemi daha görsel hale getirmek için transmittans ekseninde aşağı yada yukarı hareket ettirilmiştir.)



Şekil 3.4 (a) Anilinin, (b) benzaldehitin, (c) reaksiyon ortamının belirli zaman aralıklarıyla, (d) ürünün 2650-3100 cm^{-1} aralığında kloroform içindeki alınan IR spektrumları

(a, b spektrumları karşılaştırma işlemi daha görsel hale getirmek için transmittans ekseninde aşağı yada yukarı hareket ettirilmiştir.)

Şekil 3.4'deki spektrumlar incelendiğinde transmittans çizgisi üzerinde giriş maddelerine ait olan 3016 cm^{-1} merkezli bir pik mevcuttur. Giriş maddeleri olan benzaldehit 3027 cm^{-1} 'de bir pike, anilin ise 3040 ve 3010 cm^{-1} 'de piklere sahiptir. Yukarı doğru azalan 3016 cm^{-1} merkezli pik aslında bu üç pikin üst üste çakışmasından kaynaklanan toplam bir piktir. Spektrumlar yorumlanırken giriş maddelerine ait her pikin reaksiyon ortamında aynı dalga sayısında çıkmaması giriş maddelerine ait bazı piklerin üst üste çakışmasından kaynaklanabilir.

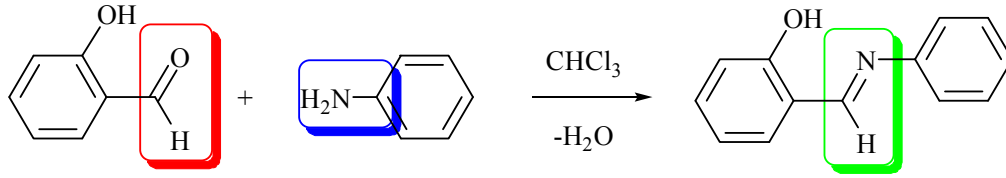


Şekil 3.5 (a) Reaksiyon ortamının belirli zaman aralıklarıyla (b) benzaldehitin, (c) anilinin, (d) ürünün $3200\text{-}3750\text{ cm}^{-1}$ aralığında kloroform içindeki alınan IR spektrumları

Şekil 3.5'deki reaksiyon ortamı ile giriş maddeleri olan benzaldehit ile anilin ve ürünün IR spektrumları karşılaştırıldığında ne giriş maddelerine ne de oluşan ürüne ait olmayan piklerin mevcut olduğu görülmektedir. Reaksiyon ortamının spektrumlarında bulunan 3683 , 3516 , 3425 ve 3325 cm^{-1} 'deki piklerin ürün ve giriş maddeleri ile ilgili olmadığı görülmektedir. Reaksiyon başlangıcı bg tanımlanarak sadece ortamdaki değişimler izlenebildiği için ne ürüne ne de giriş maddelerine ait bu piklerin ortamda reaksiyonun gerçekleşmesi için oluşan ara ürünlere ait olması mümkündür. İminleşme reaksiyonunda da ara ürün olarak nitelendirilebilecek bir karbinolamin yapısı üzerinden geçiş olmaktadır. Bu pikler de karbinolamin ara

ürününe ait olabilir. Piklerin çıktığı dalgasayısı aralığı -OH ve N-H fonksiyonel gruplarının titreşim verdiği bölgeye denk gelmektedir. Karbinolamin ara ürünü de bu iki fonksiyonel grubu içerdiği için piklerin bu ara ürüne ait olması olasıdır.

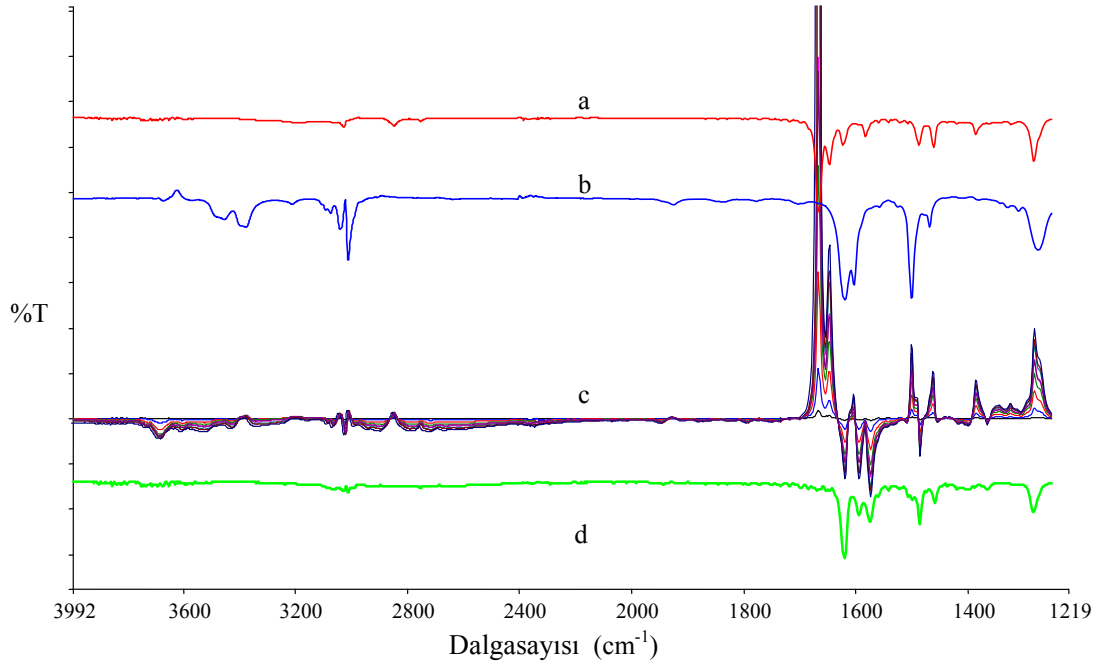
3.1.2 Salisilaldehit ile Anilinin Kloroform İçindeki İminleşme Reaksiyonu



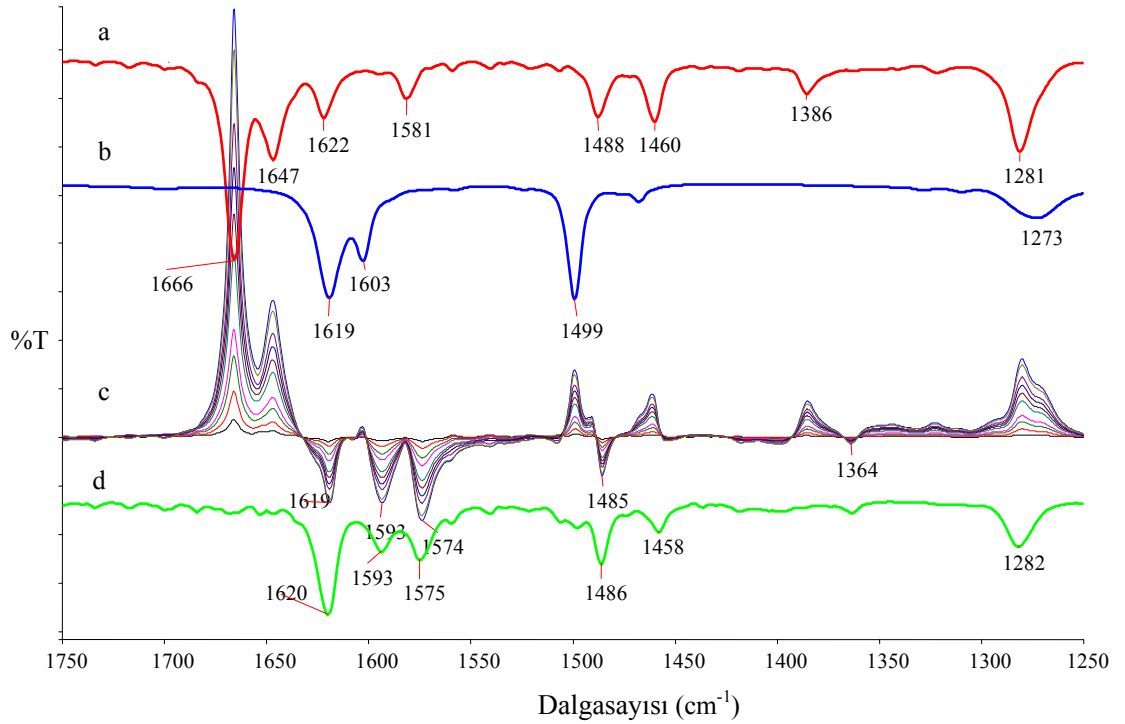
Şekil 3.6 Salisilaldehit ile anilinin iminleşme reaksiyonu

(renkli kutucuk içerisinde verilen bölgeler, reaksiyon esnasında bağlarda oluşan değişimler dolayısıyla FT-IR de oluşan ve kaybolan pikleri ifade eder.)

Salisilaldehit ile anilinin iminleşme reaksiyonu reaksiyon başlangıcı bg tanımlanarak reaksiyon ortamındaki değişiklikler zamanla izlenerek incelenmiştir. Burada reaksiyon başlangıcında salisilaldehit ve anilinden belirli miktarlarda alınarak elde edilen kloroform içindeki karışım saf bir çözücüyümsü gibi FT-IR cihazında bg modunda okutulmuştur. Bu spektrum da bg olarak kaydedilmiştir. Bu sayede reaksiyon başlangıcındaki tüm bileşenler sıfır kabul edilmiştir. Zamanla reaksiyon ortamının alınan IR spektrumları sadece reaksiyon ortamında meydana gelen değişimleri vermektedir (Şekil 3.7 ve 3.8).



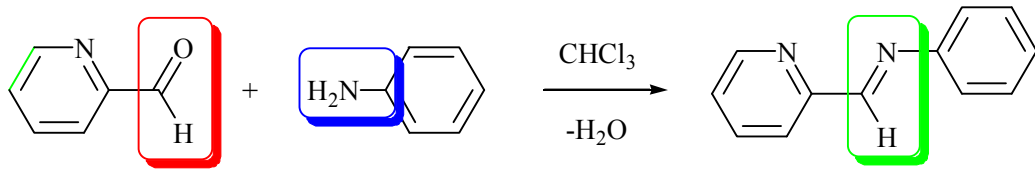
Şekil 3.7 (a) Salisilaldehitin, (b) anilinin, (c) reaksiyon ortamının belirli zaman aralıklarıyla alınan, (d) ürünün kloroform içindeki IR spektrumları (*a, b, d spektrumları karşılaştırma işlemi için transmittans ekseninde aşağı yada yukarı hareket ettirilmiştir.*)



Şekil 3.8 Genişletilmiş 1250-1750 aralığı (a) salisilaldehitin, (b) anilinin, (c) reaksiyon ortamının belirli zaman aralıklarıyla alınan, (d) Ürünün kloroform içindeki IR spektrumları (*a, b, d spektrumları karşılaştırma işlemi için transmittans ekseninde aşağı yada yukarı hareket ettirilmiştir.*)

Şekil 3.8'deki spektrumlar incelendiğinde salisilaldehitin C=O bağından kaynaklanan 1666 cm^{-1} deki pik ve anilinin aromatik C=C titreşiminden kaynaklanan 1499 cm^{-1} deki pik transmittans çizgisinin üzerinde çıkmıştır. Bir başka deyişle bu iki maddenin reaksiyon ortamındaki miktarları azalmıştır. Anilinin 1619 cm^{-1} 'deki N-H düzlem içi eğilmesinden kaynaklanan titreşimlerin de transmittans çizgisinin üzerinde azalması beklenmektedir. Diğer taraftan ürünün C=N titreşiminden kaynaklanan 1620 cm^{-1} 'deki pik transmittans çizgisinin altında zamanla artmaktadır. Bu da ortamdaki ürün miktarı arttığını göstermektedir. Ancak ürünün 1620 cm^{-1} 'deki C=N titreşimi de aynı dalgasayısında absorpsiyon verdiği için anilinden kaynaklanan 1619 cm^{-1} 'de azalması beklenen pik ürünün de aynı dalgasayısındaki titreşimden dolayı artmaktadır. Aslında reaksiyon ortamında 1620 zamanla artan pik o anda ortamda bulunan ürünün C=N pikinin pik yüksekliğinden 1619 cm^{-1} 'deki anilin pik yüksekliğinin farkıdır. Bunun diğer bir kanıtı da ürünün piklerine dikkat edildiğinde ürünün 1620 cm^{-1} 'deki pikin 1593 cm^{-1} 'deki pike göre daha şiddetli olduğu görülmektedir. Ancak reaksiyon ortamındaki pik şiddetleri biraz farklıdır. 1620 cm^{-1} 'deki pikin şiddeti 1593 cm^{-1} 'dekenden daha düşüktür. Bu da o dalga sayısında ortamda azalan anilinin 1619 cm^{-1} 'deki pikin azalmasından kaynaklanmaktadır.

3.1.3 Piridinkarbaldehit ile Anilinin İminleşme Reaksiyonu

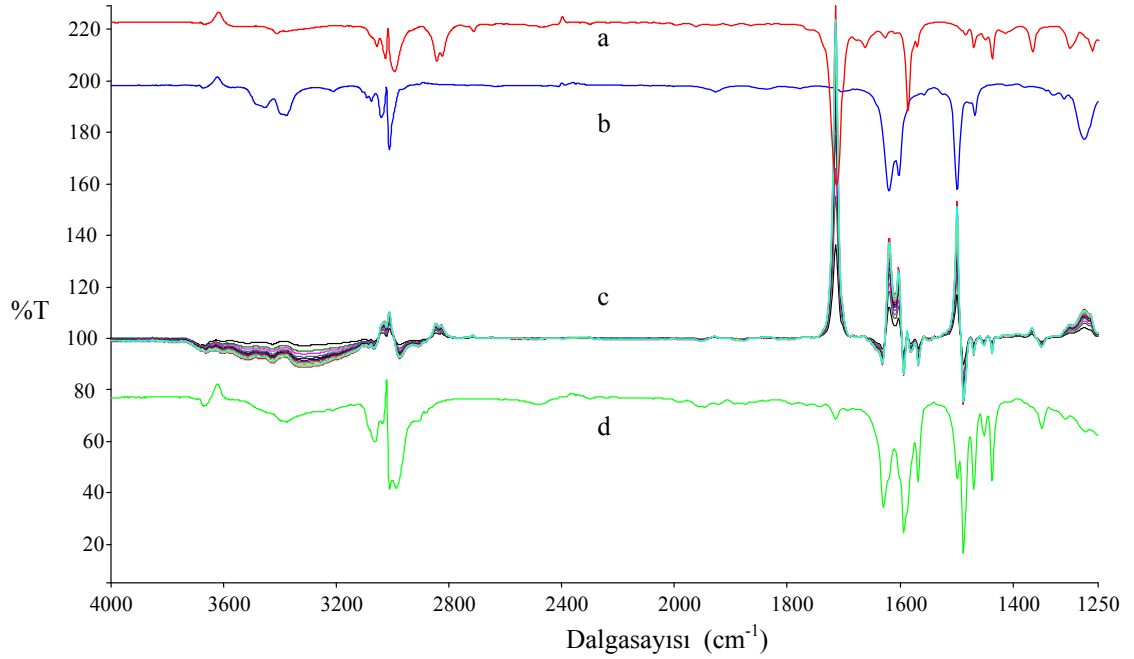


Şekil 3.9 Piridinkarbaldehit ile anilinin iminleşme reaksiyonu

(renkli kutucuk içerisinde verilen bölgeler, reaksiyon esnasında bağlarda oluşan değişimler dolayısıyla FT-IR de oluşan ve kaybolan pikleri ifade eder.)

Piridinkarbaldehit ile anilinin kloroform içindeki iminleşme reaksiyonu, reaksiyon başlangıcı bg tanımlanarak incelenmiştir. Reaksiyonun başında belirli miktarlarda alınan piridinkarbaldehit ve anilinin kloroform içindeki karışımı saf bir çözücü gibi sıvı hücre sine alınarak bg modunda okutulmuş ve kaydedilmiştir. Böylece bg tanımlandığı anda ortamda bulunan tüm bileşenler yok sayılmıştır. Bu

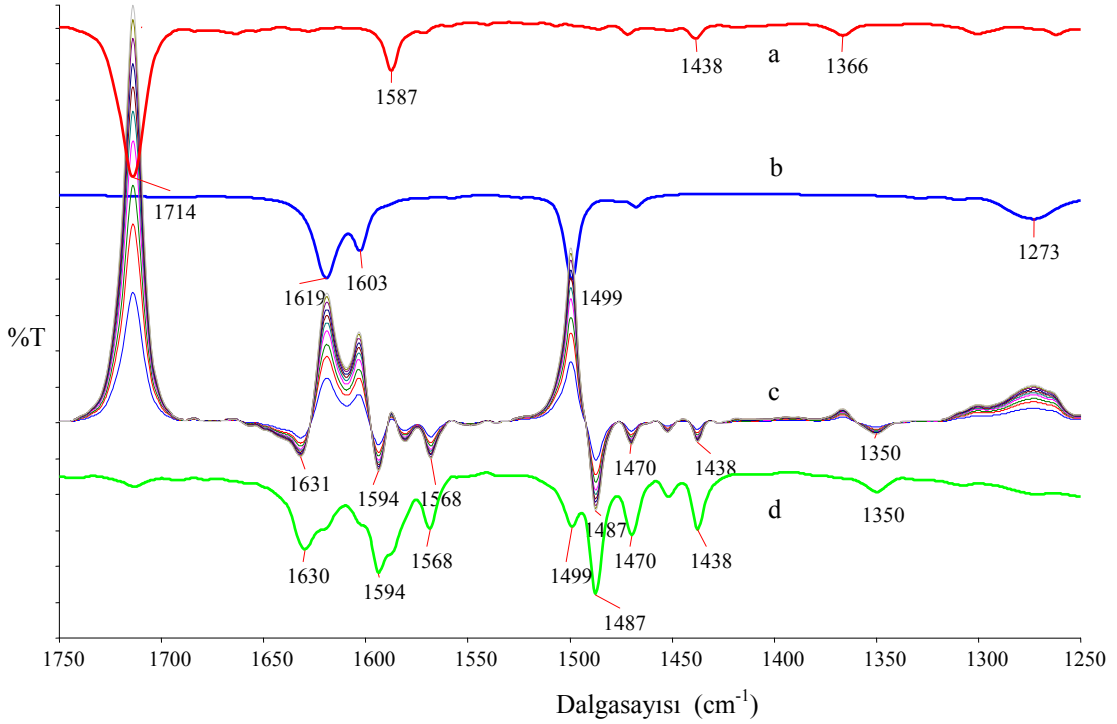
andan itibaren ortamın zamanla alınan FT-IR spektrumları “*sadece ortamda meydana gelen değişimler*” hakkında bilgi vermektedir. Bu bilgiler ortamda artan ve azalan bileşenler cinsindedir.



Şekil 3.10 (a) Piridinkarbaldehitin, (b) anilinin, (c) reaksiyon ortamının belirli zaman aralıklarıyla alınan, (d) ürünün kloroform içindeki IR spektrumları

(a, b, d spektrumları karşılaştırma işlemini daha görsel hale getirmek için transmittans ekseninde aşağı yada yukarı hareket ettirilmiştir.)

Şekil 3.10 kloroform çözücüsünün müsaade ettiği tüm aralığı (1250-4000 cm⁻¹) içermektedir. Spektrumların daha net ve anlaşılır olarak gözlenmesi için keyfi olarak değişimlerin fazlaca ve rahatça gözlemlendiği karbonil ve imin bölgesi olan 1250-1750 cm⁻¹ aralığı genişletilerek sunulmuştur.

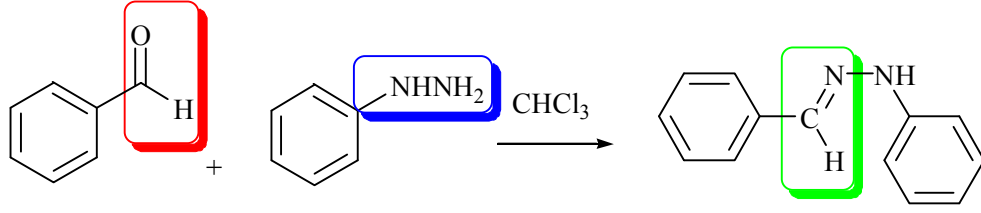


Şekil 3.11 (a) Piridinkarbaldehitin, (b) anilinin, (c) reaksiyon ortamının belirli zaman aralıklarıyla alınan, (d) saf ürünün 1250-1750 cm^{-1} aralığındaki IR spektrumları

(a, b, d spektrumları karşılaştırma işlemi daha görsel hale getirmek için transmittans ekseninde aşağıya yada yukarıya hareket ettirilmiştir.)

Piridinkarbaldehitile anilinin iminleşme reaksiyon ortamının şekil 3.11'deki spektrumları incelendiğinde piridinkarbaldehitin C=O bağından kaynaklanan 1714 cm^{-1} 'deki pik ve anilinin NH_2 grubunun eğilme titreşiminden kaynaklanan 1617 cm^{-1} 'deki pik transmittans çizgisinin üzerinde zamanla artmıştır. Bir başka deyişle bu iki maddenin reaksiyon ortamındaki miktarları azalmıştır. Aşağıdan yukarıya sırası ile her bir spektrum piki 3 dk aralarla alınan ölçümleri ifade etmektedir. Diğer taraftan ürünün C=N titreşiminden kaynaklanan 1630 cm^{-1} 'deki pik transmittans çizgisinin altında zamanla artmaktadır. Yine yukarıdan aşağıya her bir pik 3 dk aralıklarla alınan spektrumlara denk gelmektedir. Her bir spektrum aralığının zamanla azaldığı görülmektedir. Ayrıca üründen kaynaklanan 1594, 1568, 1487 ve 1438 cm^{-1} 'deki pikler de transmittans çizgisinin altında zamanla artmaktadır. Ortamdaki ürünün düşen bir ürün oluşma miktarı (hız) ile de olsa, miktarının zamanla arttığı açıkça görülmektedir.

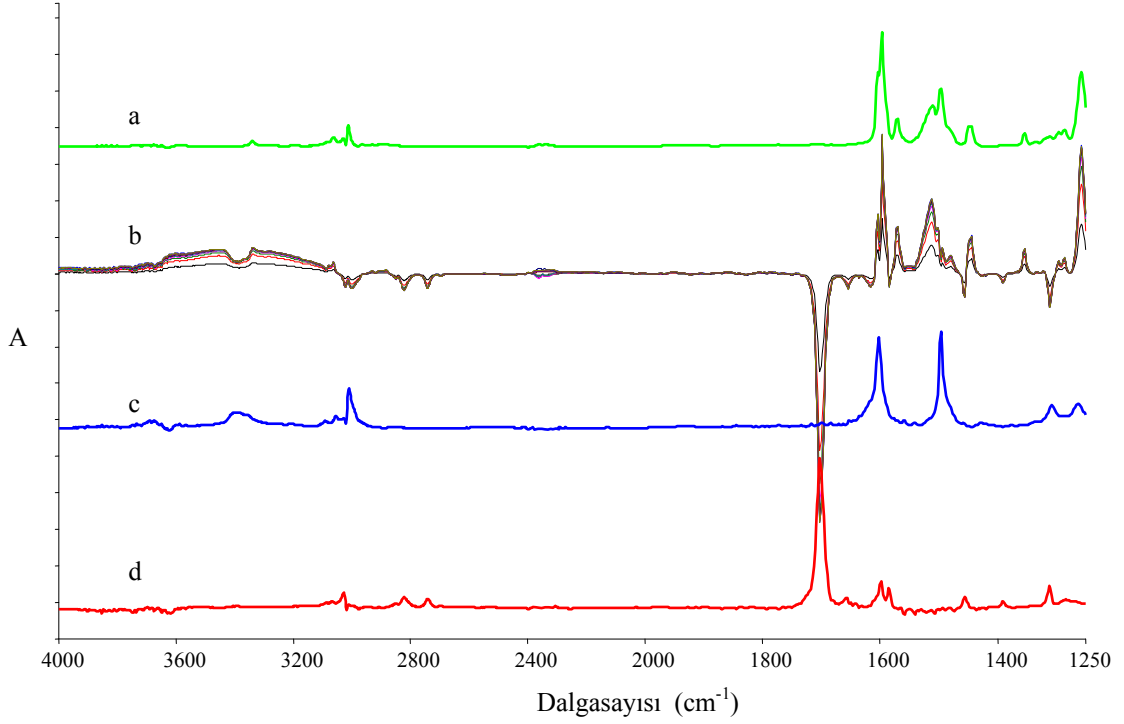
3.1.4 Benzaldehit ile Fenilhidrazinin Hidrazon Oluşturma Reaksiyonu



Şekil 3.12 Benzaldehitin fenilhidrazinle hidrazon oluşturma reaksiyonu

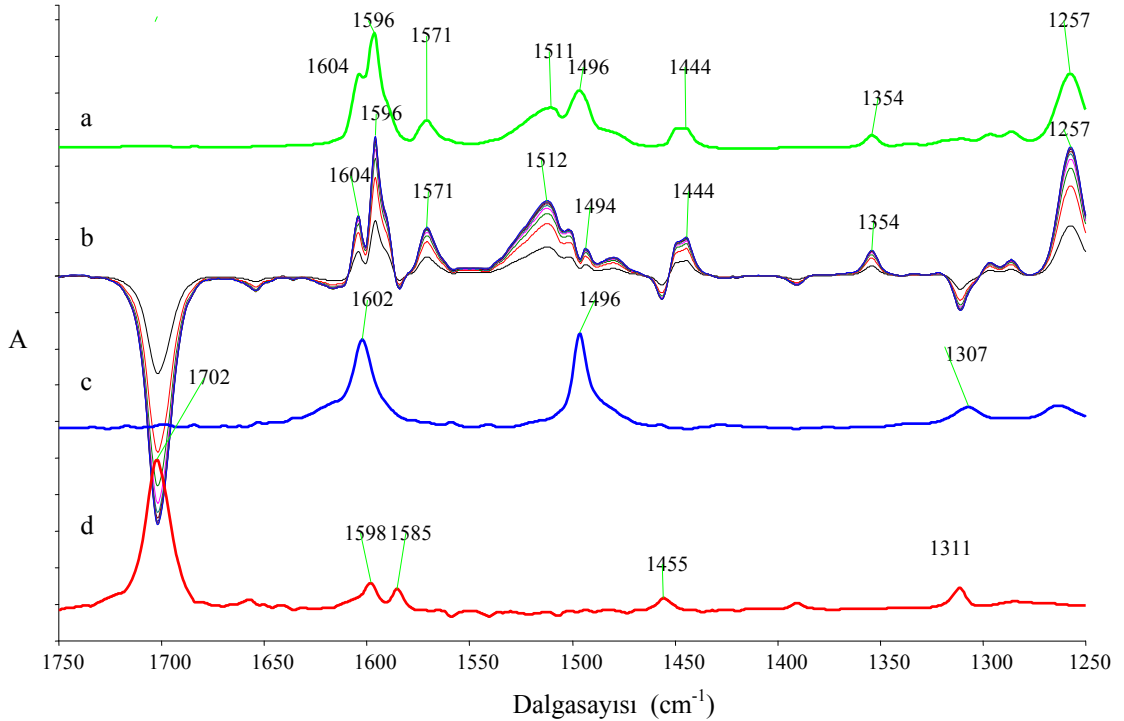
(renkli kutucuk içerisinde verilen bölgeler, reaksiyon esnasında bağlarda oluşan değişimler dolayısıyla FT-IR de oluşan ve kaybolan pikleri ifade eder.)

Hidrazon oluşumu, hidrazin yapısı ile karbonil grubunun reaksiyonu sayesinde iminleşmeye benzer bir tepkime ile karbon azot çift bağı (C=N) oluşturma tepkimesidir. Hidrazindeki uç azot atomunun elektron çiftlerinin amin yapısına göre daha az bazik ve nükleofilik reaktivitesinin daha fazla olmasından dolayı reaksiyon ortamının FT-IR ile izlenmesi aniline nazaran daha kolay olmaktadır. Benzaldehit ile fenilhidrazinin kloroform içindeki reaksiyonu, reaksiyon başlangıcı bg tanımlanarak belirli zaman aralıklarıyla ortamda oluşan reaksiyonun gelişimi FT-IR ile izlenmiştir. Bu amaçla benzaldehit ile fenilhidrazinin kloroform içerisinde karışımı hazırlandıktan sonra hızlı bir şekilde sıvı hücresinde bg modunda okutulmuş ve background olarak kaydedilmiştir. Böylece o andaki ortamdaki bütün bileşenler sıfırlanmıştır.



Şekil 3.13 (a) Ürünün, (b) reaksiyon ortamının belirli zaman aralıklarıyla alınan, (c) fenilhidrazinin, (d) benzaldehitin IR spektrumları

(a, c ve d spektrumları karşılaştırma işlemi daha görsel hale getirmek için absorptans ekseninde aşağı yada yukarı hareket ettirilmiştir.)

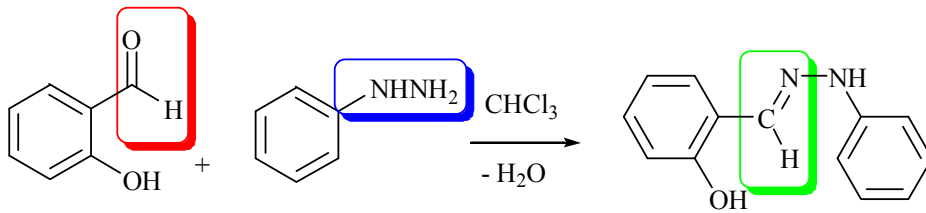


Şekil 3.14 (a) Ürünün, (b) reaksiyon ortamının belirli zaman aralıklarıyla alınan, (c) fenilhidrazinin, (d) benzaldehitin 1250-1750 cm^{-1} aralığındaki IR spektrumları (a, c ve d spektrumları karşılaştırma işlemi daha görsel hale getirmek için absorptans ekseninde aşağı yada yukarı hareket ettirilmiştir.)

Alınan spektrumlar bundan önce incelediklerimizin aksine transmittans'a karşı dalgasayısı olarak değil de absorbans'a karşı dalgasayısı olarak alınmıştır. İlk bakıldığında klasik FT-IR mantığı ile negatif absorbans gözlenmesi biraz garip ve gerçek dışı gelebilir, ama reaksiyon başlangıcının kör olarak tanımlandığı düşünüldüğünde negatif absorbansın reaksiyona giren maddelerin azalması anlamına geldiği anlaşılmaktadır. Reaksiyon ortamı gözlemeye başlandığı anda, absorbansın "0" sıfır olması ortamda her hangi bir maddenin olmadığı izlenimini vermektedir. Reaksiyon ortamının zamanla değişimini veren spektrumları incelendiğinde negatif absorbansa giden piklerin giriş maddelerinin azalmasından pozitif absorbansa giden piklerin ise ortamda ürünün oluşmasından kaynaklandığı kolayca anlaşılmaktadır.

Bu bilgiler ışığında reaksiyon ürününden kaynaklanan 1604, 1596, 1571 ve 1257 cm^{-1} 'deki piklerin absorbansları zamanla pozitif yönde artmakta ve giriş maddelerinden biri olan benzaldehitten kaynaklanan 1702, 1456 cm^{-1} 'deki piklerin absorbansları da zamanla negatif yönde artmaktadır. Diğer giriş maddesi fenilhidrazine ait piklerin de negatif absorbansla zamanla artması beklenirken böyle piklerin görülmemesinin nedeni ürünün de yaklaşık yerlerde pozitif yöne absorbanslar vermesidir. Kısacası ürünün ortamdaki miktarı artarken giriş maddeleri fenilhidrazin ve benzaldehitin miktarı zamanla azalmaktadır. (Şekil 3.13, 3.14)

3.1.5 Salisilaldehit ile Fenilhidrazinin Hidrazon Oluşturma Reaksiyonu

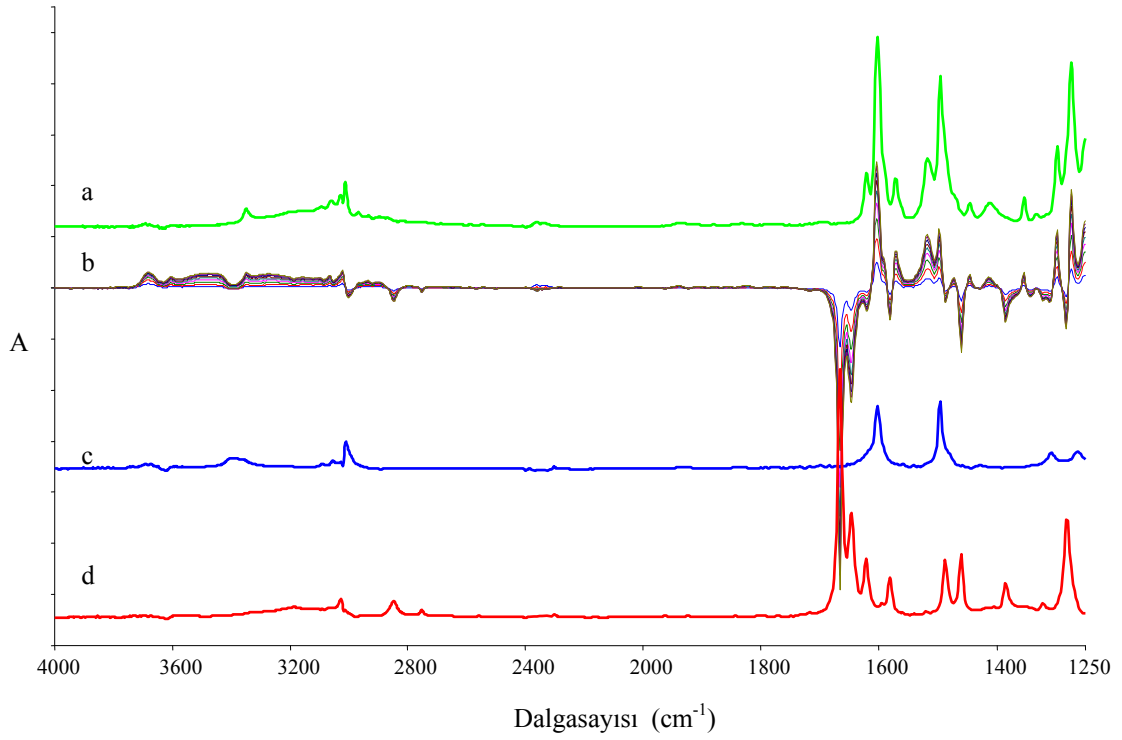


Şekil 3.15 Salisilaldehitin fenilhidrazin ile hidrazon oluşturma reaksiyonu

(renkli kutucuk içerisinde verilen bölgeler, reaksiyon esnasında bağlarda oluşan değişimler dolayısıyla FT-IR de oluşan ve kaybolan pikleri ifade eder.)

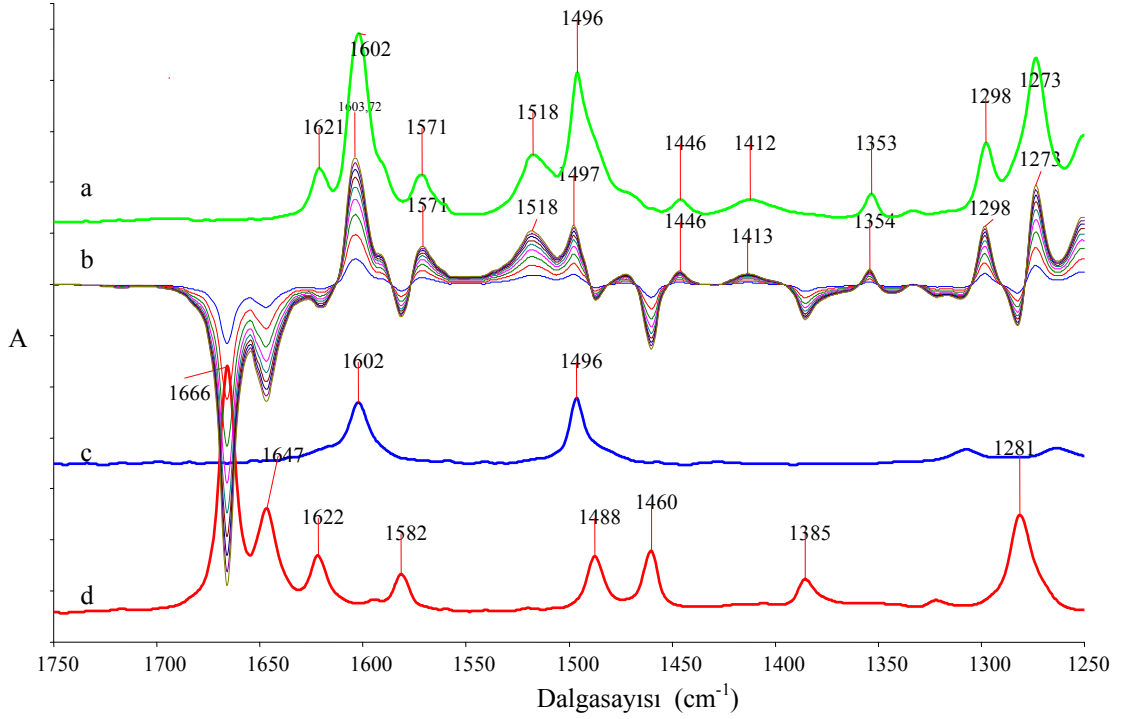
Salisilaldehit ile fenilhidrazinin kloroform içindeki reaksiyonu reaksiyon başlangıcı bg tanımlanarak zamanla IR ile izlenmiştir. Eşit miktarlarda alınan salisilaldehit ve fenilhidrazin çözeltileri karıştırılıp hızlı bir şekilde sıvı hücreesine

aktarılmıştır. Karışım bg modunda okutulmuşdur. Böylece reaksiyon başlangıcındaki bütün bileşenler sıfırlanmıştır.



Şekil 3.16 (a) Ürünün, (b) reaksiyon ortamının belirli zaman aralıklarıyla alınan, (c) fenilhidrazinin, (d) salisilaldehitin IR spektrumları

(a, c ve d spektrumları karşılaştırma işlemini daha görsel hale getirmek için absorban ekseninde aşağı yada yukarı hareket ettirilmiştir.)

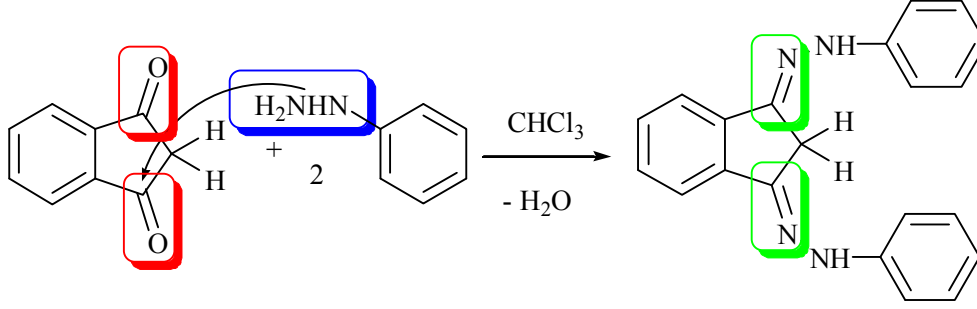


Şekil 3.17 (a) Saf ürünün, (b) reaksiyon ortamının belirli zaman aralıklarıyla alınan, (c) fenilhidrazinin, (d) salisilaldehitin 1250-1750 cm^{-1} aralığındaki IR spektrumları

(a, c ve d spektrumları karşılaştırma işlemi daha görsel hale getirmek için absorbans ekseninde aşağıya yada yukarı hareket ettirilmiştir.)

Şekil 3.17'deki spektrumlar incelendiğinde giriş maddesi olan salisilaldehitin C=O bağlarından kaynaklanan 1666, 1647, 1460 ve 1281 cm^{-1} 'deki pikler negatif absorbans vermektedir. Bu da giriş maddesi salisilaldehitin ortamda zamanla azaldığına işaretler. Ortamda zamanla oluşan üründen kaynaklanan 1603, 1518, 1497, 1298 ve 1274 cm^{-1} 'deki pikler ise pozitif absorbans vermiştir. Pozitif yöndeki bu absorbans artışları ürünün reaksiyon ortamında zamanla arttığına işaretler. Giriş maddelerinden fenilhidrazinin de negatif yönde absorbans vermesi beklenirken bunun gözlenmemesinin sebebi ürünün de aynı dalga sayılarında absorbans vermesidir.

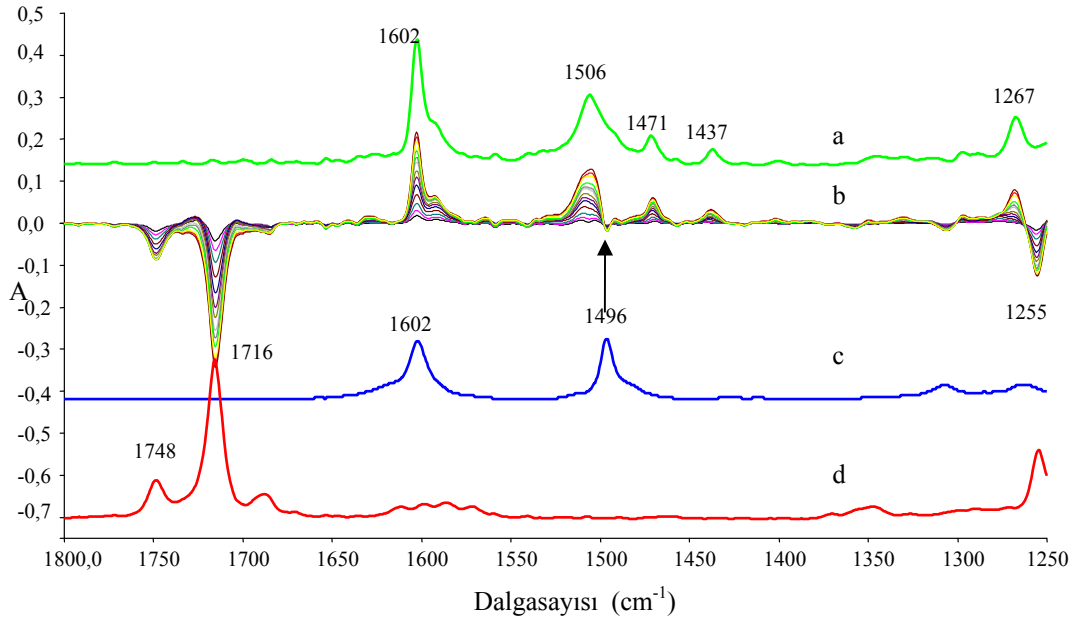
3.1.6 1,3-İndandionun Fenilhidrazin ile Kloroform İçerisindeki Reaksiyonu



Şekil 3.18 ID'un fenilhidrazin ile kloroform içindeki reaksiyonu

(renkli kutucuk içerisinde verilen bölgeler, reaksiyon esnasında bağlarda oluşan değişimler dolayısıyla FT-IR de oluşan ve kaybolan pikleri ifade eder.)

1,3-indandionun fenilhidrazin ile reaksiyonu kloroform çözücüsü içinde izlenmiştir. Materyal metotta belirtilen miktarlarda alınan ID ve fenilhidrazin karışımının içeren kloroform çözeltileri hızlı bir şekilde sıvı hücre sine alınarak bg modunda okutulmuştur. Elde edilen spektrum bg olarak kaydedilmiş ve bu sayede reaksiyonunun başlangıcındaki maddelerden gelen tüm titreşimler sıfırlanmıştır. Reaksiyon ortamındaki değişimler belirli zaman aralıklarında alınan IR spektrumları ile incelenmiştir. Reaksiyon ortamının, giriş maddelerinin ve ürünlerin spektrumları aşağıda verilmiştir.

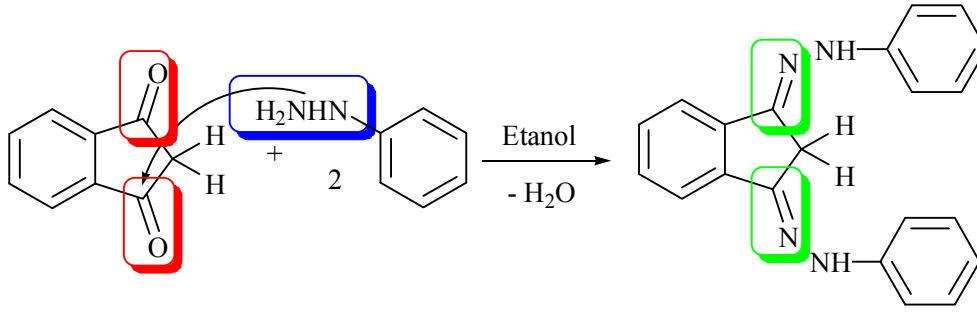


Şekil 3.19 (a) Ürünün, (b) reaksiyon ortamının belirli zaman aralıklarıyla alınan, (c) fenilhidrazinin (d) ID'un kloroformdaki IR spektrumları

(a, c ve d spektrumları karşılaştırma işlemini daha görsel hale getirmek için absorptans ekseninde aşağı yada yukarı hareket ettirilmiştir.)

Fenilhidrazinle ID'un kloroformdaki reaksiyonunda giriş maddesi olan ID'un C=O bağından kaynaklanan 1716 ve 1748 cm⁻¹'deki titreşimler zamanla negatif absorbansta oluşan ürünler ise 1602 cm⁻¹'deki C=N titreşimleri pozitif absorbansta ilerlemektedirler. Diğer giriş maddesi olan fenilhidrazinin sırasıyla 1602 ve 1496 cm⁻¹'deki piklerin de negatif absorbansta gitmesi beklenirken böyle değişim olmamıştır. Bunun sebebi de aynı dalga sayılarında oluşan ürünlerden kaynaklanan titreşimlerin olmasıdır. Sonuç olarak giriş maddeleri reaksiyon ortamında zamanla azalmakta ürün ise zamanla artmaktadır. (Şekil 3.19)

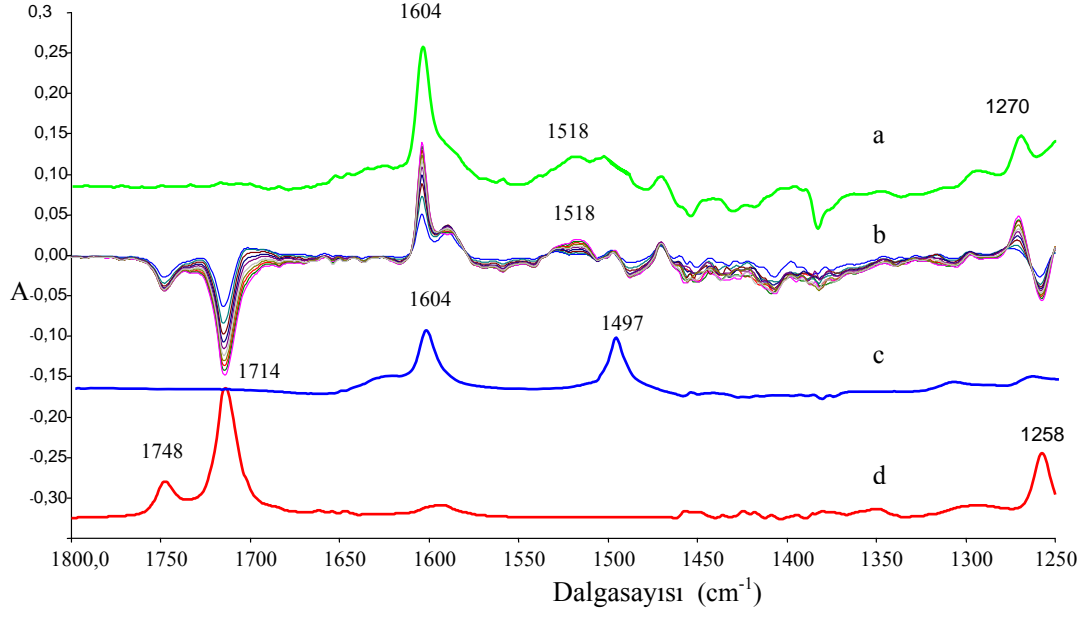
3.1.7 1,3-İndandionun Fenilhidrazin ile Etanol İçerisindeki Reaksiyonu



Şekil 3.20 ID'un fenilhidrazin ile etanol içindeki reaksiyon şeması

(renkli kutucuk içerisinde verilen bölgeler, reaksiyon esnasında bağlarda oluşan değişimler dolayısıyla FT-IR de oluşan ve kaybolan pikleri ifade eder.)

1,3-indandionun fenilhidrazin ile reaksiyonu etanol çözücüsü içinde de FT-IR yardımıyla izlenmiştir. Materyal metotda belirtilen miktarlarda alınan ID ve fenilhidrazinin etanol çözeltileri karışımı hızlı bir şekilde sıvı hücre sine alınarak bg modunda okutulmuştur. Elde edilen spektrum bg olarak kaydedilmiş ve bu sayede reaksiyonunun başlangıcındaki maddelerden gelen tüm titreşimler sıfırlanmıştır. Reaksiyon ortamındaki değişimler belirli zaman aralıklarında alınan IR spektrumları ile incelenmiştir. Reaksiyon ortamının, giriş maddelerinin ve ürünlerin spektrumları karşılaştırma yapabilmek için şekil 3.21'de verilmiştir.



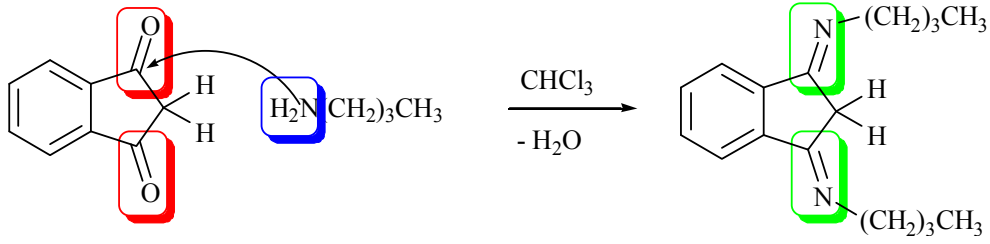
Şekil 3.21 (a) Ürünün, (b) reaksiyon ortamının belirli zaman aralıklarıyla alınan, (c) fenilhidrazinin (d) ID'un etanoldeki IR spektrumları

(a, c ve d spektrumları karşılaştırma işlemini daha görsel hale getirmek için absorban ekseninde aşağı yada yukarı hareket ettirilmiştir.)

Fenilhidrazinle ID'un etanol içerisindeki reaksiyonunda giriş maddesi olan ID'un C=O bağından kaynaklanan 1748 ve 1714 cm^{-1} 'deki titreşimler zamanla negatif absorbansta oluşan ürünler ise 1604 cm^{-1} 'deki C=N titreşimleri pozitif absorbansta ilerlemektedirler. Diğer giriş maddesi olan fenilhidrazinin 1604 cm^{-1} 'deki pikinin de negatif absorbansta gitmesi beklenirken böyle değişim olmamıştır. Bunun sebebi de aynı dalga sayılarında oluşan ürünlerden kaynaklanan titreşimlerin olmasıdır. Sonuç olarak giriş maddeleri reaksiyon ortamında zamanla azalmakta ürün ise zamanla artmaktadır (Şekil 3.21).

ID ile fenilhidrazinin kloroform ve etanol içerisindeki her iki reaksiyonunun ilerlemesinde bir mekanizma farklılığı gözlenmemiş ve her iki reaksiyon sonucunda da beklendiği gibi aynı ID-bis-hidrazon ürünü oluşmuştur

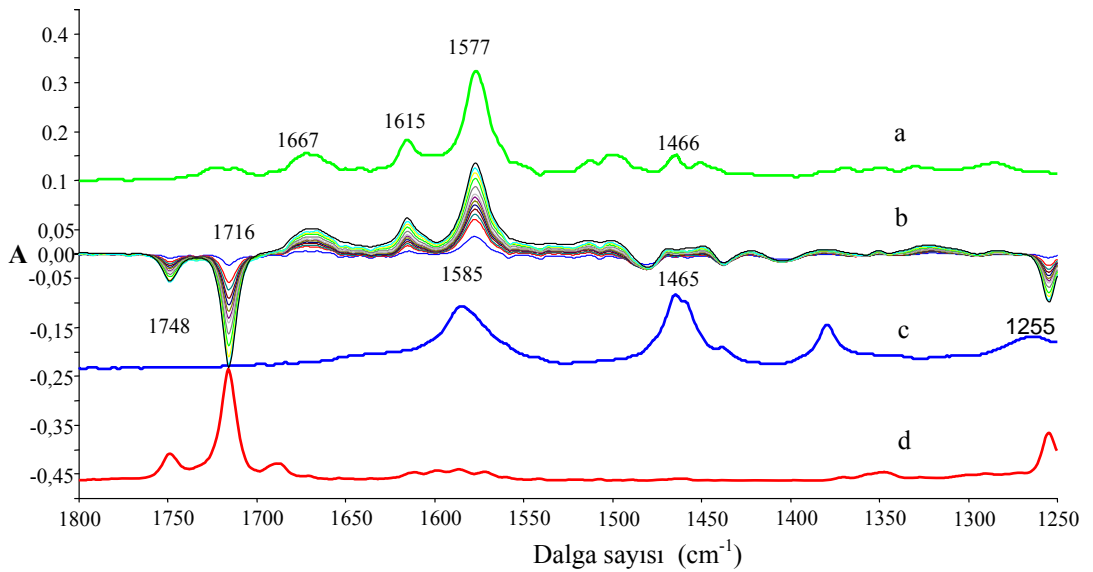
3.1.8 1,3-İndandionun Bütilamin İle Kloroform İçerisindeki Reaksiyonu



Şekil 3.22 ID'un bütilamin ile kloroform içerisindeki reaksiyon şeması

(renkli kutucuk içerisinde verilen bölgeler, reaksiyon esnasında bağlarda oluşan değişimler dolayısıyla FT-IR de oluşan ve kaybolan pikleri ifade eder.)

ID ile fenilhidrazinin kloroform içindeki reaksiyonu reaksiyon başlangıcı bg tanımlanarak izlenmiştir. Materyal metot 2.2.8 belirlen miktarlarda alınarak karıştırılan indandion ve fenilhidrazinin kloroform çözeltileri karıştırılmış ve bg modunda okutulmuştur. Bu sayede reaksiyon başlangıcındaki bileşenlerden gelen tüm pikler sıfırlanmıştır.



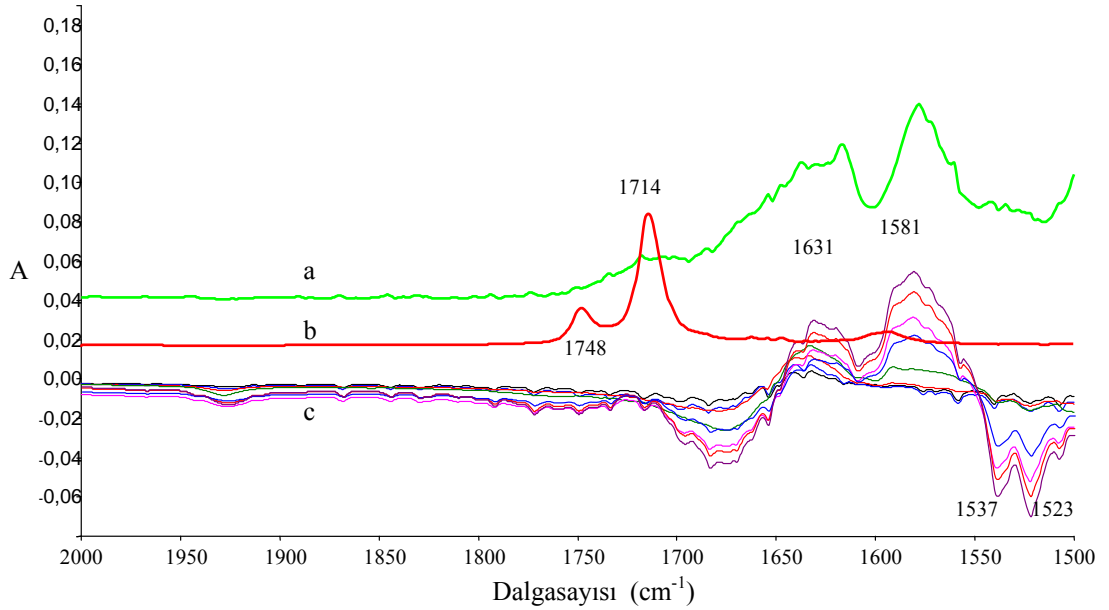
Şekil 3.23 a)Ürünün, (b) reaksiyon ortamının belirli zaman aralıklarıyla alınan, (c) bütilamin (d) ID'un kloroformdaki IR spektrumları (a, c ve d spektrumları karşılaştırma işlemi daha görsel hale getirmek için absorbans ekseninde aşağı yada yukarı hareket ettirilmiştir.)

Reaksiyon ortamının zamanla değişimini veren spektrumlar incelendiğinde negatif absorbansa giden piklerin giriş maddelerinin azalmasından pozitif absorbansa giden piklerin ise ortamda ürünün oluşmasından kaynaklandığı görülmektedir. Sonuç olarak reaksiyon ürününden kaynaklanan 1667, 1615, 1577 cm⁻¹'deki piklerin absorbansları zamanla pozitif yönde artmakta ve giriş maddelerinden biri olan

ID'dan kaynaklanan 1748, 1716 cm^{-1} 'deki piklerin absorpsanları da zamanla negatif yönde artmaktadır. Bir diğer giriş maddesi olan bütülaminden kaynaklanan 1485 ve 1565 cm^{-1} 'deki piklerin negatif absorpsan olarak artması beklenir. Böyle bir artışın görülmemesi aynı dalga sayılarında ürünlere ait piklerin bulunması ve cihazın bu çakışan piklerin farkını almasından kaynaklanır (Şekil 3.23).

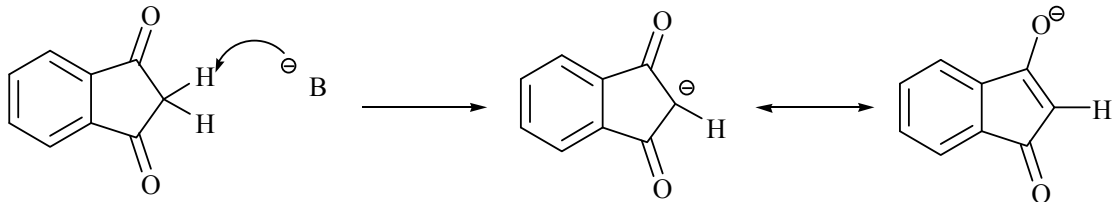
3.1.9 1,3-İndandionun Bütülamini ile Etanol İçerisindeki Reaksiyonu

ID'un bütülamini ile etanoldeki reaksiyonunda da reaksiyon başlangıcı bg tanımlanarak izlenmiştir. Reaksiyon başında ID ve bütülamini etanoldeki çözeltileri karışımı bg modunda okutularak kaydedilmiştir. Etanol çözücü olarak kullanıldığı zaman IR spektrum alma aralığında çözücü olarak kloroform kullanıldığındaki sınırlandırmadan daha fazla sınırlandırma meydana gelir. Kloroform çözücüsü 1250 cm^{-1} ile 4000 cm^{-1} aralığında taramaya izin verirken, etanol çözücüsü 1500 cm^{-1} ile 2000 cm^{-1} arasında taramaya izin vermektedir. Bu nedenle 1500-2000 cm^{-1} aralığında reaksiyon ortamındaki değişimler belirli zamanlarda alınan IR spektrumları ile incelenmiştir. ID'un bütülamini ile kloroformdaki reaksiyonuna benzer spektrumların oluşması beklenirken aşağıdaki spektrumlar elde edilmiştir.



Şekil 3.24 a) Ürünün, (b) ID'un, (c) reaksiyon ortamının belirli zaman aralıklarıyla alınan, etanol içerisindeki IR spektrumları

Şekil 3.24'deki FT-IR spektrumlarına bakıldığında ID ile bütülaminin etanoldeki reaksiyonunun kloroformdakinden (Şekil 3.23) değişik yürüdüğü açık bir şekilde anlaşılmaktadır. ID karbonilinden kaynaklanan 1748 ve 1715 cm^{-1} 'deki piklerin absorbanlarının negatif yönde ilerlemesi beklenmekteydi ama böyle bir değişim gözlenmemiştir. Ancak 1537 ve 1523 cm^{-1} 'deki pikler zamanla negatif absorban yönünde artış göstermiştir. Ortamda bu iki pikin kaynaklandığı giriş maddelerinden biri olmayan bir madde zamanla azalmaktadır. Reaksiyon ortamında ID ile ilgili herhangi bir değişim gözlenmemiştir. Bu durum reaksiyon başlangıcındaki ID ile bütülamın karışımı bg tanımlanana kadar ID ile bütülaminin çok hızlı bir reaksiyon vermiş olabileceğini akla getirir. IR spektrumlarında gözlenen değişimler de bu ilk reaksiyondan sonra meydana gelen ara ürün üzerinden yürümektedir. ID ile bütülaminin iminleşme reaksiyonundan başka verebileceği reaksiyon asit-baz reaksiyonundan başka bir şey olamaz. Çünkü ID yapısı gereği (1,3 dikarbonil, α asitliği) asidik hidrojenlere sahiptir [62]. Bütülamın de nükleofililiğinin yanında aynı zamanda bazdır. Bu yüzden hızlı bir şekilde meydana gelen bu reaksiyon bir asit baz reaksiyonu olabilir.

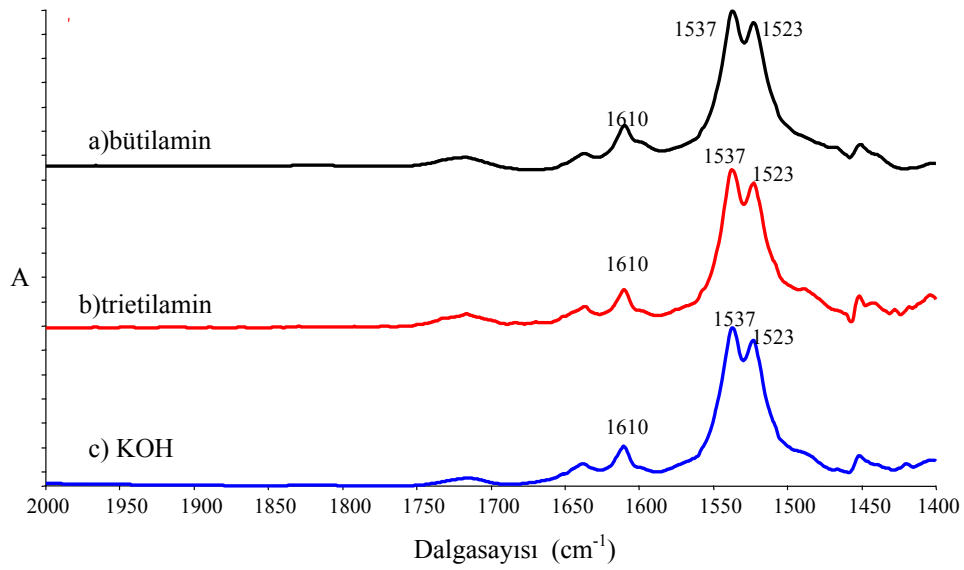


Şekil 3.25 ID'un asidik hidrojeninin bir baz tarafından alınması

Bu durumda bütülamın ID'un asidik hidrojenlerinden birisini koparıp ID karbanyonunu (şekil 3.25) oluşturmuştur. Ayrıca bütülamınle ID etanolde ilk karıştırıldığında renk aniden kırmızı olmuştur. Bu ani renklenmenin ID'un asidik hidrojenlerinden birinin bütülamın tarafından alınmasıyla oluşan karbanyondan kaynaklanması muhtemeldir. Yapısı gereği karbanyondaki $n-\pi^*$ geçişlerin düşük enerjili olması renkliliği açıklamaktadır.

Bu öneriyi ispatlayabilmek için FT-IR ile bir dizi deneme yapılmıştır. ID'u etanolde bütülamın, KOH ve trietilamin bazları ile de etkileştirip reaksiyon ortamındaki FT-IR spektrumlarının benzerliği incelenmiştir. Baz çözeltileri ayrı ayrı

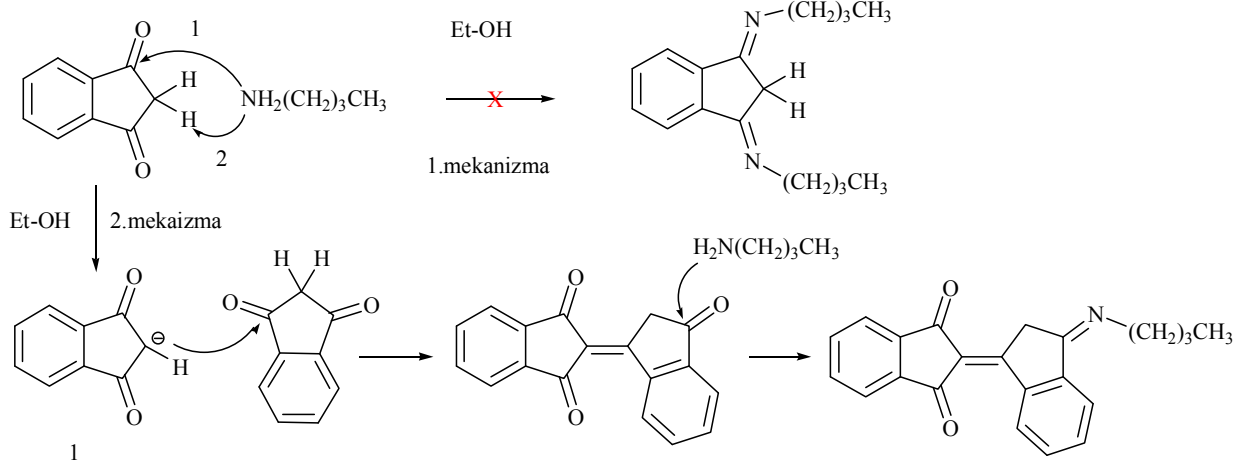
(bütülamın, trietilamin, KOH) FT-IR’de bg modunda okutularak bu çözeltilerin spektrumları bg olarak kaydedilmiştir. Bu sayede ortamdaki bazlardan gelen herhangi bir titreşim gözlenmeyecektir. Daha sonra baz çözeltilerine ID ilave edilerek elde edilen karışımın spektrumu baz çözeltisi bg’na karşı alınmıştır. (Şekil 3.26) ID ile her üç bazın verdiği etkileşimin aynı olduğu spektrumların aynı olmasından anlaşılmaktadır. Buda bütülamının nükleofil değil baz olarak davrandığının bir göstergesidir.



Şekil 3.26 Bütülamın, trietilamin ve KOH çözeltilerinin kör okutulduktan her bir çözeltiliye ID ilavesi olan değişimlerin FT-IR spektrumları

(a, ve c spektrumları karşılaştırma işlemini daha görsel hale getirmek için absorban ekseninde aşağı yada yukarı hareket ettirilmiştir.)

Reaksiyon ortamının IR spektrumları incelendiğinde (Şekil 3.24) 1631 ve 1581 cm^{-1} 'deki ürün pikleri zamanla artmaktadır. Ayrıca bg tanımlanana kadar geçen sürede ortamda oluşan karbanyondan kaynaklanan 1537 ve 1523 cm^{-1} 'deki pikler zamanla negatif absorbansta ilerlemiştir. Reaksiyon ilk anda oluşan karbanyon üzerinden yürümektedir.



Şekil 3.27 ID'un bütülinle etanoldeki asit - baz reaksiyonu için önerilen mekanizma

Şekil 3.24'deki spektrumlardan da anlaşıldığı gibi ID ile bütülinin asit baz reaksiyonu verdikten sonra, yani ID karbanyonu oluştuktan sonra reaksiyon karışımı kör olarak okutulmuş ve reaksiyonun bundan sonraki değişimleri gözlenmiştir. 1537 ve 1523 cm^{-1} 'deki piklerin negatif absorbansa gitmesi ortamdaki karbanyonun bir ürün vermek üzere değişime uğradığını göstermektedir. ID'un bazik ortamda kondensasyon ürünü verdiği bilindiğine göre oluşan anyonların ID ile kendi kendine kondensasyonu da mümkündür. Oluşan kondensasyon ürünlerinin de ortamdaki bütülinin ile iminleşme vermesi olasıdır.

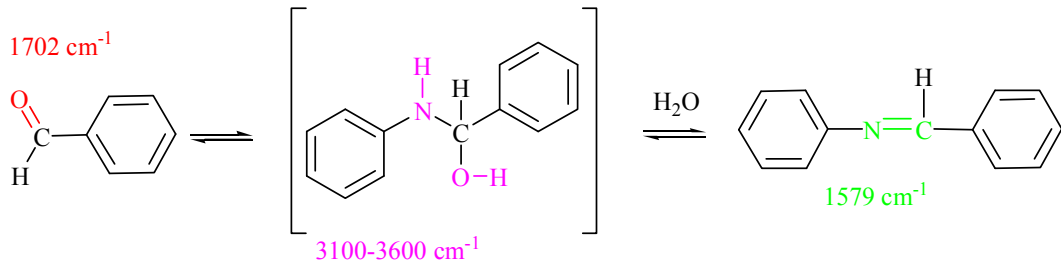
3.2 Yeni Yöntem ile Kinetik İncelemeler

Benzaldehit ile Anilinin Kloroform İçerisindeki Reaksiyonun Kinetiğinin İncelenmesi

Reaksiyonların kinetikleri hakkında bilgi edinebilmek için çok çeşitli yöntemler ve spektroskopik metotlar kullanılmaktadır. Kinetik çalışmalarda sıklıkla kullanılan UV spektroskopisinin yanında Raman ve IR spektroskopileri de kinetik amaçlı kullanılmaktadır. FT-IR ile yapılan çalışmalarda genel sorun organik moleküllerin her bir bağının üç titreşim vermesi ve bu piklerin çokluğu dolayısı ile bir biri ile çakışma yanında her birinin ayrı ayrı tespitinin de zor olmasıdır. Klasik olarak her hangi bir organik reaksiyonun çözücü içerisindeki yürüyüşünü tespit etmek istersek, reaktiflerin ve ürünün aynı eksende çıkması ve reaktiflerden

kaynaklanan piklerin şiddetinde zamanla azalmalar gözlenirken, ürünün piklerinde de zamanla artmalar gözlenmesi beklenir. Tüm piklerin aynı eksende olması ve her bir bağ için birden çok pik gözlenmesi, FT-IR kinetik incelemeleri için genel bir sorun oluşturmaktadır.

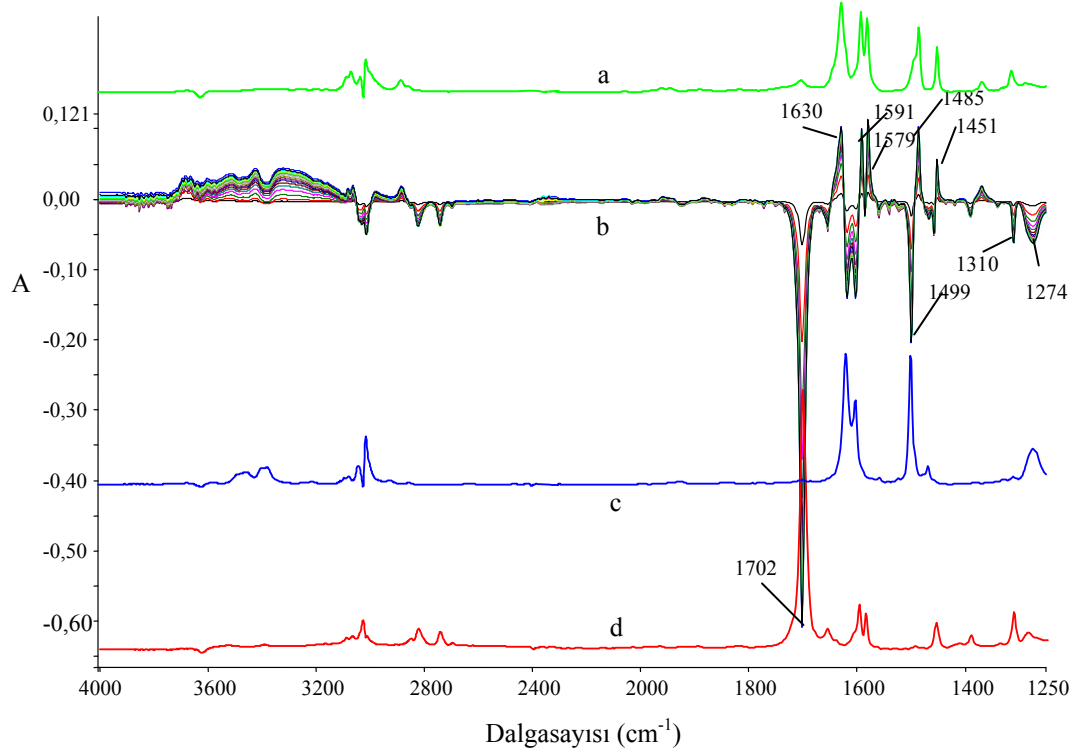
Yeni uygulanan yöntem, giriş maddeleri ve ürünlerin ayrı eksenlerde bulunması ve pik şiddetlerinin background tanımlama anından itibaren sürekli yukarı ve aşağı doğru artması nedeni ile (reaksiyon başlangıcını bg tanımlama) reaksiyon ortamındaki gerek ürünlerin gerekse de giriş maddelerinin pikleri hakkında bilgi vermektedir. IR spektrumlarındaki pik yükseklikleri ve pik alanları numunelerdeki madde miktarları ile orantılıdır. Yeni yöntem kullanılarak yapılan çalışmalarda reaksiyon ortamlarının alınan spektrumlarında hem giriş maddelerinin hem de ürünlerin pikleri mevcuttur. Bu piklerin yükseklikleri ortamdaki madde miktarları hakkında bilgi verir ve buradan da reaksiyonun kinetiği hakkında bilgi elde etmek mümkündür.



Şekil 3.28 Benzaldehit ile aniliniminleşme reaksiyonunun basamakları

Benzaldehit ile anilin kloroform içindeki iminleşme reaksiyonunu inceleyebilmek için reaksiyon başlangıcı bg tanımlandıktan sonra reaksiyon ortamının her üç dakikada bir alınan IR spektrumlarından yararlanılmıştır (Şekil 3.29). Reaksiyon ortamının her üç dakikada bir alınan spektrumlarındaki pik yüksekliklerinden faydalanılarak kinetik çalışma yapılmıştır. Reaksiyon 90 dakika boyunca ölçüm alınmak suretiyle FT-IR ile izlenmiştir. IR spektrumlarındaki pik yükseklikleri madde miktarı ile orantılıdır. Bu bilgidен hareketle pik yüksekliklerinin konsantrasyonla ilişkisi belirlenip buradan da reaksiyonun kinetiğine geçilebilir. FT-IR spektrumlarında birçok pik mevcuttur ve her bir pik şiddeti değişiminin ortamdaki madde miktarı ile aynı şekilde orantılı olduğu yapılan

çalışmalarla anlaşılmıştır. IR spektrumundaki her bir pik yüksekliği madde miktarının belirlenmesi için kullanılabilir.



Şekil 3.29 (a) Ürünün, (b) reaksiyon başlangıcı background tanımlanmış reaksiyon karışımının 3 dakika arayla, (c) anilinin, (d) benzaldehitin kloroformdaki FT-IR spektrumları

(a, c ve d spektrumları karşılaştırma işlemini daha görsel hale getirmek için absorptans ekseninde aşağı yada yukarı hareket ettirilmiştir.)

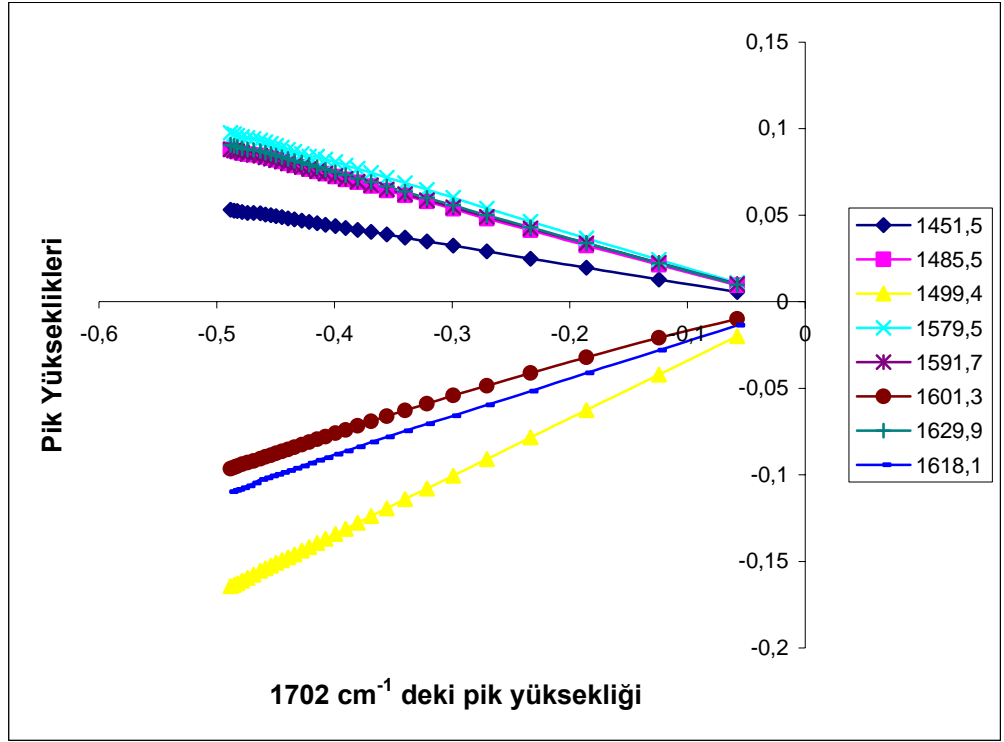
3.2.1 Pik Yüksekliklerinin Karşılaştırılması

FT-IR spektrumundaki bir pikin şiddetinin çok ya da az olması o pikin kaynaklandığı bağların bileşikteki sayısından çok yaptığı titreşimin kolaylığından kaynaklanır. IR spektrumlarındaki piklerin yükseklikleri kendi aralarında orantılıdır. Hangi konsantrasyonda olursa olsun aynı ortamda alınan spektrum piklerinin birbirlerine oranı sabittir. Pikler arası ilişkilerin anlaşılması ve açıklanması için, benzaldehit ile anilinin reaksiyonunda elde edilen spektrumlardaki pik yüksekliklerinin korelasyonunu 1702 cm^{-1} 'deki pik yüksekliğine karşı diğer pik yükseklikleri grafik edilerek incelenmiştir (Şekil 3.30). Grafik incelendiğinde bütün piklerin birbirleriyle uyumlu olduğu görülmektedir.

Ayrıca pik yüksekliklerinin zamanla değişimini gösteren şekil 3.31'deki grafik incelendiğinde, giriş maddelerine ait 1499, 1601, 1618 ve 1702 cm^{-1} 'deki pikler negatif absorbans gösterirken ürüne ait 1451, 1485, 1579, 1591 ve 1630 cm^{-1} 'deki pikler pozitif absorbans göstermektedirler.

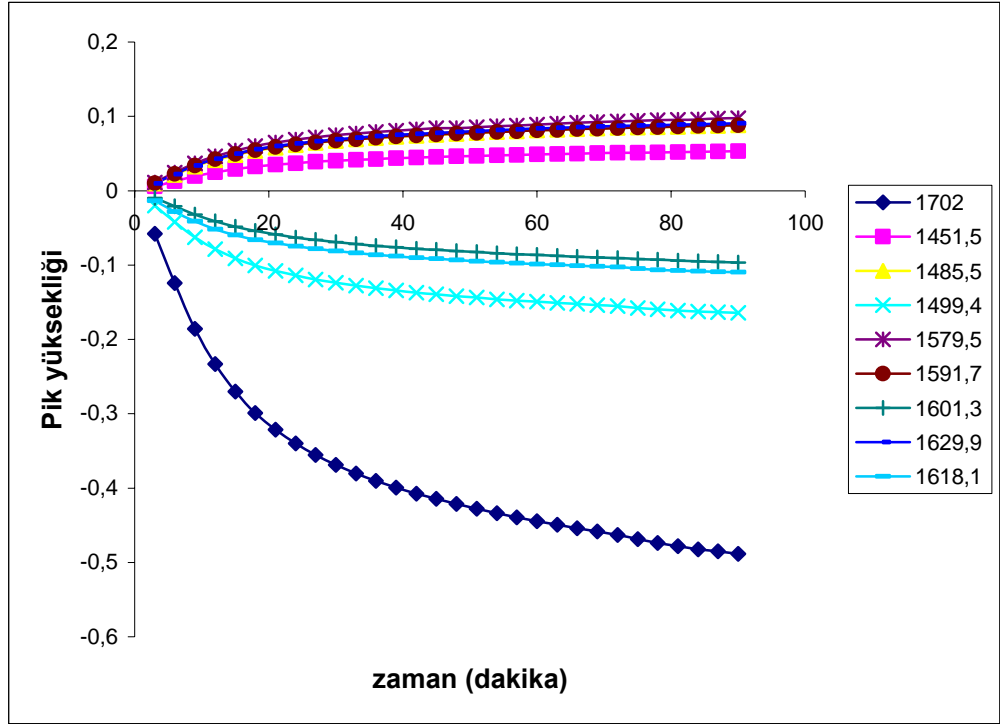
	1702 cm^{-1}	1629,9 cm^{-1}	1618,1 cm^{-1}	1601,3 cm^{-1}	1591,7 cm^{-1}	1579,5 cm^{-1}	1499,4 cm^{-1}	1485,5 cm^{-1}	1451,5 cm^{-1}
Zaman (dk)	ABS	ABS	ABS	ABS	ABS	ABS	ABS	ABS	ABS
3	-0,0579	0,0099	-0,0136	-0,0099	0,0102	0,0109	-0,02	0,0095	0,0056
6	-0,1243	0,0223	-0,028	-0,0209	0,0225	0,0242	-0,0421	0,0213	0,0128
9	-0,1858	0,0338	-0,0412	-0,0321	0,0337	0,0367	-0,0626	0,0325	0,0196
12	-0,2333	0,0429	-0,0517	-0,0412	0,0424	0,0463	-0,0784	0,0412	0,0248
15	-0,2703	0,0499	-0,0597	-0,0485	0,0491	0,0539	-0,091	0,048	0,029
18	-0,2991	0,0557	-0,0659	-0,0542	0,0546	0,0601	-0,1005	0,0537	0,0324
21	-0,3214	0,06	-0,0706	-0,0589	0,0586	0,0647	-0,108	0,0579	0,0349
24	-0,3399	0,0636	-0,0747	-0,0629	0,0621	0,0686	-0,1141	0,0614	0,037
27	-0,3555	0,0666	-0,0782	-0,0662	0,065	0,0718	-0,1193	0,0643	0,0388
30	-0,3687	0,0692	-0,0811	-0,0691	0,0673	0,0746	-0,1238	0,0668	0,0403
33	-0,3802	0,0713	-0,0838	-0,0717	0,0693	0,0769	-0,1277	0,069	0,0415
36	-0,3904	0,0732	-0,0863	-0,0741	0,0711	0,0789	-0,1312	0,0707	0,0426
39	-0,3992	0,075	-0,0882	-0,076	0,0728	0,0808	-0,1341	0,0724	0,0436
42	-0,4075	0,0765	-0,0901	-0,078	0,0742	0,0824	-0,137	0,074	0,0445
45	-0,4146	0,0779	-0,0917	-0,0795	0,0755	0,084	-0,1393	0,0753	0,0454
48	-0,4215	0,0792	-0,0934	-0,0811	0,0767	0,084	-0,1417	0,0766	0,0461
51	-0,4278	0,0804	-0,0949	-0,0826	0,0779	0,0854	-0,1438	0,0778	0,0469
54	-0,434	0,0814	-0,0963	-0,084	0,0788	0,0867	-0,146	0,0788	0,0475
57	-0,4395	0,0825	-0,0976	-0,0853	0,0799	0,0878	-0,1477	0,0799	0,0481
60	-0,4446	0,0836	-0,0987	-0,0864	0,081	0,0891	-0,1493	0,081	0,0489
63	-0,4494	0,0845	-0,0998	-0,0876	0,0818	0,0903	-0,1509	0,082	0,0494
66	-0,454	0,0854	-0,1008	-0,0887	0,0827	0,0913	-0,1524	0,0829	0,0499
69	-0,4585	0,0862	-0,1018	-0,0897	0,0835	0,0923	-0,154	0,0837	0,0504
72	-0,4629	0,0871	-0,1028	-0,0908	0,0843	0,0932	-0,1554	0,0846	0,051
75	-0,4687	0,0876	-0,1047	-0,092	0,0849	0,0942	-0,1577	0,0849	0,0512
78	-0,4738	0,088	-0,1064	-0,093	0,0855	0,0948	-0,1596	0,0853	0,0513
81	-0,4783	0,0887	-0,1075	-0,0939	0,0862	0,0953	-0,1612	0,0859	0,0518
84	-0,4825	0,0895	-0,1085	-0,095	0,087	0,096	-0,1626	0,0868	0,0523
87	-0,4852	0,0901	-0,1091	-0,0957	0,0875	0,097	-0,1635	0,0874	0,0526
90	-0,4883	0,0907	-0,1097	-0,0965	0,088	0,0976	-0,1644	0,0881	0,0531

Tablo 3.1 Benzaldehit ile anilinin kloroformdaki in-situ reaksiyonunun 3 dakika arayla pik yüksekliklerinin absorbans değerleri



Şekil 3.30 Bazı pik yüksekliklerinin 1702 cm^{-1} 'deki pik yüksekliğine karşı çizilmiş grafikleri

Şekil 3.31'deki grafik incelendiğinde pik yüksekliği zamana karşı grafik edilmiştir. Grafikte negatif pik yükseklikleri reaksiyona giren maddeler olan benzaldehit ve aniline ait piklerin yükseklikleridir. Pozitif pik yükseklikleri ise reaksiyon sonucu oluşan imin ürününe ait pik yükseklikleridir. Pik yüksekliklerinin zamanla değişimi gözlemlendiğinde pik yüksekliklerinin artış hızının zamanla azaldığı görülmektedir. Bu da reaksiyonun hızının zamanla azalması anlamına gelir ki bu da beklenen bir durumdur. Çünkü reaksiyonun başında ortamda reaksiyona girecek çok fazla molekül varken zaman ilerledikçe ve ürün oluştuğunda ortamda reaksiyona girebilecek madde sayısı azalmakta ve hız da düşmektedir. Ayrıca zamanla geri reaksiyonun hızının da artması mümkündür.

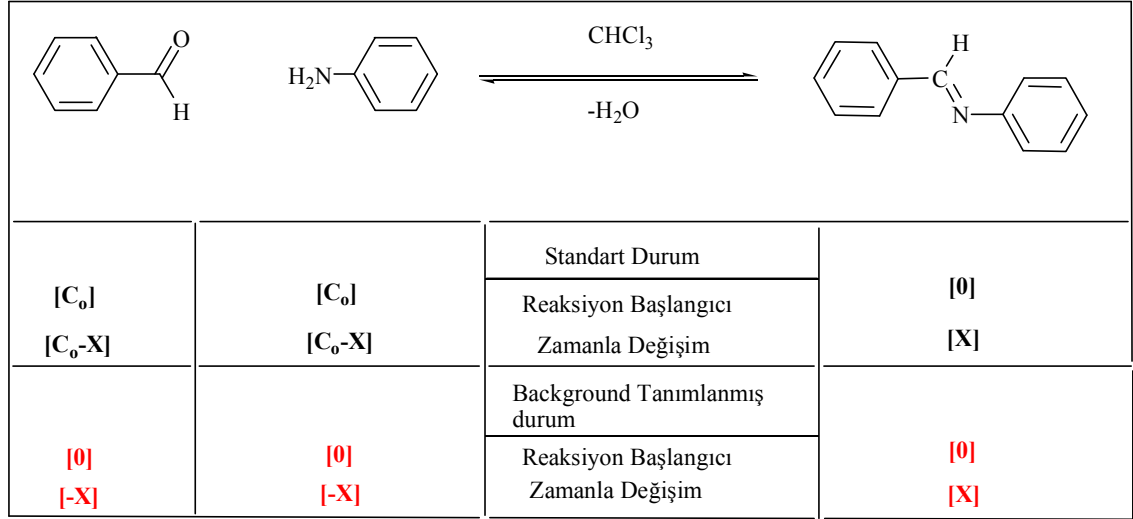


Şekil 3.31 Benzaldehit ile anilin reaksiyonundaki bazı absorbanstans cinsinden pik yüksekliklerinin zamanla değişimi

3.2.2 Pik Yükseklikleri ile Konsantrasyon İlişkisi

Aynı maddenin iki farklı miktarda numune içeren örneğinin IR spektrumlarındaki piklerin yükseklikleri numunede bulunan madde miktarları ile ilişkilidir. İki farklı konsantrasyondaki numunenin iki ayrı IR spektrumlarındaki her bir pik değerinde aynı dalga sayısında çıkan pikle korelasyonludur.

Reaksiyonların hızlarının belirlendiği klasik kinetik çalışmalarında reaksiyona giren maddelerin başlangıç konsantrasyonları $[C_0]$ olarak kabul edilerek reaksiyon esnasında zamanla oluşan konsantrasyon değişimleri ise $[C_0-X]$ ile ifade edilir. Ancak bizim kullandığımız yeni reaksiyon başlangıcını bg tanımlama yönteminde giriş maddelerinin başlangıçtaki titreşimleri sıfırlandığı için ortamdaki miktarları sıfır kabul edilebilir. Bunun sonucu olarak kinetik çalışmadaki başlangıç konsantrasyonu $[0]$ olarak kabul edilecek ve zamanla reaksiyon ortamındaki konsantrasyon değişimleri ise $[-X]$ olarak gösterilecektir. (Şekil 3. 32)



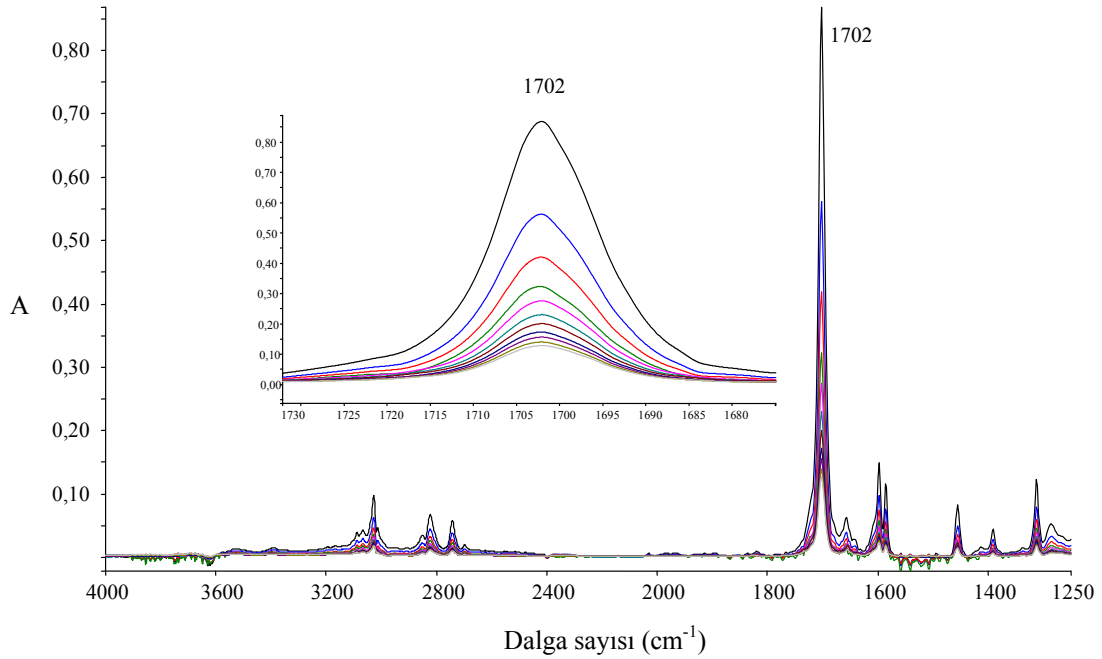
Şekil 3.32 Standart ve background tanımlanmış durumlardaki reaksiyon konsantrasyon ilişkisi

3.2.3 Pik Yüksekliklerinin Konsantrasyonla Kalibrasyonu ve Reaksiyon Kinetiği

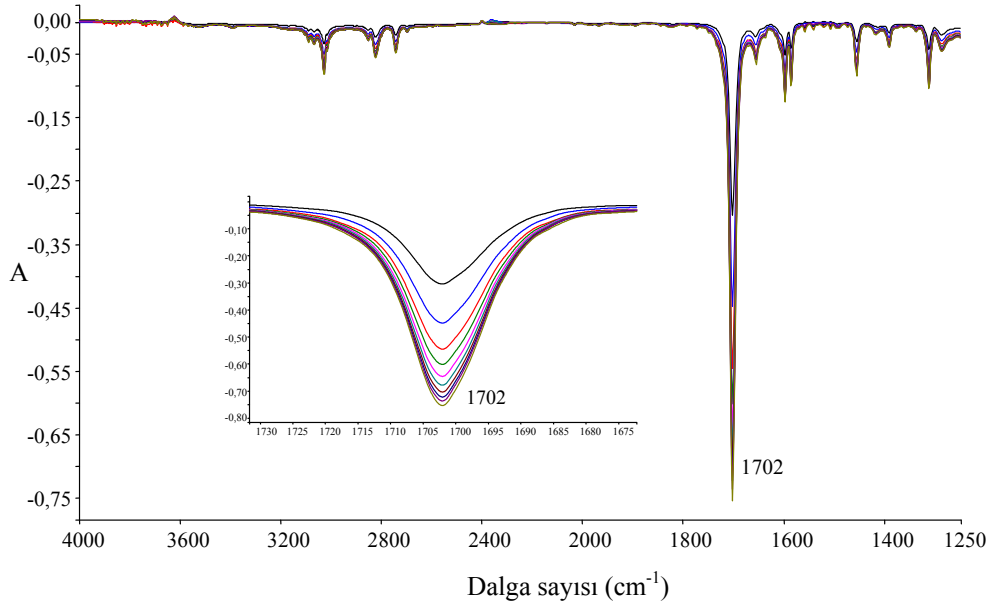
Anilinin benzaldehit ile iminleşme reaksiyonunun kinetiğini açıklayabilmek için elde edilen pik yükseklikleri ile konsantrasyon ilişkisi kurulmalıdır. FT-IR spektrumlarında birçok pik olması ve her bir pikin konsantrasyonla ayrı ayrı ilişkili olması nedeniyle istenilen bir pik üzerinde konsantrasyon çalışması yapılabilir ki bu da IR'nin bu tür çalışmalarda kullanılmasının en önemli avantajlarından biridir. Reaksiyon ortamında elde edilen piklerin de kendi aralarında bir korelasyona sahip olduğu daha önce gösterilen şekil 3.30'da verilen grafikte açıkça görülmektedir.

Kinetik çalışmalar için sıklıkla kullanılan spektroskopik tekniklerin başında UV spektroskopisi gelmektedir. UV spektroskopisinde kinetik çalışma yapabilmek için oluşan ürün ile giriş maddelerinden en az birinin farklı dalga boyunda absorbans vermesi gerekmektedir. Bu da kinetik çalışmalar için bir sınırlama anlamına gelmektedir. Ancak IR spektrumları alınan maddelerin birçok dalga sayısında pikleri mevcuttur ve bu da UV sınırlamasının aşılması yönünde büyük bir avantajdır. Çünkü ürün ile giriş maddelerinin birbirleri ile çakışmayan pikinin olma olasılığı çok yüksektir. Yapılacak bir kinetik çalışma için amaca en uygun pikin seçilmesi mümkündür.

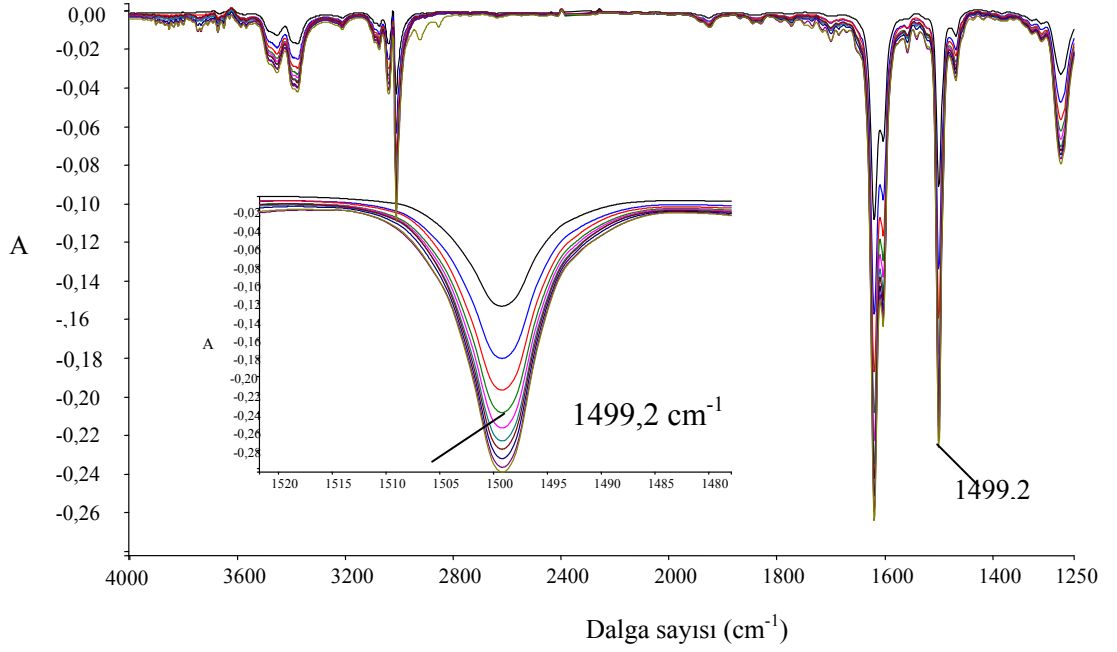
Reaksiyonun kinetiğini açıklayabilmek için giriş maddelerinin konsantrasyon değişimleri ele alınacaktır. Bu amaçla değişik konsantrasyondaki benzaldehit ve anilin çözeltilerinin IR spektrumları alınarak pik yüksekliğine karşı konsantrasyon ilişkisi kurulmuştur. Her iki maddenin pik yüksekliği ile konsantrasyon ilişkisi kurulurken maddelerin IR spektrumlarındaki belirgin birer piklerinin yükseklik değişimleri ele alınmıştır. Benzaldehitin kalibrasyonunda en belirgin pik olan 1702 cm^{-1} 'deki pikin farklı konsantrasyondaki yükseklikleri karşılaştırılacaktır. Anilinin kalibrasyonun da ise ürün yada benzaldehit pikleri ile çakışmayan 1499 cm^{-1} 'deki pik yükseklikleri karşılaştırma için kullanılacaktır. Konsantrasyon kalibrasyon işlemleri iki farklı şekilde yapılmıştır. İlk olarak benzaldehitin ve anilinin farklı konsantrasyondaki çözeltileri kloroform bg'na karşı ölçülmüştür. İkinci yolda ise benzaldehit ve anilinin başlangıç çözeltileri (0.25 M) bg tanımlanmış ve bu çözeltilerin belirli oranda seyreltilmesi ile elde edilen çözeltilerin spektrumları alınarak pik yükseklikleri ölçülmüştür. Bu ikinci kalibrasyon işlemindeki amacımız yaptığımız ölçümlerdeki giriş maddelerinin pik yükseklikleri negatif absorbansta ilerlemesidir. Yani negatif yöndeki pik yüksekliğinin hangi madde miktarına karşılık geldiğini belirlemektir. Bu iki farklı şekilde yapılan kalibrasyon işleminde elde edilen spektrumlar şekil 3.33, 3.34, 3.35 ve 3.36'da gösterilmiştir.



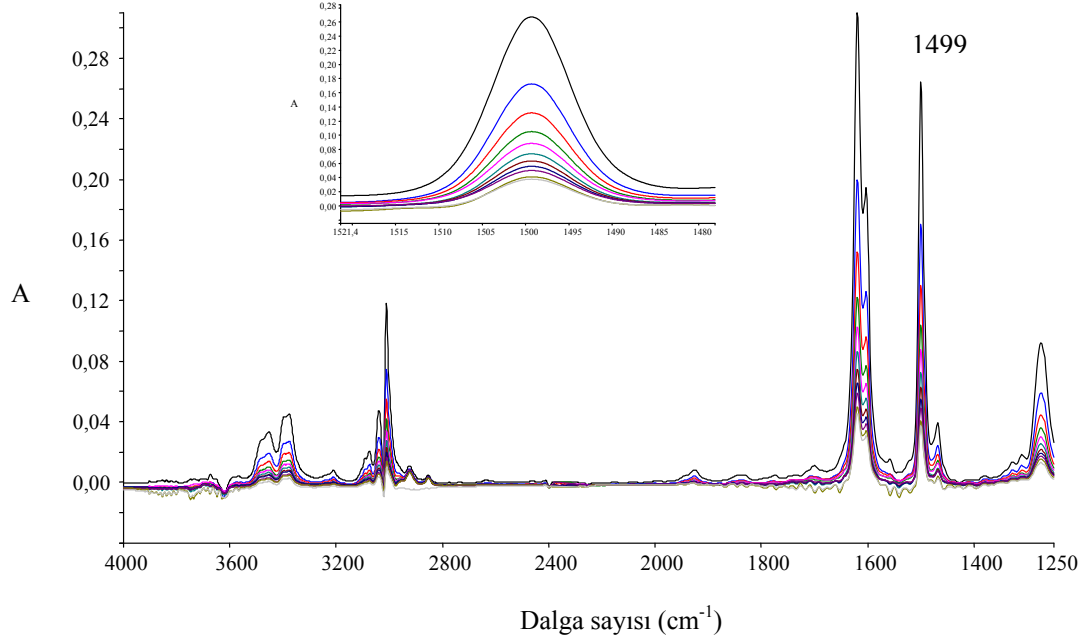
Şekil 3.33 Farklı konsantrasyondaki benzaldehit çözeltilerinin kloroform bg'lu IR spektrumları



Şekil 3.34 Farklı konsantrasyondaki benzaldehit çözeltilerinin başlangıç benzaldehit çözeltisi bg'lu IR spektrumları

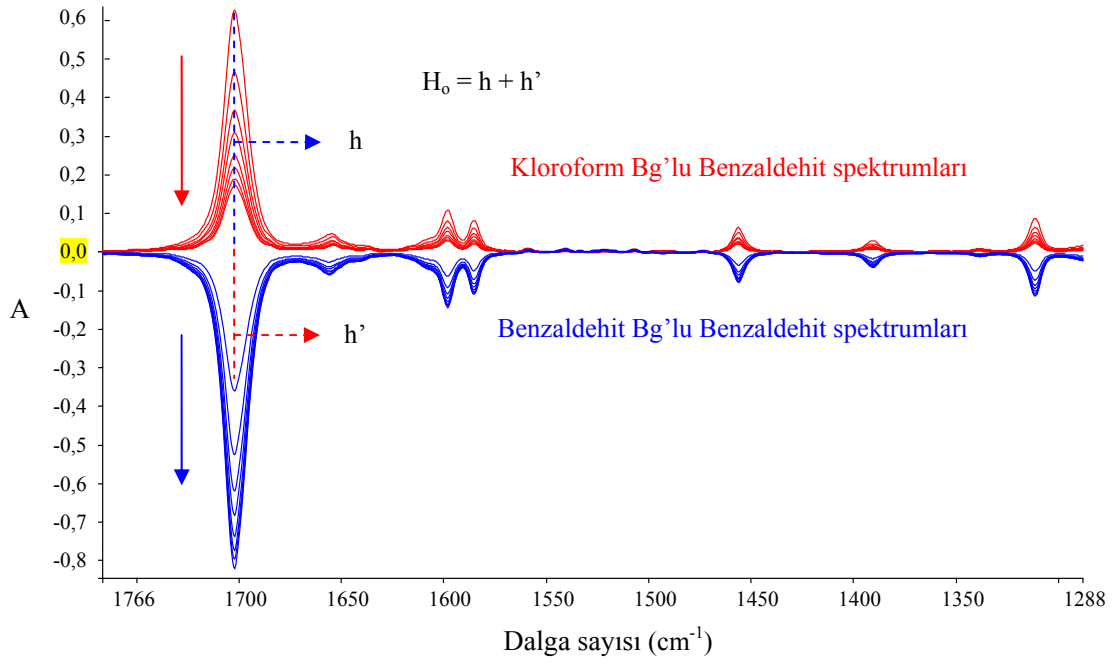


Şekil 3.35 Farklı konsantrasyondaki anilin çözeltilerinin başlangıç anilin çözeltisi bg' lu IR spektrumları



Şekil 3.36 Farklı konsantrasyondaki anilin çözeltilerinin kloroform bg'lu IR spektrumları

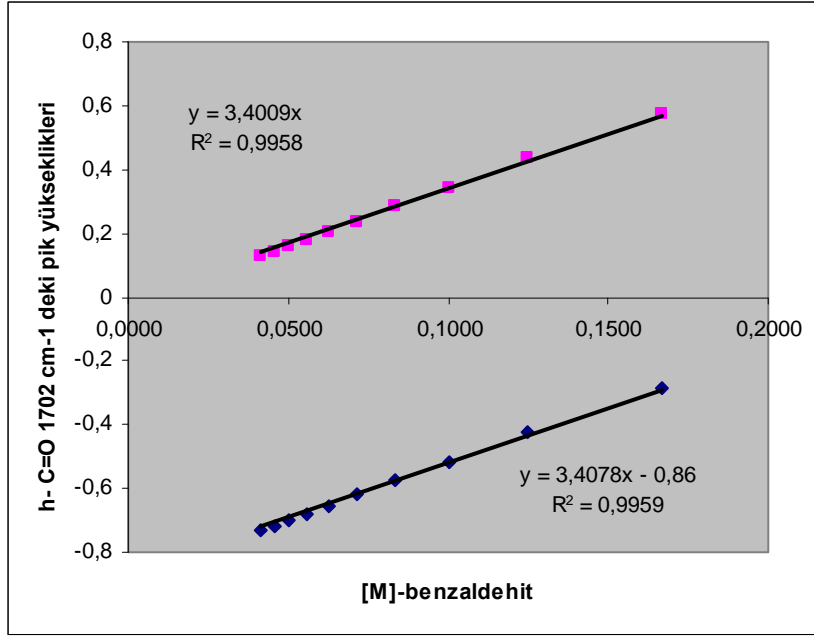
Benzaldehitin iki farklı şekilde yapılan kalibrasyon işlemi sonunda elde edilen spektrumlar aynı şekil üzerinde (Şekil 3.37) gösterilmiştir. Kloroform bg'lu kalibrasyonun pik yüksekliği (h) ile, başlangıç konsantrasyonu bg'lu kalibrasyonun pik yüksekliği (h') ile gösterilmiştir. Her iki kalibrasyonda da aynı konsantrasyondaki pik yüksekliklerinin (h ve h') toplamının her zaman sabit bir H_0 değerini verdiği belirlenmiştir.



Şekil 3.37 Farklı konsantrasyondaki benzaldehit çözeltilerinin kloroform bg'lu ve başlangıç benzaldehit çözeltisi bg'lu IR spektrumları

	[M] Benzaldehit	[-X] Benzaldehit	h' -1702 cm ⁻¹ Baş. Çöz. bg	h -1702 cm ⁻¹ CHCl ₃ bg	$H_0 = h + h'$
Stok	0,2500		0,0000	0,8600	0,8600
1	0,1667	0,0833	-0,2824	0,5754	0,8578
2	0,1250	0,1250	-0,4262	0,4353	0,8615
3	0,1000	0,1500	-0,5172	0,3418	0,859
4	0,0833	0,1667	-0,5759	0,2836	0,8595
5	0,0714	0,1786	-0,6198	0,2383	0,8581
6	0,0625	0,1875	-0,6534	0,2066	0,86
7	0,0556	0,1944	-0,6783	0,1792	0,8575
8	0,0500	0,2000	-0,7004	0,1611	0,8615
9	0,0455	0,2045	-0,7185	0,1403	0,8588
10	0,0417	0,2083	-0,7323	0,1285	0,8608

Tablo 3.2 Benzaldehit çözeltilerinin konsantrasyonları ve 1702 cm⁻¹'deki pik yükseklikleri

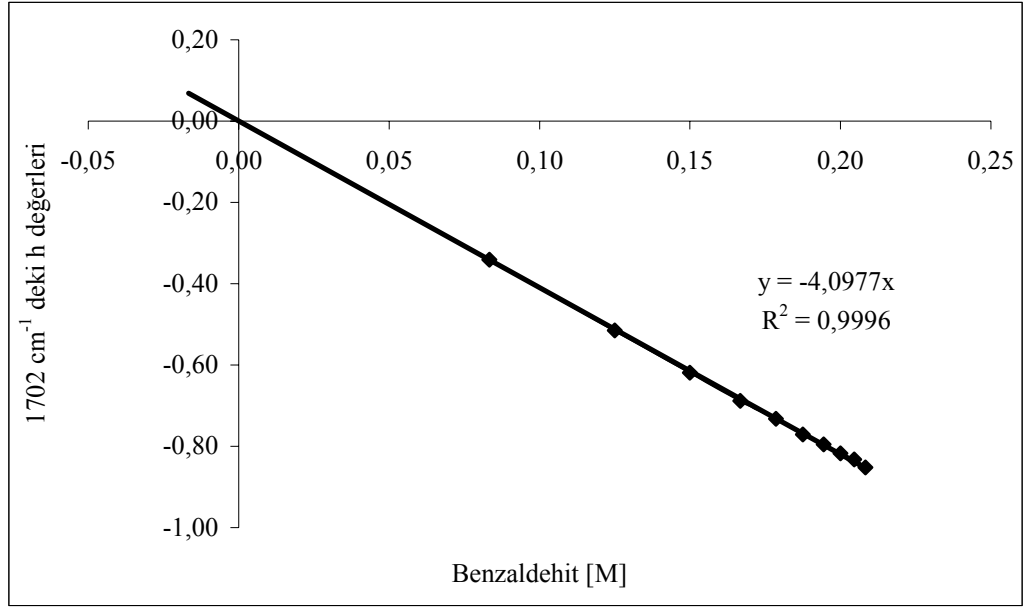


Şekil 3.38 Benzaldehitin 1702 cm⁻¹'deki kalibrasyonu

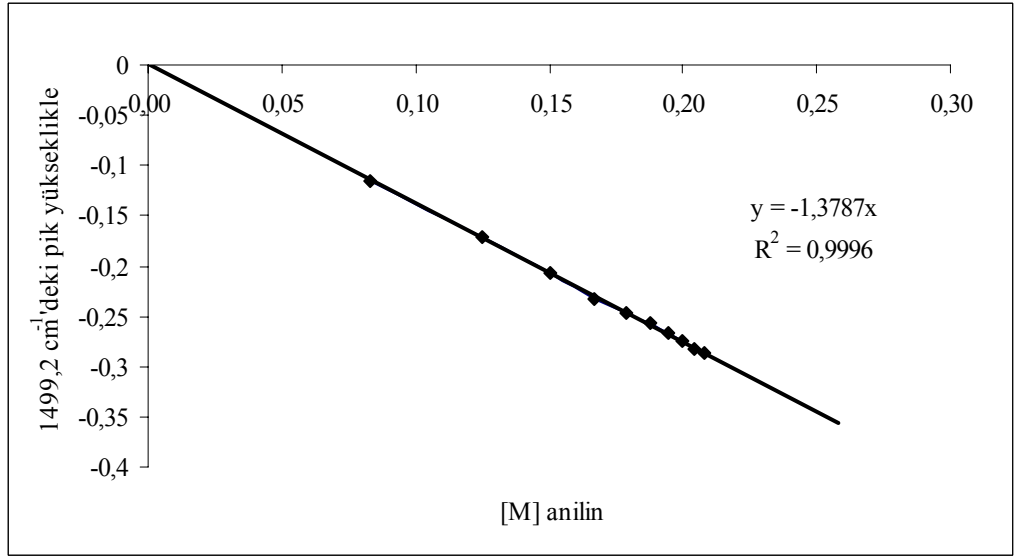
	[M] Anilin	[-X] Anilin	h ^{-1699,4 cm⁻¹} Baş. Çöz. bg.	h ^{-1699,4 cm⁻¹} CHCl ₃ bg	Ho=h+h'
Stok	0,2500		0,0000	0,3551	0,3551
1	0,1667	0,0833	-0,1255	0,2291	0,3546
2	0,1250	0,1250	-0,1802	0,1745	0,3547
3	0,1000	0,1500	-0,2155	0,1393	0,3548
4	0,0833	0,1667	-0,238	0,1171	0,3551
5	0,07143	0,1786	-0,2569	0,0978	0,3547
6	0,06250	0,1875	-0,2701	0,0845	0,3546
7	0,0556	0,1944	-0,2789	0,0762	0,3551
8	0,0500	0,2000	-0,289	0,0663	0,3553
9	0,0455	0,2045	-0,2984	0,0565	0,3549
10	0,0417	0,2083	-0,3037	0,0517	0,3554

Tablo 3.3 Anilin çözeltilerinin konsantrasyonları ve 1699 cm⁻¹'deki pik yükseklikleri

Benzaldehitin ve anilinin başlangıç çözeltilerinin background tanımlanması ve bu çözeltilerin belirli oranlarda seyreltilmesi ile yapılan konsantrasyon-pik yüksekliği ilişkisi çalışmaları ile negatif absorbans durumunda ortamdaki benzaldehit ve anilin konsantrasyonları Şekil 3.39 ve 3.40'da belirlenmiştir.



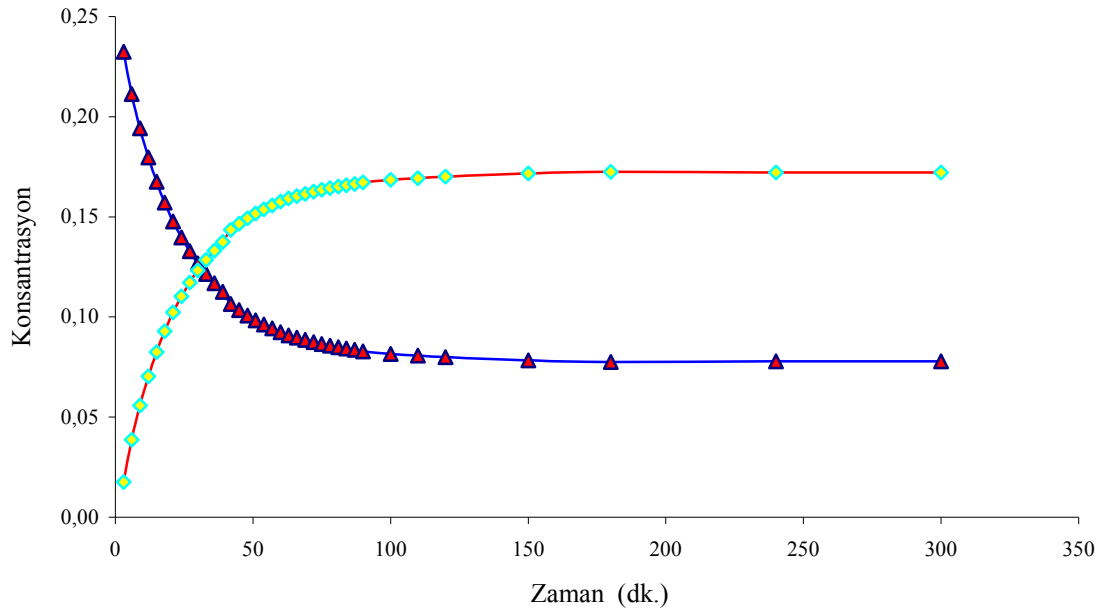
Şekil 3.39 Benzaldehitin 1702 cm⁻¹'deki pik yükseklikleri ile konsantrasyon ilişkisi



Şekil 3.40 Anilinin 1699 cm⁻¹'deki pik yükseklikleri ile konsantrasyon ilişkisi

Benzaldehitin anilinle N-benzilidenanilin'e dönüşümü reaksiyonu FT-IR ile incelenmesi sonucu giriş maddelerinden benzaldehitin ortamdaki konsantrasyon azalması ve N-benzilidenanilin'in konsantrasyonunun artması şekil 3.41'de görülmektedir. Grafikte görüldüğü üzere benzaldehitin konsantrasyonunun azalması ve N-benzilidenanilin oluşumu belirli bir noktaya kadar devam etmekte yaklaşık 90 dakikadan sonra çok önemli bir konsantrasyon değişimi gözlenmemektedir. Bu konsantrasyon başlangıç konsantrasyonuna denk değildir, daha azdır, bu da

reaksiyonun belirli bir zaman sonra bir dengeye ulaşabileceği sonucunu akla getirmektedir. Buradan hareketle reaksiyonun kinetiğini belirlemek için elde edilen veriler denge reaksiyonu eşitliğinde yerine konmuştur. Bu eşitlikte yerine konarak yapılan hesaplamalar sonucunda $\ln\{X([C]_0 - 2X_d) + X_d [C]_0 / [C]_0 (X_d - X)\}$ değerine karşı t grafik edildiğinde bir doğru elde edilmiştir. (Şekil 3.42) Sonuç olarak benzaldehitin anilinin kloroform içinde N-benzilidenanilin oluşturma reaksiyonu bir denge reaksiyonu olduğu belirlenmiştir.



Şekil 3.41 Benzaldehitin N-benzilidenanilin'e dönüşümü

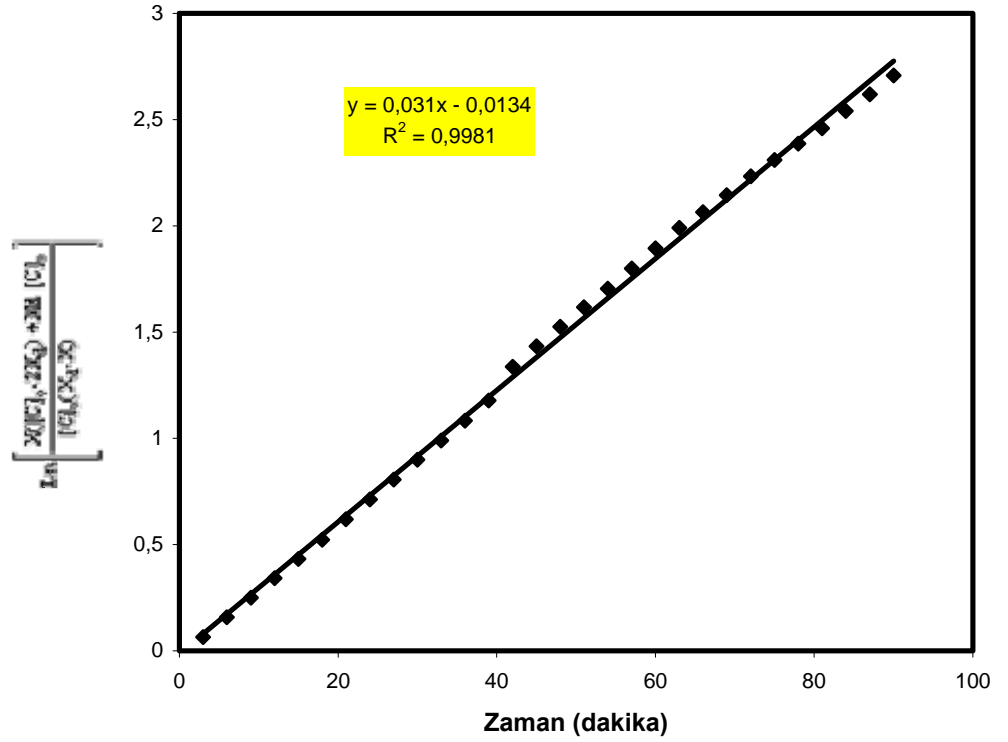
Zaman (dk.)	h' at 1702 cm^{-1}	[C]	[X]	$\ln \left[\frac{2X([C]_0 - 2X_d) + X_d [C]_0}{[C]_0 (X_d - X)} \right]$
3	-0,0656	0,2324	0,0176	0,0655
6	-0,1414	0,2114	0,0386	0,1588
9	-0,2033	0,1942	0,0558	0,2506
12	-0,2552	0,1797	0,0703	0,3422
15	-0,2989	0,1676	0,0824	0,4329
18	-0,3363	0,1572	0,0928	0,5234
21	-0,3705	0,1477	0,1023	0,6196
24	-0,3991	0,1397	0,1103	0,7127
27	-0,4241	0,1328	0,1172	0,8061
30	-0,4459	0,1267	0,1233	0,8992
33	-0,4647	0,1215	0,1285	0,9904
36	-0,4817	0,1168	0,1332	1,0838
39	-0,497	0,1125	0,1375	1,1789
42	-0,5186	0,1065	0,1435	1,3363
45	-0,5299	0,1034	0,1466	1,4328

48	-0,5396	0,1007	0,1493	1,5256
51	-0,5482	0,0983	0,1517	1,6175
54	-0,5555	0,0963	0,1537	1,7040
57	-0,5627	0,0943	0,1557	1,7988
60	-0,5692	0,0925	0,1575	1,8942
63	-0,5751	0,0908	0,1592	1,9907
66	-0,5792	0,0897	0,1603	2,0644
69	-0,5833	0,0886	0,1614	2,1447
72	-0,5874	0,0874	0,1626	2,2327
75	-0,5907	0,0865	0,1635	2,3102
78	-0,5937	0,0857	0,1643	2,3868
81	-0,5963	0,0849	0,1651	2,4587
84	-0,599	0,0842	0,1658	2,5398
87	-0,6014	0,0835	0,1665	2,6182
90	-0,6039	0,0828	0,1672	2,7075
1020	-0,6299	0,07559966	0,1744	

Tablo 3.4 Benzaldehit anilin reaksiyonunun 3 dakika arayla hesaplanan konsantrasyonları ve in-situ pik yükseklikleri

$$\ln \left[\frac{X([C]_o - 2X_d) + X_d [C]_o}{[C]_o(X_d - X)} \right] = \frac{(k_1)^2 [C]_o ([C]_o - X_d)}{X_d} \cdot t \quad (3.1)$$

Denge reaksiyonu eşitliği

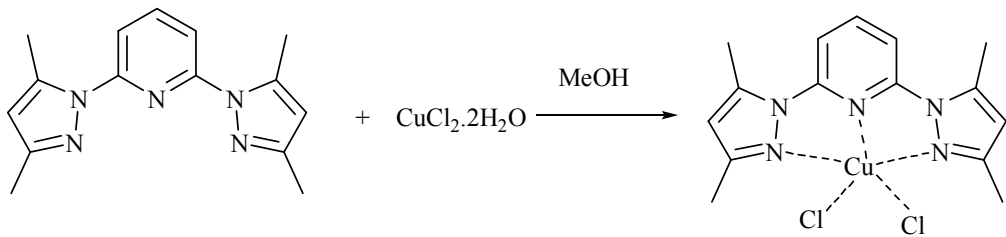


Şekil 3.42 Anilin ve benzaldehitin denge reaksiyonunun kinetiği

3.3 Yeni Yöntemin Kompleksleşmedeki Uygulamaları

Bdmp Ligantı ile Bazı Metallerin Kompleksleşmelerinin FT-IR ile Eşzamanlı İncelenmesi

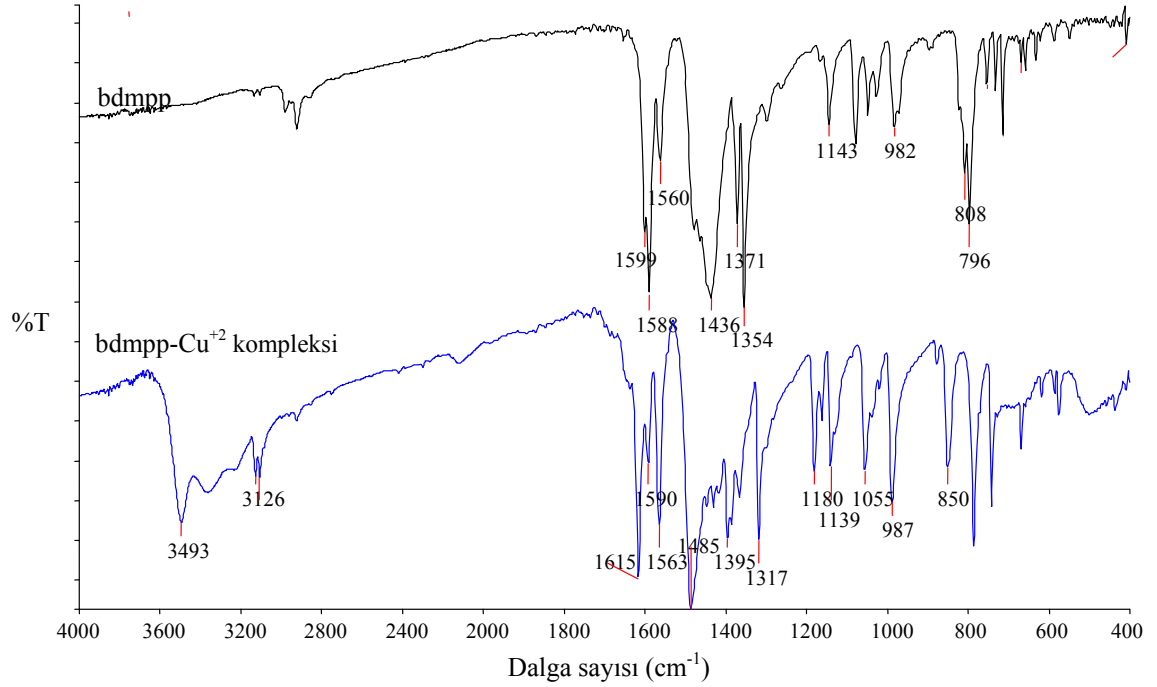
3.3.1 Bdmp Ligantının Cu^{+2} Kompleksi



Şekil 3.43 Bdmp ligantının Cu^{+2} ile kompleksleşme denklemi

Bdmp ile Cu^{+2} kompleksi materyal metotta anlatıldığı gibi önce katı kompleks olarak elde edilmiş ve bu kompleksleşme reaksiyonu FT-IR sıvı

hücrede yeni bir yöntem kullanılarak incelenmiştir. Kompleksleşme ve spektrumda oluşan değişimler, ilk olarak katı kompleks elde edilerek ve bu katı kompleksin IR spektrumunu bdmpp ligantının kompleksleşme öncesi saf IR spektrumu ile karşılaştırarak belirlenmiştir [61,63,64]. Aşağıdaki IR spektrumunda bdmpp ligantına ait 1599, 1588 ve 1560 cm^{-1} 'deki pikler kompleksleşme sonunda 1615, 1590 ve 1563 cm^{-1} 'e kaymıştır.

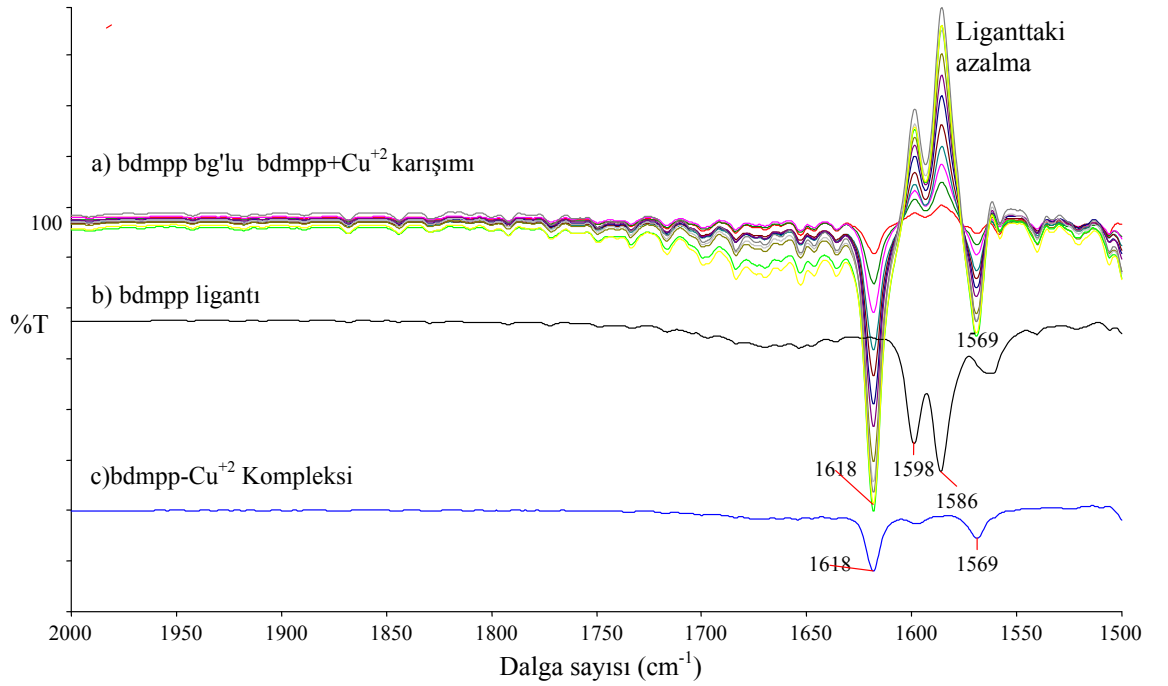


Şekil 3.44 Bdmpp ve bdmpp-Cu²⁺ kompleksinin KBr deki IR spektrumları

3.3.1.1 Bdmpp Ligantının Cu²⁺ Kompleksinin Oluşumunun Sıvı Hücrede İzlenmesi

Bdmpp ligantının Cu²⁺ ile yaptığı kompleksleşme materyal metotta anlatılan yöntem kullanılarak FT-IR sıvı hücrede adım adım izlenmiştir. Bu amaçla ilk olarak bdmpp ligantının belirli konsantrasyondaki çözeltisi bg tanımlanmıştır. Bu sayede kompleksleşmeden önceki bdmpp ligantından gelen tüm titreşimler sıfırlanmıştır. Daha sonra sabit konsantrasyondaki bdmpp ye karşı hazırlanan 12 farklı oranda bdmpp/Cu²⁺ içeren karışımlar FT-IR cihazında ölçülmüş ve spektrumlar şekil 3.45'de verilmiştir. (Başlangıçta bg tanımlanan bdmpp çözeltisi dahil 12 farklı karışımda aynı miktarlarda bdmpp ligantı bulunması önemlidir.)

Spektrumlar incelendiğinde ortama metal ilave edildikçe 1598 ve 1586 cm^{-1} 'deki bdmpp nin C=N titreşimlerinin transmittans çizgisinin üzerinde arttığı ve 1618 ve 1569 cm^{-1} 'deki kompleks yapı titreşimlerinin metal ilavesiyle transmittans çizgisinin altında arttığı görülmektedir. Bu da ortama metal ilavesiyle bdmpp ligantının Cu^{+2} metal iyonu ile kompleks vermek üzere etkileştiğini göstermektedir.

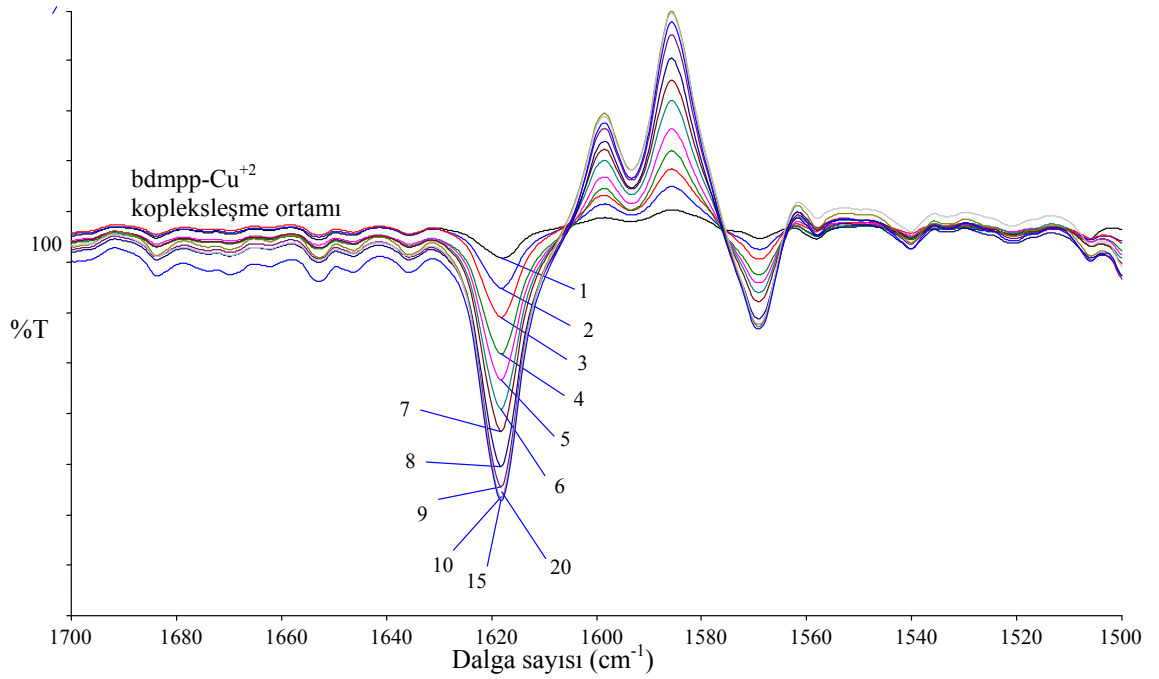


Şekil 3.45 (a)Bdmpp bg'lu bdmpp + Cu^{+2} karışımının farklı M:L oranı içeren çözeltilerinin, (b) bdmpp ligantının, (c) bdmpp- Cu^{+2} kompleksinin IR spektrumları

Şekil 3.45'deki FT-IR spektrumları incelendiğinde önceki deneyimlerimizden de çok net hatırladığımız ve bildiğimiz gibi, bdmpp ligantı ile Cu^{+2} iyonunun kompleksleştiği azalan ve artan piklerden anlaşılmaktadır. Bu pikler yöntemin kompleksleşme amaçlı da kullanılabilirliğini ortaya koymuştur.

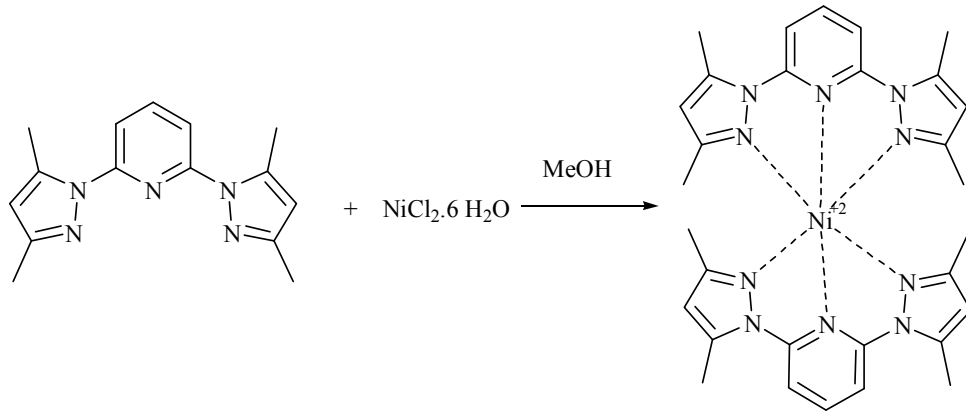
Daha da önemlisi analitik ve anorganikçilerin çok büyük sıkıntılarla JOB yöntemi ile tanımlamaya çalıştıkları kompleks yapıdaki M/L oranlarını da vermektedir. Ayrıca bu noktadan yola çıkarak reaksiyon ortamındaki bdmpp / Cu^{+2} mol sayıları oranı 10/1 den 10/20 kadar incelenmiş ve bdmpp ligantı ile Cu^{+2}

kompleksleşmesi bire bir olduğu sonucuna varılmıştır. Çünkü $\text{Cu}^{+2}/\text{bdmpp}$ oranı 10/10 olduktan sonra ligantın ve oluşan kompleksin pik yüksekliklerinde bir değişim olmamıştır (şekil 3.46). Metal ligant oranı (M:L) 2:1 e kadar yükseltilmiştir. Metal ligant oranı 1:1 olana kadar pik şiddetlerindeki değişim çözelti ortamında bir reaksiyon olduğunu açıkça ortaya koyarken, 1:1 oranının üzerinde ve metalin liganta göre 2 kat fazla eklenmesine rağmen her hangi bir değişimin gözlenmemesi artık, kompleksleşmenin tamamlandığının göstergesidir. şekil 3.46'dan M:L = 1:1 olduğu kolayca anlaşılabilmektedir.



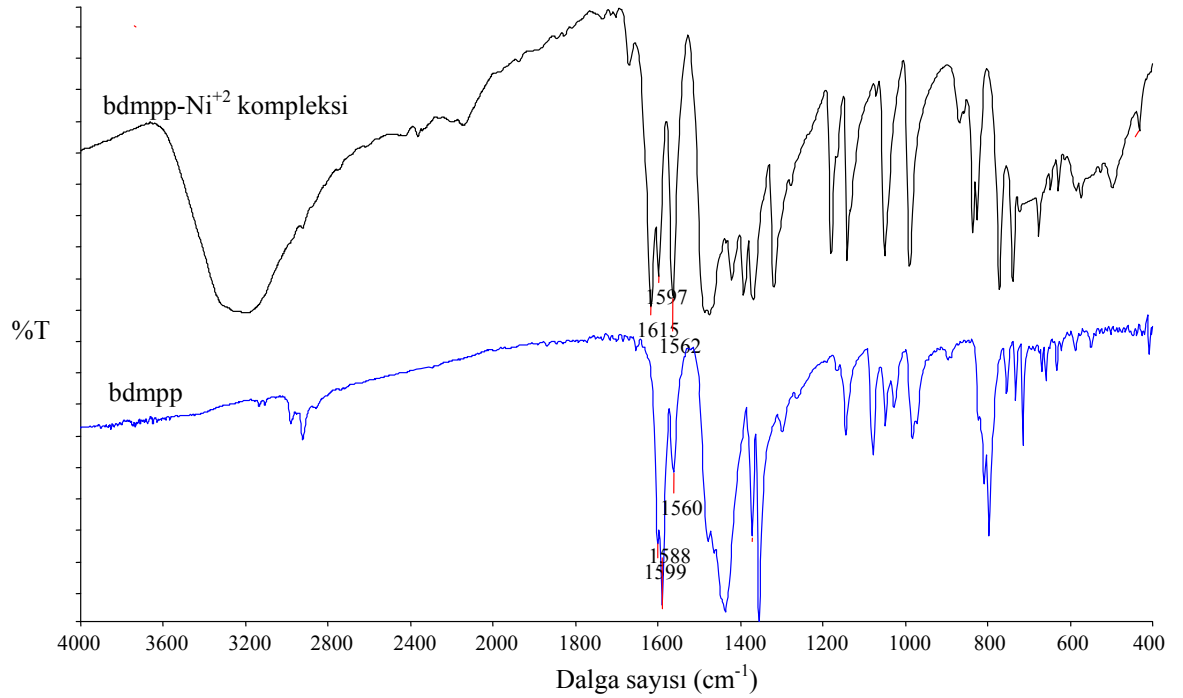
şekil 3.46 Bdmpp- Cu^{+2} kompleksleşmesi ortamındaki 1500-1700 aralığındaki IR titreşimleri

3.3.2 Bdmpp Ligantının Metanol İçindeki Ni Kompleksi



şekil 3.47 Bdmpp ligantının Ni^{+2} ile kompleksleşme denklemi

Bdmpp ile Ni^{+2} kompleksi materyal metotta anlatıldığı gibi önce saf katı kristal olarak elde edilmiş ve FT-IR spektrumu incelenmiştir. Bu kompleksleşme reaksiyonu FT-IR sıvı hücresinde yeni yöntem kullanılarak da incelenmiştir. Kompleksleşme ilk olarak katı kompleks elde edilerek ve bu katı kompleksin IR spektrumunu bdmpp ligantının IR spektrumu ile karşılaştırarak belirlenmiştir [65]. Aşağıdaki IR spektrumunda bdmpp ligantına ait 1599 , 1588 ve 1560 cm^{-1} 'deki pikler kompleksleşme sonunda 1615 , 1597 ve 1562 cm^{-1} 'e kaymıştır.



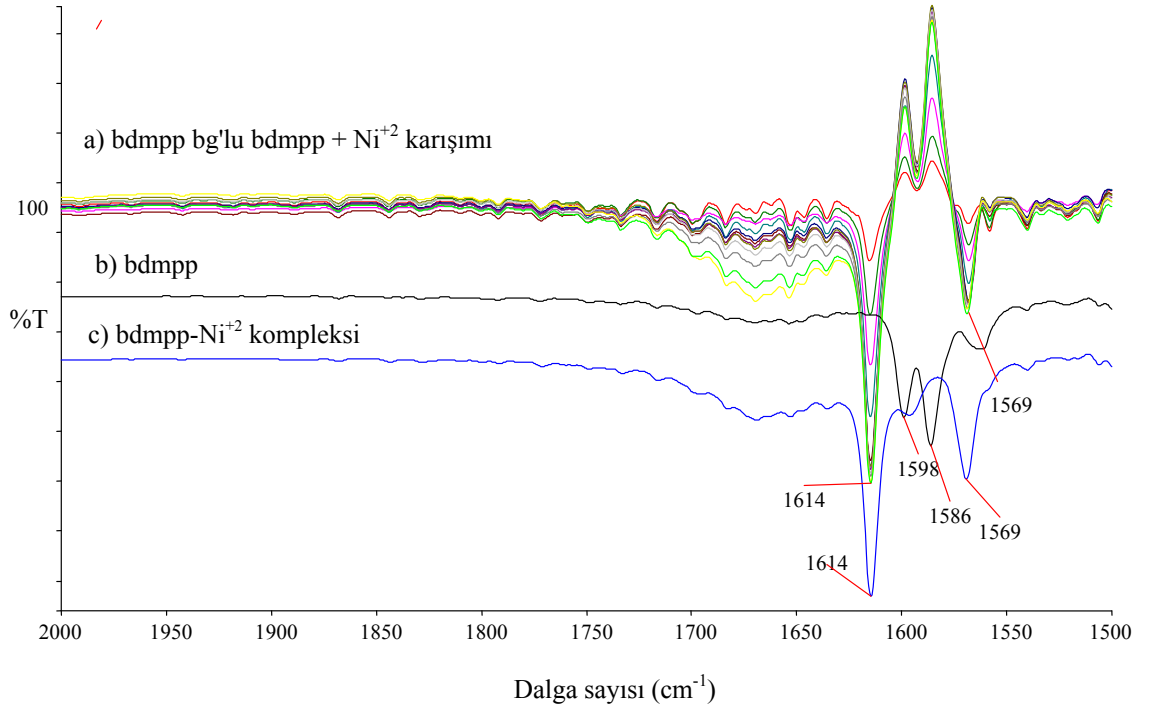
Şekil 3.48 Bdmpp ve bdmpp-Ni²⁺ kompleksinin KBr deki IR spektrumları

3.3.2.1 Bdmpp Ligantının Ni²⁺ Kompleksinin Oluşumunun Sıvı Hücresinde İzlenmesi

Bdmpp ligantının Ni^{+2} ile yaptığı kompleksleşme bölüm 2.4.2.2.1 anlatılan yöntem kullanılarak FT-IR sıvı hücresinde adım adım izlenmiştir. İlk olarak bdmpp ligant çözeltisi bg tanımlanmıştır. Böylece kompleksleşme gerçekleşmeden önce bdmpp ligantına ait tüm pikler sıfır olarak kabul edilmiştir. Daha sonra hazırlanan

12 farklı konsantrasyondaki (tablo 2.2) bdmpp/ Ni^{+2} içeren karışımlar FT-IR cihazında ölçülmüş ve spektrumlar Şekil 3.49'da verilmiştir. Bu arada başlangıçta bg tanımlanan çözeltideki ve 12 farklı karışımlardaki bdmpp ligant miktarlarının eşit olduğu gözden kaçırılmamalıdır.

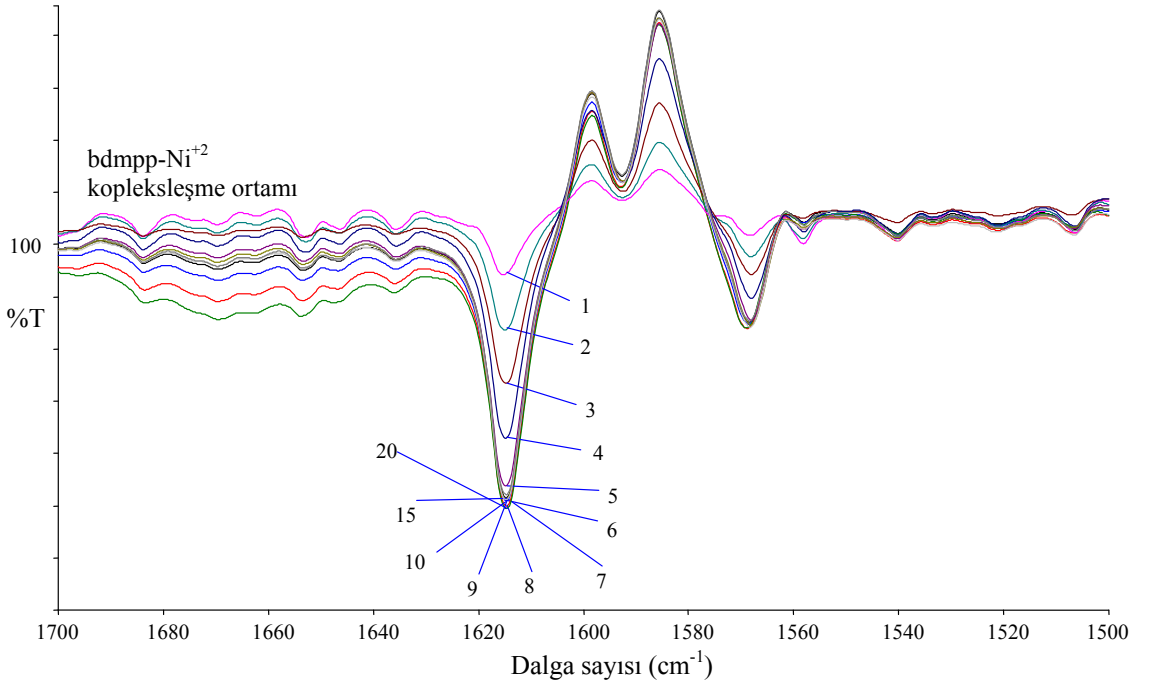
Bdmpp ligantının, Ni^{+2} -bdmpp kompleksinin ve 12 farklı reaksiyon karışımının IR spektrumları karşılaştırıldığında 1598 ve 1586 cm^{-1} 'deki bdmpp nin C=N titreşimlerinden kaynaklanan pikler ortamdaki Ni^{+2} miktarı arttıkça transmittans çizgisinin üzerinde artmıştır. Bu bdmpp ligantının Ni^{+2} ile kompleks oluşturmak için etkileştiği sonucunu verir. Ayrıca oluşan kopmeksten kaynaklanan 1614 ve 1569 cm^{-1} 'deki pikler de ortamdaki Ni^{+2} miktarı arttıkça transmittans çizgisini altında artması kompleks oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 3.49 (a)Bdmpp bg'lu bdmpp + Ni^{+2} karışımının farklı M:L oranı içeren çözeltilerinin, (b) bdmpp ligantının, (c) bdmpp- Ni^{+2} kompleksinin IR spektrumları

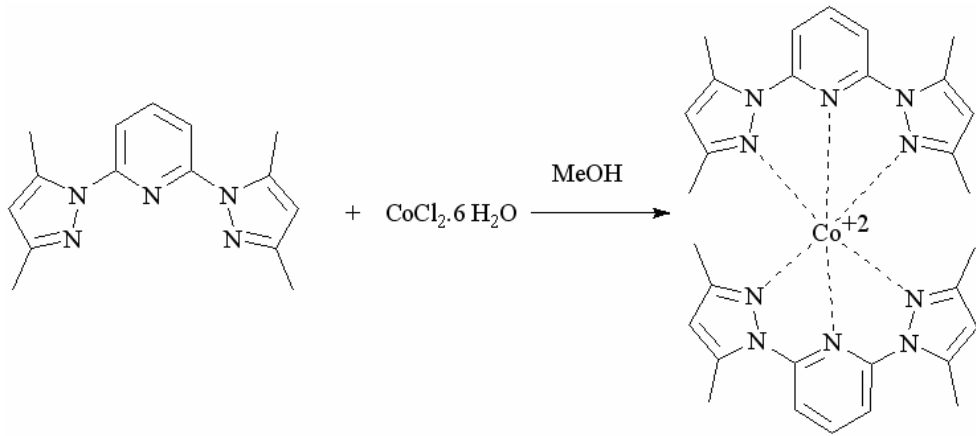
Şekil 3.50'deki spektrumlar incelendiğinde reaksiyon ortamındaki bdmpp/ Ni^{+2} (L:M) mol sayıları oranı 10/1'den 10/20'e kadar 12 farklı karışımda incelenmiş ve bdmpp ligantı ile Ni^{+2} kompleksleşmesi bire iki olduğu sonucuna varılmıştır.

Çünkü bdmpp/ Ni^{+2} oranı 10/5 olduktan sonra kompleksin pik yüksekliklerinde bir değişim olmamıştır. Ortamdaki bdmpp tükendiği için ortama ilave edilen metal kompleks oluşumuna neden olmamıştır. Bu da bdmpp/ Ni^{+2} kompleksleşme oranının 2/1 olduğunu göstermektedir.



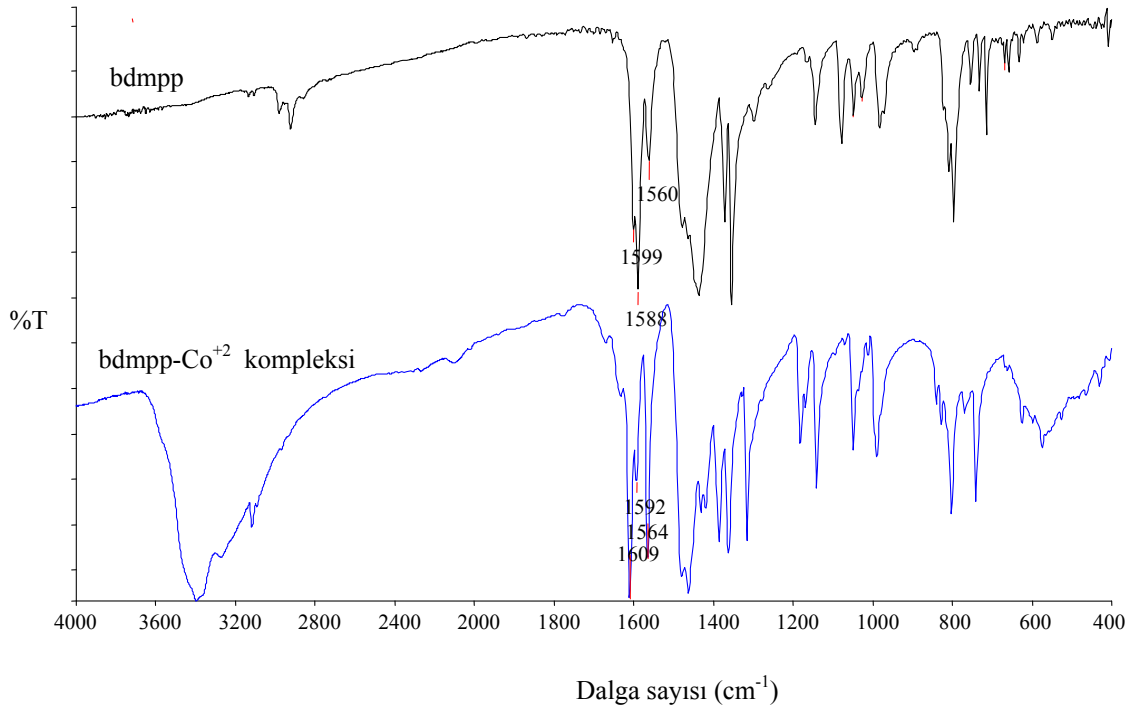
Şekil 3.50 Bdmpp- Ni^{+2} kompleksleşmesi ortamındaki 1500-1700 aralığındaki IR titreşimleri

3.3.3 Metanol İçerisinde Bdmpp Co^{+2} Kompleksleşmesinin İncelenmesi



Şekil 3.51 Bdmpp ligantının Co^{+2} ile kompleksleşme denklemi

Bdmpp ile Co^{+2} kompleksi materyal metotta anlatıldığı gibi (Bölüm 2.4.2.3) önce saf katı kristal olarak elde edilmiş ve yapısı incelenmiştir. Bu kompleksleşme reaksiyonu FT-IR sıvı hücresinde yeni yöntem kullanılarak da incelenmiştir. Kompleksleşme ilk olarak katı kompleks elde edilerek ve bu katı kompleksin IR spektrumunu bdmpp ligantının IR spektrumu ile karşılaştırarak belirlenmiştir. Aşağıdaki IR spektrumunda bdmpp ligantına ait 1599, 1588 ve 1560 cm^{-1} 'deki pikler kompleksleşme sonunda 1609, 1592 ve 1564 cm^{-1} 'e kaydığı görülmektedir.



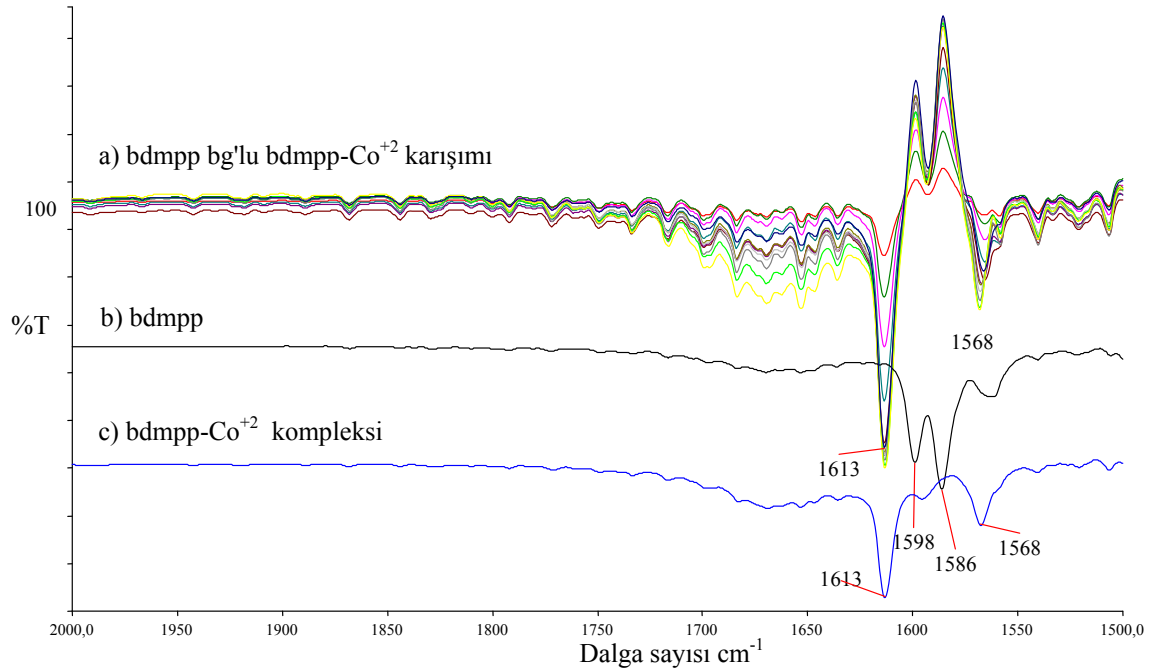
Şekil 3.52 Bdmpp ve bdmpp- Co^{+2} kompleksinin KBr'deki IR spektrumları

3.3.3.1 Bdmpp Ligantının Co^{+2} Kompleksinin Oluşumunun Sıvı Hücresinde İzlenmesi

Bdmpp ligantının Co^{+2} ile yaptığı kompleksleşme bölüm 2.4.2.3 de anlatılan işlemler yapılarak FT-IR sıvı hücresinde adım adım izlenmiştir. Başlangıçta bdmpp çözeltisi bg tanımlanmıştır. Bu sayede bdmpp ligantından gelecek tüm titreşimler yok sayılmıştır. Daha sonra hazırlanan 12 farklı konsantrasyondaki bdmpp/ Co^{+2} içeren karışımlar FT-IR cihazında ölçülmüş ve spektrumlar Şekil 3.47'de verilmiştir. Burada en önemli nokta bg tanımlanan bdmpp çözeltisi ve diğer 12 karışımdaki

bdmpp miktarının eşit olmasıdır. Karışımların spektrumundaki değişimler sadece oluşan kompleks ve ortamda komplekse dönüşerek azalan bdmpp ligantı hakkında bilgiler verir.

Reaksiyon karışımlarının spektrumları ile bdmpp ve Co^{+2} -bdmpp kompleksinin IR spektrumları incelendiğinde 1598 ve 1586 cm^{-1} 'deki bdmpp nin C=N pikleri transmittans çizgisinin üzerinde çıkmıştır. Oluşan Co^{+2} -bdmpp kompleksine ait ve 1613 ve 1568 cm^{-1} 'deki pikler ise transmittans çizgisinin altında çıkmıştır. Bu pikler ortama Co^{+2} ilavesiyle ortamda bulunan bdmpp'nin Co^{+2} -bdmpp kompleksine dönüştüğünü göstermektedir.

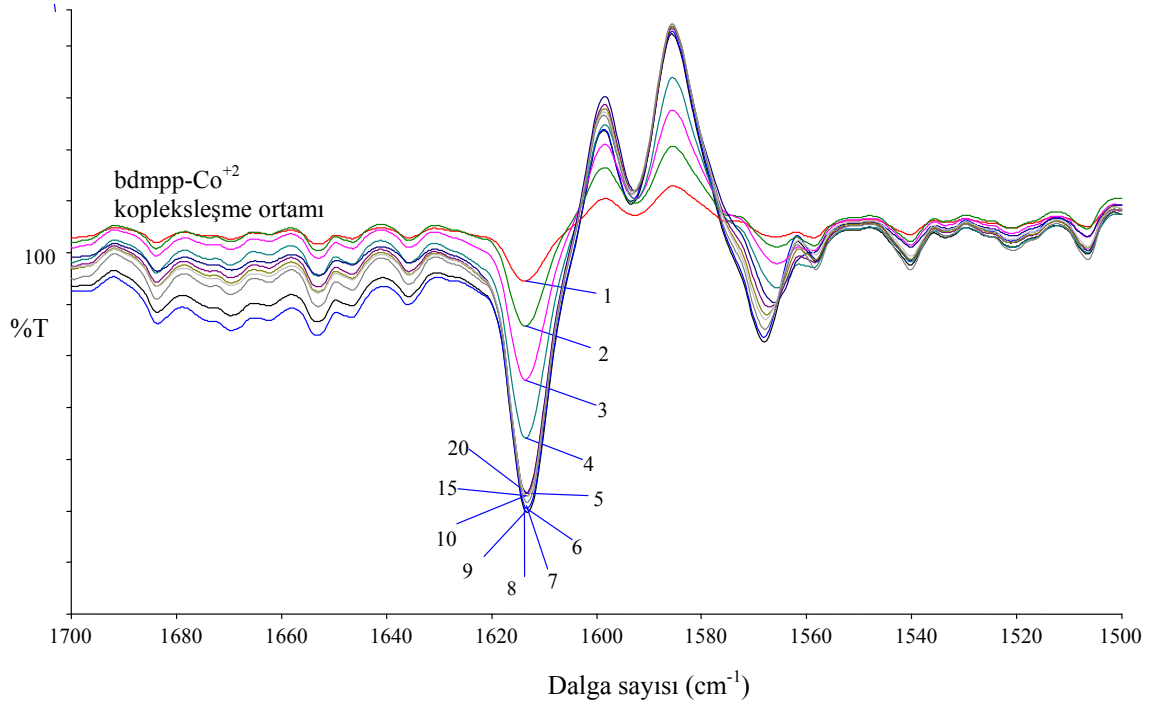


Şekil 3.53 (a) Bdmpp bg'lu bdmpp + Co^{+2} karışımının farklı M:L oranı içeren çözeltilerinin, (b) bdmpp ligantının, (c) bdmpp- Co^{+2} kompleksinin IR spektrumları

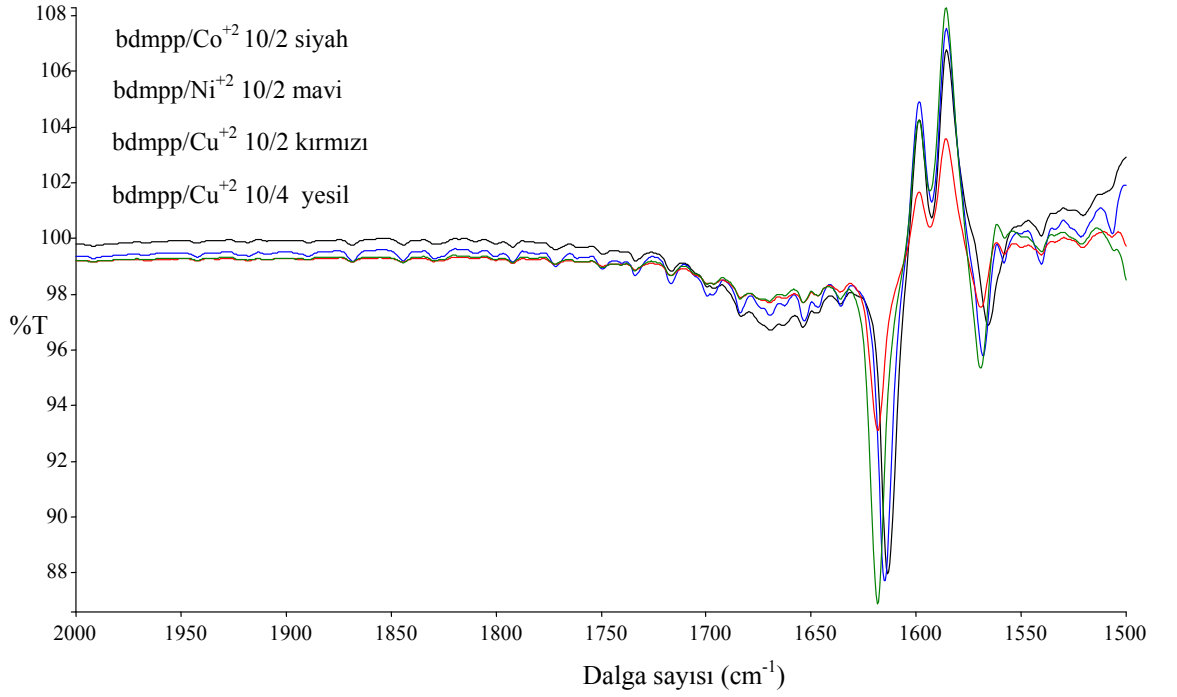
FT-IR spektrumları incelendiğinde bdmpp ligantı ile Co^{+2} iyonunun kompleksleştiği azalan ve artan piklerden anlaşılmaktadır.

Şekil 3.54'deki spektrumlar incelendiğinde reaksiyon ortamındaki bdmpp/ Co^{+2} mol sayıları oranı 10/1'den 10/20'ye kadar 12 farklı kompleksleşme karışımında incelenmiş ve bdmpp ligantı ile Co^{+2} kompleksleşmesi bire iki olduğu sonucuna

varılmıştır. Çünkü bdmpp/Co⁺² oranı 10/5 olduktan sonra kompleksin pik yüksekliklerinde bir değişim olmamıştır. Bu da bdmpp/Co⁺² kompleksleşme oranının 2/1 olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.54 Bdmpp-Co⁺² kompleksleşmesi ortamındaki 1500-1700 aralığındaki IR titreşimleri



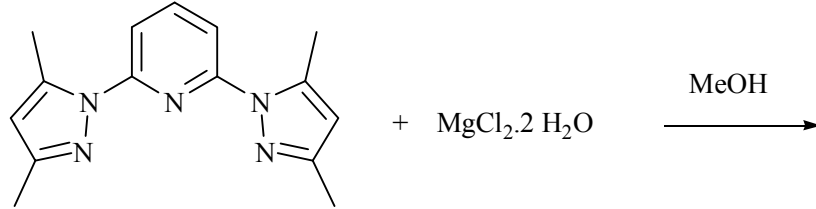
Şekil 3.55 Bdmpp bg'lu farklı bdmpp/M²⁺ metaller ile elde edilen IR spektrumları

Ayrıca bdmpp ligantının Cu²⁺ kompleksi ile Co²⁺ ve Ni²⁺ komplekslerinin farklılıklarını anlayabilmek için yukarıdaki spektrumlar incelenmiştir. Her bir spektrum bir biri ile karşılaştırılmıştır. Ligantın aynı olması, eksen üzerinde ligantın ortamdaki eksilmesinden kaynaklanan piklerde her hangi bir değişime neden olmamıştır. Her bir metal için Ligant azalmasından kaynaklanan pikler aynı yerde çıkmıştır. Farklı metaller kullanılması durumunda kompleksten oluşan ve eksenin altında çıkan piklerde ise Metal-Ligant etkileşme oranına bağlı olarak kaymalar gözlenmiştir. Bu çok avantajlı durum sayesinde bilinmeyen kompleksin tayin edilmesi yanında metalin tespiti de ortaya çıkabilecek ve yöntemin bir üstünlüğü daha ortaya çıkacaktır. Şekil 3.55'deki IR spektrumları bdmpp/Co²⁺ (10/2), bdmpp/Ni²⁺ (10/2), bdmpp/Cu²⁺ (10/2) ve bdmpp/Cu²⁺ (10/4) reaksiyon karışımlarına aittir. Buradaki amaç bdmpp ve M²⁺ komplekslerindeki birleşmenin oranlarının farklılığını belirleyebilmektir. Her reaksiyon ortamındaki başlangıçtaki bdmpp miktarları aynı olduğuna göre her reaksiyondaki M²⁺/bdmpp oranı aynı ise aynı miktar bdmpp harcanmalıdır. Spektrumlar incelendiğinde Co²⁺ ve Ni²⁺ komplekslerinin ikinci basamaklarında ve Cu²⁺ kompleksinin dördüncü basamağında aynı miktar bdmpp harcandığı, Cu²⁺ kompleksinin ikinci basamağında daha az bdmpp harcandığı

gözlenmektedir. Bu sonuçlara göre bdmpp ligantının Co^{+2} ve Ni^{+2} komplekslerinde L/M^{+2} 2/1 oranında Cu^{+2} kompleksinde ise 1/1 olduğu çok rahat anlaşılmaktadır.

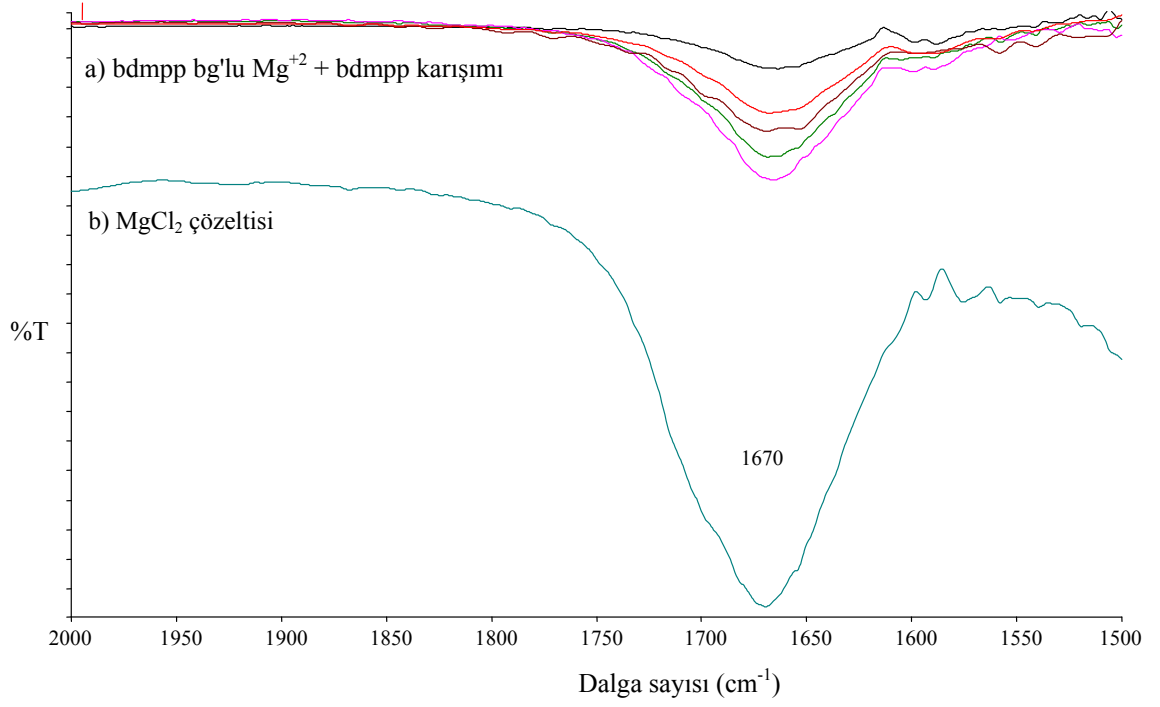
Yöntemin Geçerliliğinin Anlaşılması İçin Kompleksleşmenin Olmadığı Yada Çok Az Olduğu Bilinen Toprak Alkali Metaller İle İncelenmesi

3.3.4 Bdmpp Ligantının Mg^{+2} Kompleksleşmesinin Metanol İçerisinde İncelenmesi

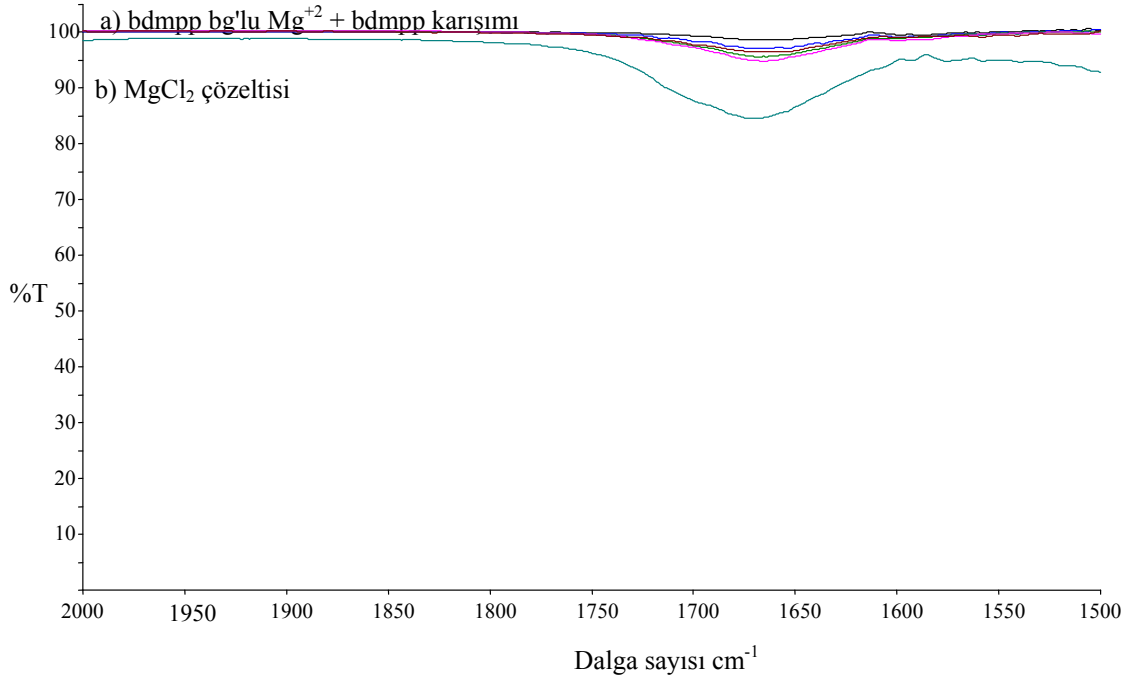


Şekil 3.56 Bdmpp ile Mg^{+2} iyonunun metanoldeki etkileşim denklemi

Bdmpp ile Mg^{+2} iyonu arasındaki etkileşim de aynı yöntemle (Bölüm 2.4.2.4) incelenmiştir. Bu amaçla ilk olarak bdmpp çözeltisi bg tanımlanmış ve bdmpp ligantından gelebilecek pikler sıfırlanmıştır. Daha sonra 5 farklı oranda bdmpp/ Mg^{+2} içeren reaksiyon karışımlarının IR spektrumları alınmıştır (Şekil 3.57-58). Başlangıçta bg tanımlanan çözeltideki ve 5 farklı karışımdaki bdmpp miktarları aynıdır.



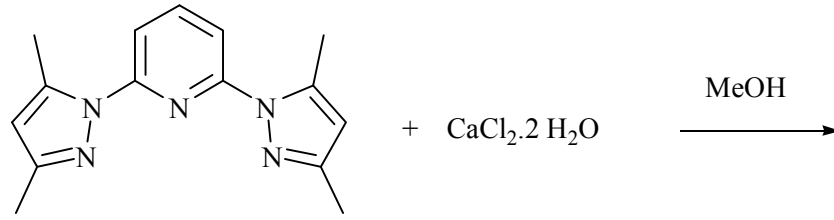
Şekil 3.57 (a) Bdmpp bg'lu Mg⁺² + bdmpp karışımın, (b) MgCl₂ çözeltisinin IR spektrumları



Şekil 3.58 (a) Bdmpp bg'lu Mg⁺² + bdmpp karışımın, (b) MgCl₂ çözeltisinin IR spektrumları

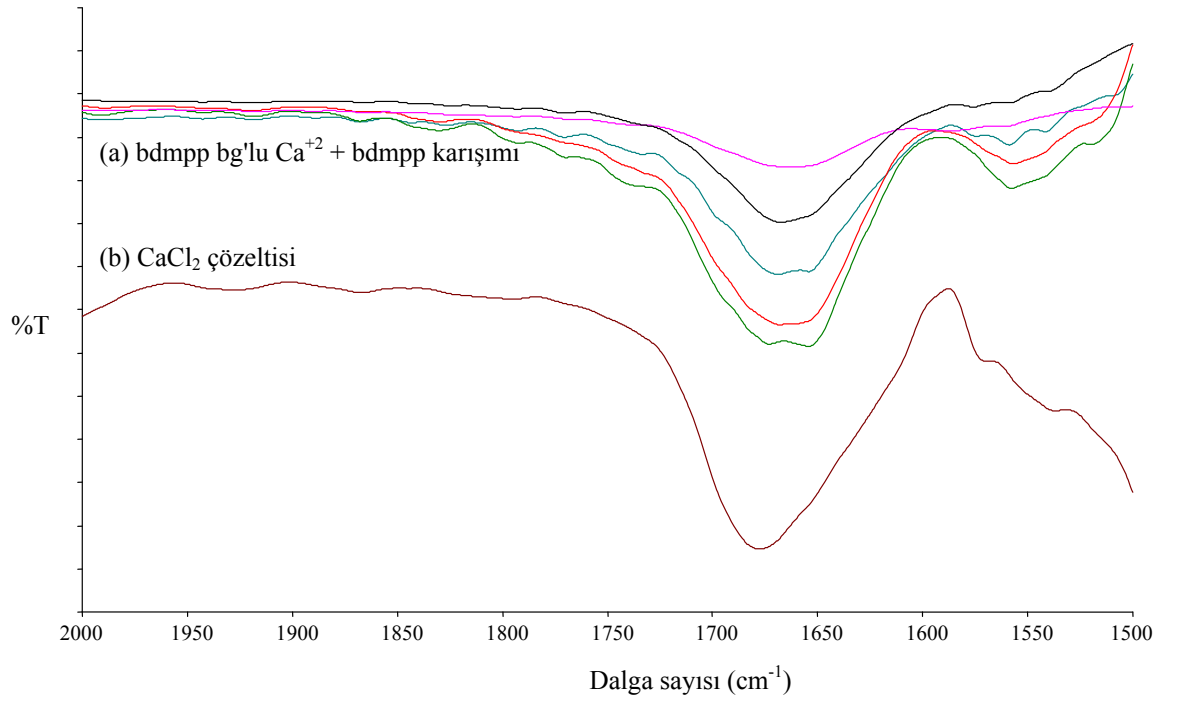
FT-IR spektrumlarından da anlaşıldığı gibi bdmpp bg tanımlanıp bdmpp + Mg^{+2} içeren reaksiyon karışımının spektrumu alındığında bdmpp ligantından kaynaklanan piklerde bir azalma ve oluşan komplekslerden kaynaklanan piklerde bir artma gözlenmemektedir. Sadece ortamdaki $MgCl_2$ miktarının artmasından kaynaklanan 1670 cm^{-1} 'deki pik görülmektedir. Bu da ortamdaki “*ligant ile metalin etkileşmediğine*” bir delildir ki, yöntemin metal - ligant etkileşimin olup olmadığını, kısaca bu ortamda bir kompleks oluşup oluşmayacağına karar verilmesi açısından çok avantaj sağladığını ispat etmektedir. Etkileşmenin (kompleksleşmenin) olmaması durumunda liganttan kaynaklanan piklerde yukarıya doğru yada oluşan kompleksten dolayı aşağıya doğru bir artış gözlenmemektedir.

3.3.5 Bdmpp Ligantının Ca^{+2} Kompleksi

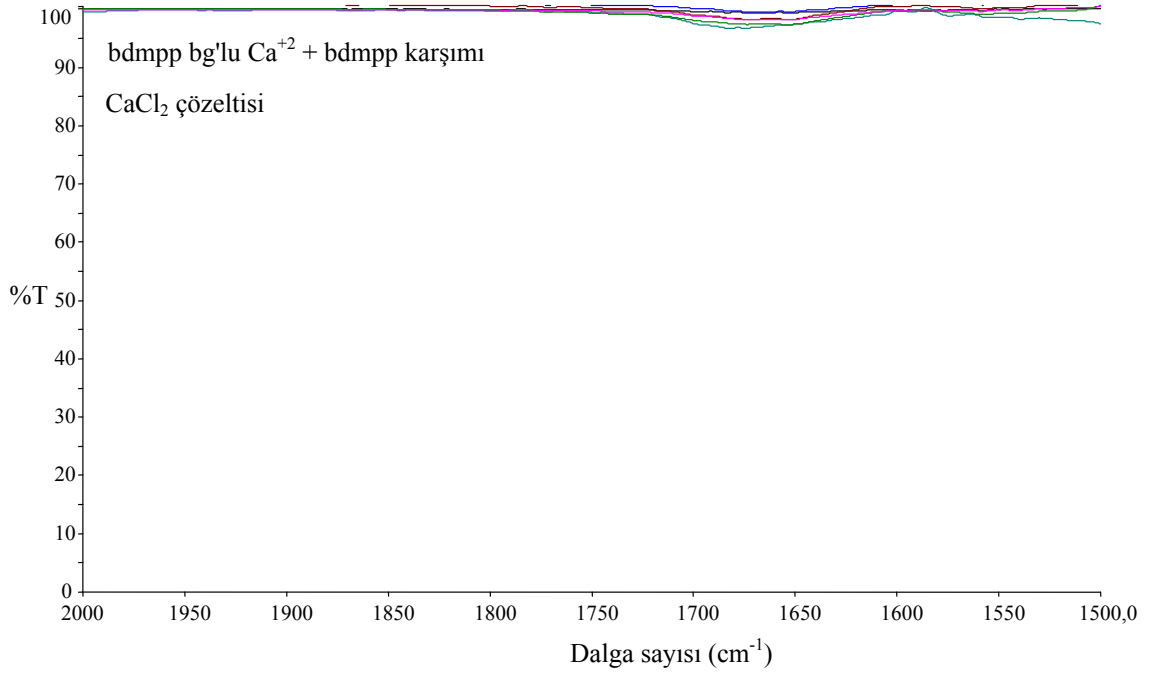


Şekil 3.59 Bdmpp ile Ca^{+2} iyonunun metanoldeki etkileşimi

Bdmpp ligantı ile Ca^{+2} iyonu arasındaki etkileşim olup olmadığı materyal metotta anlatılan yöntemle (Bölüm 2.4.2.5) incelenmiştir. İlk olarak bdmpp çözeltisi bg tanımlanmış ve bdmpp ligantından gelebilecek pikler sıfırlanmıştır. Daha sonra 5 farklı oranda bdmpp/ Ca^{+2} içeren reaksiyon karışımlarının IR spektrumları alınmıştır (Şekil 3.60-61). Başlangıçta bg tanımlanan çözeltideki ve 5 farklı karışımdaki bdmpp miktarları aynıdır. Spektrumlarda transmitans çizgisinin üzerinde bdmpp ligantına ait pikler görülmemektedir.



Şekil 3.60 (a) Bdmpp bg'lu Ca^{+2} + bdmpp karışımın, (b) CaCl_2 çözeltisinin IR spektrumları



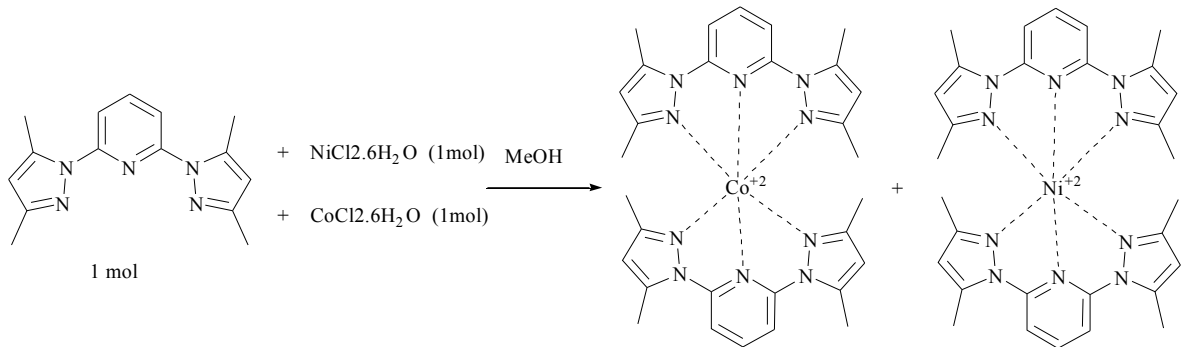
Şekil 3.61 Bdmpp bg'lu Ca^{+2} + bdmpp karışımın ve CaCl_2 çözeltisinin IR spektrumları

FT-IR spektrumlarından da anlaşıldığı gibi bdmpp bg tanımlanıp bdmpp + Ca⁺² içeren reaksiyon karışımının spektrumu alındığında bdmpp ligantından kaynaklanan piklerde bir azalma ve oluşan kompleksten kaynaklanan piklerde bir artma gözlenmemektedir. Sadece ortamdaki CaCl₂ miktarının artmasından kaynaklanan 1675 cm⁻¹'deki pik görülmektedir. Sonuç olarak bdmpp ligantı ile Ca⁺² iyonu arasında metanol çözücüsü içinde bir etkileşim söz konusu değildir.

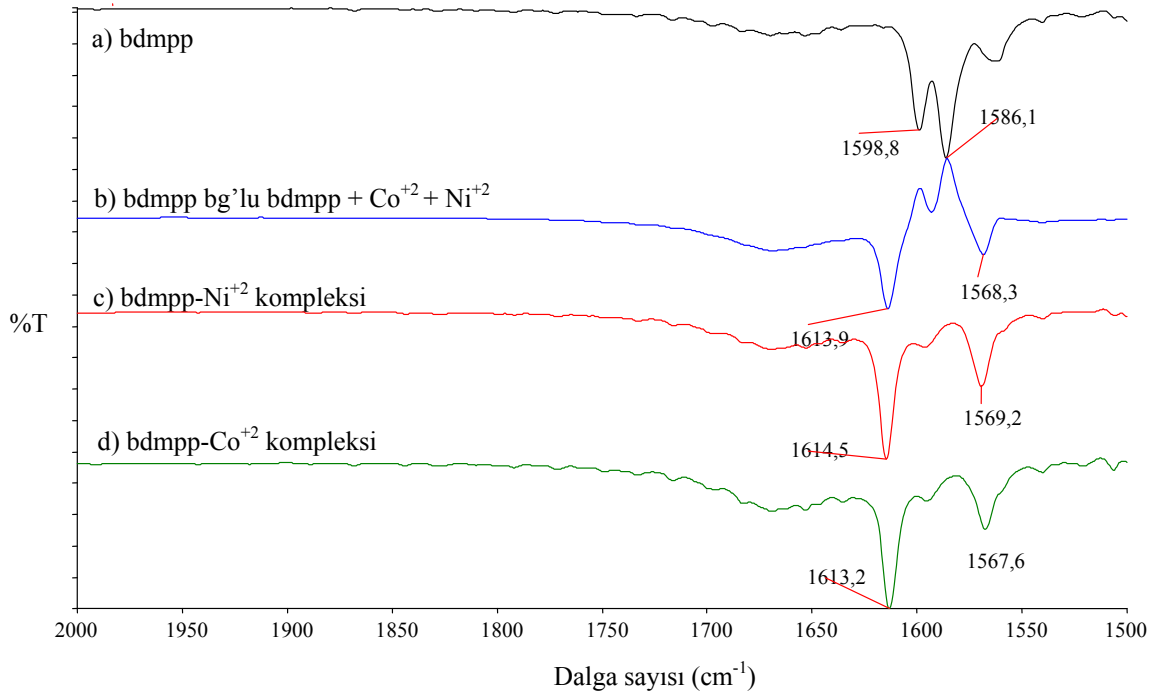
3.3.6 Metal Karışımı Bir Çözelti Ortamında Ligantın (bdmpp) Metal Seçiciliğinin Yeni Yöntem İle Tespiti

3.3.6.1 Bdmpp Ligantının Co⁺² ve Ni⁺² Kompleksleşmelerinde Seçimlilik

Bdmpp ligantının metal seçiciliğini belirlemek için ilk olarak bdmpp'nin metanol çözeltisi bg tanımlanmıştır. Bg tanımlanan bdmpp çözeltisindeki bdmpp miktarı ile karışımdaki bdmpp miktarı aynıdır. Bdmpp bg'na karşı okutulan eşit miktarda bdmpp, Co⁺² ve Ni⁺² içeren karışımın IR spektrumu (b) bdmpp'nin, bdmpp-Ni⁺² kompleksinin ve bdmpp-Co⁺² kompleksinin IR spektrumları ile karşılaştırılmıştır. Spektrumlardan da anlaşıldığı gibi ortamda her iki metalin kompleksi de mevcuttur. Aşağıdaki b spektrumunda (Bdmpp ligantı bg tanımlandıktan sonra bdmpp + Co⁺² + Ni⁺² karışımının ölçülmesi ile elde edilen spektrum) 1613,9 ve 1568.3 cm⁻¹'deki pikler ortamda Co⁺² ve Ni⁺² komplekslerinin olduğu göstermektedir. Çünkü çıkan bu iki pikin bdmpp-Ni⁺² kompleksine ait 1614.5, 1569.2 cm⁻¹ deki piklerin ve bdmpp-Co⁺² kompleksine ait 1613.2, 1567.6 cm⁻¹'deki piklerinin değerlerinin üst üste çakışması ile ortaya çıktığı anlaşılmaktadır.



Şekil 3.62 Bdmpp ligantının Ni⁺² ve Co⁺² ile kompleksleşme denklemi

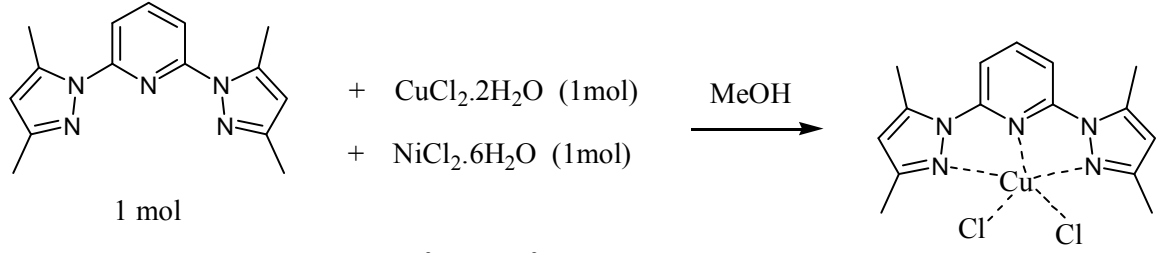


Şekil 3.63 (a) Bdmpp ligantının, (b) bdmpp bg'lu bdmpp + Co^{+2} + Ni^{+2} karışımının, (c) bdmpp- Ni^{+2} kompleksinin, (d) bdmpp- Co^{+2} kompleksinin IR spektrumları

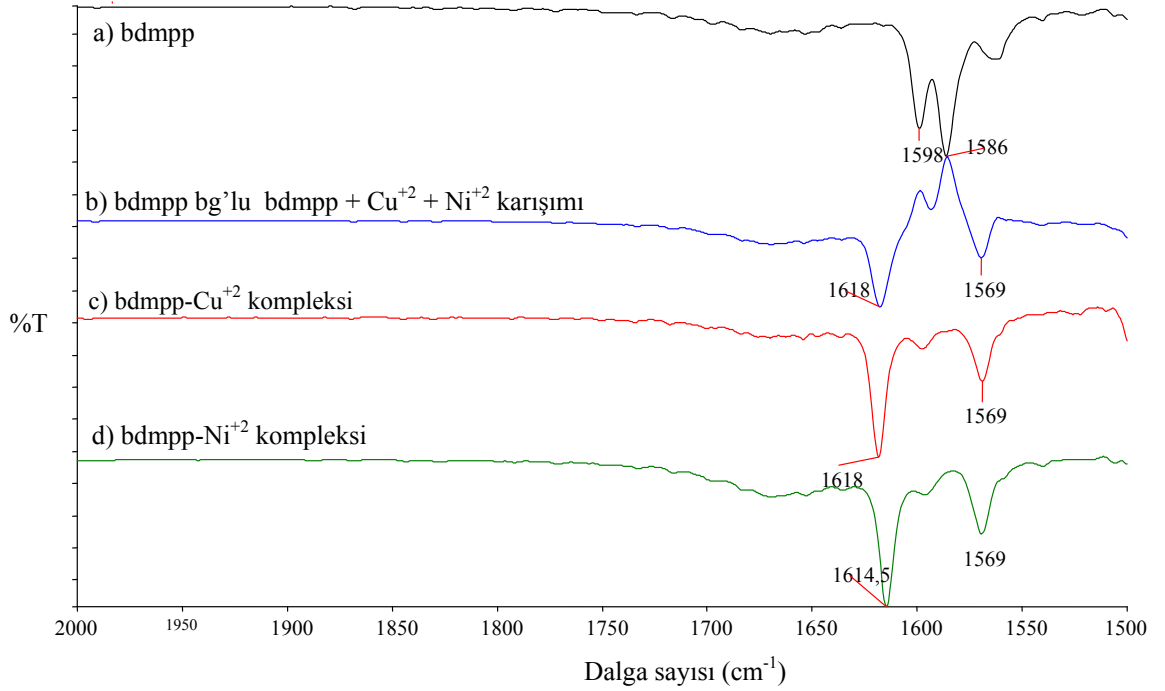
3.3.6.2 Bdmpp Ligantının Cu^{+2} ve Ni^{+2} Kompleksleşmelerinde Seçimlilik

Bdmpp ligantının Cu^{+2} ve Ni^{+2} metal iyonları arasındaki seçiciliğini belirlemek için ilk olarak bdmpp ligantı bg tanımlanmıştır. Bg tanımlanan bdmpp çözeltisindeki ligant miktarı ile karışımdaki ligant miktarı aynıdır. Bdmpp bg'na karşı okutulan bdmpp, Cu^{+2} ve Ni^{+2} içeren karışımın IR spektrumu (b) bdmpp'nin, bdmpp- Ni^{+2} kompleksinin ve bdmpp- Cu^{+2} kompleksinin IR spektrumları ile karşılaştırılmıştır. Karışımda gerçekleşen kompleksin Cu^{+2} kompleksi olduğu IR spektrumlarından anlaşılmaktadır. Karışımın spektrumunda 1618 ve 1569 cm^{-1} 'deki pikler kompleksin Cu^{+2} kompleksi olduğu göstermektedir.

Sonuç olarak bdmpp ligantı metanol içinde Ni^{+2} ve Cu^{+2} içeren çözeltiden Cu^{+2} metali iyonunu öncelikli olarak seçerek kompleks oluşturmaktadır.



Şekil 3.64 Bdmpp ligantının Ni⁺² ve Cu⁺² ile kompleksleşme denklemi



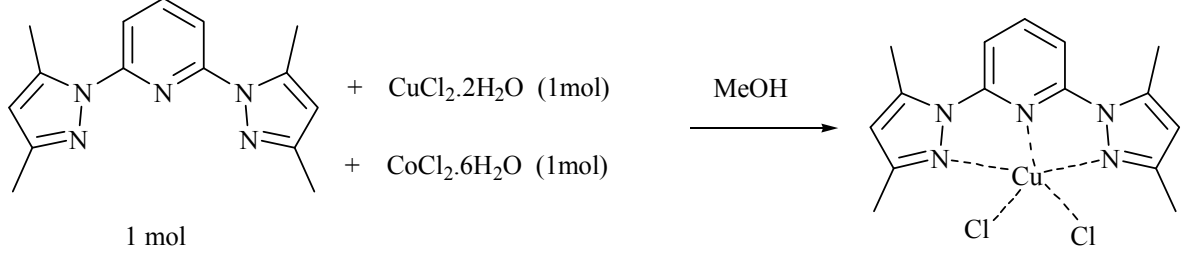
Şekil 3.65 (a)Bdmpp ligantının, (b) bdmpp bg'lu bdmpp + Cu⁺² + Ni⁺² karışımının, (c)bdmpp-Cu⁺² kompleksinin, (d) bdmpp-Ni⁺² kompleksinin IR spektrumları

3.3.6.3 Bdmpp Ligantının Co⁺² ve Cu⁺² Kompleksleşmelerinde Seçimlilik

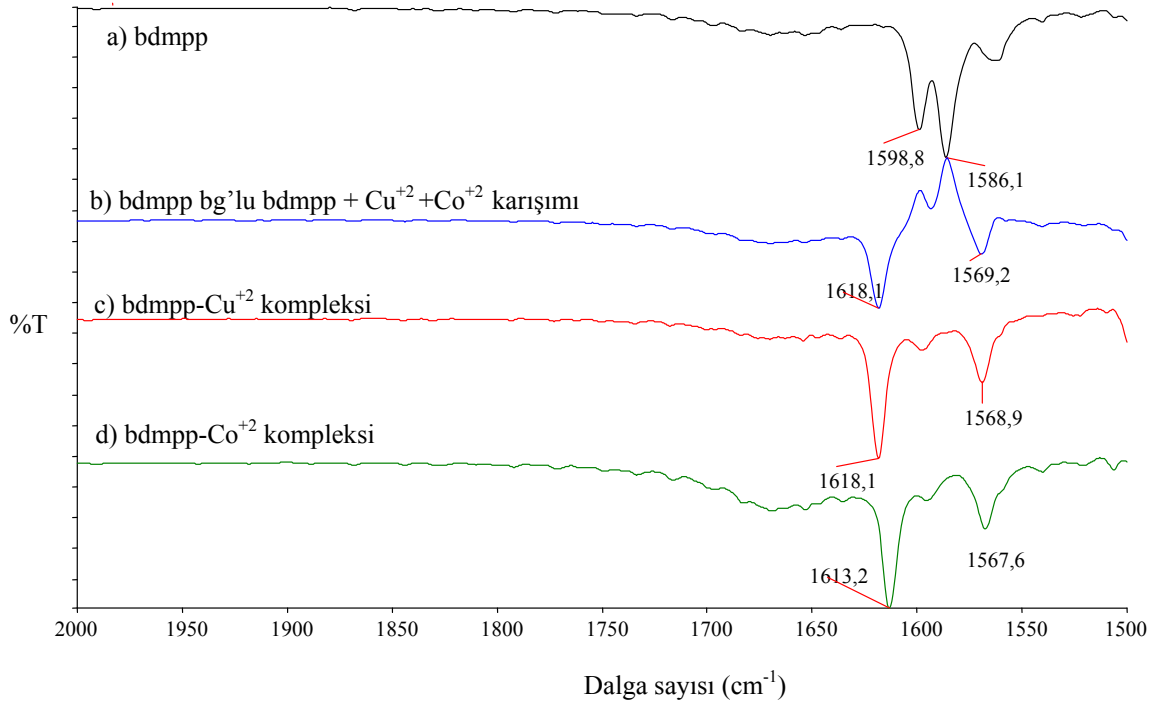
Bdmpp ligantının metanol içinde Cu⁺² ve Co⁺² iyonlarından hangisini seçerek kompleks yapacağını incelemek için ilk olarak bdmpp ligantının çözeltisi bg tanımlanmıştır. Bg tanımlanan bdmpp çözeltisindeki ligant miktarı ile karışımdaki ligant miktarı aynı olduğu unutulmamalıdır. Bdmpp bg'na karşı okutulan bdmpp, Cu⁺² ve Co⁺² içeren karışımın IR spektrumu (b) bdmpp'nin, bdmpp-Co⁺² kompleksinin ve bdmpp-Cu⁺² kompleksinin IR spektrumları ile karşılaştırılmıştır. Karışımda gerçekleşen kompleksin Cu⁺² kompleksi olduğu IR spektrumlarından anlaşılmaktadır. Aşağıdaki b spektrumunda (Bdmpp ligantı bg tanımlandıktan sonra

bdmpp + Co⁺² + Cu⁺² karışımının ölçülmesi ile elde edilen spektrum.) 1618 ve 1569 cm⁻¹'deki pikler kompleksin Cu⁺² kompleksi olduğunu göstermektedir.

Bdmpp ligantı metanol içinde Co⁺² ve Cu⁺² içeren çözeltiden Cu⁺² metalini öncelikli olarak seçmektedir.



Şekil 3.66 Bdmpp ligantının Cu⁺² ve Co⁺² ile kompleksleşme denklemi



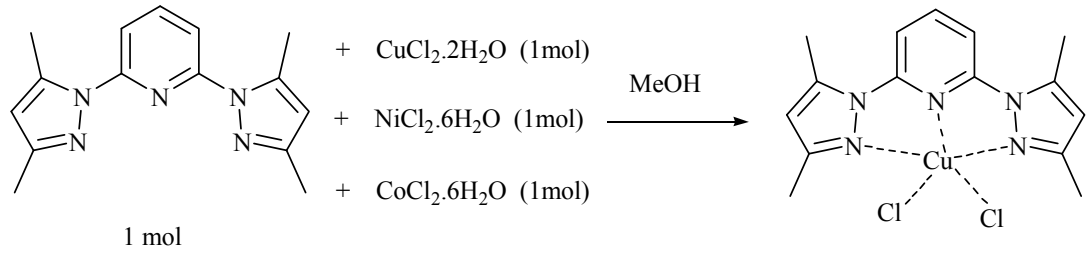
Şekil 3.67 (a) Bdmpp ligantının, (b) bdmpp bg'lu bdmpp + Cu⁺² + Co⁺² karışımının, (c) bdmpp-Cu⁺² kompleksinin, (d) bdmpp-Co⁺² kompleksinin IR spektrumları

3.3.6.4 Bdmpp Ligantının Cu⁺², Co⁺² ve Ni⁺² Kompleksleşmelerinde Seçimlilik

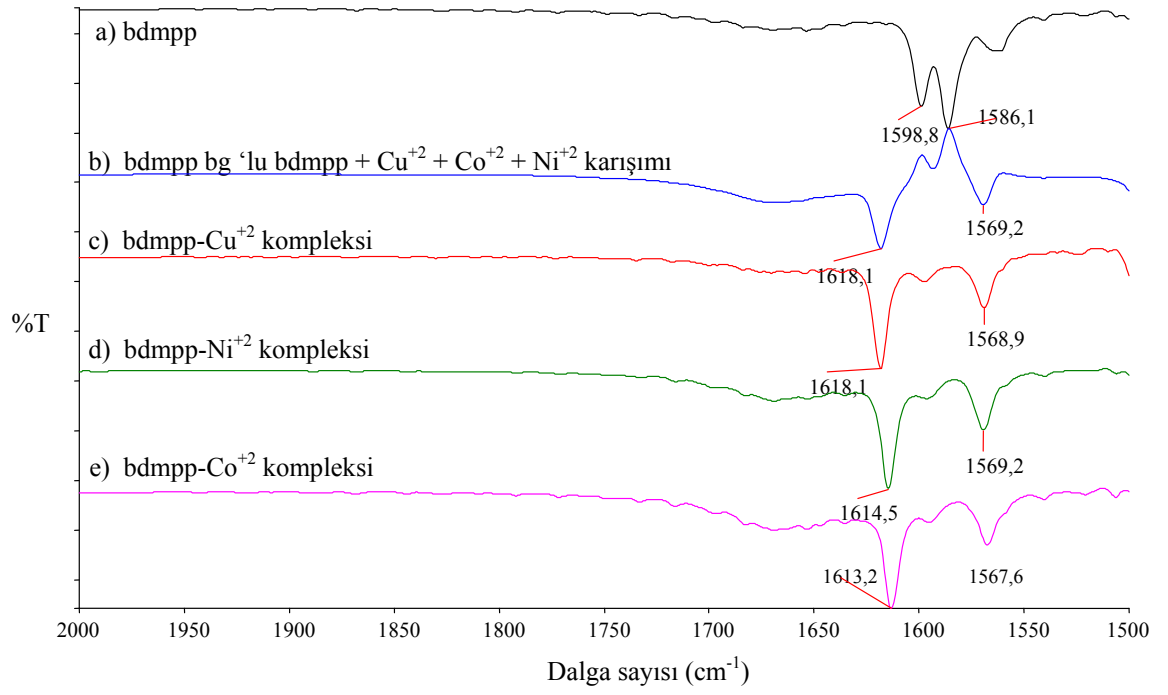
Bdmpp ligantının metanol çözücüsü içinde üç iyon Cu⁺² Co⁺² ve Ni⁺² içeren karışımdan öncelikli olarak hangisi ya da hangilerinin seçeceğini belirlemek için ilk

önce bdmpp ligant çözeltisi bg tanımlanmıştır. Bg tanımlanan bdmpp çözeltisindeki ligant miktarı ile karışımdaki ligant miktarı aynıdır. Bdmpp çözeltisi bg'na karşı okutulan bdmpp, Cu^{+2} , Ni^{+2} ve Co^{+2} içeren karışımın IR spektrumu (b) ile gösterilmiştir. Ayrıca karşılaştırma yapabilmek için bdmpp'nin, bdmpp- Co^{+2} , bdmpp- Ni^{+2} ve bdmpp- Cu^{+2} kompleksinin IR spektrumları da Şekil 3.69'da görülmektedir. Karışımda gerçekleşen kompleksin Cu^{+2} kompleksi olduğu IR spektrumlarından anlaşılmaktadır. Aşağıdaki b spektrumunda (Bdmpp ligantı bg tanımlandıktan sonra bdmpp + Co^{+2} + Cu^{+2} + Ni^{+2} karışımının ölçülmesi ile elde edilen spektrum) 1618 ve 1569 cm^{-1} 'deki piklerin kompleksin Cu^{+2} kompleksi olduğu anlaşılmaktadır.

Bdmpp ligantı metanol içinde Co^{+2} , Ni^{+2} ve Cu^{+2} içeren çözeltiden Cu^{+2} metal iyonu için seçici davranıp öncelikli olarak Cu^{+2} kompleksi vermektedir.



Şekil 3.68 Bdmpp ligantının Cu^{+2} , Ni^{+2} ve Co^{+2} ile kompleksleşme denklemi



Şekil 3.69 (a) Bdmpp ligantının, (b) bdmpp bg'lu bdmpp $\text{Cu}^{+2} + \text{Co}^{+2} + \text{Ni}^{+2}$ karışımının, (c) bdmpp- Cu^{+2} kompleksinin, (d) bdmpp- Ni^{+2} kompleksinin, (e) bdmpp- Co^{+2} kompleksinin IR spektrumları

TARTIŞMA-SONUÇ

Organik ve anorganik maddelerin yapı analizlerinde sıklıkla kullanılan IR spektroskopisi aynı zamanda kantitatif analiz amaçlı da kullanılmaktadır. Çalışmada IR'nin kantitatif analiz için kullanımı yeni bir yöntem geliştirilerek gerçekleştirilmiştir.

Bu yeni yöntem aslında IR'de ölçüm almak için gerekli en temel background okutma prensibine dayanmaktadır. Bg okutmanın mantığı ölçümü yapılacak maddenin dışında girişim yapacak tüm yan etkenleri (çözücü, KBr, hava, nem vb.) yok etmektir. Bu çalışmada amaca göre reaksiyona giren maddelerin tümü yada biri bg tanımlanarak ortamdaki değişimler izlenmiştir. Reaksiyonun başlangıcını bg tanımlanmasındaki amaç reaksiyon başlangıcındaki tüm bileşenleri vereceği muhtemel IR spektrumlarını sıfır kabul etmektir. Reaksiyona giren bileşenlerden birinin bg tanımlanması da oda sıcaklığında çok hızlı gerçekleşen reaksiyonlardaki değişimleri izlemede kullanılmıştır. Ayrıca IR'de elde edilen spektrumlardaki her bir pikin pik yükseklikleri ortamdaki madde miktarı ile orantılı olduğu için, yöntemle reaksiyon kinetiği hakkında bilgiler elde etmek mümkün olmuştur.

4.1 Reaksiyon Başlangıcı Bg Tanımlanarak İncelenen Reaksiyonlar

Reaksiyon başlangıcı bg tanımlama yöntemi kullanılarak benzaldehit ile anilinin kloroform içindeki iminleşme reaksiyonu oda sıcaklığında incelenmiştir. Ortamın alınan IR spektrumları incelendiğinde kullanılan yöntem gereği reaksiyona giren maddelerin ve ürünlerin spektrumları klasik IR spektrumlarından biraz farklı çıkmıştır. Giriş maddelerinin pikleri transmitans çizgisinin üzerinde zamanla artarken ürünlerin pikleri ise transmitans çizgisinin altında artmaktadır.

Benzaldehit ile anilinin kloroform içindeki iminleşme reaksiyonu reaksiyon başlangıcı bg tanımlanarak izlenmiştir. Reaksiyon ortamının spektrumları

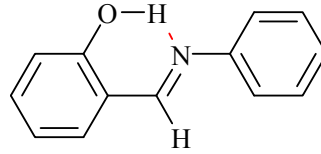
incelendiğinde benzaldehitin 1702 cm^{-1} 'deki C=O piki zamanla transmittans çizgisinin üzerinde artmaktadır. Anilin 1619 cm^{-1} 'deki -NH_2 grubunun eğilme titreşim piklerinin de transmittans çizgisi üzerinde arttığı görülmüştür. Giriş maddelerinin piklerinin transmittans çizgisinin üzerinde artan pikler vermesi bu maddelerin ortamdaki miktarlarının azalmasından kaynaklanmaktadır. Oluşan ürünün C=N titreşimlerinin piki ise 1630 cm^{-1} 'de çıkmış ve zamanla transmittans çizgisinin altında artmaktadır. Bu da ürünün miktarının ortamda zamanla arttığını göstermektedir [66] (Şekil 3.2).

Salisilaldehit ile anilin kloroform içindeki imin oluşum reaksiyonu da reaksiyon başlangıcı bg tanımlanarak IR sıvı hücresinde incelenmiştir. Reaksiyon ortamının zamanla alınan spektrumları incelendiğinde salisilaldehitin C=O titreşimlerinden kaynaklanan 1666 cm^{-1} 'deki pikin ve anilin 1619 cm^{-1} 'deki -NH_2 grubunun eğilme titreşim pikler transmittans çizgisinin üzerinde artış göstermiştir. Bu da giriş maddelerinin miktarlarının ortamda zamanla azaldığını gösterir. Oluşan ürünün 1620 cm^{-1} 'deki C=N titreşimlerinin de zamanla transmittans çizgisinin altına artması ürünün miktarının ortamda zamanla arttığı sonucunu verir (Şekil 3.7, 3.8).

Piridinkarbaldehit ile anilin kloroform içindeki iminleşme reaksiyonu da aynı reaksiyon başlangıcı bg tanımlama yöntemi kullanılarak IR sıvı hücresinde FT-IR ile izlenmiştir. Zamanla reaksiyon ortamındaki değişimleri veren spektrumlar incelendiğinde piridinkarbaldehitin C=O titreşiminden kaynaklanan 1714 cm^{-1} 'deki pik ve anilin 1619 cm^{-1} 'deki -NH_2 grubunun eğilme titreşiminden kaynaklanan pik transmittans çizgisinin üzerinde artmıştır. Bu reaksiyon ortamında bu maddelerin azaldığını göstermektedir. Diğer taraftan oluşan ürünün C=N bağının titreşimlerinden kaynaklanan 1630 cm^{-1} 'deki pik transmittans çizgisinin altında artan pikler vermiştir. Bu da ortamda zamanla ürünün miktarının arttığı sonucunu verir (Şekil 3.10, 3.11).

Üç farklı aldehitin anilinle kloroform içindeki reaksiyonu sonucu üç farklı imin ürünü meydana geldiği reaksiyon ortamının alınan spektrumlarından anlaşılmaktadır. Oluşan ürünlerin C=N çift bağlarının titreşimleri de benzaldehit ve piridinkarbaldehit ürünlerinde 1630 cm^{-1} 'de çıkarken salisilaldehitin ürünündeki

C=N piki ise 1620 cm^{-1} 'de çıkmıştır. Buradaki C=N titreşiminin farklı dalga sayısında çıkmasının nedeni aromatik halkaya bağlı elektron verici bir grup olan –OH süstitüentidir. Buradaki hidroksil grubu hem halkadaki elektron yoğunluğunu dolayısıyla da C=N çift bağındaki elektron yoğunluğunu etkiler hem de oluşan ürün yapısı gereği molekül içi H bağı yapabilme özelliğine sahiptir. Bu da C=N çift bağının titreşiminin 1620 cm^{-1} 'de çıkmasına sebep olmuştur.



Şekil 4.1 2-hidroksibenzilidenanilin 'in yapısı

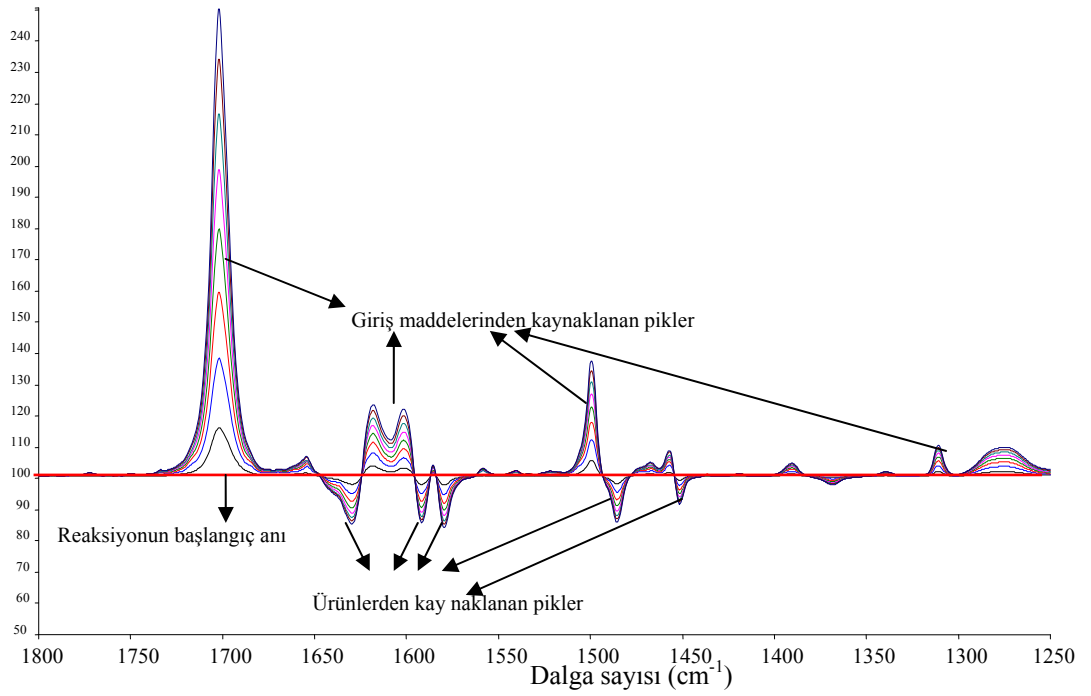
Benzaldehitte fenilhidrazinin kloroform içindeki hidrazon oluşturma reaksiyonu da reaksiyon başlangıcı bg tanımlanarak FT-IR ile izlenmiştir. Reaksiyon ortamının alınan spektrumlarında benzaldehitin C=O titreşiminden kaynaklanan 1702 cm^{-1} 'deki pik zamanla negatif absorbands yönünde artmıştır. Bu ortamda benzaldehitin miktarının zamanla azaldığına işaretler. Ürünün C=N titreşiminden kaynaklanan 1604 cm^{-1} 'deki pikin absorbandsı zamanla artmaktadır. Sonuç olarak ürünün ortamdaki miktarı zamanla artmaktadır. Giriş maddelerinden biri olan fenilhidrazinin de negatif absorbansta pik vermesi beklenirken böyle bir pikin görülememesi oluşan ürünün de aynı dalga sayısında pikler vermesinden kaynaklanmaktadır (Şekil 3.13, 3.14).

Salisilaldehitte fenilhidrazinin kloroform içindeki hidrazon oluşturma reaksiyonu FT-IR ile reaksiyon başlangıcı bg tanımlanarak izlenmiştir. Reaksiyonun zamanla alınan spektrumları incelendiğinde salisilaldehitin C=O titreşiminden kaynaklanan 1666 cm^{-1} 'deki pikin zamanla negatif absorbands vermesi salisilaldehitin ortamda zamanla azaldığında işaretler. Oluşan ürünün 1603 cm^{-1} 'deki C=N titreşimlerinden kaynaklanan pikin absorbandsı da zamanla artmaktadır ve bu da ürünün ortamdaki miktarının zamanla arttığı anlamına gelir. Giriş maddelerinden biri olan fenilhidrazinin de benzaldehit fenilhidrazin reaksiyonunda beklendiği gibi negatif absorbansta pik vermesi beklenirken böyle bir pikin görülememesi oluşan

ürünün de aynı dalga sayısında pikler vermesinden kaynaklanmaktadır (Şekil 3.16, 3.17).

Reaksiyon başlangıcı bg tanımlanarak izlenen reaksiyonlar görüldüğü gibi bilinen ve çok basit reaksiyonlardır. Burada dikkat edilmesi gereken kısım kullanılan yeni yöntemdir. Yöntemde reaksiyonların başlangıcı bg tanımlanmış olması o anda ortamda bulunan tüm bileşenlerden gelen titreşimlerin sıfırlanmış olmasıdır. Zamanla reaksiyon ortamındaki değişimler belirli aralıklarla alınan IR spektrumları ile belirlenmiştir. Bu yöntemin avantajları şöyle sıralanabilir;

- Ortamın alınan spektrumlarında sadece ortamda gerçekleşen değişimler izlenmektedir. Çünkü bg tanımlandığı anda ortamdaki tüm bileşenlerden gelen titreşimler sıfırlanmış olmaktadır.
- Reaksiyona giren maddelerin titreşimlerinden kaynaklanan pikler transmittans çizgisinin üzerinde çıkarken ürünlerden kaynaklanan pikler ise transmittans çizgisinin altında çıkmaktadır. Bu da reaksiyon ortamının alınan spektrumlarındaki piklerin ürünler mi yoksa giriş maddelerine mi ait olduğu karmaşasına son vermektedir (Şekil 4.2).
- Reaksiyon esnasında oluşan ürünler saflaştırılmaya gerek kalmadan reaksiyon karışımı ortamında gözlenebilmektedir.
- Giriş maddelerine ve ürünlere ait olmayan bazı pikler de reaksiyonların ara ürünleri hakkında da bilgi vermektedir (Şekil 3.5).
- IR spektrumundaki pik yükseklikleri örnekteki madde miktarı ile orantılı olduğu için pik yüksekliklerine bakılarak hem giriş maddelerinin hem de ürünlerin ortamdaki miktarları hakkında ayrı ayrı bilgi vermektedir (Şekil 3.30).



Şekil 4.2 Reaksiyon başlangıcı bg tanımlandıktan sonra reaksiyon ortamının zamanla elde edilen spektrumların genel görünümü

Yukarıdaki reaksiyonlar reaksiyon başlangıcı bg tanımlanma metodu kullanılmadan da ortamın belirli zaman aralıklarında alınan spektrumları ile izlenebilirdi. Bir başka deyişle reaksiyon ortamındaki değişimler reaksiyon ortamının direkt IR spektrumları alınarak incelenebilirdi. Bu durumda reaksiyon başlangıcında ortamdaki tüm bileşenler sıfırlanmamış olacak ve her bir bileşenden (giriş maddeleri ve ürünler) kaynaklanan pikler spektrumlarda görülecektir. Bu da bazı sorunlara neden olacaktır. Bu sorunlar reaksiyona girmeden kalan giriş maddelerinin pikleri girişim etkisi, giren maddelerin ve ürünleri piklerinin üst üste çakışması problemleri şeklinde sıralanabilir.

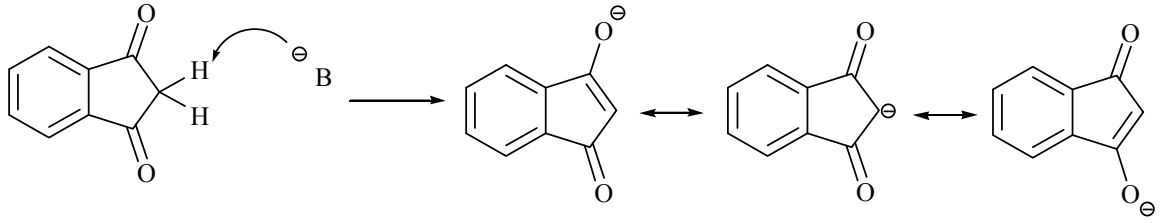
1,3-indandion ile fenilhidrazinin kloroform ve etanol çözücülerinde hidrazon [77] oluşturma reaksiyonu reaksiyon başlangıcı bg tanımlanarak FT-IR cihazında sıvı hücresi yardımıyla incelenmiştir. Kloroform içindeki reaksiyonun spektrumları incelendiğinde 1,3-indandionun C=O titreşimlerinden kaynaklanan 1748 ve 1716 cm^{-1} 'deki piklerin zamanla negatif absorbansta ilerlediği gözlenmektedir. Bu ortamda 1,3-indandionun miktarının azaldığı anlamına gelmektedir. Ayrıca oluşan hidrazondan kaynaklanan 1602 cm^{-1} 'deki pikin de absorbanasının zamanla arttığı anlaşılmaktadır. Ürünün 1602 cm^{-1} 'deki piklerin

zamanla artması ürün miktarının ortamda artmasına işarettir (Şekil 3.19). Etanol içindeki reaksiyonun spektrumları incelendiğinde 1,3-indandionun 1748 ve 1714 cm^{-1} 'deki piklerin zamanla negatif absorbansta ilerlemesi 1,3-indandionun ortamdaki miktarının azalmasından kaynaklanır. Oluşan hidrazondan kaynaklanan 1604 cm^{-1} 'deki pikin titreşimlerinin de zamanla artması da ürünün ortamdaki artışıyla açıklanır (Şekil 3.21).

Benzaldehitte fenilhidrazinin reaksiyonu etanol ve kloroform çözücülerinde FT-IR reaksiyonların başlangıcı bg tanımlanarak izlenmiş ve sonuç olarak her iki çözücüde de aynı ürünün olduğu IR spektrumlarından anlaşılmaktadır.

1,3-indandionla bütülinin reaksiyonu kloroform ve etanol çözücülerinde reaksiyon başlangıçları bg tanımlanarak izlenmiştir. Kloroformdaki reaksiyon ortamının IR spektrumları incelendiğinde 1,3-indandionun C=O grubundan kaynaklanan 1748 ve 1716 cm^{-1} 'deki titreşimlerinin absorbanları zamanla negatif yönde ilerlemektedir. Oluşan imin ürününün 1615 cm^{-1} 'deki C=N titreşimlerinin absorbanı da zamanla artmaktadır. Bu piklerdeki değişimler 1,3-indandionun reaksiyon ortamında zamanla imin ürünü vermek üzere bütülinle reaksiyona girdiğini gösterir (Şekil 3.23).

1,3-İndandionun bütülinle etanol içindeki reaksiyonu da reaksiyon başlangıcı bg tanımlanarak IR ile izlenmiştir. Reaksiyon ortamının alınan spektrumları bundan önce elde edilen spektrumlardan biraz farklı bir görüntü vermiştir. Reaksiyona giren maddelerden 1,3- indandionun 1748 ve 1714 cm^{-1} 'deki C=O titreşimlerinin zamanla negatif absorban yönünde ilerlemesi beklenirken böyle bir pik görülmemektedir. Beklenin aksine 1537, 1573 cm^{-1} 'deki pikler negatif absorbanı gitmişlerdir (Şekil 3.24). Beklenmeyen bu durum 1,3-indandionun özel durumundan kaynaklanabilir. Bu özel durum 1,3-indandionun bir 1,3-dikarbonil bileşiği olması nedeniyle asidik hidrojenlere sahip olmasıdır.



Şekil 4.3 1,3-indandionun asidik hidrojeninin bir baz tarafından alınması

Bütülinin de nükleofil olmasının yanında aynı zamanda bir bazdır. 1,3-indandionla bütülinin iminleşme reaksiyonu yerine bir asit baz reaksiyonu vermesi olasıdır. Asit-baz reaksiyonları genellikle hızlı gerçekleşen reaksiyonlar olduğu için 1,3-indandionla bütülinin vermesi olası bir asit baz reaksiyonu da hızlı bir şekilde reaksiyon başlangıcı bg tanımlanana kadar gerçekleşmiş olabilir. Bu nedenle zamanla negatif absorbansta artması beklenen 1,3-indandion piklerini gözlemek mümkün olmaz. Reaksiyon başlangıcı bg tanımlanana kadar bir asit baz reaksiyonunun olup olmadığının belirlenmesi için yapılan denemelerden sonra başlangıçta meydana gelen reaksiyonun asit baz reaksiyonu olduğu sonucuna varılmıştır. Bütülinin, trietilamin ve KOH in etanol çözeltileri bg tanımlandıktan sonra aynı çözeltilere 1,3-indandion ilave edilerek alınan IR spektrumlarının hepsinin aynı olduğu şekil 3.26’da görülmektedir. 1,3-indandion bütün bazlarla (bütülinin, trietilamin, KOH) etkileşim sonucu aynı spektrumu verdiği göre 1,3-indandion her üç bazla da aynı reaksiyonu vermektedir. 1,3-indandion etanol içinde trietilamin ve KOH ile etkileşim sonucu sadece asit-baz reaksiyonu verebilir. O zaman 1,3-indandionun bütülininle verdiği hızlı reaksiyon asit baz reaksiyonudur ve şekil 4.3’de gösterilen anyon oluşmaktadır. Reaksiyon başlangıcı bg tanımlandığında bu asit baz reaksiyonu çoktan bitmiş olduğundan 1,3-indandiona ait hiçbir pik ortamda gözlenememektedir. Reaksiyon sonra oluşan bu karbanyon üzerinden yürümektedir. 1,3-indandionun asidik yada bazik ortamda kendi kendine (self) kondensasyon verdiği bilinmektedir [68]. 1,3-indandionun bütülinin ile etanol içinde karbanyon oluşturup oradan da kondensasyon ürünleri verebilir. Ayrıca kondensasyon ürünleri de ortamda bulunan bütülininle iminleşme vermesi mümkündür.

1,3-indandionla bütülaminin kloroform ve etanol içindeki reaksiyonları incelendiğinde her iki reaksiyonda da farklı mekanizmalar üzerinden farklı ürünler oluşmaktadır. Kloroform içindeki reaksiyonda bir karbonil grubu ile aminin reaksiyonundan beklendiği gibi imin ürünü oluşmuştur. Etanoldeki reaksiyonda ise 1,3-indandionun asidik hidrojenlere sahip olması nedeniyle öncelikle bir asit baz reaksiyonu ve devamında da kondensasyon ürünü oluşmuştur. İki aynı reaktantın farklı çözücülerde farklı ürünler oluşturması çözücülerin yapılarından kaynaklanmaktadır. Etanol polar protik bir çözücü olması nedeniyle oluşacak anyonu kararlılığını arttırmaktadır ve reaksiyonun bu anyon üzerinden yürütmesine neden olacaktır. Polar aprotik bir çözücü olan kloroformdaki reaksiyon ise iminleşme reaksiyonudur. Geliştirilen yeni yöntem kullanılarak aynı iki maddenin farklı iki çözücüde farklı ürünler verdiği anlaşılmıştır.

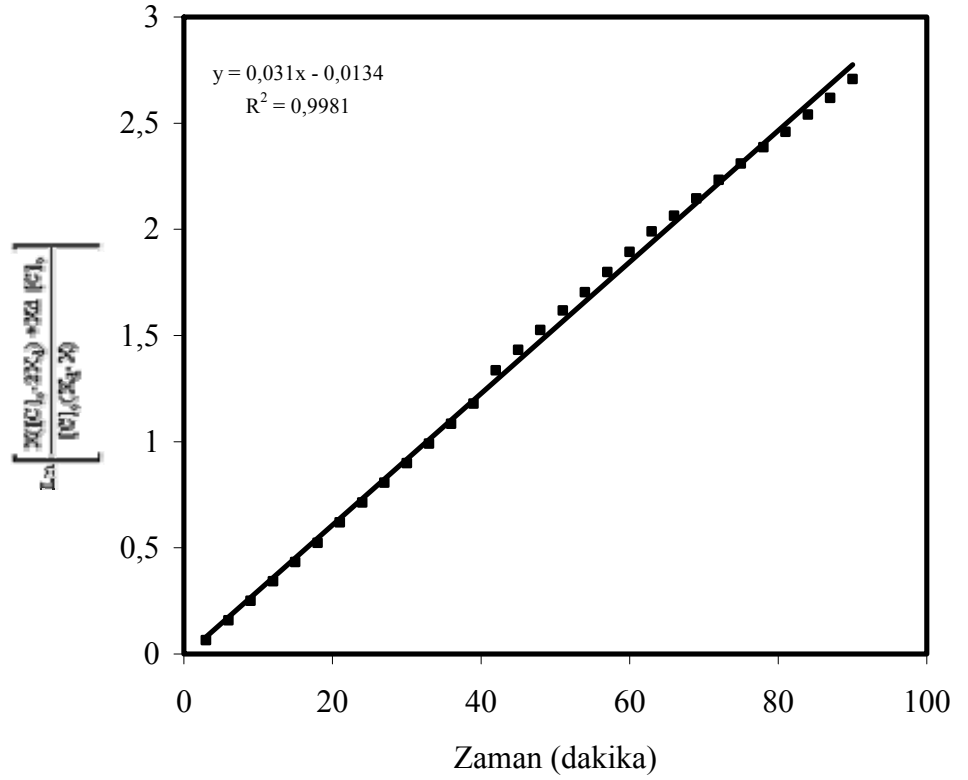
4.2 Reaksiyon Başlangıcı Bg Tanımlanarak İzlenen Benzaldehit Anilin Reaksiyonunun Kinetik Çalışması

Benzaldehit ile anilinin kloroform içindeki reaksiyonunun oda sıcaklığındaki kinetiği FT-IR cihazı yardımıyla incelenmiştir. Bu reaksiyonunun kinetik çalışmasında da yeni geliştirilen reaksiyon başlangıcını bg tanımlama yönteminden yararlanılmıştır.

Reaksiyon kinetiği ortamdaki benzaldehit miktarının azalması üzerinden hesaplanmıştır. Ortamdaki benzaldehit miktarından yola çıkılarak elde edilen kinetik veriler çeşitli kinetik denklemlerde yerine konmuş ve sonuç olarak reaksiyonun bir denge reaksiyonu olduğu sonucuna varılmıştır [69]. Denge reaksiyonu eşitliği gereğince $\ln\{X([C]_0 - 2X_d) + X_d [C]_0 / [C]_0 (X_d - X)\}$ karşı t grafik edildiğinde bir doğru elde edilmiştir (Şekil 4.4).

$$\ln \left[\frac{X([C]_0 - 2X_d) + X_d [C]_0}{[C]_0 (X_d - X)} \right] = \frac{(k_1)2 [C]_0 ([C]_0 - X_d)}{X_d} \cdot t \quad (4.1)$$

Denge reaksiyonu eşitliği



Şekil 4.4 Anilin ve benzaldehitin N-benzilidenanilin'e dönüşüm reaksiyonunun kinetiği

4.3 Bdmpp Ligantının Metanol İçinde Çeşitli Metallerle Kompleksleşmesi

Bdmpp ligantı ile Cu^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Ca^{+2} ve Mg^{+2} metallerinin kompleksleşmeleri IR spektrometresi yardımıyla metanol çözücüsü içinde incelenmiştir. Bu amaçla ilk olarak bdmpp ligantının metanol çözeltisi bg tanımlanmıştır.

Bdmpp ligantının metanol çözeltisi bg tanımlandıktan sonra Cu^{+2} +bdmpp içeren karışımın IR spektrumu alınarak kompleksleşme incelenmiştir. Bdmpp ligantına ait 1598 ve 1586 cm^{-1} deki $\text{C}=\text{N}$ pikleri transmittans çizgisinin üzerinde pikler vermiş oluşan bdmpp- Cu^{+2} kompleksine ait 1618 ve 1569 cm^{-1} pikler ise transmittans çizgisinin altında pik vermiştir. Bu da Cu^{+2} metaliyle bdmpp ligantının metanol çözücüsü içinde kompleks oluşturduğu sonucunu verir. Ayrıca sabit bdmpp

ligantına karşı ortama farklı miktarlarda Cu^{+2} iyonu ilave edilerek yapılan çalışmada da Cu^{+2} metal iyonu ile bdmpp ligantının verdiği kompleksleşmenin stokiyometrisi hakkında da bilgi edinilmiştir. Bdmpp ile Cu^{+2} metalinin kompleksteki Cu^{+2} /ligant oranı 1/1 olarak bulunmuştur (Şekil 3.45).

Bdmpp ligantının Ni^{+2} ile metanoldeki kompleksleşmesi de bdmpp ligantı bg tanımlandıktan sonra Ni^{+2} ile bdmpp ligantı karışımını IR cihazında okutulması ile belirlenmiştir. Bdmpp ligantına ait 1598 ve 1586 cm^{-1} 'deki titreşimler transmittans çizgisinin üzerinde pikler verirken bdmpp- Ni^{+2} kompleksine ait 1614 ve 1569 cm^{-1} 'deki pikler transmittans çizgisinin altında pikler vermiştir. Bu da bdmpp ile Ni^{+2} metalinin metanol içinde kompleks oluşturduğunu göstermektedir. Ayrıca sabit Bdmpp miktarı baz alınarak 12 farklı bdmpp/ Ni^{+2} karışımı ile yapılan ölçümlerde kompleksleşmenin stokiyometrisi hakkında bilgi edinilmiştir. Bdmpp- Ni^{+2} kompleksindeki metal/ligant (Ni^{+2} /bdmpp) oranı $\frac{1}{2}$ olarak bulunmuştur (Şekil 3.49).

Bdmpp ligantının Co^{+2} ile metanoldeki kompleksleşmesi de bdmpp ligantı bg tanımlanarak belirlenmiştir. Bdmpp çözeltisi bg tanımlandıktan sonra bdmpp ve Co^{+2} içeren karışım sıvı hücresinde okutulmuştur. Bdmpp bg tanımlandığı için kompleks oluştuktan sonra bdmpp ligantına ait 1598 ve 1586 cm^{-1} 'deki titreşimler transmittans çizgisinin üzerinde çıkmıştır. Oluşan Co^{+2} -bdmpp kompleksinin pikleri ise 1613 ve 1568 cm^{-1} 'de çıkmıştır. Sonuç olarak bdmpp ligantı ile Co^{+2} metali metanolde kompleks oluşturmaktadır. Ayrıca sabit bdmpp miktarı baz alınarak 12 farklı bdmpp/ Co^{+2} karışımı ile yapılan ölçümlerde kompleksleşmenin stokiyometrisi hakkında bilgi edinilmiştir. Bdmpp- Co^{+2} kompleksindeki metal/ligant (Co^{+2} /bdmpp) oranı $\frac{1}{2}$ olarak bulunmuştur (Şekil 3.53).

Bdmpp ligantı ile Mg^{+2} metalinin metanol içindeki etkileşimi de bdmpp ligantı bg tanımlanarak incelenmiştir. Bdmpp bg tanımlandıktan sonra bdmpp Mg^{+2} içeren karışım okutulmuş ve spektrumlarında sadece ilave edilen MgCl_2 çözeltisinden kaynaklanan pikler görülmüştür. Eğer bir kompleks oluşsaydı transmittans çizginin altında komplekse ait pikler transmittans çizgisinin üzerinde de bdmpp ligantına ait pikler bulunmalıydı. Böyle bir değişim olmadığı için Mg^{+2} metal iyonu ile bdmpp ligantı metanol içinde kompleks oluşturmamıştır (Şekil 3.57).

Bdmpp ligantının bg tanımlanarak Ca^{+2} iyonu ile bdmpp ligantının metanol içindeki etkileşimi IR spektroskopisi ile incelenmiştir. bdmpp ligantı ile Ca^{+2} iyonunun metanol içinde bir etkileşim yapmadıkları anlaşılmıştır. Çünkü oluşması beklenen komplekse ait hiçbir pik görülmemekte sadece ortama ilave edilen $CaCl_2$ çözeltisinden kaynaklanan pikler görülmektedir (Şekil 3.60) .

Koordinasyon kimyası çalışan araştırmacıların en önemli problemlerinden biri katı kompleks elde etmek ve katı kompleksin karakterizasyonudur. Çoğu zaman katı komplekslerin tek kristal olarak elde edilmesi istenmektedir. Çünkü tek kristal yapıların X-Ray [70,71] ile karakterizasyonu çok kolay olmaktadır. Çoğunlukla çözelti ortamında oluşan kompleksleri tek kristal olarak elde etmek çok zor olmaktadır. Eğer kompleksleşmenin çözelti ortamında gerçekleştiği ispatlanabilirse katı kompleks elde edilme zorunluluğu ortadan kalkabilir. Çünkü bazı biyolojik aktivite çalışmaları için elde edilen katı kompleksin tekrar çözeltileri hazırlanıp kullanılması gerekmektedir [72,73]. Bu nedenle eğer kompleksleşme çözelti ortamında izlenebiliyorsa katı kompleks elde etme zorunluluğu ortadan kalkmıştır. Ayrıca çözelti ortamında yapılan kompleksleşme izlenip katı kompleks elde edilip edilemeyeceği hakkında bilgi edinmek mümkün olabilir. Çözelti ortamında kompleksleşmenin izlenmesi çalışması önem kazanmaktadır. Yapılan çalışmada bdmpp ligantının Cu^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} iyonları ile metanol içinde kompleks oluşturdukları sonucuna varılmıştır. Ayrıca bdmpp ligantının metanol içinde Ca^{+2} ve Mg^{+2} iyonları ile bir kompleksleşme yapmadığı anlaşılmıştır. Bdmpp ligantının Cu^{+2} , Co^{+2} ve Ni^{+2} kompleks çözeltileri bir çalışma için gerekli ise katı kompleks oluşturup çözelti hazırlanma zorunluluğu ortadan kalkmıştır. Ayrıca bdmpp ligantının hangi metal ile kompleks oluşturabileceği hakkında ön araştırma elde edilmiştir. Örneğin bdmpp ligantı Mg^{+2} ve Ca^{+2} metalleri ile kompleks oluşturmadığı için bu metal komplekslerini oluşturmak için çeşitli deney düzenekleri kurarak katı kompleks oluşturma çalışmaları yapmaya gerek yoktur. Ancak Co^{+2} , Ni^{+2} ve Cu^{+2} katı kompleks elde edilmesi mümkündür. Bu tür çalışmalar çok çeşitli ligant ve metaller için geliştirilip kullanılabilir.

Metal ligant etkileşimleri çeşitli metotlar kullanılarak izlenebilmektedir. Bu amaçla en çok kullanılan spektroskopik yöntem UV-Vis spektroskopisidir. UV kullanılarak geliştirilen JOB yöntemi de metal ligant etkileşimlerinin stokiyometrisi hakkında bilgi edinmek için sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. Bu çalışmada kullanılan liganın bg tanımlandıktan sonra metal-ligant karışımının IR spektrumunun alınması temeline dayanan yöntem de metal ligant komplekslerinin stokiyometrisi hakkında bilgi vermiştir.

4.4 Bdmpp Liganının Metanol İçinde Kompleksleşmesindeki Metal Seçiciliği

Bdmpp liganının metanol içindeki kompleksleşmelerinde Cu^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} iyonlarından hangisi için seçici davranacağı geliştirilen yöntem yardımıyla IR spektroskopisi kullanılarak belirlenmiştir.

Kullanılan yöntem gereği ilk olarak bdmpp liganının çözeltisi bg tanımlanmıştır. Eşit konsantrasyonda bdmpp + Co^{+2} + Ni^{+2} içeren çözelti karışımının IR spektrumu alınmıştır. Ortamın spektrumuna bakıldığında ortamda oluşan komplekslerin her iki metal kompleksini de içerdiği anlaşılmıştır. Ortamdaki komplekslerden kaynaklanan piklerin $1613,9$ ve $1568,3\text{cm}^{-1}$ 'de çıkması her iki kompleksin de ortamda mevcut olduğuna işaret eder. Çünkü $1613,9\text{cm}^{-1}$ 'deki pik $1614,5\text{cm}^{-1}$ 'deki Ni^{+2} ve $1613,2\text{cm}^{-1}$ 'deki Co^{+2} kompleks piklerinin üst üste çakışmasıyla oluşan piktir. Bdmpp liganının metanol çözücüsü içinde Co^{+2} ve Ni^{+2} metallere herhangi birine karşı seçimli kompleksleşme ilgisi yoktur (Şekil 3.63).

Bdmpp liganının metanol içinde Cu^{+2} ve Ni^{+2} metalleri arasındaki seçimliliği de yine aynı yöntem kullanılarak incelenmiştir. Bdmpp liganı bg tanımlandıktan sonra eşit konsantrasyonda bdmpp+ Cu^{+2} + Ni^{+2} içeren karışımın IR spektrumu alınmıştır. Alınan spektrumda sadece Cu^{+2} kompleksine ait 1618 ve 1569cm^{-1} 'de pikler mevcuttur. Bu da bdmpp liganının Cu^{+2} , Ni^{+2} iyonların öncelikli olarak Cu^{+2} metalini seçerek kompleks yapmaktadır (Şekil 3.65).

Bdmpp liganının metanoldeki Cu^{+2} ve Co^{+2} metal iyonları arasındaki seçiciliği de yukarıdaki paragrafta anlatıldığı gibi yapılmıştır. Elde edilen

spektrumlar incelendiğinde ortamda sadece Cu^{+2} kompleksine ait 1618 ve 1569 cm^{-1} 'de pikler görülmüş ve bdmpp ligantının Cu^{+2} , Co^{+2} iyonlarından öncelikli olarak Cu^{+2} ile kompleks yaptığı sonucuna varılmıştır (Şekil 3.67).

Bdmpp ligantının her üç metalin (Cu^{+2} , Co^{+2} ve Ni^{+2}) iyonlarının bulunduğu ortamdaki seçiciliğini belirlemek için de bir çalışma yapılmıştır. Yine ilk olarak bdmpp ligantı bg tanımlanmış ve eşit miktarda bdmpp + Cu^{+2} + Ni^{+2} + Co^{+2} içeren karışımın IR spektrumu alınmıştır. Ortamda sadece Cu kompleksi bulunduğu 1618 ve 1569 cm^{-1} 'deki piklerden anlaşılmaktadır. Sonuç olarak bdmpp ligantı her üç metal iyonunun bulunduğu ortamda da Cu^{+2} metalini seçerek kompleks oluşturmaktadır (Şekil 3.69).

KAYNAKLAR

- [1] Schindler R. and Lendl B., *Anal. Commun.*, 36, (1999),123.
- [2] Wensink H., Benito-Lopez F., Hermes D. C., Verboom W., Gardeniers H. J. G. E., Reinhoudt D. N., Van den Berg A., *Lab Chip*, 5, (2005), 280.
- [3] Solomons G, Fryhle C, *Organic Chemistry, Seventh Edition* John Wiley&Sons.Inc, USA, (1998), 530.
- [4] Fessenden R. J., Fessenden J. S.,Louge M. W., *Organik Kimya*, Uyar T.,1. Baskı, Güneş Kitabevi Ltd. Şti. Ankara, (2001), 70.
- [5] Bernasconi C. F., Paschalis P., “Kinetics of Ionization of 1,3-indandione in Me₂SO-Water Mixtures. Solvent Effect on Intrinsic Rates and Bronsted Coefficients”, *J. Am. Chem. Soc.* 108, (1986), 2969.
- [6] <http://tipfak.trakya.edu.tr/farma/ders/koag.html>
- [7] Nishiyama T, Shiotsu S, Tsujita H, *Polymer Degradation and Stability* 76, (2002), 435.
- [8] Çapan R., Evyapan M., Namlı H., Turhan O. and Stanciu G. A., *Journal of Nanoscience and Nantecology*, 5, (2005), 1108.
- [9] Tekin N., Namli H., Turhan O., *Vibrational Spectroscopy*, 39, (2005), 214.
- [10] Bravic G., Gaultier J., Hauw C., *Cryst. Struct. Comm.*, 5, (1976), 5.
- [11] Fessenden R. J., Fessenden J. S.,Louge M. W., *Organik Kimya*, Uyar T.,1. Baskı, Güneş Kitabevi Ltd. Şti., Ankara, (2001), 67.
- [12] Vdovenko S. I., Gerus I.I, Wojcik J., *J. Phys. Org. Chem.*, 14, (2001), 533.
- [13] Benmansour S., Setifi F., Gómez-García C. J., Triki S., Coronado E., *Inorganica Chimica Acta*, 361, (2008), 3856.
- [14] Curry D.J., Robinson M. A., Busch D.H, *Inorganic Chemistry*, Vol. 6, No. 8, (1967), 1570.
- [15] Ölmez H., Yılmaz V. T, *Anorganik Kimya*, Üçüncü Baskı, Otak Form Ofset, Samsun, (2004), 323.
- [16] Puviarasan N., Arjunan V., Mohan S., *Turk. J. Chem.*, 26, (2002), 323.

- [17] Nakamoto K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Fifth Edition, A Wiley-Interscience Publication, New York, (1997).
- [18] Gremlich H. U., Yan B., *Infrared and Raman Spectroscopy of Biological Materials*, Marcel Dekker, New York, (2001).
- [19] Rockley M. G., Davis D. M., Richardson H. H., *Science*, 210, 21, (1980), 918.
- [20] Stuart B., *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Ltd, (2004), 33.
- [21] Balabin R.M., Safieva R. Z., *Fuel*, 87, (2008), 2745.
- [22] Palmer S.J., Reddy B. J., Frost R. L., *Spectrochimica Acta Part A*, 71, (2008), 1814.
- [23] Maklakov L.I., Suchkova G.G., *Spectrochimica Acta Part A*, 71, (2008), 238.
- [24] McKellar A.R.W., Appadoo D.R.T., *Journal of Molecular Spectroscopy*, 250, (2008), 106.
- [25] Gallignani M., Brunetto M. R., *Talanta*, 64, (2004), 1127.
- [26] Solomons G, Fryhle C, *Organik Kimya*, Okay G., Yıldırım Y., Yedinci Basımdan Çeviri, Literatür yayıncılık, İstanbul, Türkiye, (2002), 76.
- [27] Erdik E. *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*, 2. Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara, (1998), 82.
- [28] Bunaciu A.A., Aboul-Enein H. Y., Fleschin S., *Il Farmaco*, 60, (2005), 685.
- [29] Coblentz W., *Supplementary Investigations of Infrared Spectra (The Carnegie Institution)*, *Washington*, Publication No.97, (1908), 16.
- [30] Barker A. S., *Physical Review*, 135, 3A, (1964), 742.
- [31] Pimentel G.C., *Journal of Chemical Education*, Volume 37, Number 12, (1960), 651.
- [32] Pavia D. L., Lampman G. M., Kriz G. S., *Introduction to Spectroscopy*, Third Edition, Thomson Learning Berkshire House, London, UK, (2001), 22.
- [33] Yıldız A., Genç Ö., *Enstrümantal Analiz*, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, (1993), 109.

- [34] Erdik E. Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler, 2. Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara, (1998), 166.
- [35] Ferraro J.R., Basile L.J. (Eds.), Fourier Transform Infrared Spectroscopy. Application to Chemical Systems, *Academic Press*, New York, (1978).
- [36] J.R. Durrin (Ed.), Analytical Applications of Fourier transform Infrared Spectroscopy to Molecular and Biological Systems, Reidei, London, (1986).
- [37] Fellgett P.B., *J. Phys. Radium.*, 19, (1958) 187.
- [38] Jaquinott P., *Rep. Prog. Phys.*, 13, (1960) 267.
- [39] Banwell C. V., McCash E. W., Fundamentals of Molecular Spectroscopy, Fourth Edition, McGraw-Hill Book Company, London, (1994), 95.
- [40] Curan D. J., Collier W. G., *Anal. Chim. Acta*, 177, (1985), 259.
- [41] Guardia M., Garrigues S., Gallignani M., *Anal. Chim. Acta*, 261, (1992), 53.
- [42] Schindler R., Lendl B., Kellner R., *Analytica Chimica Acta*, 366, (1998), 35.
- [43] Schindler R., Le Thanh H., Lendl B., Kellner R., *Vibrational Spectroscopy*, 16, (1998), 127.
- [44] Daghbouche Y., Garrigues S., Guardia M., *Analytica Chimica Acta*, 354, (1997), 97.
- [45] Vonach R., Lendl B., Kellner R., *Journal of Chromatography A*, 824, (1998), 159.
- [46] Lee M., Kim H., Rhee H., Choo J., *Bull. Korean Chem. Soc.*, 24, (2003), 205.
- [47] Lee M., Lee J. P., Rhee H., Choo J., Chai Y. G., Lee E. K., *J. Raman Spectrosc.*, 34, (2003), 737.
- [48] Pivonka D. E., Empfield J. R., *Applied Spectroscopy*, Vol. 58, Number 1, (2004), 41.
- [49] Hamminga G. M., Mul G., Moulijin J. A., *Chemical Engineering Science*, 59, (2004), 5479.
- [50] Ziegler M. I., Grün A., *Spectrochimica Acta Part A*, 62, (2005), 506.
- [51] Ziegler M. I., Hamdi A., Abidi R., Vincens J., *Supramolecular Chemistry*, 18, (3), (2006), 219.

- [52] Laemmel A-C., Collin J-P, Sauvage J-P., *C. R. Acad. Sci. Paris, Serie IIc, Chimie/Chemistry*, 3, (2000), 43.
- [53] Meyer T. J., Huynh M. H. V., *Inorg. Chem.*, 42, (2003), 8140.
- [54] Halcrow M. A., *Coordination Chemistry Reviews*, 249, (2005), 2880.
- [55] <http://www.biophysik.uni-freiburg.de/Spectroscopy/difference/difference.html>
- [56] <http://ayoros.phear.org/~elea/chimie/mecha.html>
- [57] Joullie M. M., Thompson T. R., “Ninhydrin and Ninhydrin Analogs”, *Tetrahedron*, Vol. 47, No.42, (1991), 8791.
- [58] Jameson D. L., Goldsby K. A., *J. Org. Chem.*, 55, (1990), 4992.
- [59] Atkins P. W., Fizikokimya, Yıldız S., Yılmaz H., Kılıç E., Altınca Basımdan Çeviri, Bilim Yayıncılık, Ankara, (2001), 764.
- [60] Saçak M. Kimyasal Kinetik, Gazi Kitabevi, Ankara, (2002), 266.
- [61] Kurtaran R., Namli H., Kazak C., Turhan O., Atakol O., *Journal of Coordination Chemistry*, Vol. 60, No. 20, (2007), 2133.
- [62] Turhan O., 1,3-İndandionun Aminlerle Reaksiyonlarının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir, (2003)
- [63] Taştekin M., Arıcı C., Svoboda I., Emregül K. C., Kurtaran R., Atakol O., Fuess H., *Z. Kristallogr.*, 222, (2007), 255
- [64] Kurtaran R., Arıcı C., Durmu S., C., Ülkü D., Atakol O., *Analytical Science*, 19, (2003), 335.
- [65] Kurtaran R., Arıcı C., Emregül K. C., Ülkü D., Atakol O., Taştekin M., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 629, (2003), 1617.
- [66] Namli H., Turhan O., *Spectrochimica Acta Part A*, 64, (2006), 93.
- [67] Lemke T. L., Sawhney K. N., *J. Heterocyclic Chem.*, 19, (1982), 1335.
- [68] Jacob K., Sigalov M. Becker Y. J., Ellern A., Khodorkovsky V., Self Condensation of 1,3-indandione: A reinvestigation *Eur. J. Org. Chem.*, (2000), 2047.
- [69] Namli H., Turhan O., *Vibrational Spectroscopy*, 43, (2007), 274.

- [70] Maji K. T., Mostafa G., Mukherjee P. S., Mondal A., Welch A. J., Okamoto K., Chaudhuri N. R., *Polyhedron*, 19, (2000), 1903.
- [71] Gibson V. C., McTavish S., Redshaw C., Solan G. A., White A. J. P., Williams D. J., *Dalton Trans.*, (2003), 221.
- [72] Carcelli M., Mazza P., Pelizzi C., Pelizzi G., Zani F., *Journal of Inorganic Biochemistry*, 57, (1995), 43.
- [73] Azaz A. D., Celen S., Namli H., Turhan O., Kurtaran R., *Transition Metal Chemistry*, 32, (2007), 884.