

HACETTEPE UNIVERSİTESİ

FİZİK ENSTİTÜSÜ

DİPLOMA ÇALIŞMASI

ÇÖZELTİDE, FENOL MOLEKÜLÜNÜN KIRMIZIALTI
TİTREŞİM FREKANSLARININ SAFTANMASI,
DERİŞİM VE ÇÖZÜCÜ ETKİLERİ.

Necdet Karabaklı

Eylül 1979

ANKARA

HACETTEPE UNIVERSITESİ

FİZİK ENSTİTÜSÜ

DİPLOMA ÇALIŞMASI

ÇÖZELTİDE , FENOL MOLEKÜLÜNÜN KIRMIZIALTI
TİTRESİ İM FREKANSLARININ SAPTANMASI .
DERİŞİM VE ÇÖZÜCÜ ETKİLERİ .

Necdet Karabaklı

YÖNETMEN : Doç.Dr. Sevim Akyüz

Eylül 1979

ANKARA

ÖNSÖZ

Çalışmanın amacı , fenol çözeltileri kullanarak fenol molekülünün kırmızıaltı titreşim frekanslarını septemek , hazırlanan çözeltinin derişiminin ve çözücü cinsinin bu frekansları ne şekilde etkilediğini incelemektir .

Çalışma , 1978-1979 yıllarında Hacettepe Üniversitesi Fizik Enstitüsünde , başlangıçta Doç.Dr. Hikmet USLU , daha sonra ise Doç.Dr. Sevim AKYÜZ yönetiminde sürdürüldü .

Değerli katkılarından dolayı hocalarım , Sayın Doç.Dr. Hikmet USLU , Sayın Doç.Dr. Sevim AKYÜZ ve Sayın Dr. Ziya KANTARCI'ya teşekkürü borç bilirim.

Necdet KARABAĞAL

İÇİNDEKİLER

OZET	1
GİRİŞ	3
1.KIRMIZIALTI SPEKTROSKOPİSİ	5
1.1.Molekülsel Spektroskopı	5
1.1.1.Çözelti Moleküllerin Titresimi	9
1.1.2.Kirmizialtı Tekniği ile Analiz	10
1.1.3.Çözelti Yöntemi	12
1.1.4.Beer-Lambert Yasası	13
1.1.5.Beer-Lambert Yasasından Saptalar	16
1.2.Spektrofotometrenin Yapısı ve Spektrumların Çekimi	17
2.ÇÖZELTİ İÇİNDE KIRMIZIALTI SOĞURMA FREKANSLARINDA KAYMAYA NEDEN OLAN ETKENLER	19
2.1.Moleküllerarası Etkileşmeler	19
2.1.1.Molekülsel Birleşme ve Hidrojen Bağı	19
2.1.2.Çözelti İçinde Çözücü-Çözünen Etkileşmesi	...21	
2.1.2.1. ν (X-H) Gerilme Frekanları Üzerine Çözücü Etkisi	23
3.FENOL MOLEKÜLÜNÜN YAPISI, TITREŞİM FREKANSLARI , ve SPEKTRUMLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ	24
3.1.Fenol Molekülünün Yapısı, Simetriisi ve Temel Titresimleri	24
3.2.Saptanan Titresim Frekanları ve Değerlendiril- mesi	28
3.3.Farklı Çözümlerinin Fenolün ν (O-H) Gerilme Tit- resimi Frekanı Üzerine Etkisi	36
4.TARTIŞMA VE SONUÇ	39
KAYNAKLAR	42
EKLER	44

ÖZET

Çalışmada, fenolün çözelti içinde kırmızıaltı titreşim frekanslarının saptanması ile birlikte, çözeltinin derişimi ve çözüçünün cinsine bağlı olarak bazı titreşim frekanslarında gözlenen frekans kaymalarının incelenmesi amaçlanmıştır.

Fenol çözeltisi hazırlayarak, fenol molekülinin titreşim frekansları saptanırken OH grubu titreşim frekanslarında gözlenen kaymalar ve bu kaymaların derişime bağımlılığı incelendi. Derişim arttıkça OH grubu gerilme kipine ait bandın daha geniş ve şiddetli olduğu, alçak frekans tarafına kaydığı görüldü. Buna dayanarak, derişik çözeltiler için çözeltideki çok sayıda molekülün biraraya gelerek oluşturdukları polimerik yapıdaki moleküllerin bu tür geniş ve şiddetli bantları verdiği sonucuna varıldı. Buna karşılık, seyreltik çözeltilerde OH gerilme kipine ait bantlar keskin ve şiddetli çıkmaktadır. Buradan da, seyreltik çözeltilerde bu tür bantların monomerik moleküllerce oluşturulduğu ve derişimin azalması ile çözeltideki moleküllerin yoğunluğunun monomerik yapıda olduğu, derişimin artması ile polimerik yapıdaki moleküllerin sayısının baskın durumda olduğu sonucu çıkarıldı.

Cözelti içinde, çözünen ve çözücü molekülleri arasında da etkileşme olmaktadır. Bu etkileşme

farklı çözüçüler kullanılarak hazırlanan çözeltiler için çekilen spektrumlarda, belirli bir titregim kipine ait frekanslarda farklı çözüçüler için kayma gözlenmesi ile belirlenmektedir. Bu durumun çözücü cinsine bağımlılığı, fenolün çözelti için gözlenen OH gerilme kipi frekansının, gaz fazına göre bağlı frekans kayması ile çözüçülerin dielektrik sabiti arasında ılıntı kurularak incelendi. Bu ılıntının kurulması için, konuya ilişkin önceki kaynaklardan yararlanıldı. Kaynaklarda, bu ılıntının genel歧imanın doğrusal olduğu öngörülmekle birlikte, doğrusallıktan belirgin sapmaların olduğu da belirtilmektedir. Çalışmada bu gözlem doğrulandı. Özellikle polar çözücü (CH_2Cl_2) durumunda, kurulmaya çalışılan doğrusal ılıntiden oldukça belirgin bir sapma gözlandı.

GİRİŞ

Fenol molekülünün kırmızıaltı titresim frekanslarının ^{incelenmesi} önceki çalışmalarında buhar, katı, sıvı fazları ile çözelti durumu için yapılmıştır^(1,2,3).

Bu çalışmada, fenol çözeltileri hazırlanarak fenol molekülünün titresim frekansları saptanmış, çözeltideki fenol molekülleri arasında oluşan hidrojen bağı nedeniyle ya da fenol molekülleri ile çözücü molekülleri arasındaki etkileşmeler nedeniyle oluşan frekans kaymaları incelenmiştir.

Fenolin kırmızıaltı titresim spektrumu ve Raman spektrumuna ait çalışmalar J.EVANS⁽¹⁾ ve J.GREEN⁽²⁾ tarafından yapılmıştır. M.DAVIES⁽³⁾ özellikle çözelti derişimine bağlı olan OH gerilme ve büükülme kiplerinin incelenmesi amacıyla bir dizi kimyasal bileşik yanında, fenolin de titresim frekanslarının saptamasını yapmış, ancak, verilerini sadece OH titresim kiplerinin açıklaması ile sınırlandırmıştır.

FATELY⁽⁴⁾, fenolin molekül yapısını araştırmak amacıyla yaptığı çalışmada, uzak kırmızıaltı bölgesinde, fenolin O-H burulma frekansını da inceledi. LIPPINCOTT ve SCHRODER⁽⁵⁾, fenolin OH grubunun oluşturduğu hidrojen bağı için potansiyel fonksiyonunu geliştirdiler.

Cözücü kaymalarına ilişkin olarak F.KOHLER

ve E.LIEBERMANN⁽⁶⁾, benzen, karbontetraklorür, cyclohexane gibi polar olmayan çözücüler kullanarak, çözelti durumu için fenolin termodinamik, dielektrik, nükleer magnetik rezonans özelliklerini incelediler. OSAVA ve YOSHIDA⁽⁷⁾, hidrojen bağı oluşturan OH grubunun gerrilme frekansları üzerine çözücü etkisi hakkında bir dizi madde yanında fenol ile de ilgilendiler. BADGER ve BAUER⁽⁸⁾, ve ayrı bir çalışmasında BADGER⁽⁹⁾, hidrojen bağı oluşumu nedeniyle gözlenen frekans kayması ile hidrojen bağı enerjisi arasındaki ilintiyi araştırdılar. NEMETHY ve RAY⁽¹⁰⁾, fenolin yakın morötesi spektrumu üzerine çözücü etkisini inceleydiler. KIRKWOOD⁽¹¹⁾, çözücü etkisinin kuramsal incelemesini yaptı. JACOBSEN ve BRASCH⁽¹²⁾, çeşitli fenollerdeki hidrojen bağı oluşumu konusunda uzak kırmızıaltı çalışması yaptılar.

1.KIRMIZIALTI SPEKTROSKOPISI⁽¹³⁾ :

1.1.Moleküler Spektroskopı :

Moleküller, atomların biraraya gelmesi ile oluşan kararlı sistemlerdir. Moleküler spektroskopı molekül ve molekül sistemlerinin incelenmesi amacı ile kullanılan bir yöntemdir.

Moleküler spektroskopide, elektromagnetik dalgaların madde molekülleri ile etkileşmesi incelenir. Bu etkileşme, madde molekülerinin elektriksel özellikleri ile elektromagnetik dalganın elektriksel alan bileşeni, ya da molekülün magnetik özellikleri ile elektromagnetik dalganın magnetik alan bileşeninin etkileşmesi biçimindedir.

Moleküler spektroskopı dalları şöyle özetlenebilir : Morötesi ve görünür bölgede elektronik geçişler, mikrodalga bölgesinde dönme geçişleri, elektron spin rezonansta, elektron spin geçişleri, kırmızıaltı bölgesinde ise molekülerin titreşim geçişleri ve bazı dönme geçişleri incelenir (Tablo 1.1.).

Çalışmayla doğrudan ilişkisi olduğundan, burada kırmızıaltı spektroskopisi sözkonusu edilecektir.

Kırmızıaltı spektroskopisinde molekülerin soğurma ya da salma spektrumları incelenir.

Kırmızıaltı soğurma spektrumunun oluşturulması temelde, bir kırmızıaltı kaynağından çıkan ışınların örnek üzerine düşürülmesi ve örnek arkasından ışıl-

Table 1.1. Elektromagnetik Spektrum

$\nu(\text{s}^{-1})$ $\nu(\text{cm}^{-1})$ <prekans< prekans<br=""></prekans<> $\lambda(\text{cm})$	20 19 18 17 16 15 14 13 12 11 10 9 8 7 6 5 4 3 2 10^1 10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0 -1 -2 -3 -4 -5 -6 -7 -8 10^9 10 -10 -9 -8 -7 -6 -5 -4 -3 -2 -1 0 1 2 3 4 5 6 7 10^9 10
Değişik tip teldi ışınının yaklaşık aralığı	
Madde ile etkileşme- nin niteliği	

ğun uygun düzeneklerle gözlenmesi olgusuna dayanır.

Kırmızıaltı ışınları elektromagnetik spektrumun $14000-10 \text{ cm}^{-1}$ bölgesidir. $14000-4000 \text{ cm}^{-1}$ bölgesi yakın kırmızıaltı, $200-10 \text{ cm}^{-1}$ bölgesi uzak kırmızıaltı bölgesi olarak bilinir. Bu çalışmada, çözelti içindeki fenolün titresim dalgasayılarının saptanması için $4000-200 \text{ cm}^{-1}$ bölgesi kullanılmıştır.

Moleküllerin titresim frekansları, kırmızıaltı frekansları ile aynı büyüklük basamağındadır. Bu nedenle kırmızıaltı ışınları, molekül üzerine düşürüldüğünde, molekülün titresim frekansları ile etkileşebilirler ve molekül bulunduğu titresim enerji düzeyinden, üst titresim enerji düzeylerinden birine çıkabilir. Böylece, kırmızıaltı bölgesine ait o frekans sağlanmıştır denir. Bu olaydan yararlanarak ve mikrodalga, Raman spektrumu gibi ek verileri kullanarak, molekül ve molekül sistemlerinin simetrisi, bağ uzunlukları, bağ açıları, bağ özellikleri ile moleküllerarası ve molekülüçü etkileşmeler, maddenin entalpi, entropi gibi termodynamik fonksiyonları hakkında bilgi edinmek olabildiir.

Molekülün titresim enerji düzeyleri, harmonik titresici modeli için :

$$E_v = h\nu(v + \frac{1}{2}), \quad v = 0, 1, 2, \dots$$

ile verilir. Burada v titreşim kuantum sayısıdır.
 Harmonik titresici için $\Delta v=\pm 1$ geçişleri izinlidir.
 ν titreşim frekansını, h Planck sabitini göstermektedir.

Anharmonik titresici için enerji ifadesi :

$$E_v = h\nu(v + \frac{1}{2}) - h\nu X_e (\nu + \frac{1}{2})^2$$

birimindedir. $v = 0, 1, 2, \dots$ titreşim kuantum sayısı
 X_e anharmoniklik sabitidir. Anharmonik titresici için
 $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ geçişleri izinlidir.

Dipol momentine sahip olmayan bir molekül statik bir elektriksel alan içine yerleştirildiğinde, elektronlar artı kutba, çekirdekler ise eksikutba doğru çekilirler. Böylece bu yeni yük dağılımı için, molekülün bir dipol momenti vardır denir. Bazı moleküller ise dıştan bir elektriksel alan uygulanmaksızın polar yapıdadırlar ve bir dipol momentine sahiptirler.⁽¹⁴⁾

Bir molekülün kırmızıaltı spektroskopisi ile incelenebilmesi için gerekli koşul, yaptığı titreşim hareketi sırasında molekülün, dipol momenti değişiminin var olmasıdır. Bu niteliği olan moleküller için kırmızıaltı titreşim spektrumları elde edilebilir.

1.1.1. Çokatomlu Moleküllerin Titreşimleri :

N atomlu bir molekülün $3N$ tane serbestlik derecesi vardır. Ancak, üç ana eksen etrafındaki ötelenme ve dönmeler çıkarılırsa, $3N-6$ tane titreşim serbestlik derecesi kalır. Çizgisel yapıdaki moleküller için iki eksen etrafında dönme sözkonusu olduğundan, bu tür moleküller için $3N-5$ tane titreşim serbestlik derecesi vardır.

Molekülün tüm atomlarının aynı fazda ve aynı frekansta titreşim yaptıkları hareket, molekülün normal titreşimi ya da temel titreşimi olarak tanımlanır. Molekülün titreşim hareketleri, molekülün simetrisine göre simetrik ya da antisimetrik olabilir.

Çokatomlu moleküllerde simetri özelliklerini, temel titreşim kiplerinin incelenmesinde önemli bir olgudur. Genel olarak bir fiziksel sistem için dalga denklemi :

$$H\psi = E\psi$$

birimindedir. Burada, ψ sistemin dalga fonksiyonunu, H , sağdaki dalga fonksiyonuna uygulanacak Hamiltonian operatörünü, E ise sistemin enerjisini belirler.

Sisteme bir simetri işlemi uyguladığımızda, enerji operatörü Hamiltonian değişmeden kalır, fakat molekül, simetri işlemi nedeni ile eşdeğer bir

konuma dönüşür . Sistemin , simetri işlemi uygulama- dan önceki ve sonraki enerjileri aynıdır. Böylece titreşim frekansları saptanırken, titreşimlerin türü- nü ve aktifliğini belirlemeye simetriden de yarar- lanılır (15) .

Molekül atomlarının uzaydaki düzenlenişi, mo- külün simetri yapısını belirler . Moleküle uygula- nan bir hareket sonunda, molekülün her bir nokta- si, ilk konumuna özdeş bir konuma geliyorsa , bu harekete molekülün simetri işlemi denir. Moleküle uygulanabilecek simetri işlemlerinin tümü , bir ma- tematiksel grup oluşturur. Bu grubu o molekülün simetri nokta grubu denir . Üç boyutlu uzayda sonlu sayıda (32 tane) nokta grubu vardır. Var olan moleküllerden birinin , nokta gruplarından bi- rinde bulunduğu varsayımlı ile , o molekülün tit- resim kipleri ve aktiflikleri saptanabilir .

1.1.2. Kırmızıaltı Tekniği ile Analiz :

Moleküllerin titreşimleri , genel olarak iki grupta toplanabilir :

İskelet Titreşimleri : ---C---C--- , ---C---O---C--- , ---C---O---C--- gibi iskeleti oluşturan atomlara ait titreşim fre- kansları yaklaşık olarak $1400-700 \text{ cm}^{-1}$ bölgesinde so- ğurma bandı verirler . Yakın kütle numaralı atomla- rın varlığı nedeniyle bu tür sogurma bantları bir-

birlerine yakın frekanslardadır. Bu nedenle tanımlanmaları zordur.

Grup titreşimleri : Çokatomlu bir molekülin çeşitli titreşim kipleri olabilir. Bu kiplerden bazıları molekülin bütünüünü, bazıları ise atom gruplarının hareketlerini içerir. Grup frekansları, iskelet titreşim frekanslarının çok altında ya da çok üstündeki bölgeye düşer. Grupta hafif atom varsa yüksek frekanslarda, (örneğin $-\text{CH}_3$, $-\text{OH}$); ağır atom varsa düşük frekanslarda, (örneğin $-\text{CCl}$, $-\text{CBr}$) gözlenir.

Atomlararası bağ ne kadar kuvvetli ise, kuvvet sabiti de o kadar büyük olur, frekans da o oranda artar, (örneğin $-\text{C}^1\text{-C}^1-$, $1200-1000\text{cm}^{-1}$ de, $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ise 2200 cm^{-1} de gözlenir).

Moleküllerde, atomlardan birinin yerine izotopunun geçmesi, titreşim frekanslarında değişime neden olur. Çokatomlu moleküller için bu konu ile ilgili olarak Teller-Redlich kuralı şu şekilde ifade edilir: İki izotopik molekül için, verilen bir simetri tipindeki tüm titreşimlerin $\frac{\omega^{(i)}}{\omega}$ değerlerinin çarpımı, potansiyel sabitlerinden bağımsızdır ve sadece molekülin geometrik yapısı ile atomların kütlelerine bağımlıdır. Buradaki ω değerleri titreşim frekanslarını, i izotopik moleküle ait niceliği belirlemektedir.

Grup frekanslarında molekulsel etkileşmeler nedeniyle de kaymalar gözlenir. Bunların en önemli-lerinden birisi, çalışma konusu ve ileride ayrınlıları ile incelenenek olan hidrojen bağlı oluşumu-dur.

Gerek izotopik farklılık, gerekse molekulsel etkileşmeler nedeni ile, grup frekanslarında gözle-nen kaymalar, molekül yapıları hakkında bilgi ve-rirler.

1.1.3. Çözelti Yöntemi^(16,17)

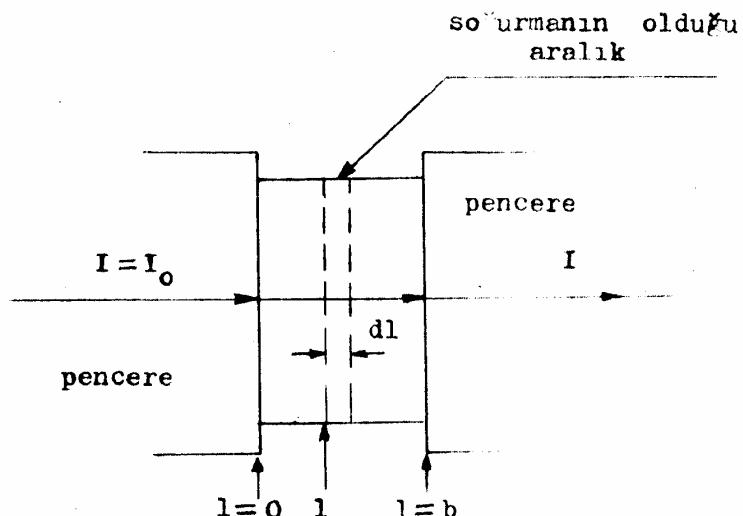
Bir molekülü kırmızıaltı spektroskopisinde in-celemek için en uygun hal, maddenin buhar halidir. Çünkü bu durumda madde molekülünün çevresi ile et-kileşmesi oldukça azdır. Böylece, molekülün birey-sel yapısı ile ilgili bilgiler edinilebilir. Ancak, pratik kolaylığı açısından, maddeyi uygun çözüçülerde çözerek, çözelti durumu için spektrum elde etmek, kırmızıaltı spektroskopisinde çok kullanılan bir yön-temdir⁽¹⁶⁾. Doğal olarak, bu amaç için kullanılan çözü-cünün ilgilenilen spektrum bölgesinde, kırmızıaltı ışınımına karşı geçirgen olması gereklidir. Fakat tüm çözücü maddeler, kırmızıaltı bölgesinde soğurma bantla-rı verirler ve genellikle soğurması olmayan çözücü-lere de sözkonusu madde için iyi çözücü niteliğinde olmayabilirler⁽¹⁷⁾. Öte yandan iyi çözücü niteliğin-de olan bazı çözüçüler ise oda sıcaklığında aşırı

uçucu olabilirler .

çözüctinum polar olması halinde, çözünen ile çözücü molekülleri arasında çok kuvvetli etkileşmeler var olur . Bundan kaçınmak için polar olmayan molekül yapısına sahip çözücüler kullanılırsada çözüü ve çözünen molekülleri arasındaki etkileşmeyi tamamen ortadan kaldırmak olanaksızdır. Böylece , çözelti derişimine ve kullanılan çözüçünün cinsine bağlı olan moleküllerarası etkileşmelerin, bir madde nin kırmızıaltı spektrumu alınırken , dikkate alınması gereklidir .

1.1.4. Beer-Lambert Yasası⁽¹⁶⁾:

Bir kırmızıaltı spektrumunda ordinata, gelen ışınların bağıl şiddeti kaydedilir. Doğal olarak



Şekil 1.1. Soğurma nedeniyle maddeden geçen ışık şiddetindeki azalma

bu değer , detektöre ulaşan ışık kuantumu sayısının çizgisel bir fonksiyonudur. Bununla birlikte , bir madde nin soğurduğu kırmızıaltı ışık kuantumu sayısı, maddenin , gelen kırmızıaltı demeti içinde yer alan moleküllerinin sayısının çizgisel bir fonksiyonu değildir . Şekil 1.1. de gösterildiği gibi, soğurucu madde içinde bir aralık varsayılm . Gelen ışık demetinin birim kesit alanından , birim zamanda geçen kuantum sayısı I olsun . Soğurma yolunun ön sınırlıdan l uzaklığındaki bu aralığın birim alanında, birim zamanda ışık kuantumundaki azalma dI dır. Bu miktar, I ile ve aralığa gelen ışık demetine dik olan birim kesit alanındaki soğurucu molekül sayısı ile orantılıdır . Aynı zamanda $-dI$, dI ile birim hacimdeki soğurucu molekül sayısının çarpımı ile de orantılıdır . Bir başka deyişle , $-dI$ değerinin , soğurucu moleküllerin derişimi olan c ile dI nin çarpımına eşit olduğunu söyleyebiliriz. Özette :

$$-dI = a I c dI \quad (1)$$

yazılabilir. Burada a , genel bilinişi ile soğurma katsayısı olarak adlandırılır , verilen bir molekül için , belirli bir frekansta sabittir . Kırmızıaltı soğurma spektrumlarında nitel çalışmalar için , bu katsayının ışınım frekansı ile nasıl değiştiği incelenir .

Tüm soğurucu plakayı geçen ışığın siddetin-

deki azalma , (1) bağıntısının integrali alınarak bulunur :

$$\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = - \int_0^b a' c dl = - a' c \int_0^b dl$$

$$\log_e \frac{I}{I_0} = - a' b c$$

ya da :

$$\log_{10} \frac{I}{I_0} = - a b c \quad (2)$$

bağıntısı elde edilir . Burada , $a = \frac{a'}{\log_e 10}$ dur. (2) ba-

ğıntısı , Beer-Lambert yasası olarak bilinir. Bağıntı-
daki I , çözeltiden geçen , I_0 ise çözeltiye gelen
kirmızıaltı ışın demetinin , birim kesit alanından
birim zamanda geçen ışık kuantumu sayısıdır. b hüc-
re kalınlığını , c çözeltideki soğurucu madde deri-
şimini göstermektedir.

(2) bağıntısı için , $\frac{I}{I_0} = T$ yazarak , soğurucu
maddeden geçen ışının yüzdesi :

$$\log T = - a b c$$

ya da :

$$\log \frac{1}{T} = a b c \quad (3)$$

şeklinde bulunur .

1.1.5. Beer-Lambert Yasasından Sıpmalar⁽¹⁶⁾:

Beer-Lambert yasasının geçerliği, soğuruculuk, (yani $\log T$ 'nın) derişim ile hücre kalınlığının çarpımının çizgisel bir fonksiyonu olduğu temelde dayanır. Ancak pratikte bu elguden bazı sıpmalar gözlemlenir. Sıpmının iki temel nedeni vardır. Bunlardan birisi spektrometrenin yapısı ile ilişkilidir. Diğer ise çözeltideki moleküllerarası etkileşmelerden kaynaklanmaktadır.

Cözeltide, çözünen maddenin molekülleri arasında hidrojen bağı yolu ile oluşan birleşim etkileri, soğurma bantlarının frekansı, şiddet, ve biçimlerindeki değişimin nedenidir. Molekülsel birleşim etkisinin tipik bir örneği, alkol ve fenol moleküllerinin çözelti içinde spektrumlarının alınışları sırasında, kendi molekülleri arasındaki hidrojen bağı oluşumudur.

Molekülsel birleşme durumunda, çözelti içindeki birleşmiş ve birleşmemiş moleküller arasında bir denge durumu vardır. Bunayla birlikte, birleşen moleküllerin bağıl miktarı, derişik çözeltilerde, birleşmemiş moleküllerin bağıl miktarı ise seyreltik çözeltilerde baskın durumdadır. Bu nedenle, genel olarak, bir türün bellirgin şekilde var olduğu derişimlerde, birleşmiş ya da birleşmemiş türlerden birinin soğurma bandı (örneğin fenolün O-H gerilmesi) Beer-Lambert yasasına uymaz. Çünkü,

miktari ancak tahmin edilebilen türlerden birisinin soğuruculuğu, hiçbir derişim için çizgisel bir fonksiyon değildir.

1.2. Spektrofotometrenin Yapısı, Spektrumların Çekimi^(16,17),

Spektrumların çekiminde, çeşitli optik sistemler ve elektronik donanımdan oluşan, Perkin-Elmer 621 spektrofotometresi kullanılmıştır. Bu spektrofotometrede kırmızıaltı kaynağı, Globar denilen silikon karbür çubuğuudur. Kaynaktan gelen ışın, bir ayna düzeneği yardımı ile özdeş iki ışına ayrılır. Işınlardan birisi referans ışınıdır, diğeri spektrumu çekilecek örnekten geçirilir. Bu iki ışın, yansıtmalı optik ağı olan monokromatöre gelir. Optik ağıdan yansıyan ışın, bir başka ayna tarafından detektöre odaklanır. Detektör olarak termoçift kullanılmıştır. İki ışın aynı şiddette iseler, termoçiftte aynı güç olustururlar; farklı şiddette iseler, oluşan elektrik sinyalinde değişim meydana gelir. Bu farklılık, bir seğurma bandı elde edilmesini sağlar. Elektriksel yükselme işleminden sonra, sinyal bir motora gönderilir ve motora bağlı kalem spektrum kaydını yapar.

Spektrumların çekimi, 1 mm. ve 0.150 mm. kalınlıklu iki hücre olusturularak sağlandı. Hücre pençeleri olarak KBr kullanıldı. Derişim etkisini

incelemek amacı ile 3 Molar , 1Molar , 0.5 Molar 0.3 Molar ve 0.05 Molar'lık fenol-karbontetraaklorür çözeltilerinin spektrumları çekildi . Fenol çözeltilerindeki , fenolin kırmızıaltı titresim frekanslarının çözücü cinsine bağımlılığını incelemek amacıyla ile de , 1 mm. kalınlıklı hücrede , fenolin 0.05 Molar'lık derişimi için CS_2 , CCl_4 , n-Hexane , C_6H_6 , CH_2Cl_2 çözüçüleri ile çözeltiler hazırlanarak , spektrum çekimi yapıldı .

Yukarıda belirtilen hücre kalınlıkları ve derişimler için çekilen spektrumlar ; EKLER bölümünde , derişim etkisi için EK 1 den EK 10' a kadar , çözücü etkisi için EK 11 den EK 14'e kadar numaralandılarak verilmiştir .

2. ÇÖZELTİ İÇİNDE , KIRMIZIALTI SOĞURMA SPEKTRUMU

FREKANSLARINDA KAYMAYA NEDEN OLAN ETKENLER :

2.1. Moleküllerarası Etkileşmeler :

Kimyasal bağ oluşumu gibi atomlararası kuvvetli etkileşmelerden başka , çözelti yöntemi ile spektrum alınırken , moleküllerarası etkileşmeler nedeni ile , kırmızıaltı titreşim frekanslarında , gaz fazı için elde edilen frekanslara göre bazı kaymalar gözlemlenebilmektedir⁽¹⁷⁾ . Bu kaymaların nedeni olarak , moleküllerarası hidrojen bağlı oluşumu ve çözünen-çözücü etkileşmesi sözkonusu edilebilir .

Bu çalışmada , geneldeki bu konu , fenol için özelleştirilmiş , bazı frekanslar için çözelti derişimine ya da çözücü cinsine bağımlı kaymalar gözlemlenmiş ve bu bağımlılığın nitelikleri incelenmiştir .

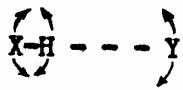
2.1.1. Molekülsel Birleşme ve Hidrojen Bağları^(17,19) :

Bir maddenin uygun bir çözücüde çözünmesi , çözütünün , o maddenin moleküllerini birarada tutan etkileşmeleri ortadan kaldırıp , çözünmüş madde moleküllerinin çözücü içinde dağılması anlamına gelir . Bununla birlikte , çözünen madde molekülleri arasında , hidrojen bağlı nedeni ile moleküllerarası birleşmeler başlar ve derişim artışına koşut olarak , çok sayıda molekülün biraraya gelmesi biçiminde polimerikleşmeler sözkonusu olur⁽¹⁷⁾ .

Bir hidrojen bağı, komşuluklarında hidrojen atomu bulunan aynı molekülün iki kısmı, ya da farklı iki molekül arasındaki çekici etkileşmedir,⁽¹⁶⁾ ve X-H - - - Y biçiminde gösterilir. Hidrojen bağı X-H tipinde bir elektron alıcı, ve Y olarak belirlenen bir elektron verici kısımdan oluşur. X ve Y atomları elektronegatif atomlardır. Hidrojen bağı, kovalent bağdan yaklaşık on kez daha zayıftır ve bağın cinsine bağlı olarak zayıf, (örneğin karboksil, amin gruplarının oluşturulan hidrojen bağları) ya da kuvvetli (örneğin F-H - - - F) olabilir. Aynı ya da farklı moleküllerin birleşimi ile oluşan molekülerarası; ya da aynı molekülün X ve Y atomlarına sahip molekülüçi hidrojen bağları da meydana gelebilmektedir.⁽¹⁷⁾

X-H - - - Y biçimindeki bir hidrojen bağının niteliği, elektrostatik bir etkileşme olmasıdır⁽¹⁶⁾.

Hidrojen bağılarındaki bulgular, protonların kimyasal kaymalarının hidrojen bağı oluşumuna duyarlı olması nedeni ile nükleer magnetik rezonans'tan; H atomuna uygulanan herhangi bir çekici etkileşme, X-H bağını içeren titreşim frekanslarını da etkileyeceği için kırmızıaltı spektroskopisinden elde edilebilir. X-H - - - Y hidrojen bağı ile ilgili titreşim kipleri ve ait oldukları frekans bölgeleri Şekil 2.1. de verilmiştir⁽¹⁷⁾.

<u>Titreşim Kipi</u>	<u>Tanım</u>
$\rightarrow X-H \rightarrow - - - Y \rightarrow$	X-H Gerilmesi $\nu(X-H)$ $(3660-2500 \text{ cm}^{-1})$
	X-H Düzlem-içi Büükülme $\delta(X-H)$ $(1650-1000 \text{ cm}^{-1})$
$\overset{+}{X-H} - - - \overset{-}{Y}$	X-H Düzlem-dışı Büükülme $\gamma(X-H)$ $(900-250 \text{ cm}^{-1})$
$\rightarrow X-H \rightarrow - - - Y \rightarrow$	Hidrojen Bağı Gerilmesi $\nu(X-H - - - Y)$ $(200-30 \text{ cm}^{-1})$

Şekil 2.1. X-H - - - Y titreşim kipleri ve ait oldukları frekans bölgeleri (16).

Hidrojen bağı oluşumunun kimyasal bileşiklerin kırmızıaltı titreşim spektrumları üzerine en belirgin etkisi, X-H gerilme kipinin daha düşük frekanslara doğru kayma göstermesidir. Bu kayma, hidrojen bağı varlığının kırmızıaltı spektroskopisi çalışmalarındaki en belirgin kanıtıdır.

2.1.2. Çözelti İçinde Çözücü-Çözünen Etkileşmesi (17) :

Gerilme titreşimlerine ait bantlar çözeltide saptandıkları takdirde, gaz fazına göre alçak frekanslara doğru; büükülme titreşimi bantları ise yüksek frekanslara doğru kayma gösterirler.

Gaz fazına göre gözlenen bağıl kayma :

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = \frac{\nu_{\text{gaz}} - \nu_{\text{çözelti}}}{\nu_{\text{gaz}}} \quad (4)$$

olarak tanımlanır.

Frekans kaymasına neden olan çözücü etkisine ilişkin açıklama, dielektrik sabiti ϵ olan sürekli bir çözücü ortamda, küresel bir kavite içindeki iki atomlu titreşici tasarıma da yanmaktadır. Bu durum için kayma olayının oluşumu şöyle açıklanmaktadır⁽¹⁷⁾. Kavite içinde titreşen çözünen molekülü, indukleme yolu ile çözücü molekülerinin polarlıklarında anı bir değişim meydana getirir. Çözücü molekülerindeki bu polarlık değişimi, çözücü ve çözünen moleküller arasında etkiləşmeye yol açar. Bu olay söz konusu frekans kaymasının nedenidir⁽¹⁷⁾.

Böylece klasik elektrostatigi kullanarak, titreşici bir dipolun enerjisini, bu dipolun etki alanı içinde bulunan anharmonik bir titreşicinin enerjisine eşitleyerek, (4) ifadesi ile verilen bağlı kayma için :

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = C \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} \quad (5)$$

bağıntısı elde edilmektedir⁽¹⁷⁾. Bu bağıntı bulucularının isimleri ile ilgili olarak Kirkwood, Bauer, Magat (KBM) bağıntısı olarak bilinmektedir.

C katsayısı, çözümenin dipolinin elektriksel özelliklerine ve boyutlarına bağlı bir sabittir.

Bağıntı; ε dielektrik sabiti, n kırmış indis ile değiştirilerek ve yeniden düzenlenerek

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = C \frac{n^2 - 1}{2n^2 - 1} \quad (6)$$

birimine dönüştürülebilmektedir⁽¹⁷⁾.

Genel olarak, polar çözüçüler için, kırmış indisinin kullanıldığı (6) bağıntısını destekleyen bulgular vardır⁽¹⁷⁾. Bağıntının tam doğrulanması için, kırmış indisinin kırmızıaltı spektrum bölgesi için geçerli değerinin kullanılması gereklidir.

Ancak; görünür bölgedeki kırmış indisini değerinin kullanılması, amaçtan büyük ölçüde sapmaya yol açmaktadır⁽¹⁷⁾. Çözücü etkisine ilişkin açıklama, sistemin dielektrik özelliği gibi bir makroskopik niteliğinden çıkararak geliştirildiği için, en yakın komşu molekül etkileşmelerinin varlığını kaynaklanan kuram dışı bazı sapmaların da dikkate alınması gereklidir. Bunun en tipik örneği isé moleküllerarası hidrojen bağlı etkileşmesidir.

2.1.2.1. ν (X-H) Gerilme Frekansları Üzerine Çözücü Etkisi :

Çözücüye duyarlı olan freksnlardan birisi de O-H gerilme frekansıdır. Bunun nedeni, çözünen protonunun çözelti ile etkileşme eğiliminin fazla

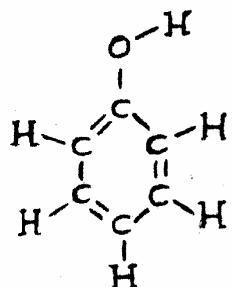
oluşudur. Özellikle, kuvvetli bazik, yani proton alıcı olan çözüçüler için bu durum belirgindir. Bu tür çözüçüler için KBM bağıntısı sınırlı geçerlidir ve hidrojen bağları nedeni ile ortaya çıkan büyük ölçüdeki sapmaları KBM bağıntısının geçerliği konusunda dikkate almak gereklidir⁽¹⁷⁾.

Cözücü moleküllerinin polarlığı da çözücü etkisi konusunda etkindir. Polar çözüçüler için KBM bağıntısına özel bir etkileşme teriminin eklenmesi gereklidir. Bu terim, H-X tipinde polar çözücü molekülü için, μ_{HX} dipol momentinin bir ölçüsü olarak verilmektedir⁽¹⁷⁾.

3. FENOL MOLEKÜLÜNÜN YAPISI, TITREŞİM FREKANSLARI VE SPEKTRULARIN DEĞERLENDİRİLMESİ :

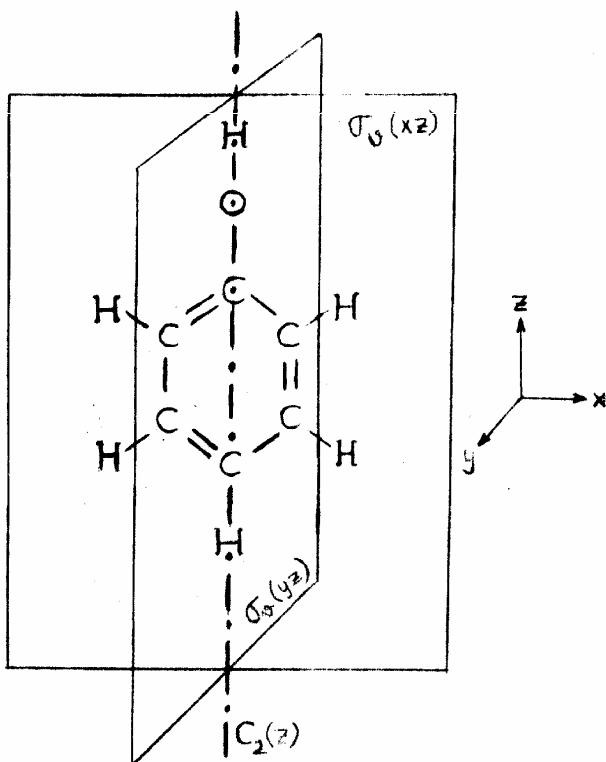
3.1. Fenol Molekülünün Yapısı, Simetrisi ve Temel Titreşimleri (1,2,16,21) :

Fenol (C_6H_5OH), benzenin hidrojenlerinin birinin yerine hidroksil grubunun geçmesi ile oluşan organik bir moleküldür. Fenol molekülünün düzlemsel yapıda olduğu, yani OH grubunun fenil halkası düzlemi içinde kaldığı kuramsal ve deneysel çalışmalarla anlaşılmıştır⁽⁴⁾. C-O bağı uzunluğu



Şekil 3.1. Fenol Molekülü

1.36 \AA , COH açısı 118° ve O-H bağı uzunluğu 0.96 \AA olarak saptanmıştır⁽¹⁾, (Şekil 3.1.) . Bu geometrik yapısı için fenol molekülü, C_s nokta grubundadır. Ancak ; kolaylık olması bakımından, COH açısının 180° olduğunu varsayımlı ile, molekülün C_{2v} nokta grubunda olduğu kabul edilerek inceleme basitleştirilebilir . Bu varsayımda fenol molekülü



Şekil 3.2. Fenol Molekülünün Simetri Elemanları .

E , $C_2(z)$, $\sigma_v(xz)$, $\sigma_v(yz)$ simetri elemanlarına sahiptir (Şekil 3.2) . Bu simetri elemanları ile ilgili simetri işlemleri şöyle değerlendirilir: E özdeşlik simetri işlemi ; moleküle uygulandığında

da tüm atomların yerlerinde kaldığı simetri işlemidir. Fenol 13 atomlu bir molekül olduğu ve herbir atom için E özdeşlik işleminin karaktere katkısı 3 olduğu için $X(E) = 39$ olur. $C_2(z)$ döme ekseni, z ekseni doğrultusunda iki dönerli bir simetri elemanıdır. Bu eksen üzerinde 5 atom bulunmaktadır ve her bir atomun karaktere katkısı -1 olduğundan $X(C_2^z) = -5$ dir. $\sigma_v(xz)$ yansımama düzleimi, kağıt düzlemdir. Bu düzlemede 13 atom bulunmaktadır ve her bir atomun karaktere katkısı +1 olduğundan $X(\sigma_v^{xz}) = 13$ dir. $\sigma_v(yz)$ simetri düzleimi, $\sigma_v(xz)$ düzlemine dik olan düzlemdir. Bu düzlemede de 5 atom vardır ve her bir atomun karaktere katkısı +1 olduğundan $X(\sigma_v^{yz}) = 5$ olur. Böylece fenol molekülünün indirgenebilir gösteri-

Tablo 3.1. Fenol Molekülünün Indirgenebilir Gösterimi .

C_{2v}	E	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$
T_{3N}	39	-5	13	5

T_{3N} : Molekülün Toplam Serbestlik Derecesi .

Tablo 3.2. C_{2v} nokta Grubunun Karakter Tablosu .

C_{2v}	E	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	
A_1	1	1	1	1	T_z
A_2	1	1	-1	-1	R_z
B_1	1	-1	1	-1	T_x, R_y
B_2	1	-1	-1	1	T_y, R_x

mini yazabiliriz (Tablo 3.1) .

Tablo 3.1, ve Tablo 3.2 yi kullanarak , fenol molekülünün her simetri türünün indirgenemeyen gösterimini, yani her tür için temel titreşimlerin sayısını bulmak olanaklıdır . Bu amaçla ,

$$n_j = \frac{1}{h} \sum_R a_R \cdot X_j \cdot X(R)$$

bağıntısını kullanabiliriz . Burada :

n_j : jinci indirgenemeyen gösterimi ,

h : Grubun derecesi (Gruptaki sınıfların katsayılarının toplamı) ,

a_R : Simetri sınıflarının katsayıları ,

$X_j(R)$: jinci sınıfındaki karakter ,

$X(R)$: Indirgenebilir gösterimin karakteri' dir.

Bunlara göre :

$$n_{A_1} = \frac{1}{4} [1 \cdot 1 \cdot 39 + 1 \cdot 1 \cdot (-5) + 1 \cdot 1 \cdot 13 + 1 \cdot 1 \cdot 5] = 13$$

$$n_{A_2} = \frac{1}{4} [1 \cdot 1 \cdot 39 + 1 \cdot 1 \cdot (-5) + 1 \cdot (-1) \cdot 13 + 1 \cdot (-1) \cdot 5] = 4$$

$$n_{B_1} = \frac{1}{4} [1 \cdot 1 \cdot 39 + 1 \cdot (-1) \cdot (-5) + 1 \cdot 1 \cdot 13 + 1 \cdot (-1) \cdot 5] = 13$$

$$n_{B_2} = \frac{1}{4} [1 \cdot 1 \cdot 39 + 1 \cdot (-1) \cdot (-5) + 1 \cdot (-1) \cdot 13 + 1 \cdot 1 \cdot 5] = 9 ,$$

ve böylece fenol molekülünün toplam serbestlik derecesi :

$$T_{3N} = 13A_1 + 4A_2 + 13B_1 + 9B_2$$

olarak bulunur . Bundan öteleme ($A_1 + B_1 + B_2$) ve dönme ($A_2 + B_1 + B_2$) serbestlik derecelerini çıkarak , fenol molekülünün titreşim serbestlik derecesi

$$T_{tit} = T_{3M} - T_I - T_R$$

$$T_{tit} = 12A_1 + 3A_2 + 11B_1 + 7B_2$$

şeklinde bulunur olur .

Böylece , bulunan $12 + 3 + 11 + 7 = 33$ titregim serbestlik derecesi , $3M-6 = 3 \cdot 13 - 6 = 33$ olarak bulunan temel titregim kipleri sayisi ile uyusmaktadır .

3.2. Saptanan Titregim Frekansları ve Değerlendirilmesi :

Fenol molekülinin değişik molaritelerde hazırlanan CCl_4 çözeltilerinde saptanan titregim frekansları , 0.150 mm. ve 1 mm. hücre kalınlıkları için Tablo 3.3 de verilmiştir . Bu tablodaki frekansların sit oldukları titregimlerin simetri türleri için EVANS⁽¹⁾ , GREEN⁽²⁾ , ve DAVIES⁽³⁾ in verileri esas alınmıştır . EVANS⁽¹⁾ ve GREEN⁽²⁾ in belirlemelerinde bazı titregimlerin simetri türleri için farklılıklar olmaktadır . Böyle olduğunda daha yeni çalışma olan GREEN⁽²⁾ in makalesi kaynak edinilmiştir . Bunun yanında , bu kaynaklarda var olan bazı bantlar gözlenmemiştir . Bu tür bantlar , tabloda çizgi ile belirtilmiştir . 1 mm. lik hücre kalınlığı için özellikle bazı bantlar , derişik çözeltilerde birbirleri ile girişmiş durumdadır . Bu tür bantlar ise Tablo 3.3 de çizgi ile gösterilmiştir . Böyle bantların

Tablo 3.3. Fenol Molekülünün CCl_4 ile Hazırlanan, Değişik Koleritelerdeki Çözeltileri İçin Saptanmış Spektroskopik Verileri†.

3 M	1 M	0.5 M	0.3 M	0.05 M	TANIM
3611* or.	3610* or.	3610 k.	3610* k.	3610* k.	Monomerik $\nu(\text{OH})$ (a)
—	3340	3340	3340	—	Polimerik (a) $\nu(\text{OH})$
—	merkezli merkezli merkezli geniş k. geniş k. geniş k.	—	—	—	
3072* çz.	3074* or.	3072* or.	3073** or.	3072** z.	$\nu(\text{CH})$ A_1 (a)
3043* or.	3042* z.	3042* z.	3042* z.	3043** z.	$\nu(\text{CH})$ A_1 (a)
3022* çz.	3021* çz.	3021* çz.	3022** om.	3022** om.	$\nu(\text{CH})$ E_1 (a)
1595* merkezli geniş k.	1500 çk.	1600 k.	1602* k.	1603* z.	$\nu(\text{CH})$ E_1 (a)
1496* k.	1495* k.	1495* k.	1495* k.	1495* or.	$\nu(\text{CH})$ A_1 (a)
—	—	—	—	—	1472 k. $\nu(\text{CH})$ B_1 (a)
1465* k.	1465* k.	1463* k.	1463* k.	1465* or.	$\nu(\text{CH})$ E_1 (b) — (b)
1360* k.	1361* or.	1360* z.	1360** om.	—	Polimerik $\delta(\text{C-O})$ (b)
1340* z.	1340* z.	1340* z.	1340* z.	1340* or.	Monomerik $\delta(\text{C-O})$
1310* z.	1310* z.	1310* çz.	1310** çz.	1308** çz.	$\nu(\text{CH})$ E_1 (a)
—	—	1255* k.	1255* k.	1257* or.	χ -Duyarlı A_1 (a)
—	—	1213* or.	1213* or.	1213* or.	Polimerik $\delta(\text{OH})$ (b)
1178* çz.	1178* z.	1178* z.	1170* or.	1172* or.	$\nu_{\text{monomeric}}$ (b) $\delta(\text{O-H})$ (b)
—	1166* z.	1165* z.	1166* çz.	1155* çz.	$\delta(\text{CH})$ a_1 (a)
1150* k.	1150* or.	1151* z.	1150* z.	1149* çz.	$\delta(\text{CH})$ E_1 (a)
1068* çk.	1069* k.	1068* z.	1068* z.	1067* çz.	$\delta(\text{CH})$ E_1 (a)
1024* çk.	1024* or.	1024* çz.	1024* çz.	—	$\delta(\text{CH})$ E_1 (a)

Tablo 3.3'in devamı

3 M	1 M	0.5 M	0.3 M	0.05 M	TANIM
999* k.	1000* or.	999* z.	1000* z.	1000* z.	ν (CC) A ₁ (a)
972* z.	972* z.	974* qz.	974* qz.	972* qz.	δ (CH) B ₂
883* z.	882* k.	882* qz.	882* qz.		δ (CH) B ₂ (a)
					810 X-Duyarlı A ₁ (a)
686* or.	686* or.	687* z.	687* z.	687* z.	δ (CC) B ₂ (a)
					650 Polimerik (OH)
618* qz.	616* qz.	618* qz.	618* qz.	618* qz.	B ₁ temel titreşimi (a)
500* or.	500* or.	501* z.	499* z.	499* qz.	B ₂ temel titreşimi (a)

† Frekans değerleri cm^{-1} cinsindendir.

çk : Çok Kuvvetli , k : Kuvvetli , or : Orta , z : Zayıf ,

qz : Çok Zayıf , qm : Omuz anlamındaki kısaltmalardır .

Ölçümlerdeki hata payı 2 cm^{-1} kadardır .

ν Gerilme titreşimini , δ düzlem-içi bükülme titreşimini , γ düzlem-dişi bükülme titreşimini , M çözelti molaritesini göstermektedir .

* 0.150 mm. kalınlıklı hücre için .

** 1 mm. kalınlıklı hücre için .

(a) : Tanım , EVANS⁽¹⁾ ve GREEN⁽²⁾ den alınmıştır .

(b) : Tanım , DAVIES⁽³⁾ den alınmıştır .

X-Duyarlı : X'in OH ya da OB olduğu izotopik yerdeğişimle kayma gösteren frekans anlamında .

(Frekans değerlerinin alındığı ilgili spektrumlar , EKLER bölümünde verilmiştir .)

birbirinden ayırilabilmesi için , hücre kalınlığının azaltılması ya da çözelti derişiminin seyreltilmesi yoluna gidilmiştir .

1 mm. lik hücrede , tam doymuş çözelti durumu olan 3 Molar ' lik fenol- CCl_4 çözeltisi için , bantlar çok şiddetli ve birbirleri ile girişmiş durumda olduğunu için , band saptaması yapılmamıştır (Ek :1)

OH grubunun gerilme titresimi , CCl_4 içindeki monomerik fenol molekülleri için , $\sim 3610 \text{ cm}^{-1}$ frekanslı bir band vermektedir^(1,2) . Bu band , biçim , şiddet ve frekans konumu açısından çözelti derişimine duyarlıdır ; yani monomerik moleküllerin hidrojen bağı yaparak oluşturdukları polimerleşme ile birlikte , OH titresim bandı özelliklerinde değişimler gözlenir .

Monomerik moleküller seyreltik çözeltilerde polimerik moleküllere oranla sayıca baskın durumdadır . Bu nedenle , seyreltik çözeltilerde monomerik moleküllere ait olan OH gerilme titresimi bandı , daha şiddetli ve keskin olarak görülmektedir . Orneğin , 0.150 mm. kalınlıklu hücrede , 3 Molarlık çözelti için , 3611 cm^{-1} frekanslı monomerik fenol moleküllerine ait olan OH gerilme titresimi bandı orta şiddette algılanırken , derişim

azaldıkça band şiddeti artar . Ancak , bu artışın derişim ile çizgisel bir artış olduğu söylenenemez . Çünkü , OH grubunun moleküler birleşmeye duyarlı olması nedeniyle , bu band için Beer-Lambert yasası geçerli değildir .

Aşırı doymuş çözelti olan 3 Molarlık çözeltide bile monomerik $\nu(\text{OH})$ bandının çıkışması ,(Bkz Ek 6) derişik çözeltilerde de monomerik moleküllerin bulunduğuunu , tüm moleküllerin polimerik yapıda olmadığını gösterir .

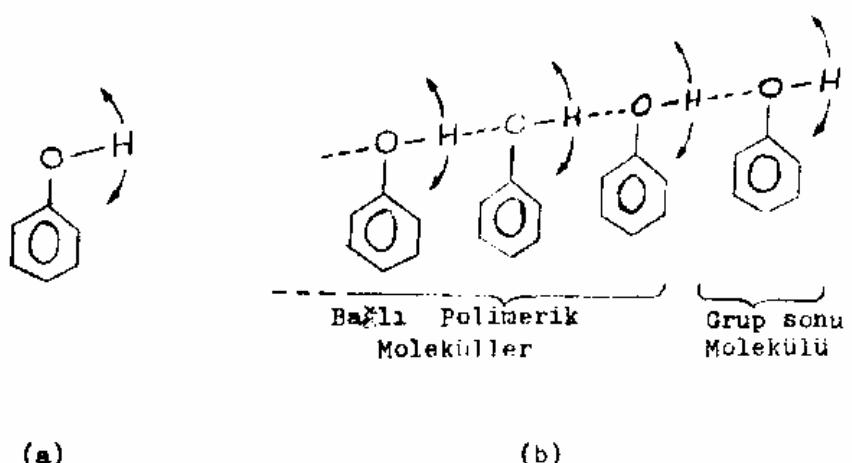
Şiddetlerin derişim ile değişimi olgusu , düzleme-içi büükülme titresimlerine ait bantlar için de söz konusudur . Örneğin , monomerik $\delta(\text{OH})$ niteliğindeki 1178 cm^{-1} . (0.150 mm. kalınlıklı hücrede , 0.5 Molar derişimli çözelti için , Bkz : Ek :8) bandı orta şiddette gözlenirken , band şiddeti (aynı hücre kalınlığı için) derişim arttıkça azalmaktadır .

Derişik çözeltilerde moleküllerarası hidrojen bağı oluşumu temeline dayanan , moleküllerarası birleşme (polimerleşme) baslar . Derişim arttıkça polimerleşme olasılığı da artar . Böylece , derişik çözeltilerde polimerleşmiş moleküllere ait , aşırı geniş ve ancak bir band merkezi ile karakterize edilebilen bantlar oluşur . Bunun aksine , sızraştık çözeltilerde monomerik moleküllere ait olan bantlar keskin yapıdadırlar ve frekansları büyük bir doğrulukla saptanabilir . Örneğin , 1 mm. lik hücre ka-

linliği için, 0.05 Molarlık fenol- CCl_4 çözeltisinde (Bkz : Ek 5) 3610 cm^{-1} de çok kuvvetli ve keskin bir biçimde oluşan monomerik $\nu(\text{OH})$ bandının, şiddeti ve keskinliği derişim artışı ile giderek azalmakta ve $\sim 3340 \text{ cm}^{-1}$, merkezli polimerik fenol moleküllerinin $\nu(\text{OH})$ titreşimlerine ait olan geniş band, derişim artışı ile baskın duruma geçmektedir, öyle ki ; 1 mm. kalınlıklu hücre için 3 Molar derişimindeki çözeltide, polimerik $\nu(\text{OH})$ bandı, $3620\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$ arasında, merkezi kesinlikle saptanamayan çok geniş bir band olarak gözlenmiştir (Bkz:Ek1) Monomerik $\nu(\text{OH})$ bandı, bu hücre kalınlığı ve bu derişim için, söz konusu polimerik band içinde kalması nedeni ile gözlenmemiştir.

1178 cm^{-1} . bandı, monomerik moleküllerde OH grubunun düzlem-içi bükülme titreşimlerine aittir⁽³⁾ DAVIES⁽³⁾, bu bandı derişim artışı ile molekülsel birleşmenin başlamasından sonra iki ayrı band olarak belirlemekte ve bu olgunun yorumunu şöyle yapmaktadır :

Her iki band molekülsel birleşmeye karşı dayalıdır. Düşük derişimli çözeltilerde çok zayıf şiddette oluşan bu bantlar için, derişim arttıkça belirgin bir şiddet artışı gözlenir. DAVIES⁽³⁾ bunlardan 1165 cm^{-1} . frekanslı bandın, polimerleşmiş moleküller için grup sonu $\delta(\text{OH})$ titreşim kipine



Şekil 3.3. (a) Monomerik Molekülün $\delta(\text{OH})$ Titresimi.
 (b) Hidrojen Bağı Oluşumu Halinde Grup Sonu OH
 ve Hidrojen Bağlı OH Gruplarının $\delta(\text{OH})$ Titresimleri.

ait olduğunu öngörmektedir (Şekil 3.3 a ve b)
 1215 cm^{-1} . bandının ise polimerik moleküllerde hidrojen bağı içindeki OH grubunun düzlem-içi bükülme kipine ait olduğu öne sürülmektedir⁽³⁾. Aynı açıklamada bu titreşim frekansının 1175 cm^{-1} . monomerik düzlem-içi bükülme titreşimi frekansından daha yüksek olması söyle açıklanmaktadır :

İki oksijen atomu arasında hidrojen atomu bulunduğunda, O-H bağının açısal hareketine daha büyük bir geri çəkirici kuvvet uygulanır. Bu kuvvet frekansta artışı neden olur. 1215 cm^{-1} . frekanslı band bu olgunun bir sonucudur. Grup sonundaki OH grubu için daha az bir geri çəkirici kuvvet söz konusudur. Bu nedenle 1165 cm^{-1} . frekanslı band, grup sonu OH'ın yaptığı düzlem-içi eşi bükülme titresimine aittir.

Ancak bu bantlar EVANS⁽¹⁾ ve GREEN⁽²⁾ tarafından başka türlü nitelendirilmektedir. EVANS⁽¹⁾, açıklamasında 1167 cm^{-1} . de gözlediği bandın A_1 simetri türündeki CH büükülme titresimine ait olduğunu belirtmekte; 1215 cm^{-1} . bandı için bir kayıt bulunmamaktadır. GREEN⁽²⁾, gözlediği 1167 cm^{-1} . bandının A_1 temel titresimine ait olduğunu belirtiyor, ve 1220 cm^{-1} . bandının ise A_2 ya da B_1 simetri türünde bir birleşim (combination) bandı olduğunu öngörüyor.

Bu çalışmada ise 1213 cm^{-1} . de gözlenen band ile 1165 cm^{-1} . ya da 1166 cm^{-1} . de gözlenmiş olan bantların, band konumu, şiddeti ve biçimini açısından derişime belirgin bir bağımlılığı algılanamamıştır. Bu nedenle, 1165 cm^{-1} . bandının temel titresim bandı, 1213 cm^{-1} . bandının ise birleşim(combination) bandı olduğu öngörlülebilir.

C-O bağı titresimleri de moleküler birleşmeden etkilenirler⁽³⁾. Örneğin 1361 cm^{-1} . bandı polimerik moleküllerdeki $\delta(\text{C}-\text{O})$ titresimine aittir. Gözeltideki monomerik moleküller için $\delta(\text{C}-\text{O})$ titresim frekansı 1330 cm^{-1} . olarak belirtilmektedir⁽³⁾. EVANS⁽¹⁾, in çalışmasında da bu görüş destekleniyor. GREEN⁽²⁾ ise 1344 cm^{-1} . bandını, B_1 simetri türünde bir temel titresim frekansı olarak belirtiyor.

Çekilen spektrumlardan, 1340 cm^{-1} bandının şiddeti, aynı hücre kalınlığı için, derişim azalıkça artmaktadır (Bkz : sırası ile Ek 3,4,5 ve Ek 6,7,8,9). Bu nedenle bu bandın monomerik moleküllerin $\delta(\text{O-O})$ titreşimine ait olduğunu öngörebilir.

3.3. Farklı Çözüçülerin Fenolün $\nu(\text{OH})$ Gerilme Titreşimi Frekansına Etkisi :

Fenol molekülünün 3653 cm^{-1} de gözlenen gaz fazındaki $\nu(\text{OH})$ band frekansı⁽¹⁾, fenol çözeltileri için spektrum çekildiğinde, çözütünün cinsine bağımlı bir değişim göstermektedir. Bu amaçla, CCl_4 , CS_2 , n-Hexane ve CH_2Cl_2 çözüçüleri kullanılarak çekilen spektrumlarda, $\nu(\text{OH})$ titreşim frekansının

Tablo 3.4. Değişik Çözüçüler İçin Gözlenen, Fenolün $\nu(\text{OH})$ değerleri ve ilgili Çözücü Sabitleri.

ÇÖZÜCÜ	ν (cm ⁻¹)	ϵ^{**}	$G \equiv \frac{\epsilon-1}{2\epsilon+1}$	$\frac{\Delta\nu}{\nu} \times 10^3$
n-Hexane	3618	1.89	0.19	9.58
CCl_4	3610	2.24	0.23	11.77
CS_2	3587	2.64	0.26	18.07
CH_2Cl_2	3580	9.08	0.42	19.98
C_6H_6	3552	2.28	0.23	27.65

ν : Ait olduğu çözelti içinde, fenolün $\nu(\text{OH})$ frekansı

ϵ : Çözütünün dielektrik sabiti

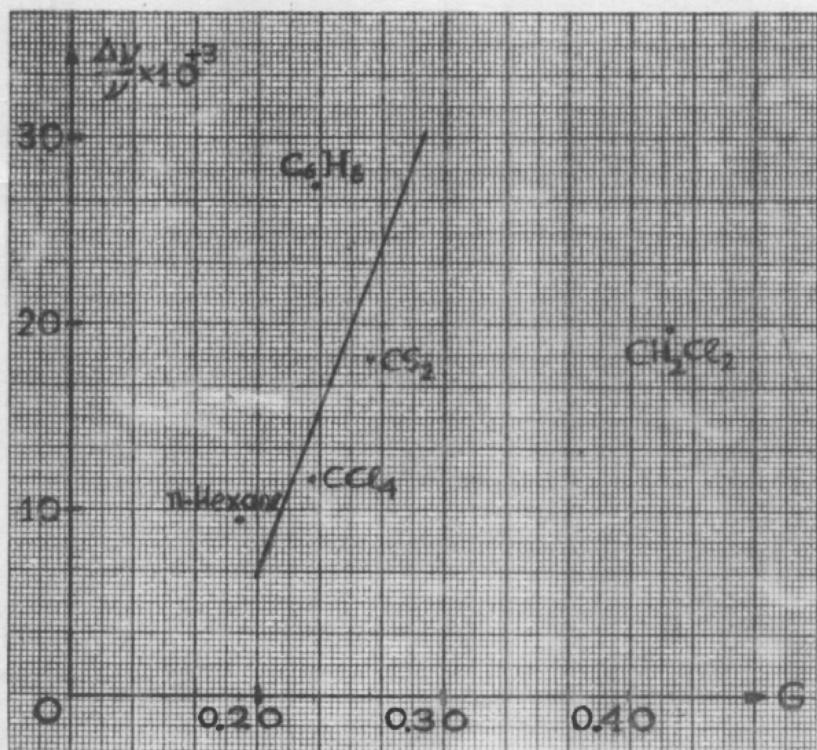
G : Çözütünün dielektrik fonksiyonu .

$\frac{\Delta\nu}{\nu}$: Gaz fazına göre $\nu(\text{OH})$ frekansının berhasil kayması

** Değerler ; Handbook of Chemistry and Physics⁽²⁾ (59 th Ed. 1978-79 CRC Press INC. Florida USA) den alınmıştır .

kayması incelenmiştir. (Bu konu ile ilgili olarak , değişik çözeltiler içindeki fenol molekülünün $\nu(\text{OH})$ frekansları Tablo 3.4 de , tablo ile ilgili spektrumlar ise , EKLER bölümünde 5,11,12,13,14 Ek No'ları ile verilmiştir .)

Dielektrik kuramı ile ilgili , sözkonusu dielektrik fonksiyonuna karşı çizilen grafik Şekil 3.4



Şekil 3.4. $G \equiv \frac{\epsilon-1}{2\epsilon+1}$ dielektrik fonksiyonuna karşı , değişik çözüçüler için gözlenen , fenolün $\nu(\text{OH})$ frekansının bağıl kaymasını gösteren grafik .

dedir . Bu grafikte , fenolinin sözkonusu beş değişik çözücü kullanılarak oluşturulan çözeltilerinde ,(0.05 Molar'lık derişimde , 1 mm. kalınlıklu hücre için) $\nu(\text{OH})$ frekans saptamaları yapılmış ve gaz fazına göre bağlı frekans kaymaları hesaplanmıştır . Grafikte C_6H_6 , CS_2 , CCl_4 ve n-Hexane için kuramla uyusum olduğu söylenebilir . Ancak , CH_2Cl_2 için kuramdan belirgin bir sapma vardır . Bu durum çözüçünün cinsinden kaynaklanmaktadır . Çünkü CH_2Cl_2 polar molekül yapısına sahip bir çözücüdür . Çözücü etkisi kuramında bu tür çözüçüler dışarlanmış olsa , spektrum çekerken bir dizi polar çözücü kullanılması halinde , elde edilecek G fonksiyonu ; kırma indisi ve dielektrik sabiti birlikte ele alınarak oluşturulmaktadır . Bu nedenle Şekil 3.4 deki grafik değerlendirilirken , CH_2Cl_2 nin bu özelliği gözönüne alınmalıdır . Klor elektronegatif bir atom olduğundan , ilk bakışta fenolinin OH grubu hidrojeninin klor ile hidrojen bağı oluşturacağı düşünülebilirse de , bu açıklama yeterli olmamaktadır . Çünkü , klor atomuna sahip olan CCl_4 için bu öngörü geçerli olmamakta ve CCl_4 için dielektrik kuramı ile daha uyumlu bir sonuç elde edilebilmektedir .

4. TARTIŞMA VE SONUÇ :

Molekül yapı araştırmaları , Mikrodalga , X- Işınları gibi yöntemler yanında , Kırmızıaltı ve Raman Spektroskopisi çalışmalarını da içerir.

Fenol molekülünün tam bir titreşim spektrumunun elde edilmesi , Raman spektrumunun incelemesi yanında , uzak kırmızıaltı bölgesinde çıkışan OH burulma titreşim kipinin⁽⁸⁾ , ayrıca üstten ve kombinasyon frekanslarının da göz önüne alınması ile olanaklıdır . Çalışmada sadece temel frekansların saptanması amaçlanmıştır , üstten ve kombinasyon frekansları ile ilgilenilmemiştir . Uzak kırmızıaltı çalışması yapma olanağı olmaması nedeni ile de , $\tau(OH)$ burulma frekansı saptanması yapılamamıştır .

Diğer yandan , çalışmada , çözelti durumu için kırmızıaltı frekansları saptanırken ortaya çıkan ve moleküllerarası etkileşmelerden kaynaklanan frekans kaymaları konusunda ; konuya ilişkin küramsal açıklamaların sadece sonuçlarının değerlendirilmesi amaçlanmaktadır . Bu nedenle , bu olguların nedenlerini açıklayan kuramların oluşturulması ya da ayrıntıları ile ilgilenilmemiştir . Çalışma , hidrojen bağı oluşumunun fenol molekülü için incelenmesi ve çözücü-özünen etkileşmesine ilişkin genel açıklamaların fenol molekülü için özelleştirilmesi ile sınırlıdır .

Titresim frekanslarının çözücü cinsine bağımlılığını araştırmaya yönelik çalışmalar, hidrojen bağı oluşumu gibi özel etkileşme türlerini dışarılar. Yani çözücü-cözünen molekülleri arasında hidrojen bağı etkileşmesi olabilirse de; bu durum, kırmızıaltı titresim frekanslarına çözücü etkisinden ayrı olarak kendi başına incelenen özel bir konudur. Hidrojen bağı oluşumu gibi özel etkileşmelerin varlığı, çözücü-cözünen etkileşmesinin açıklanması ile ilgili dielektrik kuramı öngörüsünden belirgin sapmaları ortaya çıkarmaktadır. Fenol'deki OH grubunun titresim frekansları da, çözücüye bağımlılık konusunda bu özelliği gösterirler. Bu nedenle OH titresim frekanslarında, çözücü cinsine bağımlı olarak gözlenen kayma ile, çözücüün dielektrik fonksiyonu G arasında kurulmaya çalışılan ilinti tam geçerlikte olmamaktadır. Bu ilintinin doğrusal olması, açıklamaların temel öngörüsü olmakla birlikte, fenol moleküllerinin gerek birbirleri ile, gerekse çözücü molekülleri ile oluşturdukları hidrojen bağları, beklenen doğrusallıktan sapmaların nedeni olmaktadır.

Bir başka önemli nokta; çözücü etkisine ilişkin tüm kaymaları açıklayabilecek tam geçerlikte bir kuramsal açıklamanın olmayacağıdır. Çözücü etkisi nedeni ile oluşan kayma ile ilgili kuram-

sal açıklamalar , çözüçünün belirli bir niteliğine ya da buna bağlı bir parametresine ilişkin bir ilintinin kurulmasına yönelikir . Böylece salt o nitelik (örneğin dielektrik sabiti) esas alınarak kurulmaya çalışılan ilinti , hidrojen bağlı oluşumu gibi başka özel etkileşmelerin de varlığı nedeni ile , konuya tam açıklama getirebilmekten uzak kalmaktadır .

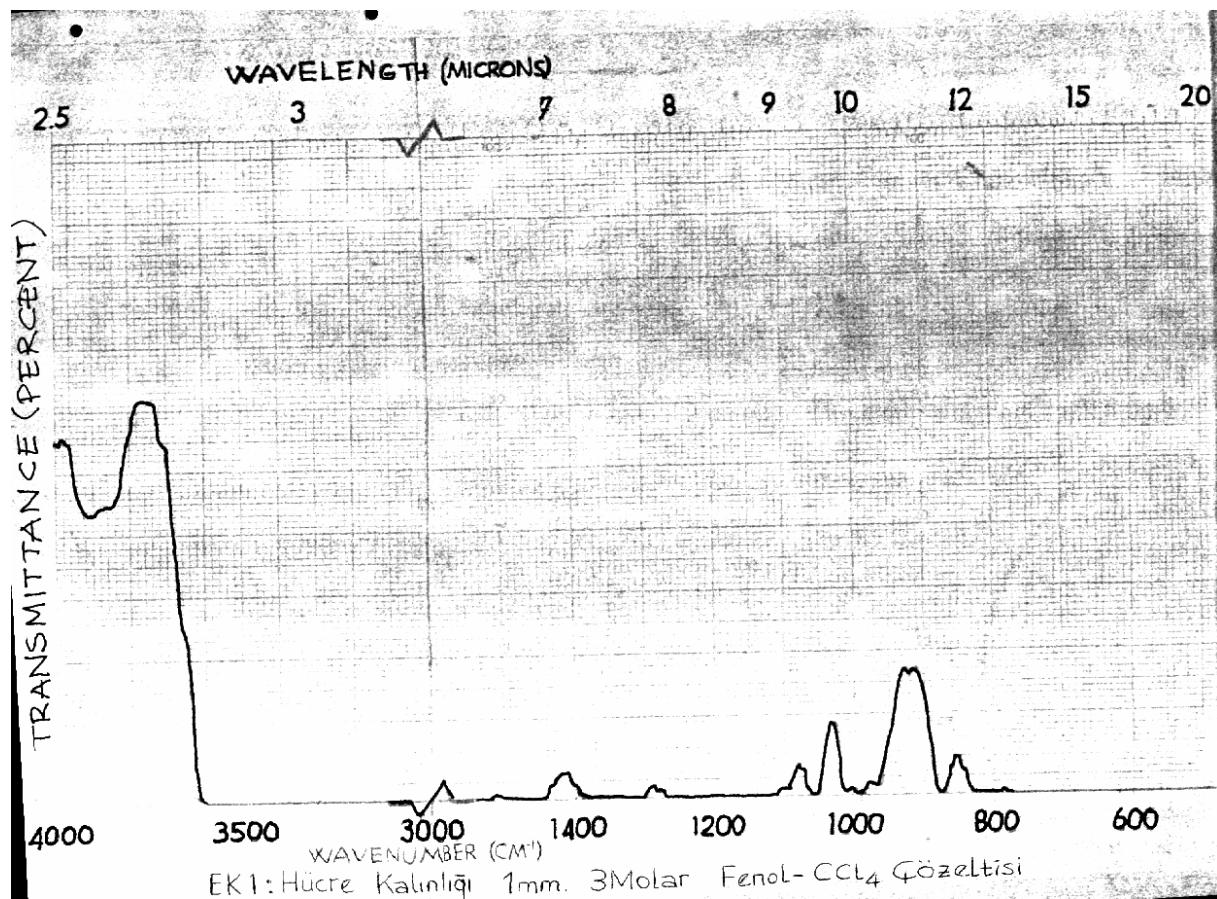
Böylece ; nitel kırmızıaltı spektroskopisi çalışmalarında , çözelti içinde spektrum almak , bir yandan kolaylık sağlarken , diğer yandan da çözeltide hidrojen bağlı oluşumu ve çözücü-çözünen etkileşmesi nedeni ile oluşan frekans kaymalarının dikkate alınması gereklidir .

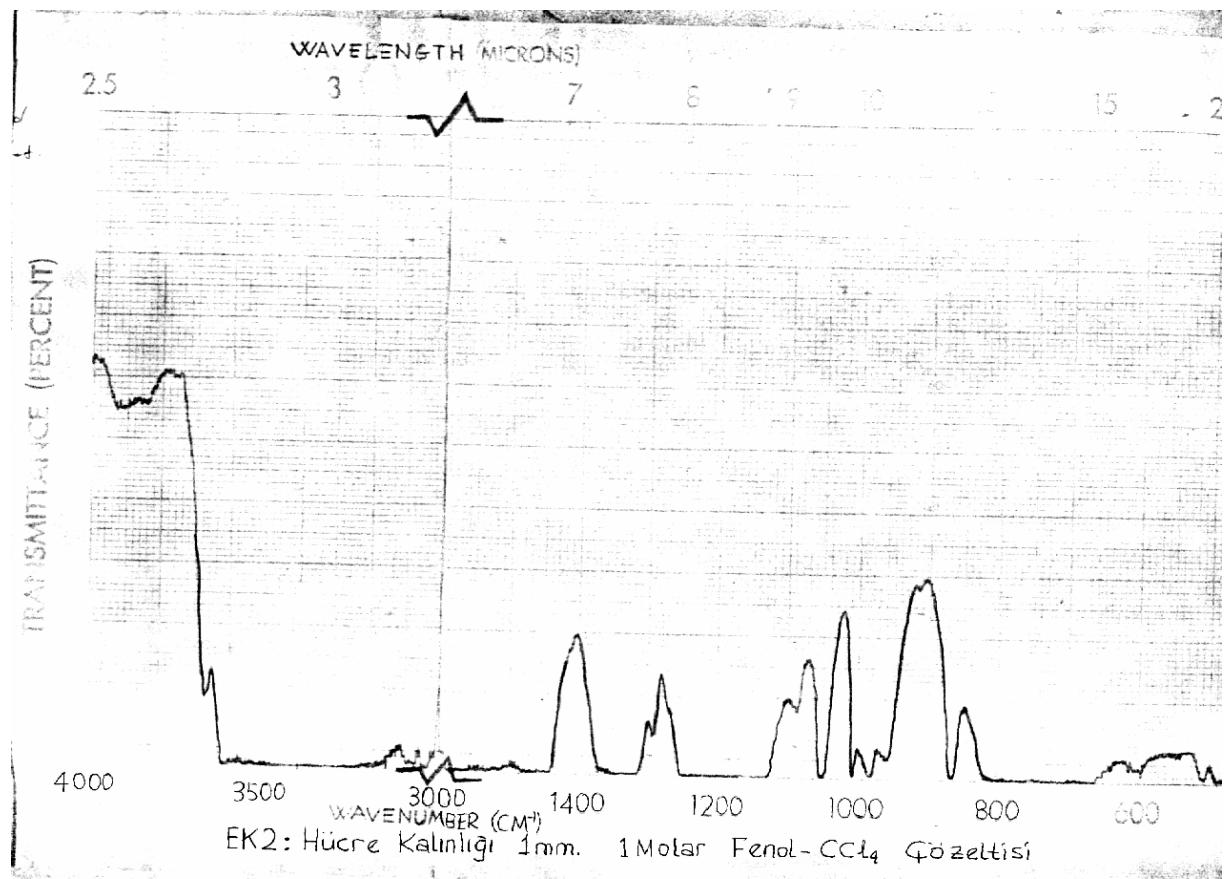
KAYNAKLAR

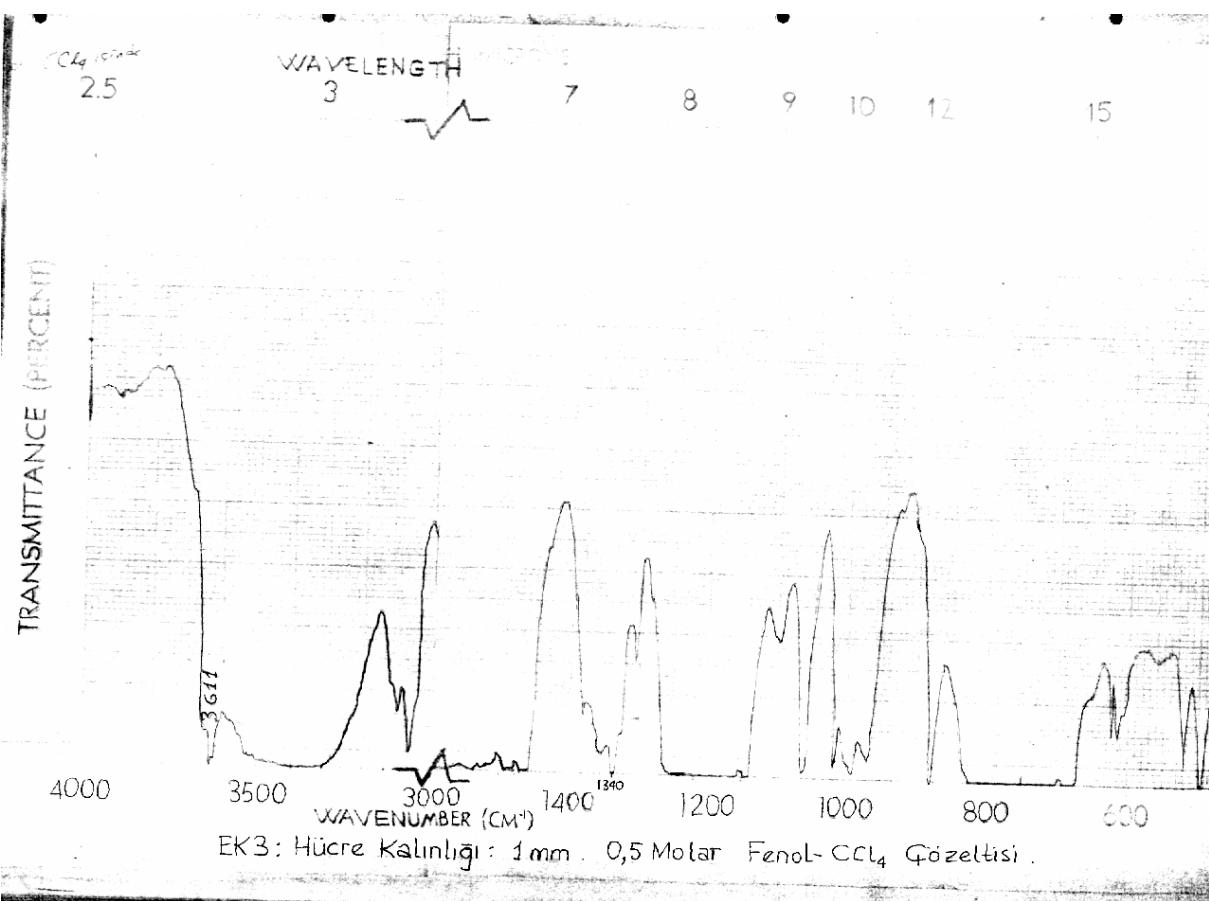
- 1) EVANS J.C.
Spectrochim. Acta. 16 , 1382 , (1960)
- 2) GREEN J.H.S.
Journal of Chem. Soc. 2236 , (1961)
- 3) DAVIES Mansel
Journal of Chem. Phys. 16 , 274 , (1948)
- 4) FATELY William G.
Pure and Appl. Chem. 36 , No:1-2 , 109 , (1973)
- 5) LIPPENCOTT E.R. , SCHORODER R.
Journal of Chem. Phys. 23 , No:6 , 1099 , (1955)
- 6) KOHLER F. , LIEBERMANN E. , SCHANO R.
Journal of Chem. Thermodyn. 7 , 241 , (1975)
- 7) OSAWA E. , YOSHIDA S.H.
Spectrochim. Acta , 23A , 2029 , (1966)
- 8) BADGER R.M. , BAUER H.S.
Journal of Chem. Phys. 5 , 839 , (1937)
- 9)BADGER R.M.
Journal of Chem. Phys. 8 , 288 , (1940)
- 10) NEMETHY G. , RAY A.
Journal of Phys. Chem. 77 , No: 1 , 64 , (1973)
- 11) KIRKWOOD John . G.
Journal of Chem. Phys. 2 , No:7 , 351 , (1934)
- 12) JACOBSEN R.J. , BRASCH J. W.
Spectrochim. Acta 21 , 1753 , (1965)
- 13) BANWELL C. N.
Fundamentals of Molecular Spectroscopy
(Mc-Graw Hill , New York , 1962) s:59
- 14) PURCELL Edward
Electricity and Magnetism.
(Mc-Graw Hill , New York , 1965) s:309
- 15) COTTON Albert.
Chemical Application of Group Theory
John Wiley and Sons. Inc. , New York , 1963) s:77

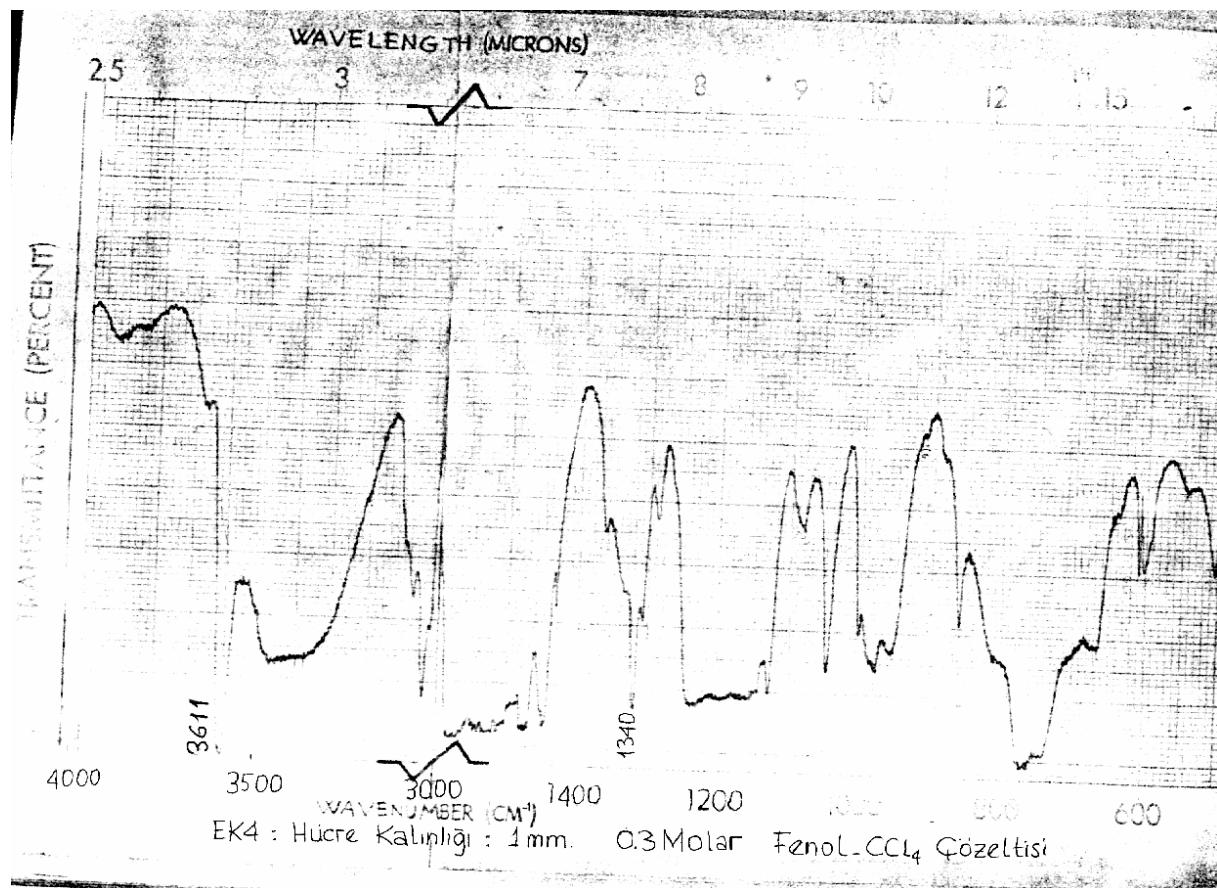
- 16) POTTS W.J. Jr.
Chemical Infrared Spectroscopy , Volume I , Techniques.
(John Wiley and Sons. Inc . New York , 1963) s:156
- 17) DAVIES Mansel .
Infrared Spectroscopy and Molecular Structure .
(Elseveir , London , 1963) s:77, 404 .
- 18) Özerkan Armağan.
(Diploma Çalışması , H.U. Fizik Enstitüsü , ANKARA , 1979)
- 19) ROGER Donald J.
Bonding Theory
(Mc-Graw Hill , New York , 1968) s:202.

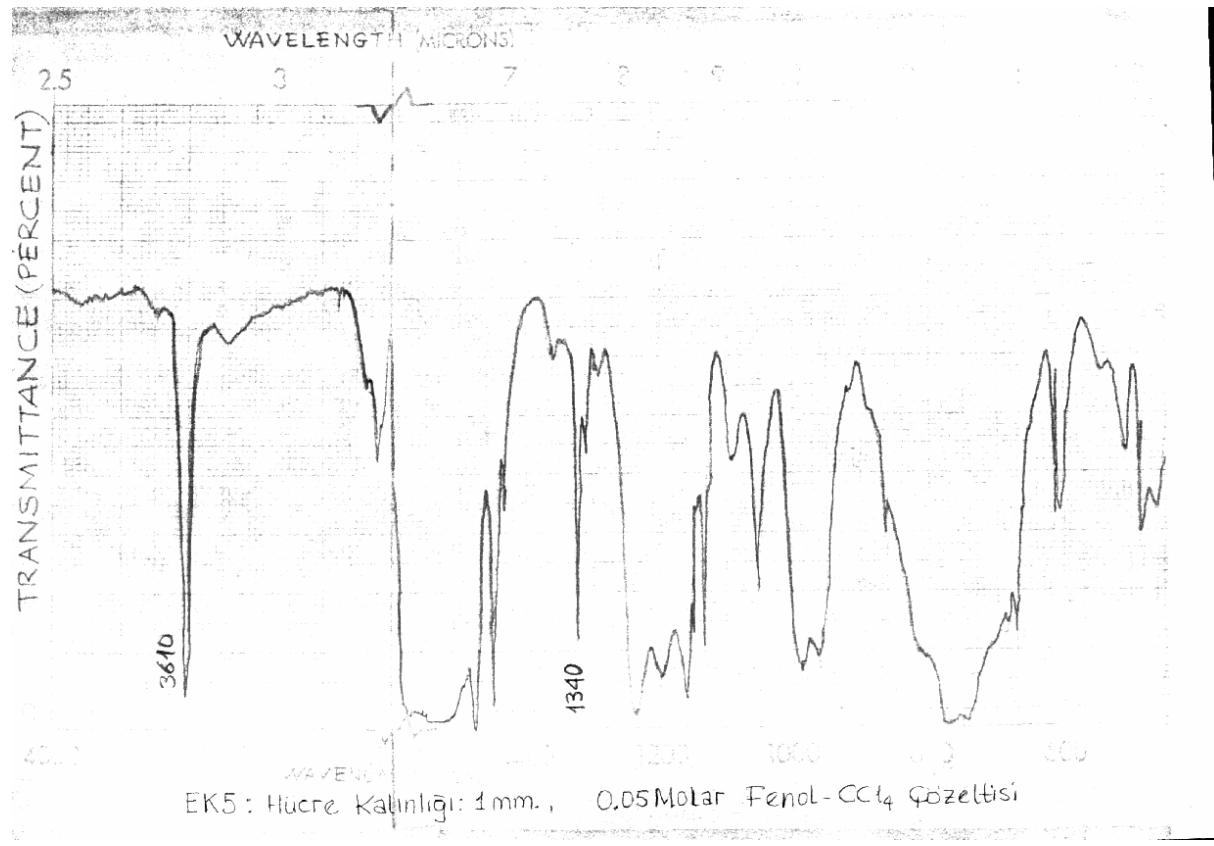
E K L E R

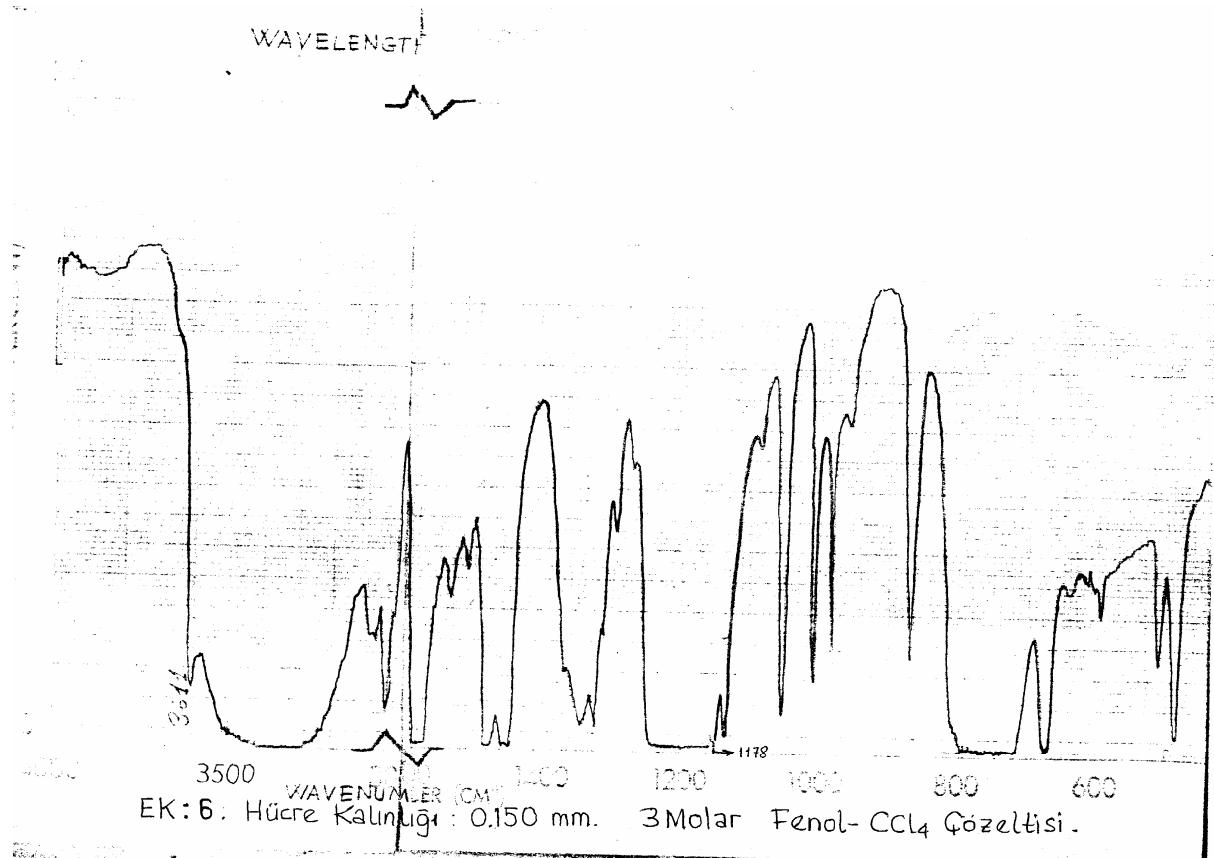


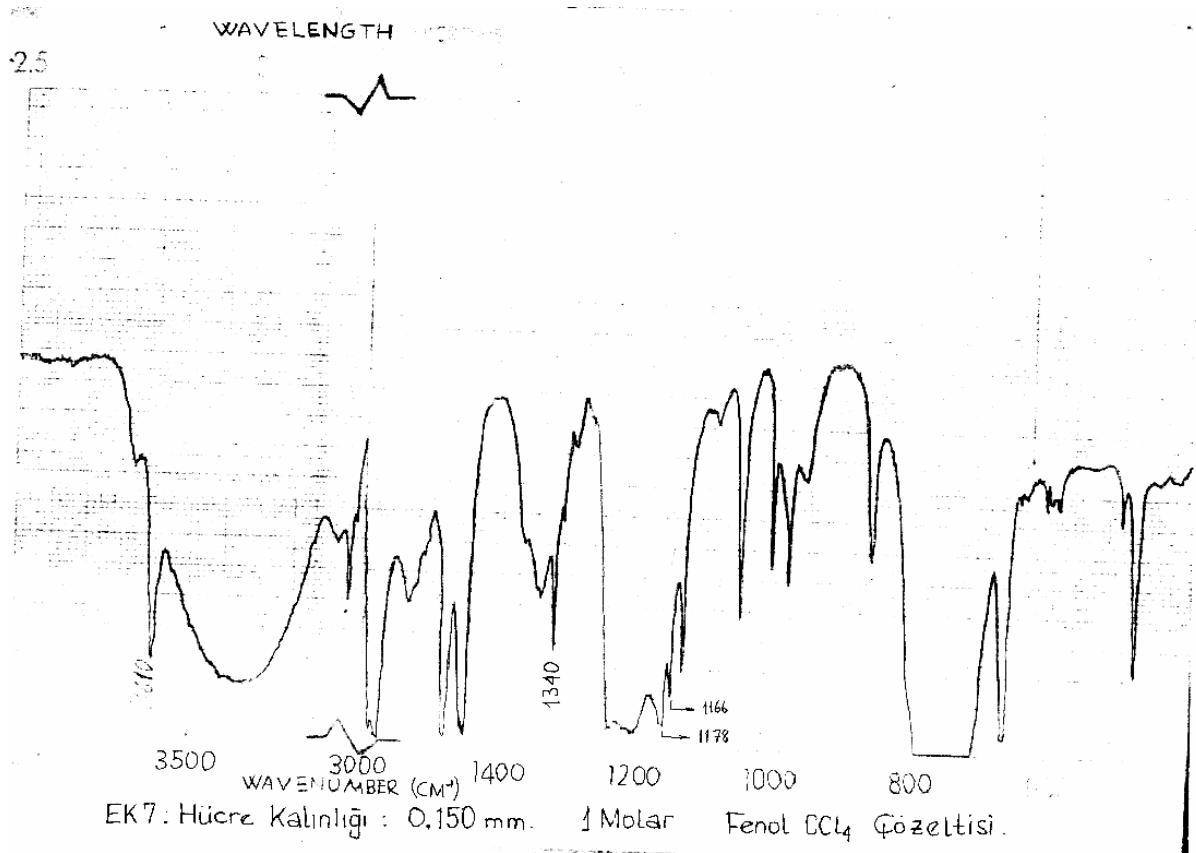


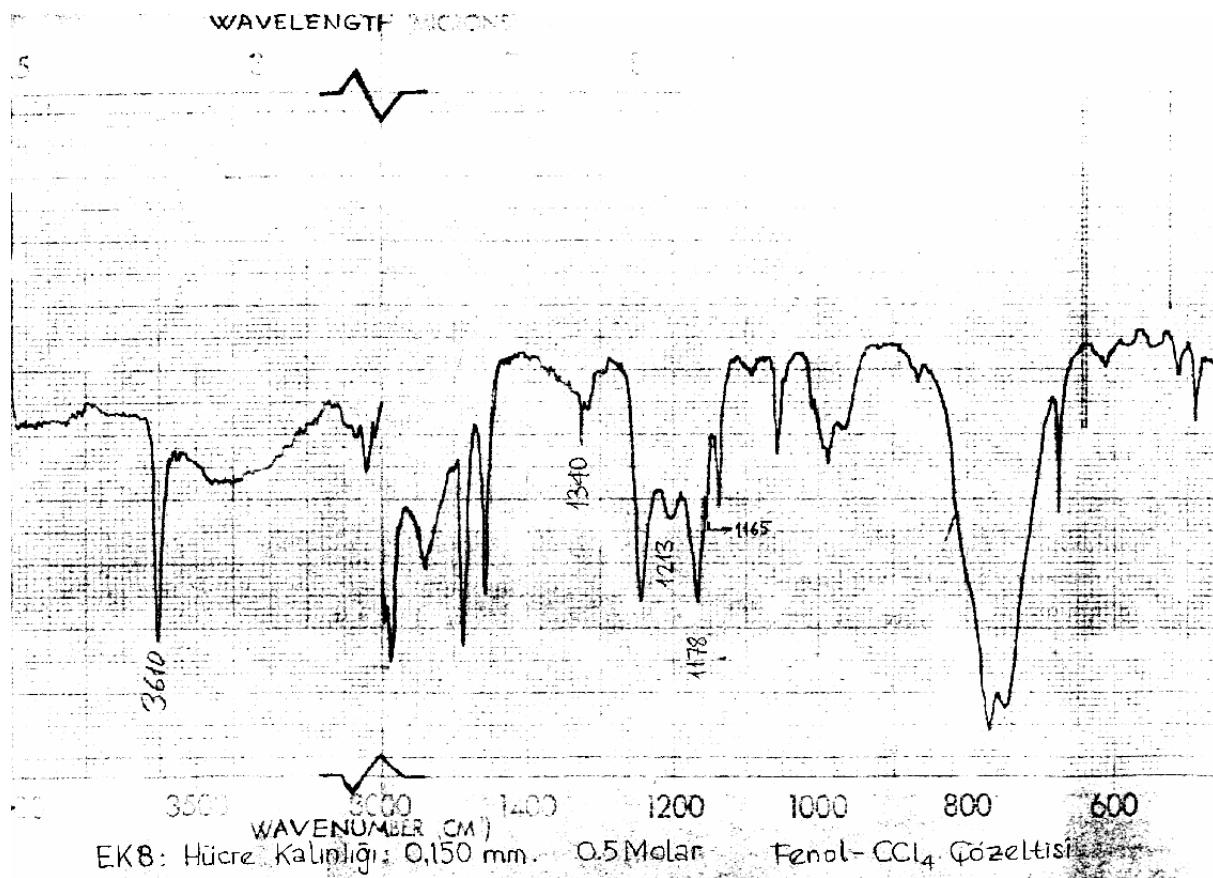


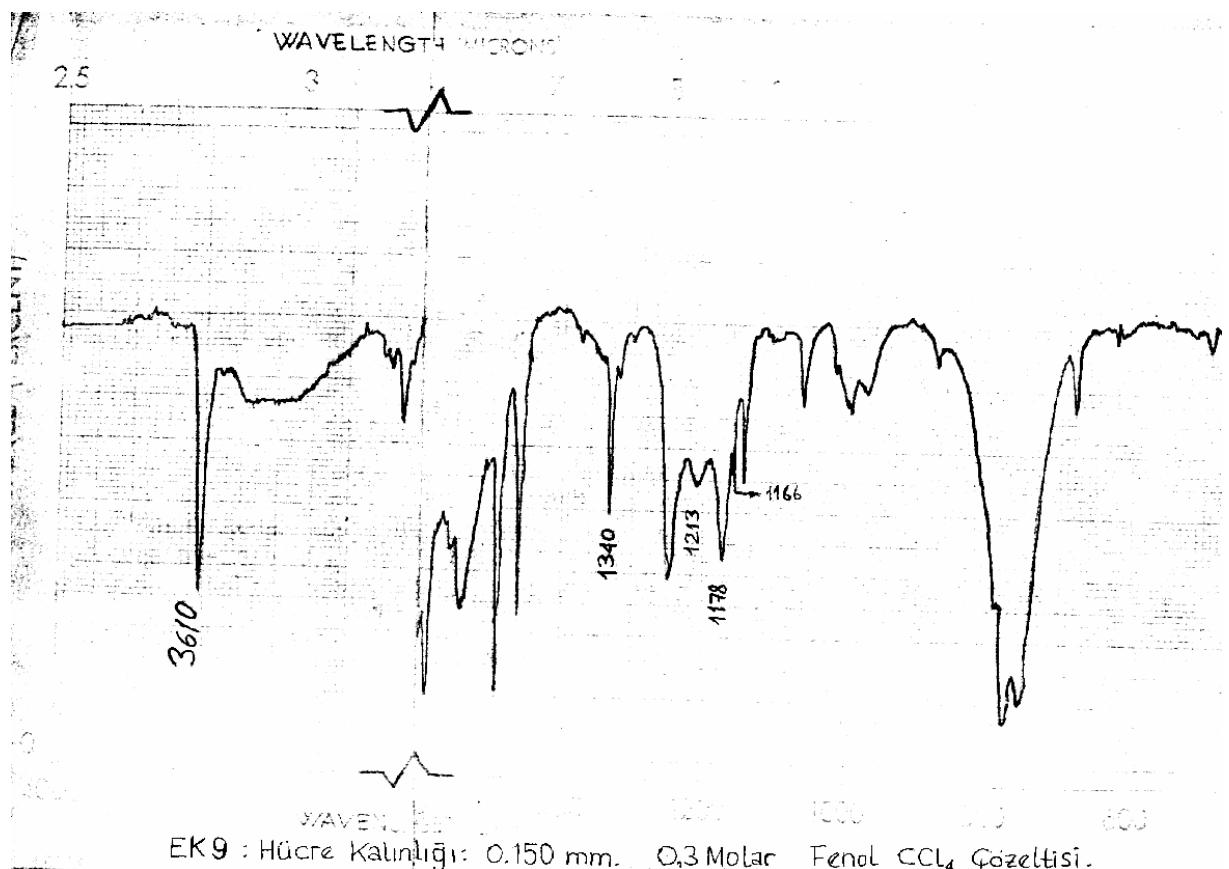




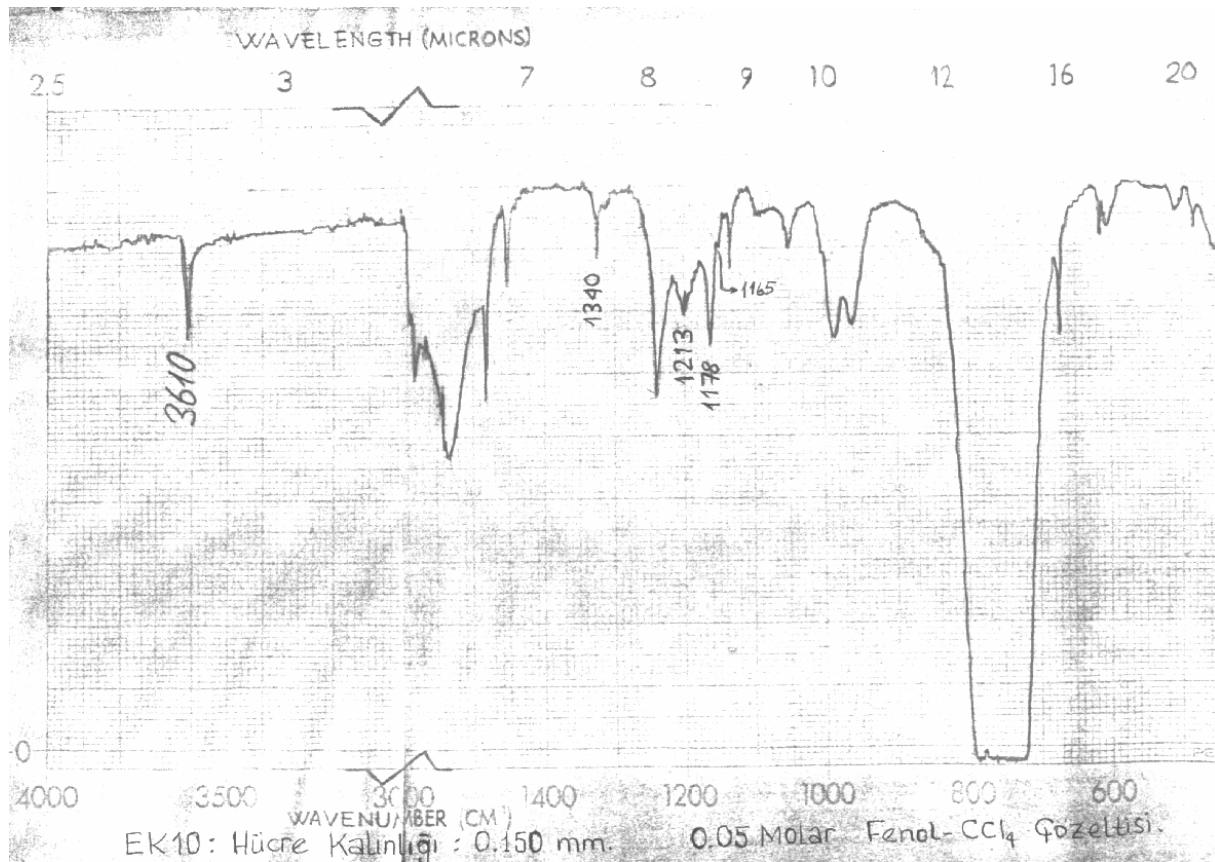


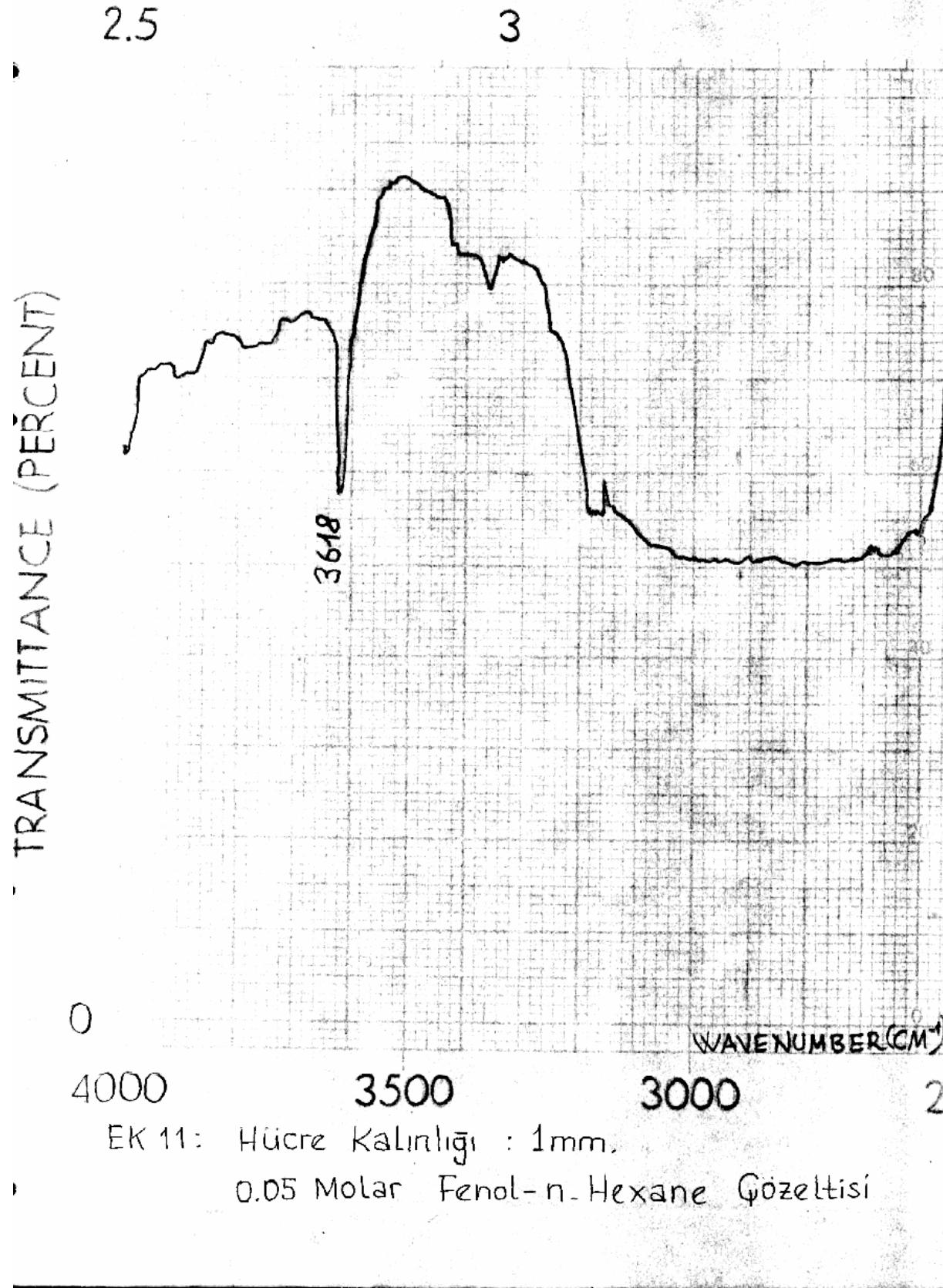






EK9 : Hücre Kalınlığı: 0.150 mm. 0.3 Molar Fenol CCl₄ Çözeltisi.

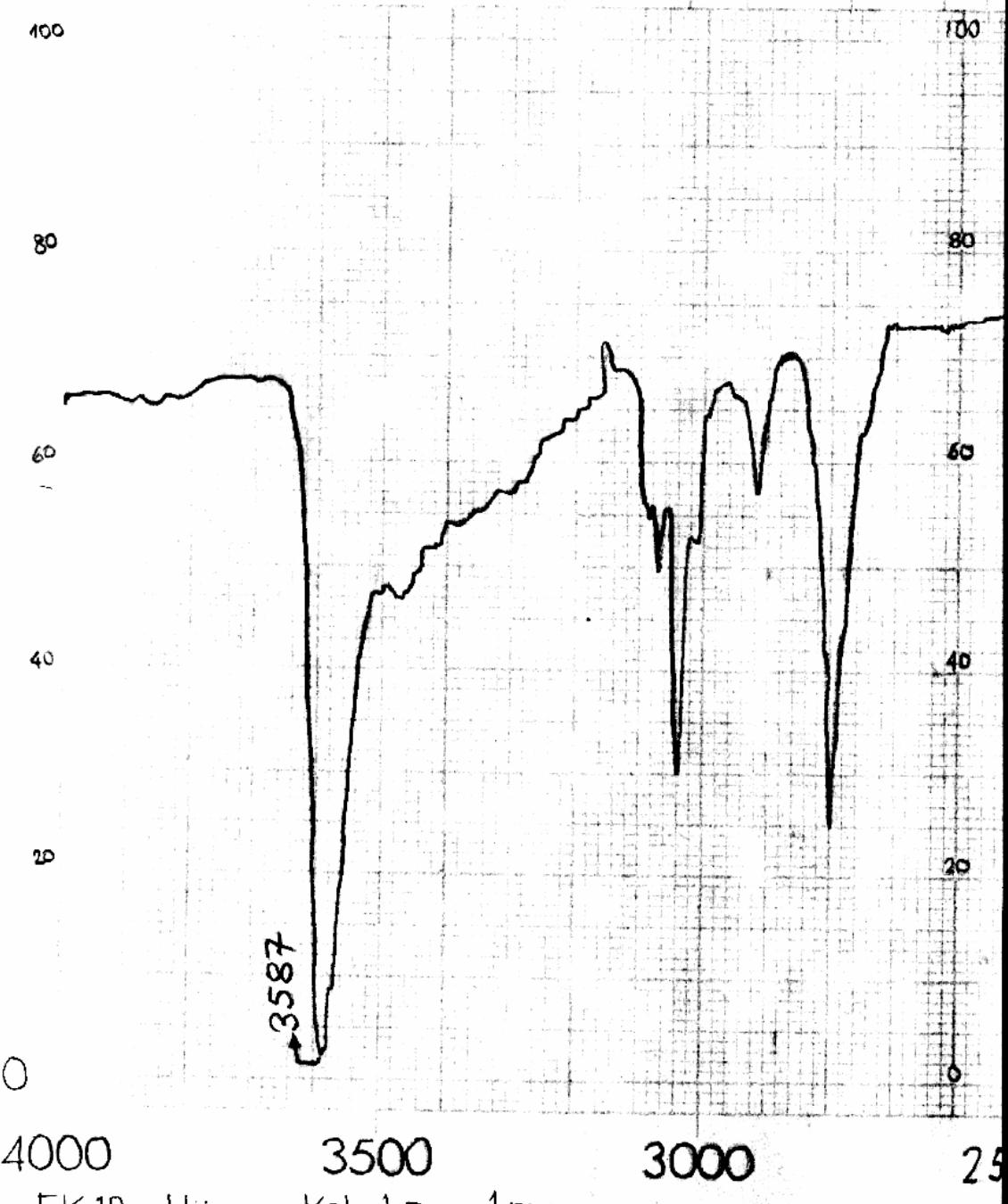




EK 11: Hücre Kalınlığı : 1mm.

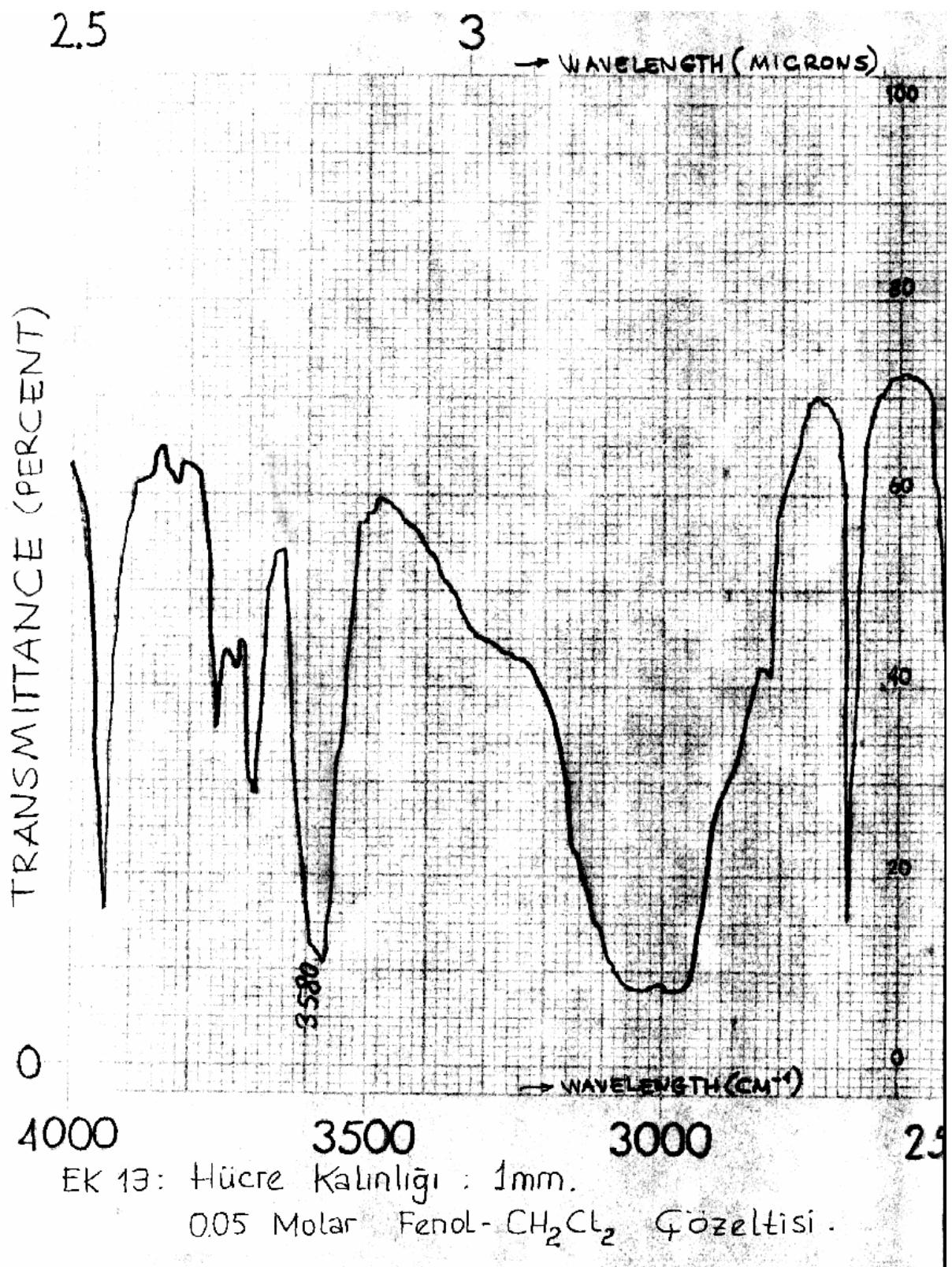
0.05 Molar Fenol-n-Hexane Gözeltisi

• TRANSMITTANCE (PERCENT)



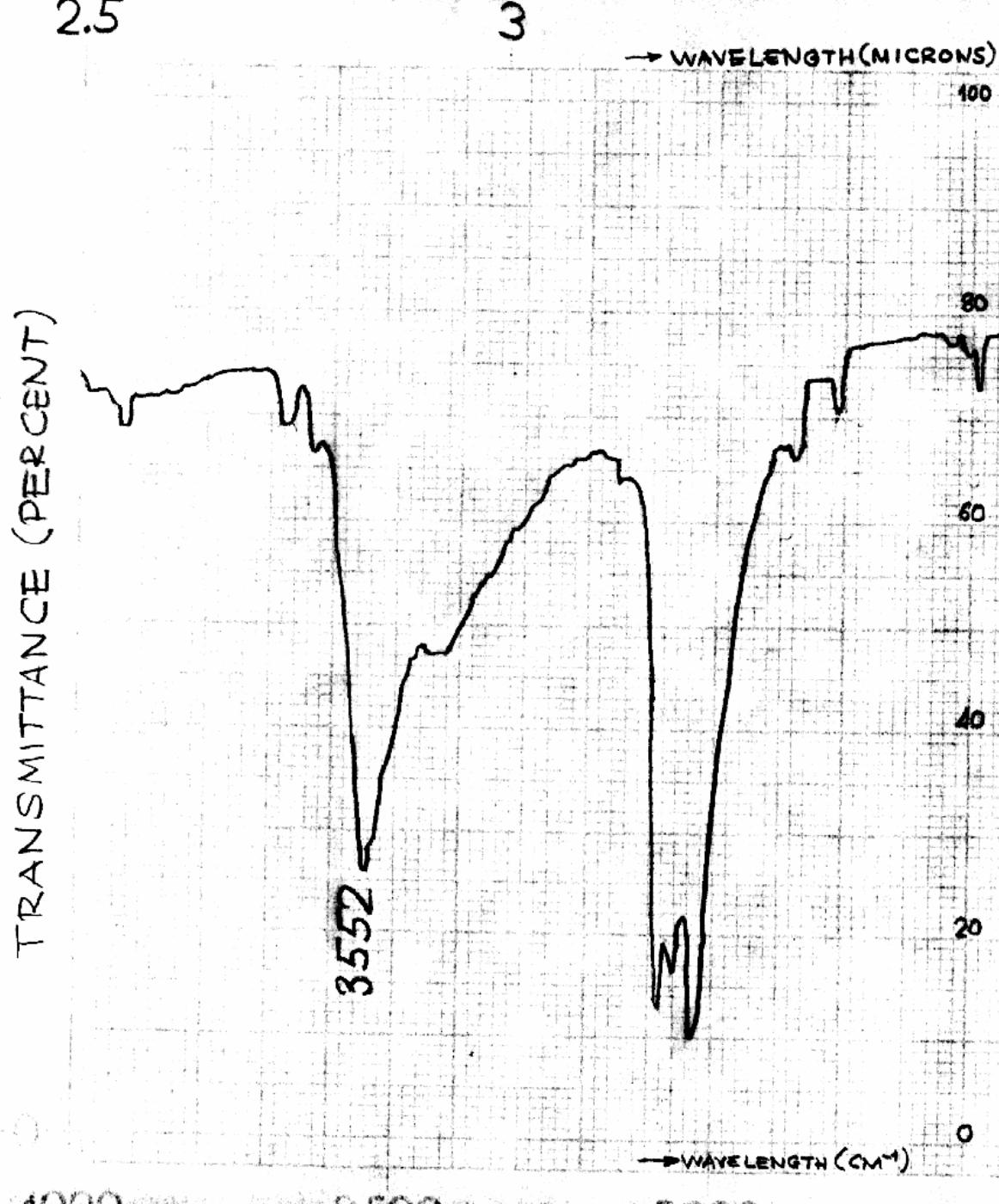
EK 12: Hücre Kalınlığı: 1 mm.

• 0.05 Molar Fenol- CS_2 çözeltisi.



EK 13: Hücre Kalınlığı : 1mm.

0.05 Molar Fenol- CH_2Cl_2 Gözeltisi .



EK 14 : Hücre Kalınlığı : 1mm.

0.05 Molar Fenol-C₆H₆ Gözeltisi.