

DENEY 16: INFRARED (KIRMIZI ÖTESİ) ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ (IR)

IR Spektroskopisi, moleküllerin, elektromanyetik spektrumun görünür bölge ile mikrodalga bölgeleri arasındaki bölgede kendilerine özgü dalga boylarında absorpsiyon yapma özelliklerine dayanır. IR bölgesi yakın IR, orta IR ve uzak IR bölgeleri olmak üzere üç kısımda incelenebilir.

	Yakın IR	Orta IR	Uzak IR
Frekans (cm-1)	14300-4000	4000-650	650-200
Dalga Boyu (mm)	0,7-2,5	2,5-15	15-100

Bir IR spektrumu, dalga sayısına karşı geçirgenliğin grafiğe alınmasıyla elde edilir. Dalga sayısı frekansla doğru orantılıdır. Bundan dolayı da IR de, frekans, yaygın bir şekilde dalga sayısı ile eş anlamlı olarak kullanılmaktadır.

$$\nu = \frac{c}{\lambda}, \quad \bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}; \quad \nu \propto \bar{\nu}$$

IR spektroskopisi organik kimyacılar tarafından kullanılan spektroskopik tekniklerin en ucuzu ve en hızlısıdır. Örnek hazırlama kolaydır. Optik izomerlerin dışında hiç bir bileşiğin IR spektrumu birbirinin aynı değildir. Bu teknikle nicel analiz de yapılabilmesine rağmen genellikle nitel uygulamalar için kullanılır.

Genel Bilgiler

Kuantlaşmış titreşim enerji düzeyleri arasındaki enerji farkı IR bölgesine karşılık gelir. Frekansları titreşim frekansına uyan ışık kaynakları bu titreşimleri uyabilir. Yani, ışık kaynağı tarafından yayılan uygun frekanstaki ışınlar moleküldeki titreşim enerji seviyelerince absorplanabilir. Bir molekülün IR ışınının absorplayabilmesi için, titre-

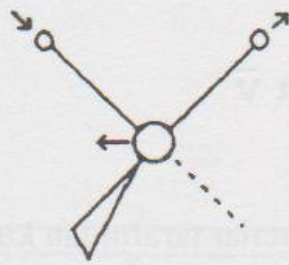
şim hareketi sırasında dipol momentinde bir değişimin olması gerekir.

Bir titreşim sırasında çekirdekler arası uzaklıklar değiştikçe ışımanın elektriksel alanı ile etkileşebilecek bir elektriksel alan oluşur. Eğer ışının frekansı moleküle ait bir titreşim frekansı ile uyuyorsa bir enerji aktarımı gerçekleşir. Bu da IR ışınının absorpsiyonu demektir. O_2 , N_2 , Cl_2 , gibi bazı moleküllerde titreşim hareketi sırasında net bir dipol moment değişimi olmaz. Bundan dolayı bu tür bileşikler IR spektroskopisiyle incelenemezler.

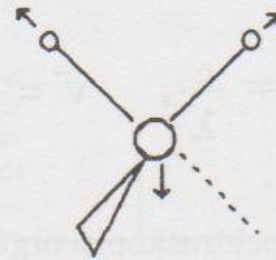
Moleküller ve Titreşim Çeşitleri

Titreşimler genel olarak iki grupta incelenebilir:

1- İki atom arasındaki bağ eksenine boyunca yalnızca atomlara arasındaki uzaklığın değiştiği **gerilme** titreşimleri



Asimetrik gerilme

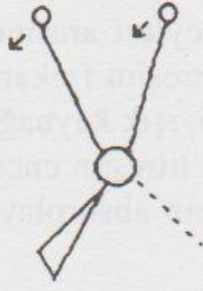


Simetrik gerilme

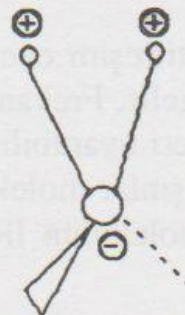
2- İki bağ arasındaki açılardan en az birinin değiştiği **eğilme ve şekil değiştirme** titreşimleri



Makaslama



Sallanma



İleri geri *
eğilme



Bükülme*

- * (+) Kağıt düzleminden size doğru çıkan ok yönünü,
 (-) ise kağıt düzlemini delen bir ok yönünü göstermektedir.

Bir bağın gerilme titreşimlerine karşılık gelen IR absorpsiyonu bandı, aynı bağın eğilme titreşimlerine karşılık gelen absorpsiyon bandından daha yüksek frekanslardadır.

Titreşim Frekansları

IR spektrumlarında absorpsiyon çizgilerinin yeri harmonik osilatörlerin mekanik teorisiyle tahmin edilebilir. Bu teori Hooke Kanunu olarak bilinmektedir. Hooke Kanunu salınımları frekansı ile atomik kütleler ve bağların kuvvet sabitleri arasındaki ilişkiyi gösterir.

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

Bu formülde;

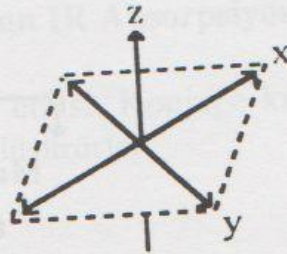
ν = titreşim frekansı (s^{-1})

k = bağ kuvveti sabiti (din/cm)

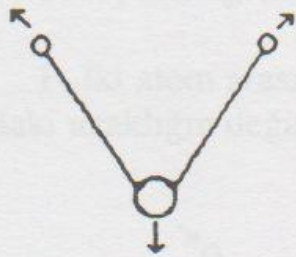
μ = indirgenmiş kütle $[(m_1 \cdot m_2) / (m_1 + m_2)]$

m_1, m_2 , 1 ve 2 atomlarının kütlesi (g)

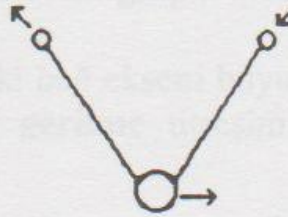
Bir moleküldeki atomlar öteleme, dönme ve titreşim olmak üzere üç tür hareket yaparlar. Bir molekülün serbestlik derecesi, tek tek atomlarının serbestlik derecelerinin toplamı kadardır. Moleküldeki atomun yerini moleküldeki diğer atomlara göre tanımlamak için kartezyen koordinatlarını (x, y, z) göz önüne almak gerekir.



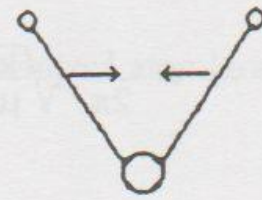
O halde n tane atoma sahip bir moleküldeki serbestlik derecesi $3n$ olmalıdır. Doğrusal olmayan moleküllerde serbestlik derecelerinin üçü eksenler boyunca ötelenmeyi, üçü eksenler etrafında dönmeyi ve geriye kalan serbestlik derecesi sayısı $(3n-6)$ da titreşimleri belirler. Doğrusal moleküllerde dönmeye karşılık gelen serbestlik derecesi, bağ eksenini boyunca dönme yasak olduğundan iki tanedir. Bu durumda titreşim serbestlik derecesi $(3n-5)$ olacaktır. Örneğin H_2O molekülü açısallık bir yapıya sahiptir. Serbestlik derecelerinin toplamı $(3n)$ 9 dur. Bunların üçü öteleme, üçü dönme ve diğer üçü $(3 \times 3 - 6)$ de titreşim hareketlerine karşılık gelmektedir.



Simetrik gerilme
 3652 cm^{-1}



Asimetrik gerilme
 3756 cm^{-1}



Makaslama
 1596 cm^{-1}

Öte yandan CO_2 molekülü doğrusaldır. $(3 \times 3 - 5) = 4$ temel titreşimin olması beklenir.



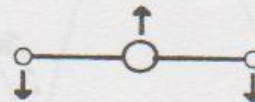
Simetrik gerilme
 1340 cm^{-1}



asimetrik gerilme
 2350 cm^{-1}



Makaslama
 666 cm^{-1}



Makaslama
 666 cm^{-1}

Burada, simetrik gerilme titreşimde molekülde net bir dipol momenti değişimi olmayacağı için bu titreşim IR aktif değildir.

Temel titreşimlerin teorik sayısı ender olarak gözlenir. Gözlenen bandların sayısı, bazen overtonlar (belli bir frekansın katları) ve iki ayrı titreşimin toplamı veya farkına karşılık gelen bandlar tarafından artırılır. Bazı durumlarda ise teorik olarak beklenen band sayısından daha az sayıda band gözlenmektedir.

1- Molekülde, net bir dipol değişimine sahip olmayan temel titreşimlerin bulunması,

2- Bazı temel titreşimlere karşılık gelen frekansların ölçülen bölge (4000 cm^{-1} - 400 cm^{-1}) içine düşmemesi,

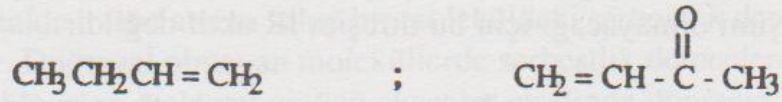
3- Bazı temel bandların şiddetlerinin görülemeyecek kadar zayıf olması veya bir titreşim bandının çok kuvvetli bir titreşim bandı tarafından örtülmesi,

4- Bir kaç titreşim bandının aynı enerjili olması veya çakışması halinde teorik band sayısında azalma olacaktır.

Gözlenen titreşim türlerinin sayısını etkileyen bir diğer faktör, molekülün içinde bulunduğu çevredir. İncelenen örneğin kristal örgü içerisinde bulunması çevre etkisini daha belirgi hale getirir. Sulu çözeltide tetrahedral yapıda bulunan (SO_4^{2-}) sülfat iyonlarının, jips kristalinde tetrahedrallığı bozulmuş, titreşimlerinin dejeneresi önlenmiştir. $3n-6=9$ titreşim beklenirken 18 titreşim bandı görülür (serbest SO_4^{2-} iyonunda ise dejenerasyon sonucu yalnızca 4 titreşim bandı gözlenmektedir).

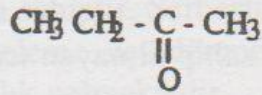
Molekül Yapısının IR Absorpsiyonuna Etkileri

1- Konjuge yapı etkisi: Konjuge kromofor gruplar absorplama frekansını $25\text{--}30\text{ cm}^{-1}$ düşürürler.



C = C gerilmesi
1647 cm^{-1}

C = C gerilmesi
1623 cm^{-1}

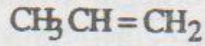


C = O gerilmesi
1710 cm^{-1}

C = O gerilmesi
1685 cm^{-1}

2- Hidrojen bağlarının etkisi: Fonksiyonel grupların hidrojen bağları yapmaları absorplama frekanslarını düşürür. Absorpsiyon bandları daha genişler ve daha belirginleşir. Moleküller arası hidrojen bağlarının IR spektrumundaki etkisi, çözeltilerin seyreltilmeleriyle minimum hale getirilebilir.

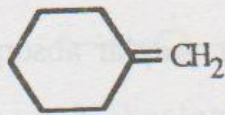
3- Kümüle etki: Kümüle bağlar absorplama frekansını yükseltir.



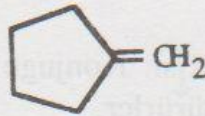
C = C gerilmesi
1650 cm^{-1}

C = C gerilmesi
1950 cm^{-1}

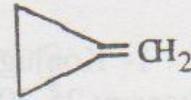
4- Halka geriliminin etkisi: Ekzosiklik çift bağlarda C = C gerilim frekansı halka gerilimi arttıkça artar.



1661 cm^{-1}

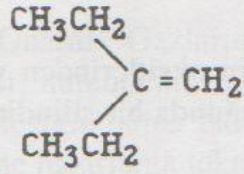


1667 cm^{-1}

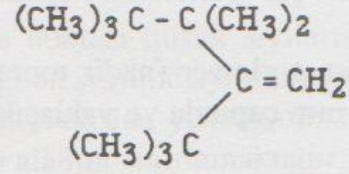


1750 cm^{-1}

5- Sterik gerilim etkisi: C = C bağı etrafındaki büyük gruplar absorplama frekansını düşürür.



1652 cm^{-1}

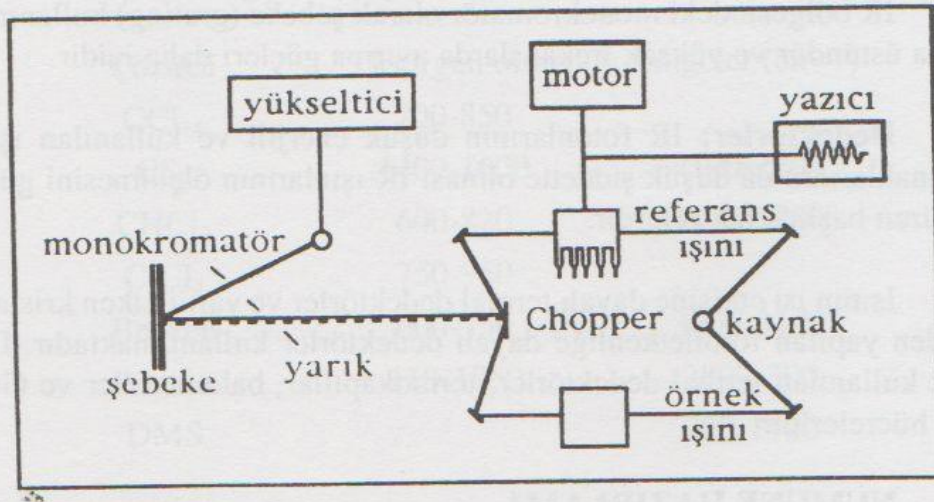


1621 cm^{-1}

IR SPEKTROMETRESİ

Bir IR spektrometresi ışık kanağı, monokromatör ve dedektör olmak üzere üç ana kısımdan oluşur.

Hemen hemen bütün IR spektrometrelerinde kaynaktan çıkan ışınlar küresel aynalar yardımıyla ikiye ayrılarak yarısı numuneden, öteki yarısı ise referanstan (genellikle hava) geçirilir. Referans ışını ve numuneden çıkan ışın monokromatörde dalga boylarına ayrılarak dedektör üzerine düşer ve elektrik sinyaline çevrilir.



Şekil 16.1. Bir Çift-Işın Yollu IR Spektrometresi

IR Işık Kaynakları: IR ışık kaynakları, 1500 ila 2000 K arasında elektriksel olarak ısıtıldıklarında IR bölgesinde ışıma yapan inert katılardır. En çok kullanılan kaynaklar;

Nernst glower (nadir toprak elementlerinin oksitlerinden yapılmış, 1-2 mm çapında ve yaklaşık 20 mm uzunluğunda bir silindir)

Globar (5 cm uzunluğunda ve 0,5 cm çapında bir silisyum karbür çubuk)

Çeşitli seramik maddeler (ışık şiddeti daha az, fakat uzun ömürlü)

Monokromatörler: Monokromatör olarak hem prizma hem de şebekeler (gratings) kullanılabilir. Cam ve kuartz, IR bölgesindeki ışığı iyi geçirmediğinden (kuartz, yakın-IR bölgesi için uygundur fakat diğer bölgelerde geçirgen değildir) prizma ve mercecek gibi optik yapılarında, bu bölgede geçirgen olan bazı kristal tuzlar kullanılır. Sodyum klorür kristalleri en uygun prizma materyalidir, fakat 20 µm ötesinde kuvvetli absorpsiyon yapar ve bu bölgede kullanılamaz. Potasyum bromür ve sodyum bromür kristalleri uzak-IR bölgesi için tercih edilebilir.

IR bölgesindeki monokromatör olarak şebeke (grating) kullanımı daha üstündür ve yüksek frekanslarda ayırma güçleri daha iyidir.

Dedektörler: IR fotonlarının düşük enerjili ve kullanılan ışık kaynaklarının da düşük şiddette olması IR ışınlarının ölçülmesini güçleştiren başlıca faktörlerdir.

Isının ısı etkisine dayalı termal dedektörler ve yarı iletken kristallerden yapılan fotoiletkenliğe dayalı dedektörler kullanılmaktadır. En çok kullanılan termal dedektörler; termokapılar, balometreler ve Golay hücreleridir.

NUMUNE HAZIRLAMA

Gaz, sıvı, katı veya bir çözeltinin IR spektrumunu almak mümkündür. IR spektroskopisinde numune hazırlama oldukça önemlidir ve

numune alma tekniği spektrumu alınacak örneğin sıvı, katı veya gaz olmasına göre değişir. Bir spektrum alınırken hangi tekniğin kullanıldığı belirtilmelidir.

Gazlar: Gazların veya kaynama noktası düşük sıvıların spektrumları, numunenin boş bir hücreye genleştirilmesiyle alınabilir. Bir çok bileşiğin buhar basınçlarının istenilen ölçüde yüksek olmaması bu numune hazırlama tekniğinin kullanım alanını sınırlamaktadır. Bu teknik daha çok sanayide baca gazlarının analizlerinde kullanılır.

Sıvılar ve Çözeltiler: Saf sıvılar iki geçirgen levha arasına 0,01 mm veya daha ince bir film halinde sıkıştırılarak hazırlanır. Bu işlem için 1-10 mg numune yeterlidir ve NaCl, AgCl gibi levhalar kullanılabilir.

Çözeltiler ise geçirgen pencereleri olan 0,1-1 mm kalınlıktaki hücrelere konur. Spektrum için gerekli numune derişimi % 0,1 - % 10 arasında olmalıdır. Saf çözücü içeren ikinci bir hücre referans ışının yoluna yerleştirilerek çözücünün spektrum üzerine etkisi giderilir.

Seçilen çözücü nem içermemeli ve ilgilenilen bölgede oldukça geçirgen olmalıdır. Yaygon olarak kullanılan bazı çözücüler ve geçirgen olmadıkları bölgeleri aşağıda verilmiştir.

Çözücü	Geçirgen olmadığı bölgeler (cm-1)	
CCL ₄	700-850	
CS ₂	1400-1600	2100-2200
CHCl ₃	600-820	1175-1250
C ₂ Cl ₄	750-950	
Benzen	600-750	3000-3100
Aseton	110-1850	2800-300
DMS		900-1100

Katılar: Uygun bir çözücüsü olmayan katı numuneler pelte, KBr diskler veya filmler halinde incelenebilir.

Pelteler, 2-5 mg katı numune öğütülüp bir damla yağ ile ezilerek hazırlanır. Elde edilen pelte, iki geçirgen tuz levha arasında sıkıştırılarak spektrumu alınır. Peltenin hazırlanmasında en çok kullanılan yağ (ağır hidrokarbon yağı) Nujol'dur.

KBr diskinin hazırlanması için 0,5 - 1,0 mg numune yaklaşık 100 mg toz haline getirilmiş kuru KBr ile karıştırılabilir. Havası emilebilen preslerde, bir kaç ton basınç altında tablet haline getirilir.

Katı filmler ise, çözücüsü uçuşu olan bir numune çözeltisinin NaCl levha üzerinde damla damla buharlaştırılması ile elde edilir. Polimerlerin ve bazı yağimsı maddelerin spektrumları bu yolla alınabilir.

NİTEL ANALİZ VE YAPI TAYİNİ

Bir maddenin IR spektrumu o maddedeki fonksiyonel grupların belirtilmesinde önemli rol oynar. Her bir grubun tayini o gruba özgü titreşim frekansı ile sağlanır. Organik ve inorganik bileşiklerde bulunan bir çok fonksiyonel grup ve atomların absorpsiyon bölgelerinin tanınması amacıyla oldukça fazla korrelasyon tablosu hazırlanmıştır.

Bir IR spektrumundaki bölgeler başlıca üç grupta incelenebilir:

- | | |
|-----------------------------|----------------------------|
| 1- Fonksiyonel grup bölgesi | 4000-1300 cm^{-1} |
| 2- Parmak izi bölgesi | 1300-910 cm^{-1} |
| 3- Aromatik bölge | 910-650 cm^{-1} |

-OH, -CH, -NH, -SH, -C=O, C=C-H ve C $\equiv$ C-H gibi yapı tayininde önemli bir çok fonksiyonel grubun karakteristik pikleri "fonksiyonel grup bölgesi"ne düşer. Parmak izi bölgesi ise oldukça karışıktır fakat IR spektrumunda, o bileşiğin "parmak izi" gibidir. Yalnızca kendisine aittir.

Bilinmeyen bir bileşiğin IR spekturumundan yapısının araştırılması aşağıda şekilde yapılabilir.

1- Karbon iskeletinin tanınması: C-H ve çeşitli C-C bağı gerilme frekansları yardımıyla bileşiğin alkan, alken, alkin veya aromatik oluşu belirlenir.

2- Fonksiyonel grupların araştırılması: C=O, -C-O, N-H, O-H, C≡N gibi önemli fonksiyonel gruplar belirlenir.

Spektrum bir bütün olarak incelenmeli, her absorpsiyon pikinin yorumu önerilen yapıyı destekleyici nitelikte olmalıdır. Spektrum çözümünde kullanabileceğiniz önemli grup frekansları (cm⁻¹) aşağıda tablo halinde sunulmuştur.

Çözücü

2800-2900	Nujol
1500-1300	Nujol

Metil ve metilen

2990-2850	-CH ₃ ve -CH ₂ -
1475-1450	asimetrik eğilme ve makaslama
1375	simetrik eğilme
1385-1370	gem-dietil dublet (ve t-bütil)
720	4 karbondan daha büyük zincirler için
743-734	propil zinciri
790-770	etil zinciri

Alkenler

3080	=CH ₂ asimetrik gerilme
3020	=CHR asimetrik gerilme
1645	RCH=CH ₂
1655	R ₂ C=CH ₂

1660	cis RCH = CHR
1675	trans RCH = CHR
1670	$R_2C = CHR$ ve $R_2C = CR_2$

Halkalı Bileşikler

3103	siklopropan asimetric gerilme
3024	siklopropan simetric gerilme
3056-2990	epoksitler
1250	epoksit, simetric halka gerilmesi
950-890	epoksit, asimetric halka gerilmesi

Alkinler

3315-3270	$\equiv C - H$
2260-2210	$C \equiv C$ Internal
2140-2100	$C \equiv C$ External

Nitriller

2300-2200	$C \equiv N$ gerilmesi
-----------	------------------------

Aromatik Hidrokarbonlar

3100-3000	C-H asimetric gerilme
2000-1650	benzen süstitüsyon bölgesi
770-730	monosüstitüe benzenler
710-690	monosüstitüe benzenler
770-735	oro-süstitüe benzenler
810-750	meta-süstitüe benzenler
710-690	meta-süstitüe benzenler
860-800	para-süstitüe benzenler

Karboniller

1900-1580	karbonil grupları
1720-1700	ketonlar
1740-1720	aldehitler
1680-1660	doymamış ketonlar
2900-2700	aldehit C-H gerilmesi
1625	β -diketonlar

Karboksilik asitler

2700-2500	-OH dimer piki
1420	COOH'da C-O gerilmesi
1300	COOH'da C-O gerilmesi
935	-OH (COOH'de düzlem dışı eğilme)

Esterler

1750-1740	ester C = O gerilmesi
1280-1000	ester C - O gerilmesi
1200	metil ester, triplet

Akloller

3639-3633	birincil alkoller (seyreltik)
3625-3620	ikincil alkoller (seyreltik)
3619-3611	üçüncül alkoller (seyreltik)
3611-3603	aromatik alkoller (seyreltik)
3500-3450	alkol (dimer)
3400-3200	alkol (polimer)
↗ 1140-1090	ikincil ve üçüncül alkoller
1065-1015	halkalı alkoller
1060-1025	birincil alkoller

Aminler

3500-3300	birincil aminler (dublet)
3500-3300	ikincil aminler (singlet)
1650-1590	N-H birincil amin deformasyonu
1650-1510	N-H ikincil amin deformasyonu
1360-1250	aromatik aminler
1280-1180	aromatik aminler
3000-2200	amonyum bandı
2820-2760	N-metil aminler

Amidler

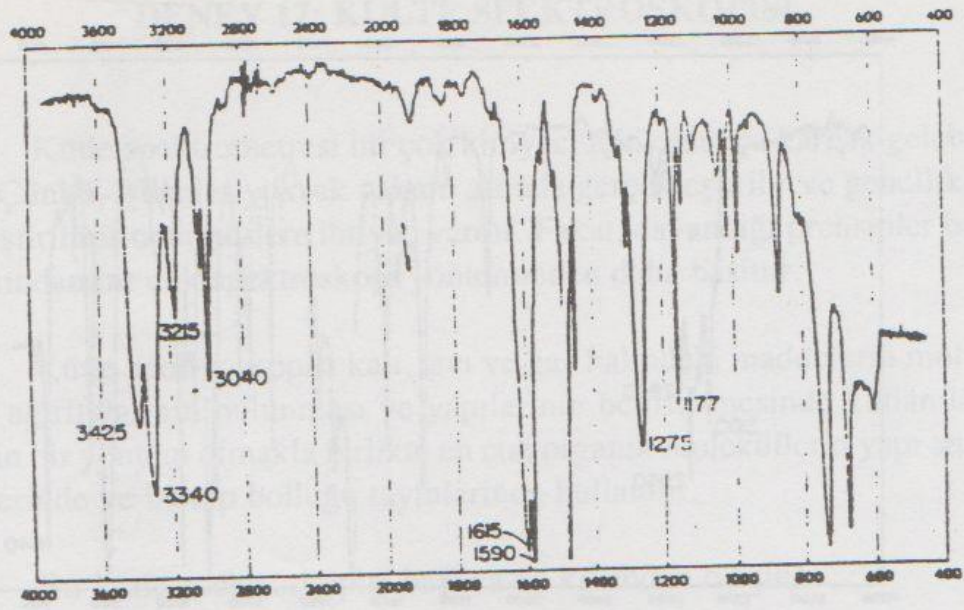
1715-1650	amid karbonili (amid, I. band)
1670-1640	amid, II. band

Klorürler

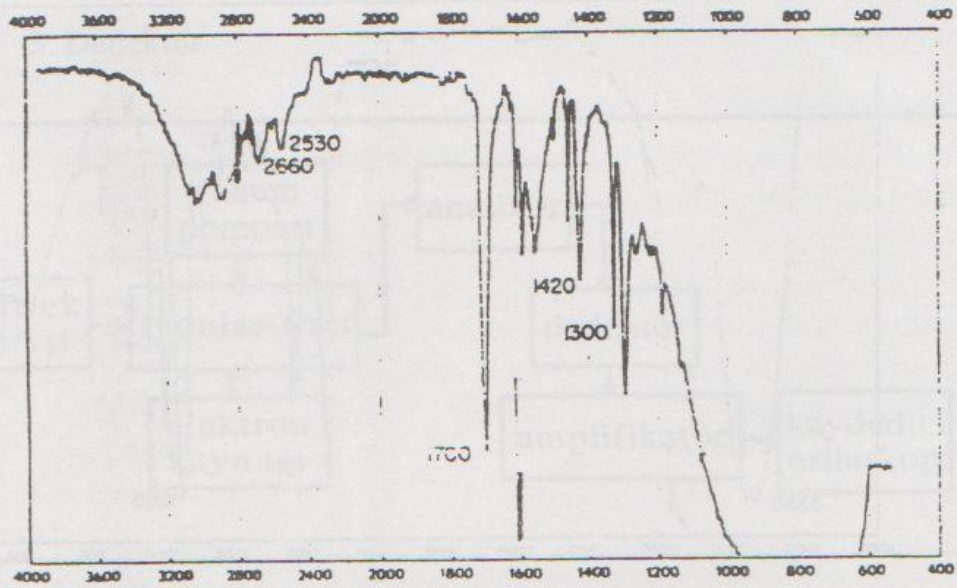
760-540	C-Cl gerilmesi
---------	----------------

Örnek olarak verilen spektrumları yorumlayınız ve daha sonra diğer spektrumların çözümüne geçiniz..

ÖRNEKLER VE PROBLEMLER



Anilin



Benzoik asit, CCl₄ içinde konsantre çözeltisi

