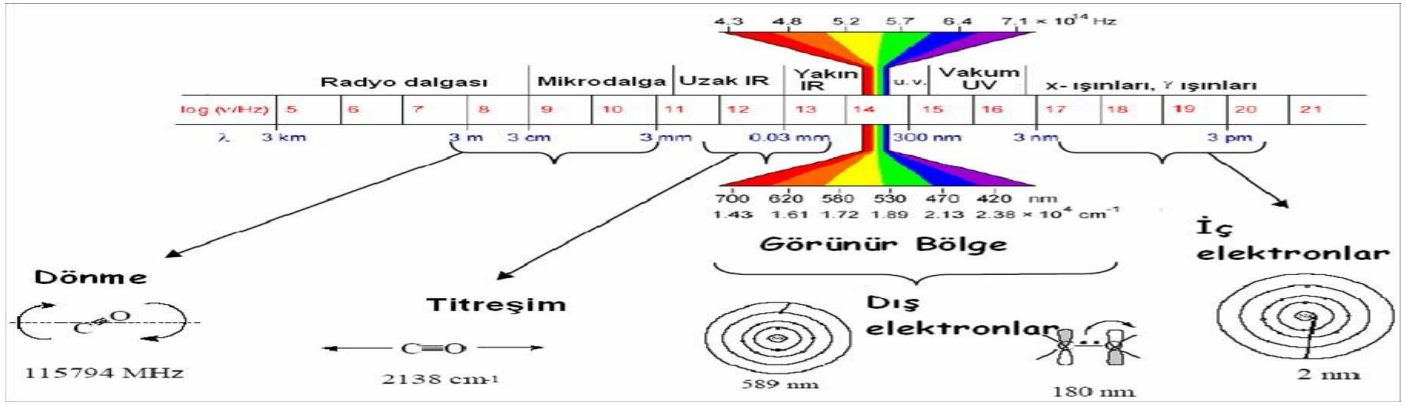


IR (KIZIL ÖTESİ) ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ İLE YAPI TAYİNİ



A.KURAMSAL BİLGİ

Çizelge 1. IR ışının alt bölgeleri

	Dalga Boyu (μm)	Dalga Sayısı(cm ⁻¹)
Yakın IR	0,78-2,5	12500-4000
Orta IR	2,5-25	4000-400
Uzak IR	25-1000	400-10

IR spektroskopisi, bağ içeren türlerin IR ışığını absorpsiyonuyla titreşim ve dönme enerji seviyelerine uyarılmalarının ölçümüne dayanan spektroskopik bir yöntemdir. IR ışığı kendi içinde, yakın orta uzak olmak üzere 3 bölgeye ayrılır (Çizelge 1)

Analitik uygulamalarda daha çok 4000 cm⁻¹ ile 400 cm⁻¹ arasında kalan orta IR bölgesi kullanılır. Uzak IR bölgesi metal ametal bağlarını içerdiği için özellikle anorganik bileşiklerin (Koordinasyon Bileşikleri) yapılarının aydınlatılması açısından önemlidir. Bu yöntem moleküler yapıdaki bileşiklerin fonksiyonel gruplarının belirlenmesinde ve de iki moleküler türün aynı olup olmadığını anlamada kullanılır.

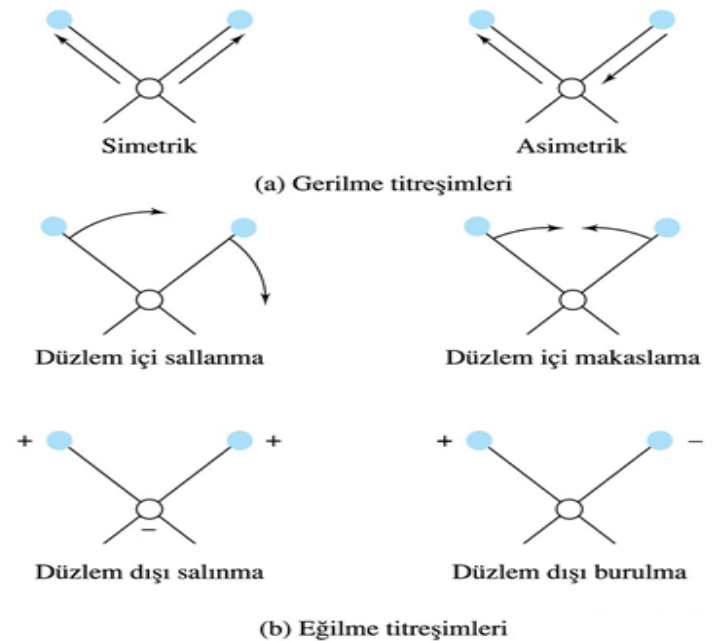
Genelde tek başına yapı aydınlatma için yeterli değildir. KN, EN, Molekül kütlesi, DD (doymamışlık derecesi) gibi bilgilerin yardımıyla ayrıca UV spektroskopisi, NMR spektroskopisi, kütle spektroskopisi gibi yöntemlerle birlikte yapıların aydınlatılmasında kullanılır.

IR Spektrumunda genelde yatay eksenle dalga sayısı, dikey eksenle % Geçirgenlik kullanılır. (Dalga sayısı(1/λ), hem enerji ve hem de frekansla doğru orantılıdır).

IR ışığının enerjisi bağ sahibi bazı türlerin titreşim ve dönme enerji seviyelerine uyarılmasına neden olur. Bu uyarılma ile bağ içeren türlerde çeşitli titreşim türleri görülür.

Moleküler Titreşim Tipleri

Titreşimler *gerilme* ve *eğilme* denilen iki grupta toplanabilir. Gerilme titreşiminde iki atom arasındaki bağ eksenı boyunca atomlar arasındaki uzaklığın devamlı değişmesi söz konusudur. Eğilme titreşimleri ise iki bağ arasındaki açının değişmesi ile karakterize edilir ve dört tiptir: *Makaslama*, *sallanma*, *salınma* ve *burkulma*. (Şekil 1)



Moleküler titreşim tipleri. Not: +, kağıt düzleminden okuyucuya doğru hareketi; -, okuyucudan kağıt düzlemine doğru hareketi göstermektedir.

Şekil 1 Gerilme ve eğilme titreşimleri

Titreşim ve Dönme Sırasında, Dipol Değişimleri

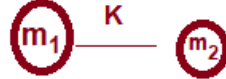
İnfrared ışığını absorplayabilmesi için bir molekölün titreşim hareketi sonucunda, molekölün dipol momentinde net bir değişme meydana gelmelidir. Sadece bu şartlar

altında, ışının değişen elektrik alanı ile molekül etkileşebilir ve moleküldeki hareketlerin birinin genliğinde bir değişmeye neden olur.

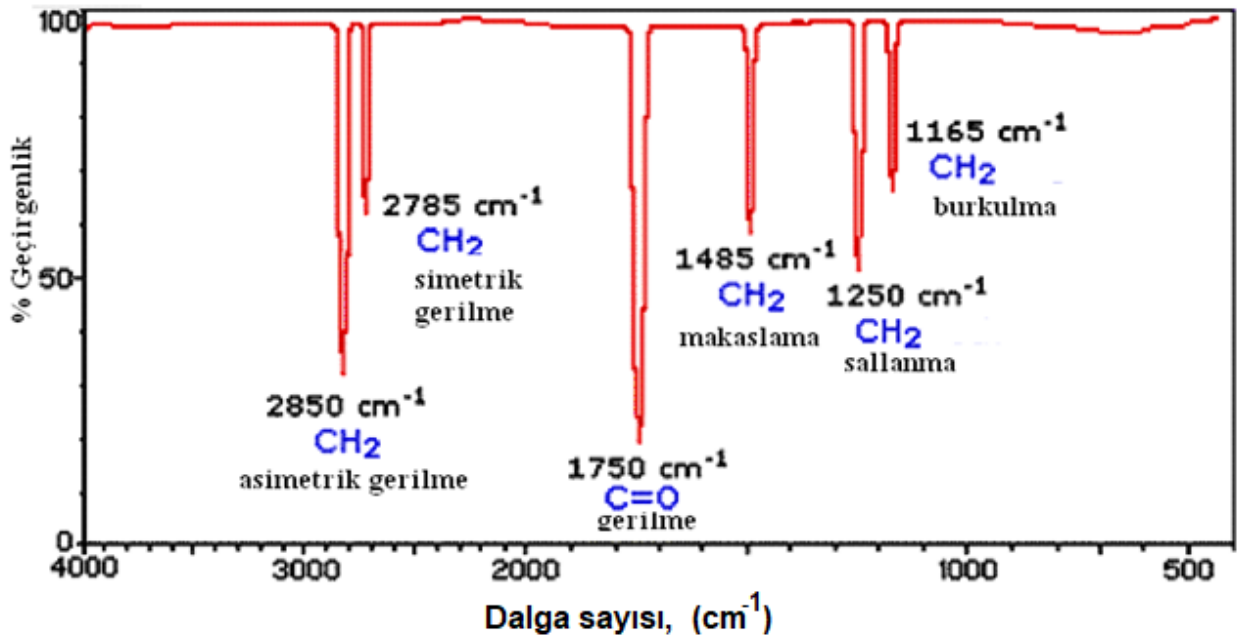
O₂ ve Cl₂ gibi homonükleer türlerin dönmesi veya titreşmesi sırasında, dipol momentlerinde net bir değişme olmaz; bu nedenle böyle bileşikler infrared bölgede absorpsiyon yapmazlar. Bu tip birkaç bileşik hariç, diğer bütün moleküler türler infrared ışını absorplarlar.

Dönme enerji seviyesinde bir değişme olabilmesi için gerekli enerji çok küçük olup 100 cm⁻¹ veya daha azdır (> 100 μm). Dönme seviyeleri kuantlı olduğundan, uzak-infrared bölgede gazların absorpsiyonu, kesin olarak birbirinden ayrılmış çizgilerle karakterize edilir. Katı veya sıvılarda moleküller arası çarpışma ve etkileşmeler, bu çizgilerin genişleyerek sürekli bir spektrum oluşmasına neden olur.

Bir titreşim sinyalinin frekansı teorik olarak hesaplanabilir.

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi} \left[\frac{K}{\mu} \right]^{1/2} = 5,3 \cdot 10^{-12} \left[\frac{K}{\mu} \right]^{1/2} \quad \mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$$


ν : frekans ; c : ışık hızı; K : bağ için kuvvet sabiti; $\bar{\nu}$ = dalga sayısı ; μ : indirgenmiş kütle ;



Şekil 2: Formaldehitin Bilisayarla hesaplanmış IR spektrumu

IR Absorpsiyon Spektroskopisinde Şekil 2 de görüldüğü gibi bir grafik elde edilir.

Doymamışlık derecesi(DD)

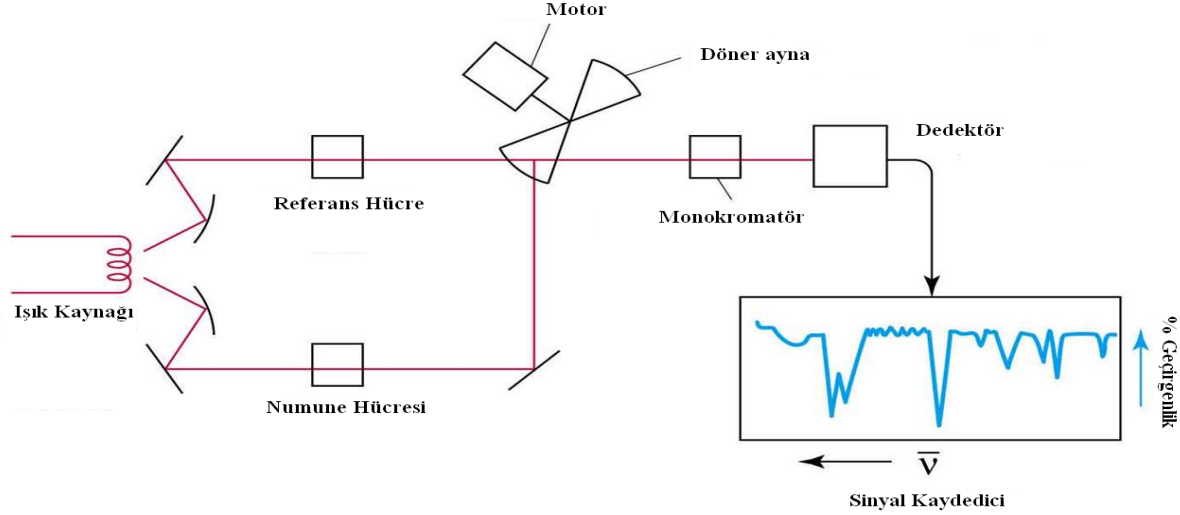
Bağ içeren türlerin çoklu bağ sayısı/doymamışlık derecesi yapı tayininde kullanılan önemli bir bilgidir. Elementel analiz sonuçları biliniyorsa moleküldeki *doymamışlık derecesi* hesaplanmalıdır. Doymamışlık derecesinin bilinmesi ile yapısından şüphelenilen maddeler daha kolay aydınlatılabilir. Doymamışlık derecesi bir moleküldeki [çift bağ sayısı + 2(üçlü bağ sayısı) + halka sayısı] olarak tanımlanır. Örneğin, benzenin doymamışlık derecesi 4, asetilenin 2 dir.

Kapalı formülü $C_aH_bN_cO_dX_e$ olan (X =halojen) bir molekülde doymamışlık derecesi, halkalı olmayan alkanlara göre H eksikliği şeklinde ifade edilir. Aşağıdaki formülle hesaplanır.(moleküldeki oksijen atomlarının doymamışlık derecesine etkisi yoktur.)

$$DD = \frac{2a - b + c - e + 2}{2}$$

B. IR ABSORPSİYON SPEKTROMETRESİ

Işık kaynağından gelen IR ışınları ışık yoluna konmuş numune tarafından absorplanır. Bu amaçla gelen ışın ve geçen ışın şiddeti ölçülür. (Şekil 3).



Şekil 3 IR Absorpsiyon Spektrometresinin şematik görünümü

Işık Kaynakları

İnfrared ışın kaynakları, elektrikle 1500 ile 2000 K'e kadar ısıtılabilen inert katılardır. Bir siyah cisminkine yakın sürekli bir ışıma oluşur. Bu sıcaklıklardaki maksimum ışın şiddeti 5000 ile 5900 cm^{-1} (2 ile $1,7 \mu\text{m}$) arasında olur. Uzun dalga boylarında şiddet, 670 cm^{-1} ($15 \mu\text{m}$)'de maksimum değerinin yaklaşık % 1 ine kadar düzenli olarak düşer. Kısa dalga boylu kısımda ise, düşüş daha hızlıdır ve şiddetteki benzer bir azalma 10000 cm^{-1} ($1 \mu\text{m}$) civarında gözlenir.

Nernst Çubuğu

Nernst çubuğu, 1 ile 2 mm çaplı ve 20 mm uzunluğunda silindirik biçimine getirilmiş nadir toprak elementlerinin oksitlerinden (ZrO_2 , Y_2O_3 , ThO_2 , CsO gibi) ibarettir. Silindirin bir ucuna dirençli bir ısıtma elemanı için yeterli elektriksel bağlantı sağlayacak platin teller gömülür. Sistemden akım geçtiğinde 1200 ile 2200 K arasında bir sıcaklık meydana gelir. Nernst kaynağı büyük bir negatif elektriksel direnç sıcaklık katsayısına sahip olup, akım istenen sıcaklığı sağlayacak büyüklüğe erişmeden önce bir dış kaynak ile donuk kırmızı bir renge kadar ısıtılmalıdır.

Globar Kaynağı

Globar, çoğunlukla 50 mm uzunluğunda ve 5 mm çapında silisyum karbür bir çubuktur. Bu da elektrikle ısıtılır (1300 ile 1500 K) ve pozitif direnç katsayısına sahip olma gibi bir üstünlüğü vardır. Öte yandan, ark yapmasını önlemek için su soğutmalı elektrik bağlantılarına gerek vardır. Globar ve Nernst kaynaklarının spektral enerjileri, Globar kaynağının çok daha büyük bir çıktı verdiği $5 \mu\text{m}$ 'nin altındaki bölge hariç birbirine yakındır.

Ayrıca, Akkor Tel Işın Kaynağı, Cıva Arkı, Tungsten Telli Lamba, Karbon Dioksit Lazer Işın Kaynağı da ışık kaynağı olarak kullanılır.

İnfrared Dedektörleri

İnfrared dedektörleri genel olarak üç tiptir: (1) termal dedektörler; (2) piroelektrik dedektörler (çok özel bir termal dedektör), (3) fotoiletken dedektörler.

Termal Dedektörler

Cevabi ışının ısıtma etkisine bağlı olan termal dedektörler en kısa dalga boylu infrared dalga boyları hariç, infrared dalga boylarının hepsini tayin etmek için kullanılırlar. Bu düzeneklerde ışın küçük bir siyah cisim tarafından absorplanır ve oluşan sıcaklık yükselmesi ölçülür. Bir spektrometreden çıkan ışın demetinin şiddeti çok küçüktür (10^{-7} ile 10^{-9} W). Bu yüzden gözlenebilir bir sıcaklık değişiminin oluşabilmesi için absorplayıcı elemanın ısı kapasitesi olabildiğince düşük olmalıdır. Absorplayıcı elemanın kalınlığını ve boyutunu en aza indirmek ve yüzeyine düşen infrared ışın demetini bu elemanın yüzeyine düşürmek için her türlü çaba harcanır. En iyi şartlar altında, sıcaklık değişimleri binde birkaç Kelvin aralığındadır.

Fotoiletken dedektörler

Infrared fotoiletken dedektör, iletken olmayan bir cam üzerine kurşun sülfür, cıva, kadmiyum tellür veya indiyum antimonit gibi yarı iletken maddelerin ince bir film halinde kaplanmasıyla hazırlanmıştır ve yarıiletken maddeyi atmosferden korumak için bir kılıf içine yerleştirilmiştir. Işının bu malzemeler tarafından absorpsiyonu iletken olmayan değerlik elektronlarını yüksek enerjili iletken seviyeye çıkarır ve böylece yarıiletkenin elektriksel direnci azalır. Tipik olarak, bir fotoiletken bir voltaj kaynağı ve bir yük direnci ile seri bağlanır ve yük direnci boyunca meydana gelen voltaj düşüşü ışın demetinin şiddetini ölçmek için kullanılır.

Monokromatörler

Monokromatör olarak optik ağ veya prizmalar kullanılır. Orta IR bölgesinde iyi bir ayırma için iki optik ağ birden kullanılmalıdır. Bunlardan birincisinde μm başına 300 çıkıntı vardır ve $2 \mu\text{m}$ ile $5 \mu\text{m}$ arasındaki dalga boylarını ayırırlar. İkincisinde ise 100 çıkıntı vardır. Ve $5 \mu\text{m}$ ile $15 \mu\text{m}$ arasındaki dalga boyları ayırır. Bunlar sırasıyla devreye girerler.

Numune Hazırlama ve Ölçme Teknikleri

Infrared spektroskopisi ile gaz, sıvı ve katı örnekler incelenebilir. Bunun için sıvı numunede ölçüm pencereleri, katıda pellet haline getirme, gaz numunde ise özel düzenek kullanılır. Ayrıca Katı numunelerin herhangi bir işleme konmadan ölçüldüğü ATR (zayıflatılmış toplam yansıma) tekniği de kullanılır.

Sıvı numunelerin ölçülmesi; Sıvılar saf halde inceleniyorsa, kalınlığı yaklaşık 0,02 mm olan hücreler, çözeltilerin spektrumunun çekildiği durumlarda ise, kalınlığı yaklaşık 0,50 mm olan hücreler örnek kabı olarak kullanılır. Örnek kabının penceresi olarak sık kullanılan ve infrared bölgesinde geçirgen olduğu bilinen alkali halojenürlerin (NaCl, KBr) nem çekici maddeler olduğu bilinmeli ve bunlar kuru bir ortamda kullanılmalıdır. AgCl ışık ile uzun bir süre etkileştiğinde kararmakla beraber, nemli ortamlarda ve sulu çözeltilerde pencere malzemesi olarak kullanılır. 600 cm^{-1} ile 33 cm^{-1} arasındaki ışınları geçiren polietilen ise uzak IR bölgesinde kullanılması uygun olan bir malzemedir. Katılar çözülerek de sıvı hale getirilebilir. Bu bölgede en uygun çözücüler, polar olmayan ve hidrojen içermeyen CS_2 ve CCl_4 gibi çözücülerdir. CS_2 1350 cm^{-1} - 400 cm^{-1} arasında CCl_4 ise 4000 cm^{-1} ile 1335 cm^{-1} arasında geçirgendir. Bu yüzden tüm infrared bölgesinde spektral bilgilerin elde edilmesi için her iki çözücüde hazırlanmış çözeltiler ile ölçüm yapılır. CCl_4 ve CS_2 de çözünmeyen maddeler için başka çözücüler kullanılırken çözücünün kendisinin ışığı absorpladığı bölgelerde ölçüm yapılamaz. Su, infrared spektroskopisinde (kendi geniş bir absorpsiyon bandı olduğu için) kullanılması uygun olmayan bir çözücüdür.

Gaz numunelerin ölçülmesi; pencereleri uygun malzemeden yapılmış ve uzun silindir biçimindeki kaplarda gerçekleştirilir. Işık yolunu arttırmak için bu silindirlerin içine ışığı yansıtarak ilerleten aynalar da yerleştirilebilir.

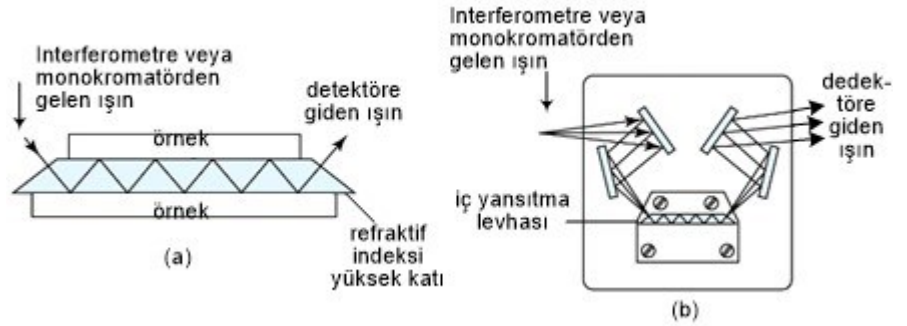
Katı örneklerin ölçülmesi : çok ince toz haline getirilmiş bir örneğin KBr ile karıştırıldıktan sonra basınç altında oluşturulmuş tabletleri ile yapılır. Birkaç mg ağırlığındaki katı örnek, birkaç yüz mg kuru KBr ile iyice karıştırılır ve bir preste birkaç tonluk basınç uygulanarak 0,5 mm kalınlığında ve 1 cm çapında bir tablet haline getirilir. KBr nem çekici olduğundan, bazen örnek AgCl tabletleri halinde hazırlanabilir. Katı örnekler ayrıca Nujol gibi mineral yağlar içinde asılı hale getirilerek de incelenebilir. Bu durumda Nujol ün kendisine ait infrared absorpsiyon bantlarının göz önünde tutulmalıdır.

$$\eta_i = \frac{c}{V_i}$$

Zayıflatılmış Toplam Yansımali Ölçüm (ATR): Işının bir kısmı, bir ortamdan kırma indisi farklı diğer ortama geçerken yansır. Işının yansıma oranı kırma indislerinin farkıyla artar. Işının girdiği derinlik, ışının dalga boyuna, iki maddenin kırma indislerine ve gelen ışının yüzeyle yaptığı açıya bağlı olarak değişir; derinlik bir dalga boyunun kesirlerinden bir kaç dalga boyuna kadar olabilir.

Şekil 4 (a)'da, örnek, kırma indisi yüksek şeffaf bir kristal maddenin arasına konur. Kristal, talyum bromür/talyum iyodürün (veya Ge, veya ZnSe) karışık bir kristalidir. Işının, geliş açısı ayarlanarak kristalden geçip dedektöre ulaşınca kadar çok sayıda yansıması sağlanır. Her yansımada ışın absorblanır ve zayıflar.

Şekil-4(b), iç yansıtma ölçmelerinin yapılmasını sağlayan bir adaptörün optik diyagramıdır; sistem infrared spektrometrelerin çoğunda hücre bölmesine yerleştirilebilecek şekilde hazırlanmıştır. Gelen ışının açısı 30, 45 veya 60 derecelerde olabilir. Bu amaçla kullanılabilen sıvı hücreleri de vardır.



Şekil 4: İç yansıtmalı ATR sistemi

İç-yansıtma spektrumları , normal absorpsiyon spektrumlarına kısmen benzerler, fakat aynısı değildirler. Aynı pikler elde edildiğinde, piklerin şiddetleri farklı olur. Absorbanslar gelen ışının açısına bağlıdır, fakat örneğin kalınlığına bağlı değildir; çünkü ışın örneğin ancak bir kaç mikrometrelik bir kısmına girebilir.

C.DENEY : IR Absorpsiyon spektroskopisi ile yapı tayini

Cihaz: iD5 ATR, Nicolet iS5 spektrometre (Şekil 5)

Çoklu kristal seçenekleri: elmas laminat, çinko selenit, germanyum, silikon



Şekil 5. ATR başlıklı IR spektrometre

İŞLEM

ATR ile ölçüm

Analize başlamadan önce numunenin ekleneceği yüzey, bir peçeteye etanolle silinir ve kuruması beklenir. Cihaz açılır ve ışık kaynağının ısınması için bir süre beklenir. Numune yüzeye eklenmeden önce hangi ortamda analiz yapılacaksa o ortamın baseline'ı (havadan ya da çözücünden gelebilecek diğer titreşimlerin sıfırlanması) alınır, ayarlanır. Daha sonra yüzeyin üzeri kapanacak kadar katı ya da sıvı numune eklenir. Analiz başlatılır, IR spektrumu elde edilir ve kayıt edilir.

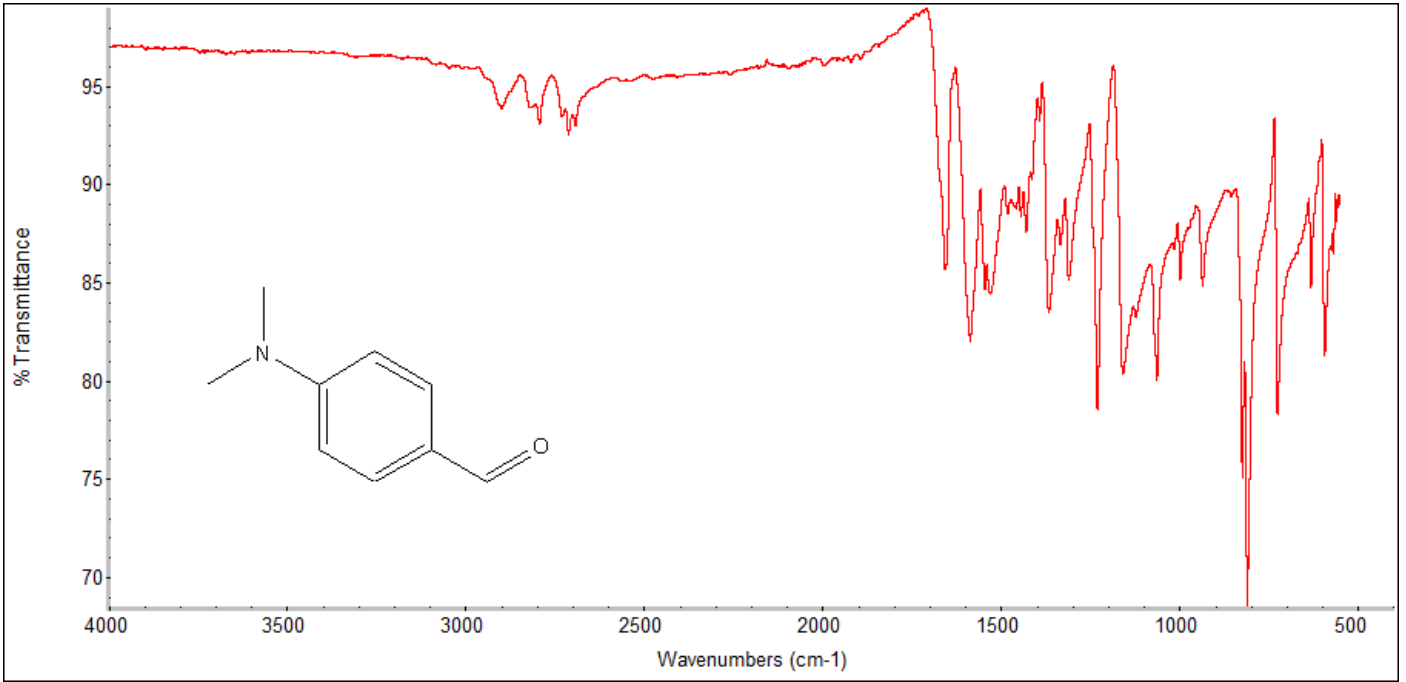
Normal ölçüm;

Cihaz açılır ve ışık kaynağının ısınması için bir süre beklenir. Pelet hazırlanarak analizler yapılacağı için 1 gece önceden etüvde 150°C'ta 8-10 saat kurutulmuş KBr kullanılır.

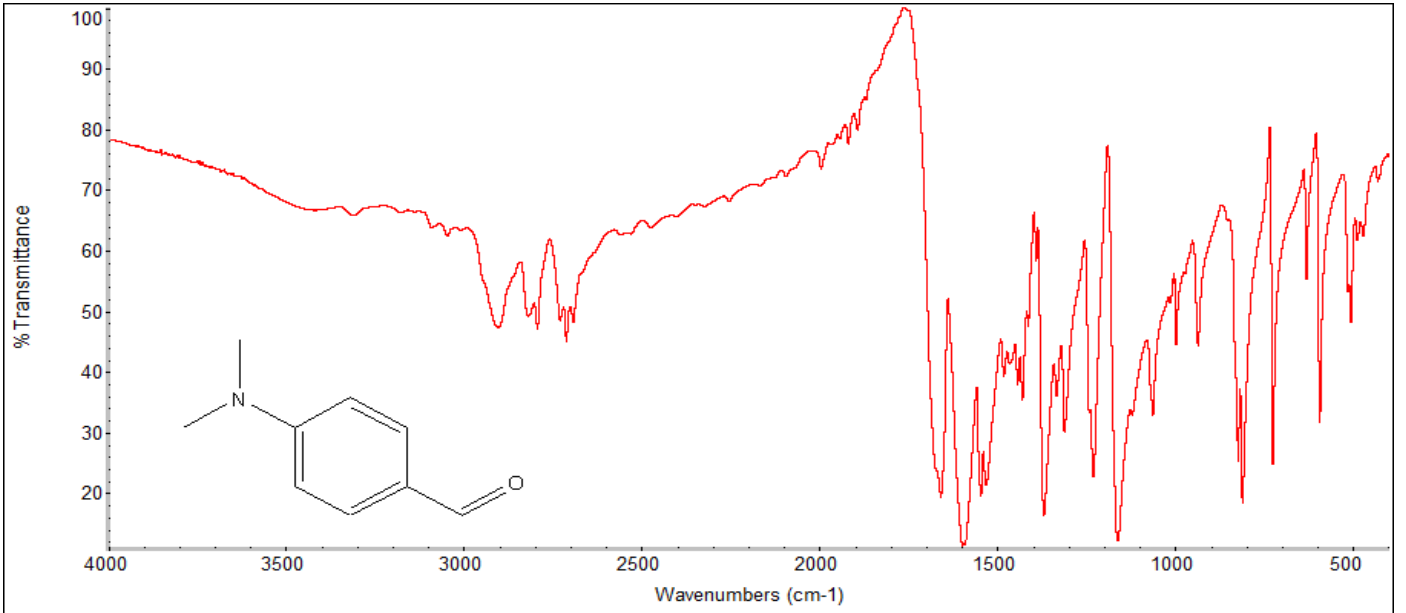
Numune cihaza yerleştirilmeden önce ortamın baseline'ı (gelebilecek diğer titreşimlerin sıfırlanması) alınır, ayarlanır. Bir havan alınır ve içerisine 5-6 mg katı numune eklenir. Katı numune miktarının 4-5 katı kadar da kurutulmuş KBr eklenir ve homojen bir görüntü olana kadar havanda ezilerek karıştırılır. Elde edilen toz karışım, sıkıştırma aparatına alınarak 10 tona kadar kuvvet uygulanır (Şekil 6). Böylece KBr pellet disk hazırlanmış olur. Elde edilen disk, aparat yardımıyla cihaza yerleştirilir, analiz başlatılır ve IR spektrumu elde edilir ve kayıt edilir.



Şekil 6. Katı numuneleri sıkıştırıp pelet haline getirmek için 10 tonluk Pres



Şekil. ATR yöntemi ile çekilen IR spektrumu



Şekil. KBr pellet halinde çekilen IR spektrumu

D.HESAPLAMALAR, ÇÖZÜMLEMELER

1) $C_8H_8O_2$ kapalı formüle sahip bileşiğin doymamışlık derecesi(D.İ) kaçtır?

$$D.İ. = [(2C+2+N)-(H+X)]/2 \quad X: \text{Halojen}$$

$$D.İ. = [(2.8+2)-(8)]/2 = 5$$

Doymamışlık derecesinin 4'ten büyük olması molekülün yapısında ya çok sayıda halka/pi bağları ya da aromatiklik içerebileceğini düşündürür.

2) C_3H_3Br kapalı formüle sahip bileşiğin doymamışlık derecesi(D.İ) kaçtır?

$$D.İ. = [(2C+2+N)-(H+X)]/2 \quad X: \text{Halojen}$$

$$D.İ. = [(2.3+2)-(3+1)]/2 = 2$$

Doymamışlık derecesinin 3'ten küçük olması molekülün yapısında halka/pi bağları içerebileceğini düşündürür.

D.İ. ile elde edilen bilgilerle molekülde bulunan/bulunduğu düşünülen fonksiyonel gruplar tahmin edilir. Böylece spektrum üzerinde bu fonksiyonel grupların bulunduğu bölümlerin dalga sayıları kontrol edilerek bantlar yorumlanır.

IR Spektrum Analizi

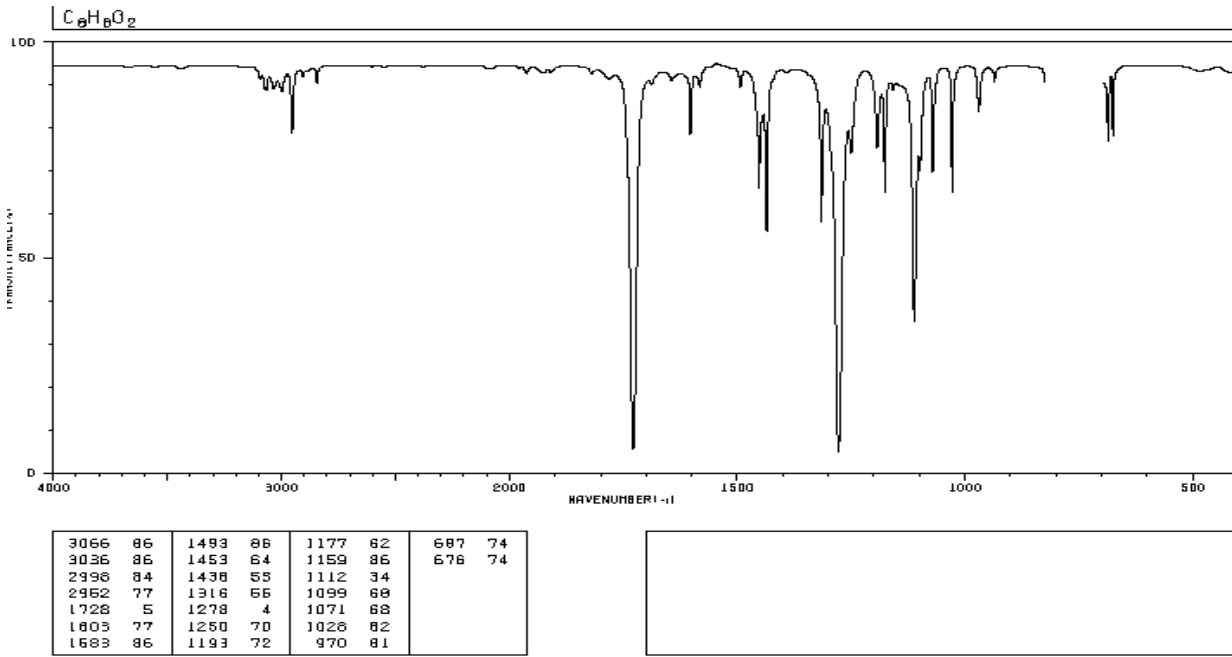
Dalga boyu	Band Şekli	Dalga boyu	Band Şekli
$\text{C}-\text{O}-\text{H}$	3000-3500 cm^{-1} Yayvan, şiddetli	$-\text{C}\equiv\text{N}$	2200-2400 cm^{-1} Keskin, orta şiddetli
$\text{R}-\text{N}-\text{H}$	3000-3500 cm^{-1} Keskin, düşük-orta şiddetli	$-\text{C}\equiv\text{C}-$	2200-2400 cm^{-1} Keskin, düşük-orta şiddetli
$\text{C}=\text{C}-\text{H}$	3000-3100 cm^{-1} Düşük şiddetli	$\text{C}=\text{O}$	1680-1840 cm^{-1} Keskin, şiddetli
$-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	3000-3300 cm^{-1} Keskin, orta şiddetli	$\text{C}=\text{C}$	1550-1680 cm^{-1} Orta şiddetli
$\text{H}-\text{C}-\text{H}$ C R	2850-3000 cm^{-1} Düşük-orta şiddetli		1550-1680 cm^{-1} Zayıf şiddetli, çoklu
		$-\text{C}-\text{O}-$	1080-1210 cm^{-1} Keskin, şiddetli

Spektrum analizine başlamadan önce yukarıda verilen tablo, fonksiyonel grupların bölgeleri ve band yapılarını anlamada faydalıdır. Daha sonra sorgulanacak bir kaç fonksiyonel grup/lar sizlere molekül yapısı hakkında yol gösterir.

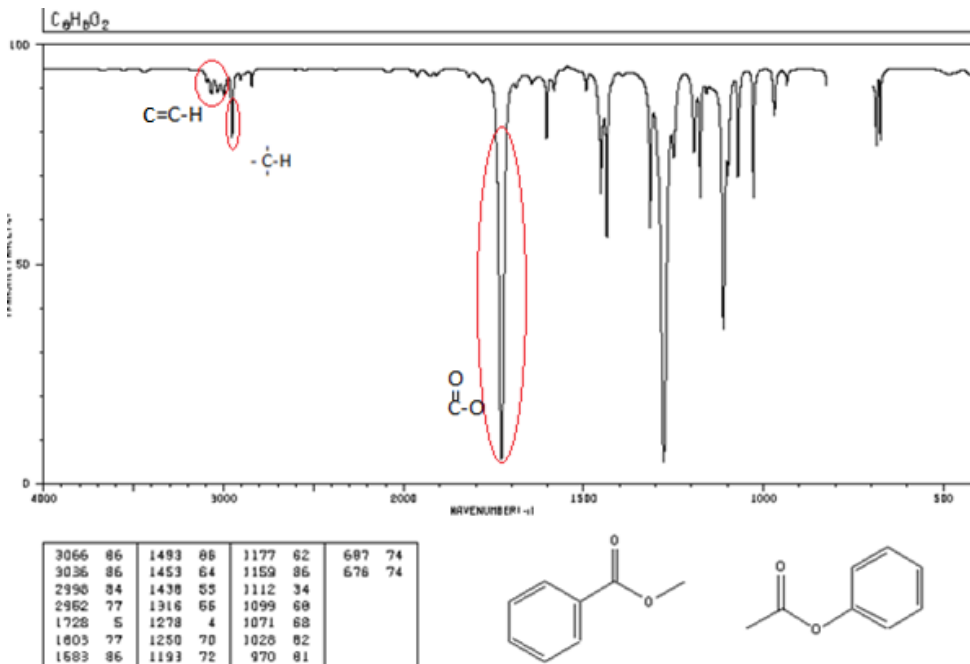
Genelde belli başlı fonksiyonel grupların varlığı sorgulanır. Bunlar;

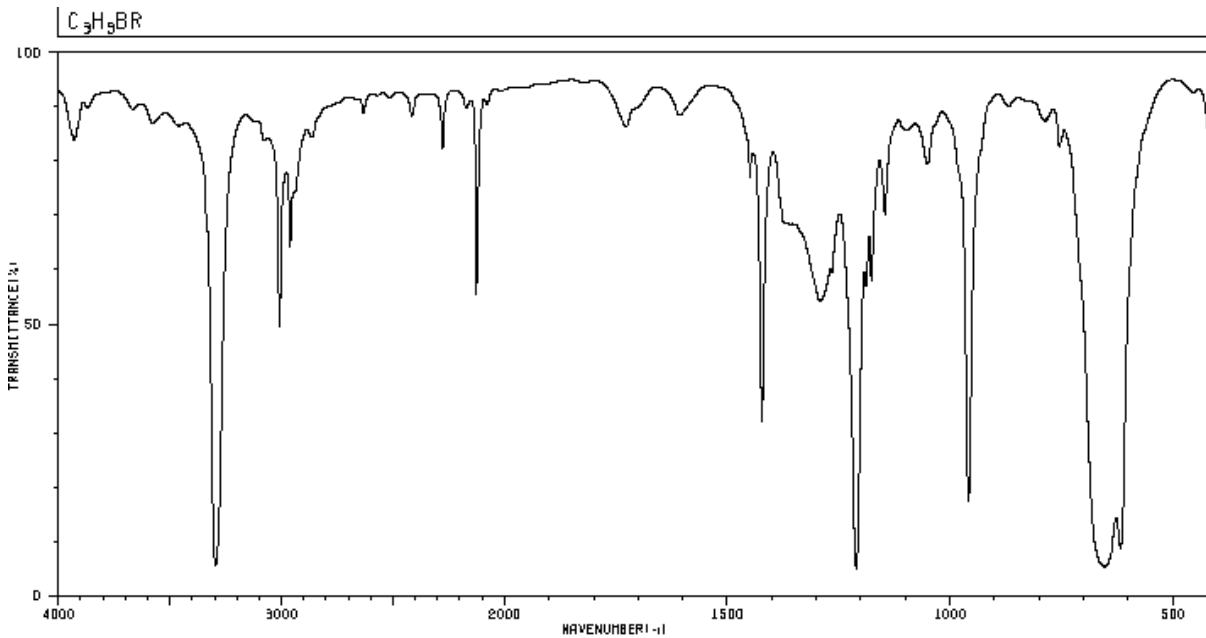
1. $\text{C}=\text{C}$ bağı var mı?
1650-1450 cm^{-1} aralığında zayıf, orta şiddette bantlar aromatik halka/vinilik/alken grubunu gösterebilir. Bu nedenle aromatik/vinilik grubunu anlamak için 3000-3100 cm^{-1} aralığına bakılarak $=\text{C}-\text{H}$ bağı olup olmadığı kontrol edilir.
2. $\text{C}=\text{O}$ grubu var mı?
Karbonil ($\text{C}=\text{O}$) bağının varlığı size yapı içerisinde karboksili asitler, amitler, esterler, aldehitler, ketonlar ya da açıl klorürler olabildiğine işaret eder. Eğer aldehit fonksiyonel grubu varsa 5 numaralı soru sorulur.
3. $\text{O}-\text{H}/\text{N}-\text{H}$ fonksiyonel grubu var mı?
Eğer 3000-3500 cm^{-1} aralığında yayvan bir band varsa yapınızda alkol fonksiyonel grubu olabilir ya da 3500-2500 cm^{-1} aralığında çok yayvan bir band varsa bu size karboksilik asit olabileceğini gösterir. Böylece tekrar 1 numaralı soru sorularak $\text{C}=\text{O}$ bandı aranır.
Eğer 3000-3500 cm^{-1} aralığında keskin bir band varsa bu yapının amit ya da amin olabileceğini gösterir. Amit fonksiyonel grubu varsa 2 numaralı soru tekrar sorularak kontrol edilir. Amin fonksiyonel grubu varsa 2 numaralı soru sorulmasına gerek yoktur.
4. $\text{C}\equiv\text{N}$ bağı veya $\text{C}\equiv\text{C}$ bağı var mı?
Bu bağların varlığında 2100-2250 cm^{-1} civarlarında orta şiddetli keskin band gözlenir. $\text{C}\equiv\text{C}$ bağı olduğundan şüphe duyuluyorsa uç/iç alkin varlığı sorgulanır. Bu nedenle $\equiv\text{C}-\text{H}$ bağı için 3000 cm^{-1} üzerinde orta şiddetli keskin band var mı? Diye sorulmalıdır. Eğer varsa uç alkin olabilir, yoksa iç alkin ($\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}$)/ $\text{C}\equiv\text{N}$ olabilir.
5. $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}$ grupları var mı?
Bu bağların varlığı 2750-3000 cm^{-1} aralığında zayıf bir band olarak gözlenir.

1) Kapalı formülü $C_8H_8O_2$, IR spektrumu aşağıda görülen bileşiğin yapısını bulunuz.



- Doymamışlık derecesi 5 çıkar. Yapıda aromatik halka olabileceği akla gelir.
- 3000 cm^{-1} 'nin hemen üzerinde çıkan 3036 cm^{-1} , yapıda aromatik $C=C-H$ bağ gerilmesi ya da $C=C-H$ (vinilik) $C-H$ bağ gerilmesinin ipucunu verir.
- $1600-1450\text{ cm}^{-1}$ arasındaki çoklu çıkan ikili bağ gerilme ($C=C$) bantları sayesinde yapının aromatik olduğunu anlaşılar. $C=O$ gerilme bantları genelde $1600-1800\text{ cm}^{-1}$ aralığında keskin bir şekilde çıkması beklenir. O bölgeye bakıldığında bir band gözlenmiştir.
- 1728 cm^{-1} 'nde çıkan band, yapının keton ($R-CO-R$), aldehit ($R-CHO$) ya da ester ($R-CO-OR$) fonksiyonel grubu olabileceğini gösterir.
- Molekül formülünde 2 adet oksijen olduğu için yapıda ester fonksiyonel grubu var denebilir. 3000 cm^{-1} 'nin hemen altında gözlenen 2962 cm^{-1} gerilme bantları alifatik (sp^3) $C-H$ gerilme bantları olabileceğini düşündürür.
- Tahmin edilen fonksiyonel gruplar birleştirilerek molekül yapısı için öngörülebilir. Böylelikle yapının metil benzoat ya da fenil asetat olabileceği düşünülebilir. $^1H/^{13}C$ NMR ve LC-MS gibi spektroskopik yöntemlerle sonuç desteklenir.



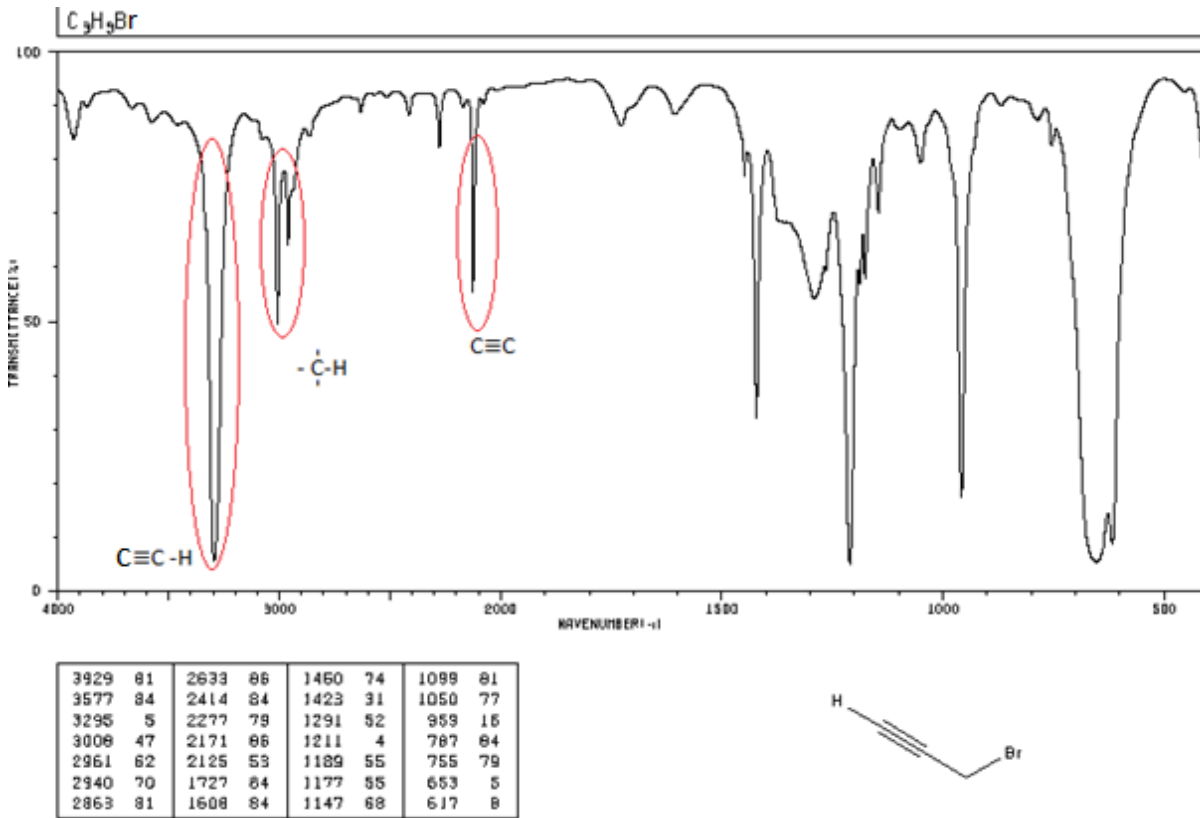


3929	81	2633	86	1450	74	1099	81
3577	84	2414	84	1423	31	1050	77
3295	5	2277	78	1291	52	959	15
3008	47	2171	86	1211	4	787	84
2961	62	2125	53	1189	55	755	79
2940	70	1727	84	1177	55	653	5
2863	81	1608	84	1147	68	617	8

2) C3H5Br kapalı formüle sahip yukarda IR spektrumu görülen bileşiğin yapısını bulunuz.

- Doymamışlık derecesinin 2 çıkması yapının pi bağı/ları içerebileceğini düşündürür.
- 3000 cm^{-1} 'nin üzerinde bulunan bölge incelendiğinde, 3295 cm^{-1} 'nda çıkan band yapıda N-H bağ gerilmesi ya da $\text{C}\equiv\text{C-H}$ sp melez yapmış C-H bağ gerilmesinin ipucunu verir.
- Yapıda azot atomu bulunmadığından N-H bağ gerilmesi olamaz. O nedenle yapının alkin fonksiyonel grubu içerdiği düşünülebilir.
- Alkin fonksiyonel grubu varlığı için $\text{C}\equiv\text{C}$ üçlü bağ gerilmesine bakılmalıdır. 2125 cm^{-1} 'nda çıkan gerilme bandı $\text{C}\equiv\text{C}$ üçlü bağ gerilmesine işaret eder ve yapıda alkin olabileceğinden emin olunur.
- 3000 cm^{-1} 'nin hemen altında gözlenen 2961 cm^{-1} gerilme bantları alifatik (sp^3) C-H gerilme bantları olabileceğini düşündürür.
- Halojenin bağlı olduğu karbon ile arasındaki bağ (C-Br) 1500 cm^{-1} 'nin altında bir bölgede çıktığı için bakılmasına gerek yoktur.

Tahmin edilen fonksiyonel gruplar birleştirilerek molekül yapısı için öngörude bulunulabilir. Böylelikle yapının 3-bromopropin olabileceği düşünülebilir. $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ NMR ve LC-MS gibi spektroskopik yöntemlerle sonuç desteklenir.



E.ÇALIŞMA SORULARI

1. IR spektroskopisi hangi amaçlar için kullanılır?
2. Spektroskopi, spektrum, spektrometre, geçirgenlik, dalga sayısı nedir?
3. Temsili bir IR spektrumu çizin. Eksenleri, Parmak izi bölgesini gösteriniz.
4. Katı, sıvı ve gaz maddelerin IR spektrumları nasıl alınır?
5. Her numunenin IR spektrumu alınabilir mi? Açıklayınız.
6. Etiket kaybolmuş iki şişe bulunmaktadır. Bu şişelerin birinde etil asetat, diğerinde ise asetik asit vardır. IR spektroskopisi kullanarak iki şişeyi birbirinden nasıl ayırt edersiniz? Açıklayınız.

F) KAYNAKLAR

- [1] D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, S. R. Crouch, Fundamentals of Analytical Chemistry, 8. Edition, 2004. Çeviri editörleri: E. Kılıç, H. Yılmaz. Analitik Kimya Temel İlkeler. 8. Baskı. 2011, Ankara.
- [2] D.C. Harris, Nicel Kimyasal Analiz, 8. Baskı, Çeviri Editörü: A. R. TÜRKER, Palme Yayıncılık. 2015, Ankara.
- [3] D.A. Skoog, F.J. Holler, S.R. Crouch Enstrümental Analiz, 2007, 6. Edition, Çeviri editörleri: E. Kılıç, H. Yılmaz, Bilim Yayıncılık, 2013, Ankara.