**iNFRARED SPEKTROSKOPiSi**

**1. IR Spektroskopisi Yardimiyla Moleküllerdeki Fonksiyonlu Gruplarin Belirlenmesi**

**Amaç:** Bu deneydeki amaç, IR spektroskopisinin en sik kullanildiği alanin anlatilmasidir. IR spektroskopisi günümüzde büyük ölçüde kalitatif olarak fonksiyonlu gruplarin tespitinde kullanilmaktadir. Deneyde, üzerinde birden fazla fonksiyonlu grup bulunduran bir kompleksin IR spektrumu alinacak ve incelenecektir. Bu arada kati maddelerin IR spektrumlarinin hangi tekniklerle alinacağinin gösterilmesi de bu deneyin amaçlari arasindadir.

**Teori:** Genel olarak IR spektrofotometreleri 4000 cm-1 ş2500 nm veya 2,5 μm) ile 400 cm-1 ş25000 nm veya 25 μm) arasinda çalişacak şekilde imal edilirler şBazi özel amaçli IR cihazlarinda bu sinir 5000 - 250 cm-1 araliğina kadar değişir). Bunu sebebi de madde moleküllerinde bulunan atomlarin termal titreşim hareketlerinin enerji boyutlarinin yaklaşik olarak 4000-400 cm-1 arasindaki işima enerjisine eşit olmasidir. Bu 4000 cm-1 ile 400 cm-1 arasindaki bölgede atomlar arasindaki bağlarin tipine göre dört bölgeye ayrilir.

4000-1900 cm-1 arasi: Bu bölgede X-H şX:C,N,O,P,S) bağlarinin esneme titreşimleri ve üçlü bağlardaki titreşimde bu bölgede gözlenir.

1900-1400 cm-1 arasi: Bu bölgede genellikle çifte bağlarin esneme titreşimleri gözlenir.

1400-650 cm-1 arasi: Bu bölgeye parmak izi bölgesi denir. Genel olarak tekli bağlar bu bölgede gözlenir.

650-400 cm-1 arasi mikrodalga bölgesine girer, bu bölgede artik termal titreşimler gözlenmez yalnizca bazi hidrojen bağlarinin titreşimleri gözlenebilir. Bu kisimda görülen absorpsiyonlar genellikle atomlarin dönme enerjilerine aittir. ş400-200 cm-1 arasindaki bölgeye uzak infrared bölgesi adi verilir, bu bölgeye hidrojen bağlarinin incelenmesinde başvurulur. 4000 cm-1 den daha enerjik olan 1000 nm ile 2500 nm arasinda kalan geniş bölgeye yakin infrared bölgesi adi verilir. Koordinasyon bileşiklerinin incelenmesinde bu bölgedeki absorpsiyonlardan yararlanilar. Organik moleküller üzerinde bulunan S-H, P-H, -NH, -OH, -COOH, C-O, C-N, C-N, N-O, S-O, C-O, N-O gibi bağlar ve fonksiyonlu gruplar 400-4000 cm-1 arasinda uygun bölgelerde absorpsiyon yaparlar, absorpsiyonlar son derece keskin ve spesifik olduğundan organik molekül üzerinde bulunan bu guruplar saptanabilir. Benzer şekilde metal-organik bileşikler ve bazi inorganik bileşikler üzerindeki bağlar ile fonksiyonlu guruplarin kalitatif tespiti IR ile mümkün olur. Ancak IR spektrumlari alinirken örneği spektrum alinacak hale getirmek birkaç şekilde olur. Birçok madenin IR spektrumu alinirken çözelti halinde spektrum almak çoğunlukla mümkün olmaz şBu ya maddenin IR inaktif çözücülerde çözünmemesinden veya çözünebildiği çözücünün de IR işinlarina duyarli olmasindan kaynaklanir). O yüzden birçok maddenin IR spektrumu KBr ile karişim haline veya nujol ile süspansiyon haline getirilerek alinir, bundan dolayi da IR spektrumlarindan genellikle net kantitatif sonuçlar çikmaz, daha çok kalitatif fonksiyonlu grup tanimalarinda kullanilir. Organik molekül üzerinde -OH, C-H şalifatik), C-H şaromatik), N-H şamin-imin) gibi fonksiyonlu gruplar varsa bu guruplar 2800-3600 arasinda spesifik keskin denilebilecek absorpsiyonlar yaparlar. Bu bölgedeki piklerin yerlerinin tespitinden bu fonksiyonlu guruplarin molekül üzerinde bulunup bulunmadiği anlaşilir. Benzer şekilde 2600-2100 arasinda -C-N gibi üçlü bağlarin varliği S-H, Si-H ve P-H gibi bağlarin varliği 1900-1500 arasinda C-O ve C-N guruplarinin molekülde bulunup bulunmadiklari anlaşilabilir. Genel olarak IR spektrumlarinda kullanilan işinin dalga sayisina karşilik şveya mikrometre olarak dalga boyuna karşilik) % geçirgenlik grafiklenir.

**Gerekli Çözeltiler:** IR spektrumu alinacak kati maddeler ve IR safliğinda KBr

**Gerekli Cihazlar:** IR cihazi, IR presi, kati maddeleri disk haline getirebilecek ekipman

**Deneyin yapilişi:** Deneyde iki kati maddenin IR spektrumu alinacaktir. Bir tanesi üzerinde alifatik ve aromatik C-H guruplari, N-H gurubu, C-N gurubu bulunduran bir metal-organik bileşiği, diğeri ise benzer fonksiyonlu guruplari bulunduran ve spektrumu alan öğrenciler tarafindan yapisi çözülecek olan metal-organik bileşiğidir. Bilinmeyen spektrumu çözerken bir çok kaynak kitapta yer alan fonksiyonlu guruplarin termal titreşim frekanslari listelerinden yararlanilabilir. Örnek olarak IR spektrumu alinacak metal-organik bileşikleri aşağidaki bileşiklerdir.

1.

N-ş2-tiyohidroksifenil)-salisilaldiminopiperidino-nikelşII) kompleksi

Bu bileşiğin IR spektrumunda görülebilecek en spesifik titreşimler

- Aromatik C-H esneme titreşimleri 3000-3100 cm-1

- Alifatik C-H esneme titreşimleri 2750-2950 cm-1

- N-H şamin) " " 3200-3400 cm-1

- C-N şimin) " " 1600-1650 cm-1

- C-O ve C-S " " 1100-1250 cm-1

- Aromatik C-H eğilme " 700-740 cm-1

2.

N,N'-bissalisiliden-1,3-diaminopropan-ammin-nikelşII) kompleksi

Bu bileşiğin IR spektrumunda gözlenebilecek spesifik titreşimler, yukardaki titreşimlere yakin titreşim bandlaridir. Ancak tiyofenol gurubu olmadiği için C-S esnemeleri gözlenemez.

Heriki örnek maddenin IR spektrumunda yukarida sayilan titreşimlerden başka birçok titreşim bandi gözlenir ancak hepsini % 100 doğrulukla tanimak herzaman mümkün olmaz. Verilen titreşimler oldukça spesifik titreşimlerdir, bu titreşim bandlari spektrumdan kolayca seçilirler.

Bilinmeyen örneğin titreşim bandlari seçilirken bu maddelerin spektrumlarindan yararlanilabilir.

**2. SIVI MADDELERiN IR SPEKTRUMLARININ ALINMASI**

**Amaç:** IR spektroskopisinin uygulama alanini kisitlayan en önemli faktör, birçok örneğin homojen bir halde spektrum alinabilecek hale getirilememesidir. Kati maddeler için KBr disk halde alabilme olanaği olduğu halde sivilar için böyle bir seçenek yoktur. Ancak sivi maddelerin de IR spektrumlarini alabilmek için çeşitli ekipmanlar geliştirilmiştir. Deneyde, 0,5\*2\*3 cm boyutlarinda KBr, NaCl veya CaF2 diskler şbu diskler son derece saydam, geçirgenliği yüksek disklerdir) yardimiyla uçucu olmayan bir sivi maddenin IR spektrumu alinacaktir.

**Teori:** Genel olarak sivilarin IR spektrumu iki şekilde alinir. Birincisi sivi IR işinlarina aktif olmayan bir çözücüde çözülür, özel KBr hücrelere doldurularak, referans olarak da hava seçilerek alinir şIR spektroskopisinde referans olarak saf çözücü kullanilmaz). Tipik bir sivi veya çözeltinin IR spektrumunu almaya yarayan hücrenin basit şekli aşağida verilmiştir.

şekil

Çözeltinin kalinliği KBr veya NaCl den yapilmiş olan ve ortasinda boşluk bulunan disklerin arasina plastik veya metalik Pb den yapilmiş kalinlaştiricilar konarak artirilabilir. Çözelti halinde IR spektrumu almak için en büyük zorluk çözücü sayisinin çok sinirli olmasidir. Cl2, Br2 gibi homonükleer ve simetrik maddeler yanlizca 4000-400 cm-1 arasindaki işiği absorplamazlar, bu maddelere benzer yapida çözücü özelliğinde olan maddeler olmadiği için en sik başvurulan çözücüler, CCL4 ve CS2 dir, ancak bu çözücülerinde 4000-400 cm-1 arasi birtakim absorpsiyonlari vardir, 0,5 mm den daha kalin olan çözeltilerin spektrumlari 1800-400 cm-1 arasi okunamaz hale gelir. CCl4 ve CS2 dişinda başvurulan bazi çözücüler de yine halojenli ve simetrik organik maddelerdir.

hekzakloro-1,3-bütadien , 1,1',6,6'-tetrakloro-2,5-difloro-1,3,5-heksatrien

gibi maddeler IR spektrumu alinmasinda çözücü olarak kullanilabilirler. Ancak şunu da belirtmek gerekir ki IR inaktif ideal çözücü olmadiği için çok zaman çözelti haline getirme tekniğinden kaçinilir. Dimetileter, metilamin, etilamin gibi kaynama noktasi 35°C nin altinda olmayan sivi maddeler için çok ince film haline getirme tekniği sik baş vurulan bir tekniktir. Bu teknikte sivi maddeden yine 0,5\*2\*3 cm boyutlarinda saydam olarak hazirlanmiş KBr veya NaCl diskler arasina birkaç damla damlatilir, diskler üst üste konur ve IR işinina dik olacak şekilde cihazdaki örnek yerine oturtularak spektrum alinir. Bu teknik diğer tekniklere göre oldukça üstündür. Ancak bu metot kati maddelere ve gazlara uygulanamaz.

**Gerekli Maddeler:** Salisil aldehit

**Gerekli Cihazlar:** IR cihazi, 0,5\*2\*3 cm boyutlu KBr, NaCl veye CaF2 diskler ve bu diskleri sikiştirabilmek için uygun vidali metal çerçeveler.

**Deneyin Yapilişi:** Kati maddelerin IR spektrumu alinirken uygulandiği gibi bu deneyde de bilinen bir maddenin şsalisil aldehit) belirtilen teknikle iki disk arasina ince film haline getirilerek spektrumu alinacak ve elde edilen termal titreşim bandlari taninacaktir, daha sonra bilinmeyen sivi bir maddenin ayni film haline getirme tekniği ile IR spektrumu alinacak ve öğrenciler tarafindan yorumlanacaktir.

Salisilaldehidin IR spektrumunda görülebilecek spesifik termal titreşim bandlari aşağidadir.

O-H esneme bandi 3500-3700 cm-1 arasinda

C-H aromatik esneme tit. bandlari 3000-3100 cm-1 arasinda

C-H aldehidik " " " 2700-2800 cm-1 "

C-O karbonil " " " 1700-1800 cm-1 "