

2.3 İNFRARED SPEKTROSKOPİSİ

İnfrared (IR) spektroskopisi de, ışık ışınları ile analizlenen kimyasal molekül arasındaki etkileşimi esas alarak geliştirilmiş spektroskopik yöntemlerden birisidir. IR spektroskopisinde de elektromanyetik spektrumun belli bir bölgesindeki (belli frekansdaki) ışıınımdan yararlanılmaktadır. Elektromanyetik spektrumun **0.78 μ** (780 nm) - **1000 μ** (1 mm) arası infrared alan olup, bunun 0.78-2.5 μ arasında kalan bölge yakın IR, 2.5 - 15 μ (dalga sayısı cinsinden ifade edilirse; 4000 - 667 cm^{-1}) arasında kalan bölge organik kimyada yararlanılan IR bölgesi ve 15 μ -1000 μ (1 mm) arasındaki bölge ise, uzak IR olarak bilinir.

Bir organik molekül tarafından absorplanan yakın infrared alandaki ışınlar o molekülün vibrasyonel (titreşimsel) ve rotasyonel (dönmeye ait) enerjilerini, uzak infrared alandaki ışınlar ise sadece rotasyonel enerjilerini etkiler. Bu nedenle 2.5-15 μ (4000-667 cm^{-1}) arasındaki alanda, vibrasyonel-rotasyonel enerji değişikliği için gerekli olan ışınlarının absorplanması sonucu bunlara ait bandlar gözlenir. Teorik olarak ilişki bu şekilde açıklanmakla birlikte, spektroskopik amaçla etkileşim söz konusu olduğunda, 2.5-15 μ dalga boylu ışınların sadece molekülün vibrasyonel enerjisini etkilediği düşünülebilir. Bandların çıktığı dalga boyu, atomların kütlelerine, bağ kuvveti değişimine ve atomların geometrisine bağlıdır. İnfrared ışınların dalga boyu mikron (μ) ($10 \text{ A}^{\circ} = 1 \text{ m}\mu = 10^{-3} \mu = 10^{-6} \text{ mm} = 10^{-9} \text{ m}$) ve dalga sayısı (cm^{-1}) birimleri ile belirtilir. Planck eşitliğinde gösterildiği gibi, enerji (E) ile dalga boyu (λ) arasında ters bir orantı olduğu halde (ışınların dalga boyu büyüdüğünde enerjileri düşer), enerji ile dalga sayısı (ν) ve frekans (ν) arasında doğru orantı vardır:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = h \cdot \bar{\nu} \cdot c$$

$$h = (\text{Planck değişmezi}) = 6.62 \times 10^{-27} \text{ erg/sn}$$

$$c = \text{ışık hızı}$$

Dalga boyu ve dalga sayısı arasındaki bağıntı, aşağıda gösterildiği gibi bir denklemlerle ifade edilebilir ve bu denklem yardımıyla birbirine dönüştürülebilir:

$$\bar{\nu} (\text{cm}^{-1}) = \frac{10^4}{\lambda (\mu\text{m})}$$

Örneğin : 3.25 μ 'a karşılık gelen dalga sayısı:

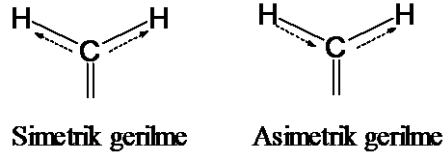
$$\bar{\nu} (\text{cm}^{-1}) = \frac{10^4}{3.25} = 3077 \text{ cm}^{-1} \text{ dir.}$$

Dalga sayısı çoğunlukla frekans olarak ifade edilirse de dalga sayısı $1/\lambda$, frekans ise c/λ olduğundan bunlar farklı kavramlardır.

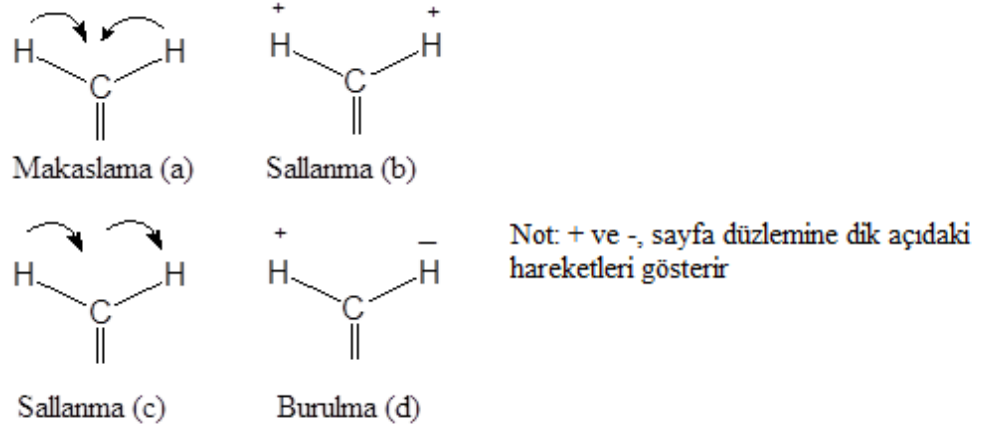
Bandların şiddeti ultraviyoledeki gibi ya transmittans (T) ya da absorbans (A) olarak belirtilir ($A = \log_{10} 1/T$).

IR spektrumlarındaki absorpsiyon bandlarını tanımak için, çeşitli titreşim şekillerine verilen isimleri bilmek gerekir (Ayrıca, IR alanda gönderilen ışınların absorlanmasına temel oluşturan ve enerji gereksinimini yaratan hareketler de bu **titreşim hareketleridir**). Bunlar **gerilme** titreşimleri ve **eğilme** titreşimleri olarak iki grupta toplanırlar:

Gerilme titreşimleri: İki atomun ortak eksenleri boyunca birbirine yaklaşma ve uzaklaşma hareketleridir:



Eğilme titreşimleri: Atomlar arasındaki bağ açıları değişmelerinden ibarettir ve Makaslama, Sallanma (düzlem dışında), Sallanma (düzlem içinde) ve Burulma (düzlem dışında) olmak üzere dört tiptir.



2.3.1 Moleküllerin Titreşim Sayılarının Bulunması

Bir molekülün teorik titreşim sayısı kolaylıkla bulunabilir. Şöyleki, N sayıda atom içeren ve doğrusal olmayan bir molekül; $(3N-6)$, doğrusal bir molekül ise; $(3N-5)$ bağıntısı esas alınarak hesap yapılacak olursa, titreşim sayıları (teorik olarak) bulunabilir. Bu kurallar, bir molekülün tüm serbestlik derecelerini dikkate alıp özellikle titreşimsel olmayan tüm hareketleri dışta tutarak doğru sonuç verebilmektedir. Bu bağıntılardan yararlanarak; doğrusal olmayan, üç atomlu su molekülünün $3N-6 = 3 \times 3 - 6 = 3$ esas titreşimi; doğrusal bir molekül olan üç atomlu, HCN ya da CO_2 molekülünün $3 \times 3 - 5 = 4$, iki atomlu HCl molekülünün $3 \times 2 - 5 = 1$ esas titreşimi vardır.

Spektrumda gözlenen absorpsiyon bandlarının sayısı her zaman beklenen sayıda olmaz. Bazen tahmin edilenden daha fazla, bazen de daha az sayıda absorpsiyon bandı bulunur. Fazla olma nedenleri arasında, combination tone (türkçede de aynı deyimler kullanılmaktadır), overtone, difference tone denen esas olmayan bandların varlığı sayılabilir. Bir combination tone, ν_1 ve ν_2 gibi iki veya daha fazla sayıdaki farklı frekansın toplamıdır, yani bir moleküldeki 1 ve 2 titreşimleri absorbe edilen ışınla aynı anda uyarılır. Bir overtone, belli bir frekansın (ν) katıdır. Örneğin, 2ν (birinci overtone), 3ν (ikinci overtone). Difference tone çok sık rastlanmayan bir şekil olup, iki frekans arasındaki farktır ($\nu_1 - \nu_2$). Bu üç tür

ilave bandın şiddeti esas bandlardan çok daha azdır ancak, zaman zaman yanlışlıkla neden olabilmektedirler.

Absorbsiyon bandları, aşağıdaki nedenlerden dolayı bazen de 3N-6 veya 3N-5 kuralıyla tahmin edilenden daha az sayıda olabilir:

- Esas frekans, 2.5-15 μ alanının dışında ise,
- Esas band, spektrumda görülmesine yeterli bir şiddete sahip değilse,
- İki esas titreşim birbirine çok yakın frekansta olup bandları birbiriyle birleşmiş ise,
- Simetrik moleküllerde, aynı frekanstaki absorpsiyonlara karşılık gelen bozulmuş bandlar ortaya çıkmış ise,
- Molekülün dipol momentinde gerekli değişikliğin sağlanamaması nedeniyle bazı esas titreşimler zayıflamış ise.

2.3.2 Bir Bağın Frekansının Hesap Yoluyla Bulunması

Bir bağın gerilme titreşimine uyan frekans, Hooke kanunu yardımıyla hesaplanabilir. Bir bağın, gerilme titreşimine uygun enerji bulduğunda bunu absorblaması nedeniyle, frekans yerini biliyorsak gözlenecek bandın yerini bulabiliriz.

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{f}{\frac{M_x M_y}{M_x + M_y}}}$$

$\bar{\nu}$ = titreşim frekansı (cm^{-1})

c = ışık hızı (3×10^{10} cm/sn)

f = bağ kuvveti değişmezi (tek bağlar için: 5×10^5 dyn/cm, 2'li ve 3'lü bağlar bunun 2 ve 3 katı)

M_x ve M_y atomların kütlesi (g) (C-H bağı için $M_x = 12 \times 1.65 \times 10^{-24}$, $M_y = 1 \times 1.65 \times 10^{-24}$). Buna göre C-H bağının gerilme titreşim frekansı şöyle bulunur:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2 \times 3.14 \times 3 \times 10^{10}} \sqrt{\frac{5 \times 10^5}{\frac{(12 \times 1.65 \times 10^{-24})(1 \times 1.65 \times 10^{-24})}{(12 \times 1.65 \times 10^{-24}) + (1 \times 1.65 \times 10^{-24})}}}$$

$$\bar{\nu} = 3052 \text{ cm}^{-1}$$

Aşağıdaki atom grupları için Hooke kanunu ile yapılan hesaplamalar şu genel değerleri vermektedir:

C-C, C-O, C-N	1300-800 cm ⁻¹ (7.7-12.5μ)
C=C, C=O, C=N, N=O	1900-1500 cm ⁻¹ (5.3-6.7μ)
C-H, O-H, N-H	3800-2700 cm ⁻¹ (2.6-3.7μ)

Hooke kanunundan yararlanarak titreşim frekanslarını hesaplamada daha kesin sonuca varmak için, atom kütlelerini ve bağ enerjilerini aynı anda dikkate almak gerekir. Örneğin, sadece atom kütlelerine dayanarak C-H ve H-F gruplarının karşılaştırılması, H-F titreşim frekansının C-H bağınınkinden daha aşağı olacağı sonucuna götürür. Gerçekte, periyodik tablonun ilk iki sırası boyunca soldan sağa gidildikçe gözlenen bağ kuvveti değişimindeki yükselme, atom kütlelerinin artışından daha önemli rol oynar ve böylece H-F bağı C-H bağından daha yüksek bir frekansta absorpsiyon yapar: H-F, 4138 cm⁻¹ (2.42μ), C-H, 2862 cm⁻¹ (3.49μ).

Bir eğilme titreşimi enerjisi, bir gerilme titreşimi enerjisinden genellikle daha zayıftır ve bu nedenle eğilme bandları, gerilme bandlarınınkinden daha düşük frekanslarda görülür.

2.3.3 Bandların Frekanslarını ve Şekillerini Etkileyen Faktörler

Analizlenen maddenin fiziki durumu da dahil olmak üzere birçok değişik faktör bandların frekansını ve şeklini etkilemektedir. Bunların başlıcaları:

- **Maddenin fiziksel durumu:** İnfrared spektrumlar maddenin fizik durumuna bağlıdır. Bir maddenin katı, sıvı ve gaz şeklinin ayrı ayrı alınan

spektrumları karşılaştırıldığında, eğer hidrojen bağı oluşması ya da çözücü ile etkileşme söz konusu değilse absorpsiyon frekanslarında belirgin bir kayma görülmez. Gaz halindeki maddenin tek tek molekülleri birbirleriyle çarpıştıklarından serbestçe titreşim ve dönme hareketi yapabilirler ve buna bağlı olarak absorpsiyon bandlarının, aynı maddenin sıvı halindeki bandlarıyla karşılaştırıldığında, biraz daha kısa ve kalın olduğu görülür. Bunun nedeni rotasyonel transisyonların titreşimsel transisyonlara eklenmesidir.

Sıvı durumda ise, tek tek moleküller bir moleküler kafese hapsedilmiş olup burada devamlı olarak diğer parçacıklarla çarpışırlar ve buna bağlı olarak uzun süre rotasyonel hareket yapamadıklarından absorpsiyon bandları daha dar ve daha simetrik görülür.

Katı maddenin absorpsiyon spektrumu, maddenin sıvı durumundakinden daha karmaşıktır. Burada titreşimsel absorpsiyon bandları genellikle bölünmüştür, yeni bandlar ortaya çıkmıştır ya da bazı bandlar daha keskin bir şekil almıştır.

Bu üç fiziksel halden en çok tercih edilenleri sıvı ve katı durumlardır. Sıvıların spektrumları daha kolay yorumlanabilir, bunun yanında katı durum spektrumunun artan karmaşıklığı bazı kalitatif analizler için bir avantaj sağlayabilir.

Isının absorpsiyon frekansına etkisi genellikle fazla değildir. Sıvı durumdaki yapılar yüksek ısılarda, intramoleküler etkilerin azalması nedeniyle, genellikle daha keskin bandlar verirler. Katılarda da ısının düşürülmesiyle bandlar keskinleştirilebilir.

• **Vibrasyonel etkileşme:** Frekansları birbirine çok yakın olan ve molekül içinde komşu durumda yer alan grupların birbirini etkilemesi karmaşık titreşimlere yol açar. Örneğin süstitüe etilenlerde 1620 cm^{-1} dolaylarındaki C=C frekansı gerçekte yaklaşık %60 C=C geriliminden ve %35 C-H eğiliminden ileri gelmektedir. Nitekim hidrojenin döteryum ile değişmesi halinde etkileşme kalktığından C=C frekansı normal yeri olan 1520 cm^{-1} civarında band verir.

Eşdeğer grupların üstüste çıkması gereken iki eşdeğer bandı arasındaki vibrasyonel coupling tipi etkileşme, bu bandın dublet halinde yarılmasına neden olur. Primer amin ve primer amid gruplarındaki $-NH_2$ lere ait NH in $3497-3077\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde iki band halinde çıkması ya da $-CO-O-CO-$ ve $-CO-NH-CO-$ gruplarına ait karbonil gerilme bandlarının $1818-1720\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde birer dublet vermeleri bu tür bir etkileşimden ileri gelmektedir.

• **Elektriksel etkiler:** Atomlar arasındaki bağ kuvveti değişmezi, moleküldeki elektronların dağılımına bağlı olup konjugasyon, rezonans ve indüktif etkilerle değişebilir.

Konjugasyon: Bir konjugasyon sonucu $C=C$ gerilme frekansları, izole çifte bağlardan $20-40\text{ cm}^{-1}$ kadar aşağı frekanslara, $C-C$ gerilme frekansları ise daha yüksek frekanslara kayarlar. $C=C$ ve $C=O$ grupları arasında da konjugasyon olabilir ve bu durumda her iki band daha aşağı frekanslara kayar.

Rezonans: Moleküler bir yapı, rezonans durumunda sistemin total enerjisinin en az olduğu varsayılan dayanıklı birkaç durumun katkısı ile kararlı kılınır. Örneğin, $C=O$ gerilme frekansına komşu grupların etkisi, rezonans nedeniyle olmakta ve $R-CO-A$ genel yapısındaki bir molekülde $C=O$ grubuna ait gerilim frekansı R ve A'ya bağlı olarak değişmektedir: Karbonil bileşiğinde değişen grup A olduğunda $R-CO-A$ yapısında A'nın etkisi, üç basit yapının katılımı dikkate alındığında anlaşılabilir (Şema 2.3.3.1).

A	Formül	C=O absorpsiyonu
-OH	R-CO-OH	1650 cm^{-1}
-NH ₂	R-CO-NH ₂	1670 cm^{-1}
-R'	R-CO-R'	1700 cm^{-1}
-OR'	R-CO-OR'	1735 cm^{-1}
-Cl	R-CO-Cl	1800 cm^{-1}

(a) $R-\overset{O}{\parallel}C-A$ \longleftrightarrow (b) $R-C\overset{-}{O}=A^{+}$ \longleftrightarrow (c) $R-C\overset{-}{O}-A^{+}$

Şema 2.3.3.1. $R-CO-A$ yapısında A'nın etkisi

Bu üç yapının katkısı, R ve A gruplarının elektron çekme veya itme gücüne, dolayısıyla R ve A'nın relatif elektronegatifliğine bağlıdır.

İndüktif etkiler: Bir atom ya da atom grubunun hem elektron çekebilme, hem de itebilme gücü, indüktif etkilerden kaynaklanmaktadır. Buradaki etkileşme rezonanstakinin aksine, bazı verilerin kullanılması ile daha kantitatif yapılabilir ve örneğin pKa değeri, asid hidrojeninin iyonizasyon yeteneğinin bir ölçüsü olduğu için, bir karboksilli asidin OH gerilme frekansı ile pKa değeri arasında direkt bir ilişkinin varlığı kolaylıkla anlaşılabilir.

• **Hidrojen bağlarının etkisi:** Eğer bir sistemde hem proton veren, hem proton alan gruplar varsa ve protonun s orbitali, protonu alacak grubun (p) ya da (π) orbitalini belirgin bir şekilde aşabiliyorsa, bu taktirde bir hidrojen bağı oluşabilir.

Proton veren grup ile ortaklanmamış orbital çiftinin eksenleri aynı doğru üzerinde ise, hidrojen bağının gerilme titreşimi en yüksektir. Bağın gerilimi, hidrojenin bağlı olduğu atomla ortaklanmamış elektron çiftini taşıyan heteroatom arasındaki uzaklık ile ters orantılıdır. Hidrojen bağı her iki grubun kuvvet sabitini değiştirir ve buna bağlı olarak hem gerilme, hem de eğilme titreşimlerinin frekansları değişir. Proton verici grubun gerilme bandları, şiddet artışı ve band genişlemesiyle birlikte, daha düşük frekansa kayarken, alıcı grubun gerilme frekansı da azalır, ancak bu kayma proton veren grubunkinden daha küçüktür.

Molekül içi (intramoleküler) hidrojen bağından başka, bir de moleküller arası (intermoleküler) hidrojen bağı vardır. Bu bağ, aynı ya da farklı bileşiklerin iki ya da daha çok molekülü arasında oluşur.

Intra ve intermoleküler bağlar üzerinde ısı ve konsantrasyonun önemli etkisi vardır. Örneğin intermoleküler H bağlarına ait bandlar, nonpolar çözücüler içindeki 0.01 M'dan düşük konsantrasyonlarda kaybolduğu halde, intramoleküler H bağı, bir iç etki nedeniyle olduğundan, çok düşük konsantrasyonlarda bile buna ait IR bandı gözlenebilir.

Hidrojen bağıının kuvveti üzerinde etkili olan diğer faktörler arasında hidrojen köprüsü ile oluşan yeni halkanın gerginliği, molekülün geometrisi, proton veren A-H grubu ile protonu alan grubun asidliği ve bazikliği gibi hususlar sayılabilir. İntramoleküler H bağı, 6 üyeli bir halka oluşturduğunda ve ayrıca bağlı yapı, rezonans ile stabilize olduğunda en kuvvetli durumdadır.

Öte yandan çözücü ile, çözünen maddenin fonksiyonel grupları arasındaki etkileşim sonucunda da H bağı oluşabilir. Eğer çözünen madde polar ise, kullanılan çözücüyü ve çözünen madde konsantrasyonunu belirtmek gerekir.

• **Fermi rezonans:** Bir diğer etkileşim biçimi de, esas titreşimlerle overtone'lar arasında ya da combination tone titreşimleri arasında da görülebilir. Bu etkileşim Fermi rezonans olarak isimlendirilir ve bir esas bandın beklendiği bölgede, iki bandın oluşmasına neden olur. Örneğin, aldehitlerde C-H gerilim bandının 2800 cm^{-1} dolayında olması beklenirken, $2700\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde karakteristik bir dublet gözlenir. Çünkü C-H gerilimi, düzlem içi C-H eğilme şeklinin (1400 cm^{-1}) overtone'u ile etkileşmektedir.

Fermi rezonansı tanımak her zaman kolay olmamakla beraber, normalde singlet olması gereken bir bandın dublet halinde yarıldığı görülürse, Fermi rezonanstaki şüphe edilmelidir.

2.3.4 İnfared Spektrofotometrelerinin Bölümleri ve Özellikleri

IR analizleri için kullanılan alet tek ya da çift ışınlı olabilir. Bunlardan tek ışınlılar daha ziyade rutin analizlerde kullanılır. Modern aletler ise, çift ışınlı olup bunlardan bazıları gereğinde tek ışınlı alet olarak da kullanılabilir. Çift ışınlı modern bir alet radyasyon (ışık) kaynağı, fotometre, monokromatör, detektör sistemi ve kaydedici olmak üzere başlıca 5 kısımdan oluşmaktadır. (En son geliştirilen aletler ise, bilgisayar bağlantılı olup aletle iletişim, örneğin; teknik ayarların yapılması, spektrum tipinin

belirlenmesi, spektrumun çizdirilmesi vb. işlemler, bilgisayar aracılığıyla olmaktadır).

Radyasyon (ışık) kaynağı: Elektrik akımı ile (1200-1800 °C ye) ısıtıldığında, istenen şiddetteki radyasyonu devamlı şekilde yayan bir cisimdir. Bu amaçla en çok Nernst flamanı ve Globar çubuklar kullanılır. Nernst flamanı zirkonyum oksid, toryum oksid ve trityum (ya da seryum) oksit karışımından oluşan küçük bir çubuktur. Bu çubuk 1800 °C ye ısıtıldığında infrared için gerekli olan dalga boylarında radyasyon (ışık) yayar. Nernst flamanının kendisi soğukken iletken olmadığı için sekonder bir elektrikli ısıtıcıya gereksinim vardır. Globar çubuk ise, silisyum karbürden ibaret küçük bir çubuk olup, 1200 °C ye ısıtıldığında etkin bir infrared kaynağıdır.

Işık kaynağından çıkan radyasyon (ışık), aynalar vasıtasıyla iki eşit ışık demetine ayrılır. Bunlardan biri referans bölümünden, diğeri ise örnek bölümünden geçer.

Fotometre: Referans ve örnekten geçen ışınlar fotometre alanına gelir ve burada düzenleyici ayna aracılığı ile referans ve örneğin ışınları, tek bir ışın şekline dönüştürülür. Bu da giriş yarığında geçerek monokromatöre ulaşır.

Monokromatör: fotometreden çıkan ışınlar, bunları paralel olarak yansıtan ayna yardımıyla bir difraksiyon (ayıraç) düzeneği ya da aynı işlevi göreceк prizma grubu üzerine gönderilir. Işın burada bir frekans alanı içinde dispers duruma (farklı enerji düzeyindeki ışınlara ayrılmış duruma) geçerken, küçük bir bölümü de yeniden ışığı paralel yayan aynaya yansıtılır. Çok dar frekans alanlı bir radyasyon ise detektör bölümüne girer. Eğer monokromatör bir prizma ile birleştirilmişse, çıkış yarığında geçen radyasyonun frekansı özel bir aynanın dönüşü ile değiştirilecektir. Bu amaçla kalsiyum florür, sezyum bromür ve sodyum klorür prizmaları kullanılır, fakat tümünde bazı frekans alanlarındaki rezolüsyon (ayırıştırma, çözümleme yetisi) istenenden daha düşük olduğundan, difraksiyon (bölümlerine, parçalarına ayırıcı) düzeneğinden yararlanır. Hatta yüksek rezolüsyonlu IR spektrofotometrelerinde, prizmalar yerine iki ya da daha

çok dispersiyon düzeneği kullanılmak suretiyle çok iyi rezolüsyonlar elde edilmektedir.

Detektör Sistemi ve Kaydedici: İnfrared radyasyon detektörleri foton ve termal detektör olmak üzere iki tiptir. Termal detektörler thermocouple, bolometre ve pnömomatik (ya da Golay) detektörler olmak üzere birkaç çeşittir. Bunlardan thermocouple birbirinden farklı metallere yapılmış iki şeritten ibaret olup, bunlar uçlarından birleşmişlerdir. Bağlanma yerlerinden biri monokromatörden çıkan alternatif sinyalin ışık enerjisi aracılığıyla ısınır. Bolometreler çok düşük sıcaklık derecesini ölçen detektörler olup, ayrıca duyarlılığı arttırmak için vakumda çalışırlar. Golay detektörleri ise, absorban olmayan bir gaz içerir. Bu gaz ışık enerjisi ile ısıtıldığında genişler ve eğilebilen bir aynayı hareket ettirir. Genişleme derecesi ve buna bağlı olarak aynanın hareketi, ısınma derecesi ile orantılı olur.

İncelenen örnek enerji absorbladığı zaman, örnek ve referans ışınlarının ışık enerjilerinde değişiklik olur. Bunun üzerine detektör sistemi bir sinyal oluşturur. Bu sinyal kuvvetlenir ve hafifletici tarağını hareket ettiren kısma gelir. Hafifletici tarak, mekanik olarak kaydedicinin kalemine bağlıdır ve bu şekilde analizlenen örneğin transmittansı (geçirgenliği), dalga boyunun bir fonksiyonu olarak kaydedilmek suretiyle IR spektrumu alınır.

2.3.5 Kullanım Açısından İnfrared Cihazları

İnfrared spektroskopisinde yararlanılan üç tip ticari cihaz bulunmaktadır:

- Dispersif optik ağı spektrofotometreler (özellikle kalitatif çalışmalarda kullanılır).
- Fourier dönüşüm özellikli çok amaçlı cihazlar (hem kalitatif hem de kantitatif infrared ölçümlerinde kullanılır).
- Atmosferdeki birçok organik maddenin absorpsiyon, emisyon ve yansıma spektroskopisi ile kantitatif tayininde kullanılmak üzere geliştirilmiş dispersif olmayan fotometreler.

1980'lere kadar infrared ölçümlerinde en yaygın kullanılan cihazlar dispersif spektrofotometrelerdir. Fakat günümüzde Fourier dönüşümlü

spektrometreler hız, güvenilirlik ve kullanım kolaylıkları nedeniyle bu cihazların yerini almaktadır. Fourier dönüşümlü spektrometrelerinde çok az optik eleman kullanıldığından detektöre ulaşan ışınların şiddeti dispersif cihazlara göre daha büyük olmaktadır ve daha büyük sinyal/gürültü gözlenebilmektedir. Ayrıca bu cihazların ayırım güçleri büyük ve dalga boyu tekrarlanabilirliği iyidir. Bu da birbiri ile örtüşerek oluşan karmaşık spektrumlardaki çizgilerin analizini mümkün kılmaktadır. Fourier dönüşümlü cihazların bir diğer üstünlüğü, numunedeki, bütün elementlerin sinyallerinin detektöre aynı zamanda gelmesinden kaynaklanır. Bu özellik, spektrumun tümünü bir saniye veya daha az bir süre içinde alma olanağı yaratmaktadır. Sadece ekonomik açıdan cazip (ucuz) olmaları gözönüne alınarak dispersif cihazlar halen kullanılmaktadır.

2.3.6 Analiz Örneğinin Hazırlanması

Herşeyden önce, IR spektrumu alınacak madde hiç su içermemelidir. Çünkü su molekülleri, 3700 ve 1596 cm^{-1} de IR ışığını absorblar (diğer bir deyişle bu frekanslarda, band verir).

Katı maddelerin IR spektrumlarını almak için değişik yöntemler vardır. Bunlar:

- **Disk yöntemi** (KBr ya da NaBr içinde spektrum alınması): 50 - 100 mg kadar KBr ya da NaBr, 1 mg kadar numune ile agat havanda karıştırılır (Numune / KBr veya NaBr oranı genellikle 1 / 100 olarak ayarlanır) ve vakum altında sıkıştırılarak ince bir disk hazırlanır. Bu disk özel taşıyıcısına konulup alete yerleştirilir ve spektrumu alınır.

- **Çözücü içinde spektrum alınması:** %1.5 a/h konsantrasyonda çözelti hazırlanıp bir enjektör yardımıyla aletin sıvı numune ile çalışmak için hazırlanmış özel kuvvetlerine aktarılır ve spektrumu alınır. Bu amaçla kloroform, karbontetraklorür ve karbon sülfür gibi organik çözücüler kullanılabilir. Burada dikkat edilmesi gereken nokta, çözücü ile çözündürülecek maddenin reaksiyona girmemesidir. Örneğin, karbon sülfür primer veya sekonder aminlerle reaksiyon verdiği için çözücü olarak kullanılamaz.

• **Nüjol İçinde spektrum alınması:** Bazı katı maddelerin disk hazırlamadan spektrumları alınabilir. Bu amaçla 5 mg kadar ince toz edilmiş madde, 1 damla nüjol (yüksek molekül ağırlıklı alkanlar karışımı olan ve akışkanlığı çok az yağimsı sıvı) ile karıştırılır. Hazırlanan karışım alkali halojenürlerden yapılmış bir plağın üzerine yayılır. Üzeri ikinci bir plakla kapatılır ve taşıyıcıya yerleştirilerek spektrumu alınır.

Sıvı maddelerin IR spektrumları genellikle ya alkali halojenür plağı arasında, ya da bir çözücü içinde katı maddeler için yapılan uygulamalara benzer biçimde alınır.

2.3.7 IR Spektroskopisinden Yararlanılan Alanlar

Yapı tayini: IR spektrumu pek çok grup için karakteristik pikler verir. Böylece spektrumunu aldığımız maddede hangi karakteristik gruplar olduğunu, dolayısıyla maddenin yapısını çözümlemede katkısı vardır. Ayrıca molekül yapısının değişmesi ile karakteristik grup piklerinin de kayması bizim için önemlidir. Örneğin, C=O grubu IR de $1900-1600\text{ cm}^{-1}$ arasında pik verir, ancak pikin bu bölge içinde ne tarafta olacağı molekülün yapısına bağlıdır.

Kalitatif analiz: IR spektrumu her bir madde için karakteristiktir ve şimdiye kadar binlerce maddenin IR spektrumu alınarak kataloglar hazırlanmıştır. Maddenin spektrumu bu kataloglardaki spektrumlarla karşılaştırarak teşhis yapılabilir.

Hidrojen bağının saptanması: Karakteristik grup pikleri, eğer molekülde hidrojen bağı mevcut ise daha yüksek dalga boylarına kayar. Örneğin, O-H grubu normal halde $3600-3650\text{ cm}^{-1}$ de absorpsiyon yaptığı halde, hidrojen bağı olunca bu absorpsiyon, $3500-3600\text{ cm}^{-1}$ e kayar. Bu da molekülde hidrojen bağının belirtilmesi için önemli bir özelliktir.

Atomlar arasındaki bağ uzunluklarının ve açılarının bulunması: IR teorisinde gördüğümüz gibi titreşim hareketinin frekansı kuvvet sabiteleri

ile orantılıdır. Kuvvet sabitelerinden hareketle bağ uzunluklarını ve bağlar arasındaki açıları hesaplamak mümkündür.

Safılık kontrolünde ve endüstride kullanılması: Maddede safsızlık bulunması halinde elde edilecek spektrum saf madde spektrumundan farklı olacaktır. Bazı piklerin sivriliği kaybolacak veya bazı yeni pikler gözlenecektir. Spektrumlardaki bu değişikliklerden maddenin saflık derecesini bilmemiz mümkün olacaktır. Bu şekilde yapılan safsızlık kontrolü de endüstrideki üretim kontrolünün temelidir. Endüstride gözlediğimiz safsızlık çoğunlukla reaksiyona girmemiş maddeler ile istenmeyen yan ürünlerdir. Bunların konsantrasyonlarının devamlı kontrolü ile optimum işletme koşulları saptanabilir. Ayrıca, ister laboratuvar ölçeğinde ister endüstri ölçeğinde fonksiyonel grup değişikliği üzerinden yürüyen bazı reaksiyonların izlenmesinde de IR spektroskopisinden yararlanılır. (Örneğin; bir karbonil fonksiyonundan yükseltgeme reaksiyonu ile karboksilik asit fonksiyonuna, yada indirgenme reaksiyonu ile alkol fonksiyonuna geçişte, bu grupların herbirinin IR'de farklı frekanslarda bant vermesinden yararlanarak, reaksiyon sırasında belirli aralıklarla spektrum alınıp bantların yerleri ve durumları izlenerek reaksiyonun yürüyüp, yürümediğine ve tamamlanıp, tamamlanmadığına karar verilebilir).

Kantitatif analiz: IR spektroskopisinden kantitatif analiz amacıyla da yararlanabiliriz. Analiz uygulaması iki şekilde yürütülebilir;

- **Lambert-Beer kanununa göre:** Bu tür bir uygulamada hesap yapılabilmesi için hücre kalınlığının tam olarak bilinmesi gereklidir. Bunun ölçülmesi ise hem çok zor ve hem de çok duyarlı değildir.

- **Kalibrasyon eğrisi çizmek yolu ile:** Bu yöntem daha duyarlı olmakla beraber zaman alıcı bir yöntemdir. Bu yöntemde önce konsantrasyonu bulunacak maddeden birçok farklı konsantrasyonda çözeltiler hazırlanır (UV spektroskopisinde olduğu gibi) ve bu maddenin karakteristik bir pikinde her bir konsantrasyon için gözlenen absorpsiyon, konsantrasyona karşı grafiğe geçirilir. Konsantrasyonu bilmediğimiz çözeltilinin de aynı frekansta ve aynı koşullarda gösterdiği absorpsiyonun grafikteki karşılığı bize bu maddenin konsantrasyonunu verir.

2.3.8 IR Spektrumlarında Yapı Değerlendirmesi

IR spektrumlarının değerlendirilmesinde kesin geçerli kurallar olmamakla birlikte uyulması ve dikkat edilmesi gereken bazı noktalardan söz edilebilir. Bunlar ;

- Madde yeteri kadar saf olmalıdır.
- Spektrofotometrenin ayarı tam ve doğru yapılmalıdır.
- Maddenin analize hazırlanmasında özen gösterilmeli, kullanılan KBr ya da çözücü çok saf olmalı, eğer bir çözücüde çalışılacaksa, çözücünün madde ile etkileşmemesi gerektiği unutulmamalı, ayrıca çözeltinin konsantrasyonu ve kullanılan küvetin kalınlığı belirtilmelidir.
- IR'de analizlenecek maddenin kompleks bir yapıda olmaması gerekir.
- Alınacak spektrumların olumlu sonuç vermesinin maddenin fizik durumu ile ilgili olduğu bilinmelidir.

Değişik fonksiyonel grupların neden olduğu çeşitli absorpsiyon bandlarının saptanması, IR spektrumlarının değerlendirilmesinin temelini teşkil eder. Daha önce de belirtildiği gibi, bir IR spektrumunun değerlendirilmesinde 2.5-15 μ arasındaki bölgeden yararlanılır (Gelişmiş aletlerde bu alan 2.5 μ - 25 μ yani 4000 - 400 cm^{-1} 'e kadar iner ve bu bölgede özellikle C-X / halojen gerilim bantları bulunur). Değerlendirme sırasında bu bölge iki kısımda incelenir: 2.5-8 μ (4000-1250 cm^{-1}) arasındaki ödevli grup bölgesi ve 8-15 μ (1250-667 cm^{-1}) arasındaki parmak izi (Finger print) bölgesi.



2.3.9 Ödevli Grup Bölgesindeki (4000-1250 cm^{-1}) Absorpsiyon Bandları

Bu bölgede yer alan bantlar, özel atom gruplarının (ödevli / fonksiyonel grupların) karakteristik bantları olup, molekülün diğer kısımlarının yapısından pek etkilenmezler. -OH, -NH ve C=O gibi önemli ödevli grupların karakteristik gerilme bantları spektrumun bu bölümünde çıkar (bunların bir kısmı doymamışlık bölgesine ait bantlar olup, örneğin

2500-2000 cm^{-1} arasında üçlü bağlar ve 2000 - 1540 cm^{-1} arasında da çift bağlara ait bantlar gözlenir).

Parmak izi bölgesindeki titreşim frekansları, molekülün yapısı ile çok ilgili olduğundan bu bölgedeki bandlar bir fonksiyonel gruptan çok, bir molekülün bütünü için karakteristiktir. Bu alana parmak izi bölgesi denmesinin nedeni, burada gözlenen bandların her madde için (aynen insanların parmak izinde olduğu gibi) ayrı oluşudur. Teşhis açısından bu bölge çok önemlidir. Birbirlerinin aynısı olduğu iddia edilen maddelerin bütün pikleri bu bölgede tamamen çakışmalıdır.

2.3.10 IR Spektrumunda Belli Bölgeler ve Grupların Yerleri

Ö D E V L İ G R U P B Ö L G E S İ					
H Bağı Bölgesi	DOYMAM IŞ LIK	B Ö L G E S İ	Tekbağlar	Parmak İzi Bölgesi	
O-H, N-H, C-H	Üçlü bağlar	Çift bağlar		İskelet Titreşimleri	
3750 cm ⁻¹	2500 cm ⁻¹	2000 cm ⁻¹	1540 cm ⁻¹	1250 cm ⁻¹	600 cm ⁻¹
3750-3300 cm ⁻¹	-O-H	R-OH			
		Ar-OH			
		-CO-OH → 2500-3300 cm ⁻¹ (moleküller arası H bağı)			
	-N-H	NH ₂ ye ait ise dublet			
3300-3000 cm ⁻¹	-C-H	-C≡C-H =C-H Ar-H		→ 3030 cm ⁻¹	
3000-2700 cm ⁻¹	-C-H	-CH ₃ -CH ₂ -CH —C—H → Fermi rezonans O 2900-2700 cm ⁻¹ arası			
2260-2150 cm ⁻¹	Üçlü Bağlar	-C≡C- -C≡N			
1900-1650 cm ⁻¹		R-CO-OH → 1650 cm ⁻¹ R-CO-NH ₂ → 1670 cm ⁻¹ R-CO-R → 1715 cm ⁻¹ R-CO-H → 1720 cm ⁻¹ R-CO-OR' → 1735 cm ⁻¹ R-CO-O-CO-R → 1750-1830 cm ⁻¹			
1675-1500 cm ⁻¹	Çift Bağlar	C=C C=N N=N		Aromatik ve Alifatik	
1310-1085 cm ⁻¹	C-O	R-O-R Ar-O-R Ar-O-Ar			
1250-600 cm ⁻¹		C-H / Parmak izi (iskelet titreşimleri) bölgesi			
Süstitüe benzen		Mono süstitüe benzen: 750-700 cm ⁻¹ Orto di süstitüe benzen: 750 cm ⁻¹ Meta di süstitüe benzen: 810-780 cm ⁻¹ Para di süstitüe benzen: 850-800 cm ⁻¹			