

İNFRARED SPEKTROSKOPİSİ

İnfrared spektroskopisi bir tür absorpsiyon spektroskopisidir. Elektromanyetik spektrumun 750 nm-1 mm ($13000-10\text{ cm}^{-1}$) arası infrared bölge olarak bilinir.

Üç kısımda incelenir:

Yakın IR (Overton): $0.75-2.5\text{ }\mu\text{ (}13000-4000\text{ cm}^{-1}\text{)}$

IR : $2.5-15\text{ }\mu\text{ (}4000-600\text{ cm}^{-1}\text{)}$

Uzak IR : $15\text{ }\mu\text{-1 cm (}666-10\text{ cm}^{-1}\text{)}$

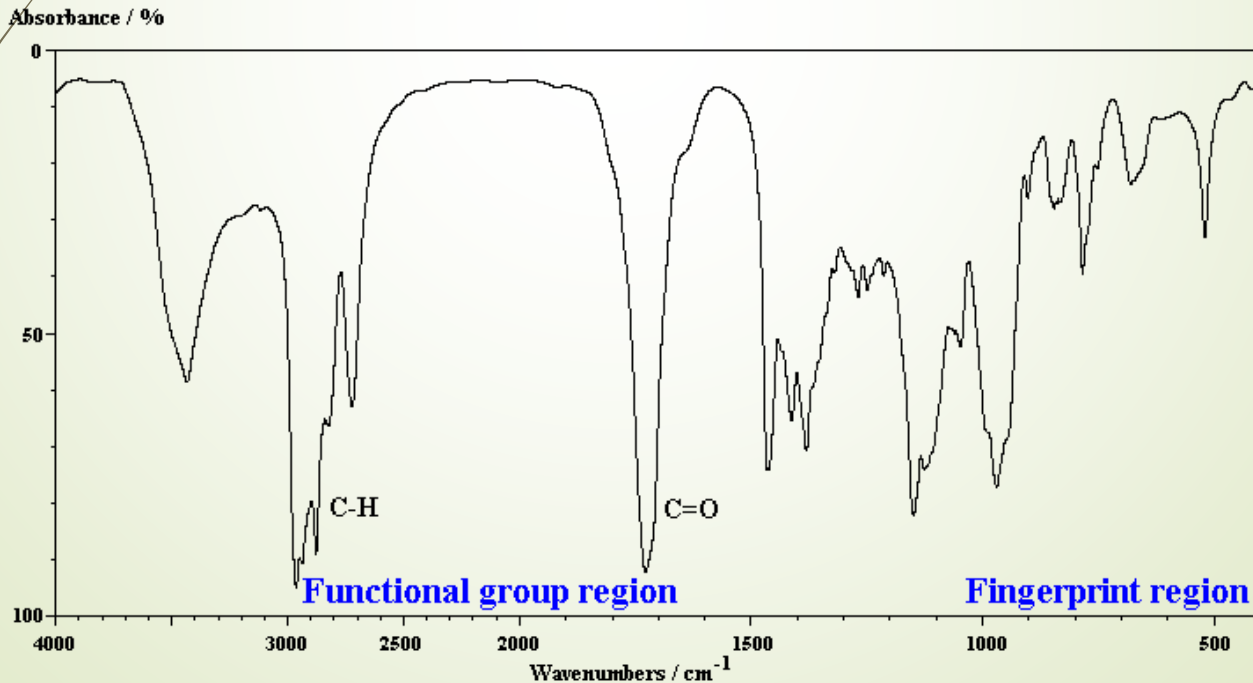
Organik kimyada yararlanılan $4000\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ bölgesidir. Bu bölge temel bölge olup ikiye ayrılır:

Grup frekansları bölgesi:

$2.5\text{--}8\text{ }\mu$ ($4000\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$). Bu bölgedeki pikler yardımıyla yapıdaki fonksiyonel gruplar tanımlanabilir.

Parmak izi bölgesi:

$8\text{--}15\text{ }\mu$ ($1300\text{--}667\text{ cm}^{-1}$). Bu bölgedeki pikler molekülün bütünüyle ilgilidir.



IR spektroskopisi molekülün absorpladığı ışığın molekülün **dönme** ve **titreşim** enerjisiyle etkileşmesini inceler. Bu etkileşme sonucu molekülün dönme ve titreşim enerji seviyeleri değişir. Bu değişiklik atomların kütlelerine, bağ kuvvetlerine ve geometrilerine bağlıdır.

Yakın IR bölgedeki ışınlar titreşim ve dönme, **Uzak IR** deki ışınlar ise sadece dönme enerjilerini etkiler. **IR** bölgede titreşim ve dönme enerji seviyelerinde değişiklik olur.

Bir molekülün IR ışığını absorplayabilmesi (IR bakımından aktif olması) için iki temel koşul vardır:

- 1) Işımanın frekansı molekülün titreşim frekansına eşit olmalıdır,
- 2) Titreşim hareketi molekülün dipol momentinde değişiklik yapmalıdır. Bu titreşimde (-) ve (+) yüklerin konumu dipol momenti belirler. Atomların titreşimi sonucu yük konumu, dolayısıyla dipol moment değişir. Bu ise bir elektriksel alan doğurur.

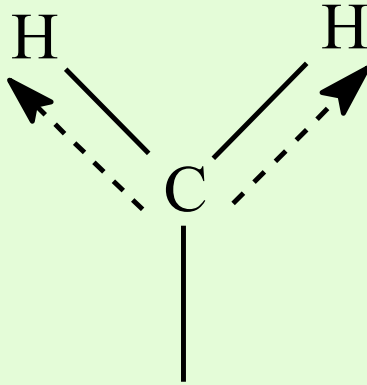
Bir molekülde titreşim hareketi iki zıt kuvvetten doğar. Bunlar:

- 1) Elektron-elektron arası veya çekirdek-çekirdek arası itmeler,
- 2) Valans elektronlar arası bağlayıcı kuvvetlerdir.

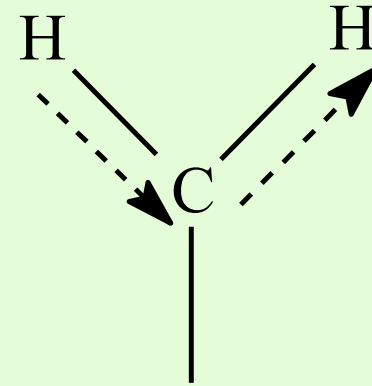
Bu kuvvetler molekülde gerilme ve eğilme olmak üzere iki tür titreşime neden olurlar, bunlar fundamental (esas) titreşimlerdir.

A) Gerilme titreşimleri:

İki atomun ortak eksenleri boyunca birbirlerine yaklaşıp uzaklaşmalarıdır. Gerilme titreşimlerinin frekansı, eğilme titreşimi frekansından büyüktür.



simetrik

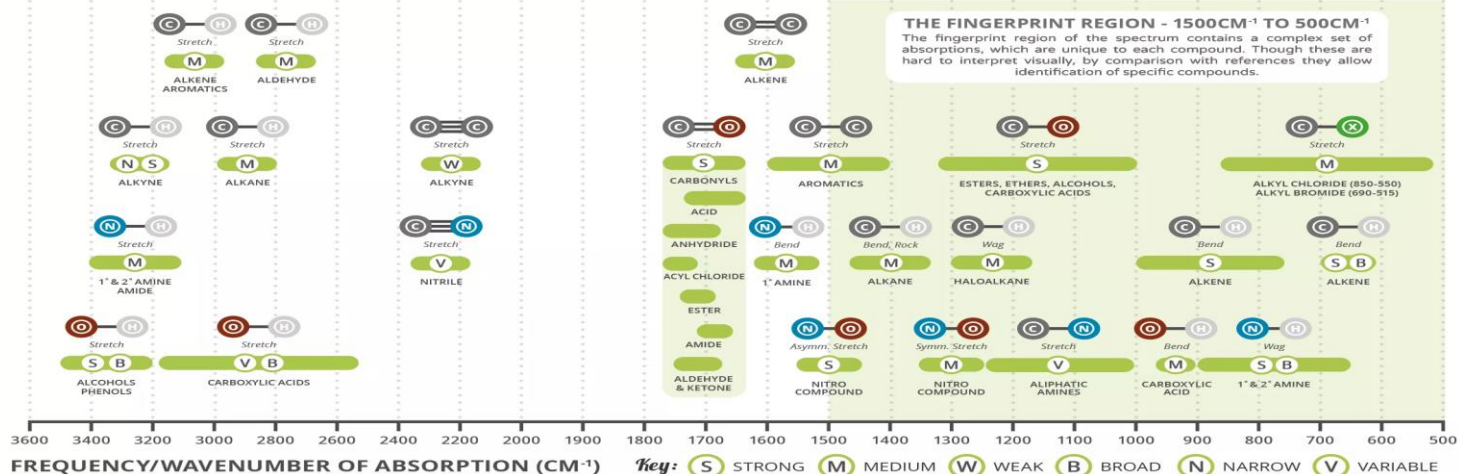


asimetrik

B) Eğilme (Deformasyon) titreşimleri:

ANALYTICAL CHEMISTRY - INFRARED SPECTROSCOPY

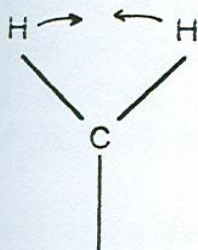
Commonly referred to as IR spectroscopy, this technique allows chemists to identify characteristic groups of atoms (functional groups) present in molecules.



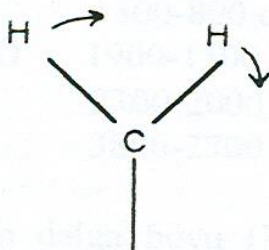
Infrared frequencies make up a portion of the electromagnetic spectrum. If a range of infrared frequencies are shone through an organic compound, some of the frequencies are absorbed by the chemical bonds within the compound. Different chemical bonds absorb different frequencies of infrared radiation. There are a number of characteristic absorptions which allow functional groups (the parts of a compound which give it its particular reactivity) to be identified. This graphic shows a number of these absorptions.



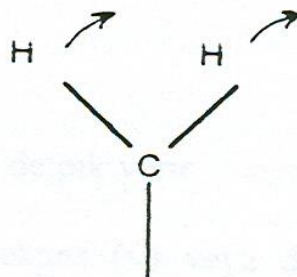
© COMPOUND INTEREST 2015 - WWW.COMPOUNDCHEM.COM | Twitter: @compoundchem | Facebook: www.facebook.com/compoundchem
This graphic is shared under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives licence.



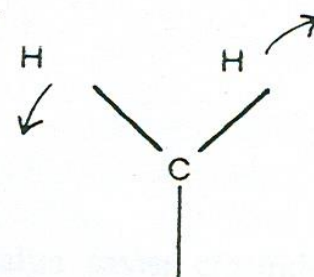
makaslama



sallanma
düzlem içi



sallanma
düzlem dışı



bükülme
düzlem dışı

Bir molekülün temel titreşim sayısı şöyle bulunur:

n sayıda atom içeren molekül **doğrusal** ise $3n-5$, **doğrusal değilse** $3n-6$ kadar esas titreşim gösterir. Bir moleküldeki atomların hareketlerini belirtmek için 3 koordinat belirtilmelidir. Dolayısıyla bir molekül için $3n$ koordinatları gereklidir ve molekül $3n$ serbestlik derecesine sahiptir.

Doğrusal bir molekül 3 translasyon ve 2 rotasyonel hareket yaptığı için $3n-5$ titreşim yapar. Doğrusal olmayan bir molekül 3 translasyon ve 3 rotasyonel hareket yapar. Bu nedenle bu moleküllerde titreşim sayısı $3n-6$ kadar olur.

Doğrusal bir molekül olan 3 atomlu HCN $3.3-5 = 4$ titreşim, 2 atomlu HCl $3.2-5 = 1$ titreşim yapar.

Spektrumda gözlenen absorpsiyon bantları her zaman hesaplanan sayıda olmayabilir. temel olmayan kombinasyon ve overton bantlarıyla spektrumdaki bant sayısı artar.

Bunlardan **kombinasyon bantları**; bir moleküldeki farklı titreşimlerin aynı anda uyarılmasıyla oluşur; iki veya daha fazla bandın toplam ya da farkına eşit frekanslarda zayıf bir bant oluşturmaktadır.

Overton bantları ise, kuvvetli bir bandın frekansının iki katı bir frekansta görülen bantlardır (1700 cm^{-1} 'de kuvvetli absorpsiyonu olan bir grubun 3400 cm^{-1} 'de zayıf bir bant vermesi).

Overton bandı güçlü bir bandın yakınında ise bu bandın şiddeti anormal ölçüde artar. Buna **fermi rezonans** denir.

Titreşim frekansı sayısına etki eden faktörler şunlardır:

- 1) Temel olmayan bantlar (overtone, kombinasyon) bant sayısını artırır.
- 2) Bir titreşim IR ışıma karşısında aktif olmayabilir.
- 3) Bir absorpsiyon titreşimi çok azdır veya güçlü titreşim altında kalabilir.
- 4) Herhangi bir titreşim aletin sınırları dışında kalabilir.
- 5) Birkaç titreşim aynı yerde absorpsiyon yapabilir.

Grup frekansları:

A ve B gibi iki atomlu bir molekül veya atom grubundaki atomların gerilim titreşimlerinin frekansı **Hook** kanunu yardımıyla hesaplanabilir.

Bu titreşimlerin frekansı her iki atomun kütlesine ve bunları bağlayan bağın kuvvet sabitine bağlıdır.

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{f(m_1 + m_2)}{m_1 m_2}}$$

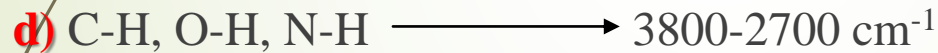
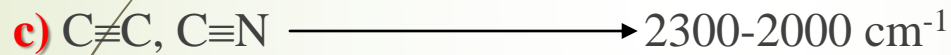
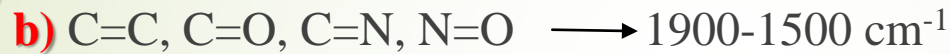
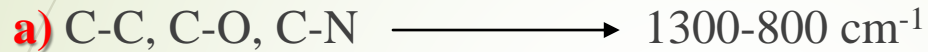
c : ışık hızı (3×10^{10} cm/sn)

ν : cm^{-1} cinsinden dalga sayısı,

m_1, m_2 : 1 ve 2 atomlarının kütlesi

f : bağ kuvvet sabiti (tek bağlar için 5×10^5 din/cm, ikili ve üçlü bağlar bunun iki ve üç katı)

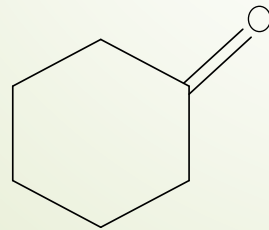
Çeşitli gruplar için Hook kanunu ile hesaplanan değerler aşağıda verilmektedir:



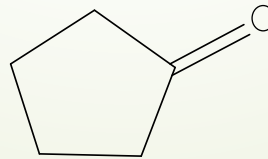
Spektrumda piklerin yeri dalga boyu (λ), frekans (ν) veya dalga sayısı ($\bar{\nu}$) cinsinden verilir.

Absorpsiyon frekansına etki eden faktörler şunlardır:

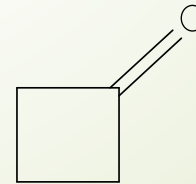
- 1) Grup etkileşmesi vardır. Aynı simetriye sahip veya aynı bölgede absorpsiyon yapan 2 bant birbirini ile girişim yapar.
- 2) Halka gerildikçe frekans ve gereken enerji artar.



1725 cm⁻¹



1750 cm⁻¹



1775 cm⁻¹

3) Rezonans çift bağların titreşim frekansını 30 cm^{-1} azaltırken, tek bağların titreşim frekansını artırır.

4) Madde hidrojen bağı yapıyorsa absorpsiyon daha düşük dalga boyuna kayar; bağın kuvvet sabiti azalır.

Kullanılan Cihaz

İnfrared spektrometrelerinde ışık (radyasyon) kaynağı olarak **Nerst flamanı** veya **Globar** kullanılır.

- Nerst flamanı, zirkonyum oksit, toryum oksit ve trityum oksitin karışımı bir çubuktur. Bunlar 1800°C 'ye kadar ısıtıldığında IR ışımaya yayarlar.
- Globar, silisyum karbür olup 1200°C 'ye ısıtıldığında IR ışınlar yayarlar.

Aletin diğer kısımları bir spektrometre için gerekli düzeneklerdir. Monokromatörler, cam veya kuvarz olabilir. Numune kapları olarak IR ışımaya inaktif olan alkali metal halojenürlerden (KBr) yararlanılır.

IR'de kullanılan dedektörler:

a) Fotoiletken dedektör:

İletkenliğe duyarlı yüzeyler üzerine foton çarpması sonucu bu yüzeydeki iletkenliğin değişmesinin ölçülmesi esasına dayanır.

b) Golay dedektörler:

Dedektörde bulunan gaz hacminin genişlemesiyle bir membranı itmesi esasına dayanır.

Numune hazırlama:

Katı:

- a) Numune toz edilip KBr ile karıştırılarak transparan tablet haline getirilir ve IR spektrumu alınır.
- b) Numune CS_2 , CCl_4 , CHCl_3 gibi çözücülerde çözülerek bir hücre içinde IR spektrumu alınır.
- c) Numune IR bakımından inaktif Nujol sıvısı (yüksek moleküllü alkan karışımı) ile karıştırılıp KBr veya KCl'den yapılmış diskler arasına uygulanarak spektrumları alınır.

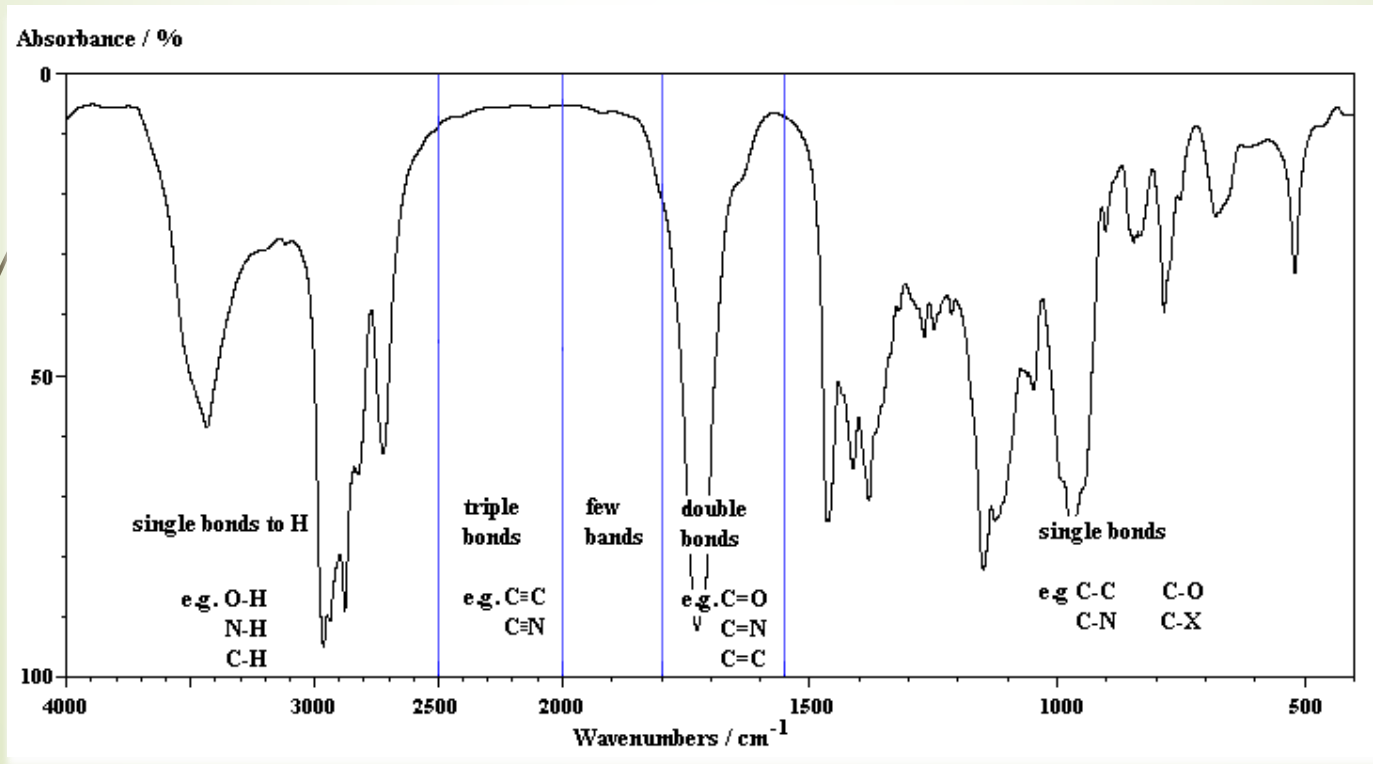
Sıvı

Genellikle alkil halojenür pelletler arasına film tabakası halinde uygulanarak veya hücreler içerisine çözeltiler konularak spektrumları alınır.

Gaz

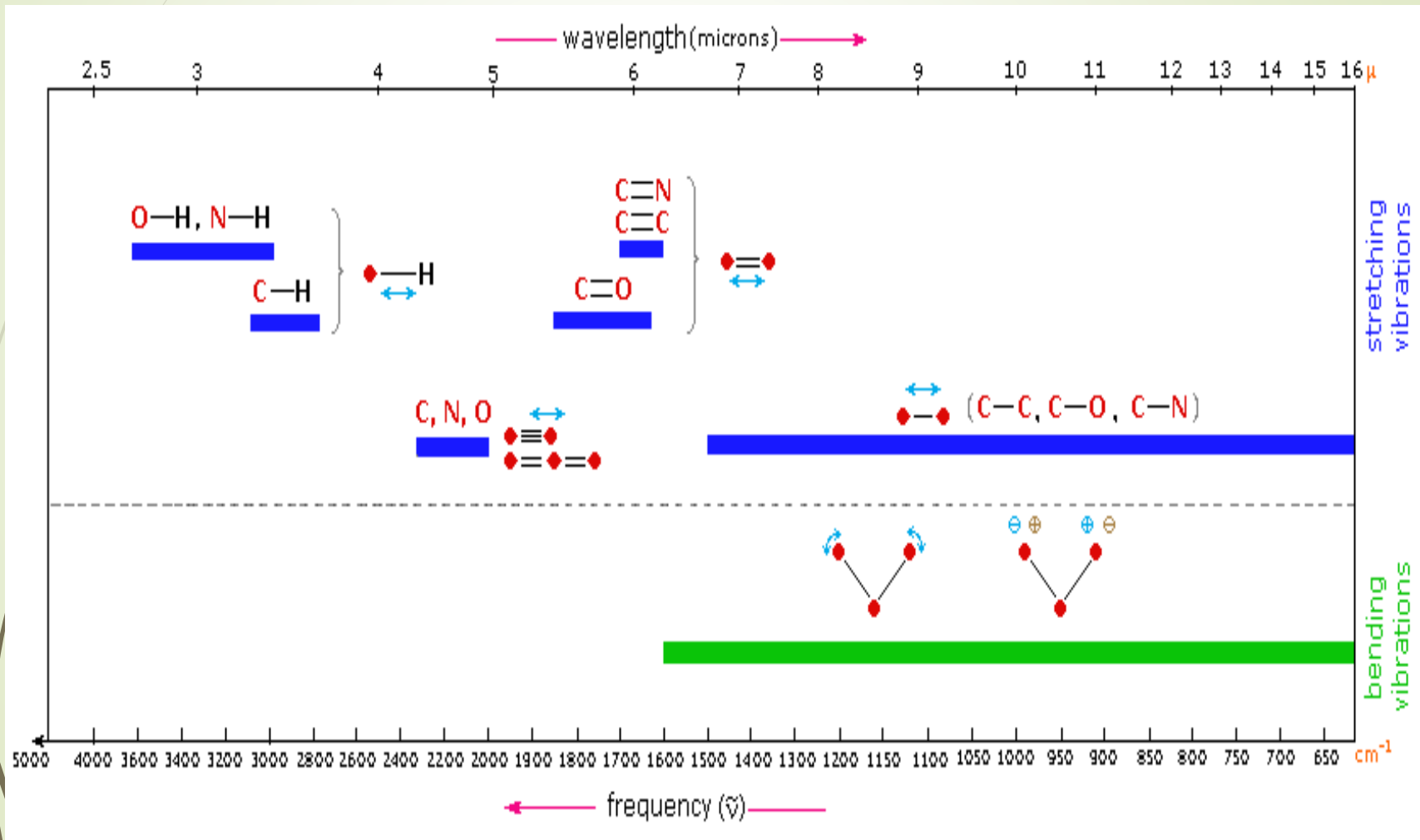
Özel hücreler kullanılır.

Bir maddenin IR ışıma etkisiyle dalga sayısına (veya dalga boyuna) göre titreşim şiddetlerini gösteren grafiklere *infrared spektrumu* denir. IR spektrumu fonksiyonel grup ve parmak izi bölgesi olmak üzere 2 grup altında incelenir:



1. Grup frekansları bölgesi ($4000\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$):

2. Parmak izi bölgesi ($1300\text{--}650\text{ cm}^{-1}$):



1. Grup frekansları bölgesi (4000-1300 cm⁻¹):

a) Hidrojen gerilme bölgesi (3700-2700 cm⁻¹):

Hidrojen ve bir başka atom arasındaki gerilmeden dolayı kuvvetli absorpsiyon pikleri bu bölgede görülür. O-H, N-H gerilme titreşimleri 3700-3100 cm⁻¹ arasındadır. Alifatik C-H gerilme titreşimleri 3000-2850 cm⁻¹ ve aromatik C-H gerilme titreşimleri de 3100-3000 cm⁻¹ bölgesindedir.

b) Üçlü bağ bölgesi:

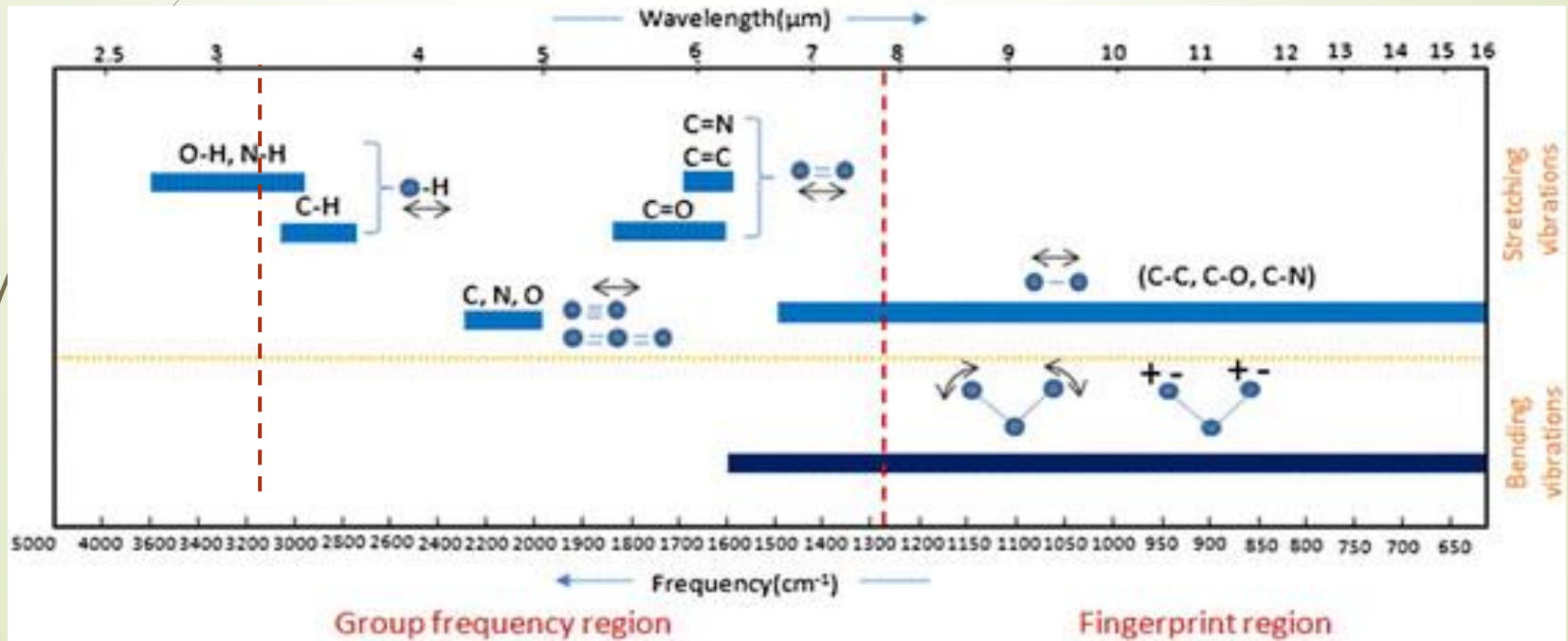
Üçlü bağ gerilme titreşimlerinden $\text{-C}\equiv\text{N}$ 2250-2225 cm^{-1} arasında, $\text{-C}\equiv\text{C-}$ 2260-2190 cm^{-1} arasındadır.

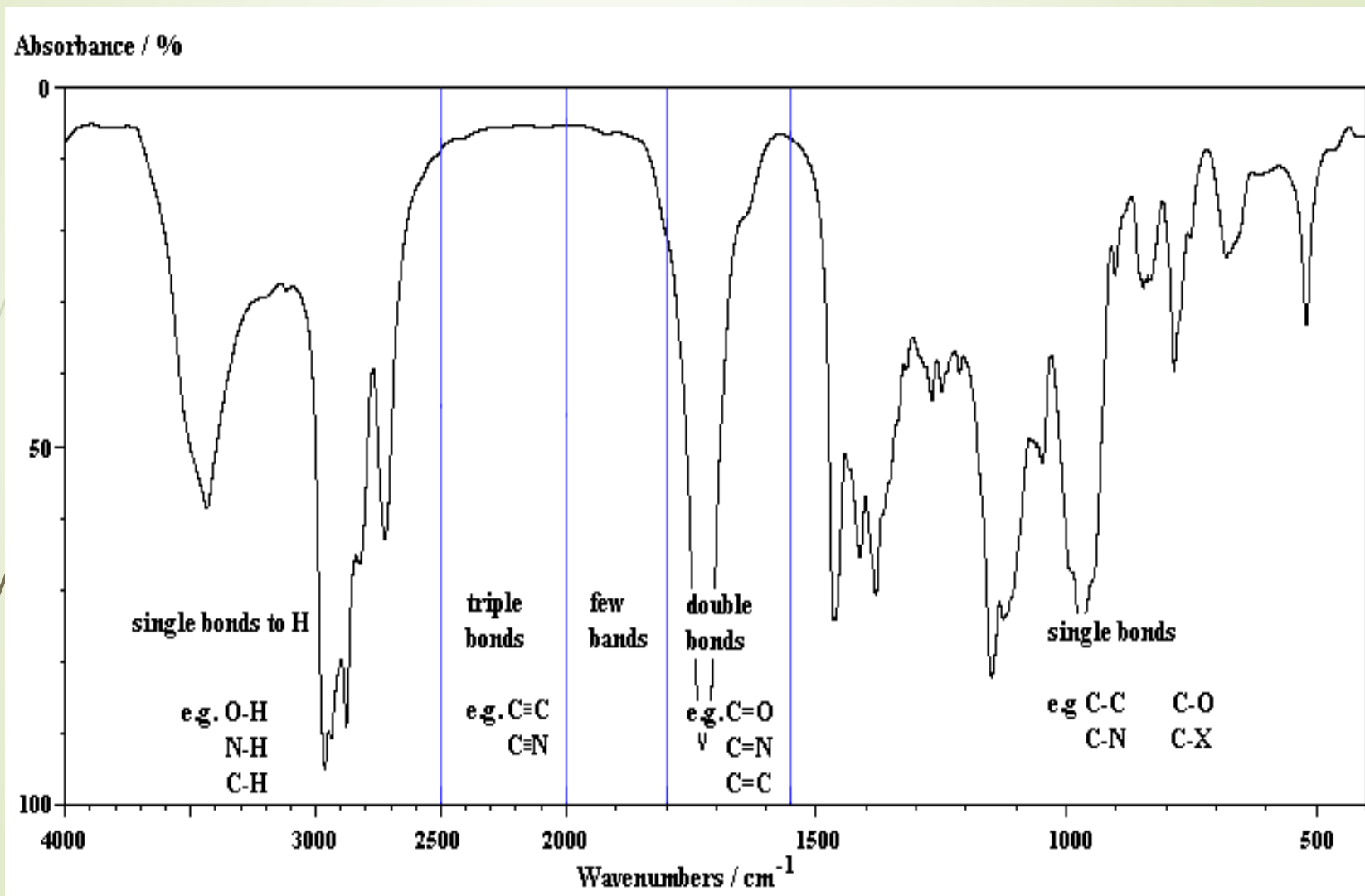
c) Çift bağ bölgesi (1950-1550 cm^{-1}):

-C=O ve -C=C- gerilme titreşimleri bu bölgededir.

2. Parmak izi bölgesi ($1300-650\text{ cm}^{-1}$):

Bu bölgeye parmak izi bölgesi denmesinin nedeni, burada gözlenen bantların molekülün tümüne ait ve her madde için ayrı oluşudur. C-O, C-X bantlarının yanısıra aromatik halkaya ait eğilme titreşimleri de bu bölgededir.





Uygulama Alanları:

1. Yapı tayininde,
2. Kantitatif ve kalitatif amaçla,
3. Atomlar arası bağ uzunluğunu saptamada,
4. Hidrojen bağının varlığını saptamada kullanılır.

FONKSİYONEL GRUPLARIN KARAKTERİSTİK ABSORPSİYON FREKANSLARI

3600	s,w	O-H G (serbest)	R-OH, Ar-OH
3400	st, b	O-H G (H bağlı)	R-OH, Ar-OH
3550-3000	m	N-H G (2 band)*	R-NH ₂
3450-3000	m	N-H G (1 band)**	R ₂ NH
3200-2900	vb	O-H G (H bağlı)	RCOOH
3300	st, s	C-H G	R-C≡C-H
3100-3000	m, s	C-H G	R-CH=CH-R
3000-2850	m, st	C-H G	CH ₃ , CH ₂ , CH
2800-2700	m, s	C-H G (2 band)	RCHO

* bağlı ise 3 band, ** bağlı ise 2 band

FONKSİYONEL GRUPLARIN KARAKTERİSTİK ABSORPSİYON FREKANSLARI

2260-2150	s, va	$C\equiv C, C\equiv N$	$R-C\equiv C-H, RCN$
1850-1750	vst	$C=O$ G*** (2 band)	$(RCO)_2O$
1810-1790	vst	$C=O$ G***	$RCOX$
1770-1750	vst	$C=O$ G***	$RCOOH$
1745-1725	vst	$C=O$ G***	$RCOOR$
1735-1715	vst	$C=O$ G***	$RCHO$
1720-1710	vst	$C=O$ G***	$RCOR$
1700-1680	vst	$C=O$ G***	$RCONH_2$

*** konjüge durumda 25 cm⁻¹ daha düşük

FONKSİYONEL GRUPLARIN KARAKTERİSTİK ABSORPSİYON FREKANSLARI

1640-1560	m-st	N-H B	RNH ₂ , RCONH ₂
1670-1615	va	C=C G***	R-CH=CH-R
1600-1590	fst	C=C G***	R-C=C-C=C-
1600-1450	va	C=C G*** (2-3 band)	Aromatik halka
1465-1415	st	C-H B	CH ₃ , CH ₂ , CH
1380-1370	m	C-H B	CH ₃

*** konjüge durumda 25 cm⁻¹ daha düşük

FONKSİYONEL GRUPLARIN KARAKTERİSTİK ABSORPSİYON FREKANSLARI

1300-1050	st	C-O G	RCOX (X: OH, OR, RCOO)
≈ 1050	st	C-O G	RCH ₂ OH
≈ 1100	st	C-O G	R ₂ CHOH
≈ 1150	st	C-O G	R ₃ COH
≈ 1230	st	C-O G	ArOH
1200-1070	st	C-O G	ROR

FONKSİYONEL GRUPLARIN KARAKTERİSTİK ABSORPSİYON FREKANSLARI

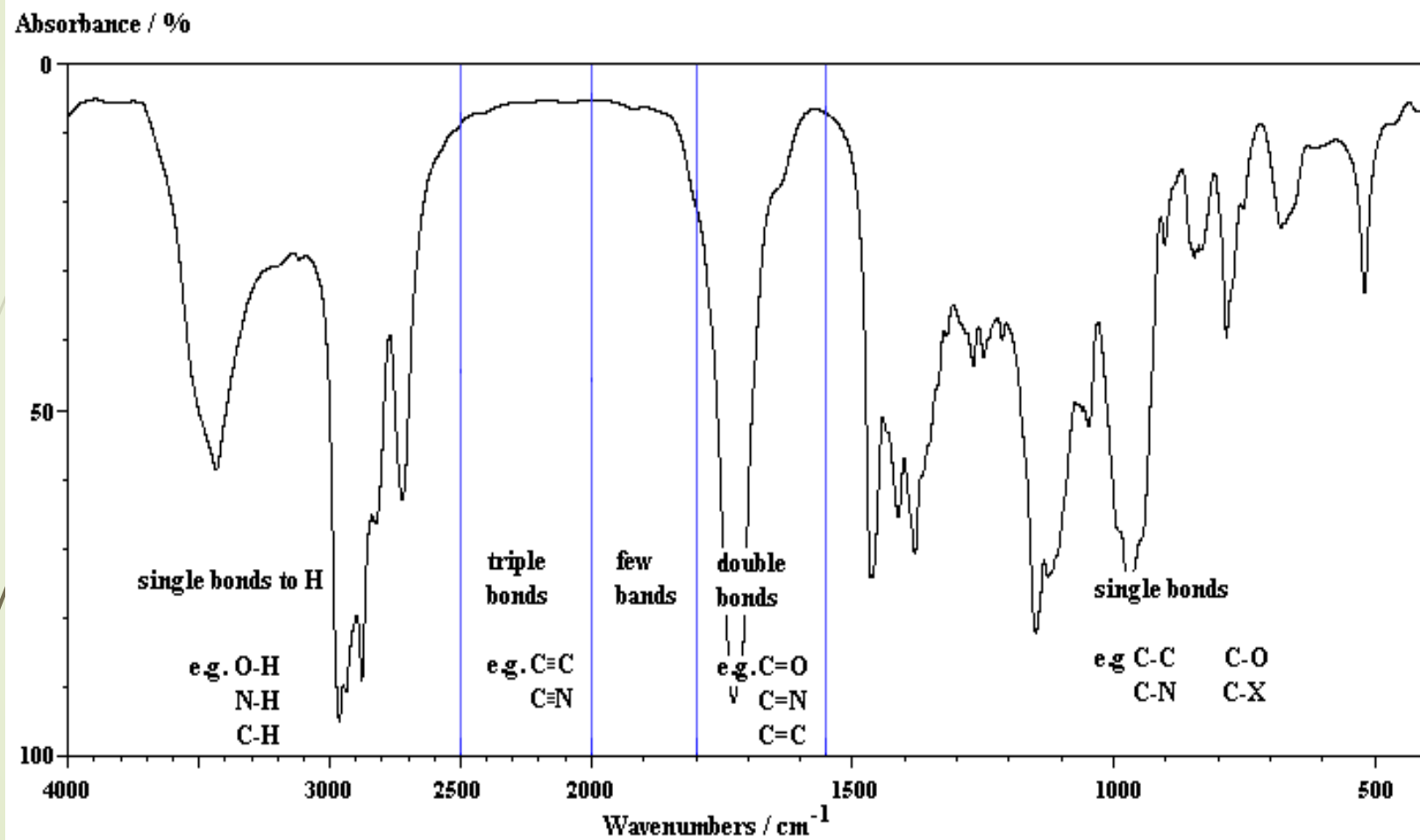
995+910	st+st	C-H B	CH ₂ =CH-
≈970	st	C-H B	trans-CH=CH-
≈895	st	C-H B	R ₂ C=CH ₂
840-790	st	C-H B	R ₂ C=CR ₂
770-730+710-690	st+st	C-H B	monosübs benzen
770-735	st	C-H B	o-disübs benzen
810-750+710-690	st+st	C-H B	p-disübs benzen
833-810	st	C-H B	R-N=C=O

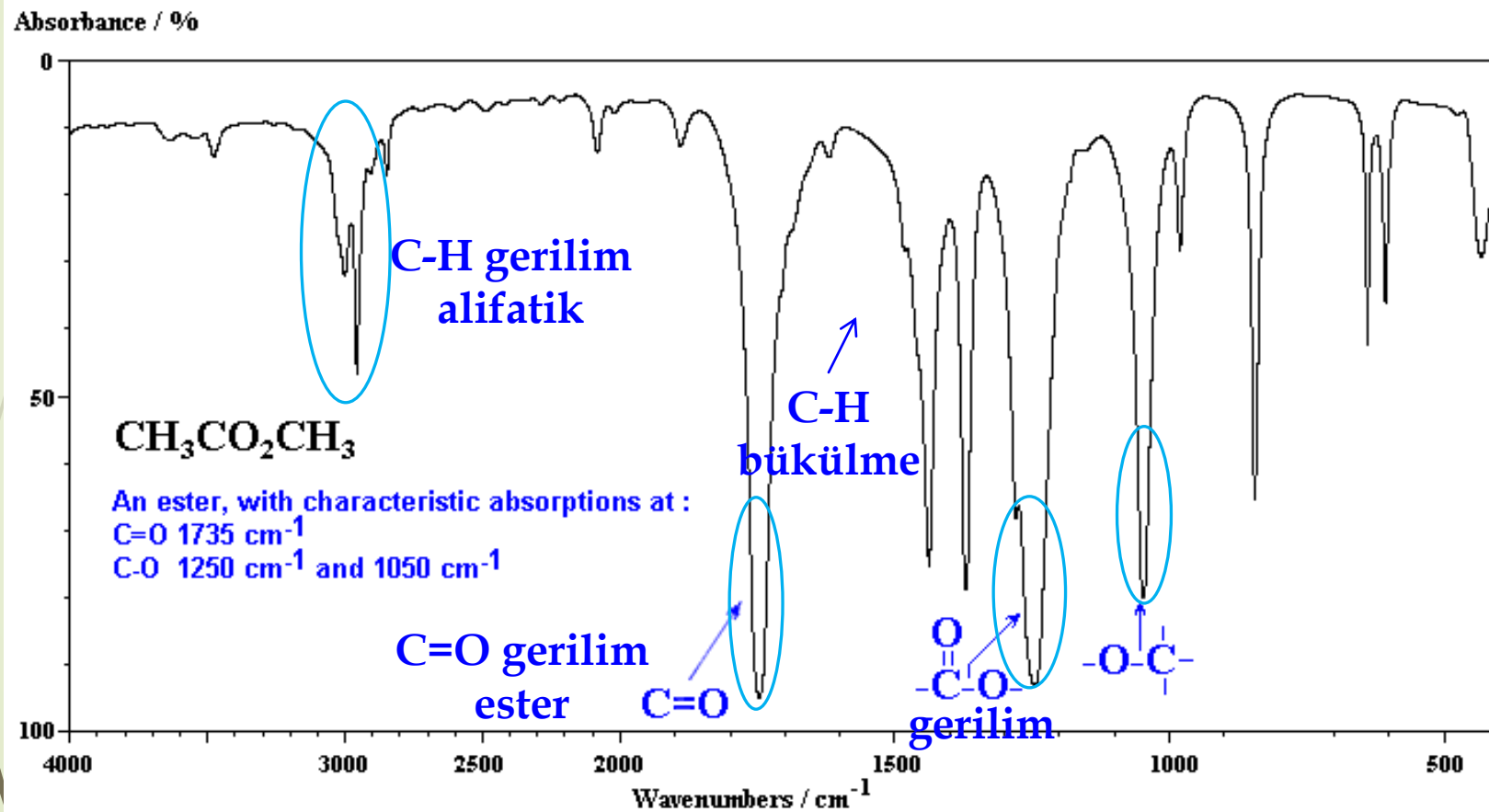
FONKSİYONEL GRUPLARIN KARAKTERİSTİK ABSORPSİYON FREKANSLARI

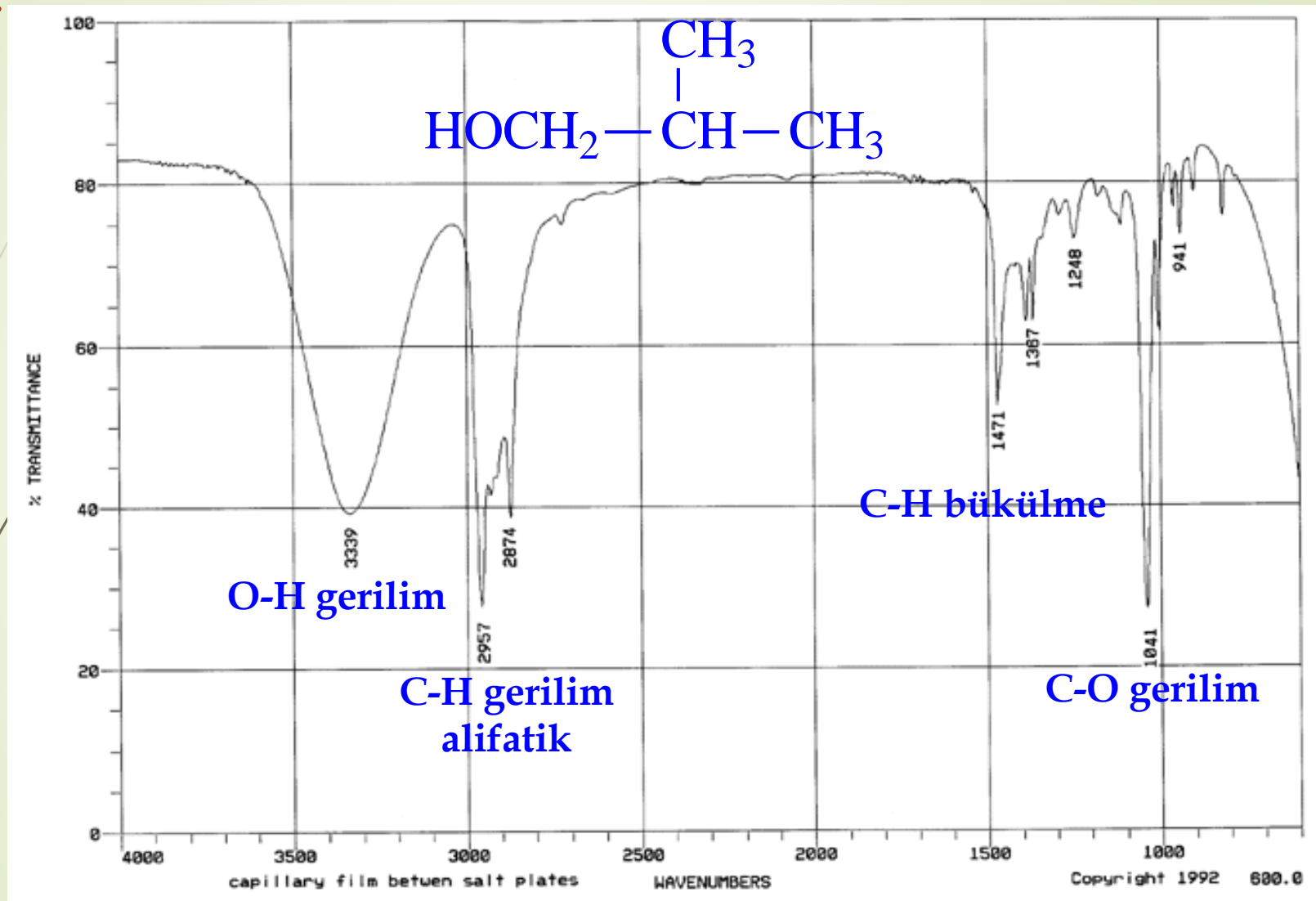
2275-2250	st	N=C=O G	R-N=C=O
1560-1350		C-N	R-NO ₂
1050-960		C-F G	R-F
860-500		C-Cl G	R-Cl
>660		C-Br	R-Br
>660		C-I	R-I
≈877	w	O-O G	Peroksit
970-910	st	N-O	N→O

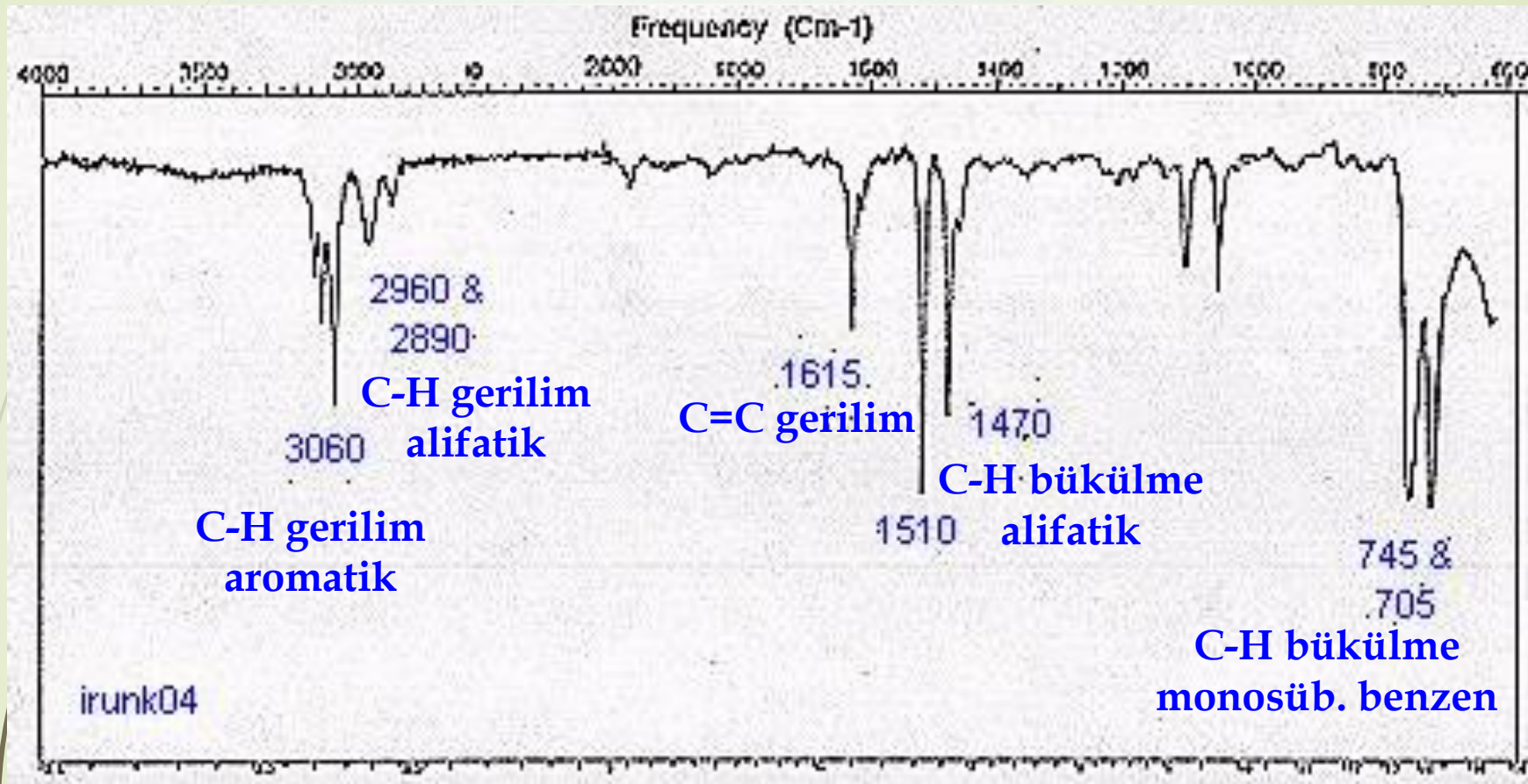
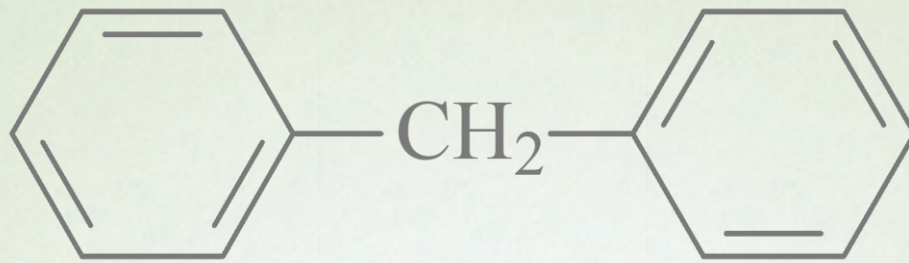
FONKSİYONEL GRUPLARIN KARAKTERİSTİK ABSORPSİYON FREKANSLARI

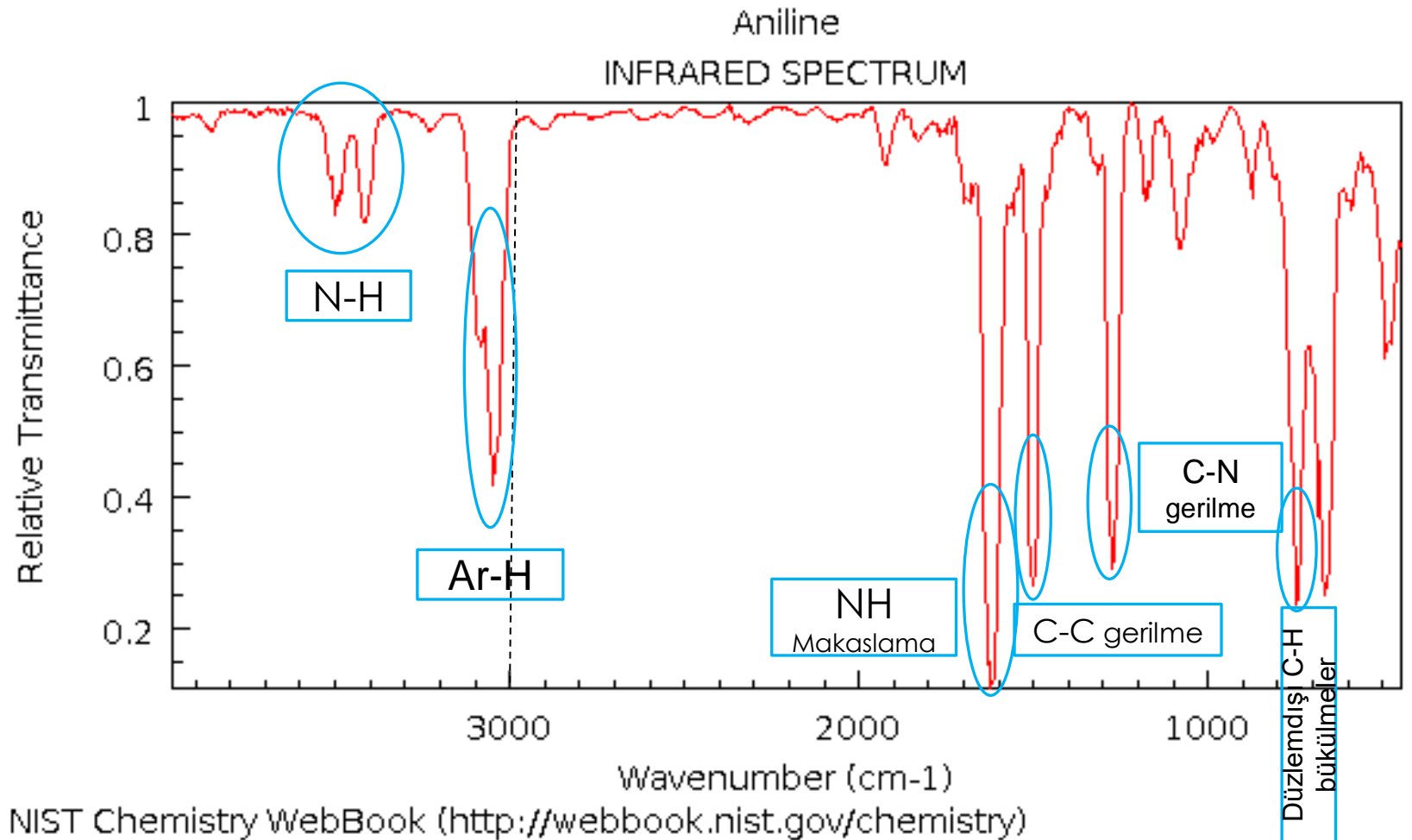
1300-1200	st	N-C	Py→O
2650-2550	w	S-H	R-SH
800-600		C-S	R-S-R
550-450	w	S-S	R-S-S-R
1050-1100	st	S=O	R=SO
1325-1175	st	S=O	RSO ₂ R
1210-1150	st	S=O	RSO ₃ H
1060-1030		S=O	R-SO-R
910-895		S-O	RSO ₃ H

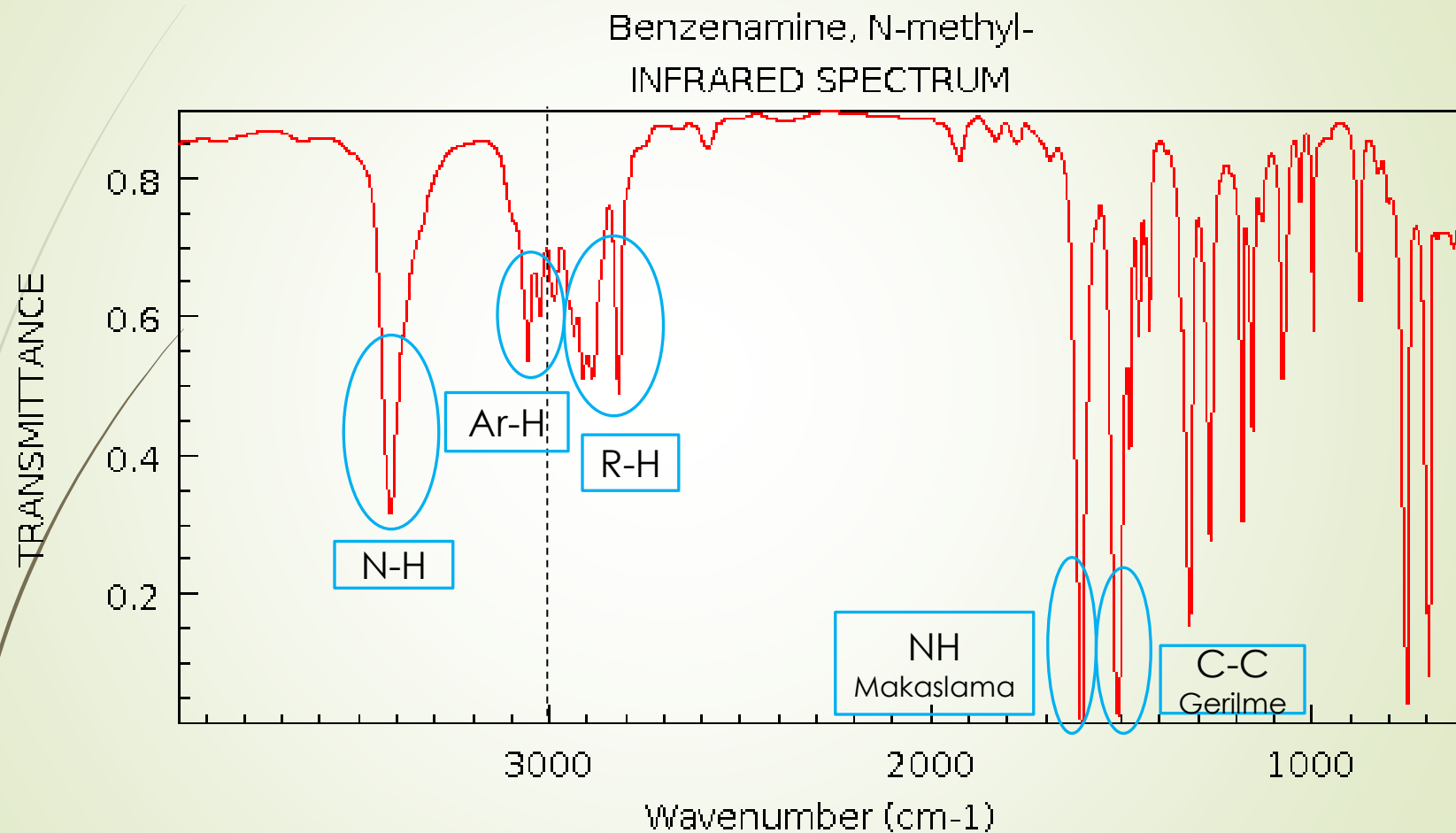












NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)

