

DENEY RAPORU

DENEY ADI IR Spektroskopisi ve Anorganik Bileşiklere Uygulanması (10 No'lu deney)

DENEY TARİHİ 15 Mayıs 2003 Perşembe

AMAÇ IR spektroskopisinin temel prensiplerinin incelenmesi ve anorganik bileşiklerin yapı aydınlatmasında kullanımının bir örnek üzerinde gösterilmesi

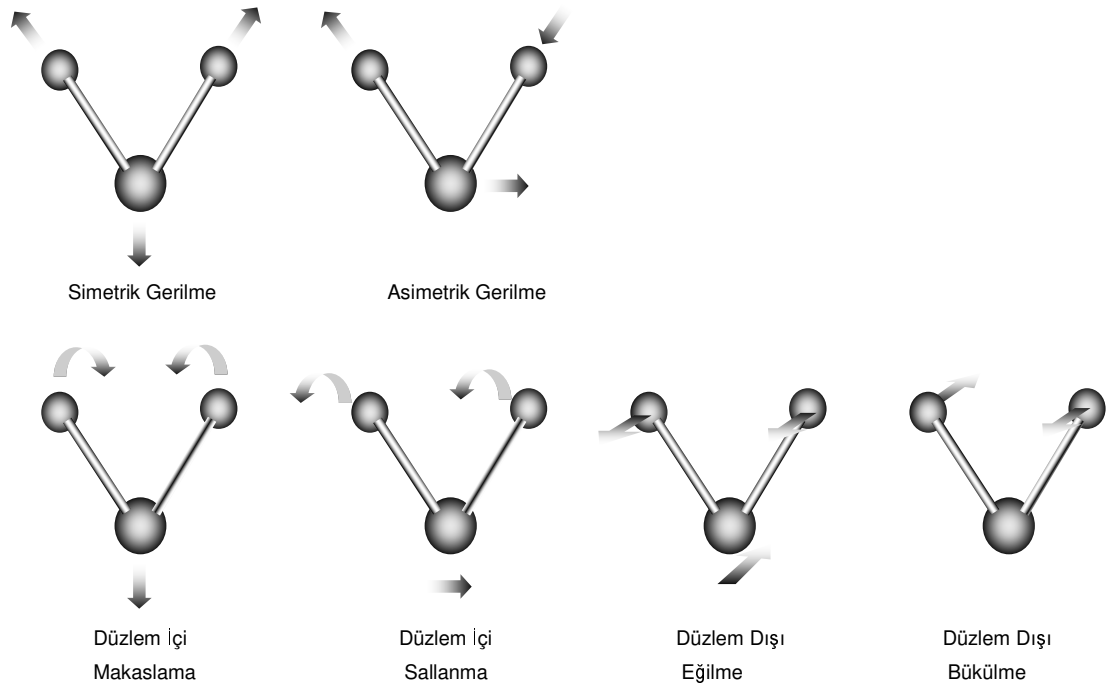
TEORİK BİLGİ

Spektroskopi

E = h.ν eşitliği ışığın enerjisi ile frekansı arasındaki ilişkiyi verir. Işığın frekansı ile enerjisi arasında doğrudan bir ilişki vardır ve frekans arttıkça enerji artar. Bu ikisi arasındaki oran sabiti h Plank sabiti olarak bilinir. $E = h.c / \lambda$ ve $\nu = c / \lambda$

Moleküller çeşitli enerji düzeylerinde bulunabilirler. Örneğin herhangi bir moleküldeki bağlar gerilebilir, bükülebilir, dönebilir ve elektronlar bir orbitalden diğerine geçebilir. Bağlar sadece belirli bir frekanslarda gerilebilir bükülebilir ya da dönebilir ve elektronlar belirli enerji düzeyleri arasında geçiş yapabilir. Spektrum alınması işte bu enerji farklılıklarıdır.

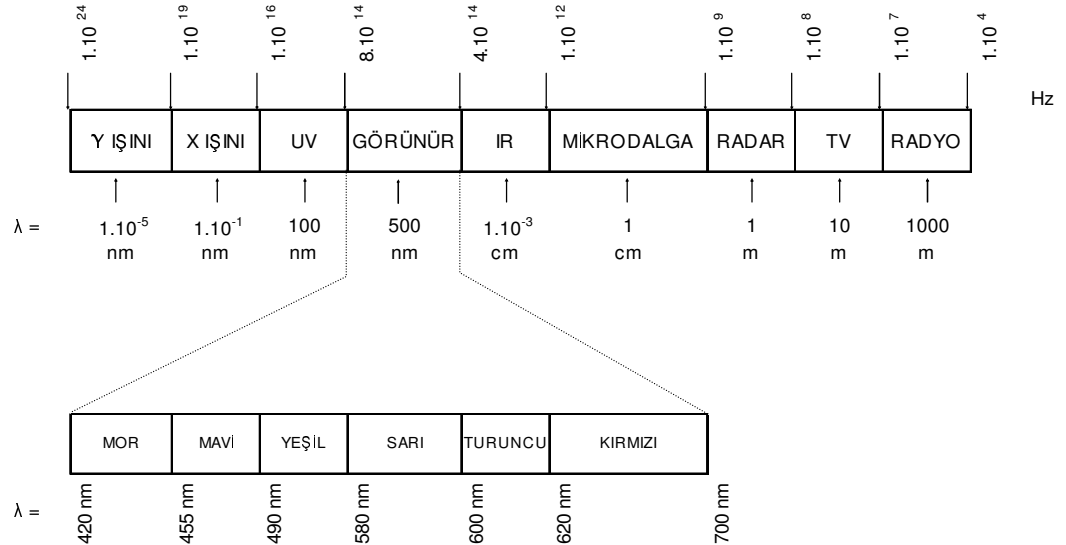
Moleküllerde Eğilme ve Bükülme Hareketleri;



E_1 enerji düzeyine sahip bir molekül üzerine ışın gönderildiğinde ışın molekülden geçerek dedektöre ulaşır. Eğer ışın molekül tarafından soğurulmazsa kaynak tarafından yayılan ışın miktarı dedektöre ulaşan ışının miktarına eşit olacaktır. Spektrum, dedektöre tarafından algılanan ve zaman içinde değişen ışın miktarının(enerji miktarının) grafiğe geçirilmesidir. Her geçiş türü farklı miktarda enerji gerektiren bir olaydır. Aşağıda spektroskopi tipleri ve enerji, frekans, dalgaboyu değerleri verilmiştir.

Spektroskopi Tipi	Işın Kaynağı	Frekans ν (hertz)	Dalgaboyu λ (metre)	Enerji (kcal/mol)	Geçiş Tipi
NMR	Radyo Dalgaları	$60-600 \cdot 10^6$ (Değişken)	5-0,5	$6-60 \cdot 10^{-6}$	Çekirdek Spini
IR	IR Işını	$0,2-1,2 \cdot 10^{14}$	$15,0-2,5 \cdot 10^{-6}$	2-12	Molekül Titreşimleri
Görünür Bölge UV Spektroskopisi	Görünür ya da UV ışın	$0,375-1,5 \cdot 10^{15}$	$8,2 \cdot 10^{-7}$	37-150	Elektronik Haller

Elektromanyetik Işınlara Sınıflandırılması



IR de Örnek İncelenmesi

Herhangi bir bileşiğin IR spektrumu gaz, katı, sıvı yada çözelti halinde ölçülebilir. Numune kuru olmalıdır. Aksi takdirde su $2,7 \mu$ civarında absorpsiyon yapar. Bu pikler ya incelenen numunenin piklerini örtebilir ve de sıklıkla yanlış değerlendirmelere yol açabilir.

Katı bir numunenin incelenmesi için numune presle tablet haline getirilir. 1 mg numune 100-200 mg alkali halojen ile karıştırılır. Genelde KBr kullanılır ve bu karışım ince ince dövülür. Karışım nemin uzaklaşması için kurutulur ve yüksek T'de basınç altında tutulur. Bu şekilde 1 cm çapında 1 mm kalınlığında bir disk yapılır. KBr 2,5-15 μ arası absorpsiyon yapmaz. KBr yerine Nujol(yüksek kaynama noktalı petrol fraksiyonu) ile yoğrularak ince macun şeklinde NaCl kristalleri arasına sürülür. En iyi sonuçlar susuz çözeltilerin spektrumlarını almakla elde edilir.

Sıvılar doğrudan doğruya veya çözeltileri şeklinde uygulanabilir. Doğrudan doğruya alınacak örnek 0,005-0,01 mm kalınlık oluşturacak şekilde iki NaCl kristalleri arasına konur.Çözeltiler ise 0,1-1mm kalınlık oluşturacak şekilde NaCl kristalleri arasına konur. IR spektrumu için kullanılacak çözeltiler CCl_4 , CHCl_3 ve CS_2 gibi IR de az absorpsiyon yapan çözücülerdir.

IR Spektroskopisi Uygulama Alanları

1.Yapı Bulunması

IR spektrumu pek çok grup için karakteristik pikler verir. Böylece spektrumunu aldığımız maddede hangi karakteristik grupların olduğunu anlamamız, dolayısıyla maddenin yapısını anlamamız kolay olur. Ayrıca molekül yapısının değişmesi ile karakteristik grup piklerinin yerlerinin kayması da bizim için önemlidir.

2.Kalitatif Analiz

Toplam IR spektrumu her bir madde için karakteristiktir. Binlerce maddenin IR spektrumları alınara kataloglar hazırlanmıştır. Bunlarla elde edilen Spektrum karşılaştırılarak maddenin tanımı yapılabilir.

3.Hidrojen Bağının Bulunması

Karakteristik grup pikleri eğer molekülde hidrojen bağı varsa daha yüksek dalga boylarına kayar. Örneğin O-H grubu normalde $3600/3650 \text{ cm}^{-1}$ de absorpsiyon yaptığı halde hidrojen bağı olduğunda bu absorpsiyon $3500-3600 \text{ cm}^{-1}$ 'e kayar. Bu dda molekülde hidrojen bağının belirtilmesi için önemli bir özelliktir.

4.Atomlar Arası Bağ Uzunluklarının ve Açılarının Bulunması

IR spektroskopisinde titreşim hareketlerinin frekansı kuvvet sabitleri ile orantılıdır. Kuvvet sabitlerinde de bağ uzunluklarını ve bağlar arasındaki açılar hesaplamak mümkündür.

5.Saflık Kontrolü ve Endüstride Kullanılması

Maddede safsızlık bulunması halinde elde edeceğimiz spektrum saf madde spektrumundan farklı olacaktır. Bazı piklerin sivriliği kaybolacak veya bazı yeni pikler gözlenecektir. Endüstride görülen safsızlıklar genelde reaksiyona girmemiş maddeler ile istenmeyen yan ürünlerdir.

6.Kalitatif Analiz

a.Lambert – Beer Kanununa Göre

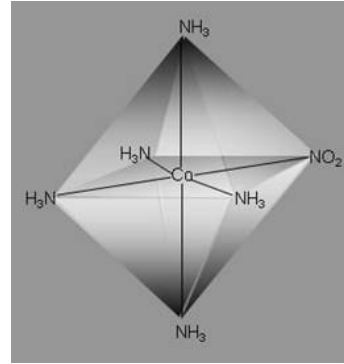
b.Kalibrasyon Eğrisi İle: Bu yöntem diğerine göre daha duyarlı olsa da vakit alıcıdır. Önce konsantrasyonu alınacak maddenin birçok farklı konsantrasyonda çözeltileri hazırlanır ve bu maddenin karakteristik bir frekansta her bir konsantrasyon için gözlenen absorpsiyon konsantrasyona karşı grafiğe geçirilir. Konsantrasyonu bilinmeyen bir çözeltinin aynı koşullarda gösterdiği absorpsiyonun grafikteki karşılığı bize bu maddenin konsantrasyonunu verir.

DENEYİN

YAPILIŞI

Pentaamminnitrokobalt(III) klorür kompleksi $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$ bir miktar KBr ile ezilerek pres makinesinde tablet (disk) haline getirilir. Önceden hazırlanmış KBr diski ile IR cihazında örnek içindeki KBr'den oluşacak spektrumlar sıfırlanır. Elde edilen spektruma göre oluşan piklerin dalga sayıları aşağıdaki gibi olur.

- 1.Pik : 3412 cm^{-1}
- 2.Pik : $1618,9 \text{ cm}^{-1}$
- 3.Pik : 1426 cm^{-1}
- 4.Pik : 1384 cm^{-1}
- 5.Pik : 1309 cm^{-1}
- 6.Pik : $840,7 \text{ cm}^{-1}$
- 7.Pik : $617,3 \text{ cm}^{-1}$



Kompleksin Yapısı

Spektrumda elde edilen pikleri, literatürdeki kimyasal bağların dalga sayıları ile karşılaştırsak;

3412 cm^{-1} de gözlenen pik NH_3 deki N-H bağına aittir.

$1618,9 \text{ cm}^{-1}$ de gözlenen pik Co-N bağlarına ait piktir.

1426 cm^{-1} ve 1384 cm^{-1} de pik yarılmış olmuştur. Bu pikler NO_2 deki N-O bağlarına ait piklerdir.

SONUÇ

Spektrumda elde edilen piklere ait dalga sayılarının literatürdekilerle tam uyuşmamasının nedeni Kompleksteki elektronegatifliği yüksek halojenür olan Cl^- nin diğer atomları etkilemesi olabilir. Ayrıca örnekteki nemin yeterince uzaklaştırılmamış olması pik değerlerini etkileyen etmenlerdendir.

Handwritten signature