

DENEY RAPORU

DENEY ADI Koordinasyon Bileşiklerinde İzomerlerin IR Spektroskopisi ile Tanınması (6.deney)

DENEY TARİHİ 20 Kasım 2003 Perşembe

AMAÇ IR Spektroskopisi ile $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{Cl})_2]\text{Cl}$ ve $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$ komplekslerinin spektrumlarının alınarak bağlanma izomeri hakkında bilgiedinilmesi

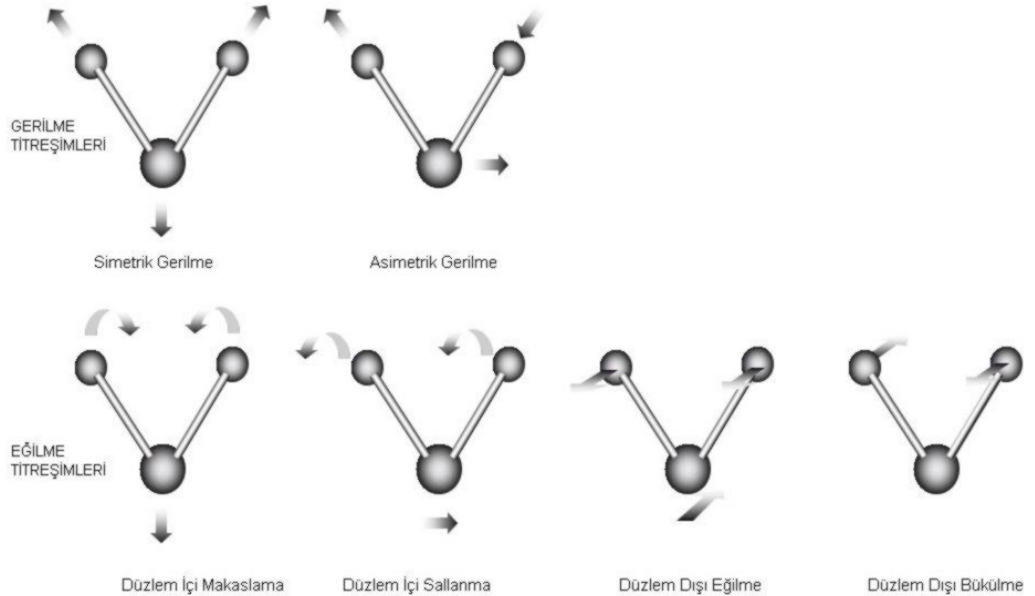
TEORİK BİLGİ

Spektroskopi

$E = h \cdot \nu$ 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. $E = h \cdot c / \lambda$ 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;

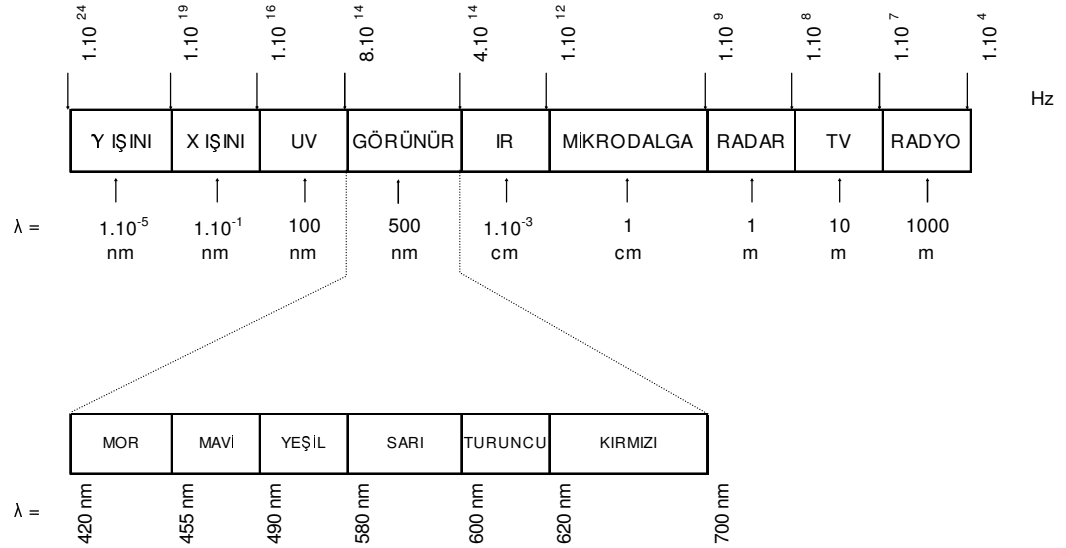


E_1 enerji düzeyine sahip bir molekül üzerine ışın gönderildiğinde ışın molekülden geçerek dedektöre ulaşır. Eğer ışın molekül tarafından soğurulmazsa kaynak

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	60-600.10 ⁶ (Değişken)	5-0,5	6-60.10 ⁻⁶	Çekirdek Spini
IR	IR Işını	0,2-1,2.10 ¹⁴	15,0-2,5.10 ⁻⁶	2-12	Molekül Titreşimleri
Görünür Bölge UV Spektroskopisi	Görünür ya da UV ışın	0,375-1,5.10 ¹⁵	8,2.10 ⁻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 μ 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 noktali 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 CCl₄, CHCl₃ ve CS₂ gibi IR de az absorpsiyon yapan çözücülerdir.

IR Spektroskopisi Uygulama Alanları

1.Yapı Bulunması

IR spektrumu pek çok grup için karakteristik pikler verir. Böylece spektrumöunu 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 cm⁻¹ de absorpsiyon yaptığı halde hidrojen bağı olduğunda bu absorpsiyon 3500-3600 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 açıları hesaplamak mümkündür.

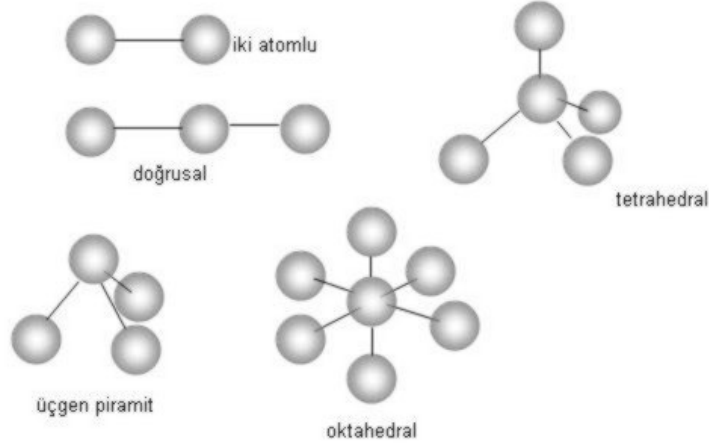
5.Safılık Kontrolü ve Endüstride Kullanılması

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 çözeltilinin aynı koşullarda gösterdiği absorpsiyonun grafikteki karşılığı bize bu maddenin konsantrasyonunu verir.



IR de Etkin Molekül Geometrileri ve Eylemsizlik Momentleri

IR de titreşim modlarının aktivitelerini belirlemek için grup teorisinden faydalanılır. Bu x,y,z'nin kapsadığı indirgenemez gösterimlerin simetri türleri için molekül nokta grubunun karakter çizelgesini kontrol ederek kolayca yapılır. Çünkü onların türleri aynı zamanda elektrik dipol momentinin bileşenlerinin simetri türleridir. Normal bir modun simetri türleri x,y,z simetri türlerinin herhangi biriyle aynı ise o zaman bu mod IR ce aktiftir.

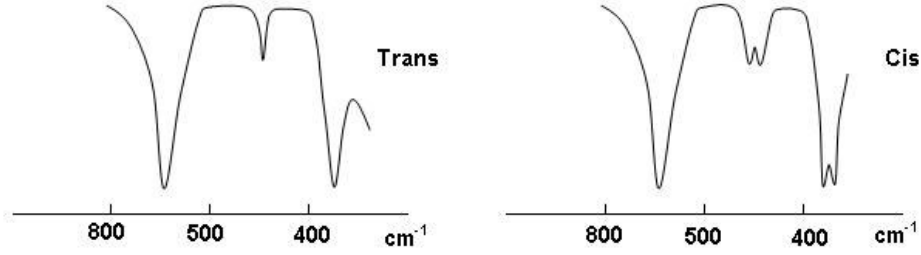
Küresel rotorlar üç çeşit eylemsizlik momentine sahiptir.

Simetrikler iki, doğrusallar sıfır, asimetricler üç farklı eylemsizlik momentine sahiptirler.

IR Spektroskopisi İle İzomer Türünün Tespit Edilmesi

IR spektroskopisinde CO gerilme titreşim frekansının karbon-oksijen bağının kuvvetine bağlı olarak değiştiği bilinmektedir. Karbon-oksijen bağı da metal-carbonil π bağlanmasından etkilendiği için- metal-karbonil bağı üzerindeki yapısal ve elektronik etkiler kendini CO gerilme titreşim frekanslarında gösterir. Sadece CO gerilme titreşim frekanslarına bakarak bir molekülün köprü karboniller içerip içermediği anlaşılabilir. Çünkü köprü ve terminal karboniller farklı soğurma bandları verirler.

IR spektroskopisinde CO gerilme titreşim frekansları ile molekül yapısı ve bağları hakkında bilgi alınabildiği gibi, koordinasyondaki liganda göre soğurma bandlarının sayısı ve bağlı şiddetlerine bakarak molekül simetrisi hakkında bilgi de alabiliriz. Örneğin kare düzlem yapıdaki $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ kompleksin cis ve trans izomeri vardır. Bu kompleksin IR spektroskopisinde gözlenen piklerin singlet ve dublet olmasına bakılarak cis veya trans izomerde olduğuna karar verilir.

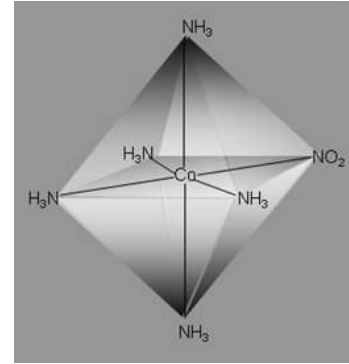


DENEYİN YAPILIŞI

Pentaamminitrokobalt(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. Elde edilen spektruma göre oluşan piklerin dalga sayıları aşağıdaki gibi olur.

Aynı şekilde $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{Cl})_2]\text{Cl}$ kompleksi de hazırlanarak spektrumu alınır.

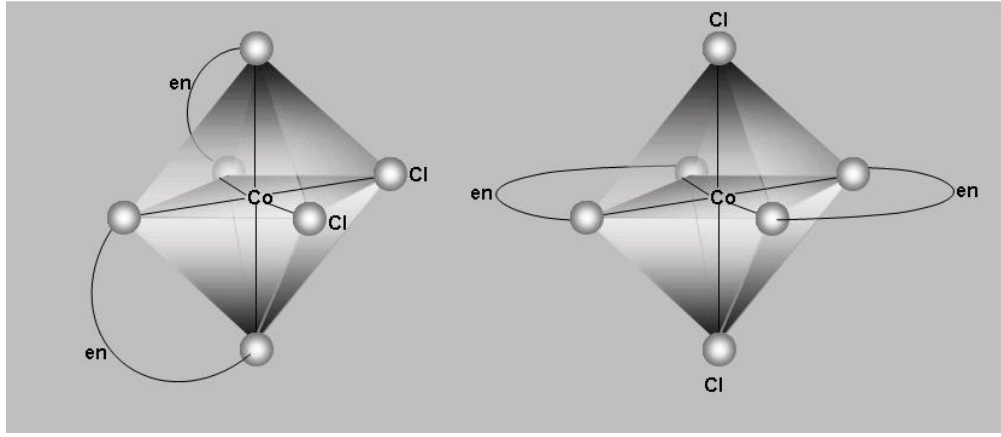
- 1.Pik : 1618 cm^{-1}
- 2.Pik : 1423 cm^{-1}
- 3.Pik : 1309 cm^{-1}
- 4.Pik : 1059 cm^{-1}
- 5.Pik : 842 cm^{-1}
- 6.Pik : 595 cm^{-1}
- 7.Pik : 486 cm^{-1}



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

1423 cm^{-1} ve 1309 cm^{-1} deki pikler NO_2 ye ait antisimetrik ve simetrik gerilim titreşimleridir.

595 cm^{-1} deki pik NO_2 ye ait deformasyon pikidir.



Cis- $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{Cl})_2]\text{Cl}$

Trans- $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{Cl})_2]\text{Cl}$

1.Pik : 1459 cm^{-1}

2.Pik : 1384 cm^{-1}

3.Pik : 1320 cm^{-1}

4.Pik : 1277 cm^{-1}

5.Pik : 1204 cm^{-1}

6.Pik : 1156 cm^{-1}

7.Pik : 1116 cm^{-1}

8.Pik : 1049 cm^{-1}

9.Pik : 1000 cm^{-1}

10.Pik : 888 cm^{-1}

11.Pik : 776 cm^{-1}

12.Pik : 504 cm^{-1}

C-H eğilme: 1384 cm^{-1} C-C gerilme ve eğilme: 1277 cm^{-1} - 776 cm^{-1}

Co-N gerilme : 1320 cm^{-1} de gözlenmiştir.

SONUÇ

Koordinasyon Bileşiklerinin IR de spektrumları alındığında piklerdeki değişime bakarak ve elde edilen pik değerlerinden yola çıkarak bağlanma izomerleri hakkında bilgi edinilebileceği görülmüştür