

SPEKTROSKOPİ PROBLEMLERİ

Ref. e-makaleleri, Enstrümantal Analiz, Kütle Spektrometre Uygulamaları

Molekül yapısı bilinmeyen bir organik molekülün yapısal formülünün tayin edilmesi istendiğinde, başlangıç verilerinden hareketle (elementel analiz sonuçları, veya molekül ağırlığı, v.s., gibi) aşağıda belirtilen bazı hesaplamalar yapılır ve enstrümantal analiz sonuçları toplanır, yorumlanır. Elde edilen bilgilerin bir araya getirilmesiyle molekülün yapısal formülü bulunur.

- Bileşiğin basit formülünün bulunması (moleküldeki C, H, O, X atomlarının oranından, veya molekül ağırlığından)
- Bileşiğin molekül formülünün bulunması (kütle spektroskopisi)
- Bileşiğin doymamışlık derecesinin saptanması. $C_cH_hN_nO_oX_x$ genel formülüne göre,

$$\text{doymamışlık derecesi, DD} = \frac{(2c + 2) - (h - n + x)}{2}$$

- Bileşikteki bazı fonksiyonel grupların saptanması (IR spektroskopisi)
- Karbon zinciriyle ilgili bilgiler edinilmesi (NMR; 1H , ^{13}C -NMR, DEPT)
- SONUÇ: Bilgiler toplanması ve bileşiğin yapısal formülünün bulunması.

Bazı Elementlerin İzotopik Bileşimleri

Element	M+	M + 1		M + 2	
Hidrojen	1H				
Karbon	^{12}C	^{13}C	%1.1		
Nitrojen	^{14}N	^{15}N	%0.4		
Oksijen	^{16}O			^{18}O	%0.2
Sülfür	^{32}S	^{33}S	%0.8	^{34}S	%4.2
Klor	^{35}Cl			^{37}Cl	%24.5
Brom	^{79}Br			^{81}Br	%49.5
İyot	^{127}I				

ÖRNEK. 1

Bir organik bileşik %68.5 C, %4.92 H ve % 26.23 O içermektedir. Bileşiğin MS, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve IR spektrumlarından moleküler ve yapısal formülünün bulunması.

ÇÖZÜM

Moleküldeki karbon, hidrojen ve oksijen atomlarının oranı:

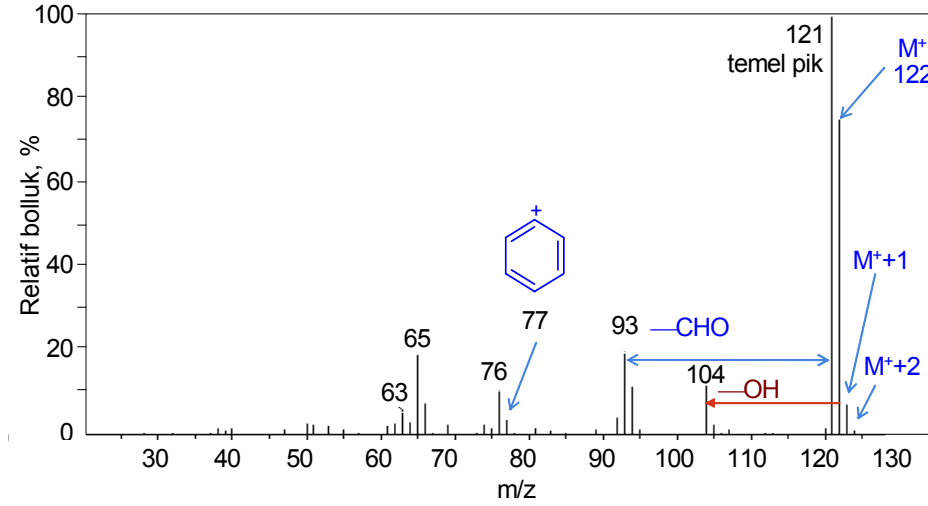
$$\frac{\%C}{12} : \frac{\%H}{1} : \frac{\%O}{16} : \frac{\%N}{14} = \frac{68.5}{12} : \frac{4.93}{1} : \frac{26.23}{16} := 5.7 : 4.93 : 1.64$$

veya, 3.5 : 3 : 1

Molekülün basit formülü: (C_{3.5}H₃O)_n

Bileşiğin molekül formülünün bulunması

Kütle Spektrumu



Temel pik; en şiddetli pik: m/z = 121

Fragman pik: $m/z = 77 \rightarrow$ aromatik bileşik

Moleküler iyon piki (M^+), $m/z = 122$ 'deki piktir; çünkü, genellikle, izotop piki dışındaki en yüksek kütle numaralı pik moleküler iyon pikidir. Bu durumda,

Molekül ağırlığı: $122 \rightarrow (C_{3.5}H_3O)_n = 122 \quad n = 2$

Molekül formülü: $C_7H_6O_2$

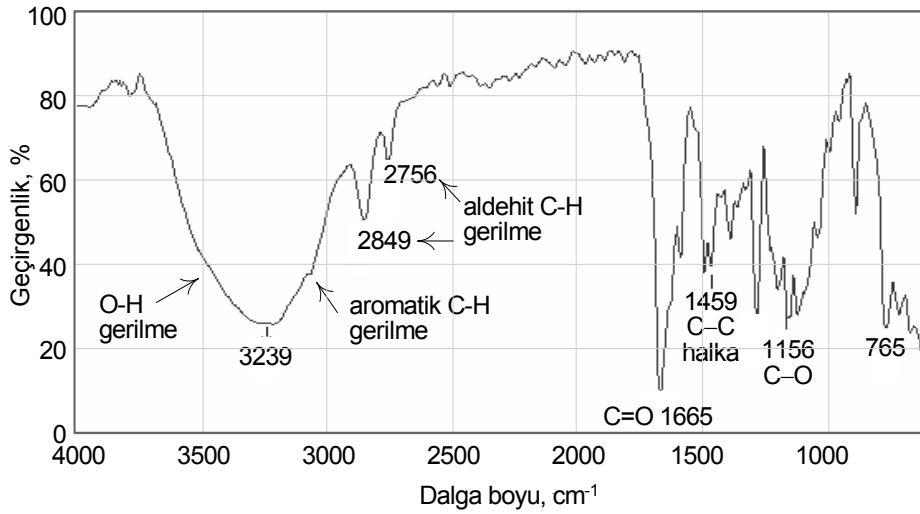
Bileşiğin yapısal formülünün bulunması

Molekül formülü: $C_7H_6O_2$

$$\text{Molekülün Doymamışlık Derecesi (DD)} = \frac{(2 \times 7 + 2) - 6}{2} = 5$$

Doymamış 5 birim vardır; 5 doymamışlık, halkalar ve/veya pi bağları gösterir.

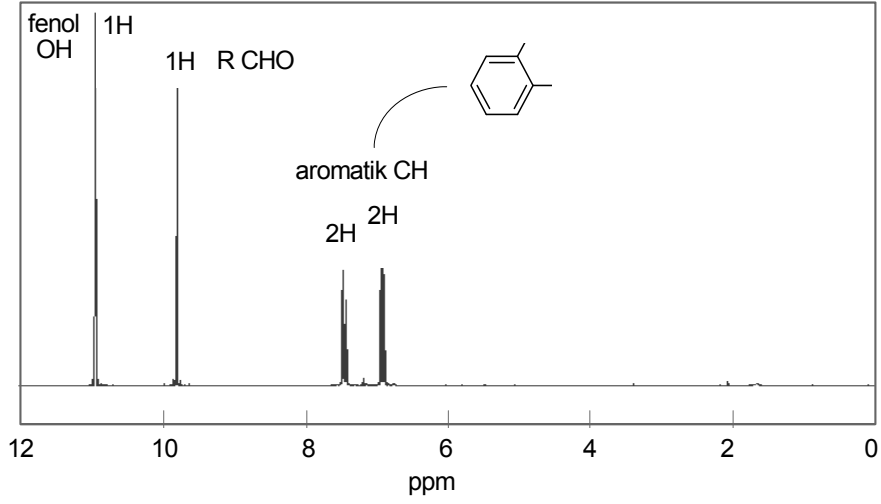
IR spektrum



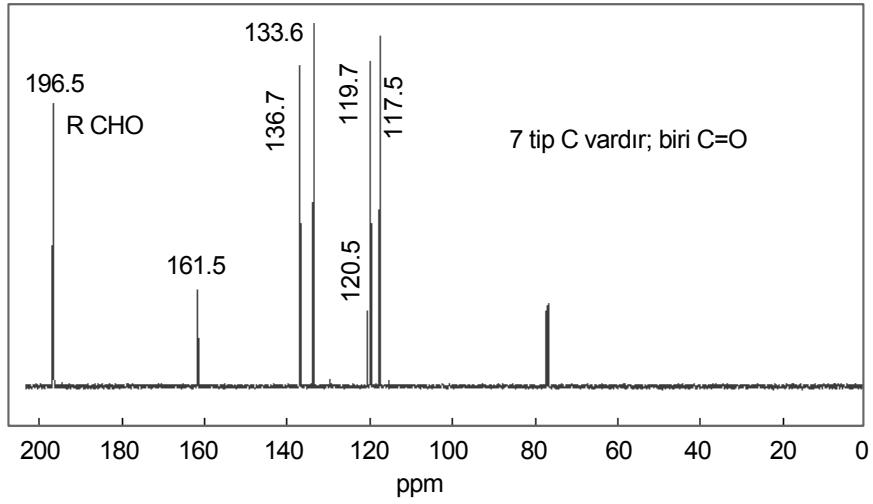
Bileşik bir aldehittir; aromatik halka, O – H ve H – C = O grupları vardır.

4

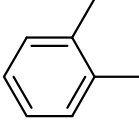
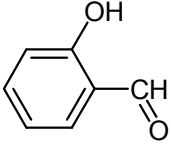
¹H-NMR spektrum



¹³C-NMR spektrum



SONUÇ:

Molekül formülü	$C_7H_6O_2$
Elde edilen bilgiler:	<p>7 karbon, 2 oksijen</p> <p>OH C = O C—C H—C = O</p> <p> orto di-süstitüe benzen</p>
Yapısal formül	<p> 2-hidroksibenzaldehit</p>

<http://www.scribd.com/doc/43978785/Problem-of-Spectroscopy>

ÖRNEK. 2

Bir organik bileşiğin molekül formülü $C_{10}H_{15}N$ dir. Bileşiğin MS, 1H -NMR, ^{13}C -NMR ve IR spektrumlarının alınarak yapısal formülünün bulunması.

ÇÖZÜM

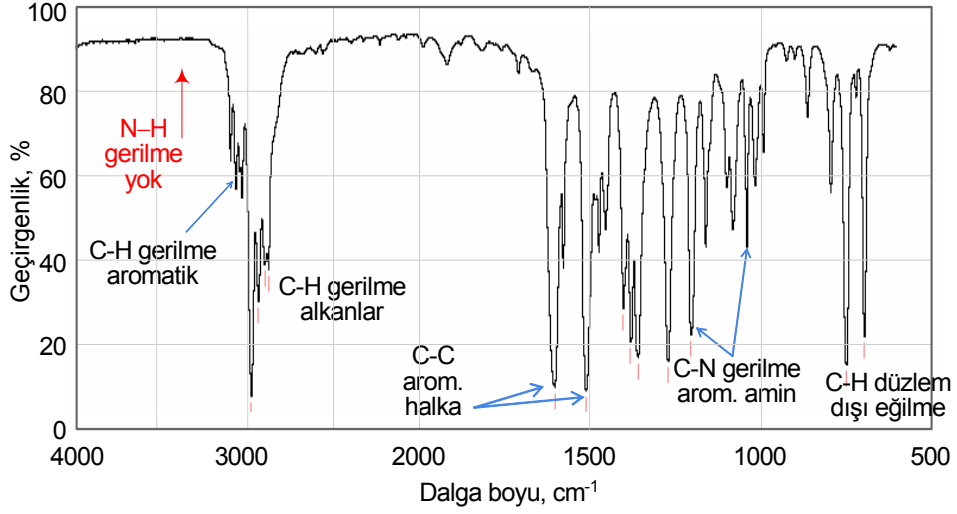
$C_{10}H_{15}N$

Molekül formülü: $C_{10}H_{15}N$, doymamışlık derecesi, DD:

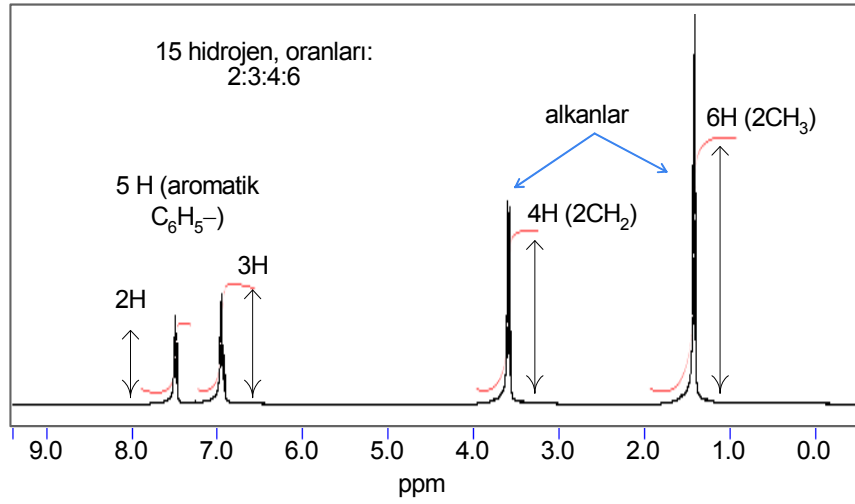
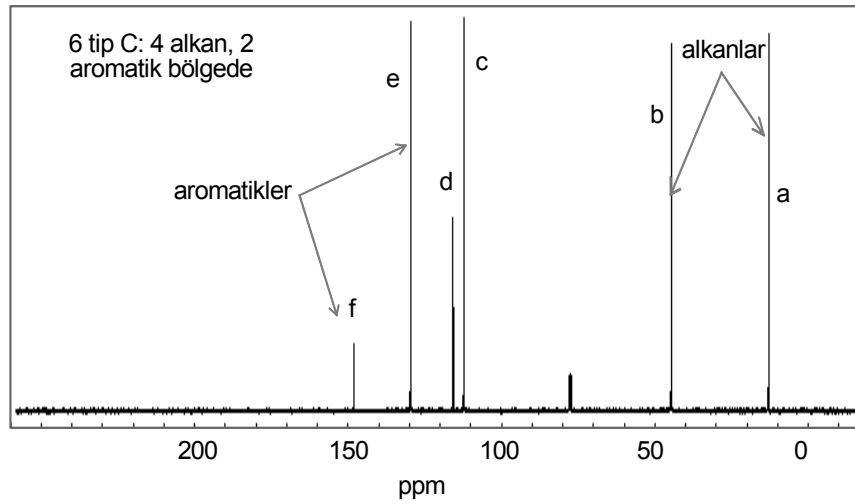
$$DD = \frac{(2 \times 10 + 2) - (15 - 1)}{2} = 4$$

DD = 4 aromatik yapılu bir bileşiği tanımlar.

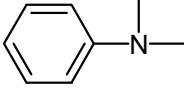
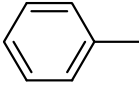
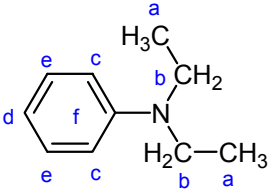
IR spektrum



Aromatik amin N ve C – N gerilme titreşimleri vardır; ancak primer ve sekonder amin (ve amid) N – H gerilme titreşim bantları yoktur. Bileşik, bir aromatik halka içeren bir tersiyer amin olabilir.

^1H -NMR spektrum **^{13}C -NMR Spektrum**

SONUÇ:

Molekül formülü	$C_{10}H_{15}N$
Elde edilen bilgiler:	$2CH_2, 2CH_3$  bir aromatik halka içeren tersiyer amin  mono-süstitüe benzen
Yapısal formülü	 N,N-dietylbenzamin

<http://www.scribd.com/doc/43978785/Problem-of-Spectroscopy>

ÖRNEK. 3

Bir organik bileşiğin molekül %90 karbon ve %10 hidrojen içermektedir.

Bileşiğin $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, IR ve kütle spektrumlarının alınarak yapısal formülünün bulunması.

ÇÖZÜM

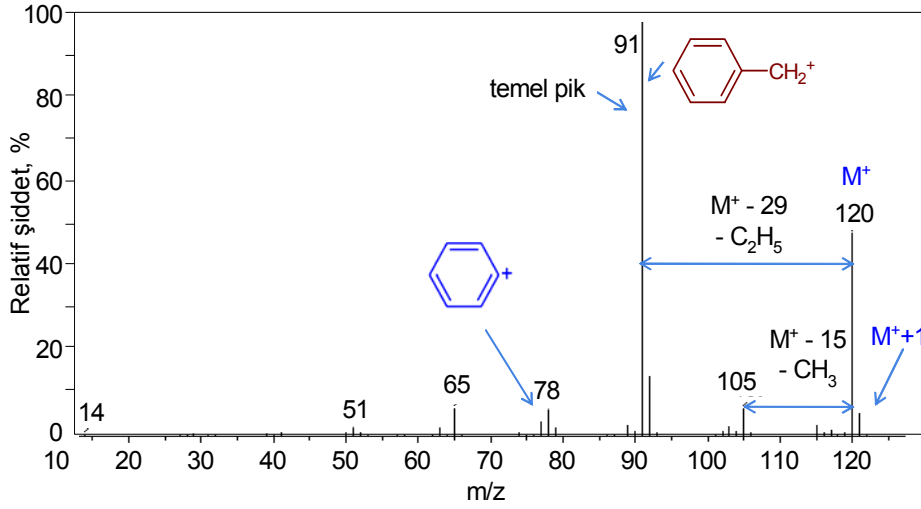
Moleküldeki karbon, hidrojen ve oksijen atomlarının oranı:

$$\frac{\%C}{12} : \frac{\%H}{1} = \frac{90}{12} : \frac{10}{1} = 7.5 : 10, \text{ veya } 1 : 4/3$$

Molekülün basit formülü: $(\text{CH}_{4/3})_n$

Bileşiğin molekül formülünün bulunması

Kütle Spektrumu



Moleküler iyon pik, $m/z = 120$, kuvvetlidir; bileşiğin molekül ağırlığı = 120 (izotopik piki $M^+ + 1$ için $m/z = 121$)

Bu durumda, basit formül ve molekül ağırlığından molekül formülü bulunur.

$$(\text{CH}_{4/3})_n = 120 \quad n = 9$$

Molekül Formülü: C_9H_{12}

Yapısal Formülün Bulunması

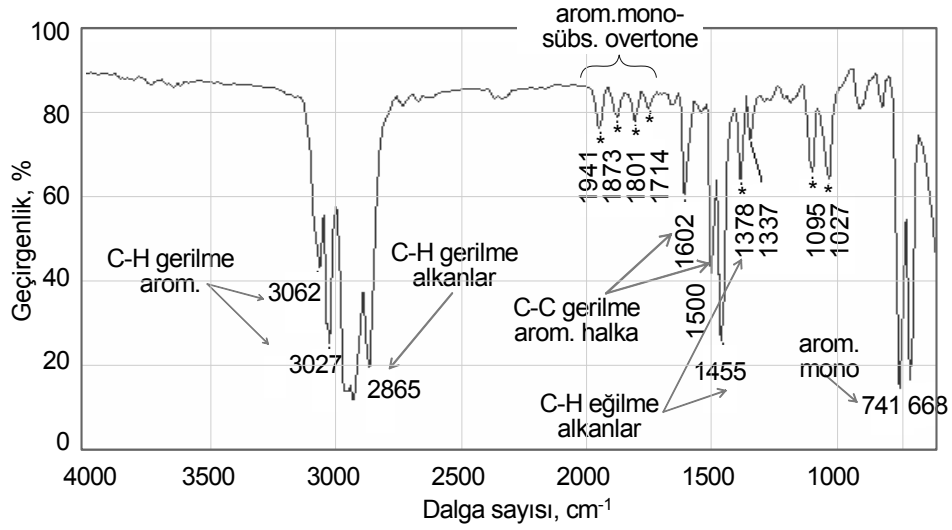
C_9H_{12}

Molekül formülü: $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}$, doymamışlık derecesi:

$$\text{DD} = \frac{(2 \times 9 + 2) - 12}{2} = 4$$

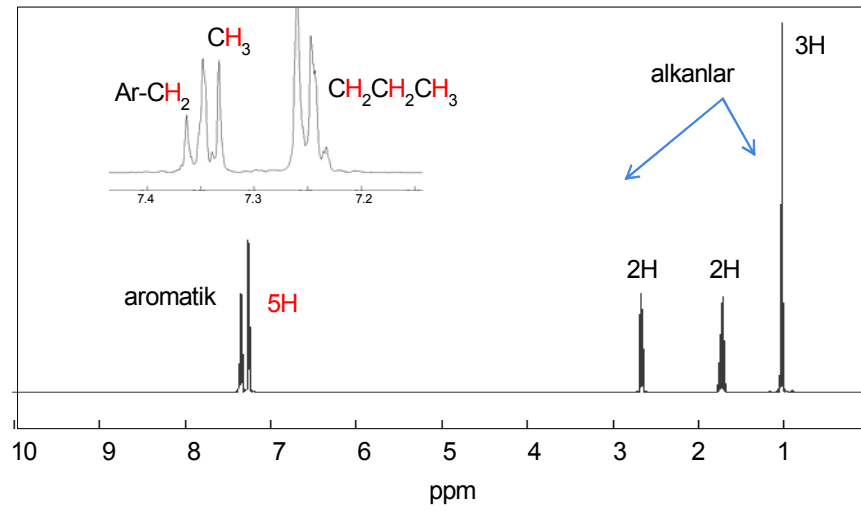
DD = 4 aromatik yapıyı bir bileşiği tanımlar. IR spektrumunda aromatik gruplar incelenmeli.

IR Spektrum, C_9H_{12}

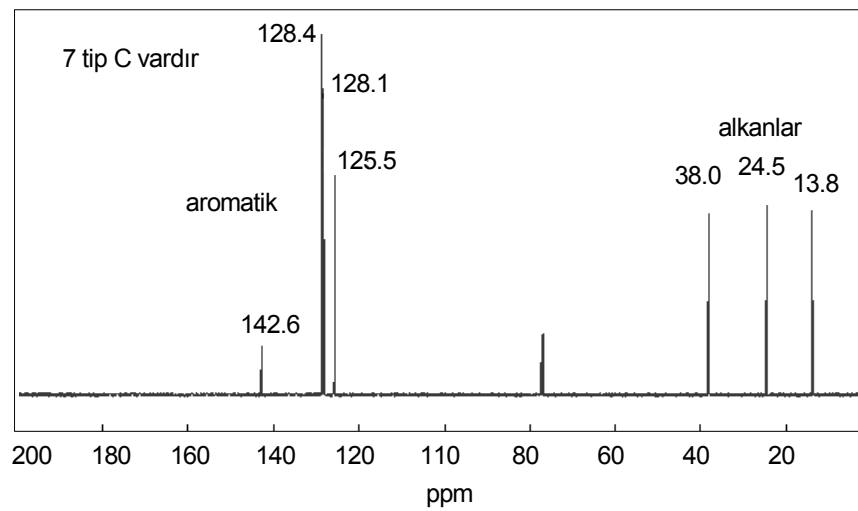


Bileşik mono-sbstitüe bir benzendir.

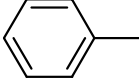
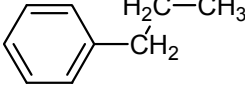
^1H NMR Spektrum



^{13}C NMR Spektrum



SONUÇ:

Molekül formülü	C₉H₁₂
Elde edilen bilgiler:	3 alkan grup, CH ₂ , CH ₃  mono-süstitüe benzen
Yapısal formülü	 1-propilbenzen

<http://www.scribd.com/doc/43978785/Problem-of-Spectroscopy>

ÖRNEK. 4

Bir organik bileşik %55.17 C, %8.06 H ve % 36.78 O içermektedir. Bileşiğin, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve MS spektrumlarının alınarak moleküler ve yapısal formülünün bulunması.

ÇÖZÜM

Moleküldeki karbon, hidrojen ve oksijen atomlarının oranı:

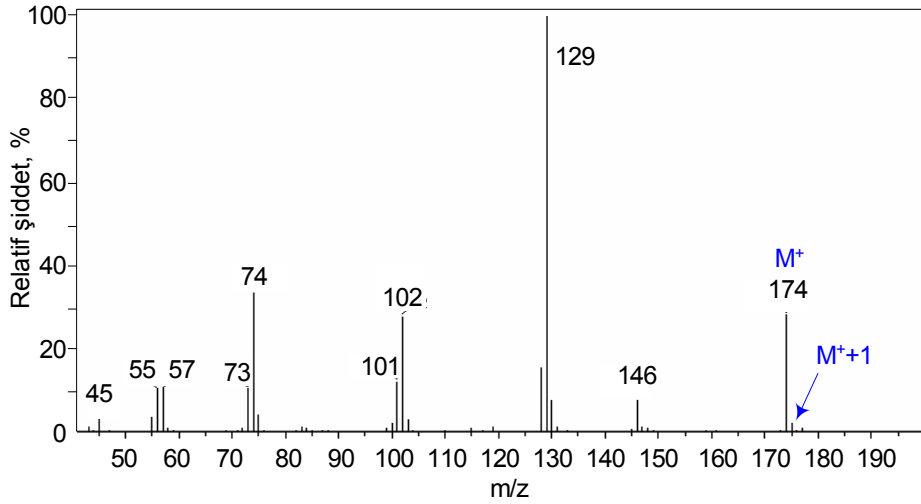
$$\frac{\%C}{12} : \frac{\%H}{1} : \frac{\%O}{16} = \frac{55.17}{12} : \frac{8.06}{1} : \frac{36.78}{16} = 4.6 : 8.06 : 2.3$$

veya, 2 : 4 : 1

Molekülün basit formülü: $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n$

Bileşiğin molekül formülünün bulunması

Kütle Spektrumu



Temel pik: $m/z = 129$, Fragman pik: $m/z = 77$ yok; aromatik yapı yoktur.

Moleküler iyon piki: $m/z = 174$ kuvvetlidir; bileşiğin molekül ağırlığı = 174 (izotopik pik $M^+ + 1$ için $m/z = 175$)

Bu durumda, basit formül ve molekül ağırlığından molekül formülü bulunur.

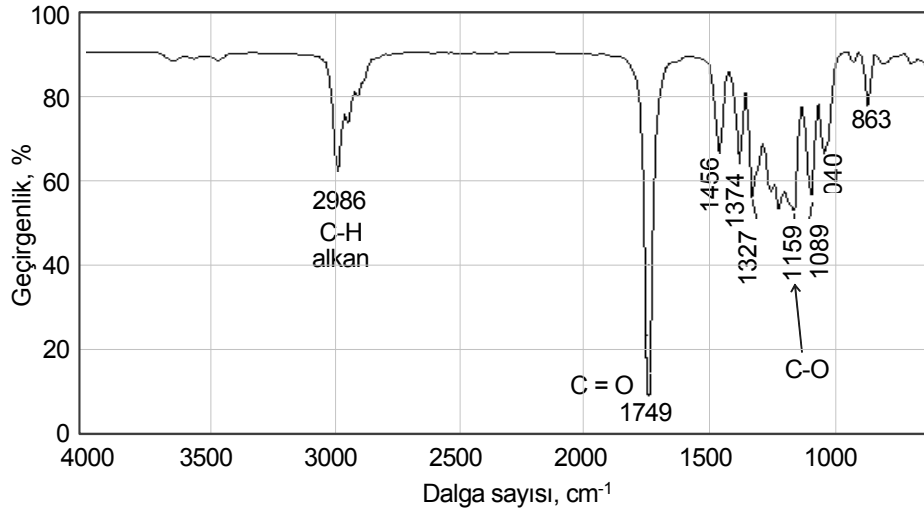
$$(C_2H_4O)_n = 174 \quad n = 4$$

Molekül formülü: $C_8H_{14}O_4$

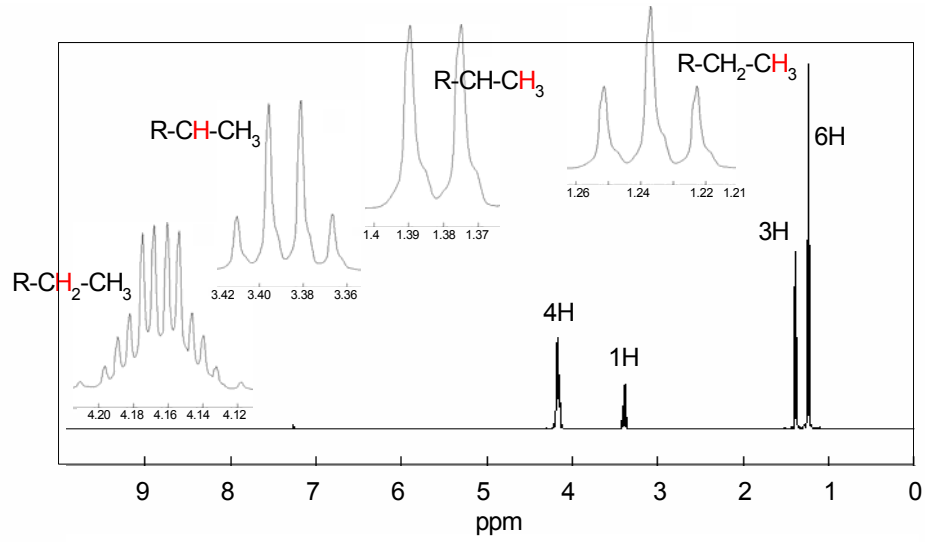
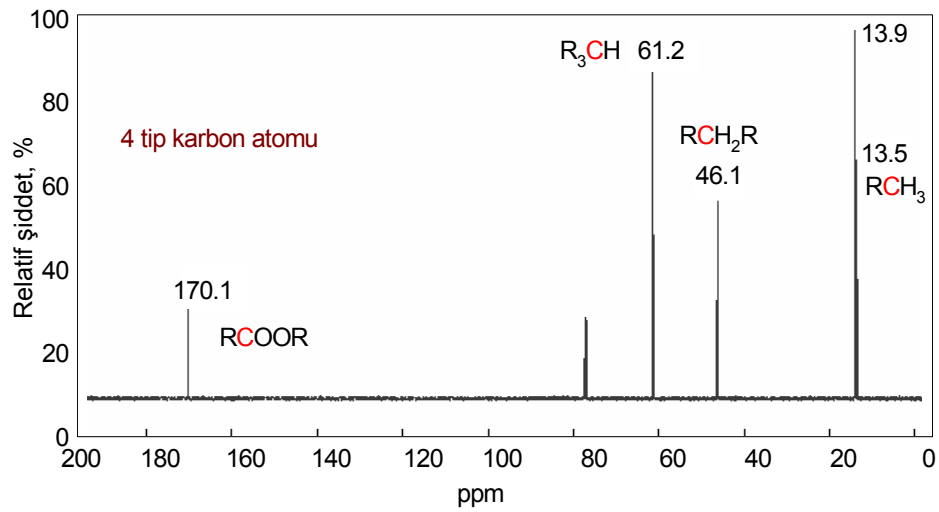
Molekül formülü: $C_{10}H_{15}N$, doymamışlık derecesi:

$$DD = \frac{(2 \times 8 + 2) - 14}{2} = 2$$

IR spektrum



Bileşik, karbonil C = O ve C –H alkan grupları içeren bir moleküldür.

^1H NMR Spektrum **^{13}C NMR Spektrum**

SONUÇ:

Molekül formülü	C₈H₁₄O₄
Elde edilen bilgiler:	C = O C - O R-CH ₂ CH ₃ R-CH-CH ₃ RCOOR
Yapısal formülü	<p style="text-align: right;">dietil 2-metilmalonat</p>

<http://www.scribd.com/doc/43978785/Problem-of-Spectroscopy>

ÖRNEK. 5

Bir organik bileşik %65.44 C ve %6.71 H içermektedir. Bileşiğin kütle spektrometredede görülen moleküler iyon pikinin değeri 165 dir. Bileşiğin molekül formülü ve yapısal formülü nedir?

ÇÖZÜM

a. Bileşiğin molekül formülünün bulunması

Moleküler iyon piki: 165, bileşikteki N atomları: tek sayılıdır.

Elementel analiz:

$$\text{C: } \% 65.44/100 = 0.6544$$

$$0.6544 \times 165 = 108 \rightarrow 108 / 12 = 9 \text{ C}$$

$$\text{H: } \% 6.71/100 = 0.0671$$

$$0.0671 \times 165 = 11.1 \rightarrow 11.1 / 1.01 = 11 \text{ H}$$

$$\text{Kalan kütle: } 165 - (108 + 11.1) = 165 - 119.1 = 45.9 \sim 46$$

Moleküler iyon piki: $m/z = 165$, tek sayı olduğundan, molekülde tek sayıda (1, 3,) N atomu vardır; kütle spektrumuna göre N = 1 adettir.

İlave elementler: 2 oksijen ve 1 nitrojen ise, $32 + 14 = 46$

$$\text{O: } 2 \times 16 = 32 \rightarrow 2 \text{ O atomu} \quad 32 / 165 \times 100 = \% 19.5 \text{ O}$$

$$\text{N} \quad 1 \times 14 = 14 \rightarrow 1 \text{ N atomu} \quad 14 / 165 \times 100 = \% 8.5 \text{ N}$$

Molekül Formülü: $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_2$

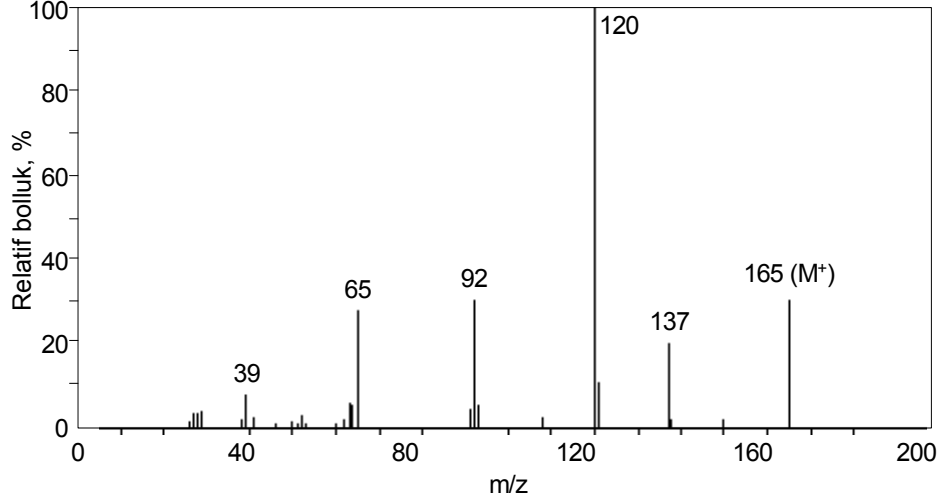
b. Bileşiğin yapısal formülünün bulunması

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_2$ molekülünün doymamışlık derecesi (DD):

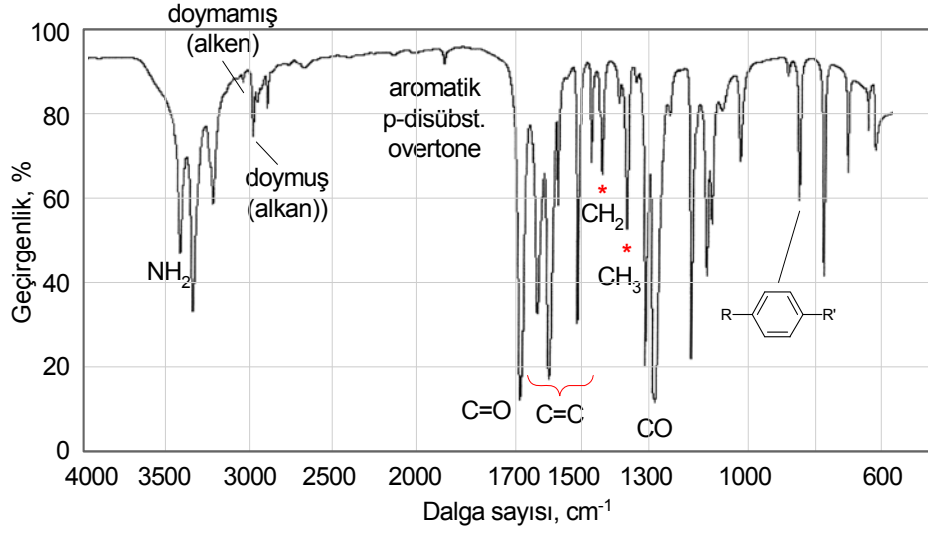
$$\text{DD} = \frac{(2 \times 9 + 2) - (11 - 1)}{2} = 5$$

Doymamış 5 birim vardır; 5 doymamışlık, halkalar ve/veya pi bağları gösterir.

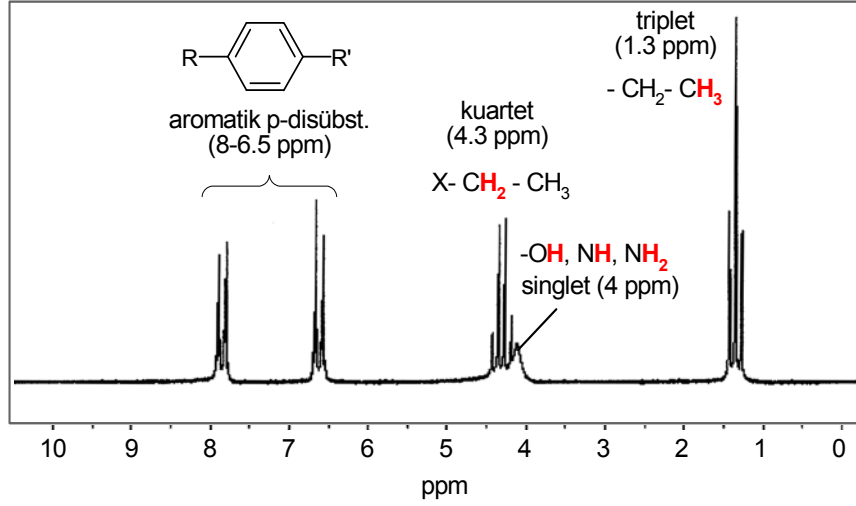
Kütle Spektrumu



IR spektrum



1H-NMR spektrum

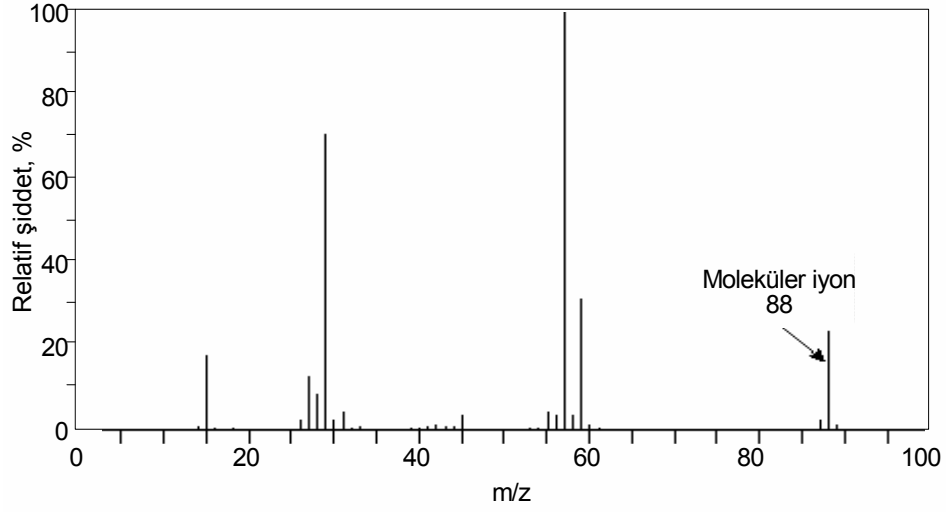
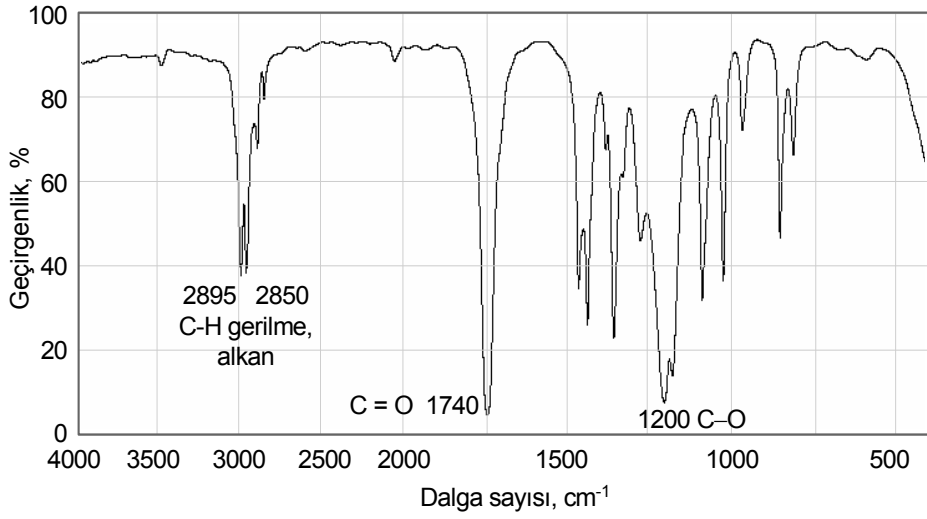


SONUÇ:

Molekül formülü	C ₉ H ₁₁ NO ₂
Elde edilen bilgiler:	
Molekül yapısı	<p>etil-4-aminobenzoat (4-aminobenzoik asit etil ester)</p>

ÖRNEK. 6

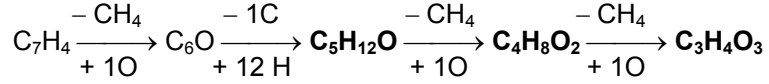
C, H ve O içeren bir organik bileşğin, kütle ve IR spektrumlarından yararlanılarak yapısal formülünün bulunması.

Kütle spektrumu**IR spektrumu**

ÇÖZÜM

Olası moleküler formülün saptanması:

$88/12 = 7C$ (en fazla)



Üç olası formül bulunur. IR spektruma göre molekül 20 içermektedir; C=O ve C-O; bileşik bir ester olabilir

$C_4H_8O_2$ formülü için doymamışlık derecesi:

$$\text{doymamışlık derecesi, DD} = \frac{(8 + 2) - (8)}{2} = 1$$

1 doymamışlık 1 çift bağı gösterir; çift bağı karbonil grubuna (C=O) ait olduğu bilindiğine göre, bileşik alifatik bir esterdir.

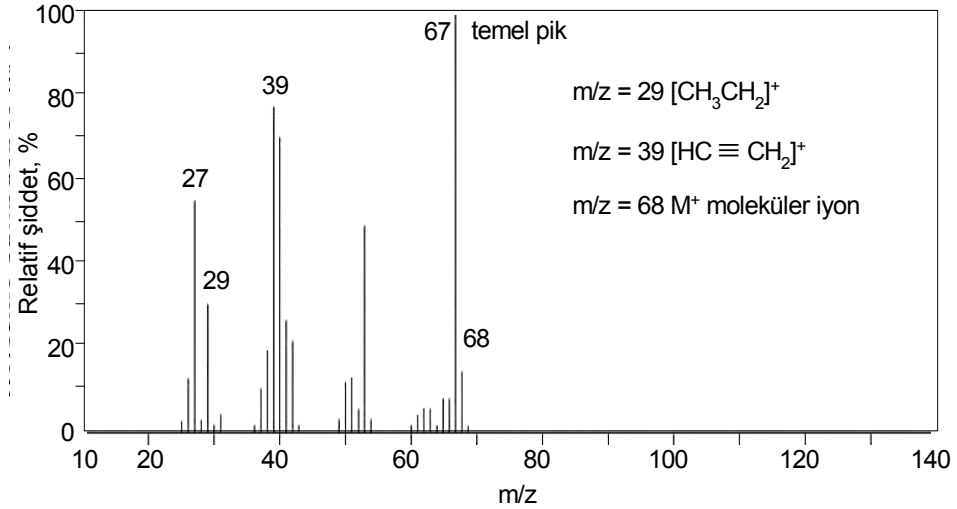
SONUÇ:

Molekül formülü	$C_4H_8O_2$
Elde edilen bilgiler:	$\begin{array}{c} \\ -C=O \end{array} \quad C-O \quad H_3C-C \begin{array}{c} H_2 \\ \end{array} -$
Molekül yapısı	$\begin{array}{c} O \\ \\ H_3C-CH_2-C-O-CH_3 \end{array}$ <p>Metil propiyonat</p>

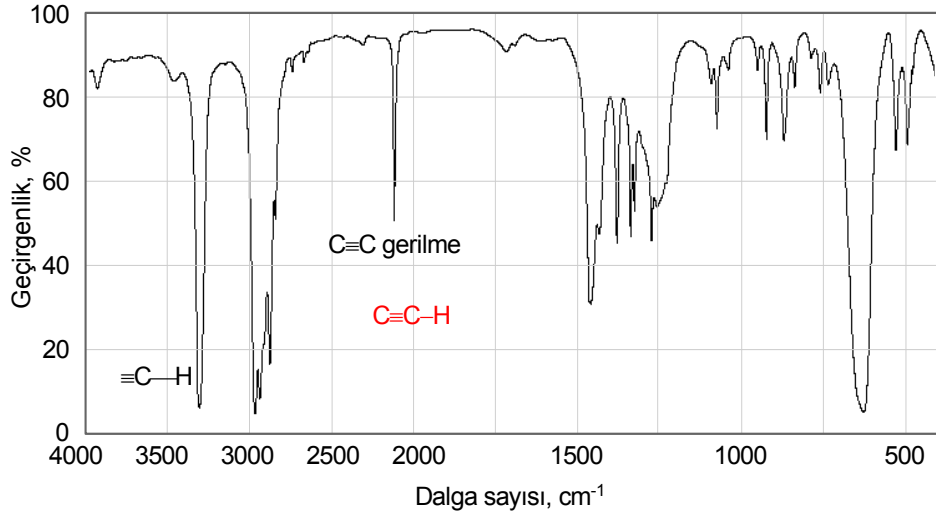
ÖRNEK. 7

Molekül formülü bilinmeyen bir hidrokarbonun kütle ve infrared spektrumlarından olası en fazla yapının incelenerek bileşiğin yapısal formülünün saptanması.

Kütle spektrumu



IR spektrum



ÇÖZÜM

Kütle spektrumu:

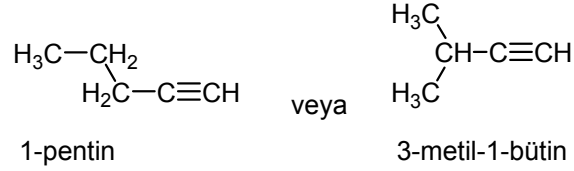
Temel pik, $m/z = 67$

Bu pik moleküler iyon piki (M^+) değildir; çünkü hidrokarbonun kütlesi tek sayılı olamaz. Bu durumda:

M^+ piki $m/z = 68$ veya $m/z = 82$ olabilir.

Moleküler iyon piki 68

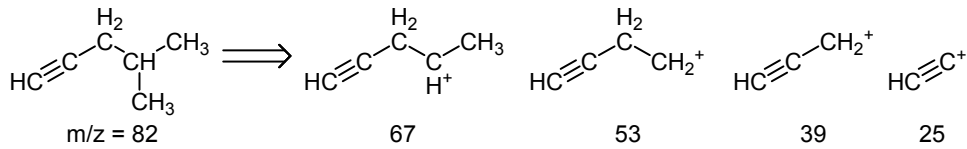
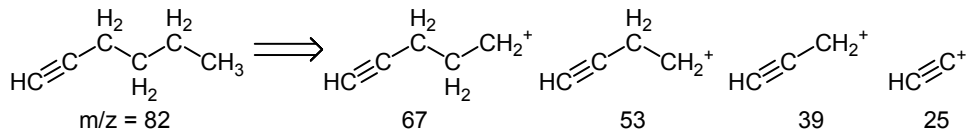
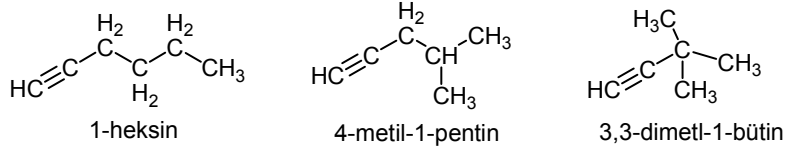
ise, bileşiğin molekül formülü C_5H_8 ' dir ve molekül aşağıdaki yapılarda olabilir:

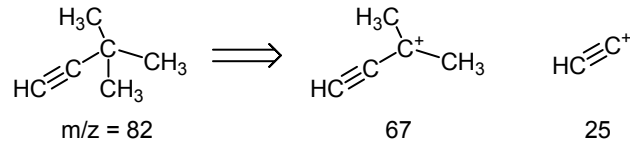


Molekülden bir metil radikalın kaybı temel piki (67) veriyorsa, molekülün kütlesi

$$67 + 15 = 82$$

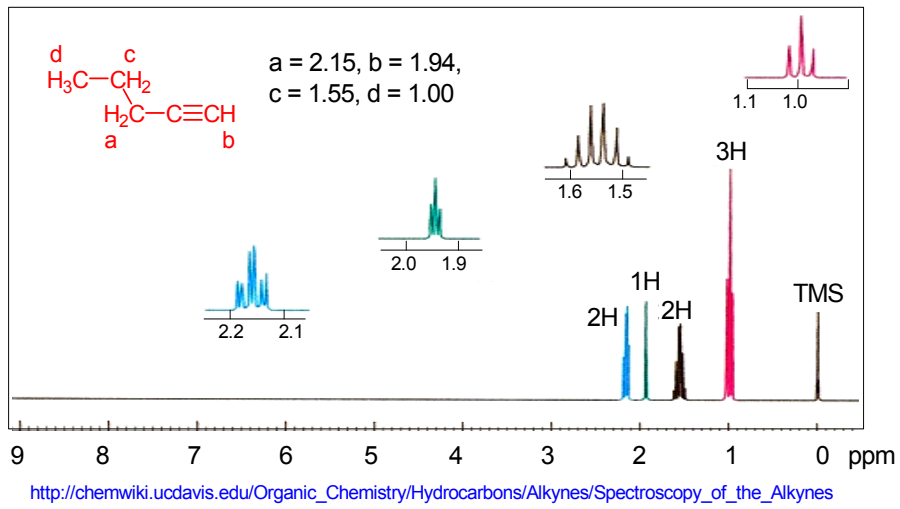
olur ki bu durumda molekül heksindir; olası moleküler yapılar:





Bileşik, 1-pentin'dir.

Bu sonuç, 1-pentinin ^1H NMR spektrumu ile doğrulanabilir:



SONUÇ:

Molekül formülü	C_5H_8
Elde edilen bilgiler:	$\text{CH}_3\text{CH}_2^+, \text{HC}\equiv\text{CH}_2^+, M^+ = 68$
Molekül yapısı	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2$ $\text{H}_2\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$ 1-pentin

http://jpkc.zju.edu.cn/k/146/Organic_Chemistry_Level_1/Answer_for_mcmurry/CHAPTER12.pdf

ÖRNEK. 8

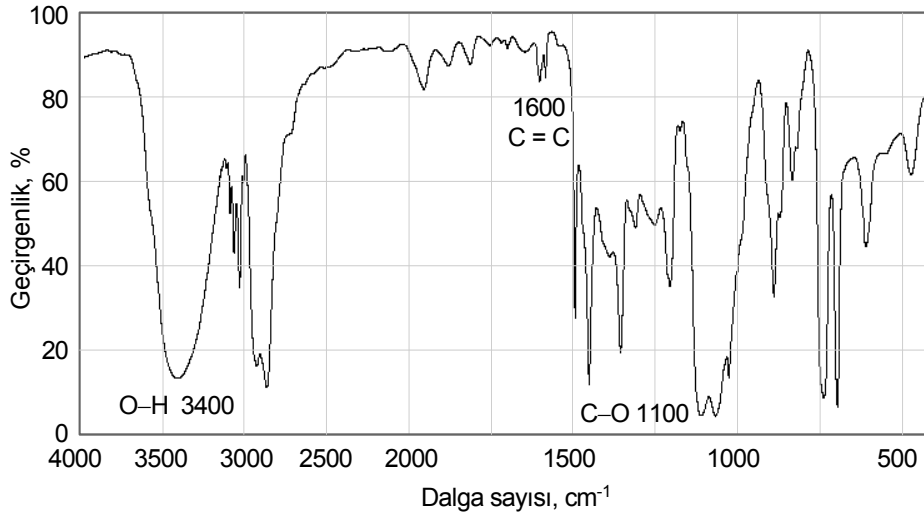
Molekül formülü $C_9H_{12}O_2$ olan bileşiğin yapısal formülünün bulunması

ÇÖZÜM

Molekül formülü: $C_9H_{12}O_2$

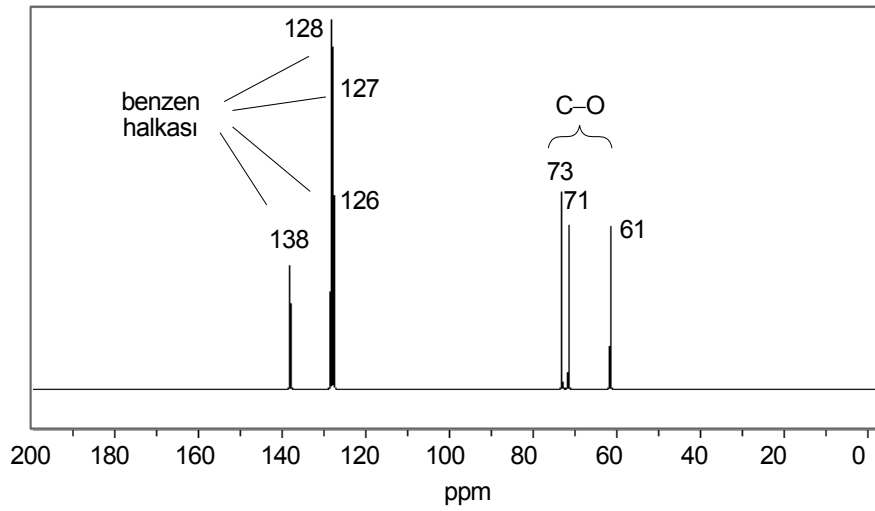
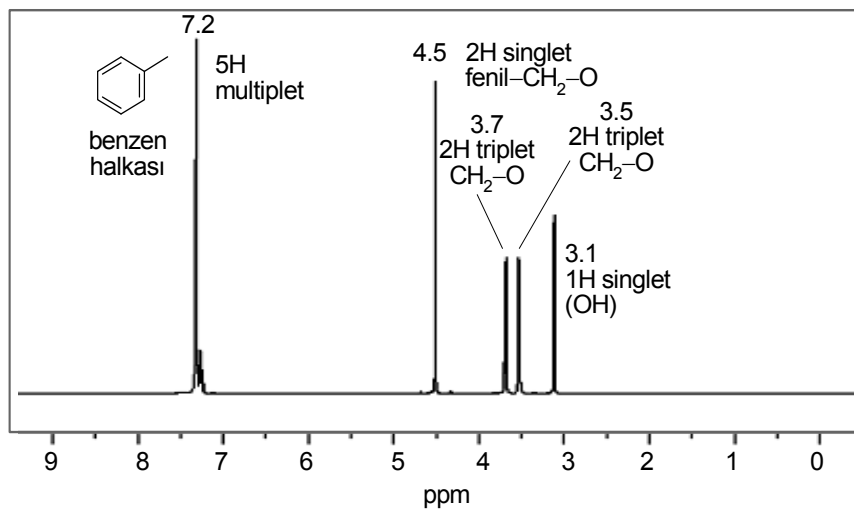
$$\text{Molekülün Doymamışlık Derecesi (DD)} = \frac{(2 \times 9 + 2) - 12}{2} = 4$$

Doymamış 4 birim vardır; 4 doymamışlık, sübstitüe benzen halkasını gösterir.

IR spektrum

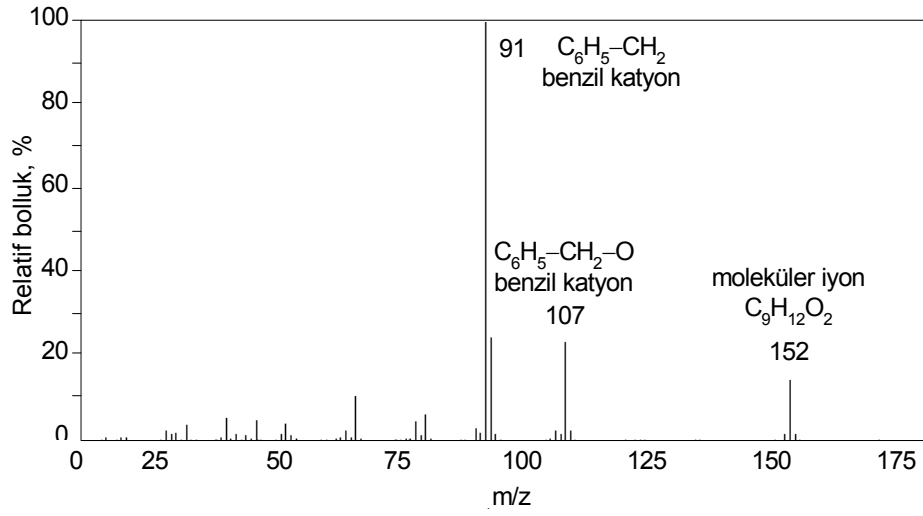
Molekül formülünde iki oksijen atomu bulunduğuna göre bileşiğin bir ester veya bir sit olma olasılığı vardır. Spektrumda OH sinyali vardır, fakat bir karboksilik asit için yeteri kadar geniş değildir, ve C=O sinyali de yoktur.

Bu durumda bileşiğin iki alkol veya bir alkol ve bir eter grubu içerdiği söylenebilir.

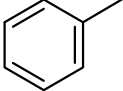
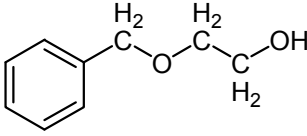
^{13}C spektrumu **^1H NMR spektrum**

$C_9H_{12}O_2$ bileşiği üç CH_2-O , bir $O-H$ içeren bir mono-süstitüe benzendir; bileşik, 2-benziloksietanol olabilir; bu bileşiğin kütle spektrumu ile sonuç kesinleştirilir.

Kütle spektrumu



SONUÇ:

Molekül formülü	$C_9H_{12}O_2$
Elde edilen bilgiler:	 mono sübst. benzen Üç CH_2-O , bir $O-H$
Molekül yapısı	 2-benziloksietanol

<http://vohweb.chem.ucla.edu/voh/classes%5Csummer11%5C30BID13%5CSpectrscopy5.ppt#1>