

ORGANİK KİMYA – 10

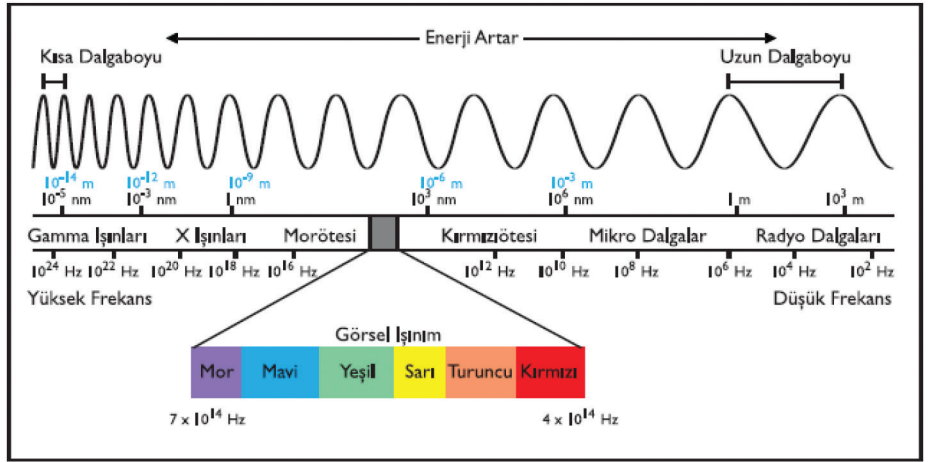
SPEKTROSKOPİ

- ✓ SPEKTROSKOPİ
- ✓ ULTRAVİYOLE – GÖRÜNÜR BÖLGE SPEKTROSKOPİSİ
- ✓ KIZIL ÖTESİ SPEKTROSKOPİSİ
- ✓ NÜKLEER MANYETİK REZONANS SPEKTROSKOPİSİ
- ✓ KÜTLE SPEKTROSKOPİSİ

SPEKTROSKOPİ

1. SPEKTROSKOPİ

Elektromanyetik spektrum



Spektroskopi: Madde ile elektromanyetik ışımaya arasındaki etkileşimi inceleyen yöntemlerdir.

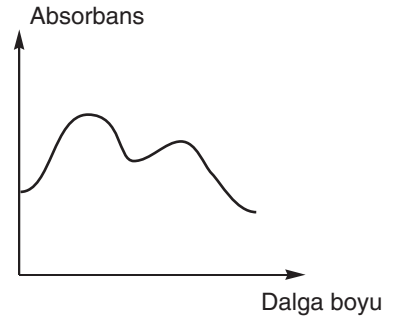
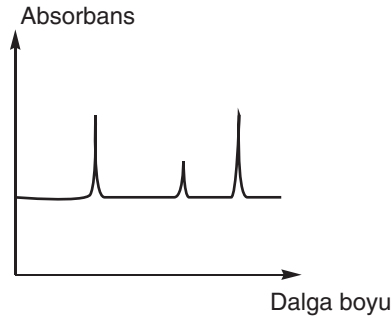
Spektrofotometre : Madde ile elektromanyetik ışımaya arasındaki etkileşimi incelemeye yarayan cihazlardır.

2. ULTRAVİYOLE-GÖRÜNÜR BÖLGE SPEKTROSKOPİSİ

UV-Görünür bölge ışınlarının bir molekül veya çok atomlu iyonlar tarafından absorpsiyonu ile molekülün bağ elektronları veya değerlik elektronlarının temel düzeyden daha yüksek bir enerji düzeyine geçmesi temeline dayanır.

Atomlarda yalnızca elektronik enerji seviyeleri arasında geçişler olur ve bunun sonucunda hat (çizgi) spektrumu elde edilir.

Moleküllerde ise elektronik enerji seviyeleri yanında dönme ve titreşim enerji seviyeleri de bulunur. Bu nedenle moleküler absorpsiyonda bant (sürekli) spektrumları elde edilir.



UV-Görünür bölgede absorpsiyon, genellikle bağ elektronlarının uyarılmasından kaynaklanır. Bu nedenle, absorpsiyon piklerinin dalga boyları, incelenen molekülün bağları hakkında bilgi verir ve bir moleküldeki fonksiyonel grupları tanımak için kullanılır.

UV-Görünür bölge ışınları hem organik hem de anorganik moleküller tarafından absorblanabilir.

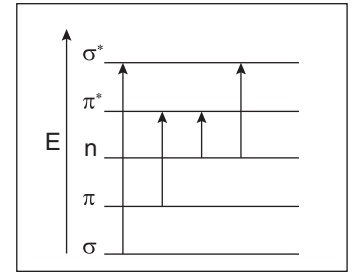
Anorganik moleküllerde metalin d ve f elektronlarının uyarılması söz konusudur. Geçiş metali komplekslerinin oluşumu sırasında metalin değerlik elektronlarını içeren d orbitalleri ligantların bağlanması ile yarılr. Bu orbitaller arasındaki kristal alan yarıma enerjisi (KAT) görünür bölge aralığına denk geldiği için bu kompleksler renkli görünür.

Organik moleküllerde ise molekül orbitalleri arasında elektron geçişleri söz konusudur. Moleküler orbital teorisine göre bir molekülde σ , π bağ orbitalleri, σ^* , π^* antibağ orbitalleri ve n ile gösterilen bağa katılmayan serbest elektronların yerleştiği orbitalleri vardır. Bir molekülde içerdiği bağ türleri ve ortaklanmamış elektron içerip içermemesine göre bu orbitallerde elektronik geçişler olabilir.

- Yalnızca σ bağları içeren bir molekülde $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişleri olabilir.
- Katlı bağlar (ikili ve üçlü) içeren moleküllerde ise $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişlerine ek olarak, $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri de olur.
- Ortaklanmamış elektron çifti içeren (heteroatom, O, S, N gibi) moleküllerde ise $n \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \sigma^*$ geçişleri de olur.

Uyarılmış ve temel düzeyler arasındaki enerji farkı ΔE ile gösterilirse,

$\Delta E \sigma \rightarrow \sigma^* > \Delta E n \rightarrow \sigma^* \approx \Delta E \pi \rightarrow \pi^* > \Delta E n \rightarrow \pi^*$ dir. Bu geçişler içerisinde özellikle $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri UV-GB aralığına düşmektedir.



ÖRNEK

Aşağıdaki moleküllerden hangisinde $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ve $n \rightarrow \sigma^*$ elektronik geçişlerinin olması beklenir?

- A) CH3CH2CH3 B) c1ccccc1 C) C1CCCC1
- D) C1CCOC1 E) CH3CH=CH2

ÇÖZÜM

$\sigma \rightarrow \sigma^*$ ve $n \rightarrow \sigma^*$ geçişlerinin olabilmesi için molekülün σ bağları ve ortaklanmamış elektron çifti içeren bir heteroatom içermesi gerekir. Tetrahidrofuran'da $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ve $n \rightarrow \sigma^*$ geçişleri olabilir.

Cevap D

Önemli: Organik bir moleküldeki konjugasyonun artması absorblanan ışığın dalga boyunu artırarak renkli görünmesini sağlayabilir.

ÖRNEK

Aşağıda verilen moleküllerden yalnızca bir tanesi görünür bölge ışınlarını absorplayarak renkli görünmektedir. Buna göre verilen bileşiklerden hangisinin renkli olan bu bileşik olması beklenir?

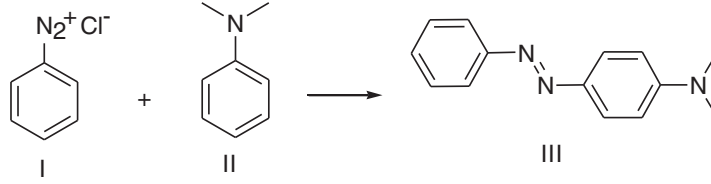
- A) CH2=CH-CH=CH-CH3 B) CH2=CH-CH2-CH=CH2 C) CH2=CH-CH2-CH2-CH3
- D) CH2=CH-CH=CH-CH=CH-CH3 E) CH2=CH-CH=CH-CH=CH-CH=CH2

ÇÖZÜM

Konjugasyonu en fazla olan 1,3,5,7-oktatetraen bileşiği renkli olmalıdır.

Doğru Cevap E

ÖRNEK



Yukarıdaki tepkime ile ilgili aşağıda verilenlerden hangisi yanlıştır?

- A) I Bileşiği diazonyum tuzudur.
- B) II bileşiği kenetlenme reaktifidir.
- C) III bileşiği diazo boyar maddedir.
- D) Tepkime sırasında azot gazı çıkışı olur.
- E) III bileşiği içerdiği konjugasyondan dolayı görünür bölge ışınlarını absorplayarak renkli görünür.

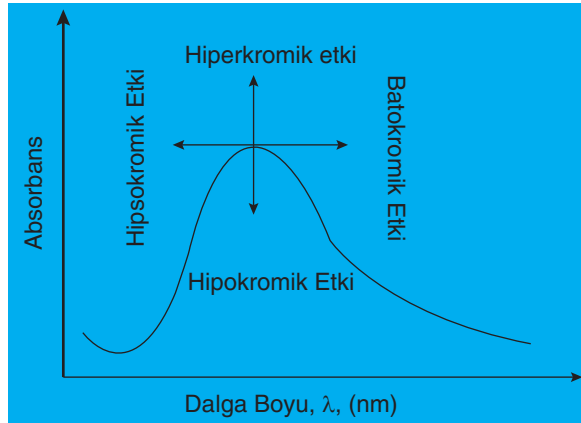
ÇÖZÜM

Verilen tepkimede diazonyum tuzu, bir kenetlenme reaktifi ile birleşerek diazoboyar madde oluşturmuştur. Kenetlenme bileşeni aromatik halkaya elektron sağlayan gruplar içeren bileşiklerdir. Oluşan azoboyası ise azotlarında konjugasyona katılması ile çok sayıda $\pi-\pi^*$ ve $n-\pi^*$ elektron geçişleri yapar ve renkli görünür. Ancak bu tepkime sırasında diazonyum tuzlarının diğer tepkimelerindeki gibi azot gazı çıkışı olmaz.

Cevap D

Moleküllerde, ışığın absorplanmasından sorumlu olan fonksiyonel gruplara kromofor grup denir. Kromofor üzerinde absorpsiyonun dalga boyunu ve şiddetini değiştiren gruplara ise oksokrom grup denir.

Bir molekülün absorpsiyon bandının daha uzun dalga boylarına kaymasına kırmızıya kayma (batokromik etki), daha kısa dalga boylarına kaymasına maviye kayma (hipsokromik etki), absorpsiyon bandının şiddetinin azalmasına hipokromik etki ve artmasına ise hiperkromik etki adı verilir.



Lambert-Beer Yasası

Işık şiddetinde, paralel bir ışın demeti b kalınlığında ve C derişiminde absorplayıcı bir tabakadan geçerse, gelen ışının şiddeti azalır. Bu yasa, ışımının absorplanan miktarı, çözeltinin derişimine ve izlediği yolun uzunluğuna bağlıdır.

$$\log \frac{I_0}{I} = \epsilon b C = A$$

- Absorbans ile derişim arasındaki doğrusallık, 0,010 M'dan daha derişik çözeltilerde moleküller arası etkileşimler nedeniyle bozulur ve bu Lambert-Beer yasasından negatif sapmaya neden olur. Aynı zamanda absorpsiyon yapan türlerin çözelti ortamında ayrışma, birleşme, polimer oluşumu gibi tepkimeler vermesi ve sıcaklık değişimleri de sapmaya neden olur.

Geçirgenlik (T): Geçen ışık şiddetinin gelen ışık şiddetine oranıdır. Genellikle yüzde geçirgenlik olarak ifade edilir.

$$T = \frac{I}{I_0}$$

Absorbans (A): Gelen ışık şiddetinin geçen ışık şiddetine oranının logaritmasıdır. Absorbans ile geçirgenlik ters orantılıdır.

$$A = -\log T = \log \frac{I_0}{I}$$

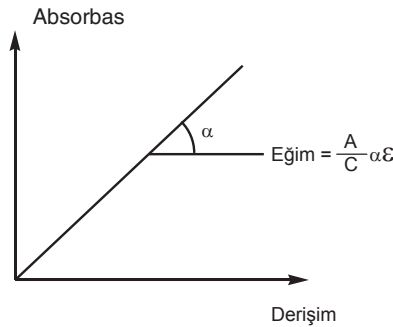
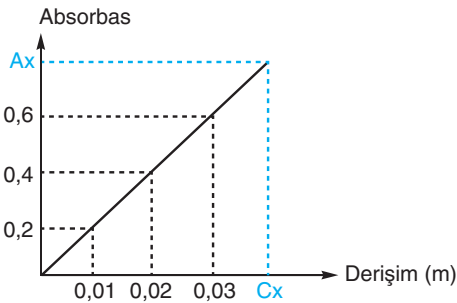
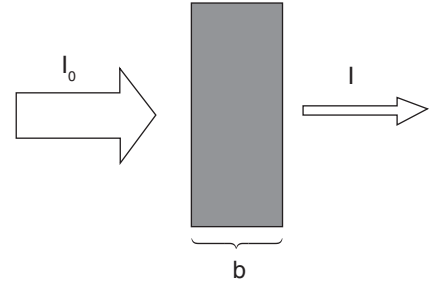
Absorptivite (a): Birim derişimde birim kalınlıktaki numunenin absorbansıdır.

$A \propto b.C$ yani $A = a.b.C$

Burada a , orantı katsayısı olup, absorptivite'dir. Çözeltinin derişimi molarite (mol/litre) cinsinden verilmişse, absorptiviteye "molar absorptivite katsayısı" adı verilir. ϵ ile gösterilir. Bu durumda,

$$A = \epsilon.b.C \text{ olur.}$$

- UV-GB spektroskopisi ile kalitatif ve kantitatif analiz yapılabilir. Bunun için bilinen bir derişimdeki çözelti ile farklı derişimlerde çözeltiler hazırlanır. Bu çözeltilerin derişim-absorbans grafiği (kalibrasyon grafiği) çizilir. Bu grafiğin eğimi molar absorptivite katsayısını verir. Bu değer her madde için ayırt edicidir. Böylece hangi madde olduğu bulunabilir. Derişimi bilinmeyen bir çözeltinin ise absorbansı cihaz yardımıyla belirlenirse kalibrasyon grafiğinden derişimi bulunabilir.



3. KIZIL ÖTESİ (İnfrared - IR)SPEKTROSKOPİSİ

İnfrared (IR) spektroskopisi, moleküllerin kızıl ötesi ışınları absorblamasına dayanır. Kızıl ötesi ışınları moleküldeki titreşim enerji seviyeleri arasında elektron geçişlerini sağlar. IR spektrumu moleküldeki fonksiyonel gruplar hakkında bilgi verir.

Kırmızı Ötesi Spektroskopisi elektromagnetik spektrumun $12800-10\text{ cm}^{-1}$ aralığını kapsamaktadır. $12800-4000\text{ cm}^{-1}$ bölgesi “yakın kırmızı ötesi”, $4000-200\text{ cm}^{-1}$ bölgesi “kırmızı ötesi” ve $200-10\text{ cm}^{-1}$ bölgesi “uzak kırmızı ötesi” olarak üç kısımda gruplandırılmıştır.

Kırmızı ötesi ışınları UV-Görünür bölgedeki elektronik geçişlerin hepsini gerçekleştirebilecek enerji değerine sahip değildir. Moleküldeki bağları bozamaz ve elektronik uyardırmaya da yol açamaz. Kırmızı ötesi bölgesindeki absorpsiyon, moleküllerin titreşim ve dönme düzeylerini uyarır. Atomların kütlelerine, molekül geometrilerine ve bağların gücüne bağlı olarak bağların titreşim genliklerini artırır.

- Kırmızı ötesi spektroskopisi moleküllerdeki fonksiyonel grupların belirlenmesinde ve iki bileşiğin birbiri ile aynı olup olmadığının kıyaslanmasında kullanılmaktadır.

IR spektumunda bazı fonksiyonel gruplara ait gözlenen soğurma bantları

O-H	$3200-3600\text{ cm}^{-1}$	yayvan
H-N-H	$3300-3500\text{ cm}^{-1}$	ikili, keskin
N-H	$3300-3500\text{ cm}^{-1}$	keskin
$\text{C}\equiv\text{C-H}$	3300 cm^{-1}	keskin
$\text{C}=\text{C-H}$	$3000-3100\text{ cm}^{-1}$	keskin
C-C-H	$2950-3000\text{ cm}^{-1}$	keskin
$\text{C}\equiv\text{N}$	$2200-2250\text{ cm}^{-1}$	keskin
C=O	1720 cm^{-1}	şiddetli, keskin

ÖRNEK

Bir organik bileşiğin IR spektrumunda 2220 cm^{-1} da keskin bir band görülmektedir. Buna göre bu bileşik aşağıdakilerden hangisi olabilir?

- A) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ B) CH_3CHO C) CH_3OCH_3
D) CH_3CN E) CH_3COOH

ÇÖZÜM

IR spektrumunda 2220 cm^{-1} de görülen band molekülde siyano (-CN) grubu olduğunu gösterir. Buna göre bu bileşik asetonitril olabilir.

Cevap D**ÖRNEK**

$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ bileşiği bir reaktif ile tepkimeye sokulduğunda çıkış bileşiğinin IR spektrumundaki 1720 cm^{-1} deki keskin kuvvetli band kaybolurken, ürünün IR spektrumunda 3400 cm^{-1} civarında yayvan bir band ortaya çıkıyor. Buna göre metil asetat aşağıdaki reaktiflerden hangisi ile tepkimeye sokulmuş olabilir?

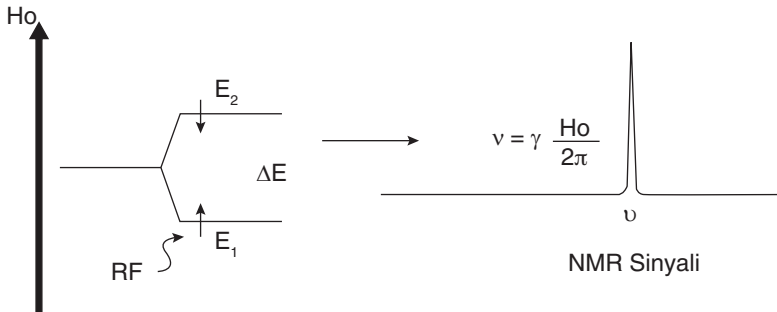
- A) NaBH_4 B) LiAlH_4 C) KMnO_4
D) NaOH E) H_2SO_4

ÇÖZÜM

Ester fonksiyonel grubu içeren çıkış bileşiğinin IR spektrumunda 1720 cm^{-1} de gözlenen band karbonil (C=O) grubuna aittir. Üründe bu band kaybolurken 3400 cm^{-1} de ortaya çıkan yeni band ise -OH grubuna aittir. Bu nedenle esterin alkole indirgeniği anlaşılmaktadır. Esterler ise verilen bileşikler içerisinde yalnızca LiAlH_4 ile indirgenebilir.

Cevap B**4. NÜKLEER MANYETİK REZONANS (NMR) SPEKTROSKOPİSİ**

Temeli: Nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi kovalent yapıli moleküllerin molekül yapılarının belirlenmesinde kullanılan yapı aydınlatma tekniklerinden biridir.



Bazı çekirdekler manyetik alan içerisinde enerji seviyelerine yarılr. Düşük enerji seviyesinde bulunan çekirdekler radyo dalgalarını absorplayarak üst enerji seviyesine çıkabilir. Bu olaya rezonans denir.

Her çekirdek manyetik alanda enerji seviyelerine yarılmaz. Yalnızca spin kuantum sayıları (I) sıfırdan farklı olan çekirdekler manyetik alandan etkilenir. Proton sayısı ve nötron sayısı çift olan çekirdeklerin spin kuantum sayısı sıfırdır ve NMR aktif değildir. Bu çekirdeklere, ^{12}C , ^{16}O gibi atomlar örnek olarak verilebilir. Kütle numarası tek olan ^1H , ^{13}C , ^{31}P gibi çekirdekler ise NMR aktiftir.

4. 1. ¹H-NMR Spektroskopisi

¹H-NMR spektrumunda bir moleküldeki HİDROJENLERE ait pikler gözlenir. Bir

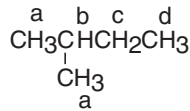
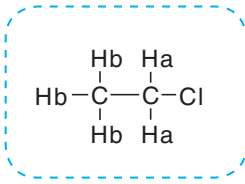
¹H-NMR spektrumunda hidrojenlere ait başlıca şu bilgiler elde edilebilir:

1. Pik sayısı: Molekülde kimyasal çevresi farklı olan hidrojen sayısı kadar pik gözlenir. Özdeş hidrojenler aynı yerde pik verir. Aynı kimyasal çevreye sahip protonlar özdeştir. Özdeş protonlar bulunurken atomların dizilişlerine bakılabilir. Protonun bağlı olduğu karbondan sonra moleküldeki diğer atomların dizilişleri iki proton için aynı ise bunlar özdeş protonlardır.

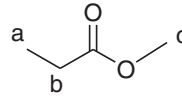
Örneğin CH₃CH₂Cl molekülünde kimyasal çevresi farklı iki tür hidrojen vardır.

Bu nedenle bileşiğe ait ¹H-NMR spektumunda Ha ve Hb protonlarına ait iki farklı pik gözlenir.

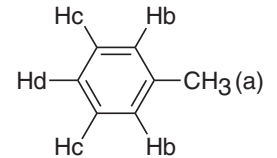
Aşağıda bazı moleküllerin sahip oldukları farklı kimyasal çevreye sahip proton sayıları ve dolayısıyla gözlenecek pik sayıları verilmiştir.



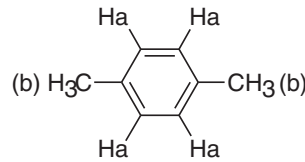
4 farklı proton, 4 pik



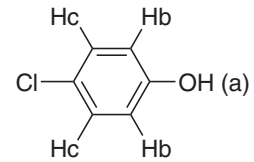
3 farklı proton, 3 pik



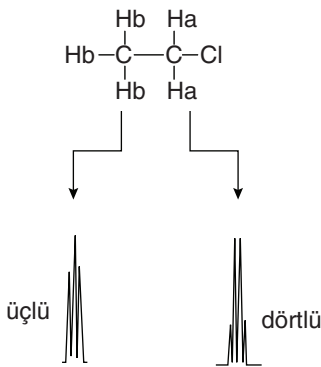
4 farklı proton, 4 pik



2 farklı proton, 2 pik

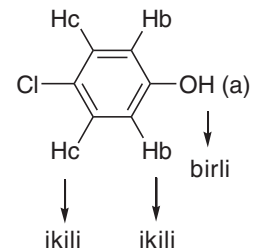
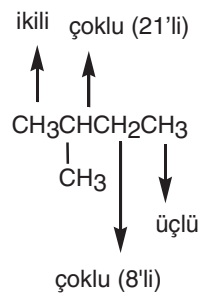
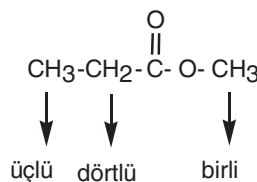


3 farklı proton, 3 pik



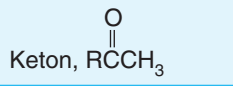
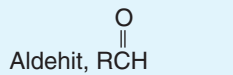
2. Yarımla sayısı: Komşu karbonlarda bulunan (3 bağ uzaklıktaki) hidrojenler birbirlerini n+1 formülüne göre yazar. Buradaki n komşuda bulunan özdeş proton sayısıdır. Özdeş protonlar birbirlerini yarmazlar.

Örneğin CH₃CH₂Cl molekülünde CH₂ protonları komşusu olan CH₃ deki protonlar tarafından (3+1) 4'e yarımlar. CH₃ ise komşu karbondaki iki proton tarafından (2+1) 3'e yarımlar.

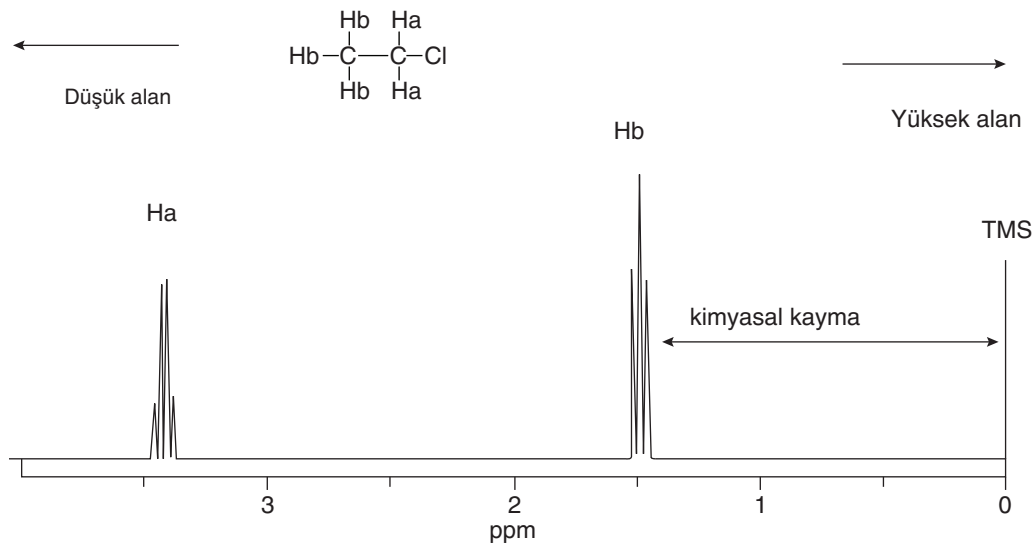


3. Kimyasal Kayma değeri: Hidrojen atomları etrafındaki elektron yoğunluğuna bağlı olarak dış manyetik alanı farklı şiddette hisseder. Bu nedenle Hidrojenler NMR spektromunda farklı yerlerde pik verir. Piklerin birbirine göre konumlarını belirlemek için TMS (Tetra metil silan) bileşiği referans olarak alınır. Bir hidrojene ait pikin TMS ye olan uzaklığına kimyasal kayma değeri denir.

Aşağıdaki tabloda bazı protonlara ait kimyasal kayma değerleri verilmiştir.

Proton türü	Kimyasal Kayma δ , ppm)
1° Alkil, RCH ₃	0,8-1,0
2° Alkil, RCH ₂ R	1,2-1,4
3° Alkil, R ₃ CH	1,4-1,7
 Keton, RC(=O)CH ₃	2,1-2,6
Benzillik; ArCH ₃	2,2-2,5
Asetilenik, RC≡CH	2,5-3,1
Alkol, HOCH ₂ R	3,3-4,0
Vinilik, R ₂ C=CH ₂	4,6-5,0
Aromatik, ArH	6,0-9,5
 Aldehit, RCH=O	9,5-10,5

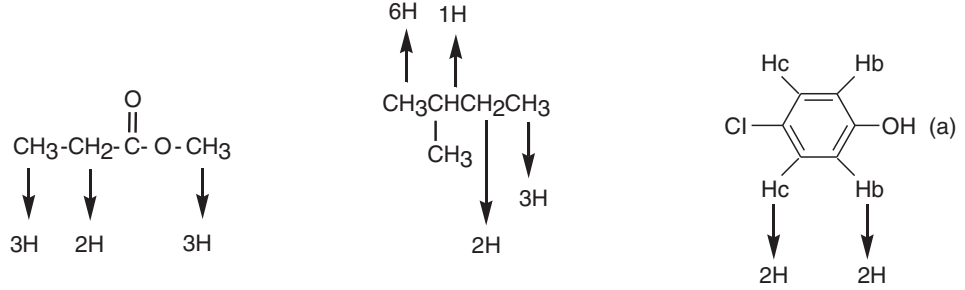
Kimyasal kayma değeri protonun etrafındaki elektron yoğunluğuna bağlıdır. Bir moleküldeki elektron çeken gruplar protonun üzerindeki elektron yoğunluğunu azalttığında pik daha düşük alanda çıkar yani kimyasal kayma değeri büyür.



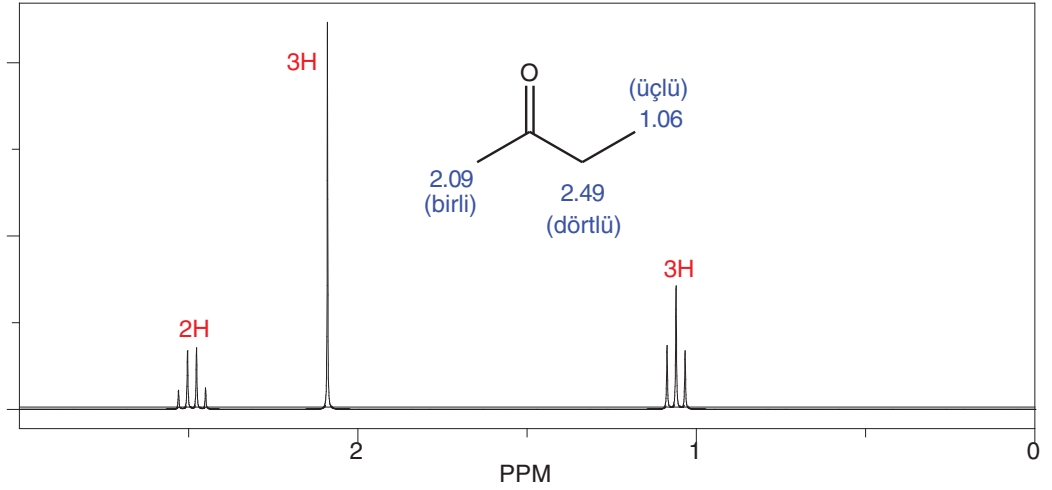
Etil klorürde elektronegatif klor atomuna daha yakın olan Ha protonlarının kimyasal kayma değeri Hb protonlarından daha fazladır.

4. İntegrasyon Değeri : Hidrojenlere ait pik alanları (integrasyon değeri) özdeş hidrojen sayısı ile doğru orantılıdır.

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ molekülünde CH_3 'e ait integrasyon oranı 3, CH_2 'nin ise 2'dir. Genellikle bu oranlar 3H ve 2H olarak gösterilir.



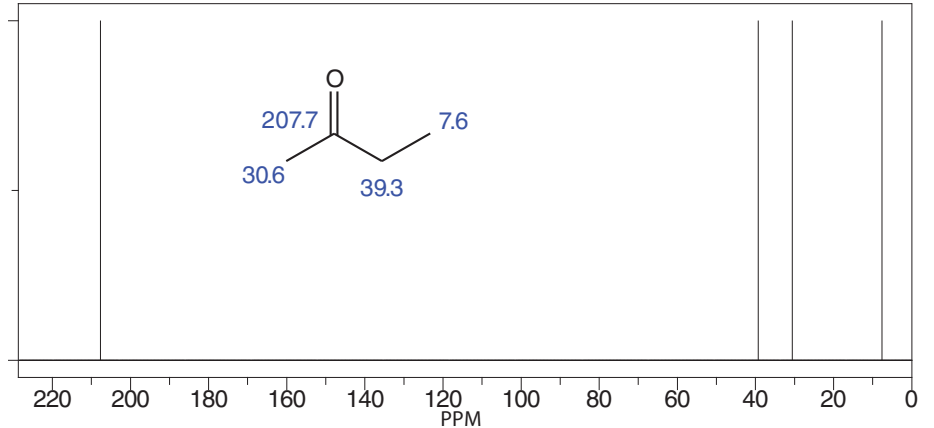
Aşağıda bütanona ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu görülmektedir.



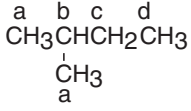
4. 2. $^{13}\text{C-NMR}$ (EŞLEŞMESİZ)

$^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda bir moleküldeki KARBONLARA ait pikler gözlenir. Eşleşmesiz spektrumda C-C atomları veya C-H atomları arasında eşleşme (yarılma) olmaz. Kimyasal çevresi farklı olan karbon sayısı kadar pik gözlenir. Kimyasal kayma değerleri $^1\text{H-NMR}$ spektrumundaki hidrojenlere ait piklerin yaklaşık 20 katı kadardır. $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda pik alanlarına bakılmaz.

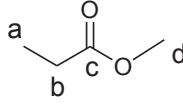
Aşağıda bütanona ait $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu görülmektedir.



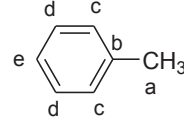
Aşağıdaki moleküllerde kaç farklı karbon bulunduğu ve buna bağlı olarak ^{13}C -NMR spektrumlarında kaç pik gözleneceği gösterilmiştir.



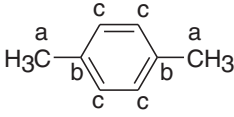
4 farklı karbon, 4 pik



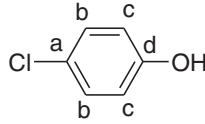
4 farklı karbon, 4 pik



5 farklı karbon, 5 pik



3 farklı karbon, 3 pik



4 farklı karbon, 4 pik

5. KÜTLE SPEKTROSKOPİSİ

Temeli: Bileşenlerin çeşitli yöntemlerle gaz fazında, vakum altında iyonlarının oluşturulması, sonra bu iyonların kütle/yük (m/z) oranlarına göre ayrılması temeline dayanır.

Kütle spektrometresinde önce örnek gaz fazına geçirilir, ardından iyonlaştırılır. Oluşturulan iyonlar pozitif veya negatif olabilir. Elde edilen bu iyonların bağlı şiddetlerinin kütle/yük oranlarına karşı çizilen grafiğine kütle spektrumu denir.

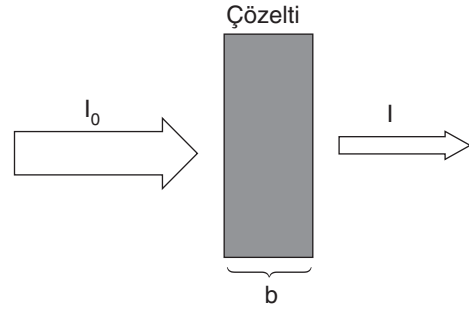
Kütle spektrumundan bileşiklerin molekül kütleleri belirlenebilir ve yapı analizleri yapılır.

- Kütle spektrumunda şiddeti en yüksek pike **temel pik** denir. Bu pikin değeri 100 olarak alınır ve diğer piklerin şiddeti bu pike oranlanarak bağlı şiddetleri belirlenir.
- İncelenen yapı bir molekül ise molekülden oluşan iyon (M^+) molekül iyonu, bu iyonun ait pike de **molekül iyon piki** denir. Kütle spektrumunda en yüksek kütle/yük değerine sahip iyon genelde molekül iyonudur. Bu pikin değeri bileşiğin molekül kütlelerini verir. Ancak molekül iyonu çoğunlukla kararsızdır ve daha küçük iyonlar oluşturmak üzere parçalanır. Oluşan bütün bu iyonlar da kütle spektrumunu oluşturur.

Konu Kavrama Testleri

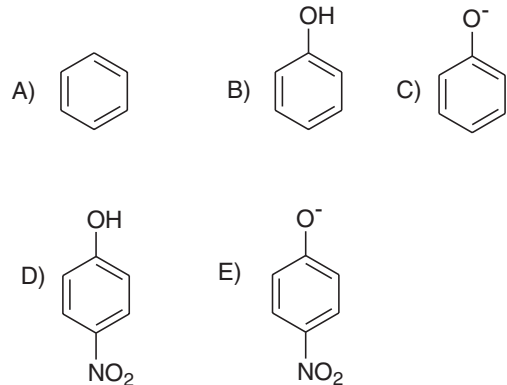
1. I. $n \rightarrow \pi^*$
II. $\pi \rightarrow \pi^*$
III. $\sigma \rightarrow \sigma^*$
- Organik bir moleküle ait yukarıda verilen elektronik geçişlerden hangileri UV-GB (Ultra Viyole- Görünür Bölge) aralığındaki ışığın absorpsiyonunu sonucunda gerçekleştirir?
- A) Yalnız I B) Yalnız II C) Yalnız III
D) I ve II E) I, II ve III
2. I. Organik moleküllere ait $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişleri en yüksek enerjili geçişlerdir.
II. Geçiş metali komplekslerinde KAYE ($10\Delta_q$) enerji seviyesi görünür bölge aralığına düşer.
III. UV-GB ışınları organik moleküller tarafından absorblanamaz.
- Yargılarından hangileri doğrudur?
- A) Yalnız I B) Yalnız II C) I ve II
D) II ve III E) II ve III
3. UV-GB spektroskopisinde;
- I. Absorbans çözeltinin derişimine bağlıdır.
II. Çok seyreltik çözeltilerde, derişim-absorbans grafiği doğrusallıktan sapar.
III. $A = \epsilon \cdot b \cdot C$ formülü Lambert-Beer yasası olarak bilinir.
- Yargılarından hangileri yanlıştır?
- A) Yalnız I B) Yalnız II C) Yalnız III
D) I ve II E) I, II ve III

4.



Derişimi C molar olan bir çözeltiliden UV-GB ışınları geçiyor. Buna göre;

- I. Geçen ışık şiddetinin gelen ışık şiddetine oranına (I/I_0) geçirgenlik denir.
II. Gelen ışık şiddetinin geçen ışık şiddetine oranının logaritması ($\log I_0/I$) absorbans olarak adlandırılır.
III. Absorbans b ile doğru orantılıdır.
- Yargılarından hangileri doğrudur?
- A) Yalnız I B) Yalnız II C) Yalnız III
D) I ve II E) I, II ve III
5. Bir spektrofotometrede monokromatörün görevi aşağıdakilerden hangisinde doğru olarak verilmiştir?
- A) Çözeltilerde meydana gelen sapmaları azaltır.
B) Numunenin absorbansının ölçülmesini sağlar.
C) Spektumda otaya çıkabilecek gürültüleri azaltır.
D) Gelen ışığın dalga boylarına ayrılmasını ve numune üzerine tek dalga boyunda ışığın düşmesini sağlar.
E) Numunedeki çözücünden gelen absorpsiyonu engeller.
6. Aşağıdaki moleküllerden hangisi en yüksek dalga boyunda absorpsiyon yapar?

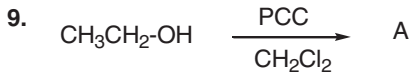


7. Bir organik molekülün IR spektrumunda C=O başına ait titreşim bantı 1720 cm^{-1} civarında keskin ve şiddetli bir şekilde görülür. Buna göre aşağıdaki moleküllerden hangisinde bu bant görülmez?

- A) Aldehit
B) Keton
C) Amit
D) Eter
E) Ester

8. Bir IR spektrumunda 3350 cm^{-1} civarında ikili bir bant görülmektedir. Buna göre bu bileşik aşağıdakilerden hangisi olabilir?

- A) Etil amin
B) Etil metil amin
C) Asetaldehit
D) Aseton
E) Asetonitril

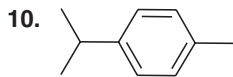


Yukarıda verilen tepkime ile ilgili;

- I. A bileşiği asetaldehittir.
II. Çıktış bileşiğinin IR spektrumundaki 3300 cm^{-1} deki yayvan pik kaybolur.
III. A bileşiğinin IR spektrumunda 1720 cm^{-1} de bir pik gözlenir.

Yargılarından hangileri doğrudur?

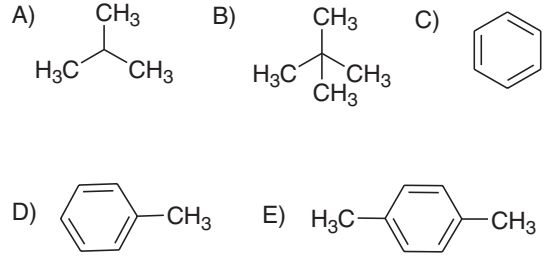
- A) I, II ve III B) II ve III C) I ve III
D) Yalnız II E) Yalnız I



Yukarıda verilen bileşiğin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda karbon atomlarına ait kaç farklı pikin gözlenmesi beklenir?

- A) 4 B) 5 C) 7 D) 8 E) 10

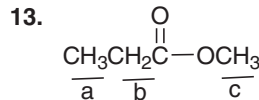
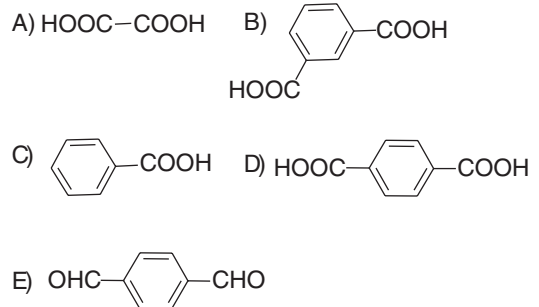
11. Aşağıdaki moleküllerden hangisinde $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda 2 pik, $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda ise yalnızca bir pik gözlenir?



12. Bir organik bileşik ile ilgili;

- I. Doymamışlık indeksi altıdır.
II. IR spektrumunda 1720 cm^{-1} ve 3300 cm^{-1} de bantlar görülüyor.
III. $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 11 ppm civarında ve 7 ppm civarında iki tane birli pik gözleniyor.

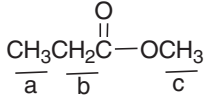
Buna göre bu bileşik aşağıdakilerden hangisi olabilir?



Yukarıda verilen bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda yer alan protonlara ait piklerin kimyasal kayma değerlerinin sıralaması aşağıdakilerden hangisinde doğru verilmiştir?

- A) $a>b>c$ B) $a>c>b$ C) $b>a>c$
D) $c>b>a$ E) $c>a>b$

14.



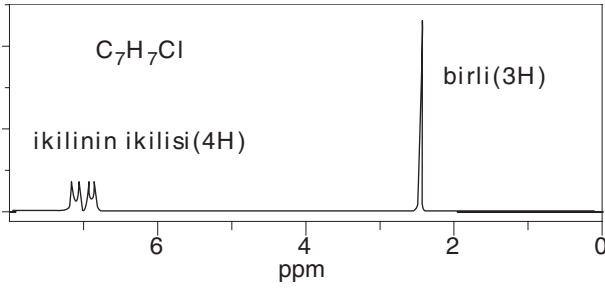
Yukarıda verilen bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda her bir protona ait pik kaçta yarılr?

	a	b	c
A)	3	2	3
B)	3	4	1
C)	4	3	1
D)	2	3	3
E)	4	3	3

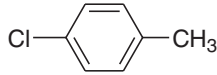
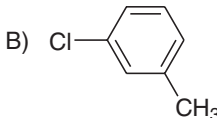
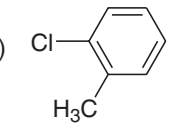
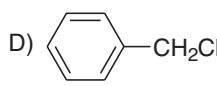
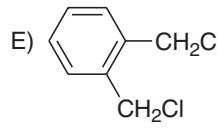
15. Aşağıdaki çekirdeklerden hangisi NMR aktiftir?

- A) ^{12}C B) ^{32}S C) ^{31}P D) ^{16}O E) ^4He

16.



Yukarıda $^1\text{H-NMR}$ spektrumu verilen ve kapalı formülü $\text{C}_7\text{H}_7\text{Cl}$ olan bileşiğin yapı formülü aşağıdakilerden hangisidir?

- A)  B) 
- C)  D) 
- E) 

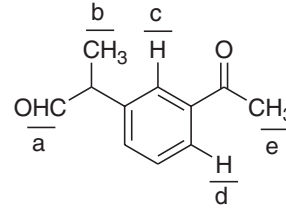
17. Aşağıdaki çözücülerden hangisi $^1\text{H-NMR}$ çözücüsü olarak kullanılmaz?

- A) CDCl_3 B) CH_2Cl_2 C) D_2O
D) CCl_4 E) DMSO-d_6

18. Bir organik bileşiğin kapalı formülü $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ 'dur. Bu maddenin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda kimyasal kayma değeri $\delta=2,05$ olan birli pik gözlenmiştir. Buna göre bu bileşik aşağıdakilerden hangisi olabilir?

- A) 1-Propanol
B) 2-Propanol
C) Propanal
D) Aseton
E) Siklopropil alkol

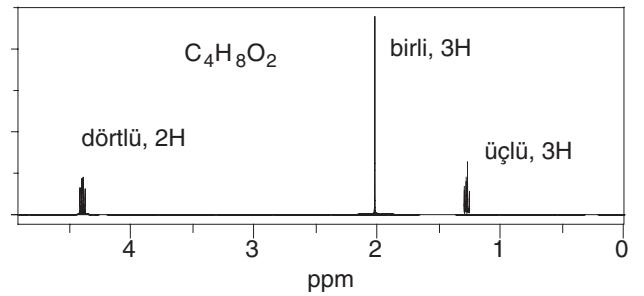
19.



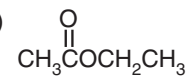
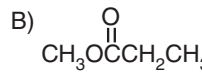
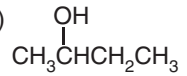
Yukarıdaki molekülde en düşük alanda (en yüksek kimyasal kayma değerine sahip) rezonansa gelen proton hangisidir?

- A) a B) b C) c D) d E) e

20.



Yukarıda verilen $^1\text{H-NMR}$ spektrumu aşağıdaki moleküllerde hangisine ait olabilir?

- A)  B) 
C)  D) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$
E) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

Konu Kavrama Çözümleri

1. Organik moleküllerde $n \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$ elektron geçişlerinin enerjisi UV-GB aralığında yer alır.

Cevap D

2. UV-GB ışınları uygun yapıdaki organik moleküller tarafından absorblanabilir. Renkli görünen organik moleküller genellikle sürekli konjuge sistem içeren yapılardır ve UV-GB ışınlarını absorblar.

Cevap C

3. Seyreltik çözeltilerde değil, derişik çözeltilerde derişim – absobans grafiği doğrusallıktan sapar.

Cevap B

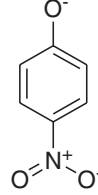
4. UV-GB spektroskopisi ile ilgili verilen her üç öncüde doğrudur.

Cevap E

5. UV-GB Spektroskopisinde genellikle ilk olarak belirli bir dalga boyu aralığında tarama yapılır. Buradan alınan sonuçlara göre numunenin maksimum absorbsiyon yaptığı dalga boyu (λ_{\max}) bulunur ve o dalga boyunda çalışılır. Bu nedenle gelen ışığı dalga boylarına ayırmak ve istenen dalga boyunda ışığı numudan geçirebilmek için monokromatör kullanılır.

Cevap D

6. Bir organik molekülde konjugasyon arttıkça absorbladığı ışınların dalga boyu artar. Fenol molekülünde bazik ortamda hidrojen koptuğunda konjugasyon artar. Ayrıca $-\text{NO}_2$ grubu da konjugasyona katkı sağlar. Bu nedenle en yüksek dalga boyunda absorblans yapan molekül anyonik haldeki p-nitrofenolat anyonudur.



Cevap E

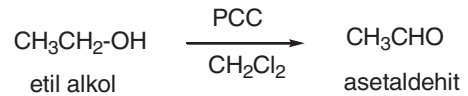
7. Eter türü bileşikler R-O-R genel formülüne sahiptir ve C=O grubunu içermez. Bu nedenle eterlerde 1720 cm^{-1} civarında bant görülmez.

Cevap D

8. IR spektrumunda 3350 cm^{-1} civarında görülen ikili bant $-\text{NH}_2$ bağ gerilmesine aittir. Bu nedenle 1° amin grubu içeren etil amin molekülüne ait olabilir.

Cevap A

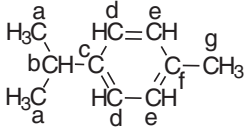
9. 1° alkoller dikloro metan içerisinde PCC ile aldehitlere yükseltgenir.



Bu nedenle çıkış bileşiği olan etanolün IR spektrumunda 3300 cm^{-1} deki yayvan $-\text{OH}$ piki kaybolur. Onun yerine asetaldehitin IR spektrumunda 1720 cm^{-1} de C=O grubuna ait yeni bir pik gözlenir.

Cevap A

10.



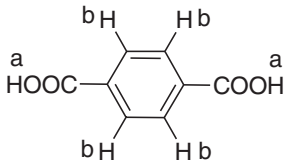
^{13}C -NMR spektrumunda kimyasal çevresi farklı her bir karbon atomu için farklı bir pik gözlenir. Bu nedenle verilen bileşiğe ait 7 farklı karbona ait 7 tane pik gözlenir.

Cevap C

11. Verilen bileşikler içerisinde neo-pentan bileşiğindeki tüm hidrojenler özdeştir. Bu nedenle hidrojenlere ait sadece bir pik gözlenir. Aynı zamanda kimyasal çevresi farklı iki tür karbon bulunur (C ve CH_3). Bu karbonlara ait iki farklı pik gözlenir.

Cevap B

12. Bileşiğin doymamışlık indeksi altı olduğuna göre yapı B, D ve E olabilir. A'nın doymamışlık indeksi 2 ve C'nin 5 dir. IR spektrumunda 1720 cm^{-1} deki bant C=O ve 3300 cm^{-1} deki -OH bantlarıdır. Bu nedenle E seçeneğindeki aldehit olamaz. ^1H -NMR spektrumunda 11 ppm 'deki COOH protonuna ve 7 ppm'deki ise aromatik protonlara ait piklerdir. Aromatik bölgede yalnızca bir pik olduğuna göre benzen halkasına bağlı tüm protonlar da özdeş olmalıdır.

**Cevap D**

13. Protonlara ait piklerin referans madde TMS'ye ait pike olan uzaklığına kimyasal kayma denir. Kimyasal kayma değeri protonun çevresindeki elektron yoğunluğuna bağlıdır. Protonun etrafındaki elektron yoğunluğu ne kadar az ise kimyasal kayma değeri o kadar fazla olur. Bu nedenle elektronegatif atomların varlığı protonların kimyasal kayma değerini artırır. Oksijene bağlı olan CH_3 'ün c protonlarına ait kimyasal kayma değeri en fazladır. Daha sonra ise karbonil grubuna bağlı olan CH_2 'nin b protonları gelir. Kimyasal kayma sıralaması $c > b > a$ şeklindedir.

Cevap D

14. Protonlara ait pikler komşu karbonlardaki özdeş hidrojenlerin bir fazlasına yarılr. a protonları b protonları tarafından $2+1=3$ 'e yarılr. b protonları, a protonları tarafından $3+1=4$ 'e yarılr. c protonları ise komşusunda proton olmadığı için yarılmadan birli pik olarak çıkar.

Cevap B

15. Proton sayısı ve kütle numarası çift olan çekirdekler NMR aktif değildir. Bu çekirdeklerin spin kuantum sayısı sıfırdır. Bu nedenle manyetik alanda çekirdeklerin enerjileri yarılmaz. ^{31}P 'in spin kuantum sayısı sıfırdan farklıdır ve NMR aktiftir.

Cevap C

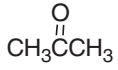
16. Bileşiğin D:4 tür ve 7 ppm civarında çıkan pikler yapıda benzen halkası olduğunu gösterir. 7 ppm civarındaki pikler ikilinin ikisi olduğuna göre yani ikiye yarılmış iki tane pik ise bu benzen halkasına para konumunda iki grubun bağlı olduğunu gösterir. Bu nedenle spektrum p-klorotoluen bileşiğine ait olabilir.

Cevap A

17. NMR çözücüsü olarak kullanılacak maddelerin hidrogen içermemesi gerekir. Çünkü spektrumda hidrogen içeren çözücülere ait pikler organik maddeye ait pikleri kapatır. Yada hidrogenleri dötoryum ile değiş-tirilmiş çözücülerde kullanılabilir. Bu nedenle dikloro-metan (CH_2Cl_2) NMR çözücüsü olarak kullanılamaz.

Cevap B

18. Hidrojen NMR spektrumda yalnızca 1 tane pik göz-lendiğine göre tüm protonlar özdeş olmalıdır. Bu bi-leşik aseton olabilir.



Cevap D

19. Proton etrafındaki elektron yoğunluğu azalırsa daha düşük alanda rezonansa gelir. Bu nedenle en düşük alanda aldehit protonu (a) çıkar.

Cevap A

20. Yapıda aldehit ve alkollere ait karakteristik pikler yoktur. Dörde yarılmış olan pikin kimyasal kayma değeri en büyük olduğuna göre oksijen atomuna ya-kın olmalıdır.

Cevap A

KAYNAKÇA

1. C. E. Mortimer, Modern Üniversite Kimyası, Cilt 1 ve Cilt 2, Çağlayan Kitabevi, İzmir, 1988
2. D. A. Skoog, F. J. Holler, T. Nieman, Enstrimental Analiz İlkeleri, Bilim Yayınları, Ankara, 1999
3. G. Solomons, C. Fryhle, Organik Kimya, literatür Yayıncılık, Ankara, 2002
4. M. Cebe, Fizikokimya Cilt 1, Nobel Akademik Yayıncılık, Ankara, 2007
5. M. Erbil, Fizikokimya, Nobel Akademik Yayıncılık, Ankara, 2012
6. P. W. Atkins, Fizikokimya, Bilim Yayınevi, Ankara, 2013
7. P. Atkins, L. Jones, Genel Kimya, Palme Yayıncılık, Ankara, 2013
8. R. Chang, K. A. Goldsby, Genel Kimya, Ankara, 2014
9. R. H. Petrucci, W. S. Harwood, F. G. Herring, Genel Kimya, Cilt 1 ve Cilt 2, Palme Yayıncılık, Ankara 2002
10. R. J. Fessenden, J. S. Fessenden, M. W. Lague, Organik Kimya, Güneş Tıp Kitabevleri, Ankara, 2001
11. Y. Yıldırım, Organik Kimya Yaşamın Kalbi, Bilim Yayıncılık, Ankara, 2014

