

Visible



400

500

600

700

Wavelength / nm

UV-VIS SPEKTROSKOPİSİ



GİRİŞ

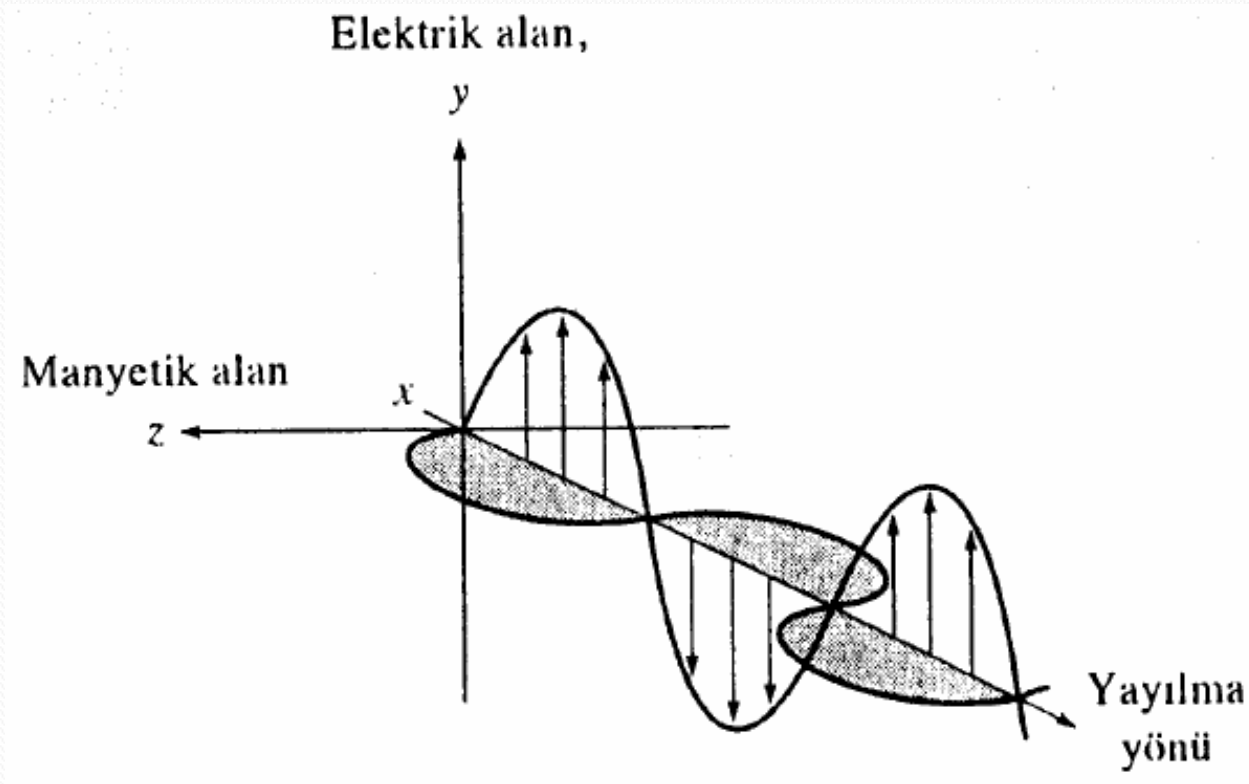
Işın veya elektromagnetik dalga uzayda çok büyük bir hızla hareket eden (yayılan) bir enerji şeklidir.

Işının en çok bilinenleri, *ışık, ısı, radyo dalgaları ve x-ışınları*dır.

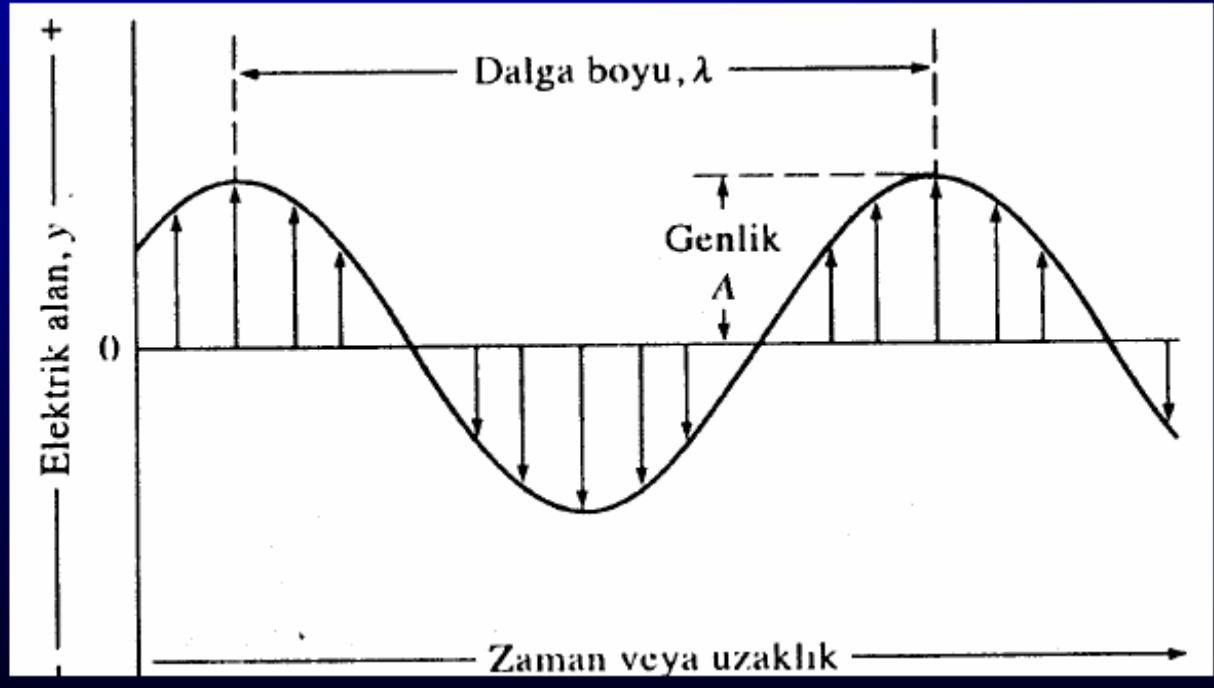
Bu enerji şekillerinden gözle görüneni sadece **ışık**tır.

Işın boşlukta enerjisinden hiç bir şey kaybetmeden büyük bir hızla yayıldığı halde, ses yayılamaz. Örneğin, havası boşaltılmış bir fanustaki zilin sesi duyulmaz.

□ Işımların elektromanyetik ışıma olarak adlandırılmasının sebebi; yayılma doğrultusunda birbirine dik düzlemler içerisinde elektriksel ve manyetik(magnetik) bileşenlerden oluşmasıdır.



- ❑ Dalga boyu (λ ; cm, nm)
- ❑ Frekans (ν ; 1 / sn, Hertz)
- ❑ Periyot (τ ; sn)
- ❑ Hız (c ; 3×10^{10} cm / sn)
- ❑ Dalga sayısı ($\bar{\nu}$; 1 / λ , cm^{-1})



SPEKTROSKOPİ

Elektromanyetik ışın ile madde arasındaki etkileşimi inceleyen bilim dalına **Spektroskopi** denir.

Maddelerin elektromanyetik ışınımı absorplamasını inceleyen spektroskopi dalına **Absorpsiyon Spektroskopisi**, maddelerin elektromanyetik ışınımı yaymasını inceleyen spektroskopi dalına ise **Emisyon Spektroskopisi** denir.

Molekül ya da atomlar tarafından elektromanyetik ışının absorblanması;

- ❖ Moleküldeki atomları türüne,
- ❖ Düzenlenmesine,
- ❖ Moleküllerin şekline ve
- ❖ Büyüklüğüne bağlı olarak değişir.

Kimyanın her dalında yaygın bir şekilde kullanılan spektroskopi yardımıyla;

- Kantitatif ve kalitatif analiz,
 - Reaksiyon kinetiğinin incelenmesi,
 - Denge sabitlerinin bulunması,
 - Molekül yapılarının ve stereo kimyasal özelliklerinin belirlenmesi,
 - Atom ve moleküllerin tanınması,
 - Saflık oranlarının belirlenmesi
- gibi pek çok alanda bilgi edinme imkanına sahip oluruz.

	λ (nm)	E(kcal.mol ⁻¹)
	10 ⁻⁵	3x10 ⁹
Kozmik ışınlar		
	10 ⁻³	3x10 ⁷
γ -ışınları		
	10 ⁻¹	3x10 ⁵
X-ışınları		
	10	3x10 ³
Uzak UV(vakum)		
	200	1500
UV Bölgesi (mor ötesi)		
	400	750
Görünür bölge		
	800	40
Yakın IR		
	2500	12
IR		
	25x10 ³	1,2
Uzak IR		
	5x10 ⁵	6x10 ⁻²
Mikro dalgalar		
	10 ⁷	6x10 ⁻³
Radar dalgaları		
	10 ⁹	3x10 ⁻⁵
TV dalgaları		
	10 ¹⁰	3x10 ⁻⁶
NMR dalgaları		
	10 ¹¹	3x10 ⁻⁷
Radyo dalgaları		
	10 ¹³	3x10 ⁻⁸

Çekirdek
Reaksiyonları

Elektronik
Geçişler

Moleküler
Geçişler

Çekirdek Spini
Geçişleri

λ artar

ν artar

Elektromanyetik Spektrum

ULTRAVIOLET-VISIBLE SPEKTROSKOPİSİ (Mor Ötesi Görünür Bölge Spektroskopisi)

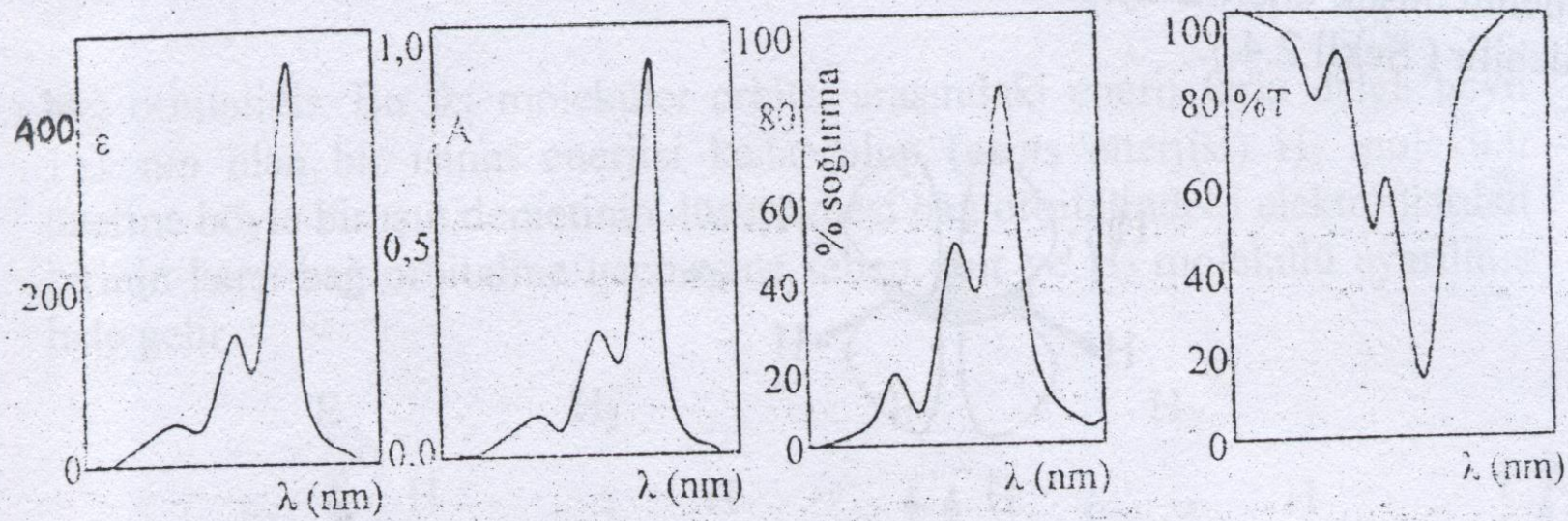
- UV ışıması, dalga boyu 10-400 nm olan ışıklardan ibarettir.
- 10-200 nm dalga boylu ışıkların bulunduğu bölgeye **uzak UV bölgesi (uzak mor ötesi)** denir. 10-200 nm bölgesinde N_2 ve O_2 gazlarının absorpsiyonu olduğundan bu bölgede yapılacak çalışmaların vakum altında yapılması gerekir. Bu nedenle **vakum UV bölgesi** olarak da adlandırılır.
- 200-400 nm dalga boylu ışıkların bulunduğu bölgeye ise **yakın UV veya UV bölgesi** denir.
- 400-800 nm bölgesi ise **visible (görünür) bölge** olarak adlandırılır.
- UV-VIS cihazları genellikle 200-800 nm arasında çalışan cihazlardır.

UV-VIS Işınlarnının Absorplanması

Elektronun uyarılması için gerekli olan enerji molekül tarafından absorplanınca UV-VIS cihazı yardımı ile bu absorpsiyon UV-VIS spektrumu halinde kaydedilir.

Dalga boyuna karşı absorpsiyon şiddeti olarak çeşitli birimlerle (absorbans, transmittans...) çizilen bu spektrumlar bir absorpsiyon çizgisi şeklinde olmayıp absorpsiyon bandı olarak gözlenir. Bunun sebebi, temel ve uyarılmış hallerdeki elektronik enerji seviyelerinin her birinin titreşim ve dönme enerji düzeylerini de kapsamasıdır.

Elektronik uyarılma sırasında titreşim ve dönme enerji seviyelerinde de uyarılma meydana geldiğinden absorpsiyon çizgisi olarak beklenen elektronik uyarılma genişleyerek absorpsiyon bandına dönüşür.

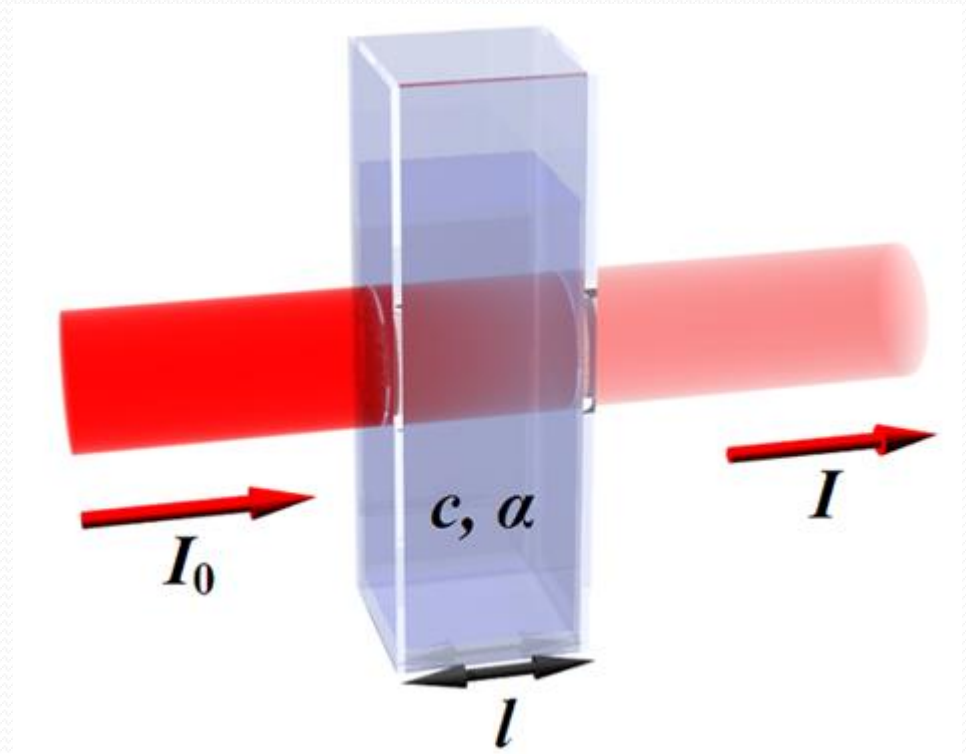


Lambert-Beer Kanunu

$$\log \frac{I_0}{I} = A = \epsilon \cdot c \cdot l$$

$$T = I / I_0$$

$$A = \log \frac{1}{T}$$



Soğurma miktarı, çözeltinin derişimine ve ışık yolundaki çözeltinin kalınlığına bağlıdır.

UV-VIS Spektroskopisinde Kullanılan Bazı Terimler

Kromofor Grup: Elektronik absorpsiyondan sorumlu doymamış gruplardır. Diğer ifadeyle absorpsiyon yapan elektronlara sahip atom grupları kromofor grup olarak adlandırılır.

Örnek: $-C=C-$, $-C=O$, $-C\equiv N$, $-N=N-$, $-N=O-$, gibi

Oksokrom Grup: Bir kromofora takıldığında dalga boyu veya absorpsiyon şiddetini değiştiren doymuş gruplardır. Oksokrom gruplar gerçekte 200 nm ve üstünde, yani UV-VIS bölgede, bir absorpsiyon yapmayan fonksiyonel gruplardır.

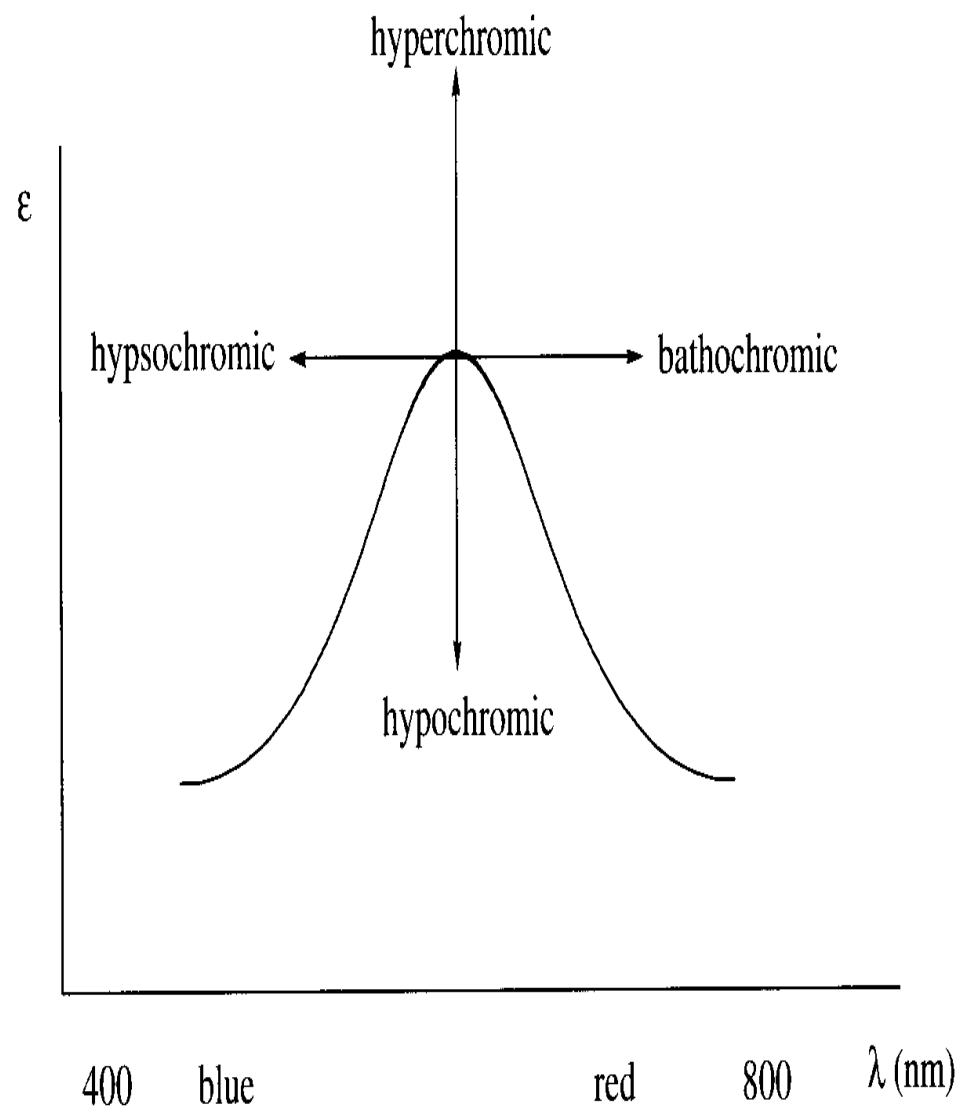
Örnek: $-R$, $-OH$, $-OR$, $-NH_2$, $-SO_3H$, gibi

Kırmızıya Kayma (Batokromik Etki): Çözücü etkisiyle ya da bir oksokrom varlığında absorpsiyonun daha yüksek dalga boyuna kaymasıdır.

Maviye Kayma (Hipsokromik Etki): Çözücü etkisiyle ya da bir oksokrom varlığında absorpsiyonun daha küçük dalga boyuna kaymasıdır.

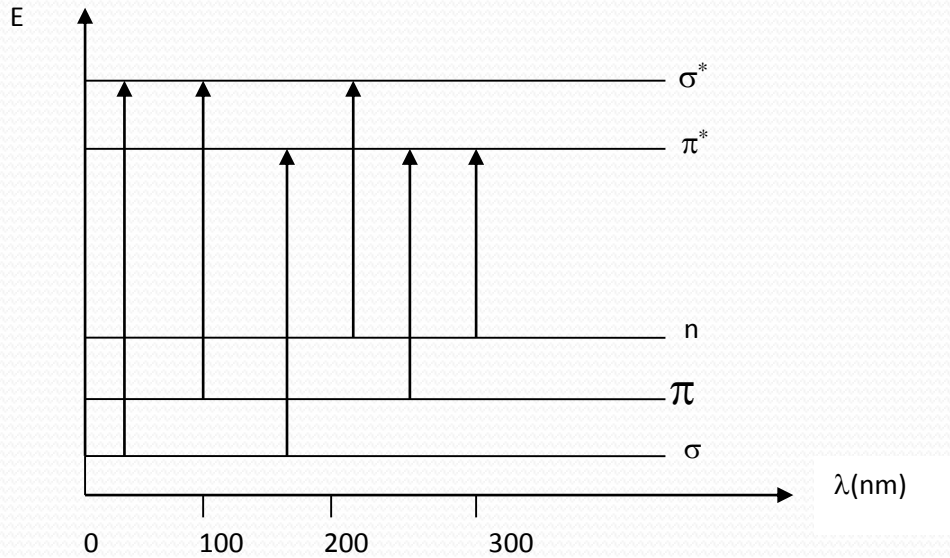
Hiperkromik Etki: Kromofor, Oksokrom veya çözücü etkisiyle absorpsiyon şiddetinin artmasıdır.

Hipokromik Etki: Kromofor, Oksokrom veya çözücü etkisiyle absorpsiyon şiddetinin azalmasıdır.



UV-VIS Spektroskopisinde Elektronik Geçiş Türleri

1. σ (sigma) elektronları
2. π (pi) elektronları
3. bağ yapmamış n elektronları



$\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişleri: Çok yüksek enerji gerektirdiğinden, bu geçişler uzak UV bölgede gözlenirler. C-C ve C-H bağlarına ait σ elektronları bu tür geçişler yapar.

$n \rightarrow \sigma^*$ geçişleri: Hetero atom taşıyan doymuş bileşiklerde gözlenen geçişlerdir.

$\sigma \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \sigma^*$ geçişleri: Bu geçişe ait absorpsiyonlar çok zayıf olduğundan genellikle kuvvetli $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi olduğu zaman gözlenemezler. Çünkü $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri oldukça şiddetlidirler.

$\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri: Doymamış bileşiklerde gözlenen geçişlerdir.

$n \rightarrow \pi^*$ geçişleri: Hetero atomlu doymamış bileşiklerin gösterdiği geçişlerdir. $n \rightarrow \pi^*$ geçişi hemen hemen daima spektrumun en sağında gözlenen geçiştir.

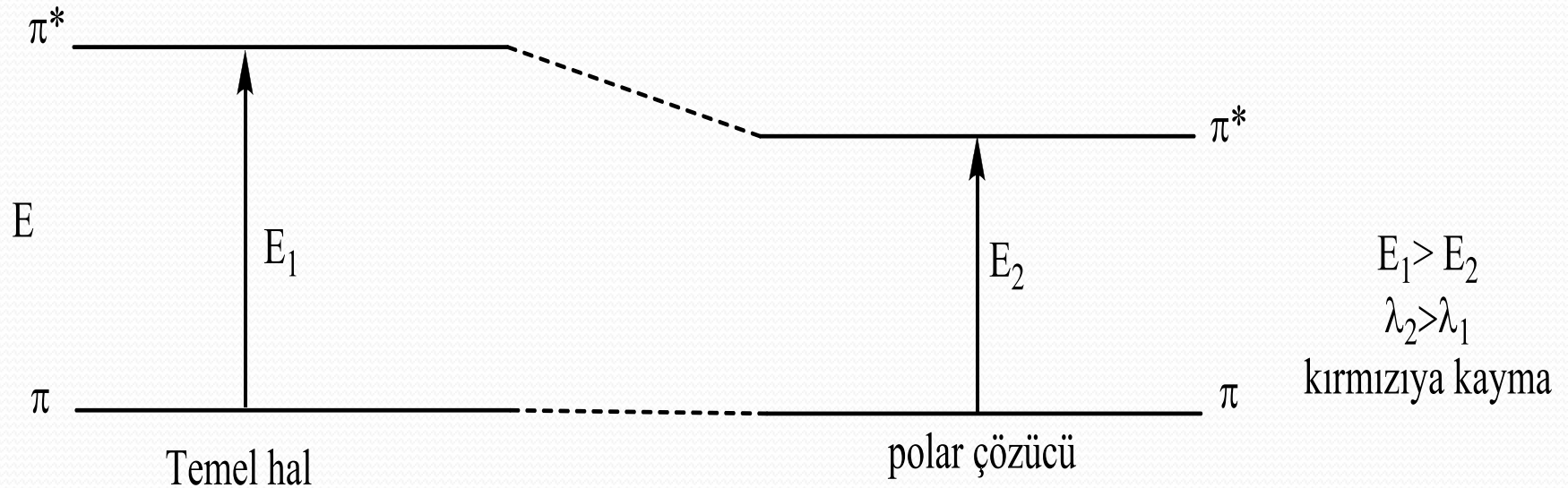
Elektronik Geçişleri Etkileyen Faktörler

- 1.Çözücü
- 2.Sıcaklık
- 3.Molekül yapısı
 - a) Elektronik etkiler
 - i. Mezomerik etki
 - ii. İndüktif etki
 - b) Sterik etki

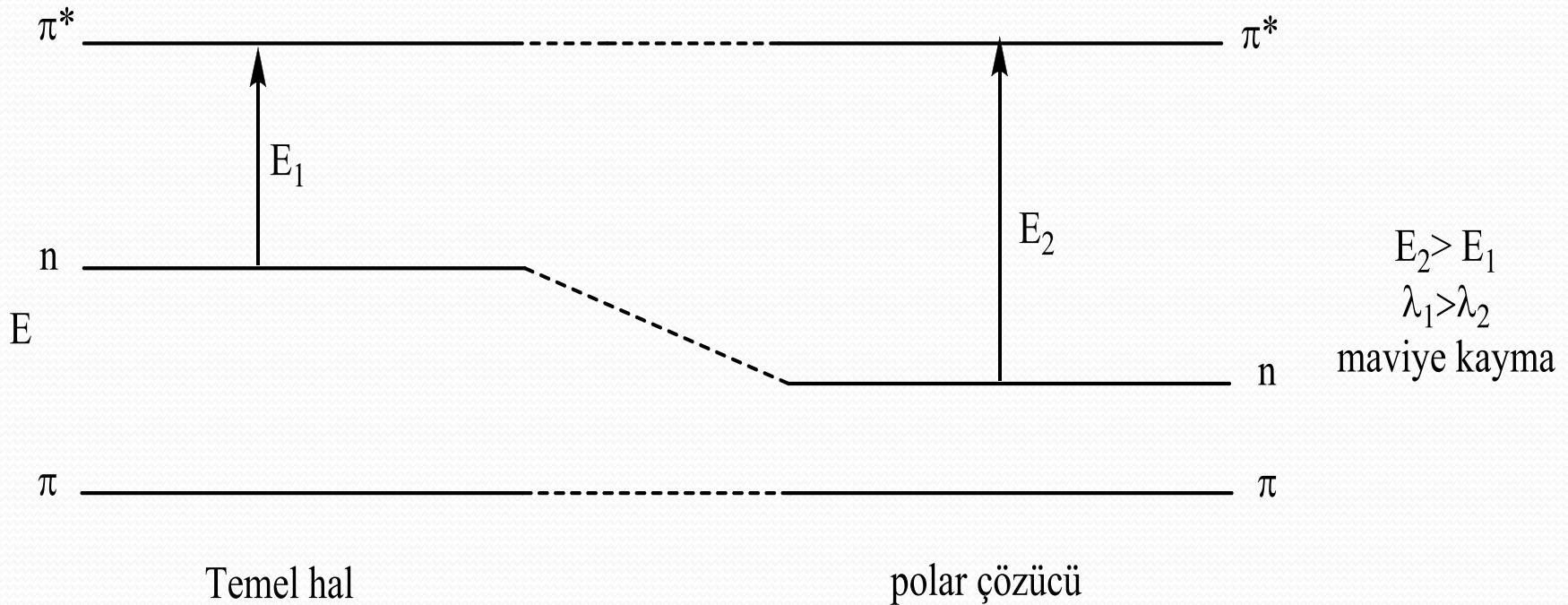
•Çözücü:

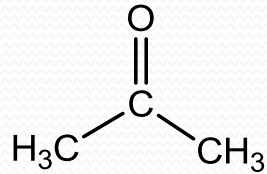
- Spektrumu alınacak maddeyi çözmeli,
- Spektrumu alınacak maddenin absorpsiyon yaptığı alanda absorpsiyon yapmamalı,
- Polar olmamalı(spektrumun incelikleri genellikle kaybolur),
- Çözdüğü maddelerle reaksiyona girmemeli

Çözücünün polarlığının artmasıyla $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi uzun dalga boyuna doğru kayar.



Çözücünün $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine etkisi, $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine olan etkisinin tam tersinedir.



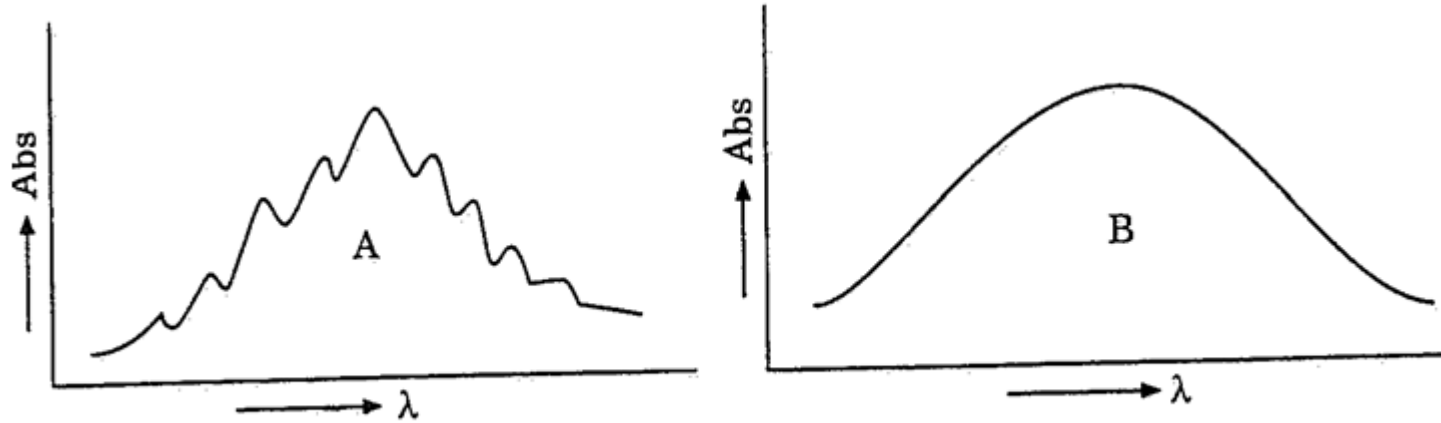


Çözücü	λ_{max}
n-Hekzan	280
Kloroform	278
1,4-Dioksan	277
Etanol	270
Su	265



Polarite artar.
Maviye kayma artar.

•Buhar fazında alınan spektrumlar, moleküller arası etkileşimler en aza inmesinden dolayı pikler daha inceliklidir.

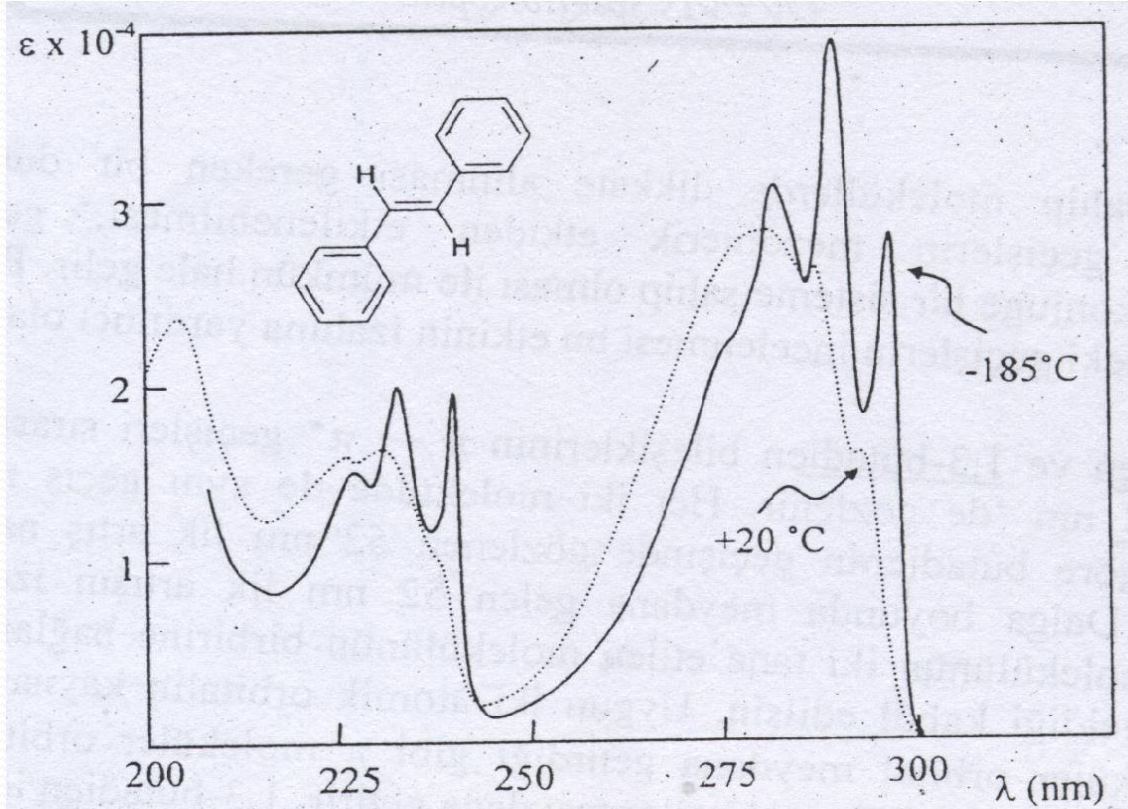


Bir molekülün; (A) buharının, (B) c z ltisinin spektrumları.

ÇÖZÜCÜLERİN CUT -OFF DEĞERLERİ (nm)

Water	205	THF	220
$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N}$	210	Dioxane	220
C_6H_{12}	210	CH_2Cl_2	235
Ether	210	CHCl_3	245
EtOH	210	CCl_4	265
Hexane	210	benzene	280
MeOH	210	Acetone	300

•Sıcaklık:



Trans-stilbenin izooktan içerisinde farklı sıcaklıklarda kaydedilen UV-VIS spektrumu

•Mezomerik Etki:

π elektronlarının molekül üzerine dağılması olarak tanımlanabilecek olan mezomeri, tanımdan da anlaşılacağı gibi π sistemine sahip moleküllerde dikkate alınması gereken bir durumdur.

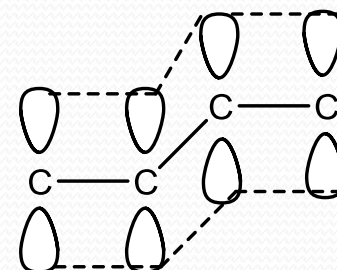
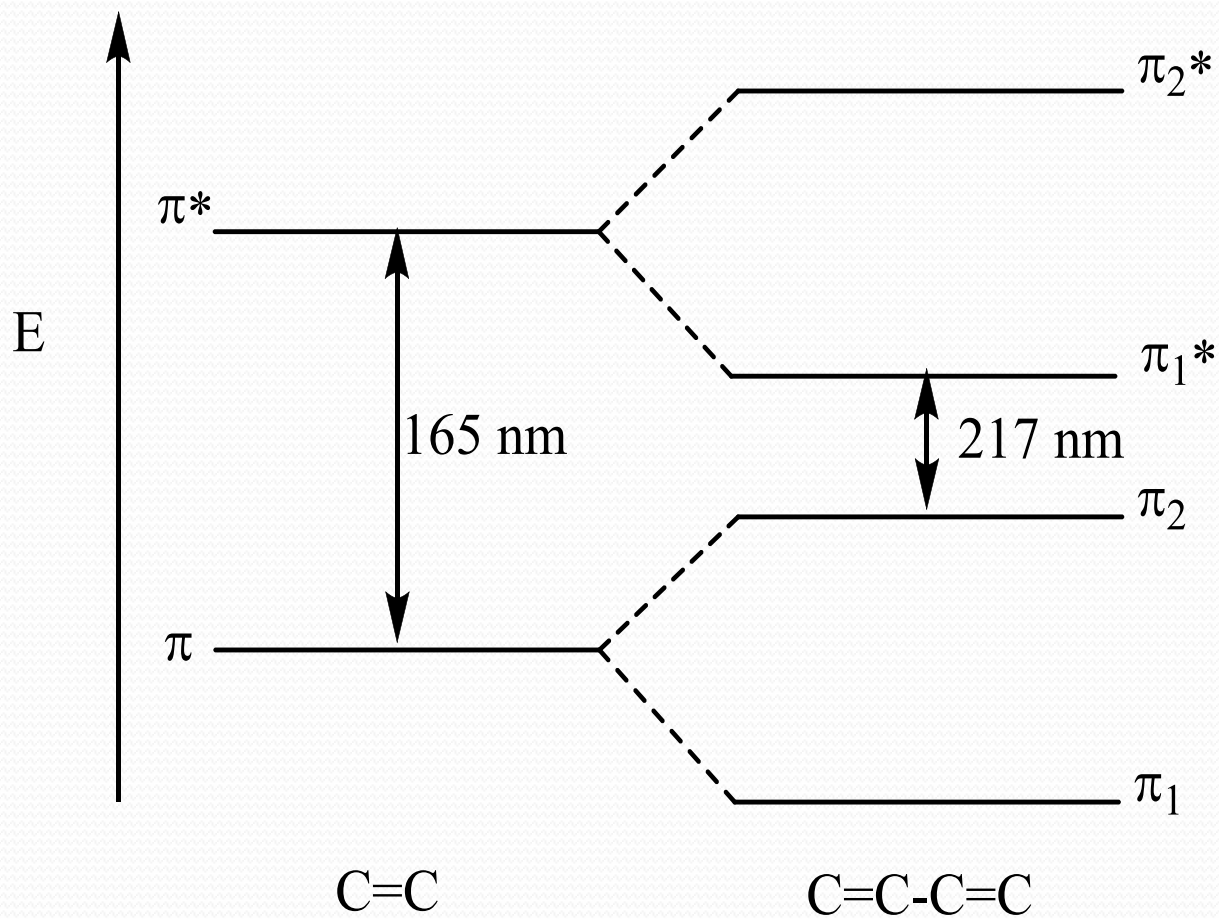
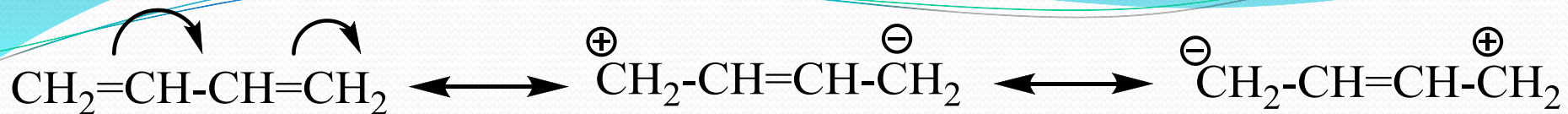
Elektronik geçişlerin mezomerik etkiden etkilenebilmesi, genellikle molekülün konjuge bir sisteme sahip olması ile mümkün hale gelir.

Etilen
1,3- Bütadien

165 nm
217 nm



52 nm ?



1,3-Bütadiende konjugasyon

<u>konjuge çift bağ sayısı</u>	<u>dalga boyu (nm)</u>
--------------------------------	------------------------

2	217
---	-----

3	268
---	-----

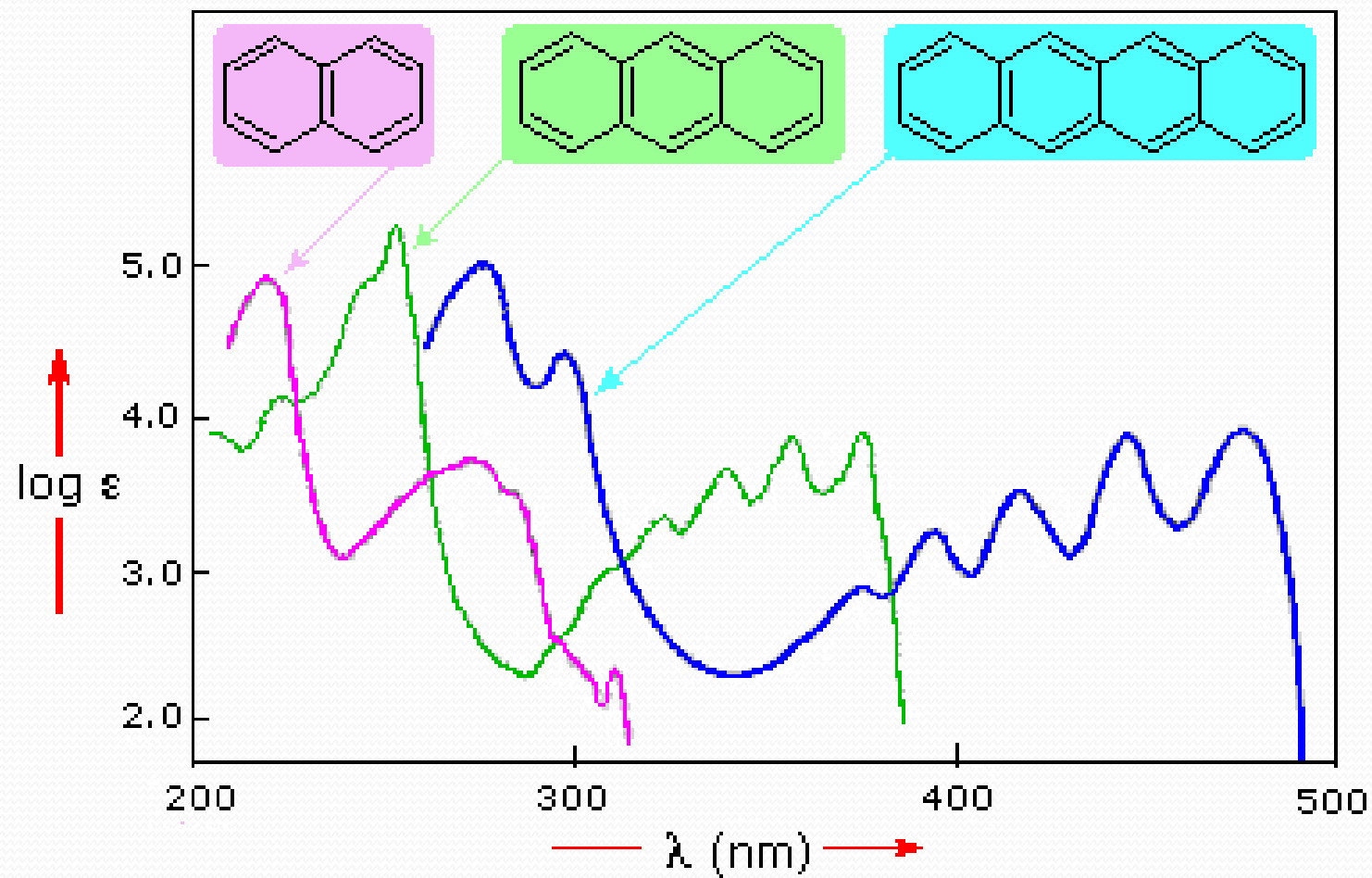
4	304
---	-----

5	410
---	-----

-C=C-C=C- konjuge

-C=C-C-C=C- izole

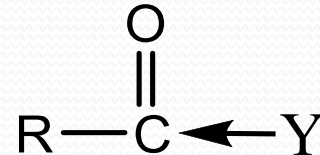
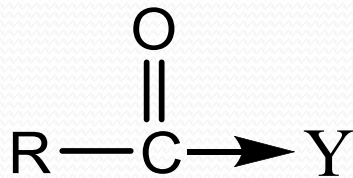
-C=C=C=C- kümüle

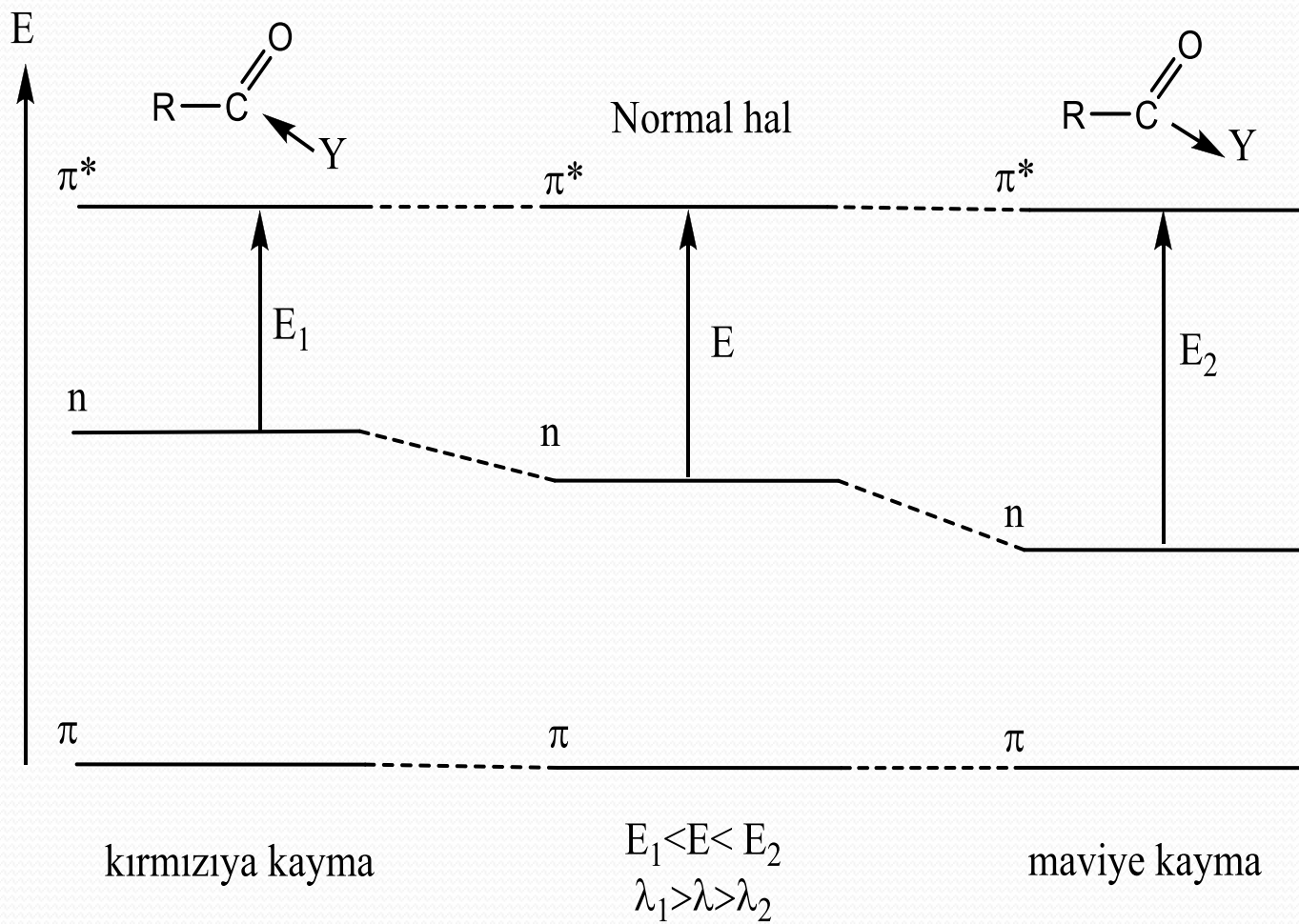


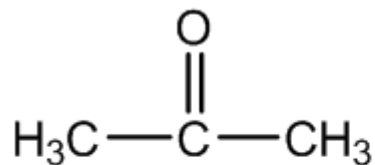
•İndüktif Etki:

Herhangi bir grup ya da atomdan dolayı σ bağ elektronlarının çekilmesi veya itilmesi olarak tanımlanır.

İndüktif etkinin $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine etkisi karbonil bileşikleri üzerinde incelenebilir.

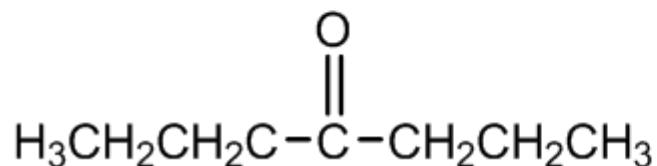






Aseton

λ_{max}
279



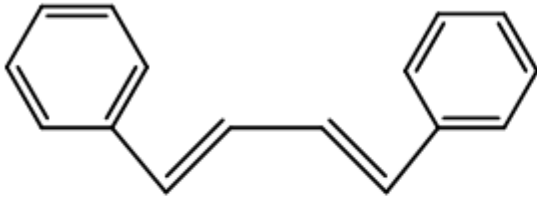
Hekzametilaseton

295

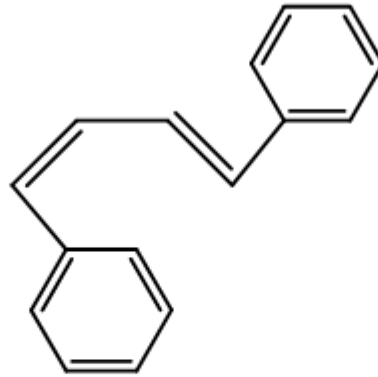
Elektron itici gruplar, absorpsiyonu daha büyük dalga boyuna kaydırır.

•Sterik Etki:

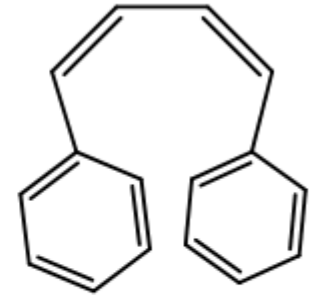
Sterik etkinin elektronik geçişlere etkisi molekülün yapısına bağlı olarak değişik özelliklerde gözlenebilir. Enerji seviyelerini birbirine **yaklaştıran** sterik etki elektronik geçişin **daha büyük**, enerji seviyelerini birbirinden **uzaklaştıran** sterik etki ise **daha küçük** dalga boylarına kaymasına sebep olur.



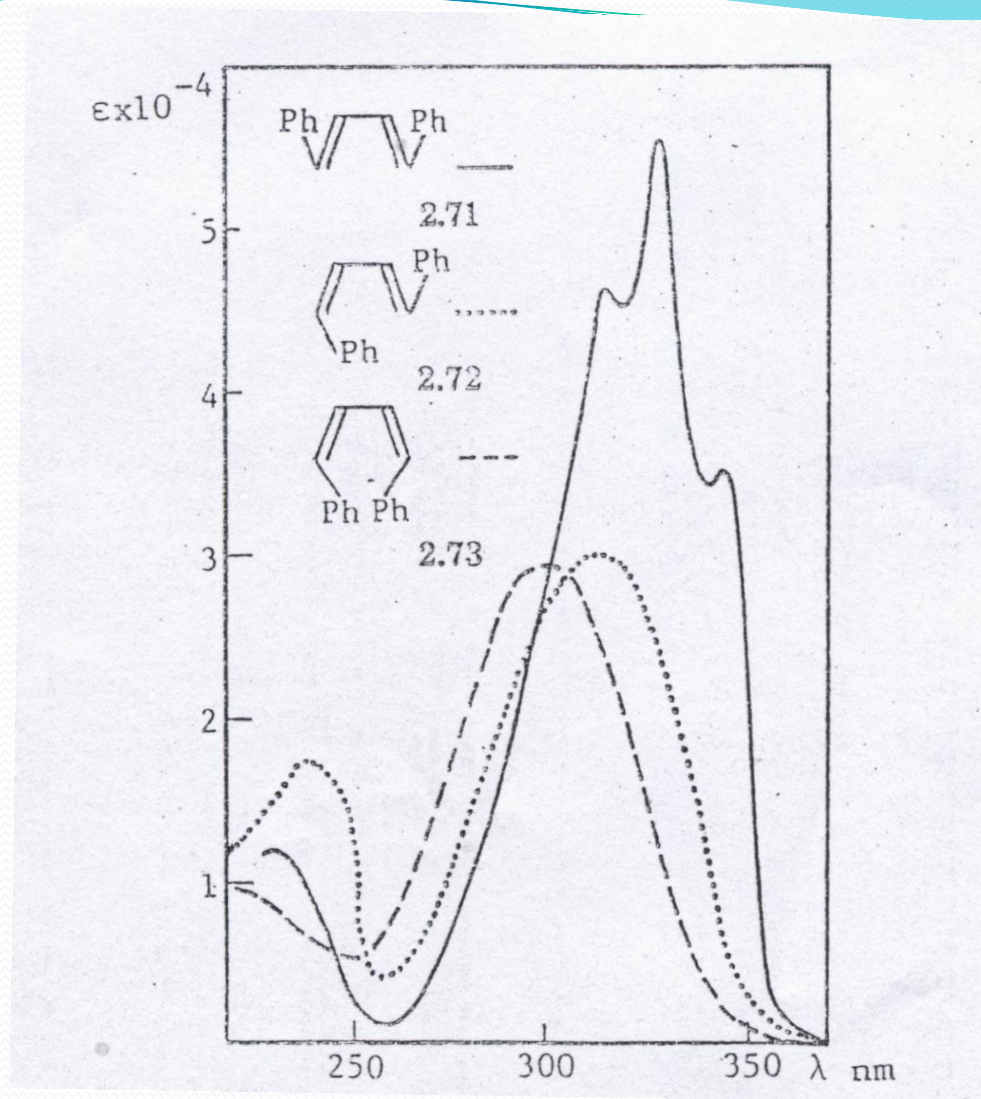
328 nm
itme hiç yok



313 nm
1,4-Difenilbütadien



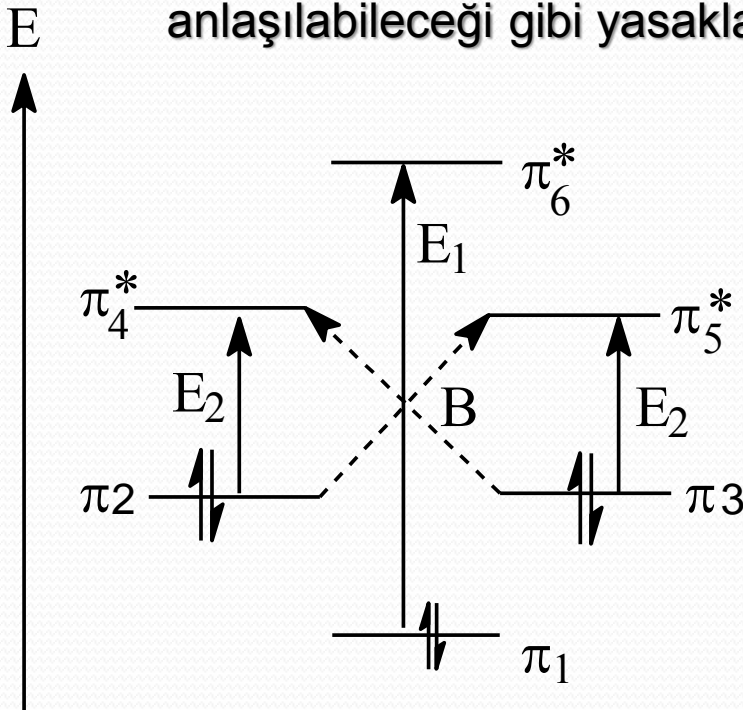
299 nm
itmeden dolayı
düzlemsellik bozulur



1,4-Difenilbütadien izomerlerinin mor ötesi spektrumları

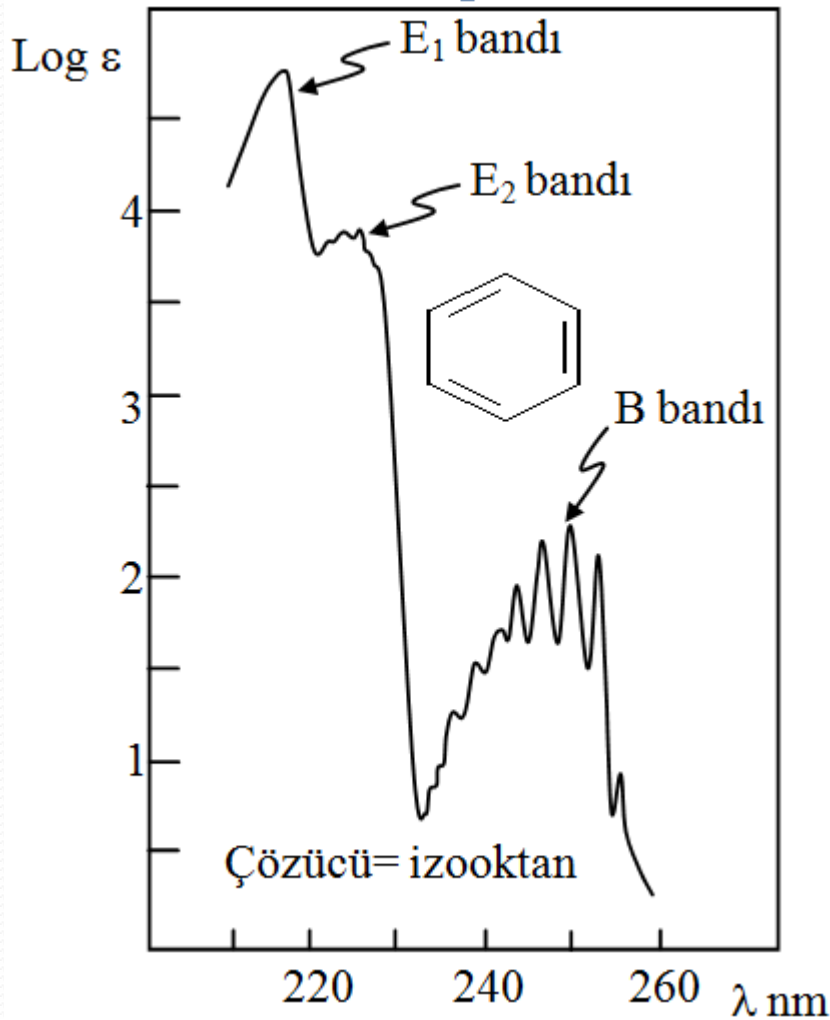
Benzen Kromoforu

- Benzen kromoforu; 184(E1 bandı), 204(E2 bandı) ve 256 (B bandı) nm dalga boylarında sırasıyla 60 000, 7 900 ve 200 ϵ_{\max} değerlerinde üç absorpsiyon gösterir.
- 256 nm de $\epsilon_{\max} = 200$ olan absorpsiyon katsayısından da anlaşılabileceği gibi yasaklanmış bir geçiştir.



$\pi_3 \rightarrow \pi_4^*$ ve $\pi_2 \rightarrow \pi_5^*$ geçişleri 256 - 280 nm bölgesinde, molar absorptivite şiddeti 160 - 250 arasında değişen geçişlerdir. Bu geçişlerin yasaklı geçiş olmasının sebebi dikey geçiş olmamalarıdır.

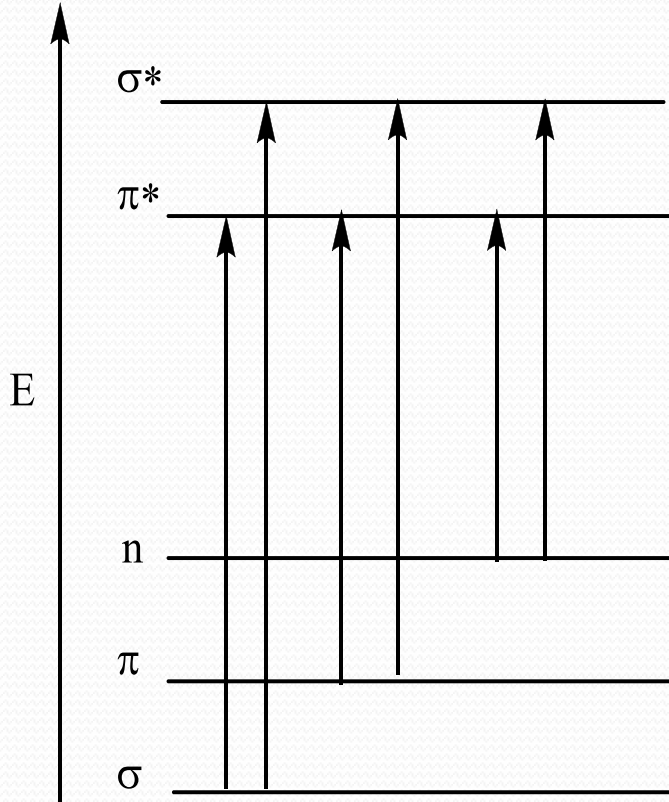
Elektronik geçişler dikey geçişlerdir.



Benzenin absorpsiyonları

Benzen halkasına alkil gruplarının süstitüsüonu B-bandını kırmızıya kaydırırken E-bandları üzerindeki etkileri pek açık değildir.

ÖZET



$\sigma \rightarrow \pi^*$ Absorpsiyon zayıf. $\pi \rightarrow \pi^*$ altında kalır.

$\sigma \rightarrow \sigma^*$ $E \uparrow$ λ çok kısa. Vakum UV' de gözlenir.

$\pi \rightarrow \pi^*$ $E \downarrow$ λ uzun. Gözlenir.

$\pi \rightarrow \sigma^*$ Absorpsiyon zayıf. $\pi \rightarrow \pi^*$ altında kalır.

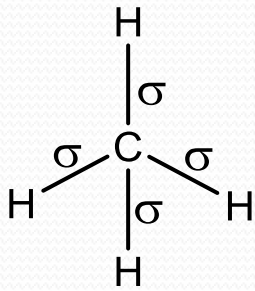
$n \rightarrow \pi^*$ $E \downarrow$ λ uzun. Gözlenir.

$n \rightarrow \sigma^*$ Zayıf geçişlerdir. Alkil halojenürlerde gözlenir.

Molekül orbitallerinin enerji seviyeleri arasındaki muhtemel geçişler.

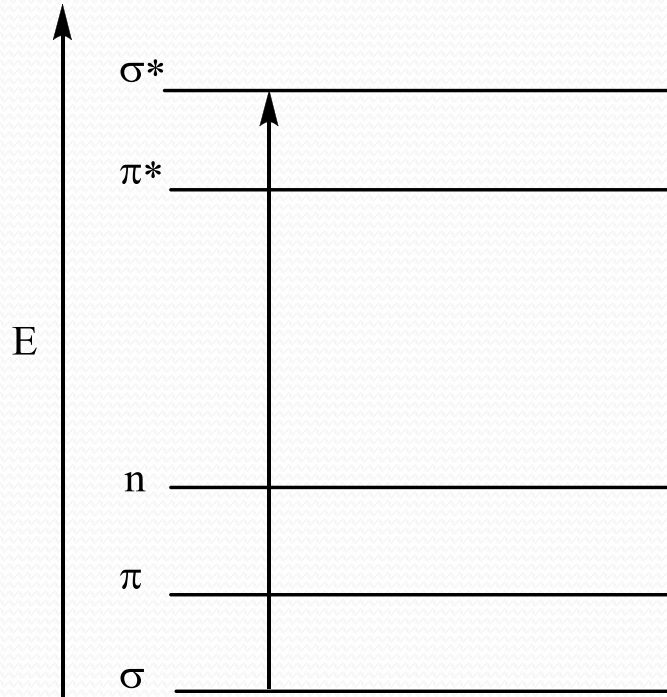
ÖRNEKLER

ALKANLAR



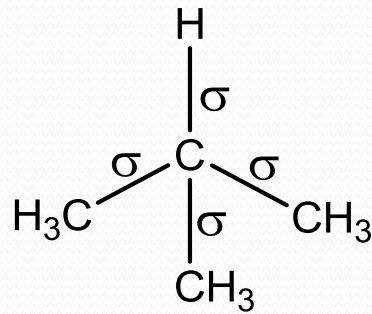
Sadece σ bağları var.

Metan

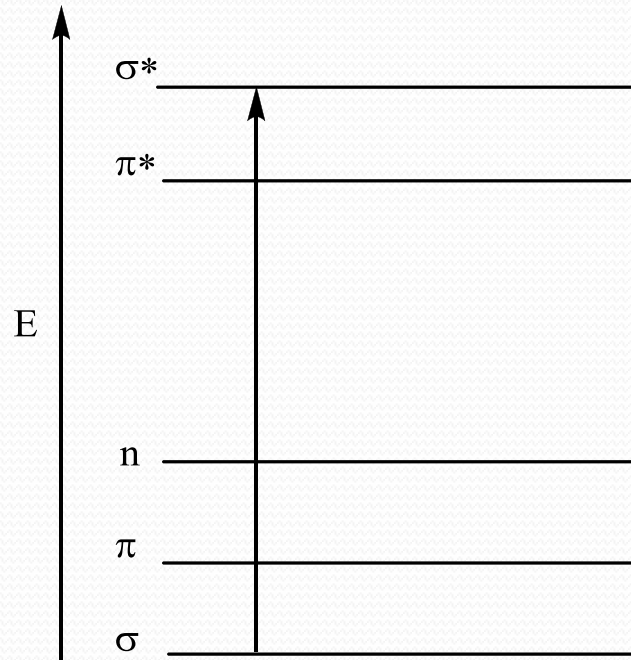


$\sigma \rightarrow \sigma^*$ $E \uparrow$ λ çok kısa. Vakum UV' de gözlenir.

İzobütan

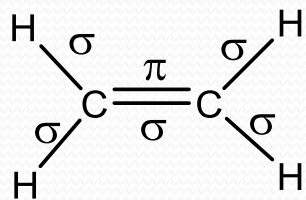


Sadece σ bağları var.



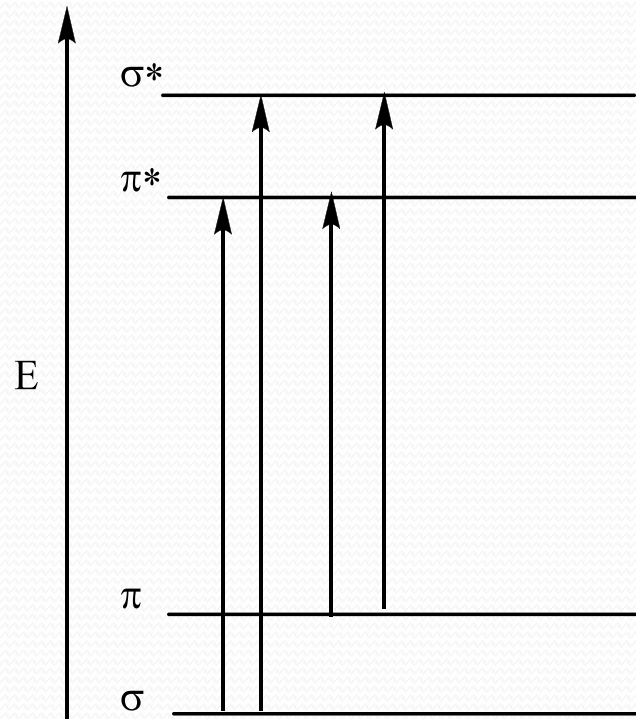
$\sigma \rightarrow \sigma^*$ $E \uparrow$ λ çok kısa. Vakum UV' de gözlenir.

ALKENLER



σ ve π bağları var

Eten (Etilen)



$\pi \rightarrow \pi^*$ en az enerji ile gerçekleşir

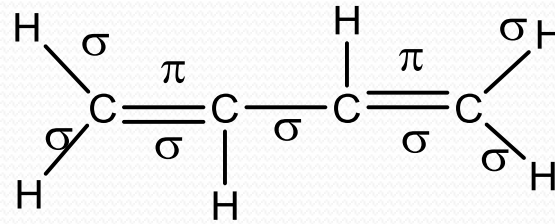
$\pi \rightarrow \sigma^*$
 $\sigma \rightarrow \pi^*$

} Gözlenmez

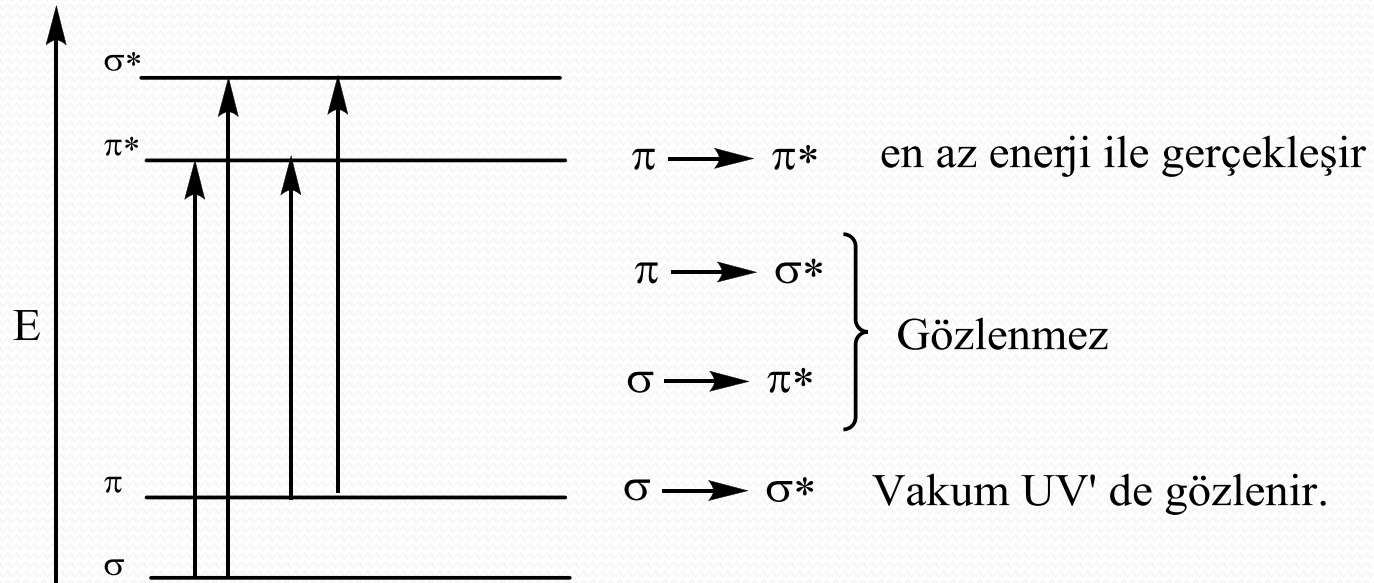
$\sigma \rightarrow \sigma^*$ Vakum UV' de gözlenir.

$\pi \rightarrow \pi^*$ ($\lambda=165 \text{ nm}$, $\epsilon=10000$)

1,3-Bütadien

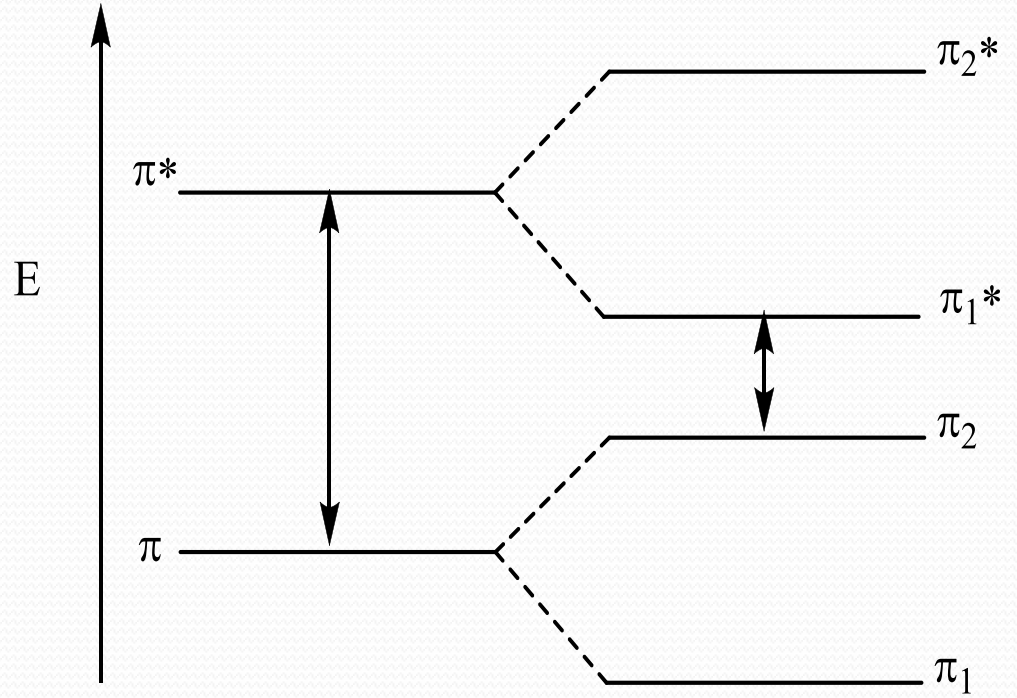


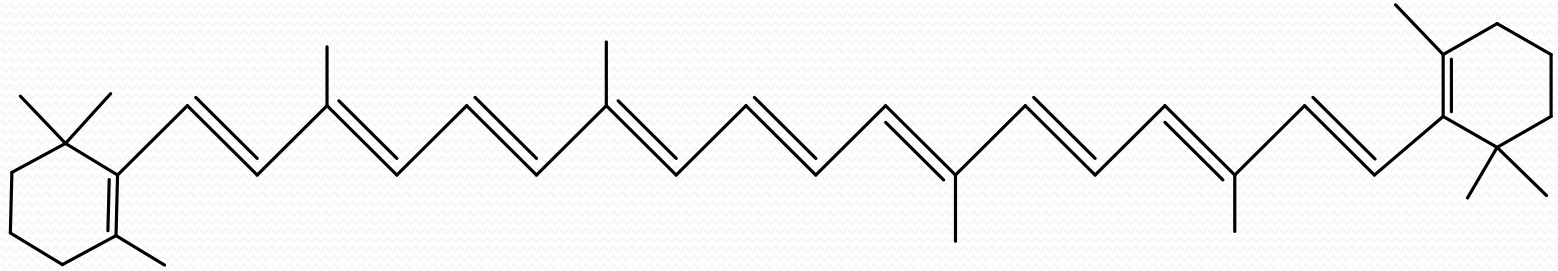
σ ve π bağları var



$\pi \rightarrow \pi^*$ ($\lambda=217$ nm, $\epsilon=21000$ l/mol.cm)

Birbirine yakın iki π molekül orbitalinden enerji seviyeleri birbirinden farklı iki molekül orbitali meydana gelir. Benzer şekilde iki π^* molekül karşı bağ orbitalinden de enerji seviyeleri birbirinden farklı yeni iki π^* karşı bağ molekül orbitali meydana gelir. Bu şekilde konjuge bağlı bütadiende de düşük enerjili bir geçiş imkanı ortaya çıkar. Bu $\pi_2 \rightarrow \pi_1^*$ geçiştir.

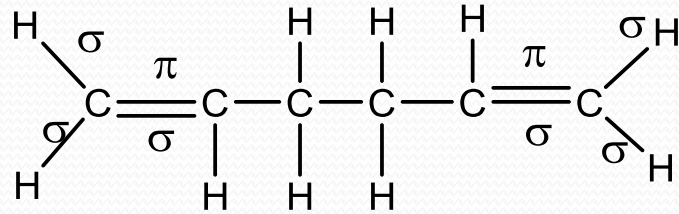




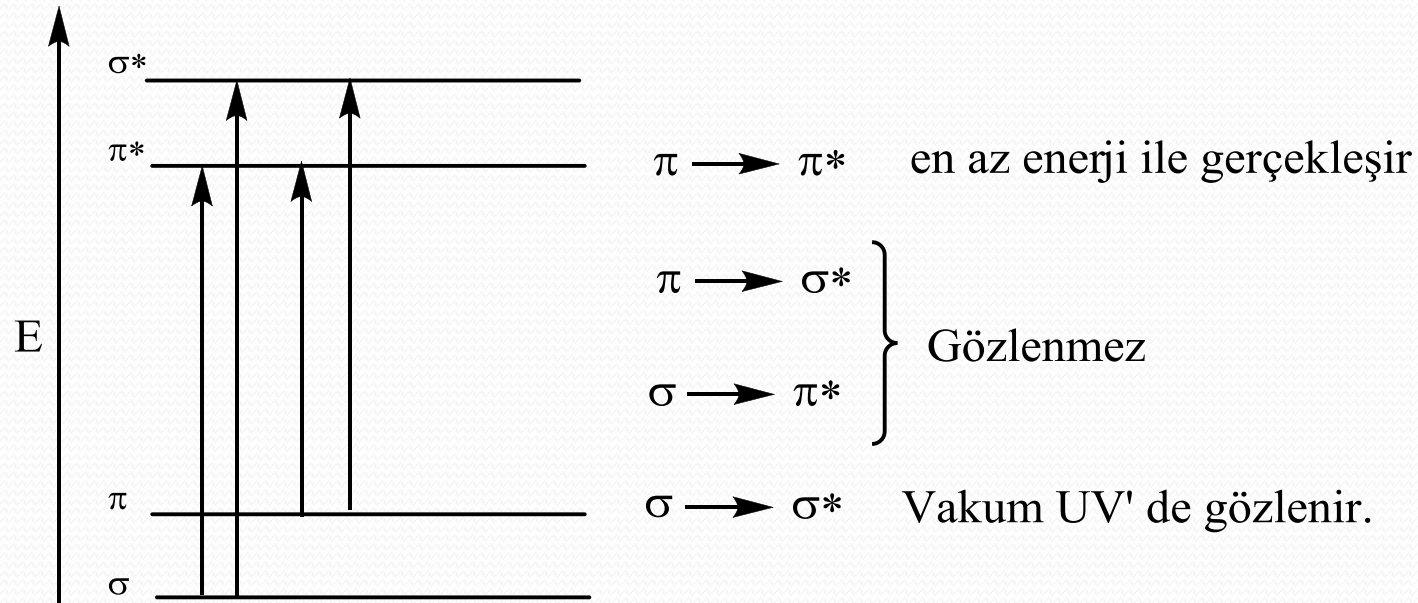
β Karoten

Bunun gibi konjuge sistemlerde çifte bağ sayısı arttıkça benzer orbital kaynaşmaları olur ve absorpsiyon dalga boyu büyür. 8-10 çifte bağlı sistemlerde absorpsiyon 400 nm' nin üzerine çıkar ve bileşik renkli görünmeye başlar. Buna en iyi örnek **havuca**, **kırmızı biber** ve **domatese** renklerini veren **karotenler**dir. Karotenlerde konjuge durumda 11 tane çifte bağ vardır ve yaklaşık 450 nm'de absorpsiyon yaparlar.

Hekza-1,5-dien

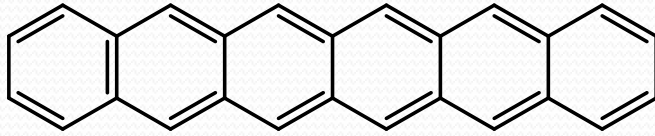


σ ve π bağları var

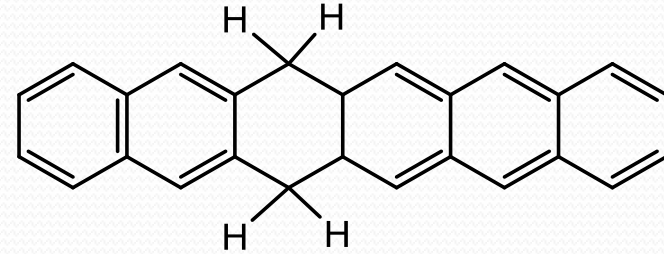


$$\pi \longrightarrow \pi^* \quad (\lambda=185 \text{ nm}, \epsilon=20000 \text{ l/mol.cm})$$

Soru: Hekzasen bileşiği yeşil renkli gözlenirken, bu bileşiğin indirgenmiş hali olan 6,15-dihidrohekzasen renksizdir. Neden?



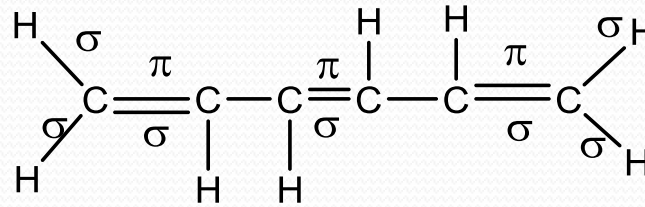
Hekzasen (yeşil)



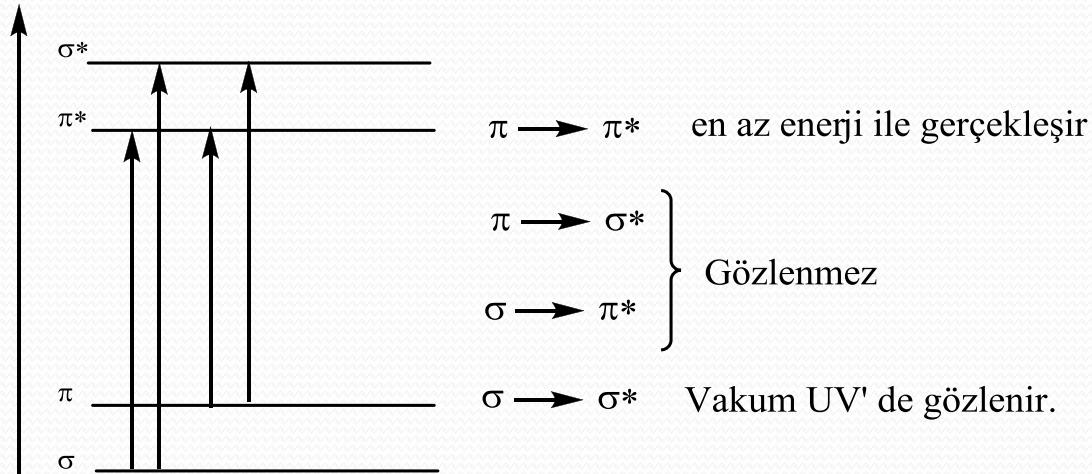
6,15-Dihidrohekzasen (renksiz)

6,15-Dihidrohekzasen bileşiğinde **çifte bağlar arasına bir metilen grubun girmesi ile konjugasyon kesilmiştir.** Bu da bileşiğin renksiz gözlenmesine neden olur.

Soru: 1,3,5-Hekzatrien bileşiğinde muhtemel elektronik geçiş ya da geçişleri bularak, absorpsiyon dalga boyunu 1,3-bütadien ile karşılaştırınız.

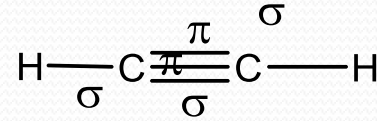


σ ve π bağları var



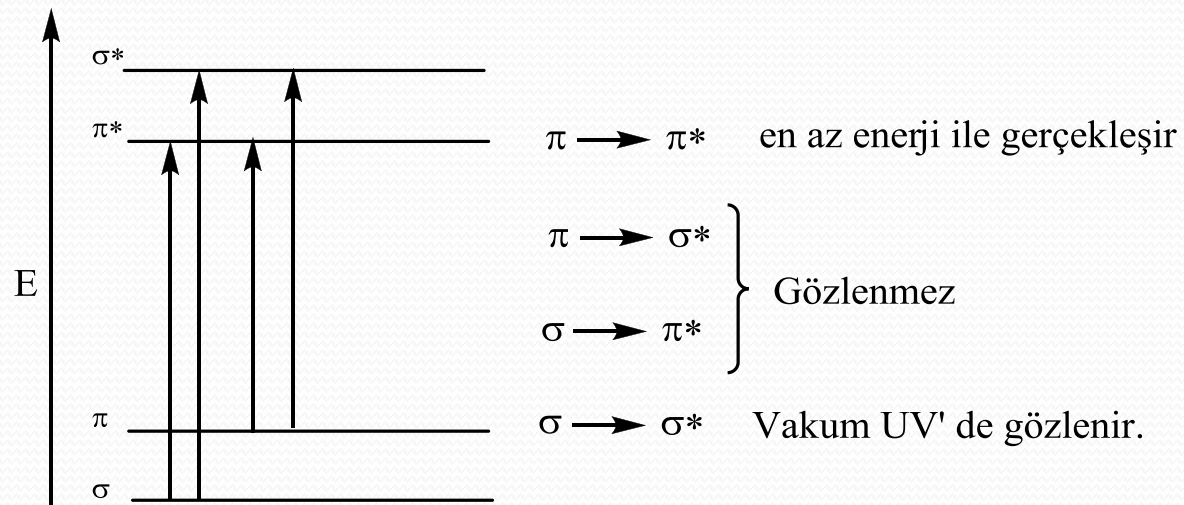
$\pi \rightarrow \pi^*$ ($\lambda=265$ nm)

ALKİNLER



Etin (Asetilen)

σ ve π bağları var



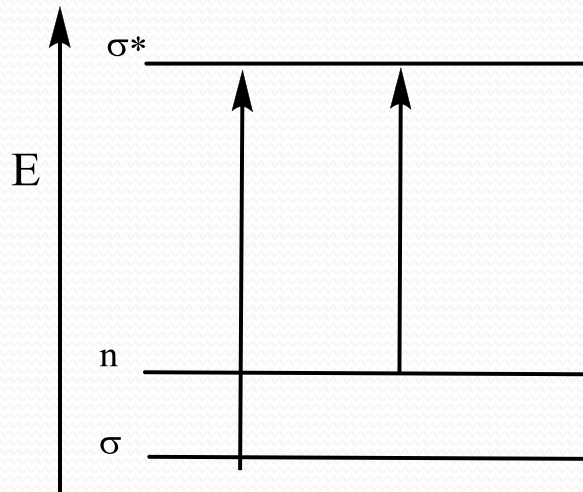
$$\pi \rightarrow \pi^* \quad (\lambda=173 \text{ nm}, \epsilon=1000 \text{ l/mol.cm})$$

ALKİL HALOJENÜRLER



n-Butil bromür

σ bağları ve n elektronları var

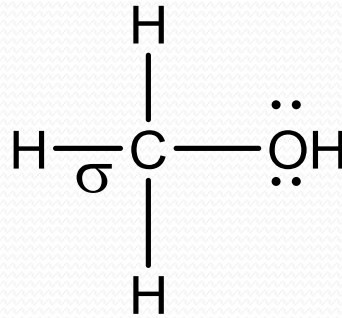


$\sigma \longrightarrow \sigma^*$ Vakum UV' de gözlenir.

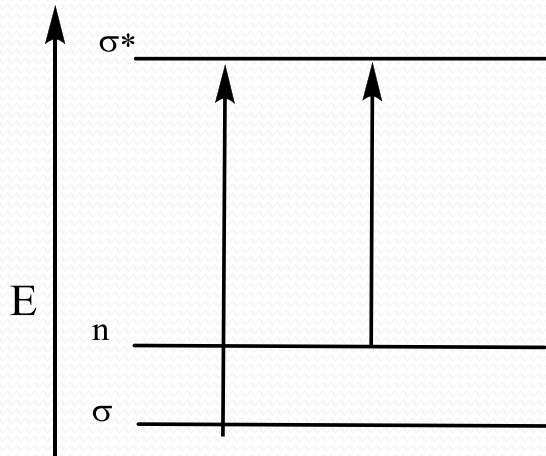
$n \longrightarrow \sigma^*$ zayıf geçişlerdir

$n \longrightarrow \sigma^*$ ($\lambda=267 \text{ nm}$, $\epsilon=500$)

ALKOLLER



Metanol



$\sigma \rightarrow \sigma^*$ Vakum UV' de gözlenir.

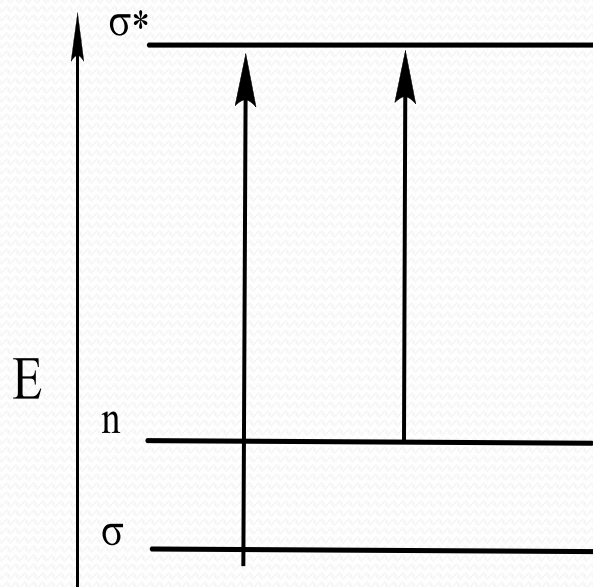
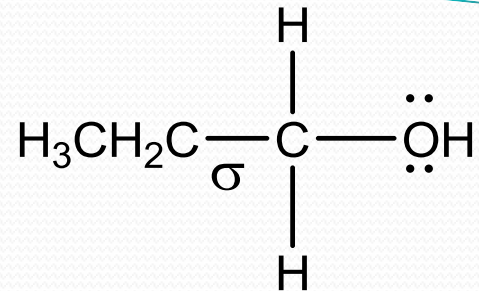
$n \rightarrow \sigma^*$ zayıf geçişlerdir

($\lambda=183 \text{ nm}$ $\epsilon=500$)

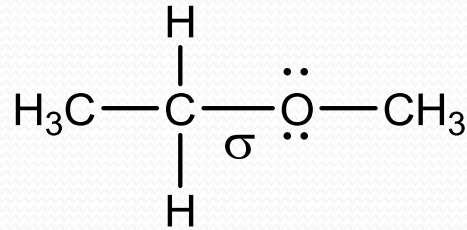
Zayıf absorpsiyon yapar ve dalga boyu UV bölgenin altında kaldığı için gözlenemez.

Bu yüzden bu bileşikler çözücü olarak kullanılırlar.

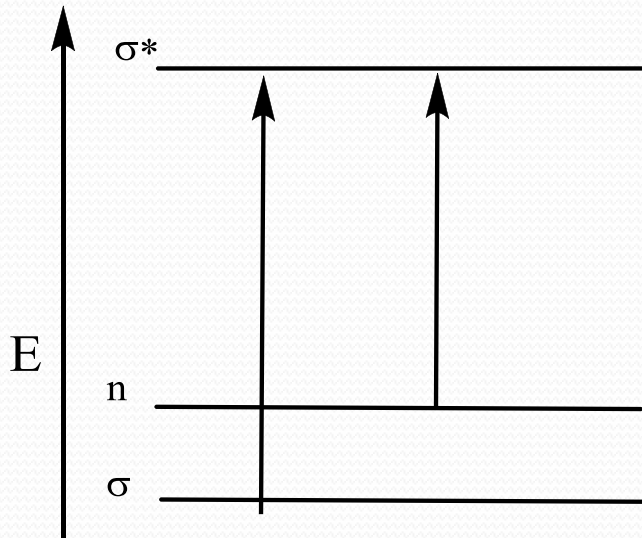
Propanol



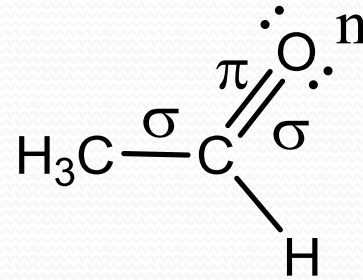
ETERLER



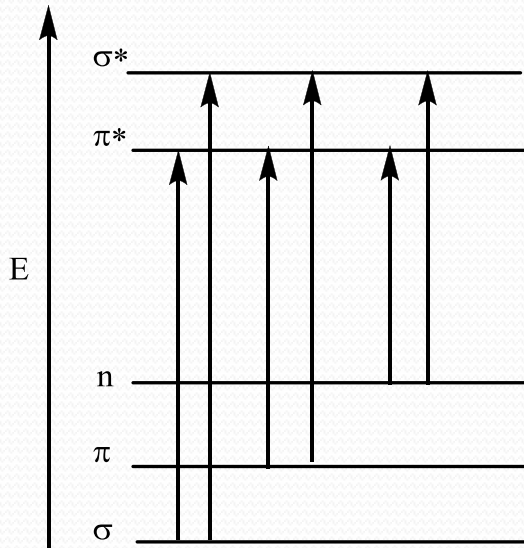
Etilmetileter



ALDEHİT ve KETONLAR



Asetaldehit



$\sigma \rightarrow \sigma^*$ $E \uparrow$ λ çok kısa. Vakum UV' de gözlenir.

$\sigma \rightarrow \pi^*$ Absorpsiyon zayıf. $\pi \rightarrow \pi^*$ altında kalır.

$\pi \rightarrow \sigma^*$ Absorpsiyon zayıf. $\pi \rightarrow \pi^*$ altında kalır.

$\pi \rightarrow \pi^*$
 $n \rightarrow \pi^*$

} Gözlenir.

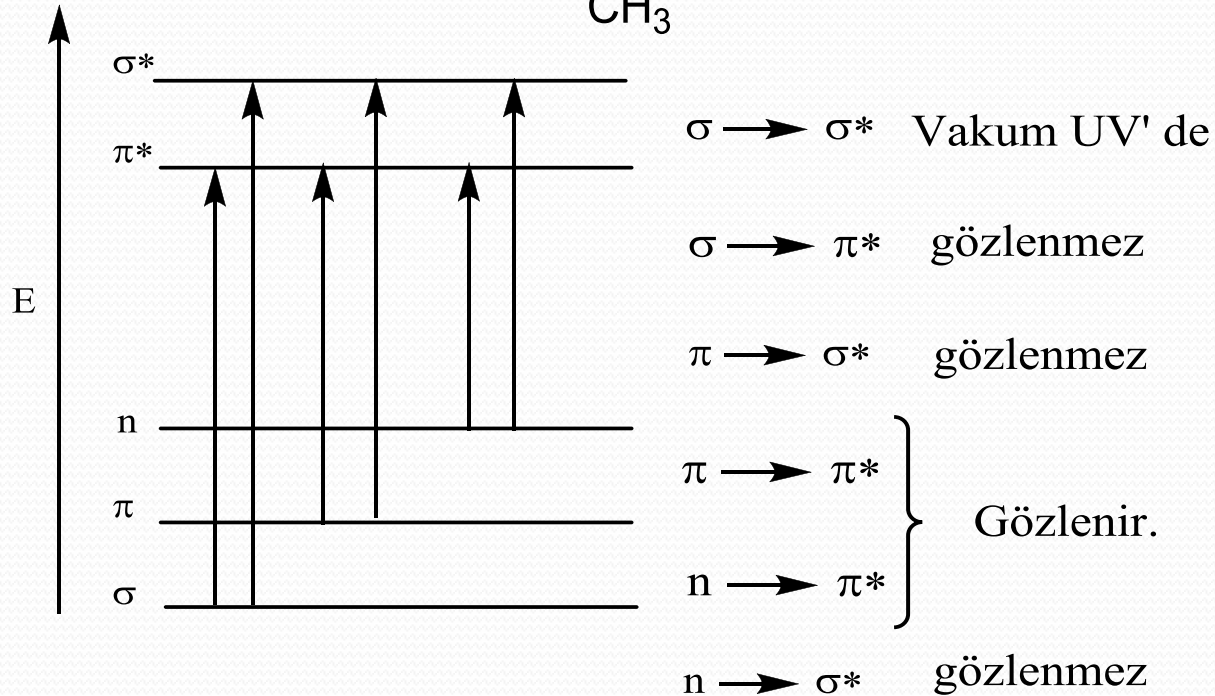
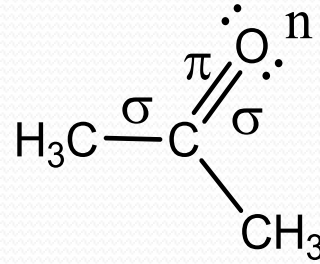
$n \rightarrow \sigma^*$ Zayıf geçişlerdir. UV bölgede gözlenmez.
 $\lambda=166 \text{ nm}$

Gözlenen geçişler

$\pi \rightarrow \pi^*$ 190 nm

$n \rightarrow \pi^*$ 290 nm

Dimetil keton

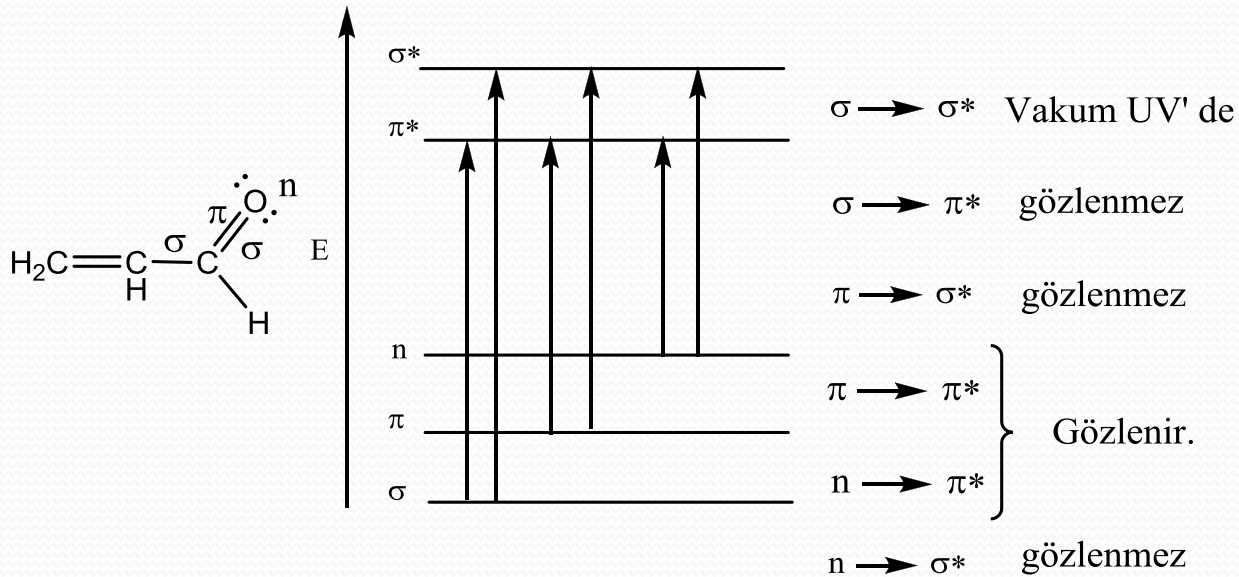


Gözlenen geçişler

$\pi \rightarrow \pi^*$ 190 nm

$n \rightarrow \pi^*$ 280 nm

Soru: Propenal bileşiğinin beklenen elektronik geçişlerini bularak, absorpsiyon dalga boyunu asetaldehit bileşiği ile karşılaştırınız.

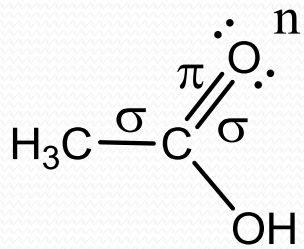


Gözlenen geçişler

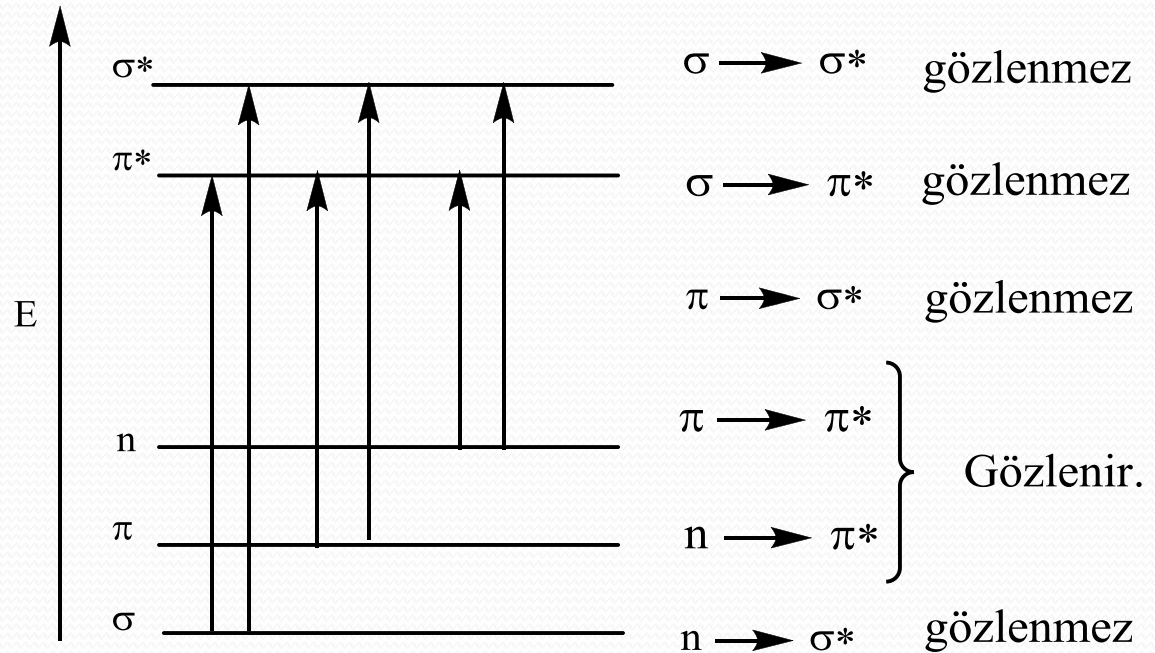
$\pi \rightarrow \pi^*$ 202 nm

$n \rightarrow \pi^*$ 336 nm

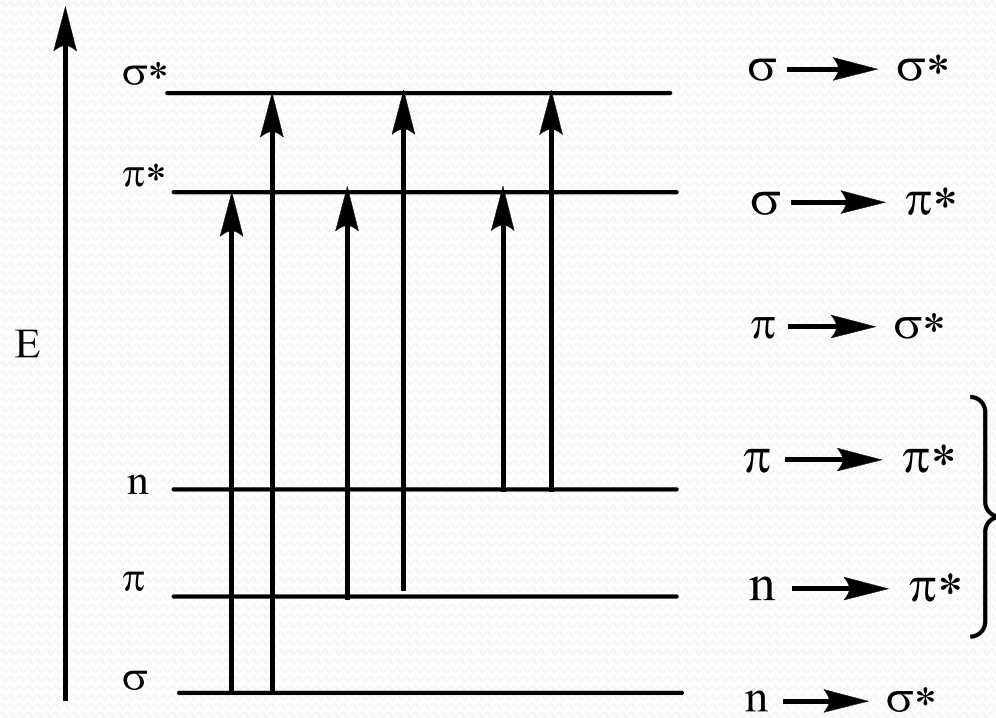
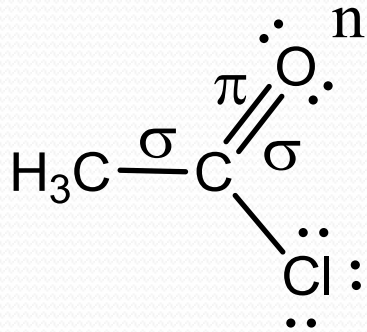
KARBOKSİLLİ ASİTLER ve TÜREVLERİ



Asetik Asit

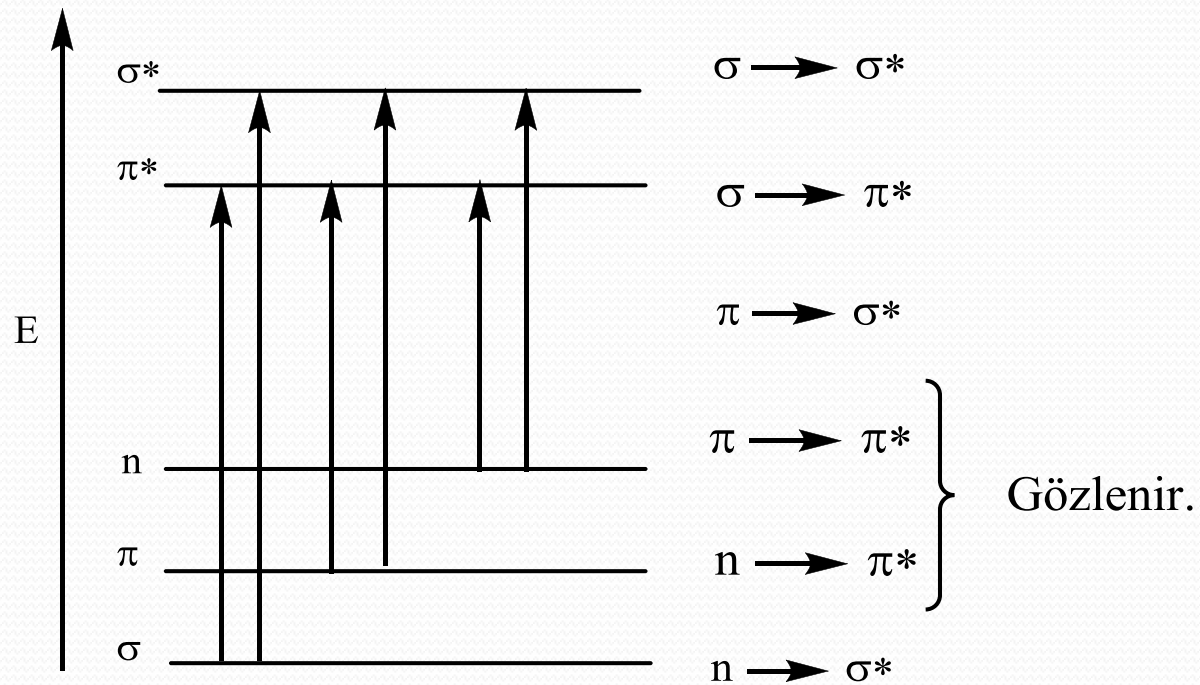
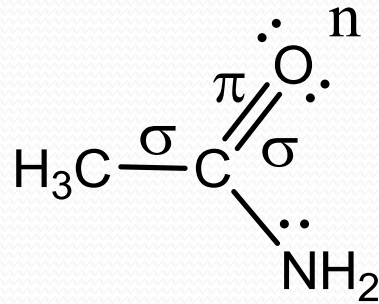


Asetil Klorür

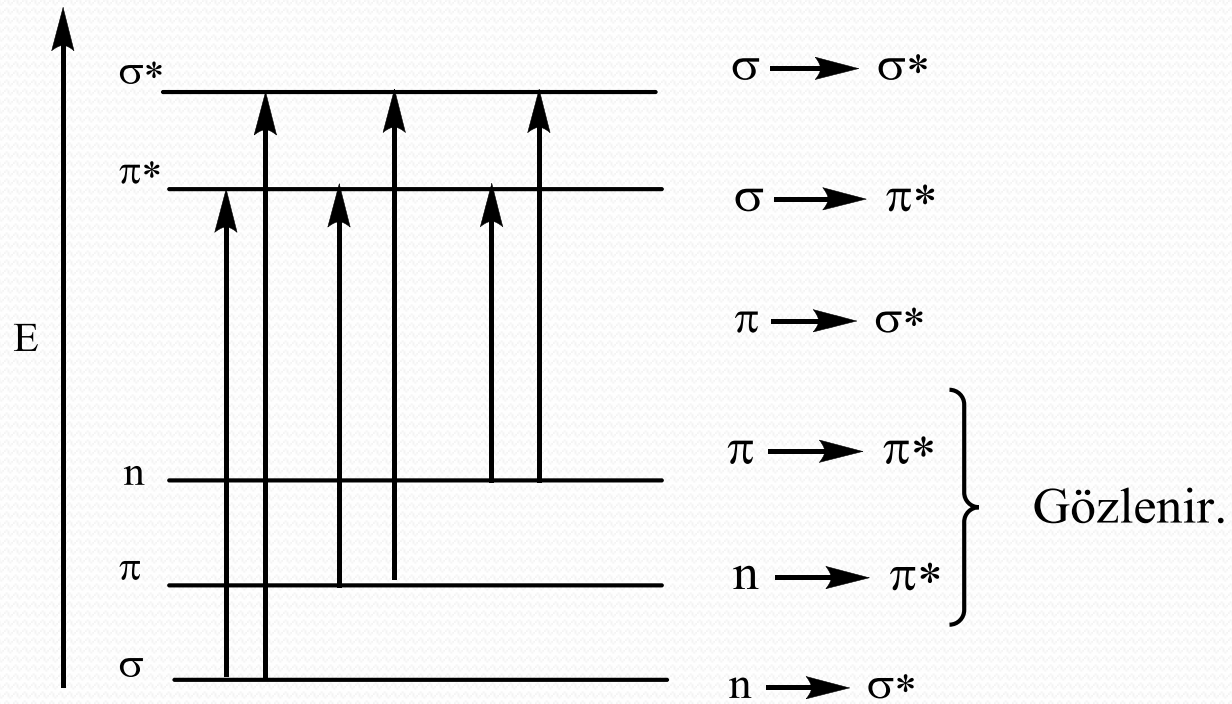
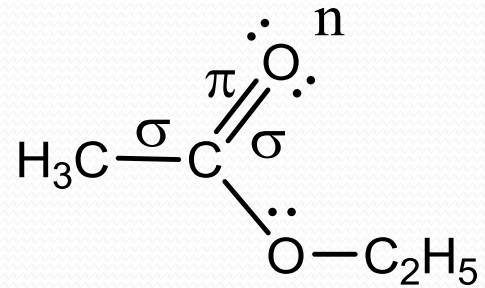


Gözlenir.

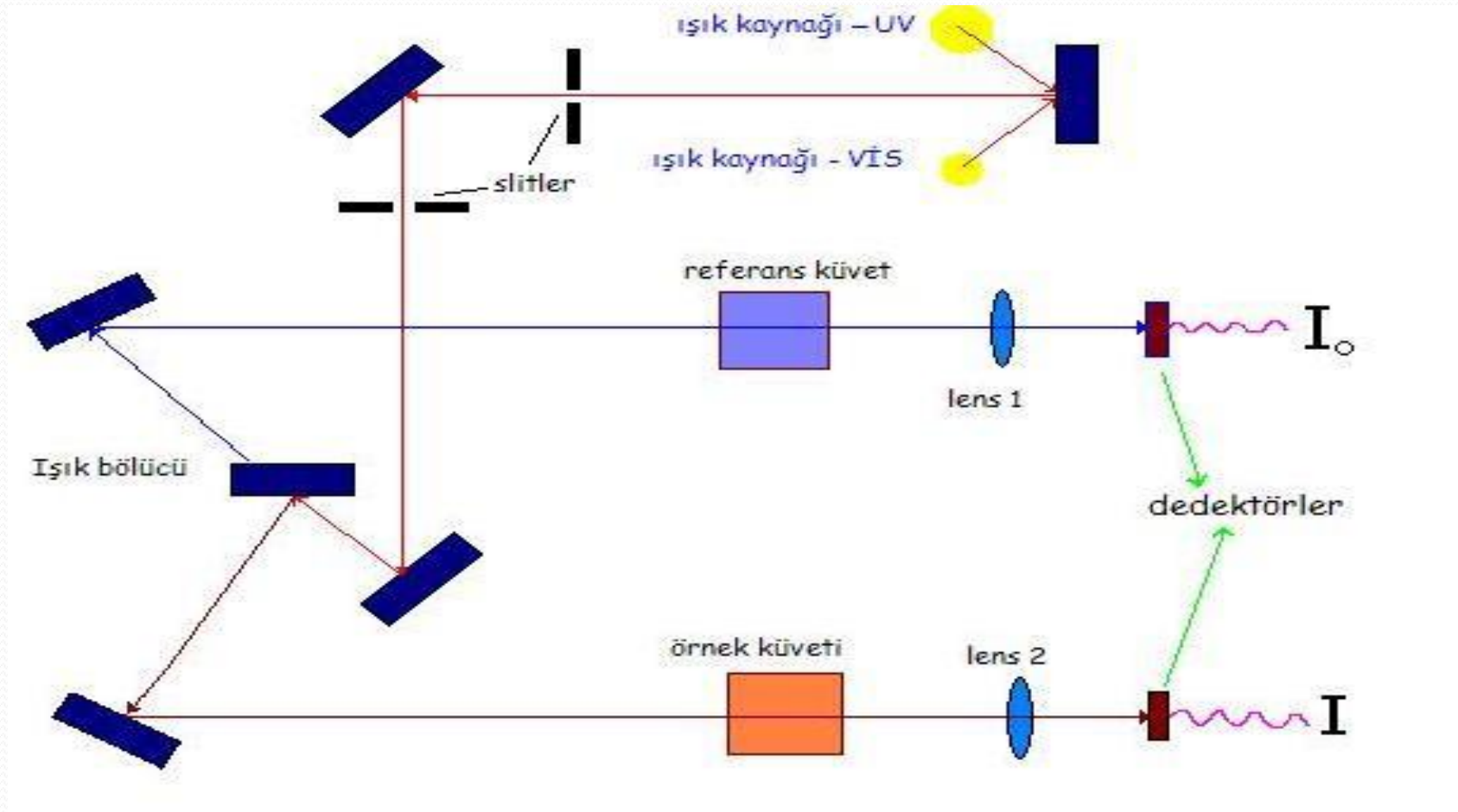
Asetamit



Etilasetat



UV-VIS SPEKTROFOTOMETRESİ





UV-görünür bölgede D_2 , H_2 , W, Xe, civa buhar lambası gibi sürekli ışık kaynakları kullanılır.

Tungsten flaman lambası, görünür ve yakın IR bölgede (320-3000 nm) ışık yayar. Tungsten lambasının içinde bir miktar iyot veya brom buharı bulunursa lambanın ömrü artar ve bu lamba ***tungsten-halojen lambası*** olarak adlandırılır.

Ultraviyole bölgede en çok kullanılan lambalar, **hidrojen ve döteryum elektriksel boşalım lambalarıdır**. Bu lambalar 180-380 nm arasında ışık yayar. Daha pahalı ve daha uzun ömürlü olan D_2 lambasının yaydığı ışığın şiddeti H_2 lambasına göre çok daha fazladır.

Xe ark lambası, UV-görünür bölgenin tümünde (150-700 nm) kullanılabilecek şiddetli ve sürekli ışık kaynağıdır.

Civa buhar lambası, her iki bölgede ışımaya yapabilen bir ışık kaynağıdır.



Işık λ (nm)	Absorbe edilen renk	Görünen renk
220-380	-	-
380-440	Menekşe	Sarı-yeşil
440-475	Mavi	Sarı
475-495	Yeşil-mavi	Portakal
495-505	Mavi-yeşil	Kırmızı
505-555	Yeşil	Mor
555-575	Sarı-yeşil	Menekşe
575-600	Sarı	Mavi
600-620	Portakal	Yeşil-mavi
620-700	Kırmızı	Mavi-yeşil

Maddelerin rengi, maddelerin tuttuğu ışının tamamlayıcısı olan ışının rengidir.