

# UV-VIS SPEKTROSKOPİSİ

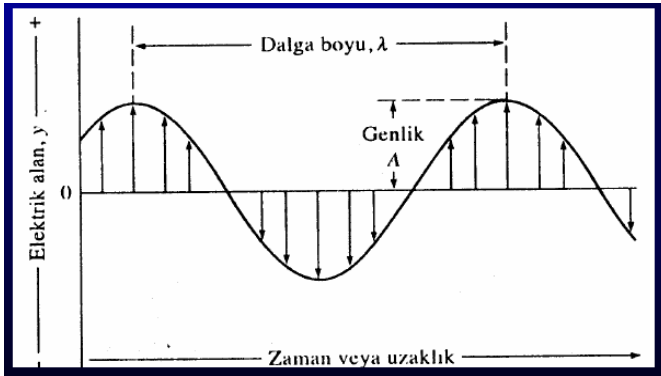
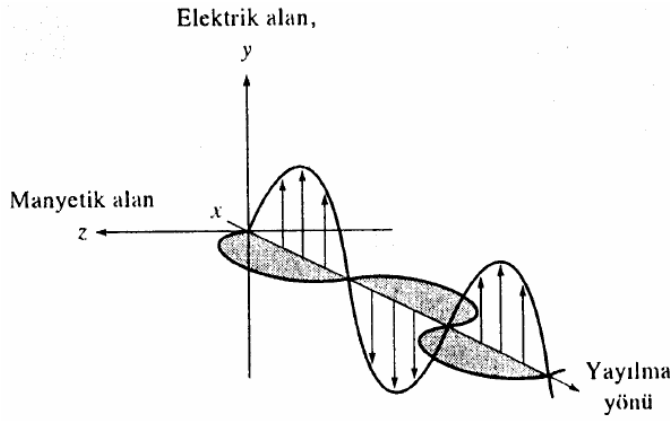


## GİRİŞ

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

Işının en çok bilinenleri, *ışık, ısı, radyo dalgaları ve x-ışınları*dır. Bu enerji şekillerinden gözle görüneni sadece **ışık**tır. Işın boşlukta enerjisinden hiçbir şey kaybetmeden büyük bir hızla yayıldığı halde, ses yayılamaz. Örneğin, havası boşaltılmış bir fanustaki zilin sesi duyulmaz.

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



- Dalga boyu ( $\lambda$ ; cm, nm)
- Frekans ( $\nu$ ; 1 / sn, Hertz )
- Periyot ( $\tau$ ; sn)
- Hız (c;  $3 \times 10^{10}$  cm / sn)
- Dalga sayısı ( $\bar{\nu}$ ; 1 /  $\lambda$ ,  $\text{cm}^{-1}$ )

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.

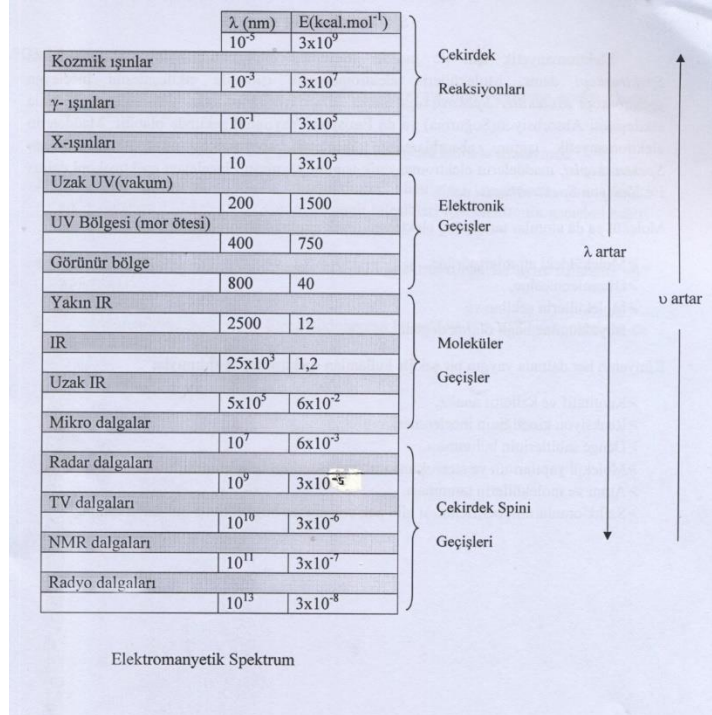
Molekül ya da atomlar tarafından elektromanyetik ışınımın absorblanması;

- ❖ 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.

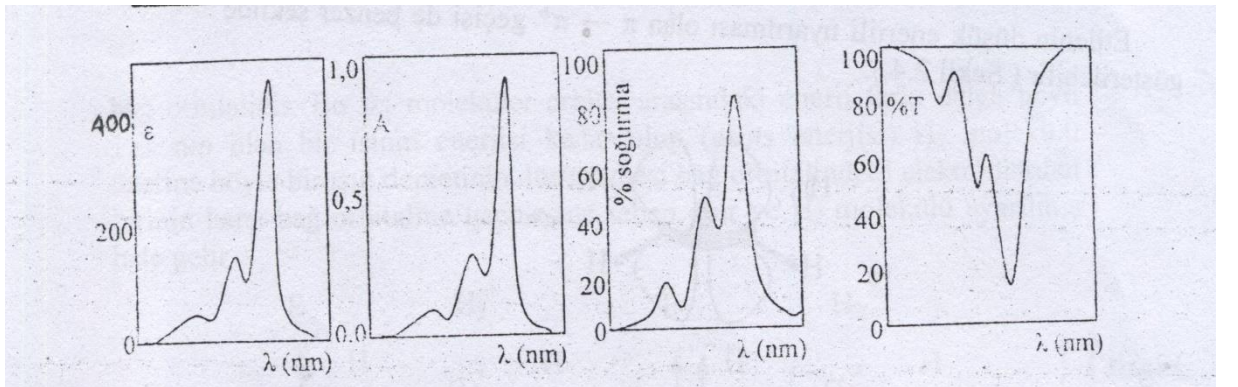


## ULTRAVIOLET-VISIBLE SPEKTROSKOPİSİ (Mor Ötesi Görünür Bölge Spektroskopisi)

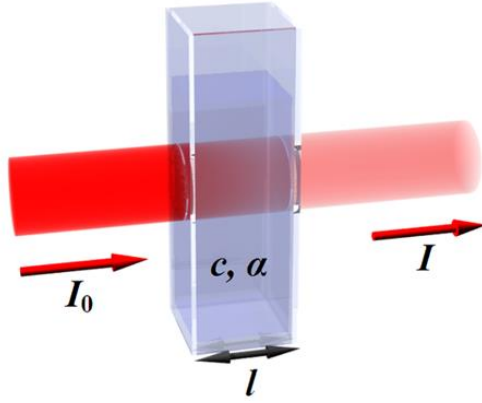
- UV ışınması, dalga boyu 10-400 nm olan ışınlardan ibarettir.
- 10-200 nm dalga boylu ışınların bulunduğu bölgeye **uzak UV bölgesi (uzak mor ötesi)** denir. 10-200 nm bölgesinde N<sub>2</sub> ve O<sub>2</sub> gazlarının absorpsiyonu olduğundan bu bölgede yapılacak çalışmaların vakum altında yapılması gerekir. Bu nedenle **vakum UV bölgesi** olarak da adlandırılır.
- 200-400 nm dalga boylu ışınların 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 Işınlarnın 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



$$T = \frac{I}{I_0}$$
$$A = \log \frac{1}{T}$$

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

### 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≡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.

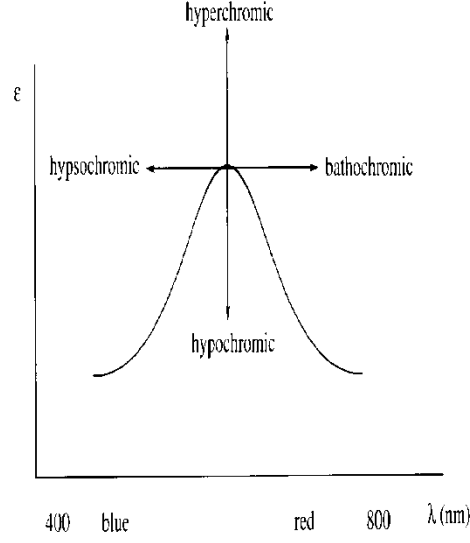
**Örnek:** -R, -OH, -OR, -NH<sub>2</sub>, -SO<sub>3</sub>H..... Gibi

**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.

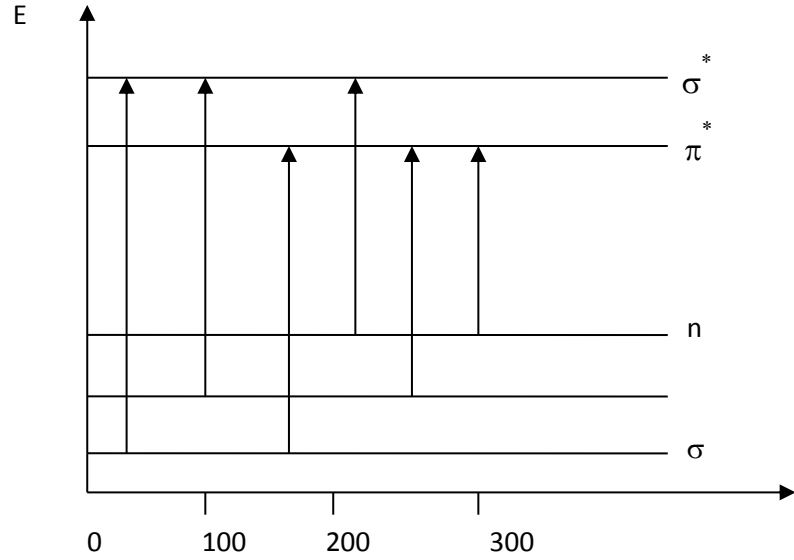
**Hiperkromik Etki:** Kromofor, Oksokrom veya çözücü etkisiyle absorpsiyon şiddetinin artmasıdır.

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



### UV-VIS Spektroskopisinde Elektronik Geçiş Türleri

1.  $\sigma$  (sigma) elektronları
2.  $\pi$  (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  $\sigma$  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.

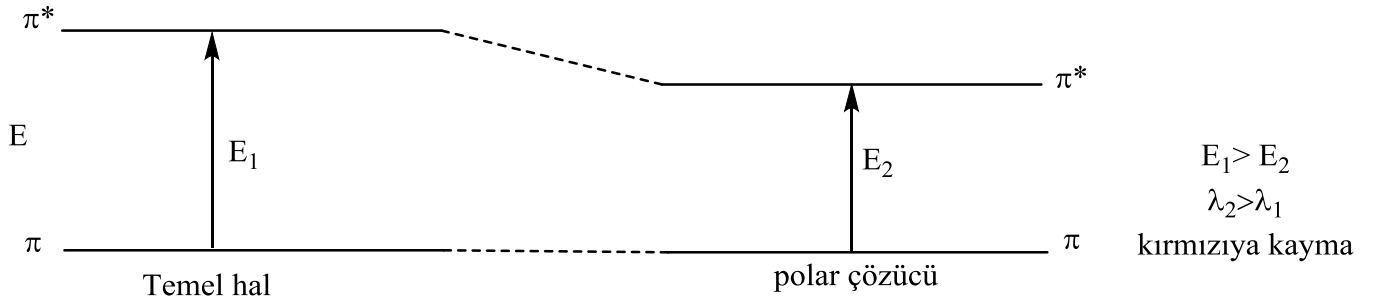
## Elektronik Geçişleri Etkileyen Faktörler

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

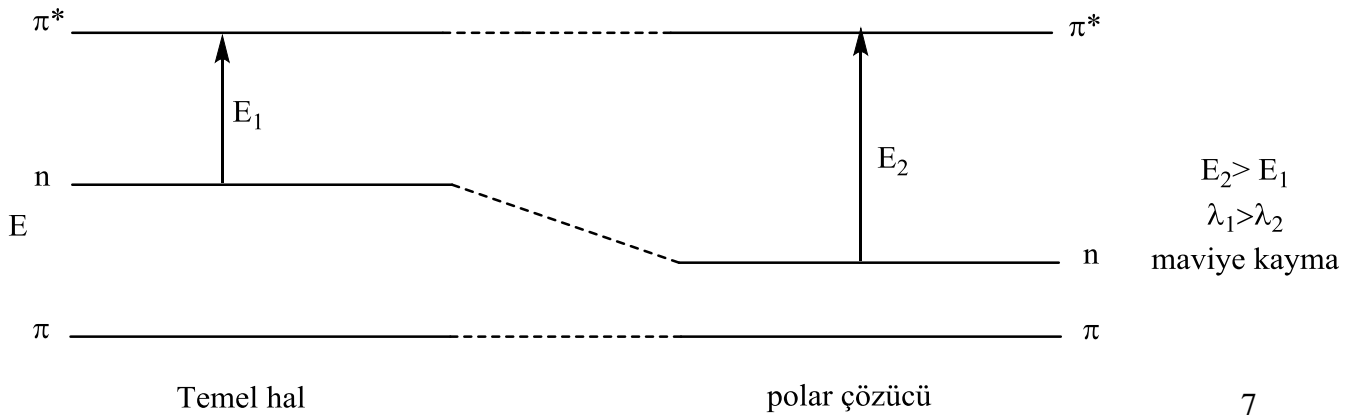
### Çözücü:

- 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.



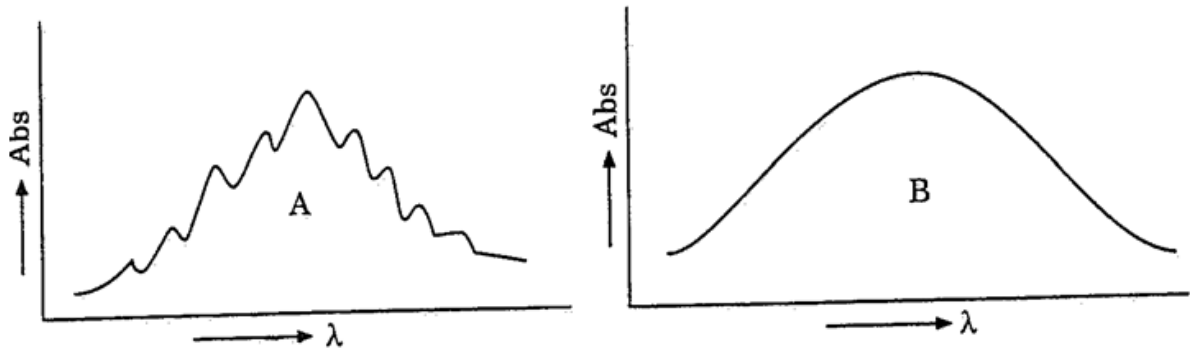
❖ Çözücünün  $n \rightarrow \pi^*$  geçişlerine etkisi,  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerine olan etkisinin tam tersindedir.



$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	
Çözücü	$\lambda_{\text{max}}$
n-Hekzan	280
Kloroform	278
1,4-Dioksan	277
Etanol	270
Su	265

  
 Polarite artar.  
 Maviye kayma artar.

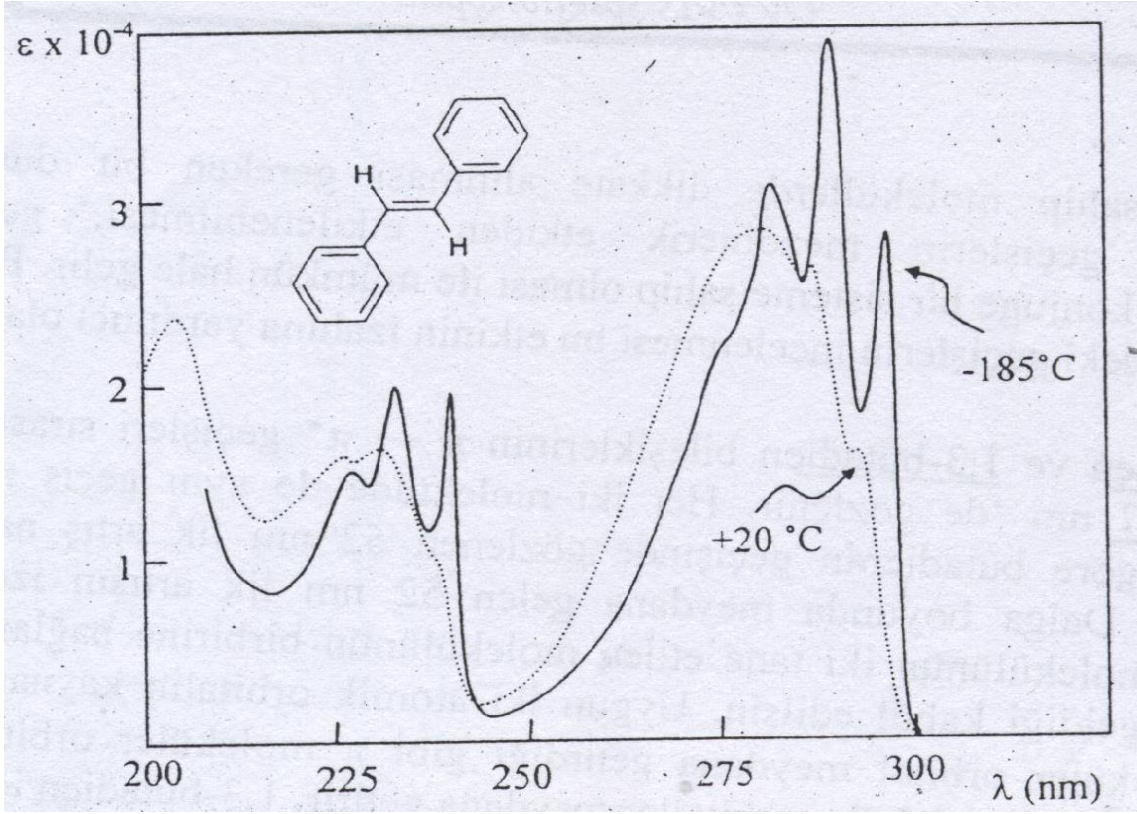
- Buhar fazında alınan spektrumlar, moleküller arası etkileşimler en aza inmesinden dolayı pikler daha inceliklidir.



Bir molekülün; (A) buharının, (B) çözeltisinin spektrumları.



### Sıcaklık:



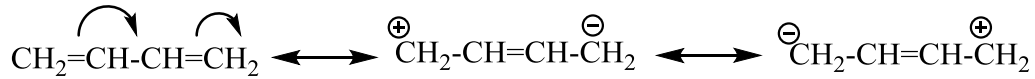
Trans-stilbenin izooktan içerisinde farklı sıcaklıklarda kaydedilen UV-VIS spektrumu

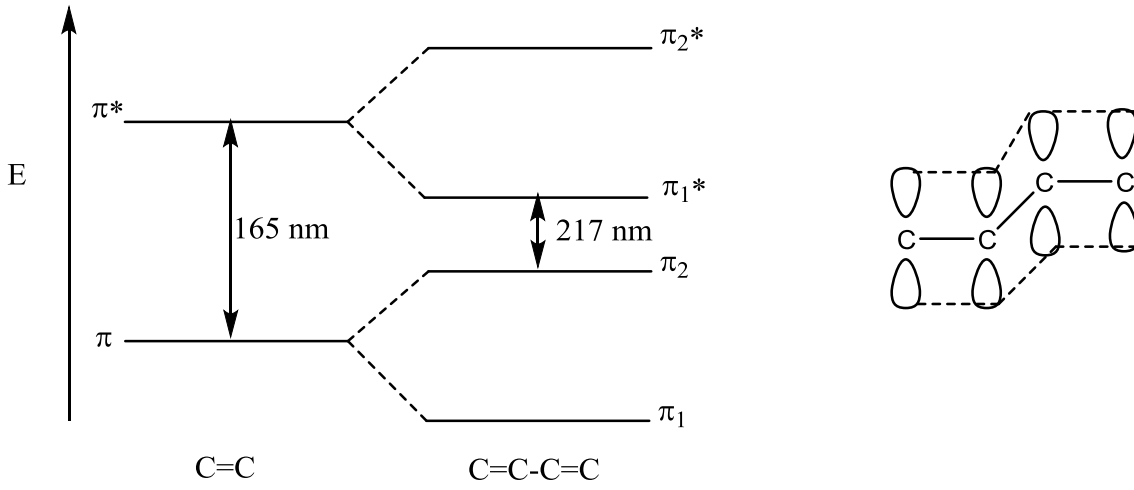
### • Mezomerik Etki:

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

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

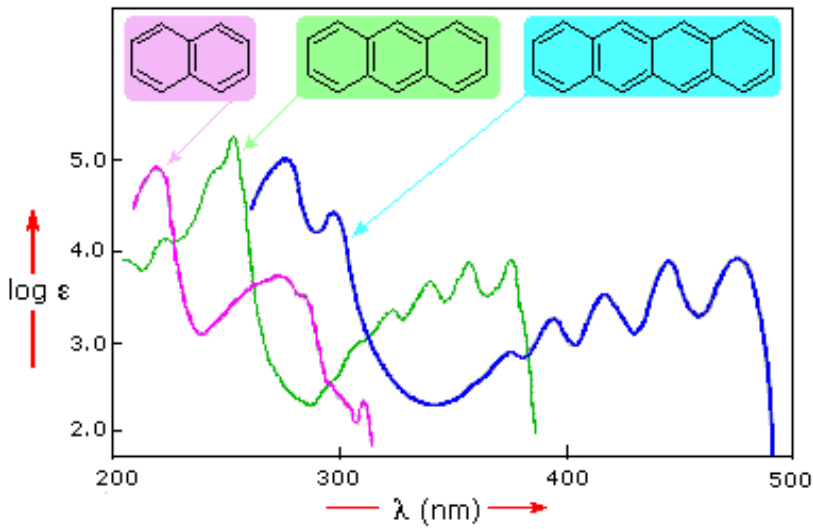
Etilen 165 nm  
1,3- Bütadien 217 nm  $\rightarrow$  52 nm ?





### 1,3-Bütadiende konjugasyon

konjuge çift bağ sayısı	dalga boyu (nm)
2	217
3	268
4	304
5	410

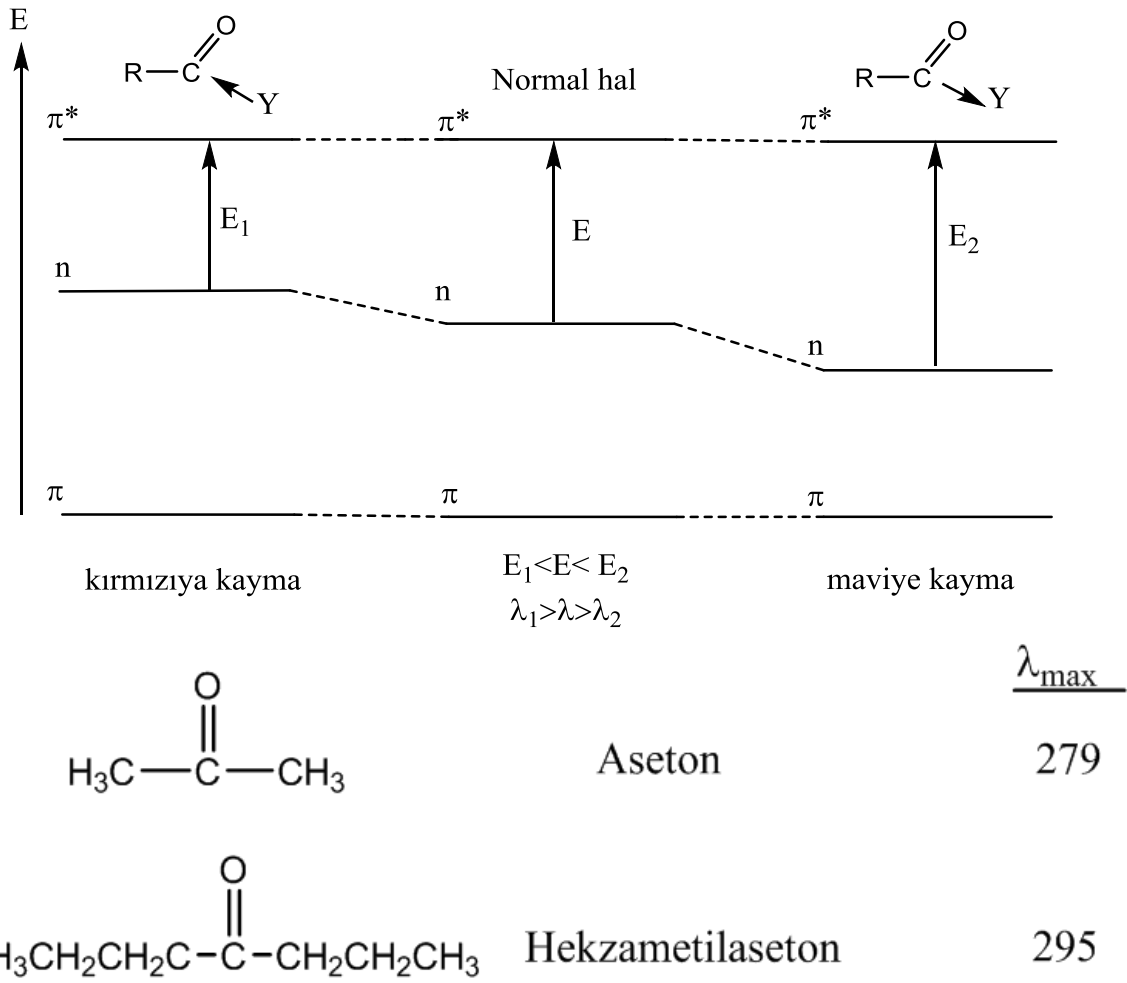


- C=C-C=C- konjuge
- C=C-C-C=C- izole
- C=C=C=C- kümüle

## İndüktif Etki:

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

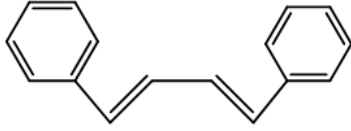
İndüktif etkinin  $n \rightarrow \pi^*$  geçişlerine etkisi karbonil bileşikleri üzerinde incelenebilir.



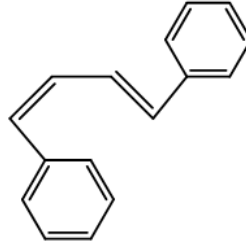
Elektron itici gruplar, absorpsiyonu daha büyük dalga boyuna kaydırır.

## Sterik Etki:

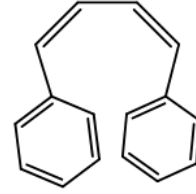
Sterik etkinin elektronik geçişlere etkisi molekülün yapısına bağlı olarak değişik özelliklerde gözlenebilir. Enerji seviyelerini birbirine **yaklaştıran** sterik etki elektronik geçişin **daha büyük**, enerji seviyelerini birbirinden **uzaklaştıran** sterik etki ise **daha küçük** dalga boylarına kaymasına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



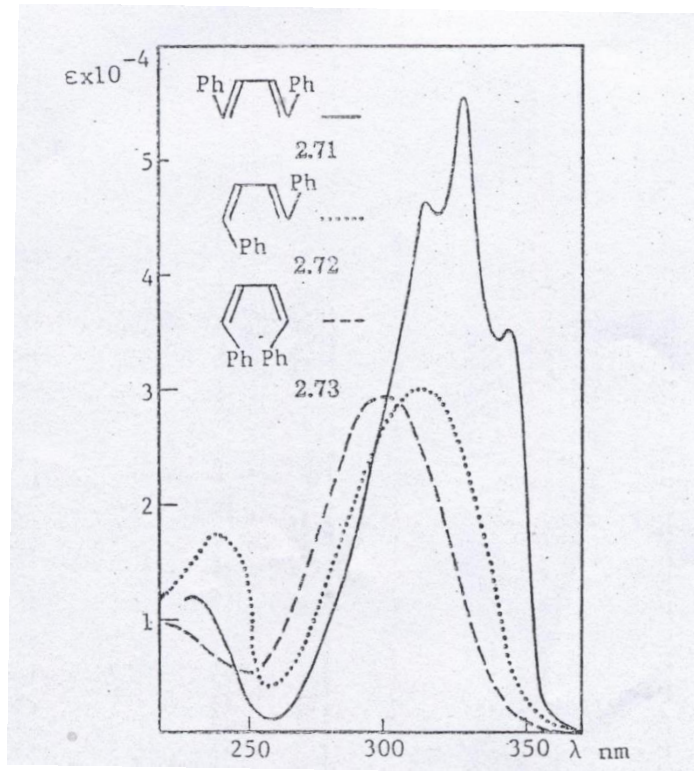
328 nm  
itme hiç yok



313 nm  
1,4-Difenilbütadien

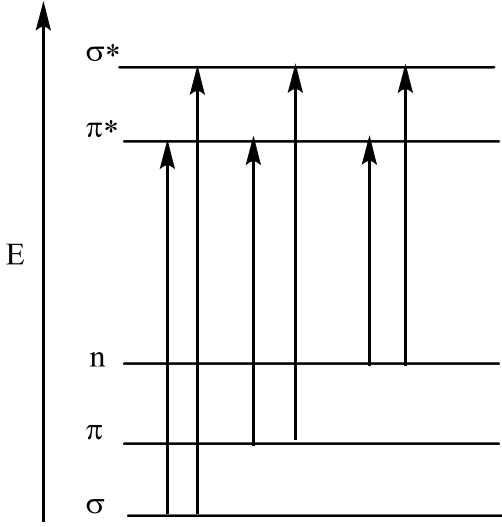


299 nm  
itmeden dolayı  
düzlemsellik bozulur



1,4-Difenilbütadien izomerlerinin mor ötesi spektrumları

## ÖZET

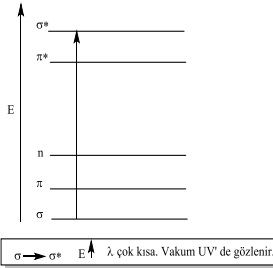


- $\sigma \rightarrow \pi^*$  Absorpsiyon zayıf.  $\pi \rightarrow \pi^*$  altında kalır.
- $\sigma \rightarrow \sigma^*$   $E \uparrow$   $\lambda$  çok kısa. Vakum UV' de gözlenir.
- $\pi \rightarrow \pi^*$   $E \downarrow$   $\lambda$  uzun. Gözlenir.
- $\pi \rightarrow \sigma^*$  Absorpsiyon zayıf.  $\pi \rightarrow \pi^*$  altında kalır.
- $n \rightarrow \pi^*$   $E \downarrow$   $\lambda$  uzun. Gözlenir.
- $n \rightarrow \sigma^*$  Zayıf geçişlerdir. Alkil halojenürlerde gözlenir.

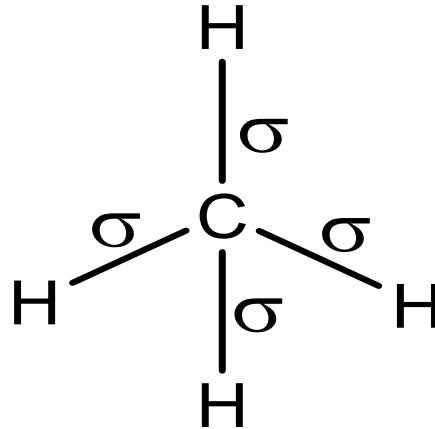
Molekül orbitallerinin enerji seviyeleri arasındaki muhtemel geçişler.

## ÖRNEKLER

### ALKANLAR

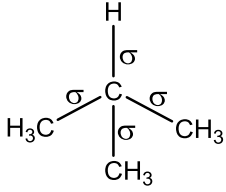


## Metan

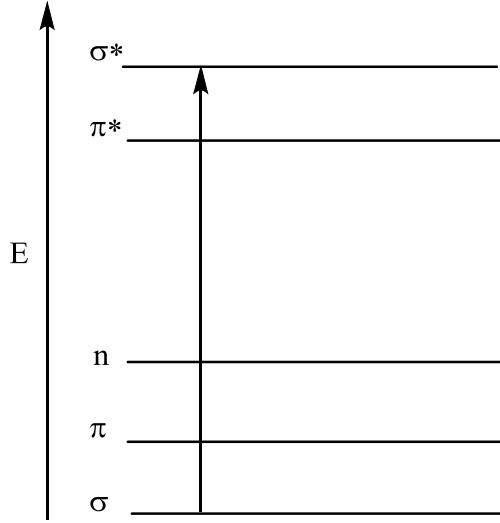


Sadece  $\sigma$  bağları var.

## İzobütan



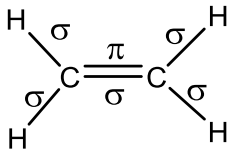
Sadece  $\sigma$  bağları var.



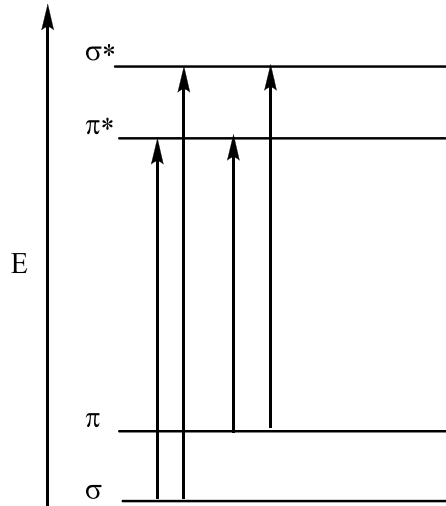
$\sigma \rightarrow \sigma^*$   $E \uparrow$   $\lambda$  çok kısa. Vakum UV' de gözlenir.

## ALKENLER

### Eten



$\sigma$  ve  $\pi$  bağları var



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

$\pi \rightarrow \sigma^*$

$\sigma \rightarrow \pi^*$

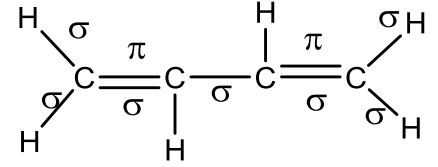
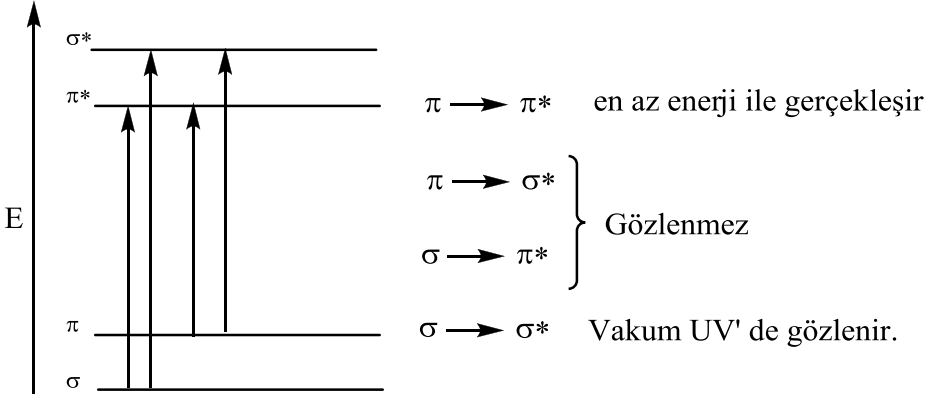
$\sigma \rightarrow \sigma^*$

Gözlenmez

Vakum UV' de gözlenir.

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

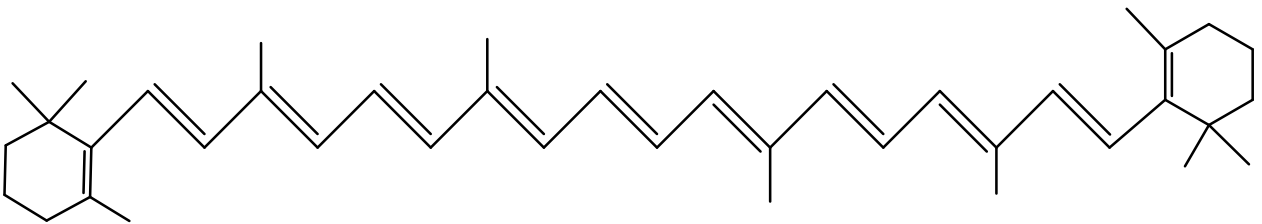
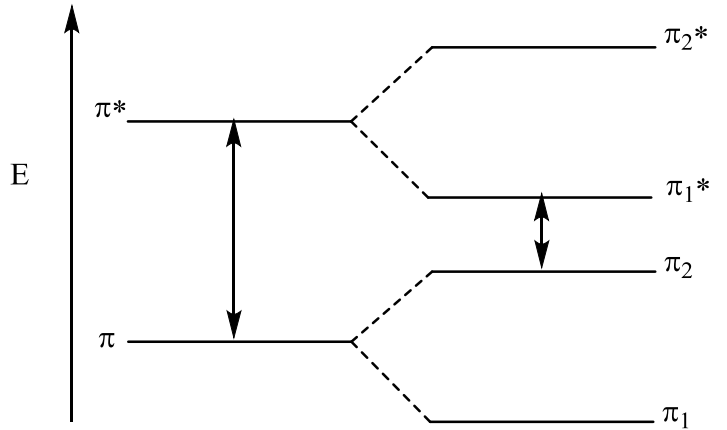
# 1,3-Bütadien



$\sigma$  ve  $\pi$  bağları var

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

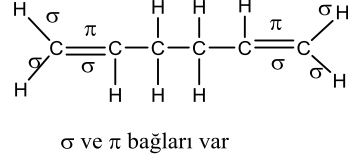
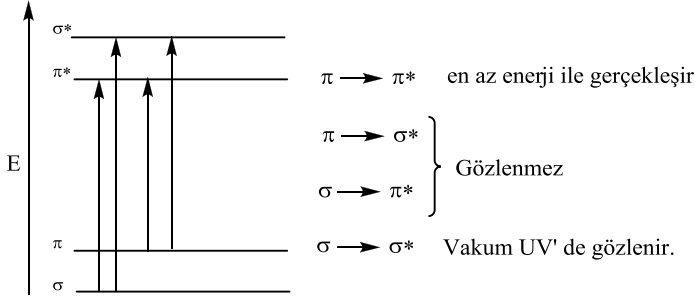
Birbirine yakın iki  $\pi$  molekül orbitalinden enerji seviyeleri birbirinden farklı iki molekül orbitali meydana gelir. Benzer şekilde iki  $\pi^*$  molekül karşı bağ orbitalinden de enerji seviyeleri birbirinden farklı yeni iki  $\pi^*$  karşı bağ molekül orbitali meydana gelir. Bu şekilde konjuge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



$\beta$  Karoten

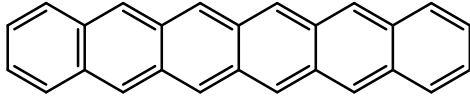
Bunun gibi konjuge sistemlerde çifte bağ sayısı arttıkça benzer orbital kaynaşmaları olur ve absorpsiyon dalga boyu büyür. 8-10 çifte bağlı sistemlerde absorpsiyon 400 nm' nin üzerine çıkar ve bileşik renkli görünmeye başlar. Buna en iyi örnek **havuca**, **kırmızı bibere** ve **domatese** renklerini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

## Hekza-1,5-dien

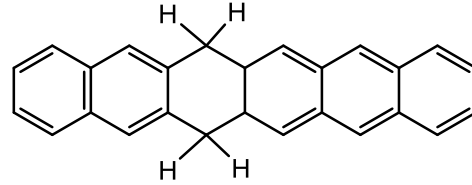


$\pi \rightarrow \pi^*$  ( $\lambda=185$  nm,  $\epsilon=20000$  l/mol.cm)

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



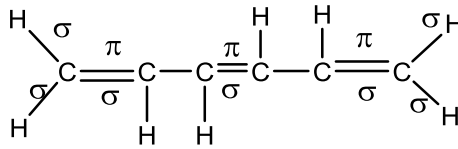
Hekzasen (yeşil)



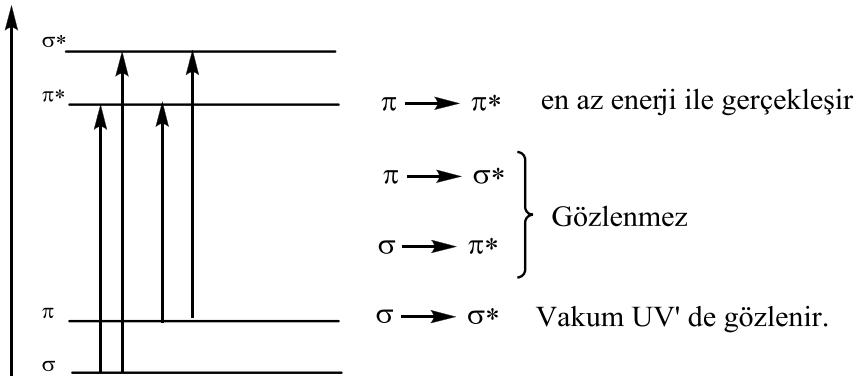
6,15-Dihidroheksasen (renksiz)

6,15-Dihidroheksasen bileşiğinde çift bağlar arasında 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.



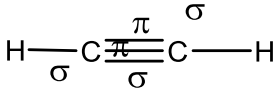
$\sigma$  ve  $\pi$  bağları var



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

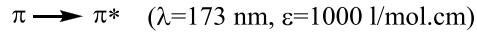
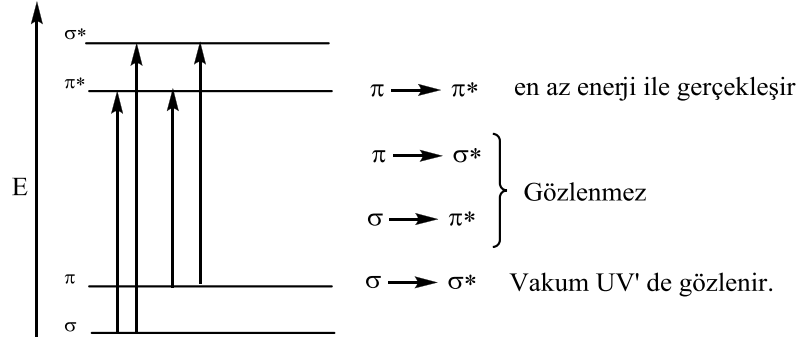


## ALKİNLER

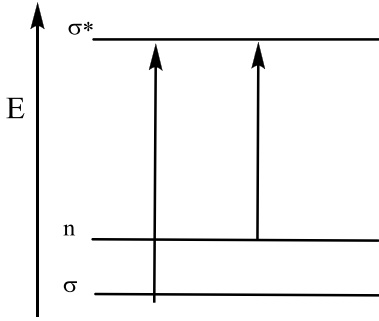


$\sigma$  ve  $\pi$  bağları var

## Etin (Asetilen)



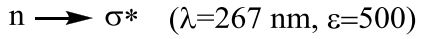
## ALKİL HALOJENÜRLER



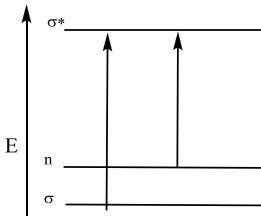
## n-Butil bromür



$\sigma$  bağları ve  $n$  elektronları var



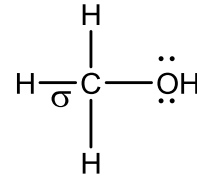
## ALKOLLER



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

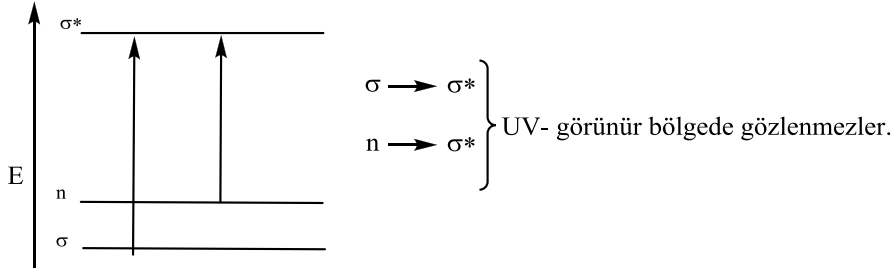
Zayıf absorpsiyon yapar ve dalga boyu UV bölgesinin altında kaldığı için gözlenemez.

## Metanol

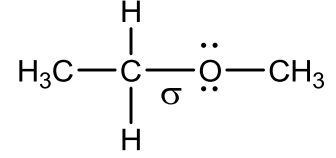


Bu yüzden bu bileşikler çözücü olarak kullanılırlar.

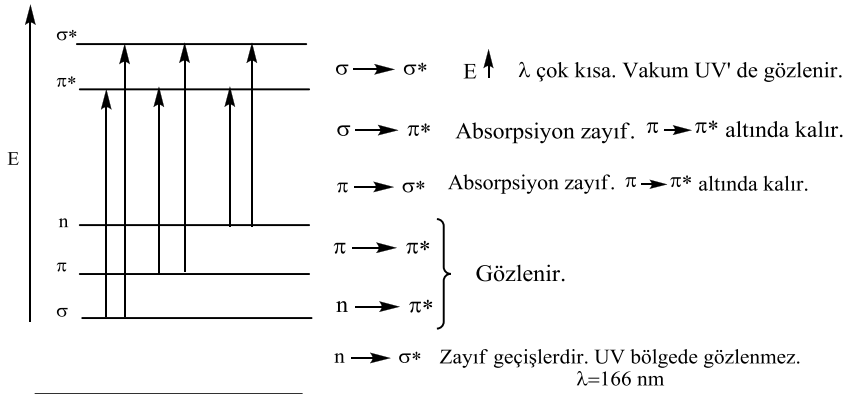
## ETERLER



## Etilmetileter

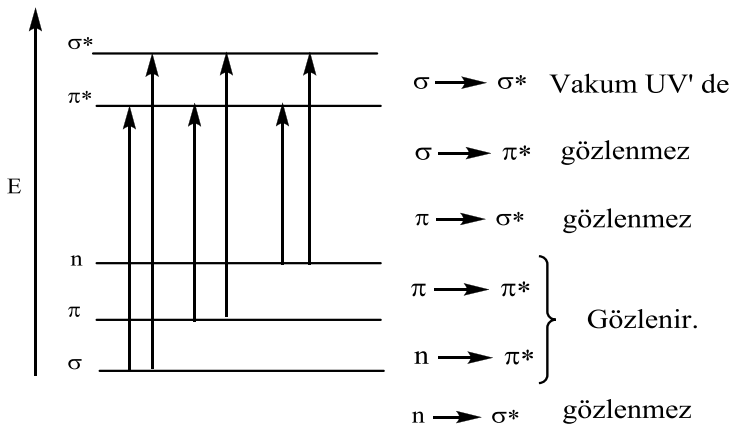
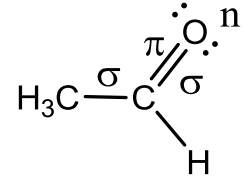


## ALDEHİT ve KETONLAR



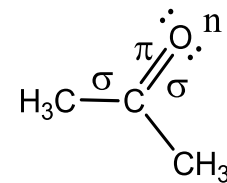
Gözlenen geçişler	
$\pi \rightarrow \pi^*$	190 nm
$n \rightarrow \pi^*$	290 nm

## Asetaldehit

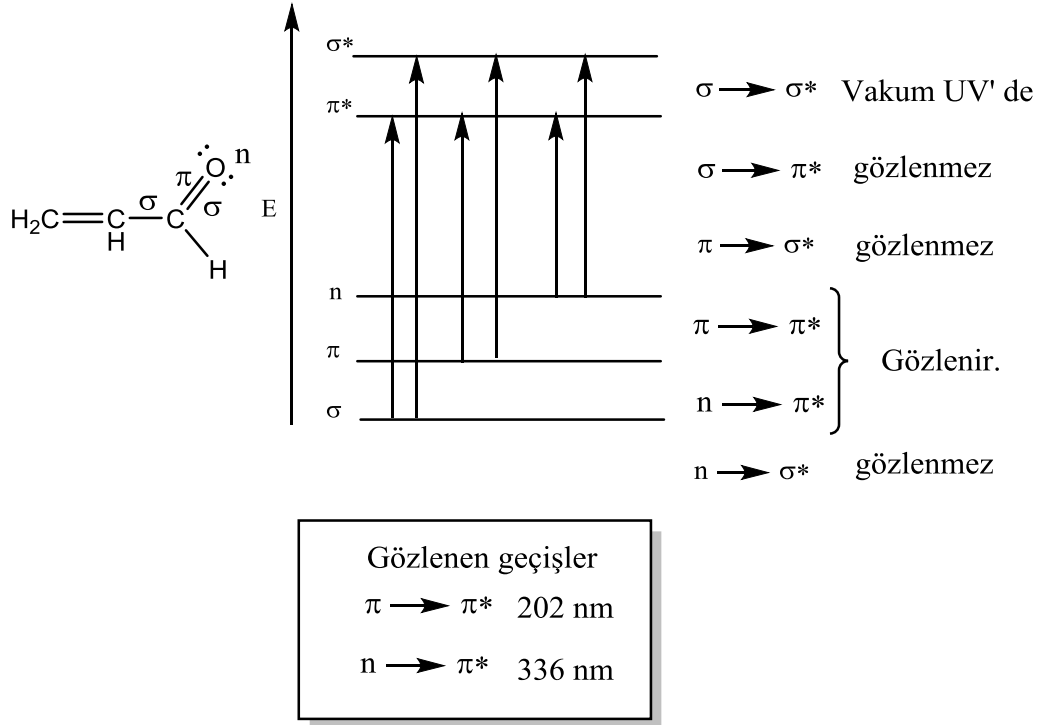


Gözlenen geçişler	
$\pi \rightarrow \pi^*$	190 nm
$n \rightarrow \pi^*$	280 nm

## Dimetil keton

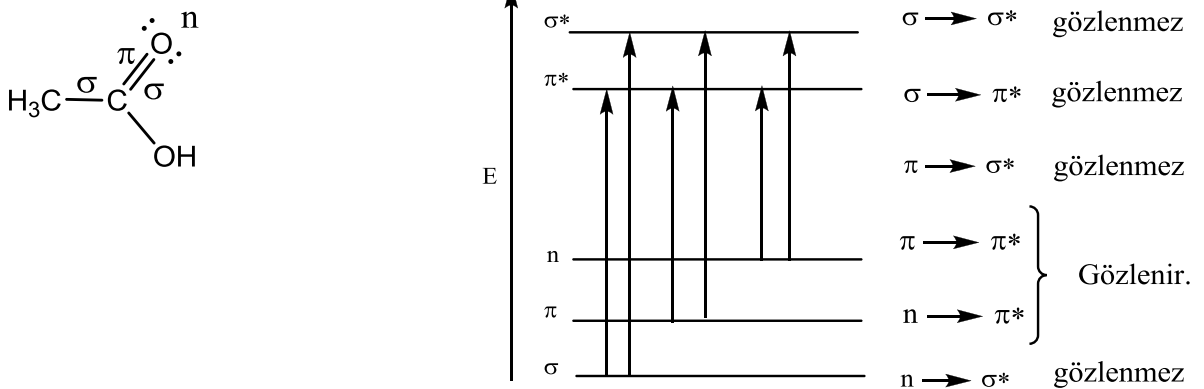


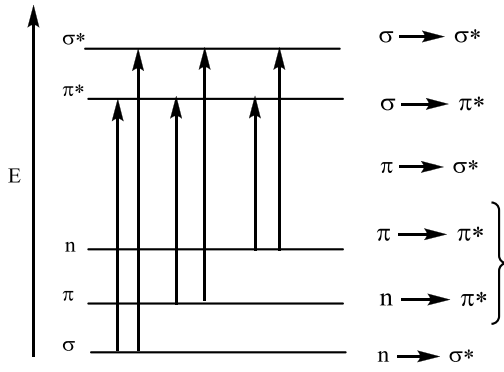
**Soru:** Propenal bileşiminin beklenen elektronik geçişlerini bularak, absorpsiyon dalga boyunu asetaldehit bileşiği ile karşılaştırınız.



## KARBOKSİLLİ ASİTLER ve TÜREVLERİ

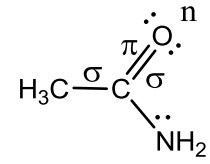
### Asetik Asit



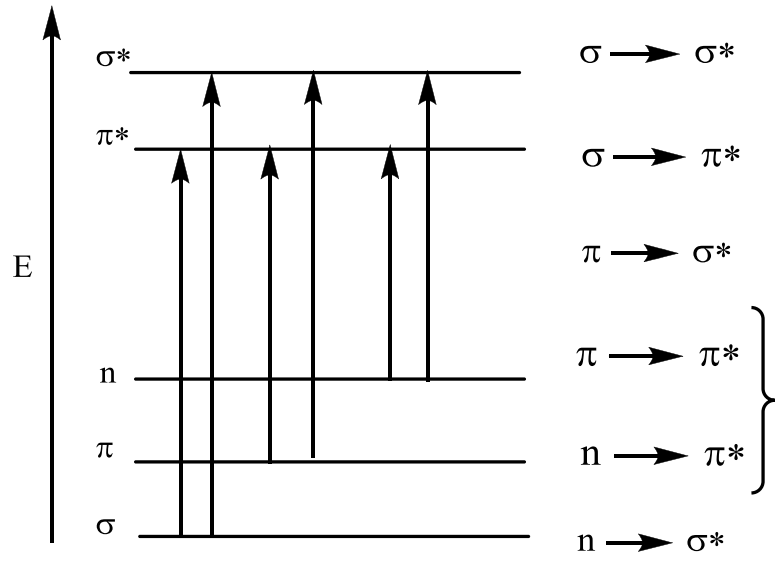
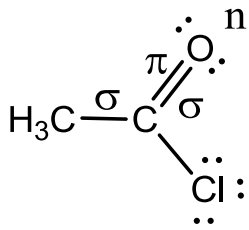


Gözlenir.

## Asetamit

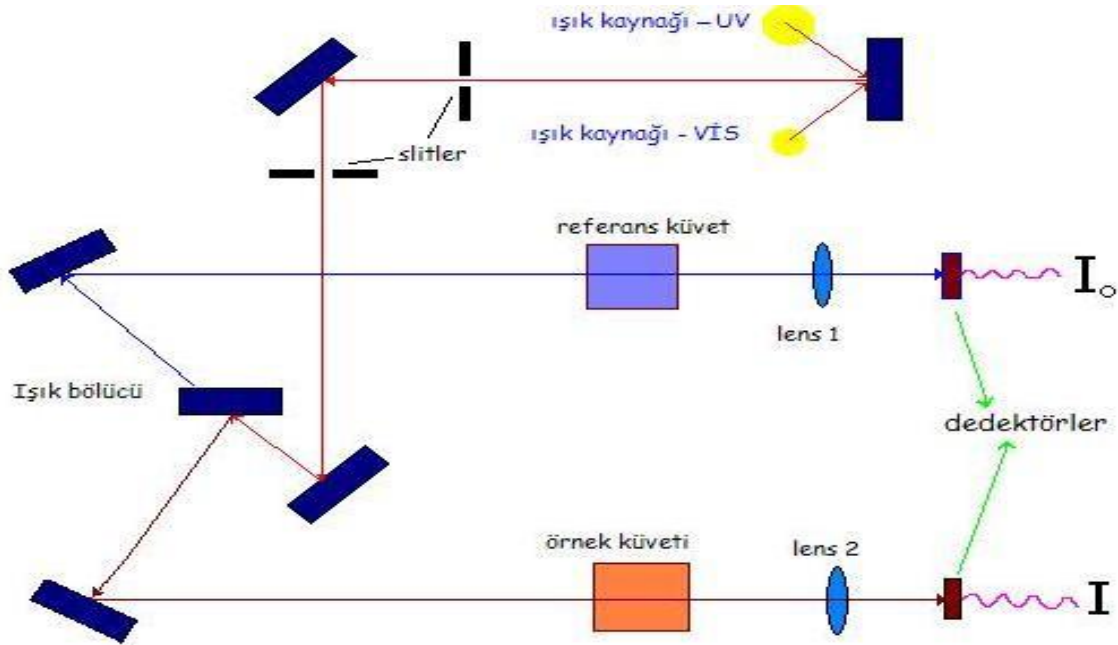


## Asetil Klorür



Gözlenir.

# UV-VIS SPEKTROFOTOMETRESİ



UV-görünür bölgede D<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, 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<sub>2</sub> lambasının yaydığı ışığın şiddeti H<sub>2</sub> lambasına göre çok daha fazladır.

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

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



Işık $\lambda$ (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.*