



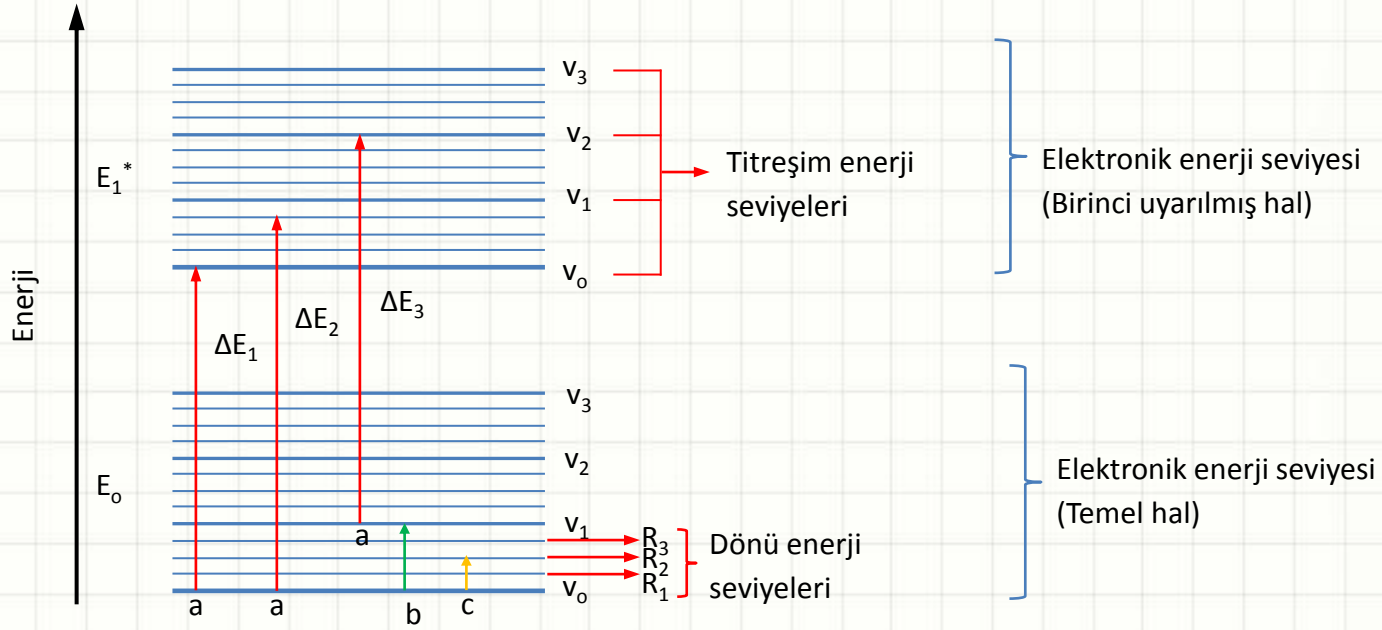
# BÖLÜM II

## ELEKTRONİK GEÇİŞLER

# ELEKTRONİK GEÇİŞLER

- Morötesi veya görünür bölgedeki ışın absorpsiyonu değerlik elektronlarının uyarılması sonucu gerçekleşir.
- Üç tip elektron geçişi vardır.
  - ✓  $\sigma$ ,  $\pi$  ve  $n$  elektronlarını içeren geçişler.
  - ✓ Yük transfer elektronlarını içeren geçişler.
  - ✓  $d$  ve  $f$  elektronlarını içeren geçişler.
- Bir atom veya molekül enerji absorplarsa elektronlar temel halden uyarılmış hale geçerler.
- Bir moleküldeki atomlar dönü ve titreşim hareketi yapabilirler.
- Bu titreşim ve dönü enerji seviyeleri, her bir elektronik enerji seviyesinde paketlenmiş olarak göz önünde bulundurulanan ayrı ayrı enerji seviyelerine sahiptir.

# ELEKTRONİK GEÇİŞLER



a: Elektronik geçiş

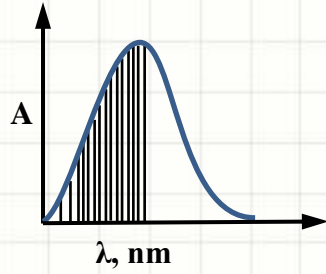
b: titreşim geçişi

c: dönü geçiş

# ELEKTRONİK GEÇİŞLER

- Bir molekül temel elektronik halin ( $E_0$ ), en düşük enerjili titreşim ( $\nu_0$ ) enerji seviyesindeyken, uygun enerjili bir fotonu absorplayarak uyarılmış elektronik enerji seviyesinin herhangi bir titreşim veya dönü enerji seviyesine geçiş yapabilir ( $\Delta E_1, \Delta E_2, \dots$ ).
- Bir molekülde böyle yüzlerce geçiş olabilir.
- Bu geçişler moleküllerin enerjileri birbirine çok yakın olan fotonları absorplamasıyla gerçekleşir.
- Bunun sonucu atomik absorpsiyonda olduğu gibi ayrı ayrı keskin çizgiler yerine fark edilmeyecek kadar küçük aralıklarla absorpsiyon çizgileri meydana gelir.

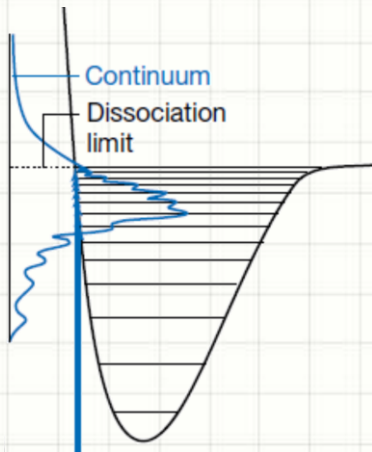
# ELEKTRONİK GEÇİŞLER



Hidrojenin atomik çizgi spektrumu (Absorpsiyon)

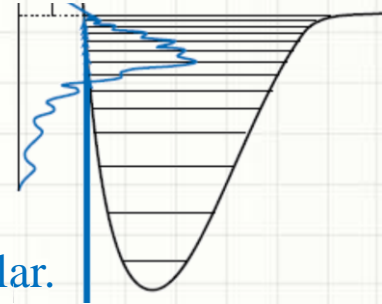


Hidrojenin atomik çizgi spektrumu (Emisyon)

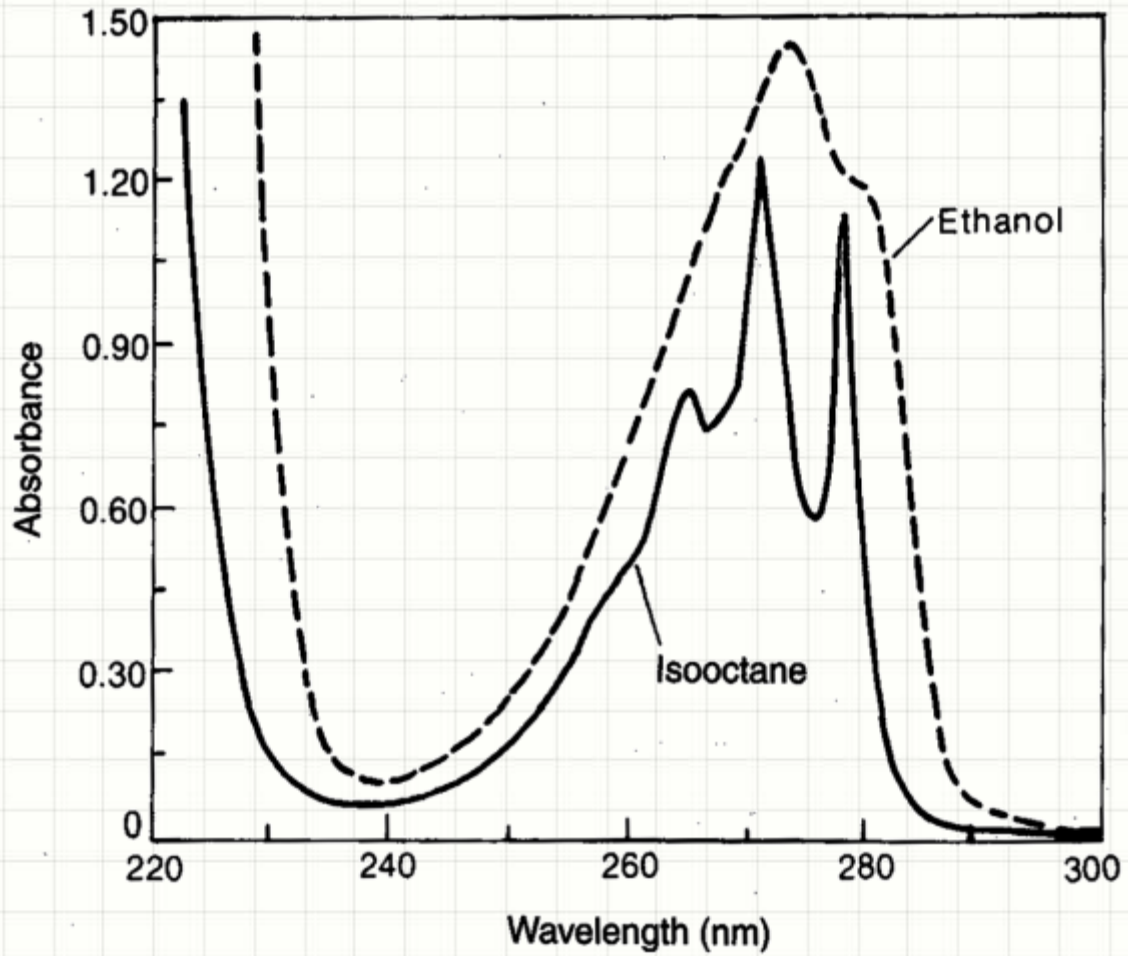


# ELEKTRONİK GEÇİŞLER

- Ancak molekülün gaz halinde spektrumu alınırsa elektronik absorpsiyon bandının üstünde titreşim absorpsiyonlarından ileri gelen küçük absorpsiyon bantları görünür.
- Molekül çözelti içindeyken, moleküller arası etkileşimler bandın biraz daha genişlemesine ve titreşim piklerinin kaybolmasına neden olur.
- Apolar çözücüler içinde alınan spektrumlar polar çözücülerde alınanlardan daha ayrıntılı olabilir.
- Çünkü çözünen çözücü etkileşimi minimumdur.
- Apolar çözücüler içinde çözünen maddelere en az etkide bulunurlar.
- Katıların elektronik spektrumu da alınabilir.
- Katıların UV-Vis. spektrumu, çözücü etkisi olmadığından çözeltideki spektruma göre daha ayrıntıdır.

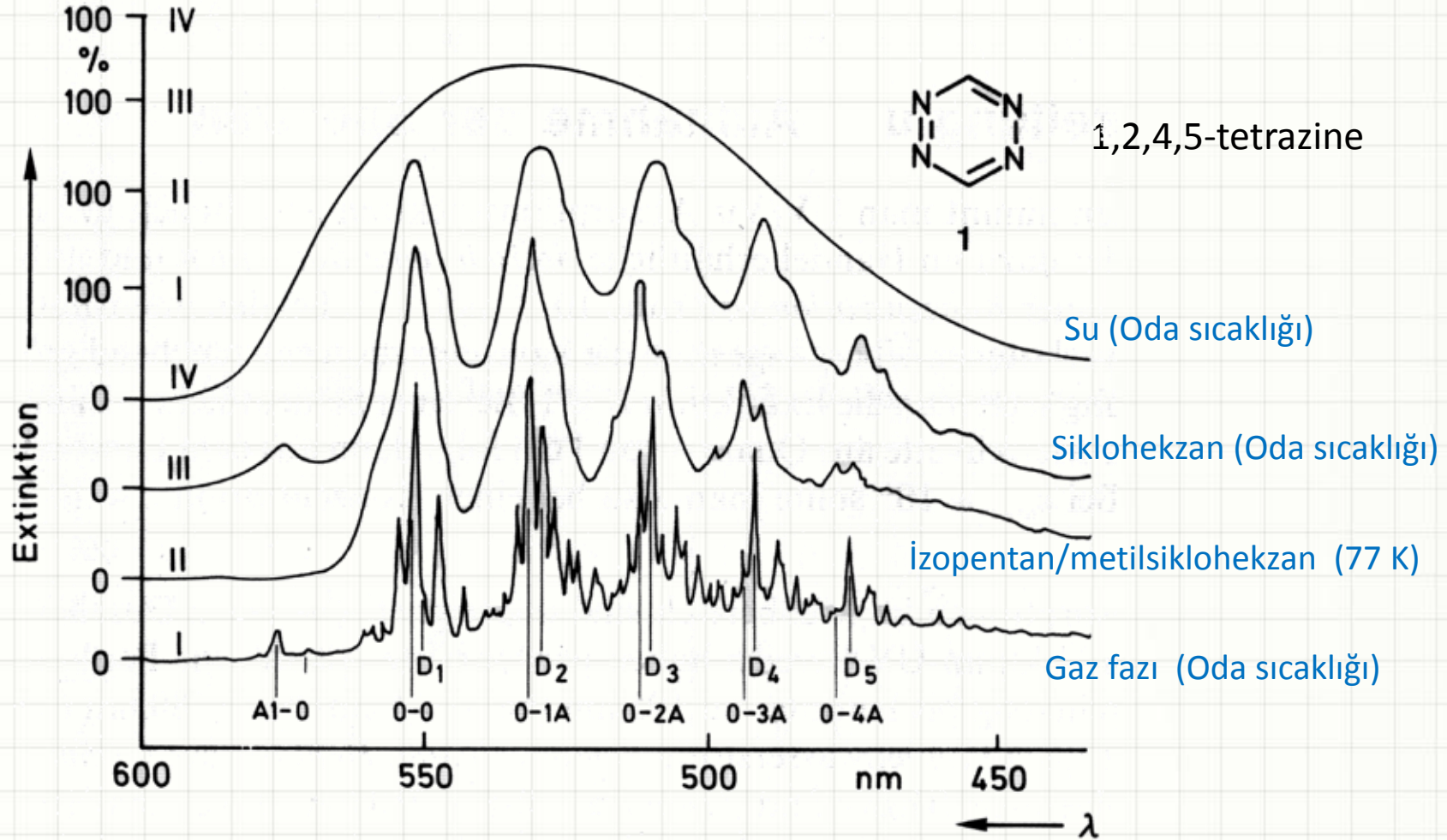


# ELEKTRONİK GEÇİŞLER



Fenolün UV-Vis. Spektrumu

# ELEKTRONİK GEÇİŞLER



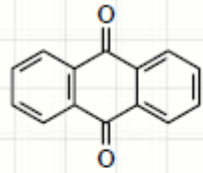
1, 2, 4, 5-tetrazine'nin  $n, \pi^*$  geçişlerine karşılık gelen absorpsiyon bantları



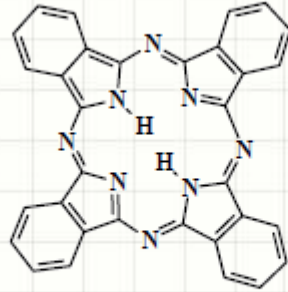
# $\pi$ , $\sigma$ ve $n$ ELEKTRONLARINI İÇEREN ABSORPSİYON TÜRLERİ

- Organik moleküllerde morötesi görünür ışının absorpsiyonu düşük enerji ile uyarılabilen değerlik elektronlarını içeren belirli fonksiyonel gruplarla sınırlıdır.
- Bu gruplara *kromofor* gruplar denir.
- Bu kromofor grupları içeren bir molekülün spektrumu komplekstir.
- Bunun sebebi, elektronik geçişlerdeki *dönü* ve *titreşim* geçişlerinin üst üste gelmesi (binmesi) ile örtüşen çizgilerin bir kombinasyonunu vermesidir.
- Bu sürekli bir absorpsiyon bandı olarak ortaya çıkar.
- **KROMOFOR GRUPLAR**

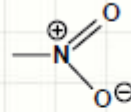
Kromofor grup	Bileşik	Geçiş	$\lambda_{\text{mak}}$	$\epsilon$ (L mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )
C-H	CH <sub>4</sub>	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	122	
C-C	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	135	
C=C	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	$\pi \rightarrow \pi^*$	103	15000
			174	5500
C=C-C	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	$\pi \rightarrow \pi^*$	170	4000
			227	630
C-C	R-C=C-R'	$\pi \rightarrow \pi^*$	178	10000
			196	2000
			223	160
C-O	R-O-R	$n \rightarrow \sigma^*$	180	500
C-O	R-O-R'	$n \rightarrow \sigma^*$	180	3000
C-N	Amino	$n \rightarrow \sigma^*$	190-200	2500-4000
C-S	R-S-H	$n \rightarrow \sigma^*$	195	1800
C-S	R-S-R	$n \rightarrow \sigma^*$	235	180
C=O	Aldehyde/Ketone	$n \rightarrow \sigma^*$	166	16000
		$\pi \rightarrow \pi^*$	189	900
		$n \rightarrow \pi^*$	270	10-20
C=O	Carboxylic acid	$n \rightarrow \pi^*$	200	50
C=O	Carboxylate	$n \rightarrow \pi^*$	210	150
C=O	Ester	$n \rightarrow \pi^*$	210	50
C=O	Amide	$n \rightarrow \pi^*$	205	200
C-N	(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C-NH	$n \rightarrow \pi^*$	265	15
C=N	CH <sub>3</sub> C=N	$\pi \rightarrow \pi^*$	<170	
N=N	Me-N=N-Me	$n \rightarrow \pi^*$	350-370	15
N=O	Me <sub>3</sub> NO	$n \rightarrow \pi^*$	300	100
			665	120
N-O	Me <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	$n \rightarrow \pi^*$	276	27
C=C=O	Et <sub>2</sub> C=C=O	$\pi \rightarrow \pi^*$	227	360
		$n \rightarrow \pi^*$	375	20
C-Cl		$n \rightarrow \sigma^*$	173	200
C-Br		$n \rightarrow \sigma^*$	208	300
C-I		$n \rightarrow \sigma^*$	259	400



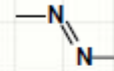
Anthraquinone



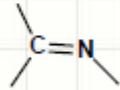
Phthalocyanine



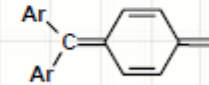
Nitro



Azo

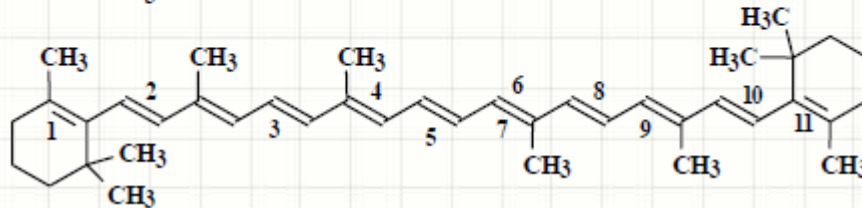
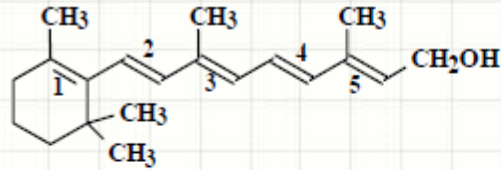


Methine

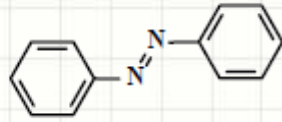
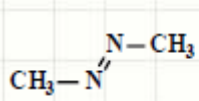


Triarylmethane

## Organik boyalardaki kromofor gruplar



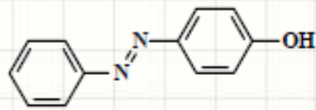
## A vitamini ve $\beta$ -karotende konjüge sistemler



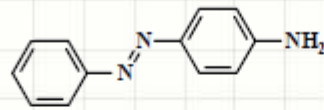
Renksiz

Turuncu

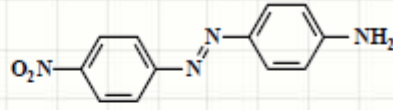
Konjügasyonun etkisi



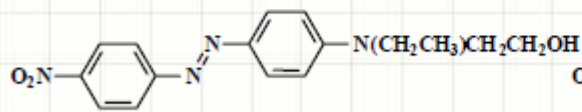
347 nm



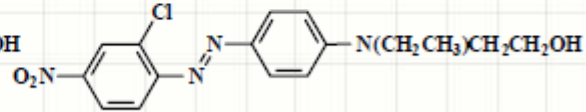
386 nm



443 nm



502 nm



517 nm

Azoboyar maddelere bağı grupların etkisi

# RENK

- Renk görünür bölgedeki (400- 830 nm) ışık absorpsiyonu ile ilgilidir.
- Bir bileşik beyaz ışığın (görünür ışığın) tamamını absorplarsa siyah görünür.
- Beyaz ışığın tümünü yansıtırsa renksiz görünür.
- Bir bileşimin renkli olabilmesi için görünür bölgede (400-830 nm aralığında) absorpsiyon yapması gerekir.
- Gözümüz numune tarafından absorplanmayan (yansıtılan) renkleri dedekte eder. Absorplanan rengin tamamlayıcısı rengi görürüz. Ancak molekülün gaz halinde spektrumu alınırsa elektronik absorpsiyon bandının üstünde titreşim absorpsiyonlarından ileri gelen küçük absorpsiyon bantları görünür.

# RENK

- Eğer görünür bölgede güçlü tek bir absorpsiyon bandı varsa bileşiğin gözlenen rengi absorpsiyon bandının maksimum dalga boyu ile ilişkilidir.

1 nm

400 (MOR) YEŞİLİMSİ SARI

425 (KOYU MAVİ) SARI

450 (MAVİ) TURUNCU

490 (MAVİ-YEŞİL) KIRMIZI

510 (YEŞİL) MENEKŞE

530 (SARI-YEŞİL) MOR

550 (SARI) KOYU MAVİ

590 (TURUNCU) MAVİ

640 (KIRMIZI) MAVİMSİ YEŞİL

730 (KOYU KIRMIZI) YEŞİL

# GENEL ÇÖZÜCÜLERİN CUTOFF DEĞERLERİ

➤ Çözücülerin absorpsiyon gösterdikleri dalga boyu

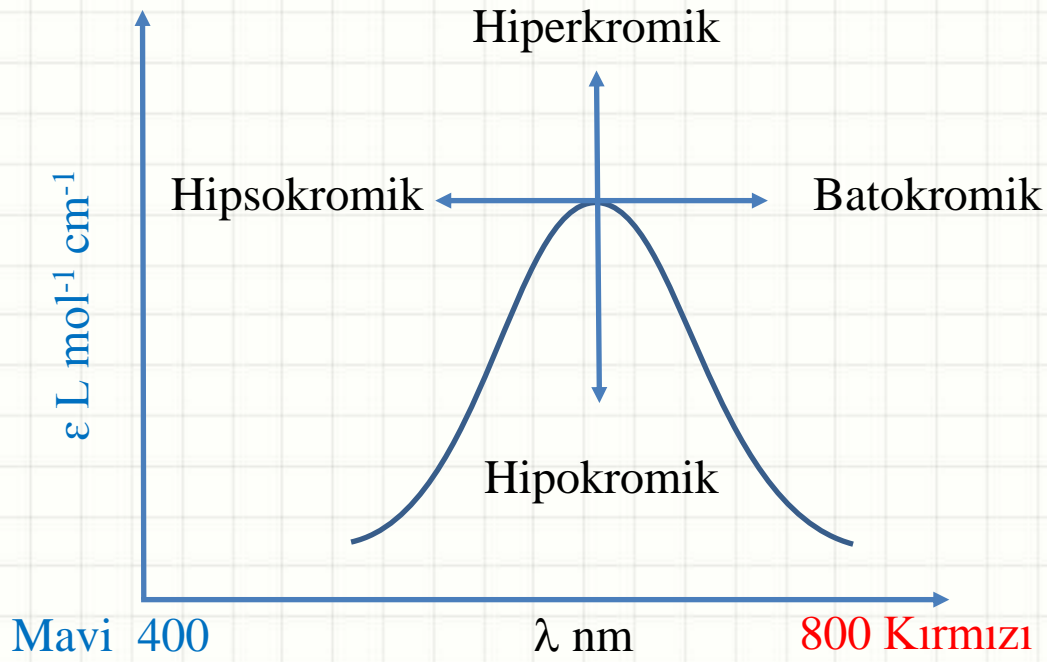
ÇÖZÜCÜ	UV CUTOFF (nm)
Asetonitril	190
Su	190
Sikloheksan	195
İsooktan	195
n-hekzan	201
Etanol (% 95 v/v)	205
Trimetilfosfat	210
Aseton	220
Kloroform	240
Ksilen	280

➤ Bu çözücüler bu değerlerden sonra absorpsiyon yapmazlar.

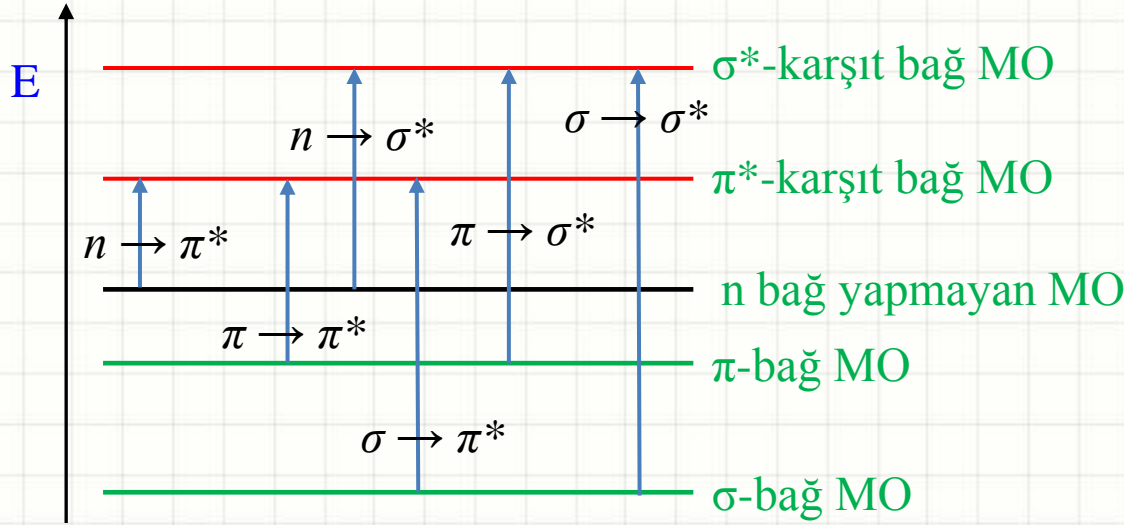
# OKSOKROM GRUPLAR

- Oksokrom gruplar kendileri renkli değildir. Renk vermezler
- Oksokrom gruplar kromofor gruplara bağlandığı zaman absorpsiyon yapmazlar, fakat absorpsiyonun uzun dalga boyuna kaymasına neden olurlar.
- Aynı zamanda absorpsiyon şiddetini de artırırılar.
- Bu gruplar genellikle 220 nm altında absorpsiyon yaparlar.
- -OH, -NR<sub>2</sub>, -NH<sub>2</sub>, aldehitler, halojenler (% 30 kaymaya neden olurlar).
- -COOH, -OH, -SO<sub>3</sub>H asidik; -NHR, -NR<sub>2</sub>, -NH<sub>2</sub> bazik
- Renkli maddelerin absorpsiyonu ile renksiz maddelerin absorpsiyonu arasında temelde hiçbir fark yoktur.
- Ancak renkli maddeler 400-800 nm arasında; renksiz maddeler bu aralığın dışında absorpsiyon yaparlar.
- Kromofor grubun absorpsiyonunun oksokrom grubun etkisiyle uzun dalga boyuna kaymasına *batokromik etki kırmızıya kayma*
- Kısa dalga boyuna kaymasına da *hipsokromik etki maviye kayma* denir.
- Absorpsiyon şiddetinin artmasına *hipokromik etki*, absorpsiyon şiddetinin artmasına *hiperkromik etki* denir.





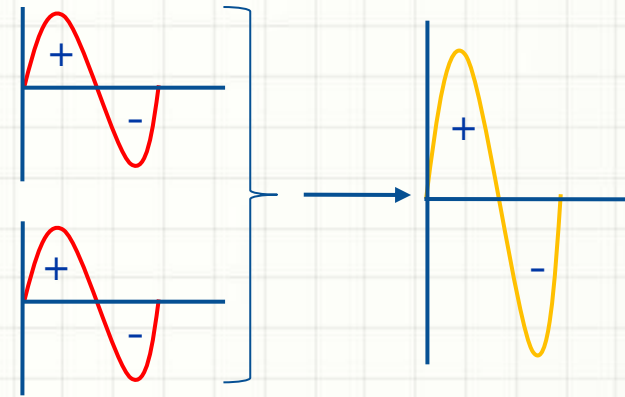
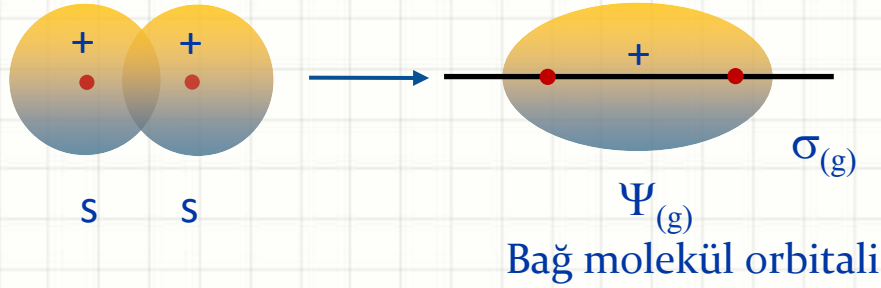
# $\pi$ , $\sigma$ ve $n$ elektronlarını içeren mümkün elektronik geçişler



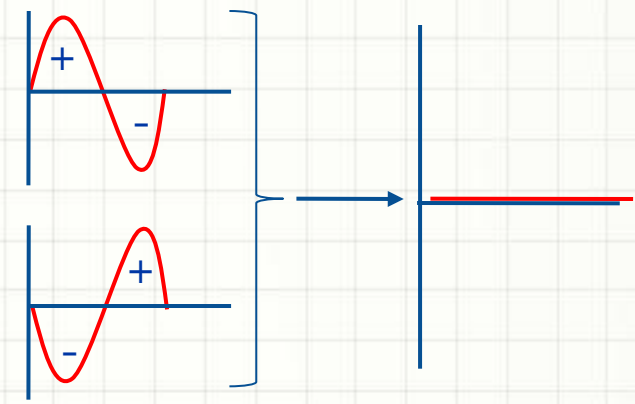
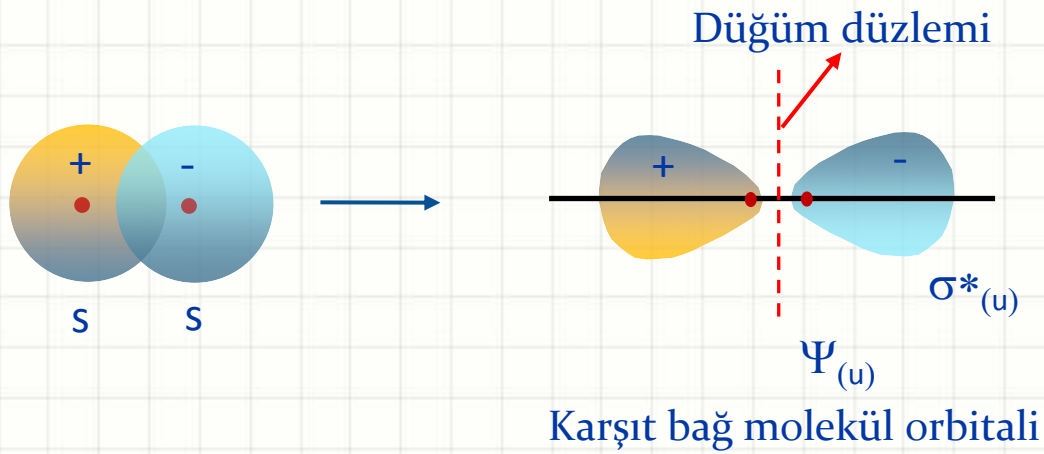
## Elektronik geçişler

### $\sigma \rightarrow \sigma^*$ Geçişleri

- Bağı orbitallerindeki bir elektronun karşılık gelen karşıt bağı molekül orbitallerine uyarılmasıdır. Bu geçiş yüksek enerji gerektirir.
- $\text{CH}_4$ 'da C-H bağı mak. abs. 125 nm. Yalnız  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  geçişi gösterir.
- $\sigma \rightarrow \sigma^*$  geçişlerine atfedilen absorpsiyon maksimumu tipik UV-Vis. (200-700 nm) bölgede gözlenmez.
- $\lambda = 0 \rightarrow \sigma$
- $\lambda = \pm 1 \rightarrow \pi$
- $\lambda = \pm 2 \rightarrow \delta$



Aynı fazlı dalgaların girişimi



Ters fazlı dalgaların girişimi

# $\pi$ , $\sigma$ ve $n$ elektronlarını içeren mümkün elektronik geçişler

## $n \rightarrow \sigma^*$ Geçişleri

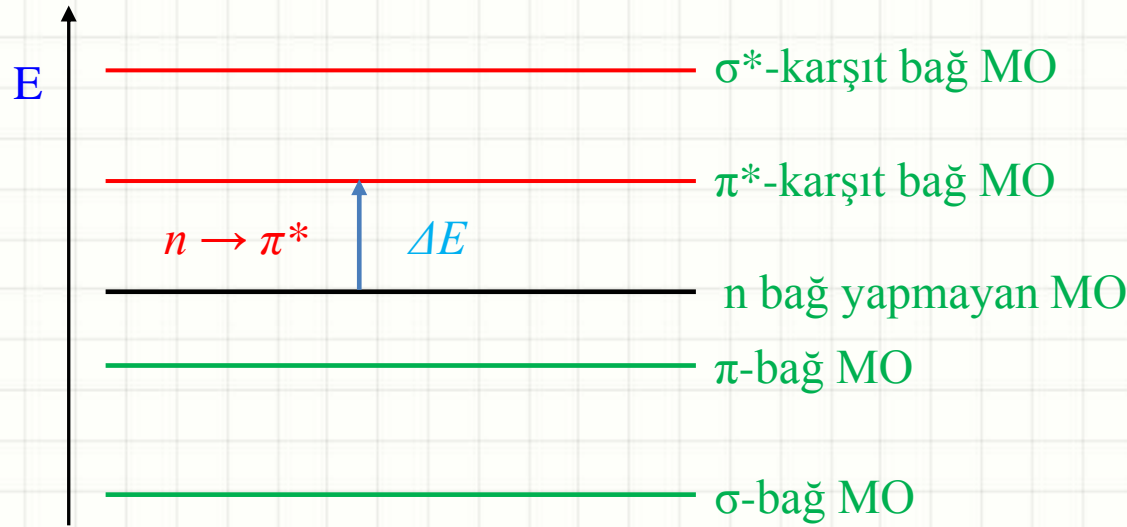
- $n \rightarrow \sigma^*$  geçişleri doymuş bileşiklerden ortaklaşılmamış elektron çiftine sahip olanlarda gözlenir.
- Bu geçişler genel olarak  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  geçişlerinden daha az enerjiye ihtiyaç duyar.
- Bu geçişleri başlatan ışının dalga boyu 150-250 nm arasındadır.
- $n \rightarrow \sigma^*$  geçişi gösteren bir çok organik fonksiyonel grupların UV bölgedeki pikleri küçüktür.
- Çünkü  $n \rightarrow \sigma^*$  geçişleri yasaktır.

## $n \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$ Geçişleri

- Organik bileşiklerin çoğunun absorpsiyon spektroskopisi  $n$  veya  $\pi$  elektronlarının  $\pi^*$  (karşıt bağ) molekül orbitallerine uyarılmasına dayanır.
- Bu geçişlerin absorpsiyon pikleri deneysel olarak spektrumun (200-700 nm) uygun bölgesine düşer.
- Bu geçişler  $\pi$  elektronlarını sağlamak üzere molekülde doymamış gruplara ihtiyaç duyar.
- $n \rightarrow \pi^*$  geçişlerinin molar absorpsiyon katsayıları ( $\epsilon$ ) bağıl olarak düşüktür (10 -100 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>).
- $n \rightarrow \pi^*$  geçişleri de yasaktır.

## $\pi$ , $\sigma$ ve $n$ elektronlarını içeren mümkün elektronik geçişler

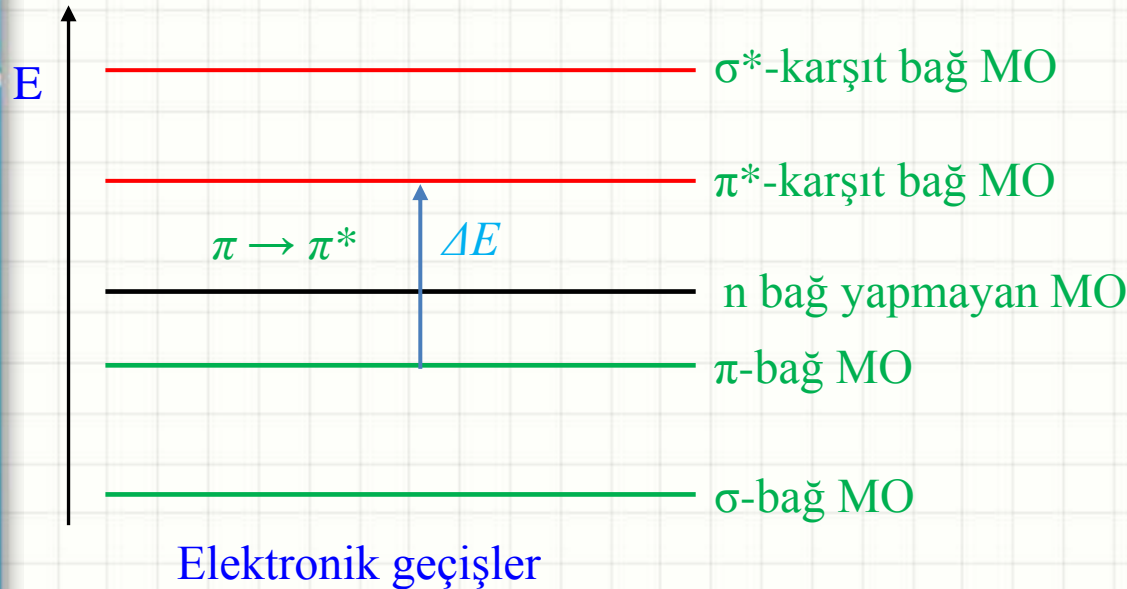
- $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişleri normal olarak büyük molar absorpsiyon katsayısına sahiptir.
- $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişleri izinlidir.  $\epsilon = 1000-10.000 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$  mertebesindedir.
- Çözücüde çözünen maddenin spektrumunu etkiler.
- Çözücünün polaritesinin artmasıyla  $n \rightarrow \pi^*$  geçişlerinden kaynaklanan pikler kısa dalga boyuna (maviye) kayar.
- Bu kayma, ortaklaşmamış elektron çiftlerinin solvasyonunun artmasıyla,  $n$  orbitallerinin enerjisi daha çok düştüğünden artar.



Elektronik geçişler

## $\pi$ , $\sigma$ ve $n$ elektronlarını içeren mümkün elektronik geçişler

- Ters kırmızıya kayma  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerinde gözlenir (Her zaman değil).
- Kırmızıya kaymanın sebebi çözücü ve çözünen arasındaki polarizasyondur.
- Polarizasyon sonucu hem temel halin ( $\pi$ ), hem de uyarılmış halin ( $\pi^*$ ) enerjisi düşer.
- Uyarılmış halin ( $\pi^*$ ) enerjisi daha çok düşer.
- Temel hal ile uyarılmış hal arasındaki küçük enerji azalması kırmızıya kaymayla sonuçlanır.
- Bu etki  $n \rightarrow \pi^*$  geçişlerini de etkiler. Fakat ortaklaşmamış elektron çiftlerinin solvasyonundan kaynaklanan maviye kayma tarafından bastırılır.



# YÜK-AKTARIM GEÇİŞLERİ

- Çoğu anorganik türler yük-aktarım absorpsiyonu gösterir ve yük-aktarım kompleksleri olarak adlandırılır.
- Bir kompleksin yük aktarımı gösterebilmesi için onun bileşenlerinden birinin elektron verici özelliğe ve diğerinin de elektron alıcı özelliğe sahip olması gerekir.
- Elektron verici bir orbitalden bir elektron elektron alıcı bir orbitale geçince ışın absorpsiyonu gerçekleşir.
- Yük-aktarımına ait molar absorpsiyon katsayıları ( $\epsilon$ ) **10.000-100.000 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>** daha büyüktür.
- KMnO<sub>4</sub> Menekşe  $_{25}\text{Mn}^{7+}$  : [Ar] 3d<sup>0</sup>
- K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> Turuncu  $_{25}\text{Cr}^{6+}$  : [Ar] 3d<sup>0</sup>
- K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> Sarı  $_{25}\text{Cr}^{6+}$ : [Ar] 3d<sup>0</sup>
- $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+} = \text{Fe}(\text{SCN})^{3+} + e^-$