



T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ

YEŞİLYURT DEMİR ÇELİK MESLEK YÜKSEKOKULU

KİMYA TEKNOLOJİSİ PROGRAMI

KTP 224-ENSTRÜMENTAL ANALİZ

4. Hafta

Elektronik Geçirleri Etkileyen Faktörler

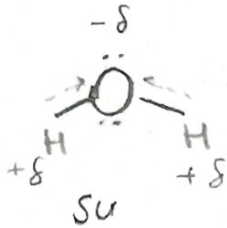
1) Çözücü etkisi

Çözücüler su özellikte olmalıdır:

- Spektrumu alınacak maddesi çözmeli
- " " nin absorpsiyona yaptığı alanda absorpsiyon yapmamalı
- Çözücü maddelerle reaksiyona girmemeli

Çözücünün polarizliğinin artması ile $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi uzun dalga boyuna doğru kayar.

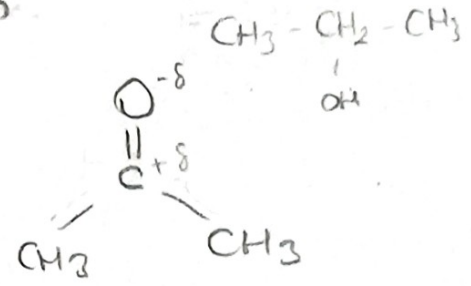
Not: Polar solventleri: su, etanol, aseton, isopropanol
Apolar " : hekzan, benzen, toluen.



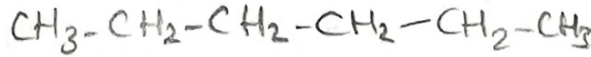
Oksijen daha e^- negatif

e^- negatif

H: 2.1
C: 2.5
N: 3.0
O: 3.5



Oksijen daha e^-



Çözücünün dipol momenti küçükte olsa bir etkiyle madde üzerinde bir dipol moment meydana getirir. π orbitalinin az polarizlenen bir orbital olmasına karşılık, π^* orbitali oldukça dağınık kolay polarizlenen bir orbitaldir ve enerji seviyesi düşer. $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinin absorpsiyonu daha uzun dalga boyuna kayar. (sağlanabilir) Molekül π^* orbitalini kendine yaklaştırır.



$$E_1 > E_2$$

$$\lambda_1 < \lambda_2$$

(Kırmızıya kayma)

Gözücünün $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine etkisi $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine olan etkisinin tam tersidir. Çünkü n orbitali polar ağızları-
lerden π^* orbitaline göre daha az polarizlenir ve
enerji seviyesi düşer. Böylece $n \rightarrow \pi^*$ geçişi daha kısa
dalga boylarına kayar.



$$E_1 < E_2$$

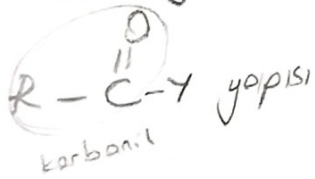
$$\lambda_1 > \lambda_2$$

Ultraviyole kayma

π

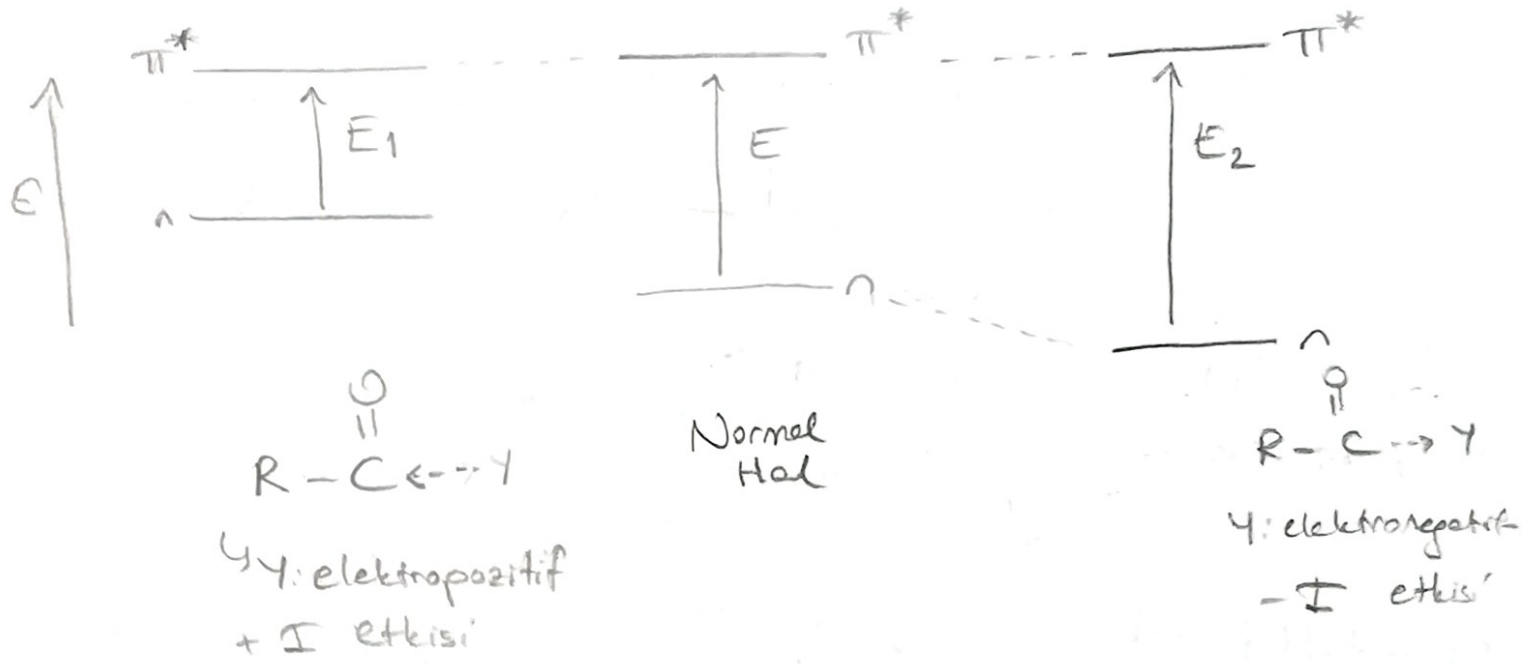
Üzerinde n orbitali bulunan atomlar O, N ve halogen gibi
 e^- negatiflikleri yüksek olan elementlerdir.

2) İndüktif Etki : Herhangi bir grup ya da atomdan dolayı
 σ bağ elektronlarının çekilmesi veya itilmesi olarak tanımlanır.
İndüktif etkinin $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine etkisini karbonil bileşikler
üzerinden inceleyelim;



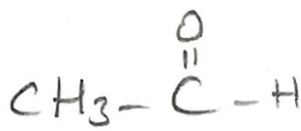
Y: elektronegatif atom yada grupsa sigma bağı e^- daha
kuvvetli çekileceğinden karbonil grubunun pozitifleşmesine neden
olur. Pozitifliği artan C atomu, çift bağ elektronlarını daha
çok çekerek bağın kuvvetlenmesine neden olur. Elektronca fakirleşen
O atomu, üzerinde bulunan serbest e^- çiftlerine (n) daha fazla
çekim kuvveti uygulayarak n elektronlarının enerji seviyesinin
düşmesine neden olurlar. Böylece $n \rightarrow \pi^*$ geçişi daha büyük
enerjiye ihtiyaç duyar. Bu durum geçişin daha küçük
dalga boyunda gerçekleşmesi sonucunu doğurur.

γ grubu e^- sağlayıcı gruplar olabilir. Böyle bir durumda grubun bağlanmış olması n elektronlarının oksijen tarafında daha az çekilmesine sebep olacağından $n \rightarrow \pi^*$ geçişi için enerji miktarı düşerek geçişin gösterdiği dalga boyu yükselecektir.



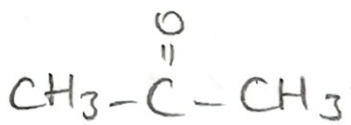
$$E_1 < E < E_2$$

$$\lambda_1 > \lambda > \lambda_2$$



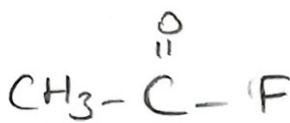
Asetaldehid

λ_{max}
290 nm



Aseton

273 nm



Asetil florür

212 nm

Elektroneg.

$$\text{F} > \text{C} > \text{H}$$

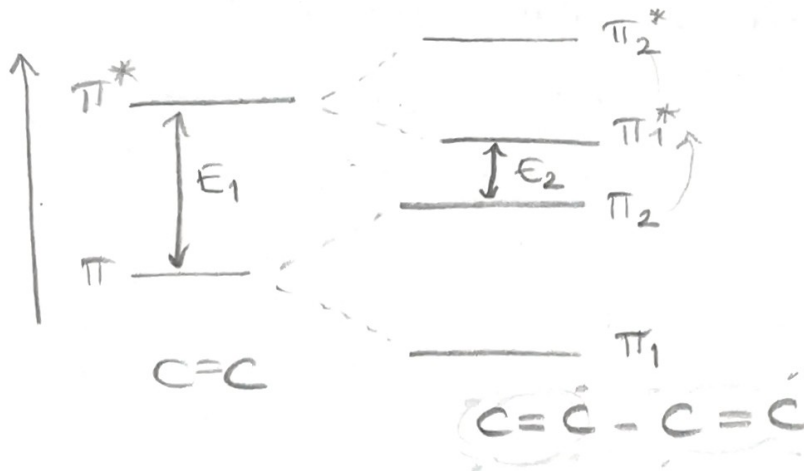
Aromatik hidrokarbonların UV-spektrumlarındaki absorpsiyonları

$\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden ileri gelir.
 182 nm yüksek → 254 nm orta şiddette, 204 nm düşük şiddette.
 Konjuge sistemlerde çift bağ sayısı arttıkça orbital kaynasmaları artar. Dalga boyu büyür.

Birbirine iki yakın atom orbitalinin kaynasmalarından enerji seviyeleri farklı iki molekül orbitali meydana geliyorsa, bir birine yakın iki π molekül orbitalinden de enerji seviyesi farklı iki π molekül orbitali meydana gelir. Benzer şekilde iki π^* molekül karşı-bağ orbitalinde de iki farklı π^* molekül orbitali meydana gelir.

[Buna karşılık birbirinden uzakta olan (izole) iki π molekül orbitalinden iki π^* ve π molekül orbitalleri meydana gelmez] → $C=C-C-C=C$ izole

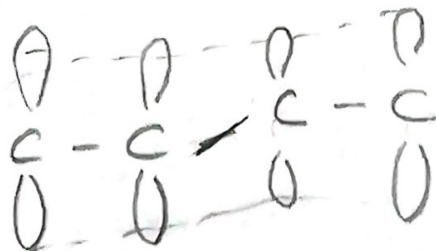
$-C=C-C=C-$ konjuge



CH_2 (etilen)
 ↓
 165 nm

iki etilen molekülü
 birleşirse

$H_2C=CH-CH=CH_2$
 (1,3 bütadien)
 (217 nm)



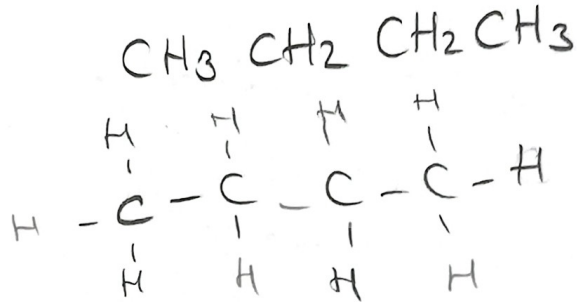
Konjuge çift bağ sayısı

n	λ_{max} (nm)
2	217 nm
3	268
4	304
5	334

Halka büyüklüğünün moleküldeki konjugasyonun önemi ölçüde etilediği ve daha büyük oranda π orbitallerinin kaynasmaları sebebiyle halkalı bileşikler, düz zincirli olanlara göre daha büyük dalga boylarında absorpsiyon yapar.

Ör Asağıda verilen örneklerde bileşiklerin hangi elektron geçişleri yapacaklarını ve bunlardan hangilerinin UV-vis spektrofotometrede gözlenip gözlenmeyeceğini belirtiniz.

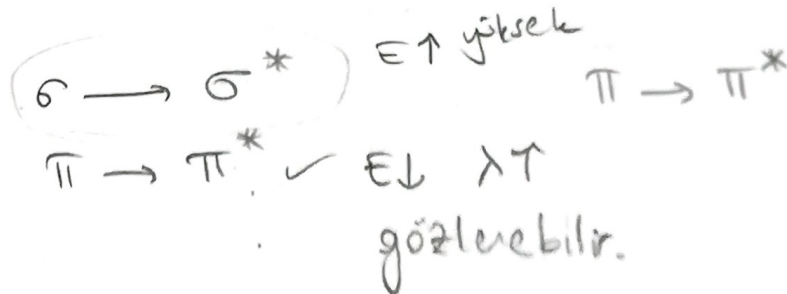
n-bütan



$\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçisi

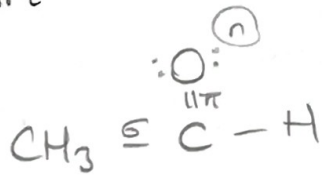
Energisi yüksek düşük dalga boyu nedeniyle pik olarak UV-vis de gözlenmez.

2-büten

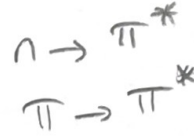


Örnek

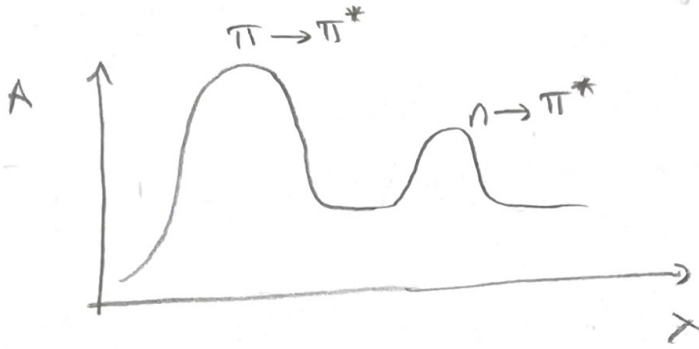
Asetaldehit



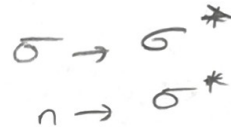
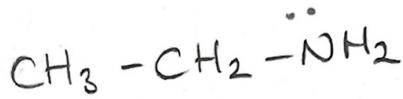
} Yüksek enerjili gözlenmez.



gözlenir.

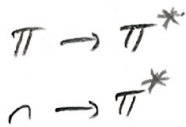


Etil amin

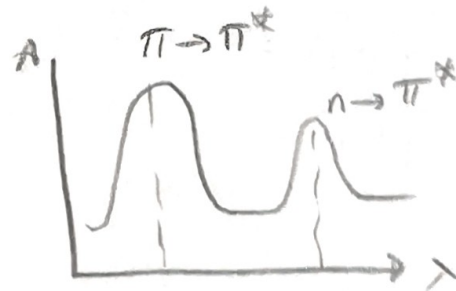
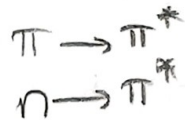
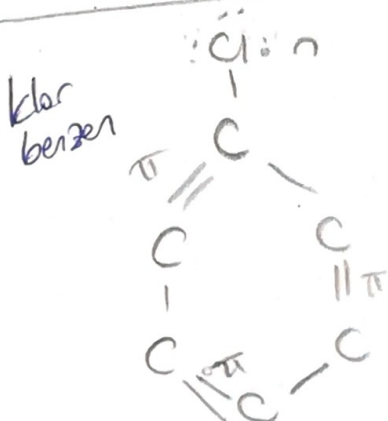


var ama gözlenmez.

Sonuç olarak; bütün bileşiklerde σ (sigma) bağ elektronları mevcuttur. Eğer bileşikte 2 ve 3 lü bağ varsa π bağ ve elektronları vardır. Eğer bir bileşikte bir veya birkaç atom üzerinde ortaklaşmamış e^- çifti varsa n elektronları vardır.



göçürleri UV-Vis 'de gözlenir.



örnek sayfası

KAYNAKLAR:

- Gündüz, T. Enstrümental Analiz, Gazi Kitabevi, 2005
- Skoog, D.A., Holler, F.J., Crouch, S.T. Enstrümental Analiz İlkeleri, Çeviri: Prof. Dr. Esmâ KILIÇ, Hamza YILMAZ, 6. Baskı
- MEGEP, Spektrofotometre, Ankara, 2012
(http://www.megep.meb.gov.tr/mte_program_modul/moduller_pdf/Spektrofotometre.pdf)
- Prof. Dr. Hilmi NAMLI, Spektroskopi Ders Notları, Balıkesir Üniversitesi
(<http://w3.balikesir.edu.tr/~hnamli/>)