

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

96265

FENOL, *p*-BROMFENOL VE  
*p*-NİTROFENOL MOLEKÜLLERİNİN  
MOLEKÜLER ELEKTRONİK  
SPEKTROSKOPİ YÖNTEMİYLE  
İNCELENMESİ

96265

Bekir ÇAKIR  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
FİZİK ANABİLİM DALI  
Konya, 2000

TC YÜKSEKÖĞRETİM KURULU  
DOKÜMANTASYON BÖLÜMÜ

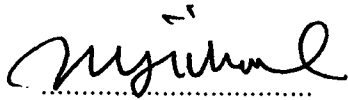
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FENOL, *p*-BROMFENOL VE *p*-NİTROFENOL  
MOLEKÜLLERİNİN MOLEKÜLER ELEKTRONİK  
SPEKTROSKOPİ YÖNTEMİYLE İNCELENMESİ

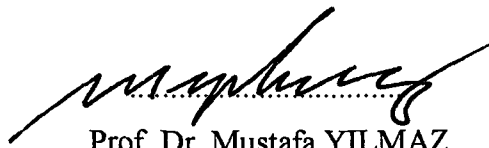
Bekir ÇAKIR

YÜKSEK LİSANS TEZİ  
FİZİK ANABİLİM DALI

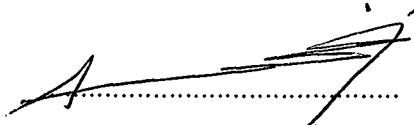
Bu tez 05 / 09 / 2000 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Tarafından Oybirliği/Oyçokluğu ile  
Kabul Edilmiştir.



Prof. Dr. Hüseyin YÜKSEL  
(Danışman)



Prof. Dr. Mustafa YILMAZ  
(Üye)



Yrd. Doç. Dr. Ayhan ÖZMEN  
(Üye)

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### FENOL, *p*-BROMFENOL VE *p*-NİTROFENOL MOLEKÜLLERİNİN MOLEKÜLER ELEKTRONİK SPEKTROSKOPİ YÖNTEMİYLE İNCELENMESİ

**Bekir ÇAKIR**  
Selçuk Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Fizik Anabilim Dalı

**Danışman: Prof. Dr. Hüseyin YÜKSEL**  
2000, 79 sayfa

**Jüri: Prof. Dr. Hüseyin YÜKSEL**  
**Prof. Dr. Mustafa YILMAZ**  
**Yrd. Doç. Dr. Ayhan ÖZMEN**

Bu çalışmada fenol, *p*-bromfenol ve *p*-nitrofenol organik bileşiklerin farklı çözücüler ve değişik konsantrasyonlarda alınan mor ötesi-görünür bölge spektrumları incelendi. Bileşiklerin geçişlerinde etkin elektronik yapısı açıklığa kavuşturuldu.

Genel olarak, çok atomlu moleküllerin elektronik spektrumları ayrıntılarıyla teorik olarak tartışıldı. Elektronik spektrumlar üzerine titreşim geçişi etkilerinin, genel yaklaşımlar altında nasıl olduğu üzerinde çalışıldı. Daha sonra organik bileşiklerin mor ötesi-görünür bölge spektrumlarındaki elektronik geçişleri ve bu geçişlere etki eden faktörler belirlendi.

Beer-Lambert konsantrasyon bölgesi sınırları içinde kalmak koşuluyla fenol, *p*-bromfenol ve *p*-nitrofenol bileşiklerinin mor ötesi-görünür bölgedeki spektrumları alındı ve bunların değerlendirilmesi yapıldı. Alınan spektrumlar üzerinde çözücünün moleküllerin dalgaboyu piklerine olan etkileri araştırıldı ve yorumlandı. Çözücünün polarlığına göre dalgaboyunun kırmızıya kaydığı ve spektrum genliğinin çözücü konsantrasyonu ile doğru orantılı olarak değiştiği belirlendi.

**Anahtar Kelimeler:** Fenol, *p*-bromfenol, *p*-nitrofenol, elektronik spektroskopisi

## ABSTRACT

Mc.S. Thesis

### INVESTIGATION OF FENOL, *p*-BROMFENOL AND *p*-NİTROFENOL MOLECULES BY THE METHOD OF MOLECULAR ELECTRONIC SPECTROSCOPY

**Bekir ÇAKIR**  
Selçuk University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Physics

**Supervisor: Prof. Dr. Hüseyin YÜKSEL**  
2000, 79 Pages

**Jury: Prof. Dr. Hüseyin YÜKSEL**  
**Prof. Dr. Musatafa YILMAZ**  
**Yrd. Doç. Dr. Ayhan ÖZMEN**

In this study, ultraviolet-visible range spectra of phenol, *p*-bromphenol and *p*-nitrophenol samples in different solvents and solvent concentrations have been investigated and electronic structure which is effective on the transitions has been determined.

Generally, the electronic spectra of multi atomic molecules were discussed theoretically in details. Regardless any reference, in general consideration would the effects of vibrational transitions were studied on the electronic spectra. Then the electronic transitions of above mentioned organic compounds in the range of ultraviolet and visible region and parameters that effects those transitions were studied in details.

The spectra of phenol, *p*-bromphenol and *p*-nitrophenol components in the ultraviolet and visible region have been golfer under the condition of Beer-Lambert concentration region and interpretation of the spectra made. The effect of solvent on the wavelength peak of molecules on the spectra have been investigated. It has been determined the wavelength was shifted toward to the red region due to the polarity of solvent and the amplitude of spectrum was changed proportional to the solvent concentration.

**Key Words:** Phenol, *p*-bromphenol, *p*-nitrophenol, electronic spectroscopy.

## ÖNSÖZ

"Fenol, *p*-Bromfenol ve *p*-Nitrofenol Moleküllerinin Moleküler Elektronik Spektroskopi Yöntemiyle İncelenmesi" adlı bu çalışmanın deneyleri S.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Spektroskopi Araştırma Laboratuvarında gerçekleştirilmiş ve çalışma Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur.

Kimyasal maddelerin yapı analizinde kullanılan tekniklerden birisi de spektroskopidir. Moleküler elektronik spektroskopi, organik bileşiklerin konjugasyon derecesi ve aromatikliği hakkında bilgi edinmemizi sağlar. Bu çalışmada organik maddeler olan fenol, *p*-bromfenol ve *p*-nitrofenolün mor ötesi-görünür bölge spektrumları alınarak incelenmiştir.

Çalışmalarım sırasında her türlü teşvik ve fedakarlığı esirgemeyen, bilgi ve becerilerinden yararlandığım danışmanım Sayın Prof. Dr. Hüseyin YÜKSEL'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Deneysel çalışmalarım da her türlü yardımlarını esirgememiş olan, spektrumların alınmasında bilgi ve becerilerinden yararlandığım, Yrd. Doç. Dr. Ayhan ÖZMEN'ne, Arş. Gör. Yusuf YAKAR'a ve Arş. Gör. M. Özgür SEZER'e teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca değerli bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım Sayın Prof. Dr. Mustafa YILMAZ' a teşekkür ederim.

Bu çalışmalarım sırasında görevli olduğum S.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nün ve Organik Kimya Anabilim Dalı elemanlarına ve S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü idarecilerine teşekkürü bir borç bilirim.

Uzun çalışma sürecinde bana destek olan aileme ve arkadaşlarıma sevgi ve saygılarımı sunarım.

Bekir ÇAKIR

Temmuz 2000, Konya

## İÇİNDEKİLER

ÖZET .....	iii
ABSTRACT .....	iv
ÖNSÖZ .....	v
1. GİRİŞ .....	1
2. MOLEKÜLER ELEKTRONİK SPEKTRUM TEORİSİ .....	3
2.1 Çok Atomlu Moleküllerin Elektronik Spektrumları, Beer-Bouger-Lambert Yasası .....	7
2.2 Elektronik Geçişlerin Sınıflandırılması .....	10
2.3 Titreşim Geçişleri, Franck-Condon Prensibi .....	13
2.4 Elektronik-Titreşim Geçişlerinin Dönme İnce Yapısı .....	16
2.5 Elektronik Geçişleri Etkileyen Faktörler .....	19
2.5.1 Konjuge Etkisi .....	19
2.5.2 Rezonans Etkisi .....	20
2.5.3 İndüktif Etki .....	21
2.5.4 Çözücü Etkisi .....	21
2.6 Fotoelektrik Spektrometre .....	22
2.6.1 Radyasyon Kaynağı .....	23
2.6.2 Monokromatör .....	23
2.6.3 Fotometre .....	24
2.6.4 Numune Bölgesi .....	24
2.6.5 Detektör Bölgesi .....	25
2.6.6 Numune .....	25
3. ORGANİK BİLEŞİKLERİN SOĞURMA ÖZELLİKLERİ .....	27
3.1 $\sigma$ -Elektronu İçeren Bileşikler .....	27
3.2 $n$ -Elektronu İçeren Bileşikler .....	27
3.3 $\pi$ -Elektronu İçeren Bileşikler .....	28
3.3.1 Etilenik Kromofor .....	28
3.3.2 Asetilenik Kromofor .....	33

3.3.3	Karbonil Kromoforlar .....	33
3.3.3.1	Doymuş Ketonlar ve Aldehidler .....	34
3.3.3.2	$\alpha$ -Diketonlar ve $\alpha$ -Ketoaldehidler .....	35
3.3.3.3	$\beta$ -Diketonlar .....	36
3.3.3.4	$\alpha,\beta$ -Doymuş Ketonlar ve Aldehidler .....	37
3.3.3.5	Karboksilik Asitler .....	41
3.3.3.6	Esterler ve Laktonlar .....	42
3.3.3.7	Amitler ve Laktamlar .....	42
3.3.4	Azomethinler ve Oksimler .....	43
3.3.5	Nitriller ve Azo Bileşikler .....	43
3.3.6	Bileşiklere Azot(N) ve Oksijen(O) Bağlanması .....	44
3.3.7	Çok Bağlı Sülfür Gruplar .....	44
3.3.8	Benzen Kromoforu .....	45
3.3.9	Farklı Atomlu Bileşikler .....	53
4.	METARYAL VE METOD .....	57
5.	DENEY SONUÇLARI ve TARTIŞMA .....	58
5.1	Fenol .....	58
5.2	<i>p</i> -Bromfenol .....	61
5.3	<i>p</i> -Nitrofenol .....	62
5.4	Sonuçlar .....	65
6.	KAYNAKLAR .....	67
7.	EKLER .....	69
EK-1	Osilatör Kuvvet .....	69
EK-2	Bazı Organik Bileşiklerin Spektrumları .....	72

## 1.GİRİŞ

Spektroskopi, elektromanyetik dalgaların madde ile etkileşmesini inceleyen bilim dalıdır. Elektromanyetik dalgalar özellikleri bakımından aynı olmasına rağmen enerji, frekans ve dalga boyuna göre farklılıklar gösterdiğinden çeşitli spektroskopi teknikleri gelişmiştir. Rezonans Spektroskopisi, Mikrodalga Spektroskopisi, X-Işınları Spektroskopisi, Infrared ve Raman Spektroskopisi, Atom ve Moleküllerin Elektronik Spektroskopisi, Mössbauer Spektroskopisi vb. çok kullanılan spektroskopi teknikleridir.

Mor ötesi ışınlar, elektromanyetik spektrumda x-ışınları ile görünür bölge arasına düşer, dalgaboyları 10 nm-400 nm arasındadır. 10-200 nm arasında kalan bölgeye uzak mor ötesi, 200-400 nm arasında kalan bölgeye ise sadece mor ötesi veya yakın mor ötesi bölge denir.

Mor ötesi spektrumu, soğurma şiddetinin soğurma dalga boyuna(veya frekansa) göre değişimidir. Soğurma şiddet birimi olarak molar soğurmanın kullanılması soğurma türlerine işaret ettiği için birtakım avantajlara sahiptir. Bütün organik bileşikler mor ötesi ışınlarını soğururlar. Bununla beraber bir kısmı çok küçük dalgaboylarında ışınları yaptıklarından sadece 200 nm den yukarıda soğurma yapan organik bileşiklerin mor ötesi analizinin pratik değeri vardır (Suzuki 1967).

Mor ötesi(ultraviyole) ve görünür bölge spektrumunda moleküler soğurma molekülün elektronik yapısına bağlıdır. Soğurulan enerji kuantumludur ve soğurma taban durumdaki orbitallerden daha yüksek enerjili orbitallere geçişi ile sonuçlanır. Her bir elektronik düzey üzerine titreşim düzeyleri ve her titreşim düzeyi üzerine dönme düzeyleri bindiğinden elektronik uyarma titreşim ve dönme uyarmasına da yol açar ve sonuçta ince bir mor ötesi soğurma çizgisi yerine, geniş bir mor ötesi soğurma bandı elde edilir. Mor ötesi spektrumu, moleküldeki pek çok elektronik geçiş karşılık gelen ve çoğu kez biri diğerinin bir bölümüyle veya tümüyle altında kalmış soğurma bantlarından oluşur. Bu durum özellikle organik bileşiklerin polar çözeltilerinde, sıvılarda ve katılarda gözlenir. Apolar çözeltilerde ve buhar fazında ise daha ince spektrum bantları elde edilir (Silverstein1991).

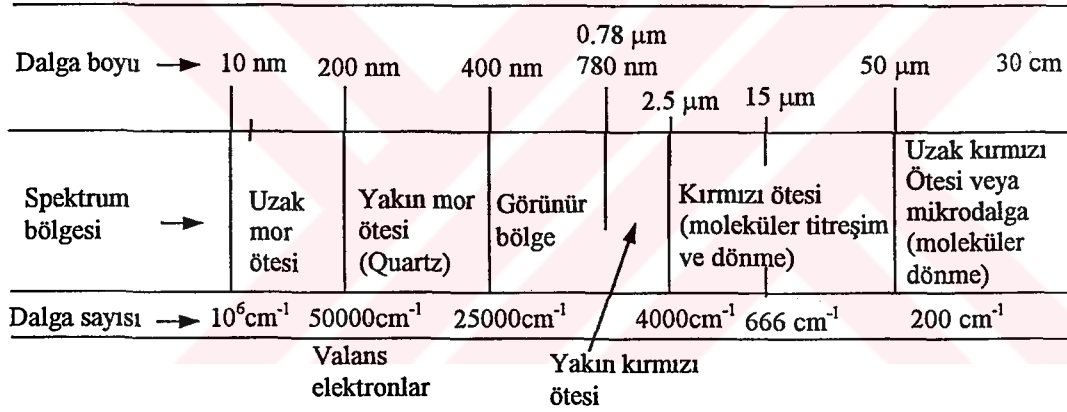


Spektroskopi yöntemi ile atom ve molekülün yapısını, enerji seviyelerini ve bu seviyeleri karakterize eden fiziksel niceliklerini öğrenmek mümkündür. Elektronik spektroskopi, organik moleküllerin konjugasyon derecesi ve aromatikliği hakkında bilgi verir. Yine mor ötesi analizi ile konjuge dienler, izole dienlerden ayrılabilirdiği gibi çift bağların sayısı da bulunabilir (Erdik1993).

Bu çalışmada mor ötesi ve görünür bölge spektroskopisi (elektronik spektroskopi) ile moleküllerin elektronik dağılımını ve elektronik spektrumunu etkileyen faktörler araştırılmıştır. Fenol( $C_6H_5OH$ ), *p*-bromfenol( $C_6H_4OHBr$ ) ve *p*-nitrofenol( $C_6H_4OHNO_2$ ) moleküllerinin n-hekzan( $CH_3(CH_2)_4CH_3$ ), etil eter( $C_2H_5OC_2H_5$ ), etil alkol( $C_2H_5OH$ ) ve saf su( $H_2O$ ) gibi değişik çözücüler içerisinde farklı konsantrasyonlarda mor ötesi spektrumları alınmış ve teori kısmında elde edilen bilgiler ışığında tartışılarak spektrumlarda oluşan elektronik geçişler belirlenmiştir.

## 2. MOLEKÜLER ELEKTRONİK SPEKTRUM TEORİSİ

Elektromanyetik spektrum içinde mor ötesi bölgesi Şekil.1 de görülmektedir. Mor ötesi bölgesindeki dalga boyları genellikle nm ( $1 \text{ nm} = 10^{-7} \text{ cm}$ ) veya Angstrom ( $\text{Å}^0$ ) ( $1 \text{ Å}^0 = 10^{-8} \text{ cm}$ ) ile ifade edilir. Bununla birlikte dalgaboyu yerine dalga sayısı  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ;  $\text{cm}^{-1} = 10^7 / \text{nm} = 10^8 / \text{Å}^0$ ) ile ifade edildiği de olur. Yakın mor ötesi (quartz) (200-400 nm) bölgesi için atmosfer geçirendir. Atmosfer soğurması 200 nm yakınlarında başlar ve uzak mor ötesi bölgesinin alt sınırları olan kısa dalga boyu bölgesine kadar genişler.



Şekil.1 Elektromanyetik spektrum bölgeleri.

Bir molekülün toplam enerjisi; elektronik enerjisi  $E_{\text{elek}}$ , titreşim enerjisi  $E_{\text{tit}}$  ve dönme enerjisi  $E_{\text{dön}}$  nin toplamına eşittir.

$$E = E_{\text{elek}} + E_{\text{tit}} + E_{\text{dön}} \quad (1)$$

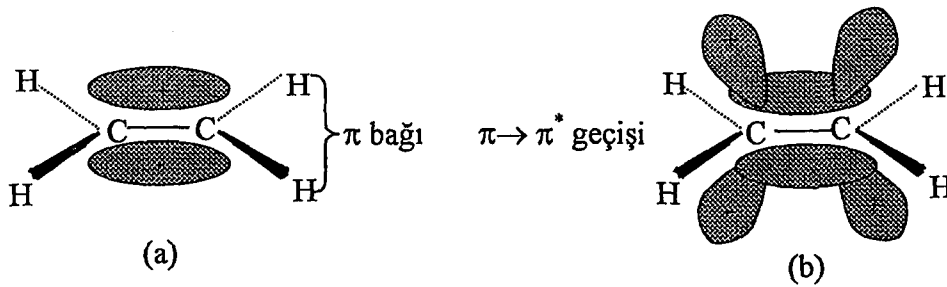
Bu enerjilerin büyüklük sırası

$$E_{\text{elek}} > E_{\text{tit}} > E_{\text{dön}}$$

biçimdedir. Mor ötesi bölgesinde soğurulan enerji moleküldeki valans elektronların geçişlerini sağlar ve molekülün elektronik enerjisinde değişimler oluşur. Bu geçişler dolu olan moleküler orbitalden (genellikle bağ yapmayan p veya bağ yapan  $\pi$ -orbital) daha yukarıdaki enerji orbitaline (karşıt bağ  $\pi^*$  ve  $\sigma^*$ ) bir elektron uyarılmasıyla oluşur. Böylece  $\pi$ -bağ orbitalinden karşıt bağ  $\pi^*$  orbitaline olan elektron geçişi  $\pi \rightarrow \pi^*$  ile gösterilir.

Karşıt bağ orbital kavramı etilenik mor ötesi soğurmasını göz önüne alarak açıklanabilir. Taban durumdaki etilenik çift bağ  $\sigma$  ve  $\pi$  elektronlarının bağ çiftinden oluşmaktadır. 165 nm yakınlarında mor ötesi radyasyon soğurmasında,  $\pi$  elektronların bağ çifti bir sonraki daha yüksek enerji orbitaline, karşıt bağ  $\pi$ -orbitaline yükselmektedir. Taban ve uyarılmış durumda  $\pi$ -elektronu tarafından işgal edilen orbitaller Şekil.2 deki diyagram üzerinde gösterilmektedir.

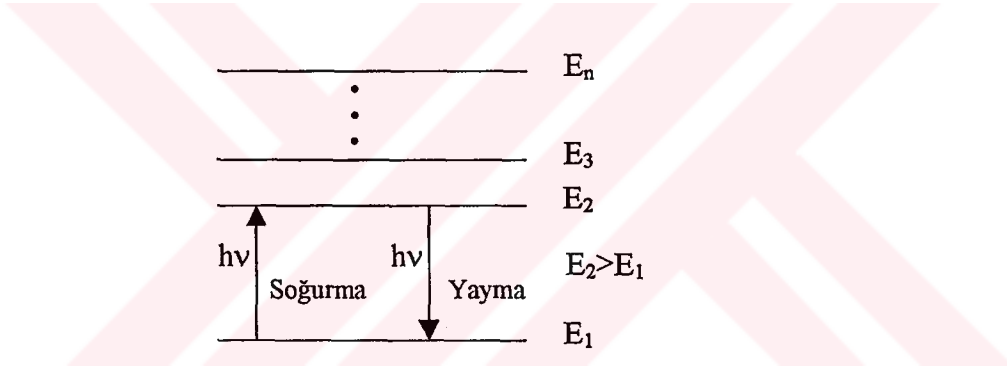
Karanlık bölgeler elektron şiddetinin maksimum olduğu bölgeleri göstermektedir. Karşıt bağ  $\pi$ -elektronunun C-C bağının kuvvet sabitine önemli ölçüde katkıda bulunmadığı Şekil.2 den görülebilir. Gerçekte Şekil.2 geri kalan uyarılmamış  $\pi$ -elektronunun bağ kuvvetini reddeder, olefinik bağı (çekim bağı) uyarılmış durumda önemli ölçüde tek bağ özelliğine bağlıdır(Silverstein1991).



**Şekil.2**  $\pi$  ve  $\pi^*$  orbitalleri. (a)  $\pi$ - bağ orbitali. Bağ orbitalini işgal eden  $\pi$  elektronları. Bir  $\pi$  orbital bağ molekül düzleminde nodal bir düzleme sahiptir. (b) karşıt bağ  $\pi^*$  orbitali. Bağ orbitalinde ve karşıt bağ orbitalinde  $\pi$  elektronu. Bir karşıt bağ orbitali  $\pi^*$ , molekül düzlemine dikey ve nodal bir düzleme sahiptir. Karbon- karbon(C-C) bağı yapıyı iki eşit kısma böler.

Moleküler spektroskopinin temeli Bohr postülalarının ikisi üzerine kurulmuştur.

- i) Atom veya molekül bir radyasyon soğurmaz veya yaymazsa enerji düzeylerinin durumunda değişiklik olmaz. Bu enerji düzeyleri Şekil.3 de görüldüğü gibi  $E_1, E_2, \dots, E_n$  kesiklidir.
- ii) Atom veya molekül yeteri kadar enerji soğurduğunda bir alt durumdan üst duruma, enerji yaydığına ise bir üst durumdan alt duruma geçer. Soğurulan veya yayılan  $h\nu$  enerji kuantumu sistemin enerjisindeki  $\Delta E$  kadarlık değişime eşittir. Böylece enerji kuantumu  $h\nu$  iki enerji düzeyi arasındaki farka eşit olduğu durumda radyasyon soğurulması veya yayılması gerçekleşir.



Şekil.3 Bir atom veya molekülde kesikli elektronik enerji düzeyleri.

Böyle bir elektronik geçişte soğurulan enerji( $\Delta E$ ), frekans( $\nu$ ), dalgaboyu( $\lambda$ ) ve geçişte oluşan radyasyon dalga sayısı ( $\bar{\nu}$ ) arasındaki ilişki

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu = h\frac{c}{\lambda} = h\bar{\nu}c \quad (2)$$

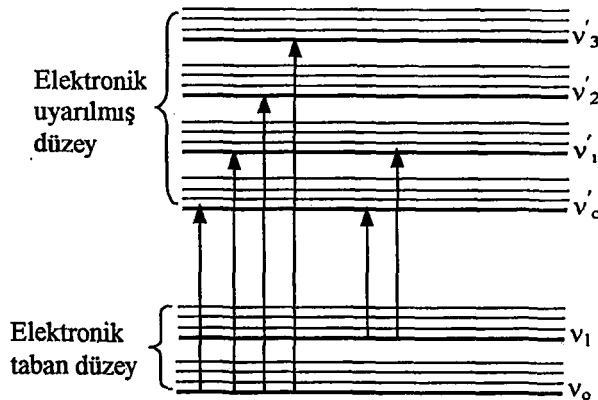
ile verilir. Burada  $c$  ve  $h$  sırasıyla ışık hızı ve planck sabitidir. Denk.2 de  $h$  ve  $c$  nin sayısal değerleri yerine konursa,

$$\Delta E \approx 120000 \bar{\nu} \quad (3)$$

olur. Burada  $\Delta E$  mol başına kilojoule(kJ) ve  $\bar{\nu}$   $\text{cm}^{-1}$  ile ifade edilir. Radyasyon enerjisi ile dalga sayısı arasındaki ilişki lineerdir.  $1 \text{ cm}^{-1} = 11,96 \text{ J/mol}$  veya  $1,24 \text{ eV}$  değerindedir.

Soğurulan enerji taban seviye ile uyarılmış seviye arasındaki enerji farkına bağlıdır. Seviyeler arasının daha yakın olması soğurulan dalga boyunun daha büyük olması demektir. Uyarılacak düzey için gerekli enerjiden fazla olan enerji molekülün iyonizasyonu veya ayrılma ile sonuçlanabileceği gibi fazlalık enerjisi ısı ya da ışınım olarak tekrar yayınlanabilir. Işınım şeklindeki enerji salınmasına floresans veya fosferesans denir.

Mor ötesi enerji kuantumlu olduğu için bir elektronik geçişten kaynaklanan soğurma spektrumun kesikli çizgilerden oluşması beklenir. Ama elektronik soğurmada dönme ve titreşim alt seviyelerinin tümü etkili olduğunda kesikli çizgi elde edilmez. Ancak gaz halindeki basit bir molekülün spektrumları ince soğurma pikleri verir. Her bir pik elektronik taban durumdaki titreşim ve dönme seviyelerinin kombinasyonundan uyarılmış durum kombinasyonuna geçişe karşılık gelir. İki ayrı titreşim düzeyi arasındaki titreşim geçişleri Şekil.4 de şematik olarak gösterilmiştir. Şeklin sol kısmında elektronik taban durumdaki bir molekül için sıfır titreşim düzeyinden gerçekleşen geçişler gösterilmektedir.



**Şekil.4** İki atomlu bir molekülde elektronik ve titreşim enerji düzeyi diyagramı.

Çok sayıda atom içeren kompleks moleküllerde, titreşim alt seviyelerinin çokluğu ve bu seviyeler arasındaki mesafelerin birbirine yakınlığı kesikli bantların birleşimine neden olur ve böylece soğurma bantları veya bant zarfları elde edilir.

Soğurma bandının temel özellikleri onun spektrumundaki konumu ve şiddetidir. Soğurma konumu radyasyon dalgaboyuna karşılık gelir. Bu dalgaboyu bir elektronik geçiş için ihtiyaç duyulan enerjiyi gösterir. Soğurmanın şiddeti geniş ölçüde iki etkene bağlıdır. Taban durumdan uyarılmış duruma yükselen elektronik sistem ve radyasyon enerjisi arasındaki olasılık uyarılmış düzeyin polaritesidir. Geçiş momenti(geçiş dipol momenti) geçiş sırasında oluşan elektronik yük dağılımındaki yüklerle orantılıdır. Geçiş olasılığı geçiş momentinin kare köküyle orantılıdır (Atkins1983). Elektronik geçiş, geçiş dipol momentinde büyük bir değişime neden olduğu zaman soğurma şiddetli olur.  $\epsilon_{\max} > 10^4$  lü soğurmada soğurma şiddeti yüksektir.  $\epsilon_{\max} < 10^3$  değerlerine karşılık gelen soğurma şiddeti küçüktür. Düşük olasılıklı geçişler “yasak” geçişlerdir. Soğurma şiddeti geçirgenlik T (transmittance) ile ifade edilir ve

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (4)$$

ile tanımlanır. Buradaki  $I_0$  radyasyonun numuneye çarpmadan önceki şiddeti, I radyasyonun numuneyi geçtikten sonraki şiddetidir.

## 2.1 Çok Atomlu Moleküllerin Elektronik Spektrumları,

### Beer-Bouger-Lambert Yasası

Çok atomlu moleküllerin elektronik spektrumları karmaşıktır. Bu yüzden çok atomlu moleküller genellikle çözücü içinde çalışılmaktadır. Moleküller arasındaki çarpışmaların sonucu olarak bantların dönme yapısı netlik kazanmaz. Zayıf bir şekilde etkileşen çözücüler (hidrokarbonlar gibi), bantların titreşim yapısını hala gösterebilir. Etkileşen çözücülerde bu durum kaybolur, böylece titreşim ve dönme yapılarının kaybolduğu durumlardaki spektrumları incelenilir (Suziki 1967). Bu

durumda soğurma bantlarının genişliği ile ilgilenilir. Maksimum soğurmanın konumu net olmayan titreşim ve dönme geçişlerinin sebep olduğu yapıya güçlü bir şekilde bağlıdır. Diğer bir sadeleştirme de özellikle organik moleküllerde spektrumun belirli bir bölgesinde soğurmanın moleküldeki belirli atom gruplarını içine alan geçişlerin tanımlanabilmesidir. Bir grup olarak, bir kromofor bir molekülde çok sayıda farklı tipte olabilir ve aynı dalga sayısı hakkında bir soğurma bandının yükselmesini verir. Bunun anlamı moleküllerin spektrumlarının basit bir tartışması, onların kromoforları üzerine dayanabilir ve pertürbasyonlar diğer grupların görünümüne neden olur.

Küçük moleküllerde bütün moleküllerin simetrisi göz önüne alınmaz. Çünkü elektronik uyarılma bütün yapıyı içine almaktadır. Bu durumda seçim kuralları moleküler simetri grupları cinsinden ifade edilmelidir. İndirgenebilir temsiller, bilinen elektrik dipol moment operatörleri ile ölçülürse, seçim kuralları direk çarpım kuralları cinsinden ifade edilebilir. Örnek olarak, tek elektronu  ${}^2A_1$  terim sembolü ve  $b_2^2$ ,  $a_2^2$ ,  $a_1^2$  gösterimine sahip  $NO_2$  molekülü göz önüne alınabilir. Bu molekül  $C_{2v}$  simetrisine sahiptir (Atkins 1983).  $C_{2v}$  de dipol moment operatörü  $A_1+B_1+B_2$  ile ölçülür (z, x ve y bileşenlerine karşılık gelir). Bu taban durumdan  ${}^2A_1$ ,  ${}^2B_1$  ve  ${}^2B_2$  düzeyine olan geçişler x, y ve z yönlerine paralel polarize olmuş elektrik vektörüyle ifade edilebilir. Bu düzeylere uyarılma moleküldeki elektronların yeniden düzenlenmesini kapsadığı için her elektronik geçiş hassas titreşim yapıları ile aynı anda gerçekleşir. Normal düzende daha üstteki birinci terim ve daha düşük olan ikinci terim olarak yazılacaktır. Bu durumda ok yönleri  $A \rightarrow x$  yaymayı veya  $A \leftarrow x$  soğurmayı gösterir. Eğer simetri etiketi verilmezse taban durum genellikle x ile gösterilir. Uyarılan durumlarda A, B, C ile ifade edilir. Nicel tartışmada bir spektral çizginin şiddetinin ölçülmesine ihtiyaç vardır.

Geçiş momenti teorik bir özelliktir ve şiddeti Beer-Lambert yasasıyla ölçülebilir. Beer-Lambert yasası

$$I = I_0 e^{-\alpha C \ell} \quad (5)$$

ifadesi ile verilir. Burada  $I_0$  ışığın  $\ell$  yolunu almadan önceki şiddeti,  $I$ ,  $\ell$  yolunu aldıktan sonraki şiddeti,  $\ell$  ışığın aldığı yol, C çözeltinin konsantrasyonu ve  $\alpha$

parametresi frekansa bağılı soğurma katsayısıdır. Soğurma katsayısı  $\ln(I/I_0)$  durumunda ölçülebilir. Molar soğurma katsayısı ( veya söndürme katsayısı)  $\epsilon = \alpha / \ln 10$  aynı zamanda yaygın olarak karşılaşılr.  $A = \alpha C \ell$  çarpanı numunenin soğurması (bazen optiksel yoğunluğu) olarak bilinir. Beer-Bouger-Lambert kanununun diğler bir şekli

$$\epsilon C \ell = A = \log(I_0/I) \quad (6)$$

$\alpha$  ve  $\epsilon$  niceliklerini bulmak için kullanılır.

Soğurma katsayısı ve soğurma gelen ışığın frekansına bağılıdır. Toplam geçiş şiddeti, şiddetin ölçüldüğü frekans bölgesi üzerinden soğurma katsayısının integraline eşittir. Bu durumda A

$$A = \int \alpha dv = c \int \alpha d\bar{\nu} \quad (7)$$

integrali ile ifade edilir. Burada A integre olmuş soğurma katsayısıdır. A geçiş momenti ile ilgilidir ve

$$A = \left( \frac{\pi \nu_{fi}}{3 \epsilon_0 \hbar c} \right) L |\bar{\mu}_{fi}|^2 \quad (8)$$

dir. A gözlenebilir ve  $\bar{\mu}_{fi}$  hesaplanabilir ile ilgileneceğiz. soğurmanın teorik analizi ile ilgilendiğimizde ölçülen soğurmadan  $\bar{\mu}_{fi}$  tahmin edilebilir. Eğer geçişlerden  $\bar{\mu}_{fi}$  yi tahmin edebilirsek, A değerini de belirleyebiliriz. Bazen osilatör kuvveti cinsinden geçiş momentini ifade etmek daha uygundur. Ek-1 de verilen bağıntılardan yararlanılarak

$$f = \left( \frac{4 \pi m_e \nu_{fi}}{3 e^2 \hbar} \right) |\bar{\mu}_{fi}|^2 \quad (9)$$

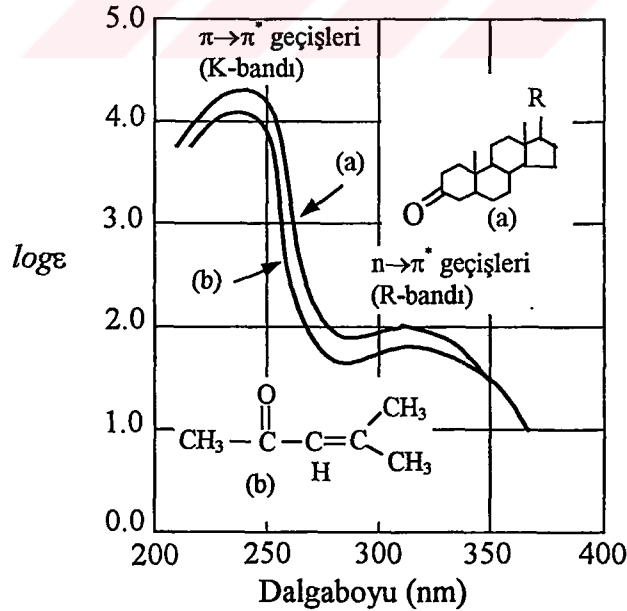
bulunur.



## 2.2 Elektronik Geçişlerin Sınıflandırılması

Mor ötesi bölgesinde, moleküllerin soğurma özellikleri elektronik geçişlere bağlıdır. Bu geçişlere çevre(çözücü) etki eder. Mor ötesi bölgesindeki elektronik yapı ve geçişler özet olarak Çizelge.1 de gösterilmektedir.

Mor ötesi spektrumların gösteriminin ( $\lambda$  ya karşı  $\log \epsilon$ ) grafikleri Şekil.5 de gösterilmektedir. Örnek modelin spektrumu daha kompleks steroidin spektrumuna oldukça yakın mesitiloksit  $\{(CH_3)_2C=CHCOCH_3\}$  bileşiğidir. Normal olarak moleküler yapının kompleksliğinin artması NMR da artan spektral karmaşıklıkla sonuçlanır. Şekil.5 UV spektrumlarında bunun gerekli olmadığını göstermektedir. Farklı geçişlerin oluştuğu durumlar Şekil.6 da özetlenmiştir. Enerji değişimleri ölçekte gösterilmez iken bunlar kolaylıkla geçişlerden görülebilir. Örneğin  $n \rightarrow \pi^*$  geçişi  $\pi \rightarrow \pi^*$  ve  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  geçişlerinden daha az enerjiye ihtiyaç duyar (Silverstein 1991, Jaffe 1962).



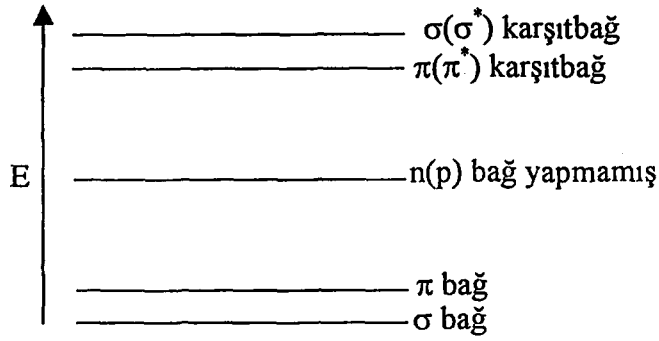
Şekil.5 İki bileşiğin mor ötesi spektrumu. (a) Cholesta-4-ene-3-one, (b) mesitiloksit .

Çizelge.1 Elektronik yapı ve geçişlerin özeti

Elektronik yapı	Numune	Formülü	Elektronik geçişler	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon_{\max}$ (lt/mol.cm)	Bant <sup>a</sup>
$\sigma$	Etan	CH <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	135	-	-
n	Su	H <sub>2</sub> O	$n \rightarrow \sigma^*$	167	7 000	-
	Metanol	CH <sub>3</sub> OH	$n \rightarrow \sigma^*$	183	5 00	-
	1-Hekzanetil	CH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	$n \rightarrow \sigma^*$	224	126	-
	n-Butilyodid	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -I	$n \rightarrow \sigma^*$	257	486	-
$\pi$	Etilen	CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	$\pi \rightarrow \pi^*$	165	10 000	-
	Asetilen	CH=CH	$\pi \rightarrow \pi^*$	173	6 000	-
$\pi$ ve n	Aseton	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=O	$\pi \rightarrow \pi^*$	150	-	-
			$n \rightarrow \sigma^*$	188	1 860	-
			$n \rightarrow \pi^*$	279	15	R
$\pi$ - $\pi$	1,3-Butadiyen	CH <sub>2</sub> =CH-CH=CH <sub>2</sub>	$\pi \rightarrow \pi^*$	217	21 000	K
	1,3,5-Hekzatriyen	CH <sub>2</sub> =CHCH=CHCH=CH <sub>2</sub>	$\pi \rightarrow \pi^*$	258	35 000	K
$\pi$ - $\pi$ ve n	Asroliyen	CH <sub>2</sub> =CH-CHO	$\pi \rightarrow \pi^*$	210	11 500	K
			$n \rightarrow \pi^*$	315	14	R
Aromatik $\pi$	Benzen	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	$\pi \rightarrow \pi^*$	180	60 000	E <sub>1</sub>
			$\pi \rightarrow \pi^*$	200	8 000	E <sub>2</sub>
			$\pi \rightarrow \pi^*$	255	215	B
Aromatik $\pi$ - $\pi$	Stiren	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH=CH <sub>2</sub>	$\pi \rightarrow \pi^*$	244	12 000	K
			$\pi \rightarrow \pi^*$	282	450	B
Aromatik $\pi$ - $\sigma$	Toluen	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	$\pi \rightarrow \pi^*$	208	2 460	E <sub>2</sub>
			$\pi \rightarrow \pi^*$	262	174	B
Aromatik $\pi$ - $\pi$ ve n	Asetofenon	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COCH <sub>3</sub>	$\pi \rightarrow \pi^*$	240	13 000	K
			$\pi \rightarrow \pi^*$	278	1 110	B
			$n \rightarrow \pi^*$	319	50	R
Aromatik $\pi$ -n	Fenol	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	$\pi \rightarrow \pi^*$	210	6 200	E <sub>2</sub>
			$\pi \rightarrow \pi^*$	270	1 450	B

<sup>a</sup>R bandı, K bandı, B bandı, benzenoid, E bandı Etilenik(Silverstein1991).

Karbonil veya nitro grubu gibi tekli kromoforik grupların  $n \rightarrow \pi^*$  geçişleri (R-bantları) yasak geçişlerdir ve buna karşılık gelen bantlar genellikle 100 den daha



Şekil.6 Elektronik geçiş seviyeleri.

küçük olan molar soğurganlık,  $\epsilon_{\max}$  (lt/mol.cm) ile karakterize edilir. Bu geçişler çözücü polaritesinin artmasıyla gözlenen maviye kayma (hypsokromik) ile karakterize edilir. Bu geçişler sık sık moleküler yapıdaki değişiklikler daha kısa dalga boylarında ilave bantları tanıtırken spektrumla değişmeden kalır. İlave bantlar onların görünümünü oluştururken,  $n \rightarrow \pi^*$  geçişi daha uzun dalga boylarına kayar. Fakat daha şiddetli bantlar tarafından örtülebilir (Suzuki 1967).

$\pi \rightarrow \pi^*$  geçiş bantları (K-Bantları) moleküllerin spektrumlarında görünürler ve butadien veya mesitiloksit gibi konjuge yapıya sahiptir. Böyle soğurmalar aynı zamanda stirene, benzaldehid veya asetofenon gibi kromoforik substitüente sahip aromatik moleküllerin spektrumlarında görülür.  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişleri daha yüksek molar absorptivite ile,  $\epsilon_{\max} > 10^4$  karakterize olunur.

İki veya daha çok konjuge sistemlerin  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişleri (K-Bantları) çözücü polaritesini değiştiren etkiyle gözlenirken enone sistemlerin  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerinden ayırt edilebilir. Dione ve Poliene sistemlerin  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişleri özellikle çözücü polaritesine cevap vermez. Enonelerin soğurmalarına karşılık yine de kırmızıya kayma (bathochromic) gözlenir, sık sık şiddet artışı olur ve çözücü polaritesi artar (Stern 1971). Kırmızıya kayma tahmini olarak dipol-dipol etkileşimi ve hidrojen bağına eşlik eden uyarılmış durumun enerji seviyesindeki bir azalmadan oluşur.

B-bantları(benzenoid bantlar) aromatik veya farklı aromatik moleküllerin spektrumlarının özelliğidir. Benzen 230 nm ve 270 nm arasında yakın mor ötesi

bölgesinde çoklu ince yapı piklerini içeren bir soğurma bandını gösterir. İnce yapı elektronik geçişlere eşlik eden titreşim alt seviyelerden kaynaklanır.

Bir kromoforik grup aromatik halkaya tutturulduğunda B-bantları daha şiddetli  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerine göre daha uzun dalga boylarında gözlenir. Örneğin stirene  $\lambda_{\max}=244$  nm ( $\epsilon_{\max}=12\ 000$ ) de  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişine ve  $\lambda_{\max}=282$  nm ( $\epsilon_{\max}=450$ ) de B-bandına sahiptir (Silverstein 1991).  $n \rightarrow \pi^*$  geçişler de  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerini içeren (B-bantlarını içeren) bileşiğin spektrumunda gözlenirken,  $n \rightarrow \pi^*$  geçişi daha uzun dalga boylarına (kırmızıya) kayar. Bu bantların karakteristik ince yapısı substitüe edilmiş aromatiklerin spektrumlarında kaybolabilir.

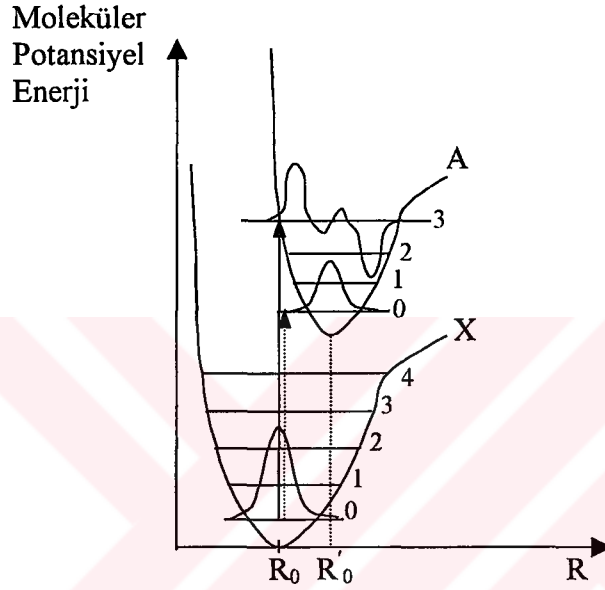
B-bantlarına benzeyen E-bantları(etilenik bantlar) aromatik yapıların özellikleridir. Benzenin  $E_1$  ve  $E_2$  bantları sırasıyla 180 nm ve 200 nm de gözlenir. Doymuş grup(auxochromik) substitüentleri yakın mor ötesi bölgesinde  $E_2$  bandını gösterir, çoğu durumlarda  $E_2$  bandı 210 nm üzerindeki dalga boylarında görünmemesine rağmen doymuş grup substitüenti de elektron çiftine sahip olan farklı atomlar halkanın  $\pi$ -elektron sistemindeki bu elektronları paylaşırlar. Böylece  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişleri kolaylaşır ve  $E_2$  bantlarının kırmızıya kaymasına neden olur.  $E_2$  bantlarının molar soğurma katsayı değerleri genellikle 2000 ile 14000 arasında değişir.

Doymuş grupların substitüentleri sonucu olarak  $E_2$ -bantlarının görünmesiyle, B-bantları daha büyük dalga boylarına kayar ve sık sık şiddetleri artar. Daha kompleks konjuge kromoforik substitüentten oluşan benzilideneaseton gibi moleküller E- ve K-bantlarına sahip spektrumlar oluştururlar, B-bantları K-bantlarının yerini almasıyla örtülür.

### 2.3 Titreşim Geçişleri, Franck-Condon Prensibi

Bir elektron uyarıldığı zaman, farklı dağılımlar içerisinde hareket eder ve çekirdek üzerinde farklı bir kuvvet meydana getirir. Çekirdek daha canlı bir titreşim hareketine zorlanır. Böylece elektronik geçişler titreşim geçişleriyle aynı anda

oluşur. Bu geçişler titreşim(vibronik) geçişleri olarak adlandırılır ve soğurma spektrumunda çok sayıda çizgilerden oluşur. Uyarılan titreşimlerin analizlerinden çekirdeklerin elektronlardan çok daha yavaş hareket ettiği görülmüştür. Franck-Condon prensibi elektronik geçişlerden sonra çekirdeklerin konumlarının yeniden düzenlendiği bir yaklaşımdır.



Şekil.7 Franck-Condon prensibinin temeli.

Nitelik bakımından Franck-Condon prensibin nasıl oluştuğu Şekil.7 den anlaşılabilir. Burada iki atomlu molekülün iki elektronik durumunda moleküller potansiyel enerji ve bunların titreşim enerji seviyeleri gösterilmiştir. Üstteki elektronik enerji düzeyi alttaki elektronik enerji düzeyine göre sağa doğru kaymıştır. Bunun nedeni uyarılan elektronun karşıt bağ orbitaline yerleşmesidir. Burada taban elektronik düzeyin taban titreşim düzeyinden başlayan geçişler önemlidir. Bu geçişler başladığı anda molekülün en olası biçimi çekirdeklerin dengeye sahip olduğu andır. Yani titreşim dalga fonksiyonunu maksimum yerleşimine karşılık gelen durumdur. Elektronik geçişlerin tamamlanmasıyla çekirdekler hala orijinal konumlarındadır ve böylece uyarılan düzeyin bağ uzunluğu şekil üzerinde düşey çizgiler ile çizilmiştir. Bu, düşey geçiş ifadesinin temel kaynağıdır. Daha yukarıdaki

seviyede bu şekil bağın sıkıştırılmış durumuna karşılık gelir.  $|\epsilon v\rangle$  elektronik ve titreşim düzeyinden daha üst  $|\epsilon'v'\rangle$  titreşim düzeyine gerçekleşen geçişin şiddeti geçiş momentinin büyüklüğüne  $\langle\epsilon'v'|\mu|\epsilon v\rangle$  bağlıdır. Moleküldeki elektrik dipol moment operatörü elektronların yerleştiği  $\vec{r}_i$  ve  $Z_s e$  yüklü çekirdeklerin yerleştiği  $\vec{R}_s$  koordinatlarına bağlıdır.

$$\vec{\mu} = e \sum \vec{r}_i + e \sum Z_s \vec{R}_s = \vec{\mu}_e + \vec{\mu}_N \quad (10)$$

titreşim düzeylerine karşılık gelen titreşim dalga fonksiyonu  $|\epsilon v\rangle = \psi_\epsilon(\vec{r}, \vec{R}) \psi_v(\vec{R})$  dir. Burada  $\vec{r}$  ve  $\vec{R}$  sırasıyla elektron ve çekirdek koordinatlarıdır. Elektron dalga fonksiyonu parametrik olarak çekirdek koordinatlarına bağlıdır. Örneğin her çekirdek durumunda farklı bir dalga fonksiyonu vardır. Geçiş momenti

$$\begin{aligned} \langle\epsilon'v'|\vec{\mu}|\epsilon v\rangle &= \int \psi_{\epsilon'}^*(\vec{r}, \vec{R}) \psi_{v'}^*(\vec{R}) (\vec{\mu}_e + \vec{\mu}_N) \psi_\epsilon(\vec{r}, \vec{R}) \psi_v(\vec{R}) d\tau_e d\tau_N \\ &= \int \psi_{v'}^*(\vec{R}) \left\{ \int \psi_{\epsilon'}^*(\vec{r}, \vec{R}) \vec{\mu}_e \psi_\epsilon(\vec{r}, \vec{R}) d\tau_e \right\} \psi_v(\vec{R}) d\tau_N \\ &\quad + \int \psi_{v'}^*(\vec{R}) \vec{\mu}_N \left\{ \int \psi_{\epsilon'}^*(\vec{r}, \vec{R}) \psi_\epsilon(\vec{r}, \vec{R}) d\tau_e \right\} \psi_v(\vec{R}) d\tau_N \end{aligned} \quad (11)$$

ile verilir. Elektronik geçişler  $\vec{R}$  nin her değerinde ortogonal olduğu için ikinci integralin değeri sıfırdır. Birinci integral, molekül  $\vec{R}$  sabit konumda iken bir elektronik geçiş için moment geçişi elektronik koordinatlar üzerindedir.

Geçiş momenti çekirdeğin konumundan bağımsız olduğundan ilk yaklaşımla,  $\vec{\mu}_{\epsilon'\epsilon}$  bir sabit farkıyla tahmin edilebilir. Tüm uzaydaki dipol moment geçişi,

$$\langle\epsilon'v'|\vec{\mu}|\epsilon v\rangle = \vec{\mu}_{\epsilon'\epsilon} \int \psi_{v'}^*(\vec{R}) \psi_v(\vec{R}) d\tau_N = \vec{\mu}_{\epsilon'\epsilon} \vec{S}_{v'v} \quad (12)$$

dir.  $\vec{S}_{v'v}$  iki titreşim seviyesinin overlap (üst üste gelme) integralidir. Geçiş momenti daha üstteki elektronik seviyenin titreşim durumlarının titreşim dalga fonksiyonu daha alt elektronik seviyenin ilk titreşim seviyesinin dalga fonksiyonu ile en büyük overlap integraline sahip olduğundan en büyüktür. Böylece, daha yukarıdaki titreşim durumlarının hangi geçiş noktasında sonlanacağını belirlemek için, onlardan

hangisinin ilk durumun çan eğrisi şeklindeki Gauss fonksiyonuna benzediğine karar vermeliyiz. Genellikle bazı titreşim durumları uyarılabilen iç durumlarda birbirlerine benzerdir. Bunların şiddetleri Franck-Condon faktörü  $S_{v',v}^2$  ile orantılıdır.

#### 2.4 Elektronik-Titreşim Geçişlerinin Dönme İnce Yapısı

İki atomlu bir molekülün elektronik spektrumu, her bir elektronik geçiş durumunda birbirine yakın çizgilerden oluşan titreşime ait kaba yapının, bir veya daha fazla sayıda serilerinden oluşur. Normal olarak bu çizgilerin her birinin genişlemekte ve yayılmakta olduğu veya çözünürlük yeterince iyiye her biri çok sayıda kapalı çizgiler kümesi şeklinde gözlenir. Buna dönme ince yapısı denir. Çok iyi bir yaklaşım yapmak için merkezkaç bozulumu ihmal edilebilir. Bu durumda, iki atomlu bir molekülün dönme enerjisini ,

$$E_{\text{dön}} = \frac{h}{8\pi^2 I_c} J(J+1) = BJ(J+1) \quad \text{cm}^{-1} \quad (J=0,1,2,\dots) \quad (13)$$

biçimde yazabiliriz. Burada  $I$  eylemsizlik momenti,  $B$  dönme sabiti,  $J$  ise dönme kuantum sayısıdır. Böylece Born-Oppenheimer yaklaşımıyla iki atomlu bir molekülün toplam enerjisi,

$$E_{\text{top}} = E_{\text{elek}} + E_{\text{tit}} + BJ(J+1) \quad \text{cm}^{-1} \quad (14)$$

ve toplam enerjideki değişimleri,

$$\Delta E_{\text{top}} = \Delta\{E_{\text{elek}} + E_{\text{tit}}\} + \Delta\{BJ(J+1)\} \quad \text{cm}^{-1} \quad (15)$$

biçiminde yazabiliriz. Böyle bir değişime karşılık gelen spektroskopik çizginin dalga sayısı,

$$\bar{\nu}_{\text{spek}} = \bar{\nu}_{(v',v'')} + \Delta\{BJ(J+1)\} \quad \text{cm}^{-1}$$

$$\bar{\nu}_{\text{spek}} = \bar{\nu}_{(v',v'')} + B'J'(J'+1) - B''J''(J''+1) \quad \text{cm}^{-1} \quad (16)$$

biçiminde yazılır. Burada bir elektronik-titreşim geçişinin dalga sayısını belirtmek için  $\bar{\nu}_{(v',v'')}$  yazılır.  $B'$  ve  $J'$  bir üst elektronik durumu,  $B''$  ve  $J''$  ise bir alt elektronik durumu göstermektedir.

$J$  için seçim kuralları,  $\Delta J=0$  veya  $\Delta J=\pm 1$  ile verilir. Fakat buna ek olarak  $J'=0$  durumundan diğer bir  $J''=0$  durumuna geçiş olamaz. Buna göre  $\Sigma$  durumları arasındaki geçişler için ( $\Delta J=\pm 1$ ) sadece P ve R dalları meydana gelir. Diğer geçişler için bu dallara ilave olarak Q dalı ( $\Delta J=0$ ) görünür. P dalı için  $\Delta J=-1$  ve  $J''=J'+1$  olup,

$$\Delta \bar{\nu}_{\text{spek}} = \bar{\nu}_P = \bar{\nu}_{(v',v'')} - (B' + B'')(J' + 1) - (B' - B'')(J' + 1)^2 \text{ cm}^{-1} \quad (17a)$$

olur, burada  $J'=0,1,2,\dots$  dir.

R dalı için  $\Delta J=+1$  ve  $J''=J'+1$  olup,

$$\Delta \bar{\nu}_{\text{spek}} = \bar{\nu}_R = \bar{\nu}_{(v',v'')} + (B' + B'')(J'' + 1) - (B' - B'')(J'' + 1)^2 \text{ cm}^{-1} \quad (17b)$$

olur. Burada  $J''=0,1,2,\dots$  dir. Son iki denklemi tek denklem halinde,

$$\bar{\nu}_{P,R} = \bar{\nu}_{(v',v'')} + (B' + B'')m - (B' - B'')m^2 \text{ cm}^{-1} \quad (m=\pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots)$$

biçiminde yazabiliriz.  $m > 0$  için R dalı ve  $m < 0$  için P dalı karşılık gelir.  $m$  sıfır olamayacağı için P ve R dallarında bant orjininde hiç bir çizgi gözükmeyecektir.

Q dalı için  $\Delta J=0$  ve  $J'=J''$  olup

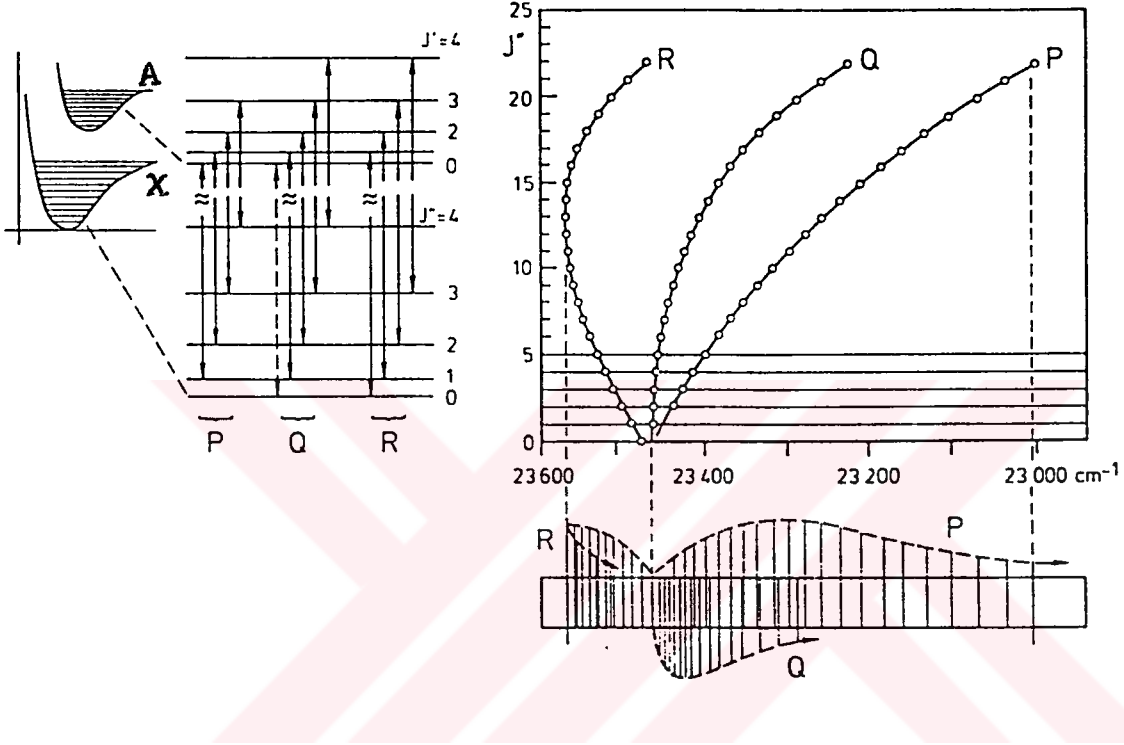
$$\Delta \bar{\nu}_{\text{spek}} = \bar{\nu}_Q = \bar{\nu}_{(v',v'')} - (B' + B'')J'' + (B' - B'')J''^2 \text{ cm}^{-1} \quad (17c)$$

olur. Burada  $J''=1,2,3,\dots$  dir, ve  $J'=J'' \neq 0$  sınırlaması nedeniyle bant orjininde hiç bir çizgi gözükmeyecektir.

$B' < B''$  olması durumunda bant başı orjinin yüksek dalga sayısı tarafında, R dalında görülür. Böyle bir bant kırmızıya doğru bozular veya gölgeleniyor denir. Eğer  $B' > B''$  ise bu durumda önceki bant söylenenlerin tersine döner. Böylece



Q dalı yüksek dalga sayısına karşılık gelir. R dalı artan aralıklı çizgi serilerinden oluşur ve bant başı orjinin düşük frekansı P dalı içindedir. Böyle bir bant maviye doğru yönelmiştir (Banwell 1983). Şekil.8 de P, Q ve R dalları gösterilmiştir.



Şekil.8  $A_1v' \leftarrow Xv$  titreşim geçişinde P, Q ve R dalı şekli.

$\Lambda$ -çiftleniminin görünümü ince(gizli) bir yolla spektrumunu etkiler.  ${}^1\Pi \rightarrow {}^1\Sigma$  geçişi, Q-dalı değerleriyle taban terimin kombinasyonlarından oluşurken  $\pi$ -dubletin bileşenlerinden biriyle taban terimin kombinasyonundan kaynaklanmaktadır. Bunun anlamı Q-dalının diğer dallara göre çok az miktarda kaymasıdır (Atkins 1983).

Bir durum diğerleri ile pertürbe olduğu zaman daha karmaşık komplikasyonlar oluşmaktadır ve pertürbasyonlar enerji seviyelerinin bozulmasında çok etkili olabilmektedir. Örneğin seçim kurallarına uyulmaması durumunda enerjide birbirlerine yakın olan aynı simetri durumları güçlü bir şekilde pertürbedir (Şekil.8).

Spektrum bölgelerinin anlaşılmasını zorlaştıran diğer bir olay ön ayrışmadır. Daha yukarıdaki elektronik düzey bir ayrışma durumuyla pertürbedir ve iki terimin kesiştiği yere yakın bir enerji seviyesine uyarılan bir molekül ayrışma özelliğini üstlenebilir. Bu eğrilerin kesişme bölgelerindeki durumlarda molekülün yarı ömrünü azaltır. Yarı ömrün artmasıyla seviyeler etkilenir ve geçişlerde dağılmalar olur.

Çok açık olmasına rağmen molekülün elektronik spektrumları çok komplekstir, her komplekslikte molekülün gerçek yapısı hakkında daha ayrıntılı bilgi verir ve pertürbasyonlar, etkileşimler ve komplikasyonlar hesaplanabilirse molekül ayrıntılı bir şekilde keşfedilmiş olur. Elde edilen temel bilgi bağ uzunlukları, farklı seviyelerdeki kuvvet sabitleri ve farklı moleküler seviyelerdeki potansiyel enerji eğrilerini kapsar.

## 2.5 Elektronik Geçişleri Etkileyen Faktörler

Elektronik geçişlerin enerjilerini değiştiren çeşitli etkenler vardır. Bunların önemlileri konjuge etkisi, rezonans etkisi, indüktif etki ve çözücü etkisidir

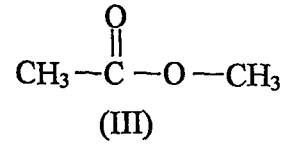
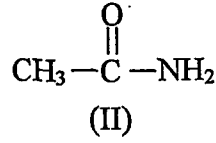
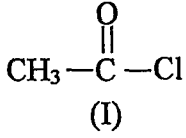
### 2.5.1 Konjuge Etkisi

Konjuge etkisi, konjuge durumda en az iki çift bağ içeren moleküllerde görünür. Buna tipik bir etki 1-Butadien( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ) dir. Butadien de gözetlenen çift bağlarla ilgili geçiş, etilende görülenden daha düşük enerjilidir. Bundan başka butadienin yayma enerjisi izole durumda iki çift bağ içeren moleküllere göre daha yüksektir. Bu da konjugasyonun moleküle bir sağlamlık kazandırdığını gösterir.

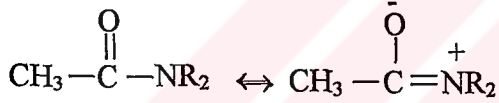
Konjuge etkisi geniş anlamda bir rezonans etkisidir. Ancak bu etki sadece konjuge durumda ve bir düzlemde olan çift bağlar arasında görülen bir etkidir.

### 2.5.2 Rezonans Etkisi

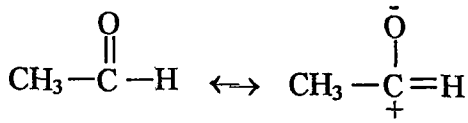
Rezonans geniş anlamalı bir terimdir. Burada üzerinde durulacak olan rezonans, ortaklanmış elektron çiftleri yardımıyla meydana gelen bir rezonanstır. Böyle özellik gösteren maddelere asit klorürler(I), amidler(II) ve esterler(III) örnek



verilebilir. Bunlarda karbonil grubuna (örneğin formaldehit(HCHO)) direkt olarak bağlanmış klor, azot, oksijen gibi elektronegatif elementler bulunur. Böyle elementlerin üzerinde bulunan ortaklanmış elektron çiftleri karbonil çiftiyle rezonansa girer ve onun geçiş enerjisini yükseltir. Başka bir deyimle bir amidde bulunan bir karbonil geçişi amidin aldehydindeki karbonil geçişten daha yüksek enerjilidir. Bunun nedeni rezonanstaki çift bağın var olma olasılığı her an mevcuttur.



Asetaldehid de ise durum farklıdır.



Rezonansta vinil grubun bir etkisi yoktur. Örneğin vinil asetat(CH<sub>3</sub>COOCH=CH<sub>2</sub>), OCH=CH<sub>2</sub> vinil grubunun etkisi, sadece OR grubunun etkisi gibidir. Bunu, vinil grubunun elektron çekme etkisinin karbonil grubunun elektron çekme etkisine eşit kabul etmek suretiyle açıklamak mümkündür. Rezonans etkisinde de konjugasyon etkisinde olduğu gibi üç atomun bir düzlemde olması gerekir.

Rezonans tautomeriyi de içine alır. Aseto-aset esteri( $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ ) tautomerik bir maddedir. Bu maddenin keto ve enol olmak üzere iki izomeri vardır. Bunlar zamanla bir birlerine dönüşür. Ancak buradaki dönüşme diğer rezonans sistemlerine göre çok daha uzun zamanda ve bir protonun yer değiştirmesiyle gerçekleşir. Bu bakımdan tautomer maddelere birbirine dönüşebilen izomer maddeler de denilebilir.

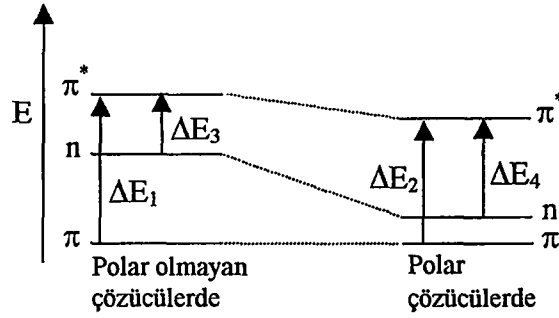
### 2.5.3 İndüktif Etki

İndüktif etki, elektronegatif bir elementin bağının elektronları çekme etkisinin, maddenin diğer bağlarını etkilemesi olayıdır. Amidde karbonil karbonuna elektronegatifliği yüksek olan azot atomu bağlanmıştır. Azot atomunun karbonla ortak olan bağı elektronlarını kendine çeker. Bu çekme karbonun elektronegatifliğini artırır. Elektronegatifliği artan karbon, oksijenle kendi arasında bulunan çifte bağı elektronlarına daha çok sahip çıkmaya çalışır ve sonuç olarak çifte bağı her an mevcut olma olasılığı artar. Bu da geçiş enerjisini artırır. Böyle bir etki olmadığı zaman, aldehid ve ketonlarda, elektronegatifliği yüksek olması nedeniyle oksijen, çifte bağı elektronlarını daha çok kendine çeker ve çifte bağı elektron noksanlığı nedeniyle kısmi olarak tek bağ gibi davranır. Böyle bir durum ise elektronik geçişlerin kolaylaşmasına neden olur.

### 2.5.4 Çözücü Etkisi

Çözücünün polarlığının artmasıyla  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişi uzun dalgaboyuna doğru kayar. Çözücünün dipol momenti(polarlığı) küçük de olsa etkiyle bir dipol moment oluşturur.  $\pi$  orbitali oldukça az polarizlenmesine karşılık  $\pi^*$  orbitali kolay polarizlenen bir orbitaldir ve enerji seviyesi daha çok düşer. Ancak polar çözücülerden en çok n orbitali etkilenir (Şekil.9). Bunun sonucu  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişinin

enerjisi düşer ve soğurma daha uzun dalgaboyuna(kırmızıya) kayar. Bu kayma polarlığın azalmasıyla azalır (Gündüz 1993).

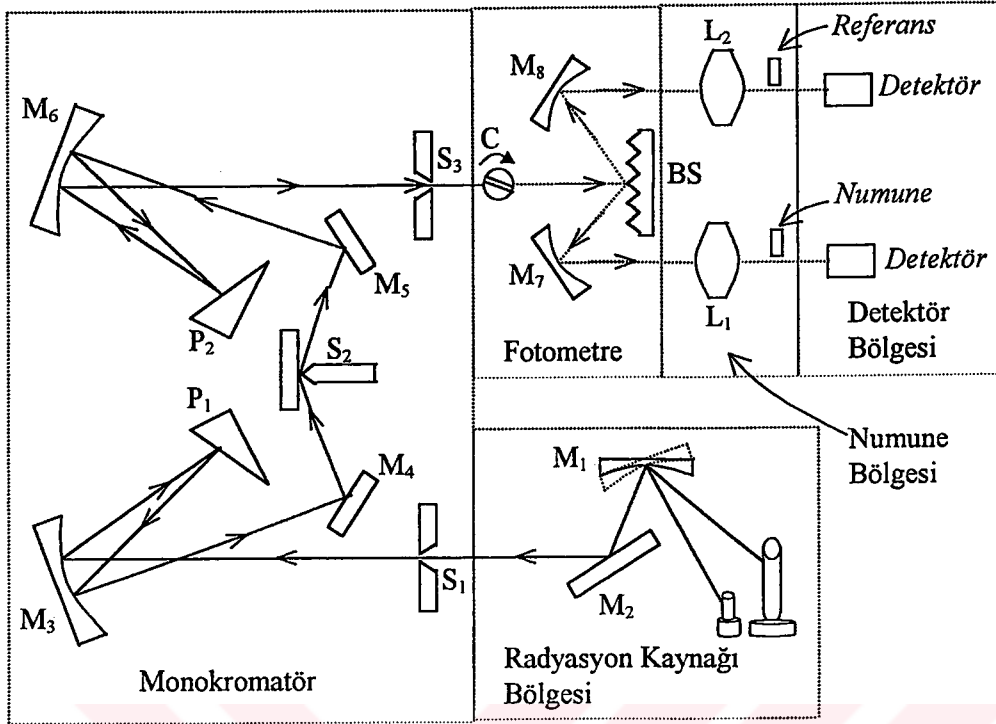


Şekil.9 Elektronik geçişlerde çözücü etkisi.

Çözücünün  $n \rightarrow \pi^*$  geçişlerine etkisi,  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerine olan etkisinin tam tersidir (Şekil.9). Çünkü polar çözücülerden  $n$  orbitali  $\pi^*$  orbitaline göre daha çok polarizlenir ve enerji seviyesinde azalma oluşur. Böylece  $n \rightarrow \pi^*$  geçişi buhar fazı soğurmasına göre daha kısa dalgaboyuna(maviye) kayar. Kayma hidroksilli çözücülerde hidrojen bağları nedeniyle daha da belirgin hale gelir. Üzerinde  $n$  orbitali bulunan atomlar oksijen, halojenler, azot gibi elektronegatifliği yüksek olan elementlerdir. Hidroksilli çözücülerle madde arasında hidrojen bağı meydana gelmiyorsa, kuvvetli dipol-dipol etkileşmeleri olur. Bu da  $n$  orbitalinin enerjisini  $\pi^*$  orbitalinin enerjisine göre daha çok düşüreceğinden daha küçük dalga boylarına kayar ( $\Delta E_4 > \Delta E_3$ ).

## 2.6 Fotoelektrik Spektrometre

Kaydedici bir fotoelektrik spektrometre; radyasyon kaynağı, monokromator, foton kaydedicisi, numune bölgesi ve dedektör bölgesi olmak üzere beş kısımdan meydana gelir. Çift ışınlı böyle bir optiksel cihaz Şekil.10 da gösterilmektedir. Bu cihazın parçaları kısaca aşağıda tanımlanmıştır.



Şekil.10 Çift ışınlı fotoelektrik spektrometresi.

### 2.6.1 Radyasyon Kaynağı

Spektrumun mor ötesi bölgesindeki radyasyon kaynağı bir hidrojen deşarz tüpüdür. Hidrojen deşarz tüpü, görünür bölgede soğurma belirlenirken tungsten lamba yerine konulur. Monokromatörün giriş yarığı  $S_1$  üzerine düşen veya yayılan ışığın odaklanması için  $M_1$  aynası el ile döndürülebilir.

### 2.6.2 Monokromatör

Kaynaktan çıkan ışın monokromatör tarafından dalga boylarına ayrılır. Giriş deliğini ( $S_1$ ) geçen ışık küresel  $M_3$  aynası tarafından  $P_1$  quartz prizmasına yansıtılır. Işık  $P_1$  prizmasını geçtikten sonra, prizma arkasında bulunan ayna yüzeyi tarafından

yansıtılır. Dispersiyon olayı prizma boyunca gerçekleşir.  $P_1$  den geçen ışın  $M_3$  ve  $M_4$  aynası tarafından  $S_2$  yarığına yansıtılır. Dağıtma prizması düz yarığın (slitin) kavisli görüntüsünü oluşturduğu için  $S_2$  giriş yarığı monokromatörün ilk durumunda oluşan eğriliğin düzeltilmesinde kullanılır. Böylece  $S_2$  yarığındaki görüntü düzdür.  $S_2$  yarığı bir ayna ve ayna düzlemine normal sabit bir parçadan oluşur. Yarığın ikinci parçası aynadaki sabit parçanın görüntüsünü verir.  $S_2$  yarığındaki ayna ışık alanını ters çevirir. Böylece monokromatörün ilk durumu tarafından oluşturulan sapma monokromatörün ikinci durumunda düzeltilir. İkinci durumdan geçen ışık ( $M_5, M_6, P_1$ ) birinci durumdakinin ayna görüntüsüdür.

$P_1$  ve  $P_2$  prizmaları aynı anda döndürülür ve  $S_3$  yarığında oluşan radyasyonun dalgaboyu prizmaların açısal konumu ile belirlenir. Prizmalardaki dönme mekanizması kaydedici büyük sistemde çiftlenir. Bu çift monokromatör iki avantaja sahiptir. Birincisi dispersiyonun çiftlenmesi, ikincisi ışık yayılmasının azalması. Işık yayılması  $S_3$  yarığı monokromatörün ikinci durumu ile oluşturulan eğriliğin düzeltilmesinde kullanılır.

### 2.6.3 Fotometre

$S_3$  yarığından çıkan ışık C cihazı tarafından pulslar haline dönüştürülür ve BS ışın yarıcısı tarafından yansıtılan(yönlendirilen) ışınlar  $M_7$  ve  $M_8$  aynası tarafından  $L_1$  ve  $L_2$  merceklerinden geçirilerek numune bölgesine düşürülür. Mor ötesi ışığın geçirgenliğindeki optikler quartzdan yapılır.

### 2.6.4 Numune Bölgesi

Numune bölgesine giren ışınlar detektörlerin bulunduğu bölgeden geçerek konsantrasyonları artırılır. Küçük(numuneler) hücreler genellikle dedektör alanına yakın bölgeye yerleştirilir. Dedektör alanının foto çoğaltıcı tüpleri ışık basıncından korunması gerekir.

### 2.6.5 Dedektör Bölgesi

Dedektör bölgesi içinden geçen radyasyon ışınları detektörlere çarpan enerji ile orantılı voltaj üreten foto çoğaltıcı tüpler üzerine odaklanır. Isıdan enerjinin absorpsiyonu sonucunda dengede olmayan voltaj bir özdeş voltaj tarafından dengeye getirilir. Kayıt etme cihazı sürgülü tel üzerine kontak edilerek taşınır. Lineer sürgü teli kullanılarak spektrumlar geçirgenliğe karşı dalgaboyu olarak kaydedilir. Absorbans,

$$A = \log\left(\frac{1}{T}\right) \quad (18)$$

olduğu için, sürgülü telin direnci logaritmik farklılık gösterir.

### 2.6.6 Numune

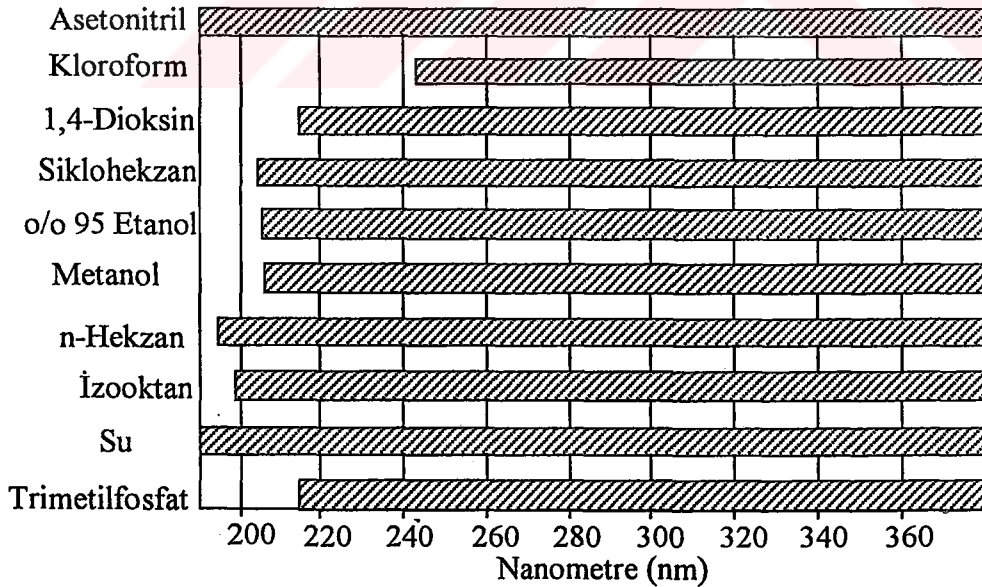
Bileşiklerin mor ötesi spektrumları genellikle çözelti veya gaz fazında belirlenir. Quartz hücrelerin değişimi gaz fazındaki spektrum belirlenmesi ile mümkündür. Bu hücreler 0,1-100 ml yol uzunluklarına sahip giriş ve çıkış gazıyla doldurulur.

Çözeltideki spektrum belirlenmesinde kullanılan hücrelerin uzunluğu 1-10 cm arasında değişir. Çoğunlukla 1 cm<sup>2</sup> olan quartz hücreler kullanılır. Bunlar yaklaşık 3 ml çözelti ile doldurulur. Kapaklar hacmi ve 1 cm<sup>2</sup> deki yol uzunluğunu azaltmak için kullanılır. 1 cm uzunluklu küçük hücrelerde bulunur.

Az miktarda çözelti kullanılırken mikro hücreler kullanılabilir. Genişliği 2 mm ve uzunluğu 5 mm olan mikro hücreler (lightpath hücreleri) kullanılır. Çözeltinin hazırlanmasında numune doğru bir şekilde tartılır ve uygun bir kap içerisine konular. Uygun bir konsantrasyon elde edilene kadar çözelti seyreltilir. Hücrelerdeki daha önceki numunelerin kalıntılarını temizlemek için sıcak nitrik asit veya deterjan kullanılabilir.



Bir çok çözücü mor ötesi bölgesi için kullanılır. Bazı çözücülerin geçirgenlik(saydamlık) bilgileri Şekil.11 de verilmiştir. Sikloheksan, % 95 lik etanol ve 1,4-dioksin olmak üzere üç tane uygun çözücü vardır. Sikloheksan aromatik bir çözücüdür, 210 nm üzerinde geçirgenliğe sahiptir. Aromatik bileşikler, özellikle çok atomlu aromatikler sikloheksanda çözülebilir ve bu halde söz konusu aromatiklerin spektrumları genellikle belirlenen ince çizgi yapısına sahiptir. İnce yapı genellikle daha polar çözücülerde kaybolur. % 95 etanol daha polar bir çözücüye ihtiyaç duyulduğunda iyi bir seçenektir. Bu çözücü kaydırma ya da çekici olarak kullanılır. Fakat saf etanol benzenin serbestisi yada türevi olması gerekir. Benzenin en son izleri dikkatli bir destilasyonla veya gaz kromatografisiyle yok edilir (Phillips 1963, Maciejewski 1989). Etanol için geçirgenliğin en alt sınırı 210 nm dir. 1,4-dioksin sodyumun destilasyonu ile saflaştırılabilir. Bu çözücünün geçirgenlik sınırı 220 nm dir. Mor ötesi spektral analizlerinde “spektral sınıf” çözücülerin çoğu ticari olarak elde edilebilir. Çözücüler genellikle spektral merteye (sınıf) olarak isimlendirilir ve Şekil.11 de gösterilen taranmış bölgelerde soğurma yaparlar. Buna göre çözücü seçimi yapılması gerekir.



Şekil.11 Yakın mor ötesi bölgesinde çözücülerin geçirgenlik bilgileri.

Taralı kısımlarla gösterilen bölgelerde çözümler saydamdır.

### 3. ORGANİK BİLEŞİKLERİN SOĞURMA ÖZELLİKLERİ

Mor ötesi veya elektronik spektrum teorisinde, organik bileşiklerin mor ötesi ışını soğurması elektronik yapısına bağlıdır. Bu bölümde temel elektronik yapıların soğurma özelliklerini (karakteristik soğurmalarını) tartışacağız.

#### 3.1 $\sigma$ -Elektronu İçeren Bileşikler

Doymuş hidrokarbonlar  $\sigma$ -elektronları içerir.  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  geçişi için ihtiyaç duyulan enerji mol başına 185 kcal dir ve yalnızca uzak mor ötesi(vakum) bölgesinde gerçekleşir. Doymuş hidrokarbonlar yakın mor ötesi bölgesinde saydamdır.

#### 3.2 n-Elektronu İçeren Bileşikler

Oksijen, azot, kükürt veya halojenler gibi farklı atomlar içeren doymuş bileşikler  $\sigma$ -elektronu yanında bağ yapmamış (n- veya p-elektronları) elektronlara sahiptir.  $n \rightarrow \sigma^*$  geçişi ( $100 < \epsilon_{\max} < 10^4$ ) Şekil.6 dan da görüleceği gibi  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  geçişine göre daha az enerjiye sahiptir. Fakat bu sınıftaki bileşiklerin çoğunluğu yakın mor ötesi bölgesinde soğurma yapmadıkları görülür. Bu bileşikler çözücü olarak kullanılırken, soğurma şiddeti yakın mor ötesi bölgesinde artar ve 200-220 nm bölgesinde kesilir.

Sülfidler, disülfidler, tiyoller, bromidler ve iyodidler yakın mor ötesi bölgesinde zayıf soğurma gösterirler. Soğurma sık sık bir omuz şeklinde veya bükülme şeklinde gözükür. Farklı atomlu çeşitli doymuş bileşikler için soğurma verileri Çizelge.2 de verilmiştir.

**Çizelge.2** Farklı atomları içeren doymuş bileşiklerin  $n \rightarrow \sigma^*$  geçişi için soğurma özellikleri

Bileşikler	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon_{\max}$ (lt/mol. cm)	çözücü
Metanol	177	200	Hekzan
Di-n-butil sülfid	210	1200	Etanol
	229(s)		
Di-n-butil disülfid	204	2089	Etanol
	251	398	
Trimetilamin	199	3950	Hekzan
1-Hekzantiyol	224(s)	126	Sikloheksan
Metil klorid	173	200	Hekzan
N-Metilpiperidin	213	1600	Eter
Metil iyodid	259	400	Hekzan
n-propil bromid	208	300	Hekzan

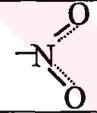

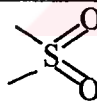
### 3.3 $\pi$ -Elektronu İçeren Bileşikler (Kromoforlar)

İzole edilmiş kromoforik gruplar Çizelge.3 de gösterilmiştir. Bütün bileşikler  $\pi$ -elektronu içerirler ve aynı zamanda çoğu bağ yapmamış elektron çiftlerine sahiptir. Tekli kromoforik grupların çoğu uzak mor ötesi bölgesinde şiddetli bir şekilde soğurma yaparlar. Bunlar genellikle yakın mor ötesi bölgesinde soğurma yapmazlar.  $\pi$  ve n elektronları içeren bu gruplar  $n \rightarrow \pi^*$ ,  $\pi \rightarrow \pi^*$  ve  $n \rightarrow \sigma^*$  geçişleri yaparlar. Yakın mor ötesi bölgesindeki tekli kromoforların soğurması düşük enerjide gerçekleşir ve  $n \rightarrow \pi^*$  geçişi yasak geçiştir.

#### 3.3.1 Etilenik Kromofor

Yalıtılmış etilenik kromofor hemen hemen her zaman mor ötesi bölgesinde soğurma yapar ve soğurma şiddetinden sorumludur. Soğurma  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişinden kaynaklanır. Buhar fazındaki etilen 165 nm ( $\epsilon_{\max} = 10000$  de) soğurma yapar. 200 nm ye yakın ikinci bant iki  $\pi$ -elektronunun  $\pi^*$  orbitaline yükselmesi şeklinde ifade edilir (Jaffe 1962). Olefinik bağın yapısı kutuplu olmadığından olefinik soğurmanın şiddeti genellikle çözücüye bağlıdır.

Çizelge.3 İzole edilmiş kromoforların soğurma verileri

Kromoforik Grup	Sistem	Bileşik	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon_{\max}$ (lt/mol.cm)	Geçişler	Çözücü
Etilenik	RCH=CHR	Etilen	165	15000	$\pi \rightarrow \pi^*$	Vapor
			193	10000	$\pi \rightarrow \pi^*$	
Asetilen	R-C $\equiv$ C-R	Asetilen	173	6000	$\pi \rightarrow \pi^*$	Vapor
Karbonil	RR <sub>1</sub> C=O	Aseton	188	900	$\pi \rightarrow \pi^*$	n-Hekzan
			279	15	n $\rightarrow$ $\pi^*$	
Karbonil	RHC=O	Asetaldehid	290	16	n $\rightarrow$ $\pi^*$	Heptan
Amido	RCONH <sub>2</sub>	Aseteamid	<208	-	n $\rightarrow$ $\pi^*$	-
Azometin	>C=N-	Asetoksim	190	5000	$\pi \rightarrow \pi^*$	Su
Karboksil	RCOOH	Asetik asid	204	60	n $\rightarrow$ $\pi^*$	Su
Azo	-N=N-	Azometan	347	4,5	n $\rightarrow$ $\pi^*$	Dioksin
Nitril	-C $\equiv$ N	Asetonitril	<160	-	$\pi \rightarrow \pi^*$	-
Nitroso	-N=O	Nitrosobütan	300	100		Eter
			665	20		
Nitrat	-ONO <sub>2</sub>	Etilnitrat	270	12	n $\rightarrow$ $\pi^*$	Dioksan
Nitro		Nitrometan	271	18,6	n $\rightarrow$ $\pi^*$	Alkol
Nitrit	-ONO	Amilnitrit	218,5	1,120	$\pi \rightarrow \pi^*$	Petrol eter
			346,5		$\pi \rightarrow \pi^*$	
Sulfoksid		Sikloheksil metil sulfoksid	210	1500		Alkol
Sulfon		Dimetil sulfon	<180	-		-

Kaynak bileşiklere alkil substitüenti yapılması soğurmayı daha uzun dalga boylarına kaydırır. Alkil gruplarının sayısının artması ile kırmızıya doğru kayma artar. İki halkadaki çift eksosiklik bağı 204 nm de soğurma yapar. Kırmızıya doğru kayma konjugasyon sayısı ile da artar. Burada alkil gruplarının  $\sigma$ -elektronları kromoforik gruplarla etkileşmek için yeterince hareketlidir. -

Etilenik bağlantıya bağ yapmamış elektron çifti içeren farklı bir atomun tutturulması kırmızıya doğru bir kaymayı gerektirir. Azot ve kükürt atomları soğurmanın yakın mor ötesi bölgesine kaymasında çok etkindir. Örneğin metil vinil sülfid 228 nm ( $\epsilon_{\max}=80000$ ) de soğurma yapar. Halkalı monoolefinlerin soğurma

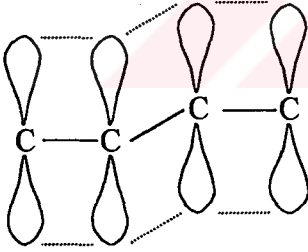
özellikleri asiklik bileşiklerin soğurma özelliklerine benzer ve soğurmada halka büyüklüğü ile ilişki de ortaya çıkmaz.

İki veya daha fazla etilenik bağlantılar tekli moleküllerde gözükürken, molekül tek etilenik kromofor şeklinde aynı konuma soğurma yapar. Soğurmanın şiddeti moleküldeki izole edilmiş kromoforik grupların sayısı ile orantılıdır.

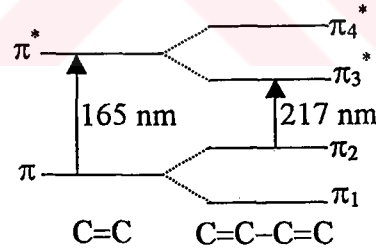
$C=C=C$  durumuna sahip allenler uzak mor ötesi bölgesinde 170 nm civarlarında şiddetli bir soğurma bandına sahiptir. Bu soğurma bandı arasına yakın mor ötesi bölgesine kadar genişleyen uzun bir dalga boyuna sahiptir.

Tekli olefinik bağ iki enerji seviyesine (bağ ve antibağdan oluşan) sahiptir. 1,3-butadien gibi konjuge dien moleküllerinde  $\pi$ - $\pi$  konjuge sisteminde (Şekil.12)  $\pi$ -orbitallerinin overlap etkisi vardır.

Overlap etkisi butadiende iki yeni enerji seviyesinin oluşmasına neden olur (Şekil.13). Böylece butadiendeki  $\pi_2 \rightarrow \pi_3^*$  geçişi uzun dalga boyuna doğru kayar. Konjuge sistemde diğer  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişleri de mümkündür. Bu geçişlerin yoğunlukları, geçişlerin "izinlilik" durumuna bağlıdır (Jaffe 1962).



Şekil.12  $\pi$ - $\pi$  Konjuge sistemi.



Şekil.13 Butadienin enerji seviyeleri.

Asiklik konjuge dienlerde  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişbantları (K-bantları) 215-230 nm de gözükür. 1,3-Butadien 217 nm ( $\epsilon_{\max}=21\ 000$ ) de soğurma yapar. Trienler ve polienler gibi açık zincirli durumda olan konjuge sistemlerde soğurma şiddetindeki artış kırmızıya kaymaya neden olur. Polienlerin spektrumlarında, özellikle buhar ya da polar olmayan çözücülerde alındığında, ince yapı etkileri gözlenir. Çeşitli konjuge

olefinlerin soğurma verileri Çizelge.4 de gösterilmiştir. 1,3-butadiendeki alkil ilavesinin kırmızıya kaydırma etkisi 2,3-dimetil-1,3-butadiendeki verilerden gözükmektedir.

**Çizelge.4** Konjuge olefinlerin soğurma verileri

Bileşik	Çözücü	$\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri	
		$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon_{\max}$ (lt/mol.cm)
1,3-Butadien	Hekzan	217	21000
2,3-Dimetil-1,3-butadien	Sikloheksan	226	21400
1,3-Sikloheksadien	Hekzan	256	8000
1,3-Siklopentadien	Hekzan	239	3400
1,3,5-Hekzatrien	İzooktan	253	~50000
		263	52500
		274	~50000

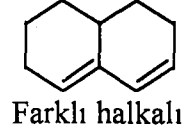
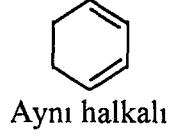
Bileşiklerin cis ve trans izomer durumları da mümkündür. Trans izomerler Çizelge.19 da görüleceği gibi daha büyük şiddette ve daha uzun dalga boylarında soğurma yaparlar. Bu fark konjuge sistemin uzunluğu şeklinde açıklanır. Cis izomeri sterik etkilerle düzlemsel olmayan dağılım içerisinde kuvvetlendirilmiş olur. Trans izomerinin soğurma şiddetinin artması uyarılan molekül geçiş momentinin artmasından kaynaklanır (Silverstein 1991).


1,3-butadiendeki alkil substitüentın kırmızıya kaymanın belirlenmesinde kullanılan empirik bir metot Woodward tarafından ortaya konmuştur. Bu kurallar aşağıdaki gibi ifade edilir (Silverstein 1991).

- i) Her alkil grubu 1,3-butadiene tutturulması durumunda bileşiğin dalga boyu 5 nm daha uzun dalga boyuna olacak şekilde kayar.
- ii) Eksosiklik çift bağ ilavesi 5 nm kırmızıya kaydırır. Çift bağ iki halkaya eksosiklik ise kayma 10 nm dir.

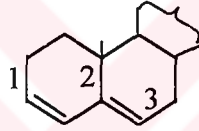
Çizelge.4 deki veriler kırmızıya kaymayı göstermektedir ve konjuge sistemde soğurma şiddeti artmaktadır. Şiddetteki artış kolaylıkla açıklanabilir. Çünkü halkalı veya aynı atomlu sistemin geçiş momenti halkalı olmayan veya aynı atomlu olmayan sistemlerin geçiş momentlerinden daha küçüktür. Farklı halkalı

veya halkalı olmayan dienlerin molar soğurma katsayıları genellikle 8000 ve 20000 aralığındadır. Halbuki aynı halkalı dienler 5000-8000 aralığındadır (Suzuki 1967).



Aynı ve farklı halkalı sistemlerin soğurma konumlarının önceden belirlenmesi Fieser kuralları ile ifade edilir (Fieser 1959). Bu kurallar Çizelge.5 de özetlenmiştir. Çizelge.5 deki veriler  şeklindeki çaprazlı konjuge polien sistemlere uygulandığında bazı kurallar elde edilir. Bu kurallar aşağıdaki iki örnekle ifade edilmiştir.

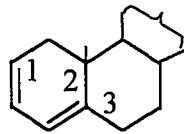
i) Cholesta-3,5-dien



$$\text{Hesaplanan } \lambda_{\text{max}} = 214(\text{temel}) + 15(3\text{-halka residüsü } 1,2,3) + 5(1\text{-eksosiklik bağ } C=C) \\ = 234 \text{ nm}$$

$$\text{Ölçülen } \lambda_{\text{max}} = 235 \text{ nm } (\epsilon_{\text{max}} = 19.000)$$

ii) Cholesta-2,4-dien



$$\text{Hesaplanan } \lambda_{\text{max}} = 253(\text{temel}) + 15(3\text{-halka, } 1,2,3) + 5(1\text{-eksosiklik bağ } C=C) \\ = 273 \text{ nm}$$

$$\text{Ölçülen } \lambda_{\text{max}} = 275 \text{ nm } (\epsilon_{\text{max}} = 10.000)$$

Yukarıdaki örneklerde farklı halkalı dienlerin molar soğurmasının aynı halkalı dienlerin molar soğurmasına göre daha büyük olduğu görülmektedir.

Çizelge.5 Dien soğurmasının Fieser kuralları

Dien gruplar	$\lambda_{\max}$ (nm)
Farklı halkalı dienler için temel değer	214
Aynı halkalı dienler için temel değer	253
Artışlar:	
Çifte bağın genişletilmiş conjugasyonu	+30
Alkil substitüentü veya halkalı residüler	+5
Eksosiklik çifte bağ	+5
Polar gruplar:	
Oac	+0
Oalk	+6
Salk	+30
Cl, Br	+5
N(Alk) <sub>2</sub>	+60
Çözücü etkisi	+0

### 3.3.2 Asetilenik Kromoforlar

Asetilenik kromoforların soğurma özellikleri etilenik kromoforların soğurma verilerine göre daha karışıktır. Asetilende 173 nm de  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişine karşılık gelen zayıf bir soğurma bandı gözükür. Konjuge polienlerde ince yapılarının da ortaya çıktığı yakın mor ötesi bölgesinde iki temel bandı görülür. Dalgaboyu küçük olan bant daha şiddetlidir ve  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişinden kaynaklanmaktadır. Konjuge polienlerin soğurma verileri Çizelge.6 da verilmiştir.

### 3.3.3 Karbonil Kromoforlar

Karbonil grup bir çift  $\sigma$ , bir çift  $\pi$  ve iki çift bağ yapmamış n veya p orbitallerini içerir. Doymuş ketonların ve aldehitlerin üç tane soğurma bandı görünür. Bunlardan ikisi uzak mor ötesi bölgesinde bulunur.  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişi 150 nm de şiddetli bir soğurma yapar,  $n \rightarrow \sigma^*$  geçişi 190 nm ye yakın bölgede soğurma yapar,



üçüncü bant (R-bandı) yakın mor ötesi bölgesinde 270-300 nm bölgesinde soğurma yapar. R- bantı zayıf bir bant olup  $\epsilon_{\max} < 30$  dur.

**Çizelge.6** Konjuge polienlerin soğurma verileri

	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	$\epsilon_{\max}(\text{l/mol.cm})$	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	$\epsilon_{\max}(\text{l/mol.cm})$
2,4 heksadin	-	-	227	360
2,4,6-oktatriin	207	135000	268	200
2,4,6,8-decatetrayn	234	281000	306	180

R-bantları çözücünün polaritesi artarken maviye doğru kayar. Aseton, n-hekzan da 279 nm de, suda ise 264,5 nm de soğurma yapar. Maviye kayma n orbital enerjisi en düşük olan hidrojen bağından kaynaklanır. Maviye kayma hidrojen bağının uzunluğunun bir ölçüsü olarak kullanılabilir.

### 3.3.3.1 Doymuş Ketonlar ve Aldehitler

Çeşitli doymuş ketonlar ve aldehitlerin soğurma verileri Çizelge.7 de verilmiştir. Alifatik ketonlarda daha fazla alkil gruplarının oluşturduğu kırmızıya kayma Çizelge.7 deki verilerden gözükmektedir.

**Çizelge.7** Doymuş aldehitler ve ketonların soğurma verileri

Bileşik	Çözücü	n→π* geçişi (R-bandı)	
		$\lambda_{\max}(\text{nm})$	$\epsilon_{\max}(\text{lt/mol.cm})$
Aseton	Izooktan	279	13
Asetaldehit	Izooktan	290	17
Siklopentanone	Hekzan	299	20
Sikloheksanone	Hekzan	285	14
Hekzametilaseton	Alkol	295	20
Metil etil keton	Izooktan	279	16
Diizobutil keton	Izooktan	288	24
Proponaldehit	Izooktan	292	21
Izobutilaldehit	Hekzan	290	16

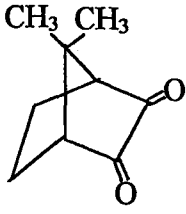
Alifatik ketonlarda  $\alpha$ -halojen atomunun girişi  $n \rightarrow \pi^*$  geçişi üzerinde küçük bir etkiye sahiptir (Erdik 1993). Kaynak bileşiğin dalga boyu 5-10 nm azalır, substitüent aksenal olduğunda 10-30 nm lik kırmızıya kayma oluşur. Kırmızıya kayma genellikle aşırı kromik etkiyle görülür. Bu etkiler halojenoid steroidler ve terpenlerin yapılarının belirlenmesinde oldukça önemli bilgiler verir. Karbonil gruplara tek elektron çiftini içeren grupların eklenmesiyle  $n \rightarrow \pi^*$  geçişi üzerinde büyük bir etkiye sahiptir. R-bandı şiddet üzerindeki küçük bir etkiden dolayı daha kısa dalgaboylarına kayar. Soğurmadaki kayma indüktif veya rezonans etkisinin bileşiminden kaynaklanır. Substitüent hem taban hem de uyarılmış durum enerji seviyesini değiştirebilir. Çeşitli karbonil bileşiklerin  $n \rightarrow \pi^*$  geçişlerinin soğurma verileri Çizelge.8 de verilmiştir.

**Çizelge.8** Karbonil bileşikleri içeren  $n \rightarrow \pi^*$  (R-bandı) geçişleri

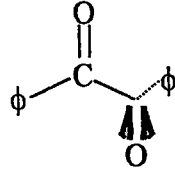
Bileşik	Çözücü	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon_{\max}$ (lt/mol.cm)
Asetik asit	Etanol	204	41
Asetil klorid	Hekzan	235	53
Aseton	Hekzan	279	15
Asetaldehit	Hekzan	293	11,8
Etil asetat	Petrol Eteri	207	69
Asetamid	Su	220(s)	--
Aseta anhidrid	Izooktan	225	47

### 3.3.3.2 $\alpha$ -Diketonlar ve $\alpha$ -Ketoaldehitler

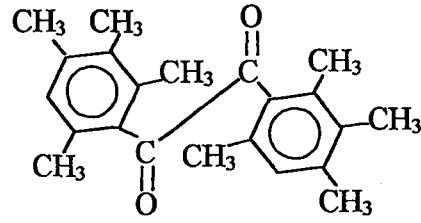
Biasitil gibi halkalı  $\alpha$ -ketonları s-trans durumunda bulunur. Biasitilin spektrumu karbonil gruplar arasındaki etkileşimden dolayı 275 nm de normal zayıf R-bandı ve 450 nm de zayıf bandını göstermektedir.  $\alpha$ -ketonlarının dalga boyunun konumu karbonil gruplar arasındaki dihedral  $\phi$  açısına bağlıdır[(i), (ii), (iii)].



(i) camphorquinone  
 $\phi=0-180^\circ$ ,  $\lambda_{\max}=466$  nm



(ii) Benzil  
 $\phi=90^\circ$ ,  $\lambda_{\max}=370$  nm



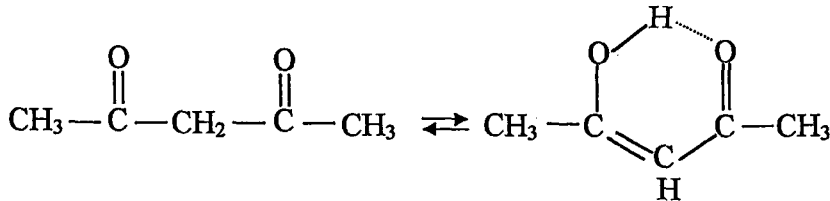
(iii) İzoduril  
 $\phi=180^\circ$ ,  $\lambda_{\max}=490$  nm

$\alpha$ -hidrojen atomlu halkalı  $\alpha$ -diketonları enolik formunda oluşur. Diosfenol buna örnek verilebilir.



### 3.3.3.3 $\beta$ -Diketonlar

$\beta$ -diketonların mor ötesi spektrumları enolizasyon derecesine bağlıdır. Enolik özellikler sulu çözeltide %15, buhar fazında veya polar olmayan çözücülerin çözeltisinde % 91-92 civarında oluşur. Soğurma enol tautomerin konsantrasyonuna bağlıdır.



$$\lambda_{\max}^{\text{H}_2\text{O}} = 274 \text{ nm}, \epsilon_{\max} = 2050 \quad \lambda_{\max}^{\text{izook tan}} = 272 \text{ nm}, \epsilon_{\max} = 2050$$

1,3-sikloheksadion gibi halkalı  $\beta$ -ketonları polar çözücülerde enolik formda oluşur. Enolik yapılar s-trans enone sistemindeki  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişinden ileri gelen 230-260 nm civarlarında soğurma yaparlar. Etanolda 1,3-sikloheksadion 253 nm de ( $\epsilon_{\max}=22.000$ ) soğurma yapar. Alkalin çözeltisinde enolate iyonu şekli 270 nm deki soğurma bandını 300 nm bölgesine kaydırır.

### 3.3.3.4 $\alpha$ - $\beta$ -Doymamış Ketonlar ve Aldehitler

Etilenik gruplu konjugasyonda karbonil grupları içeren bileşikler enoneler olarak bilinir. Enonelerin spektrumları 215-250 nm de (K-bandı) şiddetli soğurma bandıyla ( $\epsilon_{\max}=10.000-20.000$ ) karakterize olunur ve 310-330 nm de (R-bandı) zayıf bir  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişi mevcuttur. Bu bant genellikle zayıf bant olarak tanımlanır. Çeşitli konjuge ketonlar ve aldehitler için soğurma verileri Çizelge.9 da verilmiştir.

Çizelge.9 Konjuge ketonların ve aldehitlerin soğurma verileri

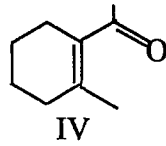
Bileşik	Çözücü	K-Bandı		R-Bandı	
		$\lambda_{\max}$ (nm)	$\log \epsilon_{\max}$	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\log \epsilon_{\max}$
Metil vinil keton	Etanol	212,5	3,85	320	1,32
Metil izoprofenil keton	Etanol	218	3,90	315	1,4
Krotonaldehit	Etanol	220	4,17	322	1,45
Krotonaldehit	Izooktan	214	4,20	329	1,39
				341	1,38
				352	1,25
Akrolein	Su	210	4,06	315	1,41

Enonelerin K-bantları çözücü polaritesinin artmasıyla kırmızıya kayma gösterirken R-bantları ise maviye kayma gösterir. Mesitil oksit spektrumunda çözücü etkisi Çizelge.10 da özetlenmiştir.

**Çizelge.10** Mesitil oksit spektrumunda çözücü polaritesinin etkisi

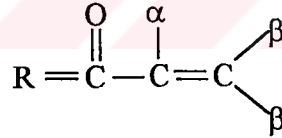
Çözücü	$\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri	$n \rightarrow \pi^*$ geçişleri
	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\lambda_{\max}$ (nm)
Kloroform	237,6	314
İzooktan	230,6	321
Su	242,6	

K-bandının şiddeti  $10^4$  den daha aza indirgenebilir. Bu IV deki gibi halkalı sistemlerde oluşur (Silverstein 1991).



$$\lambda_{\max}=243 \text{ nm}, \epsilon_{\max}=1.400$$

Woodward,  $\alpha, \beta$  doymamış ketonların spektrumlarında  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişinin K-bandı konumunda substitüentin etkisi için empirik bir bağıntı elde etmiştir (Erdik, 1993). Temel formüldeki

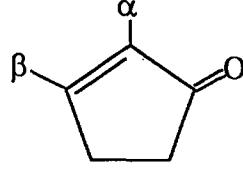


substitüentlerin sonuçlarından K-bantlarının konumları aşağıdaki gibi özetlenebilir.

Substitüent		Tahmin edilen $\lambda_{\max}$ (nm)
Substitüentsiz		215
$\alpha$ veya $\beta$	Eksosiklik olmayan C=C	225
$\alpha\beta$ veya $\beta\beta$	Eksosiklik olmayan C=C	235
$\alpha\beta$ veya $\beta\beta$	Bir eksosiklik C=C	240
$\alpha\beta\beta$	Eksosiklik olmayan C=C	247
$\alpha\beta\beta$	Bir eksosiklik C=C	252

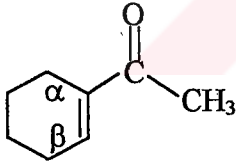
$\alpha,\beta$ -doymamış aldehytlerin spektrumları  $\alpha,\beta$ -doymamış ketonların spektrumlarına benzer. R-bantları 350-370 nm de görünür ve polar olmayan çözücüler kullanıldığında spektrum bantları üzerinde ince yapılarda görünür.

Benzer kurallar siklopentenone sistemlerine de uygulanabilir (Silverstein 1991).



Eş sistem 214 nm  
 $\alpha$  veya  $\beta$  substitüenti 224 nm  
 $\alpha, \beta$  substitüenti 236 nm

Enonenin daha uygun kuralları Fieser tarafından özetlenmiştir (Fieser1959). Bu kurallar Çizelge.11 de verilmiştir. Bu kuralları önemini belirtmek için iki örnek verelim.



Asetilsikloheksan

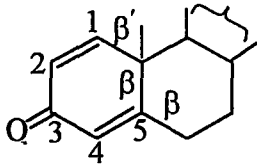
$$\text{Hesaplanan } \lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}} = 215(\text{temel}) + 10(\alpha\text{-sub.}) + 12(\beta\text{-sub.})$$

$$= 237 \text{ nm}$$

$$\text{Ölçülen } \lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}} = 232 \text{ nm}$$

$$\text{Hesaplanan } \lambda_{\text{max}}^{\text{Hekzan}} = 237(\text{Hesaplanan } \lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}) + 11 \text{ Çözücü etkisi}$$

$$= 248 \text{ nm}$$



Cholesta-1,4-diene-3-one

$$\text{Hesaplanan } \lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}} = 215(\text{temel,}) + 24(2\text{-}\beta\text{-sub.})$$

$$+ 5(1\text{-Eksosiklik C=C})$$

$$= 244 \text{ nm}$$

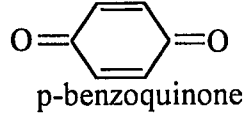
$$\text{Ölçülen } \lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}} = 245 \text{ nm}$$

Karşılıklı konjugasyon Cholesta-1,4-dione-3-one nin  $\lambda_{\text{max}}$  dalga boyu üzerinde küçük bir etkiye sahiptir.

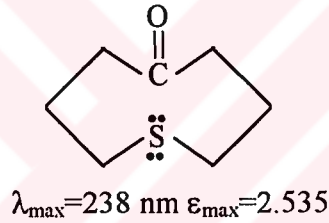
**Çizelge.11** Enone ve dienonenin soğurma kuralları( $\alpha$ -, $\beta$ -doymamış karboniller). Burada hesaplanan değerler genellikle  $\pm 3$  nm kadar değişebilir. Cis enonelerin molar soğurma katsayısı genellikle  $10^4$  den azdır. Trans enoneleri molar soğurma katsayıları genellikle  $10^4$  den büyüktür

$\begin{array}{c} \beta \quad \alpha \\   \quad   \\ \beta - C = C - C = O \\ \text{Enone} \end{array}$		$\begin{array}{c} \delta \quad \gamma \quad \beta \quad \alpha \\   \quad   \quad   \quad   \\ \delta - C = C - C = C - C = O \\ \text{Dienone} \end{array}$	
<b>Temel değerler</b>		$\lambda_{\max}$ (nm)	
Halkalı olmayan $\alpha$ , $\beta$ -doymamış ketonlar		215	
6 halkalı $\alpha$ , $\beta$ -doymamış ketonlar		215	
5 halkalı $\alpha$ , $\beta$ -doymamış ketonlar		202	
$\alpha$ , $\beta$ -doymamış aldehitler		210	
$\alpha$ , $\beta$ -doymamış karbosiklik asitler ve esterler		195	
<b>Temel değerler üzerine katkı:</b>			
<b>Grup katkıları:</b>			
Halka dışı çift bağ		+5	
Çift bağ konjugasyonu		+30	
Aynı halkalı dien		+39	
<b>Substituent katkıları:</b>			
Alkil grubu		$\alpha$ halkası	+10
		$\beta$ halkası	+12
		$\gamma$ ve daha büyüğü	+18
Polar gruplar	(-OH)	$\alpha$	+35
		$\beta$	+30
		$\delta$	+50
	-OAc	$\alpha$ , $\beta$ , $\delta$	+6
	-OMe	$\alpha$	+35
		$\beta$	+30
		$\gamma$	17
		$\delta$	+31
	-SAlk	$\beta$	+85
	-Cl	$\alpha$	+15
		$\beta$	+12
	-Br	$\alpha$	+25
		$\beta$	+12
	NR <sub>2</sub>	$\beta$	+95
<b>Çözücü katkısı:</b>			
Çözücü	Etki(nm)	Çözücü	Etki (nm)
Metanol	0	Su	-8
Etanol	0	Eter	+7
Kloroform	+1	Hekzan	+11
Dioxane	+5	Sikloheksan	+11

p-benzoquinonenin spektrumu  $\alpha,\beta$ - doymamış ketonun spektrumuna benzer. Güçlü K-bandı 245 nm de ve zayıf R-bandı 435 nm de gözükür. C=O ve C=C gruplarının konjuge olmadığı durumlar vardır. Fakat buradaki etkileşimde soğurma bandı oluşmaz. Bu yapılarda, C=O ve C=C grupları  $\pi$ -orbitalinin overlap etkisinin olabilmesi için yönlendirilmiş olması gerekir.  $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$  yapısı 214 nm de güçlü



bir bandı, 248 nm de normal zayıflıkta R-bandı gösterir. Benzer etkiler C=O grubunun ve farklı atomun p(n)-orbitallerinin overlap etkisi olduğu durumda gözlenir. Örneğin,



konjuge olmayan sistemlerde bu türdeki etkileşim transannular konjugasyon olarak bilinir (Silverstein 1991).  $\alpha,\beta$ -doymamış aldehytlar,  $\alpha,\beta$ -doymamış ketonların spektrumlarına benzer spektrumlar gösterirler.

### 3.3.3.5 Karboksilik Asitler

Doymuş karboksilik asitler 200 nm civarlarında yasak geçiş olan  $n \rightarrow \pi^*$  zayıf soğurmasını gösterirler. Bandın konumu, zincir uzunluğundaki artışla küçük bir kırmızıya kaymaya uğrar.

$\alpha,\beta$ -doymamış asitler konjuge sistemlerin güçlü K-bandı özellikleri gösterirler. Bu temel yapıdaki alkil substitüenti,  $\alpha,\beta$ -doymuş ketonlarda gözlemlendiği



gibi, K-bandının kırmızıya kaymasını gösterir. Yaygın konjugasyon etkisi kırmızıya kayma yanında, bant şiddetinin artmasını ve bant üzerinde ince yapının ortaya çıkmasına da neden olur. Çizelge.11 deki veriler kullanılarak Çizelge.12 de tanımlanan bileşikler için bir değer hesaplanabilir.  $\alpha,\beta$ -doymamış asitlerin soğurma özellikleri Çizelge.13 de verilmiştir

**Çizelge.12** Doymamış karboksilik asitler ve esterlerin maksimum soğurmaları (Silverstein 1991)

	$\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ ( $\pm 5$ nm)
$\alpha$ veya $\beta$ -monosubstitüenti	208
$\alpha$ , $\beta$ veya $\beta$ , $\beta$ disubstitüent	217
$\alpha$ , $\beta$ , $\beta$ -trisubstitüent	225

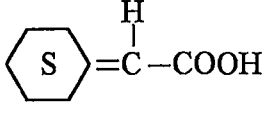
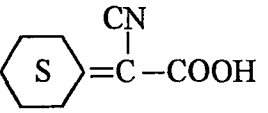
### 3.3.3.6 Esterler ve Laktonlar

Karboksilik asitlerin esterler ve sodyum tuzları parent asitle karşılaştırılabilen dalga boyları ve şiddetlerinde soğurma gösterirler. Konjugasyonda, doymamış laktonlar doymamış esterlere benzer spektrumlar gösterirler. Doymamış laktonların spektrumları 200-240 nm civarlarında soğurma gösterir. Yaygın konjugasyonda  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerinin (K-bandı) kırmızıya kaymasını oluşturur. Çizelge.11 bütün bileşiklerin maksimum dalga boyunu hesaplamak için kullanılabilir.

### 3.3.3.7 Amitler ve Laktamlar

$\alpha,\beta$ - doymamış amitler ve laktamlar yakın mor ötesi bölgesinde 200-220 nm ( $\epsilon_{\max} < 10^4$ ) soğurma gösterirler. Doymamış laktamlar da 250 nm bölgesinde ( $\epsilon_{\max} \approx 1000$ ) ikinci bir bant görünür.

**Çizelge.13**  $\alpha$ ,  $\beta$ -doymamış asitlerin soğurma özellikleri

Bileşik	$\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ (nm)	$\epsilon_{\max}$ (lt/mol.cm)
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$	200	10000
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}(\text{cis})$	205,5	13500
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}(\text{trans})$	205	14000
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{COOH} \end{array}$	210	-
	220	14000
	235	12500
$\text{CH}_3-(\text{CH}=\text{CH})_2-\text{COOH}$	254	25000
$\text{CH}_3-(\text{CH}=\text{CH})_3-\text{COOH}$	294	37000
$\text{CH}_3-(\text{CH}=\text{CH})_4-\text{COOH}$	332	49000

### 3.3.4 Azomethinler ve Oksimler

Bu yapılar  $\text{>C=N-}$  grubu konjugasyon içermezse yakın mor ötesi bölgesinde soğurma göstermezler. Konjuge azomethin ve oksim spektrumlarında  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişi (K-bandı) 220-230 nm ( $\epsilon_{\max} > 10^4$ ) bölgesinde görünürler. Azot üzerindeki pozitif yükün oluşturduğu azomethinlerin asidifikasyonu soğurma bandını 270-290 nm ye kaydırır.

### 3.3.5 Nitriller ve Azo Bileşikler

$\alpha, \beta$ - doymamış nitriller 213 nm ( $\epsilon_{\max} \approx 10^4$ ) de yakın mor ötesi bölgesinde soğurma gösterirler.  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişi uzak mor ötesi bölgesinde oluşur. Alifatik azo bileşiklerde  $n \rightarrow \pi^*$  bandı 350 nm de şiddeti daha az ( $\epsilon_{\max} < 30$ ) bir soğurma gösterir.

Trans-Azobenzen 230 nm de ( $\epsilon_{\max}=21.000$ ) soğurma yapar. Tarns-stilben nin spektrumu 295 nm de ( $\epsilon_{\max}=28.000$ ) soğurma yapar.

### 3.3.6 Bileşiklere Azot (N) ve Oksijen (O) Bağlanması

Dört grup çoklu azot ve oksijen bağlanması nitro, nitroso, nitratlar ve nitritleri kapsar. Bütün bu yapılar  $n \rightarrow \pi^*$  geçişini gösteren yakın mor ötesi bölgesinde zayıf bir soğurma gösterir. Azot ve oksijen gruplarını içeren çeşitli bileşiklerin soğurması Çizelge.14 de gösterilmektedir. Nitro grubun soğurma özelliklerine bağlı konjugasyon etkisi 1-nitro-1-propen için verilerden görünür. Güçlü  $\pi \rightarrow \pi^*$  (K-bandı) geçişi zayıf  $n \rightarrow \pi^*$  (R-bandı) geçişini örter.

**Çizelge.14** Azot ve oksijen içeren bileşiklerin soğurma özellikleri

Bileşikler	Çözücü	$n \rightarrow \pi^*$ geçişleri (R-bandı)	
		$\lambda_{\max}(\text{nm})$	$\epsilon_{\max} (\text{lt/mol.cm})$
Nitrometan	Heptan	275	15
2-Metil-2-nitropropen	Heptan	280,5	23
1-Nitro-1-propen	Etanol	229 <sup>a</sup>	9400
		235 <sup>a</sup>	9800
Nitrosobütan	Eter	300	100
		665	20
Oktil nitrat	Pentan	270 <sup>b</sup>	15
Sikloheksil nitrat	-	270 <sup>b</sup>	22
n-Butil nitrit	Etanol	218	1050
		313-384 <sup>c</sup>	17-45

<sup>a</sup>Bunlar  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişleri  
<sup>b</sup> Bunlar nitritlerin spektrumlarında inflection noktalarıdır.  
<sup>c</sup> Bu bölgede ince yapı vardır. 357 nm de maksimum soğurma bandı görünür.

### 3.3.7 Çok Bağlı Sülfür Grupları

Alifatik sülfonlar yakın mor ötesi bölgesinde geçirendir. Sülfondaki sülfür atomu çiftlenmemiş elektron içerir. Bu elektronlar oksijen atomuyla ortaklanır. Etil

vinil sülfür gibi  $\alpha,\beta$ -doymamış sülfonlarda sülfür ile oksijen arasındaki rezonanstan ileri gelen 210 nm de bir bant görünür.

Doymuş sülfoksitler 220 nm civarlarında soğurma yaparlar ve şiddetleri 1500 mertebesindedir. Bu soğurma S=O grubundan  $n \rightarrow \pi^*$  geçişini içine alır ve çözücü polaritesi artarken maviye kayma gözlenir. Aromatik sülfoksitler B-bandına ek olarak K-bandı da gösterirler.

$\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -\text{S}-\text{X} \end{array}$  yapılı bir bileşikte  $n \rightarrow \pi^*$  bandının konumu X in elektronegatifliğine bağlıdır. Elektronegatifliğin artması soğurmanın dalga boyunu kısaltır.

Tioketonlarda C=S grubunun  $n \rightarrow \pi^*$  geçişi C=O grubundaki geçişten daha büyük dalga boyuna sahiptir. Bunun nedeni kükürt atomundaki bağ yapmamış elektron çiftinin enerjisi oksijen atomunun elektronunun enerjisinden daha yüksekte bulunur. C=S grubu içeren bileşiklerde aynı zamanda 250-320 nm de şiddetli bir bant gösterir ve bu bölgede C=S grubunda  $\pi \rightarrow \pi^*$  ve  $n \rightarrow \sigma^*$  geçişleri görülür. Çeşitli tiokarbonil bileşiklerin  $n \rightarrow \pi^*$  bantları Çizelge.15 de gösterilmiştir.

**Çizelge.15** Tiokarbonil bileşiklerin  $n \rightarrow \pi^*$  geçişleri

Bileşik	$n \rightarrow \pi^*$ geçişleri (R-bandı)	
	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\log \epsilon_{\max}$
Tioasetoamit	358	1,25
Tiobenzofenon	599	2,81
Tioüre	291	1,85

### 3.3.8 Benzen Kromoforu

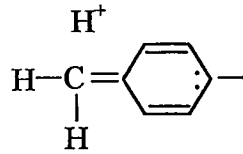
Benzen 184 nm ( $\epsilon_{\max}=60.000$ ), 204 nm ( $\epsilon_{\max}=7.900$ ) ve 256 nm ( $\epsilon_{\max}=200$ ) olmak üzere üç tane soğurma bandına sahiptir. Bu bantlar  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişine sahiptir. 180 nm civarındaki şiddetli bant izimli geçiştir. 200 ve 260 nm civarlarındaki bantlar yasak geçişlerdir. Benzenin soğurma bantlarının göstermek için Braude tarafından kullanılan farklı bir notasyon olan E ve B bantlarının gösterimi ile yapılır (Silverstein 1991). Bu Çizelge.16 da özetlenmiştir.

**Çizelge.16** E ve B gösterimi ile benzen bantları

184 nm	204 nm	256 nm
180	200	260
E <sub>1</sub>	E <sub>2</sub>	B
-	K	B
A <sub>1g</sub> →E <sub>1U</sub>	A <sub>1g</sub> →B <sub>1U</sub>	A <sub>1g</sub> →B <sub>2U</sub>
Secondary primeri	First primeri	Secondry

Benzenin B-bandı ve onun benzerleri ince yapıyı gösterirler. Bu durum özellikle buhar fazında veya polar olmayan çözücülerde daha net ortaya çıkar. İnce yapılar Şekil.14 gösterildiği gibi elektronik geçişlerde titreşim soğurmasının alt seviyelerinden kaynaklanır. Polar çözücülerde, çözücü ve çözelti arasındaki etkileşim ince yapının yok olmasına neden olur.

Benzen halkasına alkil grubunun substitüenti B-bandında kırmızıya kaymaya neden olur. Fakat E-bandında alkil substitüentin etkisi açıkça görülmez. Çeşitli alkil benzenlerin B-bantlarının soğurma özellikleri Çizelge.17 de gösterilmiştir. C-H bağındaki  $\sigma$ -elektronları halkadaki rezonansa katıldığında kırmızıya kayma aşırı konjugasyona katkıda bulunur. Metil grubu diğer alkil gruplarına göre aşırı konjugasyonda daha etkindir (Shan 1992).

**Çizelge.17** Alkil benzenleri için soğurma verileri

Bileşik	$\lambda_{max}$ (nm)*	$\epsilon_{max}$ (lt/mol.cm)
Benzen	256	200
Toluen	216	300
1,3,5-Trimetilbenzen	266	305
Hekzanmetilbenzen	272	300
m-Xylen	262,5	300

\* $\lambda_{max}$  Bantlarda ince yapı piklerini belirtir.

Moleküle ikinci alkil grubunun ilavesi ile para konumunda kırmızıya doğru kayma daha etkilidir. Para izomeri  $\epsilon_{\max}$  1 en büyük olan en büyük dalgaboyunda soğurma yapar. Orto izomer genellikle kısa dalga boylarında  $\epsilon_{\max}$  1 daha küçük olan soğurma yapar (Doub 1995). Bu etki konjugasyonu etkin şekilde azaltan orto substitüentler arasındaki sterik etkileşimlere katkıda bulunur.

OH, NH<sub>2</sub> ve benzeri grupların benzen halkasına substitüe olmasıyla E ve B bantları daha uzun dalga boylarına kayar. n- $\pi$  konjugasyonundan dolayı ince yapı kaybolur ve B-bandının şiddeti artar (Çizelge.18).

Anyon ile fenolün yer değiştirmesi E ve B bantlarında kırmızıya kaymaya neden olur ve  $\epsilon_{\max}$  artar. Bunun nedeni anyondaki bağ yapmamış elektron çifti halkadaki  $\pi$  elektron sistemiyle etkileşim içerisinde olmasıdır. Anilin anilinyum katyonuyla yer değiştirdiğinde, anilindeki bağ yapmamış elektron çifti halkadaki  $\pi$ -elektronlarıyla etkileşimde bulunmaz (Iweibo 1982).

**Çizelge.18** Benzen spektrumunda doymuş grup substitüentin etkisi

Bileşik	Çözücü	E <sub>2</sub> -Bandı		B-Bandı	
		$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon_{\max}$ (lt/mol.cm)	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon_{\max}$ (lt/mol.cm)
Benzen	Hekzan	204	7900	256	200
Klorobenzen	Etanol	210	7600	265	240
Fenol	Su	210,5	6200	270	1450
Thiofenol	Hekzan	236	10000	269	700
Anisole	Metanol(% 2)	217	6400	269	1480
o-catechol	Su (pH=3)	214	6300	276	2300
o-catecholate anion	Su (pH=11)	236,5	6800	292	3500
Difenil eter	Sikloheksan	255	11000	272	2000
				278	1800
Anilin	Su	230	86000	280	1430
Anilinyum cation	Aq.asit	203	7500	254	160

Saf asit ve benzen spektrumları aynı noktada kesişirken, bu iki türün farklı oranlarını içeren bütün çözeltilerin spektrumları isosbestic nokta diye bilinen noktadan geçmesi gerekir. Halkaya tutturulan farklı atomun bağ yapmamış elektron çiftleri ile halkadaki  $\pi$ -elektronları arasındaki etkileşim, bağ yapmamış elektronların

p-orbitali halkanın  $\pi$ -orbitaline paralel olduğundan çok etkilidir. Böylece molekülün orto konumundaki substitüentın hacmi E<sub>2</sub> bandında maviye kaymaya neden olur.

Benzen halkasına doymamış bir grubun doğrudan tutturulması B-bandında güçlü kırmızıya kaymaya neden olur ve K-bandı ( $\epsilon_{\max} > 10.000$ ) 200 ile 250 nm aralığında görünür (Çizelge.19). K-bandının overlağı ve doymuş grup substitüentli benzenin E-bantları, mor ötesi spektrumlarının yorumlanmasında karışıklığa neden olabilir. Genellikle E-bantları bazen K-bantları altında kalmaktadır (Atkinson 1978).

Çizelge.19 Kromoforik substitüe benzenlerin soğurma verileri (Silverstein 1991)

Bileşik	Çözücü	$\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri				$n \rightarrow \pi^*$ geçişleri	
		K-bandı		B-bandı		R-bandı	
		$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon_{\max}$ (lt/mol.cm)	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon_{\max}$ (lt/mol.cm)	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon_{\max}$ (lt/mol.cm)
Benzen	Alkol	--	--	255	215	--	--
Styrene	Alkol	244	12000	282	450	--	--
Fenilasetilen	Hekzan	236	12500	278	650	--	--
Benzaldehit	Alkol	244	15000	280	1500	328	20
Nitrobenzen	Hekzan	252	10000	280	1000	330	125
Benzoik asit	Su	230	10000	270	800	--	--
Asetofenon	Alkol	240	13000	278	1100	319	50
Difenil sulfoksid	Alkol	232	14000	262	240	--	--
Fenil cyanide	Su	224	13000	271	1000	--	--
Fenil metil sulfon	--	217	6700	264	977	--	--
Benzofenon	Alkol	252	20000	--	--	325	180
Bifenil	Alkol	246	20000	--	--	--	--
Stilbene(cis)	Alkol	283	12300*	--	--	--	--
Stilbene (trans)	Alkol	295 <sup>a</sup>	25000*	--	--	--	--
1-fenil-1,3-butadien (cis)	İzooktan	268	18500	--	--	--	--
1-fenil-1,3-butadien (trans)	İzooktan	280	27000	--	--	--	--
1,3-pentadien(cis)	Alkol	223	22600	--	--	--	--
1,3-pentadien(trans)	Alkol	223,5	23000				

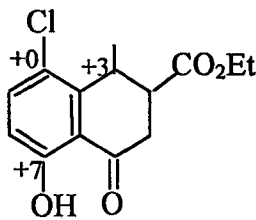
\* Bant şiddetleri 200-230 nm arasında oluşur.  
<sup>a</sup> İnce yapının şiddetli bandı.  
 Burada  $\epsilon_{\max}$  ın birimi lt/mol.cm dir.

Çizelge.19 daki veriler B- ve R-bantlarının tanımlanabildiği asetofenon ve benzaldehit gibi yapıları göstermektedir. Çizelge.20 deki veriler aromatik

**Çizelge.20** Substitüe benzen türevlerinin, Ar-COG (Etanol içinde) temel bandının ( $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişi) hesaplanması

ArCOR/ArCHO/ArCO <sub>2</sub> H/ArCO <sub>2</sub> R		$\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ (nm)
Parent kromofor :Ar= $\phi$		
G=Alkil veya residü halkası, (ArCOR)		246
G=H, (ArCHO)		250
G=OH,OAlk, (ArCO <sub>2</sub> H,ArCO <sub>2</sub> R)		230
Ar üzerindeki her substitüent deki artış:		
Alkil veya rezidü halkası	<i>o-,m-</i>	+3
	<i>p-</i>	+10
-OH, -OMe, -Oalk	<i>o-,m-</i>	+7
	<i>p-</i>	+25
-O <sup>-</sup>	<i>o-</i>	+11
	<i>m-</i>	+20
	<i>p-</i>	78
-Cl	<i>o-,m-</i>	+0
	<i>p-</i>	+10
-Br	<i>o-,m-</i>	+2
	<i>p-</i>	+15
-NH <sub>2</sub>	<i>o-,m-</i>	+13
	<i>p-</i>	+58
-NHAc	<i>o-,m-</i>	+20
	<i>p-</i>	+45
-NHMe	<i>p-</i>	+73
-NMe <sub>2</sub>	<i>o-,m-</i>	+20
	<i>p-</i>	+85

aldehit, ketonlar, karboksilik asitler ve esterlerde beklenen maksimumu hesaplamak için kullanılabilir (Jaffe 1959). Çizelge.20 yi örneklendirecek olursak,



3-karboethoxy-4-metil-5-kloro-8-hidroksi-tetralon



$$\text{Hesaplanan } \lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}} = 246 + 3 (\text{o-residü halkası}) + 7 (\text{o-OH}) \\ = 256 \text{ nm}$$

$$\text{Ölçülen } \lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}} = 257 \text{ nm}$$

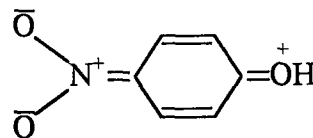
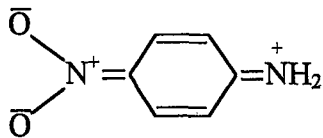
Çizelge.20 nin uygulamasında konjuge karbonil ve fenil grupların düzlem dışında olmasından dolayı 2,6- uygun olmayan substitüe fenil karbonil bileşiklerinde maksimum değerin belirlenmesini tam olarak vermez (Doub 1955).

Doymuş gruplar kromoforlar gibi aynı halka üzerinde görünürken, her iki grupta soğurmadan etkilenir. Elektron verici ve elektron alıcı grup para durumunda iken soğurmanın etkisi daha belirgindir Çizelge.21 de disubstitüe benzenlerin soğurma özellikleri verilmiştir..

**Çizelge.21** Disubstitüe benzenlerin soğurma özellikleri

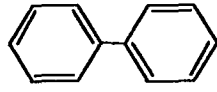
Bileşik	$\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi (K-Bandı)		B-Bandı	
	$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	$\epsilon_{\text{max}}$ (lt/mol.cm)	$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	$\epsilon_{\text{max}}$ (lt/mol.cm)
<i>o</i> -NO <sub>2</sub> Fenol	279	6600	351	3200
<i>m</i> -NO <sub>2</sub> Fenol	274	6000	333	1960
<i>p</i> -NO <sub>2</sub> Fenol	318	10000	B-bandının altında	
<i>o</i> -NO <sub>2</sub> Anilin	283	5400	412	4500
<i>m</i> -NO <sub>2</sub> Anilin	280	4800	358	1450
<i>p</i> -NO <sub>2</sub> Anilin	381	13500	B-bandının altında	

K-bandının şiddetinin artması ve kırmızıya kayması aşağıdaki polar rezonans durumlarıyla ilgilidir.

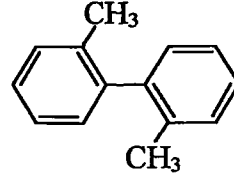


Bifenil konjuge durumda bulunan iki aromatik halkadaki bileşiklerin serisinin açık halidir. Rezonans enerjisi, halkalar aynı düzlemde olduğu zaman maksimum,

birbirine dik olduğu zaman sıfırdır. Düzlem dışı halkalara kuvvetin halkaları eş düzlemlilikten çıkarmaya zorlama etkisi bifenil, 2,2-dimetil homoloğunun soğurma özelliklerinin karşılaştırılmasıyla görülebilir. 2,2-dimetil in soğurma özellikleri *o*-ksilenin soğurma özelliklerine benzemektedir.



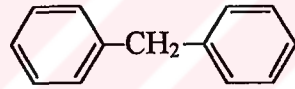
Bifenil

K-bandı,  $\lambda_{\max}=252 \text{ nm}$   $\epsilon_{\max}=1900$ 

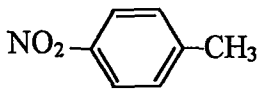
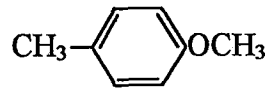
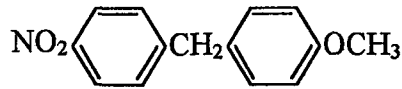
2,2-Dimetilbifenil

B-bandı,  $\lambda_{\max}=270 \text{ nm}$ ,  $\epsilon_{\max}=800$ 

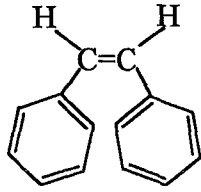
İki kromofor arasında bir metilen grubunun girmesiyle genellikle konjugasyon bozulur. Difenilmetanın verileriyle üstte bifenil ve altta difenilmetanın bulunduğu yapı için  $\epsilon_{\max}$  değerleri karşılaştırılmaktadır. Bazı substitüe difenilmetanlarda aynı konjugasyonda iki halkanın  $\pi$ -orbitalleri arasında overlap etkisi vardır ve bu durum eş konjugasyona neden olur.

 $\lambda_{\max}=262 \text{ nm}$ ,  $\epsilon_{\max}=5000$ 

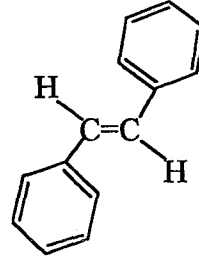
4-nitro-4-metoksidifenilmetan ın  $\epsilon_{\max}$  1 sadece *p*-nitrotoluen ve *p*-metoksitoluen nin  $\epsilon_{\max}$  nın toplamına eşit olamaz.

 $\lambda_{\max}=274 \text{ nm}$ ,  $\epsilon_{\max}=9490$  $\lambda_{\max}=277$   $\epsilon_{\max}=2190$   
 $=285,5$   $=1786$  $\lambda_{\max}=280 \text{ nm}$ ,  $\epsilon_{\max}=24400$   
 $=287 \text{ nm}$ ,  $=16800$

Difenil polien serilerinde ilk homolog ( $\phi-(C=C)-\phi$ ) stilbendir. Stilben elektronik spektrumdaki sterik etkilere iyi bir örnektir. Sterik girişimle *cis*- durumunda 283 nm deki bandın şiddeti 295 nm de *trans*- durumundaki bandın şiddeti ile karşılaştırıldığında daha küçük şiddetli soğurma yapar. B-bandı bu şiddetteki bir soğurmada kaybolur.



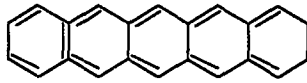
$$\begin{aligned} \lambda_{\max} &= 222 \text{ nm}, \quad \epsilon_{\max} = 25000 \\ &= 283 \text{ nm}, \quad = 12300 \end{aligned}$$



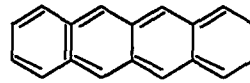
$$\begin{aligned} \lambda_{\max} &= 229 \text{ nm}, \quad \epsilon_{\max} = 15800 \\ &= 295 \text{ nm}, \quad = 25000 \\ &= 308 \text{ nm}, \quad = 25000 \\ &= 320 \text{ nm}, \quad = 15800 \end{aligned}$$

Stilben molekülün soğurma bantları daha uzun dalga boylarına kayar ve ( $\phi-(CH=CH)_n-\phi$ ) deki  $n$  değeri artarken şiddeti de artar.  $n = 7$  olduğunda molekül 400-465 nm bölgesinde ( $\epsilon_{\max} = 135.000$ ) soğurma yapar.

Çok atomlu aromatik moleküller bireysel kromoforlar şeklinde ifade edilmesine rağmen benzen ve asenler (acenes), örneğin naftalinin bantları arasındaki ilişki kurulabilir (Berman 1992, Suzuki 1967). Bu ilişkiler Çizelge.22 de ifade edilmiştir.



Pentasen  
(mavi)



Naftasen  
(yeşil)

Çizelge.22 Bazı aromatik soğurma özellikleri

Bileşik	E <sub>1</sub> -Bandı		E <sub>2</sub> -Bandı		B-Bandı		$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon_{\max}$ (lt/mol.cm)
	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon_{\max}$ (lt/mol.cm)	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon_{\max}$ (lt/mol.cm)	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon_{\max}$ (lt/mol.cm)		
Benzen	184	60000	204	7900	256	200	--	--
Naftalin	221	133000	286	9300	312	289	--	--
Antrasen	256	180000	375	9000	B-bandının altında		221	14500

Çok halkalı açılal bileşikler aynı zamanda halka sayısındaki artışla üçlü bant sisteminde kırmızıya kayma gösterir. Fakat  $\lambda_{max}$  daki artış asenenlerinkinden daha düşüktür. Üçlü bant sistemi phenanthrene için halka belirgindir. Fakat antrasenin spektrumunda E<sub>2</sub>-bandı, B<sub>2</sub>-bandı ile örtüşür (Walker 1989).

Çok atomlu aromatiklerin spektrumunda benzen spektrumunda olduğu gibi titreşim ince yapısı soğurma bantları üzerinde görünür.

### 3.3.9 Farklı Atomlu Bileşikler

Doymuş beş ve altı üyeli farklı halkalı bileşikler 220 nm den daha uzun dalga boylarında görünür. Yalnızca doymamış farklı halkalı bileşikler(farklı aromatikler ) yakın mor ötesi bölgesinde soğurma yaparlar.

Beş halkalı farklı aromatik bileşiklerin spektrumlarının teorik olarak açıklanması kolayca yapılamaz. Bu bileşiklerin soğurması siklopentadien 200 nm ye yakın güçlü dien soğurması gösterir ve 238 nm deki soğurma şiddeti normaldir. Bazı beş halkalı farklı aromatiklerin soğurması Çizelge.23 de siklopentadien ile karşılaştırılmaktadır. 200 nm ye yakın bant benzenin E<sub>2</sub>-bandına benzemektedir.

Çizelge.23 Bazı beş üyeli farklı aromatiklerin soğurma spektrumları

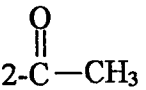
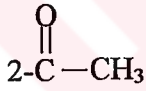
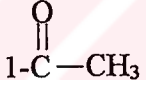
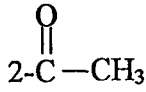
Bileşikler	Çözücü	Bant I		Bant II	
		$\lambda_{max}$ (nm)	$\epsilon_{max}$ (lt/mol.cm)	$\lambda_{max}$ (nm)	$\epsilon_{max}$ (lt/mol.cm)
Furan	Sikloheksan	200	10000	252	1 <sup>a</sup>
Siklopentadien	Hekzan	200	10000	238,5	3.400
Tiyofen	Hekzan	231	7100	269,5	1,5 <sup>a</sup>
Pirol <sup>b</sup>	Hekzan	211	15000	240	300 <sup>a</sup>
Pirazol	Etanol	214	3160	--	--

<sup>a</sup>Bu zayıf bantlar farklı aromatik bir molekülün yasak geçişlerinden kaynaklanabilir.

<sup>b</sup>Pirol spektrumunda bantların belirlenmesinde Çizelge.24 de bakınız.

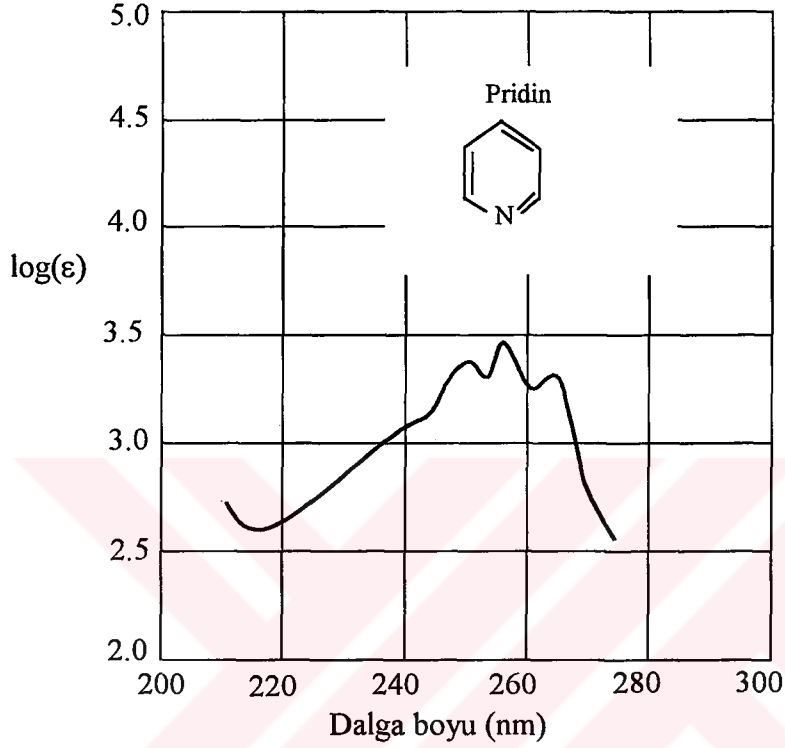
Beş üyeli doymamış farklı halkaların doymuş grup ve kromoforik substitüenti kırmızıya kaymaya neden olur ve Çizelge.24 den görüleceği gibi bantların şiddetinde bir artışa neden olur.

**Çizelge.24** Beş üyeli farklı aromatiklerin karakteristik soğurması

Parent	Substituent	Bant I		Bant II	
		$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon_{\max}$ (lt/mol.cm)	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon_{\max}$ (lt/mol.cm)
Furan		200	10000	252	1
Furan		225	2300	270	12900
Furan	2-CHO	227	2200	272	13000
Furan	2-COOH	214	3800	243	10700
Furan	2-NO <sub>2</sub>	225	3400	315	8100
Furan	2-Br, 5-NO <sub>2</sub>	--	--	315	9600
Pirol		183	--	211	15000
Pirol		250	4400	287	16000
Pirol	2-CHO	252	5000	290	16600
Pirol	2-COOH	228	4500	258	12600
Pirol		234	10800	288	760
Tiyofen		231	7100	--	--
Tiyofen		252	10500	273	7200
Tiyofen	2-CHO	265	10500	279	6500
Tiyofen	2-COOH	249	11500	269	8200
Tiyofen	2-NO <sub>2</sub>	268- 272	6300	294- 298	6000
Tiyofen	2-Br	236	9100	--	--

Altı üyeli halkalarda pridin'in spektrumu benzen'in spektrumuna benzer. Fakat pridin'in B-bandı daha şiddetlidir ve benzen'in spektrumuna göre ince yapı ayrımı daha düşüktür (Şekil.14). Bu geçiş pridin'de izinlidir. Fakat simetrik benzen molekülü için yasak geçiştir. Pridin'de  $n \rightarrow \pi^*$  geçişinde beklenen zayıf R-bandı buhar

fazındaki spektrumunda gözlenmektedir. Bu bant, spektrum çözücü içerisinde alınırken genellikle daha şiddetli olan B-bandı tarafında örtülür.



Şekil.14 Pridin molekülünün mor ötesi spektrumu.

Çözücü polaritesindeki artış benzenin B-bandındaki şiddeti veya konumu üzerinde çok az bir etkiye sahiptir. Fakat pridin ve türevlerindeki B-bandı üzerinde soğurma şiddetinde bir azalma oluşturur (Gramstad 1993). Soğurma şiddetindeki azalma azot atomundaki çiftlenmemiş elektrondan dolayı hidrojen bağından kaynaklanır. 2-metil pridin'in soğurma özellikleri farklı çözeltilerde Çizelge.25 de gösterilmektedir. Pridin'in B-bandı (257 nm) üzerinde substitüentin etkisi Çizelge.26 da gösterilen verilerde açıklanmaktadır.

**Çizelge.25** 2-Metilpridin'in farklı çözücülerdeki soğurma verileri

Çözücü	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon_{\max}$ (lt/mol.cm)
Hekzan	260	2000
Etanol	260	4000
Etanol-HCl(1:1)	262	5200
Kloroform	263	4500
Su	260	4000

4-OH ve 2-OH pridinlerinin soğurması pridon yapılarını verir. Amino pridinler ve hidroksipridinlerde tautomerinin etkisinde vardır.

**Çizelge.26** Pridinin soğurma verileri

Türevleri	$\lambda_{\max}$ (nm)(pH>7)	$\epsilon_{\max}$ (lt/mol.cm)
Pridin	257	2.750
	270	450
2-CH <sub>3</sub>	262	3560
3-CH <sub>3</sub>	263	3110
4-CH <sub>3</sub>	255	2100
2-F	257	3350
2-Cl	263	3650
2-Br	265	3750
2-I	272	400
2-OH	230	10000
	295	6300
4-OH	239	14100
3-OH	260	2200

#### 4. METARYAL VE METOD

Bu çalışmada spektrumlar Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Araştırma Laboratuvarında bulunan 190-1100 nm aralığına duyarlı çift ışınlı PERKIN-ELMER LAMBDA 2 UV/VIS Spektrometresi ile alındı. Madde olarak fenol( $C_6H_5OH$ ), *p*-bromfenol( $C_6H_5OHBr$ ) ve *p*-nitrofenol( $C_6H_5OHNO_2$ ), çözücü olarak *n*-hekzan( $(CH_3(CH_2)_4CH_3)$ ), etil eter( $C_2H_5OC_2H_5$ ), etil alkol ( $C_2H_5OH$ ) ve saf su( $H_2O$ ) kullanıldı. Bu Maddelerden fenol, *p*-bromfenol, *p*-nitrofenol, *n*-hekzan, etil eter ve etil alkol Merc firması tarafından üretilmiş olup safsızlıkları sırasıyla, % 99, % 99, % 98, % 99, % 99,9 ve % 96 dır. Saf su Gül Tıbbi Tahliller Laboratuvarından alınmış olup, safsızlığı % 99 dur.

Çözeltiler,  $10^{-3}$  g lık madde mertebesinde stilize edilmiş balon joje içerisinde tartıldıktan sonra belirli miktarda çözücü ilave edilip karıştırılmasıyla hazırlanmıştır. Daha sonra belli hacme kadar yine aynı çözücü ilave edilmesiyle farklı konsantrasyonlarda( $10^{-4}$  M lık mertebesinde)  $10\text{ cm}^3$  hacminde çözeltiler hazırlanmıştır. Spektrometrenin kuvvetleri önce çözücü ile doldurularak back-ground ölçümü yapıldı ve daha sonra kuvvetlerden birisi içindeki çözücü boşaltılarak hazırlanan çözeltiden  $2,5-3\text{ cm}^3$  kadar çözelti konmuştur. Spektrometrenin parametrelerini istenilen bölgede ayarlamak suretiyle çalıştırıldı ve elektromanyetik dalga ile kuvvetlerin karşılaştırılması sonucunda çözeltilerin spektrumları alınmıştır. Alınan spektrumlar soğurma şiddetinin dalga boyuna değişimini verecek biçimdedir. Spektrum genliğinin çalışma bölgeleri dışına taşması durumunda hazırlanan çözelti belli oranda seyreltilerek spektrumları tekrar alınmıştır. Uygun spektrum pikleri elde edilinceye kadar seyreltme işlemine devam edilmiştir.



## 5. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA

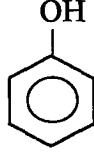
Kesim. 4 de belirtilen yöntemle fenol, *p*-bromfenol ve *p*-nitrofenol maddelerinin *n*-hekzan, etil eter, etil alkol ve saf su içerisinde farklı konsantrasyonlarda örnekleri hazırlandı, mor ötesi ve görünür bölge spektrumları alınarak incelendi. Kesim.2.5 de belirtildiği üzere elektronik spektrumu etkileyen en önemli etkenlerden biri de çözücü etkisidir. Çözücülerin polarlığının artması molekülün *n* ve  $\pi^*$  orbitallerinin konumlarının değişmesine neden olur. Örneğin,  $\pi^*$  orbitalinin enerji seviyesinin aşağı kayması sonucunda  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçiş enerjisi düşer ve spektrum piki beklenenden daha büyük bir dalga boyunda oluşur. Yani kırmızıya kayma gözlenir. Buna karşılık  $n \rightarrow \pi^*$  geçiş enerjisi artar ve dalga boyunda maviye kayma olur.

İncelenen maddelerin belirlenen çözücülerde Beer-Lambert konsantrasyonunda ve 190-500 nm dalga boyu aralığında UV-VIS spektrumları alındı. Çözücü içindeki bileşikler çözücü ile etkileşir. Çözelti çözücünün elektronegatif olması durumunda, çözücünün elektronları ile madde elektronları arasında (özellikle bağ yapmamış olan *n*-elektronları) bir etkileşim söz konusu olur. Buna bağlı olarak da dalga boyunda kayma gözlenir veya bazı spektrum piklerinin kaybolduğu görülebilir. Sözü edilen etkileşme iki türlü ortaya çıkabilir. Bunlar madde polar, çözücü apolar ise madde-çözücü etkileşmesi; madde apolar, çözücü polar ise çözücü-madde etkileşmesi şeklindedir (Yakar 1998, Gündüz 1993). Bazı çözücüler ise ne tam polar ne de tam apolar özelliktedir. Bu durumda bazı spektrum pikleri kaybolur veya dalga boylarında kaymalar olur(Suzuki 1967).

### 5.1 Fenol

Fenol benzen halkasında bir hidrojen atomu ile OH substitüentinin yer değiştirmesi sonucunda oluşan bir maddedir. Dolayısıyla fenol benzenin bir türevidir. Litaratürde fenolün 210 nm ve 270 nm de olmak üzere iki tane spektrum piki

vardır(Silverstein 1991). Fenolün apolar bir çözücü olan n-hekzan içerisinde  $1,632 \cdot 10^{-4}$  M konsantrasyonunda iken mor ötesi spektrumu alınmıştır(Ek-2 Şekil.1).



Fenol molekülü

Bu spektrumunda sırasıyla 196 nm ( $\epsilon_{\max}=10863$ ) de, 211nm ( $\epsilon_{\max}=8247$ ) de ve 271 nm ( $\epsilon_{\max}=2867$ ) de olmak üzere üç tane soğurma piki elde edildi. Bu piklerden en küçük enerjili geçişe karşılık gelen 271 nm deki spektrum pikinde yarılımlar gözlemlendi. Bu yarılımlar kullanılan çözücünün tam apolar olması nedeniyle Kesim.2 de belirtildiği gibi spektrum bantları üzerinde elektronik geçişlerin yanı sıra titreşim geçişlerinin de görülmesinden kaynaklanır. Alınan spektrumdaki piklere karşılık gelen elektronik geçişlerin soğurma katsayısı değerlerinin karşılaştırılmasından  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişleri olduğu anlaşılır.

Fenolün polar bir çözücü olan etil eter içerisinde  $3,25 \cdot 10^{-4}$  M lık konsantrasyonunda mor ötesi-görünür bölge spektrumu alındı (Ek-2 Şekil.2). Burada 220 nm ( $\epsilon_{\max}=2083$ ) ve 274 nm ( $\epsilon_{\max}=5547$ ) de iki spektrum piki görülmüştür. 274 nm deki spektrum bandındaki yarılımlar etil eterin kısmen apolar bir çözücü olmasından kaynaklanır. Fakat n-hekzan içerisindekiğine göre dallanmanın daha az olması, etil eter n-hekzana göre az apolar olmasından oluşur. Bu spektrumlara ait elektronik geçişler soğurma katsayılarına göre  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişleri olduğu söylenebilir. Ayrıca fenolün n-hekzan içerisindeki spektrumunda görülen 197 nm deki piki etil eter içerisindeki spektrumunda kaybolmuştur. Bu etil eterin 215 nm üzerinde geçirgen bir çözücü olmasından kaynaklanabilir. Ya da etil eterin polar olmasından dolayı fenolün etil eter içerisindeki bu piki kaybolmuştur.

Fenolün polar bir çözücü olan etil alkol içerisinde  $1,73 \cdot 10^{-4}$  M lık konsantrasyonunda mor ötesi-görünür bölge spektrumu alınmıştır (Ek-2 Şekil.3). Şekilden de görüleceği gibi 218 nm ( $\epsilon_{\max}=8699$ ) ve 272 nm ( $\epsilon_{\max}=2786$ ) de olmak üzere iki tane spektrum piki elde edildi. Fenolün n-hekzan ve etil eter içerisinde 271 nm deki spektrum pikinde görülen titreşim geçişlerinden dolayı oluşan yarılımlar,

etil alkol içerisinde alınan spektrumunda kaybolmuştur. Bu etil alkolün polar bir çözücü olmamasından kaynaklanmaktadır. 218 nm ve 273 nm deki spektrum piklerinde görülen küçük az miktardaki dalgalanmalar etil alkol in kısmen apolarlık özelliği göstermesinden kaynaklanabilir. Burada görülen spektrumdaki elektronik geçişler soğurma katsayılarına göre  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişleri olduğu söylenebilir.

Fenolün polar bir çözücü olan saf su içerisinde  $2,22 \cdot 10^{-4}$  M lık konsantrasyonunda mor ötesi-görünür bölge spektrumu alınmıştır (Ek-2 Şekil.4) Spektrumdan da görüldüğü gibi 211 nm ( $\epsilon_{\max}=8229$ ) ve 270 nm ( $\epsilon_{\max}=2135$ ) de olmak üzere iki tane spektrum bandı elde edilmiştir. Buradaki düşük enerjili spektrum bandında, kullanılan çözücünün polar olmasından dolayı titreşim geçişleri spektrum bandı üzerinde görülmemektedir. Ayrıca fenolün 194 nm civarlarındaki piki tam ortaya çıkmamıştır. Buradaki elektronik geçişlerde soğurma katsayılarına göre  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişi olduğu söylenebilir.

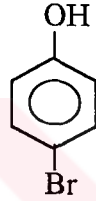
Fenolün n-hekzan, etil eter, etil alkol ve saf su içerisinde alınan spektrum piklerine ait dalgaboyları, molar soğurma katsayıları ve elektronik geçiş türleri Çizelge.27 de verilmiştir.

**Çizelge.27** Fenolün n-hekzan, etil eter, etil alkol ve saf su içerisinde alınan mor ötesi ve görünür bölge spektrumlarına ait dalgaboyları, molar soğurma katsayıları ve elektronik geçiş türleri.

Çözücü	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon_{\max}$ (lt/mol.cm)	Elektronik geçişler
n-hekzan	196,3	10863	$\pi \rightarrow \pi^*$
	211	8247,5	$\pi \rightarrow \pi^*$
	271	2867,6	$\pi \rightarrow \pi^*$
Etil eter	220	5547	$\pi \rightarrow \pi^*$
	273	2083	$\pi \rightarrow \pi^*$
Etil alkol	199	11462	$\pi \rightarrow \pi^*$
	217,9	8699	$\pi \rightarrow \pi^*$
	272	2786	$\pi \rightarrow \pi^*$
Saf su	210,6	8229	$\pi \rightarrow \pi^*$
	270	2135	$\pi \rightarrow \pi^*$

## 5.2 *p*-Bromfenol

*p*-Bromfenol, fenol halkasına para durumunda brom (Br) atomunun substitüe edilmesiyle elde edilir. *p*-bromfenolün n-hekzan , etil eter, etil alkol ve saf su çözücülerinde alınan spektrumları sırasıyla EK-2 Şekil.5,6,7,8 verilmektedir. EK-2 Şekil.5 de görüleceği gibi *p*-bromfenolün n-hekzan içerisinde  $1,579 \cdot 10^{-4}$  M lık konsantrasyonunda alınan mor ötesi-görünür bölge spektrumunda 200 nm ( $\epsilon_{\max}=14787$ ) de, 224 nm ( $\epsilon_{\max}=11146$ ) de ve 282 nm ( $\epsilon_{\max}=1881$ ) de olmak üzere üç tane soğurma piki elde edilmiştir. Bu piklere ait elektronik geçişlerin soğurma katsayılarına göre  $\pi \rightarrow \pi^*$  olduğu söylenebilir.



*p*-Bromfenol

EK-2 Şekil.6 da *p*-bromfenolün etil eter içerisinde  $1,23 \cdot 10^{-4}$  M lik konsantrasyonunda alınan mor ötesi-görünür bölge spektrumunda 227 nm ( $\epsilon_{\max}=14975$ ) de ve 284 nm ( $\epsilon_{\max}=2544$ ) de olmak üzere iki tane spektrum piki bulunmuştur. Bu piklere ait elektronik geçişlerin de soğurma katsayıları yardımıyla  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişleri olduğu anlaşılır.

*p*-bromfenolün etil alkol içerisinde  $1,644 \cdot 10^{-4}$  M lık konsantrasyonunda alınan mor ötesi-görünür bölge spektrumu EK-2 Şekil.7 den görüleceği gibi 200 nm ( $\epsilon_{\max}=15468$ ) de, 227 nm ( $\epsilon_{\max}=10784$ ) de ve 283 nm ( $\epsilon_{\max}=1618$ ) de olmak üzere üç tane spektrum piki vermiştir. Buradaki spektrum piklerine ait elektronik geçişler soğurma katsayılarına göre  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişleridir.

*p*-bromfenolün saf su içerisinde  $1,094 \cdot 10^{-4}$  M lık konsantrasyonunda alınan mor ötesi-görünür bölge spektrumunda EK-2 Şekil.8 den görüleceği gibi 193 nm ( $\epsilon_{\max}=33583$ ), 225 nm ( $\epsilon_{\max}=11680$ ) ve 280 nm ( $\epsilon_{\max}=1755$ ) de olmak üzere üç tane spektrum piki vermiştir. Buradaki spektrum piklerine ait elektronik geçişler soğurma katsayılarına göre  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişleri olduğu söylenebilir. *p*-bromfenolün saf su

içerisinde alınan spektrumundaki uzak mor ötesine yakın pikinin diğer çözücülerdeki piklere göre daha şiddetli olması çözücünün piki ile çakışmasından ileri gelmektedir.

*p*-Bromfenolün değişik çözücüler içerisinde alınan mor ötesi-görünür bölge spektrumlarına ait dalgaboyu pikleri, molar soğurma katsayıları ve elektronik geçişler Çizelge.28 de verilmiştir. Woodward kurallarına göre, fenole para durumunda substitüe edilen brom atomunun her dalgaboyu pikinde (Çizelge.20 den de görüleceği gibi ) +15 nm lik bir kaymaya neden olduğu gözönüne alındığında *p*-bromfenol için elde edilen spektrum piklerinin çözücünün polarlığının etkisi de göz önüne alınırsa, Woodward kuralları ile tam uyum içinde olduğu görülür. Fenolün ve *p*-bromfenolin n-hekzan içindeki spektrumunlarını gözönüne alırsak, fenolün 211 nm ve 271 nm deki pikleri *p*-bromfenolde 224 nm ve 282 nm ye kaymıştır.

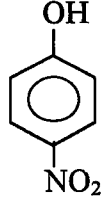
**Çizelge.28** *p*-bromfenolün n-hekzan, etil eter, etil alkol ve saf su içerisinde alınan mor ötesi ve görünür bölge spektrumlarına ait dalgaboyları, molar soğurma katsayıları ve elektronik geçiş türleri.

Çözücü	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon_{\max}$ (lt/mol.cm)	Elektronik geçişler
n-hekzan	196,6	14787	$\pi \rightarrow \pi^*$
	223,8	11146,2	$\pi \rightarrow \pi^*$
	281,7	1880,9	$\pi \rightarrow \pi^*$
Etil eter	226,8	14975,6	$\pi \rightarrow \pi^*$
	284	2544	$\pi \rightarrow \pi^*$
Etil alkol	199	15468	$\pi \rightarrow \pi^*$
	226,3	10784	$\pi \rightarrow \pi^*$
	282,7	1618	$\pi \rightarrow \pi^*$
Saf su	193	33563	$\pi \rightarrow \pi^*$
	224,8	11680	$\pi \rightarrow \pi^*$
	279,9	1755	$\pi \rightarrow \pi^*$

### 5.3 *p*-Nitrofenol

*p*-Nitrofenol, fenol halkasına para durumunda Nitro (NO<sub>2</sub>) molekülünün substitüe edilmesiyle elde edilir. *p*-nitrofenolün n-hekzan , etil eter, etil alkol ve saf

su çözücülerinde alınan spektrumları sırasıyla EK-2 Şekil.9,10,11,12 de verilmektedir.

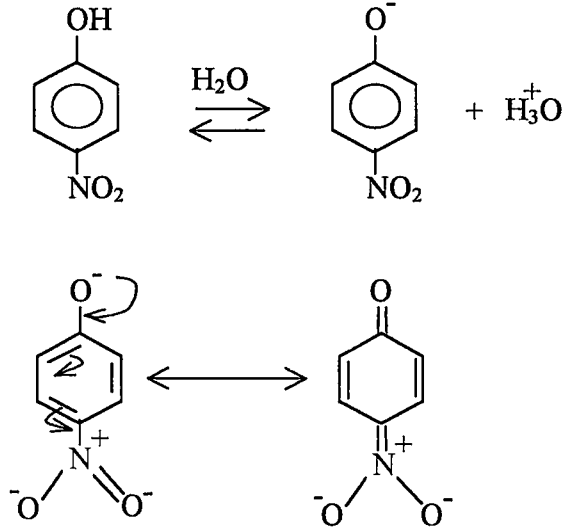


*p*-nitrofenol

EK-2 Şekil.9 da görüleceği gibi *p*-nitrofenolün *n*-hekzan içerisinde  $1,4 \cdot 10^{-4}$  M lık konsantrasyonunda alınan mor ötesi-görünür bölge spektrumunda 199 nm ( $\epsilon_{\max}=10285$ ), 218 nm ( $\epsilon_{\max}=6735$ ) ve 284 nm ( $\epsilon_{\max}=7028$ ) de olmak üzere üç tane soğurma piki elde edilmiştir.

EK-2 Şekil.10 da *p*-nitrofenolün etil eter içerisinde  $1,25 \cdot 10^{-4}$  M lık konsantrasyonunda alınan mor ötesi-görünür bölge spektrumunda 223 nm ( $\epsilon_{\max}=11416$ ) ve 303 nm ( $\epsilon_{\max}=15344$ ) de olmak üzere iki tane spektrum piki bulunmuştur. *p*-nitrofenolün etil alkol içerisinde  $1,352 \cdot 10^{-4}$  M lık konsantrasyonunda alınan mor ötesi-görünür bölge spektrumunda EK-2 Şekil.11 den de görüleceği gibi 199 nm ( $\epsilon_{\max}=12426$ ), 228 nm ( $\epsilon_{\max}=7655$ ), 317 nm ( $\epsilon_{\max}=7618$ ) ve 403 nm ( $\epsilon_{\max}=9903$ ) de olmak üzere dört tane spektrum piki vermiştir. *p*-nitrofenolün saf su içerisinde  $0,957 \cdot 10^{-4}$  M lık konsantrasyonunda alınan mor ötesi-görünür bölge spektrumunda EK-2 Şekil.12 den de görüleceği gibi 226 nm ( $\epsilon_{\max}=8537$ ), 319 nm ( $\epsilon_{\max}=10418$ ) ve 397 nm ( $\epsilon_{\max}=5016$ ) de olmak üzere üç tane spektrum piki vermiştir. Buradaki soğurma piklerine karşılık gelen elektronik geçişler soğurma katsayılarına göre  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişleridir. *p*-nitrofenolün polar çözücüler olan saf su ve etil alkol içerisindeki spektrumunda apolar çözücü *n*-hekzan ve polar çözücü etil eter içerisinde olmayan 400 nm civarlarında başka bir soğurma piki vermiştir. Bu çözücü madde etkileşmesi sonucu benzen halkasına bağlanmış olan OH deki hidrojen atomu halkadan ayrılır, dolayısıyla oksijen üzerinde bağ yapmamış elektron oluşur. Bu fazla elektron benzen halkasına geçer ve  $\text{NO}_2$  substitüentinin halkaya çift bağla

bağlanmasını sağlar. Bunun sonucunda da azota bağlı iki oksijenin de azotla tek bağ yapma durumuna geçtiğini gösterir(Erdik 1993). Bu olay aşağıda açıklanmıştır.



*p*-nitrofenolün n-hekzan, etil eter, etil alkol ve saf su içerisinde alınan spektrumlarının dalgaboyu pikleri, molar soğurma katsayıları Çizelge.29 verilmiştir.

Çizelge.28 ve Çizelge.29, Çizelge.27 ile karşılaştırılırsa, fenole ilave edilen para durumundaki brom ve nitro substitüentinin neden olduğu dalga boyundaki kaymalar Woodward kuralları ile uyumaktadır.

**Çizelge.29** *p*-nitrofenolün n-hekzan, etil eter, etil alkol ve saf su içerisinde alınan mor ötesi ve görünür bölge spektrumlarına ait dalgaboyları, molar soğurma katsayıları ve elektronik geçiş türleri.

Çözücü	$\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$	$\epsilon_{\text{max}}(\text{lt/mol.cm})$	Elektronik geçişler
n-hekzan	199	10285	$\pi \rightarrow \pi^*$
	218,3	6735	$\pi \rightarrow \pi^*$
	284,3	7028,5	$\pi \rightarrow \pi^*$
Etil eter	222,4	12304	$\pi \rightarrow \pi^*$
	302,6	16128	$\pi \rightarrow \pi^*$
Etil alkol	198,2	12426	$\pi \rightarrow \pi^*$
	228	7655	$\pi \rightarrow \pi^*$
	317	7618	$\pi \rightarrow \pi^*$
	401	9903,8	$\pi \rightarrow \pi^*$
Saf su	226,3	8537	$\pi \rightarrow \pi^*$
	318,5	10417,9	$\pi \rightarrow \pi^*$
	397	5015,6	$\pi \rightarrow \pi^*$

## 5.5 Sonuçlar

Fenolün değişik özucüler içerisinde alınan spektrumunda izelge.27 de belirtildiği gibi kullanılan özucülere bağlı olarak dalgaboylarında kaymalar olmaktadır. Bu kaymalar apolar özucüler olan n-hekzan ve etil eter de maviye doğru olurken, polar özucüler olan saf su ve etil alkolde kırmızıya doğru olmuştur. Ayrıca polar özucülerde soğurma şiddeti büyük, apolar özucülerde ise küçüktür. Bu durum çözücü madde etkilenmesinden kaynaklanabilir.

Elektronik spektroskopide apolar özucüler içerisinde alınan spektrumlarda elektronik geçişlerin yanı sıra dallanmalar şeklinde ortaya çıkabilen titreşim geçişleri de gözlenmiştir. Bu geçişler fenol, *p*-bromfenol ve *p*-nitrofenol maddelerinin apolar özüler içerisinde alınan spektrumlarında görülmüştür. Fenolün saf su içerisinde alınan spektrumunda 211 nm deki pikin diğerlerine göre daha şiddetli olması kullanılan çözücünün elektron yoğunluğu bakımından daha zengin olmasından kaynaklanmaktadır.

Ayrıca, fenol, *p*-bromfenol ve *p*-nitrofenolün etil eter içerisindeki spektrumlarında uzak mor ötesi bölgesine yakın spektrum piklerinin kaybolduğu gözlenmiştir. Bunun nedeni, benzen halkasındaki  $\pi$ -elektronlarının etil eter tarafından kuvvetli bir şekilde çekilmesidir. Bunun sonucunda halkadaki  $\pi$ -elektron yoğunluğu azalmaktadır ve sözü edilen bölgedeki soğurma pikinin kaybolmasına neden olmaktadır.

*p*-bromfenol değişik özucüler içerisinde alınan spektrumlarında çözücünün polarlığının atmasıyla soğurma pikinin dalgaboyunun kırmızıya doğru kaymasından dolayı soğurma şiddetinin azaldığı tespit edilmiş ve bu soğurma piklerine karşılık gelen elektronik geçişlerin  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişleri olduğunu anlaşılmıştır.

*p*-nitrofenolün belirlenen özucüler içerisinde alınan spektrumlarındaki elektronik geçişler soğurma katsayılarına ve dalgaboylarına göre yapılan karşılaştırmadan bunların  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişleri olduğu tespit edilmiştir. Bu geçişlerde çözücünün polarlığının artmasıyla soğurma uzun dalgaboyunda gerçekleşmiş ve soğurma şiddeti düşmüştür. Burada etil alkol, etil eter ve saf su içerisindeki spektrumların şiddetli ve band genişliğinin n-hekzana göre daha büyük olması özucülerin sahip oldukları bağ yapmamış elektronları (oksijen (O) atomunda)



benzen halkasına vermesinden dolayı halkadaki  $\pi$ -elektron yoğunluğunun artmasına neden olmaktadır. Bunun sonucunda halkadaki  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerinin sayısı artmakta ve bandlar genişlemektedir. Saf su içerisinde alınan spektrumda uzak mor ötesine yakın bölgedeki (199 nm) spektrum piki gözükmemiştir. *p*-nitrofenolün polar çözücüler olan saf su ve etil alkol içerisindeki spektrumunda 400 nm civarlarındaki pik kendi piki olmayıp, çözücü-madde etkileşmesi sonucu oluşan piktir.

Kısaca söyleyecek olursak polar yapıya sahip olan fenol, *p*-bromfenol ve *p*-nitrofenol maddelerinin apolar çözücü olan n-hekzan içerisinde alınan mor ötesi-görünür bölgesindeki soğurma bandı şiddetinin, polar çözücüler olan etil eter, saf su ve etil alkol çözücülerininkine göre daha düşük olduğu ve spektrum bandlarının kırmızıya doğru kaydığı görülmüştür. Buna göre mor ötesi-görünür bölge spektroskopisi ile organik maddelerin analizleri yapılırken istenilen yüksek şiddetler için çözünen madde ile çözücünün aynı özellikte olması gerektiği de açık bir şekilde anlaşılmıştır.

**KAYNAKLAR**

- Atkins, P.W. 1983. *Molecular Quantum Mechanics*, Oxford University Press, New York
- Atkinson, G.H., and Parmenter, C.S. 1978. The 260 nm Absorption Spectrum of Benzene: Vibronic Analysis. *J. of Mol. Spect.* 73: 52-95
- Banwell, C.N. 1983. *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*, McGraw-Hill, London
- Berman, J.M., Graham, J.L., and Dellinger. 1992. High Temperature UV Absorption Characteristics of Three Environmentally Sensitive Compounds. *J.Photochem. Photobiol. A:Chem.* 68: 353-362
- Doub, B.L.; and Vandenberg, J.M. 1955. The Continuity of the Ultraviolet Bands of Benzene with Those of its Derivatives. Application to Certain Trisubstituted Derivatives. *Organic and Biological Chemistry* 77: 4535-4540.
- Erdik, E.1993. *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*, Ankara.
- Fieser, L.M., and Fieser, M. 1959. *Steroids*, Reinhold, New York.
- Gramstad, T. 1993. Studies of Hydrogen Bonding. PartXXXVI. Dipole Moments of Pyridines, Quinolines and Acridine, and of Their Hydrogen-Bonded Complexes with Phenol. *Acta Chemica Scandinavica* 47: 985-989.
- Gündüz, T.. 1993. *Instrumental Analiz*, 3.Baskı, Ankara.
- Jaffe, H.H., and Orchin, M. 1962. *Theory and Application of Ultraviolet Spectroscopy*, Wiley, New York.
- Jug, K., Matuschewski, M., and Köster, A. 1993.  $\sigma$ - $\pi$  Energy Diagrams for Substituted Rings. *J. of Phys. Org.Chems.* 6: 645-650.
- Iweibo, I., Oderinde, R.A., and Faniran, J.A. 1982. Electronic Absorption Spectra and Structures of Aniline and its 4-Chloro, Pentafluoro and Pentachloro Derivatives. *Spectrochimica Acta* 38:1-7.
- Maciejewski, A. 1989. Solvent Spectral Shifts in Perfluoroalkane Solvents. *Chemical Physics Letters* 163:81-87

- Rao, C.N.R. 1967. Ultra-Violet and Visible Spectroscopy, 2nd.Ed.,Plenum, New York.
- Sezer, M.Ö. 1996. Toluidine Moleküllerinin Moleküler Elektronik Spektroskopisi Yöntemi ile İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Shan, J., Suto, M., and Lee, L.C.1992. Ir Emissions From UV Excitation of Benzene and Methyl Derivatives. J. Photochem. photobiol. A:Chem. 63:139-147.
- Silverstein, R.M., Bassler, G.C., and Morrill, T.C. 1991. Spectrometric Identification of Organic Compounds, 5nd.Ed.,Wiley, New York.
- Stern, E.S., and Timmos, T.C.J. 1971. Electronic Absorption Spectroscopy in Organic Chemistry, St.Martin's Press, New York.
- Suzuki, H. 1967. Electronic Absorption Spectra and Geometry of Organic Molecules, Academic Press, New York-London.
- Walker, I.C., Palmer, M.H., and Hopkirk, A. 1989. The Electronic States of the Azines. II Pyridine, Studied By VUV Absorption, Near-Threshold Electron Energy Loss Spectroscopy and Ab Initio Multi-Reference Configuration Calculations. Chemical Physics 141:365-378
- Yakar, Y., Yüksel, H., Kumru, M., Özmen, A. 1998. Benzen, Anilin ve Pridin'in Elektronik Soğurma Spektroskopisi. S.Ü.Fen-Edebiyat Fakültesi Fen Dergisi 15:45-57

## 7. EKLER

### EK-1 Osilatör Kuvvet

Bir bandın soğurması ( $A$ ) ile geçiş dipol momenti ( $\bar{\mu}_{fi}$ ) arasındaki ilişkiyi ortaya koyacağız. İlk olarak enerji yoğunluğu ( $U$ ), akı ( $\Phi$ ) ve şiddet ( $I$ ) arasındaki ilişkiyi inceleyelim.

$x$  kalınlığında ve  $A$  yüzeyine sahip bir düzlem levha üzerine soldan düzlem olarak gelen bir ışığı gözönüne alalım.  $c\Delta t$  aralığındaki bütün fotonlar (ve birim hacimdeki  $Ac\Delta t$ )  $\Delta t$  zamanı içinde düzlemden geçer. Alandaki enerji yoğunluğu  $U$  ise, birim hacim aralığında düzlem içinden geçen toplam elektromanyetik enerji  $UAc\Delta t$  dir. Enerji akı yoğunluğu ( $\Phi$ ) birim alan başına birim zaman enerjisidir.

Buna göre,

$$\Phi = \frac{UAc\Delta t}{A\Delta t} = cU$$

olur.  $v$  ile  $v+dv$  aralığındaki enerji yoğunluğu,

$$dU = \rho(v)dv$$

dir. Ve aynı değerdeki akı yoğunluğu da

$$d\Phi = c\rho(v)dv$$

dir. Akı yoğunluğu  $d\Phi = I(v)dv$  yazılırsa;  $I = c\rho$  olup, şiddeti ifade eder.

Şimdi  $d\ell$  kalınlıklı dilim içerisinde oluşan durumu inceleyecek olursak; Bu dilim içinde alınan enerji yoğunluğu azalır ve bu da ışığın şiddetinin azalması demektir. Birim hacimdeki moleküllerinin sayısı  $n(v)dv$  olan ve  $v$  ile  $v+dv$  aralığındaki  $v$  frekanslı ışığı soğuracaktır (soğurucuların toplam yoğunluk sayısı  $\int n(v)dv = N$ ).

Bir fotonu soğuran moleküllerin sayısı  $W = B\rho$  alınır ve  $h\nu$  enerjisine sahip bir fotonun  $v$  ile  $v+dv$  aralığındaki frekanslarda birim hacim başına enerji yoğunluğunun değişim oranı;

$$\frac{d}{dt}(dU) = -hvW n(v)dv = -hvB\rho n(v)dv$$

veya

$$\frac{d}{dt}(\rho) = -hvB\rho n(v) \quad (\text{Ek1.1})$$

ile verilir. dt aralığı boyunca soldan dilim içindeki enerji  $\Phi(x)Adt$  ve sağdaki x ile  $(x+d\ell)$  de geri kalan enerji de  $\Phi(x+d\ell)Adt$  dir. Enerji korunumundan fark dilim içindeki enerji değişim oranına eşittir;

$$dUAd\ell = \Phi(x+d\ell)Adt - \Phi(x)Adt$$

veya

$$\frac{dU}{dt} = \frac{\Phi(x+d\ell) - \Phi(x)}{d\ell} = \frac{d\Phi}{d\ell}$$

olur. U ve  $\Phi$  toplam enerji yoğunluğu ve akı yoğunluğudur. Fakat bu ilişki ışıktaki her frekans bileşeni için doğrudur. Böylece v ile v+dv aralığındaki frekanslarda

$$\frac{d}{dt}\{\rho(v)dv\} = \frac{d}{d\ell}\{I(v)dv\}$$

veya

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{dI}{d\ell} \quad (\text{Ek1.2})$$

yazılır. Buradan Denklem.(Ek1.1)

$$dI = -n(v)hvB\rho d\ell = -n(v)\left(\frac{hv}{c}\right)BI d\ell \quad (\text{Ek1.3})$$

şeklini alır. Konsantrasyonu C olan soğurucuların bulunduğu dℓ yoluna sahip bir çözelti (bir kuvvetin ) içinden geçen ışığın şiddetindeki azalma; dℓ, C ve geliş şiddeti I ile orantılıdır ve orantı katsayısı Kesim.2.1 de verilmiştir. Buna göre ışığın şiddetindeki azalma

$$dI = -\alpha(v)Cd\ell \quad (\text{Ek1.4})$$

olur. Denklem.(Ek1.3) ve Denklem.(Ek1.4) ün karşılaştırılmasıyla,

$$\alpha(v)C = \frac{Bhv}{c}n(v) \quad \text{veya} \quad \frac{\alpha(v)}{v} = \left(\frac{Bh}{c}\right)\frac{n(v)}{C}$$

bulunur. Her iki tarafı dv ile çarpıp band frekansı üzerinden integre edilirse sağ tarafta N/C elde edilir. Fakat N=CL dir. Burada L Avogadra sabitidir. Böylece

$$\int \left\{ \frac{\alpha(\nu)}{\nu} \right\} d\nu = \frac{BhL}{C} \quad (\text{Ek1.5})$$

yazılır (Atkins 1983). Bandlarda frekans  $\alpha(\nu)$  nün sıfır olmadığı bölgede hemen hemen sabittir ve  $\nu \approx \nu_{fi}$  alabiliriz ve bandın integre edilmiş soğurma katsayısı  $\int \alpha(\nu) d\nu = A$  ile verilir. Bu durumda

$$A = \frac{h\nu_{fi}}{c} LB \quad (\text{Ek1.6})$$

dir.

Elektrik dipol geçişlerinde Einstein katsayısı  $\frac{1}{6\varepsilon_0\hbar^2} |\bar{\mu}_{fi}|^2$  olduğundan

$$A = \frac{\pi\nu_{fi}}{3\varepsilon_0\hbar c} L |\bar{\mu}_{fi}|^2 \quad (\text{Ek1.7})$$

yazılır. Buradan ölçülen A niceliği ile hesaplanabilen  $\bar{\mu}_{fi}$  niceliği arasında bir bağıntı yazılmış olur.

Bir geçişin boyutsuz harmonik kuvveti,

$$F = \left( \frac{4m_e c \varepsilon_0}{Le^2} \right) A$$

$$F = 6,257 \cdot 10^{-19} (A/m^2 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sn}) \quad (\text{Ek1.8})$$

ile verilir. Bu durumda elektrik dipol geçişi

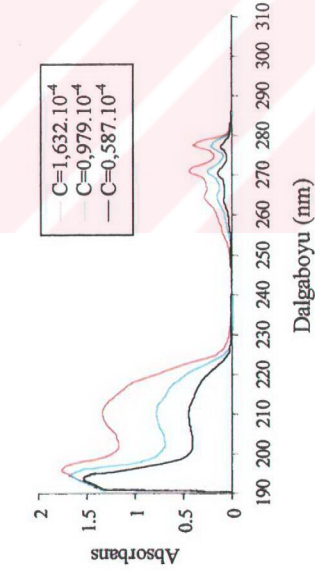
$$F = \left( \frac{4m_e c \varepsilon_0}{Le^2} \right) \left( \frac{\pi\nu_{fi}}{3\varepsilon_0 c \hbar} \right) L |\bar{\mu}_{fi}|^2$$

$$F = \left( \frac{4\pi m_e \nu_{fi}}{3\hbar e^2} \right) |\bar{\mu}_{fi}|^2 \quad (\text{Ek1.9})$$

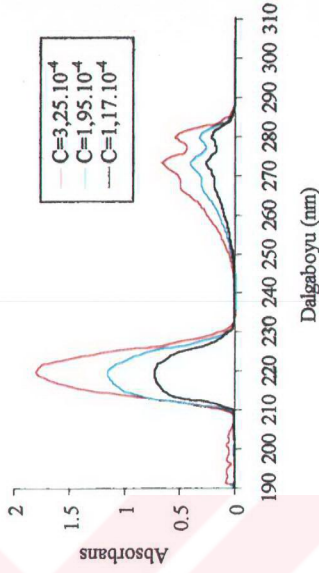
ile verilir.

Tek boyutlu harmonik kuvvet  $F=1/3$  ve üç boyutta bir elektronun harmonik olarak titreşiminde  $F=1$  dir. Böylece gözlenen osilatör kuvveti geçiş kuvvetinin ideal bir şekilde titreşen elektron kuvvetine oranı şeklinde tanımlanır ve  $F \ll 1$  dir. Geçişler yasak geçişler ise spin yasak geçişlerinde  $F$ ,  $10^{-6}$  ya kadar düşebilir.

## EK-2 BAZI ORGANİK BİLEŞİKLERİN SPEKTRUMLARI

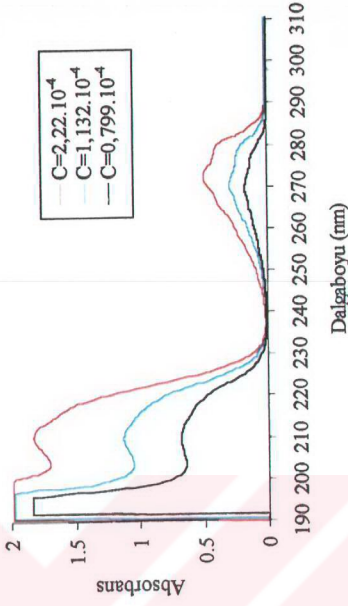


Şekil.1 Fenolün n-hekzan içerisinde değişik konsantrasyonlarda mor ötesi-görünür bölge spektrumu.

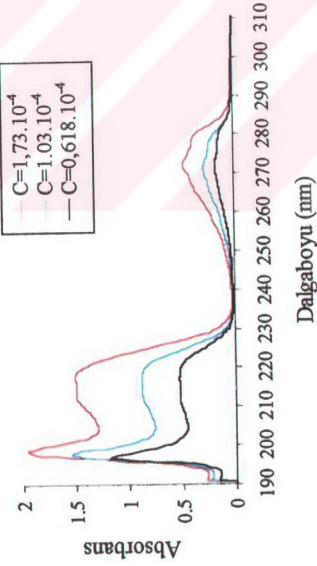


Şekil.2 Fenolün etil eter içerisinde değişik konsantrasyonlarda mor ötesi-görünür bölge spektrumu.

## EK-2



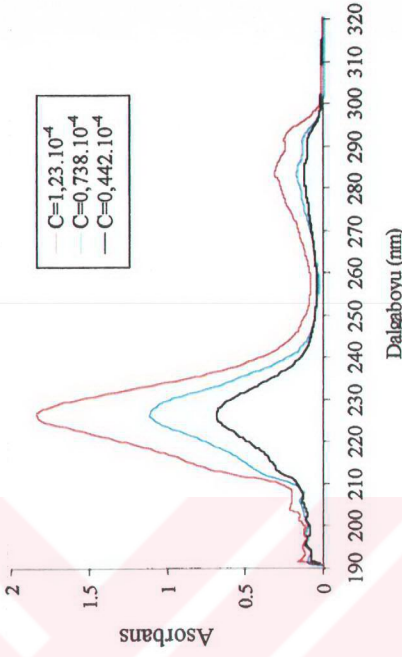
Şekil.4 Fenolün saf su içerisinde değişik konsantrasyonlarda mor ötesi-görünür bölge spektrumu.



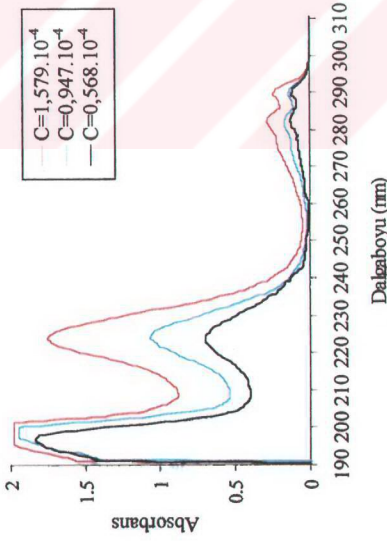
Şekil.3 Fenolün etil alkol içerisinde değişik konsantrasyonlarda mor ötesi-görünür bölge spektrumu.



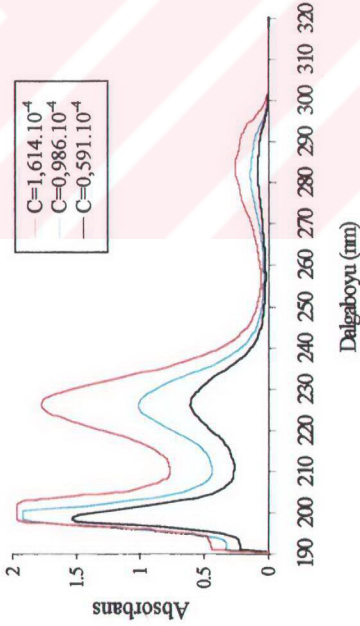
## EK-2



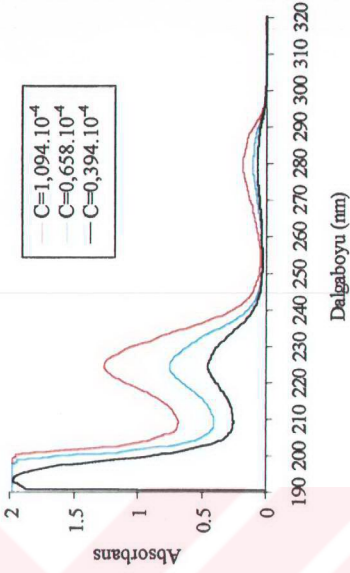
Şekil.6 *p*-bromfenolün etil eter içerisinde değişik konsantrasyonlarda mor ötesi-görünür bölge spektrumu.



Şekil.5 *p*-bromfenolün *n*-hekzan içerisinde değişik konsantrasyonlarda mor ötesi-görünür bölge spektrumu.

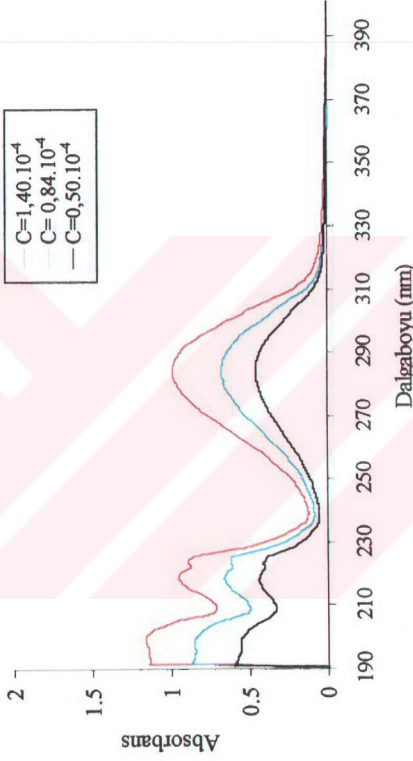


Şekil.7 *p*-bromfenolün etil alkol içerisinde değişik konsantrasyonlarda mor ötesi-görünür bölge spektrumu.



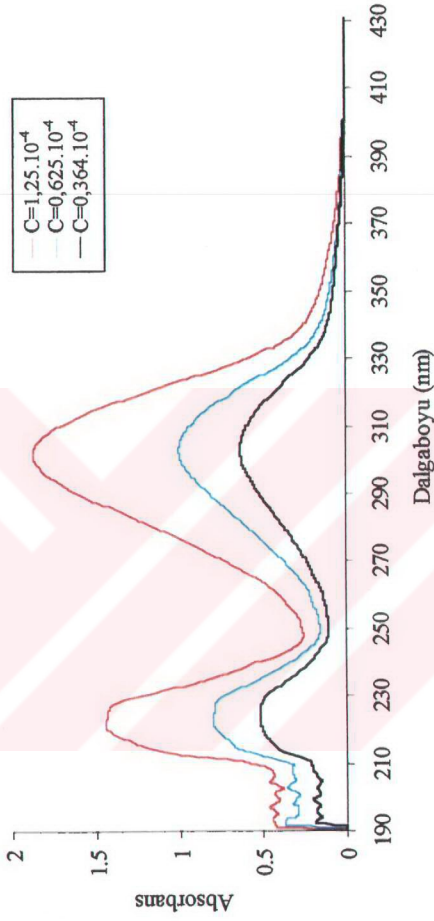
Şekil.8 *p*-bromfenolün etil alkol içerisinde değişik konsantrasyonlarda mor ötesi-görünür bölge spektrumu.

EK-2



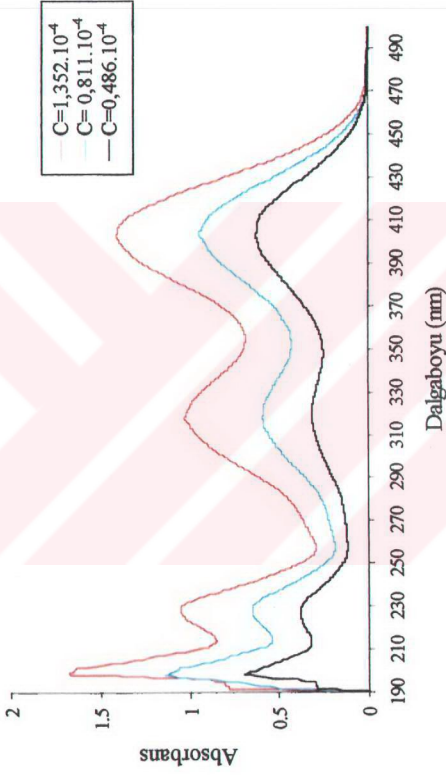
Şekil.9 *p*-nitrofenolün n-hekzan içerisinde değişik konsantrasyonlarda mor ötesi-görünür bölge spektrumu.

EK-2



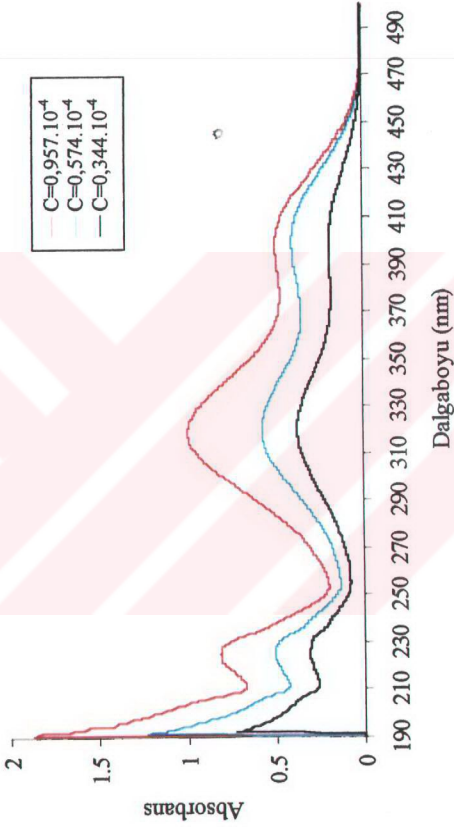
Şekil.10 *p*-nitrofenolün etil eter içerisinde değişik konsantrasyonlarda mor ötesi-görünür bölge spektrumu.

EK-2



**Şekil.11** *p*-nitrofenolün etil alkol içerisinde farklı konsantrasyonlarda mor ötesi-görünür bölge spektrumu.

EK-2



Şekil.12 *p*-nitrofenolün saf su içerisinde değişik konsantrasyonlarda mor ötesi-görünür bölge sepektrumu.