

UV-GB Spektroskopisinin Teorisi

- Hem organik hem de anorganik maddeler UV ve görünür bölgede absorpsiyon yaparlar.
- Her iki grup maddede elektron geçişinin temeli aynıdır.
- Organik maddelerin ışığa absorplamaları molekül orbital (MO) teorisine göre anorganik maddelerinki ise kristal alan teorisine göre açıklanır.
- İki atom orbitalinin doğrusal bileşimi ile (Linear Combination of Atomic Orbitals) iki tane molekül orbitali meydana gelir.
- AO'lerinden daha düşük enerjili bağ molekül orbitali (ve daha yüksek enerjili antibağ (veya karşı bağ) molekül orbitali.

Molekül Orbitaleri

sigma (σ) orbitaleri ;

Organik moleküllerde s-s, px-px veya s-px orbitalerinin katılmasıyla meydana gelir.

Yük yoğunluğu bağ eksenini çevresinde simetriktir.

Pi (π) orbitaleri

Organik moleküllerde py-py veya pz-pz orbitaleri arasında meydana gelir.

Yük yoğunlukları bağ ekseninin altında ve üstünde bulunur.

Bağ yapmayan orbitaler (n) ;

Bağa katılmayan, serbest elektron çiftlerinin bulunduğu orbitalerdir.

Bunlara ait bir antibağ MO'ü yoktur.

Bütün moleküller;

- en az bir σ bağ molekül orbitali ve

- yine en az bir σ^* antibağ molekül orbitaline sahiptir.

Molekül Orbitalerinin (n hariç) Oluşması

s-s hibritine benzer olarak, aynı simetriye sahip olan s ve px orbitaleri de hibrit orbitaleri verirler.

UV-GB bölgesi için elektronik geçişler

π , σ ve n orbitaleri arasındaki geçişler (organik moleküllerde),
-d ve f orbitaleri arasındaki geçişler (koordinasyon komplekslerinde), -yük aktarım geçişleri (hem organik moleküller hem de komplekslerde), gerçekleşir.

π , σ ve n orbitaleri arasındaki geçişler

Organik bileşiklerde 185 nm den daha düşük dalga boylu ışınları absorplayan geçişleri incelemek zordur, çünkü vakum UV bölgesine düşer.

Bir organik molekülde absorpsiyona neden olan elektronlar şunlardır :

- bağ elektronları (π ve σ bağ orbitalerindeki elektronlar),
- oksijen, kükürt, azot, halojenler gibi atomların çevresinde bulunan ortaklanmamış elektron çiftleri (bağ yapmayan orbital elektronları)

Bağ yapmayan orbitalin enerji seviyesi, bağ ve antibağ (karşıbağ) orbitalerinin enerji düzeylerinin arasında yer alır.

Şekilde gösterildiği gibi, organik moleküllerde 6 tür elektronik geçiş olasıdır:

Molekül orbitalerinin rölatif enerji seviyeleri ve olası geçişler

Bu 6 geçişten en çok rastlananları ve yapı tayinlerinde kullanılanları

$\sigma \rightarrow \sigma^*$ Geçişleri

Bir molekülde σ bağ orbitalindeki bir elektron, vakum UV bölgesindeki bir ışını absorplayarak antibağ orbitaline uyarılır. Bu durumda $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişi meydana gelmiş olur.

Diğer elektronik geçişlere kıyasla $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişleri için gereken enerji oldukça yüksektir.

Örneğin, sadece C-H bağları içeren ve dolayısıyla sadece $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişleri gösterebilen metanın (CH₄) 124 nm'de bir absorpsiyon maksimumu vardır. Etan (C₂H₆)'ın absorpsiyon piki ise 135 nm'de görölür. Bu geçiş C-C bağ elektronlarından kaynaklanır, C-C bağının kuvveti, C-H bağınınkinden daha az olduğundan, bunun uyarılması daha az enerji ister.

H₂ molekülündeki elektronik geçiş

Dalgaboyu 111 nm olan ışına gönderildiğinde ışına absorplanır

Uyarılmış hal (σ^{1s})¹ (σ^{*1s})¹ şeklinde gösterilir.

$n \rightarrow \sigma^*$ Geçişleri:

Ortaklanmamış elektron çiftleri içeren bileşiklerde gözlenir.

$\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişlerinden daha az enerji gerektirir ve absorpsiyon piklerinin çoğu 150-250 nm aralığındaki bölgede yer alır.

Bu tip absorpsiyona özęü molar absorptiviter düşük veya orta şiddetlidir ve çoğunlukla 100-3000 L cm⁻¹ mol⁻¹ aralığında yer alır.

$n \rightarrow \sigma^*$ geçişlerine ait absorpsiyon maksimumları, su ve etanol gibi polar çözücüler varlığında daha düşük dalga boylarına kayma eğilimindedir.

Ultraviyole bölgede yer alan $n \rightarrow \sigma^*$ pikleri veren organik fonksiyonel grupların sayısı nispeten azdır.

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

200-700 nm arasındaki spektral bölgede absorpsiyon yaptıklarından UV/GB spektroskopisinde en çok karşılaşılan geçişlerdir.

Bu geçişlerin her ikisi de, π^* orbitallerini içerdiğinden doymamış fonksiyonel grup içeren organik bileşiklerde gözlenir.

$n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin molar absorptiviteri çoğu kez düşük olup, genellikle 10-100 L cm⁻¹ mol⁻¹ aralığında yer alırlar.

$\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait değerler normal olarak 1000-10000 L cm⁻¹ mol⁻¹ aralığındadır.

$n \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri için;

Bu iki absorpsiyon tipi arasındaki diğer bir karakteristik fark, piklerin dalga boyu üzerine çözücü etkisidir.

$n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ilişkin pikler, genellikle çözücünün artan polarlığıyla daha düşük dalga boylarına kayar (*hipsokromik veya maviye kayma*).

Her zaman olmasa bile çoğu kez; çözücü polarlığı arttığında, $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri için karşıt eğilim (*batokromik veya kırmızıya kayma*) geçerlidir.

$n \rightarrow n^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri için

Hipsokromik kayma bağ yapmamış elektron çiftinin solvasyon etkisiyle, *bağ yapmayan* (n) orbitalin enerji seviyesinin düşmesinden kaynaklanır.

Bu çeşit etkilerin en şiddetlisi (*300 nm veya daha fazla maviye kayma*), su ya da alkol gibi polar hidrolitik çözücülerde, çözücü protonlarıyla bağ yapmamış elektron çifti arasındaki hidrojen bağı oluşumu ile ortaya çıkar.

Bu durumda n orbitallerinin enerjisi, yaklaşık olarak hidrojen bağının enerjisi kadar düşer ve yaklaşık olarak *hidrojen bağının enerjisine* karşılık gelen bir maviye kayma görülür.