



MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİ

Ultraviyole (morötesi) / Görünür Bölge (UV-GB) Spektroskopisi

Çalışma ilkesi: Moleküler absorpsiyon spektroskopisi 160-780 nm dalga boyları arasındaki ışığın b ışın yoluna sahip bir hücredeki çözeltinin geçirgenliğinin (T) veya absorbansının (A) ölçümüne dayanır.

Bu absorpsiyon daha çok moleküllerdeki bağ elektronlarının uyarılmasından kaynaklanır; sonuç olarak moleküler absorpsiyon spektroskopisi ile bir moleküldeki fonksiyonel grupların tanımlanmasında ve aynı zamanda fonksiyonel grupları taşıyan bileşiklerin nicel tayininde kullanılır.

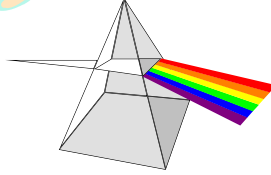
UV/GB spektroskopisi çok sayıda organik ve inorganik bileşiğin analizinde kullanılmaktadır.

UV-görünür alan absorpsiyon ölçme cihazlarının başlıca kısımları

1- Işıma kaynağı



2- Monokromatör



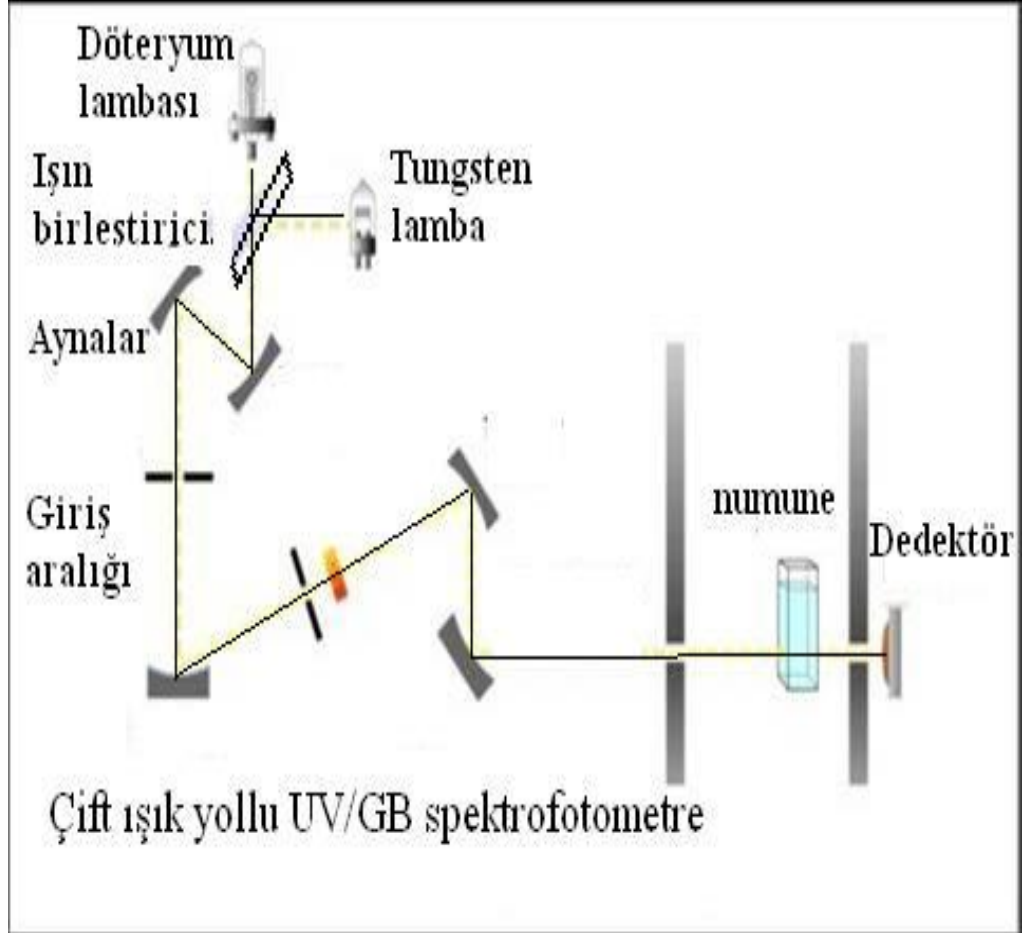
3- Çözelti ve çözücü koymaya yarayan şeffaf kaplar ve bunların yerleştirildiği bölme



4- Işıma enerjisini elektrik enerjisine dönüştüren dedektör

5- Dedektörde dönüştürülen enerjinin değerini gösteren cihazı (ışık şiddeti & dalga boyu grafiği, yani spektrum)

UV/GB Spektrofotometre



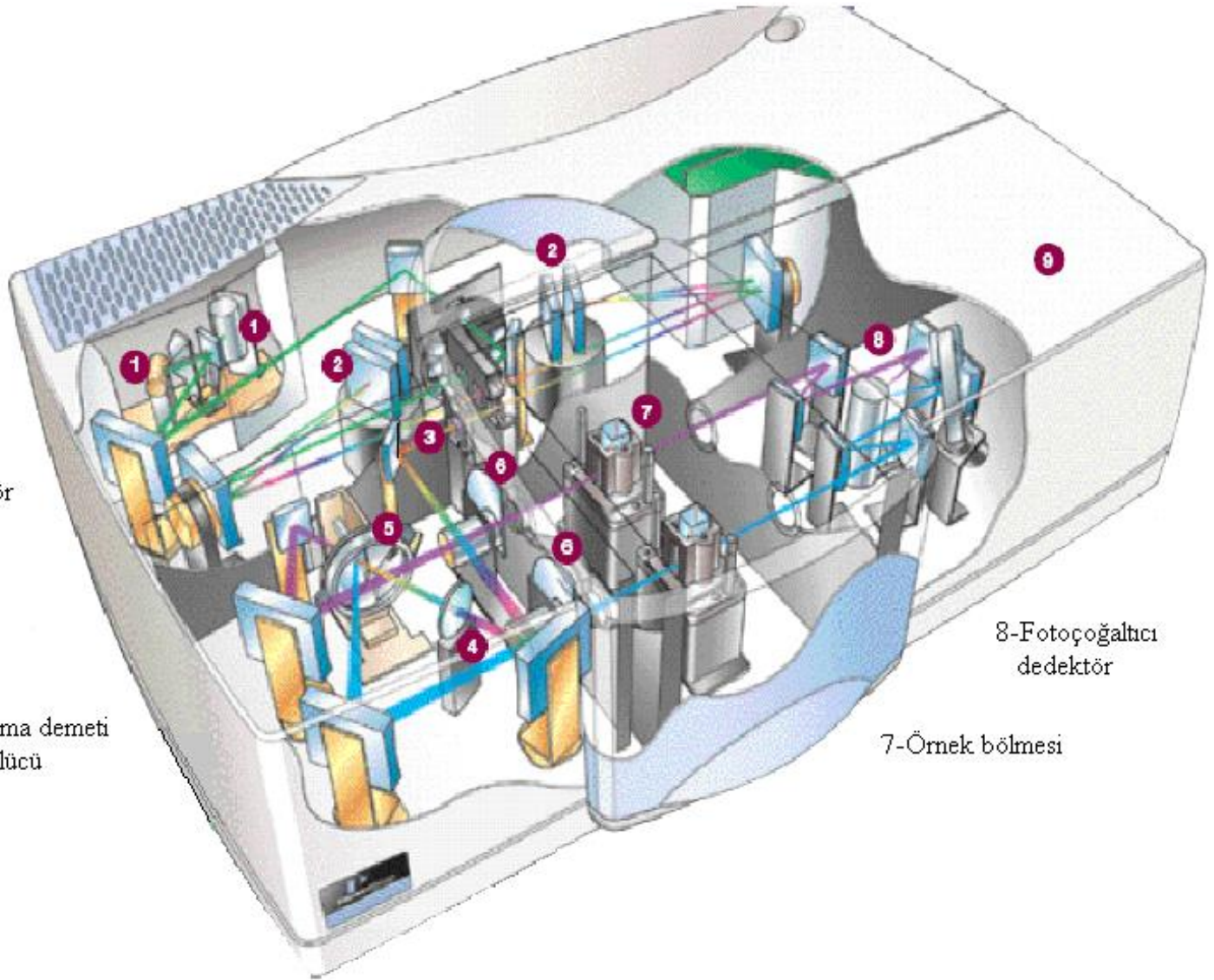
1- Döteryum ve tungsten halojen lamba

2- Çift monokromatör

5-Işıma demeti bölücü

7-Örnek bölmesi

8-Fotoçöğaltıcı dedektör



UV ve Görünür Bölge Spektrofotometreleri;

UV-görünür bölge cihazları 200-900 nm arasında çalışır.

N_2 ve O_2 molekülleri, 160 ve 200 nm'de absorpsiyon yaptıkları için 200 nm altındaki dalgaboylarında vakumlu UV cihazları kullanılır.

UV ve görünür bölgede kullanılan spektrofotometreler ;

- 1- Tek ışına demetli spektrofotometreler,
- 2- Çift ışına demetli spektrofotometreler,

olarak ikiye ayrılır.

Tek ışın yollu ve çift ışın yollu spektrofotometrelerin farkı

Tek ışın yollu spektrofotometrelerde aynı dalga boyunda çözücüye karşı ışın yolu kapatılarak sıfır geçirgenlik ayarı ve ışın yolu açılarak %100 geçirgenlik ayarı yapılır. Veya, bilgisayar kontrollü cihazlarda çözücünün spektrumu alınır ve analitin spektrumundan çıkarılarak, çözücünden kaynaklanan absorbansın girişi önlenir.

Çift ışın yollu cihazlarda her dalga boyu için ayrı ayrı 0 ve 100 ayarları yapmak yerine, monokromatörden çıkan ışık eşit şiddete iki demete bölünerek birinin ölçülecek örneğe, diğerinin çözücünün bulunduğu kaba gönderilmesiyle ölçüm süresi azaltılır. Böylece örnekteki geçirgenlik değeri sürekli olarak çözücününki ile karşılaştırılmış olur.

Işıma kaynağının özellikleri

- 1- Enerjisi büyük olmalı
- 2- Sürekli bir spektrum vermeli
- 3- Enerjisi sabit olmalı

UV bölgede döteryum lambaları kullanılır.

160-360 nm arasındaki bütün ışınları verir.

Görünür bölgede tungsten halojen lambalar ya da ksenon ark lambaları kullanılır.

320-2500 nm dalga boyu aralığındaki ışınları verir.

Monokromatörler

Monokromatörler spektral taramaları yapabilmek için tasarlanmıştır.

UV, GB, ve IR için kullanılan monokromatörler olarak

- 1) mercekler,
- 2) pencereler,
- 3) optik ağ,
- 4) Prizmalar, kullanılmaktadır.

Başlıca üç kısımdan meydana gelir:

- Işıma demetinin giriş ve çıkış aralıkları
- Mercek sistemi
- Dispersiyon sistemleri (prizma veya optik ağ)

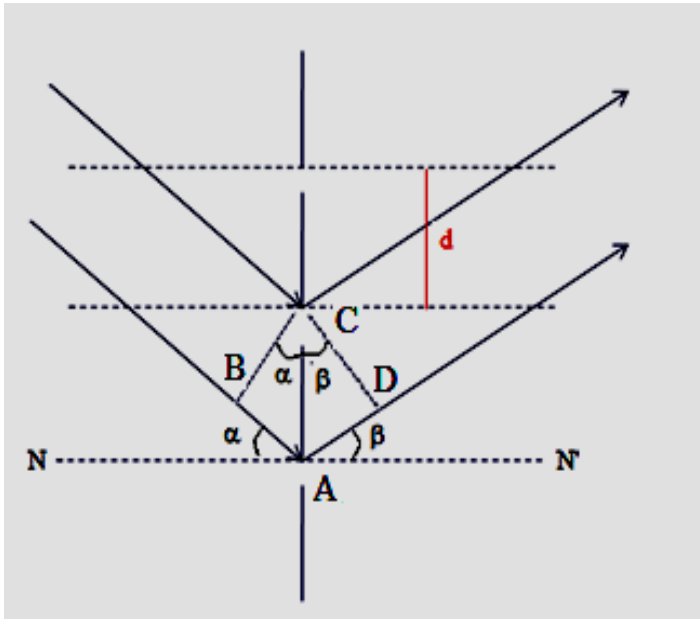
Optik ağılar (grating)

I- Geçirgen optik ağılar

Düz bir cam veya geçirgen düz bir levha üzerine eşit olarak çizilen geçirgen olmayan çizgilerden oluşur.

Geçirgen ve geçirgen olmayan aralıkların birbirine eşit ve birkaç cm boyunca çizilmiş olması gerekir.

İyi optik ağılar cm'de 6000'e yakın çizgi içerir.

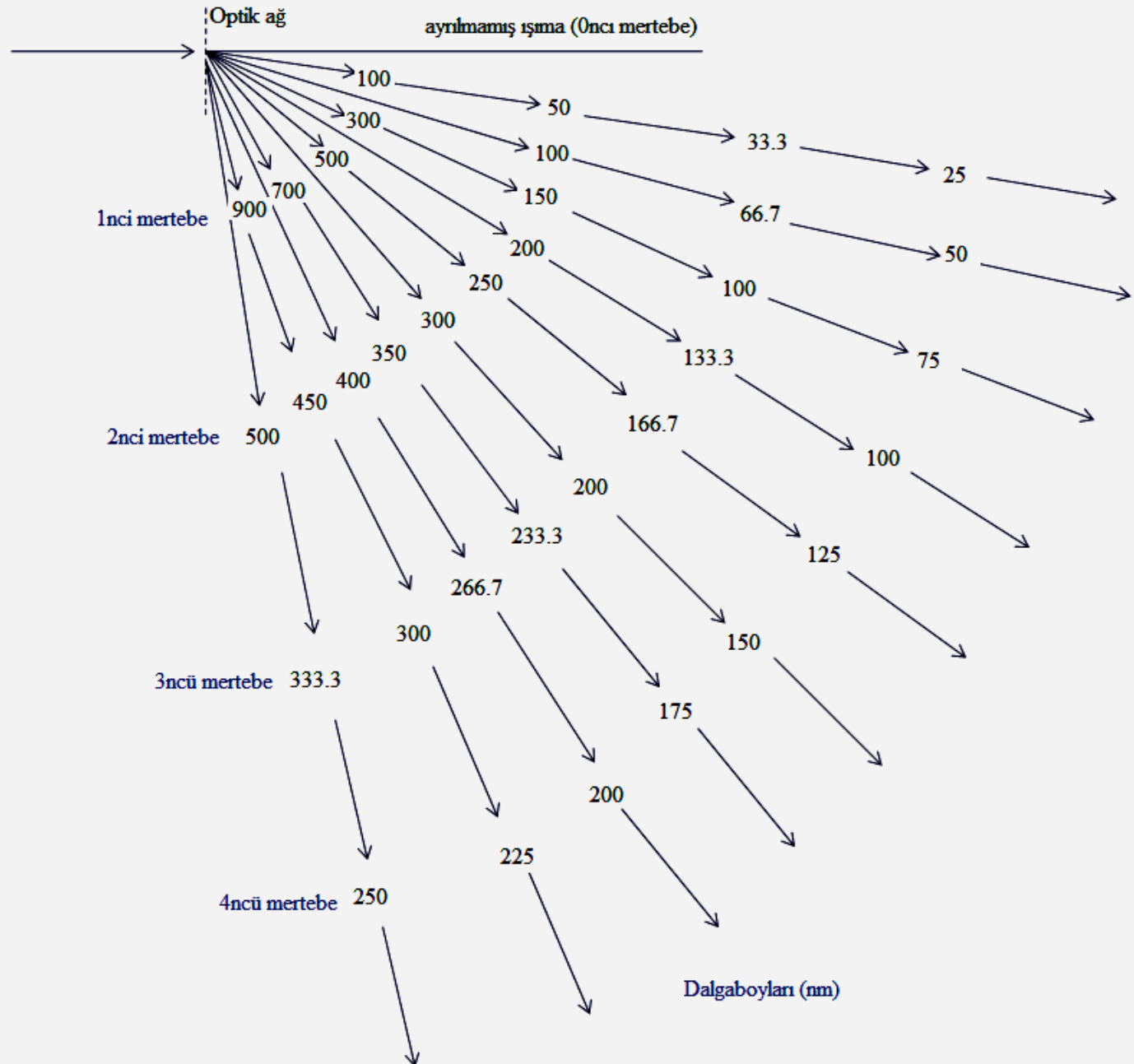


A ve C noktalarına gelen ve kırılan ışınlar arasındaki yol farkı ;

$$AB + AD = d (\sin \alpha + \sin \beta)$$

n , bir tam sayı olmak üzere

$$n \lambda = d (\sin \alpha + \sin \beta)$$



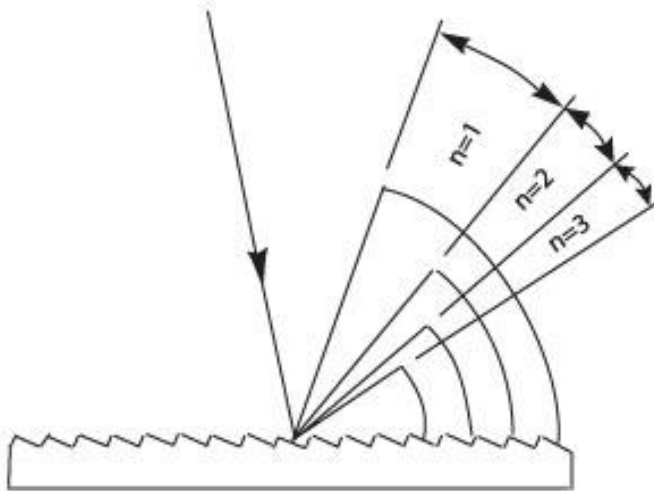
2- Yansıtma optik ağı

Çalışma prensibi geçirgen optik ağına benzerdir.

Parlak ve cilalı bir metal yüzeyi eşit aralıklarla oluklu hale getirilirse yansıtmalı bir optik ağı elde edilir.

$$\lambda = d (\sin\alpha + \sin\beta) / n$$

Geliş açısı α , sabit kabul edilirse; β açısının değerine göre n 'in 1,2,3 gibi çeşitli mertebeden değerleri için değişik dalgaboyları elde edilir.



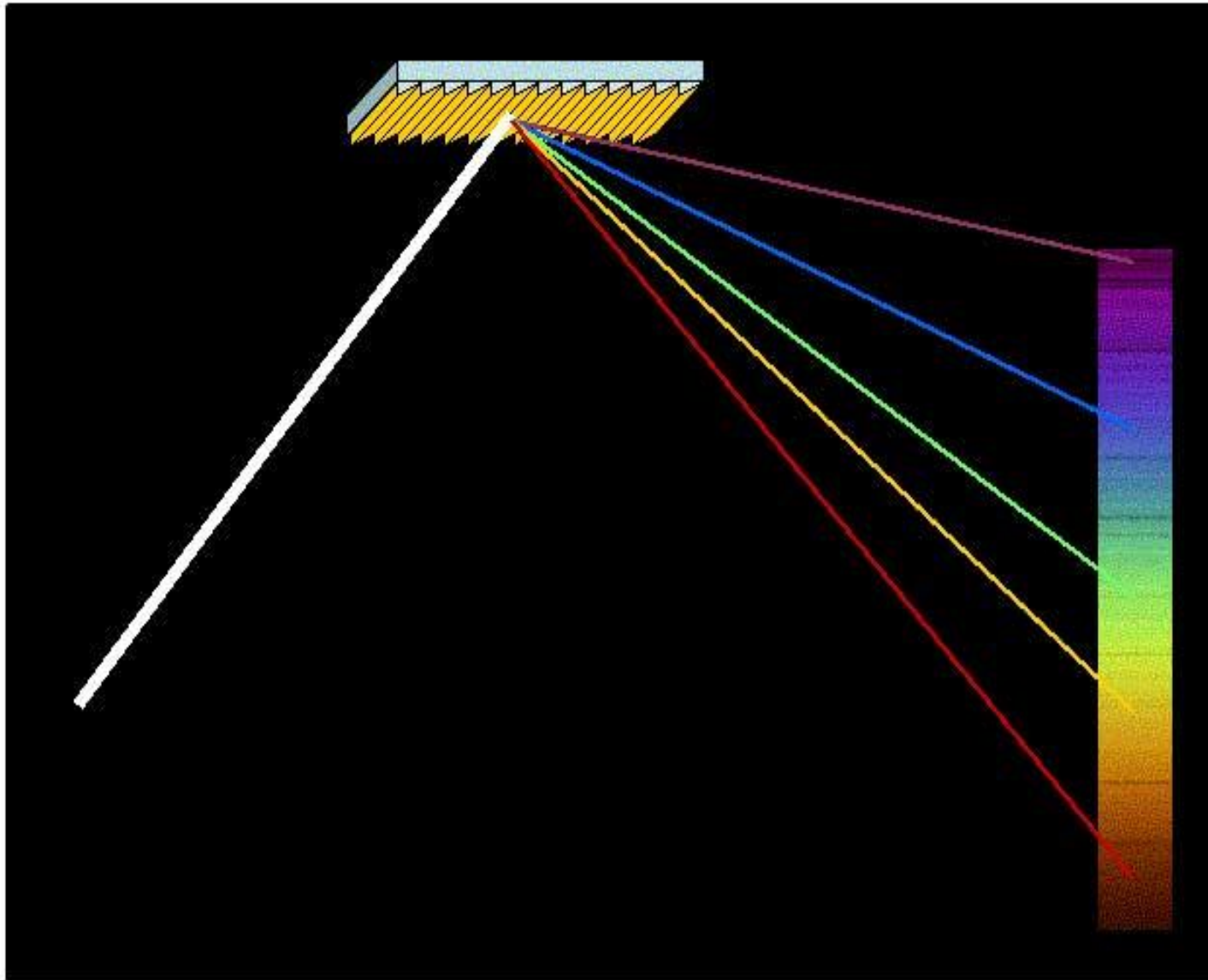
HIGHER ORDERS AND FREE SPECTRAL RANGE

$n = 1$ durumunda $\lambda = 600 \text{ nm}$

$n = 2$ durumunda $\lambda = 300 \text{ nm}$

$n = 3$ durumunda $\lambda = 200 \text{ nm}$

Yansıtma optik ağı



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 ışıma 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.

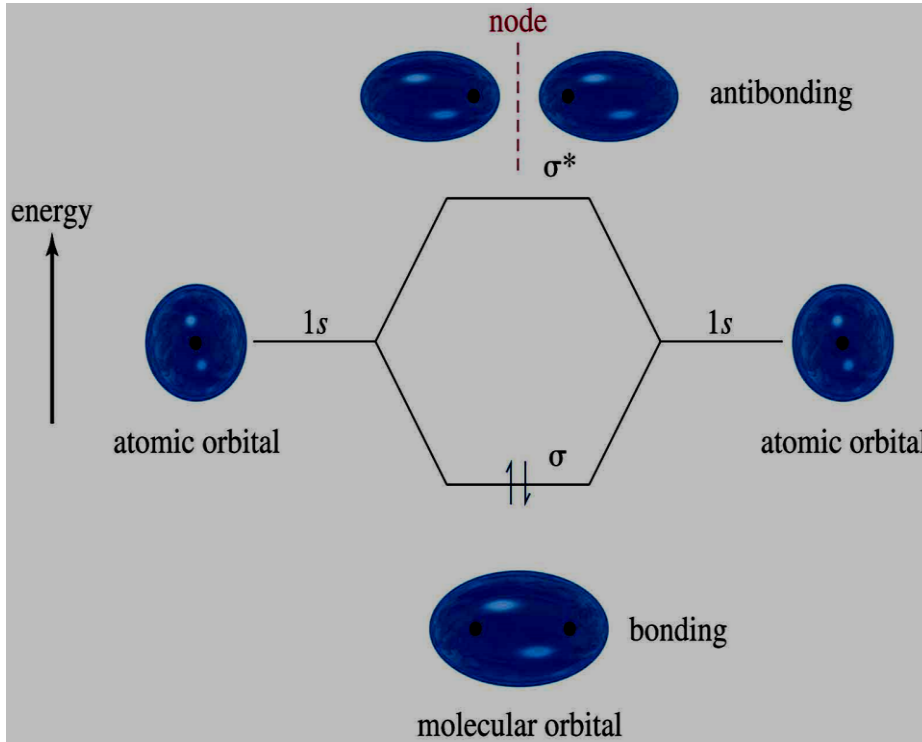
AO'lerinden daha düşük enerjili bağ molekül orbitali (ve daha yüksek enerjili antibağ (veya karşı bağ) molekül orbitali.

Molekül Orbitaleri

sigma (σ) orbitalleri ;

Organik moleküllerde s-s, p_x - p_x veya s- p_x orbitallerinin katılmasıyla meydana gelir.

Yük yoğunluğu bağ eksenini çevresinde simetriktir.

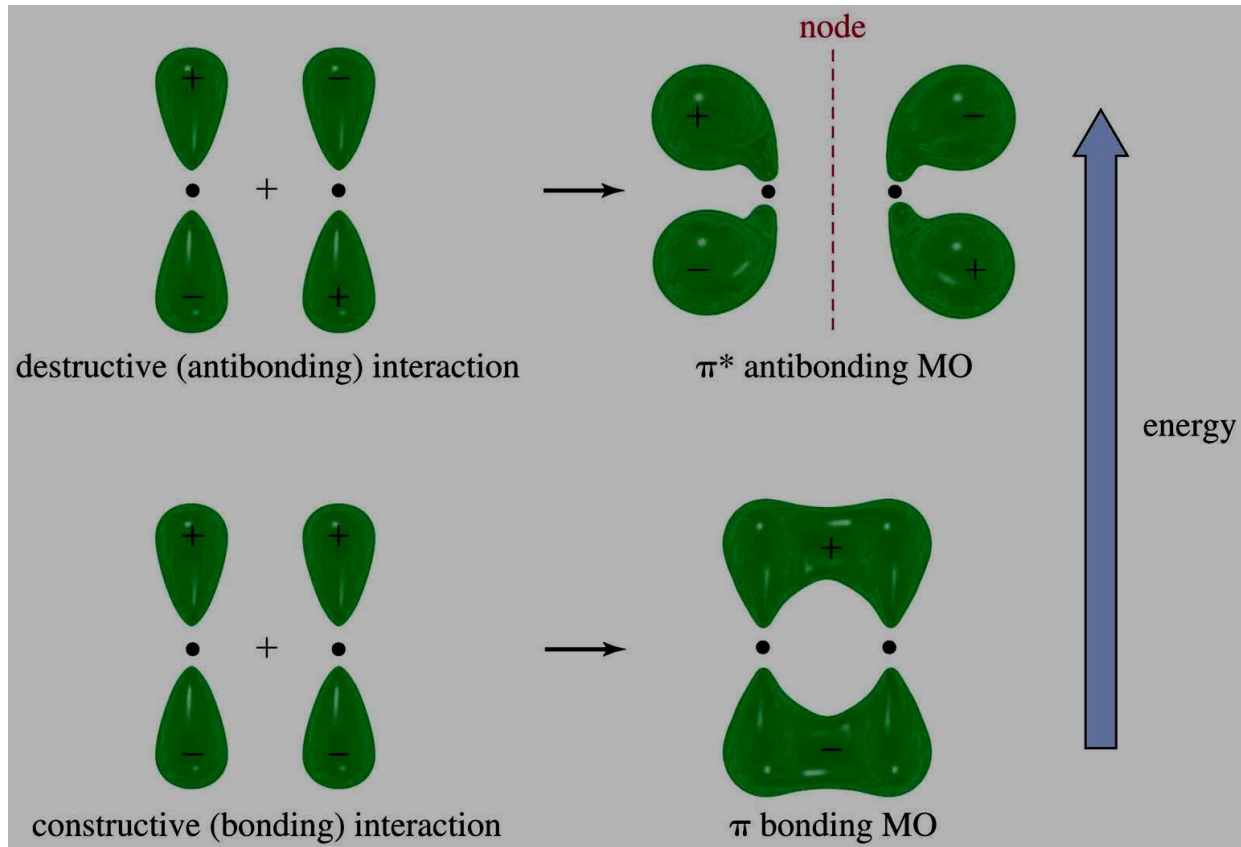


H_2 için molekül orbitali

Pi (π) orbitalleri ;

Organik moleküllerde p_y - p_y veya p_z - p_z orbitalleri arasında meydana gelir.

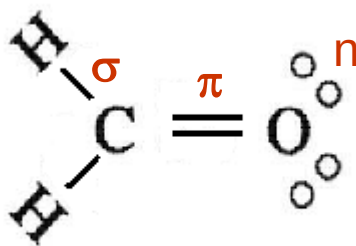
Yük yoğunlukları bağ ekseninin altında ve üstünde bulunur.



Bağ yapmayan orbitaller (n) ;

Bağa katılmayan, serbest elektron çiftlerinin bulunduğu orbitallerdir.

Bunlara ait bir antibağ MO'ü yoktur.

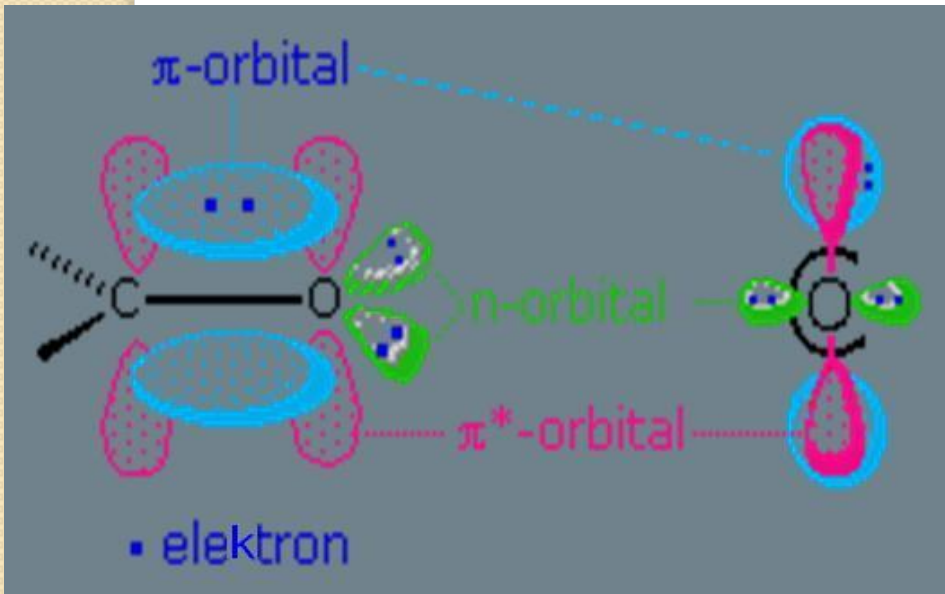
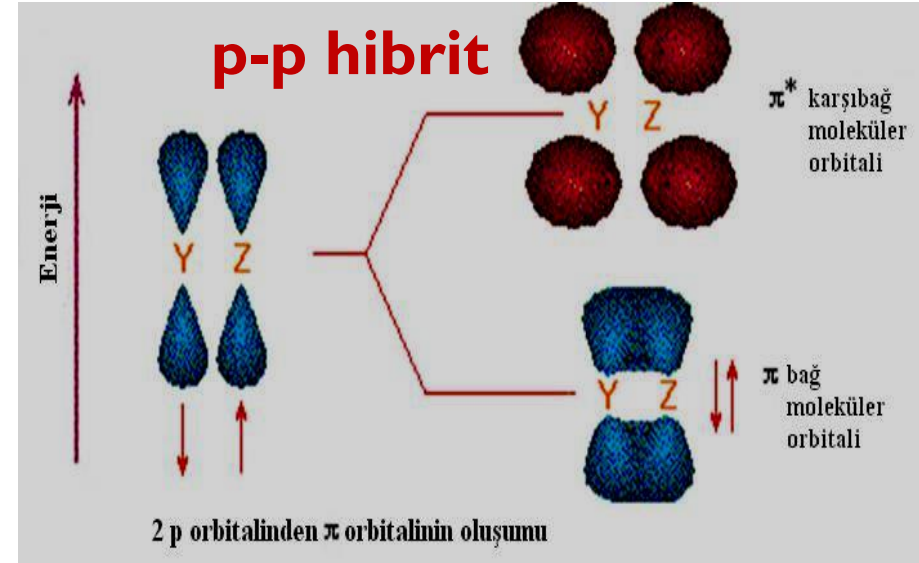
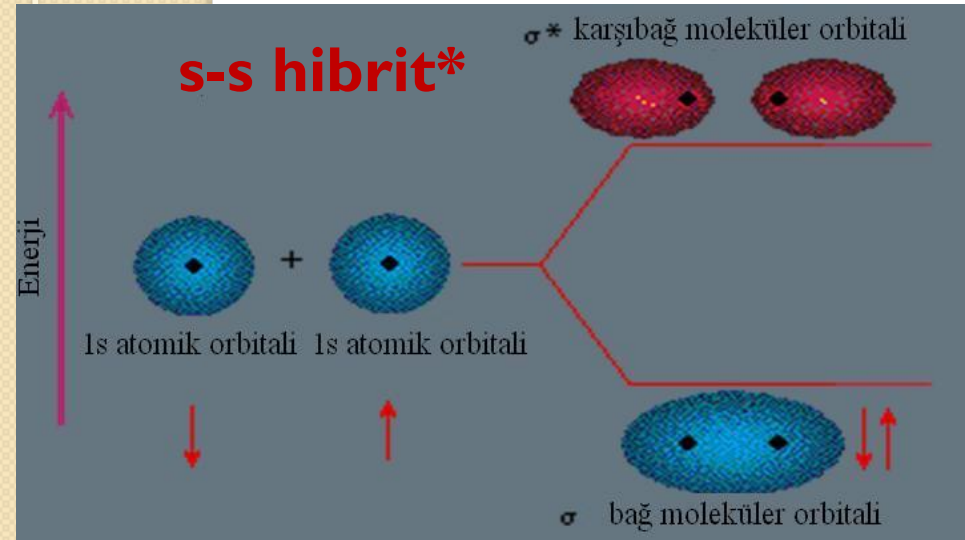


Formaldehitte molekül orbital türleri

Bütün moleküller;

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

Molekül Orbitallerinin (n hariç) Oluşması



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

UV-GB bölgesi için elektronik geçişler

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

π , σ ve n orbitalleri arasındaki geçişler

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

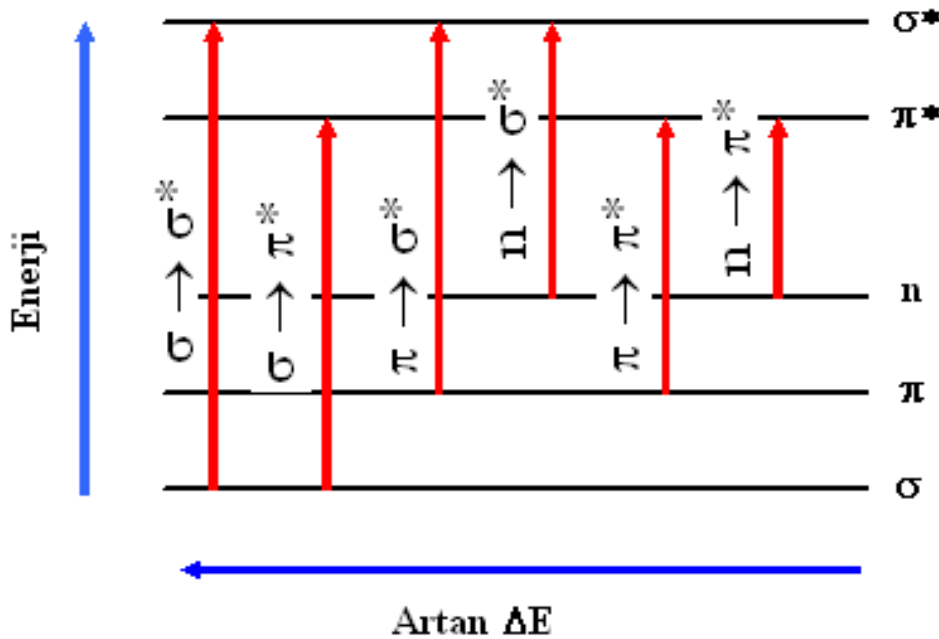
Bir organik molekülde absorpsiyona neden olan elektronlar şunlardır :

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

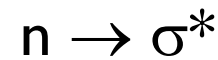
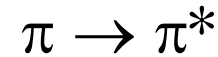
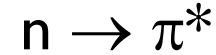
Bağ yapmayan orbitalin enerji seviyesi, bağ ve antibağ (karşıbağ) orbitallerinin enerji düzeylerinin arasında yer alır.

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

Molekül orbitallerinin rölatif enerji seviyeleri ve olası geçişler :



Bu 6 geçiştten en çok rastlananları ve yapı tayinlerinde kullanılanları:



$\sigma \rightarrow \sigma^*$ Geçişleri :

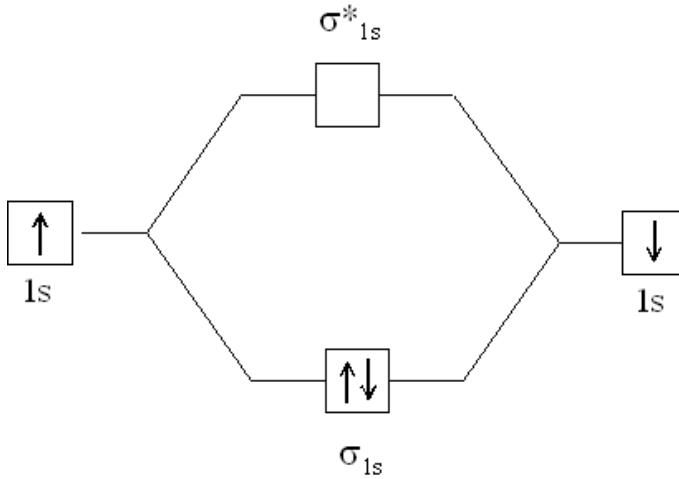
Bir molekülde σ bağ orbitalindeki bir elektron, vakum UV bölgesindeki bir ışını absorplayarak antibağ orbitaline uyarılır. Bu durumda $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişi meydana gelmiş olur.

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

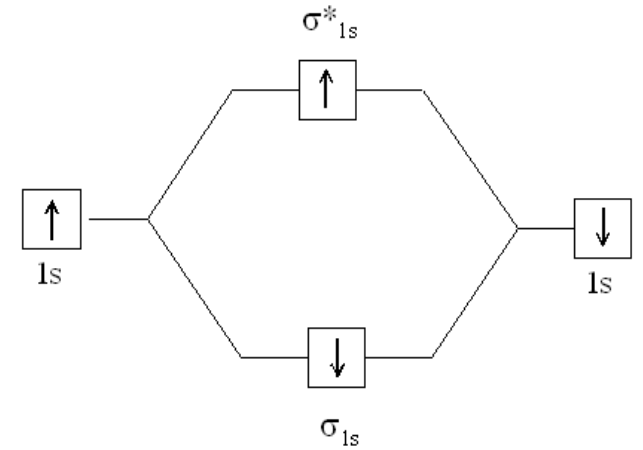
Örneğin, sadece C-H bağları içeren ve dolayısıyla sadece $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişleri gösterebilen metanın (CH_4) 124 nm'de bir absorpsiyon maksimumu vardır. Etan (C_2H_6)'in absorpsiyon piki ise 135 nm'de görülür. Bu geçiş C-C bağ elektronlarından kaynaklanır, C-C bağının kuvveti, C-H bağınınkinden daha az olduğundan, bunun uyarılması daha az enerji ister.

H₂ molekülündeki elektronik geçiş

H₂ molekülünün temel hali



H₂ molekülünün uyarılmış hali



Dalgaboyu 111 nm olan ışıma gönderildiğinde ışıma absorplanır.

Uyarılmış hal $(\sigma_{1s})^1 (\sigma^*_{1s})^1$ 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 özgü molar absorptivitelere 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.

**$n \rightarrow \sigma^*$ Geçişleriyle Oluşan
Absorpsiyona Bazı Örnekler**

Bileşik	$\lambda_{\text{maks}}(\text{nm})$	ϵ_{maks}
H ₂ O	167	1480
CH ₃ OH	184	150
CH ₃ Cl	173	200
CH ₃ I	258	365
(CH ₃) ₂ S ^b	229	140
(CH ₃) ₂ O	184	2520
CH ₃ NH ₂	215	600
(CH ₃) ₃ N	227	900

^aÖrnekler buhar fazında.

^bEtanol çözücüsü içinde.

$n \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$ 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 absorptiviteleri çoğu kez düşük olup, genellikle $10-100 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ aralığında yer alırlar.

$\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait değerler normal olarak $1000-10000 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 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*).

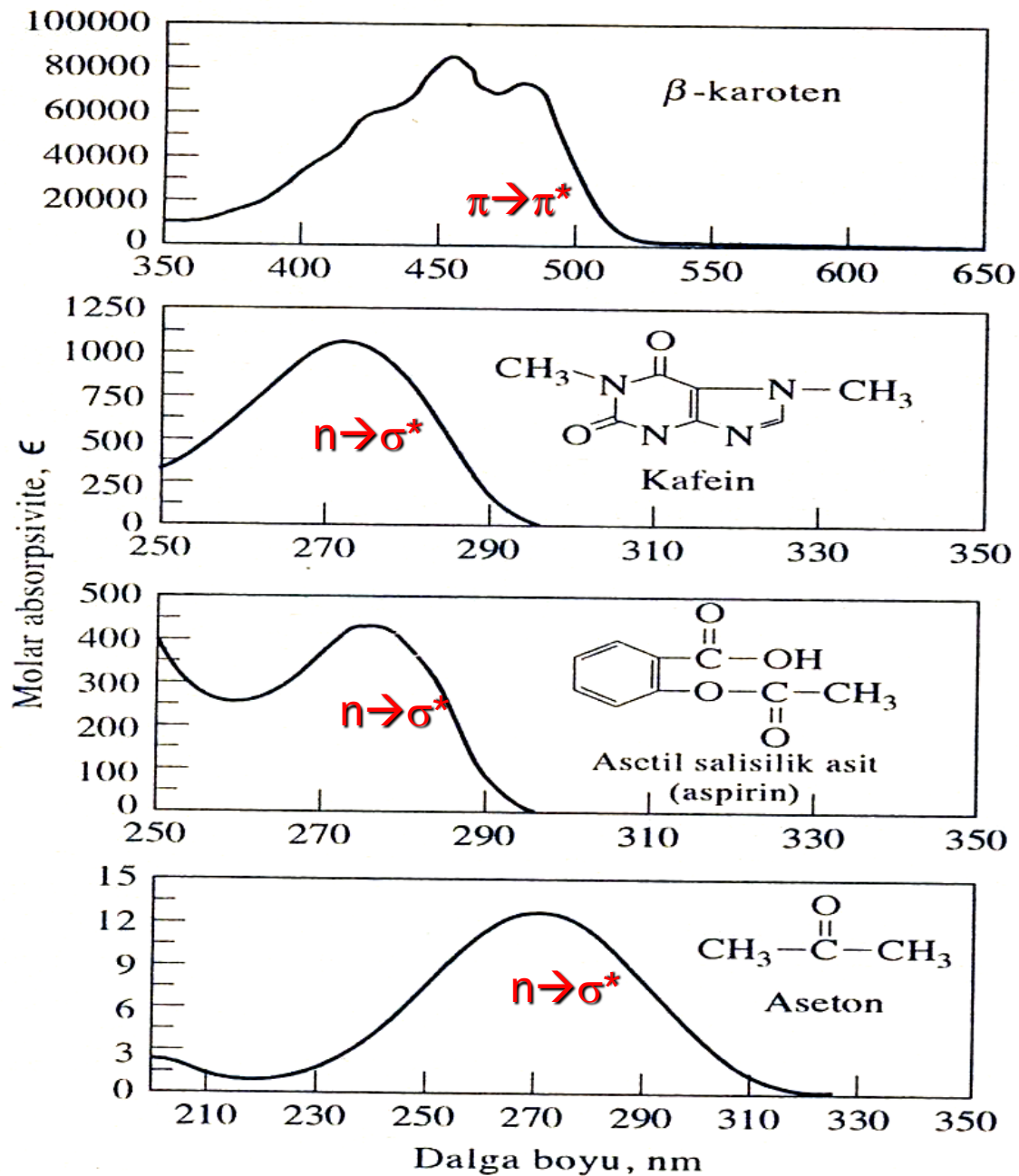
Her zaman olmasa bile çoğu kez; çözücü polarlığı arttığında, $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri için karşıt eğilim (*batokromik veya kırmızıya kayma*) geçerlidir.

$n \rightarrow \pi^*$ 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 bağıнын enerjisi kadar düşer ve yaklaşık olarak *hidrojen bağıнын enerjisine* karşılık gelen bir maviye kayma görülür.



Tipik organik bileşikler için ultraviyole spekt-rumları.

Bazı Bilinen Kromoforların Absorpsiyon Karakteristikleri

Kromofor

Alken

Alkin

Karbonil

Karboksil

Amido

Azo

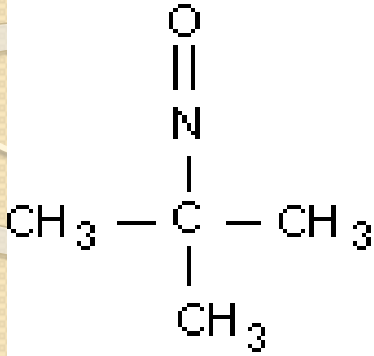
Nitro

Nitroso

Nitrat

Numune	Çözücü	$\lambda_{maks}(nm)$	ϵ_{maks}	Elektronik Geçiş Tipi
$C_6H_{13}CH=CH_2$	<i>n</i> -Heptan	177	13000	$\pi \rightarrow \pi^*$
$C_5H_{11}C \equiv C-CH_3$	<i>n</i> -Heptan	178	10000	$\pi \rightarrow \pi^*$
		196	2000	—
		225	160	—
$CH_3C(=O)CH_3$	<i>n</i> -Heksan	186	1000	$n \rightarrow \sigma^*$
		280	16	$n \rightarrow \pi^*$
CH_3CHO	<i>n</i> -Heksan	180	büyük	$n \rightarrow \sigma^*$
		293	12	$n \rightarrow \pi^*$
CH_3COOH	Etanol	204	41	$n \rightarrow \pi^*$
CH_3CONH_2	Su	214	60	$n \rightarrow \pi^*$
$CH_3N=NCH_3$	Etanol	339	5	$n \rightarrow \pi^*$
CH_3NO_2	Isoktan	280	22	$n \rightarrow \pi^*$
C_4H_9NO	Etil eter	300	100	—
		665	20	$n \rightarrow \pi^*$
$C_2H_5ONO_2$	Dioksan	270	12	$n \rightarrow \pi^*$

Örnek



2-nitrozo-2-metil propan'ın en uzun dalgabyundaki absorpsiyonu 660 nm'dedir ve $\epsilon=200$ 'dür.

Bu hangi elektronik geçişe aittir?

$n \rightarrow \sigma^*$ geçişi $n \rightarrow \pi^*$ geçişinden daha enerjilidir.

Verilen absorpsiyon en az enerjili absorpsiyon olduğundan geçiş ancak $n \rightarrow \pi^*$ geçişi olabilir.

Kromofor Gruplar

-OH, -NH₂, -Cl sübstitüentleri varlığında, dalgaboyu kayması %30'a yaklaşır.

Bunlar elektron çeken gruplar olduğundan karbonil karbonunun elektronegativitesini, dolayısıyla karbonil grubunun çift bağ karakterini arttıırırlar.

Bir maddede **C=O**, **-NO₂**, **-NO**, **C=C**, **-CHO** gibi grupların bulunması, maddenin 380-780 nm arasında absorpsiyon yapmasına neden olur.

Bu aralıkta absorpsiyon yapan maddeler, absorpladıkları rengin tamamlayıcısı olan renkte görünürler.

Böyle gruplara, kromofor gruplar denir.

Bu grupların özelliği; gevşek bağlı elektronlarının olması nedeniyle geçişlerin düşük enerjiyle gerçekleşebilmesidir.

-NH₂, -OH ve -SH gibi gruplar; kendileri renkli olmamakla beraber, renkli maddelerde bulunmaları halinde maddenin absorpsiyonunu uzun dalgaboyuna kaydırırlar ve absorpsiyon şiddetini de arttırırlar.

Bu gruplara **oksokrom gruplar** denir.

Kromofor grubun absorpsiyonunun, oksokrom grubun etkisiyle uzun dalgaboyuna kaymasına **batokromik etki (kırmızıya kayma)** denir.

Ortamin değişmesi veya konjügasyonun kalkması gibi bir nedenle kromofor grubun absorpsiyonunun kısa dalgaboyuna kaymasına da **hipsokromik etki (maviye kayma)** denir.

Absorpsiyon şiddetinin artmasına **hiperkromik etki**, azalmasına ise **hipokromik etki** denir.

Elektronik geçişleri değiştiren etkenler

- 1) Konjüгатif etki,
- 2) Rezonans etkisi,
- 3) İndüktif etki,
- 4) Çevre etkisi.

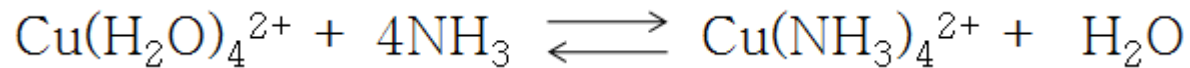
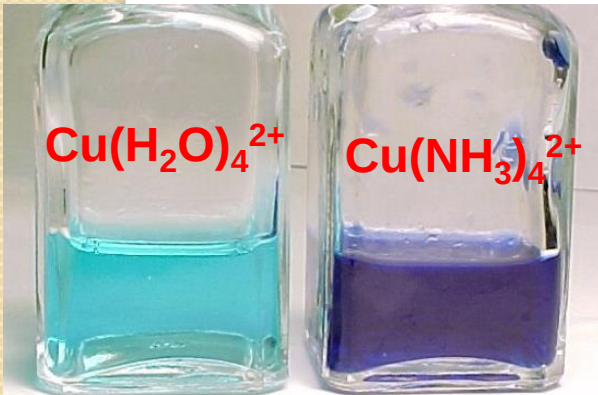
Anorganik Maddelerin ve Komplekslerin UV-GB Spektroskopisi (Kristal alan kuramı)

Na, K, Ca, Al gibi baş ve yan grup elementlerini içeren anorganik maddeler 200 nm'in altında absorpsiyon yapar.

Çoğu geçiş metali iyonları, ligand varlığında spektrumun UV veya GB'de absorpsiyon gösterirler. Buna, yük aktarım absorpsiyonu adı verilir.

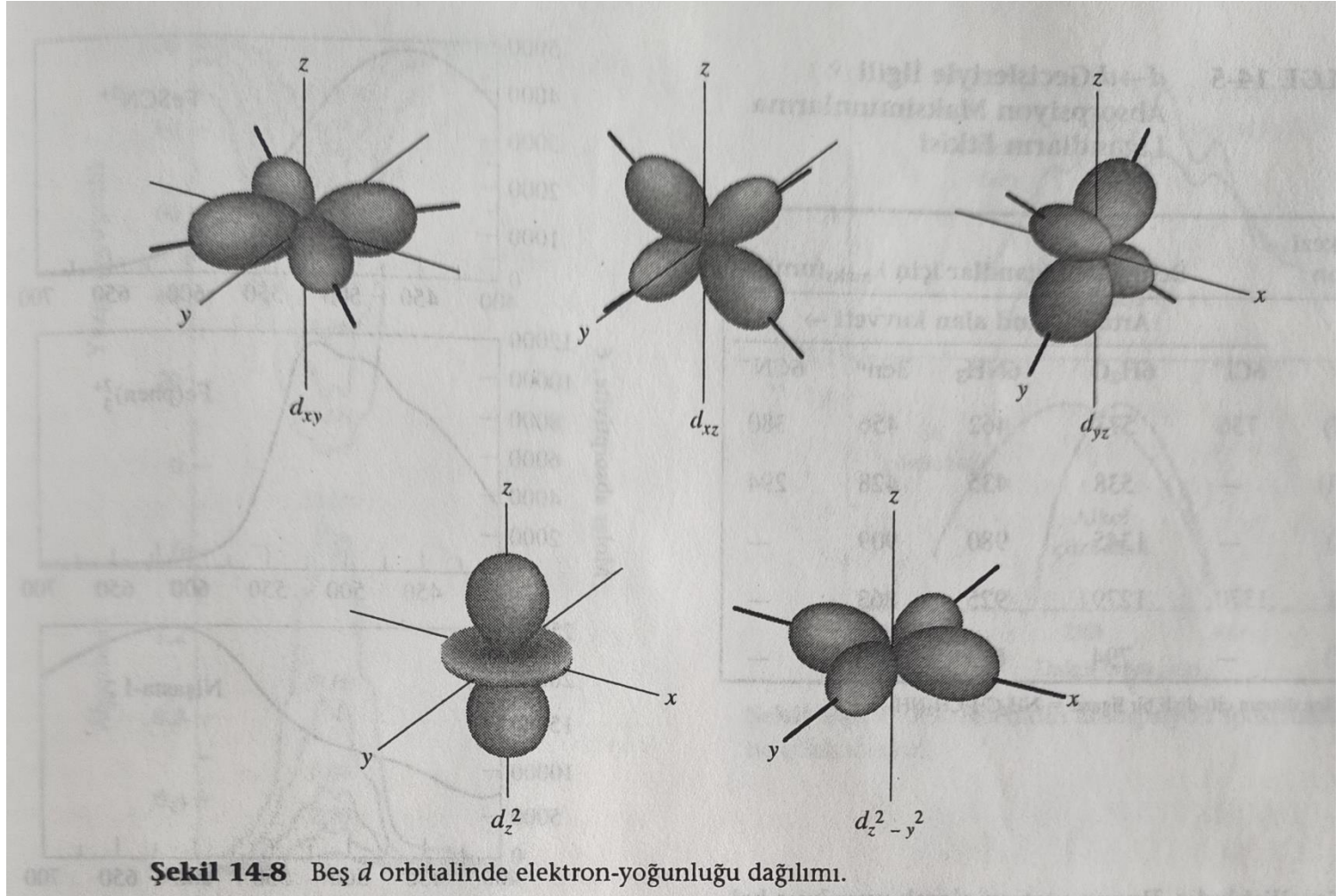
Geçiş metallerinin spektral özellikleri, 3d ve 4d orbitallerinin çeşitli enerji seviyeleri arasındaki elektronik geçişlerden kaynaklanır.

Lantanit ve aktinit serileri için absorpsiyon bandları 4f ve 5f elektronlarının elektronik geçişlerinden kaynaklanır.

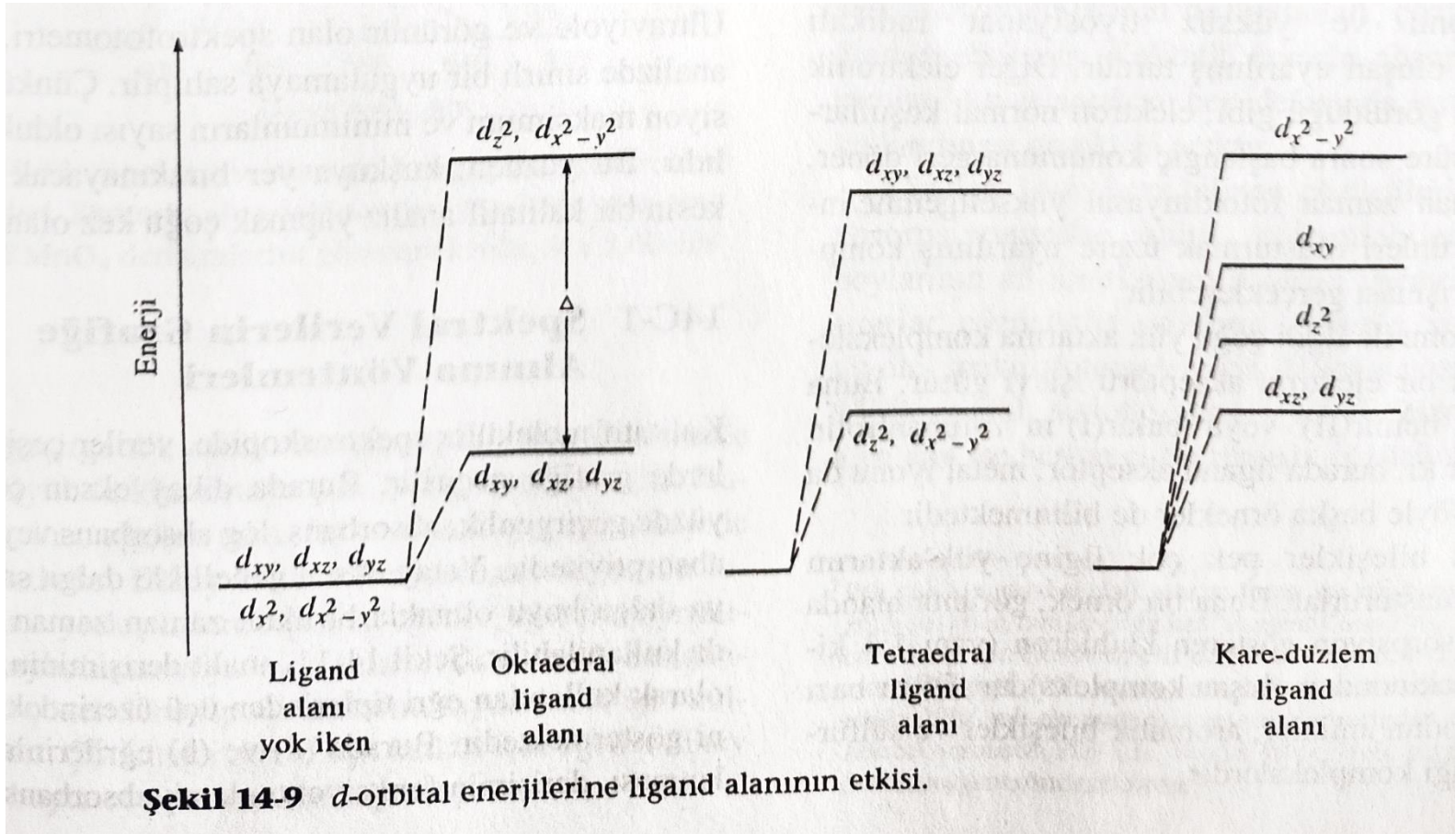


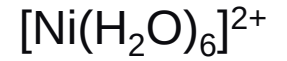
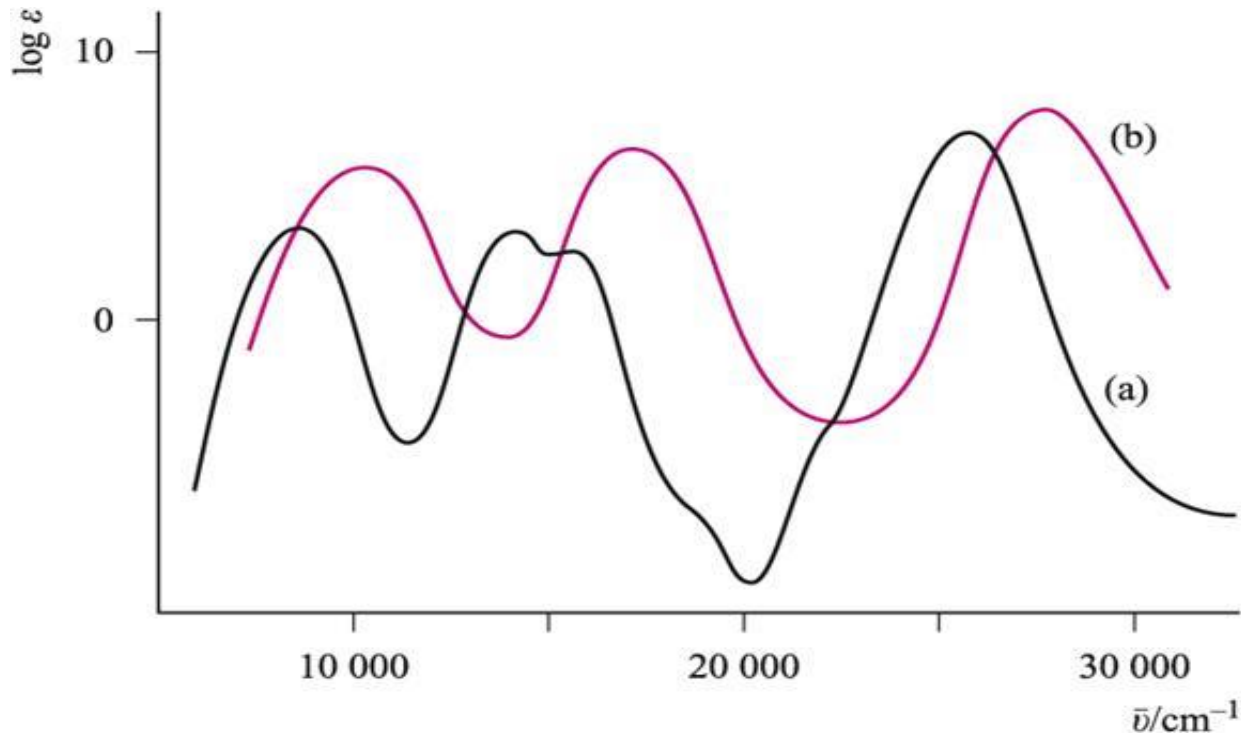
Bir ligandın yerini başka bir ligandın alması ligandlarla katyon arasındaki bağın kuvvetine bağlıdır.

d-orbital simettrileri



d-orbitallerine ligand alan etkisi

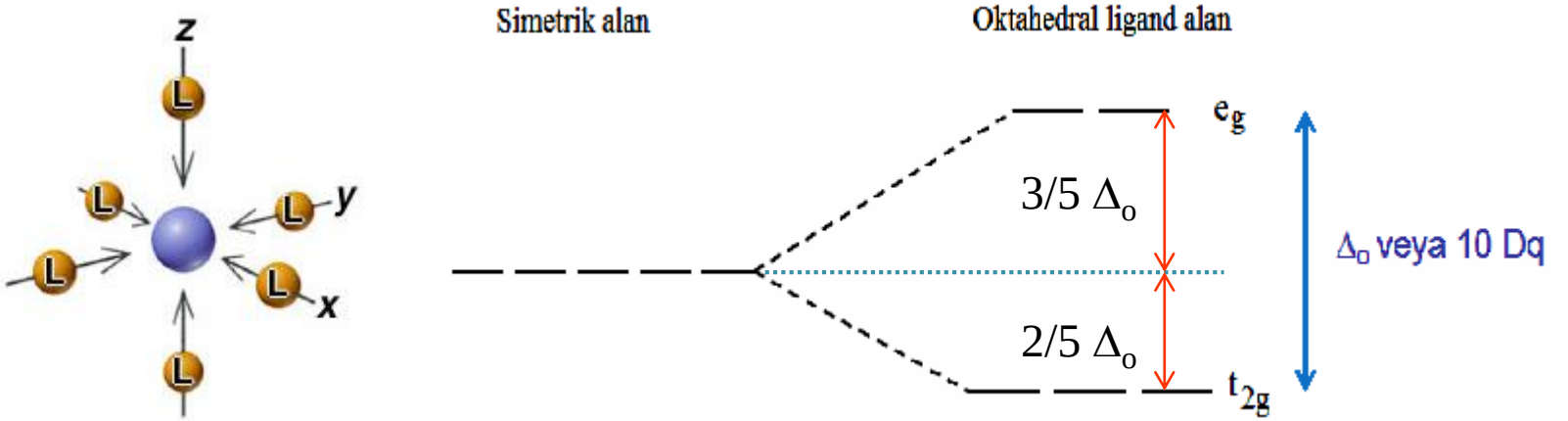




Geçiş metal iyonlarının renkleri ve bu renkler üzerinde kimyasal çevrenin etkisi en basit şekilde “**kristal alan kuramı**” ile açıklanır.

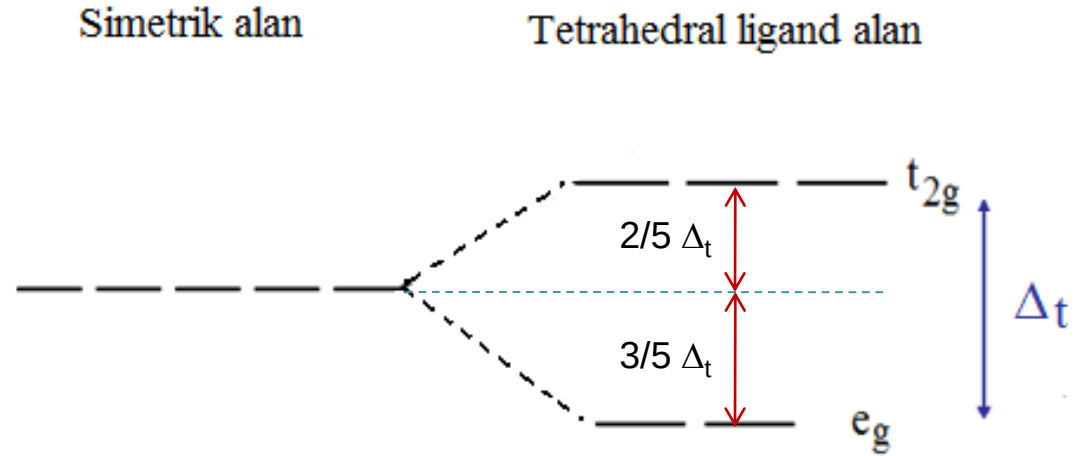
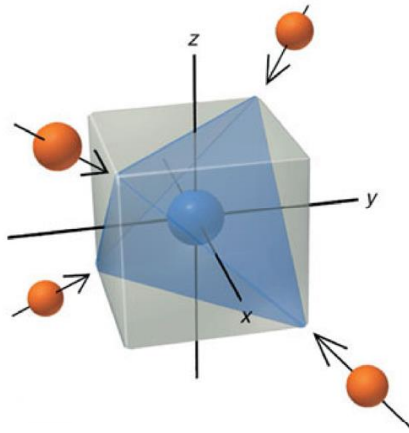
Kristal alan kuramı, elektriksel etkileşime dayanır.

Metal iyonu **6** ligand tarafından sarılmışsa kompleks geometrisi **oktahedral**'dir.



e_g ve t_{2g} enerji seviyeleri arasındaki enerji farkına **Oktahedral ligand alan yarıma enerjisi, Δ_o** , (veya $10 Dq$) adı verilir

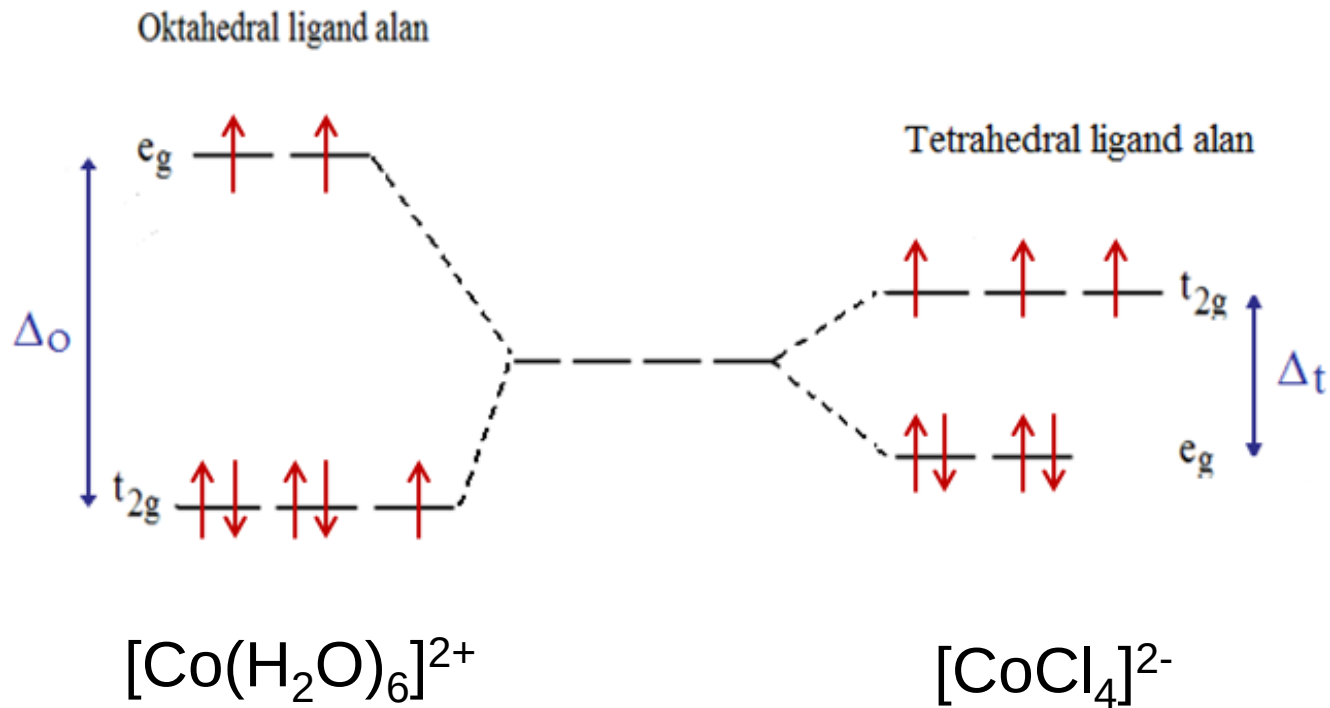
Metal iyonu **4** ligand tarafından sarılmışsa kompleks geometrisi **tetrahedral**'dir



Δ_t : Tetrahedral ligand alan yarıлма enerjisi

Örneğin, Co^{2+} için bağlanan liganda göre iki farklı kristal alan geçerli olur.

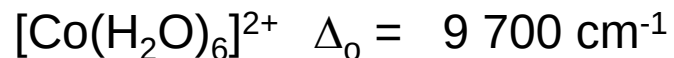
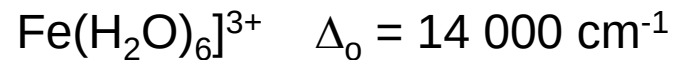
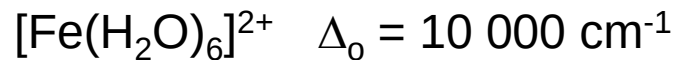
$\text{Co(II)} \quad d^7$



Δ_o büyüklüğüne etki eden faktörler

❑ Metal iyonunun yükseltgenme basamağı

Değerlik arttıkça Δ_o yükselir.

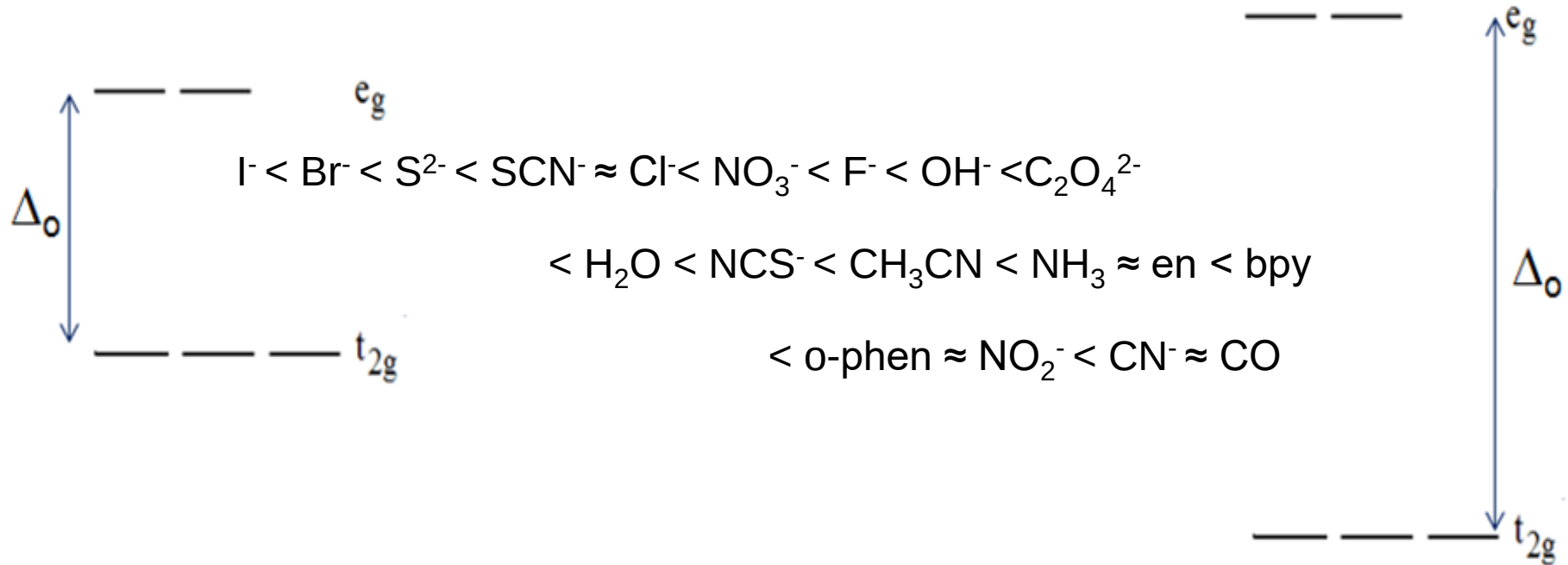


❑ Metal iyonunun cinsi

Aynı grupta aşağı doğru inildikçe Δ_o artar.



□ Ligandın cinsi



Zayıf alan ligandı

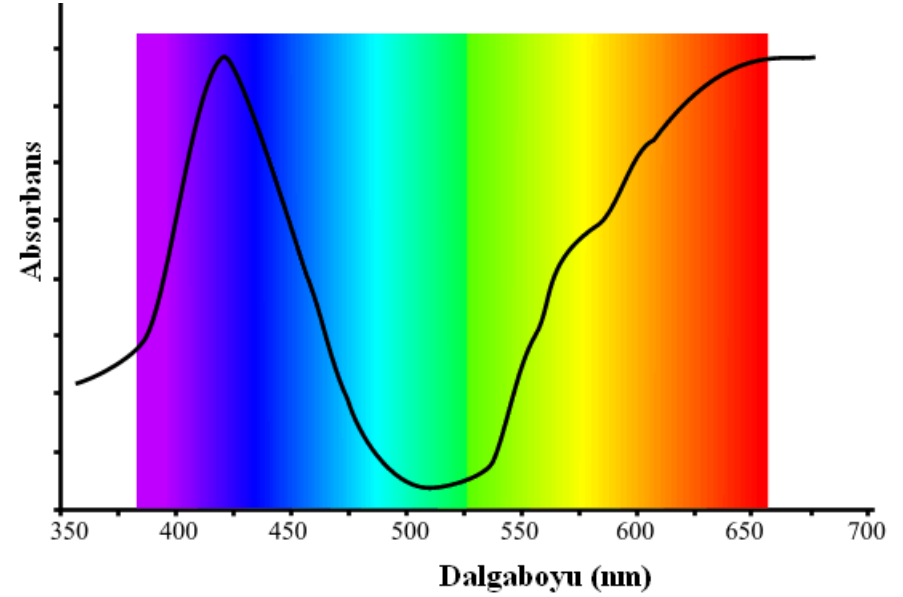
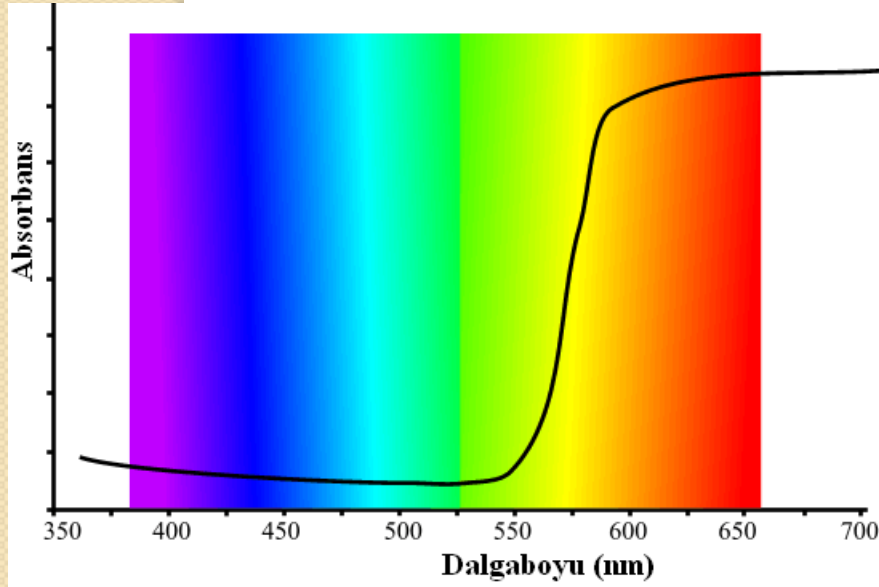
Yüksek spin kompleksi

Kuvvetli alan ligandı

Düşük spin kompleksi

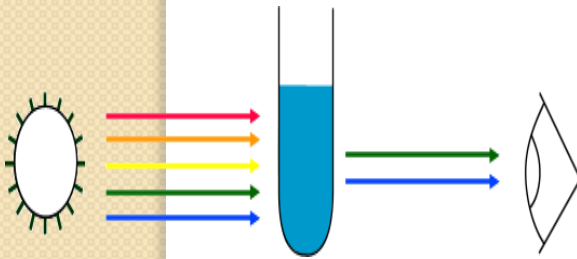
Bu seri bütün geçiş elementleri için geçerlidir ve **spektrokimyasal seri** olarak adlandırılır.

Çözeltilerin renkleri



CuSO_4 çözeltisi (mavi)

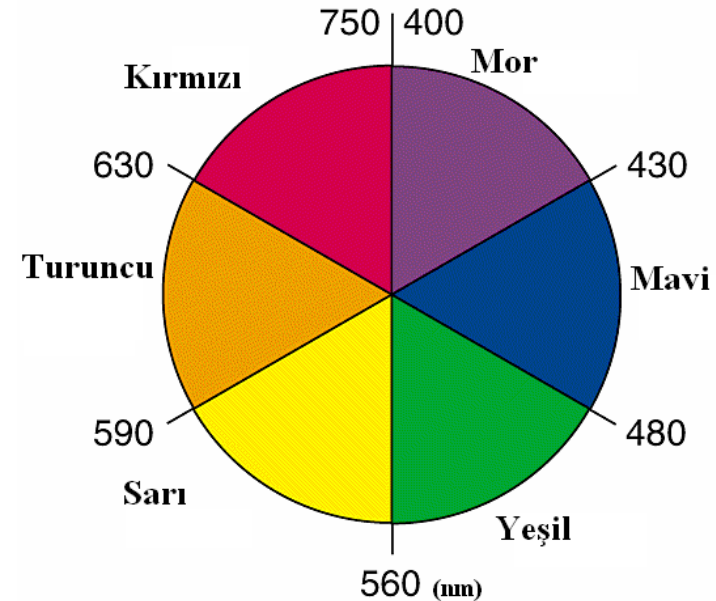
NiSO_4 çözeltisi (yeşil)



Kırmızı ışık soğurulursa
kompleks **yeşil** görünür

Mor ışık soğurulursa
kompleks **sarı** görünür

Çözeltiler göründükleri
renklerin tamamlayıcı
renklerinde görünürler



UV bölgede en çok kullanılan çözücüler ve bunların kullanım alanları

Su	180 nm <
Hekzan	200 nm <
Kloroform	300 nm <
Karbontetraklorür	260 nm <
Metanol	290 nm <
Etanol	220 nm <
Asetonitril	255 nm <
Dimetilsülfoksit	300 nm <
Dioksan	290 nm <
Etil asetat	310 nm <
Aseton	330 nm <

Türev spektrumlar

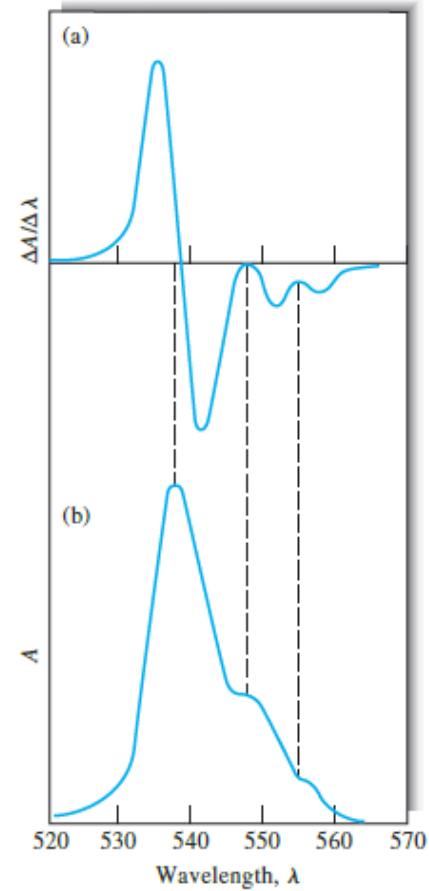
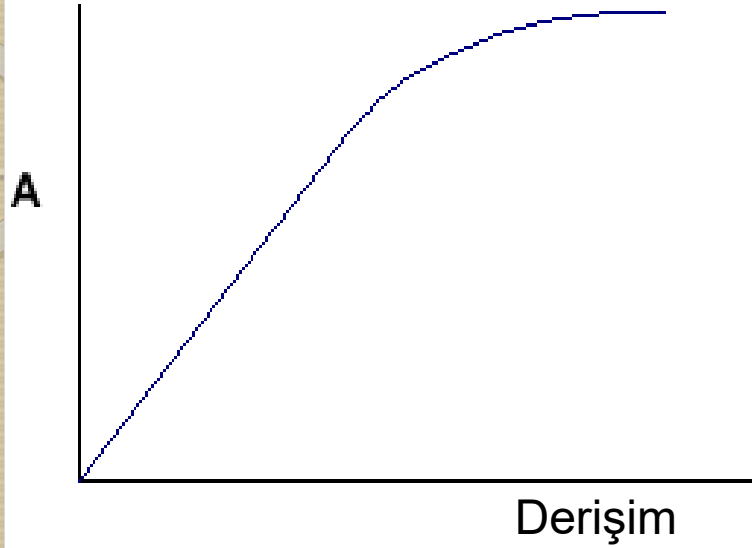


FIGURE 14-10 Comparison of a derivative spectrum (a) with a standard absorption spectrum (b).

Beer Kanunu'ndan Sapmalar



Beer Kanunu genellikle 0,01 M dan büyük derişimlerde doğrusallıktan sapar. Yüksek derişimlerde absorpsiyon yapan moleküller arası uzaklık azalır ve moleküllerin yük dağılımı bozulur. Bu da absorpsiyonu etkiler, çözeltilerin seyreltilmesi bunu giderir.

Analitin ayrışması durumunda ise kimyasal sapma görülür. Bu genellikle asit/baz indikatörlerinin sulu çözeltilerinde gözlenir.

Ayrıca monokromatörün dalga boyunu tam olarak ayıramadığında az da olsa sapma görülür. Prizma, mercek ve filtrelerin yüzeyinde oluşan kaçak ışınlar da sapmalara neden olur. Aletsel sapmalarda daima düşük absorbans okuması gözlenir.

UV-GB'nin Analitik Uygulamaları

Kalitatif Analiz

Ultraviyole ve görünür spektrofotometrisi, kalitatif analizde sınırlı bir uygulamaya sahiptir; çünkü absorpsiyon maksimum ve minimumların sayısı oldukça sınırlıdır. Bu yüzden, kuşkuyla yer bırakmayacak biçimde kesin bir kalitatif analiz yapmak çoğu kez olanaksızdır.

Bir organik bileşiğin görünür ve ultraviyole bölgelerdeki bir absorpsiyon spektrumu kromofor olarak davranan belirli fonksiyonel grupların varlığını belirtmek için yararlıdır.

Örneğin; artan çözücü polarlığıyla küçük dalga boylarına kayan, 280-290 nm arasındaki zayıf bir absorpsiyon bandı, oldukça belirgin biçimde bir karbonil grubunun varlığını gösterir. Titreşimsel ince yapının belirtilerini taşıyan 260 nm civarındaki zayıf bir absorpsiyon bandı, bir aromatik halkanın varlığına kanıt oluşturur. Bir aromatik amin veya bir fenolik yapının varlığının doğrulanması, numuneyi içeren çözeltilerin spektrumlarıyla Çizelgelerdeki, fenol ve anilin 'in piklerinin karşılaştırılması yoluyla sağlanabilir.

❖ 200-210 nm'den daha büyük dalgalıboylarında absorpsiyon yoksa,

a) Konjuge gruplar,

b) C=O grupları,

c) Yüksek derecede sübstitüe olmuş C=C,

d) Halojenler ve tek bağılı oksijen hariç ortaklanmamış elektron çifti içeren başka bir atom,

olmadığı sonucuna varılabilir.

❖ Madde spektrumunda 200-300 nm arasında şiddetli bir absorpsiyon ($\epsilon = 10\,000\text{--}20\,000\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) varsa,

konjuge durumda en az iki kromofor grup var demektir.

300 nm üzerindeki şiddetli absorpsiyon ise daha ileri giden bir konjugasyonun varlığını gösterir.

❖ Maddede 270-400 nm'de görülen zayıf bir absorpsiyon ($\epsilon = 10\text{--}200\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$)

N atomu yoksa, aldehid veya keton gruplarından birinin,

N atomu varsa, $\text{C}=\text{N}$, $\text{N}=\text{N}$ veya NO_2 gruplarından birinin, varlığını gösterir.

❖ Spektrumda, 200-280 nm arasında orta şiddette ($\epsilon = 5\,000\text{--}16\,000\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$),

250-300 nm arasında daha zayıfça ($\epsilon = 200\text{--}5\,000\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$),

birer band görülen madde büyük olasılıkla süstitüe olmuş bir benzen halkasıdır.

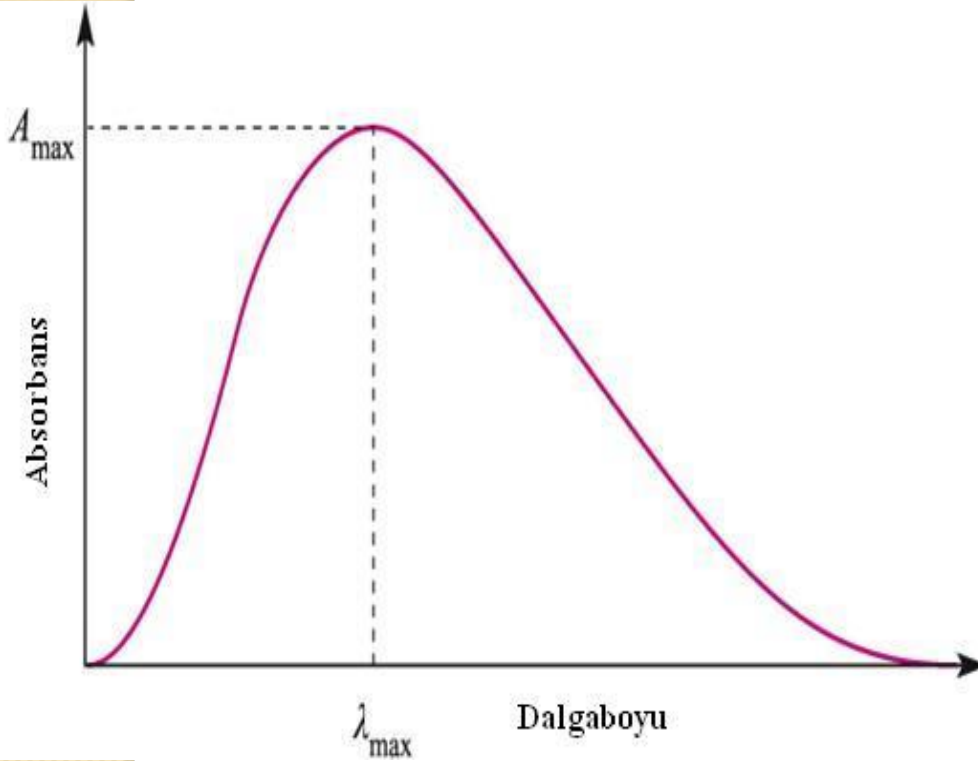
Kantitatif Analiz

UV-GB spektroskopisi, kantitatif analiz için elverişli olan en yararlı ve en yaygın kullanılan araçlardan biridir.

Spektrofotometrik ve fotometrik yöntemlerin önemli özellikleri şu hususları içerir:

- 1) Hem organik hem de inorganik sistemlere yaygın uygulanabilirlik,
- 2) 10^{-4} M'dan 10^{-5} M'a kadar değişen tipik duyarlılık değerleri (bu sınır belirli modifikasyonlarla 10^{-6} - 10^{-7} M'a kadar indirilebilir,
- 3) orta-derecede seçimlilik,
- 4) iyi bir doğruluk (tipik olarak % 1 ila % 3 arasında bağıl belirsizlik değerlerine rastlanırsa da özel önlemlerle hatalar binde birkaç düzeyine indirilebilir),
- 5) veri toplama kolaylığı ve elverişliliği.

Dalga Boyu Seçimi



Normal olarak spektrofotometrik absorbans ölçümleri, bir absorpsiyon bandına karşı gelen bir dalgaboyunda yapılır, çünkü birim derişim başına absorbans değişimi bu noktada en fazladır; bu şekilde maksimum duyarlılık sağlanmış olur.

Buna ek olarak absorpsiyon eğrisi genellikle bu bölgede düzdür; bu koşullar altında Beer yasasına iyi bir uyum beklenebilir. Son olarak ölçümler, cihazın dalga boyu ayarının tam olarak tekrarlanmasıdaki hatalardan gelebilecek belirsizliklere daha az duyarlıdır.

Absorplamayan Türlerle İlgili Uygulamalar

Işın absorplamayan türler, bazı organik ve inorganik ligandlarla kompleks vererek ultraviyole veya görünür bölgede kuvvetle absorplayan ürünler oluştururlar.

Çok sayıda kompleksleştirici madde, inorganik türlerin tayininde uygulama bulur. Bu alanda tipik inorganik reaktifler;

demir, kobalt ve molibden için tiyosiyanat iyonu;

titan, vanadyum ve krom için hidrojen peroksitin anyonu;

bizmut, palladyum ve tellür için iyodür anyonudur.

Bunlara örnek, demir tayini için o-fenantrolin, nikel için dimetilglioksim, bakır için dietilditiyokarbamat ve kurşun için difenilditiyokarbazon gibi ligandlar verilebilir.

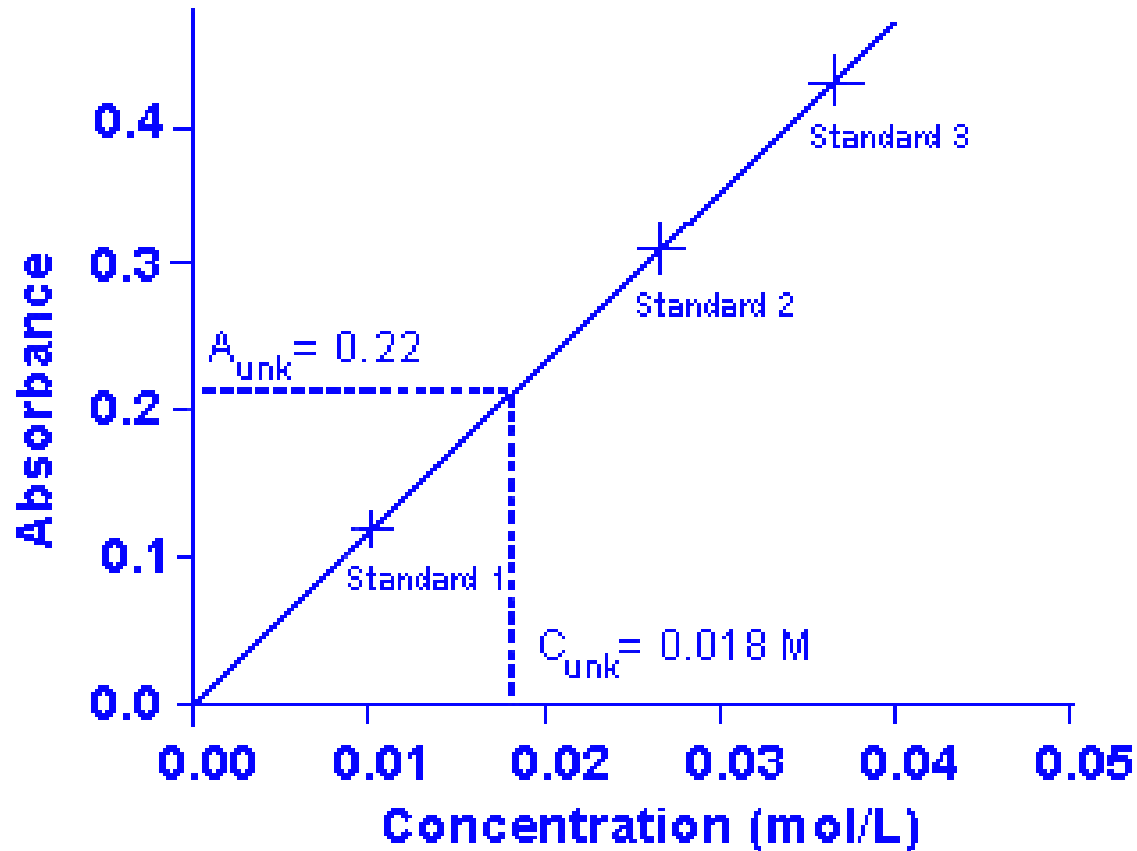
Absorbansı Etkileyen Değişkenler

Bir maddenin absorpsiyon spektrumunu etkileyen başlıca değişkenler çözücünün cinsi, çözelti pH' ısı, sıcaklık, elektrolit derişimi ve bozucu maddelerin varlığıdır.

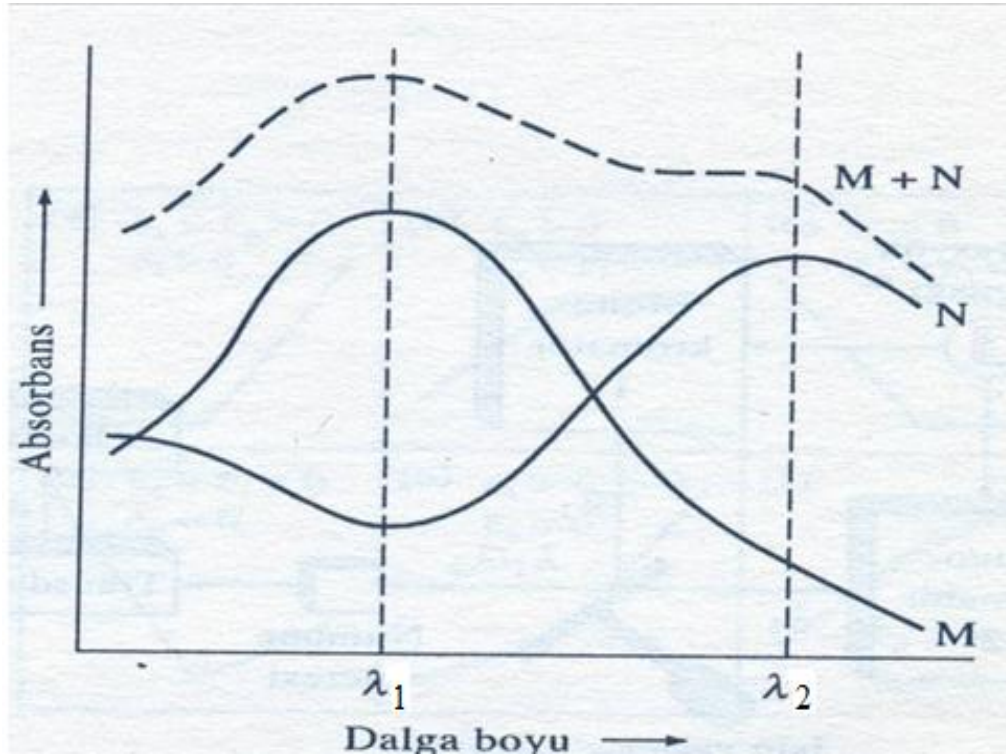
Bu değişkenlerin etkileri bilinmelidir ve analiz koşulları öyle seçilmelidir ki, absorbans, bunların büyüklüklerindeki ufak ve kontrol edilmeyen değişmelerden ciddi olarak etkilenmesin.

Absorbans ile derişim arasındaki bağıntının tayini

Analize uygun koşullara karar verdikten sonra, numunelerden beklenen derişim aralığını içine alacak biçimde bir seri standart çözeltiden bir kalibrasyon eğrisi hazırlamak gerekir.



Absorplayan Maddelerin Karışımlarının Analizi



Bir çözeltinin verilen bir dalga boyundaki toplam absorbansı, çözeltide var olan bileşenlerin bireysel absorbansları toplamına eşittir.

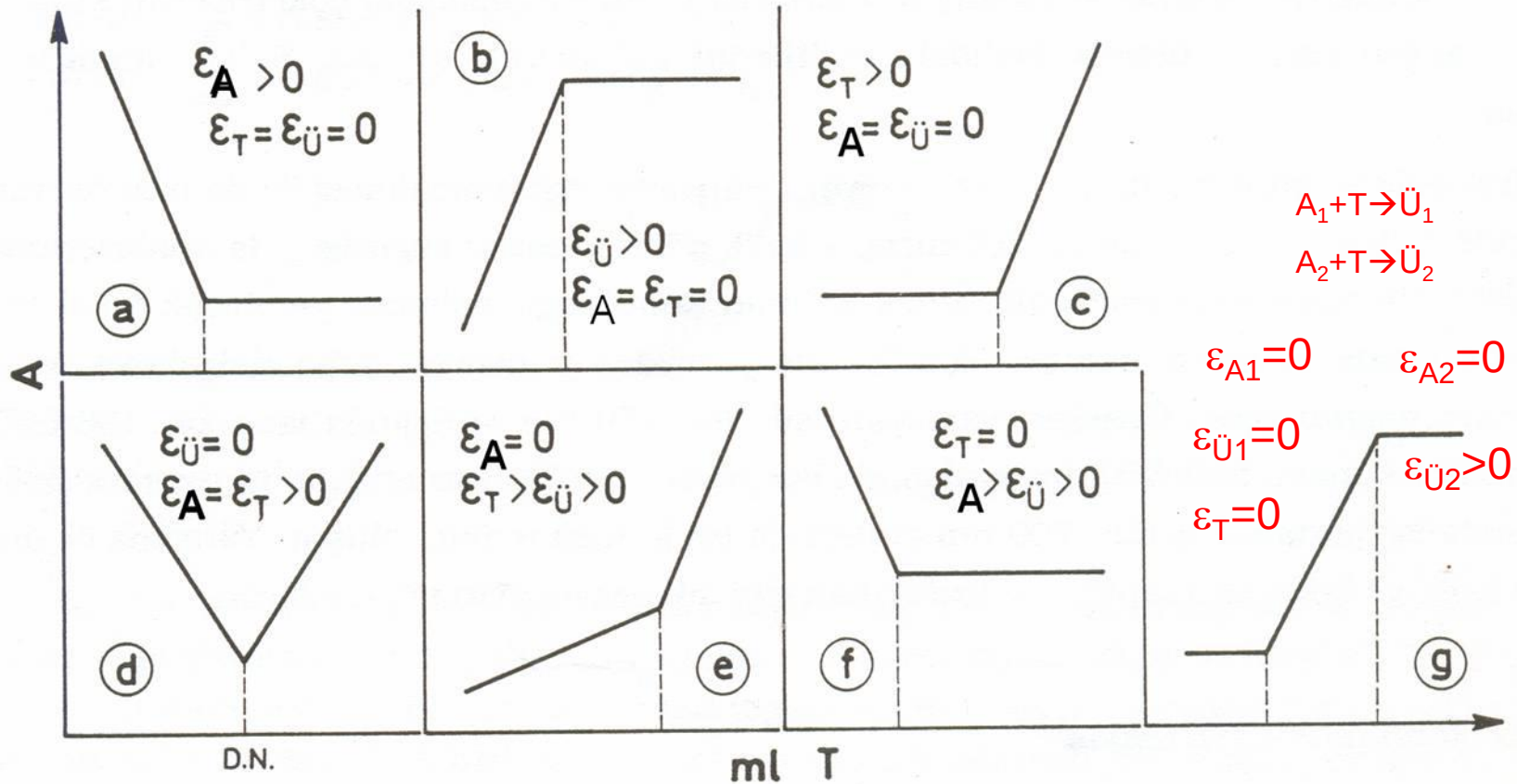
$$A_1 = \epsilon_M \cdot c_M + \epsilon_N \cdot c_N \quad \lambda_1 \text{ dalgaboyunda}$$

$$A_2 = \epsilon'_M \cdot c_M + \epsilon'_N \cdot c_N \quad \lambda_2 \text{ dalgaboyunda}$$

Spektrofotometrik Titrasyonlar

Daha seyreltik analit derişimlerinde, birden fazla ölçüm sonucunda kantitatif ölçümler yapılır. Tepkime tamlığının düşük olduğu çiftlerin titrasyonu için de uygundur.

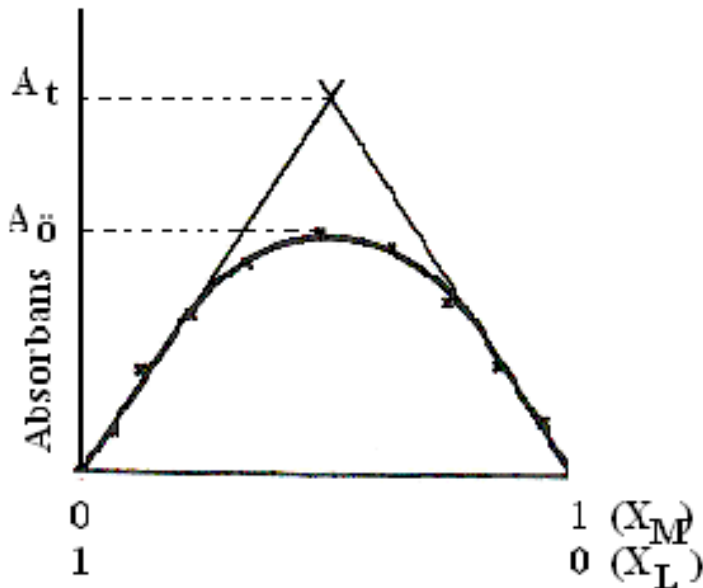
$A+T\rightarrow\ddot{U}$ tepkimesi için Analitin, Titrantın ve Ürünün spektrofotometrik olarak aktif olduğu yani absorpsiyon yaptığı durumlarda titrasyon yapılır ve Dönüm noktası belirlenir.



Komplekslerin Spektrofotometrik İncelenmesi

Sürekli değişme yöntemi (Job Yöntemi)

Spektrofotometrik ölçümlerle ışığı absorplayan bir geçiş metali iyonu kompleksindeki, metal / ligand oranı, yani kompleksin stokiyo metrisi belirlenebilir. Metal iyonu ile ligand arasında tek bir kompleksin oluştuğunu ve seçilen dalgaboyunda sadece bu kompleksin ışığı absorpladığını düşünelim. Bu yöntemde ligand derişimi C_L ile metal iyonu derişiminin C_M toplamının, $C_T = C_L + C_M$ sabit tutulduğu bir dizi çözelti hazırlanır ve her bir çözeltiyle kompleksin absorbansı ölçülür. Bu absorbans değerleri metal iyonunun veya ligandın mol kesrine X , karşı grafiğe geçirilir.



Elde edilen eğrilerin yükselen ve alçalan kısımların uzatılması ile oluşturulan iki doğru parçası kesiştirilir. Kesim noktasına karşı gelen mol kesirlerinin oranı, X_M/X_L kompleksin formülünde bulunan metal iyonu/ ligand oranını verir. Bu değer 0,5 ise ML , 0,33 ise ML_2 0,25 ise ML_3 0,20 ise ML_4 kompleksi söz konusudur.

Elde edilen grafikte, özellikle stokiometrik orana yakın olan yerlerde gözlenen doğrusallıktan sapmalar, $ML = M + L$ kompleks dengesinde, bir miktar kompleksin bozunmasından ve ışığı absorplayan ML türü yerine ışığı absorplamayan M ve L türlerinin oluşmasından kaynaklanır.

Bu sapma miktarının ölçülmesi ile kompleksin denge sabiti hesaplanabilir.

Metal iyonu/ ligand oranının bire eşit olduğu ML türü bir kompleks için elde edilen ve Şekilde görülen türden bir eğride herhangi bir mol kesri X değerinde ölçülen değeri ile doğru üzerinde bu noktaya karşı gelen teorik A_t değerinin oranı

$$\frac{A_{\text{ö}}}{A_t} = \frac{[ML]_d}{C} \quad [ML]_d = \frac{A_{\text{ö}}}{A_d} C \quad [M]_d = C_M - [ML]_d$$
$$[L]_d = C_L - [ML]_d \quad K = \frac{[ML]_d}{[M]_d [L]_d}$$

eşitliği ile belirlenir. Burada C değeri için metal iyonu veya ligandın hangisi küçükse ona ait değerler kullanılır. Bunun nedeni kompleksin ancak ortamda daha az bulunan tür kadar oluşabilmesidir.

Mol oranı yöntemi

Bu yöntemde, ligand derişiminin değiştirildiği ve metal iyonu derişiminin sabit tutulduğu bir dizi çözelti hazırlanır. Bu çözeltilerin her biri ile ışığı sadece kompleksin absorplayacağı dalgaboyunda absorbans ölçülür. Bu değerler C_L/C_M oranına karşı grafiğe geçirildiğinde Şekilde görülen ve titrasyon grafiğine benzeyen bir grafik elde edilir. Bu eğride doğrusal kısımlar birbirine doğru uzatılarak kesiştirilir.

Kesim noktasındaki C_L/C_M oranı kompleksteki stokiyometrik orana eşittir. Kesim noktası civarındaki bir derişimde ölçülen $A_{\text{ö}}$ değeri ile aynı derişim değerinde doğru üzerinde okunan teorik A_t değeri kullanılarak kompleksin kararlılık sabiti hesaplanır.

