

Toluidin Moleküllerinin Elektronik Soğurma Spektroskopisi

M. Özgür SEZER¹, Ayhan ÖZMEN¹, Mustafa KUMRU², Yusuf YAKAR¹,
Hüseyin YÜKSEL¹

Özet: Bu çalışmada n-hekzan, kloroform ve etanol çözücülerini ile farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış o-, m- ve p-toluidin çözeltilerinin mor ötesi görünür bölge spektrumları incelendi. Çözücülerin moleküllerin spektrumlarına olan etkisi belirlendi, çözücünün konsantrasyonu ile orantılı olarak spektrum şiddetlerinin değiştiği gözlemlendi ve moleküllerdeki elektronik geçişlerin türleri belirlendi.

Anahtar Kelimeler: Toluidin molekülü, elektronik spektroskopisi, UV spektroskopisi.

Electronic Absorption Spectroscopy of Toluidine Molecules

Abstract: In this work, ultraviolet and visible spectra of o-, m- and p-toluidine solutions prepared by using n-hexane, chloroform and ethanol solvents in various concentrations were investigated. The influence of solvents on the spectra were determined and also intensity of peaks were found to be varied proportionally with concentration of solutions, and hence the types of electronic transitions in molecules were determined.

Key Words : Toluidine molecule, electronic spectroscopy, UV spectroscopy

Giriş

Mor ötesi ışınım elektromanyetik spektrumda X-ışınları ile görünür bölge arasında bulunur ve dalga boyu 10-400 nm arasında değişir. Bir molekül tarafından mor ötesi ışınımın soğurulması sonucunda elektronik bir uyarma olur ve elektron düşük enerjili bir seviyeden yüksek enerjili bir seviyeye geçiş yapar. Bir elektronik uyarma aynı zamanda titreşim ve dönme uyarılarına da yol açar ve bu nedenle ince bir mor ötesi soğurma piki yerine geniş bir mor ötesi çizgisi veya soğurma bandı elde edilir. Organik bileşiklerin tümü mor ötesi bölgede soğurma yaparlar. Fakat 200 nm üzerinde soğurma yapan organik maddelerin mor ötesi analizleri yapı tayininde daha değerli bilgiler verir. Elektronik spektroskopiden organik moleküllerin yapısıyla ilgili olarak özellikle konjugasyonun derecesi ve aromatiklik hakkında önemli bilgiler elde edilir[1]. Bir organik molekülün mor ötesi spektroskopisiyle incelenmesinden elde edilen bilgiler, İnfrared ve Raman spektroskopilerinden elde edilen bilgileri pekiştirmekte ve tamamlayıcı özellik taşımaktadır. Bu çalışma toluidin moleküllerinin yapısını açıklamak amacıyla yapılmıştır.

Materyal ve Metot

Bu çalışmada elde edilen spektrumlar S.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Spektroskopi Araştırma Laboratuvarında 190 nm ile 1100 nm aralığına sahip çift ışınlı PERKIN-ELMER LAMDA2 UV/VIS spektrometresi ile alınmıştır. Madde olarak o-toluidin [(o-)CH₃C₆H₄NH₂], m-toluidin [(m-)CH₃C₆H₄NH₂], ve p-toluidin [(p-)CH₃C₆H₄NH₂] kullanılmıştır. Çözücü olarak n-hekzan (C₆H₁₄), kloroform (CHCl₃) ve etanol (C₂H₅OH) kullanılmıştır ve bunların safsızlıkları sırasıyla %99.5, %99, %99.5 dir. Alınan spektrumlar dalga boyu değişimine karşı soğurganlık değerlerini verecek biçimdedir. Spektrumlar 20 °C lik ortalama oda sıcaklığında alınmıştır.

¹ Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü, Konya

² Fatih Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü, İstanbul

Toluidin Molekülleri ve Elektronik Geçişler

Toluidin molekülü benzen halkasına sahip aromatik bir bileşiktir. Benzende altı karbon atomu sp^2 melez haldedir ve sp^2 melez orbitalleri aynı düzlem üzerinde 120° şer derecelik açı yapar. Herbir karbon atomu diğer iki karbon atomu ve hidrojen atomu ile sp^2 orbitallerini kullanarak σ bağlarını oluşturur ve sonuçta ortaya düzlemsel bir yapı çıkar. Burada her bir karbon atomunda bağ yapmamış ve halka düzlemine dik $2p_z$ orbitalleri vardır. Bu orbitallerde bulunan birer elektron lokalize olmayıp bütün karbon atomlarına ait olacak şekilde lokalize olmayan elektronlar olarak kabul edilirler[2,3]. Bu durumda π -bağları yalnızca belli atomlar arasında değil halkanın her yerinde olabilir. Benzen halkasına amin(-NH₂) ve metil(-CH₃) grubunun süstitüe edilmesiyle ya da anilin molekülüne metil grubunun(CH₃) süstitüe edilmesiyle toluidin molekülü oluşturulur. Toluidin molekülünün kapalı formülü C₇H₉N olup, açık formülü de CH₃C₆H₄NH₂ şeklinde verilir. Toluidin moleküllerinin elektronik konfigürasyonu

$$(\sigma_1)^2(\sigma_2)^2(\sigma_3)^2\dots(\sigma_{17})^2(\pi)^2(\pi)^2(\pi)^2(n)^2$$

şeklinde[4]. Toluidin molekülünde sp^3 hibridize azot atomunun ortaklanmamış elektron çiftini içeren orbitalin benzen halkasının π moleküler orbital sistemi ile etkileşimi sonucu amin(-NH₂) grubundaki ortaklanmamış elektron çifti benzen halkasına geçebilir. π moleküler orbital sisteminin ya da iki π moleküler orbital sisteminin etkileşmesiyle oluşan duruma rezonans etkisi adı verilir[5]. Bağ yapmamış n-elektronuna sahip moleküllerde bu elektrona ait geçişler de görülebilir. Toluidin molekülü de bağ yapmamış n-elektronuna sahip olduğundan bu elektrona ait geçişler gözlenebilir. n, π ve σ -elektronlarına sahip bir molekülde $n-\pi^*$, $\pi-\pi^*$, $\sigma-\pi^*$, $n-\sigma^*$, $\pi-\sigma^*$, $\sigma-\sigma^*$ şeklinde altı geçiş türü mevcuttur. Burada * işareti karşıt bağ orbitalini göstermektedir. $\sigma-\sigma^*$ geçişleri çok yüksek enerji isteyen geçişler olup uzak mor ötesi ($\lambda < 200$ nm) bölgesinde gerçekleşir ve bu geçişler genellikle doymuş hidrokarbonlarda görülür. $\pi-\sigma^*$ ve $\sigma-\pi^*$ geçişleri kesin olarak yasaklanmış olup mor ötesi-görünür bölge spektroskopisinde incelenmezler. Ayrıca bu tür geçişlerin soğurmaları zayıf olup genellikle $\pi-\pi^*$ geçişleri tarafından örtülürler[6]. $n-\sigma^*$ geçişleri orta şiddetli geçişler olup uzak mor ötesi ile yakın mor ötesinin kesiştiği ($180 < \lambda < 230$ nm) bölgede gerçekleşir. $\pi-\pi^*$ ve $n-\pi^*$ geçişleri ise bu altı geçiş türü arasında en çok rastlanan ve düşük enerjili geçişler olarak bilinir. Bu geçişler ayrıca bileşiklerin yapı tayininde de kullanılmaktadır. Bu geçişlerden $\pi-\pi^*$ geçişleri düşük enerjili geçişler olmakla beraber $n-\pi^*$ geçişlerine göre daha yüksek enerjili geçişler olup elektromanyetik spektrumda ($200 < \lambda < 400$ nm) bölgesinde görülür. Bu tür geçişler genellikle doymamış hidrokarbon bileşiklerinde görülür. $n-\pi^*$ geçişleri ise şiddetleri en zayıf olan geçişlerdir. Bu tür geçişlerin olabilmesi için π orbitali ile n orbitalinin aynı atoma ait olması ya da π orbitalinin enerji seviyesinin n orbitalinin enerji seviyesine yakın olması gerekir. $n-\pi^*$ geçişleri yakın mor ötesi ($250 < \lambda < 400$ nm) bölgesinde görülür ve karbonil bileşiklerde sıkça rastlanır. n ve π orbitallerinin çözücünün polaritesinden etkilenmesinden dolayı $\pi-\pi^*$ ve $n-\pi^*$ geçişleri büyük ölçüde çözücünün polaritesine de bağlıdır, yani çözücünün polaritesi n-elektronlarına ait geçişlerin kaybolmasına neden olur[7]. Moleküllerdeki elektronik geçiş türleri dalga boyunun yanı sıra dalga boyuna karşılık gelen molar soğurma kat sayısı da belirlenebilir. Yani molar soğurma kat sayıları da elektronik geçiş türlerinin belirlenmesinde önemlidir. $n-\sigma^*$ geçişlerinin molar soğurma kat sayısı 10^2-10^4 lt/mol.cm, $\pi-\pi^*$ geçişlerinin molar soğurma kat sayıları 10^3-10^5 lt/mol.cm ve en düşük enerjili geçiş olan $n-\pi^*$ geçişlerinin molar soğurma kat sayıları $10-10^3$ lt/mol.cm dir[8]. Toluidin moleküllerinde ortaklanmamış elektron bulunması ve çözücünün polar olması durumunda çözelti içerisinde madde çözücü etkileşmeleri meydana gelebilir ve bu etkileşme spektrumların piklerinde kaymalara neden olur. Toluidin molekülünde çözücünün elektronegatif olması halinde elektrona ihtiyaç duyacağından toluidin içerisindeki azot atomuna ait serbest elektronlar ile etkileşecek ve bağ kurmaya çalışacaktır. Bu, normalde serbest olan elektronların artık serbest olmamasına ve dolayısıyla bazı geçişlerin kaybolmasına neden olabilir. Diğer taraftan çözücünün polar olması gözlenen spektrumun kırmızıya doğru kayması şeklinde kendini gösterir. Dalga boyu piklerinin kaymasına neden olan durumlardan biri de halkaya süstitüe olan grupların orto, meta ve para konumlarıdır. Benzen halkasındaki hidrojen atomunun bazı süstitüentlerle yer değiştirmesi sonucu molekülün dalga boyu piklerinde bir kayma görülür. Bu kaymalara neden olan süstitüentler, kayma dalga boyları(λ) ve soğurma kat sayıları(ϵ) Tablo 1 de verilmiştir[9]. Tablo 1 de görüldüğü gibi benzen molekülünün apolar bir çözücü içerisinde üç belirgin mor ötesi soğurma piki olup bunlar sırasıyla 184 nm ($\epsilon=6800$), 200 nm ($\epsilon=8000$) ve 256 nm ($\epsilon=200$) dir. Bunlardan 200 nm ve 256 nm deki spektrum bantları yakın mor ötesi bölgesindedir. 256 nm deki bant yasak geçiş bantıdır[10]. Çözücü olarak kullanılan maddelerden saf haldeki n-heksanın 190 nm, kloroformun 240 nm ve etanolün de 210 nm nin altında kendi soğurma pikleri mevcuttur[11].

Tablo 1. Alkol çözücüsü içerisinde C₆H₅-R türevlerinin soğurma piki üzerine etkisi

R	200 nm piki		256 nm piki		R	200 nm piki		256 nm piki		
	λ (nm)	ϵ (lt/mol.cm)	λ (nm)	ϵ (lt/mol.cm)		λ (nm)	ϵ (lt/mol.cm)	λ (nm)	ϵ (lt/mol.cm)	
CH ₃	203	7400	256	220	OH	211	6200	270	1450	
	206	7000	261	220	SH	236	8000	271	630	
	F	204	8000	248	500	NH ₂	230	8600	280	1430
	Cl	210	7400	264	190	H ₂ C=CH	244	12000	282	750
	Br	210	7900	261	192	NO ₂	259	8000	-	-

Tartışma ve Sonuç

Amin grubunun bağlı olduğu benzen halkasına orto, meta ve para durumlarında metil grubunun sübtitüe edilmesi sonucu dalga boyları kırmızıya doğru kayar[11,12]. o-toluidin molekülünün, apolar bir çözücü olan n-hekzan, kısmen polar bir çözücü olan kloroform ve polar bir çözücü olan etanol içerisinde alınan spektrumları sırasıyla Şekil 1, 2 ve 3 de verilmiştir. o-toluidin molekülünün n-hekzan, kloroform ve etanol çözücüleri içerisinde alınan spektrum piklerine ait dalga boyları, bu dalga boylarına karşılık gelen molar soğurma kat sayılarının logaritmik değerleri ve elektronik geçiş türleri Tablo 2 de verilmiştir. o-toluidin molekülünün kloroform içerisinde alınan spektrumunda uzak mor ötesi bölgesine yakın yüksek enerjili bir soğurma pikinin kaybolduğu görülmüştür. Bu durum, o-toluidin molekülünün rezonans durumları göz önüne alındığında, kloroform çözücüsündeki elektropozitif durumda olan hidrojen atomunun halkalı yapıdaki karbon atomlarına ait π -elektronları ile etkileşmesi sonucu yüksek enerjili elektronik geçişlerin kaybolması şeklinde açıklanabilir.

Şekil 1. o-toluidin in n-hekzan içerisindeki UV-visible spektrumu

Şekil 2. o-toluidin in kloroform içerisindeki UV-visible spektrumu

Şekil 3. o-toluidin in etanol içerisindeki UV-visible spektrumu

Tablo 2. o-toluidin molekülünün farklı çözücüler içerisindeki mor ötesi spektrumuna ait değerler

Çözücü	λ_{\max}	Log ϵ (l/mol.cm)	Elektronik Geçiş Türleri
n-Hekzan	207	3.920	n- σ^*
	233	4.024	π - π^*
	285	3.012	n- π^*
Kloroform	241	3.985	π - π^*
	287	3.446	π - π^*
Etanol	202	4.600	π - π^*
	236	3.705	π - π^*
	287	3.304	π - π^*

Ayrıca maddenin kloroform içerisinde 241 nm deki dalga boyunun n-hekzan ve etanol içerisindeki dalga boylarına (233 nm ve 236 nm) göre daha büyük çıkması madde ile kullanılan çözücü pikinin örtüşmesinden kaynaklanmaktadır. Spektrumların uzak mor ötesi bölgesine yakın soğurma piklerinin şiddetli olması ise iki durumla açıklanabilir. Bunlardan birincisi elektron yoğunluğu bakımından zengin olan polar çözücülerin, elektronlarını o-toluidin molekülüne vermek istemesi sonucunda halkalı yapıdaki elektron yoğunluğunun artırmışından ileri gelir. Diğer bir durum ise n-hekzan ve etanolün uzak mor ötesi bölgesine yakın dalga boylarında soğurma yapmasından kaynaklanmaktadır. Benzer yorumlar aynı çözücüler kullanıldığı için m-toluidin ve p-toluidin moleküllerinin spektrumlarının açıklanmalarında da geçerlidir. m-toluidin ve p-toluidin moleküllerinin n-hekzan, kloroform ve etanol içerisinde alınan spektrumları da sırasıyla Şekil 4, 5, 6, 7 ve 8 de verilmiştir. m-toluidin ve p-toluidin moleküllerinin n-hekzan, kloroform ve etanol çözücüleri içerisinde alınan spektrumlarının dalga boyları, bu dalga boylarına karşılık gelen molar soğurma kat sayılarının logaritmik değerleri ve elektronik geçiş türleri sırasıyla Tablo 3 de ve Tablo 4 de verilmiştir.

Sonuç olarak bu çalışmada o-toluidin, m-toluidin ve p-toluidin moleküllerinin elektronik geçiş türleri belirlenmiştir. Tablo 2, 3 ve 4 den toluidin moleküllerinin uzak mor ötesi bölgesine yakın olan dalga boyları dışında diğer iki dalga boyları arasında bir kıyaslama yapılırsa soğurma piklerinin kırmızıya doğru kaydığı görülür. Bu kayma metil sübstitüentinin anilin halkasına bağlanma konumundan ileri gelmektedir. Bununla birlikte kullanılan çözücülerin polaritesine bağlı olarak dalga boyu değerlerinin kırmızıya doğru kaydığı ve dalga boyu genliklerinin çözeltilerin konsantrasyonuyla doğru orantılı olarak değiştiği görülmektedir. p-toluidin molekülü etanol çözücüsü içerisinde tam olarak çözünmediğinden bu çözücü içerisindeki spektrum pikleri gözlenmemiştir. Dolayısıyla Tablo 4 de etanol çözücüsü için veriler gözükmemektedir.

Şekil 4. m-toluidin in n-hekzan içerisindeki UV-visible spektrumu

Şekil 5. m-toluidin in kloroform içerisindeki UV-visible spektrumu

Şekil 6. m-toluidin in etanol içerisindeki UV-visible spektrumu

Şekil 7. p-toluidin in n-hekzan içerisindeki UV-visible spektrumu

Şekil 8. p-toluidin in kloroform içerisindeki UV-visible spektrumu

Tablo 3. m-toluidin molekülünün farklı çözücüler içerisindeki mor ötesi spektrumuna ait değerler

Çözücü	λ_{\max}	$\log \varepsilon$ (l/mol.cm)	Elektronik Geçiş Türleri
n-Hekzan	207	4.883	n- σ^*
	237	4.142	π - π^*
	287	2.985	n- π^*
Kloroform	241	3.812	π - π^*
	290	3.206	π - π^*
Etanol	203	4.744	π - π^*
	237	3.982	π - π^*
	288	3.304	π - π^*

Tablo 4. p-toluidin molekülünün farklı çözücüler içerisindeki mor ötesi spektrumuna ait değerler

Çözücü	λ_{\max}	$\log \varepsilon$ (l/mol.cm)	Elektronik Geçiş Türleri
n-Hekzan	202	4.513	π - π^*
	237	4.045	π - π^*
	295	2.885	n- π^*
Kloroform	241	3.936	π - π^*
	292	3.283	π - π^*
Etanol	-	-	-

Kaynaklar

- 1-Banvell, C.N., **Fundamentals of Molecular Spectroscopy**. McGraw-Hill, London, 1983
- 2-Parr, R.G., **Quantum Theory of Molecular Electronic Structure**. New York, 1963
- 3-Doris, K., Delley, B., Ratner, M.A., **The Electronic Structures of Benzen and p-Xylene**. J. Chem. 88, 3157-3159, 1984.
- 4-Xue-Qing Tan, Pratt, D.W., **High Resulation Electronic spectroscopy of p-toluidin. A Precessing Rotor Model For G₁₂ Molecules** . J.Chem. Phys. 100, 7061-7066, 1994.
- 5-Gündüz, T., **İnstrümental Analiz**, A. Ü. Fen Fakültesi, Ankara (Çeviri), 1993.
- 6-Suzuki, H., **Elektronik Absorption Spectra and Geometry of Organic Molecules**. Academic- Press, New-York, 1967.
- 7-Paperno, T. YA., Pozdnyakov, V.P., Smirnova, A. A., Elagin, L. M., **Physico-Chemical Laboratory Techniques in Organic and Biological Chemistry**., Moscow, 1979.
- 8-Cheng, K.R., Prather, J.W., **Ultraviolet and Visible Absorption Spectroscopy**. Academic Press, London, 1945.
- 9-Yakar, Y., Yüksel, H., Kumru, M., Özmen, A., Benzen, **Anilin ve Piridin' in Elektronik Soğurma Spektroskopisi**. S.Ü. Fen Dergisi, Sayı 15, 1998.
- 10-Doup, L.,Vandenbelt, J.M., **The Continuity of the Ultraviolet Bands of Benzene With Those Of its Derivatives**. Organic and Biological Chemistry, Sept.5, 4535-4540, 1955.
- 11-Iweibo, I., Oderinde, R.A. and Paniran, J.A., **Elektronik Absorption Spectra and Structures of Aniline and its 4-Chloro, Pentafluoro and Pentachlora Derivatives**. Spectrachimica Acta, 38A, 1-7, 1982.
- 12-Foulds, G.A., Thornton, D.A., **Application of Spectroscopic Techniques to Substitued Anyline Derivatives of Zeis's Salt**, J. Mol. Structure, 98, 309-314, 1983.