

1,4-Benzokinin, 2-Metil-1,4-Benzokinin ve Tetrametil-1,4-Benzokinin Moleküllerinin Moleküler Elektronik Spektroskopi Yöntemiyle İncelenmesi

Bekir ÇAKIR¹, Erhan AKIN¹, Yusuf YAKAR²,
Mevlüt KARABIYIK³, Atilla GÜLEÇ¹, Hüseyin YÜKSEL¹

Özet: Bu çalışmada, 1,4-benzokinin, 2-metil-1,4-benzokinin ve tetrametil-1,4-benzokinin bileşiklerinin mor ötesi-görünür bölge spektrumları Beer-Lambert konsantrasyon bölgesinde farklı çözücüler ve değişik konsantrasyonlarda deneysel olarak incelendi. Organik bileşiklerin mor ötesi-görünür bölge spektrumlarında görülen elektronik geçişlerin etkin elektronik yapısı ve bu geçişlere etki eden faktörler belirlendi. Spektral kaymaların çözücülerin dielektrik sabitlerine bağlılığı incelendi. Ana moleküle eklenen metil gruplarının ve molekül içi hidrojen bağlarının soğurma piklerine etkisi tartışıldı.

Anahtar Kelimeler: : Elektronik spektroskopi, 1,4-benzokinin, 2-metil-1,4-benzokinin, tetrametil-1,4-benzokinin.

Investigation of 1,4-Benzoquinone, 2-Methyl-1,4-Benzoquinone and Tetramethyl-1,4-Benzoquinone Molecules by the Method of Molecular Electronic Spectroscopy

Abstract: In this study, the ultraviolet-visible region spectra of 1,4-benzoquinone, 2-methyl-1,4-benzoquinone and tetramethyl-1,4-benzoquinone have been studied experimentally in different solvents and concentration under the condition of Beer-Lambert concentration. The electronic transitions of organic compounds in the range of ultraviolet-visible region and the parameters that affects those transitions were studied in detail. The spectral shifts that seen on the spectra were explained on the basis of the dielectric constants of the solvents. The effects on the absorption spectra of metil substitution and intramolecular hydrogen bonding to the parent molecule have been interpreted.

Key Words : Electronic spectroscopy, 1,4-benzoquinone, 2-methyl-1,4-benzoquinone, tetramethyl-1,4-benzoquinone.

Giriş

Mor ötesi ve görünür bölge spektrumunda moleküler soğurma, molekülün elektronik yapısına bağlıdır. Her elektronik düzey üzerine titreşim düzeyleri ve her titreşim düzeyi üzerine dönme düzeyleri bindiğinden bir 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

¹ S.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü, 42075, Kampüs, Konya

² N. Ü. Aksaray Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü,68100, Aksaray

³ Karaman Milli Eğitim Müdürlüğü, Karaman

spektrumu, moleküldeki pek çok elektronik geçişe karşılık gelen ve çoğu kez biri diğerinin bir bölümüyle veya tümüyle altında kalmış soğurma bantlarından oluşur. Bu durum özellikle polar çözücüler içerisindeki organik bileşiklerde, sıvılarda ve katılarda gözlenir. Apolar çözücüler içinde ve buhar fazında ise oldukça ince spektrum bantları elde edilir [1,2].

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 da bilgi verir[3,4]. Bu çalışmada mor ötesi ve görünür bölge spektroskopisi (elektronik spektroskopi) ile moleküllerin elektronik spektrumunu etkileyen faktörler araştırılmıştır. 1,4-benzokinin ($C_6H_4O_2$), 2-metil-1,4-benzokinin ($C_7H_6O_2$) ve tetrametil-1,4-benzokinin ($C_{10}H_{12}O_2$) moleküllerinin sikloheksan (C_6H_{12}) (%99,9), etil eter ($C_2H_5OC_2H_5$) (% 99,9), kloroform ($CHCl_3$) (%99) ve saf su (H_2O) çözücülerinde farklı konsantrasyonlarda mor ötesi spektrumları alınarak, elektronik geçişler ve bu geçişlere çözücülerin dielektrik sabitlerinin etkileri incelenmiştir.

Kinin' ler eczacılıkta ve boya endüstrisinde farklı uygulamaları olan önemli bileşiklerdir. 1,4-benzokinin (para-benzokinin) canlı dokularda bulunan tüm kinin' lerin kaynağıdır. 1,4-benzokinin'in türevleri hayvan dokularında, mantarlarda, bakterilerde ve bitkilerde meydana gelirler. 1,4-benzokinin ilaç endüstrisinde de kullanılmaktadır [11,12]. Bütün bu hususlar benzokinin'lerin elektronik spektrumlarının geniş bir şekilde araştırılmasını gerektirmektedir. İncelediğimiz 1,4-benzokinin ve metil substituentlerinin elektronik soğurma spektrumları kaynak benzokinin'lerin elektronik soğurma spektrumları üzerine ışık tutacaktır.

Materyal ve Metot

Bu çalışma Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Araştırma Laboratuvarında bulunan 190-1100 nm aralığına duyarlı çift ışınlı PERKİN-ELMER LAMBDA 2 UV/VIS Spektrometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Madde olarak 1,4-benzokinin ($C_6H_4O_2$) (%98) ve onun metil substituentleri olan 2-metil-1,4-benzokinin ($C_7H_6O_2$) (%98) ve tetrametil-1,4-benzokinin ($C_{10}H_{12}O_2$) (%99) kullanılmıştır. Çözücü olarak da etil eter ($C_2H_5OC_2H_5$) (%99,9), sikloheksan (C_6H_{12}) (%99,9), kloroform ($CHCl_3$) (%99) ve saf su (H_2O) kullanılmıştır. Madde ve çözücüler Merc firmasından temin edilmiştir.

Maddeler 10^{-3} g mertebesinde sterilize edilmiş 10 ml'lik balon jöjeler içerisinde tartılarak 10 ml ve 10^{-4} M mertebesinde çözeltiler hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler ile ölçüm yapmadan önce spektrometrenin hücreleri çözücü ile doldurularak artalan (background) ölçümleri yapılmıştır. Daha sonra aynı çözücü ile hazırlanan çözeltiler hücrelerden birine sırayla yaklaşık 3 ml kadar doldurulmuştur. Spektrometrenin parametreleri istenilen değerlerde ayarlanarak hazırlanan çözeltilerin soğurma şiddetinin dalga boyuna göre değişimini veren spektrumları alınmıştır. Spektrumun genliği çalışma bölgesi dışına taşıtığında ise çözelti belirli oranlarda seyreltilerek ölçümler tekrarlanmıştır. Spektrum genliği çalışılan bölge içine sığınca kadar ve uygun spektrum pikleri elde edilinceye kadar ölçü alma işlemine devam edilmiştir.

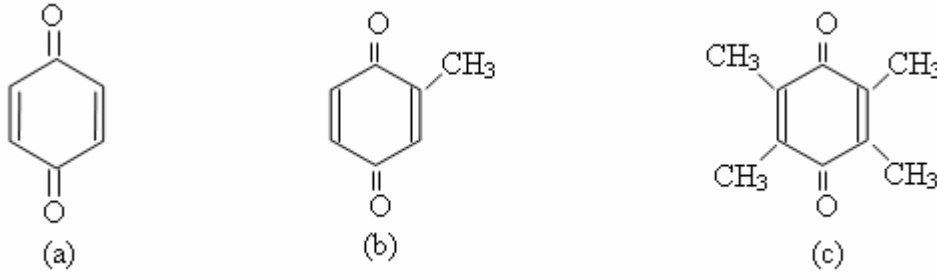
Deney Sonuçları ve Tartışma

1,4-benzokinin ve onun metil substituentlerinin belirlenen çözücüler içerisinde, Beer-Lambert konsantrasyonunda ve 190-500 nm dalga boyu aralığında mor ötesi-görünür bölge spektrumları alınmıştır. Maddelerin spektrumlarına farklı çözücülerin etkisini açıklamak için apolar çözücü olan sikloheksan referans olarak alınmıştır.

Çözücülerin polarlıklarının artmasıyla π^* ve n orbitallarının enerji seviyeleri kayar. π^* orbitali oldukça dağınık kolay polarizlenen bir orbital olduğundan enerji seviyesi aşağıya kayar. Buna uygun olarak $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişine ait spektrum bandının (pikinin) dalga boyu büyür ve kırmızıya kayma (batokromik etki) gözlenir. $n \rightarrow \pi^*$ geçişinde ise durum bunun tersidir. n orbitali π^* orbitaline göre daha çok kutuplanır ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişine ait spektrum pikinin dalga boyu küçüldüğünden maviye kayma (hipsokromik etki) gözlenir[3,4].

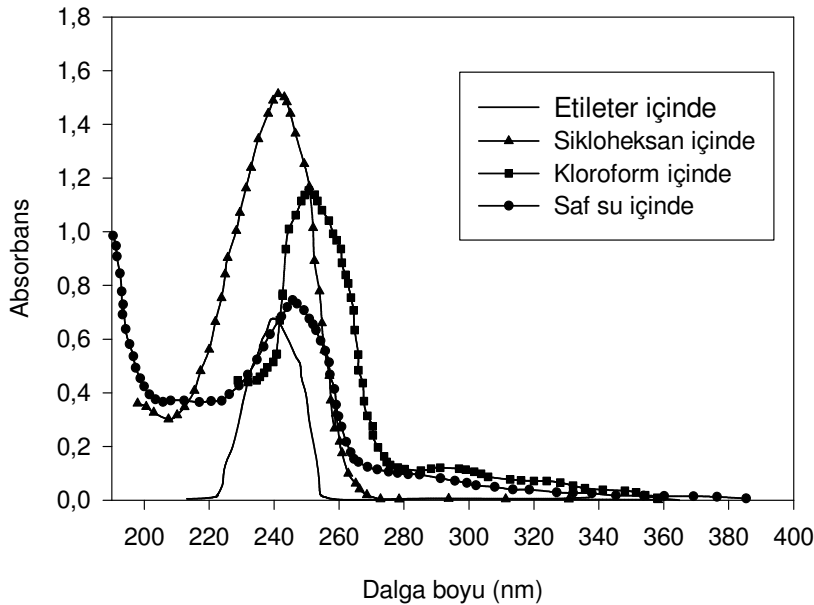
Çözücü içindeki bileşikler çözücü ile temel olarak iki şekilde etkileşir. Birincisi yeni maddeler oluşmasını sağlayan kimyasal etkileşimlerdir. İkincisi ise *dipol-dipol*, *dipol-indüklenmiş dipol* ve *indüklenmiş dipol-indüklenmiş dipol* etkileşimleri şeklindeki etkileşimlerdir. İkinci etkileşimler bileşiklerin bazı özelliklerinin değişmesine neden olur. Bu etkileşimler sonucunda spektrumların dalga boyunda kaymalar olur ya da bazı spektrum bantları tamamen kaybolur[5,6].

Benzen halkasına Şekil.1(a) da olduğu gibi 1 ve 4 konumunda birer oksijen atomunun bağlanmasıyla oluşan **1,4-benzokinin** molekülünün elektronik spektrumunun incelenmesi, benzokinin'in bütün kinin'lerin kaynağı olmaları ve diğer kinin serilerinin elektronik spektrumlarının açıklanmasında katkı sağlayacaktır. 1,4-benzokinin ve metil substituentlerinin elektronik spektrumları üzerine çözücü etkisini araştırmak ise benzokinin'in elektronik spektrumu hakkında daha kapsamlı bilgiler sağlar[7]. **2-metil-1,4-benzokinin**, 1,4-benzokinin'e Şekil.1(b) de olduğu gibi 2 konumunda bir metil grubunun eklenmesiyle oluşur ve antisimetrik bir yapıya sahiptir. **Tetrametil-1,4-benzokinin**, 1,4-benzokinin'e Şekil.1(c) de olduğu gibi 2, 3, 5 ve 6 konumlarında metil grubunun bağlanmasıyla oluşur ve simetrik bir yapıya sahiptir. Bu nedenle tetrametil-1,4-benzokinin birçok çözücüde (örneğin suda) çözünmez.



Şekil .1 (a) 1,4-benzokinin , (b) 2-metil-1,4-benzokinin, (c) tetrametil-1,4-benzokinin.

1,4-benzokinin'in değişik çözümler içinde alınan soğurma spektrumu Şekil.2 'de gösterilmektedir. Mor ötesi bölgede etil eterde 239,8 nm ($\epsilon_{\max}=21752,45$ lt/mol.cm) de, sikloheksanda 241,4 nm ($\epsilon_{\max}=47715,10$ lt/mol.cm) de, kloroformda 245,0 nm ($\epsilon_{\max}=24923,40$ lt/mol.cm) de ve saf suda 245,9 nm ($\epsilon_{\max}=13586,22$ lt/mol.cm) de olmak üzere birer tane piki olan spektrum bandı gözlenmiştir. Bu geçişe karşılık gelen elektronik geçiş $\pi \rightarrow \pi^*$ geçiştir [4,5,7]. Polar çözücü olan etil eterden apolar çözücü olan sikloheksana geçildiğinde spektrum bandı dalga boyunun 1,6 nm kadar kırmızıya kaydığı görülmektedir. Kayma polar çözücü olan kloroform ve suda apolar çözücü olan sikloheksana göre daha büyüktür.

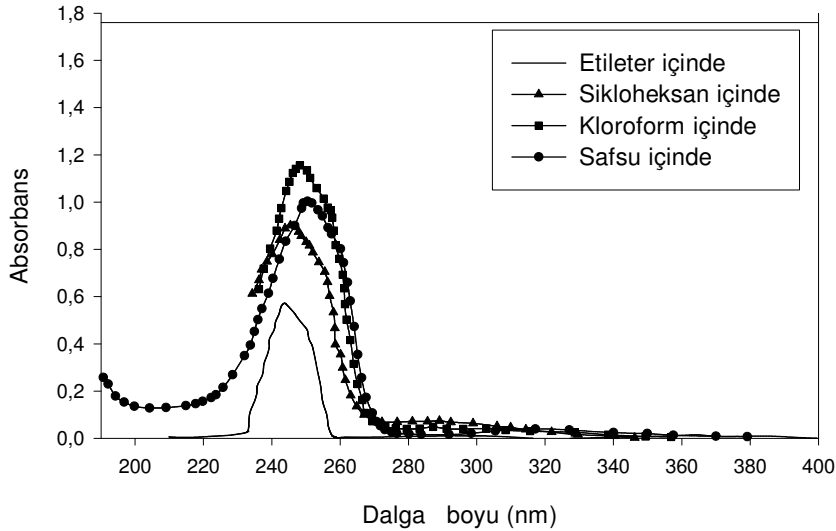


Şekil.2 1,4—benzokinin' in değişik çözümler içinde mor ötesi-görünür bölge spektrumu.

1,4-benzokinin'in $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelen soğurma bandı çözücünün dielektrik sabitinin artmasıyla uzun dalga boylarına kayar. Kloroform gibi daha polar çözücülerde, çözünen maddeler ve çözelti molekülleri arasındaki moleküller arası etki, *dipol-indüklenmiş dipol* kuvvetleri yardımıyla daha da artmaktadır [7]. Hidroksilli çözücü olan suda çözünen maddeyle hidrojen bağının yapısı $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin kırmızıya kaymasına neden olur. Bu, hidrojen bağının uyarılmış düzeyi temel düzeyden daha çok kararlı olduğu ve bu suretle temel ve uyarılmış düzeyler arasındaki enerji farkını düşürdüğü gerçeği ile açıklanabilir. Bu da hidroksilli çözeltilerde elektronik bantların kırmızıya kaymasıyla açıklanır[8,9].

2-metil-1,4-benzokinin'in farklı çözücüler içerisinde alınan mor ötesi-görünür bölge spektrumları Şekil.3 'te verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi etil eterde 243,6 nm ($\epsilon_{\max}=20949,55$ lt/mol.cm) de, sikloheksanda 245,3 nm ($\epsilon_{\max}=24361,02$ lt/mol.cm) de, kloroformda 248,6 nm ($\epsilon_{\max}=26921,37$ lt/mol.cm) de ve saf suda 250,0 nm ($\epsilon_{\max}=24266,74$ lt/mol.cm) de olmak üzere birer tane soğurma piki olan spektrumu bulunmaktadır. Bu soğurma piklerine karşılık gelen elektronik geçiş $\pi \rightarrow \pi^*$ geçiştir.

Apolar çözücü olan sikloheksanda spektrum piki 1,7 nm kadar kırmızıya kaymıştır. Bu kayma polar çözücü olan kloroform ve su içerisinde alınan spektrumlarda daha fazladır (kloroformda 3,3 nm, suda 4,7 nm). Çözücünün polaritesinin artması soğurma piklerinin kırmızıya kaymasına neden olmuştur. Hidroksilli çözücü olan suda kırmızıya kaymanın diğer bir sebebi madde ile çözücü arasındaki hidrojen bağlarıdır. Birçok polar çözücünde $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinin polar uyarılmış düzeyi hidrojen bağı tarafından kararlı hale getirilmiştir. Bu, π ve π^* düzeyleri arasındaki mesafeyi düşürür ve $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin dalga boyundaki artışı yani kırmızıya kaymayı açıklar. 2-metil-1,4-benzokinin'in soğurma bandındaki çözücüye bağlı kırmızıya kayma, 2 konumunda bağlanan metil grubunun moleküle asimetric ve daha polar karakter kazandırmasından kaynaklanır. Çözücünün dielektrik sabitinin artmasıyla spektrumun uzun dalga boylarına kaydığı ve literatüre uygun sonuçlar elde edildiği görülmüştür[3,4,7].



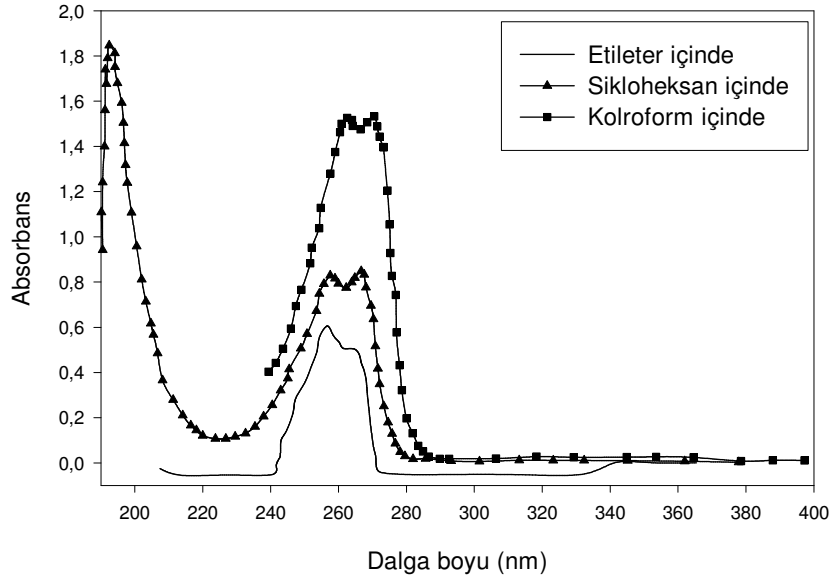
Şekil.3 2-metil-1,4-benzokinin'in değişik çözücüler içinde alınan mor ötesi-görünür bölge spektrumu.

Polar olmayan çözücülerde 2-metil-1,4-benzokinin bileşiği ile çözücü arasındaki ilişki *dipol-indüklenmiş dipol* etkileşmesidir. Polar çözücülerde, 2-metil-1,4-benzokinin bileşiği ile çözücü arasındaki ilişki *dipol-dipol* etkileşmesidir.

Tetrametil-1,4-benzokinin'in değişik çözücüler içerisinde alınan mor ötesi-görünür bölge spektrumları Şekil.4' te verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi etil eterde 256,7 nm ($\epsilon_{\max}=20600,32$ lt/mol.cm) de, sikloheksanda 266.3 nm ($\epsilon_{\max}=25319,35$ lt/mol.cm) de ve kloroformda 269,6 nm ($\epsilon_{\max}=26434,00$ lt/mol.cm) de olmak üzere bir tane soğurma bandı vermiştir. Bu banda ait geçiş

$\pi \rightarrow \pi^*$ geçişidir. 1,4-benzokinin'e dört metil grubunun eklenmesi etil eter içerisindeki 239,8 nm'deki soğurma bandını 256,7 nm'ye kaymıştır. Çözücünün polaritesinin artması tetrametil-1,4-benzokinin'un soğurma bandının kırmızıya kaymasına yol açtığı görüldü.

Tetrametil-1,4-benzokinin ile polar çözücüler arasındaki etki *dipol-indüklenmiş dipol* etkileşmesidir. Tetrametil-1,4-benzokinin hemen hemen polar olmayan bir yapıda olduğundan, dipol moment ışığın soğurulması üzerine fazla bir etki yapmaz ve böylece geçişin şiddeti çok düşük olur. Bununla birlikte birçok polar çözücüde geçişlerin şiddeti dipol geçiş olasılığına bağlı olarak nispeten büyük olur [10].



Şekil.4 Tetrametil-1,4-benzokinin' in değişik çözücüler içinde alınan mor ötesi-görünür bölge spektrumu.

Uyarılmış düzey temel düzeyden daha kararlı olduğundan iki düzey arasındaki enerji farkı azalır. Bu $\pi \rightarrow \pi^*$ piklerinde(bant) kırmızıya kaymaya neden olur. $\pi \rightarrow \pi^*$ piklerinde polar çözücü olan etil eterde gözlenen soğurma piki yine polar çözücü olan suda 16.9 nm kırmızıya kaymıştır. Piklerin çözücünün dielektrik sabitinin artmasıyla da kırmızıya kaydığı tespit edilmiştir.

Tablo.1: 1,4-benzokinin, 2-metil-1,4-benzokinin ve tetrametil-1,4-benzokinin maddelerinin farklı çözücüler içerisinde alınan mor ötesi-görünür bölge spektrumlarından bulunan λ_{\max} , ϵ_{\max} ve elektronik geçiş türleri.

Madde	Çözücü	λ_{\max} (nm)	ϵ_{\max} (lt/mol.cm)	Elektronik geçişler
1,4-benzokinin	Etil eter	239.8	21752.45	$\pi \rightarrow \pi^*$
	Sikloheksan	241.4	47715.10	$\pi \rightarrow \pi^*$
	Kloroform	245.0	24923.40	$\pi \rightarrow \pi^*$
	Su	245.9	13586.22	$\pi \rightarrow \pi^*$
2-metil-1,4-benzokinin	Etil eter	243.6	20949.55	$\pi \rightarrow \pi^*$
	Sikloheksan	245.3	23908.41	$\pi \rightarrow \pi^*$
	Kloroform	248.6	26921.37	$\pi \rightarrow \pi^*$
	Su	250.0	24266.74	$\pi \rightarrow \pi^*$
Tetrametil-1,4-benzokinin	Etil eter	256.7	20600.32	$\pi \rightarrow \pi^*$
	Sikloheksan	266.3	25319.35	$\pi \rightarrow \pi^*$
	Kloroform	269.6	26434.00	$\pi \rightarrow \pi^*$
	Su	Madde çözülmemiştir		--

Tablo.1 de 1,4-benzokinin, 2-metil-1,4-benzokinin ve tetrametil-1,4-benzokinin maddelerinin farklı çözücüler içinde alınan soğurmaları karşılık gelen dalga boyları, soğurma katsayıları ve elektronik geçiş türleri verilmiştir

Sonuçlar

Bu çalışmada değişik polaritelerdeki farklı çözücülerde 1,4-benzokinin, 2-metil-1,4-benzokinin ve tetrametil-1,4-benzokinin'in mor ötesi-görünür bölgedeki soğurma spektrumları incelenmiştir. Yapılan araştırmalar ana 1,4-benzokinin molekülündeki metil gruplarının sayısının artmasının $\pi \rightarrow \pi^*$ geçiş bantlarının kırmızıya kaymasına sebep olduğunu göstermektedir. Aynı zamanda çözücülerin dielektrik sabitlerinde meydana gelen artış sonucunda geçişlerin dalga boyunda artma veya dalga sayısında azalma olduğu belirlenmiştir.

Spektrumlar incelendiğinde incelenen söz konusu bileşiklerin belirtilen çözücüler içinde alınan spektrumlarındaki elektronik geçişlerin soğurma katsayıları ve dalga boyları değerlendirmeleri elektronik geçişlerin $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri olduğunu göstermektedir. 1,4-benzokinin'e metil grubunun eklenmesi, örneğin; etil eterde 239,8 nm bandının 2-metil-1,4-benzokinin de 243,6 nm ve tetrametil-1,4-benzokinin de 256,7 nm'ye kırmızıya kaydığı görülmüştür. Sonuç olarak fonksiyonel grup olan CH_3 kromofor sistemler üzerine etki etmektedir.

Çözücülerin polarlıklarının artmasıyla soğurma uzun dalga boylarında gerçekleşmiştir. Ayrıca kırmızıya kaymanın polar olmayan bir çözeltili olan sikloheksanda daha az, polar çözeltili olan kloroform ve suda daha çok olduğu ortaya konmuştur.

Soğurma şiddeti, uyarılan atom veya moleküllerin sayısı ile orantılıdır. Spektrumda, geçiş yapan elektronların azlığı veya çokluğu yani hazırlanan çözeltilinin konsantrasyonu, spektrumun genliği ile belirlenebilir. Bu durum, her üç madde için çözeltilerin konsantrasyonlarıyla soğurma katsayılarının ve spektrum genliklerinin doğru orantılı olarak arttığı görülmüştür.

Kaynaklar

- [1] Silverstein, R.M., Bassler, G.C., and Morrill, T.C. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**, 5nd. Ed., Wiley, New York, 1991.
- [2] Banwell, C.N. **Fundamentals of Molecular Spectroscopy**, 5nd. Ed., McGraw-Hill, London, 1997.
- [3] Erdik, E. **Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler**, Ankara, 1993.
- [4] Gündüz, T. **İnstrumental Analiz**, 3.Baskı, Ankara, 1993.
- [5] Cebe, M. **Atom ve Molekül Kimyası**, Uludağ Üniv., Bursa, 1998.
- [6] Çakır, B. **Fenol, p-Bromfenol ve p-Nitrofenol Moleküllerinin Moleküler Elektronik Spektroskopi Yöntemiyle İncelenmesi**, S.Ü.Fen Edebiyat Fakültesi, Fen Dergisi Konya, 18:71-80, 2001.
- [7] Musheer, A. and Zahid, H.K. **Electronic Absorption Spectra of Benzoquinone and its Hydroxy Substituents and Effect of Solvents on their Spectra**, Spectrochim. Acta(Great Britain) A56, 965-981, 2000.
- [8] Johannes, W., Karsten M. and George, H. **Excited Electronic States of p-benzoquinone**, Institute of Physical Chemistry, Köln, Germany, 2000.
- [9] Stern, E.S., and Timmos, T.C.J. **Electronic Absorption Spectroscopy in Organic Chemistry**, St.Martin's Press, New York, 1971.
- [10] Mrinalini, P., Jayaraman C. and Siva, U. **Structure of Triplet Excited State of Tetrabromo-p-benzoquinone from Time-Resolved Resonance Raman Spectra and *ab Initio* Calculations**, Department of Organic Chemistry, Institute of Science, Bangalore, India, 2000.
- [11] Karabiyik, M. **1,4-Benzoquinone , 2-Methyl-1,4-Benzoquinone ve Tetramethyl-1,4-benzoquinone Moleküllerinin Moleküler Elektronik Spektroskopi Yöntemiyle İncelenmesi**, S.Ü. Fen-Bilimleri Enst., 2002.
- [12] Hamish, S.S., Karianne C.H., Nicholas J.T. and Russel, R. **Isobenzofurans and Ortho-benzoquinone Monoketals in Syntheses of Xestoquinone and its 9- and 10-Methoxy Derivatives**, Department of Chemistry, Univ. of Waterloo, Ontario, Canada, 2000.