

3-(2-(4-butilpiperazin-1-il)-2-okso)etil)-6-(4-florobenzoil)benzo[d]tiyazol-2(3H)-on
Molekölünün Spektroskopik İncelenmesi

Damla Ballı

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fizik Anabilim Dalı

Ocak 2023

Spectroscopic Investigation of the 3~(2-(4-butylpiperazin-1-yl)-2-oxoethyl)-6-(4-florobenzoil)benzo[d]thiazol-2(3H)-one

Damla Ballı

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Physics

January 2023

3-(2-(4-butilpiperazin-1-il)-2-okso)etil)-6-(4-florobenzoil)benzo[d]tiyazol-2(3H)-on
Molekölünün Spektroskopik İncelenmesi

Damla BALLI

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliğı Uyarınca
Fizik Anabilim Dalı
Atom ve Molekül Fiziğı Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Prof. Dr. Erol TAŞAL

Ocak 2023

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Prof.Dr. Erol TAŞAL danışmanlığında hazırlamış olduğum “3-(2-(4-butipiperazin-1-il)-2-okzoetil)-6-(4-florobenzoil)benzo[d]tiyazol-2(3H)-on Molekülünün Spektroskopik İncelenmesi” başlıklı YÜKSEK LİSANS tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara uygun sunduğumu beyan ederim.

30/01/2023

Damla BALLI

İmza

ÖZET

Heterosiklikler organik bileşiklerin en büyük sınıfını oluştururlar. Organik bileşiklerde bulunan hidrojen ve karbon dışındaki atomlar heteroatomlardır. Heteroatomlardan en yaygın olanları oksijen, kükürt ve karbondur. heterosiklik bileşiklerde bir halkada bu heteroatomların bir veya daha çoğu karbonla yer değiştirmiş olarak bulunur.

Heterosiklik bir bileşik olan benzotiyazolün kapalı formülü C_5H_7NS dir. Benzen ve tiyazol halkalarının yoğunlaşması ile oluşan benzotiyazolün yapısında elektronca fazla kükürt ve azot atomu bulunur.

Benzotiyazoller çeşitli biyolojik aktiviteye sahip olduklarından günümüz bilim dünyasında büyük ilgi çekmektedir. Benzotiyazol ve türevleri ilacın etkin maddesi olarak kullanılmakta olup ayrıca antikanserojen, antibakteriyel, antidepresan gibi farklı biyoaktivitelere görev almaktadır.

Bu çalışmada, tıptan teknolojiye birçok kullanım alanı bulunan heterosiklik bir bileşik olan benzotiyazoller üzerine araştırmalar yapılacaktır. 3-(2-(4-butilpiperazin-1-il)-2-okzasetil)-6(4-florobenzoil)benzo[d]tiyazol-2(3H)-on molekülünün IR spektroskopisi araştırılıp molekül aydınlatılacaktır.

Anahtar Kelimeler: Heterosiklik, Benzotiyazol, Tiyazol, IR Spektroskopi, UV spektroskopi

SUMMARY

Heterocyclics make up the largest class of organic compounds. Atoms other than hydrogen and carbon in organic compounds are heteroatoms. The most common of the heteroatoms are oxygen, sulfur and carbon. In heterocyclic compounds, one or more of these heteroatoms are substituted by carbon in a ring.

The closed formula of benzothiazole, a heterocyclic compound, is C_5H_7NS . Benzothiazole, which is formed by the condensation of benzene and thiazole rings, has more electrons in the structure of sulfur and nitrogen atoms.

Benzothiazoles are used in many biological fields. Benzothiazole and its derivatives are used as the active substance of the drug and also take part in different bioactivities such as anticarcinogen, antibacterial, antidepressant.

In this study, research will be conducted on benzothiazoles, a heterocyclic compound with many uses from medicine to technology. IR spectroscopy of the 3-(2-(4-butylpiperazin-1-yl)-2-oxoethyl)-6-(4-fluorobenzoyl)benzo[d]thiazol-2(3H)-one molecule will be investigated and the molecule will be elucidated.

Keywords: Heterocyclic, Benzothiazole, Thiazole, Ir Spectroscopy, UV spectroscopy

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	vi
SUMMARY	vii
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	2
2.1. Tiyazol	2
2.2. Benzotiyazol.....	3
2.2.1. Benzotiyazollerin sentez yöntemleri.....	4
2.2.2. Benzotiyazolün spektral özellikleri.....	7
2.2.3. Benzotiyazollerin kullanım alanları	7
3. SPEKTROSKOPİ	9
3.1. Elektromanyetik Dalgaların Özellikleri.....	11
3.2. Moleküler spektroskopisi	12
3.3. IR Spektroskopisi	13
3.3.1. Titreşim türleri	17
3.3.2. IR spektrumuna etki eden etmenler.....	19
3.3.3. Infrared spektroskopisinden yararlanılan alanlar	21
3.3.4. Işık kaynakları.....	22
3.3.5. Infrared dedektörler.....	23
3.3.6. IR spektrometreleri.....	23
3.3.6.1. Dispersif spektrometreleri.....	23
3.3.6.2. Fourier (FT-IR) spektrometreleri.....	24
3.3.7. Kırmızı ötesi spektrometresi.....	24
3.4. UV Spektroskopisi	25

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
3.4.1 UV bölgesinde enerji geçişleri.....	27
3.4.2. UV spektrometresi	30
4. MATERYAL VE YÖNTEM.....	31
5. BULGULAR VE TARTIŞMA	32
5.1. Molekülün Şekli ve Özellikleri	32
5.2. IR Analizi	33
6. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	38
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	39

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Tiyazol halkasının gösterimi.....	2
2.2. Benzotiyazol halkası	3
2.3. Benzotiyazollerin izomerleri	4
2.4. Benzotiyazol eldesi (Tuzcuoğlu, 2018).....	5
2.5. Halka kapanması	6
2.6. Jacopson sentezi	6
3.1. Elektromagnetik spektrum (Winter, 2021).....	10
3.2. (a) Işımanın soğurulması, (b) Soğurma pikinin (bandının) oluşması, (c) Soğurma spektrumunun oluşması.....	13
3.3. Infrared spektroskopisi	14
3.4. (a) Simetrik gerilme, (b) Asimetrik gerilme	17
3.5. Titreşim Türleri; (a) Makaslama, (b) Sallanma, (c) Dalgalanma, (d) Burulma.....	18
3.6. Alan etkileri	21
3.7. Kırmızı ötesi spektrometresi	25
3.8. Elektronların uyarılma enerji seviyeleri ve elektronik geçişler (Özkan, 2021).....	29
5.1. 3-(2-(4-butilpiperazin-1-il))-2-okzoetil)-6-(4-florobenzoil)benzol[d]tiyazol-2(3H)-on molekülünün geometrik yapısı	32
5.2. 3-(2-(4-butilpiperazin-1-il))-2-okzoetil)-6-(4-florobenzoil)benzol[d]tiyazol-2(3H)-on molekülünün geometrik yapısı	32
5.3. M12 molekülünün IR spektrumu	33

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
3.1. Bölgelerine göre dalga boyları	14
3.2. Konjugasyon	20
3.3. Absorbsiyon örnekleri	28
5.1. M12 molekülünün deneysel metodlarla hesaplanan titreşim frekansları ve yaklaşık mod tanımları	33



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

c	Işık hızı
Cl	Klor
E	Foton enerjisi
h	Plank Sabiti
H	Hidrojen
k	Bağın kuvvet sabiti
N	Azot
O	Oksijen
S	Kükürt
R	Fonksiyonel grup
ν	Taneciğin frekansı
λ	Dalga Boyu
ϵ	Absorptivite katsayısı
A	Absorbans
l	Işık yolu

Kısaltmalar

FT-IR	Fourier Transform IR Spektroskopisi
IR	Infrared (Kızılötesi)
M12	3-(2-(4-butilpiperazin-1-il))-2-okzoetil)-6-(4-florobenzoil)benzol[d] tiyazol-2(3H)-on
m_{ind}	İndirgenmiş kütle
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
UV	Ultraviyole

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Heterosiklik bir bileşik olan C_5H_7NS formülüne sahip benzotiyazoller, benzen ve tiyazol halkalarının yoğunlaşması ile oluşan aromatik organik bileşiklerdir. Benzotiyazoller oluşma eğilimleri yüksek halka sistemi olduklarından dolayı yüksek verimle ürün edilebilir.

Benzotiyazol halka sisteminde kükürt ve azot atomları bulunduğundan dolayı birçok biyolojik alanda kullanılmaktadır. Benzotiyazollerin biyolojik aktivite çalışmaları 1950'li yıllarda başlamıştır.

Benzotiyazol halka sistemi organizmadaki biyomoleküllerle oldukça kolay etkileşime girebildiği için önemli bir halka sistemi olarak bilinmektedir. Benzotiyazol ve türevlerinin yapılan literatür çalışmaları sonucunda önemli bir heterosiklik bileşik olduğu ve antibakteriyel, antikanser gibi birçok biyolojik aktiviteye sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca azot atomu içerdiğinden dolayı ilaç sektöründe de etkin bir bileşik olarak kullanılmaktadır.

Bu çalışmada molekülün FT-IR spektrumları incelendi. İlgili molekülün kullanım alanları araştırılarak molekülün yapısı spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

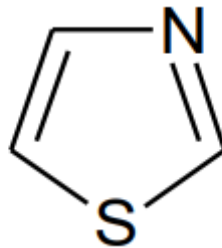
2.1. Tiyazol

Tiyazoller fiziksel ve kimyasal özellikleri bakımından piridin ve türevlerine benzerler. Tiyazol ile pirimidin arasındaki kimyasal benzerlikler benzen ve tiyofen arasındaki benzerlikleri andırır.

Tiyazoller halka sistemi ile gösterilir. Tiyazol halka sistemi ile ilgili ilk çalışmalar 1856 yılında başlamıştır. Fakat halka sistemi 1879 yılında tiyazol olarak tanımlanmıştır. Bu yıllarda benzotiyazol türevleri üzerinde çalışmalar yoğunlaşmıştır ve halka sistemi dikkat çeker hale gelmiştir.

1922 yılında Bogert ve arkadaşları benzotiyazoller üzerine yoğun çalışmalar yapmışlardır. Yine aynı yıl İngiltere’de Mills, tiyazol halkasının fotoğrafçılıktaki öneminden bahsetmiştir.

Karbon ve hidrojen dışında bulunan bütün atomlar heteroatomdur. Heteroatomlu bileşikler heterohalkalı bileşiklerdir. Tiyazollerde heterohalkalı bileşikler sınıfına girer. Tiyazolde bulunan atomlar azot ve kükürttür (Şekil 2.1.).



Şekil 2.1. Tiyazol halkasının gösterimi

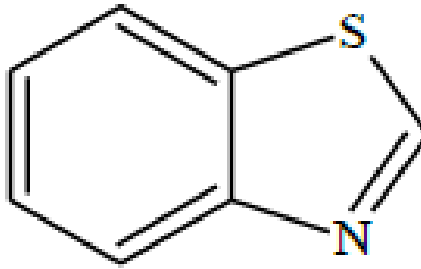
Tiyazoller ısıya karşı dayanıklı halkalardır. Renkleri yoktur. Kaynama noktaları 118.2 C° dir. Çok yüksek sıcaklıkta bozunurlar.

Tiyazol halkası birçok doğal ürünün yapısında bulunur. Fakat tiyazol şeklinde doğada bulunmaz. Tiyazol halkasını içeren bileşikler biyolojik öneme sahiptir.

2.2. Benzotiyazol

Benzotiyazol, tiyazolün türevidir. Benzotiyazollerde doğada birçok doğal bileşikte bulunur.

Benzotiyazol halkası, tiyazol halkasının 4.ve 5. konumlarından benzen halkası ile kaynaşmasından oluşan bisiklik halka sistemidir. Benzotiyazol halkanın numaralandırılması kükürt atomundan başlar, diğer heteroatoma doğru devam eder. Kapalı formülü C_5H_7NS ' dir.



Şekil 2.2. Benzotiyazol halkası

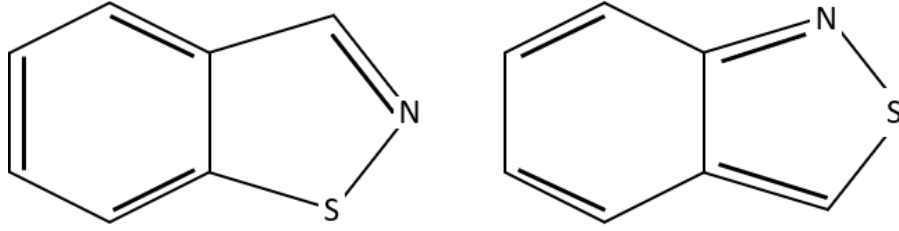
Benzotiyazol halkası (Şekil 2.2.) tiyazol halkasına benzerlik gösterir. Tiyazol halkası elektrofilik yer değiştirme tepkimelerine kolayca giremez. Ancak benzotiyazol halkası 4. ve 6. konumlarda elektrofilik yer değiştirme tepkimelerine elverişlidir.

Benzotiyazoller C_5H_7NS formüllü moleküle sahip olup, benzen ve tiyazol halkalarının yoğunlaşması ile oluşan aromatik organik bileşiklerdir. Yapılarında elektronca fazla kükürt ve azot atomları bulundurduğundan antibakteriyel, antifungal ve antiviral özellik bulundurlar. Bu özelliklerinden dolayı kanser tedavisi için kullanılan ilaçlarda tercih edilmektedir.

Biyoaktif yapıların sentezi için başlangıç materyali olarak benzotiyazoller kullanılmaktadır. Heterosiklik bir bileşik olduğundan dolayı işlevselliğe izin veren reaktif bölgelere sahiptir. Benzotiyazollerin erime noktası $2^{\circ}C$ ve kaynama noktası $227-228^{\circ}C$ olan renksiz bir sıvıdır. Yoğunluğu $1,24 \text{ g/ml}$ 'dir.

Benzotiyazol tek halkalı heterosiklik bir bileşiktir ve tiyazol gibi bisiklik bileşiklerde daha kuvvetli asitlerdir.

Benzotiyazolün iki izomeri (Şekil 2.3.) vardır.



Şekil 2.3. Benzotiyazollerin izomerleri

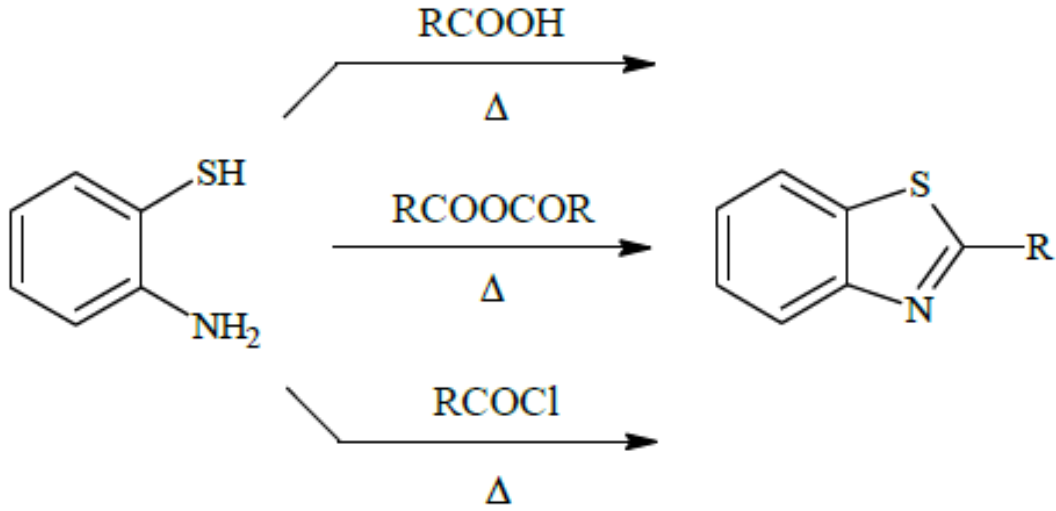
Benzotiyazoller oluşma eğilimi yüksek halka sistemleridir. Yüksek verimde ürün elde edilebilir. Aminlerle veya aromatik amin türevleri ile kükürtün yüksek sıcaklıklardaki reaksiyonlarında benzotiyazoller elde edilebilir. (Tuzcuoğlu, 2018)

2.2.1. Benzotiyazollerin sentez yöntemleri

Benzotiyazol halka sisteminde halka kapanması kolaylıkla olur ve verimi yüksek ürünler elde edilir. Bu sayede aromatik amin ve türevleri ile kükürdün yüksek sıcaklıktaki tepkimelerinde yüksek verimli benzotiyazoller elde edilir.

Benzotiyazoller ilk defa A.W. Hoffman tarafından 1887 yılında 2-sübstitüe benzotiyazol olarak sentezlenmiştir. (Grupta, 2010)

2-Aminotiyofenol ile karboksil asit, asit türevleri ile tepkimeye girdiğinde 2-sübstitüe benzotiyazoller elde edilmektedir. Kullanılan asit türevine bağlı olarak tepkimenin verimi belirlenmektedir. (Hoffman, 1879)



Şekil 2.4. Benzotiyazol eldesi (Tuzcuoğlu, 2018)

2-Aminotiyofenol, alifatik veya aromatik aldehytlerle ısıtıldığında 2-sübstitüe benzotiyazoller %70 ile %90 arası verimle elde edilmiştir (Şekil 2.4.).

Sübstitüe 2-aminotiyofenol çinko tuzu asetik asit içinde, formik asidin fazlasıyla ısıtıldığında ise 6-sübstitüe benzotiyazol %82 verimle elde edilmiştir. Bu bileşik hidroklorür tuzunun formik asitle çinko varlığıyla ısıtarak da elde edilmektedir. Fakat aminotiyofenol hidroklorür tuzunun saf olarak elde edilememesi nedeniyle bu yöntem kullanılmamaktadır.

1950’li yıllarda 2-aminobenzotiyazoller hakkında çalışmalar yapılmış olup, tıbbi kimyada önemli yapılardan biri olduğu belirtilmiş ve kanser hücrelerinde önemli rol alarak sitotoksik etki gösterdiği bildirilmiştir. (Yadav., 2011)

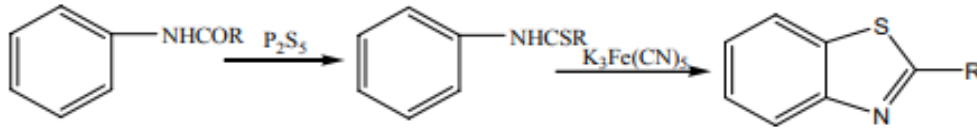
Hein ve ark. çalışmalarında o-aminotiyofenolün karboksilik asit, ester amid ya da siyano gruplarıyla etkileşmesiyle 2-sübstitüe benzotiyazol türevleri meydana gelmiştir. (Hein vd., 1957)



Şekil 2.5. Halka kapanması

Yukarıdaki şekilde (Şekil 2.5.) görüldüğü üzere halka kapanmaları çok çeşitli benzotiyazollerin sentezinde uygulanmaktadır.

Jocapson sentezi: halkalaşma olabilmesi için sulu bazik çözelti ve içerisinde potasyum ferrisiyanür varlığı gereklidir.



Şekil 2.6. Jacopson sentezi

Burada R grubu eğer bir amino grubu olursa halka kapanması olmamakta ama hugerschhoff metoduna göre kolaylıkla halkalaşma olmaktadır. Jacobson sentezinde (Şekil 2.6.) tiyoanilitler, anilitinfosfopentasülfür ile tepkimesinden kolaylıkla hazırlanmakta ve tiyazollere dönüşümü %90 verimle gerçekleşmektedir.

Hugerschhoff sentezi: Bu sentez benzotiyazollerin 2-amino türevlerinin hazırlanmasında kullanılmaktadır. Hugerschhoff sentezi ile ürün oluşumu çok iyi olmaktadır. Aritiyoüre türevleri etilen diklorür, kloroform, klorobenzen gibi çözücüler içerisinde bromla tepkimeye girmesi durumunda 2-amino türevleri elde edilmektedir. Reaksiyonlarda brom aşırı kullanılırsa aminobenzotiyazollerin Perbromür ürünü oluşmaktadır.

o-tiyosiyanat arilaminler ise kendiliğinden halkalaşmaya uğrar. Bu halkalaşma ile iyi verimde 2-aminobenzotiyazoller elde edilir.

2-merkaptobenzotiyoller(2-benotiyazoeletiyol) anilin, kükürt yüksek basınç ve sıcaklıkta ısıtılarak sentezlenir.

2.2.2. Benzotiyazolün spektral özellikleri

UV spektroskopisi: benzotiyazol 240 nm de UV bölgesinde üç absorpsiyon bandına sahiptir.

IR spektroskopisi: benzotiyazolün aromatik halkası 3050 cm⁻¹ de C-H germe bandına sahiptir.

¹H-NMR Spektroskopisi: benzotiyazol C-H protonları 8.971, 8.14, 7.94, 7.51 ve 7.46 ppm de pikler verir.

¹³C-NMR Spektroskopisi: benzotiyazol karbon atomları karbon-azot çift bağının varlığından dolayı 167.54ppm de görünür.

2.2.3. Benzotiyazollerin kullanım alanları

Benzotiyazol halkası kükürt ve azot atomu taşıyan heterosiklik bir halkadır. Benzotiyazol halkası taşıyan bileşikler birçok biyolojik alanda kullanılmaktadır.

Heteroatomik bir bileşik olan benzotiyazol ve türevleri ilaç kimyasında farklı aktiviteye sahip ilaçların elde edilmesinde etkin yapılarıdır.

Benzotiyazol halka sistemi günümüz ilaç endüstrisinde kullanılan önemli etken maddelerdir. Benzotiyazol türevlerinin antibakteriyel, antikanserojen, antioksidan, antidepresan aktiviteleri üzerine yapılmış birçok çalışma bulunmaktadır. (Demir Özkay vd., 2019)

Benzotiyazol türevleri üzerine yapılan çalışmalarda meme, kolon, akciğer kanser hücreleri üzerinde antikanserojen etki yaptığı ve hücre büyümesini inhibe ederek güçlü antikanserojen etki gösterdiği görülmektedir.

Ayrıca benzotiyazol türevleri ateş düşürücü, sakinleştirici, boyalar içinde ara reaktif olarak kullanılmaktadır.

Benzotiyazoller uygulama alanlarının geniş olması ve yüksek biyolojik aktiviteye sahip olmaları sebebiyle günümüz bilim dünyasında oldukça tercih edilen bir heterosiklik bileşiktir. Biyoorganik alanda, ilaç kimyası ve tıbbi kimyadaki uygulamalarda benzotiyazollere sıkça yer verilmektedir.

Benzotiyazoller antitümör, antibakteriyel, antimikrobiyal gibi farklı biyoaktivitelerinden dolayı ilgi çekici maddeler olduğundan, heterosiklik bileşiklerde önemli bir yere sahiptirler. (Lindgren, 2014)

Benzotiyazol türevleri, tıbbi alanda da oldukça sık kullanılarak hastalıkları tedavi etmede büyük etkiye sahiptir. Yapılan araştırmalar sonucunda bu bileşiğin antitümör ve antioksidan aktivitelerini içeren farklı farmakolojik etkiyle ilişkili olduğunu açığa çıkarmıştır. (Gabr, 2014)

3. SPEKTROSKOPİ

Spektroskopi maddenin elektromagnetik ışıının ile etkileşimi sonucunda oluşan bir bilim dalıdır. Elektromagnetik ışıının ile etkileşime giren maddeler atom, iyon ve molekül olabilir.

Spektroskopinin çalışma alanlarına atomlar, moleküller ve iyonlar girebilir. Spektroskopik yöntemlerle maddenin yapısı incelenebilir, nitel ve nicel gözlemler yapılabilir. Spektroskopik yöntemler organik kimyada bulunan yapıların özelliklerinin bulunmasında, saflık kontrolünün yapılmasında ve birçok geniş alanda kullanılmaktadır.

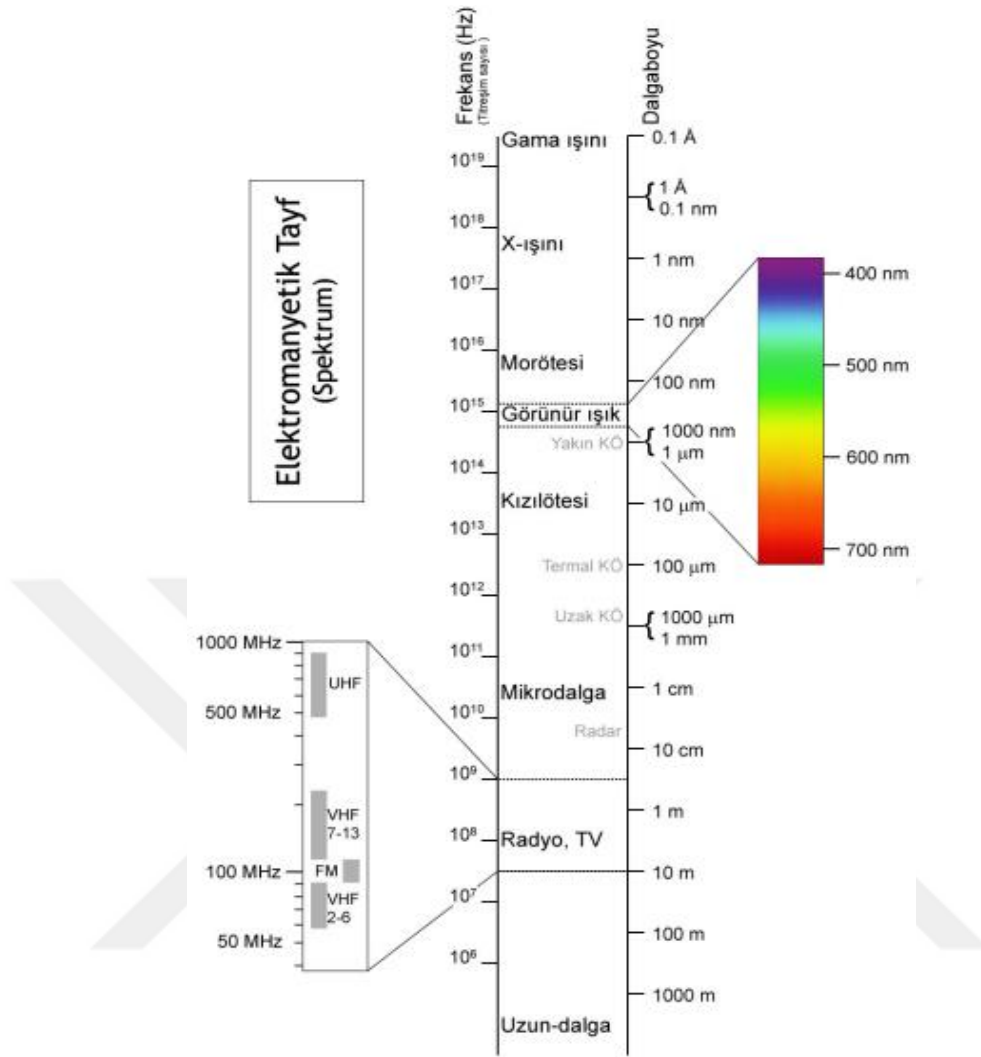
Elektromagnetik ışıının uzayda çok yüksek bir hızla hareket eden bir enerjidir. Elektromagnetik ışıının türlerinde elektromagnetik spektrumlar elde edilir.

Elektronik spektrumlar UV ve görünür bölgede incelenirken molekül titreşim spektrumları IR bölgesinde incelenmektedir.

Elektromagnetik spektrum;

$$E=h\nu=hc/\lambda \quad (3.1.)$$

ifadesi ile tanımlanır.



Şekil 3.1. Elektromagnetik spektrum (Winter, 2021)

Elektromanyetik ışıma türleri frekanslarına ve dalga boylarına göre sınıflandırılır. Bu sınıflandırma sonucunda Şekil 3.1.'deki elektromagnetik spektrum elde edilir.

Elektromagnetik ışıma türleri radyo dalgaları, mikrodalga, kızılötesi, görünür bölge, morötesi, X ışınları ve gama ışınları olarak sıralanır. Dalga boyu uzunluğu büyükten küçüğe, frekans değerleri ise küçükten büyüğe doğru sıralanmıştır.

$$\lambda = c/v \quad (3.2.)$$

ifadesi dalga boyu arttıkça frekansın azalacağını verir.

3.1. Elektromanyetik Dalgaların Özellikleri

Radyo dalgaları: elektromanyetik spektrumda dalga boyunun en uzun olduğu bölgededir. Radyo dalgaları en düşük enerji ve sıcaklığa sahiptir. Televizyon, cep telefonları, kablosuz bilgisayar ağları vb. uygulamalar radyo dalgalarını kullanır. Elektromanyetik radyasyon iletkende bulunan atomların elektronlarını hızlandırdığı için iletken üzerinde elektrik akımı oluşturur.

Mikrodalga: mikrodalgalar santimetre mertebesinde ölçülen dalga boylarına sahiptir. Telefon sistemlerinde, mikrodalga fırınlarda, radar sistemlerinde mikrodalga frekansları kullanılır. Uzun dalga boyuna karşılık gelen mikrodalgalar, mikrodalga fırınlarda kullanılırken, kısa dalga boyuna karşılık gelen mikrodalgalar uzaktan algılamalarda kullanılır. Mikrodalga ışınları yağmur, sis gibi havalardan geçebildikleri için iletişimde kullanılırlar. Mikrodalga fırınlarında elektronik tüp vardır. Bu elektronik tüp çok kuvvetli bir mikrodalga ışın demeti yayar. Soğurulmasıyla birlikte bu ışıma besinlerin içerisindeki moleküllerin titreşmesini neden olur. Titreşen besinlerin kinetik enerjisinin artmasından dolayı besinler daha hızlı ısınmasını sağlar. Mikrodalgalar sayesinde maddenin atomik ve moleküler yapısı incelenebilir.

Kızılötesi dalgalar: elektromanyetik mikrodalga spektrumu ile görünür bölge spektrumu arasında kalan bölgedir. Infrared ışınımı olarak da adlandırılmaktadır. Infrared ışınımın temel kaynağı ısıdır. Maddelerin soğurduğu infrared ışınlar atomları titreştirir ve sıcaklığının artmasını sağlar. Bu bölgede molekülünün titreşimi incelenir.

IR dalgaları birçok maddeler tarafından kolayca soğurulur. Madde tarafından soğurulan enerji atomları hareket ettirdiğinden maddelerin sıcaklığında artış gözlenir. Bu dalgalar eşyaları kurutmada veya ısıtmada kullanılabilir. Endüstride boyları kurutmada da restoranda pişmiş yemekleri sıcak tutmada gibi birçok alanda IR lambaları kullanılır. Kızılötesi ışıma görünmezdir ve görünür bölgeden daha yüksek dalga boyuna sahiptir.

Görünür bölge: insan gözünün algıladığı bölgedir. Beyaz ışık prizmadan geçirildiğinde dalga boylarına ayrılır. Her dalga boyu farklı bir frekansa sahiptir ve göz tarafından farklı bir renk olarak algılanır. Görünür ışık bölgesinde en uzun dalga boyu

kırmızı renk iken en kısa dalga boyu mor renktir. Diğer renkler bu iki renk arasında dalga boyuna sahiptir.

Mor ötesi dalgalar: Ultraviyole ışınım olarak da adlandırılır. Dalga boyu görünür ışıktan daha kısadır. Mor ötesi ışınlarının en büyük kaynağı Güneş'tir. Mor ötesi ışınları günümüzde çok çeşitli endüstrilerde kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra tıp alanında da mor ötesi ışınlarından yararlanılmaktadır. Yüksek mikrop öldürücü özelliği sayesinde hastanelerde, ameliyathanelerde cerrahi aletleri steril etmede kullanılmaktadır.

X-ışınları: mor ötesi ışınlardan daha kısa dalga boyuna sahip olduğundan daha yüksek frekans ve enerjiye sahiptir. Atom ve molekülün iç kısmındaki elektron geçişleri bu bölgede gerçekleşir. X-ışınlarına röntgen ışınları da denir. X ışınları tıpta hastalıkların teşhis edilmesinde ve kanser hastalığını tedavi etmede kullanılır. Çok fazla x ışınına maruz kalındığında canlı dokulara zarar vermektedir.

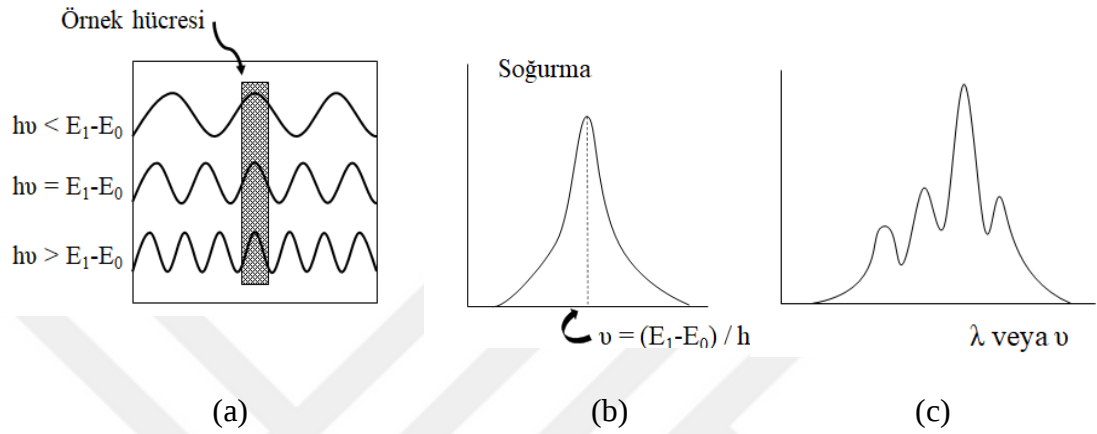
Gama ışınları: Elektromanyetik spektrumda bulunan en küçük dalga boyuna sahip ışınlardır. Atomdaki çekirdek tepkimelerinde gerçekleşir. Bilinen en enerjik radyasyon türüdür. Bu ışınlar canlı dokular tarafından soğurulduğunda metabolizmaya zarar vermektedir.

3.2. Moleküler spektroskopi

Bir molekülde herhangi bir atoma göre daha az enerji düzeyi vardır. Moleküldeki enerji düzeyler arasındaki geçişler soğurma spektrumu olarak gözlenir (Şekil 3.2.). Kuantum mekaniği ilkesine göre molekül her enerji düzeyine değil, seri bir kuantlaşmış enerji düzeyine sahip olabilir. Bir molekülün ışıma soğurması için gerekli olan şartlar aşağıda verilmiştir;

- Molekülün enerji düzeyi ile ışımının enerjisi eşit olmalıdır.
- Moleküle gönderilen ışımının geçiş olasılığı sıfır olmamalıdır.
- Molekül öteleme veya dönme hareketi yapmalıdır.

- Moleküllerdeki elektronlar uyarılarak pikler oluşturmaktadır.
- Spin kuantum sayısına göre çekirdekler uyarılmaktadır.



Şekil 3.2. (a) Işımanın soğurulması, (b) Soğurma pikinin (bandının) oluşması, (c) Soğurma spektrumunun oluşması

3.3. IR Spektroskopisi

Infrared spektroskopisi, bir maddenin IR ışığını absorbe ederek enerji seviyelerini ölçen bir spektroskopi dalıdır. IR spektroskopisinde ışınlardan yararlanılır. Molekülün titreşimsel ve dönmeye ait enerjilerini ölçer. Dalga sayısı $12500-20 \text{ cm}^{-1}$ aralığındaki ışımlar IR ışımasıdır.

10^{-11}	10^{-9}	10^{-7}	10^{-5}	10^{-3}	10^{-1}	10^1	10^3	λ (m)
10^{19}	10^{17}		10^{13}	10^{11}	10^9	10^7	10^5	ν (Hz)
γ ışını	X ışını	Ultraviyole	Görünür Bölge	Infrared	Mikrodalga	Radyo Dalgaları		
		Uzak Yakın		Yakın Orta Uzak		VHF Kısa Orta Uzun		

Şekil 3.3. Infrared spektroskopisi

Infrared spektroskopisi (Şekil 3.3.) geniş bir dalga boyu alanını (Çizelge 3.1.) kapsadığı için yakın-IR, orta-IR ve uzak-IR olarak bölgelere ayrılır.

Çizelge 3.1. Bölgelerine göre dalga boyları

Bölge	Dalga Boyu Aralığı (μm)	Dalga Sayısı Aralığı (cm^{-1})	Frekans Aralığı (Hz)
Yakın IR	0,78 – 2,5	12800 – 4000	$3,8 \times 10^{14}$ – $1,2 \times 10^{14}$
Orta IR	2,5 – 50	4000 – 200	$1,2 \times 10^{14}$ – $6,0 \times 10^{12}$
Uzak IR	50 – 1000	200 – 10	$6,0 \times 10^{12}$ – $3,0 \times 10^{11}$

Yakın infrared bölge: harmoniklerin incelendiği bölgedir.

Orta infrared bölge: moleküldeki titreşimlerin gözlemlendiği bölgedir.

Uzak infrared bölge: ağır atomların titreşimi ile örgü titreşimlerinin incelendiği bölgedir.

Değişik fonksiyonel grupların bulunup bulunmadığını belirlemede IR spektrometresi kullanılır. Infrared spektroskopisi bütün spektroskopilerde olduğu gibi moleküllerin ve atomların elektromanyetik ışınla etkileşmesine dayanır. Infrared ışını, organik bileşiklerdeki atom gruplarının bunları bağlayan kovalent bağlar etrafında artan genlikte titreşmelerine

neden olur. Organik moleküllerin fonksiyonel grupları, bağlı belirli düzendeki atomlardan oluştuğundan, IR ışınlarının bir organik molekül tarafından soğurulması o molekülün kendine özgü fonksiyonel grubunda bulunan bağ ve atom türlerinin belirli karakteristik frekanslarında gerçekleşecektir. Bu titreşimler, spektrumun infrared kısmının belirli bölgelerdeki IR enerjisinin bileşikler tarafından soğurulmasıyla oluşan kuantlaşmış titreşimlerdir. (Solomons vd., 2020)

IR spektrometrelerinde ışıma kaynağından çıkan ışın demetlerinden biri örnekten geçerken, diğeri referans olarak kullanılmaktadır. Işın demetleri arasındaki farkla örnek tarafından soğurulan frekans ölçülür. Spektrometre ölçüm sonuçlarına göre dalga boyunu ve frekansı gösteren bir grafik oluşur. Absorbansa karşılık frekans veya dalga boyu olarak gösteren bir grafik olarak çizer. Bir bileşiğin infrared spektrumu çok kısa süre içinde alınabilir. Bileşikten bir miktar örnek alınarak infrared ışık kaynağı olan bir cihaza yerleştirilir. Spektrofotometre örnekten geçen ışın miktarını tarar ve örnek tarafından geçirilen ışını yüzde olarak bir kağıt üzerinden grafiğe geçirir. Molekül tarafından soğurulan ışın spektrumda band olarak görülür.

Bir IR spektrumunda soğurma bandının yeri dalga sayısı birimi cinsinden belirtilir. Dalga sayısı, dalga boyu santimetre (birimi cm^{-1}) cinsinden ifade edilen dalga boyuna karşılık gelir, dolayısıyla santimetre başına dalga sayısı verir. Büyük dalga sayısı, dalga frekansının büyük olmasıyla ortaya çıkar ve büyük bağ soğurması frekansına karşılık gelir. IR soğurmaları bazen birim mikrometre olduğu durumlarda daha az yaygın olan dalga boyu (λ) cinsinden belirtilir. Dalga boyu, iki dalga tepesi arasındaki uzaklıktır.

Kovalent bağlar titreşmeye başladıklarında atomları bağlayan yaylar gibi hareket ederler. Atomlar sadece belirli frekanslarda titreşim yapabilirler. Bundan dolayı kovalent bağlı atomların belirli titreşim enerji düzeyleri vardır ve bu enerji düzeyinde kuantlaşmıştır.

Molekülün farklı titreşim enerji düzeylerinden uyarılması, yalnızca belirli frekans ve dalga boyunda bulunan IR ışınının bileşik tarafından soğurulması ile gerçekleşir.

Moleküller değişik şekillerde titreşirler. Kovalent bağla bağlı iki atom gerilme titreşimi yaparken, üç atomda değişik gerilme ve bükülme titreşimleri yapabilir.

Infrared spektroskopisindeki ışımanın enerjisi, molekül içinde bulunan bağları bozamaz ve elektronları uyaramaz. Bu ışımlar sadece atomların kütle, geometrik yapısı ve bağ gücü gibi özelliklerine göre bağların titreşme genliklerini arttırabilirler. Artan titreşimler kırmızı ötesi bölgede soğurma bandı olarak görülürler. Bu bölgede görülen soğurmalar, titreşimlerin bile üst üste çakışacağı şekilde birbirlerine yakın olabilir.

IR spektrumlarının çok sayıda pik içermesinden dolayı farklı bileşiklerin aynı IR spektrumu olma ihtimali çok küçüktür. IR spektrumu bir bileşiğin parmak izidir. IR spektrumu alınan bileşiklerin spektrum sonuçlarının farklı çıkması bu bileşiklerin farklı oldukları anlamına gelmektedir. Aynı IR spektrumları olan bileşikler büyük olasılıkla aynı bileşiklerdir.

İki atomdan oluşan ve bazı simetrik olan moleküller hariç tüm moleküller infrared ışınını absorbe eder. Simetrik moleküller ve iki atomluların ışını absorbe edememesinin sebebi bu moleküllerde dipol moment değişiminin olmamasıdır. Infrared ışınını absorbe edebilmesi için molekülün dipol momentinde bir değişim gözlenmesi gerekir. Bu değişime sebep olacak faktör ise molekülün titreşim ve dönme hareketi yapmasıdır. Titreşen ve dönen molekül elektrik alan ile etkileşebilir.

IR spektroskopisinde titreşim frekansının gözlemlenebilmesi için molekülün değişken bir dipol momentinin olması gerekir. Dipol moment ile elektromagnetik dalganın elektrik alan bileşeni, molekülün titreşimi esnasında etkileşime girer bu sayede enerji alışverişi olur. Enerji alışverişi olduğundan dolayı enerji seviyeleri arasında geçişler meydana gelir.

N_2 , O_2 , Cl_2 gibi bileşikler IR absorpsiyonu yapmazlar. Bunun nedeni titreşim hareketi esnasında dipol momentlerinde değişim göstermemesidir. Bu bileşiklerin infrared aktifliği yoktur ve sayıları azdır. Organik ve inorganik bileşiklerin yapılarının analiz edilmesinde en çok kullanılan yöntemlerden biri IR ışınlarıdır. (Erdik, 2007; Gündüz, 2004)

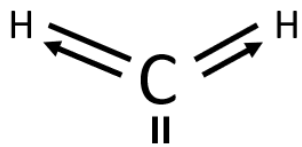
IR spektroskopisinde ışınlar moleküllerin dönme ve titreşimi nedeniyle soğurulmaktadır.

3.3.1. Titreşim türleri

Bir molekülde ki atomların bulundukları konumları tam olarak sabit değildir. Bunun sebebi moleküldeki bağların etrafında çok fazla titreşim ve dönme hareketi olmasıdır. Basit atomlu moleküllerde titreşimlerle absorplanan enerji arasındaki bağlantıyı açıklamak kolay iken daha gelişmiş moleküllerde çok sayıda titreşim bölgesi bulunmadığından ilişki kurmak zor olur. Titreşim hareketleri gerilme titreşimi ve eğilme titreşimi olmak üzere iki grupta incelenir.

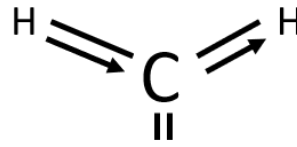
- Gerilme titreşimi
- Eğilme titreşimi

İki atom arasındaki uzaklığın bağ eksenine doğrultusunda ritmik hareket etmesi durumu gerilme titreşimidir. Eğer bağlar aynı anda uzuyor ve kısalıyorsa simetrik gerilmedir (Şekil 3.4.(a)). Bağların bir veya birkaçı uzuyorken diğer bağlar kısalıyorsa asimetric gerilmedir (Şekil 3.4.(b)). Bağ uzunluğundaki değişmeyi yer değiştirme vektörü verir.



Simetrik gerilme

(a)



Asimetrik gerilme

(b)

Şekil 3.4. (a) Simetrik gerilme, (b) Asimetrik gerilme

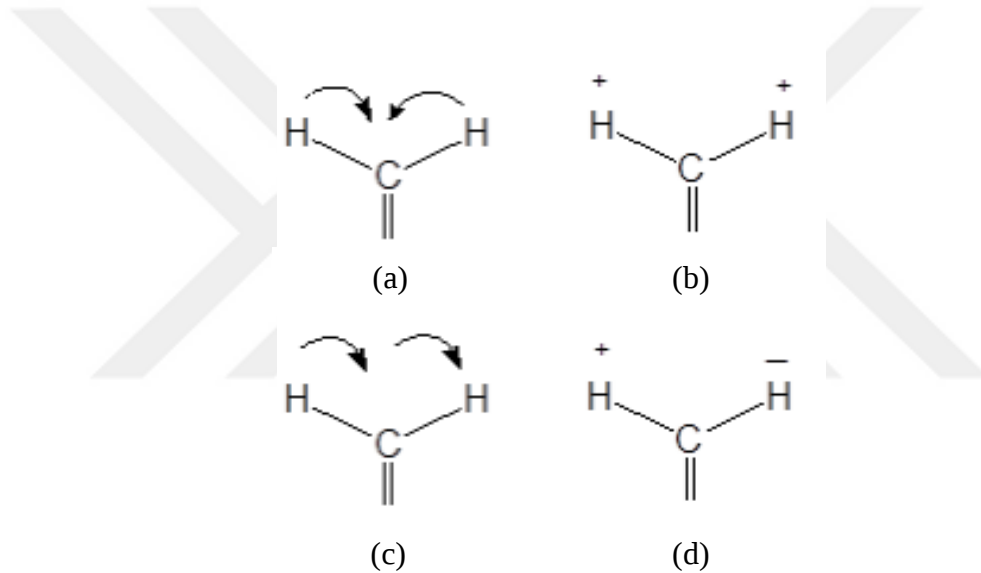
Eğilme titreşimi ise iki bağ arasındaki açının değişmesidir. Sallanma, salınma, makaslanma ve burkulma olmak üzere dört grupta incelenir.

Makaslanma: Moleküldeki bağlar arasında bulunan açılarının yine bağlar tarafından kesilme ile oluşan düzenli değişim hareketidir (Şekil 3.5.(a)).

Sallanma: Molekülde bulunan bir bağın, bir grup atom veya iki bağ arasındaki açının yer değiştirme hareketidir (Şekil 3.5.(b)). Burada yer değiştirme vektörleri birbirini takip edecek yöndedir.

Dalgalanma: iki bağın bulunduğu düzlemin diğer bağ ile oluşturduğu açının değişimine neden olan titreşim hareketidir (Şekil 3.5.(c)).

Burulma: iki düzlem arasında bulunan bağ arasındaki açıyı bozan periyodik değişim hareketidir (Şekil 3.5.(d)).



Şekil 3.5. Titreşim Türleri; (a) Makaslama, (b) Sallanma, (c) Dalgalanma, (d) Burulma

Moleküllerde titreşme ve dönme düzeylerinin yarılmaları için kırmızı ötesi bölgede soğurma olması gerekir. Kırmızı ötesi ışımının enerjisi molekülde bulunan bağların mevcut titreşme genliklerine artırıcı etki gösterir. Bu titreşimler infrared soğurma bandı şeklinde görülür. İki tür titreşim hareketi vardır. Bunla gerilme ve eğilme titreşimleridir.

Gerilme titreşiminde bağ eksenini doğrultusunda ritmik hareketler görülürken, eğilme titreşiminde bağlar arasındaki açı değişir ve atomlar molekül içinde hareket eder.

Hooke yasasına göre, titreşme frekansı

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m_{ind}}} \quad m_{ind} = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \quad (3.3.)$$

ve dalga sayısı

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m_{ind}}} \quad (3.4.)$$

formülü ile gösterilir.

Bağı güçlü olan atomların titreşme frekansları yüksektir. Ayrıca kütlesi fazla olan atomların bağları arasında, kütlesi daha düşük olan atomların bağlarına göre daha düşük frekansta titreşme gözlenir. (Erdik, 1998)

3.3.2. IR spektrumuna etki eden etmenler

- Hidrojen bağı,
- İndüktif ve mezometrik etki
- Konjugasyon
- Halka büyüklüğü
- Alan etkileri

Hidrojen Bağı

Elektronegatif atomların hidrojen ile yaptıkları bağıdır. Hidrojen ile bağ yapmaları sonucunda absorblanma frekansları düşer ve absorbsiyon bandları genişler.

İndüktif ve Mezometrik Etki

Elektronların yoğunluğunda değişim meydana getiren etkiler indüktif ve mezometrik etkilerdir. Bu etkiler bağa ait absorpsiyon frekansları küçültüp büyütür ve frekansta kaymalara neden olabilirler.

Konjugasyon

Konjugasyon etkisi (Çizelge 3.2.) elektronların konumlarını değiştirdiğinden, absorpsiyonlarının frekans değerlerinin düşmesine ve kaymasına sebep olur.

-CH=CH-CH=CH-CH=CH- (konjuge sistem)

=CH-CH=CH-CH=CH-CH= (konjugasyon)

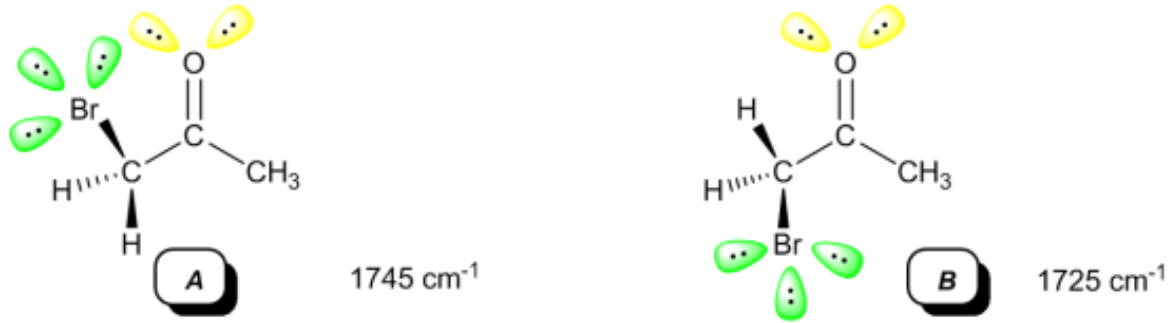
Çizelge 3.2. Konjugasyon

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	;	$\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_3$
C = C gerilmesi 1647 cm^{-1}		C = C gerilmesi 1623 cm^{-1}
$\text{CH}_3\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_3$	;	$\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_3$
C = O Gerilmesi 1710 cm^{-1}		C = O gerilmesi 1685 cm^{-1}

Halka büyüklüğü

Halka gerginliğinin hibritleşmeyi zorlaması C=O bağımlı kuvvetlendirir ve absorpsiyon yüksek frekansa kayar.

Alan etkileri



Şekil 3.6. Alan etkileri

Şekil 3.6.'daki değişimde görüldüğü üzere alan etkileri IR spektrumuna etki eden etmenlerdendir.

3.3.3. Infrared spektroskopisinden yararlanılan alanlar

- Kalitatif analiz
- Hidrojen bağının saptanması
- Saflık kontrolünde ve endüstride kullanılması
- Kantitatif analiz

Kalitatif analiz ve yapı tayini: IR spektrumu her maddeye özgüdür. Maddelerin spektrumları IR spektrum kataloğuna göre teşhis edilebilir. IR spektrumu çoğu molekül için kendine özgü pikler verebilir. Bu şekilde spektrumu aldığımız örnek maddede bulunan grupları tespit eder.

Hidrojen bağının saptanması: Maddeye özgü pikler, molekülde hidrojen bağı bulunması durumunda yüksek dalga boylarına doğru kaymalar gözlemlenir.

Saflık kontrolünde ve endüstride kullanılması: maddede safsızlık durumundaki spektrum saf madde spektrumundan farklıdır. Maddede bulunan piklerde değişimler meydana gelir. Maddenin saflık derecesini spektrumlardaki bu değişikliklerden bilebiliriz. Endüstrideki üretim kontrolü bu şekilde yapılan safsızlık kontrolüyle ilgilidir.

Kantitatif analiz: IR spektrumunda kantitatif analiz iki şekilde gerçekleşir;

Lambert-Beer Kanunu: bu kanuna göre hesap yapılabilmesi için hücrenin kalınlığının tam olarak bilinmesi gerekir. Bu ölçüm zor olmakla beraber çok hassas ölçümler vermemektedir. UV spektroskopisine göre IR spektroskopisinde kantitatif analiz yapmak zordur. Spektrumlarda dar band gözlemlenmesi, giriş sinyalinin düşük olması ve hassasiyeti düşük dedektörlerin kullanılması gibi sebeplerden dolayı Lambert-Beer kanunda sapmalar olmaktadır. Bu kanuna göre absorblanan ışık miktarı aşağıdaki ifade ile gösterilir

$$A = \epsilon \cdot c \cdot l = -\log_{10} T \quad (3.5.)$$

Kalibrasyon eğrisi çizme yolu ile: bu yöntem Lambert-Beer kanununa göre daha duyarlı sonuçlar verir. Fakat bu yöntem zaman alıcıdır. Bu yöntemde UV spektroskopisinde olduğu gibi konsantrasyonu bulunacak maddeden birçok örnek çözelti hazırlanır. Karakteristik her pik de konsantrasyon için gözlenen absorpsiyon grafiğe geçirilir. Konsantrasyonunu bilinmeyen maddenin aynı frekansta gösterdiği absorpsiyon değeri ile maddenin konsantrasyonu bulunabilir.

3.3.4. Işık kaynakları

Infrared ışık kaynakları 1500K ile 2000 K'e kadar ısıtılabilen aktif olmayan katılardır. En çok kullanılan ışık kaynakları nernst flamanı ve global çubuklardır. Nernst flamanı 1 ile 2mm çaplı, yaklaşık 20 mm uzunluğunda silindir biçiminde toprak elementlerinin oksitlerinden oluşur. Silindirin ucunda bulunan platin teller elektriksel bağlantıyı sağlar. Sistemden içinden akım geçmesi durumunda maddenin sıcaklığı 1200K ile 2200K arasında bir sıcaklık oluşur. Global çubuklar ise 50 mm uzunluğunda silisyum karbürden oluşan bir çubuktur. Global çubuklar da nernst flamanı gibi elektrik verilerek ısıtılır ve 1300 ile 1500 K arasında bir sıcaklık elde edilir.

Ayrıca akkor telden oluşan ışın kaynağı, tungsten telli lamba ve karbondioksit lazerde ışık kaynağı olarak kullanılır.

3.3.5. Infrared dedektörler

Infrared dedektörler genel özellikleri bakımından üç çeşittir. Bunlar;

- Termal dedektörler; infrared dalga boylarının tespit edilmesinde kullanılır. Bu dedektörler ışını siyah bir cisim tarafından soğurarak ve sıcaklığını yükselterek ölçüm yapmaktadır.

- Piroelektrik dedektörler; fotometre ve dispersif spektrofotometrelerde kullanılır.

- Fotoiletken dedektörler; yarı iletken maddelerin, iletken olmayan bir cam üzerine ince bir film şeklinde uygulanması ile hazırlanmıştır. Fourier dönüşümlü cihazlarda kullanılmaktadır.

3.3.6. IR spektrometreleri

Infrared spektrometreleri iki grupta incelenir;

- Dispersif spektrometleri
- Fourier (FT-IR) spektrometreleri

3.3.6.1. Dispersif spektrometreleri

Elektromanyetik ışınları ayırmak için kullanılır. Elektromanyetik ışınları ayırırken prizma ve kırınım ağı gibi ayırıcı ortamlardan yararlanılır. Bu spektrometrelerde her dalga boyu için ayrı ayrı ölçüm alınmaktadır. Prizma veya kırınım ağının absorbe özelliği sebebiyle her spektrum bölgesinde aynı hassasiyeti taşımazlar.

Bu spektrometreler 1980'li yıllara kadar kullanılmıştır. Dispersif spektrometrelerin bu dezavantajından ötürü Fourier spektrometrelere geçiş yapılmıştır. (Akgün,2013)

3.3.6.2. Fourier (FT-IR) spektrometreleri

Fourier spektrometresi IR spektrometresinin gelişmiş halidir. IR spektrometresi çift ışın yollu dizayn edilmiştir. Fourier dönüşümlü spektrometreler her spektrum bölgesinde benzer kalitede çalışabilmektedir. Fourier spektrometreleri geleneksel IR spektrometrelerine göre çok daha kısa sürede analiz olanağı sağlamaktadır. Cihazların dizaynlarından dolayı düşük sinyal düzeyine sahip ve yüksek hassasiyetlidir.

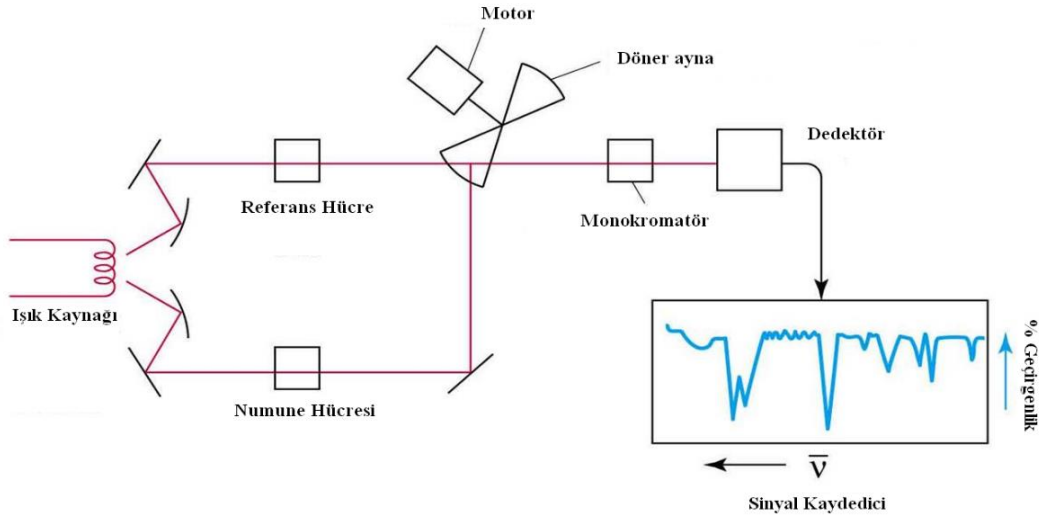
3.3.7. Kırmızı ötesi spektrometresi

Bir kırmızı ötesi spektrometresinde kullanılan aletin temel parçaları mor ötesi spektrometresinde olduğu gibi ışın kaynağı, dedektör ve monokromatördür.

Kırmızı ötesi bölgede ışın kaynağı olarak seramik çubuklar kullanılır. Bu seramik çubuklar elektrikle 1500 °C ye kadar ısıtılabilir. Seramik çubuklar nernst filamanı veya globalar çubuklardan yapılmıştır.

Monokromatör olarak prizma veya kırınım aynası kullanılır. Mor ötesi bölgede kullanılan cam ve kuvars infrared bölgede geçirgenlik özelliği göstermediğinden kullanılmaz. Kırmızı ötesi bölgede prizmalar iyonik tuzlardan yapılmıştır. En çok kullanılan NaCl prizmasıdır.

Kırmızı ötesi bölgede dedektör olarak termopiller kullanılır.



Şekil 3.7. Kırmızı ötesi spektrometresi

Şekil 3.7.'de görüldüğü gibi ışık kaynağından çıkan ışınlar ayna tarafından yansıtılarak iki demete ayrılır. Işın demetlerinde biri numune hücresinden geçerken diğeri referans olarak kullanılır. Işıma demetleri döner ayna üzerine düşürüldükten sonra ışıma demeti bir yarık yardımıyla monokromatör kırınım ızgarası üzerine düşürülür. Daha sonra tekrar bir yarık yardımıyla dedektör üzerine yansıtılır. Örnek belirli bir frekansta soğurma yaptığı zaman spektrumda pikler kaydedilir.

3.4. UV Spektroskopisi

Ultraviyole ve görünür ışık spektroskopisi ışınların absorpsiyonuna dayanan spektroskopik bir yöntemdir. UV ışınları 10-200 nm arasında olanlar uzak UV bölgesi iken, 200-400nm arasında olanlar yakın UV bölgesindedir. Bu yöntemde ışık demetinden yansıyan ışınlar molekül tarafından farklı dalga boyu ile absorbe edilir ve molekülün tayini gerçekleşmiş olur. Işının absorbe edilmesiyle molekülün enerjisi artar ve kararlı halde olmadığından molekül bir süre sonra temel enerji haline geri döner.

Dalga boyuna karşı çizilen spektrumlar soğurma çizgisi şekli yerine soğurma bandı olarak gözlenir. Absorpsiyon bandı olarak gözlenmesinin sebebi temel veya uyarılmış halde bulunun elektronların enerji seviyelerinin titreşim ve dönme düzeylerini de kapsamasıdır. Bu seviyelerde uyarılma meydana geldiğinde absorpsiyon çizgisi genişleyerek absorpsiyon bandına dönüşmektedir.,

Elektromanyetik spektrumun görünür bölgesi dalga boyu 400 ile 800 nanometre arasında olan ışık ışınlarıdır. Ultraviyole ışının dalga boyu ise daha kısadır.

Görünür bölgedeki ışığın enerjisi 35-37 kkal/mol iken ultraviyole bölgesinin enerjisi 75-150 kkal/mol'dür. Bu enerji miktarları, dolu orbitaldeki bir elektronun boş orbitale geçebilmesi için gerekli olan enerjiye karşılık gelir.

Görünür bölge-ultraviyole spektrumu oldukça geniştir. Çok az sayıda pik vardır. Bu nedenle infrared spektrumuna benzemez. Pikler maksimum soğurmanın olduğu dalga boyları olarak ifade edilir.

Bir soğurma bandının şiddeti nicel olarak ifade edilebilir. Band şiddeti, molekül yapısına ve ışık yolundaki soğurma yapan moleküllerin sayısına bağlıdır. Örneğe gönderilen ve örnekten çıkan ışık şiddetlerinin oranının logaritması olan soğurma aşağıdaki eşitlikle verilmiştir;

Burada ϵ molar soğurma; c, litrede mol cinsinden çözeltilerin derişimidir ve I ışığın içinden geçtiği örnek küvetinin santimetre cinsinden uzunluğudur. Bir bileşiğin spektrumundaki herhangi bir pik için ϵ değeri sabittir ve moleküler yapıya bağlıdır. (Hart H., 2015)

UV ışınlarının çok atomlu iyonlar veya bir molekül tarafından absorpsiyonu sonucunda moleküllerin bağ elektronları veya değerlik elektronları temel yüzeyden daha yüksek enerjili orbitale geçmesi sonucunda uyarılır. (M^*)



Uyarılan moleküller 10^{-8} - 10^{-9} s gibi kısa bir süre sonra tekrar eski haline döner. Bu duruma *durulma* denir. Temel durulma ışımalı yolla (fosforesans ya da floresans) veya ışımasız yolla (çarpışma vb.) olabilir. Durulma sonucunda molekülün çevresinde sıcaklık artışı meydana gelir.



Bir moleküldeki elektronlar yüksek enerji düzeyinde uyarıldıklarında veya tekrar eski temel enerji düzeyine döndüklerinde yayılan ışımaların enerjisi, elektromagnetik spektrumda görünür bölgeye veya mor ötesi bölgeye karşılık gelir. Moleküler spektrumda titreşim ve dönme düzeyleri arasında da geçişler vardır. Titreşim düzeyleri elektronik düzeyler arasında, dönme düzeyleri ise titreşim düzeyleri arasında gerçekleşir. Sonuç olarak bir elektron E_0 elektronik düzeyinden E_1 elektronik düzeyine geçtiğinde dönme ve titreşim düzeyleri arasında geçişler olur. Bir molekülde bulunan toplam enerji E , aşağıda gösterildiği gibi ifade edilir.

$$E = E_{\text{elektronik}} + E_{\text{titreşim}} + E_{\text{dönme}} \quad (3.8.)$$

Burada $E_{\text{elektronik}}$ molekülün dış orbitallerinde bulunan elektronların enerjisi, $E_{\text{titreşim}}$ atomlar arasında bulunan titreşimlerin enerjisi ve $E_{\text{dönme}}$ molekülün ağırlık merkezi etrafından dönme enerjisidir. Bu sebeple moleküllerin spektrumları çok sayıda yakın dalga boyuna sahip fakat band spektrumları ayrı ayrı çizgilerden oluşmuş şekilde gözlemlenir.

3.4.1 UV bölgesinde enerji geçişleri

185nm den küçük dalga boyuna sahip olan bileşikler UV vakum bölgesine düşer ve bu bileşikleri incelemek zordur.

Absorpsiyona neden olan elektronlar;

- Bağ elektronları
- Oksijen, kükürt, azot gibi atomların etrafında bulunan ortaklaşmamış elektron çiftleri

En çok rastlanan ve molekül tayininde kullanılan geçişler (Şekil 3.8.) şunlardır;

$\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişleri; UV bölgede gözlenir. Bu geçişler çok yüksek enerji gerektirir. C-C ve C-H bağlarına ait σ elektronlarına ait geçişlerdir. $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişi molekülün σ bağ orbitalindeki bir elektronun vakum UV bölgesinde bulunan bir ışını soğurarak antibağ

orbitaline uyarılması ile gerçekleşir. $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişleri için gereken enerji diğer geçişlere oranla oldukça yüksektir.

$n \rightarrow \sigma^*$ geçişleri heteroatom taşıyan doymuş bileşiklerde önemlidir. Bu geçişler $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişlerine göre daha az enerjiye ihtiyaç duyar. $n \rightarrow \sigma^*$ geçişlerinde ortaklaşa kullanılmayan elektron çiftleri içeren bileşiklerde (bağ yapmayan orbitalde bulunan elektronlar) gözlenir. Genelde bu geçişler $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişlerinden daha az enerji gerektirir ve absorpsiyon piklerinin çoğu 150-250 nm aralığındaki bölgede yer alır. Çizelge 3.3.'de bazı tipik $n \rightarrow \sigma^*$ ait absorpsiyon verilir görülmektedir. Bu tip absorpsiyona özgü molar absorptiveler düşük veya orta şiddetlidir. Çoğunlukla 100-3000 L.cm⁻¹ mol aralığında yer alır.

Çizelge 3.3. Absorbsiyon örnekleri

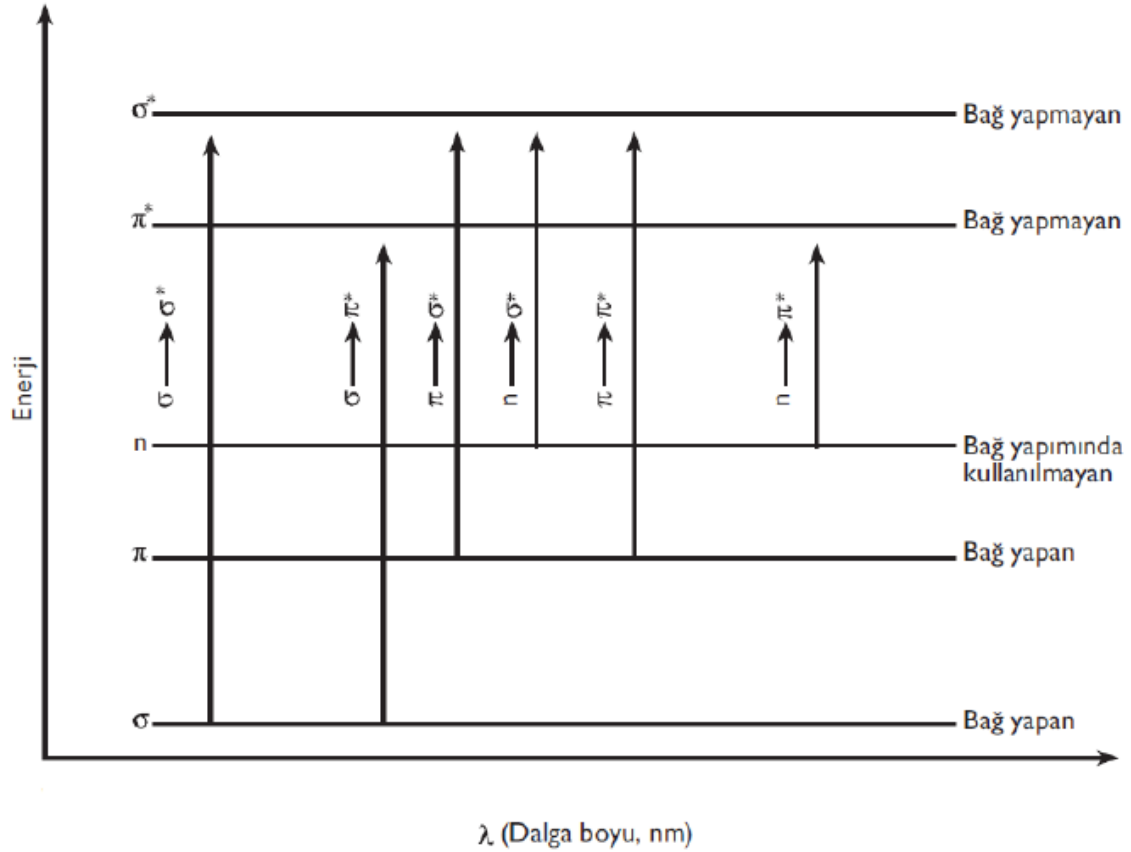
$n \rightarrow \sigma^*$ Geçişleriyle Oluşan Absorpsiyona Bazı Örnekler		
Bileşik	$\lambda_{\text{maks}}(\text{nm})$	ϵ_{maks}
H ₂ O	167	1480
CH ₃ OH	184	150
CH ₃ Cl	173	200
CH ₃ I	258	365
(CH ₃) ₂ S ^b	229	140
(CH ₃) ₂ O	184	2520
CH ₃ NH ₂	215	600
(CH ₃) ₃ N	227	900
^a Örnekler buhar fazında.		
^b Etanol çözücüsü içinde.		

$n \rightarrow \sigma^*$ geçişlerine ait absorpsiyon maksimumları su ve etanol gibi polar çözücüler varlığında daha küçük dalga boylarına kaymak eğilimindedir. Morötesi bölgede yer alan $n \rightarrow \sigma^*$ pikleri veren organik fonksiyonel gruplarının sayısı oranla azdır.

$N \rightarrow \pi^*$ geçişleri; hetero atomlu doymamış bileşiklerde gözlenir. Genellikle spektrumun en sağında gözlenen geçişlerdir. Dalga boyu çok yüksek olan geçişlerdir.

$\Pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri , $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri gibi doymamış bileşiklerde gözlenir. Bu iki geçiş arasındaki fark piklerin dalga boyu üzerindeki etkisidir.

$N \rightarrow \pi^*$ geçişlerinde maviye kayma (hipsokromik) gözlenirken , $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinde kırmızıya kayma (batokromik) gözlenir.



Şekil 3.8. Elektronların uyarılma enerji seviyeleri ve elektronik geçişler (Özkan, 2021)

UV spektrumuna etki eden etmenler

Toplanabilirlik kuralı: Kromofor Soğurma yapan elektronları bulunan atom gruplarıdır. Aynı kromofora sahip moleküller aynı UV spektrumunu gösterirler. İki izole kromofor içeren molekülün morötesi soğurması bu kromoforların grafik olarak toplanmasına eşittir.

Konjuge olmayan kromoforların etkileşmesi: Mor ötesi spektrumu değiştirerek soğurmaların kırmızıya veya maviye kaymasına neden olur.

Sterik engellik: Özellikle benzen halkasında substituentlerin o-durumunda çok iyi ortaya çıkar ve orto etkisi olarak bilinir. Substituentlerin sterik etkisi moleküllerin düzlemselliğini bozmaktadır. Buna bağlı olarak molekülün morötesi soğurmasına neden olan elektronik geçişin enerjisi artmaktadır. (Erdik, 1998)

Sıcaklık: Sıcaklığın düşmesi ile moleküllerin titreşme ve dönme olasılıkları azalır. Bu nedenle soğurma çizgilerinin sayısında azalma olur. Çizgi sayısında azalma olması sonucunda soğurma bandları daha keskin hale gelir.

Çözücü: Çözücüler morötesi spektrumunda soğurma bandlarının yapısını değiştirebilirler. Polar olan bir çözücünden apolar olan çözücüye geçildiği zaman morötesi spektrumunda soğurma bandlarının ince yapısı ortaya çıkmaya başlar. Soğurma bandlarının ortaya çıkmasıyla soğurma pikleri görülür. Bir başka etkisi ise çözücüler mor ötesi ışımanın dalga boyunu da değiştirebilirler. Sonuç olarak bileşiklerin $n-\pi^*$ ve $\pi-\pi^*$ soğurmalarının yeri değişir.

3.4.2. UV spektrometresi

UV spektrometresinde kullanılan aletin parçaları ışıma kaynağı, dedektör ve monokromatördür. UV spektrometrelerinde ışıma kaynağı olarak hidrojen ve tungsten lambası kullanılır. Dedektör olarak bir fotoelektrik tüp kullanılır. UV ışıma havası boşaltılmış bir kapta bulunan kuvars penceresinden girerek, katot üzerine düşer. Elektronlar anot görevi yapan bir metal tele geçerek elektrik akımını oluştururlar. UV spektrometresinde monokromatör olarak ise prizma veya kırınım ızgarası kullanılır. (Ersöz, 2010)

4. MATERYAL VE YÖNTEM

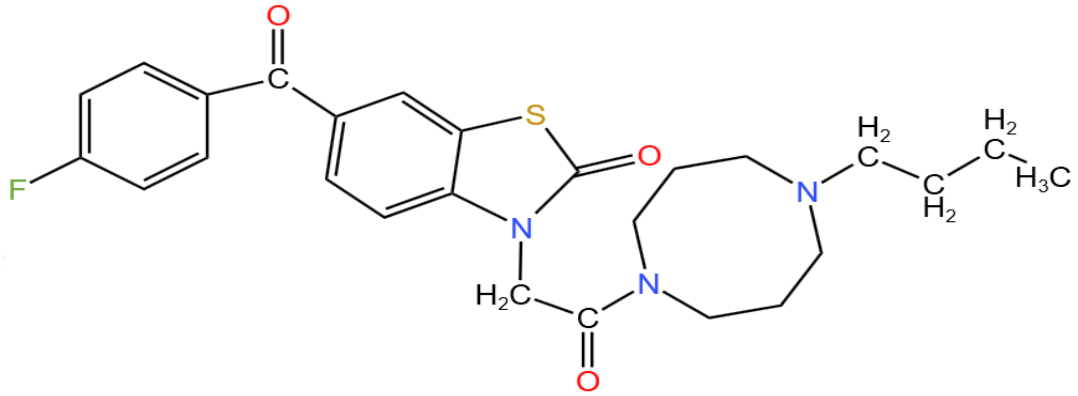
Bu çalışmada M12 molekülünün infrared spektrumları IR spektroskopetresi kullanılarak katı fazda kaydedilmiştir.

Spektrum sonuçları IR analiz tablosuna işlenerek elde edilen titreşim frekansları deneysel değerlerle karşılaştırılmıştır.

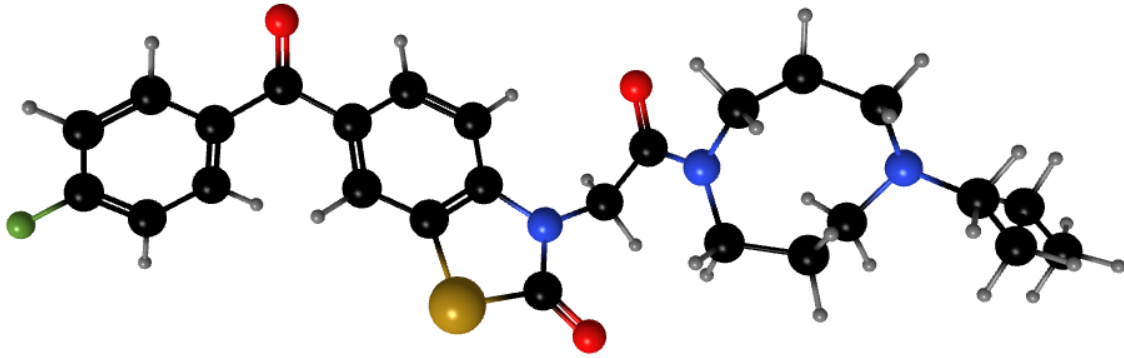
M12 molekülünün şekli Chemdraw programında, 3 boyutlu şekli ise Chembio3D programında çizilmiştir.

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1. Molekülün Şekli ve Özellikleri



Şekil 5.1. 3-(2-(4-butilpiperazin-1-il))-2-okzoetil)-6-(4-florobenzoil)benzol[d]tiyazol-2(3H)-on molekülünün geometrik yapısı

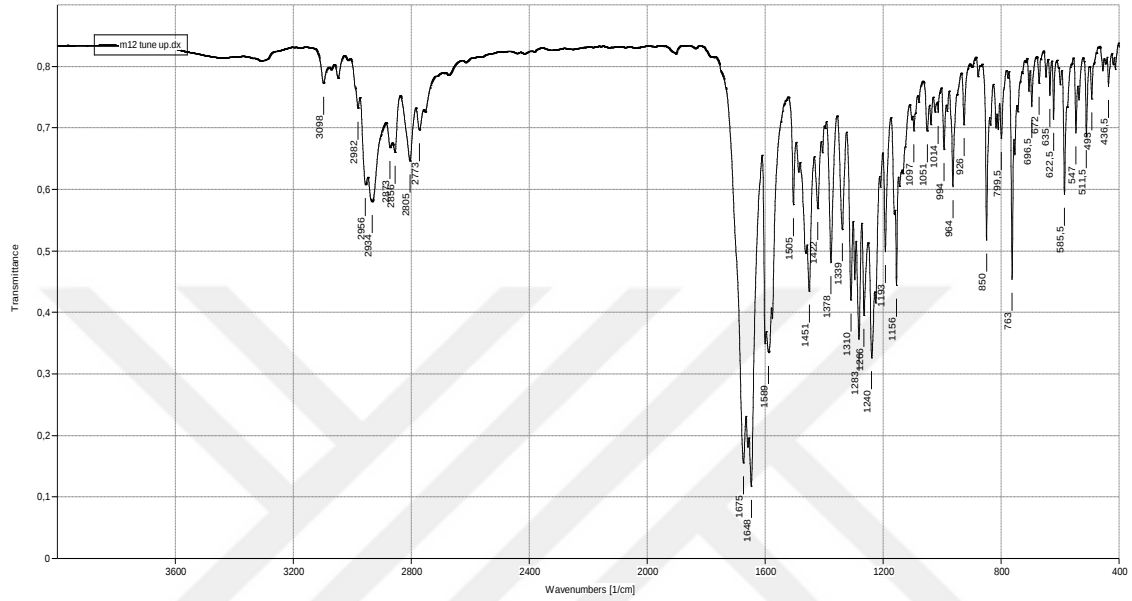


Şekil 5.2. 3-(2-(4-butilpiperazin-1-il))-2-okzoetil)-6-(4-florobenzoil)benzol[d]tiyazol-2(3H)-on molekülünün geometrik yapısı

C-F, C=C, C-C, C=C, C-C, C-C, C=O, C-C, C=C, C-C, C=C, C-C, C=C, C-S, S-C, C=O, C-N, N-C, CH₂, C-CH₂, C=O, C-N, C-C, C-C, C-N, N-C, N-CH₂, N-CH₃ bağları vardır.

5.2. IR Analizi

Molekölün IR spektrumu Şekil 5.3.'de gösterilmiştir. Molekölün alınan IR spektrumuna göre görülen yaklaşık mod tanımları ise Çizelge 5.1.'de gösterilmiştir.



Şekil 5.3. M12 molekülünün IR spektrumu

Çizelge 5.1. M12 molekülünün deneysel metodlarla hesaplanan titreşim frekansları ve yaklaşık mod tanımları

NO	CM-1	%T	INTENSITY	YAKLAŞIK MOD TANIMLAMALARI
1	3098		Zayıf, geniş	C-H gerilme modu
2	2982		Zayıf, geniş	CH ₃ , CH ₂ , C-H gerilme modu
3	2956		Güçlü, geniş	CH ₃ , CH ₂ , C-H gerilme modu

Çizelge 5.1. M12 molekülünün deneysel metodlarla hesaplanan titreşim frekansları ve yaklaşık mod tanımları

4	2934		Güçlü, geniş	CH ₃ , CH ₂ , C-H gerilme modu
5	2873		Orta, geniş	CH ₃ , CH ₂ , C-H gerilme modu
6	2856		Orta, geniş	CH ₃ , CH ₂ , C-H gerilme modu
7	2805		Orta, sivri	CH ₃ , CH ₂ , C-H gerilme modu
8	2773		Orta, sivri	CH ₃ , CH ₂ , C-H gerilme modu C-S titreşim modu
9	1675		Güçlü, sivri	C=O gerilme modu
10	1648		Güçlü, sivri	C=O gerilme modu
11	1589		Güçlü, sivri	C-H , CH ₂ ,CH ₃ gerilme modu
12	1505		Orta, sivri	CH ₂ makaslama modu
13	1451		Orta, sivri	CH ₂ makaslama modu

Çizelge 5.1. M12 molekülünün deneysel metodlarla hesaplanan titreşim frekansları ve yaklaşık mod tanımları

14	1422		Orta, sivri	CH ₂ makaslama modu
15	1378		Güçlü, sivri	CH ₂ makaslama modu
16	1339		Güçlü, sivri	CH ₂ makaslama modu
17	1310		Güçlü, sivri	CH ₂ titreşim modu C-F titreşim modu
18	1283		Güçlü, sivri	CH ₂ titreşim modu, C-F titreşim modu
19	1266		Güçlü, sivri	CH ₂ , C-N modu C-F titreşim modu
20	1240		Güçlü, sivri	CH ₂ , C-N modu
21	1193		Güçlü, sivri	C-H eğilme modu
22	1240		Orta, sivri	C-H eğilme modu
23	1156		Orta, sivri	C-H eğilme modu C-S modu
24	964		Orta, sivri	C-H eğilme modu C-N modu
25	850		Orta, sivri	C-H eğilme modu

Çizelge 5.1. M12 molekülünün deneysel metodlarla hesaplanan titreşim frekansları ve yaklaşık mod tanımları

26	763		Güçlü, sivri	C-C modu Titreşim modu
27	696		Orta, sivri	C-C modu Titreşim modu
28	585		Orta, sivri	C-C modu Titreşim modu
29	511,5		Orta, sivri	C-C modu Titreşim modu
30	493		Orta, sivri	C-C modu Titreşim modu

Şekil 5.3. ve Çizelge 5.1.'den görüldüğü gibi M12 molekülünün IR spektrumunda;

3098 cm^{-1} 'de zayıf ve geniş olarak C-H gerilme modu IR pikleri görüldü.

2982 cm^{-1} 'de zayıf ve geniş olarak CH_3 , CH_2 ve C-H gerilme modu IR pikleri görüldü.

2956 cm^{-1} ve 2934 cm^{-1} 'de güçlü, geniş olarak CH_3 , CH_2 , C-H gerilme modu IR pikleri görüldü.

2873 cm^{-1} ve 2856 cm^{-1} 'de orta, geniş olarak CH_3 , CH_2 , C-H gerilme modu IR pikleri görüldü.

2805 cm^{-1} 'de orta, sivri olarak CH_3 , CH_2 ve C-H gerilme modu IR pikleri görüldü.

2773 cm^{-1} 'de orta sivri olarak CH_3 , CH_2 , C-H gerilme modu, C-S titreşim modu IR pikleri görüldü.

1675 cm^{-1} ve 1648 cm^{-1} 'de güçlü, sivri olarak C=O gerilme modu IR pikleri görüldü.

1589 cm^{-1} 'de güçlü, sivri C-H, CH_2 , CH_3 gerilme modu IR pikleri görüldü.

1505 cm^{-1} , 1451 cm^{-1} ve 1422 cm^{-1} 'de orta, sivri olarak CH_2 makaslama modu IR pikleri görüldü.

1378 cm^{-1} ve 1339 cm^{-1} 'de güçlü, sivri olarak CH_2 makaslama modu IR pikleri görüldü.

1310 cm^{-1} ve 1283 cm^{-1} 'de güçlü, sivri olarak CH_2 titreşim modu, C-F titreşim modu IR pikleri görüldü.

1266 cm^{-1} 'de güçlü, sivri olarak CH_2 , C-N modu, C-F titreşim modu IR pikleri görüldü.

1240 cm^{-1} 'de güçlü, sivri olarak CH_2 , C-N modu IR pikleri görüldü.

1193 cm^{-1} 'de güçlü, sivri olarak C-H eğilme modu IR pikleri görüldü.

1240 cm^{-1} 'de orta, sivri olarak C-H eğilme modu IR pikleri görüldü.

1156 cm^{-1} 'de orta, sivri olarak C-H eğilme modu, C-S modu IR pikleri görüldü.

964 cm^{-1} 'de orta, sivri olarak C-H eğilme modu, C-N modu IR pikleri görüldü.

850 cm^{-1} 'de orta, sivri olarak C-H eğilme modu IR pikleri görüldü.

763 cm^{-1} 'de güçlü, sivri olarak C-C modu titreşim modu IR pikleri görüldü.

696 cm^{-1} , 585 cm^{-1} , 511,5 cm^{-1} ve 493 cm^{-1} 'de orta, sivri olarak C-C modu titreşim modu IR pikleri görüldü.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada heterosiklik bir bileşik olan benzotiyazoller üzerine araştırmalar yapılmıştır. Benzotiyazollerin yapısı, türevleri, sentezleri ve kullanım alanları hakkında bilgi verilmiştir.

Yapılan çalışmada IR ve UV spektroskopisi hakkında bilgiler verilmiştir. 3-(2-(4-butilpiperazin-1-il)-2-okzo)etil)-6-(4-florobenzoil)benzo[d]tiyazol-2(3H)-on molekülünün IR spektrumları incelenerek, molekülün yapısı aydınlatılmıştır.

IR spektrumları incelendiğinde molekülde C-F, C=C, C-C, C=C, C-C, C-C, C=O, C-C, C=C, C-C, C=C, C-C, C=C, C-S, S-C, C=O, C-N, N-C, CH₂, C-CH₂, C=O, C-N, C-C, C-C, C-N, N-C, N-CH₂, N-CH₃ bağları olduğu görülmüştür.

Sonuç olarak yapılan bu çalışmada, 3-(2-(4-butilpiperazin-1-il)-2-okzo)etil)-6-(4-florobenzoil)benzo[d]tiyazol-2(3H)-on molekülü hakkında bilgiler verilmiş ve bu bilgilerden yola çıkarak benzotiyazollerin çeşitli biyoaktivitelere sahip olan önemli bileşik olduğu görülmüştür. Yapılan araştırmalarda benzotiyazollerin antibakteriyel, antikanserojen gibi etkilerinin olduğu görülmüş olup, yapısında bulunan azot atomundan dolayı ilaç sektöründe de etkin bir bileşik olduğu bilinmektedir. Birçok kullanım alanına sahip olan benzotiyazollerin yapısı aydınlatılarak, gelecekte yapılan farklı çalışma alanlarına öncülük edeceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Akgün, M., 2013 ,Aminoprimidin moleküllerinin dimetrik yapılarının ab initio DFT yöntemi ile incelenerek titreşim frekanslarının hesaplanması, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Kültür Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,57 s.
- Demir Özkay Ü., Üçel U.İ., Turan Yücel N., Can Ö.D. (2019). Antinociceptive and Anxiolytic-Like Effects of Some Compounds Carrying Benzothiazole Ring. Kocatepe Veterinary Journal, 12(2),2.
- Erdik, E., 1998. Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler., 2.Baskı, Gazi Kitabevi., s.82
- Erdik, E., 2007.Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler. 4.Baskı, Gazi Kitabevi., s.531, Ankara.
- Ersöz, A., 2010, Aletli Analiz Kitabı, s.35-76
- Gabr, M.T., El-Gohary, N.S., El-Bendary, E.R. and El-Kerdawy, M.M. ‘’ Synthesis and vitro antitümör activity of new series of benzothiazole and pyrimido[2,1-b]benzothiazole derivatives’’, European Journal Of Medicinal Chemstry, 85: 576-592 (2014)
- Gupta, A. And Rawat S. ‘’Synthesis and Cyclization of Benzothiazole: Review’’ Journal of Current Pharmaceutial Research,3(1):13 (2010)
- Harold Hart., Leslie E. Craine., David J. Hart., Christopher M. Hadad., 2015, Organik Kimya, Palme Yayıncılık, s.373-376.
- Hein, D.W., Alheim, R.J. and Leavitt, J.J., 1957. The Use of Polyphosphoric Acid in the Synthesis of 2-Aryl-and 2-Alky-substituted Benzimidazolees, Benzoxazoles and Benzothiazoles. J.Ame.Chem.Soc., 79(2), 427-429
- Hoffman, A.W., 1879. Über die Einwirkung des Schwefels auf Phenylbenzamid. Ber., 12, 2359-2366
- Lindgren, E.B.,De Brito, M.A., Vasconcelos, T.R.A., De Moraes, M.O.,Montenegro, R.C., Yoneda, J.D.and Leal, K.Z. ‘’Synthesis and anticancer activity of (E) -2-benzothiazole hydrazones’’, European Journal of Medicinal Chemistry, 86 (2014)
- Özkan, H., 2021, 1-(p-tolyl)-3-(o-hydroxyphenyl)-5-phenylformazan molekülünün yapısının izlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 34s.
- Tuzcuoğlu, Ö., 2018, Benzoksazol ve Benzotiyazol Yapısı İçeren Heterohalkalı Bileşiklerin Sentezi ve Bazı Biyolojik Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 16 s.
- T.W.Graham Solomons., Craig B.Fryhle., Scott A.Snyder., 2020, Organik Kimya, Literatür Yayıncılık, s.86-88.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Winter, B.R., 2021, Atmosferik basınç plazma jet ile bazı formazan moleküllerinin yapısının belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 22s.
- Yadav, P.S., Devprakash, and Senthilkumar, G.P. ‘‘Benzothiazole: Different Methods of Synthesis and Diverse Biological Activities’’, International Journal of Pharmaceutical Sciences and Drug Research, 3(1):1-2 (2011)

