

DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TİYOFENİL GRUBU İÇEREN AZLAKTONLARIN
SENTEZİ ve
SPEKTROSKOPİK ÇALIŞMALARI

Ashı ÇIKIT

Ocak, 2009
İZMİR

**TİYOFENİL GRUBU İÇEREN AZLAKTONLARIN
SENTEZİ ve
SPEKTROSKOPİK ÇALIŞMALARI**

**Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Yüksek Lisans Tezi
Kimya Bölümü, Organik Kimya Anabilim Dalı**

Aslı ÇIKIT

**Ocak, 2009
İZMİR**

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

ASLI CIKIT, tarafından **Prof. Dr. SERAP ALP** yönetiminde hazırlanan
“**TİYOFENİL GRUBU İÇEREN AZLAKTONLARIN SENTEZİ ve**
SPEKTROSKOPİK ÇALIŞMALARI” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş,
kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

.....

Yönetici

.....

Jüri Üyesi

.....

Jüri Üyesi

Prof.Dr. Cahit HELVACI

Müdür

TEŞEKKÜRLER

Danışmanım olarak tez konusunu belirleyen, çalışmalarımın her aşamasında bana rehberlik eden ve her türlü desteği veren değerli hocam, Sayın Prof. Dr. Serap ALP'e teşekkür ediyorum.

Laboratuvarda gerçekleştirdiğim sentezler aşamasında bana yardımcı olan ve her türlü bilgisini benimle paylaşan, Doç.Dr. Yavuz Ergun'e ve Araş.Gör. Gülsiye Öztürk'e, ayrıca örneklerin ölçüm ve analizlerinin yapılmasında, deneysel ve teorik çalışmalarım sırasında karşılaştığım sorunların giderilmesinde, benden yardımlarını esirgemeyen değerli çalışma arkadaşlarıma teşekkür ediyorum.

Ve son olarak çalışmamın başından sonuna kadar her adımda benden hiçbir desteği esirgemeyen Araş.Gör.Derya Topkaya'ya sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Ash ÇIKIT

TİYOFENİL GRUBU İÇEREN AZLAKTONLARIN SENTEZİ ve SPEKTROSKOPİK ÇALIŞMALARI

ÖZ

Doymamış azlakton sınıfı olarak bilinen beşli heterohalka sistemlerinden 1,3-oksazol-5(4H)-one'un tiyenil içeren türevleri literatürde bilinen yöntemlerle sentezlenmiştir. Yeni sentezlenen tiyenil türevlerinin yapıları FT-IR, ¹H NMR spektroskopik yöntemleriyle karakterize edilmiştir. Asetonitril(ACN), tetrahidrofuran(THF) ve diklorometan(DCM) çözücüleri içerisinde ve farklı plastikleştiriciler içeren polivinilklorür(PVC) matrikslerde fotofiziksel özellikleri UV-vis absorpsiyon ve emisyon spektroskopisi ile saptanmıştır. Tiyenil içeren oksazol-5-one türevlerinin PVC matrix'teki ince filmleri hazırlanarak, biyolojik önemi olan Fe(III), Co(II), Ni(II), Zn(II) ve Cu(II) katyonlarına karşı yanıtı incelenmiştir.

Ayrıca elektropolimerizasyon teknikleri kullanılarak sözkonusu türevlerdeki tiyenil grubunun elektropolimerizasyonu denenmiştir.

- PTO-I** 2-fenil-4-(2-tiyenilmetilen)-1,3-oksazol-5(4H)-on
PTO-II 2-(4-nitrofenil)-4-(2-tiyenilmetilen)-1,3-oksazol-5(4H)-on
PTO-III 2-(4-metilfenil)-4-(2-tiyenilmetilen)-1,3-oksazol-5(4H)-on
PTO-IV 2-(2-tiyenil)-4-(2-tiyenilmetilen)-1,3-oksazol-5(4H)-on
PTO-V 2-(2-tiyenil)-4-(3-tiyenilmetilen)-1,3-oksazol-5(4H)-on
PTO-VI 2-(3-tiyenil)-4-(2-tiyenilmetilen)-1,3-oksazol-5(4H)-on
PTO-VII 2-(3-tiyenil)-4-(3-tiyenilmetilen)-1,3-oksazol-5(4H)-on

Anahtar Kelimeler: Oksazolon, Tiyenil türevleri, PVC ince tabaka, floresan indikatörler

THE SYNTHESIS AND SPECTROSCOPIC STUDIES OF AZLACTONES CONTAINING THIOPHENYL GROUP

ABSTRACT

In this study, derivatives of 1,3-oxazole-5(4H) contained thienyl groups from five membered heterocyclic systems, known as unsaturated azlactone class were synthesized by the known methods. The structures of new synthesized thienyl derivatives were characterized by FT-IR, ¹H NMR spectroscopic methods. Photophysical characteristics of the derivatives in solvents of acetonitrile (ACN), tetrahydrofuran (THF), dichloromethane (DCM) and polyvinylchloride (PVC) polymer matrix which contain plasticizer was determined with UV-vis absorption and emission spectroscopy. PVC thin film matrices of oxazole-5-one derivatives which contains thienyl groups was prepared and then, the answers against to Fe(III), Co(II), Ni(II), Zn(II) and Cu(II) cations having biological importance were investigated.

Also using electropolymerization techniques, the electropolymerizations of thienyl groups of these derivatives were tried. All the synthesized derivatives are listed below.

- PTO-I** 2-phenyl-4-(2-thienylmethylene)-1,3-oxazol-5(4H)-one
- PTO-II** 2-(4-nitrophenyl)-4-(2-thienylmethylene)-1,3-oxazol-5(4H)-one
- PTO-III** 2-(4-methylphenyl)-4-(2-thienylmethylene)-1,3-oxazol-5(4H)-one
- PTO-IV** 2-(2-thienyl)-4-(2-thienylmethylene)-1,3-oxazol-5(4H)-one
- PTO-V** 2-(2-thienyl)-4-(3-thienylmethylene)-1,3-oxazol-5(4H)-one
- PTO-VI** 2-(3-thienyl)-4-(2-thienylmethylene)-1,3-oxazol-5(4H)-one
- PTO-VII** 2-(3-thienyl)-4-(3-thienylmethylene)-1,3-oxazol-5(4H)-one

Keywords : Oxazolone, thienyl derivatives, PVC thin films, fluorescent indicator

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
YÜKSEK LİSANS TEZ SONUÇ FORMU	ii
TEŞEKKÜRLER.....	iii
ÖZ.....	iv
ABSTRACT.....	v
BÖLÜM BİR-GİRİŞ.....	1
1. 1 Tiyenil grubu içeren Azlakton (Oksazol-5-on) Monomerleri	1
1.2 İtken Polimerler ve Elektropolimerizasyon	4
BÖLÜM İKİ- METARYAL VE YÖNTEM	5
2. 1 Oksazol-5-on Sınıfı Organik Boyar Maddelerin Sentezi	6
2. 1.1 Tiyenil Glisin “Hippürik Asit” Sentezi	6
2. 1.2 Sentezleri Gerçekleştirilen Oksazol-5-on Sınıfı Organik Boyarmaddeler	6
2. 1.2.1 2-fenil-4-(2-tiyenilmetilen)-1,3-oksazol-5(4H)-one.....	9
2. 1.2.2 2-(4-nitrofenil)-4-(2-tiyenilmetilen)-1,3-oksazol-5(4H)-one.....	9
2. 1.2.3 2-(4-metilfenil)-4-(2-tiyenilmetilen)-1,3-oksazol-5(4H)-one	9
2. 1.2.4 2-(2-tiyenil)-4-(2-tiyenilmetilen)-1,3-oksazol-5(4H)-one	9
2. 1.2.5 2-(2-tiyenil)-4-(3-tiyenilmetilen)-1,3-oksazol-5(4H)-one	10
2. 1.2.6 2-(3-tiyenil)-4-(2-tiyenilmetilen)-1,3-oksazol-5(4H)-one	10
2. 1.2.7 2-(3-tiyenil)-4-(3-tiyenilmetilen)-1,3-oksazol-5(4H)-one	10
2. 2 Oksazol-5-on Türevlerinin Saflaştırılması	10
2. 3 Oksazol-5-on Türevlerinin PVC Membranlarında Biyolojik Önemi Olan Katyonlara Karşı Yanıtlarının Spektroflorimetrik Yöntemle İncelenmesi	10
2. 4 PVC Filmlerin Hazırlanışı	11
2. 5 Sentezlenen Monomerlerin Elektropolimerizasyonu	11

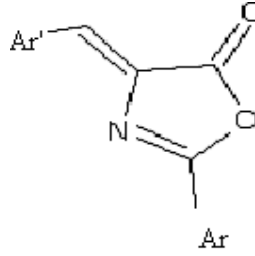
BÖLÜM ÜÇ- BULGULAR	13
3. 1 Oksazol-5-on Türevlerinin Spektroskopik Çalışmaları.....	14
BÖLÜM DÖRT- TARTIŞMA	79
4. 1 Tartışma.....	79
KAYNAKLAR	81

BÖLÜM BİR

GİRİŞ

1.1 Tiyenil grubu içeren Azlakton (Oksazol-5-on) Monomerleri

Doymamış azlakton sınıfı olarak bilinen beşli heterohalka sistemlerinden 2-fenil-4-(2-tiyenilmetilen)-1,3-oksazol-5(4H)-one'un tiyenil içeren türevleri literatürde bilinen yöntemlerle sentezlenmiştir. (İcıl, Alp, Koç ve Mckllop, 1994; Ertekin, Alp, Karapire, Yenigül, Henden ve İçli, 2000).



Şekil-1.1 Doymamış azlakton yapısı

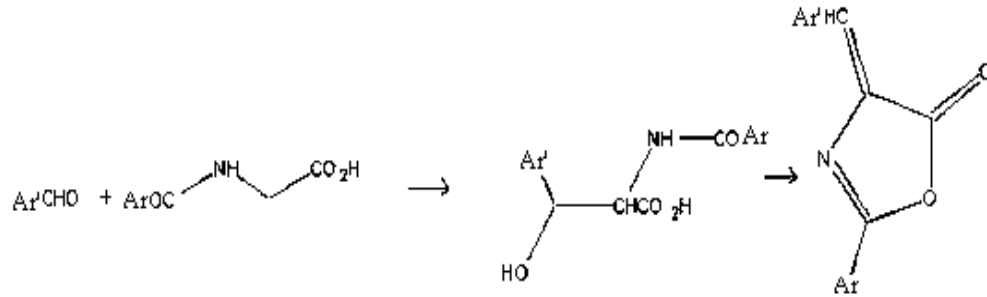
Bu çalışmada tiyenil grubu içeren yeni azlakton türevlerinin sentezlenmesinin amacı, hem elektrokimyasal çalışmalarda, hem de optik özelliklerinden dolayı fotosensör uygulamalarında azlaktonlarla ilgili yeni uygulama alanları oluşturmaktır. (Saxena ve Malthotra, 2003). Kükürt içeren tiyenil halkasının özellikle yarı iletken polimer matrislerde yer alması elektrokimyasal açıdan önemi oldukça fazladır. Sentezleri gerçekleştirilen bileşikler polimerizasyon reaksiyonları ile yarı iletken polimerleri oluşturabileceğinden bu alandaki orijinal çalışmalara temel oluşturacaktır. Bu sayede elektro optik sensör geliştirmek amacı ile uygulama alanları bulunacaktır. Çalışmamızda sentezlenen monomerlerin elektrokimyasal polimerizasyonu denenmiştir. (Odacı, Telefoncu, ve Timur, 2008).

Floresans özelliği gösteren indikatör maddeler, analit ile etkileştiklerinde absorpsiyon ve emisyon dalga boyu ya da şiddetinde değişim gösteren sentetik boya veya pigmentlerdir. Bu yapılar çözelti fazında veya uygun polimerik matrislere

immobilize edildiklerinde değişik inorganik ve organik donör ve akseptör molekülleri ile bimoleküler etkileşimler gerçekleştirebilirler ve çoğunlukla optik sinyallerinde ölçülebilir değişimlere neden olabilirler. Bu değişimler enerji ya da elektron transferi işlemleri ile gerçekleşmektedir. Biyolojik önemi olan pek çok kationun tayini de organik floroforların optik sinyallerinde oluşturdukları değişim izlenerek gerçekleştirilebilir.

Genel olarak doymamış azlakton sınıfı olarak bilinen beşli heterohalkalı sistemlerinden Oksazol-5-on türevleridir. Literatürde “Erlenmayer Azlakton Sentezi” olarak geçen yöntem, N-açıl aminoasitlerin halkalı anhidritleridir ve α -aminoasitlerin N-açılasyonundan sonra aromatik aldehitlerle kondenzasyon ve ardından halka kapanması tepkimelerini kapsar.

Bu konuda ilk çalışmalar, α - ketoasitlerin , α -aminoasitlerin ve peptidlerin sentezinde ara basamak olarak kullanılmasıyla başlamıştır.



Şekil 1.2 Erlenmayer azlakton sentezi

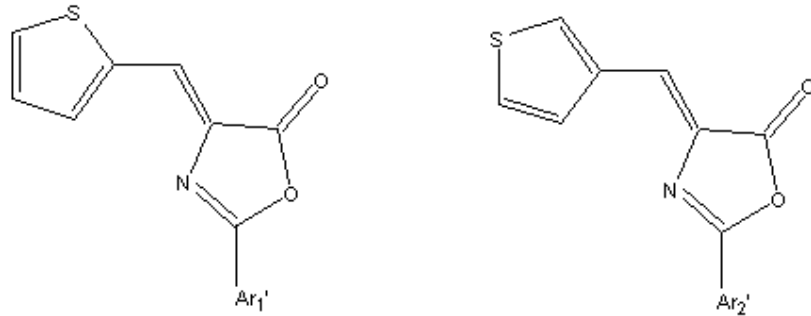
Asetik anhidrit ile yapılan halka kapanması genellikle 100-120 ⁰C'de gerçekleştirilir. Bu metot 2,4-disubstitueoksazol-5-on monomerleri için uygundur ve iyi verim elde etmek için reaksiyon şartları dikkatle kontrol edilir. Çünkü yan reaksiyon olarak 4-pozisyonundaki karbon ile yeni türevler meydana gelebilir.

Son yıllardaki çalışmalarda, toksik etki gösteren (benzen, kloroform, asetikanhidrit, v.b.) çözücülerin etkisini azaltmak ve çevreye daha az zarar vermek amacıyla susuz ortam çalışmalarına önem verilmektedir. Bu amaçla, erlenmeyer

oksazol-5-on sentez yöntemi, mikrodalga ile ısıtma yapılarak kalsiyum asetat katalizörlüğünde gerçekleştirilerek çeşitli oksazol-5-on türevleri sentezlenmektedir. Mikrodalga ile ısıtma yapılarak gerçekleştirilen oksazol-5-on türevleri sentezinde hem asetik anhidritin toksik etkisinin önüne geçilmiş, hem de daha yüksek verimde ve daha kısa sürede sentezleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca yapılan sentezlerde katalizör olarak özellikle kalsiyum asetatın seçiliş nedeni hem toksik etkisinin düşük olması ve ucuz olması hem de katalizör olarak amonyum asetat ve sodyum asetatın kullanıldığı sentezlere göre verimin daha yüksek olmasıdır. (Paul, Nanda, Gupta ve Loupy, 2003).

Doymamış oksazol-5-on türevlerinin ise büyük çoğunluğu oda sıcaklığında katıdır. Bağlı olarak daha apolar özellikte bileşikler oldukları için alfatik ve aromatik hidrokarbonlarda iyi çözünüp, suda çözünmezler. Etanol gibi diğer polar çözücülerde ise çözünürlükleri oldukça düşüktür. Bu nedenle genelde, yıkama ve kristallendirme çözücülerini kullanılırlar.

Yukarıda sözü edilen amaçlara uygun olarak bu çalışmada aşağıda yapıları gösterilen yedi adet tiyenil grubu içeren azlakton sentezlenmiştir.



	<u>Ar₁'</u>
PTO-1	fenil-
PTO-2	p-nitrofenil-
PTO-3	p-tolil-
PTO-4	2-tiyenil-
PTO-6	3-tiyenil-

	<u>Ar₂'</u>
PTO-5	2-tiyenil-
PTO-7	3-tiyenil-

Şekil 1.3 Sentezlenen azlakton türevleri

Sentezleri gerçekleştirilen organik boyarmaddelerin çeşitli polyester destek materyali üzerinde hazırlanan optik geçirgen polivinilklorür (PVC) matrikslerde; demir(III), Bakır(II), Kobalt(II), Nikel(II) ve Çinko(II) iyonlarına karşı yanıtları spektrofotometrik yöntemle incelenmiştir. (Öztürk, Alp ve Timur, 2007)

1.2 İletken Polimerler

Polimer en basit tanımıyla çok sayıda aynı veya farklı grupların kimyasal bağlarla bağlanarak oluşturduğu uzun zincirli, yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir.

Uzun süre izolatör olarak kullanılan polimerlerin son yıllarda bazı türevlerinin elektriği bakır kadar iyi iletilebileceği fark edilmiştir. İletken polimerler denilen bu yeni grup, metallerin iletme özellikleriyle, plastiklerin işleme ve kullanma kolaylıklarını bir arada bulundurmaktadır. İletken polimerler hafif oldukları için ağırlığın sınırlayıcı olduğu yerlerde, bakır tellerin yerini alabilirler.

Organik polimerlerde konjugasyon yüksek düzeyde iletkenlik için tek başına yeterli değildir. Konjuge çifte bağlı polimerlerin iletkenliği doplama işlemiyle arttırılır. Doplama polimer yapısına iletkenliği sağlayacak olan elektronlar verilir veya elektronlar alınarak polimer örgüsünde artı yüklü boşluklar oluşturulur. İletken polimerlerde iletkenliğin nasıl sağlandığı çok basit bir yaklaşımla bu boşluklar üzerinden açıklanabilir. Artı yüklü boşluğa başka bir yerden atlayan elektron, geldiği yerde de artı yüklü boşluk oluşturacaktır. Bu işlemler ard arda zincir boyunca veya zincirler arasında yinelenerek elektrik iletilir. Doplama işlemi bir kez gerçekleştiğinde artık pi bağlarındaki elektronlar polimer zincir içerisinde serbest olarak yol alabilir.

BÖLÜM İKİ

METERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada doymamış azlakton sınıfı olarak bilinen beşli heterohalka sistemlerinden 2-fenil-4-(2-tiyenilmetilen)-1,3-oksazol-5(4H)-one'ın tiyenil içeren türevleri literatürde bilinen yöntemlerle sentezlenmiştir. Ve sentezlenen bileşiklerin (organik boyarmaddelerin farklı türevleri) fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri incelenmiştir.

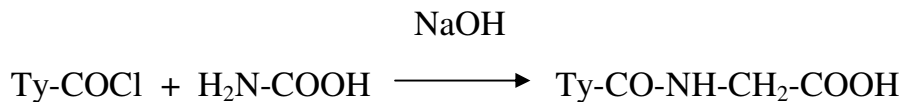
Bu bölümün ilk kısmında tiyenil içeren oksazol-5-on sınıfı organik boyaların genel sentez yöntemlerine ilişkin bilgiler verilmiştir.

Bölümün ikinci yarısında, sentezleri gerçekleştirilen organik boyarmaddelerin çeşitli polyester destek materyali üzerinde hazırlanan optik geçirgen polivinilklorür (PVC) matrikslerde; demir(III), Bakır(II), Kobalt(II), Nikel(II) ve Çinko(II) iyonlarına karşı yanıtları spektrofotometrik yöntemle incelenmiştir. Her bir flouresant indikatör için doğrusal çalışma aralığı, tekrarlanabilirliği ve rejenere olma özellikleri incelenmiştir.

Ayrıca, sentezlenen monomerlerin tiyenil grubu üzerinden gerçekleşmesi muhtemel olan elektrokimyasal polimerizasyonu denenmiş ve sonuçları yorumlanmıştır.

2.1 Oksazol-5-on Sınıfı Organik Boyar Maddelerin Sentezi

2.1.1 Tiyenil Glisin “Hippürik Asit” Sentezi :



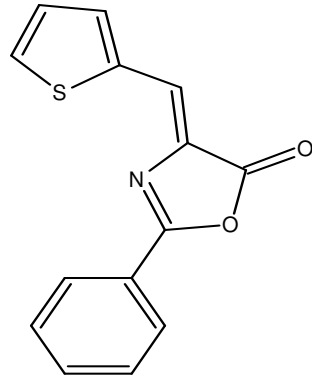
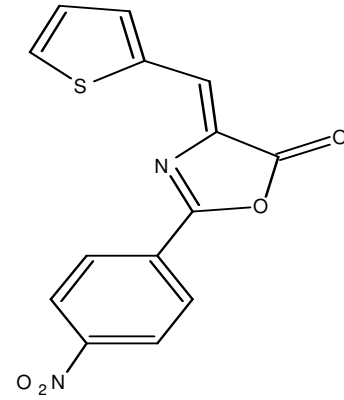
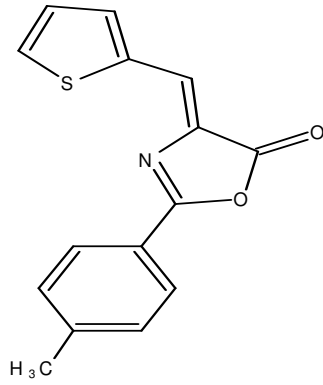
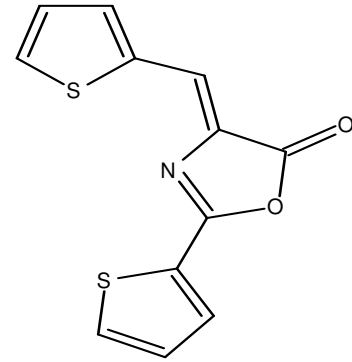
Şekil2.1 Tiyenil glisinin sentez planı

250 mL şilifli erlenmayer içerisinde 1,5gr (0,02mol) glisini, 15mL %10luk NaOH ile çözdük. Buz banyosu hazırlayıp erleni içine oturtuktan sonra 2,1mL (0,02mol) 2-tiyofenkarboksiklorür’ü dört seferde (4kısım halinde) 1saatlik bir süre içinde ekledik. Her eklemekten sonra erlenin ağzını sıkıca kapatıp, tiyofenkarboksiklorür reaksiyona girinceye dek kuvvetlice çalkaladık. Reaksiyonun buz banyosu içinde gerçekleşmesine dikkat ettik. Çözeltiyi bir behere aktarıp içersine birkaç gram buz bulunan derişik hidroklorik asit çözeltisi ekledik. Ortamdaki aşırı baziklik giderilmiş oldu, böylece kristallenme hızlandı ve çöktüler.

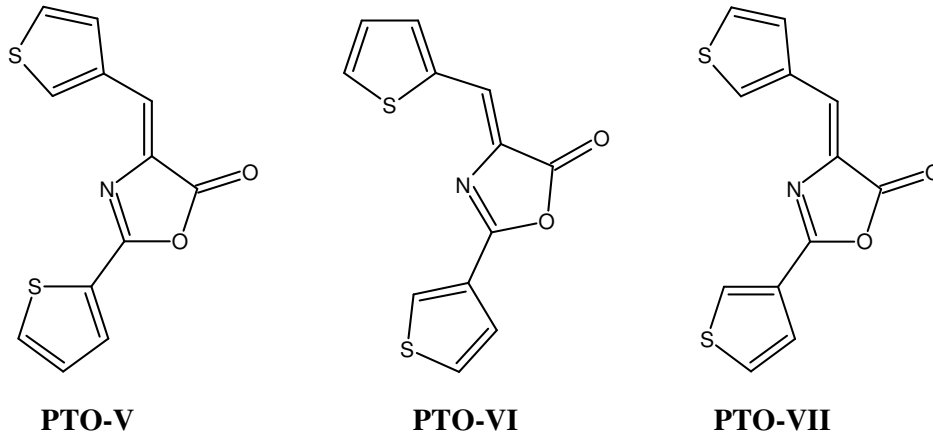
Oluşan hippürik asit kristalleri vakum altında süzüldü. Daha sonra az miktar (1,5mL kadar) CCl₄ ile yıkama yapıldı. Ardından sıcak su ile süzme yapıp, kristallenmeye bırakıldı. Ve bu işlemler sonunda tiyenil içeren oksazol-5-on grubu boyarmaddelerinin sentezinde kullanılacak olan başlangıç maddelerini elde etmiş olduk.

2.1.2 Sentezi Gerçekleştirilen Oksazol-5-on Sınıfı Organik Boyarmaddeler

2-fenil-4-(2-tiyenilmetilen)-1,3-oksazol-5(4H)-on	[PTO-I]
2-(4-nitrofenil)-4-(2-tiyenilmetilen)-1,3-oksazol-5(4H)-on	[PTO-II]
2-(4-metilfenil)-4-(2-tiyenilmetilen)-1,3-oksazol-5(4H)-on	[PTO-III]
2-(2-tiyenil)-4-(2-tiyenilmetilen)-1,3-oksazol-5(4H)-on	[PTO-IV]
2-(2-tiyenil)-4-(3-tiyenilmetilen)-1,3-oksazol-5(4H)-on	[PTO-V]
2-(3-tiyenil)-4-(2-tiyenilmetilen)-1,3-oksazol-5(4H)-on	[PTO-VI]
2-(3-tiyenil)-4-(3-tiyenilmetilen)-1,3-oksazol-5(4H)-on	[PTO-VII]

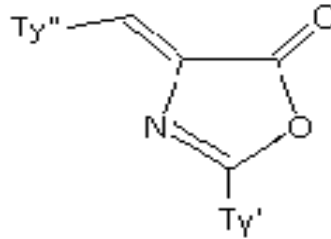
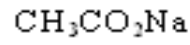
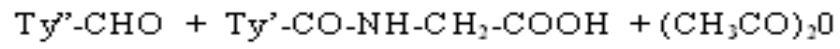
**PTO-I****PTO-II****PTO-III****PTO-IV**

Şekil 2.2.a Sentezleri gerçekleştirilen oksazol-5-on türevleri



Şekil 2.2.b Sentezleri gerçekleştirilen oksazol-5-on türevleri

Genel Sentez Yöntemi :



Şekil 2.3 Tiyofenil içeren Oksazol-5-on türevlerinin genel sentez şeması

Düz dipli 50mL'lik balonun içerisine eşit mol oranlarında aromatik aldehit, kristal haldeki hippurik asit, sodyum asetat ve asetik anhidriti koyarak, manyetik karıştırıcılı ısıtıcıda, birkaç dakika karıştırdık. Karışım önce katılaştı, kondenzasyon reaksiyonu sona erdikten sonra karışım ısıtılmaya başlandı. Sıcaklık yükselirken sıvı hale gelen

karişim koyu sarı bir renge dönuştü. Tamamen sıvılaştıktan sonra iki saat süre ile sabit sıcaklıkta kariştırılmaya devam edildi. Reaksiyon süresince farklı aldehit türevleri ile hazırlanan oksazol-5-on'un farklı türevleri sentezlendi. Bunların hepsi değişik tondaki sarı kristaller halinde ayrıldı. Isıtma sonunda, 15-20mL kadar destile edilmiş etanol balona konularak karişım bir gece oda sıcaklığında kariştırıldı, ve sentezlenen oksazol-5-on'un türevi çöktü. Vakum altında süzülerek sentezlediğimiz maddeyi ayırdık. Yıkama için soğuk etanol kullanıldı. Elde ettiğimiz ürün, kaynamış su ile birkaç kez yıkandı. Reaksiyonda oluşan yan ürünlerden arındırılan ürün sıcak etanolden tekrar kristallendirilerek ilk saflaştırma geręekleřtirildi.

Anlatılan sentez yöntemine göre sentezleri geręekleřtirilen 7adet oksazol-5-on türevlerinde kullanılan reaktiflerin mol oranları aşağıda verilmiştir;

2.1.2.1 2-fenil-4-(2-tiyenilmetilen)-1,3-oksazol-5(4H)-one

0.560g "0.005mol" 2-tiyofenkarbaksaldehit; 0.95mL "0.01mol" asetikanhidrit; 0.9g "0.005mol" fenilglisin(sentezlediğimiz hüppirik asit) ve 0.68g "0.005mol" sodyum asetat

2.1.2.2 2-(4-nitrofenil)-4-(2-tiyenilmetilen)-1,3-oksazol-5(4H)-one

0.47g "0.0042mol" 2-tiyofenkarbaksaldehit; 0.8mL "0.0084mol" asetikanhidrit; 0.85g "0.0042mol" nitroglisin(sentezlediğimiz hüppirik asit) ve 0.57g "0.0042mol" sodyum asetat

2.1.2.3 2-(4-metilfenil)-4-(2-tiyenilmetilen)-1,3-oksazol-5(4H)-one

0.728g "0.0065mol" 2-tiyofenkarbaksaldehit; 2.38mL "0.013mol" asetikanhidrit; 1.1g "0.0065mol" metilglisin(sentezlediğimiz hüppirik asit) ve 0.884g "0.0065mol" sodyum asetat

2.1.2.4 2-(2-tiyenil)-4-(2-tiyenilmetilen)-1,3-oksazol-5(4H)-one :

0,224g “0,002mol” 2-tiofenkarbaksaldehit ; 0,38mL “0,04mol” asetikanhidrit; 0,45g “0,002mol” tiyenilglisin(sentezlediğimiz hüppirik asit) ve 0,272g “0,002mol” sodyum asetat

2.1.2.5 2-(2-tiyenil)-4-(3-tiyenilmetilen)-1,3-oksazol-5(4H)-one:

0,738g “0,006mol” 3-tiofenkarbaksaldehit ; 1,142mL “0,012mol” asetikanhidrit; 1,222g “0,006mol” tiyenilglisin(sentezlediğimiz hüppirik asit); 0,9g “0,006mol” sodyum asetat

2.1.2.6 2-(3-tiyenil)-4-(2-tiyenilmetilen)-1,3-oksazol-5(4H)-one:

0,112g “0,001mol” 2-tiofenkarbaksaldehit ; 0,190mL “0,002mol” asetikanhidrit; 0,187g “0,001mol” tiyenilglisin(sentezlediğimiz hüppirik asit); 0,136g “0,001mol” sodyum asetat

2.1.2.7 2-(3-tiyenil)-4-(3-tiyenilmetilen)-1,3-oksazol-5(4H)-one:

0,112g “0,001mol” 3-tiofenkarbaksaldehit ; 0,190mL “0,002mol” asetikanhidrit; 0,22g “0,001mol” tiyenilglisin (sentezlediğimiz hüppirik asit); 0,136g “0,001mol” sodyum asetat

2.2 Oksazol-5-on Türevlerinin Saflaştırılması

Sentezlediğimiz oksazol-5-on boyarmadde türevlerinin saflaştırılmasında rekristalizasyon tekniğinden yararlanıldı. Kristallendirme çözücüsü olarak etanol kullanıldı. Spektroskopik saflıkta ürünler elde etmek için yeniden kristallendirme üst üste birkaç kez tekrarlandı. İnce tabaka kromatografisi ile sentezlenen maddelerin saflığı kontrol edildi. Eğer uygun görülseydi uygun çözücü sistemiyle kolon kromatografisi ile saflaştırma gerçekleştirilecekti.

2.3 Oksazol-5-on Türevlerinin PVC Membranlarında Biyolojik Önemi Olan Katyonlara Karşı Yanıtlarının Spektroflorimetrik Yöntemle İncelenmesi

Floresans özelliği gösteren indikatör maddeler, analit ile etkileştiklerinde absorpsiyon ve emisyon dalga boyu yada şiddetinde değişim gösteren sentetik boya veya pigmentlerdir. Bu yapılar çözelti fazında veya uygun polimerik matrislere immobilize edildiklerinde değişik inorganik ve organik donör ve akseptör molekülleriyle bimoleküler etkileşimler gerçekleştirebilir ve çoğunlukla optik sinyallerinde ölçülebilir değişimlere neden olabilirler. Bu değişimler enerji ya da elektron transferi işlemleri ile gerçekleşmektedir. Biyolojik önemi olan pek çok katyonun tayini de organik floroforların optik sinyallerinde oluşturdukları değişim izlenerek gerçekleştirilebilir.

Çalışmanın bu bölümünde, sentezleri gerçekleştirilen oksazol-5-on türevlerinin polyester destek materyali üzerinde hazırlanan optikçe geçirgen polivinil klorür (PVC) matrislerde demir, bakır, nikel, çinko ve kobalt katyonlarına karşı yanıtları spektroflorimetrik yöntemle incelenmiştir. Her bir floresans özellik gösteren boyarmadde için doğrusal çalışma aralığı, tekrarlanabilirlikleri ve rejener olma özellikleri incelenmiştir.

2.4 PVC Filmlerin Hazırlanışı

İndikatör boyaların immobilize edildiği polimer matrisler 120 mg PVC, 240 mg plastikleştirici (DOP), boyar maddeye eşdeğer molaritede PTCPB ve 150 mL THF homojen bir şekilde karıştırılarak kokteyl oluşturulmuşlardır. Elde edilen karışım polyester desteğin üzerine (Mylar-TM türü) yaklaşık 125 µm kalınlığında yayılmıştır. Oluşturulan PVC filmler, THF buharları içeren bir desikatörün içerisinde, oda sıcaklığında karanlık ortamda saklanmışlardır. Polyester destek optik olarak tümüyle geçirgendir ve PVC matrisine karşı iyi bir adhezyon gösterir.

2.5 Sentezlenen Monomerlerin Elektropolimerizasyonu

Monomerlerin biriktirilmesi için Radiometer (Lyon, France, www.radiometer.com) elektrokimyasal ölçüm sistemi kullanıldı. Referans elektrot olarak Ag|AgCl (iç çözelti olarak AgCl ile doymuş 3M KCl çözeltisi, Radiometer Analytical, REF321), karşıt elektrot olarak Pt elektrot (Radiometer Analytical, M241PT) ve çalışma elektrodu olarak karbon pasta elektrotlar kullanıldı. Karbon pasta elektrotla hazırlanırken 18,5 mg grafit tozu ve 6,5 mg mineral yağı kullanıldı. 3,0 mm çapında ve 5,0 mm derinliğindeki teflon elektrotlara karbon pastası dolduruldu. Yüzeyi pürüzsüz hale gelecek şekilde kağıt üzerinde parlatıldı ve saf su ile yıkanarak kullanıldı.

Monomerlerin elektrokimyasal polimerizasyonu amacıyla; destek bileşik olarak 1 mg/ml BF_4^- , 0,05 M monomer çözeltisi (PTO-x) asetonitril içinde çözülerek 1 Voltluk potansiyel altında elektrokimyasal polimerizasyon gerçekleştirildi. PTO-VI dışında diğer monomerlerin polimerizasyonu gerçekleşmedi, PTO-VI ile çok ince bir film oluşumu gözlemlendi. Hazırlanan elektrotlar daha sonra destile su ile yıkanarak, tampon ortamında -1.0 ile 1.0V arasında döngüsel voltametik çalışmalar yapıldı.

BÖLÜM ÜÇ

BULGULAR

Bu bölümde sentezleri gerçekleştirilen oksazol-5-on türevlerinin yapılarının aydınlatılması için kullanılan UV-Vis absorpsiyon ve floresans, FT-IR, ¹H NMR spektrumları, bu spektrumlardan elde edilen spektroskopik verileri, fotofiziksel fotokimyasal parametreleri ve seçilen metal katyonlarına karşı spektral davranışlarından elde edilen sonuçlar verilmiştir.

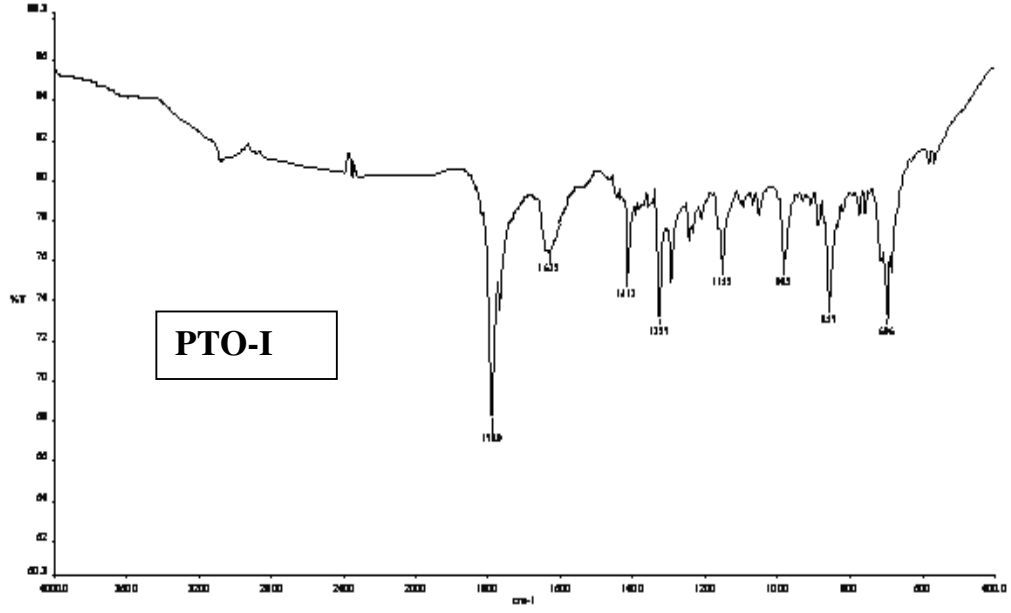
Tablo 3.1 Sentezlenen oksazol-5-on türevlerinin fiziksel özellikleri

OKSAZOL-5-ON TÜREVLERİ	% VERİM	E. N. (°C)
PTO-I	80	160
PTO-II	65	170
PTO-III	60	219
PTO-IV	82	167,8
PTO-V	48	181
PTO-VI	72	177,7
PTO-VII	55	185

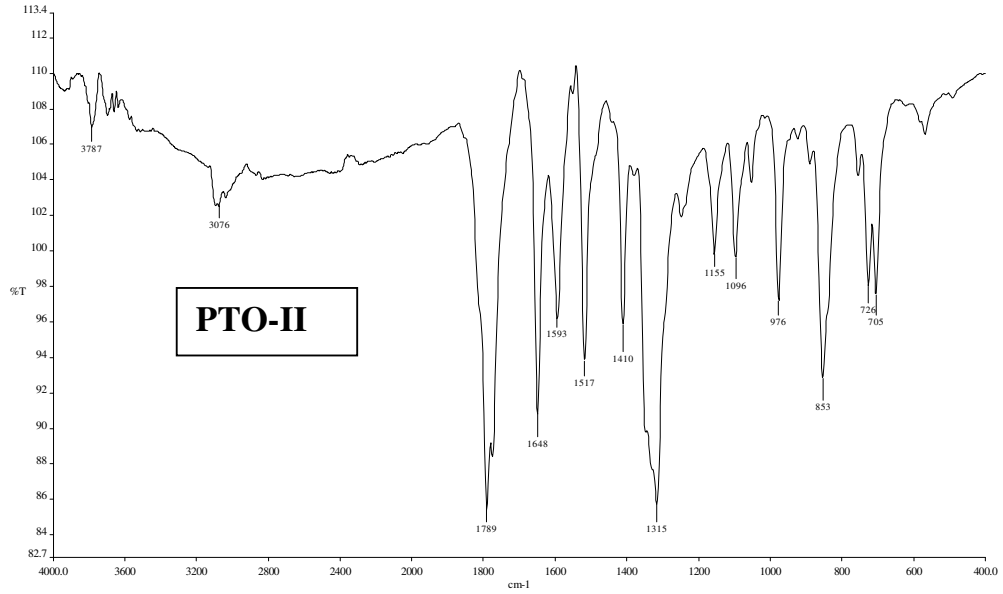
3.1 Oksazol-5-on Türevlerinin Spektroskopik Çalışmaları

Tablo 3.2 Oksazol-5-on türevlerinin FT-IR spektrumlarındaki önemli frekans değerleri

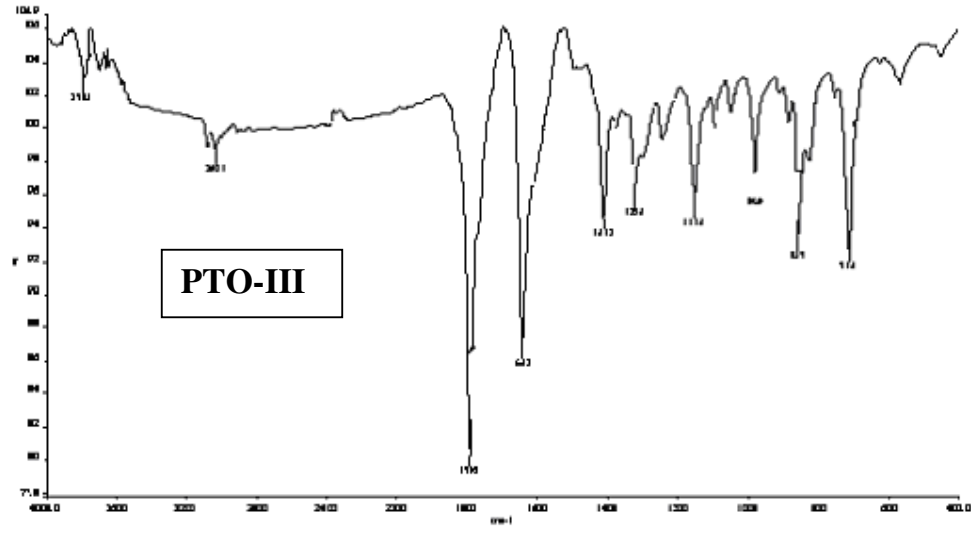
OKSAZOL-5-ON TÜREVİ	$\nu_{C=O}$ ger	$\nu_{C=N}$ ger	ν_{C-O} ger
PTO-I	1789	1632	1152
PTO-II	1789	1648	1155
PTO-III	1792	1643	1154
PTO-IV	1793	1640	1151
PTO-V	1788	1648-1570	1149
PTO-VI	1786	1644	1153
PTO-VII	1789	1648	1146



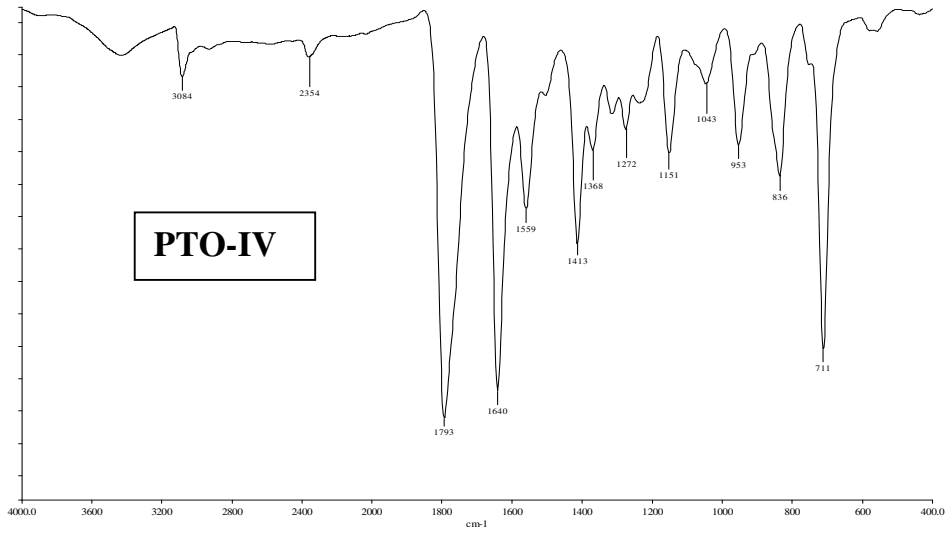
Şekil 3.1 PTO-I'in KBr'de çekilen IR spektrumu



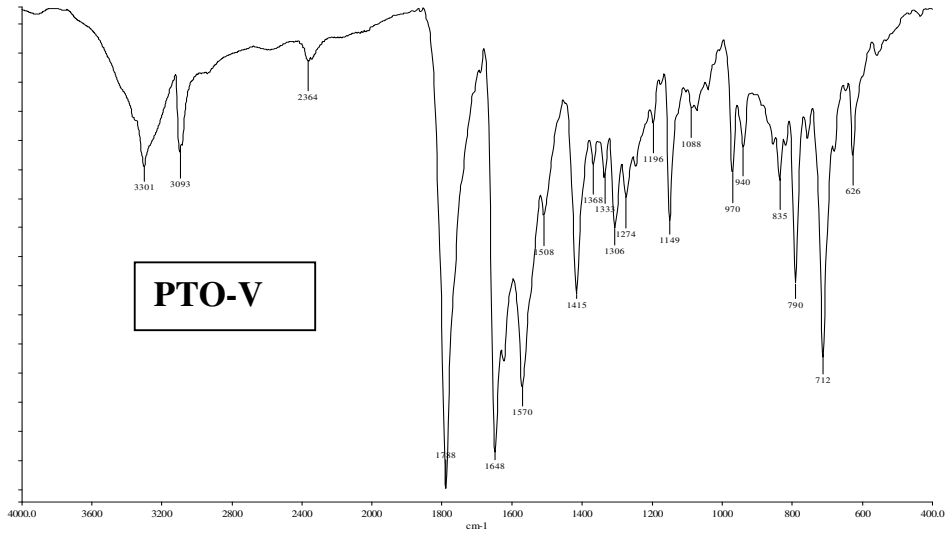
Şekil 3.2 PTO-II'nin KBr'de çekilen IR spektrumu



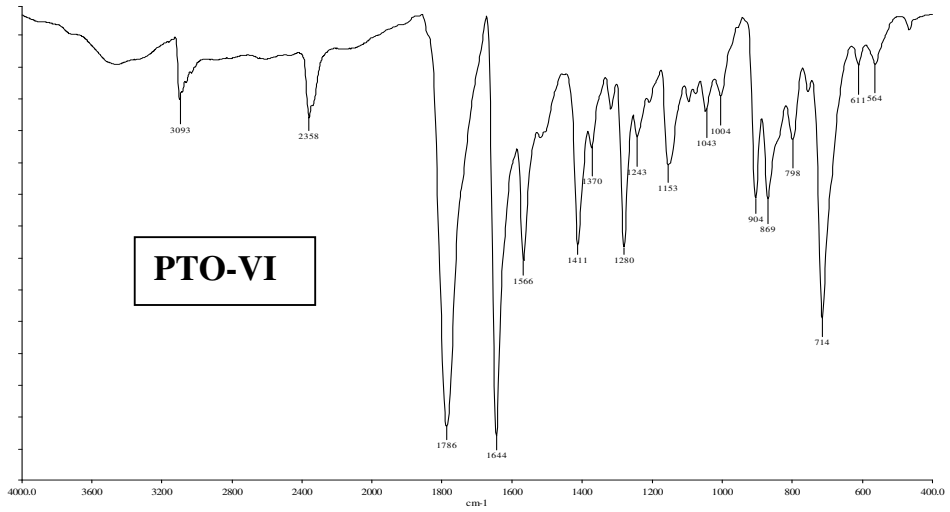
Şekil 3.3 PTO-III'ün KBr'de çekilen IR spektrumu



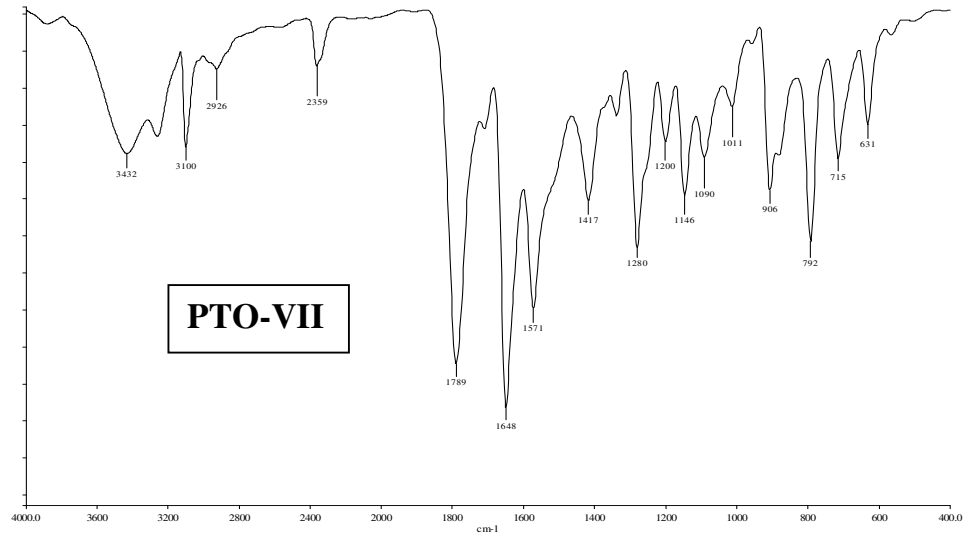
Şekil 3.4 PTO-IV'ün KBr'de çekilen IR spektrumu



Şekil 3.5 PTO-V'in KBr'de çekilen IR spektrumu



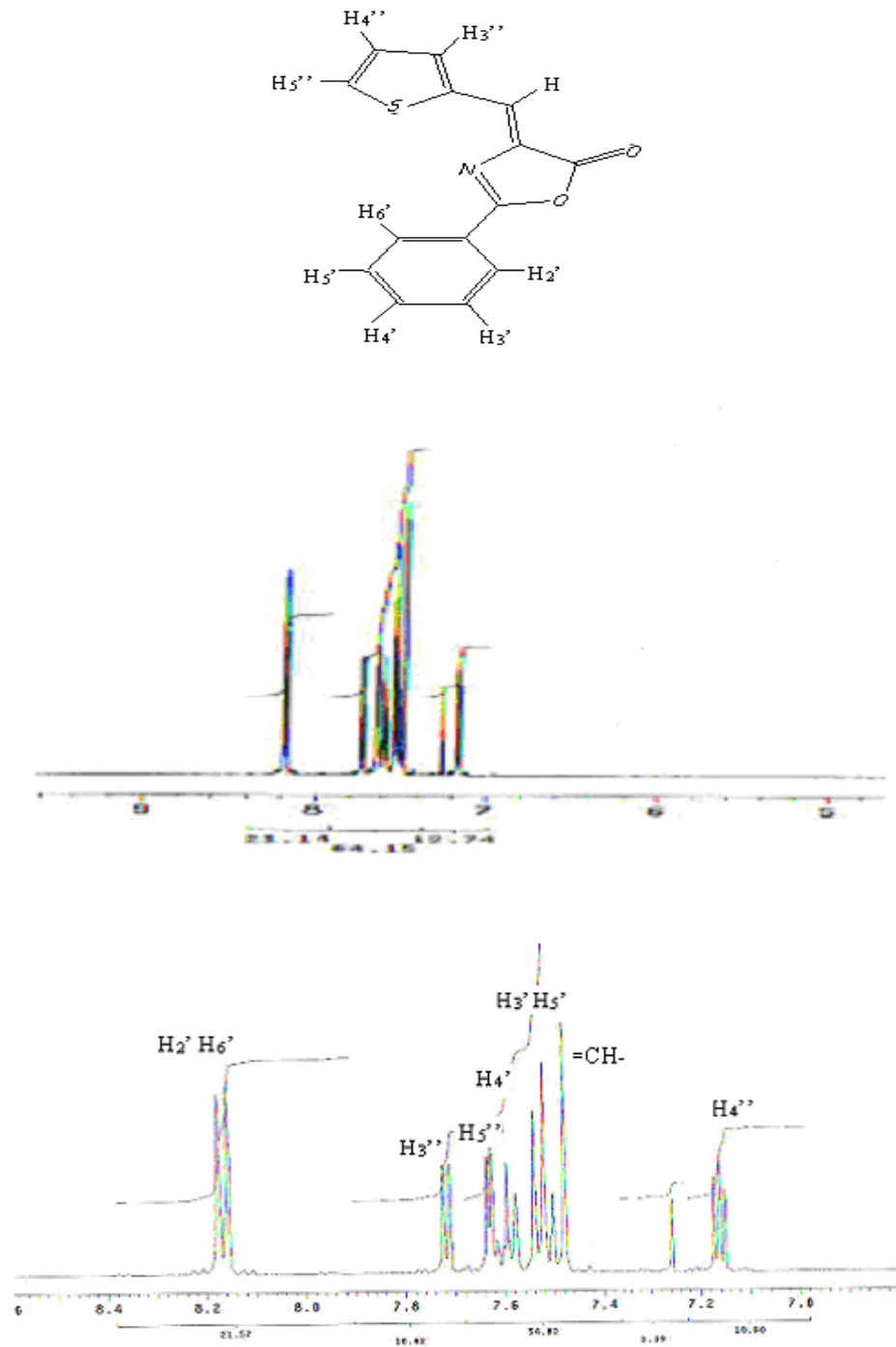
Şekil 3.6 PTO-VI'nın KBr'de çekilen IR spektrumu



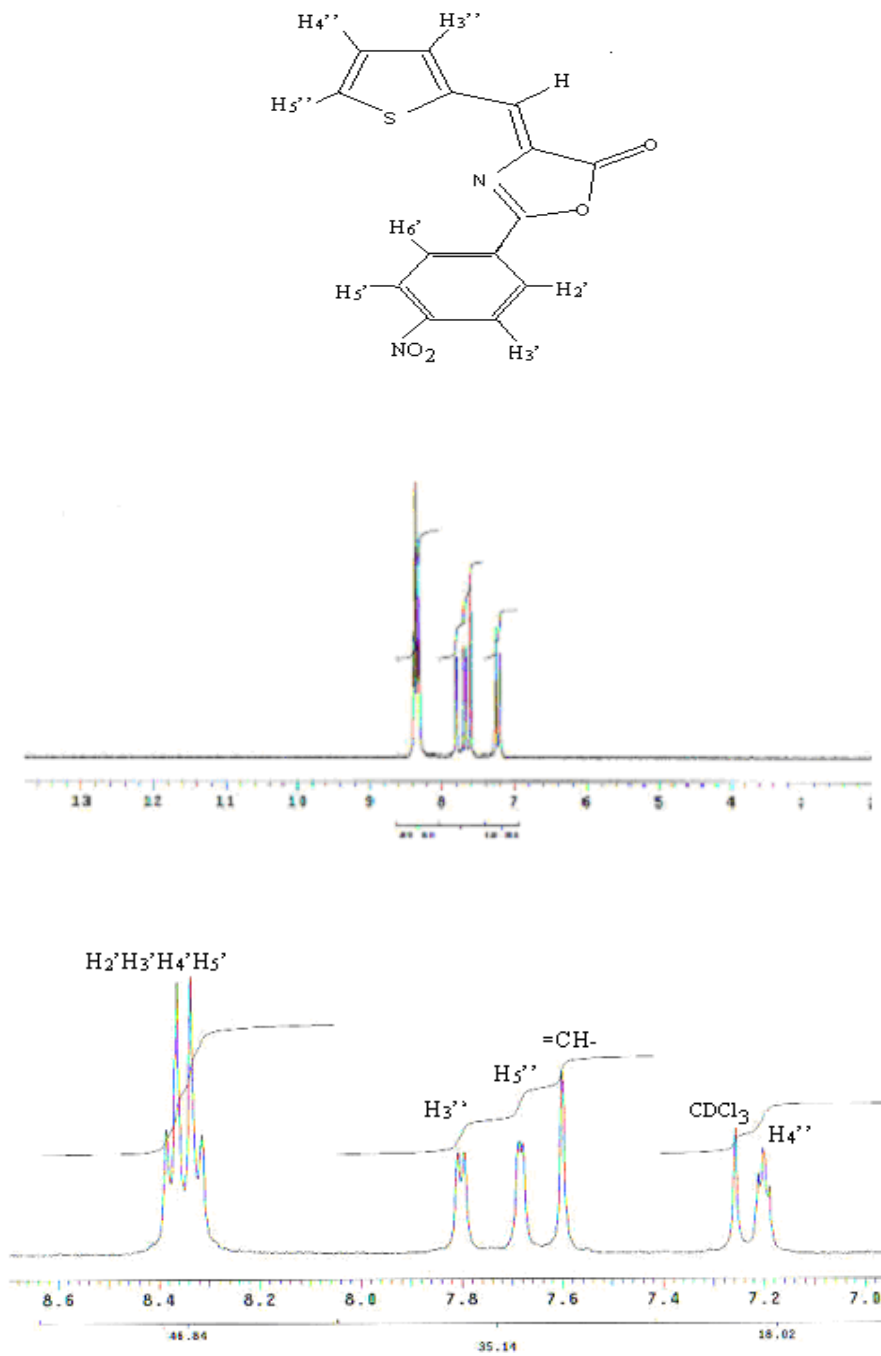
Şekil 3.7 PTO-VII'nin KBr'de çekilen IR spektrumu

Tablo 3.3 Oksazol-5-on türevlerinin ¹H NMR spektrum analiz Verileri

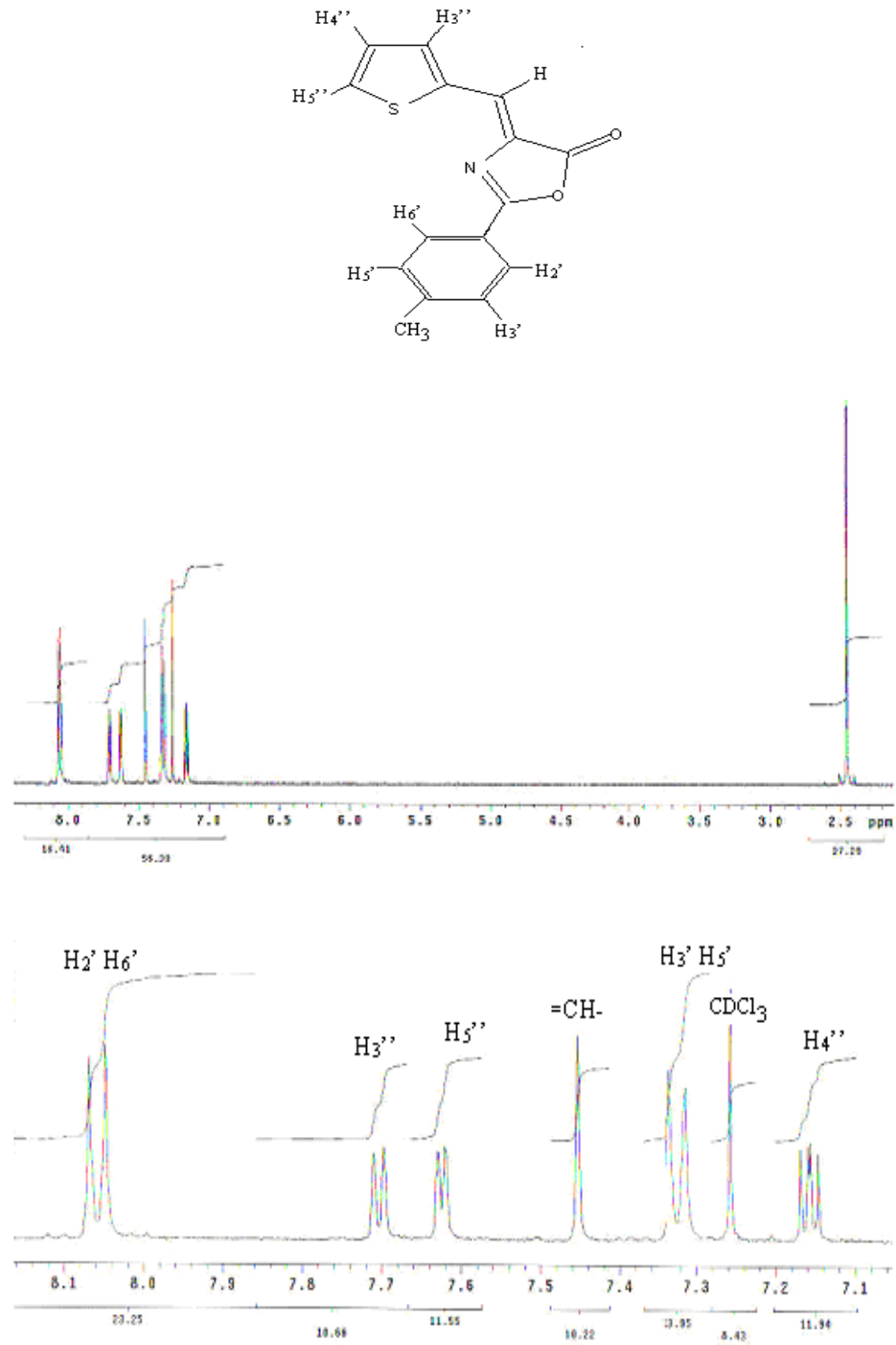
AZL	Ar-CH=C	TİYOFENİL PROTONLARI	AROMATİK HALKA PROTONLARI	-CH ₃
PTO-I	7.48(s.1H)	7.70-7.74 (d) [H _{3''}] 7.62-7.65 (d) [H _{5''}] 7.14-7.20 (dd) [H _{4''}]	8.14-8.20 (d) [H ₂ , H ₆] 7.58-7.61(d) [H ₄ '] 7.50-7.57 (m) [H ₃ ,H ₅ ']	
PTO-II	7.60(s.1H)	7.77-7.85 (d) [H _{3''}] 7.65-7.72 (d) [H _{5''}] 7.18-7.23 (dd) [H _{4''}]	8.268-8.45(m) [H ₃ , H ₂ ', H ₅ ', H ₆ ']	
PTO-III	7.45(s.1H)	7.69-7.72 (d) [H _{3''}] 7.61-7.64 (d) [H _{5''}] 7.13-7.18 (dd) [H _{4''}]	8.03 -8.08 (d) [H ₂ , H ₆ '] 7.30-7.50 (d) [H ₃ ,H ₅ ']	2.45(s)
PTO-IV	7.43(s.1H)	7,88-7,87(d) [H ₃ '] 7,70-7,69(d) [H ₅ '] 7,67-7,66(d) [H ₃ '''] 7,63-7,62(d) [H ₅ '''] 7,21-7,20(dd) [H ₄ '] 7,16-7,14(dd) [H ₄ ''']		
PTO-V	7,40(m.1H)	8,16(dd) [H ₂ '''] 7,89-7,88(d) [H ₃ '] 7,88-7,87(d) [H ₄ '''] 7,68-7,67(d) [H ₅ '] 7,26-7,25(d) [H ₅ '''] 7,20-7,19(dd) [H ₄ ']		
PTO-VI	7.46(s.1H)	8,19(s) [H ₂ '] 7,75-7,74(d) [H ₃ '''] 7,71-7,70(d) [H ₅ '] 7,63-7,62(d) [H ₅ '''] 7,45-7,44(d) [H ₄ '] 7,17-7,14(dd) [H ₄ ''']		
PTO-VII	7.41(m.1H)	8,19(s) [H ₂ '] 8,17-8,16(s) [H ₂ '''] 7,91-7,90(d) [H ₄ '''] 7,74-7,73(d) [H ₅ '] 7,46-7,44(d) [H ₄ '] 7,27-7,26(d) [H ₅ ''']		



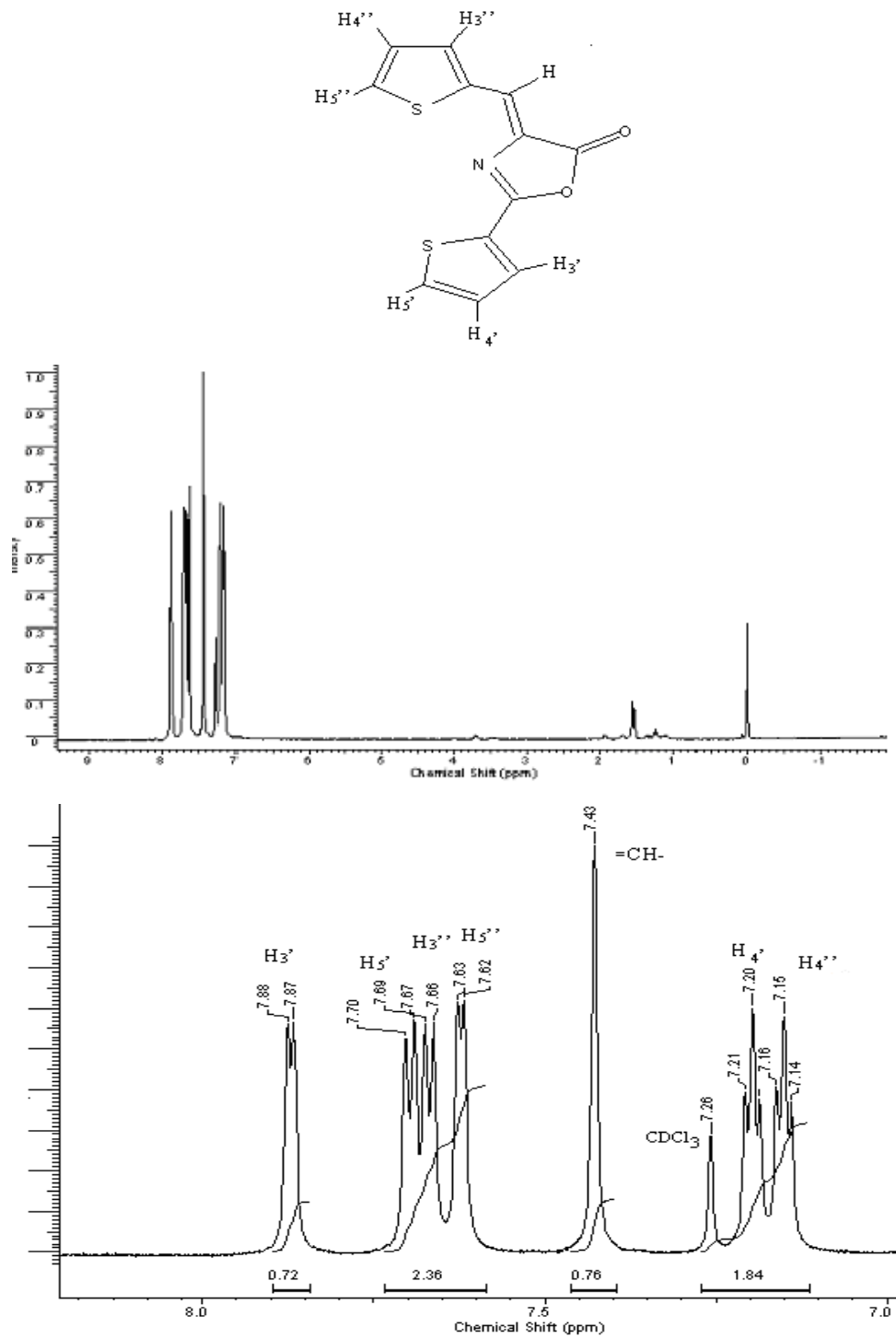
Şekil 3.8 PTO-I türevinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



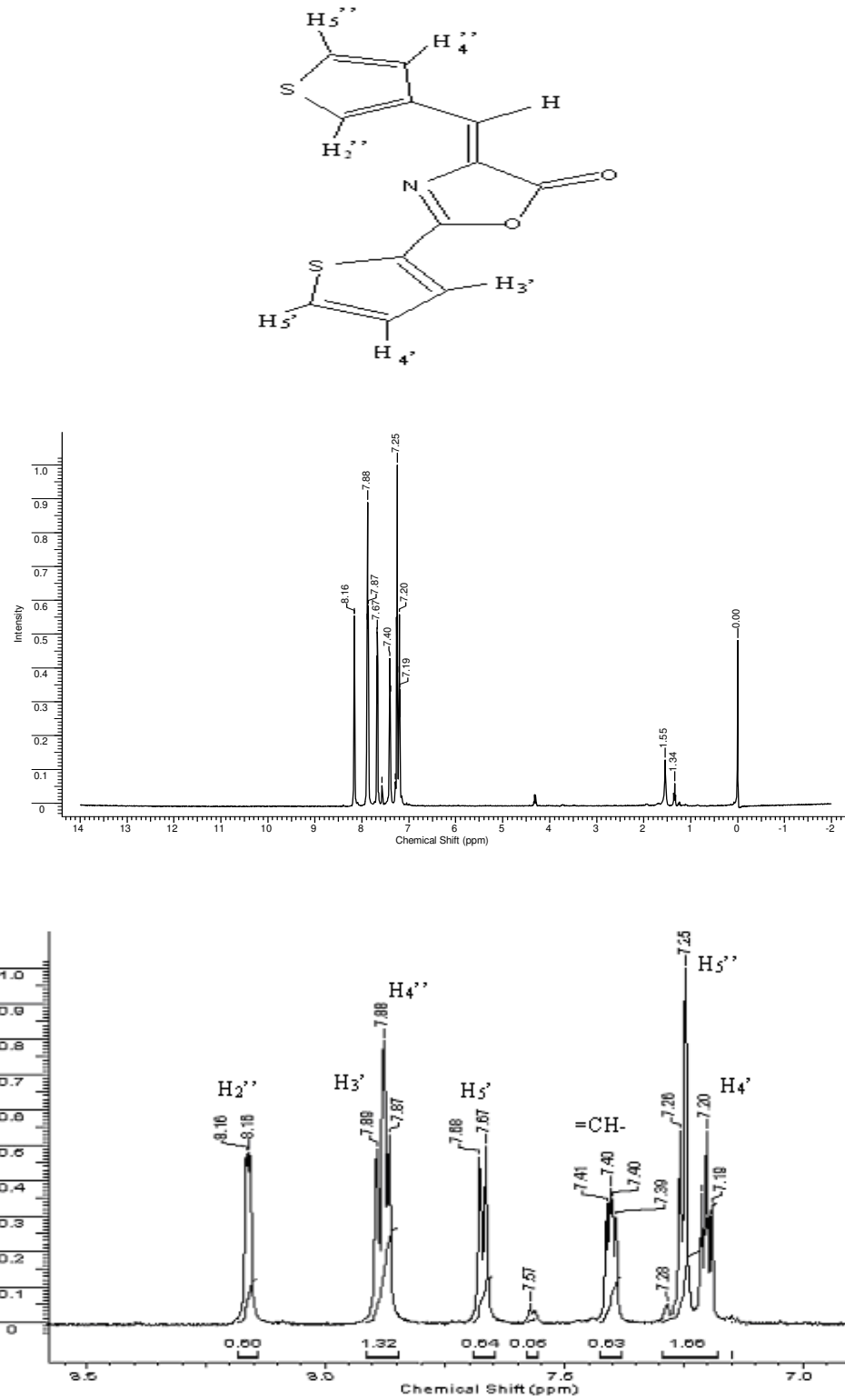
Şekil 3.9 PTO-II türevinin ¹H-NMR Spektrumu



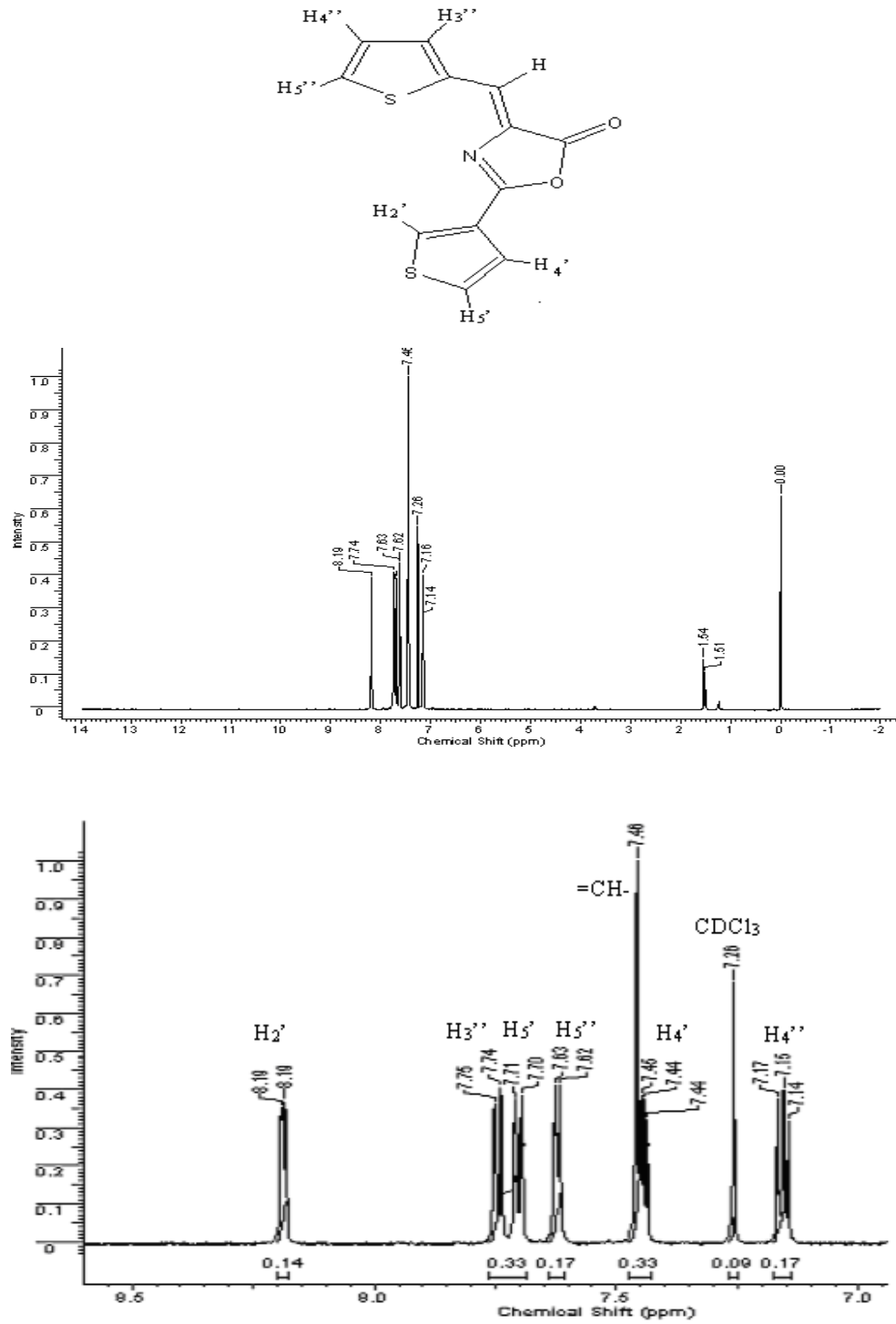
Şekil 3.10 PTO-III türevinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



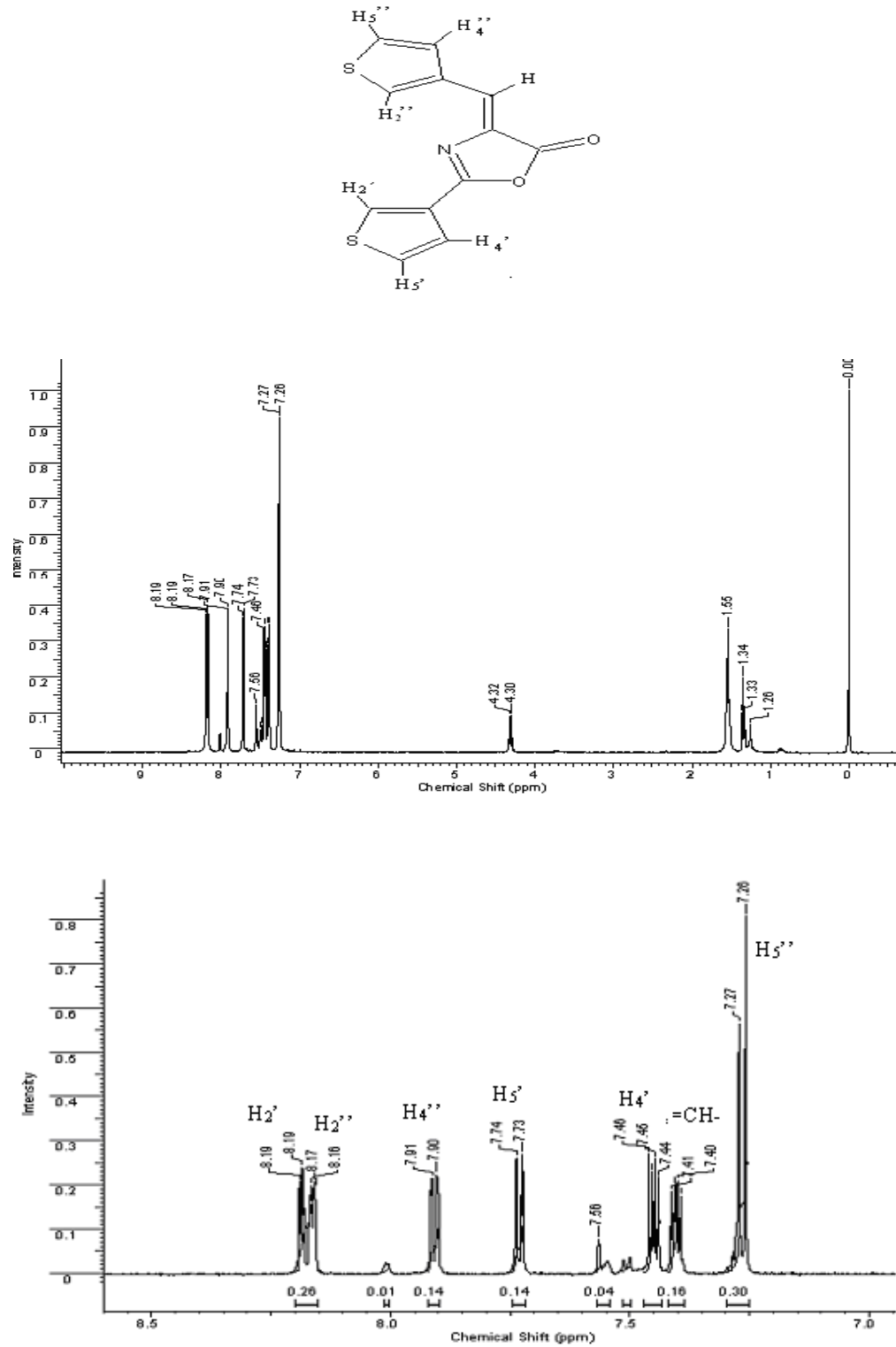
Şekil 3.11 PTO-IV türevinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



Şekil 3.12 PTO-V türevinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



Şekil 3.13 PTO-VI türevinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

Şekil 3.14 PTO-VII türevinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

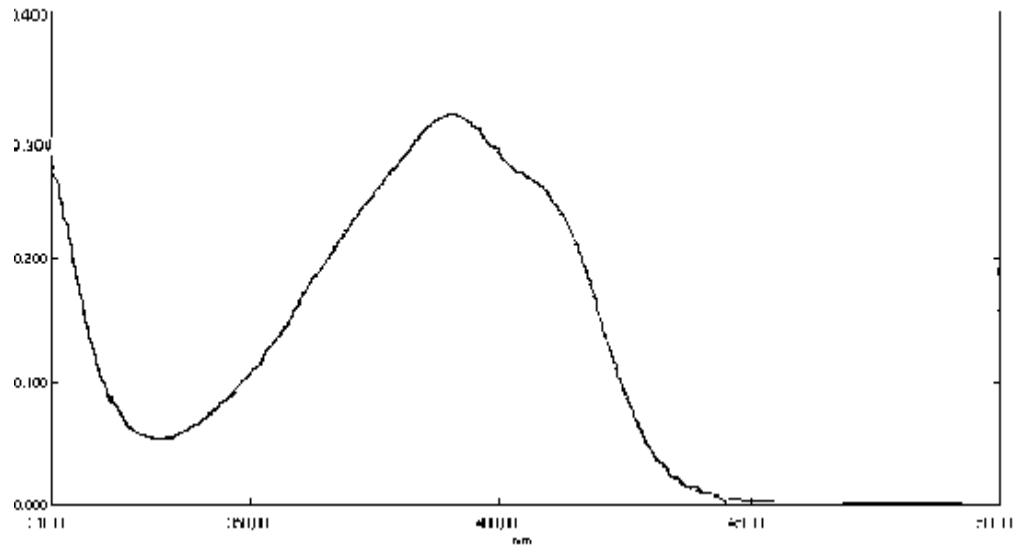
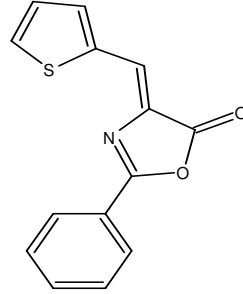
Tablo 3.4.a Sentezlenen oksazol-5-on türevlerinin THF(tetrahidrofuran) ve DCM(diklorometan) çözücülerinde UV-vis absorpsiyon verileri

	THF içerisinde			DCM içerisinde		
	$\lambda_1(\epsilon_1 10^4)$	$\lambda_2(\epsilon_2 10^4)$	$\lambda_3(\epsilon_3 10^4)$	$\lambda_1(\epsilon_1 10^4)$	$\lambda_2(\epsilon_2 10^4)$	$\lambda_3(\epsilon_3 10^4)$
PTO1	366(3,0)	390(4,5)	411(3,4)	364(2,2)	392(2,9)	411(3,2)
PTO2	266(1,6)	310(1,9)	414(4,5)	269(2,1)	305(1,9)	416(4,1)
PTO3	369(2,4)	390(3,5)	412(2,9)	374(2,3)	393(3,4)	414(2,8)
PTO4	377,5(2,3)	402(3,31)	422(2,5)	381(2,066)	403(3,1)	426(2,38)
PTO5	-	380(2,23)	399(1,65)	362(1,16)	380(1,66)	400(1,26)
PTO6	-	387(3,28)	407(2,73)	-	390(2,05)	409(1,68)
PTO7	-	362(0,77)	380(0,64)	-	364(1,16)	383(1,0)

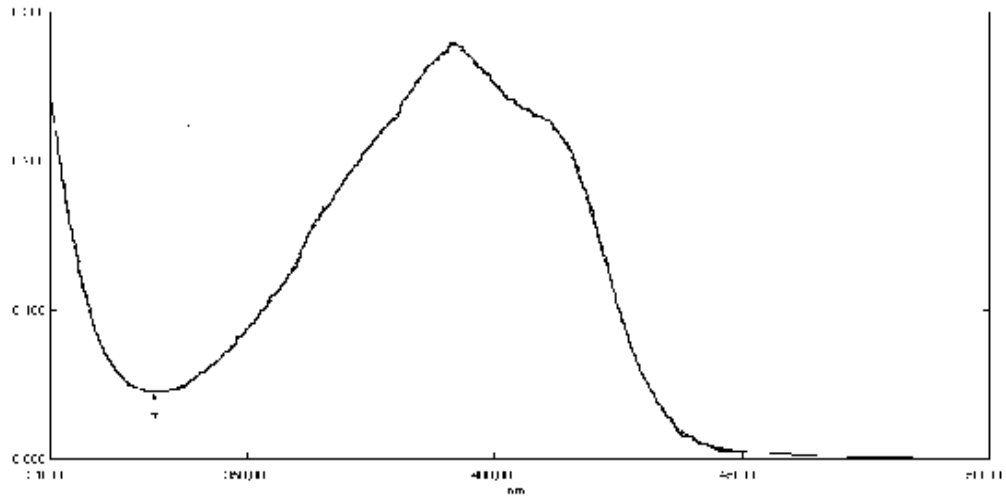
Tablo 3.4.b Sentezlenen oksazol-5-on türevlerinin ACN(asetonitril) ve PVC(polivinilklorür) çözücülerinde UV-vis absorpsiyon verileri

	ACN içerisinde			PVC içerisinde		
	$\lambda_1(\epsilon_1 10^4)$	$\lambda_2(\epsilon_2 10^4)$	$\lambda_3(\epsilon_3 10^4)$	$\lambda_1(\epsilon_1 10^4)$	$\lambda_2(\epsilon_2 10^4)$	$\lambda_3(\epsilon_3 10^4)$
PTO1	365(2,6)	387(4,0)	405(3,3)	350	379	399
PTO2	266(1,6)	309(1,7)	409(4,1)	-	417	-
PTO3	369(2,4)	388(3,7)	408(3,1)	377	398	400
PTO4	378(2,38)	398(3,36)	419(2,5)	383	405	428
PTO5	-	376(2,33)	398(1,66)	363	383	405
PTO6	-	385(2,86)	404(2,46)	371	392	414
PTO7	-	362(0,70)	377(0,61)	348	366,4	384

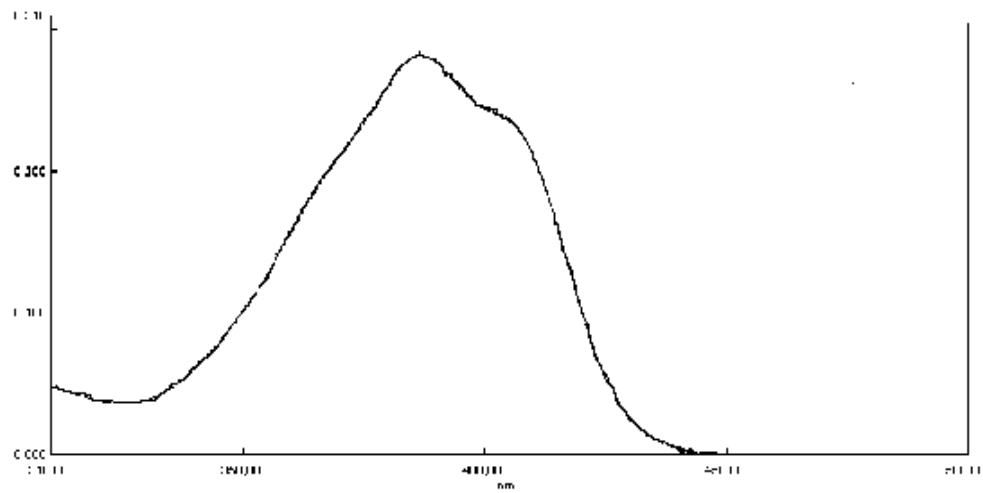
PTO-I



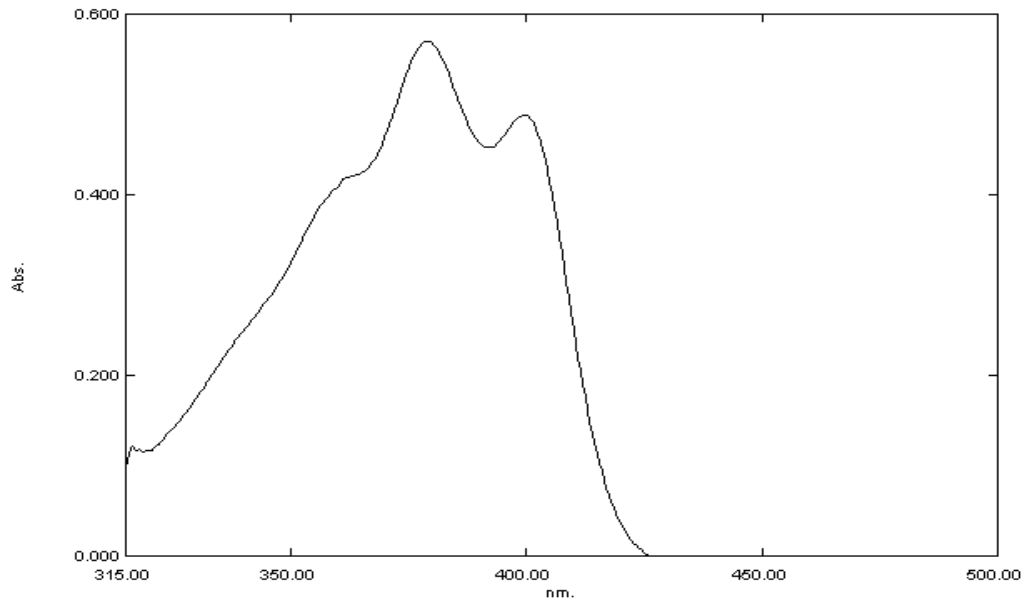
Şekil 3.15 PTO-I türevinin THF (tetrahidrofuran) içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu



Şekil 3.16 PTO-I türevinin DCM (diklorometan) içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu

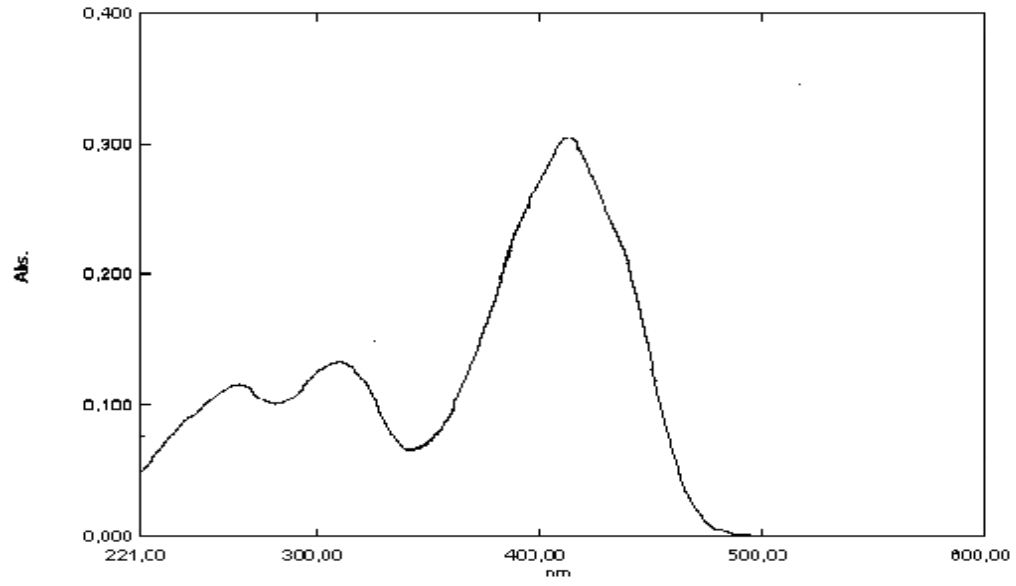
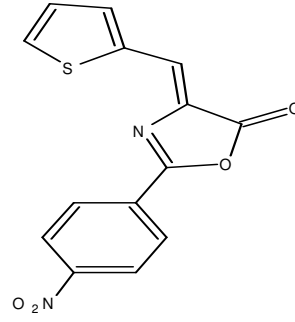


Şekil 3.17 PTO-I türevinin ACN (asetonitril) içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu

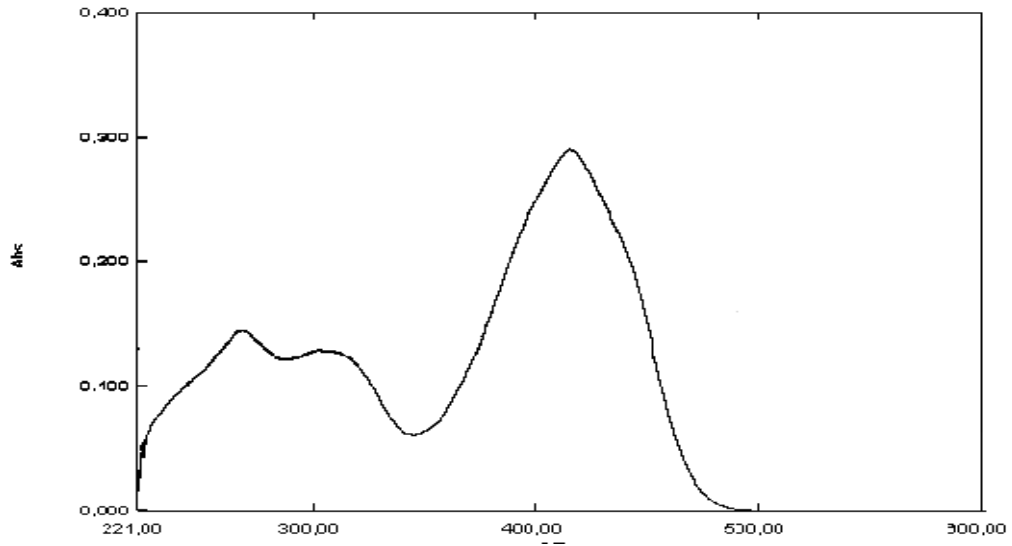


Şekil 3.18 PTO-I türevinin PVC(polivinilklorür) içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu

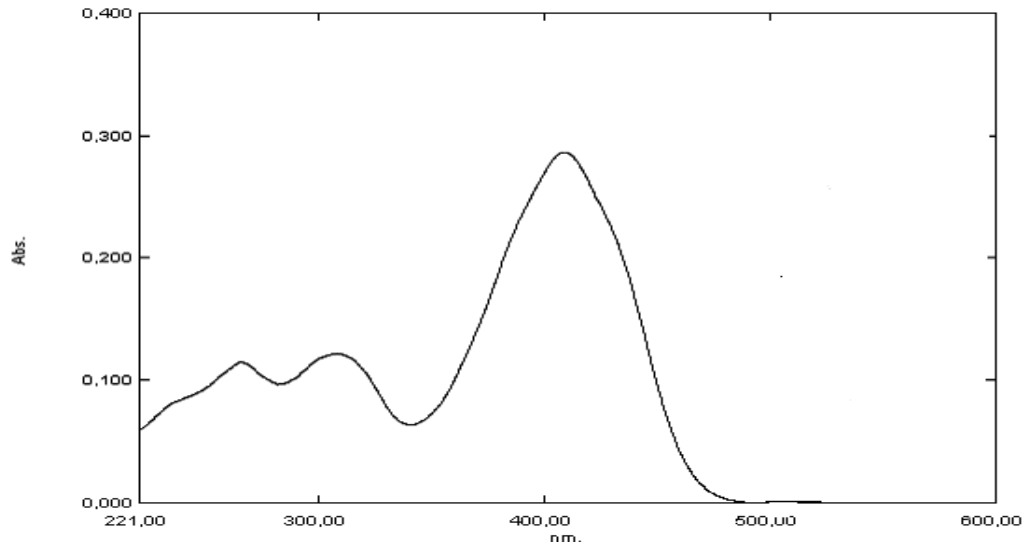
PTO-II



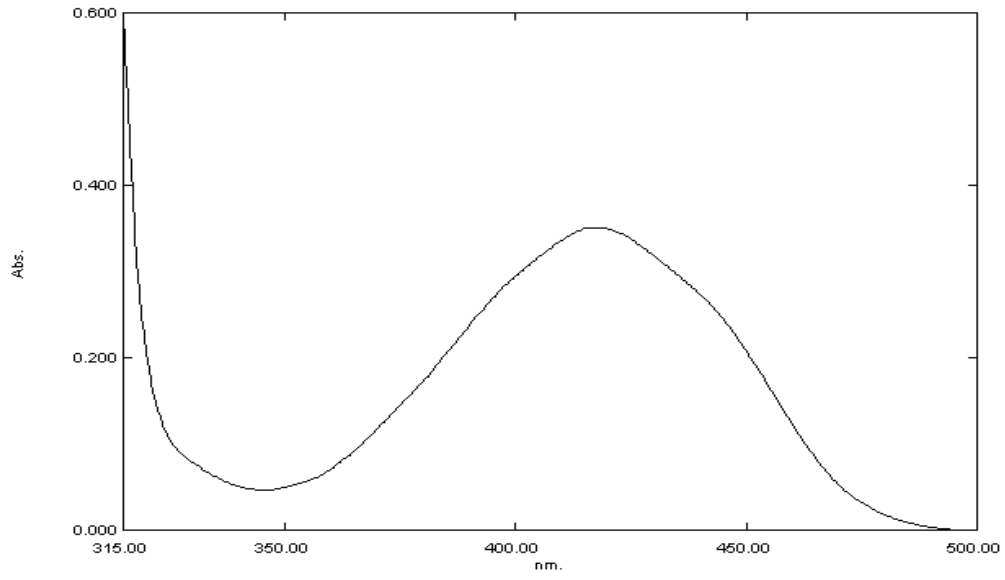
Şekil 3.19 PTO-II türevinin THF (tetrahidrofuran) içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu



Şekil 3.20 PTO-II türevinin DCM (diklorometan) içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu

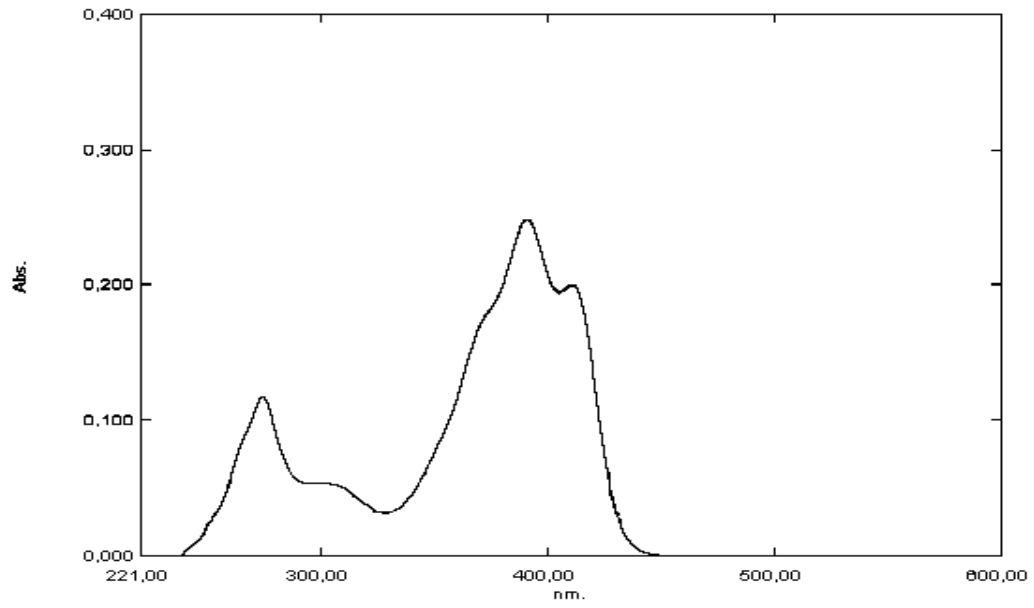
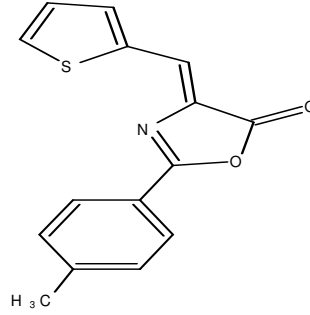


Şekil 3.21 PTO-II türevinin ACN (asetonitril) içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu

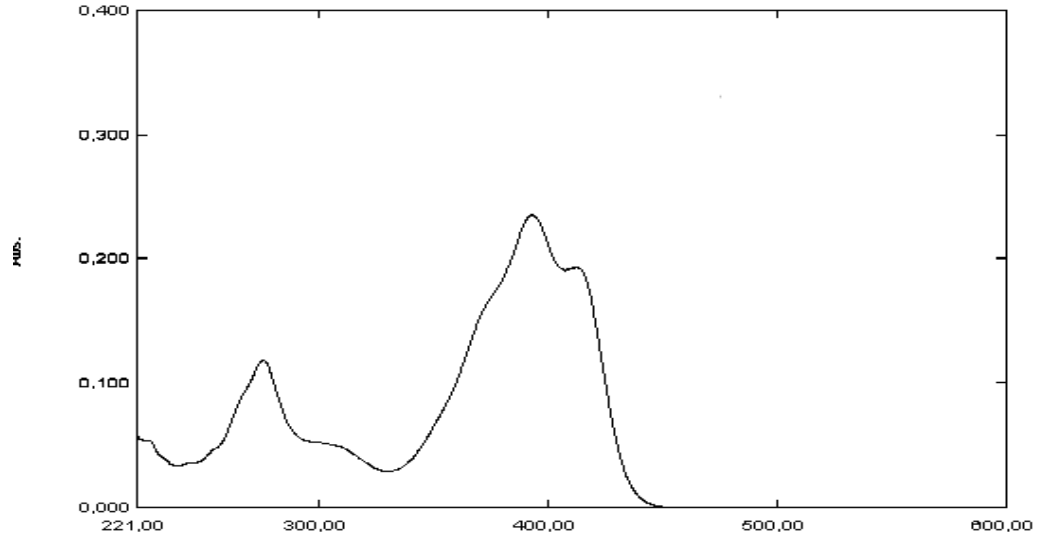


Şekil 3.22 PTO-II türevinin PVC(polivinilklorür) içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu

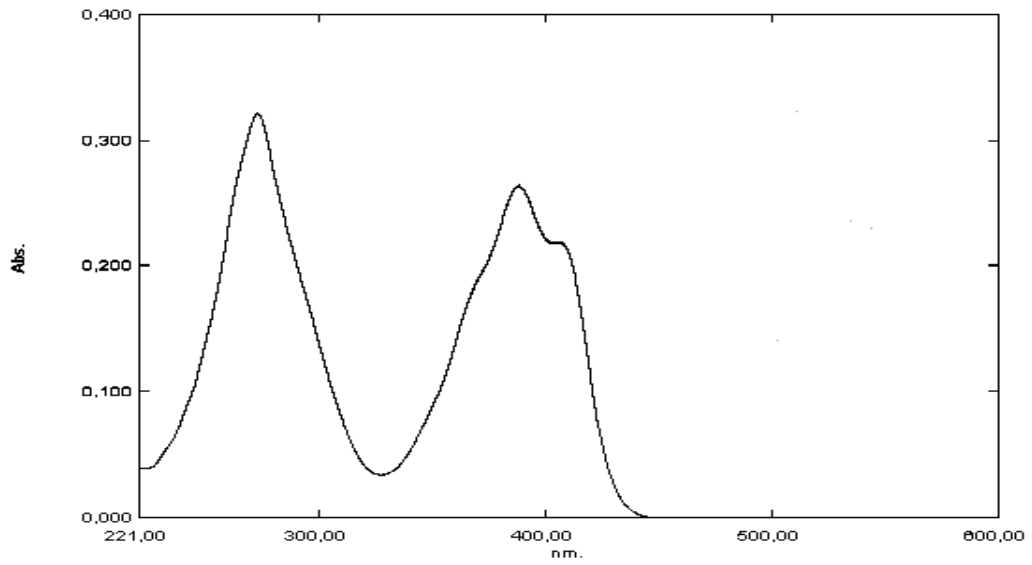
PTO-III



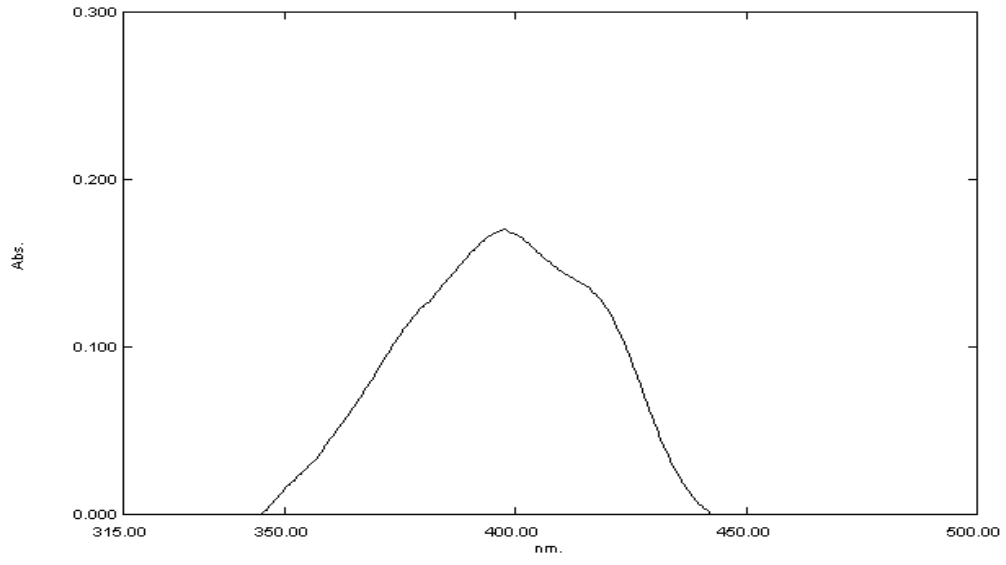
Şekil 3.23 PTO-III türevinin THF (tetrahidrofuran) içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu



Şekil 3.24 PTO-III türevinin DCM (diklorometan) içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu

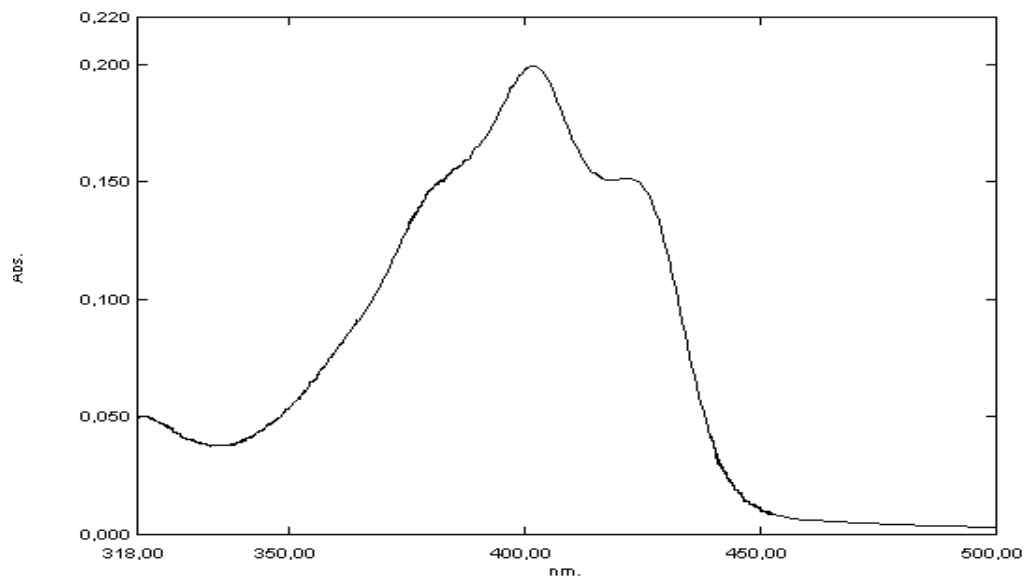
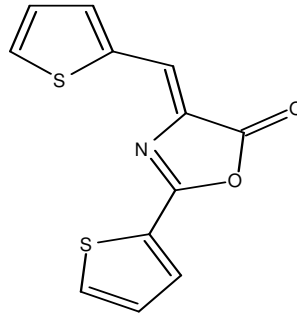


Şekil 3.25 PTO-III türevinin ACN (asetonitril) içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu

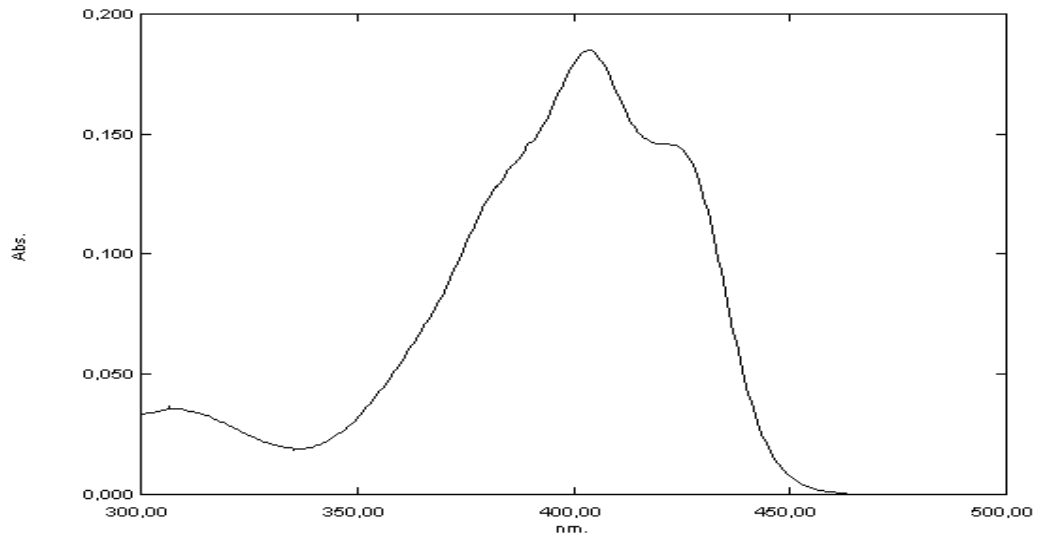


Şekil 3.26 PTO-III türevinin PVC(polivinilklorür) içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu

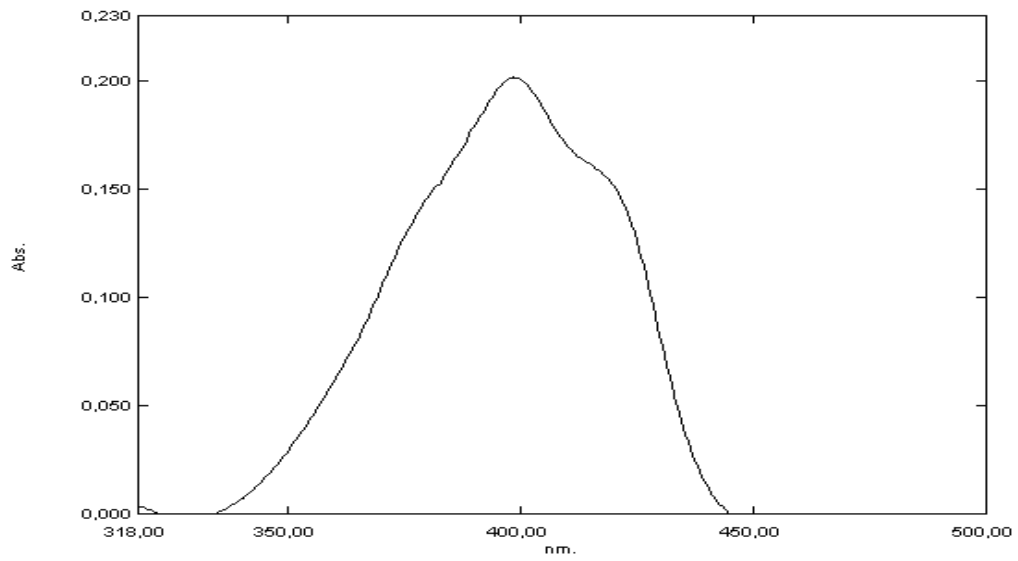
PTO-IV



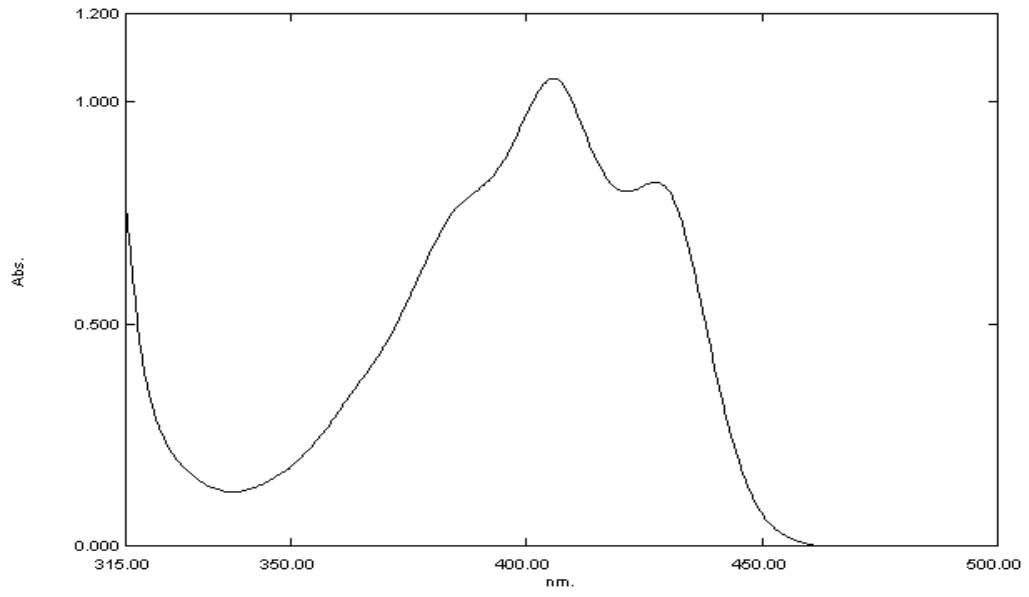
Şekil 3.27 PTO-IV türevinin THF(tetrahidrofuran) içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu



Şekil 3.28 PTO-IV türevinin DCM(diklorometan) içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu

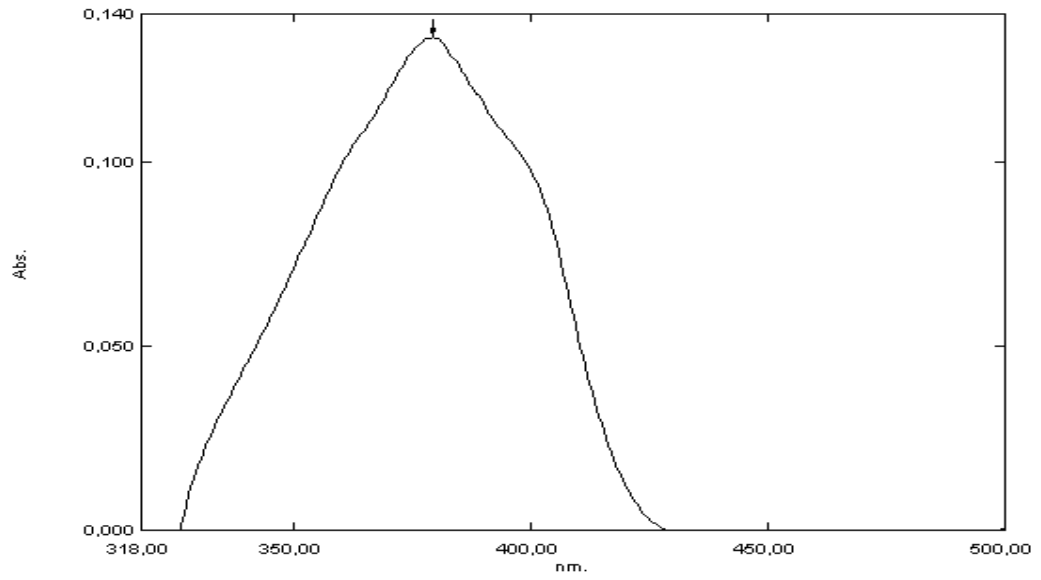
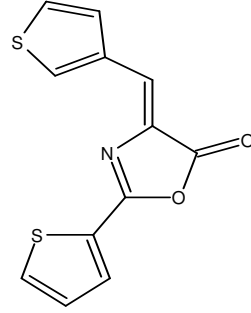


Şekil 3.29 PTO-IV türevinin ACN(asetonitril) içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu

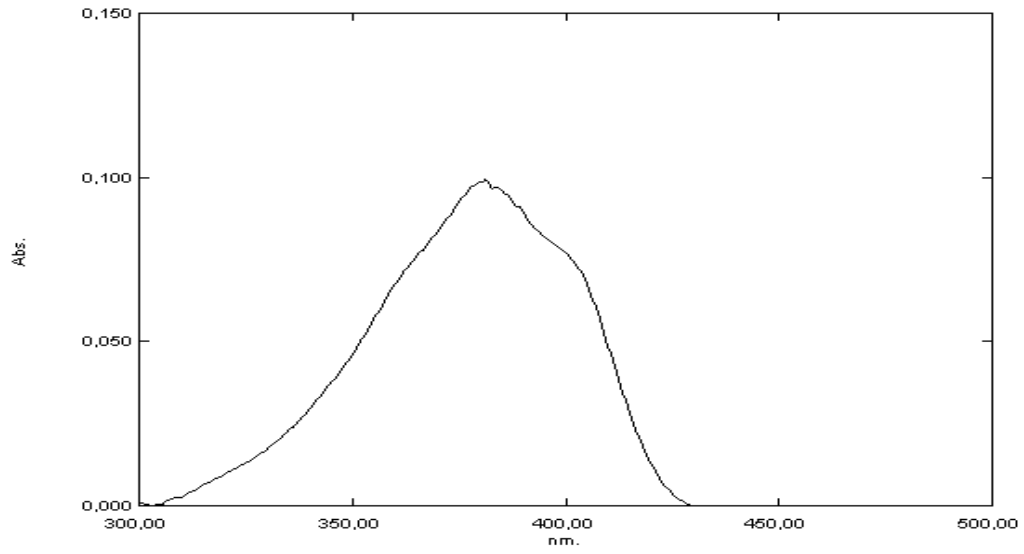


Şekil 3.30 PTO-IV türevinin PVC(polivinilklorür) içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu

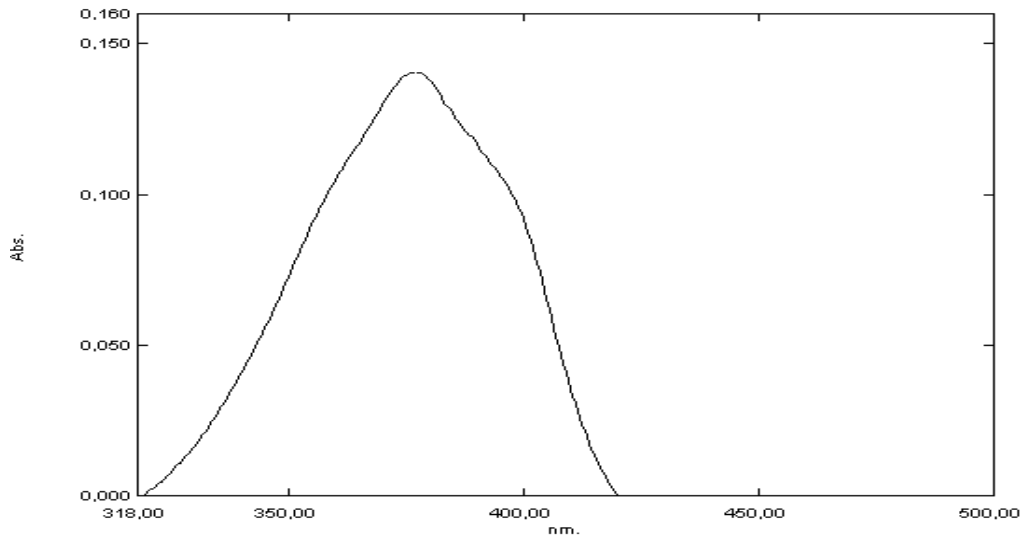
PTO-V



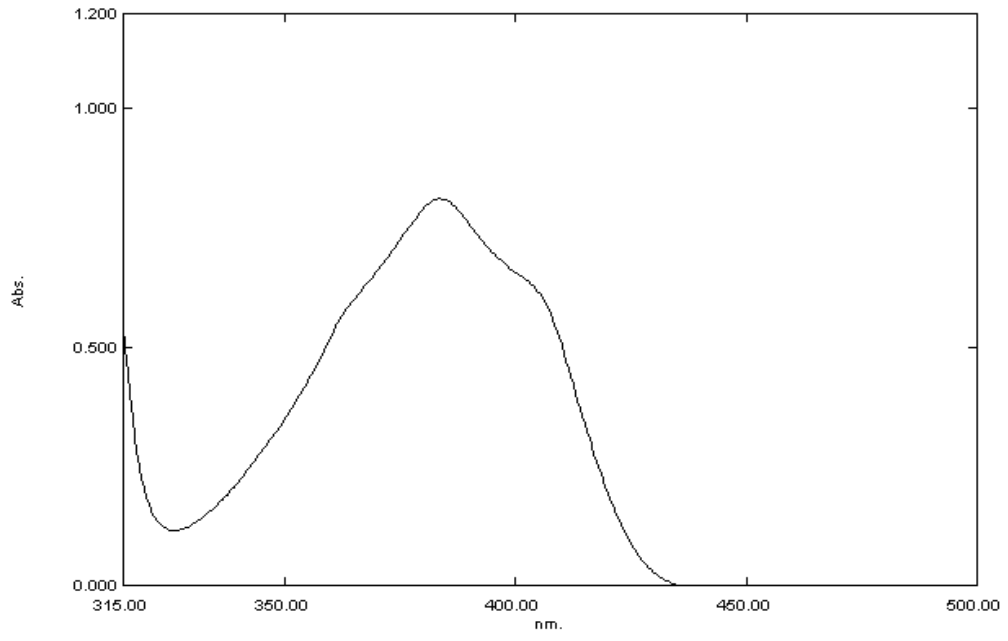
Şekil 3.31 PTO-V türevinin THF(tetrahidrofur) içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu



Şekil 3.32 PTO-V türevinin DCM(diklorometan) içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu

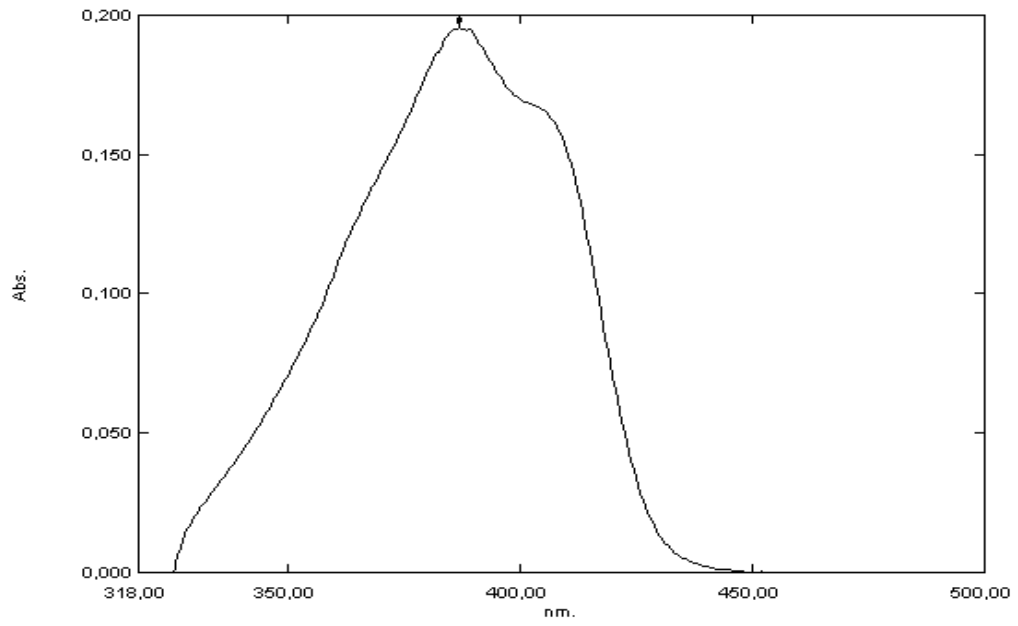
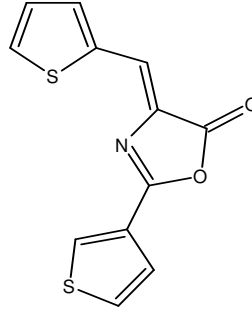


Şekil 3.33 PTO-V türevinin ACN(asetonitril) içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu

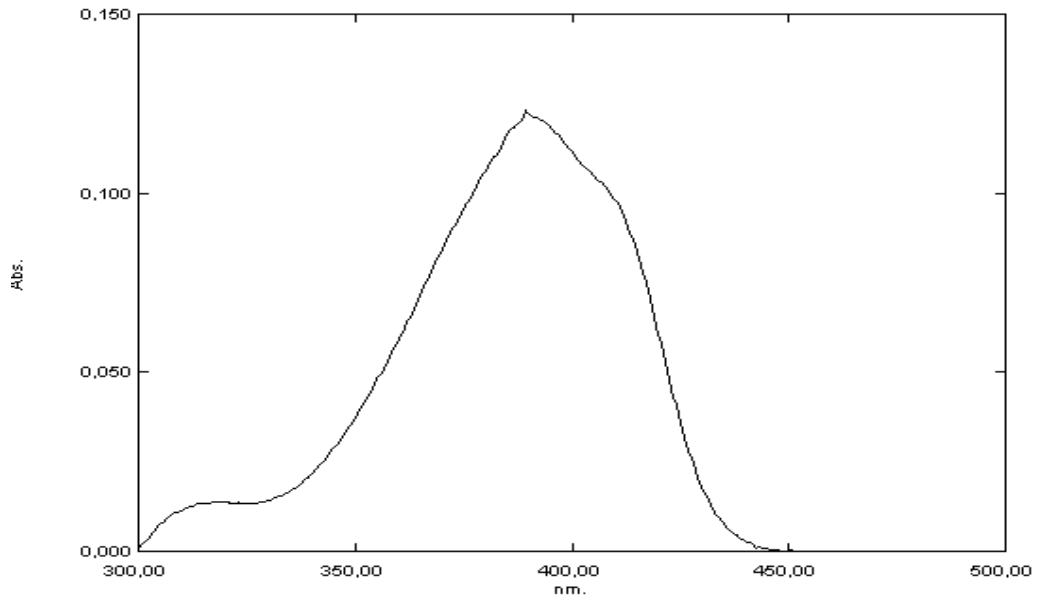


Şekil 3.34 PTO-V türevinin PVC(polivinilklörür) içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu

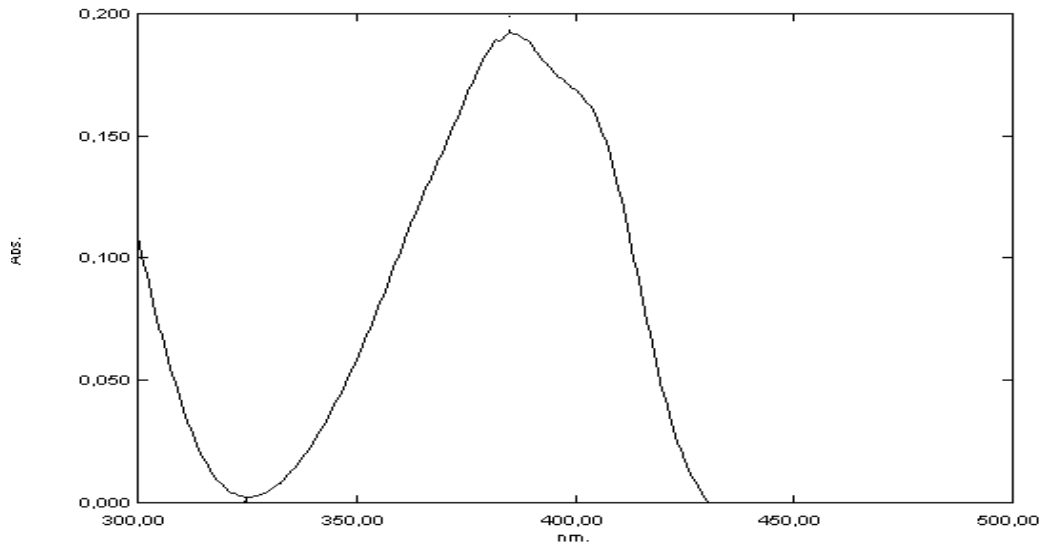
PTO-VI



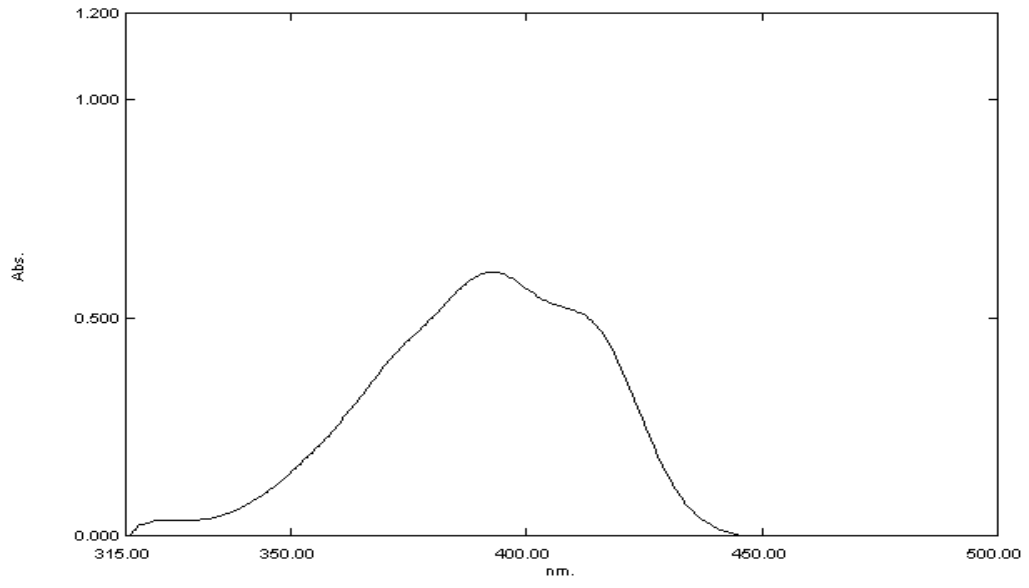
Şekil 3.35 PTO-VI türevinin THF(tetrahidrofuran) içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu



Şekil 3.36 PTO-VI türevinin DCM(diklorometan) içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu

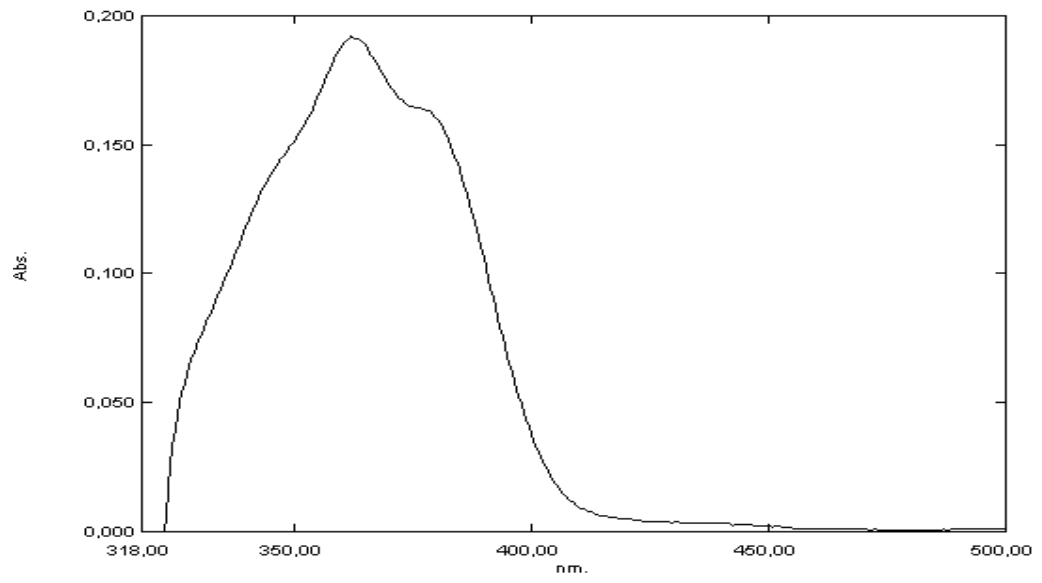
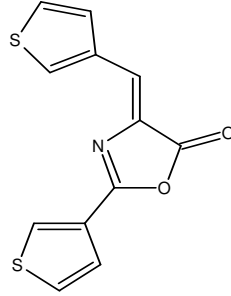


Şekil 3.37 PTO-VI türevinin ACN(asetonitril) içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu

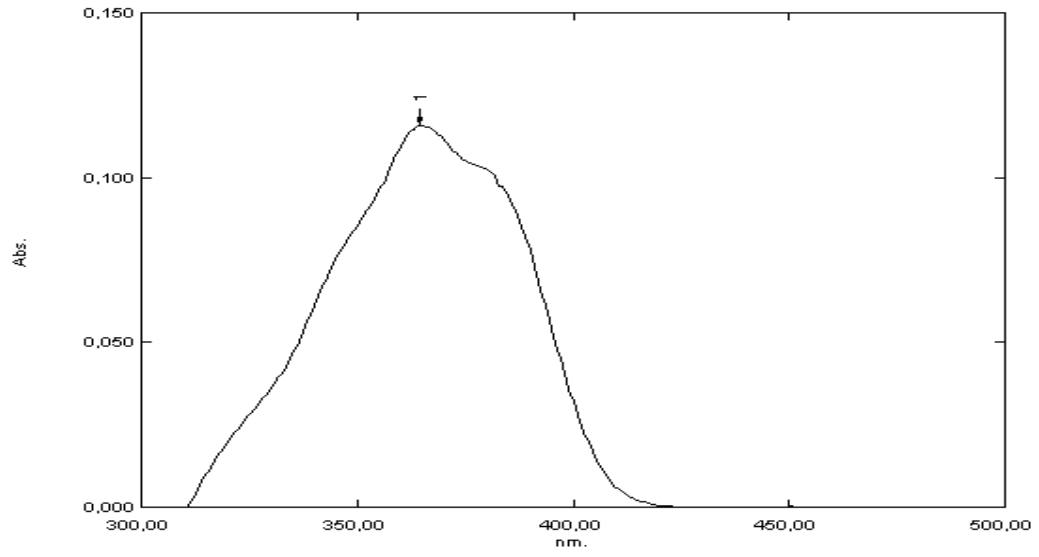


Şekil 3.38 PTO-VI türevinin PVC(polivinilklorür) içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu

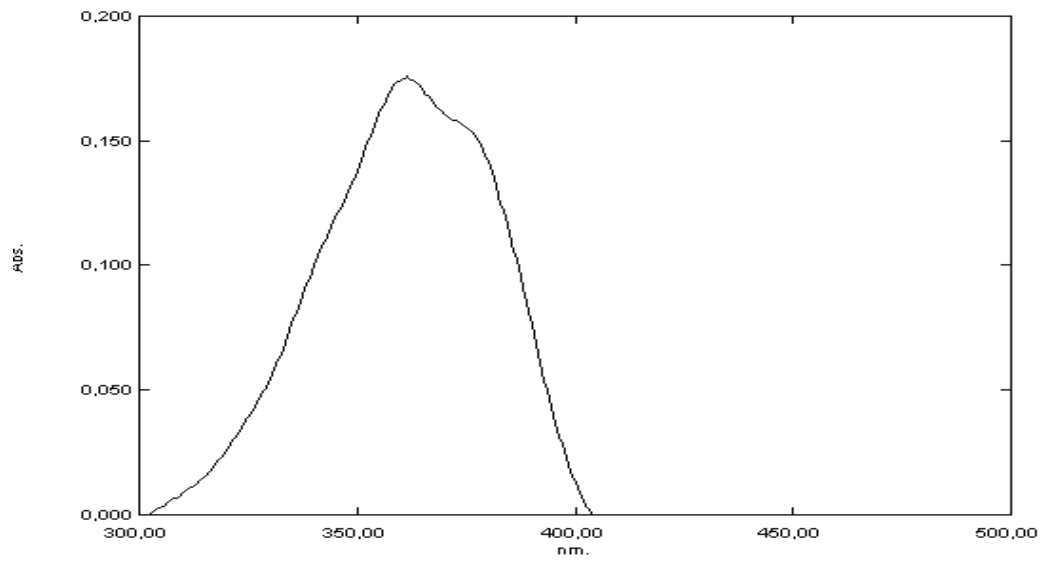
PTO-VII



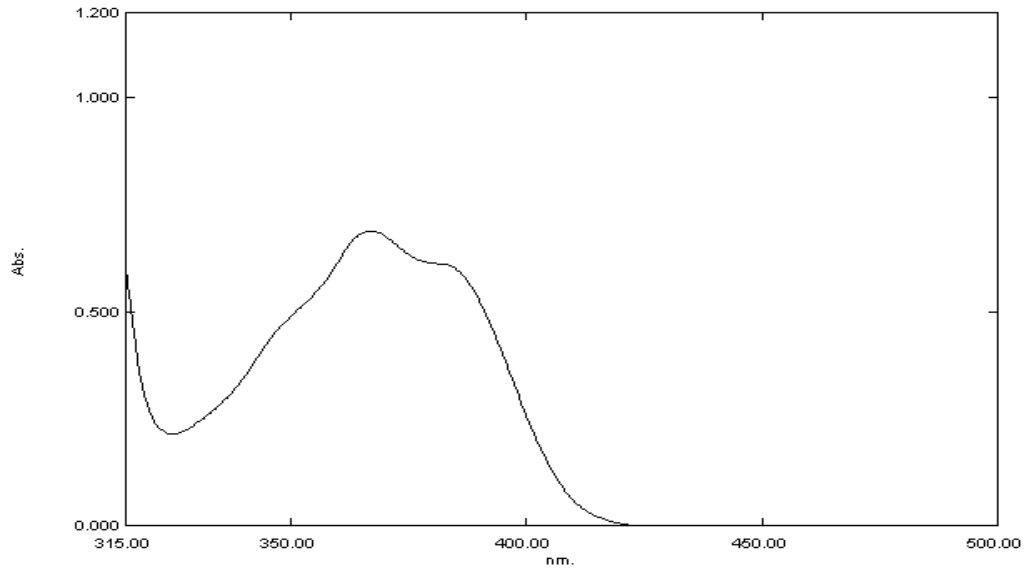
Şekil 3.39 PTO-VII türevinin THF(tetrahidrofuran) içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu



Şekil 3.40 PTO-VII türevinin DCM(diklorometan) içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu



Şekil 3.41 PTO-VII türevinin ACN(asetonitril) içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu



Şekil 3.42 PTO-VII türevinin PVC(polivinilklorür) içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu

Tablo 3.5.a Sentezlenen oksazolon-5-on türevlerinin THF çözücü fazındaki spektroskopik verileri ve foto fiziksel parametreler

THF içerisinde					
	$\Lambda_{\max}^{\text{uyarma}}$ (nm)	$\Lambda_{\max}^{\text{f}}$ (nm)	$\Delta\lambda$ (nm)	$\Lambda_{\max}^{\text{ex}}$ (nm)	Es (kcalmol-1)
PTO-I	390	438	48	390	72,9
PTO-II	420	530	110	419	68,8
PTO-III	410	465	55	410	73,0
PTO-IV	402	528	126	470	70,969
PTO-V	380	436	56	385	75
PTO-VI	387	-	-	-	75
PTO-VII	362	413	51	357,8	78,729

Tablo 3.5.b Sentezlenen oksazolon-5-on türevlerinin ACN çözücü fazındaki spektroskopik verileri ve foto fiziksel parametreler

ACN içerisinde					
	$\Lambda_{\max}^{\text{uyarma}}$ (nm)	$\Lambda_{\max}^{\text{f}}$ (nm)	$\Delta\lambda$ (nm)	$\Lambda_{\max}^{\text{ex}}$ (nm)	Es (kcalmol-1)
PTO-I	387	458	71	401	73,6
PTO-II	420	583	163	418	69,6
PTO-III	410	465	55	407	73,4
PTO-IV	398	451	53	398	71,6
PTO-V	376	438	62	376	75,7
PTO-VI	385	437	52	387	74,02
PTO-VII	362	412	50	367	78,729

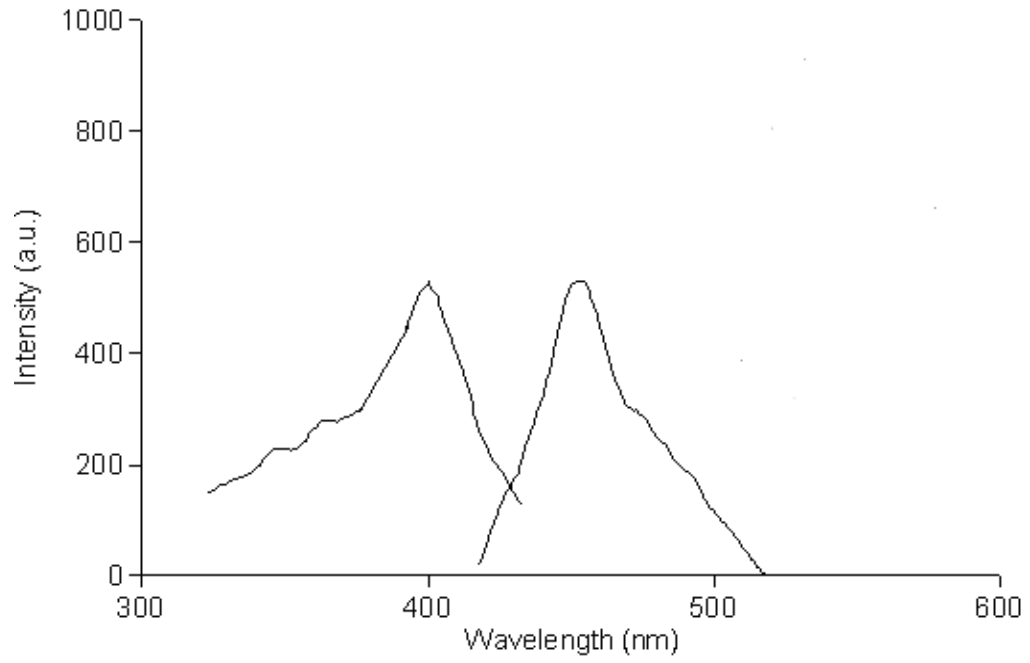
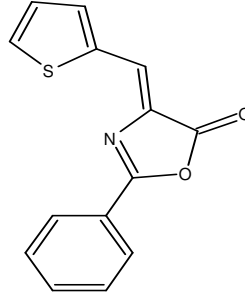
Tablo 3.5.c Sentezlenen oksazolon-5-on türevlerinin DCM çözücü fazındaki spektroskopik verileri ve foto fiziksel parametreler

DCM içerisinde					
	$\Lambda_{\max}^{\text{uyarma}}$ (nm)	Λ_{\max}^f (nm)	$\Delta\lambda$ (nm)	$\Lambda_{\max}^{\text{ex}}$ (nm)	Es (kcalmol-1)
PTO-I	392	452	60	390	73,6
PTO-II	420	538	118	439	68,5
PTO-III	410	465	55	407	72,5
PTO-IV	403	553	150	406	70,7
PTO-V	380	444	64	385	75
PTO-VI	390	442	52	-	73,076
PTO-VII	364	410	46	364	78,296

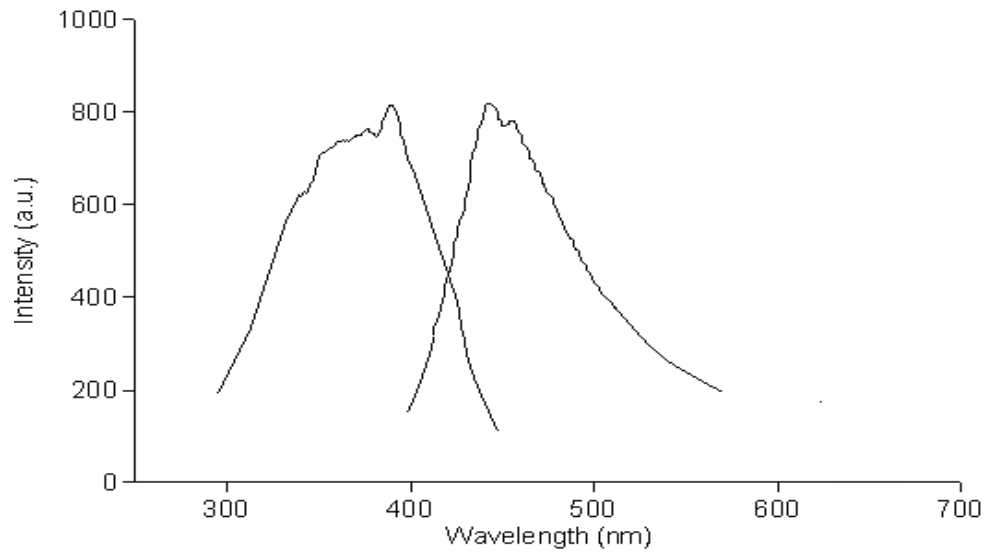
Tablo 3.5.d Sentezlenen oksazolon-5-on türevlerinin PVC film fazındaki spektroskopik verileri ve foto fiziksel parametreler

PVC içerisinde					
	$\Lambda_{\max}^{\text{uyarma}}$ (nm)	Λ_{\max}^f (nm)	$\Delta\lambda$ (nm)	$\Lambda_{\max}^{\text{ex}}$ (nm)	Es (kcalmol-1)
PTO-I	379	423	44	-	75,276
PTO-II	417	518	101	-	68,345
PTO-III	398	448	50	-	71,608
PTO-IV	405	468	63	-	70,370
PTO-V	383	449	66	-	74,412
PTO-VI	392	453	61	-	72,704
PTO-VII	379	423	44	-	75,276

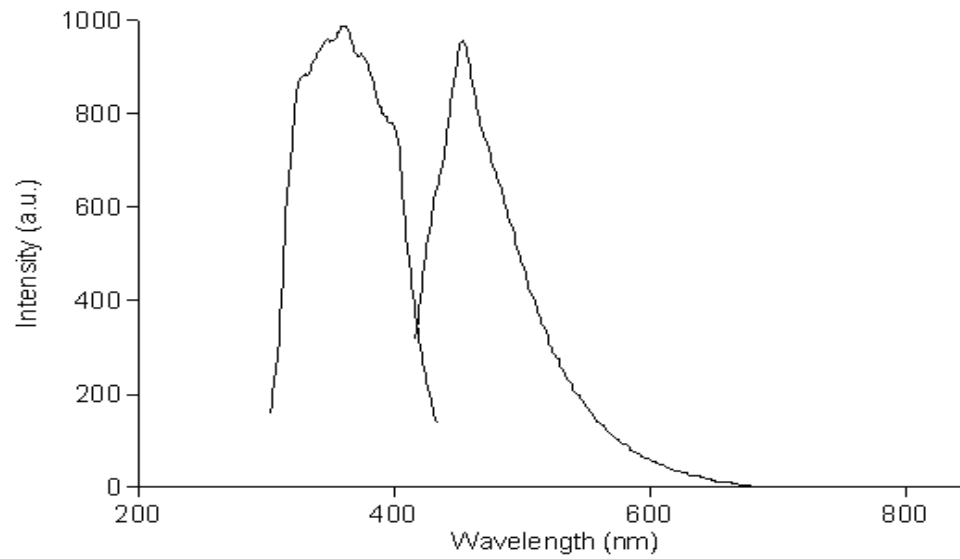
PTO-I



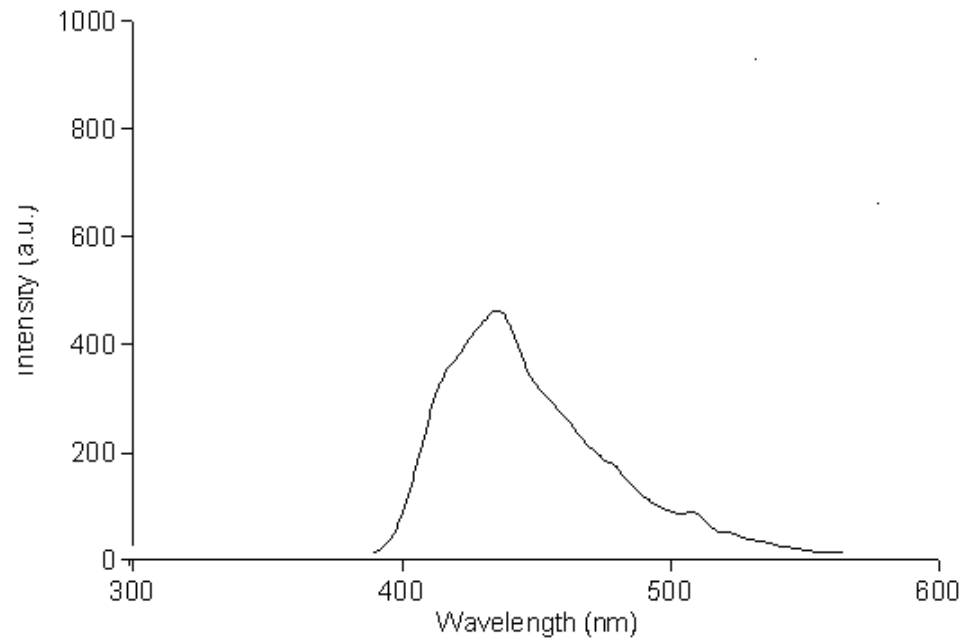
Şekil 3.43 PTO-I türevinin asetonitril (ACN) içerisinde alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu



Şekil 3.44 PTO-I türevinin diklometan (DCM) içerisinde alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu

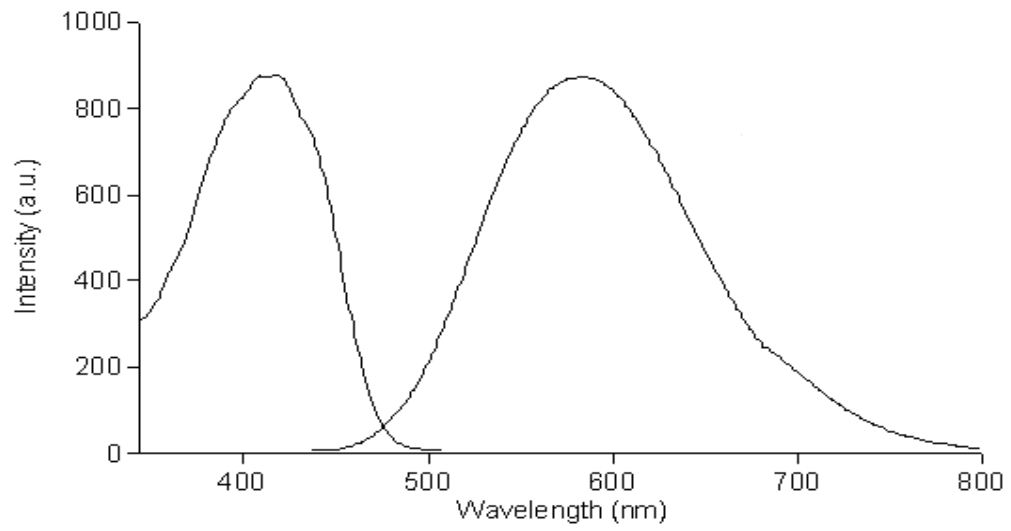
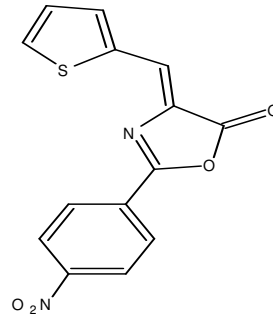


Şekil 3.45 PTO-I türevinin tetrahidrofur (THF) içerisinde alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu

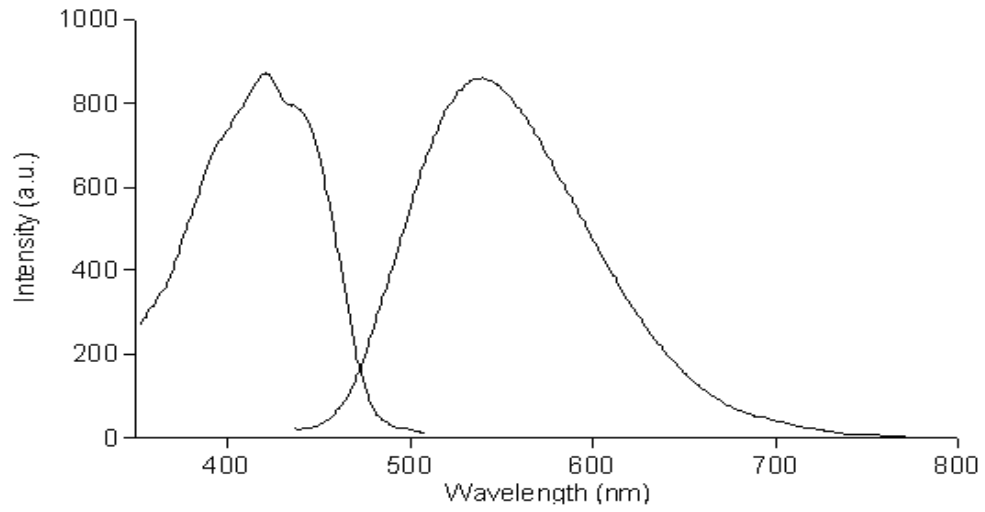


Şekil 3.46 PTO-I türevinin polivinilklorür (PVC) içerisinde alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu

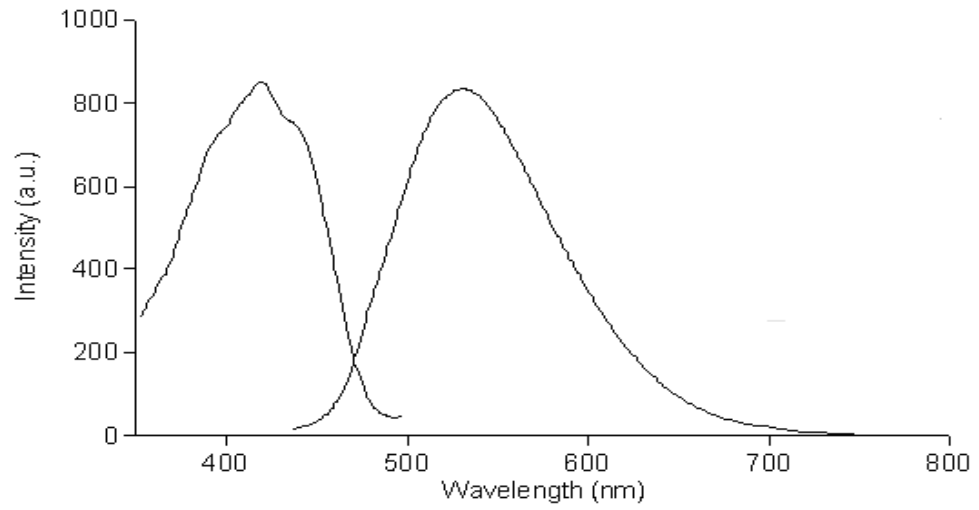
PTO-II



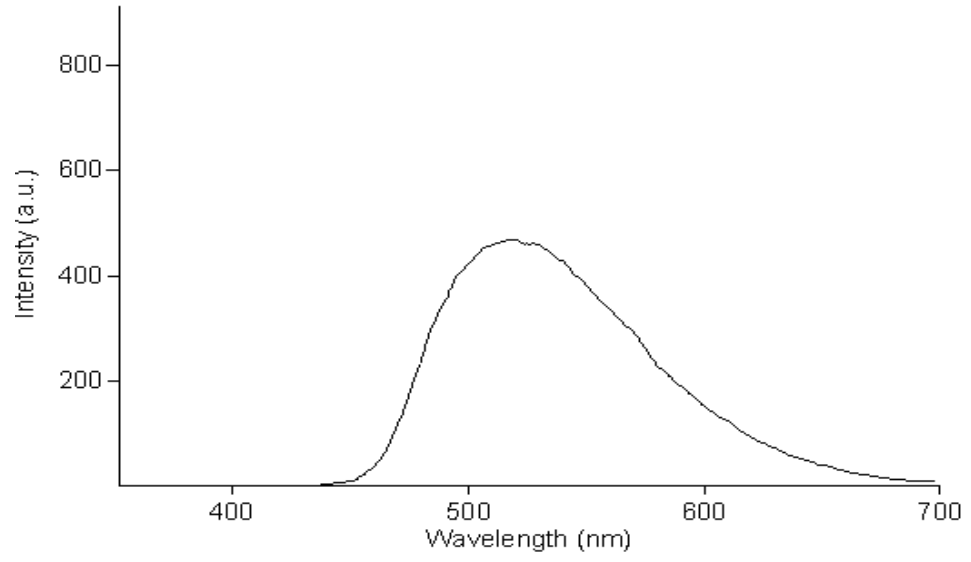
Şekil 3.47 PTO-II türevinin asetonitril (ACN) içerisinde alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu



Şekil 3.48 PTO-II türevinin diklrometan(DCM) içerisinde alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu

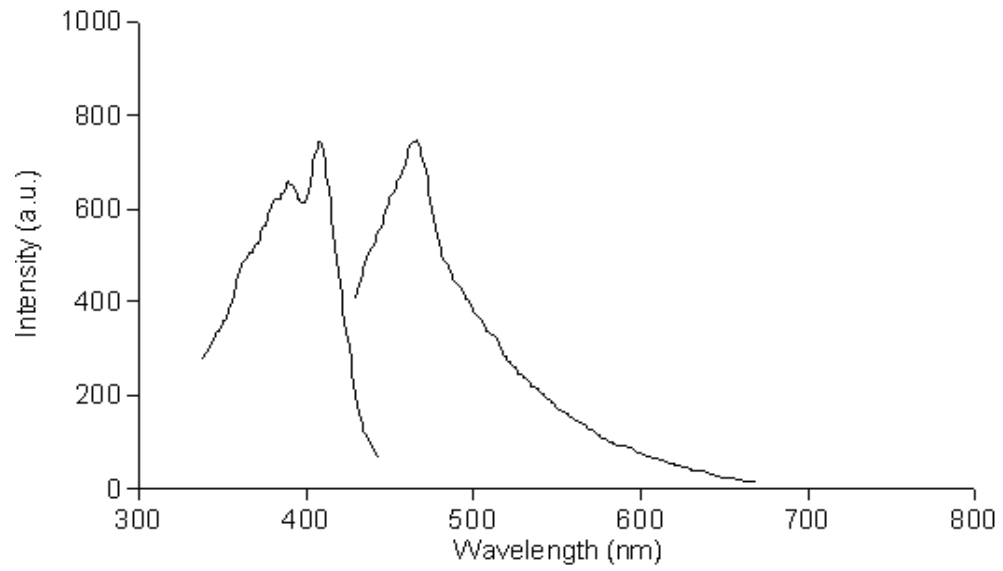
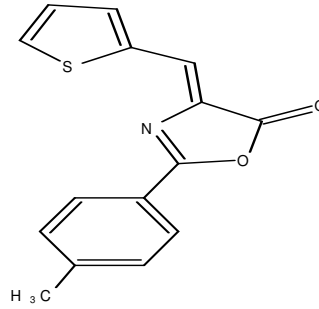


Şekil 3.49 PTO-II türevinin tetrahidrofuran (THF) içerisinde alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu

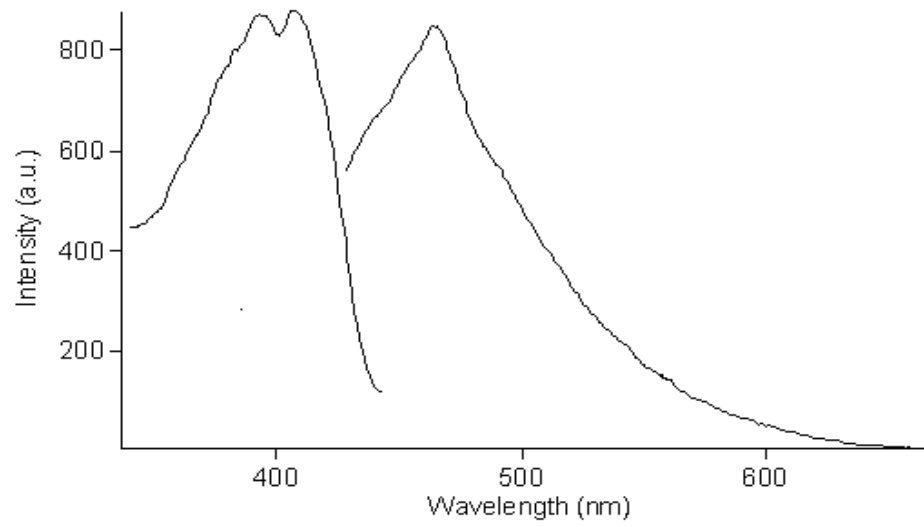


Şekil 3.50 PTO-II türevinin polivinilklorür (PVC) içerisinde alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu

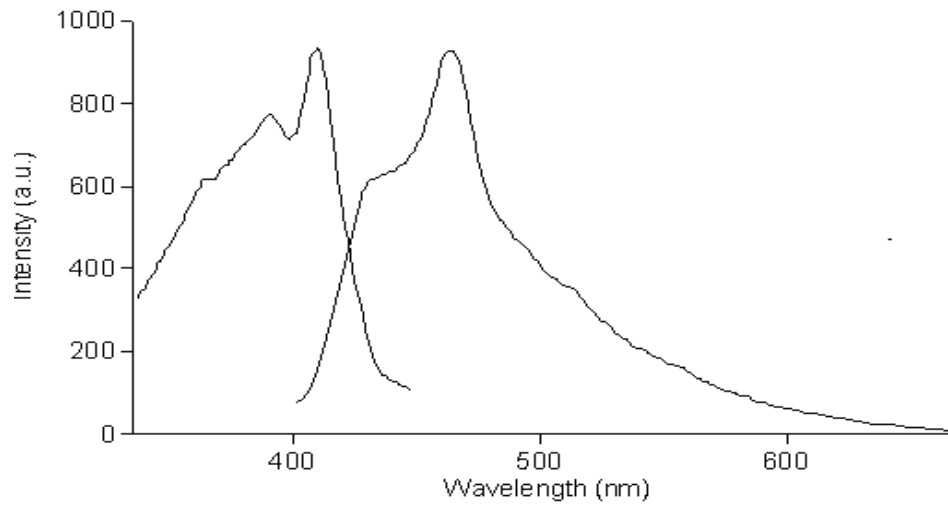
PTO-III



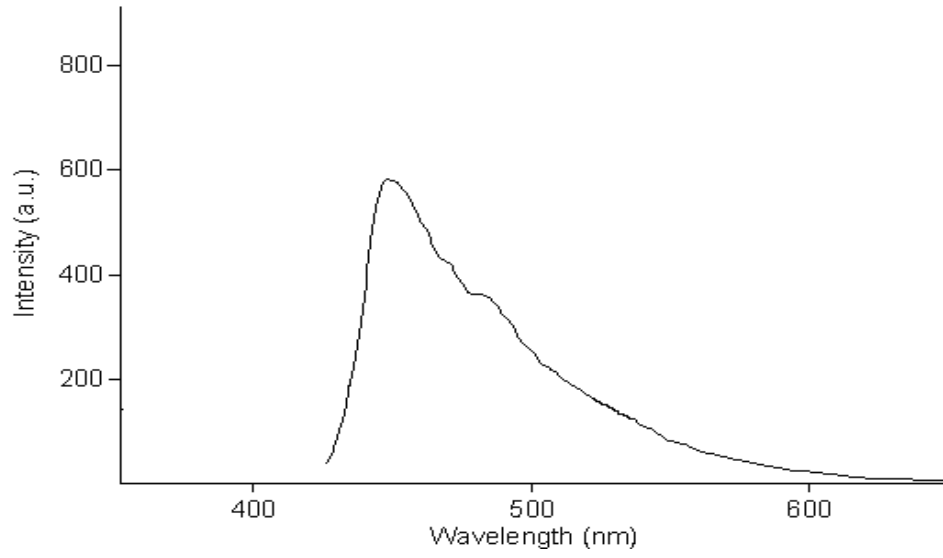
Şekil 3.51 PTO-III türevinin asetonitril(ACN) içerisinde alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu



Şekil 3.52 PTO-III türevinin diklrometan (DCM) içerisinde alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu

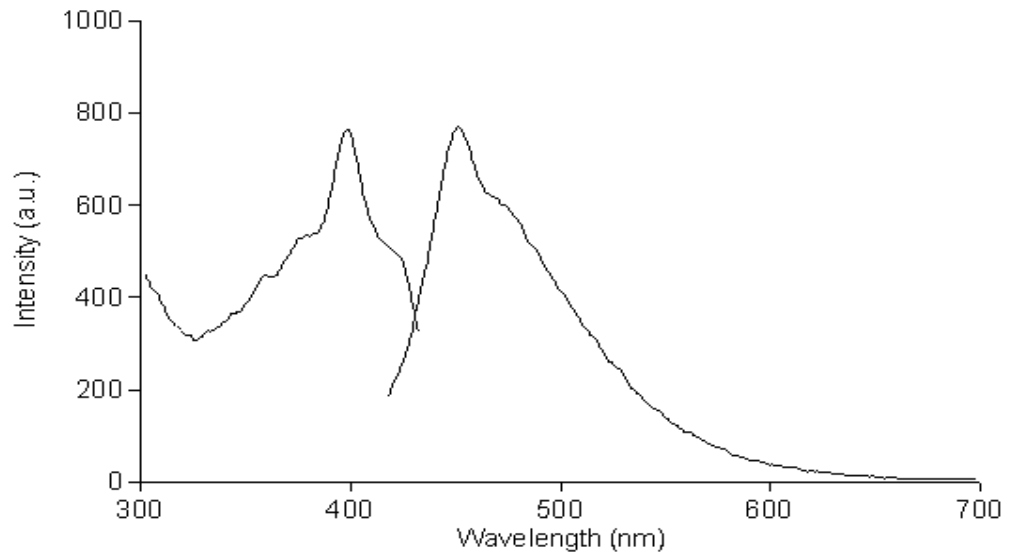
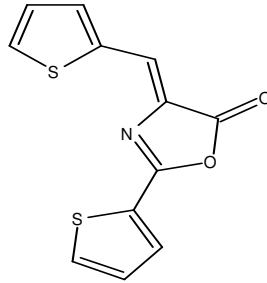


Şekil 3.53 PTO-III türevinin tetrahidrofuran(THF) içerisinde alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu

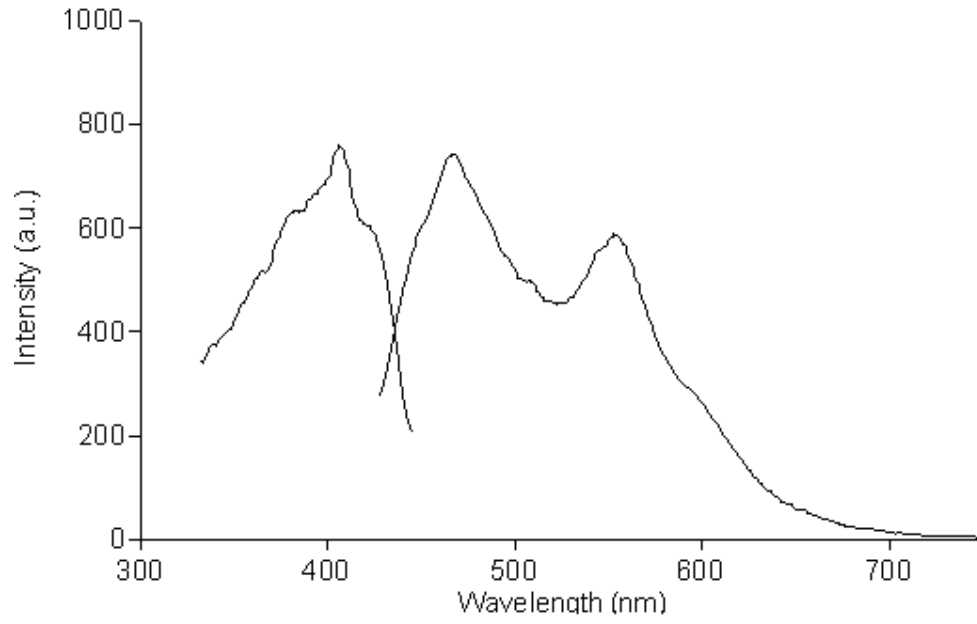


Şekil 3.54 PTO-III türevinin polivinilklorür(PVC) içerisinde alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu

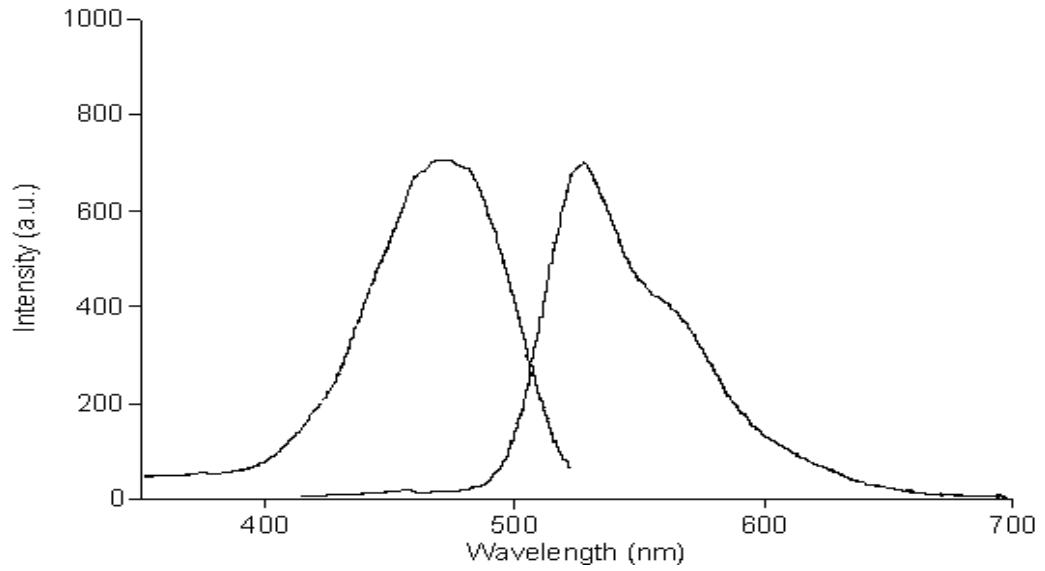
PTO-IV



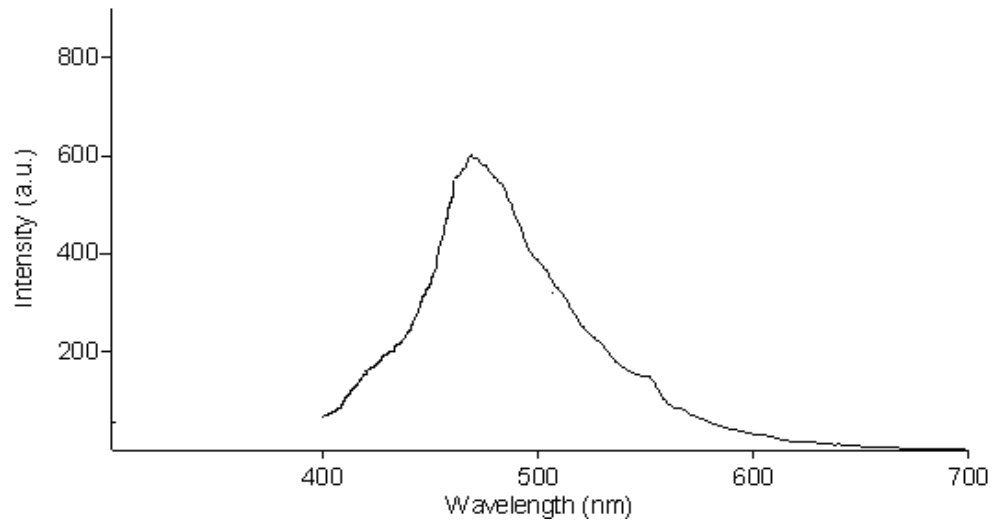
Şekil 3.55 PTO-IV türevinin asetonitril (ACN) içerisinde alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu



Şekil 3.56 PTO-IV türevinin diklrometan(DCM) içerisinde alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu

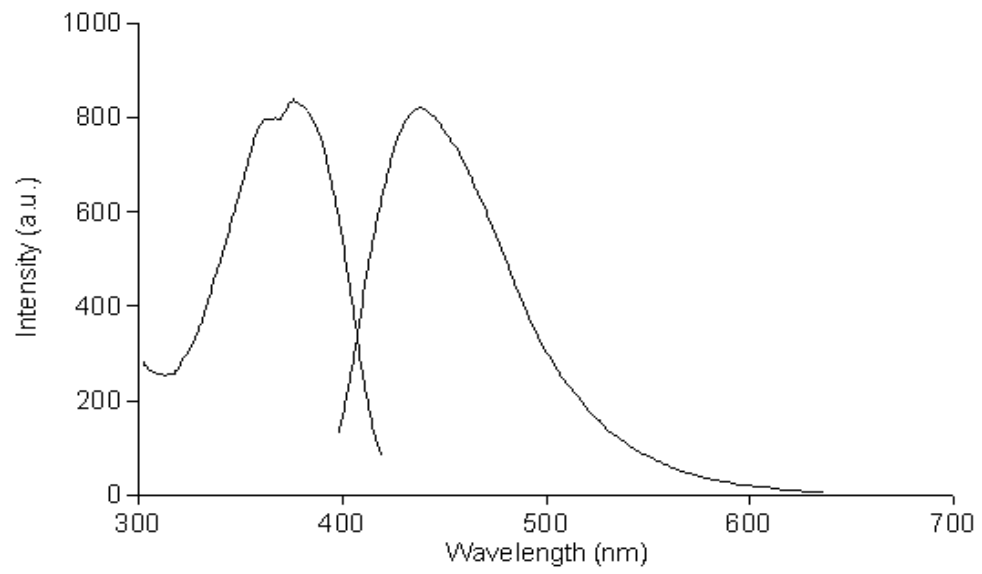
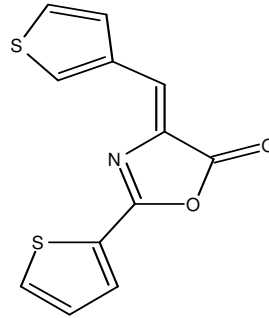


Şekil 3.57 PTO-IV türevinin tetrahidrofuran(THF) içerisinde alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu

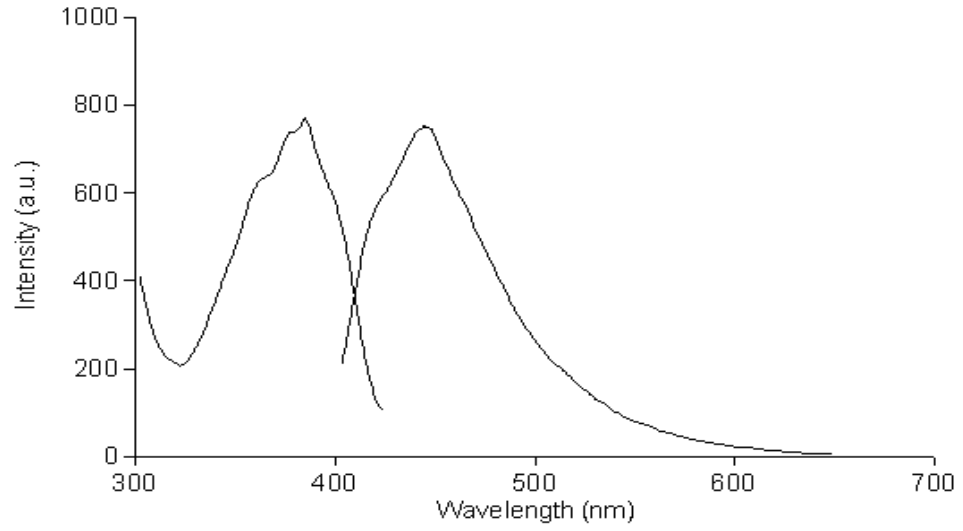


Şekil 3.58 PTO-IV türevinin polivinilklorür(PVC) içerisinde alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu

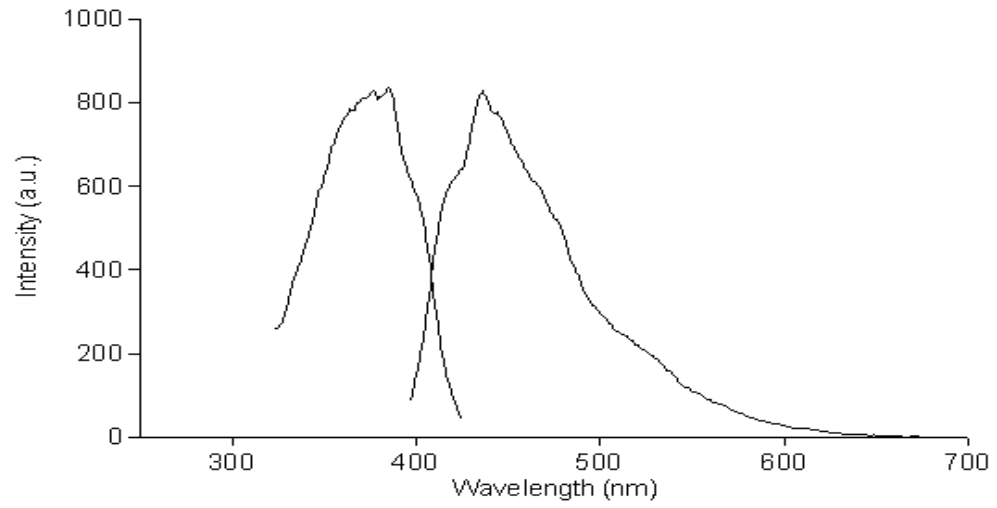
PTO-V



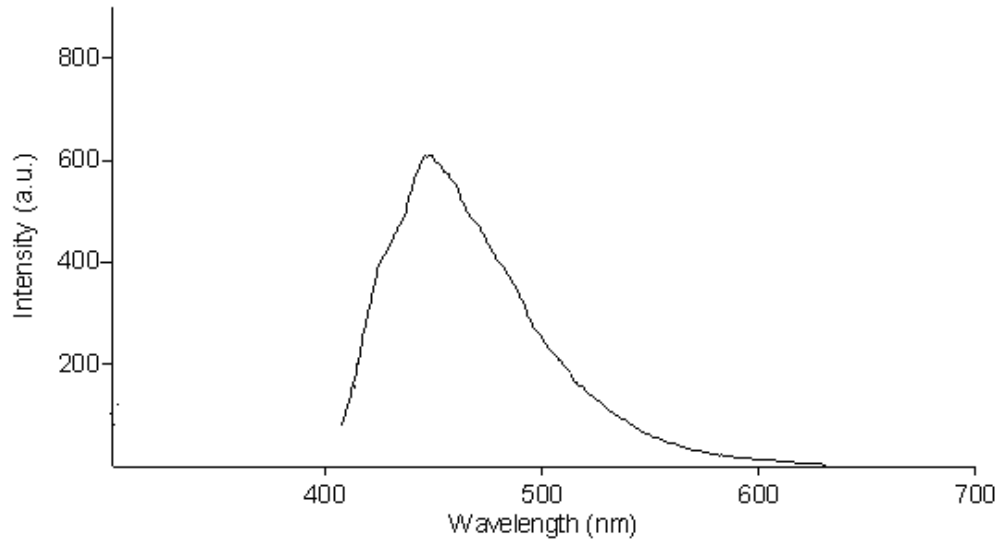
Şekil 3.59 PTO-V türevinin asetonitril (ACN) içerisinde alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu



Şekil 3.60 PTO-V türevinin diklrometan (DCM) içerisinde alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu

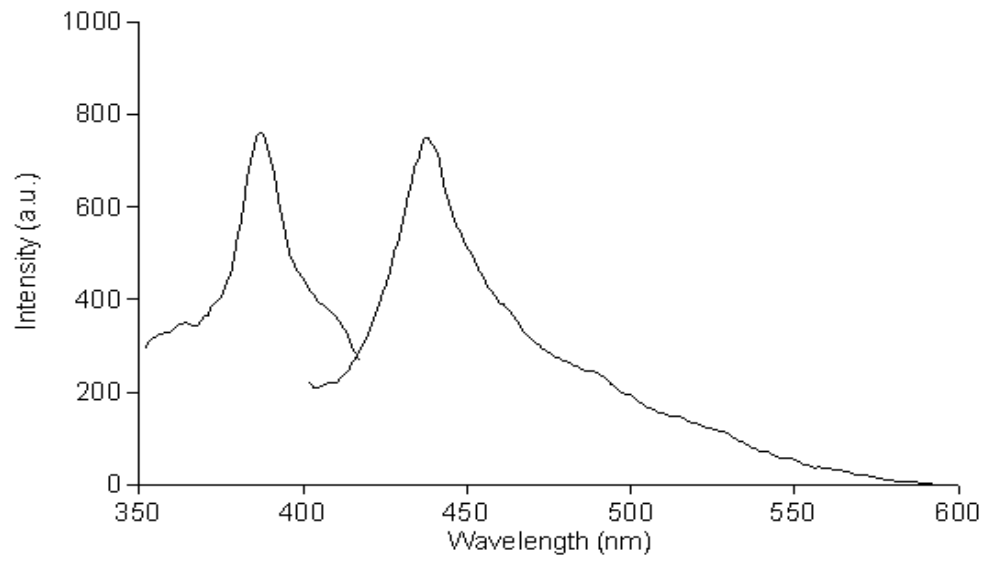
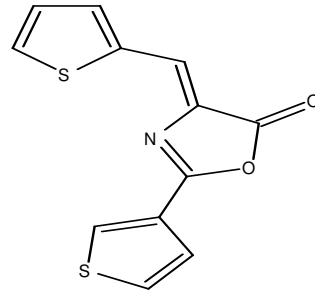


Şekil 3.61 PTO-V türevinin tetrahidrofuran(THF) içerisinde alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu

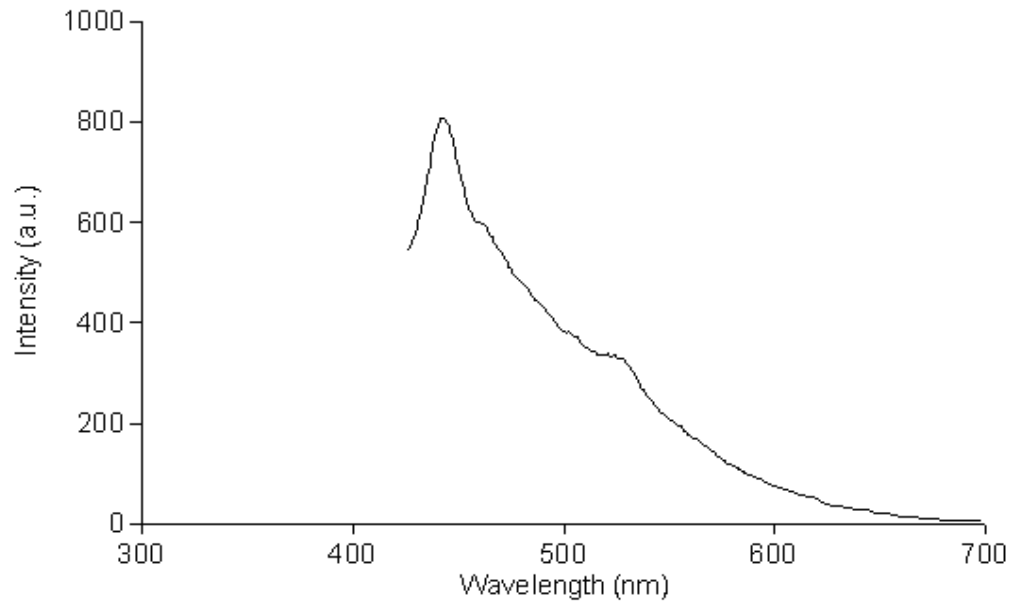


Şekil 3.62 PTO-V türevinin polivinilklorür(PVC) içerisinde alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu

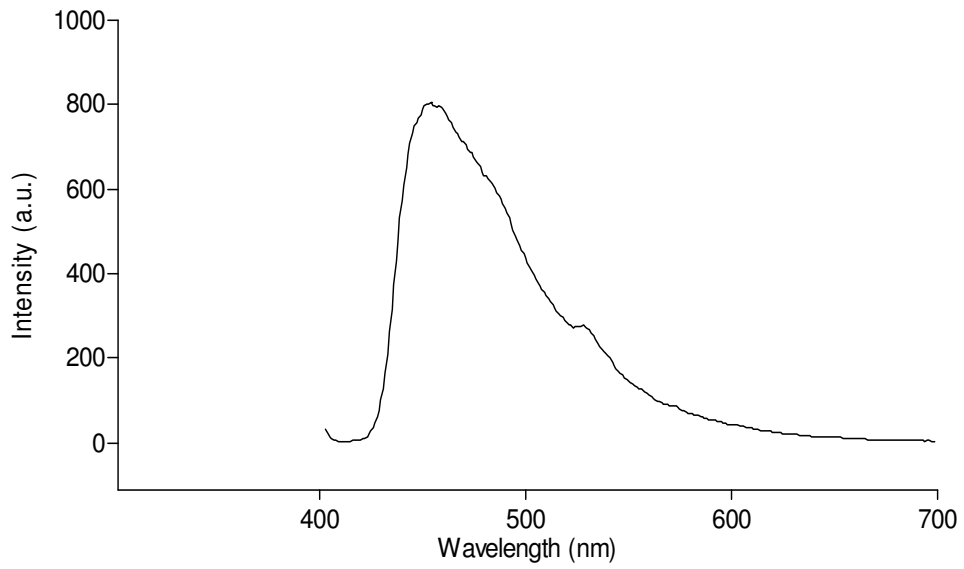
PTO-VI



Şekil 3.63 PTO-VI türevinin asetonitril(ACN) içerisinde alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu

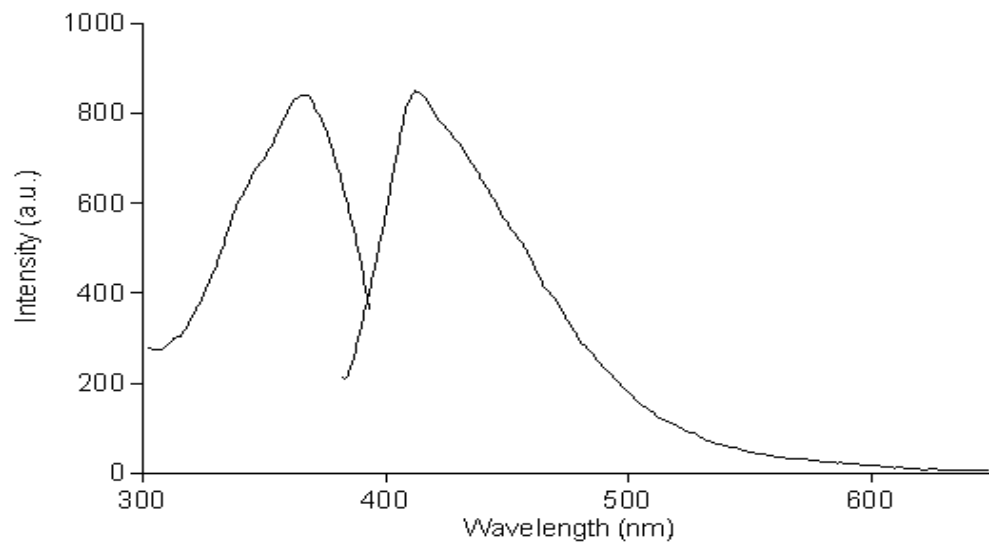
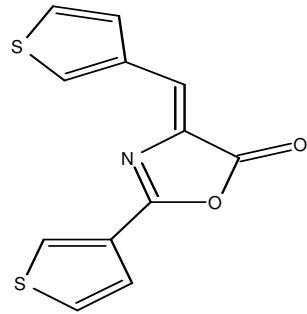


Şekil 3.64 PTO-VI türevinin diklometan(DCM) içerisinde alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu

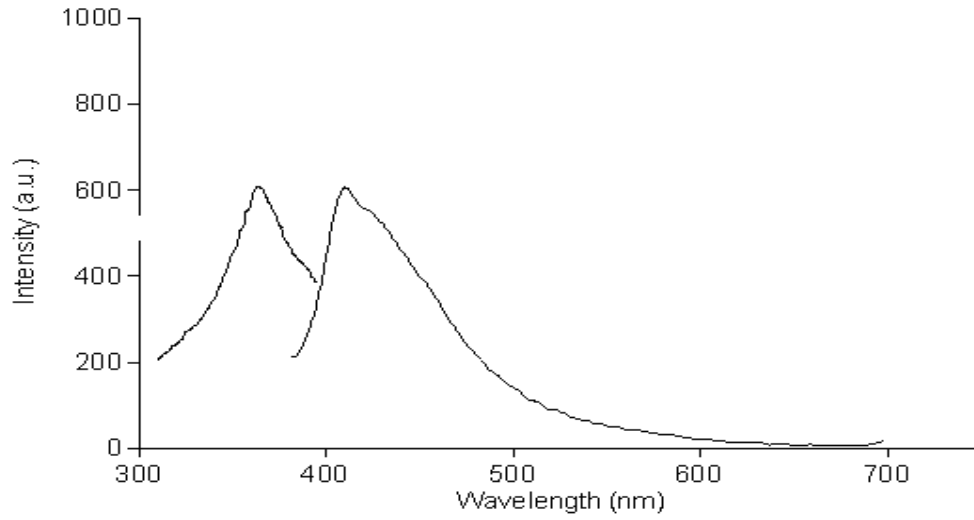


Şekil 3.65 PTO-VI türevinin polivinilklorür(PVC) içerisinde alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu

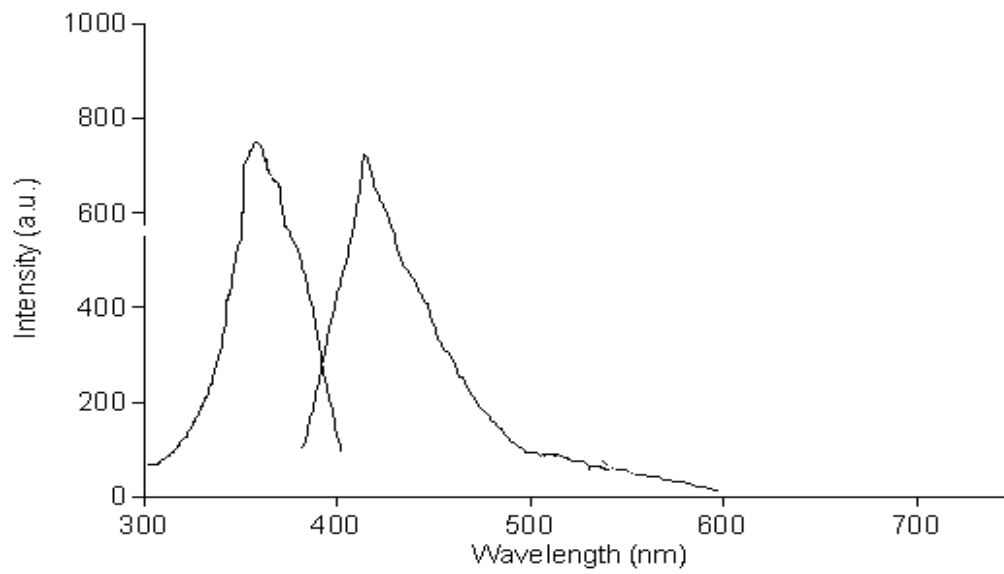
PTO-VII



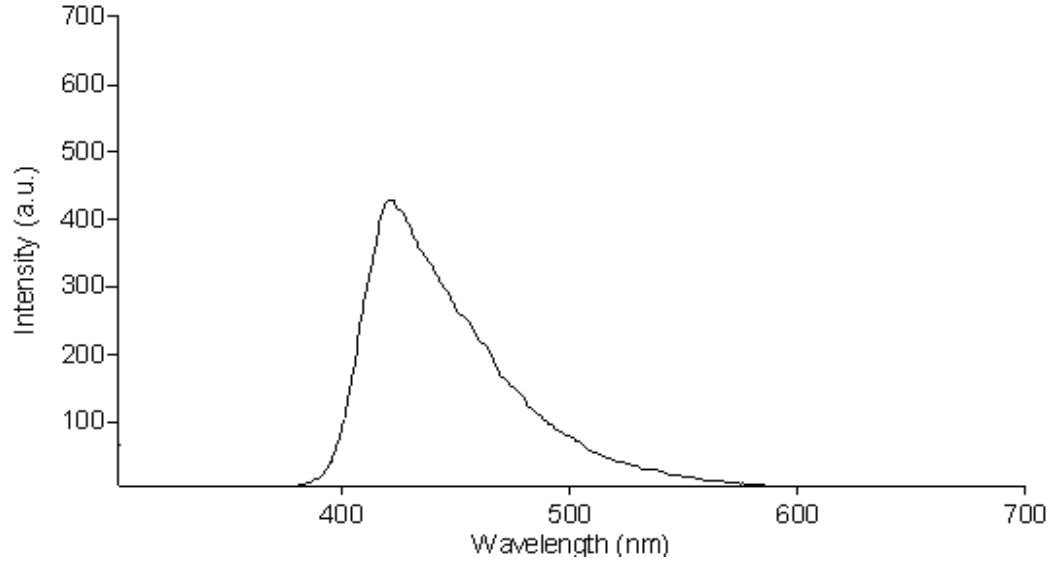
Şekil 3.66 PTO-VII türevinin asetonitril(ACN) içerisinde alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu



Şekil 3.67 PTO-VII türevinin diklrometan(DCM) içerisinde alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu



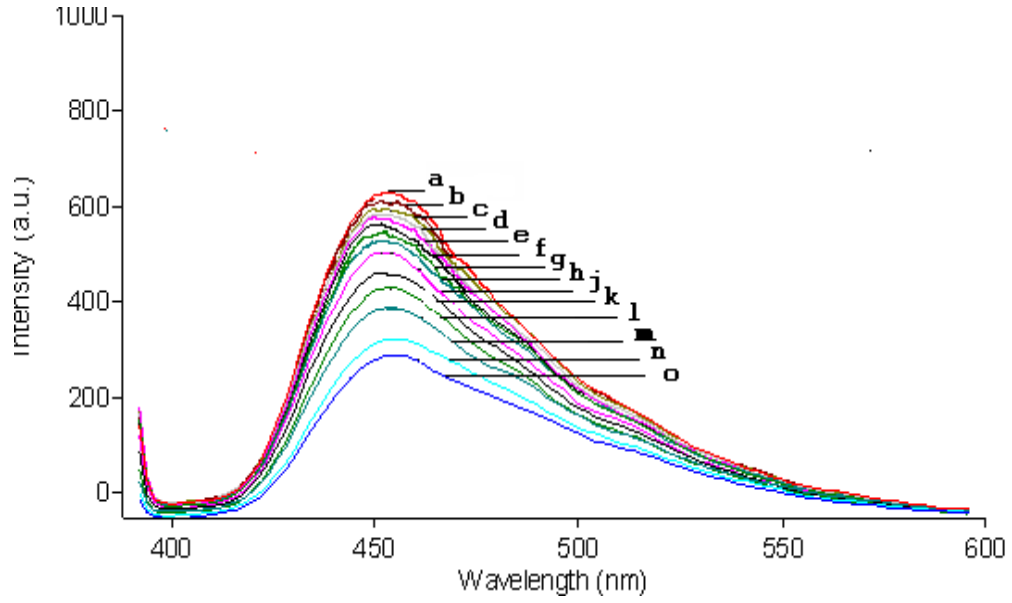
Şekil 3.68 PTO-VII türevinin tetrahidrofuran(THF) içerisinde alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu



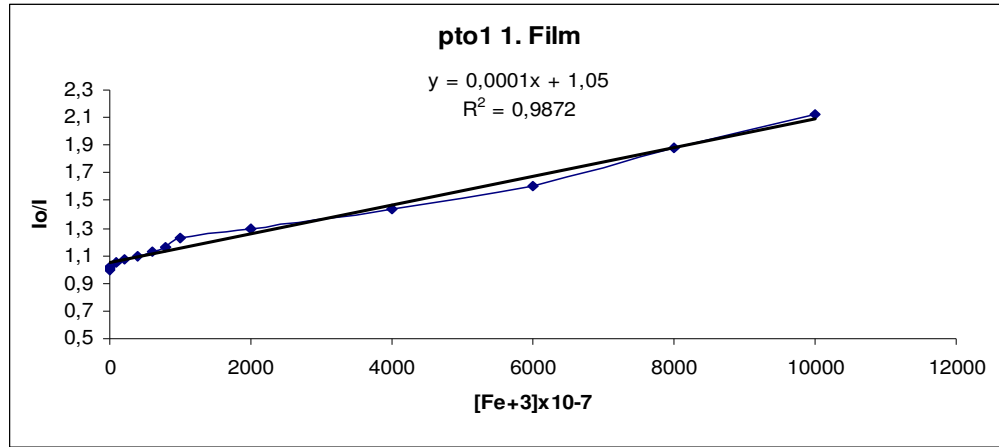
Şekil 3.69 PTO-VII türevinin polivinilklorür(PVC) içerisinde alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu

Tablo 3.6 PVC filmlere immobilize edilmiş oksazol-5-on türevlerinin maksimum absorpsiyon(λ_{abmax}),
Fluoresans dalga boyları(λ_{fmax}) ve Analitik özellikleri

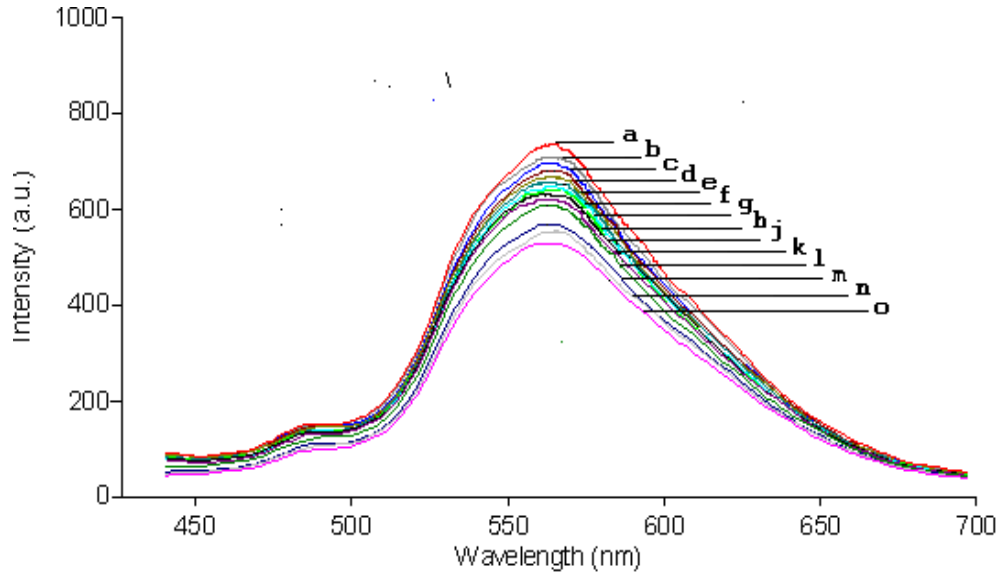
	λ_{abmax} (nm)	ϵ_{max} (Lcm-1mol ⁻¹)	λ_{fmax} (nm)	$\Delta\lambda$ (nm)	Es (kcalmol ⁻¹)	Analit	Doğrusal yanıt aralığı (M)	Bağlı standart sapma (%)	R ²	Rejenerasyon (%)
PTO-I	379	20	423	44	75,276	Fe ³⁺	10 ⁻⁶ -10 ⁻³	5x10 ⁻² (n=4)	0,9872	80,60
PTO-II	417	14	518	101	68,345	Fe ³⁺	10 ⁻⁶ -10 ⁻³	2.95x10 ⁻³ (n=4)	0,9285	90,08
PTO-III	398	6	448	50	71,608	Fe ³⁺	10 ⁻⁶ -10 ⁻³	8.5x10 ⁻⁵ (n=4)	0,9721	87,45
PTO-IV	405	38	468	63	70,370	Fe ³⁺	10 ⁻⁶ -10 ⁻³	1.6x10 ⁻² (n=5)	0,9725	78,74
PTO-V	383	29	449	66	74,412	Fe ³⁺	10 ⁻⁶ -10 ⁻³	7.31x10 ⁻³ (n=5)	0,9788	77,46
PTO-VI	392	21	453	61	72,704	Fe ³⁺	10 ⁻⁶ -10 ⁻³	9.6x10 ⁻⁵ (n=5)	0,9947	86,75
PTO-VII	366	25	423	44	75,276	Fe ³⁺	10 ⁻⁶ -10 ⁻³	1.2x10 ⁻² (n=5)	0,9842	87,02



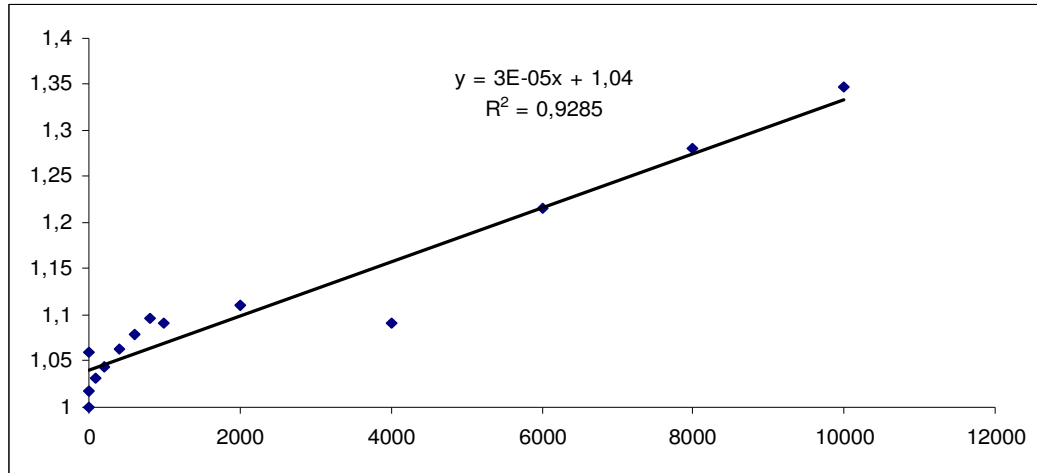
Şekil 3.70 PVC film içerisine tutuklanmış PTO-I türevinin 1×10^{-7} – 1×10^{-3} M Fe^{3+} kasyonuna yanıtına ilişkin fluoresans emisyon spektrumu (a: tampon, b: 10^{-7} , c: 10^{-6} , d: 10^{-5} , e: 8×10^{-5} , f: 6×10^{-5} , g: 4×10^{-5} , h: 2×10^{-5} , j: 10^{-4} , k: 8×10^{-4} , l: 6×10^{-4} , m: 4×10^{-4} , n: 2×10^{-4} , o: 10^{-3})



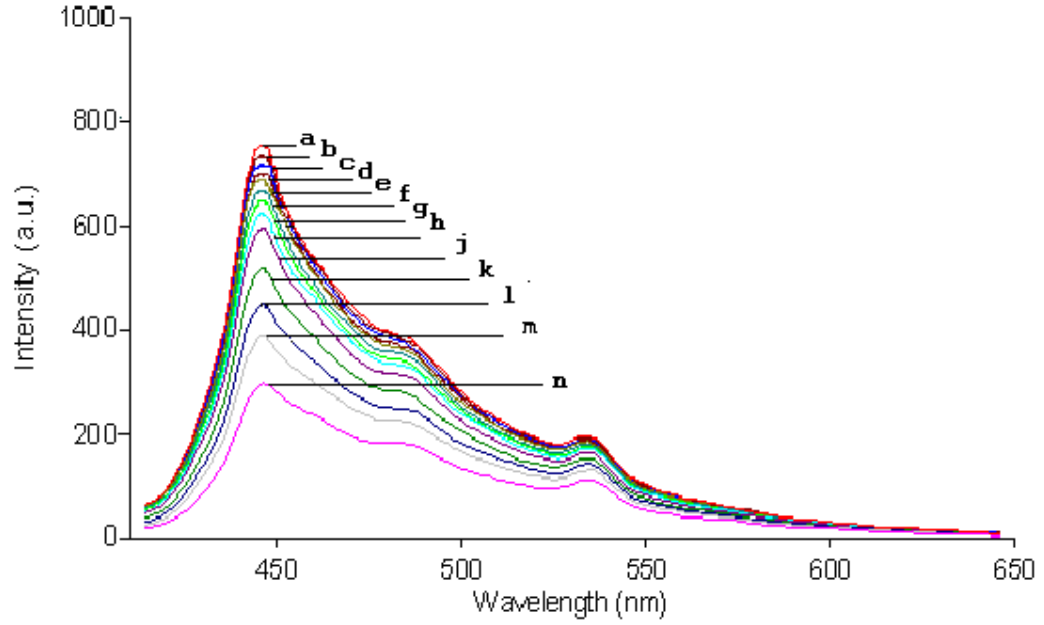
Şekil 3.71 PVC film içerisine tutuklanmış PTO-I türevinin 1×10^{-7} – 1×10^{-3} M Fe^{3+} kasyonuna yanıtına ilişkin Stern-Volmer eğrisi



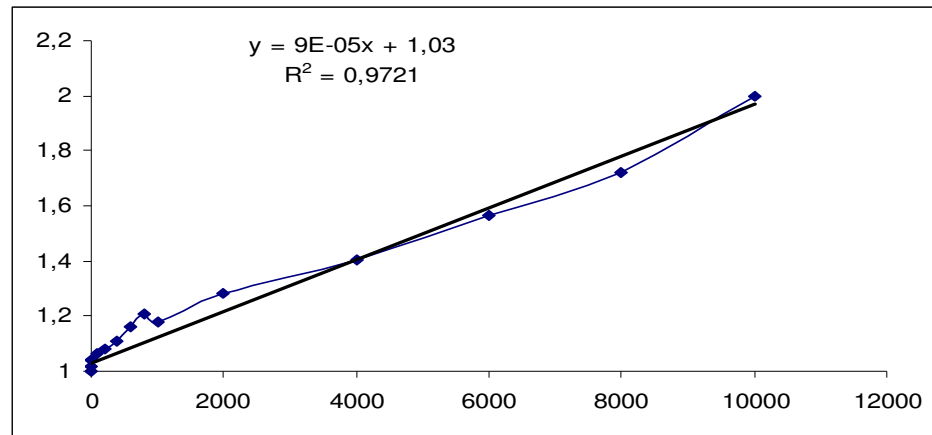
Şekil 3.72 PVC film içerisine tutuklanmış PTO-II türevinin $1 \times 10^{-7} - 1 \times 10^{-3}$ M Fe^{3+} kasyonuna yanıtına ilişkin floresans emisyon spektrumu (a: tampon, b: 10^{-7} , c: 10^{-6} , d: 10^{-5} , e: 8×10^{-5} , f: 6×10^{-5} , g: 4×10^{-5} , h: 2×10^{-5} , j: 10^{-4} , k: 8×10^{-4} , l: 6×10^{-4} , m: 4×10^{-4} , n: 2×10^{-4} , o: 10^{-3})



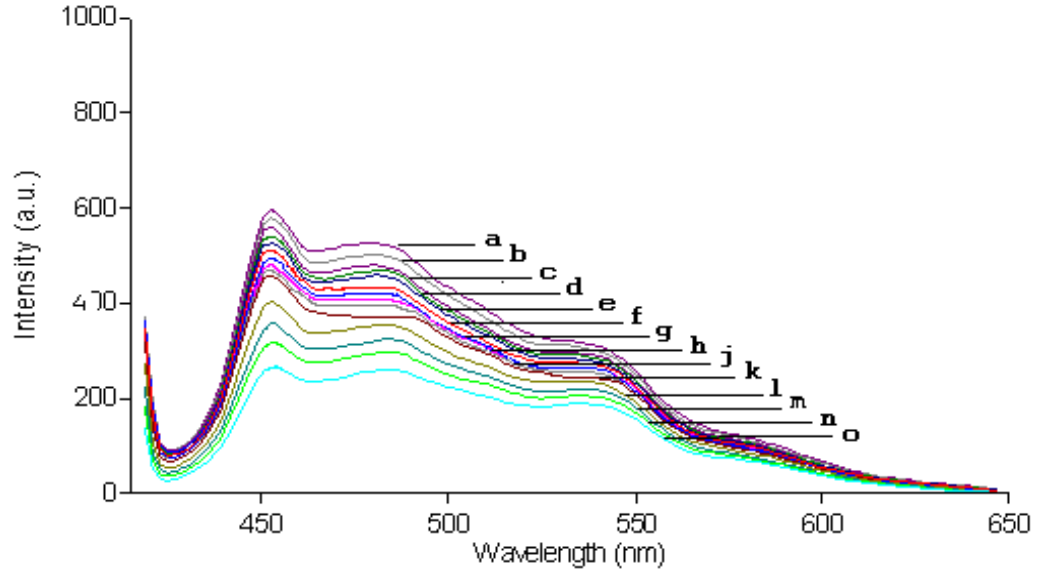
Şekil 3.73 PVC film içerisine tutuklanmış PTO-II türevinin $1 \times 10^{-7} - 1 \times 10^{-3}$ M Fe^{3+} kasyonuna yanıtına ilişkin Stern-Volmer eğrisi



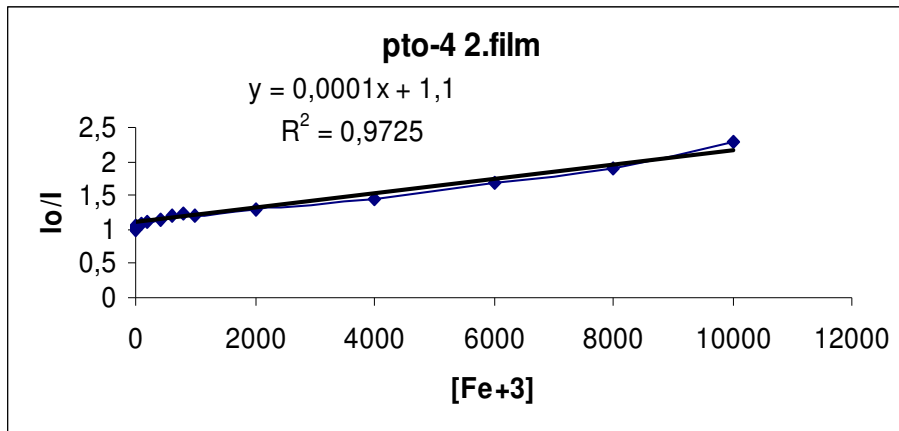
Şekil 3.74 PVC film içerisine tutuklanmış PTO-III türevinin $1 \times 10^{-7} - 1 \times 10^{-3}$ M Fe^{3+} kationuna yanıtına ilişkin floresans emisyon spektrumu (a: tampon, b: 10^{-7} , c: 10^{-6} , d: 10^{-5} , e: 8×10^{-5} , f: 6×10^{-5} , g: 4×10^{-5} , h: 2×10^{-5} , j: 8×10^{-4} , k: 6×10^{-4} , l: 4×10^{-4} , m: 2×10^{-4} , n: 10^{-3})



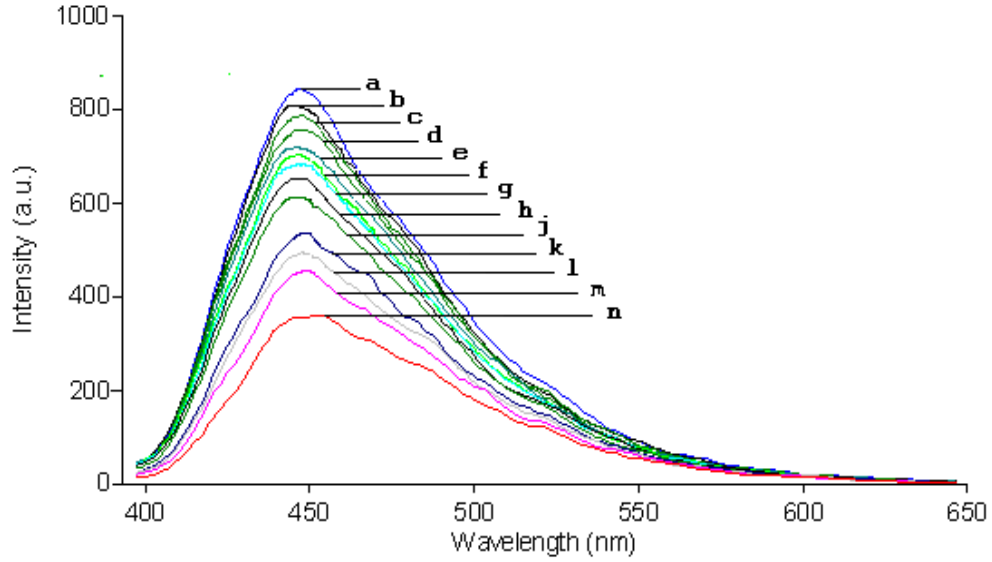
Şekil 3.75 PVC film içerisine tutuklanmış PTO-III türevinin $1 \times 10^{-7} - 1 \times 10^{-3}$ M Fe^{3+} kationuna yanıtına ilişkin Stern-Volmer eğrisi



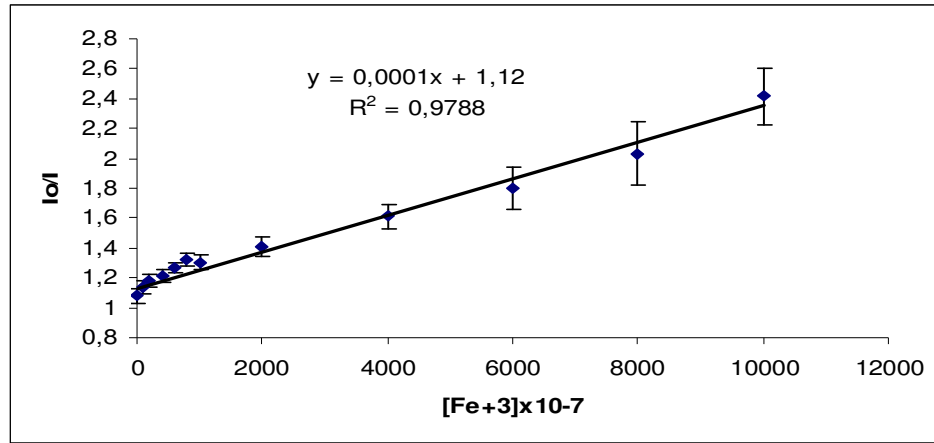
Şekil 3.76 PVC film içerisine tutuklanmış PTO-IV türevinin $1 \times 10^{-7} - 1 \times 10^{-3}$ M Fe^{3+} kationuna yanıtına ilişkin floresans emisyon spektrumu (a: tampon, b: 10^{-7} , c: 10^{-6} , d: 10^{-5} , e: 8×10^{-5} , f: 6×10^{-5} , g: 4×10^{-5} , h: 2×10^{-5} , j: 10^{-4} , k: 8×10^{-4} , l: 6×10^{-4} , m: 4×10^{-4} , n: 2×10^{-4} , o: 10^{-3})



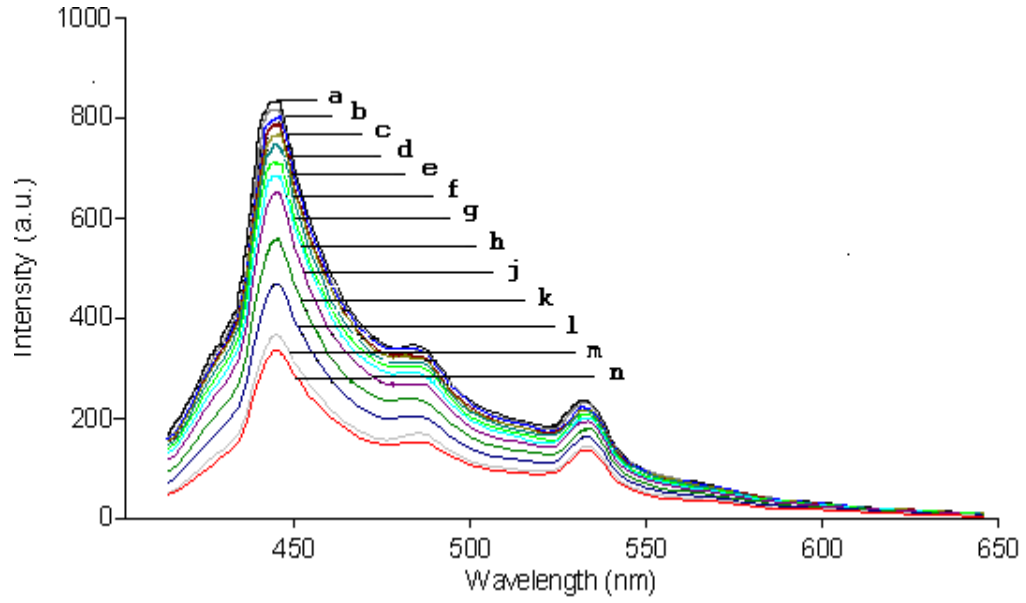
Şekil 3.77 PVC film içerisine tutuklanmış PTO-IV türevinin $1 \times 10^{-7} - 1 \times 10^{-3}$ M Fe^{3+} kationuna yanıtına ilişkin Stern-Volmer eğrisi



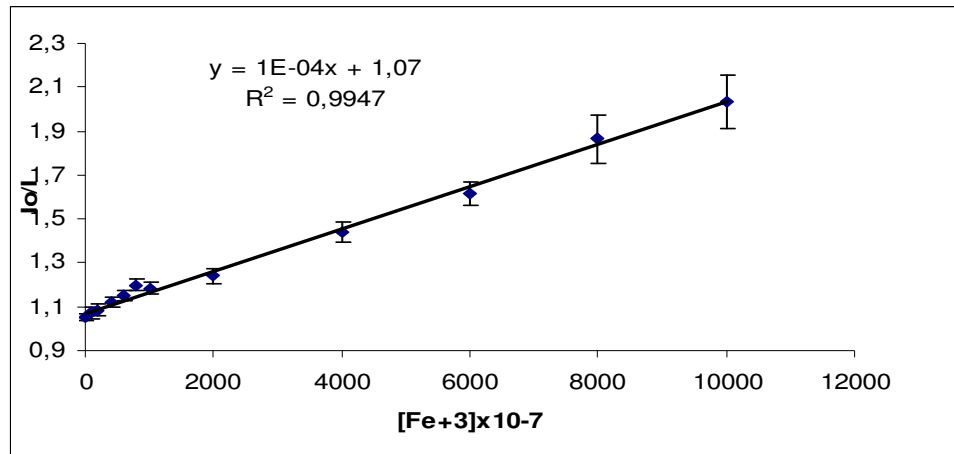
Şekil 3.78 PVC film içerisine tutuklanmış PTO-V türevinin $1 \times 10^{-7} - 1 \times 10^{-3}$ M Fe^{3+} kasyonuna yanıtına ilişkin floresans emisyon spektrumu (a: tampon, b: 10^{-7} , c: 10^{-6} , d: 10^{-5} , e: 8×10^{-5} , f: 6×10^{-5} , g: 4×10^{-5} , h: 2×10^{-5} , j: 8×10^{-4} , k: 6×10^{-4} , l: 4×10^{-4} , m: 2×10^{-4} , n: 10^{-3})



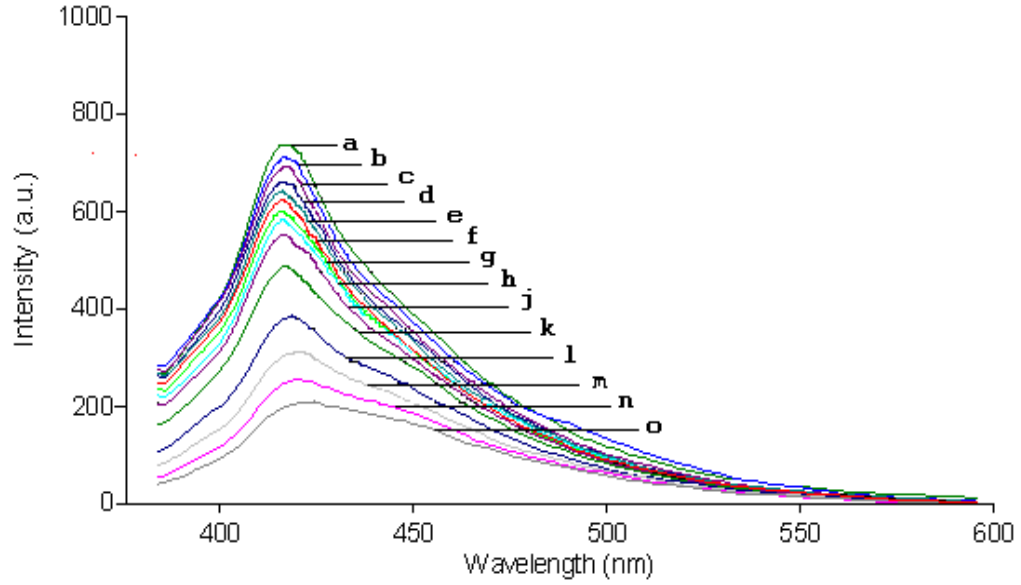
Şekil 3.79 PVC film içerisine tutuklanmış PTO-V türevinin $1 \times 10^{-7} - 1 \times 10^{-3}$ M Fe^{3+} kasyonuna yanıtına ilişkin Stern-Volmer eğrisi



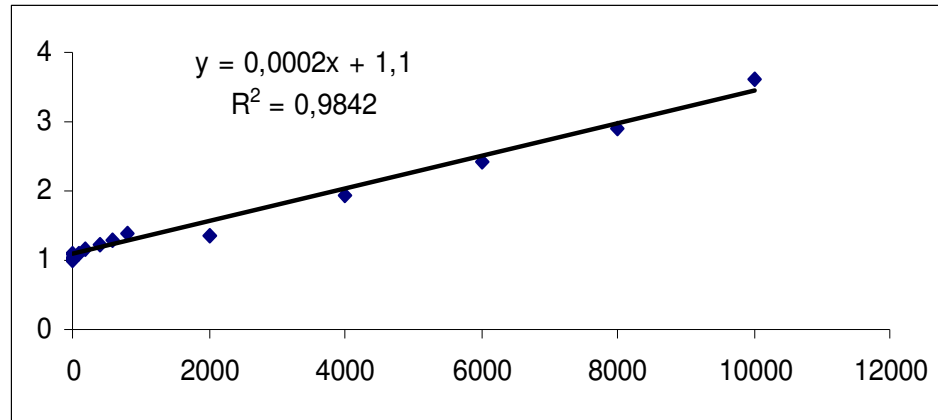
Şekil 3.80 PVC film içerisine tutuklanmış PTO-VI türevinin $1 \times 10^{-7} - 1 \times 10^{-3}$ M Fe^{3+} kationuna yanıtına ilişkin floresans emisyon spektrumu (a:tampon, b: 10^{-7} , c: 10^{-6} , d: 10^{-5} , e: 8×10^{-5} , f: 6×10^{-5} , g: 4×10^{-5} , h: 2×10^{-5} , j: 8×10^{-4} , k: 6×10^{-4} , l: 4×10^{-4} , m: 2×10^{-4} , n: 10^{-3})



Şekil 3.81 PVC film içerisine tutuklanmış PTO-VI türevinin $1 \times 10^{-7} - 1 \times 10^{-3}$ M Fe^{3+} kationuna yanıtına ilişkin Stern-Volmer eğrisi



Şekil 3.82 PVC film içerisine tutuklanmış PTO-VII türevinin $1 \times 10^{-7} - 1 \times 10^{-3}$ M Fe^{3+} kationuna yanıtına ilişkin floresans emisyon spektrumu (a: tampon, b: 10^{-7} , c: 10^{-6} , d: 10^{-5} , e: 8×10^{-5} , f: 6×10^{-5} , g: 4×10^{-5} , h: 2×10^{-5} , j: 10^{-4} , k: 8×10^{-4} , l: 6×10^{-4} , m: 4×10^{-4} , n: 2×10^{-4} , o: 10^{-3})



Şekil 3.83 PVC film içerisine tutuklanmış PTO-VII türevinin $1 \times 10^{-7} - 1 \times 10^{-3}$ M Fe^{3+} kationuna yanıtına ilişkin Stern-Volmer eğrisi

BÖLÜM-4

TARTIŞMA

Bu tez çalışması kapsamında yeni sentezlenen 2-fenil-4-(2-tiyenilmetilen)-1,3-oksazol-5(4H)-on (**PTO-I**), 2-(4-nitrofenil)-4-(2-tiyenilmetilen)-1,3-oksazol-5(4H)-on (**PTO-II**), 2-(4-metilfenil)-4-(2-tiyenilmetilen)-1,3-oksazol-5(4H)-on (**PTO-III**), 2-(2-tiyenil)-4-(2-tiyenilmetilen)-1,3-oksazol-5(4H)-on (**PTO-IV**), 2-(2-tiyenil)-4-(3-tiyenilmetilen)-1,3-oksazol-5(4H)-on (**PTO-V**), 2-(3-tiyenil)-4-(2-tiyenilmetilen)-1,3-oksazol-5(4H)-on (**PTO-VI**), 2-(3-tiyenil)-4-(3-tiyenilmetilen)-1,3-oksazol-5(4H)-on (**PTO-VII**) türevleri çeşitli kromatografik yöntemlerle saflaştırılmış ve yapıları FT-IR ve ¹H NMR spektroskopisi yöntemleriyle aydınlatılmıştır.

Çalışılan türevlerin fotofiziksel özellikleri Asetonitril (ACN), tetrahidrofur (THF) ve diklorometan (DCM) çözücüleri içerisinde ve plastikleştirici olarak 2-etilhekzil-ftalat (DOP) içeren polivinil klorür (PVC) matrikslerde UV-vis absorpsiyon ve emisyon spektroskopisi ile saptanmıştır. Tiyenil grubu içeren oksazol-5-one türevlerinin PVC matriks'teki ince filmleri hazırlanarak, biyolojik önemi olan Fe³⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺ ve Cu²⁺ katyonlarına karşı yanıtı incelenmiştir.

Çalışılan asetonitril, THF, DCM çözücülerinde ve PVC matrikste alınan UV-Vis absorpsiyon spektrumlarından elde edilen maksimum absorpsiyon dalga boyları ve hesaplanan molar absorptivite katsayıları belirlenmiştir. PTO türevlerinin çözelti fazında alınan UV-Vis spektrumlarında, maksimum absorpsiyon yaptığı dalga boyunun en yüksek değerinin genel olarak DCM çözücüsünde gözlemlendiği görülmektedir. PVC film içerisine tutuklanmış matrikslerdeki tüm türevlerde ise yaklaşık 2-5 nm arasında batokromik etki gözlenmiştir. Farklı 4 ortamda elde edilen sonuçlar doğrultusunda her iki tarafında da 2 konumundan bağlı tiyofen halkası içeren PTO-4 türevi en yüksek maksimum dalga boyuna sahiptir. Çalışılan PTO türevlerin aynı zamanda çözücü ve film fazlarında floresans spektrumları da alınarak, maksimum floresans dalga boyları tespit edilmiştir. Elde edilen spektrum

verilerinden yararlanılarak Stokes' kaymaları ve uyarılmış hal singlet enerji düzeyleri (Es) hesaplanmıştır.

PVC matrikse tutuklanlanmış PTO türevlerinin saf suda ve 1×10^{-2} M CH₃COOH/CH₃COONa tamponunda (pH 5) biyolojik önemi olan Fe³⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺ ve Cu²⁺ katyonlarına karşı yanıtları incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda, tüm türevlerin çalışılan 10^{-7} - 10^{-3} M aralığında Fe³⁺ dışındaki diğer katyonlara kayda değer bir yanıt vermediği gözlenmiştir. PTO türevlerinin tampon ortamında Fe³⁺ daha kararlı ve tekrarlanabilir yanıtlar verdikleri saptanmıştır. Tüm türevlerin Fe³⁺ katyonuna olan doğrusal yanıt aralıklarını karşılaştırdığımızda PTO-II, PTO-III, PTO-IV ve PTO-V'de R² değerleri düşük, PTO-I (0,9900), PTO-VI (0,97) ve PTO-VII (0,99) türevlerinin ise oldukça yüksek olduğu hesaplanmıştır. Tüm etkenler göz önünde bulundurulduğunda çalışılan türevlerden PTO-I ve PTO-VI'nın Fe³⁺ katyon tayini için en uygun olduklarına karar verilmiştir.

Çalışılan tüm türevlerin deneysel kısımda bahsedilen elektropolimerizasyon yöntemiyle polimerleştirilmeleri denenmiş ancak belirgin bir oksidasyon-redüksiyon piki gözlenmemiştir.

KAYNAKLAR

- Ertekin, K., Alp, S., Karapire, C., Yenigül, B., Henden, E., ve İçli, S.(2000). Fluorescence emission studies of an azlactone derivative embedded in polymer films an optical sensor for pH measurements. *Journal of Photochemistry A*, 5594(6), 1-7.
- İcıl, H., Alp, S., Koç, H., ve Mckllop A.(1994). Nmr, absorption and fluorecence of azlaktones derivatives. *Spectroscopy Letters*,27 (9),1115-1128.
- Odaci D., Telefoncu A., Timur S. (2008) Pyranose oxidase biosensor based on carbon nanotube (CNT)-modified carbon paste electrodes. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 132(1), 159-165.
- Öztürk G. , Alp, S. , Timur, S. (2007). Photophysical characterization of fluorescent oxazol-5-one derivatives in PVC and their application as biosensors in the detection of ACh and AChE inhibitor: Donepezil. *Dyes and Pigments*,76(3), 1-7,
- Paul S., Nanda P., Rajive G., ve Loupy A. (2003). Calcium acetate catalyzed synthesis of 4-arylidene-2-phenyl-5(4H)-oxazolones under solvent-free conditions. *Tetrahedron Letters*,45(2), 425-427.
- Saxena V., Malthotra B. (2003). Prospects of conducting polymers in molecular electronics. *Current Applied Physics* 3(2-3), 293-305