

**DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FOTOKARARLI AZLAKTON TÜREVLERİNİN
SENTEZLERİ, FOTOFİZİKSEL VE
FOTOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

Derya TOPKAYA

**Temmuz, 2005
İZMİR**

**FOTOKARARLI AZLAKTON TÜREVLERİNİN
SENTEZLERİ, FOTOFİZİKSEL VE
FOTOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

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

Derya TOPKAYA

Temmuz, 2005

İZMİR

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

DERYA TOPKAYA, tarafından **Doç. Dr. SERAP ALP** yönetiminde hazırlanan **“FOTOKARARLI AZLAKTON TÜREVLERİNİN SENTEZİ, FOTOFİZİKSEL VE FOTOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ”** 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

TEŐEKKÖRLER

Danışmanım olarak tez konusunu belirleyen, çalışmalarımın her aşamasında bana rehberlik eden ve her türlü desteği veren değerli hocam, Sayın Doç. Dr. Serap ALP'e sonsuz teőekkürlerimi sunuyorum.

Laboratuvarda gerçekleőtirdiđim sentezler aşamasında bana yardımcı olan ve her türlü bilgisini benimle paylaşan, Sayın hocam, Doç. Dr. Yavuz ERGÜN'e teőekkürlerimi sunuyorum.

Ayrıca, örneklerin ölçüm ve analizlerinin yapılmasında, deneysel ve teorik çalışmalarım sırasında karşılaőtığım sorunların giderilmesinde, benden yardımlarını esirgemeyen değerli çalışma arkadaşlarıma sonsuz teőekkürler ederim.

Ayrıca bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde 2004 KB.FEN 024 nolu proje ile destek sağlayan Dokuz Eylül Üniversitesi Araştırma Fonuna teőekkürlerimi sunarım.

Derya TOPKAYA

FOTOKARARLI AZLAKTON TÜREVLERİNİN SENTEZLERİ, FOTOFİZİKSEL VE FOTOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZ

Bu çalışmada, özellikle kristal halleri non-lineer optik materyallerde ve yarı iletken sistemlerde elektrofotografik fotoresptör olarak kullanılan oksazol-5-on sınıfı boyaların sentezleri, bunların kromatografik olarak saflandırılması ve fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklerinin incelenmesi gerçekleştirilmiştir.

Sentezleri gerçekleştirilen oksazol-5-on türevleri, 4-benziliden-2-feniloksazol-5-on, 4-(p-metilbenziliden)-2-feniloksazol-5-on, 4-(p-izopropilbenziliden)-2-feniloksazol-5-on, 4-(p-metoksibenziliden)-2-feniloksazol-5-on, 4-(p-asetoksibenziliden)-2-feniloksazol-5-on, 4-(p-benzoksibenziliden)-2-feniloksazol-5-on, 4-(o-nitrobenziliden)-2-feniloksazol-5-on, 4-(m-klorobenziliden)-2-feniloksazol-5-on, 4-(p-florobenziliden)-2-feniloksazol-5-on, 4-(o-bromobenziliden)-2-feniloksazol-5-on, 4-(2,4,6-trimetoksibenziliden)-2-feniloksazol-5-on' dur. Sentezlenen çıkış maddeleri ve oksazol-5-on türevlerinin kromatografik yöntemlerle saflaştırılması yapılmış ve yapıları IR, UV-VIS, ¹H NMR ve ¹³C NMR spektroskopik teknikleri ile aydınlatılmıştır.

Çalışmanın ikinci 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 rejenere olma özellikleri incelenmiştir.

Anahtar sözcükler : Oksazol-5-on, Azlakton, Floresans Emisyon, Polimer Film

**FOTOKARARLI AZLAKTON TÜREVLERİNİN SENTEZLERİ,
FOTOFİZİKSEL VE FOTOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

ABSTRACT

In this study, the synthesis and chromatographic purifications of “oxazole-5-one” derivatives which have shown favourable photophysical and photochemical properties in the crystalline state, which has resulted in their use in semiconductor devices such as electrophotographic photoreceptor, and in non-linear optic materials. Following, the luminescence properties of azlactone dyes have been investigated in different solvents and in the crystalline state .

Synthesized oksazole-5-one derivatives are 4-benzylidene-2-phenyloxazole-5-one, 4-(p-methylbenzylidene)-2-phenyloxazole-5-one, 4-(p-izopropylbenzylidene)-2-phenyloxazole-5-one, 4-(p-methoxybenzylidene)-2-phenyloxazole-5-one 4-(p-acetoxybenzilidene)-2-phenyloxazole-5-one, 4-(p-benzoxybenzilidene)-2-phenyloxazole-5-one, 4-(o-nitrobenzylidene)-2-phenyloxazole-5-one, 4-(m-chloro-benzylidene)-2-phenyloxazole-5-one, 4-(p-florobenzylidene)-2-phenyloxazole-5-one, 4-(o-bromobenzylidene)-2-phenyloxazole-5-one and 4-(2,4,6-trimethoxybenzylidene)-2-phenyloxazole-5-one. Synthesized starting materials and oxazole-5-one derivatives were purified by using chromatographic methods and their structures were identified by using IR, UV-VIS, ¹H NMR ve ¹³C NMR spectroscopic techniques.

The second part of this study, the oxazole-5-one derivatives embedded in plasticized PVC matrix has been studied for monitoring, Fe³⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺ and Cu²⁺. The oxazole-5-one derivatives exhibited satisfactory fluorescence emission based optical response to Fe³⁺ with a detection limit of 1x10⁻⁷ M.

Keywords : Oxazolone-5-one, Azlactone, Fluorescence emission, Polymer Film

İÇİNDEKİLER

Sayfa

TEZ SONUÇ FORMU.....	ii
TEŞEKKÜRLERÖZ.....	iii
ÖZ.....	iv
ABSTRACT.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi

BÖLÜM 1- GİRİŞ

1. Oksazol-5-on Türevlerine Giriş.....	1
1.1 Azlakton (oksazol-5-on) Monomerleri.....	1
1.2 Fiziksel Özellikleri.....	4
1.3 Kimyasal Özellikleri.....	5
1.4 Uygulam Alanları.....	5

BÖLÜM 2 – FLORESANS SPEKTROSKOPİSİ

2. Floresans Spektroskopisine Giriş.....	12
2.1 Oksazol-5-on Türevlerinin Fotokimyasal Özellikleri.....	16

BÖLÜM 3 – METARYAL VE YÖNTEM

3. “5-Oksazol-5-on “ Sınıfı Organik Boyar Maddelerinin Sentezi.....	19
3. 1 Benzoil Glisin “Hippurik Asit “ Sentezi.....	19
3. 2 p-Asetoksibenzaldehit Sentezi.....	19

3. 3	p-Benzoksibenzaldehit Sentezi	20
3. 4	Sentezleri Gerçekleştirilen Oksazol-5-on Sınıfı Organik Boyarmaddeler	20
3. 4.1	4-benziliden-2-feniloksazol-5-on	24
3. 4. 2	4-(p-tolilbenziliden)-2-feniloksazol-5-on.....	24
3. 4. 3	4-(p-izopropilbenziliden)-2-feniloksazol-5-on.....	24
3. 4. 4	4-(p-metoksibenziliden)-2-feniloksazol-5-on	24
3. 4. 5	4-(p-asetoksibenziliden)-2-feniloksazol-5-on	24
3. 4. 6	4-(p-benzoksibenziliden)-2-feniloksazol-5-on	24
3. 4. 7	4-(o-nitrobenziliden)-2-feniloksazol-5-on	24
3. 4. 8	4-(m-klorobenziliden)-2-feniloksazol-5-on.....	24
3. 4. 9	4-(p-florobenziliden)-2-feniloksazol-5-on	24
3. 4.10	4-(o-bromobenziliden)-2-feniloksazol-5-on.....	24
3. 4.11	4-(2,4,6-trimetoksibenziliden)-2-fenil-oksazol-5-on.....	24
3. 5	Oksazol-5-on Türevlerinin Saflaştırılması.....	25
3. 6	Oksazol-5-on Türevlerinin PVC Membranlarında Biyolojik Önemi Olan Katyonlara Karşı Yanıtlarının Spektroflorimetrik İncelenmesi ...	26
3.6.1	PVC Filmlerin Hazırlanışı	26

BÖLÜM 4 – SONUÇLAR

4.	Oksazol-5-on Türevlerinin Spektroskopik Çalışmaları	28
----	---	----

BÖLÜM 5 – TARTIŞMA

5.	Tartışma.....	106
----	---------------	-----

KAYNAKLAR.....	110
----------------	-----

BÖLÜM 1

GİRİŞ

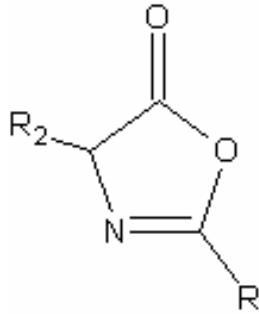
1. Azlakton (oksazol-5-on) Türevlerine Giriş

1.1 Oksazol-5-on Monomerleri

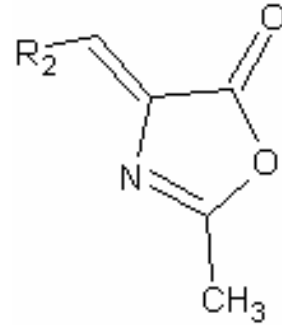
Oksazol-5-on türevleri, N-açıl aminoasitlerin halkalı anhidritleridir. Bazı yüksek homologları bilinmesine rağmen, genellikle α -aminoasitlerden elde edilen beşli heterohalkalı sistemlerdir. Oksazol-5-on türevleri ile ilgili ilk çalışmalar, α -ketoasitlerin, α -aminoasitlerin ve peptitlerin sentezinde ara basamak olarak kullanılmasıyla başlamıştır.

N-açilaminoasitlerin anhidritlerinden oluşan oksazol-5-on sınıfı organik boyarmaddeleri, beşli heterohalkadaki 2 ve 4 konumundaki alkil gruplarına bağlı olarak doymuş ve doymamış azlakton sınıfları şeklinde de yaygın olarak bilinirler.

Bu iki tip azlakton yapıları birbirinden farklı olduğu için fiziksel ve kimyasal özellikleri de birbirinden farklıdır.

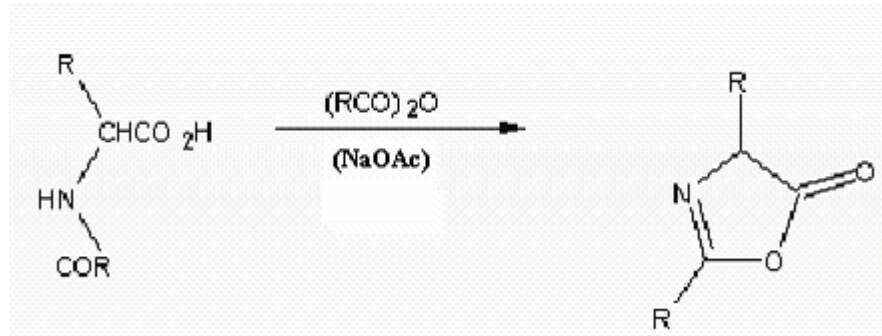


Şekil 1. 1 Doymuş azlakton yapısı



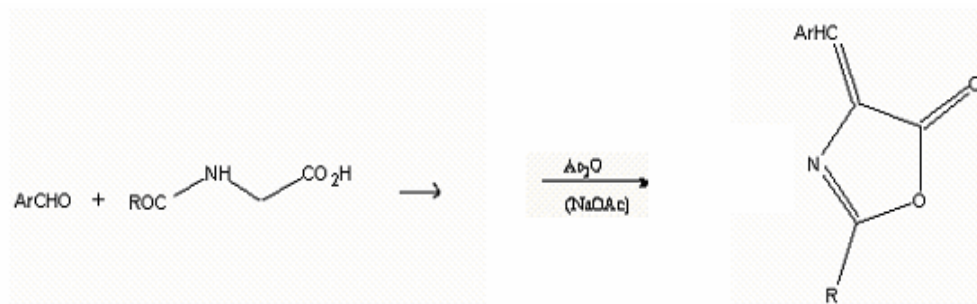
Şekil 1. 2 Doymamış azlakton yapısı

Doymuş oksazol-5-on (azlakton) türevleri genellikle uygun amino asitlerle hazırlanmış N-açilamino asit türevlerinden sentezlenirler.



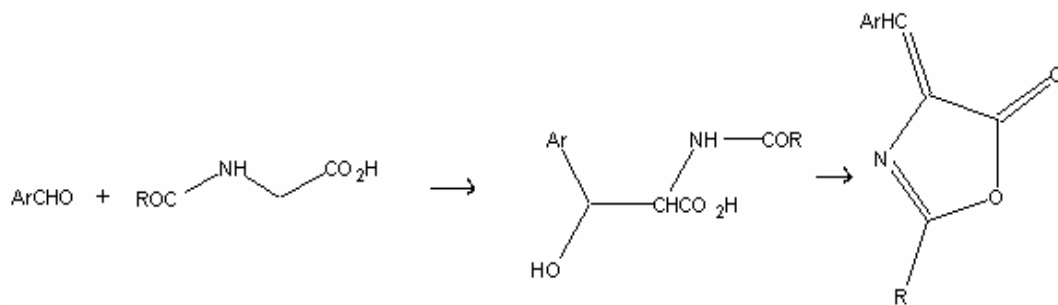
Şekil 1.3 Doymuş oksazol-5-on sentezi

Bu bileşiklerin sentezindeki en yaygın yöntem, Erlenmeyer kondenzasyonudur. Bu sentez, aldehit türevlerinin asetik anhidrit ve sodyum asetat varlığında N-açil amino asitlerle reaksiyonu sonucu halka kapanması ile gerçekleştirilir.



Şekil 1.4 Doymamış azlakton sentezi

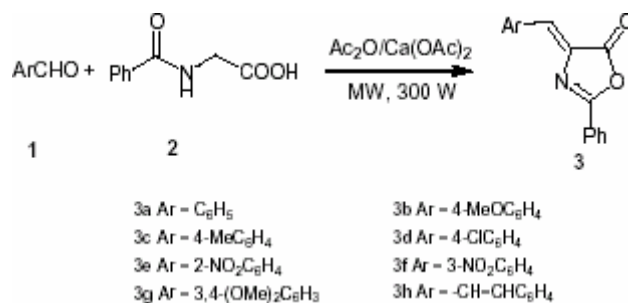
Erlenmeyer azlakton sentez mekanizmasında önce asetik anhidrit varlığında bir aldehit ve N-açil amino asit arasında bir kondenzasyon meydana gelir. Daha sonra halka kapanması olur.



Şekil 1. 5 Erlenmeyer azlakton sentez mekanizması

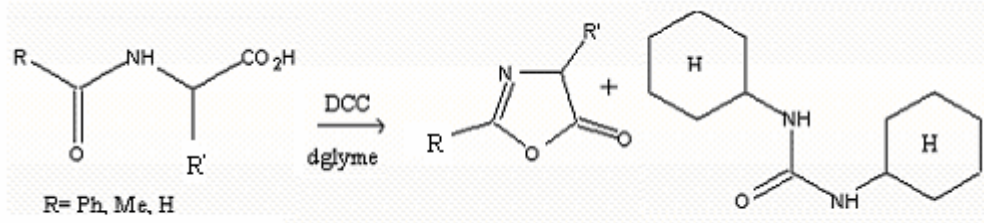
Asetik anhidrit ile yapılan halka kapanması genellikle 100-120 °C'de gerçekleştirilir. Bu metot 2,4-disubstitüeoksazol-5-on monomerleri için uygundur ve iyi verim elde etmek için reaksiyon şartları dikkatle kontrol edilir. Çünkü yan reaksiyon olarak 4- pozisyonundaki karbon ile yeni türevler meydana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

Son yıllarda yapılan çalışmalarda, toksik etki gösteren (benzen, kloroform, asetikanhidrit vb.) çözücülerin etkisini azaltmak ve çevreye daha az zarar vermek amacıyla susuz ortam çalışmalarına önem verilmektedir. Bu amaç doğrultusunda, erlenmeyer oksazol-5-on sentez yöntemi , mikro dalga ile ısıtma yapılarak kalsiyum asetat katalizörlüğünde gerçekleştirilerek çeşitli oksazol-5-on türevleri sentezlenmektedir. Mikro dalga ile ısıtma yapılarak gerçekleştirilen oksazol-5-on türevlerinin 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).



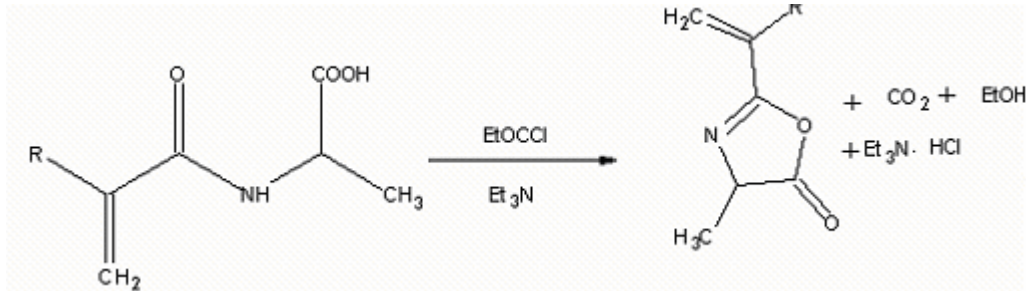
Şekil 1. 6 Mikrodalga altında gerçekleştirilen Elenmeyer azlakton kodenzasyonu

Doymuş azlakton türevlerinin sentezinde ise halka kapanması aşamasında karbodiimidler kullanılır. Halka kapanması oda sıcaklığında eterde yada halojenli çözücüler içinde kolaylıkla oluşur. Reaksiyon sonucunda oluşan ürenin çözünürlüğünün az oluşu çalışma kolaylığı sağlar. Ancak bu metotta üre, büyük miktardaki çalışmalarda sorun çıkardığından pek kullanılmaz .



Şekil 1. 7 Karbodiimidlerle yapılan azlakton sentezi

Doymuş oksazol-5-on (azlakton) halkasının oluşturulmasındaki bir başka yöntem de, karboksilik-karbonik anhidrit karışımının ara basamakta olduğu metottur. Tipik reaktifi ise bir hidrokarbon çözücünde yada aseton içerisinde, oda sıcaklığının biraz üstünde etilkloroformat ve trietilamin'in N-açil amino asitlerle reaksiyonuna dayanır.



Şekil 1. 8 Karboksilik-karbonik anhidrit karışımının ara basamakta olduğu oksazol-5-on Sentezi

1.2 Fiziksel Özellikleri

Düşük molekül ağırlıklı doymuş oksazol-5-on türevleri sıvıdır. Sulu ortamda ve ısıtıldıklarında kararsızdırlar. Ancak fraksiyonlu destilasyonla ayrılabilirler. Çoğu türevler, sentezlerinde kullanılan asetik anhidritle aynı sıcaklıkta kaynadıklarından

saf olarak elde edilmeleri zordur. Bununla beraber yüksek kaynama noktalı doymuş oksazol-5-on türevleri yüksek verimle elde edilebilirler.

Doymamış yapıda olanların büyük çoğunluğu oda sıcaklığında katıdır. Bağlı olarak apolar bileşikler oldukları için hidrokarbonlarda çözünürler, suda ise çözünmezler.

1.3 Kimyasal Özellikleri

Oksazol-5-on halkaları değişik nükleofillerle, halka açılması reaksiyonu ile katılma ürününü oluştururlar. Bu reaksiyonlar özellikle primer aminlerle akrilamid monomerlerini, alkollerle akrilamid esterlerini oluştururlar

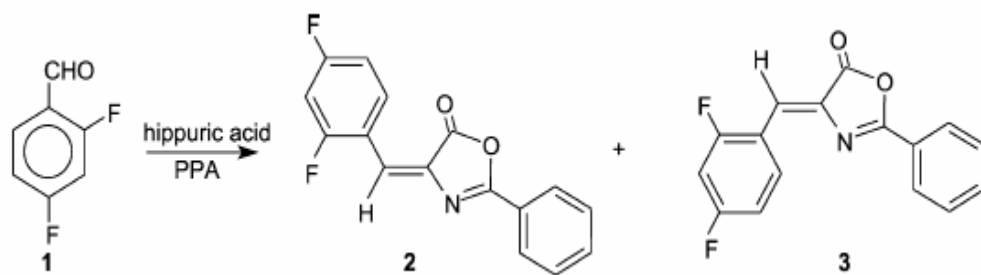
Alkollerle olan halka açılma reaksiyonu aminlere zıt olarak katalizörsüz ortamda çok yavaştır. Reaksiyonlar hem asit hem baz katalizörü ile gerçekleştirilebilirler.

Bununla birlikte örneğin 2-viniloksazol-5-on türevlerinin alkollerle asit katalizli reaksiyonları oldukça karmaşıktır ve alkolün karbonil ve vinil gruplarına saldırmasıyla pek çok ürün oluşabilir.

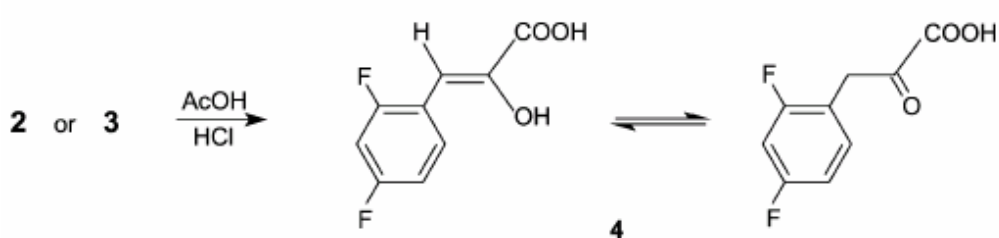
1.4 Uygulama Alanları

Doymuş ve doymamış oksazol-5-on türevlerin sentezlerine ilişkin ilk çalışmalar 20. yüzyılın ilk yıllarına rastlar. Ancak beşli heterohalka sistemine sahip bu bileşiklerin biyolojik önemleri 80' li yıllarda anlaşılmış ve birçok biyokimyasal çalışmaya konu olmuştur. Herbisit ve fungusit olarak, biyolojik aktif peptitlerde intermediat olarak, pestisit ve agrokimyasal intermediatlarda ilaç olarak kullanılmakta, ayrıca; antihipertensif olarak ve enzimlerin aktif bölgelerinin belirlenmesinde indikatör olarak son yıllarda literatürde yaygın olarak rastlanmaktadır (İçli, İcıl, Alp, Koç, ve Mckillop, 1994).

Oksazol-5-on türevlerinin direk olarak kullanımından başka, genel olarak sentezleri gerçekleştirildikten sonra, halka açılması meydana getirilerek oluşan keto-enol formu biyolojik aktivite göstermektedir (Haasbroek, Oliver, ve Carpy, 2003).

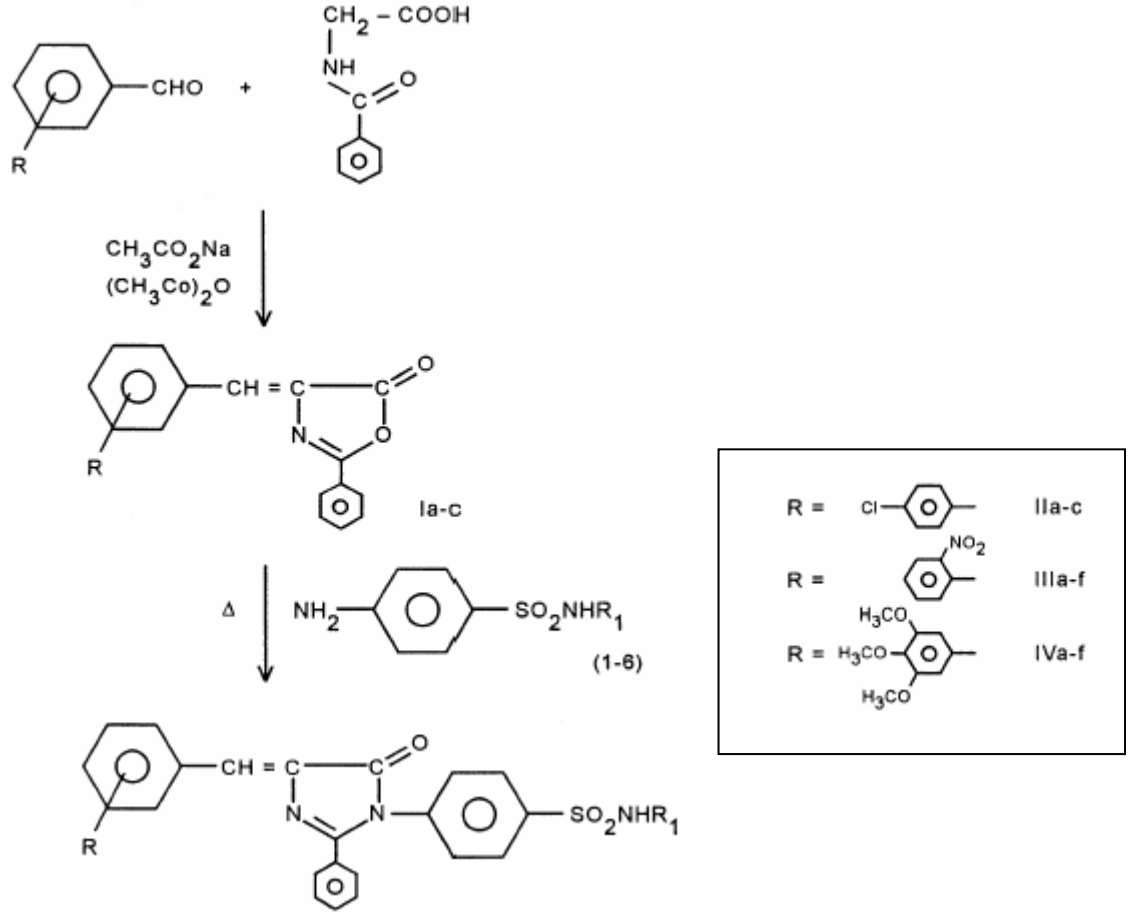


Şekil 1. 9 4-(2,4-diflorobenziliden)-2-feniloksazol-5-on sentezi



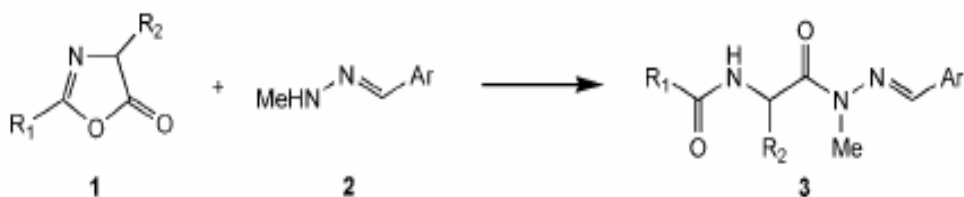
Şekil 1. 10 2,4-diflorofenilpurivik asit sentezi

İmidozolinon türevlerinin farmakolojik uygulamalarına ilişkin literatürde geniş bir çalışma alanı vardır. Bu çalışmaların ışığında, literatürde yer alan sülfö ilaçlarıyla oksazol-5-on türevlerinin kondenzasyonu sonucu yeni imidazol türevleri sentezlenmiştir. Bu metotta ilk olarak benzoil glisin ile farklı aldehytlerin Erlenmayer kondenzasyonu sonucu oksazol-5-on türevleri sentezlendikten sonra bu türevin sülfö ilaçları ile etkileşmesi sonucu imidazolinon türevleri hazırlanır. Bu sentezlenen türev üzerinde yapılan incelemeler, sülfö ilaçlarının, bilinen güçlü antibakteriyel etkisinin halkada yapılan bu modifikasyonla daha da arttığını göstermiştir (Joshi, Upadhyay, Karia, ve Baxi, 2003).



Şekil 1. 11 İmidazolinon sentez şeması

Yapılan bir başka çalışmada da oksazol-5-on türevlerinin sentetik potansiyel yeteneklerinin yüksek oluşundan dolayı nükleofilik/elektrofilik reaksiyonlardaki etkinliğinden yola çıkılarak metilhidrazonla yapılan reaksiyonu incelenmiş elde edilen türevlerin yapıları analitik ve spektral sonuçlarla, ayrıca X-Ray kristal analiz yöntemleriyle aydınlatılmıştır (Grassi, Foti, Risitano, Cordaro, Nicolo, ve Bruno, 2004).



Şekil 1.12 Oksazol-5-on türevlerinin metilhidrazonla reaksiyonu

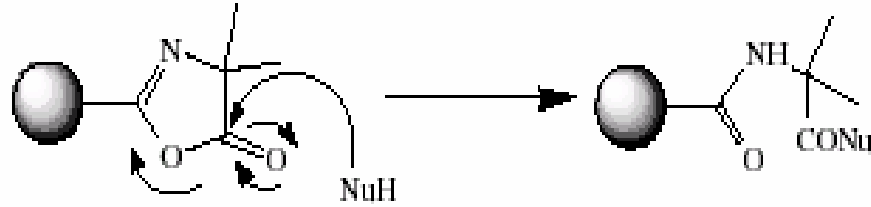
Tablo 1.1 Oksazol-5-on türevlerinin metilhidrazonla reaksiyonunda kullanılan R gruplar

	R ₁	R ₂	Ar	Yield 3 %
a	Ph	Me	Ph	77
b	Ph	Me	pMeC ₆ H ₄	72
c	Ph	CH ₂ Ph	Ph	86
d	Ph	CH ₂ Ph	pMeC ₆ H ₄	83
e	Ph	Ph	pMeC ₆ H ₄	78
f	pClC ₆ H ₄	Ph	pMeC ₆ H ₄	76
g	pClC ₆ H ₄	Ph	Ph	73

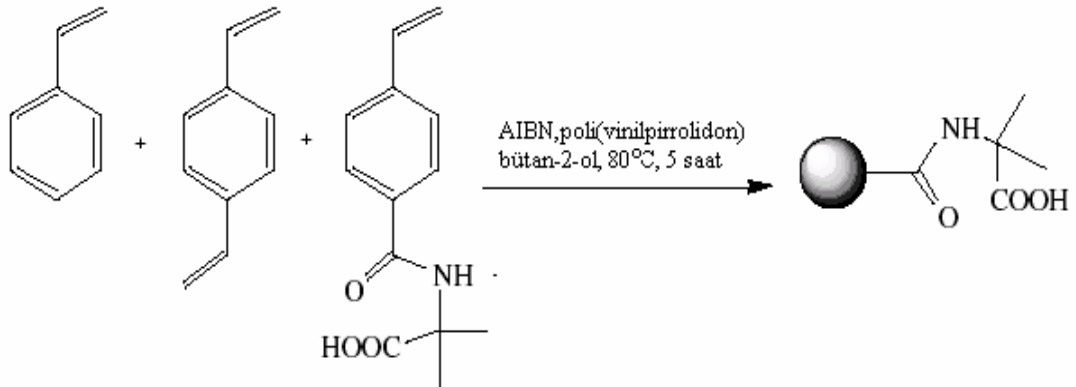
Azlakton türevlerinin önemli kullanımlarından biri de, alkenil oksazol-5-on ve bisoksazol-5-on poliamidlerin ve katılma polimerlerinin hazırlanmasına ilişkin yapılan çalışmalardır.

Yüksek biyolojik aktivitelerinden dolayı özellikle azlakton fonksiyonel polimerleri literatürde geniş çalışma alanına sahiptir. Elektrofilik halka polimer modifikasyonu için önemli bir unsurdur, çünkü diğer moleküllerle (boya, kromofor, fotosentetive grup) nükleofilik bağ oluşturup yapılan fonksiyonel değişikliklerle yeni polimerlerin oluşmasını sağlar. Halka açılması alkol, amin ve tiyollerle meydana gelir. Yapılan bu çalışmada amaç, azlakton fonksiyonel polimer ağının, süspansiyon polimerizasyonunu ve karakterizasyonunu gerçekleştirmektir. Bunun için, stiren ile süspansiyon kopolimerizasyonu yapılmış ve 2-vinil-4,4-dimetilazlakton (VDM)

komonomer ve vinilalkol ise stabilizatör olarak kullanılmıştır. Elde edilen yapı FT-IR ile karakterize edilmiş ancak beşli oksazol-5-on halkasının karakteristiği olan C=N ve C=O bağına ait pike rastlanmamıştır (Guyomard, Fournier, SAGRARIO, Fontaine, ve Bardeau, 2004).



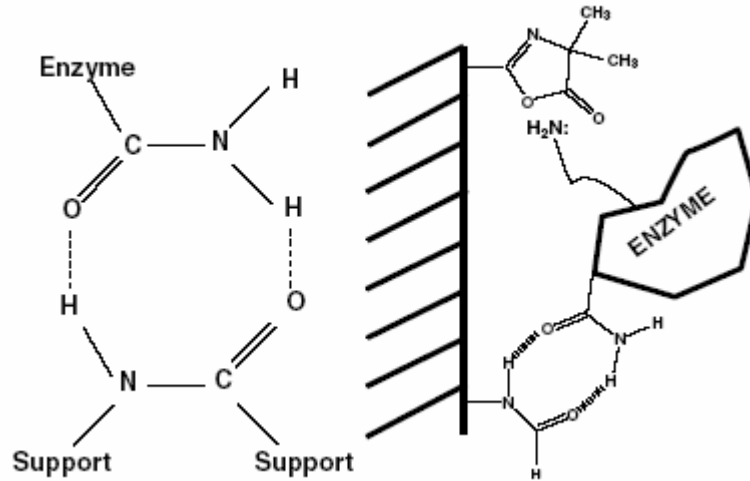
Şekil 1.13 Nükleofillerin oksazol-5-on fonksiyonel polimer ağı ile reaksiyonu



Şekil 1.14 Stirenin süspansiyon kopolimerizasyonu, divinil-benzen ve N-(p-vinilbenzoil)-2-metilalanin

Oksazol-5-on türevleri ile oluşturulan polimerlerin biyokatalitik performansları oldukça yüksektir. Bu nedenle enzim immobilizasyonunda destek materyal olarak özellikle tercih edilmektedir. Yapılan bir çalışmada PGA (Penicilin G Açılız) enziminin oksazol-5-on ile oluşturulan polimerlere immobilizasyonu incelenmiş, yapılan bir dizi denemeler sonucunda oluşturulan polimerin (HEMA) PGA için

uygun bir destek polimer olduğu sonucuna varılmıştır (Drtina, Haddad, Rasmussen, Williams, Moeller, Fitzsimons, Fansler, Buhl, Yang, Weller, Lee , Beauchamp ve Heilmann, 2005).



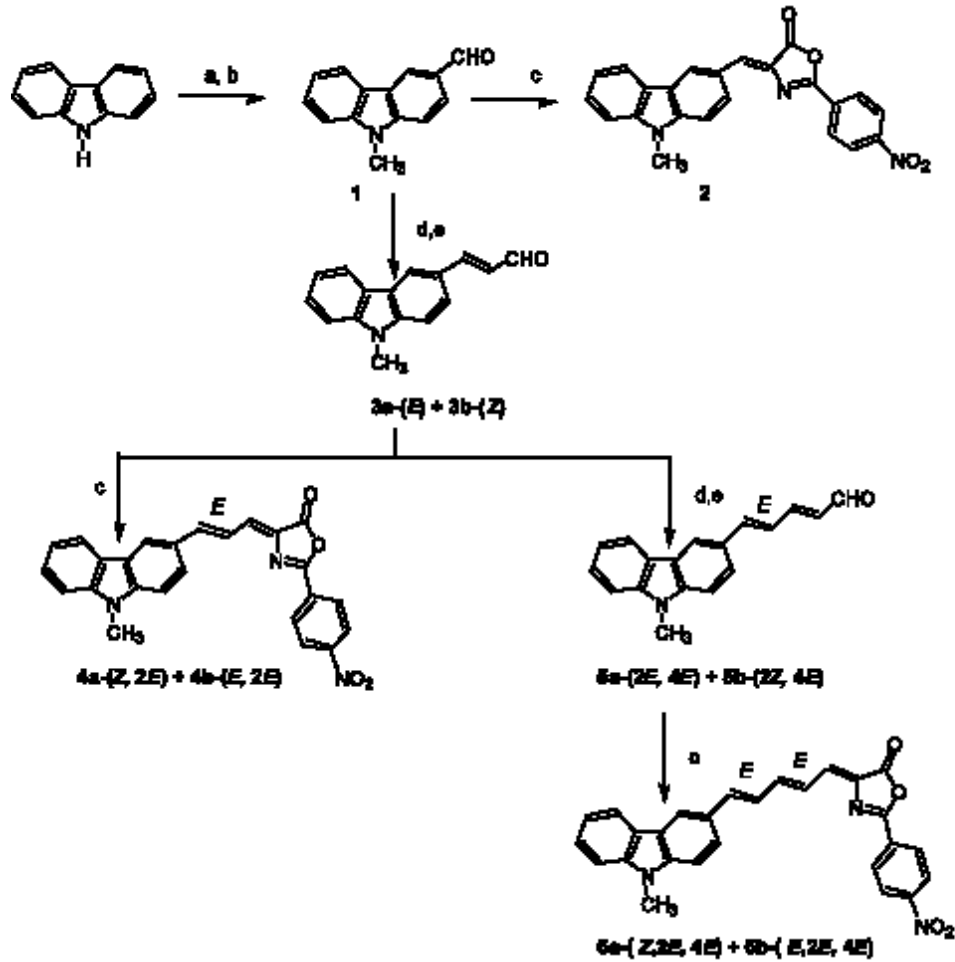
Şekil 1.15 Oksazol-5-on halkası ile oluşturulan polimere enzimin tutunması

Oksazol-5-on boyalarının fotofiziksel çalışmaları ile ilgili ilk önemli çalışmalar Krasovitskii ve grubu tarafından yapılmıştır. Literatürde yer alan makalelerinde kristal halde tatmin edici fotofiziksel ve fotokimyasal özellikler gösterdikleri ve bunların elektrofotografik fotoresptörler olarak yarı iletken sistemlerde ve non-lineer optik metaryallerde kullanılabilecekleri hakkında bilgi verilmiştir.

Daha sonra yapılan çalışmalarda, bu bileşik sınıfının bazı türevlerinin, hem kristal halde, hem de çözelti ve immobilize fazlarda fotofiziksel ve fotokimyasal davranışları incelenmiş, optik, pH ve biyo-sensörler geliştirilmiştir (Ertekin, Alp, Karapire, Yenigül, Henden ve İçli , 2000)

Jose Luis ve arkadaşları sentezledikleri karbozol türevinin oldukça iyi bir kromofor olduğunu non-lineer optik özelliğinin oldukça iyi olduğunu yaptıkları çalışmada belirlemişler ve buna neden olan en büyük etkinin ise yapıdaki konjugasyondan kaynaklılığını ortaya koymuşlardır. Yaptıkları diğer çalışmada ise bu yapıyı oksazol-5-on halkasıyla bağlayarak oluşturdukları bu köprü ile bir hiper

polarizasyon sağlamışlar. Böylece yapının nonlinear optik özelliğini arttırmayı başarmışlar (Dý'az, Villacampa, Lo'pez-Calahorra ve Dolores, 2002).



Şekil 1.16 Sentezi gerçekleştirilen oksazol-5-on türevlerinin reaksiyon basamakları CH_3Cl , 60°C , 12 h; (b) DMF, POCl_3 , 90°C ; (c) 2-(4-nitrofenil)asetik asit, Ac_2O , NaOAc; (d) 1-etoksietin, Cp_2ZrHCl , AgClO_4 ; (e) HCl (3N).

BÖLÜM 2

FLORESANS SPEKTROSKOPİSİ

2. Floresans Spektroskopisine Giriş

Bilinen en eski analitik yöntemlerden biri olan floresans spektroskopisi bugün kimya dışında ziraat, tıp, eczacılık, biyoloji ve birçok fen alanında diğer yöntemlere göre en az 1.000-10.000 kat daha hassas olduğundan vazgeçilmez bir teknik haline gelmiştir.

Günümüzde organik maddelerin büyük kısmının farklı radyasyon türleriyle aktive edildiğinde ışık yaydığı bilinmektedir. Genellikle floresans özellik gösteren bir molekülün ne şekilde uyarıldığını ve enerjinin hangi kaynaktan geldiğini gösteren bir adlandırma ve sınıflandırma yapılır. Elektromagnetik ışığa ile bir molekül uyarılır ve ışımaya sönmeler izlenirse bu olaya fotoluminesans denir. Belirli bir dalga boyundaki ışınlarla uyarıldıklarında absorpladıkları ışın miktarının bir kısmını tekrar yayabilen moleküllere floroforlar (lüminoforlar) denir.

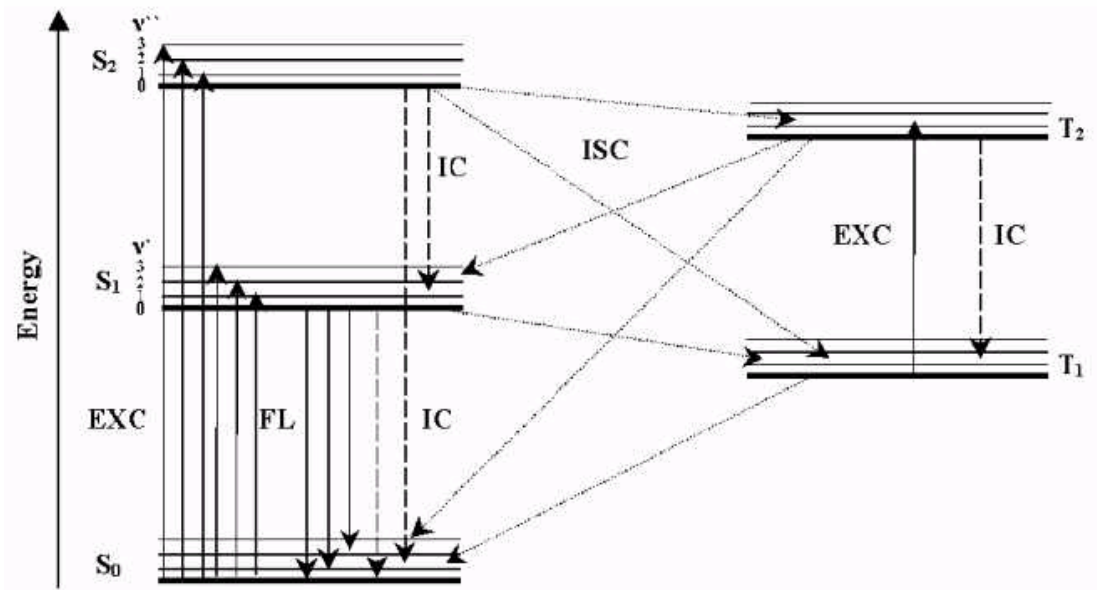
Öncelikle florofor ışık ile etkileştiğinde uygun dalga boyundaki ışınları absorplayarak uyarılma (Absorpsiyon) gerçekleşir. Uyarılma florofor molekülün temel hal enerji düzeyinde bulunan elektronlarının üst enerji düzeylerine geçiş yapabilmesi için gereken enerjiyi ışın kaynağından absorplaması ile oluşur.

Florofor özellikte olan moleküller absorpladıkları ışın miktarının bir kısmını tekrar ışınım şeklinde geri vererek (Emisyon) enerjilerini kaybederler.

Eğer sistemler arası bir geçiş yoksa bu olay hızlıdır ve floresans olarak adlandırılır. Eğer sistemler arası bir geçiş varsa yani elektron spin değişimi oluyorsa bu olay gecikmelidir ve fosforesans olarak adlandırılır. Bazı moleküllerde ise iki

kez üst üste izlenen sistemler arası geçiş olabilir ki, bu durumda elektron önce singlet-triplet, sonrasında tekrar triplet-singlet geçişi gösterir. Bu olay dizisi de zaman alacağı için geçikmeli floresans olarak adlandırılır.

Günümüze kadar birçok organik florofor maddeler sentezlenmiş ve hala yeni türevlerin sentezlenmesine devam edilmektedir. Bunun sebebi lüminoforların sadece emisyon dalga boyunu görünür bölgeye kaydırmak değil, aynı zamanda ısı stabilitesi, özel bir rengin emisyonu, belirli çözücülerdeki çözünürlüğü, kimyasal aktiviteleri gibi bir çok yararlı özelliğini de iyileştirmek içindir. Bilinen bir çok lüminesant bileşiğin floresans yaratma kapasitesi, yapısında bulunan elektron dönör ve elektron akseptör gruplarına bağlıdır.



Şekil 2.1 Jablonski Diagramı (elektronik geçişler)

Işımasız Geçişler

IC İç dönüşüm (Internal Conversion) $S \rightarrow S$ veya $T \rightarrow T$

ISC Sistemlerarası geçiş (Inter-System Crossing) $S \rightarrow T$ veya $T \rightarrow S$

Işımalı Geçişler

F Floresans

$S_1 \rightarrow S_0$ Emisyon

P Fosforesans

$T_1 \rightarrow S_0$ Emisyon

Bir floroforu karakterize eden büyüklükler;

- $\lambda_{\max}^{\text{abs}}$ ve $\lambda_{\max}^{\text{emis}}$
- Absorpsiyon ve emisyon şiddetleri
- Stokes' Kayması (Stokes' Shift)
- Kuantum Verimi
- Floresans Ömrü (life time)
- Floresans Sönümlenme (Quenching) Hız Sabiti (K_q)

olarak verilir.

Bir floroforun floresans şiddeti, eksitasyon kaynağının gücü, absorpsiyon şiddeti gibi faktörlere bağlıdır. Lüminesans şiddetini belirleyen en önemli faktör absorbe

edilen ve yayımlanan kuantlaşmış ışın miktarları arasındaki oran olarak belirlenen kuantum verimidir. Mutlak kuantum verimi Φ , tüm spektruma göre integre edilmiş floresans şiddetidir.

$$\Phi_F (\text{kuantum verim}) = \frac{\text{Floresans gösteren molekül sayısı}}{\text{Toplam absorblanan foton sayısı}}$$

Molekül floresans göstermezse $\Phi_F = 0$ 'dır. $\Phi_F = 1$ ise absorblanan tüm fotonların floresansla geri verildiğini belirtir. Floresans kuantum verimleri genellikle kuantum verimleri bilinen standartlar kullanılarak deneysel olarak saptanır. Florofor ile ışınma şiddeti arasındaki denklik,

$$F = I_0 \Phi_F (1 - 10^{-\epsilon lc})$$

olarak verilir.

I_0 (foton/sn) = ışık şiddeti

ϵ = molar uyarılma katsayısı

F = Floresans şiddeti

C (mol/l) = derişim

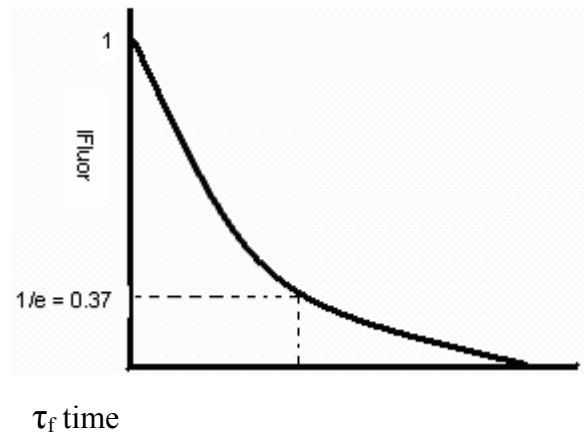
l (cm) = hücre kalınlığı

Aynı deneysel koşullarda ölçümler hem florofor örnek madde, hem de florofor standart madde ile gerçekleştirilerek, bağıl kuantum verimleri

$$\Phi_F = \frac{\epsilon_{st} \cdot C_{st}}{\epsilon \cdot C} \times \frac{F}{F_{st}}$$

eşitliğinden yararlanılarak hesaplanmaktadır.

Lüminesant maddelerin diğ er bir önemli özelliğ i de uyarılmış haldeki ış ığ ın % 66.7'sinin emisyonu gerçekleşinceye kadar geçen zaman aralığı (time interval)'dır. Bu süreye bağı lı olarak emisyon türünün floresans mı (10^{-9} - 10^{-7} sn) fosforesans mı (10^{-4} - 10^{-2} sn) olduğu anlaşılabilir.



Ş ekil 2.3 Floresans ve fosforeans ö mürleri (life time)

τ_F = Floresans

τ_F = 1 - 100 nanosaniye (ns)

τ_P = Fosforesans Ö mürü

τ_P = 1 ms –günl

Floresans ş iddetinin düş mesine neden olan her etki, florofor madde için bir sönümleyici olarak davranır. Bu olaya sönümlenme (Quenching) denir. Sönümleyici maddeler ise ç özücü, havadaki oksijen ya da organik ve inorganik donör – akseptör molekülleri olabilir.

2.1 Oksazol-5-on Türevlerinin Fotokimyasal Özellikleri

Yapılan ç alışmalarda oksazol-5-on türevlerinin floresans quantum verimlerinin ç özelti fazında oldukça düşük olduğu (Icli, Icil, Alp ve Koc, 1994) bunun aksine kristal halde bu değ erin 10 ile 1000 kat arasında arttığı saptanmıştır. Bununda kristal

örgü içinde oksazol-5-on moleküllerindeki oksazol-5-on halkasının düzlemselliği ile ilgili olduğu yedi adet oksazol-5-on türevi ile çalışılarak saptanmıştır (İçli , Doroshenko, Alp, Abmanova, Egorova , Astley, 1999).

Oksazol-5-on türevlerinin kristal faz çalışmaları ile floresans kuantum veriminin 10 ile 1000 kat arasında artması katı fazda fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklerinin iyileşmesi, bu maddelerin yarıiletken aygıtlardan, elektrofotografik foto reseptörlerden, non-lineer optik materyallere kadar kullanımını sağlamaktadır. Bu özelliği kristal örgü içerisinde molekül içi hareketlerin ve dönmenin engellenerek 5'li oxazolon halkası ile 2 ve 4 konumunda bulunan aril gruplarının aynı düzlem içerisinde olmasından dolayıdır.

Bu çalışma katı faz ve immobilize fazlarda molekülün floresans özelliklerini iyileştirme ve film fazlarında uygulama alanı yaratabilecek çalışmalara yönlendirmiştir. Bu amaçla doymamış oksazol-5-on türevlerinden 4-(N,N'-dimetilaminobenziliden)-2-feniloksazol-5-on türevi (DPO), görünür bölgede absorpsiyon ve emisyon yaptığından dolayı, immobilize fazlar olan polivinil klorür (PVC) ve Sol-gel'de fotofiziksel ve fotokimyasal karakterizasyonları yapılmıştır. İlk kullanılan katı matriks plastikleştirilmiş PVC matriksle oksazol-5-on türevi çok iyi uyum sağlamış ve bu polimer film içinde floresans kuantum verimi yaklaşık 200 kat civarında artmıştır. İkinci immobilize faz olarak sol-gel matriks seçilmiştir. Bu matriks içinde de oksazol-5-on boyalarından birinin (DPO), pH sensörü olarak yanıtı, tayin limiti, çalışma aralığı, yanıt süresi, duyarlılık, tekrarlanabilirlik gibi analitik parametreler açısından incelenmiştir. Oksazol-5-on türevinin tetraetoksisilan yada organik olarak modifiye edilmiş silanlar kullanılarak sol-gel matriksinin hazırlanması ile floresans kuantum verimlerinde yaklaşık 10 katlık bir artış meydana gelmiştir (Ertekin, Karapire, Alp, Yenigül, İçli, 2002). Bu da boyanın immobilize fazlarda fotofiziksel parametrelerinin iyileştirilmesi ile optik sistemlerde fotoreseptör yada fotosensör olarak kullanımlarını sağlamaktadır (Ertekin, Alp, Karapire, Yenigül, Henden, İçli, 2000).

BÖLÜM 3

METERYAL VE YÖNTEM

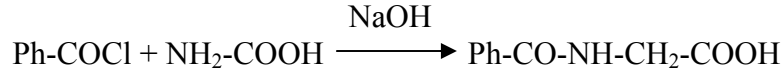
Bu çalışmada amacımız fotokararlı oksazol-5-on sınıfı organik boyar maddelerin farklı türevlerini sentezleyerek bunların fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklerini incelemektir.

Bu bölümün ilk kısmında amaç doğrultusunda bir dizi reaksiyonlar sonucu gerçekleştirilen oksazol-5-on sınıfı organik boyaların genel sentez yöntemlerine ilişkin bilgiler verilmiştir.

Bu bölümün ikinci kısmında ise sentezleri gerçekleştirilen oksazol-5-on sınıfı organik boyar maddelerin çeşitli polyester destek materyali üzerinde hazırlanan optik geçirgen polivinilklorür (PVC) matrikslerde demir(III), bakır(II) ve kobalt(II), nikel(II) ve çinko(II) iyonlarına karşı yanıtları spektrofotometrik yöntemle incelenmiştir. Her bir floresant indikatör için doğrusal çalışma aralığı, tekrarlanabilirlikleri ve rejenere olma özellikleri incelenmiştir.

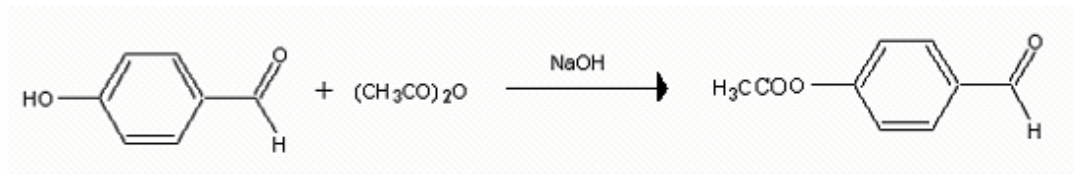
3. Oksazol-5-on Sınıfı Organik Boyar Maddelerin Sentezi

3.1 Benzoil Glisin “ Hippurik Asit” Sentezi



250 ml.'lik şilifli erlenmayer içerisinde 7.5 g. “0.1 mol” glisin 75 ml. %10' luk NaOH çözeltisinde çözüldü. Bu karışıma 16.2 g “12 ml” benzoil klorür beş kısım halinde ilave edildi. Her ilavede erlenmayerin kapağı sıkıca kapatılarak benzoil klorür reaksiyona girinceye kadar kuvvetlice çalkalandı. Çözelti bir behere alınarak içerisinde buz olan derişik hidroklorik asit ilave edildi. Az miktarda benzoik asit içeren hippurik asit kristalleri vakumda süzöldü. Tekrar soğuk su ile yıkanarak kuruluğa kadar vakum süzme düzeneğinde tutuldu. Ardından az miktarda CCl₄ ile yıkama işlemi yapıldı. Kaynayan sudan tekrar kristallendirildi.

3.2 p-Asetoksibenzaldehit Sentezi

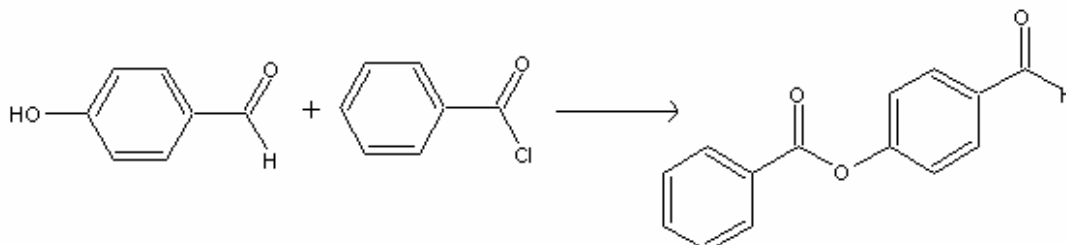


Şekil 3.1 p-asetoksibenzaldehit sentezi

Ağız kapaklı bir şişede p-hidroksibenzaldehit (0.5 g, 0,0043 mol) 5 ml % 10'luk NaOH çözeltisinde çözüldü. Üzerine 4-5 g kırılmış buz ve asetikanhidrit (0.6 ml, 0,006 mol) katılarak karışım 2 dakika çalkalandı. Reaksiyon ortamında p-asetoksibenzaldehit emülsiyonu oluştuktan sonra bir ayırma hunisine alınarak üzerine kloroform ilave edildi. Alt fazı oluşturan madde ayrılarak seyreltik Na₂CO₃

çözeltisiyle çalkalandı ve susuz MgSO₄ üzerinden kurutuldu. Son olarak kloroform döner buharlaştırıcıda vakum altında uçuruldu.

3.3 p-Benzoksibenzaldehyt Sentezi

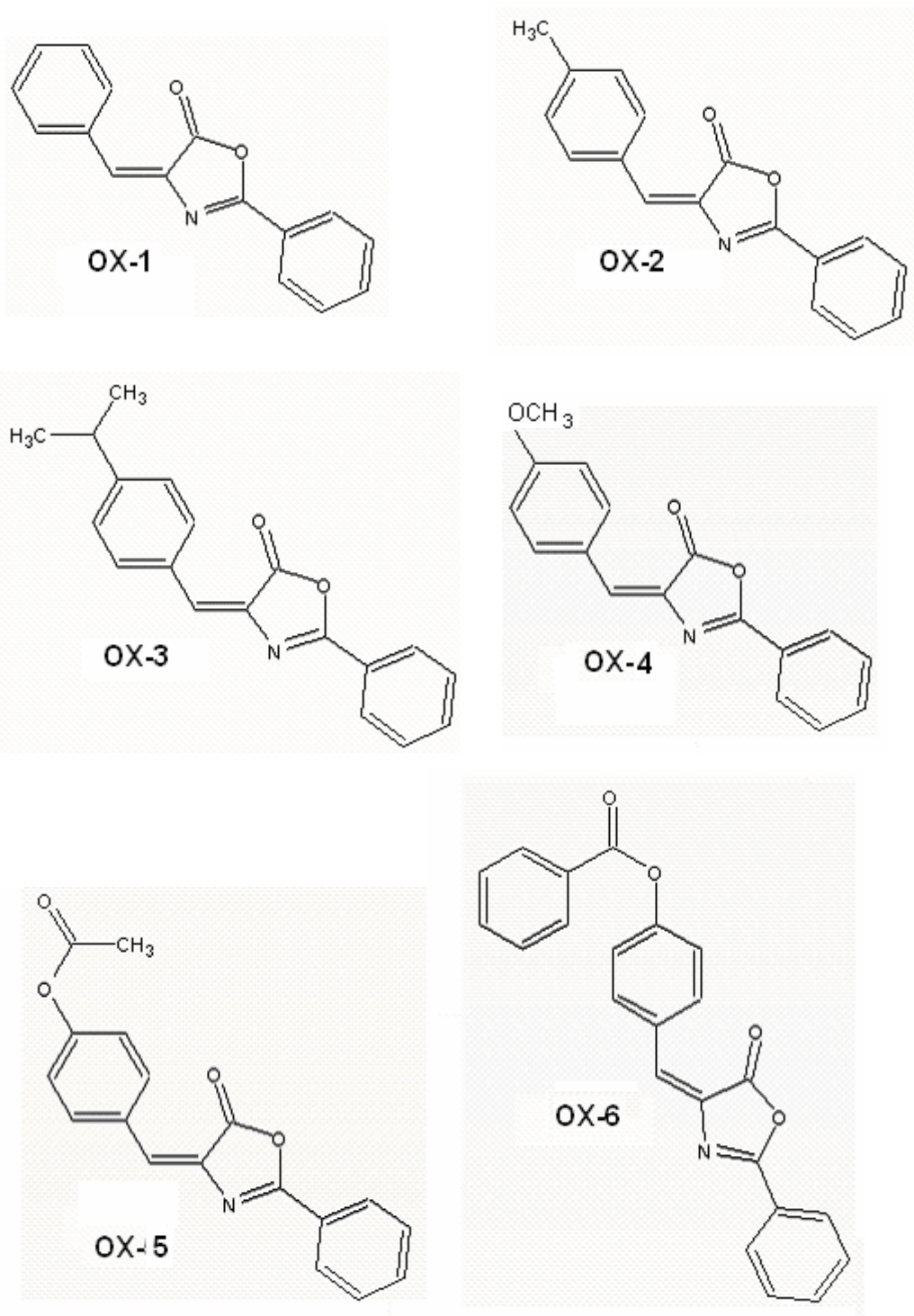


Şekil 3.2 p-benzoksibenzaldehyt sentez reaksiyonu

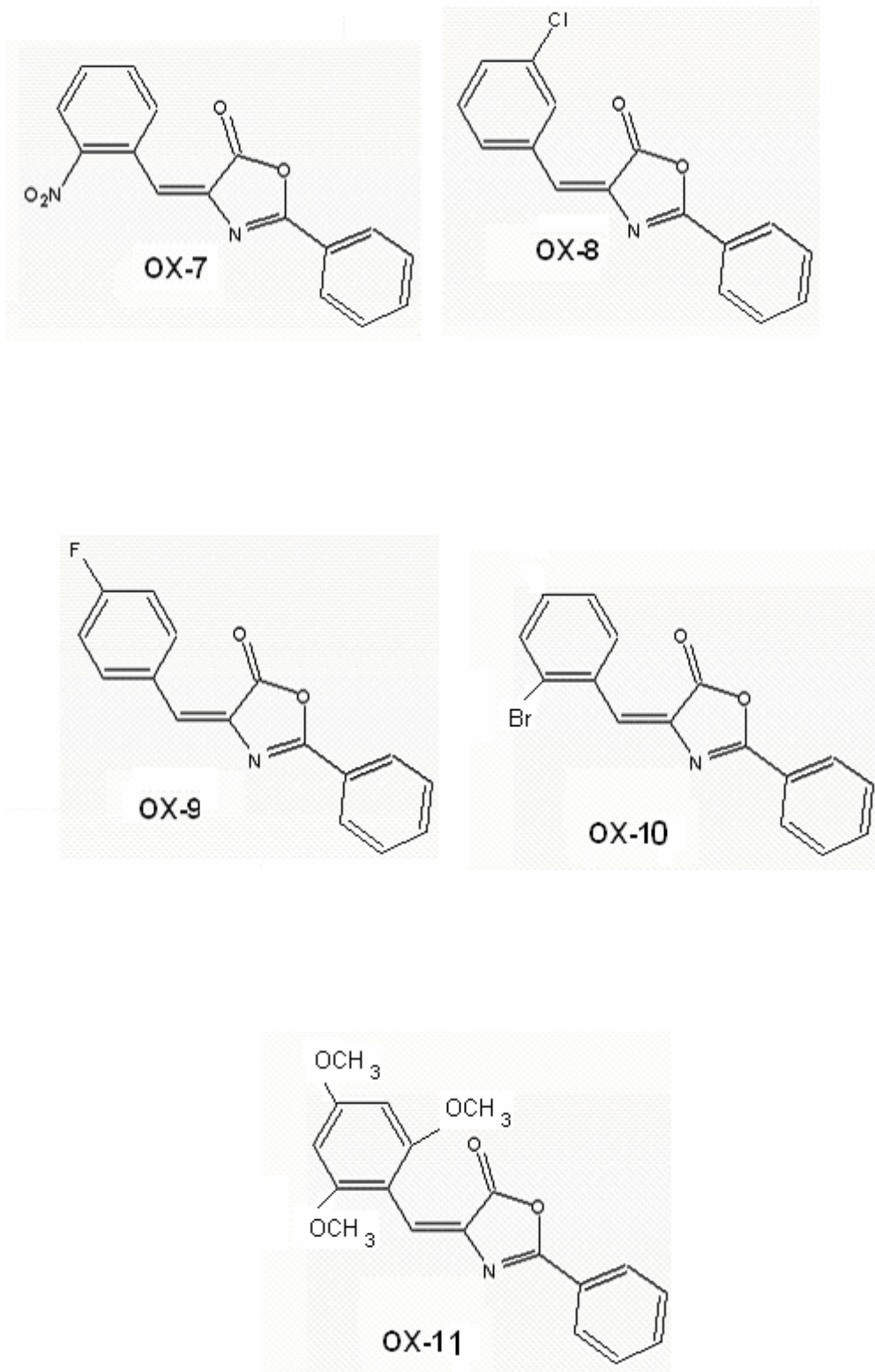
Ağızı kapalı bir erlenmeyer içerisine p-hidroksibenzaldehyt (1g., 0,001 mol), 15 ml % 10'luk NaOH çözeltisi ve benzoil klorür (1,8 ml, 0,0016 mol) konuldu. Erlenmeyerin ağızı sıkıca kapatılarak 10-15 dakika kuvvetlice çalkalandı. Ara sıra erlenmeyerin kapağı açılarak gaz çıkışına izin verildi. Bu sürenin sonunda katı olarak elde edilen madde etanolden tekrar kristallendirildi ve vakum altında kurutuldu.

3.4 Sentezleri Gerçekleştirilen Oksazol-5-on Sınıfı Organik Boyarmaddeler

- | | | |
|--------|---|----------|
| 3.4.1 | <i>4-benziliden-2-feniloksazol-5-on</i> | [OX-1] |
| 3.4.2 | <i>4-(p-metilbenziliden)-2-feniloksazol-5-on</i> | [OX-2] |
| 3.4.3 | <i>4-(p-izopropilbenziliden)-2-feniloksazol-5-on</i> | [OX-3] |
| 3.4.4 | <i>4-(p-metoksibenziliden)-2-feniloksazol-5-on</i> | [OX-4] |
| 3.4.5 | <i>4-(p-asetoksibenziliden)-2-feniloksazol-5-on</i> | [OX-5] |
| 3.4.6 | <i>4-(p-benzoksibenziliden)-2-feniloksazol-5-on</i> | [OX-6] |
| 3.4.7 | <i>4-(o-nitrobenziliden)-2-feniloksazol-5-on</i> | [OX-7] |
| 3.4.8 | <i>4-(m-klorobenziliden)-2-feniloksazol-5-on</i> | [OX-8] |
| 3.4.9 | <i>4-(p-florobenziliden)-2-feniloksazol-5-on</i> | [OX-9] |
| 3.4.10 | <i>4-(o-bromobenziliden)-2-feniloksazol-5-on</i> | [OX-10] |
| 3.4.11 | <i>4-(2,4,6-trimetoksibenziliden)-2-feniloksazol-5-on</i> | [OX-11] |

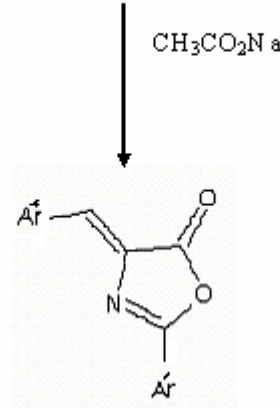
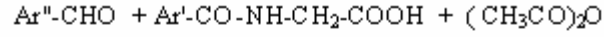


Şekil 3.3 (a) Sentezleri gerçekleştirilen oksazol-5-on türevlerinin açık yapıları



Şekil 3.3 (b) Sentezleri gerçekleştirilen oksazol-5-on türevlerinin açık yapıları

Genel Sentez Yöntemi :



Şekil 3.4 Oksazol-5-on türevlerinin genel sentez şeması

Düz dipli 50 ml'lik balon içerisine eşit mol oranlarında aromatik aldehit, toz haline getirilmiş kuru benzoil glisin, sodyum asetat ve asetik anhidrit konularak magnetik karıştırıcı ısıtıcıda ısıtma yapmadan birkaç dakika karıştırıldıktan sonra karışım önce katılaştı, kondenzasyon reaksiyonu sona erdikten sonra karışım ısıtılmaya başlandı. Sıcaklık yükselirken sıvı hale gelen karışım koyu sarı bir renge dönüştü. Tamamen sıvılaştıktan sonra iki saat süre ile sabit sıcaklıkta karıştırılmaya devam edildi. Geçen zaman içerisinde değişik aldehit türevleri ile hazırlanan oksazol-5-on ürünleri değişik tondaki sarı kristaller halinde ayrıldı. Isıtmanın sonunda 15-20 ml yeni destillenmiş etanol yavaşça balona konularak, karışım bir gece oda sıcaklığında karıştırıldı ve ürünün çökmesi sağlandı. Reaksiyon ortamında çökelen madde vakumda süzülerek soğuk etanolla yıkandı. Elde edilen ham ürün kaynar suya alınarak sıcak süzme yapıldı ve kaynar su ile birkaç kez yıkandı. Reaksiyon yan ürünlerinden arındırılan ürün sıcak etanolden tekrar kristallendirilerek ilk saflaştırılma gerçekleştirildi.

Yukarıda anlatılan genel sentez yöntemine göre sentezleri gerçekleştirilen 12 adet oksazol-5-on türevlerinde kullanılan reaktiflerin mol oranları aşağıda verilmiştir.

3.4.1 4-benziliden-2-feniloksazol-5-on

1g “0.0095 mol “ benzaldehit, 1.9 ml “1.95 mol” %98’lik asetik anhidrit ,1.70 g “0.0095 mol” benzoil glisin ve 1.29 g “0.0095 mol” sodyum asetat.

3.4.2 4-(p-metilbenziliden)-2-feniloksazol-5-on

0.63 g. “0.0052 mol “ p-metilbenzaldehit, 1 g. “0.0052 mol “ benzoil glisin, 1 ml “0.01 mol” asetik anhidrit, 0.4 g. “0.0052 mol “ sodyum asetat.

3.4.3 4-(p-izopropilbenziliden)-2-feniloksazol-5-on

1g “0.0067 mol “p-izopropilbenzaldehit, 1.3 ml “0.00134 mol” %98’lik asetik anhidrit ,1.20 g “0.0067 mol” benzoil glisin ve 0.91 g “0.0067 mol” sodyum asetat.

3.4.4 4-(p-metoksibenziliden)-2-feniloksazol-5-on

6.8 g “0.05 mol “ p-metoksibenzaldehit, 9 g “0.05 mol “ benzoil glisin, 9.6ml. “0.1 mol” asetikanhidrit, 4 g. “0.05 mol “ sodyum asetat.

3. 4.5 4-(p-asetoksibenziliden)- 2-feniloksazol-5-on

0.2 g “0.0012 mol “p-asetoksibenzaldehit, 0.46 ml “0.0024mol” %98’lik asetik anhidrit ,0.21 g “0.0012 mol” benzoil glisin ve 0.16 g “0.0012 mol” sodyum asetat.

3.4.6 4-(p-benzoksibenziliden)-2-feniloksazol-5-on

1 g “0.0027 mol “p-benzoksibenzaldehit, 0.52 ml “0.0054 mol” %98’lik asetik anhidrit ,0.49 g “0.0027 mol” benzoil glisin ve 0.37 g “0.0027 mol” sodyum asetat.

3.4.7 4-(*o*-nitrobenziliden)-2-feniloksazol-5-on

1 g “0.0066 mol “*o*-nitrobenzaldehit, 1.3 ml “0.00132 mol” %98’lik asetik anhidrit ,1.18 g “0.0066 mol” benzoil glisin ve 0.90 g “0.0067 mol” sodyum asetat.

3.4.8 4-(*m*-klorobenziliden)-2-feniloksazol-5-on

1.25 g. “ 0.0125mol” *m*-klorobenzaldehit, 2.25 g “0.0125 mol” benzoil glisin, 2.4ml. “0.025 mol” asetik anhidrit, 1g “0.0125 mol” sodyum asetat.

3. 4. 9 4-(*p*-florobenziliden)-2-feniloksazol-5-on

1.25 g. “ 0.0126 mol” *p*-florobenzaldehit, 2.25 g “0.0126 mol” benzoil glisin, 2.4ml. “0.026 mol” asetik anhidrit, 1g “0.0126 mol” sodyum asetat.

3.4.10 4-(*o*-bromobenziliden)-2-feniloksazol-5-on

1.25 g. “ 0.0132mol”*o*-bromobenzaldehit, 2.25 g “0.0132 mol” benzoil glisin, 2.4ml. “0.032 mol” asetik anhidrit, 1g “0.0245 mol” sodyum asetat.

3.4.11 4-(2,4,6-trimetoksibenziliden)-2-feniloksazol-5-on

1.25 g. “ 0.0125mol” 2,4,6-trimetoksibenzaldehit, 2.25 g “0.0125 mol” benzoil glisin, 2.4ml. “0.025 mol” asetik anhidrit, 1g “0.0125 mol” sodyum asetat.

3.5 Oksazol-5-on Türevlerinin Saflaştırılması

Oksazol-5-on türevlerinin saflaştırılmasında rekristalizasyon ve kolon kromatografisi tekniklerinden yararlanılmıştır. Kristallendirme çözücüsü olarak etanol kullanılmıştır. Spektroskopik saflıkta ürünler elde edebilmek için yeniden kristallendirme üst üste birkaç kez tekrarlanmıştır. Sentezlenen türevlerin saflık

kontrolü ince tabaka kromatografisi ile gerçekleştirilip, gerekli görüldüğünde uygun çözücü sistemi ayarlanarak kolon kromatografisi ile saflaştırma tekrar yapılmıştır.

3.6 Oksazol-5-on Türevlerinin PVC Membranlarında Biyolojik Önemi Olan Metal İyonlarına Karşı Yanıtlarının Spektroflorimetrik Yöntemle İncelenmesi

Floresans özelliği gösteren indikatör maddeler, analit ile etkileşimlerinde absorpsiyon ve emisyon dalgaboyu yada şiddetinde değişim gösteren sentetik boya veya pigmentlerdir. Bu yapılar çözeltilerde 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 yada elektron transferi işlemleri ile gerçekleşmektedir. Biyolojik önemi olan pek çok kationun 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 kationlarına karşı yanıtları spektroflorimetrik yöntemle incelenmiştir. Her bir floresans özellik gösteren boyarmadde için doğrusal çalışma aralığı, tekrarlanabilirlikleri ve rejener olma özellikleri incelenmiştir.

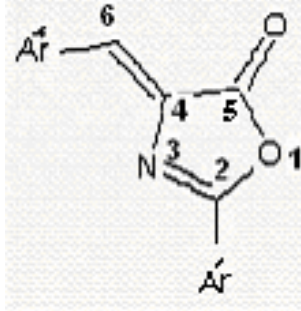
3.6.1 PVC Filmlerin Hazırlanışı

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.

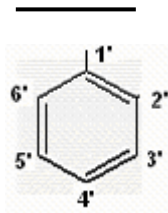
BÖLÜM 4

SONUÇLAR

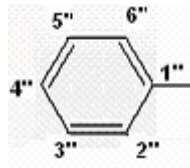
Bu bölümde sentezleri gerçekleştirilen oksazol-5-on türevlerinin yapılarının aydınlatılması için kullanılan UV-Vis absorpsiyon ve floresans, FT-IR, ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları, bu spektrumlardan elde edilen spektroskopik verileri, fotofiziksel /fotokimyasal parametreleri ve seçilen metal katyonlarına karşı spektral davranışlarından elde edilen sonuçlar verilmiştir.



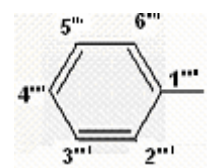
Ar'



Ar''



Ar'''

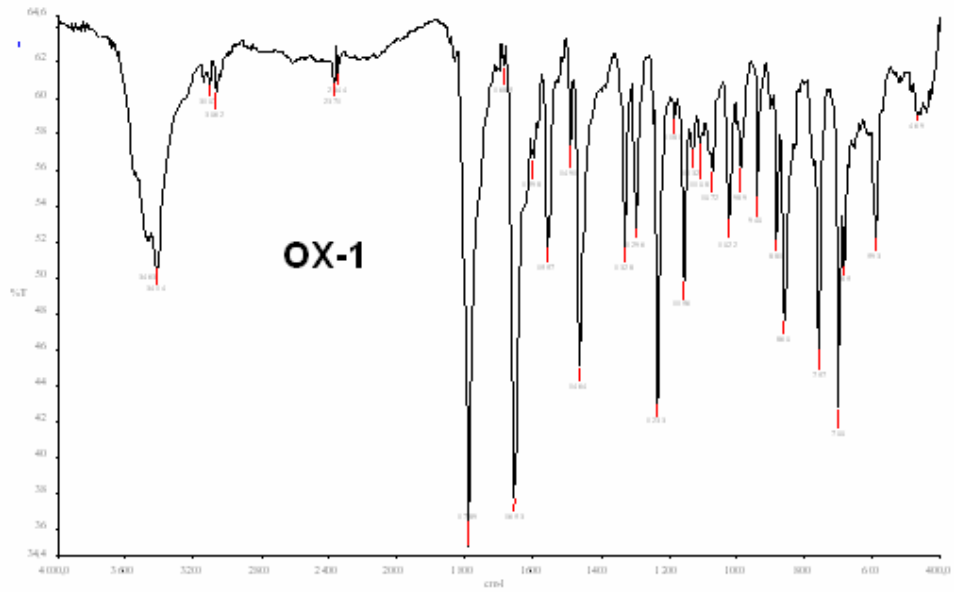


Tablo 4.1 Sentezlenen oksazol-5-on türevlerinin fiziksel özellikleri

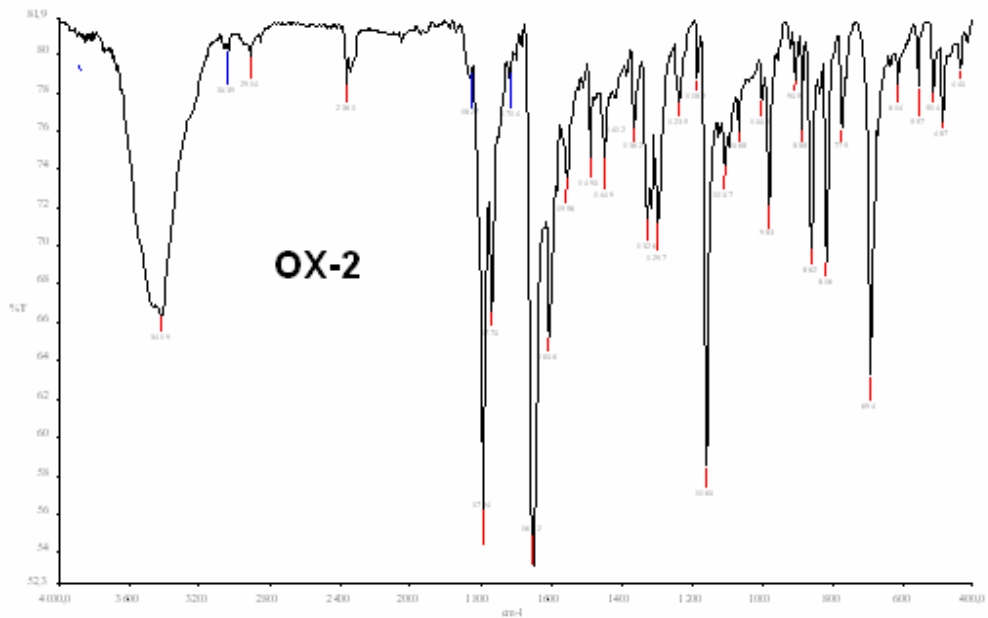
OKSAZOL-5-ON TÜREVLERİ	% VERİM	E. N. (°C)
OX-1	80	71
OX-2	45	141
OX-3	38	104
OX-4	35	159
OX-5	50	202
OX-6	65	166
OX-7	45	162
OX-8	65	173
OX-9	70	192
OX-10	50	165
OX-11	40	149

Tablo 4. 2 Oksazol-5-on türevlerinin FT-IR spektrumlarındaki önemli frekans değerleri

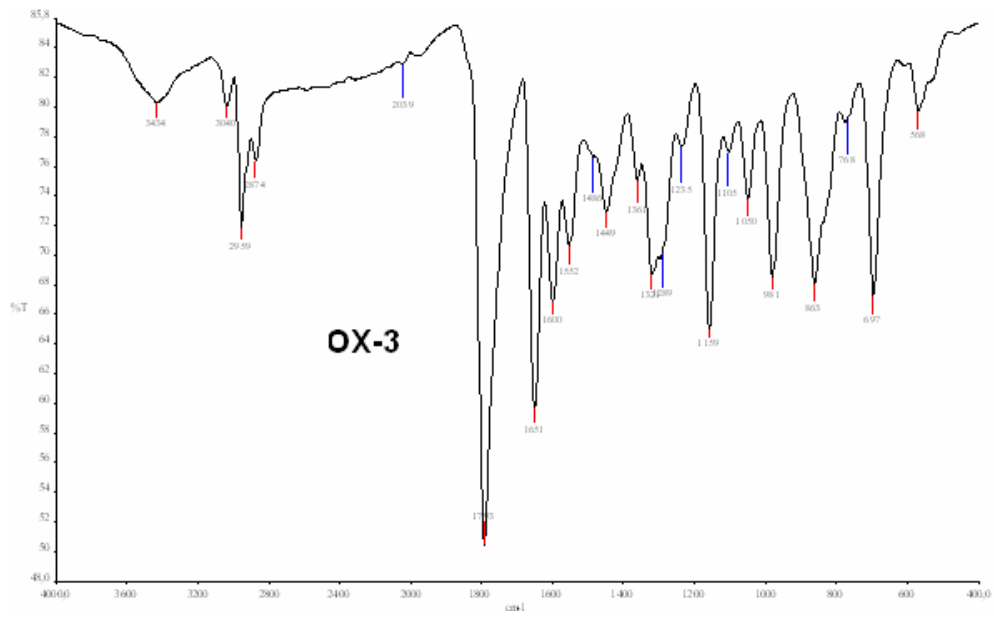
OX	$\nu_{\text{C=O ger}} (\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{C=N ger}} (\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{CO-O ger}} (\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{C-O ger}} (\text{cm}^{-1})$	
OX-1	1789	1653	1233	1156	
OX-2	1794	1662	1326	1160	
OX-3	1793	1651	1321	1159	
OX-4	1787	1652	1265	1160	
OX-5	1794	1651	1324	1161	$\nu_{\text{CHC=O ger}} = 1760 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{PhCO-O ger}} = 1218 \text{ cm}^{-1}$
OX-6	1797	1650	1258	1156	$\nu_{\text{PhCO-O ger}} = 1213 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{PhC=O ger}} = 1739 \text{ cm}^{-1}$
OX-7	1795	1651	1294	1168	$\nu_{\text{NO}_2 \text{ ger}} = 1333\text{-}1513 \text{ cm}^{-1}$
OX-8	1796	1657	1293	1165	
OX-9	1794	1658	1242	1157	
OX-10	1794	1654	1297	1172	
OX-11	1782	1651	1324	1172	$\nu_{\text{PhC-O ger}} = 1152 \text{ cm}^{-1}$



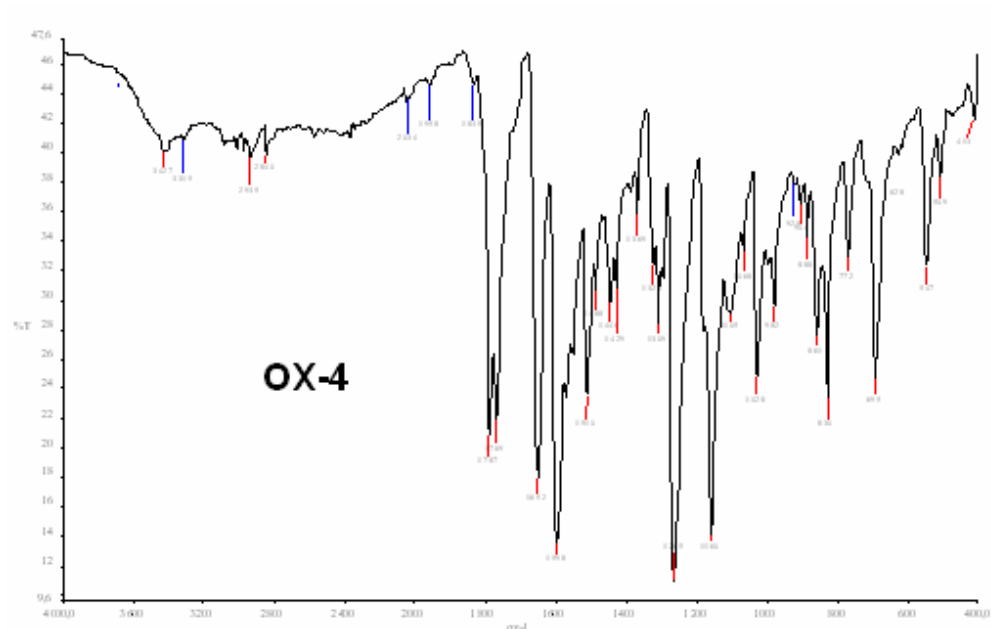
Şekil 4.1 4-benziliden-2-feniloksazol-5-on'un KBr'de çekilen IR spektrumu



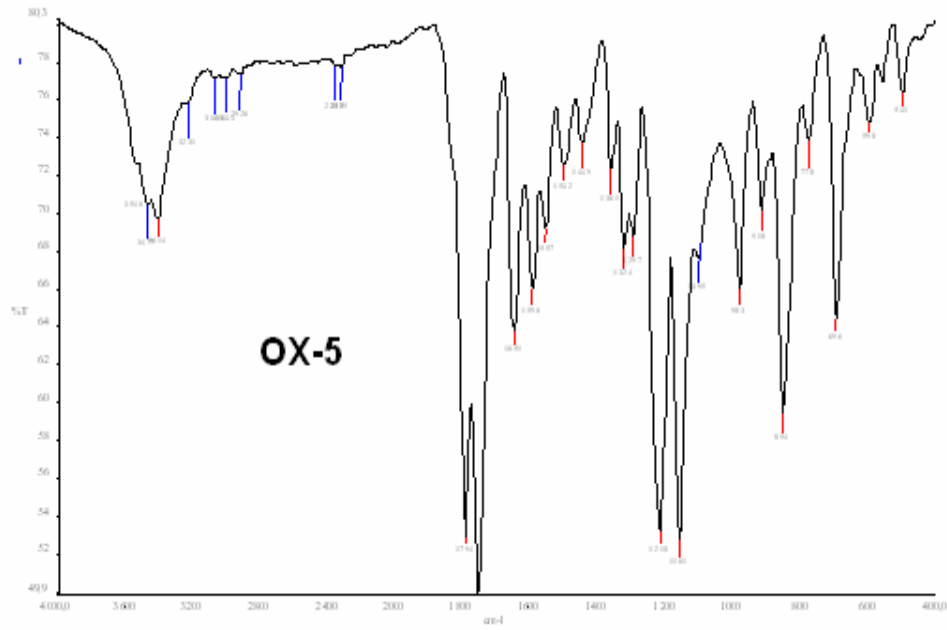
Şekil 4.2 4-(p-metilbenziliden)-2-feniloksazol-5-on' un KBr'de çekilen IR spektrumu



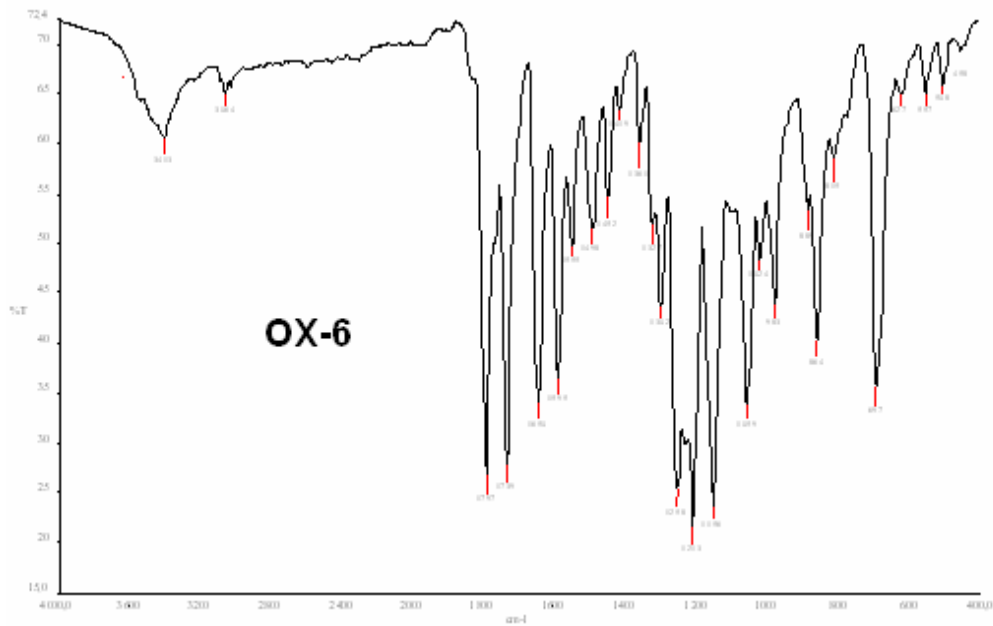
Şekil 4. 3 4-(p-izopropilbenziliden)-2-feniloksazol-5-on' un KBr'de çekilen IR spektrumu



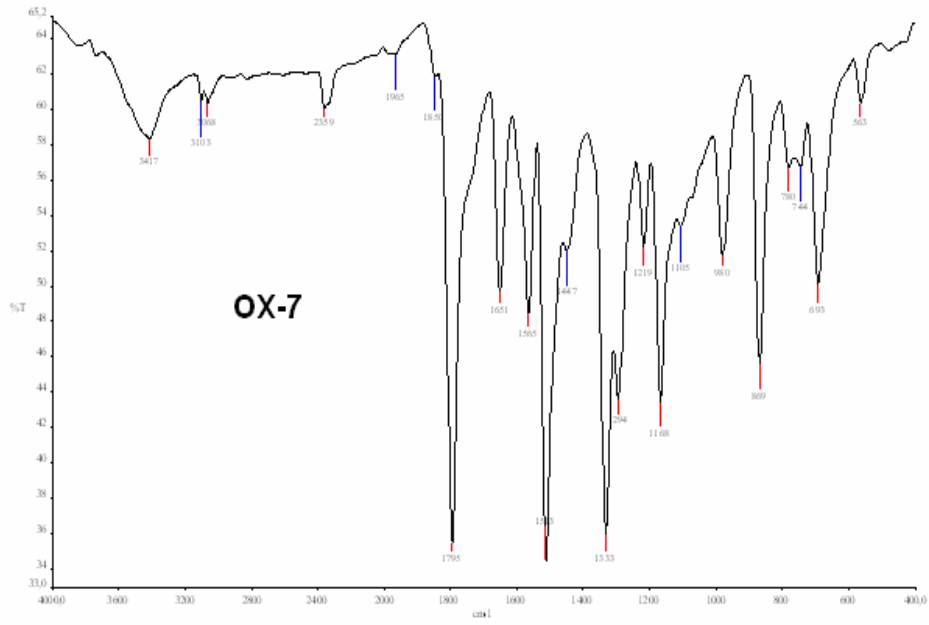
Şekil 4. 4 4-(p-metoksibenziliden)-2-feniloksazol-5-on' un KBr'de çekilen IR spektrumu



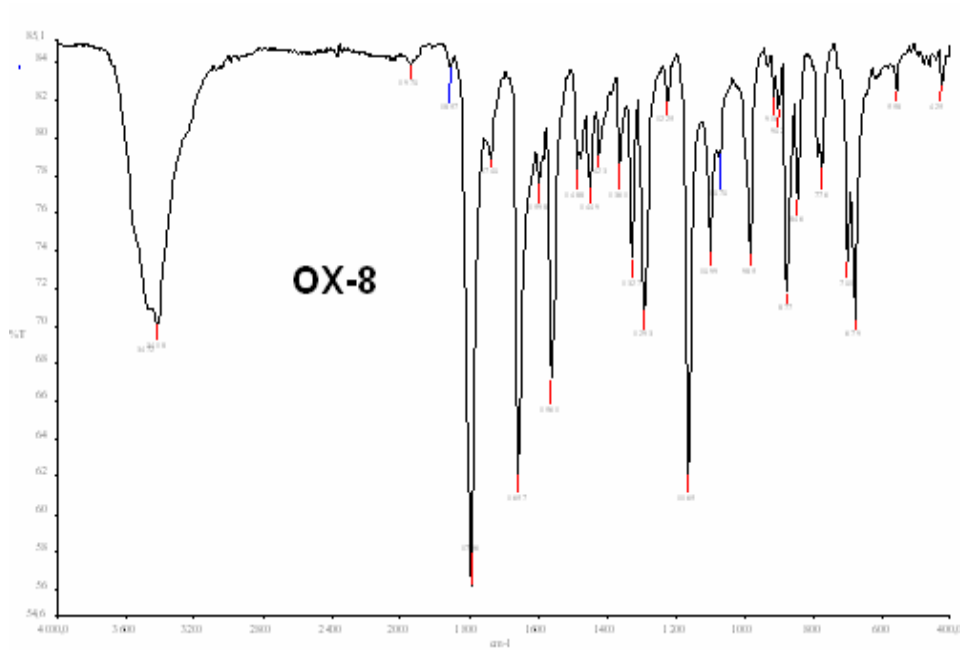
Şekil 4. 5 4-(p-asetoksibenziliden)-2-feniloksazol-5-on' un KBr'de çekilen IR spektrumu



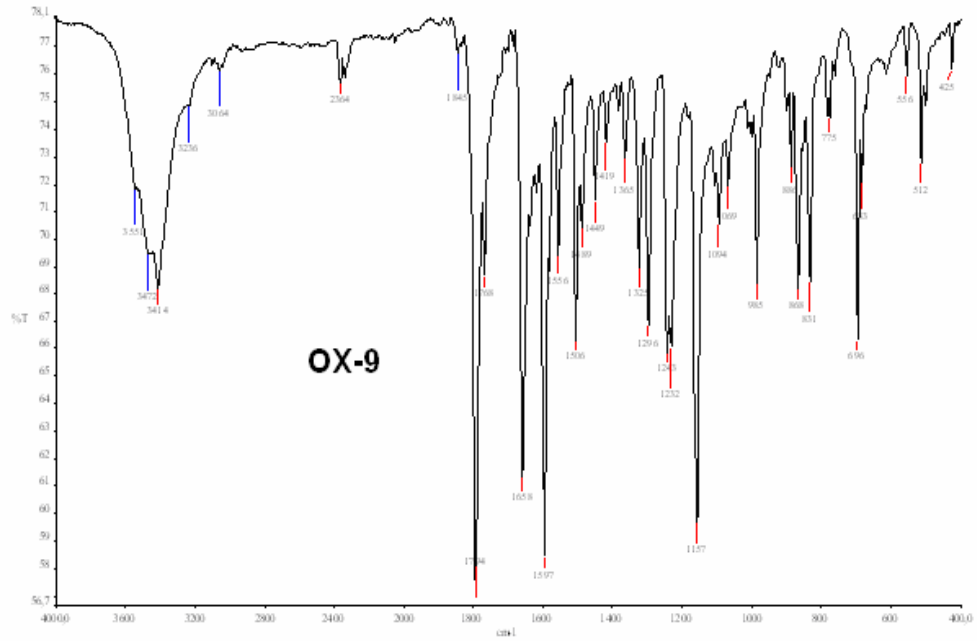
Şekil 4. 6 4-(p-benzoksibenziliden)-2-feniloksazol-5-on' un KBr'de çekilen IR spektrumu



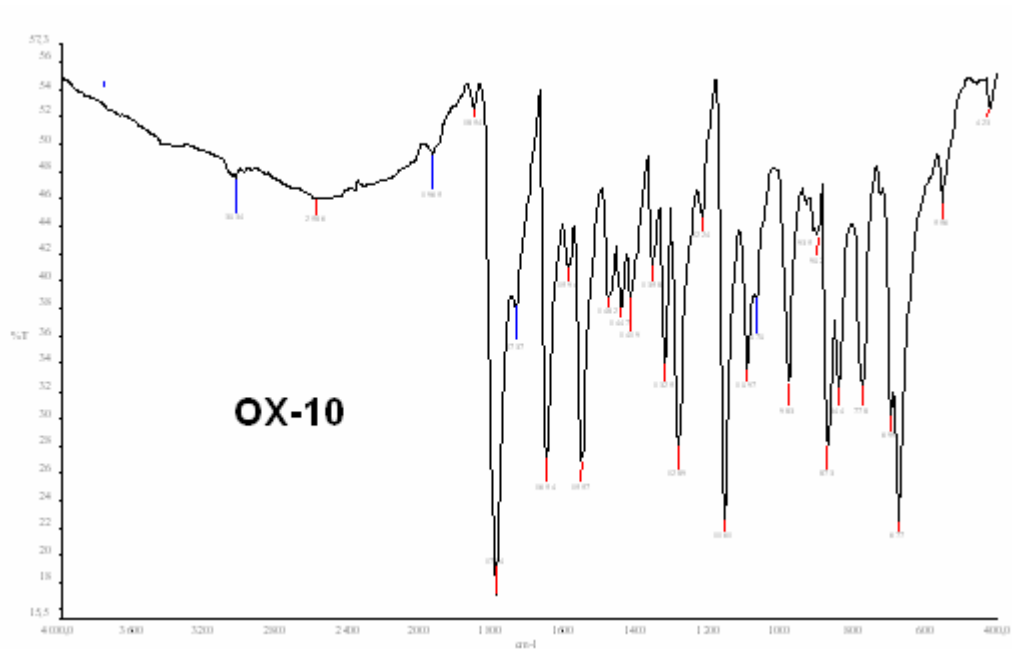
Şekil 4. 7 4-(o-nitrobenziliden)-2-feniloksazol-5-on' un KBr'de çekilen IR spektrumu



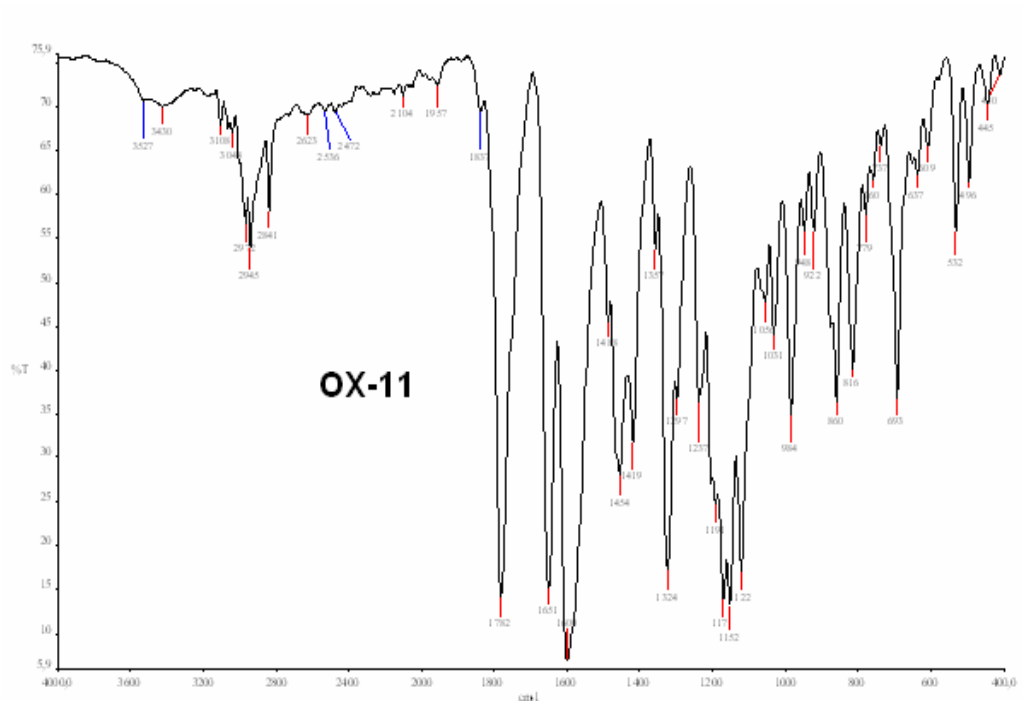
Şekil 4. 8 4-(m-klorobenziliden)-2-feniloksazol-5-on' un KBr'de çekilen IR spektrumu



Şekil 4. 9 4-(p-klorobenziliden)-2-feniloksazol-5-on' un KBr'de çekilen IR spektrumu



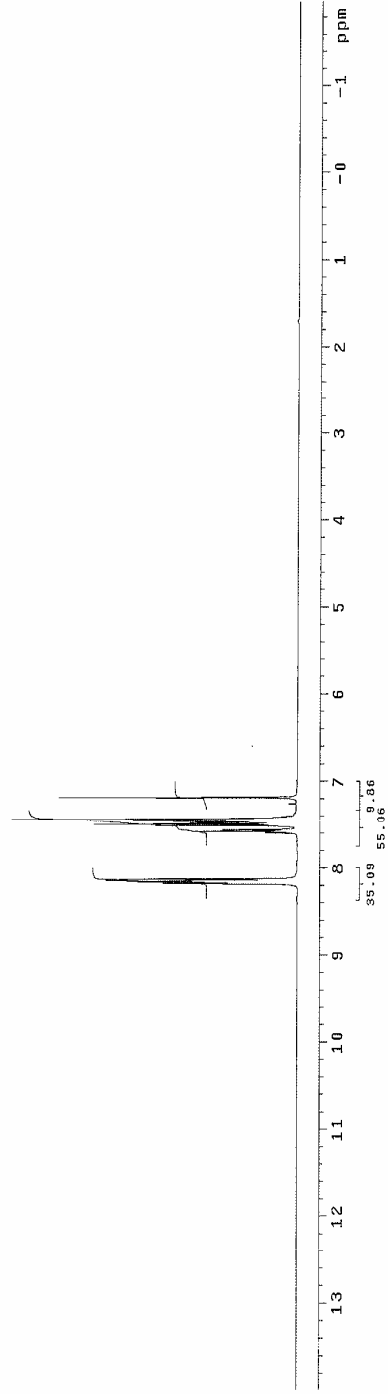
Şekil 4. 10 4-(o-bromobenziliden)-2-feniloksazol-5-on' un KBr'de çekilen IR spektrumu



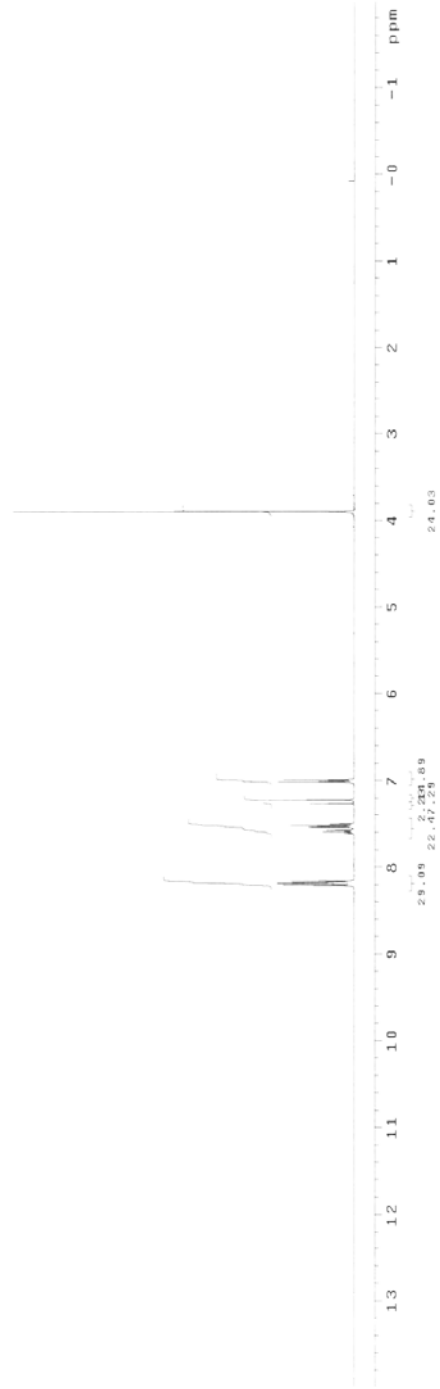
Şekil 4.11 4-(2,4,6-trimetoksibenziliden)-2-feniloksazol-5-on'un KBr'de çekilen IR spektrumu

Tablo 4.3 Oksazol-5-on türevlerinin ¹H NMR spektrum analiz Verileri

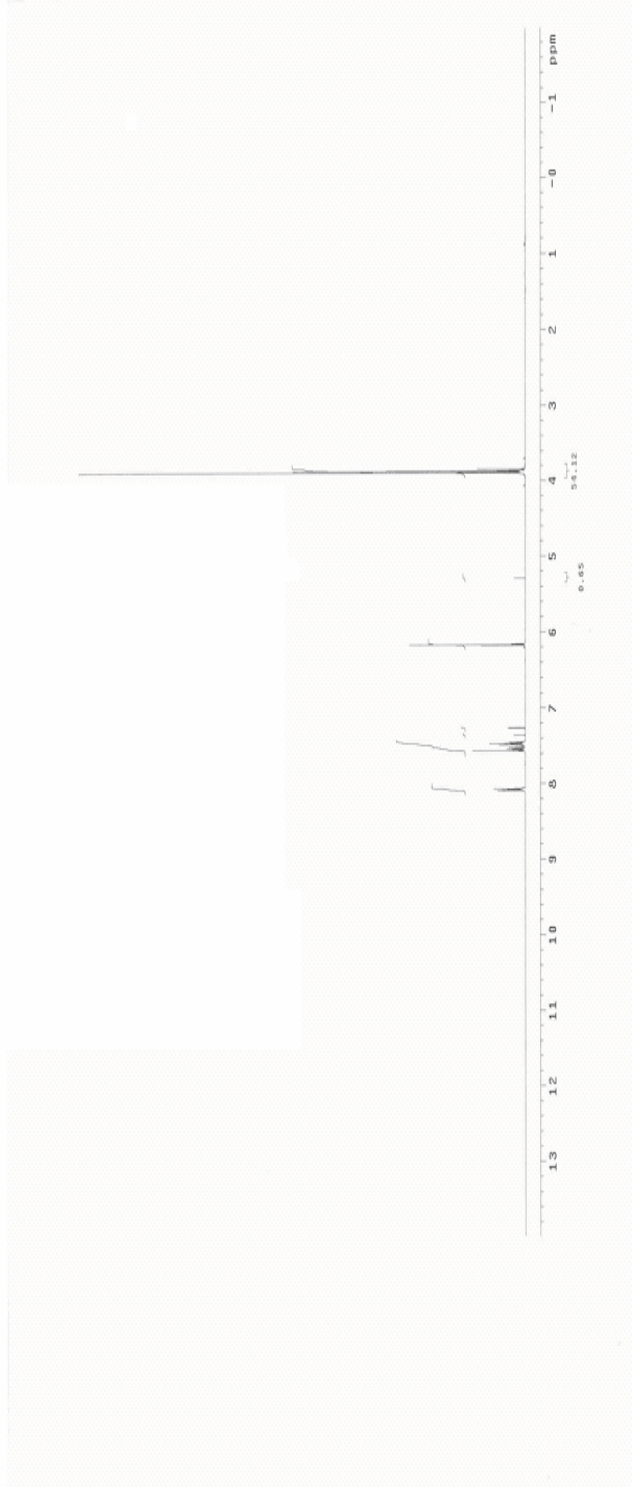
OX	Ar-CH=C	Ar'' ÜZERİNDEKİ GRUP PROTONLARI	AROMATİK HALKA PROTONLARI (Ar'VE Ar'')
OX-1	7.21 (s. 1H)	—	(7.4-7.62)(m. 6 H) (8.1- 8.22) (m. 4 H) [H ₅ , H ₅ , H ₆ , H ₂ , H ₄ , H ₄] [H ₃ , H ₅ , H ₂ , H ₆]
OX-2	7.21 (s. 1H)	2.415 (s. 3H) [H ₇]	7.24-7.3 (m. 2 H) 7.48-7.62 (m. 3 H) 8.06-8.18 (m. 4 H) [H ₆ , H ₂] [H ₅ , H ₃ , H ₄] [H ₃ , H ₅ , H ₂ , H ₆]
OX-3	7.25 (s. 1H)	1.29 (d. 6H) [H ₈ , H ₆]	7.37 (d. 2H) 7.52 (t. 2 H) 7.6 (t. 1 H) 8.13 (d. 2 H) [H ₅ , H ₃] [H ₃ , H ₅] [H ₄] [H ₂ , H ₆]
OX-4	7.21 (s. 1H)	3.8 (S. 3H) [H ₇]	7.48-7.56 (t. 4 H) 7.56-7.62 (t. 1 H) 8.16 (d. 2 H) 8.21 (d. 2 H) [H ₅ , H ₃] [H ₄] [H ₆ , H ₂] [H ₂ , H ₆]
OX-5	7.21 (s. 1H)	2.3 (s. 3H) H ₇	7.24 (d. 2 H) 7.53 (t. 2 H) 7.61 (t. 1 H) 8.17 (d. 2 H) [H ₃ , H ₅] [H ₅ , H ₃] [H ₄] [H ₆ , H ₂]
OX-6	7.25 (s. 1H)	7.34 (d. 2H) 2H [H ₃ , H ₃ , H ₃ , H ₃ , H ₃ , H ₃] [H ₂ , H ₆] [H ₄]	7.50-7.58 (t. 2H) 7.61 (d. 1 H) 8.22 (d. 2H) 8.3 (d. 2H) [H ₅ , H ₃ , H ₆ , H ₂] [H ₄] [H ₃ , H ₅] [H ₂ , H ₆]
OX-7	7.67 (s. 1H)	—	7.48-7.66 (m. 4 H) 7.72-7.78 (t. 1H) 8.02-8.06 (d. 1 H) 8.18-8.12 (d. 2H) 8.64 (d. 2H) [H ₅ , H ₃ , H ₆ , H ₂ , H ₄ , H ₄] [H ₅] [H ₃] [H ₆ , H ₂] [H ₆]
OX-8	7.16 (s. 1H)	—	7.39-7.43B (m. 2 H) 7.55 (t. 2 H) 7.63 (t. 1 H) 8 (d. 2 H) 8.19 (d. 2 H) 8.3 (s. 1 H) [H ₄ , H ₄] [H ₃ , H ₅] [H ₄] [H ₂] [H ₂ , H ₆] [H ₃]
OX-9	7.2 (s. 1H)	—	7.12-7.22 (m. 2 H) 7.55-7.66 (m. 2 H) 8.14-8.26 (m. 4 H) [H ₃ , H ₅] [H ₅ , H ₃ , H ₄] [H ₂ , H ₆ , H ₆ , H ₂]
OX-10	7.15 (S. 1H)	—	7.4 (d. 2 H) 7.55 (t. 2 H) 7.63 (t. 1 H) 8.0 (d. 1 H) 8.13 (d. 2 H) 8.28 (s. 1 H) [H ₄ , H ₅] [H ₃ , H ₅] [H ₄] [H ₂] [H ₂ , H ₆] [H ₃]
OX-11	7.47 (s. 1H)	3.89 (d. 6 H) [H ₇ , H ₆]	6.19 (d. 2 H) 7.44-7.5 (M. 2 H) 7.52-7.58 (m. 1 H) 8.08 (d. 2 H) [H ₃ , H ₅] [H ₅ , H ₃] [H ₄] [H ₆ , H ₂]



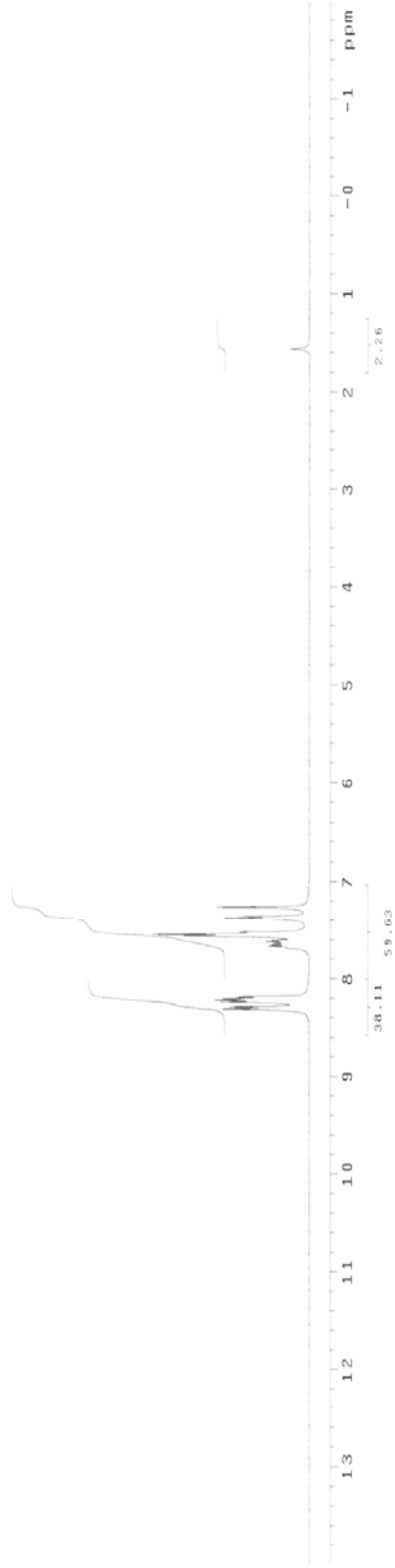
Şekil 4.12 4-benziliden-2-feniloksazol-5-on'un CDCl_3 içerisinde alınan ^1H NMR spektrumu



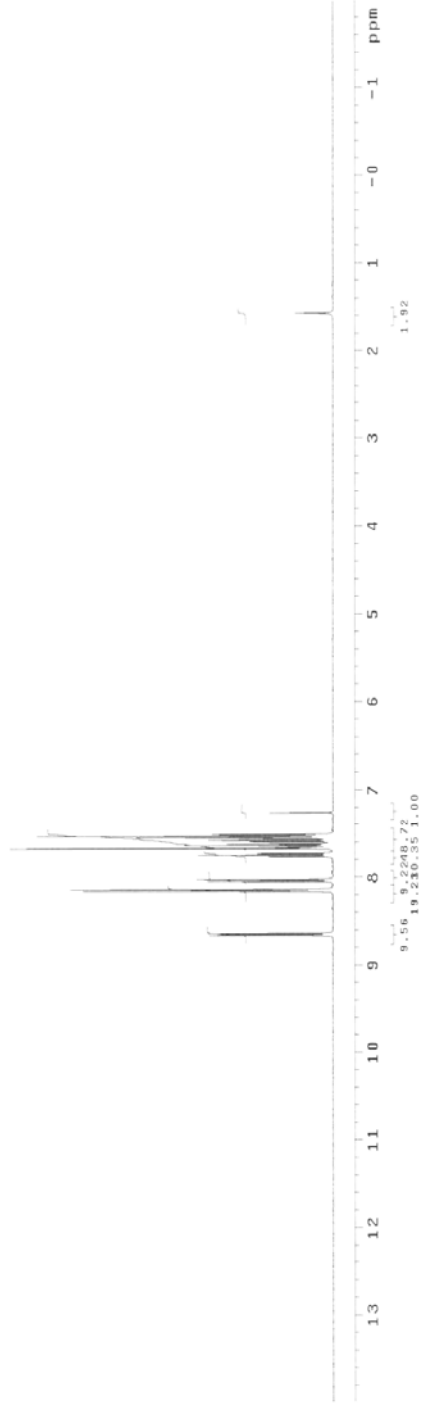
Şekil 4.15 4-(p-metoksibenziliden)-2-feniloksazol-5-on' un CDCl_3 içerisinde alınan ^1H NMR spektrumu



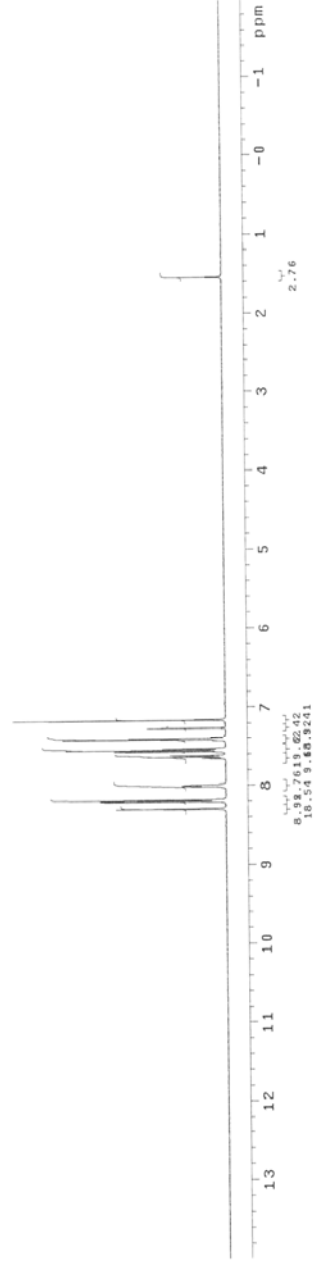
Şekil 4. 16 4-(p-asetoksibenziliden)-2-feniloksazol-5-on' un CDCl_3 içerisinde alınan ^1H NMR spekstrumu



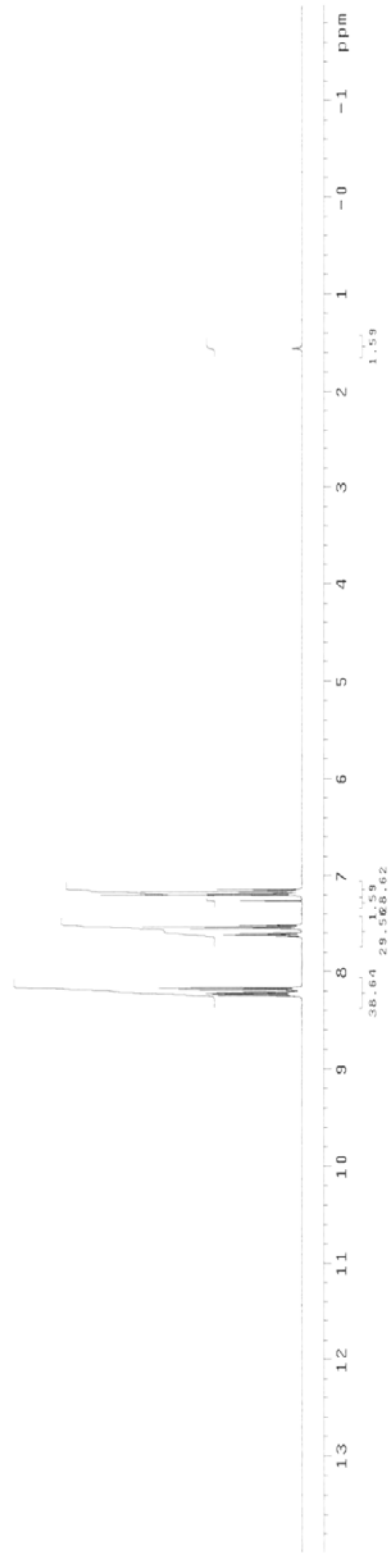
Şekil 4.17 4-(p-benzoksisbenzyliden)-2-fenilokszazol-5-on' un CDCl₃ içerisinde alınan ¹H NMR



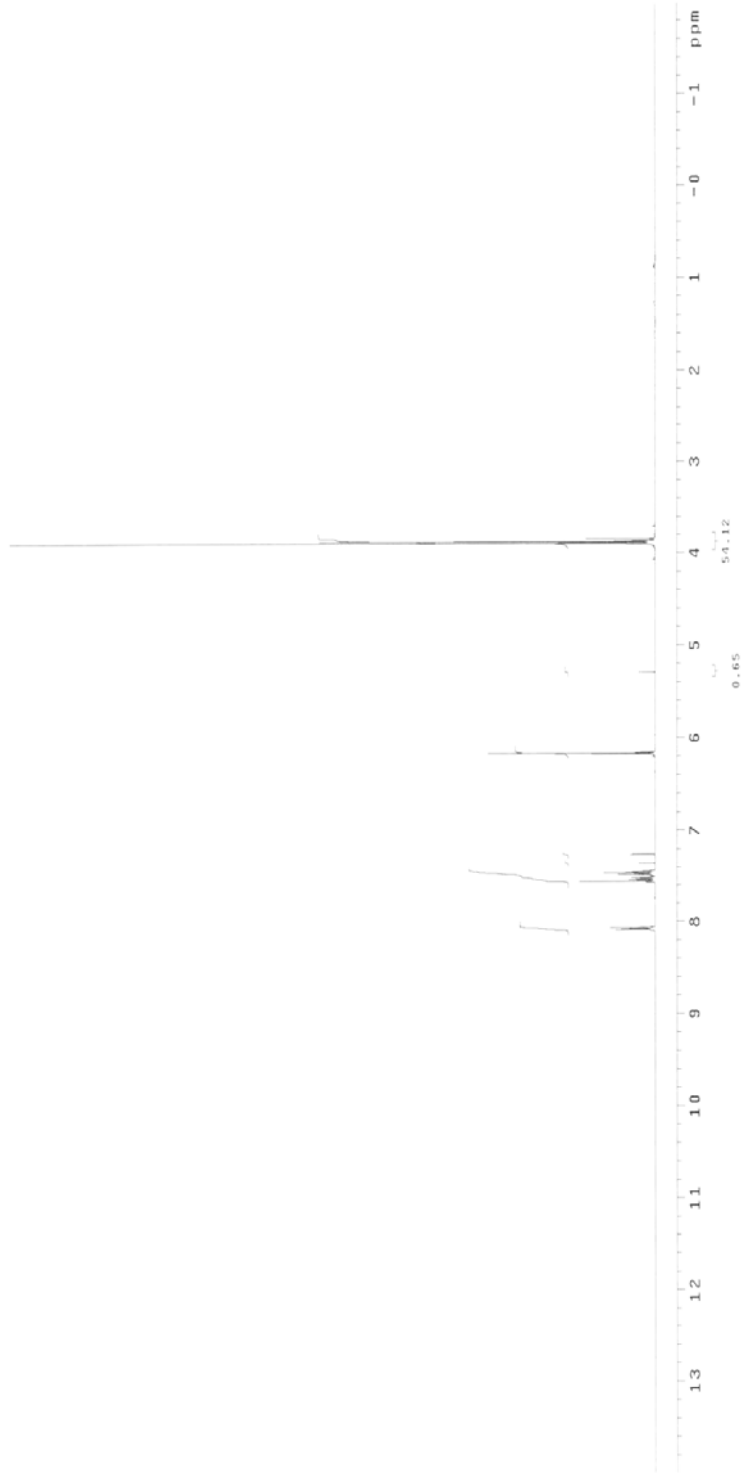
Şekil 4.18 4-(o-nitro-benziliden)-2-feniloksazol-5-on' un CDCl₃ içerisinde alınan ¹H NMR spektrumu



Şekil 4.19 4-(m-klorobenziliden)-2-feniloksazol-5-on'' un CDCl₃ içerisinde alınan ¹H NMR spektrumu



Şekil 4.20 4-(p-florobenziliden)-2-feniloksazol-5-on' un CDCl₃ içerisinde alınan ¹H NMR spektrumu



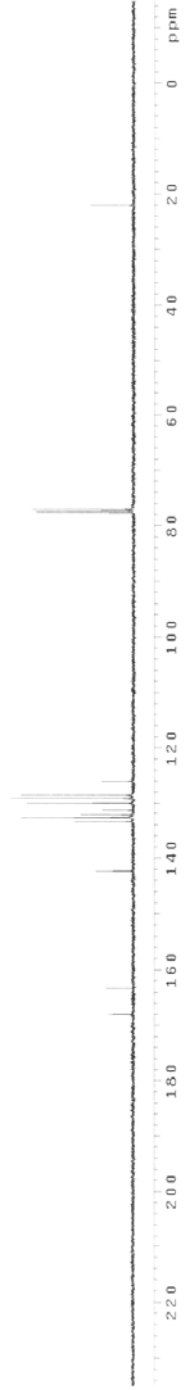
Şekil 4.22 4-(2,4,6- trimetoksibenziliden)-2- feniloksazol-5-on' un CDCl_3 içerisinde alınan ^1H NMR spektrumu

Tablo 4. 4 Oksazol-5-on türevlerin ¹³C NMR analiz sonuçları

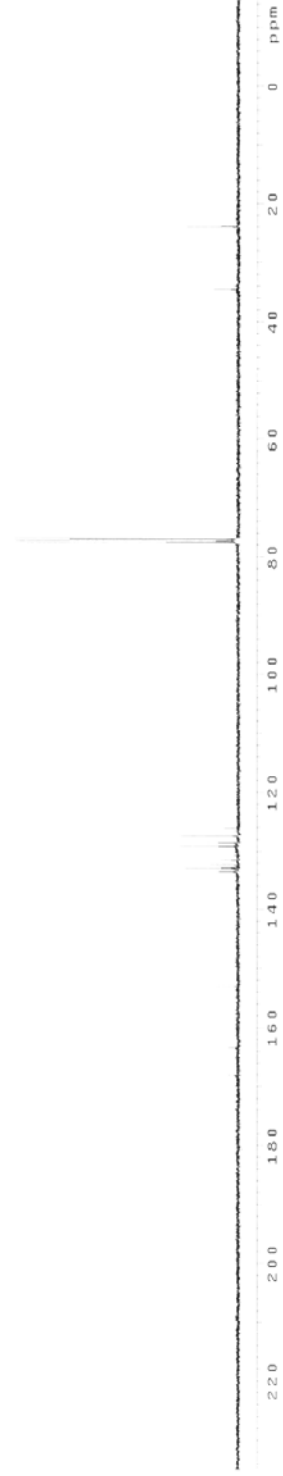
OX	C-2	C-4	C-5	C-6	C-1'	C-2'	C-3'	C-4'	C-5'	C-6'	C-1''	C-2''	C-3''	C-4''	C-5''	C-6''
OX-1	163.7	133.7	167.7	125.8	133.5	128.6	129.1	132.7	129.1	128.6	133.5	131.4	131.9	129	131.9	131.4
OX-2	163.2	142.2	167.9	125.9	132.7	128.5	129.9	132.2	129.9	128.5	129.1	131.1	132.7	133.3	132.7	132.2
OX-3	163.3	133.4	168.0	128.5	132.7	126	127.3	132.2	127.3	126.0	132.9	131.5	129.13	132.2	129.13	C-7 34.5; C-8 23.8 C-9 23.8
OX-4	162.4	133.2	168.1	126.8	132.1	128.3	129.1	131.4	129.1	128.3	126.1	134.8	114.0	162.7	114.0	134.8
OX-5	163.9	133.9	167.7	129.1	133.6	125.8	128.6	130.7	128.6	125.8	131.4	133.4	122.3	152.9	122.3	C-7 55.9; C-8 21.4
OX-6	163.9	134	167.7	129.9	133.5	128.6	128.9	130.7	128.9	128.6	131.5	129.2	122.5	153.2	122.5	C-7 164.9; C-1'' 125.8; C-2'' 134.0 C-3'' 130.5; C-4'' 133.6; C5'' 120.5 C-6'' 124.0
OX-7	165.7	136.5	166.5	124.9	125.3	128.9	129.2	130.9	129.2	128.9	128.1	149.6	125	133.7	134.2	133.2
OX-8	164.5	134.51	167.4	129.2	133.9	128.7	130.2	131.1	130.2	128.8	135.1	125.6	132.0	131.1	135.4	129.8
OX-9	163.9	134.9	167.7	129.1	133.6	128.6	129.2	133.1	129.2	128.6	130.5	130.1	116.4	165.7	116.4	130.1
OX-10	164.5	135.4	167.3	130.6	134.6	128.7	130.2	133.9	130.2	128.7	131.1	129.2	129.8	132.0	135.0	125.6
OX-11	160.8	132.7	168.3	128.9	132.7	126.7	128.1	129.0	128.1	126.7	105.8	161.0	91.1	164.5	91.1	C-8 55.9 C-7 55.7 C-9 55.7



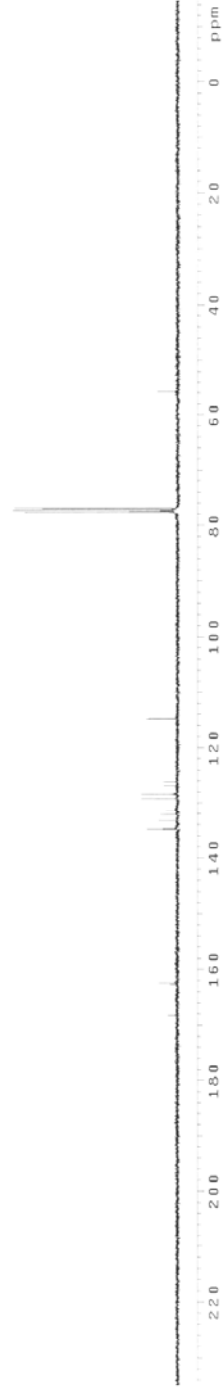
Şekil 4.23 4-(fenilbenziliden)-2-feniloksazol-5-on' un CDCl_3 içerisinde alınan ^{13}C NMR spektrumu



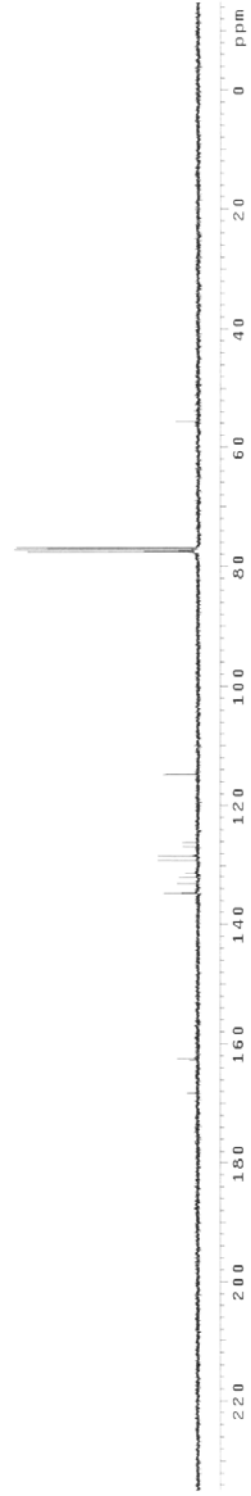
Şekil 4.24 4-(p-metilbenziliden)-2-feniloksazol-5-on' un CDCl_3 içerisinde alınan ^{13}C NMR spektrumu



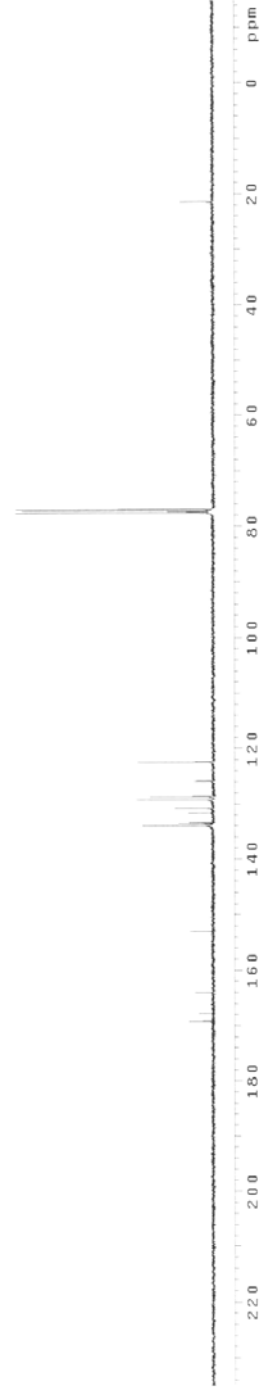
Şekil 4.25 4-(p-izopropilbenziliden)-2-feniloksazol-5-on' un CDCl_3 içerisinde alınan ^{13}C NMR spektrumu



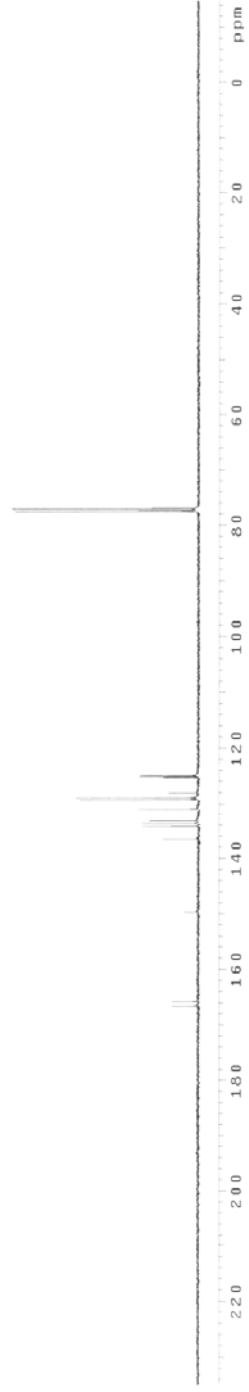
Şekil 4.26 4-(p-metoksibenziliden)-2-feniloksazol-5-on' un CDCl_3 içerisinde alınan ^{13}C NMR spektrumu



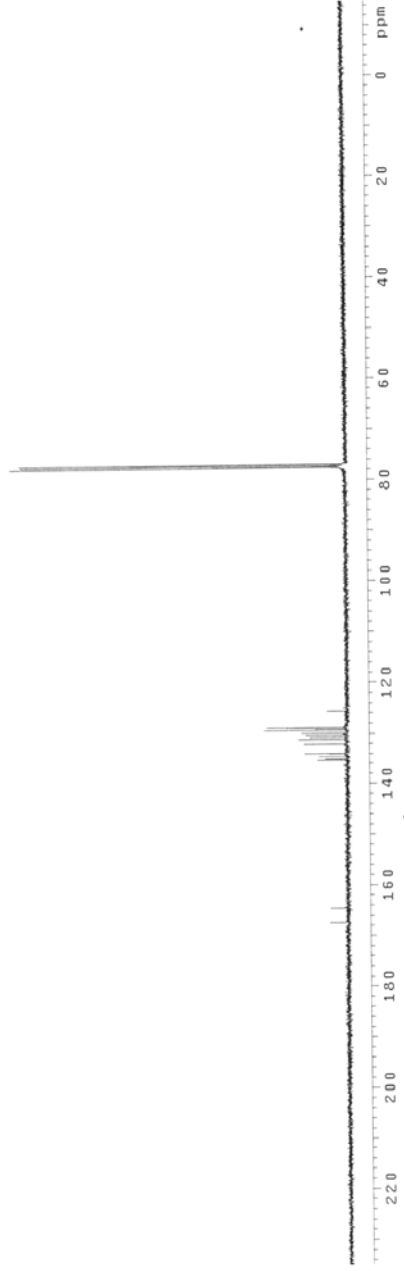
Şekil 4.27 4-(p-asetoksibenziliden)-2-eniloksazol-5-on' un CDCl_3 içerisinde alınan ^{13}C NMR spektrumu



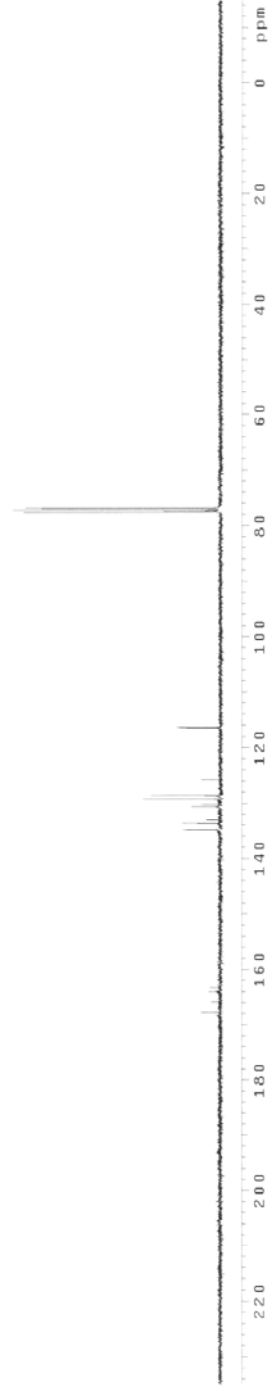
Şekil 4.28 4-(p-benzoksbenzyliden)-2- fenil-oksazol-5-on' un CDCl_3 içerisinde alınan ^{13}C NMR spektrumu



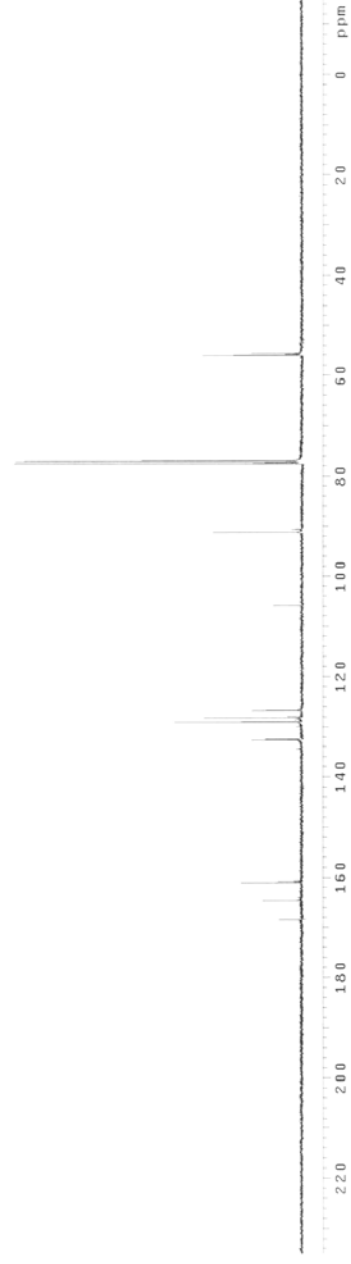
Şekil 4.29 4-(o-nitrobenzyliden)-2-feniloksazol-5-on' un CDCl₃ içerisinde alınan ^{13}C NMR spektrumu



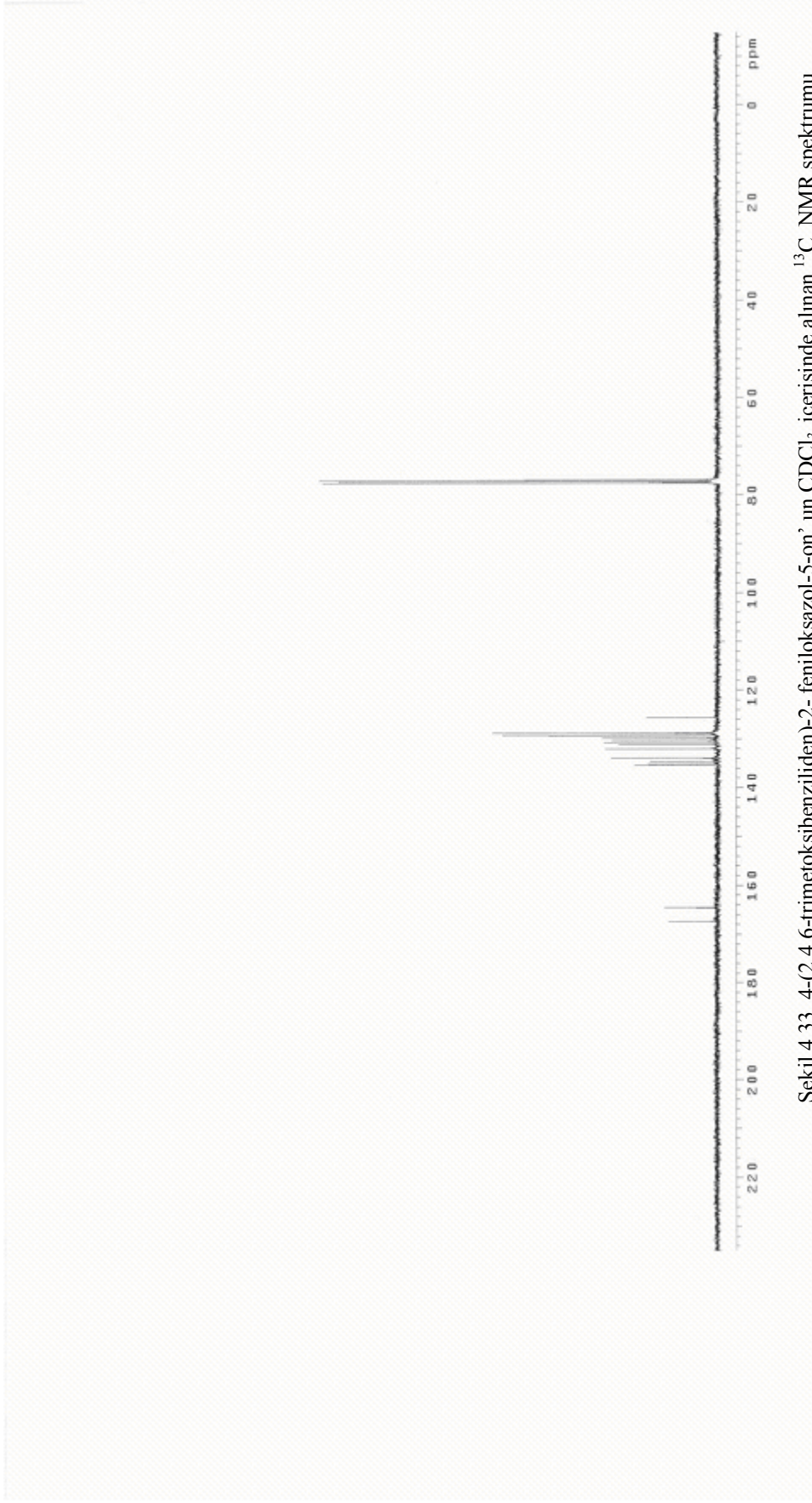
Şekil 4.30 4-(m-klorobenziliden)-2-feniloksazol-5-on' un CDCl_3 içerisinde alınan ^{13}C NMR spektrumu



Şekil 4.31 4-(p-florobenziliden)-2-feniloksazol-5-on ' un CDCl_3 içerisinde alınan ^{13}C NMR spektrumu



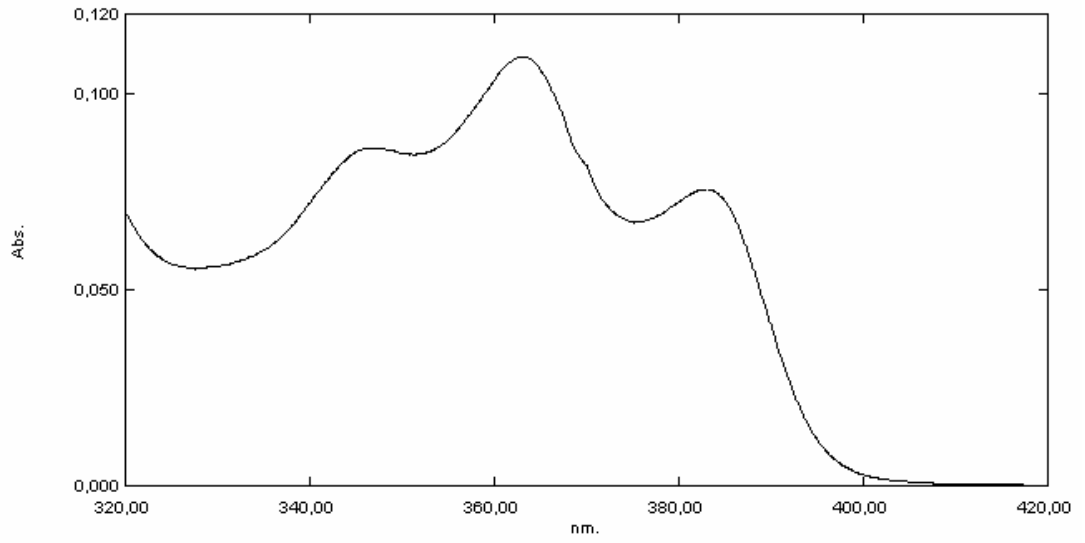
Şekil 4.32 4-(o-bromobenziliden)-2-feniloksaazol-5-on'' un CDCl_3 içerisinde alınan ^{13}C NMR spektrumu



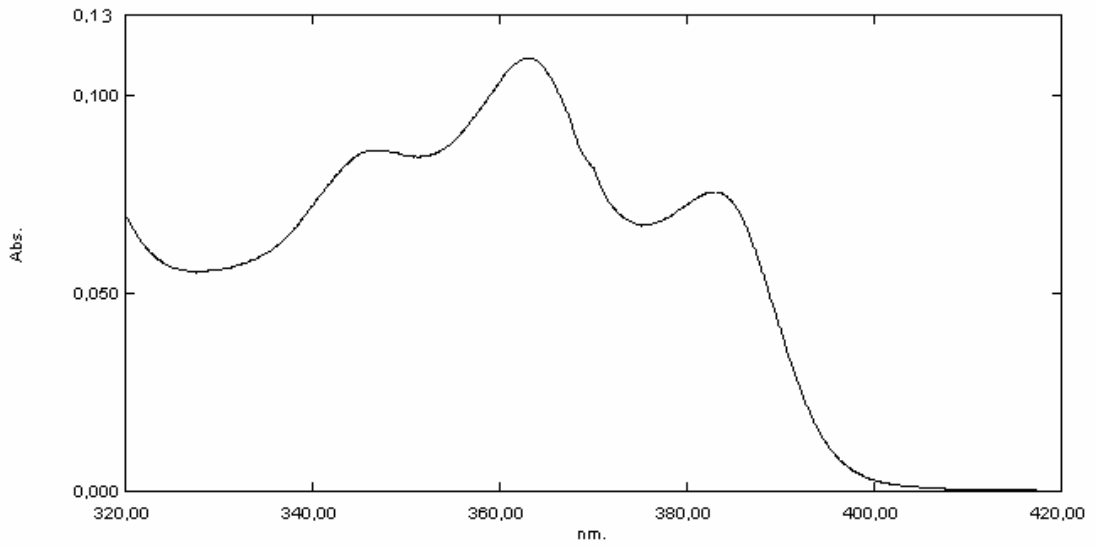
Şekil 4.33 4-(2,4,6-trimetoksibenziliden)-2- feniloksazol-5-on' un CDCl_3 içerisinde alınan ^{13}C NMR spektrumu

Tablo 4.5 Sentezlenen oksazol-5-on türevlerinin asetonitril, THF çözücülerinde ve PVC matrikte uv-vis absorpsiyon verileri

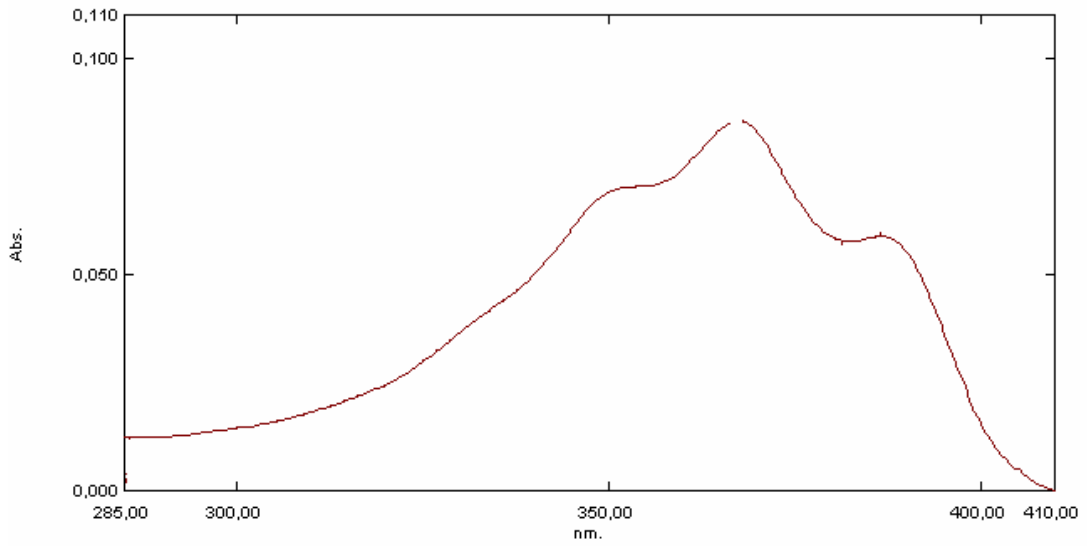
	Asetonitril (ACN) İçerisinde			Tetrahidrofuran (THF) İçerisinde			Polivinilklorür (PVC) İçerisinde		
	$\lambda_1(\epsilon_1 10^4)$	$\lambda_2(\epsilon_2 10^4)$	$\lambda_3(\epsilon_3 10^4)$	$\lambda_1(\epsilon_1 10^4)$	$\lambda_2(\epsilon_2 10^4)$	$\lambda_3(\epsilon_3 10^4)$	$\lambda_1(\epsilon_1 10^4)$	$\lambda_2(\epsilon_2 10^4)$	$\lambda_3(\epsilon_3 10^4)$
OX-1	343(4.2)	360(5.2)	379(3.5)	346(8.6)	363(10.9)	38387.6)	350(31.2)	362(41)	387(30)
OX-2	353(82.7)	367(116)	388(80.3)	355(112)	370(148)	391(110)	358(132)	375(148)	395(116)
OX-3	352(3.5)	368(3.5)	389(4.9)	353(4.3)	370(5.7)	391(0.4)	359(4.2)	375(8)	396(6.1)
OX-4	-	383(29.8)	400(27.6)	-	386(36.1)	405(32.0)	-	392(36.1)	411(30.8)
OX-5	348(8.1)	364(10.2)	383(7.2)	351(7.5)	368(9.5)	387(6.6)	354(63.6)	371(77.9)	391(57.6)
OX-6	347(5.8)	361(7.6)	380(5.4)	350(3.2)	369(4.4)	390(2.8)	355(0.8)	372(11)	392(7.9)
OX-7	-	347(3.1)	-	-	363(4.6)	-	-	364(7.8)	-
OX-8	343(6.3)	359(8.2)	380(5.6)	345(4.7)	362(6.1)	382(4.1)	346(16.7)	366(11.5)	387(11)
OX-9	343(7.9)	361(10.2)	380(7.2)	383(4.6)	364(5.8)	383(4)	349(42.8)	367(51.2)	387(37.4)
OX-10	343(3.8)	360(5.1)	380(3.6)	351(3.7)	368(4.5)	387(3.1)	348(99.9)	366(131)	386(92.6)
OX-11	-	400(0.4)	-	-	396(1)	-	-	407(25.6)	-



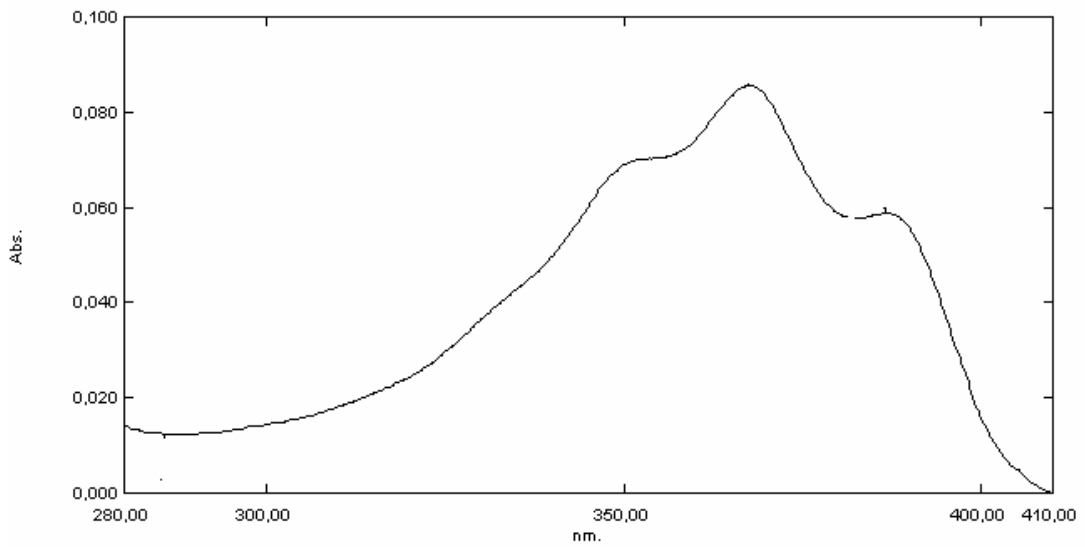
Şekil 4.34 4-benziliden-2-feniloksazol-5-on'un un THF (tetrahidrofuran) içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu



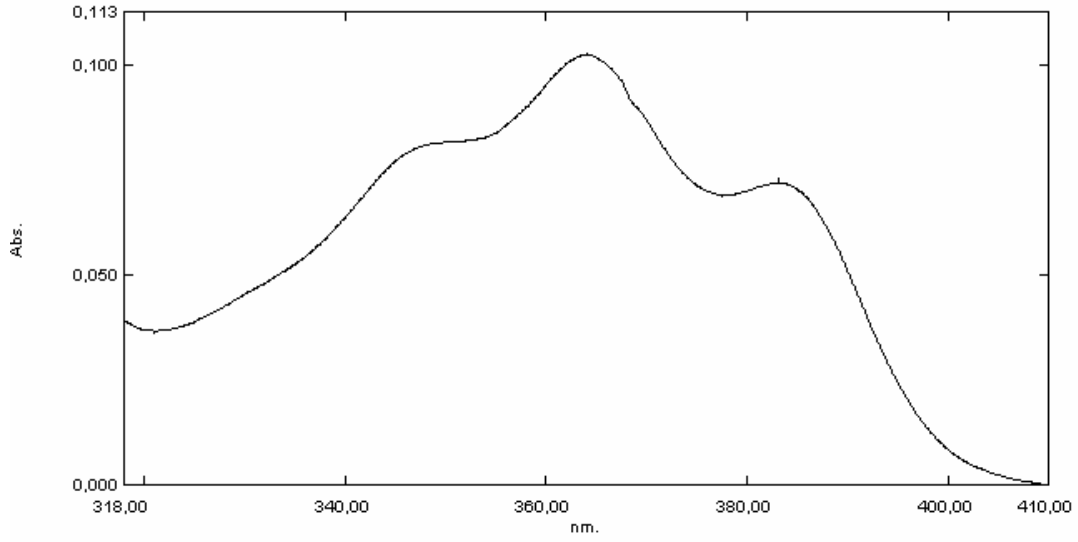
Şekil 4. 35 4-(p-tolilbenziliden)-2-feniloksazol-5-on' un THF (tetrahidrofuran) içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu



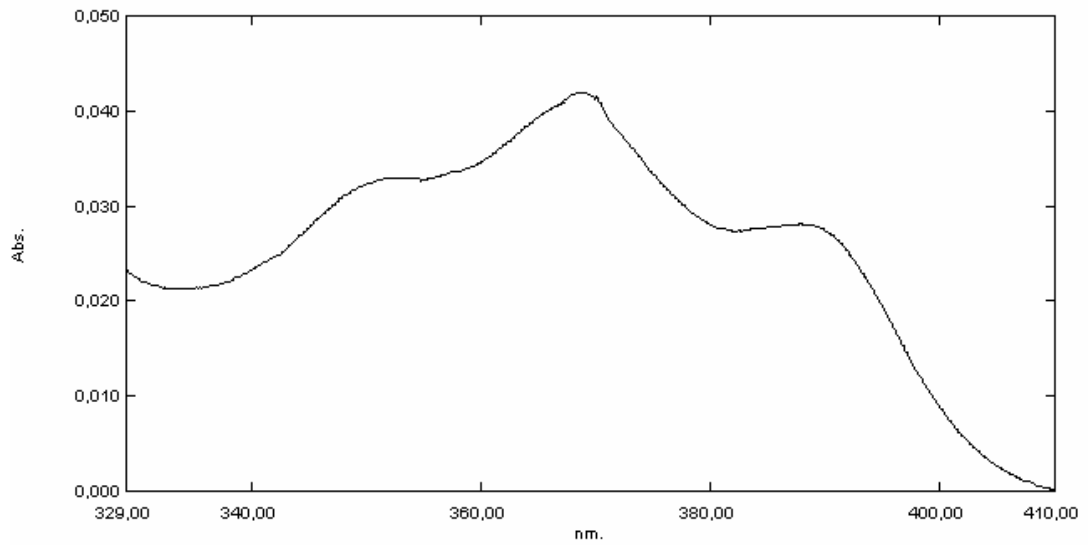
Şekil 4. 36 4-(p-izopropilbenziliden)-2-feniloksazol-5-on' un THF (tetrahidrofuran) içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu



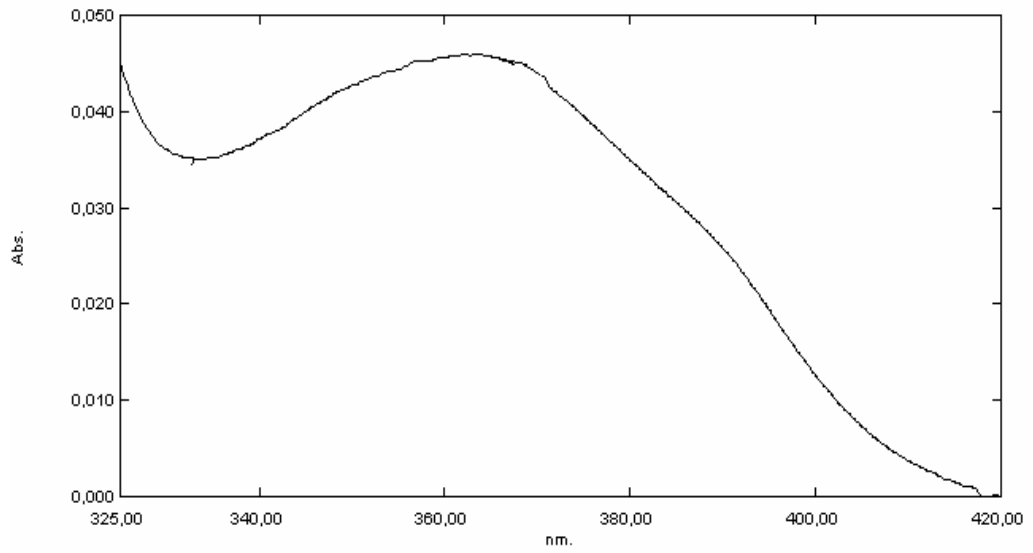
Şekil 4. 37 4-(p-metoksibenziliden)-2-feniloksazol-5-on' un THF (tetrahidrofuran) içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu



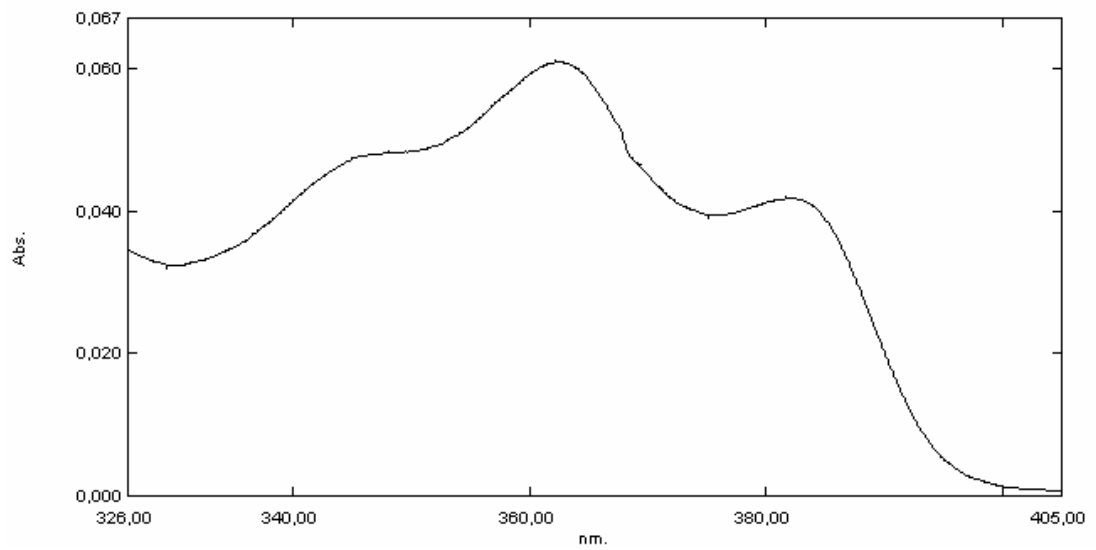
Şekil 4.38 4-(p-asetoksibenziliden)-2-feniloksazol-5-on' un THF (tetrahidrofuran) içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu



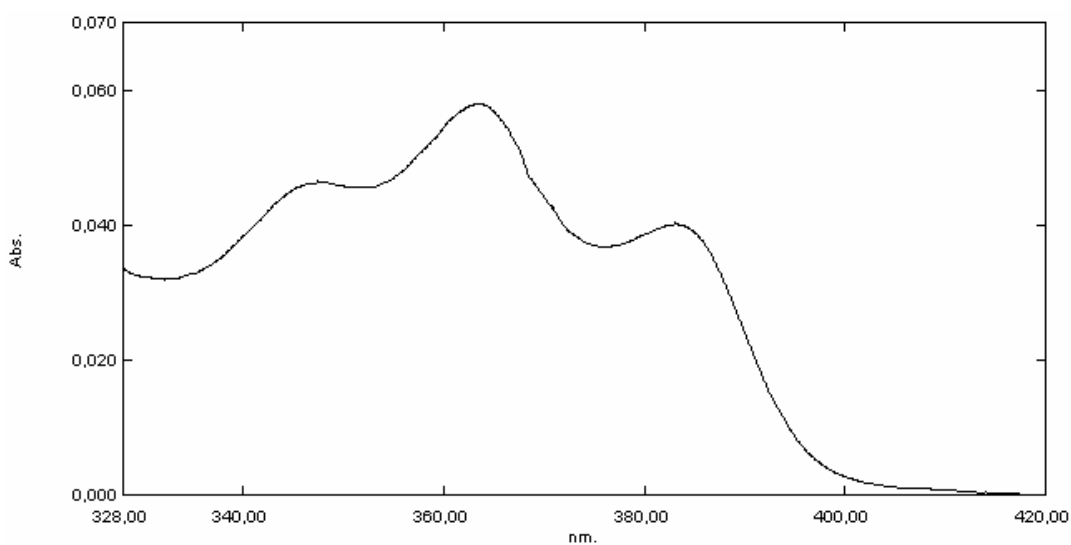
Şekil 4.39 4-(p-benzoksibenziliden)-2-feniloksazol-5-on' un THF (tetrahidrofuran) içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu



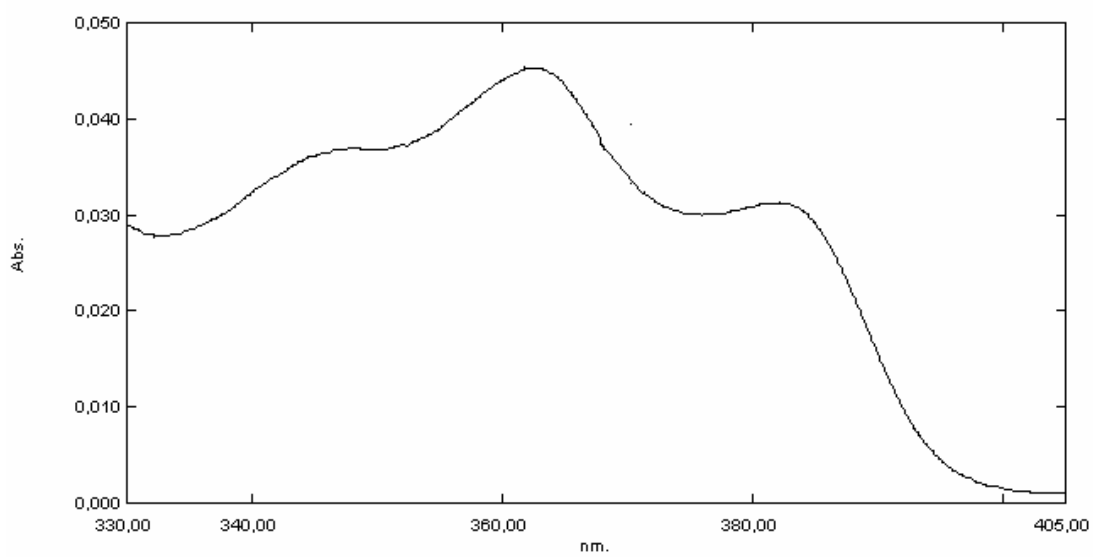
Şekil 4.40 4-(o-nitrobenziliden)-2-feniloksazol-5-on' un THF (tetrahidrofuran) içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu



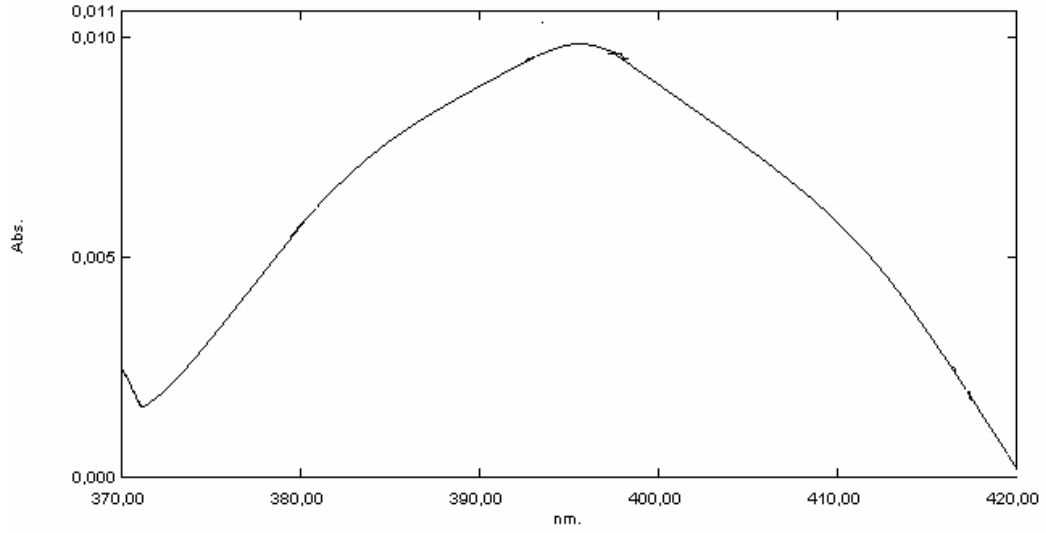
Şekil 4.41 4-(m-klorobenziliden)-2-feniloksazol-5-on' un THF (tetrahidrofuran) içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu



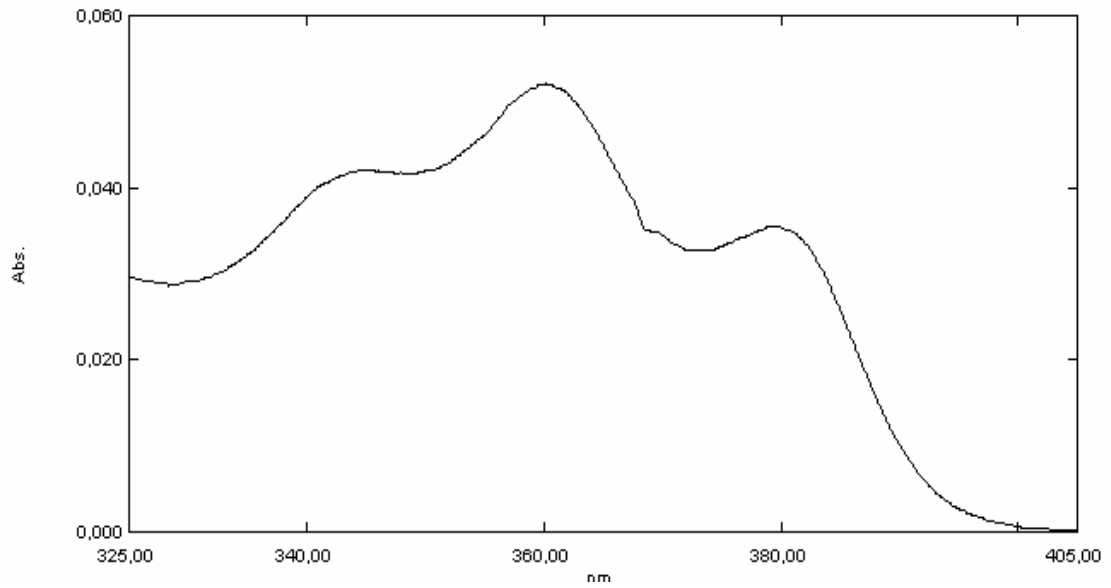
Şekil 4.42 4-(p-florobenziliden)-2-feniloksazol-5-on' un THF (tetrahidrofuran) içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu



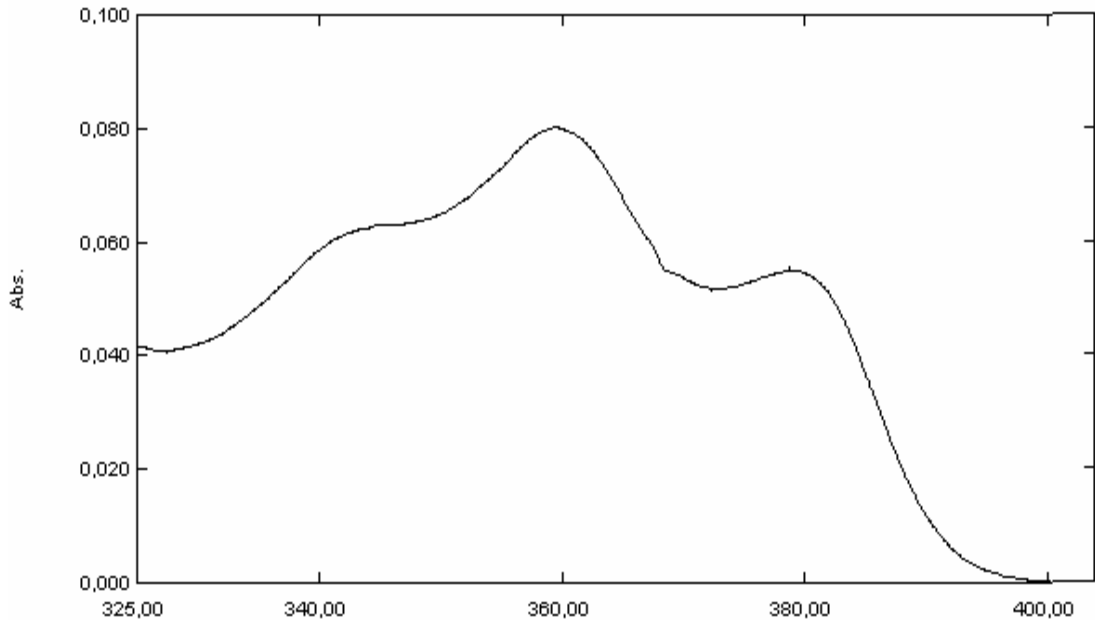
Şekil 4.43 4-(m-bromobenziliden)-2-fenil-oksazol-5-on' un THF (tetrahidrofuran) içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu



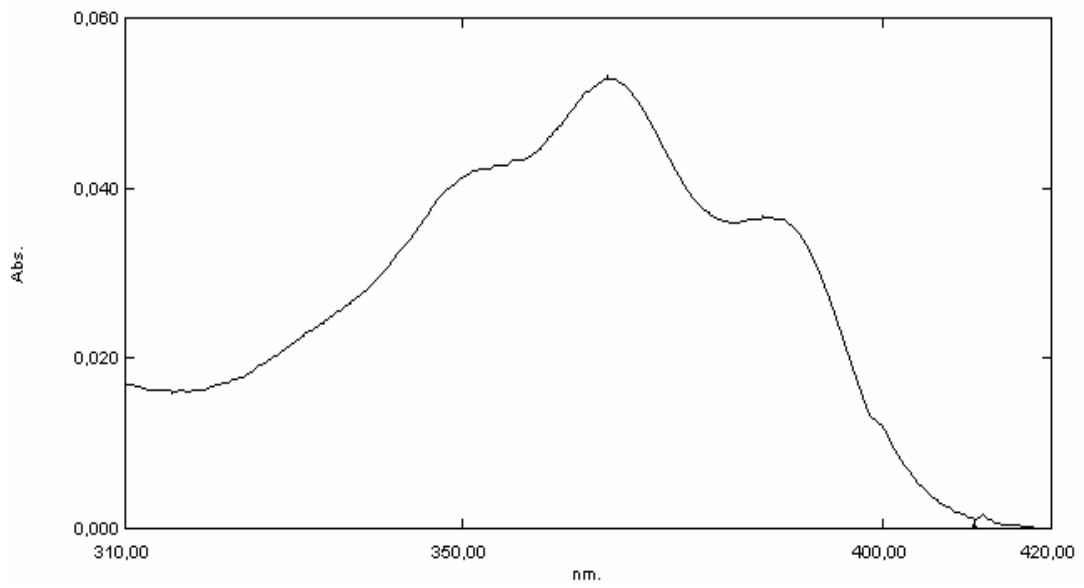
Şekil 4.44 4-(2,4,6-trimetoksibenziliden)-2-fenil-oksazol-5-on' un THF (tetrahidrofuran) içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu



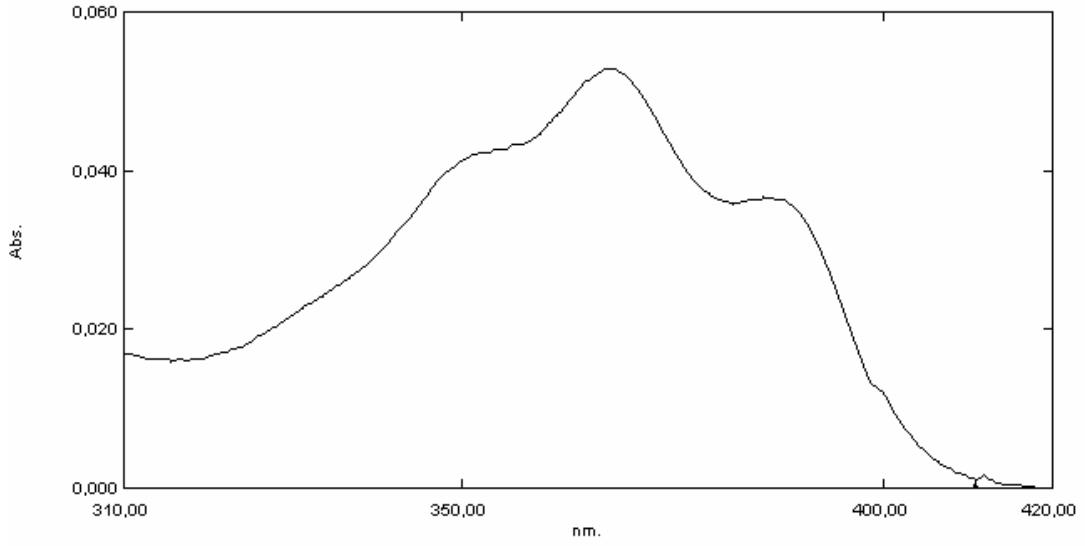
Şekil 4.45 4-benziliden-2-fenil-oksazol-5-on' un ACN (asetonitril) içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu



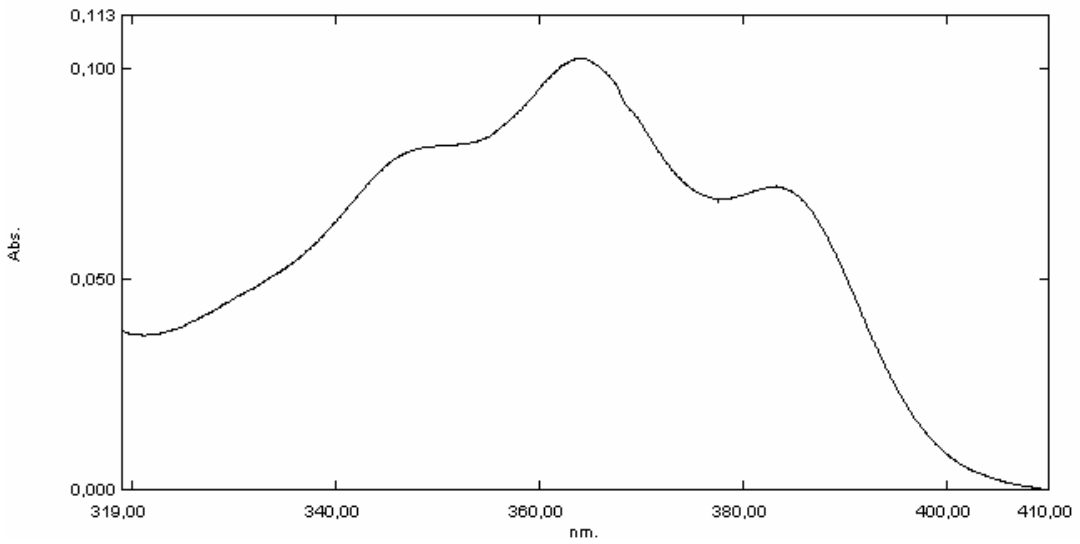
Şekil 4.46 4-(p-metilbenziliden)-2-feniloksazol-5-on' un ACN (asetonitril) içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu



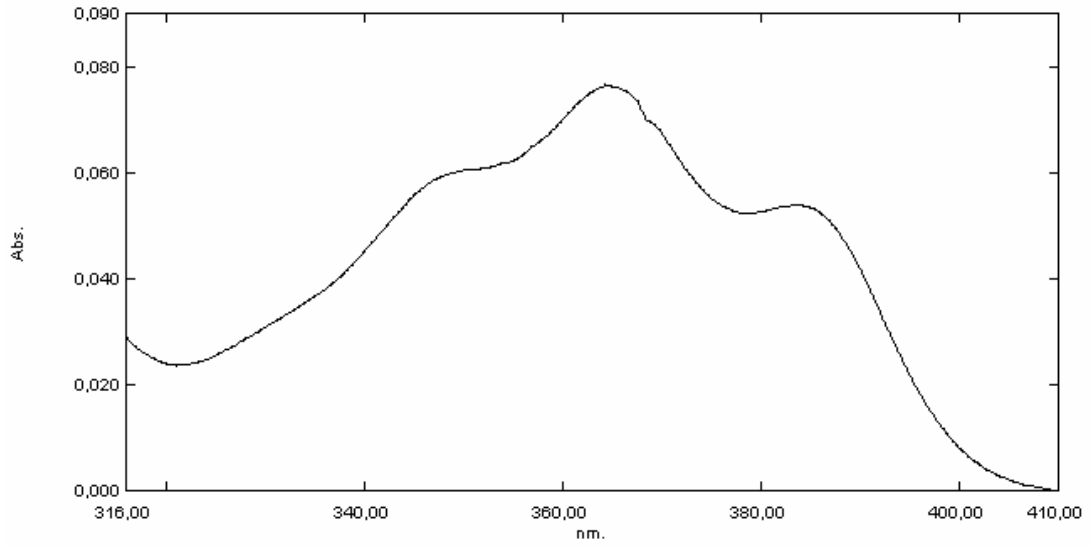
Şekil 4.47 4-(p-isopropilbenziliden)-2-feniloksazol-5-on' un ACN (asetonitril) içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu



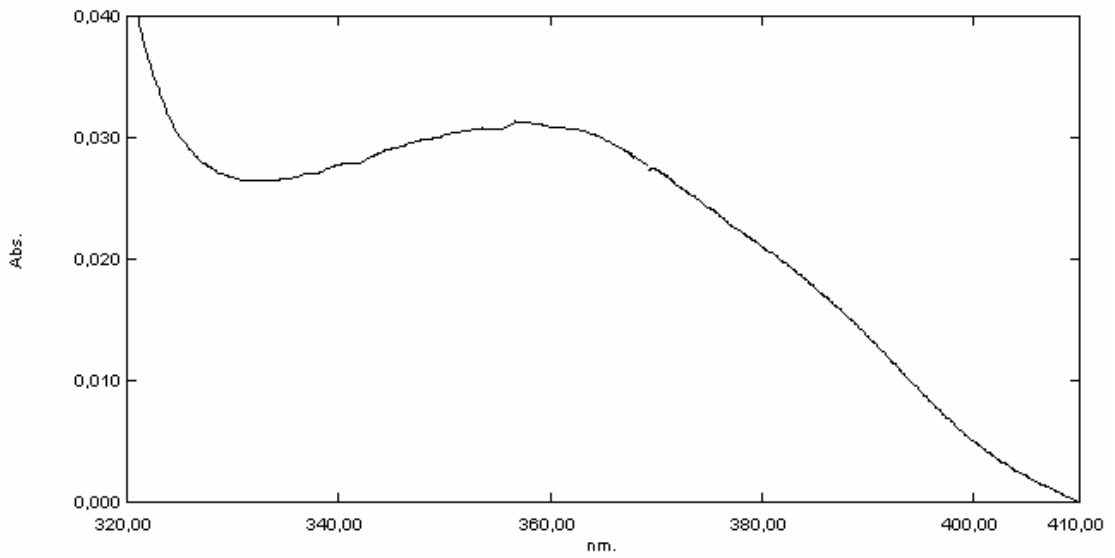
Şekil 4.48 4-(p-metoksibenziliden)-2-feniloksazol-5-on' un ACN (asetonitril) içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu



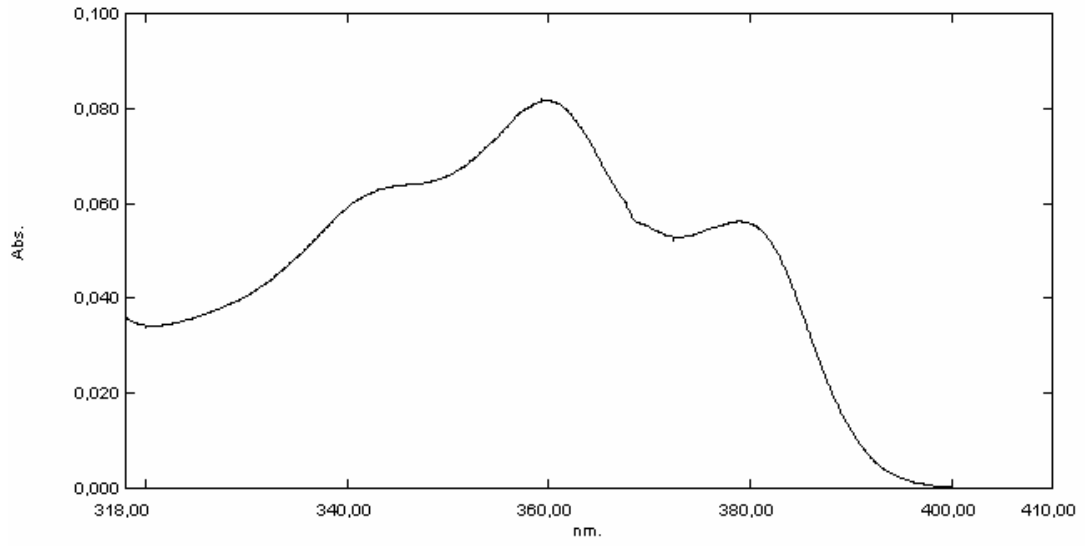
Şekil 4.49 4-(p-asetoksibenziliden)-2-feniloksazol-5-on' un ACN (asetonitril) içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu



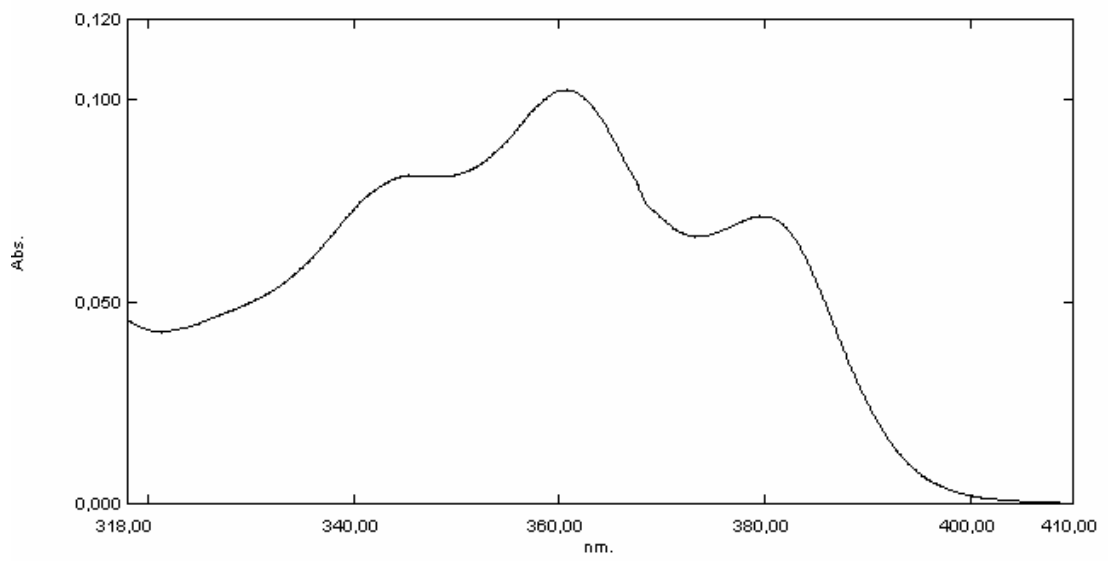
Şekil 4.50 4-(p-benzoksibenziliden)-2-feniloksazol-5-on' un ACN (asetonitril) içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu



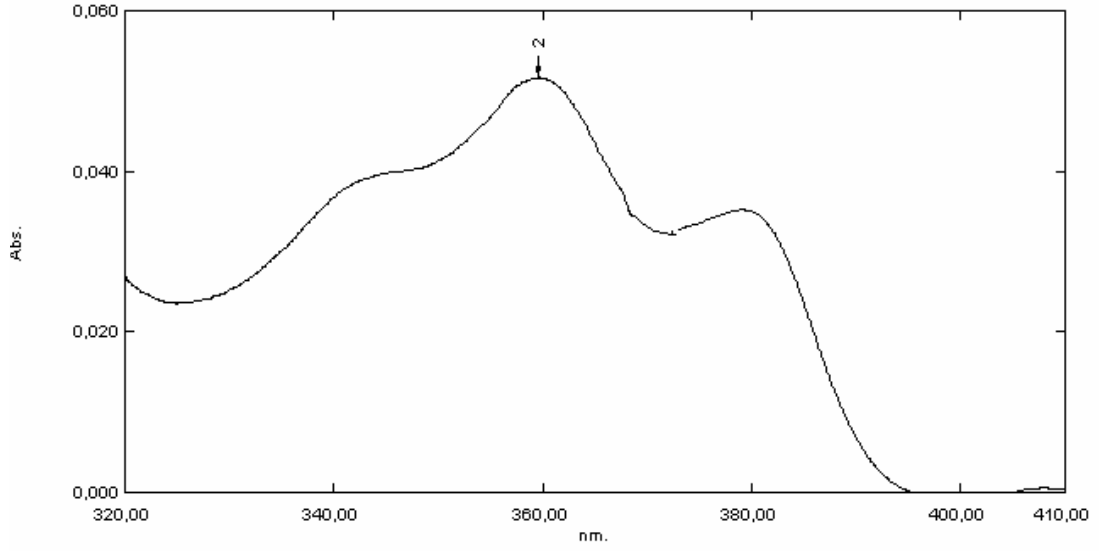
Şekil 4.51 4-(o-nitrobenziliden)-2-feniloksazol-5-on' un ACN (asetonitril) içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu



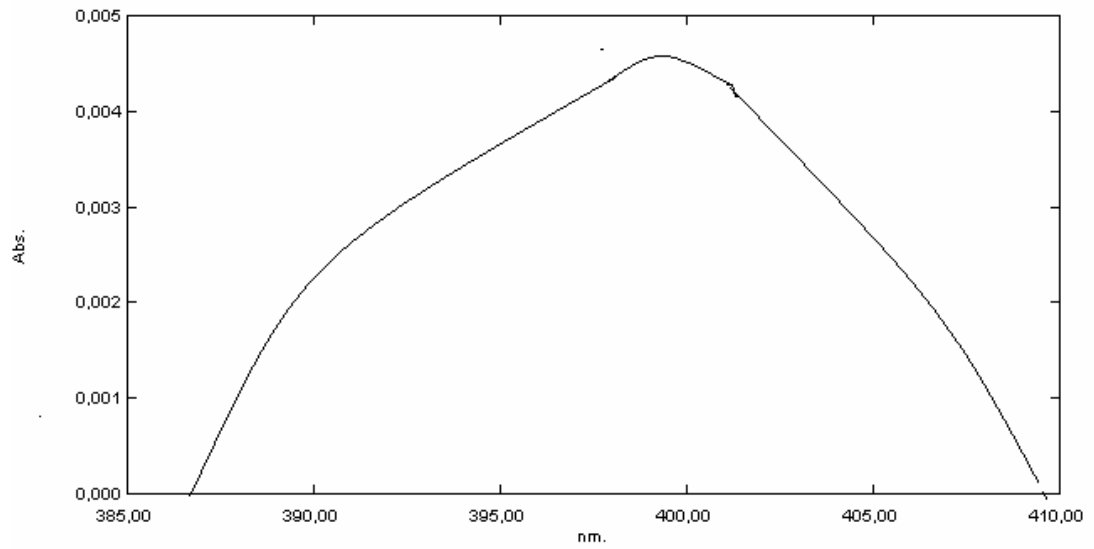
Şekil 4.52 4-(m-klorobenziliden)-2-feniloksazol-5-on' un ACN (asetonitril) içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu



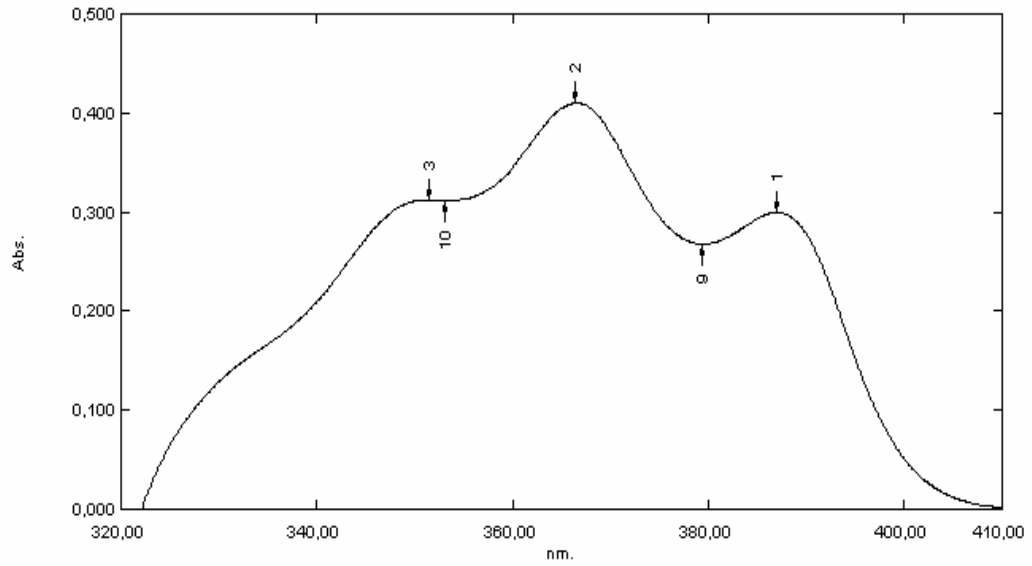
Şekil 4.53 4-(p-florobenziliden)-2-feniloksazol-5-on' un ACN (asetonitril) içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu



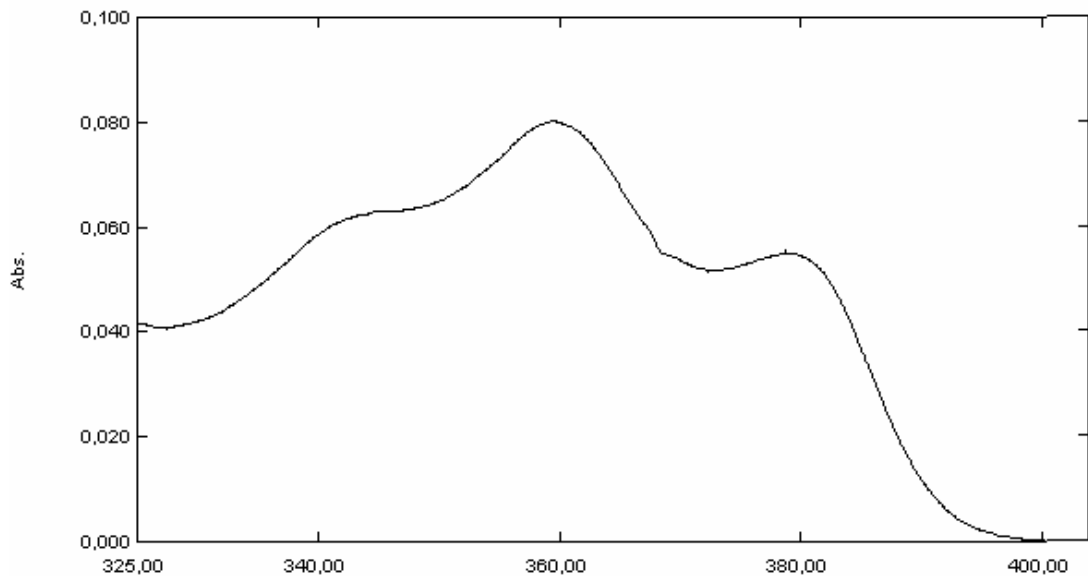
Şekil 4.54 4-(m-bromobenziliden)-2-feniloksazol-5-on' un ACN (asetonitril) içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu



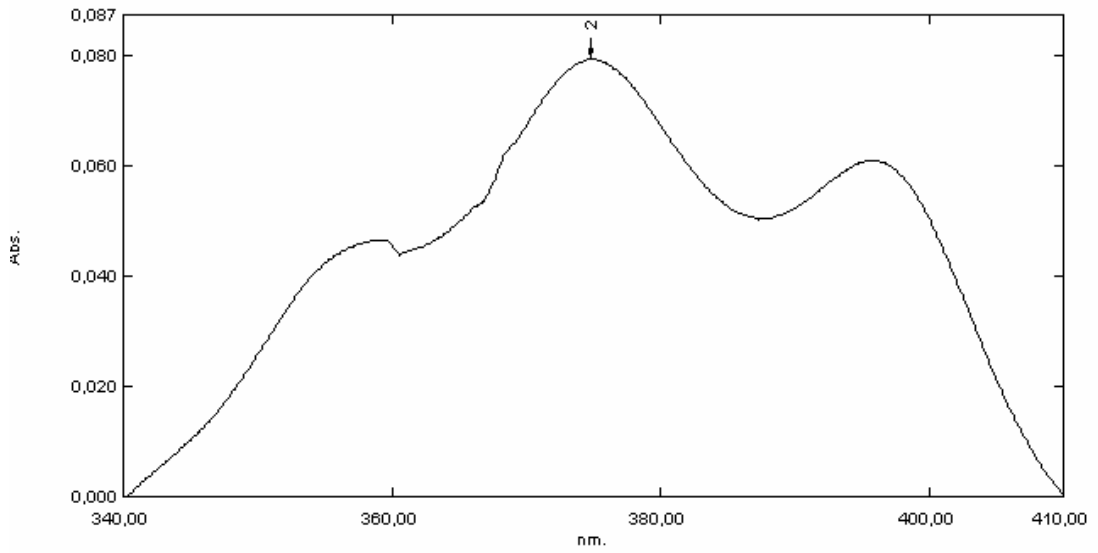
Şekil 4.55 4-(2,4,6-trimetoksibenziliden)-2-feniloksazol-5-on' un ACN (asetonitril) içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu



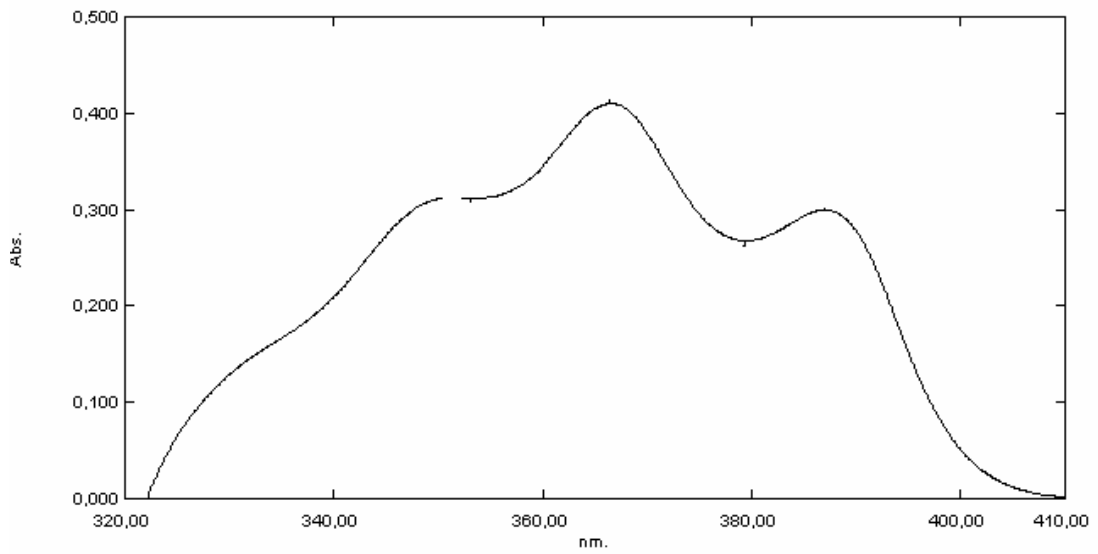
Şekil 4.56 4-benziliden-2-feniloksazol-5-on' un PVC (polivinil klorür) matrisinde alınan absorpsiyon spektrumu



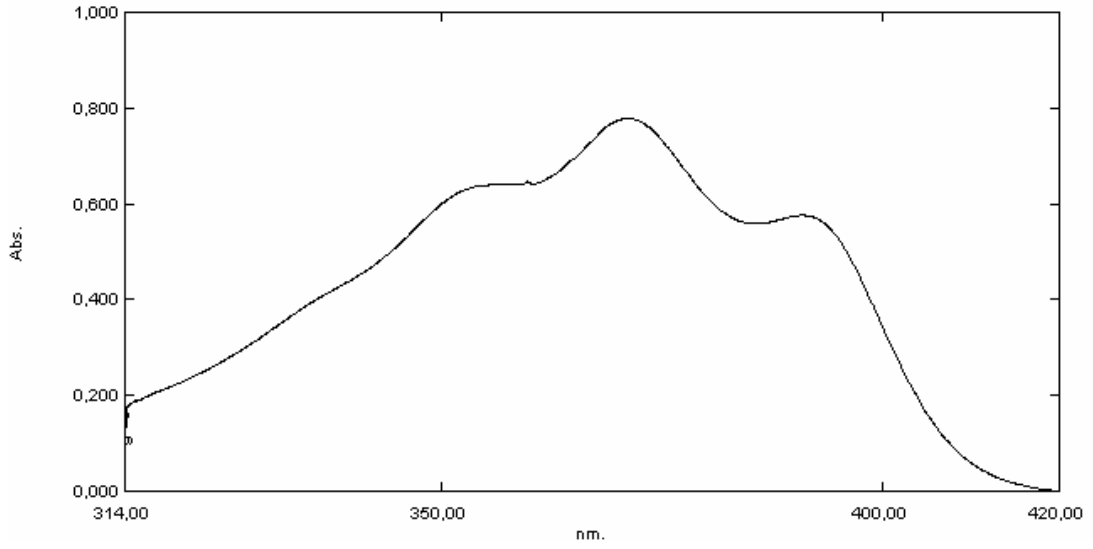
Şekil 4.57 4-(p-metilbenziliden)-2-feniloksazol-5-on' un PVC (polivinil klorür) matrikste alınan absorpsiyon spektrumu



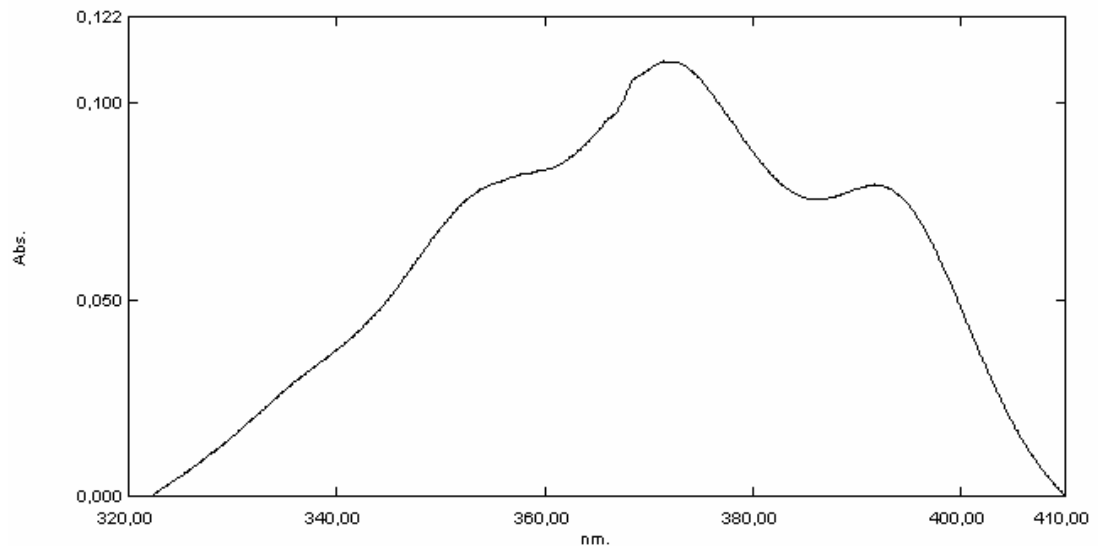
Şekil 4.58 4-(p-izopropilbenziliden)-2-feniloksazol-5-on' un PVC (polivinil klorür) matrikste alınan absorpsiyon spektrumu



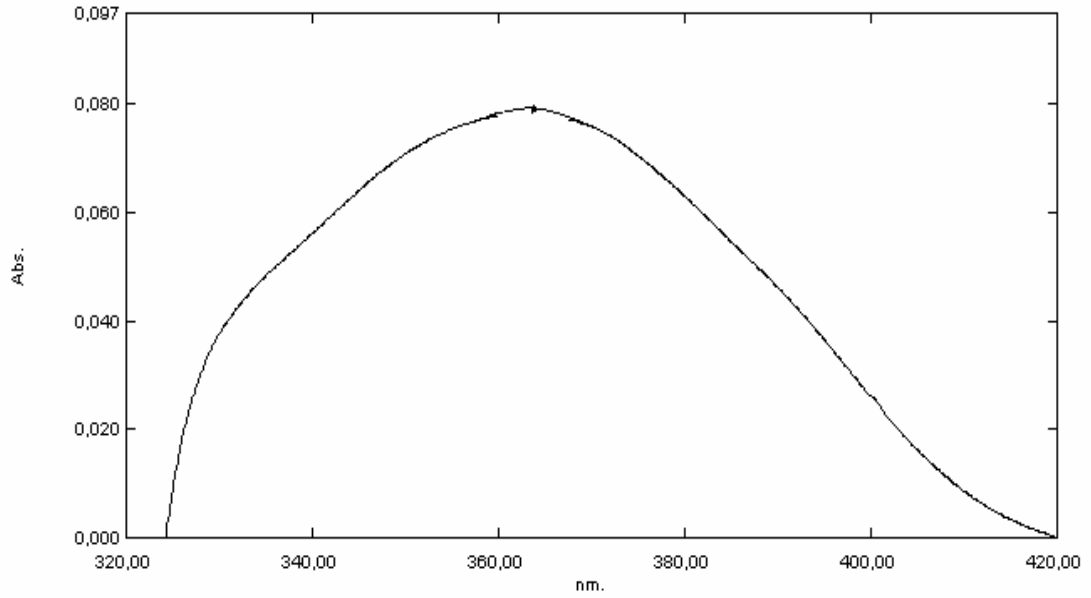
Şekil 4.59 4-(p-metoksibenziliden)-2-feniloksazol-5-on' un PVC (polivinil klorür) matrikste alınan absorpsiyon spektrumu



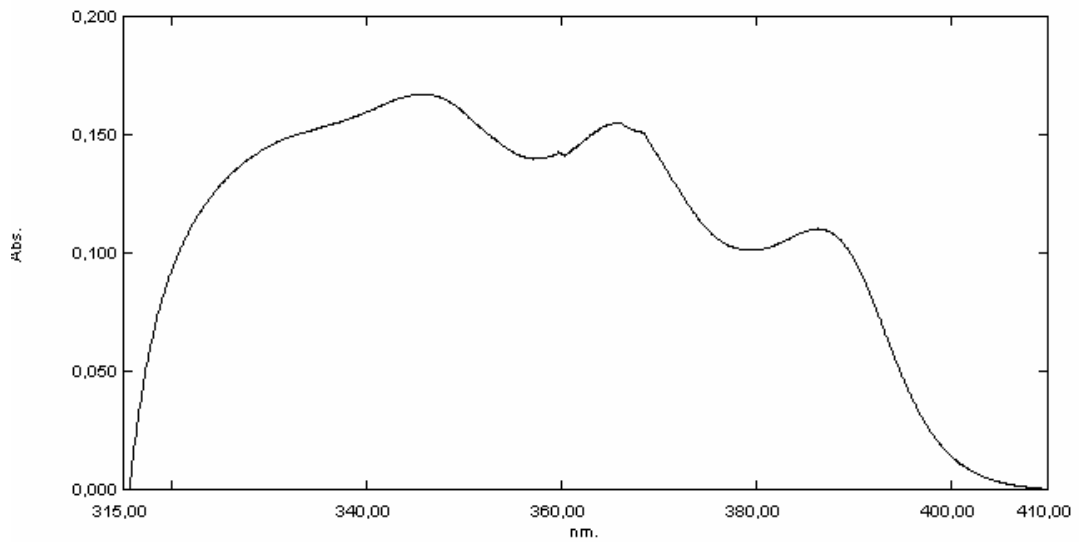
Şekil 4.60 4-(p-asetoksibenziliden)-2-feniloksazol-5-on' un PVC (polivinil klorür) matrikste alınan absorpsiyon spektrumu



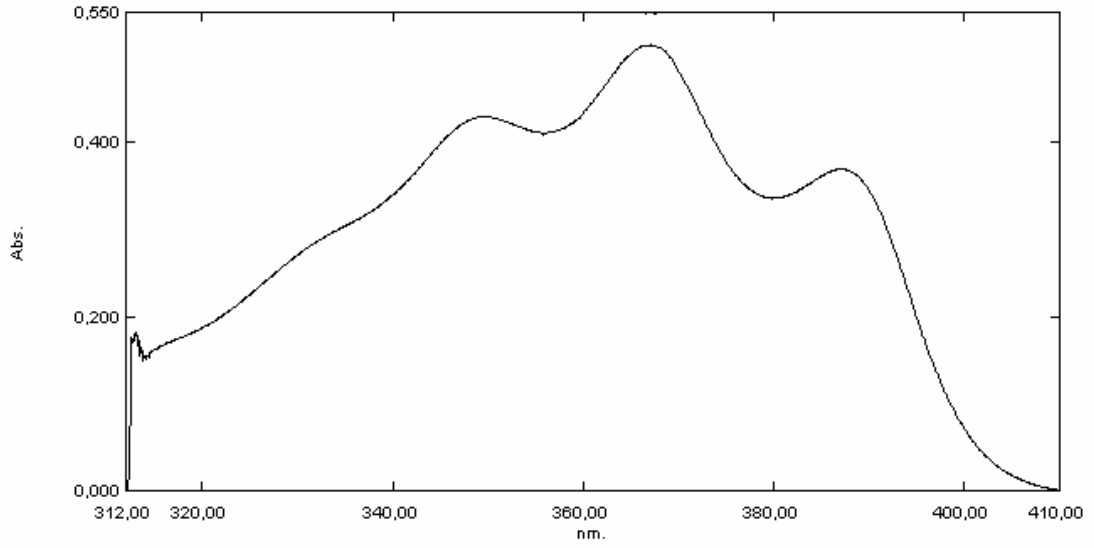
Şekil 4.61 4-(p-benzoksibenziliden)-2-feniloksazol-5-on' un PVC (polivinil klorür) matrikste alınan absorpsiyon spektrumu



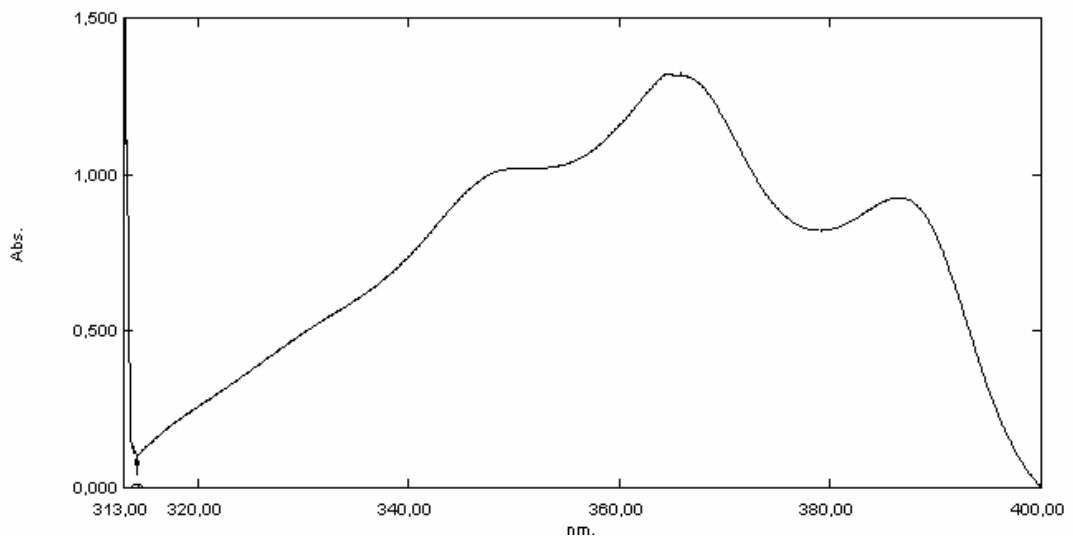
Şekil 4.62 4-(o-nitrobenziliden)-2-feniloksazol-5-on' un PVC (polivinil klorür) matrikste alınan absorpsiyon spektrumu



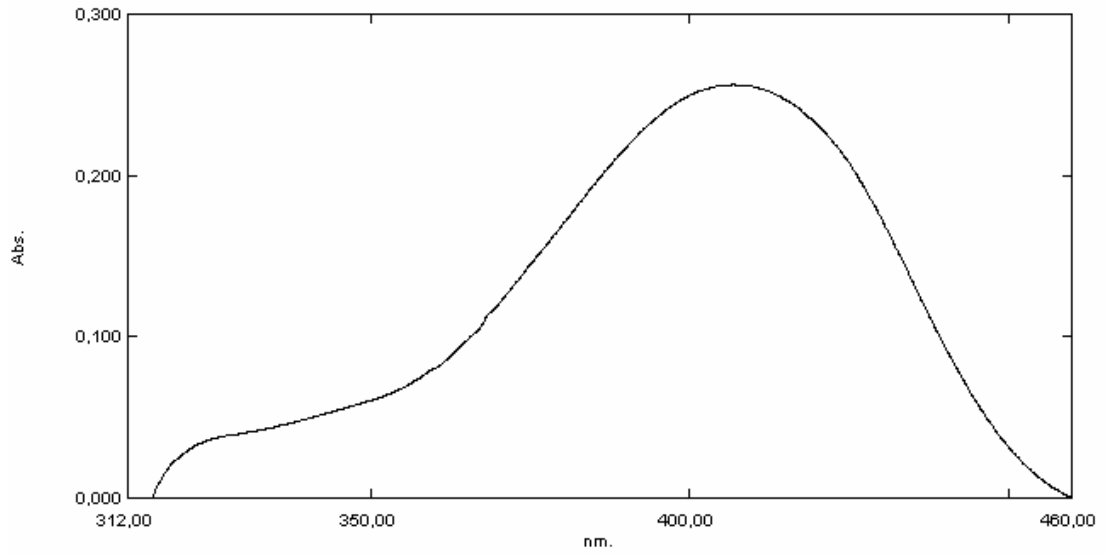
Şekil 4.63 4-(m-klorobenziliden)-2-feniloksazol-5-on' un PVC (polivinil klorür) matrikste alınan absorpsiyon spektrumu



Şekil 4.64 4-(p-florobenziliden)-2-feniloksazol-5-on un PVC (polivinil klorür) matrikste alınan absorpsiyon spektrumu



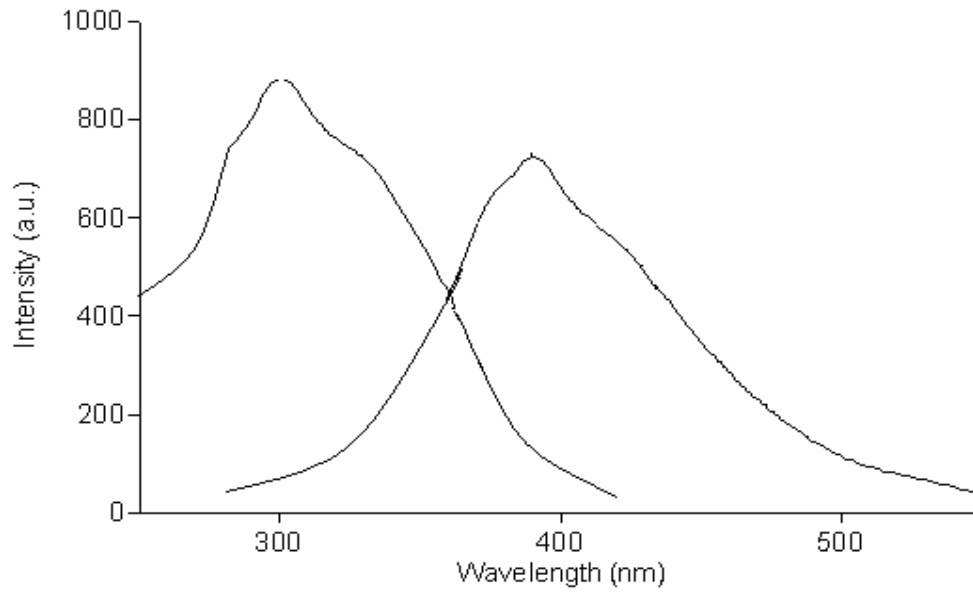
Şekil 4.65 4-(o-bromobenziliden)-2-feniloksazol-5-on' un PVC (polivinil klorür) matrikste alınan absorpsiyon spektrumu



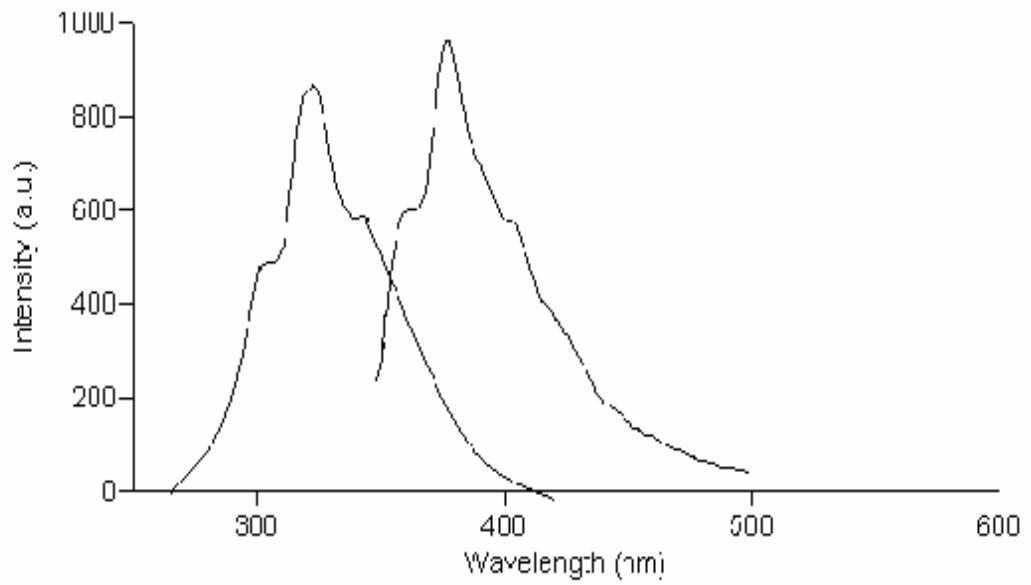
Şekil 4.66 4-(2,4,6-trimetoksibenziliden)-2-feniloksazol-5-on' un PVC (polivinil klorür) matrikste alınan absorpsiyon spektrumu

Tablo 4.6 Sentezlenen oksazol-5-on türevlerinin asetonitril, THF çözücülerinde ve PVC film fazındaki spektroskopik verileri ve fotofiziksel parametreleri

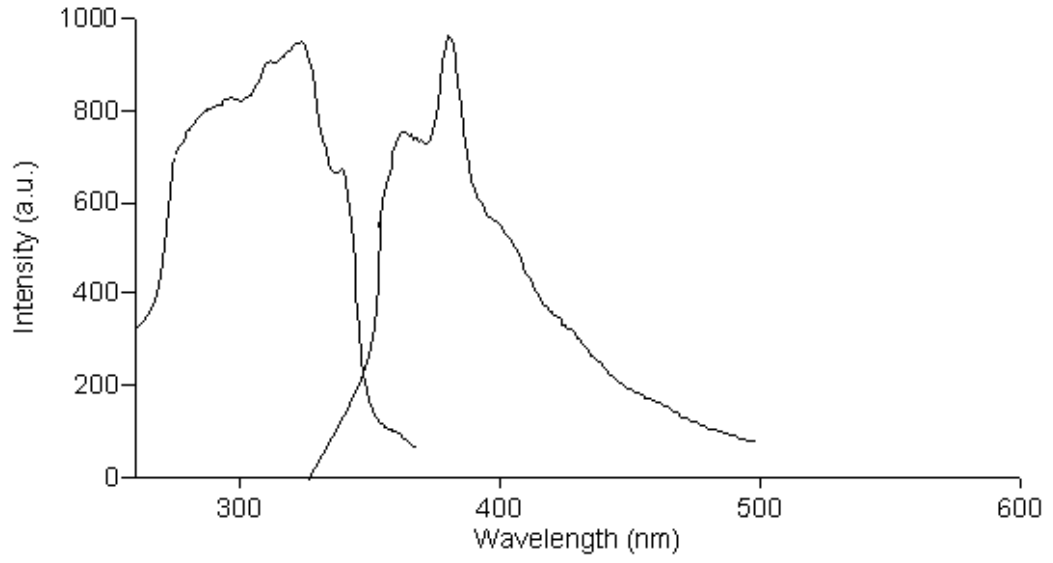
	Asetonitril (ACN) İçerisinde					Tetrahidrofuran (THF) İçerisinde					Poliviniklorür (PVC) İçerisinde				
	λ_{max}^{ab} (nm)	λ_{max}^f (nm)	$\Delta\lambda$ (nm)	τ_0 (ns)	E_s (kcal mol ⁻¹)	λ_{max}^{ab} (nm)	λ_{max}^f (nm)	$\Delta\lambda$ (nm)	τ_0 (ns)	E_s (kcal mol ⁻¹)	λ_{max}^{ab} (nm)	λ_{max}^f (nm)	$\Delta\lambda$ (nm)	τ_0 (ns)	E_s (kcal mol ⁻¹)
OX-1	383	454	71	21.4	74.5	383	452	69	10.3	74.5	392	447	55	8.00	72.8
OX-2	388	425	37	0.2	73.5	370	426	56	0.1	77.1	375	446	71	2.00	76.3
OX-3	368	371	3	3.11	77.4	371	380	9	8.9	76.8	375	390	15	89.3	76.0
OX-4	360	-	360	0.7	79.2	363	395	35	0.5	78.5	362	416	54	2.49	77.7
OX-5	364	418	54	0.14	78.2	368	414	50	11.7	77.4	371	390	19	1.38	76.8
OX-6	364	399	35	18.8	78.2	369	394	30	26.0	77.0	372	416	44	0.12	76.6
OX-7	347	404	57	64.9	79.8	363	408	61	42.9	78.5	364	414	50	0.31	78.3
OX-8	359	412	53	17.4	79.3	362	416	57	24.3	78.7	346	417	71	5.86	82.4
OX-9	361	400	39	12.4	79.2	364	386	25	14.0	78.2	367	411	64	2.84	76.7
OX-10	360	412	52	28.1	75.0	368	417	57	39.2	78.5	366	399	33	1.51	77.9
OX-11	400	448	48	30.2	71.2	396	452	52	34.5	72.0	407	449	42	1.44	70.0



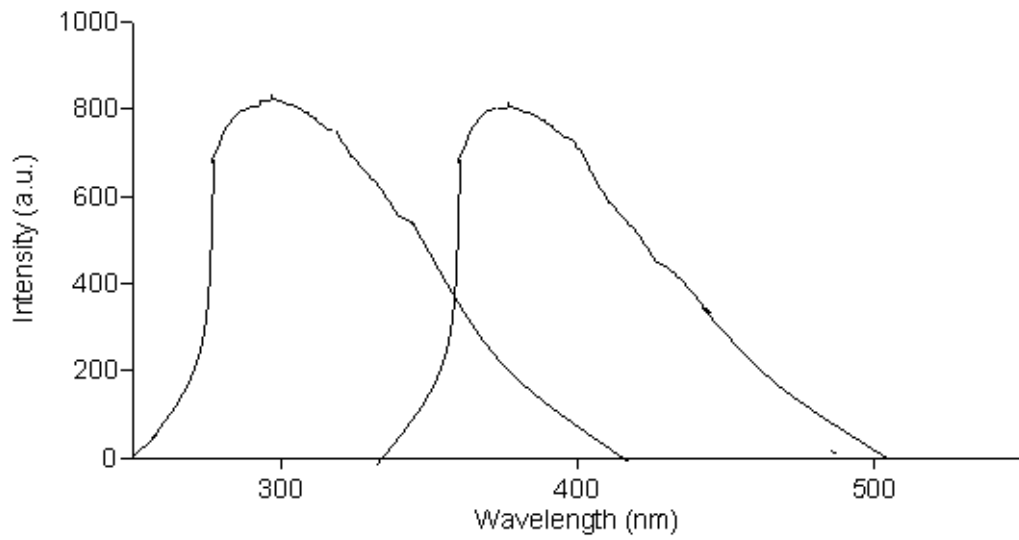
Şekil 4.67 4-benziliden-2-feniloksazol-5-on' un THF içerisinde alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu



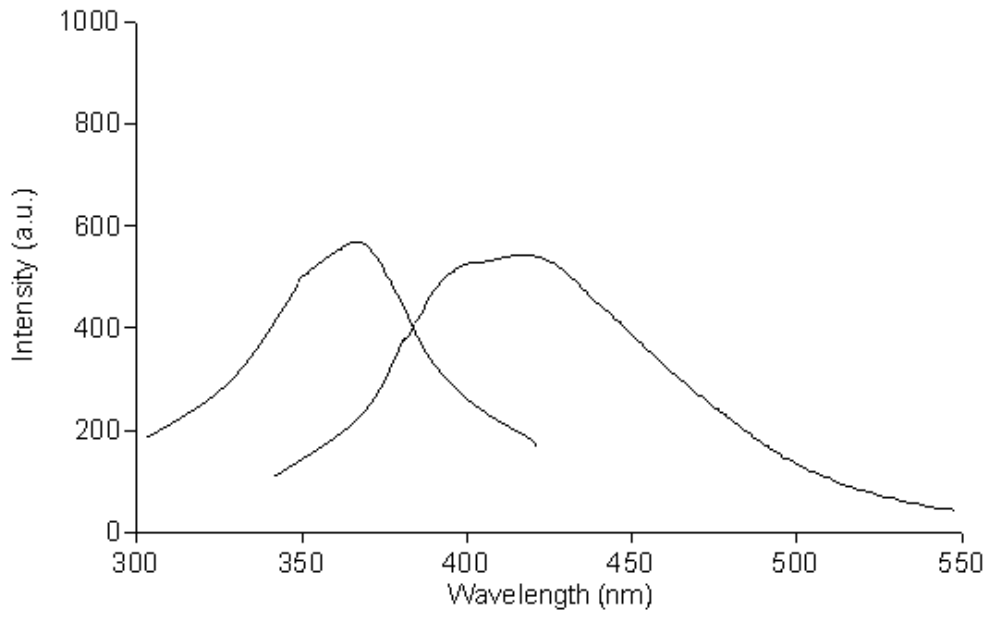
Şekil 4.68 4-(p-metoksibenziliden)-2-feniloksazol-5-on' un THF içerisinde alınan emisyon ve eksitasyon



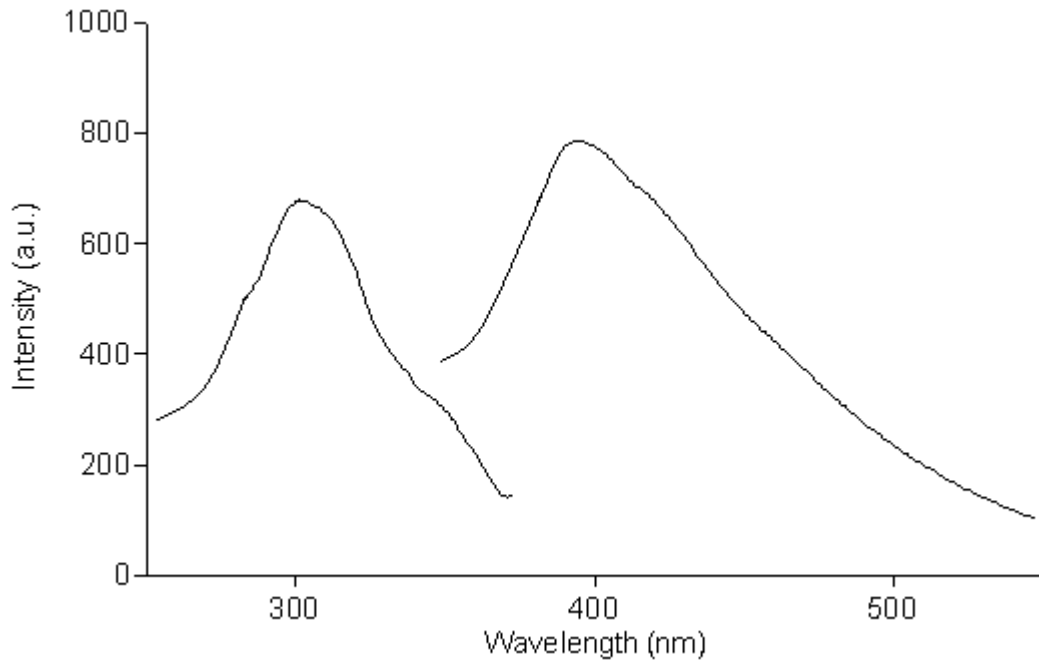
Şekil 4.69 4-(p-izopropilbenziliden)-2-feniloksazol-5-on' un THF içerisinde alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu



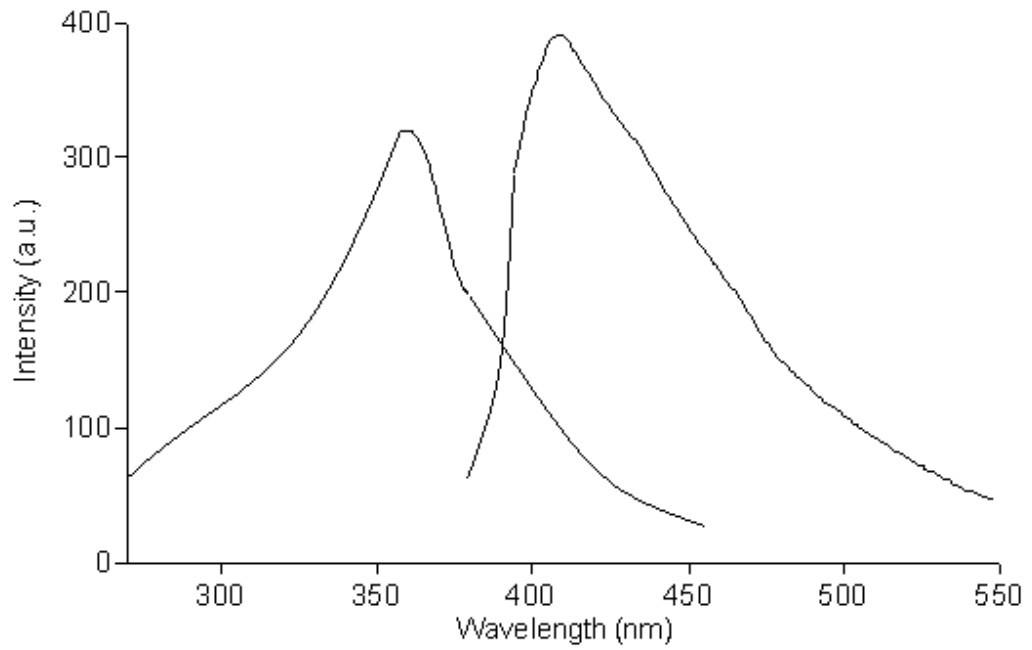
Şekil 4.70 4-(p-metoksibenziliden)-2-feniloksazol-5-on' un THF içerisinde alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu



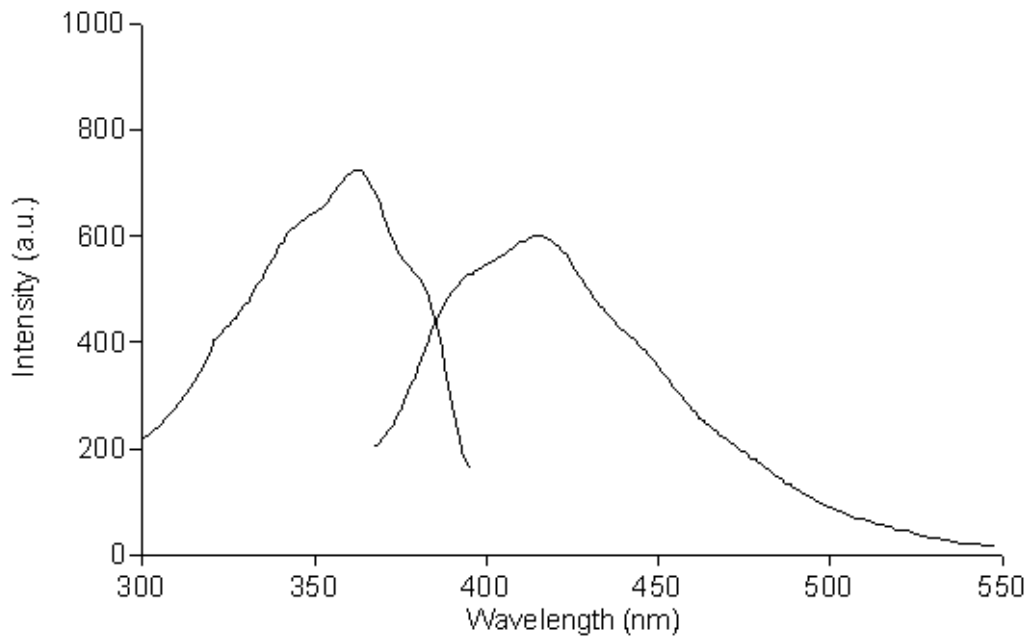
Şekil 4.71 4-(p-asetoksibenziliden)-2-feniloksazol-5-on' un THF içerisinde alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu



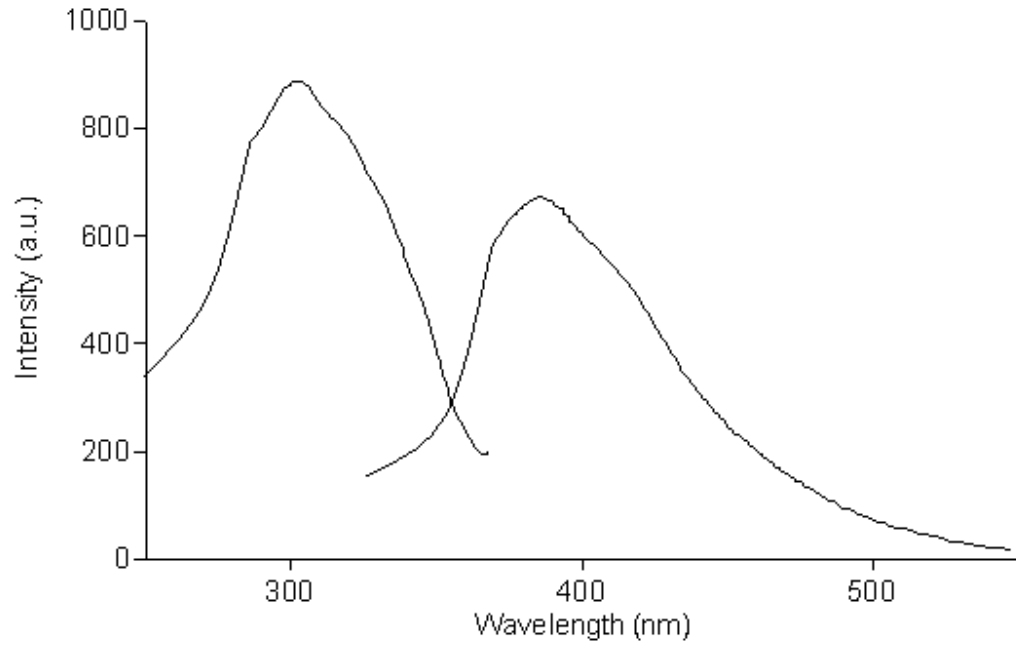
Şekil 4.72 4-(p-benzoksibenziliden)-2-feniloksazol-5-on' un THF içerisinde alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu



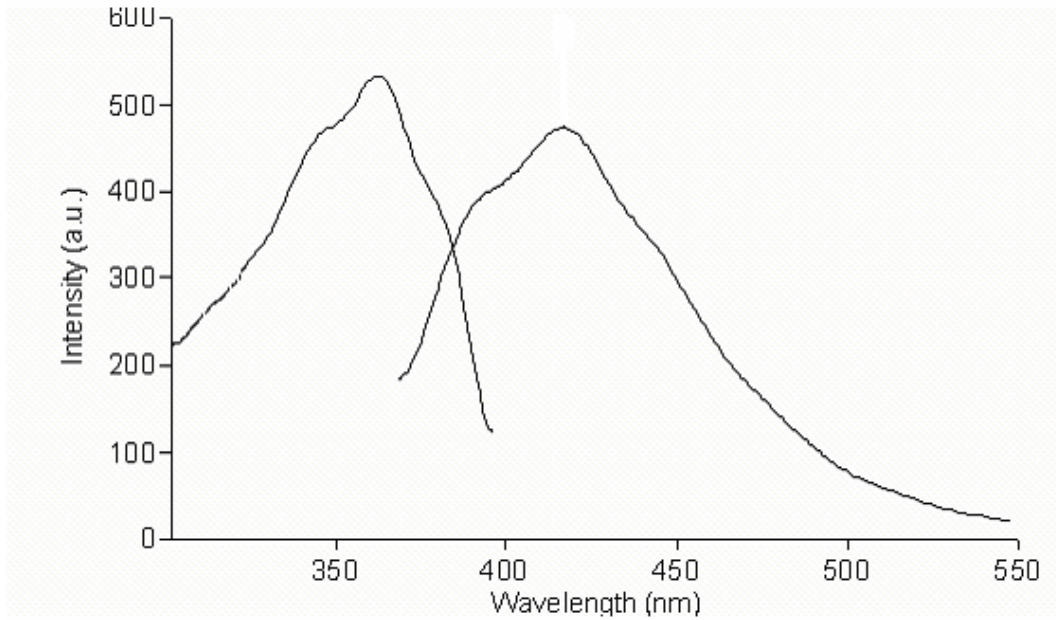
Şekil 4.73 4-(o-nitrobenziliden)-2-feniloksazol-5-on' un THF içerisinde alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu



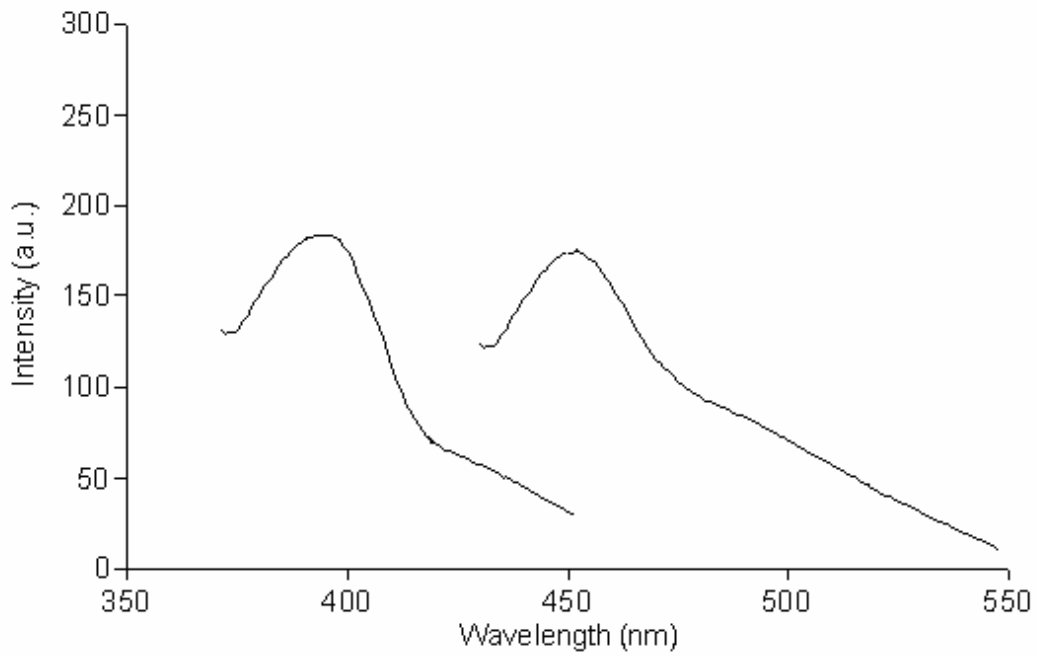
Şekil 4.74 4-(m-klorobenziliden)-2-feniloksazol-5-on' un THF içerisinde alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu



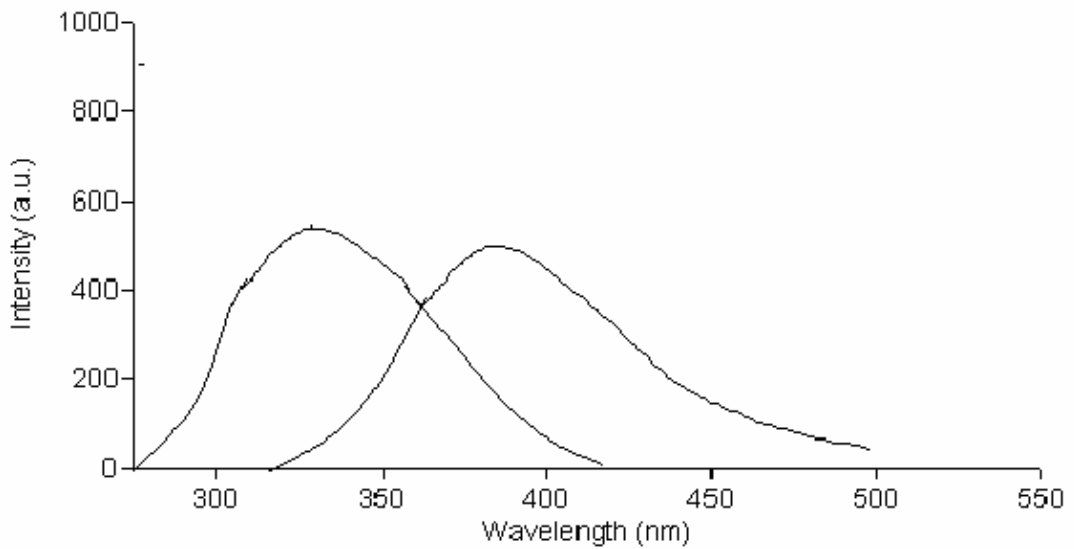
Şekil 4.75 4-(p-florobenziliden)-2-feniloksazol-5-on' un THF içerisinde alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu



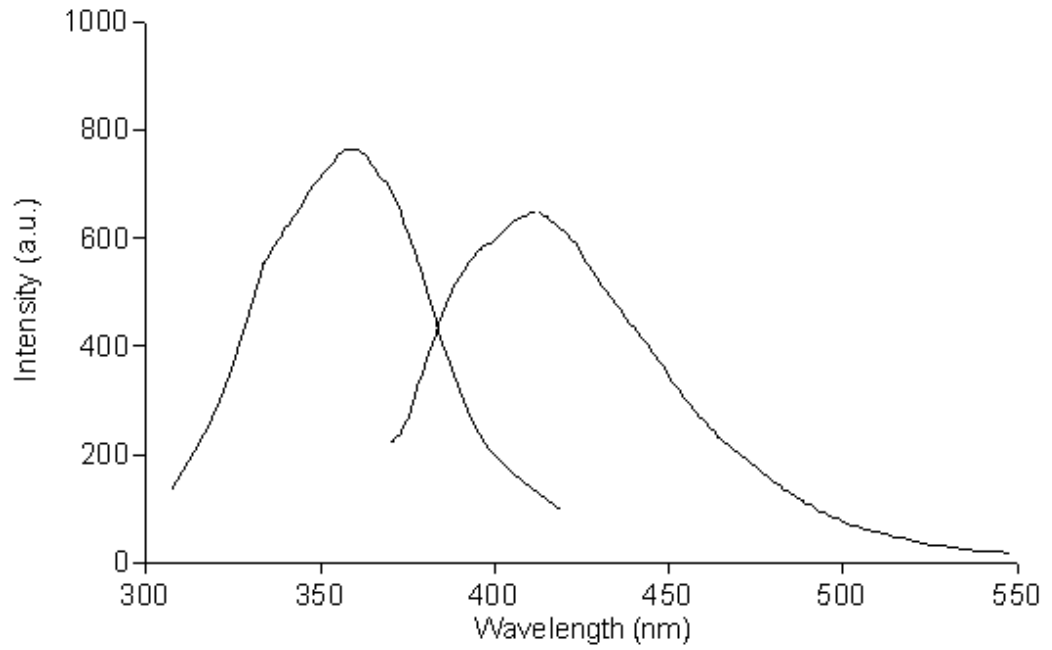
Şekil 4.76 4-(o-bromobenziliden)-2-feniloksazol-5-on' un THF içerisinde alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu



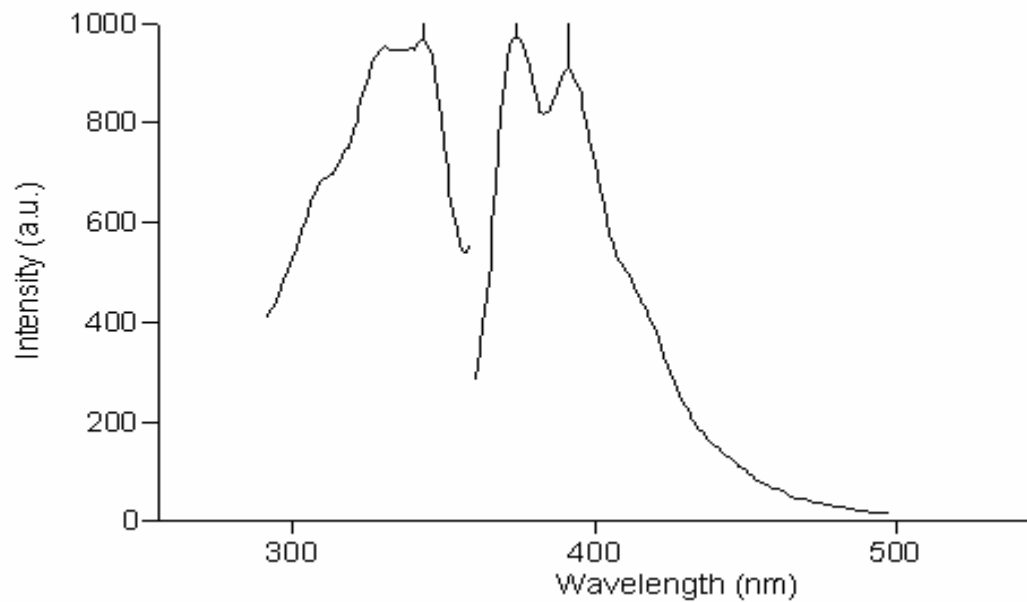
Şekil 4.77 4-(2,4,6-trimetoksibenziliden)-2-feniloksazol-5-on' un THF içerisinde alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu



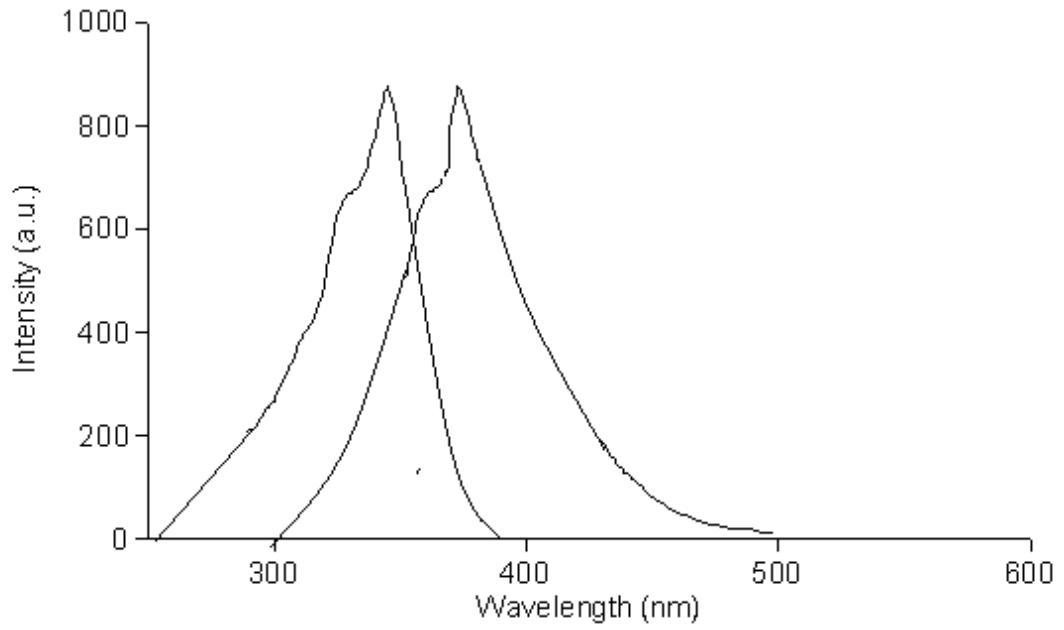
Şekil 4.78 4-benziliden-2-feniloksazol-5-on' un asetonitril içerisinde alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu



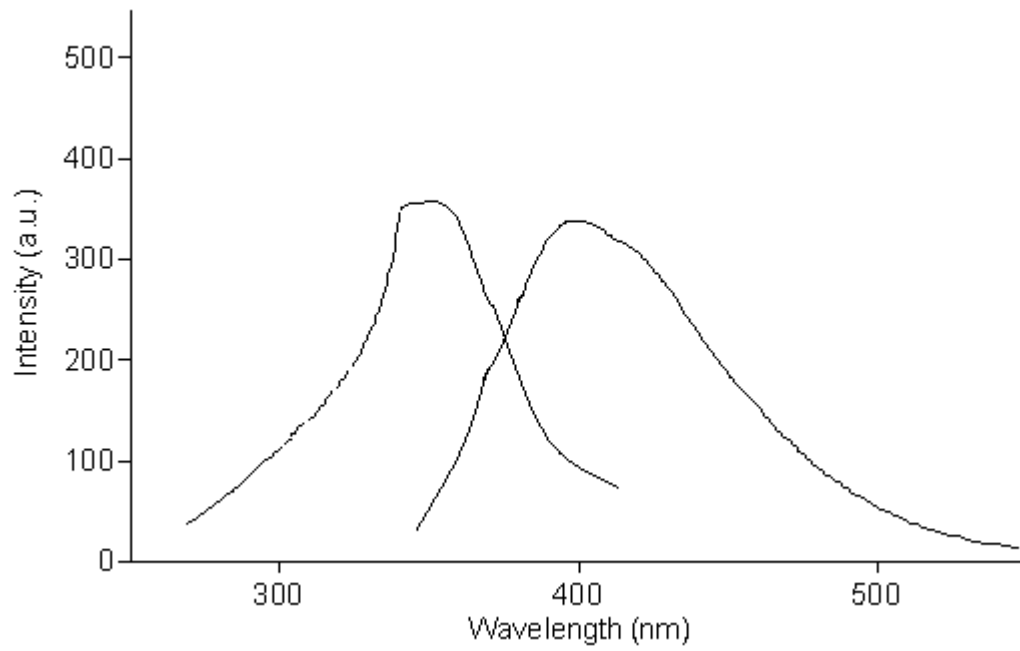
Şekil 4.79 4-(p-metilbenziliden)-2-feniloksazol-5-on' un asetonitril içerisinde alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu



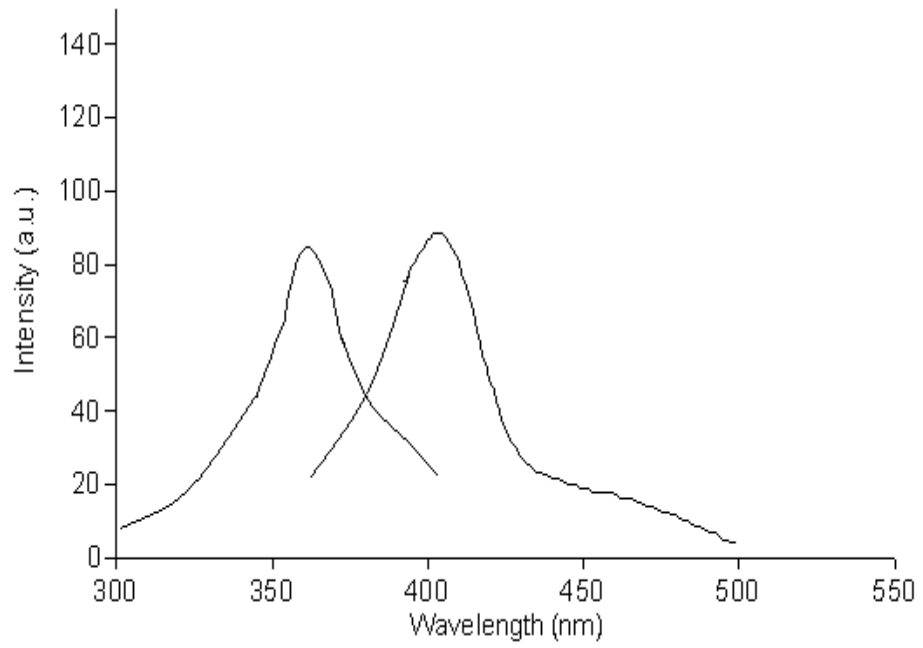
Şekil 4.80 4-(p-izopropilbenziliden)-2-feniloksazol-5-on' un asetonitril içerisinde alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu



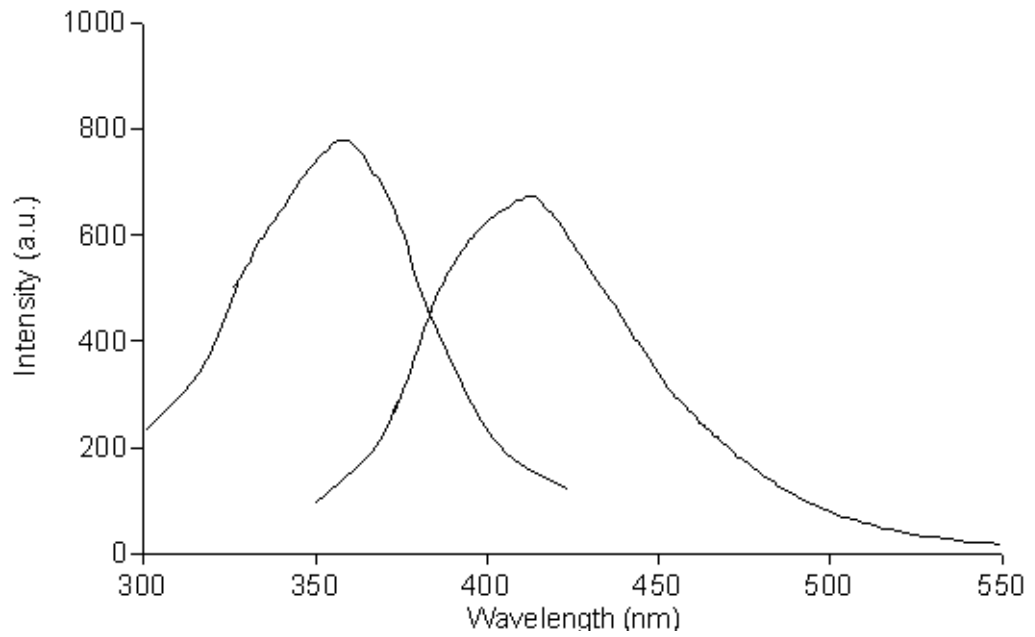
Şekil 4.80 4-(p-metoksibenziliden)-2-feniloksazol-5-on' un asetonitril içerisinde alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu



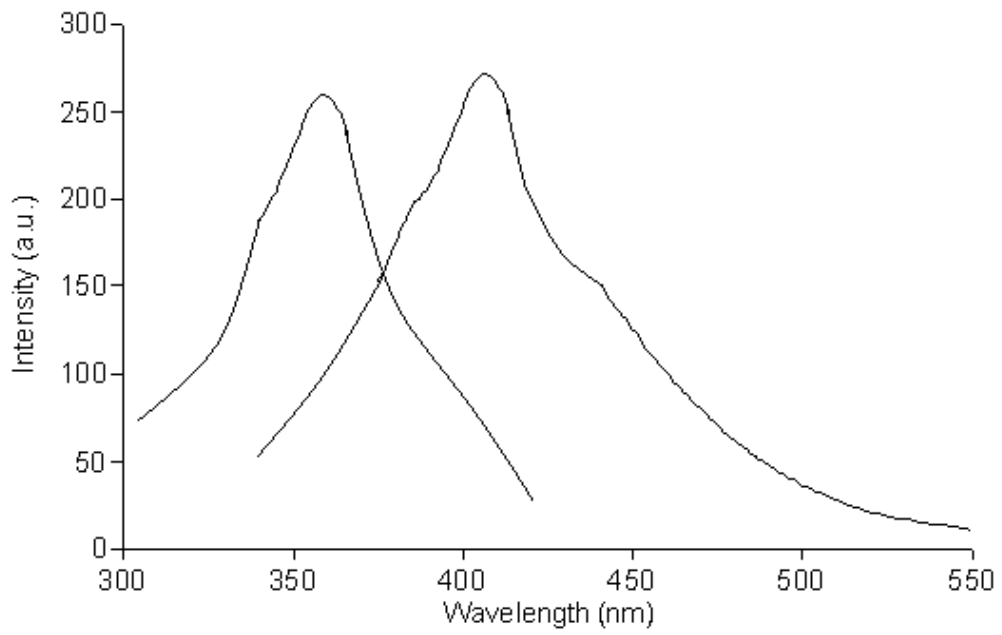
Şekil 4.81 4-(p-benzoksibenziliden)-2-feniloksazol-5-on' un asetonitril içerisinde alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu



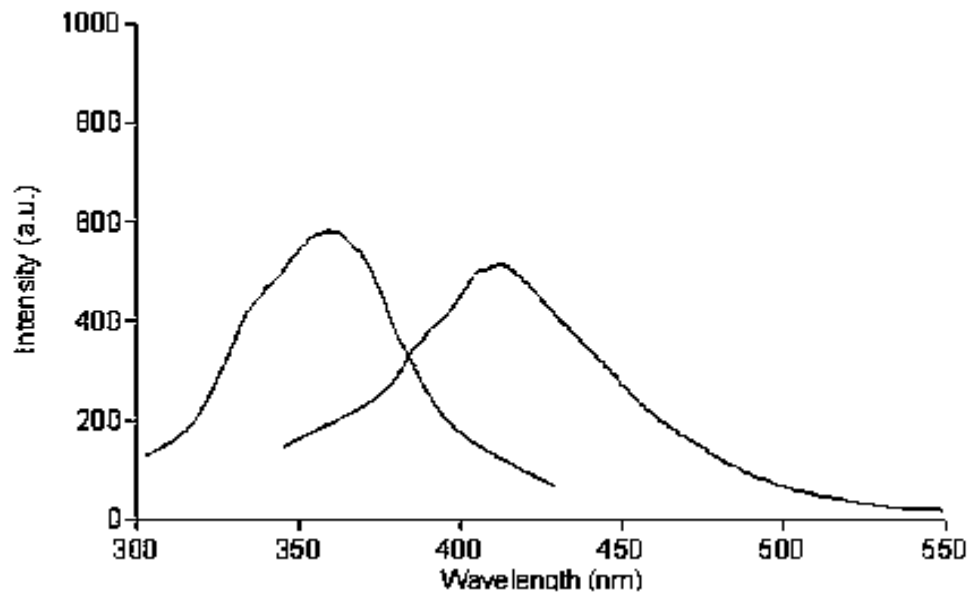
Şekil 4.82 4-(o-nitrobenziliden)-2-feniloksazol-5-on' un asetonitril içerisinde alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu



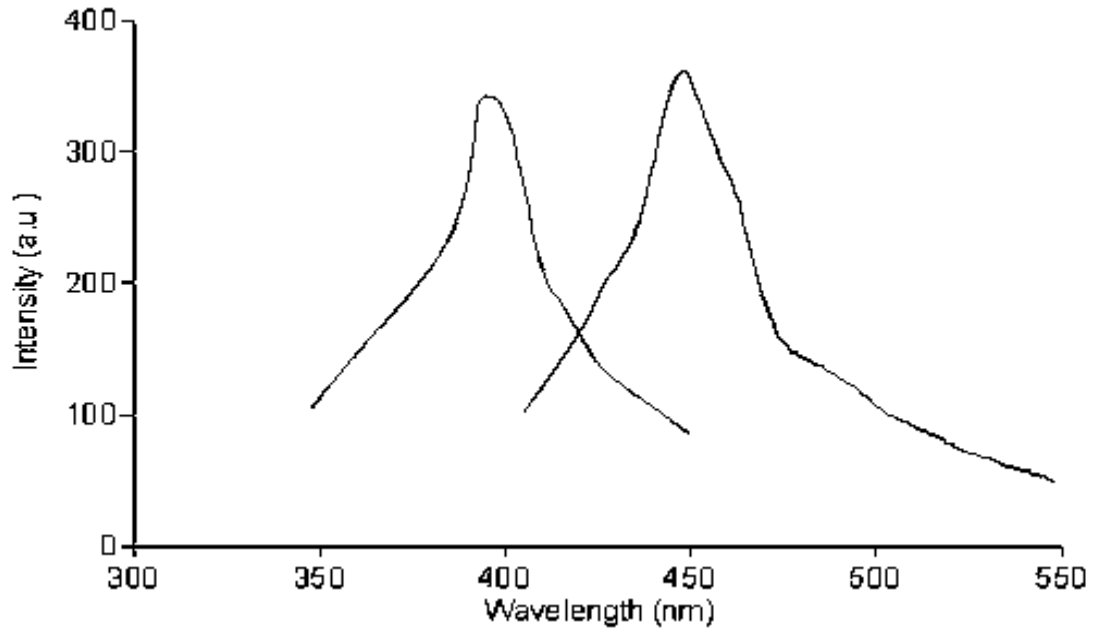
Şekil 4.83 4-(m-klorobenziliden)-2-feniloksazol-5-on' un asetonitril içerisinde alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu



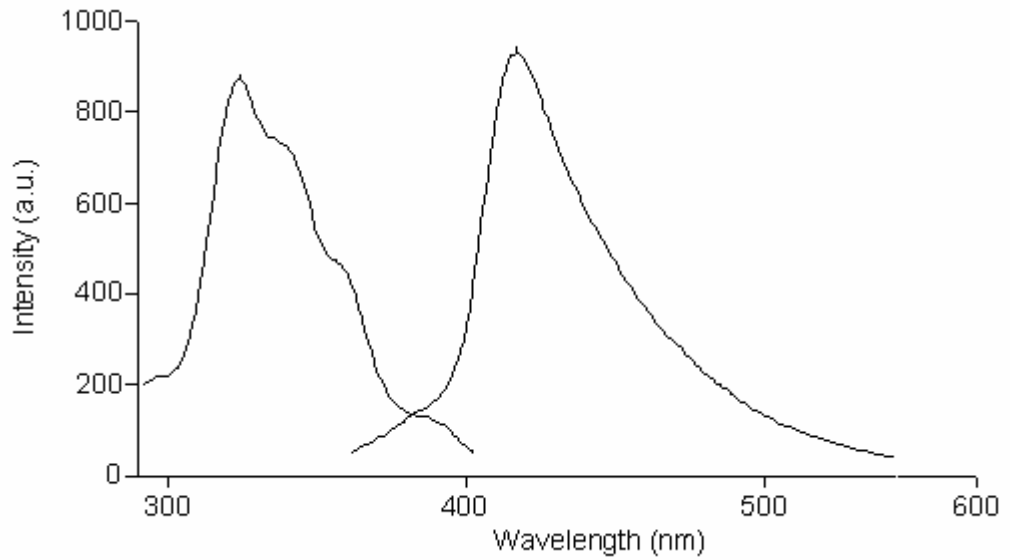
Şekil 4.84 4-(p-florobenziliden)-2-feniloksazol-5-on un asetonitril içerisinde alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu



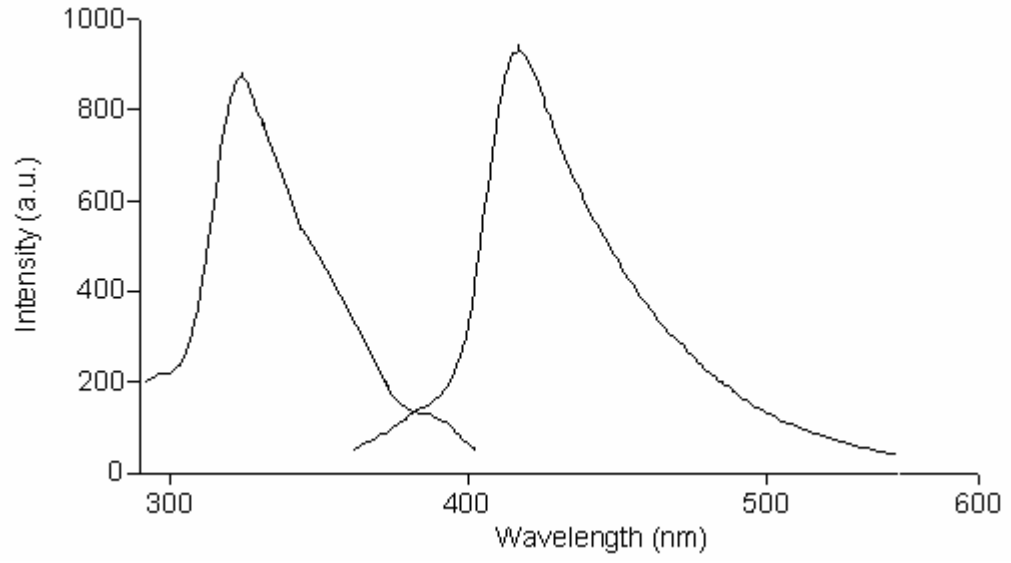
Şekil 4.85 4-(o-bromobenziliden)-2-feniloksazol-5-on' un asetonitril içerisinde alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu



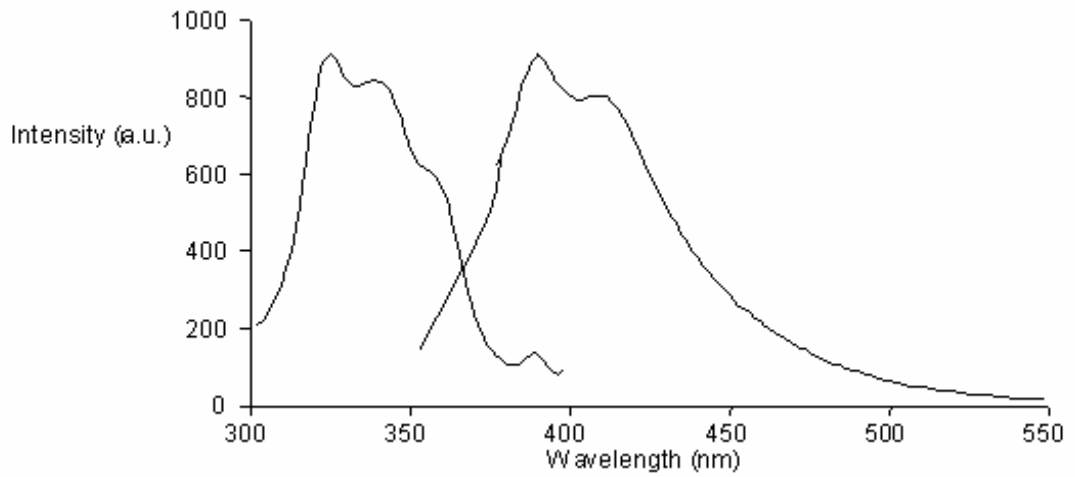
Şekil 4.86 4-(2,4,6-trimetoksibenziliden)-2-feniloksazol-5-on' un asetonitril içerisinde alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu



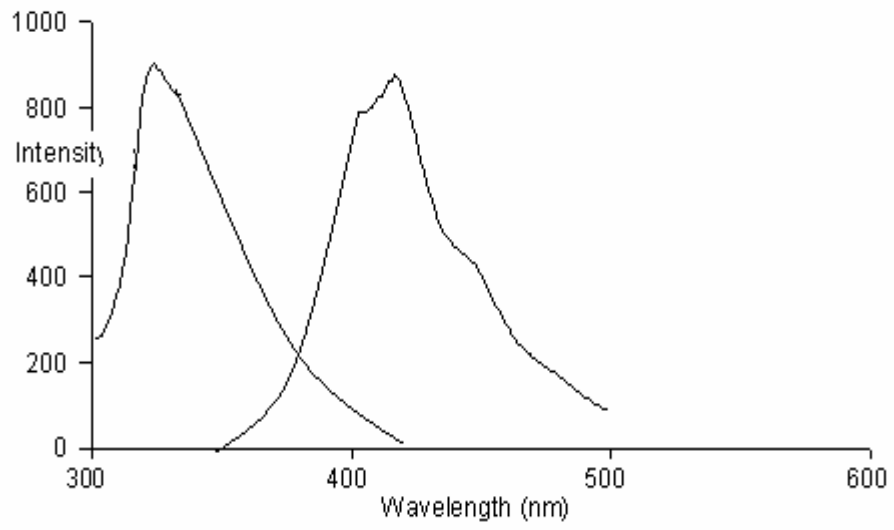
Şekil 4.87 4-benziliden-2-feniloksazol-5-on' un PVC matrikstede alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu



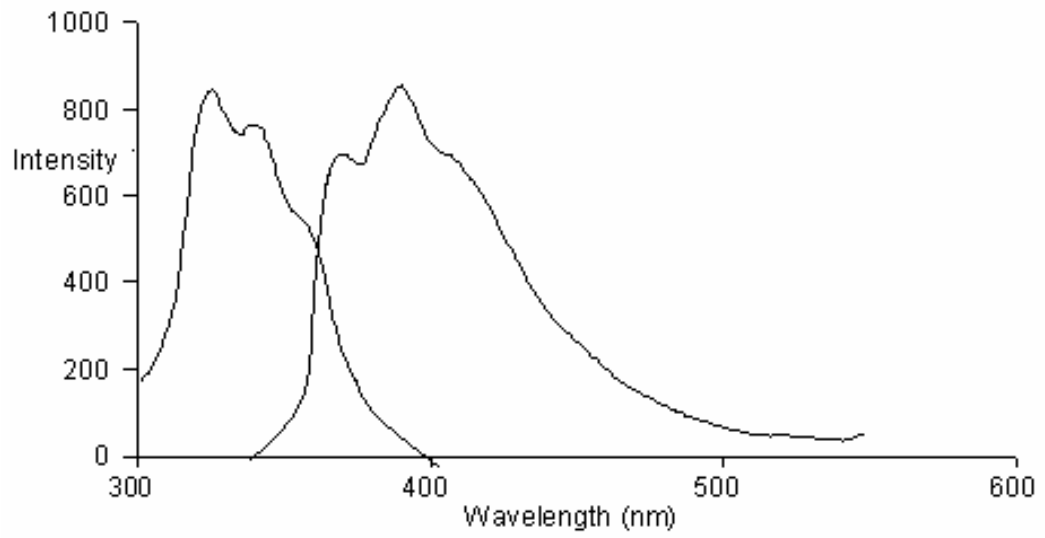
Şekil 4.88 4-(p-metilbenziliden)-2-feniloksazol-5-on' un PVC matrikstede alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu



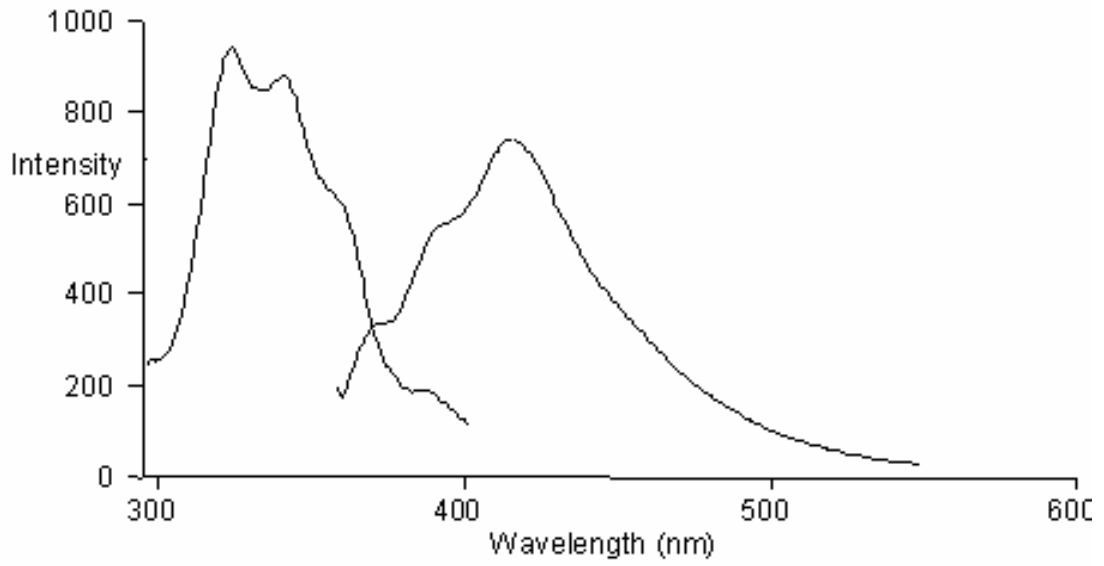
Şekil 4.89 4-(p-izopropilbenziliden)-2-feniloksazol-5-on' un PVC matrikstede alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu



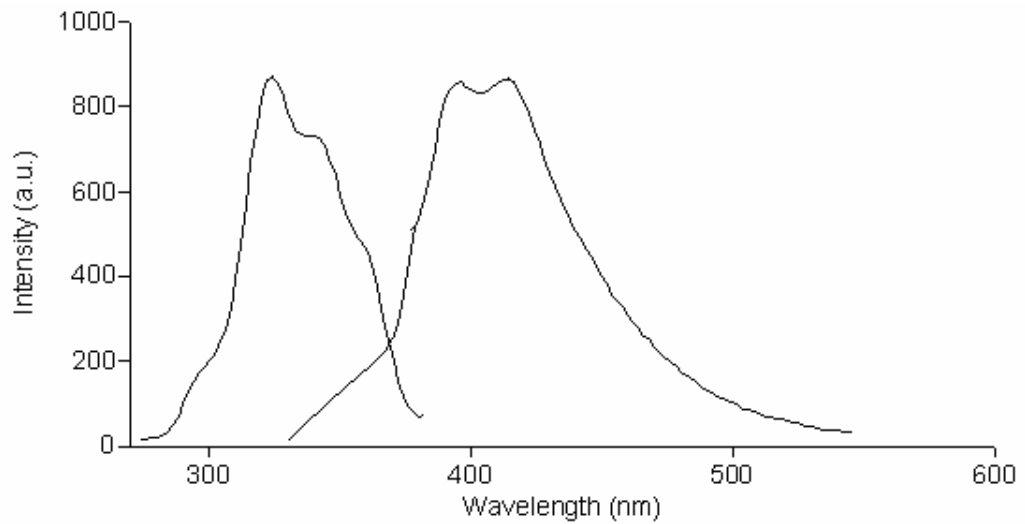
Şekil 4.90 4-(p-metoksibenziliden)-2-feniloksazol-5-on' un PVC matrikstede alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu



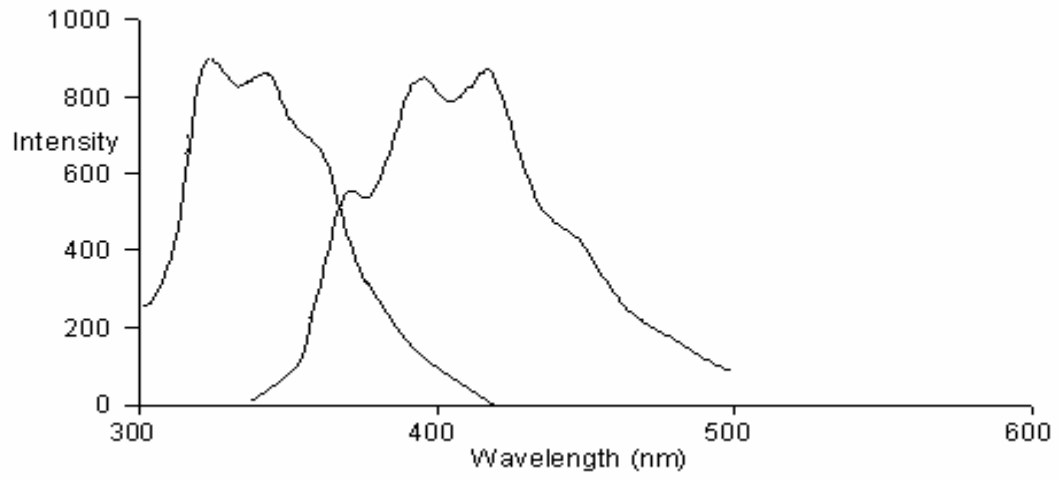
Şekil 4.91 4-(p-asetoksibenziliden)-2-feniloksazol-5-on' un PVC matrikstede alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu



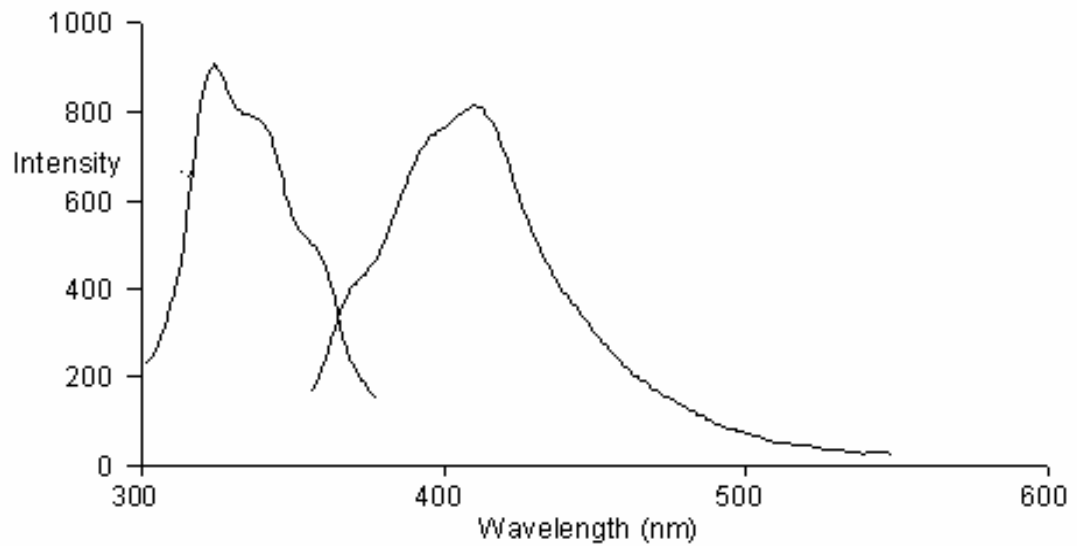
Şekil 4.91 4-(p-benzoksibenziliden)-2-feniloksazol-5-on' un PVC matrikstede alınan absorpsiyon ve floresans spektrumu



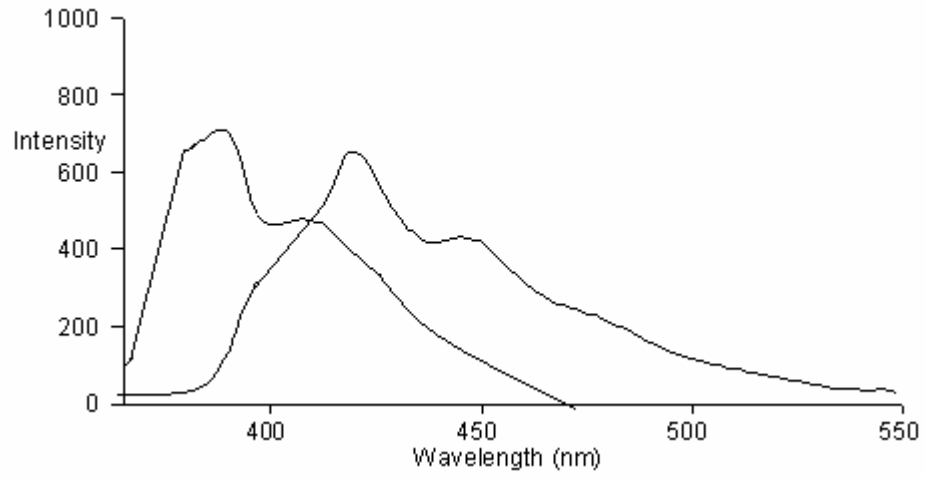
Şekil 4.92 4-(o-nitrobenziliden)-2-feniloksazol-5-on' un PVC matrikstede alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu



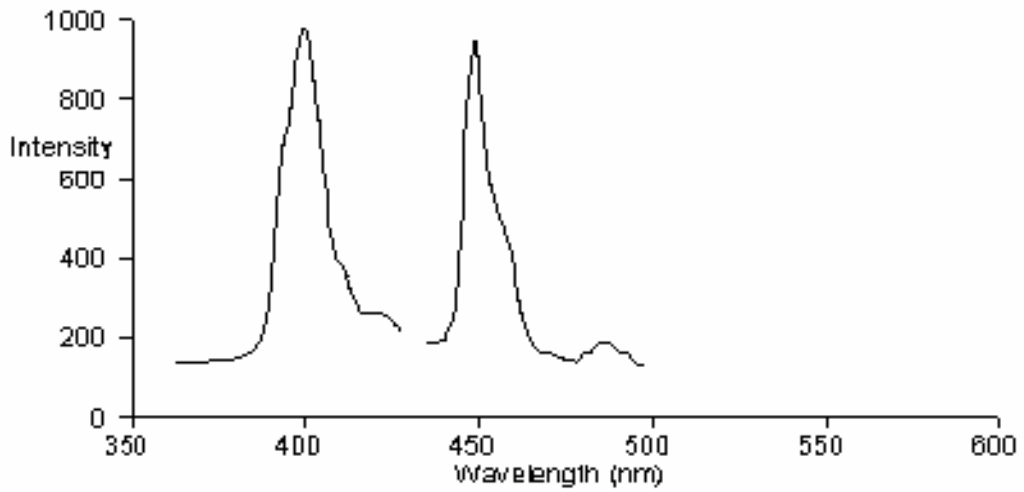
Şekil 4.93 4-(m-klorobenziliden)-2-feniloksazol-5-on' un PVC matrikstede alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu



Şekil 4.93 4-(p-florobenziliden)-2-feniloksazol-5-on un PVC matrikstede alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu



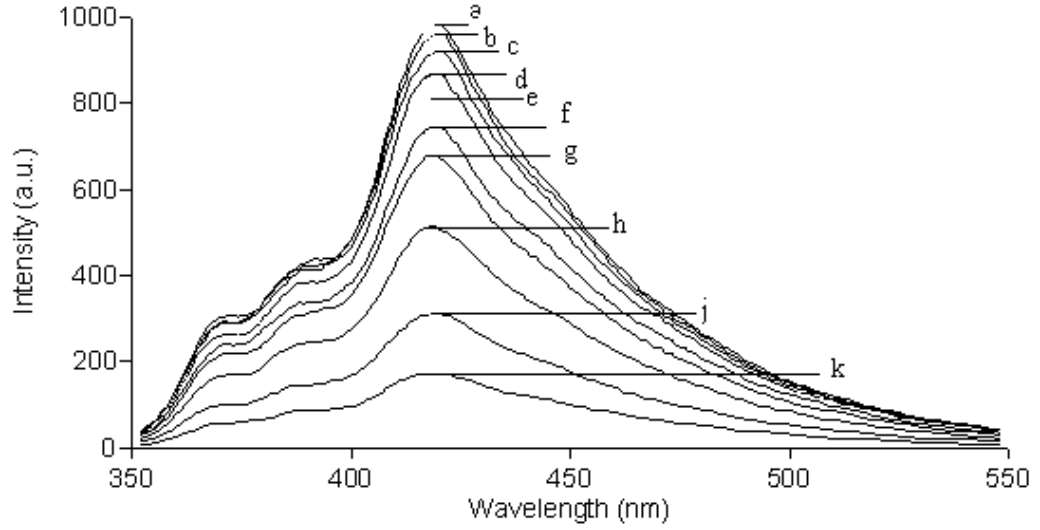
Şekil 4.94 4-(o-bromobenziliden)-2-feniloksazol-5-on' un PVC matrikstede alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu



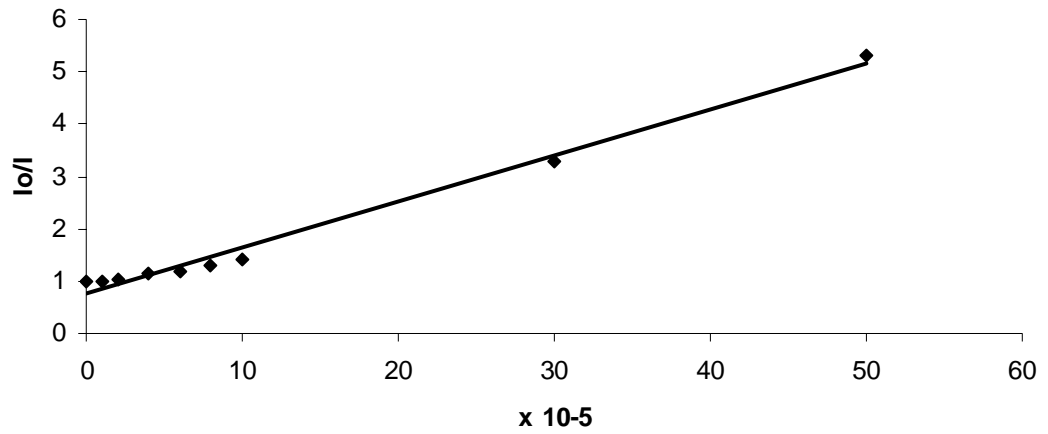
Şekil 4.95 4-(2,4,6-trimetoksibenziliden)-2-feniloksazol-5-on' un PVC matrikstede alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu

Tablo 4.7 PVC filmlere immobilize edilmiş 2-fenil-4-ariliden-oksazol-5-on türevlerinin maksimum absorpsiyon ve floresans dalga boyları, uyarma dalga boyları ve analitik özellikleri

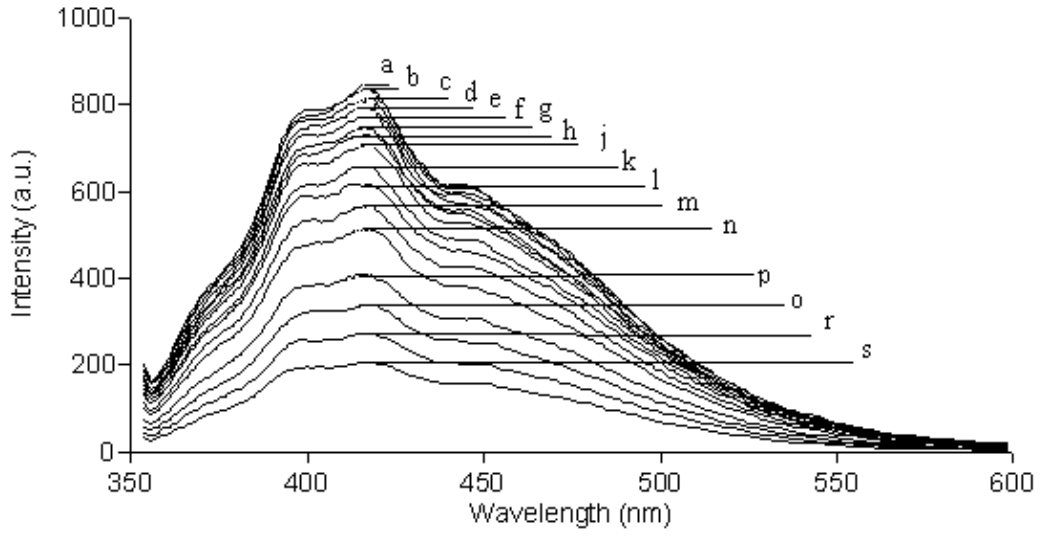
2-fenil-4-ariliden-oksazol-5-on türevi	λ_{\max}^{ab}	λ_{\max}^f	Uyarma dalga	Analit	Doğrusal yanıt aralığı(M)	Bağlı standart	R ²	Rejenerasyon (%)
OX-1	392	447	400	Fe ⁺³	$1 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-4}$	0,5 (n=5)	0,9779	91
OX-2	375	446	395	Fe ⁺³	$1 \times 10^{-5} - 2 \times 10^{-3}$	0,5 (n=6)	0,9805	94
OX-3	375	390	355	Fe ⁺³	$1 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-2}$	0,79 (n=7)	0,9807	93
OX-4	362	416	340	Fe ⁺³	$1 \times 10^{-5} - 5 \times 10^{-4}$	0,64 (n=2)	0,9886	97
OX-5	371	390	350	Fe ⁺³	$1 \times 10^{-5} - 8 \times 10^{-4}$	0,22 (n=5)	0,9987	91
OX-6	372	416	350	Fe ⁺³	$1 \times 10^{-7} - 2 \times 10^{-6}$	0,27 (n=6)	0,9704	83
OX-7	364	414	363	Fe ⁺³	$1 \times 10^{-4} - 4 \times 10^{-3}$	3,43 (n=9)	0,9684	94
OX-8	346	417	345	Fe ⁺³	$1 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-3}$	0,85 (n=6)	0,9909	88
OX-9	367	411	345	Fe ⁺³	$1 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-3}$	0,46 (n=6)	0,9876	85
OX-10	366	399	345	Fe ⁺³	$1 \times 10^{-7} - 1 \times 10^{-3}$	0,34 (n=5)	0,9903	79
OX-11	407	449	400	Fe ⁺³	$1 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-2}$	0,19 (n=9)	0,9704	92



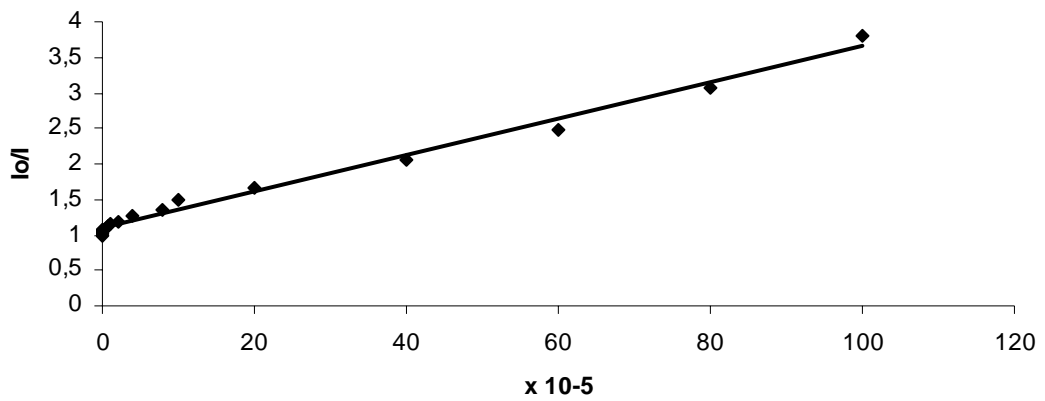
Şekil 4.96 PVC matrikstedeki doplanmış 10^{-6} M 4-benziliden-2-feniloksazol-5-on' un 1×10^{-5} - 1×10^{-4} Fe^{+3} kasyonuna yanıtına ilişkin floresans emisyon spektrumu. (a= 10^{-5} , b= 2×10^{-5} , c= 4×10^{-5} , d= 6×10^{-5} , e= 8×10^{-5} , f= 10^{-4} , g= 2×10^{-4} , h= 3×10^{-4} , j= 5×10^{-4} ; k= 6×10^{-4})



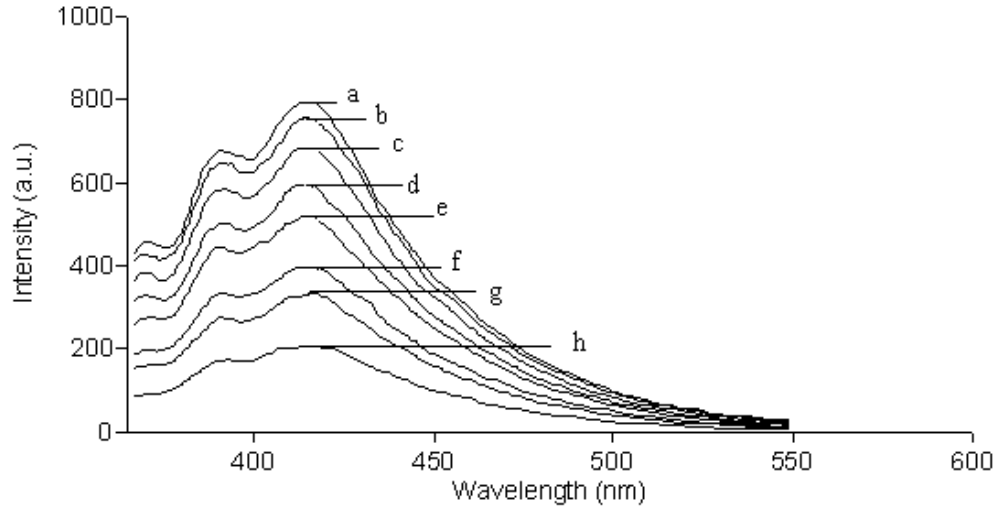
Şekil 4.97 PVC matrikstedeki doplanmış 10^{-6} M 4-benziliden-2-feniloksazol-5-on' un 1×10^{-6} - 1×10^{-5} Fe^{+3} kasyonuna yanıtına ilişkin Stern-Volmer eğrisi



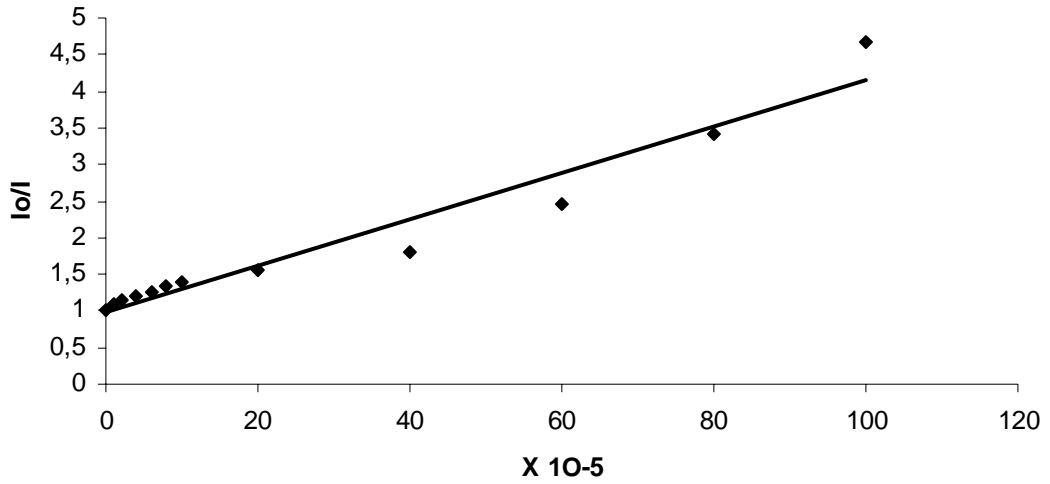
Şekil. 4.98 PVC matristede doplanmış 10^{-6} M 4-(p-tolilbenziliden)-2-feniloksazol-5-on' un 1×10^{-5} - 1×10^{-2} saf suda çözülmüş Fe^{+3} katyonuna yanıtına ilişkin fluoresans emisyon spektrumu. (a=saf su b= 10^{-5} , c= 2×10^{-5} , d= 4×10^{-5} , e= 6×10^{-5} , f= 8×10^{-5} , g= 10^{-4} , h= 2×10^{-4} , j= 4×10^{-4} , k= 6×10^{-4} ; l= 8×10^{-4} , m= 10^{-3} , n= 2×10^{-3} , p= 4×10^{-3} , o= 6×10^{-3} , r= 8×10^{-3} s= 10^{-2})



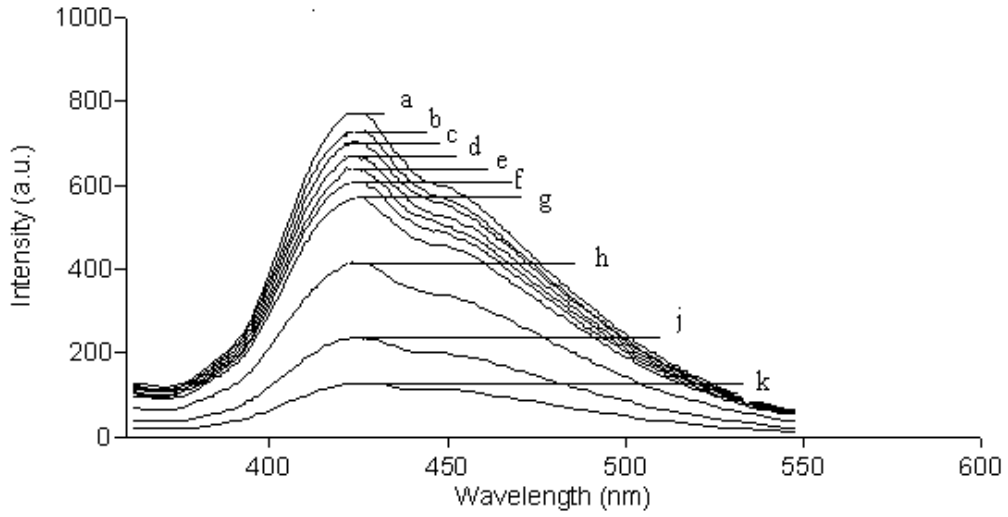
Şekil 4.99 PVC matristedeki doplanmış 10^{-6} M 4-(p-tolilbenziliden)-2-feniloksazol-5-on' un 1×10^{-5} - 1×10^{-3} Fe^{+3} katyonuna yanıtına ilişkin Stern-Volmer eğrisi



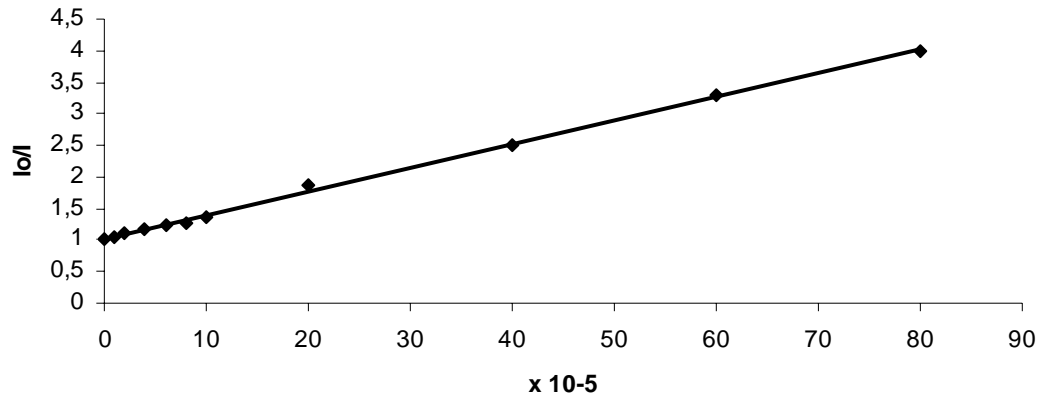
Şekil. 4.100 PVC matrikstedeki doplanmış 10^{-6} M 4-(p-izopropilbenziliden)-2-feniloksazol-5-on' un 1×10^{-5} - 1×10^{-3} saf suda çözünmüş Fe^{+3} kationuna yanıtına ilişkin floresans emisyon spektrumu.(a=saf su b= 10^{-5} , c= 10^{-4} , d= 2×10^{-4} , e= 4×10^{-4} , f= 6×10^{-4} ; g= 8×10^{-4} , h= 10^{-3})



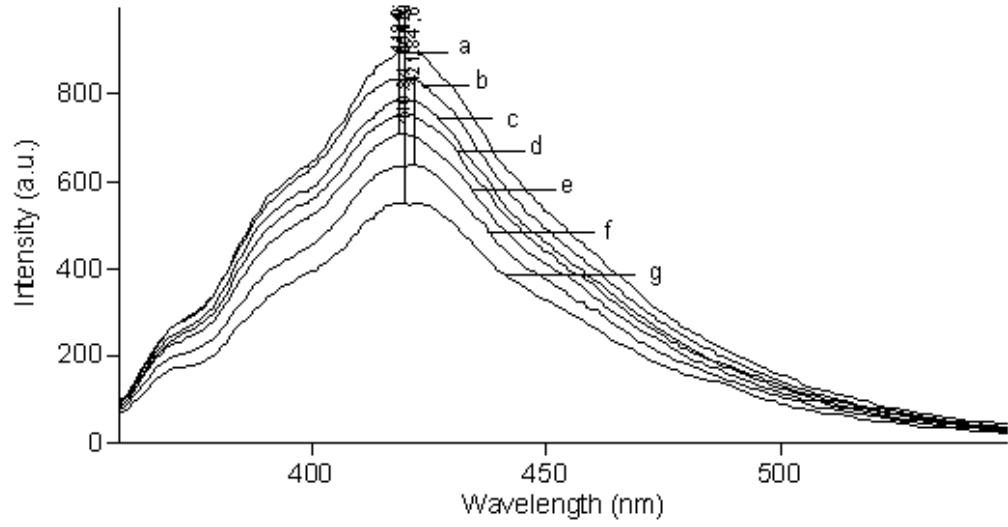
Şekil 4.101 PVC matrikstedeki doplanmış 10^{-6} M 4-(p-izopropilbenziliden)-2-feniloksazol-5-on' un 1×10^{-5} - 1×10^{-3} Fe^{+3} kationuna yanıtına ilişkin Stern-Volmer eğrisi



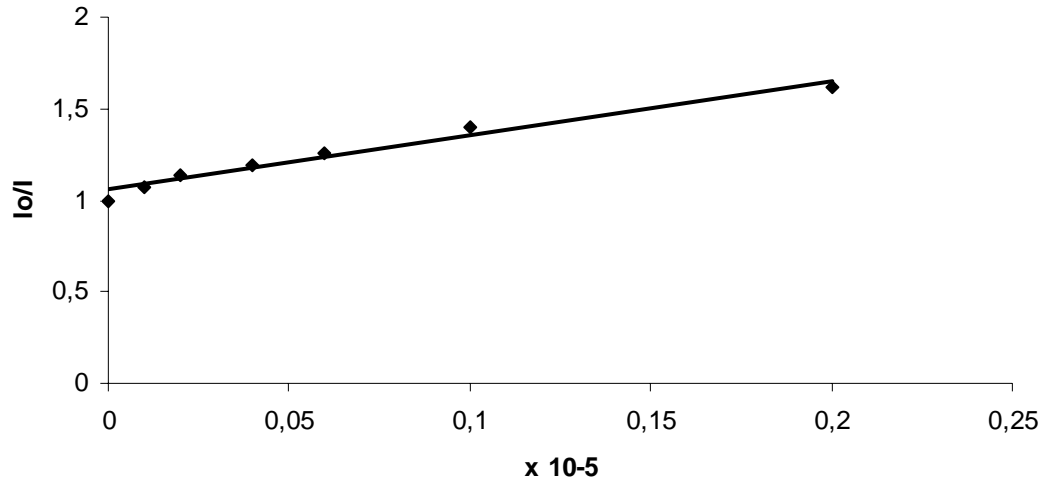
Şekil. 4.102 PVC matrikstede doplanmış 10^{-6} M 4-(p-asetoksibenziliden)-2-feniloksazol-5-on' 1×10^{-5} - 1×10^{-4} saf suda çözülmüş Fe^{+3} kanyonuna yanıtına ilişkin floresans emisyon spektrumu. (a=saf su b= 10^{-5} , c= 2×10^{-5} , d= 4×10^{-5} , e= 6×10^{-5} , f= 8×10^{-5} , g= 10^{-4} , h= 2×10^{-4} , j= 4×10^{-4} , k= 6×10^{-4})



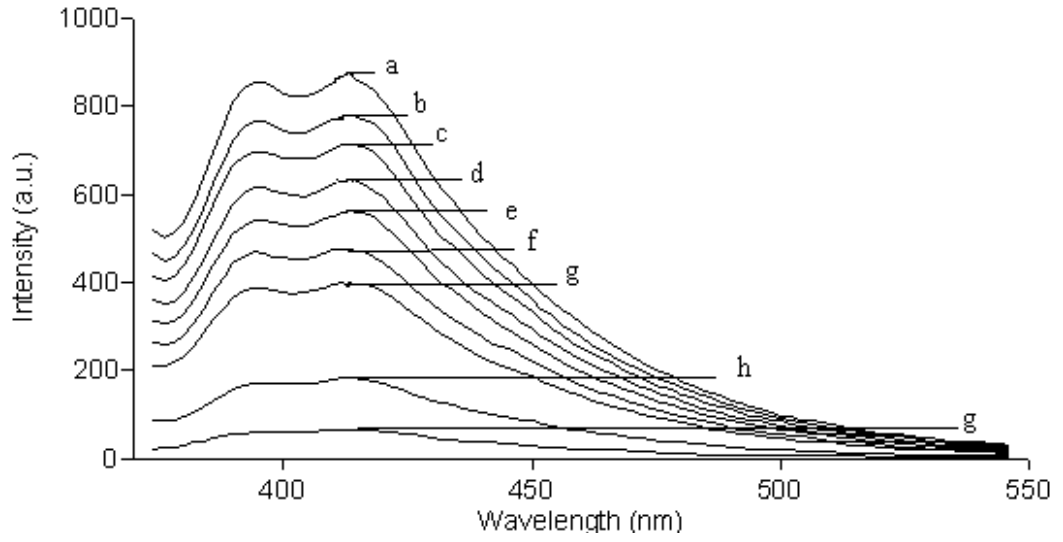
Şekil 4.103 PVC matrikstede doplanmış 10^{-6} M 4-(p-asetoksibenziliden)-2-feniloksazol-5-on' un 1×10^{-5} - 1×10^{-3} Fe^{+3} kanyonuna yanıtına ilişkin Stern-Volmer eğrisi



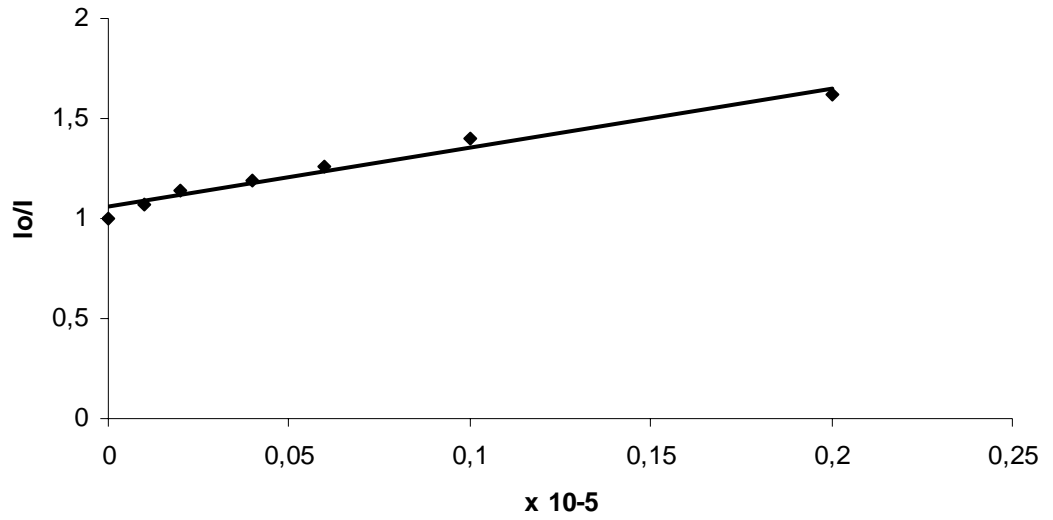
Şekil. 4.104 PVC matrikstede doplanmış 10^{-6} M 4-(p-benzoksibenziliden)-2-feniloksazol-5-on' un 1×10^{-7} - 1×10^{-6} Fe^{+3} kasyonuna yanıtına ilişkin fluoresans emisyon spektrumu. (a=saf su b= 10^{-7} , c= 2×10^{-7} , d= 4×10^{-7} , e= 6×10^{-7} , f= 8×10^{-7} , g= 10^{-6} , h= 2×10^{-6}



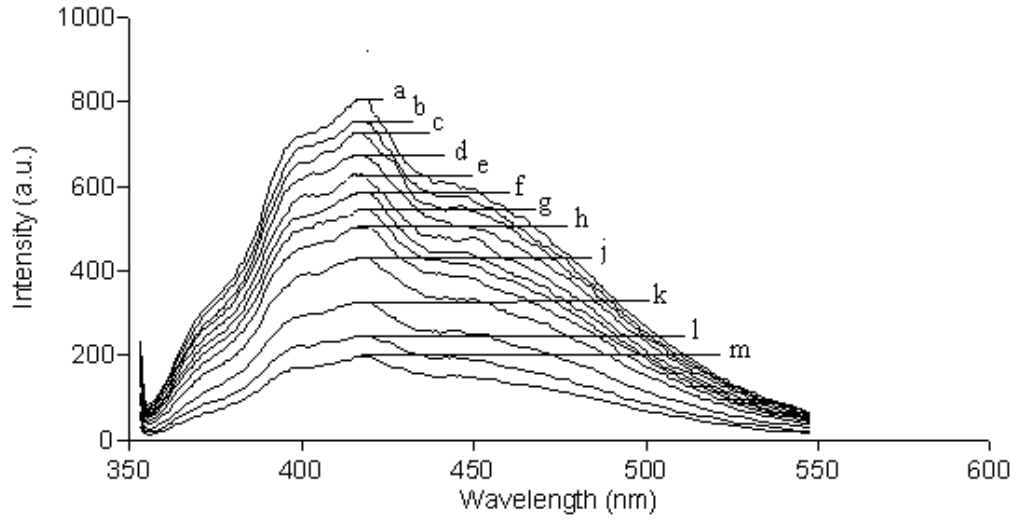
Şekil 4.105 PVC matrikstedeki doplanmış 10^{-6} M 4-(p-benzoksibenziliden)-2-feniloksazol-5-on' un 1×10^{-7} - 1×10^{-6} Fe^{+3} kasyonuna yanıtına ilişkin Stern-Volmer eğrisi



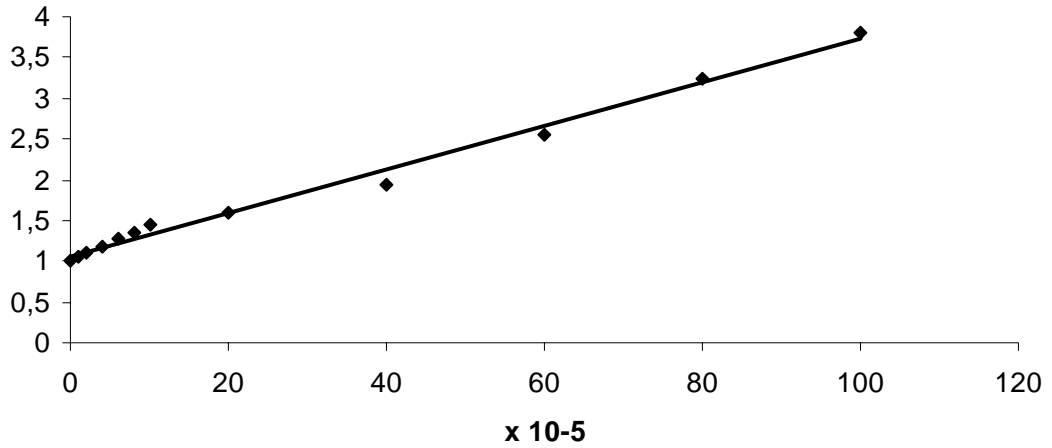
Şekil. 4.106 PVC matrikstede doplanmış 10^{-6} M 4-(o-nitro-benziliden)-2-feniloksazol-5-on'un 1×10^{-4} - 1×10^{-3} saf suda çözülmüş Fe^{+3} kationuna yanıtına ilişkin fluoresans emisyon spektrumu. (a=saf su b= 10^{-4} , c= 2×10^{-4} , d= 4×10^{-4} , e= 6×10^{-4} , f= 8×10^{-4} , g= 10^{-3})



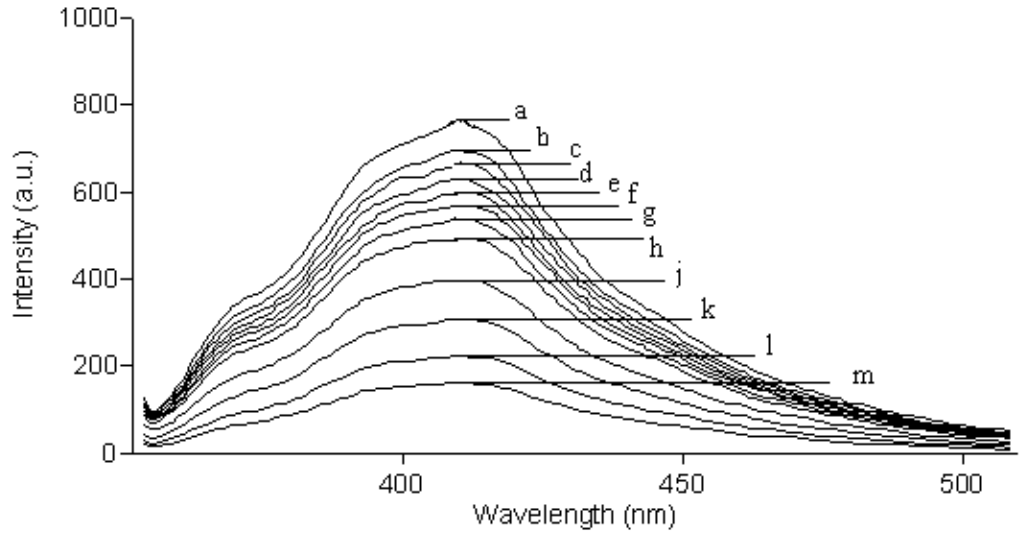
Şekil 4.107 PVC matrikstede doplanmış 10^{-6} M 4-(o-nitro-benziliden)-2-feniloksazol-5-on'un 1×10^{-4} - 1×10^{-3} Fe^{+3} kationuna yanıtına ilişkin Stern-Volmer eğrisi



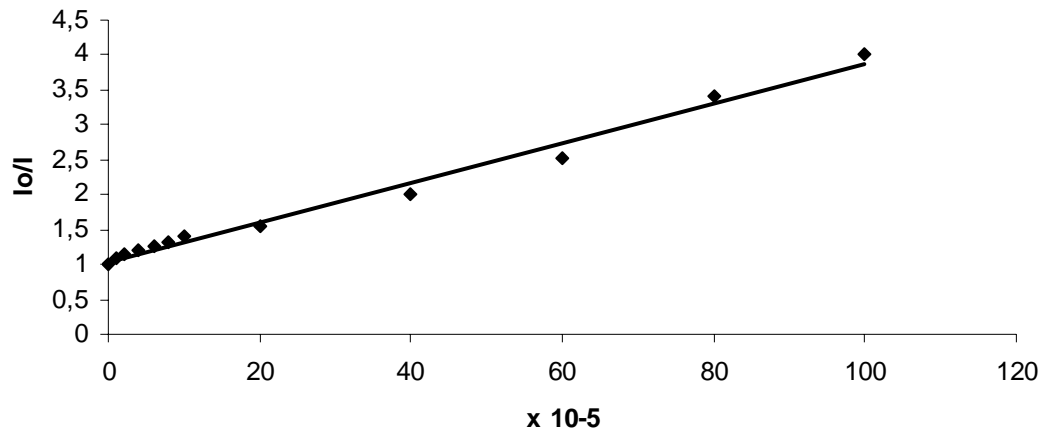
Şekil 4.108 PVC matristede doplanmış 10^{-6} M 4-(m-klorobenziliden)-2-feniloksazol-5-on' un 1×10^{-5} - 1×10^{-3} saf suda çözünmüş Fe^{+3} kationuna yanıtına ilişkin fluoresans emisyon spektrumu. (a=saf su b= 10^{-5} , c= 2×10^{-5} , d= 4×10^{-5} , e= 6×10^{-5} , f= 8×10^{-5} , g= 10^{-4} , h= 2×10^{-4} , j= 4×10^{-4} , k= 6×10^{-4} ; l= 8×10^{-4} , m= 10^{-3})



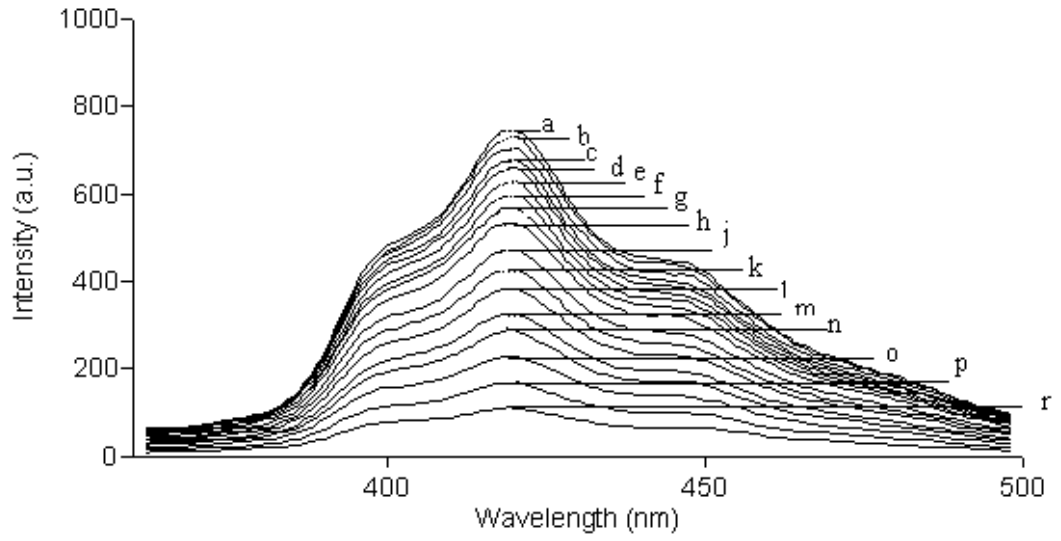
Şekil 4.109 PVC matristedeki doplanmış 10^{-6} M 4-(m-klorobenziliden)-2-fenil-oksazol-5-on' un 1×10^{-4} - 1×10^{-3} Fe^{+3} kationuna yanıtına ilişkin Stern-Volmer eğrisi



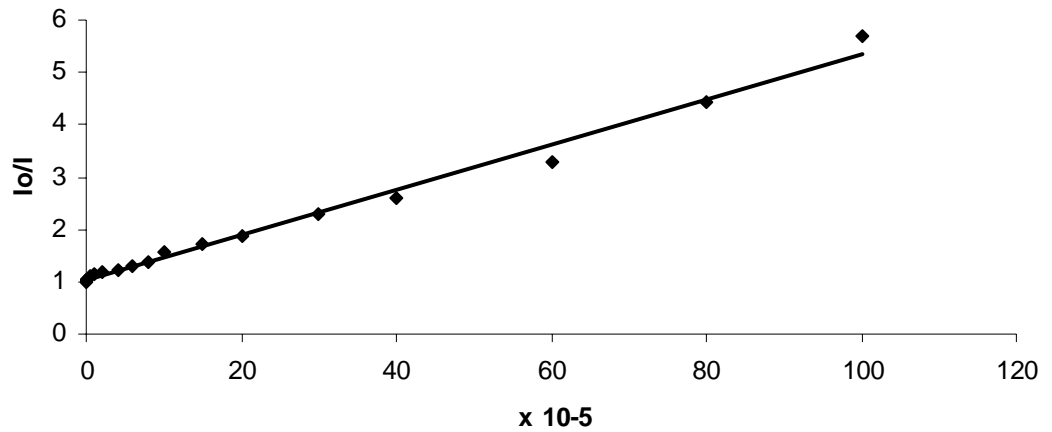
Şekil. 4.110 PVC matrikstede doplanmış 10^{-6} M 4-(p-florobenziliden)-2-feniloksazol-5-on un 1×10^{-5} - 1×10^{-3} saf suda çözülmüş Fe^{+3} kanyonuna yanıtına ilişkin fluoresans emisyon spektrumu. (a=saf su b= 10^{-5} , c= 2×10^{-5} , d= 4×10^{-5} , e= 6×10^{-5} , f= 8×10^{-5} , g= 10^{-4} , h= 2×10^{-4} , j= 4×10^{-4} , k= 6×10^{-4} , l= 8×10^{-4} , m= 10^{-3})



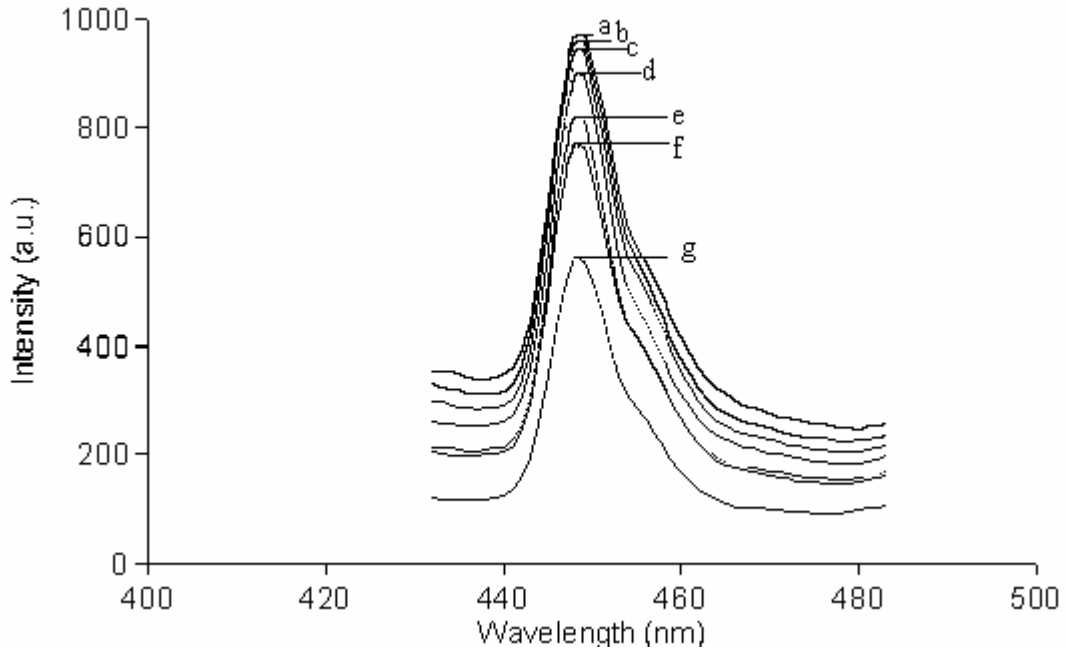
Şekil 4.111 PVC matrikstede doplanmış 10^{-6} M 4-(p-florobenziliden)-2-feniloksazol-5-on' un 1×10^{-5} - 1×10^{-3} Fe^{+3} kanyonuna yanıtına ilişkin Stern-Volmer eğrisi



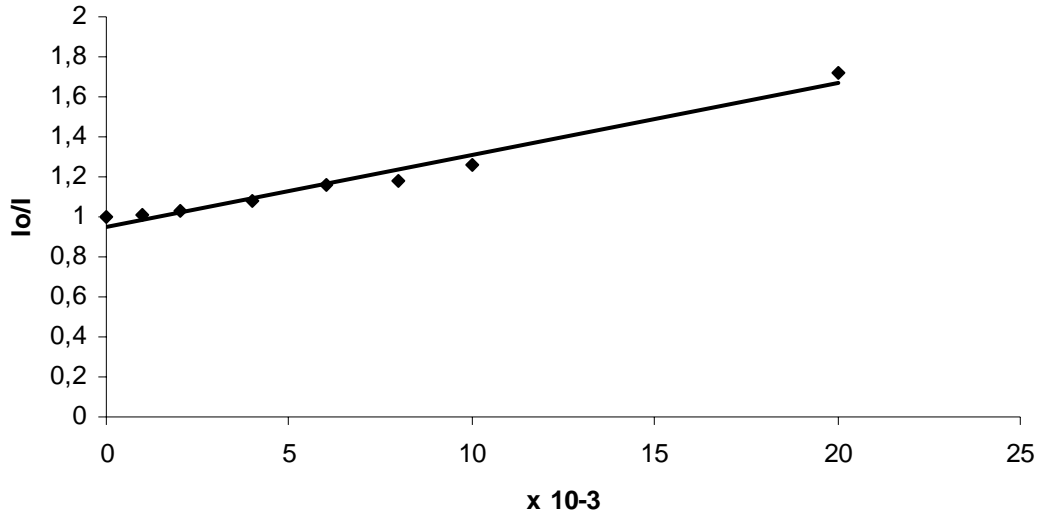
Şekil. 4.98 PVC matrikstedeki doplanmış 10^{-6} M 4-(o-bromobenziliden)-2-feniloksazol-5-on' un 1×10^{-7} - 1×10^{-3} saf suda çözünmüş Fe^{+3} katyonuna yanıtına ilişkin floresans emisyon spektrumu. (a=saf su b= 10^{-7} , c= 10^{-6} , d= 10^{-5} , e= 2×10^{-5} , f= 4×10^{-5} , g= 6×10^{-5} , h= 8×10^{-5} , j= 10^{-4} , k= 1.5×10^{-4} ; l= 2×10^{-4} , m= 3×10^{-4} , n= 4×10^{-4} , p= 6×10^{-4} , o= 8×10^{-4} , r= 10^{-3})



Şekil 4.111 PVC matrikstedeki doplanmış 10^{-6} M 4-(o-bromobenziliden)-2-feniloksazol-5-on' un 1×10^{-7} - 1×10^{-3} Fe^{+3} katyonuna yanıtına ilişkin Stern-Volmer eğrisi



Şekil. 4.112 PVC matrikstede doplanmış 10^{-6} M 4-(2,4,6-trimetoksibenziliden)-2-feniloksazol-5-on' un 1×10^{-3} - 1×10^{-2} saf suda çözülmüş Fe^{+3} kationuna yanıtına ilişkin floresans emisyon spektrumu. (a=saf su b= 10^{-3} , c= 2×10^{-3} d= 4×10^{-3} , e= 6×10^{-3} , f= 8×10^{-3} g= 10^{-2})



Şekil 4.113 PVC matrikstede doplanmış 10^{-6} M 4-(2,4,6-trimetoksibenziliden)-2-feniloksazol-5-on' un 1×10^{-7} - 1×10^{-3} Fe^{+3} kationuna yanıtına ilişkin Stern-Volmer eğrisi

BÖLÜM 5

TARTIŞMA

Bu çalışmada optik, biyokimyasal ve agrokimyasal önemleri nedeniyle literatürde doymamış azlakton sınıfı bileşikleri olarak bilinen bir seri 4-ariliden-2-feniloksazol-5-on bileşikleri sentezlenmiştir. Çıkış maddeleri olarak bir aminoasit olan glisin'in N-benzoil türevi hazırlanmış ve deneysel kısımda anlatıldığı gibi çeşitli aromatik aldehit türevleri ile kondenzasyon reaksiyonuna sokularak ve ardından asetik anhidrit varlığında ortamdan su eliminasyonları gerçekleştirilerek beşli heterohalka sistemlerinden oksazol-5-on türevleri elde edilmiştir.

Sentezleri başarılı olan ham ürünlerin saflaştırma işlemleri yeniden kristallendirme ve kromatografik yöntemler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Saflaştırma işlemlerinden sonra elde edilen türevlerin verimleri %30 ile %80 arasında değişmektedir. Diğer türevlerin yanında OX-1 kodu ile verilen 4-benziliden-2-feniloksazol-5-on, beşli heterohalkanın 4 konumunda bulunan benziliden yapısı hiç substitüent içermediğinden referans olarak sentezlenmiştir. Erime noktası 71°C olan referans OX-1 bileşiği dışındaki diğer substitüent içeren türevlerin erime noktaları ise 104 ile 202 °C arasında değiştiği saptanmıştır.

Referans olarak sentezlenen OX-1 molekülü ile birlikte elde edilen türevlerin yapı tayinleri ve karakterizasyonları FT-IR, ¹H NMR, ¹³C NMR, UV-vis absorpsiyon ve emisyon spektroskopik yöntemleri ile yapılmıştır.

FT-IR tekniği ile sentezlenen moleküllerin infrared spektrumları çekilmiş ve beşli oksazol-5-on halkasındaki C=O, C=N ve CO-O gerilme titreşim frekanslarının yanında aromatik halkaların ve bu halkalara bağlı grupların içerdiği çeşitli bağlara ilişkin gerilme ve eğilme titreşim frekansları belirlenmiştir. Bazı önemli titreşim frekans değerleri sonuçlar kısmında bir tablo halinde verilmiştir.

Bileşiklerin 400 MHz'lik Nükleer Manyetik Rezonans cihazı ile alınan ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumlarında oksazol-5-on türevlerinden beklenildiği gibi elde edilen tüm pikler yapıları tam olarak desteklemekte ve saflıklarının da çok iyi olduğunu ortaya koymaktadır.

Yine ^1H NMR spektrumlarından çıkarılan tüm kimyasal kayma değerleri sonuçlar kısmındaki tabloda verilmiştir. Numaralandırmada 6 karbonu ile belirtilen arilmetilen karbon atomunun üzerindeki proton, tüm türevlerde 7.20 ile 7.67 ppm arasında değişen değerlerde tekli (singlet) pik olarak belirlenmiştir. Aynı şekilde tüm türevlerde ortak olan Ar'- genel gösterimi ile verilen, 2 numaralı karbon atomuna bağlı fenil halkasının üzerindeki beş protonun kimyasal kayma değerleri 7.20 ile 7.70 ppm aralığında çıkmış, aromatik halka protonlarının ortho-, meta-, ve para-konumlarında birbiri ile etkileşme sabitlerine bağlı olarak çoklu pikler şeklinde teorik sonuçlara uygun olarak saptanmıştır. Üzerinde substitüent bulunan Ar''- halkasındaki protonların ise her türev için değerleri substitüent gruba ve konumuna bağlı olarak 6.20 ile 8.65 ppm aralığında değişmektedir. Her türev için bu değerler de teorik olarak beklenildiği gibi saptanmış ve tabloda verilmiştir.

^{13}C NMR spektrumları da sentezlenen yapılardan beklenen kimyasal kayma değerlerini tam olarak desteklemektedir. Beşli halkadaki C-2 karbonu 161-165 ppm civarında, C-4 karbonu 134-142 ppm civarında, C-5 ester karbonil karbonu 167-168 ppm' de C-6 karbonu 125-130 ppm civarında değişiklik gösteren kimyasal kayma değerlerinde karakteristik olarak saptanmıştır. Yine Ar'-, Ar''-, ve substitüentlerde yer alan aril ve alkil gruplarındaki karbonlar teorik olarak beklenen kimyasal kayma değerlerinde tam olarak saptanmış ve tüm değerler tablo halinde listelenmiştir.

Böylece pek çoğunun sentezleri ilk defa gerçekleştirilen tüm türevlerin yapısal analizlerinin beklenen teorik sonuçlarla uyumlu olduğu belirlenmiştir.

Sentezlenen oksazol-5-on türevlerinin fotofiziksel ve fotokimyasal parametreleri ise UV-Vis absorpsiyon spektrofotometresi ve spektroflorimetresi kullanılarak saptanmıştır.

Tüm türevlerin asetonitril çözücüsü içerisinde absorpsiyon spektrumlarından elde edilen maksimum absorpsiyon dalga boyları 343 ile 400 nm aralığında genelde üç adet band maksimumu şeklinde ortaya çıkmıştır. Aynı türevlerin tetrahidrofurana çözücüsü içerisinde alınan absorpsiyon spektrumlarında ise 3 ile 10 nm 'ye varan bathokromik kaymalar gözlenmiştir.

Söz konusu türevlerin çözelti fazının yanında moleküler hareketlerin kısıtlandığı ve özellikle oksazol-5-on halkasına bağlı süstitüent içeren fenil halkası nedeniyle belirli dihedral açılara sahip olan türevlerde rijiditeyi sağlamak amacıyla polivinilklorür katı matrisine immobilize edilerek film fazında absorpsiyon ve emisyon spektrumları alınmıştır. Polimer film içerisinde tutuklanan türevlerin maksimum absorpsiyon dalga boylarında ise 10-12 nm' lik kırmızıya kaymalar gözlenmiştir. Absorpsiyon dalga boylarının görünür bölgeye yaklaşması sentezlenen bileşiklerin boyarmadde olarak değişik alanlarda kullanılma olasılığını arttırmaktadır. Immobilize fazda çalışma hem bu açıdan hem de boyların fotokararlılığının artması açısından çalışmalarımızda oldukça iyi avantajlar sağlamıştır.

Türevlerin emisyon spektrumları da alınarak maksimum emisyon dalga boylarının 400-450 nm civarında olduğu ve stokes' kaymalarının özellikle polivinilklorür fazında 71 nm'ye varan değerlerde olduğu saptanmıştır. Bir optik sensör geliştirmek için oldukça iyi sayılabilecek değerler olan stokes' kayma değerleri ve yine absorpsiyon ve emisyon spektrumlarından yararlanarak teorik olarak hesaplanan floresans ömürleri ve singlet enerji düzeyleri, moleküllere ait fotofiziksel parametreler olarak belirlenmiştir. Sentezlenen moleküllerin floresans kuantum verimleri ise aynı bölgede absorpsiyon yapan uygun bir referans madde bulunamadığından belirlenememiştir.

Elde edilen fotofiziksel parametreler doğrultusunda, floresans özelliği gösteren bu türevlerin yapısal özellikleri de dikkate alınarak bir optik sensör (prob) olarak davranabilecekleri ve biyolojik önemi olan metal iyonlarının analizinde kullanılabilecekleri düşünülmüş ve metal katyonlarını içeren analitler ile etkileştirilerek absorpsiyon ve emisyon dalga boylarındaki değişimler incelenmiştir.

Oksazol-5-on türevlerinin polyester destek materyali üzerinde hazırlanan optikçe geçirgen polivinil klorür (PVC) matrikslerdeki filmleri, demir, bakır, nikel, çinko ve kobalt iyonlarının farklı konsantrasyonlarındaki çözeltileri içerisinde, bu katyonlarına karşı yanıtları spektrofotometrik olarak izlenerek her bir türev için doğrusal çalışma aralığı, tekrarlanabilirlikleri ve rejenere olma özellikleri incelenmiştir.

Her bir oksazol-5-on türevinin polimer filmleri 3 ml'lik florimetrik kuvars kuvet içerisine çapraz olarak yerleştirilerek stabilitesi sağlanmış ve sözü edilen farklı konsantrasyonlardaki metal iyonlarının sulu çözeltileri içerisinde optik sinyalleri kaydedilmiştir. Çalışılan metal katyonlarından Fe^{3+} iyonunun verdiği doğrusal yanıt aralığı en iyi düzeyde olduğu, diğer metal iyonlarının ise kayda değer bir sinyal değişikliği göstermediği saptanmıştır. Bu nedenle sonuçlar kısmında sadece tüm türevlerin demir iyonuna karşı yanıtlar verilmiştir. Tablodan da görüleceği gibi 1×10^{-7} M Fe^{3+} iyon konsantrasyonuna kadar duyarlılık gösteren bu türevlerden hazırlanan filmlerin tekrarlanabilirlikleri çok iyi ve rejenerasyonları ise % 83 ile 97 arasında değişmektedir.

Elde edilen tüm veriler değerlendirildiğinde, nanoteknoloji çağında oksazol-5-on türevlerinin iyon seçimli optik sensör olarak geniş uygulama alanı bulabilecekleri sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

- Diaz, L., Villacampa, B., Lopez-Collahorra, F., ve Velasco, D., (2002). Synthesis of polyconjugated carbazolyloxazolones by a tandem hydrozirconation–Erlenmeyer reaction. Study of their hyperpolarizability values. *Tetrahedron Letters*, 43 (4) 4333- 4337
- Drtina, G., Haddad, G., Rasmussen, J., Gaddam, B., Williams, M., Moeller, S., Fitzsimons, R., Fansler, D., Bulh, T., Yang, Y., Weller, W., Lee, J., Beauchamp T., ve Heilmann, S. (2005). Azlactone-reactive polymer supports for immobilizing synthetically useful enzymes. II. Important preliminary hydrogen bonding effects in the covalent coupling of Penicillin G Acylase. *Reactive & Functional Polymers*, 64 (5) 13-24.
- 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.
- Guyomard, A., Fournier, D., Sagrario, P., Fontaine, L., ve Bardeau, J. (2004). Preparation and characterization of azlactone functionalized polymer supports and their application as scavengers. *European Polymer Journal*, 40 (6) 2343-2348
- Grassi, G., Foti, F., Risitano, F., Cordaro, M., Nicolo F., Bruno, G. (2004). Synthesis, structural and theoretical studies of new ring-chain adducts of 5(4H)-

oxazol-5-ones and aldehyde methylhydrazones. *Journal of Molecular Structure*, 698 (4), 81-86.

Haasbroek, P., Oliver, D., ve Carpy, A., (2005). Design and synthesis of 2,4-difluorophenylpyruvic acid and of its azlactone precursor for macrophage migration inhibitory factor (MIF) tautomerase activity. *Journal of Molecular Structure*, (690), 89-94.

Icıl, H., Alp, S., Koç, H., ve Mckillop A., (1994). Nmr, absorption and fluorescence of azlaktone derivatives. *Spectroscopy Letters*, 27 (9), 1115-1128.

Joshi, H., Upadhyay, P., Karia, D., ve Baxi A.J., (2003). Synthesis of some novel imidazolinones as potent anticonvulsant agents. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 38(2), 837-840

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, 425-427.