

DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

N-TİPİ YARI İLETKEN ÖZELLİKLİ ORGANİK
BOYAR MADDE SENTEZİ

Olca MERT

Temmuz, 2015
İZMİR

N-TİPİ YARI İLETKEN ÖZELLİKLİ ORGANİK BOYAR MADDE SENTEZİ

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

Olca MERT

**Temmuz, 2015
İZMİR**

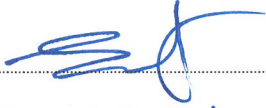
YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

OLCAY MERT, tarafından **PROF. DR. SERAP ALP** yönetiminde hazırlanan “ **N-TİPİ YARI İLETKEN ÖZELLİKLİ ORGANİK BOYAR MADDE SENTEZİ** ” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.



Prof. Dr. Serap ALP

Yönetici



Prof. Dr. Elif Sahin Isgin

Jüri Üyesi



DOÇ. DR. HASAN KARABIYIK

Jüri Üyesi



Prof. Dr. Ayşe OKUR

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŐEKKÖR

Danıőmanım olarak tez konusunu belirleyen, tez çalıőmam sűresince beni yaptıđı deđerli katkılarla yűnlendiren Prof. Dr. Serap ALP' e teőekkűrlerimi sunuyorum.

Laboratuvar ve teorik çalıőmalarım sırasında bilgi ve deneyimlerini benimle paylaőarak yol gűsteren Arő. Gűr. Derya TOPKAYA TAŐKIRAN' a ve Murat YILDIZ' a verdikleri deđerli destekleri için sonsuz teőekkűr ederim.

Tűm alıőma sűrecim boyunca maddi ve manevi destekleri ile daima yanımda olan çok deđerli ailem, babam İsmail MERT' e ve annem Peri MERT' e sonsuz űkranlarımı iletiyorum.

Olçay MERT

N-TİPİ YARI İLETKEN ÖZELLİKLİ ORGANİK BOYAR MADDE SENTEZİ

ÖZ

Bu çalışmada 3,4-etilendioksitiyofenil grubu ve ek olarak farklı yan gruplar içeren seçilmiş bazı n-tipi yarı iletken özellikli organik boyarmadde sınıfına dahil azlakton türevleri sentezlenmiştir.

Sentezlenen tüm türevlerin, kromatografik yöntemlerle ayırma ve saflandırılması gerçekleştirilip FT-IR spektroskopik yöntemle karakterizasyonu yapılmıştır. Tüm n-tipi organik boyarmadde türevlerinin UV-Vis absorpsiyon ve emisyon spektrumları alınmış ve fotofiziksel parametreleri ortaya konulmuştur.

Anahtar kelimeler: n-Tipi organik boyarmadde, 3,4-etilendioksitiyofenil, azlakton, oksazol-5-on.

SYNTHESIS OF ORGANIC DYES WITH N-TYPE SEMICONDUCTOR CHARACTERISTICS

ABSTRACT

In this study, the selected group of 3,4-ethylenedioxythiophenyl and additionally containing different side groups, included in the class of organic dyes some n-type semiconductor featured azlactone derivatives were synthesized.

Synthesized derivatives of all, separation and purification of the chromatographic method performed and were characterized by FT-IR spectroscopic method. UV-Vis absorption and emission spectra of all n-type organic dye derivatives have been taken and photophysical parameters have been determined.

Keywords: n-Type organic dye, 3,4-ethylenedioxythiophenyl, azlactone, oxazol-5-one.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZ	iv
ABSTRACT	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	ix
TABLolar LİSTESİ.....	xiii
BÖLÜM BİR - GİRİŞ.....	1
1.1 Organik Yarı İletkenler	1
1.2 Organik Yarı İletken Molekül Materyalleri	1
1.3 Organik Materyaller ve Kimyasal Özellikleri	2
1.4 N- Tipi ve P- Tipi Yarı İletkenlik.....	5
1.5 Organik Yarı İletkenleri Katkılama Mekanizmaları	6
1.6 n-Tipi Yarı İletken Materyaller	6
1.7 Azlakton (Oksazol-5-on) Türevlerine Giriş	7
1.8 Azlakton Türevlerinin Sentezi.....	8
1.9 Azlaktonların Fotofiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	13
BÖLÜM İKİ - MATERYAL VE METOD	14
2.1 Reaktif ve Cihazlar	14
2.2 Sentezleri Gerçekleştirilen Hippürük Asit ve Aromatik Aldehit Türevleri	14
2.2.1 4-metoksibenzoil Glisin Sentezi	14
2.2.2 2-(4-(tosiloksi)benzamido)asetik Asit Sentezi	15
2.2.3 2-(3-(tosiloksi)benzamido)asetik Asit Sentezi	16
2.2.4 Tiyofen-2-karbaldehit Sentezi	17
2.2.5 3,4-etilendioksitiyofen-2-karbaldehit Sentezi	18
2.3 Oksazol-5-on Türevlerinin Sentezleri	18

2.3.1	4-(4-(4-(dimetilamino)benziliden)-5-okso-4,5-dihidrooksazol-2-il)fenil 4-metilbenzensülfonat.....	21
2.3.2	3-(4-(4-(dimetilamino)benzilidene)-5-okso-4,5-dihidrooksazol-2-il)fenil 4-metilbenzensülfonat.....	21
2.3.3	4-(4-(4-nitrobenziliden)-5-okso-4,5-dihidrooksazol-2-il)fenil 4-metilbenzensülfonat.....	21
2.3.4	2-fenil-4-(tiyofen-2-ilmetlen)oksazol-5(4H)-on.....	21
2.3.5	4-((2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)metilen)-2-(4-metoksifenil)oksazol-5(4H)-on.....	21
2.3.6	4-((2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)metilen)-2-(4-nitrofenil)oksazol-5(4H)-on.....	22
2.3.7	4-((2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)metilen)-2-(tiyofen-3-il)oksazol-5(4H)-on.....	22
2.3.8	4-((2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)metilen)-2-(tiyofen-2-il)oksazol-5(4H)-on.....	22
2.4	Sentezlenen Oksazol-5-on Türevlerinin Saflaştırılması.....	22

BÖLÜM ÜÇ - SONUÇLAR VE TARTIŞMA..... 23

3.1	Sentezlenen Hippürik Asit ve Aromatik Aldehit Türevlerinin Yapısal Analizleri.....	23
3.1.1	4-metoksibenzoil Glisin' nin Yapısal Analizi.....	23
3.1.2	2-(4-(tosiloksi)benzamido)asetik Asit' in Yapısal Analizi.....	25
3.1.3	2-(3-(tosiloksi)benzamido)asetik Asit' in Yapısal Analizi.....	27
3.1.4	Tiyofen-2-karbaldehit' in Yapısal Analizi.....	29
3.1.5	3,4-etilendioksitiyofen-2-karbaldehit' in Yaisal Analizi.....	31
3.2	Sentezleri Gerçekleştirilen Oksazol-5-on Türevlerinin Yapısal Analizleri.....	33
3.2.1	4-(4-(4-(dimetilamino)benziliden)-5-okso-4,5-dihidrooksazol-2-il)fenil 4-metilbenzensülfonat' ın (MRT-I)Yapısal Analizi.....	33
3.2.2	3-(4-(4-(dimetilamino)benziliden)-5-okso-4,5-dihidrooksazol-2-il)fenil 4-metilbenzensülfonat' ın (MRT-II)Yapısal Analizi.....	35

3.2.3	4-(4-(4-nitrobenziliden)-5-okso-4,5-dihidrooksazol-2-il)fenil 4- metilbenzen-sulfonat' ın (MRT-III) Yapısal Analizi.....	37
3.2.4	2-fenil-4-(tiyofen-2-ilmetilen)oksazol-5(4H)-on' un (MRT-IV) Yapısal Analizi.....	39
3.2.5	4-((2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)metilen)-2-(4- metoksifenil)oksazol-5(4H)-on' un (MRT-V) Yapısal Analizi.....	42
3.2.6	4-((2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)metilen)-2-(4- nitrofenil)oksazol-5(4H)-on' un (MRT-VI) Yapısal Analizi	44
3.2.7	4-((2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)metilen)-2-(tiyofen-3- il)oksazol-5(4H)-on' un (MRT-VII) Yapısal Analizi.....	46
3.2.8	4-((2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)metilen)-2-(tiyofen-2- il)oksazol-5(4H)-on' un(MRT-VIII) Yapısal Analizi	48
3.3	Sentezlenen Türevlerin Fiziksel Özellikleri	50
3.4	Oksazol-5on Türevlerinin Spektroskopik Çalışmaları	50
3.4.1	MRT-I - MRT-VIII Türevlerinin UV-vis Absorpsiyon, Emisyon ve Eksitasyon Çalışmaları	50
3.4.1.1	MRT-I Türevinin Spektroskopik Çalışmaları	52
3.4.1.2	MRT-II Türevinin Spektroskopik Çalışmaları.....	54
3.4.1.3	MRT-III Türevinin Spektroskopik Çalışmaları	56
3.4.1.4	MRT-IV Türevinin Spektroskopik Çalışmaları	58
3.4.1.5	MRT-V Türevinin Spektroskopik Çalışmaları	60
3.4.1.6	MRT-VI Türevinin Spektroskopik Çalışmaları	62
3.4.1.7	MRT-VII Türevinin Spektroskopik Çalışmaları.....	64
3.4.1.8	MRT-VIII Türevinin Spektroskopik Çalışmaları	66
3.5	Tartışma.....	68
KAYNAKLAR		71

ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 1.1 Polimerik yarı iletken örnekleri	2
Şekil 1.2 Küçük molekül materyal örnekleri	3
Şekil 1.3 Etilen moleküllerindeki σ ve π bağları tipi (CH ₂ =CH ₂)	4
Şekil 1.4 LUMO ve HOMO enerji aktarımı	5
Şekil 1.5 Oksazol ve oksazol-5-on molekülleri	7
Şekil 1.6 Doymuş oksazol-5-on ve doymamış oksazol-5-on molekülleri	8
Şekil 1.7 Doymamış azlakton sentezinin Erlenmayer kondenzasyonu ile genel gösterimi	8
Şekil 1.8 Doymuş azlakton sentezi genel gösterimi.....	8
Şekil 1.9 Perkin kondenzasyonu ile 2-fenil Erlenmeyer azlaktonları sentezi.....	9
Şekil 1.10 Oksazol-5-on halkası açılması üzerinden bir sentez.....	10
Şekil 1.11 2-[5-(2,6-diklorofenil)-3-metil-1,2-oksazol-4-il]-4-(4-substitüe ariliden)-1,3-oksazol-5-on ve yük transfer kompleksi oksazol-5-on	11
Şekil 1.12 2-Aril-5(4) ariliden oksazol-5-on türevleri.....	12
Şekil 1.13 Sentezlenen biyolojik azlakton türevleri.....	12
Şekil 2.1 4-metoksibenzoil glisin sentez yöntemi.....	14
Şekil 2.2 2-(4-(tosiloksi)benzamido)asetik asit türevinin hazırlanma sentez yöntemi	15
Şekil 2.3 2-(3-(tosiloksi)benzamido)asetik asit türevinin hazırlanma sentez yöntemi	16
Şekil 2.4 Tiyofen-2-karbaldehit sentez şeması	17
Şekil 2.5 3,4-etilendioksitiyofen-2-karbaldehit sentez şeması.....	18
Şekil 2.6 Sentezleri gerçekleştirilen oksazol-5-on türevleri	19
Şekil 2.7 Oksazol-5-on türevlerinin genel sentez şeması.....	20
Şekil 2.8 Oksazol-5-on türevleri sentezinde kullanılan aromatik aldehitler ve hippürük asitleri.....	20
Şekil 3.1 4-metoksifenil glisin' nin yapısı	23
Şekil 3.2 4-metoksibenzoil glisin' in FT – IR spektrumu.....	24
Şekil 3.3 2-(4-(tosiloksi)benzamido)asetik asit' in yapısı.....	25

Şekil 3.4 2-(4-(tosiloksi)benzamido)asetik asit' in FT – IR spektrumu.....	26
Şekil 3.5 2-(3-(tosiloksi)benzamido)asetik asit' in yapısı.....	27
Şekil 3.6 2-(3-(tosiloksi)benzamido)asetik asit' in FT – IR spektrumu.....	28
Şekil 3. 7 Tiyofen-2-karbaldehit' in yapısı	29
Şekil 3.8 Tiyofen-2-karbaldehit' in FT-IR spektrumu.....	30
Şekil 3.9 3,4-etilendioksitiyofen-2-karbaldehit' in yapısı	31
Şekil 3.10 3,4-etilendioksitiyofen-2-karbaldehit' in FT-IR spektrumu	32
Şekil 3.11 MRT-I türevinin yapısı	33
Şekil 3.12 MRT-I türevinin FT-IR spektrumu.....	34
Şekil 3.13 MRT-II türevinin yapısı.....	35
Şekil 3.14 MRT-II türevinin FT-IR spektrumu.....	36
Şekil 3.15 MRT-III türevinin yapısı.....	37
Şekil 3.16 MRT-III türevinin FT-IR spektrumu	38
Şekil 3.17 MRT-IV türevinin yapısı	39
Şekil 3.18 MRT-IV türevinin FT - IR spektrumu	40
Şekil 3.19 MRT-IV türevinin CDCl ₃ de alınmış ¹ H NMR spektrumu	41
Şekil 3.20 MRT-V türevinin yapısı.....	42
Şekil 3.21 MRT-V türevinin FT - IR spektrumu	43
Şekil 3.22 MRT-VI türevinin yapısı	44
Şekil 3.23 MRT-VI türevinin FT - IR spektrumu	45
Şekil 3.24 MRT-VII türevinin yapısı	46
Şekil 3.25 MRT-VII türevinin FT - IR spektrumu.....	47
Şekil 3.26 MRT-VIII türevinin yapısı.....	48
Şekil 3.27 MRT-VIII türevinin FT - IR spektrumu	49
Şekil 3.27 MRT-I türevinin DCM çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu.....	52
Şekil 3.28 MRT-I türevinin ACN çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu	52
Şekil 3.29 MRT-I türevinin DCM çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu	53
Şekil 3.30 MRT-I türevinin ACN çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu	53
Şekil 3.31 MRT-II türevinin DCM çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu	54
Şekil 3.32 MRT-II türevinin ACN çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu	54

Şekil 3.33 MRT-II türevinin DCM çözücüsündeki emisyon spektrumu	55
Şekil 3.34 MRT-II türevinin ACN çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu	55
Şekil 3.35 MRT-III türevinin DCM çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu	56
Şekil 3.36 MRT-III türevinin ACN çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu.....	56
Şekil 3.37 MRT-III türevinin DCM çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu	57
Şekil 3.38 MRT-III türevinin ACN çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu	57
Şekil 3.39 MRT-IV türevinin DCM çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu.....	58
Şekil 3.40 MRT-IV türevinin ACN çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu	58
Şekil 3.41 MRT-IV türevinin DCM çözücüsündeki emisyon spektrumu	59
Şekil 3.42 MRT-IV türevinin ACN çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon grafiği..	59
Şekil 3.43 MRT-V türevinin DCM çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu	60
Şekil 3.44 MRT-V türevinin ACN çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu.....	60
Şekil 3.45 MRT-V türevinin DCM çözücüsündeki emisyon spektrumu.....	61
Şekil 3.46 MRT-V türevinin ACN çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu	61
Şekil 3.47 MRT-VI türevinin DCM çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu.....	62
Şekil 3.48 MRT-VI türevinin ACN çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu	62
Şekil 3.49 MRT-VI türevinin DCM çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu	63
Şekil 3.50 MRT-VI türevinin ACN çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu	63
Şekil 3.51 MRT-VII türevinin DCM çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu	64
Şekil 3.52 MRT-VII türevinin ACN çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu	64
Şekil 3.53 MRT-VII türevinin DCM çözücüsündeki emisyon spektrumu	65
Şekil 3.54 MRT-VII türevinin ACN çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu	65
Şekil 3.55 MRT-VIII türevinin DCM çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu	66
Şekil 3.56 MRT-VIII türevinin ACN çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu.....	66

Şekil 3.57 MRT-VIII türevinin DCM çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrum	67
Şekil 3.58 MRT-VIII türevinin ACN çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu	67
Şekil 3.59 Tüm Türevlerin DCM çözücüsündeki absorpsiyon grafikleri	69
Şekil 3.60 Tüm Türevlerin DCM çözücüsündeki emisyon grafikleri.....	70
Şekil 3.61 Tüm Türevlerin ACN çözücüsündeki emisyon grafikleri	70

TABLULAR LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 3.1 4-metoksibenzoil glisin' in karakteristik IR değerleri	23
Tablo 3.2 2-(4-(tosiloksi)benzamido)asetik asit' in karakteristik IR değerleri.....	25
Tablo 3.3 2-(3-(tosiloksi)benzamido)asetik asit' in karakteristik IR değerleri.....	27
Tablo 3.4 Tiyofen-2-karbaldehit' in karakteristik IR değerleri	29
Tablo 3.5 3,4-etilendioksitiyofen-2-karbaldehit' in karakteristik IR değerleri.....	31
Tablo 3.6 MRT-I türevinin karakteristik IR değerleri	33
Tablo 3.7 MRT-II türevinin karakteristik IR değerleri	35
Tablo 3.8 MRT-III türevinin karakteristik IR değerleri.....	37
Tablo 3.9 MRT-IV türevinin IR değerleri.....	39
Tablo 3.10 MRT-IV türevinin ¹ H NMR spektrum analiz verileri	39
Tablo 3.11 MRT-V türevinin karakteristik IR değerleri.....	42
Tablo 3.12 MRT-VI türevinin karakteristik IR değerleri.....	44
Tablo 3.13 MRT-VII türevinin karakteristik IR değerleri	46
Tablo 3.14 MRT-VIII türevinin karakteristik IR değerleri.....	48
Tablo 3.15 Sentezlenen oksazol-5-on türevlerinin yüzde verimleri ve erime noktaları	50
Tablo 3.16 Sentezlenen türevlerin DCM çözücüsündeki absorpsiyon ($\lambda_{\max}^{\text{abs}}$, nm), emisyon ($\lambda_{\max}^{\text{f}}$, nm) ve eksitasyon ($\lambda_{\max}^{\text{ex}}$, nm) verileri, Stokes' kaymaları ($\Delta\lambda$, nm), molar absorptivite katsayısı ($\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) ve singlet enerjileri Es (kcal/mol)	51
Tablo 3.17 Sentezlenen türevlerin ACN çözücüsündeki absorpsiyon ($\lambda_{\max}^{\text{abs}}$, nm), emisyon ($\lambda_{\max}^{\text{f}}$, nm) ve eksitasyon ($\lambda_{\max}^{\text{ex}}$, nm) verileri, Stokes' kaymaları ($\Delta\lambda$, nm), molar absorptivite katsayısı ($\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) ve singlet enerjileri Es (kcal/mol)	51

BÖLÜM BİR

GİRİŞ

1.1 Organik Yarı İletkenler

Organik yarı iletken terimi elektron iletebilme yeteneğine sahip organik materyaller için tanımlanır. Bu elektronik iletken materyaller metaller ve yalıtkanlar arasında olup, 10^{-9} dan $10^3 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ e kadar geniş bir iletkenlik aralığını kapsar.

Tarihsel olarak, organik bileşiklerin iletkenlik çalışmaları katı antrasenin fotoiletim keşfi olan 1906 yılına kadar geri takip edilebilir. Ancak, bu alanda ilgi 1950 lerin başına kadar gelecek kırk yıl boyunca yarı iletkenlerin yük taşıma özelliklerinin araştırılmasına ve anlaşılmasına adanmıştır. Bu potansiyel materyaller için pratik uygulamalar 1980' lerin sonuna dek, ışık yayan diyotlar (OLEDs) ve alan etkili transistörler (FETs) gibi elektronik cihazlarda organik yarı iletkenlerin kullanımının tasarlanmasına kadar az değer görmüştür (Madhavan, 2002).

Katkısız organik yarı iletkenlere ilgi 1980' lerde artmış, organik hetero-bağlı p ve n- iletim materyalleri etkili fotovoltaik hücre birleşimlerinde kullanarak konjuge polimerler ve oligomerlerden ilk başarılı ince film transistörünün (TFT) fabrikasyon üretimine geçilmiştir (Brutting, 2005).

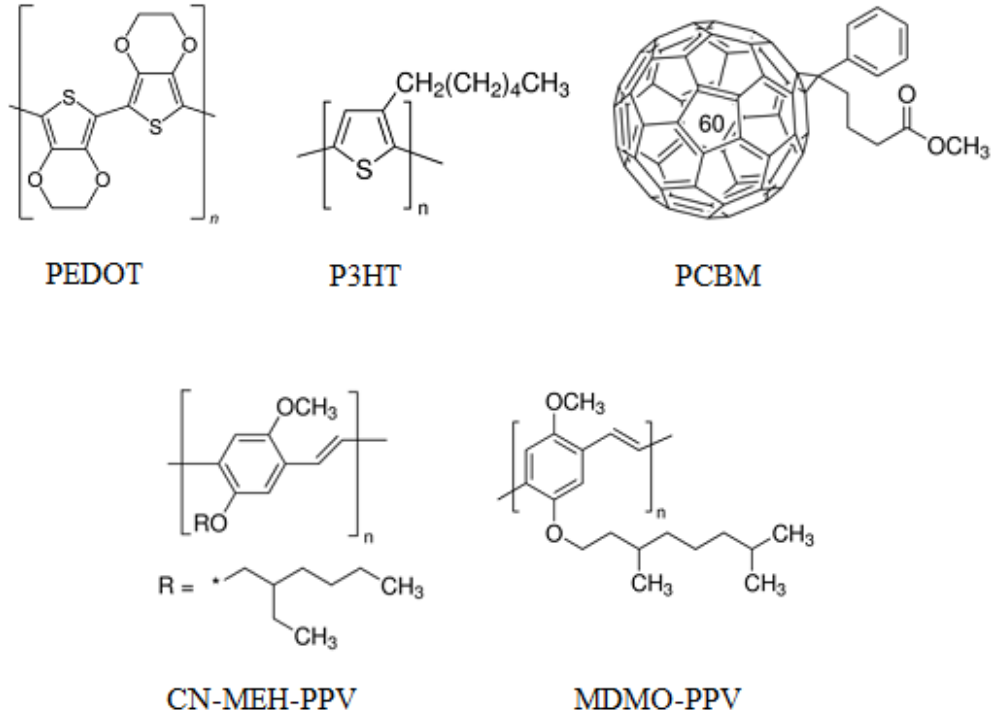
1.2 Organik Yarı İletken Molekül Materyalleri

Organik yarı iletkenler *polimerler* ve *küçük molekül* materyaller olarak iki kategoriye ayrılabilir. Bu iki çeşit materyal arasında, kimyasal ve teknolojik açılarından fark olup ayrıca bu fark yansıtılmaktadır. Polimerik makro-moleküller, tekrarlayan temel bir monomer biriminden oluşup ve organik çözücülerde çözünebilir oldukları için sıvı halde işlem görebilirler. İkinci kategoriye ait küçük molekül materyalleri kendi içerisinde iki alt gruba ayrılabilirler bunlar pigmentler, organik çözücülerde çözünmeyen organik pigmentler ve organik çözücülerde çözünen organik boyalardır (Stella, Franques, Batalle ve Gonzalez, 2009).

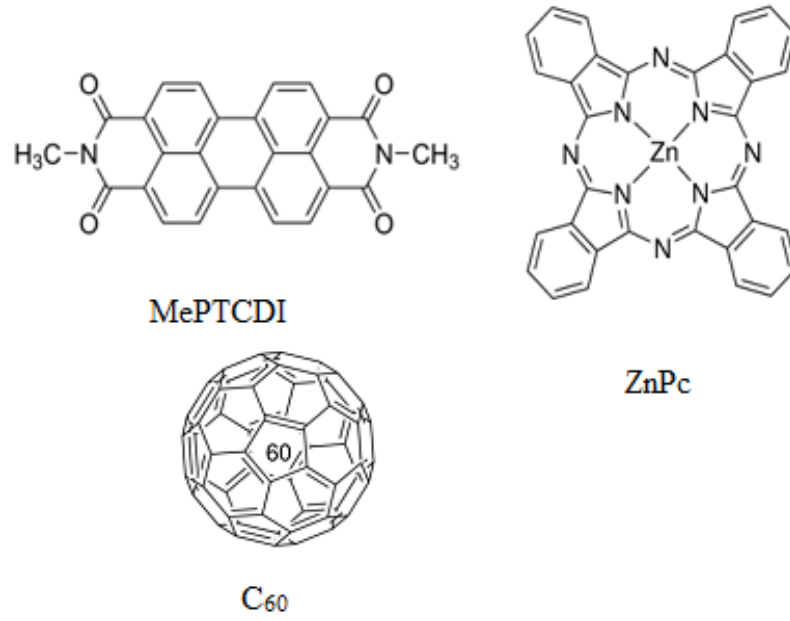
1.3 Organik Materyaller ve Kimyasal Özellikleri

Polimerik maddeler tekrarlayan monomer adlı bir temel birim tarafından kurulan, büyük ve ağır moleküllerden oluşturulmaktadır. Organik bileşikler gibi, organik yarı iletkenlerde de polimerler söz konusu olduğunda, oluşan ana zincir karbon atomları üzerine kuruludur. Diğer elementler ve fonksiyonel gruplar bu ana zincire bağlanabilir ve kimyasal özelliklerini değiştirilebilir böyle moleküllere ait bazı örnekler Şekil 1.1’ de verilmiştir. Organik yarı iletkenlerin diğer bir kategorisini oluşturan küçük moleküllere örnekler Şekil 1.2’ de verilmiştir (Stella ve diğer., 2009). Bu moleküller nispeten küçük ve simetrik olduğundan organik pigmentler ve bazı boyalar bu gruba dahildir.

Söz konusu moleküler katılar ayırık moleküllerden oluşup, Van der Waals kuvvetleriyle bir arada tutulur. Bu tür moleküler katıların kendine özgü özellikleri diğer metalik ve iyonik katılardan farklıdır.



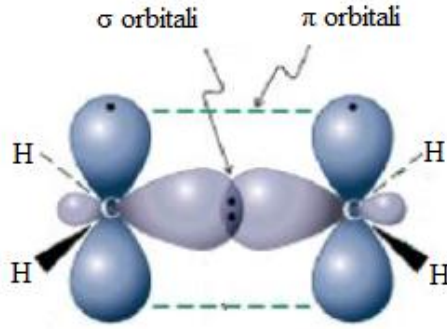
Şekil 1.1 Polimerik yarı iletken örnekleri



Şekil 1.2 Küçük molekül materyal örnekleri

Karbon atomunda hibritleşmede kullanılan p orbitalleri sayısı polimerin türünü, kimyasal ve yapısal özelliklerinin çoğunu tanımlar ve sp^3 , sp^2 , sp olarak üç hibritleşme türü mümkündür. Sp^3 hibritleşmesi üzerine kurulu polimerler ana zincir boyunca sadece tek bağlar içerir. Bu kategoriye ait materyaller yarı iletken özelliği gösteremezler. Bunun nedeni değerlik elektronlarının σ bağ elektronu olmasıdır ve bağ elektronunun ayrılması bağın kırılması anlamına gelir. Bir σ -orbital bağ elektronunu σ^* -orbital anti-bağa geçirmek için en az 6 eV' luk enerjiye ihtiyaç vardır. Sp^2 hibritleşmesinde ise karbon atomunun üç elektronu σ bağı oluştururken dördüncü elektron π bağı oluşumunda kullanılır. Polimerik yarı iletkenlerdeki karbon atomlarının hibritleşme türü sp^2 olup ana zincir boyunca birbirini izleyen tek ve çift bağlar nedeniyle konjuge sistemini oluşturmaktadır. Benzer şekilde, böyle bir konjuge yapı tek halkalı veya kaynaşık halkalı şekillerde organik boya ve pigmentlerin yapılarında bulunabilir. Her bir karbon atomunun, en yakın komşu karbon atomuyla p_z dalga fonksiyonun örtüşmesi, molekülün ana iskeletinin üzerinde elektron delokalizasyonuna olanak sağlar. Böylece polimerlerin ve moleküler materyallerin her ikisi de genişletilmiş bir delokalize π -elektron sistemine sahip olmaktadır (Stella ve diğer., 2009).

İki atomik orbitalin örtüşmesiyle oluşan, tek ve çift bağ (σ ve π) (Şekil 1.4) arasında birbirini izleyen konjuge sistemler ne tam bir kovalent bağ, ne de tam bir polar bağ niteliğindedir. İnorganik kristal katılarla kıyaslandığında büyük elektron örgü eşleşmesi sergileme sonucunda bağ yapılarına göre ayrı bir sınıfta değerlendirilirler. Bu büyük elektron örgü eşleşmesi yüklerin büyük bir kısmının lokalize olmasına neden olur. Bu nedenle, enerji ilavesi hareketli (serbest) yük üretmek için gereklidir.



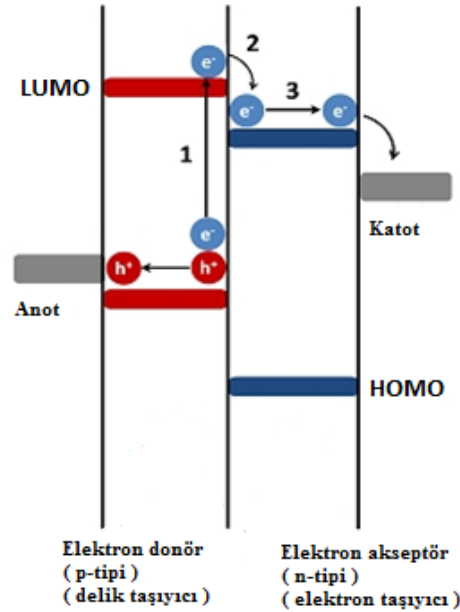
Şekil 1.3 Etilen moleküllerindeki σ ve π bağları tipi ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$)

Her molekül için π atomik orbitallerinde bulunan elektronlar karbon çekirdeğinden uzakta sp^2 hibritleşmesi oluşturarak atomlar kolaylıkla polarize hale gelip ve hareketli yüke sahip olurlar. Temel hal kuantlaşmış enerji düzeyinin en yüksek enerjili dolu orbitaline HOMO (highest occupied molecular orbital) ve uyarılmış hal enerji düzeyinin en düşük enerjili orbitaline ise LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) adı verilir. HOMO ve LUMO arasındaki enerji düzeyleri arasındaki enerji farkı band boşluğu (E_g) olarak adlandırılır ki, E_g değerinin düşük olması, molekülün daha büyük bir konjuge π sistemine sahip olduğunu göstermektedir. Ftalosiyeninler, naftalosiyeninler ve perilenler bu gruba giren büyük π sistemleri örnekleridir (Montano, 2011).

Söz konusu organik moleküllerin yapısal özellikleri göz önüne alındığında, iyi bir organik yarı iletken materyal elde etmek için gerekli olan koşullar şöyle tanımlanabilir. Bunlar konjuge sistem varlığı, bir katı içindeki π -elektron bulutlarının mümkün olduğunca örtüşmesi, iyi bir ince film yapısı oluşturma özelliği, kimyasal saflığı ve malzeme kararlılığı olarak özetlenebilir (Stella ve diğer., 2009).

1.4 N- Tipi ve P- Tipi Yarı İletkenlik

Organik yarı iletkenler katkılı silisyum gibi n-tipi ve p-tipi yarı iletkenler olarak sınıflandırılabilir. Yine de, bu durumdaki katkılama işlemi genellikle silisyum kullanıldığı halde önemli ölçüde farklıdır. Silisyum, sırasıyla, n-tipi ve p-tipi yarı iletken elde etmek amacıyla fosfor (P) ya da bor (B) atomlarının yer değişimi uygulanarak katkılandırılmıştır. İşlem, birkaç silisyum atomu yerine diğer elementlerin atomlarının konulmasıyla yapılır. Silisyum atomunun dört değerlik elektronu olduğu düşünülürse, fosfor (P) beş değerlik elektronu ile donör katkılayken, bor (B) üç değerlik elektronu ile alıcı katkılı olmaktadır. Sonuç olarak fosfor ile katkılandığında, silisyum n-tipi yarı iletken haline gelir ve enerji seviyesi iletkenlik bandına yakın hale gelir. Bor ile katkılandığında ise silisyum p-tipi yarı iletken haline gelir ve yeni enerji seviyesi değerlik bandına yakın boşluk olarak tanımlanır. Organik yarı iletkenlerde alternatif bir tanımlama ise p-tipi için elektron verici (donör, D) ve n-tipi için elektron alıcı (acceptor, A) olarak nitelendirilebilir. Bu n- ve p- tipi tanımlamaların her ikisinde yarı iletken materyallerde gerekli olduğundan özellikle bir güneş pili hücresinde güneşten alınan enerji ile donör molekül elektronlarını akseptöre aktarır. Böyle bir yarı iletken materyallerden oluşan sistem şematik olarak Şekil 1.5 gösterilmiştir. (Stella ve diğer., 2009).



Şekil 1.4 LUMO ve HOMO enerji aktarımı

1.5 Organik Yarı İletkenleri Katkılama Mekanizmaları

Organik yarı iletkenler birkaç farklı yolla katkılanabilirler. Kimyasal işleme yapılan katkılama mekanizması yükseltgenme (p-tipi katkılama) ve indirgenme (n-tipi katkılama) reaksiyonları içerir.

Elektrokimyasal katkılama işleminde, iyonlar elektrolit çevresinden elektrotta içeri veya dışarı difüze olarak elektronik yükü dengelerken, elektrot bir yarı iletkene redoks yük sağlar. Polimer ve elektrot arasındaki gerilim katkılama düzeyinin kontrol edilmesine olanak sağlar.

Foto katkılama işleminde ise, bir foto-absorpsiyon yoluyla bir elektron-boşluk çifti oluşumu ve daha sonra yük ayrılması oluşumuyla yükseltgenme ve yanında indirgenme tepkimesi oluşur.

Diğer bir katkılama yöntemi olan ara yüzey taşıyıcıları enjeksiyonu işleminde de yük taşıyıcılar bir ara yüzey içine metal bağlantısıyla enjekte edilir (Stella ve diğer., 2009).

1.6 n-Tipi Yarı İletken Materyaller

Konjuge oligomerler veya polimerlerden oluşan organik yarı iletkenler, temel optoelektronik özellikleri ve potansiyel uygulamaları nedeniyle fotodiyotlar, ışık yayan cihazlar(LED) ve ince film transistörlerinde (TFT) geliştirilmesinde kullanılan ve günümüzün önemli araştırma konularındandır (Li ve diğer., 1998).

Şaşırtıcı bir şekilde, sadece sınırlı sayıda moleküler yapı blokları, organik elektronikler için elektron-taşıma (n-tipi) materyalleri keşfedilmiştir. Elektron taşıma, florlu oligotiyofenler, perflorlu oligofenilenler, florlu ftalosiyeninler, naftalen ve perilen diimidlerde ve bunların silisyum içeren türevlerinde gözlenmiştir. Organik ve polimer LED'ler ise alüminyum kinolat (Alq_3), oksadiazol molekülleri ve polimerleri, benzimidazoller, kinoksalinler ve polikinoksalinler cihaz performansını

geliştirmede başarılı bir şekilde kullanılmıştır (Tonzola, Alam, Kaminsky ve Jeneke, 2003).

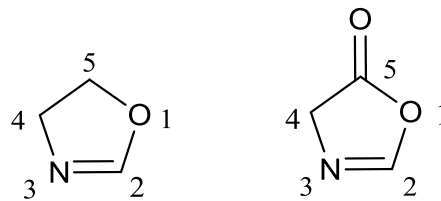
1.7 Azlakton (Oksazol-5-on) Türevlerine Giriş

Oksazol molekülünün 5 konumundaki karbonuna keton grubunun bağlanmasıyla genel olarak azlakton adı verilen oksazol-5-on molekülü elde edilir (Şekil 1.5). Literatürde oksazol-5-on türevleri sentezlerinin bir başka adı da Erlenmayer azlakton sentezi olarak yer almaktadır ve Erlenmeyer reaksiyonu ilk defa 1893 yılında Friedrich Gustav Carl Emil Erlenmeyer tarafından tanımlanmıştır.

Bu reaksiyon asetik anhidrid ve sodyum asetat varlığında, N-asetilglisin aldehytler ile Perkin kondenzasyonu tepkimesine dayanır (Erlenmeyer, 1893).

N-asetilglisin üzerinden ilerleyen bu reaksiyona daha sonraki yıllarda Erlenmeyer azlakton sentezi adı verilmiştir. (Baltazzi, 1955).

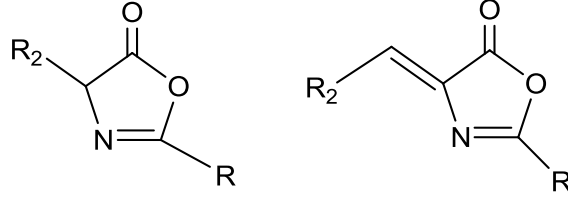
Alfa-aminoasitlerden elde edilen beşli heterohalkalı, N-açil aminoasitlerin halkalı anhidritleridir. Oksazol-5-on türevleri ile ilgili ilk çalışmalar, alfa-ketoasitlerin, alfa-aminoasitlerin ve peptitlerin sentezinde ara basamak olarak kullanılmasıyla başlamıştır.



Şekil 1.5 Oksazol ve oksazol-5-on molekülleri

N-açil aminoasitlerin anhidritlerinden oluşan oksazol-5-on türevleri beşli heterohalkadaki iki ve dört konumundaki alkil gruplarına bağlı olarak doymuş azlaktonlar ve dört konumundan aldehyt kondenzasyonu ile doymamış azlaktonlar oluşturulur (Şekil 1.6). Doymuş ve doymamış azlaktonların yapıları birbirinden farklı

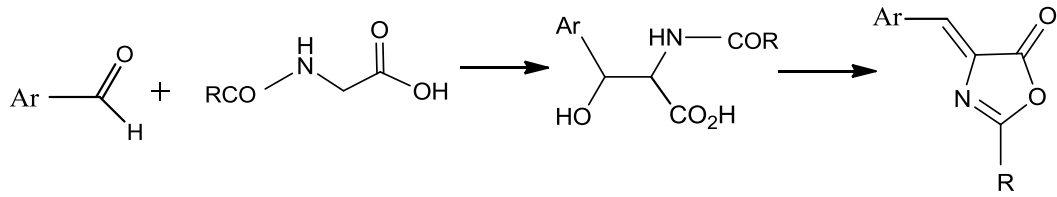
olduğundan fiziksel özellikleri ve verdikleri reaksiyonlar da birbirinden farklıdır (Carter ve Stevens, 1940; Nicolet, 1930).



Şekil 1.6 Doymuş oksazol-5-on ve doymamış oksazol-5-on molekülleri

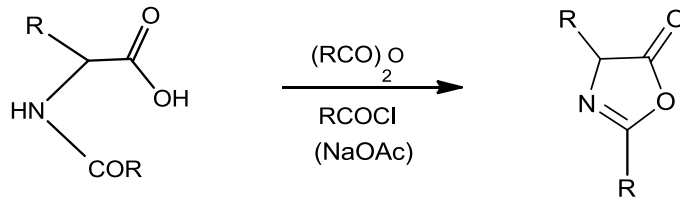
1.8 Azlakton Türevlerinin Sentezi

Doymamış azlaktonlar, Erlenmeyer kondenzasyon reaksiyonu ile, bir aldehitin asetik anhidrit ve sodyum asetat varlığında N-açıl aminoasitlerden elde edilir (Johnson,1942) (Şekil 1.7).



Şekil 1.7 Doymamış azlakton sentezinin Erlenmeyer kondenzasyonu ile genel gösterimi

Doymuş azlakton türevleri genellikle uygun aminoasitlerle hazırlanmış N-açıl aminoasitlerden sentezlenir (Şekil 1.8) (Cater ve Stevens, 1940; Nicolet, 1930).

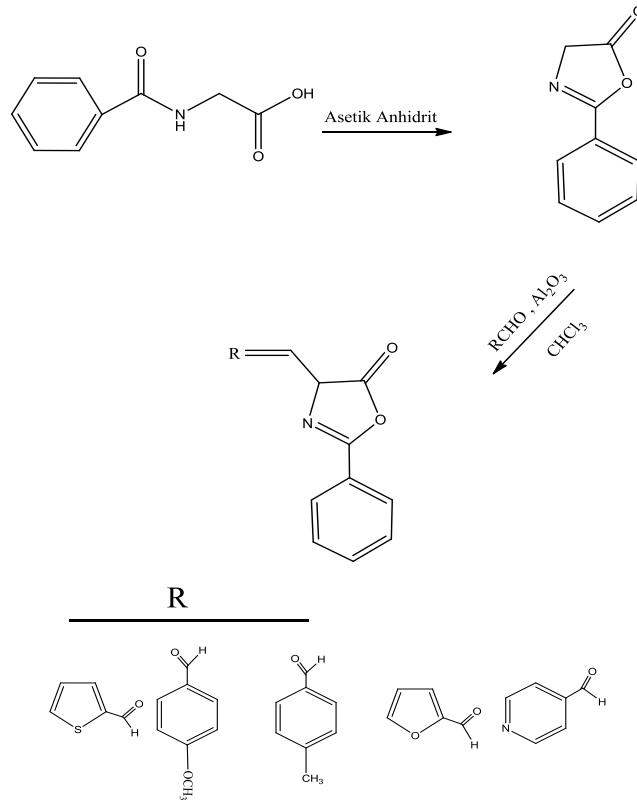


Şekil 1.8 Doymuş azlakton sentezi genel gösterimi

2004 yılında yapılan bir çalışmada azlakton sentezi mikrodalga altında, çözücüsüz ortamda yapılmıştır. Bu yöntemle asetik anhidritin toksik etkisi önüne geçilmiş, daha yüksek verimde ve daha kısa sürede sentezleri gerçekleştirilmiştir.

Ayrıca yapılan bu çalışmada katalizör olarak kalsiyum asetat seçilmiştir. Bunun nedeni hem toksik etkisinin düşük ve ucuz olması, hem de diğer katalizörlerin kullanıldığı sentezlere göre veriminin daha yüksek olmasıdır (Paul, Nanda, Gupta ve Loupy, 2004).

Moghanian ve grubu tarafından 2012 yılında yapılan çalışmalarda benzer şekilde asetik anhidritin ortaya çıkardığı olumsuzlukları önlemek için mikrodalga ile ısıtma yöntemi kullanılmıştır. Bu metotta tosilklorür (TsCl) katalizörlüğünde çeşitli aldehit türevleriyle hippürik asitin farklı bazlarla tepkimesi gerçekleştirilmiştir. Bu metotta da elde edilen azlakton türevlerinin verimlerinin oldukça yüksek olduğu saptanmıştır (Moghanian, Jafari ve Shabanian, 2012).

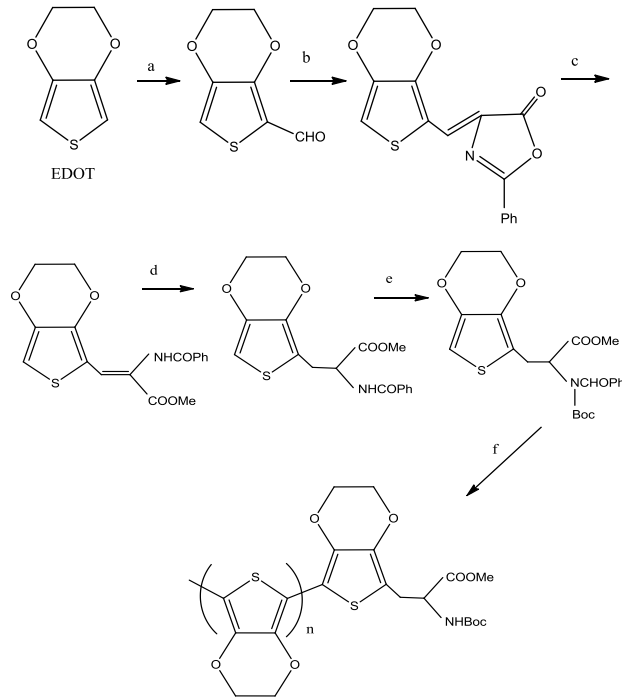


Şekil 1.9 Perkin kondenzasyonu ile 2-fenil Erlenmeyer azlaktonları sentezi

Erlenmeyer azlaktonları, biyolojik aktif peptidlerde, ilaç olarak, herbisit (yabancı ot öldürücü), fungusit (mantar öldürücü), pestisit olarak ve zirai mücadele kimyasallarında ara ürünler olarak geniş bir yelpazede kullanılmaktadır. Ayrıca azlaktonlar antihipertansifler ve amino asitlerdeki asimetrik sentez gibi enzimlerin aktif bölge titreasyonlarında kullanılmıştır.

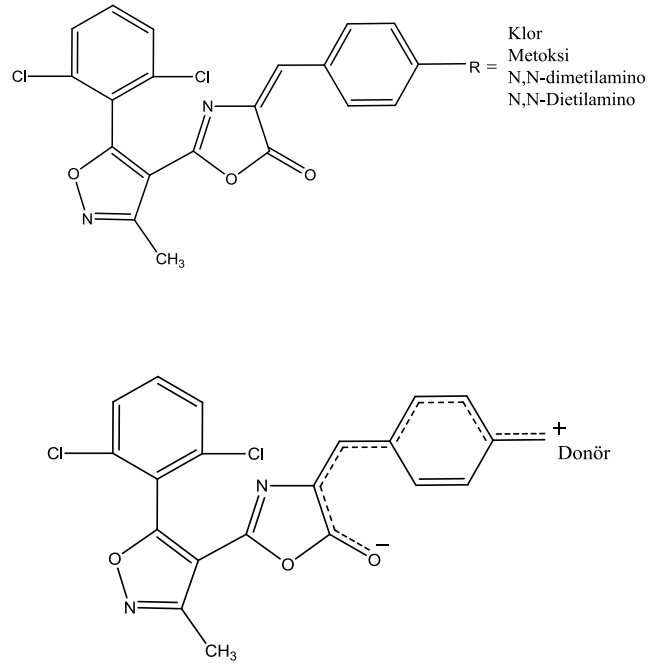
Conway ve grubu 2009 yılındaki çalışmasında hafif ve hızlı koşullar altında bir Erlenmeyer azlakton sentezi için yeni ve etkili bir yöntem geliştirmiştir. Reaksiyon, katalizör olarak alümina kullanılarak diklorometan içinde bir seri aldehit grubu ile 2-fenil-5-oksazol-5-on yapılarının tepkimeye sokulmasıyla gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonucu elde ettikleri verim diğer klasik yöntem verimlerinden %30 daha fazla olmuştur (Şekil 1.9) (Conway, Devine ve Paradisi, 2009).

Oksazol-5-on türevlerinin doğrudan kullanımından başka, Febragat ve grubu tarafından sentetik amino asit ve 3,4-etilendioksitiyofen (EDOT) ile azlakton türevi sentezlenerek, poli(3,4-etilendioksitiyofen) konjugasyonu ile elektroaktif polimer-amino asit hibrit materyali oluşturulmuştur (Şekil 1.10) (Febragat ve diğer., 2013).



Şekil 1.10 Oksazol-5-on halkası açılması üzerinden bir sentez

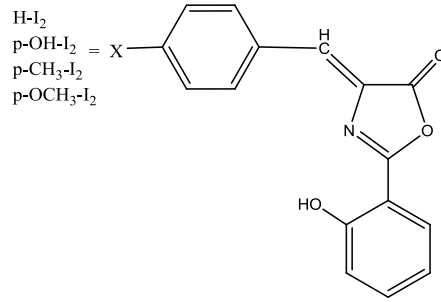
2013 yılında yapılan bir çalışmada, oksazol-5-on türevlerinden 4-ariliden-3-aril-5-oksazon, organik moleküllerin öncüleri olarak yoğun şekilde incelenmiştir. Diğer yandan, bu türevlerin ilginç fotokimyasal ve fotofiziksel özellikler sergilemesi yarı iletken cihazlar için (elektrofotografik fotoreseptör), doğrusal olmayan optik (NLO) malzemelerin yapımında ve biyosensörlerin geliştirilmesinde kullanılmıştır. Murthy ve grubu, 5-oksazonların (Şekil 1.11) doğrusal olmayan optik özelliklerinin incelenmesini sürdürmüş, oksazon halkası üzerindeki farklı elektron alıcı ve verici grupların etkisini araştırarak, gösterdikleri optik davranışları, yapı-özellikleri ile ilişkisini ortaya koymuşlardır. Oksazol-5-on türevleri, bir çok alanda olduğu gibi optik alanında da başarılı sonuçlar vermektedir (Murthy ve diğer., 2013).



Şekil 1.11 2-[5-(2,6-diklorofenil)-3-metil-1,2-oksazol-4-il]-4-(4-substitüe ariliden)-1,3-oksazol-5-on ve yük transfer kompleksi oksazon-5-on

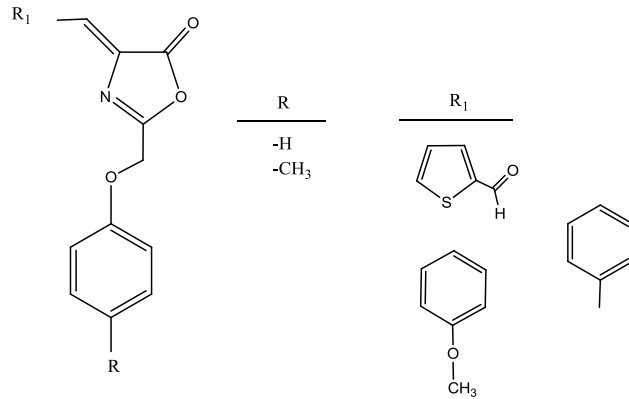
Elektron donör-elektron akseptör yük transferi molekül komplekslerinin oluşumu pek çok biyolojik proseste önemli bir olgu olarak kabul edilmiştir. Canlı sistemlerde, N-heterohalkalı bileşiklerin her yerde oluşumu, bu komplekslerin doğası ile ilgili birçok araştırmaya yol açmıştır. Azot atomunun var olduğu heterohalkalı bileşikler genellikle elektron vericiler olarak özel bir ilgi konusudur ve n- ve π -vericiler olarak işlev görebilirler. Ayrıca biyomoleküler etkileşimlerdeki yük transferlerinin

açıklanmasında model bileşikler olarak incelenmektedir. El-Mossalamy ve grubu tarafından, σ -elektron alıcı I_2 ile bazı oksazolün yük transfer moleküler komplekslerinin sistematik çalışması, spektrofotometrik olarak incelenerek sunulmuştur (Şekil 1.12). Oksazol-5-on üzerine bu çalışma, oksazolün sınıfı bileşiklerin yük transferleri alanında da başarıyla uygulama sahası bulunduğunu göstermektedir (El-Mossalamy, Amin ve Khalil, 2002).



Şekil 1.12 2-Aril-5(4) ariliden oksazolün türevleri

Heterosiklik bileşikler farmakolojik aktiviteleri nedeniyle son yıllarda daha fazla önem kazanmaktadır. Azot, kükürt, oksijen içeren heterosiklik bileşikler tıbbi kimya alanında büyük alan işgal etmiştir. Oksazol analjezik, anti-inflamatuar, anti-depresant, anti-kanser, anti-mikrobiyal, anti-diyabetik ve anti-obesite gibi çeşitli biyolojik aktif ilaç üretiminde çok önemli rol oynamaktadır. Aaglawe ve grubu bir seri potansiyel anti-bakteriyel ajan olarak oksazolün türevlerini sentezlemiştir (Şekil 1.13) (Aaglawe, Dhule, Bahekar, Wakte ve Shinde, 2002).



Şekil 1.13 Sentezlenen biyolojik azlakton türevleri

1.9 Azlaktonların Fotofiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Azlaktonların kristal fazda sahip oldukları fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklerinden dolayı yarı iletken aletlerde, non-lineer optik materyallerde ve elektrofotografik fotoreseptör olarak kullanılabilir (Krasovitskii, 1988).

Düşük molekül ağırlıklı doymuş oksazol-5-on türevleri sıvıdır. Sulu ortamda ve ısıtıldıklarında kararsızdır. Ancak fraksiyonlu destilasyonla ayrılabilirler. Çoğu türevler, sentezlerinde kullanılan asetik anhidritle aynı sıcaklıkta kaynadıklarından saf olarak elde edilmeleri zordur. Bununla birlikte 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.

Doymamış oksazol-5-on halkaları değişik nükleofillerle, halka açılması tepkimesini kolayca oluştururlar. Bu tepkimeler özellikle primer aminlerle akrilamid monomerlerini, alkollerle akrilamid esterlerini oluştururlar. Alkollerle olan halka açılma tepkimeleri aminlere zıt olarak katalizörsüz ortamda çok yavaştır. Tepkimeler hem asit hem baz katalizörü ile gerçekleştirilebilir. Alkollerle olan halka açılma tepkimeleri aminlerde tam tersi olarak katalizörsüz ortamda çok yavaştır.

Alkenil azlaktonların büyük çoğunluğu oda sıcaklığında sıvıdır. Apolar bileşikler oldukları için hidrokrbonlarda çözünürler, suda ise çözünmezler.

En önemli özellikleri ise pek çok reaktif ile katılma polimerizasyonu oluşturabilmeleridir.

Azlaktonlar su ile halka açılması tepkimesine duyarlıdır. Bu işlem normal durumlarda oldukça yavaştır fakat katalizör varlığında özellikle asitlerle hidroliz oranı artar.

BÖLÜM İKİ

MATERYAL VE METOD

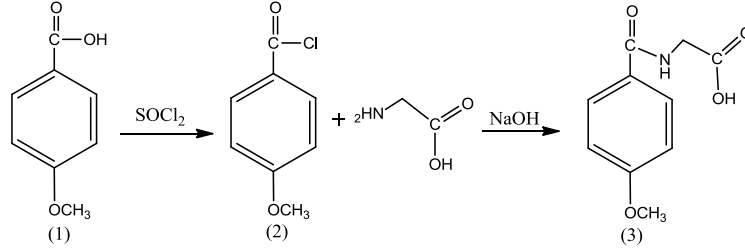
2.1 Reaktif ve Cihazlar

Sentezlerde kullanılan maddeler ve reaktifler Merck ve Fluka firmasından sağlanmıştır. Kromatografik saflandırmada kullanılan çözücüler teknik olarak satın alınmış ve destilasyon yöntemi ile saflaştırılmıştır. Spektroskopik çalışmalarda kullanılan çözücüler ise spektroskopik saflıkta satın alınarak direk kullanılmıştır.

FT-IR Perkin Elmer Spektrum BX FT-IR System spektrometresi ile, absorpsiyon UV-1800 SHIMADZU, emisyon spektrumları ise VARIAN CARY Eclipse floresans spektroflorimetresi kullanılarak yapılmıştır.

2.2 Sentezleri Gerçekleştirilen Hippürik Asit ve Aromatik Aldehit Türevleri

2.2.1 4-metoksibenzoil Glisin Sentezi

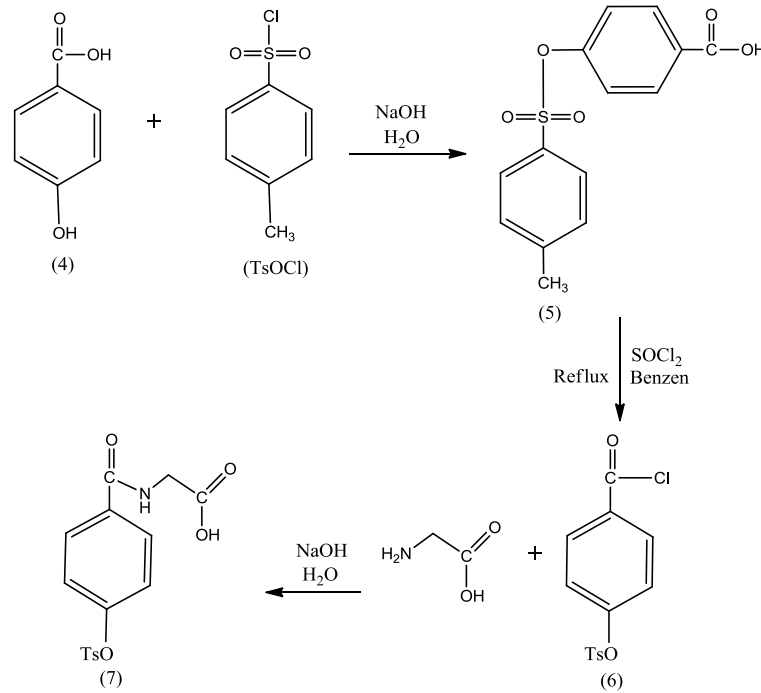


Şekil 2.1 4-metoksibenzoil glisin sentez yöntemi

25,2 g (0,166 mol) p-metoksibenzoik asit (1) yuvarlak dipli deney balonuna konuldu. Üzerine 50 mL toluen eklendi. Balon, geri soğutucu düzeneğine yerleştirilerek magnet ile sürekli karıştırıldı. Balona 13,1 mL (0,183 mol) SOCl_2 yavaş yavaş eklendi. Termometre ile deneyin sıcaklığı 90°C 'ye sabitlendikten sonra dokuz saat karıştırıldı. Daha sonra oda sıcaklığına soğutularak, toluen döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Elde edilen 4-metoksibenzoil klorür (2) bekletilmeden ikinci basamağa geçildi.

250 mL şilifli erlenmayer içerisinde 12,45 g (0,02 mol) glisin, 1N 166 mL NaOH ile çözüldü. Buz banyosu hazırlanıp içine erlen yerleştirildikten sonra 0-5°C ye soğutularak daha önce sentezlenen 4-metoksibenzoil klorür kısımlar halinde 1 saat süre içinde eklendi. Her ekleden sonra erlen karışımının iyice çalkalanması sağlandı. Çalkalama ile tamamen dağılan beyaz kristaller, sulu kısımdan ayrıldı. Ayrılan sulu kısım 2N HCl asit ile asitlendirildi. Çöken ürün 4-metoksibenzoil glisin (3) (Şekil 2.1) süzülerek toplandı. İşlemler sonucunda elde edilen ham ürünler birleştirilerek etanolden yeniden kristallendirildi. Renksiz, iğne şeklindeki kristaller süzülerek kurutuldu (Tomi ve Al-Qaisi, 2010).

2.2.2 2-(4-(tosiloksi)benzamido)asetik Asit Sentezi



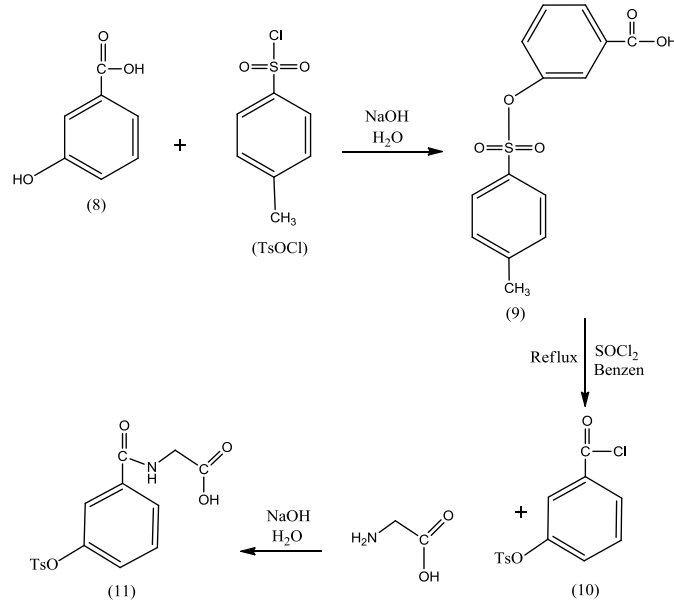
Şekil 2.2 2-(4-(tosiloksi)benzamido)asetik asit türevinin hazırlanma sentez yöntemi

250 mL' lik deney balonuna 5 g (0,04 mol) p-hidroksi benzoik asit (4) ve 22 mL suda çözülmüş 4,40 g (0,11 mol) NaOH eklendi. Çözünme gerçekleştikten sonra reaksiyon karışımına 9,5 g (0,05 mol) p-toluensülfonil klorür konularak reaksiyona, karışım tamamen beyaz çökelti verinceye kadar devam edildi. Oluşan çökeltiye 5 mL

H₂O eklendi ve 2N HCl çözeltisi ile asitlendirilip katı madde süzülerek toplandı. Toplanan katı 1:2 oranında su:etanol karışımından kristallendirildi (5).

Elde edilen 3,73 g (0,013 mol) tosillenmiş p-hidroksibenzoik asit (5) kristalleri 11,4 mL benzende çözülerek üzerine 1,5 mL (0,02 mol) SOCl₂ eklendi. Isıtıcı ve karıştırıcı eşliğinde geri soğutucu altında 4-5 saat bekletildi. Oluşan üründen çözücüyü uzaklaştırmak için döner buharlaştırıcıda düşük basınç altında çözücü buharlaştırıldı (Dale ve Hennis, 1956). Bu aşamada sentezlenen ürün (6), 20 mL 1N NaOH içerisinde çözülerek 0-5°C' ye kadar soğutuldu. Soğutulan karışıma 1,1 g (0,02 mol) glisin çözeltisi damla damla kuvvetlice çalkalanarak 1 saat boyunca ilave edildi. Reaksiyon sonunda oluşan ürün süzülüp 2N HCl ile asitlendirilip çöken ürün (7) (Şekil 2.2) süzüldü. Beyaz renkli katı ham ürün etanolden tekrar kristallendirildi (Tomi ve Al-Qaisi, 2010).

2.2.3 2-(3-(tosiloksi)benzamido)asetik Asit Sentezi



Şekil 2.3 2-(3-(tosiloksi)benzamido)asetik asit türevinin hazırlanma sentez yöntemi

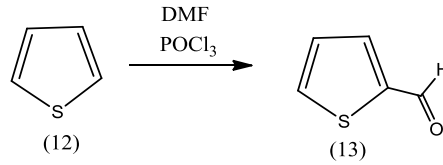
250 mL' lik deney balonuna 5 g (0,04 mol) m-hidroksibenzoik asit (8) ve 22 mL suda çözülmüş 4,40g (0,11 mol) NaOH eklendi. Çözünme gerçekleştikten sonra

reaksiyon karışımına 9,5 g (0,05 mol) p-toluensülfonil klorür konularak reaksiyon, karışım tamamen beyaz çökelti verinceye kadar devam etti. Oluşan çökeltiye 5 ml H₂O eklendi ve 2N HCl ile asitlendirilip katı madde süzülerek toplandı. Toplanan katı 1:2 oranında su:etanol karışımından kristallendirildi (9).

Elde edilen beyaz renkli 6 g (0,02 mol) tosilenmiş m-hidroksibenzoik asit (9) kristalleri 17,5 mL benzende çözülerek üzerine 2,4 mL (0,033 mol) SOCl₂ eklendi. Karışım sürekli karıştırılarak geri soğutucu altında 4-5 saat ısıtıldı. Oluşan ürünün çözücüsü düşük basınç altında uzaklaştırıldı (Dale, Hennis, 1956).

Sentezlenen ürün (10), 40 mL 1N NaOH çözeltisinde çözülerek, bu çözeltiliye bir saat boyunca 0-5°C' ye kadar soğutulmuş 3 g (0,04 mol) glisin çözeltisi damla damla kuvvetlice çalkalanarak ilave edildi. Reaksiyon sonunda oluşan ürün süzülüp 2N HCl çözeltisi ile asitlendirildi. Çöken ham ürün (11) (Şekil 2.3) süzülerek, etanolden tekrar kristellendirildi (Tomi ve Al-Qaisi, 2010).

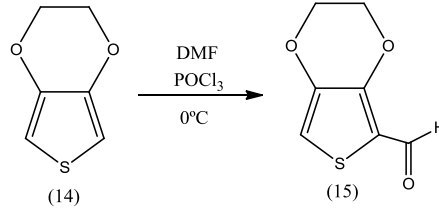
2.2.4 Tiyofen-2-karbaldehit Sentezi



Şekil 2.4 Tiyofen-2-karbaldehit sentez şeması

100 mL' lik düz dipli deney balonuna 4,6 mL (0,057 mol) DMF ve 5,5 mL (0,057 mol) POCl₃ konuldu. Deney düzeneğine CaCl₂ kurutucu tübü takılarak, artan reaksiyon sıcaklığının oda sıcaklığına düşmesi için 1-2 saat karıştırıldı. Sonrasında 5 mL (0,0625 mol) tiyofen (12) eklendi ve reaksiyon karışımı bir gece oda sıcaklığında karıştırılmaya devam edildi. Reaksiyon sonunda ürün karışımı buz-su karışımına döküldü. Soğuyan ürün karışımı ekstraksiyon ile eter fazına alındı ve %5' lik NaHCO₃ ile pH değeri düşürülüp NaSO₄ ile kurutuldu. Elde edilen tiyofen-2-karbaldehit (13) (Şekil 2.4) ürünü doğrudan oksazol-5-on sentezinde kullanıldı (Weston ve Michaels, 1950).

2.2.5 3,4-etilendioksitiyofen-2-karbaldehit Sentezi



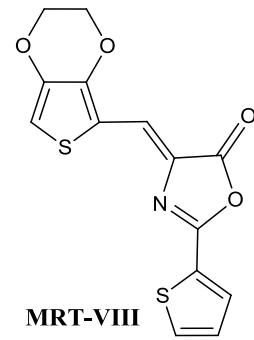
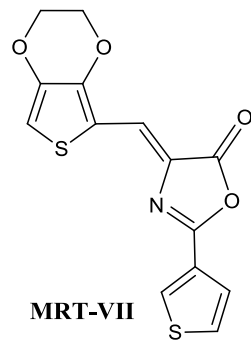
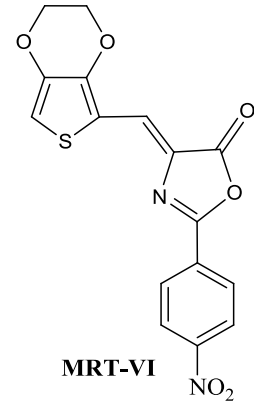
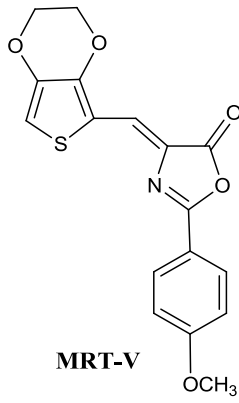
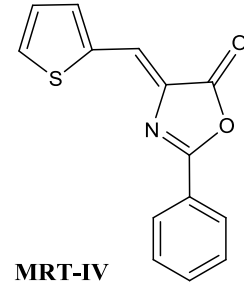
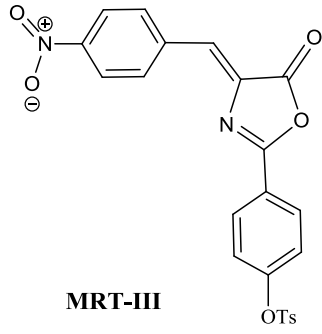
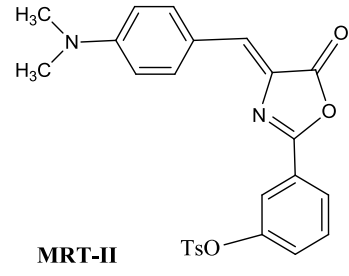
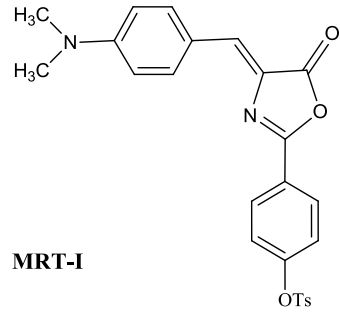
Şekil 2.5 3,4-etilendioksitiyofen-2-karbaldehit sentez şeması

50 mL' lik deney balonuna 0,5 g (0,0035 mol) 3,4-etilendioksitiyofen (EDOT) (14) ve 2 mL kuru DMF konularak 0°C' ye soğutuldu. Soğutma işlemi 0°C' de devam ederken reaksiyon karışımı üzerine 0,4 mL (0,0039 mol) POCl₃ eklenip CaCl₂ kurutucu tübü takılarak iki saat boyunca 0°C' de karıştırıldı. Reaksiyon sonunda ürün karışımına 5 mL buzlu su eklenerek oda sıcaklığında bir gece karışmaya bırakıldı. Ürün üç defa 10 mL etil asetat eklenerek ekstraksiyon işlemi ile organik faza alınıp çözücüsü uzaklaştırıldı. Elde edilen 3,4-etilendioksitiyofen-2-karbaldehit (15) (Şekil 2.5) ürünü doğrudan oksazol-5-on türevi sentezinde kullanıldı (Fabregat, Ballano, Armelin, Del Valle, Cativiela ve Aleman, 2013).

2.3 Oksazol-5-on Türevlerinin Sentezleri

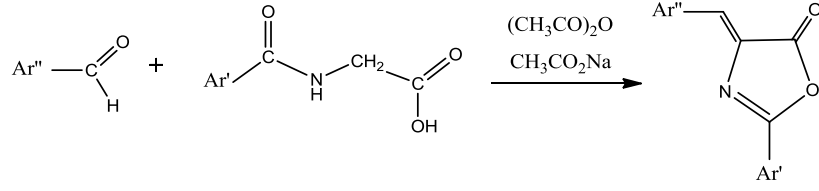
Sentezlenen n-tipi organik yarı iletken özellikli azlaktonların (oksazol-5-on) yapıları Şekil 2.6' da gösterilmiştir. MRT- kodu ile verilen türevlerin sistematik adları sırasıyla aşağıda verilmiştir.

- [I] 4-(4-(4-(dimetilamino)benziliden)-5-okso-4,5-dihidrooksazol-2-il)fenil 4-metilbenzensülfonat
- [II] 3-(4-(4-(dimetilamino)benzilidene)-5-okso-4,5-dihidrooksazol-2-il)fenil 4-metilbenzensülfonat
- [III] 4-(4-(4-nitrobenziliden)-5-okso-4,5-dihidrooksazol-2-il)fenil 4-metilbenzensülfonat
- [IV] 2-fenil-4-(tiyofen-2-ilmetilen)oksazol-5(4H)-on
- [V] 4-((2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)metilen)-2-(4-metoksifenil)oksazol-5(4H)-on
- [VI] 4-((2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)metilen)-2-(4-nitrofenil)oksazol-5(4H)-on
- [VII] 4-((2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)metilen)-2-(tiyofen-3-il)oksazol-5(4H)-on
- [VIII] 4-((2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)metilen)-2-(tiyofen-2-il)oksazol-5(4H)-on



Şekil 2.6 Sentezleri gerçekleştirilen oksazol-5-on türevleri

Genel Sentez Yöntemi:



Şekil 2.7 Oksazol-5-on türevlerinin genel sentez şeması

Ar''	Ar'

Şekil 2.8 Oksazol-5-on türevleri sentezinde kullanılan aromatik aldehytlere ve hippürük asitleri

50 mL' lik düz dipli balona genel sentez yöntemine göre (Şekil 2.7) eşit mol oranlarında aromatik aldehit, hippürük asit türevi (Şekil 2.8), sodyum asetat ve asetik anhidrit konularak magnetik karıştırıcılı ısıtıcıda, birkaç dakika karıştırıldı. Karışım önce katı hale geldi, kondenzasyon reaksiyonu bittikten sonra karışım ısıtılmaya başlandı. Sıcaklık yükselirken sıvı hale gelen karışım koyu kahve-kırmızı tonlarında bir renk aldı. Reaksiyon karışımı tamamen sıvılaştıktan sonra sabit sıcaklıkta (80-90°C) iki saat süre ile karıştırılmaya devam edildi. Isıtmanın sonunda soğutulan balon karışımına 15-20 mL yeni destillenmiş etanol konularak oda sıcaklığında bir gece karıştırıldı ve çöken oksazol-5-on türevi süzülerek ayrıldı. Yıkama işleminde soğuk etanol kullanıldı. Ürün, kaynamış su ile birkaç kez yıkandı ve sıcak etanolden tekrar kristallendirildi. Söz konusu yönteme göre sentezleri gerçekleştirilen 8 adet oksazol-5-on (Şekil 2.6) türevlerinde kullanılan reaktiflerin mol oranları aşağıda verilmiştir;

2.3.1 4-(4-(4-(dimetilamino)benziliden)-5-okso-4,5-dihidrooksaazol-2-il)fenil 4-metilbenzensülfonat

3 g (0,02 mol) N,N-dimetilamino benzaldehit; 0,7 g (0,02 mol) 2-(4-(tosiloksi)benzamido)asetik asit (sentezlediğimiz hippürük asit) (7); 3,84 mL (0,084 mol) asetik anhidrit ve 1,6 g (0,02 mol) sodyum asetat

2.3.2 3-(4-(4-(dimetilamino)benzilidene)-5-okso-4,5-dihidrooksaazol-2-il)fenil 4-metilbenzensülfonat

3 g (0,02 mol) N,N-dimetilamino benzaldehit; 0,7 g (0,02 mol) 2-(3-(tosiloksi)benzamido)asetik asit (sentezlediğimiz hippürük asit) (11); 3,8 mL (0,04 mol) asetik anhidrit ve 1,6 g (0,02 mol) sodyum asetat

2.3.3 4-(4-(4-nitrobenziliden)-5-okso-4,5-dihidrooksaazol-2-il)fenil 4-metilbenzensülfonat

0,3 g (0,002 mol) 4-nitrobenzaldehit; 0,8 g (0,002 mol) 2-(4-(tosiloksi)benzamido)asetik asit (sentezlediğimiz hippürük asit); 0,4 mL (0,004 mol) asetik anhidrit ve 0,2 g (0,002 mol) sodyum asetat

2.3.4 2-fenil-4-(tiyofen-2-ilmetlen)oksazol-5(4H)-on

0,4 g (0,004 mol) 2-tiyofenkarboksaldehit; 0,72 g (0,004 mol) benzoil glisin; 0,8 mL (0,008 mol) asetik anhidrit ve 0,32 g (0,004 mol) sodyum asetat

2.3.5 4-((2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)metilen)-2-(4-metoksifenil)oksazol-5(4H)-on

0,5 g (0,003 mol) 3,4-etilendioksitiyofen-2-karbaldehit; 0,63 g (0,003 mol) 4-metoksibenzoil glisin (sentezlediğimiz hippürük asit); 0,6 mL (0,006 mol) asetik anhidrit ve 0,24 g (0,003 mol) sodyum asetat

2.3.6 4-((2,3-dihidrotyieno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)metilen)-2-(4-nitrofenil)oksazol-5(4H)-on

1,03 g (0,006 mol) 3,4-etilendioksityofen-2-karbaldehit; 1,3 g (0,006 mol) 4-nitrobenzoil glisin; 6,7 mL (0,012 mol) asetik anhidrit ve 0,5 g (0,006 mol) sodyum asetat

2.3.7 4-((2,3-dihidrotyieno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)metilen)-2-(tiyofen-3-il)oksazol-5(4H)-on

0,5 g (0,002 mol) 3,4-etilendioksityofen-2-karbaldehit; 0,4 g (0,002 mol) tiyofen-3-glisin; 2,5 mL (0,004 mol) asetik anhidrit ve 0,2 g (0,002 mol) sodyum asetat

2.3.8 4-((2,3-dihidrotyieno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)metilen)-2-(tiyofen-2-il)oksazol-5(4H)-on

0,5 g (0,002 mol) 3,4-etilendioksityofen-2-karbaldehit; 0,4 g (0,002 mol) tiyofen-2-glisin; 2,5 mL (0,004 mol) asetik anhidrit ve 0,2 g (0,002 mol) sodyum asetat

2.4 Sentezlenen Oksazol-5-on Türevlerinin Saflaştırılması

Sentezlenen oksazol-5-on türevlerinin saflaştırılma işlemleri ince tabaka kromatografinyöntemi ile kontrol edilerek diklorometan, etanol, hekzan ve etil asetat gibi çözücülerin değişik oranlarda hazırlanan çözücü sistemleri ile kolon kromatografisi yapılarak gerçekleştirilmiştir.

Oksazol-5-on türevlerinde kullanılan, sentezlerini yaptığımız hippürik asit ve aromatik aldehytlerin saflaştırılma işlemleri rekristalizasyon tekniği ile yapıldı. Kristallendirme çözücüsü olarak etanol ve etanol-su karışımları kullanıldı.

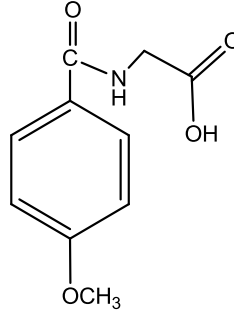
BÖLÜM ÜÇ

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

3.1 Sentezlenen Hippürik Asit ve Aromatik Aldehit Türevlerinin Yapısal Analizleri

3.1.1 4-metoksibenzoil Glisin' nin Yapısal Analizi

4-metoksifenil glisin' nin yapısı gösterilmiştir.

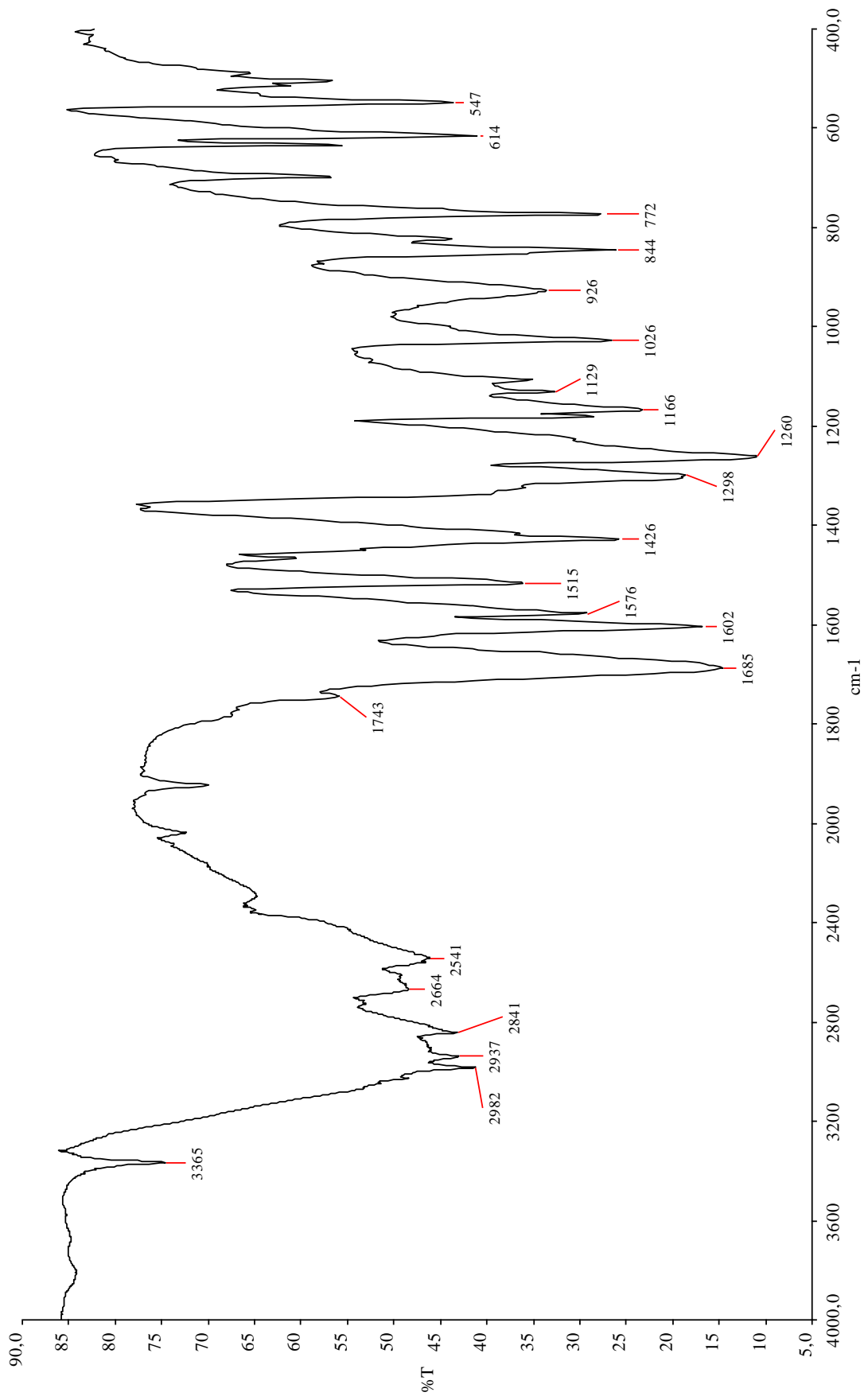


Şekil 3.1 4-metoksifenil glisin' nin yapısı

Bu türevin önemli karakteristik pikleri Tablo 3.1' de verilmiştir. Şekil 3.2' de KBr pelletinde çekilen FT-IR spektrumu görülmektedir. Bazı belirgin dalga sayıları olarak 2982, 2937 ve 2841 cm^{-1} 'de alifatik alkil gruplarına ait, 3365 cm^{-1} 'de amin gerilmesi, 1685 cm^{-1} 'de karbonil grubuna ait gerilme ve 1166 ve 1026 cm^{-1} 'de karbon-oksijen gerilme titreşim frekansları gözlenmiştir.

Tablo 3.1 4-metoksibenzoil glisin' in karakteristik IR değerleri

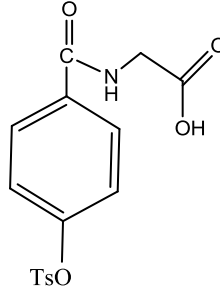
$\bar{\nu}_{\text{-N-H}}$ ger. (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{\text{-C-H}}$ ger. (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{\text{-C=O}}$ ger. (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{\text{=C-O}}$ ger. (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{\text{-C-O}}$ ger. (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{\text{-N-H}}$ eğil. (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{\text{halka}}$ tit. (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{\text{=C-H}}$ eğil.(d.d.) (cm^{-1})
3365	2982, 2937, 2841	1685	1260	1166, 1026	1426	1576, 1602	< 900



Şekil 3.2 4-metoksibenzoil glisin' in FT – IR spektrumu

3.1.2 2-(4-(tosiloksi)benzamido)asetik Asit' in Yapısal Analizi

2-(4-(tosiloksi)benzamido)asetik asit' in yapısı Şekil 3.3' de gösterilmiştir.

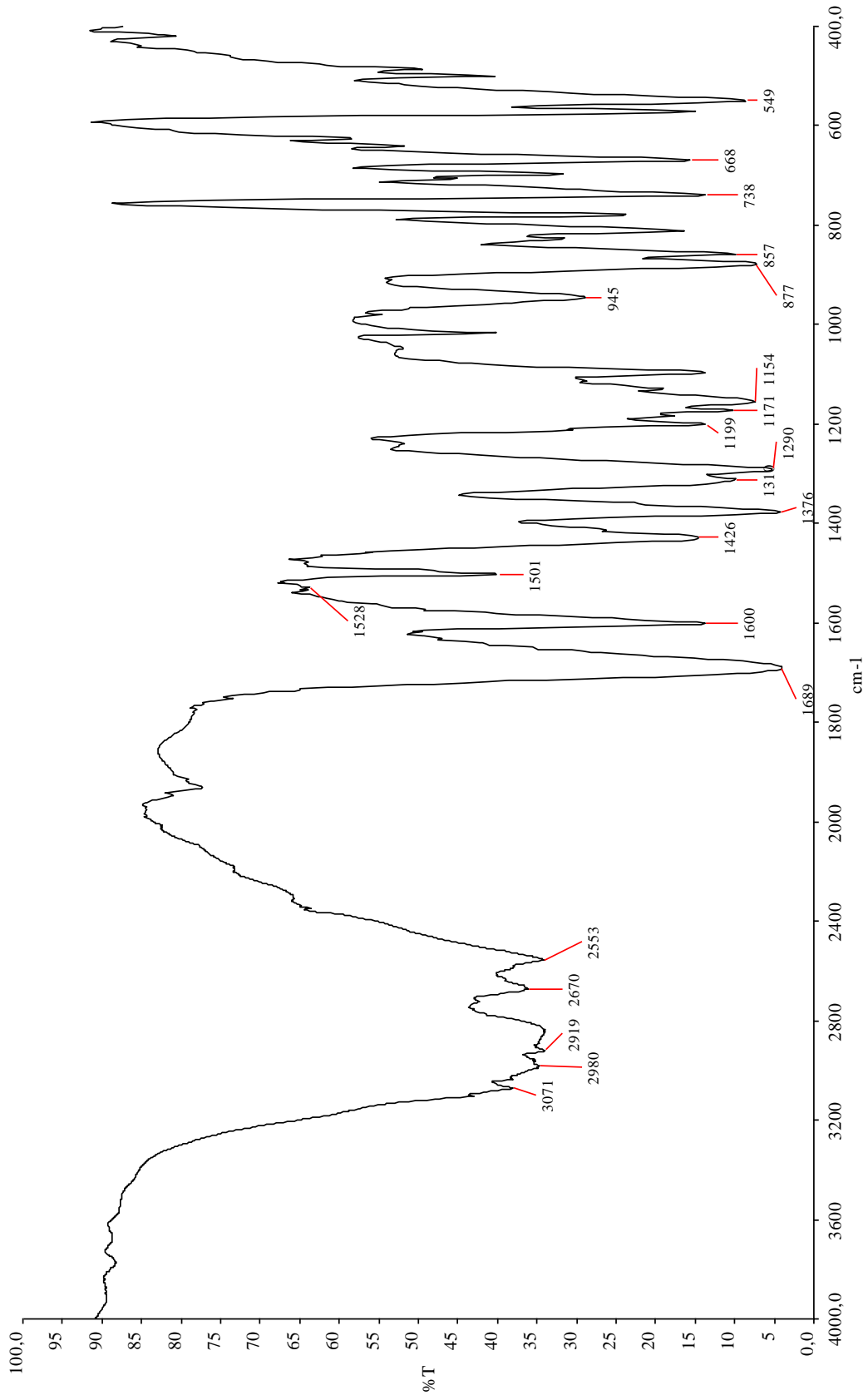


Şekil 3.3 2-(4-(tosiloksi)benzamido)asetik asit' in yapısı

Bu türevin önemli karakteristik pikleri Tablo 3.4' de verilmiştir. Şekil 3.2' de KBr pelletinde çekilen FT-IR spektrumu görülmektedir. Bazı belirgin dalga sayıları olarak 2918, ve 2671 cm^{-1} 'de alifatik alkil gruplarına, 3070 cm^{-1} 'de aromatik gruplarına ait karbon-hidrojen gerilmesi, 1690 cm^{-1} 'de karbonil grubuna ait gerilme, 1376 cm^{-1} ' de kükürtdioksit çift bağ gerilmesi, 1171 cm^{-1} ' de kükürtdioksit tek bağ oksijen gerilmesi, 1095 cm^{-1} 'de karbon-oksijen gerilmesi, 1426' da azot-hidrojen eğilmesi, 1501 ve 1600 cm^{-1} ' de halka titreşimleri ve 900 cm^{-1} altı bölgede düzlem dışı aromatik karbon-hidrojen eğilme titreşim dalga sayısı değerleri gözlenmiştir.

Tablo 3.2 2-(4-(tosiloksi)benzamido)asetik asit' in karakteristik IR değerleri

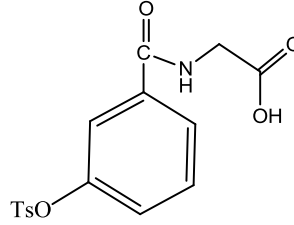
$\bar{\nu}_{\text{C-H}}$ ger. (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{\text{C-H}}$ ger. (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{\text{C=O}}$ ger. (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{\text{=SO}_2}$ ger. (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{\text{-SO}_2\text{-O}}$ ger. (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{\text{-C-O}}$ ger. (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{\text{-N-H}}$ eğil. (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{\text{halka}}$ tit. (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{\text{C-H}}$ eğil.(d.d.) (cm^{-1})
3071	2980, 2919	1689	1376	1171	1095	1426	1600, 1501	< 900



Şekil 3.4 2-(4-(tosiloksi)benzamido)asetik asit' in FT – IR spektrumu

3.1.3 2-(3-(tosiloksi)benzamido)asetik Asit' in Yapısal Analizi

2-(3-(tosiloksi)benzamido)asetik asit' in yapısı Şekil 3.5' da gösterilmiştir.

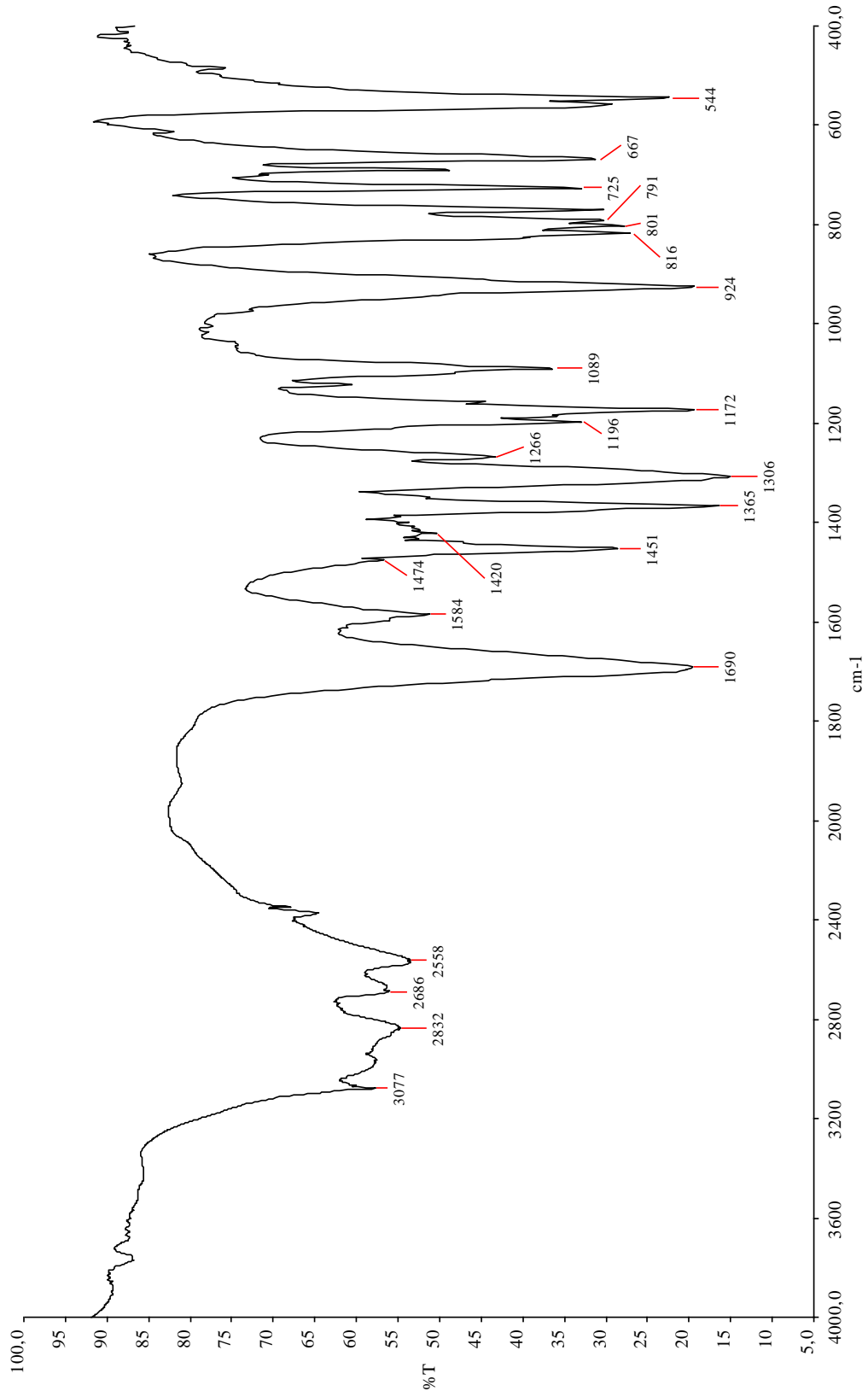


Şekil 3.5 2-(3-(tosiloksi)benzamido)asetik asit' in yapısı

Bu türevin önemli karakteristik pikleri Tablo 3.3' de verilmiştir. Şekil 3.6' da KBr pelletinde çekilen FT-IR spektrumu görülmektedir. Bazı belirgin dalga sayıları olarak 2832, ve 2686 cm^{-1} 'de alifatik alkil gruplarına, 3077 cm^{-1} 'de aromatik halkaya ait karbon-hidrojen gerilmesi, 1690 cm^{-1} 'de karbonil grubuna ait gerilme, 1365 cm^{-1} 'de kükürtdioksit çift bağ gerilmesi, 1172 cm^{-1} ' de kükürtdioksit tek bağ oksijen gerilmesi, 1089 cm^{-1} 'de karbon-oksijen gerilmesi, 1451' de azot-hidrojen eğilmesi, 1584 cm^{-1} ' de halka titreşimi ve 900 cm^{-1} altı bölgede düzlem dışı aromatik karbon-hidrojen eğilme titreşim dalga sayısı değerleri gözlenmiştir.

Tablo 3.3 2-(3-(tosiloksi)benzamido)asetik asit' in karakteristik IR değerleri

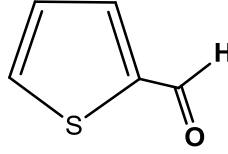
$\bar{\nu}_{\text{=C-H}}$ ger. (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{\text{-C-H}}$ ger. (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{\text{-C=O}}$ ger. (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{\text{=SO}_2}$ ger. (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{\text{-SO}_2\text{-O}}$ ger. (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{\text{-C-O}}$ ger. (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{\text{-N-H}}$ eğil. (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{\text{halka}}$ tit. (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{\text{=C-H}}$ eğil.(d.d.) (cm^{-1})
3077	2832, 2686	1690	1365	1172	1089	1451	1584	< 900



Şekil 3.6 2-(3-(tosiloksi)benzamido)asetik asit' in FT – IR spektrumu

3.1.4 Tiyofen-2-karbaldehit' in Yapısal Analizi

Tiyofen-2-karbaldehiti' in yapısı Şekil 3.7' de gösterilmiştir.

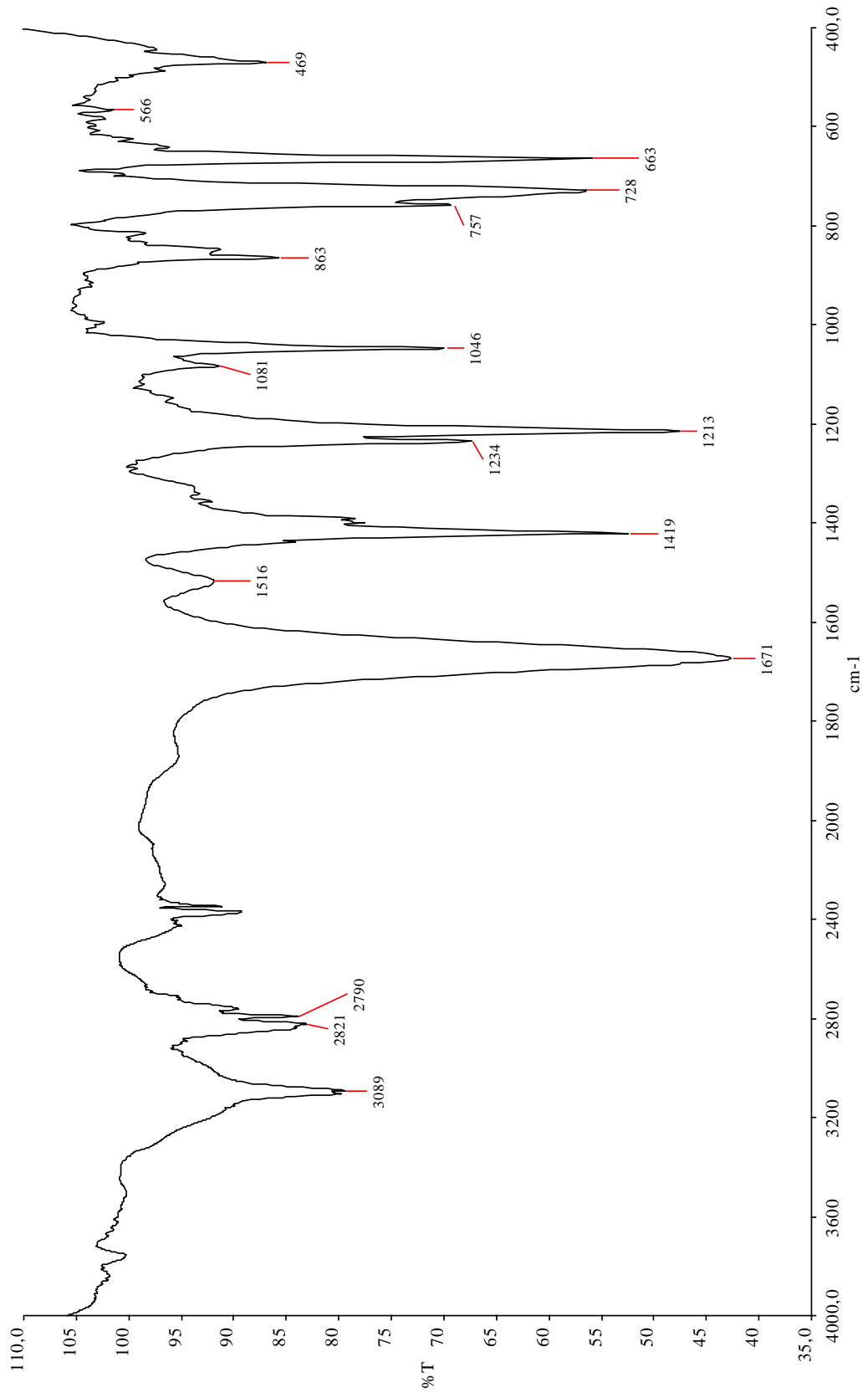


Şekil 3. 7 Tiyofen-2-karbaldehit' in yapısı

Bu türevin önemli karakteristik pikleri Tablo 3.4' de verilmiştir. Şekil 3.8' de KBr pelletinde çekilen FT-IR spektrumu görülmektedir. Bazı belirgin dalga sayıları olarak 3089 cm^{-1} 'de aromatik karbon-hidrojen gerilmesi, 2821 ve 2790 cm^{-1} 'de aldehit karbonil grubuna ait gerilme, 1671 cm^{-1} 'de karbonil grubu gerilmesi, 1419 ve 1213 cm^{-1} 'de tiyofen halkasına ait halka titreşimleri ve 900 cm^{-1} altı bölgede düzlem dışı aromatik karbon-hidrojen eğilme titreşim dalga sayısı değerleri gözlenmiştir.

Tablo 3.4 Tiyofen-2-karbaldehit' in karakteristik IR değerleri

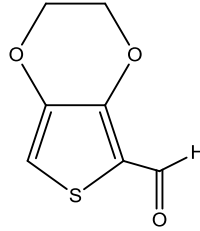
$\bar{\nu}$ =C-H ger. (cm^{-1})	$\bar{\nu}$ -CO-H ger. (cm^{-1})	$\bar{\nu}$ C=O ger. (cm^{-1})	$\bar{\nu}$ tiyofen halka tit. (cm^{-1})	$\bar{\nu}$ =C-H eğil.(d.d.) (cm^{-1})
3089	2821, 2790	1671	1419, 1213	< 900



Şekil 3.8 Tiyofen-2-karbaldehit' in FT-IR spektrumu

3.1.5 3,4-etilendioksitiyofen-2-karbaldehit' in Yaysal Analizi

3,4-etilendioksitiyofen-2-karbaldehit' in yapısı Şekil 3.9' da gösterilmiştir.

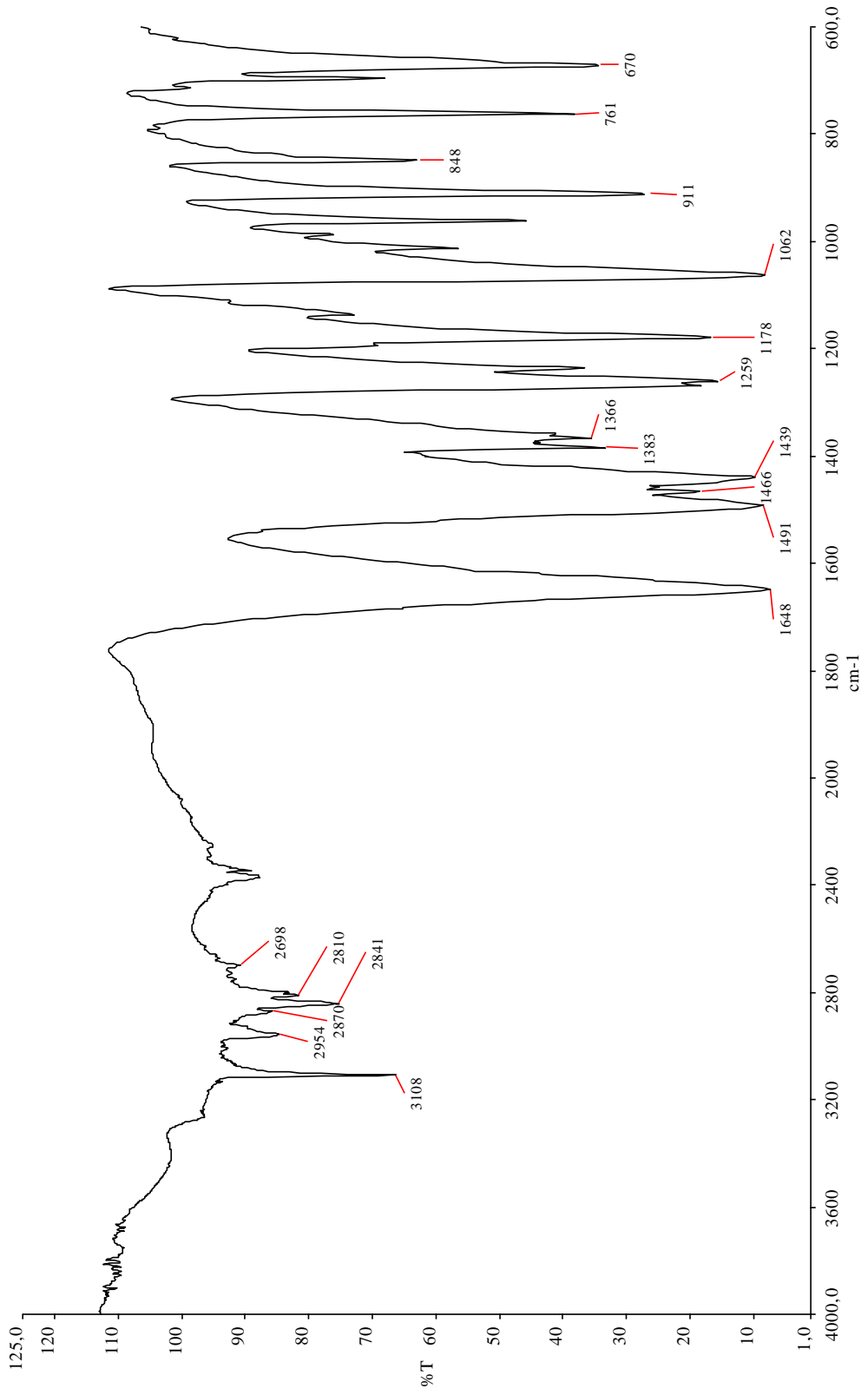


Şekil 3.9 3,4-etilendioksitiyofen-2-karbaldehit' in yapısı

Bu türevin önemli karakteristik pikleri Tablo 3.5' da verilmiştir. Şekil 3.10' da KBr pelletinde çekilen FT-IR spektrumu görülmektedir. Bazı belirgin dalga sayıları olarak 3108 cm^{-1} 'de aromatik karbon-hidrojen gerilmesi, $2954, 2870, 2841, 2810\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik alkil grubları gerilmesine ait, 1648 cm^{-1} 'de aldehit karbonili gerilmesine ait, 1062 cm^{-1} 'de karbon-azot tek bağ gerilmesi ve $1466, 1259\text{ cm}^{-1}$ 'de tiyofen halkasına ait halka titreşim dalga sayıları gözlenmiştir.

Tablo 3.5 3,4-etilendioksitiyofen-2-karbaldehit' in karakteristik IR değerleri

$\bar{\nu}_{\text{=C-H ger.}}$ (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{\text{-C-H ger.}}$ (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{\text{H-C=O ger.}}$ (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{\text{-C-O ger.}}$ (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{\text{=C-O ger.}}$ (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{\text{tiyofen halka tit.}}$ (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{\text{=C-H eğil.(d.d.)}}$ (cm^{-1})
3108	2954,2870, 2841, 2810	1648	1062	1178	1466, 1259	< 900

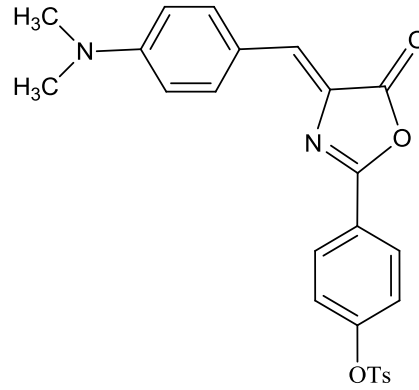


Şekil 3.10 3,4-etilendioksitiyofen-2-karbaldehit' in FT-IR spektrumu

3.2 Sentezleri Gerçekleştirilen Oksazol-5-on Türevlerinin Yapısal Analizleri

3.2.1 4-(4-(4-(dimetilamino)benziliden)-5-okso-4,5-dihidrooksazol-2-il)fenil 4-metilbenzensülfonat' ın (MRT-I)Yapısal Analizi

Aldehit grubu ile hippürük asitin kondenzasyon tepkimesiyle sentezlenen azlaktonun yapısı Şekil 3.11' de gösterilmiştir.

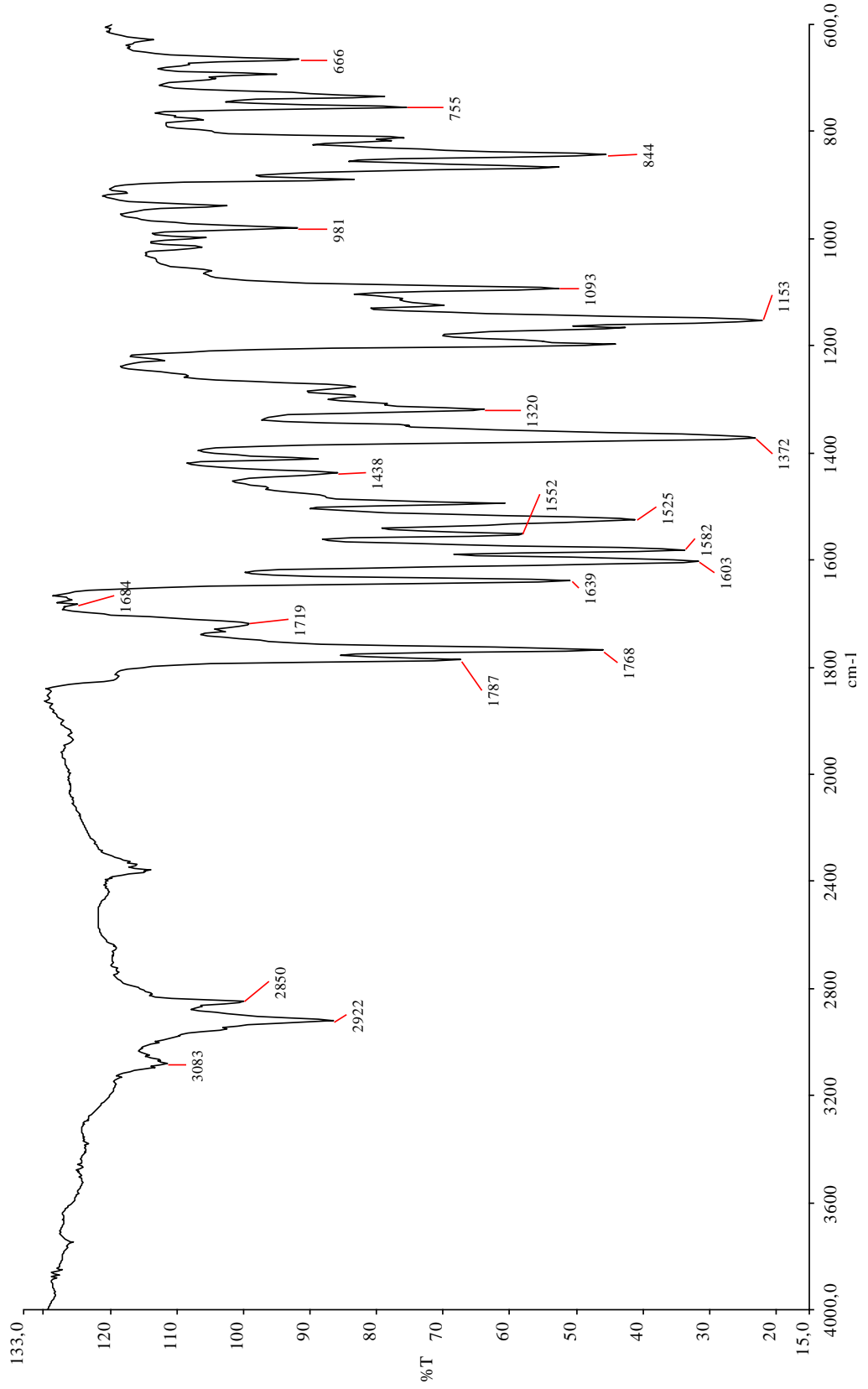


Şekil 3.11 MRT-I türevinin yapısı

Bu türevin önemli karakteristik pikleri Tablo 3.6' da verilmiştir. Şekil 3.12' de KBr pelletinde çekilen FT-IR spektrumu görülmektedir. Karakteristik bazı dalga sayıları olarak 3083 cm^{-1} 'de aromatik, 2922 ve 2850 cm^{-1} 'de alifatik alkil gruplarına ait karbon-hidrojen gerilmesi, 1768 cm^{-1} 'de karbonil grubuna ve 1639 cm^{-1} 'de karbon çift bağ karbon grubu gerilmelerine ait titreşim dalga sayıları gözlenmiştir.

Tablo 3.6 MRT-I türevinin karakteristik IR değerleri

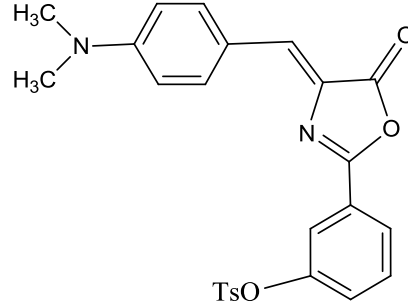
$\bar{\nu}_{\text{C-H}}$ ger. (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{\text{-C-H}}$ ger. (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{\text{-C=O}}$ ger. (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{\text{-C=CH}}$ ger. (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{\text{-SO}_2}$ ger. (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{\text{SO}_2\text{-O}}$ ger. (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{\text{-C-O}}$ ger. (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{\text{halka}}$ tit. (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{\text{C-H}}$ eğil.(d.d.) (cm^{-1})
3083	2922, 2850	1768	1639	1372	1153	1093	1525, 1582, 1603	< 900



Şekil 3.12 MRT-I türevinin FT-IR spektrumu

3.2.2 3-(4-(4-(dimetilamino)benziliden)-5-okso-4,5-dihidroksazol-2-il)fenil 4-metilbensensülfonat' ın (MRT-II)Yapısal Analizi

Sentezlenen azlaktonun yapısı Şekil 3.13' de gösterilmiştir.

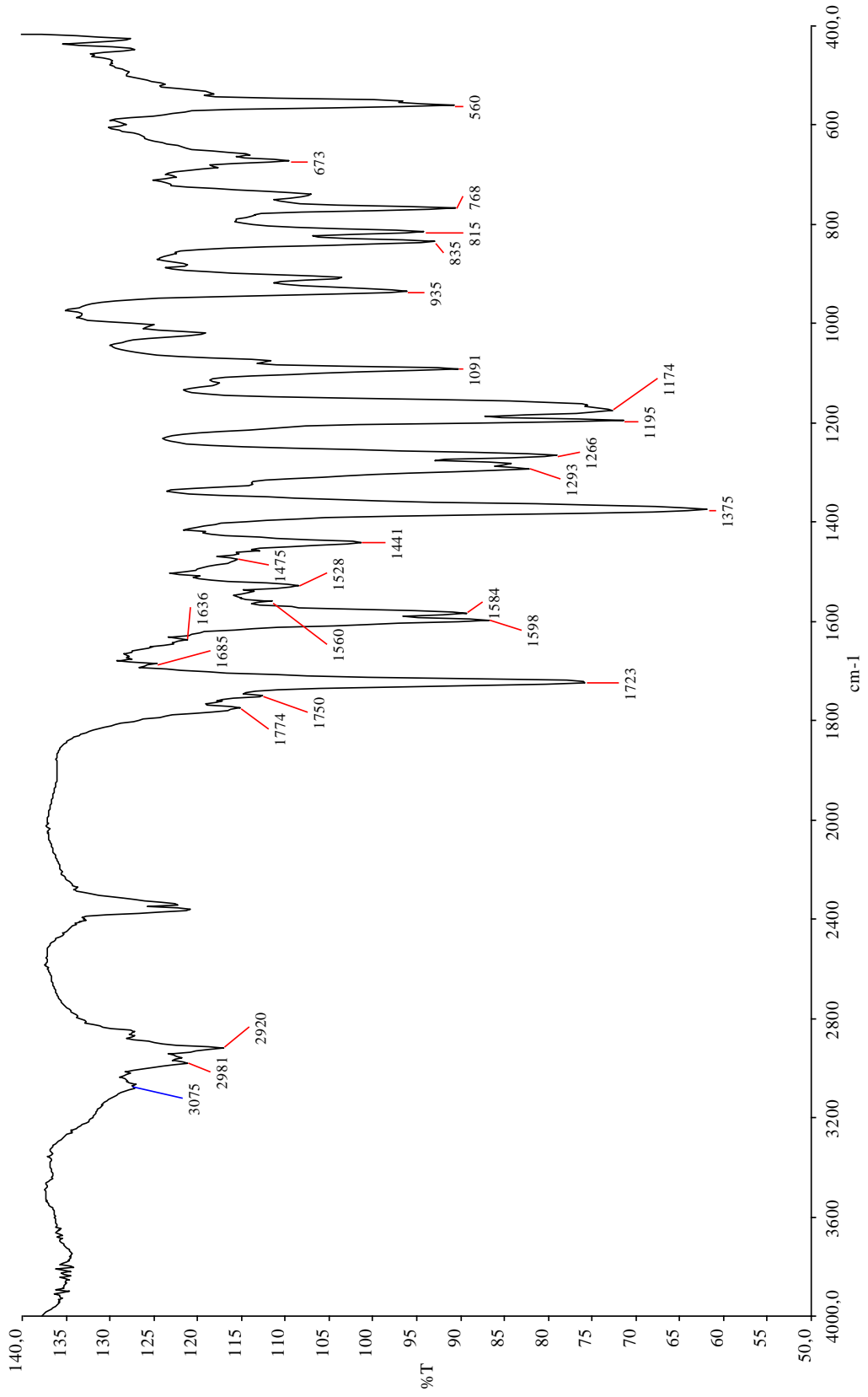


Şekil 3.13 MRT-II türevinin yapısı

Bu türevin önemli karakteristik pikleri Tablo 3.7' de verilmiştir. Şekil 3.14' de KBr pelletinde çekilen FT-IR spektrumu görülmektedir. Karakteristik bazı dalga sayıları olarak 3075 cm^{-1} 'de aromatik, 2981 ve 2920 cm^{-1} 'de alifatik alkil gruplarına ait karbon-hidrojen gerilmesi, 1723 cm^{-1} 'de karbonil grubuna ve 1636 cm^{-1} 'de karbon çift bağ karbon grubu gerilmelerine ait titreşim dalga sayıları gözlenmiştir.

Tablo 3.7 MRT-II türevinin karakteristik IR değerleri

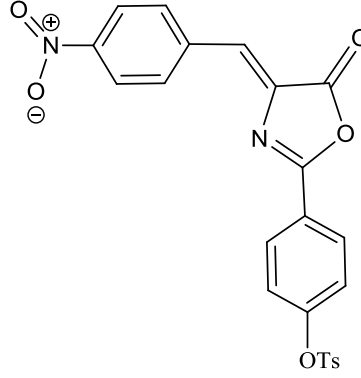
$\bar{\nu}_{\text{C-H}}$ ger. (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{\text{-C-H}}$ ger. (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{\text{-C=O}}$ ger. (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{\text{-C=CH}}$ ger. (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{\text{=SO}_2}$ ger. (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{\text{SO}_2\text{-O}}$ ger. (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{\text{-C-O}}$ ger. (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{\text{halka}}$ tit. (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{\text{=C-H}}$ eğil.(d.d.) (cm^{-1})
3075	2981, 2920	1723	1636	1375	1174	1091	1584, 1598,	< 900



Şekil 3.14 MRT-II türevinin FT-IR spektrumu

3.2.3 4-(4-(4-nitrobenziliden)-5-okso-4,5-dihidrooksazol-2-il)fenil 4-metilbensensülfonat' ın (MRT-III) Yapısal Analizi

Sentezlenen azlaktonun yapısı Şekil 3.15' de gösterilmiştir.

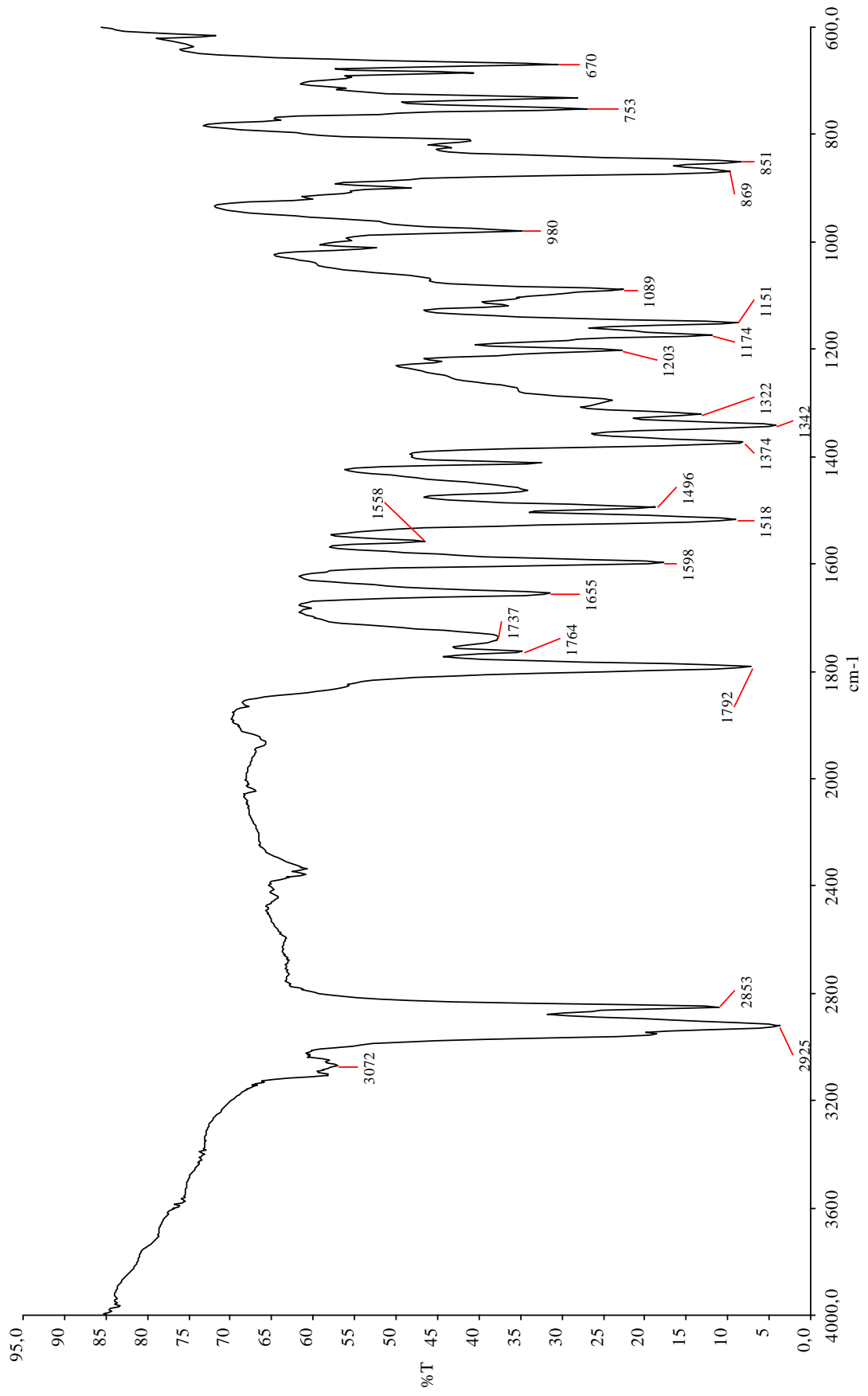


Şekil 3.15 MRT-III türevinin yapısı

Bu türevin önemli karakteristik pikleri Tablo 3.8' de verilmiştir. Şekil 3.16' da KBr pelletinde çekilen FT-IR spektrumu görülmektedir. Karakteristik bazı dalga sayıları olarak 3072 cm^{-1} 'de aromatik, 2925 ve 2853 cm^{-1} 'de alifatik alkil gruplarına ait karbon-hidrojen gerilmesi, 1792 cm^{-1} 'de karbonil grubuna ve 1655 cm^{-1} 'de karbon çift bağ karbon grubu gerilmelerine ait titreşim dalda sayıları gözlenmiştir.

Tablo 3.8 MRT-III türevinin karakteristik IR değerleri

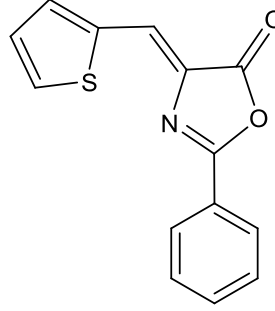
$\bar{\nu}_{\text{C-H}}$ ger. (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{\text{C-H}}$ ger. (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{\text{C=O}}$ ger. (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{\text{C=CH}}$ ger. (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{\text{NO}_2}$ ger. (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{\text{SO}_2}$ ger. (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{\text{SO}_2\text{-O}}$ ger. (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{\text{C-O}}$ ger. (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{\text{halka}}$ tit. (cm^{-1})
3072	2925, 2853	1792	1655	1518, 1342	1374	1174	1089	1496 1598,



Şekil 3.16 MRT-III türevinin FT-IR spektrumu

3.2.4 2-fenil-4-(tiyofen-2-ilmetlen)oksazol-5(4H)-on ' un (MRT-IV) Yapısal Analizi

Sentezlenen azlaktonun yapısı Şekil 3.17' de gösterilmiştir.



Şekil 3.17 MRT-IV türevinin yapısı

Bu türevin önemli karakteristik pikleri Tablo 3.9' da verilmiştir. Şekil 3.18' de KBr pelletinde çekilen FT-IR spektrumu görülmektedir. Karakteristik bazı dalga sayıları 3072 cm^{-1} 'de aromatik karbon-hidrojen gerilmesi, 1790 cm^{-1} 'de karbonil grubuna ait, 1643 cm^{-1} 'de karbon çift bağ karbon grubu gerilmesi, 1153 cm^{-1} 'de çift bağlı karbon atomuna bağlı tek bağ hidrojen atomunun oluşturduğu gruba ait gerilme ve $1415, 1327\text{ cm}^{-1}$ 'de tiyofen halkasına ait halka titreşim dalga sayıları gözlenmiştir.

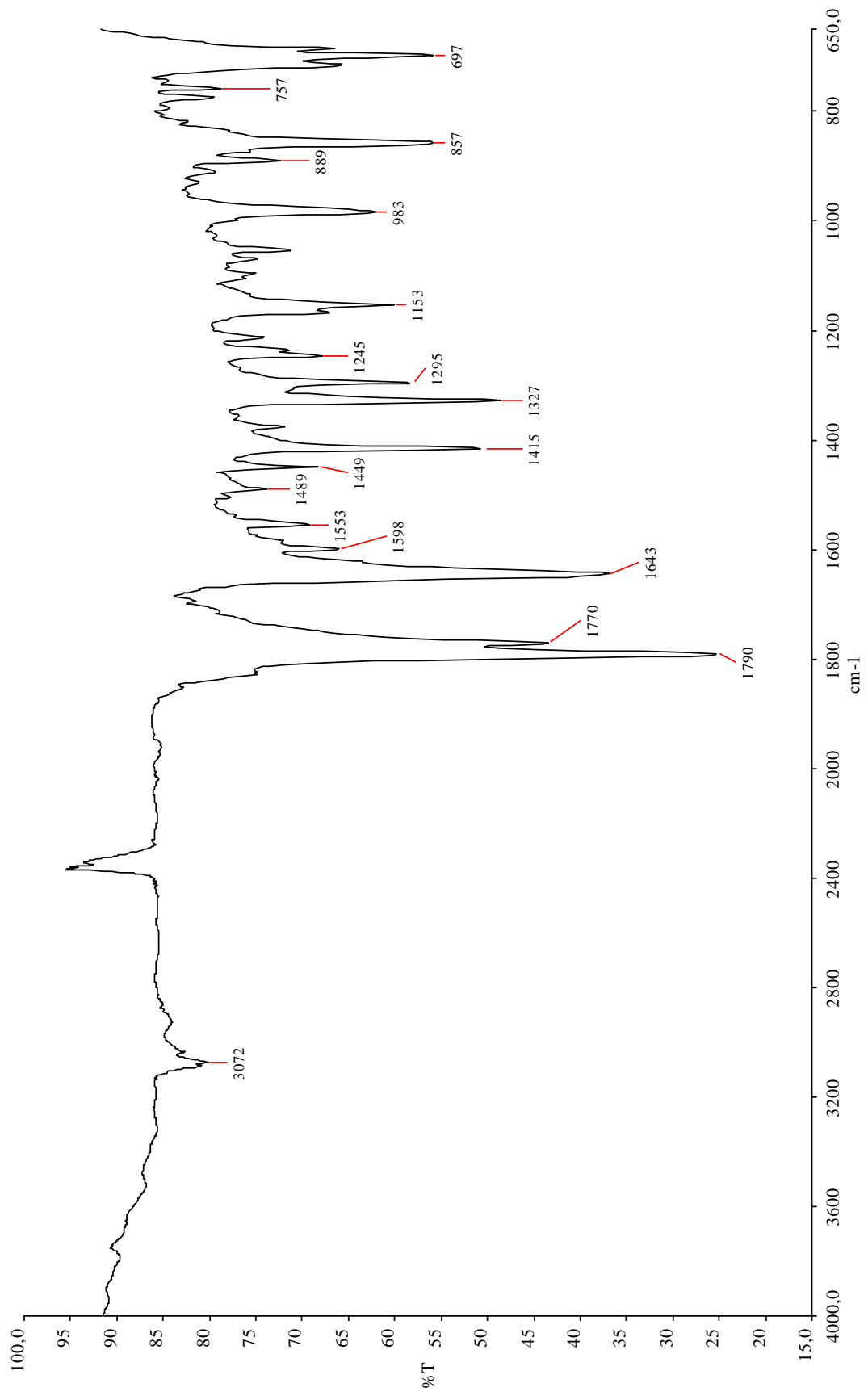
Tablo 3.9 MRT-IV türevinin IR değerleri

$\bar{\nu}_{\text{C-H ger.}}$ (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{\text{C=O ger.}}$ (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{\text{-C=C ger.}}$ (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{\text{=C-O ger.}}$ (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{\text{tiyofen halka tit.}}$ (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{\text{=C-H eğil.(d.d.)}}$ (cm^{-1})
3072	1790	1643	1153	1415, 1327	< 900

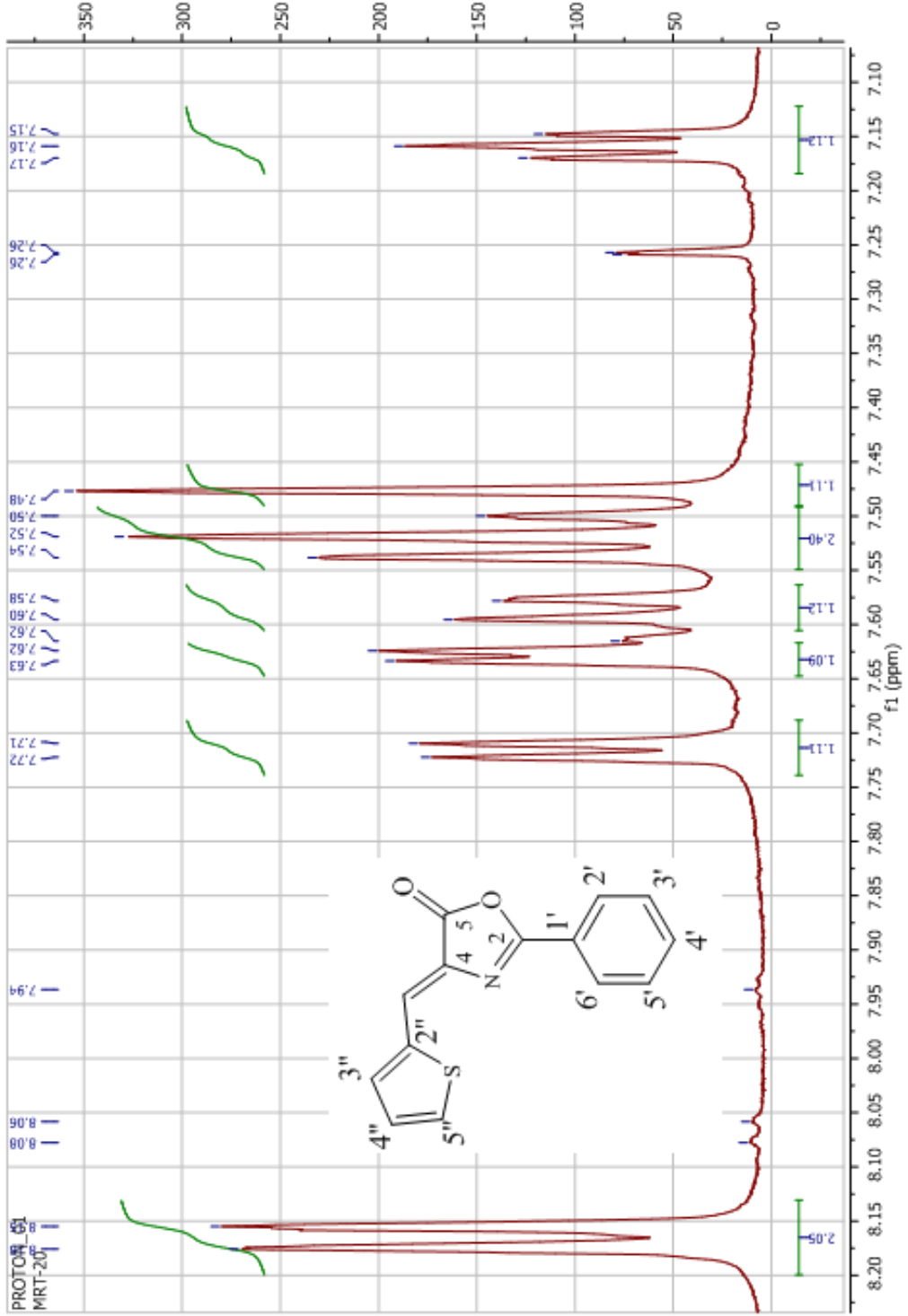
Bu türevin ^1H NMR spektrum analiz verileri Tablo 3.10' da, spektrumu ise Şekil 3.19' da verilmiştir.

Tablo 3.10 MRT-IV türevinin ^1H NMR spektrum analiz verileri

^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm)	8.17 (dd, 2H, H_2, H_6); 7.72 (dd, 1H, H_3); 7.63 (dd, 1H, H_5); 7.58 (dd, 1H, H_4); 7.54-7.50(dd, 2H, H_3); 7.48 (s, 1H, tiyofenil- $\text{CH}=\text{C}$ -); 7.15 (dd, 1H, H_4)
--	---



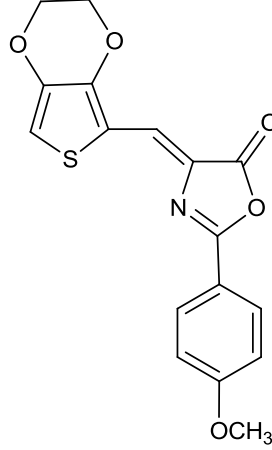
Şekil 3.18 MRT-IV türevinin FT - IR spektrumu



Şekil 3.19 MRT-IV türevinin CDCl_3 de alınmış ^1H NMR spektrumu

3.2.5 4-((2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)metilen)-2-(4-metoksifenil)oksazol-5(4H)-on' un (MRT-V) Yapısal Analizi

Sentezlenen azlakton türevinin yapısı Şekil 3.20' de gösterilmiştir.

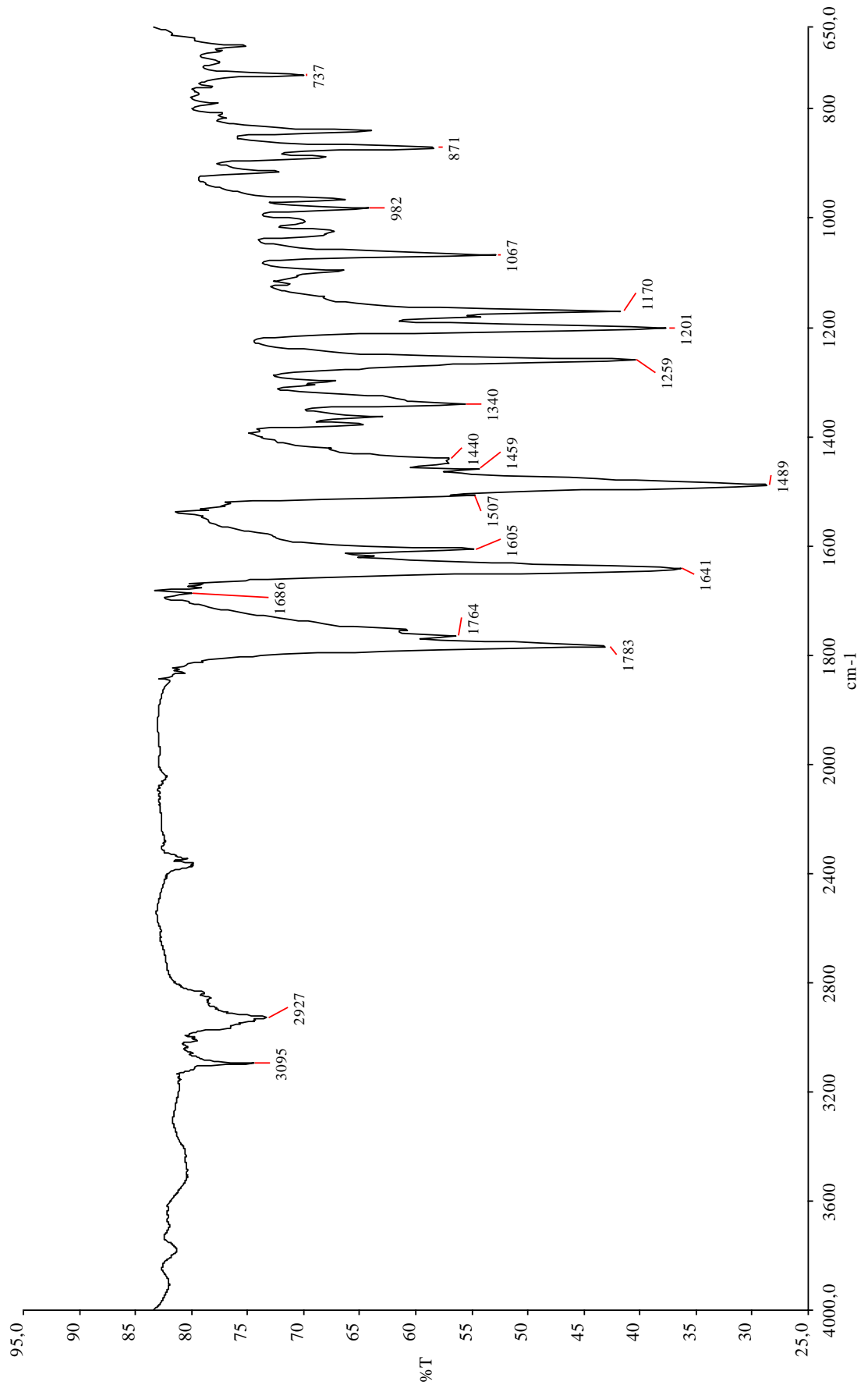


Şekil 3.20 MRT-V türevinin yapısı

Bu türevin önemli karakteristik pikleri Tablo 3.11' de verilmiştir. Şekil 3.21' de KBr pelletinde çekilen FT-IR spektrumu görülmektedir. Karakteristik bazı dalga sayıları 3095 cm^{-1} 'de aromatik, 2927 cm^{-1} 'de alifatik alkil grubuna ait karbon-hidrojen gerilmesi, 1783 cm^{-1} 'de karbonil grubu gerilmesine ait, 1641 cm^{-1} 'de karbon çift bağ karbon grubu gerilmesine ve 1489 cm^{-1} 'de tiyofen halkasına ait halka titreşim dalga sayıları gözlenmiştir.

Tablo 3.11 MRT-V türevinin karakteristik IR değerleri

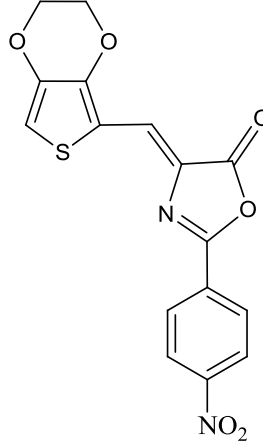
$\bar{\nu}_{\text{C-H}}$ ger. (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{\text{-C-H}}$ ger. (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{\text{-C=O}}$ ger. (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{\text{-C=CH}}$ ger. (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{\text{-C-O}}$ ger. (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{\text{=C-O}}$ ger. (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{\text{tiyofen}}$ halka tit. (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{\text{=C-H}}$ eğil.(d.d.) (cm^{-1})
3095	2927	1783	1641	1067	1201	1489	< 900



Şekil 3.21 MRT-V türevinin FT - IR spektrumu

3.2.6 4-((2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)metilen)-2-(4-nitrofenil)oksazol-5(4H)-on' un (MRT-VI) Yapısal Analizi

Sentezlenen azlakton türevinin yapısı Şekil 3.22' de gösterilmiştir.

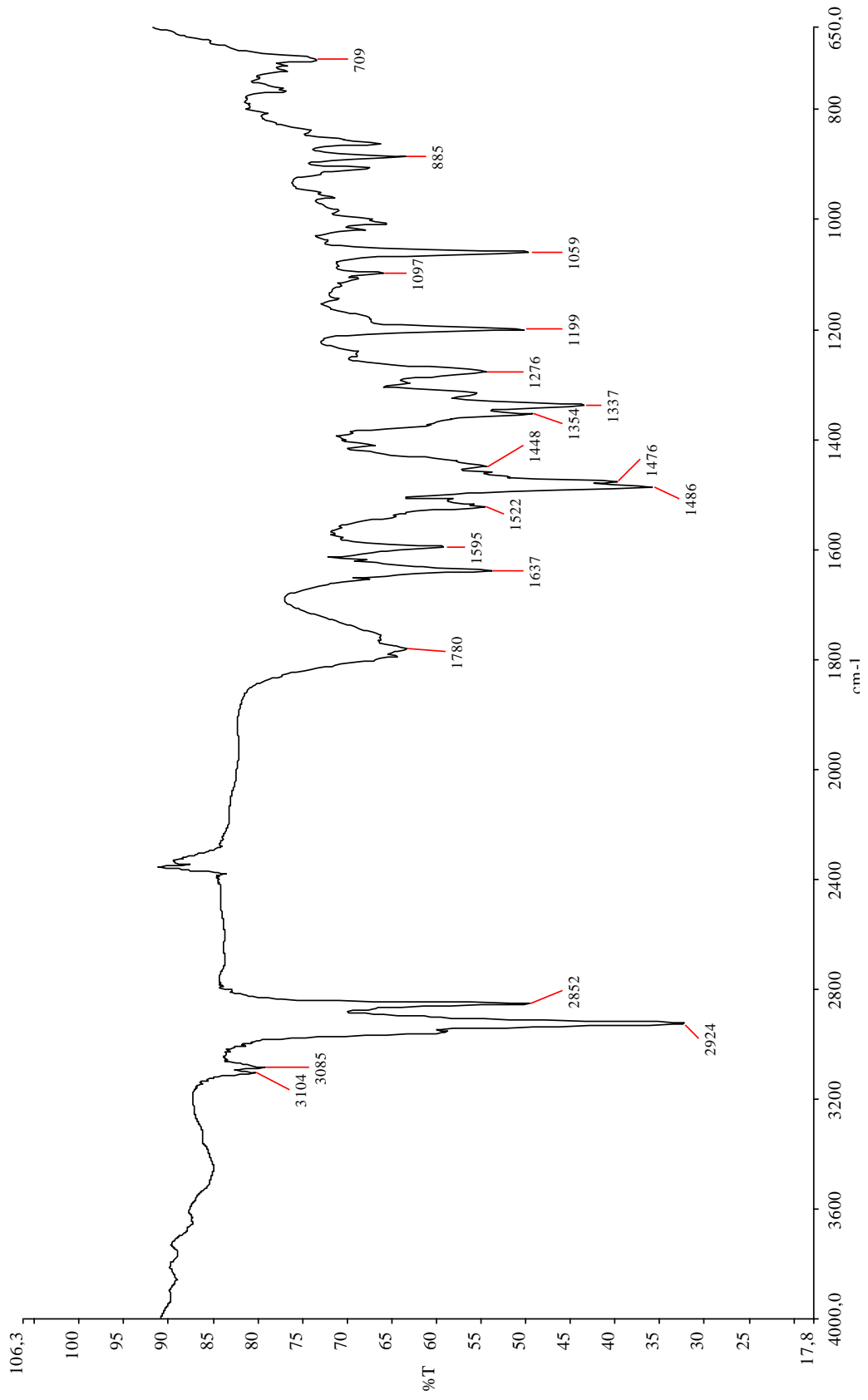


Şekil 3.22 MRT-VI türevinin yapısı

Bu türevin önemli karakteristik pikleri Tablo 3.12' de verilmiştir. Şekil 3.23' de KBr pelletinde çekilen FT-IR spektrumu görülmektedir. Karakteristik bazı dalga sayıları 3000-3100 cm^{-1} 'de aromatik, 2924, 2852 cm^{-1} 'de alifatik alkil grubuna ait karbon-hidrojen gerilmesi, 1780 cm^{-1} 'de karbonil grubu gerilmesine ait, 1637 cm^{-1} 'de karbon çift bağ karbon grubu gerilmesine, 1476, 1337 cm^{-1} ' de nitro grubu gerilmesine ait ve 1486 cm^{-1} 'de tiyofen halkasına ait halka titreşim dalga sayıları gözlenmiştir.

Tablo 3.12 MRT-VI türevinin karakteristik IR değerleri

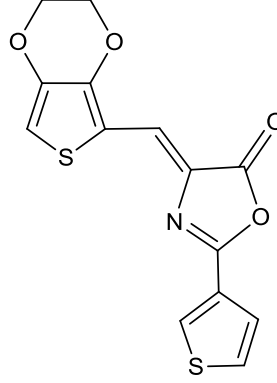
$\bar{\nu}_{\text{C-H}}$ ger. (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{\text{C-H}}$ ger. (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{\text{C=O}}$ ger. (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{\text{C=CH}}$ ger. (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{\text{NO}_2}$ ger. (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{\text{C-O}}$ ger. (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{\text{C-O}}$ ger. (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{\text{tiyofen}}$ halka tit. (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{\text{C-H}}$ eğil.(d.d.) (cm^{-1})
3000-3100	2924, 2852	1780	1637	1476, 1337	1059	1199	1486	< 900



Şekil 3.23 MRT-VI türevinin FT - IR spektrumu

3.2.7 4-((2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)metilen)-2-(tiyofen-3-il)oksazol-5(4H)-on' un (MRT-VII) Yapısal Analizi

Sentezlenen azlakton türevinin yapısı Şekil 3.24' de gösterilmiştir.

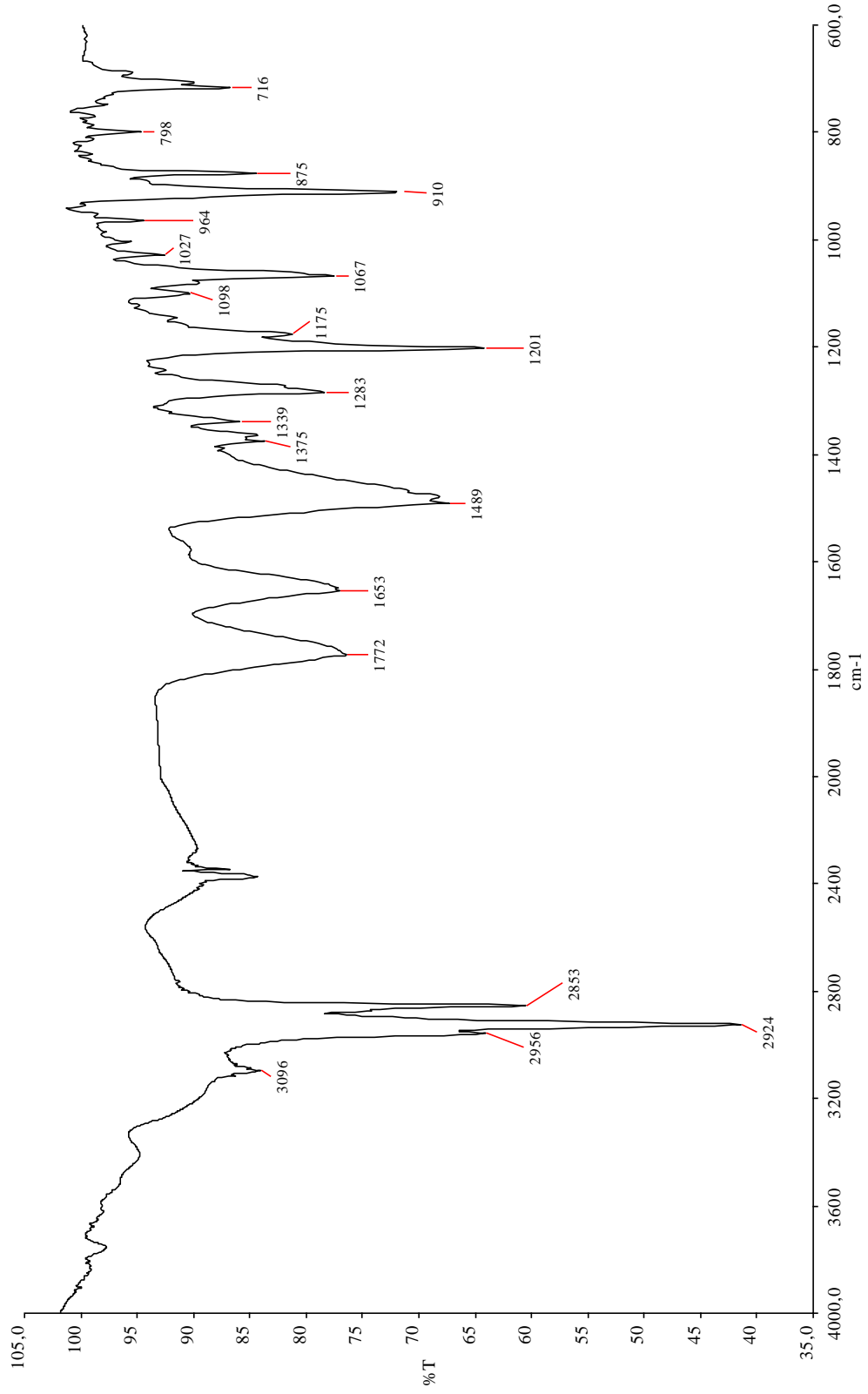


Şekil 3.24 MRT-VII türevinin yapısı

Bu türevin önemli karakteristik pikleri Tablo 3.13' de verilmiştir. Şekil 3.25' de KBr pelletinde çekilen FT-IR spektrumu görülmektedir. Karakteristik bazı dalga sayıları 3000-3100 cm^{-1} 'de aromatik, 2956, 2924, 2853 cm^{-1} 'de alifatik alkil grubuna ait karbon-hidrojen gerilmesi, 1772 cm^{-1} 'de karbonil grubu gerilmesine ait, 1653 cm^{-1} 'de karbon çift bağ karbon grubu gerilmesine, 1201 cm^{-1} 'de çift bağ karbon tek bağ oksijen grubu gerilmesine ait ve 1489 cm^{-1} 'de tiyofen halkasına ait halka titreşim dalga sayıları gözlenmiştir.

Tablo 3.13 MRT-VII türevinin karakteristik IR değerleri

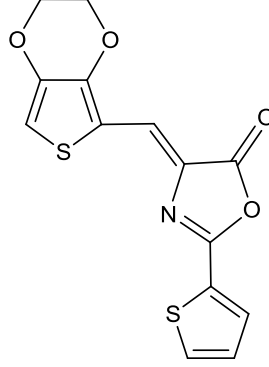
$\bar{\nu}_{\text{=C-H}}$ ger. (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{\text{-C-H}}$ ger. (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{\text{-C=O}}$ ger. (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{\text{-C=CH}}$ ger. (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{\text{=C-O}}$ ger. (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{\text{-C-O}}$ ger. (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{\text{tiyofen}}$ halka tit. (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{\text{=C-H}}$ eğil.(d.d.) (cm^{-1})
3096	2956, 2924, 2853	1772	1653	1201	1067	1489	< 900



Şekil 3.25 MRT-VII türevinin FT - IR spektrumu

3.2.8 4-((2,3-dihidrothiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)metilen)-2-(tiyofen-2-il)oksazol-5(4H)-on' un(MRT-VIII) Yapısal Analizi

Sentezlenen azlakton türevinin yapısı Şekil 3.26' da gösterilmiştir.

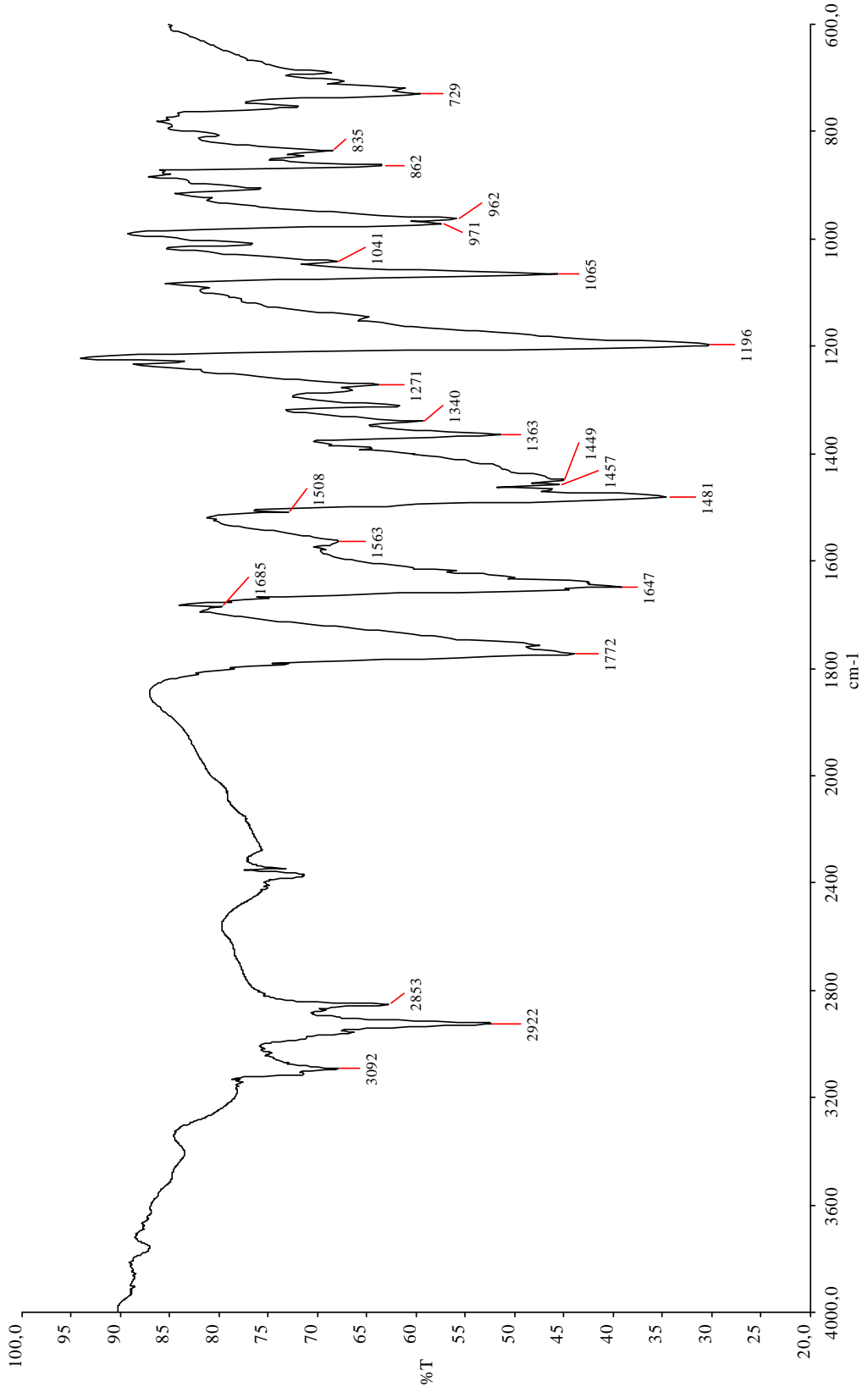


Şekil 3.26 MRT-VIII türevinin yapısı

Bu türevin önemli karakteristik pikleri Tablo 3.14' de verilmiştir. Şekil 3.27' da KBr pelletinde çekilen FT-IR spektrumu görülmektedir. Karakteristik bazı dalga sayıları 3092 cm^{-1} 'de aromatik, $2922, 2853\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik alkil grubuna ait karbon-hidrojen gerilmesi, 1772 cm^{-1} 'de karbonil grubu gerilmesine ait, 1647 cm^{-1} 'de karbon çift bağ karbon grubu gerilmesine, 1196 cm^{-1} ' de çift bağ karbon tek bağ oksijen grubu gerilmesine ait ve 1481 cm^{-1} 'de tiyofen halkasına ait halka titreşim dalga sayıları gözlenmiştir.

Tablo 3.14 MRT-VIII türevinin karakteristik IR değerleri

$\bar{\nu}_{\text{C-H}}$ ger. (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{\text{-C-H}}$ ger. (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{\text{-C=O}}$ ger. (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{\text{-C=CH}}$ ger. (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{\text{=C-O}}$ ger. (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{\text{-C-O}}$ ger. (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{\text{tiyofen}}$ halka tit. (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{\text{=C-H}}$ eğil.(d.d.) (cm^{-1})
3092	2922, 2853	1772	1647	1196	1065	1481	< 900



Şekil 3.27 MRT-VIII türevinin FT - IR spektrumu

3.3 Sentezlenen Türevlerin Fiziksel Özellikleri

Tablo 3.15’ de sentezlenen azlakton türevlerinin % verimleri ve erime noktaları verilmiştir.

Tablo 3.15 Sentezlenen oksazol-5-on türevlerinin yüzde verimleri ve erime noktaları

Sentezlenen türevler	% Verim	Erime noktası
MRT-I	54	110
MRT-II	48	--
MRT-III	52	213
MRT-IV	40	173
MRT-V	63	262
MRT-VI	56	137
MRT-VII	49	222
MRT-VIII	67	269

3.4 Oksazol-5on Türevlerinin Spektroskopik Çalışmaları

3.4.1 MRT-I - MRT-VIII Türevlerinin UV-vis Absorpsiyon, Emisyon ve Eksitasyon Çalışmaları

Sentezlenen azlakton türevlerinin spektroskopik çalışmaları asetonitril (ACN) ve diklorometan (DCM), olmak üzere iki farklı spektroskopik çözücünde, 10^{-5} M derişimde yapılmıştır.

Sentezlenen azlakton türevlerinin fotofiziksel ve fotokimyasal parametreleri UV-Vis absorpsiyon spektrofotometresi ve spektroflorimetresi kullanılarak saptanmıştır. Tablo 5.15’ de ve Tablo 3.16’ da azlakton türevlerinin farklı polaritelere sahip çözücülerdeki maksimum absorpsiyon dalga boyu ($\lambda_{\max}^{\text{abs}}$, nm), maksimum emisyon dalga boyu ($\lambda_{\max}^{\text{f}}$, nm) ve maksimum eksitasyon dalga boyu ($\lambda_{\max}^{\text{eks}}$, nm), Stokes’

kaymaları ($\Delta\lambda$, nm) verileri kaydedilmiş, analiz duyarlılığını temsil eden molar absorptivite katsayıları (ϵ), L/mol.cm cinsinden, Lambert Beer yasasından yararlanılarak hesaplanmıştır. Singlet enerjileri (E_s), kcal/mol cinsinden Planck sabiti kullanılarak hesaplanmış ve tabloda verilmiştir.

Tablo 3.16 Sentezlenen türevlerin DCM çözücüsündeki absorpsiyon ($\lambda_{\max}^{\text{abs}}$, nm), emisyon ($\lambda_{\max}^{\text{f}}$, nm) ve eksitasyon ($\lambda_{\max}^{\text{ex}}$, nm) verileri, Stokes' kaymaları ($\Delta\lambda$, nm), molar absorptivite katsayısı (L mol⁻¹ cm⁻¹) ve singlet enerjileri E_s (kcal/mol)

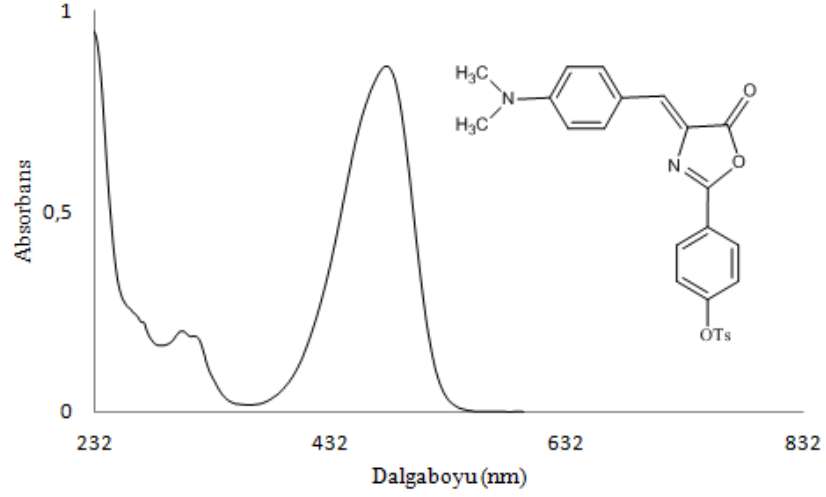
		ACN içersinde					
	C (M)	$\lambda_{\max}^{\text{abs.}}$ (nm)	$\lambda_{\max}^{\text{f}}$ (nm)	$\lambda_{\max}^{\text{ex}}$ (nm)	$\Delta\lambda$ (nm)	ϵ L mol ⁻¹ cm ⁻¹	E_s kcalmol ⁻¹
MRT-I	10 ⁻⁵	468	545	465	77	24325	52,3
MRT-II		478	548	475	70	31111	52,1
MRT-III		377	486	375	109	24324	58,7
MRT-IV		386	452	386	66	8842	63,1
MRT-V		415	475	412	60	37500	60,1
MRT-VI		438	612	438	174	6909	46,6
MRT-VII		413	475	415	52	14375	60,1
MRT-VIII		418	480	418	62	30218	59,4

Tablo 3.17 Sentezlenen türevlerin ACN çözücüsündeki absorpsiyon ($\lambda_{\max}^{\text{abs}}$, nm), emisyon ($\lambda_{\max}^{\text{f}}$, nm) ve eksitasyon ($\lambda_{\max}^{\text{ex}}$, nm) verileri, Stokes' kaymaları ($\Delta\lambda$, nm), molar absorptivite katsayısı (L mol⁻¹ cm⁻¹) ve singlet enerjileri E_s (kcal/mol)

		DCM içersinde					
	C (M)	$\lambda_{\max}^{\text{abs}}$ (nm)	$\lambda_{\max}^{\text{f}}$ (nm)	$\lambda_{\max}^{\text{ex}}$ (nm)	$\Delta\lambda$ (nm)	ϵ L mol ⁻¹ cm ⁻¹	E_s kcalmol ⁻¹
MRT-I	10 ⁻⁵	478	532	480	54	17460	53,6
MRT-II		480	531	480	51	65454	53,7
MRT-III		380	485	380	105	24900	58,8
MRT-IV		390	458	390	68	8238	62,3
MRT-V		413	480	413	67	32416	59,4
MRT-VI		437	578	439	141	22941	49,4
MRT-VII		411	640	410	234	36468	45,3
MRT-VIII		418	483	420	65	28371	59,1

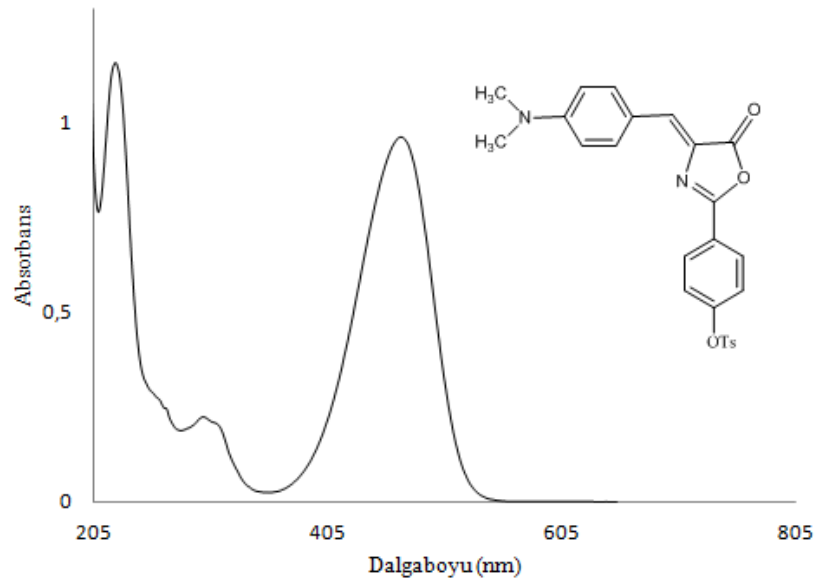
3.4.1.1 MRT-I Türevinin Spektroskopik Çalışmaları

Şekil 3.27’ de verilen MRT-I türevinin DCM çözücüsünde alınan absorpsiyon spektrumunun maksimum absorpsiyon dalga boyu 478 nm’de gözlenmiştir.



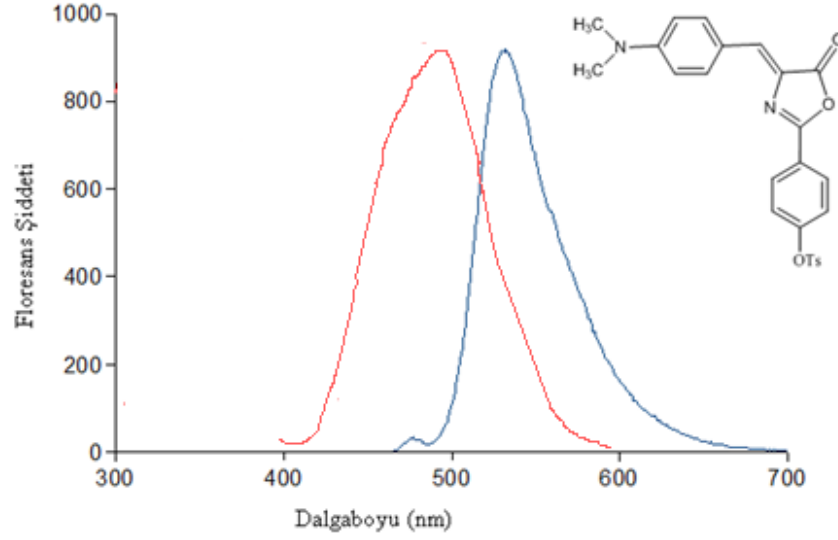
Şekil 3.27 MRT-I türevinin DCM çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu

Şekil 3.28’ de verilen MRT-I türevinin ACN çözücüsünde alınan absorpsiyon spektrumunun maksimum absorpsiyon dalga boyu 468 nm’de gözlenmiştir.



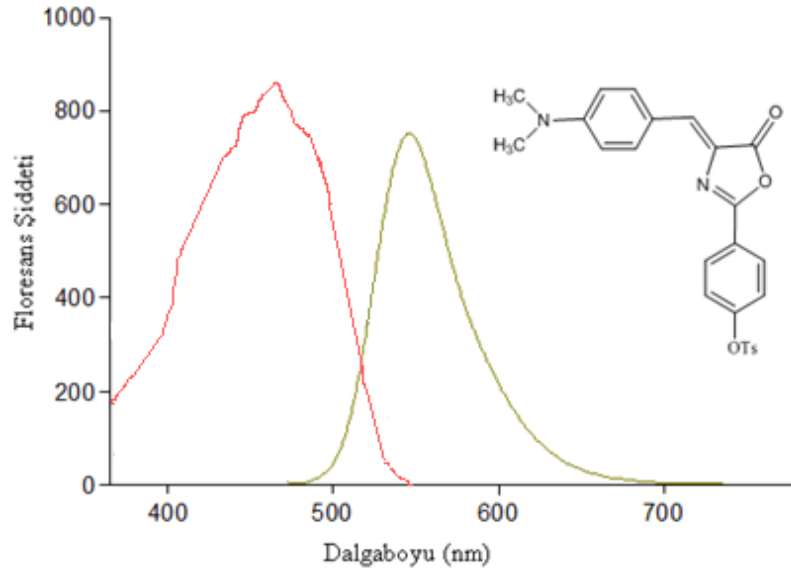
Şekil 3.28 MRT-I türevinin ACN çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu

Şekil 3.29’da verilen MRT-I türevinin DMC çözücüsünde, maksimum emisyon dalga boyu 532 nm’de, eksitasyon dalga boyu ise 480 nm’de gözlenmiştir.



Şekil 3.29 MRT-I türevinin DCM çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu

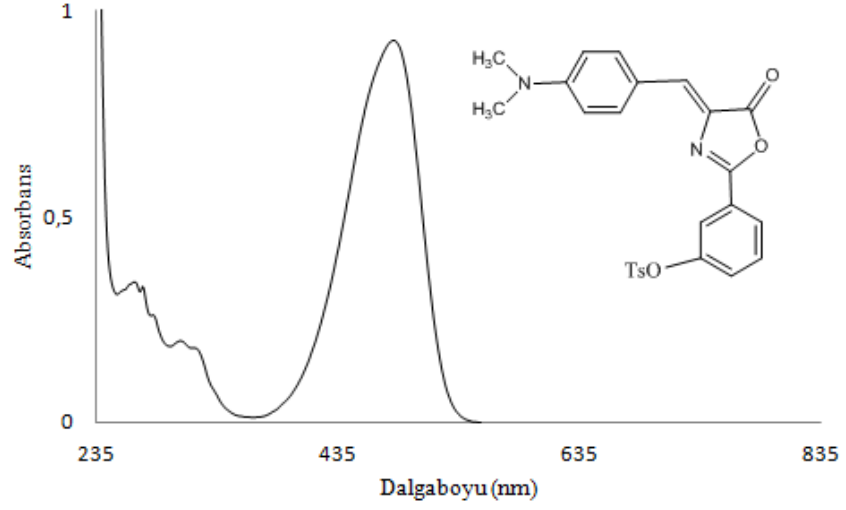
Şekil 3.30’da verilen MRT-I türevinin ACN çözücüsünde, maksimum emisyon dalga boyu 545 nm’de, eksitasyon dalga boyu ise 465 nm’de gözlenmiştir.



Şekil 3.30 MRT-I türevinin ACN çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu

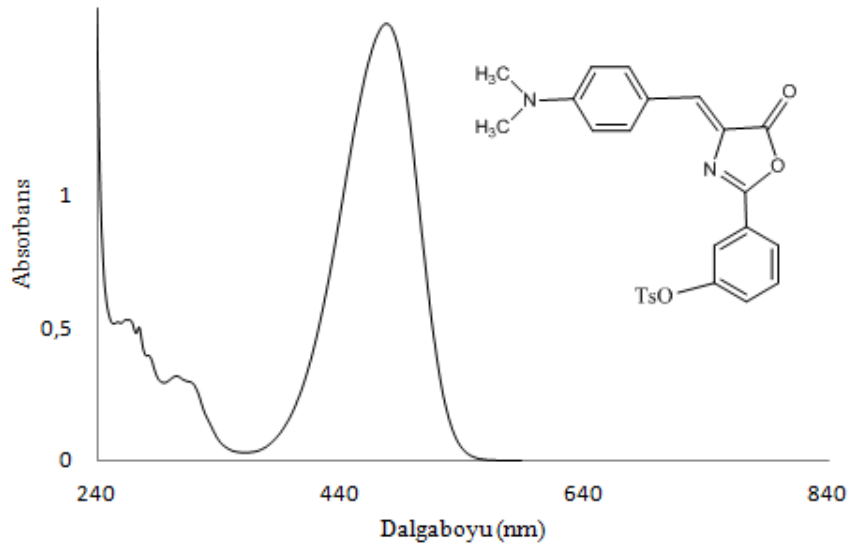
3.4.1.2 MRT-II Türevinin Spektroskopik Çalışmaları

Şekil 3.31’ de verilen MRT-II türevinin DCM çözücüsünde alınan absorpsiyon spektrumunun maksimum absorpsiyon dalga boyu 480 nm’de gözlenmiştir.



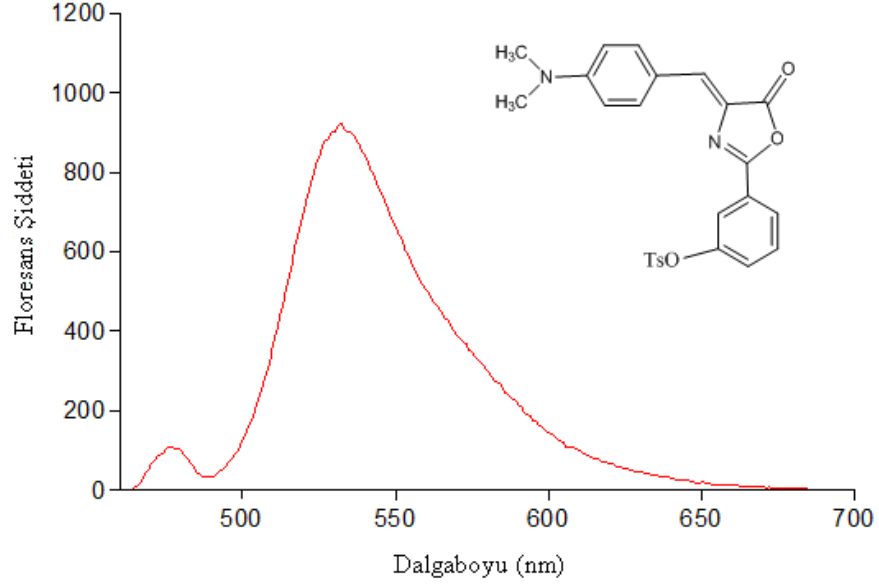
Şekil 3.31 MRT-II türevinin DCM çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu

Şekil 3.32’ de verilen MRT-II türevinin ACN çözücüsünde alınan absorpsiyon spektrumunun maksimum absorpsiyon dalga boyu 478 nm’de gözlenmiştir.



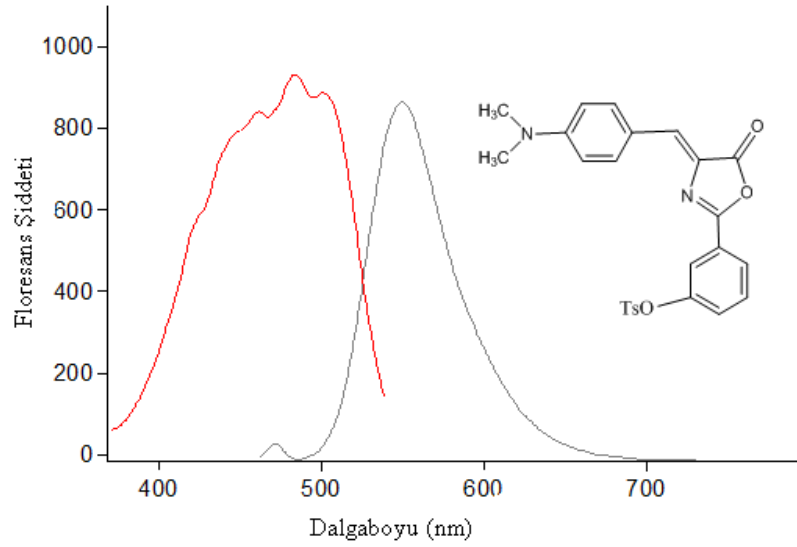
Şekil 3.32 MRT-II türevinin ACN çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu

Şekil 3.33’da verilen MRT-II türevinin DCM çözücüsünde, maksimum emisyon dalga boyu 531 nm’de gözlenmiştir.



Şekil 3.33 MRT-II türevinin DCM çözücüsündeki emisyon spektrumu

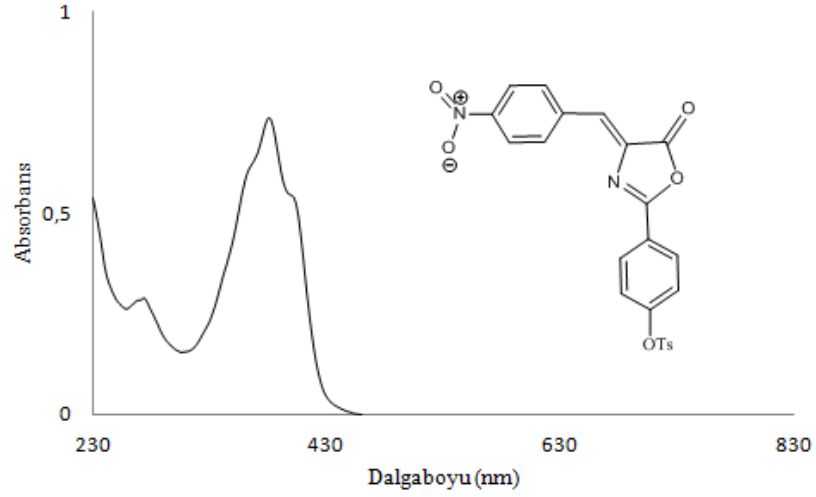
Şekil 3.34’da verilen MRT-II türevinin ACN çözücüsünde, maksimum emisyon dalga boyu 548 nm’de, eksitasyon dalga boyu ise 475 nm’de gözlenmiştir.



Şekil 3.34 MRT-II türevinin ACN çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu

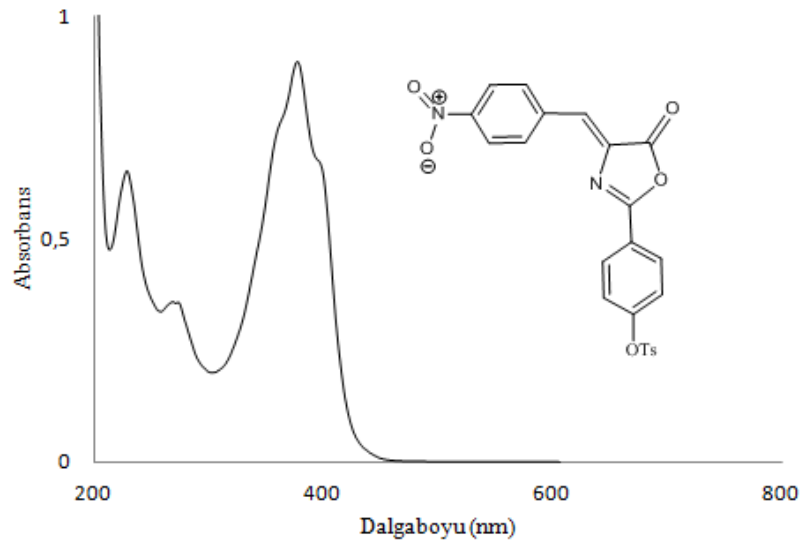
3.4.1.3 MRT-III Türevinin Spektroskopik Çalışmaları

Şekil 3.35’ de verilen MRT-III türevinin DCM çözücüsünde alınan absorpsiyon spektrumunun maksimum absorpsiyon dalga boyu 380 nm’de gözlenmiştir.



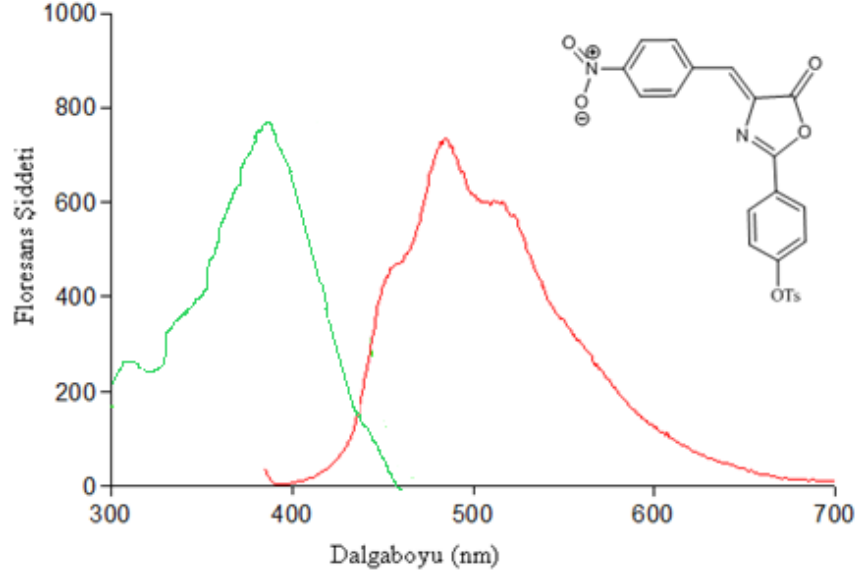
Şekil 3.35 MRT-III türevinin DCM çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu

Şekil 3.36’ de verilen MRT-III türevinin ACN çözücüsünde alınan absorpsiyon spektrumunun maksimum absorpsiyon dalga boyu 377 nm’de gözlenmiştir.



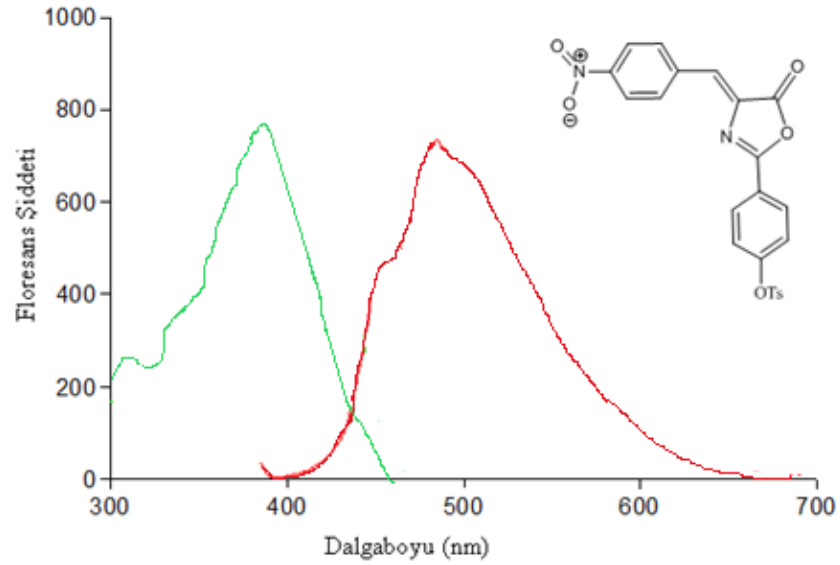
Şekil 3.36 MRT-III türevinin ACN çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu

Şekil 3.37’de verilen MRT-III türevinin DCM çözücüsünde, maksimum emisyon dalga boyu 485 nm’de, eksitasyon dalga boyu ise 380 nm’de gözlenmiştir.



Şekil 3.37 MRT-III türevinin DCM çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu

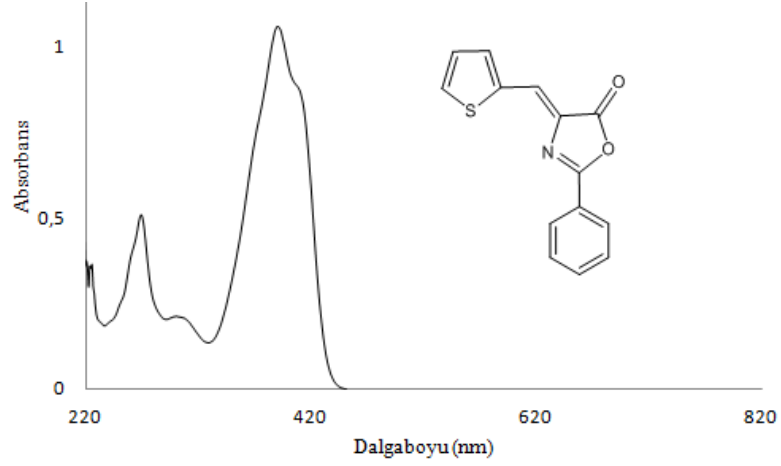
Şekil 3.38’de verilen MRT-III türevinin ACN çözücüsünde, maksimum emisyon dalga boyu 486 nm’de, eksitasyon dalga boyu ise 375 nm’de gözlenmiştir.



Şekil 3.38 MRT-III türevinin ACN çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu

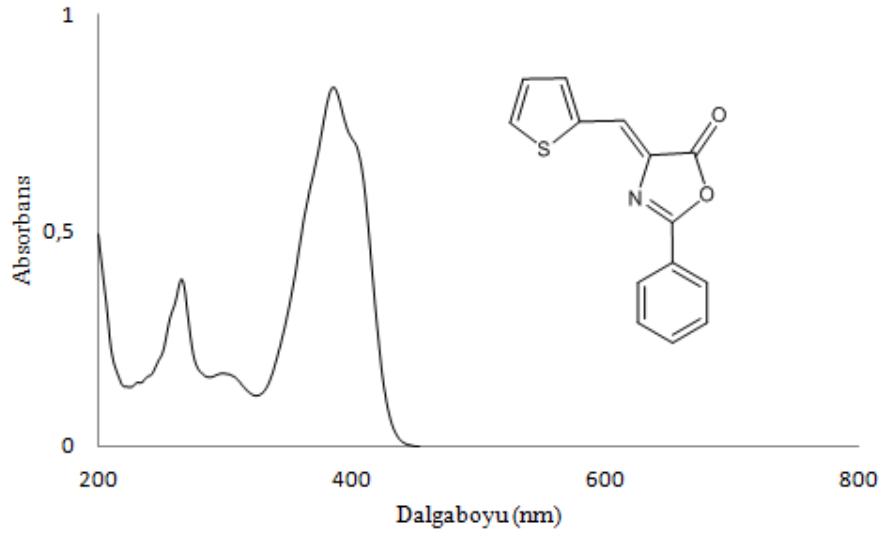
3.4.1.4 MRT-IV Türevinin Spektroskopik Çalışmaları

Şekil 3.39’ de verilen MRT-IV türevinin DCM çözücüsünde alınan absorpsiyon spektrumunun maksimum absorpsiyon dalga boyu 390 nm’de gözlenmiştir.



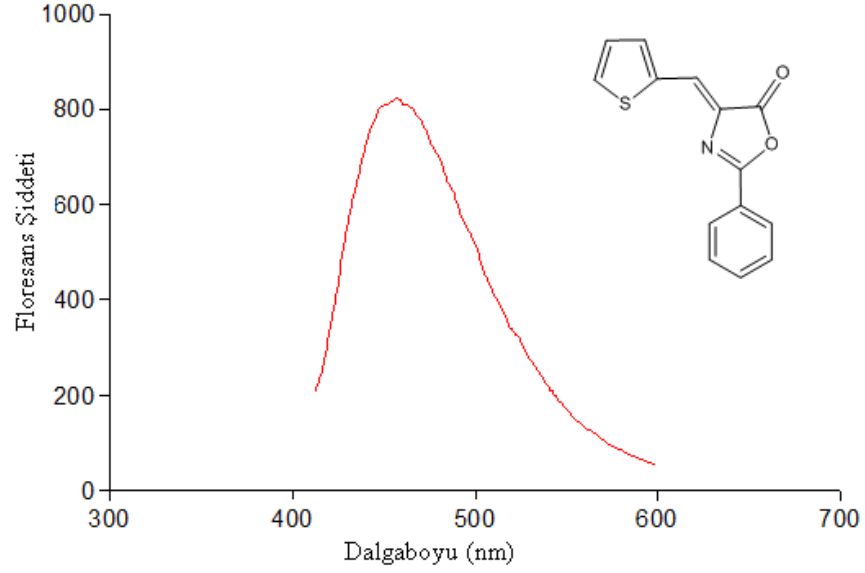
Şekil 3.39 MRT-IV türevinin DCM çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu

Şekil 3.40’ de verilen MRT-IV türevinin ACN çözücüsünde alınan absorpsiyon spektrumunun maksimum absorpsiyon dalga boyu 386 nm’de gözlenmiştir.



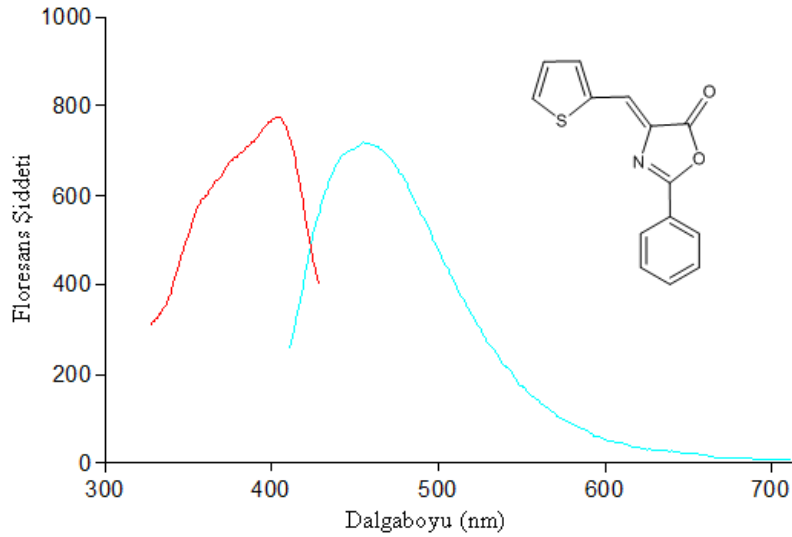
Şekil 3.40 MRT-IV türevinin ACN çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu

Şekil 3.41’da verilen MRT-IV türevinin DCM çözücüsünde, maksimum emisyon dalga boyu 458 nm’de gözlenmiştir.



Şekil 3.41 MRT-IV türevinin DCM çözücüsündeki emisyon spektrumu

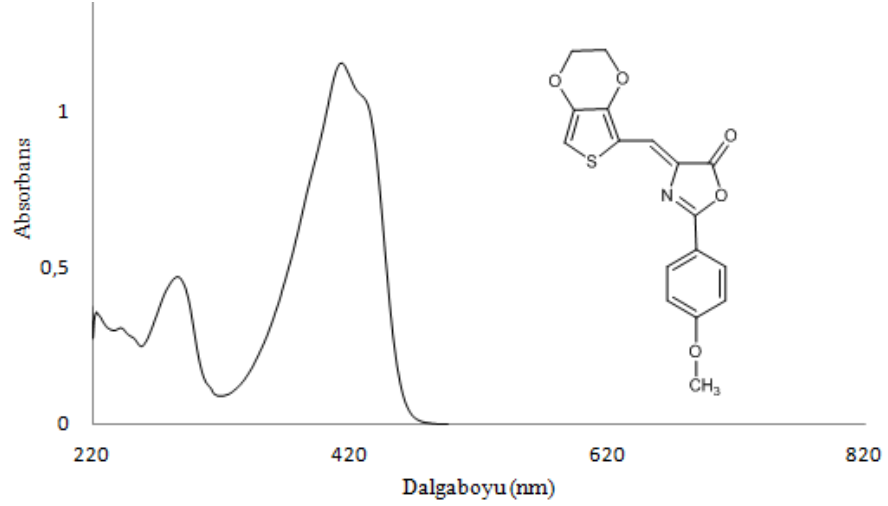
Şekil 3.42’da verilen MRT-IV türevinin ACN çözücüsünde, maksimum emisyon dalga boyu 452 nm’de, eksitasyon dalga boyu ise 386 nm’de gözlenmiştir.



Şekil 3.42 MRT-IV türevinin ACN çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon grafiği

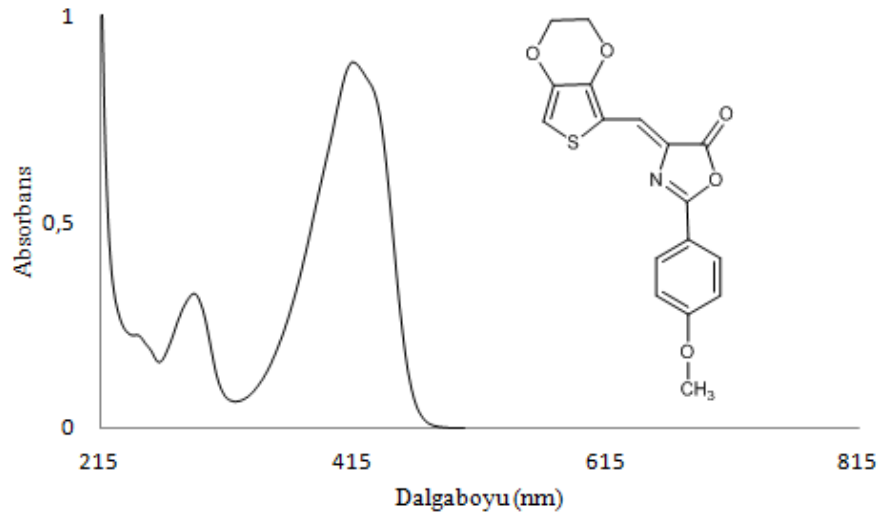
3.4.1.5 MRT-V Türevinin Spektroskopik Çalışmaları

Şekil 3.43' de verilen MRT-V türevinin DCM çözücüsünde alınan absorpsiyon spektrumunun maksimum absorpsiyon dalga boyu 413 nm'de gözlenmiştir.



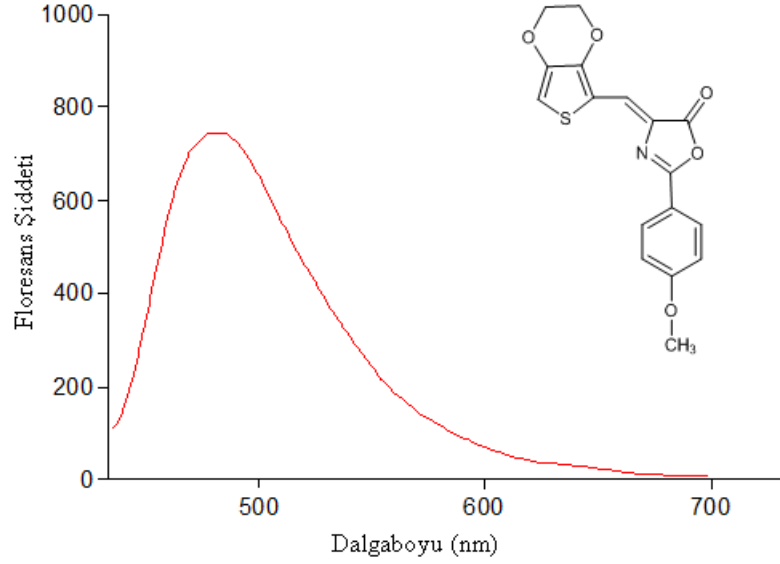
Şekil 3.43 MRT-V türevinin DCM çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu

Şekil 3.44' de verilen MRT-V türevinin ACN çözücüsünde alınan absorpsiyon spektrumunun maksimum absorpsiyon dalga boyu 415 nm'de gözlenmiştir.



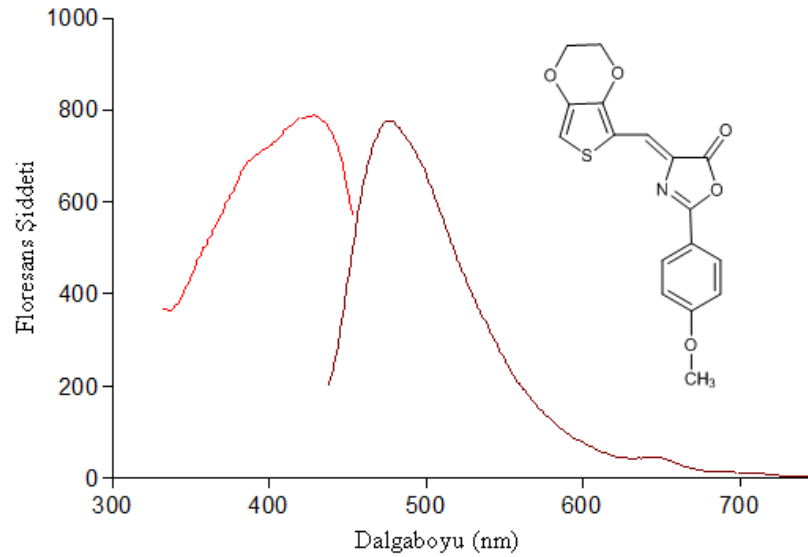
Şekil 3.44 MRT-V türevinin ACN çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu

Şekil 3.45’da verilen MRT-V türevinin DCM çözücüsünde, maksimum emisyon dalga boyu 480 nm’de gözlenmiştir.



Şekil 3.45 MRT-V türevinin DCM çözücüsündeki emisyon spektrumu

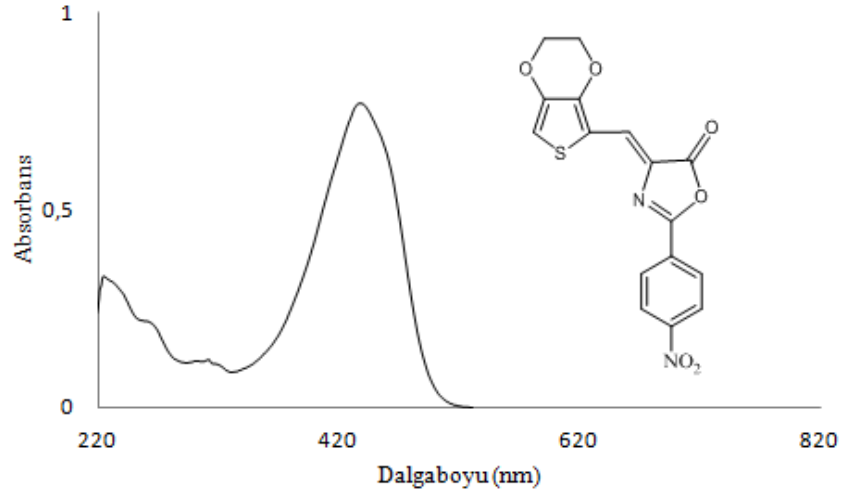
Şekil 3.46’da verilen MRT-V türevinin ACN çözücüsünde, maksimum emisyon dalga boyu 475 nm’de, eksitasyon dalga boyu ise 412 nm’de gözlenmiştir.



Şekil 3.46 MRT-V türevinin ACN çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu

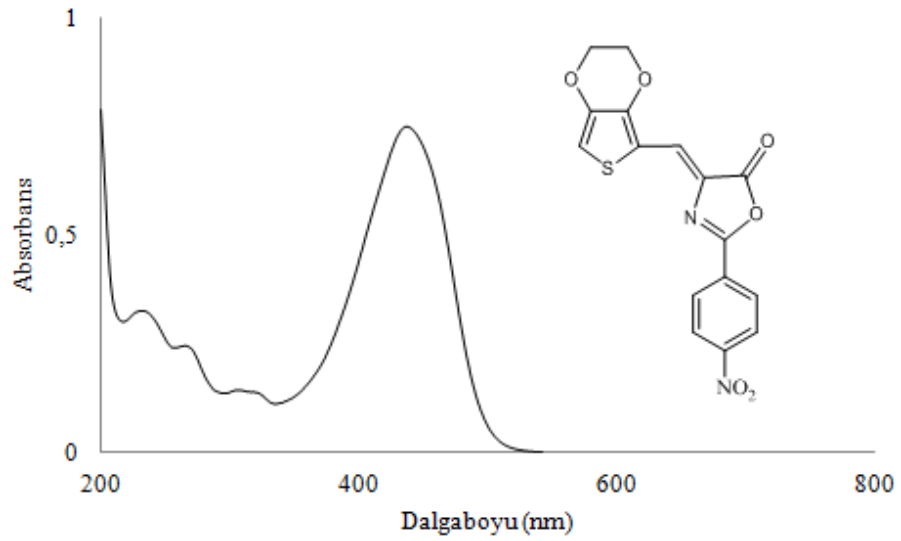
3.4.1.6 MRT-VI Türevinin Spektroskopik Çalışmaları

Şekil 3.47’ de verilen MRT-VI türevinin DCM çözücüsünde alınan absorpsiyon spektrumunun maksimum absorpsiyon dalga boyu 437 nm’de gözlenmiştir.



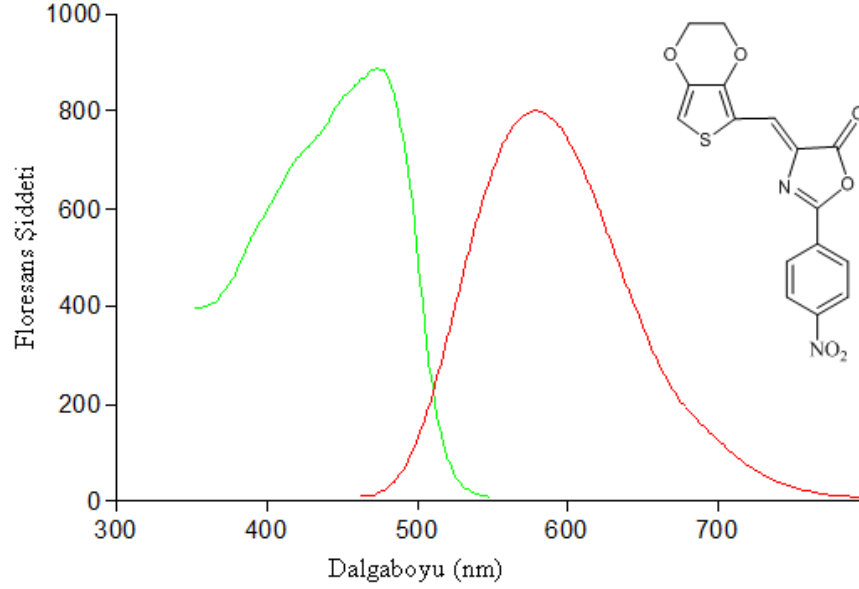
Şekil 3.47 MRT-VI türevinin DCM çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu

Şekil 3.48’ de verilen MRT-VI türevinin ACN çözücüsünde alınan absorpsiyon spektrumunun maksimum absorpsiyon dalga boyu 438 nm’de gözlenmiştir.



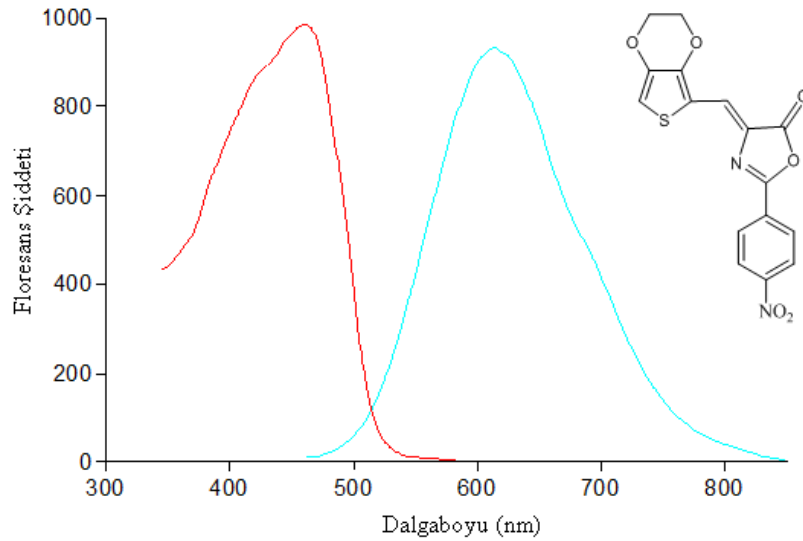
Şekil 3.48 MRT-VI türevinin ACN çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu

Şekil 3.49’da verilen MRT-VI türevinin DCM çözücüsünde, maksimum emisyon dalga boyu 578 nm’de, eksitasyon dalga boyu ise 439 nm’de gözlenmiştir.



Şekil 3.49 MRT-VI türevinin DCM çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu

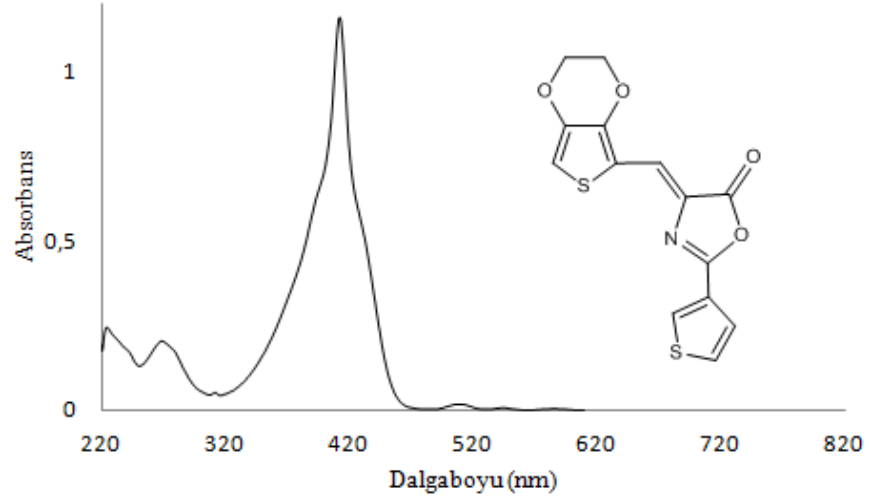
Şekil 3.50’da verilen MRT-VI türevinin ACN çözücüsünde, maksimum emisyon dalga boyu 612 nm’de, eksitasyon dalga boyu ise 438 nm’de gözlenmiştir.



Şekil 3.50 MRT-VI türevinin ACN çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu

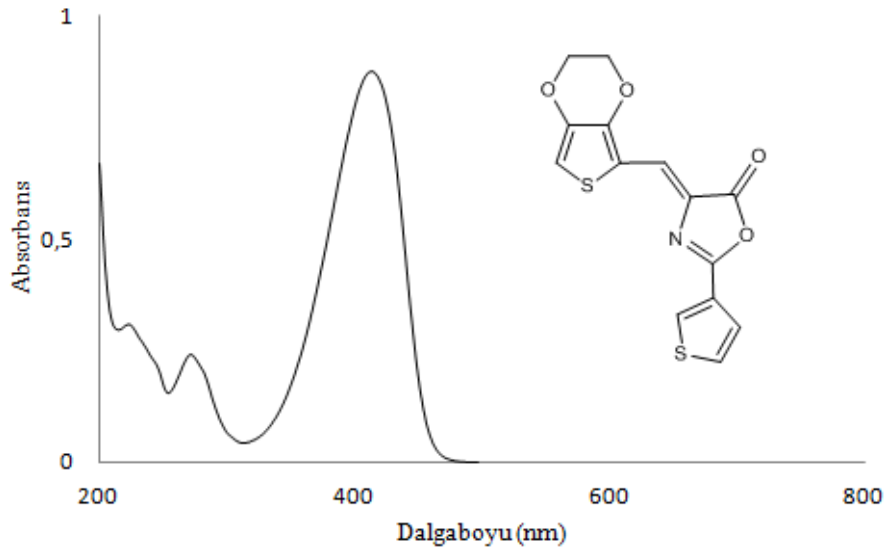
3.4.1.7 MRT-VII Türevinin Spektroskopik Çalışmaları

Şekil 3.51’ de verilen MRT-VII türevinin DCM çözücüsünde alınan absorpsiyon spektrumunun maksimum absorpsiyon dalga boyu 411 nm’de gözlenmiştir.



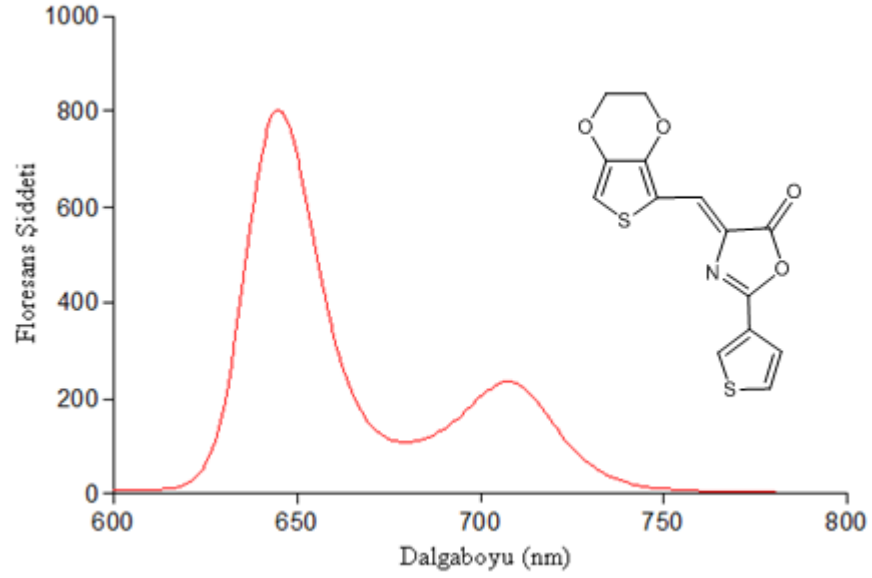
Şekil 3.51 MRT-VII türevinin DCM çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu

Şekil 3.52’ de verilen MRT-VII türevinin ACN çözücüsünde alınan absorpsiyon spektrumunun maksimum absorpsiyon dalga boyu 413 nm’de gözlenmiştir.



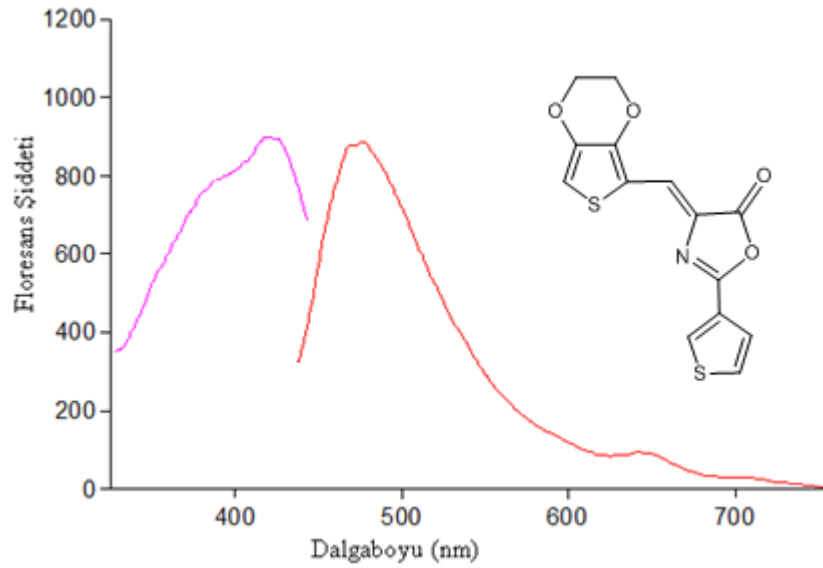
Şekil 3.52 MRT-VII türevinin ACN çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu

Şekil 3.53’da verilen MRT-VII türevinin DCM çözücüsünde, maksimum emisyon dalga boyu 640 nm’de gözlenmiştir.



Şekil 3.53 MRT-VII türevinin DCM çözücüsündeki emisyon spektrumu

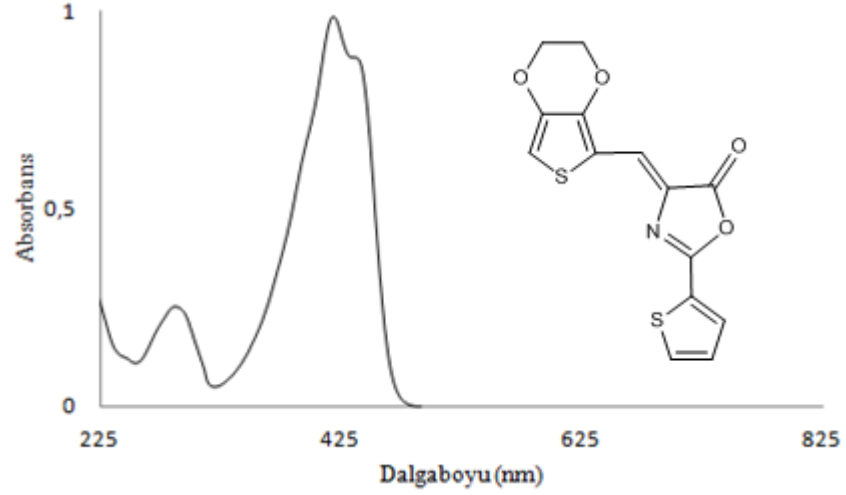
Şekil 3.54’da verilen MRT-VII türevinin ACN çözücüsünde, maksimum emisyon dalga boyu 575 nm’de, eksitasyon dalga boyu ise 415 nm’de gözlenmiştir.



Şekil 3.54 MRT-VII türevinin ACN çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu

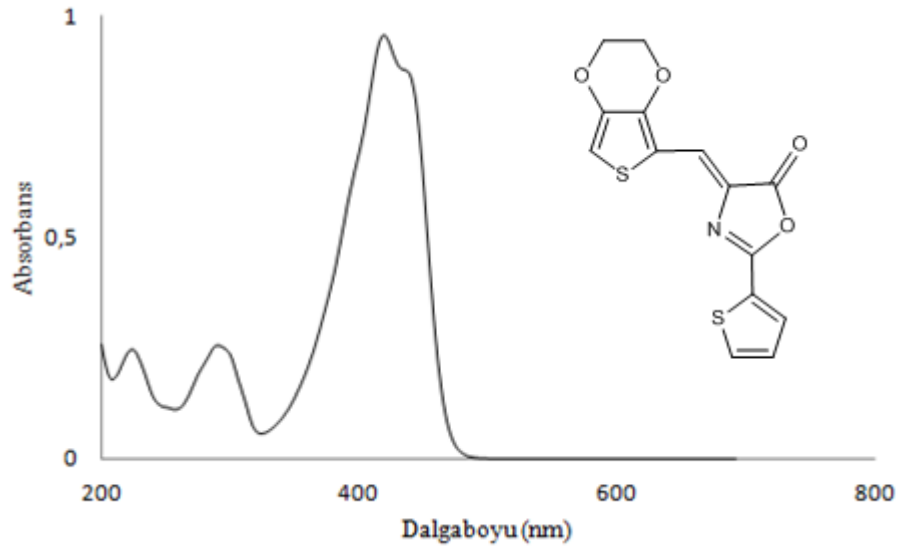
3.4.1.8 MRT-VIII Türevinin Spektrokopik Çalışmaları

Şekil 3.55’ de verilen MRT-VIII türevinin DCM çözücüsünde alınan absorpsiyon spektrumunun maksimum absorpsiyon dalga boyu 418 nm’de gözlenmiştir.



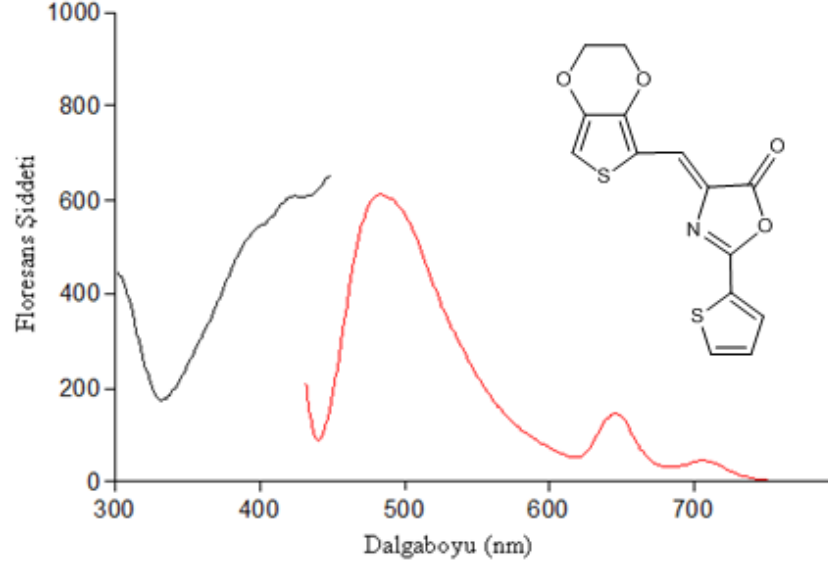
Şekil 3.55 MRT-VIII türevinin DCM çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu

Şekil 3.56’ de verilen MRT-VIII türevinin ACN çözücüsünde alınan absorpsiyon spektrumunun maksimum absorpsiyon dalga boyu 418 nm’de gözlenmiştir.



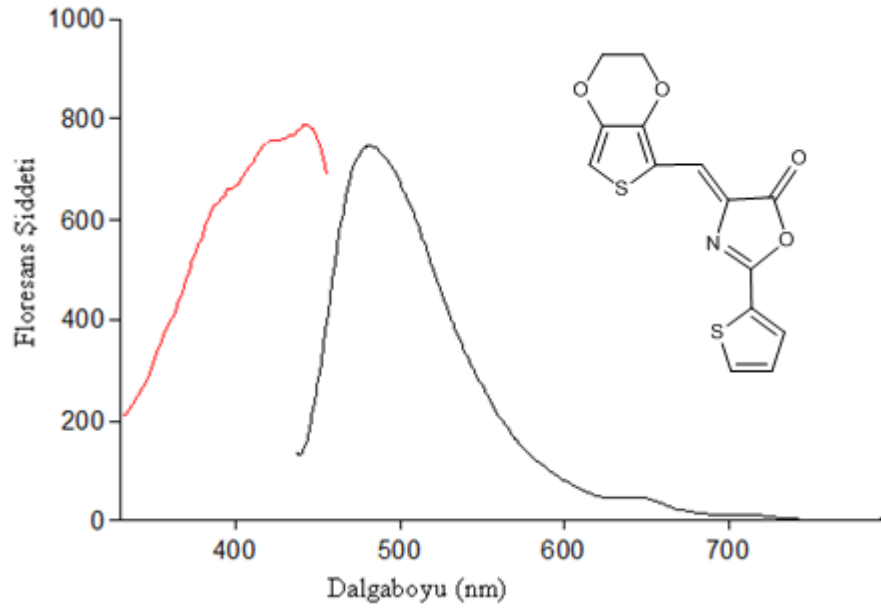
Şekil 3.56 MRT-VIII türevinin ACN çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu

Şekil 3.57’de verilen MRT-VIII türevinin DCM çözücüsünde, maksimum emisyon dalga boyu 483 nm’de, eksitasyon dalga boyu ise 420 nm’de gözlenmiştir.



Şekil 3.57 MRT-VIII türevinin DCM çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrum

Şekil 3.58’ de verilen MRT-VIII türevinin ACN çözücüsünde, maksimum emisyon dalga boyu 480 nm’de, eksitasyon dalga boyu ise 418 nm’de gözlenmiştir.



Şekil 3.58 MRT-VIII türevinin ACN çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu

3.5 Tartışma

Bu çalışmada yan grup olarak azlakton (oksazol-5-on) halkasına 2 ve 4 konumlarından bağlı 3,4-etilendioksitiyofenil ve fenil türevleri gibi farklı yan gruplar içeren bazı n-tipi yarı iletken özellikli organik boyar madde sınıfına giren azlakton türevlerinin sentezleri gerçekleştirilmiştir.

Sentezleri gerçekleştirilen tüm türevlerin ayırma ve saflandırma işlemleri, değişik aşamalarda ekstraksiyon ve kolon kromatografisi yöntemleri ile gerçekleştirilmiş, saflıkları ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilmiştir. Tepkimelerin her aşamasında istenilen ürünün elde edilip edilmediği kromatografik saflandırmalardan sonra FT-IR tekniği ile incelenerek fonksiyonel gruplar karakterize edilmiştir. Sentezlenen organik yarı iletken özellikli oksazol-5-on türevlerinin (**MRT-I, MRT-II, MRT-III, MRT-IV, MRT-V, MRT-VI, MRT-VII, MRT-VIII**) diklorometan (DCM) ve asetonitril (ACN) çözücülerinde absorpsiyon, emisyon ve eksitasyon spektrumları alınmış ve fotofiziksel özellikleri ortaya konulmuştur.

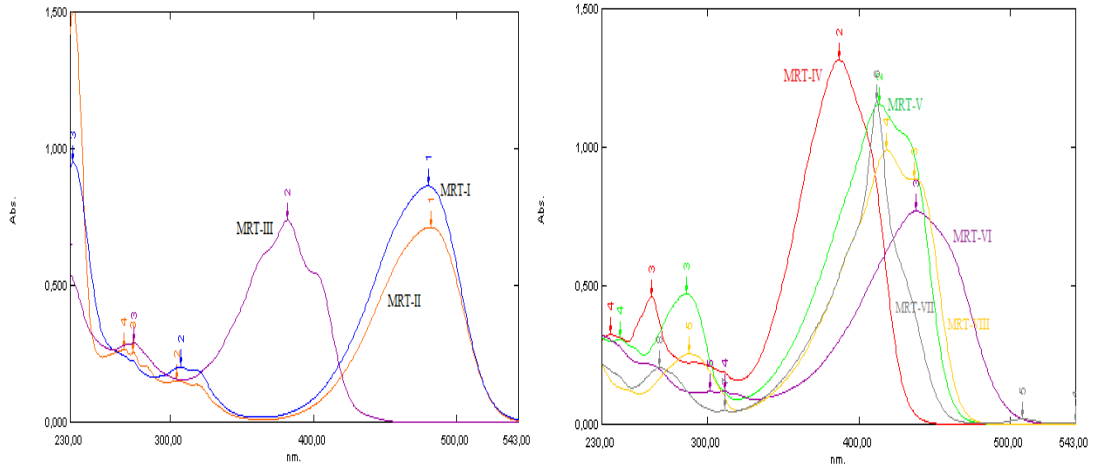
Amaçlanan organik yarı iletken özellikli azlakton (oksazol-5-on) sentezini gerçekleştirmek için başlangıç maddeleri olarak 4-metoksibenzoil glisin, 2-(4-(tosiloksi)benzamido)asetik asit, 2-(4-(tosiloksi)benzamido)asetik asit hippürük asit sentezlenmiştir. Ayrıca tiyofenden başlanarak tiyofen-2-aldehit ve 3,4-etilendioksitiyofen' den başlayarak 3,4-etilendioksitiyofenil-2-karbaldehit sentezlerini gerçekleştirilmiştir. Tüm sentezlenen başlangıç maddelerinin yapıları FT-IR tekniği ile (Tablo 3.1 - Tablo 3.5) kanıtlanmıştır.

Başlangıç aşamalarında kullanılan diğer aldehit gruplarının sentezleri yapılmamış hazır olarak kullanılmıştır. Sentezleri gerçekleştirilip elde edilen başlangıç maddeleri birebir oranda reaksiyona sokularak azlakton (oksazol-5-on) türevleri başarıyla elde edilmiş, yapıları FT-IR (Tablo 3.6 - Tablo 3.13) spektrumları ile karakterize edilmiştir. Ayrıca MRT-IV bileşiğinin ¹H NMR spektrumu alınmış, kimyasal kayma değerleri ve etkileşme sabitleri değerlendirilerek bileşiğin yapısı aydınlatılmıştır.

Sentezlenen sekiz türevin UV-vis absorpsiyon, emisyon ve eksitasyon (Tablo 3.15-Tablo 3.16) spektrumları alınarak fotofiziksel özellikleri ortaya konulmuştur. UV-Vis spektroskopik çalışmaları diklorometan (DCM) ve asetonitril (ACN) çözücüleri seçilerek, iki farklı çözücü içerisinde maksimum absorpsiyon, eksitasyon ve emisyon dalga boyları saptanmış, molar absorpsiyon katsayıları, uyarılmış singlet hal enerji düzeyleri hesaplanmış ve Stokes' kaymaları belirlenmiştir.

Oksazol-5-on türevlerinin DCM içerisindeki absorpsiyon spektrumları (Şekil 3.59) incelendiğinde, MRT-III ve MRT-IV bileşiğinin maksimum absorpsiyon dalga boyları 400nm değerinin altında iken, bu değer MRT-IV türevinde en uzun dalga boyu değerine ulaşmıştır. Bu sonuç, oksazol-5-on halkasının 4-konumundaki aromatik halkaya elektron verici, 2- konumundaki aromatik halkaya ise elektron çekici gruplar bağlandığında uzun dalga boyuna kaydığını ispatlamaktadır. Ters durumda ise dalga boyu görünür bölgenin altına düşmektedir.

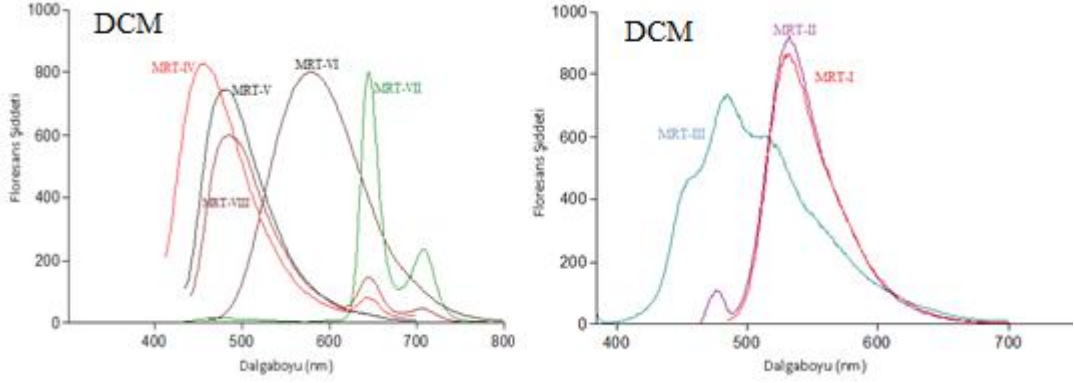
UV-vis spektroskopik incelemeler ACN içerisinde de yapılmış, elde edilen absorpsiyon spektrumlarında da benzer davranışlar gözlenmiştir.



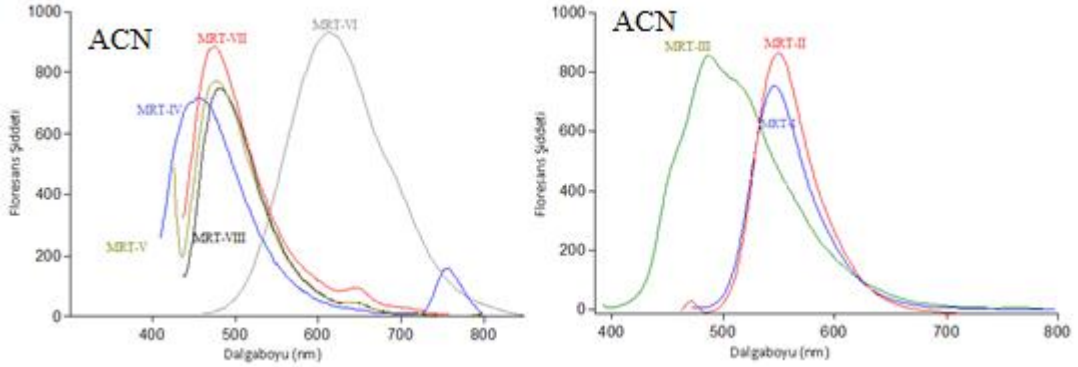
Şekil 3.59 Tüm Türevlerin DCM çözücüsündeki absorpsiyon grafikleri

Emisyon spektrumları (Şekil 3.60), (Şekil 3.61) değerlendirildiğinde ise, absorpsiyon spektrumlarından farklı olarak en uzun maksimum emisyon dalga boyu değeri her iki çözücüde de MRT-VI maddesinde saptanmıştır. EDOT grubu kuvvetli elektron verici, nitro grubu elektron çekici olarak davrandığından bu durum fenil

halkasından farklı olarak tiyofen halkası bağlı olduğu durumda uzun dalga boyuna kaymalar emisyon spektrumunda gözlenmiştir. Bu sonuç, söz konusu türevlerin sensör çalışmalarında kullanımları halinde optik ve kimyasal uyumlu bir materyal olarak davranacaklarını ortaya koymaktadır.



Şekil 3.60 Tüm Türevlerin DCM çözücüsündeki emisyon grafikleri



Şekil 3.61 Tüm Türevlerin ACN çözücüsündeki emisyon grafikleri

Sentezlenen ve 4- konumunda EDOT grubu içeren MRT-VII ve MRT-VIII oksazol-5-on türevleri, elektropolimerizasyon tekniği ile homo ya da kopolimerleri oluşturulabilecek kapasiteye sahip olup, bu türevler kullanarak n-tipi yarıiletken malzeme olarak optik ve optoelektronik uygulamalarda prop geliştirme çalışmaları gerçekleştirilebilecektir.

Sonuç olarak bu çalışmada, ön çalışmaları ile birlikte tiyofen içeren Oksazol-5-on türevlerinin yeni bileşikler olarak sentezlenmesi ve literatüre kazandırılması ile birlikte, bu maddeler malzeme kimyasında pek çok yeni çalışma ve uygulamalarda kullanılabilirlerdir.

KAYNAKLAR

- Aaglawe, M. J., Dhule, S. S., Bahekar, S. S., Wakte, P. S. ve Shinde, D. B. (2003). Synthesis and antibacterial activity of some oxazolone derivatives. *Journal-Korean Chemical Society*, 47(2), 133-136.
- Brutting, W. (2005). *Organic semiconductors*. 22 Mart 2015, <http://www.physik.uni-augsburg.de/organic/Dateien/OrganicSemiconductors.pdf>.
- Baltazzi, E.S. (1955). The chemistry of 5-oxazolones. *Quarterly Reviews*, 9, 150–173.
- Carter, H. E. ve Adams, R. (1946). *Organic reactions (Vol.III)*. New York: John Wiley and Sons, Inc.
- Cater, H. E. ve Stevens, C.M. (1940). Azlactones.I₁. Azlactone formation in glacial and in aqueous acetic acid and preparation of benzoyl-o-aminoocrotonic acid azlactone II, *The Journal of Biological Chemistry*, 133, 117-128.
- Chavez, F., Kennedy, N., Rawalpally, T., Williamson, R. T. ve Cleary, T. (2010). Substituents effect on the erlenmeyer-plöchl reaction: understanding an observed process reaction time. *Organic Process Research and Development*, 14(3), 579-584.
- Conway, P. A., Devine, K. ve Paradisi, F. (2009). A simple and efficient method for the synthesis of erlenmeyer azlactones. *Tetrahedron*, 65(15), 2935-2938.
- Dale, W. J. ve Hennis, H. E. (1956). The anomalous reaction of methylmagnesium iodide with the tosylate of p-hydroxybenzaldehyde1. *Journal of the American Chemical Society*, 78(11), 2543-2547.

- El-Mossalamy, E. H., Amin, A. S. ve Khalil, A. A. (2002). Charge transfer complexes of some oxazolones with iodine. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 58(1), 67-72.
- Erlenmeyer, E. (1893). Ueber die condensation der hippursäure mit phtalsäureanhydrid und mit benzaldehyd. *Annalen der Chemie*, 275, 1–12.
- Fabregat, G., Ballano, G., Armelin, E., del Valle, L. J., Cativiela, C. ve Alemán, C. (2013). An electroactive and biologically responsive hybrid conjugate based on chemical similarity. *Polymer Chemistry*, 4(5), 1412-1424.
- Johnson, J.R. (1942). Perkin reaction and related reactions. R. Adams, (Ed.), *Organic Reactions*, 1, 231. New York: John Wiley and Sons, Inc.
- Krasovitskii, B.M. ve Bolotin, B.M. (1988). *Luminescent organic materials*. Weinheim: VCH GmbH.
- Li, X. C., Sirringhaus, H., Garnier, F., Holmes, A. B., Moratti, S. C., Feeder, N. ve diğeri. (1998). A highly π -stacked organic semiconductor for thin film transistors based on fused thiophenes. *Journal of the American Chemical Society*, 120(9), 2206-2207.
- Madhavan, N. (2002). *Small-molecule organic semiconductors*. 18 Mart 2015, <http://www.researchgate.net/publications/PublicPostFileLoader.html?id=54b4a9b1d5a3f203488b45d6&key=41d81faa-0700-42c1-aca4-cf29150f8153>.
- Moghaniyan, H., Jafari, H. ve Shabanian, M. (2012). Microwave-assisted efficient synthesis of azlactone derivatives using TsCl/DMF under solvent-free conditions. *Comptes Rendus Chimie*, 15, 346-349.

- Montano, J. C. N. (2011). *On transport mechanism in solar cells involving organic semiconductors*. 13 Mart 2015, <http://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/42928/Te%20Doctoral%20Jairo%20olasco.pdf>.
- Murthy, Y. L. N., Suhasini, K. P., Veeraiah, V., Umesh, G., Manjunatha, K. B. ve Christopher, V. (2013). Synthesis, characterization and evaluation of the photophysical and nonlinear optical behaviour of novel 4-substituted arylidene-2-[5-(2, 6-dichlorophenyl)-3-methyl-1, 2-oxazol-4-yl]-1, 3-oxazol-5-ones. *Dyes and Pigments*, 99(3), 713-719.
- Nakayama, K. I., Kido, J., Yokoyama, M. ve Pu, Y. J. (2011). *Organic Field-Effect Transistors Using Hetero-Layered Structure with OLED Materials*. Intech Open Access Publisher.
- Nicolet, B.H. (1930). Interpretation of the dehydration of acetylglutamic acid by means of glutamylthiohydANTOoin derivatives. *Journal of the American Chemical Society*, 52, 1192-1195.
- Paul, S., Nanda, P., Gupta, R. ve Loupy, A. (2004). Calcium acetate catalyzed synthesis of 4-arylidene-2-phenyl-5(4H)-oxazolones under solvent-free conditions. *Tetrahedron Letters*, 45, 425-427.
- Stella, M. (2009). *Study of organic semiconductors for device application*. 17 Mart 2015, <http://www.ub.edu/ges/tesimstella.pdf>.
- Tonzola, C. J., Alam, M. M., Kaminsky, W., ve Jenekhe, S. A. (2003). New n-type organic semiconductors: synthesis, single crystal structures, cyclic voltammetry, photophysics, electron transport, and electroluminescence of a series of diphenylanthrazolines. *Journal of the American Chemical Society*, 125(44), 13548-13558.

Tomi, I. H., Al-Qaisi, A. H. ve Al-Qaisi, Z. H. (2011). Synthesis, characterization and effect of bis-1, 3, 4-oxadiazole rings containing glycine moiety on the activity of some transferase enzymes. *Journal of King Saud University-Science*, 23(1), 23-33.

Weston, A. W. ve Michaels Jr, R. J. (1950). The use of n-methylformanilide in the preparation of thiophenecarboxaldehydes. *Journal of the American Chemical Society*, 72(3), 1422-1423.