

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DİTİYENOTİYOFEN TEMELLİ OPTOELEKTROAKTİF
MATERYALLERİN SENTEZİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Öznur SUÇSORAN

Anabilim Dalı : Kimya

Programı : Kimya

OCAK 2011

**DİTİYENOTİYOFEN TEMELLİ OPTOELEKTROAKTİF
MATERYALLERİN SENTEZİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Öznur SUÇSORAN

(509081253)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 17 Aralık 2010

Tezin Savunulduğu Tarih : 27 Ocak 2011

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Turan ÖZTÜRK (İTÜ)

Eş Danışman : Dr. Erdal ERTAŞ (TÜBİTAK)

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Ümit TUNCA (İTÜ)

Prof. Dr. Gülaçtı TOPÇU (İTÜ)

Doç. Dr. Ahmet Ceyhan GÖREN (TÜBİTAK)

OCAK 2011

Aileme ve öğretmenlerime,

ÖNSÖZ

Günümüzde artan enerji ihtiyacıyla birlikte her geçen gün daha az enerji sarfettiren cihazların yapımına yönelinmiştir. Bu kapsamda LED ve OLED materyaller giderek üzerinde daha çok çalışılan konular haline gelmiştir. Biz de bu çalışma kapsamında Ditiyenyotiyofen türevi olan CNPh-DDT, NO₂Ph-DDT, Thi-DDT gibi elektrokromik özelliklere sahip ve OLED materyal olarak kullanılabilecek maddeler sentezleyerek materyal kimyasına kazandırmayı amaçladık.

Başta bütün bilgi ve tecrübelerini benden esirgemeyen her zaman destek verip, yardımlarını esirgemeyen değerli hocalarım Prof. Dr. Turan ÖZTÜRK ve Dr. Erdal ERTAŞ'a sonsuz teşekkürler ederim.

Bu çalışma kapsamında deneyimlerini ve desteklerini benden esirgemeyen çalışma arkadaşlarım Hakan BİLDİRİR, Pınar DÜNDAR, İpek ÖSKEN, Aslı ÇAPAN ve Onur ŞAHİN'e

Her zaman yanımda olup bana güvenen, sonsuz destek veren babam Hamdi SUÇSORAN annem Ümran SUÇSORAN, ablam İlknur SUÇSORAN, Alaattin ERDEMLİ ve eşim Mehmet KARAOĞLU'na içten dileklerimle teşekkür ederim.

OCAK 2011

Öznur Suçsoran
(Kimyager)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vii
KISALTMALAR.....	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
SEMBOL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xvii
SUMMARY.....	xix
1. GİRİŞ	1
1.1 Tezin Amacı.....	1
2. KONJUGE YAPILARDA İLETKENLİK	3
2.1 İletken Polimerler.....	3
2.1.1 Band teori.....	4
2.1.2 İletken polimerlerde doplama	7
2.1.3 Doplama mekanizmalarının çözülmesi ve doplamanın geliştirilmesi	8
2.1.4 Politiyofenler	9
3. DİTİYENOTİYOFEN BİLEŞİKLERİ	11
3.1 Ditiyenotiyofen Ve Türevlerinin Sentezlenmesi.....	12
3.2 Poliditiyenotiyofen (pDDT)	17
4. LAWESSON REAKTANTİ (LR) 24 VE FOSFORPENTA SÜLFİT (P₄S₁₀) 25 İLE OLAN KİMYASAL REAKSİYONLAR.....	19
4.1 Lawesson Reaktantı (LR) 24.....	19
4.1.1 Lawesson reaktifi reaksiyon mekanizması	21
4.1.2 Lawesson reaktantın tiyonlama reaksiyonlarının mekanizması	21
4.1.3 Lawesson reaktantının karbonil bileşikleri ile reaksiyonu	24
4.1.3.1 Ketonlar ile olan reaksiyonu	24
4.1.3.2 Amid ve laktamlar ile olan reaksiyonu	25
4.1.3.3 Esterler ve laktonlar ile olan reaksiyonu	26
4.2. Fosforpentasülfid (P ₄ S ₁₀) 25	27
5. ELEKTROKROMİZM	31
5.1 Elektrokromik Materyaller.....	31
5.2 Elektrokromik Kontrast.....	32
5.3 Renklilik Etkinliği.....	32
5.4 Switching Hızı.....	33
6. OLED MATERYALLER.....	35
6.1 Işık Yayan Diyotlar (Light Emitting Diodes)	35
6.2 LED'lerin Kullanım Alanları	35
6.3 Organik Işık Yayan Diyotlar (Organic Light Emitting Diodes)	36
6.3.1 OLED'lerin avantajları	36
6.3.2 OLED'lerin dezavantajları.....	36
6.3.3 OLED bileşenleri	37
6.3.3.1 Anot-ITO (İndiyum-Tin-Oksid)	37

6.3.3.2 Katot	38
6.3.4 OLED çalışma ilkesi	38
7. DENEYSEL KISIM	39
7.1 Genel Saflaştırma Ve Ön Analiz Teknikleri	39
7.1.1 Kromatografi.....	39
7.1.1.1 Kolon kromatografisi	39
7.1.1.2 İnce tabaka kromatografisi (İTK)	39
7.1.2 Kullanılan solvent ve katıların kurutulması	39
7.2 Kullanılan Cihazlar	40
7.3 Kullanılan Çözücü Ve Kimyasal Maddeler	40
7.4 Sentezlenen Bileşikler	40
7.4.1 Tetrabromotiyofen sentezi	40
7.4.2 Dibromotiyofen sentezi.....	41
7.4.3 2,2'-(tiyofen--3,4-diilbis(sülfandiil))bis(1-(4-nitrofenil)etanon) 54 sentezi.....	42
7.4.4 3,5-bis(4-nitrofenil)ditiyeno[3,2-b:2',3'-d]tiyofen 55 ve 2-(4-nitrofenil)tiyeno[3,4-b][1,4]ditiin 56 sentezi	43
7.4.5 4,4'-(ditiyeno[3,2-b:2',3'-d]tiyofen-3,5-diil)dianilin 57 sentezi	44
7.4.6 4,4'-(ditiyeno[3,2-b:2',3'-d]tiyofen-3,5-diil)dianilin'in sultonlanma	45
7.4.7 4-(tiyeno[3,4-b][1,4]ditiin-2-il)anilin 60 sentezi	45
7.4.8 4-(tiyeno[3,4-b][1,4]ditiin-2-il)anilin'in sultonlanma reaksiyonu	46
7.4.9 2,2'-(tiyofen-3,4-diilbis(sulfandiil))bis(1-tiyofen-2-il)etanon) 64 elde reaksiyonu	47
7.4.9.1 2-bromo-1-tiyofen-2-il etanon 63 sentezi	47
7.4.9.2 Katalizör (HClO ₄ -SiO ₂) 65 hazırlanması	47
7.4.9.3 2,2'-(tiyofen-3,4-diilbis(sulfandiil))bis(1-tiyofen-2-il)etanon) 64 sentezi	48
7.4.10 3,5-di(tiyofen-2-il)ditiyeno[3,2-b:2',3'-d]tiyofen 66 ve 2-(tiyofen-2-il)tiyeno[3,4-b][1,4]ditiin 67 sentezi	49
7.4.11 4,4'-(2,2'-(tiyofen-3,4-diilbis(sulfandiil))bis(asetil))dibenzonitril 69 sentezi	50
7.4.12 4,4'-(ditiyeno[3,2-b:2',3'-d]tiyofen-3,5-diil)dibenzonitril 70 ve 4-(tiyeno[3,4-b][1,4]ditiin-2-il)benzonitril 71 sentezi.....	51
8. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	53
8.1 Deneysel Sonuçlar Ve Mekanizma Tartışmaları.....	53
8.1.1 Tetrabromotiyofen (TBT) 51 oluşumu	53
8.1.2 3,4-Dibromotiyofen 52 oluşumu.....	53
8.1.3 Dianyon (3,4-tiyofenditiyolat) tuzu ve 1,8-diketon oluşum mekanizması	54
8.1.4 Halka kapama mekanizması	55
8.1.4.1 3,5-bis(4-nitrofenil)ditiyeno[3,2-b:2',3'-d]tiyofen 55 ve 2-(4-nitrofenil)tiyeno[3,4-b][1,4]ditiin 56 eldesi	56
8.1.4.2 3,5-di(tiyofen-2-il)ditiyeno[3,2-b:2',3'-d]tiyofen 66 ve 2-(tiyofen-2-il)tiyeno[3,4-b][1,4]ditiin 67 eldesi	57
8.1.4.3 4,4'-(ditiyeno[3,2-b:2',3'-d]tiyofen-3,5-diil)dibenzonitril 70 ve 4-(tiyeno[3,4-b][1,4]ditiin-2-il)benzonitril 71 eldesi	57
8.1.5 Sultonlama reaksiyonunun incelenmesi.....	59
KAYNAKLAR.....	59
EKLER.....	65

KISALTMALAR

AcOH	: Asetik Asit
CNPh-DDT	: 4,4'-(ditiyeno[3,2-b:2',3'-d]tiyofen-3,5-diil)dibenzonitril
CNPh-VDDT	: 4-(tiyeno[3,4-b][1,4]ditiin-2-il)benzonitril
CV	: Cyclic Voltametry
DBT	: 3,4-Dibromo Tiyofen
DMF	: Dimetil Formamid
DDT	: Ditiyenotiyofen
EC	: Elektrokromik
Ekv.	: Ekvivalent
ETL	: Electron Transport Layer
FTIR	: Fourier Transform Infrared
HEMPA	: Hekzametilfosforik Triamid
HMDO	: Hekzametilendisilokzan
HOMO	: High Occupied Molecular Orbital
ITO	: Indiyum-Tin-Oksit
LED	: Light Emitting Diodes
LR	: Lawesson's Reagent
LUMO	: Lowest Unoccupied Molecular Orbital
NBS	: N-Bromosüksinimid
NMR	: Nükleer Magnetik Rözenans
OLED	: Organic Light Emitting Diodes
PEDOT	: Polietilendioksitiyofen
pDDT	: Poli Ditiyenotiyofen
PLED	: Polimer Light Emitting Diodes
PPA	: Poli Fosforikasit
PT	: Politiyofen
pTT	: Politiyenotiyofen
TBT	: Tetrabromotiyofen
THF	: Tetra Hidrofur
TLC	: Thin Layer Chromatography
UV	: Ultra Viole
VDDT	: Vinilen Ditiyenotiyofen
VDDT-CN	: 4-(tiyeno[3,4-b][1,4]ditiin-2-il)benzonitril

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 8.1: Halka kapanma reaksiyonunun koşulları.....	56
---	----

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Bazı iletken polimerler	3
Şekil 2.2 : Konjuge polimerlerin moleküler orbital diyagramları	4
Şekil 2.3 : Band oluşumunu gösteren diyagram	5
Şekil 2.4 : Metal, yarı iletken ve yalıtkan maddelerde band aralığı	5
Şekil 2.5 : Doplanmış politiyofen	6
Şekil 2.6 : Polaron ve bipolaron polimerlerde enerji seviyeleri	7
Şekil 2.7 : Poliasetilenin doplama ile oluşturulan polaron yapısı.....	8
Şekil 2.8 : Poliasetilenin yüksek derecede doplanması	8
Şekil 2.9 : Tiyofenin elektrokimyasal polimerizasyonu	9
Şekil 2.10: Politiyofen yapısı.....	10
Şekil 3.1 : Ditiyenyotiyoferen bileşiklerin kimyasal yapıları ve adlandırılması	11
Şekil 3.2 : Ditiyeno [3,2-b;2',3'-d]tiyofen 73 bileşiğinin ilk sentezi	13
Şekil 3.3 : Ditiyenyotiyoferen oksitlenmesi	13
Şekil 3.4 : Ditiyenyotiyoferen (DTT) sentezi	14
Şekil 3.5 : Ditiyenyotiyoferen bileşiğinin sentezlenmesi	15
Şekil 3.6 : Ditiyenyotiyoferen bileşiğinin elde edilmesi.....	16
Şekil 3.7 : Ditiyenyotiyoferen bileşiğinin NBS ile bromlanması	16
Şekil 3.8 : Poliditiyenyotiyoferen (pDTT).....	17
Şekil 4.1 : Lawesson reaktantı	19
Şekil 4.2 : Lawesson reaktantının anisol ve fosfor pentasülfid etkileşiminden elde edilmesi	20
Şekil 4.3 : Lawesson reaktantının ısı ile parçalanması	20
Şekil 4.4 : LR'nin ısı ile parçalanması ve oluşan ürünün rezonans yapıları.....	21
Şekil 4.5 : LR kullanarak tiyonlama reaksiyonunun mekanizması	22
Şekil 4.6 : <i>p</i> -metoksifenilmetatiyofosfanat oluşumu	22
Şekil 4.7 : Fosfortiyoasitlerle O-S değişimi	23
Şekil 4.8 : Betain oluşumu.....	24
Şekil 4.9 : Ketonların LR ile olan reaksiyonu	24
Şekil 4.10: 1,8-diketon içeren bileşiklerin LR ile olan reaksiyonu	25
Şekil 4.11: Heterosiklik ketonların LR ile olan reaksiyonu	25
Şekil 4.12: Karboksiamidlerin LR ile tiyonlanma reaksiyonu	25
Şekil 4.13: Ester amid grubunu bulunduran bileşiklerin LR ile olan reaksiyonu.....	26
Şekil 4.14: Esterlerin LR ile reaksiyonu.....	26
Şekil 4.15: P ₄ S ₁₀ (Fosforpentasülfid).....	27
Şekil 4.16: Fosforpentasülfidin ısı ile parçalanması.....	27
Şekil 4.17: LR ve P ₄ S ₁₀ reaksiyonlarındaki farklılıklar.....	28
Şekil 4.18: Amid grubunda nitro bulunduğu durumda gerçekleşen reaksiyon	28
Şekil 4.19: LR ile tiyofen bileşiğinin sentezi	29
Şekil 4.20: Poli(1,4-diketon) bileşiğinin halka kapanma reaksiyonu	29
Şekil 4.21: Dithiin ve tiyofen bileşiklerin LR ile elde edilmesi	29

Şekil 6.1 : İki organik tabakadan oluşan bir EL yapısı.....	37
Şekil 7.1 : Tetrabromotiyofen sentezi.....	40
Şekil 7.2 : Tetrabromotiyofen sentez düzeneği	41
Şekil 7.3 : 3,4-Dibromotiyofen sentezi	41
Şekil 7.4 : 2,2'-(tiyofen--3,4-diilbis(sülfandiil))bis(1-(4-nitrofenil)etanon) sentezi	42
Şekil 7.5 : Halka kapanması reaksiyonu	43
Şekil 7.6 : DTT-NO ₂ 'nin indirgenme reaksiyonu.....	44
Şekil 7.7 : DTT-NH ₂ 'nin 1,3-propan sulton ile sultonlanma reaksiyonu	45
Şekil 7.8 : VDTT-NO ₂ 'nin indirgenme reaksiyonu.....	45
Şekil 7.9 : VDTT-NH ₂ 'nin sultonlanma reaksiyonu	46
Şekil 7.10 : 2-bromo-1-tiyofen-2-il etanon sentezi.....	47
Şekil 7.11 : 2,2'-(tiyofen-3,4-diilbis(sulfandiil))bis(1-tiyofen-2-il)etanon) sentezi....	48
Şekil 7.12 : Tiyofenli diketonun halka kapama reaksiyonu.....	49
Şekil 7.13 : 4,4'-(2,2'-(tiyofen-3,4-diilbis(sulfandiil))bis(asetil))dibenzonitril sentezi	50
Şekil 7.14 : Nitrilli diketonun halka kapama reaksiyonu.....	51
Şekil 8.1 : Tetrabromotiyofen oluşumu	53
Şekil 8.2 : 3,4-Dibromotiyofen oluşumu	53
Şekil 8.3 : Dilitiyum 3,4-tiyofenditiyolat eldesi reaksiyon mekanizması.....	54
Şekil 8.4 : 1,8-Diketon oluşum mekanizması	55
Şekil 8.5 : P ₄ S ₁₀ 'nun ayrışma mekanizması.....	55
Şekil 8.6 : Halka kapama mekanizması	56

SEMBOL LİSTESİ

σ	: İletkenlik sembolü
e	: Elektron yükü
δ	: NMR’da kimyasal kayma (birimi ppm)
S/cm	: İletkenlik birimi
Mg	: Miligram
$^{\circ}C$	: Celcius sıcaklık birimi
pH	: Çözeltide asitlik veya bazlığın ölçüsü
mL	: Mililitre
μL	: Mikrolitre
M	: Molar

ÖZET

DİTİYENOTİYOFEN TEMELLİ OPTOELEKTROAKTİF MATERYALLERİN SENTEZLENMESİ

Organik Işık Yayan diyetotlar (OLEDler) düşük enerji tükemine, geniş görüş açısına, iyi kontrasta ve hızlı ekran görüntülenmesine sahip olan parlak, ışık yayıcı, renkli aletlerdir. OLED’ler son zamanlarda tam renkli düz yüzeyli aletlerde gelecek vaat ettiğinden artan bir ilgi çekmektedirler.

OLED materyallerde biri iletken diğeri de ışık yayıcı olmak üzere iki tabaka bulunmaktadır. Bu iletken ışın yayıcı tabakaların niteliği OLED materyalin verimi ve etkinliği açısından önemlidir. Bu nedenle, daha etkin iletken organik tabakaya sahip materyaller aranmakta ve tasarlanmaktadır.

Güneş pilleri (SC), likit kristal ekranlar (LCD) ve Organik Işık Yayan Diyetotlar (OLED) gibi optoelektronik aletlerde yaygın olarak ITO kullanılmaktadır. Bu ekranlar etkin bir şekilde düşük voltajla çalışabilmektedirler. Bu aletler fiziksel olarak esnek ve hafif olmalarından dolayı çok geniş bir kullanım alanı bulabilmektedirler.

Elektronca zengin ditiyenotiyofen (DTT) temelli bileşikler elektronik ve optiksel alana giren elektrolümünesanlar, foton absorbanlar, floresanlar, fotokromizm, optiksel kromoforlar, ince film transistörler, radar absorblayıcılar, iletken polimerler gibi önemli uygulama alanlarında kullanılabilmektedirler.

Literatürde DTT sentezlenmesi için pek çok yöntem bulunmaktadır. Ancak biz bu tez kapsamında grubumuz tarafından geliştirilen bir yöntemle DTT sentezini gerçekleştirmekteyiz. Bu yöntemde 1,8-diketon P_4S_{10} ile halka kapanması reaksiyonu sonucunda “CNPh-DTT”, “CNPh-VDTT”, “NO₂Ph-DTT”, “NO₂Ph-VDTT”, “Thi-DTT” ve “Thi-VDTT” bileşikleri elde edilmektedir.

SUMMARY

SYNTHESIS OF OPTOELECTROACTIVE MATERIALS BASED DITHIENOTHIOPHENE

Organic light-emitting diodes (OLEDs) are bright, emissive, colorful devices that offer low power consumption, wide viewing angle, good contrast, and video rate operation. Display technologies using OLEDs are capturing growing attention these days.

There are two layers in OLED materials. They are known as conducting layer and emissive layer. In OLED materials, the quality of both conducting layer and emissive layer are important for the efficiency and effectiveness of OLED materials. For this reason, more efficient organic conducting-layer materials have been looking for and designed.

ITO is widely used in optoelectronics devices. Examples of these devices include solar cells (SCs), liquid crystal displays (LCDs), and organic light emitting devices (OLEDs). These displays can efficiently operate with lowdrive voltages. These displays can have large surface area, be physically flexible, and be of light weight.

Dithienothiophene “DTT” based compounds rich in electrons can be used in various electronic and optic applications like electroluminescence, photon absorbent, fluorescent, photochromism, optic, chromophor, thin-film transistor, and conducting polymers.

There are lots of synthesis ways of DTT in literature. But the scope of this thesis, we make ring closure reaction with a new method is developed by our group. In this method, 1,8-diketone ring closure with P_4S_{10} was made use of “CNPh-DTT”, “CNPh-VDTT”, “NO₂Ph-DTT”, “NO₂Ph-VDTT”, “Thi-DTT” and “Thi-VDTT” are obtained.

1. GİRİŞ

1.1 Tezin Amacı

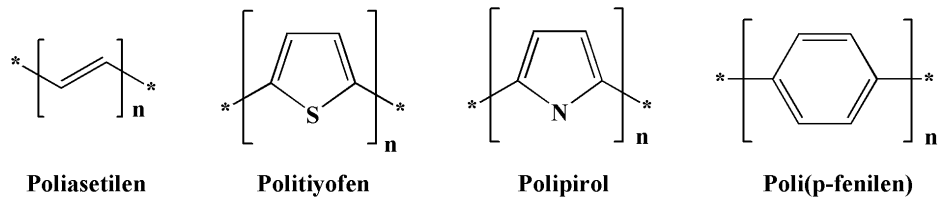
Her geçen gün dünya üzerindeki enerji kaynaklarının azalması ve artan enerji ihtiyacını karşılamak amacıyla, daha az enerji tüketen cihazların geliştirilmesine yönelik çalışmalarda artış gözlenmektedir. Biz de bu tez kapsamında elektronca zengin ve materyal kimyasındaki rolü her geçen gün artan olası –biyo ve –kemo sensör olabilecek DTT (ditiyenyotiyofen) türevlerinden birini sentezlemeyi hedeflemekteyiz.

2. KONJUGE YAPILARDA İLETKENLİK

2.1 İletken Polimerler

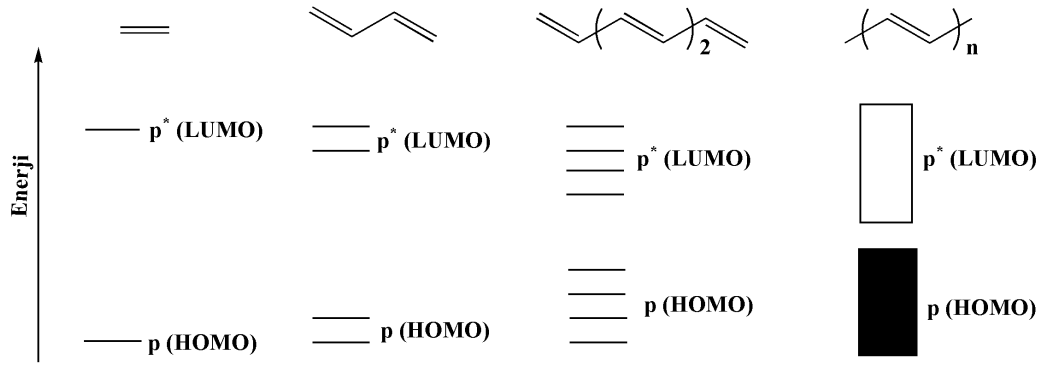
Bir maddenin elektrik iletme kabiliyeti o maddenin elektronik yapısı ile ilişkilidir. Bir maddenin iletkenliği o maddedeki yük taşıyıcılarının sayısına ve bunların hızına bağlıdır. Polimerlerdeki iletkenlik, madde boyunca hareket eden elektronların miktarına, hızına ve maddenin kristalitesine bağlı olarak değişmektedir. Yük hareketi maddenin düzenliliği ile artmaktadır [1].

Sentezlenen ilk iletken polimer poliasetilendir ve Shirakawa tarafından sentezlenmiştir [2]. Bu polimerin oksitlenmesi ile elektriksel iletkenliğinde oldukça büyük bir artış olduğu gözlenmiştir [3]. İletken polimerler kristal yapılarında düzenli bir şekilde π - ve n- elektronlarının konjugasyonunu sağlayan doymamış bağlara sahiptirler. Bu konjugasyon sadece doymamış bağlar aracılığı ile sağlanmamakta, bunun yanı sıra polimerin yapısında bulunan hetero atomların serbest elektronları ya da fonksiyonel grupların katkıları ile de sağlanabilmektedir. İletken polimerlere örnek olarak poliasetilen, politiyofen, polipirol gibi diğer polimerler de verilebilir.



Şekil 2.1 : Bazı iletken polimerler

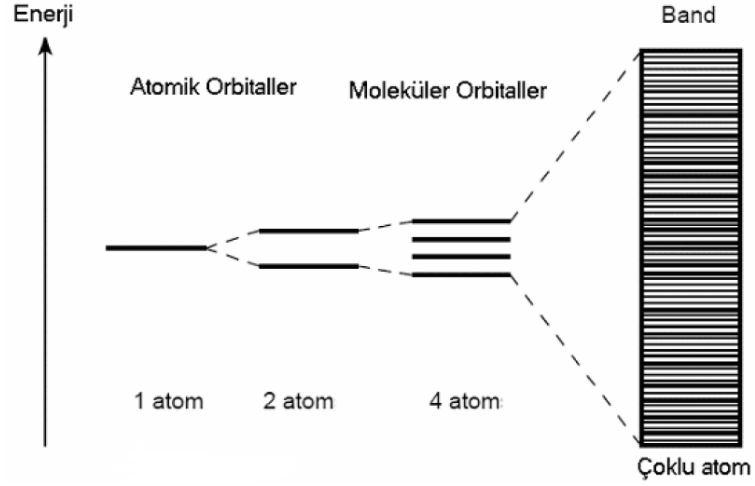
Bu polimerlerin en önemli ortak özellikleri karbon atomlarında sp^2 hibriti gösteren iskelete sahip olmalarıdır [3]. İletken polimerlerin sahip olduğu bu yapısal özellik, onlara π konjugasyonunun oluşmasını sağlar ve onları diğer polimerlerden ayırır. Yani, iletken polimerleri iletkenlik yönünden diğer organik maddelerden ve polimerlerden ayıran en önemli özellikleri sahip oldukları delokalize olmuş elektronlardır. İletken polimerler moleküler orbitallerinde sahip oldukları çok sayıdaki π ve π^* enerji seviyeleri ile de küçük moleküllü çift bağa sahip bileşiklerden ayrılırlar. Konjuge polimerlerin moleküler orbital diyagramında enerji seviyeleri band oluşturularak birbirinden ayrılmaz ve normal π sistemlerine göre HOMO ile LUMO seviyeleri arasındaki fark daha azdır [3]. Küçük moleküllü π sistemleri ile konjuge polimerlerin moleküler orbital diyagramları arasındaki fark Şekil 2.2’de gösterilmiştir.



Şekil 2.2 : Konjuge polimerlerin moleküler orbital diyagramları

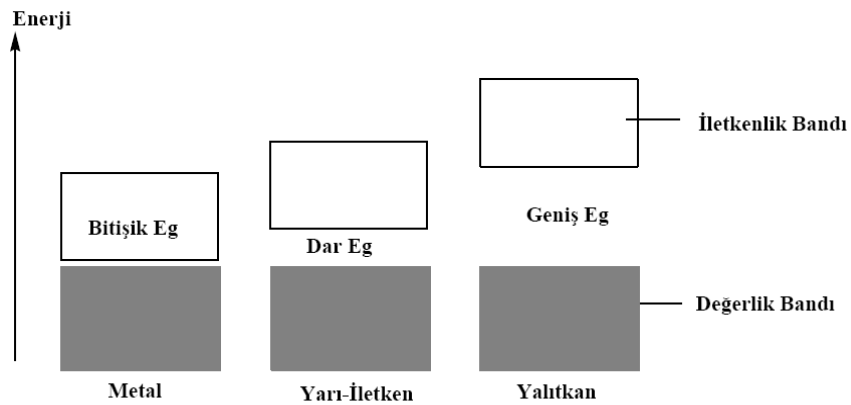
2.1.1 Band teori

Bir molekülün veya atomun değerlik orbitalinde bir veya birden fazla boşluk var ise elektronlar, maddenin içinde kolaylıkla hareket edebilirler. Bir metalde, molekülün veya komşu atomların atomik orbitalleri üst üste çakışmaktadır. Bu atomik orbitallerin çakışması sonucunda moleküler orbital oluşmaktadır. Metaller birçok moleküler orbitale sahip oldukları için geniş bir enerji dağılımına sahiptirler ve sürekli görünümde enerji bandı oluşturmaktadırlar (Şekil 2.3).



Şekil 2.3 : Band oluşumunu gösteren diyagram

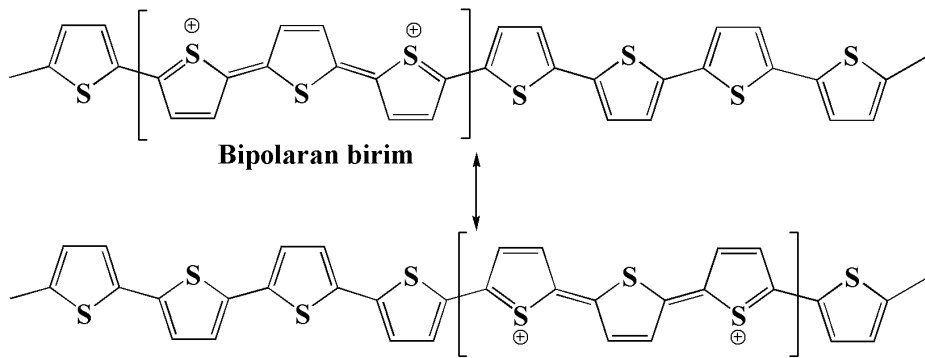
Şekil 2.3'te gösterildiği gibi bir molekülde bulunan atom sayısı arttıkça orbitallerin sayısı da artar ve buna bağlı olarak band aralığı azalır. Bu artış sürekli görünümünde bir enerji bandı oluşturmaktadır. En yüksek dolu moleküler orbital (Highest occupied molecular orbitals, HOMO) değerlik bandıdır ve en düşük boş moleküler orbital ise (lowest unoccupied molecular orbitals, LUMO) iletkenlik bandıdır. HOMO ve LUMO enerji seviyeleri arasındaki mesafeye band aralığı (band gap, E_g) denir. Bir materyaldeki iletkenlik, değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasında elektronların serbest olarak hareket etmesi ile oluşur. Sonuç olarak bir materyaldeki iletkenlik, band seviyesine bağlı bir parametredir (Şekil 2.4).



Şekil 2.4 : Metal, yarı iletken ve yalıtkan maddelerde band aralığı

Maddeler band teoriye göre iletken, yarı iletken ve yalıtkan olmak üzere üç sınıfa ayrılırlar [3]. Metaller oldukça iletkenler ve kısmi dolu bandlara sahiptirler. Yarı iletkenler ise dolu değerlik bandına ve boş iletkenlik bandına sahiptirler [3]. Yarı iletkenlerde elektronlar bu iki band arasındaki yasaklanmış enerji aralığını kolayca aşamazlar. Ancak, fotokimyasal veya termal olarak uyarılmaları vasıtasıyla “band gap”i aşarak iletkenlik bandına geçebilirler [3]. Böylece maddenin iletkenliği sağlanmış olunur. Yalıtkanlardaki durum yarı iletken maddelerdekine benzerdir, ancak yalıtkanlardaki yasaklanmış enerji aralığı çok daha büyüktür [3] ve ne termal ne de fotokimyasal yolla bu “band gap” aşılamaz.

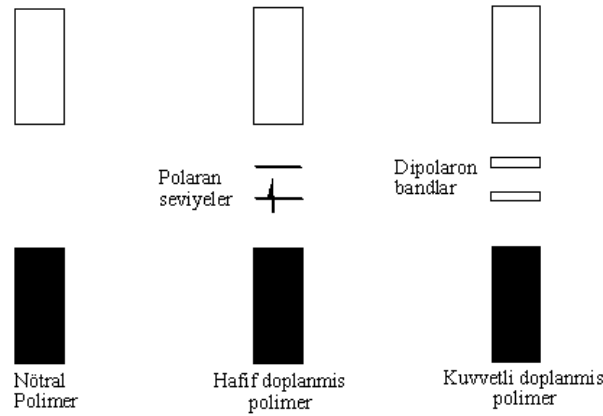
Konjuge polimerler band teori temel alınarak incelendiğinde, sahip olduğu bandlar nedeni ile polimerlerin, doğadaki metaller gibi iletken olmaları beklenir. Ancak, polimerlerin boyutsal kararsızlığından kaynaklanan bağ kısalması ve uzaması nedeni ile polimerin yapısında bir takım bozukluklar oluşur [3]. Bu bozukluklar nedeni ile “band gap” artar, dolayısıyla polimerin iletkenliği azalır. Sonuç olarak iletken polimerler, nötral hallerinde yalıtkan madde veya en iyi durumda zayıf yarı iletken madde gibi davranırlar [3]. Böyle bir durumda polimerin “band gap”i termal olarak aşılamayacak hale gelir. Bu problemi gidermek için iletken polimerlerde “doplama” işlemi geliştirilmiştir. Şekil 2.5’te politiyofenin doplanmış hali görülmektedir [3].



Şekil 2.5 : Doplanmış politiyofen

2.1.2 İletken polimerlerde doplama

Bir maddeye uygun bir yöntem ile elektron kazandırılması veya uzaklaştırılması işlemine doplama veya dop etme denir. Konjugasyona sahip polimerler üzerinde iki tip doplama işlemi gerçekleştirilebilir. Bunlar biri, AsF_5 , I_2 ve HF gibi yükseltgeyiciler kullanılarak uygulanan p-doping işlemi diğeri ise Li , Na ve K gibi indirgeyiciler kullanılarak gerçekleştirilen n-doping işlemidir. Her iki doplama işleminde de yük transfer reaksiyonları sonucu polaron yükler ve serbest elektronlar oluşturulmuş olunur [3]. Doplama esnasında, başlangıçta eğer seviye başına sadece bir elektron uzaklaştırılırsa radikal katyon oluşur ki, bu yapı “polaron” olarak bilinir [3]. Daha fazla oksidasyon yapılırsa eşleşmemiş olan diğeri elektron da uzaklaştırılır ve “bipolaron” yapı oluşur [3]. Polaran ve bipolaron yapıların enerji seviyeleri Şekil 2.6’da gösterilmiştir.

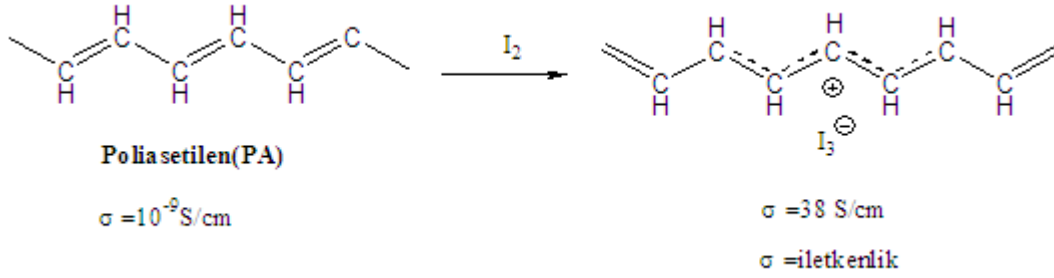


Şekil 2.6 : Polaron ve bipolaron polimerlerde enerji seviyeleri

Polimere uygulanan doplama işlemine bağlı olarak meydana gelen polaron veya bipolaron yapılarıdaki serbest elektronlar metallerde bulunan elektron akımı oluşturan serbest elektronlara benzemektedirler [4]. Polimer zincirinde bulunan polaron yapı sayısı arttıkça iletkenlik de buna bağlı olarak değişmektedir. Oluşan elektronların akışı rezonans ile sağlandığından metallerdeki elektronların çarpışma olasılığı polimerde daha az olmaktadır.

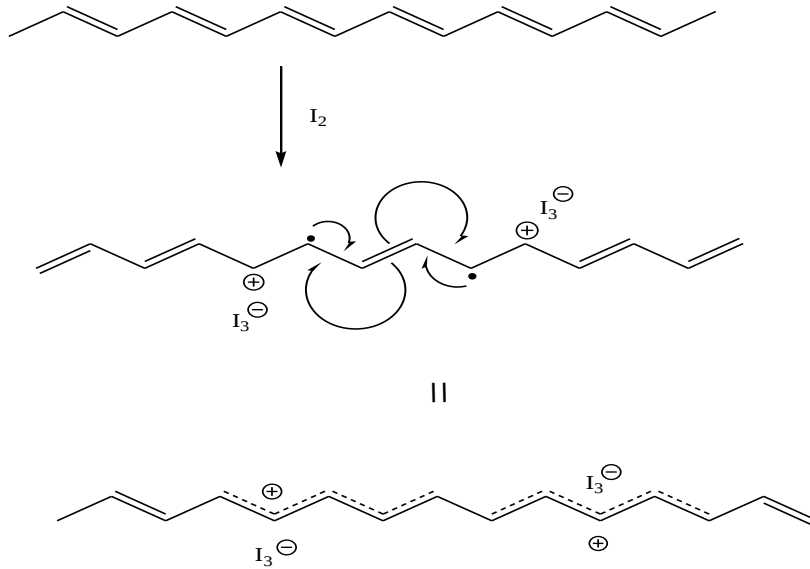
2.1.3 Doplama mekanizmalarının çözülmesi ve doplamanın geliştirilmesi

H. Shirakawa ve arkadaşları 1977 yılında, ilk olarak poliasetilen polimerini iyot buharı ile dopladıklarında, polimerin iletkenliğinin $\sigma = 10^{-9}$ S/cm'den $\sigma = 38$ S/cm'e arttığını gözlemişlerdir. Doplama ile oluşan polaron yapı Şekil 2.7'de gösterilmiştir.



Şekil 2.7 : Poliasetilenin doplama ile oluşturulan polaron yapısı

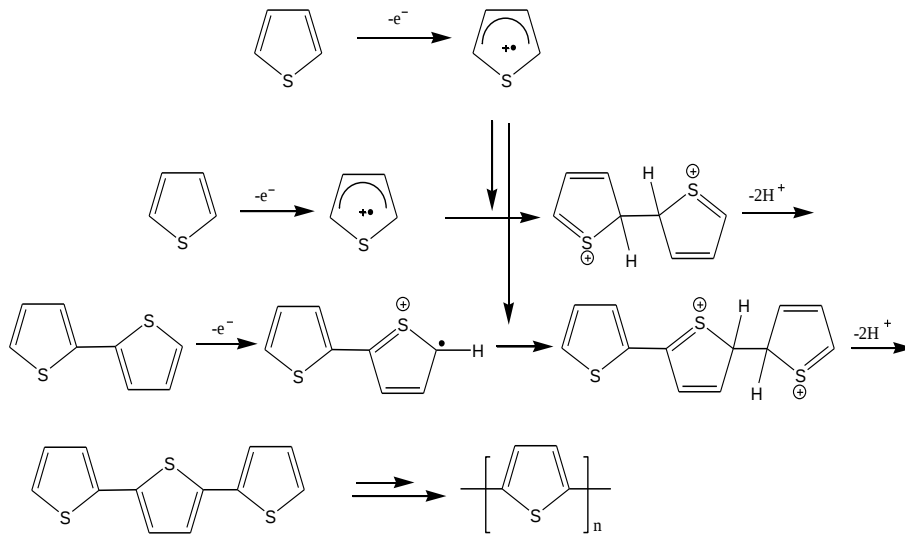
Doplanan poliasetilen polimerinin yapısı incelenerek, doplama ile oluşan polaron ve bipolaron yapıların iletkenlik mekanizmaları üzerinde çalışmalar yapıldı. Şekil 2.8'de oluşan polaron yapı polimerin konjuge sistemi ile elektronun zincir boyunca hareketi gösterilmiştir.



Şekil 2.8 : Poliasetilenin yüksek derecede doplanması

2.1.4 Politiyofenler

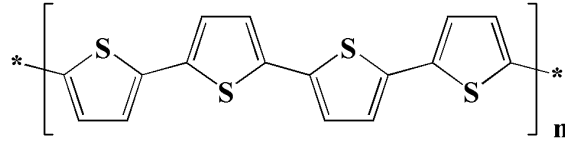
Tiyofen türevli bileşikler kimyasal ve elektrokimyasal olmak üzere iki ana metod ile polimerleştirilmiştir. Bu yöntemler içerisinde en yaygın olanı elektrokimyasal polimerizasyondur. İlk kez Diaz tarafından gerçekleştirilen elektrokimyasal oksidasyon yöntemi, kolaylığı açısından, günümüzde polimer eldesinde sıklıkla kullanılmaktadır. Elektropolimerizasyon mekanizması hala tam olarak aydınlatılamamıştır. Fakat yapılan çalışmalar ışığında önerilen en uygun mekanizma Şekil 2.9’da gösterilmiştir.



Şekil 2.9 : Tiyofenin elektrokimyasal polimerizasyonu

Şekil 2.9’da gösterildiği gibi elektropolimerizasyon ile tiyofen molekülünden bir elektronun uzaklaştırılması sonucunda radikal katyon oluşur. Oluşan radikalik katyonlar birbirleri ile birleşirler ve monomerden daha düşük oksidasyon potansiyeline sahip dimerleri oluştururlar. Bu dimerlerin potansiyeli daha düşük olduğu için polimerizasyon hızlanır. Burada oligomerlerdeki tekrarlanan ünite sayısının artması sonucu oksidasyon potansiyeli azaldığı için polimer eldesi hızlı olmaktadır. Tiyofenlerin 2 ve 5 numaralı karbonlarının reaktif olmaları ve protonlarının kolay uzaklaşmasından dolayı, elektropolimerizasyon bu karbon atomları üzerinde ilerlemektedir.

Tiyofenler, düşük toksisiteleri ve yüksek farmasotik aktiviteleri nedeni ile ilaç endüstrisinde büyük öneme sahiptirler [5,6]. Son yıllarda ise 3- ve 3,4-substitüye bileşikler, ilginç elektrik, elektronik [6] ve optik özellik [7] gösteren π -konjuge oligomer ve polimerlerin sentezinde kullanılmaktadırlar. Şekil 2.10'da politiyofenlerin genel yapısı görülmektedir. Özellikle 3 pozisyonunda hacimli alkil grubu içeren politiyofenler, "Light Emitting Diode (LED)" ların hazırlanmasında kullanılırlar [6]. Politiyofenlerin gösterdiği yüksek termal, kimyasal, çevresel kararlılıkları ve kolay uygulanabilirlikleri nedeni ile de iletken polimerlerde kullanılırlar [8].



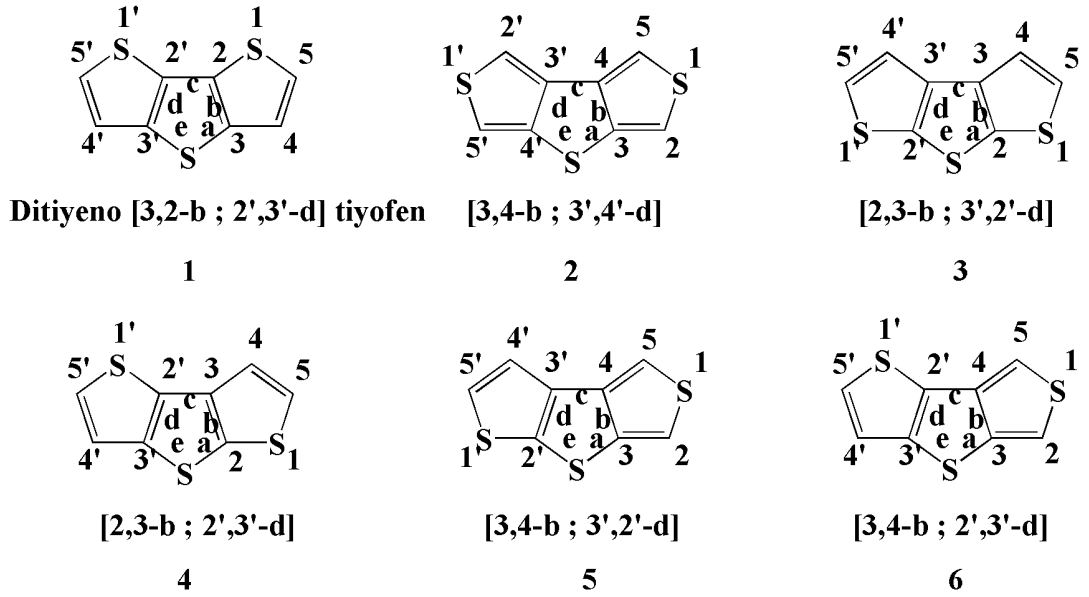
Şekil 2.10 : Politiyofen yapısı

Tiyofen molekülünün 3- veya 3, 4- konumlarına yapılan süstitüsyonlar sonucunda polimerin konformasyonel ve optik özelliklerinde önemli değişiklikler yapılmış olunur [7, 9]. Örneğin, poli(3-alkiltiyofen) organik çözücülerde yeterli derecede çözünürlüğe sahiptir [9]. Diğer taraftan, 3 ve 4 pozisyonlarına yapılan alkil süstitüsyonu ile stereoregularite sağlanabilmektedir.

Ancak bu örneklerde kullanılan alkil süstitüsyonu, "band gap"ın büyümesine ve iletkenliğin düşmesine neden olur [9]. Bu nedenlerden dolayı tiyofen molekülüne süstitüye olan grubun polimere sağladığı özelliği bilmek gerekir.

3. DİTİYENOTİYOFEN BİLEŞİKLERİ

Ditiyenotiyofen bileşikleri üç bitişik tiyofen halkası içermektedir. Ditiyenotiyofenlerin tiyofen halkaları üzerinde bulunan sülfür atomlarının konumlarına göre farklı türevleri oluşur [10,11]. Ditiyenotiyofen yapısını içeren altı önemli bileşiğin adlandırılmaları ile birlikte kimyasal yapıları Şekil 3.1’de gösterilmiştir. Bu yapılar; ditiyeno[3,2-*b*;2',3'-*d*]tiyofen 1, ditiyeno[3,4-*b*;3',4'-*d*]tiyofen 2, ditiyeno[2,3-*b*;3',2'-*d*]tiyofen 3, ditiyeno[3,4-*b*;3',2' *d*]tiyofen 4, ditiyeno[3,4-*b*;2',3'-*d*]tiyofen 5 ve ditiyeno[2,3-*b*;2',3'-*d*]tiyofen 6 bileşikleridir.



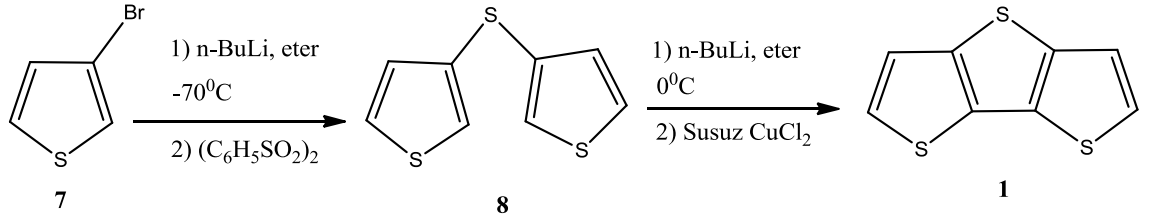
Şekil 3.1: Ditiyenotiyofen bileşiklerin kimyasal yapıları ve adlandırılması

Yapısında bulundurduğu üç sülfür atomu sebebiyle sülfür atomları açısından zengin olan ditiyeno[3,2-*b*;2',3'-*d*]tiyofen bileşikler elektronca da zengindirler ve iyi birer elektron vericisidirler. Ditiyeno[3,2-*b*;2',3'-*d*]tiyofen türevli bileşikler üzerine sahip oldukları elektrokimyasal ve optiksel özelliklerinden dolayı literatürde çok fazla çalışılmıştır. Bu bileşiklerin çoğu materyal kimyasalları olarak kullanılmıştır. Elektrokimyasal olarak polimerleşebilme özelliğinden dolayı iletken polimerlerin monomerleri olarak kullanılmaktadırlar. Bu bileşiklerin sülfür atomları dolayısı ile elektronca zengindirler ve bu yüzden elektrolüminesans, floresans, fotokromizm, optiksel kromoforlar, transistörler, iletken polimerler, elektrokromofor, radar absorblayıcıları, yük transferleri, biyolojik sistemler gibi değişik elektriksel ve optiksel özellikli alanlarda kullanılmaktadırlar. Ditiyeno[3,2-*b*;2',3'-*d*]tiyofen bileşiklerinin sentezlenmesinde pek çok yöntem kullanılmaktadır. Bizim grubumuz tarafımızdan uygulanan sentez yöntemi uygulanan yöntemlerden tamamen farklı bir yöntem olması ve ilk kez uygulanması dolayısıyla bu tür bileşiklerin sentezlenmesinde önemli bir yol sağlayabilmektedir. Bu yöntemin en önemli özelliği ise 3-, 4- konumunda değişik fonksiyonel grupların oluşturulmasıdır. Böylece ditiyeno[3,2-*b*;2',3'-*d*]tiyofen bileşiklerindeki kısıtlama ortadan kaldırabilir. Bu yöntem sadece tiyofenler ile sınırlı kalmayıp, pirol, furfurol gibi 5'li hetero halkalı bileşiklere de uygulanabilmektedir.

3.1 Ditiyeno[3,2-*b*;2',3'-*d*]tiyofen Ve Türevlerinin Sentezlenmesi

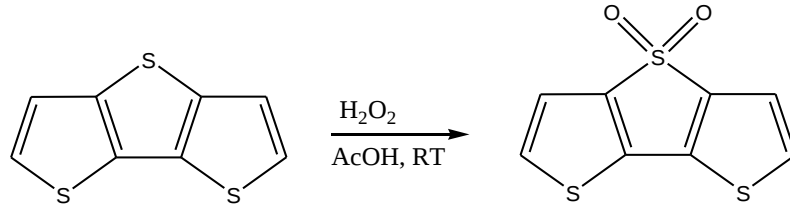
Ditiyeno[3,2-*b*;2',3'-*d*]tiyofen 1 bileşiğinin sentezi ilk kez 1971 yılında Jong ve Janssen tarafından yayınlanmıştır [12]. 3-bromotiyofen 7 üzerine *n*-BuLi varlığında -70°C'de bis(fenilsülfonil)sülfid ilave edildiğinde ditiyeno[3,2-*b*;2',3'-*d*]tiyofen 1 bileşiği elde edilir. Bu reaksiyonda ara ürün olarak 3,3'-ditiyoenil sülfid 8 oluşmaktadır. Bu ara ürün üzerine tekrar *n*-BuLi 0°C'de eterde ilave edilip karıştırıldıktan sonra bakır klorür

ilavesiyle ana ürün elde edilir (Şekil 3.2).



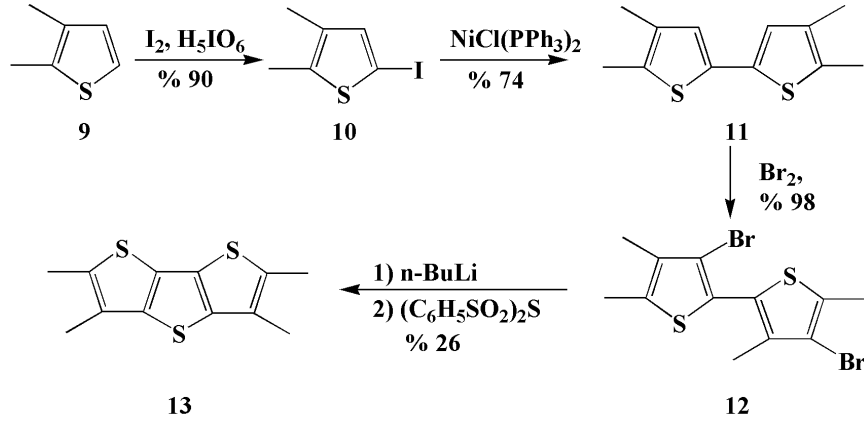
Şekil 3.2 : Ditiyeno [3,2-b;2',3'-d]tiyofen 73 bileşiğinin ilk sentezi

Ditiyenotiyofen bileşiğinin ortasındaki tiyofen halkasının sülfürü hidrojen peroksit ile kolay bir şekilde oksitlenmektedir (Şekil 3.3). Bu teknik maddenin kristallendirilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır.



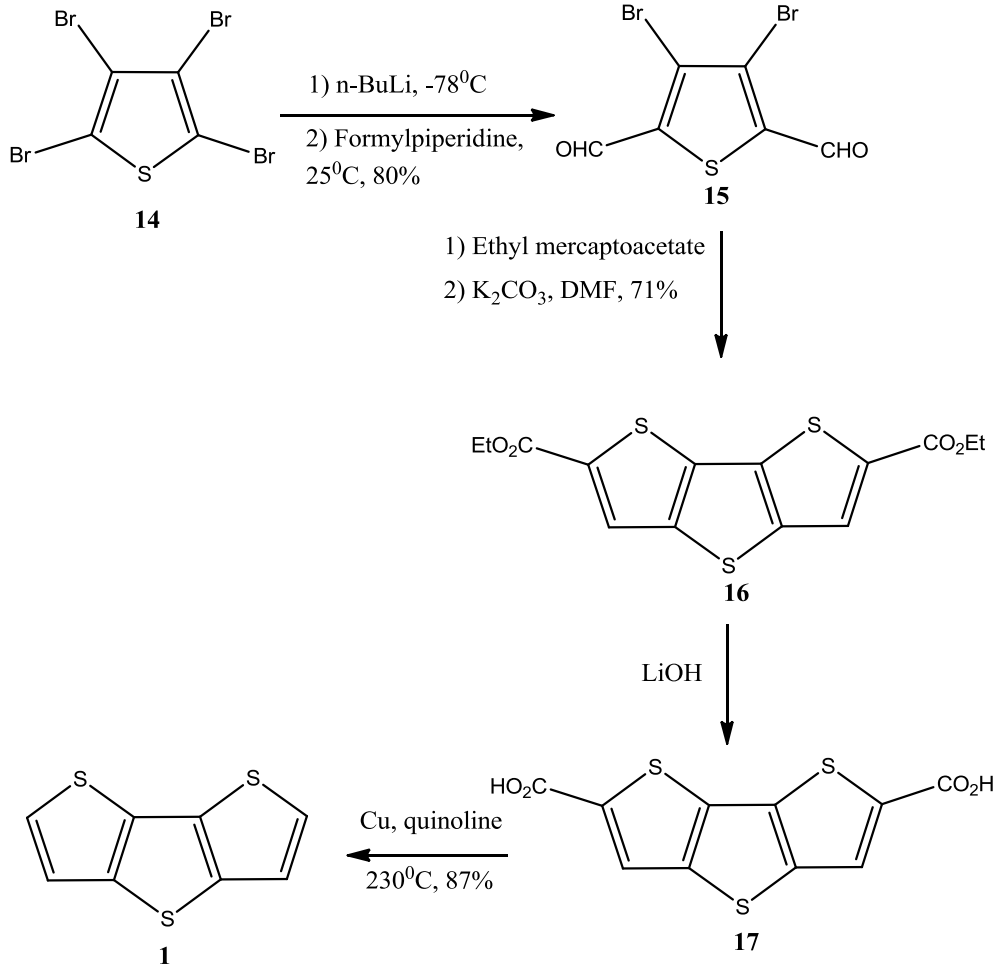
Şekil 3.3 : Ditiyenotiyofenin oksitlenmesi

Tetrametilditiyenotiyofen 13 bileşiği 1995 yılında sentezlenmiştir [13]. 2,3-dimetiltiyofen 9 bileşiğinden yola çıkılarak gerçekleştirilen reaksiyon dört basamakta gerçekleşmiştir (Şekil 3.4). İlk basamakta 2,3- dimetiltiyofen bileşiği 9 5 konumundan iyotlanmış, oluşan 2,3-dimetil 5-iyodotiyofen bileşiği 10 nikel katalizör ile dimerleşmiş ve 11 nolu ürün elde edilmiştir. Daha sonra bu bileşik bromlanarak 12 nolu bileşiğe dönüştürülmüştür. Reaksiyonun son aşaması olan n-BuLi ve sülfürleme reaksiyonu sonucunda %26 verimle tetrametildiyenotiyofen bileşiği 13 sentez edilmektedir. Reaksiyonun sentez aşamaları Şekil 3.4'te gösterilmiştir.



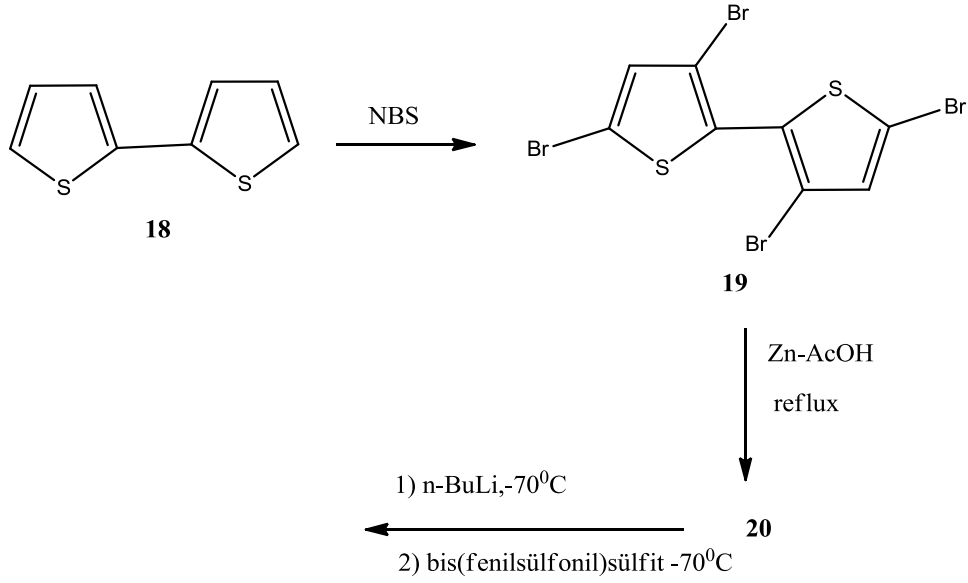
Şekil 3.4 : Ditiyenotiyofen (DTT) sentezi

Tetrabromotiyofen 14 başlangıç maddesinden başlayarak 2003 yılında ditiyenotiyofen bileşiği sentezlenmiştir [14]. Tetrabromotiyofen maddesinden 14 formilasyon reaksiyonu ile 3,4-dibromo-2,5-diformaldehit bileşiği 15 elde edilmiş ve bunun etilmerkaptto asetat ve potasyum karbonat ile olan reaksiyonundan da diesterditiyenotiyofen 16 bileşiği sentezlenmiştir. Sonrasında bu bileşik $LiOH$ ve bakır ile etkileştirilerek ditiyenotiyofen bileşiği 1 elde edilmiştir (Şekil 3.5).



Şekil 3.5 : Ditiyenytyofen bileşiğinin sentezlenmesi

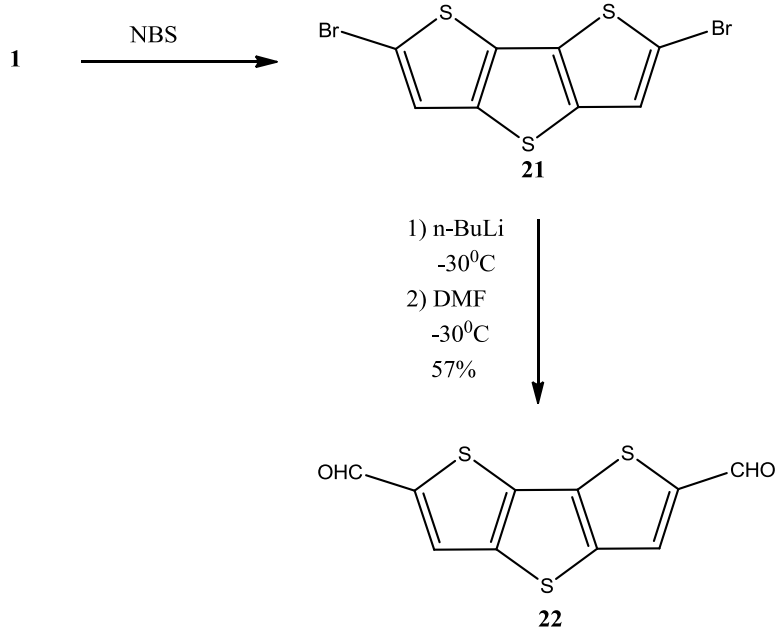
2002 yılında ditiyenytyofen türevli bileşiğin sentezlenmesi için farklı bir yöntem geliştirildi. Bu yöntemde biditiyofen bileşikler 18 NBS ile bromlanarak 5-dibromo-2,2'-bitiyofen 19 bileşiği sentezlenmiş sonrasında α -bromları asetik asit varlığında çinko ile uzaklaştırılarak ara ürün 20 elde edilmiştir. Daha sonraki basamaklarda bu ara ürün n-BuLi ve bis(fenilsülfonil)sülfid ile reaksiyona girerek ditiyenytyofen 1 bileşiği sentezlenmiştir (Şekil 3.6) [15].



Şekil 3.6 : Ditiyenotiyofen bileşiğinin elde edilmesi

Ditiyenotiyofen türevli bileşiğin sentezlenmesi için kullanılan literatürlerde var olan diğer önemli reaksiyonlardan biri de ditiyenotiyofen bileşiğinin 1 NBS ile bromlanması ile elde edilen bromlu tiyofen bileşiğinin 21 n-BuLi ve DMF ile olan reaksiyonu sonucunda dikarbaldehit türevli ditiyenotiyofen bileşiğinin 22 elde edilmesidir.

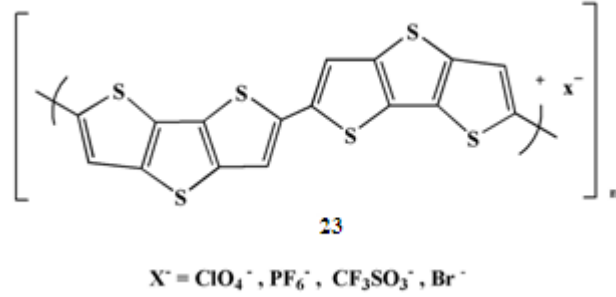
(Şekil 3.7) [16].



Şekil 3.7 : Ditiyenotiyofen bileşiğinin NBS ile bromlanması

3.2 Poliditiyenotiyofen (pDDT)

Ditiyenotiyofen sahip olduğu tiyofen yapısı sayesinde elektrokimyasal olarak polimerleştirilebilir. Ditiyenotiyofenler ilk kez 1985 yılında elektrokimyasal yolla polimerleştirilmiş ve katot-aktif bir materyal olan 23 elde edilmiştir. Polimerleştirme işlemi sırasında ClO_4^- ve PF_6^- ile doplanmıştır [17,18].



Şekil 3.8 : Poliditiyenotiyofen (pDDT)

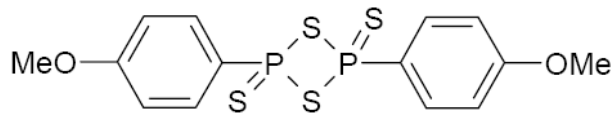
Politiyofen (pT) ve politiyenotiyofen (pTT) karşılaştırılarak elektriksel ve yapısal özelliklerine yönelik çalışmalar yapılmıştır [19-22]. Yapılan çalışmalar sonucunda, pTT polimer elektrodun katot-aktif materyal olarak rekabete giremediği gözlenmiştir. Doplama ve “undoping” prosesi hızlı kinetiğe ve yüksek özgül kapasiteye ihtiyaç duyar. pT ve pTT p-doplanmış tiyofen tabanlı polimerlerdir ve kendi kendilerine deşarj olabilmektedirler.

4. LAWESSON REAKTANTI (LR) 24 VE FOSFORPENTA SÜLFİT (P₄S₁₀) 25 İLE OLAN KİMYASAL REAKSİYONLAR

Tiyonlama reaksiyonu organik kimya reaksiyonlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Karbonil grubunun tiyonil grubuna dönüştürülmesinde Lawesson Reaktantı (Lawesson's Reagent) 24 ve Fosforpentasülfid (P₄S₁₀) 25 reaktantları kullanılmaktadır. Bu reaktantların reaksiyonları genelde sıcak toluen, ksilen veya piridin çözeltilerinde fazla miktarlarda kullanılarak yapılmaktadır [23,24]. 1967 yılında, Hoffman ve Schuhmacher LR 24 kullanarak benzofenon maddesini ve 2,4-bis(*p*-metoksifenil)-1,3-ditiyadi-fosfaten-2,4-disülfid 26 tiyobenzofenon maddesini sentezlemişlerdir [25].

Lawesson's ve arkadaşları tarafından ilk kez 1978 yılında tiyoketon, tiyoamid, tiyoester, ditiyokarboksilikasit ve tiyopeptit sentezlerinde LR çok fazla kullandığı için literatürde bu adla bilinmektedir [26].

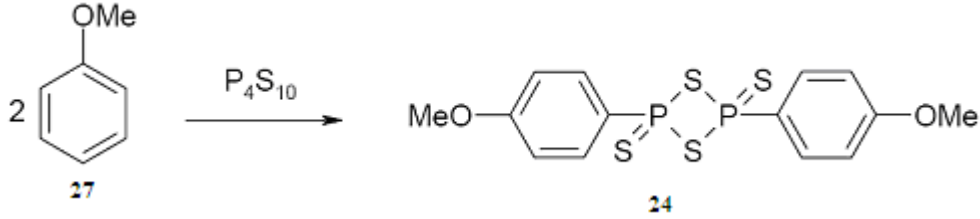
4.1 Lawesson Reaktantı (LR) 24



Şekil 4.1 : Lawesson reaktantı

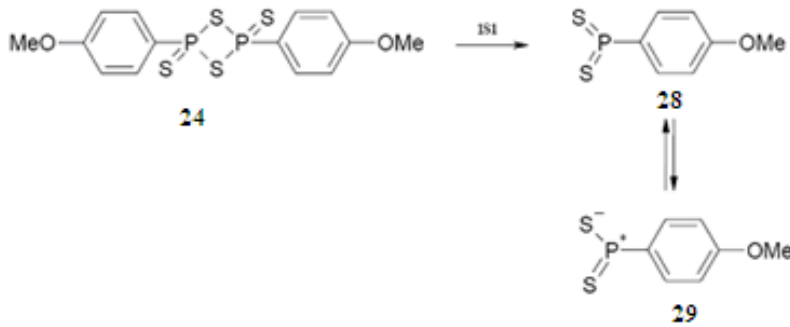
Lawesson reaktifi 24, anisolün 27 kırmızı fosfor, fosfor penta sülfid veya sülfür ile olan reaksiyonlarından sentezlenebilir. Bileşik 110°C'nin üzerinde bozunmaya başlar. Lawesson reaktifi 24 yaygın olarak anisolün 27 P₄S₁₀ 25 ile (150 °C, 6 saat) etkileşmesi

sonucunda sentezlenir [27]. Diğer sentez yönteminde ise anisol kırmızı fosfor ile etkileşmektedir [28].



Şekil 4.2 : Lawesson reaktantın anisol ve fosfor pentasülfid etkileşiminden elde edilmesi

Tiyofosfonil sülfidler nükleofillere karşı çok iyi reaktiftirler. Lawesson reaktantı 24 ısıtıldığında bozunmaya uğrayarak ditiyofosfatlara dönüşür. Tiyonlama reaksiyonu ditiyofosfatlar üzerinden meydana gelmektedir (Şekil 4.3). Oluşan bu yapı nükleofillere karşı daha fazla reaktiftir ve bunun sonucunda nükleofiller fosfor atomuna saldırarak reaksiyon verirler [28]. Özellikle LR 24 toluen ve ksilen gibi çözücülerin reflaks olduğu sıcaklıklarda tamamen bozunduğu için bu çözeltiler tiyonlama reaksiyonlarında en çok kullanılmaktadırlar.

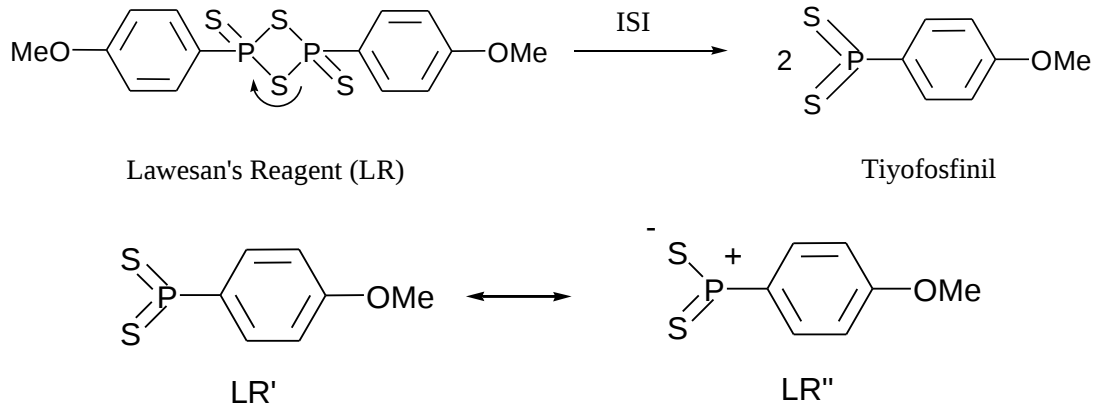


Şekil 4.3 : Lawesson reaktantın ısı ile parçalanması

4.1.1 Lawesson reaktifi reaksiyon mekanizması

LR'nin mekanizması hakkında literatürde çok çalışma bulunmamaktadır. Fakat bu mekanizmalar reaksiyonlar sonucunda elde edilen ürün ve yan ürünlerin karakterizasyonuna bağlı olarak farklılıklar göstermektedirler.

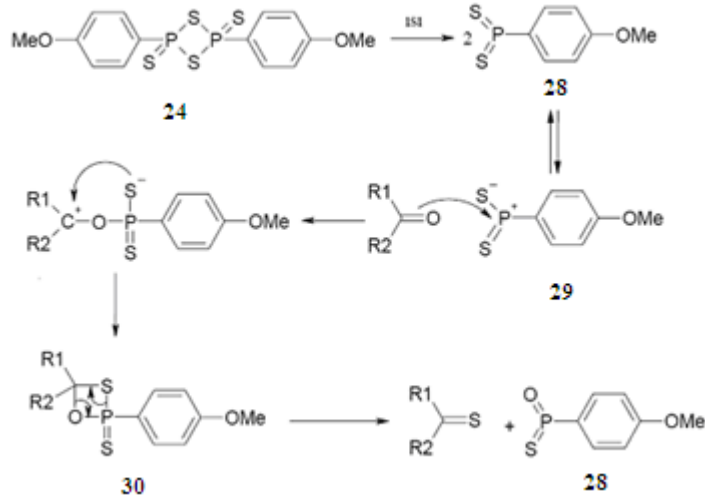
Tiyofosfonil sülfidlerin en çok bilinen özelliği, nükleofillere karşı çok iyi reaktif olmalarıdır. LR hafifçe ısıtıldığında (Şekil 4.4)'te görüldüğü gibi tiyofosfinil yapısını oluşturmaktadır. Bu yapıda nükleofillere karşı daha fazla reaktiftir. LR için önerilen iki önemli reaksiyon mekanizmaları aşağıda belirtilmiştir. LR^I ve LR^{II} rezonans yapılarındaki fosfor atomu elektrofil yapıdadır. Sonuç olarak, nükleofiller fosfor atomuna saldırarak reaksiyon verirler.



Şekil 4.4 : LR'nin ısı ile parçalanması ve oluşan ürünün rezonans yapıları

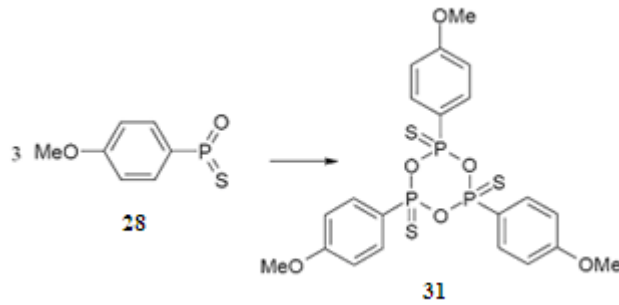
4.1.2 Lawesson reaktantın tiyonlama reaksiyonlarının mekanizması

Ditiyofosfin ilid (28,29) Lawesson reaktantın (LR) 24 mekanizmasında aktif olarak rol oynamaktadır. Bu ilidler karbonil içeren bileşikler ile etkileşerek tiyaoksafosfitan 30 oluştururlar. Bu ara ürün bozularak tiyoketona dönüşür (Şekil 4.5). Bu dönüşümdeki en önemli faktör ürünün termodinamik olarak kararlı olmasıdır. P-O bağı P-S bağından daha kuvvetli olduğu için tiyonlama fosfordaki sülfürlerin oksijen ile yer değiştirmesi ile gerçekleşmektedir [29].



Şekil 4.5 : LR kullanarak tiyonlama reaksiyonunun mekanizması

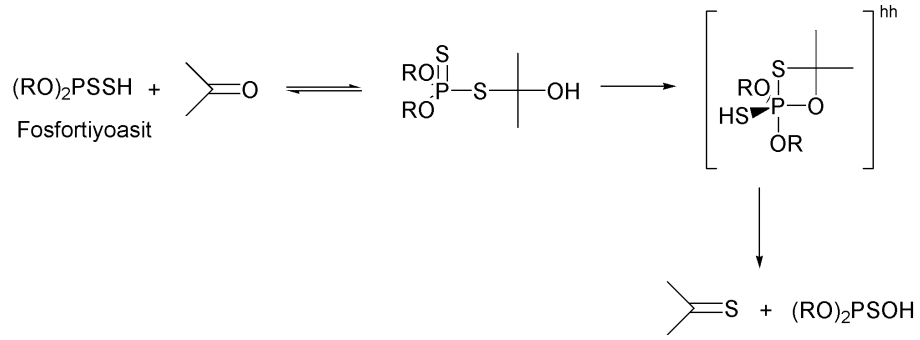
Lawesson ve meslektaşları ayrıca trimer *p*-metoksifenilmetatiyofosfonat'ın 31 yan ürün olarak ılımlı tiyonlama reaksiyon koşullarında oluştuğunu tespit ettiler (Şekil 4.6) [30].



Şekil 4.6 : *p*-metoksifenilmetatiyofosfanat oluşumu

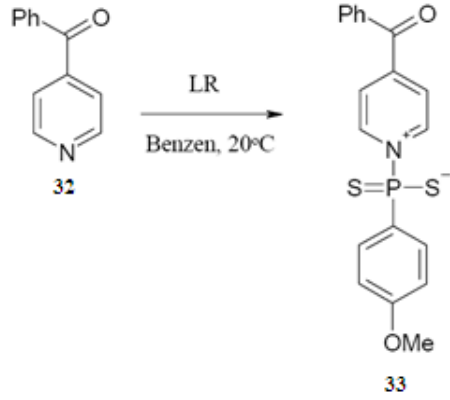
Lawesson's reaktifi (LR) 24 ve fosforpentasülfid (P_4S_{10}) 25 gibi fosforlu bileşikler dışında, eskiden de fosforlu bileşikler organik bileşiklerin sentezinde çok yaygın olarak kullanılıyordu. Bu tür bileşikler, halen pek çok reaksiyonda kullanılmaktadır. Bunlara örnek olarak karbonil bileşiklerinden alkenlerin eldesi için kullanılan fosfonyum ilid (Witting Reaktifi) verilebilir [31]. İnorganik fosforlu bileşikler genelde halojenleme koşulu sağlama, tiyolanma ve diğer amaçlar için kullanılmaktadır [32]. Karbonil grubu bulunduran bileşiklerin tiyonlanmasında yaygın olarak kullanılan inorganik bileşik fosfor pentasülfid'tir (P_4S_{10}) [33]. Organotiyofosforlu bileşikler organik yapıya sülfür atomu kazandırmanın yanı sıra

daha birçok organik sentez reaksiyonunda da kullanılmaktadır [34]. Organik sentezlerde tiyonlama ve fonksiyonel grup oluşturmada kullanılan reaktifler üç ana başlık altında gruplandırılabilir: i) tiyo- ve ditiyoasitfosfor türevleri, ii) trifenilfosfintiyosiyanojen, iii) p-metoksifenil tiyofosfinsülfid dimeri LR 24 ve P₄S₁₀ 25'tir [33]. Karbonil grubunun tiyonlanmasında kullanılan fosforlu bileşik 2,4-bis(p-metoksifenil)-1,3-ditiyafosfaten-2,4-disülfid (LR) 24'tür. Bunların yanı sıra fosfortiyoasitler de değişik tiyokarbonil bileşiklerin sentezinde kullanılmaktadır. Bu asitler nükleofilik özelliğe sahiptirler ve bundan dolayı keton ve aldehitlerin karbonil gruplarına kolaylıkla atak ederler. Açıklanan bu oksijen-sülfür değişimi aşağıdaki örnek ile gösterilmiştir [35].



Şekil 4.7 : Fosfortiyoasitlerle O-S değişimi

2- ve 4-benzoilpiridin 32 20°C'de LR 24 ile etkileştiğinde tiyoketon ürünü oluşmadığı belirlendi. Reaksiyon, piridin azot atomu üzerinde gerçekleşmekte ve betain ürünü 33 vermektedir (Şekil 4.8) [36].

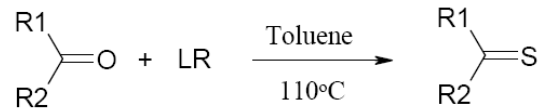


Şekil 4.8 : Betain oluşumu

4.1.3 Lawesson reaktantının karbonil bileşikleri ile reaksiyonu

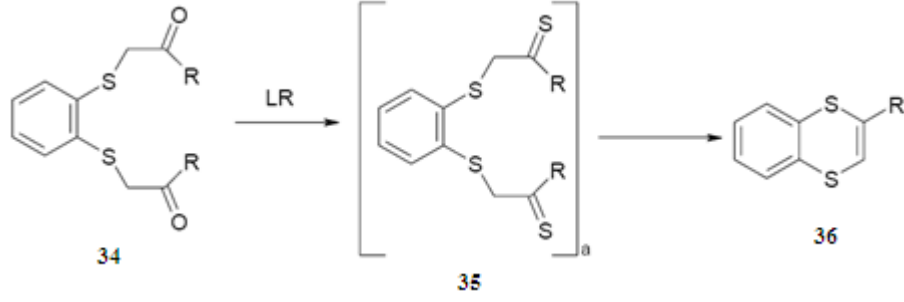
4.1.3.1 Ketonlar ile olan reaksiyonu

Lawesson's reaktantı, karbonil grupları içeren ketonlar, aldehytler, esterler, laktonlar, amitler, laktamlar, amino asitler, peptid ve makro moleküllerindeki karbonil gruplarının tiyonil gruplarına dönüşümünde kullanılmaktadır. Alifatik ve aromatik ketonlar kuru toluen veya benzende reflaks edilerek tiyonlarına dönüşür [37].



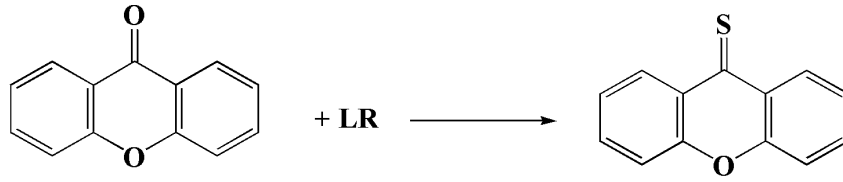
Şekil 4.9 : Ketonların LR ile olan reaksiyonu

1,8 diketon içeren bileşikler 34 LR 24 ile reaksiyonları sonucunda tiyonlarına dönüşür 35 ve halka kapanması reaksiyonu vererek ditiinleri oluştururlar 36 (Şekil 4.10) [38].



Şekil 4.10 : 1,8-diketon içeren bileşiklerin LR ile olan reaksiyonu

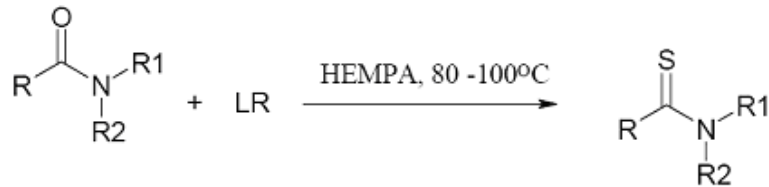
Heterosiklik ketonlar da kolaylıkla LR ile tiyoketonlara dönüşürler [39].



Şekil 4.11 : Heterosiklik ketonların LR ile olan reaksiyonu

4.1.3.2 Amid ve laktamlar ile olan reaksiyonu

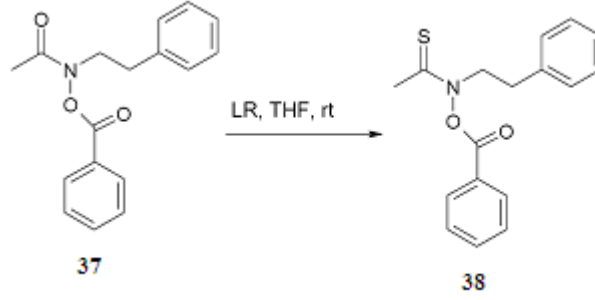
Aromatik, alifatik, doymamış karboksi-amidler ve laktamlar Lawesson reaktantı 24 ile olan reaksiyonları sonucunda tiyon ürünlerine dönüşürler [37]. Şekil 4.12’de amidin tiyoamide dönüşümü gösterilmiştir.



Şekil 4.12 : Karboksiamidlerin LR ile tiyonlanma reaksiyonu

Ester ve amid grubunu bir arada içeren bileşik 37 LR 24 ile vermiş olduğu reaksiyonda amid grubundaki karbonil grubu tiyonil grubuna dönüştüğü halde ester

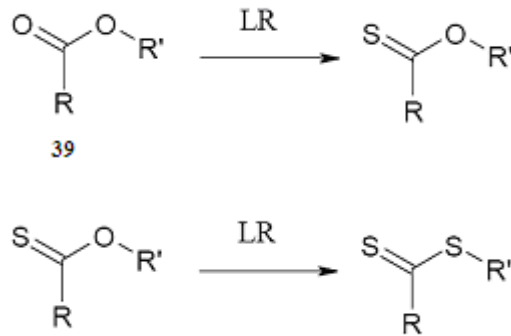
karbonili tiyona dönüşmemektedir (Şekil 4.13). Bu da amid grubunun ester grubuna göre LR'ye karşı daha reaktif olduğunu gösteren diğer bir önemli reaksiyondur [40].



Şekil 4.13 : Ester amid grubunu bulunduran bileşiklerin LR ile olan reaksiyonu

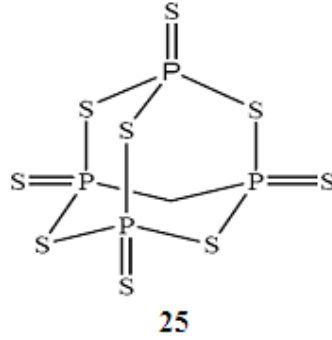
4.1.3.3 Esterler ve laktonlar ile olan reaksiyonu

Esterler 39 ve laktonlar 40 LR 24 ile reaksiyona girdiklerinde tiyonlarına dönüşebildikleri halde amidlerin varlığında öncelikle amidlerin ketonları tiyonlarına dönüşmektedir. Esterler 140°C'de tiyonlarına dönüşürken laktonlar 80°C'de tiyonlarına dönüşebilmektedir (Şekil 4.14) [37].



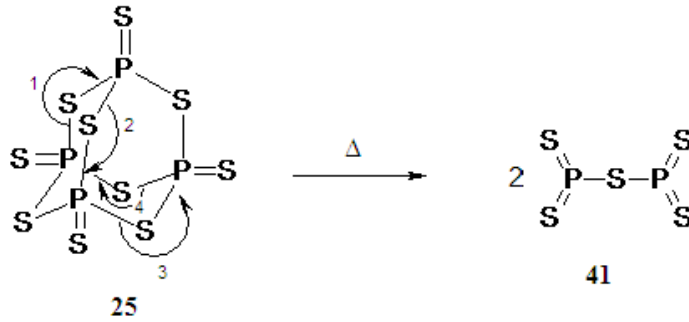
Şekil 4.14 : Esterlerin LR ile reaksiyonu

4.2. Fosforpentasülfit (P_4S_{10}) 25



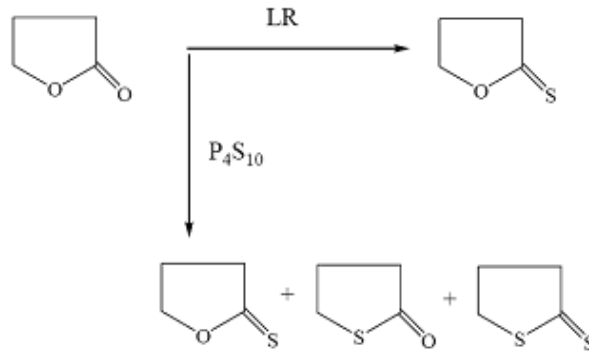
Şekil 4.15 : P_4S_{10} (Fosforpentasülfit)

LR’de olduğu gibi fosforpentasülfit 25 de $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’de azot atmosferi altında çözücü olarak kuru toluen, ksilen kullanılarak ısıtıldığında tiyonlama veya tiyolama reaksiyonu verir. Bu reaksiyonun mekanizması için farklı yaklaşımlar bulunmaktadır. Bunlardan en önemlisi P_4S_{10} ’un ısı ile parçalanarak reaktif fosfosülfitleri 41 oluşturmasıdır (Şekil 4.16). Bazı literatürlerde fosforpentasülfitin 25 parçalanmaksızın reaksiyona girdiğini gösteren mekanizmalar da yer almaktadır [41].



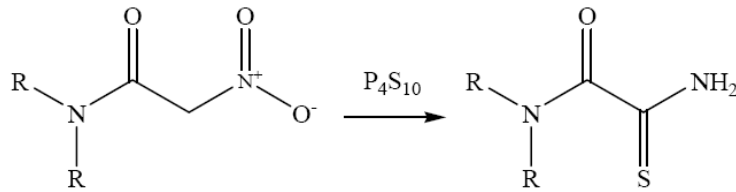
Şekil 4.16 : Fosforpentasülfitin ısı ile parçalanması

Genel olarak fosforpentasülfit 25 ile LR 24 benzer reaksiyonlar vermesine rağmen farklı tip reaksiyonlar da vermektedirler. LR ile fosforpentasülfitin vermiş oldukları reaksiyonlardaki önemli bir farklılık reaksiyonlarında oluşturdukları yan ürün ve ürün verimleridir. Örneğin, bilinen laktonların LR ile reaksiyonlarında tiyokarbonil oluşurken, P_4S_{10} ile bunun tersine tiyolo-, tiyono- ve ditiyolakton karışımı oluşmaktadır (Şekil 4.17).



Şekil 4.17 : LR ve P_4S_{10} reaksiyonlarındaki farklılıklar

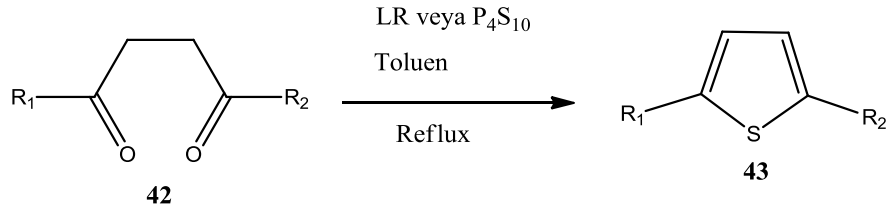
Amid grubunda nitro grubu bulunduğu durumda P_4S_{10} 25 nitro grubundaki oksijen ile etkileşerek reaksiyon vermektedir (Şekil 4.18) [42].



Şekil 4.18 : Amid grubunda nitro bulunduğu durumda gerçekleşen reaksiyon

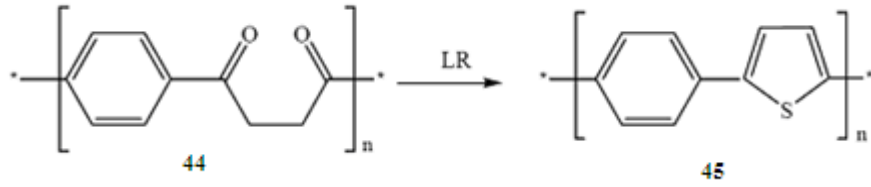
LR 24 ve P_4S_{10} 25'in vermiş olduğu en önemli reaksiyonlarından biri tiyonlama reaksiyonu sırasında halka kapanma reaksiyonu vererek heterohalkalı bileşiklerin elde edilmesidir.

Lawesson reaktantı ve fosforpentasülfitin en önemli reaksiyonları tiyonlama, sülfürleme ve halka kapanmasıdır. Bu reaksiyonlardaki halka kapanmasının büyük çoğunluğu tiyonlama aşamasından sonra gerçekleşmektedir. LR 24 ve P_4S_{10} 25 reaktantlarının gerçekleştirdiği bu reaksiyonlar sonucunda tiyofen, dithiine gibi önemli heterohalkalı bileşikler elde edilebilmektedir. 1,4-diketon bileşiklerinin 42 LR veya P_4S_{10} ile olan halka kapanma reaksiyonlarında 2,5-disübstitüe tiyofen 43 bileşiği elde edilir (Şekil 4.19) [43].



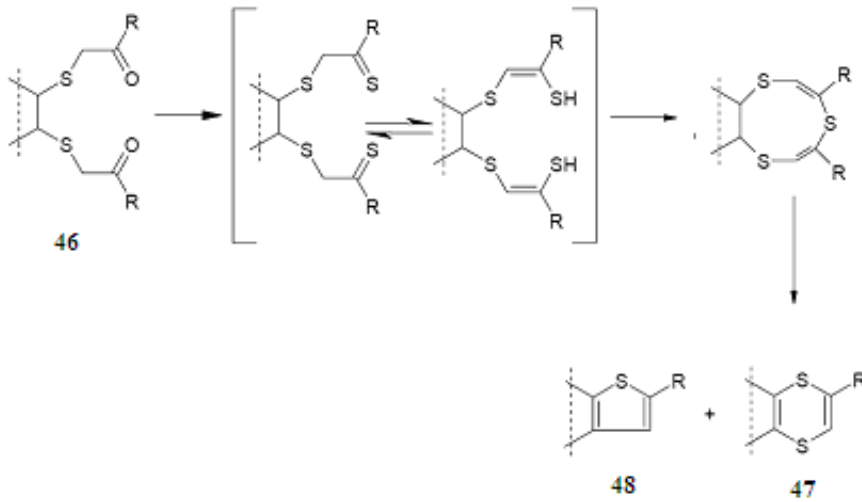
Şekil 4.19 : LR ile tiyofen bileşiğinin sentezi

Makro moleküller veya poli 1,4-diketon bileşiğinin 44 LR 24 ve P_4S_{10} 25 reaktantlar ile verdiği halka kapanma reaksiyonundan politiyofen 45 bileşiği sentez edilebilmektedir (Şekil 4.20) [44].



Şekil 4.20 : Poli(1,4-diketon) bileşiğinin halka kapanma reaksiyonu

1,8 diketon 46 bileşikler LR veya P_4S_{10} ile reaksiyona girdiklerinde tiyo ketonlarına dönüşerek dithiine 47 ve tiyofen 48 halkalı bileşikler elde edilir (Şekil 4.21) [45].



Şekil 4.21 : Dithiin ve tiyofen bileşiklerin LR ile elde edilmesi

5. ELEKTROKROMİZM

Elektrokromik özellik ihtiva eden bir malzemenin bir elektrik potansiyeli çevrimi (Örneğin; -1.5/1.5 aralığında gidip gelmek) uygulaması esnasında renk değiştirmesine elektrokromizm denir. Bu renk değiştirme esnasında malzemede optik olarak ışık geçirgenliği (%T), yansıtması (R) ve emiliminde (α) değişiklikler meydana gelir.

Bu değişiklikler inorganik ve organik malzemeler için farklı mekanizmalara bağlı olarak gelişmektedir. İnorganik malzemelerde (oksitler) H, Li, Na, K gibi bir iyonun malzemenin kristal yapısı içerisinde uygun bir boşluğa girerek burada katodik ya da anodik bir tepkime ile renklenmeyi oluşturur. En çok çalışılan elektrokromik oksitler arasında tungsten oksit (wolfram oksit, WO_3), niyobyum oksit (Nb_2O_5), vanadyum oksit (V_2O_5), zirkonyum oksit (ZrO) ve molibdenyum oksit (MoO_3) bulunmaktadır [46].

5.1 Elektrokromik Materyaller

İletken-polimer esaslı elektrokromik materyaller akıllı camların ve aynaların, elektronik kağıtların ve esnek ekranların uygulama alanlarında kullanılmak üzere oldukça fazla ilgi çekmektedirler. Buna bağlı olarak poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT) 49 ve türevleri yüksek renklilik etkinliği, düşük band gap, mekanik ve elektrokimyasal dayanıklılık göstermektedirler. PEDOT ve türevlerinin kontrast ve switching cevabının geliştirilmesi amacıyla poli(3,4-alkilendioksitiyofen)'lere alkil zincirleri, kovalent bağ iyonik etkileşimleri dahil edilmektedir [47].

Konjuge polimerlerdeki elektrokromizm doplama/dedoplama'ya bağlı olarak iskelettteki elektronik yapıların değişmesi ile ifade edilmektedir. Çok renkli elektrokromik materyaller ana polimerin substitüsyonu ile elde edilebilmektedir [48].

1961 yılında teorik olarak elektrokromizm kavramı J. R. Platt tarafından ortaya atılmıştır. Elektrokromik materyallerin ilk örneği ise Deb ve arkadaşları tarafından verilmiştir. Elektrokromik (EC) materyaller arasında geçiş-metal oksitleri, özellikle yüksek band-gap yarı iletken tungsten oksit, WO_3 , son 30 yılda oldukça fazla ilgi çekmiştir.

Bipiridilyum gibi küçük organik moleküller içeren EC materyaller kararlı dikatyonik halde transparandırlar. Bir elektron indirgenmesi üzerine yüksek renkli ve kararlı radikal katyonlar elde edilmektedir.

Elektrokromik materyallerin üç ana sınıfı bulunmaktadır. Bunlardan ilki en az bir renkli ve bir oksijenli haldeki sınıftır. Bu tip materyaller özellikle absorpsiyon/transmisyon-tipi aygıtların yapımında yararlıdırlar. Bu alandaki materyallere verilecek tipik örnekler metal oksitleri, viyolojenler ve PEDOT'lardır [49]. Elektrokromik materyallerin ikinci sınıfını tipik iki renge sahip materyaller oluşturmaktadırlar. Bu EC materyaller geçirgen değildirler ancak farklı redoks düzeyinde farklı renklerin elde edilebileceği aygıtların yapımında kullanılabilmektedirler. Politiyofenler bu sınıftaki EC materyallere verilebilecek iyi bir örnektir. Elektrokromik alanda gün geçtikçe ilgi çeken üçüncü sınıf materyaller redoks düzeylerine bağlı olarak iki renkten fazla sayıda renkte oluşabilen konjuge polimerlerdir. Bu özellikleri sayesinde elektrokromik materyaller oldukça fazla ilgi görmüşlerdir [48].

5.2 Elektrokromik Kontrast

Elektrokromik materyallerin değerlendirilmesinde en önemli faktörlerden biri şüphesiz elektrokromik kontrasttır ve genellikle elektrokromik materyalin en yüksek optik kontrasta sahip olduğu %transmitans ($\Delta\%T$) olarak ifade edilir [48].

5.3 Renklilik Etkinliği

Renklilik etkinliği bir elektrokromik materyalin güç gereksinimini ölçmeye yarayan bir kavramdır ve optik yoğunluk değişimi (ΔOD) miktarıyla ilişkilidir [48].

5.4 Switching Hızı

Switching hızı bir elektrokromik materyalin renklenme/renk kaybolması için gereken süre olarak ifade edilir. Bu kavram özellikle hareketli ekranların ve ışıklı aynaların kullanımında önemlidir. Switching hızı elektrolitin iyonik iletkenliği, iyonların elektroaktif alanlara göçü, uygulanan potansiyelin miktarı, film kalınlığı ve ince film morfolojisi gibi çeşitli faktörlere bağlıdır [48].

6. OLED MATERYALLER

6.1 Işıık Yayan Diyotlar (Light Emitting Diodes)

Işıık yayan diyotlar (LED) yarı iletken aletler olup, ileri yönde elektriksel olarak meyil verildiğinde, tutarsız dar spektrum ışıııı yayarlar. Bu etki bir tür elektrolüminesans (elektriksel ışııma)'dır. Yayılan ışıııın rengi yarı iletken maddenin kimyasal içeriğine bağlıdır ve ultraviyole, görünür veya infrared (kıızıl ötesi)'ne yakın olabilir.

LED'ler normal diyotlar gibi p-n birleşmesi denilen yapıyı oluşturmak için safsızlık emdirilmiş veya safsızlıkla doplanmış yarı iletken mikroçipler içerirler. Diğer diyotlarda olduğu gibi akım p-tarafından (anot) n-tarafına (katot) doğru hareket eder, ters yönde hareket etmez. Yük taşıyan elektronlar ve elektron delikleri farklı voltajdaki elektrotlardan birleşme yerlerine doğru giderler. Bir elektron, delikle karşılaştığında daha düşük enerji seviyesine düşer ve foton şeklinde enerjisini verir.

Eğer LED'deki ışıık yayan madde organikse, bunlar organik ışıık yayan diyotlar (OLED) olarak adlandırılırlar. Organik ışıık yayan maddenin yarı iletken gibi işleyebilmesi için konjuge π - bağlarına sahip olmalıdır. Işıık yayan madde, kristal fazdaki küçük bir molekül veya bir polimer olabilir. Polimer maddeler daha esnektir. Bu LED'ler FLED veya PLED olarak isimlendirilirler. OLED'ler LED'lere göre daha çok ışıık yayarlar [48].

6.2 LED'lerin Kullanım Alanları

Bitkilerin geliştirilmesi deneylerinde ışıık kaynağı olarak, kurtarma araçlarında ışıık çubukları olarak kullanılabilirler. Dijital bilginin aktarılmasında; kıızılötesi LED'ler

televizyonların uzaktan kumandalarında kullanılabilir, aynı zamanda hareketli sensör olarak optik bilgisayar farelerinde de kullanılabilirler [49].

6.3 Organik Işık Yayan Diyotlar (Organic Light Emitting Diodes)

OLED, şeffaf bir anot ve bir metal katot arasına konjuge organik bir malzeme konulması ile elde edilir. Bu anot ve katot arasına belli bir potansiyel uygulandığında ise organik malzeme elektrolüminesans yapar [50].

Organik materyallerin zayıf da olsa elektrik iletme kabiliyetine sahip olduğu ilk kez 1948 yılında gözlenmiştir [51]. Bu zamana kadar da organik materyaller yalıtkan olarak tanınmıştır. Akamatu ve Inokuchi bir dizi kaynaşık halka içeren aromatik hidrokarbonların zayıf iletkenliğe sahip olduğunu bulmuşlar ve bu türden organik materyalleri "organik yarı iletken" olarak adlandırmışlardır [52].

Matsunaga ile birlikte de, aromatik hidrokarbonlara halojen katkılamanın (doping) hayli yüksek iletkenliğe sahip organik materyaller verdiğini bulmuşlardır [53]. Onların bu çalışmalarından sonra iletken polimerler ve süper iletkenlerin yanı sıra, çeşitli yarı iletken, iletken organik materyaller incelenmiştir [54-56]. Konjuge polimerlerin keşfi ve gelişimi [57] ile birlikte de organik materyal kimyası OLED "Organic Light-Emitting Device" materyallerle tanışmıştır.

6.3.1 OLED'lerin avantajları

- Kendi kendine ışık yayılımı
- Yüksek lüminesans verimi
- Bütün renkleri verebilme
- Geniş görüş alanı
- Yüksek kontrast
- Düşük enerji kullanımı
- Potansiyel geniş alanlı ekranlar
- Esneklik
- Parlaklığın üzerinden geçirilen voltajla doğru orantılı olması

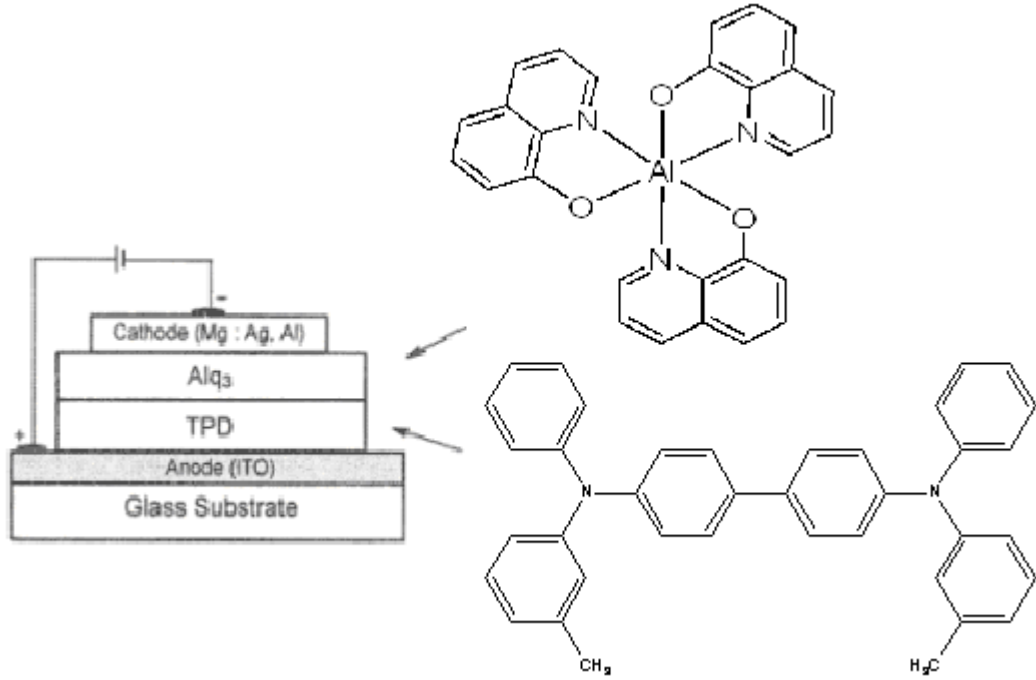
6.3.2 OLED'lerin dezavantajları

- Cihaz ömrünün kısa oluşu

- Kırmızı ve yeşil renk 46 - 230 bin saat kullanım ömrü varken, mavi renk 14000 saat civarındadır.
- Nem
- Su ve yüksek nem miktarı OLED ömrünü kısaltmaktadır.
- Pahalı maliyet

6.3.3 OLED bileşenleri

OLED materyallerin, genel olarak bir anot, bir katot ve organik tabaka olmak üzere üç tabakadan oluştuğu söylenebilir. Organik tabaka biri ışın yayıcı diğeri iletken tabaka olmak üzere iki ya da daha fazla tabakadan oluşabilmektedir [58,59]. Ancak daha fazla bileşenin bir araya getirilmesi ile daha karmaşık ve yüksek etkinlikli OLED materyaller tasarlamak da mümkündür. Aşağıdaki yalnız iki organik tabakadan oluşmuş bir OLED materyal şematize edilmiştir (Şekil 6.1).



Şekil 6.1 : İki organik tabakadan oluşan bir EL yapı

6.3.3.1 Anot-ITO (İndiyum-Tin-Oksid)

ITO, OLED bileşenleri arasında anot olarak görev almaktadır. İyi bir iletken olması, farklı yüzeylere uygulanabilme özelliği, şeffaf oluşu ITO elektrotun tercih nedenleri arasında gösterilebilir [60].

6.3.3.2 Katot

Uygun katot materyal olarak alkali ve toprak alkali metaller ya da bu türden metallerin gümüş gibi metallerle alaşımları örnek verilebilmektedir [59,61,62]. Bunlar içerisinde en çok kullanılanları Ca, Mg, Al gibi metaller ve onların Ag alaşımlarıdır. Ayrıca, son zamanlarda, LiF ve Li₂O'den oluşan aşırı ince yalıtıcı filmin OLED katoduna kaplanması elektron salınımını ve emisyon verimini önemli ölçüde arttırdığı ispatlanmıştır [63-65].

6.3.4 OLED çalışma ilkesi

Bir OLED materyalde metal atomlarının organik tabakanın yakın yüzeyine yayıldığı bilinmektedir. Bu metal atomu ile organik yapı arasında bir kovalent bağ oluşumuna ve böylece organik zincir boyunca konjugasyonda bir bozulmaya neden olur. Diğer bir olası durum ise metalik merkezlerle konjuge zincirler arasında yük transferiyle de karşılanabilmektedir [60]. Metal ve organik tabaka arasındaki bu türden etkileşimler etkin bir performans için, enerji uyumu, elektron ilgisi ve iyonlaşma enerjisi gibi uyumları zorunlu kılar. Metal-organik arayüzündeki elektronik özellikleri incelemek üzere de fotoemisyon spektroskopisinden faydalanılır [60].

OLED materyale potansiyel gerilim uygulandığında ITO anot üzerine kaplı organik tabakada “hole” adı verilen katyon ya da katyon radikalleri ve metal katot üzerine kaplı ETL organik tabaka tarafından da anyon ya da anyon radikalleri taşınır. Ve bu oluşan türlerin birleşmesi ile emisyon gerçekleşir [60].

7. DENEYSEL KISIM

7.1 Genel Saflaştırma ve Ön Analiz Teknikleri

7.1.1 Kromatografi

7.1.1.1 Kolon kromatografisi

Fiziksel bir ayırma ve saflaştırma yöntemi olan kolon kromatografisi, hem ana ve yan ürünlerin ayrılmasında hem de onların saflaştırılmasında kullanılmıştır. Adsorban olarak Silika Gel kullanılmıştır Kolon Kromatografisi, sentezlenen maddelerin ayırma kolaylığına göre “vakumda flash kolon” ve “ıslak kolon” olmak üzere iki farklı şekilde gerçekleştirilmiştir. Adsorbana emdirilen saflaştırılacak karışımlar kuru ve katı olarak kolona özenli bir şekilde aktarılmıştır. Tespit edilen uygun çözücü sistemleri “sabit elüsyon” ve “gradient elüsyon” metodları ile kolondan geçirilmiş ve sabit/değişen hacimler halinde fraksiyonlar halinde maddeler toplanmıştır.

7.1.1.2 İnce tabaka kromatografisi (İTK)

Deneysel süreçte İnce Tabaka Kromatografisi’nden şu amaçlarla faydalanılmıştır: reaksiyonun tamamlanıp tamamlanmadığını tespit etmek, oluşan ürünlerin göreceli yoğunluklarını tespit etmek, kolon kromatografisi için uygun elüsyon sistemini belirlemek ve toplanan fraksiyonların ön analizini gerçekleştirmek. Bu analizler sırasında hazır silika plakalarından faydalanılmıştır.

7.1.2 Kullanılan solvent ve katıların kurutulması

Deneysel süreçte kullanılacak solventlerin su barındırmaması istendiğinden çeşitli kurutma işlemleri uygulanmıştır. Eter ve THF sodyum tel üzerinden, Toluene, CaH₂ üzerinden kurutmaya tabi tutulmuştur. Katılarda ise vakum etüvünün yanı sıra, vakum altında P₂O₅ üzerinden kurutma işlemi gerçekleştirilmiştir.

7.2 Kullanılan Cihazlar

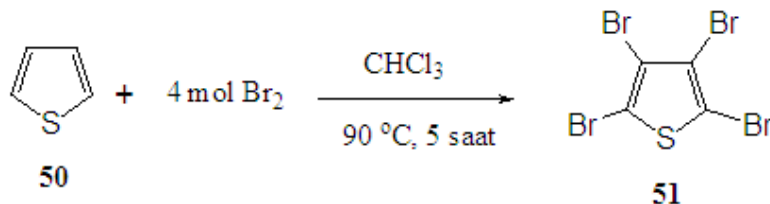
Karakterizasyon ve yapı tayini için Kütle, ^1H ve ^{13}C -NMR Spektroskopisi, FTIR, cihazlarından faydalanılmıştır. ^1H NMR spektrumları Bruker, 250 MHz ve 500 MHz AC Aspect 3000 ve ^{13}C -NMR spektrumları Bruker 125 MHz AC Aspect 3000 aletlerinde alınmıştır. Referans bileşik olarak Tetrametilsilan (TMS), çözücü olarak ise CDCl_3 kullanılmıştır.

7.3 Kullanılan Çözücü Ve Kimyasal Maddeler

Reaksiyonlarda kullanılan başlangıç maddeleri ve çözücüler Merck, Aldrich ve Acros firmasından temin edilmiştir ve tekrar saflaştırmaya gerek görülmemiştir. Ancak kullanılan THF ve Eter gibi çözücüler yüksek kalitede (HPLC Grade) alınmış, fakat yine de reaksiyon öncesinde Stille destilasyonu ile tekrar kurutulmuştur.

7.4 Sentezlenen Bileşikler

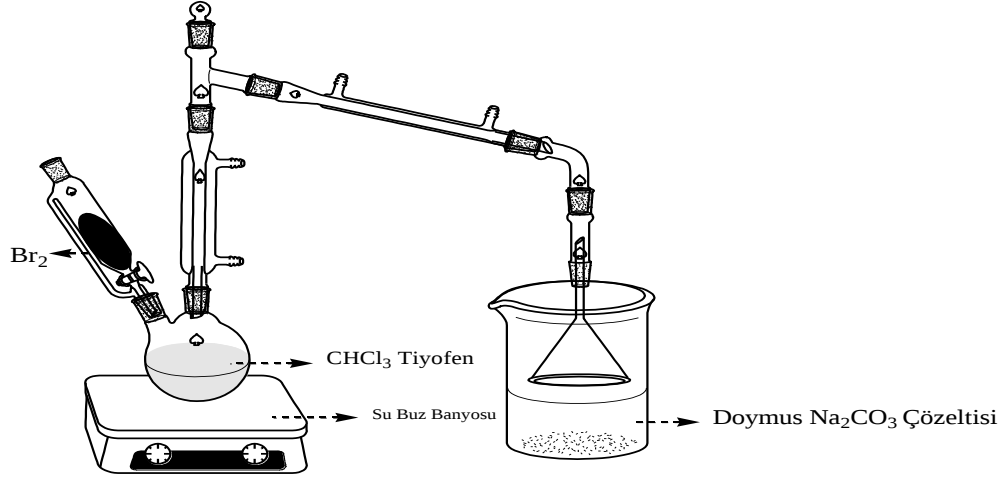
7.4.1 Tetrabromotiyofen sentezi



Şekil 7.1 : Tetrabromotiyofen sentezi

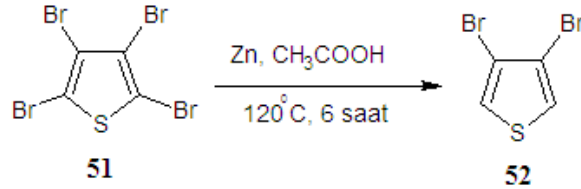
Reaksiyon sistemi Şekil 7.2'deki gibi kuruldu ve iki boyunlu 250 mL'lik reaksiyon balonuna 20 g (0,24 mol) tiyofen alındı. 120 mL kloroform ile yaklaşık 54 mL brom (1,05 mol) mezür yardımı ile damlatma hunisine alındı ve geniş aralıklarla damlatma işlemi sürdürüldü. Açığa çıkan HBr gazı bir Na_2CO_3 çözeltisi tuzağı ile tutuldu. Damlatma işleminin bitmesinin ardından 1-2 saat kadar karışma işlemi devam etti ve buz banyosu alınarak reaksiyon kabı altına yağ banyosu yerleştirildi. Reaksiyon 5 saat $90\text{ }^\circ\text{C}$ 'de geri soğutucu altında devam ettirildi. 5 saat karıştırma işleminden sonra reaksiyon içeriğine metanol dökülerek beyaz kristallerin çökmesi sağlandı. Beyaz kristalleri içeren karışıma su trompu ile vakum uygulanarak fazla bromun reaksiyon

karışımdan uzaklaştırılması sağlandı. Soğuk metanol ile yıkama gerçekleştirildi. Metanol ile kristallendirme yapıldı. %95 verimle ürün elde edildi. Artan Br_2 sulu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ile giderildi. En çok elde edilen verim %90'dır.



Şekil 7.2 : Tetrabromotiyofen sentez düzeneği

7.4.2 Dibromotiyofen sentezi

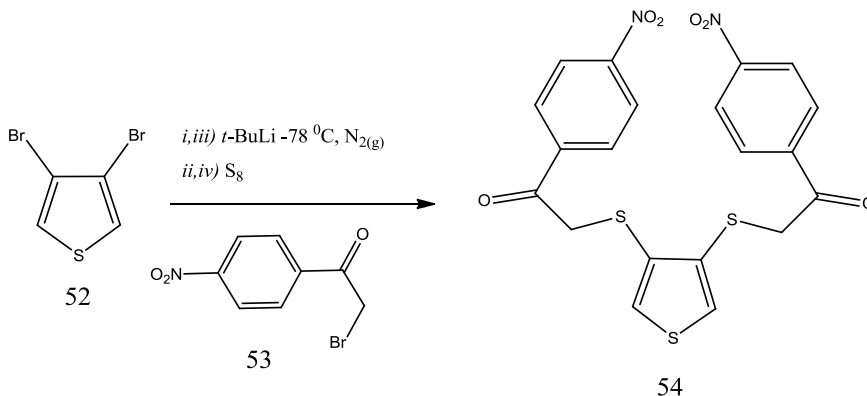


Şekil 7.3 : 3,4-Dibromotiyofen sentezi

7 g (0,00175 mol) tetrabromotiyofen, 3,92 gr (0,151 mol) çinko metali tozu ve 11 mL asetik asit tek boyunlu reaksiyon balonuna konuldu. 120°C 'de 6 saat karıştırıldı. Daha sonra asetik asit döner buharlaştırıcıda uçuruldu. Su eklenip Na_2CO_3 ile kalan asit nötürleştirildi. Su trompu ile süzme yapıldı ve süzüntü bol miktarda diklorometan ile yıkandı. Diklorometan ve su fazı ekstraksiyon ile ayrıldı. Diklorometan fazı sodyum sülfat ile kurutuldu ve süzüldü. Solvent döner

buharlaştırıcıda uçuruldu. Ele geçen sıvı madde kolon kromatografisinde hekzan ile ayırma işlemine tabi tutuldu. En çok elde edilen verim %70'tir.

7.4.3 2,2'-(tiyofen-3,4-diilbis(sülfandiil))bis(1-(4-nitrofenil)etanon) 54 sentezi



Şekil 7.4 : 2,2'-(tiyofen-3,4-diilbis(sülfandiil))bis(1-(4-nitrofenil)etanon) sentezi

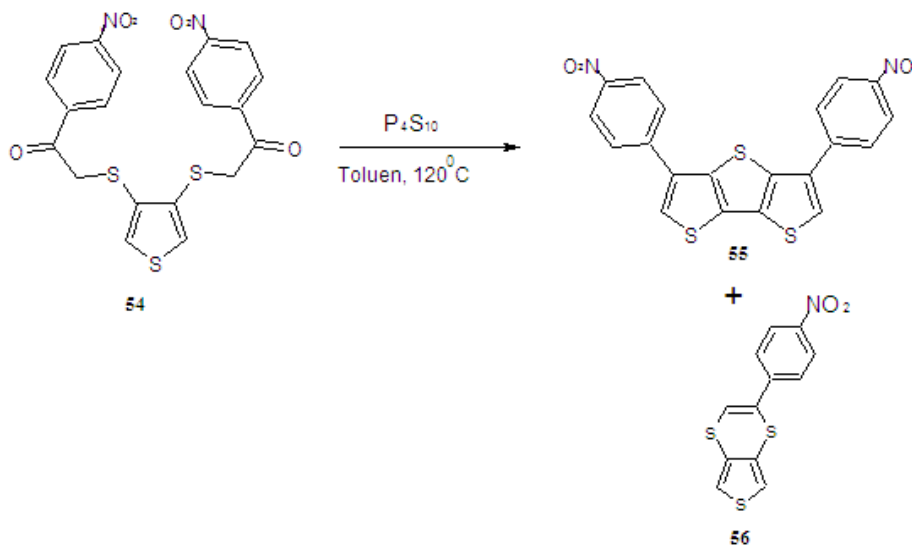
2 g (1 mL, 8,27 mmol) 3,4-dibromotiyofen iki septum kapak ve bubbler (hava yıkama şişesi) takılmış üç boyunlu balonda kuru eter içinde azot atmosferi altında 10 dakika karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon aseton banyosuna yerleştirilerek -78 °C' ye soğutuldu. 4,86 mL (8,27 mmol) *t*-BuLi (1,7 M olarak pentan içerisinde hazırlanmış) septum kapakların birinden şırınga ile yavaş yavaş eklendi. *t*-BuLi eklendikten sonra 1 saat karıştırıldı ve 0.26 g (8,27 mmol) S₈ ilave edilip 30 dakika karıştırıldı. Bu işlemler azot atmosferi altında aynı miktarlarda gerçekleştirildi. Sistem -78 °C'de 2 saat daha karıştırıldıktan sonra 10 dakika oda sıcaklığında bekletildi. Reaksiyon balonu buz banyosuna yerleştirilerek sistem 0°C'de dengeye getirildi bu süre içerisinde 3,4-bis(tiyolityum)tiyofen tuzu ara ürün olarak oluşmuştur. Reaksiyon balonu buz banyosuna yerleştirilerek sistem 0°C'de dengeye getirildi ve 4.40g (19mmol) 2-Bromo-4'-nitroasetofenon reaksiyon balonuna eklendi. Reaksiyon azot atmosferinde 1 gece boyunca karıştırıldı. Ertesi gün reaksiyon karışımına bir miktar su eklenerek sırasıyla eter ve diklorometan ile ekstrakte edildi. Eter ve diklorometan fazı sodyum sülfat ile kurutuldu, süzüldü ve solvent uçuruldu. Kalan yağsı ve kokulu maddeye kolon kromatografi ile saflaştırma işlemi uygulandı. Çözücü olarak 2:1 oranında hekzan ve diklorometan karışımı kullanıldı. Saflaştırılan maddenin çözücüsü döner buharlaştırıcıda uçuruldu ve saf madde vakum etüvüne konularak kurutuldu. En çok elde edilen verim %60.

1,8-diketona ait ^1H ve ^{13}C NMR Verileri:

^1H NMR (d-Aseton) δ 8.36 (d, 4H J= 8,8), 8.21 (d, 4H J= 8.5), 7.47 (s,2H) 4.52 (s,4H)

^{13}C NMR (CDCl_3) δ 193 (C=O), 135 (C-q), 132.5 (C-q), 130.23 (C-q), 129, 126.5, (CH), 127.15, 41 (S- CH_2)

7.4.4 3,5-bis(4-nitrofenil)ditiyeno[3,2-b:2',3'-d]tiyofen 55 ve 2-(4-nitrofenil)tiyeno [3,4-b][1,4]ditin 56 sentezi



Şekil 7.5 : Halka kapanması reaksiyonu

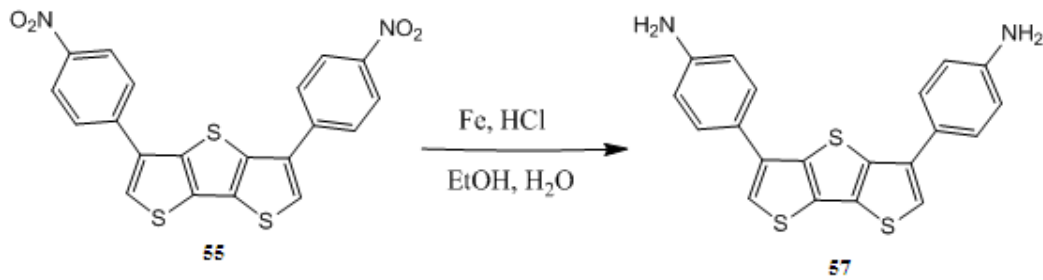
Sentezlenen 0.5 g diketon 2.25 g P_4S_{10} (veya 0.426 g LR) ve 2.075 g pTSA kullanılarak toluen içerisinde 120°C 'de reflaks edildi. pTSA yerine 0.345 g Na_2CO_3 kullandığında gerçekleşen reaksiyon sonucunda VDTT- NO_2 ürününün daha baskın olduğu görülmektedir. 3 saat sonunda TLC takibi ile başlangıç maddesi 1,8-diketonun bittiği gözlemlendi. Oluşan katıdan ürünü alabilmek için diklorometan ve su ile kısım kısım ekstraksiyon yapıldı. Ekstraksiyon sonucunda elde edilen organik kısım Na_2SO_4 ile kurutuldu ve uçuruldu. Elde edilen ürünler karışımının saflaştırılması için kolon kromatografisinden faydalanıldı.

DTT- NO_2 ve VDTT- NO_2 'ye ait ^1H NMR verileri:

DTT-NO₂ için ¹H NMR (CDCl₃) δ 8.29 (d, 4H J=8.28), 7.79 (d, 4H J=8.40), 7.51 (s, 2H)

VDTT-NO₂ için ¹H NMR (CDCl₃) δ 8.27 (d, 2H J=8.4), 7.88 (d, 2H J=9), 7.42 (s, 2H), 7.34 (s, 1H)

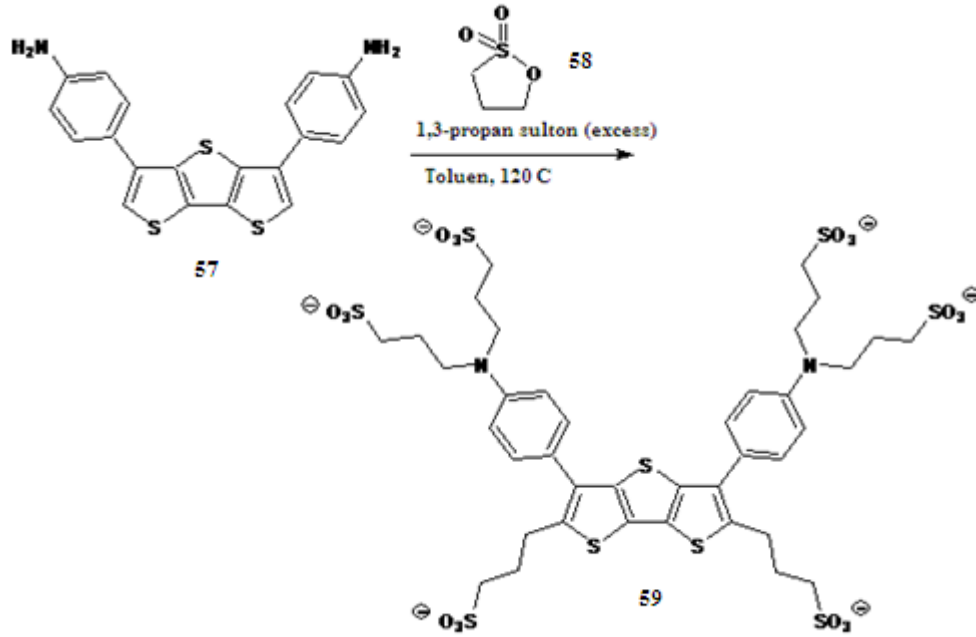
7.4.5 4,4'-(ditiyeno[3,2-b:2',3'-d]tiyofen-3,5-diil)dianilin 57 sentezi



Şekil 7.6 : DTT-NO₂'nin indirgenme reaksiyonu

Bir önceki reaksiyon sonunda ele geçen 0.2 g DTT-NO₂ iki boyunlu balona 10 mL THF'te çözülerek alındı. Üzerine 0.86 µL H₂O sonrasında 6.15 mL CH₃COOH katılarak karıştırıldı. Son olarak 0.52 g Fe ilave edilerek oda sıcaklığında 3 saat boyunca karıştırıldı. Reaksiyon bitişi TLC takibi ile yapıldı. Ürünü alabilmek için madde karışımı Celite üzerinden süzüldü ve diklorometan- su karışımı ile ekstrakte edildi. Çözücü döner buharlaştırıcıda uçuruldu.

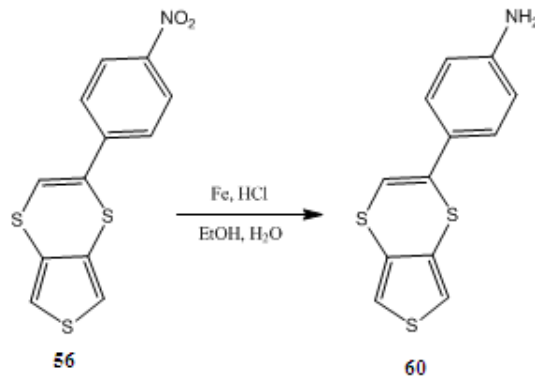
7.4.6 4,4'-(ditiyeno[3,2-b:2',3'-d]tiyofen-3,5-diil)dianilin'in sultonlanma reaksiyonu



Şekil 7.7 : DTT-NH₂'nin 1,3-propan sulton ile sultonlanma reaksiyonu

DTT-NH₂ bileşiğinin 0.2 g'ı çözücü olarak toluen kullanılarak reaksiyon balonuna alınır. 1,3-propan sultonun aşırısı katılarak 72 saat süreyle 120⁰C'de reflaks edilir. Reaksiyon sonunda ele geçen madde karışımı kolon kromatografisiyle saflaştırılır. Saf maddenin çözücüsü döner buharlaştırıcıda uçurulur ve madde vakum etüvünde iyice kurutulur.

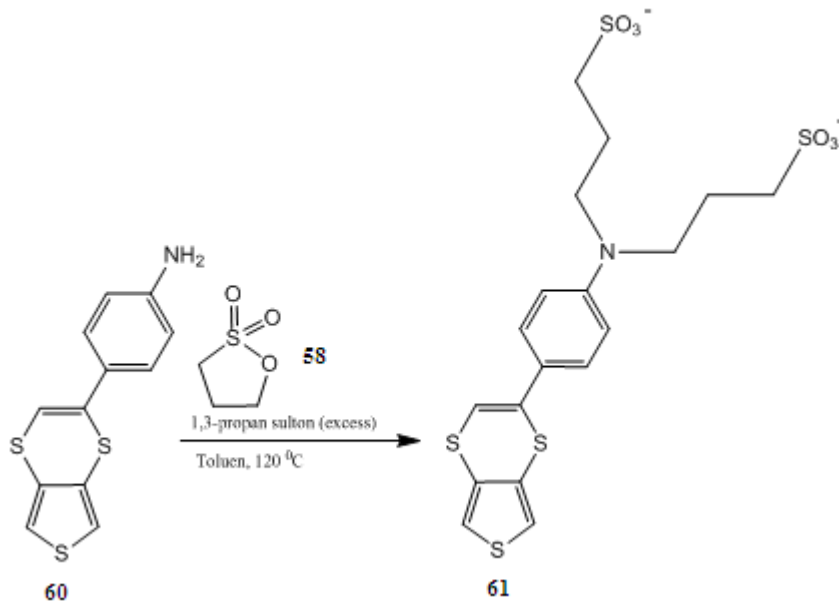
7.4.7 4-(tiyeno[3,4-b][1,4]ditiin-2-il)anilin 60 sentezi



Şekil 7.8 : VDDT-NO₂'nin indirgenme reaksiyonu

Elde edilen 0.2 g VDTT-NO₂'den iki boyunlu balona 10 ml THF'te çözünerek alındı. Üzerine 0,86 µl H₂O sonrasında 6,15 ml CH₃COOH katılarak karıştırıldı. Son olarak üzerine 0.76 g Fe ilave edilerek oda sıcaklığında 3 saat boyunca karıştırıldı. Reaksiyonun bitip bitmediği TLC takibi ile yapıldı. Elde edilen ürünü alabilmek için madde karışımı Celite üzerinden süzüldü ve diklorometan-su karışımı ile ekstrakte edildi. Na₂SO₄ ile kurutuldu. Çözücü döner buharlaştırıcıda uçuruldu.

7.4.8 4-(tiyeno[3,4-b][1,4]ditiin-2-il)anilin'in sultonlanma reaksiyonu

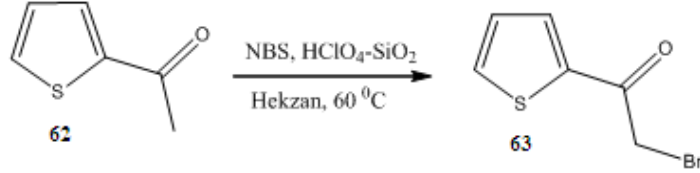


Şekil 7.9 : VDTT-NH₂'nin sultonlanma reaksiyonu

VDTT-NH₂ bileşiğinin 0.2 g'ı çözücü olarak toluen kullanılarak reaksiyon balonuna alınır. 1,3-propan sultonun aşırısı katılarak 72 saat süreyle 120°C'de reflaks edilir. Reaksiyon sonunda ele geçen madde karışımı kolon kromatografisiyle saflaştırılır. Saf maddenin çözücüsü döner buharlaştırıcıda uçurulur ve madde vakum etüvünde iyice kurutulur.

7.4.9 2,2'-(tiyofen-3,4-diilbis(sulfandiil))bis(1-tiyofen-2-il)etanon 64 elde reaksiyonu

7.4.9.1 2-bromo-1-tiyofen-2-il etanon 63 sentezi



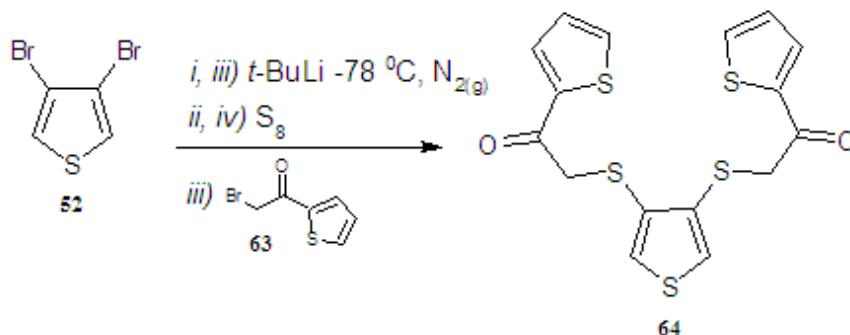
Şekil 7.10 : 2-bromo-1-tiyofen-2-il etanon sentezi

25 mL'lik iki boyunlu reaksiyon balonuna 2-asetiltiyofen'den 5 mL (5.8g, 0.05 mol) konuldu. Üzerine 70 mL Hekzan ilave edildi ve 5 dakika 60 °C'de karıştırıldı. Üzerine kendi hazırladığımız katalizörden (HClO₄-SiO₂) 2.5 g (0.15 mol) konuldu ve 5 dakika daha karıştırıldı. Son olarak reaksiyon balonuna 14 g (0.08 mol) NBS ilave edilerek 60°C'de 24 saat boyunca reflaks edildi. Reaksiyon sonunda hekzanlı ve katı kısma ayrı ayrı ekstraksiyon yapıldı. Elde edilen kısımlar birleştirildi, Na₂SO₄ ile kurutuldu ve solventi döner buharlaştırıcı kullanılarak uzaklaştırıldı. 2-bromo-1-(2-thienyl)-1-ethanone'u saf olarak elde etmek için oldukça apolar bir sistemde kolon kromatografisi uygulandı. Saf olarak elde edilen 2-bromo-1-(2-thienyl)-1-ethanone iyice kurutularak buzdolabında bekletildi. Elde edilen açık sarı renkli maddenin verimi %50. Elde edilen bu madde tiyofenli diketon elde etme reaksiyonunda kullanıldı.

7.4.9.2 Katalizör (HClO₄-SiO₂) 65 hazırlanması

100 mL'lik tek bir balona 11.87 g 220-440 mesh boyutlarında silikajel tartıldı ve 37 mL dietileter ilave edilerek 5 dakika karıştırıldı. Sonra balona yavaş yavaş 400 µL HClO₄ damlatıldı ve 5 dakika daha karıştırıldı. Dietileter döner buharlaştırıcıda uçuruldu ve 72 saat süreyle 100°C'deki vakum etüvünde bekletildi.

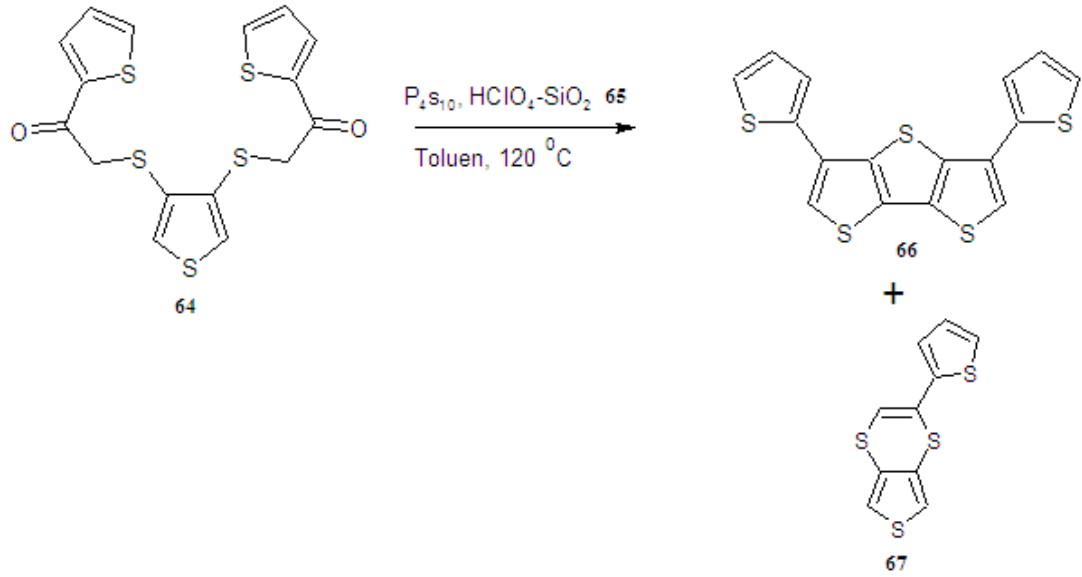
7.4.9.3 2,2'-(tiyofen-3,4-diilbis(sulfandiil))bis(1-tiyofen-2-il)etanon) 64 sentezi



Şekil 7.11 : 2,2'-(tiyofen-3,4-diilbis(sulfandiil))bis(1-tiyofen-2-il)etanon) sentezi

2 g (1 mL, 8,27 mmol) 3,4-dibromotiyofen iki septum kapak ve bubbler takılmış üç boyunlu balonda kuru eter içinde azot atmosferi altında 10 dakika karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon aseton banyosuna yerleştirilerek -78 °C'ye soğutuldu. 4,86 mL (8,27mmol) t-BuLi (1,7 M olarak pentan içerisinde hazırlanmış) septum kapakların birinden şırınga ile yavaş yavaş eklendi. t-BuLi eklendikten sonra 1 saat karıştırıldı ve 0.26 g (8,27 mmol) S₈ ilave edilip 30 dakika karıştırıldı. Bu işlemler azot atmosferi altında aynı miktarlarda gerçekleştirildi. Sistem -78 °C'de 2 saat daha karıştırıldıktan sonra 10 dakika oda sıcaklığında bekletildi. Reaksiyon balonu buz banyosuna yerleştirilerek sistem 0°C'de dengeye getirildi. Bu süre içerisinde 3,4-bis(tiyolityum)tiyofen tuzu ara ürün olarak oluşmuştur. Reaksiyon balonuna kendi hazırladığımız 2-bromo-1-(2-thienyl)-1-ethanone'dan 3.89 g (19 mmol) eklendi. Reaksiyon azot atmosferinde 1 gece boyunca karıştırıldı. Ertesi gün reaksiyon karışımına bir miktar su eklenerek sırasıyla eter ve diklorometan ile ekstrakte edildi. Eter ve diklorometan fazı sodyum sülfat ile kurutuldu, süzüldü ve solvent uçuruldu. Kalan oldukça viskoz ve kokulu maddeye kolon kromatografi ile saflaştırma işlemi uygulandı. Çözücü olarak apolar sistemden giderek polar sisteme geçildi. Saflaştırılan maddenin çözücüsü döner buharlaştırıcıda uçuruldu ve saf madde vakum etüvüne konularak kurutuldu. En çok elde edilen verim %50.

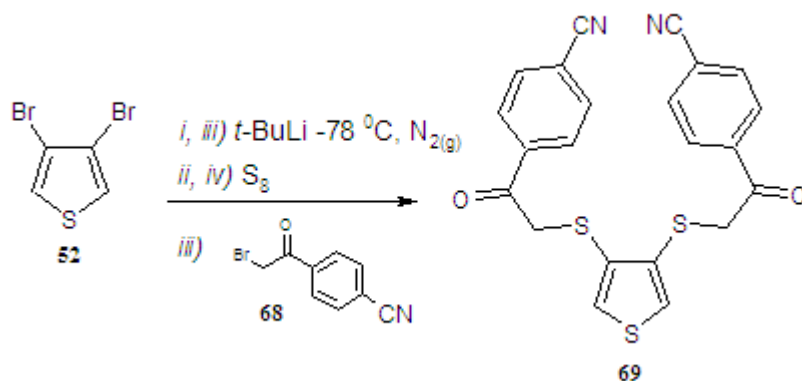
7.4.10 3,5-di(tiyofen-2-il)ditiyeno[3,2-b:2',3'-d]tiyofen 66 ve 2-(tiyofen-2-il)tiyeno[3,4-b][1,4]ditiin 67 sentezi



Şekil 7.12 : Tiyofenli diketonun halka kapama reaksiyonu

Sentezlenen 0,35 g diketon 0,521 g P_4S_{10} (2 eq.) ve 0,2 g kendimizin sentezlediği katalizör ($HClO_4-SiO_2$) kullanılarak toluen içerisinde $120^\circ C$ 'de reflaks edildi. Başlangıç maddesi 1,8-diketonun bitip bitmediği TLC takibi ile yapıldı. Oluşan katıdan ürünü alabilmek için diklorometan ve su ile kısım kısım ekstraksiyon yapıldı. Ekstraksiyon sonucunda elde edilen organik kısım Na_2SO_4 ile kurutuldu ve uçuruldu. Elde edilen ürünler karışımının saflaştırılması için kolon kromatografisinden faydalanıldı.

7.4.11 4,4'-(2,2'-(tiyofen-3,4-diilbis(sulfandiil))bis(asetil))dibenzonitril 69 sentezi



Şekil 7.13 : 4,4'-(2,2'-(tiyofen-3,4-diilbis(sulfandiil))bis(asetil))dibenzonitril sentezi

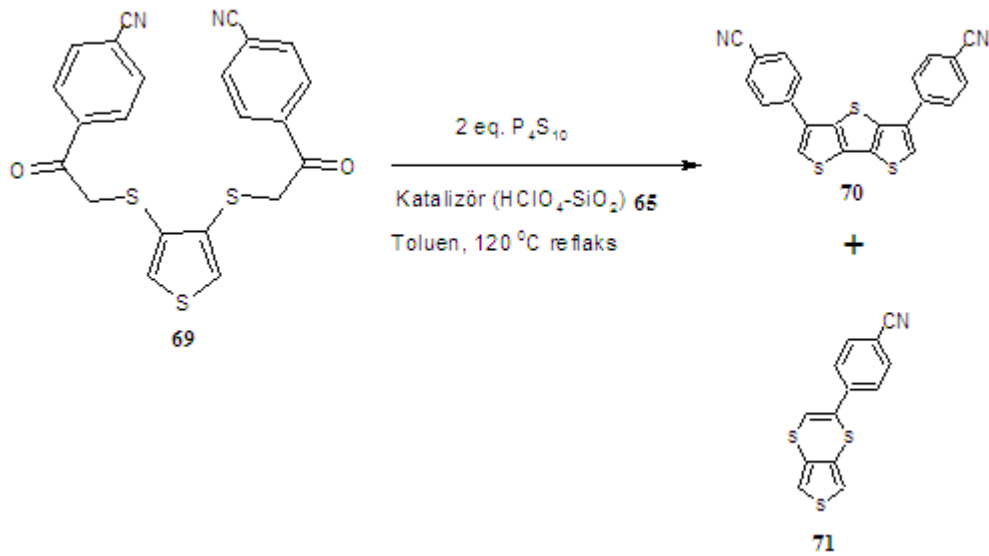
2 g (1 mL, 8,27 mmol) 3,4-dibromotiyofen iki septum kapak ve bubbler takılmış üç boyunlu balonda kuru eter içinde azot atmosferi altında 10 dakika karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon aseton banyosuna yerleştirilerek -78°C ' ye soğutuldu. 4,86 mL (8,27 mmol) $t\text{-BuLi}$ (1,7 M olarak pentan içerisinde hazırlanmış) septum kapakların birinden şırınga ile yavaş yavaş eklendi. $t\text{-BuLi}$ eklendikten sonra 1 saat karıştırıldı ve 0.26 g (8,27 mmol) S_8 ilave edilip 30 dakika karıştırıldı. Bu işlemler azot atmosferi altında aynı miktarlarda gerçekleştirildi. Sistem -78°C 'de 2 saat daha karıştırıldıktan sonra 10 dakika oda sıcaklığında bekletildi. Reaksiyon balonu buz banyosuna yerleştirilerek sistem 0°C 'de dengeye getirildi bu süre içerisinde 3,4-bis(tiyolityum)tiyofen tuzu ara ürün olarak oluşmuştur. Reaksiyon balonu buz banyosuna yerleştirilerek sistem 0°C 'de dengeye getirildi ve 4,256 g (19mmol) 2-Bromo-4'-siyanoasetofenon reaksiyon balonuna eklendi. Reaksiyon azot atmosferinde 1 gece boyunca karıştırıldı. Ertesi gün reaksiyon karışımına bir miktar su eklenerek sırasıyla eter ve diklorometan ile ekstrakte edildi. Eter ve diklorometan fazı sodyum sülfat ile kurutuldu, süzüldü ve solvent uçuruldu. Kalan açık sarı renkli çökelti safsızlıklarından kurtulmak için soğuk aseton ile pek çok kez yıkanarak süzüldü. Safsızlıklar aseton içerisinde çözündü ve saf olan nitrilli diketon çöktürülerek alındı. Saf madde vakum etüvüne konularak kurutuldu. En çok elde edilen verim %85.

1,8-Diketona Ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri:

^1H NMR (d-DMSO) δ 8.14 (d, 4H J=8.23), 8.10 (d, 4H J=8,23), 7.48 (s, 2H)

^{13}C NMR (CDCl_3) δ 192.68 (C=O), 138.58 (C-q), 132,87 (C-q), 131,38 (CH), 129,58 (CH), 117,77 (Cq), 117,68 (CH), 116,86 (Cq), 37,64 (S- CH_2)

7.4.12 4,4'-(ditiyeno[3,2-b:2',3'-d]tiyofen-3,5-diil)dibenzonitril 70 ve 4-(tiyeno[3,4-b][1,4]ditiin-2-il)benzonitril 71 sentezi



Şekil 7.14 : Nitrilli diketonun halka kapama reaksiyonu

Sentezlenen 0,3 g diketon 0,6 g P_4S_{10} (veya 0,558 g LR, 2 eq.) ve 0,2 g kendimizin sentezlediği katalizör ($\text{HClO}_4\text{-SiO}_2$) kullanılarak toluen içerisinde 120°C’de reflaks edildi. Reaksiyonun optimum koşullarını belirleyebilmek amacıyla değişik reaksiyon koşullarında deneyler tekrarlandı. Başlangıç maddesi 1,8-diketonun bitip bitmediği TLC takibi ile yapıldı. Oluşan katıdan ürünü alabilmek için diklorometan ve su ile kısım kısım ekstraksiyon yapıldı. Ekstraksiyon sonucunda elde edilen organik kısım Na_2SO_4 ile kurutuldu ve uçuruldu. Elde edilen ürünler karışımının saflaştırılması için kolon kromatografisinden faydalanıldı.

VDTT-CN ^1H NMR ve ^{13}C NMR Verileri:

^1H NMR: 7,57 (d, 2H J=10), 6,99 (d, 2H J=10), 6,92 (s, 2H), 6,66 (s, 1H)

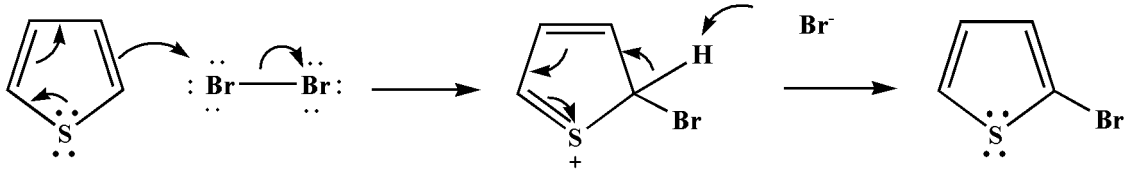
^{13}C NMR: 141,86 (Cq), m134,36 (Cq), 132,48 (CH), 128,90 (Cq), 127,60 (CH),
126,89 (Cq), 119,65 (Cq), 113,75 (Cq), 110,04 (CH)

8. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

8.1 Deneysel Sonuçlar Ve Mekanizma Tartışmaları

8.1.1 Tetrabromotiyofen (TBT) 51 oluşumu

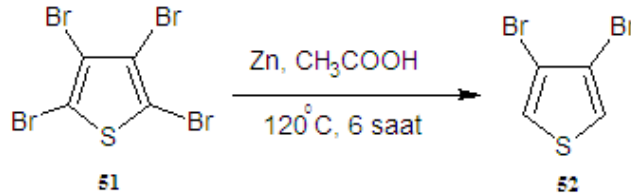
Tetrabromotiyofen sentezinde, tiyofenin sahip olduğu kükürt atomunun serbest elektronlarını konjugasyona katmasındaki kolaylık sayesinde çift bağlar brom molekülüne atak edebilirler Şekil 8.1. TBT verimi %90'dır.



Şekil 8.1 : Tetrabromotiyofen oluşumu

8.1.2 3,4-Dibromotiyofen 52 oluşumu

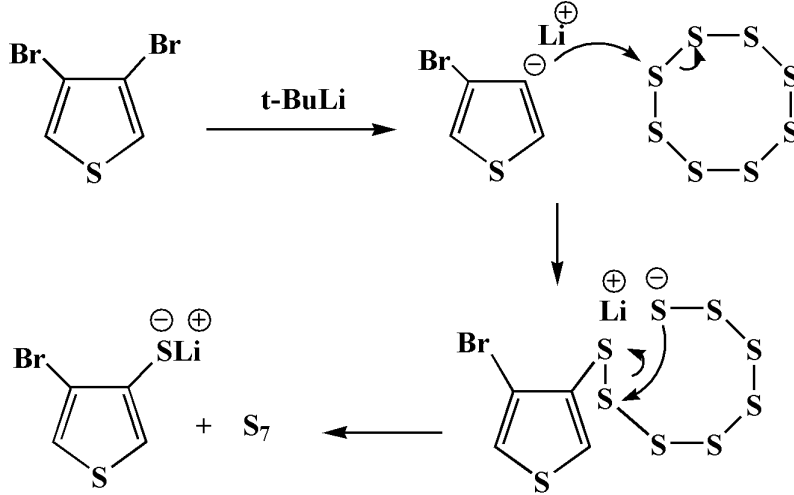
TBT oluşumu mekanizmasının devamında ele geçen TBT, Zn/CH₃COOH ile aktif olan 2 ve 5 numaralı pozisyonlarındaki bromların ayrılmasıyla 3,4-Dibromotiyofen'e (DBT) indirgenir. DBT verimi %70'dir.



Şekil 8.2 : 3,4-Dibromotiyofen oluşumu

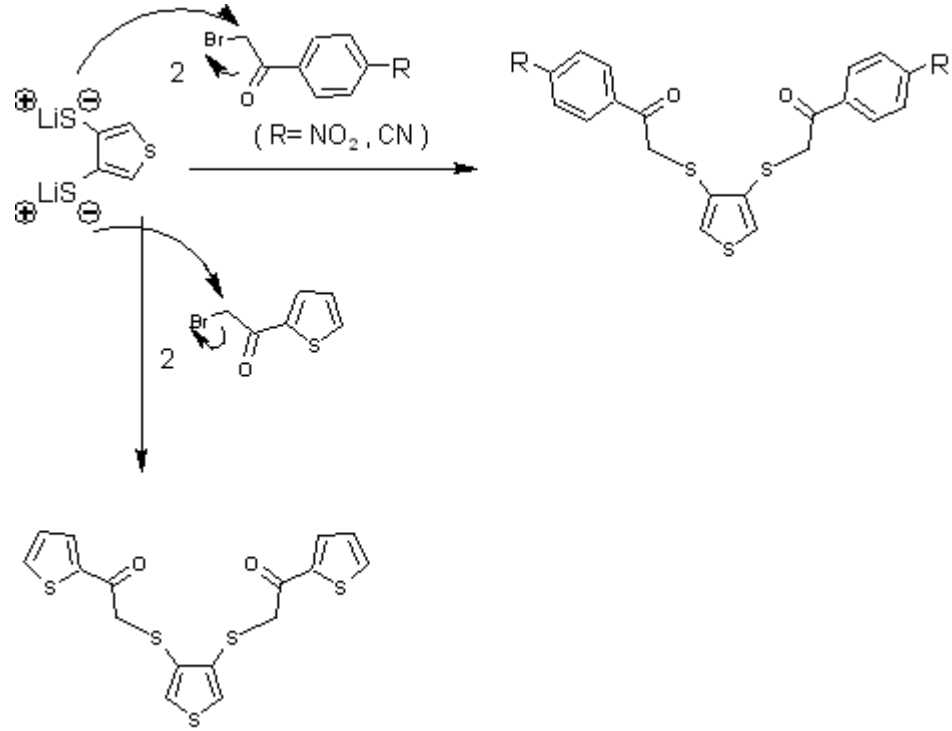
8.1.3 Dianyon (3,4-tiyofenditiyolat) tuzu ve 1,8-diketon oluşum mekanizması

DBT, -78°C 'de azot altında tert-Buli ile lityumlanıp kükürt ile muamele edildiğinde izole edilemeyen kararsız 3,4-tiyofenditiyolat tuzu oluşmuştur (Şekil 8.3).



Şekil 8.3 : Dilyum 3,4-tiyofenditiyolat eldesi reaksiyon mekanizması

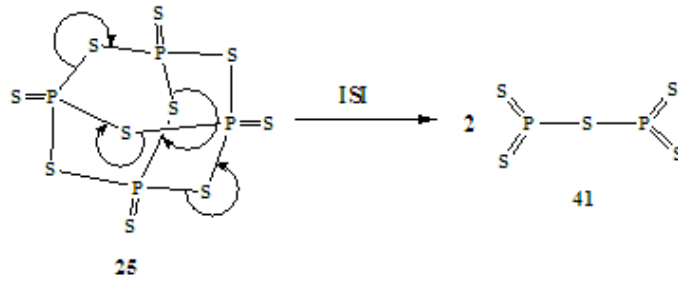
Oluşan ditiyolat tuzunun üzerine 2.2 eşdeğer keton ilavesi ile ditiyolat tuzunun, α pozisyonundaki broma atağı ile dianyon tuzuna keton takılmış olur. Dianyon tuzu ile 2-bromo-4'-nitroasetofenon, 2-bromo-4'-siyanoasetofenon ve 2-bromo-1-(2-tiyenil)-1-etanon'un aralarındaki tepkime de $\text{S}_{\text{N}}2$ türünde bir yerdeğiştirmedir. Bu reaksiyon gerçekleştirilirken tert-Buli'nin yanmaması için sistemde hava ve nem olmamalıdır. Aşağıdaki şekilde reaksiyon oluşum mekanizması gösterilmiştir (Şekil 8.4).



Şekil 8.4 : 1,8-Diketon oluşum mekanizması

8.1.4 Halka kapama mekanizması

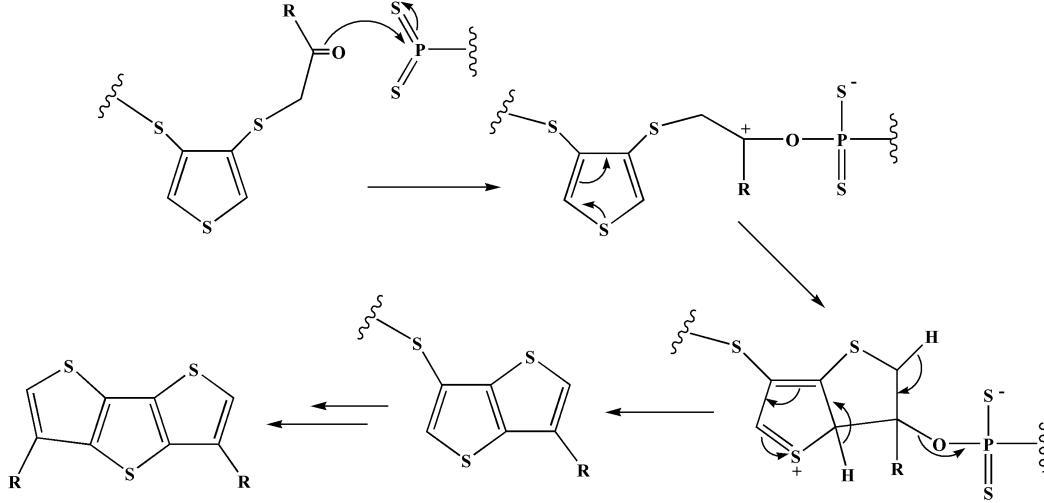
Isı ile parçalanan P₄S₁₀ 1,8-diketon ile halka kapama reaksiyonu vermiştir (Şekil 8.5).



Şekil 8.5 : P₄S₁₀'nun ayrışma mekanizması

Elde edilen 1,8-diketon tiyofen ile LR veya P₄S₁₀ kullanılarak DTT türevi elde edilir. LR ya da P₄S₁₀, ısıtıldığında fosfonil türevli bileşikler oluşturarak karbonil bileşiği ile aşağıda görülen ara yapıyı oluşturur. Bu ara yapıda tekrar düzenlenme ile halka kapanması gerçekleşir. Mekanizmasında oksijen-fosfor ve karbon-kükürt bağı

oluşumları reaksiyonun başından sonuna kadar göze çarpan etkileşimler olmakla birlikte, bu reaksiyonda tiyofen halkalarının kaynaşması sonucu asit çıkışları gerçekleşmektedir. Dolayısıyla ortamda H^+ sağlayıcı bir türün varlığı bu oluşuma katkıda bulunabilir.



Şekil 8.6 : Halka kapama mekanizması

8.1.4.1 3,5-bis(4-nitrofenil)ditiyeno[3,2-b:2',3'-d]tiyofen 55 ve 2-(4-nitrofenil)tiyeno [3,4-b][1,4]ditiin 56 eldesi

55 ve 56 numaralı bileşiklerin eldesi için kullanılan reaksiyon koşulları aşağıdaki Çizelge 1'de verilmiştir:

Çizelge 8.1: Halka kapanma reaksiyonunun koşulları

Reaktif	Çözücü	Katalizör	Sıcaklık (°C)	DTT-NO ₂ Verimi(%)	VDTT-NO ₂ Verimi(%)	Toplam Dönüşüm (%)
P ₄ S ₁₀	Toluen	-	120	35	40	75
P ₄ S ₁₀	Toluen	pTSA	120	51	16	67
P ₄ S ₁₀	Toluen	NaHCO ₃	120	-	55	55
P ₄ S ₁₀	Dioksan	-	100	15	25	40
P ₄ S ₁₀	Dioksan	pTSA	100	11	12	23
P ₄ S ₁₀	Dioksan	NaHCO ₃	100	23	45	68

8.1.4.2 3,5-di(tiyofen-2-il)ditiyeno[3,2-b:2',3'-d]tiyofen 66 ve 2-(tiyofen-2-il)tiyeno [3,4-b][1,4]ditiin 67 eldesi

66 ve 67 numaralı bileşiklerin elde edilmesi için farklı miktarlarda (2 ek., 1.5 ek.) P_4S_{10} kullanılmış ve 2 ek. P_4S_{10} kullanılan reaksiyonlarda verimin biraz daha arttığı gözlenmiştir. Reaksiyonda kendi sentezlemiş olduğumuz katalizörü ($HClO_4-SiO_2$) kullandığımız zaman ara ürün oluşumunun azaldığı gözlenmiştir. Reaksiyonda iki ayrı madde oluşmuş ve bunlar kolon kromatografisi yardımıyla birbirinden ayrılmıştır. Ancak yapılan çalışmalar maddenin yapısının tam olarak tayin edilmesi, verimlerin artırılması, optimum koşulların sağlanması ve CV çalışmalarının yapılması için yeterli değildir. Bu yöndeki çalışmalar devam etmektedir.

8.1.4.3 4,4'(ditiyeno[3,2-b:2',3'-d]tiyofen-3,5-diil)dibenzonitril 70 ve 4-(tiyeno[3,4-b][1,4] ditiin-2-il)benzonitril 71 eldesi

70 ve 71 numaralı bileşiklerin eldesi için uygulanan reaksiyon koşulları aşağıdaki gibidir:

- 1) Reaksiyonda halka kapama reaktifi olarak 1.5 ekivalent Lawesson Reaktifi kullanıldı. Reaksiyon $N_{2(g)}$ atmosferi altında gerçekleştirilmiştir. Bu reaksiyonda ara ürün oluşumunun çok fazla olduğu gözlemlendi. Verim oldukça düşüktür.
- 2) Reaksiyonda halka kapama reaktifi olarak 2 ekivalent Lawesson Reaktifi ve kendi sentezlediğimiz katalizörden ($HClO_4-SiO_2$) 0.2 g kullanıldı. Başlangıç maddesi olan diketonun 3 saat 40 dakika sonunda tamamen tükendiği TLC kontrolü ile gözlemlendi. Saflaştırmalar sonunda elde edilen VDTT verimi %17, olası DTT verimi %10 olarak bulundu.
- 3) Reaksiyonda halka kapama reaktifi olarak 2 ekivalent P_4S_{10} ve 6 ekivalent HMDO kullanıldı. Reaksiyon $N_{2(g)}$ atmosferi altında gerçekleştirilmiştir. Verimin oldukça az olduğu ve daha ziyade olası DTT ürününün oluştuğu gözlemlendi.
- 4) Reaksiyonda halka kapama reaktifi kullanılmadan diketonun 20 katı kadar polifosforik asit (PPA) kullanıldı. Çözücü kullanılmadan gerçekleştirilen

reaksiyon 100 °C 'de 20 saat boyunca devam ettirildi. Oluşan ürünler karışımına yapılan ekstraksiyon sonunda maddenin organik solventler içerisinde çözünmediği görüldü.

- 5) Reaksiyonda halka kapama reaktifi olarak 1.5 ve 2 ekivalent P_4S_{10} kullanıldı. Reaksiyonların 3 saati aşkın sürelerde tamamlandığı ve üç ana spotun olduğu gözlemlendi. Bunlardan ilki VDTT'ye, ikincisi olası DTT'ye bir üçüncüsü ise bunlardan meydana geldiği tahmin edilen kompleks bir bileşiğe aittir. Katalizör kullanılmadan gerçekleştirilen reaksiyonlarda üçüncü spotun diğerlerine göre daha baskın olduğu gözlemlendi.
- 6) Reaksiyonda halka kapama reaktifi olarak 2 ekivalent P_4S_{10} ve kendi sentezlediğimiz katalizörden ($HClO_4-SiO_2$) 0.1 g kullanıldı. Reaksiyonun uzun sürede tamamlanmadığı, diketonun 7 saat sonunda tükendiği ve ana ürünün VDTT olduğu gözlemlenmiştir. Aynı reaksiyon koşulları $N_{2(g)}$ atmosferi altında veya tüm gece boyunca devam ettirildiğinde farklı bir sonucun oluşmadığı gözlemlenmiştir.
- 7) Reaksiyonda halka kapama reaktifi olarak 2 ekivalent P_4S_{10} ve kendi sentezlediğimiz katalizörden ($HClO_4-SiO_2$) 0.2 g kullanıldı. Reaksiyonun katalizörsüz reaksiyonlara göre 1 saat gibi kısa bir sürede gerçekleştiği gözlemlendi. Elde edilen maksimum verimler VDTT için %45, olası DTT için %30'dur.
- 8) Reaksiyonda halka kapama reaktifi olarak 2 ekivalent P_4S_{10} kullanıldı. Katalizörün kullanılmadığı reaksiyonda ışığın etkili olup olmadığını tespit etmek amacıyla aydınlıkta ve karanlıkta gerçekleştirilen reaksiyonlar arasında fark olmadığı ve daha çok VDTT ürününün olduğu gözlemlendi. Gece boyunca reaksiyonun devam ettirildiği koşulda ise herhangi bir değişiklik gözlemlenmedi.

Yapılan tüm denemeler sonucunda VDTT ürünü başarıyla elde edilmiştir. Elde edilen veriler ışığında bu çalışmamız yayın aşamasındadır. Saf olarak elde edilen diğer ürünün hedeflenen DTT türevi olmadığı yapılan NMR ve Mass Spektroskopisi spektrumlarından anlaşılmıştır.

8.1.5 Sultonlama reaksiyonunun incelenmesi

Reaksiyonda 1,3-propan sultonun 58 aşırısı kullanılmış ve değişik sürelerde 120°C’de reflaks edilmiştir. TLC takibiyle başlangıç maddesinin tükenip tükenmediği gözlenmiştir ve bunun sonucunda reaksiyonun 72 saat dolmadan tamamlanmadığı gözlenmiştir. Reaksiyon sonucunda elde edilen ürünler karışımına kolon kromatografisi uygulanmış ve saf olarak elde edilen maddenin diklorometan gibi organik çözücülerde çözünmediği, metanolde oldukça az çözündüğü, suda ise rahatlıkla çözündüğü gözlenmiştir. Bu bize hedeflediğimiz gibi molekülün yapısına dahil ettiğimiz SO₃H grubunun etkisiyle sultonlanmış yapının suda çözünebilir olduğunu düşündürmüştür. Elde edilen bu maddenin yapısını aydınlatmak için NMR Spektroskopisinden ve Mass Spektroskopisinden faydalanılmıştır. Ancak elde edilen spektrumlar ile hedeflenen moleküle ait spektrumlar uygunluk göstermemiştir. Sonuçta sentezi hedeflenen suda çözünebilir özellik gösterecek olan DTT ve VDDT türevleri elde edilememiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Ertaş, E., 2002, Thieno(3,4-b)(1,4) dithiin Temelli İletken Polimerlerin Sentezleri, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [2] Farcioni, R., Grosso, G., 2001, *Organic Electronic Materials*, Springer, Heidelberg, 3540667210, 4-6
- [3] Sönmez, G., 2002, Characterization of Pyrrole and Thiophene Containing Polymers and Their Copolymers, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [4] Roth S., Ehringer K., Menke K., Peo M., Schweizer R J., 1983, *J. Phys. Suppl.* C3, 69
- [5] Eicher, T., Hauptmann, S., Speicher, A., 2003, *The Chemistry of Heterocycles*, WILEY-VCH GmbH &Co. KGaA, Weinheim, 3527307206, IX
- [6] Fazio, A., Gabriele, B., Salerno, G., Destri, S., 1999, Synthesis of 3,4-bis[(Methoxycarbonyl)methyl]thiophene and bis-, ter- and penta- Thiophenes with Alternating 3,4-bis[(Methoxycarbonyl)methyl]-substituted Rings, *Tetrahedron*, 55(2), 485-502.
- [7] Luzatti, S., Milani, A., Catellani, M., 1999, Photoexcitations of thiophene-based copolymers with tunable energy gap, *Synthetic Metals*, 102(1-3), 1202-1203.
- [8] Buzarovska, A., Arsov, L., Hebestreit, N., Plieth, N., 2002, Synthesis and Characterization of Thiophene/3-alkylthiophene Random Cooligomers, *J. Solid State Electrochem.*, 7, 49-54.
- [9] Skotheim, T. A., Elsenbaumer, R. L., Reynolds, J. R., 1998, *Handbook of Conducting Polymers*, Marcel Dekker, Inc., New York
- [10] Barbarella, G., 2002: Oligothiophene Isothiocyanates as Fluorescent Markers *Chemistry European Journal*, 8, pp. 5072-5077
- [11] Della S. F., Raqanato, M.F., Anni, M., Cingolani, R., Weimer, M., Görling, A., Favareto, L., Barbarella, G., and Gigli, G., 2003: Optical properties of functionalized thiophenes: a theoretical and experimental study, *Synthetic Metals*, 139, 897-899.
- [12] De Jong, F.; Janssen, M. J., 1971, The Synthesis, oxidation and electronic spectra of four dithienothiophenes, *J. Org. Chem.*, 36, 1645-1648.
- [13] Hellberg, J., Remonen, T., 1995, Tetramethyldithienothiophenes; new donors for cation radical salts, *Synthetic Metals*, 70, 1137-1138
- [14] Frey, J.; Bond, A. D., Holmes, A. B. , 2002, Improved Synthesis of Dithieno[3,2-b:2',3'-d]thiophene (DTT) and Derivatives for Cross Coupling, *Chem. Commun.*, 2424-2425
- [15] Allared, F., Hellberg, J., Remonen, T., 2002, A convenient and improved synthesis of dithieno[3,2-b:2',3'-d]thiophene, *Tetrahedron Lett.*, 43, 1553-1554
- [16] Pedulli, G. F., Tiecco, M., Guerra, M., Martelli, G., Zanirato, 1978, Porphyrin-Dithienothiophene π -Conjugated Copolymers: Synthesis and Their Applications in Field-Effect Transistors and Solar Cells P., *J. C.S. Perkin II*, 212-217
- [17] Biserni, M., Marinangeli, A., Mastragostino, M. J., 1985, Doped Polydithienothiophene - a New Cathode-Active Material, *Electrochem. Soc.*, 132, 1597-1601.

- [18] Di Marco, P., Mastragostino, M., Taliani, C., 1985, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 118, 241-244.
- [19] Taliani, C., Danieli, R., Zamboni, R., Ostoja, P., Parzio, W., 1987, Optical, electrical and structural comparative study of polycondensed thiophene based polymers *Synthetic Metals*, 81, 177-182.
- [20] Taliani, C., Zamboni, R., Danieli, R., Ostoja, P., Parzio, W., Lazzaroni, R., Bredas, J. L., 1989, Influence of molecular architecture on electronic and transport properties in sulfur-containing heterocyclic conducting polymers, *Physica Scripta*, 40, 781-785.
- [21] Arbizzani, C., Mastragostino, M., Panero, S., Prosperi, P., Scrosati, B., 1989, Electrochemical characterization of a polymer/polymer rechargeable lithium solid-state cell, *Synthetic Metals*, 28, C663-C668.
- [22] Pal, A. J., Ruani, G., Zamboni, R., Danieli, R., Taliani, C., Photoinduced absorption in a series of thiophene based conjugated polymers, 1991, *Synthetic Metals*, 579-582.
- [23] Campaigne, E., 1946, *Chem. Rev.*, 1, 39
- [24] Campaigne, E., *The Chemistry of The Carbonyl Group*, Chap.17, New York
- [25] Hoffmann, H.; Scumacher, G., 1967, *Tetrahedron Lett.*, 8, 2963
- [26] Pedersen, B. S., Scheibye, S., Nilsson, N. H., Lawesson, S.-O., 1978, Studies on Organophosphorus Compounds .10. Synthesis of Thioketones, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 87, 223
- [27] Mastragostino, M., Marinangeli, A. M., Corradini, A., Giacobbe, S., 1989, Conducting polymers as electrochromic materials, *Synthetic Metals*, 28, C501-C506.
- [28] Ertaş, E., Ozturk, T., 2004, A new reaction of P₄S₁₀ and Lawesson's reagent; a new method for the synthesis of dithieno[3,2-b;2',3'-d]thiophenes, *Tetrahedron Lett.* , 45(17), 3405-3407.
- [29] Navech, J., Majoral, J. P., Kraemer, R., 1983, Synthesis of the first stable metadithiophosphonate, *Tetrahedron Lett.*, 24, 5885
- [30] Scheibye, S., Pedersen, B. S., Lawesson, S.-O., 1978, Studies on Organophosphorus Compounds .10. Synthesis of Thioketones, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 87, 229
- [31] Burger, K., 1979, *Organophosphorus Reagent in Organic Synthesis*, Academic London Press.
- [32] Norman, H., 1967, Hexamethylphosphoramide, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 6, 1046
- [33] Weintraub, 1973, Solvent and temperature-dependent reactions of phosphorus pentasulfide, *Int. Jour. Sulfur Chem.*, 8, 321--327
- [34] Cherkasov, R. A., Kutyrev, G. A., Pudovik, A. N., 1985, Tetrahedron report number 186: Organothiophosphorus reagents in organic synthesis , *Tetrahedron*, 41(13), 2567-2624.
- [35] Pudovik, A. N., Guryanova, I. V., Ishmayeva, E. A., 1968, *Reactions and Methods of Investigation of Organic Compounds*, Moscow, Russia.
- [36] Pedersen, B. S., Shabana, R., Lawesson, S.-O., 1982, *Tetrahedron*, 38, 993-1001
- [37] Lewinson, M. I., Cava, M. P., 1985, Thionation reactions of Lawesson's reagents, *Tetrahedron*, 41, 5061-5087
- [38] Ozturk, T., 1996, An Unusual Reaction of Lawesson's Reagent with 1,8-Diketones: A Synthesis of Fused 1,4-Dithiins and Thiophenes, *Tetrahedron Lett.*, 37, 2821

- [39] Scheibye, S., Shabana, R., Lawesson, S.O., Romming, C., 1982, Studies on organophosphorus compounds-XL: Reactions of ketones with 2,4-bis(4-methoxyphenyl)-1,3,2,4- dithiaphosphenate 2,4-disulfide, *Tetrahedron*, 38(7), 993-1001.
- [40] Lewinson, M. I.; Cava, M. P., 1985, Thionation reactions of Lawesson's reagents, *Tetrahedron*, 41, 5061
- [41] Sudalai, A., Kanagasabapathy, S., Beniewicz, B.C., 2000, Phosphorus Pentasulfide: A mild and Versatile Catalyst/Reagent for the Preparation of Dithiocarboxylic Esters, *Org. Lett.*, Vol.2, No.20, 3213
- [42] Philip A. H., Arthur J., Jhon A. J., 1989, The reaction of nitroacetamides with thionation reagents synthesis of mono- and dithio- oxalic acid diamides, *Tetrahedron Lett.*, Vol.30, 24, pp.3189 –3192
- [43] Kiryanov, A., Sampson, P., 2001, Seed, A. *J.Org. Chem.*, 66, 7925
- [44] Pouwer, K., Vries, T. R., Havinga, E. E., Meijer, E. W., Wynberg, H., 1988, For a recent example of the use of this process for the preparation of poly-1,4-diketones, *J.Chem.Soc., Chem.Comm.*, 1432.
- [45] Turksoy, F., Wallis, J. D., Tunca, U., Ozturk, T., 2003, In Depth Study of the 1,8-Diketone Ring Formation Reaction; Synthesis of New TTF Derivatives, *Tetrahedron*, 59, 8107
- [46] Url <<http://tr.wikipedia.org/wiki/Elektrokromizm>>, alındığı tarih 28.11.2010
- [47] Osuna, R. M., Hernandez, V., Navarrete, J. T. L., Kauppinen, E. I., Ruiz, V., 2010, Ultrafast and High-Contrast Electrochromism on Bendable Transparent Carbon Nanotube Electrodes, *J. Phys. Chem. Lett.*, 1367-1371
- [48] Argun, A. A., Aubert, P. H., Thompson, B. C., Schwendeman, I., Gaupp, C. L., Hwang, J., Pinto, N. J., Tanner, D. B., MacDiarmid, A. G., Reynolds, J. R. 2004, Multicolored Electrochromism in Polymers: Structures and Devices, *Chem. Matter*, 4401-4412
- [49] Mills, E., 2005, The Specter of Fuel-Based Lighting, *Science* , 308, 1263-1264
- [50] Shinar, J., 2004, Organic Light Emitting Devices, *Springer-Verlag*, 0387953434
- [51] Eley, D.D., 1948: Phthalocyanines as Semiconductors, *Nature*, 162, 819.
- [52] Akamatu, H. and Inokuchi, H., 1950, On the Electrical Conductivity of Violanthrone, Iso- Violanthrone, and Pyranthrone, *The Journal of Chemical Physics*, 18, 810.
- [53] Akamatu, H., Inokuchi, H., and Matsunaga, Y., 1954, Electrical Conductivity of the Perylene-Bromine Complex, *Nature*, 173, 168.
- [54] Pope, M., and Swenberg, C., 1999, *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers* 2nd ., Oxford University Press, Oxford.
- [55] Skotheim, T.A. , 1996, *Handbook of Conducting Polymers*, Marcel Dekker, New York.
- [56] Saito, G., and Kagoshima, S., 1990, *The Physics and Chemistry of Organic Superconductors*, Spring-Verlag, Berlin.
- [57] Sheats, J.R., Antoniadis, H., Hueschen, M., Leonard, W., Miller, J., Moon, R., Roitman, D., and Stocking, A., 1996, Organic Electroluminescent Devices, *Science*, 273, 884-888.
- [58] Tang, C.W., and Vanslyke, S.A., 1987, Organic electroluminescent diodes, *Appl. Phys. Lett.*, 51, 913-915.
- [59] Adachi, C., Tokito, S., Tsutsui, T., and Saito, S., 1988, Organic electroluminescent device with a three-layer structure, *The Japan Society of Applied Physics*, 27, pp. 713-715.

- [60] Salaneck, W. R., Seki, K., Kahn, A., and Pireaux, J. J., 2002, *Conjugated Polymers and Molecular Interfaces*, Marcel Dekker, New York.
- [61] Murayama, R., Kawani, S., Wakimoto, T., Sato, H., Nakada, H., Namiki, T., Imai, K., and Nomura, M., 1993, Organic EL devices doped with a quinacridone derivative showing higher brightness and luminescent efficiency, Extended Abstracts (The 54th Autumn Meeting), *The Japan Society of Applied Physics*, p 1127.
- [62] Hamada, Y., Sano, T., Fujita, M., Fujii, T., Nishino, Y., and Shibata, K., 1993, Organic electroluminescent devices with 8-hydroxyquinoline derivative-metal complex as an emitter, *The Japan Society of Applied Physics*, 32, L514-515.
- [63] Hung, L.S., Tang, C.W., and Mason, M.G., 1997, Enhanced electron injection in organic electroluminescent devices using an Al/LiF electrode, *Applied Physics Letters*, 70, pp. 152-154.
- [64] Wakimoto, T., Fukuda, Y., Nagayama, K., Yokoi, A., Nakada, H., and Tsuchida, M., 1997, Organic EL cells using alkaline metal compounds as electron injection materials, *IEEE Transaction on Electron Device*, 44, pp. 1245-1248.
- [65] Jabbour, G.E., Kipplen, B., Armstrong, N.R., and Peyghambarian, N., 1997, Aluminum base cathode structure for enhanced electron injection in organic electroluminescent devices, *Applied Physics Letters*, 73, pp. 1185-1187.

EKLER

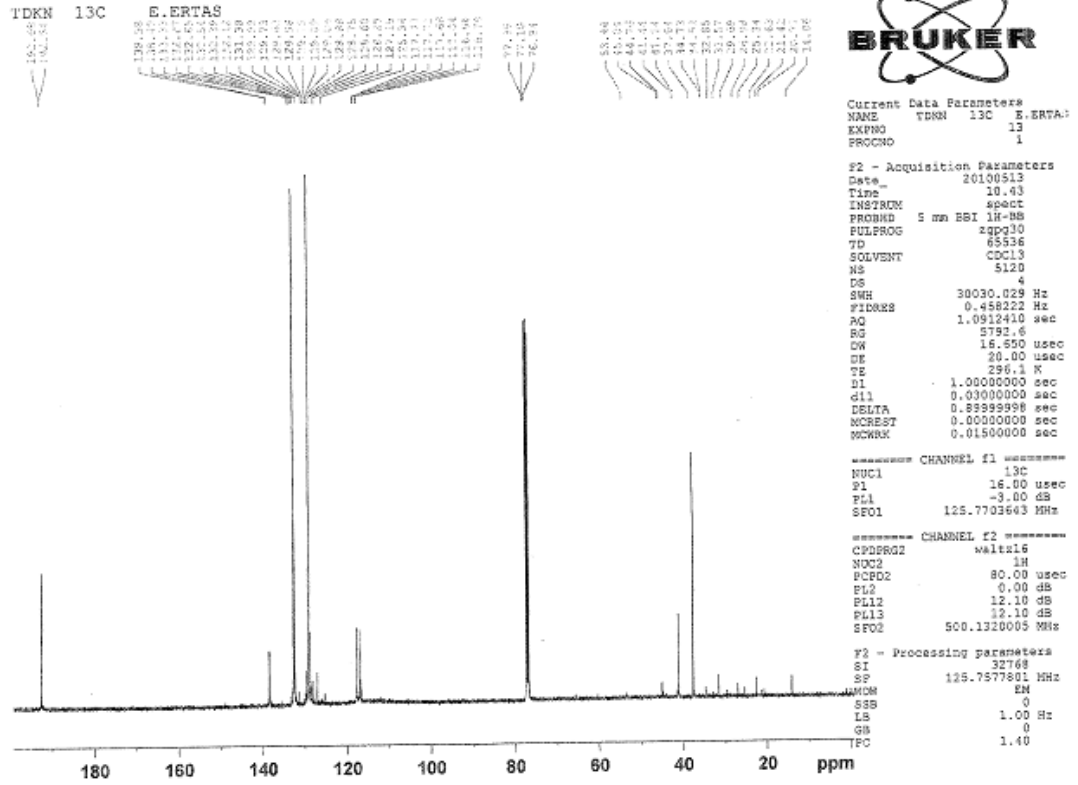
EK A.1: Spektrumlar

EK A.1:**NO₂'lu 1,8-Diketona Ait ¹H-NMR Spektrum Değerleri**

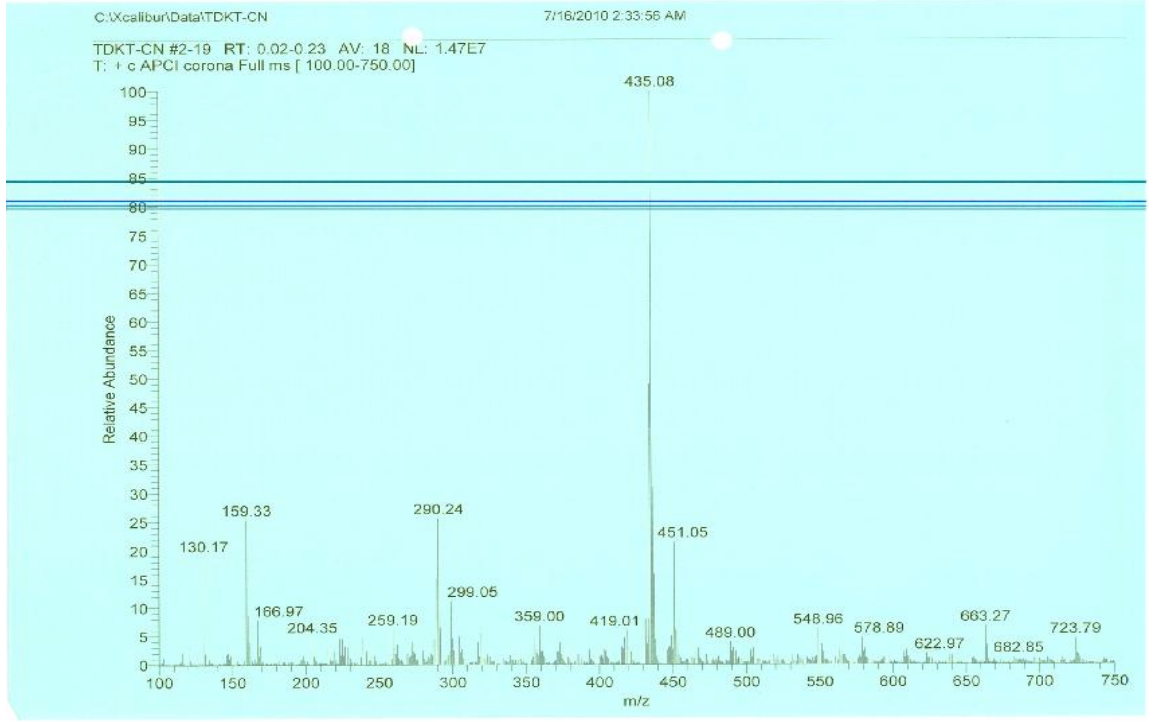
¹H NMR (d-Aseton) δ 8.36 (d, 4H J= 8,8), 8.21 (d, 4H J= 8,5), 7.47 (s,2H) 4.52 (s,4H)

NO₂'lu 1,8-Diketona Ait ¹³C-NMR Spektrum Değerleri

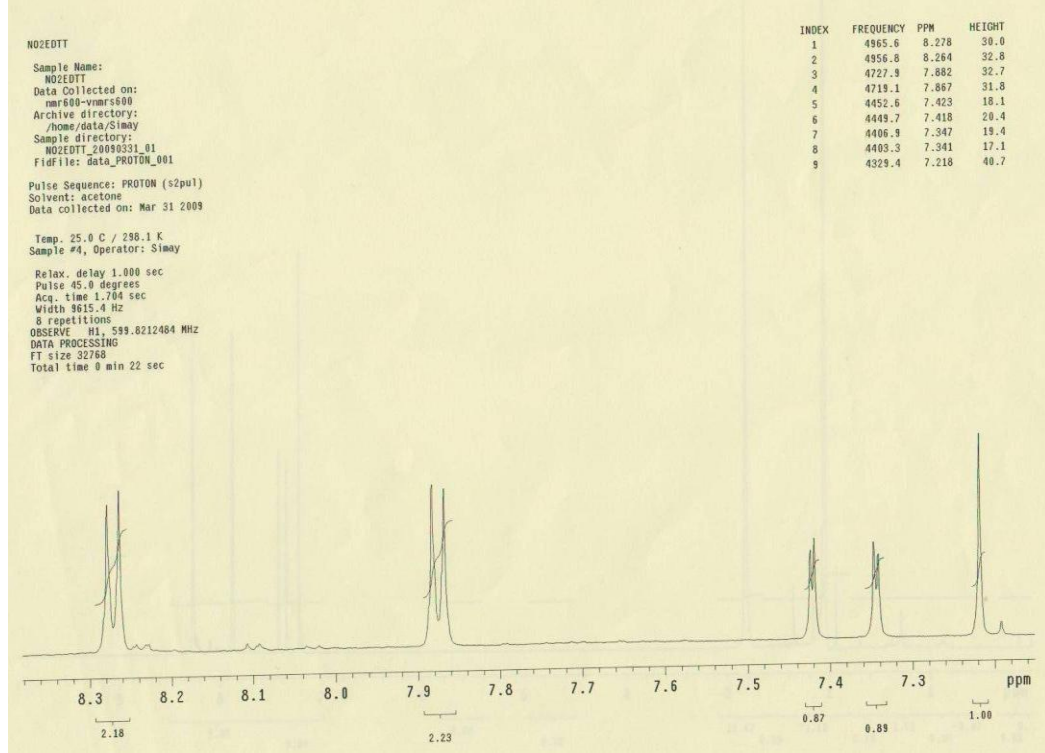
¹³C NMR (CDCl₃) δ 193 (C=O), 135 (C-q), 132.5 (C-q), 130.23 (C-q), 129, 126.5, (CH), 127.15, 41 (S-CH₂)



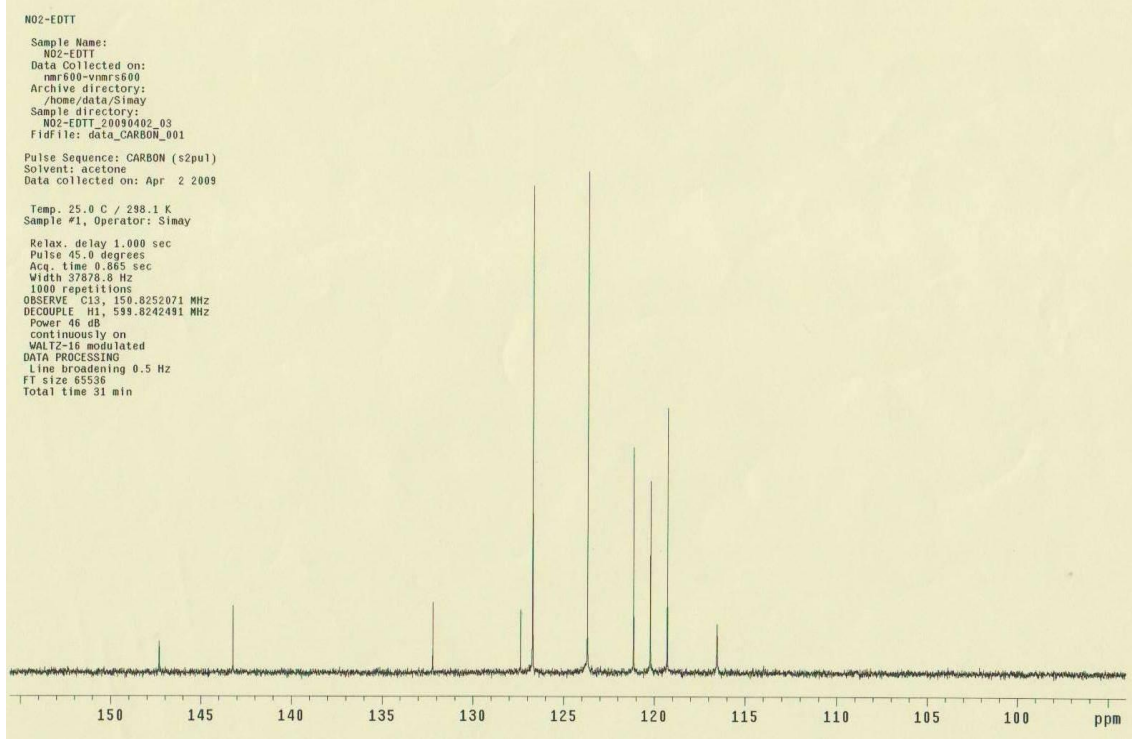
Şekil A.1.2: CN'li 1,8-diketona ait ^{13}C -NMR spektrumu



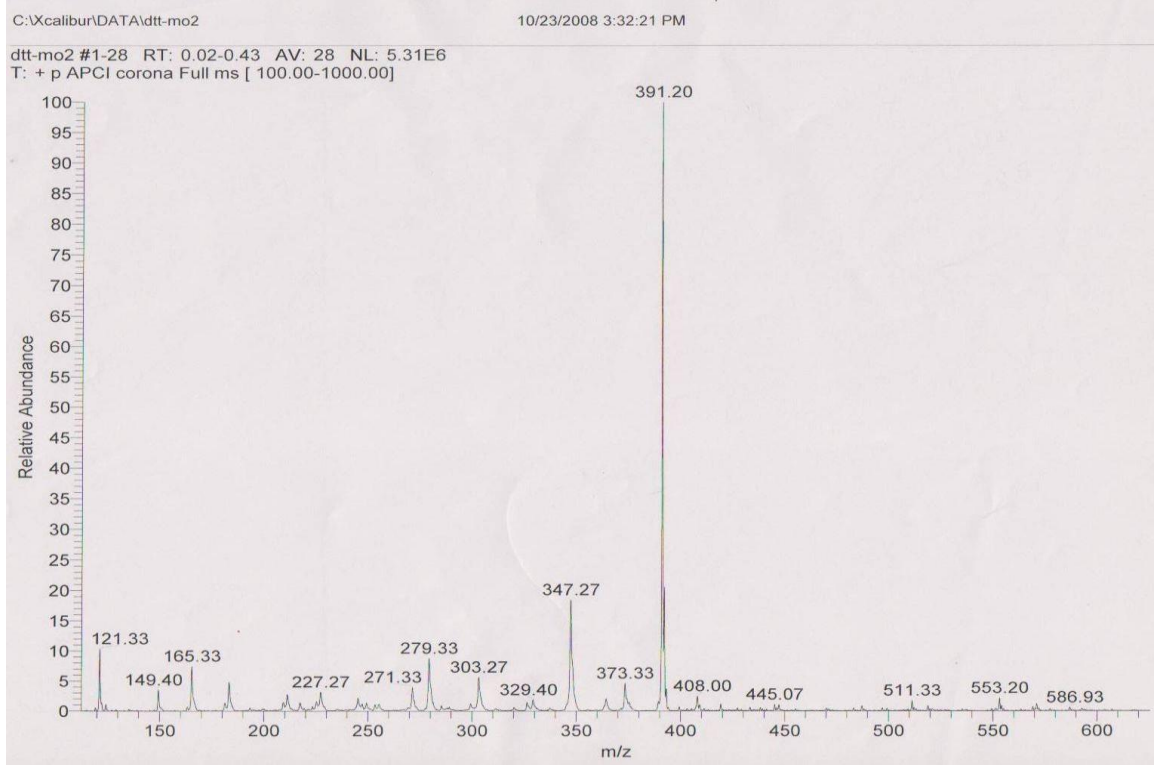
Şekil A.1.3: CN'li 1,8-Diketona ait kütle spektrumu



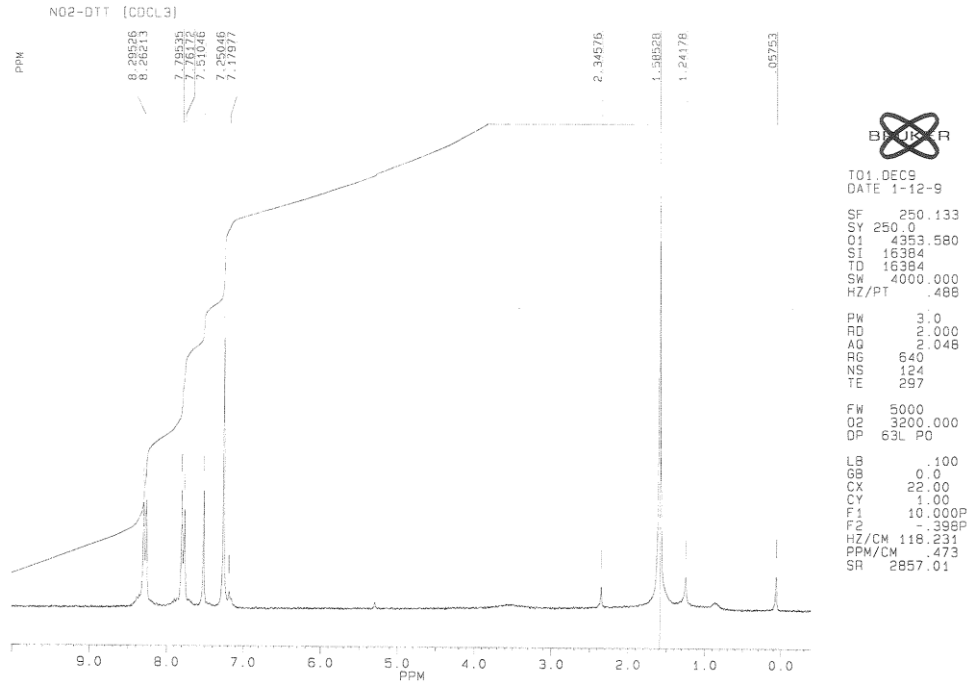
Şekil A.1.4: VDDT-NO₂'ye ait ¹H-NMR spektrumu



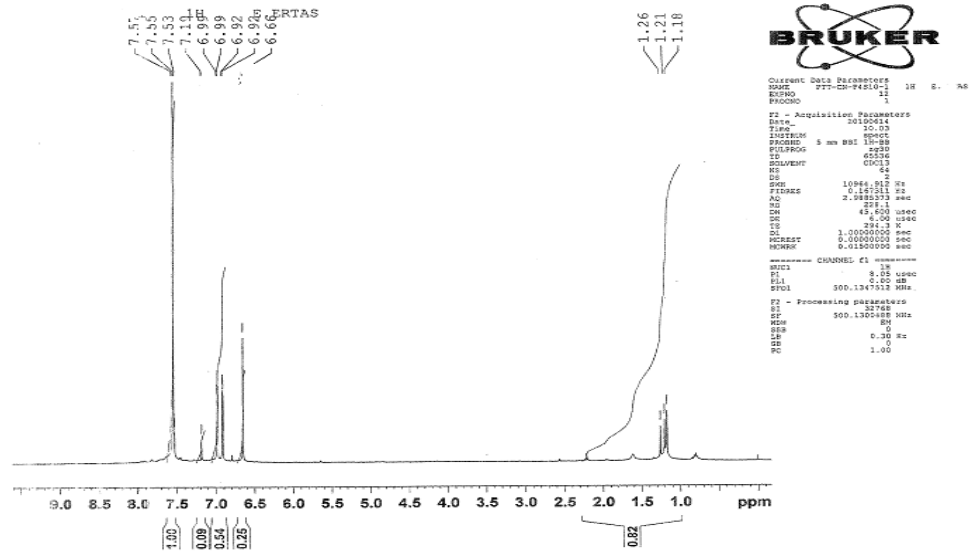
Şekil A.1.5: VDTT-NO₂'ye ait ¹³C-NMR spektrumu



Şekil A.1.6: VDTT-NO₂ ye ait kütle spektrumu



Şekil A.1.7: DTT-NO₂'ye ait ¹H-NMR spektrumu



Şekil A.1.9: VDTT-CN'e ait ^1H -NMR spektrumu

Mass Spectrum Molecular Formula Report

Analysis Info

Analysis Name D:\Data\data\luk-cn-p4s10.d
Method tune_low_inst.m
Sample Name
Comment

Acquisition Date 9/14/2010 9:57:24 AM

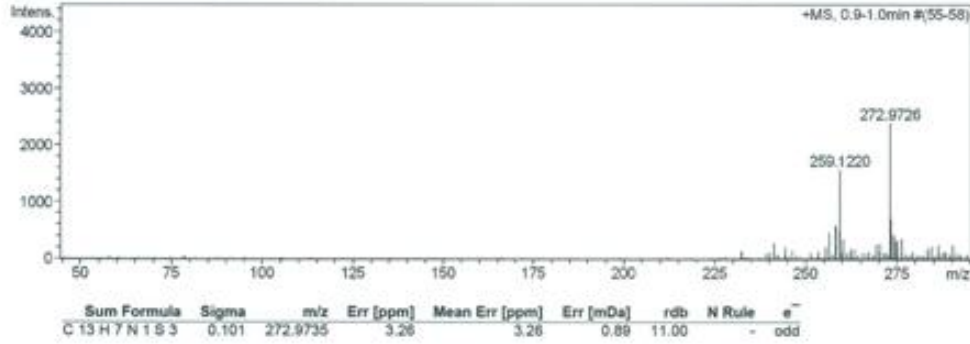
Operator bruker customer
Instrument / Ser# micrOTOF-Q 55

Acquisition Parameter

Source Type	ESI	Ion Polarity	Positive	Set Nebulizer	0.4 Bar
Focus	Active	Set Capillary	4500 V	Set Dry Heater	180 °C
Scan Begin	50 m/z	Set End Plate Offset	-500 V	Set Dry Gas	4.0 l/min
Scan End	500 m/z	Set Collision Cell RF	500.0 Vpp	Set Divert Valve	Waste

Generate Molecular Formula Parameter

Formula, min.	C13				
Formula, max.	S3				
Measured m/z	272.973	Tolerance	4 ppm	Charge	1
Check Valence	no	Minimum	0	Maximum	0
Nitrogen Rule	no	Electron Configuration	both		
Filter H/C Ratio	no	Minimum	0	Maximum	3
Estimate Carbon	no				



Şekil A.1.11: VDTT-CN'e ait kütle spektrumu

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Öznur Suçsoran

Doğum Yeri ve Tarihi: İstanbul, 11.04.1985

Adres: Bilezikçi Sok. No: 13 D: 4 Pangaltı-İSTANBUL

Lisans Üniversitesi: Yıldız Teknik Üniversitesi Üniversitesi