İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KÜKÜRTÇE ZENGİN ORGANİK MATERYALLERİN SENTEZLERİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ (TETRATİYAFULVALEN, VİNİLENDİTİYOTİYOFEN VE DİTİYANOTİYOFEN TÜREVLERİ)

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hakan BİLDİRİR

Anabilim Dalı : Kimya

Programı : Kimya

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Turan ÖZTÜRK

Ocak 2011

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KÜKÜRTÇE ZENGİN ORGANİK MATERYALLERİN SENTEZLERİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ (TETRATİYAFULVALEN, VİNİLENDİTİYOTİYOFEN VE DİTİYANOTİYOFEN TÜREVLERİ)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Hakan BİLDİRİR
(509081245)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 20 Aralık 2010
Tezin Savunulduğu Tarih : 27 Ocak 2011

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Turan ÖZTÜRK (İTÜ)
Eş Danışman : Dr. Erdal ERTAŞ (TÜBİTAK-MAM)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Gülaçtı TOPÇU (İTÜ)
Prof. Dr. Ümit TUNCA (İTÜ)
Prof. Dr. Mehmet S. EROĞLU
(Marmara Üniversitesi)

Ocak 2011

Aileme,

ÖNSÖZ

Günümüzün ilgi odağı olan, çok öğretici ve çok önemli bir amaca hizmet eden bu çalışmayı gerçekleştirirken büyük haz aldım ve bana bu konuda destek veren;

Değerli tez danışmanlarım Prof. Dr. Turan Öztürk' e ve Dr. Erdal Ertaş' a;

Çalışmalarımda her türlü desteklerini esirgemeyen sevgili çalışma arkadaşlarım; İpek Ösken, Öznur Suçsoran, Aslı Çapan, Onur Şahin, Şule Çankaya, Simay Çıkrıkçı, Zübeyde Yel' e;

Çok değerli arkadaşlarım, Hakan Kaygusuz, Bahadır Gacal, Ayşe Özdem Sezgin, S. Serdar Okçu, Seda Çekli, Burçin Gacal, Atılay Tuzer, C. Erdinç Taş, Mehmet Başdal, Damla Gülfidan, Aydan Dağ, Eda Güngör, Hakan Durmaz, Alev Tüzün, Zeynep Beyazkılıç ve TÜBİTAK MAM Gıda Enstitüsü Yağ Laboratuvarı çalışanlarına;

Her şey için aileme,

Çok teşekkür ederim.

Ocak 2011 Hakan BİLDİRİR

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ..... **iii**
İÇİNDEKİLER ..... **vii**
KISALTMALAR ..... **ix**
ÇİZELGE LİSTESİ ..... **xi**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **xiii**
SEMBOL LİSTESİ ..... **xii**
ÖZET ..... **xix**
SUMMARY ..... **xxi**
1. GİRİŞ **1**
2. GENEL BİLGİ **3**
2.1 Organik İletkenler ve Bant Kuramı 3
2.1.1 Organik iletkenler 3
2.1.2 İletkenlik bant kuramı 3
2.2 Organoelektronik Aygıtlar 5
2.2.1 Organik alan etkili transistörler (OFET' ler) 5
2.2.2 Organik güneş pilleri (OSC' ler) 7
2.2.3 Organik ışık saçan diyotlar (OLED' ler) 9
2.3 Materyal Kimyasında Sıkça Kullanılan Kükürtçe Zengin Bazı Maddeler .. 11
2.3.1 Ditiyenotiyofenler (DTT' ler) 11
2.3.1.1 DTT' nin ilk sentezi 12
2.3.1.2 DTT' lerin tiyofen ile kıyaslanması 12
2.3.2 Vinilenditiyotiyofenler (VDTT' ler) 13
2.3.3 Tetratiyafulvalenler (TTF' ler) 14
2.3.3.1 Genel özellikleri 14
2.3.3.2 Önemli bir TTF türevi: Bis(ethylenedityo)tetratiyafulvalene (BEDT-TTF) 15
2.3.3.3 TTF' lerin tiyofenli türevleri 16
2.4 Döngülü voltametri (CV, cyclic voltammetry, dönüşümlü voltametri) 18
2.5 Halka Kapama Reaktifleri Lawesson' s Reaktantı (LR) ve Fosforpentasülfit (PPS) (P_4S_{10}) 19
2.5.1 Lawesson' s reaktantı (LR) 19
2.5.2 Fosforpentasülfit (P_4S_{10}) (PPS) 20
2.5.3 LR ve P_4S_{10} ile Halka Kapanma Reaksiyonları 20
3. DENYESEL KISIM **25**
3.1 Kullanılan Cihazlar ve Kimyasal Maddeler 25
3.2 Sentezlenen Maddeler 25
3.2.1 DTT ve VDTT türevlerinin sentezleri 25
3.2.1.1 Tetrabromotiyofen sentezi 25
3.2.1.2 3,4-dibromotiyofen sentezi 26
3.2.1.3 1,8-diketon sentezi 26
3.2.1.4 Halka kapama reaksiyonu 27
3.2.1.4.1 DTT' ye yönelik halka kapama reaksiyonu 27

3.2.1.4.2 VDTT' ye yönelik halka kapama reaksiyonu 28
3.2.1.5 NH_2-C_6H_4-VDTT eldesi 29
3.2.1.6 $(CH_3)_2$-C_6H_4-VDTT eldesi 29
3.2.1.7 NO_2-C_6H_4-VDTT' nin kimyasal polimerizasyonu 30
3.2.1.8 $(CH_3)_2$-C_6H_4-VDTT' nin kimyasal polimerizasyonu 31
3.2.2 TTF türevlerinin sentezleri 31
3.2.2.1 Çinko kompleksinin [Bis(tetraetilamonyum)bis(1,3,2tiyooxoditiyole -4,5- ditiyolat)zinkat] sentezi 31
3.2.2.2 2-bromo-1-(tiyofen-2-yl)etanon [2-(α-bromo-asetil)tiyofen veya BrAcTyf] eldesi 32
3.2.2.3 1,8-diketon-TTF eldesi 33
3.2.2.4 Halka kapama reaksiyonu 33
3.2.2.5 TTTF6 ve TTTF5 halkalarının $Hg(OAc)_2$ ile tiyondan ketona çevrilmesi 34
3.2.2.6 Kenetleme reaksiyonları 35
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA 37
4.1 Reaksiyonlar İçin Önerilen Mekanizmalar 37
4.1.1 Tetrabromotiyofen ve 3,4-dibromotiyofen oluşum mekanizmaları 37
4.1.2 1,8-diketon oluşumu 38
4.1.3 DTT ve VDTT için halka kapama mekanizması 38
4.1.3.1 Ditiyenotiyofen (DTT) oluşumu için önerilen mekanizma 38
4.1.3.2 Vinilenditiyotiyofen (VDTT) için önerilen mekanizma 39
4.1.4 2-asetil-tiyofenin α bromlanması ve 1,8-TTF-diketon oluşumu 39
4.1.5 1,8-TTF-diketondan elde edilen halka kapama ürünleri 40
4.1.6 Tiyonun $Hg(OAc)_2$ ile ketona çevrilmesi 42
4.1.7 Kenetlenme reaksiyonu için önerilen mekanzima 42
4.2 Yapılan Ölçümler ve Sonuçları 43
4.2.1 VDTT' lerin döngülü voltametri (CV) ve UV ölçümleri 43
4.2.2 NO_2-C_6H_4-DTT' nin CV, UV ve floresans ölçümleri 48

KAYNAKLAR 51
EKLER 55

KISALTMALAR

AcOH : Asetik asit
ACN : Asetonitril
BEDT-TTF : Bisetilenditiyatetratiyofulvalen
CV : Cyclic voltammetry
DBT : Dibrom tiyofen
DCM : Diklor metan
DTT : Ditiyenotiyofen
EDOS : 2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]oxathiine
EDOT : Etilendioksitiyofen
EDTT : Etendithiotiyofen
EL : Emissive layer
ETL : Electron transport layer
HTL : Hole transport layer
ICP : Intrinsically conductive polymer
İTO : İndiyum-Tin-Oksid
LR : Lawesson's reaktifi
m-CPBA : Meta-Chloroperbenzoicacid
n-BuLi : n-butil lityum
NBS : N-brom süksinimid
NMR : Nükleer Manyetik Rezonans
OLED : Organic light emitting diode
OFET : Organic Field Effect Transistor
OSC : Organic Solar Cell
PEDOT : Polietilendioksitiyofen
Ph : Fenil
Ph_2DTT : 3,5-difenil-ditiyeno[3,2-b:2',3'-*d*]tiyofen
PMMA : Polimetil metakrilat
pT : Politiyofen
PTSA : Para-toluen sülfonik asit
TBT : Tetrabrom tiyofen
tert-BuLi : Tersiyerbutil lityum
TFS : Thin film transistor
THF : Tetrahidrofuran
TMS : Tetrametilsilan
TLC : Thin layer chromatography
Tp : Tiyofen
TTF : Tetratiyafulvalen
VDTT : Vinilenditiyatiyofen
WL : Dalgaboyu

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Tiyoazol bileşiklerin LR ile sentez edilmesi.. 22
Çizelge 3.1 : Değişik koşullarda elde edilen DTT ve VDTT verimleri (halka kapama ajanı: P_4S_{10}). 28
Çizelge 4.1 : VDTT' lerin oksidasyon potansiyelleri ve bant aralıkları. "a" üst indisi ile belirtilen datalar spektral, "b" üst indisi ile belirtilen datalar ise CV' ölçümlerinden yararlanılarak elde edilmiştir. 47

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : Tezde yer alacak maddeler……..2
Şekil 2.1 : Organoelektronik maddelere bazı örnekler…….3
Şekil 2.2 : Hidrojen molekülünden yola çıkarak iletkenlik bant kuramının açıklanması……..4
Şekil 2.3 : Doplama sonrası iletkenliğin sağlanması……... 4
Şekil 2.4 : Poliasetilenin doplanarak katyonik hale getirilmesi ve iletkenleştirilmesi……5
Şekil 2.5 : OFET yapısı……..……...……... 6
Şekil 2.6 : OFET' lerde çok kullanılan 3-hekzil-tiyofen ve yukarıda bahsedilen TTF türevi……...…….... 6
Şekil 2.7 : Tiyofenlerden ve TTF' lerden başka OFET' lerde en çok tecih edilen yarı-iletkenler……..…….. 7
Şekil 2.8 : Genel organik güneş pili aygıt şeması……..…….. 7
Şekil 2.9 : Bir yerine iki tiyofen kullanılması ile UV' deki kırmızıya kaymanın gözlemlenmesi (şekil, referans [17]' den alıntıdır)……..9
Şekil 2.10 : Basit bir OLED şeması…….. 10
Şekil 2.11 : WOLED' lerden değişik renklerin eldesi…….. 10
Şekil 2.12 : Turuncu emisyona sahip DTT türevleri ile mavi emisyona sahip flourenin kopolimerinin beyaz emisyon vermesi beklenmektedir[29].. 11
Şekil 2.13 : DTT izomerleri [33]……...11
Şekil 2.14 : DTT' nin ilk sentezi……12
Şekil 2.15 : 3HT ile DTT' nin bant aralığı ve HOMO seviyeleri kıyası……13
Şekil 2.16 : EDOT analogları…….13
Şekil 2.17 : Üst paragrafta bahsi geçen maddelerin polimerlerinin intramoleküler etkileşimlerinin şematize edilmesi…….14
Şekil 2.18 : TTF' in dikatyon oluşturma şekli, geri dönüşümlü oksidasyonu…… 14
Şekil 2.19 : [42]' den alıntı ile BEDT-TTF ve sentezi…… 15
Şekil 2.20 : BEDT-TTF ve tetrafenilen-vinilen türevi ile kıyaslanması[44]…….. 16
Şekil 2.21 : Referans 45-48 arasındaki maddeler…… 17
Şekil 2.22 : Sentezi planlanan maddeler…….. 17
Şekil 2.23 : CV hücresi ve kullanılan elektrotlar…….. 18
Şekil 2.24 : Anisolden LR eldesi…… 19
Şekil 2.25 : Lawesson's reaktantının (LR) tiyofosfonil yapısını oluşturması…… 19
Şekil 2.26 : Fosforpentasülfit reaktifi ve parçalanması……..20
Şekil 2.27 : LR veya P_4S_{10} ile 2,5-disübstitüe tiyofen bileşiğinin eldesi……...20
Şekil 2.28 : Poli 1,4-diketon bileşiğinden politiyofen bileşiğinin eldesi…….. 21
Şekil 2.29 : 2,6-diaril-1,4-dithiin halkalı bileşiğinin eldesi……..22
Şekil 2.30 : Piridin –2(1H)-tiyon bileşiğinin eldesi…… 22
Şekil 2.31 : Ditiyin ve tiyofen bileşiklerinin LR veya P_4S_{10} ile elde edilmesi…… 23
Şekil 3.1 : Tetrabromotiyofen sentezi…… 25
Şekil 3.2 : Dibromotiyofen sentezi……..…….. 26

Şekil 3.3 : 1,8-diketon reaksiyonu…… 26
Şekil 3.4 : 1,8-diketondan halka kapama ile DTT ve VDTT eldesi……..... 27
Şekil 3.5 : NO_2-C_6H_4-VDTT' nin NH_2-C_6H_4-VDTT' ye indirgenme reaksiyonu.. 29
Şekil 3.6 : NH_2-C_6H_4-VDTT' den $(CH3)_2$-C_6H_4-VDTT eldesi……. 29
Şekil 3.7 : NO_2-C_6H_4-VDTT'nin kimyasal polimerizasyonu……. 30
Şekil 3.8 : $(CH_3)_2$-C_6H_4-VDTT' nin kimyasal polimerizasyonu…… 31
Şekil 3.9 : Çinko kompleksi sentezi…….. 31
Şekil 3.10 : 2-asetil-tiyofeni bromlama reaksiyonu……...32
Şekil 3.11 : 1,8-diketon-TTF eldesi…….. 33
Şekil 3.12 : Halka kapama reaksiyonu…….. 33
Şekil 3.13 : Tiyonların oksitlenerek ketona çevrilmesi……34
Şekil 3.14 : Ketona dönüştürülen maddelerin kenetleme reaksiyonları…… 35
Şekil 4.1 : Tiyofenin bromlanması…….. 37
Şekil 4.2 : Tetrabromotiyofenden 3,4-dibromotiyofen oluşumu…….37
Şekil 4.3 : 1,8-diketon oluşumu…….. 38
Şekil 4.4 : DTT oluşumu için önerilen mekanizma…… 39
Şekil 4.5 : VDTT için önerilen halka kapama mekanizması…….. 39
Şekil 4.6 : 2-asetil-tiyofenin NBS ile bromlanması…….40
Şekil 4.7 : 1,8-TTF-diketon eldesi…… 40
Şekil 4.8 : 1,8-TTF-diketondan 6' lı halka oluşumu…… 41
Şekil 4.9 : 1,8-TTF-diketondan 5'li halka oluşumu…… 41
Şekil 4.10 : Tiyonun ketona çevrilmesi için önerilen mekanizma…… 42
Şekil 4.11 : Kenetlenme için önerilen mekanizma……43
Şekil 4.12 : Değişik VDTT türevlerinin CV' leri……..44
Şekil 4.13 : Değişik VDTT türevlerinin UV' leri……. 45
Şekil 4.14 : VDTT türevlerinin polimerlerinin UV' leri…….. 46
Şekil 4.15 : $(CH_3)_2N$-C_6H_4-VDTT' nin polimerinin CV' si……. 46
Şekil 4.16 : NO_2-C_6H_4-VDTT' nin polimerinin CV' si…… 47
Şekil 4.17 : NO_2-C_6H_4-DTT' nin konjugasyonu ve UV altında çözeltisinin fotoğrafı……. 48
Şekil 4.18 : NO_2-C_6H_4-DTT' nin CV ölçümü ve oksidasyon potansiyelleri…… 49
Şekil 4.19 : NO_2-C_6H_4-DTT' nin UV ve floresans spektrumları…….. 49

KÜKÜRTÇE ZENGİN ORGANİK MATERYALLERİN SENTEZLERİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ (TETRATİYAFULVALEN, VİNİLENDİTİYOTİYOFEN VE DİTİYANOTİYOFEN TÜREVLERİ)

ÖZET

Günümüzde tam anlamıyla bir ilgi odağı olan organo-elektronik yapıların sentezi için dünya çapında çok fazla araştırma grubu çalışmakta ve ilgi çekici sonuçlar almaktadır. On – on beş sene içerisinde, şu anda kullanılan anorganik temelli elektronik aygıtlar yerine, kolayca işlenebilen ve üretimi anorganik temelli maddelerle yapılanlara göre daha ucuz olan, organik maddeleri temel almış aygıtların geçmesi öngörülmektedir. Bu çalışmada, organik ışık saçan diyotlarda (OLED' lerde) kullanılabilirliği olan ditiyenotiyofen (DTT) ve vinilenditiyotiyofen (VDTT) sentezleri ile organik alan etkili transistörler (OFET' ler) ve güneş pilleri için uygun olan tetratiyafulvalen (TTF) türevleri sentezlenmiştir.

DTT' lerin paranitrofenil (DTT-NO_2), VDTT' lerin paranitrofenil (VDTT-NO_2) ve para-dimetilamino-fenil (VDTT-$N(Me)_2$) ve TTF' lerin, TTF çekirdeğine bağlı altılı halka - tiyofen yani ditiyin-tiyofen (TTTF6) ile yine TTF çekirdeğine bağlı beşli halka – tiyofen yani bitiyofen (TTTF5) türevleri sentezlenmiştir.

Yukarıda bahsi geçen maddelerin sentezlenmesindeki stratejiler; DTT-NO_2 durumunda elektron verici – alıcı gruplanın tek molekülde birleştirilmesi; VDTT-NO_2 ile VDTT-$N(Me)_2$ için ise, aynı yapıda güçlü elektron çeken ve güçlü elektron veren grupların etkisi; TTF' lerin ikisi için ise elektrokimyasal olarak polimerleştirilebilen yarı iletken sentezidir.

Sentezlenen moleküller, nükleer manyetik rezonans (NMR), yüksek çözünürlüklü kütle spektrometresi (HR-MS) veya hızlı atom bombardıman kütle spektrometresi (FAB-MS), ile kızıl ötesi (IR) ve mor ötesi (UV) spektrometreleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Elektrokimyasal özellikleri döngülü voltametri (CV) ile incelenmiştir.

SYNTHESIS and PROPERTIES of SOME SULFUR RICH ORGANIC MATERIALS (TETRATHIAFULVALENES, VINYLENEDITHIATHIOPHENES and DITHIANOTHIOPHENES)

SUMMARY

One of the most impressive topic of today is organic-electronics, which is drawn attention by too many research groups around the world; and in ten or fifteen years, they will be a replacement of inorganic to organic in electronics via specifications of organic-electronics like easy manufacturing and cheapness of production. In this work, some derivatives of dithianothiophenes (DTTs) and vinylenedithiothiophenes (VDTTs), which can be promising materials for organic light emitting diods (OLEDs) and some tetratihiafulvalene (TTF) derivatives, that can be promising materials for organic field effect transistors (OFETs) and solarcells.

The derivatives which are synthesized can be summarized like; p-nitrophenilene derivative of DTTs (DTT-NO2) and VDTTs (VDTT-NO2), also p-dimethylaminophenilene derivative of VDTTs (VDTT-N(Me)2), and for TTFs, fused six membered dithine-thiophene (TTTF6) and fused bithiopheniyl (TTTF5) derivatives.

The strategy to these molecules can be described like: for DTT-NO2: An intramolecular donor-acceptor moiety, for VDTT-NO2 and VDTT-$N(Me)_2$: Observing the effects of strong electron donating and withdrawing groups in one structure, and for TTF derivatives: Production of organic semi-conducting polymers via electrochemistry.

Characterization techniques are nuclear magnetic resonance (NMR) spectrometry, FAB-MS (fast atom bombardment mass spectrometry) or HR-MS (high resolution mass spectroscopy), infra red spectroscopy (IR) and ultra violet spectroscopy (UV). Electrochemical characterization is held by using cyclic voltammetry (CV).

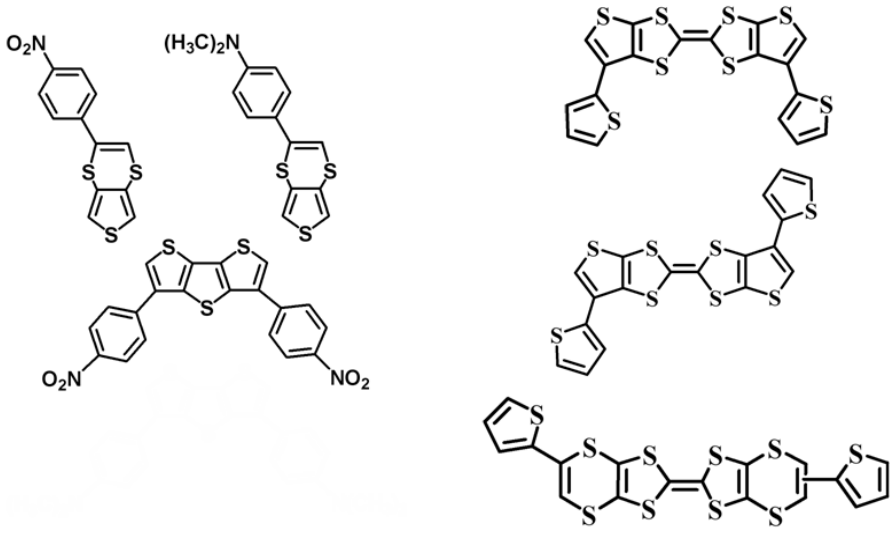
1. GİRİŞ

Önümüzdeki on – on beş yıl içerisinde organik iletkenler kullanılarak, bugün kullanılan elektronik aletlerin genelinin kapasitesinin, taşınabilirliğinin, işlevselliğinin ve daha birçok özelliğinin geliştirileceği öngörülmektedir. Organoelektronik malzemelerin kolay ve ucuz eldesi, işlenebilirliği, esnekliği, anorganik maddelere göre daha kolay türevlendirilebilmesi, şu an kullanılan bilgisayar çipleri, transistörler, ışıklandırma sistemleri gibi çeşitli anorganik temelli aygıtlarda, anorganik maddelerin güçlü bir alternatifi olmasını sağlamıştır.

1950' lerde pirilen maddesinin bromla doplanmasıyla organik iletkenler dünyasına giriş yapıldı [1]. 1970' lere gelindiğinde gerçekleşen iki büyük olay organikelektronikte çığır açmıştır. Bunlardan birincisi, Wudl ve çalışma arkadaşlarının tetratiyafulvalen (TTF) isimli elektronca zengin yarıiletken maddeyi sentezlemesi [2], daha sonra ise poliasetilenin iyot buharında doplanarak iletkenliğinin yaklaşık on milyon kat artırılmasıdır [3].

Daha sonra TTF' in türevlendirilmesiyle veya çeşitli heterosiklik aromatik halkaların kullanılmasıyla organikelektronik alanında gerçekleştirilen yenilikler, bilim dünyasında çok büyük bir heyecan yaratmıştır. Özellikle bağıl olarak yüksek sıcaklıklarda süper iletkenlik gösteren bisetilenditiyatetratiyofulvalen (BEDT-TTF) türevinin [4][5] ve polimerleştirilerek genişletilmiş konjugasyona sahip olması sağlanan, elektronca zengin heterosiklik aromatik bileşiklerin, organik ışık saçan diyotlar (OLED' ler), organik alan etkili transistörler (OFET' ler) ve organik güneş pillerinde (OSC' ler) kullanılması ile, elektronik aletlerde organik temelli bileşiklere yönelme baş göstermiştir.

Tezin ilerleyen kısımlarında, organik malzemelerde iletkenlik kuramı, daha sonra bu malzemelerin kullanıldığı elektronik aygıtlar ve son olarak da bu aygıtlar için en çok tercih edilen maddelerden birkaçı ile bu çalışmada elde edilen türevleri veya analogları anlatılacaktır.



Şekil 1.1 : Tezde yer alacak maddeler.

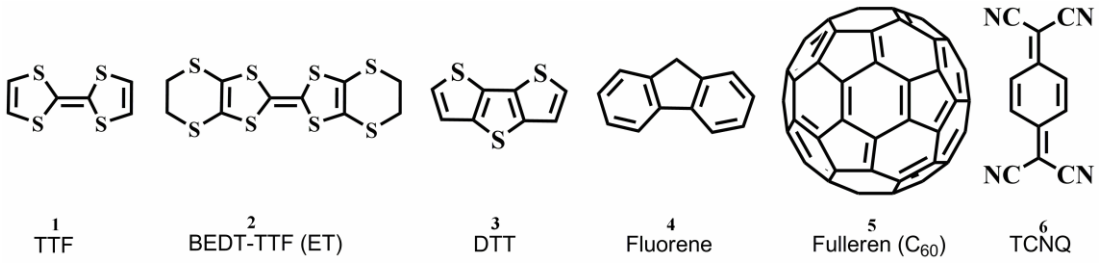
2. GENEL BİLGİ

2.1 Organik İletkenler ve Bant Kuramı

Bu kısımda organik maddelerin iletken olabilmesi için gereken özellikler, bu özelliklere sahip maddelerin davranışları ve sahip olunan iletkenlik yeteneğinin "bant kuramı" ile açıklanması yer alacaktır.

2.1.1 Organik iletkenler

Bir organik maddenin iletken olabilmesi için elektronca zengin olması zorunluluktur. Organik iletken elde edilmeye çalışılıyorsa genel strateji, konjuge doymamış bağlara sahip maddeler sentezlemek, bunun yanında maddenin davranışını ayarlamak için de değişik heteroatom içeren türevlerini oluşturmaktır.



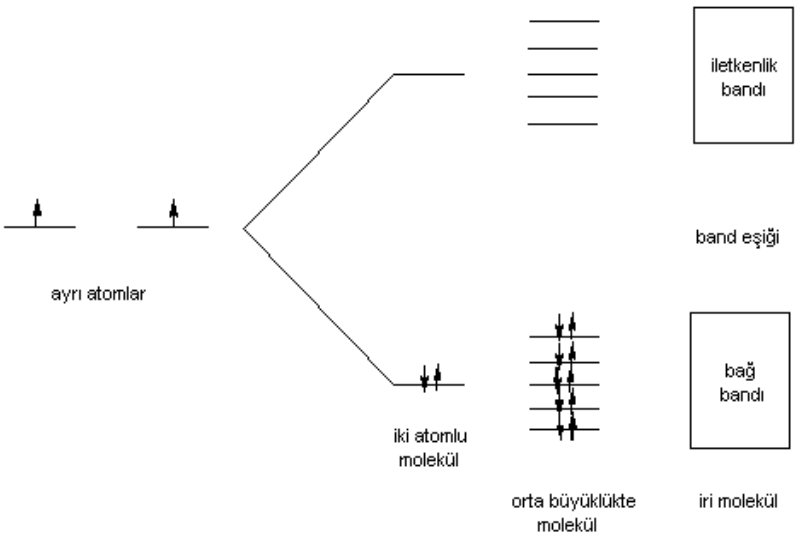
Şekil 2.1 : Organoelektronik maddelere bazı örnekler.

Orgoelektronik malzemeler genel olarak iki sınıfa ayrılırlar; elektron verenler (donör, D) ve elektron kabul edenler (akseptör, A). Yukarıdaki şekilde, sol tarafta bulunan üç madde donör sağ tarafta bulunan üç madde ise akseptör olarak adlandırılır.

Bir maddenin donör ya da akseptör olarak adlandırılması genel olarak yapılabilir; ancak ortamda bulunan maddelere göre bağıl olarak değişebilir. Örneğin **3, 2** ile aynı ortamda ise akseptör; **4** ile aynı ortamda ise donör olarak davranır.

2.1.2 İletkenlik bant kuramı

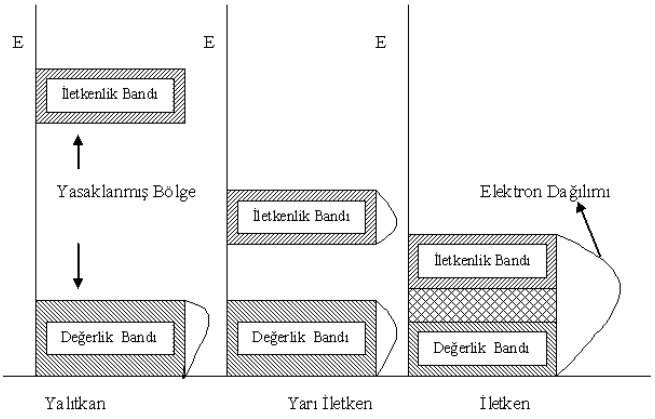
İletken polimerlerin, elektrik iletim mekanizması günümüzde tam olarak çözülemese de "bant kuramı" ile konuya bir yaklaşımda bulunulmuştur. Şekil 2.2' de iki elektronu bulunan hidrojen molekülünden yola çıkılarak genel bir tanıma gidilmiştir.



Şekil 2.2 : Hidrojen molekülünden yola çıkarak iletkenlik bant kuramının açıklanması.

Molekül oluşu ile birlikte bağ ve antibağ orbitalleri oluşur. Bu orbitaller arasında bulunan bölge elektron geçişleri için gereken bant aralığıdır. Bu bant aralığı molekülün büyüklüğünün artması ve elektronca zenginleşmesi ile daralma gösterir, bağ ve antibağ orbitalleri birbirine yaklaşır. Neticesinde, elektron geçişleri daha kolay olur ve molekülde iletkenlik sağlanmış olur [6].

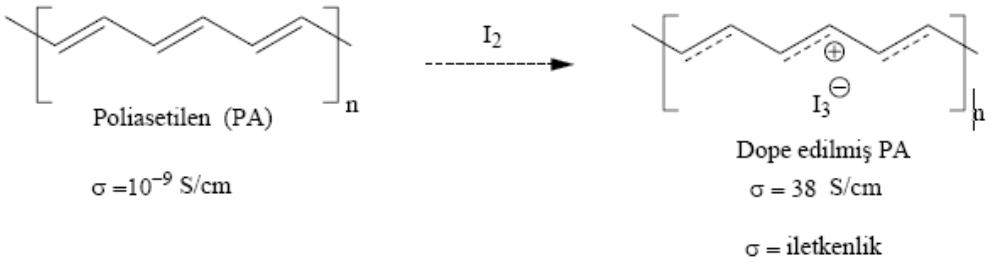
Organik moleküllere, her ne kadar elektronca zengin ve uzun bir konjugasyona sahip olsalar da, doplanmadan (katkılanmadan) tam anlamıyla iletkendir denilemez. Genellikle bu tip doplanmamış maddelere "yarı-iletken" denmektedir. Doplama sonrası ise tam anlamıyla iletkenlik kazandırılabilir. Şekil 2.3' te görsel olarak da ifade edilmiştir [6].



Şekil 2.3 : Doplama sonrası iletkenliğin sağlanması.

Giriş bölümünde bahsedilen, poliasetilenin, iyot molekülü ile doplanarak iletkenliğinin on milyon kat artırılması [3] da doplama ile gerçekleştirilmiştir. Şekil

2.4’ te iyot buharında doplanan poliasetilenin, doplanmadan önceki nötral, doplandıktan sonraki katyonik (polaron) yapısı gösterilmektedir.



Şekil 2.4 : Poliasetilenin doplanarak katyonik hale getirilmesi ve iletkenleştirilmesi.

2.2 Organoelektronik Aygıtlar

Konjuge oligomer veya polimerlerin elektroaktifliklerinin keşfinden sonra çeşitli anorganik madde tabanlı elektronik aygıtlar yerine, onlardan daha ucuz, daha kolay şekil verilebilen ve daha iyi özelliklere sahip olması öngörülen, organik maddeleri temel alan aygıtların üretimi yapılmaya başlanmıştır. Bu aygıtlara örnek olarak organik alan etkili transistörler (OFET’ ler), organik ışık saçan diyotlar (OLED’ ler) ve güneş pilleri (OSC’ ler) verilebilir.

2.2.1 Organik alan etkili transistörler (OFET’ ler)

Organik iletkenlerin yarı-iletken özelliklerini kullanarak üretilen OFET’ ler, devrelere istenen akımların sabit bir şekilde dolaşmasını sağlayan, organik materyallerden üretilmiş aygıtlardır. Uzun ömürlülüğü ve işlenebilirliği anorganik temelli (silisyum, germenyum v.b) transistörlere göre tercih sebebi olmasını sağlamıştır. Özellikle bilgisayar işlemcilerinde, mümkün olduğu kadar küçük transistör kullanılması gerektiği için, bu tip microişlemci üreticilerini OFET’ ler konusunda ar-ge çalışmalarına yönlendirmiştir.

Basit bir şekilde aygıt yapısından bahsetmek gerekirse, kaynak (source) ve çıkış (drain) elektrotları ile geçiş (gate) elektrodu arasında sırasıyla yarı-iletken ve dielektrik tabakanın yerleştirilmesi ile oluşturulur [7].

Geçiş elektroduna potansiyel uygulanmadan, kaynak ve çıkış elektrotları arasında bir gerilim oluşturulursa (V_{ds}) aygıttaki “yarı-iletken yük taşıma konsantrasyonu” 10^{14} cm^{-3}’ ten küçük olacağı için aygıt “kapalı” olarak adlandırılır; ancak geçiş elektroduna da uygun potansiyel uygulanırsa (V_{gs}) aygıt “açık” konumuna gelir, çünkü yük taşıma konsatrasyonu 10^{20} cm^{-3}’ ten büyük olur [7].

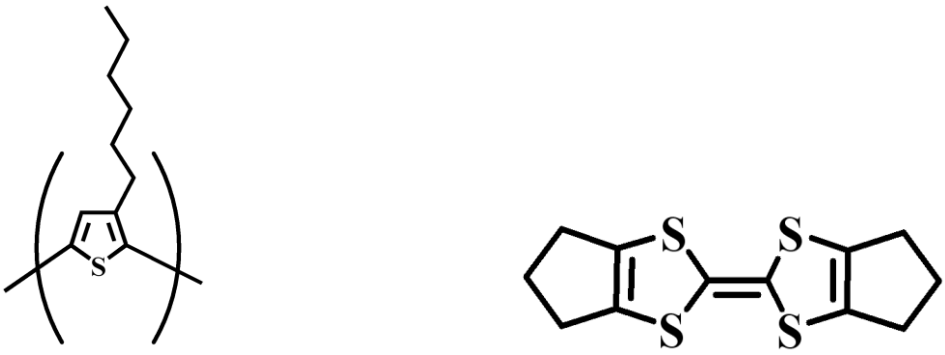


Şekil 2.5 : OFET yapısı.

OFET' lerde kullanılan yarı-iletken tabakanın çok yüksek saflıkta olması gerekmektedir, çünkü safsızlıklar doplanmaya neden olabilir ve geçen yüklerin yarı iletken üzerinde hapsedilmesini sağlayarak yük taşıma konsantrasyonunu olumsuz yönde etkileyebilirler [7].

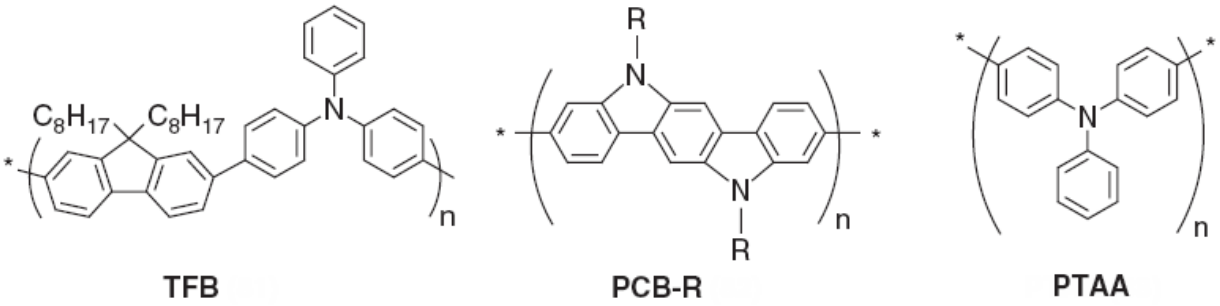
İlk heterosiklik halkalar kullanılarak oluşturulan OFET, bir politiyofen yarı-iletken tabakasına sahip aygıttı (12)[8]. Daha sonra daha iyi filmler elde edilmek için donör-akseptör özellikleri olan karışımlar ya da uzun zincirlerle türevlendirilmiş maddeler kullanılmaya başlandı.

Başka bir yayında ise bir tetratiyafulvalen türevinin tek kristalleri kullanılarak yüksek yük taşıma kapasiteli bir OFET oluşturulmuştur [9].



Şekil 2.6 : OFET' lerde çok kullanılan 3-hekzil-tiyofen ve yukarıda bahsedilen TTF türevi.

Tetratiyafulvalen ve tiyofen türevlerinden başka OFET' lerde çok kullanılan organik maddeler: 9,9-dialkilflouren-*alt*-diarilamin (TFB) (149) [10], polikarbazol (151) [11], triarilamin (PTAA) (153) [12] türevleridir.

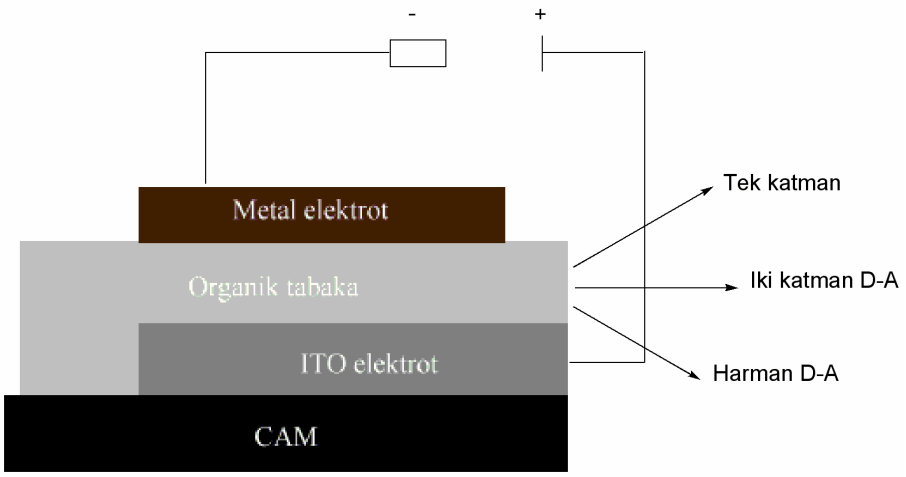


Şekil 2.7 : Tiyofenlerden ve TTF' lerden başka OFET' lerde en çok tecih edilen yarı-iletkenler.

2.2.2 Organik güneş pilleri (OSC' ler)

Işık enerjisini elektrik enerjisine çevirebilen aygıtlar olarak basitçe tanımlanabilecek fotovoltaik (PV) bir aygıt olan güneş pillerinde, anorganik yarı-iletkenlerden organik yarı-iletkenlere geçiş nedeni daha önce de bahsedildiği gibi kolayca şekillendirilebilmesi, istenilen özelliklere göre geniş skalaya sahip bir yelpazeden seçim yapılabilmesi (istenilen kalınlık, renk, etkinlik v.b.) gibi avantajlarının öne çıkması ile olmuştur.

PV alanında organik güneş pillerine yöneliş ilk olarak 1986' da küçük organik moleküller kullanarak aygıt üreten Tang tarafından yapılmıştır [13]. 1991' de, ilk çift katmanlı donör – akseptor tabakaları arasına geçiş fazı koyarak aygıt üreten ise Hiramoto' dur [14]. Polimere bağlı C_{60} ünitesi kullanarak polimerik donör – akseptör harmanı ile güneş pili üreten ise 1993' te Sarıçiftçi ve grubudur [15].



Şekil 2.8 : Genel organik güneş pili aygıt şeması.

Bir güneş pilinin basit olarak çalışma mekanizması şu şekilde anlatılabilir [16]: İlk önce güneşten gelen ışınlar organik katman tarafından absorbe edilir ve tabakada bulunan organik maddelerdeki elektronlar uyarılmış olur, donör ve akseptör

maddeler arasındaki elektron geçişleri gerçekleşir ve bu geçişler sayesinde yük oluşturulur, son olarak da bu oluşan yük iki elektrot arasında bir potansiyel oluşumuna yol açar.

Güneş pillerinde kullanılacak malzemeden istenen şey, absorpsiyon bandının mümkün olduğu kadar geniş olmasıdır (özellikle görünür bölgede). Bu sayede güneşten gelecek bütün uyarılara cevap verebilir, sonuçta da daha fazla elektron geçişi yaşanacağından elde edilecek elektrik daha fazla olacaktır. Bu nedenledir ki tek katmanlı OSC' ler yerine iki katmanlılara ve daha sonra da donör – akseptör kopolimerlerinin harmanıyla oluşturulan OSC' lere geçilmiştir. Çünkü, genellikle akseptör maddeler elektronca daha fakir oldukları için uyarılmaları, elektronca zengin donör maddelere göre daha zordur. Karbonca zengin doymamış akseptörler genellikle 200 – 300 nm civarında absorpsiyon yaparken, maksimum absprbsiyon piki donör maddeler için daha kırmızı bölgeye kaymaktadır. Bu iki maddenin karışımı da geniş bir spektrumda absorpsiyon elde edilmesini sağlamaktadır.

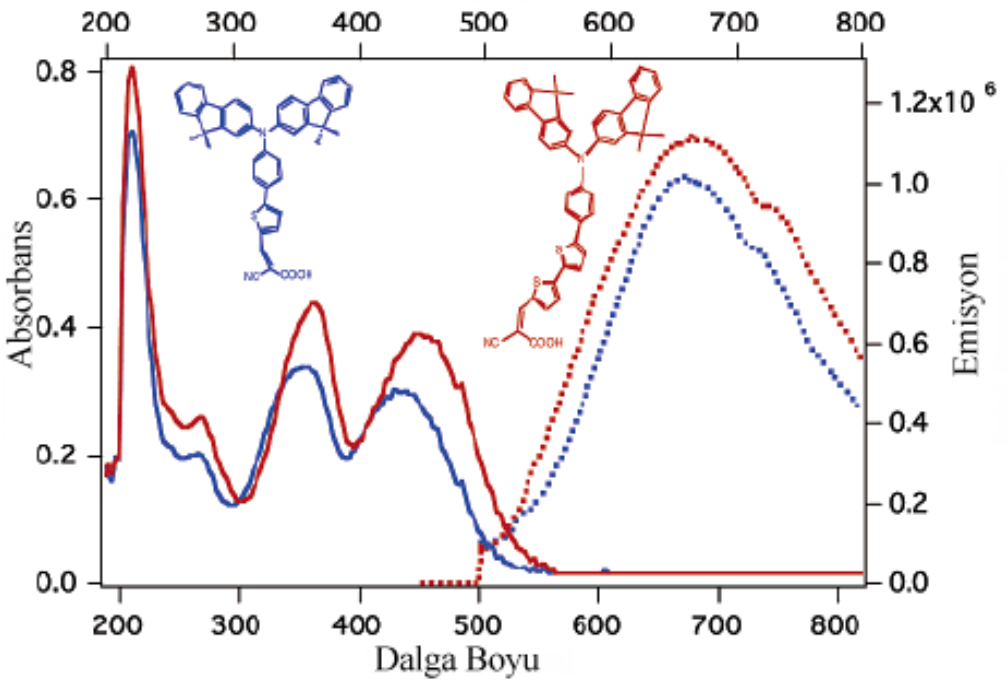
Aşağıda tiyofenlerin donör ve flourenlerin akseptör olarak davrandığı iki farklı molekülün incelendiği bir OSC çalışmasındaki absorbans ve emisyon spektrumları yer almaktadır [17]. Donör olarak davranan tiyofenlerden bir yerine iki adet kullanılması molekülün UV absorpsiyonunu kırmızıya kaydırmış ve daha geniş bir absorbsiyon spektrumuna sahip olmasını, böylelikle aynı dalga boyunda gelen ışınla daha fazla uyarılmış elektron eldesini sağlamıştır.

2.2.3 Organik ışık saçan diyotlar (OLED' ler)

1950' lerde Fransa' da elektrolüminesans maddelerin keşfi ile başlayan ışık saçan materyaller yolculuğu [18], 1987' de günümüzdeki mantığıyla tam anlamıyla bir diyoda dönüşmüştür [19]. İlk olarak konjuge polimerlerin ışık saçan diyodlarda (LED' lerde) kullanılması ise Friend ve çalışma arkadaşları sayesinde gerçekleşmiştir [20], yani organik LED' ler (OLED' ler) üretilmiştir.

Basit olarak OLED' ler, bir anot üzerine ışık saçan tabaka ve en üste de katot konularak oluşturulur. Anot olarak ilk indiyum tin oksit (ITO) kaplı cam kullanılmış fakat tamamen plastik bir OLED elde etmeye çalışan bilim dünyası, ITO yerine organik bir katot, polianilin (PAni) maddesini kullanarak OLED üretmiştir [21, 22].

Basit olarak OLED' ler, bir anot üzerine ışık saçan tabaka ve en üste de katot konularak oluşturulur. Anot olarak ilk indiyum tin oksit (ITO) kaplı cam kullanılmış

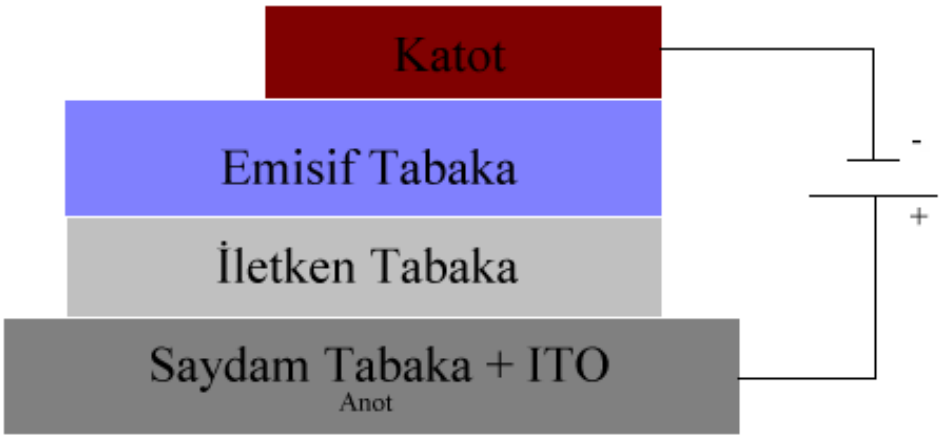


Şekil 2.9 : Bir yerine iki tiyofen kullanılması ile UV' deki kırmızıya kaymanın gözlemlenmesi (şekil, referans [17]' den alıntıdır).

fakat tamamen plastik bir OLED elde etmeye çalışan bilim dünyası, ITO yerine organik bir katot, polianilin (PAni) maddesini kullanarak OLED üretmiştir [21, 22]. Daha sonra ITO üzerine iletken tabaka olarak PAni kaplanıp onun üzerine ışık saçan polimer kaplanarak (emisif tabaka) ve en üste de metalik bir katot eklenerek, iletken tabakası olmayan OLED' lere nazaran çok daha yüksek verimler elde edilmiştir [23-26]. PAni yerine daha sonraları çok daha iyi bir elektron taşıyıcı olan polietilendioksitiyofen (PEDOT) ve polisitrensülfonat (PSS) harmanı kullanılmış, elde edilen veriler çok daha verimli olmuştur; daha az elektrik uygulanmasına karşın daha fazla parlaklık elde edilmiştir [27, 28]. Günümüzde de hala PEDOT-PSS harmanı iletken tabaka olarak kullanılmaktadır.

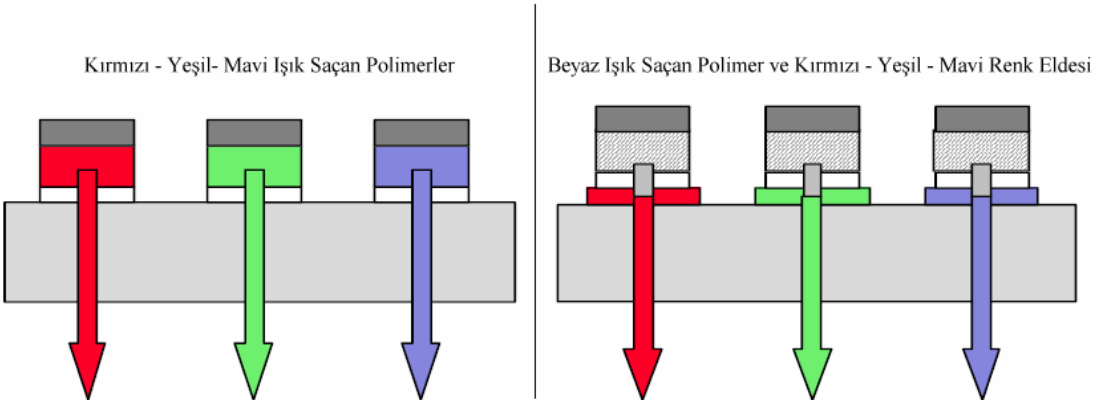
OLED' lerin kullanım alanlarının başlıcaları aydınlatma ve ekran teknolojileridir. Bu alanda ise istenen beyaz ışık saçan organik diyotlardır (WOLED' ler). Bunun nedeni ise hem aydınlatma alanında hem de ekran teknolojilerinde istenilen rengin eldesi, o renk ışık saçan polimeri kullanmak yerine, beyaz ışık saçan polimerin önüne istenilen renkte filtre koymakla daha ekonomik ve kolay bir şekilde mümkündür. Bir ekranda milyonlarca rengin kullanıldığı düşünülürse WOLED' ler ulaşılmak istenilen bir hedef olmaktadır. OLED' lerin kullanım alanlarının başlıcaları aydınlatma ve ekran teknolojileridir. Bu alanda ise istenen beyaz ışık saçan organik diyotlardır (WOLED' ler). Bunun nedeni ise hem aydınlatma alanında hem de ekran

teknolojilerinde istenilen rengin eldesi o renk ışık saçan polimeri kullanmak yerine, beyaz ışık saçan polimerin önüne istenilen renkte filtre koymakla daha ekonomik ve kolay bir şekilde mümkündür.



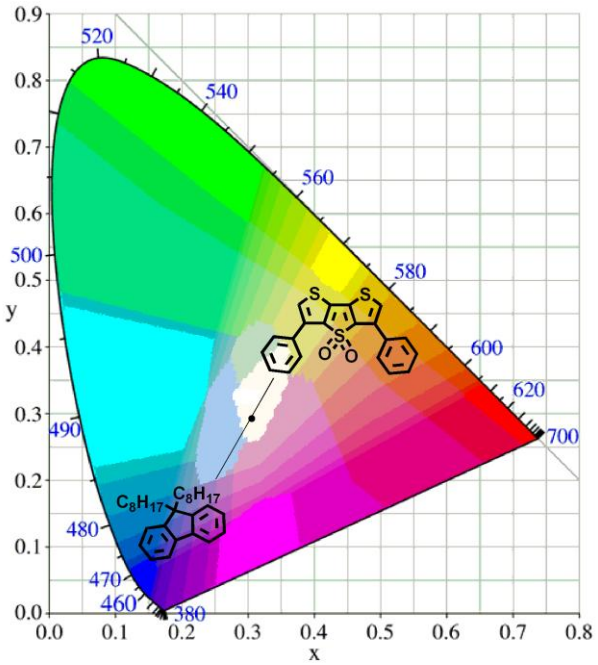
Şekil 2.10 : Basit bir OLED şeması.

Bir ekranda milyonlarca rengin kullanıldığı düşünülürse WOLED' ler ulaşılmak istenilen bir hedef olmaktadır.



Şekil 2.11 : WOLED' lerden değişik renklerin eldesi.

WOLED elde etmek için International Commission on Illumination (CIE) renk skalasındaki tam orta noktaya sahip bir moleküler harman oluşturulmalıdır, yani yeşil – mavi – kırmızı özellikleri bir potta toplanabilmesi gerekmektedir. Bunun için ayrı ayrı bu renklerde sahip maddelerden kopolimer oluşturulmalı ya da örnek olarak kırmızı ile yeşilin ortasında yer alan, yani turuncu renk veren bir madde ile mavi renk veren bir maddenin kopolimeri yapılmalıdır.

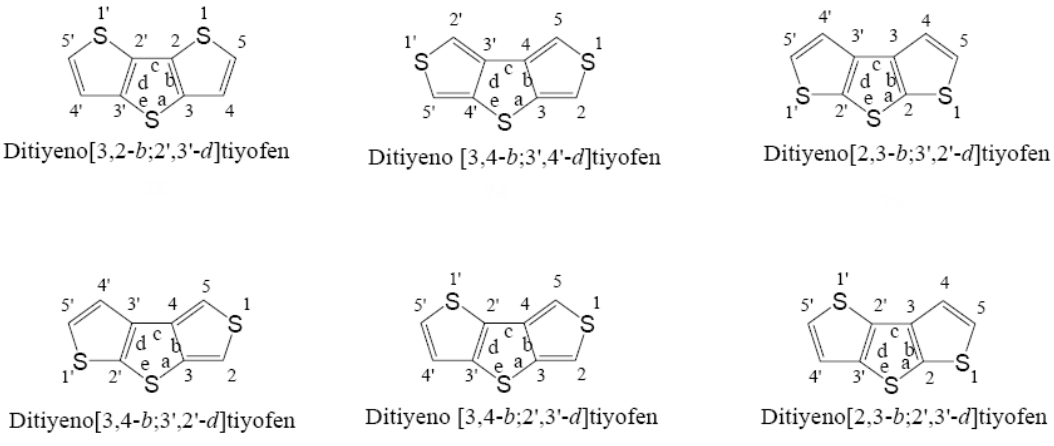


Şekil 2.12 : Turuncu emisyona sahip DTT türevleri ile mavi emisyona sahip Flourenin kopolimerinin beyaz emisyon vermesi beklenmektedir [29].

2.3 Materyal Kimyasında Sıkça Kullanılan Kükürtçe Zengin Bazı Maddeler

2.3.1 Ditiyenotiyofenler (DTT' ler)

Ditiyenotiyofen bileşikleri üç bitişik tiyofen halkası içeren bileşiklerdir. Bu bileşiklerin 2, 5 karbonlarındaki fonsiyonel gruplarına ve tiyofen halkalarının farklı yönelmelerine bağlı olarak değişik türevleri sentez edilmiştir [30], [31], [32]. Önemli altı ditiyenotiyofen temel yapısını içeren bileşiklerin adlandırılmaları ile birlikte kimyasal yapıları Şekil 2.12' de belirtilmiştir.

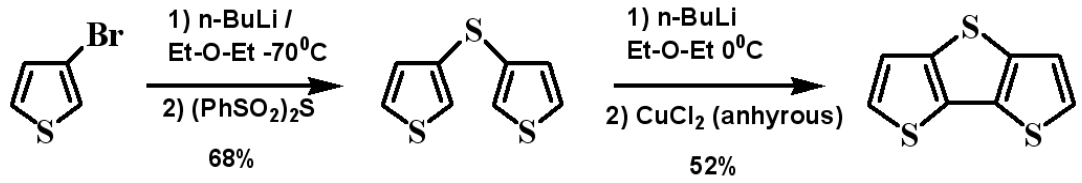


Şekil 2.13 : DTT izomerleri [33].

Ditiyenotiyofen türevli bileşiklerin önemli elektrokimyasal ve optiksel özelliklerinden dolayı çok sayıda literatür çalışmaları bulunmaktadır. Bu bileşiklerin çoğu materyal kimyasallar olarak kullanılmıştır. Özellikle eletrokimyasal olarak olimerleşebilmeleri nedeni ile iletken polimerlerin monomerleri olarak sülfür atomları nedeni ile elektronca zengin olmaları elektrolümünesans, florosans, fotokromizm, optiksel kromoforlar, transistörler, iletken polimerler, elektrokromofer, radar absorblayıcıları, yük transferleri, biyolojiksel sistemler gibi değişik elektriksel ve optiksel özellikli anlarda kullanılmalarını sağlamaktadır. Ditiyenotiyofen bileşiklerin sentez ilmesinde birçok yöntem kullanılmaktadır. Grubumuz tarafından uygulanan sentez yöntemi uygulanan yöntemlerden tamamen farklı bir yöntem olması ve ilk kez uygulanması bu tür bileşiklerin sentez edilmesinde önemli bir yol sağlayabilir. Bu yöntemin en önemli özelliği ise 3-, 4- konumunda değişik fonksiyonel grupların oluşturmasıdır. Bu da ditiyenotiyofen bileşiklerindeki kısıtlamayı ortadan kaldırabilir. Bu yöntem sadece tiyofenler ile sınırlı kalmayıp, pirol, furfurol gibi 5' li hetero halkalı bileşiklere de uygulanabilmektedir.

2.3.1.1 DTT' nin ilk sentezi

Ditiyeno[3,2–*b*;2',3'–*d*]tiyofen bileşiğinin sentez edilmesi ile ilgili ilk sentez bilgileri daha önceden olduğu iddia edilmesine rağmen bu yapıyı doğrulayacak herhangi bir literatür bilgisi bulunmamaktaydı. Fakat 1971 yılında bu bileşik ile ilgili sentez dataları yayınlandı [34]. Bu yapının TCNQ ile oluşturulan yük transfer tuzu kristalik yapısının dataları 1983 de yayınlanmıştı [35]. Ditiyeno[3,2–*b*;2',3'–*d*]tiyofen bileşiği, 3-bromotiyofenin n-BuLi ile -70 ^{0}C' de bis(fenilsülfonil)sülfit ilave edilerek 3,3'-ditiyenil sülfit elde edilir. Daha sonra tekrar n-BuLi 0 ^{0}C' de eterde karıştırıldıktan sonra bakır klorür ilave edilerek elde edilir.

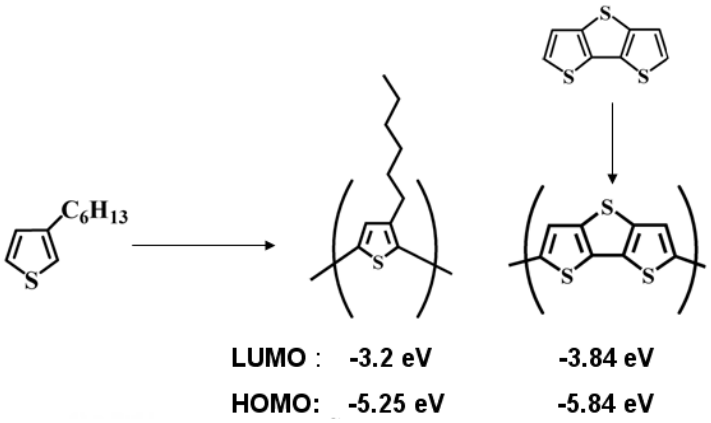


Şekil 2.14 : DTT' nin ilk sentezi.

2.3.1.2 DTT' lerin tiyofen ile kıyaslanması

Tiyofenler, özellikle de 3-hekzil-tiyofen (3HT) organoelektronik aygıtlarda en çok kullanılan malzemelerdendir. 3HT yerine DTT' lerin kıyası yapılırken söylenmesi gerekenlerden başlıcaları, DTT' nin polimerinin daha geniş konjugasyonu ve buna bağlı olarak daha düşük en yüksek çiftleşmiş molekül orbital (HOMO) seviyesi ile

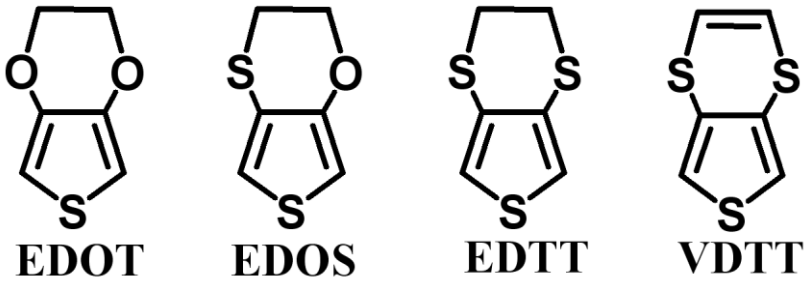
bant aralığı, 3HT' ye göre avantajıyken, sentezinin 3HT' ye göre zorluğu dezavantajıdır [36, 37].



Şekil 2.15 : 3HT ile DTT' nin bant aralığı ve HOMO seviyeleri kıyası.

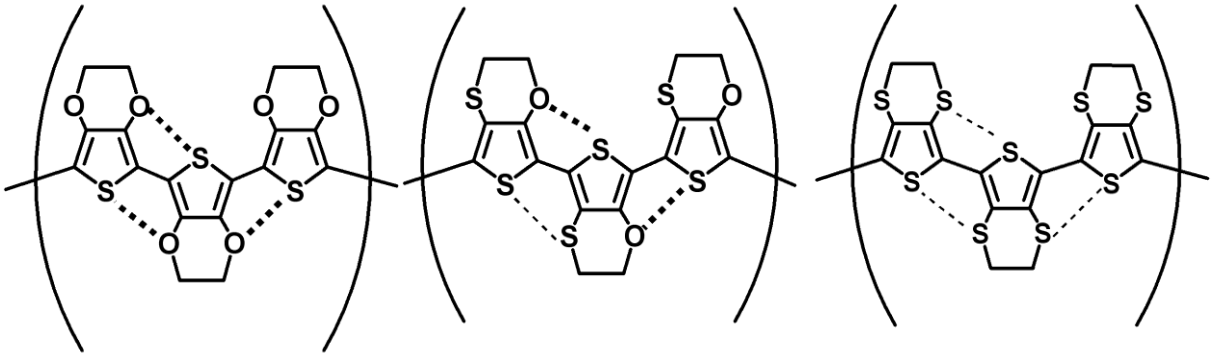
2.3.2 Vinilenditiyotiyofenler (VDTT' ler)

Vinilenditiyotiyofenler (VDTT' ler), etilendioksitiyofen (EDOT) analogları olarak dikkat çekmektedir. Grubumuz tarafından keşfedilen analog (VDTT), sonuçlar kısmında belirtileceği gibi monomer formunda EDOT' lardan daha düşük bir bant aralığına sahiptir.



Şekil 2.16 : EDOT analogları.

Şekil 2.15' te EDOT' lardan VDTT' lere geçiş aşamasında keşfedilmiş moleküller yeralmaktadır [38]. Yayında EDOS (1,38 V)ve EDTT (1,32 V) maddelerinin monomer formunda birinci oksidasyon potansiyelleri EDOT' tan (1,50 V) düşük olduğu gösterilmektedir [38]. Ancak polimerleştirildikten sonra EDOT' un daha düşük birinci oksidasyon potansiyeline sahip olduğu (0,20 V) (poli-EDOS = 0,40 V; poli-EDTT = 0,90 V), bunun nedeninin ise polimer durumunda EDOT' ta oksijen - kükürt etkileşimlerinin, kükürt - kükürt etkileşiminden daha kuvvetli olduğu bu yüzden daha rijit bir yapı ve bunun neticesinde daha yüksek bir konjugasyon ile daha yoğun bir elektron akışına sahip olduğu söylenmektedir [38].

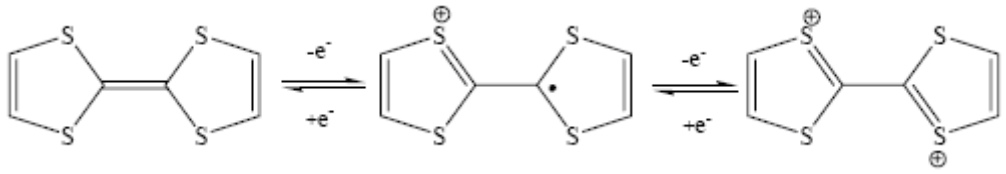


Şekil 2.17 : Üst paragrafta bahsi geçen maddelerin polimerlerinin intramoleküler etkileşimlerinin şematize edilmesi.

2.3.3 Tetratiyafulvalenler (TTF' ler)

2.3.3.1 Genel özellikleri

Organosülfür donör bileşiklerinin organik iletkenler konusundaki araştırmalarda öncü olduğu yukarıda bahsedilmişti. TTF' in türevsiz halinin 14 pi elektronuna sahip aromatik olmayan bir bileşik olması [39], onu iletkenlik konusunda diğerlerinin önüne geçirmiştir. Aromatik monomerlerden oluşan polimerlere, aromatik olmayan konjuge bir monomerin eklenmesinin, polimerin elektronik özelliklerini artırdığı literatürde bulunmaktadır [40]. Yapılmış olan çalışmalarda TTF molekülünün yarı potansiyelleri $E_{1/2}1$ =0.33 ve $E_{1/2}2$ = 0.71 şeklinde bulunmuştur [41].



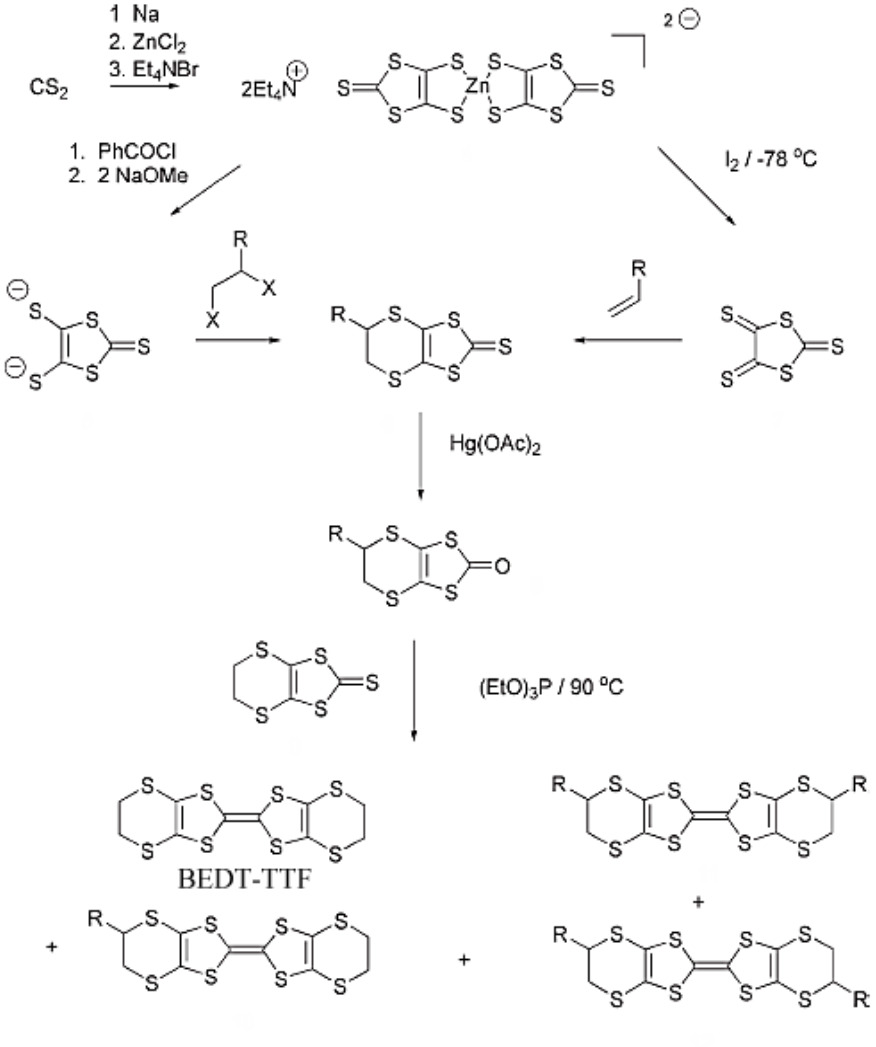
Şekil 2.18 : TTF' in dikatyon oluşturma şekli, geri dönüşümlü oksidasyonu.

2.3.3.2 Önemli bir TTF türevi: Bis(ethylenedityo)tetratiyafulvalene (BEDT-TTF)

BEDT-TTF' ler, girişte bahsedildiği gibi bağıl olarak TTF' ler arasında en yüksek sıcaklıkta [4, 5] ($CuN(CN)_2Cl^{2-}$ ile kompleksi 12,8 K' de süper iletkenlik özelliği göstermiştir) süperiletkenlik gösteren türevdir.

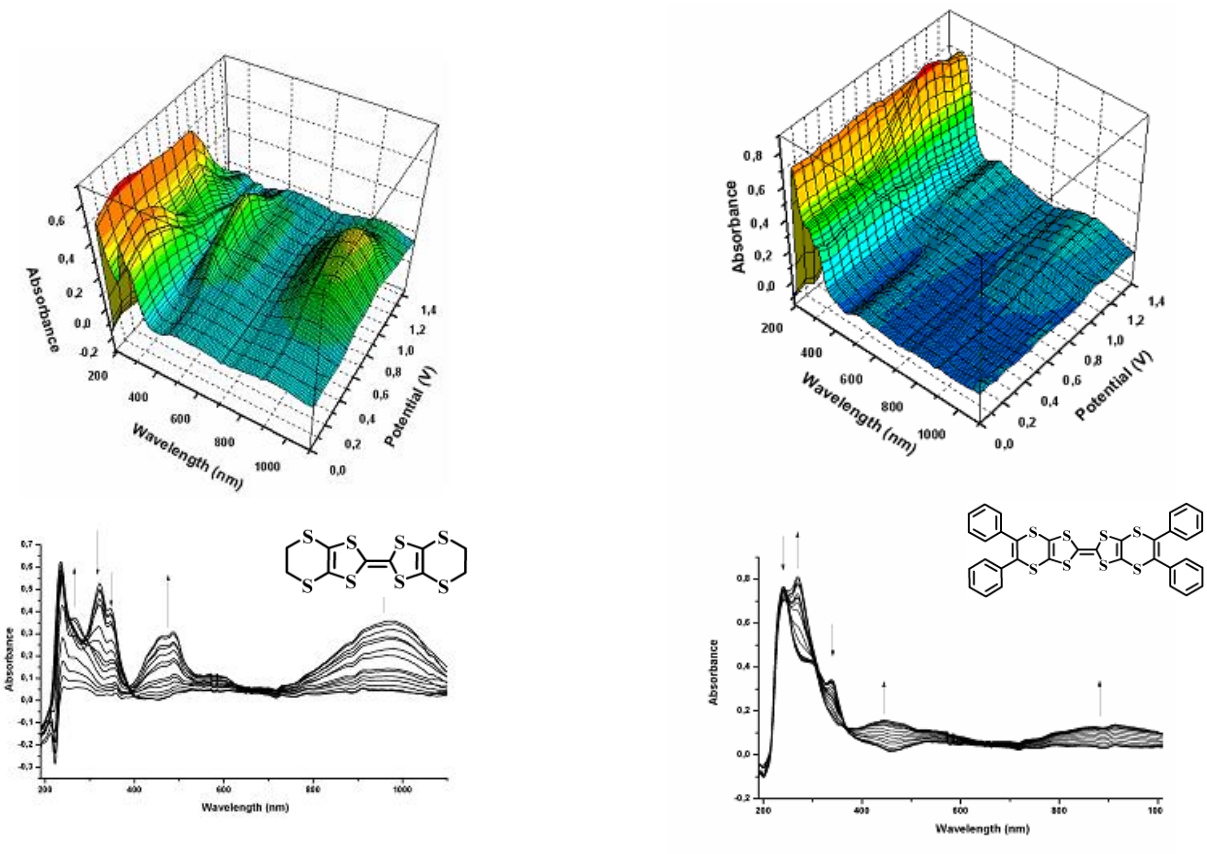
Etilen köprülerinden türevlendirilerek daha iyi özelliklere sahip maddeler elde edilmeye çalışılmışsa da, bu yapıyı türevlendirmek oldukça zordur. Çünkü, en basit mantıkla görece asidik olan etilen köprüsü hidrojenlerini kopartmak için uygulanan

kuvvetli baz, ditiyin halkasının yapıdan ayrılmasına, dolayısıyla maddenin dekompoze olmasına neden olmaktadır[39].



Şekil 2.19 : [39]' dan alıntı ile BEDT-TTF ve sentezi.

Grubumuz tarafından bulunan metot ise bu zorluğu aşmakta yardımcıdır [42]. Aşağıda BEDT-TTF ve onun son yıllarda grubumuz tarafından yayınlanan türevinin karşılaştırması yer almaktadır [43]. İkinci oksidasyonundan sonra bile tetrafenilen-vinilen türevinin hala çözünürlüğünü koruduğu, BEDT-TTF' in ise çöktüğü, üç boyutlu grafikten kolayca görülebilmektedir.

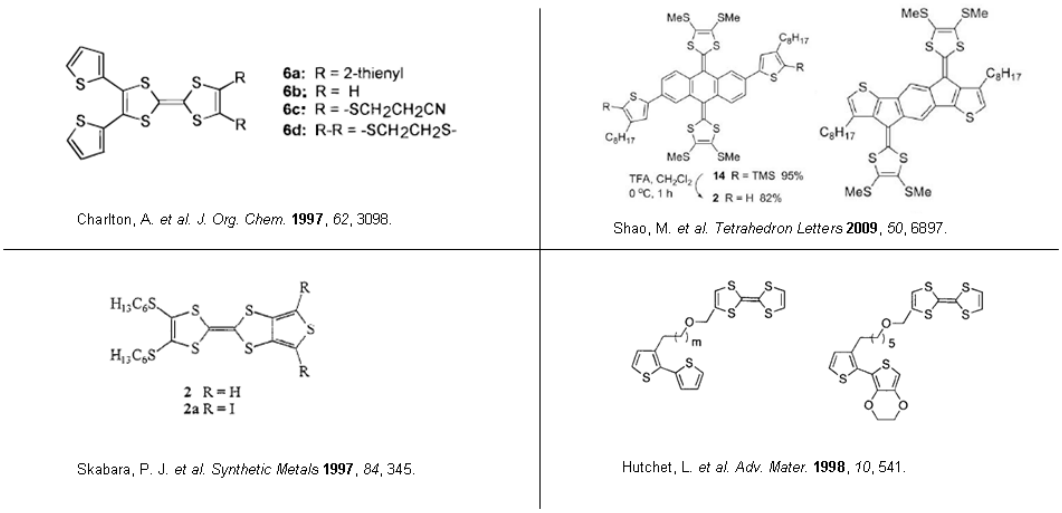


Şekil 2.20 : BEDT-TTF ve tetrafenilen-vinilen türevi ile kıyaslanması[43].

2.3.3.3 TTF' lerin tiyofenli türevleri

Elektron donör grup denince akla gelen iki önemli bileşik olan TTF ve tiyofenlerin bir arada kullanılması literatürde kolayca polimerleşen TTF' ler meydana getirmek için kullanılmıştır [44-47].

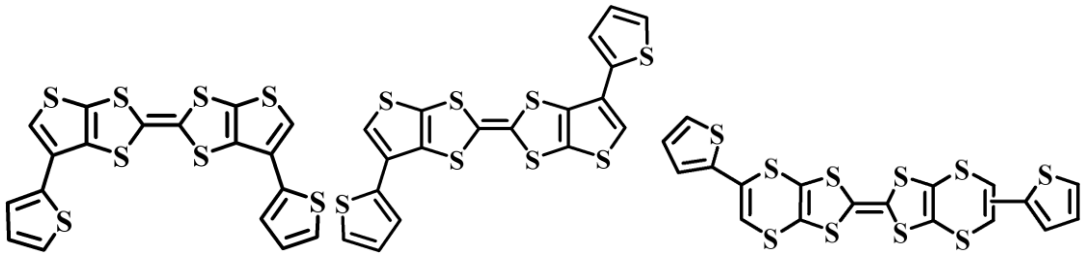
Referanslardan 44-46 arasında sentezlenen maddeler, bütün girişimleri yanıtsız bırakarak elektrokimyasal polimerizasyona uğramamıştır. Bunun nedeni, uygulanan potansiyelin elektropolimerizasyona götürecek tiyofen yerine, TTF çekirdeği üzerinde radikal katyon oluşturmasıdır.



Şekil 2.21 : Referans 44-47 arasındaki maddeler.

Çünkü TTF' in birinci oksidasyon potansiyeli tiyofene göre çok düşüktür. 47 numaralı referansta ise tiyofen ile TTF çekirdeği arasında uzun zincir konulduğu için tiyofende radikal katyon oluşturulmakta, böylelikle elektrokimyasal polimerizasyon meydana getirilebilmektedir.

Tez kapsamında sentezi hedeflenen maddeler arasında TTF' lerin ve BEDT-TTF' lerin tiyofen türevleri bulunmaktadır; bunlar elektrokimyasal ya da kimyasal olarak polimerleştirilmeye çalışılacaktır.

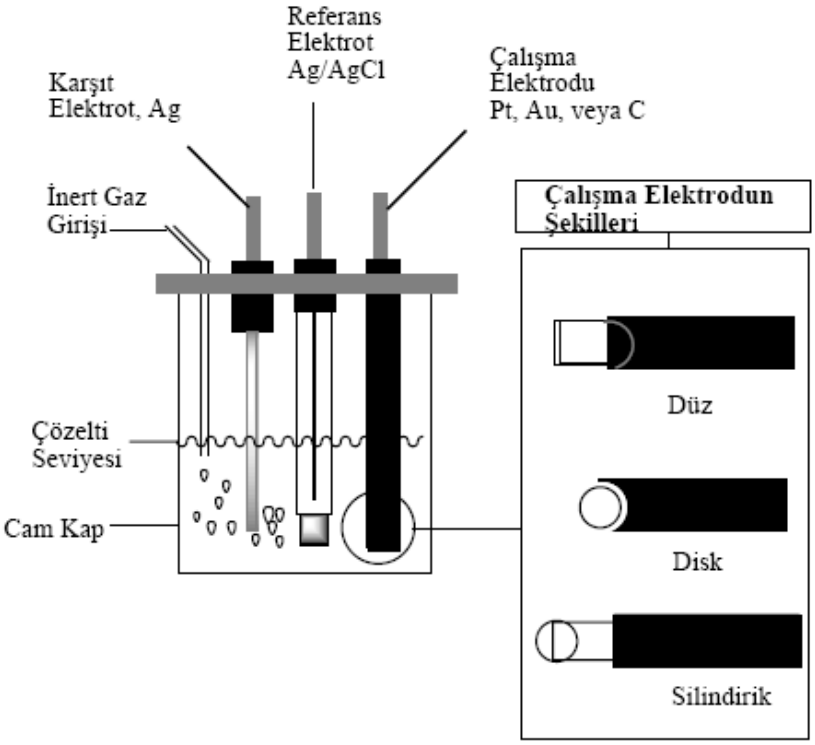


Şekil 2.22 : Sentezi planlanan maddeler.

Elektropolimerizasyon, birinci ve ikinci madde için bitiyofenil (1,0 V) grubunun tiyofene (1,5 V) oranla daha düşük potansiyellerde okside olması [48], üçüncü madde için ise BEDT-TTF' in (0,50 V) [39] ilk oksidasyon potansiyelinin TTF' ten (0,33 V) daha yüksek olması [41] verilerine dayanılarak mümkündür denilebilir.

2.4 Döngülü voltametri (CV, cyclic voltammetry, dönüşümlü voltametri)

Siklik voltametrinin tam olarak türkçe karşılığı döngülü voltametri (CV) olup, siklik voltametri veya cyclic voltammetry olarak Türkçe kaynaklarda yer almaktadır. Dönüşümün gözlenmesi için uygulanan potansiyel aralığında indirgenme ve yükseltgenme elektrolit çözeltisinde olmalıdır. Organik bileşikler dögülü voltametrinin cihazında kullanılırken, elektron verme kolaylığına sahip dönor veya benzeri kimyasal maddelerin elektrolitte çözülmesi sağlandıktan sonra üç elektrot çözeltiye sırası ile yerleştirilir. Daha sonra çalışma elektroduna zamana bağlı olarak değişen bir akım potansiyeli uygulanır. Referans elektrot doğrultusunda meydana gelen akım potansiyelinin fonksiyonu olarak ölçülür. Döngülü voltametri, bileşiklerin yükseltgeme ve indirgeme potansiyellerinin ölçülmesi işleminin yanı sıra, bileşiklerin elektroaktivite özelliklerinin belirlenmesi ve çalışılması, indirgeme ve yükseltgeme reaksiyonlarının yapılması, elektrotlarının yüzey kaplaması gibi çalışmalarda da kullanılmaktadır.



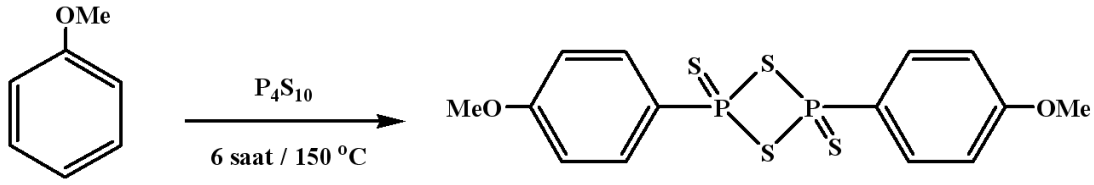
Şekil 2.23 : CV hücresi ve kullanılan elektrotlar.

2.5 Halka Kapama Reaktifleri Lawesson' s Reaktantı (LR) ve Fosforpentasülfit (PPS) (P_4S_{10})

2.5.1 Lawesson' s reaktantı (LR)

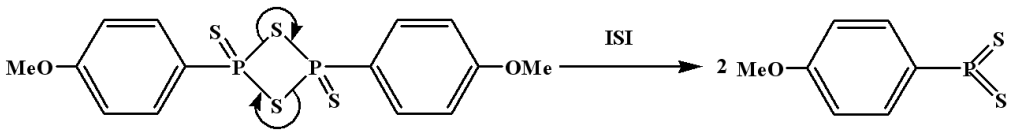
1978 yılında Lawesson ve arkadaşları tarafından tiyoketon, tiyoamid, tiyoester, ditiyokarboksilik asit ve tiyopeptit sentezinde kullanılmıştır [49].

LR' nin eldesinde iki yöntem geliştirilmiştir; bunlardan biri anisolun P_4S_{10} ile 150 ^0C' de 6 saat reaksiyona sokulmasından diğeri ise anisolun kırmızı fosfor ile etkileşiminden elde edilmesidir [50].



Şekil 2.24 : Anisolden LR eldesi.

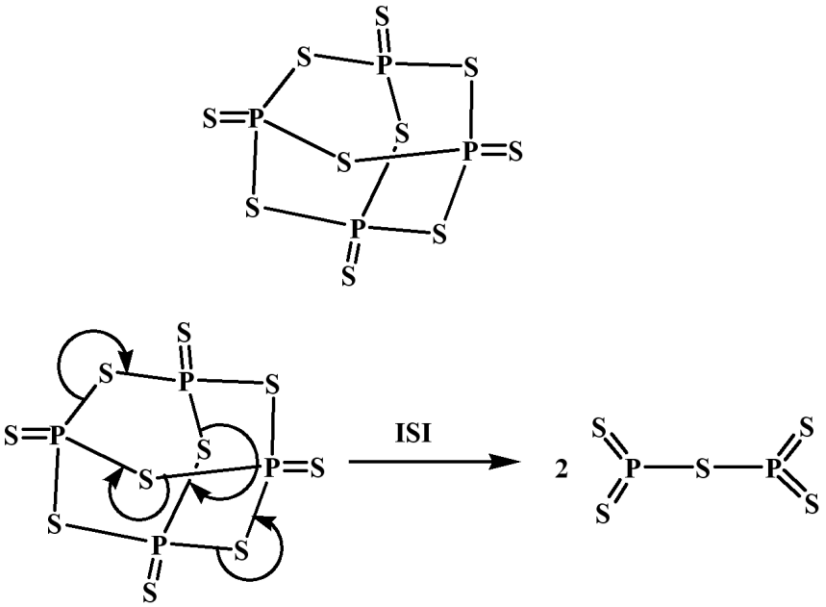
LR hafif ısıtılınca tiyofosfonilsülfit arayapısına geçmekte, bu da onu nükleofillere karşı çok reaktif yapmaktadır. Parçalanma ürünü olan tiyofosfonil yapısındaki elektronik etkileşimler fosforu katyonik yapmakta ve nükleofillerin açık hedefi haline getirmektedir [51].



Şekil 2.25 : Lawesson's reaktantının (LR) tiyofosfonil yapısını oluşturması.

2.5.2 Fosforpentasülfit (P_4S_{10}) (PPS)

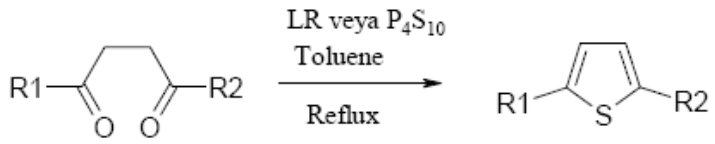
Fosforpentasülfit de LR gibi ısıtıldığında parçalanarak reaktif fosfosülfidleri oluşturur. Parçalanma mekanizması aşağıdaki şekilde görüldüğü gibidir. Ayrıca literatürde PPS' nin parçalanmadan da reaksiyona girdiğini gösteren mekanizmalar da bulunmaktadır [52].



Şekil 2.26 : Fosforpentasülfit reaktifi ve parçalanması.

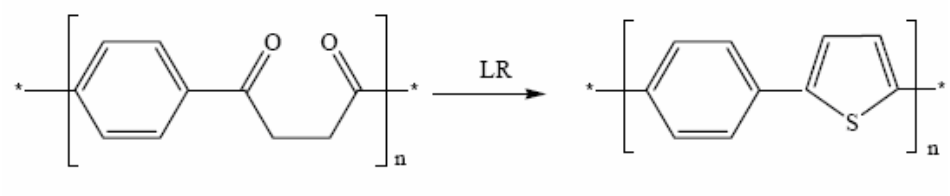
2.5.3 LR ve P_4S_{10} ile Halka Kapanma Reaksiyonları

Lawesson's reaktantı ve fosforpentasülfitin en önemli reaksiyonları tiyonlama, sülfürleme ve halka kapanmasıdır. Bu reaksiyonlardaki halka kapanmasının büyük çoğunluğu tiyonlama aşamasından sonra gerçekleşmektedir. LR ve P_4S_{10} reaktantları ile tiyofen, dithiine gibi önemli heterohalkalı bileşikler elde edilebilmektedir. 1,4-diketon bileşiklerin LR veya P_4S_{10} ile olan halka kapanma reaksiyonlarında 2,5-disübstitüe tiyofen bileşiği elde edilir [53].



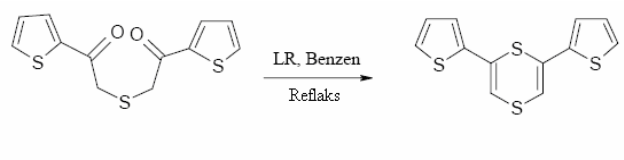
Şekil 2.27 : LR veya P_4S_{10} ile 2,5-disübstitüe tiyofen bileşiğinin eldesi.

LR ve P_4S_{10} reaktanlar ile makro moleküller veya poli 1,4-diketon bileşiğinin halka kapanma reaksiyonundan politiyofen bileşiği sentez edilebilmektedir [54].



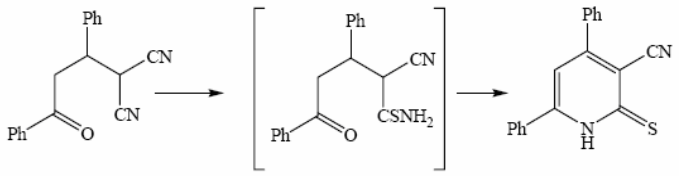
Şekil 2.28 : Poli 1,4-diketon bileşiğinden politiyofen bileşiğinin eldesi.

2,6-diaril-1,4-dithiin halkalı bileşiği, sülfid türevli bileşiğinin LR ile benzen çözeltisinde reflux edilmesiyle, % 65 verimle sentez edilebilmektedir [55].



Şekil 2.29 : 2,6-diaril-1,4-dithiin halkalı bileşiğinin eldesi.

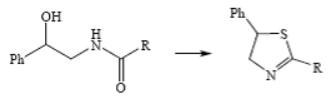
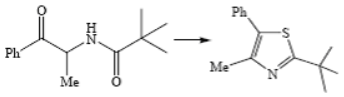
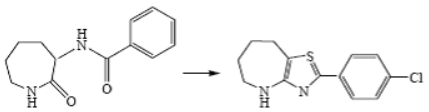
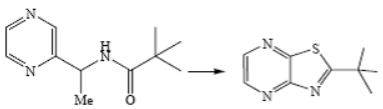
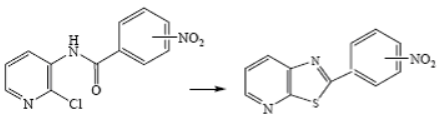
Piridin –2(1H)-tiyon bileşiği, toluen çözeltisinde 3 saat LR reaktantı ile reflux edilerek sentez edilebilmektedir [56].



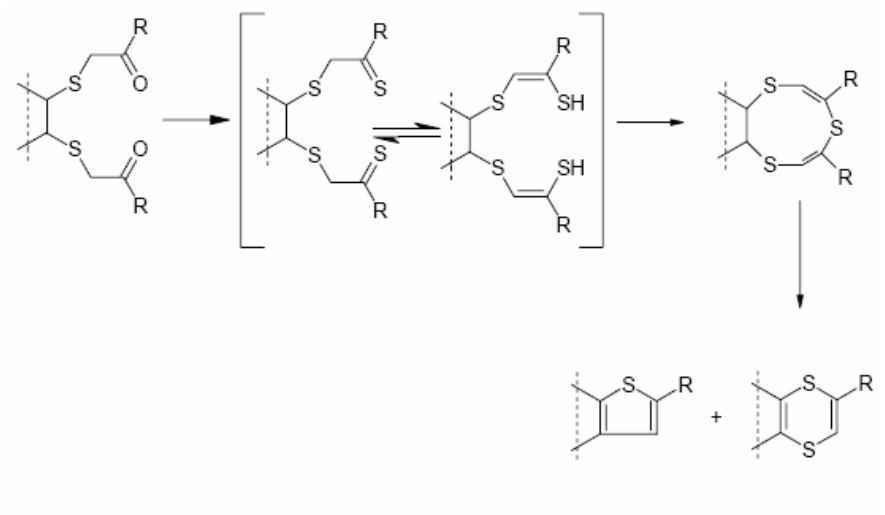
Şekil 2.30 : Piridin –2(1H)-tiyon bileşiğinin eldesi.

Heterohalkalı bileşik olan tiyoazol LR'nin halka kapanma reaksiyonu sonucu elde edilmektedir. Tiyoazol ürünlerin verimleri %30 ile %95 aralığında fonksiyonel gruplara bağlı olarak değişmektedir. LR ile sentez edilen önemli tiyoazol bileşikleri reaksiyon koşulları ve verimleri ile birlikte çizelge 2.1' de gösterilmiştir.

Çizelge 2.1 : Tiyoazol bileşiklerin LR ile sentez edilmesi.

Halka Kapanma Reaksiyonu	Reaksiyon Koşulu	Verim %
	LR, Toluene, Reflux	56
	LR, Toluene, Reflux	92
	LR, Toluene, Reflux	90
	1.1 eqv. LR, Toluene Reflux, 115 Saat	70
	LR, Toluene, Reflux	72

1,8 diketon bileşikleri LR veya P_4S_{10} ile reaksiyona girdiklerinde tiyo ketonlara dönüşerek ditiyin ve tiyofen halkalı bileşikler elde edilir [57].



Şekil 2.31 : Ditiyin ve tiyofen bileşiklerinin LR veya P_4S_{10} ile elde edilmesi.

3. DENEYSEL KISIM

3.1 Kullanılan Cihazlar ve Kimyasal Maddeler

Voltmetre ölçümlerinde kullanılan Potansiyostat, CH-Instruments Model 400A Series Electrochemical Quartz Crystal Microbalance.

UV ölçümlerinin gerçekleştirdiği fotometre, diyode Array Bio Photometer U-0080D.

Fluoresans emisyon spektrumları ise Hitachi F-4500 Spektrometre kullanılarak alınmıştır.

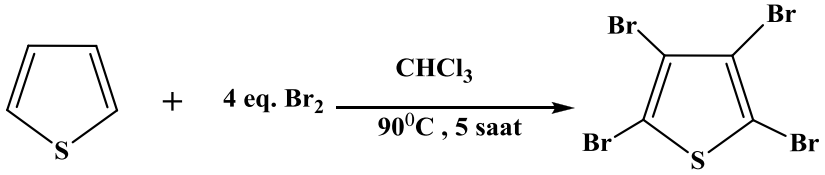
^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları Bruker, 250 MHz AC Aspect 3000, Bruker 500 MHz ile Varian 600 MHz cihazlar kullanılarak alınmıştır. Referans bileşik olarak Tetrametilsilan (TMS), çözücü olarak ise $CDCI_3$ veya $(CD_3)_2CO$ kullanılmıştır.

Kullanılan başlangıç kimyasalları Merck, Aldrich, Acros gibi kimyasal firmalarından alınmış ve tekrar saflaştırmaya gerek görülmemiştir. Ancak kullanılan THF (tetrahedrafuran) ve eter gibi çözücüler yüksek kalitede (HPLC Grade) alınmış, fakat yine de reaksiyon öncesinde Stille destilasyonu ile tekrar kurutulmuştur.

3.2 Sentezlenen Maddeler

3.2.1 DTT ve VDTT türevlerinin sentezleri

3.2.1.1 Tetrabromotiyofen sentezi



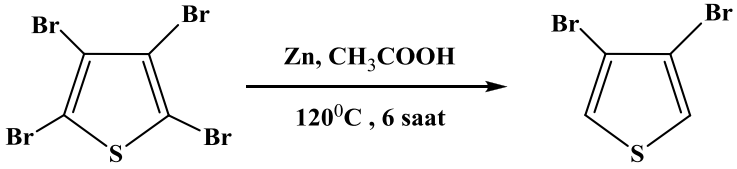
Şekil 3.1 : Tetrabromotiyofen sentezi.

İki boyunlu reaksiyon balonuna 10 g (0,12 mol) tiyofen alındıktan sonra, reaksiyon kabı buz banyosuna yerleştirilir. Kloroform ile 25 ml (0,48 mol) Br_2 çözeltisi damlatma hunisine konulur ve damla damla balona eklenir. Açığa çıkan HBr gazının tutulması için sodyum hidroksit tuzağı kullanılır. Damlatma bittikten sonra buz

banyosu alınır, yerine yağ banyosu konulur ve reaksiyon 5 saat 90 ^{o}C' de geri soğutucu altında ısıtılır.

Bu işlem tamamlandıktan sonra, reaksiyona girmeyen fazla bromun uzaklaştırılması için beyaz kristaller içeren karışım su trompu ile süzülür. Süzme işleminden sonra soğuk metanol ile yıkama işlemi gerçekleştirilir.

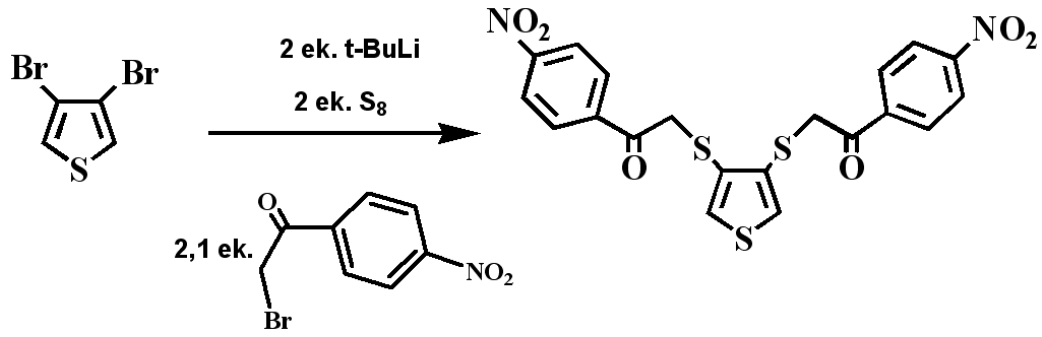
3.2.1.2 3,4-dibromotiyofen sentezi



Şekil 3.2 : 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 konulur. 120^{o}C de 6 saat karıştırılır. Daha sonra asetik asit döner buharlaştırıcıda uçurulur. Su eklenip Na_2CO_3 ile kalan asit nötürleştirilir. Su trompu ile süzme yapılır ve süzüntü bol miktarda diklorometan ile yıkanır. Diklorometan ve su fazı ekstraksiyon ile ayrılır. Diklorometan fazı sodyum sülfat ile kurutulur ve süzülür. Solvent döner buharlaştırıcıda uçurulur. Ele geçen sıvı madde kolon kromatografide hekzan ile ayırma işlemine tabi tutulur.

3.2.1.3 1,8-diketon sentezi



Şekil 3.3 : 1,8-diketon reaksiyonu.

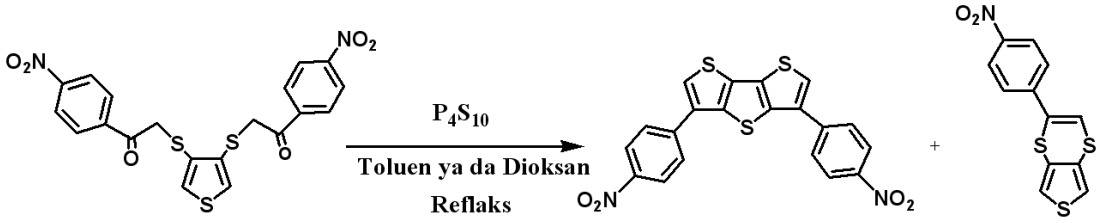
2 g 3,4-dibromtiyofen damlatma hunisi, septum kapak ve "bubbler" takılmış üç boyunlu balonda 50 mL kuru eter içinde azot atmosferi altında 10 dakika karıştırılır. Daha sonra reaksiyon balonu -78^{o}C ye soğutulmuş aseton banyosuna yerleştirilerek dengeye gelmesi beklenir. Azot gazı altında, şırınga ile 4,86 mL (8,27 mmol) tert-BuLi (Pentan içerisinde 1,7M olarak hazırlanmış) septum kapaktan reaksiyon

ortamına damlatılır. Damlatma bittikten sonra yarım saat sonra 0.26 g (8,27 mmol) S_8 ilave edilir. Yarımşar saat ara ile aynı miktarlarda tert-BuLi ve S_8 eklenir. Sistem -78^{o}C de 2 saat daha karıştırıldıktan sonra 10 dk oda sıcaklığında bekletilir. Bu sırada ortamda 3,4-bis(tiyolityum)tiyofen tuzu ara ürün olarak oluşur.

Reaksiyon balonu buz banyosuna yerleştirilerek sistem 0^{o}C'de dengeye geldikten sonra sisteme 4,25 g (17,42 mmol) 2-bromo-4'-nitro-asetofenon ilave edilir. Reaksiyon azot atmosferinde bir gece bırakılır.

Diklorometan (DCM) – su ile ekstrakte edildikten sonra 3 hekzan / 1 aseton / 0,5 diklorometan karaışımında çöktürülür. Süzüntüde kalan çok az madde ise 4 DCM / 1 hekzan ile kolon kromatografisine tabi tutulur. Verim %75' tir. Rf= 0,33 (Hekzan/EtOAc, 3/1). ^{1}H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ 8.22 (d, *J*=8.8 Hz, 4H), 7.98 (d, *J*=8.8 Hz, 4H), 7.23 (s, 2H), 4.16 (s, 4H). ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ 192.0,151.0, 140.0, 131.0, 130.0, 129.5, 124.0, 41.0; HRESIMS *m/z* M^++1; hesaplanan =474.53 bulunan=475.0087.

3.2.1.4 Halka kapama reaksiyonu



Şekil 3.4 : 1,8-diketondan halka kapama ile DTT ve VDTT eldesi.

3.2.1.4.1 DTT' ye yönelik halka kapama reaksiyonu

İki boyunlu 100 mL'lik balona 0.98 g P_4S_{10} (2,2 mmol) ve 1 g (5 mmol) p-TSA tartılır, üzerine 50 mL toluen eklenir. Balon 120^{o}C lik yağ banyosuna oturtulur ve geri soğutucu altında 30 dk beklenerek P_4S_{10}'nun parçalanması sağlanır.

Sisteme 10 mL kuru toluendeki 0.5 g (1 mmol) 1,8-diketon ilave edilir ve yaklaşık 3 saat beklenir. Reaksiyon bittikten sonra toluen uçurulur ve DCM ile kalan katı çözülür. Ortamdaki asit $NaHCO_3$ çözeltisi ile nötrleştirilir. Ekstraksiyon ile toplanan DCM fazı Na_2SO_4 ile kurutulur ve çözücü uçurulur. Ürün kolon kromatografisinde 1 DCM / 1 hekzan ile saflaştırılır. En fazla alınan verim DTT için %51 olmuştur. Rf= 0.42 (Hekzan/EtOAc, 3/1). ^{1}H NMR (600 MHz, CDCl3) δ 8.29 (d, *J* = 8.8 Hz, 4H),

7.78 (d, *J*= 8.8 Hz, 4H), 7.51 (s, 2H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl3) δ 143.8, 140.0, 134.7, 131.9, 130.1, 127.0, 126.0, 123.0.

3.2.1.4.2 VDTT' ye yönelik halka kapama reaksiyonu

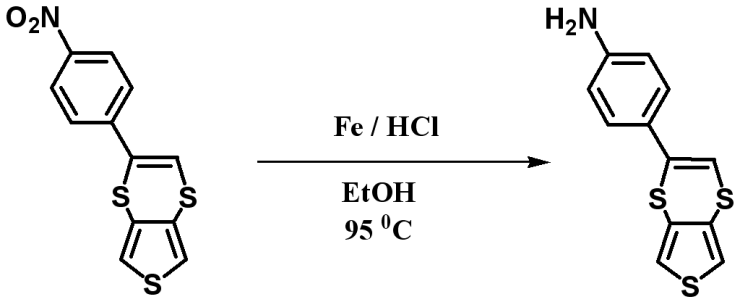
Yine iki boyunlu 100 mL' lik balona 0,98 g P_4S_{10} ve bu sefer 0,2 g (2,3 mmol) $NaHCO_3$ eklenir, 50 mL toluende 120 ^{0}C' de 30 dk. karıştırılır. Daha sonra 10 mL toulende çözülmüş 0,5 g 1,8-diketon ilave edilir. p-TSA ile nötralleştirildikten sonra su / DCM ile ekstrakte edilerek, yine 1 DCM / 1 hekzan çözücü karışımında kolon kromotografisi yöntemiyle ayrılır. Burada elde edilen en fazla VDTT verimi % 55' tir. Aşağıdaki tabloda değişik koşullarda elde edilen verimler görülmektedir (Tablo 3.1). Rf= 0.69 (Hekzan/EtOAc, 3/1). Mp: 106.5-107 ^{o}C. ^{1}H NMR (600 MHz, Aseton-*d*6) δ 8.27 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 7.87 (d, *J*= 8.8 Hz, 2H), 7.35 (d, *J*= 3 Hz, 1H), 7.34 (d, *J*= 3 Hz, 1 H), 7.22 (s, 1H); ^{13}C NMR (150 MHz, Aseton-*d*6) δ 205.0, 147.4, 143.2, 132.1, 127.9, 127.4, 126.8, 124.7, 121.2, 120.3, 119.3, 116.6; APCIMS *m*/*z* 293 (M+); elementel analiz C12H7NO2S3 C: 49.14, H: 2.39; bulunan C: 48.91, H: 2.02.

Çizelge 3.1 : Değişik koşullarda elde edilen DTT ve VDTT verimleri (halka kapama ajanı: P_4S_{10}).

Çözücü	Katalizör	T, ^{o}C	**(%) DTT**	**(%) VDTT**	(%) Toplam
Toluen	-	120	35	40	75
Toluen	p-TSA	120	51	16	67
Toluen	$NaHCO_3$	120	-	55	55
Dioksan	-	100	15	25	40
Dioksan	p-TSA	100	11	12	23
Dioksan	$NaHCO_3$	100	23	45	68

3.2.1.5 NH_2-C_6H_4-VDTT eldesi

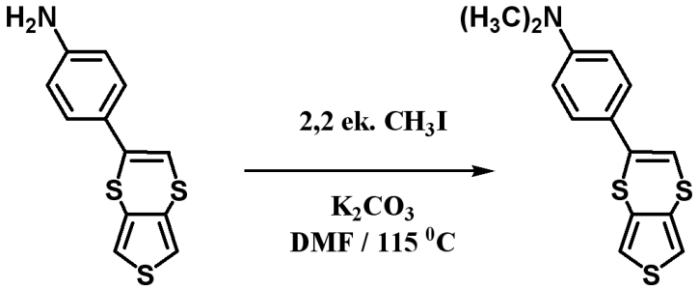
0,22 g (0,76 mmol) NO_2-C_6H_4-VDTT 20 mL etanolde çözülüp 50 mL' lik balona alınır. Üzerine sırasıyla 12 N 60 μL HCl, 3 mL saf su ve 0,45 g (8,17 mmol) Fe metali ilave edilir, 95 ^{0}C' de reaksiyona başlanır. Yaklaşık bir buçuk saat sonunda reaksiyon sonra erer. Reaksiyon karışımı sıcakken süzülerek fazla Fe' den kurtulunur.



Şekil 3.5 : NO_2-C_6H_4-VDTT' nin NH_2-C_6H_4-VDTT' ye indirgenme reaksiyonu.

Daha sonra etanol uçurulduktan sonra DCM / su karışımında ekstrakte edilir. Elde edilen karışım TLC' de çok yüksek saflıkta gözlemlenmektedir ve sonuç madde de silika jelde bozunduğu için ekstra bir saflaştırma işlemi uygulanmaz. Bir sonraki reaksiyon için kurutulur. Dötöro çözücülerde, döteryum – proton değişimi yaptığı ve daha sonra da bozunduğu için karbon NMR' ı alınamamaktadır. Ancak hızlı bir şekilde uygulanarak proton NMR' ı alınabilmiştir. 1H NMR' da elektron çeken grup yerine elektron verici grubun gelmesi pikleri yüksek alana kaydırmıştır. ^{1}H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ 8.22 (d, *J*= 8.8 Hz, 2H), 7.69 (d, *J*= 8.8 Hz, 2H), 7.09 (d, *J*= 2.9 Hz, 1H), 7.01 (d, *J*= 2.9 Hz, 1H), 6.81 (s, 1H). –NH_2 protonları gözlemlenememiştir.

3.2.1.6 $(CH_3)_2$-C_6H_4-VDTT eldesi

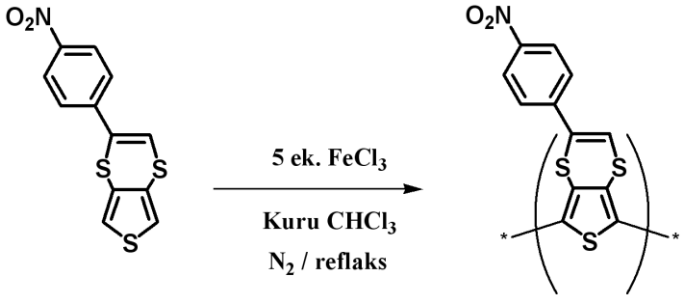


Şekil 3.6 : NH_2-C_6H_4-VDTT' den $(CH3)_2$-C_6H_4-VDTT eldesi.

0,21 g (0,8 mmol) NH_2-C_6H_4-VDTT tartılarak 10 mL DMF içinde çözüldü. Daha sonra üzerine 2 kat (0,22 g) K_2CO_3 ve 2,2 kat (110 μL) CH_3I eklendi. 115 ^{0}C' de, 3 saat sonunda reaksiyonun sona erdiği gözlendi. DMF uçuruldu ve DCM / su karışımında ekstraksiyon yapıldı. Elde edilen karışım kolon kromatografisiyle (10 hekzan / 1 DCM) ayrıldı. Verim %40 olarak hesaplandı. Rf= 0.68 (Hekzan/EtOAc, 3/1). Mp 144.5-146 ^{o}C. ^{1}H NMR (600 MHz, Aseton-*d*6) δ 7.44 (d, *J*= 8.8 Hz, 2H), 7.33 (d, *J*= 3 Hz, 1H), 7.23 (d, *J*= 3 Hz, 1H), 6.73 (d, *J*= 8.8 Hz, 2H), 6.57 (s, 1H), 2.97 (s, 6H); ^{13}C NMR (150 MHz, Acetone-*d*6) δ 136.8, 136.0, 130.0, 129.9, 127.0,

119.4, 118.1, 116.3, 112.0, 111.1, 39.8; HRESIMS *m/z* M^++1 hesaplanan C14H13NS3 M^++1 *m/z* 292.0280, bulunan 292.0283

3.2.1.7 NO_2-C_6H_4-VDTT' nin kimyasal polimerizasyonu



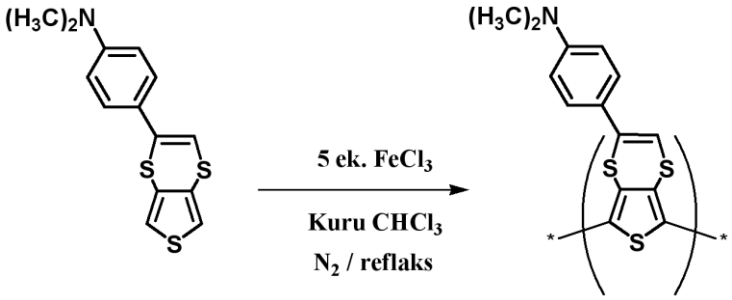
Şekil 3.7 : NO_2-C_6H_4-VDTT'nin kimyasal polimerizasyonu.

0,2 g (0,7 mmol) NO_2-C_6H_4-VDTT tartılarak 50 mL' lik üç boyunlu reaksiyon balonuna alınır. 10 mL kuru $CHCl_3$' te (kalsiyum klorür üzerinden moleküler sieve üzerine distillenerek kurutulur) çözülür. Daha sonra 0,57 g $FeCl_3$ tartılarak bir kaba alınır ve 20 mL kuru $CHCl_3$' te çözülür. Ayrı ayrı iki çözelti de azot atmosferi altında 5' er dakika bekletilerek ortamdaki oksijenin ve su buharının uzaklaştırılması sağlanır. $FeCl_3$ çözeltisi şırınga ile havaya teması engellenerek, azot atmosferi altındaki balona takılı bulunan damlatma hunisine eklenir. Daha sonra 65 ^{0}C' deki yağ banyosuna daldırılan NO_2-C_6H_4-VDTT çözeltisi üzerine damlatma hunisinden $FeCl_3$ çözeltisi damlatılır ve damlatma 2 saat sürecek şekilde ayarlanır. Reaksiyon gün boyu devam ettirilir.

Reaksiyon bittikten sonra reaksiyon karışımındaki kloroform 10 mL kalacak şekilde uçurulur. Daha sonra metanolde çöktürülür. Çökelti metanolde ve asetonda sokslete alınır, bu sayede oluşan oligomerlerden ve eğer kalmışsa artık demir tuzlarından kurtulunur. Kalan çökelti ise elde edilmeye çalışılan polimerdir.

3.2.1.8 $(CH_3)_2$-C_6H_4-VDTT' nin kimyasal polimerizasyonu

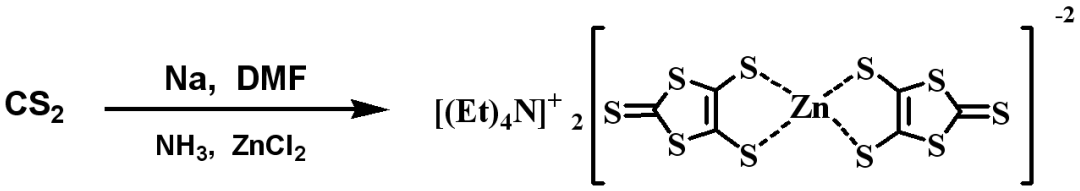
Başlık 3.2.7' de belirtilen aynı işlemler yapılmıştır. Kullanılan ölçüler ise şu şekildedir: 0,3 g (1,05 mmol) $(CH_3)_2$-C_6H_4-VDTT ve 0,85 g $FeCl_3$' tür.



Şekil 3.8 : $(CH_3)_2$-C_6H_4-VDTT' nin kimyasal polimerizasyonu.

3.2.2 TTF türevlerinin sentezleri

3.2.2.1 Çinko kompleksinin [Bis(tetraetilamonyum)bis(1,3,2tiyooxoditiyole-4,5-ditiyolat)zinkat] sentezi

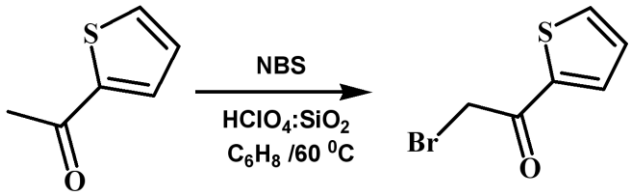


Şekil 3.9 : Çinko kompleksi sentezi.

Azot atmosferi altında olan üç boyunlu 3 lt lik balona 180 mL (3 mol) CS_2 ilave edilir. Daha sonra 23 g (1 mol) sodyum parçaları yavaş yavaş karışmakta olan reaksiyon balonuna ilave edilir. İlave işlemi bittikten sonra balon buz banyosuna yerleştirilir. Üzerine 200 mL DMF (N,N-dimetilformamid) damlatma hunisi ile yavaş yavaş damlatılır. Damlatma bittikten sonra reaksiyon gece boyunca oda sıcaklığında azot altında karıştırılarak devam eder. Reaksiyon balonunda kalan sodyumları imha etmek için reaksiyon balonuna buz banyosuna alınarak yaklaşık 50 mL MeOH damlatma hunisi ile damlatılır. Sırası ile reaksiyon balonuna 500 mL saf su ve 400 mL MeOH ilave edilir. Çinko kompleksinin oluşturulması için bu reaksiyon balonuna kuru NH_3 (amonyak) içinde çözülen 20 g $ZnCl_2$ (0.5 mol) yaklaşık 4 saat lik bir süre içinde yavaş yavaş damlatılır. Reaksiyon balonuna tekrar gece boyunca oda sıcaklığında karıştıktan sonra 53 g (0.25 mol) 250 mL deiyonize suda çözülmüş tetraetilamonyumbromid yavaş yavaş ilave edilir. Reaksiyon tekrar gece boyunca oda sıcaklığında karışır. Reaksiyon balonunda oluşan kırmızı çökelti vakum altında süzülür. Daha sonra bu çökelti sırası ile 500 mL saf su, 100 mL isopropanol ve son olarak da 200 mL dietil eter ile yıkanır. Kırmızı renkli çökelti filtre kağıdından numune kabına alınarak desikatör altında kurutulur. Ürün verimi %

80 - %90 aralığında değişmektedir. Bu ürün bir sonraki aşama için başlangıç maddesi olarak kullanılır.

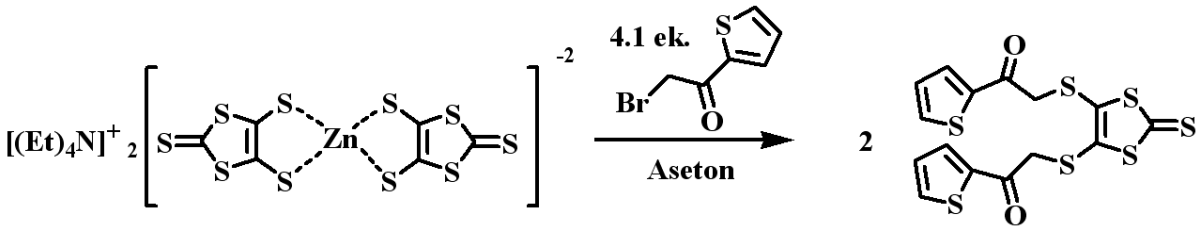
3.2.2.2 2-bromo-1-(tiyofen-2-yl)etanon [2-(α-bromo-asetil)tiyofen veya BrAcTyf] eldesi



Şekil 3.10 : 2-asetil-tiyofeni bromlama reaksiyonu.

5 mL (5,8g, 0,05 mol) (2AcTyf) tartılır ve 100 mL' lik iki boyunlu balona alınır. Daha sonra üzerine, 2.5 g (0,15 mol) $HClO_4$ emdirilmiş SiO_2 (hazırlanışı: 100 mL'lik tek bir balona 11,87 g 220-440 mesh boyutlarında SiO_2 tartılır ve 37 mL dietileter ilave edilerek 5 dakika karıştırılır. Sonra balona yavaş yavaş 4 mL %70' lik $HClO_4$ damlatılır ve 5 dakika daha karıştırılır. Dietileter döner buharlaştırıcıda uçurulur ve 72 saat süreyle 100 ^{0}C'deki vakum etüvünde bekletilir), 14 g (0,08 mol) NBS ve reaksiyon çözücüsü olan hekzan eklenir. Reaksiyon süresi bir gündür ve reaksiyon bittikten sonra NaOH çözeltisi ile ekstrakte edilinir. Süksinimidin çoğundan bu şekilde kurtulunduktan sonra reaksiyon karışımı 10 hekzan / 1 DCM karışımında kolon kromatografisine tabi tutulur. Reaksiyon verimi %60-%70 arasında değişmektedir.

3.2.2.3 1,8-diketon-TTF eldesi

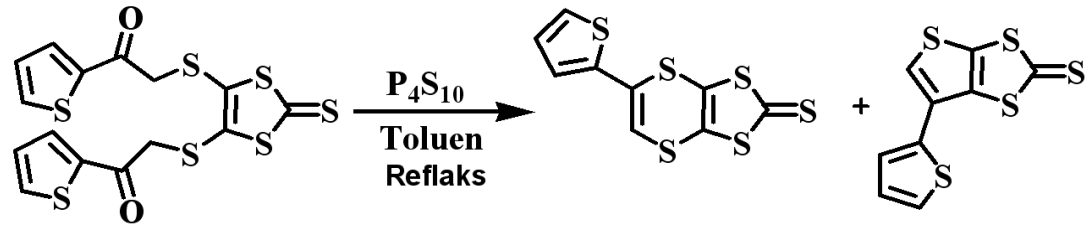


Şekil 3.11 : 1,8-diketon-TTF eldesi.

5 g (6,96 mmol) çinko kompleksi 30 mL asetonda çözülür ve 100 mL' lik iki boyunlu balona alınır. Balonun tepesine takılan damlatma hunisine 20 mL asetonda çözülmüş 5,84 g (28,54 mmol) BrAcTyf eklenir. Oda sıcaklığında 15 dk. sürecek biçimde damlatılır. 5 saat sonunda bittiği tespit edilen reaksiyonun çözücüsü uçurulur ve reaksiyon karışımı DCM / su karışımı ile ekstrakte edilir. Çözünürlüğü düşük

olduğu için yaklaşık 500 mL DCM kullanılır. Fazlar ayrılıp DCM fazı Na_2SO_4 üzerinde kurutulduktan sonra uçurulmaya başlanır. Yaklaşık 30 mL DCM kalınca, 1,8-diketon-TTF' in çökmeye başladığı gözlemlenir ve daha iyi çökmesinin sağlanması için buz dolabına konur. Ertesi gün neredeyse 1,8-diketon-TTF' in neredeyse tamamının çöktüğü gözlenir. Çökmeye kısım ise 5 DCM / 1 hekzanda kolon kromatografisi ile saflaştırılır. Verim %90 civarındadır. ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$) 7.74 (m, 4H), 7.16 (m, 2H), 4.22 (m, 4H) ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ 210.0, 185.4, 142.0, 137.8, 134.9, 133.8, 129.1, 42.3.

3.2.2.4 Halka kapama reaksiyonu



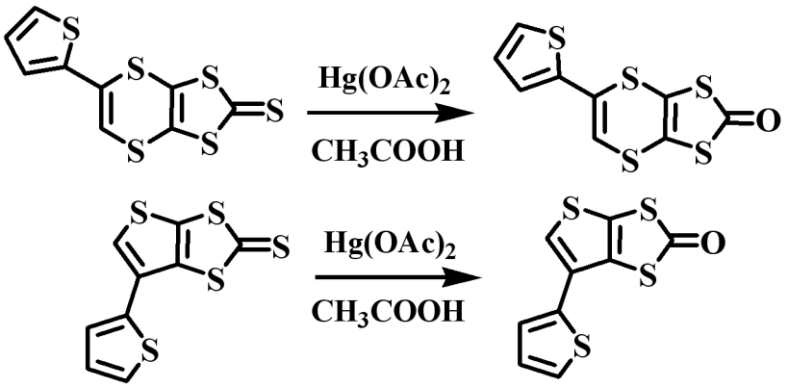
Şekil 3.12 : Halka kapama reaksiyonu.

0,5 g (1,1 mmol) 1,8-diketon-TTF tartılır ve 30 mL toluende çözülür. Üç boyunlu balona alınmış olan 0,75 g (1,6 mmol) P_4S_{10} ise üzerine 40 mL toluen konularak 120 ^{0}C' de yarım saat boyunca reflaks edilir. Bu yarım saatin sonunda çözülmüş olan 1,8-diketon-TTF reaksiyon balonuna ilave edilir. Reaksiyon iki buçuk saat sürer. Reaksiyon sonunda toluen uçurulur ve DCM / su karışımında ekstraksiyon yapılır. DCM fazı Na_2SO_4 ile kurutulduktan sonra reaksiyon karışımı, 10 hekzan / 1 DCM karışımında kolon kromatografisine tabi tutulur. Reaksiyonda oluşan iki ana ürün için verimler sarı renkli katı olan 5-(tiyofen-2-yl)-[1,3]ditiyolo[4,5-b][1,4]ditiyin-2-tiyon (TTTF6) için % 25, koyu kırmızı yağımsı olan 6-(tiyofen-2-yl)tiyeno[3,2-d][1,3]ditiyol-2-tiyon (TTTF5) için %30' dur.

TTTF6 için veriler: Mp: 125.6 ^{0}C ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$) 7.33 (d, *J*= 5.3 Hz, 1H), 7.28 (d, *J*= 3.5 Hz, 1H), 7.02 (t, *J*= 4 Hz, 1H), 6.99 (s, 1H); IR: (C=S) 1062.2 cm^{-1}; APCIMS *m*/*z* (M+) hesaplanan: 304.52 bulunan: 304.87.

TTTF5 için veriler: ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$) 7.64 (s, 1H), 7.32 (d, *J*= 4.75 Hz, 1H), 7.18 (d, *J*= 2.77 Hz, 1H), 7.08 (t, *J*= 4 Hz, 1H); APCIMS *m*/*z* (M+) hesaplanan: 272.45 bulunan 269.13.

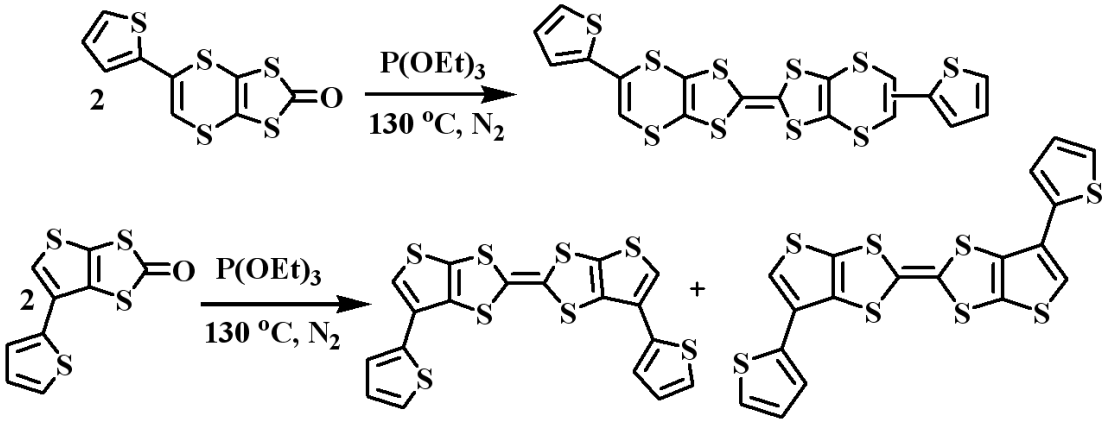
3.2.2.5 TTTF6 ve TTTF5 halkalarının $Hg(OAc)_2$ ile tiyondan ketona çevrilmesi



Şekil 3.13 : Tiyonların oksitlenerek ketona çevrilmesi.

0,3' er g TTTF6 (0,98 mmol) ve TTTF5 (1,1 mmol) alınır ve $CHCl_3$' te çözülerek üzerlerine, TTTF6 için 1,57 g (4,9 mmol) ve TTTF5 için 1,75g (5,5 mmol) $Hg(OAc)_2$ eklenir. Reaksiyonlar yaklaşık bir saat sonunda bitince, $Hg(OAc)_2$' yi tutmak için selitte süzme işlemi yapılır. Daha sonra DCM / su karışımında ekstrakte edilir. Reaksiyon %95' e yakın dönüşüm gösterir ve ayrıca bir saflaştırma işlemine gerek duyulmaz. oxTTTF6 için Mp: 136.5 ^{0}C ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) 7.30 (m, 2H), 7.02 (t, *J*= 4.2 Hz, 1H), 6.68 (s, 1H) ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ 190.72, 137.39, 133.80, 126.96, 126.53, 126.09, 119.89, 117.83, 114.88; IR: (C=O) 1613.1 cm^{-1}.

3.2.2.6 Kenetleme reaksiyonları



Şekil 3.14 : Ketona dönüştürülen maddelerin kenetleme reaksiyonları.

0,2' şer g oksitlenmiş TTTF6 ve oksitlenmiş TTTF5 tartılarak 3 boyunlu balona alınır ve balonlar iyice azota doyurulur. Daha sonra ayrı bir yerde distillenen 'trietilfosfit'ten ($P(OEt)_3$) 15' er mL balonlara eklenir ve dört saat sonra

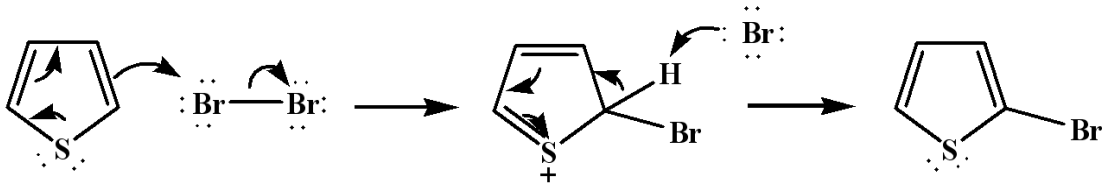
reaksiyonların bittiği tespit edildikten sonra çöken maddeler süzülür ve süzgeç kağıdında kalan kenetlenme ürünleri etanolle yıkanır. Çözünürlük problemi olduğu için karakterizasyonu çok başarılı değildir. Alınabilen en iyi NMR spektrumları ekte verilmiştir.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1 Reaksiyonlar İçin Önerilen Mekanizmalar

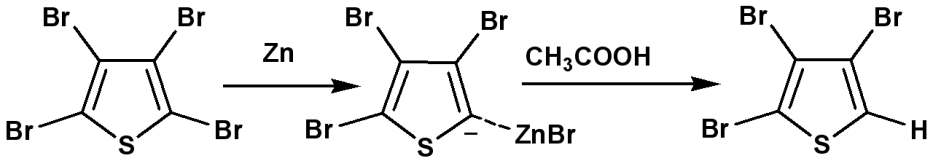
4.1.1 Tetrabromotiyofen ve 3,4-dibromotiyofen oluşum mekanizmaları

Tiyofenden tetrabromotiyofen oluşumunda rol oynayan faktör seçici eleminasyon mekanizmasıdır. Şekil 4.1' de de görülebileceği gibi fazlaca brom molekülü eklenmesinden sonra oluşacak ürün zaten tetrabromotiyofen ürününden başka bir şey olmamalıdır.



Şekil 4.1 : Tiyofenin bromlanması.

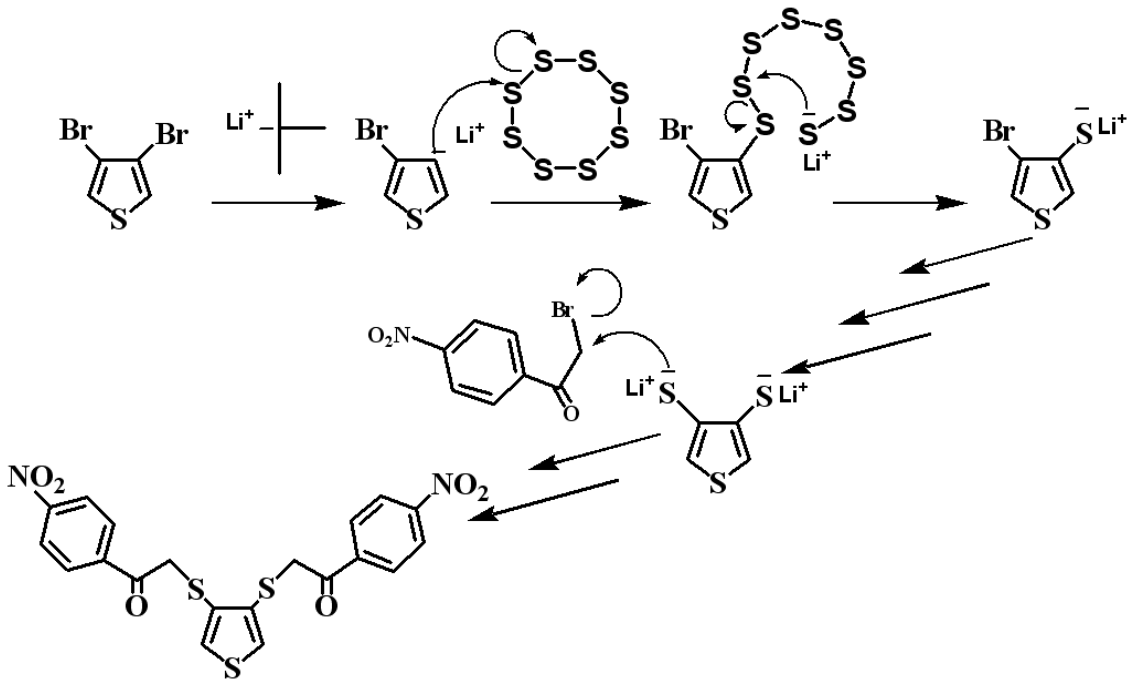
Başlıktan da anlaşılacağı gibi asıl elde edilmek istenen ürün 3,4-dibromotiyofendir. Ancak, tiyofenin 2 ve 5 konumları, kükürte yakın oldukları için, 3 ve 4 konumlarından daha aktiftir. Bu nedenle brom molekülünün fazlası kullanılarak tiyofenin 4 yanı da bromlanmaktadır; ancak tetrabromotiyofen eldesinden sonra, 2 ve 5 konumlarınn yine aktifliklerinden faydalanılarak 3,4-dibromotiyofene ulaşmak mümkündür.



Şekil 4.2 : Tetrabromotiyofenden 3,4-dibromotiyofen oluşumu.

4.1.2 1,8-diketon oluşumu

3,4-dibromotiyofen elldesinden sonra, brom bağlı karbonları lityumlayarak elde edilen karbanyona, sırasıyla önce kükürt daha sonra da istenilen a-halo-ketonun takılması sonucu reaksiyon gerçekleşir. Önerilen mekanizma aşağıdaki gibidir:



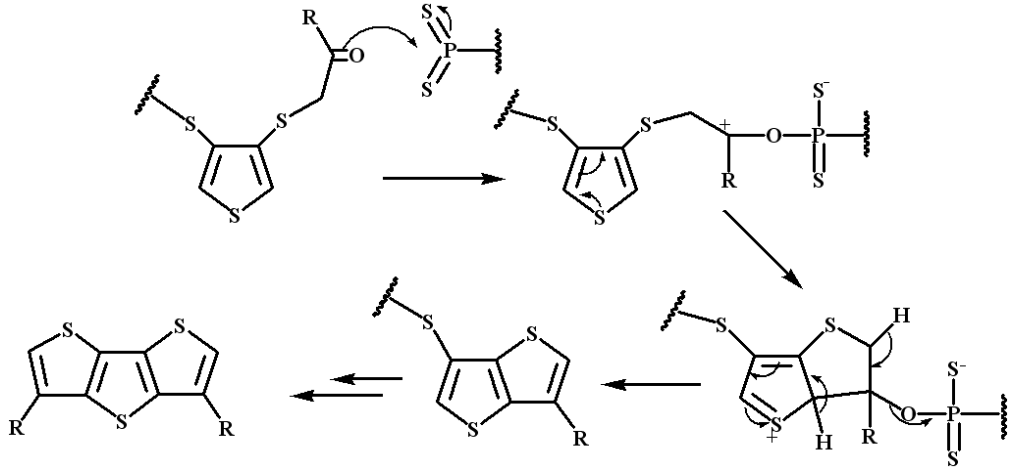
Şekil 4.3 : 1,8-diketon oluşumu.

4.1.3 DTT ve VDTT için halka kapama mekanizması

Yüksek ısıda parçalanan P_4S_{10} ile reaksiyona girerek iki adet farklı halka kapama ürünü veren 1,8-diketonun bu verdiği reaksiyonlar için önerilen mekanizmalara aşağıdaki iki alt başlıkta göz atılacaktır:

4.1.3.1 Ditiyenotiyofen (DTT) oluşumu için önerilen mekanizma

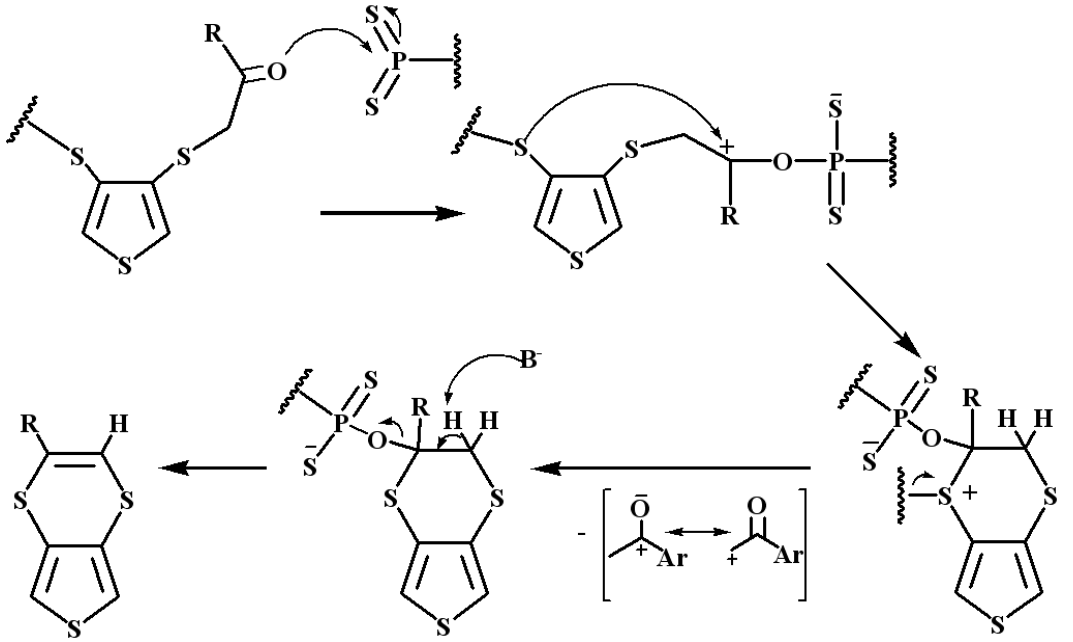
P_4S_{10} ile toluenin, p-toluensülfonikasit katalizörlüğünde 30 dk. süreyle parçalanması ve etkileşimi sonucunda halka kapa reaksiyonundaki denge DTT' ye kayar ve verimi artırılır. Önerilen mekanizma ise aşağıdaki gibidir:



Şekil 4.4 : DTT oluşumu için önerilen mekanizma.

4.1.3.2 Vinilenditiyotiyofen (VDTT) için önerilen mekanizma

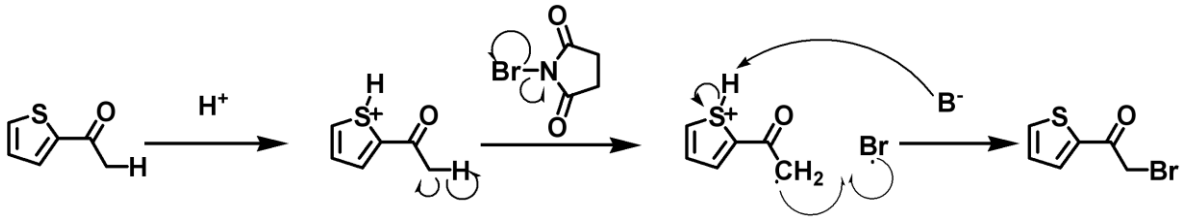
P_4S_{10}, bu sefer asit yerine baz ($NaHCO_3$) ile 30 dk. muamele edilerek parçalanır; denge VDTT' ye yöneltilir.



Şekil 4.5 : VDTT için önerilen halka kapama mekanizması.

4.1.4 2-asetil-tiyofenin α bromlanması ve 1,8-TTF-diketon oluşumu

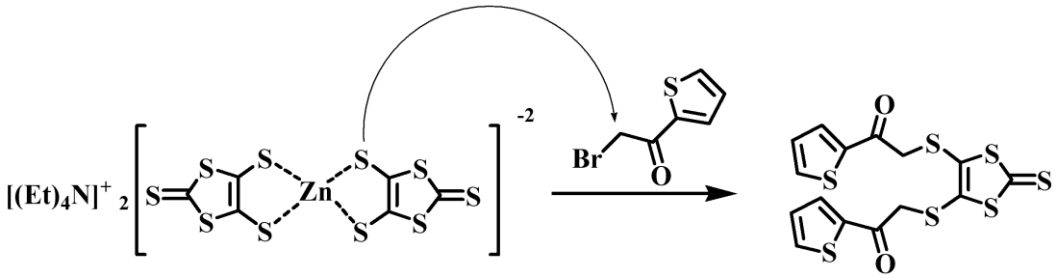
Deneysel kısımda (bölüm 3) da gösterildiği gibi SiO_2:$HClO_4$ katalizörlüğünde üretilen a-halo-keton ve onun üzerinden basit bir S_N2 mekanizması ile 1,8 diketon üretimi için önerilen mekanizma aşağıda gösterilmiştir (şekil 4.6' da son aşamadaki baz reaksiyon ortamında bulunan proton vermiş asidin konjugesi ya da ekstraksiyon sırasındaki NaOH olabilir).



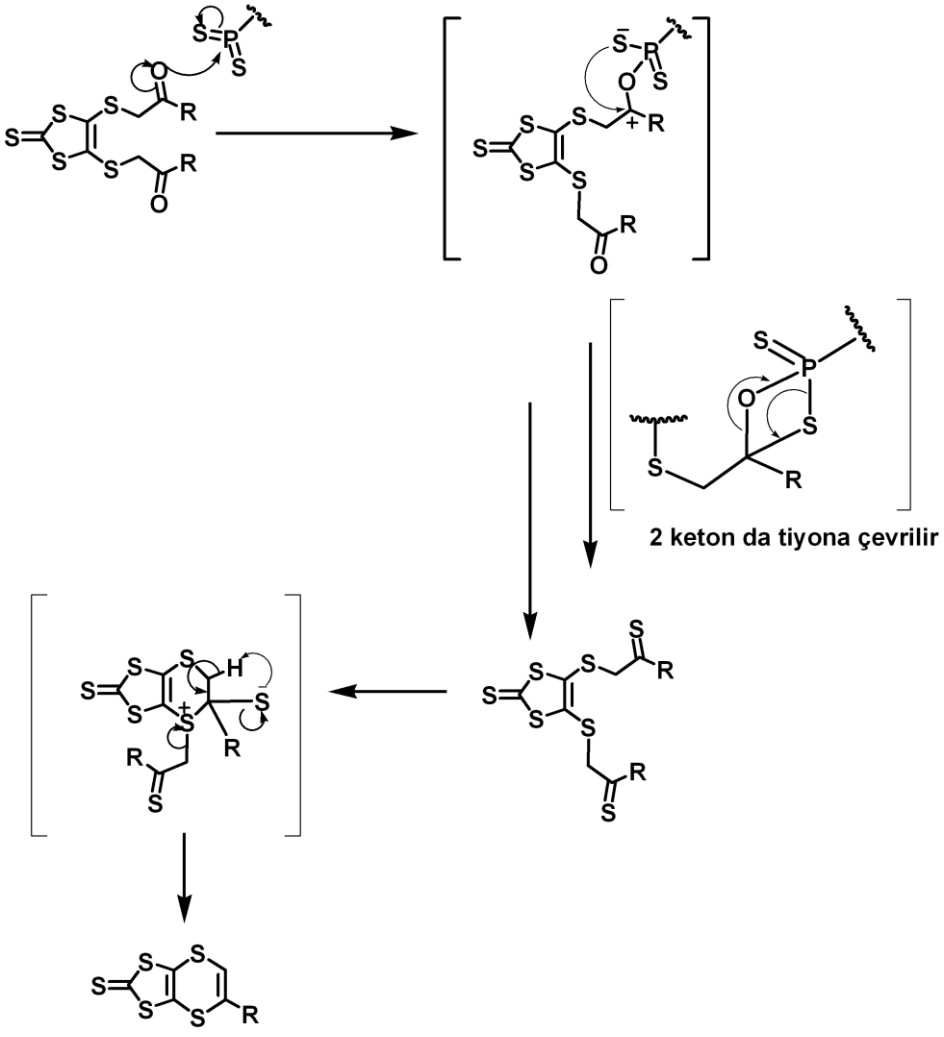
Şekil 4.6 : 2-asetil-tiyofenin NBS ile bromlanması.

4.1.5 1,8-TTF-diketondan elde edilen halka kapama ürünleri

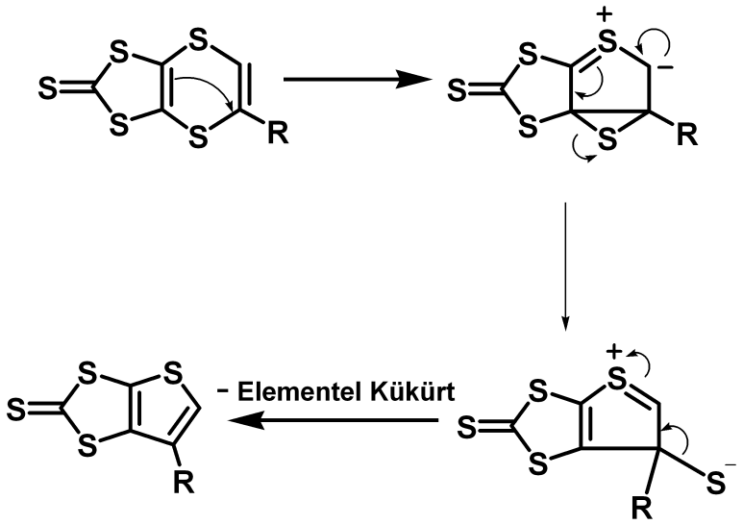
Deneysel kısımda (bölüm 3) da belirtildiği gibi 1,8-TTF-diketonun halka kapama reaktifi P_4S_{10} ile reaksiyonundan iki ayrı ürün elde edilmektedir. Bu ürünler için önerilen mekanizmalar aşağıda gösterilmektedir.



Şekil 4.7 : 1,8-TTF-diketon eldesi.



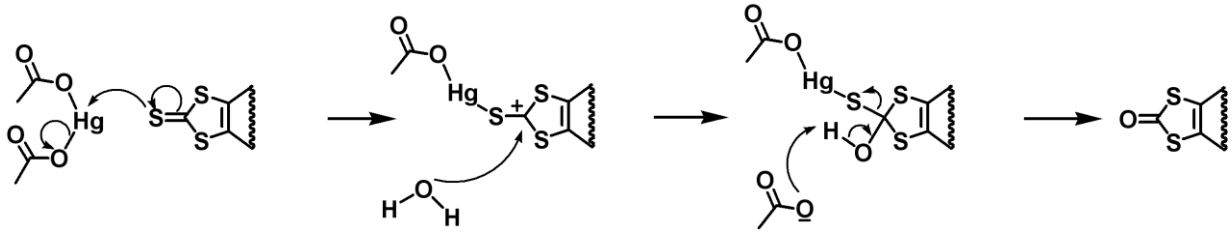
Şekil 4.8 : 1,8-TTF-diketondan 6’ lı halka oluşumu.



Şekil 4.9 : 1,8-TTF-diketondan 5'li halka oluşumu.

4.1.6 Tiyonun $Hg(OAc)_2$ ile ketona çevrilmesi

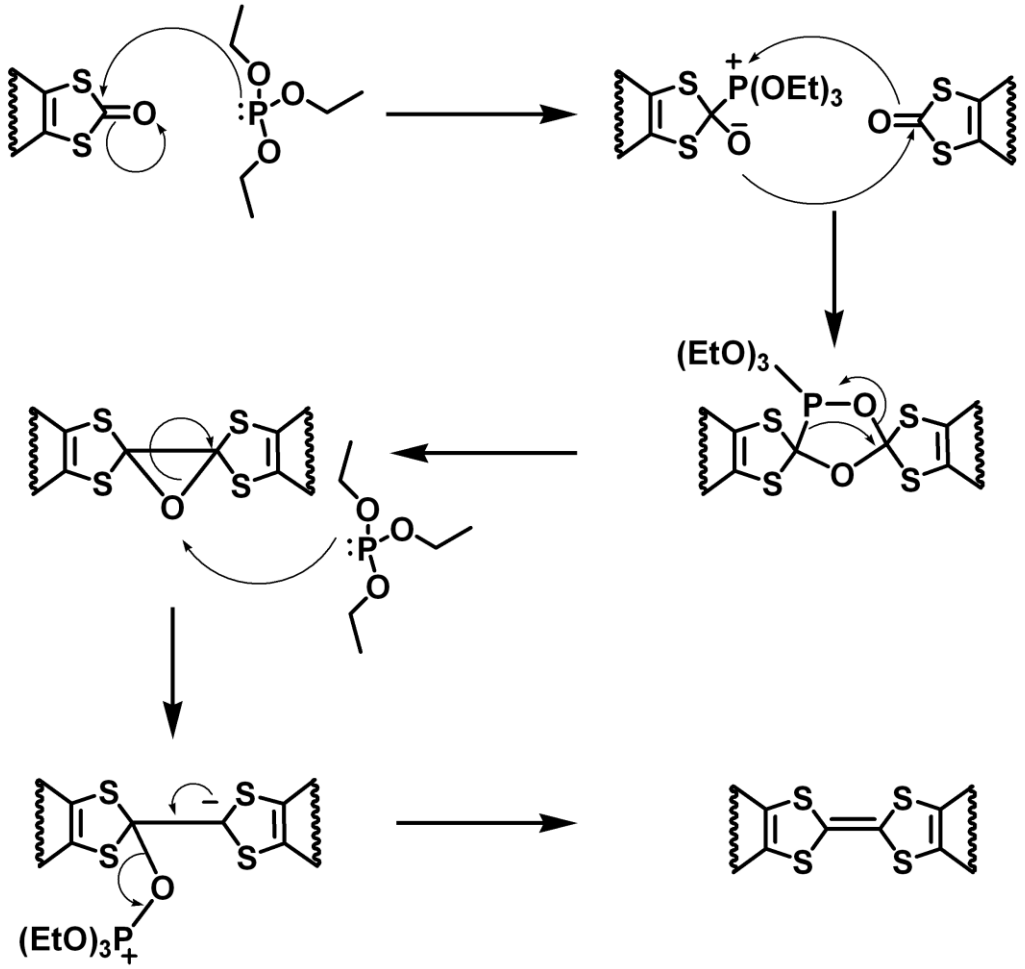
Sonuç ürün olan TTF' e geçilmesini sağlayacak kenetlenme (coupling) reaksiyonu için gerekli son işlem olan tiyonların ketona çevrilmesi ise civa (II) asetat ile yapılmaktadır. Önerilen mekanizma aşağıdaki gibidir.



Şekil 4.10 : Tiyonun ketona çevrilmesi için önerilen mekanizma.

4.1.7 Kenetlenme reaksiyonu için önerilen mekanzima

Distillenmiş 'trietilfosfit'in hem çözücü hem de reaktant olduğu bu reaksiyon için önerilen mekanizma aşağıdaki gibidir. Böüm 3' te de belirtildiği gibi, kenetlenme reaksiyonları sonucunda elde edilen maddelerin çözünürlükleri çok iyi olmadığı için karakterizasyon konusunda yaşanan sıkıntılar neticesinde çok iyi NMR verileri elde edilememktedir.

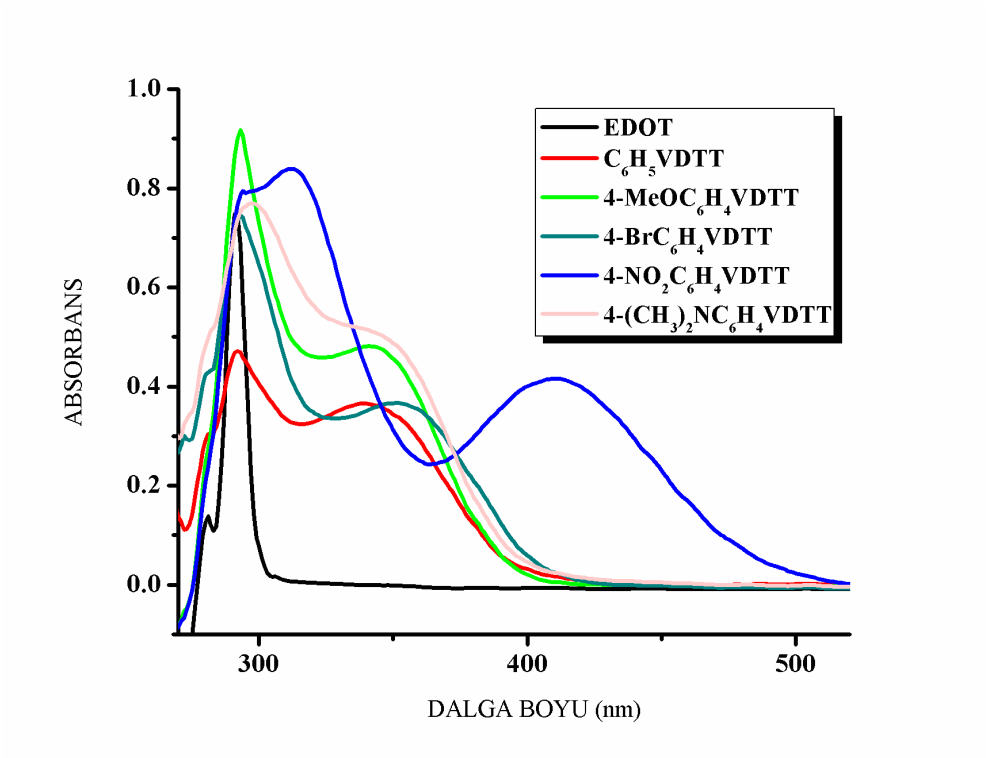


Şekil 4.11 : Kenetlenme için önerilen mekanizma.

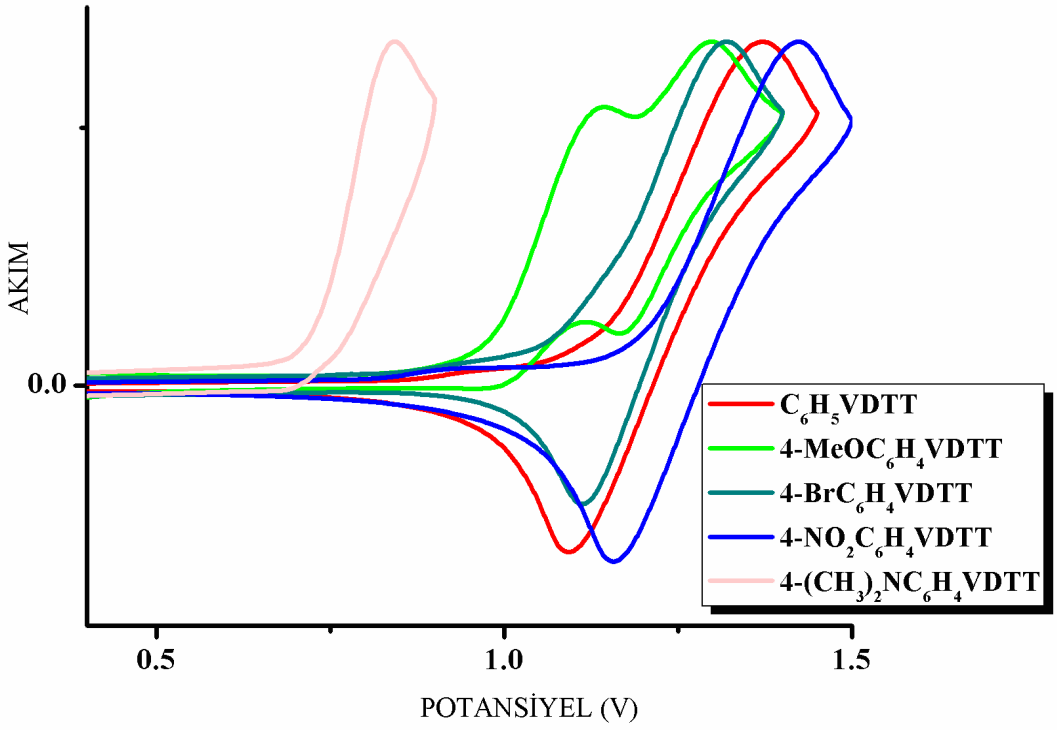
4.2 Yapılan Ölçümler ve Sonuçları

4.2.1 VDTT' lerin döngülü voltametri (CV) ve UV ölçümleri

Bu tezde sentezi gösterilen NO_2-C_6H_4-VDTT ve $(CH_3)_2N$-C_6H_4-VDTT' lerin yanında laboratuvarımızda sentezlenen diğer VDTT' türevlerinin de CV' leri ve UV' leri, sentezleyen kişilerden alınan izinle aşağıda gösterilmiştir. Diğer maddelerin de gösterilmesinin amacı elektron çekici – verici grupların birinci oksidasyon potansiyeline ve bant aralığına etkisini göstermektir. Aşağıdaki grafikte görüldüğü gibi en kuvvetli elektron verici grup olan dimetilamino türevinin birinci oksidasyon potansiyeli en düşük, en kuvvetli elektron çekici olan nitro türevinin ise birinci oksidasyon potansiyeli en yüksektir.

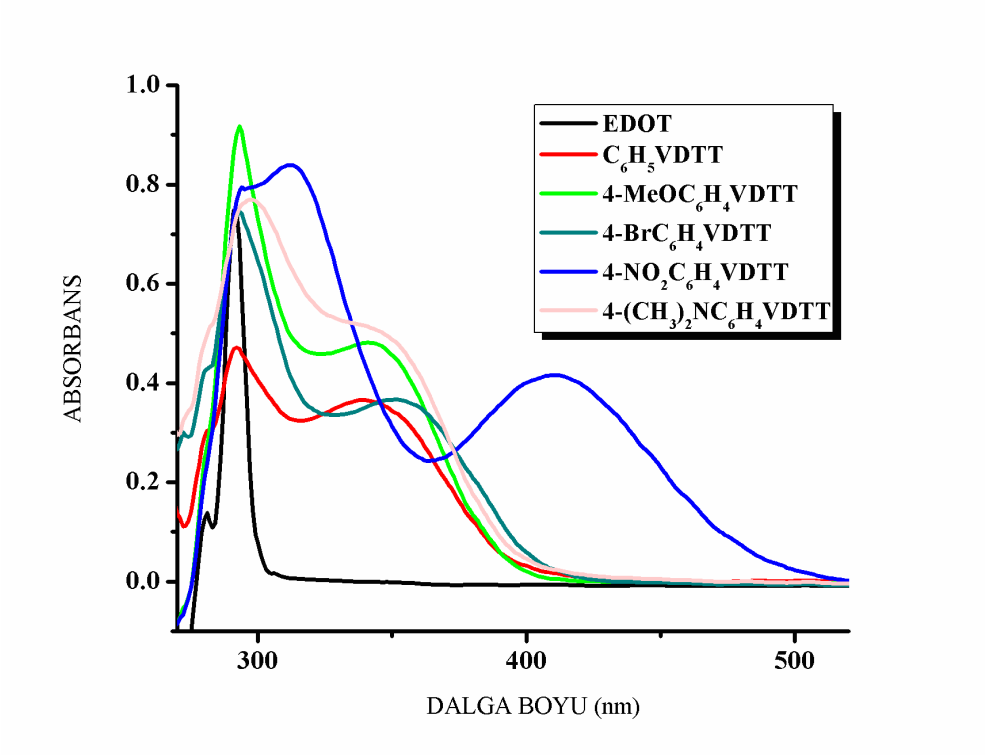


Şekil 4.12 : Değişik VDTT türevlerinin UV' leri.



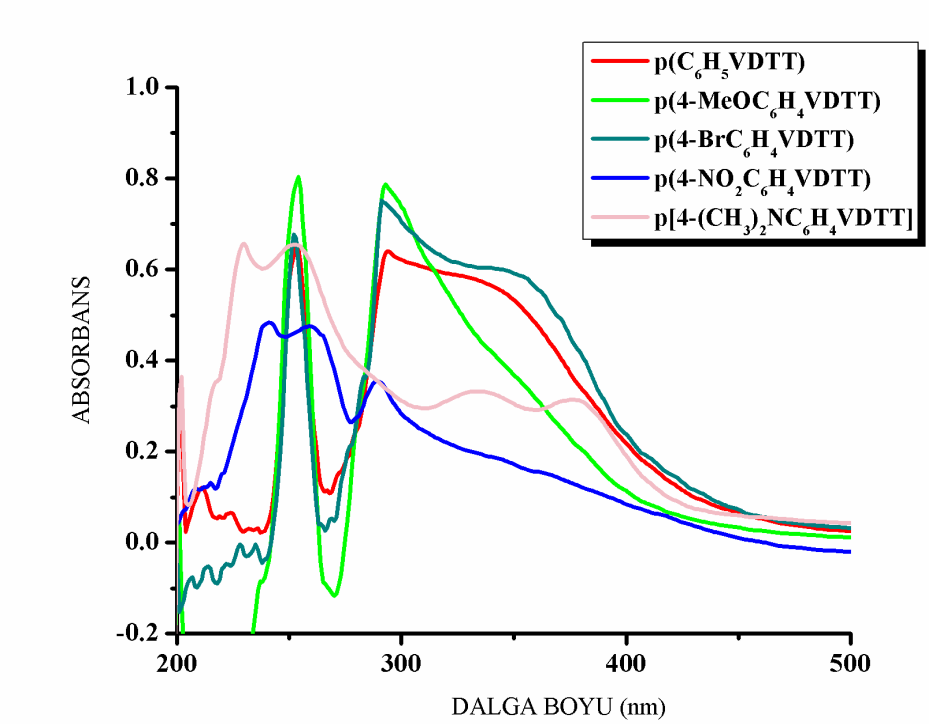
Şekil 4.13 : Değişik VDTT türevlerinin CV' leri.

Yukarıdaki grafikte görüldüğü gibi en kuvvetli elektron verici grup olan dimetilamino türevinin birinci oksidasyon potansiyeli en düşük, en kuvvetli elektron çekici olan nitro türevinin ise birinci oksidasyon potansiyeli en yüksektir.

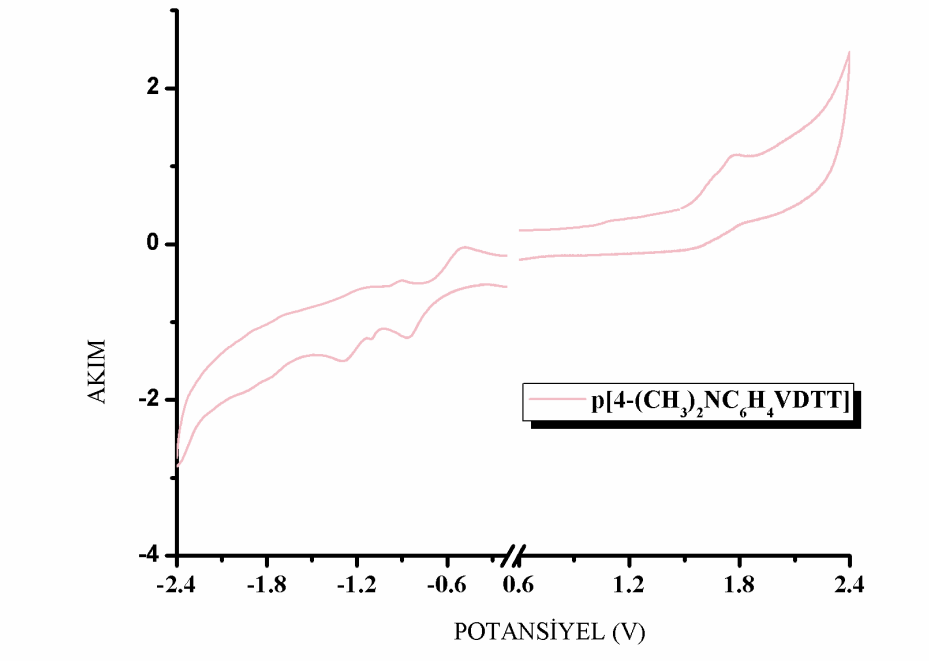


Şekil 4.14 : Değişik VDTT türevlerinin UV' leri.

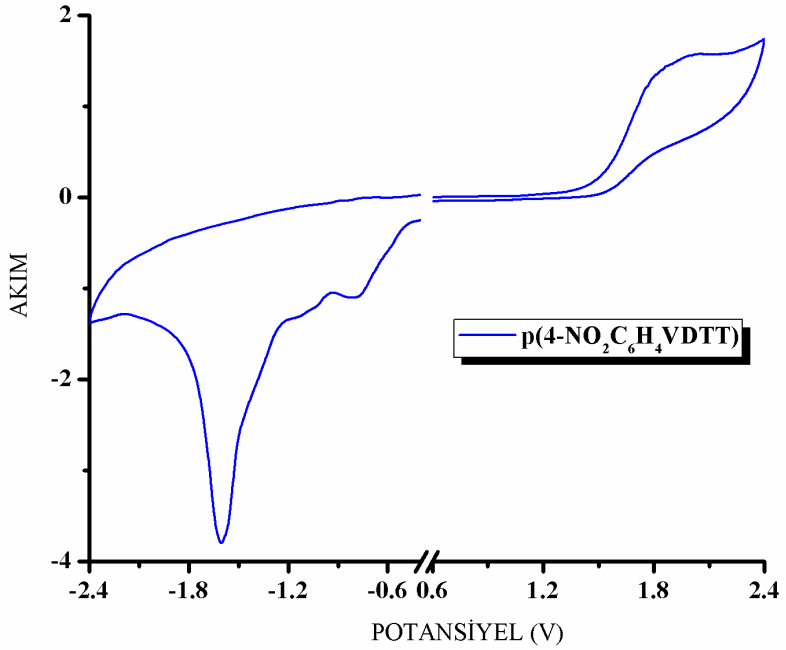
UV ölçümleri de elektron verici – alıcı grupların bant aralığına etkisinin bir trende bağlı olduğunu göstermektedir. VDTT' lerin benzeri olan EDOT' un karakteristik 290 nm' deki pikinden farklı olarak, sentezlenen VDTT türevlerinde bulunan yan gruplar ve daha fazla doymamışlık içerdiği için, grubumuz tarafından sentezlenen maddeler daha geniş UV aralığına sahiptirler. Özellikle nitro türevi, 290 – 500 nm arasını kapsayarak yukarıda bahsi geçen maddeler arasında en geniş spektral alana sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.15 : VDTT türevlerinin polimerlerinin UV' leri.



Şekil 4.16 : $(CH_3)_2N$-C_6H_4-VDTT' nin polimerinin CV' si.



Şekil 4.17 : NO_2-C_6H_4-VDTT' nin polimerinin CV' si.

Çizelge 4.1 : VDTT' lerin oksidasyon potansiyelleri ve bant aralıkları. "a" üst indisi ile belirtilen datalar spektral, "b" üst indisi ile belirtilen datalar ise CV' ölçümlerinden yararlanılarak elde edilmiştir.

	Monomerler E_g^a [eV]	Polimerler E_g^a [eV]	Polimerler E_g^b [eV]	CV Polimerler $E_{g,onset}^{oks.}$ (V)	CV Polimerler $E_{g,onset}^{red.}$ (V)	HOMO[b] (eV)	LUMO[b] (eV)
EDOT	4.13	-	-			-	-
R= $(CH_3)_2N$	3.20	2.98	2.39	1.60	-0.79	-5.19	-2.80
R= CH_3O	3.14	2.96	2.30	1.34	-0.96	-5.36	-3.06
R= H	3.10	2.86	2.18	1.62	-0.56	-4.96	-2.78
R= Br	3.03	2.76	2.03	1.60	-0.43	-4.83	-2.80
R= NO_2	2.53	2.60	1.95	1.46	-0.49	-4.89	-2.94

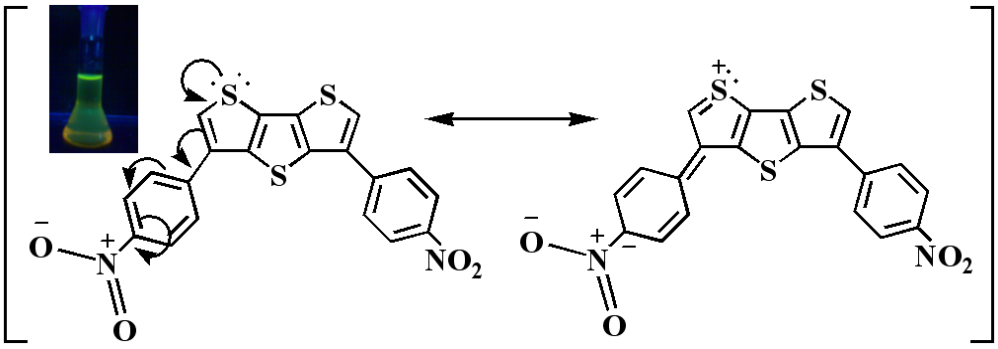
Monomerlerin CV' leri ($1.0x10^{-3}$ M) 0.1 M $TBABF_4/CH_2Cl_2$ 100 mV s^{-1} tarama hızında Pt çalışma, Pt karşıt ve Ag/AgCl referans elektrotları kullanılarak alınmıştır. Polimerlerin CV' leri "glassy carbon" elektrot üzerine film oluşturularak alınmıştır. 0,1 M $TBABF_4$ – asetonitril (ACN) çözeltisinde alınmıştır. 40 mV s^{-1} tarama hızı kullanılmıştır. Ag referans ve Pt karşıt elektrotları kullanılmıştır.

UV ölçümleri monomerler için CH_2Cl_2' de polimerler için THF' de yapılmıştır.

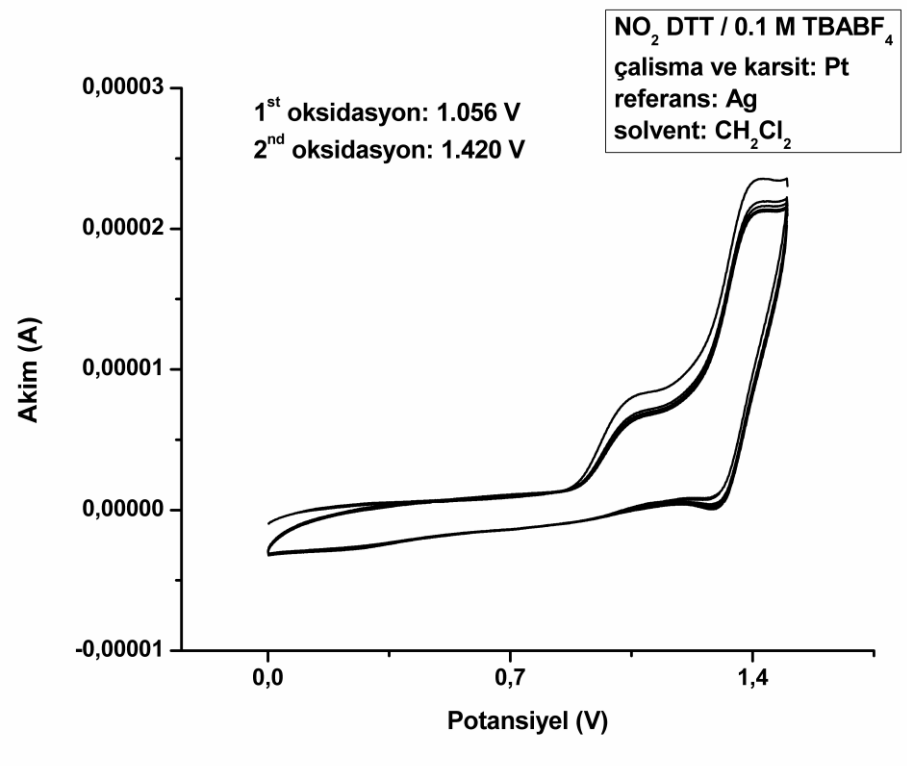
4.2.2 NO_2-C_6H_4-DTT' nin CV, UV ve floresans ölçümleri

Sentezlenen DTT türevi CV ile elektropolimerleştirilmeye çalışılmış ancak başarılı olunamamıştır. VDTT türevlerinde olduğu gibi kararlı radikal katyon istenen bölgelerde oluşturulamamıştır.

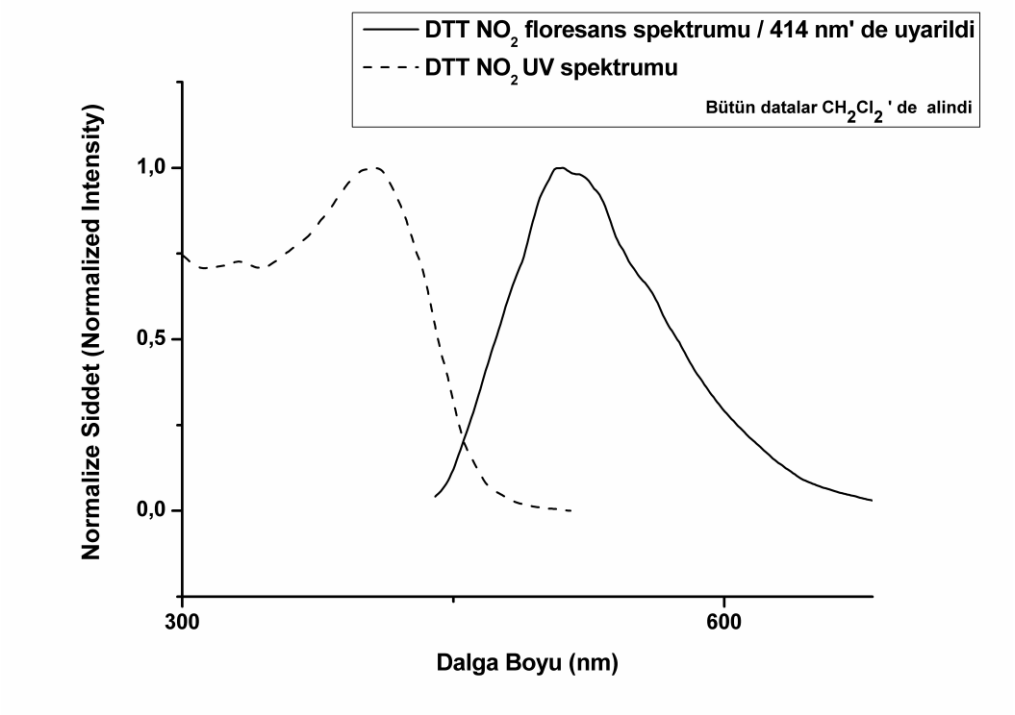
Bileşiğin UV ve floresans spektrumları aşağıda aynı grafikte verilmiştir. Diğer DTT türevlerinin aksine, ortadaki tiyofen halkası oksitlenmeden nitro grubunun kuvvetli elektron çekiciliği sayesinde floresans özelliğine sahip olması da ilginç bir bulgudur.



Şekil 4.18 : NO_2-C_6H_4-DTT' nin konjugasyonu ve UV altında çözeltisinin fotoğrafı.



Şekil 4.19 : NO_2-C_6H_4-DTT' nin CV ölçümü ve oksidasyon potansiyelleri.



Şekil 4.20 : NO_2-C_6H_4-DTT' nin UV ve floresans spektrumları.

KAYNAKLAR

[1] **Bhosale, R., Misek, J., Sakai, N., and Matile, S.** 2010. Supramolecular n/p-heterojunction photosystems with oriented multicolored antiparallel redox gradients (OMARG-SHJs). *Chemical Society Reviews 39*, 138-149.

[2] **Wudl, F., G.M. Smith and E.J. Hufnagel.** 1970. Bis-1,3-Dithiolium Chloride - an Unusually Stable Organic Radical Cation. *Journal of the Chemical Society D-Chemical Communications*:1453-&.

[3] **Shirakawa, H., E.J. Louis, A.G. Macdiarmid, C.K. Chiang and A.J. Heeger.** 1977. Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers - Halogen Derivatives of Polyacetylene, *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications*: 578.

[4] **Mizuno, M., A.F. Garito and M.P. Cava.** 1978. Organic Metals - Alkylthio Substitution Effects in Tetrathiafulvalene-Tetracyanoquinodimethane Charge-Transfer Complexes. *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications*:18-19.

[5] **Williams, J.M., A.M. Kini, H.H. Wang, K.D. Carlson, U. Geiser, L.K. Montgomery, G.J. Pyrka, D.M. Watkins, et al.** 1990. From Semiconductor Semiconductor Transition (42k) to the Highest-12.5 K Organic Superconductor, Kappa-(Et)2cu[N(Cn)2]Cl. *Inorganic Chemistry 29*:3272-3274.

[6] **Saçak, M.** 2002. Polimer kimyası. Gazi Kitabevi.

[7] **Perepichka, I.F. and D.F. Perepichka.** 2009. Handbook of Thiophene-based Materials: Applications in Organic Electronics and Photonics. Wiley.

[8] **Müllen, K. and G. Wegner.** 1998. Electronic materials: the oligomer approach. John Wiley & Son Ltd.

[9] **Takahashi, Y., T. Hasegawa, S. Horiuchi, R. Kumai, Y. Tokura and G. Saito.** 2007. High Mobility Organic Field-Effect Transistor Based on Hexamethylenetetrathiafulvalene with Organic Metal Electrodes. *Chemistry of Materials 19*:6382-6384.

[10] **Chua, L.L., P.K.H. Ho, H. Sirringhaus and R.H. Friend.** 2004. Observation of field-effect transistor behavior at self-organized interfaces. *Advanced Materials 16*:1609-+.

[11] **Li, Y., Y. Wu and B.S. Ong.** 2006. Polyindolo [3, 2-b] carbazoles: A new class

of p-channel semiconductor polymers for organic thin-film transistors. Macromolecules *39*:6521-6527.

[12] **Zielke, D., A.C. Hübler, U. Hahn, N. Brandt, M. Bartzsch, U. Fügmann, T. Fischer, J. Veres, et al.** 2005. Polymer-based organic field-effect transistor using offset printed source/drain structures. *Applied Physics Letters 87*:123508.

[13] **Tang, C.W.** 1986. 2-Layer Organic Photovoltaic Cell. *Applied Physics Letters 48*:183-185.

[14] **Hiramoto, M., H. Fujiwara and M. Yokoyama.** 1991. 3-Layered Organic Solar-Cell with a Photoactive Interlayer of Codeposited Pigments. *Applied Physics Letters 58*:1062-1064.

[15] **Sariciftci, N.S., L. Smilowitz, D. Braun, G. Srdanov, V. Srdanov, F. Wudl and A.J. Heeger.** 1993. Observation of a Photoinduced Electron-Transfer from a Conducting Polymer (Mehppv) onto C60. *Synthetic Metals 56*:3125-3130.

[16] **Brabec, C.J., N.S. Sariciftci and J.C. Hummelen.** 2001. Plastic solar cells. Advanced Functional Materials *11*:15-26.

[17] **Kim, S., J.K. Lee, S.O. Kang, J. Ko, J.H. Yum, S. Fantacci, F. De Angelis, D. Di Censo, et al.** 2006. Molecular engineering of organic sensitizers for solar cell applications. *Journal of the American Chemical Society 128*:16701-16707.

[18] **Bernanose, A., M. Comte and P. Vouaux.** 1953. Sur un nouveau mode d'émission lumineuse chez certains composés organiques. *J. Chim. Physique 50*:64-68.

[19] **Tang, C.W. and S.A. Vanslyke.** 1987. Organic Electroluminescent Diodes. *Applied Physics Letters 51*:913-915.

[20] **Burroughes, J.H., D.D.C. Bradley, A.R. Brown, R.N. Marks, K. Mackay, R.H. Friend, P.L. Burns and A.B. Holmes.** 1990. Light-Emitting-Diodes Based on Conjugated Polymers. *Nature 347*:539-541.

[21] **Gustafsson, G., Y. Cao, G.M. Treacy, F. Klavetter, N. Colaneri and A.J. Heeger.** 1992. Flexible Light-Emitting-Diodes Made from Soluble Conducting Polymers. *Nature 357*:477-479.

[22] **Gustafsson, G., G.M. Treacy, Y. Cao, F. Klavetter, N. Colaneri and A.J. Heeger.** 1993. The Plastic Led - a Flexible Light-Emitting Device Using a Polyaniline Transparent Electrode. *Synthetic Metals 57*:4123-4127.

[23] **Heeger, A.J., I.D. Parker and Y. Yang.** 1994. Carrier Injection into Semiconducting Polymers - Fowler-Nordheim Field-Emission

Tunneling. *Synthetic Metals 67*:23-29.

[24] **Yang, Y. and A.J. Heeger.** 1994. Polyaniline as a Transparent Electrode for Polymer Light-Emitting-Diodes - Lower Operating Voltage and Higher Efficiency. *Applied Physics Letters 64*:1245-1247.

[25] **Yang, Y. and A.J. Heeger.** 1994. Polyaniline Bilayer Composite Electrode for Efficient Polymer Light-Emitting-Diodes. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology Section a-Molecular Crystals and Liquid Crystals 256*:537-542.

[26] **Yang, Y., E. Westerweele, C. Zhang, P. Smith and A.J. Heeger.** 1995. Enhanced Performance of Polymer Light-Emitting-Diodes Using High-Surface-Area Polyaniline Network Electrodes. *Journal of Applied Physics 77*:694-698.

[27] **Elschner, A., F. Bruder, H.W. Heuer, F. Jonas, A. Karbach, S. Kirchmeyer and S. Thurm.** 2000. PEDT/PSS for efficient hole-injection in hybrid organic light-emitting diodes. *Synthetic Metals 111*:139-143.

[28] **Kirchmeyer, S. and K. Reuter.** 2005. Scientific importance, properties and growing applications of poly(3,4-ethylenedioxythiophene*). Journal of Materials Chemistry 15*:2077-2088.

[29] **Gundogan, A.S., Ozturk T. et al.** *unpublished results*.

[30] **Barbarella, G.** 2002. Oligothiophene isothiocyanates as fluorescent markers. *Chemistry-a European Journal 8*:5072-5077.

[31] **Della Sala, F., M.F. Raganato, M. Anni, R. Cingolani, M. Weimer, A. Gorling, L. Favaretto, G. Barbarello, et al.** 2003. Optical properties of functionalized thiophenes: a theoretical and experimental study. *Synthetic Metals 139*:897-899.

[32] **Pedulli, G.F., M. Tiecco, M. Guerra, G. Martelli and P. Zanirato.** 1978. Rotational-Isomerism in Radical-Anions of Bi-Aryls and Ter-Aryls Containing Thiophene Ring. *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions* 2:212-217.

[33] **Ozturk, T., E. Ertas and O. Mert.** 2005. Dithienothiophenes. *Tetrahedron 61*:11055-11077.

[34] **Jong, F.D. and M.J. Janssen.** 1971. Synthesis,Oxidation, and Electronic Spectra of 4 Dithienothiophenes. *Journal of Organic Chemistry 36*:1645-&.

[35] **Zobel, D. and G. Ruban.** 1983. The Structures of Some Charge-Transfer Complexes Containing Tcnq as Acceptor and Their Electrical Anisotropy. Acta Crystallographica Section B-Structural Science *39*:638-645.

[36] **Millefiorini, S., E. Kozma, M. Catellani and S. Luzzati.** 2008. Dithienothiophene based polymer as electron donor in plastic solar cells. *Thin Solid Films 516*:7205-7208.

[37] **Valadares, M., I. Silvestre, H.D.R. Calado, B.R.A. Neves, P.S.S. Guimaraes and L.A. Cury.** 2009. BEHP-PPV and P3HT blends for light emitting devices. *Materials Science & Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems 29*:571-574.

[38] **Blanchard, P., A. Cappon, E. Levillain, Y. Nicolas, P. Frère and J. Roncali.** 2002. Thieno [3, 4-b]-1, 4-oxathiane: An Unsymmetrical Sulfur Analogue of 3, 4-Ethylenedioxythiophene (EDOT) as a Building Block for Linear -Conjugated Systems. *Org. Lett 4*:607-609.

[39] **Wallis, J.D. and J.P. Griffiths.** 2005. Substituted BEDT-TTF derivatives: synthesis, chirality, properties potential applications. *Journal of Materials Chemistry 15*:347-365.

[40] **Barbarella, G., L. Favaretto, G. Sotgiu, M. Zambianchi, C. Arbizzani, A. Bongini and M. Mastragostino.** 1999. Controlling the electronic properties of polythiophene through the insertion of nonaromatic thienyl S,S-dioxide units. *Chemistry of Materials 11*:2533-2541.

[41] **Schukat, G.** 1987. A. M. Richter and E. Fanghanel. *Sulfur reports 7*:155.

[42] **Ertas, E. and T. Ozturk.** 2000. An important application of the 1,8-diketone ring formation reaction: a concise synthesis of 5,6-diphenyl[1,3]dithiolo[4,5-b][1,4]dithiine-2-thione and its coupling product. *Chemical Communications*:2039-2040.

[43] **Ertas, E., F.B. Kaynak, S. Ozbey, I. Osken and T. Ozturk.** 2008. Synthesis of highly functionalized BEDT-TTF analogues incorporating 1,4-dithiin rings from 1,8-diketones. *Tetrahedron 64*:10581-10589.

[44] **Charlton, A., A.E. Underhill, G. Williams, M. Kalaji, P.J. Murphy, K.M.A. Malik and M.B. Hursthouse.** 1997. Thiophene-functionalized TTF pi-electron donors as potential precursors to conducting polymers and organic metals: Synthesis, properties, structure, and electropolymerization studies. *Journal of Organic Chemistry 62*:3098-3102.

[45] **Shao, M. and Y.M. Zhao.** 2009. Synthesis and properties of thiophene-functionalized pi-extended tetrathiafulvalenes. *Tetrahedron Letters 50*:6897-6900.

[46] **Skabara, P.J. and K. Mullen.** 1997. The design and synthesis of a novel TTF-thiophene monomer. *Synthetic Metals 84*:345-346.

[47] **Huchet, L., S. Akoudad and J. Roncali.** 1998. Electrosynthesis of Highly Electroactive Tetrathiafulvalene-Derivatized Polythiophenes.

Advanced Materials 10:541-545.

[48] **Min, G.G., S.J. Choi, S.B. Kim and S.M. Park.** 2009. Electrochemistry of conductive polymers 44: A comparative study on electrochemically polymerized polythiophenes from thiophene, bithiophene, and terthiophene. *Synthetic Metals 159*:2108-2116.

[49] **Cherkasov, R.A., G.A. Kutyrev and A.N. Pudovik.** 1985. Organothiophosphorus Reagents in Organic-Synthesis. *Tetrahedron 41*:2567-2624.

[50] **Foreman, M., A.M.Z. Slawin and J.D. Woollins.** 1996. 2,4-Diferrocenyl-1,3-dithiadiphosphetane 2,4-disulfide; Structure and reactions with catechols and [PtCl2(PR(3))(2)] (R=Et or Bu(II)). *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions*:3653-3657.

[51] **Bertrand, G., J.P. Majoral and A. Baceiredo.** 1980. Photolytic Rearrangement of Phosphorus Azide - Evidence for a Transient Metaphosphonimidate. *Tetrahedron Letters 21*:5015-5018.

[52] **Sudalai, A., S. Kanagasabapathy and B.C. Benicewicz.** 2000. Phosphorus pentasulfide: A mild and versatile catalyst-reagent for the preparation of dithiocarboxylic esters. *Organic Letters 2*:3213-3216.

[53] **Kiryanov, A.A., P. Sampson and A.J. Seed.** 2001. Synthesis of 2-alkoxy-substituted thiophenes, 1,3-thiazoles, and related S-Heterocycles via Lawesson's reagent-mediated cyclization under microwave irradiation: Applications for liquid crystal synthesis. *Journal of Organic Chemistry 66*:7925-7929.

[54] **Pouwer, K.L., T.R. Vries, E.E. Havinga, E.W. Meijer and H. Wynberg.** 1988. Poly-1,4-Diketones Obtained by the Stetter Reaction - a New Route to Conducting Heterocyclic Polymers. *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications*:1432-1433.

[55] **Nakayama, J., Y. Nakamura, S. Murabayashi and M. Hoshino.** 1987. Preparation of Alpha-Quinquethiophenes and Alpha-Septithiophenes and Their Positional Isomers. *Heterocycles 26*:939-942.

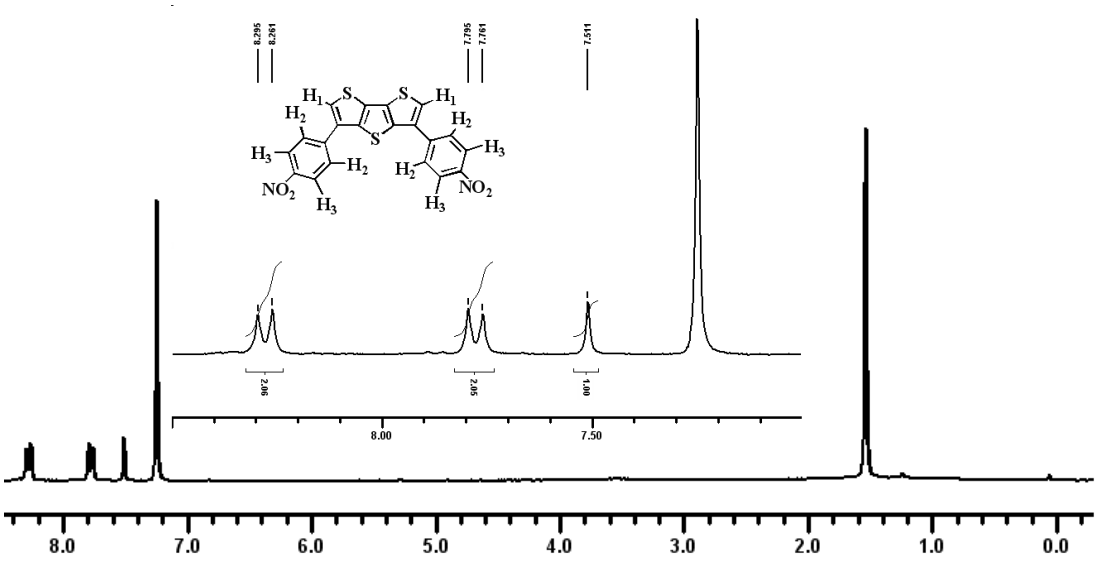
[56] **Ishii, A., T. Omata, K. Umezawa and J. Nakayama.** 2000. Formation, structure, and thionation of 1,2,4,5-tetrathianes [cis- and trans-3,6-bis(1,1,3,3-tetramethyl-4-oxo-4-phenylbutyl)-1,2,4,5-tetrathia nes]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan 73*:729-737.

[57] **Turksoy, F., J.D. Wallis, U. Tunca and T. Ozturk.** 2003. An in depth study of the formation of new tetrathiafulvalene derivatives from 1,8-diketones. *Tetrahedron 59*:8107-8116.

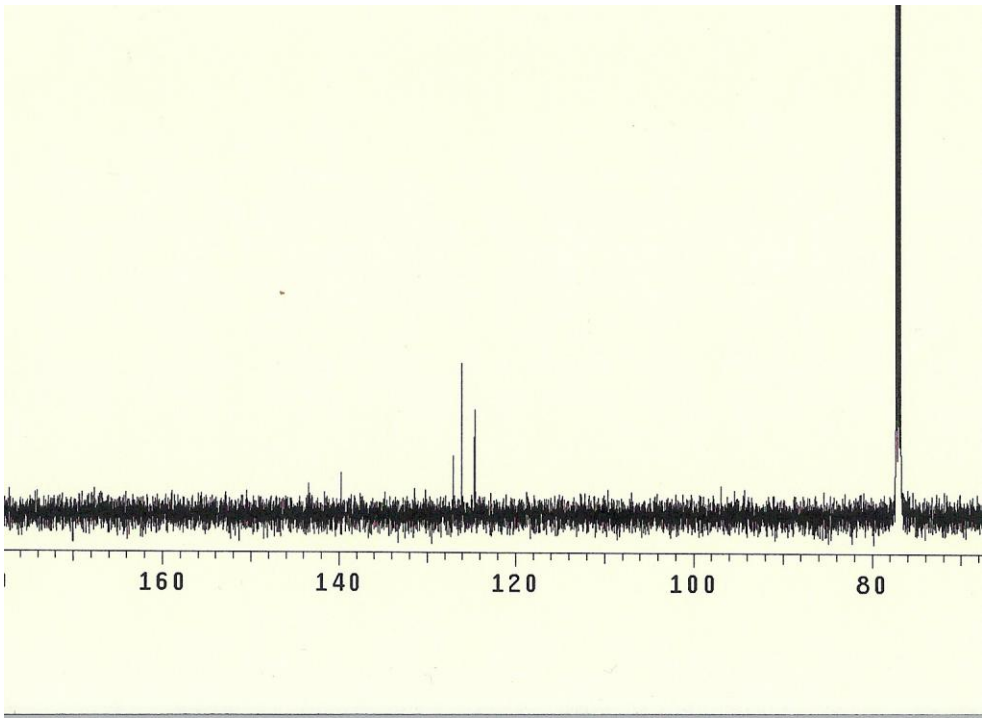
EKLER

Ek A: Sentezlenen DTT-VDTT Bileşiklerinin NMR ve Mass Verileri
Şekil A.1: NO_2-C_6H_4-DTT' ye ait ^1H NMR spektrumu (250 MHz).
Şekil A.2: NO_2-C_6H_4-DTT' ye ait ^{13}C NMR spektrumu (150 MHz).
Şekil A.3: NO_2-C_6H_4-VDTT' ye ait ^1H NMR spektrumu (250 MHz).
Şekil A.4: NO_2-C_6H_4-VDTT' ye ait ^{13}C NMR spektrumu (150 MHz).
Şekil A.5: NO_2-C_6H_4-VDTT' ye ait mass spektrumu.
Şekil A.6: $(CH_3)_2$-C_6H_4-VDTT' ye ait ^1H NMR spektrumu (600 MHz).
Şekil A.7: $(CH_3)_2$-C_6H_4-VDTT' ye ait ^{13}C NMR spektrumu (150 MHz).
Şekil A.8: $(CH_3)_2$-C_6H_4-DTT' ye ait HR-Mass spektrumu.
Ek B: Sentezlenen DTT-VDTT Bileşiklerinin NMR ve Mass Verileri
Şekil B.1: DKT TTTF' e ait ^1H NMR spektrumu (250 MHz).
Şekil B.2 : TTTF6' ya ait ^1H NMR verileri (250 MHz).
Şekil B.3 : TTTF6' ya ait mass verileri.
Şekil B.4 : TTTF5' e ait ^1H NMR verileri (250 MHz).
Şekil B.5 : TTTF5' e ait mass verileri.
Şekil B.6 : oxTTTF6' ya ait ^1H NMR verileri (500 MHz).
Şekil B.7 : oxTTTF6' ya ait ^{13}C NMR verileri (125 MHz).
Şekil B.8 : cTTTF6' ya ait ^1H NMR spektrumu (d-DMSO, 250 MHz).
Şekil B.9 : cTTTF5' e ait ^1H NMR spektrumu (600 MHz).

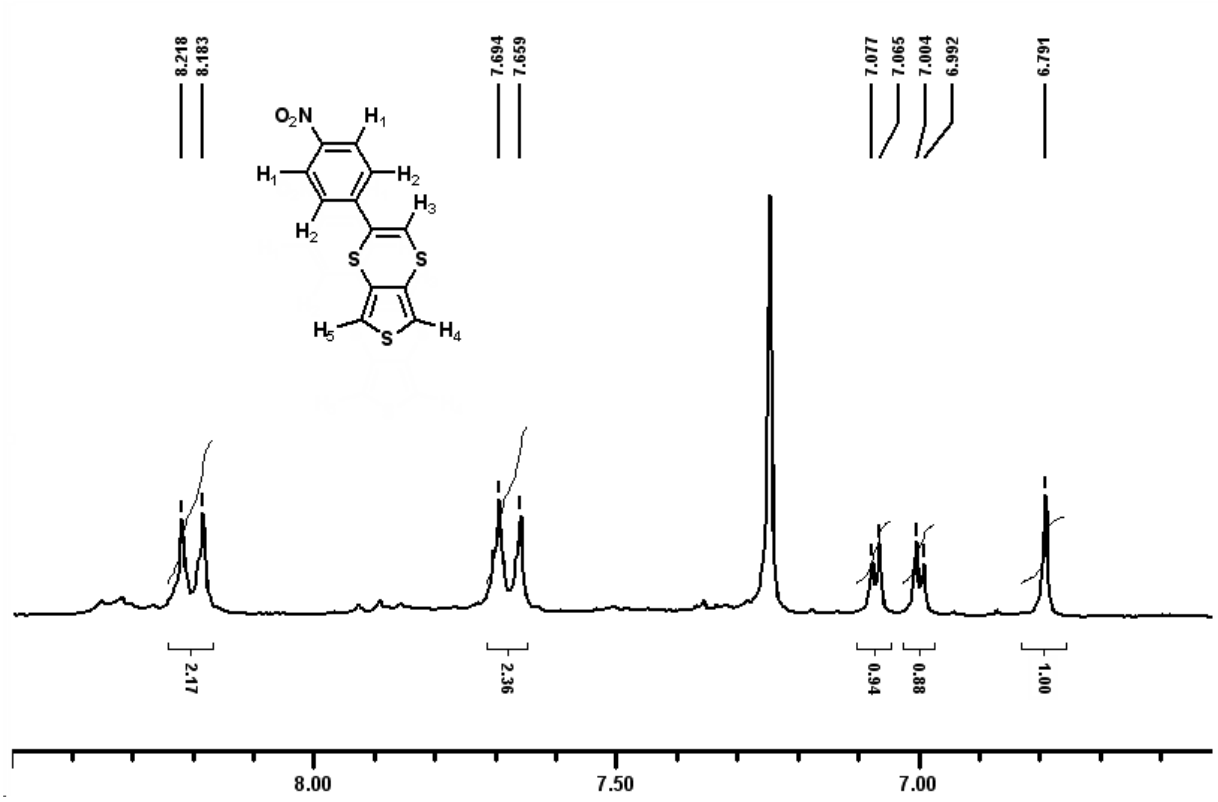
EK A. Sentezlenen Bazı Bileşiklerin NMR ve Mass Verileri



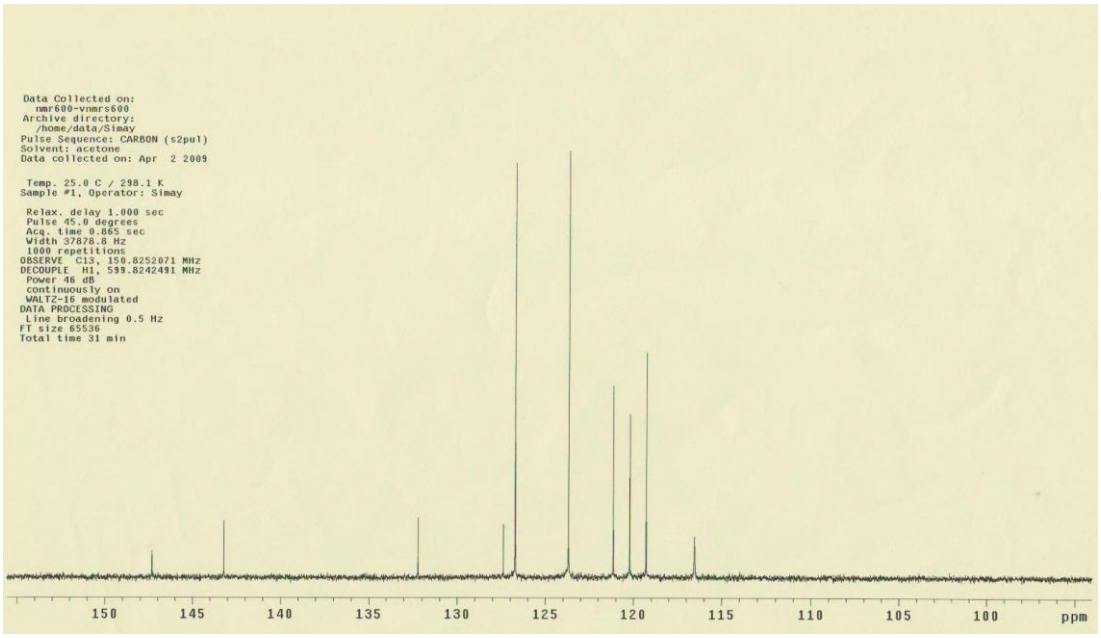
Şekil A.1 : NO_2-C_6H_4-DTT' ye ait ^1H NMR spektrumu (250 MHz).



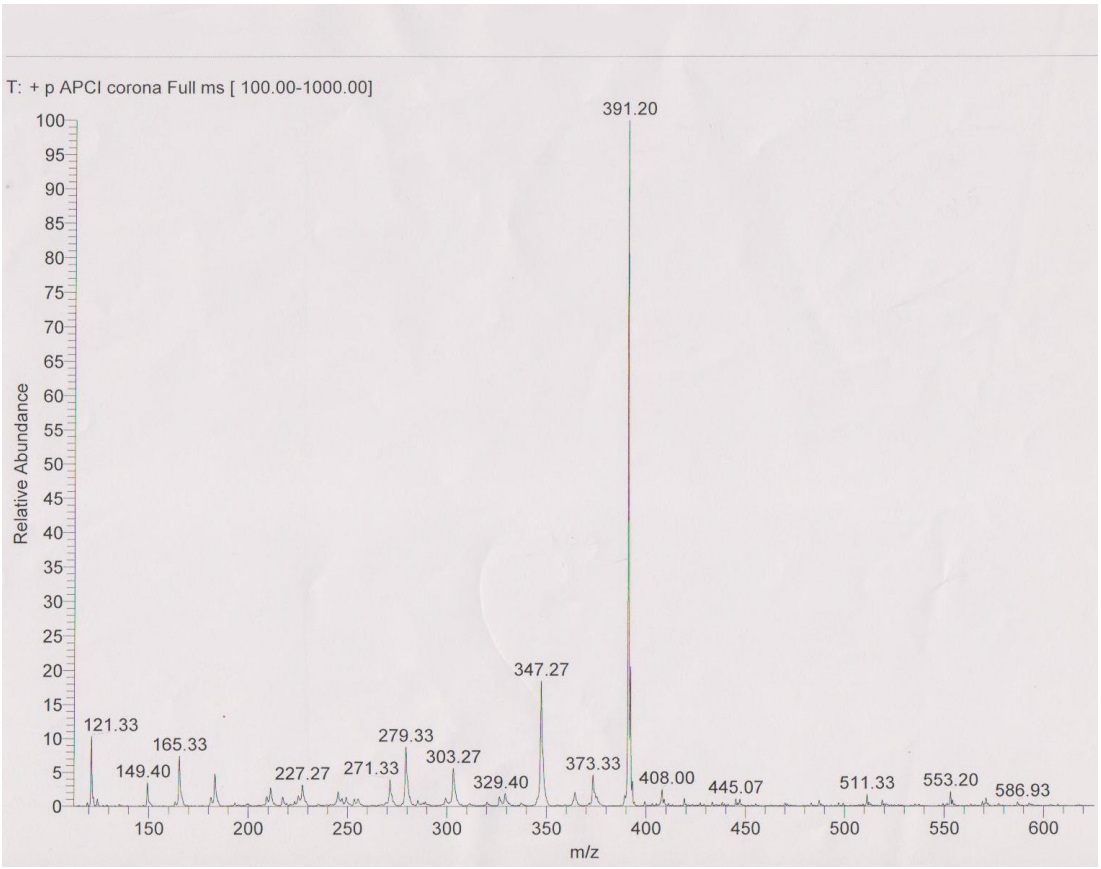
Şekil A.2 : NO_2-C_6H_4-DTT' ye ait ^{13}C NMR spektrumu (150 MHz).



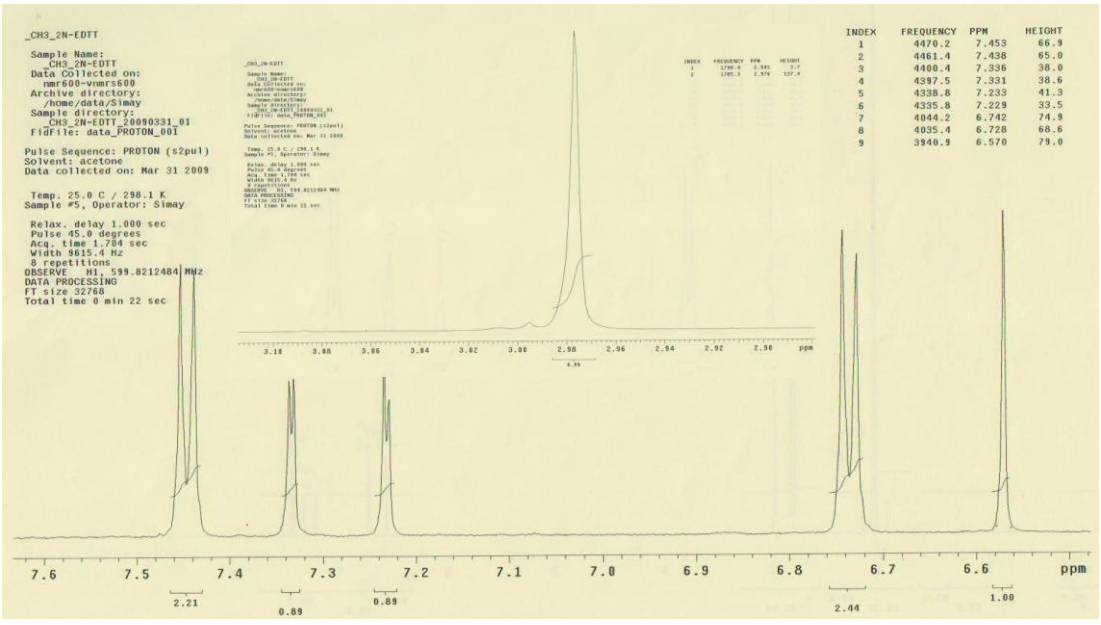
Şekil A.3 : NO_2-C_6H_4-VDTT' ye ait ^{1}H NMR spektrumu (250 MHz).



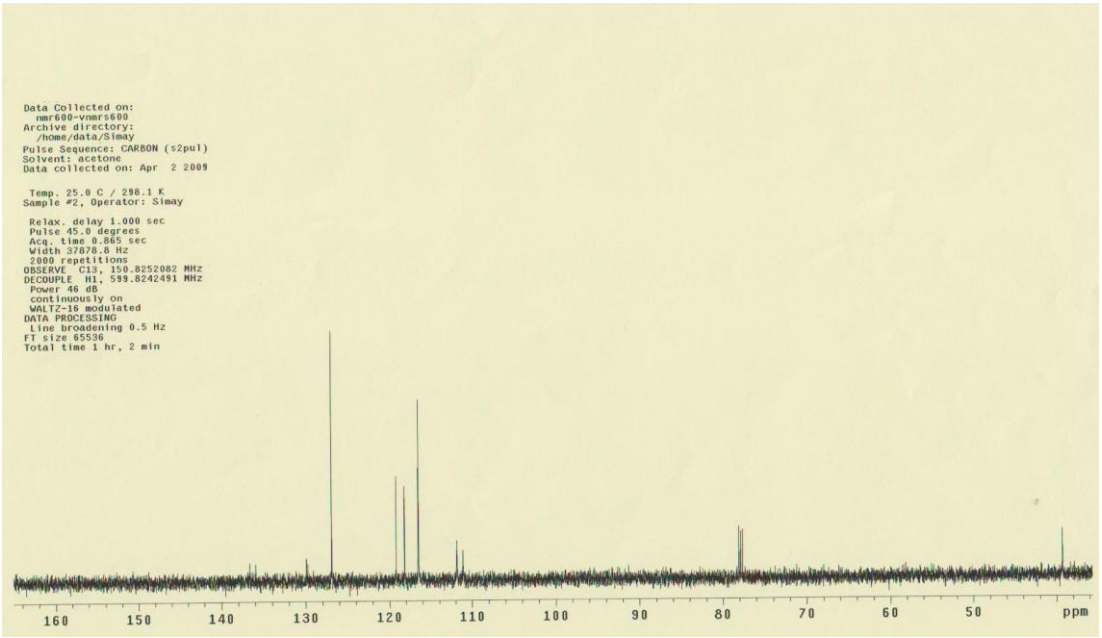
Şekil A.4 : NO_2-C_6H_4-VDTT' ye ait ^{13}C NMR spektrumu (150 MHz).



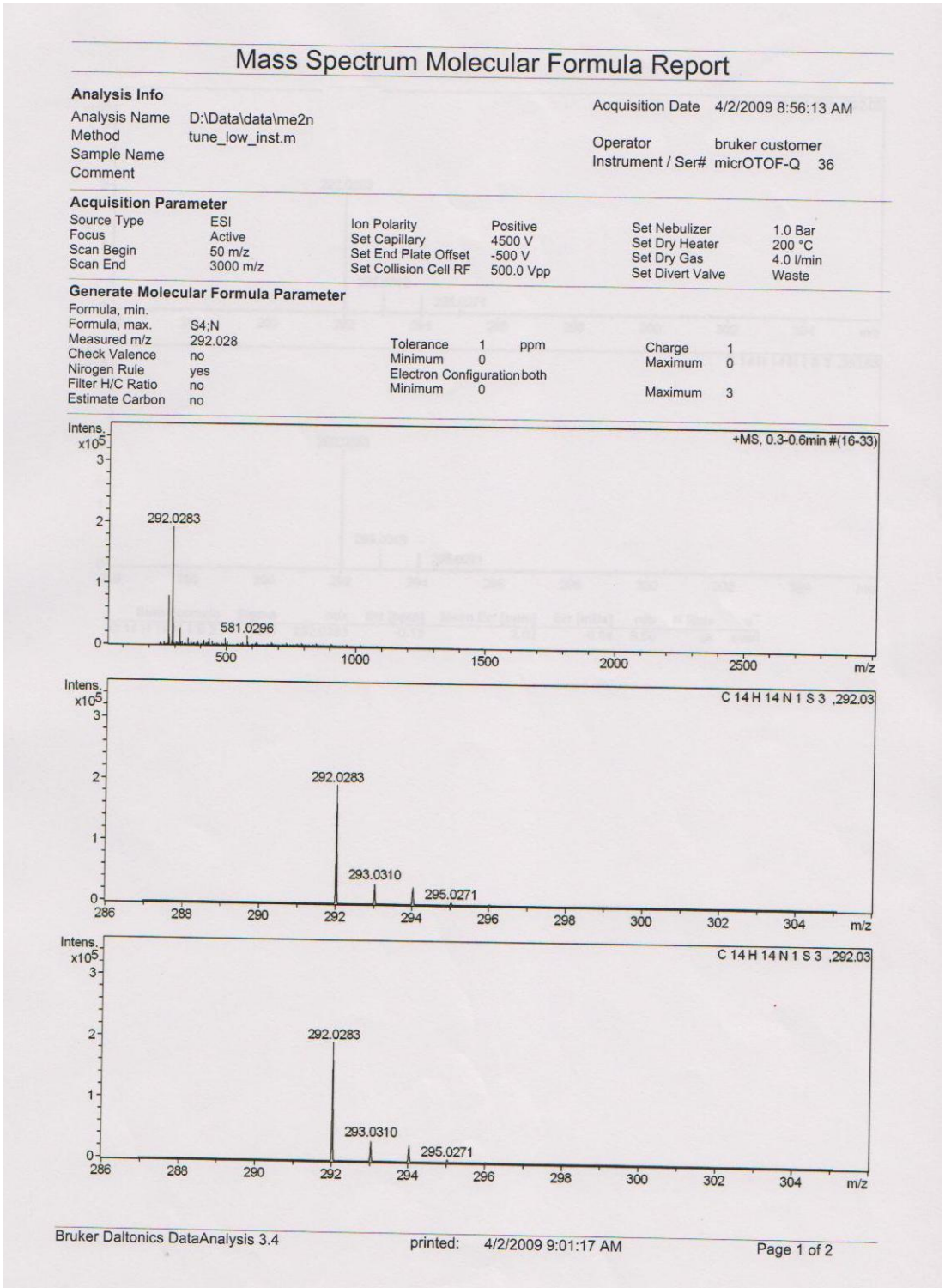
Şekil A.5 : NO_2-C_6H_4-VDTT' ye ait mass spektrumu.



Şekil A.6 : $(CH_3)_2$-C_6H_4-VDTT' ye ait ^1H NMR spektrumu (600 MHz).

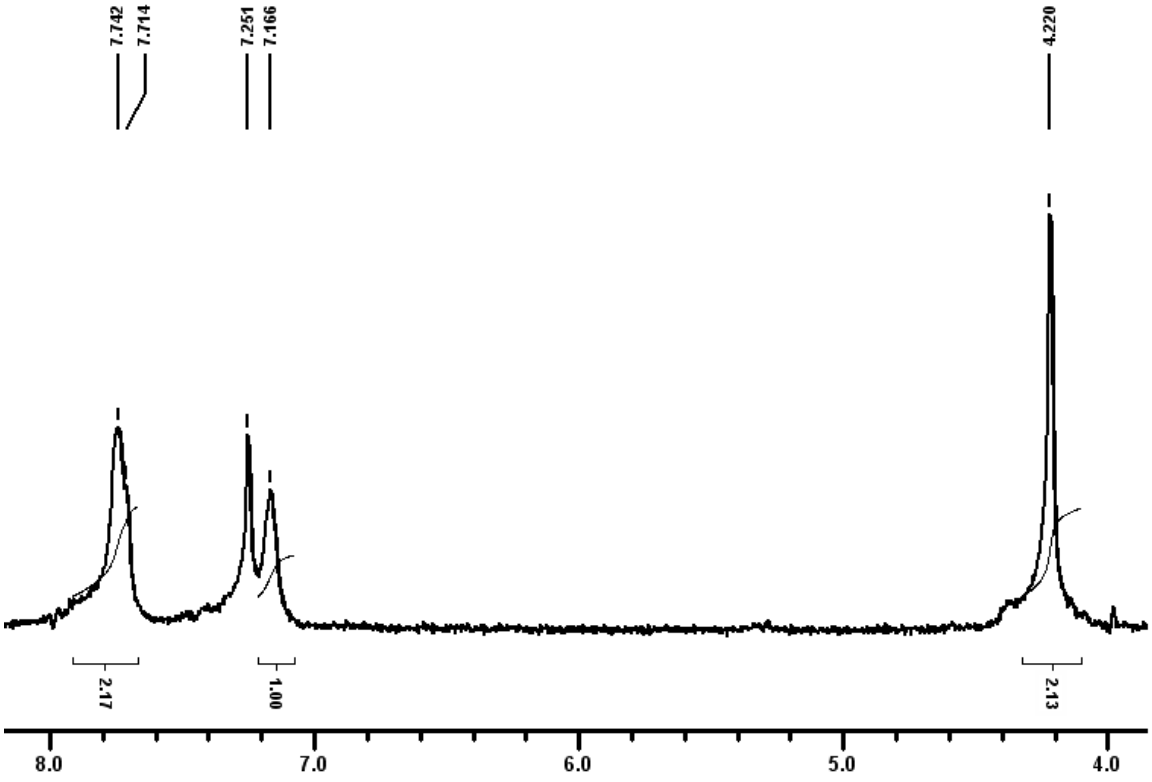


Şekil A.7 : $(CH_3)_2$-C_6H_4-VDTT' ye ait ^{13}C NMR spektrumu (150 MHz).

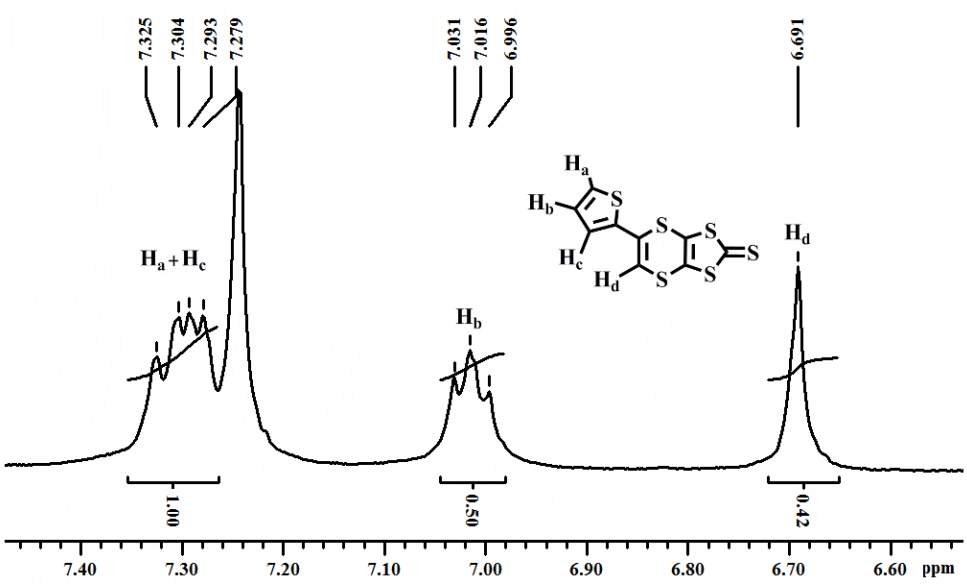


Şekil A.8 : $(CH_3)_2$-C_6H_4-VDTT' ye ait HR-Mass spektrumu.

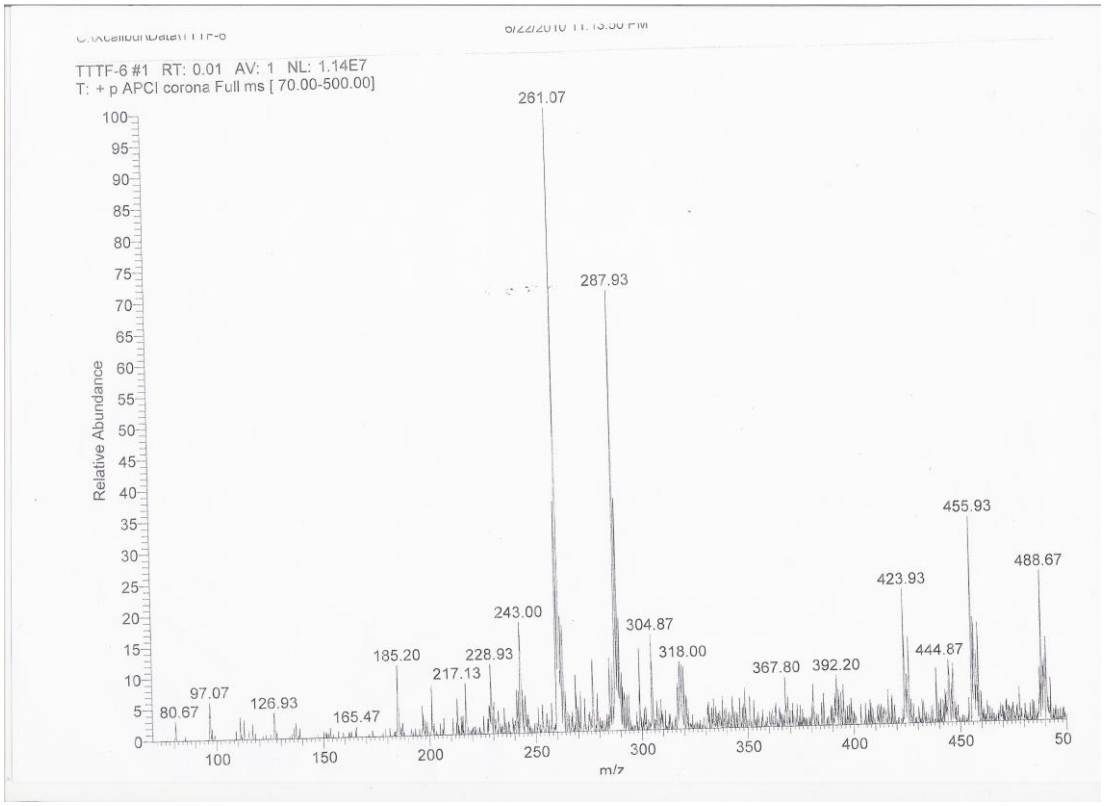
Ek B: Sentezlenen DTT-VDTT Bileşiklerinin NMR ve Mass Verileri



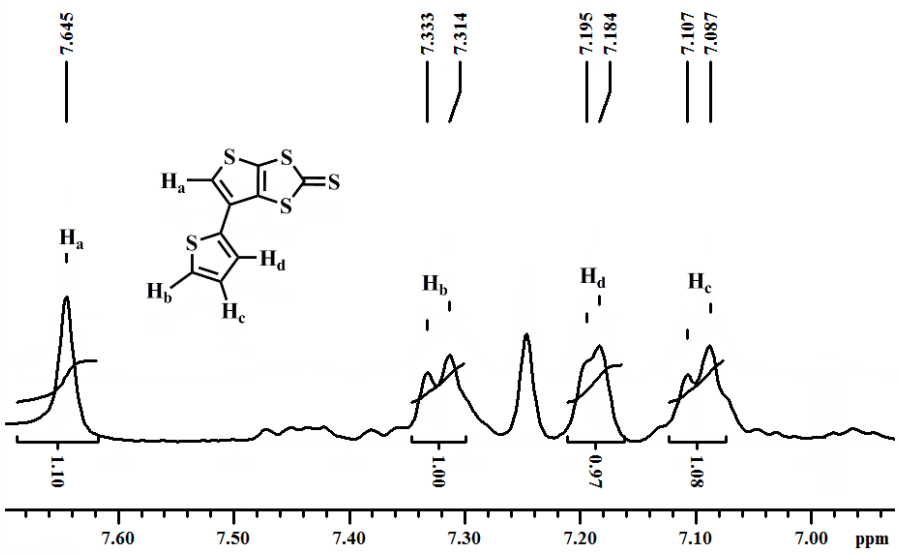
Şekil B.1: DKT TTTF' e ait ^{1}H NMR spektrumu (250 MHz).



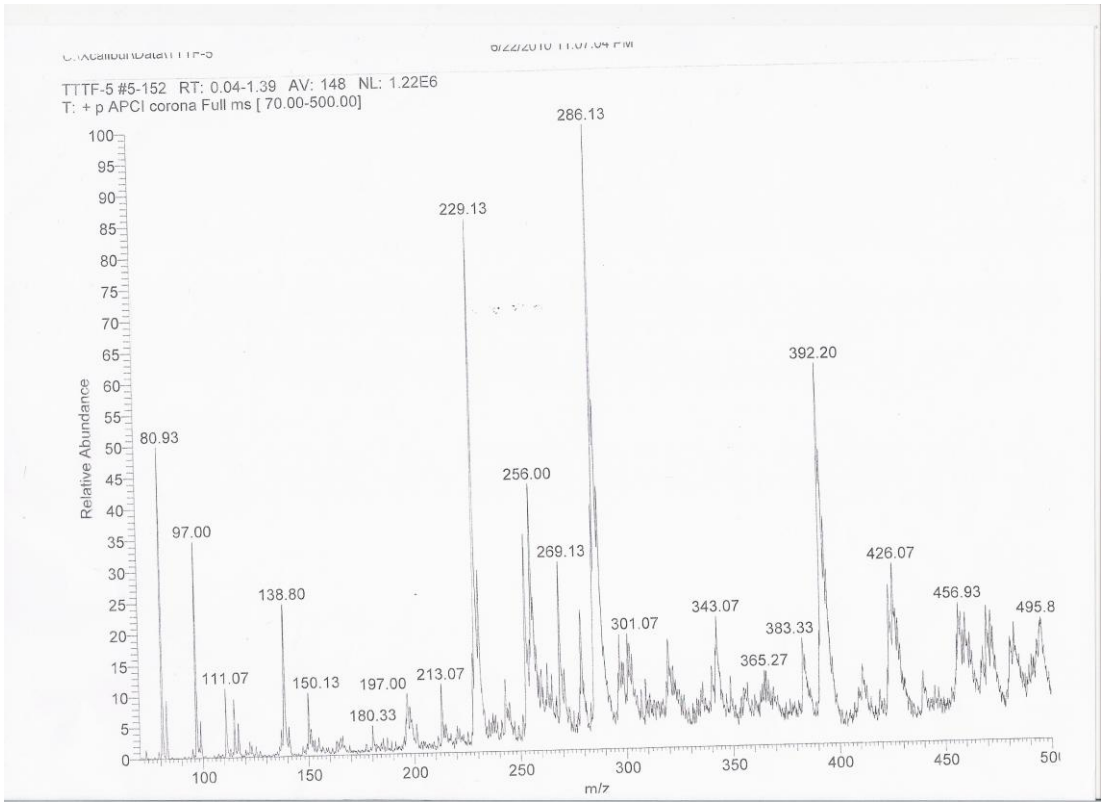
Şekil B.2 : TTTF6' ya ait ^{1}H NMR verileri (250 MHz).



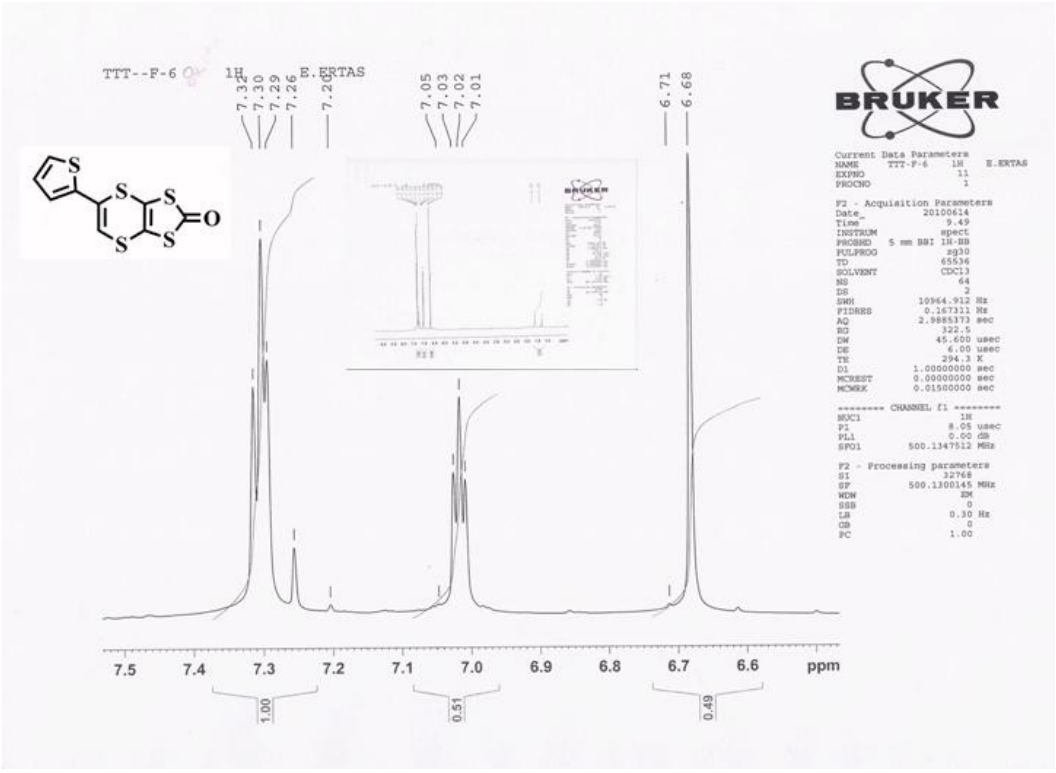
Şekil B.3 : TTTF6' ya ait mass verileri.



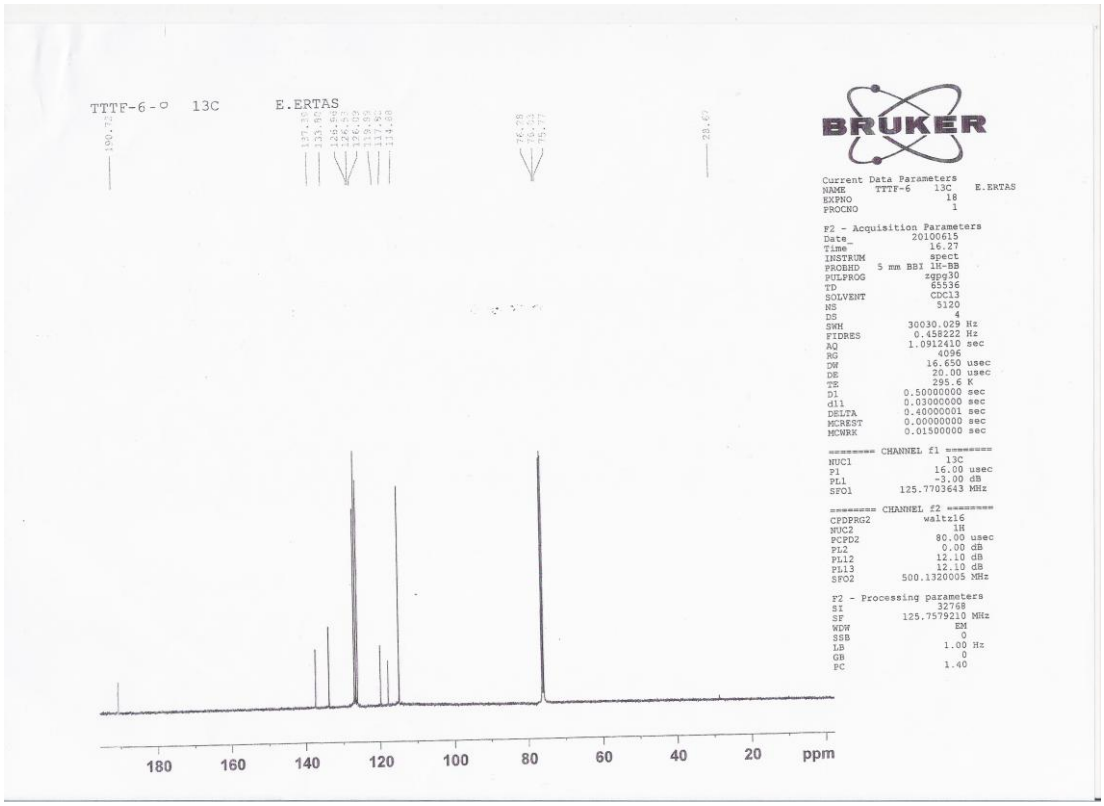
Şekil B.4 : TTTF5' e ait ^{1}H NMR verileri (250 MHz).



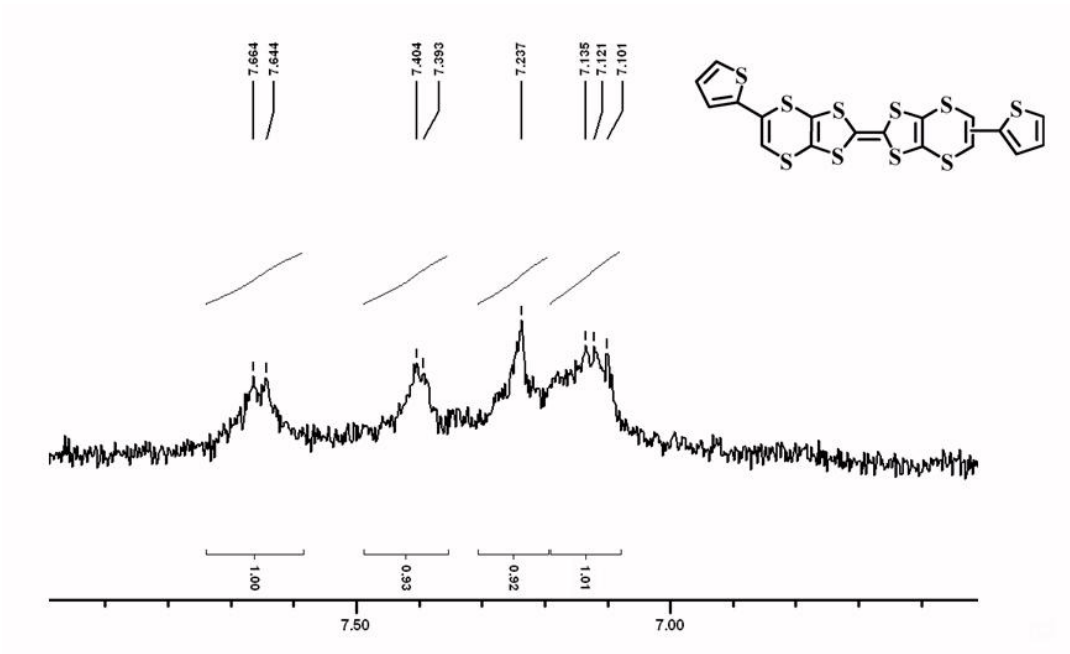
Şekil B.5 : TTTF5' e ait mass verileri.



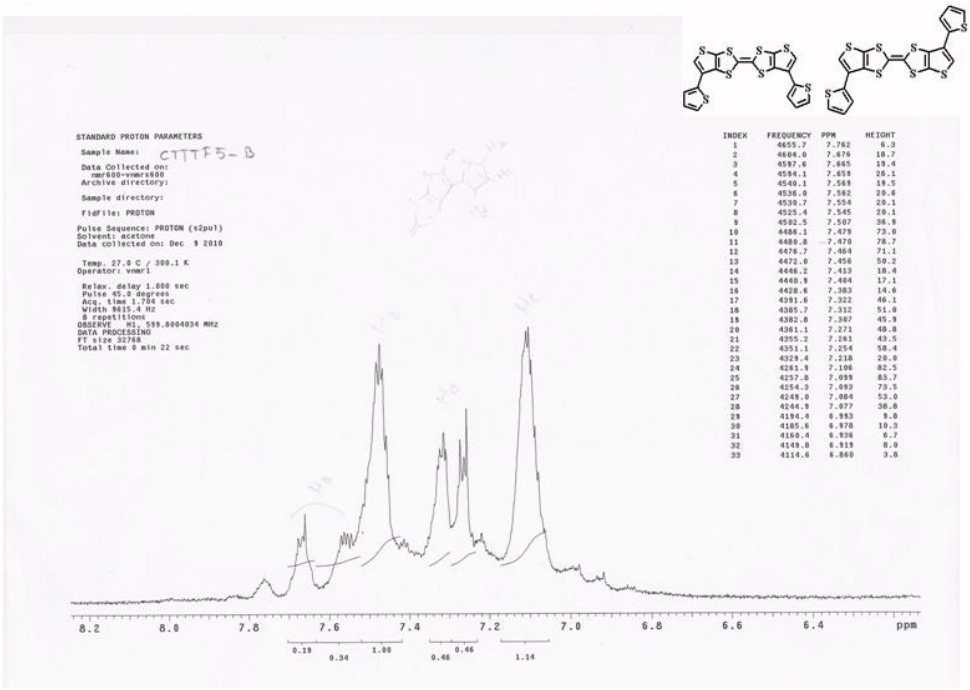
Şekil B.6 : oxTTTF6' ya ait ^{1}H NMR verileri (500 MHz).



Şekil B.7 : oxTTTF6' ya ait ^{13}C NMR verileri (125 MHz).



Şekil B.8 : cTTTF6' ya ait ^{1}H NMR spektrumu (d-DMSO, 250 MHz).



Şekil B.9 : cTTTF5' e ait ^{1}H NMR spektrumu (600 MHz).

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Hakan BİLDİRİR

Doğum Yeri ve Tarihi: 14.12.1985 / İSTANBUL

Adres: Yavuz Selim Mah. Hoca Ahmet Yasevi Cad. Yıldırım 1 Sit. A2 Blok D:14 Bağcılar/İST.

Lisans Üniversite: İstanbul Teknik Üniversitesi / Kimya Bölümü

Katılınan Kongreler ve Bildiri Listesi:

- Sadece katılımcı: NanoTr III – Bilkent Üniversitesi

- Uluslararası: İki bildiri (Nanomats 2009 - İTÜ, 3rd EuCheMS Chemistry Congress 2010 - Nürnberg), Ulusal: Üç bildiri (NanoTr IV - İTÜ 2008 & NanoTr V Anadolu Üniversitesi 2009, 24. Ulusal Kimya Kongresi - Zonguldak Karaelmas Üniversitesi 2010)

Başlıklar:

NanoTr IV 2008: *New Dithienothiophene Derivatives for Organoelectronics Device Fabrication;* Hakan Bildirir, Ipek Osken, Ali Senol Gundogan, Onur Sahin, Turan Ozturk

NanoTr V & Nanomats 2009: *An Important EDOT Analogue: Synthesis and Properties of Vinylenedithiothiophene (VDTT)*; Hakan Bildirir, Ipek Osken and Turan Ozturk

24. Ulusal Kimya Kongresi 2010: *Yeni BEDT-TTF Türevlerinin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi (in English; New BEDT-TTF derivatives; Synthesis & Properties);* Hakan Bildirir, Öznur Suçsoran, İpek Ösken, Erdal Ertaş, Turan Öztürk

3rd EuCheMS Chemistry Congress 2010: *A New Derivative of Bis(2-thienylvinylenedithio)tetrathiafulvalene (BTVDT-TTF);*
Synthesis and Properties; Hakan Bildirir, Oznur Sucsoran, Erdal Ertas, Turan Ozturk